



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118661280 A

(43) 申请公布日 2024. 09. 17

(21) 申请号 202380020954.6

(22) 申请日 2023.02.21

(30) 优先权数据

2022-024626 2022.02.21 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/006280 2023.02.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/157981 JA 2023.08.24

(71) 申请人 松下新能源株式会社

地址 日本

(72) 发明人 藤分英昭 千叶毅 野村峻

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 戴彬

(51) Int.Cl.

H01M 4/131 (2006.01)

H01M 4/505 (2006.01)

H01M 4/525 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

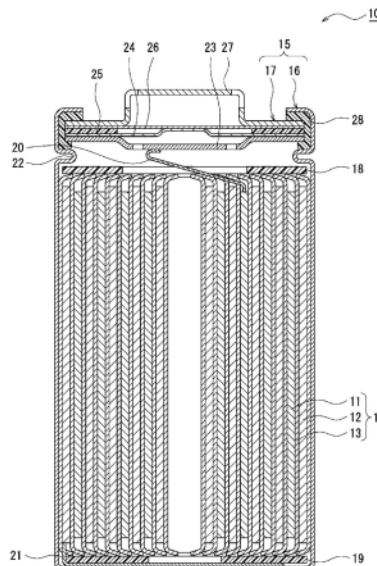
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池用正极及非水电解质
二次电池

(57) 摘要

非水电解质二次电池用正极的特征在于,具备正极集电体和形成于所述正极集电体的至少一面的正极合剂层,所述一面侧的所述正极合剂层的每单位面积的质量为 $300\text{g}/\text{m}^2$ 以上,所述正极合剂层具有正极活性物质和包含重均分子量为100万以上的含氟聚合物的粘结材料,所述正极集电体相对于N-甲基-2-吡咯烷酮的接触角为 15° 以上且 35° 以下。



1. 一种非水电解质二次电池用正极,其具备正极集电体和形成于所述正极集电体的至少一面的正极合剂层,

所述一面侧的所述正极合剂层的每单位面积的质量为 $300\text{g}/\text{m}^2$ 以上,

所述正极合剂层具有正极活性物质和包含重均分子量为100万以上的含氟聚合物的粘结材料,

所述正极集电体相对于N-甲基-2-吡咯烷酮的接触角为 15° 以上且 35° 以下。

2. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池用正极,其中,

所述正极活性物质包含以通式: $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{(1-y)}\text{O}_2$ 表示的锂复合氧化物,式中,x及y满足 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0.85 \leq y \leq 0.99$,M包含选自Co、Al、Mn、Ca、Mg、Sr、Ti、Nb、Zr、Ce、Mo及W中的至少1种元素。

3. 根据权利要求1或2所述的非水电解质二次电池用正极,其中,

所述含氟聚合物的重均分子量为140万以上。

4. 一种非水电解质二次电池,其具备权利要求1~3中任一项所述的非水电解质二次电池用正极。

非水电解质二次电池用正极及非水电解质二次电池

技术领域

[0001] 本申请涉及非水电解质二次电池用正极及非水电解质二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,作为高输出功率、高能量密度的二次电池,例如广泛地利用具备正极、负极及非水电解质、并在正极与负极之间使锂离子等移动而进行充放电的非水电解质二次电池。

[0003] 例如,在专利文献1中公开了一种非水电解质二次电池,其特征在于,使用与N-甲基吡咯烷酮的接触角为 45° 以下的铝芯体作为正极的集电体。

[0004] 另外,例如在专利文献2中公开了如下的内容,即,对使用煤油系油作为压延油进行箔压延后的铝箔实施在 $80\sim 130^{\circ}\text{C}$ 保持1小时以上的低温热处理,由此进行脱脂,将所得的铝硬箔用作正极的集电体。

[0005] 另外,在专利文献3中公开了一种非水电解质二次电池,其特征在于,正极中的粘结材料使用重均分子量为50万以上的聚偏二氟乙烯,使正极中含有的该粘结剂的比例为 $1.0\sim 2.1$ 质量%的范围。

[0006] 另外,在专利文献4中公开了一种非水电解质二次电池,其特征在于,正极中的粘结材料使用重均分子量10万以上且小于50万的低分子量聚偏二氟乙烯和重均分子量50万以上且小于150万的高分子量聚偏二氟乙烯。

[0007] 另外,在专利文献5中公开了一种非水电解质二次电池,其特征在于,正极中的粘结材料使用重均分子量为50万以上的聚偏二氟乙烯系树脂和聚乙烯基吡咯烷酮。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2005-50679号公报

[0011] 专利文献2:日本特开2011-134718号公报

[0012] 专利文献3:日本特开2000-260475号公报

[0013] 专利文献4:日本特开2004-079327号公报

[0014] 专利文献5:日本特开2010-123331号公报

发明内容

[0015] 然而,作为实现电池的高容量化的手段,有增加构成正极的正极合剂层的每单位面积的质量的方法。但是,若意图制作具备每单位面积的质量高的正极合剂层,则会因正极合剂层端部处的拖尾、正极集电体的断裂等而难以实现电池的高容量化。

[0016] 本申请的目的在于,提供能够实现电池的高容量化的非水电解质二次电池用正极及具备该非水电解质二次电池用正极的非水电解质二次电池。

[0017] 作为本申请的一个方式的非水电解质二次电池用正极的特征在于,具备正极集电体和形成于上述正极集电体的至少一面的正极合剂层,上述一面侧的上述正极合剂层的每

单位面积的质量为 $300\text{g}/\text{m}^2$ 以上,上述正极合剂层具有正极活性物质和包含重均分子量为100万以上的含氟聚合物的粘结材料,上述正极集电体相对于N-甲基-2-吡咯烷酮的接触角为 15° 以上且 35° 以下。

[0018] 另外,作为本申请的一个方式的非水电解质二次电池的特征在于,具备上述非水电解质二次电池用正极。

[0019] 根据本申请的一个方式,可以提供能够实现电池的高容量化的非水电解质二次电池用正极及具备该非水电解质二次电池用正极的非水电解质二次电池。

附图说明

[0020] 图1是作为实施方式的一例的非水电解质二次电池的剖视图。

具体实施方式

[0021] 在参照附图的同时,对实施方式的一例进行说明。需要说明的是,本申请的非水电解质二次电池并不限定于以下说明的实施方式。另外,实施方式的说明中参照的附图是示意性地记载的附图。

[0022] 图1是作为实施方式的一例的非水电解质二次电池的剖视图。图1所示的非水电解质二次电池10具备将正极11与负极12夹隔着间隔件13卷绕而成的卷绕型的电极体14、非水电解质、分别配置于电极体14的上下的绝缘板18、19和收纳上述构件的电池外壳15。电池外壳15由有底圆筒形状的外壳主体16和封堵外壳主体16的开口部的封口体17构成。需要说明的是,也可以替代卷绕型的电极体14而应用将正极与负极夹隔着间隔件交替层叠而成的层叠型的电极体等其他形态的电极体。另外,作为电池外壳15,可以例示出圆筒形、方形、硬币形、纽扣形等金属制外包装罐、将树脂片与金属片层压而形成的袋式外包装体等。

[0023] 非水电解质包含非水溶媒和溶解于非水溶媒中的电解质盐。非水溶媒例如使用酯类、醚类、腈类、酰胺类及它们的2种以上的混合溶媒等。非水溶媒也可以含有将这些溶媒的氢的至少一部分用氟等卤素原子取代了的卤素取代物。电解质盐例如使用 LiPF_6 等锂盐。需要说明的是,非水电解质并不限定于液体电解质,也可以是使用了凝胶状聚合物等的固体电解质。

[0024] 外壳主体16例如为有底圆筒形状的金属制外包装罐。在外壳主体16与封口体17之间设有衬垫28,确保电池内部的密闭性。外壳主体16具有例如使侧面部的一部分向内侧伸出的、支承封口体17的伸出部22。伸出部22优选沿着外壳主体16的圆周方向以环状形成,利用其上表面支承封口体17。

[0025] 封口体17具有从电极体14侧起依次层叠有过滤器23、下阀体24、绝缘构件25、上阀体26及帽27的结构。构成封口体17的各构件例如具有圆板形或环形,除了绝缘构件25以外的各构件被相互电连接。下阀体24与上阀体26在各自的中央部被相互连接,在各自的周缘部之间夹设绝缘构件25。当因内部短路等所致的发热而使非水电解质二次电池10的内压上升时,例如下阀体24以将上阀体26向帽27侧顶起的方式变形而断裂,阻断下阀体24与上阀体26之间的电流通路。当内压进一步上升时,上阀体26断裂,从帽27的开口部排出气体。

[0026] 图1所示的非水电解质二次电池10中,安装于正极11的正极引线20穿过绝缘板18的贯穿孔向封口体17侧延伸,安装于负极12的负极引线21穿过绝缘板19的外侧向外壳主体

16的底部侧延伸。正极引线20被通过焊接等连接于作为封口体17的底板的过滤器23的下表面,与过滤器23电连接的作为封口体17的顶板的帽27成为正极端子。负极引线21被通过焊接等连接于外壳主体16的底部内表面,外壳主体16成为负极端子。

[0027] 以下对正极11、负极12、间隔件13进行详细说明。

[0028] [正极]

[0029] 正极11具备正极集电体和形成于正极集电体的至少一面的正极合剂层。正极合剂层可以仅形成于正极集电体的一面,也可以形成于两面。正极合剂层包含正极活性物质、粘结材料。正极合剂层也可以包含导电材料等。正极集电体的一面侧的正极合剂层的每单位面积的质量为 $300\text{g}/\text{m}^2$ 以上。

[0030] 例如在N-甲基-2-吡咯烷酮(以下称作NMP)溶媒中添加正极活性物质、粘结材料、导电材料等,将所得的正极合剂浆料以规定的涂布量涂布于正极集电体上并干燥而形成正极合剂层后,利用压缩辊等压缩正极合剂层,由此制作正极11。

[0031] 正极集电体例如可以使用铝箔等在正极的电位范围内稳定的金属的箔等。

[0032] 正极集电体相对于N-甲基-2-吡咯烷酮(以下称作NMP)的接触角为 15° 以上且 35° 以下。相对于NMP的接触角为 15° 以上且 35° 以下的正极集电体由于与正极合剂浆料中含有的NMP的润湿性良好,因此即使在正极集电体上涂布正极合剂浆料,也可以抑制涂布部的端部的隆起,因而即使利用其后的压缩辊等压缩正极合剂层,也可以抑制正极集电体的断裂。因涂布端部的隆起而引起的正极集电体的断裂受到正极合剂浆料的涂布质量的影响。具体而言,若以使正极合剂层的每单位面积的质量变大的方式来设定涂布质量,则涂布部的端部的隆起变大,正极集电体易于断裂。但是,本实施方式中,即使以使正极集电体的一面侧的正极合剂层的每单位面积的质量为 $300\text{g}/\text{m}^2$ 以上的方式将正极合剂浆料涂布于正极集电体,也可以抑制涂布部的端部的隆起,因此也可以抑制因涂布部的端部的隆起而引起的正极集电体的断裂。因而,能够形成一面侧的正极合剂层的每单位面积的质量为 $300\text{g}/\text{m}^2$ 以上的正极合剂层,可以实现电池的高容量化。

[0033] 通常,在正极集电体的表面,残留有例如在成形为箔状的过程中使用的润滑油等油分。但是,本实施方式中,进行将残留于正极集电体的表面的油分除去或分解的处理。利用该处理,可以将相对于NMP的接触角控制在上述范围。作为将残留于正极集电体的表面的油分除去或分解的处理,例如可以举出热处理、低湿度条件下的保存处理、等离子体处理、有机溶剂、酸剂或碱剂等的清洗处理等。另外,若正极集电体为铝箔,则也可以是勃姆石法(在高温的纯水中在铝箔的表面生成被膜的方法)。它们之中,从处理成本、易于控制相对于NMP的接触角等方面考虑,优选热处理。热处理例如优选在 $150^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 保持1小时以上。另外,低湿度条件下的保存处理例如优选在常温下、在湿度50%以下保存1天以上。对于等离子体处理,只要使用公知的金属表面处理用等离子体处理装置等即可。清洗处理中使用的有机溶剂只要能够使NMP溶解即可,例如可以举出丙酮等。

[0034] 相对于NMP的接触角如下所示地测定。将N-甲基-2-吡咯烷酮(25°C 时的表面张力为 $0.41\text{N}/\text{m}$) 0.005cc 利用注射器向正极集电体表面滴下,利用接触角测定仪(协和界面科学制、DMS-401)测定液滴的接触角。相对于沿垂直方向配置的注射器的前端而言使水平地配置的正极集电体从下方上升,在不接触注射器的条件下若触碰到从注射器排出的试验液的液端即停止,在约0.5秒后使正极集电体下降,由此来进行试验液的滴下。

[0035] 从实现电池的高容量化的方面考虑,一面侧的正极合剂层的每单位面积的质量为 $300\text{g}/\text{m}^2$ 以上即可,然而优选为 $350\text{g}/\text{m}^2$ 以上。关于一面侧的正极合剂层的每单位面积的质量的上限,从正极合剂层的干燥时间、压缩性等方面考虑,优选为 $400\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

[0036] 正极活性物质例如为能够将锂可逆地嵌入、脱嵌的锂复合氧化物。作为锂复合氧化物中含有的金属元素,例如可以举出Ni、Co、Mn、Al、B、Mg、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Sr、Zr、Nb、In、Sn、Ta、W等。其中,优选含有Ni、Co、Mn的至少1种。作为合适的锂复合氧化物的一例,可以举出以通式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{(1-y)}\text{O}_2$ (式中,x及y满足 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0.85 \leq y \leq 0.99$,M包含选自Co、Al、Mn、Ca、Mg、Sr、Ti、Nb、Zr、Ce、Mo及W中的至少1种元素)表示的锂复合氧化物。

[0037] 粘结材料包含重均分子量为100万以上的含氟聚合物。通过包含重均分子量为100万以上的含氟聚合物作为粘结材料,可以抑制在正极集电体涂布有正极合剂浆料的涂布部的端部处所形成的拖尾。需要说明的是,所谓拖尾,是在停止正极合剂浆料向正极集电体上的涂布时形成于涂布部的末端部的正极合剂浆料的拉丝痕迹。若该拖尾长,则导致电池容量的降低,拖尾的长度受到正极合剂浆料的涂布质量及正极集电体相对于NMP的接触角的影响。具体而言,正极合剂浆料的每单位面积的涂布质量大、以及正极集电体相对于NMP的接触角为 35° 以下会使拖尾的长度变长。但是,本实施方式中,即使在相对于NMP的接触角为 15° 以上且 35° 以下的正极集电体以使一面侧的正极合剂层的每单位面积的质量为 $300\text{g}/\text{m}^2$ 以上的方式涂布正极合剂浆料,也可以抑制长拖尾的产生,因此能够实现电池的高容量化。

[0038] 含氟聚合物的重均分子量为100万以上即可,然而从能够进一步实现电池的高容量化的方面考虑,优选为140万以上。关于含氟聚合物的重均分子量的上限值,从抑制正极合剂浆料的保管中的粘度增加等方面考虑,优选为200万以下。

[0039] 含氟聚合物的重均分子量利用凝胶渗透色谱(GPC)测定。基于GPC的分子量测定例如使用安捷伦科技株式会社制Agilent 1200作为测定装置、并使用 $0.45\mu\text{m}$ 的膜滤器在四氢呋喃溶媒中进行。此外,上述重均分子量是根据该测定结果使用利用单分散聚苯乙烯标准试样制成的分子量校正曲线算出的值。

[0040] 从含氟聚合物自身具有优异的粘结性的方面考虑,含氟聚合物例如优选包含选自来自于偏二氟乙烯(VDF)的单元、来自于六氟丙烯(HFP)的单元及来自于四氟乙烯(TFE)的单元中的至少1种。其中,从电化学稳定性等观点出发,含氟聚合物优选至少包含来自于VDF的单元。包含来自于VDF的单元的含氟聚合物例如优选包含选自聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚偏二氟乙烯(PVDF)的衍生物及包含来自于偏二氟乙烯(VDF)的单元的共聚物中的至少1种。共聚物例如可以为嵌段共聚物,也可以为无规共聚物。

[0041] 粘结材料可以单独使用重均分子量为100万以上的含氟聚合物,也可以与其他的树脂并用。作为能够并用的树脂,例如可以举出聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺系树脂、丙烯酸系树脂、聚烯烃系树脂等。

[0042] 重均分子量为100万以上的含氟聚合物优选在粘结材料中以50质量%以上且100质量%以下的范围包含,更优选在粘结材料中以80质量%以上且100质量%以下的范围包含。

[0043] 正极合剂层中的粘结材料的比例优选为0.1质量%以上且7质量%以下的范围,更优选为0.5质量%以上且5质量%以下的范围。

[0044] 导电材料例如可以举出炭黑(CB)、乙炔黑(AB)、科琴黑、碳纳米管(CNT)、石墨等碳

系粒子等。它们可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0045] [负极]

[0046] 负极12具有负极集电体和设于负极集电体上的负极合剂层。负极集电体例如使用铜等在负极的电位范围内稳定的金属的箔等。

[0047] 负极合剂层包含负极活性物质,优选进一步包含粘结材料等。例如制备包含负极活性物质、粘结材料等的负极合剂浆料,将该负极合剂浆料涂布于负极集电体上并干燥而形成负极合剂层,压缩该负极合剂层,由此可以制作负极12。

[0048] 负极活性物质例如为能够可逆地吸储、释放锂离子的物质,可以举出天然石墨、人造石墨等碳材料、硅(Si)、锡(Sn)等与锂发生合金化的金属、或包含Si、Sn等金属元素的合金、复合氧化物等。

[0049] 作为粘结材料,例如可以举出氟系树脂、PAN、聚酰亚胺系树脂、丙烯酸系树脂、聚烯烃系树脂、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)或其盐、聚丙烯酸(PAA)或其盐(PAA-Na、PAA-K等,另外也可以是部分中和型的盐)、聚乙烯醇(PVA)等。它们可以单独使用,也可以组合使用2种以上。需要说明的是,负极合剂层也可以包含导电材料。导电材料可以使用与正极11的情况同样的物质。

[0050] [间隔件]

[0051] 间隔件13例如使用具有离子透过性及绝缘性的多孔性片材等。作为多孔性片材的具体例,可以举出微多孔薄膜、织布、无纺布等。作为间隔件的材质,适合为聚乙烯、聚丙烯等烯烃系树脂、纤维素等。间隔件13也可以是具有纤维素纤维层及烯烃系树脂等热塑性树脂纤维层的层叠体。另外,也可以是包含聚乙烯层及聚丙烯层的多层间隔件,也可以使用在间隔件的表面涂布有芳族聚酰胺系树脂、陶瓷等材料的间隔件。

[0052] 实施例

[0053] 以下,利用实施例对本申请进一步进行说明,然而本申请并不限于这些实施例。

[0054] <实施例1>

[0055] [正极的制作]

[0056] 将厚度15 μm 、长度100m的铝箔(JIS H4160 A8021)投入干燥炉,在120 $^{\circ}\text{C}$ 进行规定时间的热处理。在热处理后的铝箔中,测定出相对于NMP的接触角,其结果为15 $^{\circ}$ 。相对于NMP的接触角的测定方法如前所述。

[0057] 将以通式 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 表示的锂复合氧化物100质量份、作为导电材料的乙炔黑1质量份、重均分子量为140万的作为粘结材料的聚偏二氟乙烯(PVDF)0.9质量份混合。将该混合物投入作为分散介质的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)并进行混炼,制备出正极合剂浆料。

[0058] 在上述铝箔的两面,间歇涂布上述正极合剂浆料,在铝箔上形成多个涂布部及未涂布部。作为涂布条件,将正极合剂浆料的涂布速度设定为20m/min,以使铝箔的一面侧的正极合剂层的每单位面积的质量为300g/m²的方式设定涂布质量。在铝箔上间歇涂布正极合剂浆料后,进行干燥,以压缩线压3000kg/cm利用恒压压缩装置进行压缩,由此制作出在正极集电体的两面形成有正极合剂层的正极。

[0059] 形成于多个涂布部的拖尾的长度(平均值)为2.5mm。另外,没有产生压缩时所致的正极集电体的断裂。

[0060] 将如上所述地制作的正极裁割为规定的尺寸,作为实施例1的正极使用。

[0061] [负极的制作]

[0062] 将石墨粉末93质量份、在粒子表面形成有碳被膜的以SiO表示的氧化硅7质量份、羧甲基纤维素钠1.5质量份和苯乙烯-丁二烯橡胶1质量份混合,加入适量水,制备出负极合剂浆料。将该负极合剂浆料涂布于厚度8 μ m的铜箔的两面,使涂膜干燥后,利用压缩辊进行压缩,制作出在负极集电体的两面形成有负极合剂层的负极。将该负极裁割为规定的尺寸后使用。

[0063] [非水电解质的制作]

[0064] 向包含碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)的混合溶媒100质量份(以体积比计EC:DMC=1:3)中添加碳酸亚乙烯酯(VC)5质量份,以1mol/L的浓度溶解LiPF₆。将其作为非水电解质。

[0065] [二次电池的制作]

[0066] (1)在正极和负极分别安装引线后,在正极与负极之间夹隔着厚度20 μ m的聚乙烯制的间隔件地进行卷绕,制作出卷绕型的电极体。

[0067] (2)将电极体插入外壳主体,将负极侧的引线焊接于外壳主体的底,将正极侧的引线焊接于封口体。

[0068] (3)向外壳主体内注入非水电解质后,将外壳主体的开口端部夹隔着衬垫铆接于封口体。将其作为非水电解质二次电池。

[0069] <实施例2>

[0070] 除了使铝箔的热处理时间比实施例1更短而制作出将相对于NMP的接触角调整为35°的铝箔以外,与实施例1同样地制作出正极。该正极中,形成于多个涂布部的拖尾的长度(平均值)为1.8mm,另外,没有产生压缩时所致的正极集电体的断裂。此后,除了将该正极裁割为规定的尺寸并作为实施例2的正极使用以外,与实施例1同样地制作出非水电解质二次电池。

[0071] <实施例3>

[0072] 除了作为正极合剂浆料的涂布条件以使一面侧的正极合剂层的每单位面积的质量为350g/m²的方式设定涂布质量以外,与实施例1同样地制作出正极。该正极中,形成于多个涂布部的拖尾的长度(平均值)为3.0mm,另外,没有产生压缩时所致的正极集电体的断裂。此后,除了将该正极裁割为规定的尺寸并作为实施例3的正极使用以外,与实施例1同样地制作出非水电解质二次电池。

[0073] <实施例4>

[0074] 除了使铝箔的热处理时间比实施例1更短而制作出将相对于NMP的接触角调整为25°的铝箔以外,与实施例3同样地制作出正极。该正极中,形成于多个涂布部的拖尾的长度(平均值)为2.8mm,另外,没有产生压缩时所致的正极集电体的断裂。此后,除了将该正极裁割为规定的尺寸并作为实施例4的正极使用以外,与实施例1同样地制作出非水电解质二次电池。

[0075] <实施例5>

[0076] 除了使用实施例2中制作的铝箔以外,与实施例3同样地制作出正极。该正极中,形成于多个涂布部的拖尾的长度(平均值)为2.5mm,另外,没有产生压缩时所致的正极集电体

的断裂。此后,除了将该正极裁割为规定的尺寸并作为实施例5的正极使用以外,与实施例1同样地制作出非水电解质二次电池。

[0077] <实施例6>

[0078] 除了使用重均分子量为120万的聚偏二氟乙烯(PVDF)以外,与实施例1同样地制作出正极。该正极中,形成于多个涂布部的拖尾的长度(平均值)为2.9mm,另外,没有产生压缩时所致的正极集电体的断裂。此后,除了将该正极裁割为规定的尺寸并作为实施例6的正极使用以外,与实施例1同样地制作出非水电解质二次电池。

[0079] <实施例7>

[0080] 除了使用重均分子量为120万的聚偏二氟乙烯(PVDF)以外,与实施例2同样地制作出正极。该正极中,形成于多个涂布部的拖尾的长度(平均值)为2.3mm,另外,没有产生压缩时所致的正极集电体的断裂。此后,除了将该正极裁割为规定的尺寸并作为实施例7的正极使用以外,与实施例1同样地制作出非水电解质二次电池。

[0081] <比较例1>

[0082] 除了使铝箔的热处理时间比实施例1更短而制作出将相对于NMP的接触角调整为40°的铝箔以及使用重均分子量为120万的聚偏二氟乙烯(PVDF)以外,与实施例1同样地尝试正极的制作,结果由于产生正极集电体的断裂,因此无法制作非水电解质二次电池。需要说明的是,该正极中,形成于多个涂布部的拖尾的长度(平均值)为2.0mm。

[0083] <比较例2>

[0084] 除了使铝箔的热处理时间比实施例1更短而制作出将相对于NMP的接触角调整为45°的铝箔、使用重均分子量为40万的聚偏二氟乙烯(PVDF)以外,与实施例1同样地尝试正极的制作,结果由于产生正极集电体的断裂,因此无法制作非水电解质二次电池。需要说明的是,该正极中,形成于多个涂布部的拖尾的长度(平均值)为2.5mm。

[0085] <比较例3>

[0086] 除了使铝箔的热处理时间比实施例1更短而制作出将相对于NMP的接触角调整为20°的铝箔、使用重均分子量为40万的聚偏二氟乙烯(PVDF)以外,与实施例1同样地制作出正极。该正极中,形成于多个涂布部的拖尾的长度(平均值)为5.5mm,另外,没有产生压缩时所致的正极集电体的断裂。此后,除了将该正极裁割为规定的尺寸并作为比较例3的正极使用以外,与实施例1同样地制作出非水电解质二次电池。

[0087] <比较例4>

[0088] 除了使铝箔的热处理时间比实施例1更短而制作出将相对于NMP的接触角调整为30°的铝箔、使用重均分子量为50万的聚偏二氟乙烯(PVDF)以外,与实施例1同样地制作出正极。该正极中,形成于多个涂布部的拖尾的长度(平均值)为4.0mm,另外,没有产生压缩时所致的正极集电体的断裂。此后,除了将该正极裁割为规定的尺寸并作为比较例4的正极使用以外,与实施例1同样地制作出非水电解质二次电池。

[0089] <比较例5>

[0090] 除了使用重均分子量为90万的聚偏二氟乙烯(PVDF)以外,与实施例5同样地制作出正极。该正极中,形成于多个涂布部的拖尾的长度(平均值)为4.3mm,另外,没有产生压缩时所致的正极集电体的断裂。此后,除了将该正极裁割为规定的尺寸并作为比较例5的正极使用以外,与实施例1同样地制作出非水电解质二次电池。

[0091] <比较例6>

[0092] 除了作为正极合剂浆料的涂布条件以使一面侧的正极合剂层的每单位面积的质量为 $250\text{g}/\text{m}^2$ 的方式设定涂布质量以外,与实施例1同样地制作出正极。该正极中,形成于多个涂布部的拖尾的长度(平均值)为 1.5mm ,另外,没有产生压缩时所致的正极集电体的断裂。此后,除了将该正极裁割为规定的尺寸并作为比较例6的正极使用以外,与实施例1同样地制作出非水电解质二次电池。

[0093] <比较例7>

[0094] 除了使用比较例2的铝箔、使用重均分子量为50万的聚偏二氟乙烯(PVDF)以外,与比较例6同样地制作出正极。该正极中,形成于多个涂布部的拖尾的长度(平均值)为 1.6mm ,另外,没有产生压缩时所致的正极集电体的断裂。此后,除了将该正极裁割为规定的尺寸并作为比较例7的正极使用以外,与实施例1同样地制作出非水电解质二次电池。

[0095] 表1中,汇总了各实施例及各比较例中的正极集电体的断裂的有无及涂布部的拖尾的长度。

[0096] [表1]

[0097]

	正极合剂层		正极集电极	评价	
	单位面积质量 (g/m^2)	PVDF 重均分子量	NMP 接触角 ($^\circ$)	正极集电极断裂 有/无	拖尾 (mm)
实施例 1	300	140 万	15	无	2.5
实施例 2	300	140 万	35	无	1.8
实施例 3	350	140 万	15	无	3.0
实施例 4	350	140 万	25	无	2.8
实施例 5	350	140 万	35	无	2.5
实施例 6	300	120 万	15	无	2.9
实施例 7	300	120 万	35	无	2.8
比较例 1	300	120 万	40	有	2.0
比较例 2	300	40 万	45	有	2.5
比较例 3	300	40 万	20	无	5.5
比较例 4	300	50 万	30	无	4.0
比较例 5	350	90 万	35	无	4.3
比较例 6	250	140 万	25	无	1.5
比较例 7	250	50 万	45	无	1.6

[0098] [充放电试验]

[0099] 对各实施例及各比较例的非水电解质二次电池,在 25°C 的温度环境下以 1.0C 的电流进行恒电流充电至电压为 4.2V 为止后,以 4.2V 的电压进行恒电压充电至电流为 $1/50\text{C}$ 为止。此后,以 0.2C 的电流进行恒电流放电至电压为 2.5V 为止。测定出此时的放电容量作为电池容量。

[0100] 一面侧的正极合剂层的每单位面积的质量为 $300\text{g}/\text{m}^2$ 的实施例1、2、6及7与正极合剂层的质量相同的比较例3及4相比,显示出高电池容量。对此可以认为是因为,实施例1、2、6及7与比较例3及4相比,拖尾的长度变短。另外,一面侧的正极合剂层的每单位面积的质量为 $350\text{g}/\text{m}^2$ 的实施例3、4及5与相同单位面积质量的比较例5相比,显示出高电池容量。对此也可以认为是因为,实施例3、4及5与比较例5相比,拖尾的长度变短。需要说明的是,比较例1、2因正极集电体的断裂而无法制作非水电解质二次电池。另外,比较例6、7虽然拖尾的长度也短、也没有产生正极集电体的断裂,然而一面侧的正极合剂层的每单位面积的质量为

250g/m², 低于实施例, 因此是比实施例更低的电池容量。根据这些结果, 通过使用正极集电体的一面侧的正极合剂层的每单位面积的质量为300g/m²以上、正极合剂层具有正极活性物质和包含重均分子量为100万以上的含氟聚合物的粘结材料、正极集电体相对于N-甲基-2-吡咯烷酮的接触角为15°以上且35°以下的正极, 可以实现电池的高容量化。

[0101] 附图标记说明

[0102] 10非水电解质二次电池, 11正极, 12负极, 13间隔件, 14电极体, 15电池外壳, 16外壳主体, 17封口体, 18、19绝缘板, 20正极引线, 21负极引线, 22伸出部, 23过滤器, 24下阀体, 25绝缘构件, 26上阀体, 27帽, 28衬垫。

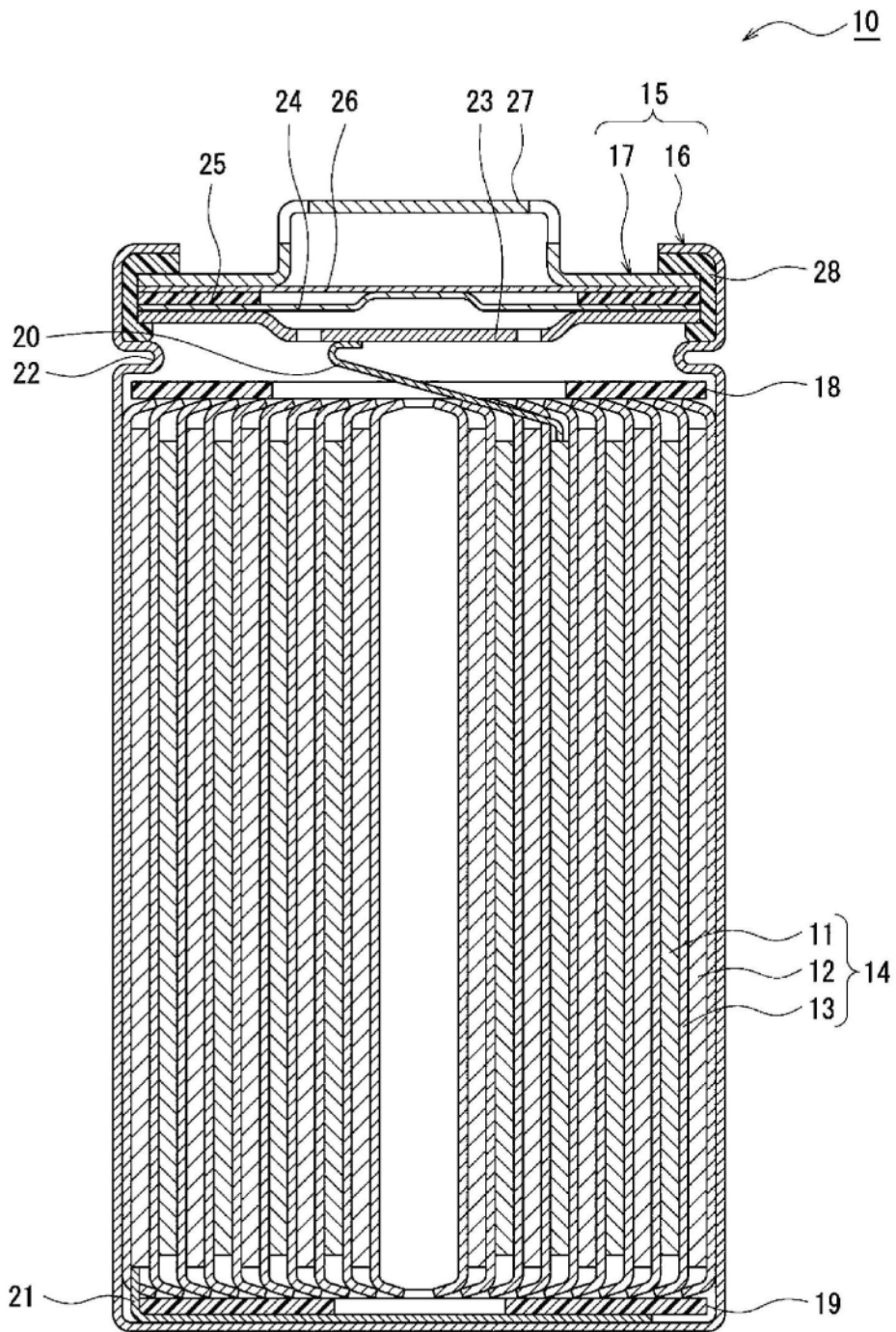


图1