

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 10/38

H01M 4/62

H01M 10/40



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02143170.1

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1229888C

[22] 申请日 2002.9.16 [21] 申请号 02143170.1

[30] 优先权

[32] 2001. 9. 14 [33] JP [31] 280360/01

[32] 2002. 3. 6 [33] JP [31] 60277/02

[71] 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府门真市

[72] 发明人 铃木刚平 福永政雄 村田年秀

久保田和典 大畠积

审查员 刘 颖

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺 庞立志

权利要求书 3 页 说明书 21 页 附图 8 页

[54] 发明名称 非水系二次电池及其制造方法

[57] 摘要

一种非水系二次电池的制造方法，该方法具有：获得含有由含锂的过渡金属氧化物构成的正极活性物质、第一粘合剂 A 和分散介质的糊状物 A 的工序(i)；用于获得含有由炭黑构成的导电剂、第 2 粘合剂 B 和分散介质的糊状物 B 的工序(ii)；将糊状物 A 和糊状物 B 混合来获得正极合剂糊状物 C 的工序(iii)；将正极合剂糊状物 C 涂布到正极芯材上并进行压延和干燥来获得正极的工序(iv)；以及使用上述正极、负极和非水电解液来组装电池的工序(v)；并且，上述非水电解液对粘合剂 A 的接触角 θ_A 和上述非水电解液对粘合剂 B 的接触角 θ_B 满足式(1)： $\theta_B - \theta_A \geq 15^\circ$ 。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种非水系二次电池的制造方法，该方法具有：

获得含有由含锂的过渡金属氧化物构成的正极活性物质、第一粘合剂 A 和分散介质的糊状物 A 的工序 (i)；

获得含有由炭黑构成的导电剂、第 2 粘合剂 B 和分散介质的糊状物 B 的工序 (ii)；

将糊状物 A 和糊状物 B 混合来获得正极合剂糊状物 C 的工序 (iii)；

将正极合剂糊状物 C 涂布到正极芯材上并进行压延和干燥来获得正极的工序 (iv)；以及

使用上述正极、负极和非水电解液来组装电池的工序 (v)，并且

上述非水电解液对粘合剂 A 的接触角 θ_A 和上述非水电解液对粘合剂 B 的接触角 θ_B 满足式 (1)： $\theta_B - \theta_A \geq 15^\circ$ 。

2. 如权利要求 1 所述的非水系二次电池的制造方法，其中，接触角 θ_A 满足 $10^\circ < \theta_A < 30^\circ$ ，接触角 θ_B 满足 $40^\circ < \theta_B < 60^\circ$ 。

3. 如权利要求 1 所述的非水系二次电池的制造方法，其中，上述非水电解液由溶解有锂盐的非水溶剂构成。

4. 如权利要求 1 所述的非水系二次电池的制造方法，其中，上述粘合剂 A 是选自聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯的改性体和聚四氟乙烯中的至少一种。

5. 如权利要求 1 所述的非水系二次电池的制造方法，其中，在正极合剂糊状物 C 中还含有由交联高分子构成的粒子状粘合剂。

6. 如权利要求 1 所述的非水系二次电池的制造方法，其中，在正极合剂糊状物 C 中所含有的上述导电剂的量，每 100 重量份的上述正极活性物质为 1 重量份以上至 3 重量份以下。

7. 如权利要求 1 所述的非水系二次电池的制造方法，其中，在正极合剂糊状物 C 中所含有的粘合剂 A 和粘合剂 B 的总量，每 100 重量份的上述活性物质为 0.5 重量份以上至 2 重量份以下。

8. 如权利要求 1 所述的非水系二次电池的制造方法，其中，在正极合剂糊状物 C 中还含有由交联高分子构成的粒子状粘合剂，并使得粘合剂 A、粘合剂 B 和上述粒子状粘合剂的总量，每 100 重量份的上述正极活性物质为 0.5 重量份以上至 2 重量份以下。

9. 一种非水系二次电池，它由正极、负极和非水电解液构成，其中，上述正极由正极合剂层和保持上述正极合剂层正极芯材构成，上述正极

合剂层通过把由含锂的过渡金属氧化物构成的正极活性物质、由炭黑构成的导电剂、第一粘合剂 A 和第二粘合剂 B 构成的糊状物涂布于上述芯材上，进行压延和干燥而形成，上述导电剂在上述糊状物中形成松密度在 0.1 g/ml 以上至 0.5 g/ml 以下的凝聚粒子，上述非水电解液对粘合剂 A 的接触角 θ_A 和上述非水电解液对粘合剂 B 的接触角 θ_B 满足式 (1): $\theta_B - \theta_A \geq 15^\circ$;

上述负极由负极合剂层和保持上述负极合剂层的负极芯材构成;

上述非水电解液由溶解有锂盐的非水溶剂构成。

10. 如权利要求 9 所述的非水系二次电池，其中，上述凝聚粒子的粒径小于 10 μm 。

11. 如权利要求 9 所述的非水系二次电池，其中，接触角 θ_A 满足 $10^\circ < \theta_A < 30^\circ$ ，接触角 θ_B 满足 $40^\circ < \theta_B < 60^\circ$ 。

12. 如权利要求 9 所述的非水系二次电池，其中，上述粘合剂 A 是选自聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯的改性体和聚四氟乙烯中的至少一种。

13. 如权利要求 9 所述的非水系二次电池，其中，上述糊状物中所含有的上述导电剂的量，每 100 重量份的上述正极活性物质为 1 重量份以上至 3 重量份以下。

14. 如权利要求 9 所述的非水系二次电池，其中，上述糊状物中所含有的粘合剂 A 和粘合剂 B 的总量，每 100 重量份的上述正极活性物质为 0.5 重量份以上至 2 重量份以下。

15. 如权利要求 9 所述的非水系二次电池，其中，上述糊状物还含有由交联高分子构成的粒子状粘合剂，粘合剂 A、粘合剂 B 和上述粒子状粘合剂的总量，相对于每 100 重量份的上述正极活性物质，为 0.5 重量份以上至 2 重量份以下。

16. 一种非水系二次电池，它由正极、负极和非水电解液构成，其中，上述正极由正极合剂层和保持上述正极合剂层的正极芯材构成，上述正极合剂层由由含锂的过渡金属氧化物构成的正极活性物质、由炭黑构成的导电剂、第一粘合剂 A 和第二粘合剂 B 构成，上述导电剂在上述正极合剂层中形成粒径小于 10 μm 的凝聚粒子，上述非水电解液对粘合剂 A 的接触角 θ_A 和上述非水电解液对粘合剂 B 的接触角 θ_B 满足式 (1): $\theta_B - \theta_A \geq 15^\circ$;

上述负极由负极合剂层和保持上述负极合剂层的负极芯材构成;

上述非水电解液由溶解有锂盐的非水溶剂构成。

17. 如权利要求 16 所述的非水系二次电池, 其中, 接触角 θ_A 满足 $10^\circ < \theta_A < 30^\circ$, 接触角 θ_B 满足 $40^\circ < \theta_B < 60^\circ$ 。

18. 如权利要求 16 所述的非水系二次电池, 其中, 上述粘合剂 A 是选自聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯的改性体和聚四氟乙烯中的至少一种。

19. 如权利要求 16 所述的非水系二次电池, 其中, 上述正极合剂层中所含有的上述导电剂的量, 每 100 重量份的上述正极活性物质为 1 重量份以上至 3 重量份以下。

20. 如权利要求 16 所述的非水系二次电池, 其中, 上述正极合剂层中所含有的粘合剂 A 和粘合剂 B 的总量, 每 100 重量份的上述正极活性物质为 0.5 重量份以上至 2 重量份以下。

21. 如权利要求 16 所述的非水系二次电池, 其中, 上述正极合剂层还含有由交联高分子构成的粒子状粘合剂, 粘合剂 A、粘合剂 B 和上述粒子状粘合剂的总量, 相对于每 100 重量份的上述正极活性物质, 为 0.5 重量份以上至 2 重量份以下。

非水系二次电池及其制造方法

5

发明领域

本发明涉及非水系二次电池及其制造方法。

背景技术

近年来，民用电子设备正朝着轻便化和电池化迅速进展。现在，对作为这些电子设备的驱动用电源的小型、轻量并具有高能量密度的10 电池的需求正日益增高。从该观点出发，非水系二次电池，特别是锂离子二次电池，作为具有高电压、高能量密度的电池，主要用于笔记本个人电脑、手机、AV机等。

这些非水系二次电池，在用于上述设备的不关系上，要求既能维持高容量，又能显示良好的放电特性。为了满足上述要求，提高电解液15 向正极内的渗透性是不可缺少的。

作为提高电解液向正极内的渗透性的手段，可以举出，一边充分确保正极合剂层中的空隙体积，一边向正极合剂层中适量地添加作为粘合剂的与电解液的亲合性良好的氟树脂的方法。

作为氟树脂，历来使用聚偏氟乙烯（下文称为 PVDF）、聚四氟乙20 烯（下文称为 PTFE）等。其中，PVDF 作为粘合剂是广泛使用的。作为其理由之一，可以举出，PVDF 与非水电解液的亲合性高，因此，电解液向正极合剂层中的渗透可以顺利地进行。

正极的制造方法一般如下：例如，向作为正极活性物质的含锂的过渡金属氧化物中加入溶解于 N-甲基-2-吡咯烷酮（下文称为25 NMP）等溶剂中的氟树脂作为粘合剂，并加入以乙炔炭黑或副产炭黑（ケッチェンブラック）为代表的炭黑作为导电剂，将其搅拌混合，制备成正极合剂糊状物。将此正极合剂糊状物涂布于以铝箔为代表的正极芯材上，将其干燥、压延和切割成规定的尺寸，从而制成了正极。

作为评价固体与液体的亲合性的方法，一般采用将液体滴落到固30 体表面上，测定其接触角的方法。二者的亲合性越高，也就是二者的表面自由能之差越小，则接触角越小。例如，将 LiPF_6 溶解于碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯的混合溶剂中而生成的一般组成的非水电解液与 PVDF

膜的接触角约为 15° ，是较低的。

可是，按照上述一般的正极制造法，由于导电剂包含氟树脂而容易形成凝聚粒子，这是存在的问题。关于该问题的原因尚未查明，但是可以认为，一般说来，导电剂对极性溶剂（NMP、水、用于非水电解液的溶剂等）的亲合性都较低，因此，溶解在极性溶剂中的氟树脂逐步地在导电剂的表面上析出，从而促进了凝聚粒子的形成。结果使得，粘合剂在正极活性物质周围处于不足的状态，这样，由于粘合剂的原因而妨碍了电解液的顺利渗透，因此阻碍了电极反应，从而放电特性降低。另外，由粘合剂所带来的粘结效果随着凝聚粒子的形成而降低，导致了正极合剂层从正极芯材上脱落的不利情况。

另一方面，在为了使极板保持粘结性而添加过量粘合剂的情况下，难以使电池达到高容量化。也就是说，当考虑导电剂的凝聚而把较多量的导电剂和粘合剂添加到正极中时，正极合剂层中所含的正极活性物质的重量除以正极合剂层的体积而算出的活性物质密度（单位为 g/ml ）降低，难以将非水系二次电池高容量化。

本发明的目的是要解决上述问题，通过改进导电剂和粘合剂的使用方法和减少二者的用量来提供一种能够提高正极的活性物质密度、并且既具有高容量又显示良好充放电特性和循环寿命特性的非水系二次电池。

20 发明内容

本发明的目的是要使含有含锂过渡金属氧化物作为正极活性物质的非水系二次电池同时达到高容量化和各种特性的改善这两种效果。具体地说，本发明通过把在构成电池时使用的与非水电解液的亲合性互不相同的两种粘合剂在不同的工序中使用，这样就可使以往认为困难的导电剂和粘合剂的减量变为可能，结果在不损害充放电特性和循环寿命特性的情况下，使正极的活性物质密度提高。

另外，本发明的目的是，通过把正极合剂层中所含的导电剂的松密度控制在比以往要好的范围内来在正极内形成优良的导电网络（网状组织；network）。如果使用这样的正极，就能提供比以往具有更优良的充放电特性和循环寿命特性的非水系二次电池。

也就是说，本发明涉及一种非水系二次电池的制造方法，该方法具有：

获得含有由含锂的过渡金属氧化物构成的正极活性物质、第一粘合剂 A 和分散介质的糊状物 A 的工序 (i) ;

获得含有由炭黑构成的导电剂、第 2 粘合剂 B 和分散介质的糊状物 B 的工序 (ii) ;

5 将糊状物 A 和糊状物 B 混合从而获得正极合剂糊状物 C 的工序 (iii) ;

将正极合剂糊状物 C 涂布到正极的芯材上, 压延和干燥从而获得正极的工序 (iv) ; 以及

10 使用上述正极、负极和非水电解液来组装电池的工序 (v) ; 并且, 上述非水电解液对粘合剂 A 的接触角 θ_A 与上述非水电解液对粘合剂 B 的接触角 θ_B 满足式 (1) :

$$\theta_B - \theta_A \geq 15^\circ .$$

在此, 接触角 θ_A 满足 $10^\circ \leq \theta_A \leq 30^\circ$ 的关系, 接触角 θ_B 满足 $40^\circ \leq \theta_B \leq 60^\circ$ 为好。

15 上述非水电解液由溶解有锂盐的非水溶剂构成为好。

上述粘合剂 A 优选的是选自聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯的改性体和聚四氟乙烯中的至少一种。

在正极合剂糊状物 C 中还含有由交联高分子构成的粒子状粘合剂为好。

20 在正极合剂糊状物 C 中含有的上述导电剂的量, 相对于每 100 重量份的上述正极活性物质, 优选为 1 重量份以上至 3 重量份以下。

在正极合剂糊状物 C 中含有的粘合剂 A 和粘合剂 B 的总量, 相对于每 100 重量份的上述正极活性物质, 优选为 0.5 重量份以上至 2 重量份以下。

25 在正极合剂糊状物 C 中含有由交联高分子构成的粒子状粘合剂, 使得粘合剂 A、粘合剂 B 和上述粒子状粘合剂的总量, 相对于每 100 重量份的上述正极活性物质为 0.5 重量份以上至 2 重量份以下为好。

30 本发明还涉及可采用上述制造方法制得的非水系二次电池。也就是说, 本发明涉及一种非水系二次电池, 它由正极、负极和非水电解液构成, 其中, 上述正极由正极合剂层和保持上述正极合剂层的正极芯材构成, 上述正极合剂层按下述方法形成, 即, 把由含锂的过渡金属氧化物构成的正极活性物质、由炭黑构成的导电剂、由第一粘合剂

A 和第二粘合剂 B 构成的糊状物涂布于上述芯材上, 压延和干燥后形成, 而上述导电剂在上述糊状物中形成松密度在 0.1 g/ml 以上至 0.5 g/ml 以下的凝聚粒子; 上述负极由负极合剂层和保持上述负极合剂层的负极芯材构成; 上述非水电解液由溶解有锂盐的非水溶剂构成。上述凝聚粒子的粒径优选为小于 10 μm 。

本发明还涉及一种非水系二次电池, 它由正极、负极和非水电解液构成, 其中, 上述正极由正极合剂层和保持上述正极合剂层的正极芯材构成, 上述正极合剂层由由含锂的过渡金属氧化物构成的正极活性物质、由炭黑构成的导电剂、第一粘合剂 A 和第二粘合剂 B 构成, 而上述导电剂在上述正极合剂层中形成粒径小于 10 μm 的凝聚粒子; 上述负极由负极合剂层和保持上述负极合剂层的负极芯材构成; 上述非水电解液由溶解有锂盐的非水溶剂构成。

附图的简单说明

- 图 1 是本发明涉及的非水系二次电池的一个例子的横截面图。
- 图 2 是实施例 1 涉及的糊状物 B 的涂膜表面的 SEM 照片。
- 图 3 是实施例 1 涉及的糊状物 C' 的涂膜表面的 SEM 照片。
- 图 4 是表示实施例 1 涉及的糊状物 B 和糊状物 C 中所含的乙炔炭黑的松密度的分布的图。
- 图 5 是表示实施例 1 涉及的由糊状物 B 和糊状物 C' 形成的涂膜压延所需要的压力与乙炔炭黑的松密度的关系的图。
- 图 6 是表示实施例 1 涉及的正极的放大截面照片 (a) 及其截面上的氟的分布 (b) 的图。
- 图 7 是表示比较例 4 涉及的正极的放大截面照片 (a) 及其截面上的氟的分布 (b) 的图。
- 图 8 是比较例 6 涉及的正极合剂层的表面的 SEM 照片。
- 图 9 是实施例 7 涉及的正极合剂层的表面的 SEM 照片。
- 图 10 是表示比较例 6 和实施例 7 涉及的电池的放电容量与放电电压的关系的图。

发明的实施方案

- 下面示出本发明的非水系二次电池的制造方法的详细内容。
- 工序 (i)
- 在工序 (i) 中, 制备含有由含锂的过渡金属氧化物构成的正极活

性物质、第一粘合剂 A 和分散介质的糊状物 A。

对于正极活性物质，使用用通式 LiMO_2 (M 是选自 Co、Ni 和 Mn 中的至少一种) 或 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}]\text{O}_4$ (其中, $0 \leq x \leq 0.18$) 表示的含锂的过渡金属氧化物为好。

- 5 粘合剂 A, 优选使用在电池的充放电区域 (作为正极对锂为 3.0 ~ 4.3V) 电化学稳定的氟树脂。

另外, 作为电池构成要素的非水电解液对粘合剂 A 的接触角 θ_A 优选满足 $10^\circ \leq \theta_A \leq 30^\circ$ 。 θ_A 值如果过小, 正极与非水电解液的亲合性就会变得过高, 非水电解液在电池内的分布变得不平衡。另一方面, 10 θ_A 如果过大, 则正极与非水电解液的亲合性变得过低, 非水电解液在电池内的分布仍不平衡。

具体地说, 作为粘合剂 A, 优选使用聚偏氟乙烯 (PVDF)、PVDF 的改性体等含偏氟乙烯单元的氟树脂、聚四氟乙烯 (PTFE) 等。这些粘合剂可以单独使用, 也可以将两种以上组合使用。

- 15 作为 PVDF 的改性体, 可以举出含一氟三氟乙烯、六氟丙烯、马来酸等单元的 PVDF。

作为粘合剂 A 的分散介质, 优选使用 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP), 但除此之外, 也可以使用丙酮等的酮类。酮类与 NMP 混合使用为好。

- 20 工序 (ii)

在工序 (ii) 中, 制备含有由炭黑构成的导电剂、第二粘合剂 B 和分散介质的糊状物 B。

作为炭黑, 例如可以举出乙炔炭黑、炉法炭黑、副产炭黑等。其中, 优选乙炔炭黑和炉法炭黑。

- 25 导电剂的平均粒径没有特殊限定, 但是, 一次粒子 (原始粒子) 的平均粒径为 0.01 ~ 0.1 μm 。

尚未含在糊状物 B 中的导电剂的松密度优选为 0.02 ~ 0.05 g/ml。另一方面, 被含在糊状物 B 中的状态的导电剂的松密度一般大于 0.5 g/ml、在 0.6 g/ml 以下。这与在糊状物 B 中的导电剂的分散性非常高对 30 应。

此处, 被含在糊状物 B 中的状态的导电剂的松密度可按下述方法测定。

首先，将糊状物 B 涂布于基板上，制成任意厚度的涂膜。将该涂膜干燥，测定干燥后的涂膜每单位体积的重量 W_p 。然后，从 W_p 中减去粘合剂 B 的重量后残留的重量就是每单位体积的导电剂的重量，也就是导电剂的松密度。此处，由于粘合剂 B 的体积还不到导电剂体积的百分之几，因此在评价导电剂的松密度时可以不考虑粘合剂 B 的体积的影响。按上述方法获得的导电剂的松密度实际上不依赖于涂膜的干燥温度和干燥时间，但例如可以把干燥温度设定为 80°C 左右，干燥时间设定为 1 小时左右。

只要在电池的充放电区域（作为正极对锂为 $3.0\sim 4.3\text{V}$ ）电化学稳定，则可以使用任何的有机聚合物作为粘合剂 B。但是，作为电池构成要素的非水电解液对粘合剂 B 的接触角 θ_B 必须满足式（1）：

$$\theta_B - \theta_A \geq 15^{\circ}$$

式（1）表示粘合剂 A 与粘合剂 B 的亲合性是低的。此处，如果 $15^{\circ} > \theta_B - \theta_A$ ，则不能保证粘合剂 A 与粘合剂 B 的亲合性足够低，从而难以得到通过分别制备粘合剂 A 和粘合剂 B 而获得的本发明的效果。

另外，接触角 θ_B 优选满足 $40^{\circ} \leq \theta_B \leq 60^{\circ}$ 。如果 θ_B 值过小，则在正极内使非水电解液选择性地与活性物质表面接触变得困难，而如果 θ_B 过大，则正极与非水电解液的亲合性会显著降低。

具体地说，作为粘合剂 B，优选使用（a）以氢化丁腈橡胶为代表的在侧链上具有极性不太高的基团的聚烯烃、（b）聚丙烯腈、（c）含有丙烯腈单元和 $-(\text{CH}_2)_n-$ 结构（其中， $6 \leq n$ ）的聚合物、（d）具有羟基的丙烯酸树脂等。这些粘合剂可以单独使用，也可以两种以上组合使用。

糊状物 B 的分散介质也优选使用 NMP，除此之外，也可以使用丙酮等酮类。酮类与 NMP 混合使用为好。

工序（iii）

在工序（iii）中，通过将糊状物 A 和糊状物 B 混合来制备正极合剂糊状物 C。

这样，分别地制备糊状物 A 和糊状物 B，然后再将它们混合，其理由如下。

为了使正极能够顺利地进行电极反应，正极活性物质与非水电解

液的亲合性必须高。因此，在正极活性物质的表面上必须配置与非水电解液的亲合性高的粘合剂 A。

另一方面，作为形成正极内的导电网络所不可缺少的导电剂，通常使用的炭黑含有与非水电解液的亲合性高的粘合剂，具有凝聚的性质。

因此，通过预先将导电剂分散于与粘合剂 A 的亲合性低的粘合剂 B 中来制备糊状物 B 是有效的。由于在糊状物 B 中分散的导电剂的表面上已经配置有与粘合剂 A 的亲合性低的粘合剂 B，因此，即使将糊状物 A 与糊状物 B 混合，也能抑制伴随着粘合剂 A 的析出所引起的导电剂的凝聚。当将糊状物 A 与糊状物 B 混合时，分散于糊状物 B 中的导电剂凝聚到某种程度，但一般凝聚粒子的粒径不到 10 μm 。

另外，在将糊状物 A 与糊状物 B 混合的情况下，所希望的将糊状物 C 中含有的导电剂的凝聚粒子的松密度控制在 0.1 g/ml 以上至 0.5 g/ml 以下是可能的。

当凝聚粒子的松密度在 0.1 g/ml 以上至 0.5 g/ml 以下时，在正极内的活性物质与导电剂的接触面积可以较大地维持。另外，当凝聚粒子的松密度在 0.1 g/ml 以上至 0.5 g/ml 以下时，在正极的制造工序中，为了使正极的活性物质密度（在正极合剂层中含有的正极活性物质的重量除以正极合剂层的体积所算出的数值）达到规定的值（优选为 3.45 ~ 3.65 g/ml），必须对正极合剂层施加较强的压力。因此形成牢固的导电网络，从导电网络孤立出来的活性物质粒子的比例显著减少，可在正极内形成比以往优良的导电网络。

在糊状物 C 中含有的凝聚粒子的松密度如果不足 0.1 g/ml，则会由于导电剂的体积过大而导致正极的活性物质密度降低。另一方面，如果在糊状物 C 中含有的凝聚粒子的松密度超过 0.5 g/ml，则难以在正极内形成比以往优良的导电网络。

此处，在糊状物 C 中含有的状态的导电剂的松密度大体上可以按照与糊状物 B 中含有的状态的导电剂的松密度同样的方法进行测定。

首先，向糊状物 B 中混合与制备糊状物 C 时所必需的量相等的粘合剂 A。这时获得的糊状物，除了不含活性物质以外，其余具有与糊状物 C 同样的组成。将该糊状物涂布到基板上，制成具有任意厚度的涂膜。在该涂膜中所含的导电剂的松密度与含在糊状物 C 中的状态的

导电剂的松密度实质上是同样的。将该涂膜干燥，测定干燥后的涂膜的每单位体积的重量 W_p 。其次，从 W_p 中减去粘合剂 A 和粘合剂 B 的重量后获得的残余重量，就是每单位体积的导电剂的重量，也就是导电剂的松密度。此处，由于粘合剂 A 和粘合剂 B 的体积还不到导电剂体积的百分之几，因此在评价导电剂的松密度时可以不考虑其影响。按上述方法获得的导电剂的松密度实质上也不依赖于涂膜的干燥温度和干燥时间，因此，例如可以把干燥温度设定为 80°C 左右，干燥时间设定为 1 小时左右。

如上所述，在将糊状物 A 与糊状物 B 混合时，为了抑制伴随粘合剂 A 的析出所引起的导电剂的再凝聚，接触角 θ_A 与接触角 θ_B 必须满足式 (1)。

此处，接触角 θ_A 与 θ_B 可按下述方法测定，即，将粘合剂 A 或粘合剂 B 溶解于 NMP 等的溶剂中，将所获溶液涂布于玻璃板上，将其干燥，向所获的薄膜上滴下规定的非水电解液，然后用显微镜读取液滴与薄膜的接触角，以此作为测定值。接触角的测定通常在 25°C 下进行。

已知接触角受固体表面形状的影响，但是可以认为，在正极合剂层内的粘合剂的析出形态与为了测定接触角而制备的薄膜的析出形态是同样的。

从降低亲合性的观点考虑，只要 θ_A 与 θ_B 的差在 15° 以上即可，但是必须使 θ_B 大于 θ_A 。这是因为，从电极反应的观点考虑，非水电解液与活性物质表面的亲合性必须高于非水电解液与导电剂表面的亲合性。

为测定接触角而使用非水电解液是根据下述两个理由。

理由之一是能直接地将活性物质表面或导电剂表面与非水电解液的亲合性数值化。

另一个理由是，制备糊状物所使用的分散介质和非水电解液所含的非水溶剂皆是极性溶剂，其表面自由能也极为相似。

作为第二个理由的证据，可以举出如下事实，即，在将 NMP 滴加到 PVDF 膜上时的接触角约为 14° 。该数值与将六氟磷酸锂 (LiPF_6) 溶解于碳酸亚乙酯与碳酸二乙酯的混合溶剂中而形成的一般组成的非水电解液滴加到 PVDF 膜上时的接触角 (约 15°) 大体上相同。

粘合剂 A 和粘合剂 B 溶解于糊状物的分散介质中，但也可以把不

溶解于分散介质中的粒子状粘合剂与它们并用。粒子状的粘合剂在第一工序中包含在糊状物 A 中为好。

作为粒子状的粘合剂没有特殊限定，但使用不含氟原子的橡胶粒子为好，含有丙烯腈单元的改性丙烯酸类橡胶微粒子等也可以使用。

- 5 作为上述改性丙烯酸类橡胶微粒子，例如 2-乙基己基丙烯酸酯、丙烯酸与丙烯腈的共聚物是优选的。作为上述改性丙烯酸类橡胶微粒子的优选具体例，可以举出日本ゼオン（株）制的 BM-500B（商品名）。

- 10 粒子状粘合剂只要极少量就能体现其粘合性，因此可以大幅度地减少粘合剂 A 和粘合剂 B 的用量，对正极的高密度化、即电池的高容量化贡献较大。

粒子状粘合剂的平均粒径没有特殊限定，但优选在 0.05 ~ 0.5 μm 的范围。当平均粒径不足 0.05 μm 时，活性物质表面的多数都被粒子状粘合剂覆盖，因此容易阻碍电池反应，而当平均粒径超过 0.5 μm 时，由于扩展了活性物质粒子间的距离，因此正极的电子传导性降低。

- 15 在正极合剂糊状物 C 中所含有的粘合剂的总量，相对于 100 重量份的活性物质，优选为 0.5 重量份以上至 2 重量份以下。当粘合剂总量不足 0.5 重量份时，由于粘合剂过少，因此在将正极合剂糊状物 C 涂布到芯材上然后将其干燥时，正极合剂层容易从芯材上剥落，因此正极的生产变得困难。另外，当粘合剂的总量超过 2 重量份时，正极的电子传导性低下，电池的寿命缩短，而且由于粘合剂的体积增加，难以使电池高容量化。

在正极合剂糊状物 C 中含有的粘合剂 A 与粘合剂 B 的比例，按重量比计优选为 1:3 ~ 3:1。如果处于该范围之外，则难以将导电剂的凝聚状态控制在合适的范围。

- 25 正极合剂糊状物 C 中含有的导电剂的量，相对于 100 重量份的活性物质，优选为 1 重量份以上至 3 重量份以下。当导电剂的量不足 1 重量份时，正极的电子传导性低下，电池寿命短。另外，当导电剂的量超过 3 重量份时，由于导电剂体积的增加，难以使电池高容量化。

工序 (iv)

- 30 在工序 (iv) 中，将正极合剂糊状物 C 涂布到正极芯材上，然后干燥和压延，从而形成了正极。

作为正极芯材，可以使用铝箔等的金属箔、穿孔板（板条状金属）

等。从电池的小型轻量化的观点考虑，当芯材是金属箔时，其厚度一般为 $10 \sim 25 \mu\text{m}$ ，当芯材是穿孔板时，其厚度一般为 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 。

通过将正极合剂糊状物 C 涂布到象上述那样的芯材的两面，然后经过压延·切断等工序，可以获得非水系二次电池用正极。正极的厚度一般为 $80 \sim 200 \mu\text{m}$ 。

工序 (v)

在工序 (v) 中，使用上述的正极、负极和非水电解液来组装电池。该工序可按历来方法进行。

例如负极可以通过把含有能够吸贮·放出锂离子的碳质材料作为活性物质的负极合剂涂布于芯材的两面上，然后经过压延·切断等工序来制得。

作为负极芯材，可以使用铜箔等的金属箔、穿孔板（板条状金属）等。从电池的小型轻量化的观点考虑，当芯材是金属箔时，其厚度一般为 $8 \sim 20 \mu\text{m}$ ，当芯材是穿孔板时，其厚度一般为 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 。另外，负极的厚度一般为 $80 \sim 200 \mu\text{m}$ 。

将隔膜插入到正极与负极之间，根据需要，可以将其卷绕，这样就获得了极板组。这时，如果将极板与隔膜卷成圆筒状，就可获得圆筒形电池用的极板组，如果将其卷成截面大致呈椭圆形，就可获得方形电池用极板组。

所获的极板组安装入规定形状的电池壳体内。

作为隔膜，优选使用聚乙烯、聚丙烯等的聚烯烃制微多孔膜等。隔膜的厚度一般为 $10 \sim 40 \mu\text{m}$ 。

作为非水电解液，可以使用以往在非水系二次电池中使用的非水电解液，对此没有特别限制，但优选使用溶解有锂盐的非水溶剂。

作为锂盐，例如可以使用高氯酸锂、 LiPF_6 、 LiBF_4 、三氟甲基磺酸锂、双三氟甲基磺酰基酰亚胺锂等。这些锂盐可以单独使用，也可以将两种以上组合使用。

作为非水溶剂，可以使用碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸乙甲酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 γ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二氯乙烷、1,3-二甲氧基乙烷、4-甲基-2-戊酮、1,4-二噁烷、乙腈、丙腈、丁腈、戊腈、苯甲腈、环丁砜、3-甲基-环丁砜、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲亚砜、二乙基

甲酰胺、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯等。它们可以单独使用，也可以将两种以上组合使用。

将非水电解液注入到已插入极板组的电池壳中，将电池壳封口，从而获得本发明的非水系二次电池。

5 作为本发明的非水系二次电池的一个例子的扁平方形电池的横截面图示于图 1。在图 1 中，在方形电池壳 1 的内部，插入了卷绕的极板组。极板组卷绕成使正极 2 和负极 3 夹入隔膜 4，截面大体呈椭圆形。

下面根据实施例来具体地说明本发明。再者，本发明不受这些实施例的限定。

10 实施例 1

(i) 正极的制造

称量作为活性物质的 LiCoO_2 100 重量份、作为粘合剂 A 的 PVDF (吴羽化学(株)制的 KF 聚合物 L # 1320 (商品名)中的固体成分) 1 重量份、作为粘合剂 B 的氢化丁腈橡胶(日本ゼオン(株)制的 BM-720H 15 (商品名)中的固体成分) 0.5 重量份以及作为导电剂的一次粒子的平均粒径为 $0.03 \mu\text{m}$ 的乙炔炭黑 2 重量份。

<第 1 工序>

将 LiCoO_2 、PVDF (粘合剂 A) 与作为分散介质的 NMP 一起混炼，制备成固体成分浓度为 85 重量%的活性物质糊状物 A。

20 <第 2 工序>

将乙炔炭黑、氢化丁腈橡胶 (粘合剂 B) 与作为分散介质的 NMP 一起混炼，制备成固体成分浓度为 22 重量%的导电剂糊状物 B。

将该糊状物 B 的一部分涂布在玻璃基板上，制成厚度为 $60 \mu\text{m}$ 的涂膜，将该涂膜在 80°C 下干燥 1 小时。图 2 示出了干燥后的涂膜表面的 SEM 照片。从图 2 可以观察到乙炔炭黑为鳞片状，呈高密度叠层的情形。

然后，测定干燥后的涂膜的每单位体积的重量 W_p ，结果为 0.74 g/ml 。接着，从 W_p 中减去氢化丁腈橡胶的重量 (约 20 重量%) 后获得的残余重量，也就是乙炔炭黑的松密度为 0.59 g/ml 。这就显示出乙 30 炔炭黑在糊状物 B 中的分散性非常高。

<第 3 工序>

将活性物质糊状物 A 与导电剂糊状物 B 混合，制备成正极合剂糊

状物 C。

另一方面，向导电剂糊状物 B 中添加相对于乙炔炭黑为 50 重量 % 的 PVDF（吴羽化学（株）制的 KF 聚合物 L#1320（商品名）中的固体成分），充分混合，制备成除了不含活性物质以外，其余与糊状物 C 相同组成的糊状物 C'。

将该糊状物 C' 的一部分涂布于玻璃基板上，制成厚度为 80 μm 的涂膜，将该涂膜在 80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 1 小时。将干燥后的涂膜的表面的 SEM 照片示于图 3。从图 3 可以观察到乙炔炭黑成为茧状、某种程度地凝聚的情形。

然后，测定干燥后的涂膜的每单位体积的重量 W_p ，结果为 0.46 g/ml。接着，从 W_p 中减去氢化丁腈橡胶和 PVDF 的重量（约 43 重量 %）后获得的残余重量，也就是乙炔炭黑的松密度为 0.26 g/ml。因此可以说，在糊状物 C 中的乙炔炭黑的松密度也同样是 0.26 g/ml。这就显示出乙炔炭黑在糊状物 C 中的分散性被控制在适宜的范围。

与上述同样，分别多次测定糊状物 B 中的乙炔炭黑的松密度和糊状物 C 中的乙炔炭黑的松密度。这时获得的松密度的分布示于图 4。从图 4 可知，通过添加 PVDF，可使乙炔炭黑的松密度按一定的比例变化。

又，用在实施例 1 中制备的糊状物 B 和糊状物 C' 形成涂膜，通过变化压力来进行对该涂膜的压延，然后调查乙炔炭黑的松密度与压力的关系。其结果示于图 5。从图 5 可以看出，为达到规定松密度所需要的压力，糊状物 C' 的一方高于糊状物 B 的一方。这就意味着如下的事实。首先，在不含 PVDF 的糊状物 B 的情况下，由于乙炔炭黑在糊状物 B 中高度分散，因此，只需用低压力将涂膜压延，就能达到规定的松密度。另一方面，在糊状物 C' 的情况下，由于乙炔炭黑凝聚成适度的大体积，因此必须用较高的压力来压延涂膜才能达到规定的松密度。因此可以认为，假定在糊状物 C' 中含有活性物质，当用较高的压力来压延涂膜时，乙炔炭黑与活性物质就能充分地咬合。根据以上的机理，可以认为，在实施例 1 中形成了优良的导电网络。

<第 4 工序>

将正极合剂糊状物 C 涂布在厚度 20 μm 的铝箔的两面上，干燥，进行压延使得正极合剂层中的空隙体积的比例为 20%，然后切成宽度

为 40 mm 的板条，得到正极。

(ii) 负极的制作

向人造石墨粉末 100 重量份中，混合作为粘合剂的苯乙烯丁二烯橡胶 3 重量份，将该混合物悬浮于羧甲基纤维素的水溶液中，成为糊状。将所得的糊状物涂布于厚度为 15 μm 的铜箔的两面上，干燥和压延，然后切断成规定尺寸，得到负极。

(iii) 电池的组装 (第 5 工序)

用所得的正极和负极夹着隔膜，卷成截面大致呈椭圆形，得到极板组。作为隔膜，使用厚度为 27 μm 的聚乙烯制微多孔膜。

另一方面，以 1 mol/L 的浓度将 LiPF_6 溶解到等体积的碳酸亚乙酯与碳酸甲乙酯的混合物中，制备成非水电解液。

上述极板组在其上部和底部皆配上绝缘垫圈，然后将其与 2.8 g 的非水电解液一起收容于规定的铝制壳体内。然后把安装在负极板上的导线和安装在正极板上的导线连接到规定的地方，最后用封口板将壳的开口部封死，从而制成了本发明的非水系二次电池。

该电池是一种宽 30 mm、高 48 mm、厚 5 mm 的方形电池，电池的设计容量如表 2 所示。

实施例 2~6

除了按表 1 所示改变正极的粘合剂量以外，其余与实施例 1 同样地制造正极和非水系二次电池。

实施例 7

在第 1 工序中，除了向活性物质糊状物 A 中按照每 100 重量份的 LiCoO_2 添加 0.3 重量份不溶解于 NMP 的改性丙烯酸橡胶微粒子 (日本ゼオン(株)制的 BM-500B(商品名)中的固体成分，平均粒径为 0.2 μm) 以外，其余与实施例 4 同样地制造正极和非水系二次电池。

实施例 8

除了使用 PVDF 的改性体 (吴羽化学(株)制的 KF 聚合物 L#2619 (商品名)的固体成分) 作为活性物质糊状物 A 中使用的粘合剂 A 以外，其余与实施例 1 同样地制造正极和非水系二次电池。

比较例 1

除了使用皂化聚乙烯基醇 (日本ゼオン(株)制的 BM-700H (商品名)的固体成分) 作为在导电剂糊状物 B 中使用的粘合剂 B 以外，

其余与实施例 1 同样地制造正极和非水系二次电池。

比较例 2

除了使用改性的聚丙烯作为在导电剂糊状物 B 中使用的粘合剂 B 以外，其余与实施例 1 同样地制造正极和非水系二次电池。

5 比较例 3

除了使用 PVDF 的改性体(吴羽化学(株)制的 KF 聚合物 L # 2619 (商品名)的固体成分)作为活性物质糊状物 A 中使用的粘合剂 A, 以及使用改性的聚丙烯作为在导电剂糊状物 B 中使用的粘合剂 B 以外, 其余与实施例 1 同样地制造正极和非水系二次电池。

10 实施例 9~12

除了按表 1 所示改变正极导电剂的量以外，其余与实施例 1 同样地制造正极和非水系二次电池。

比较例 4

15 除了将正极活性物质、粘合剂 A、粘合剂 B 和导电剂一起混炼以制备合剂糊状物以外，其余与实施例 1 同样地制造正极和非水系二次电池。

比较例 5

20 除了相对于 100 重量份的活性物质只添加 4 重量份的 PVDF (吴羽化学(株)制的 KF 聚合物 L # 1320 (商品名)的固体成分)作为正极粘合剂, 以及相对于 100 重量份的活性物质添加 3 重量份的乙炔炭黑作为导电剂以外, 其余与比较例 4 同样地制造正极和非水系二次电池。

实施例 13、14

除了按表 1 所示改变粘合剂 A 与粘合剂 B 的重量比以外，其余与实施例 1 同样地制造正极和非水系二次电池。

25 比较例 6

除了在第 1 工序中不向活性物质糊状物 A 中添加 PVDF 以外，其余与实施例 7 同样地制造正极和非水系二次电池。

对于在上述实施例和比较例中使用的材料，以及制得的正极和电池，进行以下项目的评价。结果示于表 1 和表 2。

30 [接触角的测定]

将粘合剂 A 或粘合剂 B 溶解于在制造电池时使用的上述的非水电解液中，涂布于玻璃板上，干燥，得到薄膜。在 25℃的环境下，向上

述的薄膜上滴加相同的非水电解液，15 秒钟后用显微镜读取液滴与薄膜的接触角。

[乙炔炭黑的松密度]

5 与实施例 1 中说明的方法同样地测定正极合剂糊状物 C 中的乙炔炭黑的松密度。

[极板概观检查]

将正极合剂糊状物 C 涂布于铝箔上，干燥后，用目视法观察正极合剂层是否从铝箔上脱落。再者，在正极有不良的情况时，中断电池的制造。

10 [放电特性]

在 600 mA 下将所得的非水系二次电池充电至电池电压成为 4.2V，在 120 mA 或 1200 mA 下放电至电池电压成为 3V。然后求出 1200 mA 放电时的容量相对于 120 mA 放电时的容量之比，以百分率表示。

[循环寿命特性]

15 在 600 mA 下将所得的非水系二次电池充电至电池电压成为 4.2V，然后在 600 mA 下放电至电池电压成为 3V，将该充放电操作反复进行 200 次。然后求出第 200 次的放电容量相对于第 1 次的放电容量之比，以百分率表示。

表 1

电池 No.	粘合剂 A			粘合剂 B			粒状粘合剂		乙炔炭黑量 (重量份)	
	种类	量 (重量份)	θ_A ($^\circ$)	种类	量 (重量份)	θ_B ($^\circ$)	$\theta_B - \theta_A$ ($^\circ$)	种类		量 (重量份)
实施例 1	L#1320	1	15.2	H-NR	0.5	44.1	28.9	无	-	2
实施例 2	L#1320	1	15.2	H-NR	1	44.1	28.9	无	-	2
实施例 3	L#1320	0.5	15.2	H-NR	0.5	44.1	28.9	无	-	2
实施例 4	L#1320	0.25	15.2	H-NR	0.25	44.1	28.9	无	-	2
实施例 5	L#1320	0.24	15.2	H-NR	0.24	44.1	28.9	无	-	2
实施例 6	L#1320	1.1	15.2	H-NR	1	44.1	28.9	无	-	2
实施例 7	L#1320	0.25	15.2	H-NR	0.25	44.1	28.9	BM500B	0.3	2
实施例 8	L#2619	1	28.6	H-NR	0.5	44.1	15.5	无	-	2
实施例 9	L#1320	1	15.2	H-NR	0.5	44.1	28.9	无	-	1
实施例 10	L#1320	1	15.2	H-NR	0.5	44.1	28.9	无	-	3
实施例 11	L#1320	1	15.2	H-NR	0.5	44.1	28.9	无	-	0.9
实施例 12	L#1320	1	15.2	H-NR	0.5	44.1	28.9	无	-	3.5
实施例 13	L#1320	1.5	15.2	H-NR	0.5	44.1	28.9	无	-	2
实施例 14	L#1320	0.5	15.2	H-NR	1.5	44.1	28.9	无	-	2
比较例 1	L#1320	1	15.2	s-PVA	0.5	26.5	11.3	无	-	2
比较例 2	L#1320	1	15.2	m-PP	0.5	18.1	2.9	无	-	2
比较例 3	L#2619	1	28.6	m-PP	0.5	18.1	-10.5	无	-	2
比较例 4	L#1320	1	15.2	H-NR	0.5	44.1	28.9	无	-	2
比较例 5	L#1320	4	15.2	无	-	-	-	无	-	3
比较例 6	无	-	-	H-NR	0.25	44.1	-	BM500B	0.3	2

H-NR: 氯化丁腈橡胶; s-PVA: 皂化聚乙烯基醇; m-PP: 改性聚丙烯

表 2

电池 No.	设计容量 (mAh)	乙炔炭黑的松密度 (g/ml)	合剂层的脱落	1200/120 mA 的 容量比 (%)	第 200/第 1 的循 环容量比 (%)
实施例 1	625	0.24	无	84.5	87.1
实施例 2	615	0.33	无	81.2	87.6
实施例 3	635	0.32	无	85.9	87.5
实施例 4	645	0.34	一点脱落	87.1	88.0
实施例 5	647	0.34	少量脱落	87.3	87.6
实施例 6	611	0.32	无	80.1	86.8
实施例 7	640	0.29	无	85.8	88.1
实施例 8	625	0.47	一点脱落	82.1	84.2
实施例 9	655	0.33	无	87.6	79.2
实施例 10	595	0.34	一点脱落	85.2	88.1
实施例 11	661	0.33	无	89.2	75.2
实施例 12	580	0.31	少量脱落	87.1	89.3
实施例 13	612	0.11	无	80.9	86.9
实施例 14	625	0.50	无	81.8	74.1
比较例 1	625	0.08	少量脱落	79.7	82.2
比较例 2	625	0.07	少量脱落	74.2	79.6
比较例 3	625	0.08	少量脱落	79.8	82.4
比较例 4	625	0.06	少量脱落	77.7	83.3
比较例 5	565	0.03	无	77.2	88.3
比较例 6	645	0.55	无	86.1	65.0

首先描述作为历来例的比较例 5 与实施例 1 的差异。

在极板概观和电池特性方面，比较例 5 并不比实施例 1 逊色。但是，在比较例 5 中必须大量使用粘合剂和导电剂，因此，把正极合剂中的空隙体积的比例调整至 20% 附近的结果，设计容量比实施例 1 降低 10% 左右。因此可知，在鉴于电池高容量化时，象实施例 1 那样使用减少了粘合剂和导电剂的量的正极是不可缺少的。

其次描述将正极活性物质和导电剂分散于各自的粘合剂中来制造合剂糊状物 C 的实施例 1，与通过将正极活性物质、粘合剂 A、粘合剂 B 和导电剂一起混炼来制造合剂糊状物的比较例 4 的差异。

比较例 4 的电池的放电特性比实施例 1 的降低。其理由可认为如下。也就是说，可以认为，在实施例 1 中，作为导电剂的乙炔炭黑的表面预先被与 PVDF 的亲合性低的粘合剂 B 覆盖，与此不同，在比较例 4 中，乙炔炭黑可以与两种粘合剂接触，因此形成了 PVDF 与乙炔炭黑的大的凝聚粒子。在使用了这样的正极的电池中，非水电解液由于被 PVDF 诱导而集中于凝聚粒子上，从而在正极活性物质周围产生电解液枯竭的不平衡状况。

用 EPMA 观察放大到 300 倍的实施例 1 的正极的断面。所得的断面照片及在该断面上的氟的分布分别示于图 6 的 (a) 和 (b) 中。在图 6 (a) 中，在铝箔 5 的两面上形成的正极合剂层 6 中，几乎看不见由乙炔炭黑构成的大的凝聚粒子，而且，完全看不到粒径在 10 μm 以上的凝聚粒子。在图 6 (b) 中，也看不到氟的凝聚。这一事实也表明，乙炔炭黑包含着 PVDF，不形成大的凝聚粒子，而是均匀地分散于正极内。

另一方面，用 EPMA 观察放大到 300 倍的比较例 4 的正极的断面。所得的断面照片及在该断面上的氟的分布分别示于图 7 的 (a) 和 (b) 中。在图 7 (a) 中，在铝箔 5 两面上形成的正极合剂层 6 中，看见了由乙炔炭黑构成的粒径在 10 μm 以上的凝聚粒子。另外，在图 7 (b) 中也可知氟的凝聚显著。

另外，在比较例 4 中，可以在一定程度上确认合剂层的脱落，与此相对照，在实施例 1 中不能确认合剂层的脱落。可以认为，其理由也是由于 PVDF 已消耗在乙炔炭黑的凝聚上，因此粘合剂不能发挥其本来的粘结效果的缘故。从以上的结果可以确认，制造合剂糊状物的

顺序必须按照本发明制造方法的顺序。

下面描述粘合剂的总量。

对于实施例 1~4, 在各评价项目中几乎看不到问题, 与此相对照, 在实施例 5 中, 可确认有若干合剂层的脱落。其理由可以判断为, 由于粘合剂总量的不足, 使得正极合剂层与芯材的粘合不充分的缘故。另外, 对于实施例 6, 也可看出, 电池放电特性和寿命特性皆稍低于实施例 2。可以认为, 这是由于粘合剂的总量过多, 使得正极活性物质的表面被粘合剂过剩地覆盖, 从而阻碍了本来的充放电反应的缘故。而且, 除了增加粘合剂总量以外, 考虑电池特性的平衡, 当正极合剂中的空隙体积的比例达到 20% 附近时, 设计容量就会降低。也就是说, 难以达到电池的高容量化。因此可以确认, 粘合剂的总量相对于每 100 重量份的活性物质优选为 0.5 重量份以上至 2 重量份以下。

从实施例 7 可以看出, 通过使用极少量在分散介质中不溶解的粒子状粘合剂, 能容易地达到电池的高容量化和抑制合剂层从芯材上脱落这两方面的效果。

下面描述粘合剂的选定。

对于实施例 1 和 8, 在各评价项目中几乎看不到问题, 与此相对照, 在比较例 1~3 中, 可以看到电池的放电特性降低。可以认为其理由如下, 即, 在比较例 1~3 中, 虽然预先将别的粘合剂分散, 以便使其能够配置在乙炔炭黑的表面上, 但是由于该粘合剂与用于正极活性物质的分散的粘合剂 A 的亲合性高, 因此在制备合剂糊状物 C 中, 仍会引起与比较例 4 同样的凝聚。因此可以确认, 粘合剂 A 与粘合剂 B 的亲合性必须满足式 (1)。

下面描述导电剂的量。

对于实施例 1、9 和 10, 在各评价项目中几乎看不到问题。另一方面, 对于实施例 11, 寿命特性稍低于实施例 9。可以认为其理由如下, 即, 对于实施例 11, 由于导电剂的量不足, 因此导致在正极合剂层中的导电网络的形成不够充分, 而这种导电网络是为了确保电池的寿命特性所不可缺少的。另外, 对于实施例 12, 电池特性良好, 但是由于导电剂量过多, 因此难以实现高容量的电池设计, 与实施例 1 相比设计容量减少了 7%。另外, 由于只是增加了导电剂的部分, 使得粘合剂量相对地不足, 极板的粘合性降低, 可以确认合剂层有一定程度的脱

落。从以上的结果可以确认，正极导电剂的量相对于每 100 重量份的活性物质优选为 1 重量份以上至 3 重量份以下。

下面描述粘合剂 A 与粘合剂 B 的重量比。

将实施例 13 与实施例 14 相比较，在实施例 13 中，粘合剂 A 的含量相当于粘合剂 B 的 3 倍，乙炔炭黑的松密度小，为 0.11 g/ml，与此相对照，在实施例 14 中，粘合剂 B 的含量相当于粘合剂 A 的 3 倍，乙炔炭黑的松密度达到 0.50 g/ml 这样大。其结果，，粘合剂 A 的量相对于粘合剂 B 越多，乙炔炭黑的凝聚越进行，松密度变小，相反，粘合剂 A 的量相对于粘合剂 B 越少，越难引起乙炔炭黑的凝聚，松密度增大。

另外，从容量维持率（第 200 循环/第 1 循环的容量比）的结果可以看出，松密度不太大为好。这是因为，如果乙炔炭黑不具有某种程度的大体积，则在制造正极时，即使对合剂层进行压延，也不能使得活性物质与乙炔炭黑充分地咬合，不能在正极内形成良好的导电网络。另外，从高效放电特性（1200/120 mA 的容量比）的结果可以看出，松密度不太小为好。这是因为，由于乙炔炭黑包含了粘合剂，体积过大，电解液的分布不均匀，降低了放电特性。

下面描述导电网络的状态。

图 8 示出了比较例 6 的正极合剂层表面的 SEM 照片。另一方面，图 9 示出了实施例 7 的正极合剂层表面的 SEM 照片。在这些图中，由微少粒子构成的鱼卵状（穗子状）的粒子组是乙炔炭黑，大的不定形的粒子是活性物质。

从图 8 可以看出，在容量维持率显著地低的比较例 6 的正极合剂层中，存在许多从体积较小的鱼卵状的乙炔炭黑孤立出来的活性物质粒子。另一方面，从图 9 可以看出，在容量维持率良好的实施例 7 的正极合剂层中，几乎不存在从体积较大的鱼卵状的乙炔炭黑孤立出来的活性物质粒子。

另外，从这些结果可以看出，为了控制导电剂的松密度，必须向正极合剂糊状物中添加粘合剂 A。

另一方面，对比较例 6 和实施例 7 的电池反复地进行充放电循环来调查放电容量与放电电压的关系。

在此，在 20℃ 下以 780 mA 的恒定电流将电池充电至电池电压成

为 4.2V，然后以 780 mA 或 156 mA 的恒定电流放电至电池电压成为 3.0V。将该循环反复进行 200 次。

图 10 分别示出了比较例 6 电池的第 1 循环的在 780 mA 下的放电曲线 (X_{1H})、第 1 循环的在 156 mA 下的放电曲线 (X_{1L})、第 200 循环的在 780 mA 下的放电曲线 (X_{200H}) 和第 200 循环的在 156 mA 下的放电曲线 (X_{200L})。

另外，图 10 还分别示出了实施例 7 电池的第 1 循环的在 780 mA 下的放电曲线 (Y_{1H})、第 1 循环的在 156 mA 下的放电曲线 (Y_{1L})、第 200 循环的在 780 mA 下的放电曲线 (Y_{200H}) 和第 200 循环的在 156 mA 下的放电曲线 (Y_{200L})。

在图 10 中，特别是在第 200 循环的在 780 mA 下的放电曲线中，在比较例 6 和实施例 7 的电池之间存在较大的特性上的差异。因此可以理解，控制导电剂的松密度在充放电特性和寿命特性的改善方面成为重要的因素。

如上所述，按照本发明，分别使用相互亲合性低的另一种粘合剂来制备正极活性物质糊状物 A 和导电剂糊状物 B，然后再将它们混合，这样就可以提供一种高容量且电池特性优良的非水系二次电池。

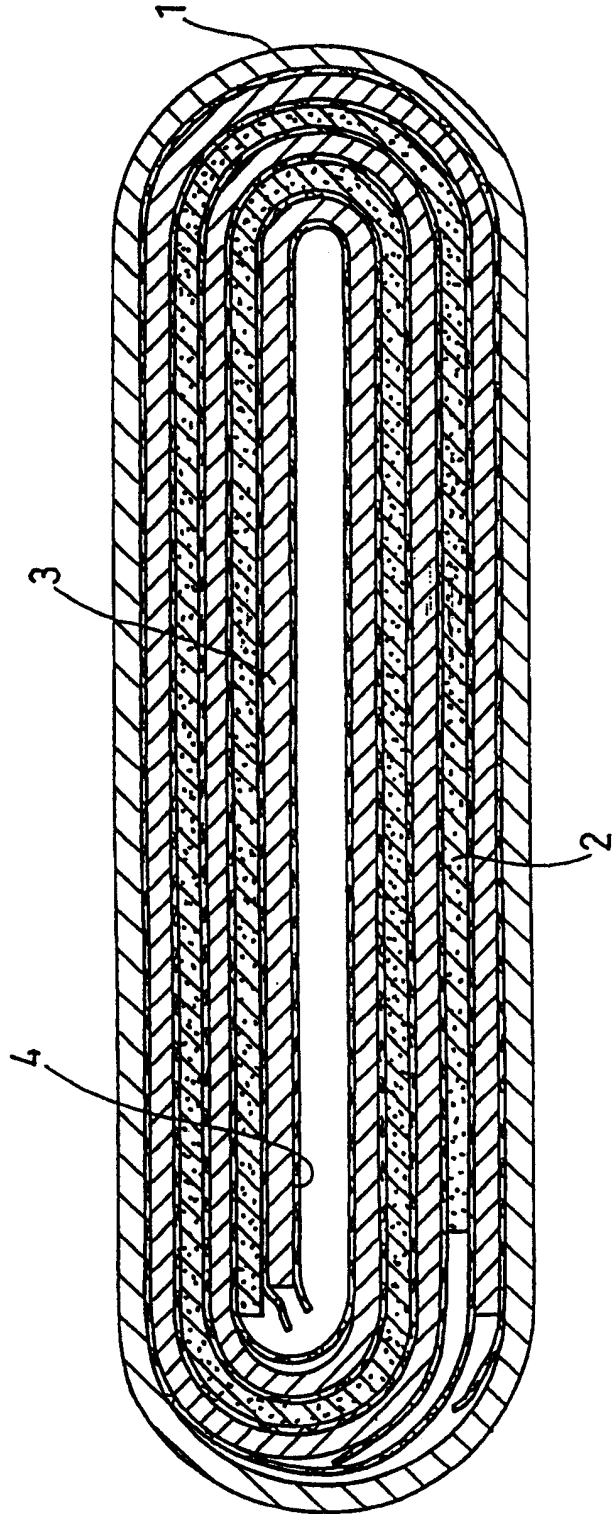


图 1

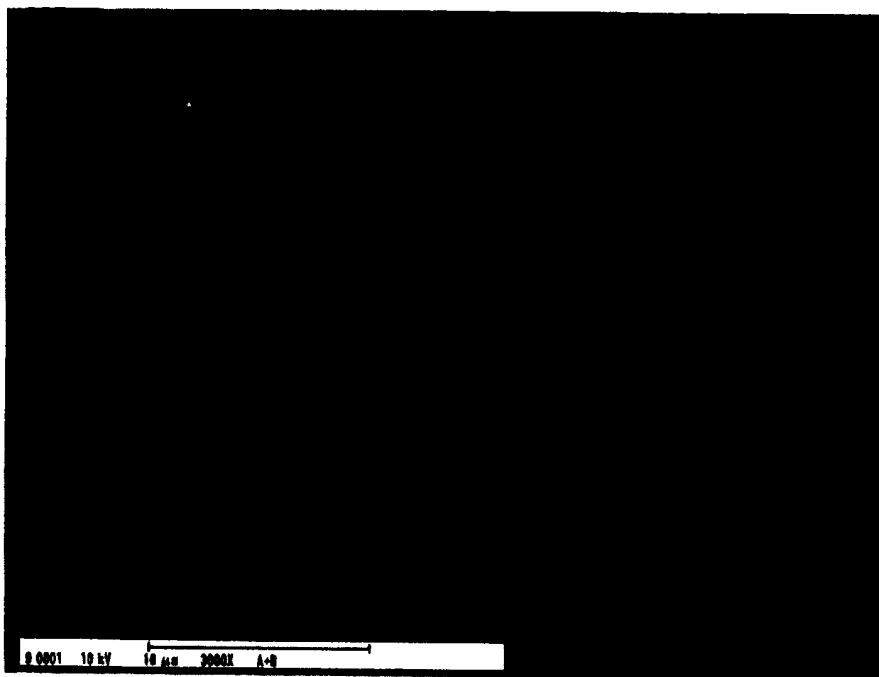


图 2



图 3

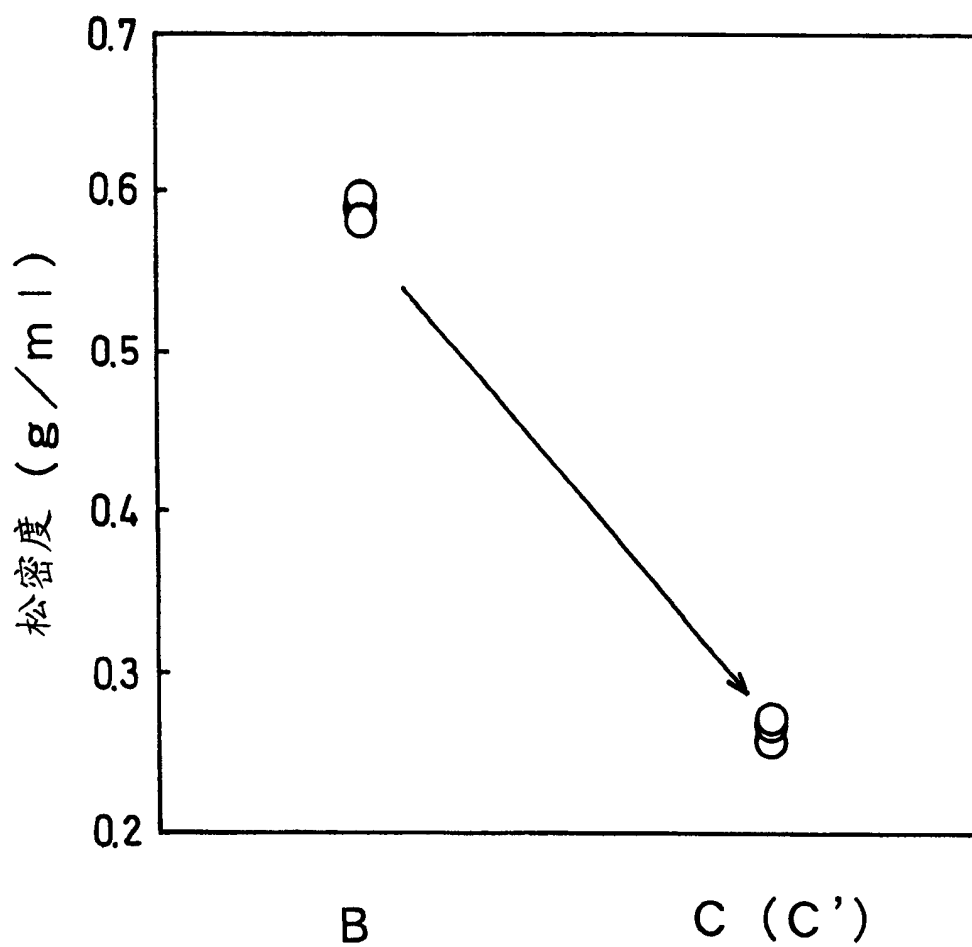


图 4

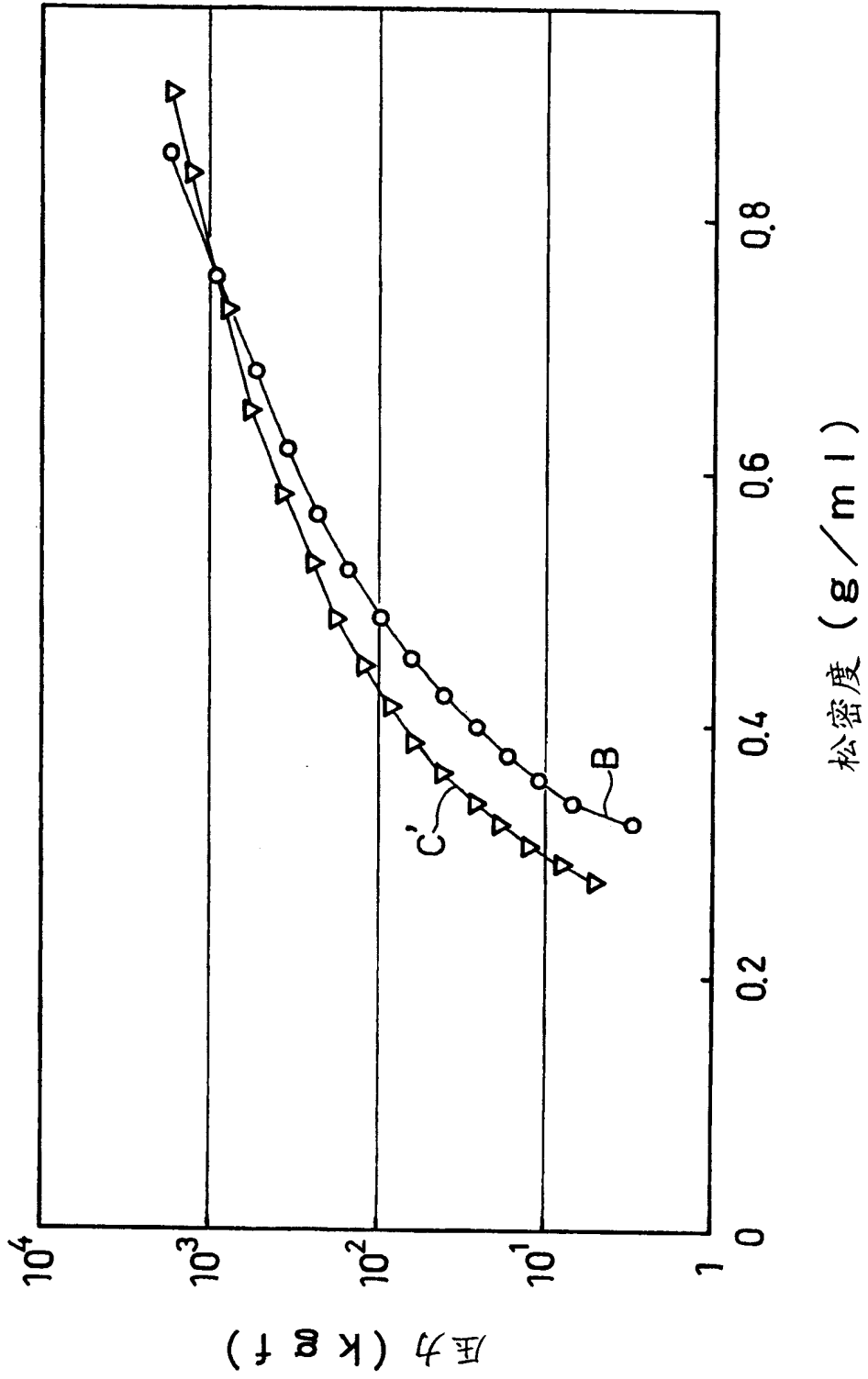


图 5

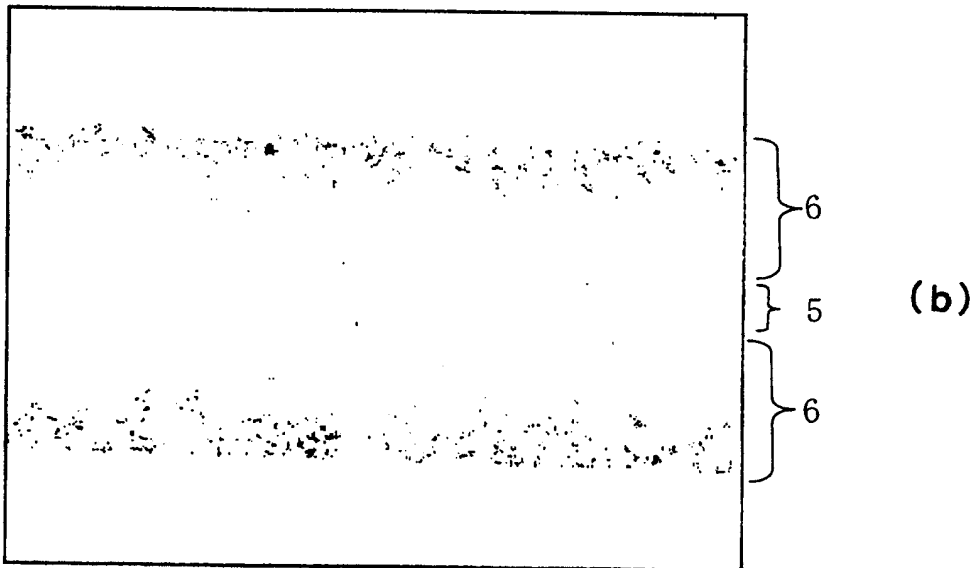
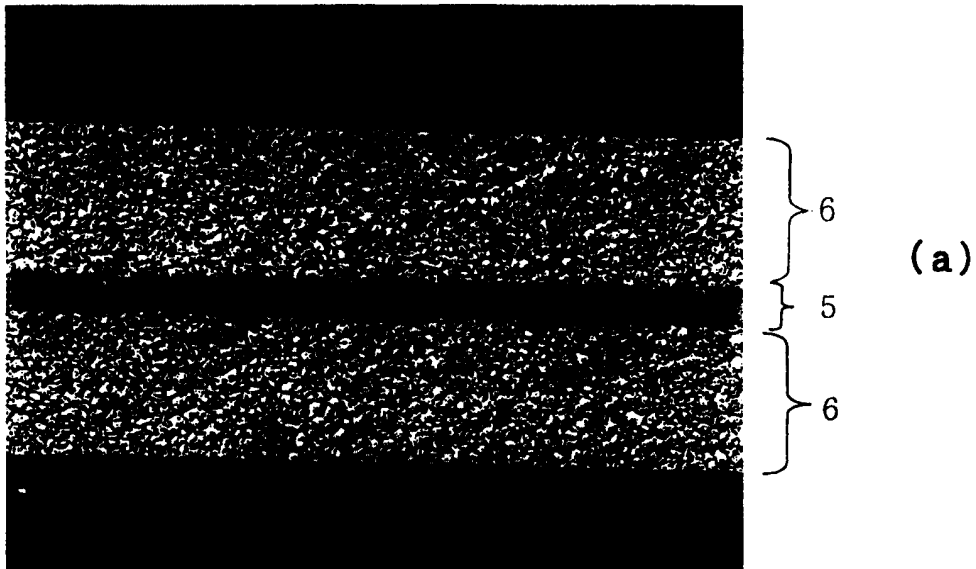


图 6

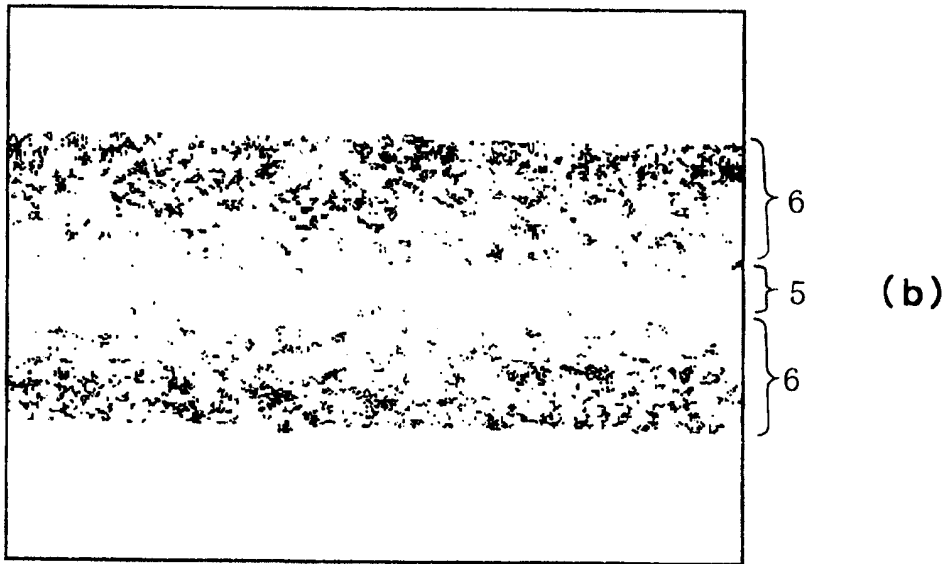
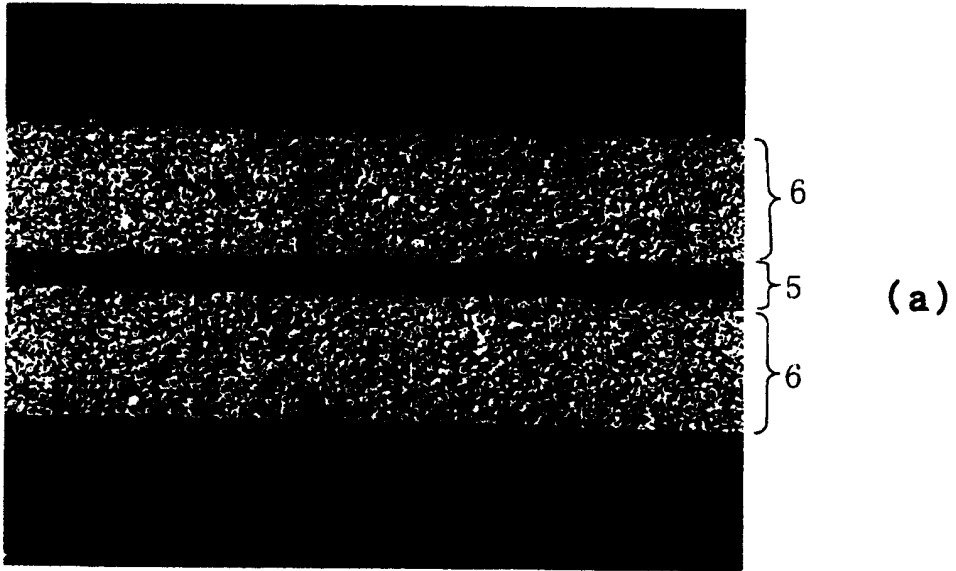


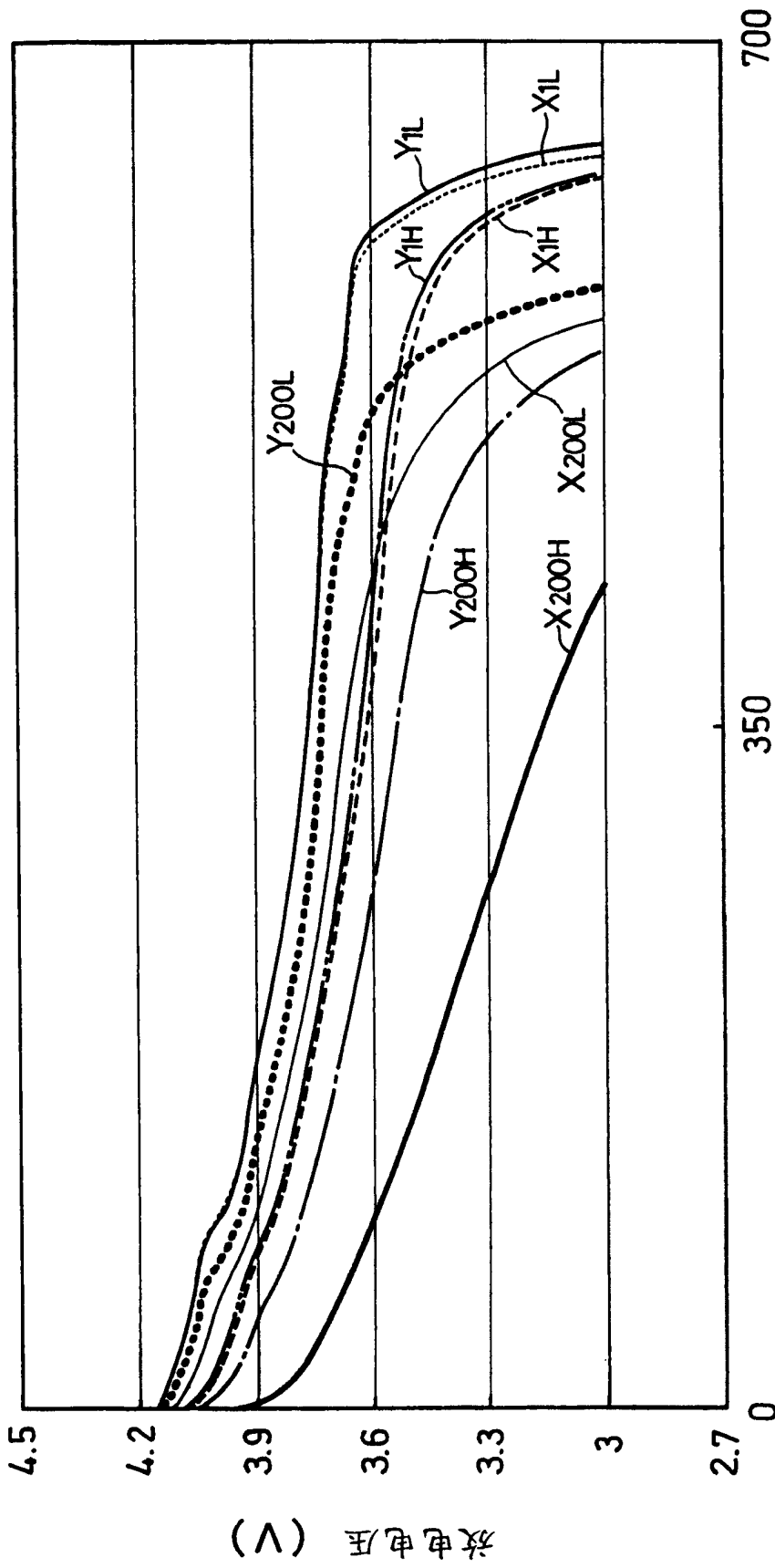
图 7



图 8



图 9



放电容量 (mAh)

图 10