



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116705969 A

(43) 申请公布日 2023. 09. 05

(21) 申请号 202310200625.1

(22) 申请日 2023.03.03

(30) 优先权数据

2022-033161 2022.03.04 JP

(71) 申请人 泰星能源解决方案有限公司

地址 日本东京

(72) 发明人 上原幸俊 平塚秀和

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所

有限公司 11038

专利代理师 张智慧

(51) Int. Cl.

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/139 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

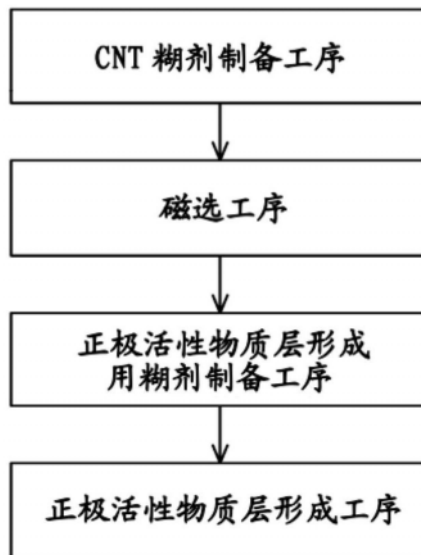
权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

正极的制造方法和二次电池的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及正极的制造方法和二次电池的制造方法。提供使二次电池的输出特性提高的正极的制造方法。在此公开的正极的制造方法包括：CNT糊剂制备工序，其中，制备至少包含碳纳米管(CNT)和分散剂的CNT糊剂；磁选工序，其中，对CNT糊剂施加磁力，吸附存在于CNT的内部的金属，分选为CNT和金属；正极活性物质层形成用糊剂制备工序，其中，将实施了磁选工序的CNT、正极活性物质和粘合剂混合来制备正极活性物质层形成用糊剂；和正极活性物质层形成工序，其中，将制备的正极活性物质层形成用糊剂涂布于正极集电体，在该正极集电体上形成正极活性物质层。



1. 正极的制造方法,是制造二次电池的正极的方法,其包括:  
CNT糊剂制备工序,其中,制备至少包含CNT和分散剂的CNT糊剂,其中,CNT为碳纳米管;  
磁选工序,其中,对所述CNT糊剂施加磁力,吸附存在于所述CNT的内部的金属,分选为所述CNT和所述金属;  
正极活性物质层形成用糊剂制备工序,其中,将实施了所述磁选工序的CNT、正极活性物质和粘合剂混合来制备正极活性物质层形成用糊剂;和  
正极活性物质层形成工序,其中,将所述制备的正极活性物质层形成用糊剂涂布于正极集电体,在该正极集电体上形成正极活性物质层。
2. 根据权利要求1所述的正极的制造方法,其特征在于,在所述磁选工序中分选出的CNT中,将该CNT和所述金属的合计设为100质量%时,所述金属的含量为1.6质量%以下。
3. 根据权利要求1或2所述的正极的制造方法,其特征在于,在所述正极活性物质层形成工序中形成的所述正极活性物质层的两面单位面积重量为 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上且 $50\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的正极的制造方法,其特征在于,在所述正极活性物质层形成工序中形成的所述正极活性物质层的空隙率为20%以上且50%以下。
5. 二次电池的制造方法,其特征在于,使用采用根据权利要求1~4中任一项所述的制造方法制造的正极来构建二次电池。

## 正极的制造方法和二次电池的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及正极的制造方法和二次电池的制造方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,二次电池(例如锂离子二次电池)适合用作个人电脑、便携终端等的便携式电源、搭载于混合动力汽车(HEV)、插电式混合动力汽车(PHEV)、电动汽车(BEV)等车辆的驱动用电源。

[0003] 二次电池的正极典型地具有在正极集电体上设置有正极活性物质层的构成。已知在该正极活性物质层中为了提高导电性而含有导电材料的技术。例如在专利文献1中,记载了通过使用碳纳米管(CNT)作为导电材料之一,从而能够提高二次电池的短时间输出特性。另外,在专利文献1中,记载了采用在硝酸酸性液中等氧化CNT的方法,使端部开口从而提高导电性。在专利文献2中,记载了对于粉末状的CNT利用磁体的磁力吸附除去催化剂金属,从而提高CNT的电子发射特性。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2003-92105号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2002-255527号公报

### 发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 但是,根据本发明人深入研究的结果,发现采用在硝酸酸性液等中氧化的方法使端部开口的情况下,CNT的结构损伤,CNT的导电性有可能降低。另外,根据专利文献2记载的磁选方法,在CNT特别是内部(例如CNT的管内)残留的催化剂金属多,因此导电性的提高还有改善的余地。

[0010] 本发明是鉴于这点而完成的,其目的在于提供通过进一步提高CNT的导电性而提高输出特性的正极的制造方法。另外,另一目的在于提供使用采用该制造方法制造的正极、制造具有优异的输出特性的二次电池的制造方法。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 在此公开的正极的制造方法是制造二次电池的正极的方法,包括:CNT糊剂制备工序,其中,制备至少包含碳纳米管(CNT)和分散剂的CNT糊剂;磁选工序,其中,对所述CNT糊剂施加磁力,吸附存在于所述CNT的内部金属,分选为所述CNT和所述金属;正极活性物质层形成用糊剂制备工序,其中,将实施了所述磁选工序的CNT、正极活性物质和粘合剂混合来制备正极活性物质层形成用糊剂;和正极活性物质层形成工序,其中,将所述制备的正极活性物质层形成用糊剂涂布于正极集电体,在该正极集电体上形成正极活性物质层。

[0013] 根据该构成,能够在不损伤CNT的结构的情况下使CNT的端部开口,能够适当地除去存在于CNT的表面及内部的金属。由此,能够进一步提高CNT的导电性,因此能够提供输出

特性优异的正极的制造方法。

[0014] 在此公开的制造方法的一个优选方式中,其特征在于,在所述磁选工序中分选出的CNT中,将该CNT和所述金属的合计设为100质量%时,所述金属的含量为1.6质量%以下。

[0015] 根据该构成,能够制造赋予二次电池更优异的输出特性的正极。

[0016] 在此公开的制造方法的一个优选方式中,其特征在于,在所述正极活性物质层形成工序中形成的所述正极活性物质层的两面单位面积重量为 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上且 $50\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下。另外,在另一优选的方式中,其特征在于,在所述正极活性物质层形成工序中形成的所述正极活性物质层的空隙率为20%以上且50%以下。

[0017] 根据该构成,能够赋予二次电池优异的输出特性。

[0018] 另外,根据在此公开的技术,提供二次电池的制造方法。在此公开的二次电池的制造方法的特征在于,使用采用所述制造方法制造的正极来构建二次电池。

[0019] 根据该构成,能够适当地制造具有优异的输出特性的二次电池。

## 附图说明

[0020] 图1为一实施方式涉及的正极的制造方法的流程图。

[0021] 图2为示意性地示出一实施方式涉及的锂离子二次电池的内部结构的纵剖视图。

[0022] 图3为示意性地示出一实施方式涉及的锂离子二次电池的电极体的构成的图。

## 具体实施方式

[0023] 以下,将对在此公开的技术的一实施方式进行说明。在此说明的实施方式当然不旨在特别限定在此公开的技术。只要没有特别说明,在此公开的技术不限于在此说明的实施方式。各附图均示意性地绘制,不一定反映实物。另外,在各附图中,对起到相同作用的构件、部位标注相同的附图标记,有时省略或简化重复的说明。此外,图中的尺寸关系(长度、宽度、厚度等)并不反映实际的尺寸关系。另外,在本说明书中,表示为“A~B”的数值范围包含A和B。

[0024] 在本说明书中,“二次电池”一般是指可反复充电的电池,是除了锂离子二次电池、镍氢电池等所谓的蓄电池之外,还包括双电层电容器等电容器等的用语。另外,在本说明书中,“锂离子二次电池”是指利用锂离子作为电荷载体,通过伴随正负极间的锂离子的电荷的移动来实现充放电的二次电池。

[0025] 以下,以具备卷绕电极体的锂离子二次电池用正极的制造方法及该锂离子二次电池的制造方法为一例,对在此公开的技术进行说明,但并不旨在将在此公开的技术限定于该实施方式中记载的技术。

### [0026] 1. 正极的制造方法

[0027] 图1为在此公开的正极的制造方法的流程图。如图1所示,在此公开的正极的制造方法包括以下的工序: CNT糊剂制备工序,其中,制备至少包含碳纳米管(CNT)和分散剂的CNT糊剂;磁选工序,其中,对CNT糊剂施加磁力,吸附存在于CNT的内部金属,分选为CNT和金属;正极活性物质层形成用糊剂制备工序,其中,将实施了该磁选工序的CNT、正极活性物质和粘合剂混合来制备正极活性物质层形成用糊剂;和正极活性物质层形成工序,其中,将制备的正极活性物质层形成用糊剂涂布于正极集电体,在该集电体上形成正极活性物质

层。

[0028] (1) CNT糊剂制备工序

[0029] 在CNT糊剂制备步骤中,至少将CNT、分散剂、和适当的溶剂混合来制备CNT糊剂。予以说明,本说明书中的“糊剂”是指固体成分的一部分或全部分散在溶剂中的混合物,包括所谓的“浆料”、“油墨”等。

[0030] 对于在CNT糊剂制备工序中使用的CNT,没有特别限定。CNT例如可以是单壁碳纳米管(SWNT),也可以是双壁碳纳米管(DWNT),也可以是多壁碳纳米管(MWNT)。它们可以单独使用1种,或者将2种以上组合使用。其中,优选使用多壁碳纳米管。CNT可以采用化学气相生长法(CVD)、电弧放电法、激光烧蚀法等制造。

[0031] 对于CNT的平均长度没有特别限制。在CNT的平均长度过长的情况下,CNT凝聚而不均匀分散,电子传导性提高效果可降低。因此,CNT的平均长度优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下,可为 $0.2\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下,可为 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下,可为 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下。对于CNT的平均直径没有特别限制。CNT的平均直径例如可以为 $0.1\text{nm}$ 以上且 $30\text{nm}$ 以下,也可以为 $1\text{nm}$ 以上且 $25\text{nm}$ 以下,也可以为 $5\text{nm}$ 以上且 $20\text{nm}$ 以下,也可以为 $10\text{nm}$ 以上且 $20\text{nm}$ 以下。CNT的平均长度、平均直径例如可以拍摄CNT的电子显微镜照片,分别作为20个以上的CNT的长度和直径的平均值求出。另外,CNT的纵横比(平均长度/平均直径)例如可以为10以上且1500以下,优选为100以上且1000以下。

[0032] 予以说明,CNT也可以通过从市售的CNT中选择购入具有上述平均长度、平均直径等的CNT来准备。

[0033] 作为分散剂,可以是所谓的表面活性剂型分散剂(也称为低分子型分散剂)、高分子型分散剂、无机型分散剂等中的任一种。另外,这些分散剂可以是阴离子性、阳离子性、两性或非离子性的任一种。即,在分散剂的分子结构中,可具有阴离子性基团、阳离子性基团和非离子性基团的至少一种官能团。予以说明,表面活性剂是指具有在分子结构内具有亲水性部位和亲油性部位、它们以共价键结合而成的化学结构的两亲性物质。

[0034] 具体而言,可以优选使用由萘磺酸福尔马林缩合物的钠盐、萘磺酸福尔马林缩合物的铵盐等磺酸系化合物构成的分散剂、由聚丙烯酸盐、聚甲基丙烯酸盐等丙烯酸系化合物构成的分散剂、由含有茈、蒽等芳香族单元的共聚聚合物构成的分散剂、三嗪系分散剂(例如,含有咪唑基、苯并咪唑基作为可以具有取代基的杂环基的分散剂)、聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、聚偏二氟乙烯(PVdF)等。其中,优选由含有茈、蒽等芳香族单元的共聚聚合物构成的分散剂。这些分散剂可以单独使用任一种,也可以将2种以上组合使用。据推测,通过CNT糊剂含有如上所述的分散剂,从而使存在于CNT内部的金属容易滑动。由此,在后述的磁选工序中能够在不损伤CNT的结构的情况下适当地分选CNT和金属。

[0035] 对于该分散剂的含量没有特别限定,将CNT的质量设为100质量%时,例如可以以1质量%~50质量%左右为大致基准。

[0036] 作为溶剂,可以是水系溶剂,也可以是非水系溶剂(溶剂系溶剂)。作为水系溶剂,可以使用水或由以水为主体的混合溶剂构成的组合物。作为非水系溶剂,例如可以优选使用N-甲基吡咯烷酮(NMP)。

[0037] (2) 磁选工序

[0038] 在磁选工序中,对上述制备的CNT糊剂施加磁力,分选附着于CNT的金属和CNT。在

此,作为通过磁选而分选的金属,是使用磁力源(例如永久磁体、电磁体)对CNT糊剂施加磁力时能够吸附在磁力源侧的强磁性体的金属。这样的强磁性体即附着于CNT的金属典型地来源于制造CNT时使用的催化剂金属。作为该催化剂金属的一例,可列举出铁(Fe)、铬(Cr)、镍(Ni)和钴(Co)等。在将内部存在这样的金属的CNT作为正极的导电材料使用的情况下,有可能不能充分发挥导电性。为了除去这样的金属,例如在使用硝酸等酸性溶液进行处理的情况下,CNT的结构有时会损伤,导电性降低。另外,在对粉末状的CNT实施干式磁选法的情况下,存在于CNT内部的金属不能适当地除去,从而CNT的导电性的提高不充分。因此,在此公开的制造方法中,采用使磁力源与CNT糊剂接触的湿式磁选法,分选CNT和金属。如上所述,CNT糊剂含有分散剂,通过该分散剂,存在于CNT中的金属容易滑动,从而能够适当地除去存在于CNT的表面、内部的金属。即,根据在此公开的技术,能够在不损伤CNT的结构的情况下使端部开口,进而适当地除去存在于CNT内部(即CNT的筒状结构的内部)的金属。由此,电解液容易渗透到CNT的内部,例如Li离子的移动变得良好,因此能够制造提高二次电池的输出特性的正极。

[0039] 作为磁选方法,只要能够进行使磁力源与CNT糊剂接触的湿式磁选,则没有特别限定。例如,可以使用公知的湿式的磁选机进行。在该磁选工序中使用的磁体可以是铝镍钴磁体、铁氧体磁体、钕磁体等永久磁体,也可以是电磁体。磁体的形状、大小、表面积等可以适当选择。磁选工序中使用的磁体的磁力(与CNT糊剂接触的场合的磁力)可以为100mT以上且1000mT以下左右(例如200mT以上且800mT以下,优选400mT以上且700mT以下)。另外,通过调整CNT糊剂通过磁体的次数、磁体通过时的流速,能够进一步降低存在于CNT的表面、内部的金属的含量。

[0040] 虽然没有特别限定,就在磁选工序中分选出的CNT而言,在将该CNT和金属的合计设为100质量%时,金属的含量优选为3质量%以下。更优选地,就在磁选工序中分选出的CNT而言,在将该CNT与金属的合计设为100质量%时,金属的含量小于2质量%,进一步优选金属的含量为1.6质量%以下,特别优选金属的含量为1.2质量%以下,例如金属的含量也可以为1质量%以下。特别地,在分选出的CNT中金属的含量为1.6质量%以下的情况下,更进一步发挥通过适当地除去存在于CNT内部的金属而降低输出电阻的效果。

[0041] 予以说明,磁选工序中分选出的CNT中的金属的含量例如可以通过对CNT进行采用电感耦合等离子体质量分析法(ICP-MS)的定量分析来求出。

[0042] (3) 正极活性物质层形成用糊剂制备工序

[0043] 在正极活性物质层形成用糊剂的制备工序中,将实施了上述磁选工序的CNT、正极活性物质和粘合剂混合。正极活性物质层形成用糊剂可以通过对实施了磁选工序的CNT糊剂进一步加入正极活性物质和粘合剂进行混合来制备;也可以通过回收在磁选工序中分选出的CNT,将该CNT、正极活性物质、粘合剂与其它合适的溶剂混合来制备。优选地,对于实施了磁选工序的CNT糊剂进一步加入正极活性物质和粘合剂进行混合为宜。由此,适当分散在CNT糊剂中的CNT能够与正极活性物质和粘合剂混合,能够赋予二次电池更优异的输出特性。此时,构成正极活性物质层形成用糊剂的全部固体成分中,CNT的含量例如可以为0.1质量%以上且3质量%以下(优选为0.35质量%以上且1.5质量%以下,更优选为0.35质量%以上且1质量%以下)。

[0044] 正极活性物质可以没有特别限定地使用以往在这种二次电池中使用的物质的1种

或2种以上。例如可以列举出锂过渡金属氧化物(例如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等)、锂过渡金属磷酸化合物(例如 $\text{LiFePO}_4$ 等)等。对于正极活性物质的性状没有特别限定,典型地为粒子状。对于粒子状正极活性物质的平均粒径没有特别限定,例如可为 $25\mu\text{m}$ 以下(典型地为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $25\mu\text{m}$ 以下,优选 $5\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下)。在构成正极活性物质层形成用糊剂的全部固体成分中,正极活性物质的含量优选为50质量%以上,例如可以为80质量%以上且99.5质量%以下,也可以为85质量%以上且98.5质量%以下。

[0045] 予以说明,在本说明书中,“平均粒径”是指在基于一般的激光衍射·光散射法的体积基准的粒度分布中与从粒径小的微粒侧起的累计频度50体积%相当的粒径(D50,也称为中值直径)。

[0046] 粘合剂可以没有特别限定地使用以往在这种二次电池中作为粘合剂使用的材料。例如,作为粘合剂,可以优选使用聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯(PTFE)等氟系粘合剂、苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)等橡胶系粘合剂。在构成正极活性物质层形成用糊剂的全部固体成分中,粘合剂的含量优选为0.1质量%以上且3质量%以下,可以为0.2质量%以上且1.5质量%以下,也可以为0.5质量%以上且1质量%以下。

[0047] 正极活性物质层形成用糊剂可以以不显著阻碍在此公开的技术的范围含有上述正极活性物质、粘合剂以外的物质作为固体成分。作为其一例,可以列举出CNT以外的导电材料、各种添加剂。作为CNT以外的导电材料,例如可以列举出炭黑(例如乙炔黑、炉法炭黑、科琴黑等)、焦炭等。

[0048] (4) 正极活性物质层形成工序

[0049] 在正极活性物质层形成工序中,将上述制备的正极活性物质层形成用糊剂涂布于正极集电体,在该正极集电体上形成正极活性物质层。作为正极集电体,可以使用与以往的二次电池的正极中使用的集电体同样的导电性良好的金属及其合金等。作为正极集电体,可以优选使用例如厚度为 $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 左右的铝箔。予以说明,对于正极集电体的尺寸没有特别限定,只要根据电池设计适当决定即可。

[0050] 正极活性物质层形成用糊剂的涂布处理可以按照以往公知的方法进行。例如,可以通过使用狭缝涂布机、模压涂布机、缺角轮涂布机(comma coater)、凹版涂布机(gravure coater)、浸渍涂布机等装置,在上述正极集电体的表面上涂布正极活性物质层形成用糊剂来进行。正极活性物质层形成用糊剂的涂布可以在正极集电体的单面进行,也可以在两面进行。另外,对于正极活性物质层形成用糊剂的涂布量没有特别限定,可以根据目标电池特性等任意地设定。例如,就正极活性物质层形成用糊剂的涂布量而言,两面的单位面积重量优选为 $10\text{mg}/\text{cm}^2\sim 50\text{mg}/\text{cm}^2$ ,更优选为 $11\text{mg}/\text{cm}^2\sim 44\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0051] 在上述涂布处理之后,通常实施对该涂布的正极活性物质层形成用糊剂进行干燥的干燥处理。对于干燥方法没有特别限定,例如可以通过从涂布有正极活性物质层形成用糊剂的正极集电体,使用干燥炉等干燥装置,使溶剂蒸发(挥发)来进行。干燥温度、干燥时间可以根据正极活性物质层形成用糊剂中所含的溶剂的量适当设定,没有特别限定。例如,干燥温度可以为 $70^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ 左右(典型地为 $100^\circ\text{C}\sim 180^\circ\text{C}$ )。由此,在正极集电体上形成正极活性物质层。

[0052] 干燥处理之后,可以根据需要实施压制处理。在该压制处理中,可以形成具有目标

厚度、密度、空隙率的正极活性物质层。例如,通过适当地控制压制处理的条件,可以将形成的正极活性物质层的空隙率在20%~50%左右的范围内调整为所期望的值。作为压制方法,例如可以采用以往公知的辊压法、平板压制法等压缩(压制)方法。由此,能够适当地降低二次电池的电阻。予以说明,形成的正极活性物质层的空隙率可以采用水银压入法求出。另外,该形成的正极活性物质层的空隙率也可以通过变更正极活性物质层形成用糊剂的配合比、固体成分率来调整。

[0053] 如上所述,可以制造在正极集电体上形成有正极活性物质层的正极。采用在此公开的制造方法得到的正极具有提高二次电池的输出特性的优点。

[0054] 以下参照附图,对使用了采用在此公开的制造方法得到的正极的二次电池(具体而言为锂离子二次电池)的一实施方式进行说明。

## [0055] 2. 二次电池的制造方法

[0056] 图2为一实施方式涉及的锂离子二次电池的纵剖视图,图3为示意性地示出锂离子二次电池的内部结构的图。图2所示的锂离子二次电池100是通过将电极体20和未图示的非水电解液容纳在扁平的方形电池壳体(即外包装容器)30中而构建的密闭型电池。在电池壳体30设置有外部连接用的正极端子42和负极端子44、以及设定为在电池壳体30的内压上升到规定水平以上的情况下将该内压释放的薄壁的安全阀36。另外,在电池壳体30设置有用注入非水电解液的注液孔(未图示)。正极端子42与正极集电板42a电连接。负极端子44与负极集电板44a电连接。作为电池壳体30的材质,例如使用铝等轻质且导热性良好的金属材料。

[0057] 如图3所示,电极体20具有长条片材状的正极50(以下也称为“正极片材50”)、长条片材状的负极60(以下也称为“负极片材60”)、和长条片材状的分隔体70(以下也称为“分隔体片材70”)。电极体20例如也可以是正极片材50和负极片材60隔着两张分隔体片材70重叠并在长度方向卷绕的卷绕电极体。

[0058] 予以说明,电极体20并不限于卷绕电极体。电极体20例如也可以是将正极片材和负极片材隔着分隔体片材交替层叠规定张数的层叠型电极体。

[0059] 正极片材50使用采用上述制造方法得到的正极(正极片材)。正极片材50具有在长条状的正极集电体52的单面或两面(在此为两面)沿长度方向形成有正极活性物质层54的构成。正极集电体露出部52a(即,未形成正极活性物质层54而正极集电体52露出的部分)形成为从电极体20的卷绕轴方向(即,与上述长度方向正交的片材宽度方向)的两端向外侧伸出。正极集电体露出部52a接合有正极集电板42a。

[0060] 如图3所示,负极片材60具有在长条状的负极集电体62的单面或两面(在此为两面)沿长度方向形成有负极活性物质层64的构成。作为负极集电体62的材质,与以往的二次电池同样,可以使用导电性良好的金属(例如铜、镍、钛、不锈钢等)。作为负极集电体62,优选例如5 $\mu\text{m}$ 以上且35 $\mu\text{m}$ 以下左右的铜箔。对于负极集电体62的尺寸没有特别限定,只要根据电池设计适当决定即可。负极集电体露出部62a(即,未形成负极活性物质层64而负极集电体62露出的部分)形成为从电极体20的卷绕轴方向(即,与上述长度方向正交的片材宽度方向)的两端向外侧伸出。负极集电体露出部62a接合有负极集电板44a。

[0061] 负极活性物质层64至少包含能够插入/脱离作为电荷载体的锂离子的负极活性物质。作为负极活性物质,例如可以使用石墨、硬碳、软碳等碳材料。负极活性物质层64可以包

含活性物质以外的成分,例如粘合剂、增粘剂等。作为粘合剂,例如可以使用苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)等。作为增粘剂,例如可以使用羧甲基纤维素(CMC)等。

[0062] 虽然没有特别限定,将负极活性物质层64的固体成分整体设为100质量%时,负极活性物质的含量优选为60质量%以上,例如优选为90质量%以上至99质量%,更优选为92质量%~98质量%。另外,在使用粘合剂的情况下,负极活性物质层64中的粘合剂的含量例如优选为1质量%~10质量%,更优选为1质量%~5质量%。在使用增粘剂的情况下,负极活性物质层64中的增粘剂的含量例如优选为1质量%~10质量%,更优选为1质量%~5质量%。

[0063] 负极活性物质层64例如可以通过典型地在负极集电体62涂布将上述的负极活性物质、粘合剂和增粘剂与适当的溶剂(例如离子交换水)混合而制备的负极活性物质层形成用糊剂并干燥而制作。另外,通过根据需要进行压制处理,可以调整负极活性物质层64的厚度、密度等。

[0064] 分隔体片材70配置在正极片材50的正极活性物质层54与负极片材60的负极活性物质层64之间,使正极活性物质层54与负极活性物质层64绝缘。分隔体片材70由多孔性的树脂基材构成。作为树脂基材,例如可以例示由聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等聚烯烃、聚酯、聚酰胺、纤维素等树脂构成的片材(膜)。分隔体片材70可以是单层结构,也可以是层叠性质、性状(厚度、空隙率等)不同的2种以上的多孔性树脂片材的结构(例如,在PE层的两面层叠有PP层的三层结构)。另外,分隔体片材70也可以在其表面具备由陶瓷粒子等构成的耐热层(Heat Resistant Layer:HRL层)。HRL可以与公知的非水电解液二次电池的分隔体所具备的耐热层相同,例如包括氧化铝、二氧化硅、勃姆石、氧化镁、二氧化钛等陶瓷粒子和PVdF等粘合剂等。

[0065] 如图3所示,在正极片材50的沿着长度方向的一个端部设置有未形成正极活性物质层54的部分(正极集电体露出部52a)。另外,在负极片材60的沿着长度方向的一个端部设置有未形成负极活性物质层64的部分(负极集电体露出部62a)。电极体20例如可以按照公知方法制作。具体而言,例如,将正极片材50和负极片材60隔着两张分隔体70重合,制作层叠体并将其沿长度方向卷绕。此时,正极集电体露出部52a和负极集电体露出部62a以从电极体20的卷绕轴方向的两端分别向外侧伸出的方式卷绕。这样能够制作电极体20。予以说明,为了得到图3所示的扁平形状的卷绕电极体,可以将上述层叠体卷绕成扁平形状,也可以首先制作上述层叠体的圆筒状的卷绕体,从侧面方向对其进行按压,使其压扁。

[0066] 其次,将得到的电极体20分别与外部连接用的正极端子42和负极端子44电连接。然后,将连接有该正极端子42和负极端子44的电极体20容纳在电池壳体30中,注入适当的非水电解质,密封电池壳体30。如此,可以构建本实施方式涉及的锂离子二次电池100。

[0067] 予以说明,电解质可以与以往相同,没有特别限制。电解质例如是含有非水系溶剂和支持盐的非水电解液。非水系溶剂例如包含碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯等碳酸酯类。支持盐例如是 $\text{LiPF}_6$ 等含氟锂盐。另外,只要不显著损害本发明的效果,非水电解质也可以包含上述成分以外的成分,例如双(草酸)硼酸锂(LiBOB)、碳酸亚乙烯酯(VC)等被膜形成剂、联苯(BP)、环己基苯(CHB)等气体发生剂。

[0068] 如上所述得到的锂离子二次电池100具有输出特性提高的优点。该锂离子二次电池100可用于各种用途。作为合适的用途,可列举出搭载于混合动力汽车(HEV)、插电式混合

动力汽车 (PHEV)、电动汽车 (BEV) 等车辆的驱动用电源。此外,锂离子二次电池100也可以以将多个串联和/或并联连接而成的电池组的形态使用。

[0069] 以下,对与本发明相关的实施例进行说明,但并不旨在将本发明限定于该实施例所示的实施方案。

[0070] <试验例>

[0071] 1. 第一试验

[0072] (1) 例1

[0073] 首先,将CNT、作为分散剂的含有茈芳族单元的共聚聚合物、和作为溶剂的N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 混合,制备CNT糊剂。CNT是采用使用Co作为催化剂金属的化学气相沉积法制造的多壁碳纳米管,平均直径为10nm~20nm,平均长度为0.5 $\mu$ m~5 $\mu$ m。接着,准备作为正极活性物质的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和作为粘合剂的聚偏二氟乙烯 (PVdF)。将正极活性物质、CNT和PVdF以成为正极活性物质: CNT: PVdF=99.15:0.35:0.50的质量比的方式在上述CNT糊剂中混合,制备正极活性物质层形成用糊剂。将该正极活性物质层形成用糊剂涂布在铝箔的两面,干燥并压制,由此得到在正极集电体上形成有正极活性物质层的正极。该形成的正极的两面单位面积重量为44mg/cm<sup>2</sup>,采用水银压入法测定的空隙率为20%。

[0074] 将作为负极活性物质的石墨 (C)、作为增粘剂的CMC、和作为粘合剂的SBR以C: CMC: SBR=98:1:1的质量比与离子交换水混合,制备负极活性物质层形成用糊剂。将该负极活性物质层形成用糊剂涂布在铜箔的两面,干燥并进行压制,由此得到在负极集电体上形成有负极活性物质层的负极。

[0075] 另外,作为分隔体,使用单层结构的聚丙烯片材。

[0076] 将上述制作的正极和负极隔着上述准备的分隔体层叠,制作层叠电极体。

[0077] 在上述制作的层叠电极体连接正极端子和负极端子,容纳在具有电解液注入孔的方形电池壳体中。接着,从电池壳体的注液孔注入非水电解液,气密地密封该注液孔。予以说明,在非水电解液中,准备在以EC: DMC: EMC=3:4:3的体积比含有碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC) 和碳酸甲乙酯 (EMC) 的混合溶剂中添加1质量%的碳酸亚乙烯酯 (VC),使作为支持盐的 $\text{LiPF}_6$ 以1.15mol/L的浓度溶解而成的非水电解液。然后,进行活化处理,得到例1的评价用二次电池。

[0078] (2) 例2

[0079] 将与例1相同的CNT、作为分散剂的含有茈芳族单元的共聚聚合物、和作为溶剂的N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 混合,制备CNT糊剂。接着,实施磁选工序以使得在分选出的CNT中将CNT和金属的合计设为100质量%时金属的含量(以下称为“金属的含量”)成为2质量%。具体而言,使CNT糊剂通过使用磁通密度为400毫特斯拉 (mT) 的钕磁体(永久磁体)的磁选机一次。

[0080] 对于上述CNT糊剂,将作为正极活性物质的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和作为粘合剂的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 以成为正极活性物质: CNT: PVdF=99.15:0.35:0.50的质量比的方式混合,制备正极活性物质层形成用糊剂。将该正极活性物质层形成用糊剂涂布在铝箔的两面,干燥并压制,由此得到在正极集电体上形成有正极活性物质层的正极。该形成的正极的两面单位面积重量为44mg/cm<sup>2</sup>,采用水银压入法测定的空隙率为20%。

[0081] 除了上述正极以外,与例1同样地制作例2的评价用二次电池。

[0082] (3) 例3~例5

[0083] 改变通过上述磁选机的次数以使得在磁选工序中金属的含量(质量%)成为表1所示的值。除此之外,与例2同样地制作例3~例5的评价用二次电池。

[0084] (4) 例6

[0085] 使与例1相同的CNT以粉末状态通过使用磁通密度为400毫特斯拉(mT)的钕磁体(永久磁体)的磁选机四次。除此之外,与例1同样地制作例6的评价用二次电池。

[0086] (5) 例7

[0087] 使用硝酸对与例1同样的CNT进行酸处理,将过滤后的材料作为导电材料使用。除此之外,与例1同样地制作例7的评价用二次电池。

[0088] (6) 输出电阻评价

[0089] 对于各评价用二次电池,通过恒电流恒电压(CC-CV)充电,制备成SOC(State of charge) 50%后,置于25℃的环境下。以5C的电流值进行10秒钟放电,获得此时的电压下降量 $\Delta V$ 。使用该电压下降量 $\Delta V$ 和电流值,算出各评价用二次电池的输出电阻值。可以说输出电阻值越低,输出特性越高。结果如表1所示。

[0090] [表1]

[0091] 表1

[0092]

	正极活性物质(质量%)	CNT(质量%)	PVdF(质量%)	金属的含量(质量%)	催化剂除去方法	通过永久磁体的次数(次)	输出电阻值(m $\Omega$ )
例1	99.15	0.35	0.50	4.0	无	0	72.3
例2	99.15	0.35	0.50	2.0	磁选(糊剂)	1	72.0
例3	99.15	0.35	0.50	1.6	磁选(糊剂)	2	69.5
例4	99.15	0.35	0.50	1.2	磁选(糊剂)	4	68.3
例5	99.15	0.35	0.50	0.4	磁选(糊剂)	10	67.5
例6	99.15	0.35	0.50	1.2	磁选(粉末)	4	72.6
例7	99.15	0.35	0.50	0.0	硝酸清洗	0	71.1

[0093] 如表1所示,可知通过制备CNT糊剂并进行磁选工序,与未实施磁选工序的例1以及在粉末的状态下实施磁选的例6相比,输出电阻值降低。推测这是由于通过在CNT糊剂的状态下进行磁选工序,从而利用CNT糊剂中含有的分散剂使存在于CNT中的金属容易滑动,促进了金属的除去。另外,如例7所示,通过利用硝酸清洗除去金属,从而在硝酸清洗后的CNT中金属的含量成为0质量%,但输出电阻值比金属的含量为1.6质量%的例3高。即,推测在通过硝酸清洗除去金属的情况下,通过损伤CNT,从而使CNT的导电性降低。

[0094] 因此,通过制备至少包含CNT和分散剂的CNT糊剂,对CNT糊剂施加磁力,吸附存在于CNT内部的金属,实施分选成CNT和金属的磁选工序,将实施了该磁选工序的CNT作为导电材料制造正极,从而能够制造对二次电池赋予优异的输出特性的正极。

[0095] 另外,可知以在磁选工序后的CNT中金属的含量成为1.6质量%以下的方式实施了磁选工序的例3~例5中,输出电阻值变得更小。据推测,在分选出的CNT中金属的含量为1.6质量%以下的情况下,存在于CNT内部的金属也被适当地除去。由此,非水电解液容易渗透到CNT的内部,Li离子的移动也变得容易,因此推测输出电阻值降低。

[0096] 2. 第二试验

[0097] 在第二试验中,评价使正极的组成比、两面单位面积重量及空隙率与第一试验不

同时的二次电池的输出电阻。

[0098] (1) 例11

[0099] 首先,将CNT、作为分散剂的含有茈芳族单元的共聚聚合物、和作为溶剂的N-甲基吡咯烷酮(NMP)混合,制备CNT糊剂。CNT是采用使用Co作为催化剂金属的化学气相沉积法制造的多壁碳纳米管,平均直径为10nm~20nm,平均长度为0.5 $\mu$ m~5 $\mu$ m。接着,准备作为正极活性物质的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和作为粘合剂的聚偏二氟乙烯(PVdF)。以成为正极活性物质: CNT:PVdF=98.3:1.0:0.7的质量比的方式在上述CNT糊剂中混合,制备正极活性物质层形成用糊剂。将该正极活性物质层形成用糊剂涂布在铝箔的两面,干燥并压制,由此得到在正极集电体上形成有正极活性物质层的正极。该形成的正极的两面单位面积重量为11mg/cm<sup>2</sup>,采用水银压入法测定的空隙率为50%。

[0100] 将作为负极活性物质的石墨(C)、作为增粘剂的CMC、和作为粘合剂的SBR以C:CMC:SBR=98:1:1的质量比与离子交换水混合,制备负极活性物质层形成用糊剂。将该负极活性物质层形成用糊剂涂布在铜箔的两面,干燥并进行压制,由此制作负极。

[0101] 另外,作为分隔体,使用单层结构的聚丙烯片材。

[0102] 将上述制作的正极和负极隔着上述准备的分隔体层叠,制作层叠电极体。

[0103] 在上述制作的层叠电极体连接正极端子和负极端子,容纳在具有电解液注入孔的方形电池壳体中。接着,从电池壳体的注液孔注入非水电解液,气密地密封该注液孔。予以说明,在非水电解液中,准备在以EC:DMC:EMC=3:4:3的体积比含有碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合溶剂中添加1质量%碳酸亚乙烯酯(VC),使作为支持盐的 $\text{LiPF}_6$ 以1.15mol/L的浓度溶解而成的非水电解液。然后,进行活化处理,得到例11的评价用二次电池。

[0104] (2) 例12

[0105] 将与例11相同的CNT、作为分散剂的含有茈芳族单元的共聚聚合物、和作为溶剂的N-甲基吡咯烷酮(NMP)混合,制备CNT糊剂。接着,实施磁选工序以使得在分选出的CNT中金属的含量成为2质量%。具体而言,使CNT糊剂通过使用磁通密度为400毫特斯拉(mT)的钕磁体(永久磁体)的磁选机一次。

[0106] 对于上述CNT糊剂,将作为正极活性物质的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和作为粘合剂的聚偏二氟乙烯(PVdF)以成为正极活性物质: CNT:PVdF=98.3:1.0:0.7的质量比的方式在CNT糊剂中混合,制备正极活性物质层形成用糊剂。将该正极活性物质层形成用糊剂涂布在铝箔的两面,干燥并压制,由此得到在正极集电体上形成有正极活性物质层的正极。该形成的正极的两面单位面积重量为11mg/cm<sup>2</sup>,采用水银压入法测定的空隙率为50%。

[0107] 除了上述正极以外,与例11同样地制作例12的评价用二次电池。

[0108] (3) 例13~例15

[0109] 在磁选工序中,改变通过上述磁选机的次数以使得金属的含量(质量%)成为表2所示的值。除此之外,与例12同样地制作例13~例15的评价用二次电池。

[0110] (4) 例16

[0111] 使与例11相同的CNT以粉末状态通过使用磁通密度为400毫特斯拉(mT)的钕磁体(永久磁体)的磁选机四次。除此之外,与例11同样地制作例16的评价用二次电池。

[0112] (5) 例17

[0113] 使用硝酸对与例11同样的CNT进行酸处理,将过滤后的材料作为导电材料使用。除此之外,与例11同样地制作例17的评价用二次电池。

[0114] (6) 输出电阻评价

[0115] 对于各评价用二次电池,通过恒电流恒电压(CC-CV)充电,制备成SOC(State of charge) 50%后,置于25℃的环境下。以5C的电流值进行10秒钟放电,获得此时的电压下降量 $\Delta V$ 。使用该电压下降量 $\Delta V$ 和电流值,算出各评价用二次电池的输出电阻值。可以说输出电阻值越低,输出特性越高。结果如表2所示。

[0116] [表2]

[0117] 表2

[0118]

	正极活性物质(质量%)	CNT(质量%)	PVdF(质量%)	金属的含量(质量%)	催化剂除去方法	通过永久磁体的次数(次)	输出电阻值(m $\Omega$ )
例 11	98.30	1.00	0.70	4.0	无	0	66.7
例 12	98.30	1.00	0.70	2.0	磁选(糊剂)	1	66.3
例 13	98.30	1.00	0.70	1.6	磁选(糊剂)	2	62.1
例 14	98.30	1.00	0.70	1.2	磁选(糊剂)	4	61.3
例 15	98.30	1.00	0.70	0.4	磁选(糊剂)	10	60.6
例 16	98.30	1.00	0.70	1.2	磁选(粉末)	4	67.0
例 17	98.30	1.00	0.70	0.0	硝酸清洗	0	66.2

[0119] 如表2所示可知,即使在正极活性物质层的组成比、单位面积重量及空隙率不同的情况下,通过制备CNT糊剂,对该CNT糊剂进行磁选,分选CNT和金属,从而提高二次电池的输出特性。

[0120] 以上详细说明了在此公开的技术的具体例,但这些只不过是例示,并不限定专利权利要求的范围。专利权利要求的范围中记载的技术包含对以上例示的具体例进行了各种变形、变更的技术。

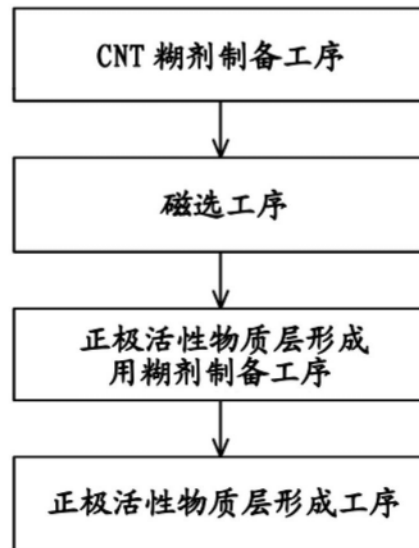


图1

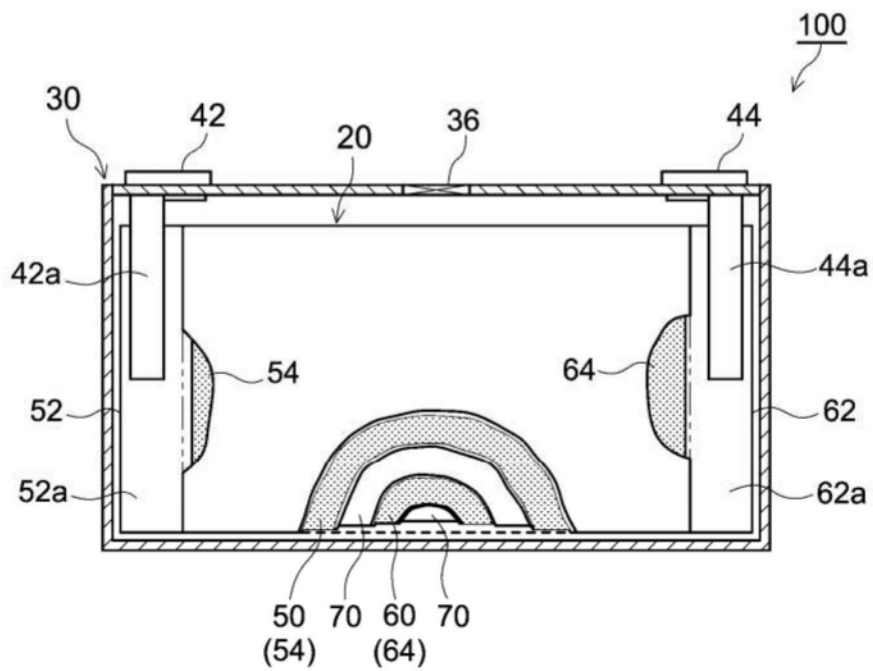


图2

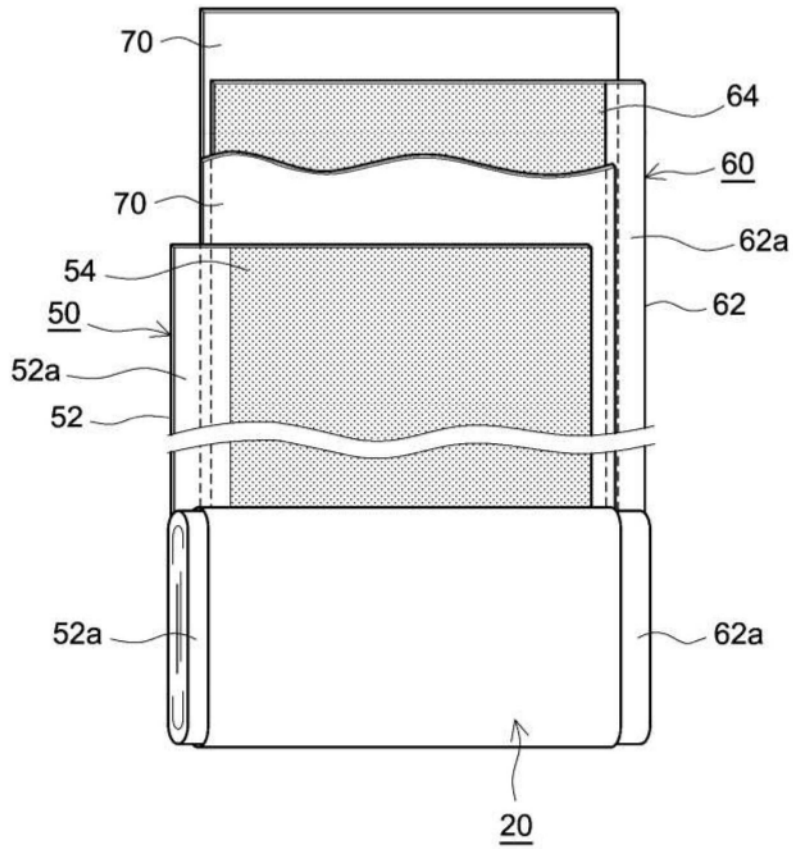


图3