(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119111008 A
(43)申请公布日 2024.12.10

(21)申请号 202380037127.8
(22)申请日 2023.10.31
(30)优先权数据
2022-179914 2022.11.09 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.10.29
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/039354 2023.10.31
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/101231 JA 2024.05.16
(71)申请人 株式会社力森诺科
地址 日本
(72)发明人 利根川明央 香野大辅 猪濑耐 井上浩文
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 马妮楠 曾祯
(51)Int.Cl.
H01M 10/052(2006.01)
H01M 4/38(2006.01)
H01M 4/485(2006.01)
H01M 4/505(2006.01)
H01M 4/525(2006.01)
H01M 4/58(2006.01)
H01M 4/587(2006.01)
H01M 4/62(2006.01)
H01M 10/0585(2006.01)
H01M 10/0587(2006.01)
H01M 50/105(2006.01)

权利要求书2页 说明书16页 附图7页

(54)发明名称

二次电池、正极和正极合剂层用组合物

(57)摘要

一种二次电池,具备正极、负极和外装材料,所述正极具备正极集电体和配置在所述正极集电体上且含有正极活性物质的正极合剂层,所述负极具备负极集电体和配置在所述负极集电体上且含有负极活性物质的负极合剂层,所述外装材料收纳所述正极和所述负极,所述二次电池具有所述正极和所述负极在厚度方向上层叠多个的结构,所述正极合剂层含有纤维状碳,在以5C的电流将所述二次电池从满充电状态放电至放电终止电压时,将所述外装材料上的温度测定点处的温度上升的标准偏差设为σ(℃),并将电池的额定容量设为A(Ah)时,σ/A为0.35(℃/Ah)以下。

CN 119111008 A

1.一种二次电池,具备正极、负极以及收纳所述正极和所述负极的外装材料,所述正极具备正极集电体和配置在所述正极集电体上且含有正极活性物质的正极合剂层,所述负极具备负极集电体和配置在所述负极集电体上且含有负极活性物质的负极合剂层,

所述二次电池具有所述正极和所述负极在厚度方向上层叠多层的结构,

所述正极合剂层含有纤维状碳,在以5C的电流将所述二次电池从满充电状态放电至放电终止电压时,将所述外装材料上的温度测定点处的温度上升的标准偏差以℃为单位设为σ,并将电池的额定容量以Ah为单位设为A,σ/A为0.35℃/Ah以下。

2.根据权利要求1所述的二次电池,在以5C的电流将所述二次电池从满充电状态放电至放电终止电压时,所述σ/A为0.30℃/Ah以下。

3.根据权利要求1所述的二次电池,在以5C的电流将所述二次电池从完全放电状态充电至充电终止电压时,所述σ/A为0.25℃/Ah以下。

4.根据权利要求1所述的二次电池,每1片正极的平均电极面积为20cm^2～10000cm^2。

5.根据权利要求1所述的二次电池,所述二次电池为层压型。

6.根据权利要求5所述的二次电池,所述正极和所述负极的层叠数分别为4以上。

7.根据权利要求1所述的二次电池,所述二次电池为卷绕型。

8.根据权利要求7所述的二次电池,卷绕数为4以上。

9.根据权利要求1所述的二次电池,所述正极合剂层还含有炭黑。

10.根据权利要求1所述的二次电池,所述正极合剂层的厚度和所述负极合剂层的厚度分别独立地为30μm以上。

11.根据权利要求1所述的二次电池,所述正极合剂层的密度为3.0g/cm^3以上,所述负极合剂层的密度为1.3g/cm^3以上。

12.根据权利要求1所述的二次电池,所述正极合剂层的单位面积重量为10.0mg/cm^2以上,所述负极合剂层的单位面积重量为5.0mg/cm^2以上。

13.根据权利要求1所述的二次电池,所述正极活性物质含有选自$LiNi_xMn_yCo_zAl_wO_2$、$LiMPO_4$和$LiMn_aNi_bO_4$中的至少1种,其中,x、y、z和w均大于等于0,x+y+z+w=1,M是选自Fe、Co、Mn和Ni中的1种以上,a和b均大于等于0,a+b=2。

14.根据权利要求1所述的二次电池,所述正极活性物质含有$LiNi_xMn_yCo_zAl_wO_2$,其中,x、y、z和w均大于等于0,x+y+z+w=1。

15.根据权利要求1所述的二次电池,所述正极活性物质含有$LiMPO_4$,其中,M是选自Fe、Co、Mn和Ni中的1种以上。

16.根据权利要求15所述的二次电池,所述正极合剂层的密度为2.0g/cm^3以上,所述负极合剂层的密度为1.3g/cm^3以上。

17.根据权利要求1所述的二次电池,所述负极活性物质含有选自Si、SiO_x、软碳、硬碳、石墨、硅与碳的复合物、$Li_4Ti_5O_{12}$和金属Li中的至少一种,其中,$0<x\leq2$。

18.根据权利要求1所述的二次电池,所述负极活性物质含有石墨。

19.一种正极,具备正极集电体和配置在所述正极集电体上且含有正极活性物质的正极合剂层,

所述正极合剂层含有纤维状碳,

当制成具备所述正极、负极以及收纳所述正极和所述负极的外装材料的二次电池,并

且以5C的电流将所述二次电池从满充电状态放电至放电终止电压时,将所述外装材料上的温度测定点处的温度上升的标准偏差以℃为单位设为σ,并将电池的额定容量以Ah为单位设为A,σ/A为0.35℃/Ah以下,所述二次电池具有所述正极和所述负极在厚度方向上层叠多层的结构。

20.一种正极合剂层用组合物,用于形成含有正极活性物质的正极合剂层,

所述正极合剂层用组合物含有纤维状碳,

当制成具备正极、负极以及收纳所述正极和所述负极的外装材料的二次电池,并且以5C的电流将所述二次电池从满充电状态放电至放电终止电压时,将所述外装材料上的温度测定点处的温度上升的标准偏差以℃为单位设为σ,并将电池的额定容量以Ah为单位设为A,σ/A为0.35℃/Ah以下,所述二次电池具有所述正极和所述负极在厚度方向上层叠多层的结构,所述正极具备正极集电体和配置在所述正极集电体上的正极合剂层,所述正极合剂层是由所述正极合剂层用组合物形成的。

二次电池、正极和正极合剂层用组合物

技术领域

[0001] 本公开涉及二次电池、正极和正极合剂层用组合物。

背景技术

[0002] 二次电池有效利用了小型、轻量且高电压的特性,被广泛用于笔记本型个人计算机、移动电话、智能手机、平板型个人计算机等的电子设备中。近年来,以环境问题为背景,在仅用电池行驶的电动汽车(EV)、组合了汽油发动机和电池的混合电动汽车(HEV)等中,锂系二次电池等的二次电池正在普及。

[0003] 作为期待将来使用的活性物质,正极活性物质是所谓的三元系化合物中镍的比率高的物质,或者是橄榄石型磷酸盐,负极活性物质是硅。正极活性物质分别由$Li_a(Ni_xMn_yCo_z)O_2$($0\leqslant a\leqslant 1$、$x+y+z=1$)或Li_aMPO_4($0\leqslant a\leqslant 1$、M是选自Fe、Co、Mn、Ni和Cu中的1种以上)的组成式表示。

[0004] 使用这些正极活性物质存在弊端。与以往的活性物质Li_aCoO_2、$Li_a(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$($0\leqslant a\leqslant 1$)等相比,其难以兼顾循环特性和倍率特性。

[0005] 作为要解决这样的课题的例子,公开了一种锂离子二次电池用正极,其特征在于,含有将纤维状碳和炭黑连结而成、并且由JIS K 1469规定的灰分为1.0质量%以下的炭黑复合体和橄榄石型磷酸铁锂(例如参照专利文献1)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献1:日本特开2010-108889号公报

发明内容

[0008] 专利文献1中,对于具有正极和负极在厚度方向上层叠多个的结构的二次电池、例如层压型二次电池,并未研究使其倍率特性和循环特性提高的方法。

[0009] 本公开是鉴于上述以往的状况而完成的,其目的在于提供具有正极和负极在厚度方向上层叠多个的结构、且倍率特性和循环特性优异的二次电池,以及能够制作具有正极和负极在厚度方向上层叠多个的结构、且倍率特性和循环特性优异的二次电池的正极和正极合剂层用组合物。

[0010] 用于实现前述课题的具体手段如下所述。

[0011] <1>一种二次电池,具备正极、负极以及收纳所述正极和所述负极的外装材料,所述正极具备正极集电体和配置在所述正极集电体上且含有正极活性物质的正极合剂层,所述负极具备负极集电体和配置在所述负极集电体上且含有负极活性物质的负极合剂层,所述二次电池具有所述正极和所述负极在厚度方向上层叠多层的结构,

[0012] 所述正极合剂层含有纤维状碳,在以5C的电流将所述二次电池从满充电状态放电至放电终止电压时,将所述外装材料上的温度测定点处的温度上升的标准偏差设为σ(℃),并将电池的额定容量设为A(Ah),σ/A为0.35(℃/Ah)以下。

[0013] <2>根据<1>所述的二次电池,在以5C的电流将所述二次电池从满充电状态放电至

放电终止电压时,所述σ/A为0.30(℃/Ah)以下。

[0014] <3>根据<1>或<2>所述的二次电池,在以5C的电流将所述二次电池从完全放电状态充电至充电终止电压时,所述σ/A为0.25(℃/Ah)以下。

[0015] <4>根据<1>~<3>中任一项所述的二次电池,每1片正极的平均电极面积为20cm^2~10000cm^2。

[0016] <5>根据<1>~<4>中任一项所述的二次电池,所述二次电池为层压型。

[0017] <6>根据<5>所述的二次电池,所述正极和所述负极的层叠数分别为4以上。

[0018] <7>根据<1>~<4>中任一项所述的二次电池,所述二次电池为卷绕型。

[0019] <8>根据<7>所述的二次电池,卷绕数为4以上。

[0020] <9>根据<1>~<8>中任一项所述的二次电池,所述正极合剂层还含有炭黑。

[0021] <10>根据<1>~<9>中任一项所述的二次电池,所述正极合剂层的厚度和所述负极合剂层的厚度分别独立地为30μm以上。

[0022] <11>根据<1>~<10>中任一项所述的二次电池,所述正极合剂层的密度为3.0g/cm^3以上,所述负极合剂层的密度为1.3g/cm^3以上。

[0023] <12>根据<1>~<11>中任一项所述的二次电池,所述正极合剂层的单位面积重量为10.0mg/cm^2以上,所述负极合剂层的单位面积重量为5.0mg/cm^2以上。

[0024] <13>根据<1>~<12>中任一项所述的二次电池,所述正极活性物质含有选自$LiNi_xMn_yCo_zAl_wO_2$(x、y、z和w≥0,x+y+z+w=1)、$LiMPO_4$(M是选自Fe、Co、Mn和Ni中的1种以上)和$LiMn_aNi_bO_4$(a和b均大于等于0,a+b=2)中的至少1种。

[0025] <14>根据<1>~<13>中任一项所述的二次电池,所述正极活性物质含有$LiNi_xMn_yCo_zAl_wO_2$(x、y、z和w≥0,x+y+z+w=1)。

[0026] <15>根据<1>~<14>中任一项所述的二次电池,所述正极活性物质含有$LiMPO_4$(M是选自Fe、Co、Mn和Ni中的1种以上)。

[0027] <16>根据<15>所述的二次电池,所述正极合剂层的密度为2.0g/cm^3以上,所述负极合剂层的密度为1.3g/cm^3以上。

[0028] <17>根据<1>~<16>中任一项所述的二次电池,所述负极活性物质含有选自Si、SiO_x(0<x≤2)、软碳、硬碳、石墨、硅与碳的复合物、$Li_4Ti_5O_{12}$和金属Li中的至少一种。

[0029] <18>根据<1>~<17>中任一项所述的二次电池,所述负极活性物质含有石墨。

[0030] <19>一种正极,具备正极集电体和配置在所述正极集电体上且含有正极活性物质的正极合剂层,

[0031] 所述正极合剂层含有纤维状碳,

[0032] 当制成具备所述正极、负极以及收纳所述正极和所述负极的外装材料的二次电池,并且以5C的电流将所述二次电池从满充电状态放电至放电终止电压时,将所述外装材料上的温度测定点处的温度上升的标准偏差设为σ(℃),并将电池的额定容量设为A(Ah),σ/A为0.35℃/Ah以下,所述二次电池具有所述正极和所述负极在厚度方向上层叠多层的结构。

[0033] <20>一种正极合剂层用组合物,用于形成含有正极活性物质的正极合剂层,

[0034] 所述正极合剂层用组合物含有纤维状碳,

[0035] 当制成具备正极、负极以及收纳所述正极和所述负极的外装材料的二次电池,并

且以5C的电流将所述二次电池从满充电状态放电至放电终止电压时,将所述外装材料上的温度测定点处的温度上升的标准偏差设为σ(℃),并将电池的额定容量设为A(Ah),σ/A为0.35℃/Ah以下,所述二次电池具有所述正极和所述负极在厚度方向上层叠多层的结构,所述正极具备正极集电体和配置在所述正极集电体上的正极合剂层,所述正极合剂层是由所述正极合剂层用组合物形成的。

[0036] 根据本公开,可以提供具有正极和负极在厚度方向上层叠多个的结构、且倍率特性和循环特性优异的二次电池,以及能够制作具有正极和负极在厚度方向上层叠多个的结构、且倍率特性和循环特性优异的二次电池的正极和正极合剂层用组合物。

附图说明

[0037] 图1是层压型二次电池的厚度方向的截面图。

[0038] 图2是层压型二次电池的立体图。

[0039] 图3是收纳在层压型二次电池的外装材料中的正极、负极和隔膜的立体图。

[0040] 图4是表示实施例1和比较例1的初始DCR的测定结果的坐标图。

[0041] 图5是表示在实施例1和比较例1中正极单位面积重量为17.0mg/cm^2时的DCR变化率的坐标图。

[0042] 图6是表示在实施例1和比较例1中正极单位面积重量为17.0mg/cm^2时的电流值与充电容量比的关系的坐标图。

[0043] 图7是表示在实施例1和比较例1中正极单位面积重量为24.5mg/cm^2时的电流值与充电容量比的关系的坐标图。

[0044] 图8是表示在实施例2和比较例2中进行高倍率下的充放电试验时的放电容量维持率的坐标图。

[0045] 图9是表示在实施例2和比较例2中将0.2C充放电下的放电容量设为100%时的5C充放电下的放电容量的比例的坐标图。

[0046] 图10是表示在比较例2中随着循环经过的电压曲线的变化的坐标图。

[0047] 图11是表示在实施例2中随着循环经过的电压曲线的变化的坐标图。

[0048] 图12是表示在实施例2和比较例2中进行了400循环的高倍率下的充放电试验后的充放电中的电压曲线的坐标图。

具体实施方式

[0049] 以下,对本公开的实施方式详细说明。不过,本公开不限定于以下实施方式。在以下实施方式中,其构成要素(也包括要素步骤等)除了特别明示的情况以外,并不是必须的。对于数值及其范围也是同样的,并不限制本公开。

[0050] 在本公开中,术语"工序"不仅包括独立于其他工序的工序,即使在无法与其他工序明确区分的情况下,只要能够实现该工序的目的,就也包括该工序。

[0051] 在本公开中,使用"~"表示的数值范围包括在"~"的前后记载的数值分别作为最小值和最大值。

[0052] 在本公开中阶段性地记载的数值范围中,在一个数值范围中记载的上限值或下限值也可以被其他阶段性记载的数值范围的上限值或下限值代替。另外,在本公开中记载的

数值范围中,该数值范围的上限值或下限值也可以被实施例中所示的值代替。

[0053] 在本公开中,各成分也可以含有多种相应的物质。在组合物中存在多种相当于各成分的物质的情况下,各成分的含有率或含量只要没有特别说明,就是指组合物中存在的这多种物质的合计的含有率或含量。

[0054] 在本公开中,也可以含有多种相当于各成分的粒子。在组合物中存在多种相当于各成分的粒子的情况下,各成分的粒径只要没有特别说明,就是指组合物中存在的这多种粒子的混合物的值。

[0055] 在本公开中,术语"层"或"膜"不仅包括观察到层或膜存在的区域时形成在整个区域上的情况,还包括仅形成在部分区域上的情况。

[0056] 在本公开中,术语"层叠"表示层的重叠,可以是两层以上的层结合在一起,也可以是两层以上的层能够分离。

[0057] 在本公开中,在参照附图说明二次电池的具体例的情况下,本公开并不限定于附图所示的方式。另外,各图中的构件的大小是概念性的,构件间的大小的相对关系不限定于此。

[0058] [二次电池]

[0059] 本公开的二次电池具备正极、负极和外装材料,所述正极具备正极集电体和配置在所述正极集电体上且含有正极活性物质的正极合剂层,所述负极具备负极集电体和配置在所述负极集电体上且含有负极活性物质的负极合剂层,所述外装材料收纳所述正极和所述负极,所述二次电池具有所述正极和所述负极在厚度方向上层叠多个的结构,所述正极合剂层含有纤维状碳,在以5C的电流将所述二次电池从满充电状态放电至放电终止电压时,将所述外装材料上的温度测定点处的温度上升的标准偏差设为σ(℃),并将电池的额定容量设为A(Ah)时,σ/A为0.35(℃/Ah)以下。

[0060] 在本公开的二次电池中,通过具有正极和负极在厚度方向上层叠多层的结构,能够测量外装材料上的温度测定点处的温度上升,能够评价多个温度测定点处的温度上升的波动即温度上升的标准偏差。进而,推测通过采用含有纤维状碳的正极合剂层,容易将高倍率放电时的σ/A调整为0.35(℃/Ah)以下,通过将σ/A设为0.35(℃/Ah)以下,电流容易均匀地流动,循环后的直流电阻的增加幅度减少,二次电池的循环特性提高。进而,通过使高倍率放电时的σ/A为0.35(℃/Ah)以下,抑制了局部的温度上升,这与抑制气体产生、电解液的分解、正极活性物质的分解等有关。其结果,推测高倍率充放电相对于低倍率充放电的容量维持率提高(倍率特性优异)。

[0061] 在本公开中,在二次电池的情况下,"满充电状态"是在终止电压为4.2V以上以0.2C对电池充电之后的状态。

[0062] 在本公开中,在二次电池的情况下,"完全放电状态"是在终止电压为2.8V以下以0.2C对电池放电之后的状态。

[0063] 作为一般例,充电终止电压被设定为4.2V以上,放电终止电压被设定为2.8V以下。

[0064] 作为二次电池的形态,只要具有在厚度方向上层叠有多个收纳在外装材料中的正极和负极的结构即可,可以是层压型二次电池,也可以是卷绕型二次电池。作为卷绕型二次电池,例如可以是将正极和负极隔着隔膜层叠而成的层叠体卷绕得到的电极对和电解液封入圆筒型外装体内的圆筒型二次电池,或者也可以是将正极和负极隔着固体电解质层叠而

成的层叠体卷绕得到的单元封入圆筒型外装体内的圆筒型二次电池。

[0065] 二次电池可以是将正极和负极隔着隔膜层叠而成的层叠体以及电解液收纳在外装材料中的电池,也可以是将正极和负极隔着固体电解质层叠而成的层叠体收纳在外装材料中的电池。

[0066] 正极和负极的层叠数分别可以为2以上,也可以为3以上,还可以为4以上。在本公开中,通过层叠正极和负极能够测量外装材料上的温度测定点处的温度上升,通过使该温度上升的标准偏差在适当范围,可得到倍率特性和循环特性优异的二次电池。

[0067] 正极和负极的层叠数的上限没有特别限定,例如可以为100以下,也可以为50以下。

[0068] 在卷绕型二次电池的情况下,上述层叠数是指卷绕数。

[0069] 图1～图3表示层压型二次电池的例子。图1是层压型二次电池的厚度方向的截面图,图2是层压型二次电池的立体图,图3是收纳在层压型二次电池的外装材料中的正极、负极和隔膜的立体图。

[0070] 在图1中,在二次电池10中,将正极1和负极3隔着隔膜5层叠而成的层叠体收纳在外装材料6中。另外,正极极耳2A和负极极耳2B延伸设置到外装体6外。在图1中,图示了负极的层叠数为6且正极的层叠数为5的二次电池,但本公开中,负极和正极的层叠数不限定于此。

[0071] 在图3中,示出在厚度方向上交替配置正极1和负极3的结构。进而,在正极1与负极3之间配置隔膜5。在层叠各构件时,以多个正极极耳2A分别重叠且多个负极极耳2B分别重叠的方式配置多个正极1和负极3。将以这样的位置关系配置的正极1、负极3和隔膜5收纳在外装材料6中,再将电解液收纳在外装材料6中,然后通过热熔接等将开口部密封,由此得到图2所示的层压型二次电池10。

[0072] 外装材料上的温度测定点处的温度上升的标准偏差例如可以如下求出。首先,对于二次电池,将充电终止电压设为4.2V,以0.2C的电流进行恒流充电,接着,将放电终止电压设为2.5V,以5C的电流进行恒流放电。在该恒流放电时,测定外装材料上的7个点的温度。例如,在使用图2所示的层压型二次电池10进行温度测定的情况下,对由圆虚线表示的7个区域测定温度即可。此时,从掌握每个测定点的温度波动的观点出发,希望将相邻的测定点间的距离设为10mm以上。充电时的温度测定是在放电终止电压2.5V以0.2C的电流进行恒流放电,接着将充电终止电压设为4.2V以5C的电流进行恒流充电时的恒流充电时进行的。

[0073] 例如,在恒流充电和恒流放电时,对7个区域测定温度,求出各测定点的充电时的温度上升幅度(最大温度－最小温度)和放电时的温度上升幅度(最大温度－最小温度)。然后,可以根据放电时的温度上升幅度的各测定结果,求出高倍率放电时的温度上升的标准偏差σ。同样地,可以根据充电时的温度上升幅度的各测定结果,求出高倍率充电时的温度上升的标准偏差σ。

[0074] 以5C的电流对二次电池放电时,如果将外装材料上的温度测定点处的温度上升的标准偏差设为σ(℃)、并将电池的额定容量设为A(Ah),则σ/A为0.35(℃/Ah)以下,从倍率特性和循环特性的观点出发,优选为0.33(℃/Ah)以下,更优选为0.32(℃/Ah)以下,进一步优选为0.30(℃/Ah)以下。

[0075] 上述放电时的温度上升的标准偏差的下限没有特别限定,例如也可以为0.10(℃/

Ah)以上。

[0076] 以5C的电流对二次电池充电时,从倍率特性和循环特性的观点出发,外装材料上的温度测定点处的σ/A优选小于0.28(℃/Ah),更优选为0.25(℃/Ah)以下,进一步优选为0.20(℃/Ah)以下。

[0077] 上述充电时的温度上升的标准偏差的下限没有特别限定,例如也可以为0.05(℃/Ah)以上。

[0078] 作为二次电池的种类没有特别限定,可举出锂系二次电池、钠系二次电池、钾系二次电池、镁系二次电池、铝系二次电池等。其中,优选能够在高电压下实现高能量密度的锂系二次电池和能够实现低成本化的钠系二次电池。

[0079] 以下,作为一例,对于锂系二次电池的例子进行说明,但本公开不限定于此。

[0080] [正极]

[0081] 二次电池具备正极,所述正极具备正极集电体和配置在所述正极集电体上且含有正极活性物质的正极合剂层。

[0082] 正极集电体的材质只要是在高电位下不会氧化溶解且具有电子传导性的材料就没有特别限定,可以从铝、铜、镍、钛、不锈钢等中选择。正极集电体的状态没有特别限制,可以从箔、开孔箔、网眼等中选择。

[0083] 作为一例,使用铝箔作为正极集电体。

[0084] 如后所述,在正极集电体上涂敷含有正极活性物质和纤维状碳、进而根据需要含有炭黑、粘合剂、溶剂等的正极合剂层用组合物,使涂敷后的浆料干燥,接着进行压制,由此在正极集电体上形成正极合剂层。

[0085] 从能量密度和安全性的观点出发,正极合剂层的厚度可以为30μm以上,也可以为50μm～70μm,还可以为70μm～100μm。

[0086] 从能量密度和安全性的观点出发,正极合剂层的密度可以为2.0g/cm^3以上,也可以为3.0g/cm^3以上,还可以为3.0g/cm^3～4.0g/cm^3。

[0087] 从能量密度和安全性的观点出发,正极合剂层的单位面积重量可以为10.0mg/cm^2以上,也可以为10.0mg/cm^2～30.0mg/cm^2。

[0088] 每一片的平均电极面积(平均正极面积和平均负极面积)可以为20cm^2～10000cm^2,也可以为300cm^2～10000cm^2。

[0089] (正极活性物质)

[0090] 正极合剂层含有正极活性物质。作为正极活性物质,可以根据二次电池的种类适当选择,例如可举出含有锂、钠、钾、镁和铝中的至少一种的化合物。作为正极活性物质,可举出含有镍的氧化物、具有橄榄石型结构的磷酸盐等。在二次电池为锂系二次电池情况下,作为正极活性物质,可举出$LiNi_xMn_yCo_zAl_wO_2$(x、y、z、w≥0,x+y+z+w=1)、$LiMPO_4$(M为选自Fe、Co、Mn和Ni中的1种以上)、$LiMn_aNi_bO_4$(a、b≥0,a+b=2)等。

[0091] 正极活性物质优选含有$LiNi_xMn_yCo_zAl_wO_2$(x、y、z、w≥0,x+y+z+w=1)、或者含有$LiMPO_4$(M为选自Fe、Co、Mn和Ni中的1种以上)。

[0092] 作为$LiNi_xMn_yCo_zAl_wO_2$(x、y、z、w≥0,x+y+z+w=1),优选镍比例比较高,例如x≥0.5以上,更优选为$Li(Ni_xMn_yCo_z)O_2$(x≥0.5,y≤0.3,z≤0.3,x+y+z=1)。作为由$Li(Ni_xMn_yCo_z)O_2$(x≥0.5,y≤0.3,z≤0.3,x+y+z=1)表示的正极活性物质,例如可举出Li

$(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$、$Li(Ni_{0.7}Mn_{0.2}Co_{0.1})O_2$、$Li(Ni_{0.7}Mn_{0.1}Co_{0.2})O_2$、$Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O_2$、$Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O_2$和$Li(Ni_{0.5}Mn_{0.2}Co_{0.3})O_2$。

[0093] 作为由$LiMPO_4$(M为选自Fe、Co、Mn和Ni中的1种以上)表示的正极活性物质,例如可举出$LiFePO_4$、$LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$、$LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$、$LiCoPO_4$和$LiCo_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$。

[0094] 正极活性物质的至少部分表面也可以被无定形碳覆盖。作为用无定形碳覆盖的方法,可举出如下的公知方法等:加热正极活性物质,通过使烃气体在其中流动来进行CVD;混合碳前体和正极活性物质,在碳前体附着在正极活性物质的至少部分表面的状态下进行热处理,由此将碳前体碳化。

[0095] 从得到足够的容量比的观点出发,正极活性物质的一次粒径的数量基准累计粒度分布中的50%粒径(D_{n50})优选为0.01μm以上,更优选为0.02μm以上,进一步优选为0.03μm以上。

[0096] 从得到足够的倍率特性的观点出发,正极活性物质的一次粒径的数量基准累计粒度分布中的50%粒径(D_{n50})优选为2.0μm以下,更优选为1.7μm以下,进一步优选为1.5μm以下。

[0097] 正极活性物质的一次粒径的数量基准累计粒度分布中的50%粒径(D_{n50})可以是从电极的SEM照片和截面SEM照片中选出任意100个正极活性物质的一次粒子,通过将由图像识别软件得到的粒子的最大长度的测量结果进行算术平均来求出的。

[0098] 从粉体处理性优异且容易提高电极密度的观点出发,正极活性物质的二次粒子的数量基准累计粒度分布中的50%粒径(D_{n50})优选为0.5μm以上,D_{n50}更优选为1.0μm以上,进一步优选为2.0μm以上。

[0099] 从得到足够的倍率特性且在电极涂敷时不易产生异常凹凸的观点出发,正极活性物质的二次粒子的数量基准累计粒度分布中的50%粒径(D_{n50})优选为30.0μm以下,更优选为25.0μm以下,进一步优选为20.0μm以下。

[0100] 正极活性物质的二次粒径的数量基准累计粒度分布中的50%粒径(D_{n50})可以是从电极的SEM照片和截面SEM照片中选出任意100个正极活性物质的二次粒子,通过将由图像识别软件得到的粒子的最大长度的测量结果进行算术平均来求出的。

[0101] 在本公开中,正极活性物质的一次粒子是指在3000倍~30000倍的SEM照片中能够识别为一个粒子的粒子。

[0102] 在本说明书中,正极活性物质的二次粒子是由一次粒子的集合形成的块。正极活性物质的二次粒子可以根据SEM照片确认。

[0103] 在本说明书中,对于正极活性物质简称为"粒子"时,是指一次粒子或二次粒子。

[0104] 在正极合剂层中,从正极容量的观点出发,正极活性物质的含有率优选为90.0质量%以上,更优选为93.0质量%以上,进一步优选为95.0质量%以上。

[0105] 在正极合剂层中,从确保其他成分的量的观点出发,正极活性物质的含有率优选为98.0质量%以下,更优选为97.0质量%以下,进一步优选为96.5质量%以下。

[0106] (纤维状碳)

[0107] 正极合剂层含有纤维状碳。作为纤维状碳,可举出碳纤维(carbon fiber)、气相法碳纤维、单壁碳纳米管(SWCNT)、多壁碳纳米管(MWCNT)等的碳纳米管、碳纳米纤维等。从分散性优异、能够实现电极的低电阻化、能够合适地抑制高倍率放电时的温度上升波动的观

点出发,优选气相法碳纤维。

[0108] 另外,也可以将气相法碳纤维与其他纤维状碳、例如单壁碳纳米管(SWCNT)、多壁碳纳米管(MWCNT)等的碳纳米管组合。

[0109] 正极合剂层可以含有1种纤维状碳,也可以含有2种以上纤维状碳。

[0110] 从得到优异的循环特性和倍率特性的观点出发,纤维状碳的平均纤维直径优选为1nm～200nm,更优选为100nm～200nm,进一步优选为120nm～180nm。

[0111] 纤维状碳的平均纤维直径可以根据通过电极的SEM观察到的300根任意纤维的直径的算术平均值而求出。1根纤维的直径可以通过由SEM照片测定某纤维的任意10处的宽度,取其算术平均值而求出。

[0112] 在此,纤维的宽度是指与长度方向垂直的方向的纤维的尺寸。

[0113] 从得到优异的循环特性和倍率特性的观点出发,纤维状碳的平均纤维长度优选为1μm～20μm,更优选为3μm～15μm,进一步优选为4μm～10μm。

[0114] 纤维状碳的平均纤维长度可以如下地测定。首先,用溶剂洗涤电极,将粘合剂等除去后的粉体分散在分散介质中,使其在铝箔等之上展开后干燥,然后进行SEM观察,测定300根任意纤维的沿纤维轴的长度,通过取其算术平均值可以测定平均纤维长度。

[0115] 纤维状碳优选含有平均纤维直径为100nm～200nm、且平均纤维长度为3μm～15μm的纤维状碳,更优选含有平均纤维直径为100nm～200nm、且平均纤维长度为3μm～15μm的气相法碳纤维或碳纳米管。

[0116] 作为纤维状碳,具体而言,可举出VGCF(注册商标)-X(昭和电工株式会社制)、VGCF(注册商标)-H(昭和电工株式会社制)等。

[0117] 在正极合剂层中,从得到优异的循环特性和倍率特性的观点出发,纤维状碳的含有率优选为0.1质量%以上,更优选为0.3质量%以上,进一步优选为0.5质量%以上。

[0118] 在正极合剂层中,从确保正极容量的观点出发,纤维状碳的含有率优选为3.0质量%以下,更优选为2.0质量%以下,进一步优选为1.0质量%以下。

[0119] 在正极合剂层中,在纤维状碳含有气相法碳纤维和单壁碳纳米管(SWCNT)、多壁碳纳米管(MWCNT)等的碳纳米管的情况下,气相法碳纤维与碳纳米管的比率没有特别限定。从高倍率充放电时的循环特性的观点出发,例如,气相法碳纤维:碳纳米管可以为20:1～1:1,可以为10:1～1:1,也可以为5:1～2:1。

[0120] (炭黑)

[0121] 正极合剂层还可以含有炭黑。炭黑被用作二次电池的导电助剂。作为炭黑,例如可举出DENKA Black(注册商标,DENKA株式会社制)、C-NERGY(注册商标)Super C45、C65(イメリスグラファイト&カーボン制)和科琴黑(ケッチェンブラックインターナショナ制)。

[0122] 炭黑的一次粒径也可以为10nm～100nm。在此所说的一次粒子是指被称为聚集体的念珠状结构内的、相当于念珠的一粒珠子的部分。如果炭黑的一次粒径在该范围内,则具有均匀地分散在活性物质表面的倾向。从提高分散性的观点出发,炭黑的一次粒径优选为20nm～80nm,更优选为30nm～70nm。

[0123] 炭黑的一次粒径可以通过从电极的SEM照片和截面SEM照片中选出任意100个炭黑的一次粒子,通过将由图像识别软件得到的粒子的最大长度的测量结果进行算术平均来求得。

[0124] 在正极合剂层含有炭黑的情况下,从得到优异的循环特性和倍率特性的观点出发,炭黑的含有率优选为0.2质量%以上,更优选为0.6质量%以上,进一步优选为1.0质量%以上。

[0125] 在正极合剂层中,从确保正极容量的观点出发,炭黑的含有率优选为6.0质量%以下,更优选为4.0质量%以下,进一步优选为2.0质量%以下。

[0126] 在正极合剂层含有炭黑的情况下,从通过两者的复合化使正极合剂层进一步低电阻化的观点出发,炭黑和纤维状碳的质量比(炭黑:纤维状碳)优选为1:5~5:1,更优选为1:4~4:1,进一步优选为1:1~3:1。

[0127] (粘合剂)

[0128] 正极合剂层也可以含有粘合剂。作为粘合剂,可以合适地使用通常的锂离子二次电池用的正极合剂层中使用的粘合剂。作为粘合剂,例如可举出聚偏二氟乙烯(PVdF)和聚四氟乙烯(PTFE)。

[0129] 在正极合剂层含有粘合剂的情况下,从得到作为粘合剂的功能的观点出发,粘合剂的含有率优选为1.0质量%以上,更优选为1.5质量%以上,进一步优选为2.0质量%以上。

[0130] 在正极合剂层中,从抑制正极的电阻增加的观点出发,粘合剂的含有率优选为5.0质量%以下,更优选为4.5质量%以下,进一步优选为4.0质量%以下。

[0131] (其他成分)

[0132] 正极合剂层除了上述以外,还可以含有分散剂、添加剂等其他成分。例如,也可以含有用于分散正极活性物质的各种分散剂、用于对正极活性物质进行表面修饰的试剂等。

[0133] [负极]

[0134] 二次电池具备负极,所述负极具备负极集电体和配置在所述负极集电体上且含有负极活性物质的负极合剂层。

[0135] 负极集电体的材质只要是具有电子传导性的材料就没有特别限制,可以从铝、铜、镍、钛、不锈钢等中选择。负极集电体的状态没有特别限制,可以从箔、开孔箔、网眼等中选择。

[0136] 作为一例,使用铜箔作为负极集电体。

[0137] 如后所述,在负极集电体上涂敷含有负极活性物质、进而根据需要含有导电助剂、粘合剂、溶剂等的负极合剂层用组合物,使涂敷后的浆料干燥,接着进行压制,由此在负极集电体上形成负极合剂层。

[0138] 从能量密度和安全性的观点出发,负极合剂层的厚度可以为30μm以上,也可以为50μm~100μm,还可以为100μm~150μm。

[0139] 从能量密度和安全性的观点出发,负极合剂层的密度可以为1.3g/cm^{3}以上,也可以为1.5g/cm^3~2.0g/cm^3。

[0140] 从能量密度和安全性的观点出发,负极合剂层的单位面积重量可以为5.0mg/cm^{2}以上,也可以为10.0mg/cm^2~20.0mg/cm^2。

[0141] (负极活性物质)

[0142] 负极合剂层含有负极活性物质。作为负极活性物质,可举出Si、SiO_x($0<x\leq2$)、软碳、硬碳、石墨、硅与碳的复合物、$Li_4Ti_5O_{12}$、金属Li等。其中,负极活性物质优选含有石墨。

另外,负极活性物质的至少部分表面也可以被无定形碳覆盖。

[0143] (导电助剂)

[0144] 负极合剂层也可以含有导电助剂。作为导电助剂,可举出前述的纤维状碳、炭黑、石墨烯等的碳材料等。

[0145] (粘合剂)

[0146] 负极混合剂层也可以含有粘合剂。作为粘合剂的例子,除了可以与正极合剂层同样地使用PVdF、PTFE等之外,还可以使用苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)、聚丙烯酸(PAA)等。

[0147] (外装材料)

[0148] 作为收纳正极和负极的外装材料,只要能够收纳正极和负极并根据需要收纳隔膜和电解液、或固体电解质等,就没有限定。作为外装材料,例如可举出通常市售的电池包、18650型的圆筒型单元、用铝包装材料包装的形态的材料等,可以自由设计使用外装材料。

[0149] (隔膜)

[0150] 二次电池也可以在正极与负极之间具备隔膜。作为隔膜,可以从一般的二次电池中可以使用的隔膜中自由选择,例如可举出聚乙烯或聚丙烯制的微多孔膜等。也可以使用将SiO_2、Al_2O_3等粒子作为填料混合的隔膜、使这些粒子附着在表面的隔膜等。

[0151] (电解液)

[0152] 在二次电池中,电解液也可以被收纳在外装材料中。作为电解液没有特别限制,可以优选使用通常的二次电池中可以使用的电解液。例如,可以使用溶解有0.5mol/L～2.0mol/L的锂盐的有机溶剂。

[0153] 作为锂盐,可举出$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、LiFSI等。

[0154] 作为有机溶剂,可举出碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DEC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸亚丙酯(PC)等。有机溶剂也可以适当选择在此举出的物质及除此以外的物质将它们混合使用。另外,作为电解液的添加剂,可举出碳酸亚乙烯酯(VC)、丙磺内酯(PS)、氟代碳酸亚乙酯(FEC)。使用添加剂的情况下,相对于有机溶剂100质量%,添加剂的含有率优选为0.01质量%～20质量%,更优选为0.1质量%～10质量%,进一步优选为0.5质量%～5质量%。

[0155] (离子液体)

[0156] 可以将离子液体用作电解质,也可以将离子液体与前述有机溶剂组合使用。作为离子液体没有特别限定,例如可举出咪唑阳离子、吡咯烷鎓阳离子、哌啶鎓阳离子、铵阳离子等阳离子与双(三氟甲烷)磺酰胺阴离子等的阴离子的组合。

[0157] (固体电解质)

[0158] 也可以将固体电解质用作电解质。在使用固体电解质的情况下,变得不需要隔膜,可以形成用固体电解质夹持正极和负极的形式的电池(例如全固体型锂离子二次电池)。

[0159] 作为固体电解质,可举出聚合物电解质、无机固体电解质等。作为聚合物电解质没有特别限定,例如可举出在聚环氧乙烷等的聚合物中含浸有上述锂盐的聚合物电解质。作为无机固体电解质没有特别限定,例如可举出$Li_{13}Ti_{1.7}Al_{0.3}(PO_4)_3$、$Li_2S$-$P_2S_5$等。

[0160] 本公开的二次电池具备的正极是通过在正极集电体上涂敷含有正极活性物质和纤维状碳并进一步根据需要含有炭黑、粘合剂、溶剂等的正极合剂层用组合物,使涂敷后的

浆料干燥,接着,通过进行压制而在正极集电体上形成正极合剂层来得到的。

[0161] [正极合剂层用组合物]

[0162] 本公开的正极合剂层用组合物是用于形成含有正极活性物质的正极合剂层的正极合剂层用组合物,所述正极合剂层用组合物含有纤维状碳。而且,形成一种具备正极、负极和收纳所述正极和所述负极的外装材料的二次电池,所述正极具备使用本公开的正极合剂层用组合物形成的正极合剂层,所述二次电池具有所述正极和所述负极在厚度方向上层叠多个的结构,形成这种二次电池时,在以5C的电流将所述二次电池从满充电状态放电至放电终止电压时,将所述外装材料上的温度测定点处的温度上升的标准偏差设为σ(℃),并将电池的额定容量设为A(Ah)时,σ/A为0.35(℃/Ah)以下。

[0163] 由此,通过使用本公开的正极合剂层用组合物,能够制作倍率特性和循环特性优异的二次电池。

[0164] 本公开的正极合剂层用组合物所含的正极活性物质和纤维状碳、以及根据需要含有的炭黑、粘合剂等的优选构成,与上述本公开的二次电池的项目中说明的优选构成相同。

[0165] 本公开的正极合剂层用组合物也可以含有溶剂。作为溶剂没有特别限定,例如可举出N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)。

[0166] 本公开的正极合剂层用组合物例如可以如下制备。

[0167] 工序(1):称量正极活性物质、纤维状碳,进而根据需要称量炭黑、粘合剂等,一边加入溶剂一边将它们混合。

[0168] 工序(2):一边向上述工序(1)中得到的混合物中加入溶剂一边混炼,得到适当粘度的正极合剂层用组合物。

[0169] 进而,也可以使用刮刀或涂敷机,在正极集电体上涂敷正极合剂层用组合物,将涂敷有正极合剂层用组合物的正极集电体置于加热板等加热装置上,由此使溶剂干燥。然后,进行真空干燥,除去残留的溶剂。将除去溶剂而得到的生成物用辊压机、单轴压机等压制成形,由此得到正极。

[0170] [正极]

[0171] 本公开的正极具备正极集电体和配置在所述正极集电体上且含有正极活性物质的正极合剂层,正极合剂层含有纤维状碳。而且,形成具备本公开的正极、负极以及收纳所述正极和所述负极的外装材料的二次电池,所述二次电池具有所述正极和所述负极在厚度方向上层叠多层的结构,形成这种二次电池时,在以5C的电流将所述二次电池从满充电状态放电至放电终止电压时,将所述外装材料上的温度测定点处的温度上升的标准偏差设为σ(℃),并将电池的额定容量设为A(Ah)时,σ/A为0.35(℃/Ah)以下。由此,通过使用本公开的正极,能够制造倍率特性和循环特性优异的二次电池。

[0172] 本公开的正极例如可以使用本公开的正极合剂层用组合物制备。

[0173] 各电极可以在层叠后进行封装使用。另外,可以将单电池串联连接,作为蓄电池、模块等使用。

[0174] 本公开的二次电池可以用作智能电话、平板PC、便携式信息终端等电子设备的电源;电动工具、吸尘器、电动自行车、无人机、电动汽车等的电动机的电源;通过燃料电池、太阳能发电、风力发电等得到的电力的储存等。

[0175] 实施例

[0176] 以下,通过实施例对本公开具体说明,但本公开的范围不限定于这些实施例。

[0177] [实施例1]

[0178] (正极的制作)

[0179] 称量NMP溶液并用混炼机混合,所述NMP溶液含有96.5质量份作为正极活性物质的NMC811($Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$)、1.0质量份炭黑(一次粒子的$D_{n50}$:100nm)、0.5质量份平均纤维直径150nm且平均纤维长度6μm的纤维状碳和2.0质量份的PVdF。然后,一边适当添加NMP一边用混炼机混合,制备出调整了粘度的正极用浆料。

[0180] 再者,正极活性物质NMC811的一次粒子的数量基准累计粒度分布中的50%粒径(D_{n50})为0.5μm,二次粒子的数量基准累计粒度分布中的50%粒径(D_{n50})为10.1μm。

[0181] 使用辊涂机将所述正极用浆料涂敷在厚度20μm的铝箔上并使其干燥后,再进行真空干燥,得到正极片。通过辊压,使正极合剂层的厚度为53μm,正极合剂层的密度为3.2g/cm^3。

[0182] (负极的制作)

[0183] 称量95.7质量份作为负极活性物质的石墨粒子、1.3质量份作为导电助剂的炭黑(一次粒子的D_{n50}:50nm)、含有1.5质量份羧甲基纤维素(CMC)作为粘合剂的浓度2质量%的CMC水溶液和1.5质量份的POLYSOL(注册商标、昭和电工公司制),将它们用混炼机混合,得到负极用浆料。作为石墨粒子,使用了体积基准的累计粒度分布中的50%粒径(D_{v50})为14μm的石墨粒子。

[0184] 使用辊涂机将所述负极用浆料涂敷在厚度为20μm的铜箔上并使其干燥后,再进行真空干燥,得到负极片。通过辊压,使负极合剂层的厚度为88μm,负极合剂层的密度为1.4g/cm^3。

[0185] (层压型全单元(full cell)的制作)

[0186] 在保持露点为-80℃以下的干燥氩气气氛的手套箱内,如下所述地制作了实施例1的评价用的层压型全单元。

[0187] 对在上述正极的制作和负极的制作中得到的正极片和负极片进行冲裁,得到面积20cm^2的正极和负极。分别在正极的Al箔上安装Al极耳,并在负极的Cu箔上安装Ni极耳。将作为隔膜的聚丙烯制微多孔膜夹在负极与正极之间,得到具备多个负极和多个正极并在负极与正极之间配置有隔膜的层叠单元。将层叠单元除了极耳以外整个用铝层压包装材料包住,向其中注入2890μL的电解液。然后,通过热熔接将开口部密封,制作了作为二次电池的评价用的层压型全单元。再者,电解液是在以3:5:2的体积比混合有碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸二甲酯而成的溶剂中混合碳酸亚乙烯酯(VC)以使其达到1质量%,在该混合液中进一步溶解电解质$LiPF_6$以使其浓度达到1.2mol/L的液体。另外,评价用的层压型全单元的设计容量为1000mAh。

[0188] 另外,如表1所示,使用负极和正极的层叠数不同的层叠单元,分别制作容量比(负极/正极)和正极合剂层的单位面积重量不同的评价用的层压型全单元。

[0189] [比较例1]

[0190] (正极的制作)

[0191] 称量含有96.5质量份作为正极活性物质与实施例1中使用的物质相同的NMC811($Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$)、1.5质量份与实施例1中使用的物质相同的炭黑和2.0质量份PVdF

的NMP溶液,并用混炼机混合。然后,一边适当添加NMP一边用混炼机混合,制备出调整了粘度的正极用浆料。使用比较例1中制备的正极用浆料,与实施例1同样地制作正极片。

[0192] (层压型全单元的制作)

[0193] 使用比较例1中制作的正极片和实施例1中制作的负极片,与实施例1同样地制作评价用的层压型全单元。

[0194] 另外,与实施例1同样,如表1所示,使用负极和正极的层叠数不同的层叠单元,分别制作容量比(负极/正极)和正极合剂层的单位面积重量不同的评价用的层压型全单元。

[0195] 对制作的层压型全单元进行老化处理。

[0196] (层压型全单元的充放电评价)

[0197] 对于上述老化后的层压型全单元(正极合剂层的单位面积重量为17.0mg/cm^2,容量比(负极/正极)为1.1,负极8层且正极7层),将终止电压设为4.2V,以0.2C的电流进行恒流充电。接着,将终止电压设为2.5V,以5C的电流进行恒流放电。在该恒流放电时,测定外装材料上的7个点的温度。接着,将终止电压设为2.5V,以0.2C的电流进行恒流放电。接着,将终止电压设为4.2V,以5C的电流进行恒流充电。在该恒流充电时,测定外装材料上的7个点的温度。在对层压型全单元俯视时,温度测定部位为外装材料的(1)中央部、(2)中央左上部(左极耳下部)、(3)中央右上部(右极耳下部)、(4)中央左部、(5)中央右部、(6)中央左下部、(7)中央右下部。

[0198] 测定恒流充电和恒流放电时的外装材料上的7个点的温度,求出各测定点的充电时的温度上升幅度(最大温度－最小温度)和放电时的温度上升幅度(最大温度－最小温度),求出温度测定点的温度上升的标准偏差σ。进而,将电池的额定容量设为A(Ah),求出σ/A(℃/Ah)。将结果示于表2和表3。

[0199] (初始DCR的测定)

[0200] 对于上述老化后的层压型全单元(正极合剂层的单位面积重量为11.0mg/cm^2、17.0mg/cm^2或24.5mg/cm^2,容量比(负极/正极)为1.1,负极8层且正极7层),在25℃的恒温槽内以1C的电流进行1次恒流充放电后,成为满充电状态,然后以0.1C放电至第1次循环的一半的放电容量。中止30分钟后,以1000mA进行5秒钟的放电。通过欧姆定律(R＝ΔV/1),根据此时的电压下降量求出电池的内阻(soc＝50％时的DCR)。将结果示于表3和图4。

[0201] (DCR变化的评价)

[0202] 对于上述初始DCR测定后的层压型全单元,如下所述地测定第100次、200次、300次、400次、500次和600次循环的DCR,在基准(图5中,比较例1的初始DCR的值)为100％时,求出各循环中的DCR变化(％)。

[0203] 具体而言,在25℃的恒温槽内以1C的电流反复进行预定次数的恒流充放电后,使其成为满充电状态,然后以0.1C放电至第1次循环的一半的放电容量。中止30分钟后,以1000mA进行5秒钟放电。通过欧姆定律(R＝ΔV/1),根据此时的电压下降量将电池的内阻(soc＝50％时的DCR)作为各循环中的DCR。

[0204] 循环如下地进行:对上述层压型全单元,在25℃的恒温槽内将终止电压设为4.2V,以1C的电流进行恒流充电,接着,将终止电压设为2.8V,以1C的电流进行恒流放电。在上述各循环中的DCR测定之前的、用于达到满充电状态的充电操作以及用于使soc达到50％的放电操作没有计入循环数。在各循环的DCR测定后,从1C的充电重新开始充放电操作,将充放

电重新开始后的循环数加到到目前为止的循环数上进行计数。

[0205] 将结果示于表3和图5。

[0206] 表3所示的DCR变化(%)对于实施例1是指相对于实施例1的初始DCR值的增加率，对于比较例1是指相对于比较例1的初始DCR值的增加率。

[0207] (倍率特性的评价)

[0208] 对于正极合剂层的单位面积重量为17.0mg/cm^{2}或24.5mg/cm^{2}的老化后的层压型全单元，评价了在25℃的恒温槽内使电流值在0.1C～1.0C的范围变更时的充电容量比的变化。具体而言，在0.1C的条件下进行恒流充放电后，进行各倍率下的恒流充电，求出充电容量。然后，求出将0.1C下的充电容量设为100%时的0.2C、0.5C或1.0C下的充电容量比(%)。将结果示于表3以及图6和图7。充电容量比的值越高，倍率特性就越优异。在表3中，示出1.0C下的充电容量相对于0.1C下的充电容量之比(%)。

[0209] 表1

[0210]

	实施例1			比较例1		
正极合剂层的单位面积重量(mg/cm^2)	11.0	17.0	24.5	11.0	17.0	24.5
正极的层叠数	10	7	5	10	7	5
负极的层叠数	11	8	6	11	8	6
容量比(负极/正极)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1

[0211] 表2

[0212]

		温度上升幅度(℃)							温度上升幅度的平均值(℃)
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	
实施例1	放电	5.8	4.9	4.9	5.3	5.3	5.2	5.1	5.21
	充电	4.4	4.0	3.9	4.2	4.1	3.9	3.9	4.06
比较例1	放电	7.4	6.2	6.4	6.7	7.0	6.6	6.8	6.73
	充电	4.9	4.1	4.4	4.5	4.4	4.1	4.1	4.36

[0213] 表3

[0214]

		温度上升幅度的平均值(℃)	σ/A(℃/Ah)	初始DCR(mΩ)			充电容量比(%)		DCR变化(%)
正极合剂层的单位面积重量(mg/cm^2)		17.0		11.0	17.0	24.5	17.0	24.5	17.0
实施例1	放电	5.21	0.31	29.1	35.5	42.2	91.3	88.2	77.1
	充电	4.06	0.19	29.5	36.7	53.0	–	–	–
比较例1	放电	6.73	0.39	32.4	40.5	51.0	86.9	86.6	87.8
	充电	4.36	0.29	32.5	41.4	44.7	–	–	–

[0215] 如表2和表3所示，确认了通过降低高倍率放电时的温度上升的标准偏差，初始DCR的值降低。

[0216] 进而，确认了通过降低高倍率放电时的温度上升的标准偏差，如图4所示正极单位面积重量增加，也就是说，有能量密度越大，DCR的降低比例就越增加的倾向。

[0217] 另外,确认了通过降低高倍率放电时的温度上升的标准偏差,如图5所示有循环数增加时的DCR上升得到抑制的倾向。由该结果推测,多次循环后的容量等其他循环特性也同样优异。

[0218] 如表3以及图6和图7所示,确认了通过降低高倍率充电时的温度上升的标准偏差,高倍率时的充电容量比的降低得到抑制,有倍率特性优异的倾向。

[0219] [实施例2]

[0220] (正极的制作)

[0221] 称量NMP溶液并用混炼机混合,所述NMP溶液含有96.5质量份作为正极活性物质的NMC811($Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$)、1.1质量份炭黑(一次粒子的$D_{n50}$:100nm)、0.3质量份平均纤维直径150nm且平均纤维长度为6μm的纤维状碳、0.1质量份多壁碳纳米管(MWCNT)和2.0质量份的PVdF。然后,一边适当添加NMP一边用混炼机混合,制备出调整了粘度的正极用浆料。

[0222] 再者,正极活性物质NMC811的一次粒子的数量基准累计粒度分布中的50%粒径(D_{n50})为0.5μm,二次粒子的数量基准累计粒度分布中的50%粒径(D_{n50})为10.1μm。

[0223] 使用辊涂机将所述正极用浆料涂敷在厚度20μm的铝箔上并使其干燥后,再进行真空干燥,得到正极片。通过辊压,使正极合剂层的厚度为53μm,正极合剂层的单位面积重量为11.3mg/cm^2,正极合剂层的密度为3.2g/cm^3。

[0224] (负极的制作)

[0225] 按照与实施例1同样的顺序得到负极用浆料。

[0226] 使用辊涂机将所述负极用浆料涂敷在厚度为20μm的铜箔上并使其干燥后,再进行真空干燥,得到负极片。通过辊压,使负极合剂层的厚度为88μm,负极合剂层的单位面积重量为8mg/cm^2,负极合剂层的密度为1.4g/cm^3。

[0227] (层压型全单元的制作)

[0228] 在保持露点为-80℃以下的干燥氩气气氛的手套箱内,如下所述地制作实施例2的评价用的层压型全单元。

[0229] 对在上述正极的制作和负极的制作中得到的正极片和负极片进行冲裁,得到面积20cm^2的正极和负极。分别在正极的Al箔上安装Al极耳,并在负极的Cu箔上安装Ni极耳。将作为隔膜的聚丙烯制微多孔膜夹在负极与正极之间,得到具备5片负极和4片正极且在负极与正极之间配置有隔膜的层叠单元。将层叠单元除了极耳以外整个用铝层压包装材料包住,向其中注入1800μL的电解液。然后,通过热熔接将开口部密封,制作作为二次电池的评价用的层压型全单元。再者,电解液是在以3:5:2的体积比混合碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸二甲酯而成的溶剂中混合碳酸亚乙烯酯(VC)以使其达到1质量%,在该混合液中进一步溶解电解质$LiPF_6$以使其浓度达到1.2mol/L的液体。另外,评价用的层压型全单元的设计容量为570mAh,容量比(负极/正极)为1.1。

[0230] [比较例2]

[0231] 除了使正极合剂层的单位面积重量为11.3mg/cm^2、并使负极合剂层的单位面积重量为8mg/cm^2以外,与比较例1同样地制作正极片和负极片。

[0232] (层压型全单元的制作)

[0233] 使用在比较例2中制作的正极片和在比较例2中制作的负极片,与实施例2同样地制作评价用的层压型全单元。

[0234] 对实施例2和比较例2中制作的层压型全单元进行预充电和老化处理。

[0235] 将层压型全单元放入设定为45℃的恒温槽内,在CC/CV的0.03C 3.4V0.01C截止的条件下进行预充电。在预充电后进行排气。

[0236] 老化处理如下进行。首先,在45℃且CC/CV 0.1C 4.2V 0.02C截止的条件下进行初次充电。初次充电后将层压型全单元保持12小时,进行排气。接着,在25℃且CC 0.1C、2.8V的条件下进行初次放电。然后,在25℃且CC/CV 0.2C 4.2V 0.05C截止的条件下进行第2次充电,在25℃且CC 0.2C、2.8V的条件下进行第2次放电。

[0237] (层压型全单元的充放电评价)

[0238] 对于上述老化后的层压型全单元,与实施例1同样地求出σ/A(℃/Ah),结果在实施例2中为0.32(℃/Ah),在比较例2中为0.39(℃/Ah)。

[0239] 对于上述老化后的层压型全单元,反复进行在45℃且CC 6C、4.2V截止的条件下进行充电、接着在45℃且CC 5C、2.8V截止的条件下进行放电的高倍率下的充放电处理。将循环试验的结果示于图8和图9。

[0240] 如图8所示,在实施例2中,尽管单元容量与比较例2相同,但高倍率下的循环特性优异。在比较例2中,放电容量维持率从大约230次循环开始急剧下降,而在实施例2中,即使在以高倍率进行400次循环的充放电的情况下,放电容量维持率的下降也是缓慢的。

[0241] 图9中表示将0.2C充放电下的放电容量设为100%时的5C充放电时的放电容量的比例。在实施例2中,高倍率下的充放电的放电容量下降比比较例2小,高倍率下的放电容量优异。

[0242] 图10和图11表示实施例2和比较例2中进行高倍率下的充放电处理时的电压曲线。如图10所示,在比较例2中,从循环初期开始,显示IR降大的电压曲线,与循环经过相伴的劣化大。另一方面,如图11所示,在实施例2中,IR降小,与循环经过相伴的电压曲线的变化小。

[0243] 对于进行了400次循环的高倍率充放电后的实施例2和比较例2,在25℃且CC/CV 0.2C、4.2V、0.05C截止的条件下进行充电,接着在25℃且CC 0.2C、2.8V截止的条件下进行放电。将结果示于图12。

[0244] 如图12所示,即使在400次循环后,在实施例2中也几乎没有确认到容量劣化,电压曲线的形状也良好。另一方面,在比较例2中显示容量小、电阻高的曲线形状,确认到单元的劣化。

[0245] 在2022年11月9日提出申请的日本专利申请2022-179914的公开内容通过引用其整体被引入本说明书中。

[0246] 本说明书记载的全部文献、专利申请和技术标准,与具体而分别记载通过参照引入各个文献、专利申请和技术标准的情况相同程度地通过参照引入本说明书中。

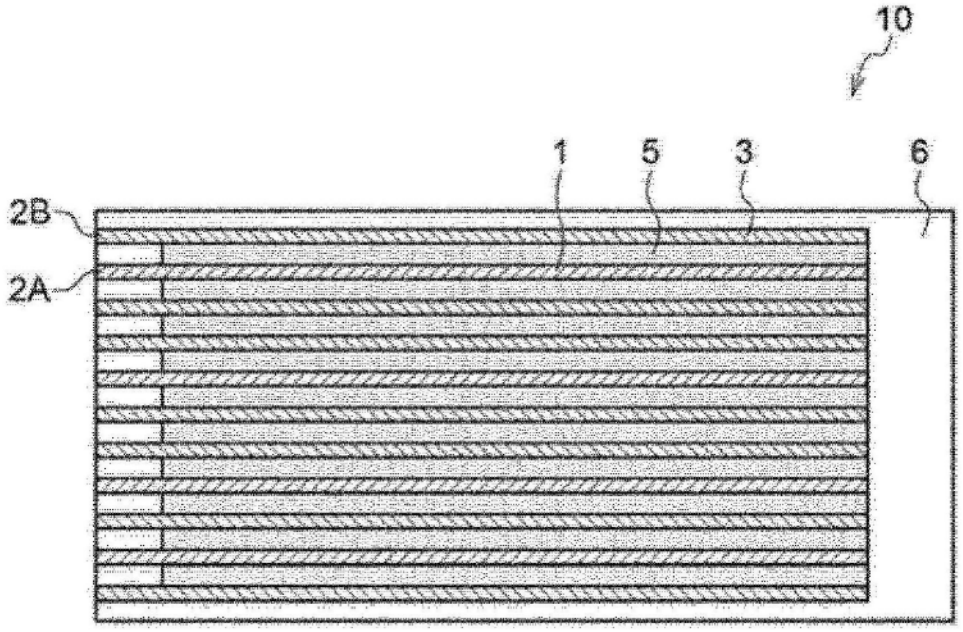


图1

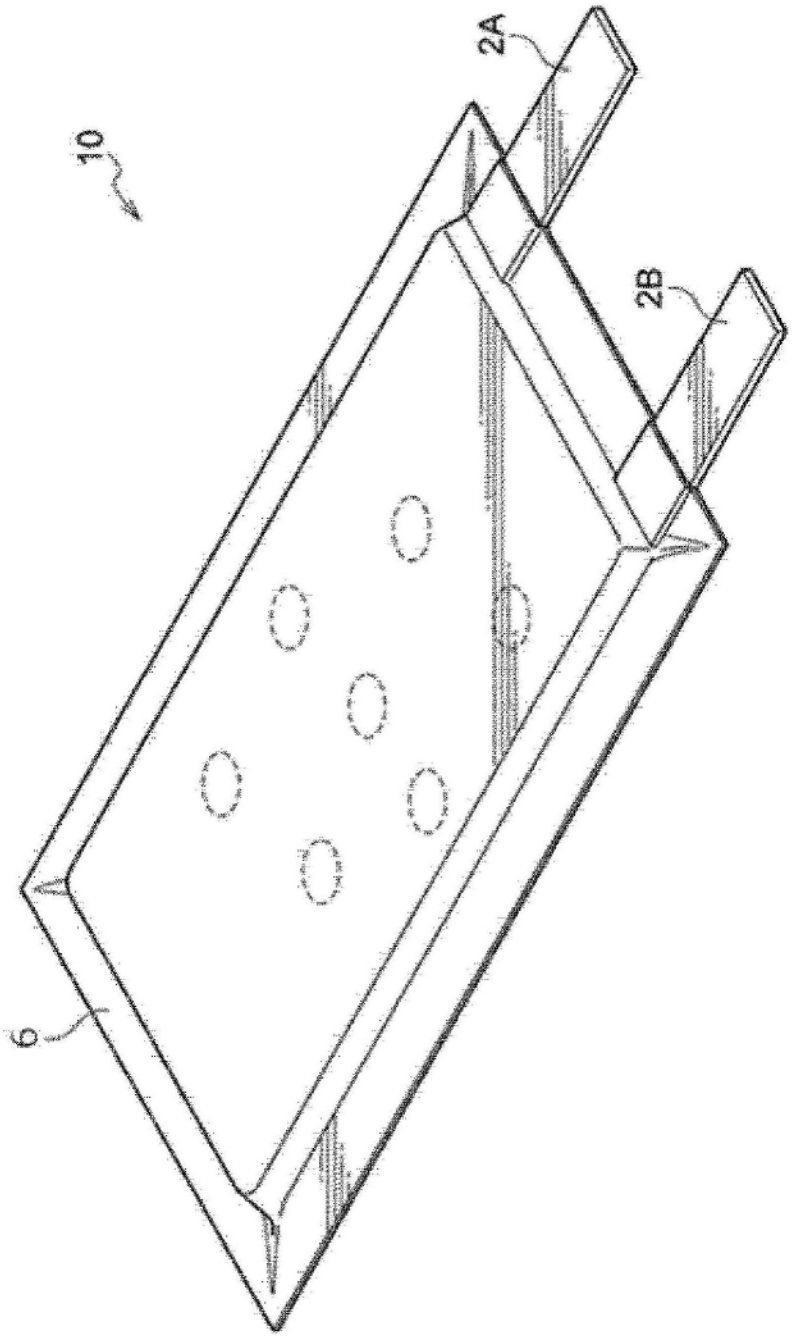


图2

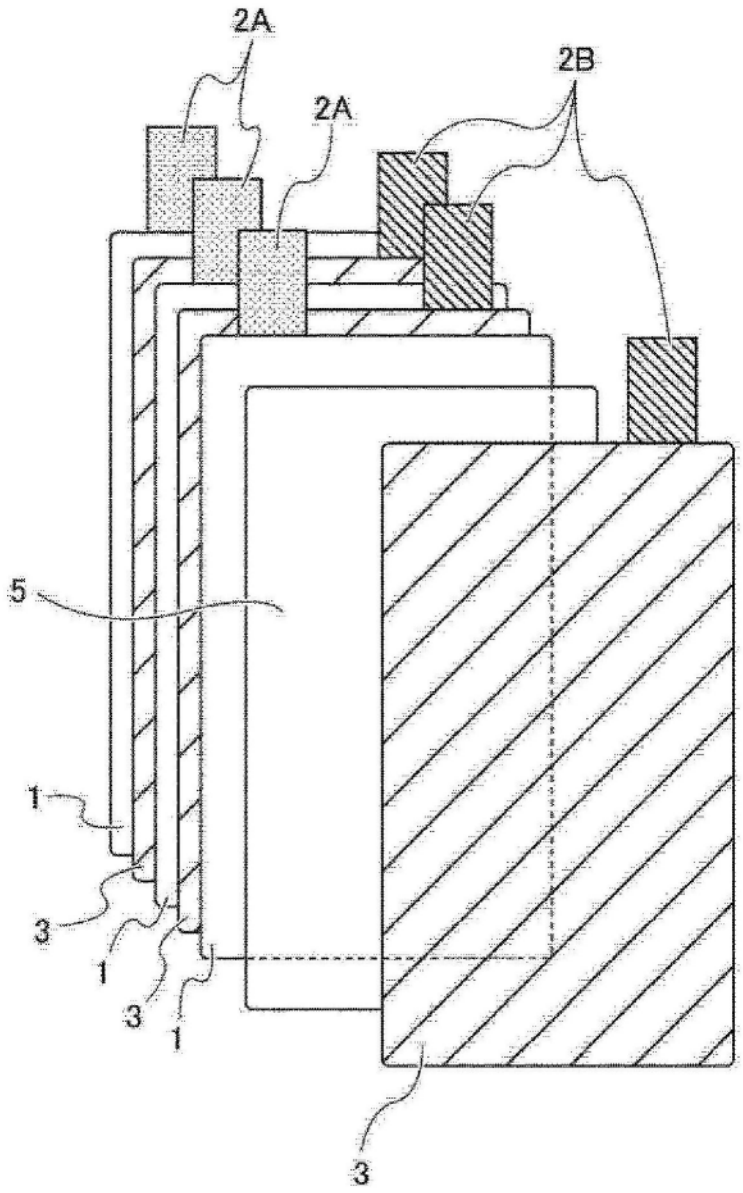

2A
2A
2B
5
1
3
1
3
1
3

图3

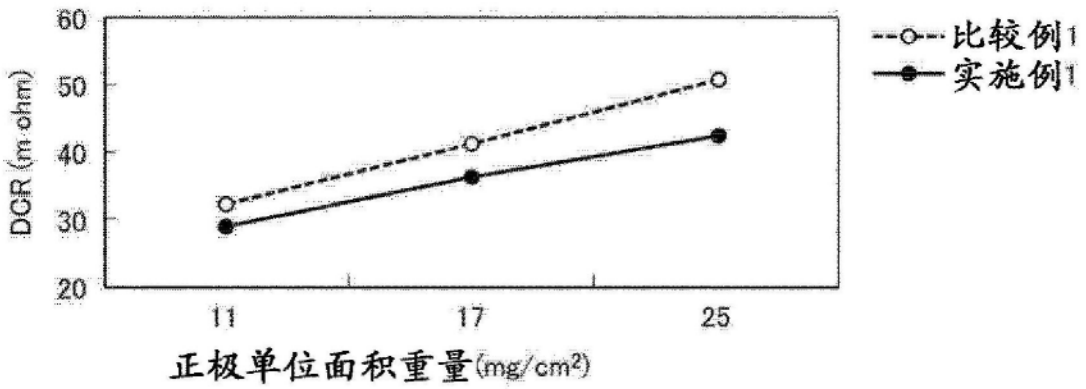

60
50
40
30
20
DCR (m-ohm)
11
17
25
正极单位面积重量(mg/cm²)
比较例1
实施例1

图4

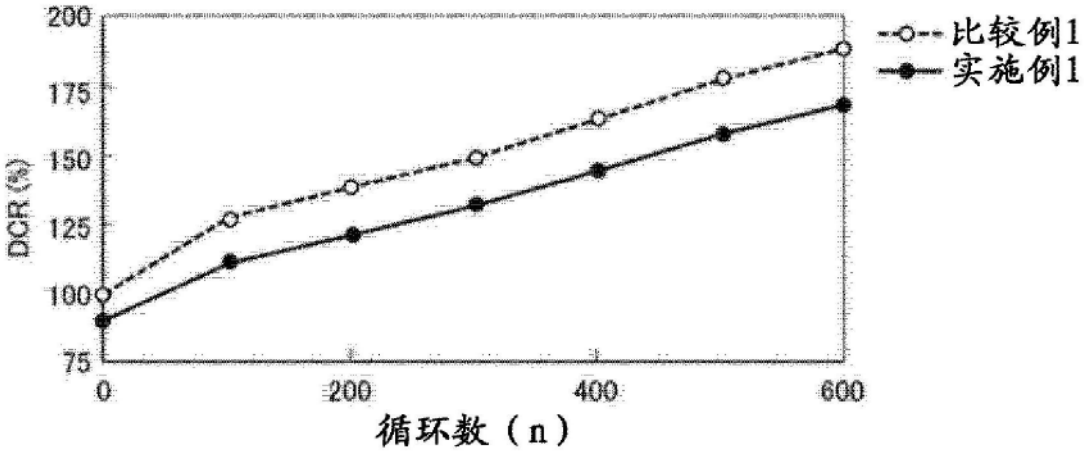

200
175
150
125
100
75
DCR (%)
0
200
400
600
循环数（n）
比较例1
实施例1

图5

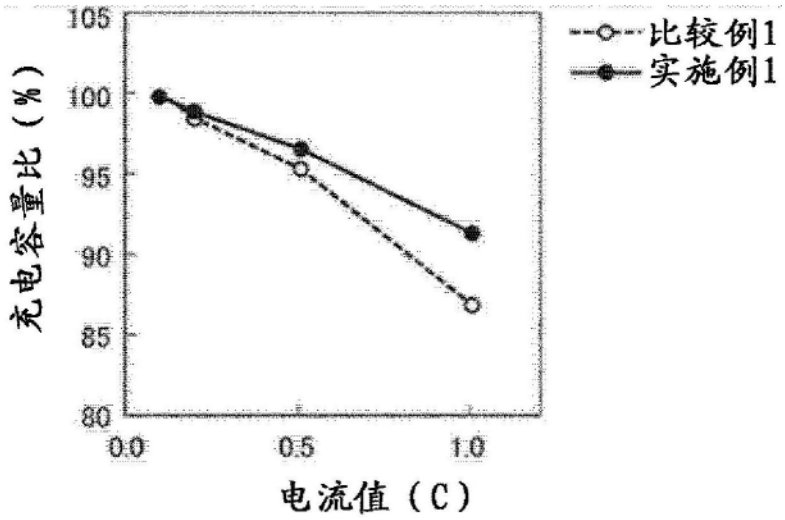

105
100
95
90
85
80
充电容量比（%）
0.0
0.5
1.0
电流值（C）
比较例1
实施例1

图6

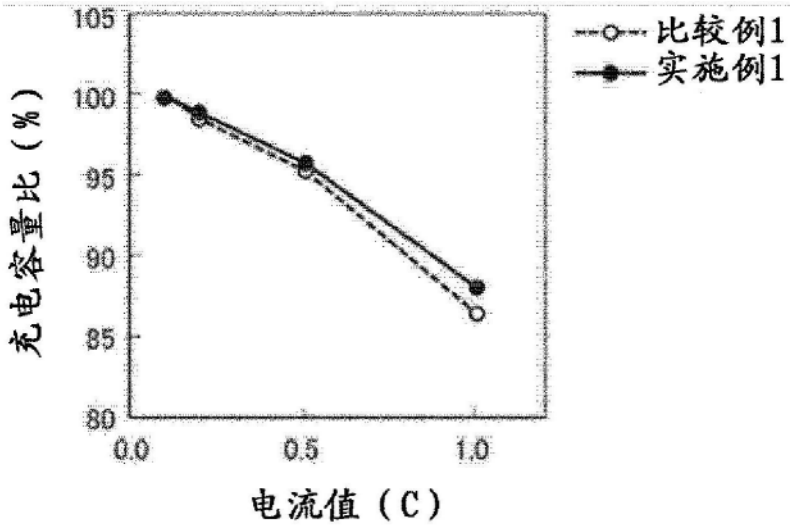

比较例1
实施例1
充电容量比（%）
105
100
95
90
85
80
0.0
0.5
1.0
电流值（C）

图7

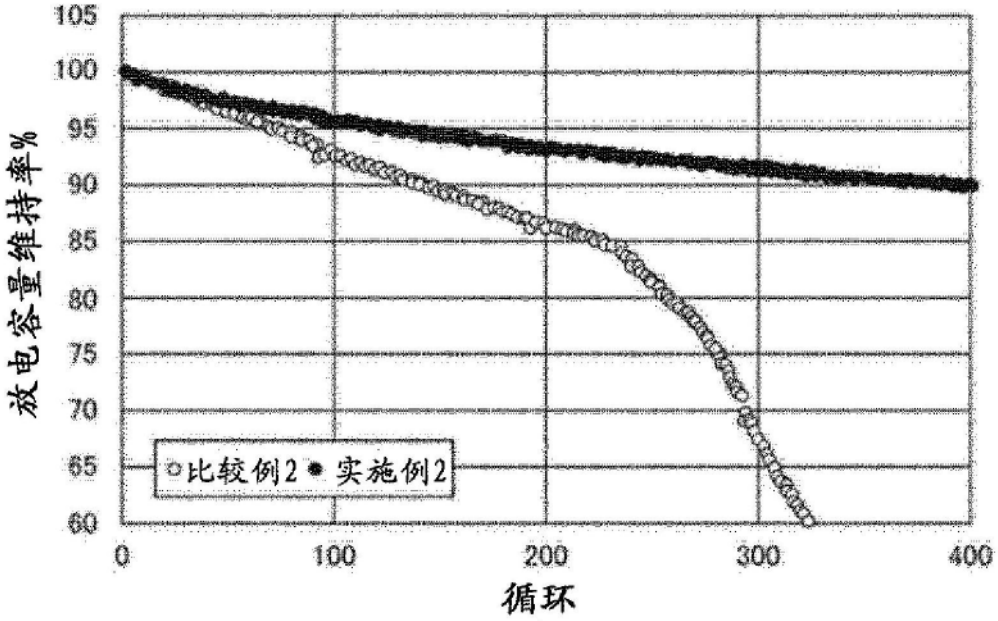

放电容量维持率%
105
100
95
90
85
80
75
70
65
60
比较例2
实施例2
0
100
200
300
400
循环

图8

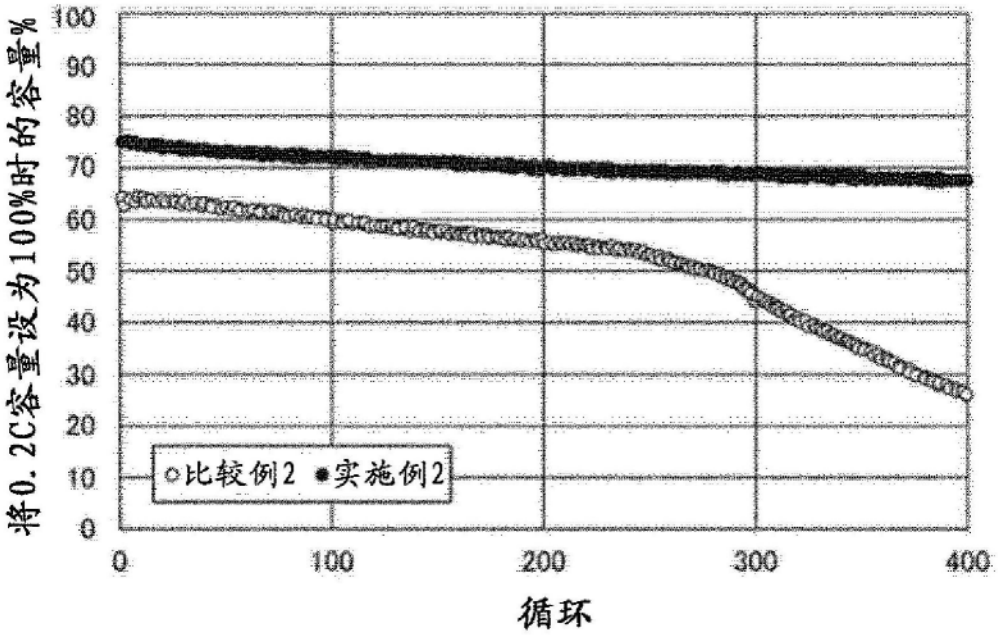

将0.2C容量设为100%时的容量%
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
○比较例2 ●实施例2
0
100
200
300
400
循环

图9

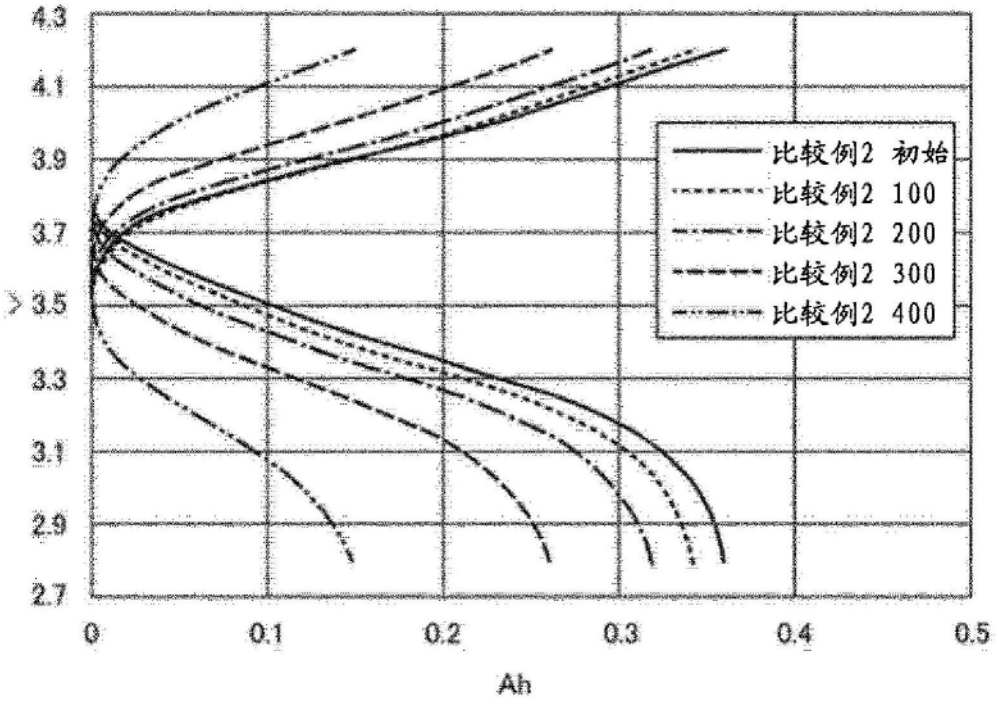

4.3
4.1
3.9
3.7
> 3.5
3.3
3.1
2.9
2.7
比较例2 初始
比较例2 100
比较例2 200
比较例2 300
比较例2 400
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
Ah

图10

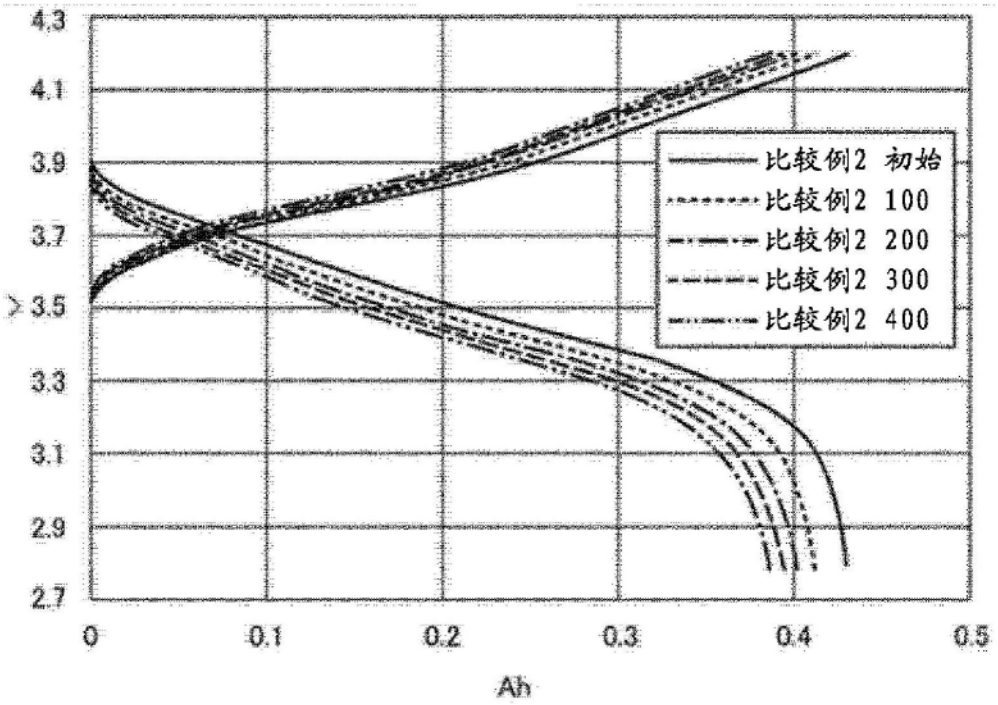

4.3
4.1
3.9
3.7
3.5
3.3
3.1
2.9
2.7
V
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
Ah
比较例2 初始
比较例2 100
比较例2 200
比较例2 300
比较例2 400

图11

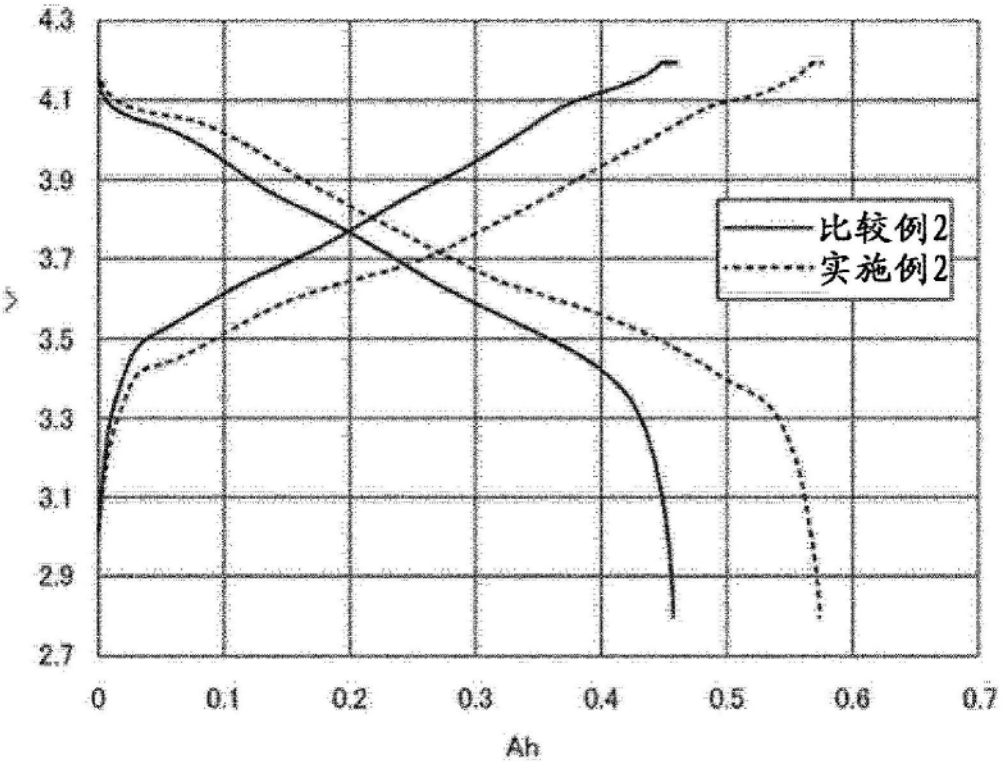

4.3
4.1
3.9
3.7
3.5
3.3
3.1
2.9
2.7
V
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
Ah
比较例2
实施例2

图12