



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103430357 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 03

(21) 申请号 201280013725. 3

(22) 申请日 2012. 03. 15

(30) 优先权数据

2011-064775 2011. 03. 23 JP

2011-189654 2011. 08. 31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 09. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/056614 2012. 03. 15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/128160 JA 2012. 09. 27

(73) 专利权人 三洋电机株式会社

地址 日本国大阪府

(72) 发明人 松田哲哉 小川直树 南圭亮

藤原丰树 能间俊之

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 雒运朴

(51) Int. Cl.

H01M 4/13(2006. 01)

H01M 4/139(2006. 01)

H01M 4/62(2006. 01)

H01M 10/0585(2006. 01)

H01M 10/0587(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2002/0197535 A1, 2002. 12. 26, 全文 .

JP 特开 2010-93583 A, 2001. 04. 06, 全文 .

CN 1694299 A, 2005. 11. 09, 全文 .

JP 特开 2010-118216 A, 2010. 05. 27, 全文 .

JP 特开 2008-34215 A, 2008. 02. 14, 全文 .

US 2007/0048613 A1, 2007. 05. 01, 全文 .

审查员 焦玉娜

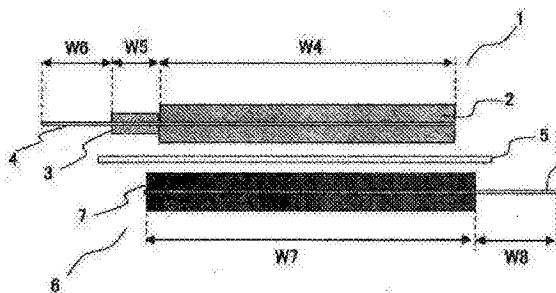
权利要求书2页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

非水电解质充电电池用正极极板及其制造方法、以及非水电解质充电电池及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种可靠性高的非水电解质充电电池,其使用正极极板,在具有正极芯体露出的部分且在所述正极芯体露出的部分中与正极活性物质层邻接的区域形成有保护层的正极极板中,正极活性物质层及保护层各自的宽度稳定。作为在正极芯体上形成有正极活性物质层(2)并且具有未形成正极活性物质层(2)的正极芯体露出部(4)的正极极板(1),在所述正极芯体露出部(4)中与正极活性物质层(2)邻接的区域形成有保护层(3),所述正极活性物质层(2)及所述保护层(3)含有聚偏二氟乙烯,所述保护层(3)所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 Mw 比所述正极活性物质层(2)所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 Mw 大。



CN 103430357 B

1. 一种非水电解质充电电池用正极极板,其在正极芯体上形成有正极活性物质层,并且具有未形成正极活性物质层的、正极芯体露出的部分,

所述非水电解质充电电池用正极极板的特征在于,

在所述正极芯体中,在未形成正极活性物质层的部分中与正极活性物质层邻接的区域形成有保护层,所述正极活性物质层及所述保护层含有聚偏二氟乙烯,所述保护层所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 比所述正极活性物质层所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 大。

2. 根据权利要求 1 所述的非水电解质充电电池用正极极板,其特征在于,

所述正极活性物质层所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 为 10 万~35 万。

3. 根据权利要求 1 所述的非水电解质充电电池用正极极板,其特征在于,

所述保护层所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 为 35 万~130 万。

4. 根据权利要求 1 所述的非水电解质充电电池用正极极板,其特征在于,

所述保护层为绝缘性、或电子导电性比所述正极芯体低且为非绝缘性。

5. 根据权利要求 1 所述的非水电解质充电电池用正极极板,其特征在于,

所述保护层含有无机氧化物。

6. 根据权利要求 4 所述的非水电解质充电电池用正极极板,其特征在于,

所述保护层含有导电剂。

7. 根据权利要求 5 所述的非水电解质充电电池用正极极板,其特征在于,

所述无机氧化物是从由氧化铝、二氧化钛及氧化锆构成的组中选择的至少一种。

8. 根据权利要求 6 所述的非水电解质充电电池用正极极板,其特征在于,

所述导电剂为碳材料。

9. 一种非水电解质充电电池,其中,

所述非水电解质充电电池具有电极体,该电极体是通过权利要求 1~8 中任一项所述的非水电解质充电电池用正极极板与负极极板隔着隔板层叠或卷绕而成。

10. 一种非水电解质充电电池用正极极板的制造方法,在该非水电解质充电电池用正极极板中,在正极芯体上形成有正极活性物质层并且具有未形成正极活性物质层的、正极芯体露出的部分,在所述正极芯体中,在未形成正极活性物质层的部分中与正极活性物质层邻接的区域形成有保护层,

所述非水电解质充电电池用正极极板的制造方法的特征在于,

将含有正极活性物质及聚偏二氟乙烯的正极活性物质混合剂料浆与含有聚偏二氟乙烯的保护层料浆同时涂敷,或在将所述正极活性物质混合剂料浆及所述保护层料浆中的一方的料浆涂敷到所述正极芯体上之后、在所述一方的料浆干燥之前向正极芯体上涂敷另一方的料浆,其中所述保护层料浆所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 比所述正极活性物质混合剂料浆所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 大。

11. 根据权利要求 10 所述的非水电解质充电电池用正极极板的制造方法,其特征在于,

使所述正极活性物质混合剂料浆与所述保护层料浆在硬模涂布机的模头内部合流,将所述正极活性物质混合剂料浆与所述保护层料浆同时涂敷到正极芯体上。

12. 根据权利要求 10 所述的非水电解质充电电池用正极极板的制造方法,其特征在

于,

所述正极活性物质混合剂料浆所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 为 10 万~35 万,所述保护层料浆所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 为 35 万~130 万。

13. 根据权利要求 10 所述的非水电解质充电电池用正极极板的制造方法,其特征在于,

所述保护层为绝缘性、或电子导电性比所述正极芯体低且为非绝缘性。

14. 根据权利要求 10 所述的非水电解质充电电池用正极极板的制造方法,其特征在于,

所述保护层料浆含有无机氧化物及 / 或碳材料。

15. 根据权利要求 10 所述的非水电解质充电电池用正极极板的制造方法,其特征在于,

所述保护层料浆的粘度为 $0.60\text{Pa}\cdot\text{s} \sim 1.50\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

16. 根据权利要求 10 所述的非水电解质充电电池用正极极板的制造方法,其特征在于,

所述正极活性物质混合剂料浆的粘度为 $1.50\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上。

17. 一种非水电解质充电电池的制造方法,其中,

所述非水电解质充电电池的制造方法具有如下工序:

将通过权利要求 10~16 中任一项所述的非水电解质充电电池用正极极板的制造方法来制作的正极极板与负极极板隔着隔板层叠或卷绕,从而制作电极体。

非水电解质充电电池用正极极板及其制造方法、以及非水电解质充电电池及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在正极芯体上形成有正极活性物质层并且具有未形成正极活性物质层的正极芯体露出的部分的非水电解质充电电池用正极极板及其制造方法、以及非水电解质充电电池及其制造方法。

背景技术

[0002] 伴随着便携式的电子设备、电动汽车 (EV)、混合动力汽车 (HEV) 等的迅速普及,对于其所使用的非水电解质充电电池的要求规格逐年变得严格,尤其是要求小型轻量化、高容量、高输出且循环特性优良、性能稳定的产品。

[0003] 作为该非水电解质充电电池,例如在具备卷绕型电极体的锂离子电池中,具有如下结构:通过在由长条状的铝箔等构成的正极芯体的两面形成有正极活性物质层的正极极板与在由长条状的铜箔等构成的负极芯体的两面形成有负极活性物质层的负极极板之间,以配置有由微孔性的聚烯烃构成的长条状的隔板的状态进行卷绕,在形成圆柱状或扁平状的电极体之后,在正极极板及负极极板上各自连接正极耳及负极耳而收纳于规定形状的外装体。

[0004] 另外,在具备层叠型电极体的锂离子电池中,具有如下结构:在由铝箔等构成的正极芯体的两面形成有正极活性物质层的正极极板与在由铜箔等构成的负极芯体的两面形成有负极活性物质层的负极极板之间,配置由微孔性的聚烯烃构成的隔板,将正极极板与负极极板隔着隔板而层叠多个而形成层叠型电极体,与各个正极极板及负极极板连接的正极耳彼此及负极耳彼此分别以并联的方式连接而收纳于规定形状的外装体。

[0005] 然而,在锂离子电池所代表的非水电解质充电电池中,为了在充电时使从正极活性物质释放出的锂离子顺利地吸藏于负极活性物质,通常将负极活性物质层配置为隔着隔板而比正极活性物质层的端部突出的状态。因而,在正极极板上形成有正极芯体露出的部分的情况下,正极芯体露出的部分成为隔着隔板与负极极板的端部对置的构造。

[0006] 在具有这样的正极芯体露出的部分隔着隔板而与负极极板的端部对置的构造的情况下,有可能在负极极板的端部的飞边或从极板剥离的粉末等贯通隔板而短路时流通较大电流,引起发热。

[0007] 为了解决上述课题,提出有在未形成正极活性物质层的正极芯体露出的部分中与正极活性物质层邻接的区域形成保护层的技术。

[0008] 例如,在下述专利文献 1 中,公开有下述非水系充电电池:通过在卷绕型电极体的正负两极的金属露出的突出部的根部部分的两面形成由绝缘性树脂构成的绝缘层,即使在以隔板的轴长方向的卷绕偏移为起因而使正负两极的非突出端部露出,由于绝缘层的存在而防止正负两极的突出部的根部部分之间的短路,并且防止以电极板的钻孔等为起因的飞边所造成的短路。

[0009] 另外,在下述专利文献 2 中,公开有如下非水系充电电池:具备在由金属箔构成

的集电体的至少一面配置有活性物质混合剂层并且在一部分具有金属露出的部分的正极,所述正极与所述露出有金属的部分一并隔着隔板而与负极对置,在所述金属露出的部分中的、隔着所述隔板而与负极对置的部分形成电子导电性比所述金属低且由非绝缘性的材料构成的保护层,即使电极的一部分顶破隔板而与另一方的电极接触,通过使电池平稳放电而避免电池的异常发热,并且能够利用电池电压降低而使设备侧检测出电池的异常。

[0010] 在先技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献 1 :日本特开 2001-93583 号公报

[0013] 专利文献 2 :日本特开 2007-95656 号公报

发明概要

[0014] 发明要解决的课题

[0015] 作为对具有正极芯体露出的部分、在未形成正极活性物质层的正极芯体中的与正极活性物质层邻接的区域形成有保护层的正极极板进行制作的方法,在长条状的正极芯体上沿着长条状的正极芯体的长度方向同时涂敷正极活性物质混合剂料浆与保护层料浆是有效的。

[0016] 在此,作为非水电解质充电电池的正极极板的正极活性物质层的粘混合剂,通常使用有聚偏二氟乙烯。另外,作为形成于正极极板的保护层的粘混合剂,为了不使电池特性降低,优选使用与正极活性物质层的粘混合剂相同的聚偏二氟乙烯。

[0017] 作为正极活性物质层及保护层的粘混合剂都使用聚偏二氟乙烯,在长条状的正极芯体上沿着长条状的正极芯体的长度方向而涂敷正极活性物质混合剂料浆与保护层料浆的情况下,产生了获得的正极极板中的正极活性物质层及保护层的宽度不稳定这样的课题。

[0018] 如此,当正极活性物质层及保护层的宽度不稳定时,在保护层的宽度变得狭窄的部分中,负极极板与正极极板可能容易短路。

[0019] 本发明人重复进行各种实验,结果发现:通过对在正极活性物质层及保护层中分别作为粘混合剂而含有的聚偏二氟乙烯的分子量的关系进行控制,能够解决上述课题。

发明内容

[0020] 本发明的目的在于,提供使用如下所述的正极极板且可靠性较高的非水电解质充电电池:在具有正极芯体露出的部分、且在所述正极芯体露出的部分中与正极活性物质层邻接的区域形成有保护层的正极极板上,正极活性物质层及保护层各自的宽度稳定。

[0021] 解决方案

[0022] 为了实现上述目的,在本发明的非水电解质充电电池用正极极板中,在正极芯体上形成有正极活性物质层,并且具有未形成正极活性物质层的、正极芯体露出的部分,所述非水电解质充电电池用正极极板的特征在于,在所述正极芯体中,在未形成正极活性物质层的部分中与正极活性物质层邻接的区域形成有保护层,所述正极活性物质层及所述保护层含有聚偏二氟乙烯,所述保护层所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 比所述正极活性物质层所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 大。

[0023] 发明人进行各种研究, 结果发现: 在正极活性物质混合剂料浆与保护层料浆所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 相同的情况下, 在向芯体上涂敷各料浆时, 产生正极活性物质混合剂料浆沿宽度方向扩宽、保护层的宽度变狭窄的部分, 从而使正极活性物质层及保护层的宽度变得不稳定。

[0024] 因此, 通过使保护层料浆所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 大于正极活性物质混合剂料浆所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w , 能够稳定地涂敷正极活性物质混合剂料浆及保护层料浆, 能够使正极活性物质层及保护层的宽度稳定化。

[0025] 在本发明中, 所述正极活性物质层所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 优选为 10 万~35 万, 更优选为 20 万~30 万。

[0026] 当正极活性物质层所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 小于 10 万时, 正极活性物质混合剂料浆的粘度降低。因而, 为了获得最佳性状的料浆而需要增加正极活性物质混合剂料浆中的聚偏二氟乙烯的比例, 因此降低了正极活性物质的比例, 电池容量降低。另外, 当正极活性物质层所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 大于 35 万时, 容易产生正极活性物质混合剂料浆的沉淀及凝胶化。

[0027] 在本发明中, 所述保护层所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 优选为 35 万~130 万, 更优选为 40~110 万。

[0028] 通过将保护层所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 设为 35 万以上, 能够更有效地防止正极活性物质混合剂料浆在涂布时向宽度方向扩展。另外, 当保护层所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 大于 130 万时, 聚偏二氟乙烯相对于作为溶剂的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 的溶解度降低, 因此变得难以获得最佳性状的料浆, 故并不优选。

[0029] 在本发明中, 聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 由凝胶渗透色谱法 (GPC 法) 决定。GPC 法是通过在填充有具有多个细孔的凝胶的柱体中导入使聚偏二氟乙烯溶解而成的溶液时、重量平均分子量 M_w 越大的越早溶出这样的情况来求出重量平均分子量 M_w 分布的方法。

[0030] 在本发明中, 优选的是, 所述保护层为绝缘性、或电子导电性比所述正极芯体低且为非绝缘性。

[0031] 在本发明中, 所述保护层优选为含有无机氧化物。

[0032] 当在保护层中含有无机氧化物时, 能够提高保护层的耐热性或强度。因而, 即使在负极极板的飞边等顶破隔板的情况下, 也能够可靠地有效防止负极极板与正极芯体直接接触。在此, 作为在保护层上含有无机氧化物的方法, 优选的是, 在保护层上含有颗粒状的无机氧化物。

[0033] 作为无机氧化物, 优选使用从由氧化铝、二氧化钛及氧化锆构成的组中选择的至少一种。

[0034] 在本发明中, 所述保护层优选含有导电剂。

[0035] 在保护层为绝缘性的情况下, 即使在负极极板的一部分等顶破隔板的状态下只要不发生短路就能够充放电。当在该状态下长期使用电池时, 以损伤的部分为起点而使隔板破裂, 引起较大短路, 有可能使电池产生异常发热。因此, 当在保护层中含有导电剂时, 形成电子导电性比金属制的正极芯体低且由非绝缘性的材料构成的保护层。由此, 在负极极板的一部分等顶破隔板而与保护层接触的情况下, 通过使电池稳定放电而避免电池的异

常发热,并且根据电池电压降低能够在设备侧检测出电池的异常。

[0036] 作为导电剂,能够使用碳材料。作为碳材料而优选使用石墨或碳黑等。

[0037] 在本发明中,所述保护层优选含有无机氧化物及导电剂。

[0038] 保护层通过含有无机氧化物及导电剂这两者,获得安全性更高的非水电解质充电电池。

[0039] 在本发明中,正极活性物质层中含有的聚偏二氟乙烯的量相对于正极活性物质层的总量优选为 1 ~ 10 质量%,更优选为 2 ~ 5 质量%。另外,保护层中含有的聚偏二氟乙烯的量相对于保护层的总量优选为 10 ~ 20 质量%,更优选为 12 ~ 15 质量%。

[0040] 在本发明中,优选为具有将所述非水电解质充电电池用正极极板与负极极板隔着隔板层叠或卷绕而成的电极体的非水电解质充电电池。

[0041] 由此,成为使用正极活性物质层及保护层各自的宽度稳定的正极极板的可靠性高的非水电解质充电电池。

[0042] 本发明的非水电解质充电电池用正极极板的制造方法在于,在该非水电解质充电电池用正极极板中,在正极芯体上形成有正极活性物质层并且具有未形成正极活性物质层的、正极芯体露出的部分,在所述正极芯体中,在未形成正极活性物质层的部分中与正极活性物质层邻接的区域形成有保护层,所述非水电解质充电电池用正极极板的制造方法的特征在于,将含有正极活性物质及聚偏二氟乙烯的正极活性物质混合剂料浆与含有聚偏二氟乙烯的保护层料浆同时涂敷,或在将所述正极活性物质混合剂料浆及所述保护层料浆中的一方的料浆涂敷到所述正极芯体上之后、在所述一方的料浆干燥之前向正极芯体上涂敷另一方的料浆,所述保护层料浆所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 比所述正极活性物质混合剂料浆所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 大。。

[0043] 并且,在将含有聚偏二氟乙烯的正极活性物质混合剂料浆及保护层料浆同时涂敷于正极芯体上的情况下,或在将正极活性物质混合剂料浆及保护层料浆中的一方的料浆涂敷于正极芯体上之后、在所述一方的料浆干燥之前向正极芯体上涂敷另一方的料浆的情况下,存在正极极板中的正极活性物质层及保护层的宽度不稳定这样的课题。

[0044] 因此,通过使保护层料浆所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 比正极活性物质混合剂料浆所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 大,从而能够使正极活性物质混合剂料浆及保护层的宽度稳定化。

[0045] 在本发明的非水电解质充电电池用正极极板的制造方法中,优选的是,使正极活性物质混合剂料浆与保护层料浆在硬模涂布机的模头内部合流,将所述正极活性物质混合剂料浆与所述保护层料浆同时涂敷到正极芯体上。

[0046] 在长条状的正极芯体上涂布正极活性物质混合剂料浆及保护层料浆的情况下,从生产率的观点出发,优选使用硬模涂布机而使正极活性物质混合剂料浆及保护层料浆在模头内部合流并同时涂敷到正极芯体上。另外,使正极活性物质混合剂料浆与保护层料浆在硬模涂布机的模头内部合流、将正极活性物质混合剂料浆与保护层料浆同时涂敷到正极芯体上的情况下,更容易产生正极极板中的正极活性物质层及保护层的宽度不稳定这样的课题,因此更有效地应用本申请发明。

[0047] 在本发明的非水电解质充电电池用正极极板的制造方法中,保护层料浆的粘度优选为 0.50 ~ 1.80Pa · s,更优选为 0.60 ~ 1.50Pa · s。

[0048] 由此,能够更可靠地防止在涂敷后的正极活性物质混合剂料浆与保护层料浆的分界面产生渗出或在干燥后的保护层中产生条纹。另外,正极活性物质混合剂料浆的粘度优选为 $1.50\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上,更优选为 $1.50\sim 3.50\text{Pa}\cdot\text{s}$,进一步优选为 $1.80\sim 3.00\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0049] 发明效果

[0050] 根据本发明,能够提供使用了正极活性物质层及保护层各自的宽度稳定的正极极板的可靠性高的非水电解质充电电池。

附图说明

[0051] 图 1A 是表示实施例及比较例的正极极板的图。图 1B 是图 1A 的沿着 IA-IA 线的剖视图。

[0052] 图 2A 是对表示本发明的实施例的方形的非水电解质充电电池的结构的外装体进行透视的俯视图。图 2B 是图 2A 的沿着 IB-IB 线的剖视图。

[0053] 图 3 是表示本发明的实施例的方形的非水电解质充电电池中的正极极板、隔板及负极极板的位置关系的图。

具体实施方式

[0054] 以下,使用实施例及比较例对用于实施本发明的方式进行详细的说明。其中,以下所示的实施例是示例用于将本发明的技术思想具体化的非水电解质充电电池,意图并非将本发明限定于该实施例,本发明能够均等应用于在不脱离权利要求书所述的技术思想的前提下进行各种变更的结构。

[0055] [正极极板的制作]

[0056] [实施例 1]

[0057] 正极极板通过下述方式进行制作。首先,将作为正极活性物质的 $\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、作为导电剂的碳粉末、作为粘混合剂的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 及作为溶剂的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP),以正极活性物质:碳粉末:PVdF 的质量比为 88:9:3 的方式进行混匀,从而制作正极活性物质混合剂料浆。在此,使用聚偏二氟乙烯 (PVdF) 的重量平均分子量 M_w 为 28 万的物质。

[0058] 接着,将氧化铝粉末、作为导电剂的石墨、作为粘混合剂的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 及作为溶剂的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 以氧化铝粉末:石墨:PVdF 的质量比为 83:3:14 的方式进行混匀,从而制作出保护层料浆。在此,使用聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 为 100 万的物质。

[0059] 使用硬模涂布机将由上述的方法制作出的正极活性物质混合剂料浆及保护层料浆涂敷到由铝箔构成的正极芯体上。由于正极活性物质混合剂料浆及保护层料浆同时涂敷到正极芯体上,因此在模头内部的排出口附近使正极活性物质混合剂料浆及保护层料浆合流且进行涂敷。如图 1A 所示,作为正极芯体而使用宽度 250mm、厚度 $15\mu\text{m}$ 的铝箔,在正极芯体的宽度方向的中央区域形成正极活性物质层 2(宽度 $W_1=179\text{mm}$),在其两端侧形成保护层 3($W_2=7\text{mm}$),以在正极芯体的宽度方向的两端部形成沿着长度方向的正极芯体露出部 4($W_3=28.5\text{mm}$) 的方式进行 200m 的连续涂敷 ($L_1=200\text{m}$)。图 1B 是图 1A 中的沿着 IA-IA 线的剖视图。

[0060] 然后,使在正极芯体上形成有正极活性物质层 2 及保护层 3 的正极极板在干燥机中通过,去除作为料浆溶剂的 NMP 而进行干燥。干燥后,将该干燥正极板通过辊式冲压机进行轧制,形成正极活性物质层 2 的厚度为 69 μm 、保护层 3 的厚度为 14 μm 即实施例 1 的正极极板。

[0061] [实施例 2]

[0062] 除去将保护层所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 设为 63 万之外,利用与实施例 1 相同的方法来制作正极极板,形成实施例 2 的正极极板。

[0063] [实施例 3]

[0064] 除去将保护层所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 设为 50 万之外,利用与实施例 1 相同的方法来制作正极极板,形成实施例 3 的正极极板。

[0065] [实施例 4]

[0066] 除去将保护层所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 设为 35 万之外,利用与实施例 1 相同的方法来制作正极极板,形成实施例 4 的正极极板。

[0067] [比较例 1]

[0068] 除去将保护层所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 设为 28 万以外,利用与实施例 1 相同的方法来制作正极极板,形成比较例 1 的正极极板。

[0069] [评价]

[0070] 对于实施例 1 及比较例 1 的正极极板,分别测定了进行连续涂布的长度方向上的整个区域 ($L_1=200$) 中的正极活性物质层的宽度 (W_1) 及保护层的宽度 (W_2) 的最大值及最小值。表 1 示出测定结果。

[0071] [表 1]

	PVdF 的重量平均分子量 M_w 正极活性物质层/保护层	正极活性物质层的宽度 W_1 (mm)		保护层的宽度 W_2 (mm)	
		最小	最大	最小	最大
实施例 1	28 万/100 万	179	179	7	7
[0072] 实施例 2	28 万/63 万	179	179	7	7
实施例 3	28 万/50 万	179	179	7	7
实施例 4	28 万/35 万	179	179	7	7
比较例 1	28 万/28 万	179	186	0	7

[0073] 在保护层所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 与正极活性物质层所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 相同的比较例 1 中,存在正极活性物质层的宽度最大为 186mm 的部分,在该部分处,保护层的宽度为 0mm。与此相对地,在保护层所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 比正极活性物质层所含有的聚偏二氟乙烯的重量平均分子量 M_w 大的实施例 1 中,获得任意部分的正极活性物质层的宽度为 179mm、保护层的宽度为 7mm 的稳定的正极极板。

[0074] 接着,对保护层料浆的粘度进行研究。

[0075] [实施例 5]

[0076] 将正极活性物质混合剂料浆的粘度设为 $2.10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、将保护层料浆的粘度设为 $0.45\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，通过与实施例 1 相同的方法来制作正极极板，形成实施例 5 的正极极板。

[0077] [实施例 6]

[0078] 除了将保护层料浆的粘度设为 $0.65\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以外，利用与实施例 5 相同的方法来制作正极极板，形成实施例 6 的正极极板。

[0079] [实施例 7]

[0080] 除了将保护层料浆的粘度设为 $0.77\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以外，利用与实施例 5 相同的方法来制作正极极板，形成实施例 7 的正极极板。

[0081] [实施例 8]

[0082] 除了将保护层料浆的粘度设为 $0.95\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以外，利用与实施例 5 相同的方法来制作正极极板，形成实施例 8 的正极极板。

[0083] [实施例 9]

[0084] 除了将保护层料浆的粘度设为 $1.20\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以外，利用与实施例 5 相同的方法来制作正极极板，形成实施例 9 的正极极板。

[0085] [实施例 10]

[0086] 除了将保护层料浆的粘度设为 $1.45\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以外，利用与实施例 5 相同的方法来制作正极极板，形成实施例 10 的正极极板。

[0087] [实施例 11]

[0088] 除了将保护层料浆的粘度设为 $2.33.\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以外，利用与实施例 5 相同的方法来制作正极极板，形成实施例 11 的正极极板。

[0089] [比较例 2]

[0090] 将正极活性物质混合剂料浆的粘度设为 $2.10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、将保护层料浆的粘度设为 $0.75\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，利用与比较例 1 相同的方法来制作正极极板，形成比较例 2 的正极极板。

[0091] 需要说明的是，在实施例 5 ~ 11、比较例 2 中，正极活性物质混合剂料浆的粘度及保护层料浆的粘度是通过使料浆中的 NMP 的比例发生变化来调整的。另外，正极活性物质混合剂料浆的粘度及保护层料浆的粘度使用螺旋式粘度计 (malcom 社制 PC-1TL) 在转速 40rpm、温度 25°C 的条件下进行测定。

[0092] [评价]

[0093] 对于实施例 5 ~ 11 及比较例 2 的正极极板，分别测定进行连续涂布的整个区域 ($L_1=200$) 中的正极活性物质层的宽度 (W_1) 及保护层的宽度 (W_2) 的最大值及最小值。另外，针对正极活性物质层与保护层的分界部的渗出的有无、及保护层上的条纹的有无进行检查。表 2 示出其结果。

[0094] [表 2]

[0095]

	PVdF 的重量平均分子量 Mw 正极活性物质层/保护层	正极活性物质层的 宽度 W1 (mm)		保护层的宽度 W2 (mm)		保护层料浆 粘度 (Pa·S)	条纹	渗出
		最小	最大	最小	最大			
实施例 5	28 万/100 万	179	179	7	7	0.45	无	有
实施例 6	28 万/100 万	179	179	7	7	0.65	无	无
实施例 7	28 万/100 万	179	179	7	7	0.77	无	无
实施例 8	28 万/100 万	179	179	7	7	0.95	无	无
实施例 9	28 万/100 万	179	179	7	7	1.20	无	无
实施例 10	28 万/100 万	179	179	7	7	1.45	无	无
实施例 11	28 万/100 万	179	179	7	7	2.33	有	无
比较例 2	28 万/28 万	179	186	0	7	0.75	无	有

[0096] 在保护层料浆的粘度为 0.65 ~ 1.45Pa·s 的实施例 6 ~ 11 中,在正极活性物质层与保护层的分界面观察不到渗出,并且在保护层上也没有产生条纹。与此相对地,在保护层料浆的粘度为 0.45Pa·s 的实施例 5 中,产生在保护层上没有产生条纹、在正极活性物质层与保护层的分界面仅看到渗出的部分。在如此产生渗出的情况下,在正极活性物质层中有助于充放电反应的部分减少,由于可能降低电池容量,因此是不优选的。在保护层料浆的粘度为 2.33Pa·s 的实施例 11 中,在正极活性物质层与保护层的分界面没有观察到渗出、但在保护层上产生了条纹。如此,当在保护层上产生条纹时,在条纹部分处可能使正极芯体与负极极板直接接触,因此是不优选的。

[0097] 由上述可知,通过将保护层料浆的粘度设为 0.65 ~ 1.45Pa·s,能够抑制正极活性物质层与保护层的分界面处的渗出、保护层上的条纹的产生。由此想到,将保护层料浆的粘度设为 0.60 ~ 1.50Pa·s 左右是优选的。

[0098] 接着,使用方形非水电解质充电电池 10 对本发明的非水电解质充电电池进行说明。关于方形非水电解质充电电池 10,如图 2 所示,将正极极板 1 及负极极板 6 隔着隔板 5(都省略图示)卷绕成的偏平状的卷绕型电极体 11 收纳到方形的电池外装罐 12 的内部,通过封口板 13 来密封电池外装罐 12。该偏平状的卷绕型电极体 11 具备:层叠正极芯体露出部 14,其在卷绕轴向的一方的端部供未形成正极活性物质层的正极芯体露出部 4 层叠;及层叠负极芯体露出部 15,其在另一方的端部供未形成负极活性物质层的负极芯体露出部 8 层叠。层叠正极芯体露出部 14 通过正极集电体 16 而与正极端子 17 连接,层叠负极芯体露出部 15 通过负极集电体 18 而与负极端子 19 连接。正极端子 17 及负极端子 19 分别隔着由绝缘板、垫圈等构成的绝缘构件 20、21 而与封口板 13 铆接接合。

[0099] 该方形非水电解质充电电池 10 通过如下方式制作:将偏平状的卷绕型电极体 11 插入到电池外装罐 12 内之后,将封口板 13 与电池外装罐 12 的开口部激光焊接,然后从电解液注液孔(省略图示)注入非水电解液,并密封该电解液注液孔。

[0100] 接着,对非水电解质充电电池 10 的制造方法进行说明。

[0101] [正极极板的制作]

[0102] 除去将正极活性物质层 2 及保护层 3 形成在正极芯体的两面之外,通过与上述实施例 1 相同的方法来制作正极极板。在此,将图 1 所示的各尺寸设为正极活性物质层 2 的宽度 (W1)=179mm、保护层 3 的宽度 (W2)=7mm、正极芯体露出部 4 的宽度 (W3)=28.5mm 而制作正极极板。然后,通过在正极极板的宽度方向的中央(正极活性物质层 2 上)及正极芯体露出部 4 上沿着长度方向切断正极极板,从而制作在正极极板的宽度方向上仅在正极活性物质层 2 的一方的端部侧存在保护层 3 及正极芯体露出部 4 的正极极板 1(正极活性物质层 2 的宽度 (W4)=90mm、保护层 3 的宽度 (W5)=7mm、正极芯体露出部 4 的宽度 (W6)=8mm)。另外,将正极极板沿着宽度方向切断,将正极极板 1 的长度设为 3870mm。

[0103] [负极极板的制作]

[0104] 负极极板 6 通过下述方式制作。首先,将石墨粉末 98 质量%与羟甲基纤维素、苯乙烯-丁二烯橡胶各自 1 质量%混合,添加水进行混匀而制作出负极活性物质混合剂料浆。将该负极活性物质混合剂料浆以在宽度方向的两端部形成沿着长度方向的负极芯体露出部 8 的方式均匀地涂敷在由厚度 10 μm 的铜箔构成的负极集电体的两面。然后,使形成有负极活性物质层 7 的负极极板 6 在干燥机中通过,去除在料浆制作时所需的水而使其干燥。干燥后,通过辊式冲压机对该极板进行轧制,形成厚度为 68 μm 的负极板。接着,将获得的电极切分为宽度 107mm(负极活性物质层 7 的宽度 (W7)=97mm、负极芯体露出部 8 的宽度 (W8)=10mm)、长度 4020mm,获得负极极板 6。

[0105] [卷绕型电极体的制作]

[0106] 设有下述卷绕型电极体 11:以使如上所述制作出的正极极板 1 的正极芯体露出部 4 与负极极板 6 的负极芯体露出部 8 各自在宽度方向上位于相反的一侧,隔着厚度 0.03mm 的聚乙烯制的多孔质隔板进行卷绕,在两侧各自形成有供正极芯体层叠的层叠正极芯体露出部 14 与供负极芯体层叠的层叠负极芯体露出部 15。在此,如图 3 所示,将负极极板 6 的切断的端部隔着隔板 5 而与正极极板 1 的保护层 3 对置。

[0107] [集电板与封口体的连接]

[0108] 将分开设有两个朝向一方面侧突出的凸部(未图示)的铝制的正极集电板 16 及铜制的负极集电板 18 各自准备一个,将设有一个朝向一方面侧突出的凸部的铝制的正极集电板支承部件(未图示)及铜制的负极集电板支承部件 25 各自准备两个。

[0109] 在设于封口体 13 的贯通孔(未图示)的内表面及贯通孔的周围的电池外侧表面配置绝缘构件 20、21。而且,使上述正极集电板 16 以封口体 13 的贯通孔与设于正极集电板 16 的贯通孔(未图示)重叠的方式形成在位于封口板 13 的电池内侧表面的绝缘构件上。然后,使具有凸缘部(未图示)与插入部(未图示)的正极外部端子 17 的插入部从电池外侧穿过封口体 13 的贯通孔及正极集电板 16 的贯通孔。在该状态下,插入部的下部(电池内侧部)的直径扩宽,将正极外部端子 17 与正极集电板 16 一并铆接固定于封口体 13。

[0110] 对于负极侧也相同地,将负极外部端子 19 与负极集电板 18 一并铆接固定于封口体 13。通过上述操作使各构件形成一体化,并且使正负电极集电板 16、18 与正负电极外部端子 17、18 分别以能够通电的方式连接。另外,形成正负电极外部端子 17、18 在与封口体 13 绝缘的状态下从封口体 13 突出的构造。

[0111] [集电板的安装]

[0112] 在卷绕型电极体 11 中的层叠正极芯体露出部 14 的两面将上述正极集电板 16 及上述正极集电板支承部件以各个凸部隔着层叠正极芯体露出部 14 而对置的方式配置。之后,向正极集电板 16 的凸部的里侧及正极集电板支承部件的凸部的里侧按压一对焊接用电极,在一对焊接用电极中流通电流,将正极集电板 16 及正极集电板支承部件电焊到正极芯体露出部。通过该操作,将正极集电板 16 及正极集电板支承部件固定于层叠正极芯体露出部 14。

[0113] 对于负极侧也相同地,在上述层叠负极芯体露出部 15 上电焊负极集电板 18 及负极集电板支承部件 25。

[0114] 然后,将卷绕型电极体 11 通过聚丙烯制片材包裹,在插入到电池外装罐 12 内之后,将封口板 13 激光焊接到电池外装罐 12 的开口部。

[0115] [电解液的制作]

[0116] 相对于将碳酸乙烯酯与碳酸二乙酯以体积比 3 : 7 混合后的溶剂,将 LiPF_6 以 1 摩尔 / L 的方式溶解而形成非水电解液。

[0117] 在从设于封口板 13 的电解液注入孔 (省略图示) 注入规定量的通过上述的方法调整后的非水电解液之后,将电解液注入孔通过密封材料进行封闭密封,从而制作出方形非水电质充电电池 10。

[0118] 如上所述,根据本发明,获得正极活性物质层及保护层各自的宽度稳定的正极极板,使用该正极极板,从而获得可靠性高的非水电解质充电电池。

[0119] 需要说明的是,在上述实施例中,对使用在正极极板及负极极板之间夹有隔板进行卷绕的扁平状的卷绕型电极体的情况进行了说明,但在本发明中,在层叠型电极体、卷绕型电极体中的圆筒状的卷绕型电极体和椭圆状的卷绕型电极体的情况下也产生相同的作用·效果。

[0120] 另外,在上述实施例中,示出了以在正极活性物质层 2 的宽度方向的两端侧形成保护层 3 的方式向正极芯体上涂敷料浆的例子,但在以仅向正极活性物质层 2 的宽度方向的一方端侧形成保护层 3 的方式向正极芯体上涂敷了料浆的情况下也产生相同的作用·效果。

[0121] 在上述实施例中,示出了使正极活性物质混合剂料浆与保护层料浆在硬模涂布机的模头内部合流并将正极活性物质混合剂料浆与保护层料浆同时涂敷在正极芯体上的例子,但也可以是不在模头内部合流而是在模头外部 (模头前端) 合流进行涂敷的方法。另外,也想到将正极活性物质混合剂料浆与保护层料浆使用各自不同的模头涂敷到正极芯体上的方法。在这种情况下,也无需使正极活性物质混合剂料浆与保护层料浆在模头内部合流进行涂敷。另外,也可以将正极活性物质混合剂料浆与保护层料浆各自的模头排列成一列,同时涂敷到正极芯体上。另外,也可以是将各个模头在前后偏离排列、在一方的料浆干燥之前向正极芯体上涂敷另一方的料浆的方法。

[0122] < 其他事项 >

[0123] (附加事项)

[0124] 作为本发明中的正极活性物质,举出钴酸锂 (LiCoO_2)、锰酸锂 (LiMn_2O_4)、镍酸锂 (LiNiO_2)、锂镍锰复合氧化物 ($\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$))、锂镍钴复合氧化物 ($\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$))、锂镍钴锰复合氧化物 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < z < 1$),

$x+y+z=1$) 等锂过渡金属复合氧化物。另外,也能够使用在上述的锂过渡金属复合氧化物中添加有 Al、Ti、Zr、Nb、B、Mg 或 Mo 等物质。例如,举出由 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_b\text{O}_2$ (M 是从 Al、Ti、Zr、Nb、B、Mg 及 Mo 选择的至少 1 种元素, $0 \leq a \leq 0.2$ 、 $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq b \leq 0.02$, $a+b+x+y+z=1$) 表示的锂过渡金属复合氧化物。

[0125] 另外,作为负极活性物质能够使用可吸藏·释放锂离子的碳材料。作为可吸藏·释放锂离子的碳材料,举出石墨、难石墨化碳、易石墨化碳、纤维状碳、焦炭及碳黑等。在上述碳材料之中,尤其优选石墨。另外,作为非碳类材料,举出硅、锡及将其作为主要成分的合金或氧化物等。

[0126] 作为在本发明中能够使用的非水电解质的非水溶剂(有机溶剂),能够使用以往在非水电解液充电电池中通常使用的碳酸盐类、内酯类、醚类、酮类、酯类等,也能够将上述溶剂的两种以上混合使用。例如,能够使用碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯等环状碳酸盐、及碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯等链状碳酸盐。尤其优选使用环状碳酸盐与链状碳酸盐的混合溶剂。另外,也能够将碳酸亚乙烯酯(VC)等不饱和环状碳酸酯添加到非水电解质中。

[0127] 作为在本发明中能够使用的非水电解质的电解质盐,能够使用在现有的锂离子充电电池中作为电解质盐通常使用的物质。例如,使用 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2$ 、 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2$ 、 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4$ 等及其混合物。在上述物质之中,尤其优选 LiPF_6 。另外,优选将电解质盐相对于所述非水溶剂的溶解量设为 $0.5 \sim 2.0 \text{ mol / L}$ 。

[0128] 在本发明中,优选的是,作为隔板而使用聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)等聚烯烃制的多孔质隔板。尤其优选使用具有聚丙烯(PP)与聚乙烯(PE)的3层构造(PP / PE / PP、或 PE / PP / PE)的隔板。另外,也可以将聚合物电解质用作隔板。

[0129] 附图标记说明如下:

[0130] 1:正极极板 2:正极活性物质层 3:保护层 4:正极芯体露出部 5:隔板 6:负极极板 7:负极活性物质层 8:负极芯体露出部 10:方形非水电解液充电电池 11:卷绕型电极体 12:电池外装罐 13:封口板 14:层叠正极芯体露出部 15:层叠负极芯体露出部 16:正极集电体 17:正极端子 18:负极集电体 19:负极端子 20、21:绝缘构件 25:负极集电体支承部件。

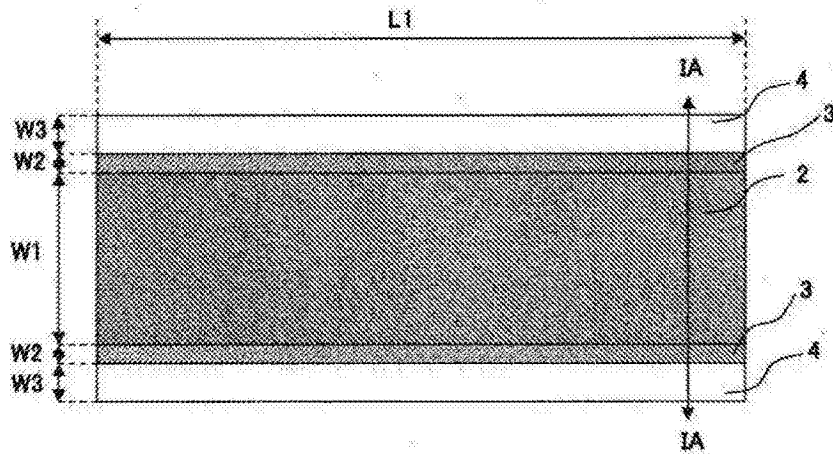


图 1A

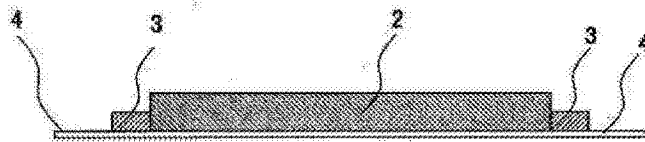


图 1B

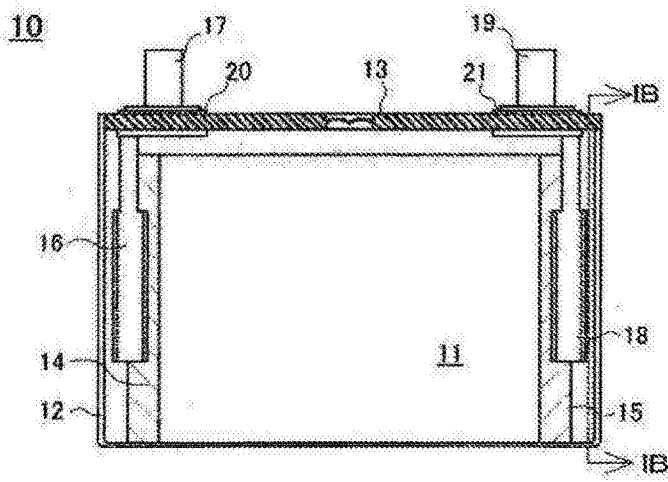


图 2A

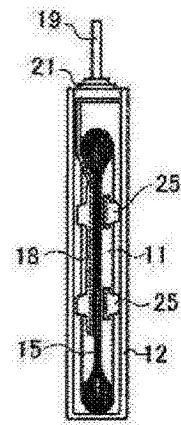


图 2B

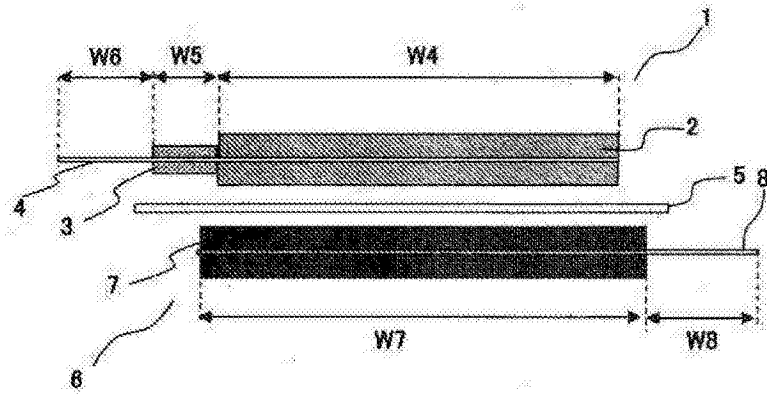


图 3