



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119054029 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 29

(21) 申请号 202380035254.4

(22) 申请日 2023.04.19

(30) 优先权数据

2022-074584 2022.04.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/015667 2023.04.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/210466 JA 2023.11.02

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本

(72) 发明人 昌原镐 原田朋宏 宇贺洋一郎

黑田孝亮 吉成梨乃

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

H01B 1/24 (2006.01)

C01B 32/174 (2006.01)

H01M 4/131 (2006.01)

H01M 4/1391 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

导电材料分散液、正极浆料、非水电解质二次电池用正极的制造方法、非水电解质二次电池用正极以及非水电解质二次电池

(57) 摘要

作为实施方式的一例的导电材料分散液包含导电材料、分散剂和非质子性的极性溶剂。导电材料以碳纳米管作为主要成分,分散剂包含脲系橡胶。分散在极性溶剂中的状态的导电材料的体积基准的中值粒径小于 $3\mu\text{m}$ 。

1. 一种导电材料分散液,其包含导电材料、分散剂和非质子性的极性溶剂,所述导电材料以碳纳米管作为主要成分,所述分散剂包含腈系橡胶,分散在所述极性溶剂中的状态的所述导电材料的体积基准的中值粒径小于 $3\mu\text{m}$ 。
2. 根据权利要求1所述的导电材料分散液,其中,分散在所述极性溶剂中的状态的所述导电材料的体积基准的中值粒径小于 $0.8\mu\text{m}$ 。
3. 根据权利要求1或2所述的导电材料分散液,其中,所述腈系橡胶为氢化腈系橡胶。
4. 根据权利要求1或2所述的导电材料分散液,其中,所述碳纳米管的含有率为 $0.05 \sim 20$ 质量%。
5. 根据权利要求1或2所述的导电材料分散液,其中,相对于所述碳纳米管100质量份,以 $10 \sim 100$ 质量份的量含有所述腈系橡胶。
6. 根据权利要求1或2所述的导电材料分散液,其中,所述碳纳米管的平均纤维直径为 20nm 以下。
7. 一种非水电解质二次电池用的正极浆料,其包含权利要求1所述的导电材料分散液、以及含锂过渡金属氧化物。
8. 一种正极的制造方法,其为使用权利要求7所述的正极浆料的非水电解质二次电池用正极的制造方法,其中,将所述正极浆料涂布于正极芯材的表面,将涂膜干燥而形成正极复合材料层。
9. 一种非水电解质二次电池用正极,其使用权利要求7所述的正极浆料制作而成。
10. 一种非水电解质二次电池,其包含权利要求9所述的非水电解质二次电池用正极。

导电材料分散液、正极浆料、非水电解质二次电池用正极的制造方法、非水电解质二次电池用正极以及非水电解质二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及导电材料分散液、包含该导电材料分散液的正极浆料、使用该正极浆料的非水电解质二次电池用正极的制造方法、使用该正极浆料制作而成的非水电解质二次电池用正极、以及包含该正极的非水电解质二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,锂离子电池等非水电解质二次电池广泛用于各种电子设备、车载用途等需要高耐久性和高能量密度的用途。为了实现电池的高耐久化、高能量密度化,降低电池的直流电阻(DCIR)是重要的。电极作为非水电解质二次电池的主要构成要素会对这些性能产生较大影响,因此对电极进行了诸多研究。

[0003] 为了在极板内形成导电通路,电极、尤其是正极中通常含有导电材料。将包含活性物质、粘结剂和导电材料的浆料涂布在金属箔等芯材上,压缩涂膜而在芯材的两面形成复合材料层,从而制造电极,而该浆料则是使用预先分散有导电材料的导电材料分散液来制备。并且,已知导电材料分散液的性能会对最终得到的电极的DCIR产生较大影响。

[0004] 因此,对导电材料分散液也进行了诸多研究。例如,专利文献1公开了一种使用碳纳米管(CNT)作为导电材料的导电材料分散液。专利文献1的分散液的特征在于,CNT的粒度分布的D50为3~10 μm 。专利文献1公开了:通过使用该分散液而制作电极,当电池的充电深度(SOC)为50%时DCIR变低。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特表2008-522803号公报

发明内容

[0008] 如专利文献1所公开,通过在电极中添加CNT,可以期待降低DCIR的效果。另一方面,经本发明人等的研究结果发现,在使用专利文献1的分散液而制作电极的情况下,虽然在SOC为50%的状态下能够降低DCIR,但在SOC为10%这样的低SOC状态下却无法获得降低DCIR的效果,或者DCIR反而升高。要想确保电池的高放电容量维持率,重要的就是使低SOC时的DCIR降低。

[0009] 本发明的导电材料分散液的特征在于,其包含导电材料、分散剂和非质子性的极性溶剂,导电材料以碳纳米管作为主要成分,分散剂包含腈系橡胶,分散在极性溶剂中的状态的导电材料的体积基准的中值粒径小于3 μm 。

[0010] 本发明的非水电解质二次电池用的正极浆料包含上述导电材料分散液和含锂过渡金属氧化物。

[0011] 本发明的非水电解质二次电池用正极的制造方法是使用正极浆料的非水电解质

二次电池用正极的制造方法,其中,将正极浆料涂布于正极芯材的表面,将涂膜干燥而形成正极复合材料层。

[0012] 根据本发明的导电材料分散液,能够实现即使在低SOC时也可将DCIR抑制得较低的非水电解质二次电池。特别是,具备使用本发明的导电材料分散液制造而成的正极的非水电解质二次电池不仅在SOC为50%时能够将DCIR抑制得较低,在SOC为10%这样的低SOC时也能够将DCIR抑制得较低,具有高放电容量维持率。

具体实施方式

[0013] 如上所述,要想实现电池的高耐久化、高能量密度化,重要的就是将电池的直流电阻(DCIR)抑制得较低。特别是,若无法在SOC为10%这样的低SOC时也确保低DCIR,则难以实现高的放电容量维持率。因此,从电池的高耐久化的观点来看,低SOC状态下DCIR升高的专利文献1的导电材料分散液仍存在改良的余地。

[0014] 本发明人等的研究结果表明,在导电材料分散液中的导电材料(CNT)的体积基准的中值粒径为 $3\mu\text{m}$ 以上的情况下,虽然在SOC为50%的状态下能够降低DCIR,但在低SOC状态下DCIR会大幅升高。而且发现,通过使用该中值粒径控制在小于 $3\mu\text{m}$ 的导电材料分散液,即使在低SOC时也能够有效降低电池的DCIR。还发现,即使在导电材料分散液中将CNT的中值粒径控制在小于 $3\mu\text{m}$,但在不含脲系橡胶时也无法得到降低DCIR的效果。

[0015] 即,在导电材料的主要成分为CNT的导电材料分散液中,需要含有脲系橡胶作为分散剂,并将分散在极性溶剂中的状态的导电材料(CNT)的体积基准的中值粒径控制在小于 $3\mu\text{m}$ 。在这一情况下,可认为CNT的良好分散状态可一直稳定维持至制造电极时,能够特异性地降低使用该分散液制造的非水电解质二次电池的DCIR。

[0016] 以下,对本发明的导电材料分散液、正极浆料以及正极的制造方法,并对使用本发明的导电材料分散液制造的正极以及非水电解质二次电池的实施方式的一例进行详细说明。需要说明的是,以下说明的多个实施方式及变形例选择性地组合而成的构成也包括在本发明中。

[0017] [非水电解质二次电池]

[0018] 非水电解质二次电池具备电极、非水电解质、以及收纳电极和非水电解质的外装体。外装体例如有底圆筒形状的金属制外装罐。封口体隔着垫片安装在外装罐的开口部。需要说明的是,本发明的非水电解质二次电池并不限于具备圆筒形外装罐的圆筒形电池,也可以是具备方形外装罐的方形电池、具备硬币型外装罐的硬币形电池、具备由包含金属层和树脂层的层压片构成的外装体的层压电池等。

[0019] 非水电解质二次电池的电极是使用本实施方式的导电材料分散液(以下称为“分散液(D)”)制造而成的。电极包括正极和负极,可以使用分散液(D)来制造正极、负极这两者,但特别优选制造正极。正极是使用包含分散液(D)和含锂过渡金属氧化物的正极浆料制造而成的。非水电解质二次电池通常具备电极体,该电极体包含正极、负极和分隔件,正极和负极隔着分隔件相对配置。电极体可以具有卷绕成漩涡状的卷绕结构,也可以具有多个正极和多个负极隔着分隔件交替层叠而成的层叠结构。

[0020] (正极)

[0021] 正极包含正极芯材、以及在正极芯材的表面形成的正极复合材料层。正极芯材可

以使用铝、铝合金等在正极的电位范围内稳定的金属的箔、将该金属配置于表层而成的薄膜等。正极复合材料层包含正极活性物质、导电材料和粘结剂,并优选形成于正极芯材的两面。作为正极复合材料层的厚度的一例,在正极芯材的一侧为 $50 \sim 150\mu\text{m}$ 。正极可以如下制作:在正极芯材上涂布包含正极活性物质、导电材料、粘结剂等正极浆料,使涂膜干燥后进行压缩,在正极芯材的两面形成正极复合材料层。

[0022] 正极复合材料层包含颗粒状的含锂过渡金属氧化物作为正极活性物质。含锂过渡金属氧化物是复合氧化物,除Li以外,还含有Co、Mn、Ni、Al等金属元素。构成含锂过渡金属氧化物的金属元素是选自例如Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Sn、Sb、W、Pb和Bi中的至少一种。其中,优选含有选自Co、Ni和Mn中的至少一种。作为适合的复合氧化物的一例,可举出:含有Ni、Co、Mn的含锂过渡金属氧化物;含有Ni、Co、Al的含锂过渡金属氧化物。

[0023] 正极活性物质的体积基准的中值粒径(D50)例如为 $1 \sim 25\mu\text{m}$,优选为 $3 \sim 20\mu\text{m}$ 。D50是指体积基准的粒度分布中频率从粒径小者起累积到50%时的粒径,也称为中位径。正极活性物质的粒度分布可以使用激光衍射式的粒度分布测定装置(例如Microtrac制MT3000)并以水作为分散介质来测定。相对于正极复合材料层的质量,正极活性物质的含有率例如为90~99.5质量%。

[0024] 正极复合材料层至少包含CNT作为导电材料。添加少量CNT便可在正极复合材料层中形成良好的导电通路,从而降低电池的DCIR,在高耐久化、高能量密度化方面是适合的。正极复合材料层中可以包含除CNT以外的导电材料,例如乙炔黑、科琴黑等炭黑;石墨、碳纳米纤维、石墨烯等除CNT以外的碳纤维等。不过,导电材料的主要成分优选为CNT,正极复合材料层也可以实质上仅含CNT作为导电材料。相对于正极复合材料层的质量,适合的导电材料的含有率例如为0.01~10质量%、更优选为0.2~1质量%。

[0025] 作为正极复合材料层中所含的粘结剂,可例示出:聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVdF)等含氟树脂;聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺、丙烯酸系树脂、聚烯烃等。另外,也可以将这些树脂与羧甲基纤维素(CMC)或其盐、聚环氧乙烷(PEO)等同时使用。相对于正极复合材料层31的质量,粘结剂的含量率例如为0.1~10质量%、更优选为0.5~5质量%。

[0026] (负极)

[0027] 负极包含负极芯材、以及在负极芯材的表面形成的负极复合材料层。负极芯材可以使用铜、铜合金等在负极的电位范围内稳定的金属的箔、将该金属配置于表层而成的薄膜等。负极复合材料层包含负极活性物质、粘结剂和根据需要的导电材料,并优选形成于负极芯材的两面。负极复合材料层的厚度例如在负极芯材的一侧为 $30 \sim 150\mu\text{m}$ 。负极可以如下制作:在负极芯材上涂布包含负极活性物质、粘结剂等负极浆料,使涂膜干燥后进行压缩,在负极芯材的两面形成负极复合材料层。

[0028] 负极复合材料层包含可逆地吸藏、放出锂离子的碳系活性物质作为负极活性物质。适合的碳系活性物质为石墨,例如鳞片状石墨、块状石墨、土状石墨等天然石墨;块状人造石墨(MAG)、石墨化中间相炭微珠(MCMB)等人造石墨等。另外,从提高能量密度等观点来看,负极活性物质也可以使用含Si的Si系活性物质。

[0029] 对于负极复合材料层中所含的粘结剂,例如可以使用PAN、聚酰亚胺、丙烯酸系树脂、聚烯烃、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)等。另外,负极复合材料层可以包含CMC或其盐、聚丙

烯酸(PAA)或其盐、聚乙烯醇(PVA)等。另外,特别在负极复合材料层中使用Si系活性物质的情况下,可以添加CNT等导电材料。在负极复合材料层中添加CNT的情况下,可以使用包含分散液D的负极浆料来制造负极。

[0030] (非水电解质)

[0031] 非水电解质包含非水溶剂以及溶解于非水溶剂中的电解质盐。非水溶剂可以使用例如酯类、醚类、腈类、酰胺类以及这些中的2种以上的混合溶剂等。非水溶剂也可以含有这些溶剂的至少一部分氢原子被氟等卤素原子取代的卤素取代体。作为非水溶剂的一例,可举出碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)以及它们的混合溶剂。电解质盐例如可以使用 LiPF_6 等锂盐。非水电解质并不限于液体电解质,也可以是固体电解质。

[0032] 以下,对制造非水电解质二次电池的正极时所使用的分散液(D)和正极浆料进行详细说明。

[0033] [导电材料分散液]

[0034] 分散液(D)包含导电材料、分散剂和非质子性的极性溶剂。分散液(D)添加于制造非水电解质二次电池用正极时所使用的正极浆料中,分散液(D)中所含的导电材料构成正极的复合材料层,并在复合材料层中形成导电通路。在分散液(D)中,分散剂溶解于极性溶剂中,导电材料借助分散剂的作用而分散于极性溶剂中。分散液(D)的固体成分(导电材料和分散剂)浓度例如为0.1~20质量%,从兼顾CNT的分散性和生产率等的观点出发,优选为0.2~15质量%、更优选为1~10质量%。

[0035] 详细情况在后面也会叙述,导电材料以CNT作为主要成分,分散剂包含腈系橡胶。并且,分散在极性溶剂中的状态的导电材料的体积基准的中值粒径小于 $3\mu\text{m}$ 。CNT易聚集,若使用含有聚集CNT的分散液来制造正极,则正极复合材料层中也会出现CNT聚集的状态,难以形成良好的导电通路。可认为,根据分散液(D),CNT的良好分散状态可一直稳定维持至制造正极时,因此,在使用分散液(D)制作正极的情况下,能够有效降低电池的DCIR。

[0036] 本说明书中,导电材料的主要成分是指构成导电材料的成分之中质量比率最高的成分。虽然添加少量CNT便可在正极复合材料层中形成良好的导电通路从而降低电池的DCIR,但CNT在导电材料中所占的质量比率优选为50质量%以上。

[0037] (导电材料)

[0038] 如上所述,导电材料至少包含CNT,并以CNT作为主要成分。导电材料除了包含CNT以外,也可以包含炭黑等导电性碳颗粒、石墨烯、碳纤维等除CNT以外的导电性纤维状碳材料,但CNT在导电材料中所占的质量比率优选为50质量%以上、更优选为66%以上。分散液(D)也可以实质上仅含有CNT作为导电材料。

[0039] CNT是直径(外径)为100nm以下的导电性的碳纤维,其具有极大的长径比(纤维长度与纤维直径之比)。CNT的长径比例例如为20倍以上,优选为50倍以上。根据长径比高的CNT,其与活性物质和芯材的接触呈线状接触而非点接触。因此,少量添加便可形成良好的导电通路。

[0040] CNT的平均纤维直径(外径)例如为20nm以下,也可以为15nm以下。需要说明的是,纤维直径是指与纤维长度方向垂直的方向的长度。若平均纤维直径为20nm以下,则DCIR可更有效地降低。CNT的平均纤维直径的下限值没有特别限定,作为一例为1nm。CNT的平均纤维直径可使用透射型电子显微镜(TEM)通过图像分析来求出。任意选择100根CNT并测定纤

维直径,对测定值进行算术平均,从而求出CNT的平均纤维直径。

[0041] CNT的平均纤维长度例如为 $0.5\mu\text{m}$ 以上,也可以为 $1\mu\text{m}$ 以上。需要说明的是,纤维长度是指CNT拉伸成直线状时的长度。若平均纤维长度为 $0.5\mu\text{m}$ 以上,则DCIR可更有效地降低。CNT的平均纤维长度的上限值没有特别限定,作为一例为 $100\mu\text{m}$ 。CNT的平均纤维长度可使用扫描型电子显微镜(SEM)通过图像分析来求出。任意选择100根CNT并测定长度,对测定值进行算术平均,从而求出CNT的平均纤维长度。

[0042] CNT既可以任选是单层CNT(SWCNT)、多层CNT(MWCNT),也可以同时使用SWCNT和MWCNT作为导电材料。SWCNT具有由一层石墨片形成管状的结构,多层CNT具有由多层石墨片形成管状的结构。多层CNT的一例为具有双层结构的双层CNT。

[0043] CNT的适合的BET比表面积也会根据CNT的种类而有所不同,作为一例为 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上、更优选为 $500\text{m}^2/\text{g}$ 以上。BET比表面积的上限没有特别限定,作为一例为 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 。BET比表面积依据JIS R1626记载的BET法(氮吸附法)来测定。

[0044] 分散液(D)中的CNT的含有率优选为 $0.05\sim 20$ 质量%、更优选为 $0.1\sim 10$ 质量%。在添加除CNT以外的导电材料的情况下,导电材料的含有率也优选在该范围内。若CNT(导电材料)的含有率在该范围内,则在确保分散液(D)的良好生产率的同时,CNT的分散性变得更好,降低DCIR的效果变得更明显。根据CNT种类的不同,适合的含有率也有所不同,例如,在SWCNT的情况下特别优选为 $0.1\sim 5$ 质量%,在MWCNT的情况下特别优选为 $2\sim 7$ 质量%。

[0045] CNT借助分散剂的功能而分散于极性溶剂中,但CNT的纤维并非笔直延伸,而是1根或多根互相缠绕并以类似颗粒的状态分散开。因此,与正极活性物质的颗粒一样,CNT是以规定的粒度分布分散在极性溶剂中。正极活性物质与CNT在正极浆料中共存,但CNT的体积基准的中值粒径(D50)小于正极活性物质的D50。

[0046] 如上所述,分散在极性溶剂中的状态的导电材料的D50小于 $3\mu\text{m}$ 。在使用导电材料的D50调整至小于 $3\mu\text{m}$ 的分散液(D)制作正极的情况下,能够有效降低电池的DCIR。与正极活性物质的粒度分布一样,导电材料的粒度分布可以使用激光衍射式的粒度分布测定装置(Microtrac制、MT3000)来测定。测定试样可以直接使用分散液(D)。

[0047] 分散液(D)中的导电材料的D50更优选小于 $0.8\mu\text{m}$ 。在这一情况下,降低DCIR的效果变得更明显。在仅含有CNT作为导电材料的情况下,至少使CNT的D50小于 $3\mu\text{m}$ 、更优选小于 $0.8\mu\text{m}$ 。导电材料(CNT)的D50的下限值没有特别限定,也会根据CNT的纤维长度而不同,作为一例为 $0.1\mu\text{m}$ 。

[0048] 分散液(D)是通过将导电材料、分散剂以及非质子性的极性溶剂混合而制备的。这些原料的混合(混炼)可以使用以往公知的分散机或混合机(以下称为“混合机等”)。导电材料的D50会根据例如分散剂的种类和添加量而改变,一般而言,存在分散剂的添加量越多则导电材料的分散性提高导致D50越小的倾向。

[0049] 作为上述混合机等的一例,可举出行星搅拌机、均质搅拌机、叶片搅拌机(pin mixer)、高速搅拌机、分散机、辊磨机、球磨机、喷射式磨机、捏合机等。其中,优选使用球磨机。导电材料的D50也会因混合条件的不同而改变,一般而言,存在混合机等搅拌力越强、混合时间越长则D50越小的倾向。但是,若作用于CNT的剪切力过强,有时纤维会被切断,因此,要对分散液(D)施加适度的剪切力以使得CNT的D50达到例如 0.1 以上且小于 $3\mu\text{m}$ 、更优选小于 $0.8\mu\text{m}$ 。

[0050] (分散剂)

[0051] 如上所述,分散剂至少包含腈系橡胶。可认为,即使CNT的D50控制至小于 $3\mu\text{m}$,但在分散液(D)不含腈系橡胶的情况下,正极的制造过程中也难以确保CNT的良好分散性,无法得到改善DCIR的效果。腈系橡胶是包含不饱和腈和共轭二烯作为原料的单体的共聚物,也可以是实质上仅不饱和腈与共轭二烯的共聚物。不饱和腈与共轭二烯的摩尔比例例如为10:90~50:50。

[0052] 腈系橡胶的重均分子量没有特别限定,作为一例为5000~2000000。

[0053] 腈系橡胶可以是氢化腈系橡胶。氢化腈系橡胶例如包含源自不饱和腈的结构单元、源自共轭二烯的结构单元、以及源自氢化共轭二烯的结构单元。适合的氢化腈系橡胶的一例是源自共轭二烯的结构单元之中80摩尔%以上被氢化的部分氢化腈系橡胶。不饱和腈的一例是丙烯腈或甲基丙烯腈,优选为丙烯腈。共轭二烯的一例是碳数为3~6的共轭二烯,优选为丁二烯。

[0054] 相对于CNT100质量份,优选以10~100质量份的量含有腈系橡胶。更优选为10~80质量份、特别优选为20~50质量份。在这一情况下,易于长期维持CNT的良好分散状态。分散液(D)可以仅含有腈系橡胶作为分散剂,也可以同时使用其他分散剂。腈系橡胶在分散剂中所占的质量比率优选为30质量%以上、更优选为40质量%以上。

[0055] 作为与腈系橡胶同时使用的其它分散剂,可举出:聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚环氧烷、聚乙烯醇缩醛、聚乙烯醚、纤维素、甲壳质类、壳聚糖类、淀粉以及它们的衍生物等。其中,优选使用PVP或其衍生物(PVP类)。在同时使用PVP类的情况下,腈系橡胶与PVP类的质量比例例如为40:60~60:40。PVP类的重均分子量没有特别限定,作为一例为5000~1000000。

[0056] 分散剂的至少一部分也可以作为正极复合材料层的粘结剂而发挥功能。另外,分散液(D)中可以含有作为粘结剂添加于正极浆料中的PVdF等。

[0057] (非质子性的极性溶剂)

[0058] 分散液(D)包含非质子性的极性溶剂作为分散介质。非质子性的极性溶剂只要是可溶解分散剂并使CNT分散的溶剂即可。分散液(D)要添加到正极浆料中,因此该极性溶剂优选与正极浆料的溶剂混溶,也可以是与正极浆料的溶剂种类相同的溶剂。作为非质子性的极性溶剂的一例,可举出:N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、甲基乙基酮、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、丙酮、乙酸乙酯、二甲基亚砷等。其中,优选使用NMP。

[0059] 非质子性的极性溶剂可以单独使用一种溶剂,也可以同时使用两种以上溶剂。例如,NMP在极性溶剂中所占的质量比率为50质量%以上,也可以为100质量%。极性溶剂可以实质上仅由NMP构成。极性溶剂的含有率例如为分散液(D)的质量的80质量%以上,优选为85~99.5质量%、更优选为90~99质量%。

[0060] [正极浆料]

[0061] 本实施方式的正极浆料包含分散液(D)、以及作为正极活性物质的上述含锂过渡金属氧化物。正极浆料还包含粘结剂和分散介质。对于正极浆料,既可以将这些原料一次性混合来制备,例如也可以将正极活性物质与粘结剂的粉末干混并添加到分散介质中,然后混合分散液(D)来制备。正极浆料的固体成分浓度例如为70~90质量%。

[0062] 正极活性物质在正极浆料的固体成分中所占的比例例如为90质量%以上,优选为

90~99.5质量%、更优选为95~99质量%。导电材料在正极浆料的固体成分中所占的比例例如为0.05~10质量%，优选为0.1~8质量%、更优选为0.5~5质量%。需要说明的是，调整分散液(D)的添加量以使得导电材料的含量在该范围内。粘结剂在正极浆料的固体成分中所占的比例例如为0.1~5质量%。

[0063] 分散介质使例如正极活性物质和导电材料分散并溶解粘结剂。根据粘结剂的种类等，分散介质也可以使用水、乙醇等低级醇等，但通常与分散液(D)的情况一样使用非质子性的极性溶剂。作为分散介质的一例，可举出NMP、甲基乙基酮、二甲基甲酰胺等。其中，优选使用NMP。本实施方式中，分散液(D)和正极浆料中使用相同种类的分散介质(NMP)。

[0064] 正极活性物质、分散液(D)、粘结剂以及分散介质的混合(混炼)中，可以使用以往公知的混合机等。作为混合机等的一例，可举出行星搅拌机、均质搅拌机、叶片搅拌机、高速搅拌机、分散机、辊磨机、球磨机、喷射式磨机、捏合机等。其中，优选使用行星搅拌机。行星搅拌机是自转公转式搅拌混合机，可以通过叶片的行星运动对浆料施加强剪切力。

[0065] 实施例

[0066] 以下，通过实施例对本发明进行进一步详细说明，但本发明并不限于这些实施例。

[0067] <实施例1>

[0068] [导电材料分散液的制备]

[0069] 将MWCNT(平均纤维直径:10nm,平均纤维长度:1 μ m)用作导电材料,将对丙烯腈和丁二烯的共聚物进行氢取代得到的氢化腈系橡胶(H-NBR)与聚乙烯吡咯烷酮(PVP)以1:1的质量比混合而成的物质用作分散剂。导电材料与分散剂以2:1的质量比干混,并将得到的粉末添加到N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,使用球磨机进行混炼,由此得到导电材料约为5质量%、D50为0.74 μ m的导电材料分散液。使用MT3000对导电材料分散液中的导电材料的粒度分布进行测定。

[0070] [正极浆料的制备]

[0071] 将通式 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 所示的锂过渡金属氧化物用作正极活性物质,将聚偏二氟乙烯(PVdF)用作粘结剂。将该正极活性物质与粘结剂以100:1的质量比干混,并将得到的粉末添加到NMP中。接着,以使正极活性物质与导电材料的质量比为100:0.5的方式添加上述导电材料分散液并进行混炼,得到包含正极活性物质、导电材料和粘结剂的正极浆料。

[0072] [正极的制作]

[0073] 将上述正极浆料涂布于由铝箔形成的正极芯材的两面,对涂膜进行干燥、压缩,然后将正极芯材裁切成规定的电极尺寸,得到正极芯材的两面形成有正极复合材料层

[0074] [负极的制作]

[0075] 将石墨用作负极活性物质。将负极活性物质、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)的分散液和羧甲基纤维素的钠盐(CMC-Na)以98:1:1的固体成分质量比混合,使用水作为分散介质来制备负极浆料。接着,将负极浆料涂布于由铜箔形成的负极芯材的两面,对涂膜进行干燥、压缩,然后将负极芯材裁切成规定的电极尺寸,得到负极芯材的两面形成有负极复合材料层的负极。

[0076] [非水电解液的调备]

[0077] 将碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯以3:7的体积比(25℃)混合而得到混合溶剂,将 LiPF_6 以1.2mol/L的浓度溶解在混合溶剂中,得到非水电解液。

[0078] [试验电池单元的制作]

[0079] 将焊接有铝制引线的上述正极和焊接有镍制引线的上述负极隔着分隔件以漩涡状进行卷绕,制作卷绕型电极体。将该电极体收纳于有底圆筒形状的外装罐中,注入上述非水电解液,然后隔着垫片并利用封口体对外装罐的开口部进行密封,得到试验电池单元(非水电解质二次电池)。

[0080] <实施例2~5>

[0081] 改变球磨机的混炼条件以制备导电材料的D50分别为0.86 μm 、0.94 μm 、1.04 μm 、2.86 μm 的导电材料分散液,除此以外,与实施例1同样地制作试验电池单元。

[0082] <比较例1、3>

[0083] 导电材料分散液的制备中不添加H-NBR,改变混炼条件以使得导电材料的D50分别为1.81 μm 、0.51 μm ,除此以外,与实施例1同样地制作试验电池单元。

[0084] <比较例2、4>

[0085] 改变混炼条件以使得导电材料的D50分别为4.47 μm 、8.98 μm ,除此以外,与实施例1同样地制作试验电池单元。

[0086] 通过下述方法测定实施例、比较例的各试验电池单元的DCIR,将测定结果示于表1。

[0087] [DCIR的评价]

[0088] 在25℃的温度环境下,以0.5C的恒定电流对评价对象的试验电池单元进行CC充电直至充电深度(SOC)达到10%,以0.5C的恒定电流进行CC放电10秒。然后,将开路电压(OCV)与放电起10秒后的闭路电压(CCV)之差除以放电起10秒后的放电电流而算出的值作为DCIR。然后,将比较例1的DCIR值设为100,利用与它的相对值来评价各实施例和各比较例的数值。

[0089] [表1]

	导电材料分散液		试验电池单元
	H-NBR	D50 (μm)	DCIR
实施例 1	有	0.74	91.3
实施例 2	有	0.86	94.5
实施例 3	有	0.94	95.4
实施例 4	有	1.04	92.7
实施例 5	有	2.86	94.1
比较例 1	无	1.81	100
比较例 2	有	4.47	153.8
比较例 3	无	0.51	108.9
比较例 4	有	8.98	110.3

[0091] 如表1所示,与比较例的试验电池单元相比,实施例的试验电池单元在低SOC时的DCIR均低。特别是当分散液中的CNT的D50小于0.8 μm 时(参见实施例1),DCIR的降低效果更加明显。需要说明的是,在SOC为50%的状态下,例如各实施例的试验电池单元与使用含H-NBR的分散液制作而成的比较例2、4的试验电池单元并未在DCIR方面确认到较大差异。

[0092] 此外,从比较例2、4可以理解,当CNT的D50超过3 μm 时,特别是达到4 μm 以上时,DCIR

会大幅升高。更有趣的是,与使用D50为8~10 μm 左右的分散液时相比,当使用CNT的D50为4~6 μm 左右的分散液时DCIR甚至升高得更多。也就是说,当CNT的D50为3~10 μm 时,D50越小则DCIR越升高。

[0093] 另外,从比较例1、3来看,即使CNT的D50小于3 μm ,在分散液中不含H-NBR的情况下,也无法得到像实施例这样的DCIR降低效果。可认为,在使用不含H-NBR的分散液的情况下,CNT的良好分散状态不能一直稳定维持至制造正极时,发生CNT的聚集而导致DCIR升高。