



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115803905 A

(43) 申请公布日 2023.03.14

(21) 申请号 202180049607.7

(22) 申请日 2021.05.24

(30) 优先权数据

2020-123532 2020.07.20 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.01.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/019500 2021.05.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/018954 JA 2022.01.27

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 前田聪 高山阳亮 黑宫孝雄

(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.

H01M 4/13 (2006.01)

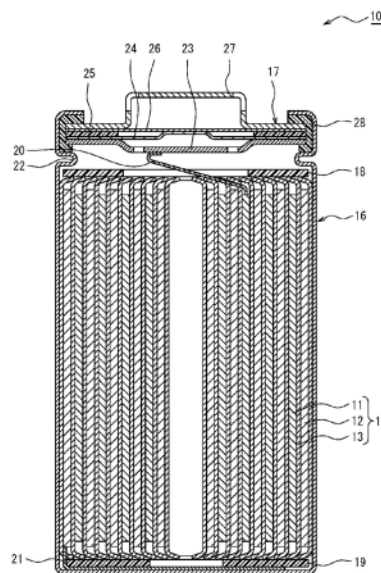
权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

电池用正极和电池

(57) 摘要

一种电池用正极,其具有正极合剂,所述正极合剂至少包含正极活性物质、导电剂和纤维状粘结剂,正极合剂的BET比表面积( $S_{po}$ )相对于包含正极活性物质和导电剂的无机颗粒的BET比表面积( $S_{in}$ )的比例( $S_{po}/S_{in}$ )为1.0~2.0。



1. 一种电池用正极,其具有正极合剂,所述正极合剂至少包含正极活性物质、导电剂和纤维状粘结剂,

所述正极合剂的BET比表面积( $S_{po}$ )相对于包含所述正极活性物质和所述导电剂的无机颗粒的BET比表面积( $S_{in}$ )的比例( $S_{po}/S_{in}$ )为1.0~2.0。

2. 根据权利要求1所述的电池用正极,其中,所述正极合剂的孔隙率为35%以下。

3. 根据权利要求1或2所述的电池用正极,其中,在将所述正极合剂沿厚度方向进行2等分时的任意层中,所述 $S_{po}$ 为 $4.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

4. 根据权利要求3所述的电池用正极,其中,在将所述正极合剂沿厚度方向进行2等分时的任意层中,所述 $S_{po}$ 为 $1.0\text{m}^2/\text{g}\sim 3.0\text{m}^2/\text{g}$ 。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的电池用正极,其中,在将所述正极合剂沿厚度方向进行2等分时的任意层中,所述纤维状粘结剂的含有率为10质量%以下。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的电池用正极,其中,所述正极合剂还包含1质量%以下的溶解性粘结剂。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的电池用正极,其还具备与所述正极合剂接合的正极芯材。

8. 一种电池,其具备权利要求1~7中任一项所述的电池用正极、负极和电解液。

## 电池用正极和电池

### 技术领域

[0001] 本公开涉及电池用正极、和具备该电池用正极的电池。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池等电极通常通过将包含活性物质、粘结剂等电极合剂浆料涂布于作为金属箔的芯材的表面并对涂膜进行干燥、压缩的湿式工艺来制作。此时，在涂膜的干燥过程中发生粘结剂从芯材侧向表面侧移动的迁移，与芯材附近相比，表面附近的粘结剂量增加，在所形成的合剂层的厚度方向上，粘结剂的分布容易产生偏差。

[0003] 近些年，提出了如下方法：将电极合剂压延而成型为片状后，将该电极合剂贴合于芯材来制作电极。专利文献1中，公开了使用经原纤化（纤维化）的聚四氟乙烯（PTFE）等纤维状粘结剂的电极薄膜（电极合剂）。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1：日本特表2019-512872号公报

### 发明内容

[0007] 根据专利文献1中公开的方法，能够省去合剂层的干燥工序，可期待上述湿式工艺中的问题的改善。然而，根据本发明人等的研究，判明了在专利文献1的方法中，有时难以通过原纤化的条件、粘结剂的量来实现正极合剂的高密度化。专利文献1的方法未对电极合剂的高密度化进行研究，尚存在改良的余地。

[0008] 本公开的电池用正极具有正极合剂，所述正极合剂至少包含正极活性物质、导电剂和纤维状粘结剂，正极合剂的BET比表面积( $S_{po}$ )相对于包含正极活性物质和导电剂的无机颗粒的BET比表面积( $S_{in}$ )的比例( $S_{po}/S_{in}$ )为1.0~2.0。

[0009] 本公开的电池具备上述电池用正极、负极和电解液。

[0010] 根据本公开的一方式，可以提供使正极合剂高密度化的电池用正极。另外，具备本公开的电极的电池例如具有高的电池容量。

### 附图说明

[0011] 图1是作为实施方式的一例的电池的剖视图。

[0012] 图2是作为实施方式的一例的正极的剖视图。

[0013] 图3是示出作为实施方式的一例的正极的制造方法中通过干式工艺制作正极合剂的工序的图。

[0014] 图4是示出作为实施方式的一例的正极的制造方法中正极合剂与正极芯材的接合工序的图。

## 具体实施方式

[0015] 以下,针对本公开的电池用电极的实施方式进行详细说明。以下说明的实施方式只不过是一例,本公开不限于以下的实施方式。另外,在实施方式的说明中参照的附图是示意性记载的,应该参照以下的说明来判断附图中描绘的构成要素的尺寸比率等。

[0016] 本公开的电池用电极适合于锂离子电池等非水电解质二次电池的电极,但也可以应用于包含水系电解液的电池。另外,不限于二次电池,也可以应用于一次电池。以下,以非水电解质二次电池和非水电解质二次电池用电极(特别是正极)为例进行说明。

[0017] 图1是作为实施方式的一例的非水电解质二次电池10的剖视图。如图1所示,非水电解质二次电池10具备卷绕型的电极体14、非水电解液及收纳电极体14和电解质的外装罐16。电极体14具有正极11、负极12和分隔件13,具有将正极11和负极12夹着分隔件13卷绕成漩涡状的卷绕结构。外装罐16是轴向一侧开口的有底圆筒形状的金属制容器,外装罐16的开口被封口体17封闭。以下,为了便于说明,将电池的封口体17侧作为上、将外装罐16的底部侧作为下。

[0018] 需要说明的是,电池的外壳体不限于圆筒形的外装罐,例如可以为方形的外装罐,也可以为由包含金属层和树脂层的层压片构成的外壳体。另外,电极体也可以是将多个正极和多个负极夹着分隔件交替层叠而成的层叠型的电极体。

[0019] 非水电解液包含非水溶剂和溶解于非水溶剂的电解质盐。作为非水溶剂,例如可以使用酯类、醚类、腈类、酰胺类和它们中的2种以上的混合溶剂等。非水溶剂可以含有将这些溶剂的氢的至少一部分被氟等卤素原子取代而成的卤素取代物。作为电解质盐,例如可使用 $\text{LiPF}_6$ 等锂盐。

[0020] 构成电极体14的正极11、负极12和分隔件13均是带状的长条体,通过卷绕成漩涡状而在电极体14的径向上交替地层叠。为了防止锂的析出,负极12以比正极11大一圈尺寸形成。即,负极12形成为在长度方向和宽度方向(短边方向)上比正极11长。2张分隔件13以至少比正极11大一圈尺寸形成,例如以夹持正极11的方式配置。电极体14具有通过焊接等与正极11连接的正极引线20以及通过焊接等与负极12连接的负极引线21。

[0021] 在电极体14的上方和下方分别配置绝缘板18、19。图1所示的例中,正极引线20通过绝缘板18的贯通孔而向封口体17侧延伸,负极引线21通过绝缘板19的外侧而向外装罐16的底部侧延伸。正极引线20通过焊接等与封口体17的内部端子板23的下表面连接,与内部端子板23电连接的封口体17的顶板即盖27成为正极端子。负极引线21通过焊接等与外装罐16的底部内表面连接,外装罐16成为负极端子。

[0022] 在外装罐16与封口体17之间设置垫片28,以确保电池内部的密闭性。在外装罐16形成了侧面的一部分向内侧伸出的、支撑封口体17的沟槽部22。沟槽部22优选沿外装罐16的周向形成为环状,由其上表面支撑封口体17。通过沟槽部22和铆接于封口体17的外装罐16的开口端部而将封口体17固定在外装罐16的上部。

[0023] 封口体17具有从电极体14侧起依次层叠有内部端子板23、下阀体24、绝缘构件25、上阀体26和盖27的结构。构成封口体17的各构件例如具有圆板形状或环形状,除了绝缘构件25之外的各构件彼此电连接。下阀体24与上阀体26在各自的中央部彼此连接,在各自的周缘部之间夹设有绝缘构件25。当电池的内压因异常发热而上升时,下阀体24以将上阀体26向盖27侧上推的方式变形而破裂,由此使下阀体24与上阀体26之间的电流通路被阻断。

当内压进一步上升时,上阀体26破裂,气体从盖27的开口部排出。

[0024] 以下对构成电极体14的正极11、负极12、分隔件13、特别是关于正极11进行详细说明。

[0025] [正极]

[0026] 正极11具有正极合剂,所述正极合剂至少包含正极活性物质、导电剂和纤维状粘结剂。正极合剂的厚度例如可以为 $30\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ ,优选为 $30\mu\text{m}\sim 120\mu\text{m}$ ,更优选为 $50\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 。

[0027] 图2是作为实施方式的一例的正极的剖视图。如图2所示,正极11可以进一步具备与正极合剂30接合的正极芯材32。另外,正极芯材32可以仅一个面与正极合剂30接合,也可以如图2所示两个面与正极合剂30接合。作为正极芯材32,可以使用铝、铝合金等在正极11的电位范围内稳定的金属的箔、将该金属配置于表层的薄膜等。

[0028] 正极合剂30以正极活性物质作为主成分(质量比例最高的成分)而构成。正极合剂30中的正极活性物质的含有率例如可以为85质量%~99质量%,优选为90质量%~99质量%。正极活性物质的体积基准的中值粒径(D50)例如可以为 $1\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ ,优选为 $2\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 。此处,体积基准的中值粒径(D50)是利用激光衍射散射法测得的粒度分布中体积累积值为50%的粒径,也称为50%粒径或中位径。正极活性物质的D50可以将水作为分散介质并使用堀场制作所制的LA-920等进行测定。

[0029] 作为正极活性物质,可以示例出锂过渡金属复合氧化物。作为锂过渡金属复合氧化物中含有的金属元素,可以列举出Ni、Co、Mn、Al、B、Mg、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Sr、Zr、Nb、In、Sn、Ta、W等,优选含有Ni、Co、Mn中的至少1种。作为适合的复合氧化物的一例,可列举出含有Ni、Co、Mn的锂过渡金属复合氧化物、含有Ni、Co、Al的锂过渡金属复合氧化物。

[0030] 正极合剂30中的正极活性物质的填充密度例如可以为 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,优选为 $3.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,更优选为 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。正极活性物质的填充密度的上限例如可以为 $4.3\text{g}/\text{cm}^3$ 。正极活性物质的填充密度可以基于单位面积重量和正极合剂30的厚度来算出。正极合剂30的厚度例如可以通过在测定正极11整体的厚度和重量后用溶剂去除正极合剂30来测定正极芯材32的厚度来算出。正极活性物质的填充密度可以通过在制作正极合剂30时施加的线压来调整,但若使线压变得过高,则正极活性物质发生破裂、或正极集电体受损而对正极带来不良影响的可能性增高。本公开的正极合剂30可以以更低的线压实现高密度化。

[0031] 作为正极合剂30中包含的导电剂,可以示例出炭黑(CB)、乙炔黑(AB)、科琴黑、石墨、碳纳米管(CNC)等碳原材料。正极合剂30中的导电剂的含有率例如可以为0.01质量%~8质量%,优选为0.1质量%~5质量%,更优选为0.5质量%~5质量%。另外,导电剂的D50例如可以为 $0.05\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 。导电剂的D50与正极活性物质同样地,可以将水作为分散介质并使用堀场制作所制的LA-920等进行测定。另外,导电剂可以单独使用,也可以预先与正极活性物质等进行复合化。

[0032] 纤维状粘结剂附着于正极活性物质的颗粒表面,并与正极活性物质交织在一起。换言之,正极活性物质通过以网状存在的纤维状粘结剂而得以保持。需要说明的是,导电剂优选附着于正极活性物质的颗粒表面而不被纤维状粘结剂吸收。

[0033] 正极合剂30中包含的纤维状粘结剂例如可以通过将颗粒状的粘结剂原纤化而得到。纤维状粘结剂的材质只要能够进行原纤化就没有特别限定,由于容易进行原纤化且相

对正极活性物质的粘接性也良好,因此优选聚四氟乙烯(PTFE)。另外,纤维状粘结剂可以实质上仅由PTFE构成,也可以在不损害本公开的目的的程度内含有其它成分。

[0034] 正极合剂30中的纤维状粘结剂的含有率例如可以为10质量%以下、优选为5质量%以下。由此,纤维状粘结剂的网状结构能够在具有适合的流动性的状态下保持正极活性物质,因此能够以相对较低的线压来实现正极合剂30的高密度化。另外,正极合剂30中的纤维状粘结剂的含有率的下限例如可以为0.5质量%。若为该范围,则纤维状粘结剂可以形成网状结构而保持正极活性物质。

[0035] 纤维状粘结剂的含有率优选在正极合剂30的厚度方向上是大致均匀的。由此,正极合剂30对正极芯材32的接合力提高。纤维状粘结剂的含有率在正极合剂30的厚度方向上大致均匀是指,例如正极合剂30的表面附近与背面附近的纤维状粘结剂的含有率的偏差小,具体而言,表面附近的纤维状粘结剂的含有率与背面附近的纤维状粘结剂的含有率之差例如可以为0.3%以下。在求出表面附近的纤维状粘结剂的含有率与背面附近的纤维状粘结剂的含有率时,可以将正极合剂30的截面沿厚度方向进行2等分,将接近正极芯材32的层作为背面附近、将远离正极芯材32的层作为表面附近。进而,在将正极合剂30的截面沿厚度方向进行3等分、并自接近正极芯材32起分为下层、中层、上层这3个层时,优选各层之间的纤维状粘结剂的含有率的偏差小,具体而言,各层中的纤维状粘结剂的含有率与3个层中的纤维状粘结剂的含有率的平均值之差例如可以为0.3%以下。各层中的纤维状粘结剂的含有率例如可以通过使用离子铣削装置(例如Hitachi High-Tech Corporation制、IM4000PLUS)并利用电子探针显微分析仪(EPMA)对露出的正极合剂30的截面进行分析,从而测定。需要说明的是,若利用现有的通常的湿式工艺制作正极11,则在涂膜的干燥过程中发生纤维状粘结剂的迁移,在正极合剂30中,与正极芯材32附近相比,有时表面附近的纤维状粘结剂量增加。

[0036] 在将正极合剂30沿厚度方向进行2等分时的任一层中,纤维状粘结剂的含有率均更优选为10质量%以下。由此,正极合剂30对正极芯材32的接合力提高,电解液向正极合剂30中的浸透性也提高。

[0037] 正极合剂30也可以进一步包含1质量%以下的溶解性粘结剂。若为该范围,则正极活性物质彼此的粘结性提高、且能够抑制正极合剂30的电阻的上升。溶解性粘结剂通过附着于正极活性物质的表面而使正极活性物质彼此的粘结性提高,但含有率超过1质量%时,有时会覆盖正极活性物质的表面而使正极合剂30的电阻上升。作为溶解性粘结剂,例如可列举出聚偏二氟乙烯(PVdF)。

[0038] 正极合剂30中,正极合剂的BET比表面积( $S_{po}$ )相对于包含正极活性物质和导电剂的无机颗粒的BET比表面积( $S_{in}$ )的比例( $S_{po}/S_{in}$ )为1.0~2.0。由此,纤维状粘结剂的网状结构能够在具有适当的流动性的状态下保持正极活性物质,因此能够以相对较低的线压实现正极合剂30的高密度化。此处,BET比表面积例如可以利用Macsorb公司的HM model-1201等市售的测定装置进行测定。

[0039] 正极合剂30的BET比表面积( $S_{po}$ )通过利用上述测定装置对从正极11上剥离的正极合剂30进行测定而求出。另外,包含正极活性物质和导电剂的无机颗粒的BET比表面积( $S_{in}$ )可以利用以下的方法求出。

[0040] (1) 将从正极11上剥离的正极合剂30浸渍于N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中进行搅

拌,使粘结剂溶解于NMP,将上述无机颗粒分散于NMP中。

[0041] (2) 利用离心分离法从分散有无机颗粒的溶液中取出无机颗粒并使其干燥。

[0042] (3) 利用上述测定装置对干燥的无机颗粒进行测定,由此求出包含正极活性物质和导电剂的无机颗粒的BET比表面积( $S_{in}$ )。

[0043] 正极合剂30的BET比表面积( $S_{po}$ )例如可以为 $4.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下,优选为 $1.0\text{m}^2/\text{g}\sim 3.0\text{m}^2/\text{g}$ 。若 $S_{po}$ 在该范围内,则容易将 $S_{po}/S_{in}$ 的比例调节至 $1.0\sim 2.0$ 。

[0044] 在将正极合剂30沿厚度方向进行2等分时的任一层中, $S_{po}$ 均优选为 $4.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更优选为 $1.0\text{m}^2/\text{g}\sim 3.0\text{m}^2/\text{g}$ 。此时,更容易将 $S_{po}/S_{in}$ 的比例调节至 $1.0\sim 2.0$ 。进行2等分的正极合剂30的各层中的 $S_{po}$ 可以通过将正极合剂30的截面沿厚度方向进行2等分并测定各层的 $S_{po}$ 而求出。

[0045] 正极合剂30的孔隙率可以为35%以下。由此,由于能够使正极合剂30高密度化,因此能够实现正极11的高容量化。另外,形成于正极合剂30的孔隙可以连通至正极合剂30的表面,这样的孔隙成为电解液的通道,使电解液向正极合剂30的浸透性提高。从提高电解液的浸透性等的观点出发,正极合剂30的孔隙率优选5%以上,更优选10%以上。

[0046] 正极合剂30的孔隙率可以利用以下的方法进行测定。

[0047] (1) 使用离子铣削装置,使正极合剂30的截面露出。

[0048] (2) 使用扫描型电子显微镜(SEM)拍摄露出的正极合剂30的截面的反射电子图像。拍摄反射电子图像时的倍率例如为1000~5000倍。

[0049] (3) 正极合剂30的截面的SEM图像被读入计算机,使用图像解析软件(例如,美国国立卫生研究所制、ImageJ),基于对比度将颜色分为3种颜色,将中间色作为孔隙。

[0050] (4) 从处理图像中选择测定对象区域,求出该区域内的孔隙的总面积,算出孔隙在测定对象区域中所占的比例(孔隙率)。

[0051] 正极合剂30的制作方法没有特别限定,例如可以利用以下说明的干式工艺、湿式干燥工艺等来制作。需要说明的是,只要能够抑制粘结剂的迁移就也可以使用通常的湿式工艺来制作正极合剂30。

[0052] <干式工艺>

[0053] 如图3的(a)所示,干式工艺中,可以将粘结剂颗粒投入到混合机40中,施加剪切力而进行原纤化。本实施方式中,将正极活性物质、粘结剂颗粒和导电剂投入到混合机40中,边对粘结剂颗粒进行原纤化边混合这些材料,制作正极合剂颗粒30a(以下将该工序作为“第1工序”)。接着,如图3的(b)所示,将正极合剂颗粒30a压延而成型为片状,由此制作正极合剂片30b(以下将该工序作为“第2工序”)。通过干式工艺,能够由固体成分浓度实质上为100%的材料制作正极合剂30。

[0054] 第一工序中使用的粘结剂颗粒优选为聚四氟乙烯(PTFE)的颗粒。需要说明的是,可以在添加PTFE颗粒的同时添加未经原纤化的PVdF等。作为混合机40,例如可以使用现有公知的机械式搅拌混合机。作为优选的混合机40的具体例,可列举出:作为能够赋予机械剪切力的装置的切碎机、针磨机、珠磨机、细粒复合化装置(在罐内部高速旋转的具有特殊形状的转子与撞击板之间产生剪切力的装置)、造粒机、双螺杆挤出混炼机、行星式搅拌器之类的混炼机等,优选为切碎机、细粒复合化装置、造粒机、双螺杆挤出混炼机。

[0055] 第2工序中,可以使用2个辊42对正极合剂颗粒30a进行压延,成型为片状。2个辊42

以隔开规定的间隙的方式配置,沿相同的方向旋转。正极合剂颗粒30a通过被供给至2个辊42的间隙,由此被2个辊42压缩而拉伸成片状。得到的正极合剂片30b可以多次通过2个辊42的间隙,也可以使用辊直径、圆周速度、间隙等不同的其它辊进行1次以上拉伸。另外,也可以将辊加热而对正极合剂片30b进行热压。

[0056] 正极合剂片30b的厚度例如可以通过2个辊42的间隙、圆周速度、拉伸处理次数等来进行控制。第2工序中,优选使用圆周速度比相差2倍以上的2个辊42将正极合剂颗粒30a成型为片状。通过使2个辊42的圆周速度比不同,例如,使正极合剂片30b的薄膜化变得容易,生产率改善。2个辊42的圆周速度比优选2.5倍以上,可以为3倍以上。

[0057] <湿式干燥工艺>

[0058] 湿式干燥工艺中,也与上述的干式工艺同样地,可以将粘结剂颗粒投入到混炼机,施加剪切力而进行原纤化。湿式干燥工艺中,在上述第1工序中,将正极活性物质、粘结剂、导电剂和溶剂投入到双螺杆挤出混炼机、行星式混合机之类的混炼机中,边赋予机械剪切力边将这些材料固炼、干燥,由此能够制作正极合剂颗粒。作为溶剂,例如可以使用NMP。另外,正极活性物质、粘结剂和导电剂的总计量相对于还包括溶剂在内的总量例如优选为70质量%~90质量%。为70质量%以下时,变得难以实现原纤化,为90质量%以上时,难以将材料均匀地混合。溶剂可以多次添加。另外,若长时间持续进行固炼直至 $S_{po}/S_{in}$ 超过2.0的程度,则纤维状粘结剂的网状结构变得过强,有时正极活性物质的流动性会降低,变得难以实现正极合剂30的高密度化。例如,通过在将正极活性物质和导电剂固炼后添加粘结剂,可以抑制纤维状粘结剂的网状结构变得过强,使 $S_{po}/S_{in}$ 的值为2.0以下。在湿式干燥工艺中,第2工序也可以与干式工艺同样地制作正极合剂30。

[0059] 接着,如图4所示,通过将利用干式工艺或湿式干燥工艺制作的正极合剂片30b贴合于正极芯材32,从而能够得到在正极芯材32的表面设置有包含正极合剂片30b的正极合剂30的正极11(以下将该工序作为“第3工序”)。图4中,示出了仅在正极芯材32的一个面接合有正极合剂片30b的状态,但正极合剂片30b也可以接合于正极芯材32的两个面。可以将2张正极合剂片30b同时接合于正极芯材32的两个面,也可以将1张接合于正极芯材32的一个面后,再将另1张接合于另一个面。

[0060] 第3工序中,在正极芯材32的表面配置正极合剂片30b,使用2个辊44对正极芯材32和正极合剂片30b的层叠体进行压制,由此使正极合剂片30b贴合于正极芯材32的表面。2个辊44例如可以以隔开规定的间隙的方式配置,以相同的圆周速度沿相同的方向旋转。另外,2个辊44中的至少一个可以通过加热器加热至规定的温度。压制线压例如可以为0.2t/cm~5.0t/cm,优选为0.5t/cm~3t/cm。

[0061] [负极]

[0062] 负极12具备由金属箔等构成的负极芯材和设置于负极芯材表面的负极合剂。作为负极芯材,可以使用在负极12的电位范围内稳定的金属的箔、将该金属配置于表层的薄膜等,通常使用铜箔。另外,负极合剂可以至少包含负极活性物质和粘结剂。负极12可以通过通常的湿式工艺中在负极芯材的表面设置负极合剂层来制作,也可以与正极合剂30同样地将干式工艺或湿式干燥工艺中形成的负极合剂片接合于负极芯材来制作。

[0063] 作为负极活性物质,例如使用鳞片状石墨、块状石墨、土状石墨等天然石墨、块状人造石墨(MAG)、石墨化中间相碳微球(MCMB)等人造石墨等碳系活性物质。另外,作为负极

活性物质,可以使用与锂合金化的Si系活性物质等。需要说明的是,负极合剂可以进一步包含导电剂。

[0064] [分隔件]

[0065] 作为分隔件13,使用具有离子透过性和绝缘性的多孔片。作为多孔片的具体例,可列举出微多孔薄膜、机织布、非织造布等。作为分隔件13的材质,优选聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃、纤维素等。分隔件13可以为单层结构、层叠结构,均可。可以在分隔件13的表面形成耐热层等。

[0066] <实施例>

[0067] 以下,根据实施例对本公开进一步进行说明,但本公开不限于这些实施例。

[0068] <实施例1>

[0069] [正极合剂颗粒的制作]

[0070] 实施例1中,使用湿式干燥工艺来制作正极合剂颗粒。作为正极活性物质,使用BET比表面积为 $0.26\text{m}^2/\text{g}$ 的镍钴锰酸锂(NMC)。另外,作为导电剂,使用糊状的乙炔黑(AB)。将以固体成分换算计为100质量份的该正极活性物质和1.5质量份的该AB混合,进而,在该混合物中加入以质量比计为83.8%的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),使用行星式混合机混合30分钟。然后,进一步加入1质量份的PTFE颗粒(DAIKIN INDUSTRIES,LTD.制、D210C)和与上述同量的NMP,使用行星式混合机混合5分钟后,在 $120^\circ\text{C}$ 下干燥10小时而去除溶剂。通过该混合处理,PTFE颗粒实现原纤化,可以得到均匀地分散有正极活性物质、纤维状PTFE和AB的正极合剂颗粒。

[0071] [正极合剂片的制作]

[0072] 使得到的正极合剂颗粒通过2个辊之间进行压延,制作正极合剂片。在2个辊间进行拉伸处理,薄膜化至单位面积重量为 $300\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0073] [正极的制作]

[0074] 将得到的正极合剂片配置于正极芯材的表面,使用2个辊对正极合剂片和正极芯材的层叠体进行压制(线压: $1.0\text{t}/\text{cm}$ )而得到正极。作为芯材,使用铝合金箔。对于制得的正极,测定将正极合剂进行2等分时的各层的 $S_{\text{po}}$ ,结果表面附近为 $2.06\text{m}^2/\text{g}$ 、芯材附近为 $2.07\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0075] <实施例2>

[0076] 在正极的制作中,将压制线压变更为 $2.0\text{t}/\text{cm}$ ,除此以外,与实施例1同样地制作正极。对于制得的正极,测定将正极合剂进行2等分时的各层的 $S_{\text{po}}$ ,结果表面附近为 $2.38\text{m}^2/\text{g}$ 、芯材附近为 $2.36\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0077] <实施例3>

[0078] [正极合剂颗粒的制作]

[0079] 实施例3中,使用干式工艺来制作正极合剂颗粒。作为正极活性物质,使用BET比表面积为 $0.26\text{m}^2/\text{g}$ 的镍钴锰酸锂(NMC)。另外,作为导电剂,使用粒状的AB。将该正极活性物质、PTFE颗粒(DAIKIN INDUSTRIES,LTD.制、F106)和该AB以100:4:1.5的质量比使用混合机(大阪化学公司制、Wonder Crusher)进行混合。通过该混合处理,PTFE颗粒实现原纤化,得到均匀地分散有活性物质、纤维状PTFE和乙炔黑的正极复合材料。所得到的正极复合材料的固体成分浓度为100%。

[0080] 使用得到的正极合剂颗粒,与实施例1同样地制作正极合剂片,在此基础上制作正极。

[0081] <实施例4>

[0082] 在正极合剂颗粒的制作中,作为正极活性物质,使用BET比表面积为 $1.09\text{m}^2/\text{g}$ 的镍钴铝酸锂(NCA),作为PTFE颗粒,使用DAIKIN INDUSTRIES, LTD. 制的F107,将正极活性物质、PTFE颗粒和AB以100:1:0.9的质量比进行混合,在正极的制作中,将压制线压变更为 $2.0\text{t}/\text{cm}$ ,除此以外,与实施例3同样地制作正极。

[0083] <比较例1>

[0084] [正极的制作]

[0085] 比较例1中,使用湿式工艺制作正极合剂层。作为正极活性物质,使用BET比表面积为 $0.26\text{m}^2/\text{g}$ 的镍钴锰酸锂(NMC)。另外,作为导电剂,使用糊状的AB。将该正极活性物质、聚偏二氟乙烯(PVdF)和该AB以100:1:1.5的固体成分质量比进行混合,加入适量的NMP后,将其混炼而制备正极合剂浆料。将该正极合剂浆料涂布于由铝合金箔形成的正极芯材的两面,使涂膜干燥后,使用2个辊以 $1.0\text{t}/\text{cm}$ 的线压对涂膜进行压制,制作在正极芯材的两面形成有正极合剂层的正极。

[0086] <比较例2>

[0087] 将压制线压变更为 $2.0\text{t}/\text{cm}$ ,除此以外,与比较例1同样地制作正极。

[0088] <比较例3>

[0089] [正极合剂颗粒的制作]

[0090] 比较例3中,使用湿式干燥工艺制作正极合剂颗粒。作为正极活性物质,使用BET比表面积为 $0.26\text{m}^2/\text{g}$ 的镍钴锰酸锂(NMC)。另外,作为导电剂,使用糊状的乙炔黑(AB)。将以固体成分换算计为100质量份的该正极活性物质和1质量份的PTFE颗粒(DAIKIN INDUSTRIES, LTD. 制、D210C)和1.5质量份的该AB混合,进而,在该混合物中加入以体积比计为167.6%的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),使用行星式混合机混合35分钟后,在 $120^\circ\text{C}$ 下干燥10小时而去除溶剂。通过该混合处理,PTFE颗粒实现原纤化,可以得到均匀地分散有正极活性物质、纤维状PTFE和AB的正极合剂颗粒。

[0091] 使用得到的正极合剂颗粒,在正极的制作中,将压制线压变更为 $2.0\text{t}/\text{cm}$ ,除此以外,与实施例1同样地制作正极合剂片,在此基础上制作正极。

[0092] <比较例4>

[0093] 在正极合剂颗粒的制作中,将PTFE颗粒的混合比率变更为4质量份,在正极的制作中,将压制线压变更为 $1.0\text{t}/\text{cm}$ ,除此以外,与比较例3同样地制作正极。

[0094] <比较例5>

[0095] 在正极合剂颗粒的制作中,将正极活性物质、PTFE颗粒和AB以100:10:1.5的质量比混合,除此以外,与实施例3同样地制作正极。

[0096] <比较例6>

[0097] 作为正极活性物质,使用BET比表面积为 $1.09\text{m}^2/\text{g}$ 的镍钴铝酸锂(NCA),除此以外,与比较例2同样地制作正极。

[0098] 对于实施例和比较例的正极的正极合剂,利用上述的方法评价包含正极活性物质和导电剂的无机颗粒的BET比表面积( $S_{in}$ )、正极合剂的BET比表面积( $S_{po}$ )、 $S_{po}/S_{in}$ 、正极活性

物质的填充密度、孔隙率、以及下层、中层和上层的各层中的粘结剂的含有率。表1中记载了这些评价结果和正极的制作条件。

[0099] [表1]

	制作条件			评价结果					
	工艺	混合比 [质量份]	线压 [t/cm]	$S_{po}$ [m <sup>2</sup> /g]	$S_{in}$ [m <sup>2</sup> /g]	$S_{po}/S_{in}$	填充 密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	孔隙率 [%]	粘结剂 [%] 上层 / 中层 / 下层
实施例 1	湿式干燥	NMC 100 PTFE 1 AB 1.5	1	2.05	1.72	1.19	3.10	30.4	1.0/1.0/1.0
实施例 2	湿式干燥	NMC 100 PTFE 1 AB 1.5	2	2.36	2.04	1.16	3.29	28.6	1.0/1.0/1.0
实施例 3	干式	NMC 100 PTFE 4 AB 1.5	1	2.99	1.74	1.72	3.22	29.3	4.1/4.1/3.8
实施例 4	干式	NCA 100 PTFE 1 AB 0.9	2	2.47	2.25	1.10	3.66	30.9	1.0/1.0/1.0
[0100] 比较例 1	湿式	NMC 100 PVdF 1 AB 1.5	1	1.30	1.82	0.72	2.90	32.5	1.6/0.9/0.5
比较例 2	湿式	NMC 100 PVdF 1 AB 1.5	2	1.38	1.91	0.72	3.00	31.4	1.6/0.9/0.6
比较例 3	湿式干燥	NMC 100 PTFE 1 AB 1.5	2	1.61	2.07	0.78	2.86	32.9	1.0/1.0/1.0
比较例 4	湿式干燥	NMC 100 PTFE 4 AB 1.5	1	1.55	1.68	0.92	2.78	33.9	4.2/3.9/3.9
比较例 5	干式	NMC 100 PTFE 10 AB 1.5	1	4.72	1.73	2.73	2.39	39.4	10.2/10.0/9.8
比较例 6	湿式	NCA 100 PVdF 1 AB 0.9	2	1.92	2.23	0.86	3.45	32.8	1.3/1.1/0.6

[0101] 由表1所示的评价结果可知, $S_{po}/S_{in}$ 为1.0~2.0的范围的实施例1~4的正极与使用相同的正极活性物质制作正极合剂的比较例相比,均能够使正极合剂高密度化。比较例1、2、6中,由于使用了现有的湿式工艺,因此粘结剂的分布产生偏差,上层和下层中的粘结剂的含量差异较大。比较例3、4中,推测由于长时间持续进行了固炼,因此PTFE的网状结构变得过强直至 $S_{po}/S_{in}$ 超过2.0的程度,正极活性物质的流动性降低,无法充分提高正极合剂的填充密度。比较例5中,推测由于PTFE的添加量过多,因此正极活性物质的流动性会降低,无法充分提高正极合剂的填充密度。

[0102] 附图标记说明

[0103] 10二次电池

[0104] 11正极

[0105] 12负极

[0106] 13分隔件

[0107] 14电极体

- [0108] 16外装罐
- [0109] 17封口体
- [0110] 18、19绝缘板
- [0111] 20正极引线
- [0112] 21负极引线
- [0113] 22沟槽部
- [0114] 23内部端子板
- [0115] 24下阀体
- [0116] 25绝缘构件
- [0117] 26上阀体
- [0118] 27盖
- [0119] 28垫片
- [0120] 30正极合剂
- [0121] 30a正极合剂颗粒
- [0122] 30b正极合剂片
- [0123] 32正极芯材
- [0124] 40、42、44辊

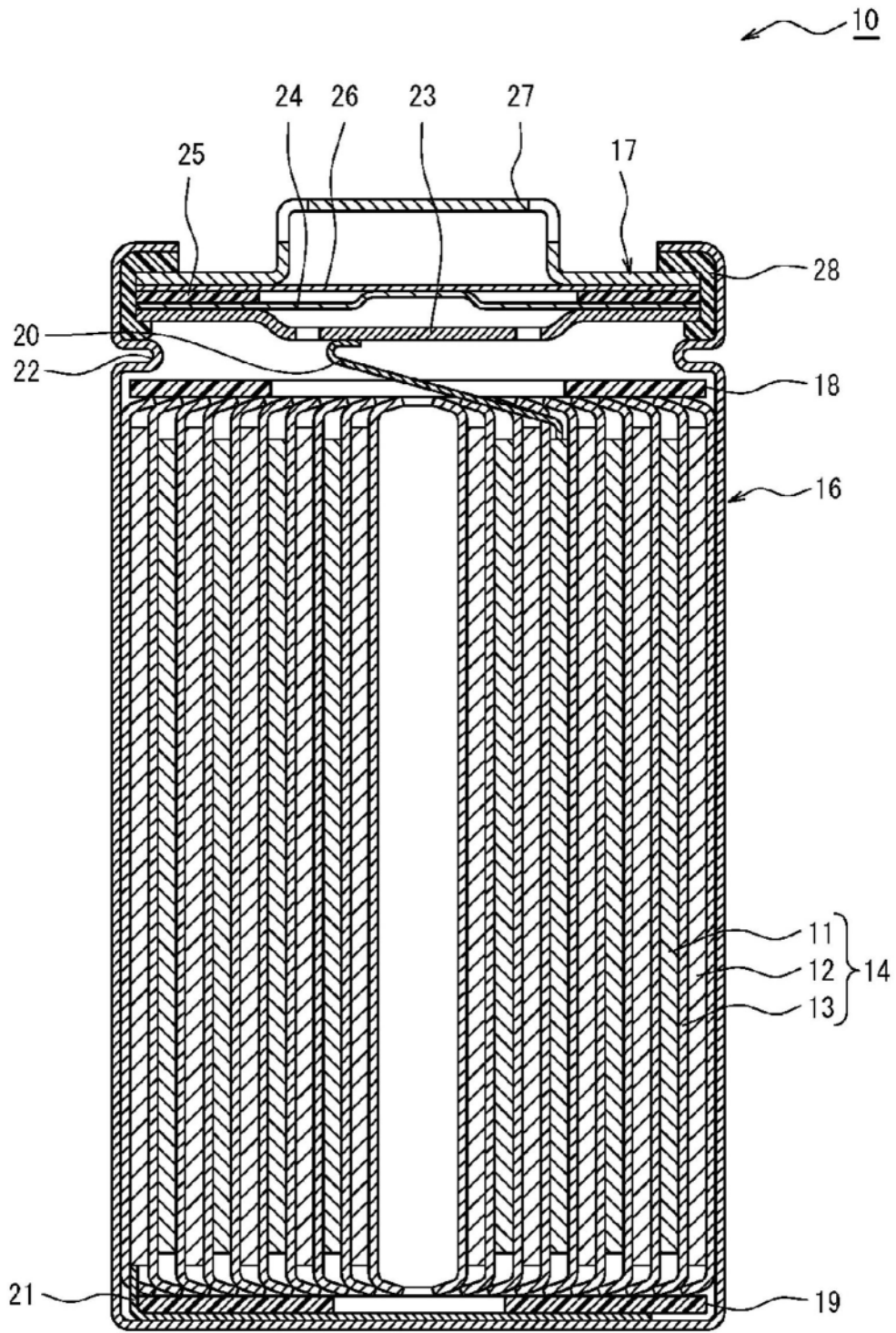


图1

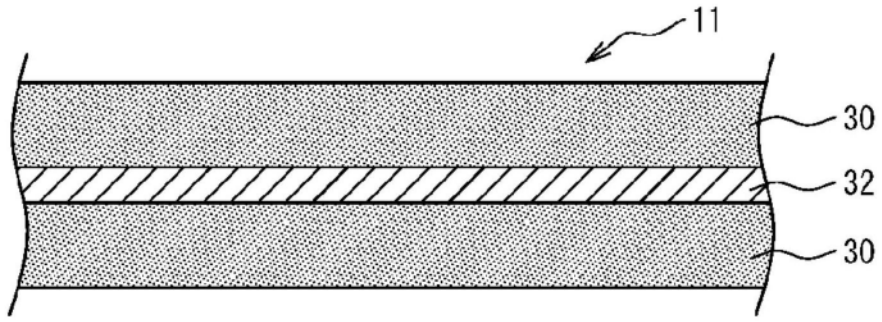


图2

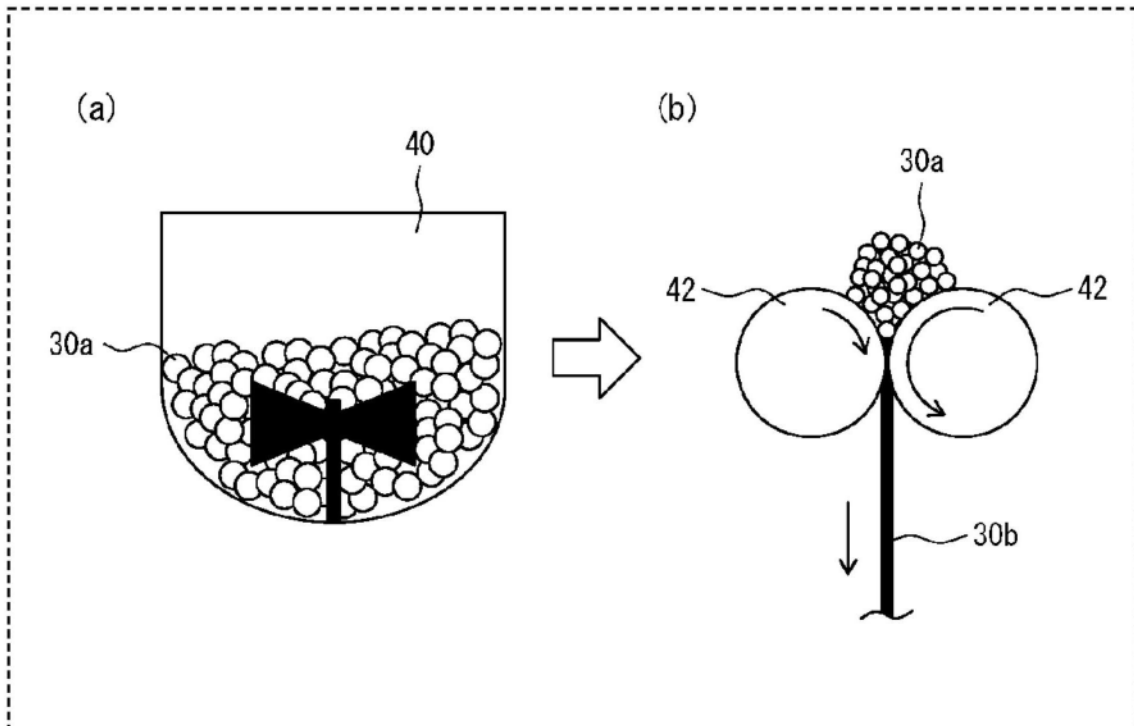


图3

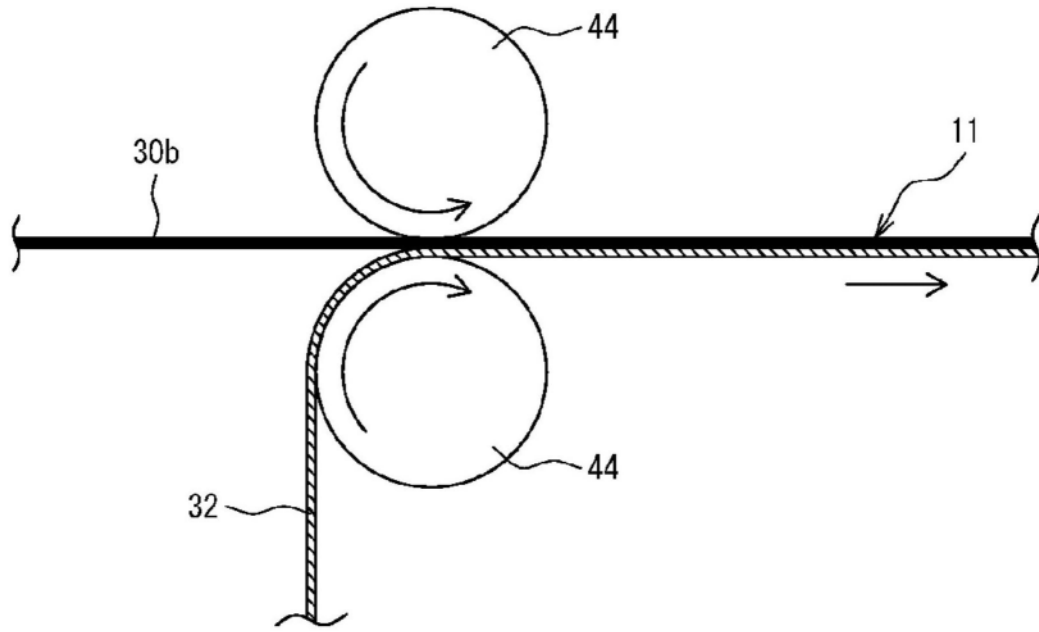


图4