



(10) 申请公布号 CN 119678272 A

(43) 申请公布日 2025. 03. 21

(21) 申请号 202380058458.X

(22) 申请日 2023. 07. 04

(30) 优先权数据

2022-131247 2022. 08. 19 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025. 02. 08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/024782 2023. 07. 04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/038693 JA 2024. 02. 22

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本

(72) 发明人 古味慧 奥野幸穗

(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 4/62 (2006. 01)

H01M 4/13 (2006. 01)

H01M 4/139 (2006. 01)

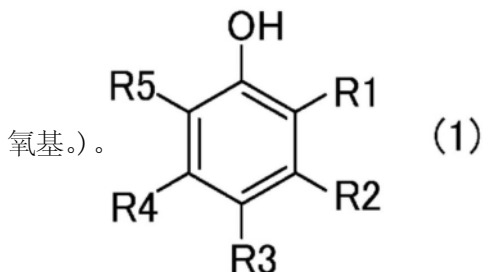
权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

锂离子二次电池用的负极浆料、锂离子二次
电池用的负极和锂离子二次电池

(57) 摘要

公开的负极浆料包含：负极活性物质、增稠
剂、防腐成分和溶剂。增稠剂包含羧甲基纤维素
盐。溶剂包含水。防腐成分包含以下的式(1)所示
的化合物。(R1~R5各自独立地为氢原子或烷氧
基。R1~R5中所含的碳数的总计为3以下。R1~R5
中的至少2者为氢原子。R1~R5中的至少1者为烷



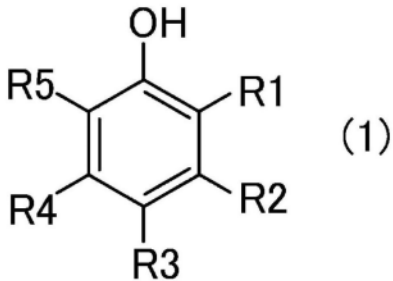
1. 一种锂离子二次电池用的负极浆料,其包含:负极活性物质、增稠剂、防腐成分和溶剂,

所述增稠剂包含羧甲基纤维素盐,

所述溶剂包含水,

所述防腐成分包含以下的式(1)所示的化合物,

[化1]



所述R1~所述R5各自独立地为氢原子或烷氧基,所述R1~所述R5中所含的碳数的总计为3以下,所述R1~所述R5中的至少2者为氢原子,所述R1~所述R5中的至少1者为烷氧基。

2. 根据权利要求1所述的负极浆料,其中,所述R1~所述R5中的4者为氢原子、1者为烷氧基。

3. 根据权利要求1所述的负极浆料,其中,所述式(1)所示的所述化合物为2-甲氧基苯酚。

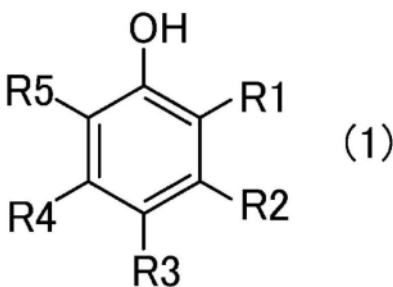
4. 一种锂离子二次电池用的负极,其包含:

含有负极活性物质、增稠剂和防腐成分的负极合剂层,

所述增稠剂包含羧甲基纤维素盐,

所述防腐成分包含以下的式(1)所示的化合物,

[化2]



所述R1~所述R5各自独立地为氢原子或烷氧基,所述R1~所述R5中所含的碳数的总计为3以下,所述R1~所述R5中的至少2者为氢原子,所述R1~所述R5中的至少1者为烷氧基。

5. 根据权利要求4所述的负极,其中,所述R1~所述R5中的4者为氢原子、1者为烷氧基。

6. 根据权利要求4所述的负极,其中,所述式(1)所示的所述化合物为2-甲氧基苯酚。

7. 一种锂离子二次电池,其包含权利要求4~6中任一项所述的负极。

锂离子二次电池用的负极浆料、锂离子二次电池用的负极和 锂离子二次电池

技术领域

[0001] 本公开涉及锂离子二次电池用的负极浆料、锂离子二次电池用的负极和锂离子二次电池。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池用的负极通常使用包含负极的材料的浆料(负极浆料)而形成。一直以来,关于负极浆料,提出了多种方案。

[0003] 专利文献1(日本特开平05-074461号公报)公开了使用羧甲基纤维素等作为水溶性增稠剂的方案。

[0004] 专利文献2(日本特开2022-002166号公报)公开了“一种非水电解质二次电池的制造方法,其为具备包含正极、负极和分隔件的电极体以及非水电解质的非水电解质二次电池的制造方法,前述负极的制造工序包括:制备包含羧甲基纤维素和其盐中的至少一者、负极活性物质、烷醇胺以及水的负极合剂浆料的工序;和,在负极芯体的至少一个面上涂布前述负极合剂浆料,使涂膜干燥、压缩而形成负极合剂层的工序。”。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平05-074461号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2022-002166号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

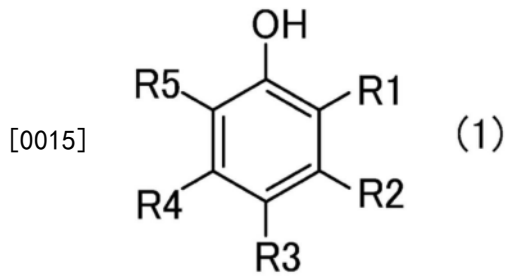
[0010] 负极浆料的粘度如果降低,则分散于浆料的负极活性物质发生沉降。因此,负极浆料的粘度的降低导致负极和使用其的电池的特性降低、以及电池的制造成品率降低。另外,负极浆料的粘度的降低使负极浆料的储藏性变差,使制造成本增大。

[0011] 在这样的情况下,本公开的目的之一在于,提供:能抑制粘度经时降低的、锂离子二次电池用的负极浆料。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 本公开的一方面涉及一种负极浆料。该负极浆料包含:负极活性物质、增稠剂、防腐成分和溶剂,前述增稠剂包含羧甲基纤维素盐,前述溶剂包含水,前述防腐成分包含以下的式(1)所示的化合物。

[0014] [化1]



[0016] (前述R1~前述R5各自独立地为氢原子或烷氧基。前述R1~前述R5中所含的碳数的总计为3以下。前述R1~前述R5中的至少2者为氢原子。前述R1~前述R5中的至少1者为烷氧基。)

[0017] 本公开的另一方面涉及一种负极。该负极为锂离子二次电池用的负极,其包含:含有负极活性物质、增稠剂和防腐成分的负极合剂层,前述增稠剂包含羧甲基纤维素盐,前述防腐成分包含上述式(1)所示的化合物。

[0018] 本公开的另一方面涉及包含本公开的负极的锂离子二次电池。

[0019] 发明的效果

[0020] 根据本公开,得到能抑制粘度经时降低的负极浆料。

[0021] 将本发明的新型的特征记载于所附的权利要求书中,但本发明关于构成和内容这两者,应与本发明的其他目的和特征一起通过参照了附图的以下的详细说明来更好地理解。

附图说明

[0022] 图1为示意性示出本实施方式的锂离子二次电池的一例的剖视图。

[0023] 图2为示出实验例1的结果的图。

[0024] 图3为示出实验例2的结果的图。

具体实施方式

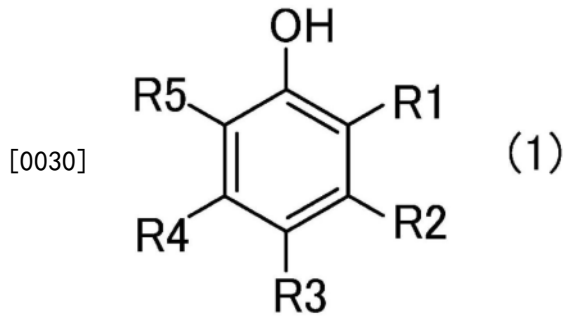
[0025] 以下,举例对本公开的实施方式进行说明,但本公开不限于以下说明的例子。以下的说明中,有时示例具体的数值、材料,但只要能实施本公开的发明就也可以应用其他数值、其他材料。本说明书中,所谓“数值A~数值B”的记载包含数值A和数值B,能替换读作“数值A以上且数值B以下”。以下的说明中,示例了涉及特定的物性、条件等的数值的下限与上限的情况下,只要下限不成为上限以上,就可以将所示例的下限的任意者与所示例的上限的任意者任意组合。

[0026] (锂离子二次电池用的负极浆料)

[0027] 本实施方式的负极浆料为锂离子二次电池用的浆料。将本实施方式的负极浆料以下有时称为“负极浆料(S)”或“浆料(S)”。浆料(S)用于锂离子二次电池的负极中的负极合剂层的形成。

[0028] 浆料(S)包含:负极活性物质、增稠剂、防腐成分和溶剂(液体介质)。增稠剂包含羧甲基纤维素盐。溶剂包含水。防腐成分包含以下的式(1)所示的化合物。将式(1)所示的化合物以下有时称为“化合物(1)”。

[0029] [化2]



[0031] (R1 ~ R5各自独立地为氢原子或烷氧基。R1 ~ R5中所含的碳数的总计为3以下。R1 ~ R5中的至少2者为氢原子。R1 ~ R5中的至少1者为烷氧基。)

[0032] 负极浆料不含防腐成分的情况下,有时由细菌等微生物而羧甲基纤维素盐(以下有时称为“CMC盐”)被分解。CMC盐如果被分解,则产生负极浆料的粘度降低,负极浆料中的负极活性物质发生沉降的问题。然而,本实施方式的浆料(S)包含式(1)所示的化合物作为防腐成分,因此,可以抑制基于微生物的CMC盐的分解。其结果,可以抑制粘度的经时降低,浆料(S)中的负极活性物质的沉降被抑制。通过使用浆料(S),从而可以抑制将浆料(S)涂布于负极集电体上时的涂布不均。因此,通过使用浆料(S),从而能成品率良好地制造特性良好的电池。

[0033] 存在有各种防腐剂,但难以发现适于电池使用的防腐剂。例如胺系的防腐剂在浆料的pH变高的方面,有时使CMC盐的效果降低。研究的结果本申请发明人等新发现了,通过使用式(1)所示的化合物作为防腐成分,从而得到高的效果。本公开基于该新的见解。

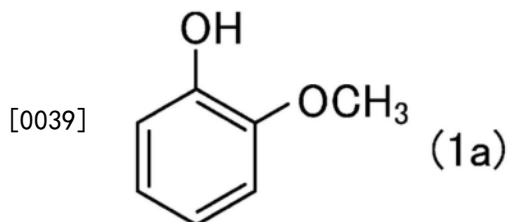
[0034] (式(1)所示的化合物)

[0035] 以下,将式(1)所示的化合物有时称为“化合物(1)”。式(1)中,烷氧基的例子中包括:甲氧基、乙氧基、正丙氧基和异丙氧基。

[0036] 化合物(1)的一例中,R1 ~ R5中的、3者可以为氢原子、2者为烷氧基。该情况下,2者的烷氧基为甲氧基和乙氧基。

[0037] 化合物(1)的一例中,R1 ~ R5中的4者为氢原子、1者为烷氧基。该情况下,烷氧基为甲氧基、乙氧基、正丙氧基或异丙氧基。例如,式(1)所示的化合物(1)可以为以下的式(1a)所示的2-甲氧基苯酚(常用名:Guaiacol)。

[0038] [化3]



[0040] 负极浆料(S)中,通过使式(1)所示的化合物(1)的含有率为0.1质量%以上,从而得到特别高的效果。该含有率可以为0.2质量%以上。该含有率可以为1.3质量%以下、或1.0质量%以下。

[0041] 需要说明的是,防腐成分可以包含化合物(1)以外的其他防腐成分。其他防腐成分的例子中包括醇等。

[0042] (增稠剂)

[0043] 通过使用增稠剂,从而可以将浆料(S)的粘度调整为适当的范围。属于增稠剂的羧甲基纤维素盐(CMC盐)的例子中包括:铵盐、钠盐、钾盐、锂盐等,可以为铵盐和/或钠盐。CMC盐通常为羧基的一部分被中和的部分中和型的盐。CMC盐的重均分子量没有特别限定,可以处于20万~50万的范围。需要说明的是,浆料(S)和负极合剂层可以包含羧甲基纤维素(CMC)。浆料(S)中添加的CMC盐的一部分可以变为CMC。

[0044] 浆料(S)中的CMC盐的含有率没有特别限定,以具有期望的物性(例如粘度)的方式添加浆料(S)。浆料(S)中的CMC盐的含有率可以为0.1质量%以上或0.5质量%以上,可以为5.0质量%以下或3.0质量%以下。

[0045] 浆料(S)可以包含CMC盐以外的其他增稠剂。其他增稠剂的例子中包括公知的增稠剂,例如包括聚乙二醇、聚环氧乙烷等。

[0046] 浆料(S)的粘度可以为2000mPa·s以上或5000mPa·s以上,也可以为20000mPa·s以下或15000mPa·s以下。通过使粘度为2000mPa·s以上,从而可以特别提高负极活性物质的分散性。通过使粘度为20000mPa·s以下,从而浆料(S)的涂布变得容易。浆料(S)的粘度的经时降低小。因此,通过使制作浆料(S)时的粘度为上述范围,从而能使制备浆料(S)并经过48小时后(或者经过72小时后)的粘度为上述范围。

[0047] 浆料(S)的粘度是使用BM旋转式粘度计在25℃环境下以转速20rpm、转子旋转1分钟后测得的值。

[0048] 在浆料(S)的pH为5.0~10.0的范围内浆料(S)中使用的CMC盐的作为增稠剂的效果变高,在浆料(S)的pH为7.0~9.0的范围内变得特别高。通过使用上述防腐成分,从而变得容易使浆料(S)的pH为上述范围。浆料(S)的pH可以为5.0以上或7.0以上,可以为10.0以下或9.0以下。浆料(S)的pH可以处于5.0~10.0的范围(例如7.0~9.0的范围)。

[0049] (溶剂)

[0050] 浆料(S)中,负极活性物质分散于溶剂中。溶剂包含水。溶剂中的水的含有率通常为50质量%以上,可以为80质量%以上、90质量%以上或95质量%以上。溶剂可以仅由水构成。溶剂中使用的水没有特别限定,可以使用超纯水、纯水或工业用水,可以使用相当于日本产业标准(JIS)的A1的水。溶剂可以包含醇等水溶性的有机溶剂等。

[0051] 浆料(S)中的溶剂的含有率可以为30质量%以上或40质量%以上,可以为70质量%以下或60质量%以下。

[0052] (负极活性物质)

[0053] 负极活性物质中使用可逆地吸储、释放锂离子的物质。对负极活性物质没有特别限定,可以使用锂离子二次电池中使用的公知的负极活性物质。负极活性物质的例子中包括:碳系活性物质和Si系活性物质。碳系活性物质的例子中包括石墨。石墨的例子中包括: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)、石墨化中间相碳微珠(MCMB)等人造石墨等。石墨的中值粒径(体积基准)可以处于18~24 μm 的范围。Si系活性物质的例子中包括:具有含有Si的氧化物相中分散有Si颗粒的结构的复合材料。含有Si的氧化物相的例子中包括:氧化硅(SiO_2)相、含有Si和金属元素(Li等)的复合氧化物相。可以并用碳系活性物质与Si系活性物质作为负极活性物质。

[0054] 浆料(S)中的负极活性物质的含有率可以为30质量%以上或40质量%以上,可以为60质量%以下或70质量%以下。

[0055] (其他成分)

[0056] 负极浆料(S)可以包含上述成分以外的其他成分。其他成分没有特别限定,可以使用锂离子二次电池的公知的负极浆料中使用的成分。例如浆料(S)可以包含粘结剂、导电材料。各成分可以分别单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。导电材料中,可以使用作为正极合剂层中的导电材料示例的材料。

[0057] 粘结剂的例子中例如包括:聚乙烯、聚丙烯、氟系粘结剂、橡胶系粘结剂、丙烯酸类聚合物、乙烯基系聚合物等。氟系粘结剂的例子中可以举出:聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物等。橡胶系粘结剂的例子中包括:丙烯酸酯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、丙烯腈橡胶等。橡胶系粘结剂通常凭借以水为分散介质的分散体的形态供给。浆料中的粘结剂的含有率可以处于0.1~5质量%的范围(例如0.5~3质量%的范围)。

[0058] (负极浆料(S)的制造方法)

[0059] 对浆料(S)的制造方法没有特别限定,可以以与负极浆料的公知的制造方法同样的制造方法而制造。具体而言,通过将负极合剂层的成分(负极活性物质、增稠剂、防腐成分等)与溶剂混合,从而可以制造浆料(S)。如上述,浆料(S)可以包含负极活性物质、增稠剂和防腐成分以外的其他成分。

[0060] 本公开提供锂离子二次电池用的负极浆料的制造方法。该制造方法包括如下工序:将负极活性物质与增稠剂与防腐成分与溶剂混合。关于负极活性物质、增稠剂、防腐成分和溶剂,如上述,因此,省略重复的说明。

[0061] 浆料(S)的材料的混合可以使用市售的分散装置而进行。分散装置可以为介质方式的分散机,例如可以为珠磨机、球磨机、行星式球磨机、捏合机、行星搅拌机、分散混合机等。分散装置可以为无介质的分散机,例如可以为均化器。

[0062] (负极和其制造方法)

[0063] 本实施方式的负极为锂离子二次电池用的负极。该负极包含:含有负极活性物质、增稠剂和防腐成分的负极合剂层。增稠剂包含羧甲基纤维素盐。防腐成分包含上述式(1)所示的化合物(1)。

[0064] 本实施方式的负极的负极合剂层含有增稠剂和防腐成分,因此,负极活性物质被均匀性良好地分散。因此,通过使用本实施方式的负极,从而可以成品率良好地制造特性高的电池。另外,形成负极后也可以抑制细菌等的影响,因此,可以维持高的品质。

[0065] 负极合剂层是使用上述浆料(S)而形成的。因此,浆料(S)中所含的成分(溶剂以外的成分)包含于负极合剂层中。关于负极合剂层中所含的成分(负极活性物质、增稠剂和防腐成分等)上述已说明,因此,省略重复的说明。通常,浆料(S)中所含的成分的比率直接反映出负极合剂层中的成分的比率。但是,负极合剂层中的各成分的含有率与浆料(S)中的各成分的含有率相比,反映去除的溶剂的量而增加。

[0066] 负极合剂层中,通过使式(1)所示的化合物(1)的含有率为0.2质量%以上,从而得到特别高的效果。该含有率可以为0.4质量%以上。该含有率可以为2.6质量%以下、或2.0质量%以下。

[0067] 负极可以包含负极集电体和形成于负极集电体上的负极合剂层。负极集电体没有特别限定,可以使用锂离子二次电池中使用的公知的负极集电体。负极集电体的例子中包

括:金属片(例如金属箔、金属多孔片等)。构成负极集电体的金属的例子中包括:铜、镍和含有它们的合金等。

[0068] 负极合剂层的厚度没有特别限定。仅在负极集电体的单面形成负极合剂层的情况下,负极合剂层的厚度可以处于20~150 μm 的范围。在负极集电体的两面形成负极合剂层的情况下,所形成的2个负极合剂层的总厚度可以处于40~300 μm 的范围。

[0069] 除使用上述浆料(S)之外,负极的制造方法没有特别限定,可以应用负极的公知的制造方法。负极包含负极集电体的情况下,可以以包括以下的工序(i)~(iii)的制造方法而制造。工序(i)是混合浆料(S)的材料而制备浆料(S)的工序。

[0070] 工序(ii)是在负极集电体上涂布浆料(S)而形成涂膜的工序。涂布浆料(S)的方法没有特别限定,可以应用公知的涂布方法。例如可以使用狭缝模涂布机、逆转辊涂布机、唇口涂布机、刮板涂布机、刮刀涂布机、凹版涂布机和浸渍涂布机等。

[0071] 工序(iii)是从涂膜去除溶剂的至少一部分的工序。工序(iii)可以通过在100 $^{\circ}\text{C}$ ~200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下使涂膜干燥10分钟~1小时而进行。如此可以形成包含负极集电体和形成于负极集电体上的合剂层的层叠体(负极)。

[0072] 在工序(iii)后,根据需要也可以对层叠体进行压延。另外,在工序(iii)后,根据需要可以进行层叠体的裁切、引线与层叠体的连接等。如此可以制造负极。

[0073] (锂离子二次电池和其制造方法)

[0074] 本实施方式的锂离子二次电池包含本实施方式的负极。因此,具有高的特性,能成品率良好地进行制造。负极以外的构成要素没有特别限定,可以使用公知的锂离子二次电池的构成要素。

[0075] 以下对锂离子二次电池的负极以外的构成要素的例子进行说明。其中,可以使用以下示例的构成要素以外的构成要素。

[0076] (正极)

[0077] 正极包含正极合剂层。正极可以包含正极集电体和配置于正极集电体上的正极合剂层。正极可以以公知的方法形成。例如正极合剂层可以通过在正极集电体上涂布正极浆料并干燥和压延而形成。可以将作为使用负极浆料而形成负极合剂层的方法所示例的方法用于使用正极浆料而形成正极合剂层的方法。

[0078] 正极合剂层包含正极活性物质,也可以包含其他成分(导电材料、粘结剂和增稠剂等)。正极浆料可以通过将这些成分与分散介质混合而形成。这些成分和分散介质没有特别限定,可以使用锂离子二次电池的正极中使用的公知的物质。

[0079] 正极活性物质的例子中包括:橄榄石型锂盐(LiFePO_4 等)、硫族化合物(二硫化钛、二硫化钨)、二氧化锰、含锂的复合金属氧化物等。含锂的复合金属氧化物的例子中包括:包含锂和过渡金属的金属氧化物。该金属氧化物中的过渡金属的一部分可以被异种元素所置换。异种元素的例子中包括:Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、B等。异种元素优选为Mn、Al、Co、Ni、Mg等。异种元素可以为1种也可以为2种以上。

[0080] 含锂的复合金属氧化物的例子中包括: Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 、 LiMPO_4 和 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ 等。各式中,M表示选自Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、V和B组成的组中的至少1种元素。这些组成式中,可以满足 $x=0\sim 1.2$ 、 $y=0\sim 0.9$ 、 $z=2.0\sim 2.3$ 。

[0081] 导电材料的例子中包括：炭黑、石墨、碳纤维、金属纤维等。粘结剂的例子中包括作为浆料(S)的粘结剂示例的物质。增稠剂的例子中包括羧甲基纤维素盐等。

[0082] 分散介质的例子中包括：酰胺类(N,N-二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、甲基甲酰胺、六甲基磺酰胺、四甲基脲等)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、酮类(二甲胺等胺类、甲乙酮、丙酮、环己酮等)、醚类(四氢呋喃等)和亚砷类(二甲基亚砷等)。

[0083] (分隔件)

[0084] 分隔件配置于正极与负极之间。分隔件没有特别限定,可以使用锂离子二次电池中使用的公知的分隔件。分隔件可以为由高分子材料形成的微多孔性薄膜。高分子材料的例子中例如包括：聚乙烯、聚丙烯、聚偏二氟乙烯、聚偏二氯乙烯、聚丙烯腈、聚丙烯酰胺、聚四氟乙烯、聚砷、聚醚砷、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚醚(聚环氧乙烷、聚环氧丙烷)、纤维素(羧甲基纤维素、羟丙基纤维素)、聚(甲基)丙烯酸和聚(甲基)丙烯酸酯等。这些高分子材料可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。分隔件可以包含层叠了的多层。

[0085] (电解质)

[0086] 电解质中可以使用非水电解质,也可以使用锂离子二次电池中使用的公知的电解质。电解质可以为包含非水溶剂和电解质盐的非水电解质。电解质可以为使用了凝胶状聚合物等的凝胶状的电解质。

[0087] 非水溶剂的例子中包括：环状碳酸酯、链状碳酸酯等。环状碳酸酯的例子中包括：碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯等。链状碳酸酯的例子中包括：碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯等。

[0088] 电解质盐的例子中例如包括： LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 和 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 等。非水溶剂和电解质盐可以分别单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0089] (其他)

[0090] 对锂离子二次电池的形状没有特别限定,可以为圆筒形、方型和硬币形(包括纽扣形)。锂离子二次电池的外壳根据锂离子二次电池的形状等而选择。外壳可以为金属制,也可以为树脂制。正极与负极与分隔件构成电极组。电极组可以为通过将正极与负极与分隔件卷绕而形成的卷绕型。或者电极组可以为通过将正极与负极与分隔件层叠而形成的层叠型。

[0091] 除使用本实施方式的负极之外,锂离子二次电池的制造方法没有特别限定。可以利用锂离子二次电池的公知的制造方法来制造本实施方式的锂离子二次电池。

[0092] 本公开提供锂离子二次电池的制造方法。该制造方法包括上述浆料(S)的制造工序。

[0093] 以下,参照附图,对本公开的锂离子二次电池的一例具体进行说明。可以将上述构成要素用于以下说明的一例的构成要素。另外,以下说明的一例的构成要素可以基于上述记载而变更。另外,可以将以下说明的事项用于上述实施方式。另外,以下说明的一例中,可以省略对于本公开的锂离子二次电池来说不是必须的构成要素。

[0094] 图1为示意性示出本实施方式的锂离子二次电池的一例的剖视图的剖视图。图1的锂离子二次电池10为圆筒形的电池。二次电池10包含圆筒形的电池外壳、收纳于电池外壳内的卷绕式的电极组14和非水电解质(未做图示)。电池外壳包含外壳主体15、和用于封口

外壳主体15的开口部的封口体16。外壳主体15为由金属形成的有底圆筒形的外壳,具有台阶部21。在外壳主体15与封口体16之间配置有垫片27。在外壳主体15内,在电极组14的两端部分别配置有绝缘板17和18。

[0095] 封口体16包含局部开口的金属板22、下阀体23、绝缘构件24、上阀体25、和盖26。除绝缘构件24之外的各构件彼此被电连接。

[0096] 电极组14以分隔件13配置于正极与负极之间的方式卷绕正极11与负极12与分隔件13从而形成。正极11、负极12和分隔件13分别为带状。正极11包含正极集电体和形成于正极集电体的两面的正极合剂层。负极12包含负极集电体和形成于负极集电体的两面的负极合剂层。负极12为本实施方式的上述负极。负极12可以使用负极浆料(S)而形成。

[0097] 正极引线19的一端连接于正极11,另一端连接于局部开口的金属板22。即,正极11与兼具正极端子的盖26电连接。负极引线20的一端连接于负极12,另一端与兼具负极端子外壳主体15连接。

[0098] (附记)

[0099] 通过上述记载公开以下的技术。

[0100] (技术1)

[0101] 一种锂离子二次电池用的负极浆料,其包含:负极活性物质、增稠剂、防腐成分和溶剂,

[0102] 前述增稠剂包含羧甲基纤维素盐,

[0103] 前述溶剂包含水,

[0104] 前述防腐成分包含上述式(1)(前述R1~前述R5各自独立地为氢原子或烷氧基。前述R1~前述R5中所含的碳数的总计为3以下。前述R1~前述R5中的至少2者为氢原子。前述R1~前述R5中的至少1者为烷氧基。)所示的化合物。

[0105] (技术2)

[0106] 根据技术1所述的负极浆料,其中,前述R1~前述R5中的4者为氢原子、1者为烷氧基。

[0107] (技术3)

[0108] 根据技术1所述的负极浆料,其中,前述式(1)所示的前述化合物为2-甲氧基苯酚。

[0109] (技术4)

[0110] 一种锂离子二次电池用的负极,其包含:

[0111] 含有负极活性物质、增稠剂和防腐成分的负极合剂层,

[0112] 前述增稠剂包含羧甲基纤维素盐,

[0113] 前述防腐成分包含上述式(1)(前述R1~前述R5各自独立地为氢原子或烷氧基。前述R1~前述R5中所含的碳数的总计为3以下。前述R1~前述R5中的至少2者为氢原子。前述R1~前述R5中的至少1者为烷氧基。)所示的化合物。

[0114] (技术5)

[0115] 根据技术4所述的负极,其中,前述R1~前述R5中的4者为氢原子、1者为烷氧基。

[0116] (技术6)

[0117] 根据技术4所述的负极,其中,前述式(1)所示的前述化合物为2-甲氧基苯酚。

[0118] (技术7)

[0119] 一种锂离子二次电池,其包含技术4~6中任一项所述的负极。

[0120] 实施例

[0121] 以下,根据实施例,对本公开进一步详细进行说明,但本公开不限于这些实施例。

[0122] (实验例1)

[0123] 实验例1中,按照以下的步骤制作锂离子二次电池用的负极浆料并评价。

[0124] (浆料A1)

[0125] 首先,将水、石墨粉末(负极活性物质)、羧甲基纤维素钠(增稠剂)和2-甲氧基苯酚(防腐成分)的混合物在行星搅拌机中搅拌1小时,从而得到浆料A1(锂离子二次电池用的负极浆料)。以下将羧甲基纤维素钠有时称为“CMC-Na”。水、石墨粉末、CMC-Na、2-甲氧基苯酚以成为水:石墨粉末:CMC-Na:2-甲氧基苯酚=50.0:49.5:0.4:0.1的质量比的方式进行混合。

[0126] (浆料C1)

[0127] 未添加防腐成分,除此之外,以与浆料A1的制作同样的条件和方法,制作浆料C1。浆料C1的制作中,水、石墨粉末、CMC-Na以成为水:石墨粉末:CMC-Na=50.0:49.6:0.4的质量比的方式进行混合。

[0128] (粘度的经时变化的测定)

[0129] 对于以上述方法得到的负极浆料,分别以以下的方法测定粘度的经时变化。首先,在负极浆料中添加包含菌的菌液。该菌中,使用使分解CMC-Na的酶产生的菌。接着,将添加菌液后的负极浆料放入到内径55mm、深度115mm的容器中,在恒温水槽中、维持温度为 $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 。在该状态下,测定负极浆料的粘度经时变化。粘度用BM旋转式粘度计(东机产业株式会社制的“TVB-15M”)进行测定。粘度以转速20rpm、转子旋转1分钟后测定。

[0130] 将测定结果示于图2。图2的纵轴为使初始的粘度为100%时的相对值(维持率)。维持率越高,表示粘度的降低越小。

[0131] 浆料A1为本实施方式的浆料(S)。浆料C1为比较例的浆料。如图2所示,浆料A1几乎没有粘度的经时降低。与此相对,浆料C1随着时间的经过而粘度大幅降低。

[0132] (实验例2)

[0133] 实验例2中,考察了负极浆料的pH的影响。改变防腐成分,除此之外,以与实验例1的浆料A1同样的方法和条件制作浆料C2。浆料C2的制作中,使用属于碱系防腐剂的2-羟基甲基氨基乙醇代替2-甲氧基苯酚作为防腐成分。需要说明的是,负极浆料中的碱系防腐剂的含有率设为0.2质量%。刚刚制作后的浆料C2的pH为10.2。

[0134] 对于得到的浆料C2,以与实验例1同样的方法和条件,测定粘度的经时变化。具体而言,与实验例1同样地,在浆料C2中添加菌液后,保持在恒温槽中,测定粘度的经时变化。

[0135] 将浆料C2的粘度的经时变化示于图3。图3中还一并示出实验例1的浆料A1的结果。刚刚制作后的浆料A1的pH为7.0。需要说明的是,刚刚制作后的浆料C1的pH为7.2。

[0136] 如图3所示,浆料C2自刚刚制作后粘度低。认为这是由于,pH超过10从而减弱了CMC-Na的效果。CMC-Na有在pH高的情况下发生解聚的可能性。

[0137] 产业上的可利用性

[0138] 本公开可以用于锂离子二次电池用的负极浆料、锂离子二次电池用的负极、和锂

离子二次电池。

[0139] 关于目前优选的实施方式对本发明进行了说明,但不限定性解释这样的公开。各种变形和改变通过上述公开而对于属于本发明的技术领域中的本领域技术人员来说应是显而易见的。因此,所附的权利要求书在不脱离本发明的主旨和范围的情况下应解释为包括全部变形和改变。

[0140] 附图标记说明

[0141] 10:锂离子二次电池

[0142] 11:正极

[0143] 12:负极

[0144] 13:分隔件

[0145] 14:电极组。

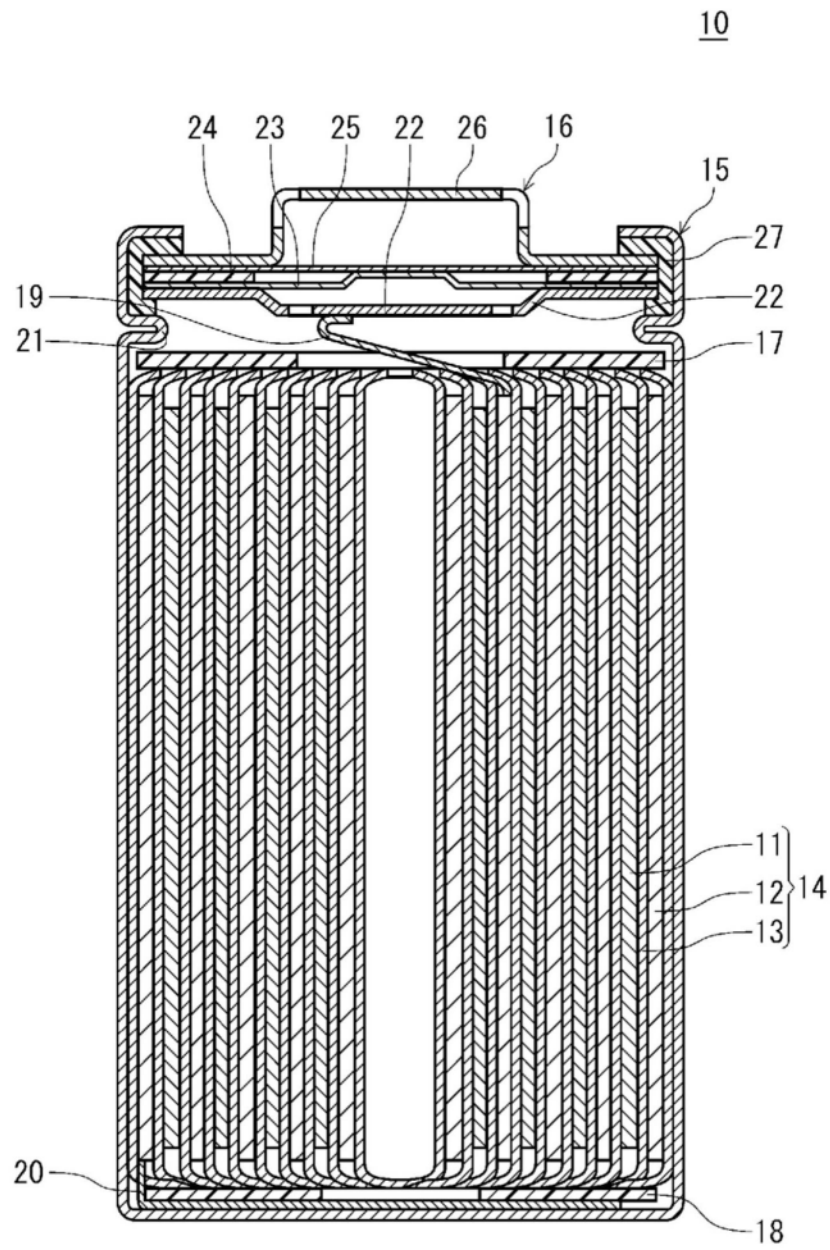


图1

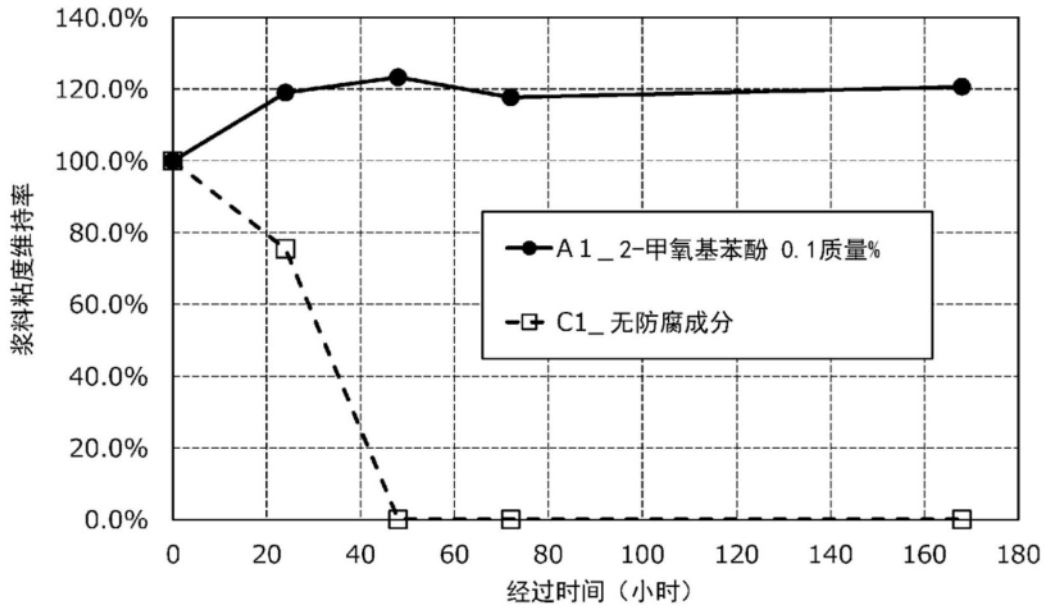


图2

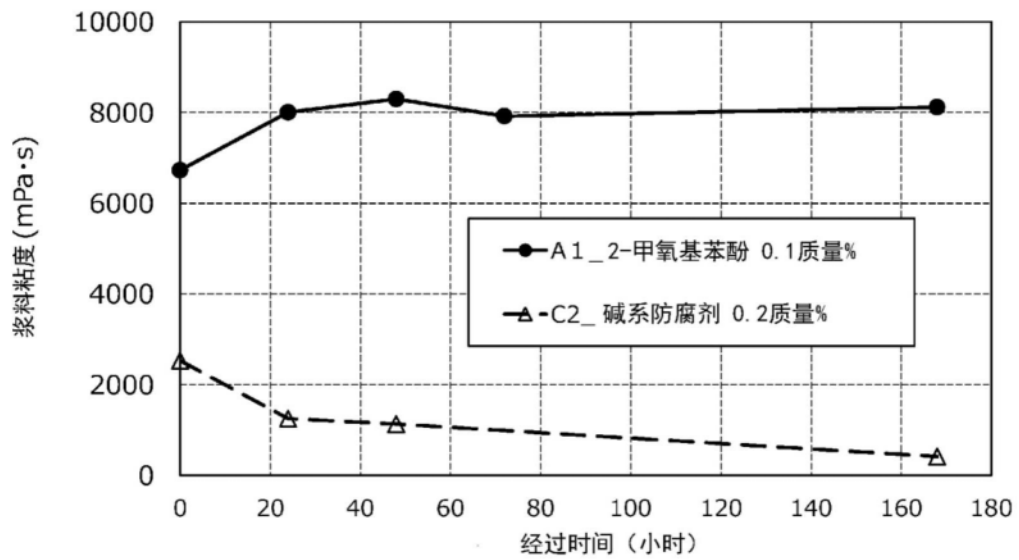


图3