



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108701552 B

(45)授权公告日 2020.08.04

(21)申请号 201780013083.X  
 (22)申请日 2017.02.21  
 (65)同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 108701552 A  
 (43)申请公布日 2018.10.23  
 (30)优先权数据  
 2016-038014 2016.02.29 JP  
 (85)PCT国际申请进入国家阶段日  
 2018.08.23  
 (86)PCT国际申请的申请数据  
 PCT/JP2017/006262 2017.02.21  
 (87)PCT国际申请的公布数据  
 W02017/150264 JA 2017.09.08  
 (73)专利权人 松下知识产权经营株式会社  
 地址 日本国大阪府  
 (72)发明人 永光健一 白发充朗  
 (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 葛凡

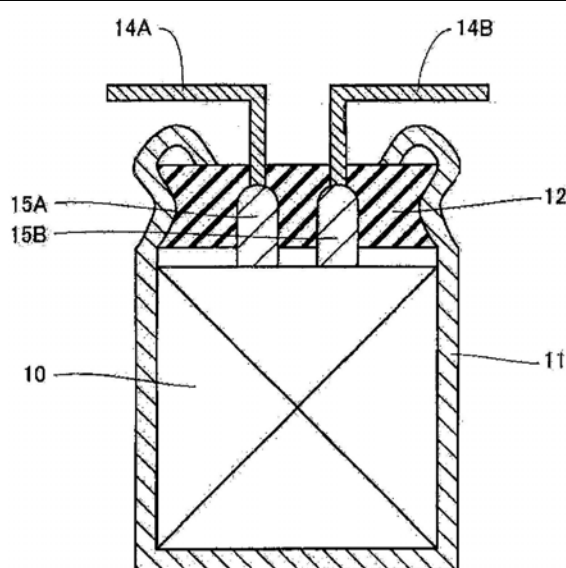
(51)Int.Cl.  
 H01G 11/26(2006.01)  
 H01G 11/06(2006.01)  
 H01G 11/50(2006.01)  
 H01G 11/86(2006.01)  
 H01M 4/13(2006.01)  
 H01M 10/052(2006.01)  
 H01M 10/0563(2006.01)  
 H01M 10/058(2006.01)

(56)对比文件  
 WO 2015166622 A1,2015.11.05,  
 CN 101350432 A,2009.01.21,  
 CN 102447095 A,2012.05.09,  
 CN 101313426 A,2008.11.26,  
 CN 103201805 A,2013.07.10,  
 CN 101047236 A,2007.10.03,  
 CN 1230035 A,1999.09.29,  
 CN 102742065 A,2012.10.17,  
 EP 0704921 A1,1996.04.03,  
 JP 2003077463 A,2003.03.14,  
 审查员 何静婧

权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称  
 电化学设备和其中使用的负极及其制造方法

(57)摘要  
 本发明的电化学设备用负极具备负极集电体、搭载于负极集电体的一个面上的第一负极活性物质层、以及搭载于负极集电体的另一个面上的第二负极活性物质层,第一负极活性物质层的每单位质量的容量C1比上述第二负极活性物质层的每单位质量的容量C2更大。由此,能够提供适合于通过将锂离子预掺杂至负极而制造的高容量的电化学设备的负极。



1. 一种电化学设备用负极,其具备:  
负极集电体;  
承载于所述负极集电体的一个面上的第一负极活性物质层;以及  
承载于所述负极集电体的另一个面上的第二负极活性物质层,  
所述第一负极活性物质层的每单位质量的容量C1比所述第二负极活性物质层的每单位质量的容量C2更大,  
所述第一负极活性物质层的厚度T1比所述第二负极活性物质层的厚度T2更薄。
2. 根据权利要求1所述的电化学设备用负极,其中,所述第一负极活性物质层和所述第二负极活性物质层各自包含粘结剂以及能够进行锂离子的掺杂和脱掺杂的负极活性物质,所述第一负极活性物质层的每单位质量中包含的所述粘结剂的含量X1比所述第二负极活性物质层的每单位质量中包含的所述粘结剂的含量X2更少。
3. 根据权利要求1或2所述的电化学设备用负极,其中,所述第一负极活性物质层的每单位面积的容量Cs1和所述第二负极活性物质层的每单位面积的容量Cs2满足 $0.99 \leq Cs1/Cs2 \leq 1.01$ 。
4. 一种电化学设备用负极,其具备:  
负极集电体;  
承载于所述负极集电体的一个面上的第一负极活性物质层;以及  
承载于所述负极集电体的另一个面上的第二负极活性物质层,  
所述第一负极活性物质层的每单位质量的容量C1比所述第二负极活性物质层的每单位质量的容量C2更大,  
所述第一负极活性物质层的每单位面积的容量Cs1和所述第二负极活性物质层的每单位面积的容量Cs2满足 $0.99 \leq Cs1/Cs2 \leq 1.01$ 。
5. 根据权利要求4所述的电化学设备用负极,其中,所述第一负极活性物质层和所述第二负极活性物质层各自包含粘结剂以及能够进行锂离子的掺杂和脱掺杂的负极活性物质,所述第一负极活性物质层的每单位质量中包含的所述粘结剂的含量X1比所述第二负极活性物质层的每单位质量中包含的所述粘结剂的含量X2更少。
6. 一种电化学设备,其具备:正极、权利要求1~5中任一项所述的负极、以及介于所述正极与所述负极之间的间隔件和锂离子传导性的非水电解液。
7. 根据权利要求6所述的电化学设备,其中,所述正极具备正极集电体、以及承载于所述正极集电体的表面上的正极活性物质层,  
所述正极集电体和所述负极集电体中的至少一者具有锂离子透过性。
8. 一种电化学设备的制造方法,其具备:  
准备负极的工序,所述负极具备:负极集电体、承载于所述负极集电体的一个面上的第一负极活性物质层、以及承载于所述负极集电体的另一个面上的第二负极活性物质层;  
准备正极的工序,所述正极具备:正极集电体、以及承载于所述正极集电体的表面上的正极活性物质层;  
将锂箔贴附于所述第二负极活性物质层的表面的工序;  
将所述正极与贴附有所述锂箔的所述负极隔着间隔件进行卷绕或层叠,从而形成电极组的工序;以及

使所述电极组与非水电解液相接触,从而将锂从所述锂箔掺杂至所述第一负极活性物质层和所述第二负极活性物质层中的工序,

所述第一负极活性物质层的每单位质量的容量C1比所述第二负极活性物质层的每单位质量的容量C2更大。

9.根据权利要求8所述的电化学设备的制造方法,其中,所述正极集电体和所述负极集电体中的至少一者具有锂离子透过性。

10.根据权利要求8或9所述的电化学设备的制造方法,其中,所述锂箔的厚度为10 $\mu\text{m}$ 以上。

## 电化学设备和其中使用的负极及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及通过将锂离子预掺杂至负极而制造的电化学设备。

### 背景技术

[0002] 蓄积电能的电化学设备大致区分时,可分类为通过法拉第反应进行充放电的高容量设备和通过非法拉第反应进行充放电的高输出设备。作为高容量设备,锂离子二次电池成为主流,作为高输出设备,双电层电容器具有代表性。

[0003] 近年来,具有锂离子二次电池和双电层电容器的中间性能的电化学设备也备受关注。例如,锂离子电容器呈现将电容器中使用的正极与锂离子二次电池中使用的负极组合而成的结构,兼具两者的性能。在这种电化学设备的情况下,为了确保容量而向负极中预先掺杂(预掺杂)锂离子使负极电位降低,正极与负极的电位差得以提高。

[0004] 向负极中进行的锂离子的预掺杂如下进行:例如,将正极与负极隔着间隔件进行卷绕而形成电极组后,将具有充分厚度的锂箔贴附于电极组的最外周,使锂箔与电极组因非水电解液而发生短路,由此进行。该方法虽然简单,但存在如下缺点:难以使锂离子均匀地移动至负极的整体,且至预掺杂结束为止需要较长时间。

[0005] 另一方面,还提出了:在负极的表背两面配设有薄薄压延的锂箔的状态下,与正极和间隔件一同卷绕而形成电极组,其后,进行预掺杂(专利文献1)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2009-272585号公报

### 发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 但是,为了将锂箔贴附于负极表面,在负极活性物质层与负极集电体之间的结合力、负极活性物质层内的活性物质粒子间的结合力的基础上,还需要对负极活性物质层与锂箔之间赋予充分的结合力。为此,必须限制负极活性物质层中包含的活性物质量,在负极容量的提升方面产生限制。

[0011] 用于解决问题的方法

[0012] 鉴于上述情况,本发明的一个方面涉及一种电化学设备用负极,其具备:负极集电体、搭载于上述负极集电体的一个面上的第一负极活性物质层、以及搭载于上述负极集电体的另一个面上的第二负极活性物质层,上述第一负极活性物质层的每单位质量的容量C1比上述第二负极活性物质层的每单位质量的容量C2更大。

[0013] 本发明的另一个方面涉及一种电化学设备,其具备:正极、上述负极、介于上述正极与上述负极之间的间隔件和锂离子传导性的非水电解液。

[0014] 本发明的另一个方面涉及一种电化学设备的制造方法,其具备:准备负极的工序,所述负极具备:负极集电体、搭载于上述负极集电体的一个面上的第一负极活性物质层、以

及承载于上述负极集电体的另一个面上的第二负极活性物质层;准备正极的工序,所述正极具备:正极集电体、以及承载于上述正极集电体的表面上的正极活性物质层;将锂箔贴附于上述第二负极活性物质层的表面的工序;将上述正极与贴附有上述锂箔的上述负极隔着间隔件进行卷绕或层叠,从而形成电极组的工序;以及,使上述电极组与非水电解液相接触,从而将锂从上述锂箔掺杂至上述第一负极活性物质层和上述第二负极活性物质层中的工序,上述第一负极活性物质层的每单位质量的容量C1比上述第二负极活性物质层的每单位质量的容量C2更大。

[0015] 发明的效果

[0016] 对于电化学设备用负极而言,通过使承载于负极集电体的一个面上的负极活性物质层的每单位质量的容量大于承载于另一个面上的负极活性物质层,即使在将锂箔贴附于负极而进行预掺杂的情况下,也能够得到高容量的电化学设备。

### 附图说明

[0017] 图1是本发明的实施方式所述的电化学设备的截面示意图。

[0018] 图2是将该电化学设备的一部分展开而成的概略图。

### 具体实施方式

[0019] 本发明的负极主要涉及通过锂离子参与的法拉第反应而表现出容量的电化学设备用负极,其具备负极集电体、承载于负极集电体的一个面上的第一负极活性物质层、以及承载于负极集电体的另一个面上的第二负极活性物质层。以第一负极活性物质层的每单位质量的容量C1比第二负极活性物质层的每单位质量的容量C2更大的方式进行设计。

[0020] 第二负极活性物质层中,作为预掺杂至负极中的锂离子的供给源而贴附有锂箔。因此,需要对第二负极活性物质层赋予与锂箔结合的充分结合力。负极活性物质由于自身与锂箔的结合力小,因此,第二负极活性物质层可含有的负极活性物质的量受限。另一方面,第一负极活性物质层不需要与锂箔结合的结合力,因此,能够包含比第二负极活性物质层更多的负极活性物质。

[0021] 第一负极活性物质层和第二负极活性物质层各自包含粘结剂以及能够实现锂离子的掺杂和脱掺杂的负极活性物质时,第一负极活性物质层的每单位质量中包含的粘结剂的含量X1可以比第二负极活性物质层的每单位质量中包含的粘结剂的含量X2少。粘结剂是无助于电化学设备的容量的电阻成分。通过使X1少于X2,第一负极活性物质层的电阻变小,电化学设备的内部电阻也变小相应的量。另外,通过使X2多于X1,能够使第二负极活性物质层的远离负极集电体的表面的算术平均粗糙度Ra2小于第一负极活性物质层的远离负极集电体的表面的算术平均粗糙度Ra1。由此,将锂箔贴附于第二负极活性物质层时,容易将锂箔贴附于第二负极活性物质层的表面。

[0022] 使X1少于X2时,第二负极活性物质层的导电性比第一负极活性物质层的导电性更小。因而,优选至少在第二负极活性物质层中包含导电助剂。另一方面,在第一负极活性物质层和第二负极活性物质层中各自包含导电助剂的情况下,第一负极活性物质层的每单位质量中包含的导电助剂的含量Y1可以比第二负极活性物质层的每单位质量中包含的导电助剂的含量Y2更少。

[0023] C1大于C2时,可以使第一负极活性物质层的厚度T1薄于第二负极活性物质层的厚度T2。由此,负极整体的厚度变小,因此,对于电化学设备的高容量化而言是有利的。

[0024] 此时,期望以第一负极活性物质层的每单位面积的容量Cs1和第二负极活性物质层的每单位面积的容量Cs2满足 $0.99 \leq Cs1/Cs2 \leq 1.01$ 的方式来设计T1和T2。由此,负极的表背两面的容量平衡变得良好,容易获得优异的循环特性。

[0025] 接着,本发明的电化学设备具备正极、上述负极、介于正极与负极之间的间隔件和锂离子传导性的非水电解液。

[0026] 正极具备正极集电体和承载于其表面上的正极活性物质层。此处,优选正极集电体和负极集电体中的至少一者具有锂离子透过性。在正极集电体具有锂离子透过性的情况下,从锂箔中溶出的锂离子能够穿过正极而迅速地到达相邻负极的第一负极活性物质层。在负极集电体具有锂离子透过性的情况下,从锂箔中溶出的锂离子能够穿过负极集电体而迅速地到达背面的第一负极活性物质层。因而,即使在第一负极活性物质层未贴附预掺杂用的锂箔、而第二负极活性物质层贴附锂箔的情况下,预掺杂也会迅速地进行。另外,锂离子容易均匀地到达负极的整体。

[0027] 接着,本发明的电化学设备的制造方法具备:制作负极的工序,所述负极具备:负极集电体、承载于负极集电体的一个面上的第一负极活性物质层、以及承载于负极集电体的另一个面上的第二负极活性物质层;制作正极的工序,所述正极具备:正极集电体、以及承载于正极集电体的两面上的正极活性物质层;将锂箔贴附于第二负极活性物质层的表面的工序;将正极与贴附有锂箔的负极隔着间隔件进行卷绕或层叠,从而形成电极组的工序;以及,使电极组与非水电解液相接触,将锂从锂箔掺杂至第一负极活性物质层和第二负极活性物质层的工序。上述制造方法中,如上所述,能够使第一负极活性物质层的每单位质量的容量C1大于第二负极活性物质层的每单位质量的容量C2。

[0028] 上述制造方法中,在正极集电体和负极集电体中的至少一者具有锂离子透过性的情况下,预掺杂会迅速地推进,且能够使锂离子均匀地到达负极的整体。

[0029] 锂箔具有可向第一负极活性物质层和第二负极活性物质层中掺杂锂离子的质量即可。如果残留金属状态的锂,则有时对循环特性造成影响,因此,期望锂箔的质量是必要且充分的量。关于这一点,在负极的两面贴附锂箔的情况下,需要使用厚度小于 $10\mu\text{m}$ 的锂箔,压延费时费力,在锂箔上耗费的成本变高。另一方面,在第一负极活性物质层的表面未贴附锂箔、而第二负极活性物质层的表面贴附锂箔的情况下,锂箔的厚度为 $10\mu\text{m}$ 以上即可。因而,在锂箔上耗费的成本变低,并且锂箔的处理也变得容易。

[0030] 以下,针对电化学设备的每个构成要素,更详细地进行说明。

[0031] (负极)

[0032] 负极具备:负极集电体、承载于负极集电体的一个面上的第一负极活性物质层、以及承载于负极集电体的另一个面上的第二负极活性物质层。第一负极活性物质层和第二负极活性物质层除了每单位质量的容量不同这一点之外,可同样地形成。

[0033] 负极集电体可以使用例如导电性的片材。作为片材,可以使用金属箔、金属多孔体、冲孔金属等。作为负极集电体的材质,可以使用铜、铜合金、镍、不锈钢等。负极集电体可以具有锂离子透过性。作为具有锂离子透过性的负极集电体,优选冲孔金属、蚀刻金属之类的表面形成有孔的箔。

[0034] 第一负极活性物质层和第二负极活性物质层中,除了负极活性物质之外,均可以包含粘结剂、导电助剂等。因而,第一负极活性物质层的每单位质量的容量 $C_1$ 和第二负极活性物质层的每单位质量的容量 $C_2$ 通过负极活性物质层中包含的负极活性物质与其它成分的质量比(组成),以达到 $C_1 > C_2$ 的方式进行控制。换言之,第一负极活性物质层的每单位质量中包含的负极活性物质的质量 $M_1$ 比第二负极活性物质层的每单位质量中包含的负极活性物质的质量 $M_2$ 更大。

[0035] 其中,从使电化学设备的循环特性良好的观点出发,期望第一负极活性物质层的每单位面积的容量 $C_{s1}$ 与第二负极活性物质层的每单位面积的容量 $C_{s2}$ 相等,即使略有差异,也期望满足 $0.99 \leq C_{s1}/C_{s2} \leq 1.01$ 。

[0036]  $C_1/C_2$ 比或 $M_1/M_2$ 比均是大于1即可,优选大于1.03。其中,如果 $C_1/C_2$ 比或 $M_1/M_2$ 比过大,则难以统合第一负极活性物质层的每单位面积的容量 $C_{s1}$ 和第二负极活性物质层的每单位面积的容量 $C_{s2}$ , $C_{s1}$ 与 $C_{s2}$ 之差容易变大。因而, $C_1/C_2$ 比或 $M_1/M_2$ 比期望为1.05以下。

[0037] 作为负极活性物质,可列举出碳材料、金属化合物、合金、陶瓷材料等。作为碳材料,优选为难石墨化碳(硬碳)、易石墨化碳(软碳)、石墨等,从获得高输出的观点出发,特别优选硬碳。作为金属化合物,可列举出硅氧化物、锡氧化物等。作为合金,可列举出硅合金、锡合金等。作为陶瓷材料,可列举出钛酸锂、锰酸锂等。它们可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0038] 作为导电助剂,可列举出炭黑、碳纤维等。其中,优选炭黑,在炭黑之中,从导电性优异的观点出发,期望使用乙炔黑、科琴黑等。

[0039] 粘结剂为树脂成分,可以使用橡胶粒子、纤维素衍生物、氟树脂、丙烯酸类树脂、聚酰亚胺树脂等。作为橡胶材料,可列举出苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)等,作为纤维素衍生物,可列举出羧甲基纤维素(CMC)或其衍生物(CMC的钠盐、铵盐等)。作为氟树脂,可列举出聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物等。作为丙烯酸类树脂,可列举出聚丙烯酸、丙烯酸-甲基丙烯酸共聚物等。粘结剂的用量相对于负极活性物质每100质量份优选为2~5质量份。

[0040] 负极活性物质层可通过使包含负极活性物质、粘结剂等负极合剂分散于液态成分(分散介质)而制备浆料,并将浆料涂布于负极集电体的表面来形成。溶解于分散介质的粘结剂对浆料赋予粘性。粘结剂不溶解于分散介质时,为了对浆料赋予粘性,期望组合使用会溶解于分散介质的粘结剂。例如,使用SBR时,期望组合使用CMC或CMC衍生物。此时,CMC或CMC衍生物的用量相对于负极活性物质100质量份优选为1~2质量份。

[0041] 第一负极活性物质层和第二负极活性物质层各自包含粘结剂时,能够使第一负极活性物质层的每单位质量中包含的粘结剂的含量 $X_1$ 少于第二负极活性物质层的每单位质量中包含的粘结剂的含量 $X_2$ 。由此,能够借助第一负极活性物质层来确保高容量,同时对第二负极活性物质层赋予与锂箔结合的充分结合力。另外,粘结剂是无助于电化学设备的容量的电阻成分,因此,通过使 $X_1$ 少于 $X_2$ ,电化学设备的内部电阻的增大会被抑制相应的量。 $X_1/X_2$ 比小于1即可,期望在0.33~0.7的范围内。另外,通过使 $X_2$ 多于 $X_1$ ,能够使第二负极活性物质层的远离负极集电体的表面的算术平均粗糙度 $Ra_2$ 小于第一负极活性物质层的远离负极集电体的表面的算术平均粗糙度 $Ra_1$ 。进行锂离子的预掺杂时,在未将锂箔贴附于第一负极活性物质层、而将锂箔贴附于第二负极活性物质层的情况下,容易将锂箔贴附于第二

负极活性物质层的表面。

[0042] 使用碳材料作为负极活性物质、使用SBR作为粘结剂时,在第一负极活性物质层中,相对于负极活性物质(碳材料)每100质量份的SBR量期望为2~3质量份。另一方面,在第二负极活性物质层中,相对于负极活性物质(碳材料)每100质量份的SBR量期望为5~6质量份。此时,第一负极活性物质层的每单位质量中包含的SBR的含量Z1与第二负极活性物质层的每单位质量中包含的SBR的含量Z2之比 $Z1/Z2$ 优选为0.33以上且0.6以下、更优选为0.4以上且0.6以下。另外,此时优选将第二负极活性物质层的远离负极集电体的表面的算术平均粗糙度Ra2设为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下。

[0043] 负极活性物质层可以包含导电助剂。导电助剂的用量相对于负极活性物质每100质量份优选为0~10质量份。在减少第一负极活性物质层中包含的粘结剂量的情况下,第一负极活性物质层的导电性与第二负极活性物质层的导电性相比相对变高。如果考虑到第一负极活性物质层与第二负极活性物质层的导电性平衡,则期望至少第二负极活性物质层包含导电助剂。由此,第二负极活性物质层的导电性提高,倍率特性、循环特性提高。

[0044] 在第一负极活性物质层和第二负极活性物质层各自包含导电助剂的情况下,期望使第一负极活性物质层的每单位质量中包含的导电助剂的含量Y1少于第二负极活性物质层的每单位质量中包含的导电助剂的含量Y2。即,期望 $Y1/Y2$ 比小于1,更期望在0~0.1的范围内。

[0045] 第一负极活性物质层与第二负极活性物质层相比能够降低粘结剂等的含量,因此,能够使第一负极活性物质层的厚度T1薄于第二负极活性物质层的厚度T2。即,进行锂离子的预掺杂时,在未将锂箔贴附于第一负极活性物质层、而将锂箔贴附于第二负极活性物质层的情况下,与将锂箔贴附于第一负极活性物质层和第二负极活性物质层两者的情况相比,能够减小电极组。因而,对于电化学设备的高容量化而言更有利。T1/T2比例如小于1,期望为0.97以下,期望为0.85以上。

[0046] (正极)

[0047] 正极具备例如正极集电体、以及担载于正极集电体的表面上的正极活性物质层。

[0048] 正极集电体可以使用例如导电性的片材。作为片材,可以使用金属箔、金属多孔体、冲孔金属等。作为正极集电体的材质,可以使用铝、铝合金、钛、钛合金、不锈钢等。正极集电体可以具有锂离子透过性。作为具有锂离子透过性的正极集电体,优选为冲孔金属、蚀刻金属之类的表面形成有孔的箔。

[0049] 正极活性物质层中,作为正极活性物质,期望包含碳材料、导电性高分子。碳材料通过阴离子或阳离子对活性炭表面的静电吸附和脱离而表现出容量。通过使用碳材料,能够得到高输出且容量比双电层电容器更高的电化学设备。作为碳材料,优选比表面积大的材料,可以使用活性炭、聚并苯(PAS)、多环芳香族烃(PAHs)等。

[0050] 另外,导电性高分子通过与阴离子的掺杂和脱掺杂相伴的氧化还原反应而表现出容量。通过使用导电性高分子,能够得到高输出且容量比双电层电容器、锂离子电容器更高的电化学设备。

[0051] 作为导电性高分子,优选为 $\pi$ 共轭体系高分子,可以使用聚吡咯、聚噻吩、聚咪喃、聚苯胺、聚噻吩乙烯、聚吡啶和它们的衍生物等。它们可以单独使用,也可以组合使用两种以上。导电性高分子的重均分子量没有特别限定,例如为1000~100000。

[0052] 需要说明的是,关于上述 $\pi$ 共轭体系高分子的衍生物,聚吡咯、聚噻吩、聚呋喃、聚苯胺等分别是指以聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺、聚噻吩乙烯、聚吡啶等作为基本骨架的高分子。例如,聚噻吩衍生物中包括聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)等。

[0053] 导电性高分子通过预先掺杂阴离子作为掺杂剂而表现出优异的导电性。作为掺杂剂,优选为较难从导电性高分子中脱掺杂的阴离子,期望为不含卤素原子的含氧酸阴离子。作为不含卤素原子的含氧酸阴离子,可列举出硫酸根离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硼酸根离子、磺酸根离子等。作为磺酸根离子,可列举出苯磺酸根离子、甲烷磺酸根离子、甲苯磺酸根离子等。其中,从容易在导电性高分子中稳定的观点出发,优选为硫酸根离子、磺酸根离子等。它们可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0054] 掺杂剂可以为高分子阴离子。作为高分子阴离子,可列举出聚乙烯基磺酸、聚苯乙烯磺酸、聚烯丙基磺酸、聚丙烯酸类磺酸、聚甲基丙烯酸类磺酸、聚(2-丙烯酸酰胺-2-甲基丙磺酸)、聚异戊二烯磺酸、聚丙烯酸等的离子。它们可以为均聚物,也可以为两种以上单体的共聚物。它们可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0055] (锂离子传导性的非水电解液)

[0056] 具有锂离子传导性的非水电解液包含锂盐和使锂盐溶解的非水溶剂。源自锂盐的阴离子随着电化学设备的充放电而可逆地反复在正极中掺杂和脱掺杂。另一方面,源自锂盐的锂离子随着电化学设备的充放电而吸储至负极或者从负极放出。

[0057] 作为锂盐,可列举出例如 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiFSO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBCl}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。非水电解液中的锂盐浓度例如为0.2~4mol/L即可,没有特别限定。

[0058] 作为非水溶剂,可以使用碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯等环状碳酸酯;碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯等链状碳酸酯;甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯等脂肪族羧酸酯; $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯等内酯类;1,2-二甲氧基乙烷(DME)、1,2-二乙氧基乙烷(DEE)、乙氧基甲氧基乙烷(EME)等链状醚;四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等环状醚;二甲基亚砜、1,3-二氧戊环、甲酰胺、乙酰胺、二甲基甲酰胺、二氧戊环、乙腈、丙腈、硝基甲烷、乙基单甘醇二甲醚、三甲氧基甲烷、环丁砜、甲基环丁砜、1,3-丙磺酸内酯等。它们可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0059] 根据需要,可以使非水电解液中包含添加剂。例如,作为在负极表面形成锂离子传导性高的覆膜的添加剂,可以添加碳酸亚乙烯酯、乙烯基碳酸乙烯酯、二乙烯基碳酸乙烯酯等不饱和碳酸酯。

[0060] (间隔件)

[0061] 作为间隔件,优选使用纤维素纤维制的无纺布、玻璃纤维制的无纺布、聚烯烃制的微多孔膜、织布、无纺布等。间隔件的厚度例如为10~300 $\mu\text{m}$ ,优选为10~40 $\mu\text{m}$ 。

[0062] 接着,针对电化学设备的制造方法的一例进行说明。但是,电化学设备的制造方法不限于下述例子。

[0063] (i) 准备负极的工序

[0064] 首先,使包含负极活性物质、粘结剂和导电剂的负极合剂分散于液态成分(分散介质)中,制备组成不同的第一浆料和第二浆料。分散介质优选使用水、N-甲基-2-吡咯烷酮

(NMP)等。

[0065] 此时,使第一浆料中包含的相对于负极活性物质每100质量份的粘结剂和导电剂的质量少于第二浆料中包含的相对于负极活性物质每100质量份的粘结剂和导电剂的质量。第一浆料为第一负极活性物质层的原料,第二浆料为第二负极活性物质层的原料。

[0066] 接着,通过将各浆料分别涂布于负极集电体的一个表面和另一个表面,并进行干燥、压延,从而形成第一负极活性物质层和第二负极活性物质层。涂布时,可以以第一负极活性物质层的每单位面积的容量 $Cs_1$ 和第二负极活性物质层的每单位面积的容量 $Cs_2$ 满足 $0.99 \leq Cs_1/Cs_2 \leq 1.01$ 的方式,将第一负极活性物质层形成得比第二负极活性物质层更薄。例如,以第一负极活性物质层的每单位面积所承载的负极活性物质的质量 $Ms_1$ 和第二负极活性物质层的每单位面积所承载的负极活性物质的质量 $Ms_2$ 满足 $0.99 \leq Ms_1/Ms_2 \leq 1.01$ 的方式进行控制即可。

[0067] (ii) 准备正极的工序

[0068] 正极通过例如使导电性高分子附着于正极集电体来制造。例如,通过将正极集电体浸渍于包含导电性高分子的原料、即聚合性化合物(单体或低聚物)的溶液(聚合液)中,在正极集电体的存在下将聚合性化合物进行聚合,由此形成覆盖正极集电体表面的导电性高分子的覆膜。导电性高分子的覆膜作为正极活性物质层而发挥功能。

[0069] 聚合性化合物的聚合方法可以为电解聚合,也可以为化学聚合,从容易控制覆膜厚度的观点出发,期望为电解聚合。电解聚合通过例如使正极集电体与对向电极对置,并将正极集电体作为阳极,在其与对电极之间流通电流来进行。

[0070] 将正极集电体浸渍于聚合液之前,可以对正极集电体的表面进行蚀刻而实现粗面化,也可以在正极集电体的表面形成导电性碳层。导电性碳层通过在正极集电体的表面涂布碳糊剂,并使其干燥来形成即可。碳糊剂可通过使炭黑和树脂成分分散于水、有机溶剂中来获得。

[0071] 可以使成为掺杂剂的阴离子存在于聚合液中,生成掺杂有阴离子的导电性高分子。也可以向聚合液中添加促进电解聚合的氧化剂。聚合液的溶剂可以使用水,也可以考虑聚合性化合物的溶解度而使用有机溶剂。作为有机溶剂,期望为醇类,可以使用乙醇、甲醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇等。

[0072] 电解聚合的条件没有特别限定,可以适当选择,期望将聚合液的pH控制为0~6,将温度控制为0~45℃。电流密度没有特别限定,期望为0.1~100mA/cm<sup>2</sup>。聚合液中的聚合性化合物的浓度期望为0.01~3mol/L,成为掺杂剂的阴离子浓度期望为0.01~3mol/L。

[0073] 需要说明的是,导电性高分子可通过化学聚合来合成,例如,将通过化学聚合而合成的导电性高分子与导电剂、粘结剂等混合来制备糊剂,并将糊剂涂布于正极集电体的表面,由此可以形成正极活性物质层。

[0074] (iii) 形成电极组的工序

[0075] 关于向负极中进行的锂离子的预掺杂,有效的是:向电极组中装入锂箔,并将电极组与非水电解液一同容纳在电化学设备的壳体内,然后进行预掺杂。此时,在形成电极组之前,在负极的表面贴附有锂箔。此时,未对第一负极活性物质层贴附锂箔、而对第二负极活性物质层贴附锂箔,由此能够简化锂箔的贴附工序,并且能够使用厚度10μm以上、进而厚度15μm以上的锂箔,能够大幅削减制造成本。其后,将正极与贴附有锂箔的负极隔着间隔件进

行卷绕或层叠,从而形成电极组。

[0076] (iv) 向负极中预掺杂锂离子的工序

[0077] 电极组与非水电解液一同被容纳在例如具有开口的有底壳体中。其后,开口被封口体封住,完成电化学设备。图1是电化学设备的一例的截面示意图,图2是将该电化学设备的一部分展开而成的概略图。即,电极组在壳体内与非水电解液相接触。如果非水电解液浸渗至电极组,锂箔与非水电解液相接触,则锂离子溶出至非水电解液中,在电极组的内部移动,并掺杂至第一负极活性物质层和第二负极活性物质层所包含的负极活性物质中。此时,由于正极集电体和负极集电体中的至少一者具有锂离子透过性,因此,锂离子的预掺杂会迅速进行。另外,由于锂离子的移动自由度大,因此,锂离子容易均匀地预掺杂至负极的整体中。

[0078] 电极组10是图2所示的卷绕体,其具备正极21、负极22、以及介于它们之间的间隔件23。卷绕体的最外周被封卷胶带24固定。正极21与引线片15A连接,负极22与引线片15B连接。电化学设备具备电极组10、容纳电极组10的有底壳体11、封住有底壳体11的开口的封口体12、从封口体12导出的引线14A、14B、以及非水电解液(未图示)。引线14A、14B分别与引线片15A、15B连接。封口体12例如由包含橡胶成分的弹性材料形成。有底壳体11的开口端附近向内进行了缩颈加工,开口端以铆接于封口体12的方式进行卷边加工。

[0079] 上述实施方式中,针对圆筒形状的卷绕型电化学设备进行了说明,但本发明的应用范围不限于上述记载,也可以应用于方形形状、具备电极组的层叠型电化学设备,所述电极组具有正极和负极隔着间隔件层叠而成的结构。

[0080] [实验例]

[0081] 为了确认本发明的效果,进行了下述实验。

[0082] 《实验例1》

[0083] (1) 正极的制作

[0084] 准备具有约2cm见方的平面形状且以厚度30 $\mu\text{m}$ 、开口率10%的铝箔为原料的冲孔金属作为正极集电体。在冲孔金属的两面形成厚度1.5 $\mu\text{m}$ 的导电性碳层。导电性碳层是炭黑100质量份与粘结剂30质量份的混合层。

[0085] 另一方面,准备苯胺浓度为1mol/L、硫酸浓度为2mol/L的聚合液。聚合液的pH调整至0.6、温度调整至25 $^{\circ}\text{C}$ 。并且,将具有导电性碳层的正极集电体和不锈钢制的对电极浸渍在聚合液中,以10mA/cm<sup>2</sup>的电流密度进行电解聚合,使掺杂有硫酸根离子(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)的导电性高分子(聚苯胺)的覆膜附着于正极集电体的表背整面,从而形成正极活性物质层。其后,将正极活性物质层用蒸馏水清洗,并使其干燥。

[0086] (2) 负极的制作

[0087] (第一负极)

[0088] 准备具有约2cm见方的平面形状且厚度为20 $\mu\text{m}$ 的铜箔作为第一负极集电体。接着,使将硬碳97质量份、羧甲基纤维素(CMC)1.5质量份和苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)2质量份混合而成的第一负极合剂分散于水中,制备固体成分为40质量%的第一浆料。将第一浆料涂布于第一负极集电体的一个表面,并使其干燥。干燥后,进行压延,得到在第一负极集电体的一个表面具有厚度(T1)为58 $\mu\text{m}$ 的第一负极活性物质层的第一负极。

[0089] (第二负极)

[0090] 准备与第一负极集电体相同的铜箔作为第二负极集电体。接着,使将硬碳93.5质量份、羧甲基纤维素(CMC)1.5质量份和苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)5质量份混合而成的第二负极合剂分散于水中,从而制备固体成分为40质量%的第二浆料。将第二浆料涂布于第二负极集电体的一个表面,并使其干燥。干燥后,进行压延,得到在第二负极集电体的一个表面具有厚度(T2)为60 $\mu\text{m}$ 的第二负极活性物质层的第二负极。

[0091] 此时,第一负极活性物质层的每单位面积的容量Cs1与第二负极活性物质层的每单位面积的容量Cs2达到相同(Cs1/Cs2=1)。

[0092] 所得负极中,第一负极活性物质层的每单位质量中包含的负极活性物质的质量(M1)为0.965g/g,第二负极活性物质层的每单位质量中包含的负极活性物质的质量(M2)为0.935g/g,M1/M2比为1.032。因而可以认为:第一负极活性物质层的每单位质量的容量C1比第二负极活性物质层的每单位质量的容量C2更大,C1/C2比与M1/M2比相同。

[0093] 第一负极活性物质层的每单位质量中包含的粘结剂的含量X1(CMC与SBR的总量)为0.035g/g,第二负极活性物质层的每单位质量中包含的粘结剂的含量X2为0.065g/g,X1/X2为0.54。

[0094] 第一负极活性物质层的每单位质量中包含的SBR的含量Z1为0.02g/g,第二负极活性物质层的每单位质量中包含的SBR的含量Z2为0.05g/g,Z1/Z2为0.4。

[0095] (3) 电极组的形成

[0096] 在第二负极活性物质层的表面贴附有厚度15 $\mu\text{m}$ 的锂箔。其后,对正极、第一负极、第二负极分别连接引线片。接着,隔着纤维素制无纺布的间隔件(厚度35 $\mu\text{m}$ ),使第一负极的第一负极活性物质层与在正极的一个表面形成的正极活性物质层相对置。另外,隔着同样的间隔件,使在正极的另一个面形成的正极活性物质层与第二负极的第二负极活性物质层(贴附有锂箔的面)相对置。像这样,将第一负极、间隔件、正极、间隔件和第二负极依次重叠来制作层叠体,从而得到电极组。

[0097] (4) 非水电解液

[0098] 向碳酸丙烯酯与碳酸二甲酯的体积比1:1的混合物中添加0.2质量%的碳酸亚乙烯酯,制备非水溶剂。使LiPF<sub>6</sub>以2mol/L的浓度溶解于所得非水溶剂,制备作为在正极中进行掺杂和脱掺杂的阴离子而具有六氟磷酸根离子(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)的非水电解液。

[0099] (5) 电化学设备的制作

[0100] 将电极组和非水电解液容纳在由Al层压片形成的袋状外装体中,进行密封,由此组装电化学设备。其后,在25 $^{\circ}\text{C}$ 下放置24小时(熟化),使锂离子在负极中的预掺杂得以推进,由此完成电化学设备(A1)。

[0101] 需要说明的是,预掺杂结束后的非水电解液中的负极电位相对于金属锂为0.2V以下。

[0102] 《实验例2》

[0103] 使用第一浆料在第二负极集电体的表面形成厚度为58 $\mu\text{m}$ 的第二负极活性物质层,除此之外,与实验例1同样地制作电化学设备(B1)。设计容量与实验例1相同。

[0104] 《实验例3》

[0105] 使用第二浆料在第一负极集电体的表面形成厚度为60 $\mu\text{m}$ 的第二负极活性物质层,除此之外,与实验例1同样地制作电化学设备(B2)。设计容量与实验例1相同。

[0106] [评价]

[0107] 电化学设备的初始放电容量 ( $C_0$ ) 和内部电阻 ( $R_0$ ) 在  $25^\circ\text{C}$  和  $-10^\circ\text{C}$  下, 以放电电流为  $25\text{mA}$ 、电压范围为  $3.8\text{V}\sim 3.0\text{V}$  的条件进行测定。

[0108] 将上述评价结果示于表1。

[0109] [表1]

电化学设备		A1	B2
25°C	$C_0(\text{F})$	3.34	3.26
	$R_0(\text{m}\Omega)$	2.96	3.49
-10°C	$C_1(\text{F})$	1.21	1.21
	$R_1(\text{m}\Omega)$	22.8	25.98

[0111] 如表1所示, 实验例1的  $25^\circ\text{C}$  下的内部电阻与实验例3相比降低约  $16\%$ ,  $-10^\circ\text{C}$  下的内部电阻与实验例3相比降低  $12\%$ 。

[0112] 在实验例2的情况下, 难以进行对第二负极活性物质层贴附锂箔的作业, 无法测定初始容量和内部电阻。可以认为: 其未充分进行预掺杂, 初始容量极端地减少, 内部电阻也极端地增加。

[0113] 上述实验例中, 任意电化学设备均设为相同的设计容量, 但实验例1的负极可薄于实验例3的负极, 因此, 与实验例3相比能够增大能量密度。因而, 还能够实现电化学设备的进一步高容量化。

[0114] 如上述实验例那样, 在负极活性物质层中不含导电助剂的情况下, 能够提高负极活性物质层中的负极活性物质(硬碳)的密度, 能够增大负极容量。另外, 由于不使用导电助剂, 因此能够抑制负极活性物质层的表面处的表面覆膜(SEI)的生成, 还能够降低因SEI的生成而导致的不可逆容量。

[0115] 产业上的可利用性

[0116] 本发明的电化学设备可适合地应用于例如要求比双电层电容器更高的容量、且比锂离子二次电池更高的输出的用途中。

[0117] 附图标记说明

[0118] 10: 电极组、11: 有底壳体、12: 封口体、14A, 14B: 引线、15A, 15B: 引线片、21: 正极、22: 负极、23: 间隔件、24: 封卷胶带。

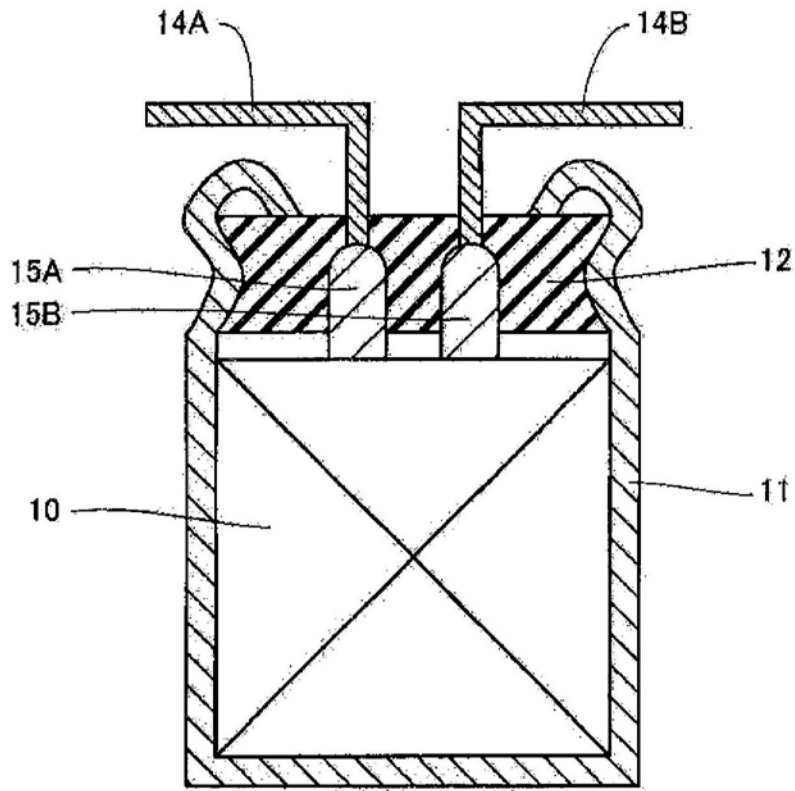


图1

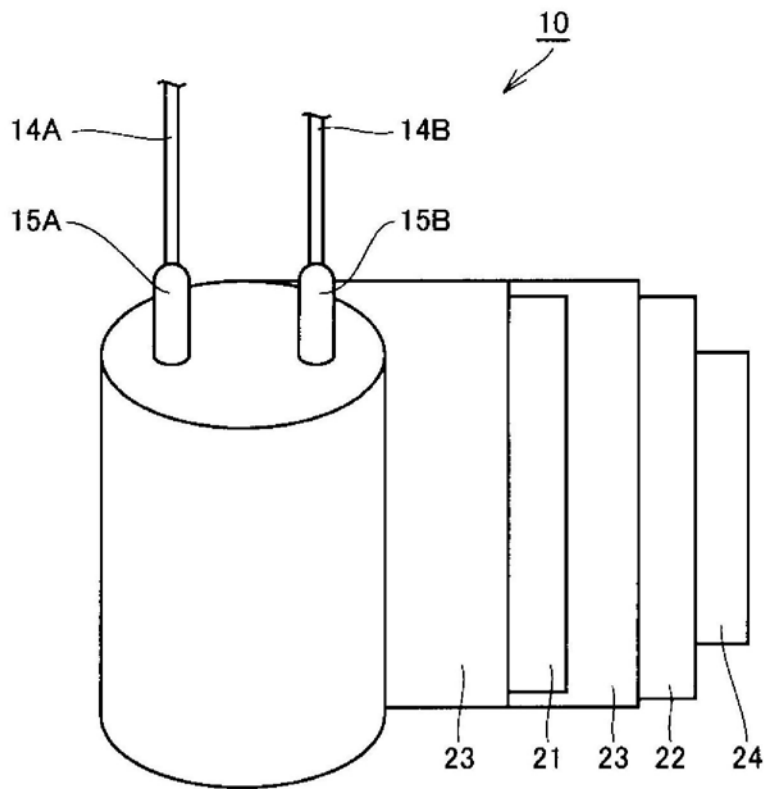


图2