



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103765636 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 30

(21) 申请号 201280041189. 8

H01M 4/131 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 08. 02

H01M 4/1391 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01M 4/525 (2006. 01)

2011-185333 2011. 08. 26 JP

H01M 4/62 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 02. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/069754 2012. 08. 02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/031477 JA 2013. 03. 07

(71) 申请人 丰田自动车株式会社

地址 日本爱知县

(72) 发明人 玉木匠 永井裕喜

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

11227

代理人 苗堃 金世煜

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006. 01)

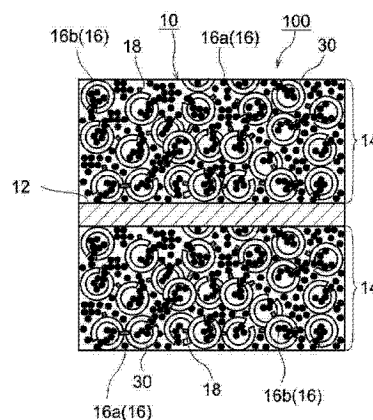
权利要求书1页 说明书14页 附图6页

(54) 发明名称

锂二次电池

(57) 摘要

本发明的锂二次电池具备集电体(12)、和保持于集电体(12)并包含活性物质粒子(30)和导电材料(16)的活性物质层(14)。活性物质粒子(30)具有由锂过渡金属氧化物构成的壳部、形成于壳部的内部的中空部、和贯通上述壳部的贯通孔。而且,活性物质粒子中空部和活性物质粒子(30)间均配置有活性物质层(14)中含有的导电材料(16)。



1. 一种锂二次电池,具备集电体、和保持于所述集电体并包含活性物质粒子和导电材料的活性物质层;

所述活性物质粒子具有由锂过渡金属氧化物构成的壳部、形成于所述壳部的内部的中空部、和贯通所述壳部的贯通孔,

所述活性物质粒子中空部和所述活性物质粒子间均配置有所述活性物质层中含有的导电材料。

2. 根据权利要求1所述的锂二次电池,其中,配置于所述活性物质粒子中空部的导电材料与所述活性物质粒子异体地形成。

3. 根据权利要求1或2所述的锂二次电池,其中,配置于所述活性物质粒子中空部的导电材料与所述活性物质粒子间的导电材料通过所述贯通孔进行电连接。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的锂二次电池,其中,所述导电材料利用激光衍射求得的粒度分布中,累积10%粒径D10为 $0.25\mu\text{m}$ 以下,且累积90%粒径D90为 $1\mu\text{m}$ 以上。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的锂二次电池,其中,配置于所述活性物质粒子中空部的导电材料的比例为所述活性物质层中含有的导电材料的总质量的3质量%~30质量%。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的锂二次电池,其中,所述锂过渡金属氧化物为至少含有镍作为构成元素的层状晶体结构的化合物。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的锂二次电池,作为车辆的驱动电源使用。

8. 一种锂二次电池的制造方法,包含如下工序:

准备开孔中空结构的活性物质粒子的工序,该开孔中空结构的活性物质粒子具有由锂过渡金属氧化物构成的壳部、形成于该壳部的内部的中空部和贯通该壳部的贯通孔,

通过混合所述活性物质粒子、导电材料和溶剂而形成活性物质层形成用组合物的工序,

通过在集电体上赋予所述活性物质形成用组合物而得到在所述集电体上形成有活性物质层的电极的工序,和

使用所述电极构筑锂二次电池的工序;

其中,所述组合物形成工序中,使用导电材料和开孔中空结构活性物质粒子,所述导电材料具有如下的粒度分布,即,实现所述导电材料的一部分能够通过所述贯通孔而进入所述活性物质粒子中空部地被配置的粒度分布。

9. 根据权利要求8所述的制造方法,其中,作为具有所述粒度分布的导电材料,使用累积10%粒径D10为 $0.25\mu\text{m}$ 以下且累积90%粒径D90为 $1\mu\text{m}$ 以上的导电材料。

10. 根据权利要求8或9所述的制造方法,其中,所述组合物形成工序,包含将所述导电材料与所述溶剂混合而形成导电材料组合物的第一混合阶段,和将所述导电材料组合物与所述活性物质粒子混合而得到所述活性物质形成用组合物的第二混合阶段;

在所述第一混合阶段中,将所述导电材料粉碎并混合以成为如下的粒度分布,即,实现所述导电材料的一部分能够通过所述贯通孔而进入所述活性物质粒子中空部地被配置的粒度分布。

锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂二次电池。详细而言,涉及具备集电体、和保持于该集电体并包含活性物质粒子和导电材料的活性物质层的锂二次电池。

[0002] 应予说明,本国际申请基于 2011 年 8 月 26 日申请的日本国专利申请第 2011-185333 号主张优先权,将该申请的全部内容引入本说明书中作为参考。

背景技术

[0003] 近年来,锂离子电池、镍氢电池和其他二次电池作为车辆搭载用电源或个人计算机和移动终端的电源,重要性不断提高。特别是轻型且可得到高能量密度的锂二次电池优选作为车辆搭载用高输出电源使用。锂二次电池在正负电极具备能够可逆地吸留和放出锂离子(Li 离子)的材料(活性物质),通过 Li 离子在正负电极之间往来而进行充电和放电。

[0004] 作为上述锂二次电池的正极中使用的活性物质(正极活性物质)的代表例,可举出含有锂和过渡金属元素的锂过渡金属氧化物。例如,优选使用作为上述过渡金属元素至少含有镍(Ni)的锂过渡金属氧化物(含有镍的锂过渡金属氧化物)且具有层状结构的活性物质。上述锂过渡金属氧化物由于电子传导性低,通常可与碳粉等导电材料混合使用。作为与锂二次电池的活性物质和导电材料相关的技术文献,可举出专利文献 1。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1: 日本特开 2003-173777 号公报

发明内容

[0008] 然而,对于所谓的混合动力汽车(包括插入式混合动力汽车)、电动车等用电气马达驱动车轮的车辆,能够只依靠电池中储存的电力行走。上述车辆必须在寒冷地、冬季等低气温下也能够工作,作为在这种情况下应具备的动力源的必要条件是低温下优异的输出特性。

[0009] 在专利文献 1 中记载了为了实现输出特性的提高而利用喷雾干燥法将碳粉与正极活性物质复合化的技术。但是,根据上述技术,由于形成在碳粉的周围保持正极活性物质的构成,所以碳粉彼此的接触差,正极活性物质间相互的导电通路(导电路径)容易变细。因此,无法高效地进行正极活性物质与正极集电体之间的电子迁移,高输出使用时可能发生电压下降。特别是在低温环境下,有正极活性物质的反应性、正极活性物质层内的 Li 离子扩散性降低的趋势,因此容易引起上述性能劣化(在高输出使用时电压下降等)。本发明的目的在于解决上述课题。

[0010] 本发明的锂二次电池具备集电体、和保持于上述集电体并包含活性物质粒子和导电材料的活性物质层。上述活性物质粒子具有由锂过渡金属氧化物构成的壳部、形成于上述壳部的内部的中空部和贯通上述壳部的贯通孔。而且,在上述活性物质粒子中空部和上述活性物质粒子间均配置有上述活性物质层中含有的导电材料。

[0011] 在本发明的构成中,活性物质层中含有的导电材料(粉末状)典型的是比活性物质粒子(例如 $4 \sim 5 \mu\text{m}$ 左右)小,并进入活性物质粒子间。利用配置于上述活性物质粒子间的导电材料而形成活性物质粒子相互间的导电通路(导电路径)。另外,活性物质粒子是具有壳部和形成于其内部的中空部的中空结构,并在该壳部形成有从外部到中空部贯通的贯通孔。导电材料的一部分比上述贯通孔的开口宽度(例如 $1 \mu\text{m}$ 左右)小,并通过贯通孔进入活性物质粒子的中空部。配置于上述活性物质粒子中空部的导电材料与活性物质粒子间的导电材料通过贯通孔进行电连接。由此在活性物质粒子内部也引入导电通路。

[0012] 根据上述构成,通过配置于活性物质粒子间的导电材料确保了活性物质粒子相互间的导电通路(导电路径),并且,利用配置于活性物质粒子中空部的导电材料在活性物质粒子内部也引入导电通路。因此,在活性物质粒子内部也能够进行电子授受,能够提高活性物质粒子的利用率。另外,由于活性物质粒子内部的电子传导性提高,所以能够进一步降低内部电阻。如果使用上述电极,则即便在低温环境下(例如 -30°C 左右的温度环境下)高输出使用时,也能够适当抑制由内部电阻引起的电压下降。因此,根据本发明,能够提供大幅提高低温环境下的输出特性的锂二次电池。

[0013] 应予说明,本说明书中“锂二次电池”是指,利用锂离子作为电解质离子,利用正负极间的伴随锂离子的电荷迁移来实现充放电的二次电池。通常被称为锂离子电池的电池是包含在本说明书中的锂二次电池的典型例。

[0014] 这里公开的锂二次电池的优选的一个方式中,配置于上述活性物质粒子中空部的导电材料与上述活性物质粒子异地地形成。根据上述构成,由于不将活性物质粒子与导电材料复合化,导电材料与活性物质粒子异地地配置,所以活性物质的反应不受阻碍。因此,能够发挥更良好的电池性能。

[0015] 在优选的一个方式中,上述导电材料(典型的是粉末状)利用激光衍射求得的粒度分布中,累积 10% 粒径(即相当于体积基准的粒度分布中从微粒侧累积 10% 的粒径 : D_{10})为 $0.25 \mu\text{m}$ 以下,且累积 90% 粒径(即相当于体积基准的粒度分布中从微粒侧累积 90% 的粒径 : D_{90})为 $1 \mu\text{m}$ 以上。通过使用具有这样的粒度分布的导电材料,能够在活性物质粒子相互间形成粗的导电通路(导电路径),同时在活性物质粒子中空部配置适量的导电材料。

[0016] 这里公开的锂二次电池优选的一个方式中,配置于上述活性物质粒子中空部的导电材料的比例为上述活性物质层中含有的导电材料的总质量的 3 质量% ~ 30 质量%,优选为 10 质量% ~ 20 质量%。根据上述构成,由于配置于活性物质粒子中空部的导电材料与配置于活性物质粒子间的导电材料的比率处于适当的平衡,所以能够适当发挥由在活性物质粒子中空部配置导电材料产生的电池性能提高效果(例如,抑制低温输出时电压下降的效果),同时在活性物质粒子相互间形成粗的导电通路(导电路径)。因此,能够可靠地发挥更良好的电池性能。

[0017] 作为上述锂过渡金属氧化物,优选至少含有镍作为构成元素的层状结构的化合物。利用上述组成的活性物质粒子,能够构筑更高性能的锂二次电池。例如,可以优选采用含有镍、钴和锰作为构成元素的层状结构的化合物。

[0018] 根据本发明,还提供制造这里公开的任一锂二次电池的方法。该制造方法包含准备开孔中空结构的活性物质粒子的工序,该开孔中空结构的活性物质粒子具有由锂过渡金属氧化物构成的壳部、形成于该壳部的内部的中空部、和贯通该壳部的贯通孔。上述制造

方法还包含通过混合上述活性物质粒子、导电材料和溶剂而形成活性物质层形成用组合物(即,糊状或浆状的组合物)的工序(组合物形成工序)。上述制造方法还包含通过在集电体上赋予上述活性物质形成用组合物而得到在上述集电体上形成有活性物质层的电极的工序。进一步包含使用上述电极构筑锂二次电池的工序。在此,其特征在于,上述组合物形成工序中,使用导电材料和开孔中空结构活性物质粒子,上述导电材料具有如下的粒度分布,即,实现上述导电材料的一部分能够通过上述贯通孔而进入上述活性物质粒子中空部地被配置的粒度分布。根据上述制造方法,能够适当制造在活性物质粒子中空部和活性物质粒子间均配置有活性物质层中含有的导电材料的锂二次电池。另外,根据上述制造方法,能够不将活性物质粒子与导电材料复合化,而是与活性物质粒子异体地配置导电材料。因此,活性物质粒子的反应不受阻碍,能够制造更高性能的锂二次电池。

[0019] 作为具有上述粒度分布的导电材料,优选使用累积 10% 粒径(D10)为 $0.25\ \mu\text{m}$ 以下且累积 90% 粒径(D90)为 $1\ \mu\text{m}$ 以上的导电材料。如上所述,使用累积 10% 粒径为 $0.25\ \mu\text{m}$ 以下的导电材料的构成,对通过贯通孔而在活性物质粒子中空部配置导电材料有利。另一方面,如果仅单纯地减小导电材料的粒径,则由于配置于活性物质粒子间的导电材料也小径化,所以活性物质粒子相互间的导电通路(导电路径)容易变细。根据这里公开的制造方法,如上所述通过使用累积 10% 粒径(D10)为 $0.25\ \mu\text{m}$ 以下且累积 90% 粒径(D90)为 $1\ \mu\text{m}$ 以上的特定粒度分布的导电材料,能够在活性物质粒子中空部配置适量的导电材料,并在活性物质粒子间配置较大的导电材料。因此,能够在活性物质粒子中空部配置适量的导电材料,同时在活性物质粒子相互间形成粗的导电通路(导电路径)。

[0020] 这里公开的锂二次电池制造方法优选的一个方式中,上述组合物形成工序包含将上述导电材料与上述溶剂混合而形成导电材料组合物的第一混合阶段,和将上述导电材料组合物与上述活性物质粒子混合而得到上述活性物质形成用组合物的第二混合阶段。在上述第一混合阶段中,将上述导电材料粉碎并混合以成为如下的粒度分布,即,实现上述导电材料的一部分能够通过上述贯通孔而进入上述活性物质粒子中空部地被配置的粒度分布。通过以包含这些第一和第二的混合阶段的方式形成上述活性物质形成用组合物,能够适当制造在活性物质粒子中空部和活性物质粒子间均配置有活性物质层中含有的导电材料的锂二次电池。

[0021] 如上所述,这里公开的任一锂二次电池因为有效地抑制低温输出时的电压下降,所以优选作为搭载于例如汽车等车辆中的电池(典型的是驱动电源用途的电池)。因此,根据本发明,提供具备这里公开的任一锂二次电池(可以是连接有多个电池的电池组的形式)的车辆。特别是,提供具备该锂二次电池作为动力源的车辆(例如能够用家庭用电源进行充电的插入式混合动力汽车(PHV)、电动车(EV)等)。

附图说明

[0022] 图 1 是示意地表示本发明的一个实施方式中使用的电极的剖面图。

[0023] 图 2 是示意地表示本发明的一个实施方式中使用的活性物质粒子的剖面图。

[0024] 图 3 是用于说明本发明的一个实施方式的组合物形成工序的工序流程图。

[0025] 图 4 是示意地表示本发明的一个实施方式的锂二次电池的图。

[0026] 图 5 是表示本发明的一个试验例中使用的导电材料的粒度分布的图。

- [0027] 图 6 是用于说明样品 5 的组合物形成工序的工序流程图。
- [0028] 图 7 是样品 1 的正极活性物质层的剖面 SEM 图像。
- [0029] 图 8 是样品 2 的正极活性物质层的剖面 SEM 图像。
- [0030] 图 9 是样品 3 的正极活性物质层的剖面 SEM 图像。
- [0031] 图 10 是样品 5 的正极活性物质层的剖面 SEM 图像。
- [0032] 图 11 是表示放电电压与时间的关系的曲线图。
- [0033] 图 12 是示意地表示搭载了锂二次电池的车辆的侧视图。

具体实施方式

[0034] 以下,基于附图对本发明优选的实施方式进行说明。各附图是示意地描绘,未必反映实物。应予说明,作为本说明书中特别提及的事项以外的事情且实施本发明所必需的事情,可以作为基于该领域的现有技术的本领域技术人员的设计事项来把握。本发明可以基于本说明书所公开的内容和该领域中的技术常识来实施。

[0035] 如图 1 所示,本发明的一个实施方式的锂二次电池 100 具备电极 10,该电极 10 具有集电体 12 和多孔的活性物质层 14。并不是要特别限定,以下主要以具有铝制的箔状正极集电体(铝箔)12 的锂二次电池 100 用的正极(正极片)10 为例对本实施方式中使用的电极进行说明。图 1 是正极 10 的剖面图。

[0036] 这里公开的一个方式的正极 10 如图 1 所示,具有正极活性物质层 14 保持在正极集电体 12 的表面(这里为两面)的结构,该正极活性物质层 14 包含正极活性物质粒子 30、导电材料 16 和粘结剂 18。正极集电体 12 适当地使用铝箔和其他适用于正极的金属箔。

[0037] 上述的正极活性物质粒子 30 可以没有特别限制地使用一直以来在锂二次电池中使用的物质的一种或两种以上。作为这里公开的技术的优选的适用对象,可举出以锂镍氧化物(例如 LiNiO_2)、锂钴氧化物(例如 LiCoO_2)、锂锰氧化物(例如 LiMn_2O_4) 等含有锂和一种或两种以上的过渡金属元素作为构成金属元素的氧化物(锂过渡金属氧化物)为主成分的正极活性物质。优选上述锂过渡金属氧化物为含有镍作为构成元素的层状岩盐型结构的化合物。其中,优选适用以含有镍、钴和锰的锂镍钴锰复合氧化物(例如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) 为主成分的正极活性物质(典型的是实质上由锂镍钴锰复合氧化物构成的正极活性物质)。

[0038] 这里,锂镍钴锰复合氧化物是指以 Li、Ni、Co 和 Mn 为构成金属元素的氧化物,除此之外,还包含含有 Li、Ni、Co 和 Mn 以外的至少一种附加的元素的氧化物。作为上述附加的元素,可以包含属于元素周期表的第 1 族(钠等碱金属)、第 2 族(镁、钙等碱土金属)、第 4 族(钛、锆等过渡金属)、第 6 族(铬、钨等过渡金属)、第 8 族(铁等过渡金属)、第 13 族(作为准金属元素的硼或者像铝这样的金属)和第 17 族(像氟这样的卤素)的任一元素。作为典型例,例示有 W、Zr、Mg、Ca、Na、Fe、Cr、Zn、Si、Sn、Al、B 和 F。对于锂镍氧化物、锂钴氧化物和锂锰氧化物也相同。

[0039] 《中空结构》

[0040] 本实施方式中使用的正极活性物质粒子 30 如图 2 所示,包含壳部 35、形成于壳部 35 的内部的中空部 34 和贯通壳部 35 的贯通孔 36。壳部 35 具有一次粒子 38 集合成球壳状的形态。换言之,正极活性物质粒子 30 是具有一次粒子 38 集合而成的二次粒子 32 和形成于其内侧的中空部 34 的中空结构、并在该二次粒子 32 形成有从外部到中空部 34 贯通的

贯通孔 36 的开孔中空活性物质粒子。上述二次粒子的 D50 径(由利用基于激光散射法的粒度分布测定器测定的粒度分布求出的中值径(d50))为约 $1\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ (优选为约 $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$, 更优选为约 $3\mu\text{m} \sim 8\mu\text{m}$)。

[0041] 《导电材料》

[0042] 正极活性物质层中使用的导电材料 16, 例如, 例示有碳粉末、碳纤维等碳材料。可以单独使用选自这样的导电材料中的一种, 也可以并用两种以上。作为碳粉末, 可以使用各种炭黑(例如, 乙炔黑、油炉法炭黑、石墨化炭黑、炭黑、石墨、科琴黑)、石墨粉末等碳粉末。在此, 导电材料 16 典型的是粒径小于正极活性物质粒子 30。

[0043] 《粘结剂》

[0044] 正极活性物质层中使用的粘结剂 18 用于将上述正极活性物质粒子 30、导电材料 16 结合, 构成该粘结剂的材料本身可以是与以往公知的锂二次电池用正极中使用的材料相同的材料。

[0045] 例如, 后述的正极活性物质层形成用组合物是溶剂系的溶剂(分散介质主要是有机溶剂的溶液)组合物时, 可以使用分散或溶解于溶剂系的溶剂的聚合物。作为分散或溶解于溶剂系溶剂的聚合物, 例如可以优选采用聚偏氟乙烯(PVDF)、聚偏氯乙烯(PVDC)等聚合物。另外, 正极活性物质层形成用组合物为水系的溶剂(使用水或以水为主成分的混合溶剂作为分散介质的溶液)组合物时, 作为上述粘结剂, 可以优选采用分散或溶解于水的聚合物。作为分散或溶解于水的聚合物, 例如, 例示有苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚乙烯(PE)、聚丙烯酸(PAA)等。应予说明, 上述例示的聚合物材料除了作为粘结剂发挥功能外, 也可以出于作为上述组合物的增粘剂和其他添加剂发挥功能的目的而使用。

[0046] 《导电材料的配置》

[0047] 这里公开的正极活性物质层 14 如图 1 所示, 通过上述粘结剂 18 的作用结合上述的正极活性物质粒子 30。由于上述正极活性物质层 14 是正极活性物质粒子 30 被粘结剂 18 接合的状态, 所以各粒子间存在大量微小的空洞。另外, 导电材料 16 典型的是比正极活性物质粒子 30 小, 并进入正极活性物质粒子 30 间的间隙。通过配置于上述正极活性物质粒子 30 间的导电材料 16a 形成正极活性物质粒子 30 相互间的导电通路, 正极活性物质粒子 30 与正极集电体 12 进行电连接。

[0048] 另外, 正极活性物质粒子 30 是具有壳部 35 和形成于其内部的中空部 34 的中空结构, 且在该壳部 35 形成有从外部到中空部 34 贯通的贯通孔 36(参照图 2)。导电材料 16 的一部分 16b 比贯通孔 36 的开口宽度 h 小, 通过贯通孔 36 而进入正极活性物质粒子的中空部 34。配置于上述正极活性物质粒子中空部 34 的导电材料 16b 与活性物质外部的导电材料 16a 通过贯通孔 36 进行电连接。由此, 在正极活性物质粒子 30 内部也引入导电通路。

[0049] 上述构成的锂二次电池 100 中, 通过配置于正极活性物质粒子 30 间的导电材料 16a 确保了正极活性物质粒子相互间的导电通路, 并且, 利用配置于活性物质粒子中空部 34 的导电材料 16b 在正极活性物质粒子 30 内部也引入导电通路。因此, 即便在正极活性物质粒子内部也能够进行电子授受, 能够提高正极活性物质的利用率。另外, 由于正极活性物质粒子 30 内部的电子传导性提高, 所以能够降低内部电阻。如果使用上述正极 10, 则即便在低温环境下(例如 -30°C 之类的严酷低温环境下)高倍率使用时, 也能够适当抑制由内部

电阻引起的电压下降。因此,根据本构成,能够提供输出特性良好的(特别是大幅提高低温环境下的输出特性的)锂二次电池。

[0050] 这时,配置于活性物质粒子中空部 34 的导电材料 16b 的比例为正极活性物质层 14 中含有的导电材料 16 的总质量的大概 3 质量%~30 质量%的范围内,优选为 10 质量%~20 质量%。在此,配置于活性物质粒子中空部 34 的导电材料 16b 中也能够包含配置于贯通孔 36 的导电材料。根据上述构成,由于配置于活性物质粒子中空部 34 的导电材料 16b 与配置于活性物质外部的导电材料 16a 的比率处于适当的平衡,所以能够适当地发挥由在活性物质粒子中空部 34 配置导电材料 16b 产生的电池性能提高效果(例如,抑制低温输出时电压下降的效果),同时充分确保正极活性物质粒子 30 相互间的导电通路。因此,能够可靠地发挥更良好的电池性能。

[0051] 虽然没有特别限定,但正极活性物质在正极活性物质层整体中所占的比例优选为大约 50 质量%以上(典型的是 90~99 质量%),优选为大约 95~99 质量%。另外,粘结剂在正极活性物质层整体中所占的比例优选为例如大约 5 质量%以下,优选为大约 1 质量%以下(例如大约 0.5~1 质量%,例如 0.8 质量%)。另外,导电材料在正极活性物质层整体中所占的比例优选为大约 10 质量%以下,优选为大约 9 质量%以下(例如大约 8 质量%)。如果导电材料的比例过多,则正极活性物质每单位体积的质量减少,所以有时无法得到所希望的能量密度,另一方面,如果导电材料的比例过少,则正极活性物质层的导电性降低,所以有时内部电阻增大。

[0052] 接下来,对这里公开的电池用电极(这里为电池用正极)的制造方法进行说明。

[0053] <制造方法>

[0054] 这里公开的正极 10 的制造优选包含以下的工序。即,包含准备开孔中空结构的正极活性物质粒子 30 的工序(准备工序),该开孔中空结构的正极活性物质粒子 30 具有由锂过渡金属氧化物构成的壳部 35、形成于该壳部 35 的内部的中空部 34、和贯通该壳部 35 的贯通孔 36。还包含通过混合正极活性物质粒子 30、导电材料 16 和溶剂而形成正极活性物质层形成用组合物的工序(组合物形成工序)。进一步包含通过在正极集电体上赋予(典型的是涂布、干燥)正极活性物质形成用组合物而得到在正极集电体上形成有正极活性物质层的正极的工序(涂覆工序)。而且,在组合物形成工序中使用导电材料和开孔中空结构活性物质粒子,该导电材料具有如下的粒度分布,即,实现上述导电材料的一部分能够通过贯通孔而进入活性物质粒子中空部地被配置的粒度分布。如果使用具有这样的特定粒度分布的导电材料和开孔中空结构活性物质粒子,则经过其后的涂覆工序,能够得到在正极活性物质粒子中空部 34 和正极活性物质粒子 30 间均配置有导电材料 16a、16b 的正极 10。

[0055] 准备工序是准备开孔中空结构的正极活性物质粒子 30 的工序,该开孔中空结构的正极活性物质粒子 30 具有由锂过渡金属氧化物构成的壳部 35、形成于该壳部 35 的内部的中空部 34、和贯通该壳部 35 的贯通孔 36。该开孔中空结构的正极活性物质粒子例如可以通过以下方法制造:以适当的条件从包含构成该活性物质粒子的锂过渡金属氧化物所含的过渡金属元素的至少一种(优选为该氧化物所含的锂以外的全部金属元素)的水性溶液中析出该过渡金属的氢氧化物(原料氢氧化物生成工序),将该过渡金属氢氧化物与锂化合物混合并煅烧。

[0056] 这种情况下,原料氢氧化物生成工序优选包括在 pH12 以上且铵离子浓度 25g/L

以下从水性溶液析出过渡金属氢氧化物的成核阶段,和使该析出的过渡金属氢氧化物在 pH 小于 12 且铵离子浓度 3g/L 以上进行生长的粒子生长阶段。另外,煅烧工序优选以最高煅烧温度为 800℃~1100℃的方式进行。根据上述制造方法,能够适当制造这里公开的具有优选的开孔中空结构的活性物质粒子。

[0057] 混合工序是通过将上述准备的开孔中空结构正极活性物质粒子 30、导电材料 16、粘结剂和溶剂混合而形成糊状或浆状的正极活性物质层形成用组合物的工序。以下,也将上述组合物称为糊剂。

[0058] 作为上述溶剂,可举出水或以水为主体的混合溶剂。作为构成上述混合溶剂的除水以外的溶剂,可以适当选择能与水均匀混合的有机溶剂(低级醇、低级酮等)的一种或两种以上来使用。或者,也可以是 N-甲基吡咯烷酮(NMP)、吡咯烷酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、甲苯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等有机系溶剂或它们的 2 种以上的组合。正极活性物质层形成用糊剂中的溶剂的含有率没有特别限定,但优选为糊剂整体的 40~90 质量%,特别优选 50 质量%左右。

[0059] 如上所述,这里公开的电池用正极 10 必须在正极活性物质粒子中空部 34 和正极活性物质粒子 30 间均配置有正极活性物质层中含有的导电材料 16。作为实现上述电池用正极 10 的优选的条件之一,可举出使用具有如下的粒度分布的导电材料,即,实现导电材料的一部分能够通过贯通孔而进入活性物质粒子中空部地被配置的粒度分布。例如,优选使用累积 10% 粒径(D10)为 0.25 μm 以下(例如 0.1 μm~0.25 μm,优选为 0.1 μm~0.2 μm,特别优选为 0.1 μm~0.15 μm)的导电材料 16。通过使用累积 10% 粒径(D10)为 0.25 μm 以下的导电材料,能够通过贯通孔而在活性物质粒子中空部 34 配置适量的导电材料。

[0060] 进而,作为导电材料,优选使用具有累积 90% 粒径(D90)为 1 μm 以上(例如 1 μm~15 μm,优选为 3 μm~12 μm)的粒度分布的导电材料。如上所述,使用累积 10% 粒径为 0.25 μm 以下的导电材料的构成,对通过贯通孔而在正极活性物质粒子中空部 34 配置导电材料有利。另一方面,如果仅单纯地减小导电材料的粒径,则配置于正极活性物质粒子 30 间的导电材料也小径化,因此正极活性物质粒子 30 相互间的导电通路(导电路径)容易变细。与此相对,通过使用累积 10% 粒径(D10)为 0.25 μm 以下且累积 90% 粒径(D90)为 1 μm 以上的粒度分布比较广的导电材料,从而在正极活性物质粒子中空部配置适量的导电材料,并且在正极活性物质粒子间配置比较大的导电材料。因此,能够在活性物质粒子中空部配置适量的导电材料,同时在正极活性物质粒子相互间形成粗的导电通路。由此能够更高效地进行正极活性物质层 14 与正极集电体 12 之间的电子迁移,能够进一步提高正极活性物质层 14 的导电性。

[0061] 作为这里公开的导电材料的优选例,可举出 D10 为 0.25 μm 以下且 D90 为 1 μm 以上的导电材料、D10 为 0.2 μm 以下且 D90 为 5 μm 以上的导电材料、D10 为 0.15 μm 以下且 D90 为 10 μm 以上的导电材料等。另外,作为导电材料的更进一步的优选例,可举出具有累积 50% 粒径(即相当于体积基准的粒度分布中从微粒侧累积 50% 的粒径(中值):D50)为 1 μm 以下(例如 0.2 μm~1 μm,优选为 0.3 μm~0.8 μm)、且体积平均直径(MEAN Volume Diameter: MV 值)为 0.5 μm 以上(例如 0.5 μm~5 μm,优选为 1 μm~4 μm)的粒度分布的导电材料。通过使用具有这样的粒度分布的导电材料,能够在正极活性物质粒子相互间

形成粗的导电通路,同时在正极活性物质粒子中空部 34 配置适量的导电材料。

[0062] 应予说明,优选的导电材料的粒度分布(D10、D90)可以根据正极活性物质粒子 30 的形成于壳部 35 的贯通孔 36 的开口宽度 h 而有所不同。这里,贯通孔的开口宽度 h 是该贯通孔从正极活性物质粒子的外部到中空部的路径中最窄的部分的直径长度。通常,优选导电材料的累积 10% 粒径(D10)小于贯通孔的平均开口宽度,例如,更优选为平均开口宽度的大约 1/2 以下,特别优选为大约 1/3 以下。另外,优选导电材料的累积 90% 粒径(D90)大于贯通孔的平均开口宽度,例如,更优选为平均开口宽度的大约 2 倍以上,特别优选为大约 3 倍以上。应予说明,上述贯通孔的开口宽度的平均值(平均开口宽度)可以通过如下方式得到,例如,对于至少 10 个的正极活性物质粒子,掌握该正极活性物质粒子所具有的贯通孔的部分个数或总个数的开口尺寸,求出它们的算术平均值而得到。这里公开的贯通孔 36 的平均开口宽度可以在大约 $0.1\mu\text{m} \sim 0.2\mu\text{m}$ 或其以上的范围(例如 $0.1\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$, 优选为 $0.5\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$)。特别优选为平均开口宽度大约 $1\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ 的贯通孔。根据上述方式,能够更适当地发挥上述效果。

[0063] 在上述糊剂形成工序中,混合上述开孔中空结构正极活性物质粒子、导电材料、粘结剂和溶剂而形成正极活性物质层形成用糊剂。将正极活性物质粒子、导电材料、粘结剂和溶剂混合(混炼)的操作例如可以使用适当的分散机来进行。上述分散机可以是介质分散机,也可以是无介质分散机。为介质分散机时,优选在球磨机等分散机中投入玻璃、氧化锆等陶瓷珠与导电材料一起混合。还可以与高压均质机、喷射式粉碎机、超声波分散机、行星式混合机、分散机等无介质分散机组合使用。这时,优选以成为如下的粒度分布的方式将导电材料粉碎并分散混合,即,实现投入分散机的导电材料的一部分能够进入活性物质粒子中空部地被配置的粒度分布。换言之,通过适当选择上述分散机的混炼时间、处理转速等混炼条件,能够得到包含具有上述的特定粒度分布的导电材料的正极活性物质层形成用糊剂。

[0064] 优选的是,首先,如图 3 所示,在添加正极活性物质粒子之前,先将导电材料、粘结剂和溶剂混炼而形成导电材料组合物(以下,也称为导电材料糊剂)(第一混合阶段:S10),其后,优选在导电材料糊剂中加入正极活性物质粒子而形成正极活性物质层形成用糊剂(第二混合阶段:S12)。在第一混合阶段(S10)中,优选以导电材料的粒度分布成为上述的特定粒度分布的方式将导电材料粉碎、分散混合。另外,在第二混合阶段(S20)中,优选以调整成上述特定粒度分布的导电材料、正极活性物质粒子和粘结剂能够均匀分散的方式进行分散混合。这样,通过分别进行导电材料的分散混合和正极活性物质的分散混合,能够适当控制上述导电材料的粒度分布,得到正极活性物质粒子、导电材料和粘结剂均匀分散的正极活性物质层形成用糊剂。

[0065] 应予说明,上述第 1 混合阶段(S10)和第 2 混合阶段(S12)可以使用相同的分散机进行,也可以使用不同的分散机进行。从生产率的观点出发,优选使用相同(共同)的分散机。使用相同的分散机时,在第 1 混合阶段中使导电材料分散的分散力和在第 2 混合阶段中使正极活性物质粒子分散的分散力可以相同,也可以不同。这样,通过分别进行导电材料的混炼和正极活性物质的混炼,且适当调整两者的分散力的关系,能够良好地保持正极活性物质的分散性,更容易地控制导电材料的粒度分布。

[0066] 作为一个优选例,首先,使用均质机将导电材料(平均粒径 $50\mu\text{m}$)、粘结剂和溶剂

以转速 3500 ~ 5000rpm 搅拌混合规定时间(例如 60 分钟),以成为上述的特定粒度分布的方式将导电材料粉碎并进行混炼,形成导电材料糊剂(S10)。接着,加入正极活性物质粒子(例如平均粒径 4 ~ 5 μm),使用上述均质机以转速 5500rpm 的条件搅拌混合 40 ~ 60 分钟,形成正极活性物质层形成用糊剂(S12)。由此,能够得到导电材料的粒度分布被适当调整成如下方式的正极活性物质层形成用糊剂,即,在正极活性物质粒子间和正极活性物质粒子中空部双方都能够配置正极活性物质层中含有的导电材料的方式。上述混炼条件可以根据使用的正极活性物质的形状(例如粒径等)、其他构成材料、组成、设计等进行适当变更。

[0067] 应予说明,导电材料糊剂还可以根据需要含有可作为分散剂发挥功能材料。由此,可更适当地控制导电材料的粒度分布。作为该分散剂,可举出具有疏水链和亲水性基团的高分子化合物,例如聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯基吡咯烷酮等。另外,例示具有硫酸盐、磺酸盐、磷酸盐等的阴离子性化合物、胺等阳离子性化合物。

[0068] 这里公开的正极活性物质层形成用糊剂,由于该糊剂中的导电材料的粒度分布被调整成上述的方式,所以粘度变得较低。典型地,使用市售的 E 型粘度计以液温 25 $^{\circ}\text{C}$ 、剪切速度 2s⁻¹ 测定的正极活性物质层形成用糊剂的粘度显示 10000mPa·s 以下(例如 4000mPa·s ~ 10000mPa·s)、优选为 9000mPa·s 以下(例如 4000mPa·s ~ 9000mPa·s)、更优选为 8000mPa·s 以下(例如 4000mPa·s ~ 8000mPa·s)的较低的粘度。这样通过使用进行了粘度调整的正极活性物质层形成用糊剂,能够稳定地制造在正极活性物质粒子间和正极活性物质粒子中空部均配置有正极活性物质层中含有的导电材料的正极。从操作性(例如将该糊剂涂覆在正极集电体而制作电极时的涂覆性)的观点出发,也优选上述粘度范围的糊剂。糊剂的粘度的下限值没有特别限制,如果该粘度过低,则将该糊剂涂布于集电体时糊剂可能会滴落。从成为适合涂覆的粘度的观点出发,大概为 2000mPa·s 以上。

[0069] 在涂覆工序中,通过在正极集电体赋予(典型的是涂布、干燥)通过如上所述的混合分散而得到的正极活性物质层形成用糊剂,从而得到正极活性物质层。在正极集电体赋予(这里为涂布)正极活性物质层形成用糊剂的操作,可以与以往制作一般的锂二次电池用正极的情况同样地进行。例如,可以通过使用适当的涂布装置(狭缝涂布机、模头涂布机、逗号涂布机等),在上述正极集电体上以均匀的厚度涂布规定量的上述正极活性物质层形成用糊剂而制造。其后,通过用适当的干燥方法将涂布物干燥(典型的是 70 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$),从而除去正极活性物质层形成用糊剂中的溶剂。通过从正极活性物质层形成用糊剂除去溶剂,从而形成包含正极活性物质、导电材料和粘结剂的正极活性物质层。这样操作,能够得到在正极集电体上形成有正极活性物质层的正极。应予说明,干燥后,根据需要实施适当的加压处理(例如辊压处理),由此能够适当地调整正极活性物质层的厚度、密度。

[0070] 这样得到的电极(该例中为正极)如图 1 所示,具有正极活性物质层 14 保持于正极集电体 12 的构成,该正极活性物质层 14 包含正极活性物质粒子 30、导电材料 16 和粘结剂 18。正极活性物质粒子 30 是具有壳部 35 和形成在其内部的中空部 34 的中空结构,且在该壳部 35 形成有从外部到中空部 34 贯通的贯通孔 36。导电材料 16 在糊剂形成工序的第一混合阶段中可被粉碎成实现导电材料的一部分能够进入活性物质粒子中空部地被配置的粒度分布。上述导电材料 16 典型的是小于正极活性物质粒子 30,并进入正极活性物质粒子 30 间。另外,上述导电材料 16 的一部分小于贯通孔 36 的开口宽度(例如 1 μm 左右),通过贯通孔 36 而进入正极活性物质粒子中空部 34。根据上述制造方法,能够适当制造在正极活

性物质粒子中空部 34 和正极活性物质粒子 30 间均配置有正极活性物质层 14 中含有的导电材料 16 的锂二次电池。另外,根据上述制造方法,能够不将正极活性物质粒子 30 与导电材料 16 复合化,而是与正极活性物质粒子 30 异地地配置导电材料 16。因此,正极活性物质 30 的反应不受阻碍,能够发挥更良好的电池性能。

[0071] 上述电极,例如,能够更高效地进行活性物质层和集电体之间的电子迁移,所以能够优选作为各种形式的电池的构成要素或者内置于该电池的电极体的构成要素(例如正极)加以利用。例如,可优选用作具备利用这里公开的任一方法制造的正极、负极(可以是应用本发明而制造的负极)、配置于该正负极间的电解质、典型的是将正负极间隔离的隔离件(使用固体状或者凝胶状的电解质的电池中可以省略。)的锂二次电池的构成要素。对于构成上述电池的外容器的结构(例如金属制的壳体、层压膜结构物)、尺寸或者以正负极集电体为主构成要素的电极体的结构(例如卷绕结构、层叠结构)等没有特别限制。

[0072] 以下,参照图 4 所示的示意图对使用应用上述方法制造的正极(正极片)10 构筑的锂二次电池的一个实施方式进行说明。如图所示,本实施方式的锂二次电池 100 具备金属制(树脂制或层压膜制也是适合的)的壳 50。该壳(外容器)50 具备上端开放的扁平的长方体状的壳主体 52 和盖住其开口部的盖体 54。在壳 50 的上表面(即盖体 54)设有与卷绕电极体 80 的正极 10 电连接的正极端子 70 和与该电极体的负极 20 电连接的负极端子 72。在壳 50 的内部收容有扁平形状的卷绕电极体 80,该卷绕电极体 80 是通过将例如长条片状的正极(正极片)10 和长条片状的负极(负极片)20 与共计两片长条片状隔离件(隔离片)40 一起层叠、卷绕,接着将得到的卷绕体从侧面方向按压使其压扁而制成的。

[0073] 如上所述,正极片 10 具有在长条片状的正极集电体 12 的两面设有以正极活性物质 30 (参照图 1) 为主成分的正极活性物质层 14 的构成。另外,负极片 20 也与正极片 10 同样,具有在长条片状的负极集电体的两面设有以负极活性物质为主成分的负极活性物质层的构成。在这些电极片 10、20 的宽度方向的一端形成有任一面都未设有上述活性物质层的活性物质层非形成部分 10A、10B。

[0074] 上述层叠时,以正极片 10 的正极活性物质层非形成部分和负极片 20 的负极活性物质层非形成部分分别从隔离片 40 的宽度方向的两侧露出的方式,使正极片 10 和负极片 20 在宽度方向稍稍错开地重叠。其结果,在卷绕电极体 80 的与卷绕方向相对的横向,正极片 10 和负极片 20 的活性物质层非形成部分 10A、20A 分别从卷绕芯部分(即正极片 10 的正极活性物质层形成部分、负极片 20 的负极活性物质层形成部分和两片隔离片 40 紧密卷绕的部分)向外侧露出。在上述正极侧的露出部分(即正极活性物质层的非形成部分)10A 和负极侧的露出部分(即负极活性物质层的非形成部分)20A 分别附设有正极引线端子 74 和负极引线端子 76,分别与上述的正极端子 70 和负极端子 72 电连接。

[0075] 应予说明,构成卷绕电极体 80 的除正极片 10 以外的构成要素可以与以往的锂二次电池的电极体同样,没有特别限制。例如,负极片 20 能够在长条状的负极集电体上赋予以锂二次电池用负极活性物质为主成分的负极活性物质层而形成。负极集电体优选使用铜箔和其他适用于负极的金属箔。负极活性物质可以没有特别限定地使用一直以来在锂二次电池中使用的物质的一种或者两种以上。作为优选例,可例示石墨碳、无定形碳等碳系材料、锂过渡金属复合氧化物(锂钛复合氧化物等)、锂过渡金属复合氮化物等。

[0076] 另外,作为在正负极片 10、20 间使用的隔离片 40 的优选例,可举出由多孔聚烯烃

系树脂构成的隔离片。应予说明,作为电解质使用固体电解质或凝胶状电解质时,会有不需要隔离件的情况(即此时电解质本身能够作为隔离件起作用)。

[0077] 接着,从壳主体 52 的上端开口部向该主体 52 内收容卷绕电极体 80,并且将含有适当电解质的电解液配置(注液)在壳主体 52 内。电解质例如可以是将 LiPF_6 等支持电解质溶解在非水溶剂中而得到。例如,可以将适量(例如浓度 1M)的 LiPF_6 等锂盐溶解于像碳酸二乙酯与碳酸亚乙酯的混合溶剂(例如质量比 1:1)那样的非水溶剂中作为电解质(典型的是电解液)使用。

[0078] 其后,通过与盖体 54 焊接等将上述开口部密封,完成本实施方式的锂二次电池 100 的组装。壳 50 的密封工艺、电解质的配置(注液)工艺可以与以往的锂二次电池的制造中进行的方法相同,不是本发明的特征。由此完成本实施方式的锂二次电池 100 的构筑。如此构筑的锂二次电池 100 由于如上所述使用内部电阻低的电极作为至少一方的电极而构筑,所以显示优异的电池性能。例如,通过使用上述电极构筑电池(例如锂二次电池),能够提供输出特性(特别是低温环境下的输出特性)优异的电池。

[0079] 以下,对与本发明相关的试验例进行说明,但并不是要将本发明限定于以下的试验例所示的内容。该试验例中,准备具有开孔中空结构的正极活性物质粒子。然后,改变导电材料的粒度分布,制作正极片。并且,使用该正极片制作评价试验用的锂二次电池,评价其性能。

[0080] < 活性物质层形成用糊剂的形成 >

[0081] [样品 1]

[0082] 如图 3 所示,将 9 重量份的作为导电材料(平均粒径 $50 \mu\text{m}$)的 AB、2.24 重量份的作为粘结剂的 PVDF、0.224 重量份的作为分散剂的聚乙烯醇缩丁醛、88.536 重量份的作为溶剂的 NMP 投入均质机,以 3000rpm、 25°C 搅拌混炼 60 分钟,由此形成导电材料糊剂(第一混合阶段:组合物形成工序)。使用市售的激光衍射式粒度分布测定装置测定导电材料糊剂中含有的导电材料粉末的粒度分布,结果如表 1 和图 5 所示。表 1 示出了累积 10% 粒径(D10)、累积 50% 粒径(D50)、累积 90% 粒径(D90)、体积平均直径(MV)的各值。另外,用 E 型粘度计(液温 25°C ,剪切速度 2s^{-1})测定导电材料糊剂的粘度,结果约为 $10050\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0083] 在上述得到的导电材料糊剂中投入作为开孔中空结构正极活性物质粒子的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 粉末 50.3 重量份,用上述均质机以转速 5500rpm 搅拌混炼 40 分钟,由此得到正极活性物质层形成用糊剂(第二混合阶段:糊剂形成工序)。应予说明,开孔中空结构正极活性物质粒子通过适当地进行该正极活性物质粒子的生成处理(例如,上述的原料氢氧化物生成工序的 pH,铵离子浓度,最高煅烧温度等)而制成。

[0084] [样品 2]

[0085] 使第一混合阶段中均质机的转速为 3500rpm,除此之外,与样品 1 同样地进行,形成导电材料糊剂。将该导电材料糊剂中含有的导电材料粉末的粒度分布示于表 1 和图 5。接着,与样品 1 同样地进行,得到正极活性物质层形成用糊剂。

[0086] [样品 3]

[0087] 使第一混合阶段中均质机的转速为 4000rpm,除此之外,与样品 1 同样地进行,形成导电材料糊剂。将该导电材料糊剂中含有的导电材料粉末的粒度分布示于表 1 和图 5。接着,与样品 1 同样地进行,得到正极活性物质层形成用糊剂。

[0088] [样品 4]

[0089] 使第一混合阶段中均质机的转速为 6000rpm,除此之外,与样品 1 同样地进行,形成导电材料糊剂。将该导电材料糊剂中含有的导电材料粉末的粒度分布示于表 1。接着,与样品 1 同样地进行,得到正极活性物质层形成用糊剂。

[0090] [表 1]

表1

		样品1	样品2	样品3	样品4
均质机转速 (rpm)		3000	3500	4000	6000
[0091] 粒度分布 (μm)	D10	0.268	0.199	0.125	0.145
	D50	1.221	0.712	0.364	0.204
	D90	8.791	10.46	1.086	0.578
	MV	3.1497	3.1277	0.5425	0.289
粘度 (mPa·s)		10050	9325	7387	3520

[0092] [样品 5]

[0093] 组合物形成工序中不使用导电材料糊剂地形成正极活性物质层形成用糊剂。具体而言,如图 6 所示,将作为开孔中空结构正极活性物质的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 粉末 64.1 重量份、作为导电材料的 AB5.7 重量份、作为溶剂的 NMP28.8 重量份投入行星式混合机,以转速 40rpm、在 25℃ 搅拌混合(搅稠)60 分钟。接着,将作为粘结剂的 PVDF1.4 重量份、和作为溶剂的 NMP15.2 重量份追加投入行星式混合机,以转速 50rpm 搅拌分散 30 分钟,由此得到正极活性物质层形成用糊剂。

[0094] < 正极片的制作 >

[0095] 将上述的样品 1 ~ 5 的正极活性物质层形成用糊剂涂布在长条片状的厚度 15 μm 的铝箔的正极集电体的两面并干燥,制成在正极集电体的两面设有正极活性物质层的正极片。应予说明,正极活性物质层形成用糊剂的涂布量调节成两面合计约为 11.2mg/cm² (固体成分基准)。干燥后,加压以使得正极活性物质层的厚度约为 66 μm 。

[0096] 利用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope :SEM)对这样得到的正极片的正极活性物质层的剖面进行观察。将结果示于图 7 ~ 图 10。图 7 ~ 图 10 表示样品 1 ~ 3、5 的剖面 SEM 图像。

[0097] 如图 7 所示,在导电材料的累积 10% 粒径(D10)为 0.268 μm 的样品 1 中,表示导电材料 16a 的斑点部分仅在正极活性物质粒子 30 间被观察到,在正极活性物质粒子的中空部 34 未观察到导电材料。未使用导电材料糊剂的样品 5 也同样仅在正极活性物质粒子 30 间观察到表示导电材料 16a 的斑点部分,在正极活性物质粒子的中空部 34 未观察到导电材料(图 10)。另一方面,导电材料的累积 10% 粒径(D10)小于样品 1 的样品 2 ~ 4 如图 8 和图 9 所示,表示导电材料 16a 的斑点部分在正极活性物质粒子 30 间被观察到,并且,在正极活性物质粒子的中空部 34 也观察到表示导电材料 16b 的斑点部分。上述导电材料 16b 通过贯通孔与正极活性物质外部的导电材料 16a 相连。由该结果可确认,通过使用开孔中空结构的活性物质粒子,而且使导电材料的累积 10% 粒径(D10)为 0.25 μm 以下,能够在正极活性物质粒子的中空部 34 和正极活性物质粒子 30 间的间隙双方都配置导电材料 16a、16b。

[0098] 接下来,使用制成的样品 1 ~ 5 的正极片制作试验用的锂二次电池,评价低温输出特性。试验用锂二次电池如下制作。

[0099] < 负极片的制作 >

[0100] 将作为负极活性物质的石墨粉末、作为粘结剂的 SBR 和作为增粘剂的 CMC 以这些材料的质量比为 98:1:1 的方式在水中混合,制备负极活性物质层形成用糊剂。将该负极活性物质层形成用糊剂在长条片状的厚 $10\ \mu\text{m}$ 的铜箔的负极集电体的两面涂布成带状并干燥,由此制成在负极集电体的两面设有负极活性物质层的负极片。负极活性物质层形成用糊剂的涂布量调节成两面合计约为 $7.1\text{mg}/\text{cm}^2$ (固体成分基准)。另外,干燥后,加压以使得负极活性物质层的厚度约为 $73\ \mu\text{m}$ 。

[0101] < 锂二次电池的制作 >

[0102] 通过将正极片和负极片介由 2 片隔离片(使用多孔聚乙烯制的单层结构的隔离片)层叠、卷绕,将该卷绕体从侧面方向按压使其压扁,从而制成扁平状的卷绕电极体。将该卷绕电极体与非水电解液一起收容于箱型的电池容器,将电池容器的开口部气密封口。作为非水电解液,使用在按 3:5:2 的体积比含有碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和丙酸甲酯的混合溶剂中以约 $1\text{mol}/\text{升}$ 的浓度含有作为支持电解质的 LiPF_6 的非水电解液。这样组装锂二次电池。其后,通过常规方法进行初期充放电处理(调整)而得到试验用的锂二次电池。

[0103] < 额定容量的测定 >

[0104] 接下来,对如上所述构筑的试验用锂二次电池,在温度 25°C 、 $3.0\text{V} \sim 4.1\text{V}$ 的电压范围,按以下的步骤 1 ~ 3 测定额定容量。

[0105] 步骤 1:以 1C 的恒定电流放电至 3.0V ,接着以恒定电压放电 2 小时,停止 10 秒钟。

[0106] 步骤 2:以 1C 的恒定电流充电至 4.1V ,接着以恒定电压充电 2.5 小时,停止 10 秒钟。

[0107] 步骤 3:以 0.5C 的恒定电流放电至 3.0V ,接着以恒定电压放电 2 小时,停止 10 秒钟。

[0108] 然后,将步骤 3 的从恒定电流放电到恒定电压放电的放电过程中的放电容量(CCCV 放电容量)作为额定容量。该试验用锂二次电池中,额定容量大约为 4Ah。

[0109] < SOC 调整 >

[0110] 对各试验用锂二次电池按以下的 1、2 的步骤调整 SOC。应予说明,为了使温度的影响一定,所以在 25°C 的温度环境下进行 SOC 调整。

[0111] 步骤 1:从 3V 以 1C 的恒定电流充电,成为额定容量的大约 60% 的充电状态(SOC60%)。这里,“SOC”是充电状态(State of Charge)的意思。

[0112] 步骤 2:步骤 1 之后,以恒定电压充电 2.5 小时。

[0113] 由此,试验用锂二次电池能够调整成规定的充电状态。

[0114] < -30°C 、SOC27% 的充电状态下的输出特性 >

[0115] 对如上所述得到的试验用锂二次电池,测定 -30°C 且 SOC27% 的充电状态下的输出特性。该输出特性按以下的步骤测定。

[0116] 步骤 1:在常温(这里为 25°C)的温度环境中,从 3.0V 以 1C 的恒定电流充电调整到 SOC27% (这里为 3.57V),接着以恒定电压充电 1 小时。

[0117] 步骤 2:将上述调整成 SOC27% 的电池在 -30°C 的恒温槽中放置 6 小时。

[0118] 步骤 3:步骤 2 之后,在 -30°C 的温度环境中,从 SOC27% 以 10C 放电。以此时的放电电压为纵轴、时间为横轴描绘曲线。

[0119] 将结果示于图 11。图 11 是表示放电电压与时间的关系的曲线图。

[0120] 如图 11 所示,在正极活性物质粒子间和中空部双方均配置有导电材料的样品 2、3 的电池,与仅在正极活性物质粒子间配置的样品 1、5 相比,电压的降低被抑制。由此,可以确认通过在正极活性物质粒子间和正极活性物质粒子的中空部双方都配置导电材料,能够提高低温输出特性。应予说明,对于样品 5 的电池,不论是否在正极活性物质粒子间和正极活性物质粒子的中空部两方都配置导电材料,与样品 1、5 相比低温输出特性都降低。考虑这是因为,在样品 5 中,由于过度减小导电材料的粒度分布,所以配置于正极活性物质粒子间的导电材料小径化,正极活性物质粒子相互间的导电通路变细。从在正极活性物质粒子相互间形成粗的导电通路的观点出发,优选导电材料的累积 90% 粒径(D90)为 $1\mu\text{m}$ 以上。

[0121] 以上,通过优选的实施方式对本发明进行了说明,但这样的记述不是限定事项,当然可以进行各种改变。

[0122] 本发明的锂二次电池,如上所述由于低温输出特性优异,所以能够特别优选作为搭载于汽车等车辆的马达(电动机)用电源使用。因此,本发明提供如图 12 所示的具备上述电池 100 (可以是电池组的形式)作为电源的车辆 1 (典型的是汽车,特别是混合动力汽车、电动车、燃料电池汽车这样的具备电动机的汽车)。

[0123] 产业上的可利用性

[0124] 根据本发明,能够提供大幅提高低温环境下的输出特性的锂二次电池。

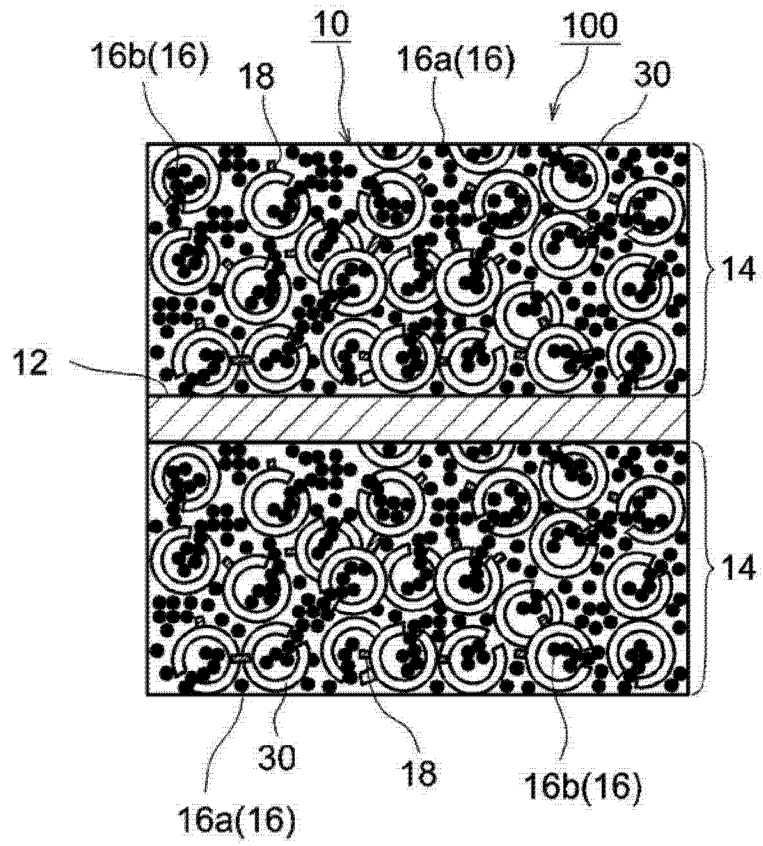


图 1

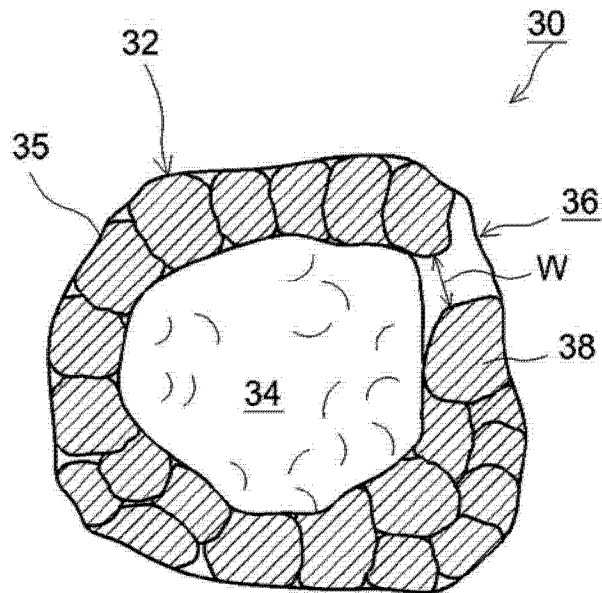


图 2

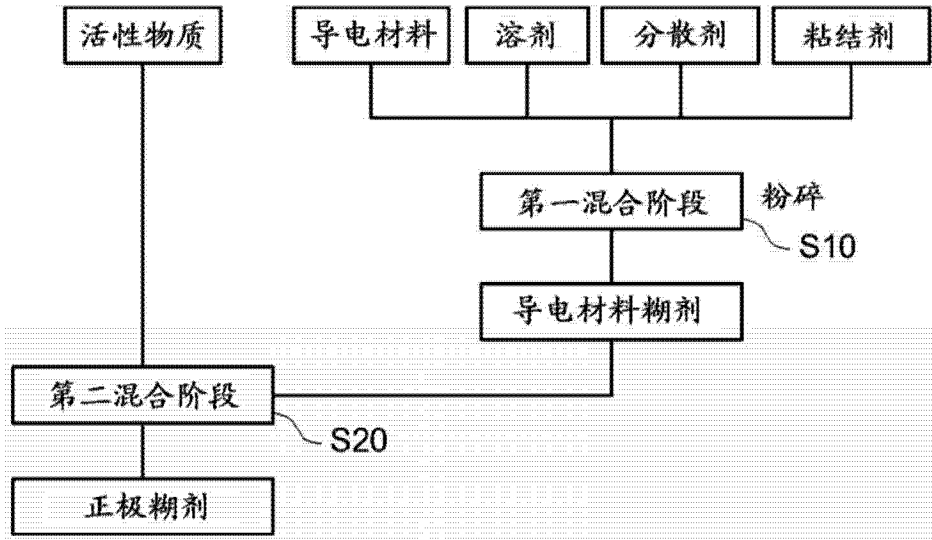


图 3

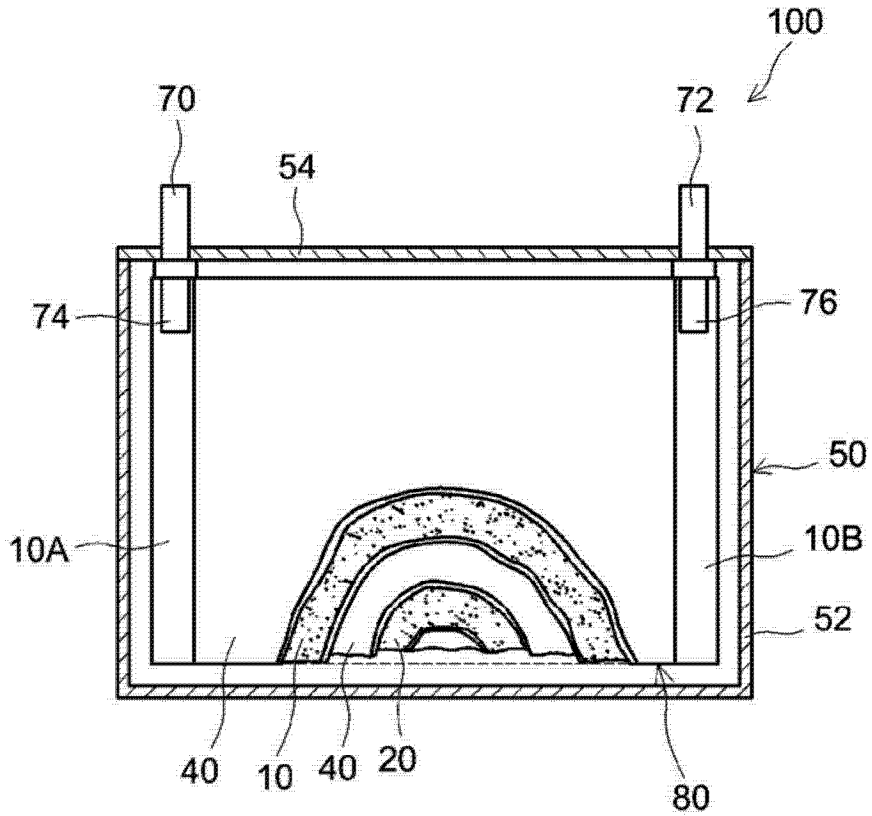


图 4

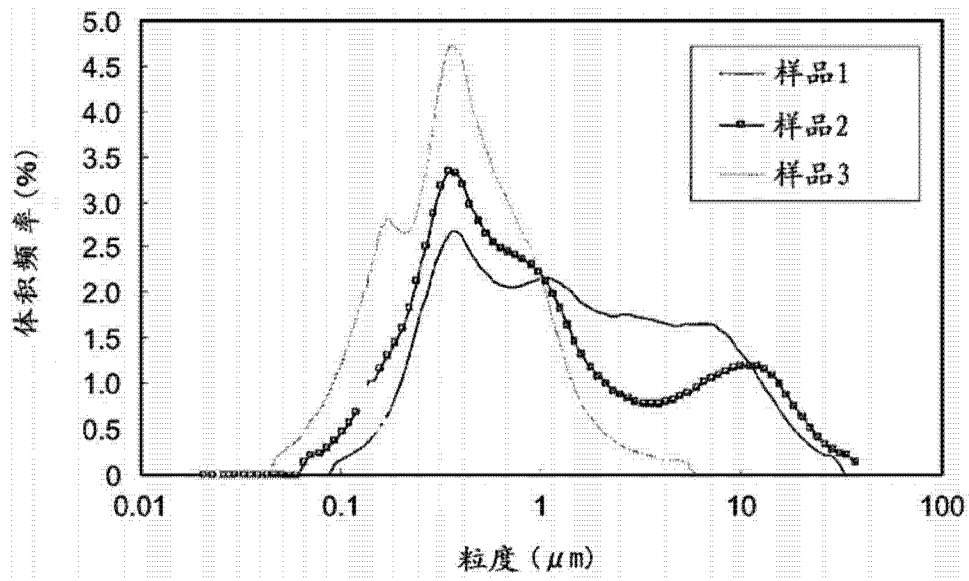


图 5

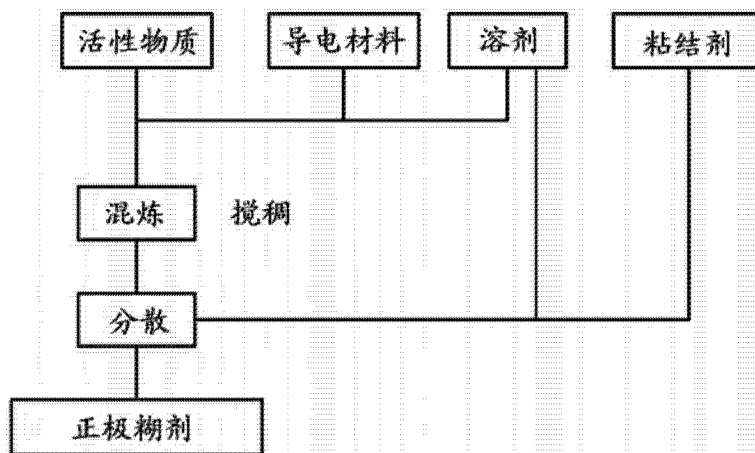


图 6

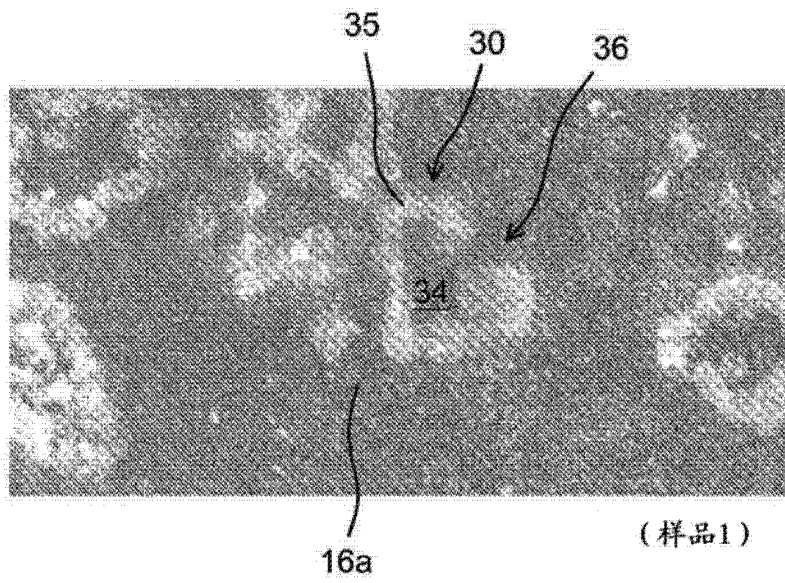


图 7

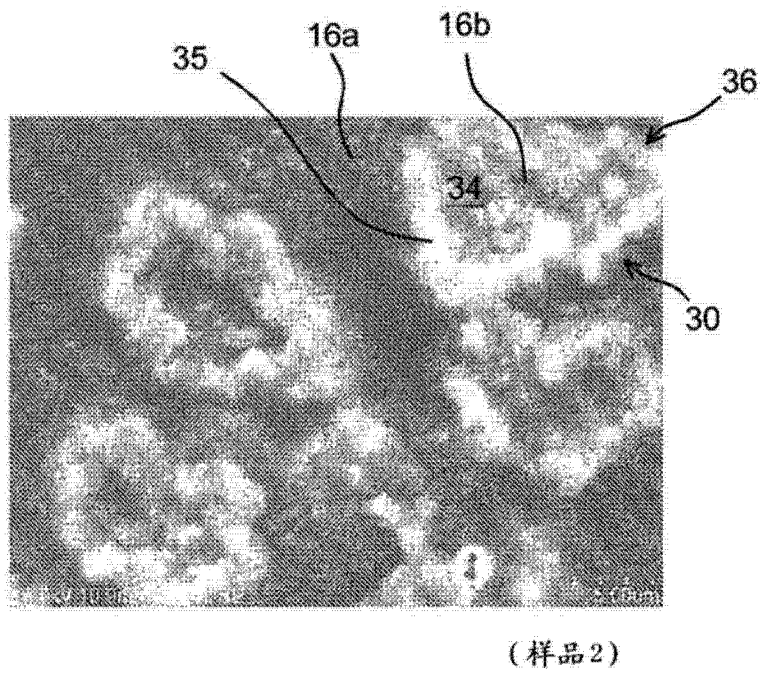


图 8

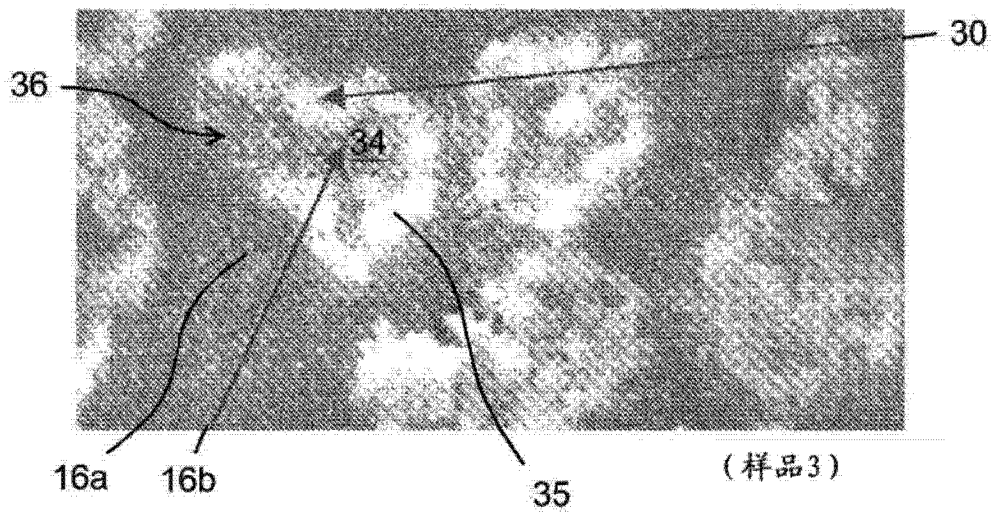


图 9

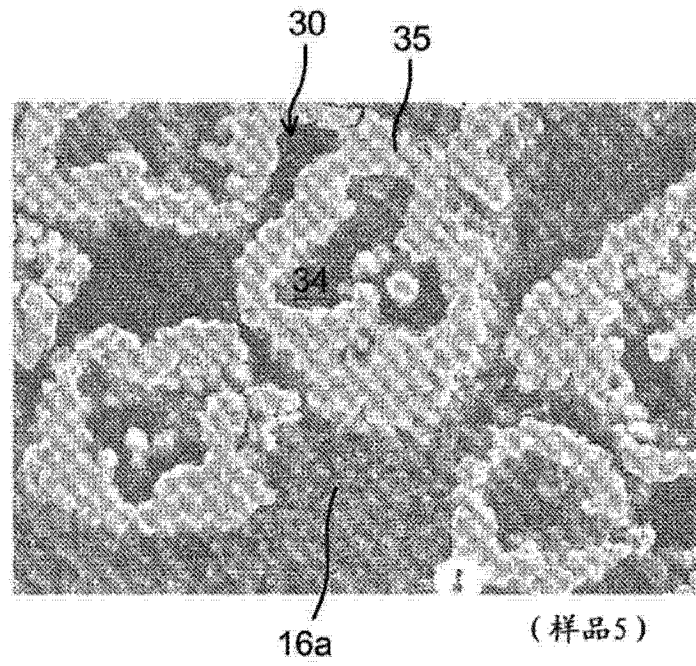


图 10

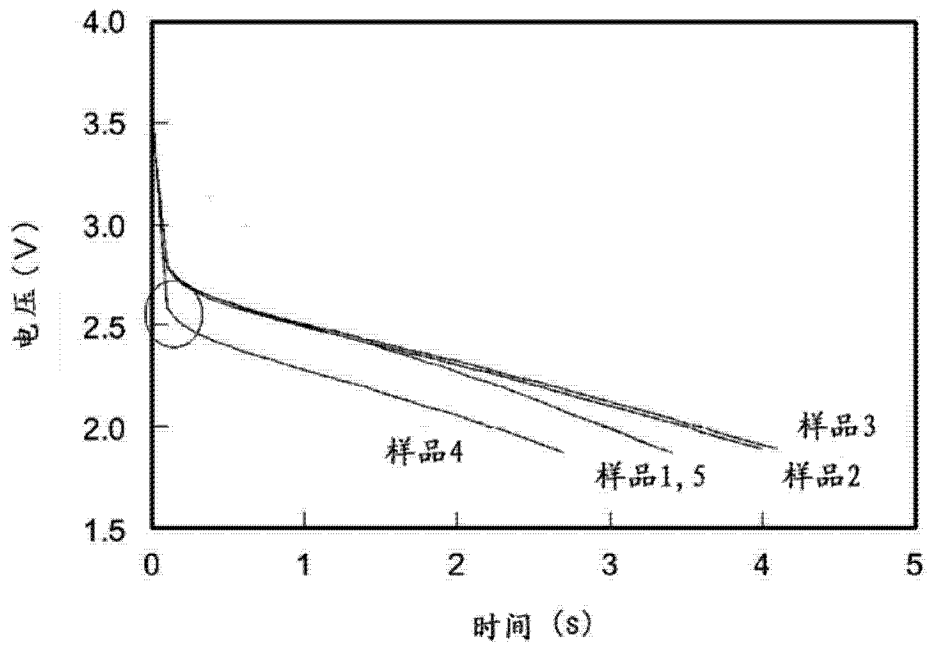


图 11

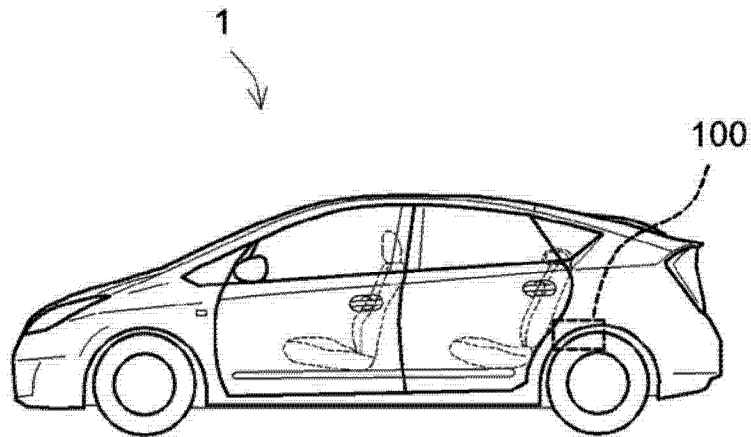


图 12