



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104868099 B

(45)授权公告日 2019.06.21

(21)申请号 201510088830.9

(22)申请日 2015.02.26

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104868099 A

(43)申请公布日 2015.08.26

(30)优先权数据
2014-035750 2014.02.26 JP

(73)专利权人 株式会社捷太格特
地址 日本大阪府大阪市

(72)发明人 三尾巧美 西幸二 久保田祥子
安藤润 市原丰

(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 蔡胜有 冷永华

(51)Int.Cl.

H01M 4/139(2010.01)

H01M 4/04(2006.01)

(56)对比文件

JP 特开平8-190912 A,1996.07.23,
CN 102057455 A,2011.05.11,
CN 102057455 A,2011.05.11,
CN 103155233 A,2013.06.12,
JP 特开平8-190912 A,1996.07.23,
US 4824256 A,1989.04.25,
US 5424014 A,1995.06.13,

审查员 贾小丽

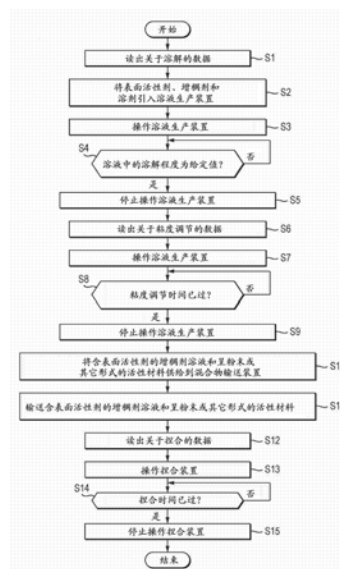
权利要求书1页 说明书10页 附图6页

(54)发明名称

用于生产储电材料的设备和方法

(57)摘要

提供了用于生产储电材料的生产设备。储电材料至少包括增稠剂和活性材料。生产设备包括溶液生产装置和混合物捏合装置。溶液生产装置生产含表面活性剂的增稠剂溶液。混合物捏合装置将溶液与活性材料的粉末一起捏合。



1. 一种用于生产储电材料的生产设备,所述储电材料至少包括增稠剂和活性材料,所述生产设备包括:

用于生产含表面活性剂的所述增稠剂的溶液的溶液生产装置和用于将所述溶液与所述活性材料的粉末一起捏合的混合物捏合装置,

所述溶液生产装置根据存储的所述含表面活性剂的所述增稠剂的溶液的粘度与最终的所述储电材料的浆料粘度之间的关系,确定所述含表面活性剂的所述增稠剂的溶液的粘度,

所述混合物捏合装置引入由所述溶液生产装置以成为所确定的所述含表面活性剂的所述增稠剂的溶液的粘度的方式生产的所述含表面活性剂的所述增稠剂的溶液,并对所引入的包含所述表面活性剂的所述增稠剂的溶液和所供给的所述活性材料的粉末进行捏合。

2. 根据权利要求1所述的生产设备,其中,

所述混合物捏合装置包括混合物输送装置,所述混合物输送装置输送所述溶液和所述活性材料的粉末的混合物。

3. 根据权利要求1所述的生产设备,其中所述溶液生产装置包括:

用于使所述表面活性剂和所述增稠剂溶解在溶剂中的增稠剂溶解装置,和

用于调节所述溶液以使其具有给定粘度的粘度调节装置。

4. 一种用于生产储电材料的方法,所述储电材料至少包括增稠剂和活性材料,所述方法包括:

生产含表面活性剂的所述增稠剂的溶液的溶液生产步骤;和

将所述溶液与所述活性材料的粉末一起捏合的混合物捏合步骤,

在所述溶液生产步骤中,根据存储的所述含表面活性剂的所述增稠剂的溶液的粘度与最终的所述储电材料的浆料粘度之间的关系,确定所述含表面活性剂的所述增稠剂的溶液的粘度,

在所述混合物捏合步骤中,引入在所述溶液生产步骤中以成为所确定的所述含表面活性剂的所述增稠剂的溶液的粘度的方式生产的所述含表面活性剂的所述增稠剂的溶液,并对所引入的包含所述表面活性剂的所述增稠剂的溶液和所供给的所述活性材料的粉末进行捏合。

5. 根据权利要求4所述的方法,还包括:

输送所述溶液和所述活性材料的粉末的混合物的混合物输送步骤。

6. 根据权利要求4所述的方法,其中,所述溶液生产步骤包括:

使所述表面活性剂和所述增稠剂溶解在溶剂中的增稠剂溶解步骤,和

调节所述溶液以使其具有给定粘度的粘度调节步骤。

7. 根据权利要求4所述的方法,其中,所述表面活性剂是含氟化合物材料。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中,所述含氟化合物材料对水具有亲和性。

9. 根据权利要求4所述的方法,其中,所述表面活性剂的量为,相对于包含所述表面活性剂的所述增稠剂的溶液而言为0.01重量%至0.3重量%。

用于生产储电材料的设备和方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于生产储电材料的设备和方法。

背景技术

[0002] 近年来,锂离子二次电池在混合动力车、电动车等中使用。锂离子二次电池的电极通过以下方法生产:将粉末或其它形式的活性材料与增稠剂溶液一起捏合以获取储电材料的浆料,之后将储电材料浆料施涂于基材例如铝箔,并且干燥所施涂的浆料。通过将这样的电极切割成给定尺寸、将所切割电极与介于其间的隔板一起堆叠以及将该堆叠体连同非水电解液一起封入壳体中来制得锂离子二次电池。

[0003] 专利文献1描述了储电材料浆料,其包含含氟化合物表面活性剂以被均匀施涂于基材。专利文献2描述了使用碳材料作为活性材料的电极,其中碳层包含非离子表面活性剂以具有增强的非水电解液润湿性。

[0004] [专利文献1]JP-A-2001-250558

[0005] [专利文献2]JP-A-10-92436

发明内容

[0006] 因此,提供用于生产储电材料的设备和方法是本发明的一个有利方面,该设备和方法具有以下特征:其中活性材料粉末、增稠剂溶液等的混合物容易输送。

[0007] 根据本发明的一个有利方面,提供了用于生产储电材料的生产设备,该储电材料至少包括增稠剂和活性材料,该生产设备包括:用于生产含表面活性剂的增稠剂溶液的溶液生产装置,和用于使溶液与活性材料的粉末一起捏合的混合物捏合装置。

[0008] 该混合物捏合装置可以包括混合物输送装置,其输送溶液和活性材料的粉末的混合物。

[0009] 溶液生产装置可以包括:用于使表面活性剂和增稠剂溶解在溶剂中的增稠剂溶解装置,和用于调节溶液以使其具有给定粘度的粘度调节装置。

[0010] 根据本发明的另一个有利方面,提供了用于生产储电材料的方法,该储电材料至少包括增稠剂和活性材料,该方法包括:

[0011] 生产含表面活性剂的增稠剂溶液的溶液生产步骤;和

[0012] 将该溶液与活性材料的粉末一起捏合的混合物捏合步骤。

[0013] 该方法还可以包括混合物输送步骤,其中输送溶液和活性材料的粉末的混合物。

[0014] 溶液生产步骤可以包括:其中表面活性剂和增稠剂溶解在溶剂中的增稠剂溶解步骤,和调节溶液以使其具有给定粘度的粘度调节步骤。

[0015] 表面活性剂可以是含氟化合物材料。

[0016] 该含氟化合物材料可以对水具有亲和性。

[0017] 可以加入量为0.01重量%至0.3重量%的表面活性剂。

附图说明

[0018] 图1是以图解方式示出作为本发明一个实施方案的储电材料生产设备的构造的视图。

[0019] 图2是示出通过作为本发明的一个实施方案的储电材料生产设备的生产控制器进行处理的流程图。

[0020] 图3是示出活性材料在增稠剂溶液中的沉降速率的图,疏水性含氟化合物表面活性剂和亲水性含氟化合物表面活性剂已分别加入增稠剂溶液中。

[0021] 图4是示出亲水性含氟化合物表面活性剂的加入量与活性材料沉降速率之间的关系图。

[0022] 图5是示出含表面活性剂的增稠剂溶液的粘度与在其中的溶解程度之间的关系图。

[0023] 图6是示出由微波产生的增稠剂溶液的粘度、由搅拌力产生的增稠剂溶液的粘度和由加热产生的增稠剂溶液的粘度随着经过时间的变化的图。

[0024] 图7是示出最终的活性材料浆料的粘度与含表面活性剂的增稠剂溶液的粘度之间的关系图。

[0025] 图8是示出含表面活性剂的增稠剂溶液用微波进行的粘度调节和含表面活性剂的增稠剂溶液用搅拌力进行的粘度调节随着经过时间的变化的图。

[0026] 图9是示出电池的容量保持能力(即电池的耐用性(充电/放电循环特性))与活性材料浆料的粘度之间的关系图。

[0027] 图10是示出电池的容量保持能力与施加于活性材料上的累积碰撞能量之间的关系图。

[0028] 图11是示出液体和固体的表面张力随温度变化而变化的图。

具体实施方式

[0029] 在专利文献1和2中,储电材料的浆料通过以下方法生产:将增稠剂、溶剂和呈粉末或其它形式的活性材料同时引入容器中,并且捏合该混合物,即通过分批处理生产。由于近年来对锂离子二次电池的需求显著增长,期望通过连续处理来生产浆料。然而,由于活性材料粉末不易被增稠剂溶液润湿,因而活性材料的粉末和增稠剂溶液的混合物倾向于在生产设备内累积。所累积的混合物难以被输送,此为连续浆料生产的障碍。

[0030] 本发明的一个目的(其在这些情况下已实现)是提供用于生产储电材料的设备和方法,该设备和方法具有以下特征:其中活性材料的粉末、增稠剂溶液等的混合物易于被输送。

[0031] (通过该生产方法和生产设备生产的储电材料)

[0032] 根据该实施方案,用于储电材料的方法 and 生产设备构成例如锂离子二次电池电极(正极和负极)的方法 and 生产设备的一部分。锂离子二次电池的电极各自通过以下方法生产:将储电材料的浆料作为储电材料施涂于基材例如铝箔或铜箔,以及干燥该浆料。根据此实施方案,用于储电材料的方法 and 生产设备是用于储电材料浆料的方法 and 生产设备。

[0033] 储电材料的实例如下。在正极的情况下,储电材料的实例包括作为活性材料的锂镍氧化物(固体成分)、作为溶剂的N-甲基吡咯烷酮(液体成分)、作为导电助剂的乙炔黑和

作为粘合剂的聚(偏二氟乙烯)。在负极的情况下,储电材料的实例包括作为活性材料的石墨(固体成分)、作为溶剂的水(液体成分)、作为增稠剂的羧甲基纤维素和作为粘合剂的SBR橡胶和聚(丙烯酸)。下文给出了对用于负极的储电材料的说明。

[0034] 如上文所述,活性材料的粉末不易被增稠剂溶液所润湿,此不良的润湿性是连续捏合的障碍。因此,有必要改进增稠剂溶液对活性材料的粉末的润湿性,即提高润湿率。润湿率可以由润湿角和增稠剂溶液的粘度两者来表示,所述润湿角由活性材料粉末的表面张力和增稠剂溶液的表面张力来表示。

[0035] 为提高润湿率,可以使用以下权宜之计:提高活性材料粉末的表面张力以增大润湿角、降低增稠剂溶液的表面张力以增大润湿角,或降低增稠剂溶液的粘度。为提高活性材料粉末的表面张力,可以通过紫外辐照进行表面改性。为降低增稠剂溶液的表面张力,可以使用加入表面活性剂或提高温度的方法。为降低增稠剂溶液的粘度,可以使用提高温度或改变分子量的方法。作为实验的结果,发现在以上权宜之计中,提高润湿率最有效的方法是加入表面活性剂以降低增稠剂溶液的表面张力。

[0036] 存在非离子表面活性剂和离子表面活性剂。虽然离子表面活性剂包括阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和两性表面活性剂,但因为所有这些表面活性剂都抑制充电/放电反应,因而这些表面活性剂都被排除。非离子表面活性剂包括酯型表面活性剂、醚型表面活性剂和酯-醚型表面活性剂。然而,因为所有酯型表面活性剂、醚型表面活性剂和酯-醚型表面活性剂对氧化/还原、热解等敏感并且化学稳定性不足,因而这些表面活性剂都被排除。

[0037] 非离子表面活性剂的其它实例包括糖链型表面活性剂、磷脂型表面活性剂和含氟化合物表面活性剂。然而,糖链型表面活性剂和磷脂型表面活性剂被排除,因为这些表面活性剂在充电/放电期间易分解。与此同时,含氟化合物表面活性剂化学稳定性高,在充电/放电期间不分解,因此可作为改进增稠剂溶液对活性材料粉末的润湿性的表面活性剂使用。此外,含氟化合物表面活性剂可以提高电池性能。

[0038] 含氟化合物表面活性剂包括疏水性表面活性剂(其对水的亲和性低(即在25℃水中的溶解度小于1重量%))和亲水性表面活性剂(其对水的亲和性高(即在25℃水中的溶解度为1重量%或更高))。对于这两种类型的表面活性剂中的每一种进行了润湿率的实验。润湿率通过以下方法评估:将活性材料粉末滴到每种增稠剂溶液的表面之上,疏水性含氟化合物表面活性剂和亲水性含氟化合物表面活性剂已分别以给定量加入增稠剂溶液中,并且测量沉降时间,其为活性材料粉末到达每种含表面活性剂的增稠剂溶液的底部所需的时间。增稠剂溶液的温度设定在25℃的原因,如图11所示,因为液体比固体的表面张力随温度经历更大的提高或降低(给出倾斜度更大的图形),因而提高增稠剂溶液的温度比提高活性材料的温度对改进润湿性更有效。

[0039] 作为实验的结果,发现如图3所示,亲水性含氟化合物表面活性剂比疏水性含氟化合物表面活性剂将活性材料粉末的沉降时间缩短更多。亲水性含氟化合物表面活性剂可以大幅改进含表面活性剂的增稠剂溶液对活性材料粉末的润湿性,并且可以进一步增强电池性能。此亲水性含氟化合物表面活性剂的实例包括六氟丙烯衍生物。附带一提,当将活性材料粉末加入未添加含氟化合物表面活性剂的增稠剂溶液中时,活性材料粉末完全不沉降。因此,加入疏水性含氟化合物表面活性剂也是有效的。

[0040] 接下来,进行了关于润湿率是否随亲水性含氟化合物表面活性剂的加入量而变化的实验。作为实验的结果,如图4所示,发现亲水性含氟化合物表面活性剂的加入量小于0.01重量%导致活性材料粉末的沉降时间过长,而其加入量超过0.3重量%导致增稠剂溶液发泡增加,使该溶液难以处理。因此,其加入量的合适范围是0.01重量%至0.3重量%。

[0041] 接下来,进行了关于亲水性含氟化合物表面活性剂的加入是否影响电池性能的实验。针对锂离子二次电池的容量下降率评估了电池性能。此处,按照具有初始充电状态为100%的锂离子二次电池通过反复充电/放电直至充电状态下降至例如60%所进行的充电/放电操作的次数来表示容量下降率。作为实验的结果,发现加入亲水性含氟化合物表面活性剂比不加入表面活性剂的情况对于降低容量下降率更有效,从而能够改进电池性能。

[0042] (储电材料生产设备的构造)

[0043] 在参照图1的同时,对根据此实施方案的用于生产储电材料的设备进行说明。用于生产储电材料的设备1配置为包括溶液生产装置2、活性材料进料器3、混合物输送装置4、混合物捏合装置5、生产控制器6等。

[0044] 溶液生产装置2是如下装置:其中将表面活性剂和增稠剂加入溶剂中以使该表面活性剂和增稠剂在溶剂中溶解,并且其中调节含表面活性剂的增稠剂溶液的粘度。该装置2配备有壳体21、微波装置22、超声波装置23、第一料斗24、第二料斗25、贮存箱26、供给线27、定量输送泵28等。

[0045] 壳体21具有中空圆柱形状,并且布置为轴线方向是竖直的。微波装置22配备有磁控管,且布置在壳体21的顶部。超声波装置23布置在壳体21的外周,并包括超声波发生元件,例如压电元件,其固定于壳体21的外周表面以与其紧密接触。第一料斗24布置为自壳体21顶部凸出,以使增稠剂可以保留在其中并引入壳体21中。

[0046] 第二料斗25布置为自壳体21顶部凸出,以使表面活性剂可以保留在其中并引入壳体21中。贮存箱26布置为与壳体21的外周连续,以使溶剂可以保留在其中并供给到壳体21中。供给线27与壳体21的底部连接,以使含表面活性剂的增稠剂溶液可以被供给到混合物输送装置4。定量输送泵28布置于供给线27的某处。

[0047] 活性材料进料器3是这样的装置:其将呈粉末或其它形式的活性材料以给定量通过失重控制方式进给到混合物输送装置4,并且配备有壳体31、低频发生器32、供给线33等。壳体31具有中空圆柱形状,并且布置为轴线方向是竖直的。低频发生器32布置于壳体31的外周,而且包括固定在壳体31的外周表面的螺线管。供给线33与壳体31的底部连接,以使活性材料粉末可以被供给到混合物输送装置4。

[0048] 混合物输送装置4是这样的装置:其输送活性材料粉末、含表面活性剂的增稠剂溶液等的混合物(下文简称为“混合物”),并且配备有壳体41、一对螺杆42、驱动电机43、齿轮机构44、供给线45等。壳体41具有近似中空圆柱形状,并且布置为轴线方向是水平的。在壳体41中,其一端面侧的上部具有开口41a,溶液生产装置2的供给线27的出口和活性材料进料器3的供给线33的出口与该开口41a连接。

[0049] 两个螺杆42在壳体41内并排平行布置,螺杆对42的旋转轴由壳体41的两个端面可旋转地支撑,以使两个螺杆42可以绕各自的轴以相同方向或相反方向旋转,同时彼此配合。驱动电机43固定于壳体41的一个端面(即螺杆对42的后端侧上的端面),驱动电机43的电机轴通过齿轮机构44与螺杆对42的旋转轴连接。供给线45与壳体41的另一端面(即螺杆对42

的前端侧上的端面)连接,以使混合物可以供给到混合物捏合装置5。

[0050] 混合物捏合装置5是用于捏合混合物的装置,其配备有壳体51、搅拌螺旋桨52、驱动电机53、排出线54等。壳体51具有中空圆柱形,并且布置为轴线方向是竖直的。搅拌螺旋桨52的旋转轴由壳体51顶部的中心部分可旋转地支撑,以使搅拌螺旋桨52可以在壳体51内部旋转。驱动电机53固定于壳体51顶部的上部,且驱动电机53的电机轴与搅拌螺旋桨52的旋转轴连接。排出线54与壳体51的外周表面连接,以使储电材料的浆料(经捏合的混合物)可以排出至外部。

[0051] 生产控制器6配备有存储单元61、溶液生产控制单元62、活性材料引进控制单元63、混合物输送控制单元64、混合物捏合控制单元65等。

[0052] 存储在存储单元61中的是:示出在含表面活性剂的增稠剂溶液中的溶解程度与含表面活性剂的增稠剂溶液的粘度之间的关系的数据(见图5);示出含表面活性剂的增稠剂溶液的粘度与溶解含表面活性剂的增稠剂所用时间之间的关系的数据(见图6);示出储电材料浆料的粘度与含表面活性剂的增稠剂溶液的粘度之间的关系的数据(见图7);示出含表面活性剂的增稠剂溶液的粘度与超声波传播时间之间的关系的数据(见图8);和其它关于溶解控制、粘度调节、捏合控制等的的数据。

[0053] 溶液生产控制单元62是控制溶液生产装置2的运行的控制单元。此控制单元62操作微波装置22以产生微波并将微波传播至被引入壳体21中的溶剂,从而将表面活性剂和增稠剂溶解在溶剂中。控制单元62还操作超声波装置23以产生超声波并将超声波传播至被引入壳体21中的含表面活性剂的增稠剂溶液,从而调节溶液粘度。

[0054] 亦即,溶液生产控制单元62在最终储电材料浆料粘度的基础上确定含表面活性剂的增稠剂溶液的粘度,且控制粘度调节,其中将超声波向溶液传播给定时间以产生所确定的粘度。此外,溶液生产控制单元62操作和控制定量输送泵28以将含有给定量表面活性剂的增稠剂溶液经由供给线27供给到混合物输送装置4。

[0055] 活性材料引进控制单元63是控制活性材料进料器3的运行的控制单元。此控制单元63操作低频发生器32以产生低频并阻止壳体31内的活性材料粉末形成桥,而且将呈粉末或其它形式的活性材料以给定量经由供给线33通过失重控制方式进给至混合物输送装置4。

[0056] 混合物输送控制单元64是控制混合物输送装置4的运行的控制单元。此控制单元64操作驱动电机43以使螺杆对42绕各自的轴旋转。混合物输送装置4搅拌并由此混合含表面活性剂的增稠剂溶液和呈粉末或其它形式的活性材料(其通过壳体41的开口41a供给),以及将产生的混合物从螺杆后端向螺杆前端输送,同时混合所述成分。由此装置4将混合物经由供给线45供给至混合物捏合装置5。

[0057] 混合物捏合控制单元65是控制混合物捏合装置5的运行的控制单元。此控制单元65操作驱动电机53以旋转搅拌螺旋桨52,以及搅拌并由此捏合被供给于壳体51内的混合物,由此产生储电材料浆料。虽然细节将在之后说明,但捏合指数是在以下基础上设定:活性材料颗粒的动能、活性材料颗粒的平均自由程和捏合储电材料的时间。混合物捏合控制单元65设定捏合条件以使所设捏合指数不高于目标值,并根据所设捏合条件控制储电材料的捏合。

[0058] (通过生产控制器处理)

[0059] 接下来,在参照图2的同时对通过生产控制器6的处理进行说明。生产控制器6读取含表面活性剂的增稠剂的溶解数据(图2中步骤S1)以将表面活性剂、增稠剂、溶剂等引入溶液生产装置2(图2中步骤S2)。引入的顺序不受限制,表面活性剂或增稠剂中均可以被首先引入。生产控制器6操作溶液生产装置2(图2中步骤S3),当含表面活性剂的增稠剂溶液中的溶解程度达到给定值的时候(图2中步骤S4),生产控制器6停止操作溶液生产装置2(图2中步骤S5)。

[0060] 特别地,溶液生产控制单元62从存储单元61读取关于含表面活性剂的增稠剂溶液的粘度与含表面活性剂的增稠剂溶液的溶解程度之间的关系的的数据,和关于含表面活性剂的增稠剂溶液的粘度与溶解含表面活性剂的增稠剂所用时间之间的关系的的数据。溶液生产控制单元62经由贮存箱26将给定量的溶剂供给到壳体21中,通过第一料斗24将给定量的增稠剂引入壳体21中,通过第二料斗25将给定量的表面活性剂引入壳体21中。

[0061] 溶液生产控制单元62操作微波装置22以将微波传播到壳体21内的溶剂,以溶解含有表面活性剂的增稠剂。在操作微波装置22直至含表面活性剂的增稠剂溶液的溶解程度达到给定值之后,溶液生产控制单元62停止操作微波装置22。

[0062] 亦即,如图5所示,含表面活性剂的增稠剂溶液的粘度 μ 从 μ_0 增加至 $\mu_g(>\mu_0)$,并进一步增加至 $\mu_s(>\mu_g)$,其中 μ_0 为当表面活性剂和增稠剂刚被引入溶剂并且当表面活性剂和增稠剂尚未在溶剂中溶解而且溶解程度为0%的时候所测的粘度, μ_g 为当溶解程度达到80%的时候所测的粘度,而 μ_s 为当表面活性剂和增稠剂完全溶解在溶剂中并且溶解程度达到100%的时候所测的粘度。

[0063] 在操作微波装置22直至含表面活性剂的增稠剂溶液的溶解程度达到80%的情况下,操作微波装置22的时间(即用于溶解含有表面活性剂的增稠剂的时间T)为 T_g ,其为含表面活性剂的增稠剂溶液的粘度 μ 从 μ_0 增加至 μ_g 所需的时间,如图6所示。此处,利用微波溶解通过以下方法完成:将微波传播到溶剂以振荡该溶剂,从而使溶剂渗入表面活性剂和增稠剂。期望的是,微波频率的范围应当为其中溶剂易于吸收微波能量的范围。例如,在使用水作为溶剂的情况下,使用0.9至400GHz的频率范围。

[0064] 含有表面活性剂的增稠剂的溶解可以如之前那样通过搅拌进行。然而在此实施方案中,溶剂用微波振荡以使表面活性剂和增稠剂溶解在溶剂中。这是因为,如图6所示,通过微波引起的振荡使含表面活性剂的增稠剂溶解在溶剂中,比通过搅拌力使含表面活性剂的增稠剂溶解在溶剂中以及通过加热溶解含表面活性剂的增稠剂(例如将其溶解在加热至高温的溶剂中)可以更有效地进行。

[0065] 亦即,将含表面活性剂的增稠剂溶液的粘度调节至目标值 μ_s 所需的时间T在通过搅拌力溶解的情况下是 T_{12} ,或在通过加热溶解的情况下是 $T_{13}(>T_{12})$ 。相比之下,在通过微波溶解的情况下时间T可以短至 $T_{11}(<T_{12}<T_{13})$ 。因此,通过微波溶解比通过搅拌力溶解需要更少的电力。

[0066] 接下来,生产控制器6读取关于粘度调节的数据(图2中步骤S6),操作溶液生产装置2(图2中步骤S7),并评估给定的粘度调节时间是否已过去(图2中步骤S8)。当给定的粘度调节时间已过去的时候,生产控制器6停止操作溶液生产装置2(图2中步骤S9)。

[0067] 特别地,溶液生产控制单元62操作超声波装置23,以在给定的粘度调节时间将超声波传播到壳体21内的含表面活性剂的增稠剂溶液,从而调节含表面活性剂的增稠剂溶液

的粘度。在操作超声波装置23直至含表面活性剂的增稠剂溶液的粘度达到给定值之后,溶液生产控制单元62停止操作超声波装置23。

[0068] 此处对含表面活性剂的增稠剂溶液的粘度调节进行说明。如图7所示,最终的储电材料浆料的粘度 v 与含表面活性剂的增稠剂溶液的粘度 μ 成比例。因此,通过将含表面活性剂的增稠剂溶液的粘度 μ 调节至给定值,可以将储电材料浆料的粘度 v 调节至在 v_a 至 v_b 给定范围的值,其在电池初始性能以及用于施涂和干燥步骤的适用性之间的平衡基础上加以确定。

[0069] 将含表面活性剂的增稠剂溶液的粘度 μ 调节至图7中所示的 μ_a 至 μ_b 给定粘度范围的值,或比该给定粘度范围的上限 μ_b 高出给定值的值 μ_c 。用于将溶液与呈粉末或其它形式的活性材料一起捏合以获得最终的储电材料浆料粘度的粘度调节时间可以通过以下方法缩短:将含表面活性剂的增稠剂溶液的粘度调节至在 μ_a 至 μ_b 的给定粘度范围的值,其接近最终的储电材料浆料的粘度。

[0070] 因此,活性材料受到剪切力的时间缩短了,由此可以阻止活性材料受损。此外,含表面活性剂的增稠剂溶液的粘度 μ 可以是比上限 μ_b 高出给定值的值 μ_c 的原因,通过之后向其加入溶剂,可以将此粘度调节至在 μ_a 至 μ_b 的给定粘度范围的值。

[0071] 含表面活性剂的增稠剂溶液的粘度调节可以如之前那样通过由搅拌力引起的剪切能来断裂增稠剂的分子链而进行。然而在此实施方案中,通过由超声波引起的碰撞能和剪切能两者来断裂增稠剂的分子链,由此进行粘度调节。如图8所示,这是因为含表面活性剂的增稠剂溶液通过超声波的粘度调节比含表面活性剂的增稠剂溶液通过搅拌力的粘度调节更有效。

[0072] 亦即,将含表面活性剂的增稠剂溶液的粘度调节至目标值即所需的时间 T 在通过搅拌力调节的情况下是 T_2 。相比之下,在通过超声波调节的情况下,时间 T 可以短至 T_1 ($< T_2$)。因此,通过超声波的粘度调节比通过搅拌力的粘度调节需要的电力更少。附带一提,含表面活性剂的增稠剂溶液的粘度 μ 随着粘度调节时间 T 变得更长而降低,并且最终收敛为水的粘度。

[0073] 接下来,生产控制器6操作溶液生产装置2和活性材料进料器3,以将含表面活性剂的增稠剂溶液和呈粉末或其它形式的活性材料以给定量供给到混合物输送装置4(图2中步骤S10)。

[0074] 特别地,溶液生产控制单元62操作定量输送泵28以通过供给线27和混合物输送装置4的开口41a将给定量的含表面活性剂的增稠剂溶液供给到螺杆对42的后端侧部分。活性材料引进控制单元63操作低频发生器32以通过供给线33和混合物输送装置4的开口41a将给定量的呈粉末或其它形式的活性材料供给到螺杆对42的后端部分。

[0075] 接下来,生产控制器6操作混合物输送装置4以输送含表面活性剂的增稠剂溶液和呈粉末或其它形式的活性材料(图2中步骤S11)。

[0076] 特别地,混合物输送控制单元64操作驱动电机43以使两个螺杆42绕各自的轴旋转。由此螺杆对42搅拌并且从而混合含表面活性剂的增稠剂溶液和呈粉末或其它形式的活性材料(其通过壳体41的开口41a供给),并将产生的混合物从螺杆后端向螺杆前端输送,同时混合这两种成分,而且该混合物通过供给线45供给到混合物捏合装置5。由于表面活性剂已使活性材料粉末易于被增稠剂溶液润湿,因而活性材料粉末和含表面活性剂的增稠剂溶

液的混合物不在混合物输送装置4内累积。

[0077] 接下来,生产控制器6读取关于捏合含表面活性剂的增稠剂溶液和呈粉末或其它形式的活性材料的混合物的数据(图2中步骤S12),操作混合物捏合装置5(图2中步骤S13),并评估给定的捏合时间是否已过去(图2中步骤S14)。当给定的捏合时间已过去的时候,生产控制器6停止操作混合物捏合装置5(图2中步骤S15)以产生最终的储电材料浆料。

[0078] 特别地,混合物捏合控制单元65从存储单元61读取关于捏合时间的数据,以及操作驱动电机53以使搅拌螺旋桨52旋转给定的捏合时间,从而搅拌并捏合供给到壳体51中的混合物。在搅拌螺旋桨52已旋转给定的捏合时间的时候,混合物捏合控制单元65停止操作驱动电机53。

[0079] 此处对捏合指数和条件设定进行说明。如图9给出的实验结果所示,电池的容量保持能力P(即电池的耐用性(充电/放电循环特性)),随着储电材料浆料的粘度 ν 增加而增加。然而,增加捏合装置的搅拌螺旋桨的周向捏合速度 ν ($\nu_a < \nu_b$) 导致电池的容量保持能力P降低,即使当进行捏合使得产生的储电材料浆料具有相同粘度 ν 时亦如此。

[0080] 随着搅拌螺旋桨的周向捏合速度 ν 增加,在捏合期间的碰撞次数增加,因而活性材料颗粒被破坏的概率变高。在活性材料颗粒被破坏并减小至更小颗粒的情况下,该活性材料的表面积增加而加速电解液的分解。因此认为,活性材料颗粒的受损极大地影响电池的容量保持能力P。

[0081] 除了搅拌螺旋桨的周向捏合速度 ν 之外,认为影响活性材料颗粒受损的因素包括捏合储电材料的时间 t 和储电材料的固体含量 $[(\text{固体组分})/((\text{固体组分})+(\text{液体组分}))]\eta$ 。在这方面,用活性材料颗粒在给定空间中自由运动的模型,在已知平均自由程的基础上确定活性材料颗粒的碰撞次数。如以下公式(1)所示,活性材料的累积碰撞能D(其为用于捏合的指数)可以通过以下方法确定:将活性材料颗粒的动能 $m\nu^2/2$,乘以活性材料颗粒的碰撞次数 $\sqrt{2} \cdot \eta \cdot \sigma \cdot \nu$ 和捏合储电材料的时间 t 。因此,活性材料颗粒通过捏合而进入的受损状态可以在捏合前进行预测。

[0082] [数学运算1]

$$[0083] \quad D = \left(\frac{m\nu^2}{2} \right) \times (\sqrt{2} \eta \sigma \nu) \times (t) \cdots (1)$$

[0084] 在该公式中,D是活性材料颗粒的累积碰撞能, m 是每个活性材料颗粒的重量, ν 是搅拌螺旋桨的周向捏合速度, η 是储电材料的固体含量, σ 是活性材料颗粒的平均粒径, t 是捏合储电材料的时间。

[0085] 然后,如图10所示,确定电池的容量保持能力P与活性材料的累积碰撞能D之间的关系。此关系通过调节以下影响活性材料颗粒受损的因素来确定:搅拌螺旋桨的周向捏合速度 ν ;储电材料的固体含量 η (固体含量通过改变固体组分相对于液体组分的比例来调节),和储电材料捏合时间 t 。确定示出此关系的表达式 $P=f(D)$,并确定产生最小必要电池容量保持能力 P_p 的活性材料累积碰撞能 D_p 以设定捏合条件,即产生累积活性材料碰撞能 D_p 以下的搅拌螺旋桨的周向捏合速度 ν 、储电材料的固体含量 η 和储电材料捏合时间 t 。

[0086] 如上所述,本文中活性材料颗粒的碰撞次数利用活性材料颗粒在给定空间中自由运动的模型,在活性材料颗粒平均自由程的基础上确定。因此,累积活性材料碰撞能可以通过以下方法确定:将活性材料颗粒的碰撞次数乘以活性材料的动能和捏合储电材料的时间

间。累积碰撞能可以用作电池耐用性的指数。由于活性材料颗粒通过捏合而进入的受损状态可以在捏合前进行预测,因而可以以颗粒较少受损的方式捏合活性材料颗粒。因此,可以生产耐用性高的电池。

[0087] 根据上述储电材料生产设备1,由于已将表面活性剂加入到增稠剂溶液中,因而含表面活性剂的增稠剂溶液的表面张力减小,导致含表面活性剂的增稠剂溶液对活性材料粉末的润湿率增加。因此,活性材料粉末对含表面活性剂的增稠剂溶液的亲和性更高,并由此含表面活性剂的增稠剂溶液和活性材料粉末的混合物可以被顺利地输送,而不在混合物输送装置4内累积。储电材料浆料的生产可以作为连续方法来实施。

[0088] 此外,由于活性材料粉末表现出改进的含表面活性剂的增稠剂溶液的润湿性,因而可以在短时间内使粉末分散在含表面活性剂的增稠剂溶液中以抑制活性材料受损。由于活性材料粉末均匀地分散在含表面活性剂的增稠剂溶液中,因而电极品质可以得到改进,而且可以提高电池性能。

[0089] 此外,由于含表面活性剂的增稠剂溶液经调节而具有合适的粘度,因而包括活性材料粉末、含表面活性剂的增稠剂溶液等的混合物经捏合而具有合适的粘度。因此,储电材料浆料可均匀地被施涂于基材,从而使涂膜的品质得到改进。

[0090] 附带一提,上述实施方案包括以下步骤:引入表面活性剂和增稠剂,并且进行该表面活性剂和增稠剂溶解以及对所产生的溶液进行粘度调节。然而,可以调整该步骤使得在引入表面活性剂之前,引入增稠剂并使之溶解,以及使所产生的溶液经历粘度调节。然而应当注意的是,在溶液粘度调节和引进表面活性剂以相反顺序进行的情况下,表面活性剂难以在未经粘度调节的溶液中扩散,因为此溶液的粘度高。因而在此情况下有必要采取措施,例如延长超声波的传播时间。此外,表面活性剂和增稠剂的溶解与所产生溶液的粘度调节可以彼此并行进行。

[0091] 在上述实施方案中,对储电材料生产设备1给出了说明,其具有配备了具有微波装置22和超声波装置32两者的溶液生产装置2的构造。然而,储电材料生产设备可以是具有如下构造的设备:其中溶液生产装置2替换为具有搅拌螺旋桨的溶解装置。

[0092] 虽然上述实施方案涉及用于锂离子二次电池负极的储电材料的生产,但本发明还适用于生产用于锂离子二次电池正极的储电材料的情况。在此情况下,当粘合剂例如聚(偏二氟乙烯)溶解在溶剂例如N-甲基吡咯烷酮中时传播微波,但当导电助剂例如乙炔黑与所产生的溶液混合时超声波不被传播。这是因为溶液粘度可以通过调节待混合的导电助剂例如乙炔黑的量来调节。

[0093] 本发明可适用的储电材料不限于用于锂离子二次电池的电极储电材料,而是本发明可适用于任何储电材料,例如用于电容器的材料。

[0094] 根据本发明,由于已将表面活性剂加入增稠剂溶液中,因而含表面活性剂的增稠剂溶液的表面张力减小,而且含表面活性剂的增稠剂溶液对活性材料粉末的润湿率增加。因此,活性材料粉末对含表面活性剂的增稠剂溶液的亲和性提高,由此含表面活性剂的增稠剂溶液和活性材料粉末的混合物可以被顺利地输送而不在生产设备内累积。

[0095] 此外,由于含表面活性剂的增稠剂溶液对活性材料粉末的润湿性提高,因而可以在短时间内使粉末分散在含表面活性剂的增稠剂溶液中以抑制活性材料受损。由于活性材料粉末均匀地分散在含表面活性剂的增稠剂溶液中,因而电极品质可以得到改进,而且可

以提高电池性能。

[0096] 本发明使得可以连续地处理经捏合的储电材料混合物。

[0097] 根据本发明,由于含表面活性剂的增稠剂溶液经调节而具有合适的粘度,因而包括活性材料粉末、含表面活性剂的增稠剂溶液等的混合物经捏合而具有合适的粘度。因此,储电材料的捏合混合物可均匀地施涂于基材,从而使涂膜的品质得到改进。

[0098] 根据本发明的用于生产储电材料的方法,产生了与上述储电材料生产设备相同的效果。

[0099] 由于含氟化合物材料的化学稳定性高并且在充电/放电期间不易分解,因而可以提高电池性能。

[0100] 由于对水具有亲和性的含氟化合物材料可以增强增稠剂溶液对活性材料粉末的润湿性,因而可以进一步提高电池性能。

[0101] 在表面活性剂的加入量少于0.01重量%的情况下,活性材料粉末的沉降时间过长。在其加入量超过0.3重量%的情况下,增稠剂溶液发泡而难以处理。因此,在其加入量是0.01重量%至0.3重量%的情况下,可以获得令人满意的经捏合混合物。

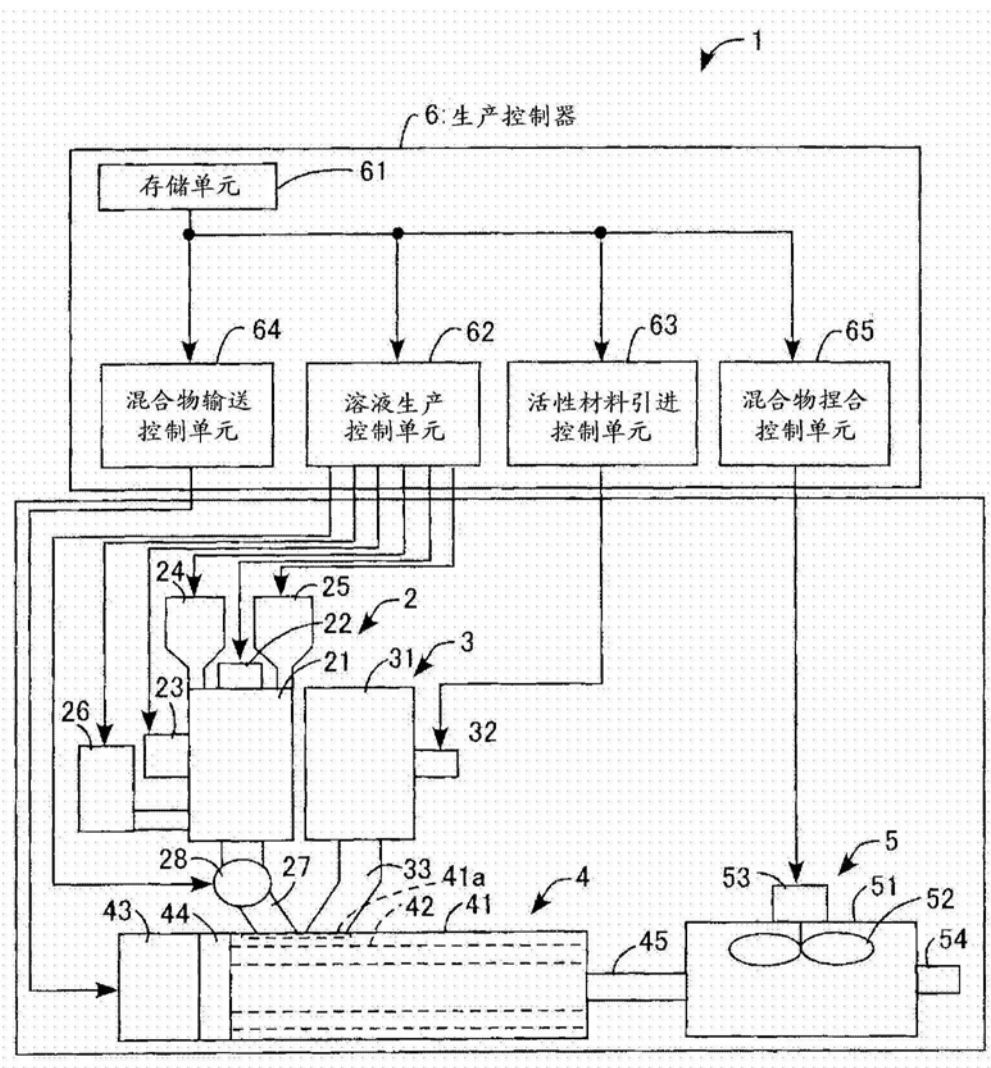


图1

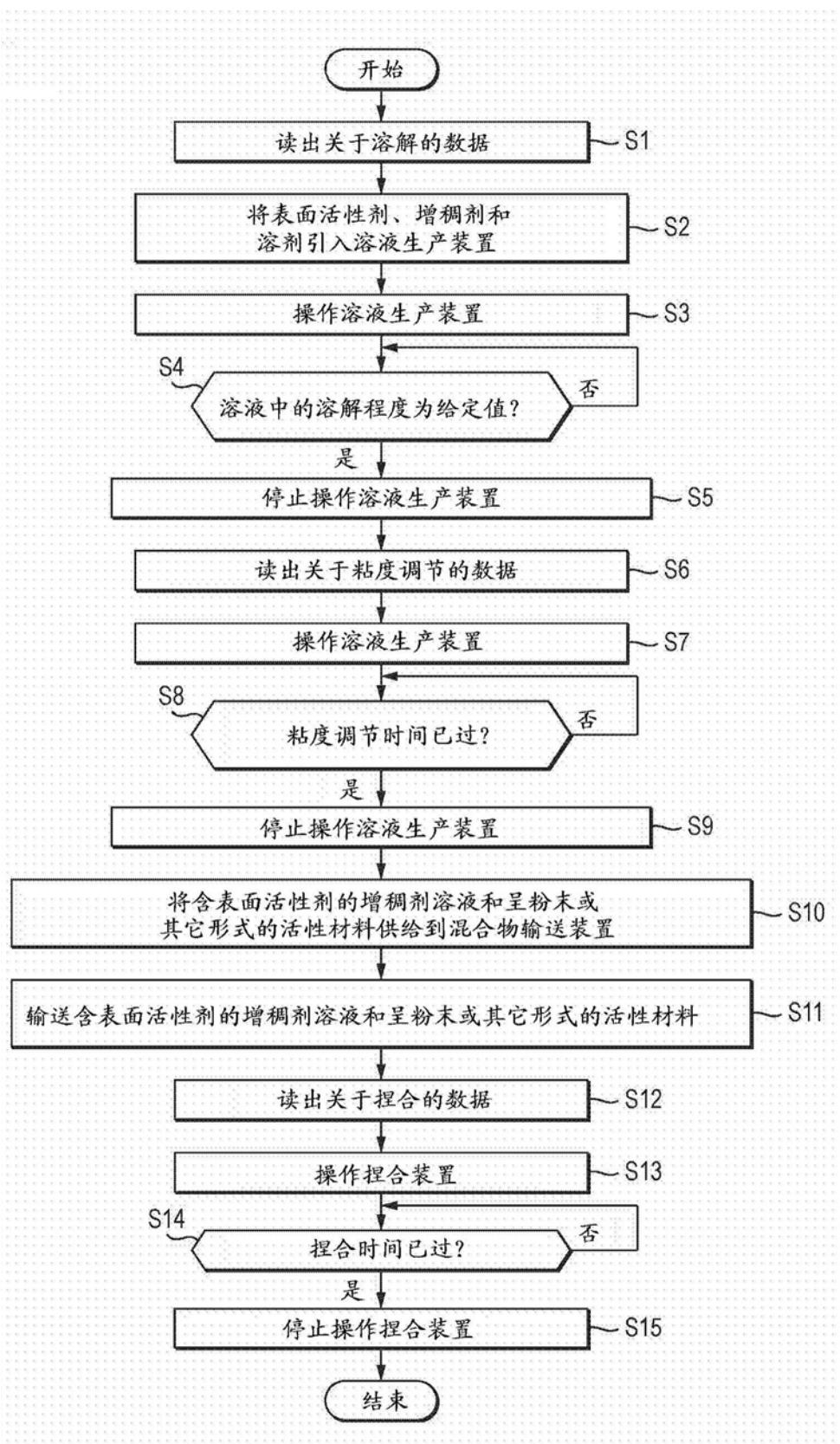


图2

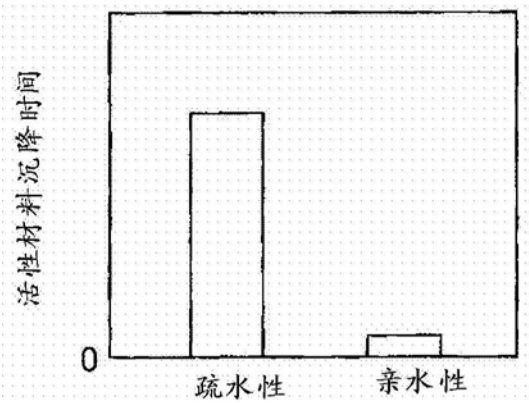


图3

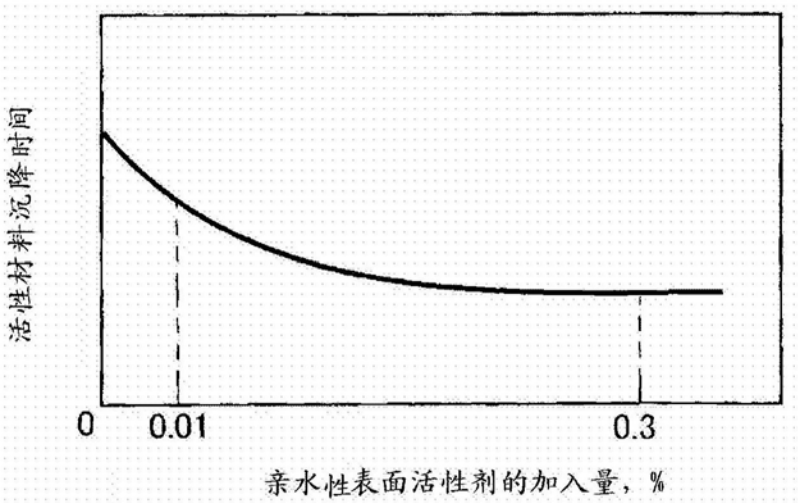


图4

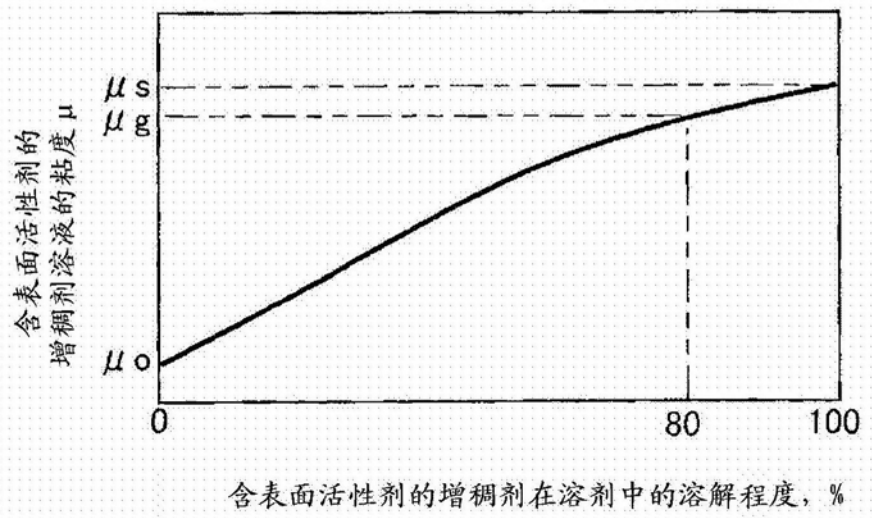


图5

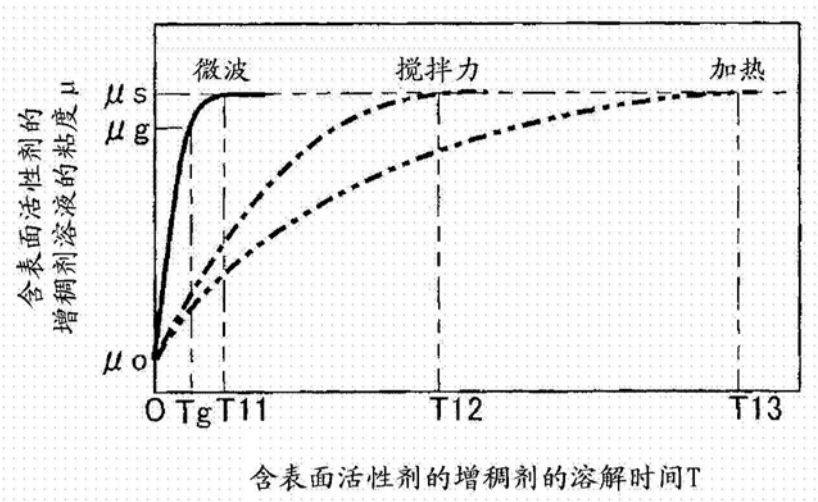


图6

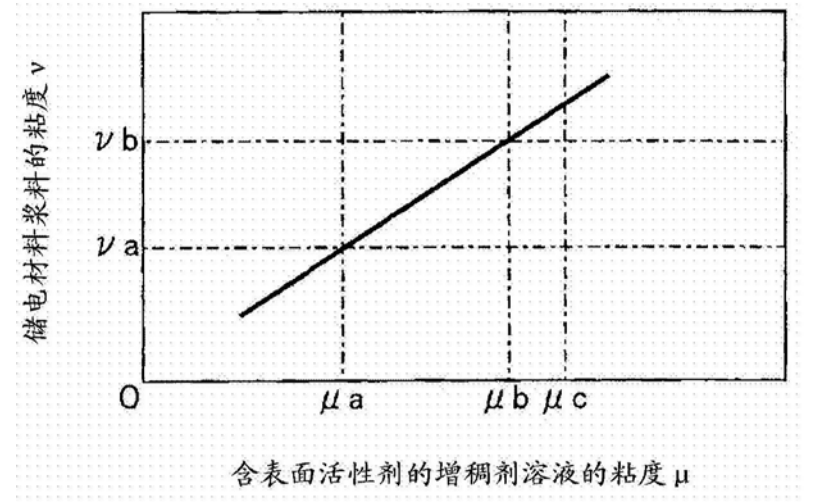


图7

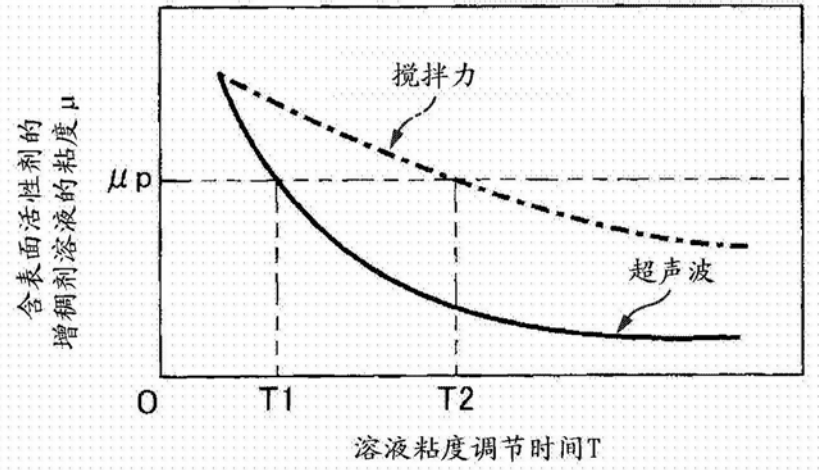


图8

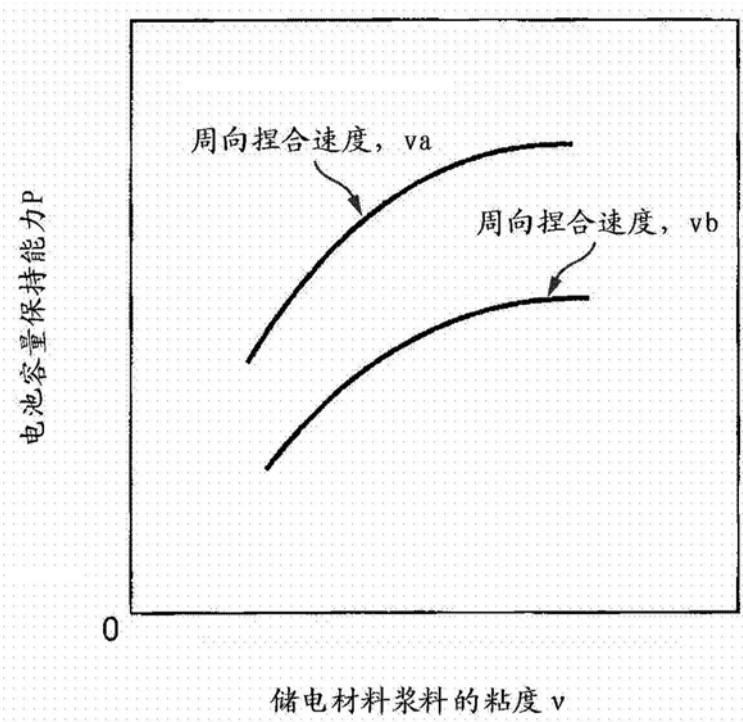


图9

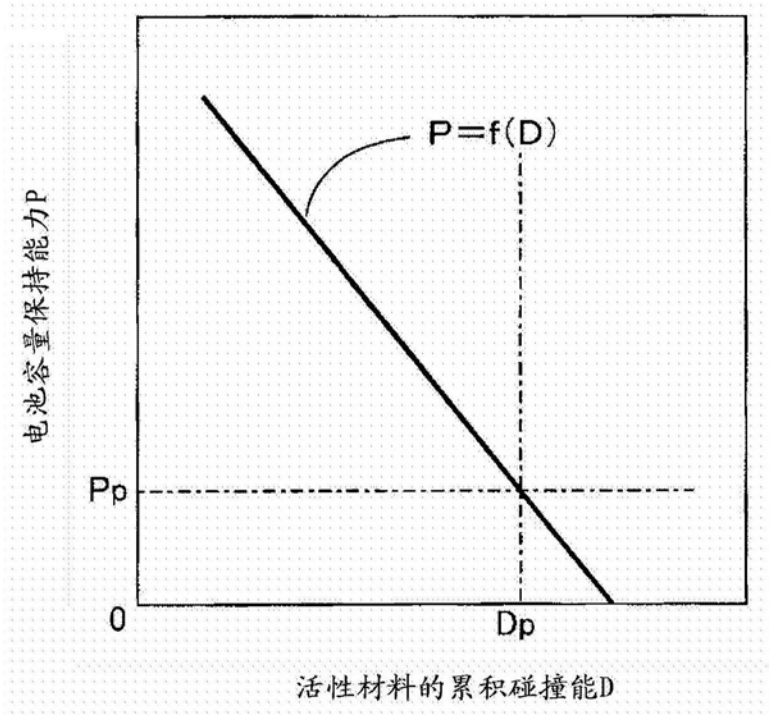


图10

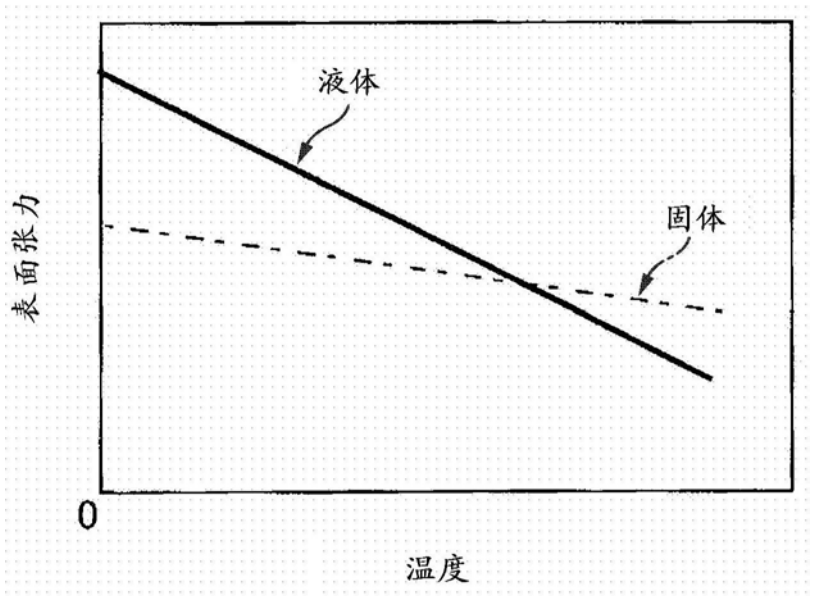


图11