



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103891020 B

(45) 授权公告日 2016. 08. 17

(21) 申请号 201280052273. X

H01M 4/02(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 10. 22

H01M 4/04(2006. 01)

(30) 优先权数据

H01M 4/13(2006. 01)

2011-234320 2011. 10. 25 JP

H01M 4/139(2006. 01)

2012-194663 2012. 09. 05 JP

H01M 4/64(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 04. 24

(56) 对比文件

JP 特开 2003-249223 A, 2003. 09. 05,

JP 特开 2009-266466 A, 2009. 11. 12,

CN 1463473 A, 2003. 12. 24,

CN 101983448 A, 2011. 03. 02,

CN 101116201 A, 2008. 01. 30,

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/077217 2012. 10. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/061914 JA 2013. 05. 02

审查员 李小艳

(73) 专利权人 株式会社神户制钢所

地址 日本兵库县

(72) 发明人 桂翔生 高田悟 细川护

佐藤俊树

(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 翟赞琪

(51) Int. Cl.

H01M 4/66(2006. 01)

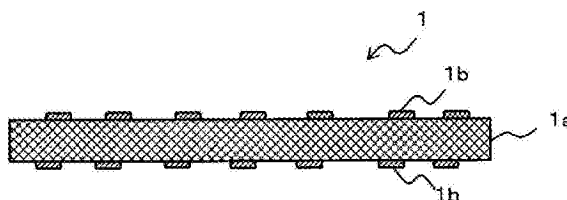
权利要求书1页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

电极材料、电极材料的制造方法、电极和二次
电池

(57) 摘要

本发明提供一种接头焊接性优异、实现与活性物质层之间的接触电阻的低电阻化且相对于配置为岛状的导电物质的基材的密合性良好的电极材料。电极材料 (1) 具备包含金属箔的基材 (1a) 和包含碳的导电物质 (1b), 在以 300 μm 见方的视野观察时, 所述导电物质 (1b) 以岛状配置于所述基材 (1a) 的表面, 所述导电物质与疏水性树脂和水溶性树脂一起固定于所述基材的表面。



1. 一种电极材料,其特征在于,

所述电极材料具备包含金属箔的基材、和设置于该基材的至少一侧的表面的导电物质,

在利用300 μm 见方的视野观察时,所述导电物质以岛状配置于所述基材的表面,所述导电物质与疏水性树脂和水溶性树脂一起固定于所述基材的表面,

其中,所述导电物质、所述水溶性树脂和所述疏水性树脂的总计在所述基材的表面中的每单位面积的附着量为0.01~0.50g/m²。

2. 一种电极材料的制造方法,其特征在于,

是权利要求1所述的电极材料的制造方法,

按顺序依次包括:

涂布工序:在所述基材的表面涂布含有所述导电物质、所述水溶性树脂、和所述疏水性树脂的水系乳剂溶液的浆料,其中,所述导电物质、所述水溶性树脂和所述疏水性树脂的总计在所述基材的表面中的每单位面积的附着量为0.01~0.50g/m²,和

干燥工序:使所述浆料干燥,

在将所述浆料涂布于所述基材前或涂布后,使所述导电物质在所述浆料中凝聚。

3. 根据权利要求2所述的电极材料的制造方法,其特征在于,所述导电物质含有碳,且所述浆料中的所述碳的含量为0.1~7质量%。

4. 根据权利要求2所述的电极材料的制造方法,其特征在于,所述浆料中,所述水溶性树脂的含量为0.25质量%以上,所述疏水性树脂的含量为0.01质量%以上,且所述水溶性树脂的含量和所述疏水性树脂的含量的总计为11质量%以下。

5. 一种二次电池的电极,其特征在于,

其具备:

权利要求1所述的电极材料,和

形成于所述电极材料的所述导电物质表面的活性物质层。

6. 一种二次电池,其特征在于,是具有正电极和负电极的二次电池,所述正电极或所述负电极中的至少一者是权利要求5所述的电极。

电极材料、电极材料的制造方法、电极和二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及用于二次电池的电极的电极材料、其制造方法、使用了该电极材料的电极和使用了该电极的二次电池。

背景技术

[0002] 对于在用作二次电池用电极的基材的铝箔、铜箔等金属箔上涂布有碳系导电物质的集电体的研究,一直以来在各种研究机构中进行。另外也完成了大量专利申请,可以列举例如专利文献1~专利文献4。

[0003] 在专利文献1和专利文献2中记载了在铝箔、铜箔等基材的表面形成有包含作为导电物质的碳微粒和皮膜形成用化合物的皮膜的集电体。另外,在专利文献3中记载了将包含碳粉末(导电物质)和胶粘剂的导电层设置于活性物质之间的集电体。另外,在专利文献4中记载有将以碳作为导电剂(导电物质)的导电性涂料层设置于表面的集电体。上述这些是通过降低集电体和形成于之上的活性物质层之间的接触电阻,来降低使用有这些集电体的电池的内部电阻,并且实现提高电池的高速充放电特性、循环特性的技术。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2007-226969号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2010-135338号公报

[0008] 专利文献3:日本特开平9-97625号公报

[0009] 专利文献4:日本特开2001-351612号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 在此参照图6,对在专利文献1~专利文献4中记载的现有技术中的集电体的构成进行总结说明。此外,图6是用于说明现有技术中的集电体的构成的示意截面图。如图6所示,现有技术中的集电体3是在由金属箔形成的基材3a的表面均匀地形成导电物质层3b。即基材3a的表面整体被导电物质层3b覆盖。

[0012] 如图6所示,在基材3a的表面均匀地形成导电物质层3b,使用集电体3制作电池,因此在将用于将集电体3和电池的端子电连接的金属制接头(日文:タブ)(未图示)等焊接于集电体3的表面时存在如下问题,即导电物质层3b成为焊接的障碍而焊接性变差。

[0013] 为了解决该问题,本申请的申请人进行了关于导电物质以岛状配置于基材表面的方式构成的电极材料(集电体)的发明。由此,能够兼顾接触电阻的降低和焊接性。

[0014] 在此,根据以下的理由,希望以岛状配置于基材表面的(下面适当称为岛状结构)导电物质和基材的密合性进一步提高。使用导电物质以岛状配置于基材表面的集电体制作电极时,在该导电物质的岛状结构之上,活性物质层被进一步涂布、压接,由此确保了活性物质层和基材的密合性。但是,若该导电物质的岛状结构和基材的密合性弱,则在从导电物

质的岛状结构的形成工序后到活性物质层的涂布工序之间,通过配置于集电体的处理、活性物质层的涂布设备的辊等与集电体的表面的接触,导电物质的岛状结构变得容易剥离。并且认为由于导电物质的岛状结构的剥离,而接触电阻的低电阻化的效果降低。

[0015] 本发明是鉴于所述问题而首创完成的,本课题在于提供接头焊接性优异、实现与活性物质层之间的接触电阻的低电阻化、且配置成岛状的导电物质对于基材的密合性良好的电极材料及其制造方法,使用了该电极材料的电极,以及使用该电极实现内部电阻的低电阻化的二次电池。

[0016] 用于解决课题的方法

[0017] 为了解决所述课题,本发明的电极材料以如下方式构成,所述电极材料具备包含金属箔的基材和设置于该基材的至少一侧的表面的导电物质,在利用300 μm 见方的视野观察时,导电物质以岛状配置于基材的表面,导电物质与疏水性树脂和水溶性树脂一起固定于基材的表面。

[0018] 根据该构成,基于碳等导电物质所形成的包含金属箔的基材的表面存在未被导电物质覆盖的部分。优选将基于导电物质的覆盖率设为80%以下,由此未被导电物质覆盖的部分为20%以上。因此,将该电极材料作为例如锂离子二次电池的电极的集电体使用时,焊接用于连接集电体和电池的端子的金属制的接头变容易。另外,优选以覆盖率为1%以上的方式将导电物质设置于基材的表面,由此将该电极材料作为例如锂离子二次电池的电极的集电体使用时,使集电体和层叠于集电体上的活性物质层之间的接触电阻降低。另外,由于疏水性树脂而导电物质和基材的密合性提高,且由于水溶性树脂而在制造工序中的含有导电物质的浆料对基材的涂布性提高。由此,就岛状结构而言,相对于作为金属箔的基材,作为导电物质和这些树脂的混合体被密合性良好地配置为岛状结构。

[0019] 另外,本发明的电极材料中,优选将附着于基材的表面的导电物质、水溶性树脂和疏水性树脂总计的附着量为0.01~0.50g/m²的范围。在此,导电物质可以设置于基材的单面,也可以设置于基材的两面,所述的附着量的范围表示设置有导电物质的各自的面的优选范围。

[0020] 根据该构成,通过将附着量设定为前述的范围,导电物质以岛状配置于基材的表面,并将附着量设定为0.50g/m²以下,由此成为基材适度露出的覆盖率,因此金属制的接头等被良好地焊接。另外,通过将附着量设定为0.01g/m²以上,在将该电极材料作为例如锂离子二次电池的电极的集电体使用时,集电体和层叠于集电体上的活性物质层之间的接触电阻降低。

[0021] 就本发明的电极材料的制造方法而言,按顺序依次包括:在基材的表面涂布含有导电物质、水溶性树脂和疏水性树脂的水系乳剂溶液的浆料的涂布工序和使浆料干燥的干燥工序,在将浆料涂布于基材前或涂布后,使导电物质在所述浆料中凝聚。

[0022] 根据该方法,由于使用疏水性树脂的水系乳剂溶液,所以疏水性树脂在浆料中均匀地分散。另外由于向浆料中混合水溶性树脂,所以在涂布工序中,含有水溶性树脂的浆料的润湿性提高,浆料在基材的表面被排斥,并且不会成为水珠状而被良好地涂布。另外,对于涂布于基材的表面的含有导电物质的浆料,使导电物质在涂布前或涂布后以凝聚方式形成,因此涂布于基材的表面的浆料中的导电物质以岛状配置于基板的表面。并且,通过在干燥工序中使浆料干燥,导电物质与疏水性树脂和水溶性树脂一起固定于基板的表面。

[0023] 另外,就本发明的电极材料的制造方法而言优选如下方式,即在涂布工序中,将作为导电物质的碳的含量为0.1~7质量%的浆料涂布于基材的表面。

[0024] 根据该方法,在向基材涂布前或涂布后的浆料中导电物质适当凝聚,并且导电物质以岛状配置于基材的表面。

[0025] 另外,就本发明的电极材料的制造方法而言,优选在涂布工序中,浆料中的水溶性树脂的含量为0.25质量%以上,疏水性树脂的含量为0.01质量%以上,且浆料中的水溶性树脂的含量和疏水性树脂的含量的总计为11质量%以下。

[0026] 根据该方法,通过该含量的范围的水溶性树脂而使浆料对基材的润湿性适当提高,浆料被良好地涂布于基材。另外,通过该含量的范围的疏水性树脂而使岛状结构以良好的密合性固定于基材。另外,通过将全部树脂的含量设定为11质量%以下,能够得到接触电阻降低的效果。

[0027] 本发明的二次电池用的电极是使用所述的电极材料的二次电池用电极,在设置有该电极材料的导电物质的表面设置活性物质层而构成。

[0028] 根据该构成,通过以岛状配置于基材的表面的导电物质,集电体的电极材料和活性物质层之间的接触电阻得以低电阻化。

[0029] 本发明的二次电池是具有正电极和负电极的二次电池,正电极或负电极的至少一侧使用依据本发明的电极而构成。

[0030] 根据该构成,就二次电池的电极而言,作为集电体的电极材料和活性物质层之间的接触电阻被低电阻化,因此作为二次电池,其内部电阻被低电阻化。

[0031] 发明效果

[0032] 根据本发明的电极材料,将导电物质以岛状配置于作为基材的金属箔的表面,由于限制了导电物质的附着量,因此能够确保接头等的焊接性并且可以降低电极材料的活性物质层之间的接触电阻。另外,将疏水性树脂和水溶性树脂作为粘结剂,使该岛状结构与作为基材的金属箔密合,能够抑制在电极材料的处理中、活性物质层的涂布前的制造工序中形成的岛状结构的剥离,因此岛状结构带来的接触电阻的降低效果不会被损害。

[0033] 根据本发明的电极材料的制造方法,由于在基材的表面能够密合性良好地形成导电物质的岛状结构,因此能够以稳定的品质制造接头等的焊接性良好且可以降低活性物质层之间的接触电阻的电极材料。另外,由于使用水系的溶液,因此能够降低制造工序中的溶剂蒸气等带来的环境负荷。

[0034] 另外,根据本发明的电极材料的制造方法,由于以适当的浓度使用碳作为导电物质,因此能够制造形成有适当的岛状结构的电极材料。

[0035] 另外还有,根据本发明的电极材料的制造方法,由于以适当的浓度使用树脂,因此能够制造品质良好的电极材料。

[0036] 根据本发明的电极,能够降低电极材料和活性物质层之间的接触电阻。

[0037] 另外,本发明的二次电池根据能够降低内部电阻。

附图说明

[0038] 图1是用于说明本发明的集电体的结构的示意截面图。

[0039] 图2是用于说明使用本发明的集电体的电极的结构的示意截面图。

- [0040] 图3是用于说明使用本发明的电极的二次电池的结构的示意截面图。
- [0041] 图4是表示本发明的集电体的制造方法的流程的流程图。
- [0042] 图5是实施例的集电体的试样的表面利用扫描型电子显微镜所得到的照片。
- [0043] 图6是用于说明现有技术的集电体的结构的示意截面图。

具体实施方式

[0044] 下面对本发明的电极材料(下面称为集电体)的实施方式进行详细说明。

[0045] [集电体的结构]

[0046] 对于本实施方式的集电体的结构,参照图1进行说明。

[0047] 本实施方式的集电体(电极材料)1由包含金属箔的基材1a和以岛状配置于基材1a的表面的导电物质1b构成。另外,导电物质1b配置于基材1a的两面。此外,导电物质1b也可以配置于基材1a的一面。

[0048] 此外,在本申请的说明书中,“岛状”是指导电物质1b以基材1a的表面的至少一部分未被导电物质1b覆盖而露出的方式配置的状态。例如,可以是如图1所示那样地多个导电物质1b的凝聚体相互孤立地配置,也可以是凝聚体之间接合而配置为网状的状态。

[0049] 本实施方式的集电体1可以适当地作为例如锂离子二次电池的电极的集电体来使用。对于使用有集电体1的电极在后详述。

[0050] 就集电体1而言,在基材1a的表面的配置有导电物质1b的任意的区域内,在300 μ m见方的视野(即面积约为0.1mm²的正方形的视野)观察时,通过形成导电物质1b以岛状配置于基材1a的表面的结构,由此使用集电体1作为电池的电极时,能够提高焊接电连接集电体1和电池的端子的金属制接头(未图示)时的接头焊接性。

[0051] 另外,在基材1a的表面的配置有导电物质1b的任意的区域内,在300 μ m见方的视野观察时,优选基材1a的由导电物质1b形成的基材1a的表面的覆盖率为1~80%。若基于导电物质1b的覆盖率为1%以上,则能够进一步降低集电体1和作为二次电池的电极使用时层叠于集电体1的表面的活性物质层2(参照图2)之间的接触电阻。另外,基材1a的表面的由导电物质1b形成的覆盖率为80%以下,因此能够更加确保良好的接头焊接性。更优选上述覆盖率为10~70%,进而优选30~60%。

[0052] 优选导电物质1b至少在所述的观察面积的单元内均等地配置于基材1a的表面。由于在充分小的面积的区域内导电物质1b以成为岛状的方式配置,因此能够得到实用上的均匀的接触电阻和接头焊接性。

[0053] 在此,基材1a的由导电物质1b形成的表面的覆盖率能够通过如下方法求得,例如使用SEM(扫描型电子显微镜)拍摄制作的试样的表面,通过图像处理计算拍摄的视野中包含的由碳形成的基材表面的覆盖面积。

[0054] 另外,对于导电物质1b在基材1a的表面中的每单位面积的附着量而言,作为导电物质1b、和粘结剂即未图示的水溶性树脂和疏水性树脂总计的附着量,优选为0.01~0.50g/m²的范围。另外,该附着量更优选0.03g/m²以上,进一步优选0.05g/m²以上。另外,该附着量更优选0.40g/m²以下,进一步优选0.30g/m²以下。此外,将导电物质1b设置于基材1a的两面时,优选在各个面为该附着量的范围。

[0055] 通过设为该范围的附着量,导电物质1b以岛状配置于基材1a的表面。另外,通过使

附着量优选设为 $0.50\text{g}/\text{m}^2$ 以下,更优选设为 $0.40\text{g}/\text{m}^2$ 以下,进一步优选设为 $0.30\text{g}/\text{m}^2$ 以下,由此基材1a的表面成为适度露出的覆盖率,因此能够得到良好的接头的焊接性。另外,通过使附着量优选设为 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ 以上,更优选设为 $0.03\text{g}/\text{m}^2$ 以上,进一步优选设为 $0.05\text{g}/\text{m}^2$ 以上,由此能够降低集电体1和作为二次电池的电极使用时层叠于集电体1的表面的活性物质层2(参照图2)之间的接触电阻。

[0056] 在此,导电物质1b在基材1a的表面的每单位面积中的附着量可以按照如下求得。首先,将含有导电物质1b、水溶性树脂和疏水性树脂的溶液涂布于基材1a,并对由此干燥得到的试样测定质量。接着,用水和乙醇擦拭试样表面,测定除去导电物质1b、水溶性树脂和疏水性树脂后的质量。并且,通过用该质量差除以试样的面积,能够计算导电物质1b在基材1a的表面中的每单位面积的附着量。

[0057] (基材)

[0058] 就基材1a而言,作为二次电池用电极材料可以使用通常使用的铝(Al)、铜(Cu)等金属。作为二次电池用电极材料使用时,基材1a通常以厚度为 $5\sim 50\mu\text{m}$ 左右的箔状来使用。在本实施方式的集电体的制造方法中,实施轧制工序时可以按如下方式进行,即在板状或厚壁的箔状的基材1a涂布包含导电物质1b的溶液并干燥后,实施轧制而薄壁化。

[0059] 此外,基材1a并不限定于特定的组成的Al、Cu等,用于电极时可以使用适用于该电极的使用环境的各种纯金属及其合金。

[0060] (导电物质)

[0061] 导电物质1b是如下的物质,在 $300\mu\text{m}$ 见方的视野观察时,以覆盖基材1a的表面的 $1\sim 80\%$ 的方式配置为岛状,降低与基材1a一起构成的集电体1和活性物质层(参照图2)之间的接触电阻。

[0062] 作为导电物质1b,可以使用碳系的导电材料(碳)。作为碳系的导电材料,可以使用天然或人造的结晶性石墨、膨胀化石墨、人造石墨、热分解石墨或乙炔黑等各种炭黑。

[0063] 另外,包含导电物质1b的岛状结构通过后述的粘结剂(未图示),确保了与基材1a的表面的良好的密合性。

[0064] (粘结剂)

[0065] 粘结剂(未图示)由用于提高包含导电物质1b的岛状结构与基材1a的表面的密合性的疏水性树脂、和用于提高将包含该疏水性树脂和导电物质1b的溶液涂布于基材1a的表面时的涂布性的水溶性树脂构成。由此,基材1和导电物质1b的岛状结构的密合性良好,该岛状结构均匀地分布于基材1a的表面而形成。

[0066] 疏水性树脂需要与水溶性树脂混合,因此优选能够形成水系乳剂的树脂。作为这样的疏水性树脂,可以从例如聚乙烯系树脂、聚丙烯树脂、聚酯树脂、聚氨酯系树脂、丙烯酸树脂等中混合1种或2种以上使用。

[0067] 另外作为水溶性树脂,可以从例如羧基乙烯基聚合物、羧甲基纤维素及其盐类(钠盐、铵盐)、聚乙烯醇等中混合1种或2种以上使用。

[0068] (电极)

[0069] 接着,参照图2,对本实施方式的使用有集电体1的锂离子二次电池的电极的构成进行说明。

[0070] 图2所示的电极10由本实施方式的集电体1和层叠于集电体1的表面(两面)的活性

物质层2构成。构成锂离子二次电池的正电极时,可以使用A1、A1合金等金属作为集电极1的基材。另外,可以使用已知的材料例如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等含锂氧化物作为正极活性物质。正极的活性物质层2的制造方法并没有特别的限定,可以使用已知的方法,例如向粉末状的所述含锂氧化物添加粘结剂,除此以外根据需要添加导电剂、溶剂等并充分混炼后,涂布于集电极1并干燥、冲压而制造。此外,也可以使活性物质层2层叠于设置有导电物质1b的单面。

[0071] 另外,构成锂离子二次电池的负电极时,可以使用Cu、Cu合金、镍(Ni)、Ni合金、不锈钢等金属作为集电极1的基材。另外,可以使用例如石墨系碳材料作为负极活性物质,可以与正电极的活性物质层2的制造方法同样地制造。

[0072] (二次电池)

[0073] 接着参照图3(适当参照图2),对使用有电极10的锂离子二次电池的构成进行说明,该电极10中使用有本实施方式的集电极1。

[0074] 图3所示的锂离子二次电池(二次电池)20包含如下而构成:使用有本实施方式的集电极1的电极10即正电极11和负电极12、间隔件13和电解液14。正电极11和负电极12通过间隔件13分离,正电极11及负电极12与间隔件13之间填充有电解液14。另外,锂离子二次电池20的整体收纳于容器(未图示)中,正电极11和负电极12分别被焊接金属制的接头(未图示),与电极端子(未图示)电连接。

[0075] 就正电极11和负电极12而言,在本实施方式的集电极1的表面分别形成所述的包含正极活性物质和负极活性物质的活性物质层2。

[0076] 另外,间隔件13和电解液14可以分别使用已知的材料而构成。作为间隔件13,可以使用例如厚度 $20\sim 30\mu\text{m}$ 的聚乙烯系的微多孔膜。另外,作为电解液14可以使用例如使 LiPF_6 、 LiBF_4 等电解质溶解于碳酸丙二醇酯、碳酸乙二醇酯等有机溶剂的非水系电解液。

[0077] 接着参照图4(适当参照图1),对本实施方式的集电极1的制造方法进行说明。

[0078] [制造方法]

[0079] 如图4所示,本实施方式的集电极1的制造方法依次包含涂布工序S1和干燥工序S2。

[0080] 集电极1可以通过包含如下工序的制造方法制作,即在包含金属箔的基材1a的表面涂布如下的浆料的涂布工序S1和干燥浆料的干燥工序S2。该浆料含有导电物质1b、疏水性树脂的水系乳剂和水溶性树脂,且在基材1a的表面涂布前或涂布后使导电物质1b在浆料中凝聚。

[0081] 在此,在刚刚调合好浆料之后,在浆料中均匀分散的导电物质1b随着时间的经过而凝聚。即,导电物质1b在将调合后的浆料涂布于基材1a的表面或涂布后发生凝聚。并且在涂布于基材1a的表面的浆料中,导电物质1b形成以岛状凝聚的状态。然后干燥浆料,使导电物质1b以岛状固定于基材1a的表面。此时,疏水性树脂被填充于基材1a和与基材1a接触的导电物质1b的粒子的间隙,能够使导电物质1b的岛状结构密合性良好地牢固地固定于基材1a的表面。即,该岛状结构作为导电物质1b、疏水性树脂和后述的水溶性树脂的混合物固定于基材1a的表面。

[0082] 下面对涂布工序进行详细说明。

[0083] (涂布工序)

[0084] 首先,对涂布工序S1进行说明。

[0085] 为了使导电物质1b凝聚为理想的岛状的结构,调节浆料中包含的导电物质1b的粒径和浓度以及作为粘结剂的疏水性树脂和水溶性树脂的浓度是有效的。若调节这些导电物质1b的粒径和浓度以及粘结剂的浓度,则浆料的粘度发生变化,因此对涂布性和干燥后的导电物质1b的分布产生变化。使用碳作为导电物质1b时,优选使用平均粒径为 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 的碳。另外优选碳在浆料中包含 $0.1\sim 7$ 质量%的状态。通过将平均粒径设为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且浓度(含量)设为7质量%以下,浆料的粘度未过度增大,碳粒子彼此的凝聚未过度变大,因此可以得到理想的岛状的结构。另外,通过将作为导电物质1b的碳的平均粒径设为 $1\mu\text{m}$ 以下、以及碳的浓度设为 0.1 质量%以上,形成岛状的结构,并且充分存在作为导电物质1b的碳和作为基材1a的金属箔的接触点,可以得到降低集电体1和活性物质层2(参照图2)之间的接触电阻的效果。

[0086] 另外,通过使用疏水性树脂,能够将导电物质1b的岛状结构密合性良好地配置于作为金属箔的基材1a。因此在制作电极时,能够防止导电物质1b的岛状结构在直到活性物质层2(参照图2)的涂布工序之间发生剥离。

[0087] 此外,优选疏水性树脂的浓度设为 0.01 质量%以上且 11 质量%左右以下,更优选设为 0.10 质量%以上,进一步优选设为 0.25 质量%以上。

[0088] 还有,通过将作为水系乳剂的疏水性树脂分散于水中,而能够混合疏水性树脂和水溶性树脂。

[0089] 作为疏水性树脂(水系乳剂树脂),可以从例如聚乙烯系树脂、聚丙烯树脂、聚酯树脂、聚氨酯系树脂、丙烯酸树脂等中混合1种或2种以上使用。

[0090] 此外,作为使导电物质1b分散的疏水性树脂的水系乳剂溶液的浆料,在所述的疏水性树脂的浓度范围内,由于基材1a的表面的憎水性的而被排斥,存在如下的涂布性的问题,即作为所谓斥水的状态而成为水珠状。另外,为了不以浆料在基材1a的表面被排斥而成为水珠状的方式涂布,需要超过所述的浓度范围、提高疏水性树脂的浓度而充分地提高浆料的粘度。但是,若疏水性树脂的浓度过高则接触电阻(即二次电池的内部电阻)变高,变得可以满足对于接触电阻的特性。

[0091] 因此,在本实施方式中,通过将水溶性树脂混合于疏水性树脂的水系乳剂溶液中,使相对于作为金属箔的基材1a的润湿性提高。由此变得不成为水珠状而能够向基材1a涂布涂布溶液,且能够使导电物质1b的岛状结构密合性良好地固定于基材1a。

[0092] 作为水溶性树脂,可以从例如羧基乙烯基聚合物、羧甲基纤维素及其盐类(钠盐、铵盐)、聚乙烯醇等中混合1种或2种以上使用。

[0093] 此外,优选水溶性树脂的浓度设为 0.25 质量%以上且 11 质量%左右以下。

[0094] 还有,作为为了使导电物质1b的岛状结构良好地密合于基材1a的表面所必须的充分的量的树脂,优选合计疏水性树脂和水溶性树脂的全部树脂浓度为 $0.5\sim 11$ 质量%。通过设为 0.5 质量%以上,能够得到良好的涂布性和密合性,通过设为 11 质量%以下,能够得到良好的接触电阻(二次电池的内部电阻)的降低效果。

[0095] 另外,作为导电物质1b可以使用碳系材料。具体可以使用天然或人造的结晶性石墨、膨胀化石墨、人造石墨、热分解石墨或各种炭黑。

[0096] 对于将包含导电物质1b的溶液向基材1a的表面的涂布,可以使用通常被使用的利

用刮棒涂布机、辊涂机、凹版涂布机、逆向凹版涂布机、浸涂涂布机、喷雾涂布机等各种涂布机的涂布方法。此外,导电物质1b被涂布于基材1a的两面或单面。

[0097] (干燥工序)

[0098] 干燥工序S2是在涂布工序S1之后用于蒸发扩散溶剂的工序。干燥工序S2可以在室温干燥的方式进行,也可以根据需要进行加热干燥的方式进行。

[0099] 另外,作为使作为水系乳剂溶液的溶剂即水容易蒸发(下限理由)、且使作为基材1a的金属箔的强度不降低的温度(上限理由),干燥温度优选设为100℃~170℃,进一步优选设为140℃~170℃。特别是通过设为140℃以上,疏水性树脂由于热而软化,而基材1a和疏水性树脂的密合性提高。其结果是能够进一步提高基材1a和导电物质1b的密合性。

[0100] 另外,干燥时间没有特别的限定,在100℃~170℃干燥时,优选设为0.1分钟~5分钟。通过设为0.1分钟以上可以使溶剂充分地蒸发,通过设为5分钟以下可以防止作为基材1a的金属箔的强度降低。

[0101] (压接、轧制工序)

[0102] 进而,为了提高密合性和接触电阻,在干燥工序S2之后也可以根据需要进行压接、轧制。此外,作为压接、轧制的方法可以使用各种轧制机、辊式冲压机。

[0103] 实施例

[0104] 接着,对于本实施方式的集电体,将满足本发明的要件的实施例和未满足本发明的要件的比较例进行比较来说明。

[0105] 通过如下的方法制作试样。

[0106] (基材)

[0107] 使用1000系的Al合金制的厚度15μm的Al箔、或99.99%的纯铜制的厚度20μm的Cu箔作为基材。

[0108] 此外,在后述的表1~表3中,各试样使用Al箔和Cu箔中的何种,分别用“Al”或“Cu”示于基材一栏中。

[0109] (疏水性树脂)

[0110] 作为疏水性树脂,将采用了聚丙烯(PP)或聚乙烯(PE)的水系乳剂溶液进行调配并将调配后的水系乳剂溶液用纯水稀释而使用。另外,为了比较,也制作了未使用疏水性树脂的试样。

[0111] (水溶性树脂)

[0112] 使用了羧甲基纤维素(CMC)钠盐作为水溶性树脂。另外,为了比较,也制作了未使用水溶性树脂的试样。

[0113] (导电物质)

[0114] 使用了平均粒径为0.06μm的炭黑(东海碳社制造的TOKABLACK#4300)作为导电物质。

[0115] (涂布工序)

[0116] 在涂布中,以纯水作为溶剂,对于各试样,使用刮棒涂布机将按表1~表3中所示的炭黑(导电物质)的浓度、疏水性树脂的种类和浓度以及水溶性树脂的浓度制作的溶液(浆料)涂布于基材的表面。

[0117] 此外,对于焊接性评价用试样,在基材的两面涂布含有炭黑的所述浆料,对于其他

项目评价用试样,在基材的单面涂布了浆料。

[0118] 另外,对于试样No.1~No.11,在含有导电物质的溶液的涂布中,使用序号No.2的刮棒涂布机。另外,对于试样No.12~No.23,除改变浆料配合以外,改变适合使用的刮棒涂布机的序号No.,使导电物质的基材的每单位面积的附着量发生变化。这些试样除在涂布工序中使用的刮棒涂布机的序号No.(试样No.12、No.13和No.21使用序号No.2,试样No.14和No.18~No.20使用序号No.3,试样No.15~No.17使用序号No.5,试样No.22和No.23使用序号No.10)不同以外,与其它的试样同样地制作。

[0119] (干燥工序)

[0120] 将含有炭黑浆料涂布于基材的表面后,在烘箱中于150℃保持1分钟进行干燥。

[0121] <评价方法>

[0122] (涂布性评价)

[0123] 涂布性评价按如下评价,在所述的涂布工序中,由于涂布的浆料在基材上斥水而成为水珠状的情况为不良(×),没有发生斥水,涂布的浆料能够均匀覆盖基材的表面的为良好(○)。

[0124] (密合性评价)

[0125] 将粘贴有粘合力为2N/40mm、宽度40mm、长度120mm、厚度0.08mm的粘合带的辊(直径90mm,宽度50mm,质量700g)在试样的表面滚动100mm,并估算剥离后的炭黑的面积。完全没有炭黑的剥离时评价为优良(○),观察到20%以下的剥离时评价为良好(△),观察到其以上的剥离时评价为不良(×)。

[0126] (覆盖率的评价)

[0127] 就导电物质(碳)的覆盖率而言,使用日立制作所制造的场发射型扫描电子显微镜(FE-SEM)SU-70,利用倍率300倍拍摄制作的试样的表面,通过图像处理计算拍摄的视野中包含的由碳所形成的基材表面的覆盖面积。

[0128] (焊接性的评价1)

[0129] 就使用Al箔作为基材时的焊接性的评价而言,在厚度15μm的Al箔的两面重叠10片形成有炭黑(导电物质)的试样,在其上下(两端)配置30μm厚的铝箔和250μm的铝板,在施加一定压力的状态下进行焊接,焊接8片以上的情况判定为良好,仅焊接7片以下的情况判断为不良。此外,焊接中使用sonobond社制造的超音波焊接机MH2026/CLF2500,在压力0.28MPa、输出功率400W、能量20J的条件下,以通电时间70μ秒进行焊接。

[0130] (焊接性的评价2)

[0131] 就使用Cu箔作为基材时的焊接性的评价而言,在厚度20μm的Cu箔的两面重叠10片形成有炭黑(导电物质)的试样,在施加一定压力的状态下进行焊接,焊接8片以上的情况判定为良好,仅焊接7片以下的情况判断为不良。此外,焊接中使用Yokodai.jp社制造的点焊机HSW-02A,以电压25V、通电时间500μ秒进行焊接。

[0132] (电池的内部电阻的评价)

[0133] 按每一面的厚度为25μm,将混合有钴酸锂、乙炔黑和PVdF(聚偏氟乙烯)的浆料涂布于形成有炭黑(导电物质)的试样的两面,并制作正电极。另外,作为负电极,使用将石墨按每一面的厚度为35μm涂布于Al箔的两面的电极。

[0134] 使用这些正电极、负电极,并使用宝泉株式会社制造的HS平板单元制作电池单元。

对于该电池单元,以充放电倍率为0.2C的电流进行3个循环的调节充放电处理,然后利用0.2C~10C的多个电流值实施放电试验。在通过放电试验得到的各电流值的放电曲线中,将放电容量为1mAh时的电流值和电压值的关系作图,依据作图而得到的直线的斜率计算内部电阻。

[0135] 另外,使用没有导电物质的仅厚度15 μm 的Al箔的基材作为集电体,与其它的试样同样制作正电极,使用该正电极同样制作电池单元。对于该电池单元,与使用其它的试样的电池单元同样地测定放电曲线并计算内部电阻。并且,与使用仅该基材的集电体制作的电池单元的内部电阻相比较,将内部电阻降低的试样判定为具有内部电阻的降低效果。此外,仅作为基材的Al箔用作集电体而制作的电池单元的内部电阻为45 Ω 。

[0136] (接触电阻的评价)

[0137] 对于使用Cu箔作为基材时的接触电阻(电阻降低效果),按照如下进行测定。

[0138] 用2片碳布夹住试样的两面,进而用接触面积1 cm^2 的2片铜电极夹住其外侧,对该铜电极施加1kgf(9.8N)的负载而加压。并且使用直流电流电源使7.4mA的电流通电,用电压计测定被施加于碳布之间的电压。接触电阻由所述的电流值、接触面积和测定的电压计算而求得。对仅使用基材进行同样的测定,与仅为基材的情况相比较,接触电阻降低的情况判定为具有降低接触电阻的效果。此外,未施加任何表面处理,仅为作为基材的Cu箔的情况的接触电阻约为100[m $\Omega \cdot \text{cm}^2$ (毫欧平方厘米)]。

[0139] (附着量的评价)

[0140] 导电物质在基材中的每单位面积的附着量通过以下的顺序来测定。此外,在本实施例中,基材中的每单位面积的导电物质的附着量是指基材的单面的每单位面积的附着量,是作为导电物质的炭黑和作为粘结剂的水溶性树脂和疏水性树脂总计的附着量。

[0141] 首先,测定将含有导电物质、水溶性树脂和疏水性树脂的溶液涂布于基材并干燥后的试样的质量。接着用水擦拭试样的表面并使其干燥。接着用乙醇擦拭相同的试样的表面,除去了附着于箔上的亲水性树脂、亲油性树脂和导电物质。测定将树脂和导电物质除去后的试样的质量。通过将导电物质除去前和导电物质除去后的试样的质量差除以基材的面积,计算导电物质在基材中的每单位面积的附着量。

[0142] 此外在本实施例中,基材(即试样)使用边长50mm见方的尺寸(即面积为2500 mm^2)的Al箔或Cu箔。

[0143] 在表1和表2示出了将Al箔作为基材而制作的试样的特性评价结果和好坏的判定结果的一览表。

[0144] 此外,在表1和表2中,判定结果为“○”表示良好,“×”表示不良。另外,在表1和表2中,对判定为不良的数值标注下划线来表示。

[0145] 【表1】

[0146] [表1]

[0147]

试样 No.	基材	炭黑浓度 (质量%)	疏水性 树脂 种类	疏水性树 脂浓度 (质量%)	水溶性树 脂浓度 (质量%)	树脂总计 浓度 (质量%)	涂布性	密合性	内部电阻 (Ω)	焊接性(1) (片)	焊接性(2) (片)	覆盖率 (%)	判定
1	Al	1	PP	1	1	2	○	○	30	10	-	24	○
2	Al	0.3	PP	0.25	0.5	0.75	○	△	41	10	-	4	○
3	Al	6	PP	1	1	2	○	○	36	8	-	70	○
4	Al	3	PP	2	1	3	○	○	28	10	-	50	○
5	Al	2	PP	1	1	2	○	○	29	10	-	39	○
6	Al	5	PP	5	5	10	○	○	30	8	-	66	○
7	Al	1	PE	0.5	2	2.5	○	○	38	10	-	19	○
8	Al	0	-	0	0	0	-	-	45	10	-	0	×
9	Al	14	PP	5	5	10	○	○	35	0	-	100	×
10	Al	2	PP	0	2	2	○	×	27	10	-	36	×
11	Al	2	PP	1.5	0	1.5	×	-	-	-	-	-	×

[0148] [表2]

[0149]

试样 No.	基材	炭黑浓度 (质量%)	疏水性 树脂 种类	疏水性树 脂浓度 (质量%)	水溶性树 脂浓度 (质量%)	树脂总计 浓度 (质量%)	附着量 (g/m^2)	涂布性	密合性	内部电阻 (Ω)	焊接性(1) (片)	焊接性(2) (片)	覆盖率 (%)	判定
12	Al	0.1	PP	0.25	0.75	1	0.01	○	○	40	10	-	4	○
13	Al	0.5	PP	0.1	0.5	0.6	0.03	○	○	39	10	-	5	○
14	Al	1	PP	0.25	0.5	0.75	0.05	○	△	35	10	-	7	○
15	Al	3	PP	0.01	0.5	0.51	0.18	○	○	30	10	-	18	○
16	Al	3	PP	0.05	0.75	0.8	0.23	○	○	25	10	-	28	○
17	Al	3	PP	0.1	1	1.1	0.25	○	○	24	10	-	31	○
18	Al	2	PE	0.5	2	2.5	0.10	○	○	31	9	-	13	○
19	Al	1	PP	1	1	2	0.15	○	○	29	10	-	32	○
20	Al	5	PP	2	2	4	0.31	○	○	24	8	-	49	○
21	Al	3	PP	5	5	10	0.38	○	○	27	6	-	58	○
22	Al	6	PP	1	1	2	0.47	○	○	25	8	-	74	○
23	Al	10	PP	5	5	10	0.60	○	○	32	0	-	100	×

[0150] 如表1所示,试样No.1~No.7中,全部的评价(涂布性、密合性、内部电阻、焊接性和覆盖率)均良好,通过使用SEM的观察确认到炭黑(导电物质)配置为岛状。此外,图5中表示的SEM(扫描型电子显微镜)照片是拍摄了No.1的试样表面的照片,在图5中示于右下部的1个刻度为10 μ m。

[0151] 试样No.8是不使用炭黑(导电物质)的、使用如下的电极而制作电池单元的情况的比较例,该电极使用了基材仅为Al箔的集电体。电池单元的内部电阻为45 Ω 。

[0152] 试样No.9是浆料中的炭黑(导电物质)的浓度高达14质量%的情况。因此,炭黑的覆盖率达100%而不具有岛状结构,因此焊接性不优异。

[0153] 试样No.10是未使用疏水性树脂,而仅使用水溶性树脂的情况的结果。覆盖率为36%,在1~80%的范围内,虽然涂布性、内部电阻的降低效果和焊接性良好,但是由于未使用疏水性树脂,因此不能够得到充分的密合性。

[0154] 试样No.11是未使用水溶性树脂,而仅使用疏水性树脂的情况的结果。由于未使用水溶性树脂,因此不能够将包含炭黑的浆料良好地涂布于基材的表面。

[0155] 如表2所示,试样No.12~No.22中,全部的评价(涂布性、密合性、内部电阻、焊接性(1)和覆盖率)均良好。通过将导电物质的附着量设为0.01 g/m^2 以上,由此电池的内部电阻

成为使用不具有导电物质的Al箔时的内部电阻(45 Ω)的90%以下,能够确认接触电阻明显降低。

[0156] 试样No.23是浆料中的炭黑(导电物质)的浓度高达10质量%的情况。因此,基材表面的导电物质的附着量多而未成为岛状结构,因此焊接性(1)不优异。

[0157] 在表3中示出了将Cu箔作为基材而制作的试样的特性评价结果和好坏的判定结果的一览表。此外,在表3中,判定结果为“○”表示良好,“×”表示不良。另外,在表3中,对判定为不良的数值标注下划线而示出。

[0158] 【表3】

[0159] [表3]

[0160]

试样 No.	基材	炭黑浓度 (质量%)	疏水性 树脂 种类	疏水性树 脂浓度 (质量%)	水溶性树 脂浓度 (质量%)	树脂总计 浓度 (质量%)	涂布性	密合性	接触电阻 ($m\Omega \cdot cm^2$)	焊接性(1) (片)	焊接性(2) (片)	覆盖率 (%)	判定
24	Cu	1	PP	1	1	2	○	○	49	-	10	28	○
25	Cu	1	PE	0.3	0.3	0.6	○	△	82	-	10	8	○
26	Cu	5	PP	0.25	1	1.25	○	△	21	-	10	63	○
27	Cu	2	PP	5	5	10	○	○	32	-	10	44	○
28	Cu	6	PP	1	1	2	○	○	28	-	8	50	○
29	Cu	0	-	0	0	0	-	-	<u>108</u>	-	10	<u>0</u>	×
30	Cu	<u>10</u>	PP	5	5	10	○	○	14	-	<u>0</u>	<u>100</u>	×
31	Cu	2	PP	1	0	1	×	-	-	-	-	-	×
32	Cu	3	PP	0	1	1	○	×	41	-	10	45	×

[0161] 如表3所示,试样No.24~No.28中,全部的评价(涂布性、密合性、内部电阻、焊接性(2)和覆盖率)均良好,通过使用SEM观察确认到炭黑(导电物质)配置为岛状。

[0162] 试样No.29是不使用炭黑(导电物质)的、使用如下的电极而制作电池单元的情况的比较例,该电极使用了仅以Cu箔作为基材的集电体。接触电阻为108 $m\Omega \cdot cm^2$ 。

[0163] 试样No.30是浆料中的炭黑(导电物质)的浓度高达10质量%的情况。因此,炭黑的覆盖率达100%而不具有岛状结构,因此焊接性(2)不优异。

[0164] 试样No.31是未使用水溶性树脂,而仅使用疏水性树脂的情况的结果。由于未使用水溶性树脂,因此不能够将包含炭黑的浆料良好地涂布于基材的表面。

[0165] 试样No.32是未使用疏水性树脂,而仅使用水溶性树脂的情况的结果。覆盖率为45%,在1~80%的范围内,虽然涂布性、接触电阻的降低效果和焊接性(2)良好,但是由于未使用疏水性树脂,因此不能够得到充分的密合性。

[0166] 以上,对本发明的实施方式进行了说明,但本发明并不限于上述的实施方式,在本申请所要求的范围中记载的范围内可以进行各种改变而实施。

[0167] 本申请对2011年10月25日申请的日本专利申请(特愿2011-234320)和2012年9月5日申请的日本专利申请(特愿2012-194663)主张优先权,将其内容引用并入本文。

[0168] 产业上的可利用性

[0169] 根据本发明的电极材料,将导电物质以岛状配置于作为基材的金属箔的表面,由于限制了导电物质的附着量,因此能够确保接头等的焊接性并且降低电极材料的活性物质层之间的接触电阻。另外,将疏水性树脂和水溶性树脂作为粘结剂,使该岛状结构与作为基材的金属箔密合,能够抑制在电极材料的处理中、活性物质层的涂布前的制造工序中形成

的岛状结构的剥离,因此岛状结构带来的接触电阻的降低效果不会被损害。

[0170] 根据本发明的电极材料的制造方法,由于在基材的表面能够密合性良好地形成导电物质的岛状结构,因此能够以稳定的品质制造接头等的焊接性良好,且能够降低活性物质层之间的接触电阻的电极材料。另外,由于使用水系的溶液,因此能够降低制造工序中的溶剂蒸气等带来的环境负荷。

[0171] 另外,根据本发明的电极材料的制造方法,由于以适当的浓度使用碳作为导电物质,因此能够制造形成有适当的岛状结构的电极材料。

[0172] 另外还有,根据本发明的电极材料的制造方法,由于以适当浓度使用树脂,因此能够制造良好的品质的电极材料。

[0173] 根据本发明的电极,能够降低电极材料和活性物质层之间的接触电阻。

[0174] 另外,根据本发明的二次电池能够降低内部电阻。

[0175] 符号说明

[0176] 1 集电体(电极材料)

[0177] 1a 基材

[0178] 1b 导电物质

[0179] 2 活性物质层

[0180] 10 电极

[0181] 11 正电极(电极)

[0182] 12 负电极(电极)

[0183] 13 间隔件

[0184] 14 电解液

[0185] 20 锂离子二次电池(二次电池)

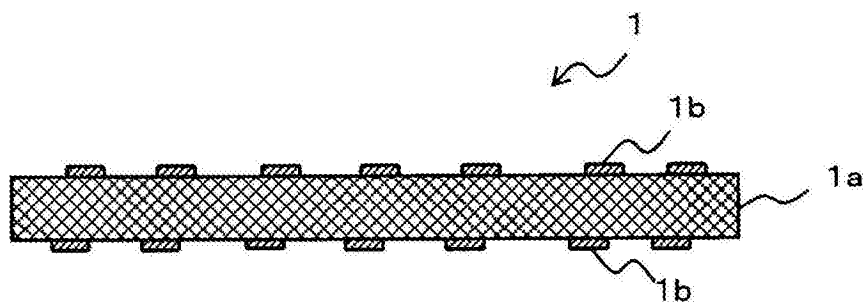


图1

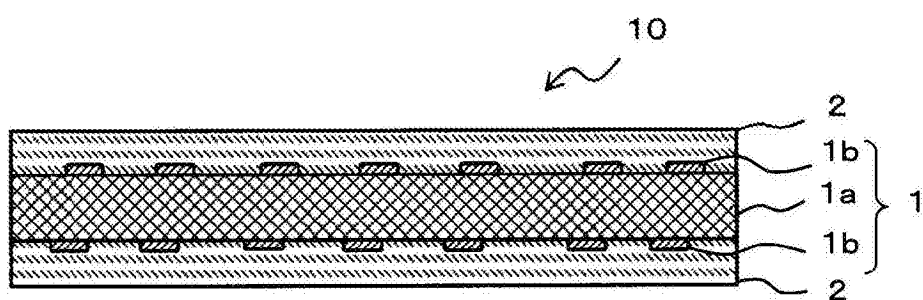


图2

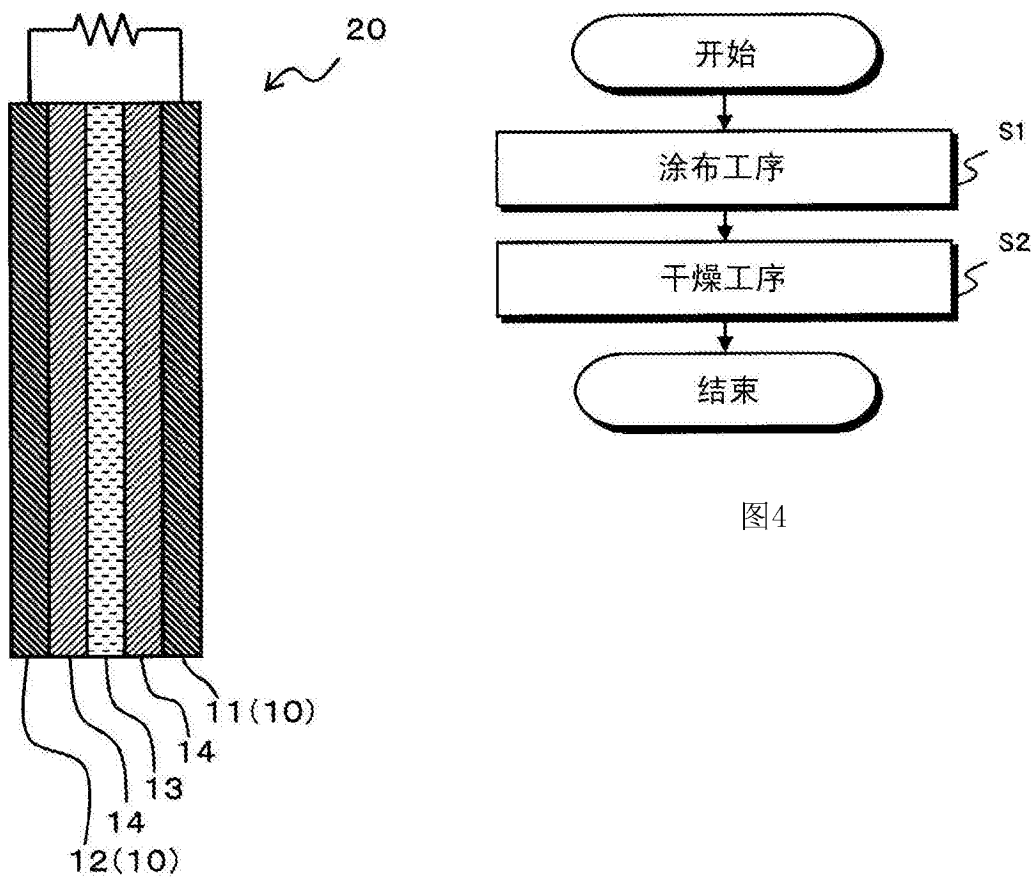


图3

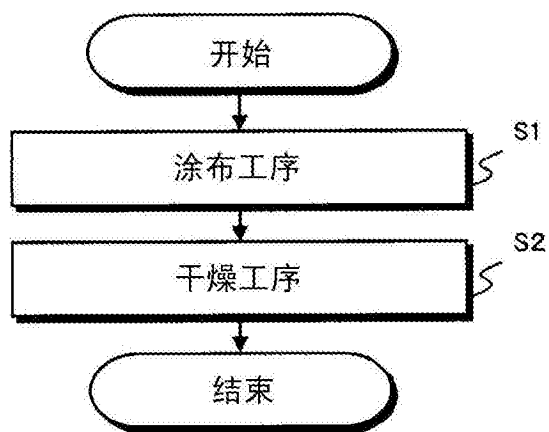


图4

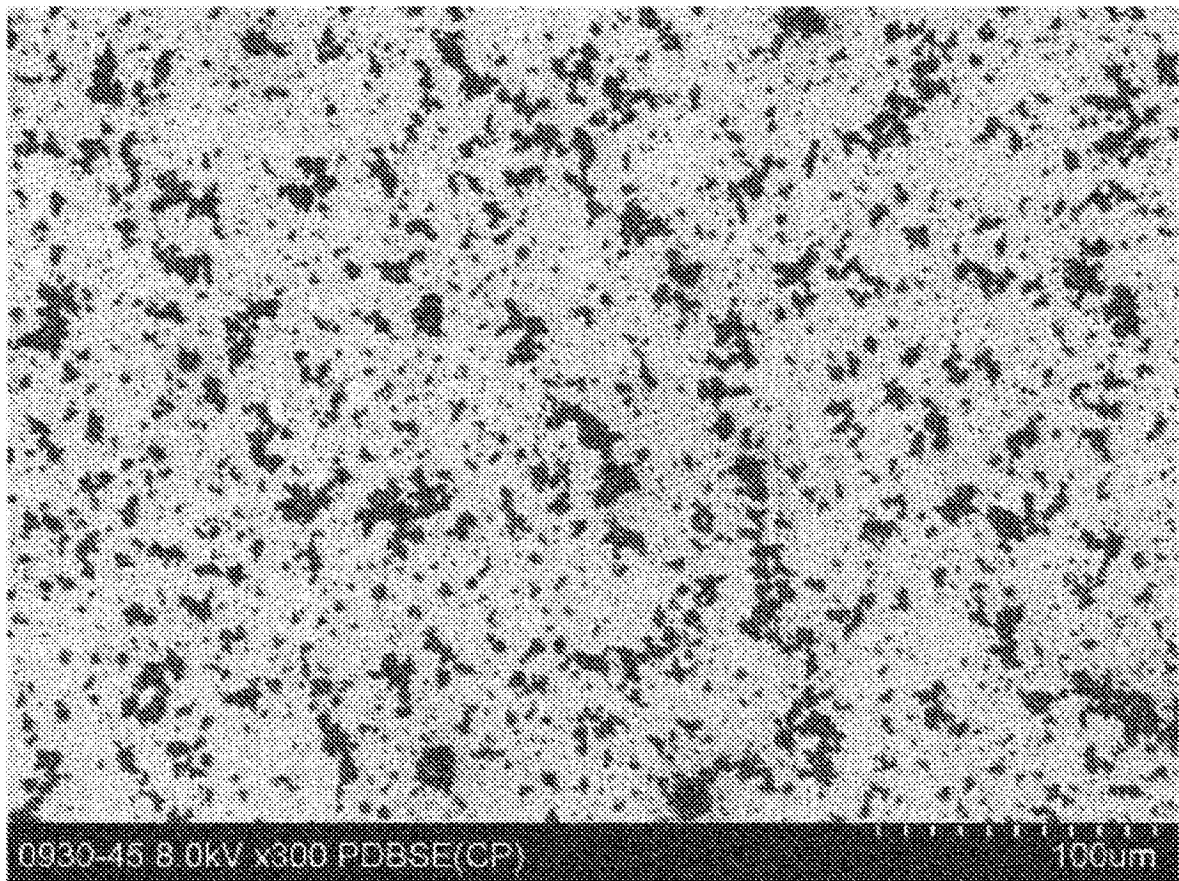


图5

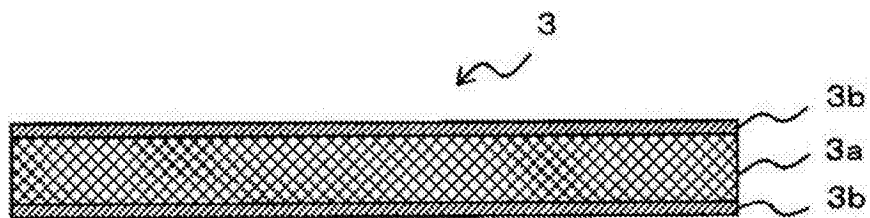


图6