



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114142031 A

(43) 申请公布日 2022.03.04

(21) 申请号 202010920312.X

(22) 申请日 2020.09.04

(71) 申请人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

申请人 大金氟化工(中国)有限公司

(72) 发明人 新井佳奈子 矢野辽一 四元佑树

刘培琦 张恩浩

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

公司 11127

代理人 崔立宇 褚瑶杨

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

权利要求书1页 说明书24页

(54) 发明名称

电极合剂、二次电池以及组合物

(57) 摘要

[课题]提供一种电极合剂、二次电池以及组合物,其粘度不易上升、并且能够形成对于集电体的密合性和柔软性优异的电极合剂层,能够形成具有充分的负载特性的二次电池。[解决方法]提供一种电极合剂,其含有电极活性物质、有机溶剂、粘合剂和添加剂,上述粘合剂含有含氟共聚物,该含氟共聚物含有偏二氟乙烯单元和氟化单体单元(但不包括偏二氟乙烯单元),上述添加剂为具有以下重复单元: $-\text{[CH}_2\text{-CHR]}-$ (在上述重复单元中,R表示链状或环状酰胺基、腈基或碳原子数1~4的烷基这样的取代基,其中,该烷基的至少一个氢原子被链状或环状酰胺基或腈基所取代)的聚合物材料,上述粘合剂的含量相对于上述电极活性物质100质量份为0.1质量份~1.6质量份,上述添加剂的含量相对于上述电极活性物质100质量份为0.001质量份~0.2质量份。

1. 一种电极合剂，
其含有电极活性物质、有机溶剂、粘合剂及添加剂，
所述粘合剂含有含氟共聚物，该含氟共聚物含有偏二氟乙烯单元和氟化单体单元，但所述氟化单体单元不包括偏二氟乙烯单元，
所述添加剂为具有以下重复单元的聚合物材料，
- $[\text{CH}_2\text{-CHR}]$ -
在上述重复单元中，R表示链状或环状酰胺基、腈基或碳原子数1~4的烷基这样的取代基，其中，该烷基的至少一个氢原子被链状或环状酰胺基或腈基所取代，
所述粘合剂的含量相对于所述电极活性物质100质量份为0.1质量份~1.6质量份，
所述添加剂的含量相对于所述电极活性物质100质量份为0.001质量份~0.2质量份。
2. 如权利要求1所述的电极合剂，其中，所述氟化单体单元为选自由四氟乙烯单元、三氟氯乙烯单元、氟代烷基乙烯基醚单元及六氟丙烯单元组成的组中的至少一种。
3. 如权利要求1或2所述的电极合剂，其中，相对于全部单体单元，所述偏二氟乙烯单元的含量为50.0摩尔%~99.0摩尔%。
4. 如权利要求1~3中任一项所述的电极合剂，其中，所述添加剂为选自由聚乙烯吡咯烷酮及聚丙烯腈组成的组中的至少一种。
5. 如权利要求1~4中任一项所述的电极合剂，其中，所述添加剂为聚乙烯吡咯烷酮。
6. 如权利要求1~5中任一项所述的电极合剂，其中，所述电极活性物质为选自由含锂的过渡金属复合氧化物及含锂的过渡金属磷酸化合物组成的组中的至少一种。
7. 一种电极，其具备：
集电体；以及
电极合剂层，所述电极合剂层设置在所述集电体的单面或两面，并由权利要求1~6中任一项所述的电极合剂形成。
8. 一种二次电池，其具备权利要求7所述的电极。
9. 一种组合物，其含有：
含氟共聚物，其含有偏二氟乙烯单元和四氟乙烯单元；以及
作为添加剂的聚合物材料，其具有以下重复单元：
- $[\text{CH}_2\text{-CHR}]$ -
在上述重复单元中，R表示链状或环状酰胺基、腈基或碳原子数1~4的烷基这样的取代基，其中，该烷基的至少一个氢原子被链状或环状酰胺基或腈基所取代。
10. 如权利要求9所述的组合物，其中，所述偏二氟乙烯单元的含量相对于全部单体单元为50.0摩尔%~99.0摩尔%。
11. 如权利要求9或10所述的组合物，其中，所述含氟共聚物(a)与所述添加剂(b)的质量比a/b为1/99~99/1。
12. 如权利要求9~11中任一项所述的组合物，其还含有有机溶剂。

电极合剂、二次电池以及组合物

技术领域

[0001] 本公开涉及电极合剂、二次电池以及组合物。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池等非水电解液二次电池因高电压、高能量密度、自放电少、记忆效应少、能够超轻量化等理由,已被用于笔记本电脑、移动电话、智能手机、平板电脑、超级本等小型且适于携带的电气/电子设备等,并且作为用途广泛的电源正在被实用化到汽车用等驱动用车载电源或固定用大型电源等。

[0003] 作为用于形成这样的非水电解液二次电池所具备的电极的电极合剂,例如,在专利文献1中记载了一种电极合剂,其是特征在于包含粘合剂组合物、溶剂和电极活性物质的电极合剂,其特征是,上述粘合剂组合物包含偏二氟乙烯聚合物和聚合物添加剂,上述偏二氟乙烯聚合物包含偏二氟乙烯共聚物,该偏二氟乙烯共聚物包含来自偏二氟乙烯的结构单元和来自三氟氯乙烯的结构单元,上述聚合物添加剂为具有以下重复单元的聚合物材料,

[0004] $-[\text{CH}_2-\text{CHR}]-$ 。

[0005] (在上述重复单元中,R表示链状或环状酰胺基、腈基、羟基、含酯的基团、或碳原子数1~4的烷基这样的取代基,该烷基的至少一个氢原子被链状或环状酰胺基、腈基或羟基所取代。)

[0006] 另外,在专利文献2中记载了一种锂二次电池用正极,其特征是,其是通过下述工序制造的,即,使用聚乙烯吡咯烷酮作为分散剂,利用高压喷射式研磨机使作为导电助剂的炭黑分散在溶剂中而制备含炭黑分散液,将所得到的含炭黑分散液至少与含有锂的正极活性物质混合而制备正极涂膜形成用涂料,将所得到的正极涂膜形成用涂料涂布在集电体上并进行干燥。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:国际公开第2019/167322号

[0010] 专利文献2:日本特开2004-281096号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 本公开的目的在于提供一种电极合剂,其粘度不易上升、并且能够形成对于集电体的密合性和柔软性优异的电极合剂层,并能够形成具有充分的负载特性的二次电池。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 根据本公开,提供一种电极合剂,其含有电极活性物质、有机溶剂、粘合剂及添加剂,上述粘合剂含有含氟共聚物,该含氟共聚物含有偏二氟乙烯单元及氟化单体单元(但不包括偏二氟乙烯单元),上述添加剂为具有以下重复单元的聚合物材料,

[0015] $-\text{[CH}_2\text{-CHR]}-$

[0016] (在上述重复单元中,R表示链状或环状酰胺基、腈基或碳原子数1~4的烷基这样的取代基,其中,该烷基的至少一个氢原子被链状或环状酰胺基或腈基所取代),上述粘合剂的含量相对于上述电极活性物质100质量份为0.1质量份~1.6质量份,上述添加剂的含量相对于上述电极活性物质100质量份为0.001质量份~0.2质量份。

[0017] 在本公开的电极合剂中,上述含氟共聚物的上述氟化单体单元优选为选自由四氟乙烯单元、三氟氯乙烯单元、氟代烷基乙烯基醚单元和六氟丙烯单元组成的组中的至少一种。

[0018] 在本公开的电极合剂中,上述含氟共聚物的上述偏二氟乙烯单元的含量相对于全部单体单元优选为50.0摩尔%~99.0摩尔%。

[0019] 在本公开的电极合剂中,上述添加剂优选为选自由聚乙烯吡咯烷酮和聚丙烯腈组成的组中的至少一种,更优选为聚乙烯吡咯烷酮。

[0020] 在本公开的电极合剂中,上述添加剂的数均分子量优选为10000~500000。

[0021] 在本公开的电极合剂中,上述电极活性物质优选为选自由含锂的过渡金属复合氧化物及含锂的过渡金属磷酸化合物组成的组中的至少一种。

[0022] 另外,根据本公开,提供一种电极,其具备:集电体;和电极合剂层,所述电极合剂层设置在上述集电体的单面或两面,并由上述电极合剂形成。

[0023] 另外,根据本公开,提供具备上述电极的二次电池。

[0024] 另外,根据本公开,提供一种组合物,其含有:

[0025] 含氟共聚物,其含有偏二氟乙烯单元和四氟乙烯单元;以及

[0026] 作为添加剂的聚合物材料,其具有以下重复单元:

[0027] $-\text{[CH}_2\text{-CHR]}-$

[0028] (在上述重复单元中,R表示链状或环状酰胺基、腈基或碳原子数1~4的烷基这样的取代基,其中,该烷基的至少一个氢原子被链状或环状酰胺基或腈基所取代)。

[0029] 在本公开的组合物中,上述含氟共聚物的上述偏二氟乙烯单元的含量相对于全部单体单元优选为50.0摩尔%~99.0摩尔%。

[0030] 在本公开的组合物中,上述含氟共聚物(a)与上述添加剂(b)的质量比(a/b)优选为1/99~99/1。

[0031] 本公开的组合物优选还含有有机溶剂。

[0032] 发明效果

[0033] 根据本公开,能够提供一种电极合剂,其粘度不易上升、并且能够形成对于集电体的密合性和柔软性优异的电极合剂层,并能够形成具有充分的负载特性的二次电池。

具体实施方式

[0034] 以下,详细说明本公开的具体实施方式,但本发明并不限于以下的实施方式。

[0035] 本公开的电极合剂含有电极活性物质、有机溶剂、粘合剂以及添加剂。

[0036] <电极活性物质>

[0037] 本公开的电极合剂中含有的电极活性物质可以为正极活性物质,也可以为负极活性物质。作为正极活性物质,只要能够以电化学反应方式包藏·释放锂离子就没有特别限制,因

能够提高二次电池的容量,优选锂复合氧化物、更优选锂过渡金属复合氧化物。作为上述正极活性物质,还优选含锂的过渡金属磷酸化合物。上述正极活性物质还优选为锂过渡金属复合氧化物、含锂的过渡金属磷酸化合物等含有锂和至少一种过渡金属的物质。

[0038] 作为锂过渡金属复合氧化物的过渡金属,优选V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等,作为锂过渡金属复合氧化物的具体例,可以举出LiCoO₂等锂·钴复合氧化物;LiNiO₂等锂·镍复合氧化物;LiMnO₂、LiMn₂O₄、Li₂MnO₃等锂·锰复合氧化物;将作为这些锂过渡金属复合氧化物的主体的过渡金属原子的一部分用Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si等其它金属进行置换而得到的物质等。作为上述置换而得到的物质,可以举出锂·镍·锰复合氧化物、锂·镍·钴·铝复合氧化物、锂·镍·钴·锰复合氧化物、锂·锰·铝复合氧化物、锂·钛复合氧化物等,更具体地说,可以举出LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂、LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O₂、LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂、LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂、LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂、LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂、LiMn_{1.8}Al_{0.2}O₄、LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄、Li₄Ti₅O₁₂、LiNi_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O₂等。

[0039] 作为含锂的过渡金属磷酸化合物的过渡金属,优选V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等,作为含锂的过渡金属磷酸化合物的具体例,例如可以举出LiFePO₄、Li₃Fe₂(PO₄)₃、LiFeP₂O₇等磷酸铁类;LiCoPO₄等磷酸钴类;将作为这些锂过渡金属磷酸化合物的主体的过渡金属原子的一部分用Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Si等其它金属进行置换而得到的物质等。

[0040] 作为正极活性物质,优选为选自由锂·钴复合氧化物、锂·镍复合氧化物、锂·锰复合氧化物、磷酸铁类、锂·镍·复合氧化物、锂·镍·钴·锰复合氧化物及锂·镍·钴·铝复合氧化物组成的组中的至少一种;因能够形成对于集电体的密合性更加优异的电极合剂层,更优选为选自由锂·钴复合氧化物、锂·镍复合氧化物、锂·锰复合氧化物、锂·镍·锰复合氧化物、锂·镍·钴·锰复合氧化物及锂·镍·钴·铝复合氧化物中的至少一种。

[0041] 另外,作为正极活性物质,优选为选自由LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、LiFePO₄、LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂、LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂、LiNi_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O₂、LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂、LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂、以及LiNi_{0.90}Mn_{0.05}Co_{0.05}O₂组成的组中的至少一种。

[0042] 作为含锂的过渡金属复合氧化物,其中,优选为锂·镍系复合氧化物,更优选为由通式(1):

[0043] 通式(1):Li_yNi_{1-x}M_xO₂

[0044] (式中,x为0.01≤x≤0.5,y为0.9≤y≤1.2,M表示金属原子(但不包括Ni。))表示的锂·镍系复合氧化物。如此含有大量Ni的含锂过渡金属氧化物对二次电池的高容量化有益。另外,本公开的电极合剂即使在含有大量含有Ni的含锂过渡金属氧化物作为电极活性物质的情况下,粘度也不易上升,涂布性优异。

[0045] 在通式(1)中,x是满足0.01≤x≤0.5的系数;因能够进一步得到高容量的二次电池,优选为0.05≤x≤0.4,更优选为0.10≤x≤0.3。

[0046] 在通式(1)中,作为M的金属原子,可以举出V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Al、Zn、Mg、Ga、Zr、Si等。作为M的金属原子,优选为V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Cu等过渡金属;或者上述过渡金属与Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si等其它金属的组合。

[0047] 作为通式(1)表示的锂·镍系复合氧化物,优选为选自由LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂、

$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 以及 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ 组成的组中的至少一种,更优选为选自 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 以及 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 组成的组中的至少一种。

[0048] 可以将通式(1)表示的锂·镍系复合氧化物和与其不同的正极活性物质组合使用。作为不同的正极活性物质,具体可以举出 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeP_2O_7 、 LiCoPO_4 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 等。

[0049] 另外,也可以在这些正极活性物质的表面附着与构成作为主体的正极活性物质的物质不同组成的物质,使用由此得到的正极活性物质。作为表面附着物质,可以举出氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化钙、氧化硼、氧化锶、氧化铋等氧化物;硫酸锂、硫酸钠、硫酸钾、硫酸镁、硫酸钙、硫酸铝等硫酸盐;碳酸锂、碳酸钙、碳酸镁等碳酸盐;等等。

[0050] 这些表面附着物质例如可以通过下述方法附着于正极活性物质表面:溶解或悬浮于溶剂中,浸渗添加到正极活性物质中并进行干燥的方法;将表面附着物质前体溶解或悬浮于溶剂中,浸渗添加到正极活性物质中,之后通过加热等使其反应的方法;添加到正极活性物质前体中同时进行烧制的方法;等等。

[0051] 作为表面附着物质的量,相对于正极活性物质,以质量计作为下限优选为0.1ppm以上、更优选为1ppm以上、进一步优选为10ppm以上;作为上限优选为20%以下、更优选为10%以下、进一步优选为5%以下,以这样的量进行使用。利用表面附着物质能够抑制在正极活性物质表面的非水电解液的氧化反应,能够提高电池寿命;但是,在其附着量过少的情况下,无法充分表现出其效果;在其附着量过多的情况下,会阻碍锂离子的出入,因此电阻可能会增加。

[0052] 正极活性物质颗粒的形状使用以往所使用的块状、多面体状、球状、椭圆球状、板状、针状、柱状等,其中优选的是一次颗粒凝聚形成二次颗粒而成,其二次颗粒的形状为球状或椭圆球状。通常在电化学元件中,伴随着其充放电,电极中的活性物质发生膨胀收缩,因此容易发生其应力导致的活性物质的破坏或导电通路断开等劣化。因此,与为仅一次颗粒的单一颗粒活性物质相比,一次颗粒凝聚形成二次颗粒而成的物质可缓和膨胀收缩的应力、防止劣化,因而优选。另外,与为板状等轴取向性的颗粒相比,在球状或椭圆球状的颗粒的情况下电极成型时的取向少,因此充放电时的电极的膨胀收缩也少,而且在制作电极时与导电助剂的混合中也可均匀地混合,因而优选。

[0053] 正极活性物质的振实密度通常为 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、优选为 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、进一步优选为 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、最优选为 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。若正极活性物质的振实密度小于上述下限,则在正极合剂层形成时所需要的分散介质质量增加,同时导电助剂或粘合剂的需要量增加,有时正极合剂层中的正极活性物质的填充率会受到限制、电池容量会受到限制。通过使用振实密度高的金属复合氧化物粉体,能够形成高密度的正极合剂层。振实密度通常越大越好,没有特别的上限,但是若过大则正极合剂层内的以非水电解液作为介质的锂离子的扩散成为控速,有时负载负荷特性容易降低,因此通常为 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、优选为 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0054] 关于正极活性物质的振实密度,使其通过网孔 $300\mu\text{m}$ 的筛,使试样下落到 20cm^3 的振实槽(tapping cell)中并填满槽容积,之后使用粉体密度测定器(例如Seishin Enterprise公司制造的Tap Denser)进行1000次冲程长10mm的振荡,由此时的体积和试样

的重量求出密度,将该密度定义为振实密度。

[0055] 正极活性物质的颗粒的中值径 d_{50} (一次颗粒凝聚而形成了二次颗粒的情况下为二次粒径)通常为 $0.1\mu\text{m}$ 以上、优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $1\mu\text{m}$ 以上、最优选为 $3\mu\text{m}$ 以上;通常为 $20\mu\text{m}$ 以下、优选为 $18\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $16\mu\text{m}$ 以下、最优选为 $15\mu\text{m}$ 以下。若小于上述下限,则可能得不到高堆积密度产品;若超过上限,则颗粒内的锂的扩散花费时间,因此会引起电池性能的降低,或者在电池的正极制作也即将活性物质和导电助剂、粘合剂等利用溶剂制成浆料并以薄膜状进行涂布时,有时会产生条纹等问题。此处,通过将两种以上的具有不同的中值径 d_{50} 的正极活性物质混合,还可以进一步提高正极制作时的填充性。

[0056] 需要说明的是,本公开中的中值径 d_{50} 利用公知的激光衍射/散射式粒度分布测定装置进行测定。在使用HORIBA公司制造的LA-920作为粒度分布计时,作为测定时使用的分散介质,使用 0.1 质量%六偏磷酸钠水溶液,在5分钟的超声波分散后将测定折射率设为 1.24 来进行测定。

[0057] 在一次颗粒凝聚而形成了二次颗粒的情况下,作为正极活性物质的平均一次粒径,通常为 $0.01\mu\text{m}$ 以上、优选为 $0.05\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $0.08\mu\text{m}$ 以上、最优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上;通常为 $3\mu\text{m}$ 以下、优选为 $2\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $1\mu\text{m}$ 以下、最优选为 $0.6\mu\text{m}$ 以下。若超过上述上限,则难以形成球状的二次颗粒,对粉体填充性造成不良影响,或者比表面积大幅降低,因此输出特性等电池性能降低的可能性有时会变得大。相反地,若小于上述下限,通常有时会因结晶不发达而产生充放电的可逆性差等问题。需要说明的是,一次粒径通过使用了扫描电子显微镜(SEM)的观察进行测定。具体地说,在倍率为 10000 倍的照片中,对任意的 50 个一次颗粒求出相对于水平方向的直线的一次颗粒的左右交界线所产生的切片的最长值,取平均值,由此求出一次粒径。

[0058] 正极活性物质的BET比表面积为 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上、优选为 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以上、进一步优选为 $0.4\text{m}^2/\text{g}$ 以上;为 $4.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下、优选为 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下、进一步优选为 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下。若BET比表面积小于该范围,则电池性能容易降低;若BET比表面积大于该范围,则振实密度难以提高,正极合剂层形成时的涂布性有时容易产生问题。

[0059] BET比表面积如下定义:使用表面积计(例如大仓理研制造的全自动表面积测定装置),在氮气流通下于 150°C 对试样进行30分钟预干燥,之后使用精确地调整至氮相对于大气压的相对压力值为 0.3 的氮氢混合气体,通过基于气体流动法的氮吸附BET单点法进行测定,用所得到的值定义BET比表面积。

[0060] 作为正极活性物质的制造法,使用作为无机化合物的制造法的常见方法。特别是为了制作球状或椭圆球状的活性物质而考虑了各种方法,例如可以举出下述方法:将过渡金属硝酸盐、硫酸盐等过渡金属原料物质与必要时的其它元素的原料物质溶解或粉碎分散于水等溶剂中,在搅拌下调节pH,制作球状的前体并回收,根据需要对其进行干燥,之后加入 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等Li源并在高温下烧制而得到活性物质的方法;将过渡金属硝酸盐、硫酸盐、氢氧化物、氧化物等过渡金属原料物质与必要时的其它元素的原料物质溶解或粉碎分散于水等溶剂中,利用喷雾干燥机等对其进行干燥成型,制成球状或椭圆球状的前体,向其中加入 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等Li源并在高温下烧制而得到活性物质的方法;以及将过渡金属硝酸盐、硫酸盐、氢氧化物、氧化物等过渡金属原料物质与 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等Li源、以及必要时的其它元素的原料物质溶解或粉碎分散于水等溶剂中,利用喷雾干燥机等对其

进行干燥成型,制成球状或椭圆球状的前体,在高温下对其进行烧制而得到活性物质的方法;等等。

[0061] 需要说明的是,本公开中,正极活性物质粉体可以单独使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上不同组成或不同粉体物性的正极活性物质粉体。

[0062] 作为负极活性物质,只要能够以电化学方式包藏·释放锂离子就没有特别限制,可以举出碳质材料、氧化锡或氧化硅等金属氧化物、金属复合氧化物、锂单质或锂铝合金等锂合金、Sn或Si等能够与锂形成合金的金属等。它们可以单独使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。其中,从安全性的方面出发,优选使用碳质材料或锂复合氧化物。

[0063] 作为金属复合氧化物,只要能够包藏·释放锂就没有特别限制,从高电流密度充放电特性的方面出发,优选含有钛和/或锂作为构成成分。

[0064] 作为金属复合氧化物,优选为含锂的过渡金属复合氧化物,例如,除由上述通式(1)表示的锂·镍系复合氧化物以外,还可以举出具有尖晶石结构的 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$)、具有斜方锰矿结构的 $\text{Li}_{2+y}\text{Ti}_3\text{O}_7$ ($0 \leq y \leq 3$)等钛酸锂。

[0065] 作为碳质材料,出于初期不可逆容量、高电流密度充放电特性的平衡良好的原因,优选从下述物质中选择:

[0066] (1)天然石墨;

[0067] (2)人造碳质物质以及人造石墨质物质;将碳质物质{例如天然石墨、煤炭系焦炭、石油系焦炭、煤炭系沥青、石油系沥青、或对这些沥青进行氧化处理而得到的物质、针状焦炭、沥青焦炭和将它们部分石墨化而得到的碳材、炉黑、乙炔黑、沥青系碳纤维等有机物的热分解物、能够碳化的有机物(例如软沥青至硬沥青的煤焦油沥青、或干馏液化油等煤炭系重油、常压残油、减压残油的直馏系重油、原油、石脑油等热分解时副生成的乙烯焦油等分解系石油重油、以及萘烯、十环烯、蒽、菲等芳香族烃、吩嗪或吡啶等N环化合物、噻吩、联噻吩等S环化合物、联苯、三联苯等聚苯、聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、这些物质的不溶化处理物、含氮性的聚丙烯腈、聚吡咯等有机高分子、含硫性的聚噻吩、聚苯乙烯等有机高分子、以纤维素、木质素、甘露聚糖、聚半乳糖醛酸、壳聚糖、蔗糖为代表的多糖类等天然高分子、聚苯硫醚、聚苯醚等热塑性树脂、糠醇树脂、苯酚-甲醛树脂、酰亚胺树脂等热固性树脂)和它们的碳化物、或者使能够碳化的有机物溶解于苯、甲苯、二甲苯、喹啉、正己烷等低分子有机溶剂中而得到的溶液和它们的碳化物}在 400°C 至 3200°C 的范围进行一次以上热处理而得到的碳质材料;

[0068] (3)负极合剂层由至少两种以上具有不同结晶性的碳质构成且/或具有该不同结晶性的碳质相接触的界面的碳质材料;

[0069] (4)负极合剂层由至少两种以上具有不同取向性的碳质构成且/或具有该不同取向性的碳质相接触的界面的碳质材料。

[0070] 为了增加得到的电极的容量,电极活性物质(正极活性物质或负极活性物质)的含量在电极合剂中优选为40质量%以上。

[0071] 作为本公开的正极合剂中的电极活性物质的含量,相对于正极合剂的质量,优选为96.0质量%~99.0质量%,更优选为96.5质量%~98.9质量%,进一步优选为97.0质量%~98.8质量%。

[0072] <导电助剂>

[0073] 本公开的电极合剂还优选含有导电助剂。作为导电助剂,可以举出例如乙炔黑、科琴黑等炭黑类、石墨等碳材料、碳纤维、碳纳米管、碳纳米角等。

[0074] 作为本公开的正极合剂中的导电助剂的含量,相对于正极活性物质100质量份,优选为0.01质量份~5质量份,更优选为0.05质量份~3质量份,进一步优选为0.1质量份~2质量份。

[0075] <有机溶剂>

[0076] 本公开的电极合剂还含有有机溶剂。作为有机溶剂,可以列举例如N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺等含氮系有机溶剂;丙酮、甲基乙基酮、环己酮、甲基异丁基酮等酮系溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶剂;四氢呋喃、二氧六环等醚系溶剂; β -甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、 β -正丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺、 β -正己氧基-N,N-二甲基丙酰胺等 β -烷氧基丙酰胺类;以及它们的混合溶剂等低沸点的通用有机溶剂。其中,作为溶剂,从涂布性优异的方面考虑,优选为选自由N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮和 β -烷氧基丙酰胺类组成的组中的至少一种,更优选为选自由N-甲基-2-吡咯烷酮和N,N-二甲基乙酰胺组成的组中的至少一种。

[0077] <粘合剂>

[0078] 本公开的电极合剂所含有的粘合剂含有含氟共聚物,该含氟共聚物含有偏二氟乙烯单元(VdF单元)和氟化单体单元(但不包括VdF单元)。本公开的电极合剂含有含氟共聚物作为粘合剂,且该含氟共聚物含有VdF单元和氟化单体单元,因此能够形成与集电极充分密合的电极合剂层,并且由于粘度不易上升而涂布性优异,因此能够容易地形成电极合剂层,并且能够提高电极合剂层的柔软性。

[0079] 作为氟化单体(但不包括VdF),可以举出例如四氟乙烯(TFE)、氟乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯(CTFE)、氟代烷基乙烯基醚、六氟丙烯(HFP)、(全氟烷基)乙烯、2,3,3,3-四氟丙烯以及反式-1,3,3,3-四氟丙烯。其中,由于能够进一步抑制电极合剂的粘度上升,进而能够形成对于集电极的密合性和柔软性更加优异的电极合剂层,因此优选为选自由TFE、CTFE、HFP、氟代烷基乙烯基醚和2,3,3,3-四氟丙烯组成的组中的至少一种,更优选为选自由TFE、CTFE、氟代烷基乙烯基醚和HFP组成的组中的至少一种,进一步优选为选自由TFE和HFP组成的组中的至少一种,特别优选为TFE。

[0080] 作为氟代烷基乙烯基醚(FAVE),优选为具有碳原子数1~5的氟代烷基的氟代烷基乙烯基醚,更优选为选自由全氟(甲基乙烯基醚)、全氟(乙基乙烯基醚)及全氟(丙基乙烯基醚)组成的组中的至少一种。

[0081] 氟化单体单元(但不包括VdF单元)可以具有极性基团,也可以不具有极性基团。

[0082] 作为含氟共聚物的VdF单元的含量,由于能够进一步抑制电极合剂的粘度的上升,进而能够形成对于集电极的密合性以及柔软性更加优异的电极合剂层,因此,相对于全部单体单元,优选为50.0摩尔%~99.0摩尔%,更优选为57.0摩尔%以上,进一步优选为60.0摩尔%以上,特别优选为63.0摩尔%以上;更优选为97.0摩尔%以下,进一步优选为95.0摩尔%以下,特别优选为90.0摩尔%以下,最优选为85.0摩尔%以下。

[0083] 含氟共聚物的氟化单体单元(但不包括VdF单元)的含量相对于全部单体单元优选为1.0摩尔%以上,更优选为3.0摩尔%以上,进一步优选为5.0摩尔%以上,特别优选为10.0摩尔%以上,最优选为15.0摩尔%以上;优选为50.0摩尔%以下,更优选为43.0摩尔%

以下,进一步优选为40.0摩尔%以下,特别优选为37.0摩尔%以下。

[0084] 在本发明中,含氟共聚物的组成例如可以通过¹⁹F-NMR测定来测定。

[0085] 含氟共聚物还可以含有非氟化单体单元。作为上述非氟化单体,可以举出乙烯、丙烯等不具有极性基团的非氟化单体、具有极性基团的非氟化单体(以下有时称为含极性基团的单体)等。

[0086] 作为非氟化单体,使用具有极性基团的非氟化单体时,向含氟共聚物中导入极性基团,由此,可得到电极合剂层与集电体的更加优异的密合性。作为含氟共聚物可具有的极性基团,优选为选自由含羰基的基团、环氧基、羟基、磺酸基、硫酸基、磷酸基、氨基、酰胺基和烷氧基组成的组中的至少一种,更优选为选自由含羰基的基团、环氧基和羟基组成的组中的至少一种,进一步优选为含羰基的基团。上述羟基中不包含构成上述含羰基的基团的一部分的羟基。另外,上述氨基是从氨、伯胺或仲胺中除去氢后的1价官能团。

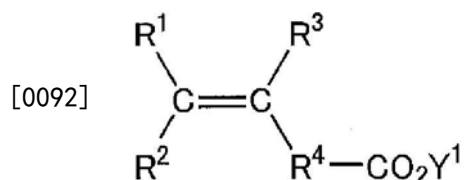
[0087] 上述含羰基的基团是指具有羰基(-C(=O)-)的官能团。作为上述含羰基的基团,优选为由通式:-COOR(R表示氢原子、烷基或羟烷基)表示的基团或羧酸酐基。作为烷基和羟烷基的碳原子数,优选为1~16,更优选为1~6,进一步优选为1~3。作为由通式:-COOR表示的基团,具体可以举出-COOCH₂CH₂OH、-COOCH₂CH(CH₃)OH、-COOCH(CH₃)CH₂OH、-COOH、-COOCH₃、-COOC₂H₅等。由通式:-COOR表示的基团为-COOH或包含-COOH的情况下,-COOH可以为羧酸金属盐、羧酸铵盐等羧酸盐。

[0088] 另外,作为上述含羰基的基团,优选通式:-X-COOR(X的主链由原子数2~15构成,由X表示的原子团的分子量为350以下。R表示氢原子、烷基或羟烷基)表示的基团。作为烷基和羟烷基的碳原子数,优选为1~16,更优选为1~6,进一步优选为1~3。

[0089] 作为上述酰胺基,优选为由通式:-CO-NRR'(R及R'独立地表示氢原子或者取代或未取代的烷基。)表示的基团、或由通式:-CO-NR''-(R''表示氢原子、取代或未取代的烷基或者取代或未取代的苯基。)表示的键。

[0090] 作为上述含极性基团的单体,可以举出:丙烯酸羟基乙酯、丙烯酸2-羟基丙酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯;亚甲基丙二酸二甲酯等亚烷基丙二酸酯;乙烯基羧基甲基醚、乙烯基羧基乙基醚等乙烯基羧基烷基醚;丙烯酸-2-羧基乙酯、甲基丙烯酸-2-羧基乙酯等(甲基)丙烯酸羧基烷基酯;丙烯酰氧基乙基琥珀酸酯、丙烯酰氧基丙基琥珀酸酯、甲基丙烯酰氧基乙基琥珀酸酯、丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸酯、甲基丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸酯等(甲基)丙烯酰氧基烷基二羧酸酯;马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、柠康酸单甲酯、柠康酸单乙酯等不饱和二元酸的单酯;由通式(2):

[0091] [化1]



[0093] (式中,R¹~R³独立地表示氢原子或碳原子数1~8的烃基。R⁴表示单键或碳原子数1~8的烃基。Y¹表示无机阳离子和/或有机阳离子。)表示的单体(2);等等。

[0094] 作为含氟共聚物可含有的上述含极性基团的单体单元,优选为基于由通式(2)表示的单体(2)的单元。

[0095] 在通式(2)中, Y^1 表示无机阳离子和/或有机阳离子。作为无机阳离子,可以举出H、Li、Na、K、Mg、Ca、Al、Fe等阳离子。作为有机阳离子,可以举出 NH_4 、 NH_3R^5 、 $NH_2R^5_2$ 、 NHR^5_3 、 NR^5_4 (R^5 独立地表示碳原子数1~4的烷基。)等阳离子。作为 Y^1 ,优选为H、Li、Na、K、Mg、Ca、Al、 NH_4 ,更优选为H、Li、Na、K、Mg、Al、 NH_4 ,进一步优选为H、Li、Al、 NH_4 ,特别优选为H。需要说明的是,为了方便,无机阳离子及有机阳离子的具体例的记载省略了符号及价数。

[0096] 通式(2)中, R^1 ~ R^3 独立地表示氢原子或碳原子数1~8的烃基。上述烃基为1价的烃基。上述烃基的碳原子数优选为4以下。作为上述烃基,可以举出上述碳原子数的烷基、烯基、炔基等,优选为甲基或乙基。 R^1 和 R^2 独立地优选为氢原子、甲基或乙基, R^3 优选为氢原子或甲基。

[0097] 通式(2)中, R^4 表示单键或碳原子数1~8的烃基。上述烃基为2价的烃基。上述烃基的碳原子数优选为4以下。作为上述烃基,可以举出上述碳原子数的亚烷基、亚烯基等,其中,优选为选自由亚甲基、亚乙基、乙叉基、丙叉基以及异丙叉基组成的组中的至少一种,更优选为亚甲基。

[0098] 作为单体(2),优选为选自由(甲基)丙烯酸及其盐、乙烯基乙酸(3-丁烯酸)及其盐、3-戊烯酸及其盐、4-戊烯酸及其盐、3-己烯酸及其盐、4-己烯酸及其盐、以及5-己烯酸及其盐组成的组中的至少一种,更优选为选自由3-丁烯酸及其盐以及4-戊烯酸及其盐组成的组中的至少一种。

[0099] 含氟共聚物的上述含极性基团的单体单元的含量相对于全部单体单元优选为0.05摩尔%~2.0摩尔%,更优选为0.10摩尔%以上,进一步优选为0.25摩尔%以上,特别优选为0.40摩尔%以上;更优选为1.5摩尔%以下。

[0100] 在本发明中,含氟共聚物中的含极性基团的单体单元的含量例如在极性基团为羧酸等酸基的情况下可以通过酸基的酸-碱滴定来测定。

[0101] 作为含氟共聚物,可以举出例如VdF/TFE共聚物、VdF/HFP共聚物、VdF/TFE/HFP共聚物、VdF/2,3,3,3-四氟丙烯共聚物、VdF/TFE/2,3,3,3-四氟丙烯共聚物、VdF/TFE/(甲基)丙烯酸共聚物、VdF/HFP/(甲基)丙烯酸共聚物、VdF/CTFE共聚物、VdF/TFE/4-戊烯酸共聚物、VdF/TFE/3-丁烯酸共聚物、VdF/TFE/HFP/(甲基)丙烯酸共聚物、VdF/TFE/HFP/4-戊烯酸共聚物、VdF/TFE/HFP/3-丁烯酸共聚物、VdF/TFE/丙烯酸-2-羧基乙酯共聚物、VdF/TFE/HFP/丙烯酸-2-羧基乙酯共聚物、VdF/TFE/丙烯酰氧基乙基琥珀酸共聚物、VdF/TFE/HFP/丙烯酰氧基乙基琥珀酸共聚物、VdF/FAVE共聚物、VdF/FAVE/(甲基)丙烯酸共聚物、VdF/FAVE/丙烯酸-2-羧基乙酯共聚物;等等。

[0102] 作为含氟共聚物,优选为仅由VdF单元、TFE单元和任意的非氟化单体单元构成的含氟共聚物。

[0103] 含氟共聚物含有VdF单元及TFE单元时,VdF单元与TFE单元的摩尔比(VdF单元/TFE单元)优选为50/50~99/1,更优选为57/43~97/3,进一步优选为60/40~95/5,特别优选为63/37~90/10,最优选为63/37~85/15。

[0104] 含氟共聚物的重均分子量(聚苯乙烯换算)优选为50000~3000000,更优选为80000以上,进一步优选为100000以上,特别优选为200000以上,更优选为2400000以下,进一步优选为2200000以下,特别优选为2000000以下。上述重均分子量可以通过凝胶渗透色谱法(GPC)使用二甲基甲酰胺作为溶剂在50℃下进行测定。

[0105] 含氟共聚物的数均分子量(聚苯乙烯换算)优选为20000~1500000,更优选为40000以上,进一步优选为70000以上,特别优选为140000以上,更优选为1400000以下,进一步优选为1200000以下,特别优选为1100000以下。上述数均分子量可以通过凝胶渗透色谱法(GPC)使用二甲基甲酰胺作为溶剂在50℃下进行测定。

[0106] 含氟共聚物的熔点优选为100℃~170℃,更优选为110℃~165℃,进一步优选为120℃~163℃。上述熔点如下求得:使用差示扫描热量测定(DSC)装置,以10℃/分钟的速度从30℃升温至220℃,之后以10℃/分钟下降至30℃,再次以10℃/分钟的速度升温至220℃,作为与此时的熔解热曲线的极大值相对的温度而求出。

[0107] 含氟共聚物的断裂伸长率优选为100%以上。上述断裂伸长率更优选为200%以上,进一步优选为300%以上。

[0108] 上述断裂伸长率可以利用以下的方法进行测定。即,按照浓度为10质量%~20质量%的方式使含氟共聚物溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,得到含氟共聚物溶液,将该含氟共聚物溶液流延到玻璃板上,在100℃干燥12小时,进而在真空下于100℃干燥12小时,得到厚度为50μm~100μm的膜。将该膜冲切成哑铃形,利用万能测试机(Autograph)测定25℃的断裂伸长率。

[0109] 含氟共聚物优选在30℃的储能模量为1100MPa以下、且在60℃的储能模量为500MPa以下。

[0110] 含氟共聚物在30℃的储能模量更优选为800MPa以下,进一步优选为600MPa以下。

[0111] 含氟共聚物在60℃的储能模量更优选为350MPa以下。

[0112] 含氟共聚物在30℃的储能模量优选为100MPa以上,更优选为150MPa以上,进一步优选为200MPa以上。

[0113] 含氟共聚物在60℃的储能模量优选为50MPa以上,更优选为80MPa以上,进一步优选为130MPa以上。

[0114] 储能模量为如下得到的测定值:对于长度30mm、宽度5mm、厚度50μm~100μm的样品,利用IT Keisokuseigy公司制造的动态粘弹性装置DVA220,通过动态粘弹性测定在拉伸模式、夹持宽度20mm、测定温度-30℃至160℃、升温速度2℃/min、频率1Hz的条件下测定时的在30℃以及60℃的测定值。

[0115] 测定样品可以如下制作:例如,按照浓度为10质量%~20质量%的方式使含氟共聚物溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中而得到含氟共聚物溶液,将该含氟共聚物溶液流延到玻璃板上,在100℃干燥12小时,进而在真空下于100℃干燥12小时,将所得到的成厚度50μm~100μm的膜切割为长度30mm、宽度5mm,由此可以制作测定样品。

[0116] 含氟共聚物在60℃的电解液中浸渍1星期后的重量增加率优选为250质量%以下,更优选为200质量%以下。作为在60℃的电解液中浸渍1星期后的含氟共聚物的重量增加率,进一步优选为180质量%以下,特别优选为160质量%以下,也可以为105质量%以上。

[0117] 上述重量增加率可以通过以下的方法求得。

[0118] 将含氟共聚物的NMP溶液(8质量%)流延到玻璃制皿上,在100℃进行12小时真空干燥,由此制作含氟共聚物的厚度200μm膜。将所得到的膜冲切成6mmΦ的尺寸,放入装有电解液(将LiPF₆以1M浓度溶解在碳酸亚乙酯/碳酸甲乙酯的3/7(体积比)的溶剂中而得到的溶液)的样品瓶中,在60℃静置1星期后,求出重量增加率。

[0119] 本公开的电极合剂所含有的粘合剂优选还含有聚偏二氟乙烯(PVdF)。通过使用含氟共聚物和PVdF作为粘合剂,可以进一步抑制电极合剂的粘度上升,并且可以形成对于集电体的密合性和柔软性更加优异的电极合剂层。

[0120] 聚偏二氟乙烯(PVdF)是含有基于偏二氟乙烯(VdF)的单元(以下称为VdF单元)的聚合物,既可以是仅由VdF单元构成的VdF均聚物,也可以是含有VdF单元和基于能够与VdF共聚的单体的单元的聚合物。

[0121] 在上述PVdF中,作为能够与VdF共聚的单体,优选为与四氟乙烯(TFE)不同的单体。即,PVdF优选不含有TFE单元。

[0122] 在上述PVdF中,作为能够与VdF共聚的单体,可以举出氟化单体、非氟化单体等,优选为氟化单体。作为上述氟化单体,可以举出氟乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯(CTFE)、氟代烷基乙烯基醚、六氟丙烯(HFP)、(全氟烷基)乙烯、2,3,3,3-四氟丙烯、反式-1,3,3,3-四氟丙烯等。作为上述非氟化单体,可以举出乙烯、丙烯等。

[0123] 在上述PVdF中,作为能够与VdF共聚的单体,优选为选自由CTFE、氟代烷基乙烯基醚、HFP和2,3,3,3-四氟丙烯组成的组中的至少一种氟化单体,更优选为选自由CTFE、HFP和氟代烷基乙烯基醚组成的组中的至少一种氟化单体。

[0124] 在PVdF中,能够与VdF共聚的单体单元的含量相对于全部单体单元优选为0~5.0摩尔%,更优选为0~3.0摩尔%,进一步优选为0~1.0摩尔%。在PVdF中,能够与VdF共聚的氟化单体单元的含量相对于全部单体单元优选小于5.0摩尔%,更优选小于3.0摩尔%,进一步优选小于1.0摩尔%。

[0125] PVdF的VdF单元的含量相对于全部单体单元优选为95.0摩尔%以上,更优选为97.0摩尔%以上,进一步优选为99.0摩尔%以上。另外,PVdF的VdF单元的含量相对于全部单体单元优选为超过95.0摩尔%,更优选超过97.0摩尔%,进一步优选超过99.0摩尔%。

[0126] 另外,PVdF的VdF单元的含量相对于全部单体单元优选为95.0摩尔%~99.999摩尔%,更优选为97.0摩尔%以上,进一步优选为98.5摩尔%以上,更优选为99.99摩尔%以下,进一步优选为99.90摩尔%以下。

[0127] 在本发明中,PVdF的组成例如能够通过¹⁹F-NMR测定来测定。

[0128] 上述PVdF也可以具有极性基团。作为粘合剂,通过使用具有含氟共聚物及具有极性基团的PVdF,从而可以形成柔软性及对于集电体的密合性更加优异的电极合剂层。

[0129] 作为上述极性基团,只要是具有极性的官能团就没有特别限定,由于能够使电极合剂层对于集电体的密合性更加优异,因此优选为选自由含羰基的基团、环氧基、羟基、磺酸基、硫酸基、磷酸基、氨基、酰胺基以及烷氧基组成的组中的至少一种,更优选为选自由含羰基的基团、环氧基以及羟基组成的组中的至少一种,进一步优选为含羰基的基团。上述羟基中不包括构成上述含羰基的基团的一部分的羟基。另外,上述氨基是从氨、伯胺或仲胺中除去氢后的1价官能团。

[0130] 上述含羰基的基团是指具有羰基(-C(=O)-)的官能团。作为上述含羰基的基团,由于能够使电极合剂层对于集电体的密合性更加优异,因此优选为由通式:-COOR(R表示氢原子、烷基或羟烷基)表示的基团或羧酸酐基,更优选为由通式:-COOR表示的基团。作为烷基和羟烷基的碳原子数,优选为1~16,更优选为1~6,进一步优选为1~3。作为由通式:-COOR表示的基团,具体可以举出-COOCH₂CH₂OH、-COOCH₂CH(CH₃)OH、-COOCH(CH₃)CH₂OH、-

COOH、-COOCH₃、-COOC₂H₅等。由通式：-COOR表示的基团为-COOH或包含-COOH的情况下，-COOH可以为羧酸金属盐、羧酸铵盐等羧酸盐。

[0131] 另外，作为上述含羰基的基团，优选通式：-X-COOR (X的主链由原子数2~15构成，由X表示的原子团的分子量为350以下。R表示氢原子、烷基或羟烷基)表示的基团。作为烷基和羟烷基的碳原子数，优选为1~16，更优选为1~6，进一步优选为1~3。

[0132] 作为上述酰胺基，优选为由通式：-CO-NRR' (R及R'独立地表示氢原子或者取代或未取代的烷基。)表示的基团、或由通式：-CO-NR'' (R''表示氢原子、取代或未取代的烷基或者取代或未取代的苯基。)表示的键。

[0133] 上述极性基团可以通过使VdF与上述具有极性基团的单体(以下称为含极性基团的单体)聚合而导入至PVdF，也可以通过使PVdF与上述具有极性基团的化合物反应而导入PVdF，但从生产率的观点出发，优选使VdF与上述含极性基团的单体聚合。

[0134] 当使VdF和上述含极性基团的单体聚合时，可得到含有VdF单元和含极性基团的单体单元的PVdF。即，由于能够使电极合剂层对于集电体的密合性更加优异，因此PVdF优选含有上述含极性基团的单体单元。上述含极性基团的单体单元的含量相对于全部单体单元优选为0.001摩尔%~5.0摩尔%，更优选为0.01摩尔%~3.0摩尔%，进一步优选为0.10摩尔%~1.5摩尔%。

[0135] 在本公开中，PVdF中的含极性基团的单体单元的含量例如在极性基团为羧酸等酸基的情况下可以通过酸基的酸-碱滴定法来测定。

[0136] 作为上述含极性基团的单体，可以举出：丙烯酸羟基乙酯、丙烯酸2-羟基丙酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯；(甲基)丙烯酸、巴豆酸、乙烯基乙酸(3-丁烯酸)、3-戊烯酸、4-戊烯酸、3-己烯酸、4-庚烯酸等不饱和一元酸；马来酸、马来酸酐、柠康酸、柠康酸酐等不饱和二元酸；亚甲基丙二酸二甲酯等亚烷基丙二酸酯；乙烯基羧基甲基醚、乙烯基羧基乙基醚等乙烯基羧基烷基醚；丙烯酸-2-羧基乙酯、甲基丙烯酸-2-羧基乙酯等(甲基)丙烯酸羧基烷基酯；丙烯酰氧基乙基琥珀酸酯、甲基丙烯酰氧基乙基琥珀酸酯、丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸酯、丙烯酰氧基丙基琥珀酸酯、甲基丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸酯等(甲基)丙烯酰氧基烷基二羧酸酯；马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、柠康酸单甲酯、柠康酸单乙酯等不饱和二元酸的单酯；等等。

[0137] 在使PVdF与上述具有极性基团的化合物反应而将上述极性基团导入至PVdF时，作为上述具有极性基团的化合物，可以使用上述含极性基团的单体、或具有与PVdF反应性的基团和水解性基团的硅烷系偶联剂或钛酸酯系偶联剂。作为上述水解性基团，优选为烷氧基。在使用偶联剂的情况下，通过与在溶剂中溶解或溶胀的PVdF反应，从而能够加成于PVdF。

[0138] 作为PVdF，还可以使用将PVdF用碱进行部分脱氟化氢处理后使部分脱氟化氢处理后的PVdF与氧化剂进一步反应而得的PVdF。作为上述氧化剂，可以举出过氧化氢、次氯酸盐、卤化钡、卤化铬、高锰酸碱金属、过氧化物、过氧化烷基、过硫酸烷基等。

[0139] 由于能够进一步抑制电极合剂的粘度的上升，进而能够形成对于集电体的密合性以及柔软性更加优异的电极合剂层，因此PVdF的重均分子量(聚苯乙烯换算)优选为50000~3000000，更优选为80000以上，进一步优选为100000以上，特别优选为200000以上，更优选为2400000以下，进一步优选为2200000以下，特别优选为2000000以下。重均分子量可以

利用凝胶渗透色谱法 (GPC) 使用N,N-二甲基甲酰胺作为溶剂在50℃下进行测定。另外,由于能够进一步抑制电极合剂的粘度的上升,进而能够形成对于集电体的密合性和柔软性更加优异的电极合剂层,因此PVdF的重均分子量可以为1000000以上,也可以为1500000以上。

[0140] 由于能够进一步抑制电极合剂的粘度的上升,进而能够形成对于集电体的密合性以及柔软性更加优异的电极合剂层,因此PVdF的数均分子量(聚苯乙烯换算)优选为20000~1500000,更优选为40000以上,进一步优选为70000以上,特别优选为140000以上,更优选为1400000以下,进一步优选为1200000以下,特别优选为1100000以下。数均分子量可以通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 使用二甲基甲酰胺作为溶剂在50℃下进行测定。

[0141] PVdF的熔点优选为100℃~240℃。上述熔点可以如下求得:使用差示扫描热量测定 (DSC) 装置,以10℃/分钟的速度升温,作为与此时的熔解热曲线的极大值相对的温度而求出。

[0142] PVdF可以通过现有公知的方法来制造,例如适当混合VdF和上述含极性基团的单体、聚合引发剂等添加剂而进行溶液聚合、悬浮聚合等。

[0143] PVdF在30℃下的储能模量优选为2000MPa以下,更优选为1800MPa以下。

[0144] PVdF在60℃下的储能模量优选为1500MPa以下,更优选为1300MPa以下。

[0145] PVdF在30℃下的储能模量优选为1000MPa以上,更优选为1100MPa以上。

[0146] PVdF在60℃下的储能模量优选为600MPa以上,更优选为700MPa以上。

[0147] PVdF的储能模量可以通过与含氟共聚物的储能模量相同的方法来测量。

[0148] 由于能够进一步抑制电极合剂的粘度的上升,进而能够形成对于集电体的密合性和柔软性更加优异的电极合剂层,因此粘合剂中的PVdF和含氟共聚物的质量比 (PVdF/含氟共聚物) 优选为99/1~1/99,更优选为97/3~10/90,进一步优选为95/5~40/60,最优选为90/10~50/50。

[0149] 除了PVdF和含氟共聚物以外,粘合剂还可以含有其它聚合物。作为其它聚合物,可以举出聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚碳酸酯、苯乙烯橡胶、丁二烯橡胶等。

[0150] 作为粘合剂中的含氟共聚物的含量,由于可以进一步抑制电极合剂的粘度的上升,进而可以形成对于集电体的密合性和柔软性更加优异的电极合剂层,因此,相对于粘合剂的质量,优选为1质量%以上,更优选为3质量%以上,进一步优选为5质量%以上,特别优选为10质量%以上,最优选为15质量%以上;可以为100质量%以下。

[0151] 作为电极合剂中的粘合剂的含量,由于可以进一步抑制电极合剂的粘度的上升,进而可以形成对于集电体的密合性和柔软性更加优异的电极合剂层,因此,相对于电极活性物质100质量份,优选为0.1质量份~1.6质量份,更优选为0.3质量份~1.6质量份,进一步优选为0.5质量份~1.6质量份,特别优选为0.8质量份~1.5质量份,最优选为1.0质量份~1.5质量份;可以为1.0质量份以下。

[0152] (添加剂)

[0153] 本公开的电极合剂作为添加剂含有具有以下重复单元的聚合物材料,

[0154] $-\text{[CH}_2\text{-CHR]}-$

[0155] (在上述重复单元中,R表示链状或环状酰胺基、腈基或碳原子数1~4的烷基这样的取代基,其中,该烷基的至少一个氢原子被链状或环状酰胺基或腈基所取代。)本公开的

电极合剂含有添加剂,因此能够形成柔软性优异、与集电体充分密合的电极合剂层,并且粘度不易上升而涂布性优异,因此能够容易地形成电极合剂层。

[0156] 由于能够进一步抑制电极合剂的粘度上升,进而能够形成对于集电体的密合性以及柔软性更加优异的电极合剂层,因此,作为添加剂,优选为选自聚乙烯吡咯烷酮以及聚丙烯腈组成的组中的至少一种,更优选为聚乙烯吡咯烷酮。

[0157] 由于可以进一步抑制电极合剂的粘度上升,进而可以形成对于集电体的密合性以及柔软性更加优异的电极合剂层,因此,作为添加剂的数均分子量,优选为10000~500000,更优选为20000以上,进一步优选为30000以上,更优选为400000以下,进一步优选为300000以下。在本发明中,添加剂的数均分子量可以通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定。

[0158] 作为聚乙烯吡咯烷酮,只要为N-乙烯基-2-吡咯烷酮的聚合物即可,并无特别限定,可以是仅由N-乙烯基-2-吡咯烷酮形成的聚合物,也可以是N-乙烯基-2-吡咯烷酮与其它单体的共聚物,优选为仅由N-乙烯基-2-吡咯烷酮形成的聚合物或N-乙烯基-2-吡咯烷酮与非氟化单体的共聚物,更优选为仅由N-乙烯基-2-吡咯烷酮形成的聚合物。

[0159] 作为聚乙烯吡咯烷酮的数均分子量,优选为10000~500000,更优选为20000以上,进一步优选为30000以上,更优选为400000以下,进一步优选为300000以下。

[0160] 作为聚丙烯腈,只要是丙烯腈的聚合物即可,并无特别限定,可以是仅由丙烯腈构成的聚合物,也可以是丙烯腈与其它单体的共聚物,优选为仅由N-乙烯基-2-吡咯烷酮构成的聚合物或N-乙烯基-2-吡咯烷酮与非氟化单体的共聚物,更优选为仅由N-乙烯基-2-吡咯烷酮构成的聚合物。作为非氟化单体,可以举出(甲基)丙烯酸等。

[0161] 聚丙烯腈的数均分子量优选为100000~350000,更优选为130000以上,更优选为250000以下,进一步优选为220000以下。

[0162] 由于可以进一步抑制电极合剂的粘度的上升,进而可以形成对于集电体的密合性和柔软性更加优异的电极合剂层,因此,作为电极合剂中的添加剂的含量,相对于电极活性物质100质量份,优选为0.001质量份~0.2质量份,更优选为0.01质量份以上,进一步优选为0.02质量份以上,更优选为0.15质量份以下,进一步优选为0.11质量份以下。

[0163] 在本公开的电极合剂中,作为含氟共聚物(记为“含氟共聚物(a)”)与添加剂(记为“添加剂(b)”)的质量比(含氟共聚物(a)/添加剂(b)),优选为1/99~99/1,更优选为20/80以上,进一步优选为40/60以上,特别优选为60/40以上;更优选为98/2以下,进一步优选为90/10以下。

[0164] 本公开的电极合剂中的电极活性物质、粘合剂及添加剂的含量是考虑对集电体的涂布性、干燥后的薄膜形成性等来确定的。电极合剂中的电极活性物质、粘合剂及添加剂的总含量优选为50质量%~90质量%,更优选为60质量%~85质量%,进一步优选为70质量%~80质量%。本公开的电极合剂即使在以高浓度含有电极活性物质、粘合剂和添加剂的情况下,粘度也不易上升。

[0165] 本公开的电极合剂可以通过混合电极活性物质、有机溶剂、粘合剂、添加剂以及根据需要的其它成分来制备。此时,混合各成分的顺序没有特别限定。例如,可以在将粘合剂、添加剂和有机溶剂混合后,混合电极活性物质及其它成分。另外,例如,也可以通过将粘合剂的溶液或分散液喷雾到电极活性物质并干燥等方法而得到粘合剂与电极活性物质的复合材料后,将得到的复合材料与有机溶剂、添加剂及其它成分混合。

[0166] 为了能够在有机溶剂中进行迅速的溶解,粘结剂优选以平均粒径为1000 μm 以下,特别是50 μm ~350 μm 的小粒径供使用。

[0167] <组合物>

[0168] 本公开还涉及一种组合物,其含有:

[0169] 含氟共聚物,其含有偏二氟乙烯单元和四氟乙烯单元;以及

[0170] 作为添加剂的具有以下的重复单元的聚合物材料,

[0171] $-\text{[CH}_2\text{-CHR]}-$

[0172] (在上述重复单元中,R表示链状或环状酰胺基、腈基或碳原子数1~4的烷基这样的取代基,其中,该烷基的至少一个氢原子被链状或环状酰胺基或腈基所取代。)

[0173] 本公开的组合物具有上述的构成,因此在用作形成电极合剂的材料的情况下,能够容易地制造粘度不易上升的电极合剂,并且能够形成对于集电体的密合性和柔软性优异的电极合剂层,能够容易地制造可形成具有充分的负载特性的二次电池的电极合剂。

[0174] 本公开的组合物中含有的含氟共聚物除了含有VdF单元和TFE单元作为必需单体单元以外,可以为与本公开的电极合剂中含有的含氟共聚物同样的构成。另外,本公开的组合物中含有的添加剂可以为与本公开的电极合剂中含有的添加剂同样的构成。

[0175] 在本公开的组合物中,作为含氟共聚物(记为“含氟共聚物(a)”)与添加剂(记为“添加剂(b)”)的质量比(含氟共聚物(a)/添加剂(b)),优选为1/99~99/1,更优选为20/80以上,进一步优选为40/60以上,特别优选为60/40以上;更优选为98/2以下,进一步优选为90/10以下。

[0176] 本公开的组合物优选还含有聚偏二氟乙烯(PVdF)。本公开的组合物中含有的PVdF可以为与本公开的电极合剂中含有的PVdF同样的构成。

[0177] 对于本公开的组合物中的PVdF与含氟共聚物的质量比(PVdF/含氟共聚物)而言,在作为形成电极合剂的材料而使用的情况下,由于能够容易地制造粘度更加不易上升的电极合剂,并且能够容易地制造可形成对于集电体的密合性和柔软性更加优异的电极合剂层的电极合剂,因此优选为99/1~1/99,更优选为97/3~10/90,进一步优选为95/5~40/60,最优选为90/10~50/50。

[0178] 本公开的组合物优选还含有有机溶剂。本公开的组合物中含有的有机溶剂可以为与本公开的电极合剂中含有的有机溶剂同样的构成。

[0179] 作为本公开的组合物中的含氟共聚物和添加剂的含量,在用于电极合剂的制备时,由于能够容易地与电极活性物质混合、能够可靠地实现良好的均质性,因此优选为0.5质量%~50质量%,更优选为1.0质量%~30质量%。另外,作为本公开的组合物中的含氟共聚物、PVdF及添加剂的含量,由于能够容易地与电极活性物质混合、能够可靠地实现良好的均质性,因此优选为0.5质量%~50质量%,更优选为1.0质量%~30质量%。

[0180] 本公开的组合物可以适宜地作为用于制造电极合剂的材料而使用。本公开还涉及使用上述组合物得到的电极合剂。

[0181] 本公开的组合物可以为二次电池用组合物。在本公开中,二次电池用组合物包括在二次电池的正极、负极、隔膜中所使用的组合物。

[0182] 本公开的电极合剂以及组合物可适宜地用作形成二次电池的材料。本公开的电极合剂以及组合物的粘度不易上升,并且能够形成对于集电体的密合性和柔软性优异的电极

合剂层,能够形成具有充分的负载特性的二次电池,因此适合用作二次电池的电极所使用的电极合剂以及组合物。成为应用本公开的电极合剂以及组合物的对象的二次电池具备:将正极合剂保持在正极集电体上而成的正极、将负极合剂保持在负极集电体上而成的负极、以及电解液。

[0183] 本公开的电极合剂可以为二次电池用电极合剂,也可以为锂离子二次电池用电极合剂。另外,本公开的电极合剂可以为用于制作正极的正极合剂,也可以为用于制作负极的负极合剂,优选为正极合剂。由本公开的电极合剂形成的电极合剂层既可以为正极合剂层,也可以为负极合剂层。

[0184] <电极>

[0185] 本公开的电极具备集电体和电极合剂层。电极合剂层使用本公开的电极合剂而形成,既可以设置于集电体的单面,也可以设置于两面。

[0186] 本公开的电极具备使用本公开的电极合剂形成的电极合剂层,因此柔软性优异,集电体与电极合剂层充分地密合,并且能够形成电池特性优异的二次电池。

[0187] 电极合剂层的密度优选为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3\sim 5.0\text{g}/\text{cm}^3$,更优选为 $2.5\text{g}/\text{cm}^3\sim 5.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0188] 电极合剂层的密度可根据电极合剂层的质量及体积算出。

[0189] 由于可得到更高的电池特性,电极合剂层的厚度优选为 $20\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $45\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $55\mu\text{m}$ 以上,特别优选为 $60\mu\text{m}$ 以上;优选为 $170\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $150\mu\text{m}$ 以下。另外,电极合剂层的厚度可以为 $85\mu\text{m}$ 以下,也可以小于 $69\mu\text{m}$ 。

[0190] 电极合剂层的厚度可通过测微计来测定。在将电极合剂层设置于集电体的两面的情况下,本公开中的电极合剂层的厚度是每一面的厚度。

[0191] 作为本公开的电极所具备的集电体,可以举出例如铁、不锈钢、铜、铝、镍、钛等的金属箔或金属网等,其中,优选铝箔。

[0192] 本公开的电极可以通过在集电体上涂布本公开的电极合剂的制造方法而适宜地制造。也可以在涂布电极合剂后,进一步使涂膜干燥,并对所得到的干燥涂膜进行压制。

[0193] 作为电极合剂在集电体上的涂布量,优选为 $15\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上,更优选为 $17.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上;优选为 $60\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下,更优选为 $50\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下。电极合剂的涂布量为每单位面积的电极合剂的干燥重量。

[0194] <二次电池>

[0195] 另外,根据本公开,提供具备上述电极的二次电池。

[0196] 本公开的二次电池具备使用本公开的电极合剂形成的电极,因此显示出充分的负载特性,电池特性优异。

[0197] 本公开的二次电池具备正极、负极、非水电解液,优选的是,正极和负极中的一者或两者为上述电极。另外,本公开的二次电池优选正极、负极、非水电解液,优选的是,正极为上述电极。

[0198] 非水电解液没有特别限定,可以使用碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、 γ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯等公知的溶剂中的1种或2种以上。电解质也可以使用以往公知的电解质,可以使用 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、碳酸铯等。

[0199] 本公开的电极的柔软性优异,集电体与电极合剂层充分密合,并且能够形成电池

特性优异的二次电池,因此能够作为卷绕型二次电池用电极而适当地利用。另外,本公开的二次电池可以为卷绕型二次电池。

[0200] 本公开的电极作为非水电解液二次电池用途不仅在使用了以上说明的液态电解质的锂离子二次电池中是有用的,在聚合物电解质锂二次电池中也是有用的。另外,作为双电层电容器用也是有用的。

[0201] 以上,对实施方式进行了说明,但应理解为在不脱离权利要求书的宗旨及范围的情况下能够进行形态或详细的多种变更。

[0202] 实施例

[0203] 接下来,举出实验例及制作例对本公开的实施方式进行说明,但本公开并不限于该实验例及制作例。

[0204] (聚合例1)

[0205] 向容积为4升的高压釜中加入纯水1340g、甲基纤维素0.75g、全氟环丁烷(C318)1280g、VdF/TFE的摩尔比为94.3/5.7(摩尔%)的混合气体218g,调温到37°C后,追加二仲丁基过氧化二碳酸酯0.699g、甲醇6g和乙酸乙酯0.88g,追加VdF/TFE的摩尔比为85/15(摩尔%)的混合气体384g,使槽压恒定为1.4MPaG,在反应开始11小时后,对槽内进行减压,得到含氟共聚物(A-1)。

[0206] (聚合例2)

[0207] 向容积2L的高压釜中投入纯水0.6kg和甲基纤维素0.6g,充分进行氮气置换后,投入1,1,1,3,3-五氟丁烷0.57kg,将体系内保持在37°C。投入TFE/VdF=7/93摩尔比的混合气体,使槽内压力为1.5MPa。添加4-戊烯酸0.17g、过氧化二碳酸二正丙酯的50质量%甲醇溶液0.5g,引发聚合。为了保持槽内压力,供给TFE/VdF=15/85摩尔比的混合气体,至反应终止为止追加了70g的混合气体。对应于混合气体的供给连续地追加4-戊烯酸,至反应终止为止追加了0.43g。混合气体70g追加完成后,放出槽内气体,终止反应。将反应产物水洗、干燥,得到含氟共聚物(A-2)。

[0208] 示出实验例和比较例中使用的含氟共聚物和PVdF((A-1)~(A-6))以及添加剂((B-1)~(B-4))的物性。

[0209] 含氟共聚物(A-1)

[0210] VdF/TFE=83.3/16.7(摩尔%)

[0211] 溶液粘度:847mPa·s

[0212] 重均分子量:1160000

[0213] 含氟共聚物(A-2)

[0214] VdF/TFE/4-戊烯酸=81.63/17.92/0.45(摩尔%)

[0215] 溶液粘度:393mPa·s

[0216] 重均分子量:8200000

[0217] PVdF(A-3)

[0218] VdF=100(摩尔%)

[0219] 溶液粘度:2400mPa·s

[0220] 重均分子量:1800000

[0221] 含氟共聚物(A-4)

- [0222] VdF/HFP=95.0/5.0 (摩尔%)
- [0223] 溶液粘度:269mPa·s
- [0224] 重均分子量:730000
- [0225] 含氟共聚物(A-5)
- [0226] VdF/CTFE=98/2 (摩尔%)
- [0227] 溶液粘度:433mPa·s
- [0228] 重均分子量:850000
- [0229] PVdF(A-6)
- [0230] VdF/丙烯酸=99/1 (摩尔%)
- [0231] 溶液粘度:800mPa·s
- [0232] 重均分子量:1100000
- [0233] 添加剂(B-1)
- [0234] 聚乙烯吡咯烷酮(K30) (东京化成工业公司制造)
- [0235] 数均分子量:40000
- [0236] 添加剂(B-2)
- [0237] 聚乙烯吡咯烷酮(K90) (东京化成工业公司制造)
- [0238] 数均分子量:360000
- [0239] 添加剂(B-3)
- [0240] 聚丙烯腈(Sigma-Aldrich公司制造)
- [0241] 数均分子量:150000
- [0242] 添加剂(B-4)
- [0243] 聚乙烯醇(Denka公司制造)
- [0244] 聚合度:2000
- [0245] 皂化度:98.5%~99.4%
- [0246] (实验例1)
- [0247] 通过以下的方法制作了正极合剂(浆料)。称量正极活性物质(NMC811(LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂))100质量份、导电助剂乙炔黑(AB)1.54质量份、含氟共聚物(A-1)0.23质量份、PVdF(A-3)0.90质量份、以及添加剂(B-1)0.05质量份。按照含氟共聚物(A-1)、PVdF(A-3)以及添加剂(B-1)的总浓度为6质量%的方式使它们溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中后,在该溶液中加入规定量的正极活性物质和导电助剂,利用搅拌机充分地混合,可靠地实现了良好的均质性。将正极活性物质、导电助剂、含氟共聚物、PVdF及添加剂的总固体成分浓度调整为相对于浆料总质量的80质量%。
- [0248] (实验例2)
- [0249] 使用NMC622(LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂)作为正极活性物质,除此之外,与实验例1同样地制作正极合剂。
- [0250] (实验例3)
- [0251] 使用LC0(LiCoO₂)作为正极活性物质,将正极活性物质、导电助剂、含氟共聚物、PVdF以及添加剂的总固体成分浓度调整为相对于浆料总质量的79质量%,除此之外,与实验例1同样地制作正极合剂。

[0252] (实验例4)

[0253] 通过以下方法制作正极合剂(浆料)。称量成正极活性物质(LFP(LiFePO₄))100质量份、5质量%的碳纳米管(CNT)的NMP分散液20.41质量份、含氟共聚物(A-1)0.20质量份、PVdF(A-3)0.82质量份、以及添加剂(B-1)0.10质量份。按照含氟共聚物(A-1)、PVdF(A-3)以及添加剂(B-1)的总浓度为5.5质量%的方式使它们溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中后,在该溶液中加入规定量的正极活性物质和CNT分散液,利用搅拌机充分地混合,可靠地实现良好的均质性。将正极活性物质、导电助剂、含氟共聚物、PVdF及添加剂的总固体成分浓度调整为相对于浆料总质量的65质量%。

[0254] (实验例5)

[0255] 使用添加剂(B-2)作为添加剂,将正极活性物质、导电助剂、含氟共聚物、PVdF以及添加剂的总固体成分浓度调整为相对于浆料总质量的78质量%,除此之外,与实验例1同样地制作正极合剂。

[0256] (实验例6)

[0257] 使用0.23质量份的含氟共聚物(A-4)作为含氟共聚物、使用0.90质量份的PVdF(A-3)作为PVdF,除此之外,与实验例1同样地制作正极合剂。

[0258] (实验例7)

[0259] 使用LiCoO₂作为正极活性物质、使用0.23质量份的含氟共聚物作为含氟共聚物、使用0.90质量份的PVdF(A-6)作为PVdF,除此之外,与实验例1同样地制作正极合剂。

[0260] (实验例8)

[0261] 使用LiCoO₂作为正极活性物质、使用0.23质量份的含氟共聚物(A-2)作为含氟共聚物、使用0.90质量份的PVdF(A-3)作为PVdF,除此之外,与实验例1同样地制作正极合剂。

[0262] (实验例9)

[0263] 使用0.05质量份的添加剂(B-3)作为添加剂,除此之外,与实验例1同样地制作正极合剂。

[0264] (实验例10)

[0265] 使用1.13质量份的含氟共聚物(A-5)作为含氟共聚物,未使用PVdF,除此之外,与实验例1同样地制作正极合剂。

[0266] (实验例11)

[0267] 使用NMC622(LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂)作为正极活性物质,除此之外,与实验例9同样地制作正极合剂。

[0268] (比较例1)

[0269] 未使用含氟共聚物,使用1.13质量份的PVdF(A-3)作为PVdF,将正极活性物质、导电助剂、PVdF以及添加剂的总固体成分浓度调整为相对于浆料总质量的78质量%,除此之外,与实验例1同样地制作正极合剂。

[0270] (比较例2)

[0271] 未使用添加剂,将正极活性物质、导电助剂、含氟共聚物以及PVdF的总固体成分浓度调整为相对于浆料总质量的76质量%,除此之外,与实验例1同样地制作正极合剂。

[0272] (比较例3)

- [0273] 未使用添加剂,除此之外,与实验例4同样地制作正极合剂。
- [0274] (比较例4)
- [0275] 使用0.05质量份的添加剂(B-4)作为添加剂,将正极活性物质、导电助剂、含氟共聚物、PVdF以及添加剂的总固体成分浓度调整为相对于浆料总质量的76质量%,除此之外,与实验例1同样地制作正极合剂。
- [0276] (比较例5)
- [0277] 使用NMC622 ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) 作为正极活性物质,除此之外,与比较例1同样地制作正极合剂。
- [0278] (比较例6)
- [0279] 使用NMC622 ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) 作为正极活性物质,除此之外,与比较例2同样地制作正极合剂。
- [0280] (正极的制作)
- [0281] 将在实验例1~11和比较例1~6中制作的正极合剂均匀地涂布于正极集电体(厚度 $20\mu\text{m}$ 的铝箔)的单面,使涂布量为 $22.5\text{mg}/\text{cm}^2$,使NMP完全挥发后,使用辊压机施加10t的压力进行压制,由此制作具备正极合剂层和正极集电体的正极。正极合剂层的密度为 $2.75\text{g}/\text{cc}$ 。
- [0282] (负极的制作)
- [0283] 使用人造石墨粉末作为负极活性物质,使用羧甲基纤维素钠的水性分散体(羧甲基纤维素钠的浓度1质量%)作为增稠剂,使用苯乙烯-丁二烯橡胶的水性分散体(苯乙烯-丁二烯橡胶的浓度50质量%)作为粘结剂,以活性物质、增稠剂、粘结剂的固体成分比为97.6/1.2/1.2(质量%比)在水溶剂中进行混合,准备了成为浆料状的负极合剂浆料。在厚度 $20\mu\text{m}$ 的铜箔上均匀地涂布、干燥后,利用压制机压缩形成,制成负极。
- [0284] (电解液的制备)
- [0285] 使 LiPF_6 以 $1\text{mol}/\text{L}$ 的浓度溶解于碳酸亚乙酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合溶剂(EC:EMC=30:70(v/v))后,添加1质量%的碳酸亚乙烯酯(VC),使用由此得到的电解质。此处, LiPF_6 、EC、EMC、VC使用了KISHIDA化学工业制的电池级品。
- [0286] (制作例1)
- [0287] 将实验例2中制作的正极合剂均匀地涂布于正极集电体(厚度 $20\mu\text{m}$ 的铝箔)的单面,使涂布量为 $20.0\text{mg}/\text{cm}^2$,使NMP完全挥发后,使用辊压机进行压制,制作正极。
- [0288] 将制作的正极、如上所述制造的负极和聚乙烯制隔膜按照负极、隔膜、正极的顺序层叠,制作电池元件。
- [0289] 使正极和负极的端子突出设置的同时,将该电池元件插入到由层压膜构成的袋内后,在袋内分别注入上述电解液,进行真空封装,制作了片状的锂离子二次电池,所述层压膜是用树脂层包覆铝片(厚度 $40\mu\text{m}$)的两面而得到的。
- [0290] (制作例2)
- [0291] 使用在实验例11中制作的正极合剂,除此之外,与制作例1同样地制作锂离子二次电池。
- [0292] (制作例3)
- [0293] 使用在比较例5中制作的正极合剂,除此之外,与制作例1同样地制作锂离子二次

电池。

[0294] (制作例4)

[0295] 使用在比较例6中制作的正极合剂,除此之外,与制作例1同样地制作锂离子二次电池。

[0296] 进行了实验例1~10和比较例1~4中得到的正极合剂的粘度变化率、正极的正极合剂层与正极集电体的剥离强度和柔软性的测定。进一步,对制作例1~4中得到的锂离子二次电池的负载特性进行了测定。

[0297] 测量方法如下。

[0298] (聚合物组成)

[0299] 含氟共聚物及PVdF中的TFE单元、HFP单元以及CTFE单元的含量通过使用NMR分析装置(Agilent Technologies公司制造,VNS400MHz)的¹⁹F-NMR测定等方法求出。

[0300] (4-戊烯酸的含量)

[0301] 含氟共聚物中的4-戊烯酸单元的含量如下进行测定:通过对4-戊烯酸单元的羧基进行酯化而转化为酯基后,使用¹H-NMR对经酯化的含氟共聚物进行分析,由此进行测定。具体而言,使400mg的含氟共聚物、10mg的三甲基甲硅烷基重氮甲烷以及3mg的甲醇在25℃下反应12小时,用甲醇清洗所得到的聚合物,在70℃下真空干燥24小时后,使用¹H-NMR分析干燥后的聚合物,根据¹H-NMR的3.7ppm的图谱求出。

[0302] (丙烯酸含量)

[0303] PVdF中的丙烯酸单元的含量通过羧基的酸-碱滴定来测定。具体而言,在70℃~80℃的温度下使约0.5g的PVdF溶解在丙酮中。在剧烈的搅拌下一滴一滴地加入5ml的水,以避免PVdF的凝固。在约-270mV的中性转移中,使用具有0.1N的浓度的NaOH水溶液实施滴定,直到酸性度完全中和为止。由测定结果求出1g的PVdF中所含的丙烯酸单元的含有物质量,算出丙烯酸单元的含量。

[0304] (溶液粘度)

[0305] 制备含氟共聚物或PVdF的NMP溶液(5质量%)。使用B型粘度计(东机产业公司制,TV-10M),在25℃、转子No.M4、转速6rpm的条件下,对从测定开始经过10分钟后的NMP溶液的粘度进行测定。

[0306] (重均分子量)

[0307] 通过凝胶渗透色谱(GPC)进行测定。使用东曹公司制造的AS-8010、CO-8020、柱(将3根GMHR-H串联连接)和岛津制作所公司制造的RID-10A,以1.0ml/分钟的流速流入作为溶剂的二甲基甲酰胺(DMF),通过所测定的数据(参比:聚苯乙烯)计算出重均分子量。

[0308] (正极合剂的粘度变化率)

[0309] 使用B型粘度计(东机产业公司制,TV-10M),在25℃、转子No.M4、转速6rpm的条件下,测定从测定开始经过10分钟后的正极合剂的粘度。制备正极合剂后,由快速测定的正极合剂的粘度(η_0)和从制备合剂后经过5天后的粘度(η_n),通过下述式求出粘度变化率(X_n)。

[0310] $X_n = \eta_n / \eta_0 \times 100 [\%]$

[0311] (正极合剂层的密度)

[0312] 对正极合剂层的面积、膜厚以及重量进行测定,由这些值算出正极合剂层的密度。

[0313] (正极的正极合剂层与正极集电体的剥离强度)

[0314] 通过切取正极而制作1.2cm×7.0cm的试验片。将试验片的正极合剂层侧用双面胶带固定于可动式夹具后,在正极集电体的表面粘贴胶带,用万能测试机测定以100mm/分钟的速度将胶带拉伸至90度时的应力(N/cm)。万能测试机的测力传感器使用50N。

[0315] (正极柔软性)

[0316] 使用辊压机进行压制,切取由此得到的正极,制作2cm×10cm的试验片,卷绕在直径3.5mm、3mm、2.5mm的各尺寸的圆棒上,目视确认正极合剂层,按照以下的基准进行了评价。

[0317] ○:未观察到裂纹。

[0318] △:观察到裂纹,但未观察到正极合剂层和正极集电体的断裂。

[0319] ×:正极合剂层和正极集电体断裂。

[0320] ※基于JIS-K5600-5-1耐弯曲性(圆筒形心轴法)

[0321] (2C/0.2C负载特性的测定)

[0322] 在用板夹持上述制作的锂离子二次电池进行加压的状态下,以相当于1C的电流恒流-恒压充电(以下记为CC/CV充电)(0.1C截止)至4.2V后,以相当于0.2C的电流恒流放电至3V,将其作为0.2C放电容量。此处,1C表示以1小时对电池的基准容量进行放电的电流值,例如,0.2C表示其1/5的电流值。再次进行上述同条件的CC/CV充电后,以相当于2C的电流恒流放电至3V,将其作为2C放电容量。求出2C放电容量相对于0.2C放电容量的比例,将其作为2C/0.2C负载特性(%)。

[0323] $(2C\text{放电容量}) \div (0.2C\text{放电容量}) \times 100 = 2C/0.2C\text{负载特性}(\%)$

[0324] 将评价结果示于表1和表2。

[0325]

表 1

	实验例 1	实验例 2	实验例 3	实验例 4	实验例 5	实验例 6	实验例 7	实验例 8	实验例 9	实验例 10	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
正极合剂的组成 (质量份)														
正极活性物质	NMC811	100			100	100			100	100	100	100		100
	NMC622		100											
	LCO			100			100	100						
	LFP				100								100	
含氟共聚物或 PVdF	(A-1)	0.23	0.23	0.23	0.20	0.23	0.23		0.23			0.23	0.20	0.23
	(A-2)							0.23						
	(A-3)	0.90	0.90	0.90	0.82	0.90	0.90	0.90	0.90		1.13	0.90	0.82	0.90
	(A-4)					0.23								
	(A-5)							0.90						
	(A-6)													
添加剂	(B-1)	0.05	0.05	0.05	0.10	0.05	0.05	0.05		0.05	0.05			
	(B-2)					0.05								
	(B-3)								0.05					
	(B-4)													0.05
正极合剂														
粘度变化率	%	135	106	111	110	135	128	100	85	72	610	147	120	262
正极														
剥离试验	N/cm	0.163	0.180	0.179	0.038	0.161	0.182	0.161	0.131	0.172	0.212	0.025	0.032	0.056
	φ3.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	φ3.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
柔软性试验	φ2.5	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○

[0326]

表 2

[0327]

		制作例 1	制作例 2	制作例 3	制作例 4
正极合剂的组成					
正极活性 物质	NMC811				
	NMC622	100	100	100	100
	LCO				
	LFP				
含氟共聚 物或 PVdF	(A-1)	0.23	0.23		0.23
	(A-2)				
	(A-3)	0.90	0.90	1.13	0.90
	(A-4)				
	(A-5)				
	(A-6)				
添加剂	(B-1)	0.05		0.05	
	(B-2)				
	(B-3)		0.05		
	(B-4)				
电池					
负载特性	%	57.6	58.8	59.0	56.7