(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116848676 A
(43)申请公布日 2023.10.03

(21)申请号 202280014790.1
(22)申请日 2022.02.02
(30)优先权数据
2021-029857 2021.02.26 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.08.14
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/003998 2022.02.02
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/181266 JA 2022.09.01
(71)申请人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本大阪府
(72)发明人 铃木扩哲 坂田基浩
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家
(51)Int.Cl.
H01M 4/62(2006.01)

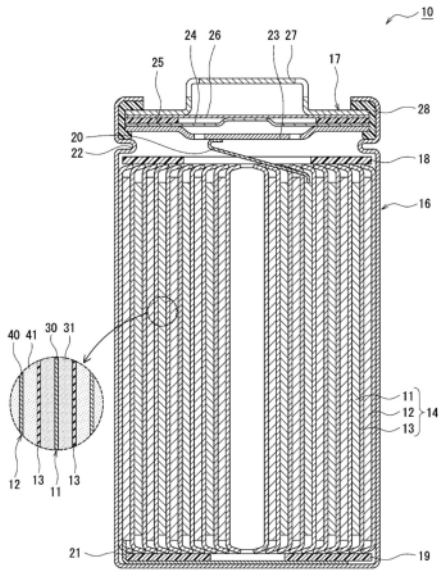
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

电池用电极合剂和非水电解质二次电池

(57)摘要

作为实施方式的一例的电池用电极合剂包含能吸储释放锂离子的活性物质且包含粘结剂。电极合剂还包含层状硅酸盐化合物,层状硅酸化合物的含量相对于活性物质的质量大于0.1质量%,优选低于0.9质量%。层状硅酸盐化合物的一例为至少1种的蒙脱土。另外,电极合剂优选还包含碳纳米管。



CN 116848676 A

1.一种电极合剂,其为包含能吸储释放锂离子的活性物质且包含粘结剂的电池用电极合剂,

所述电极合剂还包含层状硅酸盐化合物,

所述层状硅酸化合物的含量相对于所述活性物质的质量大于0.1质量%。

2.根据权利要求1所述的电极合剂,其中,所述电极合剂还包含碳纳米管。

3.根据权利要求1或2所述的电极合剂,其中,所述层状硅酸化合物的含量相对于所述活性物质的质量低于0.9质量%。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的电极合剂,其中,所述层状硅酸盐化合物包含至少1种的蒙脱土。

5.根据权利要求4所述的电极合剂,其中,所述蒙脱土包含蒙脱石。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的电极合剂,其中,所述活性物质包含含锂的过渡金属复合氧化物。

7.根据权利要求6所述的电极合剂,其中,所述含锂的过渡金属复合氧化物包含具有层状岩盐型的晶体结构、且由通式:$LiNi_xM_{1-x}O_2$所示的复合氧化物,式中,M为选自由Al、Mn、Co组成的组中的至少1种,$0.3 \leqslant x < 1.0$。

8.一种非水电解质二次电池,其具备正极、负极和非水电解质,

所述正极和所述负极的合剂层中的至少一者由权利要求1～7中任一项所述的电极合剂构成。

电池用电极合剂和非水电解质二次电池

技术领域

[0001] 本公开涉及电池用电极合剂和具备使用该电极合剂而构成的电极的非水电解质二次电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池等非水电解质二次电池的电极通常具备包含能吸储释放锂离子的活性物质的合剂层。电极合剂层对输入/输出特性、容量等电池性能有较大影响，因此，对于构成合剂层的电极合剂进行了很多研究。例如专利文献1中公开了一种负极用合剂，其包含负极活性物质、粘结剂和层状化合物。专利文献1中记载了，通过将层状化合物与粘结剂同时添加，可以抑制粘结剂的添加量，可以维持抑制在保管时和干燥时发生分离、偏析的效果，且可以抑制作为负极的物性的降低。

[0003] 另外，专利文献2中公开了一种负极用合剂，其含有：包含选自碳、硅和锡中的至少1种以上的细粒、导电性赋予剂和分散剂，使用碳纳米管作为导电性赋予剂。专利文献2中记载了，通过使用该负极用合剂，可以提供导电性高的锂离子电池用负极。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1：日本专利第5761008号

[0007] 专利文献2：日本专利第5663855号

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 因而，电极合剂层的导电性在电池的输入/输出特性、容量等电池性能的改善上是重要的特性，大量研究正在推进。关于合剂层中的锂离子的扩散性，也与导电性同样地，在电池性能的改善上是重要的，但改善离子的扩散性的努力专门依赖于电解液的低粘度化，可以说未进行充分的研究。需要说明的是，专利文献1、2的技术未考虑到改善合剂层中的锂离子的扩散性。

[0010] 本公开的目的在于，提供：可以减少电极合剂层中的锂离子的扩散电阻的电池用电极合剂。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 作为本公开的一方式的电池用电极合剂的特征在于，其为包含能吸储释放锂离子的活性物质且包含粘结剂的电池用电极合剂，电极合剂还包含层状硅酸盐化合物，层状硅酸化合物的含量相对于活性物质的质量大于0.1质量%。

[0013] 作为本公开的一方式的非水电解质二次电池具备正极、负极和非水电解质，正极和负极的合剂层中的至少一者由上述电极合剂构成。

[0014] 发明的效果

[0015] 根据本公开的电池用电极合剂，可以减少电极合剂层中的锂离子的扩散电阻。使

用了本公开的电极合剂的非水电解质二次电池例如电极合剂层中的锂离子的扩散性良好，高倍率放电特性优异。

附图说明

[0016] 图1为作为实施方式的一例的非水电解质二次电池的剖视图。

具体实施方式

[0017] 如上述，非水电解质二次电池中，使电极合剂层中的锂离子的扩散顺利、减少离子的扩散电阻是重要的课题。本发明人等为了解决该课题而进行了深入研究，结果发现：通过添加相对于活性物质超过0.1质量％的量的层状硅酸化合物，从而离子的扩散电阻特异性降低。特别是，在添加蒙脱土作为层状硅酸化合物的情况下，更显著地表现出扩散电阻的减少效果。由于层状硅酸化合物与锂离子的亲和性高，因此，认为通过将层状硅酸化合物分散于电极合剂中，锂离子借助层状硅酸化合物移动，促进了锂离子的扩散。

[0018] 进而可知，通过使用与层状硅酸化合物一起添加有碳纳米管的电极合剂，从而电池的高倍率放电特性特异性地得到改善。其机制不清楚，但认为，根据基于添加层状硅酸化合物而使锂离子的扩散电阻减少以及基于添加碳纳米管而使导电性改善的协同效应，高倍率放电特性改善。另外，本公开的电极合剂也可以用于负极，但对正极的应用是更有效的。

[0019] 以下，边参照附图边对本公开的电池用电极合剂和非水电解质二次电池的实施方式的一例详细进行说明。需要说明的是，从一开始就设想有选择地组合以下说明的多个实施方式和变形例。

[0020] 以下，示例卷绕型的电极体14收纳于有底圆筒形状的外壳罐16而得到的圆筒形电池，但外壳体不限定于圆筒形的外壳罐，例如可以为方型的外壳罐(方型电池)、硬币形的外壳罐(硬币形电池)，也可以为由包含金属层和树脂层的层压片构成的外壳体(层压电池)。另外，电极体不限定于卷绕型，也可以为多个正极与多个负极隔着分隔件交替地层叠而成的层叠型的电极体。本公开的电池用电极合剂也可以适用于使用了水系电解质的水系电解质二次电池，但在使用了非水电解质的非水电解质二次电池中是特别有效的。

[0021] 图1为作为实施方式的一例的非水电解质二次电池10的剖视图。如图1所示，非水电解质二次电池10具备：卷绕型的电极体14、非水电解质、和用于收纳电极体14和非水电解质的外壳罐16。电极体14具有正极11、负极12和分隔件13，具有正极11与负极12隔着分隔件13以漩涡状卷绕的卷绕结构。外壳罐16为轴向一侧开口的有底圆筒形状的金属制容器，且外壳罐16的开口部由封口体17阻塞。以下，为了便于说明，将电池的封口体17侧作为上方、外壳罐16的底部侧作为下方。

[0022] 非水电解质包含非水溶剂、和溶解于非水溶剂的电解质盐。非水溶剂中使用例如酯类、醚类、腈类、酰胺类和它们的2种以上的混合溶剂等。非水溶剂可以含有将这些溶剂的氢的至少一部分用氟等卤素原子置换而得到的卤素置换体。作为非水溶剂的一例，可以举出碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)、和它们的混合溶剂等。电解质盐中使用例如$LiPF_6$等锂盐。需要说明的是，非水电解质不限定于液体电解质，也可以为固体电解质。

[0023] 构成电极体14的正极11、负极12和分隔件13均为带状的长条体，通过卷绕成漩涡

状，从而沿电极体14的径向交替地层叠。负极12以比正极11大一圈的尺寸形成，以防止锂的析出。即，负极12在长度方向和宽度方向(宽方向)上形成得比正极11长。分隔件13以至少比正极11还大一圈的尺寸形成，例如以夹持正极11的方式配置2张。电极体14具有通过焊接等连接于正极11的正极引线20、和通过焊接等连接于负极12的负极引线21。

[0024] 在电极体14的上下分别配置有绝缘板18、19。图1所示的例子中，正极引线20通过绝缘板18的贯通孔向封口体17侧延伸，负极引线21通过绝缘板19的外侧向外壳罐16的底部侧延伸。正极引线20通过焊接等而连接于封口体17的内部端子板23的下表面，与内部端子板23电连接的封口体17的顶板即盖27成为正极端子。负极引线21通过焊接等而连接于外壳罐16的底部内表面，外壳罐16成为负极端子。

[0025] 在外壳罐16与封口体17之间设有垫片28，确保电池内部的密闭性。外壳罐16上形成有侧面部的一部分向内侧突出的、支撑封口体17的沟槽部22。沟槽部22优选沿外壳罐16的圆周方向以环状形成，由其上表面支撑封口体17。封口体17由沟槽部22、和对封口体17压紧连接的外壳罐16的开口端部固定于外壳罐16的上部。

[0026] 封口体17具有从电极体14侧起依次层叠有内部端子板23、下阀体24、绝缘构件25、上阀体26和盖27的结构。构成封口体17的各构件例如具有圆板形状或环形状，除绝缘构件25之外的各构件彼此被电连接。下阀体24与上阀体26在各自的中央部被连接，在各自的周缘部之间夹设有绝缘构件25。由于异常放热而电池的内压上升时，下阀体24以将上阀体26向盖27侧推入的方式发生变形而断裂，从而下阀体24与上阀体26之间的电流通路被阻断。内压进一步上升时，上阀体26断裂，气体从盖27的开口部排出。

[0027] 以下，对构成电极体14的正极11、负极12、分隔件13、特别是对构成正极11和负极12的合剂层的电极合剂进行详述。

[0028] [电极合剂]

[0029] 作为实施方式的一例的电极合剂包含：能吸储释放锂离子的活性物质、粘结剂和层状硅酸盐化合物。电极合剂中的层状硅酸盐化合物的含量相对于活性物质的质量大于0.1质量％，优选0.2质量％以上。通过在电极合剂中添加相对于活性物质超过0.1质量％的量的层状硅酸盐化合物，从而可以大幅减少使用该电极合剂构成的电极合剂层中的锂离子的扩散电阻。作为适合的层状硅酸盐化合物，可以示例云母、高岭石、绢云母、蒙脱土、蒙脱土等，但优选蒙脱土。

[0030] 作为实施方式的一例的电极合剂也可以用于负极12，但在正极11中是特别有效的。以下，对正极11的合剂层由作为实施方式的一例的电极合剂构成者进行说明。

[0031] [正极]

[0032] 正极11具有正极芯体30、和设置于正极芯体30的表面的正极合剂层31。正极芯体30中可以使用铝、铝合金等在正极11的电位范围内稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的薄膜等。正极合剂层31优选设置于正极芯体30的两面。正极11例如可以通过在正极芯体30上涂布正极合剂的浆料，使涂膜干燥后，进行压缩，在正极芯体30的两面形成正极合剂层31，从而制作。

[0033] 正极合剂层31包含正极活性物质、粘结剂和层状硅酸盐化合物。正极合剂层31优选还包含导电剂。正极合剂层31例如可以如下形成：将包含正极活性物质、粘结剂、导电剂和层状硅酸盐化合物的正极合剂的浆料涂覆于正极芯体30上而形成。正极合剂浆料的分散

介质只要可以使正极合剂分散就没有特别限定，作为一例，可以举出N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)。层状硅酸盐化合物可以与正极活性物质等粉末混合后进行浆料化，也可以通过添加至分散有正极活性物质等的浆料而与正极活性物质等混合。

[0034] 作为正极合剂层31(正极合剂)中所含的粘结剂，可以示例聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVdF)等氟树脂、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺、丙烯酸类树脂、聚烯烃等。可以并用这些树脂与羧甲基纤维素(CMC)或其盐等纤维素衍生物、聚环氧乙烷(PEO)等。粘结剂的含量例如相对于正极合剂层31的质量为0.5～2.0质量%。

[0035] 正极活性物质优选为含锂的过渡金属复合氧化物。作为含锂的过渡金属复合氧化物中含有的元素，可以举出Ni、Co、Mn、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ge、Sn、Pb、Sc、Ti、Si、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ru、Rh、Re、Pd、Ir、Ag、Bi、Sb、B、Al、Ga、In、P、Zr、Hf、Nb、Mo、W等。其中，优选含有Ni、Co、Mn中的至少1种。

[0036] 含锂的过渡金属复合氧化物的适合的一例为具有层状岩盐型的晶体结构、且由通式：$LiNi_xM_{1-x}O_2$(式中，M为选自由Al、Mn、Co组成的组中的至少1种，$0.3\leqslant x<1.0$)所示的复合氧化物。Ni含量多的复合氧化物对电池的高容量化是有效的。上述通式所示的复合氧化物与层状硅酸盐化合物的相容性良好，通过使用该复合氧化物，从而可以实现电池的高容量化，且可以更有效地改善正极合剂层31的锂离子的扩散性。

[0037] 正极活性物质将上述通式所示的含锂的过渡金属复合氧化物作为主成分。此处，主成分是指，复合氧化物的构成成分中质量比率最高的成分。正极合剂层31中，可以并用上述通式所示的复合氧化物以外的复合氧化物作为正极活性物质，但上述复合氧化物的含量优选50质量%以上，可以实质上为100质量%。需要说明的是，复合氧化物的组成可以用ICP发射光谱分析装置(Thermo Fisher Scientific制的iCAP6300)而测定。

[0038] 含锂的过渡金属复合氧化物例如为多个一次颗粒聚集而成的二次颗粒。含锂的过渡金属复合氧化物的体积基准的中值粒径(D50)的一例为1～20μm、或2～15μm。D50是在由激光衍射散射法测定的粒度分布中体积累积值成为50%的粒径。复合氧化物的BET比表面积例如为1.0～4.0mm^2/g。BET比表面积如果为该范围内，则变得容易兼顾高耐久与高容量。BET比表面积依据JIS R1626记载的BET法(氮气吸附法)而测定。

[0039] 如上所述，正极合剂层31中包含层状硅酸盐化合物。层状硅酸盐化合物的含量相对于正极活性物质的质量为0.1质量%、优选0.2质量%以上、更优选0.3质量%以上。通过添加相对于正极活性物质超过0.1质量%的量的层状硅酸盐化合物，从而层状硅酸盐化合物有效地促进锂离子的扩散，正极合剂层31中的锂离子的扩散性得以特异性地改善。特别是，如果添加0.2质量%以上的层状硅酸盐化合物，则该效果变得更显著。需要说明的是，层状硅酸盐化合物的添加量如果低于0.1质量%，则得不到基于添加的效果。

[0040] 层状硅酸盐化合物的含量例如相对于正极活性物质的质量为1质量%以下、优选低于0.9质量%。层状硅酸盐化合物的含量更优选0.8质量%以下、特别优选0.7质量%以下。如果比规定量添加更多的层状硅酸盐化合物，则可见高倍率放电特性降低的倾向。对于层状硅酸盐化合物的含量的适合的范围的一例，相对于正极活性物质的质量为0.2～0.8质量%(0.2质量%以上且0.8质量%以下)、或0.3～0.7质量%、或0.4～0.6质量%。层状硅酸盐化合物的含量如果为该范围内，则可以更有效地兼顾锂离子的扩散性改善与良好的高倍率放电特性。

[0041] 相对于正极合剂层31的层状硅酸盐化合物的含量例如为0.2～0.8质量%，优选与相对于正极活性物质的上述含量同样。层状硅酸盐化合物与粘结剂的质量比没有特别限定，优选为1:2～2:1或1:1.5～1.5:1。另外，层状硅酸盐化合物与导电剂的质量比没有特别限定，优选为1:1.5～1.5:1或1:1.3～1.3:1。层状硅酸盐化合物的含量例如为粘结剂的含量以下且导电剂的含量以上。

[0042] 层状硅酸盐化合物优选为至少1种的蒙脱土。作为适合的蒙脱土，可以举出蒙脱石、锂蒙脱石、贝得石、绿脱石、皂石、锌蒙脱石等。层状硅酸盐化合物中，蒙脱土与锂离子的亲和性高、更有效地改善正极合剂层31的锂离子的扩散性。正极合剂层31中包含例如选自由蒙脱石、锂蒙脱石、贝得石、绿脱石、皂石、锌蒙脱石组成的组中的至少1种蒙脱土。其中，优选蒙脱石。

[0043] 层状硅酸盐化合物可以使用经离子交换处理的蒙脱土。蒙脱土具有弱的层电荷，具有在层间能保持可交换的阳离子(钠离子、钙离子等)的结构。该阳离子也被称为交换性阳离子。适合的离子交换蒙脱土的一例是将交换性阳离子交换为锂离子。离子交换蒙脱土中，钠离子等交换性阳离子例如95质量%以上被交换为锂离子。

[0044] 层状硅酸盐化合物中，也可以仅使用将交换性阳离子交换为锂离子而得到的蒙脱土。或者，也可以并用将交换性阳离子交换为锂离子而得到的蒙脱土与未经离子交换处理的蒙脱土。将它们并用的情况下，前者与后者的质量比例如为5:1～1:5，适合的一例为4:1～1:1、或4:1～2:1。

[0045] 层状硅酸盐化合物优选分散于正极合剂层31的整体而不是不均匀存在于正极合剂层31的一部分。层状硅酸盐化合物在正极合剂层31的任意区域以大致均匀的浓度分布。层状硅酸盐化合物在正极活性物质的颗粒间以与正极活性物质的颗粒表面接触的状态存在。层状硅酸盐化合物是层叠有多个层而成的鳞片状颗粒。层状硅酸盐化合物的一部分也可以为构成颗粒的层分离而分散在正极合剂层31中并被细粒化。

[0046] 正极合剂层31中所含的导电剂在合剂层中形成良好的导电通路。导电剂可以为炭黑、乙炔黑、科琴黑、石墨等颗粒状导电剂、气相沉积碳纤维(VGCF)、电场纺丝法碳纤维、聚丙烯腈(PAN)系碳纤维、沥青系碳纤维、石墨烯等导电剂等纤维状导电剂等，但正极合剂层31优选至少包含碳纳米管(CNT)。正极合剂层31中使层状硅酸盐化合物与CNT共存，从而电池的高倍率放电特性得以特异性地改善。

[0047] CNT的含量相对于正极合剂层31的质量例如为0.05～2.0质量%，更优选0.1～1.5质量%、特别优选0.2～1.0质量%。CNT的含量如果为该范围内，则可以更有效地改善高倍率放电特性。正极合剂层31中，也可以仅包含CNT作为导电剂。

[0048] CNT可以为单层CNT(SWCNT)、多层CNT(MWCNT)，均可，更优选为MWCNT。作为MWCNT，例如可以使用:由碳六元环形成的石墨烯片相对于纤维轴平行卷绕而成的管式结构的CNT、由碳六元环形成的石墨烯片相对于纤维轴垂直排列而成的片式结构的CNT、由碳六元环形成的石墨烯片相对于纤维轴具有倾斜角度卷绕而成的交叉式结构的CNT等。正极合剂层31中，可以添加2种以上的CNT。

[0049] CNT的平均直径例如为50nm以下、优选40nm以下、更优选25nm以下、特别优选20nm以下。CNT的平均直径的下限值没有特别限定，作为一例，为1nm、或5nm。CNT的平均直径的适合的范围的一例为1～20nm、或5～20nm。CNT的平均直径如果为该范围内，则与使用平均直

径超过该范围的CNT的情况相比，高倍率放电特性的改善效果提高。

[0050] CNT的平均纤维长度例如为0.5μm以上、优选0.7μm以上、更优选0.8μm以上、特别优选1μm以上。CNT的平均纤维长度的上限值没有特别限定，作为一例，为10μm、或5μm。CNT的平均纤维长度的适合的范围的一例为1～10μm、或1～5μm。CNT的平均纤维长度如果为该范围内，则与使用平均纤维长度超过该范围的CNT的情况相比，高倍率放电特性的改善效果提高。

[0051] 需要说明的是，CNT的平均直径根据正极合剂层31的表面TEM图像、平均纤维长度根据正极合剂层31的截面SEM图像，分别选择100个CNT来测量直径和纤维长度，将其测量值平均化而求出。

[0052] [负极]

[0053] 负极12具有负极芯体40、和设置于负极芯体40的表面的负极合剂层41。负极芯体40中可以使用铜等在负极12的电位范围内稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的薄膜等。负极合剂层41优选设置于负极芯体40的两面。负极12例如可以通过在负极芯体40上涂布负极合剂的浆料，使涂膜干燥后，进行压缩，在负极芯体40的两面形成负极合剂层41，从而制作。负极合剂层41(负极合剂)包含负极活性物质和粘结剂。负极合剂层41中可以还包含上述层状硅酸盐化合物。

[0054] 负极合剂层41中，例如包含可逆地吸储、释放锂离子的碳系活性物质作为负极活性物质。适合的碳系活性物质为鳞片状石墨、块状石墨、土状石墨等天然石墨、块状人造石墨(MAG)、石墨化中间相碳微珠(MCMB)等人造石墨等石墨。另外，负极活性物质中可以使用Si和含Si化合物中的至少一者所构成的Si系活性物质，也可以并用碳系活性物质与Si系活性物质。

[0055] 负极合剂层41中所含的粘结剂与正极11的情况同样地，也可以使用氟树脂、PAN、聚酰亚胺、丙烯酸类树脂、聚烯烃等，但优选使用苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)。另外，负极合剂层41优选还包含CMC或其盐、聚丙烯酸(PAA)或其盐、聚乙烯醇(PVA)等。其中，适合并用SBR与CMC或其盐、PAA或其盐。需要说明的是，负极合剂层41中可以包含导电剂。

[0056] [分隔件]

[0057] 分隔件13中，使用具有离子透过性和绝缘性的多孔性片。作为多孔性片的具体例，可以举出微多孔薄膜、机织布、非织造布等。作为分隔件13的材质，适合的是聚乙烯、聚丙烯、乙烯与α烯烃的共聚物等聚烯烃、纤维素等。分隔件13可以为单层结构、层叠结构，均可。在分隔件13的表面可以形成包含无机颗粒的耐热层、芳族聚酰胺树脂、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺等耐热性高的树脂所构成的耐热层等。

[0058] 实施例

[0059] 以下，根据实施例对本公开进一步进行说明，但本公开不限定于这些实施例。

[0060] <实施例1>

[0061] [正极的制作]

[0062] 使用含锂的过渡金属复合氧化物作为正极活性物质。将正极活性物质、多层碳纳米管(MWCNT)、聚偏二氟乙烯和将交换性阳离子交换为锂离子而得到的蒙脱石A1(KUNIMINE INDUSTRIES CO.,LTD.制、Kunipia M)以100:0.4:0.6:0.2的固体成分质量比混合，使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)作为分散介质，制备正极合剂浆料。接着，在由铝箔形成的正极芯体

上涂布正极合剂浆料，使涂膜干燥、压缩后，切成规定的电极尺寸，得到正极。

[0063] [非水电解液的制备]

[0064] 将碳酸亚乙酯(EC)与碳酸甲乙酯(EMC)与碳酸二甲酯(DMC)以规定的体积比混合。在该混合溶剂中添加$LiPF_6$，得到非水电解液。

[0065] [试验电池单元的制作]

[0066] 隔着分隔件使上述正极与由锂金属箔形成的负极对置配置，构成电极体，在用铝层压片构成的外壳体中收纳电极体和上述非水电解质。之后，密封外壳体的开口部，得到试验电池单元(非水电解质二次电池)。

[0067] 对于实施例1的试验电池单元，以下述方法评价正极合剂层中的锂离子的扩散电阻、电子界面电阻、和1C放电容量(对于后述的实施例、比较例也同样)。扩散电阻和电子界面电阻的评价结果由0.3C放电时的DC-IR测定结果算出，作为将比较例1的结果为100时的相对值表示。各评价结果与层状硅酸盐化合物的种类和含量一起示于表1。

[0068] [扩散电阻和电子界面电阻的评价]

[0069] 在25℃的温度环境下、对试验电池单元进行充电直至充电深度(SOC)成为50％。接着，以0.3C的电流值分别进行10秒放电，测定放电时的电池电压，对于电流值标绘电池电压，求出放电时的电阻。

[0070] [1C放电容量的评价]

[0071] 在25℃的温度环境下、对试验电池单元以0.2C的电流值进行恒定电流充电直至电池电压成为4.2V，以4.2V进行恒定电压充电直至电流值成为0.02C。之后，以1C的电流值进行恒定电流放电直至电池电压成为2.5V，算出此时的放电容量。

[0072] <实施例2～9>

[0073] 正极的制作中，以蒙脱石A1的含量成为表1所示值的方式变更蒙脱石A1的添加量，除此之外，与实施例1同样地制作试验电池单元。

[0074] <实施例10>

[0075] 正极的制作中，使用未经离子交换处理的蒙脱石A2(KUNIMINE INDUSTRIES CO.,LTD.制、Kunipia F)代替蒙脱石A1，除此之外，与实施例4同样地制作试验电池单元。

[0076] <实施例11～13>

[0077] 正极的制作中，并用蒙脱石A1、A2，使其质量比分别为A1:A2＝3:1，1:1，1:3，除此之外，与实施例1同样地制作试验电池单元。

[0078] <实施例14>

[0079] 正极的制作中，添加相对于正极活性物质为1.0质量％的乙炔黑(AB)代替MWCNT，除此之外，与实施例1同样地制作试验电池单元。

[0080] <比较例1>

[0081] 正极的制作中，不添加蒙脱石A1，除此之外，与实施例1同样地制作试验电池单元。

[0082] <比较例2>

[0083] 正极的制作中，以蒙脱石A1的含量相对于正极活性物质成为0.1质量％的方式添加蒙脱石A1，除此之外，与实施例1同样地制作试验电池单元。

[0084] [表1]

[0085]

	层状硅酸盐	导电剂	扩散电阻	电子界面电阻	IC放电容量 [mAh/g]
实施例1	A1, 0.2质量%	CNT	94.6	100.5	183.6
实施例2	A1, 0.3质量%	CNT	93.3	100.9	185.8
实施例3	A1, 0.4质量%	CNT	86.3	101.0	185.9
实施例4	A1, 0.5质量%	CNT	78.5	112.0	184.7
实施例5	A1, 0.6质量%	CNT	74.8	112.5	185.2
实施例6	A1, 0.7质量%	CNT	68.5	114.2	184.0
实施例7	A1, 0.8质量%	CNT	71.3	114.5	183.0
实施例8	A1, 0.9质量%	CNT	79.6	115.0	176.5
实施例9	A1, 1.0质量%	CNT	83.0	115.4	180.5
实施例10	A2, 0.5质量%	CNT	89.8	111.5	184.6
实施例11	A1:A2=3:1 0.5质量%	CNT	77.0	111.3	184.6
实施例12	A1:A2=1:1 0.5质量%	CNT	82.8	111.5	184.6
实施例13	A1:A2=1:3 0.5质量%	CNT	88.9	111.5	184.6
实施例14	A1, 0.5质量%	AB	93.0	113.0	178.1
比较例1	-	CNT	100	100	181.4
比较例2	A1, 0.1质量%	CNT	100.7	100.0	179.8

[0086] 如表1所示，实施例的试验电池单元与比较例的试验电池单元相比，电子界面电阻均稍高，但锂离子的扩散电阻大幅减少。特别是，使用CNT作为导电剂、使层状硅酸盐化合物的含量超过0.1质量％且低于0.9质量％的情况下，锂离子的扩散性大幅改善，且可以实现优异的高倍率放电特性。

[0087] 附图标记说明

[0088] 10非水电解质二次电池、11正极、12负极、13分隔件、14电极体、16外壳罐、17封口体、18、19绝缘板、20正极引线、21负极引线、22沟槽部、23内部端子板、24下阀体、25绝缘构件、26上阀体、27盖、28垫片、30正极芯体、31正极合剂层、40负极芯体、41负极合剂层

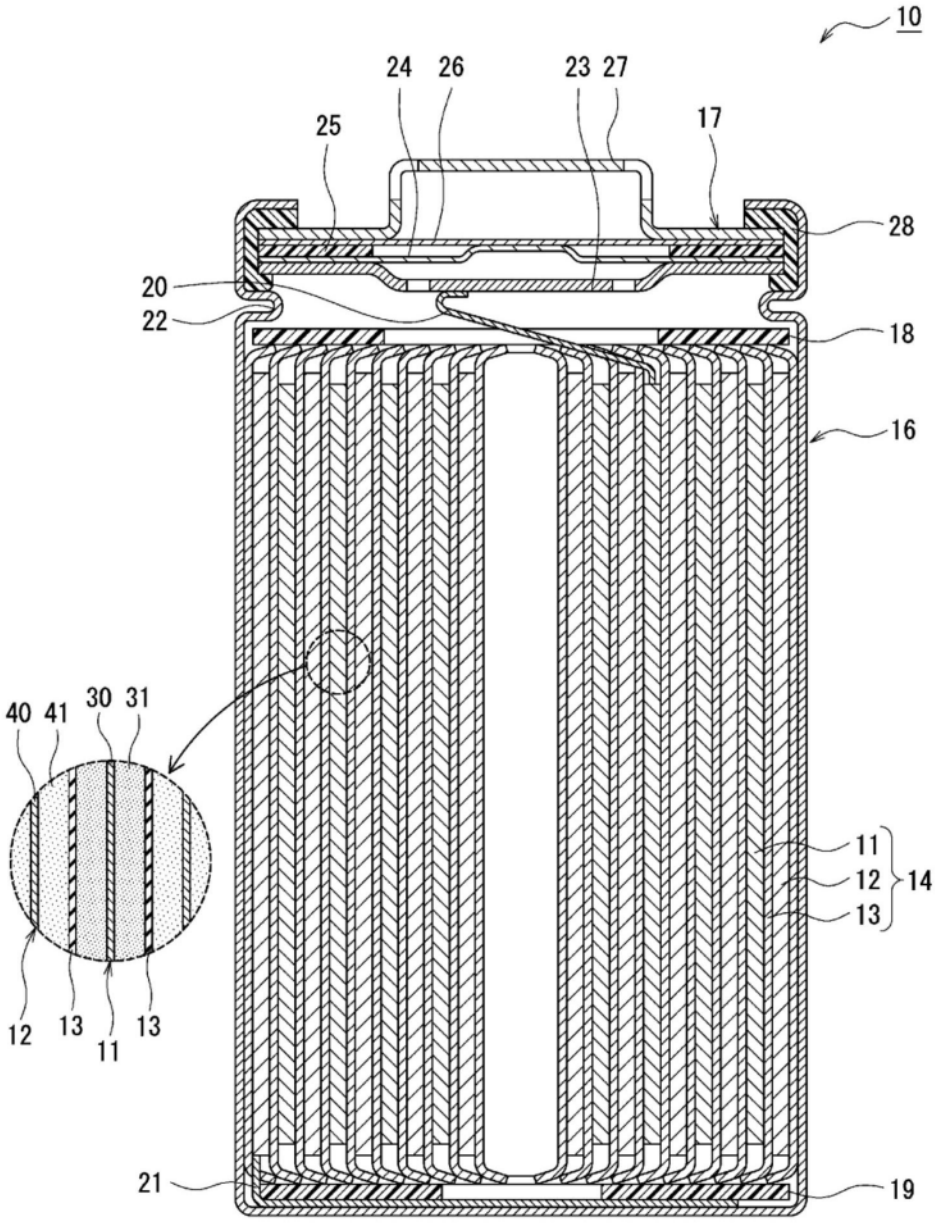

10
24
26
23
27
25
17
28
20
22
18
16
40
41
30
31
11
12
14
13
12
13
11
13
21
19

图1