



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102414877 A

(43) 申请公布日 2012. 04. 11

(21) 申请号 201080018355. 3

H01M 4/139 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 04. 13

H01M 4/62 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01M 10/0525 (2006. 01)

2009-107185 2009. 04. 24 JP

H01M 10/0566 (2006. 01)

2009-226482 2009. 09. 30 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 10. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/056584 2010. 04. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02010/122922 JA 2010. 10. 28

(71) 申请人 大日本印刷株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 野村圭介 菊地史阳

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 吴娟 高旭轶

(51) Int. Cl.

H01M 4/13 (2006. 01)

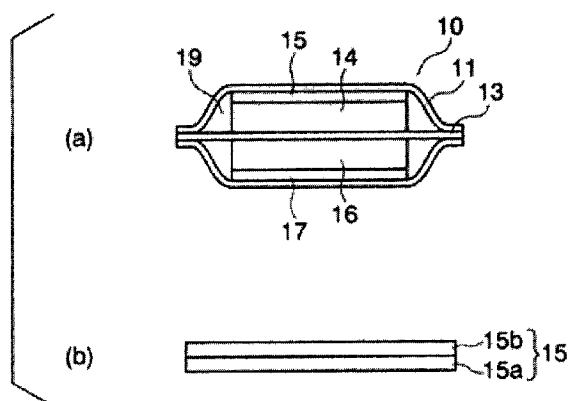
权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 1 页

(54) 发明名称

非水电解液二次电池用负极板、非水电解液二次电池用负极板的制备方法
及非水电解液二次电池

(57) 摘要

非水电解液二次电池用负极板 15 具有集电体 15a 和在集电体 15a 上层压的电解活性物质层 15b。电解活性物质层 15b 含有负极活性物质、以及金属氧化物或金属单体。负极活性物质通过金属氧化物或金属单体固着于集电体 15a 上。



1. 非水电解液二次电池用负极板,其特征在于,具备:

集电体和

在集电体上层压的至少含有负极活性物质、以及金属氧化物或金属单体的电极活性物质层,

所述负极活性物质通过所述金属氧化物或所述金属单体固着于所述集电体上。

2. 权利要求1的非水电解液二次电池用负极板,其特征在于,所述金属氧化物或所述金属单体不吸收、不释放碱金属。

3. 权利要求2的非水电解液二次电池用负极板,其特征在于,所述金属氧化物为氧化铜、氧化钼、氧化铁、氧化钡或氧化锌,或所述金属单体为铜、钼、铁、钡或锌。

4. 权利要求2的非水电解液二次电池用负极板,其特征在于,所述金属氧化物为含有3种金属元素的三元系复合金属氧化物,或所述金属单体为含有3种金属元素的三元系复合金属。

5. 权利要求4的非水电解液二次电池用负极板,其特征在于,所述三元系复合金属氧化物为 LaXLiYTiO_3 ,或所述三元系复合金属为 LaXLiYTi 。

6. 权利要求5的非水电解液二次电池用负极板,其特征在于,在所述三元系复合金属氧化物 (LaXLiYTiO_3) 或所述三元系复合金属 (LaXLiYTi) 中,镧与锂的比率为 $0 < X < 1$ 、 $0 < Y < 1$ 的范围。

7. 权利要求1的非水电解液二次电池用负极板,其特征在于,所述负极活性物质为碳材料或钛酸锂。

8. 权利要求1的非水电解液二次电池用负极板,其特征在于,所述金属单体为使所述金属氧化物在电极活性物质层中还原而生成的金属单体。

9. 非水电解液二次电池,其特征在于,具备:

正极板,

负极板,

介于所述正极板和所述负极板之间的隔板,

含有非水溶剂的电解液和

容纳所述正极板、负极板、隔板及电解液的容器;

所述负极板具备:

集电体和

在集电体上层压的至少含有负极活性物质、以及金属氧化物或金属单体的电极活性物质层;

所述负极活性物质通过所述金属氧化物或所述金属单体固着于所述集电体上。

10. 非水电解液二次电池用负极板的制备方法,其特征在于,具备如下工序:

准备集电体的工序,

通过向含有金属离子的金属离子溶液中至少混合负极活性物质,制备电极活性物质层形成用组合物的工序,和

通过将所述电极活性物质层形成用组合物涂布于集电体上而形成涂膜,接着通过加热使所述金属离子氧化而形成金属氧化物的同时,通过所述金属氧化物使所述负极活性物质固着于所述集电体上,从而形成电极活性物质层的工序。

非水电解液二次电池用负极板、非水电解液二次电池用负极板的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子二次电池等非水电解液二次电池所使用的负极板、使用上述负极板的非水电解液二次电池以及非水电解液二次电池用负极板的制备方法。

背景技术

[0002] 由于锂离子二次电池所代表的非水电解液二次电池具有高能量密度、高电压，而且无充放电时的记忆效应（若在完全充电前进行电池的充电，则电池容量逐渐减少的现象），所以被用于便携机器和大型机器等各种领域。另外，近年来在电动汽车、混合动力汽车以及电动工具等需要高输出输入功率特性的领域，二次电池的使用备受关注。

[0003] 一般的非水电解液二次电池通常由正极板、负极板、隔板和有机电解液构成，作为所述正极板和负极板，通常使用如下形成的电极板：在金属箔等集电体上涂布泥浆状的电极活性物质层形成用涂装液，通过热风干燥等使之干燥，通过采用辊压机等进行挤压形成电极活性物质层。

[0004] 上述电极活性物质层形成用涂装液通过使用电极活性物质、树脂性粘结剂及导电材料（但是，当负极活性物质也发挥导电效果时，有时省略导电材料），或进一步根据需要使用其它材料，在有机溶剂中混炼和 / 或分散，调制成泥浆状。然后，将电极活性物质层形成用涂装液涂布于集电体表面，接着干燥，在集电体上而形成涂膜，通过挤压制备具备电极活性物质层的电极板，这样的方法为常规方法（例如专利文献 1 段落 [0019] 至 [0026]，专利文献 2[权利要求 1]、段落 [0051] 至 [0055]）。

[0005] 此时，电极活性物质层形成用涂装液所含有的电极活性物质为分散于该涂装液中的颗粒状化合物，仅凭涂布于集电体表面，难以固着于该集电体表面，即使将不含有树脂性粘结剂的电极活性物质层形成用组合物涂布于集电体，干燥形成涂膜，该涂膜也容易剥离。即，电极活性物质在经由树脂性粘结剂粘结的同时，在集电体表面固着化，形成电极活性物质层。因此，树脂性粘结剂实质上为必需成分。

[0006] 另外，为确保电极活性物质层所含有的电极活性物质与集电体之间的电子传导性良好、降低电极活性物质层本身的体积电阻率，而使用上述导电材料。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献 1：日本特开 2006-310010 号公报

[0010] 专利文献 2：日本特开 2006-107750 号公报

发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 如上所述，近年来特别是在电动汽车、混合动力汽车以及电动工具等领域，或是对于作为手机等较小型的装置，具有使装置多功能化的趋势的领域等广泛的领域中，期待具

备高输出输入功率特性的二次电池的使用。对此,为在二次电池中实现高输出输入功率特性,需要降低电池的阻抗。这是由于阻抗高的电池在高速充放电时存在无法充分利用其容量等的问题。

[0013] 作为提高上述非水电解液二次电池的阻抗的原因之 1,本发明人特别对负极板进行了详细的研究。其结果发现,存在于负极板的电极活性物质层中的树脂性粘结剂为上述原因之 1。即,发现由于电极活性物质层中存在有树脂性粘结剂,存在锂离子等负极活性物质离子和电子的移动距离变长的问题,以及电极活性物质层中电解液的渗透性降低,且该电解液与活性物质的接触面积缩小的问题。

[0014] 本发明鉴于上述问题而完成,其目的在于:提供具备不依赖于树脂性粘结剂的存在而构成的电极活性物质层,可实现高输出输入功率的非水电解液二次电池用负极板,并且提供制造具备如下电极活性物质层的负极板的方法,所述电极活性物质层即使不使用树脂性粘结剂,负极活性物质也良好地固着于集电体表面,具有与目前同等的密合性,由此,可实现提供可具有高输出输入功率的非水电解液二次电池。

[0015] 解决课题的手段

[0016] 本发明人等发现,通过制备至少含有金属氧化物前体和负极活性物质的电极活性物质层形成用组合物,将其涂布于集电体上,加热,即使不使用树脂性粘结剂,也可使负极活性物质固着于该集电体上。进而发现,只要是如下的非水电解液二次电池液用负极板,即可降低阻抗、提高放电率特性,从而完成本发明,所述非水电解液二次电池液用负极板是如上所述地不依赖树脂性粘结剂的存在,而通过上述金属氧化物的存在或使上述金属氧化物在电极活性物质层中还原而生成的金属单体的存在,使负极活性物质在集电体上固着化而成的。

[0017] (1) 本发明是非水电解液二次电池用负极板,其特征在于,具备:集电体和

[0018] 在集电体上层压的至少含有负极活性物质、以及金属氧化物或金属单体的电极活性物质层,

[0019] 上述负极活性物质通过上述金属氧化物或上述金属单体固着于上述集电体上。

[0020] (2) 本发明是非水电解液二次电池用负极板,其特征在于,上述金属氧化物或上述金属单体不吸收、不释放碱金属。

[0021] (3) 本发明是非水电解液二次电池用负极板,其特征在于,上述金属氧化物为氧化铜、氧化钼、氧化铁、氧化钡或氧化锌,或上述金属单体为铜、钼、铁、钡或锌。

[0022] (4) 本发明是非水电解液二次电池用负极板,其特征在于,上述金属氧化物为含有 3 种金属元素的三元系复合金属氧化物,或上述金属单体为含有 3 种金属元素的三元系复合金属。

[0023] (5) 本发明是非水电解液二次电池用负极板,其特征在于,上述三元系复合金属氧化物为 LaXLiYTiO_3 ,或上述三元系复合金属为 LaXLiYTi 。

[0024] (6) 本发明是非水电解液二次电池用负极板,其特征在于,在上述三元系复合金属氧化物 (LaXLiYTiO_3) 或上述三元系复合金属 (LaXLiYTi) 中,镧与锂的比率为 $0 < X < 1$ 、 $0 < Y < 1$ 的范围。

[0025] (7) 本发明是非水电解液二次电池用负极板,其特征在于,上述负极活性物质为碳材料或钛酸锂。

[0026] (8) 本发明是非水电解液二次电池用负极板, 其特征在于, 上述金属单体为使上述金属氧化物在电极活性物质层中还原而生成的金属单体。

[0027] (9) 本发明是非水电解液二次电池, 其特征在于, 具备:

[0028] 正极板,

[0029] 负极板,

[0030] 介于上述正极板和负极板之间的隔板,

[0031] 含有非水溶剂的电解液和

[0032] 收纳上述正极板、负极板、隔板及电解液的容器;

[0033] 上述负极板具备:

[0034] 集电体和

[0035] 在集电体上层压的至少含有负极活性物质、以及金属氧化物或金属单体的电极活性物质层;

[0036] 上述负极活性物质通过上述金属氧化物或上述金属单体固着于上述集电体上。

[0037] (10) 本发明是非水电解液二次电池用负极板的制备方法, 其特征在于, 具备如下工序:

[0038] 准备集电体的工序,

[0039] 通过向含有金属离子的金属离子溶液中至少混合负极活性物质, 制备电极活性物质层形成用组合物的工序, 和

[0040] 通过将所述电极活性物质层形成用组合物涂布于集电体上而形成涂膜, 接着通过加热使上述金属离子氧化而形成金属氧化物的同时, 通过上述金属氧化物使上述负极活性物质固着于上述集电体上, 从而形成电极活性物质层的工序。

[0041] 发明的效果

[0042] 本发明的非水电解液二次电池用负极板与通过现有的树脂性粘结剂将负极活性物质固着于集电体上的非水电解液二次电池用负极板相比, 放电率特性大幅提高。

[0043] 认为上述放电率特性的提高是由于不使用树脂性粘结剂, 而通过金属氧化物或金属单体将颗粒状的负极活性物质固着于集电体上而形成电极活性物质层的缘故。

[0044] 根据本发明的非水电解液二次电池用负极板的制备方法, 可容易地制备具备不含有树脂性粘结剂的电极活性物质层的非水电解液二次电池负极板。即, 在如目前那样地预先将颗粒状的负极活性物质分散于涂装液中, 制备泥浆状的涂装液, 将其涂布于集电体表面, 使之干燥、压合的方法中, 若实质上不存在树脂性粘结剂, 则无法使负极活性物质固着于集电体上。与之相对的是, 在本发明的制备方法中, 向含有金属离子的金属离子溶液中混合负极活性物质, 配制电极活性物质层用组合物, 将其涂布于集电体上, 加热, 仅凭此方法即可制备发挥所期望的放电率特性的非水电解液二次电池用负极板。

[0045] 另外, 与现有二次电池相比, 只要是使用本发明的非水电解液二次电池用负极板的非水电解液二次电池, 即可能示出非常高的放电率特性, 可提供在电动汽车、混合动力汽车以及电动工具等需要高输出输入功率特性的领域或手机等比较小型的多功能化的装置等中也可使用的高性能非水电解液二次电池。

[0046] 附图简述

[0047] [图1] 图1为显示参考例1的碱金属吸收释放确认试验结果的循环伏安图。

[0048] [图 2] 图 2(a) 为显示非水电解液二次电池的图,图 2(b) 为显示非水电解液二次电池用负极板的图。

[0049] 实施发明的最佳方式

[0050] [非水电解液二次电池用负极板]

[0051] 如图 2(b) 所示,本发明的非水电解液二次电池用负极板 15 具备集电体 15a 和层压于该集电体 15a 表面的至少一部分的含有负极活性物质和金属氧化物的电极活性物质层 15b。以下对用于实施本发明的非水电解液二次电池用负极板 15 的方式进行说明。

[0052] (集电体)

[0053] 本发明中使用的集电体只要是通常作为非水电解液二次电池用负极板的负极集电体使用的集电体,则无特殊限定。例如,可由铜、铝、镍等的单质或合金形成,其中优选使用电解铜箔或轧制铜箔等铜箔。上述负极集电体的厚度只要是通常可作为非水电解液二次电池用负极板的集电体使用的厚度,则无特殊限定,但优选为 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、更优选为 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 。本发明中使用的集电体也可根据需要预先进行电晕处理或氧等离子体处理等,改善基板表面处的溶液的成膜性。

[0054] (电极活性物质层)

[0055] 本发明的电极活性物质层具有如下特征:至少含有负极活性物质、以及金属氧化物或金属单体,且不含有目前通常使用的树脂性粘结剂,通过上述金属氧化物或金属单体将上述负极活性物质固着于集电体上。即,作为目前在形成电极活性物质层时通常所使用的树脂性粘结剂的实例,可列举出聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯等氟化聚合物,聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃类聚合物,合成橡胶等,即使不使用这些材料,在本发明的负极板中,也可使负极活性物质固着于集电体上。

[0056] 负极活性物质:

[0057] 作为本发明中使用的负极活性物质,只要是作为负极活性物质的通常已知的物质,则无特殊限定,可适当选择使用。作为具体实例,可列举出天然石墨、人造石墨、无定形碳、碳黑或在这些成分中添加有异种元素的物质这样的碳质材料作为优选实例。另外,通常可使用金属锂及其合金、锡、硅及它们的合金,或硅、钛、钴的氧化物,锰、铁、钴的氮化物等可吸收释放锂离子的材料。其中,碳黑由于单位重量下释放的能量大、放电电位低、平坦性好等原因而优选使用。或者,钛酸锂也由于安全性高,输出功率特性和循环特性优异的原因而优选使用。

[0058] 上述负极活性物质在电极活性物质层中以颗粒形式存在。颗粒的形状依赖于所使用的负极活性物质颗粒的尺寸,在电极活性物质层中,通常其平均粒径约为 $0.1 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ 左右。上述平均粒径为通过激光衍射/散射式粒度分布测定仪测定的平均粒径(体积中位径:D50)。

[0059] 金属氧化物:

[0060] 本发明的电极活性物质层所含有的金属氧化物可列举出氧化铜、氧化铁、氧化钨、氧化钼、氧化钛、氧化铝、氧化锌、氧化镍。另外,作为上述金属氧化物,也可以为含有 2 种以上金属元素的氧化物,例如可列举出铁钛氧化物、镧锂钛氧化物等复合金属氧化物。

[0061] 作为上述金属氧化物特别优选的实例之 1,可列举出氧化铜。氧化铜由于在电极活性物质层中还原为铜而形成铜单质时不与锂离子反应(即,不吸收、不释放锂离子)的优点

和与集电体的电接触良好的优点而优选。另外,氧化钪也由于提供发挥非常高的放电电容维持率而优选作为本发明的金属氧化物。

[0062] 作为上述金属氧化物的其它特别优选的实例,可列举出含有 3 种金属元素的三元系复合金属氧化物。其中,LaXLiYTiO₃ 优选作为本发明的金属氧化物。作为本发明的金属氧化物,通过选择作为镧、锂、钛的氧化物的 LaXLiYTiO₃,可特别优选地提高非水电解液二次电池用负极板的输出输入功率特性。

[0063] 上述 LaXLiYTiO₃ 中的镧与锂的元素比率无限定,但特别优选为 $0 < X < 1, 0 < Y < 1$ 的范围。虽然 LaXLiYTiO₃ 的元素比率优选为上述范围的理由不明确,但若为上述范围内,则电极中的锂离子传导性提高,推测这是实现优选结果的要素之 1。

[0064] 金属单体:

[0065] 本发明的电极活性物质层所含有的金属单体,表示将作为上述金属氧化物所示的金属化合物还原形成的仅由金属元素构成的物质。在本发明中,金属单体不仅仅为含有 1 种金属元素的物质,也包括含有 2 种以上金属元素的复合金属。作为上述金属单体的具体实例,可列举出铜、铁、钪、钡、钛、铝、锌、镍等 1 种金属,或含有钛的二元系复合金属、含有钛的三元系复合金属等。另外,在作为三元系金属的优选实例所举出的 LaXLiYTi 中镧与锂的元素比率无限定,但特别优选为 $0 < X < 1, 0 < Y < 1$ 的范围。虽然 LaXLiYTi 的元素比率优选为上述范围的理由不明确,但若为上述范围内,则电极中的锂离子传导性提高,推测这是实现优选结果的要素之 1。

[0066] 在本发明的电极活性物质层中含有金属氧化物或金属单体的理由如下所示。即,本发明的非水电解液二次电池用负极板在制备时含有金属氧化物(详细的制备方法实例如下文所述)。但是,由于通过使用该非水电解液二次电池用负极板进行初期充电处理,能够将该金属氧化物还原,因此作为结果存在生成金属单体的情况。另外,由于通过此后实施的放电处理或进一步反复实施充电处理,上述金属单体不会被氧化,所以金属单体一旦被还原,就以该状态存在于电极活性物质层中。由此,在本发明中电极活性物质层中含有的金属单体表示电极活性物质层中含有的金属氧化物被还原而生成的物质。在本发明中,由于上述金属氧化物或金属单体的存在,不使用目前所采用的树脂性粘结剂而使颗粒状的负极活性物质固着于集电体上,这对于本发明而言是重要的。

[0067] 期望上述金属氧化物或金属单体为不吸收和释放碱金属的物质。就其理由而言,金属氧化物或金属因不与碱金属发生电化学反应,没有伴随反应的膨胀或反应物,作为结果使电极活性物质层中因金属氧化物或金属单体膨胀或缺损等造成的劣化得到抑制。因此,上述金属氧化物或上述金属单体优选为在负极板的电极活性物质层中不显示吸收、释放诸如锂离子的负极活性物质的行为的物质。

[0068] 对于金属氧化物或金属单体是否吸收及释放碱金属,可通过电化学测定(循环伏安测定)法确认。

[0069] 具体而言,将电极电位设定在活性物质的最适电压范围扫描,例如在假定锂离子作为碱金属并且使用石墨的情况下,从 2.0V 扫描至 0.3V 为止,然后再次返回至 2.0V,重复操作 3 次左右,从而进行测定。此时的扫描速度优选为 1mV/秒。若为上述石墨,则在循环伏安法试验中,在约 0.2V 以下出现相当于石墨的 Li 插入·脱离反应的还原·氧化峰,可确认存在锂离子的吸收和释放反应。另外,当未出现峰时可以判断不存在锂离子的吸收和释

放。

[0070] 在制备本发明的非水电解液二次电池用负极板时,预定在电极活性物质层中含有的金属氧化物是否吸收和释放碱金属可如上确认。因此,可在预先确认的基础上使电极活性物质层中含有不显示碱金属吸收和释放反应的金属氧化物。另一方面,已完成的负极板中的电极活性物质层中含有的金属氧化物或金属单体是否显示碱金属的吸收和释放例如可如下确认。即,切割电极活性物质层制备样品,通过进行该样品的组成分析可推测样品中含有怎样的金属氧化物或金属单体。然后,在铜或铝等基板上形成含有推测的金属氧化物或金属单体的涂膜,将其提供至循环伏安测定试验,从而可确认该金属氧化物或金属单体是否显示碱金属的吸收和释放。

[0071] 其它添加物:

[0072] 本发明的负极板中的电极活性物质层可仅由上述负极活性物质和上述金属氧化物或金属单体构成,但在不脱离本发明宗旨的范围内也可进一步含有添加剂。例如,在本发明中为确保电子的导电性良好,也可在电极活性物质层中掺混导电材料。作为上述导电材料,可使用通常在非水电解液二次电池用负极板中使用的材料,例如可示例出乙炔黑、科琴黑等碳黑等的碳材料。上述导电材料的平均初始粒径优选为 20nm ~ 50nm 左右。上述平均初始粒径可通过由电子显微镜得到的实测值求得的算术平均值求出。上述导电材料的掺混量无特殊限定,但通常相对于 100 重量份的负极活性物质,使用 5 至 20 重量份左右的导电材料。若导电材料的掺混量不足 5 重量份,则难以实质上实现导电材料的添加效果。另一方面,上述导电材料的添加量所示的数值范围并不意味着排除在本发明的电极活性物质层中添加超过 20 重量份的导电材料的情况,但若导电材料的掺混比率过大,则存在出现电极活性物质难以均匀分散、根据所使用的导电材料形状而堵塞电极活性物质层的空隙、添加必需量以上的导电材料导致电极活性物质层的体积(重量)能量密度降低等问题的情况,所以需要留意。

[0073] 如上构成的本发明的电极活性物质层的厚度无特殊限定,例如可以以 1 μ m 以上、100 μ m 以下的厚度形成。若电极活性物质层的厚度不足 1 μ m,则有电池的能量密度降低之虞,另外若超过 100 μ m,则有虽然可获得高能量密度,但与集电体的密合性降低或电极活性物质层的电阻增大,导致放电率降低之虞。此外,本发明可将电极活性物质层的厚度制成目前通常的电极活性物质层的厚度以下,而且具有即使缩小电极活性物质的厚度,也可充分发挥高输出输入功率特性的有利特征。

[0074] (电极的充放电率特性评价方法)

[0075] 本发明的非水电解液二次电池用负极板的输出输入功率特性可通过求出放电电容维持率(%)进行评价。即,上述放电电容维持率为评价放电率特性的指标,可理解为:在放电率特性提高的负极板中,通常充电率特性也同样提高。因此,当显示所希望的放电电容维持率时,可评价为充放电率特性提高。更具体而言,设定负极活性物质所具有的放电电容(mAh/g)的理论值,以在 1 小时内结束放电为放电率 1C,将在设定的 1C 放电率下实际测定的放电电容(mAh/g)作为 100%放电电容维持率。然后,测定进一步提高放电率时的放电电容(mAh/g),可根据以下数 1 所示公式求出放电电容维持率(%)。

[0076] [数 1]

[0077]

$$\text{放电电容维持率(\%)} = \frac{\text{各放电率下的放电电容(mAh/g)}}{\text{1C 下的放电电容(mAh/g)}} \times 100$$

[0078] 本发明具有即使不使用现有的树脂性粘结剂,仍通过金属氧化物可使负极活性物质固着于集电体上的特征,作为结果,可提供高输出输入功率特性优异的非水电解液二次电池用电极负极板,特别优选在其电性能方面,当放电率为 10C 时显示 80% 以上的放电电容维持率。另外,在使用非水电解液二次电池的领域中,即使是特别需要高输出输入功率特性的情况,从示出优异的性能的观点出发,更优选当放电率为 10C 时显示 85% 以上的放电电容维持率,且当放电率为 50C 时显示 60% 以上的放电电容维持率。

[0079] 需说明的是,上述放电电容维持率可通过采用三极式烧杯电池测定电极本身的放电电容,采用上述数 1 中所示的公式求得。

[0080] [非水电解液二次电池用负极板的制备方法]

[0081] 接着,对本发明的非水电解液二次电池用负极板的制备方法(以下也简称“本发明的制备方法”)进行说明。就本发明的制备方法而言,首先通过将作为金属氧化物前体的金属化合物(以下也称“金属氧化物前体”)溶于溶剂来制备含有金属离子的金属离子溶液,向上述金属离子溶液中混合负极活性物质,制备电极活性物质层形成用组合物。然后,将上述电极活性物质层形成用组合物涂布于集电体上,然后加热,由此在除去电极活性物质层形成用组合物中的溶剂的同时,使其中所含有的金属离子氧化形成金属氧化物。此时,上述电极活性物质层形成用组合物中实质上未添加树脂性粘结剂,当在集电体表面生成金属氧化物时,由于该金属氧化物的存在,负极活性物质在集电体表面固着、成膜。其结果在集电体上形成含有负极活性物质和金属氧化物的电极活性物质层,从而制备本发明的非水电解液二次电池用负极板。以下,对本发明的非水电解液二次电池用负极板的制备方法进行更详细的说明。

[0082] 为制备本发明的制备方法中使用的电极活性物质层形成用组合物,如上所述,至少使用金属氧化物前体、溶剂、负极活性物质。另外,也可根据需要进一步添加导电材料等任意的添加材料。对于上述负极活性物质和导电材料等的添加材料,由于与上文已经叙述的物质相同,所以在此省略。

[0083] 金属氧化物前体:

[0084] 发明中使用的金属氧化物前体为含有上述金属氧化物中的金属元素的含金属元素化合物,可列举出该金属元素的氯化物、硝酸盐、硫酸盐、高氯酸盐、醋酸盐、磷酸盐、溴酸盐等。其中,在本发明中氯化物、硝酸盐、醋酸盐由于作为通用品容易获取,并且若将这些金属盐溶于醇等有机溶剂,将其涂布形成涂膜,接着加热,则可容易地使氯离子、硝酸离子、醋酸离子从涂膜中消失,故优选使用。另外,从在集电体上的成膜性良好的观点出发,特别优选使用硝酸盐作为金属氧化物前体。即,硝酸盐由于与氯化物等相比,热分解温度低,所以在为了涂布于集电体上形成电极活性物质层而实施加热时,通过该热容易使硝酸离子消失,涂膜中残存的金属(金属离子)易形成氧化物。其结果,使同一溶剂中分散·混合的负极活性物质易固着于广泛种类的基板(集电体)表面。

[0085] 需说明的是,当希望在电极活性物质层中形成含有 2 种以上金属元素的金属氧化物时,只要将 2 种以上的金属盐溶于溶剂中即可。

[0086] 作为上述金属氧化物前体的具体实例,例如,当金属元素为铜时,可列举出氯化

铜、硝酸铜、醋酸铜、硫酸铜、乙酰丙酮合铜等,当金属元素为铁时,可列举出硝酸铁、醋酸铁、乙酰丙酮合铁等,当金属元素为钇时,可列举出氯化钇、硝酸钇、醋酸钇、乙酰丙酮合钇等,当金属元素为钛时,可列举出乙酰丙酮合钛、双(乙酰丙酮基)钛酸二异丙酯(チタンジイソプロポキシビスアセチルアセトナート)等,当金属元素为铝时,可列举出氯化铝、硝酸铝、乙酰丙酮合铝等,当金属元素为钡时,可列举出氯化钡、醋酸钡、硝酸钡等,当金属元素为锌时,可列举出氯化锌、醋酸锌、硝酸锌、乙酰丙酮合锌等,当金属元素为镍时,可列举出氯化镍、醋酸镍、硝酸镍、乙酰丙酮合镍等金属氧化物前体。

[0087] 或者,当预定在电极活性物质层中含有镧、锂和钛的氧化物(LaXLiYTio₃)或其还原物时,可将乙酰丙酮合钛或双(乙酰丙酮基)钛酸二异丙酯中的任一种与氯化镧、硝酸镧、醋酸镧、乙酰丙酮合镧、异丙醇镧等中的任一种以及氯化锂、硝酸锂、醋酸锂、碳酸锂、乙酰丙酮合锂等中的任一种混合于溶剂中作为金属氧化物前体使用。

[0088] 溶剂:

[0089] 作为为了溶解上述金属氧化物前体,准备金属离子溶液而使用的溶剂,只要是可溶解该金属氧化物前体的溶剂,则无特殊限定,例如可列举出甲醇、乙醇、异丙醇、丙醇、丁醇等总碳原子数为5以下的低级醇,乙酰丙酮、丁二酮、苯甲酰丙酮等二酮类,乙酰乙酸乙酯、丙酮酸乙酯、苯甲酰乙酸乙酯、苯甲酰甲酸乙酯等酮酯类,甲苯,乙二醇,二甘醇,聚乙二醇,及它们的混合溶剂等。

[0090] 通过向溶解有上述金属氧化物前体的金属离子溶液中混合上述负极活性物质来制备电极活性物质层形成用组合物。在上述电极活性物质层形成用组合物中,金属氧化物前体和负极活性物质的掺混量通过考虑所要求的负极板的性能和电容量或与其组合使用的正极板的性能和电容量来确定。特别是在上述电极活性物质层形成用组合物中,源自金属氧化物前体的金属离子浓度优选为0.01至5mol/L,特别优选为0.1至2mol/L。若上述浓度不足0.01mol/L,则有所形成的电极活性物质层与集电体的密合性不充分之虞。另外,若超过5mol/L,则上述溶液的粘度过度升高,产生电极活性物质层形成用组合物难以均匀涂布于集电极上的可能性。当预定所生成的金属氧化物为含有2种以上金属元素的复合金属氧化物时,优选这些复合金属氧化物所含有的各种金属元素的金属离子浓度之和在上述范围内。

[0091] 另外,上述电极活性物质层形成用组合物中的负极活性物质的掺混量无特殊限定,但从确保对集电体的密合性和充分的放电率的观点出发,对于固体成分比率,优选为50至98%重量以上,更优选为70至95%重量以上。通过设定为50%重量以上,可确保所形成的负极板的能量密度良好。另一方面,通过设定为不足98%重量,也可充分确保金属氧化物前体和导电材料的掺混量,理想地维持所形成的电极活性物质层对集电体的密合性和放电率特性。

[0092] 需说明的是,所形成的电极活性物质层中的金属氧化物与负极活性物质的掺混比率无特殊限定,可考虑所使用的负极活性物质的种类和大小、金属氧化物的种类、负极所需要的功能等酌情确定。但是,通常而言,电极活性物质层中的电极活性物质的量较多时,电极的电容量增大,所以从此观点出发,可以认为优选存在于电极活性物质层中的金属氧化物的量较少。更具体而言,在上述电极活性物质层中,当将上述负极活性物质的重量比率作为100重量份时,可将上述金属氧化物的重量比率设定为1重量份以上、50重量份以下。若

不足 1 重量份,则存在负极活性物质不能良好的固着于集电体上的情况。另一方面,上述金属氧化物的重量比率上限的记载在本发明中并不意味着排除金属氧化物超过 50 重量份而存在的情况。这表示,为了增大电极的电容量,可通过更少的金属氧化物来使活性物质固着于集电体上。因此,电极活性物质层形成用组合物质中掺混的负极活性物质和金属氧化物前体中的量也可考虑上述电极活性物质层中的金属氧化物与电极活性物质的掺混量来确定。

[0093] 接着,将如上制得的电极活性物质层形成用组合物质涂布于上述说明的集电体上,形成涂膜。涂布量可根据作为对象的集电体的用途等任意确定,例如,使所形成的负极活性物质层达到 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 左右地进行涂布。涂布方法无特殊限定,可酌情采用通常实施的涂布方法。例如,可通过印刷法、旋涂法、浸涂法、棒涂法、喷涂法等将上述电极活性物质层形成用组合物质均匀涂布于集电体上。另外,当基板表面为多孔质,或设置有大量凹凸,或具有三维立体结构时,也可采用上述方法以外的手段进行涂布。

[0094] 接着,加热涂布有上述电极活性物质层形成用组合物质的集电体。通过加热至该金属的氧化温度以上,使涂膜中所含有的源自金属氧化物前体的金属离子在集电体上生成金属氧化物。此时的加热温度也因所使用的金属氧化物前体的种类等不同,但通常为 150°C 至 800°C 的温度范围内。另外,通过加热,可除去存在于上述涂膜中的溶剂等,并且,存在于该涂膜中的负极活性物质因上述金属氧化物的存在而固着于集电体上。其结果,在集电体上形成含有金属氧化物和负极活性物质的电极活性物质层,从而制备本发明的非水电解液二次电池用负极板。

[0095] 作为上述加热方法,无特殊限定,但可列举出热板、烤箱、加热炉、红外线加热器、卤素加热器、热风送风机等。另外,在环境加热炉内,也可将涂布有电极活性物质层形成用组合物质的集电体辊对辊(ロール to ロール roll to roll)地通过而加热,由此优选地加热。

[0096] [非水电解液二次电池]

[0097] 非水电解液二次电池 10 通常如图 2(a) 所示,具备负极 14 和负极板 15、正极 16 和正极板 17 以及分隔负极 14 和负极板 15 与正极 16 和正极板 17 的隔板 13,上述负极 14 和负极板 15、正极 16 和正极板 17 以及隔板 13 收纳于容器 11 内。隔板 13 含有聚乙烯制多孔质膜,且在容器 11 内填充有非水电解液 19。

[0098] 负极板:

[0099] 本发明的非水电解液二次电池中使用上述本发明的负极板。

[0100] 正极板:

[0101] 可酌情使用通常在非水电解液二次电池中使用的正极板。例如,可使用具备如下形成的电极活性物质层的正极板等:将作为可吸收释放锂离子的物质的正极活性物质中的任一种通过作为热塑性树脂的树脂性粘结剂中的任一种固着于铝箔等常规的正极集电体上,所述可吸收释放锂离子的物质为钴酸锂、锰酸锂或镍酸锂这样的含锂金属氧化物等,所述热塑性树脂为聚酯树脂、聚酰胺树脂、聚丙烯酸酯树脂等。另外,正极板中的电极活性物质层也可酌情含有上述导电材料。上述正极板中使用的集电体的厚度无特殊限定,但通常使用 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 左右厚度的铝箔。

[0102] 需说明的是,上述目前公知的正极板通常可如下形成:将含有正极活性物质、树脂性粘结剂或进一步含有导电材料等添加材料的泥浆状涂装液涂布于集电体表面上的至少一部分,干燥,根据需要进行挤压。

[0103] 非水电解液：

[0104] 本发明中使用的非水电解液只要是通常作为非水电解液二次电池用非水电解液所使用的非水电解液，则无特殊限定。特别优选使用将锂盐溶解于有机溶剂所得到的非水电解液。

[0105] 作为上述锂盐的实例，可代表性的列举出 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCl 和 LiBr 等无机锂盐， $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_5\text{F}_{11}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 和 $\text{LiOSO}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$ 等有机锂盐等。

[0106] 作为用于溶解锂盐的有机溶剂，可列举出环状酯类、链状酯类、环状醚类及链状醚类等。

[0107] 就上述环状酯类而言，可列举出碳酸丙二酯、碳酸丁二酯、 γ -丁内酯、碳酸亚乙烯酯、2-甲基- γ -丁内酯、乙酰基- γ -丁内酯和 γ -戊内酯等。

[0108] 作为上述链状酯类，可列举出碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丁酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丁酯、碳酸乙丙酯、碳酸丁丙酯、丙酸烷基酯、丙二酸二烷基酯和醋酸烷基酯等。

[0109] 作为上述环状醚类，可列举出四氢呋喃、烷基四氢呋喃、二烷基四氢呋喃、烷氧基四氢呋喃、二烷氧基四氢呋喃、1,3-二氧戊环、烷基-1,3-二氧戊环和 1,4-二氧戊环等。

[0110] 作为上述链状醚类，可列举出 1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、二乙醚、乙二醇二烷基醚、二乙二醇二烷基醚、三甘醇二烷基醚和四甘醇二烷基醚等。

[0111] 作为使用上述正极板、负极板、隔板、非水电解液制备的电池的结构，可酌情选择使用目前公知的结构。例如可列举出如下结构：将正极板和负极板间隔着聚乙烯制多孔质膜那样的隔板而卷绕成螺旋状，收纳于电池容器内。另外，作为其它形态，也可采用如下结构：将切成规定形状的正极板和负极板间隔着隔板而层压固定，将其收纳于电池容器内。无论采用何种结构，在将正极板和负极板收纳于电池容器内后，均将正极板上配备的导线连接于外包装容器上设置的正极端子，另一方面，将负极板上配备的导线连接于外包装容器上设置的负极端子，进而在电池容器内填充非水电解液后，密封，以制备非水电解液二次电池。

实施例

[0112] (实施例 1)

[0113] 负极板的制备

[0114] 将 40g 的氯化铜作为生成金属氧化物的原料加入 40g 的甲醇中，进一步混合 20g 的平均粒径为 $20\mu\text{m}$ 的人造石墨作为负极活性物质，通过使用 EXCEL-AUTO HOMOGENIZER(エクセルオートホモジナイザー)(株式会社日本精机制作所)在 8000rpm 的转数下混炼 15 分钟，以制备负极活性物质层形成用组合物。

[0115] 接着，设置作为负极集电体的厚度为 $10\mu\text{m}$ 的电解铜箔，用涂布器(2mil)在该集电体的一面侧涂布如上制备的电极活性物质层形成用组合物，形成涂膜。

[0116] 然后，将形成有上述涂膜的负极集电体设置于电炉内，于 250°C 、1 小时的条件下加热，在集电体上形成厚度为 $20\mu\text{m}$ 的电极活性物质层，从而形成负极板。将上述负极板裁成规定的大小(直径 15mm 的圆)，作为实施例 1。

[0117] 三极式烧杯电池的制备：

[0118] 向碳酸乙二酯 (EC)/ 碳酸二甲酯 (DMC) 混合溶剂 (体积比 = 1 : 1) 中添加作为溶质的六氟磷酸锂 (LiPF_6), 进行浓度调节使作为该溶质的 LiPF_6 的浓度达到 1mol/L , 制备非水电解液。

[0119] 将如上制备的实施例 1 的负极板 (直径 15mm 的圆, 负极活性物质层的重量: 16.7g/m^2) 作为工作电极, 使用在镍网上压合金属锂箔而成的金属锂板作为对电极和参比电极, 使用如上制作的非水电解液作为电解液, 在预先用点焊机将导线 (镍线) 安装在各电极板 (负极板、对电极、参比电极) 后, 组装三极式烧杯电池, 制备实施例 1 试验电池, 供下述充放电试验使用。

[0120] < 电极活性物质层的密合性评价 >

[0121] 集电体上形成的电极活性物质层对该集电体的密合性评价如下进行判断。即, 在使用制得的实施例和比较例制备如上所述的三极式烧杯电池之际, 当电极活性物质层的一部分发生剥离, 无法供下述充放电试验使用时, 电极活性物质层的密合性评价为不良。另一方面, 在制备三极式烧杯电池之际, 当未观察到电极活性物质层的剥离, 可实施下述充放电试验时, 电极活性物质层的密合性评价为良好。评价结果汇总显示于表 2 中。

[0122] < 充放电试验 >

[0123] 在如上所述地制备的作为三极式烧杯电池的实施例试验电池 1 中, 为了实施工作电极的放电试验, 首先按照下述充电试验使实施例试验电池 1 充满电。

[0124] 充电试验：

[0125] 在 25°C 的环境下, 将实施例试验电池 1 以恒定电流 ($651\mu\text{A}$) 进行恒流充电, 至电压达到 0.03V 为止, 当该电压达到 0.03V 后, 使电压不低于 0.03V 地将所述电流 (放电率: 1C) 逐渐减少至 5% 以下, 以恒定电压进行充电, 使之充满电后, 中止 10 分钟。需说明的是, 在此处, 上述 “ 1C ” 是指使用上述三极式烧杯电池进行恒流放电, 在 1 小时内结束放电的电流值 (达到放电截止电压的电流值)。另外, 将上述恒定电流如下设定: 在实施例试验电池 1 的工作电极中, 作为活性物质的人造石墨的理论放电容量 372mAh/g 可在 1 小时内放电。

[0126] 放电试验：

[0127] 然后, 在 25°C 的环境下, 将充满电后的实施例试验电池 1 以恒定电流 ($651\mu\text{A}$) (放电率: 1C) 进行恒流放电, 使电压由 0.03V (充满电电压) 变为 2.0V (放电截止电压) 为止, 以电池电压 (V) 为纵轴、放电时间 (h) 为横轴制作放电曲线, 求出工作电极 (实施例 1 的负极板) 的放电容量 (mAh), 换算成该工作电极的每单位活性物质重量下的放电容量 (mAh/g)。

[0128] 接着, 以如上所述地实施的恒定电流 ($651\mu\text{A}$) (放电率: 1C , 放电截止时间: 1 小时) 下的恒流放电试验为基准, 在 2 倍的恒定电流 (1.30mA) (放电率: 2C , 放电截止时间: 30 分钟)、5 倍的恒定电流 (3.26mA) (放电率: 5C , 放电截止时间: 12 分钟)、10 倍的恒定电流 (6.51mA) (放电率: 10C , 放电截止时间: 6 分钟)、50 倍的恒定电流 (32.55mA) (放电率: 50C , 放电截止时间: 1.2 分钟) 下同样地各自进行恒流放电试验, 求出各放电率下工作电极的放电容量 (mAh), 由此换算成每单位活性物质重量下的放电容量 (mAh/g)。

[0129] < 放电容量维持率 (%) 的计算 >

[0130] 为评价工作电极的放电率特性, 使用如上所述得到的各放电率下的每单位活性物

质重量下的各放电电容 (mAh/g), 根据上述数 1 中示出的公式求出放电电容维持率 (%)。需说明的是, 通过上述放电试验得到的每单位活性物质重量下的放电电容 (mAh/g) 和放电电容维持率 (%) 均汇总显示于表 2。

[0131] < 碱金属吸收释放确认试验 >

[0132] 对于实施例 1 的电极活性物质层中生成的金属氧化物和金属单体是否吸收释放碱金属进行如下确认。需说明的是, 在本试验中特别是对集电体上生成的金属氧化物是否吸收释放金属锂进行确认。

[0133] 首先, 除不使用负极活性物质外, 与实施例 1 同样地形成层压体, 将其作为参考例 1。然后, 使用上述参考例 1 进行 CV 试验。具体而言, 首先在 2.0V 至 0.3V 为止扫描电极电位, 然后再次返回至 2.0V, 重复此操作 2 次。扫描速度设定为 1mV/ 秒。通过第 1 次循环中的各种分解反应可检测出电流。在示出第 2 次循环结果的循环伏安图 (图 1) 中未发现循环峰, 可知参考例 1 中所生成的氧化铜未进行锂离子的吸收和释放。根据以上结果预先确认在实施例 1 中作为集电体上形成的金属氧化物的氧化铜不吸收释放锂离子。在表 2 中将上述结果表示为“无”碱金属吸收释放。需说明的是, 在本实施例中 CV 试验采用 Bio Logic 公司制的 VMP3 实施。

[0134] (实施例 2 至 9)

[0135] 除将所使用的金属盐、负极活性物质、溶剂和负极集电体变更为表 1 所示的内容外, 与实施例 1 同样地制备负极板, 裁成规定的大小, 制备实施例 2 至 9。需说明的是, 在实施例 2、实施例 7 和实施例 8 中, 在向溶剂中进一步添加表 1 所示的导电材料后, 用匀化器进行混炼。另外, 在实施例 1 至 9 的任一个中均不使用树脂性粘结剂。实施例 1 至 9 中的电极活性物质层的厚度如表 2 所示。

[0136] 对于如上所述制备的实施例 2 至 9, 制备三极式烧杯电池, 分别作为实施例试验电池 2 至 9。然后, 在与实施例试验电池 1 相同的方法下使用它们进行充放电试验, 计算出放电电容维持率 (%)。结果汇总显示于表 2。需说明的是, 就使用各实施例试验电池的充放电试验而言, 相对于实施例试验电池 1 将放电率 1C 下的恒定电流设定为 651 μ A, 在实施例试验电池 2 中设定为 374 μ A, 在实施例试验电池 3 中设定为 662 μ A, 在实施例试验电池 4 中设定为 445 μ A, 在实施例试验电池 5 中设定为 803 μ A, 在实施例试验电池 6 中设定为 944 μ A, 在实施例试验电池 7 中设定为 389 μ A, 在实施例试验电池 8 中设定为 384 μ A, 在实施例试验电池 9 中设定为 861 μ A 实施。

[0137] 需说明的是, 对于实施例 9, 就作为用于生成金属氧化物的原料的金属盐而言, 首先将 3g 的硝酸镧和 0.28g 的醋酸锂用 1.5g 的异丙醇、24.7g 的乙醇的混合溶剂混合, 搅拌, 使之溶解。接着, 进一步添加 4.5g 的双 (乙酰丙酮基) 钛酸二异丙酯, 搅拌, 然后加入 6g 的聚乙二醇, 搅拌。

[0138] 另外, 与针对实施例 1 所进行的碱金属吸收释放确认试验同样地, 对实施例 2 至 9 形成参考例 2 至 9, 进行试验。其结果, 对于参考例 2 至 9 中的任一个, 在循环伏安图中未发现峰, 预先确认各实施例中所生成的金属氧化物未进行金属锂的吸收释放。结果汇总显示于表 2。

[0139] (比较例 1)

[0140] 将作为负极活性物质原料的 41g 平均粒径为 20 μ m 的人造石墨、作为溶剂的 56g

N-甲基-2-吡咯烷酮、作为树脂性粘结剂的 3g 聚偏氟乙烯混合,通过使用 EXCEL-AUTO HOMOGENIZER(株式会社日本精机制作所)在 8000rpm 的转数下混炼 15 分钟,制得泥浆状的涂装组合物。接着,用涂布器(1ml)将制得的泥浆状涂装组合物涂装于作为负极集电体的厚度为 10 μm 的铜箔上,进行热风干燥,形成厚度为 25 μm 的负极活性物质层。

[0141] 进一步使用辊压机进行挤压,使所形成的负极活性物质层的涂装密度达到 1.0g/ cm^3 ,然后裁成规定的大小(直径 15mm 的圆),于 120 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 12 小时,制备负极板,作为比较例 1。然后,与实施例 1 同样地评价电极活性物质层对于集电体的密合性。结果如表 1 所示。

[0142] < 充电试验和放电试验 >

[0143] 接着,除使用比较例 1 代替实施例 1 外,与实施例 1 试验电池的制备方法同样操作,制备比较例 1 的三极式烧杯电池,制得比较例 1 试验电池。然后,对于比较例试验电池 1,除将各放电率下的恒定电流设定为恒定电流(1.22mA)(放电率:1C,放电截止时间:1 小时)、恒定电流(12.2mA)(放电率:10C,放电截止时间:6 分钟)、恒定电流(24.4mA)(放电率:20C,放电截止时间:3 分钟)、恒定电流(61.0mA)(放电率:50C,放电截止时间:1.2 分钟)外,与实施例试验电池 1 同样地实施充电试验和放电试验,求出各放电率下工作电极的放电电容(mAh),由此换算成每单位活性物质重量下的放电电容(mAh/g)。另外,与实施例试验电池 1 同样地,使用上述数 1 中示出的公式,求出放电电容维持率(%)。结果汇总显示于表 3 中。

[0144] (比较例 2)

[0145] 除不使用树脂性粘结剂外,与比较例 1 同样地形成负极板,将其作为比较例 2。使用比较例 2 与实施例 1 同样地制备试验电池,虽然想实施充放电试验,但电极活性物质层对于集电体的密合性不良,电极活性物质层从集电体剥离,无法实施充放电试验。

[0146] 如表 2 和表 3 所示,实施例 1 至 9 均显示出放电电容维持率高于比较例 1。特别是在任一实施例中,在放电率 10C 下,任一实施例均显示 80% 以上的放电电容维持率,确认制备了放电率特性优异的负极板。另外,对于实施例 1 至 7 和 9,即使进一步将放电率提高至 50C,放电电容维持率仍为 60% 以上,确认显示非常优异的高输出输入功率特性。

[0147] 如上所述,确认本发明的非水电解液二次电池用负极板可显示非常高的放电电容维持率,因此具备非常高的放电率特性。由此推测充电率特性同样也高。即,根据上述充放电试验确认本发明的负极板的输出输入功率特性优异。因此,在非水电解液二次电池中,通过将本发明用作负极板可提供显示比目前优异的放电率特性的非水电解液二次电池。

[0148] 另一方面,比较例 1 的负极板在放电率 1、2、5C 下可进行充放电,但若将放电率提高至 10C 以上,则放电曲线变得不稳定,无法计算电容维持率。以上结果显示,与使用树脂性粘结剂的现有非水电解液二次电池用负极板相比,本发明的负极板在高输出输入功率化方面更优异。

[0149] 另外,确认比较例 2 由于不使用树脂性粘结剂,实质上无法形成电极活性物质层。与之相对的是,确认实施例 1 至 9 尽管不使用树脂性粘结剂,电极活性物质层对集电体的密合性与比较例 1 同样良好。

[0150]

[表 1]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9			比较例 1	比较例 2
种类	氯化铜	硝酸铜	硝酸铜	乙酰丙酮合钇	硝酸铁	硝酸钽	硝酸铈	硝酸铝	硝酸镧	硝酸锂	双(乙酰丙酮基)钛酸二异丙酯	—	—
金属盐	无	无	无	无	无	无	无	无	无			—	—
	40g	19g	19g	19g	25g	2.5g	20g	20g	3g	0.28g	4.5g	—	—
粘结材料	—	—	—	—	—	—	—	—	—			聚偏氟乙烯	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—			3g	—
溶剂	甲醇	甲醇	甲醇	甲醇	甲醇	水	甲醇	甲醇	异丙醇	乙醇	聚乙二醇	N-甲基-2-吡咯烷酮	N-甲基-2-吡咯烷酮
	40g	22g	22g	25g	7.5g	25g	19g	19g	1.5g	24.7g	6g	56g	56g
负极活性物质	人造石墨	钛酸锂	硬碳	人造石墨	人造石墨	人造石墨	钛酸锂	钛酸锂	石墨			人造石墨	人造石墨
	10μm	9μm	15μm	10μm	10μm	10μm	9μm	9μm	16μm			10μm	10μm
导电材料	20g	18g	10g	10g	10g	10g	18g	18g	11g	—	—	41g	41g
	—	乙炔黑	—	—	—	—	乙炔黑	乙炔黑	—	—	—	—	—
负极集电体	—	1.8g	—	—	—	—	1.8g	1.8g	—			—	—
	电解铜箔	铝箔	电解铜箔	电解铜箔	电解铜箔	电解铜箔	铝箔	铝箔	电解铜箔			电解铜箔	电解铜箔
厚度	10μm	15μm	10μm	10μm	10μm	10μm	15μm	15μm	10μm			10μm	10μm

[0151]

[0152]

[表 2]

	活性物质层 膜厚	金属氧 化物	密合性 评价	1C 电流值 (μ A)	放电 率	放电电容 (mAh/g)	放电电容维持 率(%)	负极活性物质层重 量(g/m^2)
实施 例 1	20 μm	氧化铜	良好	651	1C	365	100	16.7
					2C	362	99	
					5C	354	97	
					10C	332	91	
					50C	325	89	
实施 例 2	22 μm	氧化铜	良好	374	1C	170	100	16.7
					2C	170	100	
					5C	168	99	
					10C	165	97	
					50C	144	85	
实施 例 3	20 μm	氧化铜	良好	662	1C	365	100	16.7
					2C	361	99	
					5C	347	95	
					10C	325	89	
					50C	234	64	
实施 例 4	18 μm	氧化钪	良好	445	1C	365	100	16.7
					2C	365	100	
					5C	362	99	
					10C	358	98	
					50C	325	89	
实施 例 5	19 μm	氧化铁	良好	803	1C	365	100	16.7
					2C	364	99	
					5C	346	95	
					10C	328	90	
					50C	255	70	
实施 例 6	23 μm	氧化钡	良好	944	1C	365	100	16.7
					2C	362	99	
					5C	339	93	
					10C	296	81	
					50C	266	73	
实施 例 7	22 μm	氧化锌	良好	389	1C	170	100	16.7
					2C	170	100	
					5C	169	99	
					10C	164	96	
					50C	148	87	
实施 例 8	22 μm	氧化铝	良好	384	1C	170	100	16.7
					2C	166	98	
					5C	159	94	
					10C	149	88	
					50C	83	49	
实施 例 9	20 μm	*1	良好	861	1C	365	100	16.7
					2C	362	99	
					5C	351	96	
					10C	326	89	
					50C	285	78	

[0153] *1: 镧-锂-钛的氧化物(三元系金属)

[0154] [表 3]

[0155]

	活性物质 层膜厚	金属 氧化 物	密合 性评 价	1C 电 流 值(μA)	放电率	放电电容(mAh/g)	放电电容 维持率(%)	负极活性物质 层重量(g/m ²)
比 较 例 1	25μm	无	良好	1220	1C	365	100	20.1
					2C	354	97	
					5C	310	85	
					10C	无法测定	无法测定	
					50C	无法测定	无法测定	
比 较 例 2	无法测定	无	不良	—	1C	—	—	—
					2C	—	—	
					5C	—	—	
					10C	—	—	
					50C	—	—	

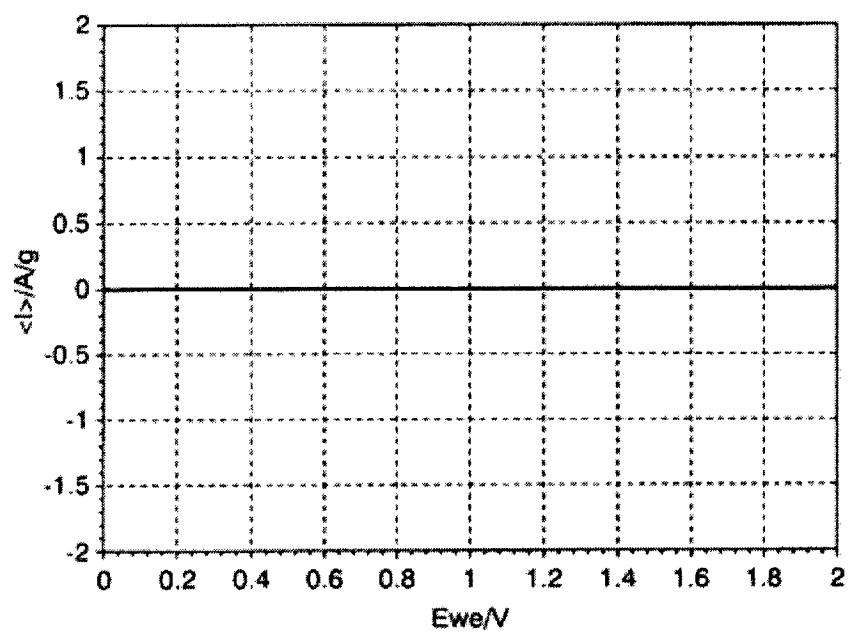


图 1

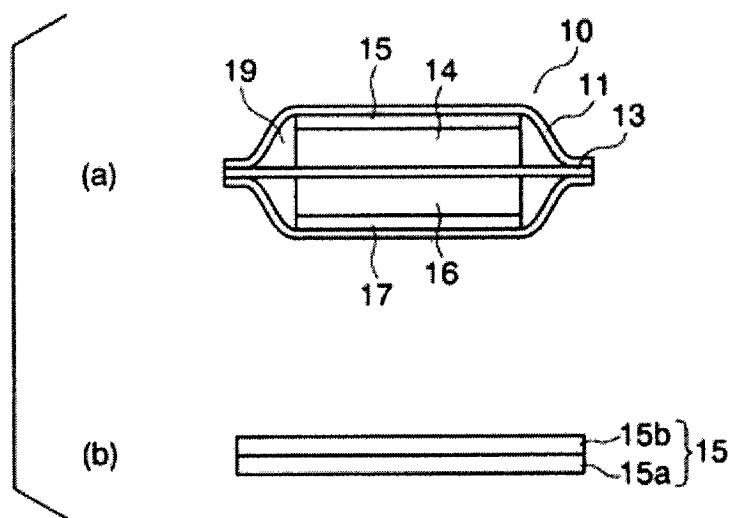


图 2