



(10) 申请公布号 CN 118872089 A

(43) 申请公布日 2024.10.29

(21) 申请号 202380026346.6

(22) 申请日 2023.03.10

(30) 优先权数据

2022-037485 2022.03.10 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/009310 2023.03.10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/171796 JA 2023.09.14

(71) 申请人 株式会社杰士汤浅国际

地址 日本

(72) 发明人 市川慎之介 中岛修弘 清水崇

田野井昭人 西川平祐

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

专利代理师 王未东 钟海胜

(51) Int.Cl.

H01M 4/13 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

权利要求书1页 说明书26页 附图3页

(54) 发明名称

负极、蓄电元件以及蓄电装置

(57) 摘要

本发明的一个方面的负极具有负极活性物质层,所述负极活性物质层含有硅系负极活性物质、橡胶系粘合剂和碳纳米管,所述负极活性物质层中的所述硅系负极活性物质的含量为68质量%以上,所述负极活性物质层中的所述橡胶系粘合剂的含量为3.0质量%以上,所述负极活性物质层中的所述碳纳米管的含量为 $0.4 \times (n^2 + 4) / (2n + 3)$ 质量%以下(其中,n为形成所述碳纳米管的石墨烯的层数)。

1. 一种蓄电元件用的负极,其具有负极活性物质层,所述负极活性物质层含有硅系负极活性物质、橡胶系粘合剂和碳纳米管,
所述负极活性物质层中的所述硅系负极活性物质的含量为68质量%以上,
所述负极活性物质层中的所述橡胶系粘合剂的含量为3.0质量%以上,
所述负极活性物质层中的所述碳纳米管的含量为 $0.4 \times (n^2+4) / (2n+3)$ 质量%以下,其中,n为形成所述碳纳米管的石墨烯的层数。
2. 根据权利要求1所述的蓄电元件用的负极,所述负极活性物质层中的所述碳纳米管的含量为0.4质量%以下。
3. 根据权利要求1或2所述的负极,所述负极活性物质层还含有碳系材料,并且所述负极活性物质层中的所述碳纳米管和所述碳系材料的含量合计为22质量%以下。
4. 根据权利要求1或2所述的负极,所述负极活性物质层中的所述橡胶系粘合剂的含量为6.0质量%以上。
5. 根据权利要求1或2所述的负极,所述碳纳米管包含单壁碳纳米管。
6. 一种蓄电元件,其具备权利要求1或2所述的负极。
7. 一种蓄电装置,其具备两个以上的蓄电元件,且具备一个以上的权利要求6所述的蓄电元件。

负极、蓄电元件以及蓄电装置

技术领域

[0001] 本发明涉及负极、蓄电元件以及蓄电装置。

背景技术

[0002] 以锂离子二次电池为代表的非水电解质二次电池由于能量密度高,因此多用于个人电脑、通信终端等电子设备、汽车等。非水电解质二次电池通常构成为:具有由隔膜电隔离的一对电极和介于该电极间的非水电解质,通过在两电极间进行电荷输送离子的传递而进行充放电。另外,作为非水电解质二次电池以外的蓄电元件,锂离子电容器、双电层电容器等电容器、使用了非水电解液以外的电解液的蓄电元件等也得到了广泛普及。

[0003] 如专利文献1至专利文献3所记载,已知有将硅系负极活性物质(例如硅单质或氧化硅等包含硅元素的负极活性物质)用作负极活性物质的蓄电元件。硅系负极活性物质与石墨等碳系负极活性物质(碳系材料)相比,具有更大的电容量,因此期待作为有前景的负极活性物质。

现有技术文献

专利文献

[0004] 专利文献1:日本特开2015-053152号公报

专利文献2:日本特开2010-212228号公报

专利文献3:日本特开2004-356078号公报

发明内容

发明所要解决的课题

[0005] 另一方面,上述硅系负极活性物质伴随充放电而发生的膨胀收缩大。此外,负极活性物质层中的硅系负极活性物质的含量越大,硅系负极活性物质的膨胀收缩的影响越大,在反复进行充放电的情况下,硅系负极活性物质之间的粘结状态容易受损。因此,有时会产生硅系负极活性物质的孤立化,使得蓄电元件充放电循环后的容量维持率降低。对此,提出了在负极活性物质层中混合碳系材料,以降低硅系负极活性物质的含有比例。然而,在降低负极活性物质层中的硅系负极活性物质的含有比例的情况下,负极的放电容量密度会降低,从而无法制成高容量的蓄电元件。另外,提出了采用聚酰亚胺、丙烯酸系树脂这样的高强度的粘合剂。然而,聚酰亚胺系粘合剂为了得到充分的粘结性,存在在负极的制造工序中需要在非活性气氛下加热至高温等实用方面的课题。另外,丙烯酸系树脂针对降低硅系负极活性物质充放电循环后的容量维持率的效果并不充分。另外,提出了使用碳纳米管作为导电剂。但是,如果大量使用碳纳米管,则可观察到高倍率放电性能降低的倾向。

[0006] 本发明的目的在于提供一种负极、具备这种负极的蓄电元件以及蓄电装置,在使用硅系负极活性物质的情况下,能够提高蓄电元件的放电容量,并且抑制充放电循环后的容量维持率降低和高倍率放电性能降低。

用于解决课题的手段

[0007] 本发明的一个方面的负极具有负极活性物质层,上述负极活性物质层含有硅系负极活性物质、橡胶系粘合剂和碳纳米管,上述负极活性物质层中的上述硅系负极活性物质的含量为68质量%以上,上述负极活性物质层中的上述橡胶系粘合剂的含量为3.0质量%以上,上述负极活性物质层中的上述碳纳米管的含量为 $0.4 \times (n^2+4) / (2n+3)$ 质量%以下(其中,n为形成上述碳纳米管的石墨烯的层数)。

[0008] 本发明的另一方面的蓄电元件具备本发明的一个方面的负极。

[0009] 本发明的另一方面的蓄电装置具备两个以上的蓄电元件,且具备一个以上的上述本发明的一个方面的蓄电元件。

发明效果

[0010] 根据本发明的一个方面,能够提供一种负极、具备这样的负极的蓄电元件以及蓄电装置,在使用硅系负极活性物质的情况下,能够提高蓄电元件的放电容量,并且抑制充放电循环后的容量维持率降低和高倍率放电性能降低。

附图说明

[0011] [图1]图1是表示蓄电元件的一个实施方式的透视立体图。

[图2]图2是表示集合多个蓄电元件而构成的蓄电装置的一个实施方式的概略图。

[图3]图3是表示由碳纳米管被覆硅系负极活性物质表面的状态的图。

具体实施方式

[0012] [1]本发明的一个方面的负极具有负极活性物质层,上述负极活性物质层含有硅系负极活性物质、橡胶系粘合剂和碳纳米管,上述负极活性物质层中的上述硅系负极活性物质的含量为68质量%以上,上述负极活性物质层中的上述橡胶系粘合剂的含量为3.0质量%以上,上述负极活性物质层中的上述碳纳米管的含量为 $0.4 \times (n^2+4) / (2n+3)$ 质量%以下(其中,n为形成上述碳纳米管的石墨烯的层数)。

[0013] 上述[1]中记载的负极即使含有硅系负极活性物质,也能够提高蓄电元件的放电容量,并且抑制充放电循环后的容量维持率降低和高倍率放电性能降低。这样的理由尚不确定,但推测是以下的理由。

如上所述,在使用硅系负极活性物质的现有的蓄电元件中,作为充放电循环后的容量维持率低的原因之一,可举出硅系负极活性物质伴随充放电而发生的膨胀收缩大。此外,负极活性物质层中的硅系负极活性物质的含量越大,硅系负极活性物质的膨胀收缩的影响越大,在反复进行充放电的情况下,硅系负极活性物质之间的粘结状态容易受损。其结果,会发生硅系负极活性物质的孤立化,蓄电元件中充放电循环后的容量维持率会显著降低。

针对于此,在上述[1]中记载的负极中,负极活性物质层含有橡胶系粘合剂和碳纳米管,上述负极活性物质层中的硅系负极活性物质的含量为68质量%以上,上述负极活性物质层中的上述橡胶系粘合剂的含量为3.0质量%以上,上述负极活性物质层中的上述碳纳米管的含量为 $0.4 \times (n^2+4) / (2n+3)$ 质量%以下(其中,n为形成上述碳纳米管的石墨烯的层数)。认为上述橡胶系粘合剂为弹性体,且集中存在于与硅系负极活性物质、后述的导电剂等的接触点附近,因此能够使伴随充放电而发生的膨胀收缩大的硅系负极活性物质间的

粘结状态良好。在此,进一步认为,通过使用碳纳米管作为导电剂,从而硅系负极活性物质与导电剂间的接触点数增加,硅系负极活性物质间的孤立化得到抑制。此外,除了上述构成以外,通过将硅系负极活性物质的含量设为68质量%以上,从而硅系负极活性物质彼此被更适当地配置,与作为导电剂的碳纳米管的接触被更良好地维持。由此推测,上述[1]中记载的负极尽管硅系负极活性物质的含量高,但仍然能够提高蓄电元件的放电容量,并且抑制充放电循环后的容量维持率降低和高倍率放电性能降低。

另外,上述[1]中记载的负极通过使橡胶系粘合剂的含量为3.0质量%以上,能够提高抑制蓄电元件充放电循环后的容量维持率降低和高倍率放电性能降低的效果。另一方面,若负极活性物质层过量地含有作为导电剂的碳纳米管,则碳纳米管对硅系负极活性物质的被覆变得过量,高倍率放电性能降低。推测上述[1]中记载的负极通过使负极活性物质层中的碳纳米管的含量为 $0.4 \times (n^2+4)/(2n+3)$ 质量%以下(其中,n为形成上述碳纳米管的石墨烯的层数),从而碳纳米管对硅系负极活性物质的被覆变得适度,高倍率放电性能的降低得到抑制。例如,在上述碳纳米管为单壁碳纳米管(石墨烯的层数为1)的情况下,推测通过使其含量为 $0.4 \times (1^2+4)/(2 \times 1+3)$ 质量%以下、即0.4质量%以下,从而碳纳米管对硅系负极活性物质的被覆变得适度,高倍率放电性能的降低得到抑制。

在此,对碳纳米管的含量为 $0.4 \times (n^2+4)/(2n+3)$ 质量%以下(其中,n为形成上述碳纳米管的石墨烯的层数)的技术意义进行说明。图3表示由碳纳米管被覆硅系负极活性物质表面的状态。表1中示出形成碳纳米管的石墨烯的层数、碳纳米管的直径、单位长度的碳纳米管对硅系负极活性物质的被覆面积、单位长度的碳纳米管的质量以及为了形成与负极活性物质层中的单壁碳纳米管的含量为0.4质量%时相同的硅系负极活性物质被覆面积所需的负极活性物质层中的碳纳米管的含量。如图3所示,假设碳纳米管的长度恒定,则由碳纳米管被覆的硅系负极活性物质表面的面积与碳纳米管的直径成比例。假设单壁碳纳米管(石墨烯的层数为1)的直径为1.7nm,石墨烯层间的距离为0.34nm,则由n层石墨烯形成的碳纳米管的直径为 $0.34 \times (2n+3)$ [nm]。在此,假设单位长度的单壁碳纳米管的被覆面积为1.7时,单位长度的由n层石墨烯形成的碳纳米管的被覆面积可以估计为 $0.34 \times (2n+3)$ 。另外,假设单位长度的单壁碳纳米管的质量为1.7的情况下,单位长度的由n层石墨烯形成的碳纳米管中的从中心开始数的第k(k为n以下的自然数)层的石墨烯的质量与第k层的直径存在相关,可以表示为 $0.34 \times (2k+3)$ 。因此,从第一层到第n层合计的单位长度的由n层石墨烯形成的碳纳米管的质量可以表示为 $0.34 \times (n^2+4n)$ 。因此,为了形成与负极活性物质层中的单壁碳纳米管的含量为0.4质量%的情况相同的硅系负极活性物质被覆面积所需的、负极活性物质层中的由n层石墨烯形成的碳纳米管的含量,可以表示为 $0.4 \times (n^2+4n)/(2n+3)$ 质量%。

[0014] [表1]

石墨烯的层数	CNT的直径 (nm)	单位长度的CNT的 被覆面积(SWCNT中 设为1.7时的相对值)	单位长度的CNT的质量 (SWCNT中设为1.7 时的相对值)	用于设为与SWCNT 0.4 质量%相同被覆面积的 CNT添加量(质量%)
1	1.700	1.700	1.700	0.400
2	2.380	2.380	4.080	0.686
3	3.060	3.060	7.140	0.933
4	3.740	3.740	10.880	1.164
5	4.420	4.420	15.300	1.385
n	$0.34 \times (2n+3)$	$0.34 \times (2n+3)$	$0.34 \times (n^2+4n)$	$0.4 \times (n^2+4n)/(2n+3)$

[0015] [2]在上述[1]中记载的负极中,上述负极活性物质层中的上述碳纳米管的含量可以为0.4质量%以下。推测上述[2]中记载的负极中,通过使上述负极活性物质层中的上述

碳纳米管的含量为0.4质量%以下,从而碳纳米管对硅系负极活性物质粒子的被覆变得适度,高倍率放电性能的降低得到进一步抑制。

[0016] [3]在上述[1]或[2]中记载的负极中,上述负极活性物质层还可以含有碳系材料,上述负极活性物质层中的上述碳纳米管与上述碳系材料的含量的合计可以为22质量%以下。上述[3]中记载的负极通过使碳纳米管和碳系材料的含量的合计为上述上限以下,能够进一步提高抑制蓄电元件充放电循环后的容量维持率降低和高倍率放电性能降低的效果。

在现有技术中,公开了:为了抑制硅系活性物质的膨胀及收缩的影响,或者为了提高容量维持率(充放电循环特性),优选将石墨等碳系材料的比例设为一定以上(日本特开2006-196338号公报、日本特开2013-101921号公报、日本特开2017-188334号公报、国际公开W02012/026462号公报)。

特别是在日本特开2017-188334号公报中,记载了“石墨材料相对于全部活性物质质量(100质量%)优选为20质量%以上且80质量%以下。小于20质量%时,由于硅系活性物质的体积变化的影响,使得负极容易从集电体剥离”。(0022段)。

与此相对,在上述[3]中记载的负极中,认为通过使上述负极活性物质层中的碳纳米管与碳系材料的含量的合计为22质量%以下,从而可更适当地配置硅系负极活性物质彼此,更良好地维持与作为导电剂的碳纳米管的接触。由此推测,该负极尽管碳系材料的含量低,但也能够提高蓄电元件的放电容量,并且抑制充放电循环后的容量维持率降低和高倍率放电性能降低。上述“碳纳米管与碳系材料的含量的合计”是指在负极活性物质层中作为负极活性物质、导电剂等包含的碳纳米管与碳系材料的含量的合计,在碳被覆负极活性物质的表面的情况下,包含该被覆的碳。

[0017] [4]在上述[1]至[3]中任一项记载的负极中,上述负极活性物质层中的上述橡胶系粘合剂的含量可以为6.0质量%以上。上述[4]中记载的负极通过使橡胶系粘合剂的含量为上述下限以上,能够进一步提高抑制蓄电元件充放电循环后的容量维持率降低和高倍率放电性能降低的效果。

[0018] [5]在上述[1]至[4]中任一项记载的负极中,上述碳纳米管可以包含单壁碳纳米管。单壁碳纳米管即使在负极活性物质层中的含量为少量时,也致密地分布在负极活性物质层内,能够适当地维持负极活性物质层整体的硅系负极活性物质与作为导电剂的单壁碳纳米管的接触,因此上述[5]中记载的负极通过使碳纳米管包含单壁碳纳米管,能够进一步提高抑制蓄电元件充放电循环后的容量维持率降低和高倍率放电性能降低的效果。

[0019] [6]本发明的另一方面的蓄电元件具备上述[1]至[5]中任一项记载的负极。上述[6]中记载的蓄电元件由于具备上述[1]至[5]中任一项记载的负极,因此能够抑制充放电循环后的容量维持率降低和高倍率放电性能降低。

[0020] [7]本发明的另一方面的蓄电装置具备两个以上的蓄电元件,并且具备一个以上的上述[6]中记载的蓄电元件。上述[7]中记载的蓄电装置由于具备一个以上的上述[6]中记载的蓄电元件,因此能够抑制充放电循环后的容量维持率降低和高倍率放电性能降低。

[0021] 对本发明的一个实施方式的负极的构成、蓄电元件的构成、蓄电装置的构成及蓄电元件的制造方法、以及其他实施方式进行详述。另外,各实施方式中使用的各构成构件(各构成要素)的名称有时与背景技术中使用的各构成构件(各构成要素)的名称不同。

[0022] <负极>

本发明的一个实施方式的负极具有负极基材和直接或隔着中间层配置于该负极基材的负极活性物质层。该负极是用于二次电池等蓄电元件的负极。

[0023] 负极基材具有导电性。关于是否具有“导电性”，依据JIS-H-0505(1975年)测定的体积电阻率是以 $10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ 为阈值来判定的。作为负极基材的材质，可使用铜、镍、不锈钢、镀镍钢等金属或它们的合金、碳质材料等。其中，优选铜或铜合金。作为负极基材，可举出箔、蒸镀膜、网、多孔质材料等，从成本的观点出发，优选箔。因此，作为负极基材，优选铜箔或铜合金箔。作为铜箔的例子，可举出轧制铜箔、电解铜箔等。

[0024] 负极基材的平均厚度优选为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $35\mu\text{m}$ 以下，更优选为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下，进一步优选为 $4\mu\text{m}$ 以上且 $25\mu\text{m}$ 以下，特别优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。通过将负极基材的平均厚度设为上述范围，能够在提高负极基材的强度的同时提高蓄电元件的能量密度。

[0025] 中间层是配置于负极基材与负极活性物质层之间的层。中间层通过包含碳粒子等导电剂而降低负极基材与负极活性物质层的接触电阻。中间层的构成没有特别限定，例如包含粘合剂和导电剂。

[0026] 负极活性物质层含有硅系负极活性物质、橡胶系粘合剂和碳纳米管。负极活性物质层根据需要包含除碳纳米管以外的碳系材料、碳纳米管和除碳系材料以外的其他导电剂、除橡胶系粘合剂以外的其他粘合剂、增稠剂、填料等任意成分。

[0027] 负极活性物质层可以含有B、N、P、F、Cl、Br、I等典型非金属元素、Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Zn、Ga、Ge、Sn、Sr、Ba等典型金属元素、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Zr、Ta、Hf、Nb、W等过渡金属元素作为除硅系负极活性物质、碳纳米管、橡胶系粘合剂、碳系材料、其他导电剂、其他粘合剂、增稠剂、填料以外的成分。

[0028] 负极活性物质含有硅系负极活性物质。硅系负极活性物质是指包含硅元素的活性物质。作为硅系负极活性物质，可举出硅单质、或含有硅元素的化合物。作为含有硅元素的化合物，可举出氧化硅(SiO_x : $0<x<2$ ，优选 $0.8\leq x\leq 1.2$)、氮化硅、碳化硅、金属硅化合物等。作为金属硅化合物，可举出包含铝元素、锡元素、锌元素、镍元素、铜元素、钛元素、钒元素、镁元素等金属元素和硅元素的化合物。此外，作为硅系负极活性物质，也可以是SiO/Si/SiO₂复合材料等包含硅单质或含有硅元素的化合物的复合材料。硅系负极活性物质也可以使用预掺杂有蓄电元件的电荷传输离子或金属离子的物质。即，例如硅系负极活性物质可以进一步包含锂元素、镁元素等碱金属元素、碱土金属元素等。硅系负极活性物质可使用一种或混合使用两种以上。硅系负极活性物质中，优选硅单质及氧化硅，更优选氧化硅，进一步优选预掺杂有蓄电元件的电荷传输离子或金属离子的氧化硅。

[0029] 硅系负极活性物质的表面可以由碳等导电性物质被覆。通过使用这种形态的硅系负极活性物质，能够提高负极活性物质层的电子传导性。在为硅系负极活性物质由导电性物质被覆的形态的情况下，作为导电性物质相对于硅系负极活性物质和被覆其的导电性物质的总量的质量比率，例如优选为1质量%以上且10质量%以下，更优选为2质量%以上且5质量%以下。

[0030] 硅系负极活性物质的形状并无特别限定，优选为粒子状。硅系负极活性物质的平均粒径例如优选为1nm以上且 $50\mu\text{m}$ 以下，更优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $40\mu\text{m}$ 以下，进一步优选为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下，更进一步优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。通过将硅系负极活性物质的平均粒径设为上述下限以上，硅系负极活性物质的制造或处理变得容易。通过将硅系负极活性物质

的平均粒径设为上述上限以下,从而在充放电时硅系负极活性物质能够充分地反应。在此,“平均粒径”是指,依据JIS-Z-8825(2013年),基于对将粒子用溶剂稀释而得的稀释液通过激光衍射-散射法测定的粒径分布,依据JIS-Z-8819-2(2001年)计算的体积基准累积分布为50%时的值。

[0031] 作为负极活性物质层中的硅系负极活性物质的含量的下限,为68质量%,优选为80质量%,更优选为85质量%。另一方面,作为负极活性物质层中的硅系负极活性物质的含量的上限,为96.6质量%,可以为96质量%,可以为95质量%,也可以为93质量%。通过将硅系负极活性物质的含量设为上述下限以上,能够实现更高容量,且抑制充放电循环后的容量维持率降低的效果优异。

[0032] 在负极活性物质层中,可以进一步包含硅系负极活性物质以外的其他负极活性物质。作为这样的其他负极活性物质,可举出锂二次电池等中通常使用的公知的负极活性物质,例如可举出碳系材料、Sn或Sn氧化物、含钛氧化物、多磷酸化合物等。这些材料中,优选含有碳系材料。作为碳系材料,可举出石墨、非石墨质碳等。可以单独使用这些材料中的1种,也可以混合使用2种以上。

[0033] “石墨”是指在充放电前或放电状态下,通过X射线衍射法确定的(002)面的平均晶格面间隔(d_{002})为0.33nm以上且小于0.34nm的碳系材料。作为石墨,可举出天然石墨、人造石墨。从能够获得稳定物性的材料的观点出发,优选人造石墨。

[0034] “非石墨质碳”是指在充放电前或放电状态下通过X射线衍射法确定的(002)面的平均晶格面间隔(d_{002})为0.34nm以上且0.42nm以下的碳系材料。作为非石墨质碳,可举出难石墨化碳、易石墨化碳。作为非石墨质碳,例如可举出来自树脂的材料、石油沥青或来自石油沥青的材料、石油焦炭或来自石油焦炭的材料、来自植物的材料、来自醇的材料等。

[0035] 在此,“放电状态”是指,以从作为负极活性物质的碳系材料中将伴随充放电能够吸藏放出的锂离子充分放出的方式放电的状态。例如,在将包含碳系材料作为负极活性物质的负极用作工作电极、将金属Li用作对电极的半电池中,是开路电压为0.7V以上的状态。

[0036] “难石墨化碳”是指上述 d_{002} 为0.36nm以上且0.42nm以下的碳系材料。

[0037] “易石墨化碳”是指上述 d_{002} 为0.34nm以上且小于0.36nm的碳系材料。

[0038] 上述其他负极活性物质通常为粒子(粉体)。在上述其他负极活性物质为碳系材料、含钛氧化物或多磷酸化合物的情况下,其平均粒径可以为1 μ m以上且100 μ m以下。上述其他负极活性物质为Sn或Sn氧化物等时,其平均粒径可以为1nm以上且1 μ m以下。通过使上述其他负极活性物质的平均粒径为上述下限以上,上述负极活性物质的制造或处理变得容易。通过将上述其他负极活性物质的平均粒径设为上述上限以下,负极活性物质层的电子传导性提高。

为了以规定的粒径得到粉体,使用粉碎机、分级机等。作为粉碎方法,例如可举出使用研钵、球磨机、砂磨机、振动球磨机、行星球磨机、喷射磨、反喷射磨、旋转气流型喷射磨或筛等的方法。在粉碎时,也可以使用使水或己烷等有机溶剂共存的湿式粉碎。作为分级方法,可根据需要与干式、湿式一起使用筛、风力分级机等。

[0039] 负极活性物质层中的全部负极活性物质的含量为68质量%以上且96.6质量%以下,优选为68质量%以上且96质量%以下,更优选为80质量%以上且95质量%以下,更优选为85质量%以上且93质量%以下。通过将负极活性物质的含量设为上述范围,能够实现负

极活性物质层的高能量密度化与提高抑制充放电循环后的容量维持率降低的效果的兼顾。此外,作为负极活性物质层中的硅系负极活性物质相对于全部负极活性物质的含量的上限,并无特别限定,例如可为100质量%。

[0040] 负极活性物质层含有碳纳米管(CNT)。碳纳米管是石墨烯系碳,是在负极活性物质层中作为导电剂发挥功能的成分。认为通过负极活性物质层含有碳纳米管,从而在该负极中硅系负极活性物质与导电剂间的接触点数增加,硅系负极活性物质间的孤立化得到抑制。作为碳纳米管,例如可举出由1层石墨烯形成的单壁碳纳米管(SWCNT)、由2层以上(例如2层至20层,典型地为2层至60层)石墨烯形成的多壁碳纳米管(MWCNT)等。其中,SWCNT即使在负极活性物质层中的含量为少量时,也致密地分布在负极活性物质层内,能够适当地维持负极活性物质层整体的硅系负极活性物质与作为导电剂的单壁碳纳米管的接触,因此特别优选。因此,从能够进一步提高抑制蓄电元件充放电循环后的容量维持率降低和高倍率放电性能降低的效果的观点出发,优选上述碳纳米管包含单壁碳纳米管,更优选上述碳纳米管仅由单壁碳纳米管构成。石墨烯系碳的结构没有特别限定,可以是手性(螺旋)型、锯齿型、扶手椅型中的任一类型。另外,也可以包含在碳纳米管的合成中使用的催化剂金属元素(例如,铁元素、钴元素和铂族元素(钌元素、铑元素、钯元素、铱元素、铂元素))等。负极活性物质层含有碳纳米管可以通过利用电子显微镜的观察来确认。另外,负极活性物质层包含单壁碳纳米管可以通过利用透射电子显微镜(TEM)的观察、拉曼光谱法中的与RBM(径向呼吸模式)对应的峰的观测来确认。另外,碳纳米管的层数可以通过利用透射电子显微镜(TEM)的观察来确认。

[0041] 作为负极活性物质层中的碳纳米管的含量的下限,优选为 $0.025 \times (n^2+4) / (2n+3)$ 质量%(其中,n为形成上述碳纳米管的石墨烯的层数),更优选为 $0.05 \times (n^2+4) / (2n+3)$ 质量%,进一步优选为 $0.10 \times (n^2+4) / (2n+3)$ 质量%。通过使碳纳米管的含量为上述下限以上,能够提高蓄电元件的放电容量、充放电循环后的容量维持率和抑制高倍率放电性能降低的效果。另一方面,作为负极活性物质层中的碳纳米管的含量的上限,为 $0.4 \times (n^2+4) / (2n+3)$ 质量%,优选为 $0.3 \times (n^2+4) / (2n+3)$ 质量%。通过使碳纳米管的含量为上述上限以下,能够降低成本,并且提高负极活性物质层中的负极活性物质的含量而成为高容量,能够抑制高倍率放电性能的降低。

[0042] 负极活性物质层中的单壁碳纳米管的含量优选为0.025质量%以上,更优选为0.05质量%以上,进一步优选为0.10质量%以上。通过将单壁碳纳米管的含量设为上述下限以上,能够提高蓄电元件的放电容量、充放电循环后的容量维持率和抑制高倍率放电性能降低的效果。另一方面,负极活性物质层中的单壁碳纳米管的含量为0.4质量%以下,优选为0.3质量%以下,更优选为0.2质量%以下。通过将单壁碳纳米管的含量设为上述上限以下,能够降低成本,并且提高负极活性物质层中的负极活性物质的含量而成为高容量,能够抑制高倍率放电性能的降低。

[0043] 作为碳纳米管的平均直径,没有特别限定,从适宜地形成负极活性物质层整体的导电通路的观点出发,优选为100nm以下、更优选为50nm以下、进一步优选为20nm以下、更进一步优选为10nm以下。

作为碳纳米管的平均长度,从处理容易、发挥更良好的导电性等观点出发,优选为1 μ m以上且500 μ m以下,更优选为1 μ m以上且100 μ m以下,进一步优选为1 μ m以上且20 μ m以下。

[0044] 需要说明的是,上述平均直径和平均长度是指用电子显微镜观察的任意10个碳纳米管的平均值。

[0045] 负极活性物质层含有橡胶系粘合剂。认为若负极活性物质层含有橡胶系粘合剂,则上述橡胶系粘合剂为弹性体,且集中存在于与硅系负极活性物质、导电剂等接触点附近,因此能够使伴随充放电而发生的膨胀收缩大的硅系负极活性物质间的粘结状态良好。作为负极活性物质层中的橡胶系粘合剂,可举出苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、乙烯-丙烯-二烯橡胶(EPDM)、磺化EPDM、氟橡胶、阿拉伯胶等。其中,从粘结性的观点出发,优选SBR。

[0046] 关于上述SBR,可以使用一种或两种以上的SBR作为粘合剂。SBR是苯乙烯与丁二烯的共聚物。SBR中也可以共聚有除苯乙烯和丁二烯以外的单体。例如,可以使用羧基改性SBR、丙烯酸改性SBR(包括含氟的SBR)、甲基丙烯酸甲酯改性SBR等。作为SBR的单体组成,苯乙烯与丁二烯的配合比(苯乙烯:丁二烯)优选为1:2至2:1左右。此外,苯乙烯和丁二烯的合计量优选占单体总量的50质量%以上(典型地为75质量%以上,例如90质量%以上)。在负极的制作中,SBR可以优选以分散于水性溶剂(典型的是水)的水性乳液(胶乳)的方式使用。作为该方式的SBR,可以优选采用在聚合物中导入了羧基的SBR。或者,也可以使用实质上未共除聚苯乙烯与丁二烯以外的单体(除苯乙烯和丁二烯以外的单体的含有率为单体总量的5质量%以下,进一步为1质量%以下)的SBR。

[0047] 橡胶系粘合剂具有与锂等反应的官能团时,可以预先通过甲基化等使该官能团失活。

[0048] 作为负极活性物质层中的橡胶系粘合剂的含量的下限,为3.0质量%,优选为5.0质量%,更优选为6.0质量%,进一步优选为8.0质量%。通过使橡胶系粘合剂的含量为上述下限以上,能够进一步提高抑制蓄电元件充放电循环后的容量维持率降低和高倍率放电性能降低的效果。另一方面,作为橡胶系粘合剂的含量的上限,优选为15.0质量%,更优选为10.0质量%,进一步优选为9.0质量%。通过使橡胶系粘合剂的含量为上述上限以下,能够提高负极活性物质层中的负极活性物质的含量而成为高容量。

[0049] 负极活性物质层中可以含有橡胶系粘合剂以外的其他粘合剂。作为其他粘合剂,可举出聚丙烯酸盐、聚甲基丙酸盐等。在负极活性物质层含有橡胶系粘合剂以外的其他粘合剂的情况下,优选含有橡胶系粘合剂作为粘合剂的主成分。在此,“主成分”是指含量最多的成分,是指相对于粘合剂的总质量超过50质量%的成分。

[0050] 负极活性物质层中可以含有碳纳米管以外的其他导电剂。作为其他导电剂,例如可举出碳纳米管以外的碳系材料、金属、导电性陶瓷等。作为碳系材料,可举出非石墨质碳、石墨烯系碳等。作为非石墨质碳,可举出碳纳米纤维、沥青系碳纤维、炭黑等。作为炭黑,可举出炉黑、乙炔黑、科琴黑等。作为石墨烯系碳,可举出石墨烯、富勒烯等。作为其他导电剂的形状,可举出粉状、纤维状等。作为其他导电剂,可以使用这些材料中的1种,也可以混合使用2种以上。另外,也可以将这些材料复合化而使用。

[0051] 作为增稠剂,例如可举出羧甲基纤维素(CMC)、甲基纤维素等多糖类高分子。增稠剂具有与锂等反应的官能团时,可以预先通过甲基化等使该官能团失活。

负极活性物质层中的增稠剂的含量优选为0.3质量%以上且4质量%以下,更优选为0.5质量%以上且2质量%以下。

[0052] 填料没有特别限定。作为填料,可举出聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃、二氧化硅、氧化

铝、二氧化钛、氧化钙、氧化锶、氧化钡、氧化镁、铝硅酸盐等无机氧化物、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化铝等氢氧化物、碳酸钙等碳酸盐、氟化钙、氟化钡、硫酸钡等难溶性的离子结晶、氮化铝、氮化硅等氮化物、滑石、蒙脱石、勃姆石、沸石、磷灰石、高岭土、莫来石、尖晶石、橄榄石、绢云母、膨润土、云母等来自矿物资源的物质或它们的人造物等。

[0053] 在上述负极活性物质层还含有碳系材料的情况下,作为上述负极活性物质层中的上述碳纳米管与上述碳系材料的含量的合计的上限,优选为22质量%,更优选为10质量%。认为通过将上述负极活性物质层中的上述碳纳米管与上述碳系材料的含量的合计设为22质量%以下,可更适当地配置硅系负极活性物质彼此,可更良好地维持与作为导电剂的碳纳米管的接触。由此推测,该负极尽管碳系材料的含量低,仍然能够提高蓄电元件的放电容量,并且抑制充放电循环后的容量维持率降低和高倍率放电性能降低。

[0054] 负极的制作例如可以通过在负极基材上直接或隔着中间层涂布负极合剂糊并使其干燥来进行。干燥后,可以根据需要进行压制等。负极合剂糊中包含硅系负极活性物质、橡胶系粘合剂、碳纳米管、以及作为任意成分的其他负极活性物质、其他导电剂、其他粘合剂、增稠剂、填料等构成负极活性物质层的各成分。负极合剂糊中通常还包含分散介质。

[0055] <蓄电元件>

本发明的一个实施方式的蓄电元件具备:具有正极、负极和隔膜的电极体;非水电解质;以及收纳上述电极体和非水电解质的容器。电极体通常为多个正极和多个负极隔着隔膜层叠而成的层叠型、或者在正极和负极隔着隔膜层叠的状态下卷绕而成的卷绕型。非水电解质以包含在正极、负极和隔膜中的状态存在。作为蓄电元件的一例,对非水电解质二次电池(以下也简称为“二次电池”)进行说明。

[0056] (正极)

正极具有正极基材和直接或隔着中间层配置于该正极基材的正极活性物质层。中间层的构成没有特别限定,例如可以从上述负极所例示的构成中选择。

[0057] 正极基材具有导电性。作为正极基材的材质,可使用铝、钛、钽、不锈钢等金属或它们的合金。其中,从耐电位性、高导电性和成本的观点出发,优选铝或铝合金。作为正极基材,可举出箔、蒸镀膜、网、多孔质材料等,从成本的观点出发,优选箔。因此,作为正极基材,优选铝箔或铝合金箔。作为铝或铝合金,可以例示JIS-H-4000(2014年)或JIS-H-4160(2006年)中规定的A1085、A3003、A1N30等。

[0058] 正极基材的平均厚度优选为3 μm 以上且50 μm 以下,更优选为5 μm 以上且40 μm 以下,进一步优选为8 μm 以上且30 μm 以下,特别优选为10 μm 以上且25 μm 以下。通过将正极基材的平均厚度设为上述范围,能够在提高正极基材的强度的同时提高二次电池的能量密度。

[0059] 正极活性物质层包含正极活性物质。正极活性物质层根据需要包含导电剂、粘合剂、增稠剂、填料等任意成分。

[0060] 作为正极活性物质,可以从公知的正极活性物质中适当选择。作为锂离子二次电池用的正极活性物质,通常使用能够吸藏和放出锂离子的材料。作为正极活性物质,例如可举出具有 α - NaFeO_2 型晶体结构的锂过渡金属复合氧化物、具有尖晶石型晶体结构的锂过渡金属复合氧化物、聚阴离子化合物、硫属化合物、硫等。作为具有 α - NaFeO_2 型晶体结构的锂过渡金属复合氧化物,例如可举出 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-x)}]\text{O}_2$ ($0 \leq x < 0.5$)、 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_\gamma\text{Co}_{(1-x-\gamma)}]\text{O}_2$ ($0 \leq x < 0.5, 0 < \gamma < 1$)、 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Co}_{(1-x)}]\text{O}_2$ ($0 \leq x < 0.5$)、 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_\gamma\text{Mn}_{(1-x-\gamma)}]\text{O}_2$ ($0 \leq x < 0.5, 0 < \gamma < 1$)、 Li

$[\text{Li}_x\text{Ni}_\gamma\text{Mn}_\beta\text{Co}_{(1-x-\gamma-\beta)}]_2\text{O}_2$ ($0 \leq x < 0.5, 0 < \gamma, 0 < \beta, 0.5 < \gamma + \beta < 1$)、 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_\gamma\text{Co}_\beta\text{Al}_{(1-x-\gamma-\beta)}]_2\text{O}_2$ ($0 \leq x < 0.5, 0 < \gamma, 0 < \beta, 0.5 < \gamma + \beta < 1$) 等。作为具有尖晶石型晶体结构的锂过渡金属复合氧化物,可举出 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_\gamma\text{Mn}_{(2-\gamma)}\text{O}_4$ 等。作为聚阴离子化合物,可举出 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 等。作为硫属化合物,可举出二硫化钛、二硫化钼、二氧化钼等。这些材料中的原子或聚阴离子的一部分可以被由其他元素构成的原子或阴离子种取代。这些材料的表面也可以被其他材料被覆。作为正极活性物质,可以单独使用这些材料中的1种,也可以混合使用2种以上。

[0061] 正极活性物质通常为粒子(粉体)。正极活性物质的平均粒径例如优选设为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。另外,正极活性物质的平均粒径的下限优选为 $1\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $4\mu\text{m}$ 以上,有时也进一步优选为 $8\mu\text{m}$ 以上。通过使正极活性物质的平均粒径为上述下限以上,正极活性物质的制造或处理变得容易。通过使正极活性物质的平均粒径为上述上限以下,从而在充放电时正极活性物质充分反应。需要说明的是,在使用正极活性物质与其他材料的复合体的情况下,将该复合体的平均粒径作为正极活性物质的平均粒径。

[0062] 为了以规定的粒径得到粉体,可使用粉碎机、分级机等。作为粉碎方法,例如可举出使用研钵、球磨机、砂磨机、振动球磨机、行星球磨机、喷射磨、反喷射磨、旋转气流型喷射磨或筛等的方法。在粉碎时,也可以使用使水或己烷等有机溶剂共存的湿式粉碎。作为分级方法,可根据需要与干式、湿式一起使用筛、风力分级机等。

[0063] 作为正极活性物质层中的正极活性物质的含量的下限,优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上。作为正极活性物质层中的正极活性物质的含量的上限,优选为99.5质量%,更优选为99质量%。通过将正极活性物质的含量设为上述范围,能够兼顾正极的高容量化和制造性。

[0064] 导电剂只要是具有导电性的材料就没有特别限定。作为这样的导电剂,例如可举出碳质材料、金属、导电性陶瓷等。作为碳质材料,可举出石墨、非石墨质碳、石墨烯系碳等。作为非石墨质碳,可举出碳纳米纤维、沥青系碳纤维、炭黑等。作为炭黑,可举出炉黑、乙炔黑、科琴黑等。作为石墨烯系碳,可举出石墨烯、CNT、富勒烯等。作为导电剂的形状,可举出粉状、纤维状等。作为导电剂,可以单独使用这些材料中的1种,也可以混合使用2种以上。另外,也可以将这些材料复合化而使用。例如,也可以使用将炭黑和CNT复合化的材料。其中,从电子传导性和涂布性的观点出发,优选炭黑或CNT,更优选并用炭黑和CNT,进一步优选并用炭黑和SWCNT。

[0065] 正极活性物质层中的导电剂的含量优选为0.1质量%以上且10质量%以下,更优选为0.2质量%以上且5质量%以下。通过将导电剂的含量设为上述范围,能够在确保正极的导电性的同时提高二次电池的能量密度。

[0066] 作为粘合剂,例如可举出氟树脂(聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVDF)等)、聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酸、聚酰亚胺等热塑性树脂;乙烯-丙烯-二烯橡胶(EPDM)、磺化EPDM、苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、氟橡胶等弹性体;多糖类高分子等。

[0067] 正极活性物质层中的粘合剂的含量优选为0.4质量%以上且10质量%以下,更优选为0.8质量%以上且5质量%以下。通过将粘合剂的含量设为上述范围,能够稳定地保持正极活性物质。另外,在使用SWCNT作为导电剂的情况下,能够进一步降低粘合剂的含量,能够使其上限为2质量%以下。

[0068] 增稠剂和填料可以从上述负极所例示的材料中选择。

[0069] 正极活性物质层可以含有B、N、P、F、Cl、Br、I等典型非金属元素、Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Zn、Ga、Ge、Sn、Sr、Ba等典型金属元素、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Zr、Nb、W等过渡金属元素作为除正极活性物质、导电剂、粘合剂、增稠剂、填料以外的成分。

[0070] (负极)

该蓄电元件所具备的负极是作为本发明的一个实施方式的负极的上述负极。在具备上述负极的该蓄电元件中,为了进一步提高蓄电元件的能量密度,通过提高正极活性物质层和负极活性物质层的每单位面积的质量,能够增大每单位面积的放电容量。从进一步提高蓄电元件的能量密度的观点考虑,正极的每单位面积的放电容量优选为 $3.5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 以上,更优选为 $4.0\text{mAh}/\text{cm}^2$ 以上,进一步优选为 $4.5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 以上。在此,正极的面积是指与负极活性物质层相对配置的正极活性物质层的面积。在正极基材的两面配置有正极活性物质层的情况下,将一个面上与负极活性物质层相对配置的正极活性物质层的面积XA和另一个面上与负极活性物质层相对配置的正极活性物质层的面积XB的合计(XA+XB)作为正极的面积。

[0071] (隔膜)

隔膜可以从公知的隔膜中适当选择。作为隔膜,例如可以使用仅由基材层构成的隔膜、在基材层的一面或两面形成有包含耐热粒子和粘合剂的耐热层的隔膜等。作为隔膜的基材层的形状,例如可举出织布、无纺布、多孔质树脂膜等。这些形状中,从强度的观点出发,优选多孔质树脂膜,从非水电解质的保液性的观点出发,优选无纺布。作为隔膜的基材层的材料,从关闭功能的观点出发,例如优选聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃,从耐氧化分解性的观点出发,例如优选聚酰亚胺、芳族聚酰胺等。作为隔膜的基材层,也可以使用将这些树脂复合而成的材料。

[0072] 耐热层中所含的耐热粒子优选在1个大气压的空气气氛下从室温升温至 500°C 时的质量减少为5%以下,进一步优选从室温升温至 800°C 时的质量减少为5%以下。作为质量减少为规定以下的材料,可举出无机化合物。作为无机化合物,例如可举出氧化铁、氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化锆、氧化钙、氧化锶、氧化钡、氧化镁、铝硅酸盐等氧化物;氮化铝、氮化硅等氮化物;碳酸钙等碳酸盐;硫酸钡等硫酸盐;氟化钙、氟化钡、钛酸钡等难溶性的离子晶体;硅、金刚石等共价键性晶体;滑石、蒙脱石、勃姆石、沸石、磷灰石、高岭土、莫来石、尖晶石、橄榄石、绢云母、膨润土、云母等来自矿物资源的物质或它们的人造物等。作为无机化合物,可以单独使用这些物质的单体或复合体,也可以混合使用2种以上。这些无机化合物中,从蓄电元件的安全性的观点出发,优选氧化硅、氧化铝或铝硅酸盐。

[0073] 从强度的观点出发,隔膜的孔隙率优选为80体积%以下,从放电性能的观点出发,优选为20体积%以上。在此,“孔隙率”是体积基准的值,是指水银孔率计中的测定值。

[0074] 作为隔膜,可以使用由聚合物和非水电解质构成的聚合物凝胶。作为聚合物,可举出聚丙烯腈、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮和聚偏二氟乙烯。如果使用聚合物凝胶,则具有抑制漏液的效果。作为隔膜,可以将如上所述的多孔质树脂膜或无纺布等与聚合物凝胶并用。

[0075] (非水电解质)

作为非水电解质,可以从公知的非水电解质中适当选择。非水电解质可以使用非

水电解液。非水电解液包含非水溶剂和溶解在该非水溶剂中的电解质盐。

[0076] 作为非水溶剂,可以从公知的非水溶剂中适当选择。作为非水溶剂,可举出环状碳酸酯、链状碳酸酯、羧酸酯、磷酸酯、磺酸酯、醚、酰胺、腈等。作为非水溶剂,可以使用这些化合物中所含的氢原子的一部分被卤素取代的非水溶剂。

[0077] 作为环状碳酸酯,可举出碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、碳酸亚乙烯酯(VC)、碳酸乙基亚乙酯(VEC)、氯代碳酸亚乙酯、氟代碳酸亚乙酯(FEC)、二氟代碳酸亚乙酯(DFEC)、碳酸苯乙烯酯、碳酸1-苯基亚乙烯酯、碳酸1,2-二苯基亚乙烯酯等。其中,优选FEC。

[0078] 作为链状碳酸酯,可举出碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二苯酯、碳酸2-氟乙基甲酯、碳酸2,2-二氟乙基甲酯、碳酸2,2,2-三氟乙基甲酯、碳酸双(三氟乙基)酯等。其中,优选碳酸2,2,2-三氟乙基甲酯(TFEMC)或碳酸甲乙酯(EMC)。

[0079] 作为非水溶剂,优选使用环状碳酸酯或链状碳酸酯,更优选并用环状碳酸酯和链状碳酸酯。通过使用环状碳酸酯,能够促进电解质盐的解离而提高非水电解液的离子传导率。通过使用链状碳酸酯,能够将非水电解液的粘度抑制得较低。在并用环状碳酸酯和链状碳酸酯的情况下,作为环状碳酸酯与链状碳酸酯的体积比率(环状碳酸酯:链状碳酸酯),例如优选设为5:95至50:50的范围。

[0080] 作为电解质盐,可以从公知的电解质盐中适当选择。作为电解质盐,可举出锂盐、钠盐、钾盐、镁盐、铷盐等。其中,优选锂盐。

[0081] 作为锂盐,可举出 LiPF_6 、 LiPO_2F_2 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 等无机锂盐、双(草酸)硼酸锂(LiBOB)、二氟草酸硼酸锂(LiFOB)、双(草酸)二氟磷酸锂(LiFOP)等草酸锂盐、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 等具有卤代烃基的锂盐等。其中,优选无机锂盐,更优选 LiPF_6 。电解质盐可以使用1种或2种以上。

[0082] 非水电解液中的电解质盐的含量在20℃且1个大气压下优选为 $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 以上且 $2.5\text{mol}/\text{dm}^3$ 以下,更优选为 $0.4\text{mol}/\text{dm}^3$ 以上且 $2.0\text{mol}/\text{dm}^3$ 以下,进一步优选为 $0.7\text{mol}/\text{dm}^3$ 以上且 $1.7\text{mol}/\text{dm}^3$ 以下。通过将电解质盐的含量设为上述范围,能够提高非水电解液的离子传导率。

[0083] 非水电解液除了包含非水溶剂和电解质盐以外,还可以包含添加剂。作为添加剂,例如可举出双(草酸)硼酸锂(LiBOB)、二氟草酸硼酸锂(LiFOB)、双(草酸)二氟磷酸锂(LiFOP)等草酸盐;双(氟磺酰基)亚胺锂(LiFSI)等酰亚胺盐;联苯、烷基联苯、三联苯、三联苯的部分氢化物、环己基苯、叔丁基苯、叔戊基苯、二苯基醚、二苯并呋喃等芳香族化合物;2-氟联苯、邻环己基氟苯、对环己基氟苯等上述芳香族化合物的部分卤化物;2,4-二氟苯甲醚、2,5-二氟苯甲醚、2,6-二氟苯甲醚、3,5-二氟苯甲醚等卤代苯甲醚化合物;碳酸亚乙烯酯、碳酸甲基亚乙烯酯、碳酸乙基亚乙烯酯、琥珀酸酐、戊二酸酐、马来酸酐、柠康酸酐、戊烯二酸酐、衣康酸酐、环己烷二羧酸酐;亚硫酸乙基酯、亚硫酸丙基酯、亚硫酸二甲酯、甲磺酸甲酯、白消安、甲苯磺酸甲酯、硫酸二甲酯、硫酸乙基酯、环丁砜、二甲基砜、二乙基砜、二甲基亚砜、二乙基亚砜、四亚甲基亚砜、二苯基硫醚、4,4'-双(2,2-二氧代-1,3,2-二氧硫杂环戊烷)、4-甲基磺酰氧基甲基-2,2-二氧代-1,3,2-二氧硫杂环戊烷、茴香硫醚、二苯基二硫醚、二吡啶二硫醚、1,3-丙烯磺内酯、1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、1,4-丁烯磺内酯、

全氟辛烷、硼酸三(三甲基甲硅烷基)酯、磷酸三(三甲基甲硅烷基)酯、钛酸四(三甲基甲硅烷基)酯、单氟磷酸锂、二氟磷酸锂等。这些添加剂可以单独使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0084] 非水电解液中所含的添加剂的含量相对于非水电解液整体的质量优选为0.01质量%以上且10质量%以下,更优选为0.1质量%以上且7质量%以下,进一步优选为0.2质量%以上且5质量%以下。通过将添加剂的含量设为上述范围,能够提高高温保存后的容量维持性能或循环性能,或者进一步提高安全性。

[0085] 非水电解质可以使用固体电解质,也可以并用非水电解液和固体电解质。

[0086] 作为固体电解质,可以从锂、钠、钙等具有离子传导性且在常温(例如15°C至25°C)下为固体的任意材料中选择。作为固体电解质,例如可举出硫化物固体电解质、氧化物固体电解质和氮化物固体电解质、聚合物固体电解质、凝胶聚合物电解质等。

[0087] 在锂离子二次电池的情况下,作为硫化物固体电解质,可举出 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_{10}\text{Ge}-\text{P}_2\text{S}_{12}$ 等。

[0088] 本实施方式的蓄电元件的形状没有特别限定,例如可举出圆筒型电池、软包型电池、方型电池、扁平型电池、硬币型电池、纽扣型电池等。

图1示出了作为方型电池的一例的非水电解质蓄电元件1。需要说明的是,该图是容器内部的透视图。具有夹着隔膜卷绕的正极和负极的电极体2被收纳于方形的容器3。正极经由正极引线41而与正极端子4电连接。负极经由负极引线51而与负极端子5电连接。

[0089] <蓄电装置的构成>

本实施方式的蓄电元件能够以将多个蓄电元件集合而构成的蓄电单元(电池模块)的形式搭载于电动汽车(EV)、混合动力汽车(HEV)、插电式混合动力汽车(PHEV)等汽车用电源、个人计算机、通信终端等电子设备用电源、或者电力储存用电源等。在该情况下,只要对蓄电单元所包含的至少一个蓄电元件应用本发明的技术即可。

本发明的一个实施方式的蓄电装置具备两个以上的蓄电元件,且具备一个以上的上述本发明的一个实施方式的蓄电元件(以下,称为“第二实施方式”)。只要对第二实施方式所涉及的蓄电装置所包含的至少一个蓄电元件应用本发明的一个实施方式所涉及的技术即可,可以具备一个上述本发明的一个实施方式所涉及的蓄电元件,并且具备一个以上的并非上述本发明的一个实施方式所涉及的蓄电元件,也可以具备两个以上的上述本发明的一个实施方式所涉及的蓄电元件。图2表示将电连接的两个以上的蓄电元件1集合而成的蓄电单元20进一步集合而得的蓄电装置30的一例。第二实施方式的蓄电装置30也可以具备将两个以上的蓄电元件1电连接的汇流条(未图示)、将两个以上的蓄电单元20电连接的汇流条(未图示)等。蓄电单元20或者蓄电装置30也可以具备监视一个以上的蓄电元件1的状态的状态监视装置(未图示)。

[0090] <蓄电元件的制造方法>

本实施方式的蓄电元件的制造方法可以从公知的方法中适当选择。该制造方法例如包括:准备电极体;准备非水电解质;以及将电极体和非水电解质收纳于容器。准备电极体包括:准备正极和负极;以及通过隔着隔膜将正极和负极层叠或卷绕而形成电极体。作为准备上述负极,准备上述本发明的一个实施方式的负极。

[0091] 关于将非水电解质收纳于容器,可以从公知的方法中适当选择。例如,在非水电解

质使用非水电解液的情况下,从形成于容器的注入口注入非水电解液后,将注入口密封即可。

[0092] <其他实施方式>

此外,本发明的蓄电元件并不限于上述实施方式,也可以在不脱离本发明的主旨的范围内施加各种变更。例如,可以对某实施方式的构成追加其他实施方式的构成,另外,可以将某实施方式的构成的一部分替换为其他实施方式的构成或者公知技术。并且,可以删除某实施方式的构成的一部分。另外,可以对某实施方式的构成附加公知技术。

[0093] 在上述实施方式中,对蓄电元件用作能够充放电的非水电解质二次电池(例如锂离子二次电池)的情况进行了说明,但蓄电元件的种类、形状、尺寸、容量等是任意的。本发明也能够应用于各种二次电池、双电层电容器或锂离子电容器等电容器。

在上述实施方式中,对隔着隔膜层叠或卷绕正极和负极而成的电极体进行了说明,但电极体也可以不具备隔膜。例如,在正极或负极的活性物质层上形成有不具有导电性的层的状态下,正极和负极可以直接接触。

实施例

[0094] 以下,通过实施例更具体地说明本发明。本发明并不限于以下的实施例。

[0095] [实施例1]

(负极的制作)

制作以72.8:2.2:14.9:0.1:8.8:1.2的质量比率(固体成分换算)含有作为负极活性物质的氧化硅(SiO)、被覆其表面的碳、作为负极活性物质的石墨(Gr)、作为导电剂的单壁碳纳米管(SWCNT)、作为橡胶系粘合剂的苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)和作为增稠剂的羧甲基纤维素(CMC)、且含有水作为分散介质的负极合剂糊。在作为负极基材的铜箔的单面涂布上述负极合剂糊,干燥后进行压制,制作在负极基材的单面配置有负极活性物质层的负极。氧化硅(SiO)使用预先预掺杂有锂离子的氧化硅。另外,氧化硅(SiO)的平均粒径为7 μm 。

[0096] (正极的制作)

作为正极活性物质,使用具有 α -NaFeO₂型晶体结构且由LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂表示的锂过渡金属复合氧化物。制作以97.72:1.00:0.09:1.19的质量比率(固体成分换算)含有上述正极活性物质、作为导电剂的乙炔黑(AB)和SWCNT、以及作为粘合剂的聚偏氟乙烯(PVDF)、且含有N-甲基吡咯烷酮(NMP)作为分散介质的正极合剂糊。在作为正极基材的铝箔的单面涂布上述正极合剂糊,干燥后进行压制,制作在正极基材的单面配置有正极活性物质层的正极。

[0097] (非水电解质的制备)

使LiPF₆以1.6mol/dm³的浓度溶解于将FEC和TFEMC以30:70的体积比混合而成的混合溶剂中,制成非水电解质。

[0098] (蓄电元件的制作)

隔着作为隔膜的聚烯烃制微多孔膜,层叠上述正极和上述负极,由此制作电极体。上述隔膜在正极侧具备耐热层,上述耐热层包含铝硅酸盐的耐热粒子。将该电极体收纳在金属树脂复合膜制的容器中,在内部注入上述非水电解质后,通过热熔敷进行封口,得到实施例1的蓄电元件。

[0099] [实施例2、实施例3、实施例5至实施例7及比较例2、比较例10]

使作为负极活性物质的氧化硅、石墨和作为橡胶系粘合剂的SBR的含量如表2所示,除此以外,与实施例1同样地操作,得到实施例2、实施例3、实施例5至实施例7和比较例2、比较例10的各蓄电元件。

[0100] [实施例4]

不使用石墨作为负极活性物质,使作为负极活性物质的氧化硅和作为导电剂的单壁碳纳米管的含量如表2所示,除此以外,与实施例1同样地操作,得到实施例4的蓄电元件。

[0101] [比较例1]

不使用单壁碳纳米管作为导电剂,使作为负极活性物质的氧化硅和石墨、作为导电剂的乙炔黑以及作为橡胶系粘合剂的苯乙烯-丁二烯橡胶的含量如表2所示,除此以外,与实施例1同样地操作,得到比较例1的蓄电元件。

[0102] [比较例3]

不使用单壁碳纳米管作为导电剂,使作为负极活性物质的氧化硅和石墨以及作为导电剂的乙炔黑的含量如表2所示,除此以外,与实施例1同样地操作,得到比较例3的蓄电元件。

[0103] [比较例4]

不使用单壁碳纳米管而使用乙炔黑作为导电剂,不使用作为橡胶系粘合剂的SBR和作为增稠剂的CMC,而使用聚丙烯酸钠(PAANa)作为粘合剂,并且使作为负极活性物质的氧化硅和石墨、作为导电剂的乙炔黑、以及作为粘合剂的聚丙烯酸钠的含量如表2所示,除此以外,与比较例1同样地操作,得到比较例4的蓄电元件。

[0104] [比较例5至比较例9]

使用单壁碳纳米管作为导电剂,并且使作为负极活性物质的氧化硅和石墨、作为导电剂的单壁碳纳米管、以及作为粘合剂的聚丙烯酸钠的含量如表2所示,除此以外,与比较例4同样地操作,得到比较例5至比较例9的蓄电元件。

[0105] (初始充放电1)

对于得到的实施例1至实施例7和比较例1至比较例9的各蓄电元件,在25°C的环境下,按照以下的(1)和(2)的步骤进行初始充放电1。需要说明的是,将初始(第一循环或第二循环)的满充电状态(在蓄电元件中进行恒流恒压充电至设定的充电终止电压后的状态。在后述的实施例1至实施例7、实施例12至实施例15、比较例1至比较例11中,充电终止电压为4.5V。在后述的实施例8至实施例11、实施例16至实施例18、比较例7-1中,充电终止电压为4.25V)的蓄电元件进行恒流放电,将10小时内成为完全放电状态(在蓄电元件中进行恒流放电至设定的放电终止电压后的状态。在后述的实施例、比较例中,放电终止电压为2.5V)的电流设为0.1C。0.1C的电流可以根据正极容量、负极容量、蓄电元件的设计等来计算并估计,在蓄电元件的初始充放电中,以0.1C的电流进行恒流放电时,通过确认放电时间大致为10小时,能够确认0.1C的电流的妥当性。

(1)以充电电流0.1C、充电时间3小时进行恒流充电。休止12小时后,以充电电流0.1C、充电终止电压4.5V进行恒流恒压充电。充电的结束条件设为充电电流达到0.05C为止。然后,设置10分钟的休止期间。然后,以放电电流0.1C、放电终止电压2.5V进行恒流放电,然后,设置10分钟的休止期间。

(2)然后,以充电电流0.2C、充电终止电压4.5V进行恒流恒压充电。充电的结束条

件设为充电电流达到0.05C为止。然后,设置10分钟的休止期间。然后,以放电电流0.1C、放电终止电压2.5V进行恒流放电,然后,设置10分钟的休止期间。

[0106] (充放电循环试验1)

接着,在25°C的环境下进行以下的充放电循环试验1。以充电电流0.5C、充电终止电压4.5V进行恒流恒压充电。充电的结束条件设为充电电流达到0.05C为止。然后,设置10分钟的休止期间。然后,以放电电流0.5C、放电终止电压2.5V进行恒流放电,然后,设置10分钟的休止期间。将这些充电、放电和休止的工序作为1个循环,实施500个循环。

[0107] (容量确认试验1)

在将上述充放电循环试验1完成300个循环和500个循环的时刻,在25°C的环境下实施以下的容量确认试验1。以充电电流0.2C、充电终止电压4.5V进行恒流恒压充电。充电的结束条件设为充电电流达到0.05C为止。然后,设置10分钟的休止期间。然后,以放电电流0.1C、放电终止电压2.5V进行恒流放电,然后,设置10分钟的休止期间。

[0108] (容量维持率)

求出上述容量确认试验1中得到的300个循环后及500个循环后的放电容量相对于上述初始充放电(2)中得到的放电容量之比作为容量维持率[%]。将结果示于表2。

[0109] (每单位负极活性物质的放电容量)

将上述初始充放电(2)中得到的放电容量除以负极中与正极相对的区域所含的负极活性物质的质量而得到的值作为每单位负极活性物质的放电容量,将其示于表2。

[0110] (正极的每单位面积的放电容量)

将上述初始充放电(2)中得到的放电容量除以正极的面积而得到的值作为正极的每单位面积的放电容量,将其示于表2。

[0111] [表2]

	硅系负极活性物质的含量 [质量%]		负极活性物质层的组成 [质量%]										评价			
	SiO/负极活性物质层	SiO/负极活性物质 (负极活性物质+导电剂)	硅系材料		碳系材料				粘合剂		增稠剂		每单位负极活性物质的放电容量 [mAh/g]	正极的每单位面积的放电容量 [mAh/cm ²]	充放电循环后的容量维持率 (%)	
			负极活性物质	覆盖SiO	导电剂		AB	Gr	SBR	PAANa	CMC	300个循环			500个循环	
					SiO	碳										SWCNT
比较例1	18.7	19.4	18.7	0.6	0.0	1.9	75.5	2.1	—	1.2	442	2.79	83.3	75.4		
比较例2	58.3	64.7	58.3	1.7	0.1	0.0	29.9	8.8	—	1.2	802	4.05	85.5	72.4		
实施例1	72.8	80.9	72.8	2.2	0.1	0.0	14.9	8.8	—	1.2	930	4.97	88.4	76.7		
实施例2	77.7	86.3	77.7	2.3	0.1	0.0	9.9	8.8	—	1.2	990	4.97	87.4	75.8		
实施例3	82.5	91.7	82.5	2.5	0.1	0.0	4.9	8.8	—	1.2	1026	5.48	88.7	79.7		
实施例4	87.1	96.8	87.1	2.6	0.3	0.0	0.0	8.8	—	1.2	1078	5.43	89.0	80.2		
实施例5	68.0	75.5	68.0	2.0	0.1	0.0	19.9	8.8	—	1.2	888	4.60	87.2	75.6		
比较例3	82.5	91.7	82.5	2.5	0.0	2.0	3.0	8.8	—	1.2	1035	5.49	58.4	38.3		
比较例4	18.4	19.4	18.4	0.6	0.0	1.9	74.1	—	5.0	—	447	2.83	75.2	64.1		
比较例5	58.3	64.7	58.3	1.7	0.1	0.0	29.9	—	10.0	—	778	4.03	87.4	71.0		
比较例6	68.0	75.5	68.0	2.0	0.1	0.0	19.9	—	10.0	—	898	4.44	86.8	68.9		
比较例7	72.8	80.9	72.8	2.2	0.1	0.0	14.9	—	10.0	—	913	4.49	75.9	52.7		
比较例8	77.7	86.3	77.7	2.3	0.1	0.0	9.9	—	10.0	—	976	4.88	64.7	44.4		
比较例9	82.5	91.7	82.5	2.5	0.1	0.0	4.9	—	10.0	—	909	4.58	48.6	33.9		
实施例6	82.2	86.7	82.2	2.5	0.1	0.0	10.0	4.0	—	1.2	992	5.28	89.6	78.4		
实施例7	83.2	86.8	83.2	2.5	0.1	0.0	10.0	3.0	—	1.2	989	5.37	84.7	73.2		
比较例10	84.1	87.0	84.1	2.5	0.1	0.0	10.0	2.1	—	1.2	990	5.29	76.1	62.1		

[0112] 如表2所示,具备负极活性物质层中的硅系负极活性物质的含量为68质量%以上、负极活性物质层中的橡胶系粘合剂的含量为3.0质量%以上、且负极活性物质层中的碳纳

米管的含量为 $0.4(0.4 \times (n^2+4)/(2n+3))$ 中的 $n=1$ 质量%以下的负极的实施例1至实施例7的蓄电元件中,每单位负极活性物质的放电容量高,且充放电循环后的容量维持率的降低得到抑制。此外,其中硅系负极活性物质的含量大的实施例4中,每单位负极活性物质的放电容量特别高,且抑制充放电循环后的容量维持率降低的效果优异。

另一方面,上述硅系负极活性物质的含量小于68质量%的比较例1、比较例2、比较例4及比较例5、上述硅系负极活性物质的含量为68质量%以上但不含碳纳米管作为导电剂的比较例3、以及上述硅系负极活性物质的含量为68质量%以上但含有并非橡胶系粘合剂的聚丙烯酸钠作为粘合剂的比较例6至比较例9中,与实施例1至实施例7相比,每单位负极活性物质的放电容量变低,或者抑制充放电循环后的容量维持率降低的效果变低。此外,上述硅系负极活性物质的含量为68质量%以上但负极活性物质层中的橡胶系粘合剂的含量小于3.0质量%的比较例10中,抑制充放电循环后的容量维持率降低的效果变低。

[0113] [实施例8至实施例11]

使用硬碳(HC)代替石墨作为负极活性物质,将作为负极活性物质的氧化硅的平均粒径变更为 $11\mu\text{m}$,将作为负极活性物质的氧化硅、HC和作为橡胶系粘合剂的SBR的含量设为如表3所示,并且将非水电解质变更为使 LiPF_6 以 $1.5\text{mol}/\text{dm}^3$ 的浓度溶解于将FEC和EMC以30:70的体积比混合而成的混合溶剂中而得的非水电解质,除此以外,与实施例1同样地操作,得到实施例8至实施例11的各蓄电元件。

[0114] (初始充放电2)

对于得到的实施例8至实施例11的各蓄电元件,在 25°C 的环境下,按照以下的(3)和(4)的步骤进行初始充放电。

(3)以充电电流0.1C、充电时间3小时进行恒流充电。休止12小时后,以充电电流0.1C、充电终止电压4.25V进行恒流恒压充电。充电的结束条件设为充电电流达到0.05C为止。然后,设置10分钟的休止期间。然后,以放电电流0.1C、放电终止电压2.5V进行恒流放电,然后,设置10分钟的休止期间。

(4)然后,以充电电流0.2C、充电终止电压4.25V进行恒流恒压充电。充电的结束条件设为充电电流达到0.05C为止。然后,设置10分钟的休止期间。然后,以放电电流0.1C、放电终止电压2.5V进行恒流放电,然后,设置10分钟的休止期间。

进而,在 45°C 的环境下,按照以下的(5)的步骤进行初始充放电。

(5)以充电电流1.0C、充电终止电压4.25V进行恒流恒压充电。充电的结束条件设为充电电流达到0.05C为止。然后,设置10分钟的休止期间。然后,以放电电流0.2C、放电终止电压2.5V进行恒流放电,然后,设置10分钟的休止期间。

(充放电循环试验2)

接着,在 45°C 的环境下进行以下的充放电循环试验2。以充电电流2.0C、充电终止电压4.25V进行恒流恒压充电。充电的结束条件设为充电电流达到0.05C为止。然后,设置10分钟的休止期间。然后,以放电电流2.0C、放电终止电压2.5V进行恒流放电,然后,设置10分钟的休止期间。将这些充电、放电和休止的工序作为1个循环,实施500个循环。

(容量确认试验2)

在将上述充放电循环试验2完成300个循环和500个循环的时刻,在 45°C 的环境下实施以下的容量确认试验2。以充电电流1.0C、充电终止电压4.25V进行恒流恒压充电。充电

的结束条件设为充电电流达到0.05C为止。然后,设置10分钟的休止期间。然后,以放电电流0.2C、放电终止电压2.5V进行恒流放电,然后,设置10分钟的休止期间。

[0115] (容量维持率)

求出上述容量确认试验2中得到的300个循环后及500个循环后的放电容量相对于上述初始充放电(5)中得到的放电容量之比作为容量维持率[%]。将结果示于表3。

[0116] (每单位负极活性物质的放电容量)

将上述初始充放电(4)中得到的放电容量除以负极中与正极相对的区域所含的负极活性物质的质量而得到的值作为每单位负极活性物质的放电容量,将其示于表3。

[0117] (正极的每单位面积的放电容量)

将上述初始充放电(4)中得到的放电容量除以正极的面积而得到的值作为正极的每单位面积的放电容量,将其示于表3。

[0118] [表3]

	硅系负极活性物质的含量 [质量%]		负极活性物质层的组成[质量%]							评价				
	SiO/负极 活性物质层	SiO/ 负极活性物 (质+导电剂)	硅系材料	碳系材料			粘合剂		增稠剂	正极的 每单位面积 的放电容量 [mAh/cm ²]	充放电循环后 的容量维持率(%)			
				负极 活性物质	导电剂		SBR	PAANa			300 个循环	500 个循环		
			覆碳SiO		SWCNT	AB			Gr	CMC				
实施例8	84.5	93.9	SiO	2.5	0.1	0.0	2.9	8.8	—	1.2	1031	3.74	88.5	80.1
实施例9	87.2	93.9	碳	2.6	0.1	0.0	2.9	6.0	—	1.2	999	3.65	82.7	73.0
实施例10	89.1	94.0	SiO	2.7	0.1	0.0	2.9	4.0	—	1.2	981	3.83	75.1	64.1
实施例11	90.1	94.0	SiO	2.7	0.1	0.0	2.9	3.0	—	1.2	990	3.88	67.8	55.8

[0119] 如表3所示,负极活性物质层中的橡胶系粘合剂的含量为6.0质量%以上的实施例8和实施例9的蓄电元件中,抑制充放电循环后的容量维持率降低的效果进一步提高。

[0120] [实施例12至实施例14及比较例11]

不使用石墨作为负极活性物质,并且使作为负极活性物质的氧化硅、作为导电剂的SWCNT和作为增稠剂的CMC的含量如表4所示,除此以外,与实施例1同样地操作,得到实施例12至实施例14和比较例11的各蓄电元件。

[实施例15]

使用硬碳(HC)代替作为负极活性物质的石墨,并且使作为负极活性物质的氧化硅、HC、作为导电剂的SWCNT和作为增稠剂的CMC的含量如表4所示,除此以外,与实施例1同样地操作,得到实施例15的蓄电元件。

[0121] (高倍率放电性能试验)

对于得到的实施例12至实施例15和比较例11的各蓄电元件,进行上述初始充放电(1)和(2)后,在25°C的环境下,进行以下的高倍率放电性能试验。以充电电流0.2C、充电终止电压4.5V进行恒流恒压充电。充电的结束条件设为充电电流达到0.05C为止。在充电后设置10分钟的休止期间。然后,以放电电流0.1C、放电终止电压2.5V进行恒流放电,然后,设置10分钟的休止期间。将得到的放电容量作为“0.1C放电容量”。接着,以充电电流0.2C、充电终止电压4.5V进行恒流恒压充电。充电的结束条件设为充电电流达到0.05C为止。在充电后设置10分钟的休止期间。然后,以放电电流1.0C、放电终止电压2.5V进行恒流放电,然后,设置10分钟的休止期间。将得到的放电容量作为“1.0C放电容量”。

将1.0C放电容量相对于0.1C放电容量的百分率作为“高倍率放电性能(1.0C/0.1C [%])”示于表4。

[0122] 对于实施例12至实施例15和比较例11的各蓄电元件,与上述同样地操作,求出正极的每单位面积的放电容量。将结果示于表4。

[0123] [表4]

	硅系负极活性物质的含量[质量%]		负极活性物质层的组成[质量%]							评价		
	SiO/负极活性物质层	SiO/ (负极活性物质+导电剂)	硅系材料		碳系材料			粘合剂		增稠剂	高倍率 放电性能 (1.0C/0.1C) [%]	正极的 每单位面积 的放电容量 [mAh/cm ²]
			负极 活性物质	覆盖SiO	导电剂	AB	HC	SBR	PAA/Na			
87.1	96.5	87.1	2.6	0.5	0.0	0.0	8.8	—	1.0	80.2	5.35	
比较例11	87.1	96.5	87.1	2.6	0.5	0.0	0.0	8.8	—	1.0	80.2	5.35
实施例12	87.2	96.7	87.2	2.6	0.4	0.0	0.0	8.8	—	1.0	83.4	5.50
实施例13	87.3	96.8	87.3	2.6	0.3	0.0	0.0	8.8	—	1.0	87.3	5.40
实施例14	87.4	96.9	87.4	2.6	0.2	0.0	0.0	8.8	—	1.0	87.8	5.41
实施例15	84.5	93.9	84.5	2.5	0.1	0.0	2.9	8.8	—	1.2	87.9	5.43

[0124] 如表4所示,负极活性物质层中的碳纳米管的含量为 $0.4 \times (n^2+4) / (2n+3)$ 中的 $n=1$) 质量%以下的实施例12至实施例15的蓄电元件中,与碳纳米管的含量超过 $0.4 \times (n^2+4) / (2n+3)$ 中的 $n=1$) 质量%的比较例11的蓄电元件相比,抑制了高倍率放电性能的

降低。

[0125] [实施例16至实施例18及比较例7-1]

将作为负极活性物质的氧化硅的平均粒径变更为 $11\mu\text{m}$,将作为负极活性物质的氧化硅和石墨的含量、粘合剂的种类和含量、以及作为增稠剂的CMC的含量设为如表5所示,并且将非水电解质变更为使 LiPF_6 以 $1.5\text{mol}/\text{dm}^3$ 的浓度溶解于以30:70的体积比混合FEC和EMC而成的混合溶剂中而得的非水电解质,除此以外,与实施例1同样地操作,得到实施例16至实施例18和比较例7-1的各蓄电元件。

[0126] (充放电循环试验3)

对于实施例16至实施例18和比较例7-1的各蓄电元件,进行上述初始充放电(3)、(4)和(5)后,进行充放电循环试验3。充放电循环试验3是将试验循环数设为300个循环,除此以外,与充放电循环试验2同样地进行。然后,在与上述容量确认试验2同样的条件下,进行容量确认试验4。

[0127] 对于实施例16至实施例18和比较例7-1的各蓄电元件,求出上述容量确认试验4中得到的300个循环后的放电容量相对于上述初始充放电(5)中得到的放电容量之比作为容量维持率[%]。将结果示于表5。

[0128] [表5]

	硅系负极活性物质的含量[质量%]		负极活性物质层的组成[质量%]										评价
	SiO/负极活性物质层	SiO/ (负极活性物质 +导电剂)	硅系材料		碳系材料				粘合剂			增稠剂	
			负极活性物质	覆盖SiO	导电剂		Gr	粘合剂					
					SWCNT	AB		SBR	PAANa				
										碳	碳		
SiO	碳	SiO	碳	SWCNT	AB	Gr	SBR	PAANa	CMC				
比较例7-1	72.8	80.9	72.8	2.2	0.1	0.0	14.9	—	10.0	—	—	—	67.2
实施例16	72.8	85.7	72.8	2.2	0.1	0.0	9.9	5.0	10.0	—	—	—	79.2
实施例17	72.8	85.7	72.8	2.2	0.1	0.0	9.9	10.0	5.0	—	—	—	90.9
实施例18	72.8	85.7	72.8	2.2	0.1	0.0	9.9	13.8	—	—	—	1.2	90.6

[0129] 如表5所示,负极活性物质层含有橡胶系粘合剂作为粘合剂的主成分的实施例17、实施例18的蓄电元件中,与不含橡胶系粘合剂的比较例7-1、含有橡胶系粘合剂但并非粘合剂的主成分的实施例16的蓄电元件相比,抑制充放电循环后的容量维持率降低的效果更进

一步提高。

[0130] 以上的结果表明,在该负极含有负极活性物质层中的含量为68质量%以上的硅系负极活性物质、3.0质量%以上的橡胶系粘合剂和 $0.4 \times (n^2+4) / (2n+3)$ 质量%以下(其中,n为形成上述碳纳米管的石墨烯的层数)的碳纳米管的情况下,能够提高蓄电元件的放电容量,并且抑制充放电循环后的容量维持率降低和高倍率放电特性降低。

产业上的利用可能性

[0131] 本发明能够应用于作为个人计算机、通信终端等电子设备、汽车、飞行体等的电源使用的蓄电元件等。

附图标记说明

[0132] 1蓄电元件;2电极体;3容器;4正极端子;41正极引线;5负极端子;51负极引线;20蓄电单元;30蓄电装置。

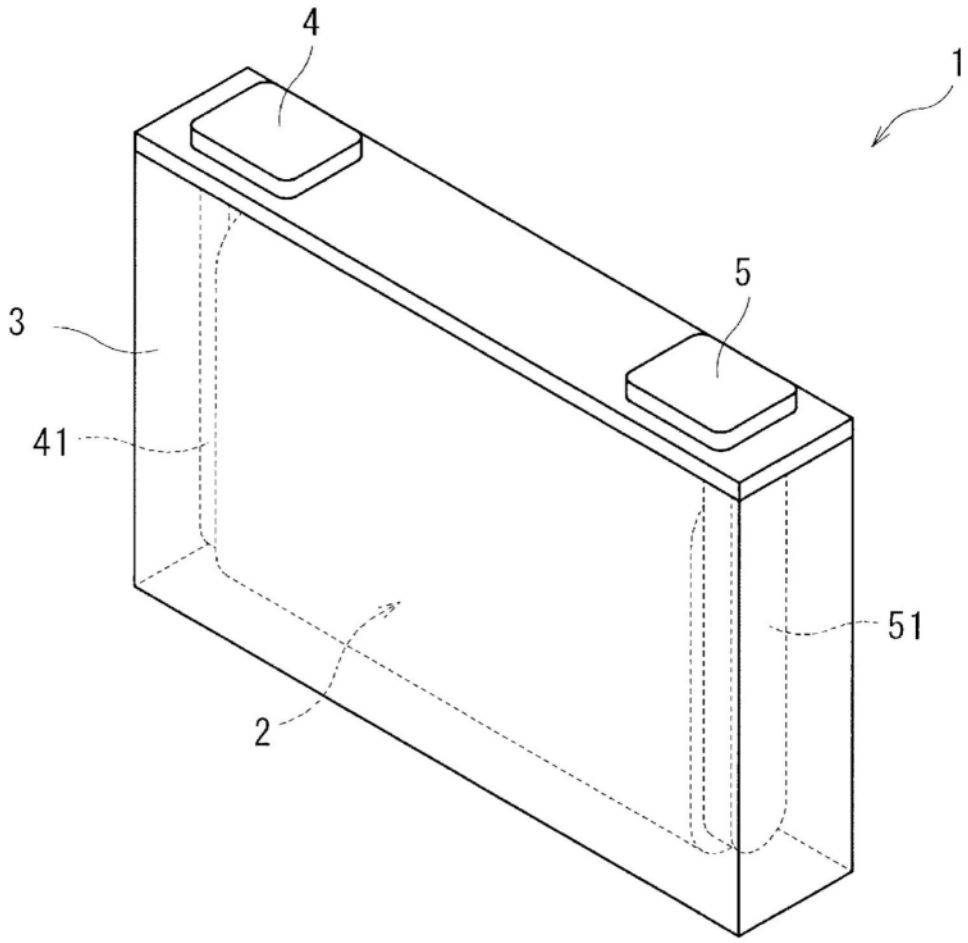


图1

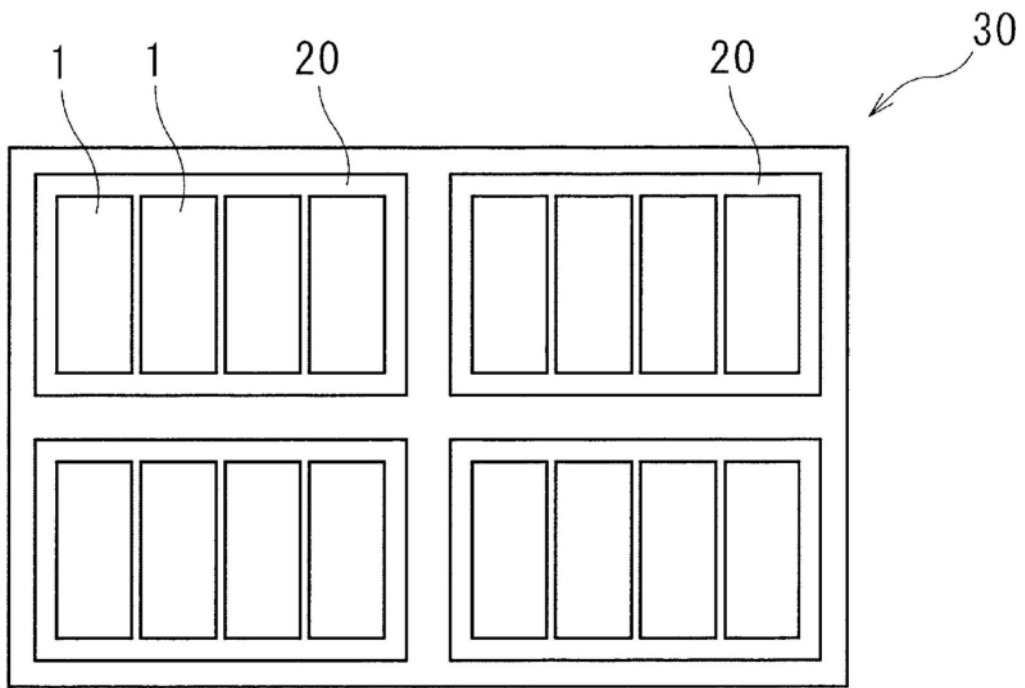


图2

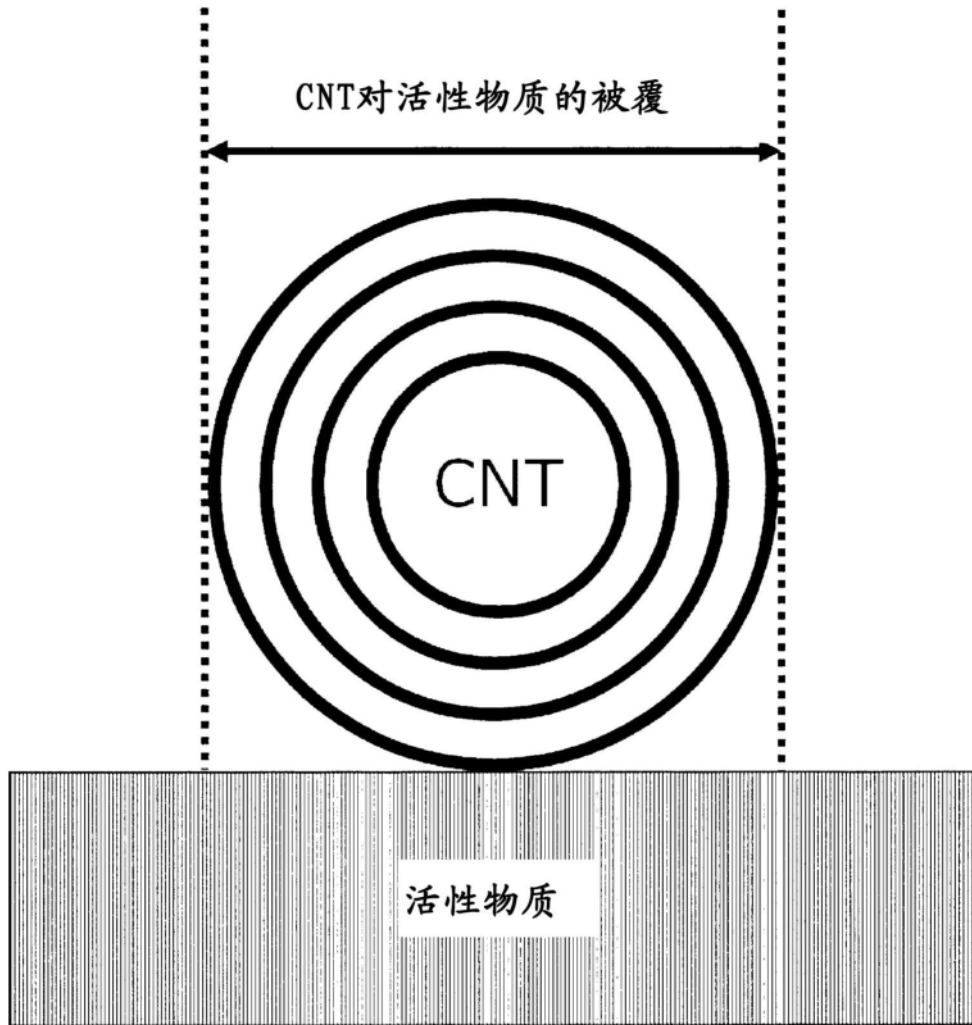


图3