



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119487660 A

(43) 申请公布日 2025. 02. 18

(21) 申请号 202380051728.4

(22) 申请日 2023.07.05

(30) 优先权数据

2022-109250 2022.07.06 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.01.03

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/024855 2023.07.05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/010016 JA 2024.01.11

(71) 申请人 株式会社杰士汤浅国际

地址 日本

(72) 发明人 岸本显

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 金世煜

(51) Int.Cl.

H01M 10/052 (2006.01)

H01G 11/24 (2006.01)

H01G 11/62 (2006.01)

H01G 11/64 (2006.01)

H01G 11/86 (2006.01)

H01M 4/13 (2006.01)

H01M 10/0567 (2006.01)

H01M 10/0568 (2006.01)

H01M 10/058 (2006.01)

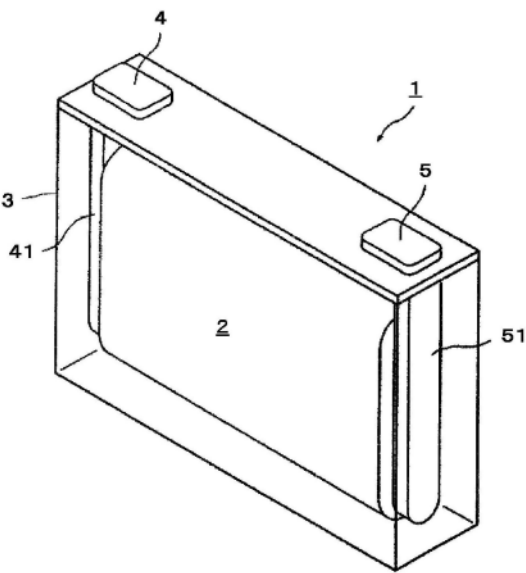
权利要求书1页 说明书19页 附图1页

(54) 发明名称

非水电解质蓄电元件、设备、非水电解质蓄电元件的使用方法和非水电解质蓄电元件的制造方法

(57) 摘要

本发明的一个方面的非水电解质蓄电元件的通常使用时的放电终止电压的正极电位为3.5V(vs.Li/Li⁺)以下,且具备:含有平均粒径与平均一次粒径之比为5以下的正极活性物质的正极、以及含有包含硫元素的化合物的非水电解质。



1. 一种非水电解质蓄电元件, 通常使用时的放电终止电压的正极电位为3.5V (vs. Li/Li⁺) 以下, 且具备:

含有平均粒径与平均一次粒径之比为5以下的正极活性物质的正极、以及
含有包含硫元素的化合物的非水电解质。

2. 根据权利要求1所述的非水电解质蓄电元件, 其中, 所述包含硫元素的化合物为硫酸酯类。

3. 根据权利要求1或2所述的非水电解质蓄电元件, 其中, 所述非水电解质进一步含有二氟磷酸锂。

4. 一种设备, 具备权利要求1或2所述的非水电解质蓄电元件。

5. 一种非水电解质蓄电元件的使用方法, 具备: 对具备含有平均粒径与平均一次粒径之比为5以下的正极活性物质的正极以及含有包含硫元素的化合物的非水电解质的非水电解质蓄电元件进行放电, 直至正极电位达到3.5V (vs. Li/Li⁺) 以下。

6. 一种通常使用时的放电终止电压的正极电位为3.5V (vs. Li/Li⁺) 以下的非水电解质蓄电元件的制造方法, 具备:

准备含有平均粒径与平均一次粒径之比为5以下的正极活性物质的正极; 以及
准备含有包含硫元素的化合物的非水电解质;
所述非水电解质中的所述包含硫元素的化合物的含量为0.5质量%以上。

非水电解质蓄电元件、设备、非水电解质蓄电元件的使用方法和非水电解质蓄电元件的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及非水电解质蓄电元件、设备、非水电解质蓄电元件的使用方法和非水电解质蓄电元件的制造方法。

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因能量密度高而多用于个人计算机、通信终端等电子设备、汽车等。非水电解质二次电池一般构成为具有由隔离件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授受来充放电。作为非水电解质二次电池以外的非水电解质蓄电元件,锂离子电容器、双电层电容器等电容器也得到了广泛普及。

[0003] 为了提高非水电解质蓄电元件的性能,一直以来研究在非水电解质中含有各种添加剂。专利文献1中记载了具备包含环状硫酸酯等添加剂的非水电解质的非水系二次电池。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2003—308875号公报

发明内容

[0007] 通过将非水电解质蓄电元件的放电终止电压设定得较低,能够增大从非水电解质蓄电元件提取的电量,即增大放电容量。但是,在将放电终止电压设定得较低并重复正极电位达到低电位的充放电的情况下,容易产生因重复充放电而导致的放电容量降低。作为抑制因重复充放电而导致的放电容量降低的手段,可以考虑在非水电解质中含有包含硫元素的化合物等添加剂。但是,在将放电终止电压设定得较低并重复正极电位达到低电位(例如 $3.5\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 以下)的充放电的非水电解质蓄电元件中,在非水电解质中含有包含硫元素的化合物的情况下,不产生抑制充放电循环后的容量维持率降低的效果,反而有时容量维持率进一步降低。

[0008] 本发明的目的在于提供一种通常使用时的放电终止电压的正极电位为 $3.5\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 以下且充放电循环后的容量维持率高的非水电解质蓄电元件、具备这样的非水电解质蓄电元件的设备、这样的非水电解质蓄电元件的使用方法、以及这样的非水电解质蓄电元件的制造方法。

[0009] 本发明的一个方面的非水电解质蓄电元件的通常使用时的放电终止电压的正极电位为 $3.5\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 以下,且具备:含有平均粒径与平均一次粒径之比为5以下的正极活性物质的正极、以及含有包含硫元素的化合物的非水电解质。

[0010] 本发明的另一方面的设备具备本发明的一个方面的非水电解质蓄电元件。

[0011] 本发明的另一方面的非水电解质蓄电元件的使用方法具备:对具备含有平均粒径与平均一次粒径之比为5以下的正极活性物质的正极以及含有包含硫元素的化合物的非水

电解质的非水电解质蓄电元件进行放电,直至正极电位达到 $3.5\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 以下。

[0012] 本发明的另一方面的非水电解质蓄电元件的制造方法是通常使用时的放电终止电压的正极电位为 $3.5\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 以下的非水电解质蓄电元件的制造方法,具备:准备含有平均粒径与平均一次粒径之比为5以下的正极活性物质的正极;以及准备含有包含硫元素的化合物的非水电解质;上述非水电解质中的上述包含硫元素的化合物的含量为0.5质量%以上。

[0013] 根据本发明的任一个方面,能够提供一种通常使用时的放电终止电压的正极电位为 $3.5\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 以下且充放电循环后的容量维持率高的非水电解质蓄电元件、具备这样的非水电解质蓄电元件的设备、这样的非水电解质蓄电元件的使用方法、以及这样的非水电解质蓄电元件的制造方法。

附图说明

[0014] 图1是表示非水电解质蓄电元件的一个实施方式的透视立体图。

[0015] 图2是表示将多个非水电解质蓄电元件集合而构成的蓄电装置的一个实施方式的概略图。

具体实施方式

[0016] 首先,对由本说明书公开的非水电解质蓄电元件、设备、非水电解质蓄电元件的使用方法和非水电解质蓄电元件的制造方法的概要进行说明。

[0017] [1]本发明的一个方面的非水电解质蓄电元件的通常使用时的放电终止电压的正极电位为 $3.5\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 以下,具备:含有平均粒径与平均一次粒径之比为5以下的正极活性物质的正极、以及含有包含硫元素的化合物的非水电解质。

[0018] 上述[1]所述的非水电解质蓄电元件是通常使用时的放电终止电压的正极电位为 $3.5\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 以下的非水电解质蓄电元件,充放电循环后的容量维持率高。其理由尚未明确,但可推测为以下的理由。非水电解质所含有的包含硫元素的化合物进行分解而形成覆盖正极和负极的活性物质的被膜。认为:利用这样的形成于活性物质表面的被膜,可发挥抑制放电容量降低的效果。但是,认为在进行正极电位达到 $3.5\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 以下的充放电的情况下,容易产生正极活性物质的破裂,进而在非水电解质含有包含硫元素的化合物的情况下,由于作为包含硫元素的化合物的分解副产物的酸的影响,促进正极活性物质的破裂。这样的正极活性物质的破裂引起放电容量的降低。另一方面,平均粒径与平均一次粒径之比为5以下的正极活性物质是由少量的一次粒子形成的粒状物,因此不易产生破裂。因此,在使用了这样的正极活性物质的非水电解质蓄电元件中,即使在非水电解质中含有包含硫元素的化合物且进行正极电位达到 $3.5\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 以下的充放电的情况下,也不易产生正极活性物质的破裂,充分发挥由包含硫元素的化合物带来的活性物质表面的保护效果。基于这样的理由,上述[1]所述的非水电解质蓄电元件是通常使用时的放电终止电压的正极电位为 $3.5\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 以下的非水电解质蓄电元件,推测起到充放电循环后的容量维持率高的效果。

[0019] “通常使用时”是指采用针对该非水电解质蓄电元件所推荐或所指定的充放电条件而使用该非水电解质蓄电元件的情况。放电条件例如根据使用该非水电解质蓄电元件的

设备的设定等来确定。

[0020] 正极活性物质的“平均一次粒径”是指在扫描式电子显微镜 (SEM) 中观察到的构成正极活性物质的任意50个一次粒子的各一次粒径的平均值。一次粒子是指在用上述SEM的观察中在外观上观测不到晶界的粒子。一次粒子的一次粒径如下求出。将通过一次粒子的最小外接圆的中心的最短的径设为短径,将通过上述中心并与短径正交的径设为长径。将长径和短径的平均值设为一次粒径。当存在两个以上的最短的径时,将正交的径最长的作为短径。

[0021] 正极活性物质的“平均粒径”是指依据JIS—Z—8815(2013年),基于对将正极活性物质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)计算的体积基准累计分布为50%的值(D50:中位径)。应予说明,确认了基于上述测定的平均粒径与从粒子的SEM图像中避开极端大的粒子和极端小的粒子而抽取50个粒子并测定的各二次粒子的粒径的平均值即平均二次粒径大致一致。基于来自该SEM图像的测定的各二次粒子的粒径如下求出。SEM图像根据上述求出“平均一次粒径”的情况来取得。将通过各二次粒子的最小外接圆的中心的最短的径设为短径,将通过上述中心并与短径正交的径设为长径。将长径和短径的平均值设为各二次粒子的粒径。当存在两个以上的最短的径时,将正交的径最长的作为短径。

[0022] 测定平均一次粒径和平均粒径的正极活性物质为充放电前或通过以下方法达到完全放电状态时的正极活性物质。首先,以0.05C的电流对非水电解质蓄电元件进行恒流充电,直至达到通常使用时的充电终止电压,成为满充电状态。休止30分钟后,以0.05C的电流进行恒流放电至通常使用时的下限电压。拆开并取出正极,使用金属锂电极作为对电极组装半电池,以每1g正极活性物质10mA的电流进行恒流放电,直至正极电位达到3.0V vs. Li/Li⁺,将正极调整至完全放电状态。再次拆开并取出正极。使用碳酸二甲酯,将取出的正极上附着的非水电解质充分清洗,在室温下干燥一夜干燥后,回收正极活性物质。将回收的正极活性物质供于测定。从拆开非水电解质蓄电元件到回收正极活性物质的操作在露点-60°C以下的氩气氛中进行。

[0023] [2]在上述[1]所述的非水电解质蓄电元件中,上述包含硫元素的化合物优选为硫酸酯类。

[0024] 上述[2]所述的非水电解质蓄电元件除了充放电循环后的容量维持率高之外,还能够降低初始的直流电阻。

[0025] [3]在上述[1]或[2]所述的非水电解质蓄电元件中,上述非水电解质优选进一步含有二氟磷酸锂。

[0026] 上述[3]所述的非水电解质蓄电元件的充放电循环后的容量维持率更高。

[0027] [4]本发明的另一方面的设备具备上述[1]~[3]中任一项所述的非水电解质蓄电元件。

[0028] 上述[4]所述的设备所具备的非水电解质蓄电元件是通常使用时的放电终止电压的正极电位为3.5V(vs. Li/Li⁺)以下的非水电解质蓄电元件,充放电循环后的容量维持率高。因此,上述[4]所述的设备能够长期使用,另外,能够降低非水电解质蓄电元件的更换频率。

[0029] [5]本发明的另一方面的非水电解质蓄电元件的使用方法具备:对具备含有平均

粒径与平均一次粒径之比为5以下的正极活性物质的正极以及含有包含硫元素的化合物的非水电解质的非水电解质蓄电元件进行放电,直至正极电位达到3.5V(vs.Li/Li⁺)以下。

[0030] 上述[5]所述的非水电解质蓄电元件的使用方法中,尽管非水电解质蓄电元件的正极电位达到3.5V(vs.Li/Li⁺)以下,但充放电循环后的容量维持率高。因此,上述[5]所述的非水电解质蓄电元件的使用方法能够长期使用非水电解质蓄电元件,另外,能够降低非水电解质蓄电元件的更换频率。

[0031] [6]本发明的另一方面的非水电解质蓄电元件的制造方法是通常使用时的放电终止电压的正极电位为3.5V(vs.Li/Li⁺)以下的非水电解质蓄电元件的制造方法,具备:准备含有平均粒径与平均一次粒径之比为5以下的正极活性物质的正极;以及准备含有包含硫元素的化合物的非水电解质;上述非水电解质中的上述包含硫元素的化合物的含量为0.5质量%以上。

[0032] 根据上述[6]所述的非水电解质蓄电元件的制造方法,能够制造通常使用时的放电终止电压的正极电位为3.5V(vs.Li/Li⁺)以下且充放电循环后的容量维持率高的非水电解质蓄电元件。

[0033] 对本发明的一个实施方式的非水电解质蓄电元件、蓄电装置、设备、非水电解质蓄电元件的使用方法、非水电解质蓄电元件的制造方法以及其他实施方式进行详述。应予说明,各实施方式中使用的各构成部件(各构成要素)的名称有时与背景技术中使用的各构成部件(各构成要素)的名称不同。

[0034] <非水电解质蓄电元件>

[0035] 本发明的一个实施方式的非水电解质蓄电元件(以下也简称为“蓄电元件”)具备:具有正极、负极和隔离件的电极体;非水电解质;以及收纳上述电极体和非水电解质的容器。电极体通常是将多个正极和多个负极介由隔离件层叠而成的层叠型、或在将正极和负极介由隔离件层叠的状态下卷绕而成的卷绕型。非水电解质以含浸在正极、负极和隔离件中的状态存在。作为非水电解质蓄电元件的一个例子,对非水电解质二次电池(以下也简称为“二次电池”)进行说明。

[0036] (正极)

[0037] 正极具有正极基材以及直接或介由中间层配置于该正极基材的正极活性物质层。

[0038] 正极基材具有导电性。关于是否具有“导电性”,将依据JIS—H—0505(1975年)测定的体积电阻率为 $10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ 作为阈值来判定。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、导电性高和成本的观点出发,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。

[0039] 正极基材的平均厚度优选为 $3\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$,更优选为 $5\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$,进一步优选为 $8\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$,特别优选为 $10\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ 。通过使正极基材的平均厚度为上述范围,能够提高正极基材的强度,并且提高非水电解质蓄电元件的单位体积的能量密度。

[0040] 中间层是配置于正极基材与正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正极基材与正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。

[0041] 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。

[0042] 正极活性物质包含平均粒径与平均一次粒径之比为5以下的粒子(以下也称为“单粒子系粒子”)。单粒子系粒子的平均粒径与平均一次粒径之比优选为4以下,更优选为3以下,进一步优选为2.5以下。通过平均粒径与平均一次粒径之比为上述上限以下,能够充分发挥不易产生破裂等等这样的单粒子系粒子的优点。单粒子系粒子的平均粒径与平均一次粒径之比的下限可以为1。应予说明,由于平均一次粒径的测定方法与平均粒径的测定方法不同,平均粒径与平均一次粒径之比的下限可以小于1,例如为0.9。单粒子系粒子的平均粒径与平均一次粒径之比可以为上述任一下限~上述任一上限。

[0043] 单粒子系粒子只要平均粒径与平均一次粒径之比为5以下,则可以是由一次粒子构成的粒子(单粒子),可以是多个一次粒子凝集而成的二次粒子,也可以是单粒子与二次粒子的混合粒子。

[0044] 作为构成单粒子系粒子的正极活性物质,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,通常使用能够吸留和释放锂离子的材料。作为正极活性物质,例如可举出具有 α -NaFeO₂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 -NaFeO₂型晶体结构的锂过渡金属复合氧化物,例如可举出 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-x)}]\text{O}_2$ ($0 \leq x < 0.5$)、 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_\gamma\text{Co}_{(1-x-\gamma)}]\text{O}_2$ ($0 \leq x < 0.5, 0 < \gamma < 1, 0 < 1-x-\gamma$)、 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Co}_{(1-x)}]\text{O}_2$ ($0 \leq x < 0.5$)、 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_\gamma\text{Mn}_{(1-x-\gamma)}]\text{O}_2$ ($0 \leq x < 0.5, 0 < \gamma < 1, 0 < 1-x-\gamma$)、 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_\gamma\text{Mn}_\beta\text{Co}_{(1-x-\gamma-\beta)}]\text{O}_2$ ($0 \leq x < 0.5, 0 < \gamma, 0 < \beta, 0.5 < \gamma + \beta < 1, 0 < 1-x-\gamma-\beta$)、 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_\gamma\text{Co}_\beta\text{Al}_{(1-x-\gamma-\beta)}]\text{O}_2$ ($0 \leq x < 0.5, 0 < \gamma, 0 < \beta, 0.5 < \gamma + \beta < 1, 0 < 1-x-\gamma-\beta$)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可以部分被由其他元素构成的原子或阴离子种取代。正极活性物质可以单独使用这些材料中的一种,也可以混合使用2种以上。

[0045] 作为构成单粒子系粒子的正极活性物质,优选具有 α -NaFeO₂型晶体结构的锂过渡金属复合氧化物。换言之,单粒子系粒子优选为具有 α -NaFeO₂型晶体结构的锂过渡金属复合氧化物的粒子。作为这样的锂过渡金属复合氧化物,可以包含镍元素,可以包含镍元素和钴元素,也可以包含镍元素、钴元素、以及锰元素和铝元素中的至少一者。从电子传导性等观点出发,包含这种元素的锂过渡金属复合氧化物通常多以平均粒径与平均一次粒径之比超过5这样的多个一次粒子凝集而成的二次粒子的形态使用,伴随充放电循环容易产生破裂。因此,在将本发明的一个实施方式应用于使用了包含这种元素的锂过渡金属复合氧化物的非水电解质蓄电元件的情况下,特别显著地产生充放电循环后的容量维持率提高的效果。

[0046] 锂过渡金属复合氧化物中的镍元素相对于锂元素以外的金属元素的含量优选为30摩尔%~100摩尔%,更优选为40摩尔%~90摩尔%,进一步优选为50摩尔%~80摩尔%。

[0047] 锂过渡金属复合氧化物中的钴元素相对于锂元素以外的金属元素的含量优选为5

摩尔%~70摩尔%,更优选为10摩尔%~50摩尔%,进一步优选为15摩尔%~40摩尔%。

[0048] 锂过渡金属复合氧化物中的锰元素相对于锂元素以外的金属元素的含量优选为5摩尔%~70摩尔%,更优选为10摩尔%~50摩尔%,进一步优选为15摩尔%~40摩尔%。

[0049] 锂过渡金属复合氧化物中的铝元素相对于锂元素以外的金属元素的含量优选为0摩尔%~10摩尔%,也可以为0.1摩尔%~5摩尔%。锂过渡金属复合氧化物中的铝元素相对于锂元素以外的金属元素的含量可以为1摩尔%以下,也可以为0摩尔%。

[0050] 锂过渡金属复合氧化物可以进一步包含除锂元素、镍元素、钴元素、锰元素和铝元素以外的其他金属元素。但是,锂过渡金属复合氧化物中的镍元素、钴元素、锰元素和铝元素相对于锂元素以外的金属元素的合计含量优选为80摩尔%以上、90摩尔%以上、95摩尔%以上、99摩尔%以上或100摩尔%。

[0051] 作为锂过渡金属复合氧化物,可以优选使用下述式(1)表示的化合物。

[0052] $\text{Li}_{1+\alpha}\text{Me}_{1-\alpha}\text{O}_2 \cdots (1)$

[0053] 式(1)中,Me为Li以外的金属元素。 $0 \leq \alpha < 1$ 。

[0054] 式(1)中的 α 可以为0~0.5,可以为0~0.3,可以为0~0.1,也可以为0。Me可以由1种或2种以上的金属元素构成。构成Me(Li以外的金属元素)的具体金属元素的种类及其含量(组成比)可以采用上述锂过渡金属复合氧化物中包含的各金属元素及其优选含量的值。

[0055] 应予说明,锂过渡金属复合氧化物的组成比是指充放电前的组成比、或通过使上述正极活性物质为完全放电状态的方法而成为完全放电状态时的组成比。

[0056] 作为构成单粒子系粒子的一次粒子的平均粒径(平均一次粒径),例如可以为 $0.1\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$,可以为 $0.3\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$,也可以为 $1\mu\text{m}$ ~ $3\mu\text{m}$ 。

[0057] 单粒子系粒子(平均粒径与平均一次粒径之比为5以下的正极活性物质)的平均粒径例如优选为 $0.1\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$,更优选为 $0.5\mu\text{m}$ ~ $15\mu\text{m}$,进一步优选为 $1\mu\text{m}$ ~ $12\mu\text{m}$,更进一步优选为 $3\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ 。通过使单粒子系粒子的平均粒径为上述下限以上,单粒子系粒子的制造或处理会变得容易。通过使单粒子系粒子的平均粒径为上述上限以下,正极活性物质层的电子传导性提高。

[0058] 单粒子系粒子可以通过公知的方法制造,单粒子系粒子也可以使用市售品。在正极活性物质的制造工序中,通过提高烧成温度或延长烧成时间等使多个一次粒子的晶体生长并增大一次粒径,可以得到单粒子系粒子。或者,可以通过粉碎二次粒子来制成单粒子系粒子。

[0059] 为了以规定的粒径(平均粒径)得到单粒子系粒子,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、喷射磨机、反喷射磨机、旋转气流型喷射磨机或筛等的方法。粉碎时也可以使用使水、或者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。

[0060] 正极活性物质层中的单粒子系粒子(平均粒径与平均一次粒径之比为5以下的正极活性物质)的含量优选为50质量%~99质量%,更优选为70质量%~98质量%,进一步优选为80质量%~95质量%。通过使正极活性物质层中的单粒子系粒子的含量为上述范围,能够进一步提高充放电循环后的容量维持率等。

[0061] 正极活性物质层中可以包含单粒子系粒子(平均粒径与平均一次粒径之比为5以下的正极活性物质)以外的其他正极活性物质。单粒子系粒子与其他正极活性物质(平均粒

径与平均一次粒径之比超过5的正极活性物质) 可以是由不同材料构成的正极活性物质。但是, 正极活性物质层中包含的所有正极活性物质中的单粒子系粒子的含量优选为80质量% ~ 100质量%, 更优选为95质量% ~ 100质量%, 进一步优选为100质量%。换言之, 基于正极活性物质层中包含的所有正极活性物质的粒子的平均粒径与平均一次粒径之比优选为5以下, 更优选为4以下、3以下或2.5以下。在这种情况下, 能够进一步提高充放电循环后的容量维持率。基于正极活性物质层中包含的所有正极活性物质的粒子的平均粒径与平均一次粒径之比可以为0.9以上, 也可以为1以上。基于正极活性物质层中包含的所有正极活性物质的粒子的平均粒径与平均一次粒径之比可以为上述任一下限以上 ~ 上述任一上限以上。

[0062] 正极活性物质层中的所有正极活性物质的含量优选为50质量% ~ 99质量%, 更优选为70质量% ~ 98质量%, 进一步优选为80质量% ~ 95质量%。通过使正极活性物质的含量为上述范围, 能够兼顾正极活性物质层的高能量密度化和制造性。

[0063] 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、碳纳米管(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一种, 也可以混合使用2种以上。另外, 也可以将这些材料复合化来使用。例如, 可以使用将炭黑和CNT复合化而成的材料。其中, 从电子传导性和涂敷性的观点出发, 优选炭黑, 其中优选乙炔黑。

[0064] 正极活性物质层中的导电剂的含量优选为1质量% ~ 10质量%, 更优选为3质量% ~ 9质量%。通过使导电剂的含量为上述范围, 能够提高非水电解质蓄电元件的能量密度。

[0065] 作为粘合剂, 例如可举出氟树脂(聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(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。

[0066] 正极活性物质层中的粘合剂的含量优选为1质量% ~ 10质量%, 更优选为3质量% ~ 9质量%。通过使粘合剂的含量为上述范围, 能够稳定地保持正极活性物质。

[0067] 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。在增稠剂具有与锂等发生反应的官能团的情况下, 可以预先通过甲基化等使该官能团失活。在正极活性物质层中使用增稠剂的情况下, 正极活性物质层中的增稠剂的含量可以设为0.1质量% ~ 8质量%, 通常优选为5质量%以下, 更优选为2质量%以下。在此公开的技术可以优选以正极活性物质层不包含增稠剂的方式实施。

[0068] 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晶体; 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物质或它们的人造物等。在正极活性物质层中使用填料的情况下, 正极活性物质层中的填料的含量可以设为0.1质量% ~ 8质量%, 通常优选为5质量%以下, 更优选为2质量%以下。在此公开的技术可以优选以正极活性物质层不包含填料的方式实施。

[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)

[0071] 负极具有负极基材以及直接或经由中间层配置于该负极基材的负极活性物质层。中间层的构成没有特别限定,例如可以从上述正极所例示的构成中选择。

[0072] 负极基材具有导电性。作为负极基材的材质,可使用铜、镍、不锈钢、镀镍钢、铝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。

[0073] 负极基材的平均厚度优选为 $2\mu\text{m} \sim 35\mu\text{m}$,更优选为 $3\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$,进一步优选为 $4\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$,特别优选为 $5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。通过使负极基材的平均厚度为上述范围,能够提高负极基材的强度,并且提高非水电解质蓄电元件的单位体积的能量密度。

[0074] 负极活性物质层包含负极活性物质。负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。导电剂、粘合剂、增稠剂、填料等任意成分可以从上述正极所例示的材料中选择。

[0075] 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负极活性物质、导电剂、粘合剂、增稠剂、填料以外的成分。

[0076] 作为负极活性物质,可以从公知的负极活性物质中适当选择。作为锂离子二次电池用的负极活性物质,通常使用能够吸留和释放锂离子的材料。作为负极活性物质,例如可举出金属Li;Si、Sn等金属或半金属;Si氧化物、Ti氧化物、Sn氧化物等金属氧化物或半金属氧化物; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiTiO_2 、 TiNb_2O_7 等含钛氧化物;聚磷酸化合物;碳化硅;石墨(Graphite)、非石墨质碳(易石墨化碳或难石墨化碳)等碳材料等。在这些材料中,优选石墨和非石墨质碳,更优选石墨。在负极活性物质层中,可以单独使用这些材料中的一种,也可以混合使用2种以上。

[0077] “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。

[0078] “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 $0.34\text{nm} \sim 0.42\text{nm}$ 的碳材料。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。

[0079] 这里,“放电状态”是指以伴随充放电而能够吸留释放的锂离子能够从作为负极活性物质的碳材料被充分释放的方式放电的状态。例如为如下状态:将包含碳材料作为负极活性物质的负极作为作用电极,将金属Li作为对电极使用的半电池中,开路电压为 0.7V 以上。

[0080] “难石墨化碳”是指上述 d_{002} 为 $0.36\text{nm} \sim 0.42\text{nm}$ 的碳材料。

[0081] “易石墨化碳”是指上述 d_{002} 为 0.34nm 以上且小于 0.36nm 的碳材料。

[0082] 负极活性物质通常为粒子(粉体)。负极活性物质的平均粒径例如可以设为 $1\text{nm} \sim$

100 μm 。在负极活性物质为碳材料、含钛氧化物或聚磷酸化合物的情况下,其平均粒径可以为1 μm ~100 μm 。在负极活性物质为Si、Sn、Si氧化物或Sn氧化物等的情况下,其平均粒径可以为1nm~1 μm 。通过使负极活性物质的平均粒径为上述下限以上,负极活性物质的制造或处理会变得容易。通过使负极活性物质的平均粒径为上述上限以下,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,可使用粉碎机、分级机等。粉碎方法和分级方法例如可以从上述正极所例示的方法中选择。在负极活性物质为金属Li等金属的情况下,负极活性物质层可以为箔状。

[0083] 负极活性物质层中的负极活性物质的含量优选为60质量%~99质量%,更优选为90质量%~98质量%。通过使负极活性物质的含量为上述范围,能够兼顾负极活性物质层的高能量密度化和制造性。

[0084] 在负极活性物质层中使用导电剂的情况下,作为负极活性物质层中的导电剂的含量,可以为1质量%~10质量%,也可以为3质量%~9质量%。在负极活性物质为碳材料等的情况下,负极活性物质层也可以不含有导电剂。

[0085] 负极活性物质层中的粘合剂的含量优选为1质量%~10质量%,更优选为3质量%~9质量%。通过使粘合剂的含量为上述范围,能够稳定地保持负极活性物质。

[0086] 负极活性物质层中的增稠剂的含量优选为0.1质量%~8质量%,更优选为0.3质量%~5质量%。

[0087] 在负极活性物质层中使用填料的情况下,负极活性物质层中的填料的含量可以设为0.1质量%~8质量%,通常优选为5质量%以下,更优选为2质量%以下。在此公开的技术可以优选以负极活性物质层不包含填料的方式实施。

[0088] (隔离件)

[0089] 隔离件可以从公知的隔离件中适当选择。作为隔离件,例如可以使用仅由基材层构成的隔离件、在基材层的一个面或两个面形成有包含耐热粒子和粘合剂的耐热层的隔离件等。作为隔离件的基材层的形状,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。作为隔离件的基材层的材料,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。作为隔离件的基材层,可以使用将这些树脂复合而成的材料。

[0090] 耐热层中包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 $^{\circ}\text{C}$ 时的质量减少为5%以下,进一步优选从室温升温至800 $^{\circ}\text{C}$ 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、金刚石等共价键合性晶体;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,可以单独使用这些的物质的单体或复合体,也可以混合使用2种以上。在这些无机化合物中,从非水电解质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。

[0091] 隔离件的空孔率从强度的观点出发优选为80体积%以下,从放电性能的观点出发优选为20体积%以上。这里,“空孔率”是体积基准的值,是指利用水银孔率计的测定值。

[0092] 作为隔离件,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,例如可举出聚丙烯、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、聚偏二氟乙烯等。当使用聚合物凝胶时,有抑制漏液的效果。作为隔离件,可以将上述那样的多孔质树脂膜或无纺布等与聚合物凝胶并用。

[0093] (非水电解质)

[0094] 非水电解质含有包含硫元素的化合物(以下也称为“硫系化合物”)。硫系化合物通常为包含硫元素的有机化合物。在本发明的一个实施方式中,硫系化合物可以为非离子性化合物。作为硫系化合物,可举出硫酸酯类、磺酸酯类、砜类、亚硫酸酯类、亚砜类、硫化物类、二硫化物类等。硫系化合物可以使用1种或2种以上。

[0095] 硫酸酯类是指包含两个碳原子分别与氧基磺酰基氧基($-O-S(=O)_2-O-$)键合的结构的化合物。作为硫酸酯类,可举出环状硫酸酯和链状硫酸酯。作为环状硫酸酯的具体例,可举出硫酸乙烯酯、硫酸1,3-丙烯酯、硫酸2,3-丙烯酯、硫酸4,5-戊烯酯、4,4'-双(2,2-二氧化-1,3,2-二氧硫杂环戊烷)、4-甲基磺酰基氧基甲基-2,2-二氧化-1,3,2-二氧硫杂环戊烷等。作为链状硫酸酯的具体例,可举出硫酸二甲酯、硫酸二乙酯等。

[0096] 磺酸酯类是指包含两个碳原子分别与磺酰基氧基($-S(=O)_2O-$)键合的结构的化合物。作为磺酸酯类,可举出环状磺酸酯和链状磺酸酯。作为环状磺酸酯的具体例,可举出1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、1,3-丙烯磺内酯、1,4-丁烯磺内酯、1-甲基-1,3-丙烯磺内酯、2-甲基-1,3-丙烯磺内酯、3-甲基-1,3-丙烯磺内酯等。作为链状磺酸酯的具体例,可举出甲磺酸甲酯、甲磺酸乙酯等。

[0097] 砜类是指包含两个碳原子分别与磺酰基($-S(=O)_2-$)键合的结构的化合物。作为砜类,可举出环状砜和链状砜。作为环状砜的具体例,可举出环丁砜、3-甲基环丁砜、3-环丁烯砜、1,1-二氧化噻吩、3-甲基-2,5-二氢噻吩-1,1-二氧化物、3-环丁烯砜-3-羧酸甲酯等。作为链状砜的具体例,可举出二甲基砜、二乙基砜、乙基甲基砜、二乙烯基砜等。

[0098] 亚硫酸酯类是指包含两个碳原子分别与氧基亚磺酰基氧基($-O-S(=O)-O-$)键合的结构的化合物。作为亚硫酸酯类,可举出环状亚硫酸酯和链状亚硫酸酯。作为环状亚硫酸酯的具体例,可举出亚硫酸乙烯酯、1,2-丙二醇亚硫酸酯、三亚甲基亚硫酸酯、1,3-丁二醇亚硫酸酯等。作为链状亚硫酸酯的具体例,可举出亚硫酸二甲酯、亚硫酸二乙酯等。

[0099] 亚砜类是指包含两个碳原子分别与亚磺酰基($-S(=O)-$)键合的结构的化合物。作为亚砜类,可举出环状亚砜和链状亚砜。作为环状亚砜的具体例,可举出四亚甲基亚砜等。作为链状亚砜的具体例,可举出二甲基亚砜、二乙基亚砜等。

[0100] 硫化物类是指包含两个碳原子分别与二价硫($-S-$)键合的结构的化合物。作为硫化物类,可举出环状硫化物和链状硫化物。作为环状硫化物的具体例,可举出四氢噻吩、噻吩、硫化环戊烷、1,3-二噻烷、5,6-二氢-1,4-二噻烯-2,3-二羧酸酐、3,4-噻吩二羧酸酐等。作为链状硫化物的具体例,可举出二烯丙基硫醚、二苯硫醚、茴香硫醚等。

[0101] 二硫化物类是指包含两个碳原子分别与二硫化物基($-S-S-$)键合的结构的化合物。作为二硫化物类,可举出环状二硫化物和链状二硫化物。作为二硫化物类的具体例,可举出二苯基二硫化物、二吡啶**𬝰**二硫化物、二烯丙基二硫化物等。

[0102] 作为硫系化合物,优选包含磺酰基($-S(=O)_2-$)结构的化合物。作为这样的化合

物,可举出上述硫酸酯类、磺酸酯类、砒类等,优选硫酸酯类。通过使用硫酸酯类作为硫系化合物,除了充放电循环后的容量维持率高以外,还能够降低非水电解质蓄电元件的初始的直流电阻等。

[0103] 硫酸酯类中,优选硫酸乙烯酯、硫酸1,3-丙烯酯、硫酸2,3-丙烯酯、硫酸4,5-戊烯酯、4,4'-双(2,2-二氧化-1,3,2-二氧硫杂环戊烷)和4-甲基磺酰基氧基甲基-2,2-二氧化-1,3,2-二氧硫杂环戊烷。这些化合物的单位分子量的硫原子含量或单位分子量的磺酰基结构含量为相同程度。因此,特别是在使用这些化合物中的任一种的情况下,如果非水电解质中的含量(质量%)为相同程度,则可以期待起到同样的效果。另外,硫酸酯类优选在一分子中具有多个氧基磺酰基氧基,也优选具有多个环结构且各环结构具有氧基磺酰基氧基。

[0104] 作为硫系化合物,优选具有环结构的化合物,更优选在环结构中包含硫元素的化合物,进一步优选在环结构中包含磺酰基的化合物,特别优选在环结构中包含氧基磺酰基氧基的化合物。硫系化合物优选包含硫元素和氧元素,更优选由硫、氧、碳和氢各元素构成。硫系化合物优选在一分子中具有两个磺酰基或两个氧基磺酰基氧基。另外,硫系化合物优选为非离子性化合物的分子性化合物。这样的化合物可以通过在初始的充放电时有效地产生分解等来进一步提高充放电循环后的容量维持率等。

[0105] 作为非水电解质中的硫系化合物的含量,优选超过0质量%且5质量%以下,更优选0.01质量%~3质量%,进一步优选为0.05质量%~2质量%,更进一步优选为0.1质量%~1.5质量%,进一步优选为0.2质量%~1.0质量%,更进一步优选0.3质量%~0.8质量%。该含量的上限可以为0.6质量%或0.4质量%。通过使硫系化合物的含量为上述范围,能够进一步提高充放电循环后的容量维持率,降低充放电循环后的直流电阻等。应予说明,非水电解质中包含的硫系化合物的至少一部分在初始充放电中被分解,形成覆盖正极和负极的活性物质的被膜。因此,如果能够确认在非水电解质蓄电元件所具备的非水电解质中残留有少量的硫系化合物,则可以说在正极和负极的活性物质表面已经形成了充分的被膜,因此可起到硫系化合物所带来的抑制放电容量降低的效果。

[0106] 非水电解质可以是非水电解液。非水电解液包含非水溶剂以及溶解于该非水溶剂的电解质盐和上述硫系化合物。

[0107] 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、醚、酰胺、腈等。作为非水溶剂,也可以使用这些化合物中包含的氢原子的一部分被卤素取代的非水溶剂。

[0108] 作为环状碳酸酯,可举出碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯(BC)、碳酸亚乙烯酯(VC)、乙烯基碳酸乙烯酯(VEC)、氯代碳酸乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、二氟代碳酸乙烯酯(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EC和PC。

[0109] 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、三氟代碳酸甲乙酯、碳酸双(三氟乙基)酯等。其中,优选EMC。

[0110] 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,可以促进电解质盐的解离,提高非水电解液的离子传导度。通过使用链状碳酸酯,可以将非水电解液的粘度抑制得低。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),例如优选设为从5:95至50:50的范围。

[0111] 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、**镱**盐等。其中,优选锂盐。

[0112] 作为锂盐,可举出 LiPF_6 、 LiPO_2F_2 、 LiBF_4 、 LiClO_4 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)等草酸锂盐等。其中,优选无机锂盐,更优选 LiPF_6 。另外,作为锂盐,也优选使用二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)。作为锂盐,更优选并用 LiPF_6 和 LiPO_2F_2 。

[0113] 非水电解液中的电解质盐的含量在 20°C 、1个大气压下优选为 $0.1\text{mol}/\text{dm}^3 \sim 2.5\text{mol}/\text{dm}^3$,更优选为 $0.3\text{mol}/\text{dm}^3 \sim 2.0\text{mol}/\text{dm}^3$,进一步优选为 $0.5\text{mol}/\text{dm}^3 \sim 1.7\text{mol}/\text{dm}^3$,特别优选为 $0.7\text{mol}/\text{dm}^3 \sim 1.5\text{mol}/\text{dm}^3$ 。通过使电解质盐的含量为上述范围,能够提高非水电解液的离子传导度。

[0114] 在使用 LiPO_2F_2 的情况下,非水电解质中的 LiPO_2F_2 的含量例如可以为0.01质量%~2质量%,也可以为0.1质量%~1质量%。

[0115] 非水电解液可以包含除硫系化合物、非水溶剂和电解质盐以外的其他成分。作为其他成分,例如可举出联苯、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化苯甲醚化合物;碳酸亚乙烯酯、甲基碳酸亚乙烯酯、乙基碳酸亚乙烯酯、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;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、单氟磷酸锂等。这些其他成分可以单独使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0116] 非水电解液中包含的上述其他成分的含量相对于非水电解液整体的质量优选为0.01质量%~10质量%,更优选为0.1质量%~7质量%,进一步优选为0.2质量%~5质量%,特别优选为0.3质量%~3质量%。通过使上述其他成分的含量为上述范围,能够提高高温保存后的容量维持性能或循环性能、或进一步提高安全性。

[0117] 作为非水电解质,可以并用非水电解液和固体电解质。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)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、氮化物固体电解质、聚合物固体电解质等。

[0118] (通常使用时的放电终止电压的正极电位)

[0119] 本发明的一个实施方式的非水电解质蓄电元件的通常使用时的放电终止电压的正极电位的上限为 $3.5\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$,优选为 $3.2\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$,更优选为 $3.0\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 。通过使通常使用时的放电终止电压的正极电位为上述上限以下,能够增大非水电解质蓄电元件的放电容量等。作为该正极电位的下限,优选为 $2.6\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$,更优选为 $2.7\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$,进一步优选为 $2.8\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$,更进一步优选为 $2.9\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 。通过使通常使用时的放电终止电压的正极电位为上述下限以上,能够进一步提高充放电循环后的容量维持率。上述正极电位可以设为上述任一下限~上述任一上限。

[0120] 对本实施方式的非水电解质蓄电元件的形状没有特别限定,例如可举出圆筒型电

池、方型电池、扁平型电池、硬币型电池、纽扣型电池等。

[0121] 图1表示作为方型电池的一个例子的非水电解质蓄电元件1。应予说明,该图是容器内部的透视图。具有夹着隔离件卷绕的正极和负极的电极体2收纳于方型的容器3。正极介由正极引线41与正极端子4电连接。负极介由负极引线51与负极端子5电连接。

[0122] <蓄电装置>

[0123] 本实施方式的非水电解质蓄电元件可以作为集合多个非水电解质蓄电元件而构成的蓄电单元(电池模块)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、或电力储藏用电源等。在该情况下,只要对蓄电单元中包含的至少一个非水电解质蓄电元件应用本发明的技术即可。

[0124] 图2表示将由电连接的两个以上的非水电解质蓄电元件1集合而成的蓄电单元20进一步集合而得的蓄电装置30的一个例子。蓄电装置30可以具备:将两个以上的非水电解质蓄电元件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或蓄电装置30也可以具备对一个以上的非水电解质蓄电元件1的状态进行监视的状态监视装置(未图示)。

[0125] <设备>

[0126] 本发明的一个实施方式的设备具备上述本发明的一个实施方式的非水电解质蓄电元件。作为该设备,个人计算机、通信终端等电子设备、家电产品、汽车(EV、HEV、PHEV等)、其他产业用设备等没有特别限定。

[0127] 该设备优选在通常使用时,以非水电解质蓄电元件的放电终止电压的正极电位为 $3.5\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 以下的方式设定放电终止电压。通过这样进行设定,该设备所具备的非水电解质蓄电元件的放电容量变大。另外,该设备所具备的非水电解质蓄电元件即使以正极电位为 $3.5\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 以下的方式设定放电终止电压,充放电循环后的容量维持率也高。该设备中设定的非水电解质蓄电元件的放电终止电压的正极电位的优选范围与作为非水电解质蓄电元件的通常使用时的放电终止电压的正极电位的优选范围的上述范围同样。该设备优选具备控制放电终止电压等的控制装置。

[0128] <非水电解质蓄电元件的使用方法>

[0129] 本发明的一个实施方式的非水电解质蓄电元件的使用方法具备:对具备含有平均粒径与平均一次粒径之比为5以下的正极活性物质的正极以及含有包含硫元素的化合物的非水电解质的非水电解质蓄电元件进行放电,直至正极电位达到 $3.5\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 以下。

[0130] 在该使用方法中,可以优选使用上述本发明的一个实施方式的非水电解质蓄电元件。另外,该使用方法中进行放电时的正极下限电位(正极电位的下限值)的优选范围与作为非水电解质蓄电元件的通常使用时的放电终止电压的正极电位的优选范围的上述范围同样。在该使用方法中,可以优选使用上述本发明的一个实施方式的设备。在该使用方法中,尽管放电时非水电解质蓄电元件的正极电位达到 $3.5\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 以下,但充放电循环后的容量维持率高。

[0131] <非水电解质蓄电元件的制造方法>

[0132] 本发明的一个实施方式的非水电解质蓄电元件的制造方法是通常使用时的放电终止电压的正极电位为 $3.5\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 以下的非水电解质蓄电元件的制造方法,具备:准

备含有平均粒径与平均一次粒径之比为5以下的正极活性物质的正极;以及准备含有包含硫元素的化合物的非水电解质。准备的非水电解质中的包含硫元素的化合物的含量优选为0.5质量%以上。

[0133] 准备正极可以是制作正极。正极的制作例如可以通过在正极基材直接或经由中间层涂布正极合剂糊料并干燥来进行。干燥后,可以根据需要进行压制等。正极合剂糊料中包含正极活性物质和作为任意成分的导电剂、粘合剂等构成正极活性物质层的各成分。正极合剂糊料中通常进一步包含分散介质。准备的正极的具体形态和优选形态与上述本发明的一个实施方式的非水电解质蓄电元件所具备的正极的具体形态和优选形态同样。

[0134] 准备非水电解质可以是制备非水电解质。非水电解质的制备例如可以通过将非水溶剂、电解质盐和硫系化合物混合来进行。作为准备的非水电解质中的硫系化合物的含量,优选为0.01质量%~5质量%,更优选为0.1质量%~3质量%,进一步优选为0.2质量%~2质量%,更进一步优选为0.3质量%~1.5质量%。该含量的下限可以为0.5质量%、0.7质量%、0.9质量%或1.1质量%。另外,准备的非水电解质的具体形态和优选形态与上述本发明的一个实施方式的非水电解质蓄电元件所具备的非水电解质的具体形态和优选形态同样。

[0135] 该制造方法还可以具备:准备负极、准备隔离件、经由正极和负极将隔离件层叠或卷绕从而形成电极体、将电极体和非水电解质收纳于容器、以及进行初始充放电等。通常,通过进行初始充放电,硫系化合物的至少一部分被分解,形成覆盖正极和负极的活性物质的被膜。准备的负极和隔离件的具体形态和优选形态与上述本发明的一个实施方式的非水电解质蓄电元件所具备的负极和隔离件的具体形态和优选形态同样。

[0136] 将非水电解质收纳于容器可以从公知的方法中适当选择。例如在非水电解质中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。

[0137] <其他实施方式>

[0138] 应予说明,本发明的非水电解质蓄电元件、设备、非水电解质蓄电元件的使用方法和非水电解质蓄电元件的制造方法不限于上述实施方式,在不脱离本发明主旨的范围内可以添加各种变更。例如,可以在某个实施方式的构成中追加其他实施方式的构成,另外,可以将某个实施方式的构成的一部分替换为其他实施方式的构成或公知技术。进而,可以删除某个实施方式的构成的一部分。另外,可以对某个实施方式的构成附加公知技术。

[0139] 在上述实施方式中,对非水电解质蓄电元件被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,但非水电解质蓄电元件的种类、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。

[0140] 在上述实施方式中,对正极和负极经由隔离件层叠而成的电极体进行了说明,但电极体也可以不具备隔离件。例如,可以在正极或负极的活性物质层上形成不具有导电性的层的状态下使正极和负极直接接触。

[0141] 实施例

[0142] 以下,通过实施例更具体地说明本发明,但本发明不限于以下实施例。

[0143] [实施例1]

[0144] (正极的制作)

[0145] 作为正极活性物质,准备平均一次粒径为 $2.5\mu\text{m}$ 、平均粒径为 $5.5\mu\text{m}$ 、且平均粒径与平均一次粒径之比为2.2的 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (单粒子系粒子)。

[0146] 制备含有上述正极活性物质(单粒子系粒子)、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯(PVDF)和作为导电剂的乙炔黑(AB)并以N-甲基吡咯烷酮(NMP)为分散介质的正极合剂糊料。正极活性物质、粘合剂与导电剂的质量比以固体成分换算计设为94.5:1.5:4.0。将正极合剂糊料涂敷于作为正极基材的铝箔并干燥,进行压制,由此形成正极活性物质层。由此,得到在正极基材层叠有正极活性物质层的正极。

[0147] (负极的制作)

[0148] 制备含有作为负极活性物质的石墨、作为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)并以水为分散介质的负极合剂糊料。负极活性物质、粘合剂与增稠剂的质量比以固体成分换算计设为97.8:1.0:1.2。将负极合剂糊料涂敷于作为负极基材的铜箔并干燥,进行压制,由此形成负极活性物质层。由此,得到在负极基材层叠有负极活性物质层的负极。

[0149] (非水电解质的制备)

[0150] 在将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)和碳酸甲乙酯(EMC)以体积比25:5:70混合而成的非水溶剂中,以 $1.0\text{mol}/\text{dm}^3$ 的浓度混合六氟磷酸锂(LiPF_6)。在该混合溶液中以0.75质量%的含量混合硫系化合物A(4,4'-双(2,2-二氧化-1,3,2-二氧硫杂环戊烷))以及以0.50质量%的含量混合二氟磷酸锂(LiPO_2F_2),制备非水电解质。

[0151] (非水电解质蓄电元件的组装)

[0152] 将上述正极和负极介由聚乙烯制微多孔膜隔离件进行层叠,制作电极体。将电极体收纳于容器,将上述非水电解质注入到容器,由此得到实施例1的非水电解质蓄电元件。

[0153] [实施例2至3]

[0154] 将非水电解质中含有的硫系化合物A的含量设为如表1所记载,除此之外,与实施例1同样地得到实施例2、3的各非水电解质蓄电元件。

[0155] [比较例1、参考例1]

[0156] (正极的制作)

[0157] 作为正极活性物质,准备平均一次粒径为 $0.6\mu\text{m}$ 、平均粒径为 $8.5\mu\text{m}$ 、且平均粒径与平均一次粒径之比为14.2的 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (二次粒子)。使用上述二次粒子作为正极活性物质,除此之外,与实施例1同样地得到正极。

[0158] (负极的制作)

[0159] 与实施例1同样地得到负极。

[0160] (非水电解质的制备)

[0161] 在将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)和碳酸甲乙酯(EMC)以体积比25:5:70混合而成的非水溶剂中,以 $1.0\text{mol}/\text{dm}^3$ 的浓度混合六氟磷酸锂(LiPF_6)。在该混合溶液中以0.40质量%的含量混合碳酸亚乙烯酯(VC)以及以0.50质量%的含量混合二氟磷酸锂(LiPO_2F_2),得到非水电解质。

[0162] (非水电解质蓄电元件的组装)

[0163] 将上述正极和负极介由聚乙烯制微多孔膜隔离件进行层叠,制作电极体。将电极体收纳于容器,将上述非水电解质注入到容器,由此得到比较例1和参考例1的各非水电解

质蓄电元件。应予说明,比较例1的非水电解质蓄电元件与参考例1的非水电解质蓄电元件仅后述的充放电条件不同,作为结构来说是相同的。对于后述的比较例2的非水电解质蓄电元件和参考例2的非水电解质蓄电元件等也同样。

[0164] [比较例2至4、参考例2至4]

[0165] 在非水电解质中含有表1所记载的含量的硫系化合物A,除此之外,与比较例1和参考例1同样地得到比较例2至4和参考例2至4的各非水电解质蓄电元件。

[0166] [评价]

[0167] (初始充放电)

[0168] 对于组装的实施例1至3、比较例1至4和参考例1至4的各非水电解质蓄电元件,进行以下的初始充放电。在25℃下,在充电电流1.0C、充电终止电压4.25V的条件下进行恒流恒压充电,直至充电时间达到合计3小时。然后,设置10分钟的休止期间。接着,在放电电流1.0C、表1所记载的放电终止电压的条件下进行恒流放电。

[0169] 对于实施例1至3的各非水电解质蓄电元件,通过气相色谱法(GC)测定初始充放电后的非水电解质中的硫系化合物A(4,4'-双(2,2-二氧化-1,3,2-二氧硫杂环戊烷))的含量。在实施例1中,虽然通过另外测定的气相色谱质谱法(GC-MS)确认了硫系化合物A的存在,但在GC中低于检测极限,因此无法定量硫系化合物A的含量。在实施例2中,初始充放电后的非水电解质中的硫系化合物A的含量为0.25质量%,在实施例3中,初始充放电后的非水电解质中的硫系化合物A的含量为0.36质量%。

[0170] (充放电循环试验)

[0171] 对于进行了上述初始充放电的实施例1至3、比较例1至4和参考例1至4的各非水电解质蓄电元件,按照以下要点进行充放电循环试验。在45℃以充电电流1.0C、充电终止电压4.25V进行恒流恒压充电。充电终止条件设为充电电流衰减至0.01C的时刻。然后,进行放电电流1.0C、表1所记载的放电终止电压的恒流放电。充电后和放电后分别设置10分钟的休止期间。将该充放电实施2000个循环实施。应予说明,表1一并表示放电终止电压的正极电位。

[0172] (容量维持率)

[0173] 将实施例1至3、比较例1至4和参考例1至4的各非水电解质蓄电元件的第2000个循环的放电容量相对于第1个循环的放电容量的百分率作为容量维持率求出。将结果示于表1。

[0174] (直流电阻)

[0175] 对于实施例1至3的各非水电解质蓄电元件,在上述充放电循环试验中实施1000个循环后,按照以下要点测定直流电阻。在25℃的恒温槽内,进行充电电流1.0C的恒流充电,使SOC为50%。然后,在-10℃的恒温槽内,以放电电流0.2C、0.5C、1.0C的顺序各放电30秒。各放电结束后,以充电电流0.05C进行恒流充电,使SOC为50%。绘制各放电电流下的放电电流与放电开始后第10秒的电压的关系,根据由绘制的三个点得到的直线的斜率求出直流电阻(DCR)。对于各DCR,作为以实施例1的值为基准(100.0%)的相对值,示于表1。

[0176]

[表1]

	正极活性物质	硫系化合物		放电终止电压 / V	放电终止电压 的正极电位 / V(vs. Li/Li ⁺)	容量维持率 (2000个循环后) /%	DCR相对值 (1000个循环后) /%
		种类	含量 (制备时) /质量 %				
实施例1	单粒子系粒子	A	0.75	2.75	2.99	90.1	100.0
实施例2	↑	A	1.00	↑	↑	91.7	94.9
实施例3	↑	A	1.20	↑	↑	92.1	93.9
比较例1	二次粒子	-	0	↑	↑	78.3	-
比较例2	↑	A	0.40	↑	↑	75.4	-
比较例3	↑	A	0.80	↑	↑	72.6	-
比较例4	↑	A	1.20	↑	↑	67.8	-
参考例1	↑	-	0	3.49	3.67	90.0	-
参考例2	↑	A	0.40	↑	↑	92.8	-
参考例3	↑	A	0.80	↑	↑	93.9	-
参考例4	↑	A	1.20	↑	↑	93.9	-

A:4,4'-双(2,2-二氧代-1,3,2-二氧硫杂环戊烷)

[0177] 如参考例1至4所示,在放电终止电压的正极电位不为3.5V(vs.Li/Li⁺)以下的情况下,通过在正极活性物质为二次粒子的非水电解质蓄电元件的非水电解质中含有硫系化合物,充放电循环后的容量维持率得到改善。另外,由比较例1与参考例1的对比可知,正极

活性物质为二次粒子的非水电解质蓄电元件通过放电终止电压的正极电位为3.5V(vs.Li/Li⁺)以下,充放电循环后的容量维持率大幅降低。而且,如比较例1至4所示,在放电终止电压的正极电位为3.5V(vs.Li/Li⁺)以下的情况下,即使在正极活性物质为二次粒子的非水电解质蓄电元件的非水电解质中含有硫系化合物,充放电循环后的容量维持率也没有改善,反而恶化。与此相对,如实施例1至3所示,在放电终止电压的正极电位为3.5V(vs.Li/Li⁺)以下的情况下,通过使用单粒子系粒子作为正极活性物质,确认了通过非水电解质中含有硫系化合物而抑制充放电循环后的容量维持率降低的效果。另外,由实施例1至3的结果还确认了通过含有硫系化合物而降低充放电循环后的直流电阻的效果。

[0178] [参考例5]

[0179] (正极的制作)

[0180] 作为正极活性物质,准备平均一次粒径为0.6 μm 、平均粒径为8.5 μm 、且平均粒径与平均一次粒径之比为14.2的 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (二次粒子)。

[0181] 制备含有上述正极活性物质(二次粒子)、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯(PVDF)和作为导电剂的乙炔黑(AB)并以N-甲基吡咯烷酮(NMP)为分散介质的正极合剂糊料。正极活性物质、粘合剂与导电剂的质量比以固体成分换算计设为94.5:1.5:4.0。将正极合剂糊料涂敷于作为正极基材的铝箔并干燥,进行压制,由此形成正极活性物质层。由此,得到在正极基材层叠有正极活性物质层正极。

[0182] (负极的制作)

[0183] 制备含有作为负极活性物质的石墨、作为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)并以水为分散介质的负极合剂糊料。负极活性物质、粘合剂与增稠剂的质量比以固体成分换算计设为97.8:1.0:1.2。将负极合剂糊料涂敷于作为负极基材的铜箔并干燥,进行压制,由此形成负极活性物质层。由此,得到在负极基材层叠有负极活性物质层的负极。

[0184] (非水电解质的制备)

[0185] 在将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)和碳酸甲乙酯(EMC)以体积比25:5:70混合而成的非水溶剂中,以1.0mol/dm³的浓度混合六氟磷酸锂(LiPF₆)。在该混合溶液中以0.50质量%的含量混合硫系化合物A(4,4'-双(2,2-二氧化-1,3,2-二氧硫杂环戊烷))以及以0.50质量%的含量混合碳酸亚乙烯酯(VC),制备非水电解质。

[0186] (非水电解质蓄电元件的组装)

[0187] 将上述正极和负极介由聚乙烯制微多孔膜隔离件进行层叠,制作电极体。将电极体收纳于容器,将上述非水电解质注入到容器,由此得到参考例5的非水电解质蓄电元件。

[0188] [参考例6]

[0189] 将非水电解质中含有的硫系化合物A替换为硫系化合物B(1,3-丙烯磺内酯),除此之外,与参考例5同样地得到参考例6的非水电解质蓄电元件。

[0190] [比较例5]

[0191] 在非水电解质中不含有硫系化合物A,除此之外,与参考例5同样地得到比较例5的非水电解质蓄电元件。

[0192] [评价]

[0193] (初始的直流电阻)

[0194] 对于参考例5、6和比较例5的各非水电解质蓄电元件,进行上述初始充放电后,按照以下要点测定初始的直流电阻。在25℃的恒温槽内,进行充电电流1.0C的恒流充电,使SOC为50%。然后,在-10℃的恒温槽内,以放电电流0.2C、0.5C、1.0C的顺序各放电30秒。各放电结束后,以充电电流0.05C进行恒流充电,使SOC为50%。绘制各放电电流下的放电电流与放电开始后第10秒的电压的关系,根据由绘制的三个点得到的直线的斜率求出初始的直流电阻(初始DCR)。对于各初始DCR,作为以比较例5的值为基准(100%)的相对值,示于表2。

[0195] [表2]

[0196]

	硫系化合物		初始DCR相对值 / %
	种类	含量 (制备时) / 质量 %	
比较例5	-	0	100
参考例5	A	0.50	98
参考例6	B	0.50	116

[0197] A:4,4'-双(2,2--二氧化-1,3,2-二氧硫杂环戊烷)

[0198] B:1,3-丙烯磺内酯

[0199] 由参考例5、6和比较例5的结果确认了,通过使用硫酸酯类(硫系化合物A)作为硫系化合物,也能够降低非水电解质蓄电元件的初始的直流电阻。

[0200] 产业上的可利用性

[0201] 本发明可以应用于作为个人计算机、通信终端等电子设备、汽车等的电源使用的非水电解质蓄电元件等。

[0202] 符号说明

[0203] 1非水电解质蓄电元件

[0204] 2电极体

[0205] 3容器

[0206] 4极端子

[0207] 41正极引线

[0208] 5负极端子

[0209] 51负极引线

[0210] 20蓄电单元

[0211] 30蓄电装置

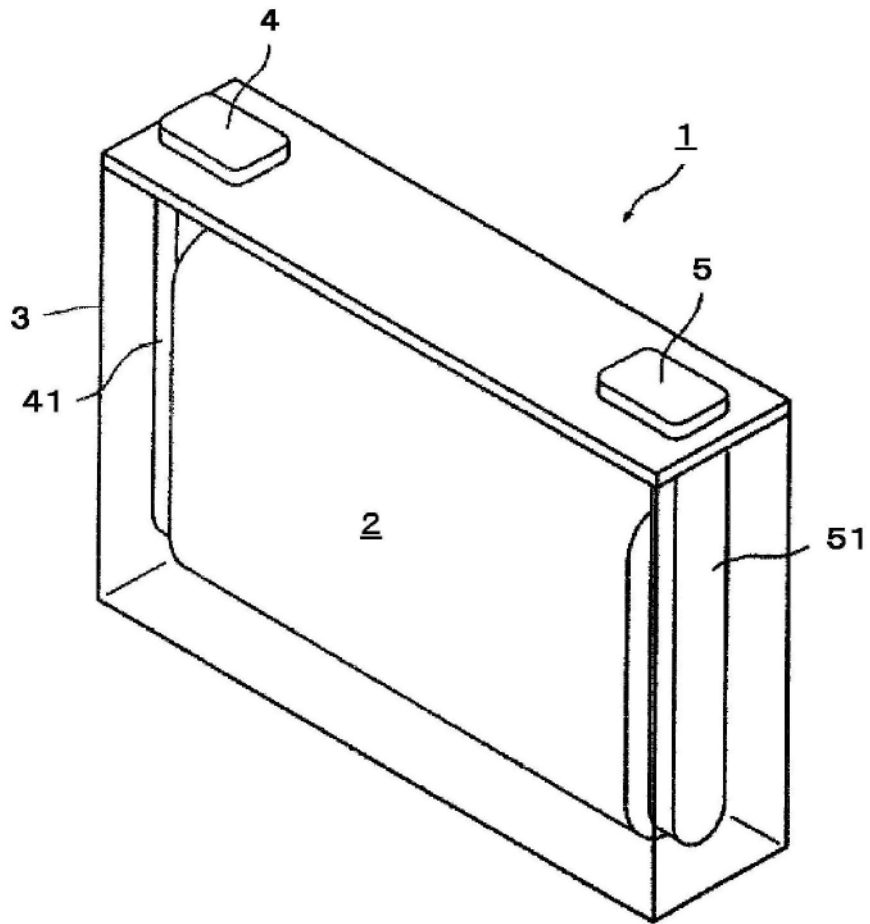


图1

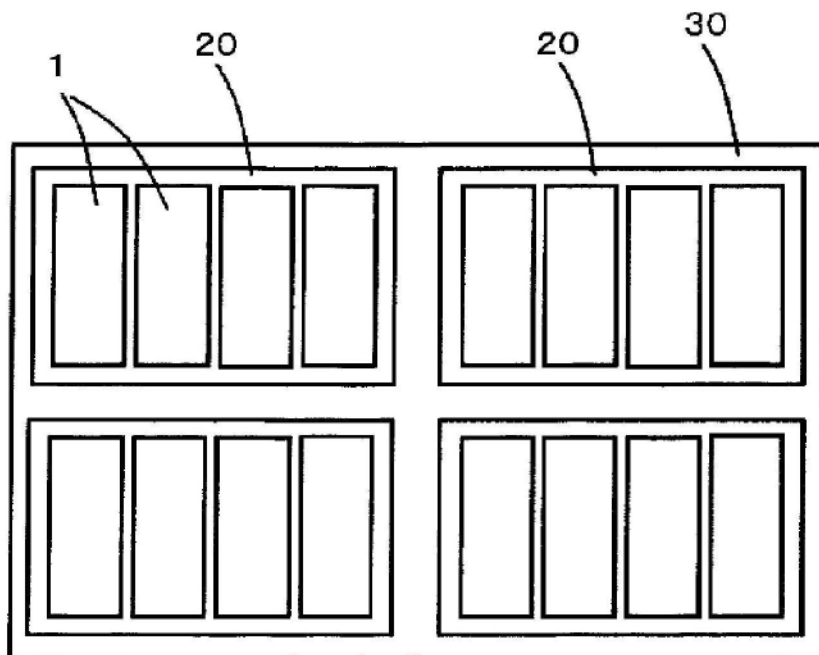


图2