(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 114144906 A
(43)申请公布日 2022.03.04

(21)申请号 202080052614.8
(22)申请日 2020.07.21
(30)优先权数据
2019-136503 2019.07.24 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.01.20
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/028239 2020.07.21
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/015194 JA 2021.01.28
(71)申请人 株式会社杰士汤浅国际
地址 日本京都府
(72)发明人 尾木谦太 熊林慧 宫崎明彦
(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 崔兰
(51)Int.Cl.
H01M 4/133(2010.01)
H01M 4/583(2010.01)

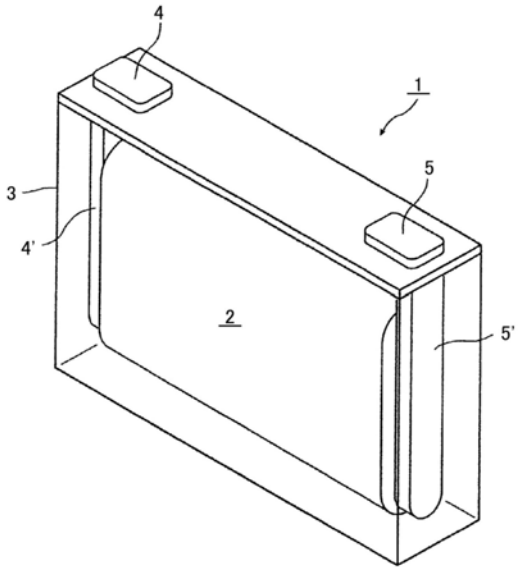
权利要求书1页 说明书17页 附图3页

(54)发明名称

蓄电元件

(57)摘要

本发明的一个方面为一种蓄电元件，其具备负极，上述负极具有负极基材、和直接或间接地层叠于上述负极基材的至少一侧的面的负极活性物质层，上述负极活性物质层含有负极活性物质，上述负极活性物质含有具有中值粒径D1的中空石墨粒子、和具有比上述中空石墨粒子更小的中值粒径D2的实心石墨粒子。



CN 114144906 A

1.一种蓄电元件,具备负极,所述负极具有负极基材、和直接或间接地层叠于所述负极基材的至少一侧的面的负极活性物质层,

所述负极活性物质层含有负极活性物质,

所述负极活性物质含有:具有中值粒径D1的中空石墨粒子、和具有比所述中空石墨粒子更小的中值粒径D2的实心石墨粒子。

2.根据权利要求1所述的蓄电元件,其中,所述中空石墨粒子相对于所述中空石墨粒子和所述实心石墨粒子的合计含量的含有比例为80质量%以下。

3.根据权利要求1或2所述的蓄电元件,其中,所述负极活性物质层实质上未进行压制。

4.根据权利要求1、2或3所述的蓄电元件,其中,所述负极活性物质层的密度为1.30g/cm^3～1.55g/cm^3。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的蓄电元件,其中,所述负极基材中的未层叠所述负极活性物质层的区域的表面粗糙度Q2与所述负极基材中的层叠有所述负极活性物质层的区域的表面粗糙度Q1之比、即Q2/Q1为0.90以上。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的蓄电元件,其中,所述实心石墨粒子的中值粒径为4μm以下。

7.根据权利要求1～6中任一项所述的蓄电元件,其中,所述实心石墨粒子的长径比为1～5。

蓄电元件

技术领域

[0001] 本发明涉及蓄电元件。

背景技术

[0002] 以锂离子非水电解质二次电池为代表的非水电解质二次电池因能量密度高而常用于个人计算机、通信终端等电子设备、汽车等。上述非水电解质二次电池一般具备:具有用隔离件进行电隔离的一对电极的电极体、和介于电极间的非水电解质,以通过在两电极间进行离子的授受而实现充放电的方式构成。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也广泛普及。

[0003] 为了实现这样的蓄电元件的高能量密度化、充放电效率的提高等,作为上述蓄电元件的负极活性物质,使用以充放电容量大的石墨为首的碳材料(参照专利文献1)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利申请公开2005-222933号公报

发明内容

[0007] 近年来,对含有这样的碳材料的负极要求进一步提高单位体积的放电容量。对此,可以通过压制负极活性物质层而实现高密度化,从而增大负极活性物质层的单位体积的放电容量。然而,如果以高压压制负极活性物质层,则会产生由压制的残余应力导致在初期的充电时负极的膨胀变大等不良情况。需要一种具备即便在施加于负极活性物质层的压力为无或小的状态下,负极活性物质层的单位体积的放电容量也大的负极的蓄电元件。

[0008] 本发明是基于如上的情况而完成的,其目的在于提供具备在负极活性物质使用石墨的情况下,即便在施加于负极活性物质层的压力为无或小的状态下,负极活性物质层的单位体积的放电容量也高的负极的蓄电元件。

[0009] 为了解决上述课题而进行的本发明的一个方面为一种蓄电元件,其具备负极,上述负极具有负极基材、和直接或间接地层叠于上述负极基材的至少一侧的面的负极活性物质层,上述负极活性物质层含有负极活性物质,上述负极活性物质含有:具有中值粒径D1的中空石墨粒子、和具有比上述中空石墨粒子更小的中值粒径D2的实心石墨粒子。

[0010] 根据本发明,可以得到一种蓄电元件,其具备在负极活性物质使用石墨的情况下,即便在施加于负极活性物质层的压力为无或小的状态下,负极活性物质层的单位体积的放电容量也高的负极。

附图说明

[0011] 图1是表示本发明的一个实施方式所涉及的蓄电元件的外观立体图。

[0012] 图2是表示将多个本发明的一个实施方式所涉及的蓄电元件集合而构成的蓄电装置的示意图。

[0013] 图3是表示实施例和比较例中的实心石墨粒子的含有比例与负极活性物质层的单位体积的放电容量的关系的图表。

[0014] 图4是表示实施例和比较例中的实心石墨粒子的含有比例与初期充电时的负极活性物质的膨胀率的关系的图表。

具体实施方式

[0015] 首先对由本说明书公开的蓄电元件的概要进行说明。

[0016] 本发明的一个方面所涉及的蓄电元件具备负极，上述负极具有负极基材、和直接或间接地层叠于上述负极基材的至少一侧的面的负极活性物质层，上述负极活性物质层含有负极活性物质，上述负极活性物质含有：具有中值粒径D1的中空石墨粒子、和具有比上述中空石墨粒子更小的中值粒径D2的实心石墨粒子。

[0017] 该蓄电元件通过使负极活性物质含有具有中值粒径D1的中空石墨粒子和具有比上述中空石墨粒子更小的中值粒径D2的实心石墨粒子，从而与单独含有中空石墨粒子和实心石墨粒子中任一种的情况相比，未压制时的负极活性物质层的单位体积的放电容量高，能够得到中空石墨粒子和实心石墨粒子带来的协同效果。因此，能够在不通过高压压制实现高密度化的情况下，得到具备负极活性物质层的单位体积的放电容量优异的负极的蓄电元件。

[0018] 其中，上述中空石墨粒子相对于上述中空石墨粒子和上述实心石墨粒子的合计含量的含有比例优选为80质量％以下。通过使上述中空石墨粒子相对于上述中空石墨粒子和上述实心石墨粒子的合计含量的含有比例为80质量％以下，能够进一步提高上述负极活性物质层的单位体积的放电容量。

[0019] 其中，优选上述负极活性物质层实质上未进行压制。根据该构成，能够抑制由于压制负极活性物质层而产生的不良情况(例如在初期的充电时产生的负极的膨胀)，能够提高上述负极活性物质层的单位体积的放电容量。

[0020] 其中，上述负极活性物质层的密度优选为1.30g/cm^3～1.55g/cm^3。在含有中空石墨粒子和实心石墨粒子作为负极活性物质的负极活性物质层的密度为1.30g/cm^3～1.55g/cm^{3}的蓄电元件中，可更理想地发挥本构成的适用效果。

[0021] 其中，上述负极基材中的未层叠上述负极活性物质层的区域的表面粗糙度Q2与上述负极基材中的层叠有上述负极活性物质层的区域的表面粗糙度Q1之比、即Q2/Q1优选为0.90以上。在上述负极基材的Q2/Q1为0.90以上的蓄电元件中，可更好地发挥本构成的适用效果。

[0022] 其中，上述实心石墨粒子的中值粒径优选为4μm以下。通过使上述实心石墨粒子的中值粒径为4μm以下，可更有效地发挥上述的性能提高效果(例如提高未压制时的负极活性物质层的单位体积的放电容量的效果)。另外，能够进一步提高该蓄电元件的输出。

[0023] 其中，上述实心石墨粒子的长径比优选为1～5。通过使上述实心石墨粒子的长径比为1～5，能够更好地发挥上述的性能提高效果(例如提高未压制时的负极活性物质层的单位体积的放电容量的效果)。

[0024] 对本发明的一个实施方式所涉及的蓄电元件进行详细说明。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。

[0025] ＜蓄电元件＞

[0026] 本发明的一个实施方式所涉及的蓄电元件具备正极、负极和非水电解质。正极和负极通常形成隔着隔离件进行层叠或卷绕的电极体。该电极体收纳于容器内，向该容器内填充非水电解质。非水电解质介于正极与负极之间。作为该蓄电元件的一个例子，对非水电解质二次电池进行说明。

[0027] [负极]

[0028] 负极具备负极基材、和直接或间接地层叠于上述负极基材的至少一侧的面的负极活性物质层。负极可以具备配置于负极基材与负极活性物质层之间的中间层。

[0029] (负极基材)

[0030] 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、镀镍钢等金属或者它们的合金。这些中，优选铜或者铜合金。作为负极基材，可举出箔、蒸镀膜等，从成本的观点考虑，优选箔。因此，作为负极基材，优选铜箔或者铜合金箔。作为铜箔的例子，可举出轧制铜箔、电解铜箔等。应予说明，具有“导电性”是指基于JIS-H0505(1975)测定的体积电阻率为$1\times10^{7}\Omega\cdot cm$以下，“非导电性”是指上述体积电阻率大于$1\times10^{7}\Omega\cdot cm$。

[0031] 负极基材的平均厚度优选为2μm～35μm，更优选为3μm～30μm，进一步优选为4μm～25μm，特别优选为5μm～20μm。通过使负极基材的平均厚度为上述的范围，能够提高负极基材的强度，并且提高二次电池的单位体积的能量密度。“基材的平均厚度”是指将规定面积的基材冲裁时的冲裁质量除以基材的真实密度和冲裁面积而得的值。

[0032] (负极活性物质层)

[0033] 负极活性物质层沿着负极基材的至少一侧的面直接或者隔着中间层配置。负极活性物质层含有负极活性物质。

[0034] 在此公开的负极活性物质含有：具有中值粒径D1的中空石墨粒子、和具有比上述中空石墨粒子更小的中值粒径D2的实心石墨粒子。

[0035] 该说明书中，“石墨”是指在充放电前或放电状态下由X射线衍射法测定的(002)晶面的平均晶面间隔d(002)小于0.34nm的碳物质。

[0036] 该说明书中，“实心”是指粒子内部填满而实质上不存在空隙。更具体而言，本说明书中，“实心”是指在使用扫描式电子显微镜(SEM)获得的SEM图像中观察到的粒子的截面中，相对于粒子整体的面积而言除粒子内的空隙外的面积率为95％以上。在优选的一个方式中，实心石墨粒子的面积率可以为97％以上(例如99％以上)。“中空”是指在使用SEM获得的SEM图像中观察到的粒子的截面中，相对于粒子整体的面积而言除粒子内的空隙外的面积率小于95％。在优选的一个方式中，中空石墨粒子的面积率可以为92％以下(例如90％以下)。

[0037] 相对于石墨粒子的粒子整体的面积而言除粒子内的空隙外的面积率R可以按照以下的步骤确定。

[0038] (1)测定用试样的准备

[0039] 将作为测定对象的石墨粒子的粉末用热固化性的树脂固定。对用树脂固定的石墨粒子使用截面抛光机使截面露出，制作测定用试样。

[0040] (2)SEM图像的获得

[0041] 使用作为扫描式电子显微镜的JSM-7001F(日本电子株式会社制)获得SEM图像。SEM图像是观察二次电子图像。加速电压为15kV。观察倍率设定成在一个视野中出现的石墨粒子成为3个～15个的倍率。将得到的SEM图像保存为图像文件。此外,以石墨粒子的轮廓变得清晰的方式适当地设定束斑直径、工作距离、照射电流、亮度焦点等各条件。

[0042] (3)石墨粒子的轮廓的裁剪

[0043] 使用图像编辑软件Adobe Photoshop Elements 11的图像裁剪功能,从获得的SEM图像裁剪石墨粒子的轮廓。该轮廓的裁剪如下进行:使用快速选择工具选择活性物质粒子的轮廓的外侧,将石墨粒子以外编辑为黑色背景。此时,能够裁剪轮廓的石墨粒子少于3个时,再次获得SEM图像,直至能够裁剪轮廓的石墨粒子成为3个以上再进行。

[0044] (4)二值化处理

[0045] 对裁剪的石墨粒子中的第一个石墨粒子的图像,使用图像解析软件PopImaging 6.00,将比强度最大的浓度小20%的浓度设定为阈值进行二值化处理。通过二值化处理算出浓度低的一侧的面积,作为“除粒子内的空隙外的面积S1”。

[0046] 接下来,对与刚才相同的第一个石墨粒子的图像,将浓度10作为阈值进行二值化处理。通过二值化处理确定石墨粒子的外缘,并算出该外缘的内侧的面积,作为“粒子整体的面积S0”。

[0047] 利用上述算出的S1和S0,算出相对于S0的S1(S1/S0),由此算出第一个石墨粒子中的“相对于粒子整体的面积而言除粒子内的空隙外的面积率R1”。

[0048] 对于裁剪的石墨粒子中的第二个以后的石墨粒子的图像也分别进行上述的二值化处理,算出面积S1、面积S0。基于该算出的面积S1、S0,算出各个石墨粒子的面积率R2、R3、・・・。

[0049] (5)面积率R的确定

[0050] 算出通过二值化处理算出的全部的面积率R1、R2、R3、・・・的平均值,由此确定“相对于粒子整体的面积而言除粒子内的空隙外的石墨粒子的面积率R”。

[0051] (中值粒径)

[0052] 中空石墨粒子的中值粒径D1只要大于上述实心石墨粒子的中值粒径D2即可(即只要D1＞D2即可),没有特别限定。D1例如为4μm以上是适当的,通常为5μm以上,典型的为6μm以上。D1优选为7μm以上,更优选为7.5μm以上。在几个方式中,D1可以为8μm以上,也可以为10μm以上(例如12μm以上)。另外,作为中空石墨粒子,从提高未压制时的负极活性物质层的单位体积的放电容量等的观点考虑,D1优选采用20μm以下的数值。例如,D1优选为18μm以下,更优选为16μm以下。在几个方式中,D1可以为14μm以下,也可以为12μm以下(例如10μm以下)。在此公开的技术优选以中空石墨粒子的中值粒径D1为4μm～20μm(进一步为6μm～16μm,特别是为8μm～14μm)的方式实施。

[0053] 另一方面,实心石墨粒子的中值粒径D2只要小于D1即可,没有特别限定。从提高未压制时的负极活性物质层的单位体积的放电容量等观点考虑,作为实心石墨粒子,D2优选采用小于8μm的数值。例如,D2优选为6μm以下,更优选为4μm以下。在几个方式中,D2可以为3.6μm以下,也可以为3.4μm以下(例如3.2μm以下)。另外,从制造时的操作容易性或者制造成本等观点考虑,D2通常为0.5μm以上,优选为1μm以上,更优选为1.5μm以上,进一步优选为2μm以上。例如,可以是D2为2.5μm以上(例如2.8μm以上)的实心石墨粒子。从兼顾上述放电

容量和制造容易性等观点考虑，优选D2为0.5μm以上且小于8μm的实心石墨粒子，更优选为1.5μm～5μm的实心石墨粒子，特别优选为2μm～4μm的实心石墨粒子。

[0054] 从更好地发挥并用上述中空石墨粒子和上述实心石墨粒子所产生的效果的观点考虑，D1与D2的关系优选满足1＜(D1/D2)＜10。通过将上述中空石墨粒子与上述实心石墨粒子以成为特定的中值粒径比的方式组合使用，能够以更高的水平实现提高未压制时的负极活性物质层的单位体积的放电容量的效果。在此公开的技术例如优选以D1与D2的关系为1.5≤(D1/D2)≤8、更优选为1.8≤(D1/D2)≤6、进一步优选为2≤(D1/D2)≤5.2、特别优选为2.5≤(D1/D2)≤4.8的方式实施。在几个方式中，例如可以为(D1/D2)≤4，典型的可以为(D1/D2)≤3.5(例如(D1/D2)≤3)。

[0055] D1减去D2而得的值(即，D1-D2)优选为2μm以上，更优选为4μm以上。另外，D1-D2优选为18μm以下，更优选为15μm以下，进一步优选为12μm以下。例如，D1-D2可以为10μm以下，也可以为6μm以下。

[0056] 应予说明，本说明书中，“中值粒径”是指基于JIS-Z8819-2(2001)算出的体积基准累积分布成为50％的值(D50)。具体而言可以为通过以下的方法得到的测定值。使用激光衍射式粒度分布测定装置(岛津制作所公司的“SALD-2200”)作为测定装置，使用Wing SALD-2200作为测定控制软件进行测定。采用散射式的测定模式，对测定试样分散于分散溶剂中的分散液循环的湿式比色皿照射激光，由测定试样得到散射光分布。然后，将散射光分布通过对数正态分布进行近似，将相当于累积度50％的粒径作为中值粒径(D50)。

[0057] (长径比)

[0058] 在此公开的中空石墨粒子的长径比As1没有特别限定。通常使用长径比As1为1以上的中空石墨粒子。上述长径比As1为1.1以上，例如为1.2以上是适当的。在几个方式中，上述长径比As1可以为1.4以上。另外，中空石墨粒子的长径比As1大约为5.0以下是适当的，优选为4.0以下，更优选为3.0以下，特别优选为2.0以下(例如1.8以下)。在几个方式中，上述长径比As1可以为1.5以下，也可以为1.3以下。通过使上述中空石墨粒子的长径比As1为上述范围，能够更有效地提高未压制时的负极活性物质层的单位体积的放电容量。

[0059] 在此公开的实心石墨粒子的长径比As2没有特别限定，作为其下限，为1.0，优选为1.2。从提高负极活性物质的填充性等观点考虑，作为上述方式的负极活性物质层中的实心石墨粒子，可优选采用长径比As2为1.5以上的实心石墨粒子。在几个方式中，实心石墨粒子的长径比As2例如优选为2以上，典型的可以为2.5以上。另一方面，作为上述实心石墨粒子的长径比As2的上限，为5.0，优选为4.5。例如，优选长径比As2为4.0以下的石墨粒子，更优选为3.5以下的石墨粒子，特别优选为3.2以下(例如3.0以下)的石墨粒子。通过使上述实心石墨粒子的长径比As2为上述范围，能够更有效地提高未压制时的负极活性物质层的单位体积的放电容量。另外，石墨粒子接近球形或纺锤形，不易引起电流集中，因此能够抑制不均匀的负极的膨胀。并且，通过接近球形或纺锤形，从而相邻的石墨粒子彼此不易卡住，石墨粒子彼此适当地滑动，即便石墨粒子膨胀，也容易维持在接近最密填充的状态。如此，即便石墨粒子膨胀，也会较均匀地膨胀，通过适当地滑动，可维持石墨粒子的填充率高的负极活性物质层，结果能够抑制在初期的充电时产生的负极的膨胀。

[0060] 在优选的一个方式中，实心石墨粒子的长径比As2大于中空石墨粒子的长径比As1。As1与As2的关系优选满足1＜(As2/As1)≤5。在此公开的技术例如优选以As1与As2的

关系为1.2≤(As2/As1)≤4、更优选为1.5≤(As2/As1)≤3的方式实施。As2减去As1而得的值(即,As2-As1)优选为0.5以上,更优选为1以上。另外,As2-As1优选为3以下,更优选为2.5以下,进一步优选为2以下。通过将上述中空石墨粒子与上述实心石墨粒子以成为特定的比(As2/As1)的方式组合使用,可更好地发挥上述的效果。

[0061] 本说明书中,“长径比”是指在使用扫描式电子显微镜获得的SEM图像中观察到的粒子的截面中,粒子最长的直径A与在垂直于直径A的方向上最长的直径B之比A/B值。长径比可以如下确定。

[0062] (1)测定用试样的准备

[0063] 使用在确定上述的面积率R1时使用的截面已露出的测定用试样。

[0064] (2)SEM图像的获得

[0065] 使用JSM-7001F(日本电子株式会社制)作为扫描式电子显微镜获得SEM图像。SEM图像是观察二次电子图像。加速电压为15kV。观察倍率设定成在一个视野出现的石墨粒子成为100个～1000个的倍率。将得到的SEM图像保存为图像文件。此外,以石墨粒子的轮廓变得清晰的方式适当地设定束斑直径、工作距离、照射电流、亮度、焦点等各条件。

[0066] (3)长径比的确定

[0067] 从获得的SEM图像随机选择100个石墨粒子,分别测定石墨粒子的最长的直径A、和在垂直于直径A的方向上最长的直径B,算出A/B值。通过计算算出的全部A/B值的平均值,从而确定石墨粒子的长径比。

[0068] (石墨粒子的种类)

[0069] 中空石墨粒子和实心石墨粒子可以分别从公知的各种石墨粒子中适当地选择使用具有适当的中值粒径和形状的石墨粒子。这样的公知的石墨粒子的例子包括天然石墨粒子和人造石墨粒子。其中,天然石墨是从天然的矿物采集的石墨的通称,人造石墨是人工制造的石墨的通称。

[0070] 作为可优选用作中空石墨粒子的石墨粒子的具体例,可举出天然石墨粒子。该天然石墨粒子的结晶性高,可有效地帮助提高该蓄电元件的负极活性物质层的单位体积的放电容量。作为天然石墨粒子,具体而言,可例示鳞片状石墨、块状石墨(鳞状石墨)和土状石墨等。在优选的一个方式中,上述中空石墨粒子可以为扁平的鳞片形状的天然石墨粒子、或者将该鳞片状石墨进行球状化而得的球状化天然石墨粒子。作为实心石墨粒子,可以使用中值粒径比上述中空石墨粒子小的天然石墨粒子,也可以使用人造石墨粒子。该实心石墨粒子在内部没有空洞,且被填充到上述中空石墨粒子间的缝隙中,由此有助于负极活性物质层的堆密度(未压制时的涂抹密度)的增大。上述中空石墨粒子和上述实心石墨粒子可以是该石墨粒子与由其它的材料(例如其它的碳材料、Si化合物)构成的粒子结合而复合化的复合粒子,也可以是未进行该复合化的非复合粒子。在此公开的中空石墨粒子和实心石墨粒子优选以该石墨粒子与由其它的材料构成的粒子未结合的非复合粒子的形态使用。上述中空石墨粒子和上述实心石墨粒子可以是在表面实施了涂布(例如非晶碳涂布)的石墨粒子。

[0071] 在优选的一个方式中,中空石墨粒子和实心石墨粒子优选以中空石墨粒子的R值(R1)比实心石墨粒子的R值(R2)小的方式选择(R1＜R2)。在此“R值”是指拉曼光谱中的D带的峰值强度(I_{D1})与G带的峰值强度(I_{G1})之比(I_{D1}/I_{G1})。例如,中空石墨粒子和实心石墨粒子

可以以实心石墨粒子的R值(R2)与中空石墨粒子的R值(R1)的关系满足1＜(R2/R1)≤4、更优选满足1.2≤(R2/R1)≤3、进一步优选满足1.3≤(R2/R1)≤2.5、例如满足1.4≤(R2/R1)≤2.2的方式选择。在负极活性物质层具备具有这样的R值(R1、R2)的中空石墨粒子和实心石墨粒子的蓄电元件中，可更好地发挥本方式的适用效果。例如，使用天然石墨粒子作为中空石墨粒子时，优选采用各种人造石墨粒子作为实心石墨粒子。

[0072] 作为中空石墨粒子的R值(R1)，大体小于0.25(例如为0.05以上且小于0.25)是适当的，优选为0.23以下(例如为0.1～0.23)，更优选为0.22以下(例如0.12～0.22)，进一步优选为0.21以下。在几个方式中，中空石墨粒子的R1可以为0.20以下，也可以为0.18以下。作为实心石墨粒子的R值(R2)，大体可以为0.25以上(例如0.25～0.8)，例如为0.28以上(例如0.28～0.7)，典型的为0.3以上(例如0.3～0.6)。在几个方式中，实心石墨粒子的R2可以为0.5以下，也可以为0.4以下。

[0073] 在此，“拉曼光谱”是使用堀场制作所公司的“HRRevolution”，在波长532nm(YAG激光)、光栅600g/mm、测定倍率100倍的条件下进行拉曼光谱测定而得到的。具体而言，首先，在200cm^{-1}～4000cm^{-1}的范围进行拉曼光谱测定，对于得到的数据，将4000cm^{-1}处的最小值作为基础强度，利用上述测定范围中的最大强度(例如G带的强度)进行归一化。接下来，对得到的曲线使用洛伦兹函数进行拟合，算出1580cm^{-1}附近的G带和1350cm^{-1}附近的D带各自的强度，作为拉曼光谱中的“G带的峰值强度(I_{G1})”和“D带的峰值强度(I_{D1})”。

[0074] 中空石墨粒子和实心石墨粒子例如可以为球形，也可以为非球形。作为非球形的具体例，可举出纺锤形(例如椭圆形、卵形)、鳞片状、板状等。作为实心石墨粒子，特别优选采用具有纺锤形的石墨粒子。中空石墨粒子和实心石墨粒子可以在表面具有凹凸。中空石墨粒子和实心石墨粒子可以含有多个石墨粒子凝集而成的粒子。

[0075] 上述中空石墨粒子相对于上述中空石墨粒子和上述实心石墨粒子的合计含量的含有比例没有特别限定。作为上述含有比例的上限，优选为90质量％，优选为80质量％，进一步优选为75质量％。另一方面，作为上述中空石墨粒子的含有比例的下限，优选为10质量％，优选为20质量％，更优选为30质量％(例如40质量％)。在此公开的技术优选以上述中空石墨粒子相对于上述中空石墨粒子和上述实心石墨粒子的合计含量的含有比例为10质量％～80质量％(进一步为25质量％～65质量％，特别是为50质量％～70质量％)的方式实施。通过使上述中空石墨粒子相对于上述中空石墨粒子和上述实心石墨粒子的合计含量的含有比例为上述范围，能够进一步提高负极活性物质层的单位体积的放电容量。

[0076] (其它的负极活性物质)

[0077] 在不损害本发明的效果的范围内，在此公开的负极活性物质层可以含有除上述中空石墨粒子和上述实心石墨粒子以外的其它的石墨粒子(以下，称为第3石墨粒子。)。作为第3石墨粒子，可以从公知的各种石墨粒子中适当地选择使用。第3石墨粒子的形状没有特别限定，优选接近长径比2～5的球形或纺锤形的形状。含有第3石墨粒子时，在负极活性物质层所含的石墨粒子的总质量中，上述中空石墨粒子和上述实心石墨粒子的合计质量为70质量％以上是适当的，优选为80质量％以上，更优选为90质量％以上。其中，优选负极活性物质层所含的石墨粒子的100质量％为上述中空石墨粒子和上述实心石墨粒子的蓄电元件。如此，通过使用实质上仅由上述中空石墨粒子和上述实心石墨粒子这2种构成的石墨粒子，既能发挥分别使用上述中空石墨粒子和上述实心石墨粒子所带来的优点，又能更好地

发挥上述的效果。在不损害本发明的效果的范围内，在此公开的负极活性物质层可以含有除上述中空石墨粒子、上述实心石墨粒子和上述第3石墨粒子以外的碳质活性物质(以下，称为非石墨化碳质活性物质。)。作为非石墨化碳质活性物质，可举出难石墨化性碳、易石墨化性碳。其中“难石墨化性碳”是指在充放电前或放电状态下由X射线衍射法测定的(002)晶面的平均晶面间隔d(002)为0.36nm～0.42nm的碳材料。“易石墨化性碳”是指上述d(002)为0.34nm以上且小于0.36nm的碳材料。含有非石墨化碳质活性物质时，在负极活性物质层所含的碳质活性物质的总质量中，上述中空石墨粒子和上述实心石墨粒子的合计质量为70质量％以上是适当的，优选为80质量％以上，更优选为90质量％以上。其中，优选负极活性物质层所含的碳质活性物质的100质量％为上述中空石墨粒子和上述实心石墨粒子的蓄电元件。

[0078] 在不损害本发明的效果的范围内，在此公开的负极活性物质层可以含有由碳质活性物质以外的材质构成的负极活性物质(以下，称为非碳质活性物质。)。作为这样的非碳质活性物质的例子，可举出Si等半金属、Sn等金属、这些金属的氧化物、或者这些金属与碳材料的复合体等。上述非碳质活性物质的含量在负极活性物质层所含的负极活性物质的总质量中，例如为30质量％以下是适当的，优选为20质量％以下，更优选为10质量％以下。在此公开的技术优选以负极活性物质层所含的负极活性物质的总质量中的碳质活性物质的合计比例大于90质量％的方式实施。上述碳质活性物质的比例更优选为95质量％以上，进一步优选为98质量％以上，特别优选为99质量％以上。其中，优选负极活性物质层所含的负极活性物质的100质量％为碳质活性物质的蓄电元件。

[0079] (任意成分)

[0080] 在此公开的负极活性物质层根据需要含有导电剂、粘结剂(粘合剂)、增粘剂、填料等任意成分。

[0081] 上述中空石墨粒子和上述实心石墨粒子也具有导电性，作为导电剂，可举出碳质材料、金属、导电性陶瓷等。作为碳质材料，可举出石墨化碳、非石墨化碳、石墨烯系碳等。作为非石墨化碳，可举出碳纳米纤维、沥青系碳纤维、碳黑等。作为碳黑，可举出炉法炭黑、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。作为导电材料的形状，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，可以将这些材料复合化使用。例如，可以使用碳黑与CNT复合化而成的材料。这些中，从导电性和涂覆性的观点考虑，优选碳黑，其中，优选乙炔黑。负极活性物质层中使用导电剂时，导电剂在负极活性物质层整体所占的比例大致可以为8.0质量％以下，通常大致优选为5.0质量％以下(例如1.0质量％以下)。在此公开的技术优选以负极活性物质层不含上述导电剂的方式实施。

[0082] 作为粘结剂，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(SBR)、氟橡胶等弹性体；多糖类高分子等。

[0083] 负极活性物质层中的粘结剂的含量优选为1质量％～10质量％，更优选为3质量％～9质量％。通过使粘结剂的含量为上述的范围，能够稳定地保持负极活性物质粒子。

[0084] 作为增粘剂，例如，可举出羧甲基纤维素(CMC)、甲基纤维素等多糖类高分子。增粘剂具有与锂等反应的官能团时，可以通过预先甲基化等使该官能团失活。

[0085] 填料没有特别限定。作为填料的主成分，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的物质或者它们的人造物等。负极活性物质层中使用填料时，填料在负极活性物质层整体所占的比例大致可以为8.0质量％以下，通常大致优选为5.0质量％以下(例如1.0质量％以下)。在此公开的技术优选以负极活性物质层不含上述填料的方式实施。应予说明，本说明书中，“主成分”是指含量最多的成分，例如是指相对于总质量含有50质量％以上的成分。

[0086] 在此公开的负极活性物质层优选实质上未进行压制。如果进行压制，则可能因压制的残余应力导致在初期的充电时负极的膨胀变大。通过使含有中空石墨粒子和实心石墨粒子作为负极活性物质的负极活性物质层实质上未进行压制，从而在形成电极体之前成为几乎未对负极活性物质施加应力的构成。因此，石墨粒子本身的残余应力少，能够抑制由残余应力释放所引起的不均匀的负极的膨胀。因此，能够抑制在初期的充电时产生的负极的膨胀。

[0087] 在此“实质上未进行压制”是指在制造时没有进行以下的工序：利用辊压机等以对工件施加压力为用途的装置对负极活性物质层施加10kgf/mm以上的压力(线压)。即，在卷绕负极等其它的工序中对负极活性物质层施加稍微的压力也包括在“实质上未进行压制”中。另外，“实质上未进行压制”包括进行施加小于10kgf/mm的压力(线压)的工序。

[0088] 上述负极活性物质层的密度没有特别限定，作为其下限，优选为1.30g/cm^3，更优选为1.35g/cm^3，进一步优选为1.40g/cm^3。另一方面，作为上述负极活性物质层的密度的上限，优选为1.55g/cm^3，更优选为1.50g/cm^3。在几个方式中，负极活性物质层的密度可以为1.48g/cm^{3}以下，也可以为1.45g/cm^{3}以下。通过使上述负极活性物质层的密度为上述范围，从而石墨粒子本身的残余应力少，能够抑制由残余应力释放所引起的不均匀的负极的膨胀。对于该蓄电元件，即便石墨粒子膨胀，也是较均匀地膨胀，可维持石墨粒子的填充率高的负极活性物质层，结果推测能够抑制在初期的充电时产生的负极的膨胀。

[0089] 作为上述负极基材中的未层叠上述负极活性物质层的区域的表面粗糙度Q2与上述负极基材中的层叠有上述负极活性物质层的区域的表面粗糙度Q1之比、即Q2/Q1的下限，优选为0.90，更优选为0.92，进一步优选为0.94。越对负极基材施加压力，形成有负极活性物质层的区域的表面粗糙度越大，因此上述Q2/Q1变小。换言之，在负极基材没有受到压力的状态时，在上述配置有负极活性物质层的区域与未配置上述负极活性物质层的区域(所谓的负极基材的露出区域)，表面粗糙度是几乎相同的值。即，Q2/Q1接近1。在该蓄电元件中，通过使上述Q2/Q1为0.90以上，成为没有施加于负极活性物质层的压力或者压力小的状态。因此，石墨粒子本身残余应力少，能够抑制由残余应力释放所引起的不均匀的负极的膨胀。如此，即便石墨粒子膨胀，也是较均匀地膨胀，可维持石墨粒子的填充率高的负极活性物质层，结果推测能够抑制在初期的充电时产生的负极的膨胀。另一方面，作为上述表面粗糙度的比(Q2/Q1)的上限，通常为1。在几个方式中，上述表面粗糙度的比(Q2/Q1)可以为0.99以下，也可以为0.98以下。

[0090] 上述“表面粗糙度”是指基于JIS-B0601(2013)用激光显微镜测定基材的表面(对

形成有活性物质层的区域除去活性物质层之后的表面)的中心线粗糙度Ra而得的值。

[0091] (中间层)

[0092] 上述中间层为负极基材的表面的被覆层,通过含有碳粒子等导电性粒子而减少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,例如可以由含有树脂粘结剂和导电性粒子的组合物形成。在此公开的技术优选以不具有上述中间层的方式实施。

[0093] [正极]

[0094] 正极具有正极基材和正极活性物质层。上述正极活性物质层含有正极活性物质。上述正极活性物质层沿着上述正极基材的至少一面直接或者隔着中间层进行层叠。

[0095] 上述正极基材具有导电性。作为基材的材质,可使用铝、钛、钽、不锈钢等金属或者它们的合金。这些中,从耐电位性、导电性高和成本的平衡考虑,优选铝和铝合金。另外,作为正极基材的形态,可举出箔、蒸镀膜等,从成本的方面考虑,优选箔。即,作为正极基材,优选铝箔。应予说明,作为铝或铝合金,可例示JIS-H4000(2014)中规定的A1085、A3003等。

[0096] 正极活性物质层由含有正极活性物质的所谓的正极合剂形成。另外,形成正极活性物质层的正极合剂根据需要含有导电剂、粘结剂、增粘剂、填料等任意成分。

[0097] 作为上述正极活性物质,例如,可以从公知的正极活性物质中适当地选择。作为锂离子二次电池用的正极活性物质,通常使用可吸留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氧化物、聚阴离子化合物、硫族化合物、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$Li[Li_xNi_{1-x}]O_2$($0\leqslant x<0.5$)、$Li[Li_xNi_\gamma Co_{(1-x-\gamma)}]O_2$($0\leqslant x<0.5$,$0<\gamma<1$)、$Li[Li_xCo_{(1-x)}]O_2$($0\leqslant x<0.5$)、$Li[Li_xNi_\gamma Mn_{(1-x-\gamma)}]O_2$($0\leqslant x<0.5$,$0<\gamma<1$)、$Li[Li_xNi_\gamma Mn_\beta Co_{(1-x-\gamma-\beta)}]O_2$($0\leqslant x<0.5$,$0<\gamma$,$0<\beta$,$0.5<\gamma+\beta<1$)、$Li[Li_xNi_\gamma Co_\beta Al_{(1-x-\gamma-\beta)}]O_2$($0\leqslant x<0.5$,$0<\gamma$,$0<\beta$,$0.5<\gamma+\beta<1$)等。作为具有尖晶石型晶体结构的锂过渡金属氧化物,可举出$Li_xMn_2O_4$、$Li_xNi_\gamma Mn_{(2-\gamma)}O_4$等。作为聚阴离子化合物,可举出$LiFePO_4$、$LiMnPO_4$、$LiNiPO_4$、$LiCoPO_4$、$Li_3V_2(PO_4)_3$、$Li_2MnSiO_4$、$Li_2CoPO_4F$等。作为硫族化合物,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它元素构成的原子或阴离子种取代。这些材料的表面可以被其它材料被覆。在正极活性物质层中,可以单独使用这些材料中的1种,也可以混合2种以上使用。在正极活性物质层中,可以单独使用这些化合物中的1种,也可以混合2种以上使用。正极活性物质层中的正极活性物质的含量没有特别限定,作为其下限,优选为50质量%,更优选为80质量%,进一步优选为90质量%。另一方面,作为该含量的上限,优选为99质量%,更优选为98质量%。

[0098] 作为上述导电剂,只要为导电性材料就没有特别限定。作为这样的导电剂,可以从上述负极中例示的材料选择。使用导电剂时,导电剂在正极活性物质层整体所占的比例大致可以为1.0质量%～20质量%,通常大致优选为2.0质量%～15质量%(例如3.0质量%～6.0质量%)。

[0099] 作为上述粘结剂,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。使用粘结剂时,粘结剂在正极活性物质层整体所占的比例大致可以为0.50质量%～15质量%,通常大致优选为1.0质量%～10质量%

(例如1.5质量%～3.0质量%)。

[0100] 作为上述增粘剂,可举出羧甲基纤维素(CMC)、甲基纤维素等多糖类高分子。另外,增粘剂具有与锂反应的官能团时,优选预先通过甲基化等使该官能团失活。使用增粘剂时,增粘剂在正极活性物质层整体所占的比例大致可以为8质量%以下,通常大致优选为5.0质量%以下(例如1.0质量%以下)。在此公开的技术优选以正极活性物质层不含上述增粘剂的方式实施。

[0101] 作为上述填料,可以从上述负极中例示的材料选择。使用填料时,填料在正极活性物质层整体所占的比例大致可以为8.0质量%以下,通常大致优选为5.0质量%以下(例如1.0质量%以下)。在此公开的技术优选以正极活性物质层不含上述填料的方式实施。

[0102] 上述中间层为正极基材的表面的被覆层,通过含有碳粒子等导电性粒子而减少正极基材与正极活性物质层的接触电阻。与负极同样地,中间层的构成没有特别限定,例如可以由含有树脂粘结剂和导电性粒子的组合物形成。在此公开的技术优选以不具有上述中间层的方式实施。

[0103] [隔离件]

[0104] 作为上述隔离件,例如可使用织物、无纺布、多孔树脂膜等。这些中,从强度的观点考虑,优选多孔树脂膜,从非水电解质的保液性的观点考虑,优选无纺布。作为上述隔离件的主成分,从强度的观点考虑,例如优选聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃,从抗氧化分解性的观点考虑,例如优选聚酰亚胺、芳族聚酰胺等。另外,可以将这些树脂复合。

[0105] 应予说明,可以在隔离件与电极(通常为正极)之间层叠无机层。该无机层为也被称为耐热层等的多孔的层。另外,也可以使用在多孔树脂膜的一个面或者两面形成有无机层的隔离件。上述无机层通常由无机粒子和粘结剂构成,也可以含有其它的成分。

[0106] [非水电解质]

[0107] 作为上述非水电解质,可以使用在一般的非水电解质二次电池(蓄电元件)中通常使用的公知的非水电解质。上述非水电解质包含非水溶剂和溶解于该非水溶剂的电解质盐。应予说明,上述非水电解质可以为固体电解质等。

[0108] 作为上述非水溶剂,可以使用作为一般的蓄电元件用非水电解质的非水溶剂通常使用的公知的非水溶剂。作为上述非水溶剂,可举出环状碳酸酯、链状碳酸酯、酯、醚、酰胺、砜、内酯、腈等。这些中,优选至少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。并用环状碳酸酯和链状碳酸酯时,作为环状碳酸酯与链状碳酸酯的体积比(环状碳酸酯:链状碳酸酯),没有特别限定,例如优选为5:95～50:50。

[0109] 作为上述环状碳酸酯,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)、碳酸乙烯亚乙酯(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、碳酸儿茶酚酯、1-苯基碳酸亚乙烯酯、1,2-二苯基碳酸亚乙烯酯等,这些中优选EC。

[0110] 作为上述链状碳酸酯,可举出碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二苯酯等,这些中优选EMC。

[0111] 作为上述电解质盐,可以使用作为一般的蓄电元件用非水电解质的电解质盐通常使用的公知的电解质盐。作为上述电解质盐,可举出锂盐、钠盐、钾盐、镁盐、鎓盐等,优选锂盐。

[0112] 作为上述锂盐，可举出$LiPF_6$、$LiPO_2F_2$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiN(SO_2F)_2$等无机锂盐，$LiSO_3CF_3$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$、$LiC(SO_2CF_3)_3$、$LiC(SO_2C_2F_5)_3$等具有氢被氟取代的烃基的锂盐等。这些中，优选无机锂盐，更优选$LiPF_6$。

[0113] 作为上述非水电解质中的上述电解质盐的浓度的下限，优选为0.1mol/dm^3，更优选为0.3mol/dm^3，进一步优选为0.5mol/dm^3，特别优选为0.7mol/dm^3。另一方面，作为该上限，没有特别限定，优选为2.5mol/dm^3，更优选为2.0mol/dm^3，进一步优选为1.5mol/dm^3。

[0114] 上述非水电解质中可以添加其它的添加剂。另外，作为上述非水电解质，也可以使用常温熔融盐、离子液体等。

[0115] [蓄电元件的具体构成]

[0116] 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、层压膜型电池、方形电池、扁平型电池、纽扣型电池、扣式电池等。

[0117] 图1表示作为方形电池的一个例子的蓄电元件1(非水电解质蓄电元件)。应予说明，该图是透视了壳体内部的图。具有隔着隔离件卷绕的正极和负极的电极体2收纳于方形的壳体3中。正极介由正极引线4'与正极端子4进行电连接。负极介由负极引线5'与负极端子5进行电连接。

[0118] 该蓄电元件在负极活性物质使用石墨的情况下，可以得到具备即便在施加于负极活性物质层的压力为无或小的状态下，负极活性物质层的单位体积的放电容量也高的负极的蓄电元件。

[0119] [蓄电元件的制造方法]

[0120] 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地选择。该制造方法例如具备下述工序：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容于容器。准备电极体具备：准备正极和负极、以及将正极和负极隔着隔离件层叠或卷绕而形成电极体的步骤。在本实施方式的蓄电元件的制造方法中，在准备负极的工序中，使用含有具有中值粒径D1的中空石墨粒子和具有比上述中空石墨粒子更小的中值粒径D2的实心石墨粒子的负极活性物质。

[0121] 在准备负极的工序中，例如通过负极合剂向负极基材的涂覆，将含有包含中空石墨粒子和实心石墨粒子的负极活性物质的负极活性物质层沿着负极基材的至少一侧的面层叠。具体而言，例如通过在负极基材上涂覆负极合剂并干燥而重叠负极活性物质层。在上述干燥后，可以在负极活性物质层的平均厚度方向进行压制。作为压制时的压力(线压)，没有特别限定，从抑制在初期的充电时产生的负极的膨胀等观点考虑，大致为25kgf/mm以下是适当的，优选为20kgf/mm以下，更优选为16kgf/mm以下，进一步优选为12kgf/mm以下。在优选的一个方式中，在层叠负极和正极之前，不具备压制上述负极活性物质层的步骤。即，负极活性物质层以“实质上未进行压制”的状态配置在负极基材上。

[0122] 将上述非水电解质收容于容器的工序可以从公知的方法中适当地选择。例如，非水电解质使用非水电解液时，可以从在容器上形成的注入口注入非水电解液后，将注入口密封。构成通过该制造方法得到的蓄电元件的其它的各要素的详细情况如上所述。

[0123] [其它的实施方式]

[0124] 应予说明，本发明的蓄电元件不限于上述实施方式，在不脱离本发明的主旨的范围内可以加入各种变更。例如，可以在某个实施方式的构成中追加其它的实施方式的构成，

另外，可以将某个实施方式的构成的一部分替换成其它的实施方式的构成或公知技术。此外，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。

[0125] 在上述实施方式中，将蓄电元件为非水电解质二次电池的形态作为中心进行了说明，但也可以为其它的蓄电元件。作为其它的蓄电元件，可举出电容器(双电层电容器、锂离子电容器)等。作为非水电解质二次电池，可举出锂离子非水电解质二次电池。

[0126] 本发明也可以以具备多个上述蓄电元件的蓄电装置的形式实现。另外，可以通过使用单个或多个本发明的蓄电元件(电池)而构成电池组，进一步使用该电池组构成蓄电装置。上述蓄电装置可以用作电动汽车(EV)、混合动力汽车(HEV)、插电式混合动力汽车(PHEV)等汽车用电源。此外，上述蓄电装置可以用于发动机启动用电源装置、辅助用电源装置、不间断电源装置(UPS)等各种电源装置。

[0127] 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进一步集合而得到的蓄电装置30的一个例子。蓄电装置30可以具备将两个以上的蓄电元件1电连接的汇流排(未图示)、将两个以上的蓄电单元20电连接的汇流排(未图示)。蓄电单元20或蓄电装置30可以具备一个以上的监视蓄电元件的状态的状态监视装置(未图示)。

[0128] 实施例

[0129] 以下，通过实施例对本发明进行更具体的说明，但本发明不限于以下的实施例。

[0130] [实施例1～实施例8和比较例1～比较例3]

[0131] (负极)

[0132] 制备如下的负极合剂糊，即，含有表1所示的组成(相对于实心石墨粒子和中空石墨粒子的合计含量的含有比例)的负极活性物质、作为粘结剂的苯乙烯-丁二烯橡胶、作为增粘剂的羧甲基纤维素，将水作为分散介质的负极合剂糊。负极活性物质、粘结剂、增粘剂的比率以质量比计为97.8:1.0:1.2。将负极合剂糊涂覆在厚度8μm的由铜箔构成的负极基材(表面粗糙度0.86μm)的两面并干燥，形成负极活性物质层，得到实施例1～实施例8和比较例1～比较例3的负极。将负极活性物质的物性值示于表1。使干燥后的单面的每单位面积的负极合剂(使分散介质从负极合剂糊蒸发而得的物质)的涂布量成为1.0g/100cm^2。另外，使用辊压机进行压制使实施例1～实施例8和比较例1～比较例3成为小于5kgf/mm的压力(线压)。

[0133] (蓄电元件)

[0134] 将表1所示的负极、后述的正极和厚度21μm的聚乙烯制隔离件在层叠的状态下进行卷绕，由此制作实施例1～实施例8和比较例1～比较例3的蓄电元件。对于正极，制备正极合剂糊：含有作为正极活性物质的$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$、作为粘结剂的聚偏氟乙烯(PVDF)和作为导电剂的乙炔黑，将N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)作为分散介质。正极活性物质、粘结剂、导电剂的比率以质量比计为94.5:4:1.5。将正极合剂糊涂覆在厚度15μm的由铝箔构成的正极基材的两面，进行压制并干燥，形成正极活性物质层。干燥后的单面的每单位面积的正极合剂(使分散介质从正极合剂糊蒸发而得的物质)的涂布量成为1.7g/100cm^2。

[0135] 接下来，使$LiPF_6$(1.2mol/dm^3)溶解在将碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)以EC:DMC:EMC＝30:35:35的体积比混合而成的非水溶剂中而得到非水电解质。然后，隔着由聚乙烯制微多孔膜构成的隔离件，层叠上述正极和上述负极，制作电极体。

将该电极体收纳于铝制的方形电槽罐，安装正极端子和负极端子。向该容器(方形电槽罐)内部注入上述非水电解质后，封口，得到实施例和比较例的蓄电元件。

[0136] (除粒子内的空隙外的石墨粒子的面积率的计算)

[0137] 除粒子内的空隙外的石墨粒子的面积率R通过上述的方法计算。

[0138] (拉曼光谱的测定)

[0139] 通过上述的方法对得到的负极活性物质测定拉曼光谱。基于得到的拉曼光谱，通过上述的方法求出G带的峰值强度和D带的峰值强度，并求出强度比(I_{D1}/I_{G1})。将测定结果示于表1。

[0140] (长径比的确定)

[0141] 石墨粒子的长径比通过上述的方法确定。

[0142] (负极活性物质层的密度)

[0143] 负极活性物质层的密度在将负极合剂的涂布量设为W(g/100cm^2)、将后述的充放电前的负极活性物质层的厚度设为T(cm)时，可以通过下式算出。

[0144] 负极活性物质层的密度(g/cm^3)＝W/(T×100)

[0145] [评价]

[0146] (未压制时的负极活性物质层的单位体积的放电容量)

[0147] 未压制时的负极活性物质层的单位体积的放电容量(mAh/cm^3)按照以下的步骤测定。

[0148] 将由上述的方法制作的负极板作为工作电极，将金属锂作为对电极，将$LiPF_6$(1.2mol/L)溶于以EC:DMC:EMC＝30:35:35的体积比混合的非水溶剂而成的非水电解质作为电解液，制作蓄电元件，进行以下的条件下的充放电试验，第3次放电(Li脱离反应)时的电量除以未压制时的负极活性物质层的体积进行测定。

[0149] 充电(Li吸留反应)：下限电压为10mV、电流密度为2mA/cm^2、充电终止电流密度为0.04mA/cm^{2}的恒流恒压(CCCV)充电

[0150] 放电(Li脱离反应)：上限电压为2.0V、电流密度为2mA/cm^{2}的恒流(CC)放电

[0151] (初期充电时的负极活性物质的膨胀率)

[0152] 由通过下述方法算出的“初期充电时的负极活性物质层的平均厚度”减去“充放电前的负极活性物质层的平均厚度”而算出初期充电时的负极活性物质的膨胀量后，求出初期充电时的负极活性物质的膨胀率。

[0153] (1)充放电前的负极活性物质层的平均厚度的测定

[0154] 制作10片蓄电元件制作前的负极的2cm×1cm的面积的试样作为测定用试样，使用三丰公司制的高精度数显千分尺，分别测定负极的厚度。对于各个负极，分别在5个位置测定负极的厚度，从其平均值减去负极基材的厚度8μm，由此测定一个负极的充放电前的负极活性物质层的厚度。算出用10片负极测定的充放电前的负极活性物质层的厚度的平均值，作为充放电前的负极活性物质层的平均厚度(μm)。

[0155] (2)初期充电时的负极活性物质层的平均厚度的测定

[0156] 对于初期充电时的负极活性物质层的平均厚度的测定，在露点值为-60℃以下的由氩充满的手套箱内，将实施例和比较例的初期充电时的蓄电元件解体，使用用DMC清洗后的负极作为测定用试样，除此之外，与充放电前的负极活性物质层的平均厚度的测定同样

地进行，测定初期充电时的负极活性物质层的平均厚度(μm)。应予说明，初期充电时表示使电流密度为2mA/cm^2、充电终止电流密度为0.04mA/cm^2、上限电压为4.25V对实施例和比较例的充放电前的蓄电元件进行恒流恒压充电的状态。

[0157] (3)初期充电时的负极活性物质的膨胀率

[0158] 对于实施例1～实施例8和比较例1～比较例3，分别由初期充电时的负极活性物质层的平均厚度减去充放电前的负极活性物质层的平均厚度而算出初期充电时的负极活性物质的膨胀量后，除以充放电前的负极活性物质层的平均厚度而求出初期充电时的负极活性物质的膨胀率(%)。

[0159] 将实施例1～实施例8和比较例1～比较例3的负极的评价结果示于表1。另外，对于使用中值粒径为3μm的实心石墨粒子和中值粒径为8μm的中空石墨粒子的实施例1～实施例5和比较例1～比较例2，图3中示出上述中空石墨粒子相对于实心石墨粒子和中空石墨粒子的合计含量的含有比例(质量%)与未压制时的负极活性物质层的单位体积的放电容量(mAh/cm^3)的关系，图4中示出相对于实心石墨粒子和中空石墨粒子的合计含量的上述中空石墨粒子的含有比例(质量%)与初期充电时的负极活性物质的膨胀率(%)的关系。

[0160]

表1

	负极活性物质组成		石墨粒子平均粒径 D50(μm)		拉曼光谱 I_{D1}/I_{G1}		石墨粒子长径比		负极活性物质层密度 (g/cm^3)	评价		
	中空石墨粒子含有比例（质量%）	实心石墨粒子含有比例（质量%）	中空石墨粒子	实心石墨粒子	中空石墨粒子	实心石墨粒子	中空石墨粒子	实心石墨粒子		未压制时单位体积的放电容量 (mAh/cm^3)	充放电前的负极活性物质层的平均厚度 (μm)	初期充电时的负极活性物质的膨胀率 (%)
比较例1	0	100	—	3	0.21	0.3	—	2.7	1.42	436	109	118	108
实施例1	10	90	8	3	0.21	0.3	1.5	2.7	1.42	438	109	119	109
实施例2	30	70	8	3	0.21	0.3	1.5	2.7	1.42	447	109	119	109
实施例3	50	50	8	3	0.21	0.3	1.5	2.7	1.42	459	109	119	109
实施例4	70	30	8	3	0.21	0.3	1.5	2.7	1.42	460	109	120	110
实施例5	80	20	8	3	0.21	0.3	1.5	2.7	1.42	448	109	120	110
比较例2	100	0	8	—	0.21	0.3	1.5	—	1.42	360	109	131	120
实施例6	30	70	14	3	0.21	0.3	1.2	2.7	1.42	443	109	119	109
实施例7	50	50	14	3	0.21	0.3	1.2	2.7	1.42	452	109	119	109
实施例8	70	30	14	3	0.21	0.3	1.2	2.7	1.42	451	109	120	110
比较例3	50	50	8	20	0.21	0.3	1.5	1.1	1.42	340	109	129	118

[0161] 如表1和图3的图表所示，组合使用中空石墨粒子和具有比其小的中值粒径的实心石墨粒子的实施例1～实施例5的蓄电元件与单独使用上述中空石墨粒子的比较例2相比

较，未压制时的负极活性物质层的单位体积的放电容量增大。另外，实施例1～实施例5的蓄电元件与由单独使用上述中空石墨粒子的比较例2和单独使用上述实心石墨粒子的比较例1利用图3的虚线所示的近似式y＝0.76x+360假定的推断值相比较，未压制时的负极活性物质层的单位体积的放电容量增大。例如，分别单独使用上述中空石墨粒子或者上述实心石墨粒子的比较例2和比较例1中，未压制时的负极活性物质层的单位体积的放电容量分别为360mAh/cm^3、436mAh/cm^3，所以在将中空石墨粒子和实心石墨粒子以50:50混合的实施例3中，由图3的虚线表示的近似式可以预料，未压制时的负极活性物质层的单位体积的放电容量成为0.76×50+360＝398mAh/cm^3左右。另一方面，实施例3的未压制时的负极活性物质层的单位体积的放电容量为459mAh/cm^3，超过了预期。另外，组合使用上述中空石墨粒子和具有比其大的中值粒径的实心石墨粒子的比较例3与实施例1～实施例8相比较，未压制时的负极活性物质层的单位体积的放电容量差。基于这些结果，可以确认通过组合使用中空石墨粒子和具有比其小的中值粒径的实心石墨粒子，能够实现未压制时的负极活性物质层的单位体积的放电容量大的蓄电元件。

[0162] 另外，如表1和图4所示，组合使用中空石墨粒子和具有比其小的中值粒径的实心石墨粒子的实施例1～实施例8与单独使用上述中空石墨粒子的比较例2相比较，对初期充电时的负极活性物质层的膨胀的抑制效果良好。

[0163] 如上所述，表明了具备负极活性物质含有具有中值粒径D1的中空石墨粒子和具有比上述中空石墨粒子更小的中值粒径D2的实心石墨粒子的负极的该蓄电元件的未压制时的负极活性物质层的单位体积的放电容量高。

[0164] 产业上的可利用性

[0165] 本发明可适当地用作以作为个人计算机、通信终端等电子设备、汽车等的电源使用的非水电解质二次电池为代表的蓄电元件。

[0166] 符号说明

[0167] 1 蓄电元件

[0168] 2 电极体

[0169] 3 壳体

[0170] 4 正极端子

[0171] 4’ 正极引线

[0172] 5 负极端子

[0173] 5’ 负极引线

[0174] 20 蓄电单元

[0175] 30 蓄电装置

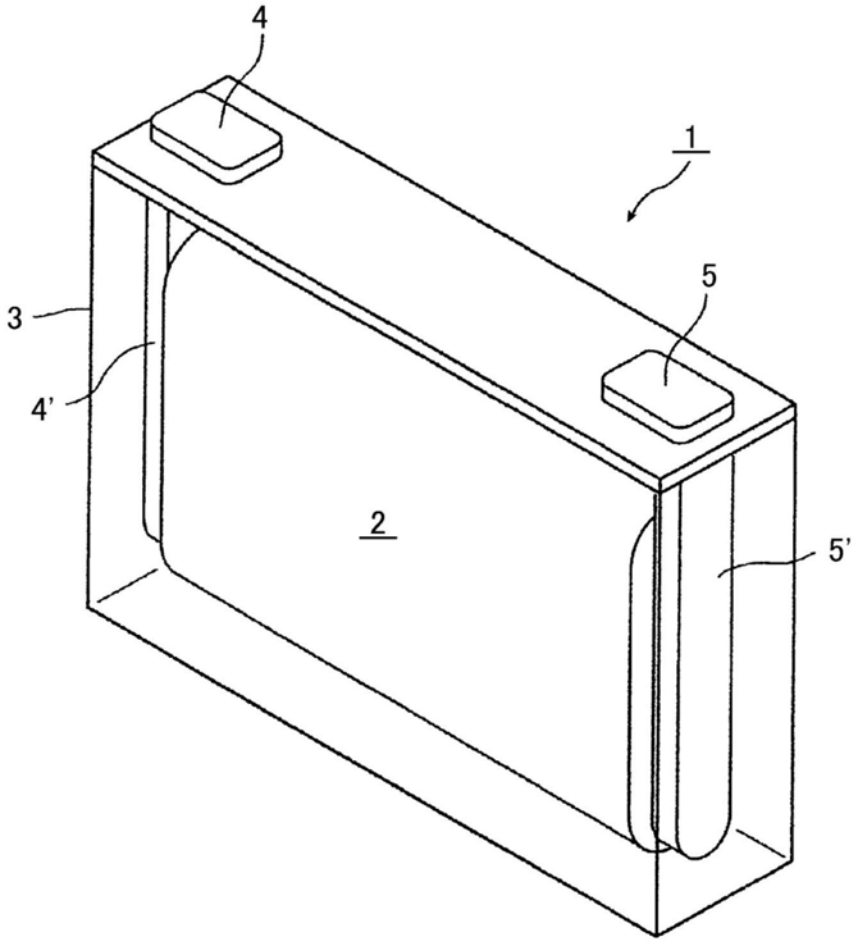


图1

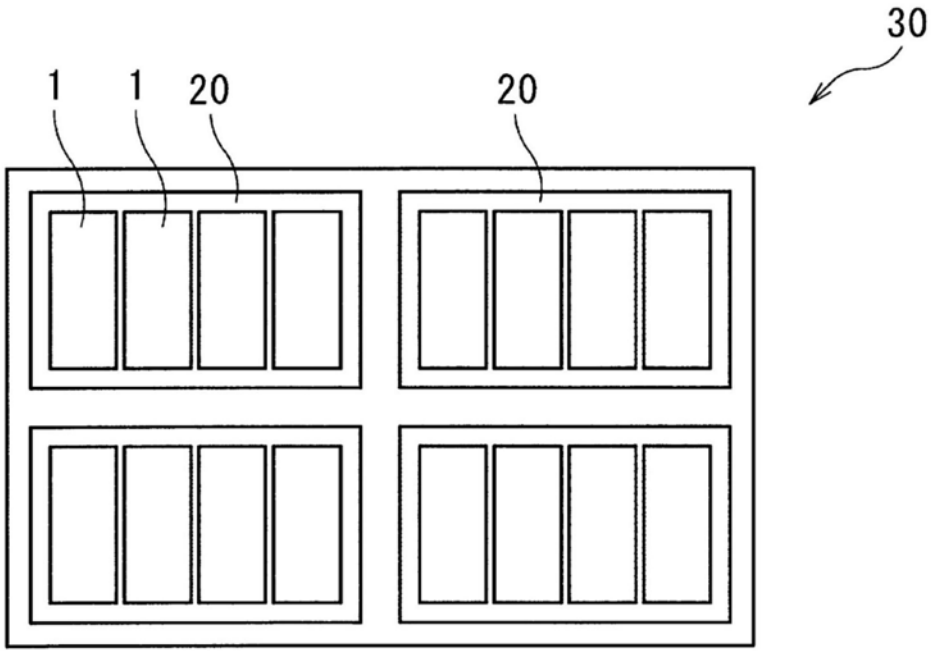

30
1
1
20
20

图2

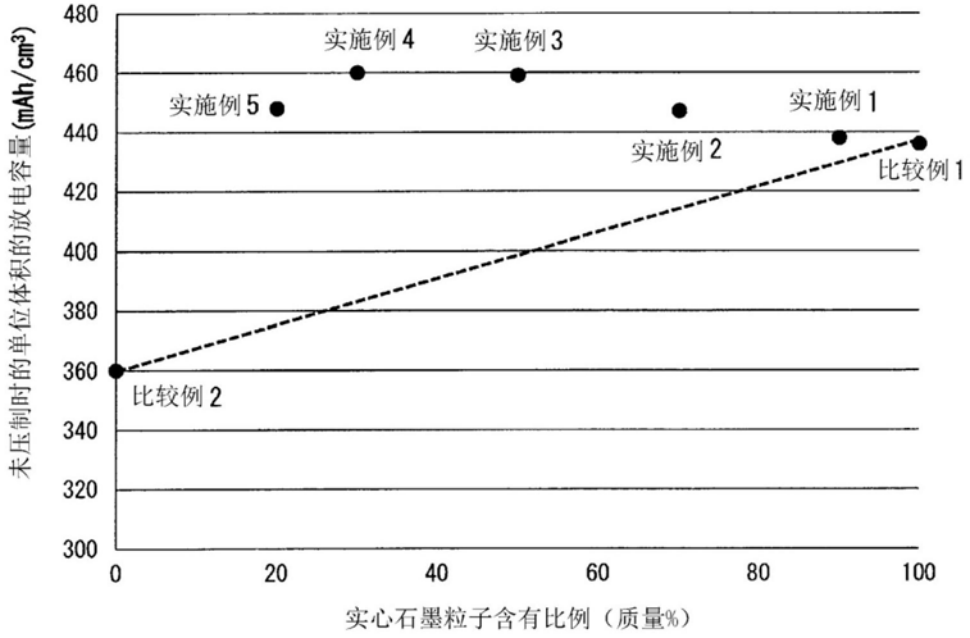

480
460
440
420
400
380
360
340
320
300
未压制时的单位体积的放电容量 (mAh/cm³)
实施例 4
实施例 3
实施例 5
实施例 1
实施例 2
比较例 1
比较例 2
0
20
40
60
80
100
实心石墨粒子含有比例（质量%）

图3

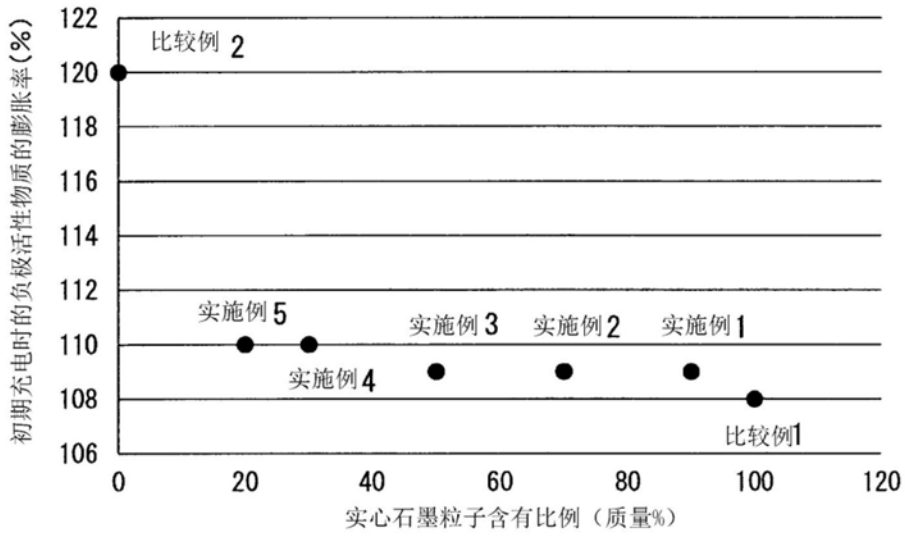

初期充电时的负极活性物质的膨胀率(%)
122
120
118
116
114
112
110
108
106
0
20
40
60
80
100
120
实心石墨粒子含有比例（质量%）
比较例 2
实施例 5
实施例 4
实施例 3
实施例 2
实施例 1
比较例1

图4