(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118369801 A
(43)申请公布日 2024.07.19

(21)申请号 202280077010.8
(22)申请日 2022.11.16
(30)优先权数据
2021-189508 2021.11.22 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.05.20
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/042462 2022.11.16
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/090333 JA 2023.05.25
(71)申请人 株式会社杰士汤浅国际
地址 日本
(72)发明人 上平健太 山川勇人 中井健太 金子乔 关口大圣
(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 朝鲁门
(51)Int.Cl.
H01M 10/0525(2006.01)
H01G 11/06(2006.01)
H01G 11/24(2006.01)
H01G 11/46(2006.01)
H01M 4/505(2006.01)
H01M 4/525(2006.01)
H01M 4/587(2006.01)

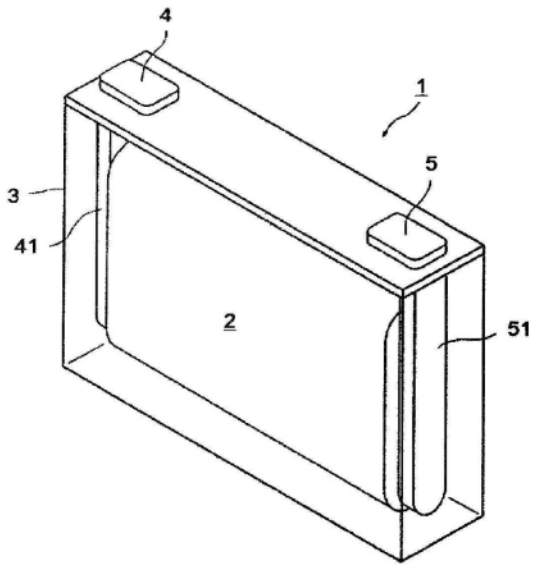
权利要求书1页 说明书20页 附图1页

(54)发明名称

非水电解质蓄电元件

(57)摘要

本发明的一个方面涉及的非水电解质蓄电元件具备正极和负极,所述正极包含含有镍元素和锰元素的锂过渡金属复合氧化物,所述负极包含实心石墨;上述实心石墨的空隙率为2%以下,上述锂过渡金属复合氧化物中的上述镍元素相对于过渡金属元素的含量为40摩尔%以上。



CN 118369801 A

1.一种非水电解质蓄电元件,具备正极和负极,

所述正极包含含有镍元素和锰元素的锂过渡金属复合氧化物,

所述负极包含实心石墨;

所述实心石墨的空隙率为2%以下,

所述锂过渡金属复合氧化物中的所述镍元素相对于过渡金属元素的含量为40摩尔%以上。

2.根据权利要求1所述的非水电解质蓄电元件,其中,所述锂过渡金属复合氧化物中的所述锰元素相对于过渡金属元素的含量为30摩尔%以下。

3.一种非水电解质蓄电元件,具备正极和负极,

所述正极包含含有镍元素和锰元素的锂过渡金属复合氧化物,

所述负极包含实心石墨;

所述实心石墨的空隙率为2%以下,

所述锂过渡金属复合氧化物中的所述锰元素相对于过渡金属元素的含量为30摩尔%以下。

4.根据权利要求1或3所述的非水电解质蓄电元件,其中,所述负极进一步包含粘合剂,所述实心石墨的平均粒径为4μm以上。

5.根据权利要求1或3所述的非水电解质蓄电元件,其中,所述实心石墨的平均粒径为7μm以上。

非水电解质蓄电元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种非水电解质蓄电元件。

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,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一对由隔离件电隔离的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传输离子的授受而充放电。另外,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广泛得到了普及。

[0003] 以往,作为非水电解质蓄电元件用的正极活性物质,已经研究了具有α—$NaFeO_2$型晶体结构的锂过渡金属复合氧化物,并且使用$LiCoO_2$的非水电解质二次电池已经广泛得到了实用化。然而,$LiCoO_2$的制造成本昂贵且难以稳定地供给。因此,$LiNi_{1/3}CO_{1/3}Mn_{1/3}O_2$等含有作为过渡金属元素的镍元素和锰元素的正极活性物质已经得到了开发和实用化(参照专利文献1)。另一方面,负极活性物质广泛使用以石墨为首的碳材料(参照专利文献2)。

[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2015-18678号公报

[0007] 专利文献2:日本专利申请公开2005-222933号公报

发明内容

[0008] 对于非水电解质蓄电元件而言,优选初始电阻低。另外,在非水电解质蓄电元件中,由于反复充放电而电阻增加,因此要求对其进行改善。

[0009] 本发明的目的在于提供一种初始电阻低且充放电循环后的电阻增加得到了抑制的非水电解质蓄电元件。

[0010] 本发明的一个方面涉及的非水电解质蓄电元件具备正极和负极,所述正极包含含有镍元素和锰元素的锂过渡金属复合氧化物,所述负极包含实心石墨,上述实心石墨的空隙率为2%以下,上述锂过渡金属复合氧化物中的上述镍元素相对于过渡金属元素的含量为40摩尔%以上。

[0011] 本发明的另一个方面涉及的非水电解质蓄电元件具备正极和负极,所述正极包含含有镍元素和锰元素的锂过渡金属复合氧化物,所述负极包含实心石墨,上述实心石墨的空隙率为2%以下,上述锂过渡金属复合氧化物中的上述锰元素相对于过渡金属元素的含量为30摩尔%以下。

[0012] 根据本发明的一个方面,能够提供一种初始电阻低且充放电循环后的电阻增加得到了抑制的非水电解质蓄电元件。

附图说明

[0013] 图1是表示非水电解质蓄电元件的一个方式的透视立体图。

[0014] 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方式的示意图。

具体实施方式

[0015] 首先,对本说明书公开的非水电解质蓄电元件的概要进行说明。

[0016] [1]:本发明的一个方面涉及的非水电解质蓄电元件(A)具备正极和负极,所述正极包含含有镍元素和锰元素的锂过渡金属复合氧化物,所述负极包含实心石墨,上述实心石墨的空隙率为2%以下,上述锂过渡金属复合氧化物中的上述镍元素相对于过渡金属元素的含量为40摩尔%以上。

[0017] 上述[1]所述的非水电解质蓄电元件(A)的初始电阻低且充放电循环后的电阻增加得到了抑制。该理由尚不确定,推测为以下的理由。含有镍元素和锰元素、且镍元素相对于过渡金属元素的含量为40摩尔%以上的锂过渡金属复合氧化物(a),其电传导性高,正极中包含这种锂过渡金属复合氧化物(a)的该非水电解质蓄电元件(A)的初始电阻低。然而,镍元素的含量多的锂过渡金属复合氧化物(a)中,容易产生伴随充放电循环的粒子破裂,粒子彼此的电接触性降低,由此容易产生充放电循环后的电阻增加。另一方面,空隙率为2%以下的实心石墨与空隙率高于2%的中空石墨相比,由充放电时的膨胀和收缩而引起的体积变化小。因此,在将包含锂过渡金属复合氧化物(a)的正极与包含实心石墨的负极组合的情况下,由负极的膨胀而引起的对正极的压迫得到抑制,不易产生锂过渡金属复合氧化物(a)的粒子破裂。根据这样的理由,推测在上述[1]所述的非水电解质蓄电元件(A)中,初始电阻低且充放电循环后的电阻增加得到抑制。

[0018] 实心石墨中的“实心”是指石墨的粒子内部充实而实质上不存在空隙。更具体而言,“实心”是指在使用扫描型电子显微镜(SEM)获取的SEM图像中,在观察到的粒子的剖面中,粒子内的空隙相对于粒子整体的面积的面积率(空隙率)为2%以下。

[0019] 石墨粒子中的“粒子内的空隙相对于粒子整体的面积的面积率(空隙率)”可以按照以下的步骤确定。

[0020] (1)测定用试样的准备

[0021] 用热固性树脂固定作为测定对象的负极。对于用树脂固定的负极,通过使用CROSS SECTION·POLISHER,露出截面,制作测定用试样。应予说明,通过下述步骤准备作为测定对象的负极。在能够准备组装非水电解质蓄电元件之前的负极的情况下,可以直接使用。当从组装后的非水电解质蓄电元件中准备时,首先将非水电解质蓄电元件以0.1C的电流进行恒定电流放电至通常使用时的放电终止电压,成为放电的状态。将该放电状态的非水电解质蓄电元件拆开,取出负极,利用碳酸二甲酯将附着在负极上的成分(电解质等)充分洗净,然后,在室温下进行24小时减压干燥。从非水电解质蓄电元件的拆开到准备作为测定对象的负极的操作是在露点—40℃以下的干燥空气气氛中进行的。这里,通常使用是指将该非水电解质蓄电元件在其推荐的或指定的充放电条件下使用,当配备了该非水电解质蓄电元件相应的充电器时,应用该充电器使用该非水电解质蓄电元件的情况。

[0022] (2)SEM图像的获取

[0023] 为了获取SEM图像,使用JSM-7001F(日本电子株式会社制)作为扫描型电子显微镜。SEM图像设为观察二次电子图像。加速电压设为15kV。观察倍率设定为在一个视野中出现的石墨粒子为3个以上且15个以内的倍率。将得到的SEM图像保存为图像文件。此外,适当地设定光斑直径、操作距离、照射电流、亮度、焦点等各项条件,使石墨粒子的轮廓变得清晰。

[0024] (3)石墨粒子的轮廓的剪切

[0025] 使用图像编辑软件Adobe Photoshop Elements 11的图像剪切功能,从获取的SEM图像中剪切石墨粒子的轮廓。该轮廓的剪切是使用快速选择工具选择石墨粒子的轮廓外侧,并将除石墨粒子以外的部分编辑为黑色背景来进行的。此时,当可剪切轮廓的石墨粒子小于3个时,再次获取SEM图像,进行至可剪切轮廓的石墨粒子达到3个以上。

[0026] (4)二值化处理

[0027] 对于剪切出的石墨粒子中的第一个石墨粒子的图像,使用图像分析软件PopImaging 6.00,将比强度最大时的浓度低20%的浓度设定为阈值,进行二值化处理。利用二值化处理算出高浓度侧的面积,从而设为“粒子内的空隙的面积S1”。

[0028] 接下来,对于之前相同的第一个石墨粒子的图像,以浓度10%为阈值进行二值化处理。利用二值化处理确定石墨粒子的外缘,算出该外缘的内侧的面积,从而设为“粒子整体的面积S0”。

[0029] 使用上述算出的S1和S0,通过算出S1与S0之比(S1/S0),算出第一个石墨粒子的“粒子内的空隙相对于粒子整体的面积的面积率R1”。

[0030] 对于剪切出的石墨粒子中第二个之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。根据该算出的面积S1、面积S0,算出各自的石墨粒子的空隙的面积率R2、R3、・・・。

[0031] (5)空隙的面积率的确定

[0032] 通过算出利用二值化处理算出的全部的空隙的面积率R1、R2、R3、・・・的平均值,确定“粒子内的空隙相对于粒子整体的面积的面积率(空隙率)”。

[0033] 应予说明,代替上述“SEM图像的获取”使用的扫描型电子显微镜、“石墨粒子的轮廓的剪切”使用的图像编辑软件、以及“二值化处理”使用的图像分析软件,也可以使用能够进行与这些同等的测定、图像编辑和图像分析的装置和软件等。

[0034] “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)面的平均晶格间距(d_{002})为0.33nm以上且小于0.34nm的碳材料。这里,碳材料的“放电状态”是指从作为负极活性物质的碳材料中可伴随充放电吸留释放的锂离子充分释放的放电状态。例如,在以含有碳材料作为负极活性物质的负极作为工作电极、以金属Li作为对电极的半电池中,开路电压为0.7V以上。

[0035] [2]:在上述[1]所述的非水电解质蓄电元件(A)中,上述锂过渡金属复合氧化物(a)中的上述锰元素相对于过渡金属元素的含量优选为30摩尔%以下。上述[2]所述的非水电解质蓄电元件的初始电阻进一步降低。

[0036] [3]:本发明的另一个方面涉及的非水电解质蓄电元件(B)具备正极和负极,所述正极包含含有镍元素和锰元素的锂过渡金属复合氧化物,所述负极包含实心石墨,上述实心石墨的空隙率为2%以下,上述锂过渡金属复合氧化物中的上述锰元素相对于过渡金属

元素的含量为30摩尔%以下。

[0037] 上述[3]所述的非水电解质蓄电元件(B)的初始电阻低且充放电循环后的电阻增加得到抑制。该理由尚不确定,推测为以下的理由。含有镍元素和锰元素、且锰元素相对于过渡金属元素的含量为30摩尔%以下的锂过渡金属复合氧化物(b)也与上述锂过渡金属复合氧化物(a)同样,虽然能够降低初始的电阻,但容易产生伴随充放电循环的粒子破裂。因此,在将包含锂过渡金属复合氧化物(b)的正极与包含充放电时的膨胀和收缩所引起的体积变化小的实心石墨的负极组合的情况下,由负极的膨胀而引起的对正极的压迫得到抑制,不易产生锂过渡金属复合氧化物(b)的粒子破裂。推测根据这样的理由,在上述[3]所述的非水电解质蓄电元件(B)中,初始电阻低且充放电循环后的电阻增加得到抑制。

[0038] [4]:在上述[1]~[3]中任一项所述的非水电解质蓄电元件(A)和非水电解质蓄电元件(B)中,优选上述负极进一步包含粘合剂,上述实心石墨的平均粒径为4μm以上。使用平均粒径为4μm以上的实心石墨的情况与使用平均粒径小于上述下限的实心石墨的情况相比,能够减少实心石墨彼此的接触点,因此能够减少为了维持实心石墨的粒子间的接触所需的粘合剂量。即,即使负极的粘合剂的含量比较少,实心石墨的粒子间的接触性也提高。因此,在具备这种负极的上述[4]所述的非水电解质蓄电元件中,即使反复充放电也维持着实心石墨的粒子充分接触的状态,因此有进一步抑制充放电循环后的电阻增加的趋势。进而,不仅负极中的实心石墨的粒子间的接触性提高,负极基材与实心石墨的接触性也提高,因此还具有在制造工序等中不易产生实心石墨从负极脱离并且生产性高等优点。

[0039] “平均粒径”是指依据JIS-Z-8825(2013年),根据对粒子在溶剂中稀释后的稀释液通过激光衍射·散射法测定的粒径分布,并依据JIS-Z-8819-2(2001年)算出的体积标准累积分布为50%的值。应予说明,作为测定对象的实心石墨,在能够准备负极制作前的实心石墨的情况下,可以直接供给于测定。在从组装后的非水电解质蓄电元件中准备的情况下,在测定上述的“粒子内的空隙相对于粒子整体的面积的面积率(空隙率)”的步骤中,从成为放电状态的负极中采取实心石墨,重复两次在碳酸二甲酯中浸渍5分钟的工序,充分除去非水电解质,将实心石墨在室温下进行24小时减压干燥后的石墨供给于测定。

[0040] [5]:在上述[1]~[4]中任一项所述的非水电解质蓄电元件(A)和非水电解质蓄电元件(B)中,上述实心石墨的平均粒径优选为7μm以上。在具备这种负极的上述[5]所述的非水电解质蓄电元件中,可以更好地发挥上述效果。

[0041] 对本发明的一个实施方式涉及的非水电解质蓄电元件、蓄电装置、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细叙述。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。

[0042] <非水电解质蓄电元件>

[0043] 本发明的一个实施方式涉及的非水电解质蓄电元件(以下也简称“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;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经由隔离件层叠而成的层叠型,或者正极和负极经由隔离件层叠而成的状态下卷绕而成的卷绕型。非水电解质以包含于正极、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,简称为“二次电池”)进行说明。

[0044] (正极)

[0045] 正极具有正极基材以及在该正极基材上直接或经由中间层配置的正极活性物质层。

[0046] 正极基材具有导电性。是否具有“导电性”是以依据JIS-H-0505(1975年)测定的体积电阻率$10^7\Omega\cdot cm$为阈值进行判定的。作为正极基材的材料,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、高导电性及成本的观点出发,优选铝或铝合金。作为正极基材,可以举出箔、蒸镀膜、网、多孔材料等,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,可以举出JIS-H-4000(2014年)或JIS-H4160(2006年)中规定的A1085、A3003、A1N30等。

[0047] 正极基材的平均厚度优选为3μm～50μm,更优选为5μm～40μm,进一步优选为8μm～30μm,特别优选为10μm～25μm。通过将正极基材的平均厚度设定在上述范围,既能提高正极基材的强度,又能提高二次电池单位体积的能量密度。

[0048] 中间层是配置在正极基材和正极活性物质层之间的层。中间层通过含有碳粒子等导电剂来降低正极基材与正极活性物质层的接触电阻。中间层的结构没有特别限定,例如含有粘合剂和导电剂。

[0049] 正极活性物质层含有正极活性物质。正极活性物质层根据需要包含导电剂、粘合剂(粘结剂)、增稠剂、填料等任意成分。

[0050] 正极活性物质包含锂过渡金属复合氧化物。锂过渡金属复合氧化物优选具有层状的$\alpha-NaFeO_2$型晶体结构。

[0051] 在本发明的一个实施方式中,作为锂过渡金属复合氧化物,可以使用含有镍元素和锰元素、并且镍元素相对于过渡金属元素的含量为40摩尔%以上的锂过渡金属复合氧化物(a)。锂过渡金属复合氧化物(a)中的镍元素相对于过渡金属元素的含量优选为45摩尔%以上,更优选为50摩尔%以上。通过使镍元素的含量为上述下限以上,能够降低非水电解质蓄电元件的初始电阻等。另一方面,锂过渡金属复合氧化物(a)中的镍元素相对于过渡金属元素的含量优选为70摩尔%以下,更优选为60摩尔%以下,进一步优选小于60摩尔%,有时也更进一步优选55摩尔%以下。通过使镍元素的含量为上述上限以下,能够进一步抑制非水电解质蓄电元件的充放电循环后的电阻增加等。锂过渡金属复合氧化物(a)中的镍元素相对于过渡金属元素的含量可以设为上述任意的下限以上和上述任意的上限以下。

[0052] 锂过渡金属复合氧化物(a)中的锰元素相对于过渡金属元素的含量优选为5摩尔%～30摩尔%,更优选为10摩尔%～25摩尔%,进一步优选为为15摩尔%～20摩尔%。通过使锰元素的含量为上述范围内,能够进一步降低非水电解质蓄电元件的初始电阻等。在一个优选的方式中,锂过渡金属复合氧化物(a)中的镍元素相对于过渡金属元素的含量C_{Ni}比锰元素的含量C_{Mn}大。由此,可以更适当地抑制非水电解质蓄电元件的充放电循环后的电阻增加。例如,C_{Ni}与C_{Mn}的关系优选满足$1.0<C_{Ni}/C_{Mn}\leq3.5$,更优选满足$1.2\leq C_{Ni}/C_{Mn}<3.0$,进一步优选满足$1.5\leq C_{Ni}/C_{Mn}\leq2.5$。$C_{Ni}$优选比$C_{Mn}$大20摩尔%以上。另外,$C_{Ni}$减$C_{Mn}$所得的值优选为35摩尔%以下,更优选为30摩尔%以下,进一步优选为25摩尔%以下。

[0053] 锂过渡金属复合氧化物(a)优选进一步包含钴元素。锂过渡金属复合氧化物(a)中的钴元素相对于过渡金属元素的含量优选为1摩尔%～30摩尔%,更优选为5摩尔%～25摩尔%,进一步优选为为10摩尔%～20摩尔%。通过使钴元素的含量为上述范围内,能够进一

步降低非水电解质蓄电元件的初始电阻等。在一个优选的方式中,锂过渡金属复合氧化物(a)中的镍元素相对于过渡金属元素的含量C_{Ni}比钴元素的含量C_{Co}大。由此,可以更适当地抑制非水电解质蓄电元件的充放电循环后的电阻增加。例如,C_{Ni}与C_{Co}的关系优选满足$1.0<C_{Ni}/C_{Co}\leq2.0$,更优选满足$1.0<C_{Ni}/C_{Co}\leq1.5$,进一步优选满足$1.1\leq C_{Ni}/C_{Co}\leq1.3$。$C_{Ni}$优选比$C_{Co}$大5摩尔%以上。另外,$C_{Ni}$减$C_{Co}$所得的值优选为30摩尔%以下,更优选为20摩尔%以下(例如12摩尔%以下,典型的为10摩尔%以下)。

[0054] 锂过渡金属复合氧化物(a)还可以进一步包含除镍元素、锰元素和钴元素以外的其他过渡金属元素以及除锂元素以外的典型金属元素(例如铝元素等)。其中,锂过渡金属复合氧化物(a)中的镍元素、锰元素和钴元素的合计相对于过渡金属元素的含量优选为90摩尔%以上,更优选为99摩尔%以上,也可以为100摩尔%。另外,锂过渡金属复合氧化物(a)中的镍元素、锰元素和钴元素的合计相对于除锂元素以外的金属元素的含量优选为90摩尔%以上,更优选为99摩尔%以上,也可以为100摩尔%。

[0055] 在本发明的一个实施方式中,作为锂过渡金属复合氧化物,可以使用含有镍元素和锰元素、并且锰元素相对于过渡金属元素的含量为30摩尔%以下的锂过渡金属复合氧化物(b)。锂过渡金属复合氧化物(b)中的锰元素相对于过渡金属元素的含量优选为25摩尔%以下,更优选为20摩尔%以下。通过使锰元素的含量为上述上限以下,能够降低非水电解质蓄电元件的初始电阻等。另一方面,锂过渡金属复合氧化物(b)中的锰元素相对于过渡金属元素的含量优选为5摩尔%以上,更优选为10摩尔%以上,进一步优选为15摩尔%以上。锂过渡金属复合氧化物(b)中的锰元素相对于过渡金属元素的含量可以设为上述任意的下限以上和上述任意的上限以下。

[0056] 锂过渡金属复合氧化物(b)中的镍元素相对于过渡金属元素的含量优选为40摩尔%~70摩尔%,更优选为45摩尔%~60摩尔%,进一步优选为50摩尔%以上且小于60摩尔%,有时更进一步优选为55摩尔%以下。通过使镍元素的含量为上述范围内,能够进一步降低非水电解质蓄电元件的初始电阻,能够进一步抑制充放电循环后的电阻增加等。在一个优选的方式中,锂过渡金属复合氧化物(b)中的镍元素相对于过渡金属元素的含量C_{Ni}比锰元素的含量C_{Mn}大。由此,可以更适当地抑制非水电解质蓄电元件的充放电循环后的电阻增加。例如,C_{Ni}与C_{Mn}的关系优选满足$1.0<C_{Ni}/C_{Mn}\leq3.5$,更优选满足$1.2\leq C_{Ni}/C_{Mn}<3.0$,进一步优选满足$1.5\leq C_{Ni}/C_{Mn}\leq2.5$。$C_{Ni}$优选比$C_{Mn}$大20摩尔%以上。另外,$C_{Ni}$减$C_{Mn}$所得的值优选为35摩尔%以下,更优选为30摩尔%以下,进一步优选为25摩尔%以下。

[0057] 锂过渡金属复合氧化物(a)优选进一步包含钴元素。在一个优选的方式中,锂过渡金属复合氧化物(b)中的钴元素相对于过渡金属元素的含量C_{Co}比锰元素的含量C_{Mn}大。由此,可以更适当地抑制非水电解质蓄电元件的充放电循环后的电阻增加。例如,C_{Co}与C_{Mn}的关系优选满足$1.0<C_{Co}/C_{Mn}<3.0$,更优选满足$1.0<C_{Co}/C_{Mn}\leq2.5$,进一步优选满足$1.1\leq C_{Co}/C_{Mn}\leq2.0$。$C_{Co}$优选比$C_{Mn}$大10摩尔%以上。另外,$C_{Co}$减$C_{Mn}$所得的值优选为30摩尔%以下,更优选为20摩尔%以下,进一步优选为15摩尔%以下。另外,锂过渡金属复合氧化物(b)还可以进一步包含除镍元素、锰元素和钴元素以外的其他过渡金属元素以及除锂元素以外的典型金属元素(例如铝元素等)。锂过渡金属复合氧化物(b)中的钴元素相对于过渡金属元素的含量,镍元素、锰元素和钴元素的合计相对于过渡金属元素的含量,以及镍元素、锰元素和钴元素的合计相对于除锂元素以外的金属元素含量,可以设为与锂过渡金属复合氧化

物(a)中的它们的含量同样的范围。

[0058] 作为锂过渡金属复合氧化物,也可以是下述式1所表示的化合物。

[0059] $Li_{1+\alpha}Me_{1-\alpha}O_2$ ・・・1

[0060] 式1中,Me是包含Ni和Mn的过渡金属元素。$0 \leqslant \alpha < 1$。

[0061] 式1中的α可以为0～0.5,也可以为0～0.3,还可以为0～0.1。Me除Ni和Mn以外,优选进一步包含Co。Ni、Mn、Co等相对于Me的各自的含量(组成比)可以采用上述的锂过渡金属复合氧化物(a)和锂过渡金属复合氧化物(b)中的各过渡金属元素的适当的含量的值。Me可以进一步含有除Mn、Ni和Co以外的过渡金属元素。

[0062] 应予说明,锂过渡金属复合氧化物的组成比是通过充放电前或下面的方法达到完全放电状态时的组成比。首先,将非水电解质蓄电元件以0.05C的放电电流进行恒定电流放电至通常使用时的下限电压。拆开该状态的非水电解质蓄电元件,取出正极,以金属Li为对电极组装半电池,以每1克正极活性物质当中为10mA的放电电流,进行恒定电流放电至正极电位为3.0V vs.Li/Li^+,将正极调整至完全放电状态。再次拆开取出正极。使用碳酸二甲酯,将附着于取出的正极的成分(电解质等)充分洗净,在室温下进行24小时减压干燥后,采取正极活性物质的锂过渡金属复合氧化物。将采取的锂过渡金属复合氧化物供给于测定。从非水电解质蓄电元件的拆开到测定用的锂过渡金属复合氧化物的采取的操作是在露点－60℃以下的氩气氛中进行的。

[0063] 锂过渡金属复合氧化物的表面可以被其他材料被覆。作为被覆表面的其他材料,可以举出包含铝元素、钨元素、硼素元素等的化合物。

[0064] 正极活性物质层中的锂过渡金属复合氧化物的含量优选为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%。通过使锂过渡金属复合氧化物的含量为上述范围,既能兼顾正极活性物质层的高能量密度化和制造性,又能降低初始电阻等。

[0065] 正极活性物质还可以进一步包含除锂过渡金属复合氧化物以外的其他正极活性物质。作为其他正极活性物质,可以使用以往公知的各种正极活性物质。其中,锂过渡金属复合氧化物相对于正极活性物质层所含的全部的正极活性物质的含量优选为90质量%以上,更优选为99质量%以上。这样,由于主要使用锂过渡金属复合氧化物作为正极活性物质,从而能够进一步降低初始电阻等。

[0066] 正极活性物质层中的全部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%。通过将全部正极活性物质的含量设为上述范围,能够兼顾正极活性物质层的高能量密度化和制造性。

[0067] 正极活性物质一般为颗粒(粉末)。正极活性物质的平均粒径例如优选为0.1μm～20μm。通过使正极活性物质的平均粒径为上述下限以上,易于正极活性物质的制造或操作。通过使正极活性物质的平均粒径为上述上限以下,从而提高正极活性物质层的电传导性。应予说明,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。

[0068] 为了得到规定粒径的粉末,可使用粉碎机、分级机等。作为粉碎方法,例如,可以举出使用研钵、球磨机、砂磨机、振动球磨机、行星式球磨机、喷射磨机、反向喷射磨机、旋转气流型喷射磨机或筛子等的方法。粉碎时也可以与水或己烷等有机溶剂共存的湿式粉碎。作

为分级方法,可以使用筛子、风力分级机等,但根据需要使用干式、湿式均可。

[0069] 导电剂只要是具有导电性的材料即可,没有特别限定。作为这样的导电剂,可以举出例如碳材料、金属、导电性陶瓷等。作为碳材料,可以举出石墨、非石墨质碳、石墨烯系碳等。作为非石墨质碳,可以举出碳纳米纤维、沥青系碳纤维、炭黑等。作为炭黑,可以举出炉法炭黑、乙炔黑、科琴黑等。作为石墨烯系碳,可以举出石墨烯、碳纳米管(CNT)、富勒烯等。作为导电剂的形状,可以举出粉末状、纤维状等。作为导电剂,可以单独使用这些材料的一种,也可以混合两种以上使用。另外,也可以将这些材料复合使用。例如,也可以使用将炭黑与CNT复合得到的材料。这些之中,从电传导性和涂布性的观点考虑,优选炭黑,其中优选乙炔黑。

[0070] 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%。通过将导电剂的含量设为上述范围,能够提高二次电池的能量密度。

[0071] 作为粘合剂,例如可以举出氟树脂(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、丁苯橡胶(SBR)、氟橡胶等弹性体;多糖类高分子等。

[0072] 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2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。

[0073] 作为增稠剂,例如可以举出羧甲基纤维素(CMC)、甲基纤维素等多糖高分子。增稠剂在具有与锂等反应的官能团的情况下,可以预先通过甲基化等来使该官能基失活。

[0074] 填料没有特别限定。作为填料,可以举出聚丙烯、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、氧化镁和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它们的人造物。

[0075] 正极活性物质层中还可含有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。

[0076] 作为正极活性物质层的单位面积的质量,优选为4mg/cm^2～12mg/cm^2,更优选为5mg/cm^2～8mg/cm^2。在具备正极活性物质层的单位面积的质量为上述范围内的正极的非水电解质蓄电元件中,可以更好地发挥上述效果。“正极活性物质层的单位面积的质量”是指一个正极活性物质层的单位面积的质量。例如,在正极具有正极基材并在该正极基材的两面分别设置有正极活性物质层的情况下,“正极活性物质层的单位面积的质量”是一个面的正极活性物质层的单位面积当中的质量。

[0077] (负极)

[0078] 负极具有负极基材以及在该负极基材上直接或经由中间层配置的负极活性物质层。中间层的构成没有特别限定,可以从例如上述正极中例示的构成中选择。

[0079] 负极基材具有导电性。作为负极基材的材质,可以使用铜、镍、不锈钢、镀镍钢等金属或它们的合金、碳材料等。其中优选铜或铜合金。作为负极基材,可以举出箔、蒸镀膜、网、多孔材料等,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,可以举出轧制铜箔、电解铜箔等。

[0080] 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。通过将负极基材的平均厚度设为上述范围,既能提高负极基材的强度,又能提高二次电池的单位体积的能量密度。

[0081] 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中例示的材料中选择。

[0082] 负极活性物质层还可以含有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负极活性物质、导电剂、粘合剂、增稠剂、填料以外的成分。

[0083] 负极活性物质包含实心石墨。由于负极活性物质包含实心石墨,能够抑制充放电循环后的电阻增加。在上述的SEM图像中观测到的实心石墨的剖面中,粒子内的空隙相对于粒子整体的面积的面积率(空隙率)为2%以下,更优选为1%以下,进一步优选为0.5%以下。在一些方式中,实心石墨的上述面积率(空隙率)为0.3%以下,也可以为0.1%以下。该面积率(空隙率)的下限可以为0%。在一些方式中,实心石墨的上述面积率(空隙率)可以为0.03%以上,也可以为0.3%以上。

[0084] 实心石墨可以为天然石墨,也可以为人造石墨,优选为天然石墨。通过使实心石墨为天然石墨(实心天然石墨),能够进一步降低非水电解质蓄电元件的初始电阻,进一步抑制充放电循环后的电阻增加等。

[0085] 天然石墨是从自然资源中提取的石墨的总称。实心天然石墨的形状没有特别限定,可以举出鳞片状石墨、块状石墨(鳞状石墨)、土状石墨等。实心天然石墨也可以是将鳞片状天然石墨等球化得到的球化天然石墨粒子。天然石墨也可以是在充放电前或者放电状态下测定的使用CuKα射线的X射线衍射图案中,衍射角2θ为40°～50°的范围内出现四个峰的物质。认为这四个峰是来自六方晶系结构的两个峰以及来自菱面体晶系结构的两个峰。在人造石墨的情况下,通常认为仅出现两个来自六方晶系结构的峰。在X射线衍射图案中,来自(012)面的峰强度相对于来自(100)面的峰强度的比((012)/(100))优选为0.3以上,进一步优选为0.4以上。上述峰强度的比((012)/(100))优选为0.6以下。这里,(100)面来自六方晶系结构,(012)面来自菱面体晶系结构。

[0086] 作为实心石墨的平均粒径,优选为1μm～25μm,更优选为4μm～20μm,进一步优选为5μm～15μm。实心石墨的平均粒径的下限有时更进一步优选6μm、7μm、8μm或9μm。通过使实心石墨的平均粒径为上述范围,能够提高非水电解质蓄电元件的充放电性能。特别地,当实心石墨的平均粒径为上述下限以上时,实心石墨与负极基材的接触性以及实心石墨的粒子间的接触性提高,其结果,进一步抑制充放电循环后的电阻增加,另外,生产性等也提高。为了得到规定粒径的实心石墨,可以使用粉碎机、分级机等。粉碎方法和分级方法例如可以从上述正极例示的方法中选择。

[0087] 实心石墨可以是表面具有气孔(细孔)的粒子。作为实心石墨的气孔度,优选为5%～20%,更优选为9%～15%。通过使实心石墨的气孔度为上述下限以上,能够确保足够的表面积,提高充放电性能。另一方面,通过使实心石墨的气孔度为上述上限以下,能够成为致密的粒子,能够提高能量密度等。“气孔度”是表示气孔(细孔)的比率的值,是通过BJH法测定的基于总细孔容积的值。具体而言,在可以准备负极制作前的实心石墨的情况下,将其

直接供给于总细孔容积的测定。在从组装后的非水电解质蓄电元件中准备的情况下,在测定上述的“粒子内的空隙相对于粒子整体的面积的面积率(空隙率)”的步骤中,从成为放电状态的负极中采取实心石墨,重复两次在碳酸二甲酯中浸渍5分钟的工序,充分除去非水电解质,将实心石墨在室温下进行24小时减压干燥后的石墨供给于总细孔容积的测定。根据得到的实心石墨的单位质量的细孔容积V与实心石墨的真密度D,通过下述式2求出气孔度(%)。

[0088] 气孔度(%)=V/{V+(1/D)}・・・2

[0089] 应予说明,在该气孔度中,在利用BJH法的总细孔容积的测定中,由于没有测量从外部封闭的粒子内的空隙的体积,因此是不同于在上述的SEM图像中观测到的实心石墨的剖面中,粒子内的空隙相对于粒子整体的面积的面积率(空隙率)的指标。

[0090] 负极活性物质层中的实心石墨的含量优选为60质量%~99质量%,更优选为90质量%~98质量%,有时进一步优选95质量%以上、97质量%以上或98质量%以上。通过使实心石墨的含量为上述范围,能够兼顾负极活性物质层的高能量密度化与制造性,并且能够进一步抑制充放电循环后的电阻增加。

[0091] 负极活性物质还可以包含除实心石墨以外的其他负极活性物质。作为其他负极活性物质,可以使用中空石墨(除实心石墨以外的石墨,并且在SEM图像中观测到的石墨的剖面中,粒子内的空隙相对于粒子整体的面积的面积率大于2%的石墨)以及其他以往公知的各种负极活性物质。其中,负极活性物质层所含的实心石墨占全部的负极活性物质的含量优选为90质量%以上,更优选为99质量%以上,也可以实质上为100质量%。这样,由于主要使用实心石墨作为负极活性物质,从而能够特别充分地抑制伴随充放电的负极活性物质的膨胀和收缩所引起的负极活性物质层的体积变化,进一步抑制充放电循环后的电阻增加。

[0092] 负极活性物质层中的全部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%。负极活性物质层中的全部负极活性物质的含量也可以为95质量%以上、97质量%以上或98质量%以上。通过使全部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。

[0093] 负极活性物质层中的粘合剂的含量优选为0.5质量%~10质量%,更优选为1质量%~6质量%。负极活性物质层中的粘合剂的含量也可以为3质量%以下、2质量%以下或1.5质量%以下(例如1.2质量%以下)。通过将负极活性物质层中的粘合剂的含量设为上述范围,能够稳定地保持负极活性物质。

[0094] 负极活性物质层中的增稠剂的含量,优选为0.3质量%~4质量%,更优选为0.5质量%~2质量%。

[0095] 作为单位面积负极活性物质层的质量,优选为2.5mg/cm^2~6mg/cm^2,更优选为3mg/cm^2~5mg/cm^2。在具备单位面积负极活性物质层的质量为上述范围内的正极的非水电解质蓄电元件中,可以更好地发挥上述效果。“单位面积负极活性物质层的质量”是指一个负极活性物质层的单位面积的质量。例如,在负极具有负极基材并在该负极基材的两面分别设置有负极活性物质层的情况下,“负极活性物质层的单位面积的质量”是一个面的负极活性物质层的单位面积当中的质量。

[0096] (隔离件)

[0097] 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

组成的隔离件、在基材层的一个或两个表面上形成含有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,可以举出织布、无纺布和多孔树脂膜等。在这些形状中,从强度的观点出发,优选多孔树脂膜,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,从隔绝功能的观点出发,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,优选聚酰亚胺、芳族聚酰胺等。作为隔离件的基材层,也可以使用由这些树脂复合而成的材料。

[0098] 耐热层中所含的耐热粒子,在1个气压的空气气氛中,从室温升温至500℃时的质量减少优选为5%以下,从室温升温至800℃的温度时的质量减少进一步优选为5%以下。作为质量减少在规定值以下的材料,可以举出无机化合物。作为无机化合物,例如可以举出氧化铁、氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化锆、氧化钙、氧化锶、氧化钡、氧化镁和铝硅酸盐等氧化物;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、钛酸钡等难溶性离子晶体。硅、金刚石等共价晶体。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。作为无机化合物,可以单独使用这些物质的单体或复合物,也可以混合两种以上使用。这些无机化合物中,从蓄电元件安全性的观点出发,优选氧化硅、氧化铝或铝硅酸盐。

[0099] 从强度的观点出发,隔离件的孔隙率优选为80体积%以下,从放电性能的观点出发,优选为20体积%以上。这里,“孔隙率”是指体积基准的值,使用水银孔隙计的测定值。

[0100] 作为隔离件,可以使用由聚合物和非水电解质组成的聚合物凝胶。作为聚合物,例如,可以举出聚丙烯腈、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚甲基丙烯酸甲酯、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚偏二氟乙烯等。使用聚合物凝胶,可以起到抑制漏液的效果。作为隔离件,可以将如上所述的多孔树脂膜或无纺布等与聚合物凝胶并用。

[0101] (非水电解质)

[0102] 作为非水电解质,可以从公知的非水电解质的中适当选择。非水电解质中也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。

[0103] 作为非水溶剂,可以从公知的非水溶剂的中适当选择。非水溶剂包括环状碳酸酯、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,可以使用将这些化合物所含的氢原子的一部分被卤素原子取代而得的溶剂。

[0104] 作为环状碳酸酯,可以举出碳酸亚乙酯(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)、氯代碳酸乙烯酯、氟化碳酸亚乙酯(FEC)、二氟化碳酸亚乙酯(DFEC)、碳酸苯乙烯、1—苯基亚乙烯基碳酸酯和1,2—二苯基亚乙烯基碳酸酯等。其中,优选EC。

[0105] 作为链状碳酸酯,可以举出碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二苯酯、碳酸三氟乙基甲基酯、碳酸二(三氟乙基)酯等。其中,优选EMC。

[0106] 作为非水溶剂,优选使用环状碳酸酯或链状碳酸酯,更优选将环状碳酸酯和链状碳酸酯并用。通过使用环状碳酸酯,能够促进电解质盐的解离,提高非水电解质的离子传导性。通过使用链状碳酸酯,可以控制非水电解质的粘度降低。当环状碳酸酯和链状碳酸酯并用时,环状碳酸酯与链状碳酸酯的体积比值(环状碳酸酯:链状碳酸酯),例如,优选为5:95～50:50的范围。

[0107] 作为电解质盐,通常可以从公知的锂盐中适当地选择使用。

[0108] 作为锂盐,可以举出$LiPF_6$、$LiPO_2F_2$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiN(SO_2F)_2$等无机锂盐,二(草酸)硼酸锂(LiBOB)、二氟草酸硼酸锂(LiFOB)、二氟双(草酸)磷酸盐(LiFOP)等草酸锂盐,$LiSO_3CF_3$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$、$LiC(SO_2CF_3)_3$、$LiC(SO_2C_2F_5)_3$等具有卤代烃基的锂盐。其中,优选无机锂盐,更优选$LiPF_6$。

[0109] 非水电解液中的电解质盐的含量,在20℃、1个气压下,优选为0.1mol/dm^3~2.5mol/dm^3,更优选为0.3mol/dm^3~2.0mol/dm^3,进一步优选为0.5mol/dm^3~1.7mol/dm^3,特别优选为0.7mol/dm^3~1.5mol/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率。

[0110] 非水电解液中,除非水溶剂和电解质盐以外,还可以含有添加剂。作为添加剂,例如可以举出联苯、烷基联苯、三联苯、三联苯的部分氢化物、环已基苯、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、邻环已基氟苯、对环已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、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、环已烷二甲酸酐;亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、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、硫酸乙烯酯、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、二苯硫醚、4,4’—双(2,2—二氧代—1,3,2—二氧硫杂戊烷)、4—甲基磺酰氧基甲基—2,2—二氧代—1,3,2—二氧硫杂戊烷、硫代苯甲醚、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等。这些添加剂可以单独使用一种,也可以混合使用两种以上。

[0111] 非水电解液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%~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%。通过使添加剂的含量为上述范围,能够使高温保存后的容量维持性能或循环性能提高,使安全性进一步提高。

[0112] 非水电解质中可以使用固体电解质,也可以将非水电解液和固体电解质并用。

[0113] 作为固体电解质,可以从具有锂离子传导性且在常温(例如15℃~25℃)下为固体的任意材料中选择。作为固体电解质,例如可以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。

[0114] 作为硫化物固体电解质,例如可以举出$Li_2S—P_2S_5$、$LiI—Li_2S—P_2S_5$、$Li_{10}Ge—P_2S_{12}$等。

[0115] 本实施方式的非水电解质蓄电元件的形状没有特别限定,可以举出例如圆筒型电池、方型电池、扁平型电池、硬币型电池、纽扣型电池等。

[0116] 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,该图也作为透视容器内部的图。将具有夹着隔离件卷绕的正极和负极的电极体2收纳于方型容器3。正极经由正极导线41与正极端子4电连接。负极经由负极导线51与负极端子5电连接。

[0117] ＜蓄电装置＞

[0118] 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)等的汽车用电源、个人计算机、通信终端等。在这种情况下,本发明的技术适用于蓄电单元所含的至少一个非水电解质蓄电元件即可。

[0119] 图2中表示将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进一步集合而成的蓄电装置30的一个例子。蓄电装置30也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)等。蓄电单元20或蓄电装置30还可以对具备一个以上的非水电解质蓄电元件的状态进行监控的状态监控装置(未图示)。

[0120] <非水电解质蓄电元件的制造方法>

[0121] 本实施方式的非水电解质蓄电元件的制造方法可以从公知的方法中适当选择。该制造方法包括:例如准备电极体、准备非水电解质、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、通过经由隔离件将正极和负极层叠或卷绕从而形成电极体。

[0122] 将非水电解质收纳至容器的方法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,将非水电解液从容器上形成的注入口注入,然后密封注入口即可。

[0123] <其他实施方式>

[0124] 应予说明,本发明的非水电解质蓄电元件不限于上述实施方式,在不脱离本发明的要旨的范围内可以进行各种变更。例如,可以在一个实施方式的构成中追加其他实施方式的构成,另外,可以将一个实施方式的构成的一部分替换为其他的实施方式的构成或者公知技术。进而,可以删除一个实施方式的构成的一部分。另外,可以在一个实施方式的构成中附加公知技术。

[0125] 上述实施方式中,对非水电解质蓄电元件用于可充放电的非水电解质二次电池(锂离子二次电池)的情况进行说明,但非水电解质蓄电元件的种类、形状、大小、容量等是任意。本发明还可以适用于各种二次电池。

[0126] 上述实施方式中,对将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,在正极或负极的活性物质层上形成无导电性的层的状态下,直接连接正极和负极。

[0127] 实施例

[0128] 以下,通过实施例对本发明进行进一步地具体说明。本发明不限于以下实施例。

[0129] [实施例1]

[0130] (正极的制作)

[0131] 使用作为正极活性物质的$LiNi_{0.50}CO_{0.35}Mn_{0.15}O_2$、作为导电剂的乙炔黑(AB)、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯(PVDF)和作为分散介质的N—甲基吡咯烷酮(NMP),制备正极合剂糊剂。应予说明,正极活性物质、AB和PVDF的质量比率设为90:3.5:5(以固体成分换算)。将正极合剂糊剂涂布在作为正极基材的铝箔两面,以使固体成分的涂布质量为7.0mg/cm^2,并干燥。然后进行辊压,得到正极。

[0132] (负极的制作)

[0133] 使用作为负极活性物质的实心天然石墨(空隙率0.45%、气孔度10.3%、平均粒径9.9μm)、作为粘合剂的丁苯橡胶(SBR)、作为增稠剂的羧甲基纤维素(CMC)以及作为分散介

质的水,制备负极合剂糊剂。应予说明,石墨、SBR和CMC的质量比率设为98:1:1(以固体成分换算)。将负极合剂糊剂涂布在作为负极基材的铜箔两面,以使固体成分的涂布质量为4.6mg/cm^2,并干燥。然后进行辊压,得到负极。

[0134] (非水电解液)

[0135] 在碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯以30:70的体积比率混合而成的溶剂中,以1.2mol/dm^3的浓度使$LiPF_6$溶解,得到非水电解液。

[0136] (隔离件)

[0137] 隔离件使用聚烯烃制的微多孔膜。

[0138] (非水电解质蓄电元件的组装)

[0139] 使用上述正极、负极和隔离件而得到卷绕型的电极体。将电极体收纳在容器中,注入非水电解液并封口,得到实施例1的非水电解质蓄电元件(二次电池)。

[0140] [比较例1、2和参考例1]

[0141] 使用表1中记载的正极活性物质和负极活性物质,除此之外,与实施例1同样地进行,得到比较例1、2以及参考例1的各非水电解质蓄电元件。应予说明,表1中的中空天然石墨使用空隙率3%、气孔度7.5%、平均粒径9.1μm的石墨。

[0142] [评价]

[0143] (1—1)初始充放电

[0144] 在以下条件下对得到的实施例1、比较例1、2以及参考例1的各非水电解质蓄电元件进行初始充放电。在25℃的恒温槽内,以充电电流1.0C、充电终止电压4.10V进行恒定电流充电,然后以4.10V进行恒定电压充电。充电的结束条件设为总充电时间达到3小时为止。然后,设置10分钟的休止期间。以放电电流1.0C、放电终止电压2.50V进行恒定电流放电。

[0145] (1—2)初始电阻

[0146] 对上述初始充放电后的各非水电解质蓄电元件,在25℃的恒温槽内,以充电电流1.0C进行恒定电流充电,使SOC为50%。在25℃的恒温槽内保存3小时以上后,分别在放电电流0.1C、0.2C或0.3C下进行30秒放电。在各放电结束后,以充电电流0.05C进行恒定电流充电,SOC为50%。绘制各放电中的放电电流与放电开始后第10秒的电压的关系,根据从3点图中得到的直线的倾斜求出初始电阻(直流电阻)。表1示出了使用相同的负极活性物质的非水电解质蓄电元件间的、以正极活性物质为$LiNi_{0.33}CO_{0.33}Mn_{0.33}O_2$的非水电解质蓄电元件的初始电阻作为基准(100%)的各非水电解质蓄电元件的初始电阻(相对值)。即,示出了实施例1的初始电阻的以比较例1的初始电阻为基准的相对值,参考例1的初始电阻的以比较例2的初始电阻为基准的相对值。

[0147] [表1]

[0148]

	正极活性物质	负极活性物质		初始电阻（相对值）(%)
	种类	种类	空隙率(%)	
实施例1	$LiNi_{0.50}Co_{0.35}Mn_{0.15}O_2$	实心天然石墨	0.45	91
比较例1	$LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$	实心天然石墨	0.45	100
参考例1	$LiNi_{0.50}Co_{0.35}Mn_{0.15}O_2$	中空天然石墨	3	90
比较例2	$LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$	中空天然石墨	3	100

[0149] 如表1所示可知,无论作为负极活性物质的石墨的种类如何,作为正极活性物质,在使用含有镍元素和锰元素、并且镍元素相对于过渡金属元素的含量为40摩尔%以上或锰元素的含量为30摩尔%以下的锂过渡金属复合氧化物的情况下,非水电解质蓄电元件的初始电阻低。

[0150] [实施例2]

[0151] (正极的制作)

[0152] 使用作为正极活性物质的$LiNi_{0.50}CO_{0.35}Mn_{0.15}O_2$、作为导电剂的乙炔黑(AB)、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯(PVDF)和作为分散介质的N—甲基吡咯烷酮(NMP),制备正极合剂糊剂。应予说明,正极活性物质、AB和PVDF的质量比率设为90:3.5:3.5(以固体成分换算)。在作为正极基材的铝箔的两面涂覆正极合剂浆料,并干燥。然后进行辊压,得到正极。

[0153] (负极的制作)

[0154] 使用作为负极活性物质的实心天然石墨(空隙率0.45%、气孔度10.3%、平均粒径9.9μm)、作为粘合剂的丁苯橡胶(SBR)、作为增稠剂的羧甲基纤维素(CMC)和作为分散介质的水,制备负极合剂糊剂。应予说明,石墨、SBR和CMC的质量比率设为98:1:1(以固体成分换算)。在作为负极基材的铜箔的两面涂覆负极合剂浆料,并干燥。然后进行辊压,得到负极。

[0155] (非水电解液)

[0156] 在碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯以30:70的体积比率混合而成的溶剂中,以1.2mol/dm^3的浓度使$LiPF_6$溶解,得到非水电解液。

[0157] (隔离件)

[0158] 隔离件使用聚烯烃制的微多孔膜。

[0159] (非水电解质蓄电元件的组装)

[0160] 使用上述正极、负极和隔离件而得到卷绕型的电极体。将电极体收纳在容器中,注入非水电解液并封口,得到实施例2的非水电解质蓄电元件(二次电池)。

[0161] [比较例3～5]

[0162] 使用表2中记载的正极活性物质和负极活性物质,除此之外,与实施例2同样地进行,得到比较例3～5的各非水电解质蓄电元件。应予说明,表2中的中空天然石墨使用空隙率3%、气孔度7.5%、平均粒径9.1μm的石墨。

[0163] [评价]

[0164] (2—1)初始充放电

[0165] 对得到的实施例2和比较例3～5的各非水电解质蓄电元件按照与上述(1－1)同样的步骤进行初始充放电。将此时的放电电量作为初始放电容量。

[0166] (2－2)初始电阻

[0167] 对上述初始充放电后的各非水电解质蓄电元件按照与上述(1－2)同样的步骤测定初始电阻(直流电阻)。

[0168] (2－3)充放电循环试验

[0169] 接下来,进行以下的充放电循环试验。在60℃的恒温槽内,以充电电流8C对初始放电容量的80％的电量进行恒定电流充电,并将非水电解质蓄电元件调整为SOC80％。然后,不设置休止期间,在放电电流8C下对初始放电容量的60％的电量进行恒定电流放电,将非水电解质蓄电元件调整至SOC20％。接下来,不设置休止期间,对初始放电容量的60％的电量进行定电流充电,将非水电解质蓄电元件调整至SOC80％。然后,不设置休止期间,在放电电流8C下对初始放电容量的60％的电量进行恒定电流放电,将非水电解质蓄电元件调整至SOC20％。反复实施该充放电,使60℃下的从最初的充电开始达到2000小时。

[0170] (2－4)充放电循环后的电阻增加抑制率

[0171] 然后按照与上述(1－2)同样的步骤测定充放电循环试验后的各非水电解质蓄电元件的电阻,作为充放电循环后的电阻。根据初始电阻和充放电循环后的电阻求出各非水电解质蓄电元件的电阻增加率(％),求出实施例2和比较例4的各非水电解质蓄电元件中的电阻增加抑制率(％)。电阻增加抑制率(％)是通过下述式3求出的值。

[0172] 电阻增加抑制率(％)＝{(x－y)/x}×100・・・3

[0173] 式3中,x是负极活性物质为中空石墨的非水电解质蓄电元件X(比较例3或比较例5)的电阻增加率。y是只有负极活性物质为实心石墨这点与非水电解质蓄电元件X不同的非水电解质蓄电元件Y(实施例2或比较例4)的电阻增加率。例如当求出实施例2的非水电解质蓄电元件中的电阻增加抑制率(％)时,非水电解质蓄电元件X为比较例3的非水电解质蓄电元件,非水电解质蓄电元件Y为实施例2的非水电解质蓄电元件。

[0174] 将求出的实施例2和比较例4的各非水电解质蓄电元件的电阻增加抑制率(％)示于表2。

[0175] [表2]

[0176]

	正极活性物质	负极活性物质		电阻增加抑制率(％)
	种类	种类	空隙率(％)	
实施例2	$LiNi_{0.50}Co_{0.35}Mn_{0.15}O_2$	实心天然石墨	0.45	17.6
比较例3	$LiNi_{0.50}Co_{0.35}Mn_{0.15}O_2$	中空天然石墨	3	－
比较例4	$LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$	中空天然石墨	0.45	-5.0
比较例5	$LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$	中空天然石墨	3	－

[0177] 如表2所示,根据实施例2与比较例3的对比可知,作为正极活性物质,在使用含有镍元素和锰元素、并且镍元素相对于过渡金属元素的含量为40摩尔％以上或锰元素的含量

为30摩尔%以下的锂过渡金属复合氧化物的情况下,由于使用实心石墨作为负极活性物质,从而能够抑制充放电循环后的电阻增加。另一方面,根据比较例4与比较例5的对比可知,在使用并非含有镍元素和锰元素且镍元素相对于过渡金属元素的含量为40摩尔%以上或锰元素的含量为30摩尔%以下的锂过渡金属复合氧化物的正极活性物质的情况下,没有产生由于使用实心石墨作为负极活性物质而带来的充放电循环后的电阻增加的抑制效果。

[0178] [实施例3]

[0179] (正极的制作)

[0180] 使用作为正极活性物质的$LiNi_{0.45}CO_{0.35}Mn_{0.20}O_2$、作为导电剂的乙炔黑(AB)、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯(PVDF)和作为分散介质的N—甲基吡咯烷酮(NMP),制备正极合剂糊剂。应予说明,正极活性物质、AB和PVDF的质量比率设为90:3.5:5(以固体成分换算)。将正极合剂糊剂涂布在作为正极基材的铝箔两面,以使固体成分的涂布质量为7.1mg/cm^2,并干燥。然后进行辊压,得到正极。

[0181] (负极的制作)

[0182] 使用作为负极活性物质的实心天然石墨(空隙率0.45%、气孔度10.3%、平均粒径9.9μm)、作为粘合剂的丁苯橡胶(SBR)、作为增稠剂的羧甲基纤维素(CMC)和作为分散介质的水,制备负极合剂糊剂。应予说明,石墨、SBR和CMC的质量比率设为98:1:1(以固体成分换算)。将负极合剂糊剂涂布在作为负极基材的铜箔两面,以使固体成分的涂布质量为4.0mg/cm^2,并干燥。然后进行辊压,得到负极。

[0183] (非水电解液)

[0184] 在碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯以30:70的体积比率混合而成的溶剂中,以1.2mol/dm^3的浓度使$LiPF_6$溶解,得到非水电解液。

[0185] (隔离件)

[0186] 隔离件使用聚烯烃制的微多孔膜。

[0187] (非水电解质蓄电元件的组装)

[0188] 使用上述正极、负极和隔离件而得到卷绕型的电极体。将电极体收纳在容器中,注入非水电解液并封口,得到实施例3的非水电解质蓄电元件(二次电池)。

[0189] [比较例6]

[0190] 使用表3中记载的负极活性物质,除此之外,与实施例3同样地进行,得到比较例6的非水电解质蓄电元件。应予说明,表3中的中空天然石墨使用空隙率3%、气孔度7.5%、平均粒径9.1μm的石墨。

[0191] [评价]

[0192] 按照与上述(2—1)~(2—4)同样的步骤,求出实施例3和比较例6的各非水电解质蓄电元件中的充放电循环后的电阻增加率(%),求出实施例3的非水电解质蓄电元件中的电阻增加抑制率(%)。将求出的实施例3的电阻增加抑制率(%)示于表3。

[0193] [表3]

[0194]

	正极活性物质	负极活性物质		电阻增加抑制率(%)
	种类	种类	空隙率(%)	
实施例3	$LiNi_{0.45}Co_{0.35}Mn_{0.20}O_2$	实心天然石墨	0.45	18.1
比较例6	$LiNi_{0.45}Co_{0.35}Mn_{0.20}O_2$	中空天然石墨	3	-

[0195] 如表3所示可知,即使在实施例3的非水电解质蓄电元件中,也与上述实施例2的非水电解质蓄电元件同样地能够抑制充放电循环后的电阻增加。

[0196] [实施例4]

[0197] (正极的制作)

[0198] 使用作为正极活性物质的$LiNi_{0.45}CO_{0.35}Mn_{0.20}O_2$、作为导电剂的乙炔黑(AB)、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯(PVDF)和作为分散介质的N—甲基吡咯烷酮(NMP),制备正极合剂糊剂。应予说明,正极活性物质、AB和PVDF的质量比率设为90:3.5:5(以固体成分换算)。将正极合剂糊剂涂布在作为正极基材的铝箔两面,以使固体成分的涂布质量为6.6mg/cm^2,并干燥。然后进行辊压,得到正极。

[0199] (负极的制作)

[0200] 使用作为负极活性物质的实心天然石墨(空隙率0.03%、平均粒径9.9μm)、作为粘合剂的丁苯橡胶(SBR)、作为增稠剂的羧甲基纤维素(CMC)和作为分散介质的水,制备负极合剂糊剂。应予说明,石墨、SBR和CMC的质量比率设为98:1:1(以固体成分换算)。将负极合剂糊剂涂布在作为负极基材的铜箔两面,以使固体成分的涂布质量为4.2mg/cm^2,并干燥。然后进行辊压,得到负极。

[0201] (非水电解液)

[0202] 在碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯以30:70的体积比率混合而成的溶剂中,以1.2mol/dm^3的浓度使$LiPF_6$溶解,得到非水电解液。

[0203] (隔离件)

[0204] 隔离件使用聚烯烃制的微多孔膜。

[0205] (非水电解质蓄电元件的组装)

[0206] 使用上述正极、负极和隔离件而得到卷绕型的电极体。将电极体收纳在容器中,注入非水电解液并封口,得到实施例4的非水电解质蓄电元件(二次电池)。

[0207] [比较例7~9]

[0208] 使用表4中记载的正极活性物质和负极活性物质,除此之外,与实施例4同样地进行,得到比较例7~9的各非水电解质蓄电元件。应予说明,表4中的中空石墨使用空隙率3%、气孔度7.5%、平均粒径9.1μm的石墨。

[0209] [评价]

[0210] (3—1)初始充放电

[0211] 对得到的实施例4和比较例7~9的各非水电解质蓄电元件按照与上述(1—1)同样的步骤进行初始充放电。将此时的放电电量作为初始放电容量。

[0212] (3—2)初始电阻

[0213] 对上述初始充放电后的各非水电解质蓄电元件按照与上述(1—2)同样的步骤测定初始电阻(直流电阻)。

[0214] (3—3)充放电循环试验

[0215] 接下来,进行以下的充放电循环试验。在55℃的恒温槽内,以充电电流8C对初始放电容量的85%的电量进行恒定电流充电,并将非水电解质蓄电元件调整为SOC85%。然后,不设置休止期间,在放电电流8C下对初始放电容量的70%的电量进行恒定电流放电,将非水电解质蓄电元件调整至SOC15%。接下来,不设置休止期间,对初始放电容量的70%的电量进行定电流充电,将非水电解质蓄电元件调整至SOC85%。然后,不设置休止期间,在放电电流8C下对初始放电容量的70%的电量进行恒定电流放电,将非水电解质蓄电元件调整至SOC15%。将55℃下的最初的充放电设为第1个循环。实施该充放电1430个循环。

[0216] (3—4)充放电循环后的电阻增加抑制率

[0217] 然后,按照与上述(2—4)同样的步骤,求出实施例4和比较例7~9的各非水电解质蓄电元件中的充放电循环后的电阻增加率(%),求出实施例4和比较例8的各非水电解质蓄电元件中的电阻增加抑制率(%)。将求出的实施例4和比较例7~9的各非水电解质蓄电元件的电阻增加率(%)、以及实施例4和比较例8的各非水电解质蓄电元件的电阻增加抑制率(%)示于表4。

[0218] [表4]

[0219]

	正极活性物质	负极活性物质		电阻增加率(%)	电阻增加抑制率(%)
	种类	种类	空隙率(%)		
实施例4	$LiNi_{0.45}Co_{0.35}Mn_{0.20}O_2$	实心天然石墨	0.03	1.9	62.9
比较例7	$LiNi_{0.45}Co_{0.35}Mn_{0.20}O_2$	中空天然石墨	3	5.1	-
比较例8	$LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$	实心天然石墨	0.03	5.0	17.4
比较例9	$LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$	中空天然石墨	3	6.1	-

[0220] 如表4所示可知,即使在实施例4的非水电解质蓄电元件中,也与上述实施例2、3的各非水电解质蓄电元件同样地能够抑制充放电循环后的电阻增加。应予说明,与表2、3的实施例和比较例中的充放电循环试验相比可知,表4的实施例和比较例中的充放电循环试验中,充放电间的SOC的差较大,当在这种比较严苛的条件下的充放电循环时,显著地产生了由于使用实心石墨作为负极活性物质而带来的充放电循环后的电阻增加的抑制效果。

[0221] [参考例2~4]

[0222] (负极的制作)

[0223] 使用作为负极活性物质的实心天然石墨、作为粘合剂的丁苯橡胶(SBR)、作为增稠剂的羧甲基纤维素(CMC)和作为分散介质的水,制备负极合剂糊剂。应予说明,石墨、SBR和CMC的质量比率设为98:1:1(以固体成分换算)。在作为负极基材的铜箔的表面涂布负极合剂浆料,并干燥。然后进行辊压,得到在负极基材的单面层叠有负极活性物质层的负极。应予说明,使用具有表5记载的平均粒径的各种实心天然石墨,制作参考例2~4的负极。

[0224] [评价]

[0225] (4—1)峰强度

[0226] 按照以下要领对制作的参考例2～4的各负极,依据JIS-Z-0237(2009)测定负极基材与负极活性物质层之间的峰强度。将各负极切出长度4.0cm×宽度3.0cm后,使负极基材侧朝下,用双面胶带(3M公司制“ST416－P”)粘贴固定在测量台上。将剥离胶带(3M公司制“Scotch Mending Tape”)粘贴在与固定面相反侧的负极活性物质层面上,使用载荷测定器(Imada株式会社制的“测力计ZTS－20N”)测定以剥离角度180度、拉伸速度100mm/min剥离负极活性物质层时的剥离强度。将测定结果示于表5。

[0227] [表5]

[0228]

	负极活性物质		剥离强度(gf)
	种类	平均粒径(μm)	
参考例2	实心天然石墨	7.3	59.6
参考例3	实心天然石墨	8.1	78.3
参考例4	实心天然石墨	9.7	180.5

[0229] 如表5所示,实心天然石墨的平均粒径越大,剥离强度越高。由此认为,通过使用平均粒径大的实心石墨,有进一步抑制充放电循环后的电阻增加的趋势。

[0230] 工业上的可利用性

[0231] 本发明适合用作个人计算机、通信终端等电子设备、作为动车等电源使用的非水电解质蓄电元件等。

[0232] 符号说明

[0233] 1 非水电解质蓄电元件

[0234] 2 电极体

[0235] 3 容器

[0236] 4正极端子

[0237] 41正极导线

[0238] 5负极端子

[0239] 51负极导线

[0240] 20蓄电单元

[0241] 30蓄电装置

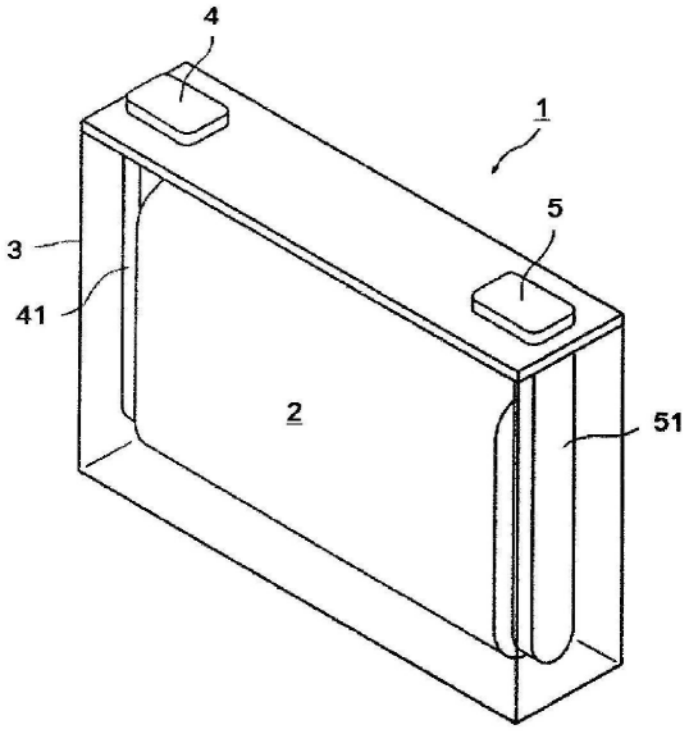


图1

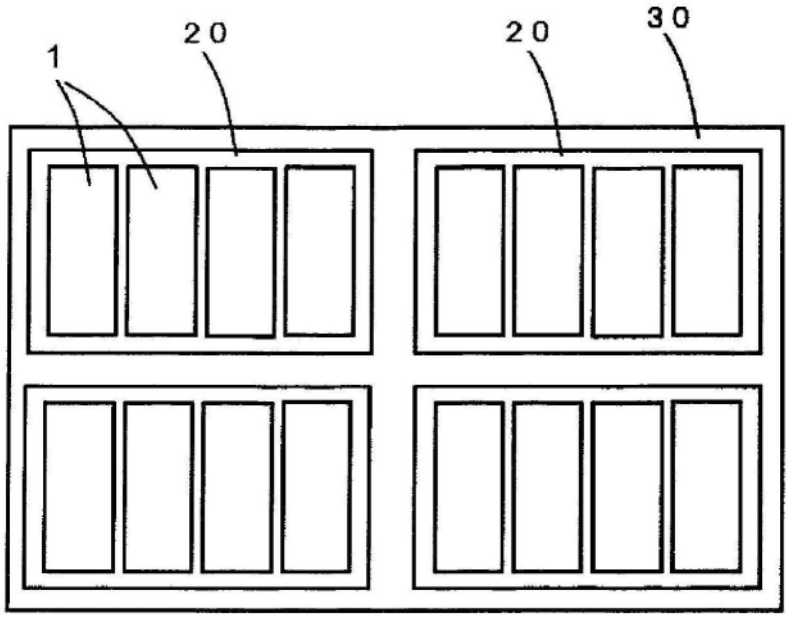


图2