



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108604504 B

(45)授权公告日 2019.09.10

(21)申请号 201780007172.3

村上公也 冈田宣宏

(22)申请日 2017.01.20

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108604504 A

代理人 庞东成 李洋

(43)申请公布日 2018.09.28

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

2016-010895 2016.01.22 JP

H01G 11/46(2006.01)

2016-155917 2016.08.08 JP

H01G 11/06(2006.01)

2016-155562 2016.08.08 JP

H01M 4/1393(2006.01)

2016-192692 2016.09.30 JP

H01M 10/052(2006.01)

2016-192605 2016.09.30 JP

H01M 10/0567(2006.01)

H01M 10/0585(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.07.18

(56)对比文件

JP 2008177263 A, 2008.07.31,

WO 2011058748 A1, 2011.05.19,

WO 2016006632 A1, 2016.01.14,

US 2012094177 A1, 2012.04.19,

EP 2219247 A1, 2010.08.18,

JP 2008181830 A, 2008.08.07,

JP 3010781 B2, 2000.02.21,

US 2006194114 A1, 2006.08.31,

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2017/002031 2017.01.20

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2017/126697 JA 2017.07.27

(73)专利权人 旭化成株式会社

地址 日本东京都

审查员 王浩

权利要求书3页 说明书67页 附图1页

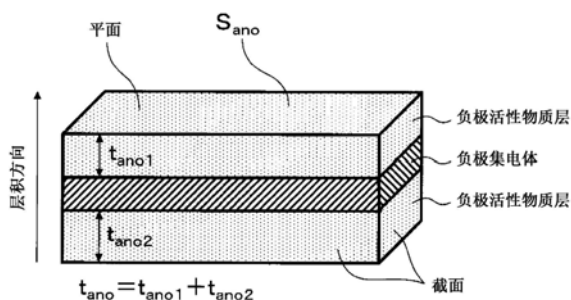
(72)发明人 上城武司 楠坂启太 梅津和照

(54)发明名称

非水系锂型蓄电元件

(57)摘要

非水系锂型蓄电元件具备正极、负极、隔板以及包含锂离子的非水系电解液,该负极具有负极集电体和设置于该负极集电体的单面或双面上的包含负极活性物质的负极活性物质层,该正极具有正极集电体和设置于该正极集电体的单面或双面上的包含正极活性物质的正极活性物质层,并且,在该正极活性物质层的固体⁷Li-NMR光谱中,将通过反复等待时间为10秒的测定而得到的-40ppm~40ppm的峰面积设为a,将通过反复等待时间为3,000秒的测定而得到的-40ppm~40ppm的峰面积设为b时,满足 $1.04 \leq b/a \leq 5.56$ 。



1. 一种非水系锂型蓄电元件, 其为具备正极、负极、隔板以及包含锂离子的非水系电解液的非水系锂型蓄电元件,

该负极具有负极集电体和设置于该负极集电体的单面或双面上的包含负极活性物质的负极活性物质层,

该正极具有正极集电体和设置于该正极集电体的单面或双面上的包含正极活性物质的正极活性物质层,

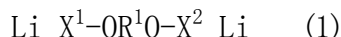
在该正极活性物质层的固体 ^7Li -NMR光谱中, 将通过反复等待时间为10秒的测定而得到的-40ppm~40ppm的峰面积设为a, 将通过反复等待时间为3,000秒的测定而得到的-40ppm~40ppm的峰面积设为b时, 满足 $1.04 \leq b/a \leq 5.56$,

所述正极含有所述正极活性物质以外的锂化合物, 并且, 所述锂化合物为选自碳酸锂、氧化锂、氢氧化锂、氟化锂、氯化锂、溴化锂、碘化锂、氮化锂、草酸锂以及乙酸锂组成的组中的至少一种。

2. 如权利要求1所述的非水系锂型蓄电元件, 其中, 关于所述正极活性物质层的固体 ^7Li -NMR光谱, 由-40ppm~40ppm的峰面积计算出的所述正极中的锂量相对于所述正极活性物质层的每单位质量为1mmol/g以上30mmol/g以下。

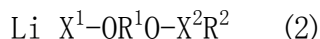
3. 如权利要求2所述的非水系锂型蓄电元件, 其中, 所述正极含有相对于所述正极物质层的每单位质量为 $1.60 \times 10^{-4} \text{mol/g} \sim 300 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 的选自由下述式(1)~(3)所示的化合物组成的组中的至少一种,

【化1】



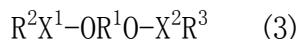
式(1)中, R^1 是碳原子数为1~4的亚烷基、或碳原子数为1~4的卤代亚烷基, X^1 和 X^2 各自独立地为 $-(\text{COO})_n$, 此处, n 为0或1,

【化2】



式(2)中, R^1 是碳原子数为1~4的亚烷基、或碳原子数为1~4的卤代亚烷基, R^2 是氢、碳原子数为1~10的烷基、碳原子数为1~10的单羟基烷基或多羟基烷基、碳原子数为2~10的链烯基、碳原子数为2~10的单羟基链烯基或多羟基链烯基、碳原子数为3~6的环烷基、或芳基, X^1 和 X^2 各自独立地为 $-(\text{COO})_n$, 此处, n 为0或1,

【化3】



式(3)中, R^1 是碳原子数为1~4的亚烷基、或碳原子数为1~4的卤代亚烷基, R^2 和 R^3 各自独立地为氢、碳原子数为1~10的烷基、碳原子数为1~10的单羟基烷基或多羟基烷基、碳原子数为2~10的链烯基、碳原子数为2~10的单羟基链烯基或多羟基链烯基、碳原子数为3~6的环烷基、或芳基, X^1 和 X^2 各自独立地为 $-(\text{COO})_n$, 此处, n 为0或1。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的非水系锂型蓄电元件, 其中, 所述锂化合物的平均粒径 X_1 为0.1 μm 以上10 μm 以下。

5. 如权利要求4所述的非水系锂型蓄电元件, 其中, 将所述正极活性物质的平均粒径设为 Y_1 时, 满足 $2\mu\text{m} \leq Y_1 \leq 20\mu\text{m}$ 并且 $X_1 < Y_1$, 进而, 以所述正极活性物质层的总质量为基准, 所述正极中的所述锂化合物的含有比例为1质量%以上50质量%以下。

6. 如权利要求1~3中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,以所述正极活性物质层的总质量为基准,所述正极中的所述锂化合物的含有比例为1质量%以上20质量%以下。

7. 如权利要求1~3中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,所述锂化合物为选自碳酸锂、氧化锂以及氢氧化锂组成的组中的至少一种。

8. 如权利要求1~3中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,所述负极活性物质层截面通过SEM得到的空隙的平均重心间距离为 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下。

9. 如权利要求8所述的非水系锂型蓄电元件,其中,将所述空隙的平均重心间距离设为 r_p ,将所述负极活性物质的平均粒径设为 r_a 时, r_p/r_a 为0.10以上1.10以下。

10. 如权利要求1~3中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,

所述负极活性物质包含石墨系碳材料,

所述负极活性物质层吸收锂离子,并且,

关于所述负极活性物质层的固体 ^7Li -NMR光谱,在 -10ppm ~ 35ppm 的光谱范围中,在 4ppm ~ 30ppm 之间具有峰的最大值,并且由 4ppm ~ 30ppm 的峰面积计算出的锂量相对于所述负极活性物质层的每单位质量为 0.10mmol/g 以上 10.0mmol/g 以下。

11. 如权利要求1~3中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,所述负极活性物质层的每单位体积的BET比表面积为 $1\text{m}^2/\text{cc}$ 以上 $50\text{m}^2/\text{cc}$ 以下。

12. 如权利要求1~3中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,所述负极活性物质层的平均细孔径为 2nm 以上 20nm 以下。

13. 如权利要求1~3中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,所述负极活性物质的平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下。

14. 如权利要求1~3中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,所述负极活性物质包含石墨质材料和碳质材料的复合碳材料,所述碳质材料是对石油系的沥青、煤炭系的沥青、中间相碳微珠、焦炭、合成树脂进行热处理而得到的碳质材料。

15. 如权利要求1~3中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,所述负极活性物质的锂离子的掺杂量相对于所述负极活性物质的每单位质量为 50mAh/g 以上 700mAh/g 以下。

16. 如权利要求1~3中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,所述负极活性物质的BET比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

17. 如权利要求1~3中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,所述负极活性物质的锂离子的掺杂量相对于所述负极活性物质的每单位质量为 530mAh/g 以上 $2,500\text{mAh/g}$ 以下。

18. 如权利要求1~3中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,所述负极活性物质的BET比表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1,500\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

19. 如权利要求1~3中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,所述正极活性物质层中包含的所述正极活性物质为下述活性炭:

将通过BJH法计算出的来源于直径为 $20\text{\AA}$ 以上 $500\text{\AA}$ 以下的细孔的中孔量设为 V_1 、将通过MP法计算出的来源于直径小于 $20\text{\AA}$ 的细孔的微孔量设为 V_2 时,满足 $0.3 < V_1 \leq 0.8$ 和 $0.5 \leq V_2 \leq 1.0$,其中 V_1 和 V_2 的单位为 cc/g ,并且,通过BET法测定的比表面积显示为 $1,500\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $3,000\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

20. 如权利要求1~3中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,所述正极活性物质层中包含的所述正极活性物质为下述活性炭:

将通过BJH法计算出的来源于直径为 $20\text{\AA}$ 以上 $500\text{\AA}$ 以下的细孔的中孔量设为 V_1 、将通过MP法计算出的来源于直径小于 $20\text{\AA}$ 的细孔的微孔量设为 V_2 时,满足 $0.8 < V_1 \leq 2.5$ 和 $0.8 < V_2 \leq 3.0$,其中 V_1 和 V_2 的单位为 cc/g ,并且,通过BET法测定的比表面积显示为 $2,300\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $4,000\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

21.如权利要求1~3中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,所述正极集电体和所述负极集电体为不具有贯通孔的金属箔。

22.如权利要求1~3中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,在所述非水系锂型蓄电元件中,将初期的内部电阻设为 R_a 、 R_a 单位为 Ω ,将静电容量设为 F 、 F 单位为 F ,将电能设为 E 、 E 单位为 Wh ,将蓄电元件的体积设为 V 、 V 单位为 L 时,满足以下的(a)和(b):

(a) R_a 与 F 之积 $R_a \cdot F$ 为0.3以上3.0以下;

(b) E/V 为15以上50以下。

23.如权利要求1~3中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,对于所述非水系锂型蓄电元件,以环境温度 25°C 、电池电压 $2.2\text{V} \sim 3.8\text{V}$ 、 300C 的倍率进行60,000次充放电循环,将所述充放电循环后的内部电阻设为 R_b 、 R_b 单位为 Ω ,将所述充放电循环前的内部电阻设为 R_a 、 R_a 单位为 Ω 时, R_b/R_a 为0.9以上2.0以下。

24.一种蓄电模块,其包含权利要求1~23中任一项所述的非水系锂型蓄电元件。

25.一种电力再生系统,其包含权利要求1~23中任一项所述的非水系锂型蓄电元件。

26.一种电力负载平衡系统,其包含权利要求1~23中任一项所述的非水系锂型蓄电元件。

27.一种不间断电源系统,其包含权利要求1~23中任一项所述的非水系锂型蓄电元件。

28.一种非接触供电系统,其包含权利要求1~23中任一项所述的非水系锂型蓄电元件。

29.一种能量采集系统,其包含权利要求1~23中任一项所述的非水系锂型蓄电元件。

30.一种蓄电系统,其包含权利要求1~23中任一项所述的非水系锂型蓄电元件。

非水系锂型蓄电元件

技术领域

[0001] 本发明涉及非水系锂型蓄电元件。

背景技术

[0002] 近年来,从为了保护地球环境和节约资源而有效利用能源的方面出发,风力发电的功率平稳化系统或深夜电力储藏系统、基于太阳能发电技术的家庭用分散型蓄电系统、电动汽车用的蓄电系统等受到关注。

[0003] 这些蓄电系统中使用的电池的第一要求事项为高能量密度。作为可对应于这样的要求的高能量密度电池的有力补充,积极推进了锂离子电池的开发。

[0004] 第二要求事项为高输出特性。例如,在高效率发动机与蓄电系统的组合(例如混合动力电动汽车)、或者燃料电池与蓄电系统的组合(例如燃料电池电动汽车)中,在加速时,要求蓄电系统具有高输出放电特性。

[0005] 目前,作为高输出蓄电元件,正在开发双电层电容器、镍氢电池等。

[0006] 在双电层电容器中,电极使用活性炭的双电层电容器具有0.5kW/L~1kW/L左右的输出特性。该双电层电容器的耐久性(循环特性和高温保存特性)也高,被认为是上述要求高输出的领域中的最佳器件。但是,其能量密度不过为1Wh/L~5Wh/L左右。因此,需要进一步提高能量密度。

[0007] 另一方面,目前在混合动力电动汽车中采用的镍氢电池具有与双电层电容器同等的高输出,并且具有160Wh/L左右的能量密度。但是,为了进一步提高该能量密度和输出,同时提高耐久性(特别是高温下的稳定性),正在积极进行研究。

[0008] 另外,在锂离子电池中,还面向高输出化进行了研究。例如,开发出了放电深度(表示蓄电元件放出了放电容量的百分之多少的状态的值)为50%时可得到超过3kW/L的高输出的锂离子电池。但是,其能量密度为100Wh/L以下,是特意对作为锂离子电池的最大特征的高能量密度进行了抑制的设计。另外,其耐久性(循环特性和高温保存特性)劣于双电层电容器。因此,为了使其具有实用的耐久性,在比放电深度为0~100%的范围更狭窄的范围中进行使用。由于可实际使用的容量会变得更小,因而积极进行了用于进一步提高耐久性的研究。

[0009] 如上所述,对于兼具高能量密度、高输出特性以及耐久性的蓄电元件的实用化有着强烈的要求。但是,上述现有的蓄电元件中既有长处又有短处。因此,要求有充分满足这些技术要求新型蓄电元件。作为其有力的补充,被称为锂离子电容器的蓄电元件受到关注,进行了积极的开发。

[0010] 电容器的能量由 $\frac{1}{2} \cdot C \cdot V^2$ (此处,C为静电容量,V为电压)所表示。

[0011] 锂离子电容器为使用包含锂盐的非水系电解液的蓄电元件(非水系锂型蓄电元件)的一种,该蓄电元件通过在正极以约3V以上进行基于与双电层电容器同样的阴离子的吸附和脱附的非法拉第反应、在负极进行基于与锂离子电池同样的锂离子的吸收和释放的法拉第反应来进行充放电。

[0012] 对上述的电极材料及其特征进行归纳,电极使用活性炭等材料,通过活性炭表面的离子的吸附和脱离(非法拉第反应)进行充放电的情况下,可实现高输出及高耐久性,但能量密度降低(例如为1倍)。另一方面,电极使用氧化物或碳材料,通过法拉第反应进行充放电的情况下,能量密度升高(例如,为使用活性炭的非法拉第反应的10倍),但耐久性和输出特性存在问题。

[0013] 作为这些电极材料的组合,双电层电容器的特征在于,正极和负极使用活性炭(能量密度为1倍),正负极均通过非法拉第反应进行充放电,因此具有下述特征:虽然具有高输出及高耐久性,但是能量密度低(正极1倍 $\times$ 负极1倍=1)。

[0014] 锂离子二次电池的特征在于,正极使用锂过渡金属氧化物(能量密度为10倍),负极使用碳材料(能量密度为10倍),正负极均通过法拉第反应进行充放电,因此虽然具有高能量密度(正极10倍 $\times$ 负极10倍=100),但是输出特性和耐久性存在问题。此外,为了满足混合动力电动汽车等所要求的高耐久性,必须限制放电深度,锂离子二次电池仅能够使用其能量的10%~50%。

[0015] 锂离子电容器的特征在于,正极使用活性炭(能量密度为1倍),负极使用碳材料(能量密度为10倍),正极通过非法拉第反应进行充放电,负极通过法拉第反应进行充放电,因此是兼具双电层电容器和锂离子二次电池的特征的新型的不对称电容器。因此,锂离子电容器的特征在于:虽然为高输出且高耐久性,但具有高能量密度(正极1倍 $\times$ 负极10倍=10),无需像锂离子二次电池那样限制放电深度。

[0016] 作为锂离子电容器的用途,例如可以举出铁路、建筑机械、汽车用的蓄电元件等。在这些用途中,要求兼顾高输入输出特性和高负荷充放电循环特性。

[0017] 下述专利文献1中提出了一种锂离子二次电池,其正极中使用含有碳酸锂的正极,具有根据电池内压的上升而工作的断流机构。

[0018] 另外,下述专利文献2中提出了一种锂离子二次电池,其通过将锂锰酸等锂复合氧化物用于正极,并使正极中含有碳酸锂,抑制了锰的溶出。

[0019] 此外,下述专利文献3中提出了一种方法,其在正极将作为被氧化物的各种锂化合物氧化,使劣化的蓄电元件的容量恢复。

[0020] 现有技术文献

[0021] 专利文献

[0022] 专利文献1:日本特开平4-328278号公报

[0023] 专利文献2:日本特开2001-167767号公报

[0024] 专利文献3:日本特开2012-174437号公报

发明内容

[0025] 发明所要解决的课题

[0026] 本发明人发现,如专利文献1~3中所示例的那样,通过在正极中含有锂化合物,高负荷充放电循环特性提高。但是,随着正极的锂化合物的含量增多,使用其的非水系锂型蓄电元件的电阻增加,难以得到良好的输入输出特性。

[0027] 该状况下,本发明所要解决的课题为提供一种具有高输入输出特性和高负荷充放电循环特性的非水系锂型蓄电元件。

[0028] 用于解决课题的手段

[0029] 本发明人为了解决上述课题进行了深入研究和反复实验,结果发现,关于正极活性物质层的固体 ^7Li -NMR光谱,将通过反复等待时间为10秒的测定而得到的-40ppm~40ppm的峰面积设为a,将通过反复等待时间为3,000秒的测定而得到的-40ppm~40ppm的峰面积设为b时,通过将b/a调整为特定的范围,能够表现出高输入输出特性和高负荷充放电循环特性,由此完成了本发明。

[0030] 即,本发明如下所述。

[0031] [1]

[0032] 一种非水系锂型蓄电元件,其为具备正极、负极、隔板以及包含锂离子的非水系电解液的非水系锂型蓄电元件,

[0033] 该负极具有负极集电体和设置于该负极集电体的单面或双面上的包含负极活性物质的负极活性物质层,

[0034] 该正极具有正极集电体和设置于该正极集电体的单面或双面上的包含正极活性物质的正极活性物质层,

[0035] 在该正极活性物质层的固体 ^7Li -NMR光谱中,将通过反复等待时间为10秒的测定而得到的-40ppm~40ppm的峰面积设为a,将通过反复等待时间为3,000秒的测定而得到的-40ppm~40ppm的峰面积设为b时,满足 $1.04 \leq b/a \leq 5.56$ 。

[0036] [2]

[0037] 如[1]所述的非水系锂型蓄电元件,其中,关于上述正极活性物质层的固体 ^7Li -NMR光谱,由-40ppm~40ppm的峰面积计算出的上述正极中的锂量相对于上述正极活性物质层的每单位质量为 1mmol/g 以上 30mmol/g 以下。

[0038] [3]

[0039] 如[2]所述的非水系锂型蓄电元件,其中,上述正极含有相对于上述正极物质层的每单位质量为 $1.60 \times 10^{-4}\text{mol/g} \sim 300 \times 10^{-4}\text{mol/g}$ 的选自由下述式(1)~(3)所示的化合物组成的组中的至少一种。

[0040] 【化1】

[0041] $\text{Li X}^1\text{-OR}^1\text{O-X}^2\text{Li}$

[0042] (1)

[0043] {式(1)中, R^1 是碳原子数为1~4的亚烷基、或碳原子数为1~4的卤代亚烷基, X^1 和 X^2 各自独立地为 $-(\text{COO})_n$ (此处, n 为0或1)。}

[0044] 【化2】

[0045] $\text{Li X}^1\text{-OR}^1\text{O-X}^2\text{R}^2$

[0046] (2)

[0047] {式(2)中, R^1 是碳原子数为1~4的亚烷基、或碳原子数为1~4的卤代亚烷基, R^2 是氢、碳原子数为1~10的烷基、碳原子数为1~10的单羟基烷基或多羟基烷基、碳原子数为2~10的链烯基、碳原子数为2~10的单羟基链烯基或多羟基链烯基、碳原子数为3~6的环烷基、或芳基, X^1 和 X^2 各自独立地为 $-(\text{COO})_n$ (此处, n 为0或1)。}

[0048] 【化3】

[0049] $\text{R}^2\text{X}^1\text{-OR}^1\text{O-X}^2\text{R}^3$

[0050] (3)

[0051] {式(3)中, R^1 是碳原子数为1~4的亚烷基、或碳原子数为1~4的卤代亚烷基, R^2 和 R^3 各自独立地为氢、碳原子数为1~10的烷基、碳原子数为1~10的单羟基烷基或多羟基烷基、碳原子数为2~10的链烯基、碳原子数为2~10的单羟基链烯基或多羟基链烯基、碳原子数为3~6的环烷基、或芳基, X^1 和 X^2 各自独立地为 $-(COO)_n$ (此处, n 为0或1)。

[0052] [4]

[0053] 如[1]~[3]中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,上述正极含有上述正极活性物质以外的锂化合物。

[0054] [5]

[0055] 如[4]所述的非水系锂型蓄电元件,其中,上述锂化合物的平均粒径 X_1 为0.1 μm 以上10 μm 以下。

[0056] [6]

[0057] 如[5]所述的非水系锂型蓄电元件,其中,将上述正极活性物质的平均粒径设为 Y_1 时,满足 $2\mu\text{m} \leq Y_1 \leq 20\mu\text{m}$ 并且 $X_1 < Y_1$,进而,以上述正极活性物质层的总质量为基准,上述正极中的上述锂化合物的含有比例为1质量%以上50质量%以下。

[0058] [7]

[0059] 如[4]~[6]中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,以上述正极活性物质层的总质量为基准,上述正极中的上述锂化合物的含有比例为1质量%以上20质量%以下。

[0060] [8]

[0061] 如[4]~[7]中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,上述锂化合物为选自由碳酸锂、氧化锂以及氢氧化锂组成的组中的至少一种。

[0062] [9]

[0063] 如[4]~[8]中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,上述负极活性物质层截面通过SEM得到的空隙的平均重心间距离为1 μm 以上10 μm 以下。

[0064] [10]

[0065] 如[9]所述的非水系锂型蓄电元件,其中,将上述空隙的平均重心间距离设为 r_p ,将上述负极活性物质的平均粒径设为 r_a 时, r_p/r_a 为0.10以上1.10以下。

[0066] [11]

[0067] 如[1]~[10]中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,

[0068] 上述负极活性物质包含石墨系碳材料,

[0069] 上述负极活性物质层吸收锂离子,并且,

[0070] 关于上述负极活性物质层的固体 ^7Li -NMR光谱,在-10ppm~35ppm的光谱范围中,在4ppm~30ppm之间具有峰的最大值,并且由4ppm~30ppm的峰面积计算出的锂量相对于上述负极活性物质层的每单位质量为0.10mmol/g以上10.0mmol/g以下。

[0071] [12]

[0072] 如[1]~[11]中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,上述负极活性物质层的每单位体积的BET比表面积为 $1\text{m}^2/\text{cc}$ 以上 $50\text{m}^2/\text{cc}$ 以下。

[0073] [13]

[0074] 如[1]~[12]中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,上述负极活性物质层的

平均细孔径为2nm以上20nm以下。

[0075] [14]

[0076] 如[1]～[13]中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,上述负极活性物质的平均粒径为1 μ m以上10 μ m以下。

[0077] [15]

[0078] 如[1]～[14]中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,上述负极活性物质包含石墨质材料和碳质材料的复合碳材料。

[0079] [16]

[0080] 如[1]～[15]中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,上述负极活性物质的锂离子的掺杂量相对于上述负极活性物质的每单位质量为50mAh/g以上700mAh/g以下。

[0081] [17]

[0082] 如[1]～[16]中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,上述负极活性物质的BET比表面积为1m²/g以上50m²/g以下。

[0083] [18]

[0084] 如[1]～[8]中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,上述负极活性物质的锂离子的掺杂量相对于上述负极活性物质的每单位质量为530mAh/g以上2,500mAh/g以下。

[0085] [19]

[0086] 如[1]～[8]和[18]中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,上述负极活性物质的BET比表面积为100m²/g以上1,500m²/g以下。

[0087] [20]

[0088] 如[1]～[19]中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,上述正极活性物质层中包含的上述正极活性物质为下述活性炭:将通过BJH法计算出的来源于直径为20Å以上500Å以下的细孔的中孔量设为V₁(cc/g),将通过MP法计算出的来源于直径小于20Å的细孔的微孔量设为V₂(cc/g)时,满足0.3<V₁≤0.8和0.5≤V₂≤1.0,并且,通过BET法测定的比表面积显示为1,500m²/g以上3,000m²/g以下。

[0089] [21]

[0090] 如[1]～[19]中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,上述正极活性物质层中包含的上述正极活性物质为下述活性炭:将通过BJH法计算出的来源于直径为20Å以上500Å以下的细孔的中孔量设为V₁(cc/g),将通过MP法计算出的来源于直径小于20Å的细孔的微孔量设为V₂(cc/g)时,满足0.8<V₁≤2.5和0.8<V₂≤3.0,并且,通过BET法测定的比表面积显示为2,300m²/g以上4,000m²/g以下。

[0091] [22]

[0092] 如[1]～[21]中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,上述正极集电体和上述负极集电体为不具有贯通孔的金属箔。

[0093] [23]

[0094] 如[1]～[22]中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,在上述非水系锂型蓄电元件中,将初期的内部电阻设为Ra(Ω),将静电容量设为F(F),将电能设为E(Wh),将蓄电元件的体积设为V(L)时,满足以下的(a)和(b):

- [0095] (a) R_a 与 F 之积 $R_a \cdot F$ 为0.3以上3.0以下;
- [0096] (b) E/V 为15以上50以下。
- [0097] [24]
- [0098] 如[1]~[23]中任一项所述的非水系锂型蓄电元件,其中,对于上述非水系锂型蓄电元件,以环境温度25℃、电池电压2.2V~3.8V、300C的倍率进行60,000次充放电循环,将上述充放电循环后的内部电阻设为 $R_b(\Omega)$,将上述充放电循环前的内部电阻设为 $R_a(\Omega)$ 时, R_b/R_a 为0.9以上2.0以下。
- [0099] [25]
- [0100] 一种蓄电模块,其包含[1]~[24]中任一项所述的非水系锂型蓄电元件。
- [0101] [26]
- [0102] 一种电力再生系统,其包含[1]~[24]中任一项所述的非水系锂型蓄电元件。
- [0103] [27]
- [0104] 一种电力负载平衡系统,其包含[1]~[24]中任一项所述的非水系锂型蓄电元件。
- [0105] [28]
- [0106] 一种不间断电源系统,其包含[1]~[24]中任一项所述的非水系锂型蓄电元件。
- [0107] [29]
- [0108] 一种非接触供电系统,其包含[1]~[24]中任一项所述的非水系锂型蓄电元件。
- [0109] [30]
- [0110] 一种能量采集系统,其包含[1]~[24]中任一项所述的非水系锂型蓄电元件。
- [0111] [31]
- [0112] 一种蓄电系统,其包含[1]~[24]中任一项所述的非水系锂型蓄电元件。
- [0113] 发明的效果
- [0114] 本发明的非水系锂型蓄电元件显示出高输入输出特性和高负荷充放电循环特性。

附图说明

[0115] 图1是用于求出负极活性物质层的体积 $V_{ano}=S_{ano} \times t_{ano}$ 的测定样品的平面的几何学面积 S_{ano} 和总膜厚 t_{ano} 的说明图。

具体实施方式

[0116] 下面,对本发明的实施方式(下文中称为“本实施方式”)进行详细说明,但本发明并不限于本实施方式。本实施方式的各数值范围中的上限值和下限值可以任意组合而构成任意的数值范围。

[0117] 非水系锂型蓄电元件通常具备正极、负极、隔板和电解液作为主要构成要素。作为电解液,使用包含锂离子的有机溶剂(下文中也称为“非水系电解液”)。

[0118] <正极>

[0119] 本实施方式中的正极具有正极集电体和设置于正极集电体的单面或双面上的包含正极活性物质的正极活性物质层。

[0120] 本实施方式中的正极中,作为组装非水系锂型蓄电元件前的正极前体,优选包含锂化合物。如后所述,本实施方式中,在组装非水系锂型蓄电元件的工序中,优选在负极中

预掺杂锂离子。作为本实施方式中的预掺杂方法,优选使用包含锂化合物的正极前体、负极、隔板、和非水系电解液来组装非水系锂型蓄电元件,之后在正极前体与负极之间施加电压。锂化合物可以以任意方式包含于正极前体和正极中。例如,锂化合物可以存在于正极集电体与正极活性物质层之间,也可以存在于正极活性物质层的表面上。锂化合物优选含有于正极活性物质层(其形成在正极前体的正极集电体上)内。

[0121] 本申请说明书中,将锂掺杂工序前中的正极定义为“正极前体”,将锂掺杂工序后的正极定义为“正极”。

[0122] 本实施方式的正极活性物质层的固体 ^7Li -NMR光谱的特征在于,将通过反复等待时间为10秒的测定而得到的-40ppm~40ppm的峰面积设为a,将通过反复等待时间为3,000秒的测定而得到的-40ppm~40ppm的峰面积设为b时,满足 $1.04 \leq b/a \leq 5.56$ 。上述b/a优选为 $1.05 \leq b/a \leq 3.79$ 、更优选为 $1.09 \leq b/a \leq 3.32$ 、进一步优选为 $1.14 \leq b/a \leq 2.86$ 、更进一步优选为 $1.18 \leq b/a \leq 1.93$ 。需要说明的是,下限和上限可以为任意的组合。

[0123] 通过将上述b/a调整为特定的范围,能够在维持高输入输出特性的同时,提高高负荷充放电循环特性。其原理尚未明确,但推测如下。峰面积a被认为是主要来源于被正极活性物质所吸收的锂离子或附着的含锂覆膜的峰,相对地表示出正极活性物质的量。另一方面,峰面积b被认为是除了上述峰面积a以外还累加了来源于与正极活性物质隔离的锂化合物的峰。即,认为上述b/a表示隔离的锂化合物相对于正极活性物质的量。与该正极活性物质隔离的锂化合物不抑制正极活性物质间的电子传导或离子扩散,能够保持高输入输出特性。进而锂化合物吸附在高负荷充放电循环中产生的氟离子等活性产物,由此高负荷充放电循环特性提高。需要说明的是,“隔离”例如是指下述状态:正极活性物质为活性炭颗粒的集合体的情况下,锂化合物的颗粒孤立地分散于其内部。

[0124] 上述b/a为1.04以上时,锂化合物相对于正极活性物质的量充分,因此,锂化合物吸附于高负荷充放电循环中产生的氟离子等活性产物,从而高负荷充放电循环特性提高。另一方面,该b/a为5.56以下时,锂化合物不抑制正极活性物质间的电子传导或离子扩散,能够保持高输入输出特性。

[0125] 本说明书中,正极活性物质层的固体 ^7Li -NMR光谱中的反复等待时间为10秒时的-40ppm~40ppm的光谱范围中的峰面积a、和反复等待时间为3,000秒时的-40ppm~40ppm的光谱范围中的峰面积b的面积比b/a可以利用下述方法算出。

[0126] 作为固体 ^7Li -NMR的测定装置,可以使用市售的装置。在室温环境下,将魔角旋转的转速设为14.5kHz,将照射脉冲宽度设为 45° 脉冲,利用单脉冲法进行测定。对于反复等待时间为10秒的情况和为3,000秒的情况分别进行测定,得到固体 ^7Li -NMR光谱。在取得固体 ^7Li -NMR光谱时,使反复等待时间以外的测定条件、即积分次数和接收器增益等全部相同。作为位移基准,使用1mol/L氯化锂水溶液,将作为外部标准另行测定的其位移位置设为0ppm。在测定1mol/L的氯化锂水溶液时,不使试样旋转,将照射脉冲宽度设为 45° 脉冲,利用单脉冲法测定光谱。

[0127] 由利用上述方法得到的正极活性物质层的固体 ^7Li -NMR光谱分别取得-40ppm~40ppm的光谱范围中的峰面积a、b,计算出b/a。

[0128] 本实施方式中,关于正极中的正极活性物质层的固体 ^7Li -NMR光谱,由-40ppm~40ppm的峰面积计算出的正极中的锂量相对于正极活性物质层的每单位质量优选为1mmol/

g以上30mmol/g以下、更优选为1.2mmol/g以上28mmol/g以下、进一步优选为1.5mmol/g以上26mmol/g以下、特别优选为1.7mmol/g以上24mmol/g以下、最优选为2mmol/g以上22mmol/g以下。

[0129] 本实施方式的非水系锂型蓄电元件通过将上述正极中的锂量调整为特定的范围,能够在维持高输入输出特性的同时,具有高负荷充放电循环耐久性。其原理尚未明确,但不限于理论,推测如下。认为锂量主要是来自正极活性物质层中的含锂覆膜。该含锂覆膜由于内部极化,因而离子传导性高,即便大量形成也不会显著损害电阻。另外,通过该含锂覆膜,能够抑制非水系电解液的氧化分解。进而,与不含有锂离子的有机和无机覆膜成分相比,含锂覆膜在充放电过程中稳定地存在,因此即便反复进行极多次的充放电循环,覆膜也较少受到破坏,不会新产生非水系电解液的氧化分解。因此,蓄电元件能够显示出较高的高负荷充放电循环特性。

[0130] 正极中的锂量相对于正极活性物质层的每单位质量为1mmol/g以上时,形成于正极活性物质层的含锂覆膜的量充分,因此充放电循环中的非水系电解液的氧化分解受到抑制,能够显示出较高的高负荷充放电循环特性。正极中的锂量为30mmol/g以下时,难以出现含锂覆膜导致的电阻增加,能够显示出高输入输出特性。

[0131] 本说明书中,正极活性物质层通过固体 ^7Li -NMR光谱得到的锂量可以利用下述方法算出。

[0132] 作为固体 ^7Li -NMR的测定装置,可以使用市售的装置。在室温环境下,将魔角旋转的转速设为14.5kHz,将照射脉冲宽度设为 45° 脉冲,利用单脉冲法测定光谱。测定时,将测定期间的反复等待时间设定为充分的时间。

[0133] 作为位移基准,使用1mol/L氯化锂水溶液,将作为外部标准另行测定的其位移位置设为0ppm。在测定1mol/L的氯化锂水溶液时,不使试样旋转,将照射脉冲宽度设为 45° 脉冲,利用单脉冲法测定光谱。

[0134] 关于利用上述方法得到的正极活性物质层的固体 ^7Li -NMR光谱,对处于-40ppm~40ppm的范围的成分求出峰面积。并且,将这些峰面积除以1mol/L氯化锂水溶液的峰面积(其是使测定用转子中的试样高度与测定正极活性物质层时相同而测定的),进而除以测定中所用的正极活性物质层的质量,由此可以计算出正极中的锂量。正极活性物质层的质量是指包括正极活性物质层中含有的覆膜、堆积物等的正极活性物质层的质量。

[0135] 本实施方式中的正极优选含有相对于正极物质层的每单位质量为 $1.60 \times 10^{-4} \text{mol/g} \sim 300 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 的选自由下述式(1)~(3)所示的化合物组成的组中的至少一种。

[0136] 【化4】



[0138] (1)

[0139] {式(1)中, R^1 是碳原子数为1~4的亚烷基、或碳原子数为1~4的卤代亚烷基, X^1 和 X^2 各自独立地为 $-(\text{COO})_n$ (此处, n 为0或1)。}

[0140] 【化5】



[0142] (2)

[0143] {式(2)中, R^1 是碳原子数为1~4的亚烷基、或碳原子数为1~4的卤代亚烷基, R^2 是

氢、碳原子数为1~10的烷基、碳原子数为1~10的单羟基烷基或多羟基烷基、碳原子数为2~10的链烯基、碳原子数为2~10的单羟基链烯基或多羟基链烯基、碳原子数为3~6的环烷基、或芳基, X^1 和 X^2 各自独立地为 $-(COO)_n$ (此处, n 为0或1)。

[0144] 【化6】

[0145] $R^2X^1-OR^1O-X^2R^3$

[0146] (3)

[0147] {式(3)中, R^1 是碳原子数为1~4的亚烷基、或碳原子数为1~4的卤代亚烷基, R^2 和 R^3 各自独立地为氢、碳原子数为1~10的烷基、碳原子数为1~10的单羟基烷基或多羟基烷基、碳原子数为2~10的链烯基、碳原子数为2~10的单羟基链烯基或多羟基链烯基、碳原子数为3~6的环烷基、或芳基, X^1 和 X^2 各自独立地为 $-(COO)_n$ (此处, n 为0或1)。

[0148] 作为式(1)的化合物, 对特别优选的化合物没有限定, 例如可以举出 $LiOC_2H_4OLi$ 、 $LiOC_3H_6OLi$ 、 $LiOC_2H_4OCOO Li$ 、 $LiOCOO C_3H_6OLi$ 、 $LiOCOO C_2H_4OCOO Li$ 以及 $LiOCOO C_3H_6OCOO Li$ 所示的化合物。

[0149] 作为式(2)的化合物, 对特别优选的化合物没有限定, 例如可以举出 $LiOC_2H_4OH$ 、 $LiOC_3H_6OH$ 、 $LiOC_2H_4OCOOH$ 、 $LiOC_3H_6OCOOH$ 、 $LiOCOO C_2H_4OCOOH$ 、 $LiOCOO C_3H_6OCOOH$ 、 $LiOC_2H_4OCH_3$ 、 $LiOC_3H_6OCH_3$ 、 $LiOC_2H_4OCOOCH_3$ 、 $LiOC_3H_6OCOOCH_3$ 、 $LiOCOO C_2H_4OCOOCH_3$ 、 $LiOCOO C_3H_6OCOOCH_3$ 、 $LiOC_2H_4OC_2H_5$ 、 $LiOC_3H_6OC_2H_5$ 、 $LiOC_2H_4OCOO C_2H_5$ 、 $LiOC_3H_6OCOO C_2H_5$ 、 $LiOCOO C_2H_4OCOO C_2H_5$ 以及 $LiOCOO C_3H_6OCOO C_2H_5$ 所示的化合物。

[0150] 作为式(3)的化合物, 对特别优选的化合物没有限定, 例如可以举出 HOC_2H_4OH 、 HOC_3H_6OH 、 HOC_2H_4OCOOH 、 HOC_3H_6OCOOH 、 $HOCOO C_2H_4OCOOH$ 、 $HOCOO C_3H_6OCOOH$ 、 $HOC_2H_4OCH_3$ 、 $HOC_3H_6OCH_3$ 、 $HOC_2H_4OCOOCH_3$ 、 $HOC_3H_6OCOOCH_3$ 、 $HOCOO C_2H_4OCOOCH_3$ 、 $HOCOO C_3H_6OCOOCH_3$ 、 $HOC_2H_4OC_2H_5$ 、 $HOC_3H_6OC_2H_5$ 、 $HOC_2H_4OCOO C_2H_5$ 、 $HOC_3H_6OCOO C_2H_5$ 、 $HOCOO C_2H_4OCOO C_2H_5$ 、 $HOCOO C_3H_6OCOO C_2H_5$ 、 $CH_3OC_2H_4OCH_3$ 、 $CH_3OC_3H_6OCH_3$ 、 $CH_3OC_2H_4OCOOCH_3$ 、 $CH_3OC_3H_6OCOOCH_3$ 、 $CH_3OCOO C_2H_4OCOOCH_3$ 、 $CH_3OCOO C_3H_6OCOOCH_3$ 、 $CH_3OC_2H_4OC_2H_5$ 、 $CH_3OC_3H_6OC_2H_5$ 、 $CH_3OC_2H_4OCOO C_2H_5$ 、 $CH_3OC_3H_6OCOO C_2H_5$ 、 $CH_3OCOO C_2H_4OCOO C_2H_5$ 、 $CH_3OCOO C_3H_6OCOO C_2H_5$ 、 $C_2H_5OC_2H_4OC_2H_5$ 、 $C_2H_5OC_3H_6OC_2H_5$ 、 $C_2H_5OC_2H_4OCOO C_2H_5$ 、 $C_2H_5OC_3H_6OCOO C_2H_5$ 、 $C_2H_5OCOO C_2H_4OCOO C_2H_5$ 以及 $C_2H_5OCOO C_3H_6OCOO C_2H_5$ 所示的化合物。

[0151] 本实施方式中, 作为用于使上述式(1)~(3)的化合物含有于正极活性物质层内的方法, 例如可以举出: 在正极活性物质层中混合式(1)~(3)的化合物的方法; 使式(1)~(3)的化合物吸附到正极活性物质层的方法; 和使式(1)~(3)的化合物以电化学方式析出到正极活性物质层的方法; 等等。

[0152] 作为使式(1)~(3)的化合物含有于正极活性物质层内的方法, 优选下述方法: 使非水系电解液中预先含有能够分解而生成这些化合物的前体, 在制作非水系锂型蓄电元件的工序中分解该前体, 使上述化合物堆积于正极活性物质层内。

[0153] 作为分解而形成式(1)~(3)的化合物的前体, 可以举出选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚乙烯酯和氟代碳酸亚乙酯组成的组中的至少一种有机溶剂, 优选为碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯。

[0154] 相对于正极活性物质层的每单位质量, 式(1)~(3)的化合物的总量优选为 $1.60 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 以上、更优选为 $5.0 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 以上。式(1)~(3)的化合物的总量相对于正极活

性物质层的每单位质量为 $1.60 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 以上时,非水系电解液接触正极活性物质的情况少,能够更有效地抑制非水系电解液发生氧化分解。

[0155] 相对于正极活性物质层的每单位质量,式(1)~(3)的化合物的总量优选为 $300 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 以下、更优选为 $150 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 以下、进一步优选为 $100 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 以下。式(1)~(3)的化合物的总量相对于正极活性物质层的每单位质量为 $300 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 以下时,抑制锂离子的扩散的情况少,能够表现出更高的输入输出特性。

[0156] [正极活性物质层]

[0157] 正极活性物质层包含正极活性物质,除此以外,可以根据需要包含导电性填料、粘合剂和分散稳定剂等任意成分。

[0158] (正极活性物质)

[0159] 正极活性物质优选包含碳材料。作为碳材料,可以优选出碳纳米管、导电性高分子以及多孔性的碳材料,进一步优选为活性炭。正极活性物质可以混合包含两种以上的材料,也可以包含碳材料以外的材料、例如锂与过渡金属的复合氧化物等。

[0160] 碳材料相对于正极活性物质的总质量的含量优选为50质量%以上、更优选为70质量%以上。碳材料的含量虽也可以为100质量%,但是,从良好地获得通过与其他材料合用所产生的效果的方面出发,例如优选为90质量%以下,也可以为80质量%以下。

[0161] 在使用活性炭作为正极活性物质的情况下,对活性炭的种类及其原料没有特别限制。但是,为了兼顾高输入输出特性和高能量密度,优选最佳地控制活性炭的细孔。具体而言,将通过BJH法计算出的来源于直径为 $20\text{\AA}$ 以上 $500\text{\AA}$ 以下的细孔的中孔量设为 V_1 (cc/g)、将通过MP法计算出的来源于直径小于 $20\text{\AA}$ 的细孔的微孔量设为 V_2 (cc/g)时,

[0162] (1) 为了得到高输入输出特性,优选满足 $0.3 < V_1 \leq 0.8$ 和 $0.5 \leq V_2 \leq 1.0$ 、且通过BET法测定的比表面积为 $1,500 \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $3,000 \text{m}^2/\text{g}$ 以下的活性炭(下文中也称为“活性炭1”),另外,

[0163] (2) 为了得到高能量密度,优选满足 $0.8 < V_1 \leq 2.5$ 和 $0.8 < V_2 \leq 3.0$ 、且通过BET法测定的比表面积为 $2,300 \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $4,000 \text{m}^2/\text{g}$ 以下的活性炭(下文中也称为“活性炭2”)。

[0164] 下面,对(1)活性炭1和(2)活性炭2进行说明。

[0165] (活性炭1)

[0166] 从增大将正极材料组装到非水系锂型蓄电元件中后的输入输出特性的方面出发,活性炭1的中孔量 V_1 优选为大于 0.3cc/g 的值。另一方面,从抑制正极的堆积密度降低的方面出发,活性炭1的 V_1 优选为 0.8cc/g 以下。活性炭1的 V_1 更优选为 0.35cc/g 以上 0.7cc/g 以下、进一步优选为 0.4cc/g 以上 0.6cc/g 以下。

[0167] 为了增大活性炭的比表面积、增加容量,活性炭1的微孔量 V_2 优选为 0.5cc/g 以上。另一方面,从抑制活性炭的体积、增加作为电极的密度、增加每单位体积的容量的方面出发,活性炭1的 V_2 优选为 1.0cc/g 以下。活性炭1的 V_2 更优选为 0.6cc/g 以上 1.0cc/g 以下、进一步优选为 0.8cc/g 以上 1.0cc/g 以下。

[0168] 活性炭1的中孔量 V_1 相对于微孔量 V_2 之比(V_1/V_2)优选为 $0.3 \leq V_1/V_2 \leq 0.9$ 的范围。即,从将中孔量相对于微孔量的比例增大到可在维持高容量的同时抑制输出特性降低的程度这一方面出发,活性炭1的 V_1/V_2 优选为0.3以上。另一方面,从将微孔量相对于中孔量的比例增大到可在维持高输出特性的同时抑制容量降低的程度这一方面出发,活性炭1的 V_1/V_2

优选为0.9以下。活性炭1的 V_1/V_2 的范围更优选为 $0.4 \leq V_1/V_2 \leq 0.7$ 、进一步优选为 $0.55 \leq V_1/V_2 \leq 0.7$ 。

[0169] 从使所得到的非水系锂型蓄电元件的输出增大的方面出发,活性炭1的平均细孔径优选为17Å以上、更优选为18Å以上、进一步优选为20Å以上。另外,从使容量增大的方面出发,活性炭1的平均细孔径优选为25Å以下。

[0170] 活性炭1的BET比表面积优选为 $1,500\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $3,000\text{m}^2/\text{g}$ 以下、更优选为 $1,500\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $2,500\text{m}^2/\text{g}$ 以下。活性炭1的BET比表面积为 $1,500\text{m}^2/\text{g}$ 以上的情况下,容易得到良好的能量密度;另一方面,活性炭1的BET比表面积为 $3,000\text{m}^2/\text{g}$ 以下的情况下,无需为了确保电极强度而大量加入粘合剂,因而电极单位体积的性能增高。

[0171] 具有上述这样的特征的活性炭1例如可使用以下说明的原料和处理方法来得到。

[0172] 本实施方式中,对于作为活性炭1的原料使用的碳源没有特别限定。作为活性炭1的碳源,例如可以举出木材、木粉、椰壳、制造纸浆时的副产物、甘蔗渣、废糖蜜等植物系原料;泥炭、亚炭、褐炭、烟煤、无烟炭、石油蒸馏残渣成分、石油沥青、焦炭、煤焦油等化石系原料;酚树脂、氯化乙烯树脂、乙酸乙烯酯树脂、三聚氰胺树脂、脲树脂、间苯二酚树脂、赛璐珞、环氧树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂等各种合成树脂;聚丁烯、聚丁二烯、聚氯乙烯等合成橡胶;其他合成木材、合成纸浆等以及它们的碳化物。这些原料中,从对应量产和成本的方面出发,优选椰壳、木粉等植物系原料以及它们的碳化物,特别优选椰壳碳化物。

[0173] 作为用于由这些原料制作活性炭1的碳化和活化的方式,可以采用例如固定床方式、移动床方式、流化床方式、浆料方式、回转炉方式等已知的方式。

[0174] 作为这些原料的碳化方法,可以举出使用氮、二氧化碳、氨、氫、氫、氫、一氧化碳、燃烧尾气等惰性气体,或者使用以这些惰性气体为主成分与其他气体混合的气体,在 $400^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 、优选 $450^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 左右烧制30分钟~10小时左右的方法。

[0175] 作为通过上述碳化方法得到的碳化物的活化方法,优选采用使用水蒸气、二氧化碳、氧等活化气体进行烧制的气体活化法。更优选使用水蒸气或二氧化碳作为活化气体的方法。

[0176] 在该活化方法中,优选将活化气体以 $0.5\text{kg/h} \sim 3.0\text{kg/h}$ 、优选 $0.7\text{kg/h} \sim 2.0\text{kg/h}$ 的比例供给的同时,利用3小时~12小时、优选5小时~11小时、进一步优选6小时~10小时的时间将碳化物升温至 $800^\circ\text{C} \sim 1,000^\circ\text{C}$ 进行活化。

[0177] 进而,在碳化物的活化处理之前,可以预先对碳化物进行1次活化。在该1次活化中,通常优选使用水蒸气、二氧化碳、氧等活化气体,在低于 900°C 的温度对碳材料进行烧制,进行气体活化。

[0178] 可以通过将碳化方法中的烧制温度和烧制时间与活化方法中的活化气体供给量、升温速度和最高活化温度适当组合,制造出本实施方式中优选的具有上述特征的活性炭1。

[0179] 活性炭1的平均粒径优选为 $2\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。活性炭1的平均粒径为 $2\mu\text{m}$ 以上时,由于活性物质层的密度高,因而电极单位体积的容量有增高的倾向。活性炭1的平均粒径小时,耐久性有时会降低,但若平均粒径为 $2\mu\text{m}$ 以上则耐久性难以降低。活性炭1的平均粒径为 $20\mu\text{m}$ 以下时,具有容易适合于高速充放电的倾向。活性炭1的平均粒径更优选为 $2\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $3\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 。

[0180] (活性炭2)

[0181] 从增大将正极材料组装至非水系锂型蓄电元件中后的输出特性的方面出发,活性炭2的中孔量 V_1 优选为大于0.8cc/g的值。另一方面,从抑制非水系锂型蓄电元件的容量降低的方面出发,优选为2.5cc/g以下。活性炭2的 V_1 更优选为1.00cc/g以上2.0cc/g以下、进一步优选为1.2cc/g以上1.8cc/g以下。

[0182] 为了增大活性炭的比表面积、增加容量,活性炭2的微孔量 V_2 优选为大于0.8cc/g的值。从增加活性炭作为电极的密度、增加每单位体积的容量的方面出发,活性炭2的 V_2 优选为3.0cc/g以下、更优选超过1.0cc/g且为2.5cc/g以下、进一步优选为1.5cc/g以上2.5cc/g以下。

[0183] 与现有的作为双电层电容器或锂离子电容器用途中使用的活性炭相比,具有上述中孔量和微孔量的活性炭2的BET比表面积更高。作为活性炭2的BET比表面积的具体值,优选为2,300m²/g以上4,000m²/g以下。作为BET比表面积的下限,更优选为3,000m²/g以上、进一步优选为3,200m²/g以上。作为BET比表面积的上限,更优选为3,800m²/g以下。活性炭2的BET比表面积为2,300m²/g以上的情况下,容易得到良好的能量密度;活性炭2的BET比表面积为4,000m²/g以下的情况下,无需为了确保电极强度而大量加入粘合剂,因而电极单位体积的性能增高。

[0184] 具有上述这样的特征的活性炭2例如可以使用以下说明的原料和处理方法得到。

[0185] 作为用作活性炭2的原料的碳源,只要为通常作为活性炭原料使用的碳源就没有特别限定,例如可以举出木材、木粉、椰壳等植物系原料;石油沥青、焦炭等化石系原料;酚树脂、呋喃树脂、氯化乙烯树脂、乙酸乙烯酯树脂、三聚氰胺树脂、脲树脂、间苯二酚树脂等各种合成树脂等。这些原料中,酚树脂和呋喃树脂适于制作高比表面积的活性炭2,为特别优选的。

[0186] 作为将这些原料碳化的方式、或者活化处理时的加热方法,例如可以举出固定床方式、移动床方式、流化床方式、浆料方式、回转炉方式等公知的方式。加热时的气氛使用氮、二氧化碳、氩、氦等惰性气体或者以这些惰性气体为主成分并与其他气体混合而成的气体。碳化温度优选为400℃~700℃。碳化温度的下限值优选为450℃以上、进一步优选为500℃以上。碳化温度的上限值优选为650℃以下。关于碳化时间,优选以0.5小时~10小时左右对原料进行烧制。

[0187] 作为碳化处理后的碳化物的活化方法,可以举出使用水蒸气、二氧化碳、氧等活化气体进行烧制的气体活化法以及在与碱金属化合物混合后进行加热处理的碱金属活化法。为了制作高比表面积的活性炭,优选碱金属活化法。

[0188] 在该活化方法中,优选将碳化物与KOH、NaOH等碱金属化合物按照质量比为1:1以上(碱金属化合物的量与碳化物的量相同、或者比碳化物的量更多)的方式进行混合后,在惰性气体气氛下在600℃~900℃、优选为650℃~850℃的范围内进行0.5小时~5小时加热,之后利用酸和水清洗去除碱金属化合物,进一步进行干燥。

[0189] 碱金属化合物相对于碳化物的量越增加,则中孔量越增加,以质量比1:3.5附近为界具有孔量急剧增加的倾向,因而碳化物:碱金属化合物的质量比优选为与1:3相比碱金属化合物更多,质量比优选为1:5.5以下。虽然碱金属化合物相对于碳化物越增加则孔量越大,但若考虑后续的清洗等的处理效率则优选为1:5.5以下的范围。

[0190] 为了增大微孔量、不增大中孔量,可以在进行活化时增多碳化物的量来与KOH进行混合。为了增大微孔量和中孔量双方,可以多使用KOH。另外,为了主要增大中孔量,优选在进行碱活化处理后进行水蒸气活化。

[0191] 活性炭2的平均粒径优选为 $1\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $2\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $3\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下。

[0192] (活性炭的使用方式)

[0193] 正极活性物质使用活性炭的情况下,活性炭1和活性炭2分别可以为一种活性炭,也可以为两种以上活性炭的混合物且其作为混合物整体显示出上述特征。

[0194] 活性炭1和活性炭2可以选择它们之中的任意一者来使用,也可以将两者混合使用。

[0195] 正极活性物质也可以包含活性炭1和活性炭2以外的材料,例如不具有上述特定的 V_1 和/或 V_2 的活性炭、或者活性炭以外的材料(例如,锂与过渡金属的复合氧化物等)。在示例的方式中,活性炭1的含量、或者活性炭2的含量、或者活性炭1和活性炭2的总含量分别优选多于全部正极活性物质的50质量%,更优选为70质量%以上、进一步优选为90质量%以上、更进一步优选为100质量%。

[0196] 以正极前体中的正极活性物质层的总质量为基准,正极中的正极活性物质的含有比例优选为35质量%以上95质量%以下。作为正极活性物质的含有比例的下限,更优选为45质量%以上、进一步优选为55质量%以上。另一方面,作为正极活性物质的含有比例的上限,更优选为90质量%以下、进一步优选为85质量%以下。通过将正极活性物质的含有比例调整为该范围,可发挥出适宜的充放电特性。

[0197] (锂化合物)

[0198] 本申请说明书中,“锂化合物”是指不是正极活性物质、并且不是式(1)~(3)的化合物的锂化合物。

[0199] 作为锂化合物,可以举出在后述锂掺杂工序中能够在正极分解而释放锂离子的选自碳酸锂、氧化锂、氢氧化锂、氟化锂、氯化锂、溴化锂、碘化锂、氮化锂、草酸锂以及乙酸锂组成的组中的至少一种。这些之中,从能够在空气中进行处理且吸湿性低的方面出发,优选碳酸锂、氧化锂和氢氧化锂,更优选碳酸锂。这样的锂化合物通过施加电压而分解,作为向负极掺杂锂的掺杂剂源发挥功能,同时在正极活性物质层形成良好的覆膜,因而能够形成显示出较高的高负荷充放电循环特性的正极。

[0200] 锂化合物优选为颗粒状。颗粒状的锂化合物的平均粒径优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下。锂化合物的平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上时,正极中的锂化合物的氧化反应后残留的空孔的容积对于保持非水系电解液来说足够大,因而高负荷充放电循环特性提高。颗粒状的锂化合物的平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 以下时,锂化合物的表面积不会变得过小,能够确保锂化合物的氧化反应的速度。

[0201] 锂化合物的微粒化可以使用各种方法。例如可以使用球磨机、珠磨机、环磨机、喷射式粉碎机、棒磨机等粉碎机。

[0202] 以正极中的正极活性物质层的总质量为基准,正极中包含的锂化合物的含有比例优选为1质量%以上20质量%以下、更优选为2质量%以上18质量%以下。正极中包含的锂化合物的含有比例为1质量%以上时,存在足以捕集高负荷充放电循环中生成的氟离子等

活性产物的量的锂化合物,因而高负荷充放电循环特性提高。正极中包含的锂化合物的含有比例为20质量%以下时,能够提高非水系锂型蓄电元件的能量密度。

[0203] 以正极前体中的正极活性物质层的总质量为基准,正极前体中包含的锂化合物的含有比例优选为10质量%以上60质量%以下、更优选为20质量%以上50质量%以下。通过将正极前体中包含的锂化合物的含有比例调整为10质量%以上60质量%以下,作为负极的掺杂剂源可发挥出适宜的功能,同时能够赋予正极适当程度的多孔性,另外能够形成良好的覆膜,因此能够提供高负荷充放电循环特性优异的非水系锂型蓄电元件。

[0204] [正极中的锂化合物的鉴定方法]

[0205] 正极中包含的锂化合物的鉴定方法没有特别限定,例如可以利用下述方法进行鉴定。锂化合物的鉴定优选组合以下记载的多个分析方法来鉴定。

[0206] 在测定以下记载的SEM-EDX、拉曼分光法和XPS时,优选在氩箱中拆解非水系锂型蓄电元件,取出正极,对正极表面所附着的电解质进行清洗后,进行测定。作为清洗正极的溶剂,只要能冲洗正极表面所附着的电解质即可,例如可以适宜地利用碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯以及碳酸二乙酯等碳酸酯溶剂。作为清洗方法,例如,使正极在正极质量的50倍~100倍的碳酸二乙酯溶剂中浸渍10分钟以上,之后更换溶剂,再次浸渍正极。之后将正极从碳酸二乙酯中取出,真空干燥后实施SEM-EDX、拉曼分光法和XPS的分析。真空干燥的条件设为下述条件,在温度:0~200℃、压力:0~20kPa、时间:1小时~40小时的范围内,正极中的碳酸二乙酯的残存达到1质量%以下。关于碳酸二乙酯的残存量,可以对后述的蒸馏水清洗、液量调整后的水的GC/MS进行测定,基于预先制成的校正曲线来进行定量。

[0207] 在后述的离子色谱法中,可以对利用蒸馏水清洗正极后的水进行分析,由此来鉴定阴离子。

[0208] 无法利用上述分析方法鉴定锂化合物的情况下,作为其他分析方法,也可以通过使用固体⁷Li-NMR、XRD(X射线衍射)、TOF-SIMS(飞行时间型二次离子质谱)、AES(俄歇电子能谱)、TPD/MS(程序升温脱附质谱)、DSC(差示扫描量热分析)等来鉴定锂化合物。

[0209] (能量色散型X射线分析(SEM-EDX))

[0210] 含有氧的锂化合物和正极活性物质可以通过以1,000倍~4,000倍的观察倍率所测定的正极表面的SEM-EDX图像的氧分布像来判断。对于SEM-EDX图像,例如可以使加速电压为10kV、发射电流为10μA、测定像素数为256×256像素、积分次数为50次来进行测定。为了防止试样的带电,也可以通过将金、铂、钨等进行真空蒸镀或溅射等方法来对试样进行表面处理。关于SEM-EDX图像的测定方法,亮度优选的是将光亮度 and 对比度调整为不存在达到最大光亮度的像素、亮度的平均值落入光亮度40%~60%的范围。对于所得到的氧分布像,以亮度的平均值为基准进行二值化时,将包含面积50%以上的亮部的颗粒作为锂化合物。

[0211] (拉曼分光法)

[0212] 包含碳酸根离子的锂化合物和正极活性物质可以通过以1,000倍~4,000倍的观察倍率所测定的正极表面的拉曼成像来进行判断。作为测定条件,可示例出下述条件:激发光为532nm,激发光强度为1%,物镜的长工作距离为50倍,衍射光栅为1,800gr/mm,分布方式为点扫描(狭缝65mm、像素合并5pix),步长1mm,每1点的曝光时间为3秒,积分次数为1次,有噪音滤波器。关于所测定的拉曼光谱,在1,071⁻¹~1,104cm⁻¹的范围设定直线的基线,将与基线相比为正的作为碳酸根离子的峰而计算出面积,对频率进行积分,此时,从碳酸根

离子的频率分布中减去相对于以高斯函数对噪音成分进行近似的碳酸根离子峰面积的频率。

[0213] (X射线光电子光谱法(XPS))

[0214] 利用XPS对锂的电子状态进行分析,由此可以判断锂的结合状态。作为测定条件,可示例出下述条件:使X射线源为单色化AlK α ,X射线光束直径为100 μ m ϕ (25W、15kV),通能为窄扫描:58.70eV,有带电中和,扫描数为窄扫描10次(碳、氧)、20次(氟)、30次(磷)、40次(锂)、50次(硅),能量步长为窄扫描0.25eV。在XPS的测定前,优选利用溅射对正极的表面进行清洁。作为溅射的条件,例如,可以在加速电压1.0kV、2mm $\times$ 2mm的范围为1分钟(以SiO₂换算为1.25nm/min)的条件下对正极的表面进行清洁。

[0215] 关于所得到的XPS光谱,可以将Li1s的结合能量为50eV~54eV的峰归属为LiO₂或Li-C键,将55eV~60eV的峰归属为LiF、Li₂CO₃、Li_xPO_yF_z(式中,x、y和z分别为1~6的整数);将C1s的结合能量为285eV的峰归属为C-C键,将286eV的峰归属为C-O键,将288eV的峰归属为COO,将290eV~292eV的峰归属为CO₃²⁻、C-F键;将O1s的结合能量为527eV~530eV的峰归属为O²⁻(Li₂O),将531eV~532eV的峰归属为CO、CO₃、OH、PO_x(式中,x为1~4的整数)、SiO_x(式中,x为1~4的整数),将533eV的峰归属为C-O、SiO_x(式中,x为1~4的整数);将F1s的结合能量为685eV的峰归属为LiF,将687eV的峰归属为C-F键、Li_xPO_yF_z(式中,x、y和z分别为1~6的整数)、PF₆⁻;关于P2p的结合能量,将133eV的峰归属为PO_x(式中,x为1~4的整数),将134eV~136eV的峰归属为PF_x(式中,x为1~6的整数);将Si2p的结合能量为99eV的峰归属为Si、硅化物,将101eV~107eV的峰归属为Si_xO_y(式中,x和y分别为任意的整数)。

[0216] 关于所得到的光谱,在峰重叠的情况下,优选假定高斯函数或洛仑兹函数进行峰分离,对光谱进行归属。可以由所得到的电子状态的测定结果和存在元素比的结果来鉴定所存在的锂化合物。

[0217] (离子色谱法)

[0218] 利用蒸馏水对正极进行清洗,利用离子色谱法对清洗后的水进行分析,由此可以对溶出到水中的阴离子种类进行鉴定。作为所使用的柱,可以使用离子交换型、离子排阻型、反相离子对型。作为检测器,可以使用电导率检测器、紫外可见吸光光度检测器、电化学检测器等,可以使用在检测器前设置抑制器的抑制器方式、或不配置抑制器而将电导率低的溶液用于洗脱液的非抑制器方式。另外,也可以将质谱仪或带电粒子检测器与检测器组合来进行测定,因此,优选基于由SEM-EDX、拉曼分光法、XPS等的分析结果所鉴定的锂化合物来组合适当的柱和检测器。

[0219] 关于样品的保持时间,若确定了所使用的柱或洗脱液等条件,则在每个离子种成分中是恒定的,并且,虽然峰的响应的大小根据每个离子种而不同,但与离子种的浓度是成比例的。通过预先对确保了可追踪性的已知浓度的标准液进行测定,能够进行离子种成分的定性和定量。

[0220] [锂化合物的定量方法]

[0221] 下面记载正极中包含的锂化合物的定量方法。

[0222] 可以利用有机溶剂对正极进行清洗,之后用蒸馏水进行清洗,由用蒸馏水清洗前后的正极质量变化对锂化合物进行定量。进行测定的正极的面积没有特别限制,从降低测定偏差的方面出发,优选为5cm²以上200cm²以下、更优选为25cm²以上150cm²以下。面积为

5cm²以上时,可确保测定的重现性。面积为200cm²以下时,样品的处理性优异。关于利用有机溶剂进行的清洗,只要能够去除在正极表面堆积的非水系电解液分解物即可,因此对有机溶剂没有特别限定,通过使用上述锂化合物的溶解度为2%以下的有机溶剂,可抑制锂化合物的溶出,故优选。例如适宜使用甲醇、丙酮等极性溶剂。

[0223] 关于正极的清洗方法,将正极在相对于正极的质量为50倍~100倍的甲醇溶液中充分浸渍3天以上。此时,优选实施将容器盖上盖子等对策,以防止甲醇挥发。之后,将正极从甲醇中取出,真空干燥(设为下述条件,在温度:100℃~200℃、压力:0~10kPa、时间:5小时~20小时的范围内,使正极中的甲醇残存达到1质量%以下。关于甲醇的残存量,可以对后述的蒸馏水清洗后的水的GC/MS进行测定,基于预先制成的校正曲线来进行定量),将此时的正极的质量设为M₀(g)。接着,将正极在正极质量的100倍(100M₀(g))的蒸馏水中充分浸渍3天以上。此时,优选实施将容器盖上盖子等对策,以防止蒸馏水挥发。浸渍3天以上后,将正极从蒸馏水中取出(在进行上述离子色谱法的测定时,按照蒸馏水的量为100M₀(g)的方式对液量进行调整),与上述甲醇清洗同样地进行真空干燥。将此时的正极的质量设为M₁(g),接着,为了对所得到的正极的集电体的质量进行测定,利用抹刀、刷、刷毛等去除集电体上的正极活性物质层。将所得到的正极集电体的质量设为M₂(g),正极中包含的锂化合物的比例Z(质量%)可以由下式算出。

$$[0224] \quad Z = 100 \times [1 - (M_1 - M_2) / (M_0 - M_2)]$$

[0225] [锂化合物和正极活性物质的平均粒径]

[0226] 优选的是,在将锂化合物的平均粒径设为X₁时,满足0.1μm≤X₁≤10μm,在将正极活性物质的平均粒径设为Y₁时,满足2μm≤Y₁≤20μm并且X₁<Y₁。更优选X₁满足0.5μm≤X₁≤5μm、Y₁满足3μm≤Y₁≤10μm。X₁为0.1μm以上时,能够使锂化合物残存于锂预掺杂后的正极中,因此通过吸附高负荷充放电循环中生成的氟离子而使高负荷充放电循环特性提高。另一方面,X₁为10μm以下时,与高负荷充放电循环中生成的氟离子的反应面积增加,因而能够高效地进行氟离子的吸附。Y₁为2.0μm以上时,能够确保正极活性物质间的电子传导性。另一方面,Y₁为20μm以下时,与电解质离子的反应面积增加,因而能够表现出高输入输出特性。X₁<Y₁时,锂化合物被填充到在正极活性物质间产生的间隙中,因此能够在确保正极活性物质间的电子传导性的同时提高能量密度。

[0227] 对X₁和Y₁的测定方法没有特别限定,可以由正极截面的SEM图像以及SEM-EDX图像计算出。关于正极截面的形成方法,可以使用BIB加工:从正极上部照射Ar光束,沿着设置于试样正上方的遮蔽板的端部来制作平滑的截面。正极含有碳酸锂的情况下,也可以对正极截面的拉曼成像进行测定,由此求出碳酸根离子的分布。

[0228] [锂化合物和正极活性物质的判断方法]

[0229] 锂化合物和正极活性物质可以通过以1000倍~4000倍的观察倍率所测定的正极截面的SEM-EDX图像中的氧分布像来判断。关于SEM-EDX图像的测定方法,亮度优选的是将光亮度和对比度调整为不存在达到最大光亮度的像素、亮度的平均值落入光亮度40%~60%的范围。对于所得到的氧分布像,以亮度的平均值为基准进行二值化时,包含面积50%以上的亮部的颗粒作为锂化合物。

[0230] [X₁和Y₁的计算方法]

[0231] X₁和Y₁可以通过对由正极截面SEM-EDX得到的图像进行图像分析而求出,该正极截

面SEM-EDX是以与上述正极截面SEM相同的视野所测定的。将利用上述正极截面的SEM图像所判断出的锂化合物的颗粒设为X,并将除此以外的颗粒设为正极活性物质的颗粒Y,针对截面SEM图像中观察到的X、Y各自的全部颗粒,求出截面积S,由下式求出粒径d(圆周率记为 π)。

$$[0232] \quad d = 2 \times (S/\pi)^{1/2}$$

[0233] 使用所得到的粒径d,由下式求出体积平均粒径 X_0 和 Y_0 。

$$[0234] \quad X_0(Y_0) = \Sigma [4/3\pi \times (d/2)^3 \times d] / \Sigma [4/3\pi \times (d/2)^3]$$

[0235] 改变正极截面的视野进行5处以上的测定,将各自的 X_0 和 Y_0 的平均值作为平均粒径 X_1 和 Y_1 。

[0236] (任意成分)

[0237] 除了正极活性物质和锂化合物以外,本实施方式的正极活性物质层也可以根据需要包含导电性填料、粘合剂、分散稳定剂等任意成分。

[0238] 作为导电性填料,没有特别限制,例如可以使用乙炔黑、科琴黑、气相生长碳纤维、石墨、碳纳米管、这些的混合物等。相对于正极活性物质100质量份,导电性填料的用量优选为0质量份以上30质量份以下、更优选为0质量份以上20质量份以下、进一步优选为1质量份以上15质量份以下。导电性填料的用量为30质量份以下时,正极活性物质层中的正极活性物质的含有比例增多,能够确保正极活性物质层单位体积的能量密度。

[0239] 作为粘合剂,没有特别限制,例如可以使用PVdF(聚偏二氟乙烯)、PTFE(聚四氟乙烯)、聚酰亚胺、胶乳、苯乙烯-丁二烯共聚物、氟橡胶、丙烯酸共聚物等。相对于正极活性物质100质量份,粘合剂的用量优选为1质量份以上30质量份以下、更优选为3质量份以上27质量份以下、进一步优选为5质量份以上25质量份以下。粘合剂的用量为1质量份以上时,可表现出充分的电极强度。另一方面,粘合剂的用量为30质量份以下时,不会抑制离子在正极活性物质中的进出和扩散,可表现出高输入输出特性。

[0240] 作为分散稳定剂,没有特别限制,例如可以使用PVP(聚乙烯吡咯烷酮)、PVA(聚乙烯醇)、纤维素衍生物等。相对于正极活性物质100质量份,分散稳定剂的用量优选为0质量份以上10质量份以下。分散稳定剂的用量为10质量份以下时,不会抑制离子在正极活性物质中的进出和扩散,可表现出高输入输出特性。

[0241] [正极集电体]

[0242] 作为构成本实施方式中的正极集电体的材料,只要是电子传导性高、难以发生在非水系电解液中的溶出和由于与电解质或离子反应等所致的劣化的材料,就没有特别限制,优选金属箔。作为本实施方式的非水系锂型蓄电元件中的正极集电体,特别优选铝箔。

[0243] 金属箔可以为不具有凹凸或贯通孔的通常的金属箔,也可以为实施了压纹加工、化学蚀刻、电解析出法、喷砂加工等的具有凹凸的金属箔,还可以为金属板网、冲孔金属、蚀刻箔等具有贯通孔的金属箔。

[0244] 这些之中,本实施方式中的正极集电体优选不具有贯通孔的金属箔。不具有贯通孔的情况下,制造成本低,薄膜化容易,因而能有助于高能量密度化,还能降低集电电阻,因此可得到高输入输出特性。

[0245] 关于正极集电体的厚度,只要能够充分保持正极的形状和强度即可,没有特别限制,例如优选为 $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 。

[0246] [正极前体的制造]

[0247] 本实施方式中,成为非水系锂型蓄电元件的正极的正极前体可以通过已知的锂离子电池、双电层电容器等中的电极的制造技术来制造。例如,可以将正极活性物质和锂化合物、以及根据需要使用的其他任意成分分散或溶解于水或有机溶剂中而制备浆料状的涂布液,将该涂布液涂布至正极集电体上的单面或双面上而形成涂膜,将该涂膜干燥而得到正极前体。也可以对所得到的正极前体实施压制,调整正极活性物质层的膜厚或堆积密度。或者,也可以为下述方法:不使用溶剂,而将正极活性物质和锂化合物、以及根据需要使用的其他任意成分进行干式混合,将所得到的混合物进行压制成型后,利用导电性粘合剂贴附于正极集电体上。

[0248] 关于正极前体的涂布液,可以将包含正极活性物质的各种材料粉末的一部分或全部进行干混,接着追加水或有机溶剂、和/或其中溶解或分散有粘合剂或分散稳定剂的液态或浆料状物质,由此进行制备。也可以在水或有机溶剂中溶解或分散粘合剂或分散稳定剂,在所得到的液态或浆料状物质中追加含有正极活性物质的各种材料粉末来制备涂布液。作为干混的方法,例如可以使用球磨机等对正极活性物质和锂化合物、以及根据需要的导电性填料进行预备混合,进行将导电材料涂布至导电性低的锂化合物的预备混合。由此,在后述的锂掺杂工序中,正极前体中锂化合物容易分解。涂布液的溶剂使用水的情况下,涂布液有时还会因为加入锂化合物而变为碱性,因此可以根据需要添加pH调节剂。

[0249] 对溶解或分散方法没有特别限制,可以适宜地使用均质分散机或多轴分散机、行星式混合机、薄膜旋回型高速搅拌机等分散机等。为了得到良好的分散状态的涂布液,优选以1m/s以上50m/s以下的圆周速度进行分散。圆周速度为1m/s以上时,各种材料可良好地溶解或分散,因而优选。圆周速度为50m/s以下时,各种材料不会因分散产生的热或剪切力而破坏,再凝聚降低,因而优选。

[0250] 关于涂布液的分散度,利用粒度计测定的粒度优选为0.1 μ m以上100 μ m以下。作为分散度的上限,更优选粒度为80 μ m以下、进一步优选粒度为50 μ m以下。粒度为0.1 μ m以上意味着,包含正极活性物质的各种材料粉末在制作涂布液时不会被过度破碎。另外,粒度为100 μ m以下时,排出涂布液时的堵塞和产生涂膜条纹的情况少,能够稳定地涂布。

[0251] 正极前体的涂布液的粘度(η b)优选为1,000mPa $\cdot$ s以上20,000mPa $\cdot$ s以下、更优选为1,500mPa $\cdot$ s以上10,000mPa $\cdot$ s以下、进一步优选为1,700mPa $\cdot$ s以上5,000mPa $\cdot$ s以下。正极前体的涂布液的粘度(η b)为1,000mPa $\cdot$ s以上时,可抑制形成涂膜时的液体滴落,能够良好地控制涂膜宽度和厚度。正极前体的涂布液的粘度(η b)为20,000mPa $\cdot$ s以下时,使用涂布机时涂布液在流道中的压力损失少,能够稳定地涂布,而且能够控制为所期望的涂膜厚度以下。

[0252] 正极前体的涂布液的TI值(触变指数值)优选为1.1以上、更优选为1.2以上、进一步优选为1.5以上。正极前体的涂布液的TI值为1.1以上时,能够良好地控制涂膜宽度和厚度。

[0253] 对正极前体的涂膜的形成方法没有特别限制,可以适宜地使用模涂机、逗点涂布机、刮刀式涂布机、凹版涂布机等涂布机。涂膜可以通过单层涂布形成,也可以通过多层涂布形成。在多层涂布的情况下,可以调整涂布液组成以使涂膜各层内的锂化合物的含量不同。涂布速度优选为0.1m/分钟以上100m/分钟以下、更优选为0.5m/分钟以上70m/分钟以

下、进一步优选为1m/分钟以上50m/分钟以下。涂布速度为0.1m/分钟以上时,能够稳定地涂布,涂布速度为100m/分钟以下时,能够充分确保涂布精度。

[0254] 对正极前体的涂膜的干燥方法没有特别限制,可以适宜地使用热风干燥或红外线(IR)干燥等干燥方法。关于涂膜的干燥,可以在单一温度下进行干燥,也可以多级地改变温度而进行干燥。另外,还可以组合多种干燥方法来使涂膜干燥。干燥温度优选为25℃以上200℃以下、更优选为40℃以上180℃以下、进一步优选为50℃以上160℃以下。干燥温度为25℃以上时,能够使涂膜中的溶剂充分挥发。干燥温度为200℃以下时,能够抑制急剧的溶剂挥发导致的涂膜龟裂和迁移导致的粘合剂的不均、正极集电体或正极活性物质层的氧化。

[0255] 对正极前体的压制方法没有特别限制,可以适宜地使用油压压力机、真空压力机等压力机。正极活性物质层的膜厚、堆积密度和电极强度可以通过后述的压制压力、间隙、压制部的表面温度来调整。

[0256] 压制压力优选为0.5kN/cm以上20kN/cm以下、更优选为1kN/cm以上10kN/cm以下、进一步优选为2kN/cm以上7kN/cm以下。压制压力为0.5kN/cm以上时,能够充分提高电极强度。压制压力为20kN/cm以下时,正极前体难以产生弯曲或褶皱,容易调整为正极活性物质层所期望的膜厚或堆积密度。

[0257] 关于压制辊之间的间隙,可以根据干燥后的正极前体膜厚,按照达到正极活性物质层所期望的膜厚或堆积密度的方式设定任意的值。

[0258] 压制速度可以按照降低正极前体的弯曲或褶皱的方式设定为任意的速度。压制部的表面温度可以为室温,也可以根据需要进行加热。

[0259] 加热时的压制部的表面温度的下限优选为所使用的粘合剂的熔点-60℃的温度以上、更优选为粘合剂的熔点-45℃的温度以上、进一步优选为粘合剂的熔点-30℃的温度以上。加热时的压制部的表面温度的上限优选为所使用的粘合剂的熔点+50℃的温度以下、更优选为粘合剂的熔点+30℃的温度以下、进一步优选为粘合剂的熔点+20℃的温度以下。例如,在粘合剂使用了PVdF(聚偏二氟乙烯:熔点150℃)的情况下,优选将压制部的表面加热到90℃以上200℃以下,更优选将压制部的表面加热到105℃以上180℃以下,进一步优选将压制部的表面加热到120℃以上170℃以下。在粘合剂使用了苯乙烯-丁二烯共聚物(熔点100℃)的情况下,优选将压制部的表面加热到40℃以上150℃以下,更优选将压制部的表面加热到55℃以上130℃以下,进一步优选将压制部的表面加热到70℃以上120℃以下。

[0260] 粘合剂的熔点可以在DSC(Differential Scanning Calorimetry、差示扫描量热分析)的吸热峰位置处求出。例如,使用PerkinElmer公司制造的差示扫描量热计“DSC7”,将试样树脂10mg设置于测定池,在氮气气氛中以10℃/分钟的升温速度从温度30℃升温至250℃,升温过程中的吸热峰温度为熔点。

[0261] 也可以一边改变压制压力、间隙、速度、压制部的表面温度的条件一边实施多次压制。

[0262] 关于正极活性物质层的膜厚,正极集电体的每个单面优选为20μm以上200μm以下,更优选每个单面为25μm以上100μm以下、进一步优选为30μm以上80μm以下。正极活性物质层的膜厚为20μm以上时,能够表现出充分的充放电容量。正极活性物质层的膜厚为200μm以下时,能够较低地维持电极内的离子扩散电阻。因此,正极集电体层的膜厚为20μm以上200μm

以下时,能够在得到充分的输出特性的同时缩小非水系锂型蓄电元件的体积,因此能够提高能量密度。需要说明的是,正极集电体具有贯通孔或凹凸时的正极活性物质层的膜厚是指正极集电体的不具有贯通孔或凹凸的部分的每个单面的正极活性物质层的膜厚的平均值。

[0263] [正极]

[0264] 后述的锂掺杂工序后的正极中的正极活性物质层的堆积密度优选为 $0.50\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、更优选为 $0.55\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以下的范围。正极活性物质层的堆积密度为 $0.50\text{g}/\text{cm}^3$ 以上时,能够表现出高能量密度,能够实现非水系锂型蓄电元件的小型化。另一方面,正极活性物质层的堆积密度为 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以下时,正极活性物质层内的空孔中的非水系电解液充分扩散,可得到高输出特性。

[0265] <负极>

[0266] 本实施方式中的负极具有负极集电体和设置于该负极集电体的单面或双面上的包含负极活性物质的负极活性物质层。

[0267] 本实施方式的负极中,关于包含石墨系碳材料作为负极活性物质的负极活性物质层的固体 ^7Li -NMR光谱,在 $-10\text{ppm}\sim 35\text{ppm}$ 的光谱范围中,在 $4\text{ppm}\sim 30\text{ppm}$ 之间具有峰的最大值,并且由 $4\text{ppm}\sim 30\text{ppm}$ 的峰面积计算出的吸收了锂离子的负极活性物质层的每单位质量的锂量(下文中也称为“负极活性物质层中的锂量”)优选为 $0.10\text{mmol}/\text{g}$ 以上 $10.0\text{mmol}/\text{g}$ 以下、更优选为 $0.30\text{mmol}/\text{g}$ 以上 $9.0\text{mmol}/\text{g}$ 以下、进一步优选为 $0.50\text{mmol}/\text{g}$ 以上 $8.0\text{mmol}/\text{g}$ 以下、特别优选为 $0.80\text{mmol}/\text{g}$ 以上 $7.5\text{mmol}/\text{g}$ 以下、最优选为 $1.0\text{mmol}/\text{g}$ 以上 $7.0\text{mmol}/\text{g}$ 以下。

[0268] 本实施方式的负极包含石墨系碳材料作为负极活性物质,关于负极活性物质层的固体 ^7Li -NMR光谱,在 $-10\text{ppm}\sim 35\text{ppm}$ 的光谱范围中,在 $4\text{ppm}\sim 30\text{ppm}$ 之间具有峰的最大值,并且将由 $4\text{ppm}\sim 30\text{ppm}$ 的峰面积计算出的吸收了锂离子的负极活性物质层的每单位质量的锂量调整为上述范围,由此,使用该负极的非水系锂型蓄电元件显示出高输入输出特性和高负荷充放电循环特性。其原理尚未明确,不限于理论,可推测如下。

[0269] 在负极活性物质层的固体 ^7Li -NMR中,在 $30\text{ppm}\sim 60\text{ppm}$ 观察到的光谱来源于被吸收到石墨系碳材料的石墨质部的碳六角网面层间内的锂离子。处于这种吸收状态的锂离子与碳六角网格强烈地相互作用,因此,锂离子的释放需要较大的能量,电阻升高。

[0270] 另一方面,在负极活性物质层的固体 ^7Li -NMR中,认为 $4\text{ppm}\sim 30\text{ppm}$ 观察到的光谱来源于石墨系碳材料的非晶质部、石墨质部与非晶质部的界面、以及该界面附近处的石墨质部的碳六角网格层间内所吸收的锂离子相互交换、或者相互作用。处于这种吸收状态的锂离子由于与碳原子的相互作用弱,因此,锂离子的释放不需要较大的能量。另外认为,处于该吸收状态的锂离子藉由反应位点多于石墨质部的非晶质部在负极与非水系电解液之间进行锂离子的吸收和释放。因此认为,在负极活性物质层的固体 ^7Li -NMR光谱的 $-10\text{ppm}\sim 35\text{ppm}$ 的光谱范围中,通过将峰的最大值调整为 $4\text{ppm}\sim 30\text{ppm}$ 之间,并且将由 $4\text{ppm}\sim 30\text{ppm}$ 的峰面积计算出的锂量调整为上述范围,能够降低使用了该负极的非水系锂型蓄电元件的输入输出电阻,能够显示出高输入输出特性。另外,出于上述理由,处于这种吸收状态的锂离子还能够充分响应反复进行大电流充放电的高负荷充放电循环,能够表现出良好的高负荷充放电循环特性。

[0271] 负极活性物质层中的锂量为 $0.10\text{mmol}/\text{g}$ 以上时,出于上述理由,使用了包含该负

极活性物质层的负极的非水系锂型蓄电元件能够显示出高输入输出特性和高负荷充放电循环特性。另一方面,负极活性物质层中的锂量为 10.0mmol/g 以下时,被负极活性物质所吸收的锂离子通过自放电而被释放的情况得以抑制。这样,在本实施方式的负极中,能够抑制通过自放电而被释放的锂离子在负极活性物质层内与非水系电解液反应而使覆膜或堆积物增加的情况,因此,使用了该负极的非水系锂型蓄电元件能够显示出较高的高负荷充放电循环特性。

[0272] 本说明书中,负极活性物质层的通过固体 ^7Li -NMR光谱得到的吸收了锂离子的负极活性物质层的每单位质量的锂量(负极活性物质层中的锂量)可以利用下述方法算出。

[0273] 作为固体 ^7Li -NMR的测定装置,可以使用市售的装置。在室温环境下,将魔角旋转的转速设为 14.5kHz ,将照射脉冲宽度设为 45° 脉冲,利用单脉冲法测定光谱。测定时,将测定期间的反复等待时间设定为充分的时间。

[0274] 作为位移基准,使用 1mol/L 氯化锂水溶液,将作为外部标准另行测定的其位移位置设为 0ppm 。在测定 1mol/L 的氯化锂水溶液时,不使试样旋转,将照射脉冲宽度设为 45° 脉冲,利用单脉冲法测定光谱。

[0275] 关于利用上述方法得到的负极活性物质层的固体 ^7Li -NMR光谱,对处于 $4\text{ppm}\sim 30\text{ppm}$ 的范围的成分求出峰面积。接着,将这些峰面积除以 1mol/L 氯化锂水溶液的峰面积(其是使测定用转子中的试样高度与测定负极活性物质层时相同而测定的),进而除以测定中所用的负极活性物质层的质量,由此可以计算出负极活性物质层中的锂量。本说明书中,负极活性物质层的质量是指包括被负极活性物质层所吸收的锂离子、负极活性物质层中含有的覆膜或堆积物等的负极活性物质层的质量。

[0276] 本实施方式中,负极活性物质层截面通过SEM得到的空隙的平均重心间距离(下文中也称为“ r_p ”)优选为 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $1.3\mu\text{m}$ 以上 $8\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $1.5\mu\text{m}$ 以上 $6\mu\text{m}$ 以下、特别优选为 $1.7\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下、最优选为 $1.9\mu\text{m}$ 以上 $4\mu\text{m}$ 以下。

[0277] 本实施方式的非水系锂型蓄电元件通过使用包含正极活性物质以外的锂化合物的正极、和将负极活性物质层截面通过SEM得到的空隙的平均重心间距离调整为特定范围的负极,由此表现出高输入输出特性和高负荷充放电循环特性。其原理尚未明确,不限于于理论,可推测如下。认为负极活性物质层截面通过SEM得到的空隙的平均重心间距离表示出保持于负极活性物质层中的非水系电解液的分布。因此,通过将负极活性物质层截面通过SEM得到的空隙的平均重心间距离调整为适当的范围,能够在负极活性物质的周围保持适度的非水系电解液。因此,即使在大电流充放电或高负荷充放电循环中也能抑制负极活性物质的周围的锂离子不足,能够表现出高输入输出特性和高负荷充放电循环特性。通过使用将负极活性物质层截面通过SEM得到的空隙的平均重心间距离调整为 $1\mu\text{m}$ 以上的负极,高负荷充放电循环中在正极产生的氟离子等活性产物(例如, HF 等)容易扩散到负极活性物质层内。因此,这些氟离子等活性产物在负极活性物质层内与被负极活性物质吸收的锂离子或非水系电解液发生反应,使来自非水系电解液的还原分解的覆膜或堆积物增加。由此,高负荷充放电循环特性劣化。与此相对,通过在正极中包含正极活性物质以外的锂化合物,锂化合物捕集这种氟离子等活性产物,因此能够抑制负极活性物质层中的覆膜或堆积物的增加,能够表现出良好的高负荷充放电循环特性。

[0278] 负极活性物质层截面通过SEM得到的空隙的平均重心间距离为 $1\mu\text{m}$ 以上时,空隙的

尺寸大,在空隙内能够保持足够量的非水系电解液,因此出于上述理由,能够显示出高输入输出特性和高负荷充放电循环特性。负极活性物质层截面通过SEM得到的空隙的平均重心间距离为10 μ m以下时,非水系电解液适度地分布在负极活性物质层中,因此出于上述理由,能够显示出高输入输出特性和高负荷充放电循环特性。

[0279] 本说明书中,负极活性物质层截面通过SEM得到的空隙的平均重心间距离可以利用下述方法算出。

[0280] 测定中所用的样品可以使用未组装到非水系锂型蓄电元件中的负极(下文中也称为“使用前负极”),也可以使用组装到非水系锂型蓄电元件中的负极(下文中也称为“使用后负极”)。

[0281] 将组装到非水系锂型蓄电元件中的负极用于测定样品的情况下,作为测定样品的前处理,例如优选使用以下的方法。

[0282] 首先,在氩等惰性气氛下拆解非水系锂型蓄电元件,取出负极。将所取出的负极浸渍于链状碳酸酯(例如碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯等)中,去除非水系电解液、锂盐等并进行风干。接下来,优选使用例如以下的(1)、(2)、或(3)的方法。

[0283] (1)将所得到的负极浸渍于由甲醇和异丙醇构成的混合溶剂中,使负极活性物质所吸收的锂离子失活,并进行风干。接下来,利用真空干燥等将所得到的负极中包含的链状碳酸酯或有机溶剂等去除,由此可以得到测定样品。

[0284] (2)在氩等惰性气氛下,将所得到的负极用于工作电极,将金属锂用于反电极和参比电极,将它们浸渍于非水系电解液中,制作电化学电池。对于所得到的电化学电池,利用充放电机等调整成负极电位(vs.Li/Li⁺)为1.5V~3.5V的范围。接下来,在氩等惰性气氛下将负极从电化学电池中取出,将其浸渍于链状碳酸酯中,去除非水系电解液、锂盐等并进行风干。接下来,利用真空干燥等将所得到的负极中包含的链状碳酸酯等去除,由此可以得到测定样品。

[0285] (3)可以将上述得到的负极直接用作测定样品。该情况下,后述的负极活性物质层的截面的形成和SEM观察优选在氩等惰性气氛下进行。

[0286] 接下来,如图1所示,将相对于负极集电体与负极活性物质层的层积方向的水平面作为截面、将与上述水平面垂直相交的面作为平面时,针对上述得到的测定样品,形成负极活性物质层的截面。负极活性物质层的截面的形成方法只要是能够抑制截面的形成和加工所致的对负极活性物质层截面的损害的方法,就没有特别限制,可以优选使用利用了离子束的加工法(例如,BIB(Broad Ion Beam,宽离子束)加工法、FIB(Focused Ion Beam,聚焦离子束)加工法)、精密机械研磨、超薄切片机等。特别是,从抑制形成和加工对于负极活性物质层截面的损害的方面出发,优选使用利用了氩离子束的BIB加工法。下面,对使用BIB加工法形成负极活性物质层截面的方法进行说明。从负极的平面上部照射氩离子束,沿着设置于负极的平面正上方的遮蔽板(掩模)的端部形成与负极平面垂直的负极活性物质层的截面。

[0287] 利用扫描型电子显微镜(SEM)对所形成的负极活性物质层的截面进行观察,得到负极活性物质层截面的SEM图像。根据需要,从使后述二值化处理等图像分析变得容易的方面出发,也可以使用Lower检测器等,其能够降低从负极活性物质彼此之间观察到负极活性物质层的内部结构的检测灵敏度。

[0288] 接着,对所得到的负极活性物质层截面的SEM图像进行图像分析。图像分析的工具只要能进行后述处理就没有特别限制,可以使用旭化成公司制造的IP-1000(软件名:A像<人>)、ImageJ等。

[0289] 在观察倍率为1,000倍以上10,000倍以下、优选为3,000倍的SEM图像中,由负极活性物质层的截面提取进行图像分析的区域。根据需要,在实施后述二值化处理前,可以对所提取的区域利用中值滤波等去除图像中包含的微细噪音。需要说明的是,本说明书中的中值滤波是指下述操作:将所关注的像素的光亮度置换到其周边的3像素×3像素的9个像素的光亮度的中央值。

[0290] 接下来,对于所提取的区域,实施将具有对比度的图像转换为二灰度(例如白色和黑色)的二值化处理。按照包括所提取的区域的光亮度的柱状图的最小值和最大值、并且与所提取的空隙相当的部分为暗部、与负极活性物质相当的部分为亮部的方式来调整对比度,进行二值化处理。在二值化处理中,将位于所提取的区域的光亮度的柱状图的谷部底部的灰度作为阈值,若各像素的光亮度超过阈值则设为灰度1(例如白色),若小于阈值则设为灰度2(例如黑色)。这种情况下,灰度2(例如黑色)相当于空隙。

[0291] 将经二值化处理的图像的灰度2的部分作为空隙对待,通过下述方法计算出空隙的平均重心间距离。为了去除来自导电性填料等的微细空隙的影响,使用具有大于 $0.2\mu\text{m}^2$ 的面积的空隙,用直线连结接近的空隙的重心,计算出各线段的长度(重心间距离)的平均值,作为空隙的平均重心间距离。需要说明的是,重心的连结方法不是随机的,而是形成被称为德洛内(Delaunay)图或德洛内三角剖分的图形。连结重心会形成多边形,但除特殊情况以外,多边形为三角形。

[0292] [负极活性物质层]

[0293] 负极活性物质层包含负极活性物质,根据需要也可以包含导电性填料、粘合剂、分散稳定剂等任意成分。

[0294] (负极活性物质)

[0295] 负极活性物质可以使用能够吸收和释放锂离子的物质。作为负极活性物质,具体而言,可以举出碳材料、钛氧化物、硅、硅氧化物、硅合金、硅化合物、锡和锡化合物等。相对于负极活性物质的总质量,碳材料的含量优选为50质量%以上、更优选为70质量%以上。碳材料的含量虽也可以为100质量%,但是,从良好地获得通过与其他材料合用所产生的效果的方面出发,例如优选为90质量%以下,也可以为80质量%以下。

[0296] 优选在负极活性物质中掺杂锂离子。本实施方式中,作为掺杂于负极活性物质中的锂离子,主要包括三种形态。

[0297] 第一形态为在制作非水系锂型蓄电元件之前预先以设计值被负极活性物质吸收的锂离子。

[0298] 第二形态为在非水系锂型蓄电元件的制作、出货时被负极活性物质吸收的锂离子。

[0299] 第三形态为将非水系锂型蓄电元件作为器件使用后被负极活性物质吸收的锂离子。

[0300] 通过在负极活性物质中预掺杂锂离子,能够良好地对所得到的非水系锂型蓄电元件的容量和工作电压进行控制。

[0301] 作为碳材料,例如可以举出难石墨化性碳材料(硬碳);易石墨化性碳材料(软碳);炭黑;碳纳米颗粒;活性炭;石墨系碳材料;多并苯系物质等无定形碳质材料;对石油系的沥青、煤炭系的沥青、中间相碳微珠、焦炭、合成树脂(例如酚树脂等)等碳质材料前体进行热处理而得到的碳质材料;糠醇树脂或酚醛清漆树脂的热分解物;富勒烯;碳纳米角;和这些的复合碳材料。

[0302] 作为石墨系碳材料,例如可以使用人造石墨、天然石墨、低结晶石墨、石墨化中间相碳微球、石墨晶须、高比表面积石墨等石墨质材料、以及对这些石墨质材料实施了后述非晶质部的形成方法的碳材料等。

[0303] 对石墨系碳材料的非晶质部的形成方法没有特别限制,可以举出:使石墨质材料与后述的碳质材料进行复合化的方法;对上述石墨质材料实施激光、等离子体、电晕处理等物理性表面改性的方法;将上述石墨质材料浸渍于酸或碱溶液中并加热,由此对石墨质材料实施化学性表面改性的方法;通过将针状焦炭等石墨系碳材料的原料石墨化时的烧制模式(例如,在 $2,000^{\circ}\text{C}\sim 3,000^{\circ}\text{C}$ 的范围急剧升温,之后急剧降温至 100°C 以下等),无规(玻璃状)地形成石墨质和非晶质的方法;等等。非晶质部可以形成于石墨系碳材料的表面,也可以形成于石墨系碳材料的内部,但出于上述理由,优选形成于石墨系碳材料的表面。

[0304] 这些之中,从降低负极的电阻的方面出发,优选在使上述碳材料的一种以上(下文中也称为“基材”)和碳质材料前体共存的状态下进行热处理、使基材与来自碳质材料前体的碳质材料复合而成的复合碳材料。作为碳质材料前体,只要是通过热处理而成为碳质材料的物质就没有特别限制,特别优选石油系的沥青或煤炭系的沥青。也可以在热处理前,在高于碳质材料前体的熔点的温度下将基材与碳质材料前体混合。热处理温度只要是所使用的碳质材料前体挥发或热分解而产生的成分成为碳质材料的温度即可,优选为 400°C 以上 2500°C 以下、更优选为 500°C 以上 2000°C 以下、进一步优选为 550°C 以上 1500°C 以下。进行热处理的气氛没有特别限制,优选非氧化性气氛。

[0305] 复合碳材料的优选例为后述的复合碳材料1和2。可以从其中选择任一种来使用,或者也可以将其两者进行合用。

[0306] (复合碳材料1)

[0307] 本申请说明书中,复合碳材料1是将BET比表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $3000\text{m}^2/\text{g}$ 以下的碳材料的一种以上用作基材的复合碳材料。复合碳材料1的基材只要BET比表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $3,000\text{m}^2/\text{g}$ 以下就没有特别限制,可以适宜使用活性炭、炭黑、模板多孔质碳、高比表面积石墨、碳纳米颗粒等。

[0308] 复合碳材料1的BET比表面积优选为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1,500\text{m}^2/\text{g}$ 以下、更优选为 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1,100\text{m}^2/\text{g}$ 以下、进一步优选为 $180\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $550\text{m}^2/\text{g}$ 以下。复合碳材料1的BET比表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上时,能够适度地保持细孔,非水系电解液中的锂离子的扩散变得良好,因此能够显示出高输入输出特性,并且能够充分增多与非水系电解液中的锂离子的反应位点,因此能够显示出高输入输出特性。通过使复合碳材料1的BET比表面积为 $1,500\text{m}^2/\text{g}$ 以下,锂离子的充放电效率提高,并且能够抑制非水系电解液的过度的还原分解,因此高负荷充放电循环特性受损的情况减少。

[0309] 复合碳材料1中,碳质材料相对于基材的质量比例优选为10质量%以上200质量%以下、更优选为12质量%以上180质量%以下、进一步优选为15质量%以上160质量%以下、

更进一步优选为18质量%以上150质量%以下。碳质材料的质量比例为10质量%以上时,能够以碳质材料适度地填埋基材所具有的微孔,锂离子的充放电效率提高,因而能够显示出良好的高负荷充放电循环特性。碳质材料相对于基材的质量比例为200质量%以下时,能够适度地保持细孔,锂离子的扩散变得良好,因而能够显示出高输入输出特性。

[0310] 复合碳材料1的每单位质量的锂离子的掺杂量优选为530mAh/g以上2,500mAh/g以下、更优选为620mAh/g以上2,100mAh/g以下、进一步优选为760mAh/g以上1,700mAh/g以下、更进一步优选为840mAh/g以上1,500mAh/g以下。

[0311] 通过在负极掺杂锂离子,负极电位降低。因此,在将包含掺杂有锂离子的复合碳材料1的负极与正极进行组合的情况下,非水系锂型蓄电元件的电压升高的同时正极的利用容量增大。因此,所得到的非水系锂型蓄电元件的容量和能量密度升高。

[0312] 复合碳材料1的每单位质量的锂离子的掺杂量为530mAh/g以上时,即使是在复合碳材料1中一旦插入锂离子后就无法脱离的不可逆位点,也可良好地掺杂锂离子,进而能够降低相对于所期望的锂量的复合碳材料1的量。因此,能够使负极的膜厚变薄,得到高能量密度。掺杂量越多,负极电位越下降,输入输出特性、能量密度以及耐久性越高。

[0313] 复合碳材料1的每单位质量的锂离子的掺杂量为2,500mAh/g以下时,难以产生锂金属的析出等副作用。

[0314] 下面,作为复合碳材料1的优选例,对使用活性炭作为基材的复合碳材料1a进行说明。

[0315] 复合碳材料1a优选的是,将通过BJH法计算出的来源于直径为 $20\text{\AA}$ 以上 $500\text{\AA}$ 以下的细孔的中孔量设为 V_{m1} (cc/g)、将通过MP法计算出的来源于直径小于 $20\text{\AA}$ 的细孔的微孔量设为 V_{m2} (cc/g)时,满足 $0.010 \leq V_{m1} \leq 0.300$ 、 $0.001 \leq V_{m2} \leq 0.650$ 。

[0316] 中孔量 V_{m1} 更优选为 $0.010 \leq V_{m1} \leq 0.225$ 、进一步优选为 $0.010 \leq V_{m1} \leq 0.200$ 。微孔量 V_{m2} 更优选为 $0.001 \leq V_{m2} \leq 0.200$ 、进一步优选为 $0.001 \leq V_{m2} \leq 0.150$ 、特别优选为 $0.001 \leq V_{m2} \leq 0.100$ 。

[0317] 中孔量 V_{m1} 为 0.300cc/g 以下时,能够增大BET比表面积,能够提高锂离子的掺杂量,除此以外,还能够提高负极的堆积密度。其结果,能够将负极薄膜化。微孔量 V_{m2} 为 0.650cc/g 以下时,能够维持相对于锂离子的高充放电效率。另一方面,中孔量 V_{m1} 和微孔量 V_{m2} 为 $0.010 \leq V_{m1}$ 且 $0.001 \leq V_{m2}$ 时,可得到高输入输出特性。

[0318] 复合碳材料1a的BET比表面积优选为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1,500\text{m}^2/\text{g}$ 以下、更优选为 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1,100\text{m}^2/\text{g}$ 以下、进一步优选为 $180\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $550\text{m}^2/\text{g}$ 以下。复合碳材料1a的BET比表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上时,能够适度地保持细孔,因而非水系电解液中的锂离子的扩散变得良好,因此能够显示出高输入输出特性,并且能够充分增多与非水系电解液中的锂离子的反应位点,因此能够显示出高输入输出特性。通过使复合碳材料1a的BET比表面积为 $1,500\text{m}^2/\text{g}$ 以下,锂离子的充放电效率提高,并且能够抑制非水系电解液的过度的还原分解,因此高负荷充放电循环特性受损的情况减少。

[0319] 从带来高输入输出特性的方面出发,复合碳材料1a的平均细孔径优选为 $20\text{\AA}$ 以上、更优选为 $25\text{\AA}$ 以上、进一步优选为 $30\text{\AA}$ 以上。从带来高能量密度的方面出发,复合碳材料1a的平均细孔径优选为 $65\text{\AA}$ 以下、更优选为 $60\text{\AA}$ 以下。

[0320] 复合碳材料1a的平均粒径优选为 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下,下限值更优选为 $2\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $2.5\mu\text{m}$ 以上,上限值更优选为 $6\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $4\mu\text{m}$ 以下。复合碳材料1a的平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下时,可保持良好的耐久性。

[0321] 复合碳材料1a的氢原子/碳原子的原子数比(H/C)优选为0.05以上0.35以下、更优选为0.05以上0.15以下。复合碳材料1a的H/C为0.35以下的情况下,附着于活性炭表面的碳质材料的结构(代表性地为多环芳香族系共轭结构)良好地扩大,容量(能量密度)和充放电效率提高。复合碳材料1a的H/C为0.05以上的情况下,碳化不会过度地进行,因而可得到良好的能量密度。需要说明的是,H/C利用元素分析装置进行测定。

[0322] 复合碳材料1a具有来源于基材活性炭的无定形结构,同时还具有主要来源于所附着的碳质材料的结晶结构。根据X射线广角衍射法,复合碳材料1a优选(002)面的面间隔 d_{002} 为 $3.60\text{\AA}$ 以上 $4.00\text{\AA}$ 以下、且由该峰的半峰宽得到的c轴方向的微晶尺寸 L_c 为 $8.0\text{\AA}$ 以上 $20.0\text{\AA}$ 以下,更优选 d_{002} 为 $3.60\text{\AA}$ 以上 $3.75\text{\AA}$ 以下、且由该峰的半峰宽得到的c轴方向的微晶尺寸 L_c 为 $11.0\text{\AA}$ 以上 $16.0\text{\AA}$ 以下。

[0323] 作为用作复合碳材料1a的基材的活性炭,只要所得到的复合碳材料1a可发挥出所期望的特性就没有特别限制。作为复合碳材料1a的活性炭,例如可以使用由石油系、煤炭系、植物系、高分子系等各种原材料得到的市售品。特别是,优选使用平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下的活性炭粉末。活性炭粉末的平均粒径更优选为 $2\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下。

[0324] 为了得到本实施方式中具有特定的细孔分布范围的复合碳材料1a,基材所使用的活性炭的细孔分布很重要。

[0325] 作为复合碳材料1a的基材使用的活性炭优选的是,将通过BJH法计算出的来源于直径为 $20\text{\AA}$ 以上 $500\text{\AA}$ 以下的细孔的中孔量设为 V_1 (cc/g)、将通过MP法计算出的来源于直径小于 $20\text{\AA}$ 的细孔的微孔量设为 V_2 (cc/g)时,满足 $0.050 \leq V_1 \leq 0.500$ 、 $0.005 \leq V_2 \leq 1.000$ 、且 $0.2 \leq V_1/V_2 \leq 20.0$ 。

[0326] 中孔量 V_1 优选满足 $0.050 \leq V_1 \leq 0.350$ 、更优选满足 $0.100 \leq V_1 \leq 0.300$ 。微孔量 V_2 优选满足 $0.005 \leq V_2 \leq 0.850$ 、更优选满足 $0.100 \leq V_2 \leq 0.800$ 。中孔量/微孔量的比例优选满足 $0.22 \leq V_1/V_2 \leq 15.0$ 、更优选满足 $0.25 \leq V_1/V_2 \leq 10.0$ 。活性炭的中孔量 V_1 为0.500以下的情况和微孔量 V_2 为1.000以下的情况下,为了得到本实施方式中的复合碳材料1a的细孔结构,只要附着适量的碳质材料便足矣,因而容易控制细孔结构。活性炭的中孔量 V_1 为0.050以上的情况和微孔量 V_2 为0.005以上的情况下,即使在 V_1/V_2 为0.2以上时以及 V_1/V_2 为20.0以下时也容易得到所期望的细孔结构。

[0327] 作为复合碳材料1a的原料使用的碳质材料前体是指通过进行热处理而能够使碳质材料附着于活性炭的固体、液体、或者可溶解于溶剂的有机材料。作为碳质材料前体,例如可以举出沥青、中间相碳微珠、焦炭和合成树脂、例如酚树脂等。在这些碳质材料前体中,从制造成本方面出发,优选使用廉价的沥青。沥青大致可分为石油系沥青和煤炭系沥青。作为石油系沥青,例如可示例出原油的蒸馏残渣、流动性接触分解残渣(澄清油等)、来源于热裂解的残油、石脑油裂解时所得到的乙烯焦油等。

[0328] 在使用沥青的情况下,在与活性炭共存的条件下对沥青进行热处理,使沥青的挥发成分或热分解成分在活性炭的表面发生热反应,使碳质材料附着于活性炭,从而得到复

合碳材料1a。这种情况下,在200℃~500℃左右的温度,沥青的挥发成分或热分解成分向活性炭细孔内的附着得以进行,在约400℃以上的温度,附着成分形成碳质材料的反应得以进行。热处理时的峰温度(最高到达温度)根据所得到的复合碳材料1a的特性、热反应模式、热反应气氛等来适当地确定,优选为400℃以上、更优选为450℃~1,000℃、进一步优选为500℃~800℃左右。另外,维持热处理时的峰温度的时间优选为30分钟~10小时、更优选为1小时~7小时、进一步优选为2小时~5小时。例如,在500℃~800℃左右的峰温度进行2小时~5小时的热处理的情况下,认为附着在活性炭表面的碳质材料会形成多环芳香族系烃。

[0329] 沥青的软化点优选为30℃以上250℃以下、更优选为60℃以上130℃以下。软化点为30℃以上的沥青能够在不会对处理性造成影响的情况下以良好的精度投料。软化点为250℃以下的沥青较多地含有相对低分子的化合物,因此,若使用软化点为250℃以下的沥青,则能够附着至活性炭内的细小的细孔内。

[0330] 作为用于制造复合碳材料1a的具体方法,例如可以举出在含有由碳质材料前体挥发出的烃气体的惰性气氛中对活性炭进行热处理,在气相条件下使碳质材料附着的方法。另外,也可以为将活性炭与碳质材料前体预先混合而进行热处理的方法;或者将溶解在溶剂中的碳质材料前体涂布至活性炭并使其干燥,之后进行热处理的方法。

[0331] 复合碳材料1a中,碳质材料相对于活性炭的质量比例优选为10质量%以上100质量%以下、更优选为15质量%以上80质量%以下。碳质材料的质量比例为10质量%以上时,能够以碳质材料适度地填埋活性炭所具有的微孔,锂离子的充放电效率提高,因此高负荷充放电循环特性受损的情况少。碳质材料的质量比例为100质量%以下时,复合碳材料1a的细孔得以适度地保持,可较大地维持比表面积。因此,能够提高锂离子的掺杂量,即使将负极薄膜化,也能够维持高输出密度及高耐久性。

[0332] (复合碳材料2)

[0333] 本申请说明书中,复合碳材料2是将BET比表面积为 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以下的碳材料的一种以上用作基材的复合碳材料。复合碳材料2的基材只要BET比表面积为 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以下即可,没有特别限制,可以适宜使用石墨质材料、硬碳、软碳、炭黑等。

[0334] 复合碳材料2的BET比表面积优选为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下、更优选为 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $40\text{m}^2/\text{g}$ 以下、进一步优选为 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $25\text{m}^2/\text{g}$ 以下。复合碳材料2的BET比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上时,能够足够多地确保与非水系电解液中的锂离子的反应位点,因而能够显示出高输入输出特性。复合碳材料2的BET比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下时,锂离子的充放电效率提高,并且充放电中的非水系电解液的分解反应受到抑制,因而能够显示出较高的高负荷充放电循环特性。

[0335] 复合碳材料2的平均粒径优选为 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $2\mu\text{m}$ 以上 $8\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $3\mu\text{m}$ 以上 $6\mu\text{m}$ 以下。复合碳材料2的平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上时,能够提高锂离子的充放电效率,因而能够显示出较高的高负荷充放电循环特性。复合碳材料2的平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 以下时,复合碳材料2与非水系电解液中的锂离子的反应位点增加,因而能够显示出高输入输出特性。

[0336] 复合碳材料2中,碳质材料相对于基材的质量比例优选为1质量%以上30质量%以下、更优选为1.2质量%以上25质量%以下、进一步优选为1.5质量%以上20质量%以下。碳质材料的质量比例为1质量%以上时,能够利用碳质材料充分增加与非水系电解液中的锂

离子的反应位点,并且锂离子的脱溶剂化也变得容易,因而能够显示出高输入输出特性。碳质材料的质量比例为20质量%以下时,能够良好地保持碳质材料与基材之间的锂离子的固体内扩散,因而能够显示出高输入输出特性。另外,由于能够提高锂离子的充放电效率,因而能够显示出较高的高负荷充放电循环特性。

[0337] 复合碳材料2的每单位质量的锂离子的掺杂量优选为50mAh/g以上700mAh/g以下、更优选为70mAh/g以上650mAh/g以下、进一步优选为90mAh/g以上600mAh/g以下、更进一步优选为100mAh/g以上550mAh/g以下。

[0338] 通过在负极掺杂锂离子,负极电位降低。因此,在将包含掺杂有锂离子的复合碳材料2的负极与正极进行组合的情况下,非水系锂型蓄电元件的电压升高,同时正极的利用容量增大。因此,所得到的非水系锂型蓄电元件的容量和能量密度升高。

[0339] 复合碳材料2的每单位质量的锂离子的掺杂量为50mAh/g以上时,即使是在复合碳材料2中一旦插入锂离子后就无法脱离的不可逆位点,也可良好地掺杂锂离子,因而可得到高能量密度。掺杂量越多,负极电位越下降,输入输出特性、能量密度以及耐久性越高。

[0340] 复合碳材料2的每单位质量的锂离子的掺杂量为700mAh/g以下时,难以产生锂金属的析出等副作用。

[0341] 下面,作为复合碳材料2的优选例,对使用石墨质材料作为基材的复合碳材料2a进行说明。

[0342] 复合碳材料2a的BET比表面积优选为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下、更优选为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下、进一步优选为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以下。复合碳材料2a的BET比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上时,能够足够多地确保与非水系电解液中的锂离子的反应位点,因而能够显示出高输入输出特性。复合碳材料2a的BET比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下时,锂离子的充放电效率提高,并且充放电中的非水系电解液的分解反应受到抑制,因而能够显示出较高的高负荷充放电循环特性。

[0343] 复合碳材料2a的平均细孔径优选为1.5nm以上25nm以下、更优选为2nm以上22nm以下、进一步优选为3nm以上20nm以下、特别优选为3.5nm以上18nm以下。复合碳材料2a的平均细孔径为1.5nm以上时,尺寸大于非水系电解液中的溶剂化后的锂离子的尺寸(约0.9nm~1.2nm)的细孔多,因此,复合碳材料2a内的溶剂化后的锂离子的扩散变得良好,使用其的非水系锂型蓄电元件能够显示出高输入输出特性。另一方面,复合碳材料的平均细孔径为25nm以下时,能够充分提高使用其的负极活性物质层的堆积密度,因此能够显示出高能量密度。

[0344] 复合碳材料2a的平均粒径优选为 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $2\mu\text{m}$ 以上 $8\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $3\mu\text{m}$ 以上 $6\mu\text{m}$ 以下。复合碳材料2a的平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上时,能够提高锂离子的充放电效率,因而能够显示出较高的高负荷充放电循环特性。复合碳材料2a的平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 以下时,与非水系电解液中的锂离子的反应位点增加,因而能够显示出高输入输出特性。

[0345] 复合碳材料2a中,碳质材料相对于石墨质材料的质量比例优选为1质量%以上20质量%以下、更优选为1.2质量%以上15质量%以下、进一步优选为1.5质量%以上10质量%以下、更进一步优选为2质量%以上5质量%以下。碳质材料的质量比例为1质量%以上时,能够利用碳质材料充分增加与非水系电解液中的锂离子的反应位点,并且锂离子的脱溶剂化也变得容易,因而能够显示出高输入输出特性。碳质材料的质量比例为20质量%以

下时,能够良好地保持碳质材料与石墨质材料之间的锂离子的固体内扩散,因而能够显示出高输入输出特性。另外,由于能够提高锂离子的充放电效率,因而能够显示出较高的高负电荷充放电循环特性。

[0346] 复合碳材料2a的每单位质量的锂离子的掺杂量优选为50mAh/g以上700mAh/g以下、更优选为70mAh/g以上650mAh/g以下、进一步优选为90mAh/g以上600mAh/g以下、更进一步优选为100mAh/g以上550mAh/g以下。

[0347] 通过在负极掺杂锂离子,负极电位降低。因此,在将包含掺杂有锂离子的复合碳材料2a的负极与正极进行组合的情况下,非水系锂型蓄电元件的电压升高,同时正极的利用容量增大。因此,所得到的非水系锂型蓄电元件的容量和能量密度升高。

[0348] 复合碳材料2a的每单位质量的锂离子的掺杂量为50mAh/g以上时,即使是在复合碳材料2a中一旦插入锂离子后就无法脱离的不可逆位点,也可良好地掺杂锂离子,因而可得到高能量密度。掺杂量越多,负极电位越下降,输入输出特性、能量密度以及耐久性越高。

[0349] 复合碳材料2a的每单位质量的锂离子的掺杂量为700mAh/g以下时,难以产生锂金属的析出等副作用。

[0350] 复合碳材料2a中使用的石墨质材料的BET比表面积优选为 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以下、更优选为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $70\text{m}^2/\text{g}$ 以下、进一步优选为 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $60\text{m}^2/\text{g}$ 以下。复合碳材料2a中使用的石墨质材料的BET比表面积为上述范围时,能够将复合碳材料2a的BET比表面积调整为上述范围。

[0351] 复合碳材料2a中使用的石墨质材料的平均粒径优选为 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $2\mu\text{m}$ 以上 $8\mu\text{m}$ 以下。复合碳材料2a中使用的石墨质材料的平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下的范围内时,能够将复合碳材料2a的平均粒径调整为上述范围。

[0352] 作为复合碳材料2a的原料使用的碳质材料前体是指通过进行热处理而能够使碳质材料与石墨质材料复合的固体、液体、或者可溶解于溶剂的有机材料。作为该碳质材料前体,例如可以举出沥青、中间相碳微珠、焦炭和合成树脂、例如酚树脂等。在这些碳质材料前体中,从制造成本方面出发,优选使用廉价的沥青。沥青大致可分为石油系沥青和煤炭系沥青。作为石油系沥青,例如可示例出原油的蒸馏残渣、流动性接触分解残渣(澄清油等)、来源于热裂解的残油、石脑油裂解时所得到的乙烯焦油等。

[0353] (任意成分)

[0354] 除了负极活性物质以外,本实施方式中的负极活性物质层也可以根据需要包含导电性填料、粘合剂、分散稳定剂等任意成分。

[0355] 对导电性填料的种类没有特别限制,例如可示例出乙炔黑、科琴黑、气相生长碳纤维等。相对于负极活性物质100质量份,导电性填料的用量优选为0质量份以上30质量份以下、更优选为0质量份以上20质量份以下、进一步优选为0质量份以上15质量份以下。

[0356] 作为粘合剂,没有特别限制,例如可以使用PVdF(聚偏二氟乙烯)、PTFE(聚四氟乙烯)、聚酰亚胺、胶乳、苯乙烯-丁二烯共聚物、氟橡胶、丙烯酸共聚物等。相对于负极活性物质100质量份,粘合剂的用量优选为1质量份以上30质量份以下、更优选为2质量份以上27质量份以下、进一步优选为3质量份以上25质量份以下。粘合剂的用量为1质量份以上时,可表现出充分的电极强度。粘合剂的用量为30质量份以下时,不会抑制锂离子在负极活性物质

中的进出,可表现出高输入输出特性。

[0357] 作为分散稳定剂,没有特别限制,例如可以使用PVP(聚乙烯吡咯烷酮)、PVA(聚乙烯醇)、纤维素衍生物等。相对于负极活性物质100质量份,分散稳定剂的用量优选为0质量份以上10质量份以下。分散稳定剂的用量为10质量份以下时,不会抑制锂离子在负极活性物质中的进出,可表现出高输入输出特性。

[0358] [负极集电体]

[0359] 作为构成本实施方式中的负极集电体的材料,优选为电子传导性高、难以发生在非水系电解液中的溶出和由于与电解质或离子反应等所致的劣化的金属箔。作为这样的金属箔,没有特别限制,例如可以举出铝箔、铜箔、镍箔、不锈钢箔等。作为本实施方式的非水系锂型蓄电元件中的负极集电体,优选铜箔。

[0360] 金属箔可以为不具有凹凸或贯通孔的通常的金属箔,也可以为实施了压纹加工、化学蚀刻、电解析出法、喷砂加工等的具有凹凸的金属箔,还可以为金属板网、冲孔金属、蚀刻箔等具有贯通孔的金属箔。

[0361] 这些之中,本实施方式中的负极集电体优选不具有贯通孔的金属箔。不具有贯通孔的情况下,制造成本低,薄膜化容易,因而能有助于高能量密度化,还能降低集电电阻,因此可得到高输入输出特性。

[0362] 关于负极集电体的厚度,只要能够充分保持负极的形状和强度即可,没有特别限制,例如优选为 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 。需要说明的是,负极集电体具有贯通孔或凹凸时,基于不存在贯通孔或凹凸的部分来测定负极集电体的厚度。

[0363] [负极的制造]

[0364] 负极在负极集电体的单面或双面上具有负极活性物质层。代表性地,负极活性物质层固定于负极集电体的单面或双面上。

[0365] 负极可以通过已知的锂离子电池、双电层电容器等中的电极的制造技术来制造。例如,可以将包含负极活性物质的各种材料分散或溶解于水或有机溶剂中而制备浆料状的涂布液,将该涂布液涂布至负极集电体上的单面或双面上而形成涂膜,将该涂膜干燥而得到负极。也可以对所得到的负极实施压制,调整负极活性物质层的膜厚或堆积密度。或者也可以为下述方法:不使用溶剂,而将包含负极活性物质的各种材料进行干式混合,将所得到的混合物进行压制成型后,利用导电性粘合剂贴附于负极集电体上。

[0366] 涂布液也可以如下制备:将包含负极活性物质的各种材料粉末的一部分或全部进行干混,接着追加水或有机溶剂、和/或其中溶解或分散有粘合剂或分散稳定剂的液态或浆料状物质,由此进行制备。另外,也可以在水或有机溶剂中溶解或分散粘合剂或分散稳定剂,在所得到的液态或浆料状物质中追加包含负极活性物质的各种材料粉末,由此制备涂布液。

[0367] 溶解或分散方法没有特别限制,可以适宜地使用均质分散机或多轴分散机、行星式混合机、薄膜旋回型高速搅拌机等分散机等。为了得到良好的分散状态的涂布液,优选以 1m/s 以上 50m/s 以下的圆周速度进行分散。圆周速度为 1m/s 以上时,各种材料可良好地溶解或分散,因而优选。圆周速度为 50m/s 以下时,各种材料难以因分散产生的热或剪切力而破坏,再凝聚降低,因而优选。

[0368] 负极的涂布液的粘度(ηb)优选为 $1,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $20,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下、更优选为

1,500mPa·s以上10,000mPa·s以下、进一步优选为1,700mPa·s以上5,000mPa·s以下。负极的涂布液的粘度(η_b)为1,000mPa·s以上时,可抑制形成涂膜时的液体滴落,能够良好地控制涂膜宽度和厚度。负极的涂布液的粘度(η_b)为20,000mPa·s以下时,使用涂布机时涂布液在流道中的压力损失少,能够稳定地涂布,而且能够控制为所期望的涂膜厚度以下。

[0369] 负极的涂布液的TI值(触变指数值)优选为1.1以上、更优选为1.2以上、进一步优选为1.5以上。负极的涂布液的TI值为1.1以上时,能够良好地控制涂膜宽度和厚度。

[0370] 负极的涂膜的形成方法没有特别限制,可以适宜地使用模涂机、逗点涂布机、刮刀式涂布机、凹版涂布机等涂布机。涂膜可以通过单层涂布形成,也可以通过多层涂布形成。涂布速度优选为0.1m/分钟以上100m/分钟以下、更优选为0.5m/分钟以上70m/分钟以下、进一步优选为1m/分钟以上50m/分钟以下。涂布速度为0.1m/分钟以上时,能够稳定地涂布,为100m/分钟以下时,能够充分确保涂布精度。

[0371] 负极的涂膜的干燥方法没有特别限制,可以适宜地使用热风干燥或红外线(IR)干燥等干燥方法。关于涂膜的干燥,可以在单一温度下进行干燥,也可以多级地改变温度而进行干燥。另外,还可以组合多种干燥方法来进行干燥。干燥温度优选为25℃以上200℃以下、更优选为40℃以上180℃以下、进一步优选为50℃以上160℃以下。干燥温度为25℃以上时,能够使涂膜中的溶剂充分挥发。干燥温度为200℃以下时,能够抑制急剧的溶剂挥发导致的涂膜龟裂和迁移导致的粘合剂的不均、负极集电体和负极活性物质层的氧化。

[0372] 对负极的压制方法没有特别限制,可以适宜地使用油压压力机、真空压力机等压力机。负极活性物质层的膜厚、堆积密度和电极强度可以通过后述的压制压力、间隙、压制部的表面温度来调整。

[0373] 压制压力优选为0.5kN/cm以上20kN/cm以下、更优选为1kN/cm以上10kN/cm以下、进一步优选为2kN/cm以上7kN/cm以下。压制压力为0.5kN/cm以上时,能够充分提高电极强度。压制压力为20kN/cm以下时,负极难以产生弯曲和褶皱,容易调整为负极活性物质层所期望的膜厚和堆积密度。

[0374] 关于压制辊之间的间隙,可以根据干燥后的负极膜厚,按照达到负极活性物质层所期望的膜厚或堆积密度的方式设定任意的值。

[0375] 压制速度可以按照降低负极的弯曲或褶皱的方式设定为任意的速度。压制部的表面温度可以为室温,也可以根据需要进行加热。

[0376] 加热时的压制部的表面温度的下限优选为所使用的粘合剂的熔点-60℃的温度以上、更优选为粘合剂的熔点-45℃的温度以上、进一步优选为粘合剂的熔点-30℃的温度以上。加热时的压制部的表面温度的上限优选为所使用的粘合剂的熔点+50℃的温度以下、更优选为粘合剂的熔点+30℃的温度以下、进一步优选为粘合剂的熔点+20℃的温度以下。例如,在粘合剂使用了PVdF(聚偏二氟乙烯:熔点150℃)的情况下,优选将压制部的表面加热到90℃以上200℃以下,更优选将压制部的表面加热到105℃以上180℃以下,进一步优选将压制部的表面加热到120℃以上170℃以下。在粘合剂使用了苯乙烯-丁二烯共聚物(熔点100℃)的情况下,优选将压制部的表面加热到40℃以上150℃以下,更优选将压制部的表面加热到55℃以上130℃以下,进一步优选将压制部的表面加热到70℃以上120℃以下。

[0377] 粘合剂的熔点可以在DSC(Differential Scanning Calorimetry、差示扫描量热分析)的吸热峰位置处求出。例如,使用PerkinElmer公司制造的差示扫描量热计“DSC7”,将

试样树脂10mg设置于测定池,在氮气气氛中以10℃/分钟的升温速度从温度30℃升温至250℃,升温过程中的吸热峰温度为熔点。

[0378] 也可以一边改变压制压力、间隙、速度、压制部的表面温度的条件一边实施多次压制。

[0379] 关于负极活性物质层的膜厚,负极集电体的每个单面优选为5μm以上100μm以下。负极活性物质层的膜厚的下限更优选为7μm以上、进一步优选为10μm以上。负极活性物质层的膜厚的上限更优选为80μm以下、进一步优选为60μm以下。负极活性物质层的膜厚为5μm以上时,涂布负极活性物质层后难以产生条纹等,涂布性优异。负极活性物质层的膜厚为100μm以下时,能够通过缩小非水系锂型蓄电元件的体积而表现出高能量密度。需要说明的是,负极集电体具有贯通孔或凹凸时的负极活性物质层的膜厚是指负极集电体的不具有贯通孔或凹凸的部分的每个单面的负极活性物质层的膜厚的平均值。

[0380] 负极活性物质层的堆积密度优选为0.30g/cm³以上1.8g/cm³以下、更优选为0.40g/cm³以上1.5g/cm³以下、进一步优选为0.45g/cm³以上1.3g/cm³以下。负极活性物质层的堆积密度为0.30g/cm³以上时,能够在保持充分的强度的同时表现出负极活性物质间的充分的导电性。负极活性物质层的堆积密度为1.8g/cm³以下时,能够确保在负极活性物质层内离子可充分扩散的空孔。

[0381] 负极活性物质层每单位体积的BET比表面积优选为1m²/cc以上50m²/cc以下、更优选为2m²/cc以上40m²/cc以下、进一步优选为3m²/cc以上35m²/cc以下、特别优选为4m²/cc以上30m²/cc以下、最优选为5m²/cc以上20m²/cc以下。

[0382] 负极活性物质层每单位体积的BET比表面积为1m²/cc以上时,能够充分增多非水系电解液中的锂离子与负极活性物质层的每单位体积的反应位点,因此,使用其的非水系锂型蓄电元件能够显示出高输入输出特性和高负荷充放电循环特性。另一方面,负极活性物质层每单位体积的BET比表面积为50m²/cc以下时,能够抑制负极活性物质层中的非水系电解液的过度的还原分解,因此,使用其的非水系锂型蓄电元件能够显示出较高的高负荷充放电循环特性。

[0383] 负极活性物质层的平均细孔径优选为2nm以上20nm以下、更优选为3nm以上18nm以下、进一步优选为3.5nm以上16nm以下、特别优选为4nm以上15nm以下。

[0384] 负极活性物质层的平均细孔径为2nm以上时,在负极活性物质层内大量具有尺寸大于非水系电解液中的溶剂化后的锂离子的尺寸(约0.9nm~1.2nm)的细孔,因此,负极活性物质层内的溶剂化后的锂离子的扩散变得良好,使用其的非水系锂型蓄电元件能够显示出高输入输出特性。另一方面,负极活性物质层的平均细孔径为20nm以下时,能够充分提高负极活性物质层的堆积密度,因此,使用其的非水系锂型蓄电元件能够显示出高能量密度。

[0385] 对于将本实施方式中的负极活性物质层每单位体积的BET比表面积和负极活性物质层的平均细孔径调整为上述范围的方法没有特别限定,可以通过负极活性物质层中包含的负极活性物质或导电性填料、粘合剂等的种类、以及它们在负极活性物质层中的质量比例来进行调整。例如,可以使用BET比表面积为1m²/g以上、平均细孔径为1.5nm以上的负极活性物质、导电性填料,使用容易填充到2nm以下的细孔中的PVdF(聚偏二氟乙烯)之类的具有链状结构的粘合剂,由此进行调整。另外,也可以通过根据非水系电解液的组成和非水系锂型蓄电元件的制造条件所调整的负极活性物质层中含有的非水系电解液的还原分解导

致的覆膜或堆积物的附着量来进行调整。

[0386] 本说明书中,负极活性物质层每单位体积的BET比表面积和负极活性物质层的平均细孔径可以利用下述方法算出。

[0387] 测定中所用的样品可以使用未组装到非水系锂型蓄电元件中的负极(下文中也称为“使用前负极”),也可以使用组装到非水系锂型蓄电元件中的负极(下文中也称为“使用后负极”)。

[0388] 将组装到非水系锂型蓄电元件中的负极用于测定样品的情况下,作为测定样品的前处理,例如优选使用以下的方法。

[0389] 首先,在氩等惰性气氛下拆解非水系锂型蓄电元件,取出负极。将所取出的负极浸渍于链状碳酸酯(例如碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯等)中,去除非水系电解液、锂盐等并进行风干。接下来,优选使用例如以下的(1)、(2)、或(3)的方法。

[0390] (1)将所得到的负极浸渍于由甲醇和异丙醇构成的混合溶剂中,使负极活性物质所吸收的锂离子失活,并进行风干。接下来,利用真空干燥等将所得到的负极中包含的链状碳酸酯或有机溶剂等去除,由此可以得到测定样品。

[0391] (2)在氩等惰性气氛下,将所得到的负极用于工作电极,将金属锂用于反电极和参比电极,将它们浸渍于非水系电解液中,制作电化学电池。对于所得到的电化学电池,利用充放电机等调整成负极电位(vs. Li/Li^+)为1.5V~3.5V的范围。接下来,在氩等惰性气氛下将负极从电化学电池中取出,将其浸渍于链状碳酸酯中,去除非水系电解液、锂盐等并进行风干。接下来,利用真空干燥等将所得到的负极中包含的链状碳酸酯等去除,由此可以得到测定样品。

[0392] (3)可以将上述得到的负极直接用作测定样品。

[0393] 如图1所示,对于上述得到的测定样品,测定负极活性物质层的体积 V_{ano} (cc)。将相对于负极集电体与负极活性物质层的层积方向的水平面作为截面、将与上述水平面垂直相交的面作为平面时,将测定样品的平面的几何学面积设为 S_{ano} 、将上述负极活性物质层的总膜厚设为 t_{ano} 时,负极活性物质层的体积可以由 $V_{\text{ano}} = S_{\text{ano}} \times t_{\text{ano}}$ 算出。

[0394] 使用上述得到的测定样品,以氮或氩为被吸附物进行吸附脱附等温线的测定。使用此处得到的吸附侧的等温线,通过BET多点法或BET单点法计算出BET比表面积,将其除以 V_{ano} ,由此计算出负极活性物质层每单位体积的BET比表面积。负极活性物质层的平均细孔径可以通过将由上述测定算出的全部细孔容积除以BET比表面积而算出。

[0395] 负极活性物质层截面通过SEM得到的空隙的平均重心间距离 r_p 相对于负极活性物质的平均粒径 r_a 之比 r_p/r_a 优选为0.10以上1.10以下、更优选为0.20以上1.00以下、进一步优选为0.25以上0.80以下、特别优选为0.30以上0.60以下。 r_p/r_a 为0.10以上时,空隙的尺寸相对于负极活性物质足够大,在负极活性物质周围的空隙内能够保持足够量的非水系电解液,因此能够得到显示出高输入输出特性和高负荷充放电循环特性的非水系锂型蓄电元件。 r_p/r_a 为1.10以下时,非水系电解液适度地分布在负极活性物质的周围,因此能够得到显示出高输入输出特性和高负荷充放电循环特性的非水系锂型蓄电元件。

[0396] 本实施方式中的BET比表面积、中孔量和微孔量分别为利用以下的方法求出的值。将试样在200℃进行一昼夜的真空干燥,以氮为被吸附物进行吸附脱附等温线的测定。使用此处得到的吸附侧的等温线,BET比表面积通过BET多点法或BET单点法进行计算,平均细孔

径通过将单位质量的总细孔容积除以BET比表面积进行计算,中孔量通过BJH法进行计算,微孔量通过MP法进行计算。

[0397] BJH法是通常用于中孔分析的计算方法,是由Barrett, Joyner, Halenda等人提出的(E.P.Barrett, L.G.Joyner and P.Halenda, J.Am.Chem.Soc., 73, 373 (1951))。

[0398] MP法是利用“T-Plot法”(B.C.Lippens, J.H.de Boer, J.Catalysis, 4319 (1965))求出微孔容积、微孔面积以及微孔分布的方法,是由R.S.Mikhail, Brunauer, Bodor设计出的方法(R.S.Mikhail, S.Brunauer, E.E.Bodor, J.Colloid Interface Sci., 26, 45 (1968))。

[0399] 本实施方式中的平均粒径是指,在使用粒度分布测定装置测定粒度分布时,在设总体积为100%求出累积曲线后,该累积曲线达到50%的点的粒径(即50%径(中位径))。该平均粒径可以利用市售的激光衍射式粒度分布测定装置进行测定。

[0400] 本实施方式中的出货时和使用后的非水系锂型蓄电元件中的负极活性物质的锂离子的掺杂量(mAh/g)例如可以如下获知。

[0401] 首先,将本实施方式中的负极活性物质层用碳酸甲乙酯或碳酸二甲酯清洗并风干,之后利用含有甲醇和异丙醇的混合溶剂进行提取,得到提取液和提取后的负极活性物质层。关于该提取,代表性地在Ar箱内于23℃的环境温度进行。

[0402] 可以利用例如ICP-MS(电感耦合等离子体质谱仪)等对如上所述得到的提取液和提取后的负极活性物质层中包含的锂量分别进行定量,求出其合计值,由此获知负极活性物质中的锂离子的掺杂量。将所得到的值除以用于提取的负极活性物质质量,计算出锂离子的掺杂量(mAh/g)即可。

[0403] 本实施方式中的1次粒径可以通过下述方法得到:利用电子显微镜对粉体进行几个视野的拍摄,对于这些视野中的颗粒的粒径,用全自动图像处理装置等计测2,000~3,000个左右,将其算术平均值作为1次粒径。

[0404] 本实施方式中的分散度为通过JIS K5600中规定的利用粒度计的分散度评价试验所求出的值。即,粒度计具有与颗粒尺寸所对应的期望深度的槽,对于该粒度计,使足够量的试样流入槽较深侧的前端,并从槽中略微溢出。接下来,放置刮刀使刮刀的长边与量规的宽度方向平行,刀尖接触粒度计的槽深的前端,在量规的表面保持刮刀的同时,相对于槽的长边方向以呈直角的方式在量规的表面以均等的速度用1~2秒的时间拉至槽的深度为0,拉完后3秒以内以20°以上30°以下的角度照射光来进行观察,读取粒度计的槽中出现颗粒的深度。

[0405] 本实施方式中的粘度(η_b)和TI值分别为利用以下的方法求出的值。首先,使用E型粘度计在温度25℃、剪切速率 $2s^{-1}$ 的条件下测定2分钟以上,得到稳定的粘度(η_a)。接下来,将剪切速率变更为 $20s^{-1}$,除此以外在与上述同样的条件下测定,得到粘度(η_b)。使用上述得到的粘度的值, TI值由 $TI = \eta_a / \eta_b$ 的公式算出。将剪切速率由 $2s^{-1}$ 升高至 $20s^{-1}$ 时,可以以一个阶段升高,也可以在上述范围以多阶段升高剪切速率,在适宜地取得该剪切速率下的粘度的同时升高剪切速率。

[0406] <非水系电解液>

[0407] 本实施方式中的电解液为包含锂离子的非水系电解液。即,该非水系电解液包含后述的非水溶剂。以非水系电解液的总体积为基准,非水系电解液优选含有0.5mol/L以上

的锂盐。即,非水系电解液包含锂离子作为电解质。

[0408] 作为锂盐,例如可以举出 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{H})$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{F})_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiPF_6 以及 LiBF_4 等,这些可以单独使用,也可以将两种以上混合使用。由于能够表现出高传导率,因而锂盐优选包含 LiPF_6 和/或 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 。

[0409] 非水系电解液中的锂盐浓度优选为0.5mol/L以上、更优选为0.5mol/L~2.0mol/L的范围。锂盐浓度为0.5mol/L以上时,阴离子充分存在,因而能够充分提高非水系锂型蓄电元件的容量。锂盐浓度为2.0mol/L以下时,能够防止未溶解的锂盐析出到非水系电解液中以及非水系电解液的粘度变得过高,传导率难以降低,输出特性也难以降低,因而优选。

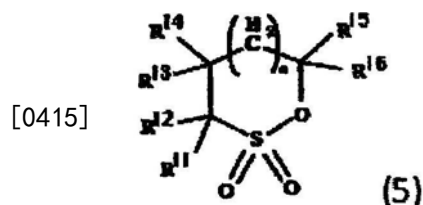
[0410] 本实施方式中的非水系电解液优选含有环状碳酸酯和链状碳酸酯作为非水溶剂。从溶解所期望的浓度的锂盐的方面以及表现出高锂离子传导率的方面出发,非水系电解液含有环状碳酸酯和链状碳酸酯是有利的。作为环状碳酸酯,例如可以举出以碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯等为代表的碳酸亚烷基酯化合物。碳酸亚烷基酯化合物代表性地为非取代化合物。作为链状碳酸酯,可以举出以碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯等为代表的碳酸二烷基酯化合物。碳酸二烷基酯化合物代表性地为非取代化合物。

[0411] 以非水系电解液的总质量为基准,环状碳酸酯和链状碳酸酯的总含量优选为50质量%以上、更优选为65质量%以上、优选为95质量%以下、更优选为90质量%以下。环状碳酸酯和链状碳酸酯的总含量为50质量%以上时,能够溶解所期望的浓度的锂盐,能够表现出高锂离子传导率。环状碳酸酯和链状碳酸酯的总浓度为95质量%以下时,非水系电解液能够进一步含有后述的添加剂。

[0412] 本实施方式中的非水系电解液也可以进一步含有添加剂。作为添加剂,没有特别限制,例如可以举出磺内酯化合物、环状磷腈、非环状含氟醚、含氟环状碳酸酯、环状碳酸酯、环状羧酸酯以及环状酸酐等,这些可以单独使用,或者也可以将两种以上混合使用。

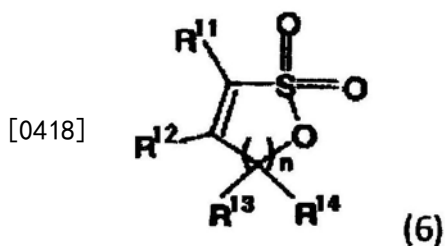
[0413] 作为磺内酯化合物,例如可以举出下述通式(5)~(7)分别表示的磺内酯化合物。这些磺内酯化合物可以单独使用,或者也可以将两种以上混合使用。

[0414] 【化7】



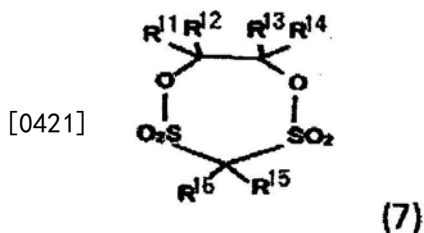
[0416] {式(5)中, $R^{11} \sim R^{16}$ 表示氢原子、卤原子、碳原子数为1~12的烷基、或者碳原子数为1~12的卤化烷基,可以相互相同、也可以不同;并且n为0~3的整数。}

[0417] 【化8】



[0419] {式(6)中, $R^{11} \sim R^{14}$ 表示氢原子、卤原子、碳原子数为1~12的烷基、或者碳原子数为1~12的卤化烷基,可以相互相同、也可以不同;并且n为0~3的整数。}

[0420] 【化9】



[0422] {式(7)中, $R^{11} \sim R^{16}$ 表示氢原子、卤原子、碳原子数为1~12的烷基、或者碳原子数为1~12的卤化烷基,可以相互相同、也可以不同。}

[0423] 本实施方式中,从对电阻的不良影响少、抑制非水系电解液在高温下的分解并抑制气体产生的方面出发,作为式(5)所示的磺内酯化合物,可以优选举出1,3-丙烷磺内酯、2,4-丁烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、1,3-丁烷磺内酯以及2,4-戊烷磺内酯;作为式(6)所示的磺内酯化合物,可以优选举出1,3-丙烯磺内酯和1,4-丁烯磺内酯;作为式(7)所示的磺内酯化合物,可以优选举出1,5,2,4-二氧二硫杂环庚烷2,2,4,4-四氧化物;作为其他磺内酯化合物,可以优选举出双(苯磺酸)亚甲酯、双(苯基甲磺酸)亚甲酯、双(乙磺酸)亚甲酯、双(2,4,6-三甲基苯磺酸)亚甲酯以及双(2-三氟甲基苯磺酸)亚甲酯,更优选选自这些组中的至少一种。

[0424] 以非水系电解液的总质量为基准,本实施方式的非水系锂型蓄电元件的非水系电解液中包含的磺内酯化合物的总含量优选为0.5质量%~15质量%。非水系电解液中包含的磺内酯化合物的总含量为0.5质量%以上时,能够抑制高温下非水系电解液的分解、抑制气体产生。磺内酯化合物的总含量为15质量%以下时,能够抑制非水系电解液的离子传导率的降低,能够保持高输入输出特性。从兼顾高输入输出特性和耐久性的方面出发,非水系锂型蓄电元件的非水系电解液中存在的磺内酯化合物的总含量优选为1质量%以上10质量%以下、进一步优选为3质量%以上8质量%以下。

[0425] 作为环状磷腈,例如可以举出乙氧基五氟环三磷腈、二乙氧基四氟环三磷腈以及苯氧基五氟环三磷腈等,优选选自它们的组中的至少一种。

[0426] 以非水系电解液的总质量为基准,非水系电解液中的环状磷腈的含量优选0.5质量%~20质量%。环状磷腈的含量为0.5质量%以上时,能够抑制高温下非水系电解液的分解、抑制气体产生。环状磷腈的含量为20质量%以下时,能够抑制非水系电解液的离子传导率的降低,能够保持高输入输出特性。出于上述理由,环状磷腈的含量优选为2质量%以上15质量%以下、进一步优选为4质量%以上12质量%以下。

[0427] 需要说明的是,这些环状磷腈可以单独使用,或者也可以将两种以上混合使用。

[0428] 作为非环状含氟醚,例如可以举出 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 以及 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 等,其中,从电化学稳定性的方面出发,优选 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 。

[0429] 以非水系电解液的总质量为基准,非环状含氟醚的含量优选为0.5质量%以上15质量%以下、更优选为1质量%以上10质量%以下。非环状含氟醚的含量为0.5质量%以上时,非水系电解液对抗氧化分解的稳定性提高,可得到高温时耐久性高的非水系锂型蓄电元件。非环状含氟醚的含量为15质量%以下时,可良好地保持电解质盐的溶解度,并且可较高地维持非水系电解液的离子传导率,从而能够表现出高度的输入输出特性。

[0430] 需要说明的是,非环状含氟醚可以单独使用,也可以将两种以上混合使用。

[0431] 作为含氟环状碳酸酯,从与其他非水溶剂的相容性的方面出发,优选选自氟代碳酸亚乙酯(FEC)和二氟代碳酸亚乙酯(dFEC)组成的组中的至少一种。

[0432] 以非水系电解液的总质量为基准,含氟环状碳酸酯的含量优选为0.5质量%以上10质量%以下、更优选为1质量%以上5质量%以下。含氟环状碳酸酯的含量为0.5质量%以上时,能够在负极上形成优质的覆膜,通过抑制负极上的非水系电解液的还原分解而得到高温下的耐久性高的非水系锂型蓄电元件。含氟环状碳酸酯的含量为10质量%以下时,可良好地保持电解质盐的溶解度,并且能够较高地维持非水系电解液的离子传导率,从而能够表现出高度的输入输出特性。

[0433] 需要说明的是,含氟环状碳酸酯可以单独使用,也可以将两种以上混合使用。

[0434] 作为环状碳酸酯,优选碳酸亚乙烯酯。以非水系电解液的总质量为基准,环状碳酸酯的含量优选为0.5质量%以上10质量%以下、更优选为1质量%以上5质量%以下。环状碳酸酯的含量为0.5质量%以上时,能够在负极上形成优质的覆膜,通过抑制负极上的非水系电解液的还原分解而得到高温下的耐久性高的非水系锂型蓄电元件。环状碳酸酯的含量为10质量%以下时,可良好地保持电解质盐的溶解度,并且能够较高地维持非水系电解液的离子传导率,从而能够表现出高度的输入输出特性。

[0435] 作为环状羧酸酯,例如可以举出 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 γ -己内酯以及 ϵ -己内酯等,优选使用选自它们的组中的至少一种。其中,从由锂离子解离度的提高而带来的电池特性提高的方面出发,特别优选 γ -丁内酯。

[0436] 以非水系电解液的总质量为基准,环状羧酸酯的含量优选为0.5质量%以上15质量%以下、更优选为1质量%以上5质量%以下。环状羧酸酯的含量为0.5质量%以上时,能够在负极上形成优质的覆膜,通过抑制负极上的非水系电解液的还原分解而得到高温下的耐久性高的非水系锂型蓄电元件。环状羧酸酯的含量为5质量%以下时,可良好地保持电解质盐的溶解度,并且能够较高地维持非水系电解液的离子传导率,从而能够表现出高度的输入输出特性。

[0437] 需要说明的是,环状羧酸酯可以单独使用,也可以将两种以上混合使用。

[0438] 作为环状酸酐,优选选自琥珀酸酐、马来酸酐、柠康酸酐以及衣康酸酐组成的组中的至少一种。其中,从由于工业上的容易获得性而抑制非水系电解液的制造成本的方面、在非水系电解液中容易溶解的方面等出发,优选从琥珀酸酐和马来酸酐中选择。

[0439] 以非水系电解液的总质量为基准,环状酸酐的含量优选为0.5质量%以上15质量%以下、更优选为1质量%以上10质量%以下。环状酸酐的含量为0.5质量%以上时,能够

在负极上形成优质的覆膜,通过抑制负极上的非水系电解液的还原分解而得到高温下的耐久性高的非水系锂型蓄电元件。环状酸酐的含量为10质量%以下时,可良好地保持电解质盐的溶解度,并且能够较高地维持非水系电解液的离子传导率,从而能够表现出高度的输入输出特性。

[0440] 需要说明的是,环状酸酐可以单独使用,也可以将两种以上混合使用。

[0441] <隔板>

[0442] 将正极前体和负极通常隔着隔板进行层积或卷绕,形成具有正极前体、负极和隔板的电极层积体或电极卷绕体。

[0443] 作为隔板,可以使用锂离子二次电池中使用的聚乙烯制的微多孔膜或聚丙烯制的微多孔膜、或者双电层电容器中使用的纤维素制的无纺纸等。在这些隔板的单面或双面上可以层积有由有机或无机的微粒构成的膜。另外,在隔板的内部可以包含有机或无机的微粒。

[0444] 隔板的厚度优选为 $5\mu\text{m}$ 以上 $35\mu\text{m}$ 以下。通过使隔板的厚度为 $5\mu\text{m}$ 以上,具有内部的微短路所致的自放电减小的倾向,故优选。通过使隔板的厚度为 $35\mu\text{m}$ 以下,具有非水系锂型蓄电元件的输入输出特性增高的倾向,故优选。

[0445] 由有机或无机的微粒构成的膜的厚度优选为 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下。通过使由有机或无机的微粒构成的膜的厚度为 $1\mu\text{m}$ 以上,具有内部的微短路所致的自放电减小的倾向,故优选。通过使由有机或无机的微粒构成的膜的厚度为 $10\mu\text{m}$ 以下,具有非水系锂型蓄电元件的输出特性增高的倾向,故优选。

[0446] <非水系锂型蓄电元件的制造>

[0447] 本实施方式的非水系锂型蓄电元件代表性地通过将后述的电极层积体或电极卷绕体与非水系电解液一同收纳在外装体内而构成。

[0448] 本发明的非水系锂型蓄电元件例如可以将复数个非水系锂型蓄电元件串联或并联连接而制作成蓄电模块。本发明的非水系锂型蓄电元件和蓄电模块可以适宜地用于要求高负荷充放电循环特性的汽车的混合动力驱动系统的电力再生系统;太阳能发电或风力发电等自然发电或微电网等中的电力负载平衡系统;工厂的生产设备等中的不间断电源系统;以微波输电或电场共振等电压变动的平衡和储能为目的的非接触供电系统;以及以由振动发电等所产生的电力的利用为目的的能量采集系统。

[0449] 本发明的非水系锂型蓄电元件例如在作为锂离子电容器或锂离子二次电池应用时,可最大限度地发挥本发明的效果,故优选。

[0450] [组装]

[0451] 在组装工序中,例如,将切割成单张形状的正极前体和负极隔着隔板进行层积而形成层积体,将正极端子和负极端子连接至所得到的层积体,由此制作电极层积体。或者,也可以将正极前体和负极隔着隔板进行层积和卷绕而得到卷绕体,将正极端子和负极端子连接至所得到的卷绕体,由此制作电极卷绕体。电极卷绕体的形状可以为圆筒型,也可以为扁平型。

[0452] 对正极端子和负极端子的连接方法没有特别限定,可以利用电阻焊接或超声波焊接等方法进行。

[0453] [外装体]

[0454] 作为外装体,可以使用金属罐、层压包装材料等。作为金属罐,优选铝制金属罐。作为层压包装材料,优选将金属箔和树脂膜层积而成的膜,可示例出由外层树脂膜/金属箔/内层树脂膜的3层构成的层压包装材料。外层树脂膜用于防止金属箔由于接触等而受到损伤,可以适宜地使用尼龙或聚酯等树脂。金属箔用于防止水分和气体的透过,可以适宜地使用铜、铝、不锈钢等的箔。另外,内层树脂膜用于保护金属箔不会受到收纳在内部的非水系电解液的损伤,同时用于在热封外装体时进行熔融封口,可以适宜地使用聚烯烃、酸改性聚烯烃等。

[0455] [在外装体中的收纳]

[0456] 干燥后的电极层积体或电极卷绕体优选收纳于以金属罐或层压包装材料为代表的外装体中,以仅留下一个开口部的状态进行密封。对外装体的密封方法没有特别限定,在使用层压包装材料的情况下,可以利用热封、脉冲密封等方法。

[0457] [干燥]

[0458] 收纳于外装体中的电极层积体或电极卷绕体优选通过进行干燥而除去残存溶剂。对干燥方法没有限定,可以通过真空干燥等进行干燥。以正极活性物质层或负极活性物质层的质量为基准,残存溶剂优选为1.5质量%以下。残存溶剂多于1.5质量%时,溶剂会残留于体系内,有时会使自放电特性、循环特性变差,故不优选。

[0459] [液体注入、浸渗、密封工序]

[0460] 在组装工序结束后,将非水系电解液注入收纳于外装体中的电极层积体或电极卷绕体。在液体注入后,优选进一步进行浸渗,用非水系电解液充分浸渍正极、负极以及隔板。在正极、负极以及隔板中的至少一部分未浸渍非水系电解液的状态下,在后述的锂掺杂工序中,锂掺杂进行得不均匀,因此所得到的非水系锂型蓄电元件的电阻上升、或者耐久性降低。作为浸渗的方法,没有特别限制,例如可以使用下述方法:将液体注入后的电极层积体或电极卷绕体在外装体开口的状态下设置于减压腔室,利用真空泵使腔室内为减压状态,并再次恢复到大气压的方法;等等。浸渗后,可以一边将外装体开口的状态的电极层积体或电极卷绕体减压一边密封,由此进行密闭。

[0461] [锂掺杂工序]

[0462] 在锂掺杂工序中,优选在正极前体与负极之间施加电压,将正极前体中的锂化合物分解,释放锂离子,在负极将锂离子还原,由此在负极活性物质层中预掺杂锂离子。

[0463] 在锂掺杂工序中,伴随着正极前体中的锂化合物的氧化分解,产生CO₂等气体。因此,在施加电压时,优选采取将产生的气体释放到外装体的外部的的手段。作为该手段,例如可以举出下述方法:在使外装体的一部分开口的状态下施加电压的方法;在外装体的一部分预先设置排气阀、气体透过膜等适宜的气体释放单元,在该状态下施加电压的方法;等等。

[0464] [老化工序]

[0465] 在锂掺杂工序后,优选对电极层积体或电极卷绕体进行老化。在老化工序中,非水系电解液中的溶剂在负极发生分解,在负极表面形成锂离子透过性的固体高分子覆膜。

[0466] 作为老化的方法,没有特别限制,例如可以使用在高温环境下使非水系电解液中的溶剂反应的方法等。

[0467] [排气工序]

[0468] 在老化工序后,优选进一步进行排气,将非水系电解液、正极以及负极中残存的气体确实地除去。在非水系电解液、正极以及负极的至少一部分中残存有气体的状态下,离子传导受到阻碍,因此所得到的非水系锂型蓄电元件的电阻会上升。

[0469] 作为排气的方法,没有特别限制,例如可以使用下述方法:在外装体开口的状态下将电极层积体或电极卷绕体设置于减压腔室中,利用真空泵使腔室内为减压状态的方法;等等。排气后,可以对外装体进行密封,由此将外装体密闭,制作出非水系锂型蓄电元件。

[0470] <非水系锂型蓄电元件的特性评价>

[0471] [静电容量]

[0472] 本说明书中,静电容量F (F) 为通过以下的方法得到的值。

[0473] 首先,对于非水系锂型蓄电元件,在设定为25℃的恒温槽内,以2C的电流值进行恒流充电至达到3.8V为止,接着进行合计30分钟的施加3.8V恒压的恒压充电。其后,以2C的电流值实施恒流放电至2.2V为止,将此时的容量作为Q。使用此处得到的Q,将基于 $F = Q / (3.8 - 2.2)$ 所计算出的值称为静电容量F (F)。

[0474] [电能]

[0475] 本说明书中,电能E (Wh) 为通过以下的方法得到的值。

[0476] 使用通过上述方法计算出的静电容量F (F),将由 $F \times (3.8^2 - 2.2^2) / 2 / 3,600$ 计算出的值称为电能E (Wh)。

[0477] [体积]

[0478] 非水系锂型蓄电元件的体积是指电极层积体或电极卷绕体中层叠有正极活性物质层和负极活性物质层的区域被外装体所收纳的部分的体积。

[0479] 例如,在被层压膜所收纳的电极层积体或电极卷绕体的情况下,代表性地,电极层积体或电极卷绕体中存在有正极活性物质层和负极活性物质层的区域被收纳于进行了杯成型的层压膜中。该非水系锂型蓄电元件的体积(V_1)由该杯成型部分的外尺寸长度(l_1)、外尺寸宽度(w_1)、以及包含层压膜的非水系锂型蓄电元件的厚度(t_1)、通过 $V_1 = l_1 \times w_1 \times t_1$ 进行计算。

[0480] 在收纳于方形金属罐的电极层积体或电极卷绕体的情况下,作为非水系锂型蓄电元件的体积,仅使用该金属罐的以外尺寸计的体积。即,该非水系锂型蓄电元件的体积(V_2)由方形金属罐的外尺寸长度(l_2)、外尺寸宽度(w_2)、外尺寸厚度(t_2)、通过 $V_2 = l_2 \times w_2 \times t_2$ 进行计算。

[0481] 另外,在收纳于圆筒形金属罐的电极卷绕体的情况下,作为非水系锂型蓄电元件的体积,使用该金属罐的以外尺寸计的体积。即,该非水系锂型蓄电元件的体积(V_3)由圆筒形金属罐的底面或上表面的外尺寸半径(r)、外尺寸长度(l_3)、通过 $V_3 = 3.14 \times r \times r \times l_3$ 进行计算。

[0482] [能量密度]

[0483] 本说明书中,能量密度是指使用非水系锂型蓄电元件的电量E和体积 V_i ($i = 1, 2, 3$) 由公式 E/V_i (Wh/L) 得到的值。

[0484] 从表现出充分的充电容量和放电容量的方面出发, E/V_i 优选为15以上。 E/V_i 为15以上时,能够得到具有优异的体积能量密度的非水系锂型蓄电元件,因此在将使用了该非水系锂型蓄电元件的蓄电系统与例如汽车的发动机组合使用时,能够将蓄电系统设置在汽车

内的有限的狭窄空间中,因而优选。作为 E/V_i 的上限值,优选为50以下。

[0485] [内部电阻]

[0486] 本说明书中,内部电阻 $R_a(\Omega)$ 是指通过以下的方法得到的值。

[0487] 首先,对于非水系锂型蓄电元件,在设定为25℃的恒温槽内,以20C的电流值进行恒流充电至达到3.8V为止,接着进行合计30分钟的施加3.8V恒压的恒压充电。接着,以20C的电流值进行恒流放电至2.2V,得到放电曲线(时间-电压)。在该放电曲线中,由放电时间为2秒和4秒的时刻的电压值以直线近似进行外推,将所得到的放电时间=0秒的电压设为 E_0 时,将通过降压 $\Delta E = 3.8 - E_0$ 和 $R_a = \Delta E / (20C(\text{电流值A}))$ 计算出的值称为内部电阻 $R_a(\Omega)$ 。

[0488] 关于 $R_a \cdot F$,从对于大电流表现出充分的充电容量和放电容量的方面出发,优选为3.0以下、更优选为2.5以下、进一步优选为2.2以下。 $R_a \cdot F$ 为3.0以下时,能够得到具有优异的输入输出特性的非水系锂型蓄电元件。因此,通过对使用了该非水系锂型蓄电元件的蓄电系统与例如高效率发动机进行组合等,还能充分承受对非水系锂型蓄电元件所施加的高负荷,故优选。作为 $R_a \cdot F$ 的下限值,优选为0.3以上。

[0489] [高负荷充放电循环试验]

[0490] 本说明书中,高负荷充放电循环试验后的电阻上升率通过以下的方法进行测定。

[0491] 首先,对于非水系锂型蓄电元件,在设定为25℃的恒温槽内,以300C的电流值进行恒流充电至达到3.8V为止,接着以300C的电流值进行恒流放电至达到2.2V为止。重复60,000次该高负荷充放电循环,在试验开始前和试验结束后利用与上述内部电阻 $R_a(\Omega)$ 同样的方法测定内部电阻,将试验开始前的内部电阻作为 $R_a(\Omega)$ 、试验结束后的内部电阻作为 $R_b(\Omega)$ 。相对于试验开始前,高负荷充放电循环试验后的电阻上升率由 R_b/R_a 算出。

[0492] 高负荷充放电循环试验后的电阻上升率 R_b/R_a 优选为2.0以下、更优选为1.5以下、进一步优选为1.2以下。高负荷充放电循环试验后的电阻上升率为2.0以下时,即便重复进行充放电也能维持非水系锂型蓄电元件的特性。因此,能够长时间稳定地得到优异的输入输出特性,使得非水系锂型蓄电元件的寿命延长。 R_b/R_a 的下限值优选为0.9以上。

[0493] 实施例

[0494] 下面,示出实施例和比较例来具体说明本发明的实施方式,但本发明不受以下实施例和比较例的任何限定。

[0495] <实施例1>

[0496] [活性炭的制备]

[0497] [活性炭1]

[0498] 将破碎的椰壳碳化物装入小型碳化炉内,在氮气气氛下于500℃进行3小时碳化处理,得到碳化物。将所得到的碳化物装入活化炉内,将经预热炉加热的水蒸气以1kg/h导入上述活化炉内,利用8小时的时间升温至900℃,进行活化。取出活化后的碳化物,在氮气气氛下冷却,得到经活化的活性炭。对所得到的经活化的活性炭进行10小时通水清洗后除去水分,在保持为115℃的电烘干机内干燥10小时,之后利用球磨机进行1小时粉碎,从而得到活性炭1。

[0499] 使用岛津制作所公司制造的激光衍射式粒度分布测定装置(SALD-2000J),测定活性炭1的平均粒径,结果为4.2 μm 。另外,使用Yuasa Ionics公司制造的细孔分布测定装置

(AUTOSORB-1AS-1-MP), 测定活性炭1的细孔分布, 其结果, BET比表面积为 $2,360\text{m}^2/\text{g}$, 中孔量(V_1)为 0.52cc/g , 微孔量(V_2)为 0.88cc/g , $V_1/V_2=0.59$ 。

[0500] [活性炭2]

[0501] 将酚树脂装入烧制炉内, 在氮气气氛下于 600°C 进行2小时的碳化处理, 之后利用球磨机粉碎, 进行分级, 得到平均粒径为 $7.0\mu\text{m}$ 的碳化物。将所得到的碳化物和KOH以1:5的质量比混合, 装入烧制炉内, 在氮气气氛下于 800°C 加热1小时, 进行活化。取出活化后的碳化物, 在浓度调整为 2mol/L 的稀盐酸中搅拌清洗1小时, 在蒸馏水中煮沸清洗直至pH稳定在5~6之间, 之后进行干燥, 从而得到活性炭2。

[0502] 使用岛津制作所公司制造的激光衍射式粒度分布测定装置(SALD-2000J), 测定活性炭2的平均粒径, 结果为 $7.1\mu\text{m}$ 。另外, 使用Yuasa Ionics公司制造的细孔分布测定装置(AUTOSORB-1AS-1-MP), 测定活性炭2的细孔分布, 其结果, BET比表面积为 $3,627\text{m}^2/\text{g}$, 中孔量(V_1)为 1.50cc/g , 微孔量(V_2)为 2.28cc/g , $V_1/V_2=0.66$ 。

[0503] [活性炭3]

[0504] 将酚树脂装入烧制炉内, 在氮气气氛下于 600°C 进行2小时的碳化处理, 之后利用球磨机粉碎, 进行分级, 得到平均粒径为 $17.0\mu\text{m}$ 的碳化物。将所得到的碳化物和KOH以1:5的质量比混合, 装入烧制炉内, 在氮气气氛下于 800°C 加热1小时, 进行活化。取出活化后的碳化物, 在浓度调整为 2mol/L 的稀盐酸中搅拌清洗1小时, 在蒸馏水中煮沸清洗直至pH稳定在5~6之间, 之后进行干燥, 从而得到活性炭3。

[0505] 使用岛津制作所公司制造的激光衍射式粒度分布测定装置(SALD-2000J), 测定活性炭3的平均粒径, 结果为 $17.0\mu\text{m}$ 。另外, 使用Yuasa Ionics公司制造的细孔分布测定装置(AUTOSORB-1AS-1-MP), 测定活性炭3的细孔分布, 其结果, BET比表面积为 $3,111\text{m}^2/\text{g}$, 中孔量(V_1)为 1.24cc/g , 微孔量(V_2)为 2.02cc/g , $V_1/V_2=0.62$ 。

[0506] [正极前体的制备]

[0507] 使用上述得到的活性炭1作为正极活性物质, 制造正极前体。

[0508] 将活性炭1(42.5质量份)、作为锂化合物的平均粒径为 $2.0\mu\text{m}$ 的碳酸锂45.0质量份、科琴黑3.0质量份、PVP(聚乙烯吡咯烷酮)1.5质量份和PVDF(聚偏二氟乙烯)8.0质量份、以及NMP(N-甲基吡咯烷酮)混合, 使用PRIMIX公司制造的薄膜巡回型高速搅拌机“FILMIX(注册商标)”, 以圆周速度为 17m/s 的条件对其进行分散, 得到涂布液。使用东机产业公司的E型粘度计TVE-35H, 对所得到的涂布液的粘度(η_b)和TI值进行测定。粘度(η_b)为 $2,700\text{mPa}\cdot\text{s}$, TI值为3.5。另外, 使用YOSHIMITSU SEIKI公司制造的粒度计, 对所得到的涂布液的分散度进行测定。其结果, 粒度为 $35\mu\text{m}$ 。使用东丽工程公司制造的模涂机, 在厚度为 $15\mu\text{m}$ 的不具有贯通孔的铝箔的单面或双面以涂布速度为 1m/s 的条件进行上述涂布液的涂布, 以 100°C 的干燥温度进行干燥, 得到正极前体(下文中, 也分别称为“单面正极前体”和“双面正极前体”)。对于所得到的正极前体, 使用辊压机, 以压力为 4kN/cm 、压制部的表面温度为 25°C 的条件实施压制。

[0509] [负极的制备]

[0510] [负极1的制备例]

[0511] 将平均粒径为 $3.0\mu\text{m}$ 、BET比表面积为 $1,780\text{m}^2/\text{g}$ 的市售的椰壳活性炭150g装入不锈钢网制笼中, 放在加入有煤炭系沥青1(软化点: 50°C)270g的不锈钢制盘上, 将两者设置

在电炉(炉内有效尺寸300mm×300mm×300mm)内,进行热反应,由此得到复合碳材料1。该热处理利用了下述方法:在氮气气氛下进行,用8小时升温至600℃,并以相同温度保持4小时。接着,通过自然冷却而冷却至60℃,之后将复合碳材料1从炉中取出。

[0512] 对于所得到的复合碳材料1,利用与上述相同的方法测定了平均粒径和BET比表面积。其结果,平均粒径为3.2μm,BET比表面积为262m²/g。来自煤炭系沥青的碳质材料相对于活性炭的质量比例为78%。

[0513] 接下来,使用复合碳材料1作为负极活性物质,制造负极。

[0514] 将复合碳材料1(85质量份)、乙炔黑10质量份和PVdF(聚偏二氟乙烯)5质量份、以及NMP(N-甲基吡咯烷酮)混合,使用PRIMIX公司制造的薄膜旋回型高速搅拌机“FILMIX(注册商标)”,以圆周速度为15m/s的条件对其进行分散,得到涂布液。使用东机产业公司的E型粘度计TVE-35H,对所得到的涂布液的粘度(ηb)和TI值进行测定。粘度(ηb)为2,789mPa·s, TI值为4.3。使用东丽工程公司制造的模涂机,在厚度为10μm的不具有贯通孔的电解铜箔的双面以涂布速度为1m/s的条件进行上述涂布液的涂布,以85℃的干燥温度进行干燥,得到负极1(下文中也称为“双面负极”)。使用辊压机,以压力为4kN/cm、压制部的表面温度为25℃的条件,对所得到的负极1实施压制。对于上述得到的负极1的负极活性物质层的膜厚,使用小野计器公司制造的膜厚计Linear Gauge Sensor GS-551,在负极1的任意十处进行测定。由所测定的膜厚的平均值减去铜箔的厚度,求出负极1的负极活性物质层的膜厚。负极1的负极活性物质层的膜厚在每个单面为40μm。

[0515] [负极2~3的制备例]

[0516] 调整为表1所示的基材及其质量份、煤炭系沥青及其质量份、热处理温度,除此以外,与负极1的制备例同样地进行负极活性物质的制备,并进行评价。另外,使用上述得到的负极活性物质,按照下述表1中记载的涂布液进行制备,除此以外,与负极1的制备例同样地制备负极并进行评价。结果示于下述表1。

[0517] 【表1】

[0518]

	负极活性物质										涂布液				每个单面的 负极活性物 质层膜厚 (μm)
	名称	原料			热处理 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	碳质材料的 质量比例 (%)	平均 粒径 (μm)	BET 比表面积 (m^2/g)	固体成分量(质量份)			性状	调整		
		种类	量 (质量份)	量 (质量份)					沥青1 量 (质量份)	负极活性 物质	乙炔黑		PVdF	Tl值	
负极1	复合碳材料 1	椰壳活性炭	150	270	600	78	3.2	262	85	10	5	2,789	4.3		40
负极2	复合碳材料 2	碳纳米颗粒	150	150	1000	32	6.8	303	80	2	18	2,456	3.6	40	
负极3	复合碳材料 3	人造石墨 1	150	15	1000	2	4.9	6.1	80	8	12	2,798	2.7	25	

- [0519] 表1中的原料分别如下所述。
- [0520]
 - 椰壳活性炭:平均粒径 $3.0\mu\text{m}$ 、BET比表面积 $1,780\text{m}^2/\text{g}$

[0521] • 碳纳米颗粒：平均粒径 $5.2\mu\text{m}$ 、BET比表面积 $859\text{m}^2/\text{g}$ 、1次粒径 20nm

[0522] • 人造石墨1：平均粒径 $4.8\mu\text{m}$ 、BET比表面积 $3.1\text{m}^2/\text{g}$

[0523] • 沥青1：软化点为 50°C 的煤炭系沥青

[0524] [非水系电解液的制备]

[0525] 作为有机溶剂，使用碳酸亚乙酯(EC)：碳酸甲乙酯(EMC) = 33:67 (体积比) 的混合溶剂，相对于全部非水系电解液，按照 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 和 LiPF_6 的浓度比为25:75 (摩尔比)、且 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 和 LiPF_6 的浓度之和为 1.2mol/L 的方式溶解各电解质盐，将所得到的溶液作为非水系电解液使用。

[0526] 所制备的非水系电解液中的 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 和 LiPF_6 的浓度分别为 0.3mol/L 和 0.9mol/L 。

[0527] [非水系锂型蓄电元件的制造]

[0528] 使用上述得到的正极前体和负极1，在后述条件下制造多个非水系锂型蓄电元件。

[0529] [组装]

[0530] 将所得到的双面负极与单面和双面正极前体切割成 $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ (100cm^2)。最上面和最下面使用单面正极前体，进一步使用21片双面负极和20片双面正极前体，在负极1和正极前体之间夹入厚度为 $15\mu\text{m}$ 的微多孔膜隔板并进行层积。之后，分别将负极端子和正极端子通过超声波焊接连接到负极1和正极前体，得到电极层积体。将该电极层积体收纳于由铝层压包装材料构成的外装体内，在温度 180°C 、密封时间 20sec 和密封压力 1.0MPa 的条件下对电极端子部和底部的外装体3侧进行热封。在温度 80°C 、压力 50Pa 、干燥时间 60hr 的条件下对密封体进行真空干燥。

[0531] [液体注入、浸渗、密封工序]

[0532] 将上述非水系电解液约 80g 在大气压下、温度 25°C 和露点 -40°C 以下的干燥空气环境下注入到收纳于铝层压包装材料中的电极层积体。接着，将收纳有电极层积体的铝层压包装材料放入减压腔室中，从大气压减压至 -87kPa 后，恢复到大气压，静置5分钟。之后，重复四次从大气压减压至 -87kPa 后恢复到大气压的工序，之后静置15分钟。进而，从大气压减压至 -91kPa 后，恢复到大气压。合计重复7次同样地减压并恢复到大气压的工序(分别从大气压减压至 -95kPa 、 -96kPa 、 -97kPa 、 -81kPa 、 -97kPa 、 -97kPa 、 -97kPa)。通过以上的工序，使非水系电解液浸渗于电极层积体。

[0533] 之后，将收纳于铝层压包装材料中且浸渗有非水系电解液的电极层积体放入减压密封机中，以减压至 -95kPa 的状态，于 180°C 以10秒、 0.1MPa 的压力进行密封，由此将铝层压包装材料密封，制作非水系锂型蓄电元件。

[0534] [锂掺杂工序]

[0535] 对于所得到的非水系锂型蓄电元件，使用TOYO SYSTEM公司制造的充放电装置(TOSCAT-3100U)，在 25°C 环境下以电流值 50mA 进行恒流充电至电压达到 4.5V 为止后，接着继续48小时 4.5V 恒压充电，通过上述方法进行初期充电，对负极1进行锂掺杂。

[0536] [老化工序]

[0537] 对于锂掺杂后的非水系锂型蓄电元件，在 25°C 环境下以 150mA 进行恒流放电至电压达到 1.8V 为止后，以 150mA 进行恒流充电至电压达到 4.0V 为止，进而进行5小时 4.0V 恒流放电，实施了恒流恒压充电工序。接下来，将该非水系锂型蓄电元件在 55°C 环境下保存48小

时。

[0538] [排气工序]

[0539] 对于老化后的非水系锂型蓄电元件,在温度25℃、露点-40℃的干燥空气环境下,将铝层压包装材料的一部分开封。接着,将上述非水系锂型蓄电元件放入减压腔室中,合计重复3次利用KNF公司制造的隔膜泵(N816.3KT.45.18)以3分钟的时间从大气压减压至-80kPa后、以3分钟的时间恢复到大气压的工序。之后,将非水系锂型蓄电元件装入减压密封机中,减压至-90kPa后,于200℃以10秒、0.1MPa的压力进行密封,由此将铝层压包装材料密封。

[0540] [非水系锂型蓄电元件的评价]

[0541] 上述得到的非水系锂型蓄电元件中,针对一个实施后述的[静电容量、 $R_a \cdot F$ 的测定]和[高负荷充放电循环试验]。使用剩余的非水系锂型蓄电元件,分别实施了后述的[正极的固体 ^7Li -NMR测定]、[正极中的锂化合物的平均粒径的测定]和[锂化合物的定量]。

[0542] [静电容量、 $R_a \cdot F$ 的测定]

[0543] 对于所得到的非水系锂型蓄电元件,在设定为25℃的恒温槽内,使用FUJITSU TELECOM NETWORKS LIMITED制造的充放电装置(5V,360A),通过上述方法计算出静电容量 F 和25℃的内部电阻 R_a ,得到能量密度 E/V_1 和 $R_a \cdot F$ 。结果示于下述表2。

[0544] [高负荷充放电循环试验]

[0545] 对于所得到的非水系锂型蓄电元件,在设定为25℃的恒温槽内,使用FUJITSU TELECOM NETWORKS LIMITED制造的充放电装置(5V,360A),通过上述方法实施高负荷充放电循环试验,测定高负荷充放电循环试验后的内部电阻 R_b ,得到 R_b/R_a 。结果示于下述表2。

[0546] [正极的固体 ^7Li -NMR测定]

[0547] 对于所得到的非水系锂型蓄电元件的正极,进行正极活性物质层的固体 ^7Li -NMR测定。

[0548] 首先,对于上述制造的非水系锂型蓄电元件,使用Asuka Electronics Co.,Ltd.制造的充放电装置(ACD-01),在环境温度25℃条件下,以50mA的电流恒流充电至2.9V为止,施加2.9V的恒压,进行了2小时恒流恒压充电。

[0549] 接下来,在氩气气氛下进行正极活性物质层的采集。将非水系锂型蓄电元件在氩气气氛下拆解,取出正极。接着,将所得到的正极在碳酸二乙酯中浸渍2分钟以上,除去锂盐等。在同样的条件下再进行一次在碳酸二乙酯中的浸渍,之后风干。

[0550] 之后,从正极采集正极活性物质层。

[0551] 将所得到的正极活性物质层作为试样,进行固体 ^7Li -NMR测定。作为测定装置,使用JEOL RESONANCE公司制造的ECA700(^7Li -NMR的共振频率为272.1MHz),在室温环境下,将魔角旋转的转速设为14.5kHz,将照射脉冲宽度设为45°脉冲,利用单脉冲法进行测定。观测范围设为-400ppm~400ppm的范围,点数设为4,096点。使除此以外的反复等待时间以外的测定条件、例如积分次数、接收器增益等全部相同,在此基础上对反复等待时间为10秒的情况和为3,000秒的情况分别进行测定,得到NMR光谱。作为位移基准,使用1mol/L氯化锂水溶液,将作为外部标准另行测定的其位移位置设为0ppm。在测定1mol/L的氯化锂水溶液时,不使试样旋转,将照射脉冲宽度设为45°脉冲,利用单脉冲法进行测定。

[0552] 根据通过上述方法得到的正极活性物质层的固体 ^7Li -NMR光谱,利用上述方法计

算出 b/a 。结果示于下述表2。

[0553] [正极中的锂化合物的平均粒径的测定]

[0554] 将所得到的非水系锂型蓄电元件在露点温度为 -72°C 的氩箱中拆解,将双面涂布有正极活性物质层正极切割成 $10\text{cm}\times 5\text{cm}$ 的尺寸,浸渍于30g的碳酸二乙酯溶剂中,偶尔用镊子移动正极,清洗10分钟。接着将正极取出,在氩箱中风干5分钟,将正极浸渍于新准备的30g的碳酸二乙酯溶剂中,利用与上述相同的方法清洗10分钟。将正极从氩箱取出,使用真空干燥机(Yamato Scientific Co.,Ltd.制造、DP33)在温度 25°C 和压力1kPa的条件下干燥20小时,得到正极试样。

[0555] 由正极试样切割出 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 的小片,使用日本电子制造的SM-09020CP,使用氩气,在加速电压为4kV且光束直径为 $500\mu\text{m}$ 的条件下制作与正极试样的表面方向垂直的截面。接下来,在10Pa的真空中通过溅射在表面涂布了金。接着,在以下所示的条件下,在大气暴露下测定正极表面的SEM和EDX。

[0556] (SEM-EDX测定条件)

[0557] • 测定装置:Hitachi High-Technologies制造、场发射扫描型电子显微镜FE-SEM S-4700

[0558] • 加速电压:10kV

[0559] • 发射电流:10 μA

[0560] • 测定倍率:2,000倍

[0561] • 电子射线入射角度: 90°

[0562] • X射线取出角度: 30°

[0563] • 死区时间:15%

[0564] • 分布像元素:C,O,F

[0565] • 测定像素数:256 $\times$ 256像素

[0566] • 测定时间:60sec.

[0567] • 积分次数:50次

[0568] • 关于亮度,将光亮度和对比度调整为不存在达到最大光亮度的像素,亮度的平均值落入光亮度40%~60%的范围。

[0569] (SEM-EDX的分析)

[0570] 对于由上述测定的正极截面SEM和EDX得到的图像,使用图像分析软件(ImageJ),利用上述方法进行图像分析,由此计算出锂化合物的平均粒径 X_1 和正极活性物质的平均粒径 Y_1 。结果示于下述表2。

[0571] [锂化合物的定量]

[0572] 将切割成 $5\text{cm}\times 5\text{cm}$ 的尺寸的正极试样浸渍于甲醇中,将容器盖上盖子,在 25°C 环境下静置3天。之后取出正极,在 120°C 、5kPa的条件下真空干燥10小时。对于清洗后的甲醇溶液,在预先制作了校正曲线的条件下测定GC/MS,确认到碳酸二乙酯的存在量小于1%。接着,在测定了正极质量 M_0 后,将正极试样浸渍于蒸馏水中,将容器盖上盖子,在 45°C 环境下静置3天。之后取出正极试样,在 150°C 、3kPa的条件下真空干燥12小时。对于清洗后的蒸馏水,在预先制作了校正曲线的条件下测定GC/MS,确认到甲醇的存在量小于1%。之后,测定正极质量 M_1 ,接下来,利用抹刀、刷、刷毛去除正极集电体上的活性物质层,测定正极集电体

的质量 M_2 。使用所得到的 M_0 、 M_1 、 M_2 ，通过上述方法求出正极中的锂化合物的含量 Z (wt%)。结果示于下述表2。

[0573] <实施例2~17和比较例1~4>

[0574] 使正极活性物质、锂化合物及其平均粒径、正极活性物质和锂化合物的质量份如下述表2所示，除此以外，与实施例1同样地制备正极前体。使用这些正极前体与表2所示的负极进行组合，除此以外，与实施例1同样地制备非水系锂型蓄电元件并进行评价。结果示于下述表2。

[0575] <比较例5>

[0576] [正极前体的制造]

[0577] 将活性炭2 (87.5质量份)、科琴黑3.0质量份、PVP (聚乙烯吡咯烷酮) 1.5质量份和PVDF (聚偏二氟乙烯) 8.0质量份、以及NMP (N-甲基吡咯烷酮) 混合，使用PRIMIX公司制造的薄膜旋回型高速搅拌机“FILMIX (注册商标)”，以圆周速度为17m/s的条件对其进行分散，得到涂布液。使用上述得到的涂布液，除此以外，与实施例1同样地得到正极前体。

[0578] [非水系锂型蓄电元件的制备、评价]

[0579] 使用所得到的正极前体和下述负极，该负极在负极3的负极活性物质层表面贴附有相对于负极活性物质的每单位质量相当于211mAh/g的金属锂箔，除此以外，与实施例1同样地实施非水系锂型蓄电元件的组装和液体注入、浸渗、密封工序。

[0580] 接下来，作为锂掺杂工序，将上述得到的非水系锂型蓄电元件在环境温度45℃的恒温槽中保存72小时，使金属锂离子化，掺杂到负极3。之后，对于所得到的非水系锂型蓄电元件，与实施例1同样地实施老化工序、排气工序，制造非水系锂型蓄电元件并进行评价。结果示于下述表2。

[0581] 【表2】

[0582]

	正极前体				负极	正极			固体 ² Li-NMR	非水系锂型蓄电元件的特性		
	正极活性物质	锂化合物	锂化合物的平均粒径(μm)	正极活性物质(质量份)		X ₁ (μm)	Y ₁ (μm)	Z(wt%)		E/V ₁ (Wh/L)	Ra·F(ΩF)	Rd/Ra
实施例1	活性炭1	碳酸锂	2.0	42.5	负极1	1.2	4.0	17.7	1.82	16	1.32	1.08
实施例2	活性炭1	碳酸锂	2.0	42.5	负极2	0.9	3.9	19.8	1.92	19	1.02	1.05
实施例3	活性炭2	碳酸锂	1.0	67.5	负极2	0.5	6.9	1.2	1.05	24	0.69	1.72
实施例4	活性炭2	碳酸锂	4.0	42.5	负极2	2.3	6.8	19.0	1.88	21	0.85	1.15
实施例5	活性炭2	碳酸锂	6.0	32.5	负极2	5.1	7.1	43.1	3.72	20	1.02	1.10
实施例6	活性炭2	碳酸锂	1.0	67.5	负极3	0.2	7.1	1.6	1.07	31	1.49	1.68
实施例7	活性炭2	碳酸锂	2.0	64.5	负极3	0.8	6.7	2.6	1.12	31	1.55	1.25
实施例8	活性炭2	碳酸锂	2.0	62.5	负极3	1.2	7.1	3.5	1.16	30	1.62	1.19
实施例9	活性炭2	碳酸锂	4.0	42.5	负极3	2.5	6.9	20.0	1.93	26	1.74	1.13
实施例10	活性炭2	氧化锂	4.0	42.5	负极3	1.9	6.9	18.8	1.78	26	1.82	1.32
实施例11	活性炭2	氢氧化锂	4.0	42.5	负极3	3.0	7.0	21.3	2.10	26	1.79	1.10
实施例12	活性炭2	碳酸锂	6.0	35.5	负极3	3.5	7.0	38.1	2.77	24	1.86	1.27
实施例13	活性炭2	碳酸锂	9.0	30.5	负极3	5.2	6.9	42.3	3.59	22	1.92	1.31
实施例14	活性炭2	碳酸锂	9.5	27.5	负极3	6.7	6.8	49.3	5.54	21	2.79	1.89
实施例15	活性炭3	碳酸锂	1.0	67.5	负极3	0.3	16.7	1.3	1.06	43	1.98	1.82
实施例16	活性炭3	碳酸锂	6.0	49.5	负极3	4.3	16.9	16.8	1.78	38	2.21	1.19
实施例17	活性炭3	碳酸锂	10.0	32.5	负极3	7.9	16.7	44.2	3.88	32	2.67	1.33
比较例1	活性炭2	碳酸锂	0.3	72.5	负极2	0.07	7.1	0.2	1.01	21	0.69	3.01
比较例2	活性炭2	碳酸锂	12.5	17.5	负极2	10.3	7.0	56.7	5.88	17	3.11	2.35
比较例3	活性炭2	碳酸锂	0.3	72.5	负极3	0.07	6.9	0.5	1.02	31	1.48	2.85
比较例4	活性炭2	碳酸锂	12.5	17.5	负极3	11.2	7.0	57.2	5.69	21	3.29	2.05
比较例5	活性炭2	无	—	87.5	负极3	—	7.1	0.0	1.00	31	1.47	3.21

[0583] 由实施例1~17和比较例1~5可知,通过将b/a调整到 $1.04 \leq b/a \leq 5.56$ 的范围内,能够兼顾低电阻(即高输入输出特性)和较高的高负荷充放电循环特性。

[0584] <实施例18>

[0585] [正极前体的制备]

[0586] 将实施例1中得到的活性炭1 (67.5质量份)、作为锂化合物的平均粒径为 $2.0\mu\text{m}$ 的碳酸锂20.0质量份、科琴黑3.0质量份、PVP (聚乙烯吡咯烷酮) 1.5质量份和PVDF (聚偏二氟乙烯) 8.0质量份、以及NMP (N-甲基吡咯烷酮) 混合,使用PRIMIX公司制造的薄膜旋回型高速搅拌机“FILMIX (注册商标)”,以圆周速度为 17m/s 的条件对其进行分散,得到涂布液。使用东机产业公司的E型粘度计TVE-35H,对所得到的涂布液的粘度(η_b)和TI值进行测定。其结果,粘度(η_b)为 $2,820\text{mPa}\cdot\text{s}$,TI值为3.2。另外,使用YOSHIMITSU SEIKI公司制造的粒度计,对所得到的涂布液的分散度进行测定。其结果,粒度为 $35\mu\text{m}$ 。使用东丽工程公司制造的模涂机,在厚度为 $15\mu\text{m}$ 的不具有贯通孔的铝箔的单面或双面以涂布速度为 1m/s 的条件进行上述涂布液的涂布,以 100°C 的干燥温度进行干燥,得到正极前体(下文中也分别称为“单面正极前体”和“双面正极前体”)。使用辊压机,以压力为 4kN/cm 、压制部的表面温度为 25°C 的条件对所得到的正极前体进行压制。

[0587] [非水系锂型蓄电元件的制造]

[0588] 使用上述得到的正极前体和表1所示的负极1,使[锂掺杂工序]和[老化工序]为后述的条件,除此以外,与实施例1同样地制造多个非水系锂型蓄电元件。

[0589] [锂掺杂工序]

[0590] 对于所得到的非水系锂型蓄电元件,使用TOYO SYSTEM公司制造的充放电装置(TOSCAT-3100U),在 25°C 环境下以电流值 50mA 进行恒流充电至电压达到 4.6V 为止后,接着继续72小时 4.6V 恒压充电,通过上述方法进行初期充电,对负极1进行锂掺杂。

[0591] [老化工序]

[0592] 对于锂掺杂后的非水系锂型蓄电元件,在 45°C 环境下以 100mA 进行恒流放电至电压达到 2.0V 为止后,以 100mA 进行恒流充电至电压达到 4.2V 为止,进而进行72小时 4.2V 恒流放电,实施了恒流恒压充电工序。

[0593] [非水系锂型蓄电元件的评价]

[0594] 上述得到的非水系锂型蓄电元件中,针对一个实施上述的[静电容量、 $R_a\cdot F$ 的测定]和[高负荷充放电循环试验]。结果示于下述表3。

[0595] 使用剩余的非水系锂型蓄电元件,分别实施后述的[正极中的锂量]和[正极活性物质层中包含的式(1)~(3)的化合物的定量]。

[0596] [正极中的锂量]

[0597] 对于上述得到的非水系锂型蓄电元件的正极,进行正极活性物质层的固体 ^7Li -NMR测定。

[0598] 首先,对于上述制作的非水系锂型蓄电元件,使用Asuka Electronics Co.,Ltd.制造的充放电装置(ACD-01),在环境温度 25°C 条件下,以 50mA 的电流恒流充电至 2.9V 为止后,施加 2.9V 的恒压,进行了2小时恒流恒压充电。

[0599] 接下来,在氩气气氛下进行正极活性物质层的采集。将非水系锂型蓄电元件在氩气气氛下拆解,取出正极。接着,将所得到的正极在碳酸二乙酯中浸渍2分钟以上,除去锂盐等。在同样的条件下再进行一次在碳酸二乙酯中的浸渍,之后风干。之后,从正极采集正极活性物质层并进行称量。

[0600] 将所得到的正极活性物质层作为试样,进行固体 ^7Li -NMR测定。作为测定装置,使用JEOL RESONANCE公司制造的ECA700(^7Li -NMR的共振频率为272.1MHz),在室温环境下,将魔角旋转的转速设为14.5kHz,将照射脉冲宽度设为 45° 脉冲,利用单脉冲法进行测定。作为位移基准,使用1mol/L氯化锂水溶液,将作为外部标准另行测定的其位移位置设为0ppm。在测定1mol/L的氯化锂水溶液时,不使试样旋转,将照射脉冲宽度设为 45° 脉冲,利用单脉冲法进行测定。测定时,将测定期间的反复等待时间设定为充分的时间,将反复等待时间设定为3,000秒来进行测定。

[0601] 根据通过上述方法得到的正极活性物质层的固体 ^7Li -NMR光谱,利用上述方法计算出锂量。结果示于下述表3。

[0602] [正极活性物质层中包含的式(1)~(3)的化合物的定量]

[0603] 将非水系锂型蓄电元件调整为2.9V后,在设置于 23°C 房间内的以露点为 -90°C 以下、氧浓度为1ppm以下的条件进行管理的氩(Ar)箱内拆解非水系锂型蓄电元件,取出正极。用碳酸二甲酯(DMC)对所取出的正极浸渍清洗,之后在维持不暴露于大气的状态下在侧箱中真空干燥。

[0604] 将干燥后的正极在维持不暴露于大气的状态下从侧箱移至Ar箱,用重水浸渍提取,得到正极提取液。提取液的分析利用(i) IC和(ii) ^1H -NMR进行,由所求出的正极提取液中的各化合物的浓度A(mol/ml)、提取中所用的重水的体积B(ml)以及提取中所用的正极活性物质层的质量C(g),根据下述数学式1求出堆积于正极的各化合物的在正极活性物质层每单位质量中的存在量(mol/g)。

[0605] 每单位质量的存在量(mol/g) = $A \times B \div C \cdots$ (数学式1)

[0606] 提取中所用的正极活性物质层的质量利用下述方法求出。从重水提取后残留的正极的集电体上剥离下合剂(正极活性物质层),对剥离后的合剂进行水洗,之后真空干燥。将真空干燥而得到的合剂用NMP或DMF进行清洗。接着,将所得到的正极活性物质层再次真空干燥,之后进行称量,由此调查提取中所用的正极活性物质层的质量。

[0607] 将正极提取液装入3mm ϕ NMR管(株式会社shigemi制造PN-002)中,插入装有含1,2,4,5-四氟苯的氘代氯仿的5mm ϕ NMR管(日本精密科学株式会社制造N-5)中,利用套管法进行 ^1H NMR测定。以1,2,4,5-四氟苯的信号7.1ppm(m, 2H)进行标准化,求出观测到的各化合物的积分值。

[0608] 另外,将含有已知浓度的二甲基亚砷的氘代氯仿装入3mm ϕ NMR管(株式会社shigemi制造PN-002)中,插入与上述相同的装有含1,2,4,5-四氟苯的氘代氯仿的5mm ϕ NMR管(日本精密科学株式会社制造N-5)中,利用套管法进行 ^1H NMR测定。与上述同样地,以1,2,4,5-四氟苯的信号7.1ppm(m, 2H)进行标准化,求出二甲基亚砷的信号2.6ppm(s, 6H)的积分值。由所使用的二甲基亚砷的浓度与积分值的关系求出正极提取液中的各化合物的浓度A。

[0609] ^1H NMR光谱的归属如下所述。

[0610] [关于 $\text{XOCH}_2\text{CH}_2\text{OX}$]

[0611] $\text{XOCH}_2\text{CH}_2\text{OX}$ 的 CH_2 : 3.7ppm(s, 4H)

[0612] CH_3OX : 3.3ppm(s, 3H)

[0613] $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OX}$ 的 CH_3 : 1.2ppm(t, 3H)

[0614] $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OX}$ 的 CH_2O :3.7ppm (q, 2H)

[0615] 如上所述, $\text{XOCH}_2\text{CH}_2\text{OX}$ 的 CH_2 的信号(3.7ppm)与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OX}$ 的 CH_2O 的信号(3.7ppm)重叠,因此将由 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OX}$ 的 CH_3 的信号(1.2ppm)计算出的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OX}$ 的 CH_2O 相当量除去,计算出 $\text{XOCH}_2\text{CH}_2\text{OX}$ 量。

[0616] 上文中,X分别为 $-(\text{COO})_n\text{Li}$ 或 $-(\text{COO})_n\text{R}^1$ (此处,n为0或1, R^1 是碳原子数为1~4的烷基、碳原子数为1~4的卤化烷基)。

[0617] 根据由上述(i)和(ii)的分析求出的各化合物在提取液中的浓度、以及提取中所用的重水的体积、提取中所用的正极活性物质层质量,计算出上述正极活性物质层中式(1)~(3)的化合物量。结果示于下述表3。

[0618] <实施例19~35以及比较例7和9>

[0619] 使正极活性物质和锂化合物如表3所示,除此以外,与实施例18同样地制造正极前体。使用这些正极前体与表3所示的负极进行组合,使老化工序为表3中记载的条件,除此以外,与实施例18同样地制造非水系锂型蓄电元件并进行评价。结果示于下述表3。

[0620] <比较例6>

[0621] [正极前体的制备]

[0622] 将实施例1中得到的活性炭2(87.5质量份)、科琴黑3.0质量份、PVP(聚乙烯吡咯烷酮)1.5质量份和PVDF(聚偏二氟乙烯)8.0质量份、以及NMP(N-甲基吡咯烷酮)混合,使用PRIMIX公司制造的薄膜旋回型高速搅拌机“FILMIX(注册商标)”,以圆周速度为17m/s的条件对其进行分散,得到涂布液。使用上述得到的涂布液,除此以外,与实施例18同样地得到正极前体。

[0623] [非水系锂型蓄电元件的制造、评价]

[0624] 使用所得到的正极前体和下述负极,该负极在负极2的负极活性物质层表面贴附有相对于每单位质量负极活性物质相当于1,150mAh/g的金属锂箔,除此以外,与实施例18同样地实施非水系锂型蓄电元件的组装和液体注入、浸渗、密封工序。

[0625] 接下来,作为锂掺杂工序,将上述得到的非水系锂型蓄电元件在环境温度45℃的恒温槽中保存72小时,使金属锂离子化,掺杂到负极2。之后,对于所得到的非水系锂型蓄电元件,在表3中记载的条件下实施老化工序,除此以外,与实施例18同样地制造非水系锂型蓄电元件并进行评价。结果示于下述表3。

[0626] <比较例8>

[0627] 使用下述负极,该负极在负极3的负极活性物质层表面贴附有相对于每单位质量负极活性物质相当于211mAh/g的金属锂箔,除此以外,与比较例6同样地制造非水系锂型蓄电元件并进行评价。结果示于下述表3。

[0628] 将以上结果归纳示于下述表3。

[0629] 【表3】

[0630]

	正极前体		负极	老化工序			正极		非水系锂型蓄电元件的特性		
	正极活性物质	锂化合物		温度 (°C)	电压 (V)	时间 (小时)	锂量 (mmol/g)	式(1)~式(3)的 化合物的总量 ($\times 10^{-4}$ mol/g)	E/V ₁ (Wh/L)	Ra·F (ΩF)	Rb/Ra
实施例18	活性炭 1	碳酸锂	负极1	45	4.2	72	10.6	141.7	17	1.02	1.20
实施例19	活性炭 1	碳酸锂	负极2	45	4.2	72	11.1	149.3	20	0.92	1.16
实施例20	活性炭 2	碳酸锂	负极2	0	4.2	10	1.1	2.10	23	0.69	1.72
实施例21	活性炭 2	碳酸锂	负极2	45	4.2	10	1.3	17.2	23	0.73	1.55
实施例22	活性炭 2	碳酸锂	负极2	75	4.2	10	1.4	58.2	23	0.79	1.52
实施例23	活性炭 2	碳酸锂	负极2	0	4.2	72	11.5	72.1	23	0.82	1.35
实施例24	活性炭 2	碳酸锂	负极2	45	4.2	72	11.8	156.6	23	0.85	1.15
实施例25	活性炭 2	碳酸锂	负极2	75	4.2	72	12.0	255.2	23	0.89	1.21
实施例26	活性炭 2	碳酸锂	负极2	0	4.2	110	28.8	201.2	23	1.09	1.24
实施例27	活性炭 2	碳酸锂	负极2	45	4.2	110	28.8	296.3	23	1.27	1.41
实施例28	活性炭 2	碳酸锂	负极3	45	4.2	10	1.3	14.5	31	1.49	1.76
实施例29	活性炭 2	碳酸锂	负极3	45	4.2	24	3.2	40.4	31	1.52	1.65
实施例30	活性炭 2	碳酸锂	负极3	45	4.2	48	5.5	73.6	31	1.59	1.36
实施例31	活性炭 2	碳酸锂	负极3	45	4.2	72	11.5	136.1	31	1.74	1.12
实施例32	活性炭 2	氧化锂	负极3	45	4.2	72	12.1	141.9	31	1.81	1.18
实施例33	活性炭 2	氢氧化锂	负极3	45	4.2	72	10.9	122.2	31	1.75	1.15
实施例34	活性炭 2	碳酸锂	负极3	45	4.2	96	22.0	261.9	31	1.88	1.25
实施例35	活性炭 2	碳酸锂	负极3	45	4.2	120	27.8	292.0	31	2.23	1.36
比较例 6	活性炭 2	无	负极2	0	4.2	10	0.4	0.9	23	0.68	2.74
比较例 7	活性炭 2	碳酸锂	负极2	55	4.5	120	32.3	362.1	23	1.47	2.08
比较例 8	活性炭 2	无	负极3	0	4.2	10	0.7	1.5	31	1.50	2.57
比较例 9	活性炭 2	碳酸锂	负极3	55	4.5	120	33.1	341.2	31	3.11	2.10

[0631] 由实施例18~35和比较例6~9可知,关于正极活性物质层的固体⁷Li-NMR光谱,通过将-40ppm~40ppm的峰面积计算出的锂量调整为1mmol/g以上30mmol/g以下,能够兼顾

低电阻(即高输入输出特性)和较高的高负荷充放电循环特性。

[0632] <实施例36>

[0633] [正极前体的制备]

[0634] 将实施例1中得到的活性炭1(57.5质量份)、作为锂化合物的平均粒径为 $1.8\mu\text{m}$ 的碳酸锂30.0质量份、科琴黑3.0质量份、PVP(聚乙烯吡咯烷酮)1.5质量份和PVDF(聚偏二氟乙烯)8.0质量份、以及NMP(N-甲基吡咯烷酮)混合,使用PRIMIX公司制造的薄膜旋回型高速搅拌机“FILMIX(注册商标)”,以圆周速度为 17m/s 的条件对其进行分散,得到涂布液。使用东机产业公司的E型粘度计TVE-35H,对所得到的涂布液的粘度(η_b)和TI值进行测定,其结果,粘度(η_b)为 $2,590\text{mPa}\cdot\text{s}$,TI值为2.8。另外,使用YOSHIMITSU SEIKI公司制造的粒度计,对所得到的涂布液的分散度进行测定。粒度为 $35\mu\text{m}$ 。使用东丽工程公司制造的模涂机,在厚度为 $15\mu\text{m}$ 的不具有贯通孔的铝箔的单面或双面以涂布速度为 1m/s 的条件进行上述涂布液的涂布,以 100°C 的干燥温度进行干燥,得到正极前体(下文中也分别称为“单面正极前体”和“双面正极前体”)。使用辊压机,以压力为 4kN/cm 、压制部的表面温度为 25°C 的条件对所得到的正极前体进行压制。

[0635] [负极的制备]

[0636] [负极4的制备例]

[0637] 将平均粒径为 $9.7\mu\text{m}$ 且BET比表面积为 $1.2\text{m}^2/\text{g}$ 的人造石墨2以150g的用量装入不锈钢网制笼中,放在加入有煤炭系沥青2(软化点: 65°C)15g的不锈钢制盘上,将两者设置在电炉(炉内有效尺寸 $300\text{mm}\times 300\text{mm}\times 300\text{mm}$)内。使其在氮气气氛下、用8小时升温至 $1,250^\circ\text{C}$,并以相同温度保持4小时,由此进行热反应,得到复合碳材料4。通过自然冷却将所得到的复合碳材料4冷却至 60°C ,之后从电炉中取出。

[0638] 对于所得到的复合碳材料4,利用与上述相同的方法测定了平均粒径和BET比表面积。结果示于下述表4。

[0639] 使用复合碳材料4作为负极活性物质,制造负极4。

[0640] 将复合碳材料4(80质量份)、乙炔黑8质量份和PVdF(聚偏二氟乙烯)12质量份、以及NMP(N-甲基吡咯烷酮)混合,使用PRIMIX公司制造的薄膜旋回型高速搅拌机“FILMIX(注册商标)”,以圆周速度为 15m/s 的条件对其进行分散,得到涂布液。使用东机产业公司的E型粘度计TVE-35H,对所得到的涂布液的粘度(η_b)和TI值进行测定,其结果,粘度(η_b)为 $2,674\text{mPa}\cdot\text{s}$,TI值为2.6。使用东丽工程公司制造的模涂机,在厚度为 $10\mu\text{m}$ 的不具有贯通孔的电解铜箔的双面以涂布速度为 1m/s 的条件进行上述涂布液的涂布,以 85°C 的干燥温度进行干燥,得到负极4(下文中也称为“双面负极”)。使用辊压机对所得到的负极4进行压制。对于上述得到的负极4的膜厚,使用小野计器公司制造的膜厚计Linear Gauge Sensor GS-551,在负极4的任意十处进行测定。由所测定的膜厚的平均值减去铜箔的厚度,求出负极4的负极活性物质层的膜厚。负极4的负极活性物质层的膜厚在每个单面为 $20\mu\text{m}$ 。

[0641] [负极5~13的制备例]

[0642] 如表4所示调整基材及其质量份、煤炭系沥青及其质量份、以及热处理温度,除此以外,与负极4的制备例同样地进行负极活性物质的制造和评价。另外,使用表4所示的负极活性物质,按照表4中记载的涂布液的配比制备涂布液,除此以外,与负极4的制备例同样地进行负极5~13的制造和评价。结果示于下述表4。

[0643] 【表4】

[0644]

	负极活性物质										涂布液				每个单面的 负极活性物 质层膜厚 (μm)
	名称	原料			热处理 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	碳质材料 的质量比例 (质量%)	平均 粒径 (μm)	BET 比表面积 (m^2/g)	负极活 性物质 (质量份)	导电性填料			PVdF (质量份)		
		种类	量 (质量份)	量 (质量份)						种类	量 (质量份)				
负极 4	复合碳材料 4	人造石墨 2	150	15	1250	2	9.8	1.5	80	乙炔黑	8	12	20		
负极 5	复合碳材料 4	人造石墨 2	150	15	1250	2	9.8	1.5	80	科琴黑	8	12	20		
负极 6	复合碳材料 5	人造石墨 3	150	15	1250	2	6.2	7.3	80	乙炔黑	8	12	20		
负极 7	复合碳材料 5	人造石墨 3	150	15	1250	2	6.2	7.3	80	科琴黑	8	12	20		
负极 8	复合碳材料 6	人造石墨 4	150	50	1250	21	2.2	30.2	80	科琴黑	8	12	20		
负极 9	复合碳材料 7	天然石墨 1	150	15	1250	2	8.0	2.4	80	乙炔黑	8	12	20		
负极 10	复合碳材料 8	天然石墨 2	150	15	1250	2	3.2	7.9	80	乙炔黑	8	12	20		
负极 11	复合碳材料 9	天然石墨 3	150	50	1250	22	1.5	45.2	80	乙炔黑	8	12	20		
负极 12	复合碳材料 10	高比表面积石墨 1	150	30	1250	15	5.8	19.5	80	乙炔黑	8	12	20		
负极 13	复合碳材料 11	高比表面积石墨 2	150	30	1250	17	5.2	49.3	80	乙炔黑	8	12	20		

[0645] 表4中的原料分别如下所述。

- [0646] • 人造石墨2:平均粒径 $9.7\mu\text{m}$ 、BET比表面积 $1.2\text{m}^2/\text{g}$
- [0647] • 人造石墨3:平均粒径 $6.1\mu\text{m}$ 、BET比表面积 $6.6\text{m}^2/\text{g}$
- [0648] • 人造石墨4:平均粒径 $2.1\mu\text{m}$ 、BET比表面积 $13.7\text{m}^2/\text{g}$
- [0649] • 天然石墨1:平均粒径 $7.9\mu\text{m}$ 、BET比表面积 $2.0\text{m}^2/\text{g}$
- [0650] • 天然石墨2:平均粒径 $3.1\mu\text{m}$ 、BET比表面积 $6.9\text{m}^2/\text{g}$
- [0651] • 天然石墨3:平均粒径 $1.3\mu\text{m}$ 、BET比表面积 $16.7\text{m}^2/\text{g}$
- [0652] • 高比表面积石墨1:平均粒径 $5.5\mu\text{m}$ 、BET比表面积 $27.7\text{m}^2/\text{g}$
- [0653] • 高比表面积石墨2:平均粒径 $4.9\mu\text{m}$ 、BET比表面积 $58.9\text{m}^2/\text{g}$
- [0654] • 沥青2:软化点为 65°C 的煤炭系沥青
- [0655] [非水系锂型蓄电元件的制造]
- [0656] 使用上述得到的正极前体和负极4,使[锂掺杂工序]和[老化工序]为后述的条件,除此以外与实施例1同样地制造多个非水系锂型蓄电元件。
- [0657] [锂掺杂工序]
- [0658] 对于所得到的非水系锂型蓄电元件,使用TOYO SYSTEM公司制造的充放电装置(TOSCAT-3100U),在 50°C 环境下以电流值 150mA 进行恒流充电至电压达到 4.5V 为止后,接着继续12小时 4.5V 恒压充电,通过上述方法进行初期充电,对负极4进行锂掺杂。
- [0659] [老化工序]
- [0660] 对于锂掺杂后的非水系锂型蓄电元件,在 25°C 环境下以 50mA 进行恒流放电至电压达到 2.2V 为止后,以 50mA 进行恒流充电至电压达到 4.0V 为止,进而进行30小时 4.0V 恒流充电,实施了恒流恒压充电工序。
- [0661] [非水系锂型蓄电元件的评价]
- [0662] 上述得到的非水系锂型蓄电元件中,针对一个实施上述的[静电容量、 $R_a \cdot F$ 的测定]和[高负荷充放电循环试验]。结果示于下述表5。
- [0663] 使用剩余的非水系锂型蓄电元件,分别实施后述的[负极的固体 ^7Li -NMR测定]、[使用后负极的负极活性物质层的分析]、[正极的固体 ^7Li -NMR测定]和上述的[正极中的锂化合物的平均粒径的测定]。
- [0664] [负极的固体 ^7Li -NMR测定]
- [0665] 对于上述得到的非水系锂型蓄电元件的负极4,进行负极活性物质层的固体 ^7Li -NMR测定。
- [0666] 首先,对于上述制造的非水系锂型蓄电元件,使用Asuka Electronics Co.,Ltd.制造的充放电装置(ACD-01),在环境温度 25°C 条件下,以 50mA 的电流恒流充电至 2.9V 为止后,施加15小时 2.9V 的恒压,进行了恒流恒压充电。
- [0667] 接下来,在氩气气氛下进行负极活性物质层的采集。将非水系锂型蓄电元件在氩气气氛下拆解,取出负极4。接着,将所得到的负极4在碳酸二乙酯中浸渍2分钟以上,除去锂盐等。在同样的条件下再进行一次在碳酸二乙酯中的浸渍,之后风干。之后,从负极4采集负极活性物质层并进行称量。
- [0668] 将所得到的负极活性物质层作为试样,进行固体 ^7Li -NMR测定。作为测定装置,使用JEOL RESONANCE公司制造的ECA700(^7Li -NMR的共振频率为 272.1MHz),在室温环境下,将魔角旋转的转速设为 14.5kHz ,将照射脉冲宽度设为 45° 脉冲,利用单脉冲法进行测定。作为

位移基准,使用1mol/L氯化锂水溶液,将作为外部标准另行测定的其位移位置设为0ppm。在测定1mol/L的氯化锂水溶液时,不使试样旋转,将照射脉冲宽度设为45°脉冲,利用单脉冲法进行测定。

[0669] 在利用上述方法得到的负极活性物质层的固体⁷Li-NMR光谱中,-10ppm~35ppm的光谱范围中的峰的最大值的位置为16ppm。另外,对于所得到的负极活性物质层的固体⁷Li-NMR光谱,利用上述方法计算出吸收有锂离子的负极活性物质层的每单位质量的锂量。结果示于下述表5。

[0670] [使用后负极的负极活性物质层的分析]

[0671] 对于上述得到的非水系锂型蓄电元件的负极4,测定使用后负极的负极活性物质层每单位体积的BET比表面积以及负极活性物质层的平均细孔径。

[0672] 首先,对于上述制造的非水系锂型蓄电元件,使用Asuka Electronics Co.,Ltd.制造的充放电装置(ACD-01),在环境温度25℃条件下,以50mA的电流恒流充电至2.9V为止后,施加15小时2.9V的恒压,进行了恒流恒压充电。

[0673] 接下来,在氩气气氛下进行负极4的采集。将非水系锂型蓄电元件在氩气气氛下拆解,取出负极4。接着,将所得到的负极4在碳酸二乙酯中浸渍2分钟以上,除去非水系电解液、锂盐等并风干。之后,将所得到的负极4在包含甲醇和异丙醇的混合溶剂中浸渍15小时,使吸收到负极活性物质的锂离子失活,并进行风干。接下来,利用真空干燥机以温度为170℃的条件对所得到的负极4进行12小时真空干燥,由此得到测定样品。对于所得到的测定样品,使用Yuasa Ionics公司制造的细孔分布测定装置(AUTOSORB-1AS-1-MP),以氮为被吸附物,利用上述方法测定使用后负极的负极活性物质层每单位体积的BET比表面积以及负极活性物质层的平均细孔径。结果示于下述表5。

[0674] [正极的固体⁷Li-NMR测定]

[0675] 对于所得到的非水系锂型蓄电元件的正极,进行正极活性物质层的固体⁷Li-NMR测定。

[0676] 首先,对于上述制造的非水系锂型蓄电元件,使用Asuka Electronics Co.,Ltd.制造的充放电装置(ACD-01),在环境温度25℃条件下,以50mA的电流恒流充电至2.9V为止后,施加15小时2.9V的恒压,进行了恒流恒压充电。

[0677] 接下来,在氩气气氛下进行正极活性物质层的采集。将非水系锂型蓄电元件在氩气气氛下拆解,取出正极。接着,将所得到的正极在碳酸二乙酯中浸渍2分钟以上,除去非水系电解液、锂盐等。在同样的条件下再进行一次在碳酸二乙酯中的浸渍,之后风干。

[0678] 之后,从正极采集正极活性物质层。

[0679] 将所得到的正极活性物质层作为试样,进行固体⁷Li-NMR测定。作为测定装置,使用JEOL RESONANCE公司制造的ECA700(⁷Li-NMR的共振频率为272.1MHz),在室温环境下,将魔角旋转的转速设为14.5kHz,将照射脉冲宽度设为45°脉冲,利用单脉冲法进行测定。观测范围设为-400ppm~400ppm的范围,点数设为4,096点。使反复等待时间以外的测定条件、例如积分次数、接收器增益等全部相同,在此基础上对反复等待时间为10秒的情况和为3,000秒的情况分别进行测定,得到NMR光谱。作为位移基准,使用1mol/L氯化锂水溶液,将作为外部标准另行测定的其位移位置设为0ppm。在测定1mol/L的氯化锂水溶液时,不使试样旋转,将照射脉冲宽度设为45°脉冲,利用单脉冲法进行测定。

[0680] 根据通过上述方法得到的正极活性物质层的固体⁷Li-NMR光谱,利用上述方法计算出b/a。结果示于下述表5。

[0681] <实施例37~59以及比较例10~11>

[0682] 使正极活性物质、锂化合物及其平均粒径、正极活性物质和锂化合物的质量份如表5所示,除此以外,与实施例36同样地制造正极前体。使用这些正极前体与表5所示的负极进行组合,使锂掺杂工序为表5所示的条件,除此以外,与实施例36同样地制造非水系锂型蓄电元件并进行评价。结果示于下述表5。

[0683] 将以上结果归纳示于下述表5。

[0684] 【表5】

[0685]

	正极前体				锂掺杂工序			负极					正极		非水系锂型蓄电元件的特性		
	正极活性物质	锂化合物	锂化合物的平均粒径 (μm)	正极活性物质 (质量份)	锂化合物 (质量份)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	电压 (V)	时间 (小时)	名称	固体 ^7Li -NMR		负极活性物质层的平均厚度 (nm)	固体 ^7Li -NMR b/a	锂化合物的平均粒径 (μm)	E/V_1 (Wh/L)	$R_a \cdot F$ (ΩF)	R_b/R_a
										-10ppm~35ppm的光谱范围中的峰的最大值的位置 (ppm)	负极活性物质层中每单位面积的BET比表面积 (m^2/cc)						
实施例36	活性炭1	碳酸锂	1.8	57.5	30.0	50	4.5	12	负极4	16	0.92	1.0	1.52	1.6	33	1.96	1.64
实施例37	活性炭2	碳酸锂	1.8	57.5	30.0	50	4.5	12	负极4	18	1.24	1.2	1.72	1.6	36	1.82	1.39
实施例38	活性炭2	碳酸锂	1.8	57.5	30.0	50	4.5	12	负极5	18	1.63	3.7	1.70	1.6	36	1.54	1.19
实施例39	活性炭2	碳酸锂	1.8	57.5	30.0	50	4.5	12	负极6	11	2.30	8.5	1.68	1.7	35	1.18	1.07
实施例40	活性炭2	碳酸锂	1.8	57.5	30.0	50	4.5	12	负极7	11	2.79	13.6	1.66	1.7	34	1.21	1.09
实施例41	活性炭2	碳酸锂	1.8	57.5	30.0	50	4.5	12	负极8	9	5.93	41.5	1.65	1.7	35	1.22	1.12
实施例42	活性炭2	碳酸锂	1.8	57.5	30.0	50	4.5	12	负极9	22	1.51	2.1	1.61	1.7	36	1.62	1.15
实施例43	活性炭2	碳酸锂	1.8	57.5	30.0	50	4.5	12	负极10	14	2.48	7.5	1.82	1.7	36	1.20	1.06
实施例44	活性炭2	碳酸锂	1.8	57.5	30.0	50	4.5	12	负极11	8	7.33	42.8	1.79	1.7	36	1.36	1.39
实施例45	活性炭2	碳酸锂	1.8	57.5	30.0	50	4.5	12	负极12	10	6.72	19.3	1.74	1.5	34	1.29	1.20
实施例46	活性炭2	碳酸锂	1.8	57.5	30.0	50	4.5	12	负极13	7	7.30	47.3	1.63	1.5	33	1.42	1.43
实施例47	活性炭2	碳酸锂	1.1	72.5	15.0	50	4.5	12	负极6	8	0.21	9.3	1.06	0.9	35	2.89	1.95
实施例48	活性炭2	碳酸锂	1.8	67.5	20.0	25	4.4	12	负极6	9	0.73	9.2	1.17	1.7	35	2.23	1.56
实施例49	活性炭2	碳酸锂	1.8	42.5	45.0	50	4.5	35	负极6	21	7.67	8.1	3.55	1.6	35	1.47	1.25
实施例50	活性炭2	碳酸锂	1.8	67.5	20.0	25	4.4	10	负极10	11	0.51	8.2	1.24	1.7	36	2.44	1.50
实施例51	活性炭2	碳酸锂	1.8	42.5	45.0	50	4.5	24	负极10	21	7.22	7.2	3.65	1.6	36	1.42	1.27
实施例52	活性炭2	碳酸锂	1.8	27.5	60.0	50	4.6	48	负极10	24	8.30	7.1	5.03	1.6	36	1.68	1.30
实施例53	活性炭2	碳酸锂	1.1	72.5	15.0	50	4.5	12	负极12	5	0.88	21.2	1.08	0.6	34	2.01	1.87
实施例54	活性炭2	碳酸锂	1.8	42.5	45.0	50	4.5	35	负极12	13	7.83	18.9	3.46	1.6	34	1.53	1.33
实施例55	活性炭2	碳酸锂	1.8	27.5	60.0	50	4.6	72	负极12	18	9.46	18.2	4.76	1.5	34	2.47	1.42
实施例56	活性炭2	碳酸锂	6.0	57.5	30.0	50	4.5	12	负极6	12	3.64	8.5	2.98	5.8	35	1.53	1.07
实施例57	活性炭2	碳酸锂	9.4	57.5	30.0	50	4.5	12	负极6	13	4.21	8.5	3.78	9.3	35	1.79	1.05
实施例58	活性炭2	氧化锂	2.0	57.5	30.0	50	4.5	12	负极6	10	2.11	8.5	1.69	1.9	35	1.28	1.15
实施例59	活性炭2	氢氧化锂	2.1	57.5	30.0	50	4.5	12	负极6	10	2.00	8.5	1.75	2.0	35	1.34	1.13
比较例10	活性炭2	碳酸锂	0.6	77.5	10.0	25	4.4	8	负极6	3	0.06	9.3	1.01	0.4	35	3.68	2.53
比较例11	活性炭2	碳酸锂	0.6	77.5	10.0	25	4.4	8	负极10	6	0.08	8.2	1.02	0.4	36	3.15	2.25

[0686] 由实施例36~59和比较例10~11可知,通过在负极含有石墨系碳材料作为负极活性物质,关于负极活性物质层的固体 ^7Li -NMR光谱,在-10ppm~35ppm的光谱范围中在4ppm

~30ppm之间具有峰的最大值,并且将由4ppm~30ppm的峰面积计算出的锂量调整为特定范围,由此,使用了该负极的非水系锂型蓄电元件能够显示出低电阻(即高输入输出特性)和较高的高负荷充放电循环特性。

[0687] <实施例60>

[0688] [正极前体的制备]

[0689] 将实施例1中得到的活性炭1(57.5质量份)、作为锂化合物的平均粒径为2.3 μm 的碳酸锂30.0质量份、科琴黑3.0质量份、PVP(聚乙烯吡咯烷酮)1.5质量份和PVDF(聚偏二氟乙烯)8.0质量份、以及NMP(N-甲基吡咯烷酮)混合,使用PRIMIX公司制造的薄膜旋回型高速搅拌机“FILMIX(注册商标)”,以圆周速度为17m/s的条件对其进行分散,得到涂布液。使用东机产业公司的E型粘度计TVE-35H,对所得到的涂布液的粘度(ηb)和TI值进行测定。其结果,粘度(ηb)为2,321mPa $\cdot$ s, TI值为2.0。另外,使用YOSHIMITSU SEIKI公司制造的粒度计,对所得到的涂布液的分散度进行测定。其结果,粒度为35 μm 。使用东丽工程公司制造的模涂机,在厚度为15 μm 的不具有贯通孔的铝箔的单面或双面以涂布速度为1m/s的条件进行上述涂布液的涂布,以100 $^{\circ}\text{C}$ 的干燥温度进行干燥,得到正极前体(下文中分别也称为“单面正极前体”和“双面正极前体”)。使用辊压机,以压力为4kN/cm、压制部的表面温度为25 $^{\circ}\text{C}$ 的条件对所得到的正极前体进行压制。

[0690] [负极的制备]

[0691] [负极14的制备例]

[0692] 将平均粒径为0.7 μm 、BET比表面积为15.2 m^2/g 的人造石墨5以150g的用量装入不锈钢网制笼中,放在加入有煤炭系沥青3(软化点:135 $^{\circ}\text{C}$) 30g的不锈钢制盘上,将两者设置在电炉(炉内有效尺寸300mm $\times$ 300mm $\times$ 300mm)内。使其在氮气气氛下、用8小时升温至1,200 $^{\circ}\text{C}$,并以相同温度保持4小时,由此进行热反应,得到复合碳材料12。通过自然冷却将所得到的复合碳材料12冷却至60 $^{\circ}\text{C}$,之后从电炉中取出。

[0693] 对于所得到的复合碳材料12,利用与上述相同的方法测定了平均粒径和BET比表面积。结果示于表6。

[0694] 使用复合碳材料12作为负极活性物质,制造负极14。

[0695] 将复合碳材料12(80质量份)、乙炔黑8质量份和PVdF(聚偏二氟乙烯)12质量份、以及NMP(N-甲基吡咯烷酮)混合,使用PRIMIX公司制造的薄膜旋回型高速搅拌机“FILMIX(注册商标)”,以圆周速度为15m/s的条件对其进行分散,得到涂布液。使用东机产业公司的E型粘度计TVE-35H,对所得到的涂布液的粘度(ηb)和TI值进行测定。其结果,粘度(ηb)为2,274mPa $\cdot$ s, TI值为4.2。使用东丽工程公司制造的模涂机,在厚度为10 μm 的不具有贯通孔的电解铜箔的双面以涂布速度为1m/s的条件进行上述涂布液的涂布,以85 $^{\circ}\text{C}$ 的干燥温度进行干燥,得到负极14(下文中也称为“双面负极”)。使用辊压机,以压力为4kN/cm、压制部的表面温度为25 $^{\circ}\text{C}$ 、压制辊之间的间隙30 μm 的条件对所得到的负极14进行压制。对于上述得到的负极14的膜厚,使用小野计器公司制造的膜厚计Linear Gauge Sensor GS-551,在负极14的任意十处进行测定。由所测定的膜厚的平均值减去铜箔的厚度,求出负极14的负极活性物质层的膜厚。其结果,负极14的负极活性物质层的膜厚在每个单面为20 μm 。

[0696] [负极15~32的制备例]

[0697] 调整为表6所示的基材及其质量份、煤炭系沥青及其质量份、热处理温度,除此以

外,与负极14的制备例同样地进行负极活性物质的制造和评价。使用上述得到的负极活性物质,按照表6中记载的涂布液进行制备,以表6中记载的压制条件对所形成的负极进行压制,除此以外,与负极14的制备例同样地进行负极的制造和评价。其结果示于表6。

[0698] 【表6】

[0699]

	负极活性物质					压制条件				每个单面的 负极活性物 质层膜厚 (μm)		
	名称	基材		沥青 3 量 (质量份)	热处理 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	碳质材料 的质量比例 (质量%)	平均 粒径 r_a (μm)	BET 比表面积 (m^2/g)	压力 (kN/cm)		压制部的 表面温度 ($^{\circ}\text{C}$)	压制辊之 间的间隙 (μm)
		种类	量 (质量份)									
负极14	复合碳材料 12	人造石墨5	150	30	1200	7	1.2	11.3	4	25	30	20
负极15	复合碳材料 12	人造石墨5	150	30	1200	7	1.2	11.3	2	25	30	20
负极16	复合碳材料 13	人造石墨6	150	15	1200	2	4.9	7.4	6	140	30	20
负极17	复合碳材料 13	人造石墨6	150	15	1200	2	4.9	7.4	5	140	30	20
负极18	复合碳材料 13	人造石墨6	150	15	1200	2	4.9	7.4	5	25	30	20
负极19	复合碳材料 13	人造石墨6	150	15	1200	2	4.9	7.4	4	25	30	20
负极20	复合碳材料 14	人造石墨7	150	15	1200	2	9.8	1.2	5	140	30	20
负极21	复合碳材料 14	人造石墨7	150	15	1200	2	9.8	1.2	4	140	30	20
负极22	复合碳材料 14	人造石墨7	150	15	1200	2	9.8	1.2	4	25	30	20
负极23	复合碳材料 14	人造石墨7	150	15	1200	2	9.8	1.2	2	25	30	20
负极24	复合碳材料 15	人造石墨5	150	15	1200	2	0.9	14.5	4	25	30	20
负极25	复合碳材料 16	天然石墨4	150	15	1200	2	5.8	8.2	6	140	30	20
负极26	复合碳材料 16	天然石墨4	150	15	1200	2	5.8	8.2	5	140	30	20
负极27	复合碳材料 16	天然石墨4	150	15	1200	2	5.8	8.2	5	25	30	20
负极28	复合碳材料 16	天然石墨4	150	15	1200	2	5.8	8.2	1	25	45	20
负极29	复合碳材料 17	天然石墨5	150	15	1200	3	9.3	1.7	1	24	30	20
负极30	复合碳材料 18	高比表面积石墨3	150	50	1200	17	2.7	48.2	4	140	30	20
负极31	复合碳材料 19	高比表面积石墨4	150	50	1200	16	5.5	37.4	4	140	30	20
负极32	复合碳材料 20	高比表面积石墨5	150	50	1200	16	9.6	21.5	5	25	30	20

[0700] 表6中的原料分别如下所述。

[0701] • 人造石墨5:平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ 、BET比表面积 $15.2\text{m}^2/\text{g}$

- [0702] • 人造石墨6:平均粒径 $4.8\mu\text{m}$ 、BET比表面积 $6.3\text{m}^2/\text{g}$
- [0703] • 人造石墨7:平均粒径 $9.8\mu\text{m}$ 、BET比表面积 $0.8\text{m}^2/\text{g}$
- [0704] • 天然石墨4:平均粒径 $5.8\mu\text{m}$ 、BET比表面积 $7.4\text{m}^2/\text{g}$
- [0705] • 天然石墨5:平均粒径 $9.2\mu\text{m}$ 、BET比表面积 $1.1\text{m}^2/\text{g}$
- [0706] • 高比表面积石墨3:平均粒径 $2.4\mu\text{m}$ 、BET比表面积 $62.2\text{m}^2/\text{g}$
- [0707] • 高比表面积石墨4:平均粒径 $5.4\mu\text{m}$ 、BET比表面积 $45.7\text{m}^2/\text{g}$
- [0708] • 高比表面积石墨5:平均粒径 $9.6\mu\text{m}$ 、BET比表面积 $29.4\text{m}^2/\text{g}$
- [0709] • 沥青3:软化点为 135°C 的煤炭系沥青
- [0710] [非水系锂型蓄电元件的制造]
- [0711] 使用上述得到的正极前体和负极14,使[锂掺杂工序]和[老化工序]为后述的条件,除此以外,与实施例1同样地制造多个非水系锂型蓄电元件。
- [0712] [锂掺杂工序]
- [0713] 对于所得到的非水系锂型蓄电元件,使用TOYO SYSTEM公司制造的充放电装置(TOSCAT-3100U),在 55°C 环境下以电流值 100mA 进行恒流充电至电压达到 4.5V 为止后,接着继续24小时 4.5V 恒压充电,通过上述方法进行初期充电,对负极14进行锂掺杂。
- [0714] [老化工序]
- [0715] 对于锂掺杂后的非水系锂型蓄电元件,在 25°C 环境下以 100mA 进行恒流放电至电压达到 2.0V 为止后,以 300mA 进行恒流充电至电压达到 4.4V 为止,进而进行20小时 4.4V 恒流充电,实施了恒流恒压充电。
- [0716] [非水系锂型蓄电元件的评价]
- [0717] 上述得到的非水系锂型蓄电元件中,针对一个实施上述的[静电容量、 $\text{Ra} \cdot \text{F}$ 的测定]和[高负荷充放电循环试验]。结果示于下述表7。
- [0718] 使用剩余的非水系锂型蓄电元件,实施后述的[使用后负极的负极活性物质层截面的空隙的平均重心间距离的测定],与实施例36同样地分别实施[正极中的锂化合物的平均粒径的测定]、[使用后负极的负极活性物质层的分析]和[正极的固体 ^7Li -NMR测定]。
- [0719] [使用后负极的负极活性物质层截面的空隙的平均重心间距离的测定]
- [0720] 对于上述得到的非水系锂型蓄电元件的负极14,测定使用后负极的负极活性物质层截面的空隙的平均重心间距离。
- [0721] 首先,对于上述制造的非水系锂型蓄电元件,使用Asuka Electronics Co.,Ltd.制造的充放电装置(ACD-01),在环境温度 25°C 条件下,以 50mA 的电流恒流充电至 2.9V 为止后,施加15小时 2.9V 的恒压,进行了恒流恒压充电。
- [0722] 接下来,在氩气气氛下进行负极14的采集。将非水系锂型蓄电元件在氩气气氛下拆解,取出负极14。接着,将所得到的负极14在碳酸二乙酯中浸渍2分钟以上,除去非水系电解液、锂盐等并风干。之后,将所得到的负极14在由甲醇和异丙醇构成的混合溶剂中浸渍15小时,使吸收到负极活性物质的锂离子失活,并进行风干。接下来,利用真空干燥机以温度为 170°C 的条件对所得到的负极14进行12小时真空干燥,由此得到测定样品。
- [0723] 对于所得到的测定样品,使用日本电子株式会社制造的截面抛光机,在加速电压为 4kV 的条件下利用上述方法实施基于氩离子束的BIB加工,形成负极14的负极活性物质层的截面。

[0724] 接下来,使用Hitachi High-Technologies制造的扫描电子显微镜(SU8220),以下述条件针对所得到的负极活性物质层的截面获得SEM图像。

[0725] • 加速电压:1kV

[0726] • 发射电流:10 μ A

[0727] • 测定倍率:3,000倍

[0728] • 检测器:Lower检测器

[0729] • 工作距离:8.2mm

[0730] 所得到的负极活性物质层的截面的SEM图像的图像分析中使用旭化成株式会社制造的IP-1000(软件名:A像くん)。对于所得到的SEM图像(8bit),提取仅由负极1的负极活性物质层的截面构成的长方形区域(负极活性物质层的厚度方向20 μ m $\times$ 宽度方向50 μ m),利用中值滤波去除图像中包含的微细噪音。

[0731] 接着,对于所提取的长方形区域,通过上述方法实施二值化处理,计算出负极14的负极活性物质层截面的空隙的平均重心间距离。结果示于下述表7。

[0732] <实施例61~86>

[0733] 使正极活性物质、锂化合物及其平均粒径、正极活性物质和锂化合物的质量份如表7所示,除此以外,与实施例60同样地制造正极前体。使用这些正极前体与表7所示的负极进行组合,除此以外,与实施例60同样地制造非水系锂型蓄电元件并进行评价。结果示于下述表7和表8。

[0734] <比较例12>

[0735] [正极前体的制造]

[0736] 将实施例1中得到的活性炭2(87.5质量份)、科琴黑3.0质量份、PVP(聚乙烯吡咯烷酮)1.5质量份和PVDF(聚偏二氟乙烯)8.0质量份、以及NMP(N-甲基吡咯烷酮)混合,使用PRIMIX公司制造的薄膜旋回型高速搅拌机“FILMIX(注册商标)”,以圆周速度为17m/s的条件对其进行分散,得到涂布液。使用上述得到的涂布液,除此以外,与实施例60同样地得到正极前体。

[0737] [非水系锂型蓄电元件的制备、评价]

[0738] 使用所得到的正极前体和下述负极,该负极在表7所示的负极的负极活性物质层表面贴附有相对于负极活性物质的每单位质量相当于280mAh/g的金属锂箔,除此以外,与实施例60同样地实施非水系锂型蓄电元件的组装和液体注入、浸渗、密封。

[0739] 接下来,作为锂掺杂,将上述得到的非水系锂型蓄电元件在环境温度45℃的恒温槽中保存30小时,使金属锂离子化,掺杂到表7所示的负极。之后,对于所得到的非水系锂型蓄电元件,与实施例60同样地实施老化、排气,制造非水系锂型蓄电元件并进行评价。结果示于下述表7。

[0740] 将以上的结果归纳示于下述表7。

[0741] 【表7】

[0742]

	正极前体				负极				正极		非水系锂型蓄电元件的特性			
	正极活性物质	锂化合物 (μm)	正极活性物质 (质量份)	锂化合物 (质量份)	负极	负极活性物质层的 截面的空隙的 平均重心间距离 r_p (μm)	r_p/r_s	负极活性物质层 每单位面积的 BET比表面积 (m^2/cc)	负极活性物质层的 平均孔径 (nm)	固体 t_{Li-NMR} b/a	锂化合物的 平均 粒径 (μm)	E/V_1 (Wh/L)	$Ra \cdot F$ (ΩF)	Rb/Ra
实施例60	活性炭1	2.3	57.5	30.0	负极14	1.1	0.92	12.5	10.5	1.53	2.1	32	2.59	1.87
实施例61	活性炭2	2.3	57.5	30.0	负极14	1.0	0.83	12.3	10.5	1.61	2.2	33	2.69	1.92
实施例62	活性炭2	2.3	57.5	30.0	负极15	1.3	1.08	12.8	10.4	1.59	2.2	32	2.01	1.60
实施例63	活性炭2	2.3	57.5	30.0	负极16	1.7	0.35	7.1	8.1	1.72	2.2	36	1.55	1.38
实施例64	活性炭2	2.3	57.5	30.0	负极17	2.1	0.43	7.4	8.2	1.70	2.1	35	1.19	1.10
实施例65	活性炭2	2.3	57.5	30.0	负极18	3.5	0.71	8.1	8.2	1.68	2.2	34	1.21	1.13
实施例66	活性炭2	2.3	57.5	30.0	负极19	4.8	0.98	9.3	8.3	1.66	2.1	34	1.45	1.21
实施例67	活性炭2	2.3	57.5	30.0	负极20	5.2	0.53	1.0	3.0	1.79	2.1	38	1.58	1.28
实施例68	活性炭2	2.3	57.5	30.0	负极21	6.3	0.64	1.2	3.2	1.77	2.1	37	1.87	1.43
实施例69	活性炭2	2.3	57.5	30.0	负极22	8.4	0.86	1.6	3.3	1.76	2.2	37	2.45	1.72
实施例70	活性炭2	2.3	57.5	30.0	负极23	9.8	1.00	2.1	3.5	1.68	2.1	36	2.88	1.93
实施例71	活性炭2	2.3	57.5	30.0	负极25	1.2	0.21	4.3	7.3	1.82	2.2	37	2.45	1.76
实施例72	活性炭2	2.3	57.5	30.0	负极26	2.3	0.40	6.8	8.3	1.77	2.2	35	1.15	1.09
实施例73	活性炭2	2.3	57.5	30.0	负极27	4.6	0.79	8.4	8.5	1.75	2.1	34	1.40	1.24
实施例74	活性炭2	2.3	57.5	30.0	负极28	7.1	1.22	9.2	9.0	1.72	2.2	32	2.05	1.58
实施例75	活性炭2	2.3	57.5	30.0	负极29	9.5	1.02	1.2	2.1	1.93	2.1	37	2.78	1.87
实施例76	活性炭2	2.3	57.5	30.0	负极30	1.6	0.59	43.5	18.4	2.06	1.7	32	2.21	1.53
实施例77	活性炭2	2.3	57.5	30.0	负极31	2.2	0.40	33.2	16.3	2.10	1.8	34	1.55	1.22
实施例78	活性炭2	2.3	57.5	30.0	负极32	8.5	0.89	22.3	15.4	2.14	1.8	31	2.89	1.89
实施例79	活性炭2	2.3	67.5	20.0	负极17	2.2	0.45	8.3	8.3	1.07	2.1	35	1.08	1.85
实施例80	活性炭2	2.3	42.5	45.0	负极17	2.1	0.43	7.0	7.8	3.59	2.1	35	1.43	1.14
实施例81	活性炭2	2.3	27.5	60.0	负极17	2.0	0.41	6.4	7.5	5.50	2.1	35	2.05	1.31
实施例82	活性炭2	0.4	57.5	30.0	负极17	2.2	0.45	8.4	8.5	1.12	0.2	35	1.12	1.79
实施例83	活性炭2	6.4	57.5	30.0	负极17	2.0	0.41	7.2	7.7	3.35	6.2	35	1.35	1.12
实施例84	活性炭2	9.0	57.5	30.0	负极17	2.0	0.41	6.8	7.5	3.69	8.7	35	1.52	1.16
实施例85	氧化锂	2.3	57.5	30.0	负极17	2.1	0.43	7.4	8.1	1.82	2.1	35	1.22	1.15
实施例86	氢氧化锂	2.3	57.5	30.0	负极17	2.1	0.43	7.4	8.0	1.93	2.2	35	1.20	1.14
比较例12	无	—	87.5	0.0	负极24	0.8	0.89	17.9	11.7	1.00	—	33	3.04	2.45

[0743] 由实施例60~86和比较例12可知,在非水系锂型蓄电元件中,通过在正极中包含正极活性物质以外的锂化合物,进而将负极活性物质层截面通过SEM得到的空隙的平均重

心间距离调整为特定范围,能够显示出低电阻(即高输入输出特性)和较高的高负荷充放电循环特性。

[0744] <参考例1>

[0745] 使用组装到非水系锂型蓄电元件前的负极17,进行[使用前负极的负极活性物质层截面的空隙的平均重心间距离的测定]。

[0746] [使用前负极的负极活性物质层截面的空隙的平均重心间距离的测定]

[0747] 使用组装到非水系锂型蓄电元件前的负极17作为测定样品,与实施例60同样地实施负极活性物质层的截面形成及其SEM观察。使用所得到的SEM图像,与实施例60同样地实施图像分析,计算出负极17的负极活性物质层截面的空隙的平均重心间距离。结果示于下述表8。

[0748] <参考例2>

[0749] 与实施例64同样地制造非水系锂型蓄电元件,使用该非水系锂型蓄电元件,通过下述方法进行[使用后负极的负极活性物质层截面的空隙的平均重心间距离的测定]。

[0750] [使用后负极的负极活性物质层截面的空隙的平均重心间距离的测定]

[0751] 对于上述得到的非水系锂型蓄电元件的负极17,测定使用后负极的负极活性物质层截面的空隙的平均重心间距离。

[0752] 首先,对于上述制造的非水系锂型蓄电元件,使用Asuka Electronics Co.,Ltd.制造的充放电装置(ACD-01)在环境温度25℃条件下,以50mA的电流恒流充电至2.9V为止,施加15小时2.9V的恒压,进行了恒流恒压充电。

[0753] 接下来,在氩气气氛下进行负极17的采集。将非水系锂型蓄电元件在氩气气氛下拆解,取出负极17。接着,将所得到的负极17在碳酸二乙酯中浸渍2分钟以上,除去非水系电解液、锂盐等并风干。之后,在氩气气氛下,将所得到的负极17用于工作电极,将金属锂用于反电极和参比电极,将它们浸渍于实施例60中制备的非水系电解液中,制作电化学电池。对于所得到的电化学电池,利用TOYO SYSTEM公司制造的充放电装置(TOSCAT-3000U),以10mA的电流恒流充电至电压2.5V(即,负极17的负极电位(vs.Li/Li+)为2.5V)为止,接着施加15小时2.5V的恒压,进行了恒流恒压充电。此处的充电是指从负极17释放锂离子的操作。接下来,在氩气气氛下将负极17从电化学电池中取出,将其在碳酸二乙酯中浸渍2分钟以上,除去非水系电解液、锂盐等并进行风干。接下来,对于所得到的负极17,利用真空干燥机以温度为170℃的条件真空干燥12小时,由此得到测定样品。

[0754] 对于所得到的测定样品,与实施例60同样地实施负极活性物质层的截面形成及其SEM观察。使用所得到的SEM图像,与实施例60同样地实施图像分析,计算出负极17的负极活性物质层截面的空隙的平均重心间距离。结果示于下述表8。

[0755] 【表8】

[0756]

	负极		
	名称	负极活性物质层截面的空隙的平均重心间距离 r_p (μm)	r_p/r_a
实施例 64	负极 17	2.1	0.43
参考例 1	负极 17	2.2	0.45
参考例 2	负极 17	2.1	0.43

[0757] 由实施例64和参考例1~2可知,与组装到非水系锂型蓄电元件中的前后、以及[使用后负极的负极活性物质层截面的空隙的平均重心间距离的测定]中的测定样品的前处理方法的差异无关,均得到同样的结果。

[0758] 工业实用性

[0759] 使用了本发明的负极的非水系锂型蓄电元件例如在汽车的混合动力驱动系统的领域中能够与内燃机、燃料电池、或者马达组合使用,例如可以适合用于瞬间峰值功率时的辅助用途等。

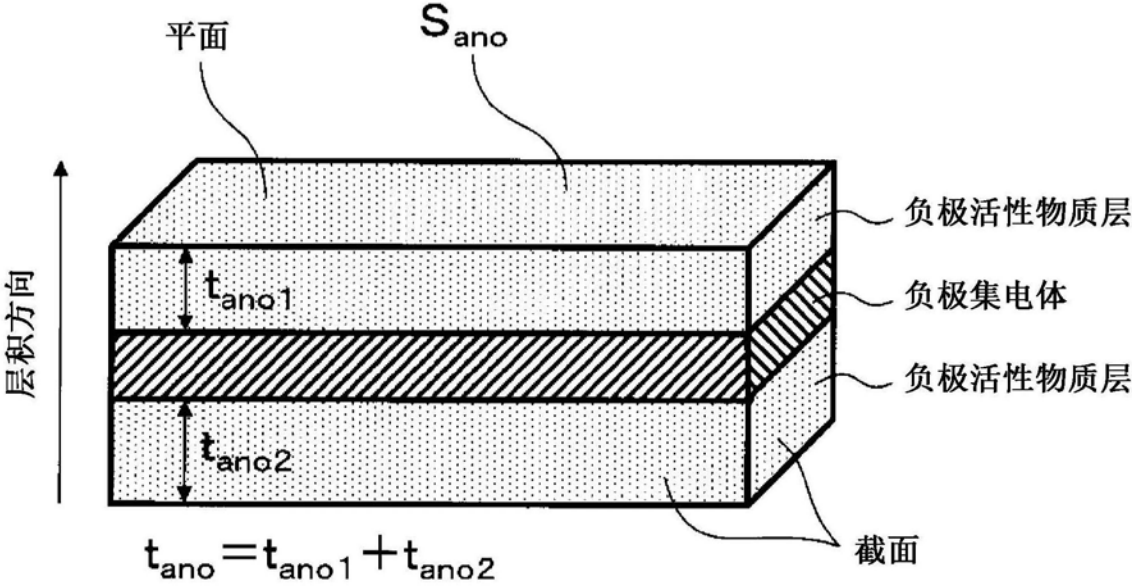


图1