



(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2022/202577**
in der deutschen Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2
IntPatÜbkG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2022 001 764.3**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2022/012117**
(86) PCT-Anmeldetag: **17.03.2022**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **29.09.2022**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **01.02.2024**

(51) Int Cl.: **H01G 11/38** (2013.01)
H01G 11/26 (2013.01)
H01G 11/06 (2013.01)
H01M 4/133 (2010.01)

(30) Unionspriorität:
2021-053950 **26.03.2021** **JP**

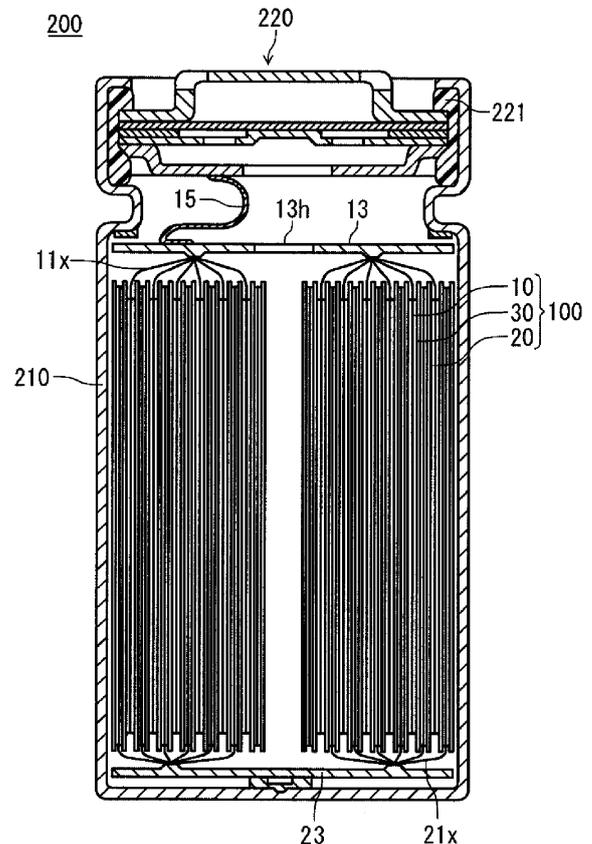
(74) Vertreter:
Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG mbB,
80802 München, DE

(71) Anmelder:
Panasonic Intellectual Property Management Co.,
Ltd., Osaka, JP

(72) Erfinder:
Shimamura, Nobuhiro, Kadoma-shi, Osaka, JP;
Nagamitsu, Kenichi, Kadoma-shi, Osaka, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Elektrochemische Vorrichtung**



(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung sieht eine elektrochemische Vorrichtung mit einer hohen Ausgabe und einem niedrigen Innenwiderstand vor, wobei die elektrochemische Vorrichtung eine positive Elektrode, eine negative Elektrode und einen Elektrolyten mit einer Lithiumionen-Leitfähigkeit enthält. Die negative Elektrode umfasst einen negativen Stromkollektor und eine an dem negativen Stromkollektor gehaltene Negativelektroden-Mischschicht. Die Negativelektroden-Mischschicht enthält ein leitendes Additiv und ein reversibel mit einem Lithiumion dotiertes Negativelektroden-Aktivmaterial. Die Oberfläche A pro Einheitsmasse der Negativelektroden-Mischschicht und die Masse B der auf einer Einheitsfläche des negativen Stromkollektors an einer Oberfläche gehaltenen Negativelektroden-Mischschicht erfüllen die Beziehung $200 \leq AB \leq 1.400$.

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine elektrochemische Vorrichtung.

HINTERGRUND

[0002] In den letzten Jahren haben elektrochemische Vorrichtungen, in denen die Stromspeicherprinzipien einer Lithiumionen-Sekundärbatterie und eines elektrischen Doppelschichtkondensators kombiniert sind, Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Derartige elektrochemische Vorrichtungen verwenden gewöhnlich eine polarisierbare Elektrode als eine positive Elektrode und eine nichtpolarisierbare Elektrode als eine negative Elektrode. Die elektrochemischen Vorrichtungen weisen also erwartungsgemäß die hohe Energiedichte einer Lithiumionen-Sekundärbatterie und die hohe Ausgabeeigenschaft eines elektrischen Doppelschichtkondensators auf.

[0003] Die PTL 1 schlägt einen Lithiumionenkondensator vor, der eine positive Elektrode, eine negative Elektrode und eine protonenfreie Organisches-Lösungsmittel-Elektrolytlösung eines Lithiumsalzes als eine Elektrolytlösung enthält, wobei ein Positivelektroden-Aktivmaterial ein Material ist, das mit Lithiumionen oder -anionen dotiert und entdotiert werden kann, wobei ein Negativelektroden-Aktivmaterial ein Material ist, das mit Lithiumionen dotiert und entdotiert werden kann, wobei die negative Elektrode oder die positive Elektrode derart mit Lithiumionen dotiert wird, dass die positive Elektrode ein Potential von kleiner oder gleich 2 V (vs. Li/Li+) nach einem Kurzschließen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode aufweist, wobei die positive Elektrode eine Positivelektroden-schicht, die mit der gleichen Dicke auf beiden Seiten eines Stromkollektors ausgebildet ist, aufweist, wobei die Positivelektroden-schicht eine Gesamtdicke von 18 µm bis 108 µm aufweist und wobei das Positivelektroden-Aktivmaterial ein Gesamtbasisgewicht von 1,5 mg/cm² bis 4,0 mg/cm² aufweist.

[0004] Die PTL 2 schlägt einen Lithiumionenkondensator vor, der eine positive Elektrode, eine negative Elektrode und eine protonenfreie Organisches-Lösungsmittel-Elektrolytlösung eines Lithiumsalzes als einer Elektrolytlösung enthält, wobei ein Positivelektroden-Aktivmaterial ein Material ist, das Lithiumionen oder -anionen reversibel unterstützen kann, wobei ein Negativelektroden-Aktivmaterial ein Material ist, das Lithiumionen reversibel unterstützen kann, wobei die negative Elektrode oder die positive Elektrode vor dem Laden derart mit Lithiumionen dotiert wird, dass die positive Elektrode ein Potential von weniger als oder gleich 2,0 V nach dem Kurzschließen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode aufweist, und wobei das Negativelektroden-Aktivmaterial ein wärmebehandeltes Produkt eines Kohlenstoffmaterialvorläufers in Anwesenheit eines ein Übergangsmetall enthaltenden Materials ist.

Referenzliste

Patentliteratur

PTL 1: Japanisches Patent Nr. 4971729

PTL 2: Ungeprüftes japanisches Patent mit der Veröffentlichungsnummer 2006-310412

Zusammenfassung

[0005] Es besteht jedoch Bedarf für eine weitere Verbesserung der oben beschriebenen elektrochemischen Vorrichtung, um eine höhere Ausgabe bei höheren Pegeln zu erzielen.

[0006] In einer elektrochemischen Vorrichtung neigt der Innenwiderstand (DCR) insbesondere bei einer tiefen Temperatur zu einer Erhöhung. Und wenn ein Erhaltungsladen, in dem eine konstante Spannung an einer elektrochemischen Vorrichtung unter Verwendung einer externen Gleichstromversorgung bei einer hohen Temperatur angelegt wird, durchgeführt wird, neigt der Innenwiderstand zu einer Erhöhung. Um hohe Ausgabeeigenschaften zu erzielen, sind eine Reduktion des anfänglichen Innenwiderstands und eine Reduktion des Innenwiderstands nach einem Erhaltungstest erforderlich.

[0007] Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine elektrochemische Vorrichtung, die eine positive Elektrode, eine negative Elektrode und einen Elektrolyten mit einer Lithiumionen-Leitfähigkeit enthält. Die negative Elektrode enthält einen negativen Stromkollektor und eine Negativelektroden-Mischschicht, die auf

dem negativen Stromkollektor gehalten wird. Die Negativelektroden-Mischschicht enthält ein leitendes Additiv und ein Negativelektroden-Aktivmaterial, das reversibel mit einem Lithiumion dotiert ist. Die Oberfläche A (m^2/g) pro Einheitsmasse der Negativelektroden-Mischschicht und die Masse B (g/m^2) der Negativelektroden-Mischschicht, die auf einer Einheitsfläche des negativen Stromkollektors an einer Oberfläche gehalten wird, erfüllt eine Beziehung von $200 \leq AB \leq 1.400$.

[0008] Gemäß der vorliegenden Erfindung kann eine elektrochemische Vorrichtung mit einer hohen Ausgabe vorgesehen werden.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

Fig. 1 ist eine Längsschnittansicht, die eine elektrochemische Vorrichtung gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt.

BESCHREIBUNG EINER AUSFÜHRUNGSFORM

[0009] Eine elektrochemische Vorrichtung gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält eine positive Elektrode, eine negative Elektrode und einen Elektrolyten, der eine Lithiumionen-Leitfähigkeit aufweist. Eine positive Elektrode und eine negative Elektrode bilden einen Elektrodenkörper zusammen mit einem dazwischen angeordneten Separator. Der Elektrodenkörper ist zum Beispiel als ein säulenförmiger, gewickelter Körper konfiguriert, in dem eine bandförmige positive Elektrode und eine bandförmige negative Elektrode mit einem dazwischen angeordneten Separator gewickelt sind. Der Elektrodenkörper kann auch als ein gestapelter Körper ausgebildet sein, in dem eine plattenförmige positive Elektrode und eine plattenförmige negative Elektrode mit einem dazwischen angeordneten Separator gestapelt sind.

[0010] Die positive Elektrode enthält zum Beispiel einen positiven Stromkollektor und eine Positivelektroden-Mischschicht, die an dem positiven Stromkollektor gehalten wird. Die Positivelektroden-Mischschicht enthält ein Positivelektroden-Aktivmaterial, das reversibel mit einem Anion dotiert ist. Wenn ein Anion zu dem Positivelektroden-Aktivmaterial adsorbiert wird, bildet sich eine elektrische Doppelschicht, die eine Kapazität entwickelt. Die positive Elektrode kann eine polarisierbare Elektrode sein oder kann eine Elektrode sein, die Eigenschaften einer polarisierbaren Elektrode aufweist und in der die Faraday-Reaktion auch zu der Kapazität beiträgt.

[0011] Das Positivelektroden-Aktivmaterial kann ein Kohlenstoffmaterial oder ein leitendes Polymer sein. Die Dotierung des Anions in das Positivelektroden-Aktivmaterial ist ein Konzept, das wenigstens eine Adsorptionserscheinung des Anions zu dem Positivelektroden-Aktivmaterial umfasst und eine Okklusion des Anions durch das Positivelektroden-Aktivmaterial und eine chemische Interaktion zwischen dem Positivelektroden-Aktivmaterial und dem Anion umfassen kann.

[0012] Die negative Elektrode umfasst einen negativen Stromkollektor und eine Negativelektroden-Mischschicht, die an dem negativen Stromkollektor gehalten wird. Die Negativelektroden-Mischschicht enthält ein leitendes Additiv und ein Negativelektroden-Aktivmaterial, das reversibel mit Lithiumionen dotiert ist. In der negativen Elektrode schreitet die Faraday-Reaktion, in der Lithiumionen reversibel okkludiert und freigegeben werden, fort, um eine Kapazität zu entwickeln. Die Dotierung des Negativelektroden-Aktivmaterials mit Lithiumionen ist ein Konzept, das wenigstens eine Okklusionserscheinung von Lithiumionen in das Negativelektroden-Aktivmaterial umfasst und eine Adsorption von Lithiumionen zu dem Negativelektroden-Aktivmaterial und eine chemische Interaktion zwischen dem Negativelektroden-Aktivmaterial und Lithiumionen umfassen kann.

[0013] Im Folgenden können die positive Elektrode und die negative Elektrode gesammelt als Elektroden bezeichnet werden. Der positive Stromkollektor und der negative Stromkollektor können gesammelt als Stromkollektoren (oder Elektrodenstromkollektoren) bezeichnet werden. Die Positivelektroden-Mischschicht und die Negativelektroden-Mischschicht können gesammelt als Mischschichten (oder Elektrodenmischschichten) bezeichnet werden. Das Positivelektroden-Aktivmaterial und das Negativelektroden-Aktivmaterial können gesammelt als aktive Materialien (oder Elektrodenaktivmaterialien) bezeichnet werden.

[0014] Die Oberfläche A pro Einheitsmasse der Negativelektroden-Mischschicht und die Masse B der Negativelektroden-Mischschicht, die an einer Einheitsfläche des negativen Stromkollektors an einer Oberfläche gehalten wird, erfüllen die Beziehung $200 \leq AB \leq 1.400$. Durch diese Konfiguration kann der anfängliche Innenwiderstand der elektrochemischen Vorrichtung reduziert werden. Außerdem kann eine Verschlechterung

rung der negativen Elektrode unterdrückt werden und kann der Innenwiderstand auch nach vielen wiederholten Lade- und Entladezyklen niedrig gehalten werden. Daraus resultiert, dass hohe Ausgabeeigenschaften realisiert werden können.

[0015] Die Verschlechterung der negativen Elektrode wird gewöhnlich anhand einer Erhöhungsrate der Niedertemperatur-DCR der elektrochemischen Vorrichtung bewertet, während ein Erhaltungsladen bei einer hohen Temperatur durch das Anlegen einer konstanten Spannung an der elektrochemischen Vorrichtung unter Verwendung einer externen Gleichstromversorgung durchgeführt wird. Die Erhöhungsrate des Niedertemperatur-DCR ist ein Verhältnis einer Differenz (Δ DCR) zwischen dem anfänglichen Niedertemperatur-DCR und dem Niedertemperatur-DCR nach einem Erhaltungsladen zu dem anfänglichen Niedertemperatur-DCR der elektrochemischen Vorrichtung. Je kleiner dabei die Erhöhungsrate des Niedertemperatur-DCR ist, desto weniger verschlechtert sich die negative Elektrode.

[0016] Im Folgenden kann die Oberfläche A pro Einheitsmasse der Negativelektroden-Mischschicht als eine spezifische Oberfläche A der Negativelektroden-Mischschicht bezeichnet werden. Die spezifische Oberfläche A der Negativelektroden-Mischschicht gibt grob die spezifische Oberfläche des Negativelektroden-Aktivmaterials wieder. Jedoch hängt die spezifische Oberfläche A nicht nur von der spezifischen Oberfläche des Negativelektroden-Aktivmaterials ab, sondern auch von der spezifischen Oberfläche und dem Anteil der anderen Materialien als des Negativelektroden-Aktivmaterials wie etwa eines leitenden Additivs und eines Bindemittels, die in der Negativelektroden-Mischschicht enthalten sein können, und davon, wie diese Materialien in der Mischschicht verteilt sind. Im Folgenden kann die Masse B der an der Einheitsfläche des negativen Stromkollektors an einer Oberfläche gehaltenen Negativelektroden-Mischschicht als das Basisgewicht B der Negativelektroden-Mischschicht bezeichnet werden.

[0017] Das Produkt AB der spezifischen Oberfläche A und des Basisgewichts B der Negativelektroden-Mischschicht weist eine dimensionslose Quantität auf und ist ein Index, der angibt, wie oft die Oberfläche der Negativelektroden-Mischschicht so groß wie die Haltefläche der Negativelektroden-Mischschicht für den negativen Stromkollektor ist.

[0018] Wenn das Produkt AB klein ist (d.h. wenn die Oberfläche klein in Bezug auf die Haltefläche der Negativelektroden-Mischschicht ist), erhöht sich der anfängliche Innenwiderstand, aber wird eine Verschlechterung der negativen Elektrode unterdrückt. Zum Beispiel kann eine Erhöhung des Innenwiderstands nach dem Erhaltungstest verhindert werden. Wenn das Produkt AB groß ist (d.h. wenn die Oberfläche groß in Bezug auf die Haltefläche der Negativelektroden-Mischschicht ist), vermindert sich der anfängliche Innenwiderstand, aber schreitet die Verschlechterung der negativen Elektrode wahrscheinlich fort. Zum Beispiel ist eine Erhöhung des Innenwiderstands nach dem Erhaltungstest wahrscheinlich, erhöht sich die Differenz zwischen dem anfänglichen Innenwiderstand und dem Innenwiderstand nach dem Erhaltungsladen und erhöht sich deshalb der Innenwiderstand nach dem Erhaltungsladen. Wenn das Produkt AB kleiner als 200 ist, ist die Erhöhung des anfänglichen Innenwiderstands beträchtlich. Wenn das Produkt AB größer als 1.400 ist, schreitet die Verschlechterung der negativen Elektrode rasch fort und erhöht sich der Innenwiderstand nach dem Erhaltungsladen übermäßig. Wenn dagegen das Produkt AB im Bereich von 200 bis 1.400 liegt, können ein niedriger anfänglicher Innenwiderstand und ein niedriger Innenwiderstand nach dem Erhaltungsladen erzielt werden und können die Ausgabeeigenschaften hoch gehalten werden.

[0019] Das Produkt AB der spezifischen Oberfläche A und des Basisgewichts B der Negativelektroden-Mischschicht erfüllt vorzugsweise $340 \leq AB \leq 1.000$. In diesem Fall werden der anfängliche Innenwiderstand und der Innenwiderstand nach dem Erhaltungsladen beträchtlich reduziert und können die Ausgabeeigenschaften der elektrochemischen Vorrichtung weiter verbessert werden. Die spezifische Oberfläche A der Negativelektroden-Mischschicht kann zum Beispiel $10 \text{ m}^2/\text{g}$ oder größer und $70 \text{ m}^2/\text{g}$ oder kleiner sein, wobei das Produkt AB den oben genannten Bereich erfüllt. Der anfängliche Innenwiderstand (DCR) neigt zu einer Erhöhung bei einer niedrigen Temperatur, wenn die spezifische Oberfläche B größer wird. Wenn jedoch die spezifische Oberfläche der Negativelektroden-Mischschicht größer oder gleich $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ist oder größer oder gleich $17 \text{ m}^2/\text{g}$ ist, wird eine Erhöhung des Niedertemperatur-DCR beträchtlich unterdrückt. Wenn die spezifische Oberfläche A der Negativelektroden-Mischschicht kleiner oder gleich $70 \text{ m}^2/\text{g}$ oder kleiner oder gleich $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ist, wird eine Verschlechterung der negativen Elektrode unterdrückt und kann die Dauerhaftigkeit der elektrochemischen Vorrichtung verbessert werden.

[0020] Die spezifische Oberfläche A der Negativelektroden-Mischschicht ist eine BET-spezifische Oberfläche, die unter Verwendung einer Messvorrichtung gemäß JIS Z 8830 (zum Beispiel TriStar II 3320 von Shimadzu Corporation) hergestellt wird. Insbesondere wird die elektrochemische Vorrichtung demontiert und

wird die negative Elektrode entnommen. Eine halbe Zelle wird unter Verwendung der negativen Elektrode als einer Arbeitselektrode und einer Li-Metallfolie als einer Gegenelektrode montiert, und die negative Elektrode wird mit Li entdotiert, bis das Potential der negativen Elektrode 1,5 V erreicht. Dann wird die mit Li entdotierte negative Elektrode mit Dimethylcarbonat (DMC) gewaschen und getrocknet. Danach wird die Negativelektroden-Mischschicht von dem negativen Stromkollektor abgelöst und werden ungefähr 0,5 g einer Probe der Negativelektroden-Mischschicht entnommen.

[0021] Dann wird die entnommene Probe bei 150°C für 12 Stunden unter einem reduzierten Druck von weniger als 95 kPa erhitzt und wird danach Stickstoffgas zu der Probe, deren Masse bekannt ist, adsorbiert, um einen Adsorptionsisotherm bei einem relativen Druck im Bereich von 0 bis 1 zu erhalten. Dann wird die Oberfläche der Probe aus der Monoschicht-Adsorptionsmenge des Gases, die aus dem Adsorptionsisotherm erhalten wird, berechnet. Dabei wird die spezifische Oberfläche aus der folgenden BET-Formel durch die einpunktige BET-Methode (relativer Druck 0,3) bestimmt.

$$P/V (P_0 - P) = (1/VmC) + \{(C - 1)/VmC\} (P/P_0) \quad (1)$$

$$S = kVm \quad (2)$$

P₀: gesättigter Dampfdruck

P: Adsorptionsgleichgewichtsdruck

V: Adsorptionsmenge beim Adsorptionsgleichgewichtsdruck P

V_m: Monoschicht-Adsorptionsmenge

C: Parameter in Bezug auf die Adsorptionswärme usw.

S: spezifische Oberfläche

k: Belegungsfläche des Stickstoffmoleküls von 0,162 nm²

[0022] Im Folgenden wird das Basisgewicht B der Negativelektroden-Mischschicht durch die folgende Formel wiedergegeben. Dabei ist die Haltefläche der Negativelektroden-Mischschicht die Fläche der Negativelektroden-Mischschicht in einem Projektionsfenster, wenn die Negativelektrode positiv von der Hauptflächen-seite der negativen Elektrode projiziert wird.

$$\text{Basisgewicht B} = (\text{Masse der negativen Elektrode} - \text{Masse des negativen Stromkollektors}) \div \left(\frac{\text{Haltefläche der Negativelektroden-Mischschicht}}{\text{Haltefläche der Negativelektroden-Mischschicht}} \right)$$

[0023] Als eine Probe der negativen Elektrode für das Erhalten des Basisgewichts B wird ein gleichförmiger Teil in einer Dickenrichtung der negativen Elektrode herausgeschnitten und verwendet. Zum Beispiel wird ein Elektrodenteil, der teilweise einen freigelegten Teil eines Stromkollektors aufweist, nicht als die Probe verwendet. Ein Elektrodenteil, in dem ein Teil, an dem die Elektrodenmischschichten an beiden Oberflächen vorgesehen sind, und ein Teil, an dem die Elektrodenmischschicht an nur einer Oberfläche des Stromkollektors vorgesehen ist, gemischt sind, wird nicht als die Probe verwendet.

[0024] Das Basisgewicht B der Negativelektroden-Mischschicht kann zum Beispiel von 1,9 mg/cm² bis 3,4 mg/cm² betragen und kann von 2,2 mg/cm² bis 3,0 mg/cm² betragen, solange das Produkt AB den oben genannten Bereich erfüllt. Wenn die Elektrodenmischschichten an beiden Flächen eines Stromkollektors wie oben definiert vorgesehen sind, wird das Basisgewicht B berechnet durch das Dividieren der Gesamtmasse der Negativelektroden-Mischschichten an beiden Flächen des Stromkollektors, die eine Einheitsflächengröße aufweisen, durch die Gesamtmasse an beiden Flächen der Haltefläche.

[0025] Und wenn das Produkt AB berechnet wird, wird die Einheit des Basisgewichts B zu g/m² basierend auf 1 mg/cm² in Bezug auf die spezifische Oberfläche A (m²/g) gewandelt.

[0026] Die Negativelektroden-Mischschicht enthält vorzugsweise Carbon-Black als leitendes Additiv. Carbon-Black kann eine spezifische Oberfläche von 800 m²/g bis 1.200 m²/g aufweisen. Indem Carbon-Black mit einer spezifischen Oberfläche in diesem Bereich verwendet wird, kann das Basisgewicht B einfach kontrolliert werden, sodass das Produkt AB den oben genannten Bereich erfüllt, und kann eine elektrochemische Vorrichtung mit einer hohen Ausgabe einfach realisiert werden.

[0027] Das Negativelektroden-Aktivmaterial enthält vorzugsweise einen nicht-graphitisierbaren Kohlenstoff. Ein nicht-graphitisierbarer Kohlenstoff wird auch als Hartkohlenstoff bezeichnet. Durch die Verwendung von nicht-graphitisierbarem Kohlenstoff können hohe Zykuseigenschaften auch unter Lade- und Entladebedin-

gungen, in denen ein schnelles Laden und ein schnelles Entladen wiederholt werden, erzielt werden. Außerdem ist der Innenwiderstand (DCR) auch bei einer niedrigen Temperatur klein und kann eine elektrochemische Vorrichtung mit einer hohen Ausgabe realisiert werden.

[0028] Ein Oberflächenschichtteil der Negativelektroden-Mischschicht kann eine erste Schicht, die Lithiumcarbonat enthält, aufweisen (Lithiumcarbonat-haltige Schicht). Die erste Schicht ist vor allem an der Oberfläche des Negativelektroden-Aktivmaterials ausgebildet. Das Ausbilden der ersten Lithiumcarbonat-haltigen Schicht unterdrückt eine Verschlechterung der negativen Elektrode deutlich.

[0029] Der Oberflächenschichtteil der Negativelektroden-Mischschicht kann weiterhin eine zweite Schicht, die eine solide Elektrolytschicht enthält, aufweisen (solide Elektrolytschicht). Die zweite Schicht kann ausgebildet sein, um wenigstens einen Teil der Oberfläche der ersten Schicht zu bedecken. Die zweite Schicht weist eine andere Zusammensetzung auf als die erste Schicht, und die zweite Schicht kann von der ersten Schicht unterschieden werden. In der elektrochemischen Vorrichtung, die Lithiumionen verwendet, wird ein Solider-Elektrolytschnittflächen-Beschichtungsfilm (d.h. ein SEI-Beschichtungsfilm) auf der Negativelektroden-Mischschicht während des Ladens und Entladens gebildet. Die zweite Schicht kann als der SEI-Beschichtungsfilm gebildet werden. Der SEI-Beschichtungsfilm erfüllt eine wichtige Funktion bei der Lade-Entlade-Reaktion, wobei jedoch ein übermäßig dicker SEI-Beschichtungsfilm eine starke Verschlechterung der negativen Elektrode verursacht. Andererseits weist die erste Schicht, die Lithiumcarbonat enthält, eine Wirkung zum Fördern der Bildung eines vorteilhaften SEI-Beschichtungsfilms und zum Halten des SEI-Beschichtungsfilms in einem vorteilhaften Zustand, wenn das Laden und Entladen wiederholt werden, auf. Dabei ist die erste Schicht zwischen der Oberfläche des Negativelektroden-Aktivmaterials und der zweiten Schicht angeordnet und dient als eine Unterschicht der zweiten Schicht, wobei die zweite Schicht als ein SEI-Beschichtungsfilm in einem vorteilhaften Zustand ausgebildet ist. Die Bildung der ersten Schicht auf dem Oberflächenschichtteil der Negativelektroden-Mischschicht kann eine Verschlechterung der negativen Elektrode auch dann deutlich unterdrücken, wenn die spezifische Oberfläche der Negativelektroden-Mischschicht vergrößert wird, um eine Erhöhung des Niedertemperatur-DCR zu unterdrücken.

[0030] Die zweite Schicht kann auch Lithiumcarbonat enthalten. Wenn die zweite Schicht Lithiumcarbonat enthält, ist der in der zweiten Schicht enthaltene Anteil von Lithiumcarbonat kleiner als der in der ersten Schicht enthaltene Anteil von Lithiumcarbonat. Es ist eine erforderliche Bedingung, dass die erste Schicht, die eine große Menge von Lithiumcarbonat enthält, als eine Unterschicht für die zweite Schicht, die als ein SEI-Beschichtungsfilm in einem vorteilhaften Zustand auszubilden ist, verwendet wird.

[0031] Die erste Schicht wird auf dem Oberflächenschichtteil der Negativelektroden-Mischschicht ausgebildet, bevor die elektrochemische Vorrichtung montiert wird. In der unter Verwendung der negativen Elektrode montierten elektrochemischen Vorrichtung wird die zweite Schicht (der SEI-Beschichtungsfilm) mit einer gleichmäßigen und angemessenen Dicke auf der Oberfläche des Negativelektroden-Aktivmaterials durch ein folgendes Laden und Entladen gebildet. Der SEI-Beschichtungsfilm wird zum Beispiel durch eine Reaktion zwischen einem Elektrolyten und der negativen Elektrode in der elektrochemischen Vorrichtung gebildet. Weil der Elektrolyt nicht nur durch die zweite Schicht, sondern auch durch die erste Schicht hindurchgehen kann, kann der gesamte Oberflächenschichtteil einschließlich der ersten Schicht und der zweiten Schicht als SEI-Beschichtungsfilm bezeichnet werden, wobei jedoch in dieser Beschreibung die zweite Schicht als der SEI-Beschichtungsfilm bezeichnet und der Einfachheit halber von der ersten Schicht unterschieden wird.

[0032] Das Vorhandensein eines Lithiumcarbonat enthaltenden Bereichs wie etwa der ersten Schicht kann zum Beispiel durch eine Analyse des Oberflächenschichtteils durch eine Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) bestätigt werden. Das Analyseverfahren ist jedoch nicht auf XPS beschränkt.

[0033] Die Dicke der ersten Schicht kann zum Beispiel größer oder gleich 1 nm sein, kann größer oder gleich 5 nm sein, wenn eine längerfristige Aktion erwartet wird, oder kann größer oder gleich 10 nm sein, wenn eine zuverlässigere Aktion erwartet wird. Wenn die Dicke der ersten Schicht größer als 50 nm ist, kann die erste Schicht selbst eine Widerstandskomponente sein. Die Dicke der ersten Schicht kann also kleiner oder gleich 50 nm oder kleiner oder gleich 30 nm sein.

[0034] Die Dicke der zweiten Schicht ist zum Beispiel größer oder gleich 1 nm oder größer oder gleich 3 nm. Es reicht aus, dass die Dicke der zweiten Schicht größer oder gleich 5 nm ist. Wenn die Dicke der zweiten Schicht 20 nm übersteigt, kann die zweite Schicht selbst eine Widerstandskomponente sein. Die Dicke der zweiten Schicht kann also kleiner oder gleich 20 nm sein oder kann kleiner oder gleich 10 nm sein.

[0035] Das Verhältnis A/B zwischen der Dicke A der ersten Schicht und der Dicke B der zweiten Schicht ist vorzugsweise kleiner oder gleich 1 hinsichtlich der Reduktion des anfänglichen Niedertemperatur-DCR. Dabei ist die Dicke der zweiten Schicht vorzugsweise kleiner oder gleich 20 nm und kann kleiner oder gleich 10 nm sein. Hinsichtlich des Ausbildens der zweiten Schicht in einem vorteilhaften Zustand ist jedoch A/B vorzugsweise größer oder gleich 0,1, wobei das Verhältnis A/B zum Beispiel größer oder gleich 0,2 sein kann.

[0036] Die Dicken der ersten Schicht und der zweiten Schicht werden durch das Analysieren des Oberflächenschichtteils der Negativelektroden-Mischschicht an einer Vielzahl von Positionen (an wenigstens fünf Positionen) der Negativelektroden-Mischschicht gemessen. Dann kann der an der Vielzahl von Positionen erhaltene Durchschnitt der Dicke der ersten Schicht oder der zweiten Schicht als die Dicke der ersten Schicht oder der zweiten Schicht gesetzt werden. Die als die Messprobe verwendete Negativelektroden-Mischschicht kann von dem negativen Stromkollektor abgelöst werden. In diesem Fall kann der auf der Oberfläche des Negativelektroden-Aktivmaterials, das die Nachbarschaft des Oberflächenschichtteils der Negativelektroden-Mischschicht bildet, ausgebildete Beschichtungsfilm analysiert werden. Insbesondere kann das durch den Beschichtungsfilm bedeckte Negativelektroden-Aktivmaterial aus einem Bereich der Negativelektroden-Mischschicht an der Oberfläche gegenüber der mit dem negativen Stromkollektor verbundenen Oberfläche für die Analyse verwendet werden.

[0037] In der XPS-Analyse der Oberflächenschichtteil der Negativelektroden-Mischschicht wird zum Beispiel der Oberflächenschichtteil oder der Beschichtungsfilm auf der Oberfläche des Negativelektroden-Aktivmaterials mit einem Argonstrahl in einer Kammer eines Röntgenphotoelektronenspektrometers bestrahlt, wobei Änderungen in jedem C1s, O1s-Elektronen usw. zugeordneten Spektrum in Bezug auf die Bestrahlungszeit beobachtet und aufgezeichnet werden. Dabei kann für eine Vermeidung eines Analysefehlers das Spektrum der äußersten Schicht des Oberflächenteils ignoriert werden. Die Dicke des Bereichs, in dem die auf Lithiumcarbonat zurückzuführende Spitze stabil beobachtet wird, entspricht der Dicke der ersten Schicht.

[0038] Wenn eine negative Elektrode aus einer elektrochemischen Vorrichtung nach einem Abschluss und einer vorbestimmten Alterung oder wenigstens einem Laden und Entladen genommen wird, weist der Oberflächenschichtteil der negativen Elektrodenmischung einen SEI-Beschichtungsfilm (d.h. die zweite Schicht), der einen soliden Elektrolyten enthält, auf. Die Dicke des Bereichs, in dem die auf die Bindung einer in dem SEI-Beschichtungsfilm enthaltenen Verbindung zurückzuführende Spitze stabil beobachtet wird, entspricht der Dicke des SEI-Beschichtungsfilms (d.h. der Dicke der zweiten Schicht).

[0039] Als die in dem SEI-Beschichtungsfilm enthaltene Verbindung wird eine Verbindung ausgewählt, die ein Element enthält, das ein Etikett der zweiten Schicht sein kann. Als das Element, das ein Etikett der zweiten Schicht sein kann, kann zum Beispiel ein Element, das in dem Elektrolyten enthalten ist und im Wesentlichen nicht in der ersten Schicht enthalten ist (zum Beispiel F), ausgewählt werden. Als die Verbindung, die ein Element enthält, das ein Etikett der zweiten Schicht sein kann, kann zum Beispiel LiF ausgewählt werden.

[0040] Wenn die zweite Schicht LiF enthält, wird eine wesentliche F1s-Spitze, die auf die LiF-Bindung zurückzuführen ist, beobachtet, wenn die zweite Schicht durch eine Röntgenphotoelektronenspektroskopie gemessen wird. In diesem Fall entspricht die Dicke des Bereichs, in dem die auf die LiF-Bindung zurückzuführende Spitze stabil beobachtet wird, der Dicke der zweiten Schicht.

[0041] Andererseits enthält die erste Schicht gewöhnlich kein LiF und wird auch dann, wenn die erste Schicht mittels einer Röntgenphotoelektronenspektroskopie gemessen wird, keine wesentliche Spitze von auf die LiF-Bindung zurückzuführenden F1s beobachtet. Die Dicke des Bereichs, in dem die auf die LiF-Bindung zurückzuführende Spitze nicht stabil beobachtet werden kann, kann also als die Dicke der ersten Schicht verwendet werden.

[0042] In dem SEI-Beschichtungsfilm können auch auf Lithiumcarbonat zurückzuführende O1s-Spitzen beobachtet werden. Weil jedoch der in der elektrochemischen Vorrichtung erzeugte SEI-Beschichtungsfilm eine andere Zusammensetzung aufweist als die zuvor ausgebildete erste Schicht, können der SEI-Beschichtungsfilm und die erste Schicht voneinander unterschieden werden. Zum Beispiel wird in der XPS-Analyse des SEI-Beschichtungsfilms eine auf die LiF-Bindung zurückzuführende F1s-Spitze beobachtet, wobei jedoch keine wesentliche auf die LiF-Bindung zurückzuführende F1s-Spitze in der ersten Schicht beobachtet wird. Außerdem ist die Menge des in dem SEI-Beschichtungsfilm enthaltenen Lithiumcarbonats sehr klein. Als die Li1s-Spitze kann zum Beispiel eine von einer Verbindung wie etwa ROCO_2Li oder ROLi abgeleitete Spitze erfasst werden.

[0043] Wenn die erste Schicht durch eine XPS analysiert wird, kann eine auf die LiO-Bindung zurückzuführende zweite Spitze von O1s zusätzlich zu der auf die C=O-Bindung zurückzuführende erste Spitze von O1s beobachtet werden. Der Bereich des Beschichtungsfilms in Nachbarschaft zu der Oberfläche des Negativelektroden-Aktivmaterials kann eine geringe Menge von LiOH oder Li₂O enthalten.

[0044] Insbesondere wenn die erste Schicht, die den Oberflächenschichtteil der Negativelektroden-Mischschicht bildet, in einer Tiefenrichtung analysiert wird, können ein erster Bereich, in dem eine erste Spitze (O1s, zurückgeführt auf die C=O-Bindung) und eine zweite Spitze (O1s, zurückgeführt auf die Li-O-Bindung) beobachtet werden und eine erste Spitzenintensität größer als eine zweite Spitzenintensität ist, und ein zweiter Bereich, in dem die erste Spitze und die zweite Spitze beobachtet werden und die zweite Spitzenintensität größer als die erste Spitzenintensität ist, in dieser Reihenfolge mit zunehmender Distanz von der äußersten Oberfläche des Oberflächenschichtteils beobachtet werden. Es kann weiterhin ein dritter Bereich, in dem die erste Spitze beobachtet wird und die zweite Spitze nicht beobachtet wird, vorhanden sein, wobei der dritte Bereich näher an der äußersten Fläche des Oberflächenschichtteils ist als der erste Bereich. Der dritte Bereich wird einfach beobachtet, wenn die Dicke des Lithiumcarbonat enthaltenden Bereichs groß ist. Die Größe der Spitzenintensität kann anhand der Höhe der Spitze von der Basislinie bestimmt werden.

[0045] In der Mitte in der Dickenrichtung der ersten Schicht wird gewöhnlich die auf die C-C-Bindung zurückzuführende C1s-Spitze im Wesentlichen nicht beobachtet, oder wenn sie beobachtet wird, ist die C1s-Spitze halb so groß wie die auf die C=O-Bindung zurückzuführende Spitzenintensität oder kleiner.

[0046] Im Folgenden wird ein Verfahren zum Ausbilden der Lithiumcarbonat enthaltenden ersten Schicht auf dem Oberflächenteil der Negativelektroden-Mischschicht beschrieben. Der Schritt zum Ausbilden der ersten Schicht kann zum Beispiel durch eine Gasphasenmethode, eine Beschichtungsmethode, eine Übertragung oder ähnliches durchgeführt werden.

[0047] Beispiele für die Gasphasenmethode sind eine chemische Dampfphasenabscheidung, eine physikalische Dampfphasenabscheidung und ein Zerstäuben. Zum Beispiel kann Lithiumcarbonat auf der Oberfläche der Negativelektroden-Mischschicht mittels einer Vakuum-Dampfphasenabscheidungsanordnung angebracht werden. Der Druck in der Kammer der Vorrichtung während der Dampfphasenabscheidung kann zum Beispiel von 10⁻² Pa bis 10⁻⁵ Pa betragen, die Temperatur einer Lithiumcarbonat-Verdampfungsquelle kann von 400°C bis 600°C betragen und die Temperatur der Negativelektroden-Mischschicht kann von -20°C bis 80°C betragen.

[0048] Als das Beschichtungsverfahren kann die erste Schicht durch das Schichten einer Lithiumcarbonat enthaltenden Lösung oder Dispersion auf eine Oberfläche der Negativelektrode unter Verwendung von zum Beispiel einem Mikrogravurbeschichter und das Trocknen der Lösung oder Dispersion ausgebildet werden. Der Anteil von Lithiumcarbonat an der Lösung oder Dispersion beträgt zum Beispiel 0,3 Massenprozent bis 2 Massenprozent. Und wenn eine Lösung verwendet wird, kann der Anteil von Lithiumcarbonat eine Konzentration gleich oder kleiner als die Löslichkeit (zum Beispiel von ungefähr 0,9 Massenprozent bis 1,3 Massenprozent im Fall einer wässrigen Lösung bei einer normalen Temperatur) sein.

[0049] Weiterhin kann die negative Elektrode erhalten werden, indem ein Schritt zum Ausbilden der einen soliden Elektrolyten enthaltenden zweiten Schicht derart durchgeführt wird, dass wenigstens ein Teil der ersten Schicht bedeckt wird. Der Oberflächenschichtteil der erhaltenen Negativelektroden-Mischschicht weist die erste Schicht und die zweite Schicht auf. Die zweite Schicht wird derart ausgebildet, dass wenigstens ein Teil der zweiten Schicht wenigstens einen Teil (und vorzugsweise die gesamte) Oberfläche des Negativelektroden-Aktivmaterials bedeckt, wobei die erste Schicht dazwischen angeordnet ist (d.h. die erste Schicht als eine Unterschicht verwendet wird).

[0050] Weil der Schritt zum Ausbilden der zweiten Schicht in einem Zustand verwendet wird, in dem die Negativelektroden-Mischschicht und der Elektrolyt miteinander in Kontakt sind, kann der Schritt auch als wenigstens ein Teil einer Vordotierung der Negativelektroden-Mischschicht mit Lithiumionen dienen. Als eine Quelle der vorzudotierenden Lithiumionen kann zum Beispiel Lithiummetall verwendet werden.

[0051] Lithiummetall kann auf die Oberfläche der Negativelektroden-Mischschicht aufgetragen werden. Die Lithiumcarbonat enthaltende erste Schicht mit einer Dicke von zum Beispiel 1 nm bis 50 nm kann auch ausgebildet werden durch das Freilegen der negativen Elektrode, die die Negativelektroden-Mischschicht aufweist, auf der Lithiummetall in einer Kohlendioxidgas-Atmosphäre aufgetragen wurde.

[0052] Der Schritt zum Auftragen von Lithiummetall auf der Oberfläche der Negativelektroden-Mischschicht kann zum Beispiel durch eine Gasphasenmethode, eine Übertragung oder ähnliches durchgeführt werden. Beispiele für die Gasphasenmethode sind eine chemische Dampfphasenabscheidung, eine physikalische Dampfphasenabscheidung und ein Zerstäuben. Zum Beispiel kann Lithiummetall zu einem Film auf der Oberfläche der Negativelektroden-Mischschicht durch eine Vakuum-Dampfphasenabscheidungsanordnung ausgebildet werden. Der Druck in einer Kammer der Vorrichtung während der Dampfabscheidung kann zum Beispiel von 10^{-2} Pa bis 10^{-5} Pa betragen, die Temperatur einer Lithiumverdampfungsquelle kann von 400°C bis 600°C betragen und die Temperatur der Negativelektroden-Mischschicht kann von -20°C bis 80°C betragen.

[0053] Die Kohlendioxidgasatmosphäre ist vorzugsweise eine trockene Atmosphäre, die keine Feuchtigkeit enthält und zum Beispiel einen Taupunkt von kleiner oder gleich -40°C oder kleiner oder gleich -50°C aufweisen kann. Die Kohlendioxidgasatmosphäre kann auch andere Gase als Kohlendioxid enthalten, wobei aber die Molfraktion von Kohlendioxid vorzugsweise größer oder gleich 80% und vorzugsweise größer oder gleich 95% ist. Es ist wünschenswert, dass die Kohlendioxidgasatmosphäre kein oxidierendes Gas enthält und die Molfraktion von Sauerstoff kleiner oder gleich 0,1% sein kann.

[0054] Um die erste Schicht dicker auszubilden, ist es effizient, dass der Teildruck von Kohlendioxid größer als zum Beispiel 0,5 atm ($5,05 \times 10^4$ Pa) ist, wobei er größer oder gleich 1 atm ($1,01 \times 10^5$ Pa) sein kann.

[0055] Die Temperatur der der Kohlendioxidgasatmosphäre ausgesetzten negativen Elektrode kann zum Beispiel im Bereich von 15°C bis 120°C liegen. Je höher die Temperatur, desto dicker ist die erste Schicht.

[0056] Die Dicke der ersten Schicht kann einfach gesteuert werden, in dem die Zeit für das Aussetzen der negativen Elektrode an die Kohlendioxidgasatmosphäre geändert wird. Die Aussetzungszeit kann zum Beispiel größer oder gleich 12 Stunden und weniger als 10 Tage betragen.

[0057] Es ist wünschenswert, dass der Schritt zum Ausbilden der ersten Schicht vor dem Ausbilden des Elektrodenkörpers durchgeführt wird, wobei der Schritt aber auch nach dem Ausbilden des Elektrodenkörpers durchgeführt werden kann. Das heißt, dass die erste Schicht auf dem Oberflächenschichtteil der Negativelektroden-Mischschicht ausgebildet werden kann, indem eine positive Elektrode vorbereitet wird, eine negative Elektrode mit einer Negativelektroden-Mischschicht, auf die Lithiummetall aufgetragen ist, vorbereitet wird, ein Elektrodenkörper mit einem zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode angeordneten Separator ausgebildet wird und der Elektrodenkörper einer Kohlendioxidgasatmosphäre ausgesetzt wird.

[0058] Der Schritt zum Vordotieren der Negativelektroden-Mischschicht mit Lithiumionen schreitet weiter fort mit zum Beispiel dem Bringen der Negativelektroden-Mischschicht und des Elektrolyten in Kontakt miteinander und wird abgeschlossen durch das Stehenlassen für eine vorbestimmte Zeit. Ein derartiger Schritt kann ein Schritt zum Ausbilden der zweiten Schicht für das Bedecken wenigstens eines Teils der ersten Schicht sein. Indem zum Beispiel die elektrochemische Vorrichtung wenigstens einmal geladen und entladen wird, kann die zweite Schicht in der Negativelektroden-Mischschicht ausgebildet werden und kann das Vordotieren von Lithiumionen zu der negativen Elektrode abgeschlossen werden. Zum Beispiel kann das Vordotieren der Lithiumionen zu der negativen Elektrode auch abgeschlossen werden, indem eine vorbestimmte Ladespannung (zum Beispiel 3,4 V bis 4,0 V) zwischen den Anschlüssen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode für eine vorbestimmte Zeit (zum Beispiel 1 Stunde bis 75 Stunden) angelegt wird.

[0059] Das Vordotieren der negativen Elektrode mit Lithiumionen kann durch das Bringen der negativen Elektrode in einen Kontakt mit einem Elektrolyten mit einer Lithiumionen-Leitfähigkeit vor dem Montieren der Vorrichtung durchgeführt werden. Als eine für das Vordotieren verwendete Ionenquelle kann zum Beispiel Lithiummetall verwendet werden. Zum Beispiel wird eine Arbeitselektrode (wie etwa eine aus SUS hergestellte Metallplatte), an der eine negative Elektrode und die Lithiumionenquelle angebracht sind, in einen mit einem Elektrolyten mit einer Lithiumionen-Leitfähigkeit gefüllten Batteriebehälter in einem Zustand, in dem ein Separator zwischen der negativen Elektrode und der Arbeitselektrode angeordnet ist, gesetzt und wird eine Spannung zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode unter Verwendung der Arbeitselektrode als einer positiven Elektrode angelegt, wodurch eine Vordotierung durchgeführt werden kann. Das Anlegen der Spannung kann zum Beispiel unter einer Bedingung durchgeführt werden, in der ein vorbestimmter konstanter Strom zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode fließt. Die Spannungsanlegungszeit beträgt zum Beispiel 1 Stunde bis 75 Stunden.

[0060] Lithiummetall als die Lithiumionenquelle kann zuvor auf die Oberfläche der Negativelektroden-Mischschicht aufgetragen werden, die negative Elektrode mit dem daran vorgesehenen Lithiummetall kann in den Batteriebehälter gesetzt werden, und eine Spannung kann zwischen der negativen Elektrode und der Arbeitselektrode angelegt werden, um eine Vordotierung durchzuführen.

[0061] Fig. 1 zeigt schematisch die Konfiguration der elektrochemischen Vorrichtung 200 gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Die elektrochemische Vorrichtung 200 umfasst einen Elektrodenkörper 100, einen nicht-wässrigen Elektrolyten (nicht gezeigt), ein mit einem Boden versehenes Zellengehäuse 210 aus Metall, in dem der Elektrodenkörper 100 und der nicht-wässrige Elektrolyt aufgenommen sind, und eine Abdichtungsplatte 220, die eine Öffnung des Zellengehäuses 210 abdichtet. Eine Dichtung 221 ist an der Umfangskante der Abdichtungsplatte 220 vorgesehen, und das offene Ende des Zellengehäuses 210 ist mit einer Dichtung 221 gecrimpt, wodurch das Innere des Zellengehäuses 210 abgedichtet wird. Eine positive Stromsammelplatte 13 mit einem Durchgangsloch 13h in der Mitte ist auf einen freigelegten Teil 11x des positiven Stromkollektors geschweißt. Das andere Ende eines Laschenanschlusses 15, dessen eines Ende mit der positiven Stromsammelplatte 13 verbunden ist, ist mit einer Innenfläche der Abdichtungsplatte 220 verbunden. Die Abdichtungsplatte 220 weist also eine Funktion als ein externer positiver Elektrodenanschluss auf. Weiterhin ist die negative Stromsammelplatte 23 an den freigelegten Teil 21x des negativen Stromsammelkollektors geschweißt. Die negative Stromsammelplatte 23 ist direkt an ein Schweißglied geschweißt, das an der inneren Bodenfläche des Zellengehäuses 210 vorgesehen ist. Deshalb weist das Zellengehäuse 210 eine Funktion als ein externer negativer Elektrodenanschluss auf.

[0062] Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten der elektrochemischen Vorrichtung gemäß der beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung im größeren Detail beschrieben.

(Negative Elektrode)

[0063] Die negative Elektrode umfasst einen negativen Stromkollektor und eine Negativelektroden-Mischschicht, die an dem negativen Stromkollektor gehalten wird. Die Negativelektroden-Mischschicht enthält ein Negativelektroden-Aktivmaterial, das reversibel mit Lithiumionen dotiert ist. Das Negativelektroden-Aktivmaterial enthält vorzugsweise einen nicht-graphitisierbaren Kohlenstoff (d.h. einen Hartkohlenstoff). Die Dicke der Negativelektroden-Mischschicht beträgt zum Beispiel 10 µm bis 300 µm pro Oberfläche des negativen Stromkollektors.

[0064] Ein schichtförmiges Metallmaterial wird als der negative Stromkollektor verwendet. Das schichtförmige Metallmaterial kann zum Beispiel eine Metallfolie, ein poröser Metallkörper, ein geätztes Material oder ähnliches sein. Als das metallische Material können Kupfer, eine Kupferlegierung, Nickel, Edelstahl oder ähnliches verwendet werden.

[0065] Die negative Stromsammelplatte ist eine im Wesentlichen scheibenförmige Metallplatte. Das Material der negativen Stromsammelplatte ist zum Beispiel Kupfer, eine Kupferlegierung, Nickel, Edelstahl oder ähnliches. Das Material der negativen Stromsammelplatte kann gleich dem Material des negativen Stromkollektors sein.

[0066] Der nicht-graphitisierbare Kohlenstoff kann einen interplanaren Abstand d_{002} (d.h. einen interplanaren Abstand zwischen einer Kohlenstoffschicht und einer Kohlenstoffschicht) der (002)-Ebene von größer oder gleich 3,8 Å, gemessen durch eine Röntgenbeugungsmethode, aufweisen. Die theoretische Kapazität des nicht-graphitisierbaren Kohlenstoffs beträgt vorzugsweise zum Beispiel größer oder gleich 150 mAh/g. Unter Verwendung eines nicht-graphitisierbaren Kohlenstoffs wird wahrscheinlich eine negative Elektrode mit einem kleinen Niedertemperatur-DCR und einer kleinen Ausdehnung und Kontraktion während des Ladens und Entladens erhalten. Der nicht-graphitisierbare Kohlenstoff macht vorzugsweise 50 Massenprozent oder mehr, 80 Massenprozent oder mehr oder 95 Massenprozent oder mehr des Negativelektroden-Aktivmaterials aus. Der nicht-graphitisierbare Kohlenstoff macht vorzugsweise 40 Massenprozent oder mehr, 70 Massenprozent oder mehr oder 90 Massenprozent oder mehr der Negativelektroden-Mischschicht aus.

[0067] Als das Negativelektroden-Aktivmaterial können ein nicht-graphitisierbarer Kohlenstoff und ein anderes Material als der nicht-graphitisierbare Kohlenstoff in Kombination verwendet werden. Beispiele für ein anderes Material als ein nicht-graphitisierbarer Kohlenstoff, das als das Negativelektroden-Aktivmaterial verwendet werden kann, sind ein graphitisierbarer Kohlenstoff (weicher Kohlenstoff), Graphit (natürliches Graphit, künstliches Graphit usw.), Lithiumtitanoxid (Lithiumtitanoxid des Spinel-Typs oder ähnliches), Siliciumoxid, Siliciumlegierungen, Zinnoxid und Zinnlegierungen.

[0068] Der durchschnittliche Partikeldurchmesser des Negativelektroden-Aktivmaterials (insbesondere des nicht-graphitisierbaren Kohlenstoffs) beträgt vorzugsweise von 1 µm bis 20 µm und noch besser von 2 µm bis 15 µm für eine hohe Fülleigenschaft des Negativelektroden-Aktivmaterials in der negativen Elektrode und für eine einfache Unterdrückung von Seitenreaktionen mit dem Elektrolyten.

[0069] In dieser Beschreibung ist unter dem durchschnittlichen Partikeldurchmesser ein volumenbasierter mittlerer Durchmesser (D^{50}) in einer durch eine Partikelgrößenverteilungsmessung des Laserbeugungstyps erhaltenen Partikelgrößenverteilung zu verstehen.

[0070] Die Negativelektroden-Mischschicht enthält das Negativelektroden-Aktivmaterial und das leitende Mittel (leitende Additiv) als wesentliche Komponenten und enthält weiterhin ein Bindemittel oder ähnliches als optionale Komponenten. Beispiele für das leitende Mittel sind Carbon-Black und Kohlenstofffaser. Beispiele für das Bindemittel sind ein Fluorharz, ein Acrylharz, ein Kautschukmaterial und ein Cellulosederivat.

[0071] Die Negativelektroden-Mischschicht wird zum Beispiel durch das Mischen eines Negativelektroden-Aktivmaterials, eines leitenden Mittels, eines Bindemittels usw. zusammen mit einem Dispersionsmedium für das Vorbereiten einer Negativelektroden-Mischschlämme, das Auftragen der Negativelektroden-Mischschlämme auf den negativen Stromkollektor und dann das Trocknen der Negativelektroden-Mischschlämme ausgebildet.

[0072] Die Negativelektroden-Mischschicht wird mit Lithiumionen vordotiert. Dieses Dotieren vermindert das Potential der negativen Elektrode und erhöht dadurch eine Differenz des Potentials (d.h. der Spannung) zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode und verbessert die Energiedichte der elektrochemischen Vorrichtung. Die Menge des vorzudotierten Lithiums kann zum Beispiel von 50% bis 95% der maximalen Menge, die in der Negativelektroden-Mischschicht okkludiert werden kann, betragen.

[0073] Die elektrostatische Kapazität pro Einheitsmasse des Negativelektroden-Aktivmaterials kann zum Beispiel größer oder gleich 1.000 F/g betragen. Hinsichtlich des Erhöehens der Kapazitätsdichte der elektrochemischen Vorrichtung kann die elektrostatische Kapazität pro Einheitsmasse des Negativelektroden-Aktivmaterials zum Beispiel kleiner oder gleich 30.000 F/g sein. Die elektrostatische Kapazität pro Einheitsmasse des Negativelektroden-Aktivmaterials ist gewöhnlich größer als die elektrostatische Kapazität pro Einheitsmasse des Positivelektroden-Aktivmaterials und ist zum Beispiel das 20- bis 800-fache der elektrostatischen Kapazität pro Einheitsmasse des Positivelektroden-Aktivmaterials. Die elektrostatische Kapazität pro Einheitsmasse des Negativelektroden-Aktivmaterials kann mittels der folgenden Methode gemessen werden.

[0074] Zuerst wird eine für eine Bewertung zu einer Größe von 31 mm × 41 mm geschnittene negative Elektrode vorbereitet. Als eine Gegenelektrode der negativen Elektrode wird eine Lithiummetallfolie, die zu einer Größe von 40 mm × 50 mm geschnitten ist und eine Dicke von 100 µm aufweist, vorbereitet. Eine Negativelektroden-Mischschicht und die Lithiummetallfolie werden einander zugewandt mit dazwischen einem Cellulosepapier von NIPPON KODOSHI CORPORATION (zum Beispiel Produktnummer TF4425) mit einer Dicke von 25 µm als einem Separator angeordnet, um einen Elektrodenkörper zu bilden, wobei der Elektrodenkörper in einen Elektrolyten des weiter unten beschriebenen Beispiels 1 getaucht wird, um eine Zelle zu bilden.

[0075] Die Zelle wird mit einem konstanten Strom (CC) von 0,5 mA geladen, bis die Zellenspannung 0,01 V erreicht, dann mit einer konstanten Spannung (CV) 1 Stunde lang geladen und dann mit 0,5 mA entladen, bis die Zellenspannung 1,5 V erreicht. Die elektrostatische Kapazität pro Einheitsmasse des Negativelektroden-Aktivmaterials wird aus der Entladungszeit während einer Potentialänderung von 0,1 V von dem Potential der Negativelektrode 1 Minuten nach dem Beginn des Entladens bestimmt.

(Positive Elektrode)

[0076] Die positive Elektrode umfasst den positiven Stromkollektor und die Positivelektroden-Mischschicht, die an dem positiven Stromkollektor gehalten wird. Die Positivelektroden-Mischschicht enthält das Positivelektroden-Aktivmaterial, das reversibel mit einem Anion dotiert ist. Das Positivelektroden-Aktivmaterial ist zum Beispiel ein Kohlenstoffmaterial, ein leitendes Polymer oder ähnliches. Die Dicke der Positivelektroden-Mischschicht beträgt zum Beispiel 10 µm bis 300 µm pro Fläche des positiven Stromkollektors.

[0077] Ein schichtförmiges Metallmaterial wird als der positive Stromkollektor verwendet. Das schichtförmige Metallmaterial kann eine Metallfolie, ein poröser Metallkörper, ein geätztes Metall oder ähnliches sein. Als

das Metallmaterial können Aluminium, eine Aluminiumlegierung, Nickel, Titan oder ähnliches verwendet werden.

[0078] Die positive Stromsammelplatte ist eine im Wesentlichen scheibenförmige Metallplatte. Vorzugsweise wird ein Durchgangsloch ausgebildet, das als ein Durchgang für den nicht-wässrigen Elektrolyten in der Mitte der positiven Stromsammelplatte dient. Das Material der positiven Stromsammelplatte ist zum Beispiel Aluminium, eine Aluminiumlegierung, Titan, Edelstahl oder ähnliches. Das Material der positiven Stromsammelplatte kann gleich dem Material des positiven Stromkollektors sein.

[0079] Das als das Positivelektroden-Aktivmaterial verwendete Kohlenstoffmaterial ist vorzugsweise ein poröses Kohlenstoffmaterial. Zum Beispiel wird Aktivkohle oder ein Kohlenstoffmaterial, das auch als das Negativelektroden-Aktivmaterial (zum Beispiel nicht-graphitisierbarer Kohlenstoff) verwendet wird, bevorzugt. Beispiele für das Rohmaterial von Aktivkohle sind Holz, Kokosnussschale, Kohle, Pech und Phenolharz. Die Aktivkohle wird vorzugsweise einer Aktivierungsbehandlung unterworfen.

[0080] Hinsichtlich des durchschnittlichen Partikeldurchmessers der Aktivkohle werden hier keine besonderen Vorgaben gemacht, wobei er vorzugsweise kleiner oder gleich 20 μm ist und vorzugsweise zwischen 3 μm und 15 μm beträgt.

[0081] Die spezifische Oberfläche der Positivelektroden-Mischschicht entspricht grob der spezifischen Oberfläche des Positivelektroden-Aktivmaterials. Die spezifische Oberfläche der positiven Elektrodenmischschicht beträgt zum Beispiel von 600 m^2/g bis 4.000 m^2/g und vorzugsweise von 800 m^2/g bis 3.000 m^2/g . Die spezifische Oberfläche der Positivelektroden-Mischschicht ist eine BET-spezifische Oberfläche, die unter Verwendung einer Messvorrichtung gemäß JIS Z 8830 (zum Beispiel TriStar II 3020 von Shimadzu Corporation) bestimmt wird. Insbesondere wird die elektrochemische Vorrichtung demontiert und wird die positive Elektrode herausgenommen. Dann wird die positive Elektrode mit DMC gewaschen und getrocknet. Danach wird die Positivelektroden-Mischschicht von dem positiven Stromkollektor abgelöst und wird ungefähr 0,5 g einer Probe der Positivelektroden-Mischschicht entnommen. Dann wird die spezifische Oberfläche der genommenen Probe gemäß dem oben beschriebenen Verfahren zum Messen der spezifischen Oberfläche der Negativelektroden-Mischschicht bestimmt.

[0082] Die Aktivkohle macht vorzugsweise 50 Massenprozent oder mehr, 80 Massenprozent oder mehr oder 95 Massenprozent oder mehr des Positivelektroden-Aktivmaterials aus. Die Aktivkohle macht vorzugsweise 40 Massenprozent oder mehr, 70 Massenprozent oder mehr oder 90 Massenprozent oder mehr der Positivelektroden-Mischschicht aus.

[0083] Die Positivelektroden-Mischschicht enthält ein Positivelektroden-Aktivmaterial als eine wesentliche Komponente und enthält ein leitendes Material, ein Bindemittel usw. als optionale Komponenten. Beispiele für das leitende Mittel sind Carbon-Black und Kohlenstofffaser. Beispiele für das Bindemittel sind ein Fluorharz, ein Acrylharz, ein Kautschukmaterial und ein Cellulosederivat.

[0084] Die Positivelektroden-Mischschicht wird zum Beispiel durch das Mischen des Positivelektroden-Aktivmaterials, des leitenden Mittels, des Bindemittels usw. mit einem Dispersionsmedium für das Vorbereiten einer Positivelektroden-Mischschlämme, das Auftragen der Positivelektroden-Mischschlämme auf den positiven Stromkollektor und danach das Trocknen der Positivelektroden-Mischschlämme ausgebildet.

[0085] Das als das Positivelektroden-Aktivmaterial verwendete leitende Polymer ist vorzugsweise ein π -konjugiertes Polymer. Als das π -konjugierte Polymer können zum Beispiel Polypyrrol, Polythiophen, Polyfuran, Polyanilin, Poly(thiophenvinyl), Polypyridin oder ein Derivat dieser Polymere verwendet werden. Diese Materialien können alleine oder in einer Kombination von zwei oder mehr derselben verwendet werden. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts des leitenden Polymers beträgt zum Beispiel von 1.000 bis 100.000. Das Derivat des π -konjugierten Polymers ist ein Polymer, das als ein Basisskelett ein π -konjugiertes Polymer wie etwa Polypyrrol, Polythiophen, Polyfuran, Polyanilin, Poly(thiophenvinyl) oder Polypyridin aufweist. Zum Beispiel enthält ein Polythiophenderivat Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDOT).

[0086] Das leitende Polymer wird zum Beispiel durch das Eintauchen eines positiven Stromkollektors, der eine Kohlenstoffschicht enthält, in eine Reaktionslösung, die ein Rohmaterial-Monomer des leitenden Polymers enthält, und durch das elektrolytische Polymerisieren des Rohmaterial-Monomers in Anwesenheit des positiven Stromkollektors ausgebildet. Bei der elektrolytischen Polymerisierung können der positive Stromkollektor und eine Gegenelektrode in eine Reaktionslösung, die ein Rohmaterial-Monomer enthält, eingetaucht

werden und kann ein Stromfluss zwischen diesen mit dem positiven Stromkollektor als einer Anode veranlasst werden. Das leitende Polymer kann auch durch ein anderes Verfahren als eine elektrolytische Polymerisierung ausgebildet werden. Zum Beispiel kann das leitende Polymer durch eine chemische Polymerisierung eines Rohmaterial-Monomers ausgebildet werden. In der chemischen Polymerisierung kann das Rohmaterial-Monomer mit einem Oxidationsmittel oder ähnlichem in Anwesenheit des positiven Stromkollektors polymerisiert werden.

[0087] Das in der elektrolytischen oder chemischen Polymerisierung verwendete Rohmaterial-Monomer kann eine beliebige polymerisierbare Verbindung sein, die das leitende Polymer durch eine Polymerisierung erzeugen kann. Das Rohmaterial-Monomer kann ein Oligomer enthalten. Beispiele für das verwendbare Rohmaterial-Monomer sind Anilin, Pyrrol, Thiophen, Furan, Thiophenvinyl, Pyridin oder ein Derivat dieser Monomere. Diese Materialien können alleine oder in einer Kombination von zwei oder mehr derselben verwendet werden. Dabei ist ein Wachsen von Anilin auf der Oberfläche einer Kohlenstoffschicht bei einer elektrolytischen Polymerisierung wahrscheinlich.

[0088] Eine elektrolytische oder chemische Polymerisierung kann unter Verwendung einer Reaktionslösung, die ein Anion (Dotierungsmittel) enthält, ausgeführt werden. Eine hervorragende Leitfähigkeit wird durch das Dotieren des π -konjugierten Polymers mit einem Dotierungsmittel vorgesehen. Beispiele für das Dotierungsmittel sind ein Sulfation, ein Nitration, ein Phosphation, ein Boration, ein Benzensulfonation, ein Naphthalensulfonation, ein Toluensulfonation, ein Methansulfonation, ein Perchlorion, ein Tetrafluorboration, ein Hexafluorphosphation und ein Fluorsulfonation. Das Dotierungsmittel kann ein Polymerion sein. Beispiele für das Polymerion sind Ione von Polyvinylsulfonsäure, Polystyrolsulfonsäure, Polyallylsulfonsäure, Polyacrylsulfonsäure, Polymethacrylsulfonsäure, Poly(2-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure), Polyisopren-sulfonsäure und Polyacrylsäure.

(Separator)

[0089] Als der Separator kann ein nicht-gewebtes Textil aus Cellulosefaser, ein nicht-gewebtes Textil aus Glasfaser, eine mikroporöse Folie, ein gewebtes Textil, ein nicht-gewebtes Textil aus Polyolefin oder ähnliches verwendet werden. Die Dicke des Separators beträgt zum Beispiel von 8 μm bis 300 μm und vorzugsweise von 8 μm bis 40 μm .

(Elektrolyt)

[0090] Der Elektrolyt weist eine Lithiumionen-Leitfähigkeit auf und enthält zum Beispiel ein Lithiumsalz und ein Lösungsmittel, das das Lithiumsalz löst. Die positive Elektrode wird wiederholt und reversibel mit dem Lithiumsalzanion dotiert und entdotiert. Aus dem Lithiumsalz abgeleitete Lithiumionen werden reversibel in der negativen Elektrode okkludiert und freigegeben.

[0091] Beispiele für das Lithiumsalz sind LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAlCl_4 , LiSbF_6 , LiSCN , LiCF_3SO_3 , LiFSO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCl , LiBr , LiI , LiBCl_4 , $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ und $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$. Diese Materialien können alleine oder in einer Kombination von zwei oder mehr derselben verwendet werden. Dabei wird vorzugsweise ein Salz mit einem fluorhaltigen Anion und insbesondere Lithiumbis(fluorsulfonyl)imid, d.h. $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ verwendet. Die Konzentration des Lithiumsalzes in dem Elektrolyten in einem geladenen Zustand (Ladungsrate (SOC) von 90% bis 100%) beträgt zum Beispiel von 0,2 mol/l bis 5 mol/l. Nachfolgend wird $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ als LiFSI bezeichnet. Zum Beispiel können 80 Massenprozent oder mehr des Lithiumsalzes LiFSI sein.

[0092] Die Erhöhungsrate des Niedertemperatur-DCR neigt zu einer beträchtlichen Verminderung, wenn LiFSI verwendet wird. Es ist davon auszugehen, dass LiFSI den Effekt einer Reduktion einer Verschlechterung des Positivelektroden-Aktivmaterials und des Negativelektroden-Aktivmaterials aufweist. Innerhalb von Salzen mit einem fluorhaltigen Anion weist das FSI-Anion eine hervorragende Stabilität auf, sodass es weniger wahrscheinlich Nebenprodukte erzeugt und direkt zum Laden und Entladen beiträgt, ohne die Oberfläche der aktiven Materialien zu beschädigen. Insbesondere wenn die Kapazität der positiven Elektrode erhöht ist und die spezifische Oberfläche der Negativelektroden-Mischschicht vergrößert ist, wird ein beträchtlicher Effekt zum Unterdrücken einer Verschlechterung (Effekt zum Unterdrücken einer Erhöhung des Niedertemperatur-DCR) durch die Verwendung von LiFSI erhalten, wodurch der Einfluss von Nebenprodukten auf jedes aktive Material beträchtlich reduziert wird.

[0093] Beispiele für das verwendbare Lösungsmittel sind: zyklische Carbonate wie etwa Ethylencarbonat, Propylencarbonat und Butylencarbonat; Kettencarbonate wie etwa Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat und

Ethylmethylcarbonat; aliphatische Carboxylatester wie etwa Methylformat, Methylacetat, Methylpropionat und Ethylpropionat; Lactone wie etwa γ -Butyrolacton und γ -Valerolacton; Kettenether wie etwa 1,2-Dimethoxyethan (DME), 1,2-Diethoxyethan (DEE) und Ethoxymethoxyethan (EME), zyklische Ether wie etwa Tetrahydrofuran und 2-Methyltetrahydrofuran, Dimethylsulfoxid, 1,3-Dioxolan, Formamid, Acetamid, Dimethylformamid, Dioxolan, Acetonitril, Propionitril, Nitromethan, Ethylmonoglym, Trimethoxymethan, Sulfolan, Methylsulfolan und 1,3-Propansulton. Diese Materialien können alleine oder in einer Kombination von zwei oder mehr derselben verwendet werden.

[0094] Der Elektrolyt kann bei Bedarf verschiedene Additive enthalten. Zum Beispiel kann ein ungesättigtes Carbonat wie etwa Vinylencarbonat, Vinylethylencarbonat und Divinylethylencarbonat als ein Additiv für das Ausbilden eines Beschichtungsfilms mit einer Lithiumionen-Leitfähigkeit auf der Oberfläche der negativen Elektrode hinzugefügt werden.

BEISPIELE

[0095] Im Folgenden wird die vorliegende Erfindung im größeren Detail anhand von Beispielen beschrieben, wobei die vorliegende Erfindung jedoch nicht auf diese Beispiele beschränkt ist. Die Konfiguration der nachfolgend beschriebenen Vorrichtungen ist schematisch in der Tabelle 1 wiedergegeben.

(Vorrichtungen A1 bis A9 und B1 bis B2)

(1) Produktion der positiven Elektrode

[0096] Es wurde eine Aluminiumfolie (positiver Stromkollektor) mit einer Dicke von 20 μm vorbereitet. Aktivkohle (durchschnittliche Partikelgröße: 5,5 μm) mit einem Anteil von 88 Massenteilen als ein Positivelektroden-Aktivmaterial, 2 Massenteilen Polytetrafluorethylen (PTFE) als ein Bindemittel, 4 Massenteile Carboxymethylcellulose (CMC) als ein Verdickungsmittel und 6 Massenteile Acetylen-Black (AB) als ein leitendes Additiv wurden in Wasser dispergiert, wodurch eine Positivelektroden-Mischschlämme vorbereitet wurde. Die erhaltene Positivelektroden-Mischschlämme wurde auf beide Flächen der Aluminiumfolie aufgetragen, der Beschichtungsfilm wurde getrocknet und das erhaltene Material wurde gerollt, um eine Positivelektroden-Mischschicht zu bilden, wodurch eine positive Elektrode erhalten wurde. Ein freigelegter Teil des positiven Stromkollektors mit einer Breite von 10 mm wurde an einem Endteil entlang einer Längsrichtung des positiven Stromkollektors vorgesehen.

(2) Produktion der negativen Elektrode

[0097] Es wurde eine Kupferfolie (negativer Stromkollektor) mit einer Dicke von 8 μm vorbereitet. Ein nicht-graphitisierbarer Kohlenstoff (HC) (durchschnittliche Partikelgröße: 5 μm) als ein Negativelektroden-Aktivmaterial, Ketjen-Black (KB) als ein leitendes Additiv, Carboxymethylcellulose (CMC) und Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) wurden in Wasser dispergiert, wodurch eine Negativelektroden-Mischschlämme erhalten wurde. Die erhaltene Negativelektroden-Mischschlämme wurde auf beide Oberflächen der Kupferfolie aufgetragen, der Beschichtungsfilm wurde getrocknet und das erhaltene Material wurde gerollt, um eine Negativelektroden-Mischschicht zu bilden, wodurch eine negative Elektrode erhalten wurde.

[0098] Die Negativelektroden-Mischschlämme wurde auf den negativen Stromkollektor aufgetragen, sodass das Basisgewicht B der Negativelektroden-Mischschicht 2 mg/cm^2 (= 20 g/m^2) betrug.

[0099] Danach wurde ein dünner Film aus Lithiummetall auf der gesamten Fläche der Negativelektroden-Mischschicht durch eine Vakuum-Dampfabscheidung ausgebildet. Die Menge des vorzudotierenden Lithiums wurde derart gewählt, dass das negative Elektrodenpotential in einem nicht-wässrigen Elektrolyten nach dem Abschluss der Vordotierung kleiner oder gleich 0,2 V in Bezug auf das Lithiummetall war.

[0100] Danach wurde das Innere der Kammer der Vorrichtung mit Kohlendioxid gespült, um eine Kohlendioxidgasatmosphäre zu bilden, wodurch eine Lithiumcarbonat enthaltende erste Schicht auf dem Oberflächenschichtteil der Negativelektroden-Mischschicht gebildet wurde. Der Taupunkt der Kohlendioxidgasatmosphäre lag bei -40°C , die Molfraktion von Kohlendioxid betrug 100% und der Druck in der Kammer betrug 1 atm ($1,01 \times 10^5$ Pa). Die Temperatur der negativen Elektrode, die der Kohlendioxidgasatmosphäre von 1 atm ausgesetzt war, wurde auf 25°C gesetzt. Die Aussetzungszeit der negativen Elektrode an die Kohlendioxidgasatmosphäre wurde auf 22 Stunden gesetzt. Die erste Schicht war im Wesentlichen frei von F (oder LiF).

[0101] Das Mischverhältnis des nicht-graphitisierbaren Kohlenstoffs (HC), von Ketjen-Black (KB), Carboxymethylcellulose (CMC) und Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) in der Negativelektroden-Mischschlamm wurde als ein Massenverhältnis der Summe aus HC und KB : CMC : SBR = 94 : 2 : 4 gesetzt, und das Mischverhältnis von HC und KB wurde wie in der Tabelle 1 angegeben geändert. Die spezifische Oberfläche von Ketjen-Black (KB) wurde auch im Bereich von 600 m²/g bis 1.400 m²/g wie in der Tabelle 1 angegeben geändert. Auf diese Weise wurden eine Vielzahl von negativen Elektroden mit verschiedenen Zusammensetzungen der Negativelektroden-Mischschicht erhalten. Für jede negative Elektrode wurde die spezifische Oberfläche A der Negativelektroden-Mischschicht durch das oben beschriebene Verfahren gemessen.

(3) Produktion des Elektrodenkörpers

[0102] Ein Elektrodenkörper wurde durch das Wickeln der positiven Elektrode und der negativen Elektrode in einer Säulenform mit dazwischen einem Separator aus einem nicht-gewebten Cellulose-Textil (mit einer Dicke von 25 µm) ausgebildet. Dabei stand ein freigelegter Teil des positiven Stromkollektors von einer Endfläche des gewickelten Körpers vor und stand der negative Stromkollektor von der anderen Endfläche des Elektrodenkörpers vor. Eine scheibenförmige positive Stromsammelplatte und eine scheibenförmige negative Stromsammelplatte wurden jeweils an den freigelegten Teil des positiven Stromkollektors und an den freigelegten Teil des negativen Stromkollektors geschweißt.

(4) Vorbereitung einer nicht-wässrigen Elektrolytlösung

[0103] Ethylencarbonat (EC), Ethylmethylcarbonat (EMC) und Diethylcarbonat (DEC) wurden mit einem Volumenverhältnis von 3 : 5 : 2 gemischt, und 0,2 Massenprozent Vinylencarbonat (VC) wurden hinzugefügt, wodurch ein Lösungsmittel vorbereitet wurde. LiPF₆ als ein Lithiumsalz wurde in dem erhaltenen Lösungsmittel bei einer Konzentration von 1,0 mol/l gelöst, wodurch eine nicht-wässrige Elektrolytlösung vorbereitet wurde.

(5) Montage der elektrochemischen Vorrichtung

[0104] Der Elektrodenkörper wurde in einem mit einem Boden und einer Öffnung versehenen Zellengehäuse aufgenommen, der mit der positiven Stromsammelplatte verbundene Laschenanschluss wurde mit der Innenfläche der Abdichtungsplatte verbunden und die negative Stromsammelplatte wurde an die innere Bodenfläche des Zellengehäuses geschweißt. Der nicht-wässrige Elektrolyt wurde in das Zellengehäuse gesetzt, und dann wurde die Öffnung des Zellengehäuses mit der Abdichtungsplatte geschlossen. Dadurch wurde eine der Fig. 1 entsprechende elektrochemische Vorrichtung montiert.

[0105] Danach wurde eine Alterung bei 60°C durchgeführt, während eine Ladespannung von 3,8 V zwischen den Anschlüssen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode angelegt wurde, um eine Vordotierung der negativen Elektrode mit Lithiumionen abzuschließen.

[0106] Eine Vielzahl von elektrochemischen Vorrichtungen A1 bis A9 und B1 bis B2 wurden auf diese Weise mit verschiedenen Anteilen von nicht-graphitisierbarem Kohlenstoff (HC) und Ketjen-Black (KB) in der Negativelektroden-Mischschicht und/oder mit verschiedenen spezifischen Oberflächen von Ketjen-Black vorbereitet, und es wurden die folgenden Bewertungen vorgenommen.

(6) Bewertung

(Messung des Innenwiderstands der elektrochemischen Vorrichtung)

[0107] Die elektrochemische Vorrichtung unmittelbar nach der Alterung wurde einem Konstantstromladen mit einer Stromdichte von 2 mA/cm² pro positiver Elektrodenfläche in einer Umgebung von -30°C unterworfen, bis die Spannung 3,8 V erreichte, und dann wurde ein Zustand, in dem die Spannung von 3,8 V angelegt wurde, 10 Minuten lang aufrechterhalten. Danach wurde in einer Umgebung von -30°C ein Konstantstromladen mit einer Stromdichte von 2 mA/cm² pro positiver Elektrodenfläche durchgeführt, bis die Spannung 2,2 V erreichte.

[0108] In einer durch das oben genannte Entladen erhaltenen Entladungskurve (vertikale Achse: Entladungsspannung; horizontale Achse: Entladungszeit) wurde eine lineare Annäherungslinie der Entladungskurve im Bereich von 0,5 Sekunden bis 2 Sekunden nach dem Beginn des Entladens erhalten und wurde eine Spannung VS des Abschnitts der linearen Annäherungslinie bestimmt. Ein durch das Subtrahieren der

Spannung VS von der Spannung V0 am Beginn des Entladens (wenn 0 Sekunden seit dem Beginn des Entladens abgelaufen sind) erhaltener Wert ($V_0 - V_S$) wurde als ΔV erhalten. Der Innenwiderstand (DCR) R1 (Ω) der elektrochemischen Vorrichtung wurde aus der unten gezeigten Formel (B) unter Verwendung von ΔV (V) und einem Stromwert (Stromdichte pro positive Elektrodenfläche: $2 \text{ mA/cm}^2 \times \text{positive Elektrodenfläche}$) zum Zeitpunkt der Entladung bestimmt.

$$\text{Innenwiderstand } R_1 = \Delta V / I_d \quad (\text{B})$$

(Erhaltungstest der elektrochemischen Vorrichtung)

[0109] Dann wurde ein Erhaltungstest durchgeführt, in dem die elektrochemische Vorrichtung für 1.000 Stunden in einer Umgebung von 85°C gehalten wurde und eine konstante Spannung von 3,8 V an der elektrochemischen Vorrichtung angelegt wurde. Danach wurde der Innenwiderstand (DCR) R2 (Ω) der elektrochemischen Vorrichtung in gleicher Weise wie für R1 in einer Umgebung von -30°C bestimmt. Unter Verwendung von R1 und R2 wird die Verschlechterungsrate ΔR des Innenwiderstands nach dem Erhaltungstest durch die folgende Formel (C) erhalten.

$$\text{Verschlechterungsrate } \Delta R = ((R_2 - R_1) / R_1) \times 100 \quad (\text{C})$$

[0110] Die Tabelle 1 gibt den anfänglichen Innenwiderstand R1 und den Innenwiderstand R2 nach dem Erhaltungstest in elektrochemischen Vorrichtungen A1 bis A9 und B1 bis B2 wieder. In der Tabelle 1 werden R1 und R2 jeweils durch einen relativen Wert mit einem anfänglichen Innenwiderstand R1 der Vorrichtung A1 als 100 angegeben. Die elektrochemischen Vorrichtungen A1 bis A9 sind Beispiele, und die elektrochemischen Vorrichtungen B1 bis B2 sind Vergleichsbeispiele. In der Tabelle 1 werden die Konfigurationen des Negativelektroden-Aktivmaterials und des leitenden Additivs für das Ausbilden der Negativelektroden-Mischschicht jeder elektrochemischen Vorrichtung (Anteil in der Negativelektroden-Mischschicht und spezifische Oberfläche des leitenden Additivs) zusammen mit den Bewertungsergebnissen des Innenwiderstands angegeben.

[0111] Die Tabelle 1 zeigt, dass in den elektrochemischen Vorrichtungen A1 bis A9, in denen das Produkt AB der spezifischen Oberfläche A und des Basisgewichts B der Negativelektroden-Mischschicht von 200 bis 1.400 beträgt, der anfängliche Innenwiderstand R1 und der Innenwiderstand R2 nach dem Erhaltungstest beide niedrig sind und eine hohe Ausgabe realisiert werden kann. Insbesondere wenn das Produkt AB von 340 bis 1.000 beträgt, sind in den elektrochemischen Vorrichtungen A2 bis A4, A7 und A8 der anfängliche Innenwiderstand R1 und der Innenwiderstand R2 nach dem Erhaltungstest beträchtlich reduziert und werden hervorragende Ausgabeeigenschaften erhalten.

[0112] In einem Vergleich der elektrochemischen Vorrichtungen A1 bis A5, B1 und B2 vermindert sich, wenn das Produkt AB aus der spezifischen Oberfläche A und dem Basisgewicht B vergrößert wird, der anfängliche Innenwiderstand R1, während die Widerstandsänderung vor und nach dem Erhaltungstest groß ist und sich die Verschlechterungsrate ΔR vergrößert. Der Innenwiderstand R2 nach dem Erhaltungstest ist in der Vorrichtung A3, in der das Produkt AB gleich 600 ist, am niedrigsten; und wenn das Produkt AB größer als 600 ist, wendet sich der Innenwiderstand R2 nach dem Erhaltungstest zu einer Erhöhung. Wenn dagegen das Produkt AB von 200 bis 1.400 beträgt, werden R1 und R2 beide bei ausreichend niedrigen Werten gehalten.

[0113] In einem Vergleich der elektrochemischen Vorrichtungen A3 und A6 bis A9 kann das Produkt AB der spezifischen Oberfläche A und des Basisgewichts B durch die spezifische Oberfläche des leitenden Additivs und dessen Anteil gesteuert werden. In den elektrochemischen Vorrichtungen A7 bis A9 kann durch das Erhöhen der spezifischen Oberfläche des leitenden Additivs das Produkt AB für ein Fallen innerhalb des oben beschriebenen Bereichs gesteuert werden, während der Anteil des leitenden Additivs niedriger als derjenige von A3 vorgesehen wird. Es kann also eine höhere Kapazität realisiert werden, indem der Anteil des Negativelektroden-Aktivmaterials erhöht wird. Die Tabelle 1 zeigt, dass bei einer spezifischen Oberfläche des leitenden Additivs im Bereich von $600 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $1.400 \text{ m}^2/\text{g}$ der anfängliche Innenwiderstand R1 zu einer Verminderung neigt, wenn sich die spezifische Oberfläche des leitenden Additivs vergrößert. Andererseits vergrößert sich die Verschlechterungsrate ΔR , wenn sich die spezifische Oberfläche des leitenden Additivs vergrößert, und nimmt der Innenwiderstand R2 nach dem Erhaltungstest einen minimalen Wert an, wenn sich die spezifische Oberfläche vergrößert, und wendet sich dann zu einer Erhöhung. Wenn dagegen die spezifische Oberfläche des leitenden Additivs im Bereich von $800 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $1.200 \text{ m}^2/\text{g}$ liegt, können R1 und R2 beide bei ausreichend niedrigen Werten gehalten werden.

[Tabelle 1]

Vorrichtung	Negativelektroden-Mischschicht						Innenwiderstand		
	Negativelektroden-Aktivmaterial		Leitendes Additiv		spezifische Oberfläche	Basisgewicht	AB	anfänglicher R1	R2 nach Erhaltungstest
	Typ	Anteil (Massen-%)	spezifische Oberfläche (m ² /g)	Anteil (Massen-%)	A (m ² /g)	B (g/m ²)			
B1	HC	90,5	800	3,5	5	20	100	110	115
A1	HC	88	800	6	10	20	200	100	105
A2	HC	86	800	8	17	20	340	90	96
A3	HC	84	800	10	30	20	600	84	92
A4	HC	82	800	12	50	20	1000	80	94
A5	HC	80,8	800	13,2	70	20	1400	78	100
B2	HC	80,2	800	13,8	80	20	1600	72	110
A6	HC	80,6	600	13,4	30	20	600	95	107
A7	HC	86	1000	8	30	20	600	82	93
A8	HC	87,3	1200	6,7	30	20	600	79	94
A9	HC	88,3	1400	5,7	30	20	600	73	108

INDUSTRIELLE ANWENDBARKEIT

[0114] Die elektrochemische Vorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung ist zum Beispiel für eine Verwendung in einem Fahrzeug geeignet.

LISTE DER BEZUGSZEICHEN

100	Elektrodenkörper
10	positive Elektrode
11x	freigelegter Teil des positiven Stromkollektors
13	positive Stromsammelplatte
15	Laschenanschluss
20	negative Elektrode
21x	freigelegter Teil des negativen Stromkollektors
23	negative Stromsammelplatte
30	Separator
200	elektrochemische Vorrichtung
210	Zellengehäuse
220	Abdichtungsplatte
221	Dichtung

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- JP 4971729 [0004]
- JP 2006310412 [0004]

Patentansprüche

1. Elektrochemische Vorrichtung, umfassend:
eine positive Elektrode,
eine negative Elektrode, und
einen Elektrolyten, der eine Lithiumionen-Leitfähigkeit aufweist, wobei:
die negative Elektrode einen negativen Stromkollektor und eine an dem negativen Stromkollektor gehaltene Negativelektroden-Mischschicht umfasst,
die Negativelektroden-Mischschicht ein leitendes Additiv und ein Negativelektroden-Aktivmaterial, das reversibel mit einem Lithiumion dotiert ist, enthält, und
die Oberfläche A (m^2/g) pro Einheitsmasse der Negativelektroden-Mischschicht und die Masse B (g/m^2) der auf einer Einheitsfläche des negativen Stromkollektors an einer Oberfläche gehaltenen Negativelektroden-Mischschicht die Beziehung $200 \leq AB \leq 1.400$ erfüllen.
2. Elektrochemische Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei:
 $340 \leq AB \leq 1.000$ erfüllt wird.
3. Elektrochemische Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, wobei:
das leitende Additiv Carbon-Black enthält, und
die spezifische Oberfläche des Carbon-Blacks zwischen $800 \text{ m}^2/\text{g}$ und $1.200 \text{ m}^2/\text{g}$ beträgt.
4. Elektrochemische Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Negativelektroden-Aktivmaterial nicht-graphitisierbaren Kohlenstoff enthält.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

