



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114388768 A

(43) 申请公布日 2022. 04. 22

(21) 申请号 202210037860.7

H01M 4/583 (2010.01)

(22) 申请日 2017.01.25

H01M 4/62 (2006.01)

(30) 优先权数据

H01M 10/0525 (2010.01)

2016-016346 2016.01.29 JP

H01M 10/0566 (2010.01)

(62) 分案原申请数据

201710061051.9 2017.01.25

(71) 申请人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川县

(72) 发明人 井上信洋 山梶正树 石川纯

成田和平

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 刘多益 董庆

(51) Int. Cl.

H01M 4/38 (2006.01)

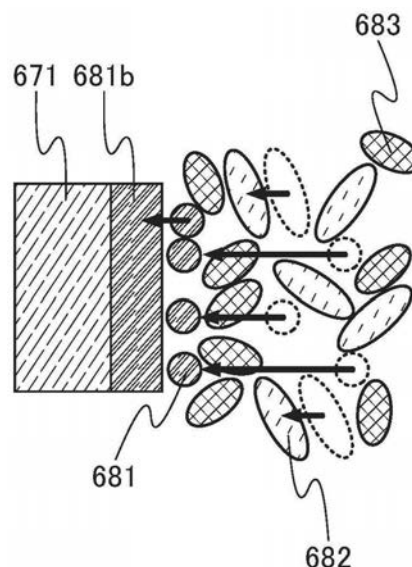
权利要求书2页 说明书57页 附图64页

(54) 发明名称

蓄电池、电池管理单元和电子设备

(57) 摘要

本发明的蓄电池具有正极、负极和电解液，所述负极至少包含硅和碳，所述负极包括活性物质区域、和覆盖所述活性物质区域的表面的第一层，所述活性物质区域和所述第一层都至少包含硅和碳，所述第一层包含厚度大于或等于10nm且小于或等于1000nm的部分，所述电解液包含第一阳离子及第二阳离子，所述第一阳离子至少包含锂离子，并且，所述第二阳离子包含咪唑鎓阳离子。



1. 一种蓄电池,包括:

正极;

负极;以及

电解液,

其中,所述负极至少包含硅和碳,

所述负极包括活性物质区域、和覆盖所述活性物质区域的表面的第一层,

所述活性物质区域和所述第一层都至少包含硅和碳,

所述第一层包含厚度大于或等于10nm且小于或等于1000nm的部分,

所述电解液包含第一阳离子及第二阳离子,

所述第一阳离子至少包含锂离子,

并且,所述第二阳离子包含咪唑鎓阳离子。

2. 一种蓄电池,包括:

正极;

负极;以及

电解液,

其中,所述负极包括活性物质区域、和覆盖所述活性物质区域的表面的第一层,

所述活性物质区域和所述第一层都至少包含硅和碳,

所述第一层包含厚度大于或等于10nm且小于或等于1000nm的部分,

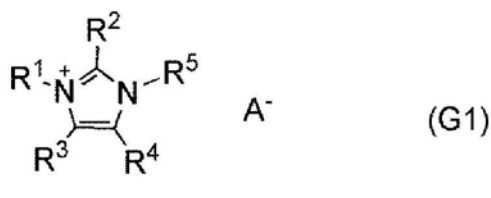
所述电解液包含第一阳离子及离子液体,所述离子液体包含第二阳离子和阴离子,

所述第一阳离子至少包含锂离子,

并且,所述第二阳离子包含咪唑鎓阳离子。

3. 根据权利要求2所述的蓄电池,

其特征在于,包含所述咪唑鎓阳离子和所述阴离子的所述离子液体以通式 (G1) 表示:



其中:

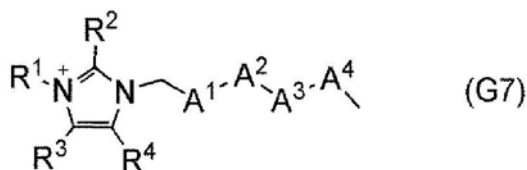
R¹表示碳原子数为1~4的烷基,

R²至R⁴分别独立地表示氢原子或者碳原子数为1~4的烷基,

R⁵表示烷基或者选自C、O、Si、N、S和P中的两种以上的原子构成的主链。

4. 根据权利要求1或2所述的蓄电池,

其特征在于,所述咪唑鎓阳离子以通式 (G7) 表示:



其中:

R^1 表示碳原子数为1~4的烷基,

R^2 至 R^4 分别独立地表示氢原子或者碳原子数为1~4的烷基,

A^1 至 A^4 分别独立地表示亚甲基或者氧原子,

A^1 至 A^4 中的至少一个是氧原子。

5.一种电池管理单元,其包括权利要求1或2所述的蓄电池。

6.一种电子设备,其包括权利要求1或2所述的蓄电池。

7.一种电子设备,包括:

权利要求1或2所述的蓄电池;以及

显示装置。

8.一种电子设备,包括:

权利要求1或2所述的蓄电池;以及

具有无线通信的功能的输入输出端子。

9.一种蓄电池,包括:

正极;以及

负极;

其中,所述正极或负极中的至少一个包含粒状活性物质和作为导电助剂的石墨烯化合物,

所述石墨烯化合物具有片状形状,

并且,所述石墨烯化合物覆盖所述粒状活性物质的至少一部分表面。

蓄电池、电池管理单元和电子设备

[0001] 本申请是国家申请号为201710061051.9的标题为“蓄电池、电池管理单元和电子设备”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种物体、方法或制造方法。或者，本发明涉及一种工艺 (process)、机器 (machine)、产品 (manufacture) 或组合物 (composition of matter)。尤其是，本发明的一种形态涉及一种半导体装置、显示装置、发光装置、蓄电装置、存储装置、它们的驱动方法或它们的制造方法。尤其是，本发明的一种形态涉及一种蓄电装置及其制造方法。

[0003] 另外，在本说明书中，蓄电装置是指具有蓄电功能的所有元件以及装置。

背景技术

[0004] 近年来，对锂离子二次电池等二次电池、锂离子电容器和空气电池等各种蓄电装置积极地进行了开发。尤其是，伴随着手机或智能手机、笔记本个人计算机等便携式信息终端、便携式音乐播放机、数码相机等电子设备、医疗设备、混合动力汽车 (HEV)、电动汽车 (EV) 或插电式混合动力汽车 (PHEV) 等新一代清洁能源汽车等的半导体产业的发展，高输出、高能量密度的锂离子二次电池的需求量剧增，作为能够充电的能量供应源，锂离子二次电池成为现代信息化社会的必需品。

[0005] 在锂离子电池等利用载流子离子的反应的蓄电池中，活性物质的体积有时在充放电的过程中发生变化。例如，如非专利文献1所记载，石墨的层间距离可知从0.336nm增加至0.370nm (参照非专利文献1，第333-334页)。

[0006] 此外，例如，如专利文献1所记载，硅等合金类材料有时因反复进行充放电而发生形状或体积变化。

[0007] [专利文献1]日本专利申请公开第2013-214501号公报

[0008] [非专利文献1]Masaki Yoshio等，《锂离子电池科技》(Lithium-Ion Batteries Science and Technologies), Springer, 第16章, 第333-334页

发明内容

[0009] 本发明的一种形态以提供一种新颖的电极作为目的之一。或者，本发明的一种形态以提供一种新颖的蓄电装置作为目的之一。

[0010] 或者，本发明的一种形态以提供一种伴随充放电循环容量下降小的蓄电装置作为目的之一。或者，本发明的一种形态以提供一种使用寿命长的蓄电装置作为目的之一。或者，本发明的一种形态以提供一种可靠性高的蓄电装置作为目的之一。

[0011] 或者，本发明的一种形态以提供一种容量大的电极作为目的之一。或者，本发明的一种形态以提供一种能量密度高的蓄电装置作为目的之一。或者，本发明的一种形态以提供一种被反复施加外力时特性降低小的蓄电装置作为目的之一。

[0012] 另外，这些目的的记载不妨碍其他目的的存在。另外，本发明的一种形态并不需要

实现所有上述目的。另外,根据说明书、附图、权利要求书等的记载,这些目的以外的目的是不言而喻的,可以从说明书、附图、权利要求书等的记载中抽出这些以外的目的。

[0013] 本发明的一种形态是一种蓄电池,该蓄电池具有正极、负极和电解液,负极具有第一元素和碳,第一元素是硅、锡、镓、铝、锗、铅、铋、银、锌、镉或铟中的任一种,负极具有活性物质、与活性物质的表面接触的第一层,第一层具有厚度为10nm以上且1000nm以下的部分,电解液具有第一阳离子和第二阳离子,第一阳离子是选自锂离子、钠离子、钙离子和镁离子中的一种或多种离子,第二阳离子是咪唑鎓阳离子或叔铯阳离子。

[0014] 另外,本发明的一种形态是一种蓄电池,该蓄电池具有正极、负极和电解液,负极具有第一元素和碳,第一元素是硅、锡、镓、铝、锗、铅、铋、银、锌、镉或铟中的任一种,负极具有第一区域、与第一区域的表面接触的第二区域、与第二区域的表面接触的第三区域,第二区域和第三区域具有层状形状,第二区域的厚度为10nm以上且500nm以下,第三区域的厚度为10nm以上且1000nm以下,使第一区域所具有的碳和第一元素的原子个数比为碳:第一元素= $x_1:y_1$,使第二区域所具有的碳和第一元素的原子个数比为碳:第一元素= $x_2:y_2$,使第三区域所具有的碳和第一元素的原子个数比为碳:第一元素= $x_3:y_3$, x_1/y_1 为3以下, x_2/y_2 为0.1以上且小于10, x_3/y_3 为5以上,电解液具有第一阳离子和第二阳离子,第一阳离子是选自锂离子、钠离子、钙离子和镁离子中的一种或多种离子,第二阳离子是咪唑鎓阳离子或叔铯阳离子。

[0015] 另外,在上述结构中,作为第二阳离子可以使用芳香族阳离子、脂肪族鎓阳离子等。作为芳香族阳离子,可以使用吡啶鎓阳离子和咪唑鎓阳离子等。作为脂肪族鎓阳离子,可以使用季铵阳离子、叔铯阳离子和季磷阳离子等。在上述结构中,作为第二阳离子优选使用后述的化学式(1)至化学式(17)所示的阳离子中的任一种。

[0016] 此外,在上述结构中,作为阴离子可以使用一价酰胺类阴离子、一价甲基类阴离子、氟磺酸阴离子、全氟烷基磺酸阴离子、四氟硼酸根阴离子、全氟烷基硼酸根阴离子、六氟磷酸根阴离子或全氟烷基磷酸根阴离子等。

[0017] 或者,本发明的一种形态是一种具有上述中的任一种蓄电池的电子设备。另外,该电子设备优选具有显示装置。另外,优选的是,该电子设备具有输入输出端子,该输入输出端子具有进行无线通信的功能。

[0018] 或者,本发明的一种形态是一种具有上述中的任一种蓄电池的电池管理单元。

[0019] 通过本发明的一种形态可以提供一种新颖的电极。另外,通过本发明的一种形态可以提供一种新颖的蓄电装置。

[0020] 另外,通过本发明的一种形态可以提供一种伴随充放电循环容量下降小的蓄电装置。另外,通过本发明的一种形态可以提供一种使用寿命长的蓄电装置。另外,通过本发明的一种形态可以提供一种可靠性高的蓄电装置。

[0021] 另外,通过本发明的一种形态可以提供一种容量大的电极。另外,通过本发明的一种形态可以提供一种能量密度高的蓄电装置。另外,通过本发明的一种形态可以提供一种被反复施加外力时特性降低小的蓄电装置。

[0022] 另外,这些效果的记载不妨碍其他效果的存在。另外,本发明的一种形态并不需要实现所有上述效果。另外,根据说明书、附图、权利要求书等的记载,这些效果以外的效果是不言而喻的,可以从说明书、附图、权利要求书等的记载中抽出这些以外的效果。

附图说明

- [0023] 图1A至图1E是说明电解液的构成要素的图；
- [0024] 图2A和图2B为说明本发明的一种形态的粒子的图；
- [0025] 图3A和图3B为说明电极的剖面的一部分的图；
- [0026] 图4是说明蓄电池的图；
- [0027] 图5A和图5B是对蓄电池的剖面图进行说明的图；
- [0028] 图6A和图6B为说明蓄电池的制造方法的图；
- [0029] 图7A和图7B为说明蓄电池的制造方法的图；
- [0030] 图8是说明蓄电池的图；
- [0031] 图9A和图9B是说明蓄电池的制造方法的图；
- [0032] 图10A和图10B是说明蓄电池的制造方法的图；
- [0033] 图11A至图11C是说明蓄电池的制造方法的图；
- [0034] 图12A至图12C是说明蓄电池的制造方法的图；
- [0035] 图13A至图13C为说明面的曲率半径的图；
- [0036] 图14A至图14D为说明膜的曲率半径的图；
- [0037] 图15A和图15B是说明硬币型蓄电池的图；
- [0038] 图16A和图16B是说明圆筒型蓄电池的图；
- [0039] 图17A至图17C是对蓄电池的剖面图的一部分进行说明的图；
- [0040] 图18A和图18B是对蓄电池的剖面图的一部分进行说明的图；
- [0041] 图19A至图19C是对蓄电池的剖面图的一部分进行说明的图；
- [0042] 图20A至图20C为显示蓄电池的一个例子的图；
- [0043] 图21A至图21C为显示蓄电池的一个例子的图；
- [0044] 图22A和图22B为用于说明蓄电系统的例子的图；
- [0045] 图23A1、图23A2、图23B1和图23B2为用于说明蓄电系统的例子的图；
- [0046] 图24A和图24B为用于说明蓄电系统的例子的图；
- [0047] 图25A至图25G为说明电子设备的一个例子的图；
- [0048] 图26A至图26C为说明电子设备的一个例子的图；
- [0049] 图27为说明电子设备的一个例子的图；
- [0050] 图28A和图28B为说明电子设备的一个例子的图；
- [0051] 图29为说明本发明的一种形态的方框图；
- [0052] 图30A至图30C为说明本发明的一种形态的示意图；
- [0053] 图31为说明本发明的一种形态的电路图；
- [0054] 图32为说明本发明的一种形态的电路图；
- [0055] 图33A至图33C为说明本发明的一种形态的示意图；
- [0056] 图34为说明本发明的一种形态的方框图；
- [0057] 图35为说明本发明的一种形态的流程图；
- [0058] 图36A和图36B显示CV测量结果；
- [0059] 图37A和图37B显示CV测量结果；
- [0060] 图38A和图38B显示CV测量结果；

- [0061] 图39显示CV测量结果；
- [0062] 图40显示CV测量结果；
- [0063] 图41A和图41B显示CV测量结果；
- [0064] 图42A和图42B是显示充放电特性的图；
- [0065] 图43是显示循环特性的图；
- [0066] 图44A和图44B显示XPS分析结果；
- [0067] 图45A和图45B显示XPS分析结果；
- [0068] 图46显示XPS分析结果；
- [0069] 图47显示剖面TEM观察结果；
- [0070] 图48显示剖面TEM观察结果；
- [0071] 图49A和图49B是剖面观察图像和EDX分析结果；
- [0072] 图50A和图50B是剖面观察图像和EDX分析结果；
- [0073] 图51A和图51B显示EDX分析结果；
- [0074] 图52A和图52B显示剖面观察图像和EELS分析结果；
- [0075] 图53A和图53B显示剖面观察图像和EELS分析结果；
- [0076] 图54A和图54B是说明本发明的一种形态的负极的图。

具体实施方式

[0077] 下面,参照附图对本发明的实施方式进行详细说明。但是,本发明不局限于这些的说明,只要是本技术领域的普通技术人员就可以容易地理解可对该方式和详细内容进行各种变更。因此,本发明不应该被解释为仅限定在以下所示的实施方式所记载的内容中。

[0078] 另外,在本说明书中说明的每一个附图中,有时为了便于说明,夸大表示膜、层、衬底、区域等各构成要素的大小或厚度等。因此,各构成要素不局限于该大小,并不局限于各构成要素之间的相对大小。

[0079] 另外,本说明书等中,为了方便起见附加了“第一”、“第二”等序数词,而这些序数词不表示工序顺序或层叠顺序等。因此,例如可以将“第一”适当地替换为“第二”或“第三”等而进行说明。此外,有时本说明书等所记载的序数词与用来指定本发明的一种形态的序数词不一致。

[0080] 另外,在本说明书等所说明的本发明的结构中,在不同附图之间共同使用同一符号表示同一部分或具有相同功能的部分而省略其重复说明。另外,当表示具有相同功能的部分时有时使用相同的阴影线,而不特别附加附图标记。

[0081] 另外,在本说明书等中,有时将蓄电装置用的正极和负极一并称为电极,此时电极表示正极和负极中的至少一个。

[0082] (实施方式1)

[0083] 在本实施方式中,说明本发明的一种形态的蓄电池。

[0084] 本发明的一种形态的蓄电池具有正极、负极和电解液。

[0085] 本发明的一种形态的蓄电池所具有的电解液优选具有离子液体。另外,本发明的一种形态的蓄电池优选除了构成离子液体的离子以外还具有第一阳离子。作为第一阳离子,例如可以使用碱金属离子和碱土金属离子等。碱金属离子和碱土金属离子发挥作为蓄

电池的载流子离子的作用。

[0086] 作为碱金属可以举出锂、钠和钾等。作为碱土金属可以举出钙、锶、钡、铍和镁等。

[0087] 当作为载流子离子使用锂时,作为离子液体,可以以任意组合及比例使 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等锂盐中的一种或者两种以上溶解。

[0088] 这里,载流子离子的浓度优选高于0.1摩尔/升且低于3摩尔/升,更优选高于0.3摩尔/升以上且为2.5摩尔/升以下。

[0089] 电解液还可以具有离子液体以外的溶剂。例如,还可以具有非质子性有机溶剂。作为非质子性有机溶剂,例如,可以以任意组合及比率使用碳酸亚乙酯(EC)、碳酸异丙酯(PC)、碳酸丁酯、氯代碳酸亚乙酯、碳酸亚乙烯酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、甲酸甲酯、醋酸甲酯、丁酸甲酯、1,3-二噁烷、1,4-二噁烷、二甲氧基乙烷(DME)、二甲亚砜、二乙醚、甲基二甘醇二甲醚(methyl diglyme)、乙腈、苯腈、四氢呋喃、环丁砜、磺内酯等中的一种或两种以上。

[0090] 在蓄电池的充电及放电中,有时发生电解液的分解反应。电解液的分解主要在电极的表面附近因电反应而发生。

[0091] 在将碱金属离子及碱土金属离子等用作载流子离子的蓄电池中,例如,负极的反应电位低,因此有时容易发生电解液的分解反应。例如,考虑电解液因还原反应而在在负极的表面附近发生分解的情况。在电解液的分解是不可逆反应的情况下,不可逆容量有时会增大。这里,不可逆容量是指充电容量和放电容量之间的差异。蓄电池容量会因不可逆容量的增大而下降。

[0092] 为了抑制蓄电池容量的下降,优选抑制在电极表面附近发生的电解液的不可逆反应。例如,优选的是,促进电解液的构成要素中的主要载流子离子即碱金属离子和碱土金属离子的反应,并且抑制其他构成要素,例如离子液体与阳离子和阴离子的反应。

[0093] 图1A是显示蓄电池的负极活性物质671的表面的电解液的各构成要素的示意图。电解液具有第一阳离子681和离子液体。该离子液体具有阳离子682及阴离子683。举一个例子,作为第一阳离子681可以使用锂离子,作为阳离子682可以使用1-乙基-3-甲基咪唑(EMI)。

[0094] 锂的氧化还原电位极低,具有相对于标准电极电位为-3.045V的电位。负极活性物质的反应电位越低,越可以提高蓄电装置的电压,所以是优选的。另一方面,当电位低时,电解液的还原性也增强,因此存在例如用于电解液的有机溶剂等被还原分解之虞。在锂离子电池负极的反应电位等于或略高于锂的氧化还原电位的情况下,可以提高蓄电装置的电压,所以是优选的。另一方面,在很多情况下,电解液的溶剂,这里例如是离子液体的阳离子的反应电位比锂的氧化还原电位高。

[0095] 伴随着蓄电池的充电,负极活性物质671的电位降低。在负极活性物质671的电位达到第一阳离子681、阳离子682和阴离子683的反应明显发生的电位之前,电荷蓄积到负极。优选的是,随着该电荷的蓄积,如图1B所示,第一阳离子681在负极活性物质671的表面上形成双电层。另外,在第一阳离子681所形成的双电层的表面上,例如排列有阴离子683。在图1B中,抑制阳离子682达到负极活性物质671的表面。

[0096] 在阳离子682的反应电位高于第一阳离子681的反应电位的情况下,随着负极的电位下降到阳离子682的反应电位,显著地发生阳离子682的反应。然而,在如图1B所示的抑制阳离子682达到负极表面的情况下,直到到达第一阳离子681的反应电位为止,可以抑制阳离子682的反应。

[0097] 接着,考虑负极的电位下降到第一阳离子681的反应明显发生的电位的情况。由于第一阳离子681的还原反应,第一阳离子681被消耗。随着第一阳离子681的还原,例如有时会形成第一阳离子681与负极活性物质671的化合物。或者,第一阳离子681因还原而去离子化,有时会在负极活性物质671的表面上形成析出层681b。

[0098] 这里,伴随着第一阳离子681的消耗,形成在负极活性物质671的表面的双电层消失,新阳离子到达负极活性物质671的表面。这里,在阳离子682到达负极活性物质671的表面的情况下,有时发生阳离子682的不可逆反应,例如发生还原分解等,而形成反应物684。反应物684有时会沉积而在负极活性物质671的表面上形成被膜685。

[0099] 因此,第一阳离子681优选以比阳离子682快的速度到达负极活性物质671的表面。例如,如图1D所示,在电解液中的第一阳离子681的扩散速度比阳离子682快的情况下,可以抑制阳离子682的反应,而促进主要载流子离子即第一阳离子681的反应。

[0100] 这里,考虑作为电解液的溶剂使用非质子性有机溶剂的情况。该溶剂配位于(溶剂化)第一阳离子681。这里,在主要载流子离子即第一阳离子681移动到负极表面附近而形成双电层时,因为该溶剂是中性,所以在溶剂化的状态下移动到负极表面附近,有时会阻碍第一阳离子681形成双电层。

[0101] 另一方面,在作为电解液的溶剂使用离子液体的情况下,认为阴离子683配位于第一阳离子681。在第一阳离子681移动到负极表面附近形成双电层时,因为阴离子683具有负电荷,所以在从负极表面离开的方向上受到电场。因此,认为:随着第一阳离子681靠近负极表面,阴离子683的配位能力变弱而脱离。因此,被认为:与作为电解液的溶剂使用非质子性有机溶剂的情况相比,更容易形成第一阳离子681的双电层。

[0102] [阳离子的扩散速度]

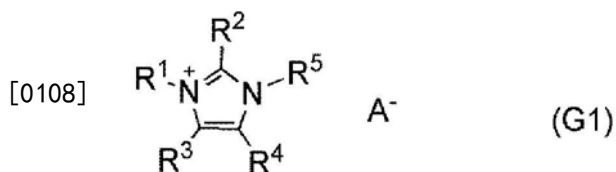
[0103] 在本发明的一种形态的蓄电池的电解液中,第一阳离子681的扩散速度优选比阳离子682的扩散速度快。阳离子的扩散速度根据分子量、电荷的不均匀性、立体结构等而决定。

[0104] 例如,在阳离子682的分子量大的情况下,阳离子682的扩散速度变小,但是导致电解液的粘度的增大。随着电解液的粘度的增大,主要载流子离子即第一阳离子681的扩散速度也降低。随着第一阳离子681的扩散速度的降低,蓄电池的输出特性降低。

[0105] 作为阳离子682可以使用芳香族阳离子、脂肪族鎏阳离子等。作为芳香族阳离子,可以使用吡啶鎏阳离子和咪唑鎏阳离子等。作为脂肪族鎏阳离子,可以使用季铵阳离子、叔铈阳离子及季磷阳离子等。

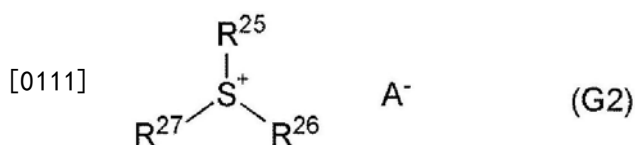
[0106] 作为具有咪唑鎏阳离子的离子液体,例如可以使用以下述通式(G1)表示的离子液体。在通式(G1)中, R^1 表示碳原子数为1以上且4以下的烷基, R^2 至 R^4 分别独立地表示氢原子或者碳原子数为1以上且4以下的烷基, R^5 表示烷基或者选自C、O、Si、N、S和P中的两种以上的原子构成的主链。另外,还可以向以 R^5 表示的主链中导入取代基。作为导入的取代基,可以举出例如烷基、烷氧基等。

[0107] [化1]



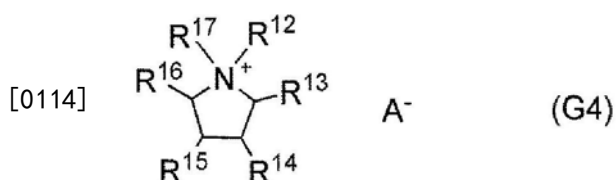
[0109] 作为具有叔铈阳离子的离子液体,例如可以使用以下述通式 (G2) 表示的离子液体。在通式 (G2) 中, R^{25} 至 R^{27} 分别独立地表示氢原子、或者碳原子数为1以上且4以下的烷基或者苯基。或者,也可以使用作为 R^{25} 至 R^{27} 的选自C、O、Si、N、S和P中的两种以上的原子构成的主链。

[0110] [化2]



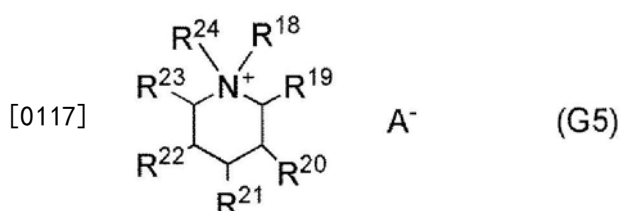
[0112] 作为具有季铵阳离子的离子液体,例如可以使用以下述通式 (G4)、(G5) 和 (G6) 表示的离子液体。

[0113] [化3]



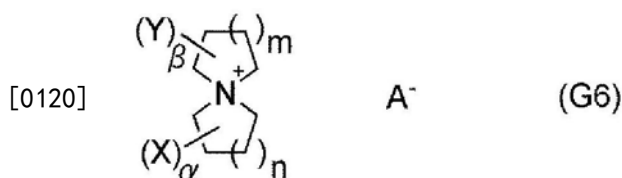
[0115] 在通式 (G4) 中, R^{12} 至 R^{17} 分别独立地表示碳原子数为1以上且20以下的烷基、甲氧基、甲氧基甲基、甲氧基乙基或氢原子中的任一种。

[0116] [化4]



[0118] 在通式 (G5) 中, R^{18} 至 R^{24} 分别独立地表示碳原子数为1以上且20以下的烷基、甲氧基、甲氧基甲基、甲氧基乙基或氢原子中的任一种。

[0119] [化5]

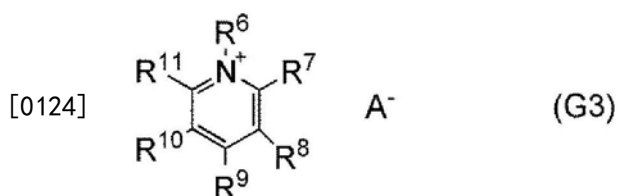


[0121] 在通式 (G6) 中, n 和 m 都为1以上且3以下, α 为0以上且6以下,在 n 为1的情况下, α 为0以上且4以下,在 n 为2的情况下, α 为0以上且5以下,在 n 为3的情况下, α 为0以上且6以下。 β 为0以上且6以下,在 m 为1的情况下, β 为0以上且4以下,在 m 为2的情况下, β 为0以上且5以下,在 m 为3的情况下, β 为0以上且6以下。另外, α 或 β 为0是表示无取代。另外,排除 α 和 β 都为0的情

况。X或Y表示作为取代基的碳原子数为1以上且4以下的直链状或侧链状的烷基、碳原子数为1以上且4以下的直链状或侧链状的烷氧基、或者碳原子数为1以上且4以下的直链状或侧链状的烷氧烷基。

[0122] 作为具有吡啶鎓阳离子的离子液体,例如可以使用以下述通式(G3)表示的离子液体。在通式(G3)中, R^6 表示烷基或者选自C、O、Si、N、S和P中的两种以上的原子构成的主链, R^7 至 R^{11} 分别独立地表示氢原子或者碳原子数为1以上且4以下的烷基。另外,还可以向以 R^6 表示的主链导入取代基。作为导入的取代基,例如可以举出烷基、烷氧基等。

[0123] [化6]



[0125] 作为通式(G1)至通式(G6)所示的 A^- ,可以参照可用于阴离子683的阴离子。

[0126] 当作为阳离子682使用分子量为150以下的吡啶鎓阳离子时,阳离子682的电解液中的扩散较快,存在阳离子682到达负极表面容易发生分解反应的情况。另一方面,通过使用分子量为110以上的叔铵阳离子、分子量为100以上的咪唑鎓阳离子及分子量为130以上的季铵阳离子作为阳离子682,与第一阳离子681相比,有时能够减慢阳离子682的扩散速度,所以是优选的。这里,通过使用分子量为220以下的叔铵阳离子、和分子量为250以下、更优选为175以下的咪唑鎓阳离子,有时能够将电解液的粘度的上升抑制为小,所以更加优选。

[0127] 作为本发明的一种形态的离子液体优选使用以通式(G1)至通式(G6)表示的离子液体,更优选使用以通式(G1)和通式(G2)表示的离子液体,进一步优选使用以通式(G1)表示的离子液体。

[0128] 作为阴离子683可以使用一价酰胺类阴离子、一价甲基类阴离子、氟磺酸阴离子、全氟烷基磺酸阴离子、四氟硼酸根阴离子、全氟烷基硼酸根阴离子、六氟磷酸根阴离子(PF_6^-)或全氟烷基磷酸根阴离子等。

[0129] 作为阴离子683例如优选使用一价酰胺类阴离子、一价甲基类阴离子、氟磺酸阴离子(SO_3F^-)、氟烷基磺酸阴离子等。

[0130] 作为一价酰胺类阴离子有 $(C_nF_{2n+1}SO_2)_2N^-$ (n是0以上且3以下),作为一价环状酰胺类阴离子有 $(CF_2SO_2)_2N^-$ 等。作为一价甲基类阴离子有 $(C_nF_{2n+1}SO_2)_3C^-$ (n是0以上且3以下),作为一价环状甲基类阴离子有 $(CF_2SO_2)_2C^-(CF_3SO_2)$ 等。作为氟烷基磺酸阴离子有 $(C_mF_{2m+1}SO_3)^-$ (m是0以上且4以下)等。作为氟烷基硼酸根阴离子有 $\{BF_n(C_mH_kF_{2m+1-k})_{4-n}\}^-$ (n是0以上且3以下,m是1以上且4以下,k是0以上且2m以下)等。作为氟烷基磷酸根阴离子有 $\{PF_n(C_mH_kF_{2m+1-k})_{6-n}\}^-$ (n是0以上且5以下,m是1以上且4以下,k是0以上且2m以下)等。这些阴离子的与第一阳离子681或阳离子682的相互作用有时小,所以是优选的。在与第一阳离子681和阴离子683的相互作用小的情况下,有时能够提高第一阳离子681的扩散速度。另外,在与阳离子682和阴离子683的相互作用小的情况下,可以使电解液所具有的离子液体的熔点降低。

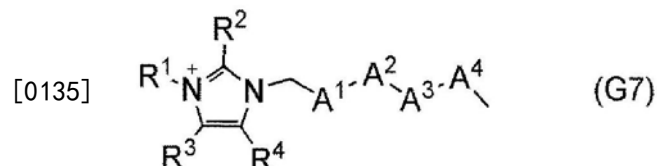
[0131] 作为一价酰胺类阴离子,例如可以使用双(氟磺酰基)酰胺阴离子和双(三氟甲磺

酰基)酰胺阴离子。

[0132] 另外,作为阴离子683,还可以使用四氟硼酸根阴离子(BF_4^-)、氟烷基硼酸根阴离子或氟烷基磷酸根阴离子。

[0133] 用于本发明的一种形态的蓄电装置中的化合物具有由通式(G7)表示的阳离子和与阳离子相对的阴离子。

[0134] [化7]



[0136] 在通式中, R^1 表示碳原子数为1以上且4以下的烷基, R^2 至 R^4 分别独立地表示氢原子或者碳原子数为1以上且4以下的烷基。另外,在通式中, A^1 至 A^4 分别独立地表示亚甲基或者氧原子, A^1 至 A^4 中的至少一个是氧原子。

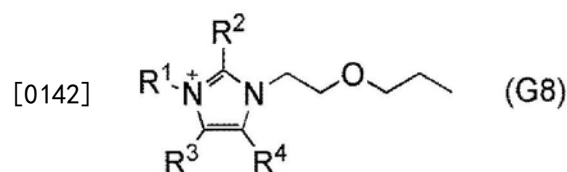
[0137] 如果具有咪唑鎓阳离子的氮引入的取代基(包含通式(G7)中的 A^1 至 A^4 的取代基),则能够使离子液体的阳离子物类在空间上变得庞大,从而抑制电池内部的副反应(在充电时阳离子向石墨的嵌入和分解,以及伴随该嵌入和分解的气体发生等)。但是,由于具有随着 A^1 至 A^4 的碳原子数的增加,离子液体的粘度也增大的倾向,优选根据所希望的充放电效率和所希望的粘度适当地进行控制。

[0138] 另外,上述离子液体中的阴离子是与咪唑鎓阳离子构成离子液体的一价阴离子。作为该阴离子,例如可以举出一价酰胺类阴离子、一价甲基类阴离子、氟磺酸根阴离子(SO_3F^-)、氟烷基磺酸阴离子、四氟硼酸根阴离子(BF_4^-)、氟烷基硼酸根阴离子、六氟磷酸根阴离子(PF_6^-)或氟烷基磷酸根阴离子等。而且,作为一价酰胺类阴离子有 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (n 是0以上且3以下),作为一价环状酰胺类阴离子有 $(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等。作为一价甲基类阴离子有 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ (n 是0以上且3以下),作为一价环状甲基类阴离子有 $(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{C}^-$ (CF_3SO_2)等。作为氟烷基磺酸阴离子有 $(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_3)^-$ (m 是0以上且4以下)等。作为氟烷基硼酸根阴离子有 $\{\text{BF}_n(\text{C}_m\text{H}_k\text{F}_{2m+1-k})_{4-n}\}^-$ (n 是0以上且3以下, m 是1以上且4以下, k 是0以上且2以下)等。作为氟烷基磷酸根阴离子有 $\{\text{PF}_n(\text{C}_m\text{H}_k\text{F}_{2m+1-k})_{6-n}\}^-$ (n 是0以上且5以下, m 是1以上且4以下, k 是0以上且2以下)等。此外,该阴离子不局限于此。

[0139] 另外,上述离子液体中的阴离子优选为作为一价酰胺类阴离子的双(氟磺酰基)酰胺阴离子。组合使用双(氟磺酰基)酰胺阴离子与阳离子的离子液体具有高导电性和较低的粘度。使用该离子液体并将石墨用于负极的蓄电装置能够进行充放电。

[0140] 另外,用于本发明的一种形态的蓄电装置中的化合物包括由通式(G8)表示的阳离子和与阳离子相对的阴离子。

[0141] [化8]



[0143] 在通式中, R^1 表示碳原子数为1以上且4以下的烷基, R^2 至 R^4 分别独立地表示氢原子

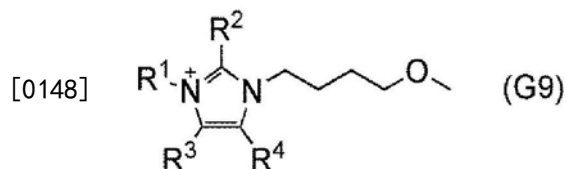
或者碳原子数为1以上且4以下的烷基。

[0144] 另外,上述离子液体中的阴离子为与咪唑鎓阳离子构成离子液体的一价阴离子。作为该阴离子,例如可以举出一价酰胺类阴离子、一价甲基类阴离子、氟磺酸根阴离子(SO_3F^-)、氟烷基磺酸阴离子、四氟硼酸根阴离子(BF_4^-)、氟烷基硼酸根阴离子、六氟磷酸根阴离子(PF_6^-)或氟烷基磷酸根阴离子等。而且,作为一价酰胺类阴离子有 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (n 是0以上且3以下),作为一价环状酰胺类阴离子有 $(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等。作为一价甲基类阴离子有 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ (n 是0以上且3以下),作为一价环状甲基类阴离子有 $(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{C}^-(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 等。作为氟烷基磺酸阴离子有 $(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_3)^-$ (m 是0以上且4以下)等。作为氟烷基硼酸根阴离子有 $\{\text{BF}_n(\text{C}_m\text{H}_k\text{F}_{2m+1-k})_{4-n}\}^-$ (n 是0以上且3以下, m 是1以上且4以下, k 是0以上且2以下)等。作为氟烷基磷酸根阴离子有 $\{\text{PF}_n(\text{C}_m\text{H}_k\text{F}_{2m+1-k})_{6-n}\}^-$ (n 是0以上且5以下, m 是1以上且4以下, k 是0以上且2以下)等。此外,该阴离子不局限于此。

[0145] 上述离子液体的阴离子优选为一价酰胺类阴离子。

[0146] 另外,用于本发明的一种形态的蓄电装置中的化合物具有由通式(G9)表示的阳离子和与阳离子相对的阴离子。

[0147] [化9]



[0149] 在通式中, R^1 表示碳原子数为1以上且4以下的烷基, R^2 至 R^4 分别独立地表示氢原子或者碳原子数为1以上且4以下的烷基。

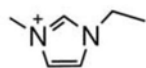
[0150] 另外,上述离子液体中的阴离子为与咪唑鎓阳离子构成离子液体的一价阴离子。作为该阴离子,例如可以举出一价酰胺类阴离子、一价甲基类阴离子、氟磺酸根阴离子(SO_3F^-)、氟烷基磺酸阴离子、四氟硼酸根阴离子(BF_4^-)、氟烷基硼酸根阴离子、六氟磷酸根阴离子(PF_6^-)或氟烷基磷酸根阴离子等。而且,作为一价酰胺类阴离子有 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (n 是0以上且3以下),作为一价环状酰胺类阴离子有 $(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等。作为一价甲基类阴离子有 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ (n 是0以上且3以下),作为一价环状甲基类阴离子有 $(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{C}^-(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 等。作为氟烷基磺酸阴离子有 $(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_3)^-$ (m 是0以上且4以下)等。作为氟烷基硼酸根阴离子有 $\{\text{BF}_n(\text{C}_m\text{H}_k\text{F}_{2m+1-k})_{4-n}\}^-$ (n 是0以上且3以下, m 是1以上且4以下, k 是0以上且2以下)等。作为氟烷基磷酸根阴离子有 $\{\text{PF}_n(\text{C}_m\text{H}_k\text{F}_{2m+1-k})_{6-n}\}^-$ (n 是0以上且5以下, m 是1以上且4以下, k 是0以上且2以下)等。此外,该阴离子不局限于此。

[0151] 另外,上述离子液体中的阴离子优选为一价酰胺类阴离子。

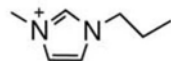
[0152] 此外,以通式(G7)至通式(G9)表示的离子液体的上述烷基可以是直链状或支链状中的任一种。例如,为乙基、叔丁基。另外,在以通式(G7)表示的离子液体中, A^1 至 A^4 优选不具有氧-氧键(过氧化物)。氧-氧之间的单键非常容易断裂且反应性高,因此有可能具有爆炸性。所以不适合于蓄电装置。

[0153] 作为上述通式(G1)的阳离子的具体例子,例如可以举出结构式(111)至结构式(174)。

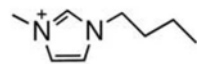
[0154] [化10]



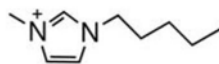
(111)



(112)

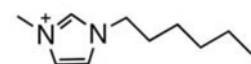


(113)

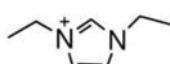


(114)

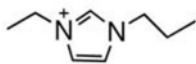
[0155]



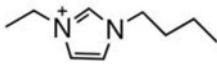
(115)



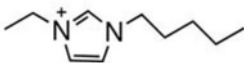
(116)



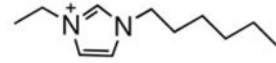
(117)



(118)

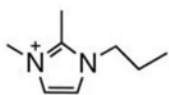


(119)

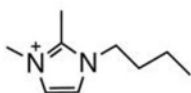


(120)

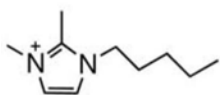
[0156] [化11]



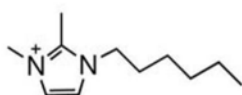
(121)



(122)

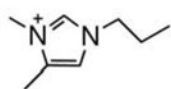


(123)

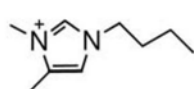


(124)

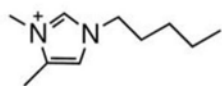
[0157]



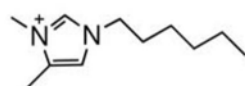
(125)



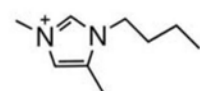
(126)



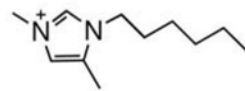
(127)



(128)

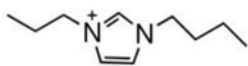


(129)

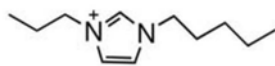


(130)

[0158] [化12]

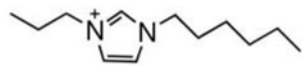


(131)

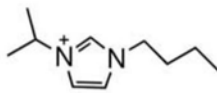


(132)

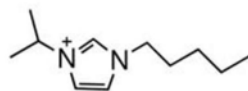
[0159]



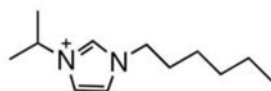
(133)



(134)

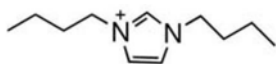


(135)

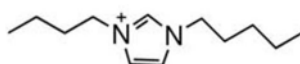


(136)

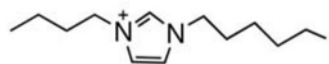
[0160] [化13]



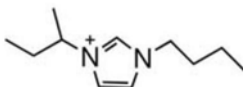
(137)



(138)

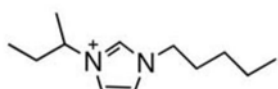


(139)

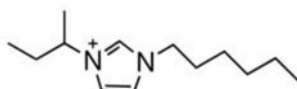


(140)

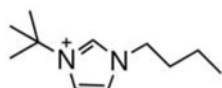
[0161]



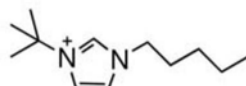
(141)



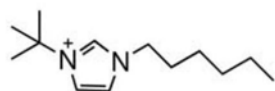
(142)



(143)

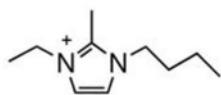


(144)

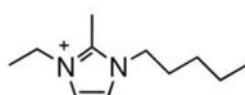


(145)

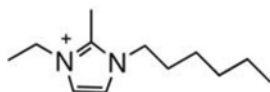
[0162] [化14]



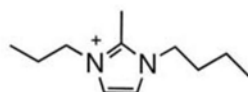
(146)



(147)

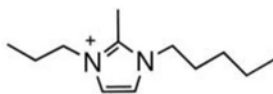


(148)

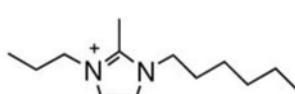


(149)

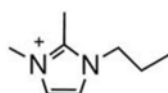
[0163]



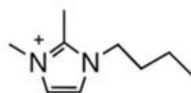
(150)



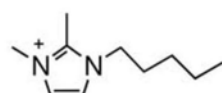
(151)



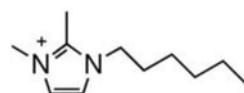
(152)



(153)

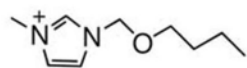


(154)

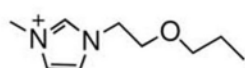


(155)

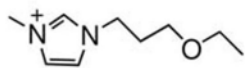
[0164] [化15]



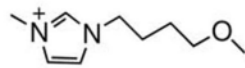
(156)



(157)

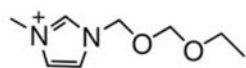


(158)

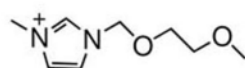


(159)

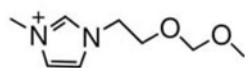
[0165]



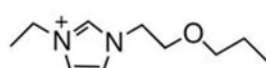
(160)



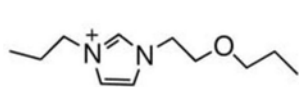
(161)



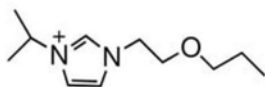
(162)



(163)



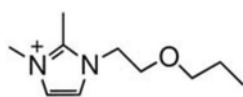
(164)



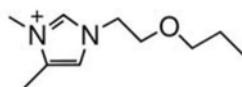
(165)

[0166]

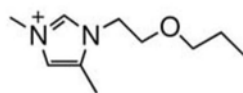
[化16]



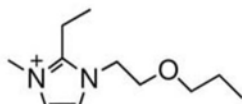
(166)



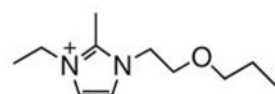
(167)



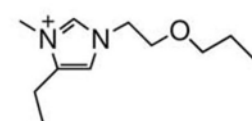
(168)



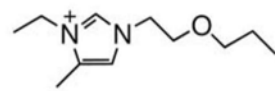
(169)



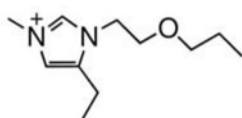
(170)



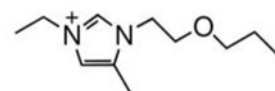
(171)



(172)



(173)

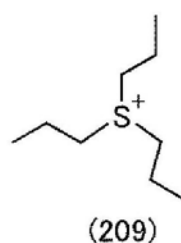
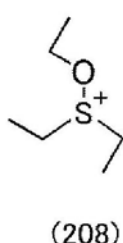
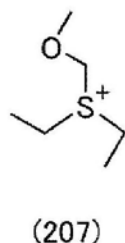
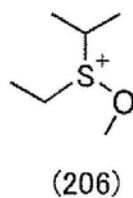
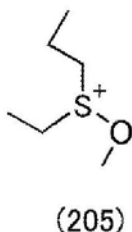
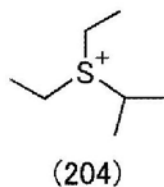
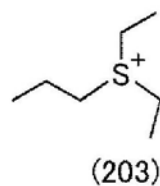
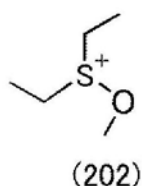
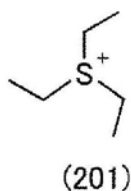


(174)

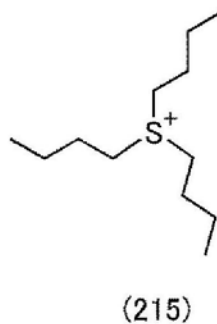
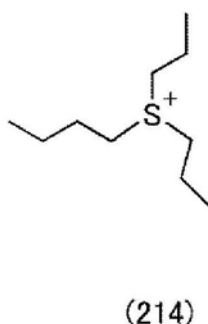
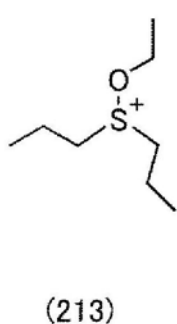
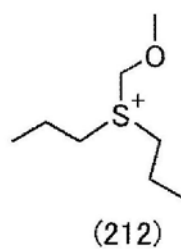
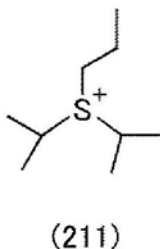
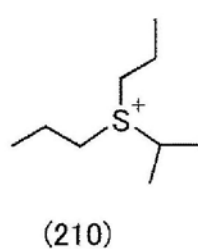
[0167]

[0168] 另外,作为上述通式 (G2) 的阳离子的具体例子,例如可以举出结构式 (201) 至结构式 (215)。

[0169] [化17]



[0170]



[0171] [负极活性物质]

[0172] 在将负极活性物质用于活性物质中的情况下,例如可以使用合金类材料或碳类材料等。

[0173] 作为负极活性物质,可以使用能够通过和锂的合金化·脱合金化反应进行充放电反应的元素。例如,可以使用包含硅、锡、镓、铝、锗、铅、铋、铟、银、锌、镉和铟等中的至少一种的材料。这种元素与碳相比容量大,尤其是硅的理论容量大,为4200mAh/g。因此,优选将硅用于负极活性物质。另外,也可以使用含有这些元素的化合物。例如可以举出SiO、Mg₂Si、Mg₂Ge、SnO、SnO₂、Mg₂Sn、SnS₂、V₂Sn₃、FeSn₂、CoSn₂、Ni₃Sn₂、Cu₆Sn₅、Ag₃Sn、Ag₃Sb、Ni₂MnSb、

CeSb₃、LaSn₃、La₃Co₂Sn₇、CoSb₃、InSb和SbSn等。这里,有时将能够通过和锂的合金化·脱合金化反应进行充放电反应的元素和包含该元素的化合物等称为合金类材料。

[0174] 如专利文献1所记载,已知例如硅等的合金类材料因锂的合金化反应而体积膨胀。另外,膨胀的体积因与锂的脱合金化反应而收缩。伴随着蓄电池的充电及放电,负极活性物质膨胀并收缩。

[0175] 在负极活性物质膨胀的状态下,被膜685形成在负极活性物质的表面。然后,在被膜685形成于表面上的状态下负极活性物质收缩。认为在收缩之际,对负极活性物质产生了来源于被膜685的应力,从而变得容易在负极活性物质中形成开裂等。另外,认为在收缩之际,被膜685被卷入开裂中,生成更多开裂、或者活性物质发生微粉化等。在负极活性物质的表面形成有微粉化的负极活性物质和被卷入负极活性物质之间的被膜的混合区域。微粉化的负极活性物质有时会失去电导通性。有时会因失去电导通性而不能发生充放电反应,从而导致蓄电池的容量下降。因此,优选抑制负极活性物质的开裂和微粉化。

[0176] 在本说明书等中,SiO例如是指一氧化硅。或者SiO也可以表示为SiO_x。这里,x优选表示1附近的值。例如x优选为0.2以上且1.5以下,更优选为0.3以上且1.2以下。

[0177] 作为碳类材料,可以使用石墨、易石墨化碳(软碳)、难石墨化碳(硬碳)、碳纳米管、石墨烯、炭黑等。

[0178] 作为石墨,可以举出人造石墨或天然石墨等。作为人造石墨例如可以举出中间相碳微球(MCMB)、焦炭类人造石墨、沥青类人造石墨等。这里,作为人造石墨,可以使用具有球状形状的球状石墨。例如,MCMB有时具有球状形状,所以是优选的。另外,MCMB比较容易减小其表面积,所以有时是优选的。作为天然石墨,例如可以举出鳞片状石墨、球状天然石墨等。

[0179] 当锂离子被嵌入石墨中时(锂-石墨层间化合物生成时)石墨展现出与锂金属相同程度的低电位(0.1V以上且0.3V以下vs.Li/Li⁺)。藉此,锂离子二次电池可以展现出高工作电压。而且,石墨具有每单位体积的容量较大、体积膨胀比较小、便宜、与锂金属相比安全性高等优点,所以是优选的。

[0180] 这里,已知当锂离子被插入石墨时,例如石墨的层间距离从0.336nm增加至0.370nm(参照非专利文献1,第333-334页)。即,层间距离增加了大约11%。

[0181] 此外,作为负极活性物质,可以使用二氧化钛(TiO₂)、锂钛氧化物(Li₄Ti₅O₁₂)、锂-石墨层间化合物(Li_xC₆)、五氧化铌(Nb₂O₅)、氧化钨(WO₂)、氧化钼(MoO₂)等氧化物。

[0182] 另外,作为负极活性物质,可以使用包含锂和过渡金属的氮化物的具有Li₃N型结构的Li_{3-x}M_xN(M=Co、Ni、Cu)。例如,Li_{2.6}Co_{0.4}N₃展现出较大的充放电容量(900mAh/g, 1890mAh/cm³),所以是优选的。

[0183] 如果使用包含锂和过渡金属的氮化物,则由于在负极活性物质中包含锂离子,可以将该负极活性物质与作为正极活性物质的V₂O₅、Cr₃O₈等不包含锂离子的材料组合,所以是优选的。此外,即使是在将含有锂离子的材料用于正极活性物质的情况下,也能够通过预先使正极活性物质中所包含的锂离子脱嵌,来将包含锂和过渡金属的氮化物作为负极活性物质使用。

[0184] 此外,也可以将发生转化反应的材料用作负极活性物质。例如,也可以将氧化钴(CoO)、氧化镍(NiO)、氧化铁(FeO)等不与锂形成合金的过渡金属氧化物用于负极活性物

质。作为发生转化反应的材料， Fe_2O_3 、 CuO 、 Cu_2O 、 RuO_2 、 Cr_2O_3 等氧化物、 $\text{CoS}_{0.89}$ 、 NiS 、 CuS 等硫化物、 Zn_3N_2 、 Cu_3N 、 Ge_3N_4 等氮化物、 NiP_2 、 FeP_2 、 CoP_3 等磷化物、 FeF_3 、 BiF_3 等氟化物也可以发生反应。

[0185] [预掺杂]

[0186] 另外，在初次充放电中形成被膜时，发生不可逆反应。例如，正极和负极中的任一个的不可逆反应较大时，失去充放电平衡，有时会导致蓄电装置的容量下降。在使用对电极进行充放电之后，通过进行电极的重组，有时可以抑制容量下降。例如，在针对负极搭配正极以进行充电或充放电之后，卸下在充电或充放电中使用的正极，与新的正极搭配来制造蓄电池，籍此有时可以抑制蓄电池的容量下降。有时将该方法称为预掺杂或预老化。

[0187] 通过抑制被膜685形成在负极活性物质的表面，有时能够抑制负极活性物质的开裂及微粉化。

[0188] 本发明的一种形态的负极优选具有第一元素和碳。这里，第一元素优选为硅、锡、镓、铝、锗、铅、锑、铋、银、锌、镉或铟中的任一种。

[0189] [负极所具有的层]

[0190] 本发明的一种形态的负极具有负极活性物质、负极活性物质的表面上的第一层。这里，有时将第一层称为被膜。第一层的厚度优选为10nm以上且1000nm以下，更优选为50nm以上且200nm以下，进一步优选为50nm以上且100nm以下。

[0191] 或者，本发明的一种形态的负极具有第一区域、与第一区域的表面接触的第二区域、与第二区域的表面接触的第三区域。第二区域和第三区域具有层状形状。第二区域的厚度优选为10nm以上且500nm以下，更优选为50nm以上且200nm以下，进一步优选为50nm以上且100nm以下。第三区域的厚度优选为10nm以上且1000nm以下，更优选为50nm以上且200nm以下，进一步优选为50nm以上且100nm以下。第一区域所具有的碳和第一元素的原子个数比为 $x_1:y_1$ ，第二区域所具有的碳和第一元素的原子个数比为 $x_2:y_2$ ，第三区域所具有的碳和第一元素的原子个数比为 $x_3:y_3$ 。 x_1/y_1 优选为3以下，更优选为1.5以下。 x_2/y_2 优选为0.1以上且小于10，更优选为0.3以上且5以下。 x_3/y_3 优选为5以上，更优选为10以上，进一步优选为20以上。

[0192] 通过EDX分析得到的第一区域所具有的碳和第一元素的强度比为 $x_1:y_1$ ，第二区域所具有的碳和第一元素的强度比为 $x_2:y_2$ ，第三区域所具有的碳和第一元素的强度比为 $x_3:y_3$ 。 x_1/y_1 优选为0.3以下。 x_2/y_2 优选为0.1以上且5以下，更优选为0.3以上且3以下。 x_3/y_3 优选为2以上，更优选为5以上，进一步优选为10以上。

[0193] 通过EELS分析得到的第一区域所具有的碳和第一元素的强度比为 $x_1:y_1$ ，第二区域所具有的碳和第一元素的强度比为 $x_2:y_2$ ，第三区域所具有的碳和第一元素的强度比为 $x_3:y_3$ 。 x_1/y_1 优选为0.3以下。 x_2/y_2 优选为0.1以上且5以下，更优选为0.3以上且3以下。 x_3/y_3 优选为2以上，更优选为5以上，进一步优选为10以上。

[0194] 图54A显示了负极具有第一区域551、第二区域552和第三区域553的例子。另外，如图54B所示，第二区域552有时为构成第一区域551的材料和构成第三区域553的材料的混合区域。这里，例如，第一区域551是负极活性物质，第三区域553是电解液的分解物沉积而成的被膜。在负极活性物质具有第一元素，例如硅，且电解液的分解物具有碳的情况下，第一区域551相比于硅具有更少的碳，第三区域553相比于硅具有更多的碳。即，相比于 x_1/y_1 ， x_3/y_3

y_3 具有更大的值。

[0195] 另外,在XPS分析的S2p光谱中,本发明的一种形态的负极的168eV附近的光谱强度为163eV附近的光谱强度的例如为2倍以上、或3倍以上或4倍以上。

[0196] 作为正极和负极所具有的集电体,可以使用不锈钢、金、铂、铝、钛等金属及它们的合金等导电性高的材料。此外,当将集电体用于正极时,优选不在正极的电位下溶解。此外,当将集电体用于负极时,优选不与锂离子等载流子离子发生合金化。此外,可以使用添加有硅、钛、钼、钨、钽等提高耐热性的元素的铝合金。另外,也可以使用与硅发生反应形成硅化物的金属元素形成。作为与硅发生反应形成硅化物的金属元素,有锆、钛、钪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、钴、镍等。集电体可以适当地使用箔状、板状(片状)、网状、冲孔金属网状、拉制金属网状等形状。可使用厚度为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下的集电体。

[0197] 作为正极活性物质,例如可以使用具有橄榄石型结晶结构、层状岩盐型结晶结构或尖晶石型结晶结构的复合氧化物等。

[0198] 作为正极活性物质,可以使用 LiFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 等化合物。特别是, LiCoO_2 具有容量大、与 LiNiO_2 相比在大气中稳定以及与 LiNiO_2 相比热稳定等优点,所以是优选的。另外,当在 LiMn_2O_4 等含有锰的具有尖晶石型结晶结构的含锂材料中混合少量镍酸锂(LiNiO_2 或 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Al}$ 等))时,可以提高使用该材料的二次电池的特性,所以是优选的。

[0199] 正极活性物质的一次粒子的平均粒径例如优选为 5nm 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下,更优选为 100nm 以上且 500nm 以下。另外,比表面积优选为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以下。另外,二次粒子的平均粒径优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下。此外,平均粒径可通过利用SEM(扫描型电子显微镜)或TEM(透射型电子显微镜)进行的观察、或者利用激光衍射·散射法的粒度分布仪等进行测量。另外,比表面积可通过气体吸附法测量。

[0200] 另外,作为正极活性物质,可以使用能够以组成式 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{O}_d$ 表示的锂锰复合氧化物。这里,元素M优选使用选自锂、锰之外的金属元素或硅、磷,更优选使用镍。另外,在对锂锰复合氧化物的粒子整体进行测量时,优选放电时满足 $0 < a/(b+c) < 2$ 、 $c > 0$ 且 $0.26 \leq (b+c)/d < 0.5$ 。另外,为了发现大容量,优选在表层部及中心部具有结晶结构、结晶取向或氧含量不同的区域的锂锰复合氧化物。为了形成这种锂锰复合氧化物,例如优选满足 $1.6 \leq a \leq 1.848$ 、 $0.19 \leq c/b \leq 0.935$ 、 $2.5 \leq d \leq 3$ 。而且,特别优选使用以组成式 $\text{Li}_{1.68}\text{Mn}_{0.8062}\text{Ni}_{0.318}\text{O}_3$ 表示的锂锰复合氧化物。在本说明书等中,以组成式 $\text{Li}_{1.68}\text{Mn}_{0.8062}\text{Ni}_{0.318}\text{O}_3$ 表示的锂锰复合氧化物是指通过将原料材料的量的比例(摩尔比)设定为 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{MnCO}_3:\text{NiO}=0.84:0.8062:0.318$ 而形成的锂锰复合氧化物。因此,该锂锰复合氧化物以组成式 $\text{Li}_{1.68}\text{Mn}_{0.8062}\text{Ni}_{0.318}\text{O}_3$ 表示,但有时也会偏离该组成。

[0201] 锂锰复合氧化物的粒子整体的金属、硅、磷等的组成例如可以利用ICP-MS(电感耦合等离子体质谱)测量。另外,锂锰复合氧化物的粒子整体的氧的组成例如可以利用EDX(能量分散型X射线分析法)进行测量。另外,还可以与ICP-MS分析联用,利用融合气体分析、XAFS(X射线吸收微细结构)分析的价数评价来算出。另外,锂锰复合氧化物是指至少包含锂和锰的氧化物,还可以包含铬、钴、铝、镍、铁、镁、钼、锌、铟、镓、铜、钛、铌、硅和磷等中的至少一种元素。

[0202] 图2显示了具有结晶结构、结晶取向或氧含量不同的区域的锂锰复合氧化物的粒

子的剖面图的例子。

[0203] 如图2A所示,具有结晶结构、结晶取向或氧含量不同的区域的锂锰复合氧化物优选具有区域331、区域332及区域333。区域332与区域331的外侧的至少一部分接触。这里,外侧表示离粒子的表面更近的一侧。另外,区域333优选具有与具有锂锰复合氧化物的粒子的表面相一致的区域。

[0204] 另外,如图2B所示,区域331也可以具有未被区域332覆盖的区域。另外,区域332也可以具有未被区域333覆盖的区域。另外,例如,区域331还可以具有与区域333接触的区域。此外,区域331还可以具有未被区域332和区域333中的任一区域覆盖的区域。

[0205] 区域332优选具有与区域331不同的组成。

[0206] 例如,对如下情况进行说明:分别对区域331和区域332的组成进行测量,区域331具有锂、锰、元素M和氧,区域332具有锂、锰、元素M和氧,区域331的锂、锰、元素M和氧的原子个数比由 $a1:b1:c1:d1$ 表示,区域332的锂、锰、元素M及氧的原子个数比由 $a2:b2:c2:d2$ 表示。另外,例如可以利用使用TEM的EDX分别对区域331和区域332各自的组成进行测量。当利用EDX进行测量时,有时难以测量锂的组成。因此,以下,关于区域331与区域332的组成的不同之处,对锂以外的元素进行叙述。这里, $d1/(b1+c1)$ 优选为2.2以上,更优选为2.3以上,进一步优选为2.35以上且3以下。另外, $d2/(b2+c2)$ 优选小于2.2,更优选小于2.1,进一步优选为1.1以上且1.9以下。另外,此时,包括区域331与区域332的锂锰复合氧化物粒子整体的组成优选满足之前所述的 $0.26 \leq (b+c)/d < 0.5$ 。

[0207] 另外,区域332所具有的锰还可以具有与区域331所具有的锰的化合价不同的化合价。另外,区域332所具有的元素M也可以具有与区域331所包含的元素M的化合价不同的化合价。

[0208] 更具体而言,区域331优选为具有层状岩盐型结晶结构的锂锰复合氧化物。另外,区域332优选为具有尖晶石型结晶结构的锂锰复合氧化物。

[0209] 这里,当各区域的组成或元素的化合价存在空间分布时,例如,也可以对多处的组成或化合价进行评价,算出平均值,将该平均值作为该区域的组成或化合价。

[0210] 另外,区域332和区域331之间也可以具有过渡层。这里,过渡层是指例如组成连续地或阶段性地变化的区域。另外,过渡层是指结晶结构连续地或阶段性地变化的区域。另外,过渡层是指结晶的晶格常数连续地或阶段性地变化的区域。另外,区域332和区域331之间也可以具有混合层。这里,混合层是指例如具有不同的结晶取向的两个以上的结晶混在一起的区域。或者,混合层是指具有不同的结晶结构的两个以上的结晶混在一起的区域。或者,混合层是指具有不同的组成的两个以上的结晶混在一起的区域。

[0211] 区域333可以使用碳或金属化合物。这里,作为金属,例如可以举出钴、铝、镍、铁、锰、钛、锌、锂等。作为金属化合物的一个例子,可以举出上述金属的氧化物或氟化物。

[0212] 区域333特别优选包含上述物质中的碳。由于碳具有高导电性,通过将被碳覆盖的粒子用于蓄电装置的电极,例如可以降低电极的电阻。区域333优选具有石墨烯化合物。通过将石墨烯化合物用于区域333,可以高效地覆盖锂锰复合氧化物的粒子。关于石墨烯化合物将在后面进行说明。另外,区域333更具体而言例如既可以具有石墨烯,也可以具有氧化石墨烯。另外,作为石墨烯,优选使用使氧化石墨烯还原而获得的石墨烯。石墨烯具有高导电性这样的优良的电特性以及高柔软性和高机械强度这样的优良的物理特性。通过将氧化

石墨烯用于区域333并进行还原,有时与区域333接触的区域332被氧化。

[0213] 通过使区域333具有石墨烯化合物,可以提高将锂锰复合氧化物用于正极材料的二次电池的循环特性。

[0214] 区域333的膜厚优选为0.4nm以上且40nm以下。

[0215] 另外,锂锰复合氧化物的一次粒子的平均粒径例如优选为5nm以上且50 μ m以下,更优选为100nm以上且500nm以下。另外,比表面积优选为5m²/g以上且15m²/g以下。另外,二次粒子的平均粒径优选为5 μ m以上且50 μ m以下。

[0216] 另外,正极和负极还可以具有导电助剂。作为导电助剂,例如可以使用碳材料、金属材料或导电性陶瓷材料等。此外,作为导电助剂,也可以使用纤维状的材料。导电助剂的含量相对于活性物质层的总量优选为1重量%以上且10重量%以下,更优选为1重量%以上且5重量%以下。

[0217] 利用导电助剂,能够在电极中形成导电网络。利用导电助剂,能够维持正极活性物质彼此之间的导电路径。通过向活性物质层添加导电助剂,能够实现具有高电导性的活性物质层。

[0218] 作为导电助剂,例如可以使用天然石墨、中间相碳微球等人造石墨、碳纤维等。作为碳纤维,例如可以使用中间相沥青类碳纤维、各向同性沥青类碳纤维等碳纤维。另外,作为碳纤维,可以使用碳纳米纤维或碳纳米管等。例如,可以通过气相生长法等制造碳纳米管。另外,作为导电助剂,例如可以使用炭黑(乙炔黑(AB)等)、石墨(黑铅)粒子、石墨烯、富勒烯等碳材料。另外,例如,可以使用铜、镍、铝、银、金等的金属粉末或金属纤维、导电性陶瓷材料等。

[0219] 另外,作为导电助剂也可以使用石墨烯化合物。

[0220] 石墨烯化合物有时具有具有高导电性这样的优良的电特性、和具有高柔软性和高机械强度这样的优良的物理特性。另外,石墨烯化合物具有平面形状。石墨烯化合物可以形成接触电阻低的面接触。另外,有时即使薄也具有非常高的导电性,因此可以在活性物质层中以少量高效率地形成导电路径。因此,通过将石墨烯化合物用作导电助剂,可以增大活性物质和导电助剂之间的接触面积,所以是优选的。此外,有时可以减少电阻,所以是优选的。这里,作为石墨烯化合物,例如特别优选使用石墨烯或者多层石墨烯或者reduced Graphene Oxide(还原了的氧化石墨烯,以下称为RGO)。这里,RGO例如是指使氧化石墨烯(graphene oxide:GO)还原而得到的化合物。

[0221] 在使用粒径小的活性物质,例如1 μ m以下的活性物质时,活性物质的比表面积大,所以需要更多的连接活性物质彼此之间的导电路径。在这种情况下,特别优选使用即使是少量也可以高效地形成导电路径的石墨烯化合物。

[0222] 以下,作为一个例子,对在活性物质层中使用作为导电助剂的石墨烯化合物的情况下的剖面结构例进行说明。

[0223] 图3A中显示了活性物质层的纵剖面图。活性物质层包含粒状活性物质103、作为导电助剂的石墨烯化合物321和粘合剂(未图示)。这里,作为石墨烯化合物321,例如可以使用石墨烯或多层石墨烯。此外,石墨烯化合物321优选具有片状形状。另外,石墨烯化合物321可以由多个多层石墨烯或(和)多个单层石墨烯部分重叠成片状。

[0224] 在活性物质层的纵剖面中,如图3A所示,片状的石墨烯化合物321大致均匀地分散

在活性物质层的内部。在图3A中示意性地以粗线表示了石墨烯化合物321,但实际上其为具有碳分子的单层或多层的厚度的薄膜。由于多个石墨烯化合物321以包裹或覆盖多个粒状活性物质103的方式或者以贴在多个粒状活性物质103的表面上方式形成,所以它们之间互相面接触。

[0225] 这里,通过多个石墨烯化合物彼此结合,可以形成网眼状的石墨烯化合物片(以下称为石墨烯化合物网或石墨烯网)。当石墨烯网覆盖活性物质时,石墨烯网还可以发挥作为使活性物质彼此结合的粘合剂的作用。因此,可以减少粘合剂的量或不使用粘合剂,由此可以提高电极体积或电极重量中活性物质所占的比例。即,可以增加蓄电装置的容量。

[0226] 这里,优选使用氧化石墨烯作为石墨烯化合物321,与活性物质混合以形成将成为活性物质层的层,然后进行还原。通过在石墨烯化合物321的形成中使用极性溶剂中的分散性极高的氧化石墨烯,能够使石墨烯化合物321大致均匀地分散在活性物质层中。使溶剂从含有均匀分散的氧化石墨烯的分散介质中挥发而除去,且使氧化石墨烯还原,因此残留在活性物质层中的石墨烯化合物321部分重叠,以相互面接触的方式分散,从而能够形成三维导电路径。另外,氧化石墨烯的还原例如既可以通过加热处理来进行,也可以使用还原剂来进行。

[0227] 因此,不同于与活性物质进行点接触的乙炔黑等粒状导电助剂,石墨烯化合物321能够形成接触电阻低的面接触,所以可以在比一般的导电助剂更少量的条件下,提高粒状活性物质103与石墨烯化合物321之间的导电性。因此,能够增加活性物质层中的活性物质103所占的比例。藉此,可以增加蓄电装置的放电容量。

[0228] 另外,正极和负极还可以具有粘合剂。作为粘合剂优选例如使用丁苯橡胶(SBR)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、丁二烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯共聚物等橡胶材料。另外,作为粘合剂可以使用氟橡胶。

[0229] 此外,作为粘合剂例如优选使用水溶性高分子。作为水溶性高分子,例如也可以使用多糖类等。作为多糖类,可以使用羧甲基纤维素(CMC)、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰纤维素、再生纤维素等纤维素衍生物、淀粉等。另外,进一步优选联用这些水溶性高分子和上述橡胶材料。

[0230] 或者,作为粘合剂优选使用聚苯乙烯、聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯酸钠、聚乙烯醇(PVA)、聚氧化乙烯(PEO)、聚环氧丙烷、聚酰亚胺、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚异丁烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙、聚偏氟乙烯(PVdF)、聚丙烯腈(PAN)、三元乙丙聚合物、聚醋酸乙烯酯、硝酸纤维素等材料。

[0231] 作为粘合剂,也可以组合使用上述材料中的多种。

[0232] 例如,也可以将粘度调节效果特别好的材料与其它材料组合使用。例如,虽然橡胶材料等具有高粘结力、高弹性,但是在混合入溶剂中的情况下有时难以进行粘度调节。在这样的情况下,例如,优选与粘度调节效果特别好的材料混合。作为粘度调节效果特别好的材料,例如可以使用水溶性高分子。此外,作为粘度调节效果特别好的水溶性高分子,可以使用上述多糖类,例如可以使用羧甲基纤维素(CMC)、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基纤维素及二乙酰纤维素、再生纤维素等纤维素衍生物、淀粉。

[0233] 另外,羧甲基纤维素等纤维素衍生物,例如通过转换成羧甲基纤维素的钠盐、铵盐等盐,溶解度得到提高,容易发挥作为粘度调节剂的效果。由于溶解度提高,在形成电极的

浆料时,还可以提高活性物质与其他构成要素的分散性。在本说明书中,作为用作电极的粘合剂的纤维素和纤维素衍生物还包含它们的盐。

[0234] 通过将水溶性高分子溶解于水,能够使粘度稳定,并且使活性物质、作为粘合剂组合的其他材料,例如丁苯橡胶等稳定地分散在水溶液中。另外,为了具有官能团,期待容易稳定地附着于活性物质表面。另外,羧甲基纤维素等纤维素衍生物大多是具有例如羟基、羧基等官能团的材料,为了具有官能团,期待高分子之间互相作用而广泛地覆盖活性物质表面。

[0235] 在形成覆盖活性物质表面、或者与表面接触的粘合剂形成膜的情况下,还期待发挥作为钝态膜的作用、抑制电解液分解的效果。这里,钝态膜是不具有电子传导性或导电性极低的膜,例如在钝态膜形成在活性物质表面上的情况下,能够抑制在电池反应电位下的电解液分解。另外,更优选的是,钝态膜在抑制导电性的同时能够传导锂离子。

[0236] [电极的制作方法]

[0237] 作为负极和正极的制作方法的一个例子,可以通过制作浆料并涂布该浆料来制作电极。对电极制作中所使用的浆料的制作方法的一个例子进行说明。

[0238] 这里,浆料的制作中所使用的溶剂优选为极性溶剂。例如可以使用水、甲醇、乙醇、丙酮、四氢呋喃(THF)、二甲基甲酰胺(DMF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)和二甲基亚砜(DMSO)中的任一种或两种以上的混合液。

[0239] 首先,混合活性物质、导电助剂和粘合剂以制作混合物A(步骤S110)。接着,向混合物A中添加溶剂,进行干稠混炼(以高粘度进行混炼)以制作混合物B(步骤S120)。这里,混合物B例如优选为糊状。这里,在后面的步骤S141中添加第二粘合剂的情况下,有时可以不在步骤S110中添加第一粘合剂。

[0240] 接着,向混合物B中添加溶剂并进行混炼,以制作混合物C(步骤S130)。

[0241] 接着,在使用第二粘合剂的情况下,添加第二粘合剂以制作混合物D(步骤S141)。此时,也可以添加溶剂。另外,在不使用第二粘合剂的情况下,根据需要添加溶剂,以制作混合物E(步骤S142)。

[0242] 接着,例如在减压气氛下对制得的混合物D或混合物E进行混炼以制作混合物F(步骤S150)。此时,也可以添加溶剂。这里,在步骤S110至步骤S150的混合及混炼工序中,例如可以使用混炼机。

[0243] 接着,测量混合物F的粘度(步骤S160)。之后,根据需要添加溶剂以调节粘度。通过上述工序,获得用于对活性物质层进行涂布的浆料。

[0244] 这里,例如在步骤S130至步骤S160中,有时混合物C至混合物F的粘度更高时,混合物内的活性物质、粘合剂和导电助剂的分散性就越好(互相良好地混在一起)。因此,例如混合物F的粘度优选更高。另一方面,在混合物F的粘度过高的情况下,有时例如电极的涂布速度降低,因此从生产性的观点来看有时是不宜的。

[0245] 接着,对使用制得的浆料在集电体上制作活性物质层的方法进行说明。

[0246] 首先,在集电体上涂布浆料。这里,也可以在涂布浆料之前对集电体进行表面处理。作为表面处理,可以举出例如电晕放电处理、等离子体处理或底涂层处理等。这里,底涂层是指为了降低活性物质层与集电体之间的界面电阻、或者为了提高活性物质层与集电体之间的密接性而在将浆料涂布在集电体上之前在集电体上形成的膜。此外,底涂层不一定

必须要为膜状,也可以形成岛状。另外,底涂层作为活性物质即使被发现具有容量也无妨。作为底涂层,例如可以使用碳材料。作为碳材料,例如可以使用石墨、乙炔黑、科琴黑(注册商标)等炭黑、碳纳米管等。

[0247] 浆料的涂布例如可以使用狭缝涂布的方式、凹版、刮刀法以及组合上述方式所得到的方式等进行。此外,涂布也可以使用连续涂布机等进行。

[0248] 接着,通过使浆料的溶剂挥发,能够形成活性物质层。

[0249] 浆料的溶剂的挥发工序优选在50℃以上且200℃以下,优选为60℃以上且150℃以下的温度范围内进行。

[0250] 例如,可以在30℃以上且70℃以下、10分钟以上的条件下在大气气氛下使用加热板来进行加热处理,然后,在室温以上且100℃以下、1小时以上且10小时以下的条件下在减压环境下进行加热处理。

[0251] 或者,也可以使用干燥炉等进行加热处理。当使用干燥炉时,可以例如以30℃以上且120℃以下的温度进行30秒钟以上且20分钟以下的加热处理。

[0252] 或者,也可以分阶段地增高温度。例如,也可以在以60℃以下的温度进行10分钟以下的加热处理之后,以65℃以上的温度再进行1分钟以上的加热处理。

[0253] 像这样形成的活性物质层的厚度例如优选为5μm以上且300μm以下,更优选为10μm以上且150μm以下。此外,活性物质层的活性物质负载量只要是例如优选2mg/cm²以上且50mg/cm²以下即可。

[0254] 活性物质层既可以形成在集电体的双面上,也可以只形成在集电体的单面上。或者,活性物质层也可以部分地形成在集电体的双面上。

[0255] 在使溶剂从活性物质层挥发后,也可以利用辊压法、平板压法等压缩方法进行按压。在进行按压时也可以加热。

[0256] 另外,还可以对活性物质层进行预掺杂。对活性物质层的预掺杂的方法没有特别限制,例如可以进行电化学掺杂。例如,可以在组装电池之前,使用锂金属作为对电极,在后面说明的电解液中将锂预掺杂如活性物质层中。或者,也可以相对于负极准备预掺杂用正极作为对电极,进行预掺杂,然后,去除预掺杂用正极。通过进行预掺杂,尤其可以抑制初次充放电效率的降低,从而提高蓄电池的容量。

[0257] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0258] (实施方式2)

[0259] 在本实施方式中,对本发明的一种形态的蓄电装置进行说明。

[0260] 作为本发明的一种形态的蓄电装置的例子,可以举出锂离子电池等利用电化学反应的二次电池、双电层电容器、氧化还原电容器等电化学电容器、空气电池、燃料电池等。

[0261] 薄型蓄电池

[0262] 图4显示了作为蓄电装置的一个例子的薄型蓄电池。如果薄型蓄电池是具有柔性的结构,则通过将其安装在具有至少一部分具有柔性的部位的电子设备上,就可以使蓄电池配合着电子设备的变形而弯曲。

[0263] 图4显示了作为薄型蓄电池的蓄电池500的外观图。另外,图5A和图5B显示了沿着图4的点划线A1-A2的剖面以及B1-B2的剖面。蓄电池500具有具有正极集电体501和正极活性物质层502的正极503、具有负极集电体504和负极活性物质层505的负极506、间隔物507、

电解液508和外包装体509。在设置于外包装体509内的正极503与负极506之间设置有间隔物507。此外,在外包装体509内充满电解液508。

[0264] 作为用于蓄电装置的电解液,优选使用粒状的垃圾或电解液的构成元素以外的元素(下文中也简称为“杂质”)的含量少的高纯度化的电解液。具体而言,优选使杂质的重量相对于电解液为1%以下,优选为0.1%以下,更优选为0.01%以下。

[0265] 此外,也可以向电解液中添加碳酸亚乙烯酯、丙磺酸内酯(PS)、叔丁基苯(TBB)、碳酸氟乙烯酯(FEC)、LiBOB等添加剂。添加剂的浓度只要例如相对于溶剂整体为0.1重量%以上且5重量%以下。

[0266] 另外,也可以使用用电解液使聚合物溶胀得到的聚合物凝胶电解质。

[0267] 作为聚合物,可以使用例如聚氧化乙烯(PEO)等具有聚氧化烷烯结构的聚合物、PVdF和聚丙烯腈等、以及包含这些的共聚物等。例如,可以使用作为PVdF与六氟丙烯(HFP)的共聚物的PVdF-HFP。此外,所形成的聚合物也可以具有多孔形状。

[0268] 此外,可以使用具有硫化物类或氧化物类等的无机材料的固体电解质、具有PEO(聚氧化乙烯)类的高分子材料的固体电解质来代替电解液。当使用固体电解质时,不需要设置间隔物或隔离物。另外,由于可以使电池整体固态化,所以漏液的担忧消除,安全性飞跃性地提高。

[0269] 作为间隔物507,例如可以使用纸、无纺布、玻璃纤维、陶瓷或使用尼龙(聚酰胺)、维尼纶(聚乙烯醇类纤维)、聚酯、丙烯酸类树脂、聚烯烃、聚氨酯的利用合成纤维等形成的材料。

[0270] 优选将间隔物507加工为袋状,并以包围正极503和负极506中的任一个的方式配置。例如,如图6A所示,以夹着正极503的方式将间隔物507对折,使用密封部514在与正极503重叠的区域的外侧进行密封,从而间隔物507可以确实地包裹正极503。然后,如图6B所示,交替层叠负极506和被间隔物507包裹的正极503,将它们配置在外包装体509内,从而形成蓄电池500。

[0271] 接着,对制作蓄电池之后的老化工序进行说明。优选在制造蓄电池之后进行老化工序。以下,对老化条件的一个例子进行说明。首先,以0.001C以上且0.2C以下的速率进行充电。将温度设定为室温以上且50℃以下即可。这里,在正极或负极的反应电位超出电解液508的电位窗口的范围的情况下,有时因蓄电池的充放电而发生电解液的分解。如果因电解液的分解而产生气体,则该气体会积蓄在电池中,于是就会形成电解液无法与电极表面接触的区域。即,电极的实效反应面积减小,实效的电阻增高。

[0272] 另外,如果电阻过高,则负极电位下降,从而在锂嵌入石墨的同时,发生锂向石墨表面的析出。该锂析出有时导致容量的下降。例如,在锂析出之后,如果被膜等在表面上生长,则在表面上析出的锂变得不能再次溶出,无助于容量的锂增加。另外,在所析出的锂物理性地破损而失去与电极的导通时,同样地产生无助于容量的锂。因此,优选在负极电位因充电电压的上升而到达锂电位之前,进行脱气。

[0273] 另外,在进行脱气之后,也可以在高于室温,优选为30℃以上且60℃以下,更优选为35℃以上且50℃以下的温度下保持充电状态例如1小时以上且100小时以下。在初次进行充电时,在表面分解的电解液在石墨表面形成被膜。因此,想到例如通过在进行脱气之后保持在高于室温的温度下,以使所形成的膜致密化的情况。

[0274] 图7A和图7B显示了将集电体焊接到导线电极上的例子。如图7A所示,交替层叠负极506和被间隔物507包裹的正极503。接着,将正极集电体501焊接到正极导线电极510,将负极集电体504焊接到负极导线电极511。图7B显示了将正极集电体501焊接到正极导线电极510的例子。将正极集电体501利用超声波焊接等在焊接区域512中焊接到正极导线电极510。另外,由于正极集电体501具有图7B所示的弯曲部513,因此可以缓和在制造蓄电池500之后因从外部施加的力量而产生的应力,可以提高蓄电池500的可靠性。

[0275] 在图4、图5A和图5B所示的蓄电池500中,利用超声波焊接使正极导线电极510与正极503中所具有的正极集电体501接合,以及使负极导线电极511与负极506所具有的负极集电体504接合。另外,正极集电体501和负极集电体504也可以兼作与外部电接触的端子。在这种情况下,也可以不使用导线电极,而将正极集电体501和负极集电体504的一部分从外包装体509的外侧露出。

[0276] 另外,在图4中,正极导线电极510和负极导线电极511被配置在同一边上,但是如图8所示,也可以将正极导线电极510和负极导线电极511配置在不同的边上。如此,在本发明的一种形态的蓄电池中,可以自由地配置导线电极,因此设计自由度高。因此,可以提高使用本发明的一种形态的蓄电池的制品的设计自由度。另外,可以提高使用本发明的一种形态的蓄电池的制品的生产率。

[0277] 在蓄电池500中,在外包装体509上,例如可以使用如下所述的三层结构的膜:在由聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、离聚物、聚酰胺等材料构成的膜上设置铝、不锈钢、铜、镍等柔性高的金属薄膜,并且进一步在该金属薄膜上设置作为外包装体的外表面的聚酰胺类树脂、聚酯类树脂等绝缘性合成树脂薄膜。

[0278] 另外,在图5A和图5B中,作为一个例子,相对的正极活性物质层和负极活性物质层的组个数为5个,当然,电极活性物质的组个数不局限于5个,既可以更多,也可以更少。当电极活性物质的层数多时,可以实现容量更大的蓄电池。而当电极活性物质的层数少时,可以实现可薄型化且柔性高的蓄电池。

[0279] [预掺杂]

[0280] 这里,展示对蓄电池500所具有的负极506进行预掺杂的情况的一个例子。图9A显示了层叠正极、负极和间隔物而成的层叠体的上表面,图9B显示了图9A的立体图。在负极506上层叠间隔物507i,在间隔物507i上层叠预掺杂用正极503i,在正极503i上层叠间隔物507,在间隔物507上层叠正极503。这里,间隔物507i可以参照关于间隔物507的记载。另外,正极503i具有正极活性物质层502i及正极集电体501i。正极503i、正极活性物质层502i和正极集电体501i分别可以参照关于正极503、正极活性物质层502和正极集电体501的记载。另外,正极503和正极503i也可以使用相同的正极活性物质。

[0281] 接着,如图10A的立体图所示,使用被用作外包装体的片材509a夹住图9A和图9B所示的层叠体。

[0282] 接着,如图10B的俯视图所示,利用热等对片材509a的三条边进行密封来形成外包装体509,从而制作薄型蓄电池即蓄电池500。图11A显示了图10B中所示的蓄电池的点划线B1-B2方向上的剖面图。

[0283] 接着,使用制得的蓄电池500的负极506和正极503i进行预掺杂。预掺杂例如既可以只进行充电也可以进行充电和放电。

[0284] 在进行预掺杂之后,将外包装体509的一条边切断并拆开。然后,如图11B的剖面图所示,从拆开的外包装体509取出正极503i和间隔物507i。此时,也可以取出间隔物507而不取出间隔物507i。或者,也可以不取出间隔物507i而将其留在蓄电池500中。

[0285] 然后,如图11C的剖面图所示,对外包装体509的拆开的一条边进行密封。通过上述工序,能够进行预掺杂。

[0286] 这里,图9A至图11C中显示了相对的正极活性物质层和负极活性物质层为一组的情况的例子,但是,进行预掺杂时的正极活性物质层和负极活性物质层也可以不是一组。图12A至图12C显示了三组正极活性物质层和负极活性物质层相对的例子。在图12A中,正极503i配置在相对的正极503和负极506之间。首先,使用正极503i及负极506进行预掺杂。然后,如图12B所示,去除正极503i,从而实现了图12C所示的三组正极活性物质层和负极活性物质层相对的蓄电池。

[0287] 在上述结构中,蓄电池的外包装体509能够以最小曲率半径为例如3mm以上且30mm以下、优选3mm以上且10mm以下的条件变形。二次电池的外包装体即膜由一张或两张构成,在蓄电池具有层叠结构的情况下,弯曲了的电池的剖面结构成为被外包装体即膜的两条曲线挟持的结构。

[0288] 利用图13A至图13C对面的曲率半径进行说明。在图13A中,在切断曲面1700的平面1701上,使曲面1700中所包含的曲线1702的一部分近似圆弧,将该圆的半径作为曲率半径1703,将圆的中心作为曲率中心1704。图13B显示了曲面1700的俯视图。图13C显示了用平面1701切断曲面1700所得到的剖面图。当用平面截断曲面时,根据相对于曲面的平面角度或切断的位置,剖面上出现的曲线的曲率半径不同,但在本说明书等中,将最小的曲率半径作为面的曲率半径。

[0289] 在使由作为外包装体的两张膜夹着电极·电解液等1805而形成的二次电池弯曲的情况下,靠近二次电池的曲率中心1800一侧的膜1801的曲率半径1802比远离曲率中心1800一侧的膜1803的曲率半径1804小(图14A)。如果使二次电池弯曲并使剖面呈圆弧状,靠近曲率中心1800的膜的表面受到加压缩应力,而远离曲率中心1800的膜的表面受到拉伸应力(图14B)。如果在外包装体的表面形成由凹部或凸部构成的图案时,则即便像这样受到压缩应力或拉伸应力也能够将变形的影响抑制在允许范围内。因此,二次电池能够以靠近曲率中心一侧的外包装体的最小曲率半径为例如3mm以上且30mm以下、优选3mm以上且10mm以下的条件下变形。

[0290] 此外,二次电池的截面形状不局限于简单的圆弧状,也可以是一部分具有圆弧的形状,例如可以为图14C所示的形状、波状(图14D)、S形状等。当二次电池的曲面为具有多个曲率中心的形状时,二次电池能够在如下条件下变形:多个曲率中心的每一个的曲率半径中曲率半径最小的曲面中,两个外包装体中离曲率中心近的那个的外包装体的最小曲率半径为例如3mm以上且30mm以下,优选为3mm以上且10mm以下。

[0291] 接着,展示正极、负极和间隔物的层叠的各种例子。

[0292] 图17A显示了对六层正极111和六层负极115进行层叠的例子。正极111所具有的正极集电体121的单面上设置有正极活性物质层122。另外,负极115所具有的负极集电体125的单面上设置有负极活性物质层126。

[0293] 另外,在图17A所示的结构中,正极111和负极115以正极111的不具有正极活性物

质层122的面互相接触且负极115的不具有负极活性物质层126的面互相接触的方式层叠。通过按上述层叠顺序,可以实现金属之间(即,正极111的不具有正极活性物质层122的面之间及负极115的不具有负极活性物质层126的面之间)的接触面。能够金属之间的接触面相比于活性物质与间隔物的接触面具有更小的摩擦系数。

[0294] 因此,当使蓄电池500弯曲时,利用正极111的不具有正极活性物质层122的面的互相滑动、以及负极115的不具有负极活性物质层126的面的互相滑动,能够释放因弯曲的内径与外径之差所产生的应力。这里,弯曲的内径例如是指在使蓄电池500弯曲时,蓄电池500的外包装体509中位于弯曲部内侧的面所具有的曲率半径。因此,能够抑制蓄电池500的劣化。另外,能够实现可靠性高的蓄电池500。

[0295] 另外,图17B显示了与图17A不同的正极111与负极115的层叠的例子。在图17B所示的结构中,与图17A所示的结构的不同之处在于:在正极集电体121的两个面上设置了正极活性物质层122。通过如图17B所示那样将正极活性物质层122设置在正极集电体121的两个面上,能够增加蓄电池500的单位体积的容量。

[0296] 另外,图17C显示了与图17B不同的正极111与负极115的层叠的例子。在图17C所示的结构中,与图17B所示的结构的不同之处在于:在负极集电体125的两个面上设置有负极活性物质层126。通过如图17C所示那样在负极集电体125的两个面上设置负极活性物质层126,能够进一步增大蓄电池500的单位体积的容量。

[0297] 另外,在图17A至图17C所示的结构中采用了间隔物123以袋状包住正极111的结构,但是本发明不局限于此。这里,图18A显示了具有与图17A不同结构的间隔物123的例子。在图18A所示的结构中,与图17A所示的结构的不同之处在于:在正极活性物质层122与负极活性物质层126之间分别设置有一张薄片状的间隔物123。在图18A所示的结构中,层叠有六层正极111和六层负极115,并设置有六层间隔物123。

[0298] 另外,图18B显示了设置与图18A不同的间隔物123的例子。在图18B所示的结构中,与图18A所示的结构的不同之处在于:以将一张间隔物123夹在正极活性物质层122与负极活性物质层126之间的方式将间隔物123多次折叠。另外,也可以将图18B的结构看成是将图18A所示的结构各层的间隔物123延长并在层间连接的结构。在图18B所示的结构中,层叠六层正极111和六层负极115,需要至少将间隔物123折叠5次以上。另外,间隔物123不仅可以以夹在正极活性物质层122与负极活性物质层126之间的方式设置,还可以将间隔物123延长并将多个正极111与负极115捆在一起。

[0299] 此外,也可以如图19A至图19C所示的那样层叠正极、负极和间隔物。图19A是第一电极组装体130的剖面图,图19B是第二电极组装体131的剖面图。图19C是沿着图4的一条点划线A1-A2的剖面图。另外,在图19C中,为了清楚起见,摘选显示了第一电极组装体130、第二电极组装体131以及间隔物123。

[0300] 如图19C所示,蓄电池500具有多个第一电极组装体130和多个第二电极组装体131。

[0301] 如图19A所示,在第一电极组装体130中,按顺序层叠有在正极集电体121的两个面上具有正极活性物质层122的正极111a、间隔物123、在负极集电体125的两个面上具有负极活性物质层126的负极115a、间隔物123以及在正极集电体121的两个面上具有正极活性物质层122的正极111a。此外,如图19B所示,在第二电极组装体131中,按顺序层叠有在负极集

电体125的两个面上具有负极活性物质层126的负极115a、间隔物123、在正极集电体121的两个面上具有正极活性物质层122的正极111a、间隔物123以及在负极集电体125的两个面上具有负极活性物质层126的负极115a。

[0302] 再者,如图19C所示,多个第一电极组装体130和多个第二电极组装体131被卷绕的间隔物123覆盖。

[0303] [硬币型蓄电池]

[0304] 接着,作为蓄电装置的一个例子,参照图15A和图15B对硬币型蓄电池的一个例子进行说明。图15A是硬币型(单层扁平型)蓄电池的外观图,图15B是其剖面图。

[0305] 在硬币型蓄电池300中,兼用作正极端子的正极罐301和兼用作负极端子的负极罐302由使用聚丙烯等形成的垫片303绝缘密封。正极304由正极集电体305和以与之接触的方式设置的正极活性物质层306形成。

[0306] 另外,负极307由负极集电体308和以与之接触的方式设置的负极活性物质层309形成。

[0307] 正极304可以参照正极503的记载。正极活性物质层306可以参照正极活性物质层502。负极307可以参照负极506。负极活性物质层309可以参照负极活性物质层505的记载。间隔物310可以参照间隔物507的记载。电解液可以参照电解液508的记载。

[0308] 此外,用于硬币型蓄电池300的正极304和负极307分别只形成在活性物质层的单面上即可。

[0309] 作为正极罐301、负极罐302,可以使用对电解液具有耐腐蚀性的镍、铝、钛等金属、或者它们的合金或者它们与其他金属的合金(例如不锈钢等)。另外,为了防止因电解液所引起的腐蚀,优选被覆镍或铝等。正极罐301与正极304电连接,负极罐302与负极307电连接。

[0310] 将这些负极307、正极304和间隔物310浸渗在电解质中,如图15B所示,将正极罐301置于下方并按顺序层叠正极304、间隔物310、负极307、负极罐302,并且夹着垫片303压合正极罐301和负极罐302来制造硬币型蓄电池300。

[0311] [圆筒型蓄电池]

[0312] 接着,作为蓄电装置的一个例子展示圆筒型蓄电池。参照图16A和图16B对圆筒型蓄电池进行说明。如图16A所示,圆筒型蓄电池600在顶面具有正极盖(电池盖)601,并在侧面及底面具有电池罐(外装罐)602。上述正极盖601与电池罐(外装罐)602通过垫片(绝缘垫片)610绝缘。

[0313] 图16B是示意性地显示圆筒型蓄电池的剖面的图。在中空圆柱状电池罐602的内侧设置有电池元件,在该电池元件中,带状的正极604和带状的负极606夹着间隔物605被卷绕。虽然未图示,但是电池元件以中心销为中心被卷绕。电池罐602的一端关闭且另一端开着。作为电池罐602可以使用对电解液具有耐腐蚀性的镍、铝、钛等金属、或者这些金属的合金或者它们与其他金属的合金(例如不锈钢等)。另外,为了防止电解液所引起的腐蚀,优选被覆镍或铝等。在电池罐602的内侧,正极、负极和间隔物被卷绕的电池元件被对置的一对绝缘板608和绝缘板609夹着。另外,在设置有电池元件的电池罐602的内部中注入有非水电解液(未图示)。作为非水电解液,可以使用与硬币型蓄电池相同的电解液。

[0314] 正极604可以参照正极503。负极606可以参照负极506。另外,正极604及负极606例

如可以参照实施方式1所示的电极制作方法来制作。因为用于圆筒型蓄电池的正极和负极被卷绕,优选在集电体的两个表面上形成活性物质。正极604与正极端子(正极集电导线)603连接,而负极606与负极端子(负极集电导线)607连接。正极端子603和负极端子607都可以使用铝等金属材料。将正极端子603电阻焊接到安全阀机构612,而将负极端子607电阻焊接到电池罐602底。安全阀机构612与正极盖601通过PTC(Positive Temperature Coefficient:正温度系数)元件611电连接。当电池的内压的上升超过指定的阈值时,安全阀机构612切断正极盖601与正极604的电连接。另外,PTC元件611是在温度上升时其电阻增大的热敏电阻元件,并通过电阻的增大来限制电流量以防止异常发热。作为PTC元件,可以使用钛酸钡(BaTiO_3)类半导体陶瓷等。

[0315] 在如图16A和图16B所示的圆筒型蓄电池那样对电池进行卷绕之际,卷绕时会对电极施加大应力。另外,在电极的卷绕体被收纳于外壳的情况下,一直会对电极施加向卷绕轴的外侧的应力。如此,即使较大的应力施加到电极,也能够防止活性物质的劈开。

[0316] 此外,在本实施方式中,虽然作为蓄电池展示了硬币型、圆筒型和薄型蓄电池,但是可以使用密封型蓄电池、方型蓄电池等各种形状的蓄电池。此外,也可以采用层叠有多个正极、负极、间隔物的结构以及卷绕有正极、负极、间隔物的结构。例如,在图20A至图24B中展示了其他蓄电池的例子。

[0317] 薄型蓄电池的结构例子

[0318] 在图20A至图21C中展示了薄型蓄电池的结构例子。图20A所示的卷绕体993具有负极994、正极995及间隔物996。

[0319] 卷绕体993是负极994和正极995夹着间隔物996进行重合层叠来形成层叠片,并且将该层叠片卷绕而形成的。通过使用方型密封容器等覆盖该卷绕体993,制造方型二次电池。

[0320] 另外,由负极994、正极995和间隔物996构成的层叠的层叠个数可以根据所需的容量和元件体积适当地设计。负极994通过导线电极997和导线电极998中的一个与负极集电体(未图示)连接,正极995通过导线电极997和导线电极998中的另一个与正极集电体(未图示)连接。

[0321] 在图20B和图20C所示的蓄电池990中,在通过热压合等贴合将成为外包装体的膜981和具有凹部的膜982而形成的空间中收纳上述卷绕体993。卷绕体993具有导线电极997和导线电极998,并在膜981与具有凹部的膜982所形成的空间中浸渗在电解液中。

[0322] 膜981和具有凹部的膜982可以由例如铝等金属材料或树脂材料构成。当作为膜981及具有凹部的膜982的材料使用树脂材料时,能够在受到来自外部的力时使膜981和具有凹部的膜982变形,而能够制造具有柔性的蓄电池。

[0323] 此外,图20B和图20C中展示了使用两张膜的例子,但是也可以通过对一张膜进行弯折以形成空间,并且在该空间中收纳上述卷绕体993。

[0324] 另外,通过使用树脂材料等构成蓄电装置的外包装体或密封容器,能够制造具有柔性的蓄电装置。但是,当使用树脂材料构成外包装体或密封容器时,使用导电材料构成连接到外部的部分。

[0325] 例如,图21A至图21C显示了具有柔性的薄型蓄电池的其他的例子。图21A的卷绕体993与图20A所示的卷绕体相同,因此省略详细的说明。

[0326] 在图21B和图21C所示的蓄电池990中,在外包装体991的内部收纳上述卷绕体993。卷绕体993具有导线电极997和导线电极998,并在外包装体991、外包装体992中浸渗在电解液中。外包装体991、外包装体992例如可以使用铝等金属材料或树脂材料。当作为外包装体991、外包装体992的材料使用树脂材料时,能够在受到来自外部的力时使外包装体991、992变形,能够制造具有柔性的薄型蓄电池。

[0327] 通过将包含根据本发明的一种形态的活性物质的电极用于具有柔性的薄型蓄电池,即使由于反复弯折薄型蓄电池导致对电极施加应力,也能够防止活性物质的劈开。

[0328] 籍此,通过将劈开面的至少一部分被石墨烯覆盖的活性物质用于电极,可以抑制电池的电压的下降或放电容量的下降。籍此,可以提高随着充放电的电池的循环特性。

[0329] [蓄电系统的结构例子]

[0330] 此外,使用图22A至图24B对蓄电系统的结构例子进行说明。这里,蓄电系统是指例如安装有蓄电装置的设备。

[0331] 图22A和图22B是显示蓄电系统的外观图的图。蓄电系统具有电路基板900和蓄电池913。在蓄电池913上贴合有标签910。并且,如图22B所示,蓄电系统包括端子951和端子952、天线914和天线915。

[0332] 电路基板900具有端子911和电路912。端子911与端子951、端子952、天线914、天线915和电路912连接。另外,也可以设置多个端子911,将多个端子911分别用作控制信号输入端子、电源端子等。

[0333] 电路912也可以设置在电路基板900的背面。另外,天线914和天线915的形状不局限于线圈状,例如也可以为线状、板状。另外,还可以使用平面天线、口径天线、行波天线、EH天线、磁场天线或介质天线等天线。或者,天线914或天线915也可以为平板状的导体。该平板状的导体也可以用作电场耦合用的导体之一。换言之,也可以将天线914或天线915用作电容器所具有的两个导体中之一。籍此,不但利用电磁、磁场,而且还可以利用电场交换电力。

[0334] 天线914的线宽度优选大于天线915的线宽度。籍此,可以增大天线914所受的电力量。

[0335] 蓄电系统在天线914以及天线915与蓄电池913之间具有层916。层916例如具有遮蔽来自蓄电池913的电磁场的功能。作为层916,例如可以使用磁性体。

[0336] 蓄电系统的结构不局限于图22A和图22B所示的结构。

[0337] 例如,如图23A1及图23A2所示,也可以在图22A和图22B所示的蓄电池913中对置的一对表面上分别设置天线。图23A1是显示从上述一对表面中的一个表面一侧方向所观察到的外观图,图23A2是显示上述一对表面中的另一个表面一侧方向所观察到的外观图。另外,与图22A和图22B所示的蓄电系统相同的部分可以适当地援用图22A和图22B所示的蓄电系统的说明。

[0338] 如图23A1所示,在蓄电池913的一对表面中的一个表面上夹着层916设置有天线914,如图23A2所示,在蓄电池913的一对表面中的另一个表面上夹着层917设置有天线915。层917例如具有遮蔽来自蓄电池913的电磁场的功能。作为层917,例如可以使用磁性体。

[0339] 通过采用上述结构,可以增大天线914和天线915双方的尺寸。

[0340] 或者,如图23B1及图23B2所示,也可以在图22A和图22B所示的蓄电池913中的对置

的一对表面上分别设置不同的天线。图23B1是显示从上述一对表面中的一侧方向观察的外观图,图23B2是显示从上述一对表面中的另一侧方面观察的外观图。另外,与图22A和图22B所示的蓄电系统相同的部分可以适当地援用图22A和图22B所示的蓄电系统的说明。

[0341] 如图23B1所示,在蓄电池913的一对表面中的一个表面上夹着层916设置有天线914和天线915,如图23B2所示,在蓄电池913的一对表面中的另一个表面上夹着层917设置有天线918。天线918例如具有与外部设备进行数据通信的功能。作为天线918,例如可以使用具有能够应用于天线914和天线915的形状的天线。作为利用天线918的蓄电系统与其他设备之间的通信方法,可以适用NFC等能够在蓄电系统与其他设备之间使用的响应方式等。

[0342] 或者,如图24A所示,也可以在图22A和图22B所示的蓄电池913上设置显示装置920。显示装置920通过端子919与端子911电连接。另外,也可以在设置有显示装置920的部分不贴合有标签910。此外,与图22A和图22B所示的蓄电系统相同的部分可以适当地援用图22A和图22B所示的蓄电系统的说明。

[0343] 在显示装置920上,例如可以显示显示是否正在进行充电的图像、显示蓄电量的图像等。作为显示装置920,例如可以使用电子纸、液晶显示装置、电致发光(也称为EL)显示装置等。例如,通过使用电子纸可以降低显示装置920的耗电量。

[0344] 或者,如图24B所示,还可以在图22A和图22B所示的蓄电池913中设置传感器921。传感器921通过端子922与端子911电连接。此外,与图22A和图22B所示的蓄电系统相同的部分可以适当地援用图22A和图22B所示的蓄电系统的说明。

[0345] 传感器921例如可以使用具有测量以下参数的功能的装置:力、位移、位置、速度、加速度、角速度、转动数、距离、光、液、磁、温度、化学物质、声音、时间、硬度、电场、电流、电压、电力、辐射线、流量、湿度、斜率、振动、气味或红外线。通过设置传感器921,例如能够检测出显示设置有蓄电系统的环境的数据(温度等),而将其储存在电路912内的存储器中。

[0346] 对本实施方式所示的蓄电池或蓄电系统使用本发明的一种形态的电极。因此,能够增加蓄电池或蓄电系统的容量。另外,能够提高能量密度。另外,能够提高可靠性。另外,能够延长使用寿命。

[0347] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0348] (实施方式3)

[0349] 在本实施方式中,对将具有柔性的蓄电装置安装在电子设备中的例子进行说明。

[0350] 图25A至图25G显示了将实施方式2所示的具有柔性的蓄电装置安装在电子设备中的例子。作为适用具有弹性形状的蓄电装置的电子设备,例如可以举出电视装置(也称为电视或电视信号接收机)、用于计算机等的显示器、数码相机、数码摄像机、数码相框、手机(也称为移动电话、移动电话装置)、便携式游戏机、便携式信息终端、声音再现装置、弹珠机等大型游戏机等。

[0351] 此外,也可以将具有柔性形状的蓄电装置沿着在房屋及高楼的内壁或外壁、汽车的内部装修或外部装修的曲面组装。

[0352] 图25A显示了手机的一个例子。手机7400除了组装在外壳7401中的显示部7402之外还具备操作按钮7403、外部连接端口7404、扬声器7405、麦克风7406等。另外,手机7400具有蓄电装置7407。

[0353] 图25B显示了使手机7400弯曲的状态。在利用外部的力量使手机7400变形而使其

整体弯曲时,设置在其内部的蓄电装置7407也被弯曲。另外,图25C显示了此时被弯曲的蓄电装置7407的状态。蓄电装置7407是薄型蓄电池。蓄电装置7407在弯曲状态下被固定。蓄电装置7407具有与集电体7409电连接的导线电极7408。例如,集电体7409是铜箔,使其一部分与镓合金化,提高同与集电体7409接触的活性物质层的密接性,使得蓄电装置7407在被弯曲的状态下的可靠性得到提高。

[0354] 图25D显示了手镯型显示装置的一个例子。便携式显示装置7100具备外壳7101、显示部7102、操作按钮7103和蓄电装置7104。另外,图25E显示了被弯曲的蓄电装置7104的状态。当将蓄电装置7104以弯曲的状态戴上使用者的胳膊时,蓄电装置7104的外壳变形,使得蓄电装置7104的一部分或全部的曲率发生变化。此外,以与曲线上任一点的弯曲程度相对应的圆的半径的值来表示曲率半径,并且将曲率半径的倒数称为曲率。具体而言,外壳或蓄电装置7104的主表面的一部分或全部在曲率半径在40mm以上且150mm以下的范围内变形。只要蓄电装置7104的主表面中的曲率半径在40mm以上且150mm以下的范围内,就可以保持高可靠性。

[0355] 图25F是手表型便携式信息终端的一个例子。便携式信息终端7200包括外壳7201、显示部7202、表带7203、带扣7204、操作按钮7205、输入输出端子7206等。

[0356] 便携式信息终端7200可以执行移动电话、电子邮件、文章的阅读及编写、音乐播放、网络通信、电脑游戏等各种应用程序。

[0357] 显示部7202被涉及成其显示面弯曲,且能够沿着弯曲的显示面进行显示。另外,显示部7202具备触摸传感器,可以用手指或触屏笔等触摸屏幕来进行操作。例如,通过触摸显示于显示部7202的图标7207,能够启动应用程序。

[0358] 操作按钮7205除了设定时间之外,还可以具有电源开关、无线通信的开关、静音模式的实行和取消、省电模式的实行和取消等各种功能。例如,通过利用组装在便携式信息终端7200中的操作系统,能够自由地设定操作按钮7205的功能。

[0359] 另外,便携式信息终端7200能够执行通信标准化的近距离无线通信。例如,通过与可无线通信的耳麦通信,能够进行免提通话。

[0360] 另外,便携式信息终端7200具备输入输出端子7206,可以通过连接器直接与其他信息终端交换数据。另外,还可以通过输入输出端子7206进行充电。另外,充电工作也可以利用无线供电进行,而不通过输入输出端子7206。

[0361] 便携式信息终端7200的显示部7202具有具备本发明的一种形态的电极的蓄电装置。例如,可以将弯曲状态的图25E所示的蓄电装置7104组装在外壳7201的内部,或者,将能够弯曲的蓄电装置7104组装在表带7203的内部。

[0362] 便携式信息终端7200优选具有传感器。作为传感器例如优选搭载指纹传感器、脉搏传感器、体温传感器等人体传感器、触摸传感器、压力传感器、加速度传感器等。

[0363] 图25G显示了袖章型显示装置的一个例子。显示装置7300具备显示部7304,并且具有本发明的一种形态的蓄电装置。另外,显示装置7300也可以在显示部7304具备触摸传感器,并使其发挥作为便携式信息终端的功能。

[0364] 显示部7304的显示面弯曲,能够沿着弯曲的显示面进行显示。另外,显示装置7300能够利用通信标准化的近距离无线通信等改变显示情况。

[0365] 另外,显示装置7300具备输入输出端子,能够通过连接器直接与其他信息终端交

换数据。另外,还可以通过输入输出端子进行充电。另外,充电工作也可以利用无线供电进行,而通过用输入输出端子。

[0366] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0367] (实施方式4)

[0368] 在本实施方式中,展示了能够搭载蓄电装置的电子设备的一个例子。

[0369] 图26A和图26B显示了能够进行对折的平板型终端的一个例子。图26A和图26B所示的平板型终端9600具有外壳9630a、外壳9630b、连接外壳9630a和外壳9630b的可动部9640、具有显示部9631a及显示部9631b的显示部9631、显示模式切换开关9626、电源开关9627、省电模式切换开关9625、扣件9629以及操作开关9628。图26A显示了打开平板型终端9600的状态,图26B显示了合上平板型终端9600的状态。

[0370] 平板型终端9600在外壳9630a及外壳9630b的内部具备蓄电体9635。蓄电体9635穿过可动部9640被设计成横跨外壳9630a和外壳9630b。

[0371] 在显示部9631a中,可以将其一部分用作触摸屏的区域9632a,并且可以通过触摸所显示的操作键9638来输入数据。此外,作为一个例子,显示部9631a的一半只具有显示的功能,而另一半具有触摸屏的功能,但是不局限于该结构。可以采用显示部9631a的整个区域具有触摸屏的功能的结构。例如,可以使显示部9631a的整个面显示键盘按钮来将其用作触摸屏,并且将显示部9631b用于显示画面。

[0372] 此外,在显示部9631b中,也可以与显示部9631a同样地将显示部9631b的一部分用作触摸屏的区域9632b。此外,通过使用手指或触屏笔等接触触摸屏上的键盘显示切换按钮9639的位置上,可以在显示部9631b上显示键盘按钮。

[0373] 此外,也可以对触摸屏的区域9632a和触摸屏的区域9632b同时进行触摸输入。

[0374] 另外,显示模式切换开关9626能够切换竖屏显示或横屏显示等显示的方向并选择黑白显示或彩色显示等的切换。根据通过平板型终端9600所内置的光传感器所检测的使用时的外光的光量,省电模式切换开关9625可以使显示的亮度设定为最适合的亮度。平板型终端除了光传感器以外还可以内置陀螺仪和加速度传感器等检测倾斜度的传感器等的其他检测装置。

[0375] 此外,图26A显示了显示部9631b的显示面积与显示部9631a的显示面积相同的例子,但是不局限于此,既可以使一个显示部的尺寸和另一个显示部的尺寸不同,也可以使它们的显示质量有差异。例如其中的一个可以比另一个进行更高精细的显示。

[0376] 图26B是合上的状态,并且平板型终端具有包含外壳9630、太阳能电池9633、DCDC转换器9636的充放电控制电路9634。作为蓄电体9635使用本发明的一种形态的蓄电体。

[0377] 此外,平板型终端9600能够进行对折,因此不使用时可以以重叠的方式折叠外壳9630a及外壳9630b。通过折叠,可以保护显示部9631a和显示部9631b,而可以提高平板型终端9600的耐久性。另外,使用本发明的一种形态的蓄电体的蓄电体9635具有柔性,即使被反复弯曲,充放电容量也不容易下降。因此能够提供一种可靠性高的平板型终端。

[0378] 此外,图26A和图26B所示的平板型终端还可以具有如下功能:显示各种各样的信息(静态图像、动态图像、文字图像等);将日历、日期或时间等显示在显示部上;对显示在显示部上的信息进行触摸输入操作或编辑的触摸输入;通过各种各样的软件(程序)控制处理等。

[0379] 通过利用安装在平板型终端的表面的太阳能电池9633,能够将电力供应到触摸屏、显示部或图像信号处理部等。此外,太阳能电池9633可以设置在外壳9630的单面或双面上,并且能够高效地对蓄电体9635进行充电。另外,如果将锂离子电池用作蓄电体9635,则有可以实现小型化等优点。

[0380] 另外,参照图26C所示的方框图而对图26B所示的充放电控制电路9634的结构和运行进行说明。图26C显示了太阳能电池9633、蓄电体9635、DCDC转换器9636、转换器9637、开关SW1至开关SW3以及显示部9631,蓄电体9635、DCDC转换器9636、转换器9637、开关SW1至开关SW3对应图26B所示的充放电控制电路9634。

[0381] 首先,对在利用外光使太阳能电池9633发电时的运行的例子进行说明。使用DCDC转换器9636对太阳能电池所产生的电力进行升压或降压以使它成为用来对蓄电体9635进行充电的电压。然后,当利用来自太阳能电池9633的电力使显示部9631运行时,使开关SW1开启,并且,利用转换器9637将其升压或降压到显示部9631所需要的电压。另外,在不在显示部9631进行显示的情况下,关闭SW1,并使SW2开启以形成对蓄电体9635进行充电的结构即可。

[0382] 此外,作为发电单元的一个例子展示了太阳能电池9633,但是不局限于此,也可以使用压电元件(piezoelectric element)或热电转换元件(珀耳帖元件(Peltier element))等其他发电单元进行蓄电体9635的充电。例如,也可以使用能够以无线(不接触)的方式收发电力来进行充电的无线电力传输模块或组合其他充电单元来进行充电。

[0383] 图27显示了其他电子设备的例子。在图27中,显示装置8000是使用本发明的一种形态的蓄电装置8004的电子设备的一个例子。具体而言,显示装置8000相当于电视播放接收用的显示装置,具有外壳8001、显示部8002、扬声器部8003、蓄电装置8004等。根据本发明的一种形态的蓄电装置8004设置在外壳8001的内部。显示装置8000既可以接收来自商业电源的电力供应,也可以使用蓄积在蓄电装置8004中的电力。因此,即使当由于停电等不能接收来自商业电源的电力供应时,通过将本发明的一种形态的蓄电装置8004用作不间断电源,也能够使用显示装置8000。

[0384] 作为显示部8002,可以使用液晶显示装置、在每个像素中具备有机EL元件等发光元件的发光装置、电泳显示装置、DMD(数字微镜装置:Digital Micromirror Device)、PDP(等离子体显示面板:Plasma Display Panel)、FED(场致发射显示器:Field Emission Display)等半导体显示装置。

[0385] 另外,除了电视播放接收用的显示装置之外,显示装置还包括个人计算机用显示装置、广告显示用显示装置等所有显示信息用的显示装置。

[0386] 在图27中,安镶型照明装置8100是使用本发明的一种形态的蓄电装置8103的电子设备的一个例子。具体而言,照明装置8100具有外壳8101、光源8102、蓄电装置8103等。虽然在图27中例示了蓄电装置8103设置在安镶有外壳8101及光源8102的天花板8104的内部的情况,但是蓄电装置8103也可以设置在外壳8101的内部。照明装置8100既可以接收来自商业电源的电力供应,也可以使用蓄积在蓄电装置8103中的电力。因此,即使当由于停电等不能接收来自商业电源的电力供应时,通过将本发明的一种形态的蓄电装置8103用作不间断电源,也能够使用照明装置8100。

[0387] 另外,虽然在图27中例示了设置在天花板8104的安镶型照明装置8100,但是本发

明的一种形态的蓄电装置可以用于设置在天花板8104以外的例如侧壁8105、地板8106或窗户8107等的安镶型照明装置,也可以用于台式照明装置等。

[0388] 另外,作为光源8102,可以使用利用电力人工性地得到光的人工光源。具体而言,可以举出白炽灯泡、荧光灯等放电灯以及LED或有机EL元件等发光元件作为上述人工光源的一个例子。

[0389] 在图27中,具有室内机8200和室外机8204的空调器是使用本发明的一种形态的蓄电装置8203的电子设备的例子。具体而言,室内机8200具有外壳8201、送风口8202及蓄电装置8203等。虽然在图27中例示了蓄电装置8203设置在室内机8200中的情况,但是蓄电装置8203也可以设置在室外机8204中。或者,也可以在室内机8200和室外机8204中都设置有蓄电装置8203。空调器可以接收来自商业电源的电力供应,也可以使用蓄积在蓄电装置8203中的电力。尤其是,当在室内机8200和室外机8204中都设置有蓄电装置8203时,即使当由于停电等不能接收来自商业电源的电力供应时,通过将本发明的一种形态的蓄电装置8203用作不间断电源,也能够使用空调器。

[0390] 另外,虽然在图27中例示了由室内机和室外机构成的分体式空调器,但是也可以将本发明的一种形态的蓄电装置用于在一个外壳中具有室内机的功能和室外机的功能的一体式空调器。

[0391] 在图27中,电冷藏冷冻箱8300是使用本发明的一种形态的蓄电装置8304的电子设备的例子。具体而言,电冷藏冷冻箱8300具有外壳8301、冷藏室门8302、冷冻室门8303及蓄电装置8304等。在图27中,蓄电装置8304设置在外壳8301的内部。电冷藏冷冻箱8300可以接收来自商业电源的电力供应,也可以使用蓄积在蓄电装置8304中的电力。因此,即使当由于停电等不能接收来自商业电源的电力供应时,通过将本发明的一种形态的蓄电装置8304用作不间断电源,也能够使用电冷藏冷冻箱8300。

[0392] 另外,在上述电子设备中,微波炉等高频加热装置和电饭煲等电子设备在短时间内需要高功率。因此,通过将本发明的一种形态的蓄电装置用作用来辅助不能充分供应的电力的商业电源的辅助电源,在使用电子设备时可以防止商业电源的总开关跳闸。

[0393] 另外,在不使用电子设备的时间段,尤其是在商业电源的供应源能够供应的电力总量中的实际使用的电力量的比率(称为电力使用率)低的时间段中,将电力蓄积在蓄电装置中,由此可以抑制在上述时间段以外的时间段中电力使用率增高。例如,在电冷藏冷冻箱8300的场合下,在气温低且不进行冷藏室门8302或冷冻室门8303的开关的夜间,将电力蓄积在蓄电装置8304中。然后,在气温高且进行冷藏室门8302或冷冻室门8303的开关的白天,将蓄电装置8304用作辅助电源,由此可以抑制白天的电力使用率。

[0394] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0395] (实施方式5)

[0396] 在本实施方式中,展示了将蓄电装置安装在车辆中的例子。

[0397] 当将蓄电装置安装在车辆中时,能够实现混合动力汽车(HEV)、电动汽车(EV)或插电式混合动力汽车(PHEV)等新一代清洁能源汽车。

[0398] 在图28A和图28B中,例示了使用本发明的一种形态的车辆。图28A所示的汽车8400是使用作为用来行驶的动力源的电发动机的电动汽车。或者是能够适当地使用作为用来行驶的动力源的电发动机和引擎的混合动力汽车。通过使用本发明的一种形态,可以实现续

航距离长的车辆。另外,汽车8400具备蓄电装置。蓄电装置不但驱动电发动机8406,而且还可以将电力供应到车头灯8401或室内灯(未图示)等发光装置。

[0399] 另外,蓄电装置可以向汽车8400所具有的速度表、转速计等显示装置供给电力。此外,蓄电装置可以向汽车8400所具有的导航系统等半导体装置供应电力。

[0400] 在图28B所示的汽车8500中,汽车8500所具有的蓄电装置可以通过利用插电方式或非接触供电方式等从外部的充电设备接收电力,来对进行充电。图28B显示了从地上设置型的充电装置8021通过电缆8022对安装在汽车8500中的蓄电装置8024进行充电的情况。当进行充电时,作为充电方法或连接器的规格等,根据CHAdemo(注册的商标)或联合充电系统“Combined Charging System”等的规定的方式适当进行即可。作为充电装置8021,也可以使用设置在商业设施的充电站或家庭的电源。例如,通过利用插电技术从外部供应电力,可以对安装在汽车8500中的蓄电装置8024进行充电。可以通过ACDC转换器等转换装置将交流电力转换成直流电力来进行充电。

[0401] 另外,虽然未图示,但是也可以将受电装置安装在车辆中并从地上的送电装置非接触地供应电力来进行充电。当利用这种非接触供电方式时,通过在道路或外壁中组装送电装置,不限于停车中,在行驶中也可以进行充电。此外,也可以利用该非接触供电方式,在车辆之间进行电力的发送及接收。再者,还可以在车辆的外部设置太阳能电池,在停车时或行驶时进行蓄电装置的充电。可以利用电磁感应方式或磁场共振方式实现这样的非接触供电。

[0402] 根据本发明的一种形态,能够使蓄电装置的循环特性变得良好、提高可靠性。此外,根据本发明的一种形态,可以提高蓄电装置的特性,从而可以使蓄电装置本身小型轻量化。另外,如果可以使蓄电装置本身小型轻量化,则有助于实现车辆的轻量化,从而可以延长续航里程。另外,可以将安装在车辆中的蓄电装置用作车辆之外的电力供应源。此时,可以避免在电力需求高峰时使用商业电源。

[0403] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0404] (实施方式6)

[0405] 参照图29至图35对可以与包含在上述实施方式中说明的材料的电池单元组合而使用的电池管理单元(Battery Management Unit:BMU)和适合于构成该电池管理单元的电路的晶体管进行说明。在本实施方式中,特别说明了具有串联连接的电池单元的蓄电装置的电池管理单元。

[0406] 如果对串联连接的多个电池单元反复进行充放电,则电池单元之间的充放电特性变得不均匀,各电池单元的容量(输出电压)出现差异。串联连接的多个电池单元整体的放电时的容量取决于容量小的电池单元。如果各电池单元的容量不均匀,则放电时的整体容量变小。当以容量小的电池单元为基准进行充电时,有充电不足之虞。当以容量大的电池单元为基准进行充电时,有过充电之虞。

[0407] 因此,具有串联连接的电池单元的蓄电装置的电池管理单元具有抑制成为充电不足或过充电的原因的电池单元之间的容量不均匀的功能。作为用来对电池单元之间的容量不均匀进行统一的电路结构,有电阻方式、电容器方式或电感器方式等,这里,例举可以利用关态电流(off-state current)小的晶体管来抑制容量不均匀的电路结构来作为一个例子进行说明。

[0408] 作为关态电流小的晶体管,优选为在沟槽形成区域中含有氧化物半导体的晶体管(OS晶体管)。通过将关态电流小的OS晶体管应用于蓄电装置的电池管理单元的电路结构,能够减少从电池泄漏的电荷量,以抑制随时间经过的容量下降。

[0409] 作为用于沟槽形成区域的氧化物半导体,使用In-M-Zn氧化物(M是Ga、Sn、Y、Zr、La、Ce或Nd)。在用来形成氧化物半导体膜的靶材中,假设金属元素的原子个数比为In:M:Zn= $x_1:y_1:z_1$, x_1/y_1 优选为1/3以上且6以下,进一步优选为1以上且6以下, z_1/y_1 优选为1/3以上且6以下,进一步优选为1以上且6以下。此外,通过使 z_1/y_1 为1以上且6以下,使得作为氧化物半导体膜的CAAC-OS膜变得容易形成。

[0410] 这里,对CAAC-OS膜进行说明。

[0411] CAAC-OS膜是包含呈c轴取向的多个结晶部的氧化物半导体膜之一。

[0412] 根据利用透射型电子显微镜(TEM:Transmission Electron Microscope)观察CAAC-OS膜的亮视场像及衍射图案的复合分析图像(也称为高分辨率TEM图像),可以观察到多个结晶部。另一方面,在高分辨率TEM图像中观察不到结晶部与结晶部之间的边界,即晶界(grain boundary)。因此,在CAAC-OS膜中,不容易发生由晶界引起的电子迁移率的降低。

[0413] 如果从大致平行于样品面的方向对CAAC-OS膜的剖面的高分辨率TEM图像进行观察,则能够确认在结晶部中金属原子以层状排列。金属原子的各层具有反映形成CAAC-OS膜的膜的面(也称为被形成面)或顶面的凸凹的形状,并以平行于CAAC-OS膜的被形成面或顶面的方式排列。

[0414] 另一方面,如果从大致垂直于样品面的方向对CAAC-OS膜的平面的高分辨率TEM图像进行观察,则能够确认在结晶部中,金属原子以三角形状或六角形状排列。但是,在不同的结晶部之间未发现金属原子的排列具有规律性。

[0415] 使用X射线衍射(XRD:X-Ray Diffraction)装置对CAAC-OS膜进行结构分析。例如,当利用out-of-plane法分析具有InGaZnO₄结晶的CAAC-OS膜时,有时会在衍射角(2 θ)为31°附近出现峰值。由于该峰值属于InGaZnO₄结晶的(009)面,由此能够确认CAAC-OS膜中的结晶具有c轴取向性,并且c轴朝向大致垂直于CAAC-OS膜的被形成面或顶面的方向。

[0416] 此外,当利用out-of-plane法分析具有InGaZnO₄结晶的CAAC-OS膜时,除了在2 θ 为31°附近的峰值之外,有时还在2 θ 为36°附近观察到峰值。2 θ 为36°附近的峰值意味着CAAC-OS膜的一部分中含有不呈c轴取向的结晶。优选的是,在CAAC-OS膜中在2 θ 为31°附近时出现峰值而在2 θ 为36°附近时不出现峰值。

[0417] CAAC-OS膜是杂质浓度低的氧化物半导体膜。杂质是指氢、碳、硅、过渡金属元素等氧化物半导体膜的主要成分以外的元素。尤其是,硅等元素因为其与氧的结合力比构成氧化物半导体膜的金属元素与氧的结合力更强而成为因从氧化物半导体膜夺取氧而打乱氧化物半导体膜的原子排列使得结晶性降低的主要因素。另外,铁或镍等重金属、氩、二氧化碳等因为其原子半径(或者分子半径)大,如果它们被包含在氧化物半导体膜内部,则会成为打乱氧化物半导体膜的原子排列使得结晶性降低的主要因素。此外,氧化物半导体膜中所包含的杂质有时成为载流子陷阱或载流子发生源。

[0418] 另外,CAAC-OS膜是缺陷态密度低的氧化物半导体膜。例如,氧化物半导体膜中的氧缺陷有时成为载流子陷阱或者通过俘获氢而成为载流子发生源。

[0419] 将杂质浓度低且缺陷态密度低(氧缺陷少)的状态称为高纯度本征或实质上高纯

度本征。高纯度本征或实质上高纯度本征的氧化物半导体膜由于载流子发生源少,因此能够降低的载流子密度。因此,使用该氧化物半导体膜的晶体管很少具有负阈值电压的电特性(也称为常导通特性)。另外,高纯度本征或实质上高纯度本征的氧化物半导体膜中的载流子陷阱少。因此,使用该氧化物半导体膜的晶体管的电特性变动小,从而成为可靠性高的晶体管。另外,被氧化物半导体膜的载流子陷阱俘获的电荷到被释放需要长时间,有时像固定电荷那样运动。因此,使用杂质浓度高且缺陷态密度高的氧化物半导体膜的晶体管的电特性有时不稳定。

[0420] 另外,使用CAAC-OS膜的晶体管因可见光或紫外光的照射而引起的电特性的变动小。

[0421] 另外,因为OS晶体管与沟槽形成区域中含有硅的晶体管(Si晶体管)相比带隙大,所以不容易在被施加高电压时发生绝缘击穿。在串联连接电池单元的情况下会产生数百伏的电压,但能够在蓄电装置中在适用于这种电池单元的电池管理单元的电路结构中适用上述OS晶体管来进行构成。

[0422] 图29显示了蓄电装置的方框图的一个例子。图29所示的蓄电装置BT00具有:端子对BT01、端子对BT02、切换控制电路BT03、切换电路BT04、切换电路BT05、变压控制电路BT06、变压电路BT07、以及包括串联连接的多个电池单元BT09的电池部BT08。

[0423] 另外,在图29所示的蓄电装置BT00中,可以将由端子对BT01、端子对BT02、切换控制电路BT03、切换电路BT04、切换电路BT05、变压控制电路BT06以及变压电路BT07构成的部分称为电池管理单元。

[0424] 切换控制电路BT03控制切换电路BT04及切换电路BT05的运行。具体而言,切换控制电路BT03根据每个电池单元BT09的测量电压决定要放电的电池单元(放电电池单元群)和要充电的电池单元(充电电池单元群)。

[0425] 再者,切换控制电路BT03根据上述所决定的放电电池单元群和充电电池单元群输出控制信号S1及控制信号S2。将控制信号S1输出到切换电路BT04。控制信号S1是使端子对BT01与放电电池单元群连接的对切换电路BT04进行控制的信号。另外,将控制信号S2输出到切换电路BT05。控制信号S2是使接端子对BT02与充电电池单元群连接的对切换电路BT05进行控制的信号。

[0426] 另外,切换控制电路BT03基于切换电路BT04、切换电路BT05以及变压电路BT07的结构产生控制信号S1和控制信号S2,以使相同极性的端子在端子对BT01与放电电池单元组之间、或者在端子对BT02与充电电池单元组之间互相连接。

[0427] 对切换控制电路BT03的运行进行详细描述。

[0428] 首先,切换控制电路BT03测量多个电池单元BT09的每一个的电压。然后,切换控制电路BT03例如将电压为规定阈值以上的电池单元BT09判断为高电压的电池单元(高电压单元),并将电压低于规定阈值的电池单元BT09判断为低电压的电池单元(低电压单元)。

[0429] 另外,可以使用各种方法判断高电压单元及低电压单元。例如,切换控制电路BT03也可以以多个电池单元BT09中的电压最高的电池单元BT09或电压最低的电池单元BT09为基准判断各电池单元BT09是高电压单元还是低电压单元。在此情况下,切换控制电路BT03相当于是判定各电池单元BT09的电压相对于基准电压是否为规定比例以上,从而能够判断各电池单元BT09是高电压单元还是低电压单元。然后,切换控制电路BT03根据上述判断

结果决定放电电池单元群和充电电池单元群。

[0430] 另外,在多个电池单元BT09中,高电压单元和低电压单元有可能在各种状态下混合存在。例如,在高电压单元和低电压单元混合存在中,切换控制电路BT03将具有最多连续串联连接的高电压单元的部分判断为放电电池单元群,将具有最多连续串联连接的低电压单元的部分判断为充电电池单元群。另外,切换控制电路BT03也可以将接近过充电或过放电的电池单元BT09优先地作为放电电池单元群或充电电池单元群选出。

[0431] 这里,参照图30A至图30C对本实施方式中的切换控制电路BT03的运行例子进行说明。图30A至图30C是用来说明切换控制电路BT03的运行例子的图。为了方便说明,在图30A至图30C中,以四个电池单元BT09串联连接的情况为例子进行说明。

[0432] 首先,在图30A的例子中显示了以电压 V_a 至 V_d 表示电池单元a至d的电压时处于 $V_a = V_b = V_c > V_d$ 的关系的情况。即,连续三个高电压单元a至c和一个低电压单元d串联连接。在此情况下,切换控制电路BT03将连续的三个高电压单元a至c判定为放电电池单元群。另外,切换控制电路BT03将低电压单元d判定为充电电池单元群。

[0433] 其次,在图30B的例子中显示了处于 $V_c > V_a = V_b > V_d$ 的关系的情况。即,连续两个低电压单元a和b、一个高电压单元c和一个即将成为过放电状态的低电压单元d串联连接。在此情况下,切换控制电路BT03将高电压单元c判定为放电电池单元群。另外,因为低电压单元d即将成为过放电状态,所以切换控制电路BT03将低电压单元d而非连续两个低电压单元a和b优先判定为充电电池单元群。

[0434] 最后,在图30C中显示了处于 $V_a > V_b = V_c = V_d$ 的关系的情况。即,一个高电压单元a和连续三个低电压单元b至d串联连接。在此情况下,切换控制电路BT03将高电压单元a判定为放电电池单元群。另外,切换控制电路BT03将连续三个低电压单元b至d判定为充电电池单元群。

[0435] 根据如图30A至图30C所示的例子那样的判定结果,切换控制电路BT03将控制信号S1和控制信号S2分别输出到切换电路BT04和切换电路BT05,其中控制信号S1设定有显示作为切换电路BT04的连接对象的放电电池单元群的信息,控制信号S2设定有显示作为切换电路BT05的连接对象的充电电池单元群的信息。

[0436] 对有关切换控制电路BT03的运行的详细说明到此为止。

[0437] 切换电路BT04根据从切换控制电路BT03输出的控制信号S1将端子对BT01的连接对象设定为由切换控制电路BT03判定的放电电池单元群。

[0438] 端子对BT01由成对的端子A1与端子A2构成。切换电路BT04通过将该端子A1和端子A2中的任何一个与放电电池单元群中位于最上游(高电位一侧)的电池单元BT09的正极端子相连,并将另一个与放电电池单元群中位于下游端(低电位一侧)的电池单元BT09的负极端子相连,来设定端子对BT01的连接对象。此外,切换电路BT04能够利用在控制信号S1中设定的信息识别出放电电池单元群的位置。

[0439] 切换电路BT05根据从切换控制电路BT03输出的控制信号S2将端子对BT02的连接对象设定为由切换控制电路BT03判定的充电电池单元群。

[0440] 端子对BT02由成对的端子B1和端子B2构成。切换电路BT05通过将该端子B1和端子B2中的任何一个与充电电池单元群中位于最上游(高电位一侧)的电池单元BT09的正极端子相连,并将另一个与充电电池单元群中位于下游端(低电位一侧)的电池单元BT09的负极

端子相连,来设定端子对BT02的连接对象。另外,切换电路BT05能够利用在控制信号S2中设定的信息识别出充电电池单元群的位置。

[0441] 图31和图32是显示切换电路BT04和切换电路BT05的结构例子的电路图。

[0442] 在图31中,切换电路BT04具有多个晶体管BT10、总线BT11和BT12。总线BT11与端子A1连接。另外,总线BT12与端子A2连接。多个晶体管BT10的源极或漏极中的一个分别每隔一个地交替连接于总线BT11和BT12。另外,多个晶体管BT10的源极或漏极中的另一个分别在相邻的两个电池单元BT09之间连接。

[0443] 此外,多个晶体管BT10中位于最上游的晶体管BT10的源极或漏极中的另一个与位于电池部BT08的最上游的电池单元BT09的正极端子相连。另外,多个晶体管BT10中位于最下游的晶体管BT10的源极或漏极中的另一个与位于电池部BT08的最下游的电池单元BT09的负极端子相连。

[0444] 切换电路BT04根据提供给多个晶体管BT10的栅极的控制信号S1,通过使连接于总线BT11的多个晶体管BT10中的一个、和连接于总线BT12的多个晶体管BT10中的一个分别成为导通状态,来连接放电电池单元群和端子对BT01。藉此,放电电池单元群中位于最上游的电池单元BT09的正极端子与端子对的端子A1或A2中的任何一个相连。另外,放电电池单元群中位于最下游的电池单元BT09的负极端子与端子对的端子A1或A2中的另一个,即未与正极端子相连的那个端子相连。

[0445] 晶体管BT10优选使用0S晶体管。因为0S晶体管的关态电流小,所以可以减少从不属于放电电池单元群的电池单元泄漏的电荷量,从而抑制随时间经过的容量的下降。另外,0S晶体管在被施加高电压时不容易发生绝缘击穿。因此,即使放电电池单元群的输出电压大,也能够使连接于处于非导通状态的晶体管BT10的电池单元BT09和端子对BT01成为绝缘状态。

[0446] 另外,在图31中,切换电路BT05具有多个晶体管BT13、电流控制开关BT14、总线BT15和总线BT16。总线BT15及总线BT16被配置在多个晶体管BT13与电流控制开关BT14之间。多个晶体管BT13的源极或漏极中的一个分别每隔一个地交替连接于总线BT15及总线BT16。另外,多个晶体管BT13的源极或漏极中的另一个分别在相邻的两个电池单元BT09之间连接。

[0447] 此外,多个晶体管BT13中位于最上游的晶体管BT13的源极或漏极中的另一个与位于电池部BT08最上游的电池单元BT09的正极端子相连。另外,多个晶体管BT13中位于最下游的晶体管BT13的源极或漏极中的另一个与位于电池部BT08最下游的电池单元BT09的负极端子相连。

[0448] 与晶体管BT10同样,晶体管BT13优选使用0S晶体管。因为0S晶体管的关态电流小,所以可以减少从不属于充电电池单元群的电池单元泄漏的电荷量,从而抑制随时间经过的容量的下降。另外,0S晶体管在被施加高电压时不容易发生绝缘击穿。因此,即使用来对充电电池单元群充电的电压大,也能够使连接于处于非导通状态的晶体管BT13的电池单元BT09和端子对BT02成为绝缘状态。

[0449] 电流控制开关BT14具有开关对BT17和开关对BT18。开关对BT17的一端连接于端子B1。另外,开关对BT17的另一端分歧为两个开关,其中一个开关连接于总线BT15,而另一个开关连接于总线BT16。开关对BT18的一端连接于端子B2。另外,开关对BT18的另一端分歧为

两个开关,其中一个开关连接于总线BT15,而另一个开关连接于总线BT16。

[0450] 与晶体管BT10和晶体管BT13同样,开关对BT17和开关对BT18所具有的开关优选使用OS晶体管。

[0451] 切换电路BT05根据控制信号S2,通过控制晶体管BT13和电流控制开关BT14的导通/断开状态的组合,来连接充电电池单元群和端子对BT02。

[0452] 作为一个例子,切换电路BT05使用如下方法连接充电电池单元群和端子对BT02。

[0453] 切换电路BT05根据提供给多个晶体管BT13的栅极的控制信号S2使连接于位于充电电池单元群中最上游的电池单元BT09的正极端子的晶体管BT13成为导通状态。另外,切换电路BT05根据提供给多个晶体管BT13的栅极的控制信号S2使连接于位于充电电池单元群中最下游的电池单元BT09的负极端子的晶体管BT13成为导通状态。

[0454] 被施加到端子对BT02的电压的极性可根据连接于端子对BT01的放电电池单元群和变压电路BT07的结构而变化。另外,为了使电流向对充电电池单元群充电的方向流动,需要在端子对BT02与充电电池单元群之间连接同一极性的端子。为此,电流控制开关BT14被控制信号S2控制,以使其根据被施加到端子对BT02的电压的极性分别切换开关对BT17和开关对BT18的连接对象。

[0455] 作为一个例子,举出将电压施加到端子对BT02以使端子B1和B2分别成为正极和负极的状态来进行说明。此时,在电池部BT08的最下游的电池单元BT09为充电电池单元群的情况下,开关对BT17受到控制信号S2的控制,以使其与该电池单元BT09的正极端子连接。即,开关对BT17中连接于总线BT16的开关成为导通状态,而开关对BT17中连接于总线BT15的开关成为断开状态。另一方面,开关对BT18受到控制信号S2的控制,以使其与该电池单元BT09的负极端子连接。即,开关对BT18中连接于总线BT15的开关成为导通状态,而开关对BT18中连接于总线BT16的开关成为断开状态。如此,在端子对BT02与充电电池单元群之间连接具有同一极性的端子。从而,来自端子对BT02的电流的方向被控制为对充电电池单元群充电的方向。

[0456] 另外,电流控制开关BT14也可以不包括在切换电路BT05中而包括在切换电路BT04中。

[0457] 图32是显示与图31不同的切换电路BT04和切换电路BT05的结构例子的电路图。

[0458] 在图32中,切换电路BT04具有多个晶体管对BT21、总线BT24和BT25。总线BT24与端子A1连接。另外,总线BT25与端子A2连接。多个晶体管对BT21的一端分别分歧为晶体管BT22和晶体管BT23。晶体管BT22的源极或漏极中的一个连接于总线BT24。另外,晶体管BT23的源极或漏极中的一个连接于总线BT25。另外,多个晶体管对BT21的另一端分别在相邻的两个电池单元BT09之间连接。多个晶体管对BT21中位于最上游的晶体管对BT21的另一端连接于位于电池部BT08的最上游的电池单元BT09的正极端子。另外,多个晶体管对BT21中位于最下游的晶体管对BT21的另一端连接于位于电池部BT08最下游的电池单元BT09的负极端子。

[0459] 切换电路BT04根据控制信号S1,通过切换晶体管BT22和晶体管BT23的导通/非导通状态,来将该晶体管对BT21的连接对象切换为端子A1或A2中的任何一个。具体而言,如果晶体管BT22成为导通状态,则晶体管BT23成为非导通状态,其连接对象成为端子A1。另一方面,如果晶体管BT23成为导通状态,则晶体管BT22成为非导通状态,其连接对象成为端子A2。晶体管BT22和晶体管BT23中的哪一个成为导通状态取决于控制信号S1。

[0460] 为了连接端子对BT01和放电电池单元群,使用两个晶体管对BT21。具体而言,通过根据控制信号S1分别决定两个晶体管对BT21的连接对象,来连接放电电池单元群和端子对BT01。利用控制信号S1进行控制,以使两个晶体管对BT21各自的连接对象一个成为端子A1,而另一个成为端子A2。

[0461] 切换电路BT05具有多个晶体管对BT31、总线BT34和总线BT35。总线BT34与端子B1连接。另外,总线BT35与端子B2连接。多个晶体管对BT31的一端分别分歧为晶体管BT32和BT33。通过晶体管BT32而分歧的一端连接于总线BT34。另外,通过晶体管BT33而分歧的一端连接于总线BT35。另外,多个晶体管对BT31的另一端分别在相邻的两个电池单元BT09之间连接。此外多个晶体管对BT31中位于最上游的晶体管对BT31的另一端连接于位于电池部BT08最上游的电池单元BT09的正极端子。另外,多个晶体管对BT31中位于最下游的晶体管对BT31的另一端连接于位于电池部BT08最下游的电池单元BT09的负极端子。

[0462] 切换电路BT05根据控制信号S2,通过切换晶体管BT32和晶体管BT33的导通/非导通状态,来将该晶体管对BT31的连接对象切换为端子B1或端子B2中的任何一个。具体而言,如果晶体管BT32成为导通状态,则晶体管BT33成为非导通状态,其连接对象成为端子B1。相反,如果晶体管BT33成为导通状态,则晶体管BT32成为非导通状态,其连接对象成为端子B2。晶体管BT32和晶体管BT33中的哪一个成为导通状态取决于控制信号S2。

[0463] 为了连接端子对BT02和充电电池单元群,使用两个晶体管对BT31。具体而言,通过根据控制信号S2分别决定两个晶体管对BT31的连接对象,来连接充电电池单元群和端子对BT02。利用控制信号S2进行控制,以使两个晶体管对BT31各自的连接对象一个成为端子B1,而另一个成为端子B2。

[0464] 另外,两个晶体管对BT31各自的连接对象取决于施加到端子对BT02上的电压的极性。具体而言,在对端子对BT02施加电压以使端子B1和端子B2分别成为正极和负极的情况下,上游侧的晶体管对BT31受到控制信号S2的控制,以使晶体管BT32成为导通状态并使晶体管BT33成为非导通状态。另一方面,下游侧的晶体管对BT31受到控制信号S2的控制,以使晶体管BT33成为导通状态并使晶体管BT32成为非导通状态。另外,在对端子对BT02施加电压以使端子B1和端子B2分别被用作负极和正极的情况下,上游侧的晶体管对BT31受到控制信号S2的控制,以使晶体管BT33成为导通状态并使晶体管BT32成为非导通状态。另一方面,下游侧的晶体管对BT31受到控制信号S2的控制,以使晶体管BT32成为导通状态并使晶体管BT33成为非导通状态。如此,在端子对BT02与充电电池单元群之间连接具有同一极性的端子。从而,来自端子对BT02的电流的方向被控制为对充电电池单元群充电的方向。

[0465] 变压控制电路BT06控制变压电路BT07的运行。变压控制电路BT06根据放电电池单元群中所包含的电池单元BT09的个数和充电电池单元群中所包含的电池单元BT09的个数产生控制变压电路BT07的运行的变压信号S3,并将其输出到变压电路BT07。

[0466] 当放电电池单元群中所包含的电池单元BT09的个数多于充电电池单元群中所包含的电池单元BT09的个数时,需要防止对充电电池单元群施加过大的充电电压。为此,变压控制电路BT06输出用来控制变压电路BT07的变压信号S3,以在能够对充电电池单元群充电的范围内降低放电电压(Vdis)。

[0467] 另外,当放电电池单元群中所包含的电池单元BT09的个数在充电电池单元群中所包含的电池单元BT09的个数以下时,为了对充电电池单元群充电,需要确保必要的充电电

压。因此,变压控制电路BT06输出用来控制变压电路BT07的变压信号S3,以在不对充电电池单元群施加过大的充电电压的范围内提高放电电压(V_{dis})。

[0468] 此外,被当作过大的充电电压的电压值可以鉴于用于电池部BT08的电池单元BT09的产品规格等而决定。另外,将被变压电路BT07进行了升压和降压的电压作为充电电压(V_{cha})施加到端子对BT02上。

[0469] 这里,利用图33A至图33C对本实施方式中的变压控制电路BT06的运行例子进行说明。图33A至图33C是用来说明对应于图30A至图30C所示的放电电池单元群和充电电池单元群的变压控制电路BT06的运行例子的概念图。此外,图33A至图33C显示了电池管理单元BT41。如上所述,电池管理单元BT41由端子对BT01、端子对BT02、切换控制电路BT03、切换电路BT04、切换电路BT05、变压控制电路BT06以及变压电路BT07构成。

[0470] 在图33A所示的例子中,如图30A所示,串联连接有连续的三个高电压单元a至c和一个低电压单元d。在此情况下,如参照图30A所作的说明,切换控制电路BT03将高电压单元a至c判定为放电电池单元群,并将低电压单元d判定为充电电池单元群。然后,变压控制电路BT06基于以放电电池单元群中所包含的电池单元BT09的个数为基准时的充电电池单元群中所包含的电池单元BT09的个数比计算出从放电电压(V_{dis})转换为充电电压(V_{cha})的转换比N。

[0471] 另外,当放电电池单元群中所包含的电池单元BT09个数多于充电电池单元群中所包含的电池单元BT09时,如果不对放电电压进行变压就直接将其施加到端子对BT02上,则过大的电压可能会通过端子对BT02被施加到充电电池单元群中所包含的电池单元BT09上。因此,在如图33A所示的情况下,需要将施加到端子对BT02上的充电电压(V_{cha})降压至低于放电电压。再者,为了对充电电池单元群充电,充电电压需要大于充电电池单元群中所包含的电池单元BT09的总电压。因此,变压控制电路BT06将转换比N设定为大于以放电电池单元群中所包含的电池单元BT09的个数为基准时的充电电池单元群中所包含的电池单元BT09的个数比。

[0472] 变压控制电路BT06优选将转换比N设定为比以放电电池单元群中所包含的电池单元BT09的个数为基准时的充电电池单元群中所包含的电池单元BT09的个数比大1%至10%左右。此时,充电电压虽然大于充电电池单元群的电压,但实际上与充电电池单元群的电压相等。但是,变压控制电路BT06根据转换比N为了将充电电池单元群的电压设定为与充电电压相等,使对充电电池单元群充电的电流流动。该电流为由变压控制电路BT06设定的值。

[0473] 在图33A所示的例子中,因为放电电池单元群中所包含的电池单元BT09的个数为三个,而充电电池单元群中所包含的电池单元BT09的个数为一个,所以变压控制电路BT06算出了作为转换比率N的稍微大于1/3的值。然后,变压控制电路BT06输出用来将放电电压根据该转换比N降压并转换成充电电压的变压信号S3输出到变压电路BT07。随后,变压电路BT07将根据变压信号S3变压了的充电电压施加到端子对BT02上。然后,利用被施加到端子对BT02上的充电电压给充电电池单元群中所包含的电池单元BT09充电。

[0474] 另外,在图33B和图33C所示的例子中,与图33A同样地算出转换比N。在图33B和图33C所示的例子中,放电电池单元群中所包含的电池单元BT09的个数在充电电池单元群中所包含的电池单元BT09的个数以下,因此转换比N成为1以上。因此,在此情况下,变压控制电路BT06输出用来将放电电压升压并转换成充电电压的变压信号S3。

[0475] 变压电路BT07基于变压信号S3将被施加到端子对BT01上的放电电压转换成充电电压。然后,变压电路BT07将转换了的充电电压施加到端子对BT02上。这里,变压电路BT07对端子对BT01与端子对BT02之间进行电绝缘。藉此,变压电路BT07防止由在放电电池单元群中位于最下游的电池单元BT09的负极端子的绝对电压与在充电电池单元群中位于最下游的电池单元BT09的负极端子的绝对电压的差异所导致的短路。再者,如上所述,变压电路BT07基于变压信号S3将放电电池单元群的总电压即放电电压转换成充电电压。

[0476] 另外,在变压电路BT07中可以使用例如绝缘型DC (Direct Current:直流) -DC转换器等。在此情况下,变压控制电路BT06通过将控制绝缘型DC-DC转换器的导通/断开比(占空比)的信号作为变压信号S3输出,来控制被变压电路BT07转换的充电电压。

[0477] 此外,作为绝缘型DC-DC转换器,有反激式(Flyback)方式、正激式(Forward)方式、RCC(Ringing Choke Converter:振荡阻塞转换器)方式、推挽(Push-Pull)方式、半桥(Half-Bridge)方式、全桥(Full-Bridge)方式等,可根据目标输出电压的大小选择适当的方式。

[0478] 图34显示了使用绝缘型DC-DC转换器的变压电路BT07的结构。绝缘型DC-DC转换器BT51具有开关部BT52和变压部BT53。开关部BT52是切换绝缘型DC-DC转换器的运行的导通/截止的开关,例如,使用MOSFET(Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor:金属氧化物半导体场效应晶体管)或双极性型晶体管等来实现。另外,开关部BT52基于从变压控制电路BT06输出的控制导通/截止比的变压信号S3周期性地切换绝缘型DC-DC转换器BT51的导通状态和截止状态。此外,开关部BT52可根据所采用的绝缘型DC-DC转换器的方式而采用不同的结构。变压部BT53将从端子对BT01施加的放电电压转换成充电电压。具体而言,变压部BT53与开关部BT52的导通/截止状态联动而运行,并根据该导通/截止比将放电电压转换成充电电压。在开关部BT52的开关周期中成为导通状态的时间越长,上述充电电压越大。另一方面,在开关部BT52的开关周期中成为导通状态的时间越短,上述充电电压越小。此外,在使用绝缘型DC-DC转换器的情况下,能够在变压部BT53的内部使端子对BT01与端子对BT02彼此绝缘。

[0479] 以下利用图35对本实施方式中的蓄电装置BT00的处理流程进行说明。图35是显示蓄电装置BT00的处理流程的流程图。

[0480] 首先,蓄电装置BT00获取多个电池单元BT09的每一个的测量电压(步骤S101)。然后,蓄电装置BT00判定是否满足进行统一多个电池单元BT09的电压的工作的开始条件(步骤S102)。例如,该开始条件可以为如下:多个电池单元BT09的每一个的测量电压的最大值与最小值的差值是否为规定的阈值以上等。当不满足该开始条件时(步骤S102:否(NO)),由于是各电池单元BT09的电压处于平衡的状态,蓄电装置BT00不执行后续处理。另一方面,当满足该开始条件时(步骤S102:是(YES)),蓄电装置BT00执行统一各电池单元BT09的电压的处理。在该处理中,蓄电装置BT00基于每个单元的测量电压判定各电池单元BT09是高电压单元还是低电压单元(步骤S103)。然后,蓄电装置BT00基于判定结果决定放电电池单元群和充电电池单元群(步骤S104)。再者,蓄电装置BT00生成用来将所决定的放电电池单元群设定为端子对BT01的连接对象的控制信号S1、以及用来将所决定的充电电池单元群设定为端子对BT02的连接对象的控制信号S2(步骤S105)。蓄电装置BT00将所生成的控制信号S1和S2分别输出到切换电路BT04和BT05。从而,通过切换电路BT04,端子对BT01与放电电池单元

群相连,通过切换电路BT05,端子对BT02与放电电电池单元群相连(步骤S106)。另外,蓄电装置BT00基于放电电电池单元群中所包含的电池单元BT09的个数和充电电电池单元群中所包含的电池单元BT09的个数生成变压信号S3(步骤S107)。然后,蓄电装置BT00基于变压信号S3将被施加到端子对BT01上的放电电压转换成充电电压,并将其施加到端子对BT02上(步骤S108)。籍此,放电电电池单元群的电荷向充电电电池单元群移动。

[0481] 此外,虽然在图35所示的流程图中依次记载有多个步骤,但是各步骤的执行顺序不局限于该记载的顺序。

[0482] 总之,根据本实施方式,当使电荷从放电电电池单元群向充电电电池单元群移动时,不需要像电容器方式那样暂时储存来自放电电电池单元群的电荷随后再将其释放到充电电电池单元群的结构。籍此,能够提高单位时间的电荷迁移率。另外,可以利用切换电路BT04和切换电路BT05对放电电电池单元群和充电电电池单元群中与变压电路连接的电池单元进行个别切换。

[0483] 另外,通过变压电路BT07,基于放电电电池单元群中所包含的电池单元BT09的个数和充电电电池单元群中所包含的电池单元BT09的个数,将被施加到端子对BT01上的放电电压转换成充电电压,并将其施加到端子对BT02上。籍此,无论怎样选择放电一侧和充电一侧的电池单元BT09,都可以实现电荷的移动而不发生问题。

[0484] 另外,通过使用OS晶体管作为晶体管BT10及晶体管BT13,能够减少从不属于充电电电池单元群和放电电电池单元群的电池单元BT09泄漏的电荷量。籍此,能够抑制无助于充电和放电的电池单元BT09的容量的下降。另外,与Si晶体管相比,OS晶体管的特性相对于热而发生的变动小。籍此,即使电池单元BT09的温度上升,也能够进行根据控制信号S1和S2切换导通状态和非导通状态等正常工作。

[0485] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0486] [实施例1]

[0487] 在本实施例中,对电解液进行CV(循环伏安法)测量。

[0488] 准备电解液A-1、电解液A-2、电解液A-3及电解液A-4这四种电解液。在四种电解液中,作为溶剂都使用EMI-FSA(1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(氟磺酰基)酰胺)。在电解液A-2、电解液A-3及电解液A-4中,作为电解质使用LiFSA(双(氟磺酰基)酰胺锂)。在电解液A-1中,不使用电解质。关于相对于电解液的电解质的浓度,电解液A-2中为1摩尔/升,电解液A-3中为0.1摩尔/升,电解液A-4中为0.01摩尔/升。

[0489] 作为参考电极使用锂,作为工作电极使用铜,作为对电极使用铂。工作电极的面积为 0.02cm^2 。在参考电极用电解液中,作为溶剂使用PP13-TFSA(N-甲基-N-丙基哌啶鎓双(三氟甲磺酰基)酰胺,作为电解质使用LiTFSA(双(三氟甲磺酰基)酰胺锂),电解液中的电解质的浓度为0.4摩尔/升。

[0490] 将扫描速度设定为50毫伏/秒,将电压范围设定为3V至-0.5V。图36A、图36B、图37A和图37B显示了电解液A-1、电解液A-2、电解液A-3和电解液A-4的CV测量结果。横轴表示相对于Li/Li⁺的电位,纵轴表示电流密度。

[0491] 在不使用锂盐的电解液A-1中,在约0.7V观测到还原电流,暗示了EMI-FSA的还原反应。在电解液A-2中,在电解液A-1中观察到的0.7V附近的还原电流受到抑制,在0V附近观测到还原电流和氧化电流,分别暗示对应于锂的析出和锂的溶出。可以认为:在电解液A-2

中,锂离子在电极的表面形成双电层,能够抑制EMI阳离子和FSA阴离子中的一者或两者的还原反应。

[0492] 在电解液A-3中,虽然直到0V附近为止未观测到明显的还原电流,暗示EMI的分解受到抑制,但是未观测到暗示锂的析出的氧化电流。另一方面,在电解液A-4中,在高于0V的电位观测到还原电流,暗示发生EMI阳离子和FSA阴离子中的一者或两者发生了还原反应。

[0493] 图38A和图38B显示了电解液A-4的第二次循环和第三次循环的CV测量结果。第二次循环和第三次循环的CV测量的波形与不使用锂盐的电解液A-1的CV测量的波形大致相同。可以认为:在电解液A-4中,锂盐浓度低,无法充分地电极表面形成双电层,因此锂盐浓度不足以抑制EMI阳离子等的还原反应。

[0494] 此外,将扫描速度设定为0.5毫伏/秒,将电压范围设定为3V至-0.3V对电解液A-4进行CV测量,发现还原反应受到抑制。图39显示了其结果。

[0495] 接着,准备电解液A-5和电解液A-6。在电解液A-5和电解液A-6中,作为溶剂使用EMI-TFSA,作为电解质使用LiTFSA。关于相对于电解液的电解质的浓度,电解液A-5中为1摩尔/升,电解液A-6中为2摩尔/升。

[0496] 图40、图41A和图41B分别显示了如下结果:扫描速度设定为0.5毫伏/秒,电压范围设定为3V至-0.15V的电解液A-5的结果;扫描速度设定为0.5毫伏/秒,电压范围设定为3V至0V的电解液A-6的结果;扫描速度设定为0.1毫伏/秒,电压范围设定为3V至0V的电解液A-6的结果。在锂盐的浓度为2摩尔/升的电解液A-6中,观测到暗示锂的溶出的峰值,认为存在EMI阳离子等的还原反应被形成的双电层抑制的可能性。

[0497] [实施例2]

[0498] 在本实施例中,制作了蓄电池,进行了充放电循环的测量。

[0499] 首先,准备电解液A-7和电解液AC-1。在电解液A-7中,作为溶剂使用BMI-FSA,作为电解质使用LiFSA,相对于电解液的电解质浓度为1.5摩尔/升。在作为对比电解液的电解液AC-1中,作为溶剂使用以3:7的体积比混合EC和DEC而成的溶剂,作为电解质使用LiPF₆,相对于电解液的电解质浓度为1摩尔/升。

[0500] [电极的制作]

[0501] 接着,准备负极E1、正极E2和正极E3。

[0502] 对负极E1的掺合和制作方法进行说明。作为活性物质使用涂覆有碳的SiO,作为粘结剂使用聚酰亚胺,作为导电助剂使用乙炔黑。关于用来制造电极的浆料的掺合,使SiO:乙炔黑:聚酰亚胺=80:5:15(重量%)。

[0503] 首先,利用混炼机对乙炔黑和用作溶剂的NMP进行混炼,得到第一混合物。

[0504] 接着,向第一混合物添加活性物质,得到第二混合物。

[0505] 接着,向第二混合物添加聚酰亚胺的NMP溶液,利用混炼机进行混炼。通过上述工序制作浆料。

[0506] 接着,将制得的浆料涂布在厚度为10μm的不锈钢制集电体的单面上。使用连续涂布机进行涂布,并将涂布速度设定为0.15米/分钟。然后,使用干燥炉进行干燥。干燥条件是在40℃下进行20分钟的处理。

[0507] 接着,对制得的电极进行加热处理来使其亚胺化。在加热处理中,使用马弗炉。加热条件是在氮气气氛中、在400℃下进行5小时的处理。通过上述工序制造负极。

[0508] 接着,准备正极E2及正极E3。

[0509] 对正极E2的掺合和制造方法进行说明。作为活性物质使用平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 的 LiCoO_2 ,作为粘结剂使用PVdF,作为导电助剂使用乙炔黑。关于用来制造电极的浆料的配合,使 LiCoO_2 :乙炔黑:PVdF=90:5:5(重量%)。

[0510] 接着,对活性物质、粘结剂和导电助剂进行混炼以制作浆料。将制得的浆料涂布在厚度为 $20\mu\text{m}$ 的铝集电体的单面上。然后,使溶剂挥发。然后,对正极活性物质层进行按压。通过上述工序制造正极E2。

[0511] 对正极E3的掺合和制作条件进行说明。作为活性物质使用比表面积为 $15.6\text{m}^2/\text{g}$ 的 LiFePO_4 ,作为粘结剂使用PVdF,作为导电助剂使用乙炔黑。关于用来制造电极的浆料的掺合,使 LiFePO_4 :乙炔黑:PVdF=85:8:7(重量%)。

[0512] 首先,利用混炼机对乙炔黑和用作溶剂的PVdF进行混炼,得到第一混合物。

[0513] 接着,向第一混合物添加活性物质,得到第二混合物。

[0514] 接着,向第二混合物添加作为溶剂的NMP,利用混炼机进行混炼。通过上述工序制作浆料。

[0515] 接着,使用大型混炼机进行混炼。

[0516] 接着,将制得的浆料涂布在预先施涂有底涂层的厚度为 $20\mu\text{m}$ 的铝集电体的单面上。使用连续涂布机进行涂布,并将涂布速度设定为 0.2米/分钟 。然后,使用干燥炉使溶剂挥发。干燥炉的条件为在 70°C 下进行7.5分钟的处理后 90°C 下进行7.5分钟的处理。

[0517] 接着,利用辊压法对正极活性物质层进行按压而使其密压化。通过上述工序制造正极E3。

[0518] [蓄电池的制作]

[0519] 接着,切断负极E1、正极E2和正极E3,通过焊接将导线电极分别粘合到极耳(日文:タブ)区域。负极E1的面积为 23.8cm^2 ,正极E2和正极E3的面积为 20.5cm^2 。

[0520] 接着,以隔着第一间隔物互相相对的方式配置负极E1和正极E2,并且在正极E2上配置第二间隔物,在第二间隔物上配置正极E3。在正极E3和负极E1之间,按靠近正极E3的顺序配置有第二间隔物、正极E2和第一间隔物。作为间隔物使用厚度为 $40\mu\text{m}$ 的纤维素制的TF40。

[0521] 作为用来形成外包装体的片材,准备使用树脂覆盖铝的两个面而成的片材。使用对折的上述片材包裹由层叠的负极E1、第一间隔物、正极E2、第二间隔物和正极E3构成的层叠体。

[0522] 接着,利用热对对折的片材的三条边中的两条进行密封,形成外包装体。使粘合到各电极的导线电极的端部位于片材的外侧。然后,在 80°C 下进行干燥。

[0523] 接着,在 -60kPa 以下的减压气氛下,从外包装体的没有密封的边注入电解液。电解液的注入量约为 0.6ml 。将使用电解液A-7的蓄电池称为蓄电池BA,将使用对比电解液的电解液AC-1的对比蓄电池称为蓄电池BC。

[0524] 蓄电池BA中所使用的负极E1、正极E2和正极E3的负载量分别为 $2.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $20\text{mg}/\text{cm}^2$ 和 $9.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 。另外,密度分别为 $0.55\text{g}/\text{cc}$ 、约 $2.2\text{g}/\text{cc}$ 和 $1.0\text{g}/\text{cc}$ 。

[0525] 蓄电池BC中所使用的负极E1、正极E2及正极E3的负载量分别为 $2.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $20\text{mg}/\text{cm}^2$ 及 $9.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 。其密度分别为 $0.63\text{g}/\text{cc}$ 、 $2.1\text{g}/\text{cc}$ 及 $1.1\text{g}/\text{cc}$ 。这里,负载量是指单位面积的

活性物质重量。

[0526] 接着,利用热对没有密封的边进行密封。通过上述工序制作蓄电池。

[0527] [预掺杂]

[0528] 在25℃下,将正极E2用作正极,将负极E1用作负极以进行恒流充电。充电条件为如下:电流密度为17.9mA/g(相当于相对于负极活性物质容量约为0.01C);充电到600mAh/g。在充电之后,设置0.5小时的休止时间。

[0529] 在进行充电之后,切断外包装体的一条边。然后,从该切断的边取出正极E2及第二间隔物。

[0530] 接着,对蓄电池BA注入0.3ml的电解液A-7,对蓄电池BC注入0.3ml的电解液AC-1。

[0531] 接着,利用热对切断并拆开的边进行密封。

[0532] [老化]

[0533] 接着,进行老化工序。首先,在25℃下,将正极E3用作正极,将负极E1用作负极以进行恒流充电。充电条件为如下:电流密度为1.7mA/g(相当于相对于正极活性物质容量约为0.01C);上限电压为3.2V。在充电之后,设置2小时的休止时间。

[0534] 在进行充电之后,切断外包装体的一条边,进行脱气。然后,利用热对切断并拆开的边进行密封。

[0535] 接着,使电流密度为8.5mA/g(相当于约0.05C),以4V为上限电压进行恒流充电。然后使电流密度为34mA/g(相当于约0.2C),以2V为下限电压进行恒流放电。在充电和放电之后,分别设置2小时的休止时间。

[0536] 接着,以34mA/g的电流密度进行两个循环的恒流充放电。图42A和图42B显示了这两个循环的充放电曲线。图中的实线表示第一次充放电,虚线表示第二次充放电。图42A和图42B分别显示了蓄电池BC和蓄电池BA的充放电循环。充电的上限电压为4V,放电的下限电压为2V。在充电和放电之后,分别设置2小时的休止时间。以上的工序是老化工序。

[0537] [充放电循环]

[0538] 对经过老化处理的蓄电池BA和蓄电池BC的充放电循环特性进行评价。以51mA/g(相当于约0.3C)的电流密度进行恒流充电及放电。充电的上限电压为4V,放电的下限电压为2V。在充电和放电之后,分别设置0.5小时的休止时间。图43显示了充放电循环特性。横轴表示循环次数,纵轴表示放电容量。相对于在蓄电池BC中第500次循环时的放电容量下降到初次放电容量的约60%,蓄电池BA中第500次循环时的放电容量为初次放电容量的80%以上,由此可知蓄电池BA展现出优异的充放电特性。

[0539] [实施例3]

[0540] 对于在实施例2中制得的蓄电池BA和蓄电池BC,对充放电后的负极表面进行XPS分析。

[0541] 在充放电循环之后,将蓄电池BA和蓄电池BC拆开。在拆开之后,添加氘代乙腈(deuterated acetonitrile),将其与残留在蓄电池中的电解液混合,利用移液管抽取混合液。然后,将负极浸渍在放到培养皿中的DMC,进行洗涤。更换DMC两次,进行总计三次的洗涤。然后,在减压气氛下,使溶剂挥发。

[0542] 接着,对蓄电池BA和蓄电池BC的各负极进行XPS分析。表1显示了C、O、F、S、Li、P、N、Al以及Si的比例(原子%)。

[0543] [表1]

	C	O	F	S	Li	P	N	Al	Si
[0544] 蓄电池BC	32	31	7.9	-	28	0.3	0.3	-	0.7
蓄电池BA	31	3	1.4	3.8	24	-	2.1	-	-

[0545] 图44A、图44B、图45A、图45B和图46分别显示了C1s、O1s、F1s、S2p、Li1s的光谱。

[0546] 在S2p的峰值中,观测到明显的差异。蓄电池BA的负极的SO_x峰值为金属-S峰值的3倍以上。

[0547] [实施例4]

[0548] 对实施例2中制得的蓄电池BA和蓄电池BC的充放电后的负极的剖面进行了观察。

[0549] 在充放电循环之后,将蓄电池BA及蓄电池BC拆开。在拆开之后,添加氘代乙腈,将其与残留在蓄电池中的电解液混合,利用移液管抽取混合液。然后,将负极浸渍在放到培养皿中的DMC,进行洗涤。更换DMC两次,进行总计三次的洗涤。然后,在减压气氛下,使溶剂挥发。

[0550] 接着,为了观察负极的剖面,通过FIB进行薄片化。然后,利用TEM观察负极的剖面。图47和图48分别显示了蓄电池BC和蓄电池BA的各负极的观察结果。

[0551] 接着,利用STEM观察负极的剖面,作为元素分析进行STEM-EDX线分析。对碳、氧、氟、硅、磷和硫总计六种元素进行分析。图49A显示了蓄电池BC的进行了线分析的部分的STEM图像,图49B和图51A显示了所得到的线分析的光谱。图50A显示了蓄电池BA的进行了线分析的部分的STEM图像,图50B和图51B显示了所得到的线分析的光谱。这里,图49B和图50B的纵轴表示信号强度。图51A和图51B的纵轴以原子%为单位表示各元素的存在比例。

[0552] 在图49B和图51A中,将从表面到0.2μm附近的区域称为第三区域。另外,将从0.2μm附近到0.45μm附近的区域称为第二区域。另外,将比0.45μm附近更深的区域称为第一区域。认为在第一区域中主要检测出负极活性物质即SiO成分。认为在第三区域中主要检测出电解液分解而形成的被膜成分。认为第二区域是负极活性物质和被膜的混合区域。在图49B所示的EDX分析结果中,第三区域的碳的强度相对于硅的强度在10倍以上,与之相对,第二区域的碳的强度相对于硅的强度约为1倍左右,第一区域的碳的强度相对于硅的强度在1/6以下。另外,在图51A所示的EDX分析结果中,第三区域的碳的原子个数相对于硅的原子个数在20倍以上,与之相对,第二区域的碳的原子个数相对于硅的原子个数在4倍左右,第一区域的碳的原子个数相对于硅的原子个数约为1倍左右。

[0553] 在图50B和图51B中,将从表面到0.1μm附近的区域称为第三区域。另外,将从0.1μm附近到0.2μm附近的区域称为第二区域。另外,将比0.2μm附近更深的区域称为第一区域。在图50B所示的EDX分析结果中,第三区域的碳的强度相对于硅的强度在10倍以上,与之相对,第二区域的碳的强度相对于硅的强度约为1倍左右,第三区域的碳的强度相对于硅的强度在1/6以下。另外,在图51B所示的EDX分析结果中,第三区域的碳的原子个数相对于硅的原子个数在20倍以上,与之相对,第二区域的碳的原子个数相对于硅的原子个数约为3倍左右,第一区域的碳的原子个数相对于硅的原子个数约为1倍左右。

[0554] 接着,作为元素分析进行EELS线分析。图52A显示了蓄电池BC的进行了线分析的部

分的SEM图像,图52B显示了所得到的线分析的光谱。图53A显示了蓄电池BA的进行了线分析的部分的SEM图像,图53B显示了所得到的线分析的光谱。这里,纵轴表示信号强度。

[0555] 在图52B中,将从表面到0.2 μm 附近的区域称为第三区域。另外,将从0.2 μm 附近到0.45 μm 附近的区域称为第二区域。另外,将比0.45 μm 附近更深的区域称为第一区域。在图52B所示的EELS分析结果中,第三区域的碳的强度相对于硅的强度在10倍以上,与之相对,第二区域的碳的强度相对于硅的强度约为1/2左右,第一区域的碳的强度相对于硅的强度在1/10以下。

[0556] 在图53B中,将从表面到0.1 μm 附近的区域称为第三区域。另外,将从0.1 μm 附近到0.2 μm 附近的区域称为第二区域。另外,将比0.2 μm 附近更深的区域称为第一区域。在图53B所示的EELS分析结果中,第三区域的碳的强度相对于硅的强度在10倍以上,第一区域的碳的强度相对于硅的强度约在1/10以下。

[0557] 根据图47至图53B可知,蓄电池BA的负极相比于蓄电池BC的负极,第二区域的厚度更薄,暗示活性物质表面的开裂和微粉化得到抑制。

[0558] 符号说明

[0559] 103 活性物质

[0560] 111 正极

[0561] 111a 正极

[0562] 115 负极

[0563] 115a 负极

[0564] 121 正极集电体

[0565] 122 正极活性物质层

[0566] 123 间隔物

[0567] 125 负极集电体

[0568] 126 负极活性物质层

[0569] 130 电极组装体

[0570] 131 电极组装体

[0571] 300 蓄电池

[0572] 301 正极罐

[0573] 302 负极罐

[0574] 303 垫片

[0575] 304 正极

[0576] 305 正极集电体

[0577] 306 正极活性物质

[0578] 307 负极

[0579] 308 负极集电体

[0580] 309 负极活性物质层

[0581] 310 间隔物

[0582] 321 石墨烯化合物

[0583] 331 区域

- [0584] 332 区域
- [0585] 333 区域
- [0586] 500 蓄电池
- [0587] 501 正极集电体
- [0588] 501i 正极集电体
- [0589] 502 正极活性物质层
- [0590] 502i 正极活性物质层
- [0591] 503 正极
- [0592] 503i 正极
- [0593] 504 负极集电体
- [0594] 505 负极活性物质层
- [0595] 506 负极
- [0596] 507 间隔物
- [0597] 507i 间隔物
- [0598] 508 电解液
- [0599] 509 外包装体
- [0600] 551 第一区域
- [0601] 552 第二区域
- [0602] 553 第三区域
- [0603] 510 正极导线电极
- [0604] 511 负极导线电极
- [0605] 514 密封部
- [0606] 600 蓄电池
- [0607] 601 正极盖
- [0608] 602 电池罐
- [0609] 603 正极端子
- [0610] 604 正极
- [0611] 605 间隔物
- [0612] 606 负极
- [0613] 607 负极端子
- [0614] 608 绝缘板
- [0615] 609 绝缘板
- [0616] 611 PTC元件
- [0617] 612 安全阀机构
- [0618] 671 负极活性物质
- [0619] 681 阳离子
- [0620] 681b 析出层
- [0621] 682 阳离子
- [0622] 683 阴离子

- [0623] 684 反应物
- [0624] 685 被膜
- [0625] 900 电路基板
- [0626] 910 标签
- [0627] 911 端子
- [0628] 912 电路
- [0629] 913 蓄电池
- [0630] 914 天线
- [0631] 915 天线
- [0632] 916 层
- [0633] 917 层
- [0634] 918 天线
- [0635] 919 端子
- [0636] 920 显示装置
- [0637] 921 传感器
- [0638] 922 端子
- [0639] 951 端子
- [0640] 952 端子
- [0641] 981 膜
- [0642] 982 膜
- [0643] 990 蓄电池
- [0644] 991 外包装体
- [0645] 992 外包装体
- [0646] 993 卷绕体
- [0647] 994 负极
- [0648] 995 正极
- [0649] 996 间隔物
- [0650] 997 导线电极
- [0651] 998 导线电极
- [0652] 1700 曲面
- [0653] 1701 平面
- [0654] 1702 曲线
- [0655] 1703 曲率半径
- [0656] 1704 曲率中心
- [0657] 1800 曲率中心
- [0658] 1801 膜
- [0659] 1802 曲率半径
- [0660] 1803 膜
- [0661] 1804 曲率半径

- [0662] 7100 便携式显示装置
- [0663] 7101 外壳
- [0664] 7102 显示部
- [0665] 7103 操作按钮
- [0666] 7104 蓄电装置
- [0667] 7200 便携式信息终端
- [0668] 7201 外壳
- [0669] 7202 显示部
- [0670] 7203 表带
- [0671] 7204 带扣
- [0672] 7205 操作按钮
- [0673] 7206 输入输出端子
- [0674] 7207 图标
- [0675] 7300 显示装置
- [0676] 7304 显示部
- [0677] 7400 手机
- [0678] 7401 外壳
- [0679] 7402 显示部
- [0680] 7403 操作按钮
- [0681] 7404 外部连接端口
- [0682] 7405 扬声器
- [0683] 7406 麦克风
- [0684] 7407 蓄电装置
- [0685] 7408 导线电极
- [0686] 7409 集电体
- [0687] 8000 显示装置
- [0688] 8001 外壳
- [0689] 8002 显示部
- [0690] 8003 扬声器部
- [0691] 8004 蓄电装置
- [0692] 8021 充电装置
- [0693] 8022 电缆
- [0694] 8024 蓄电装置
- [0695] 8100 照明装置
- [0696] 8101 外壳
- [0697] 8102 光源
- [0698] 8103 蓄电装置
- [0699] 8104 天井
- [0700] 8105 侧壁

- [0701] 8106 地板
- [0702] 8107 窗户
- [0703] 8200 室内机
- [0704] 8201 外壳
- [0705] 8202 送风口
- [0706] 8203 蓄电装置
- [0707] 8204 室外机
- [0708] 8300 电冷藏冷冻箱
- [0709] 8301 外壳
- [0710] 8302 冷藏室门
- [0711] 8303 冷冻室门
- [0712] 8304 蓄电装置
- [0713] 8400 汽车
- [0714] 8401 车头灯
- [0715] 8406 电发动机
- [0716] 8500 汽车
- [0717] 9600 平板型终端
- [0718] 9625 开关
- [0719] 9626 开关
- [0720] 9627 电源开关
- [0721] 9628 操作开关
- [0722] 9629 扣件
- [0723] 9630 外壳
- [0724] 9630a 外壳
- [0725] 9630b 外壳
- [0726] 9631 显示部
- [0727] 9631a 显示部
- [0728] 9631b 显示部
- [0729] 9632a 区域
- [0730] 9632b 区域
- [0731] 9633 太阳能电池
- [0732] 9634 充放电控制电路
- [0733] 9635 蓄电体
- [0734] 9636 DCDC转换器
- [0735] 9637 转换器
- [0736] 9638 操作键
- [0737] 9639 按钮
- [0738] 9640 可动部。

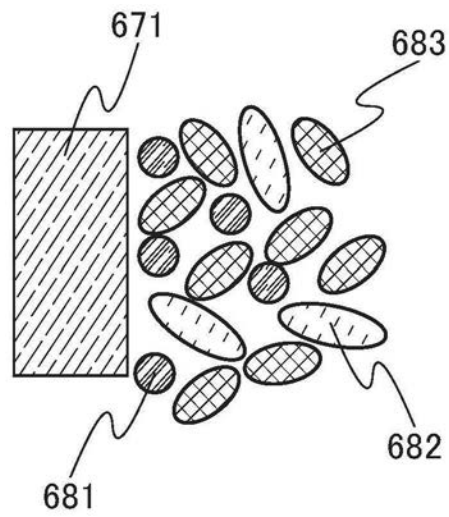


图1A

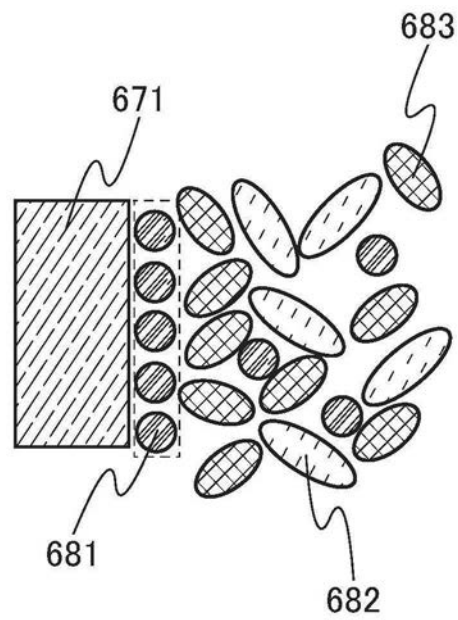


图1B

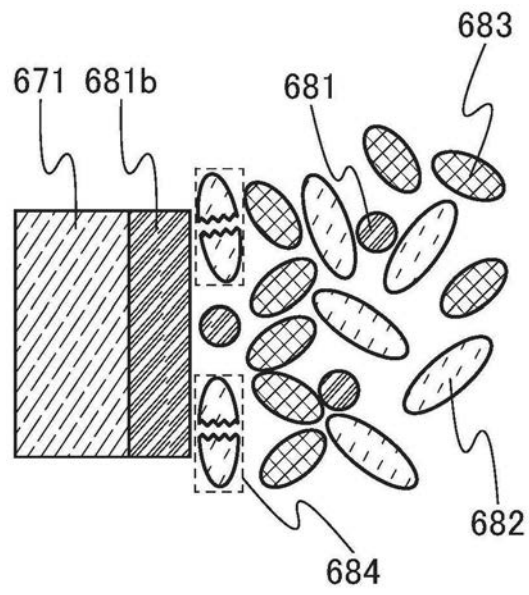


图1C

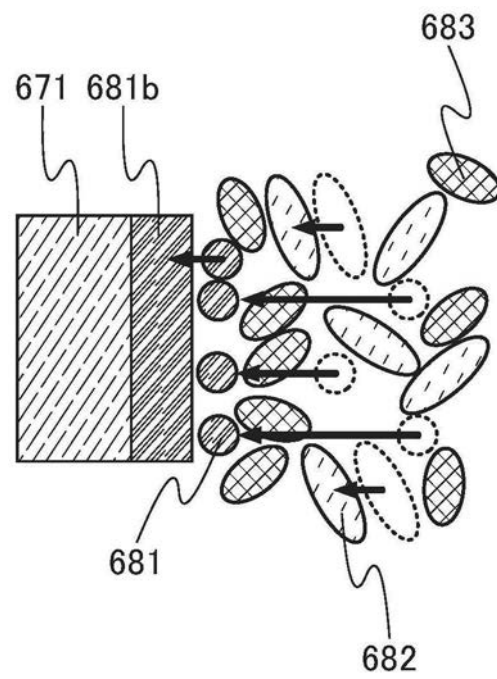


图1D

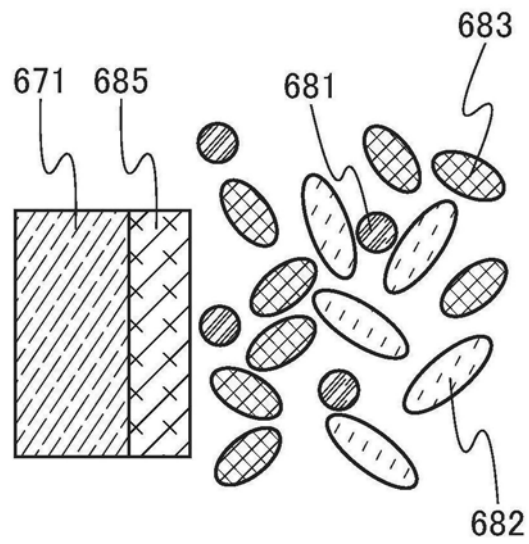


图1E

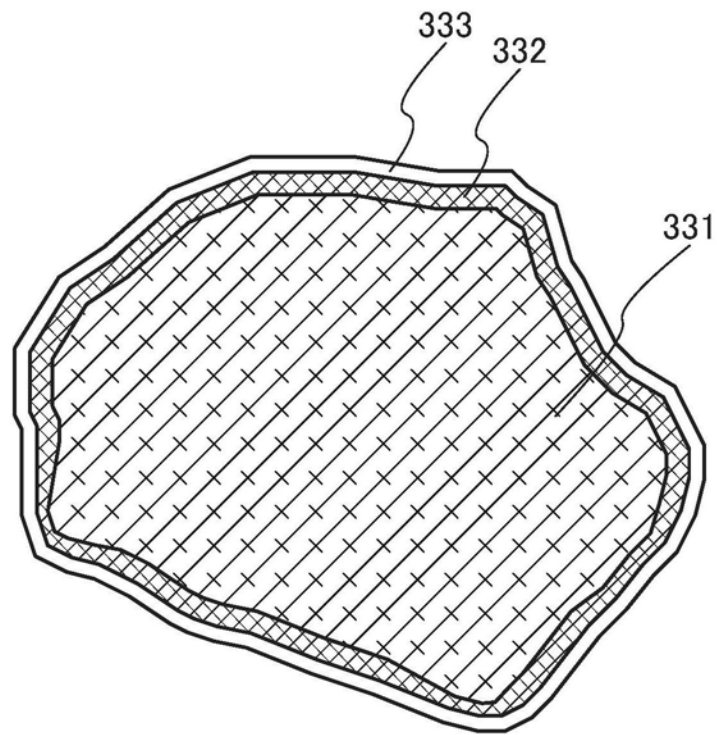


图2A

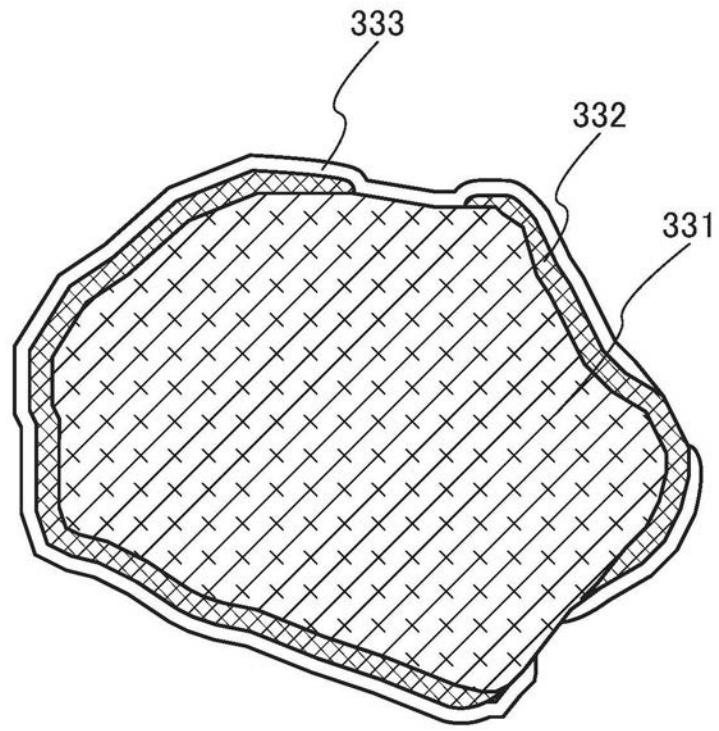


图2B

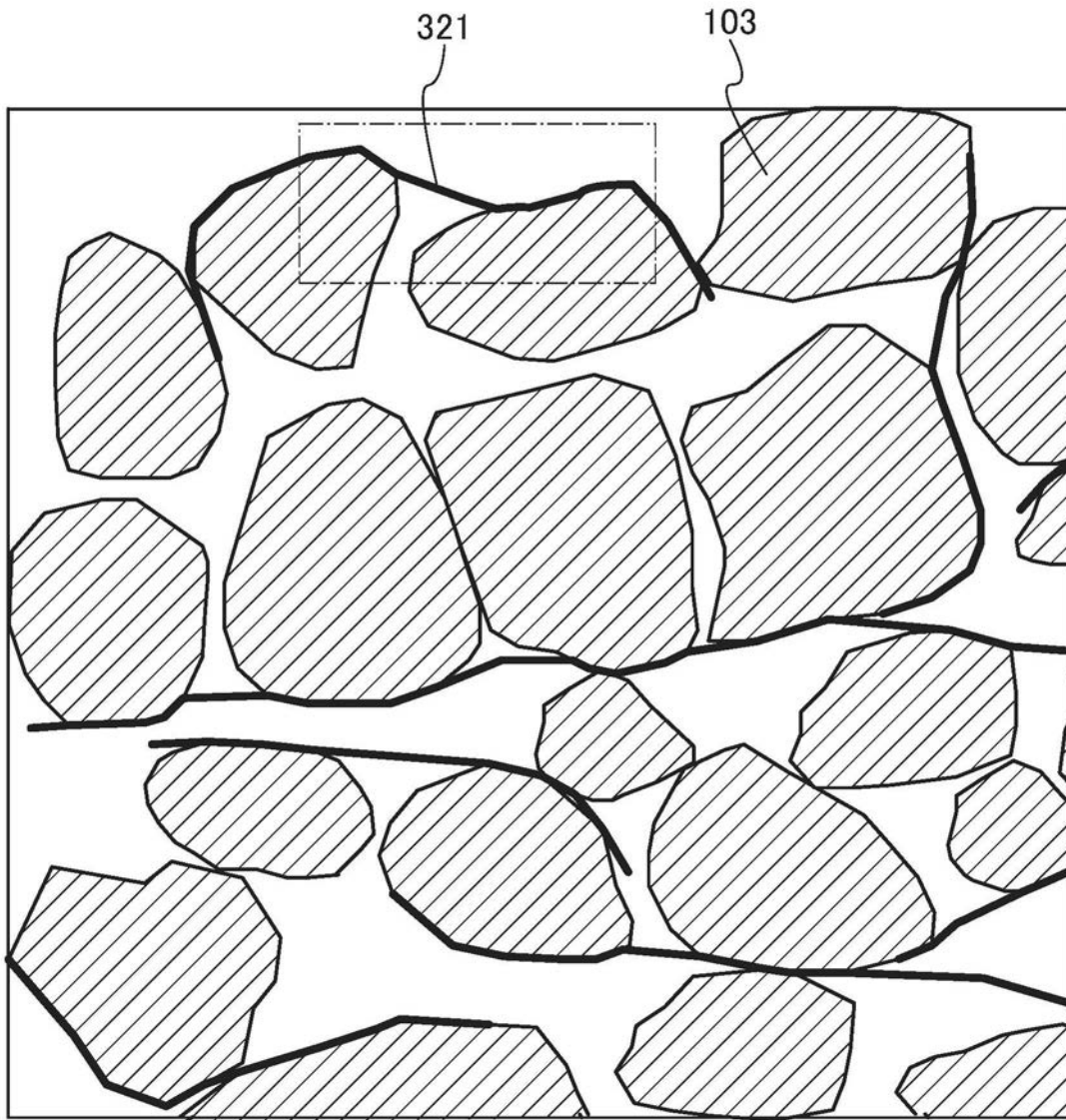


图3A

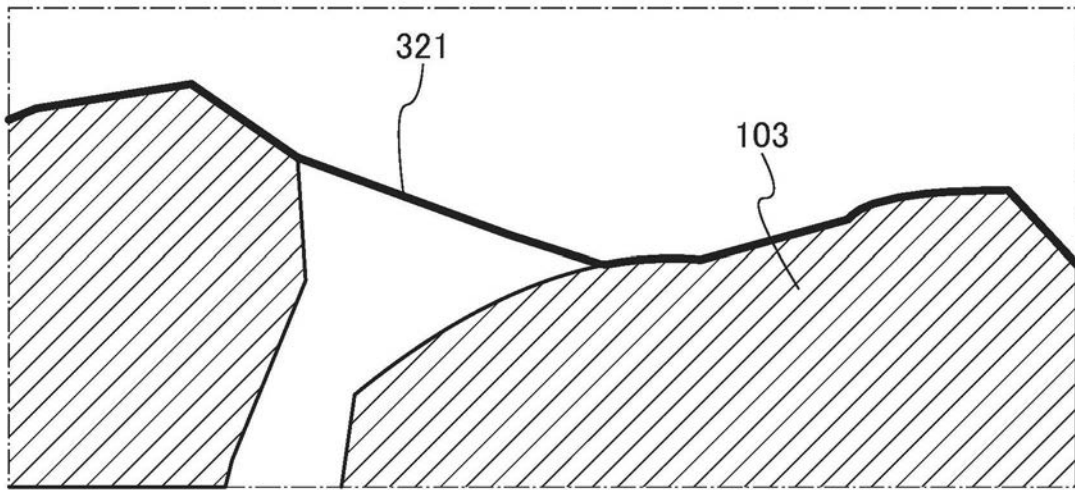


图3B

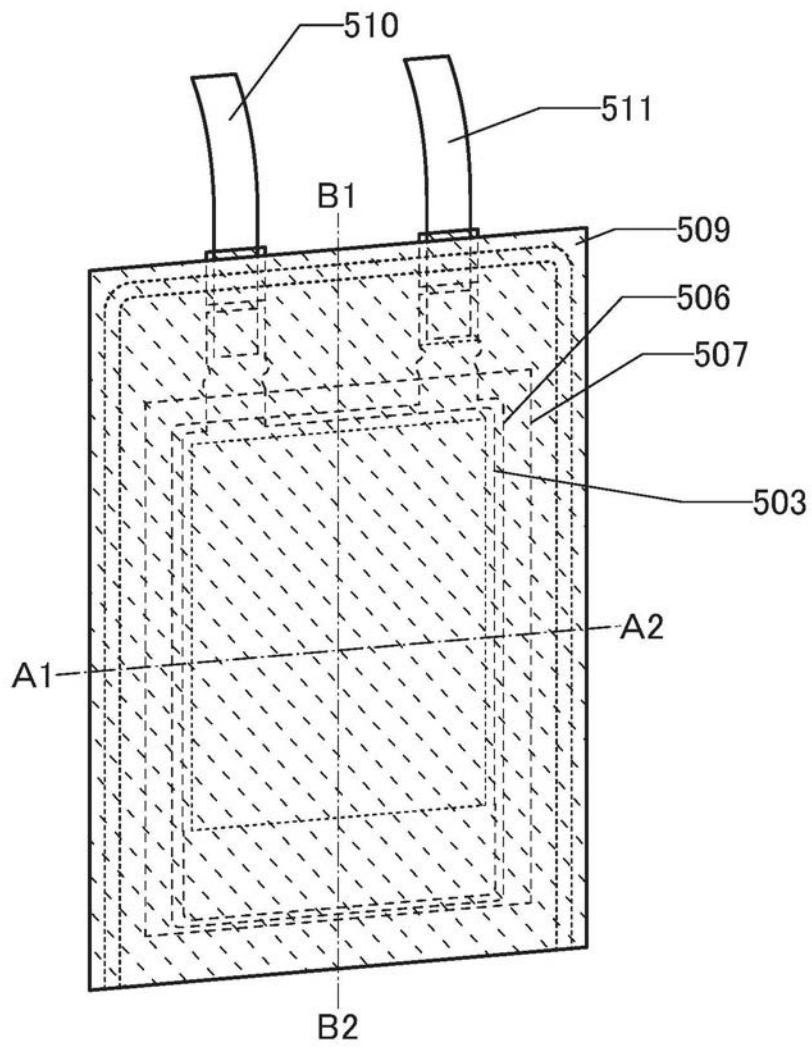
500

图4

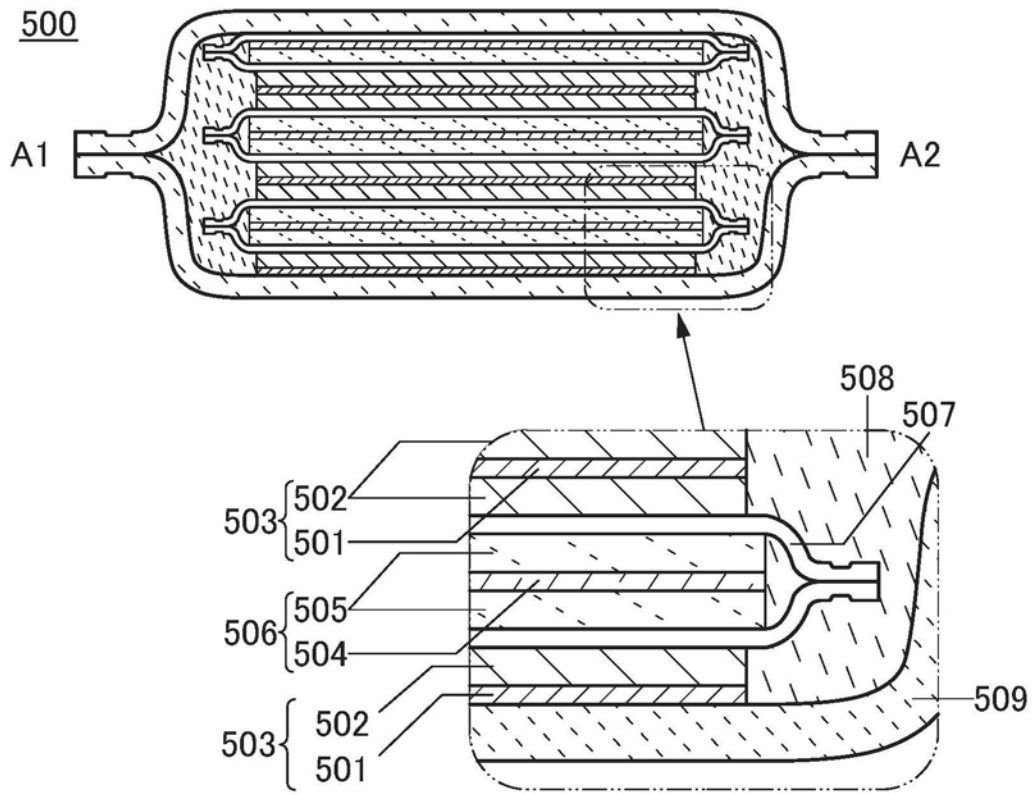


图5A

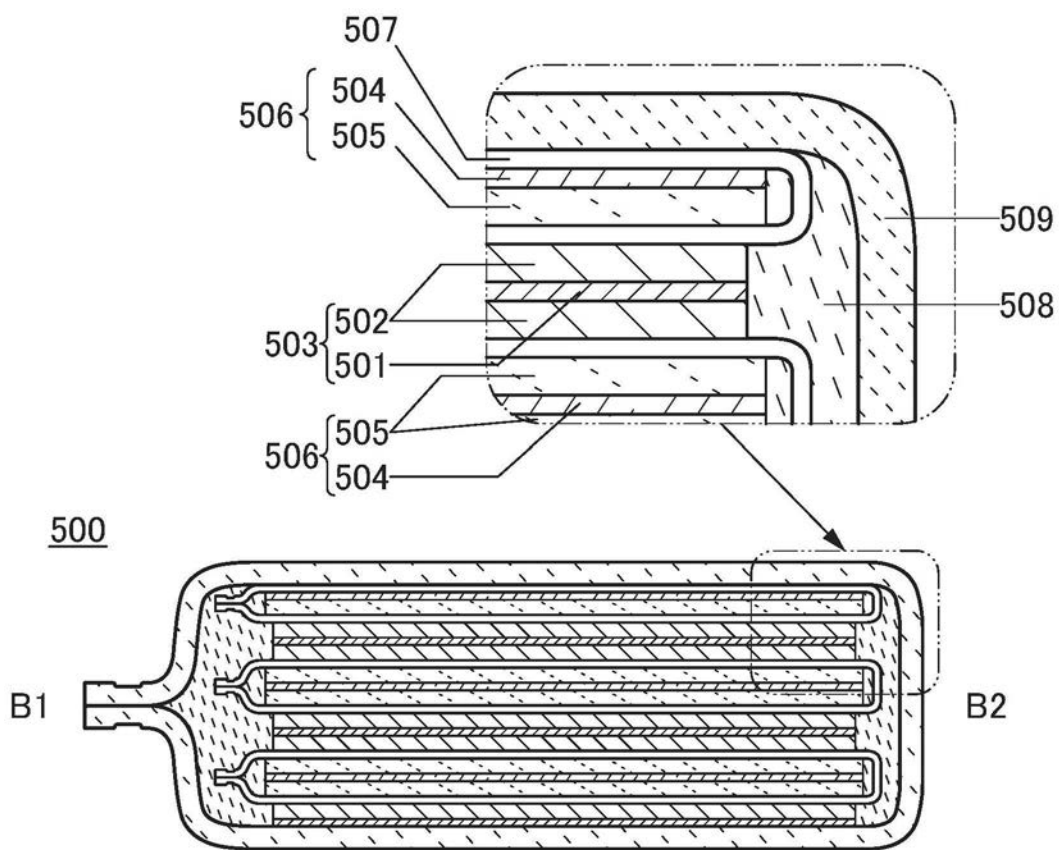


图5B

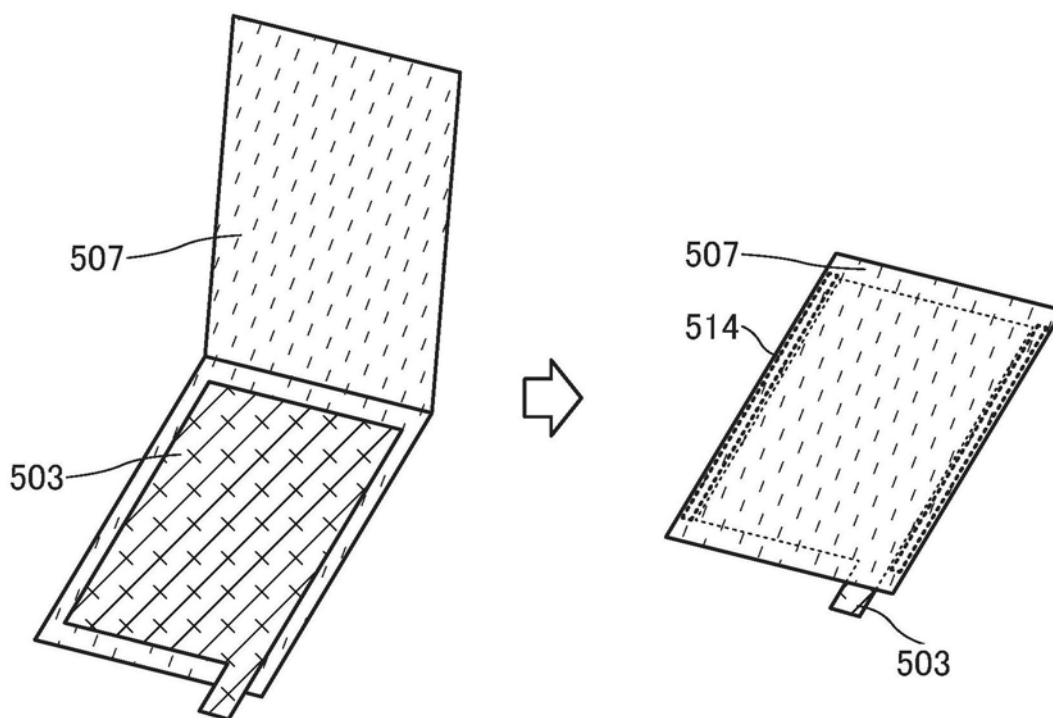


图6A

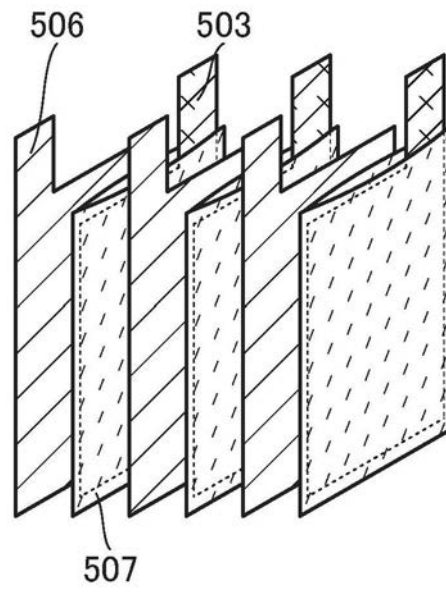


图6B

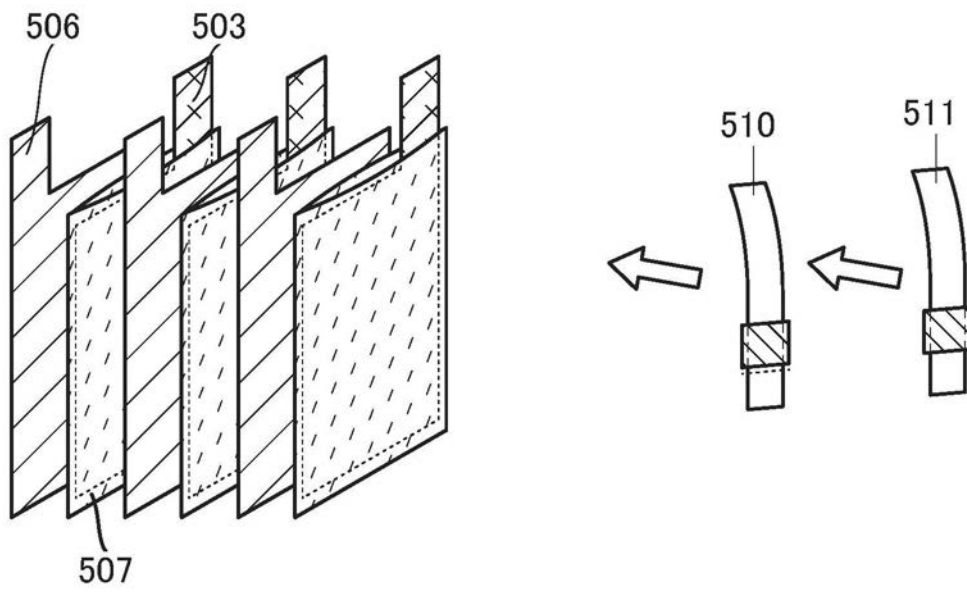


图7A

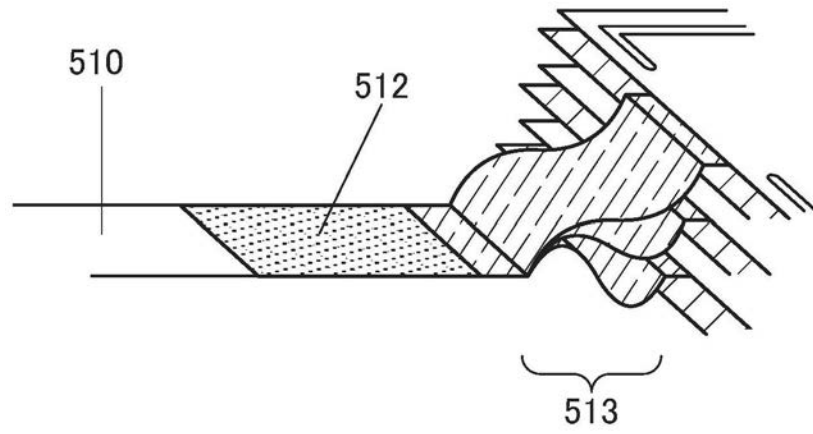


图7B

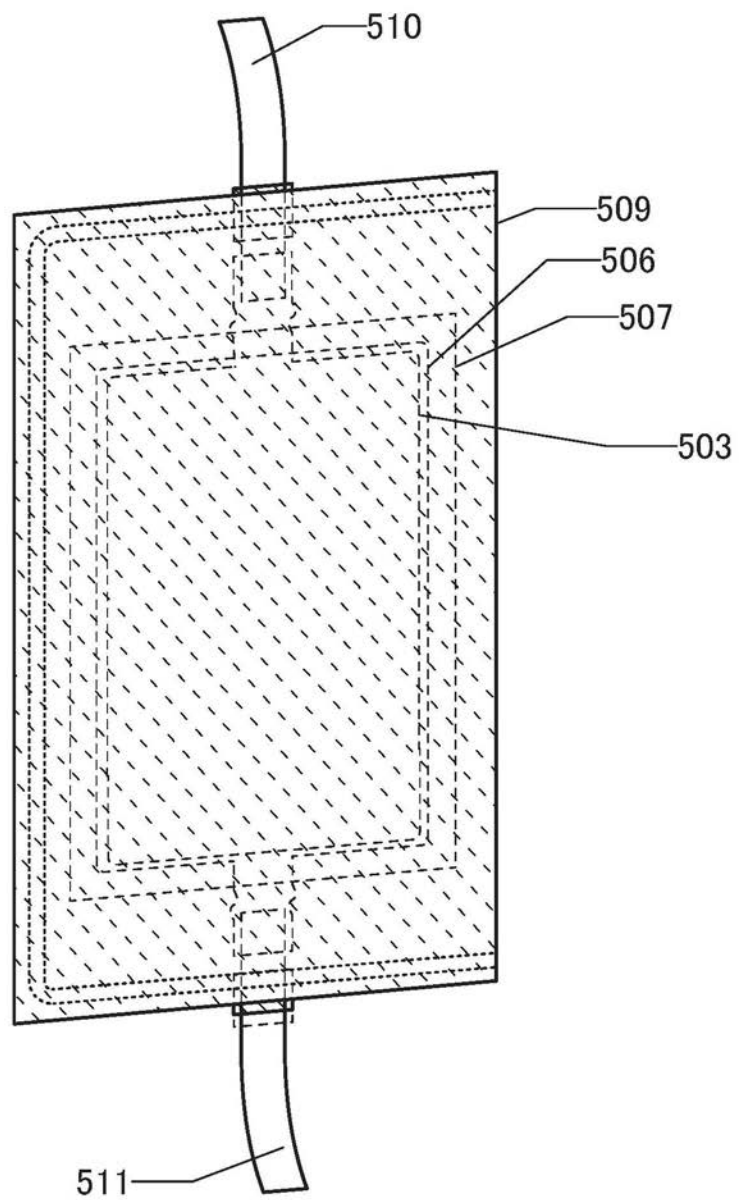
500

图8

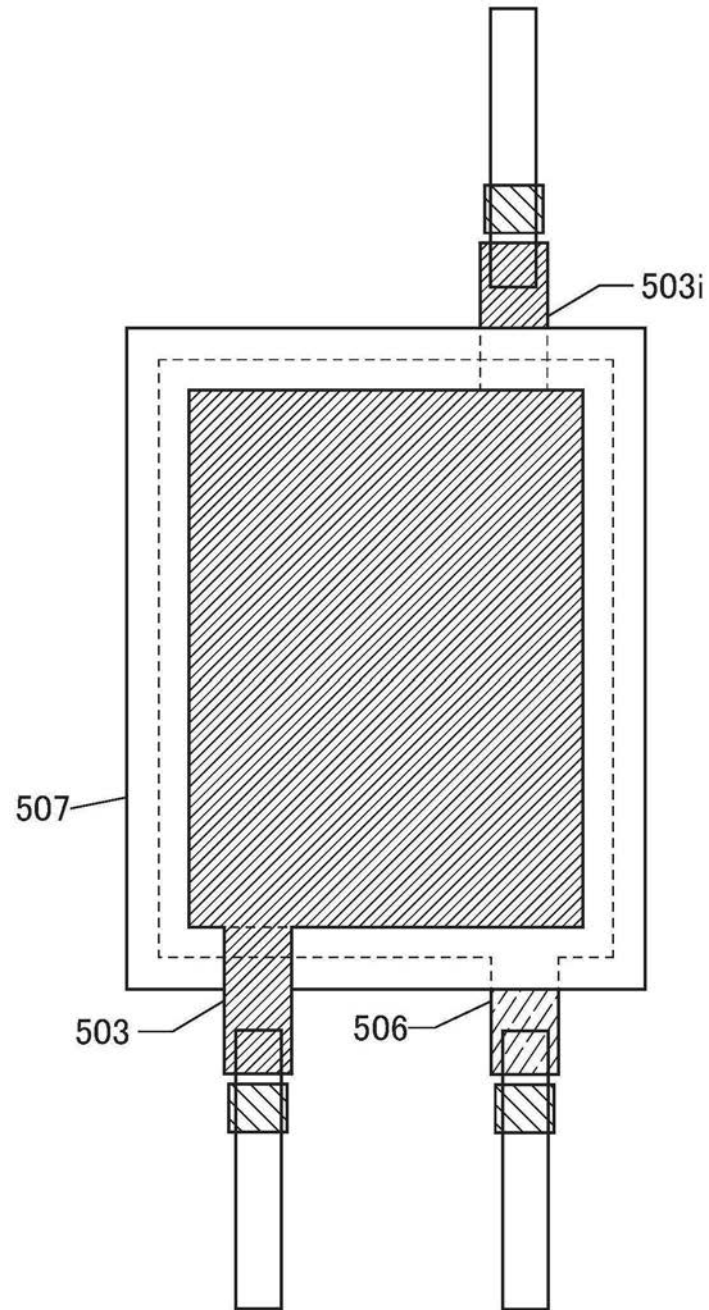


图9A

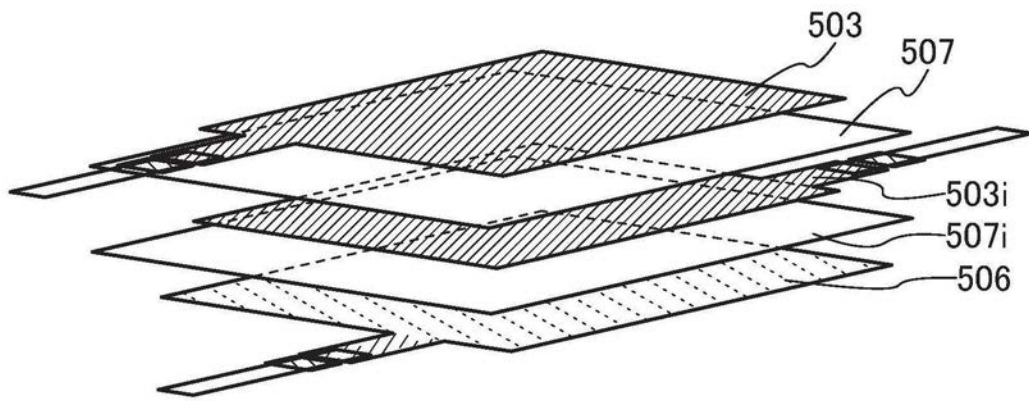


图9B

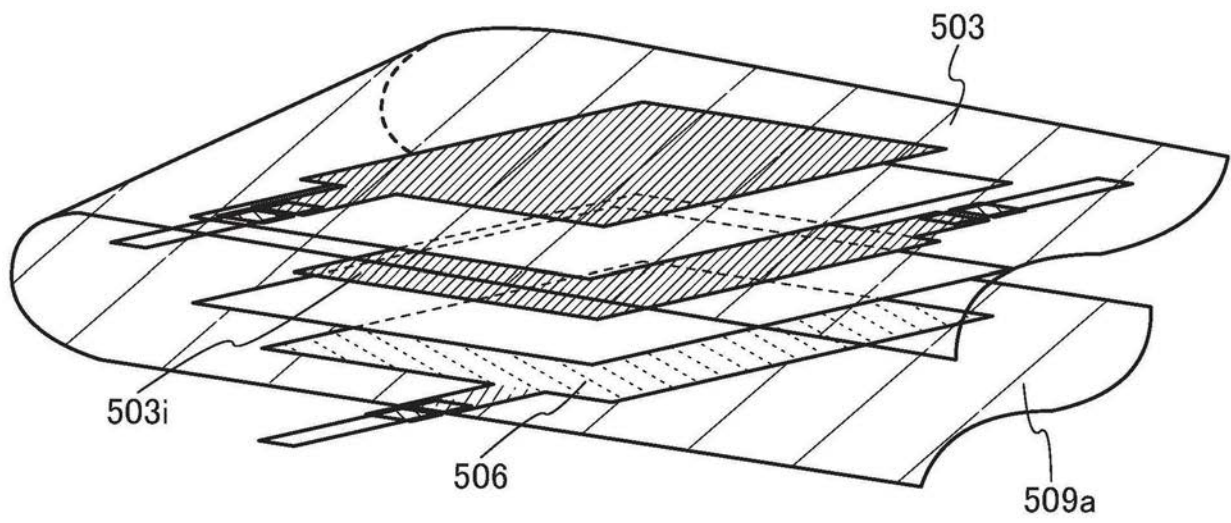


图10A

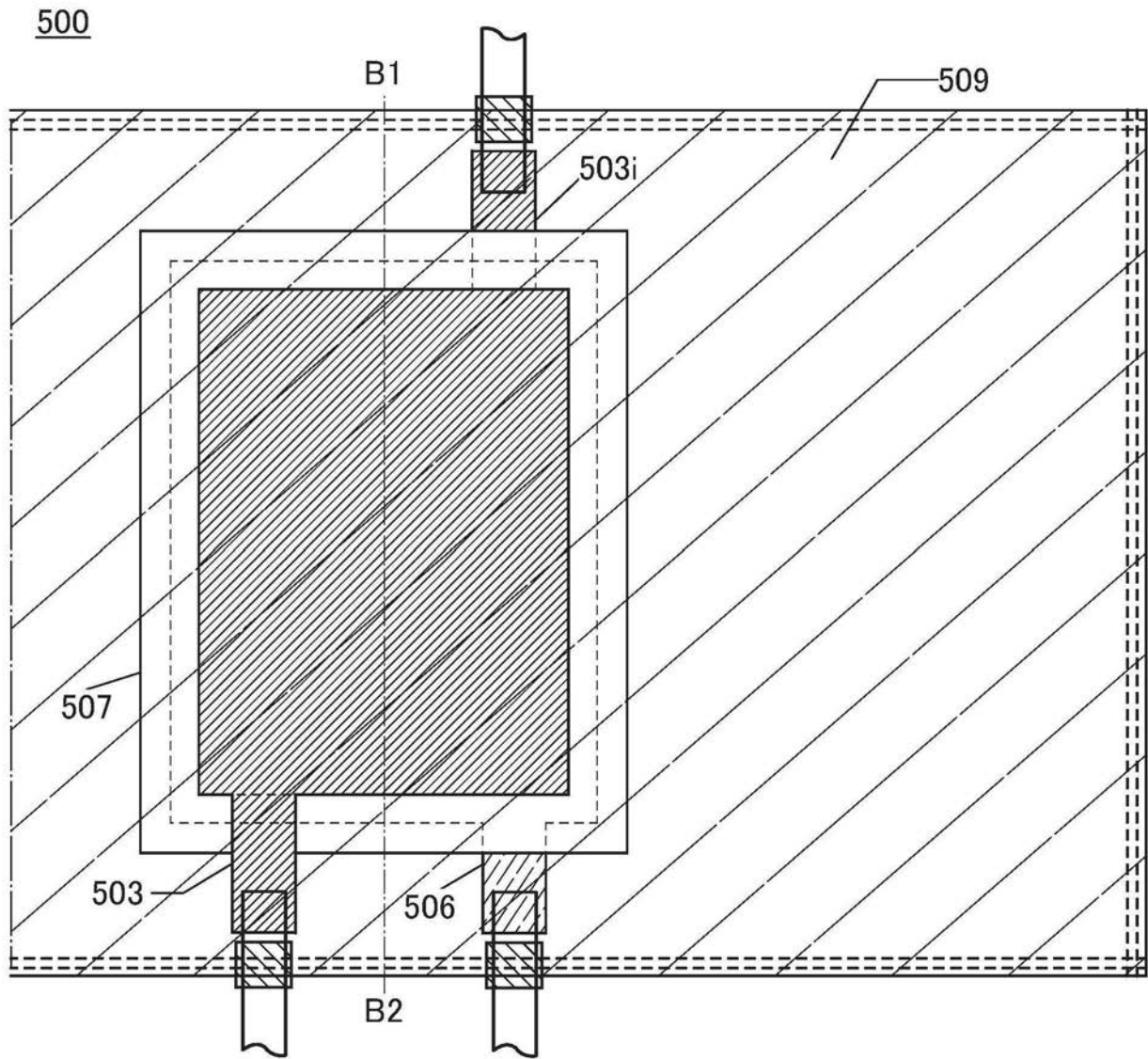


图10B

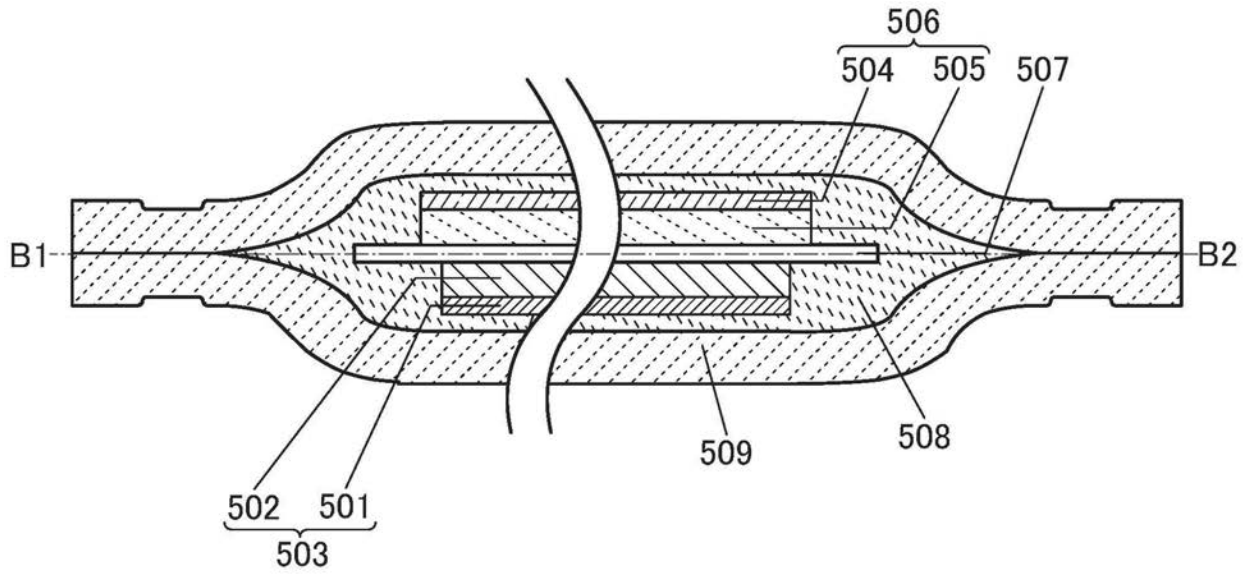


图11C

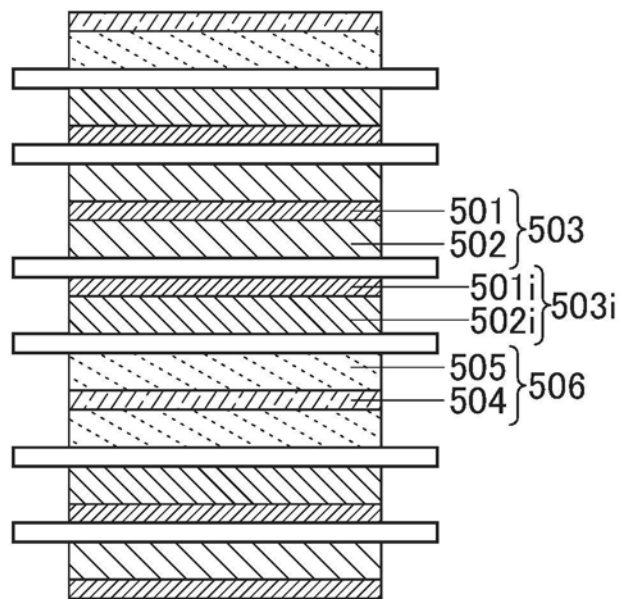


图12A

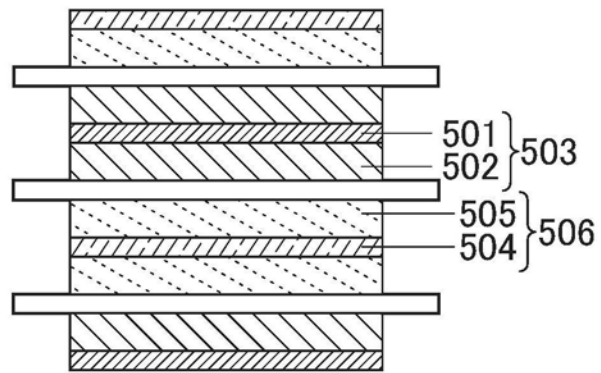


图12B

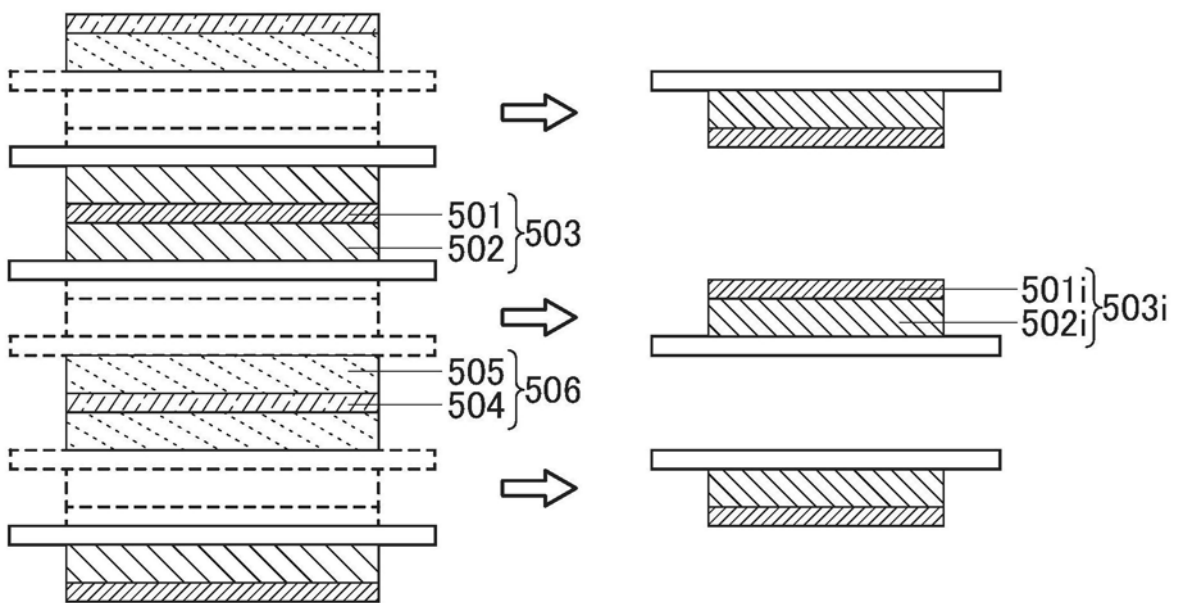


图12C

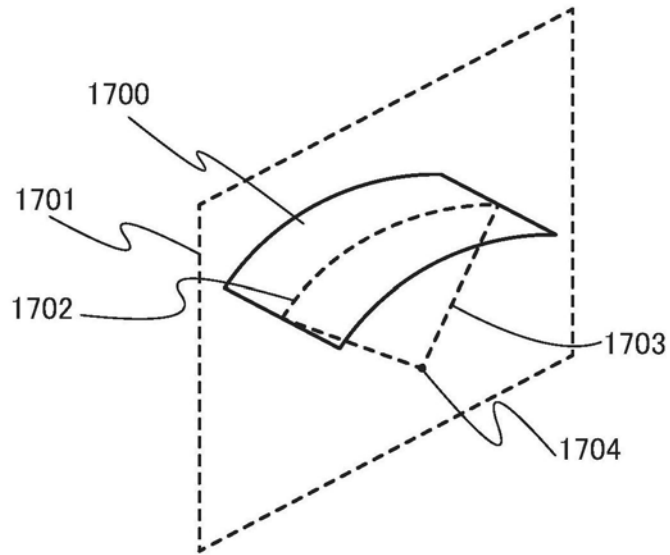


图13A

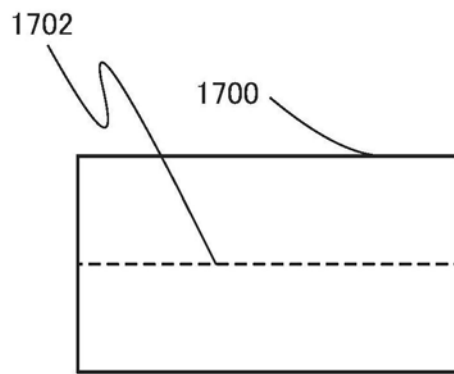


图13B

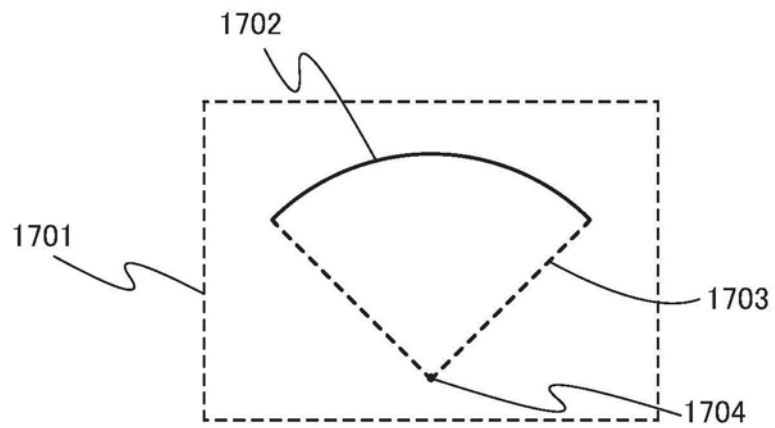


图13C

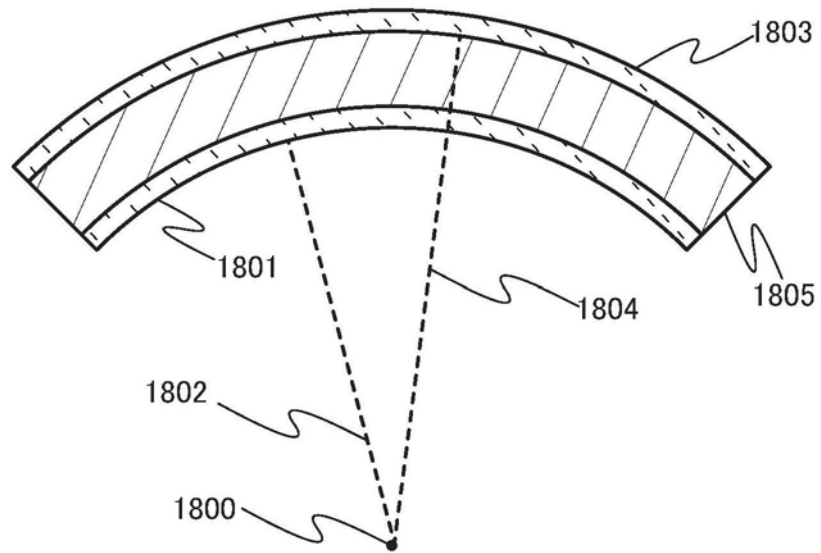


图14A

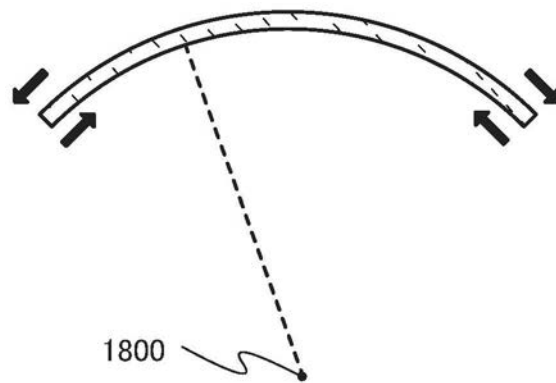


图14B

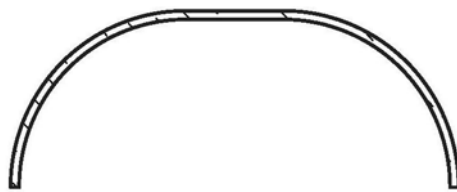


图14C



图14D

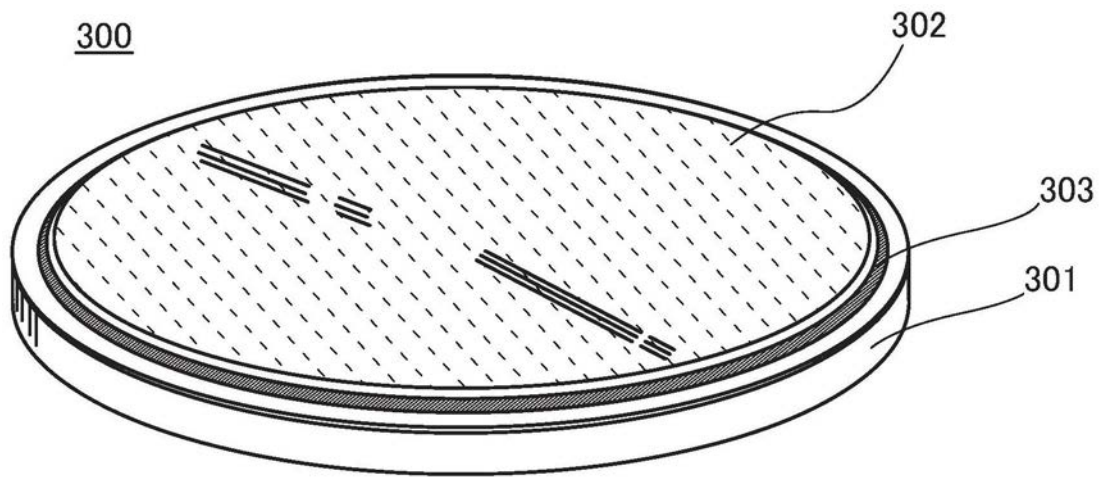


图15A

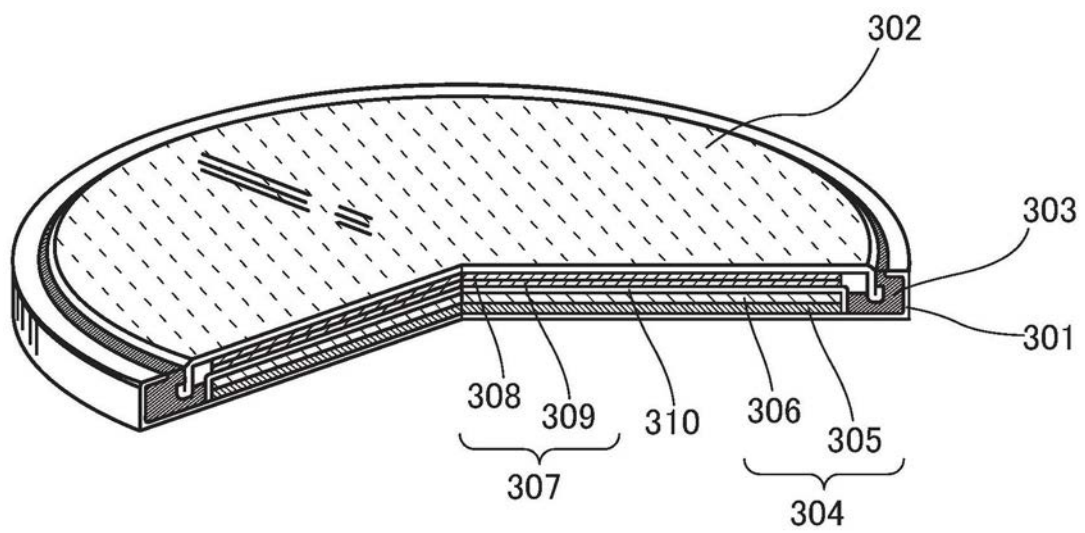


图15B

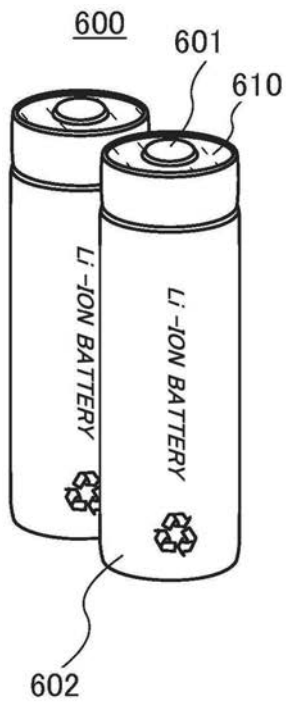


图16A

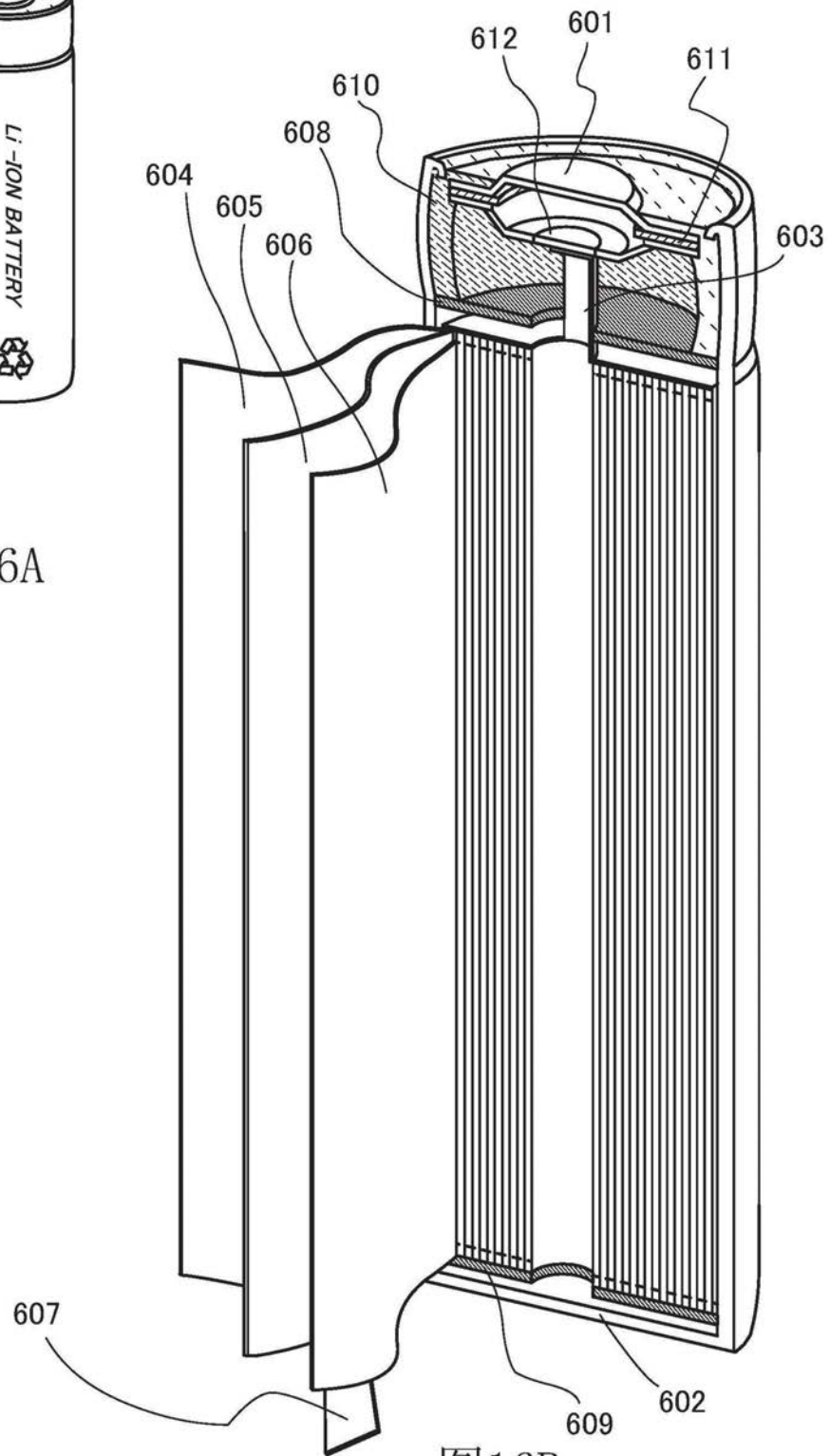


图16B

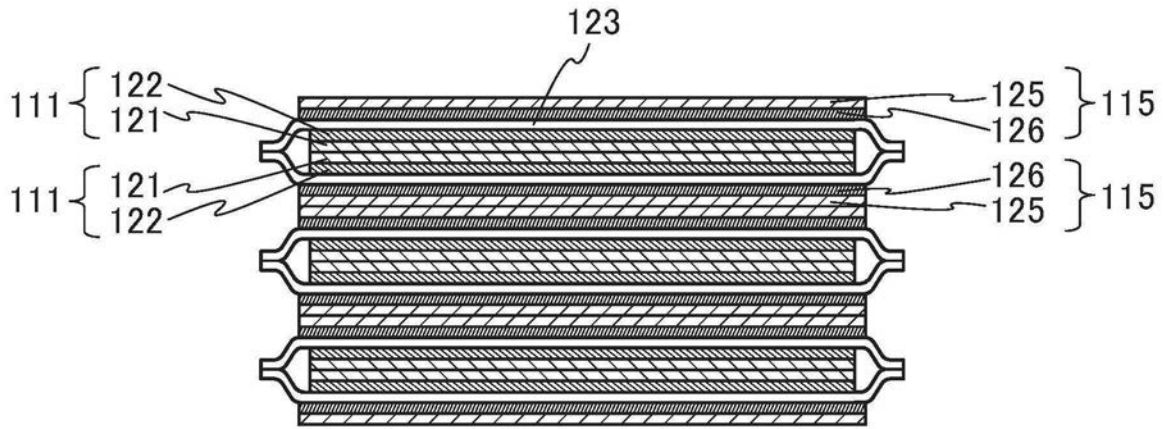


图17A

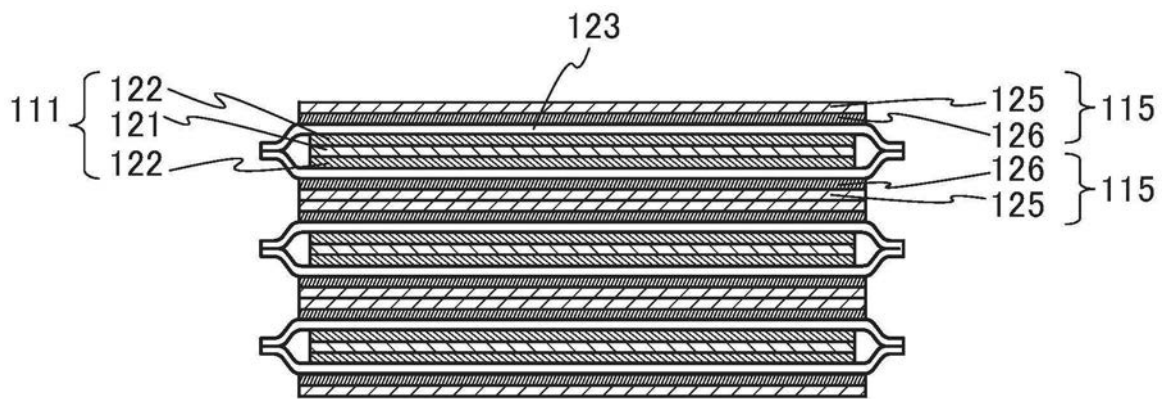


图17B

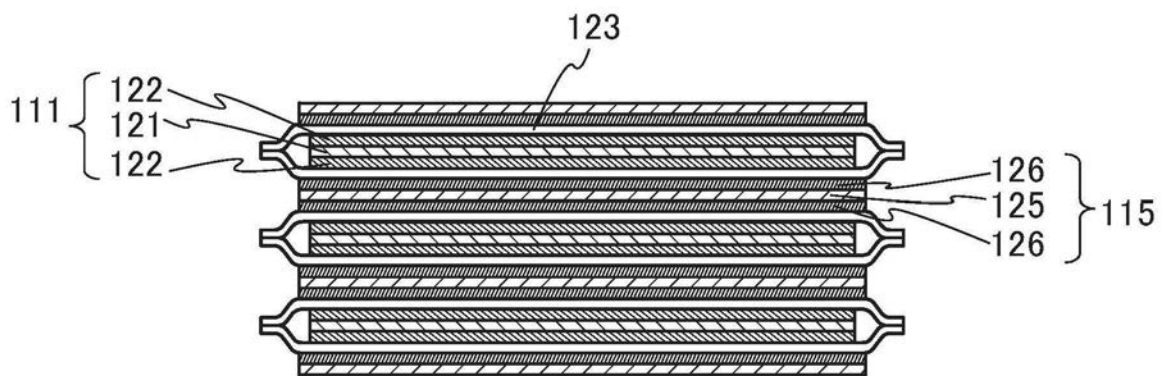


图17C

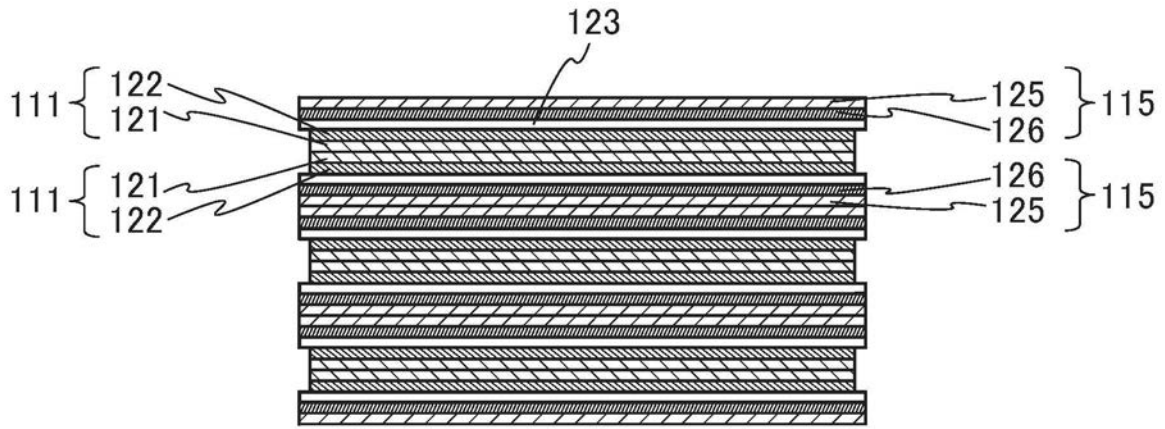


图18A

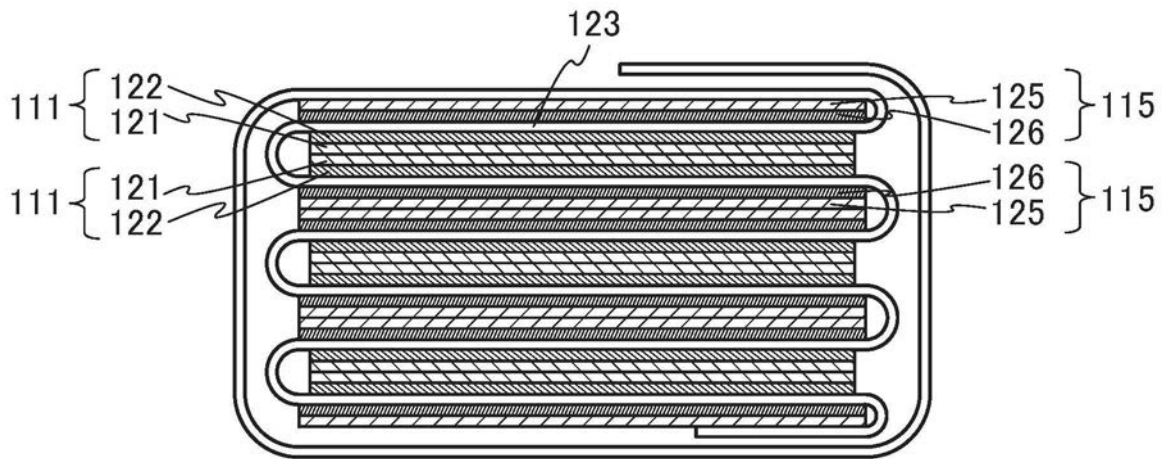


图18B

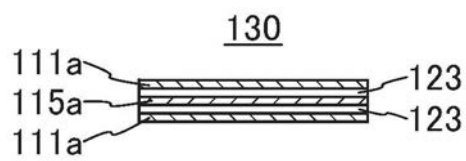


图19A

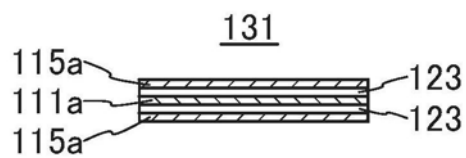


图19B

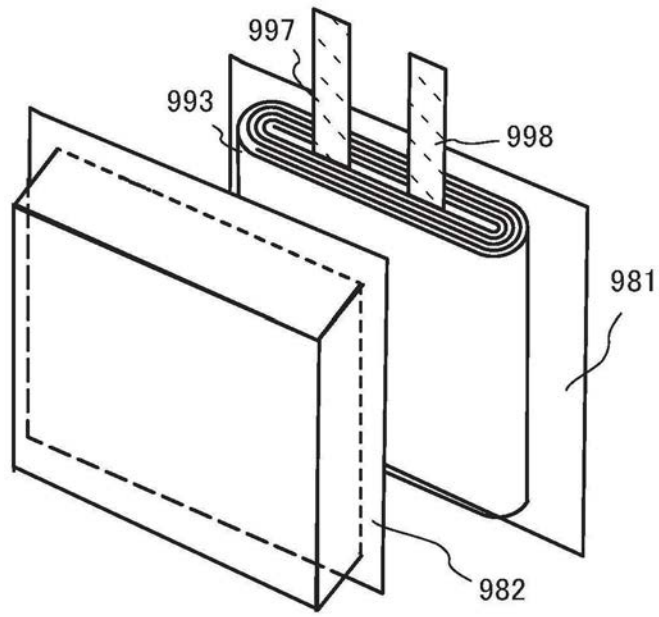


图20B

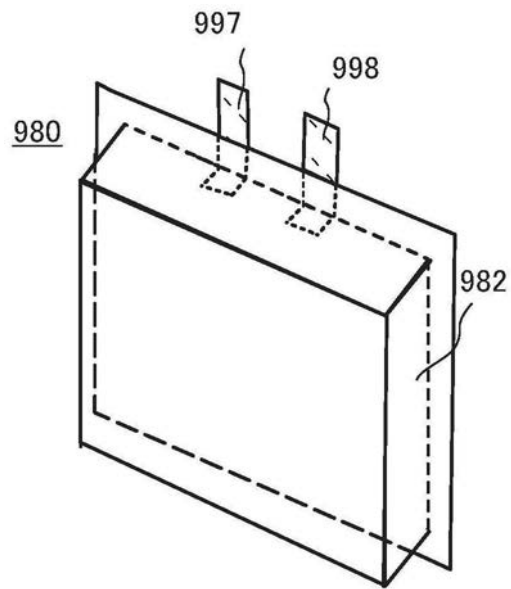


图20C

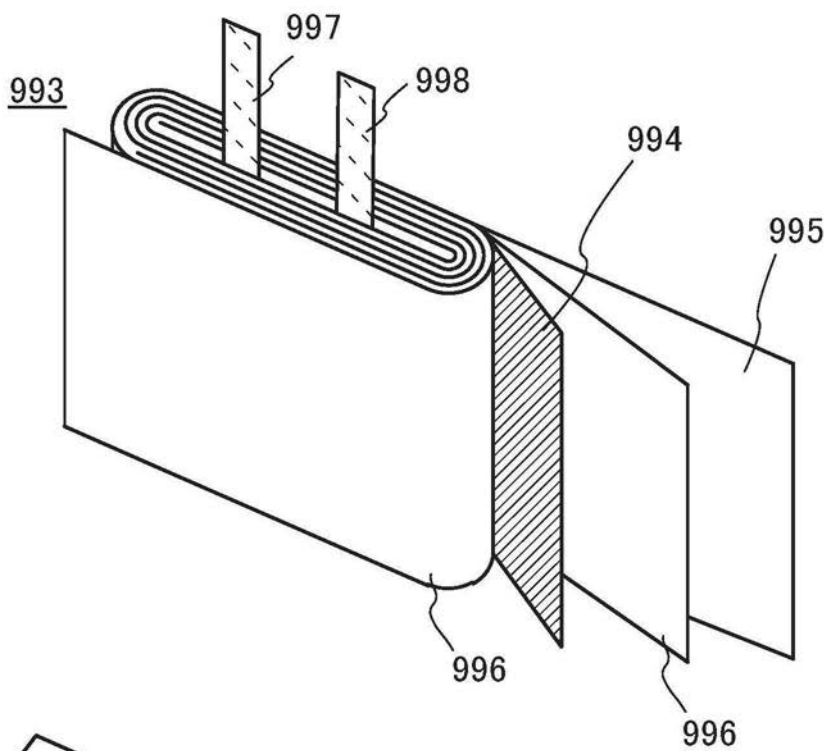


图21A

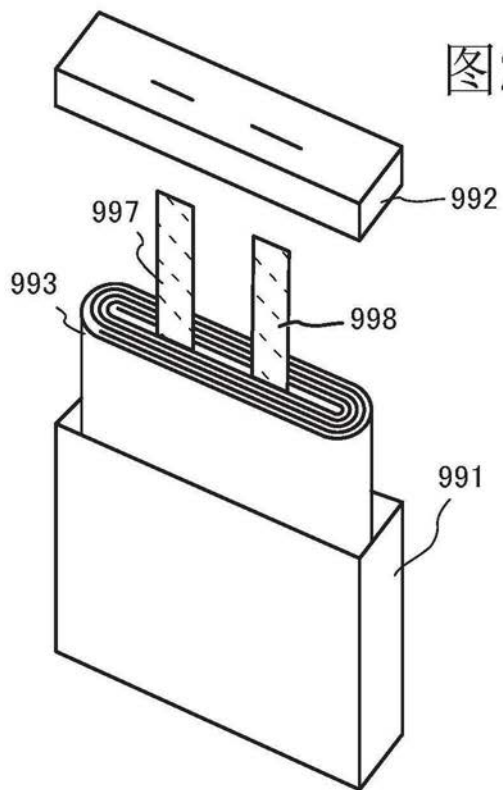


图21B

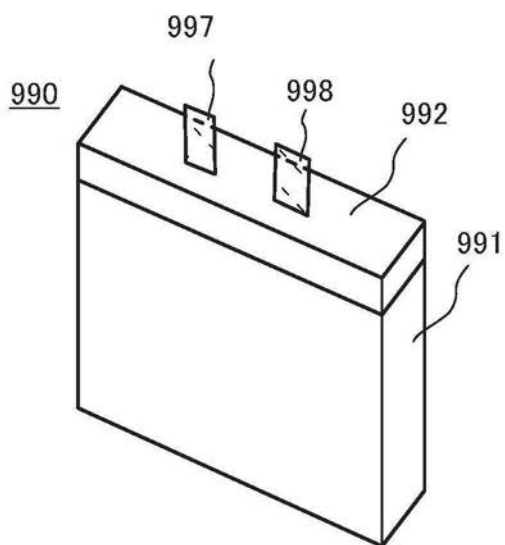


图21C

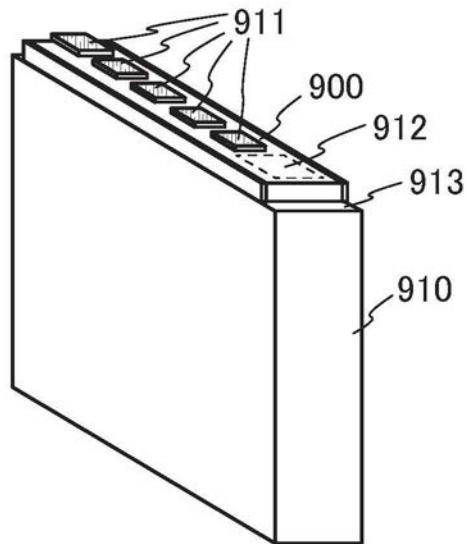


图22A

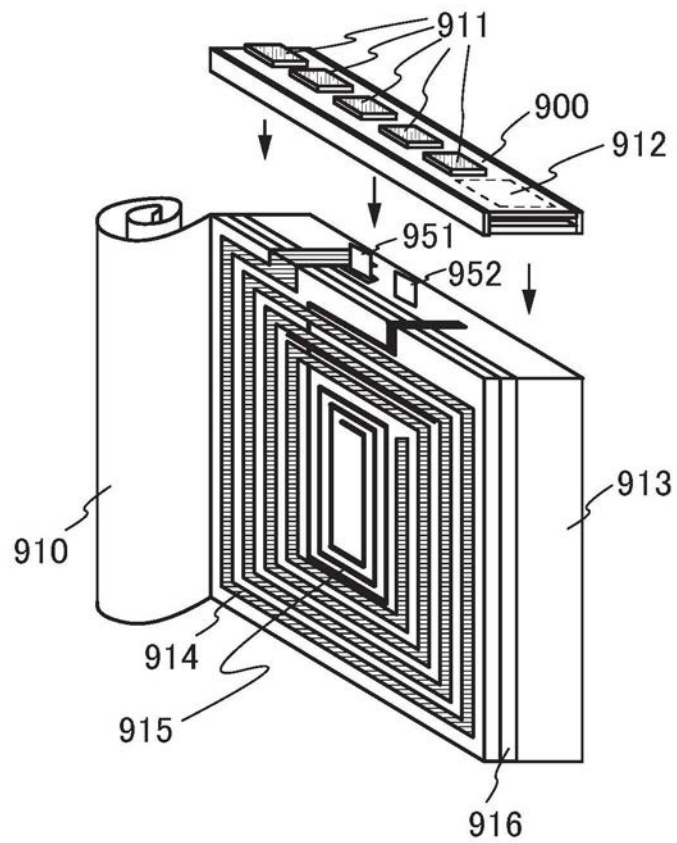


图22B

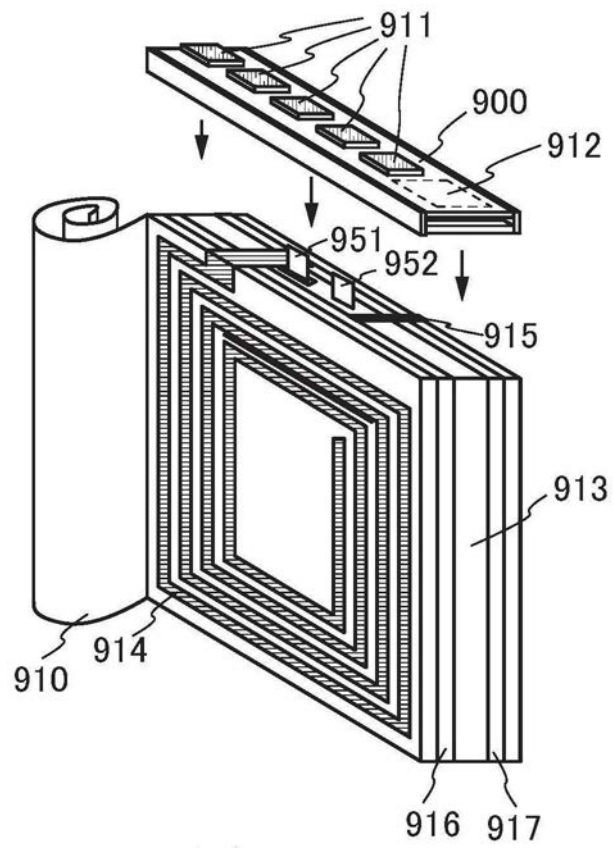


图23A1

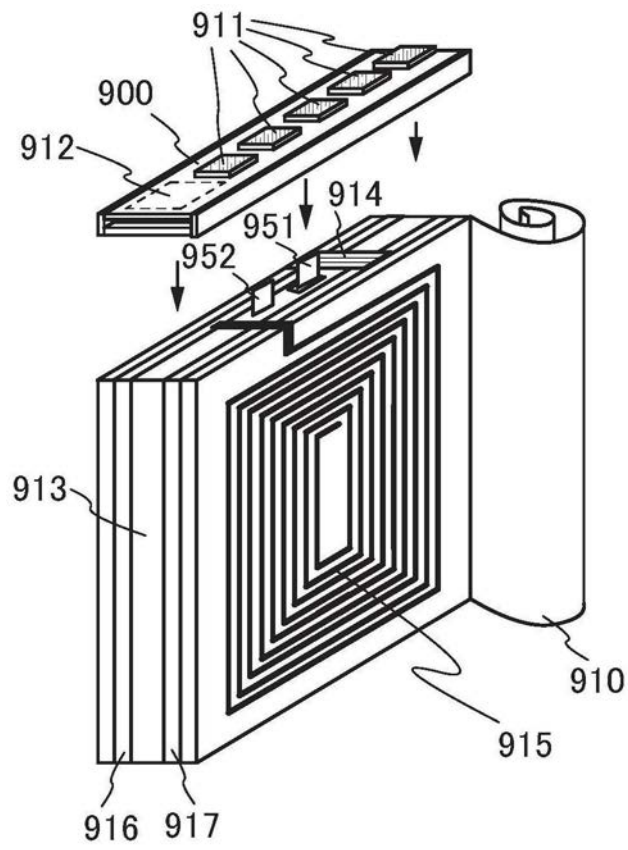


图23A2

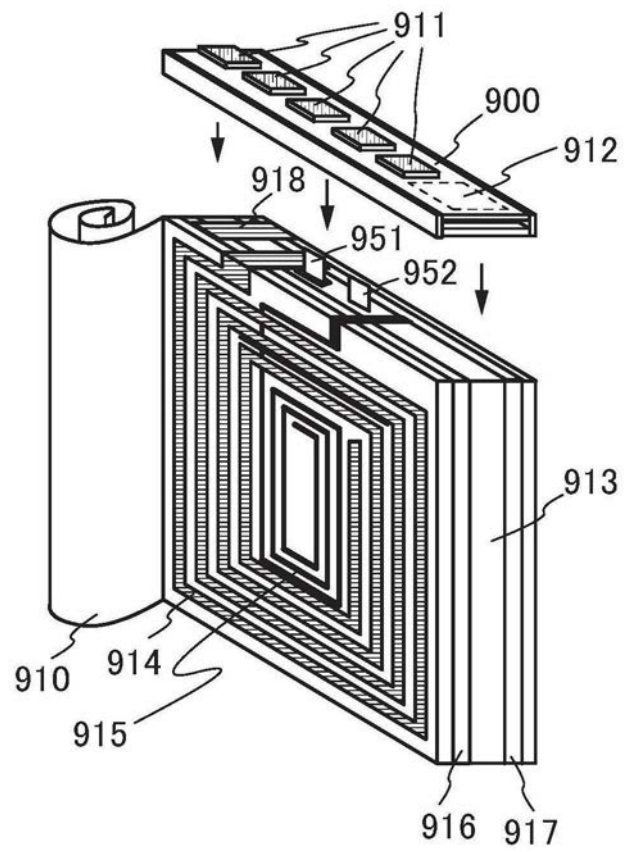


图23B1

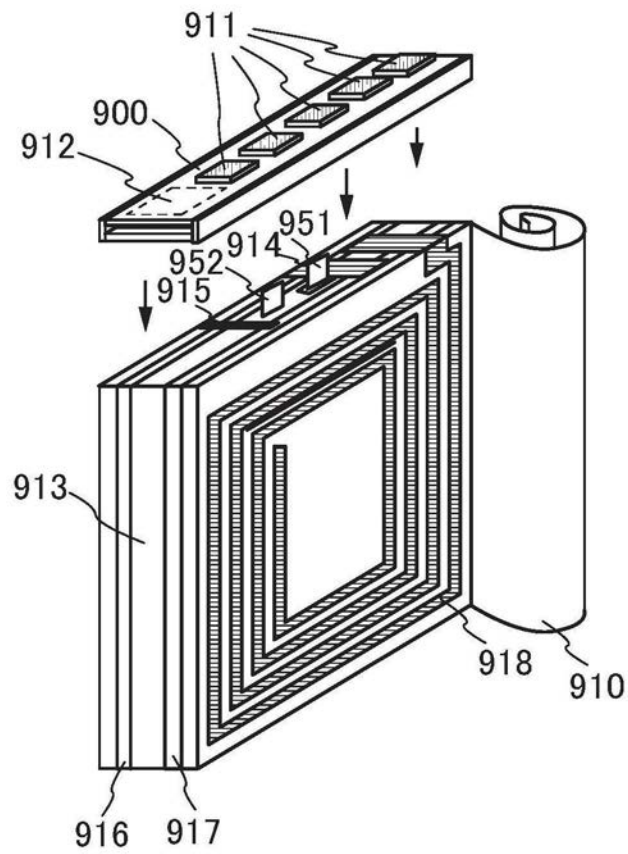


图23B2

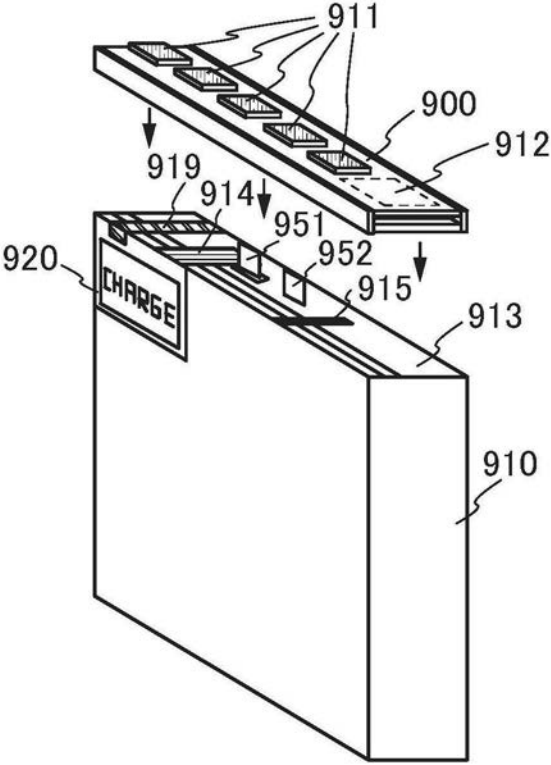


图24A

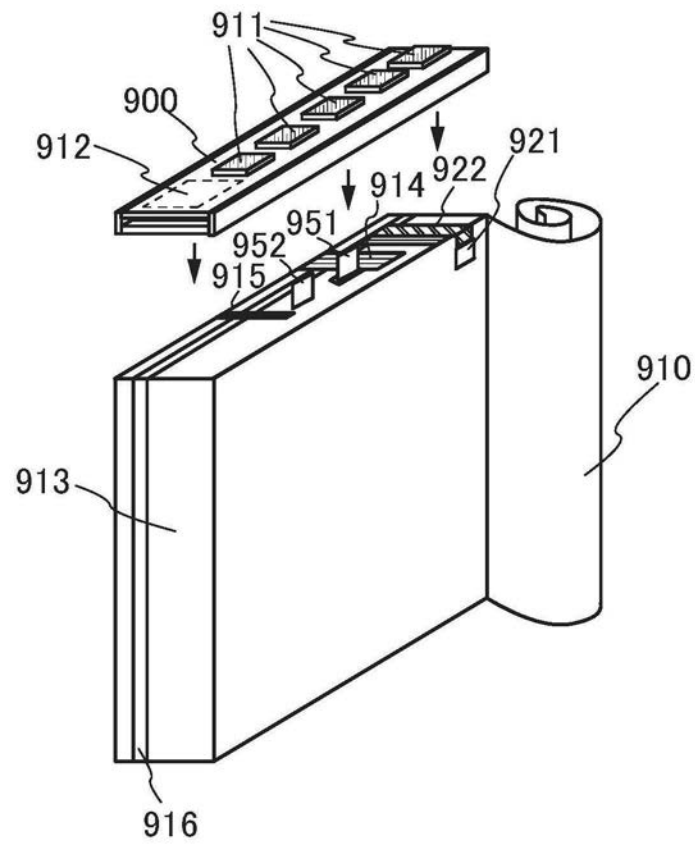
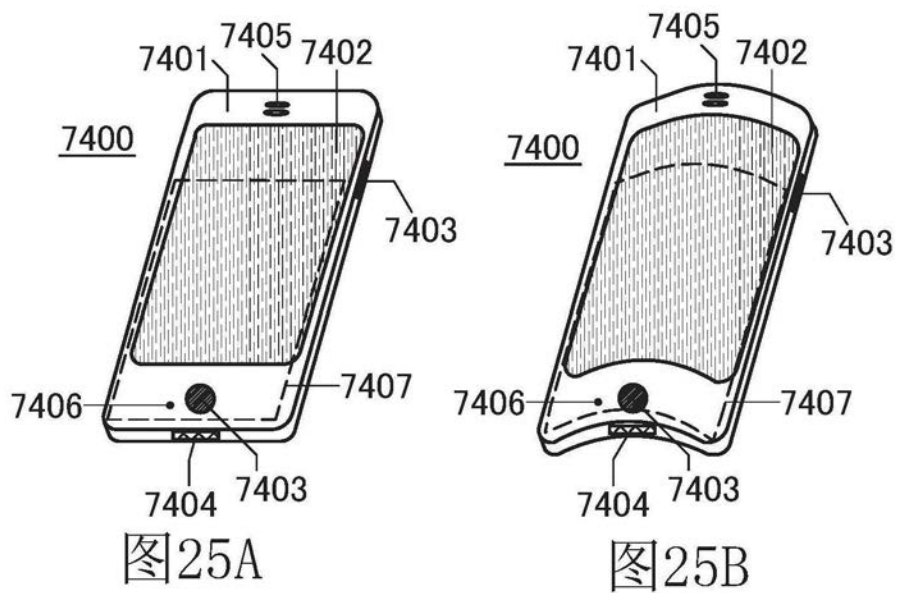


图24B



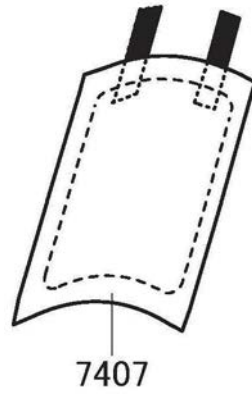


图25C

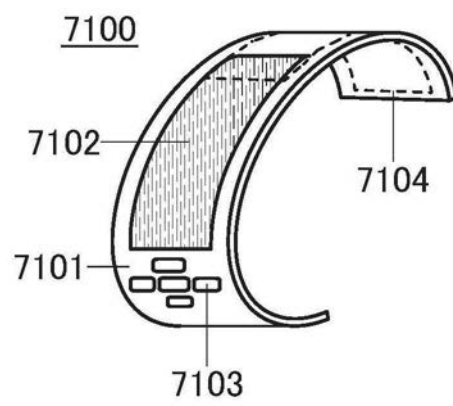


图25D

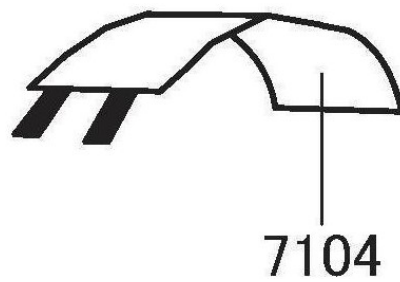


图25E

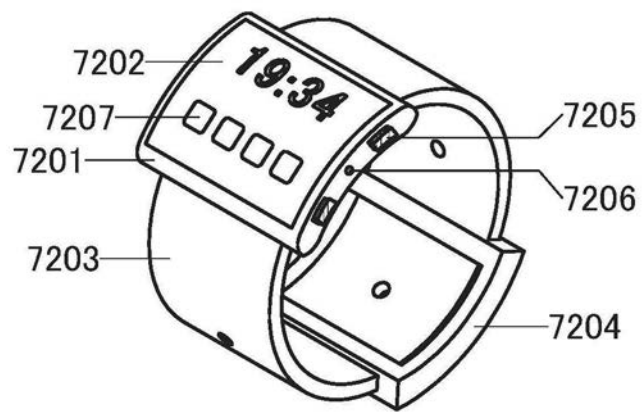
7200

图25F

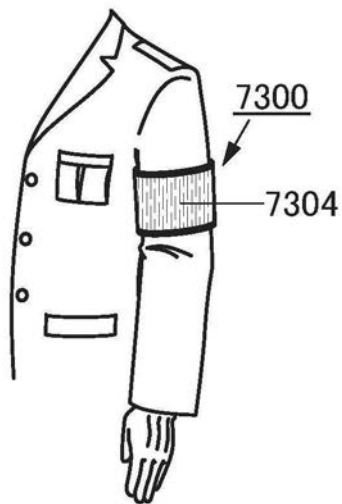


图25G

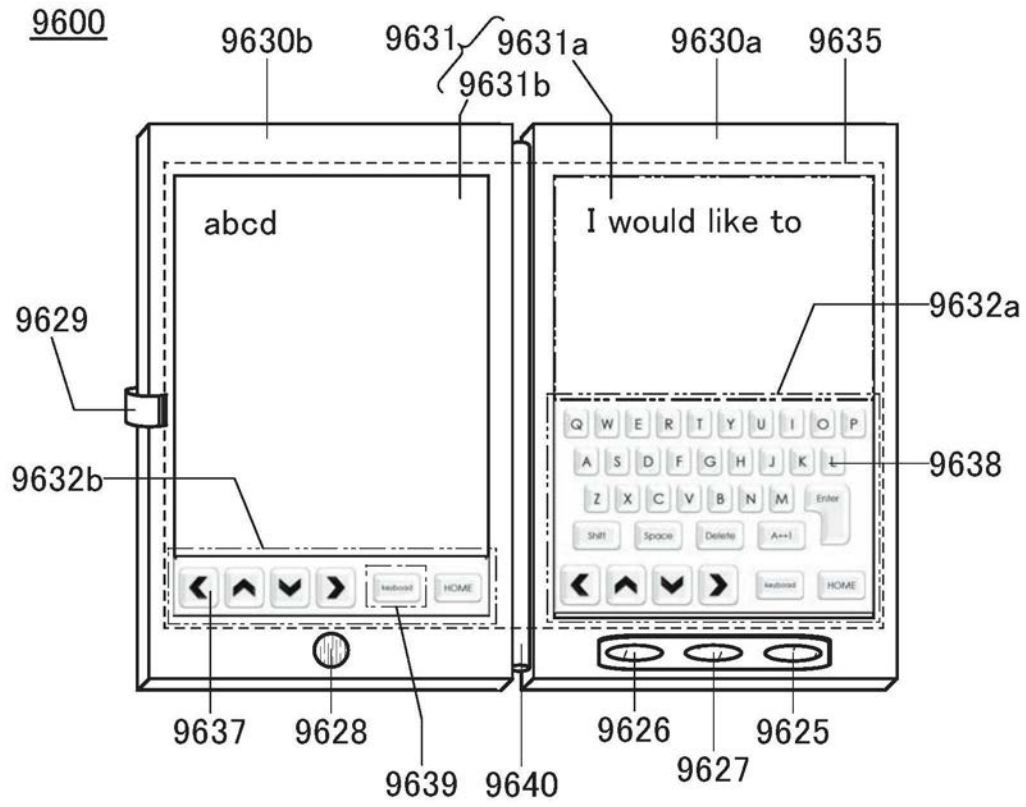


图26A

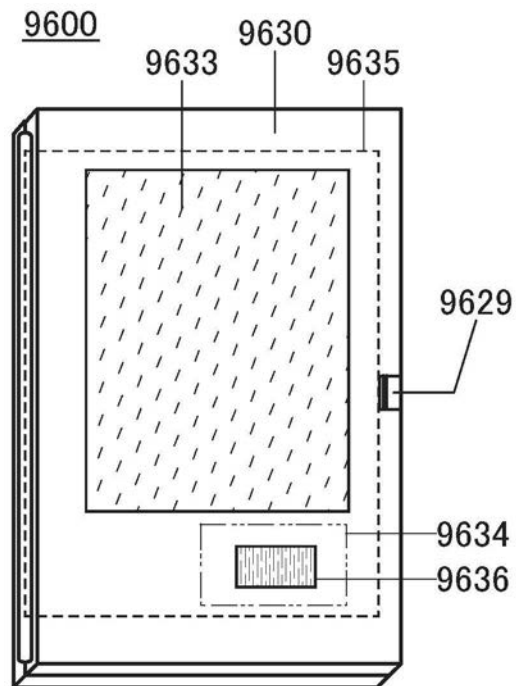


图26B

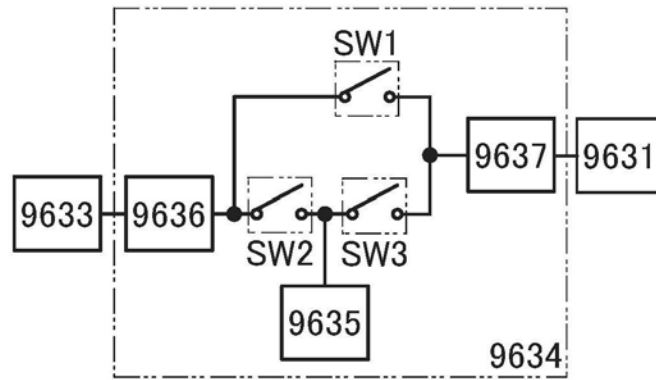


图26C

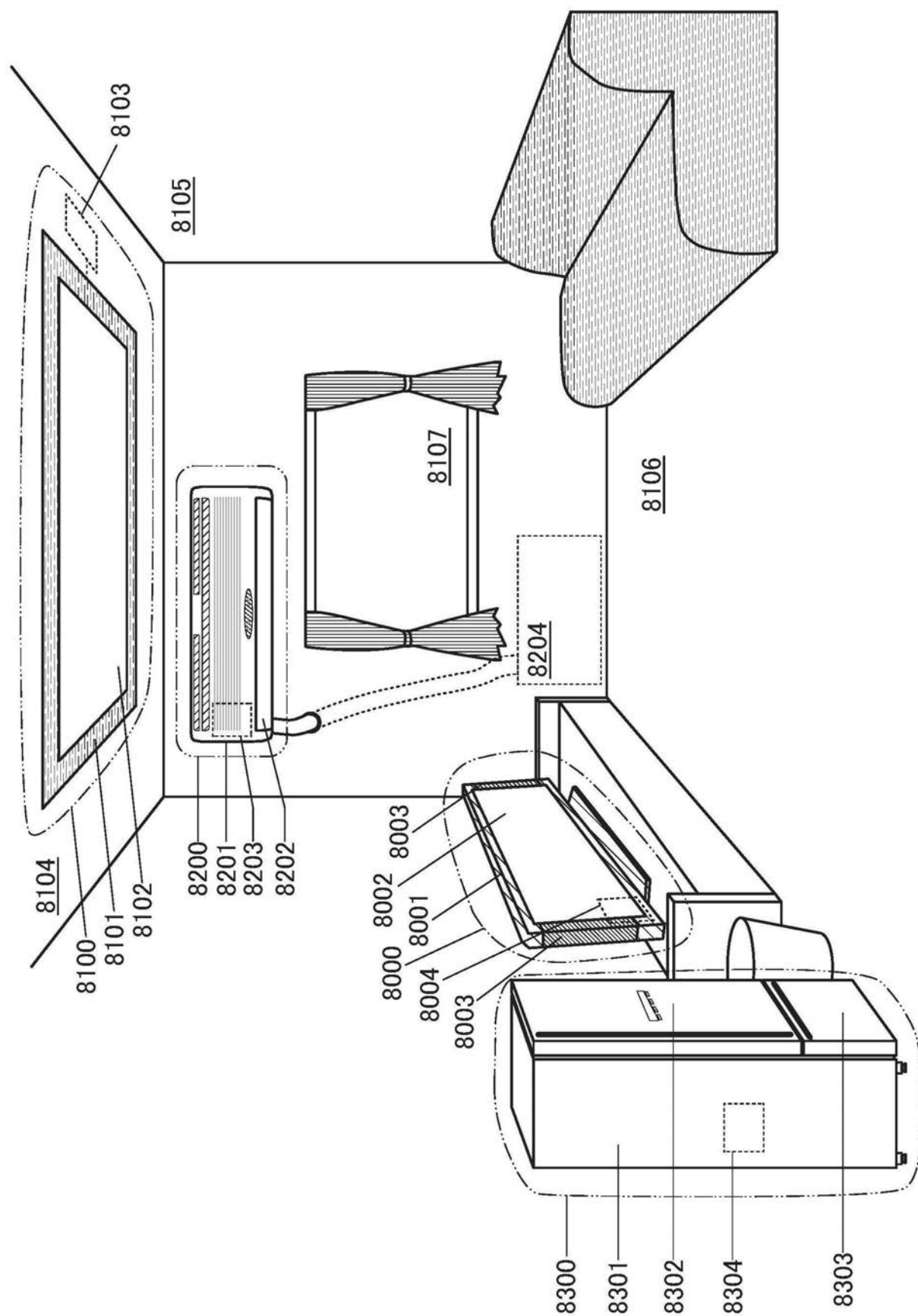


图27

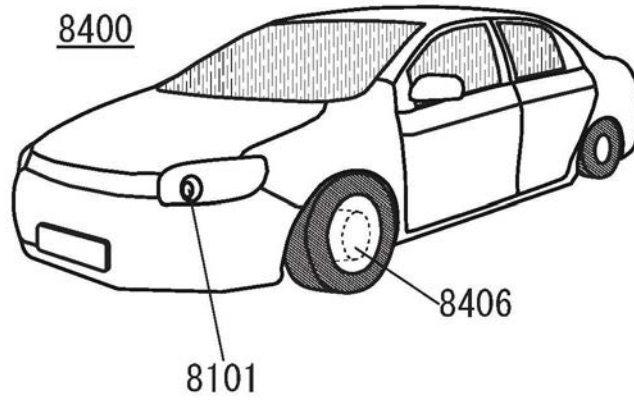


图28A

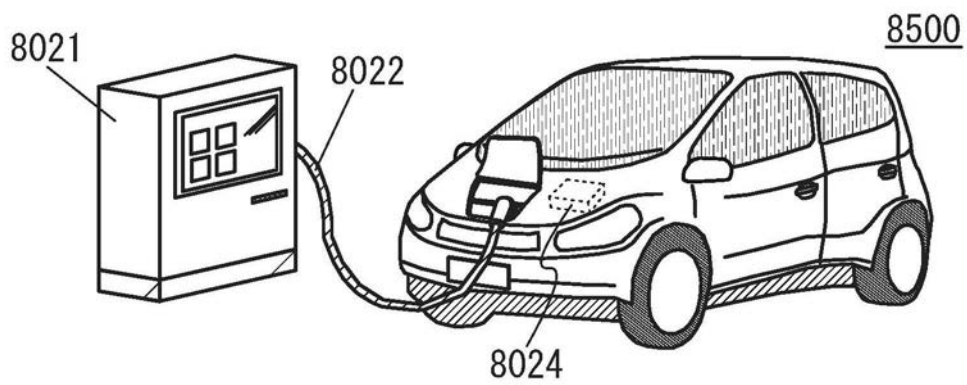


图28B

BT00

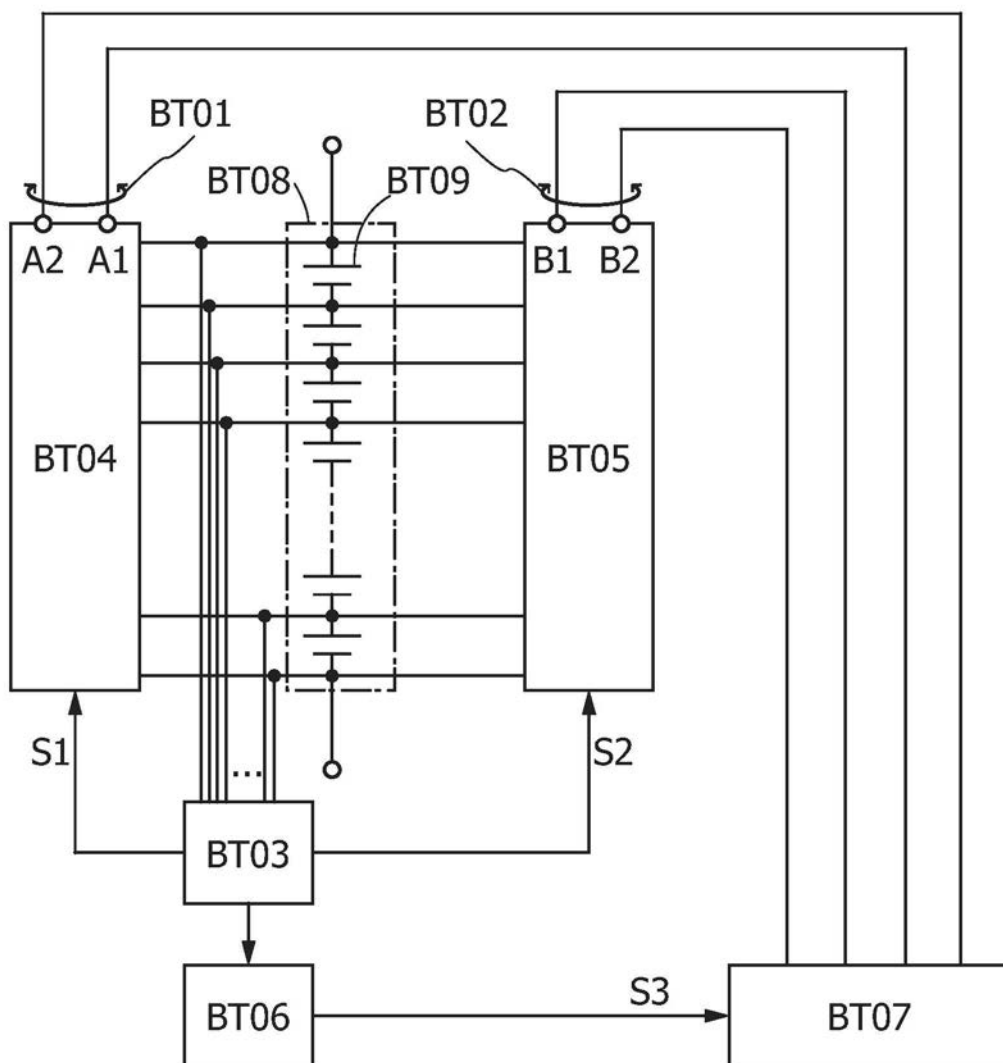


图29

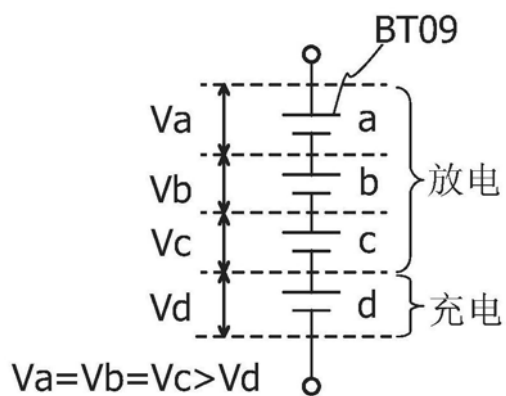


图30A

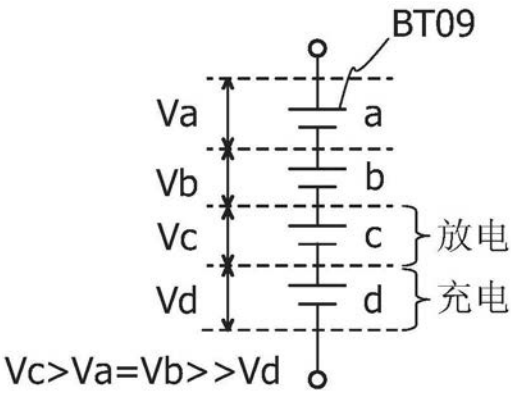


图30B

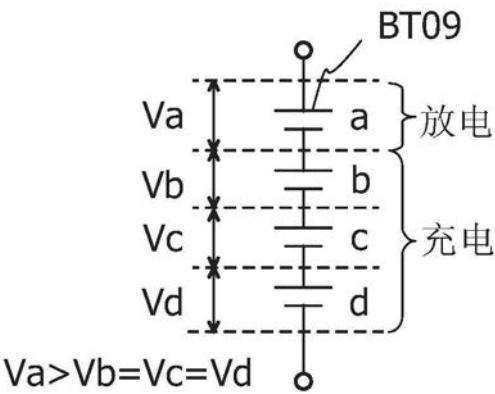


图30C

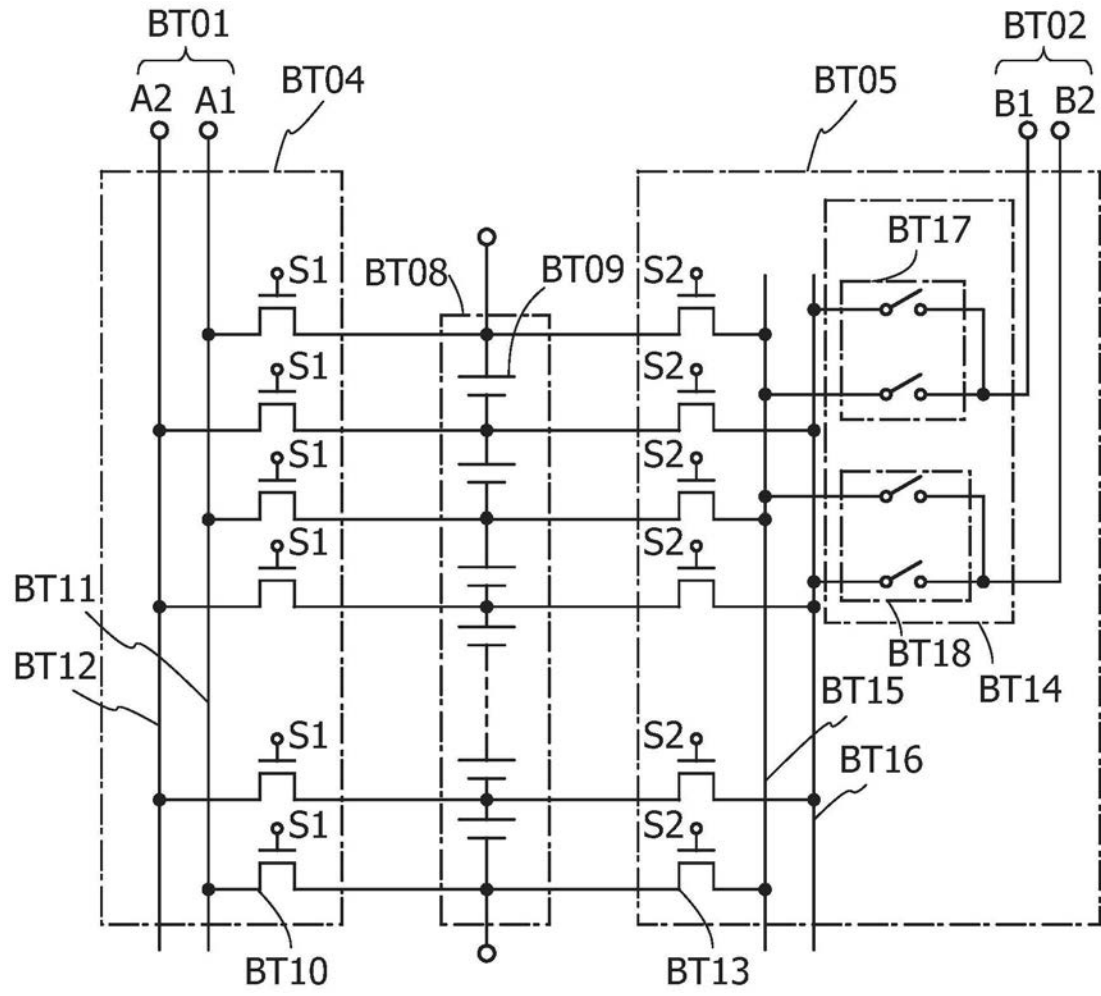


图31

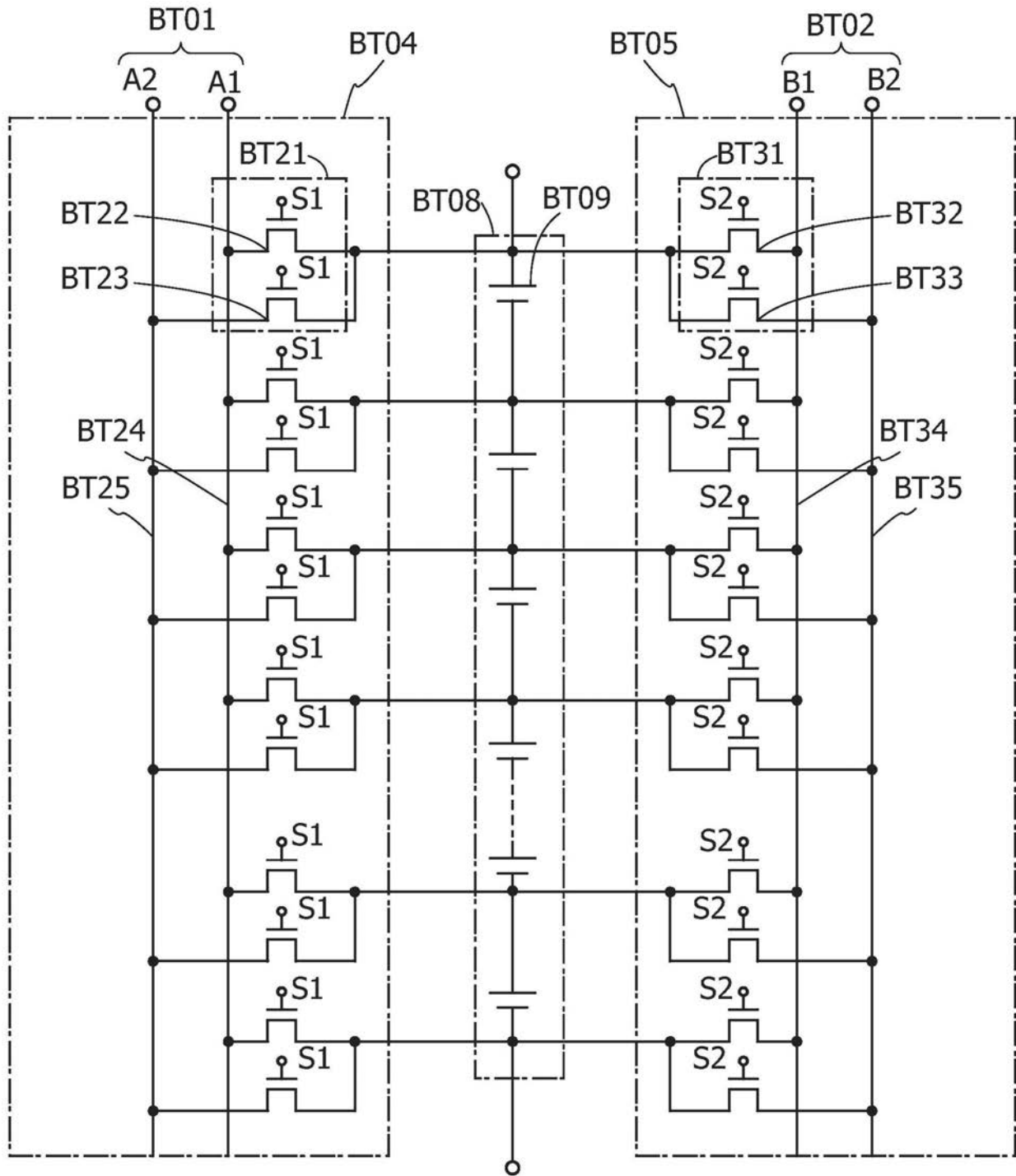


图32

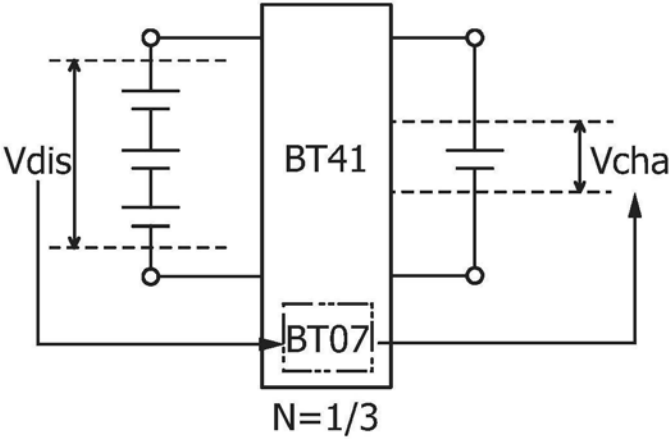


图33A

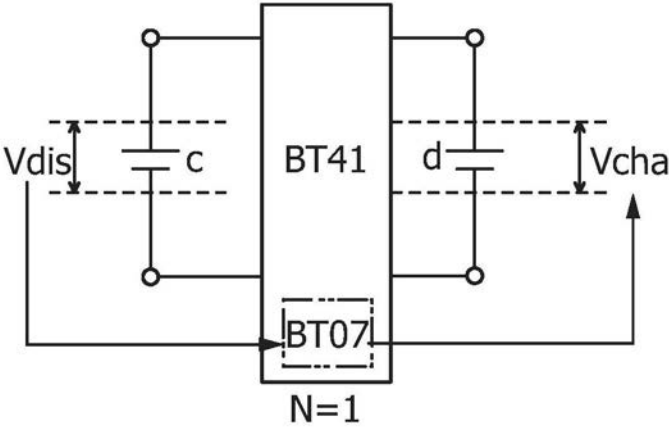


图33B

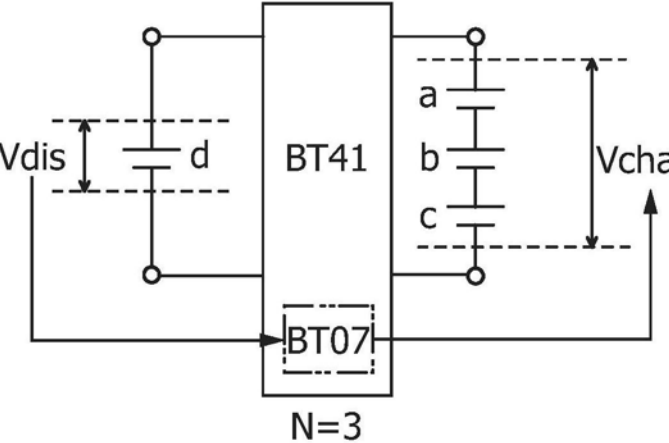


图33C

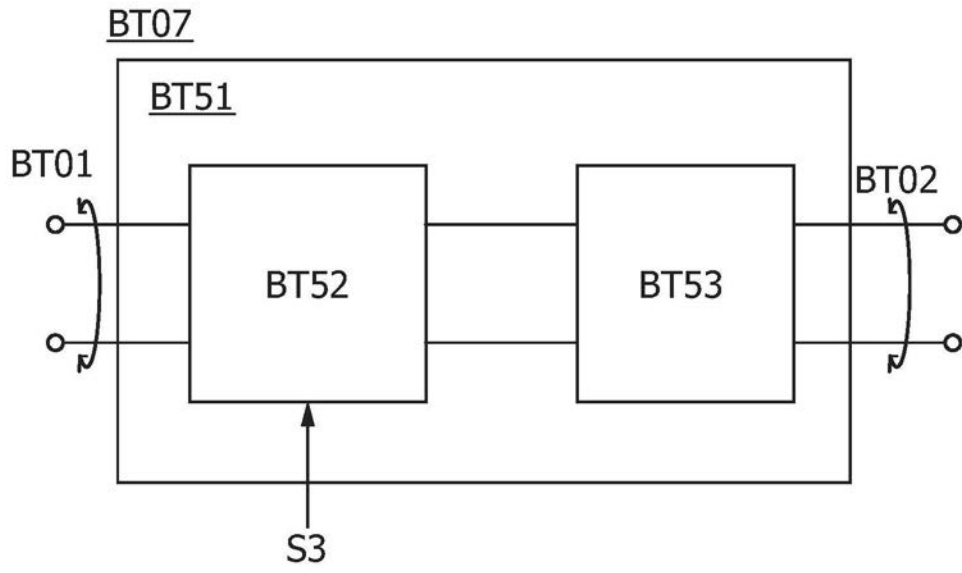


图34

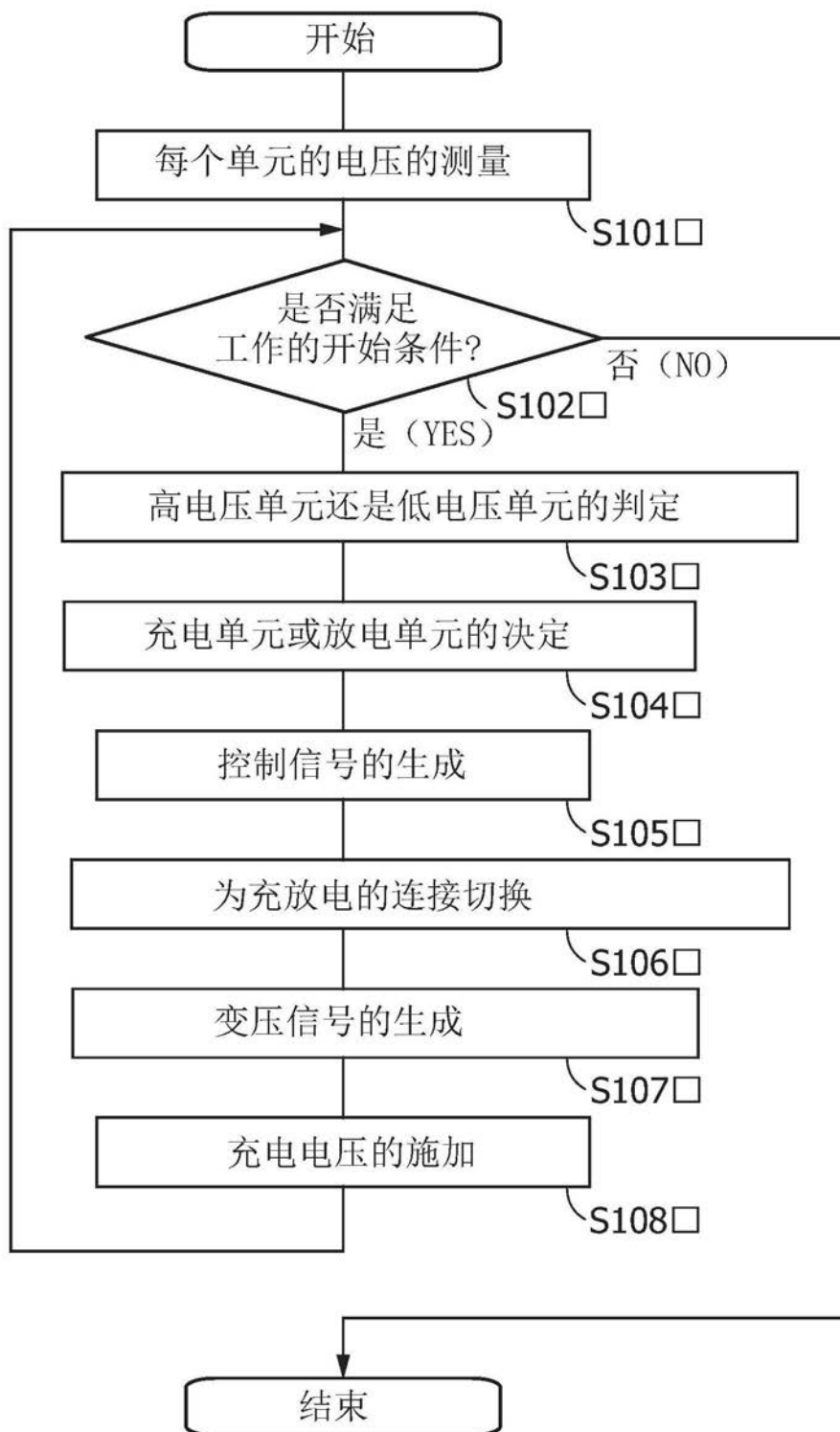


图35

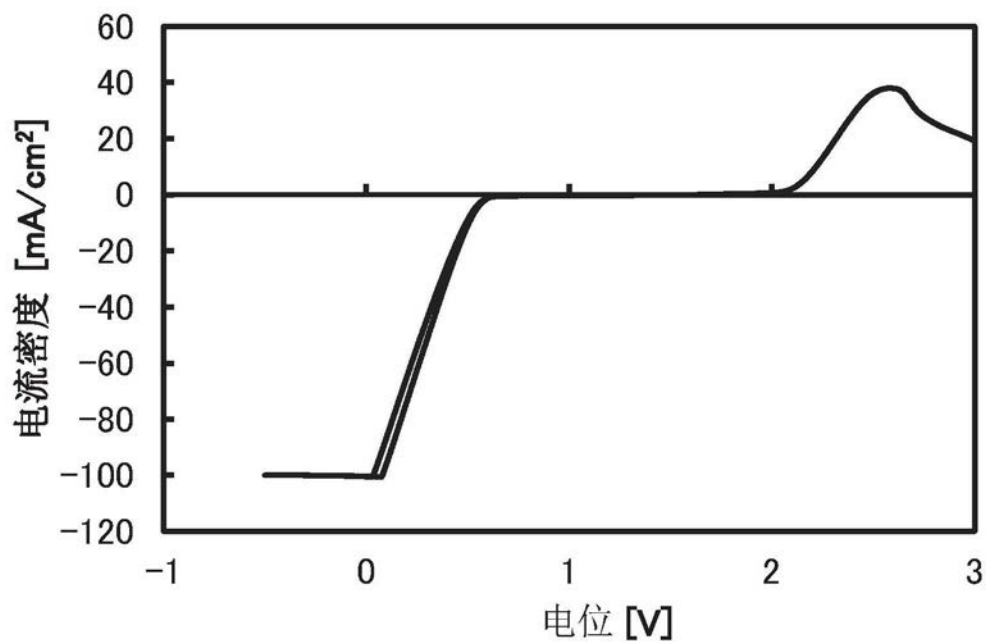


图36A

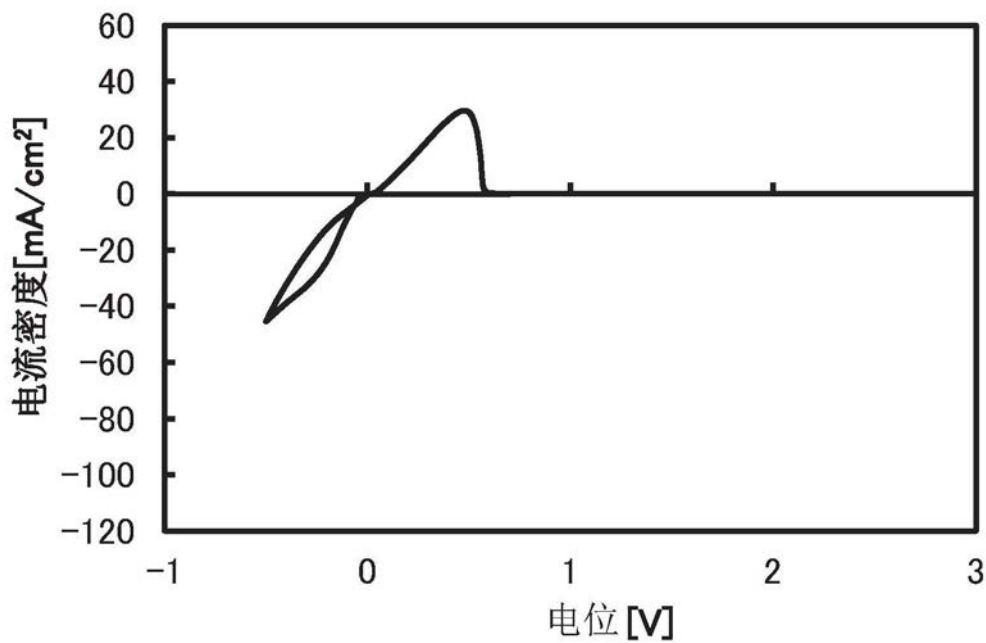


图36B

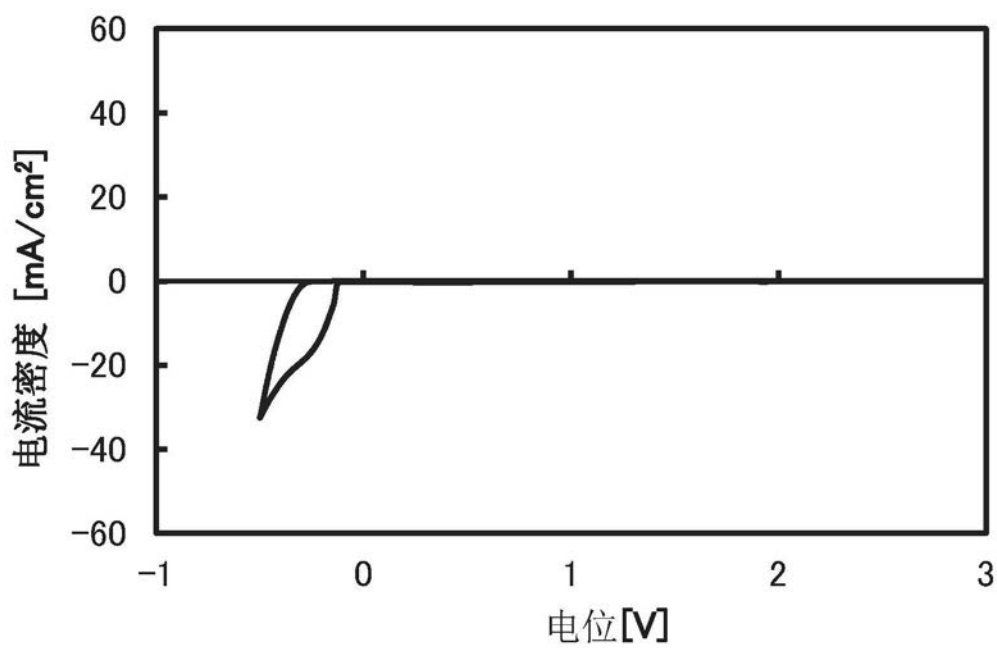


图37A

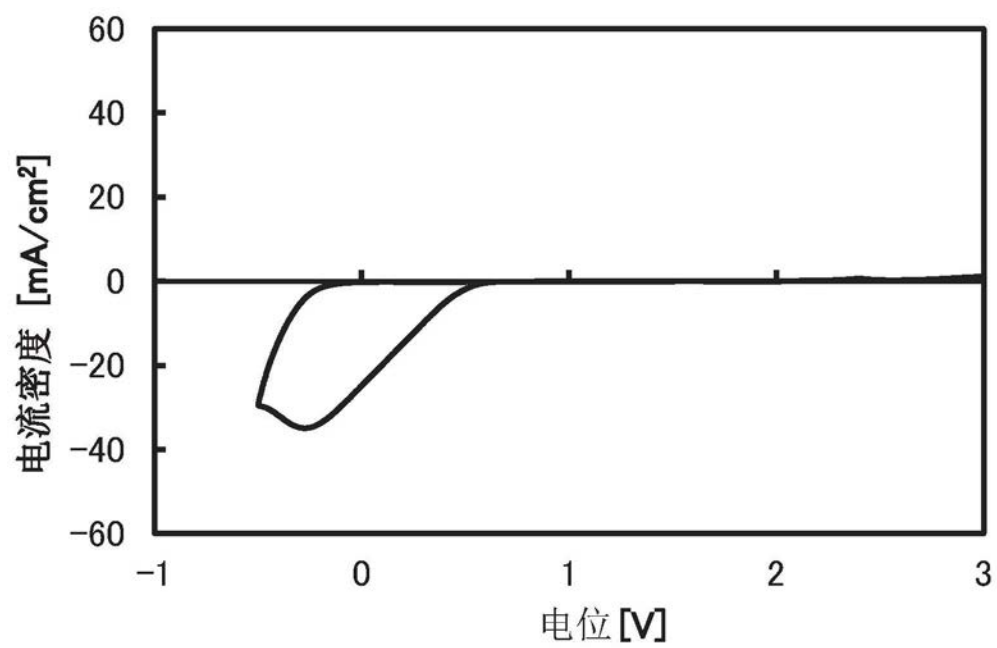


图37B

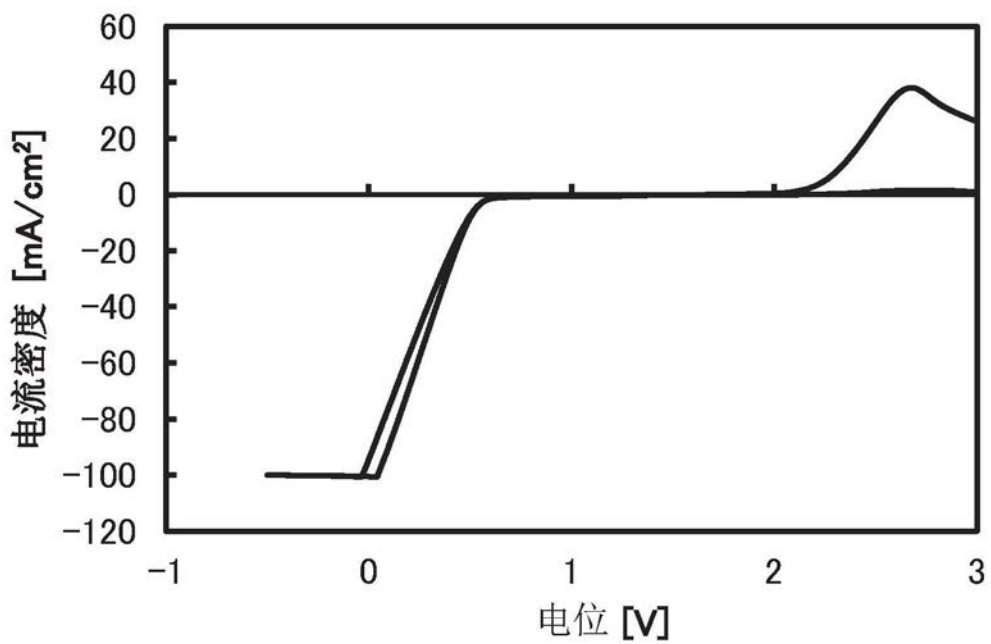


图38A

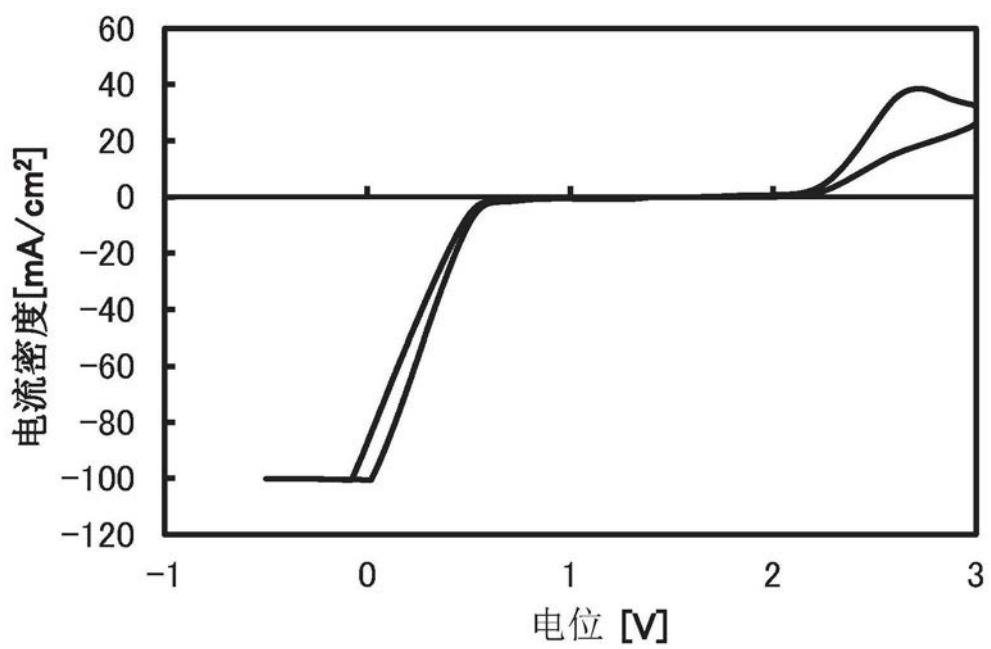


图38B

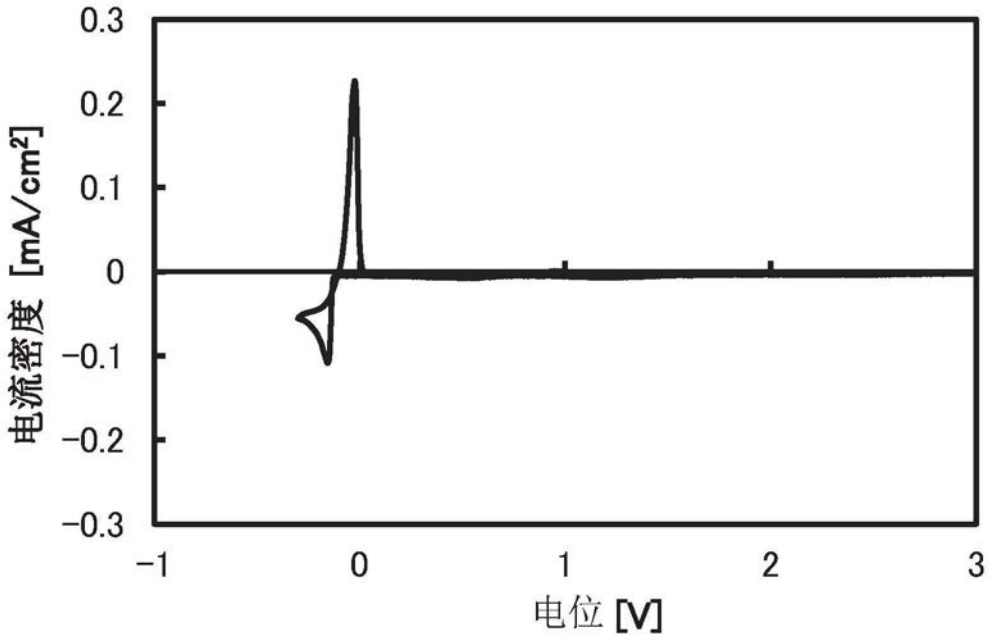


图39

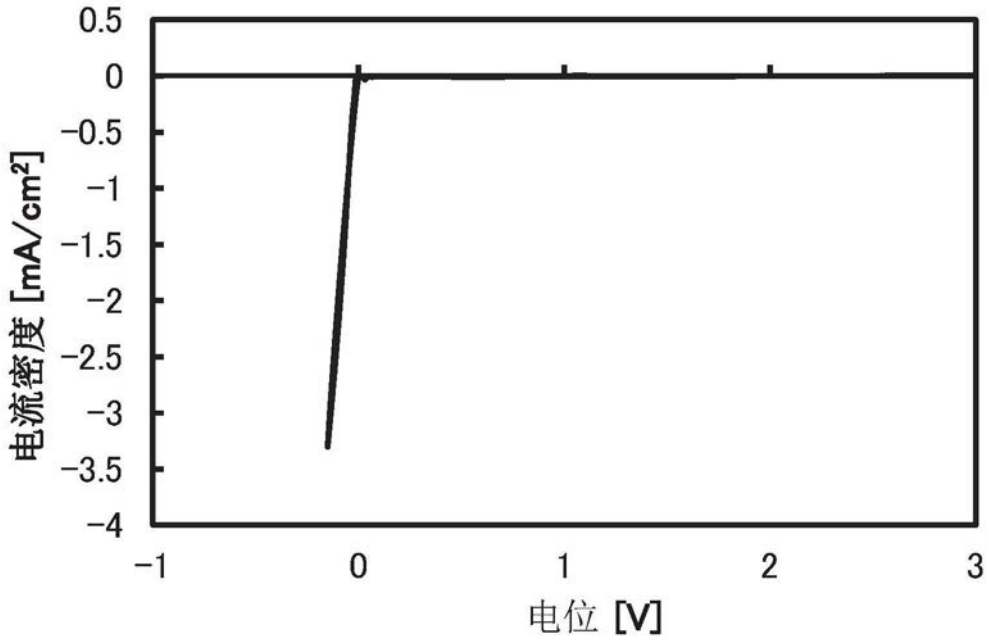


图40

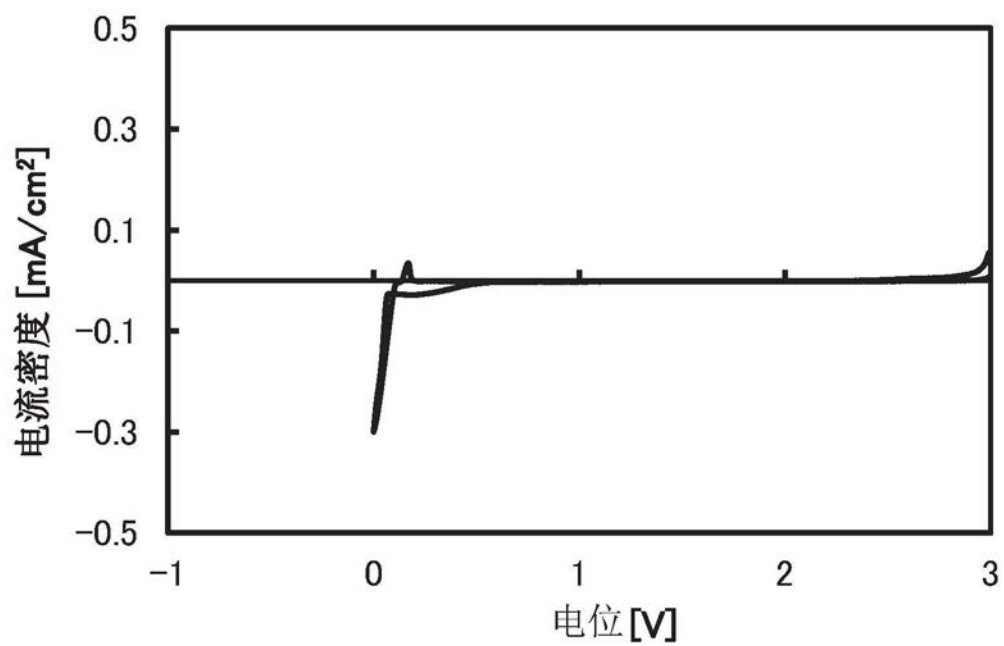


图41A

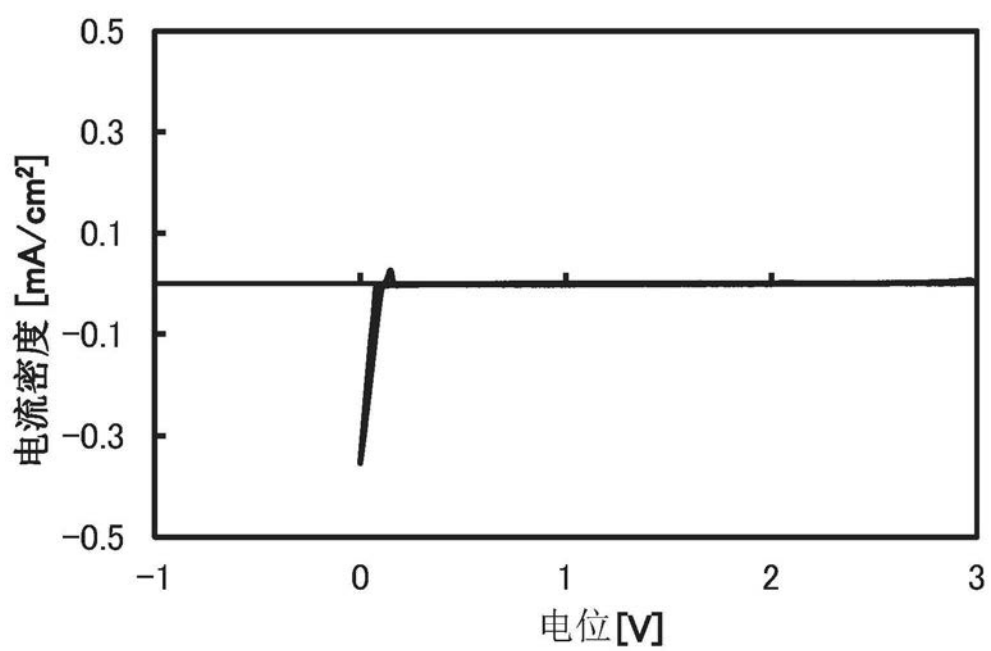


图41B

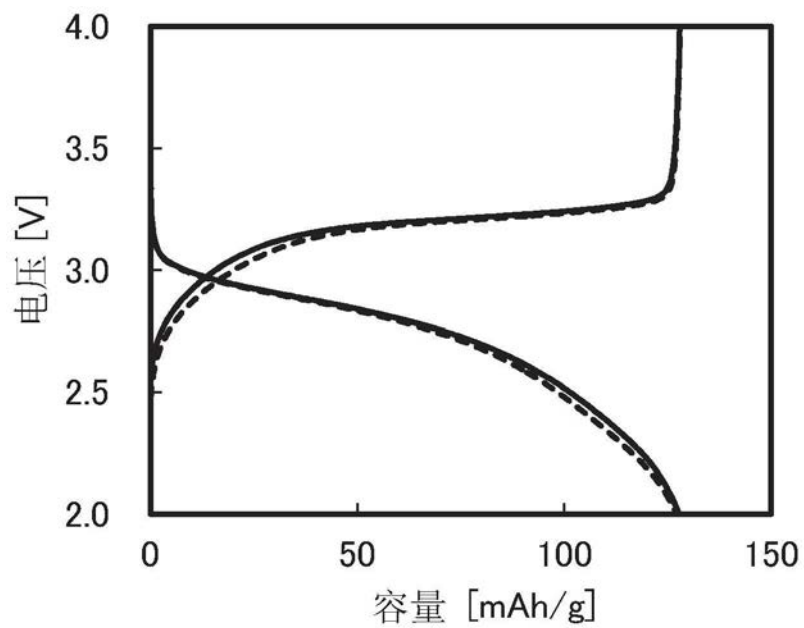


图42A

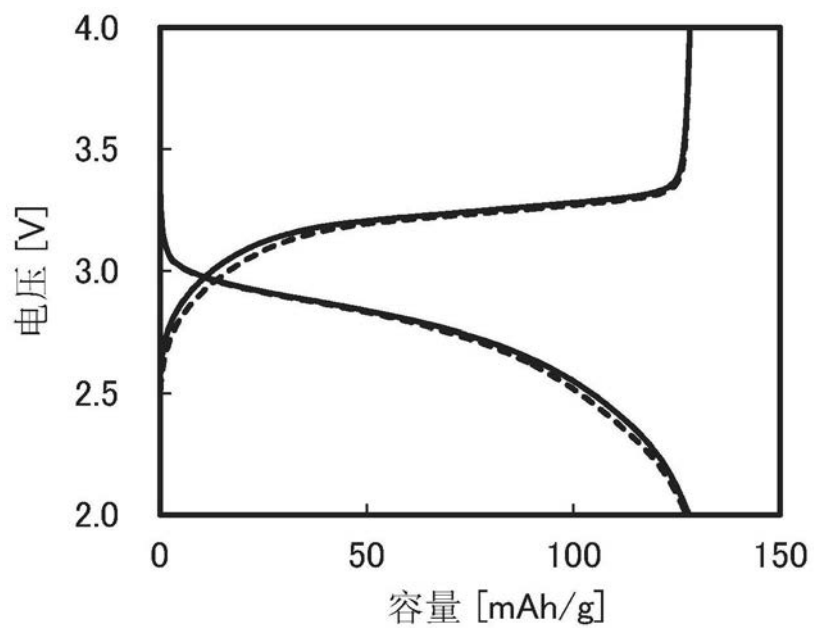


图42B

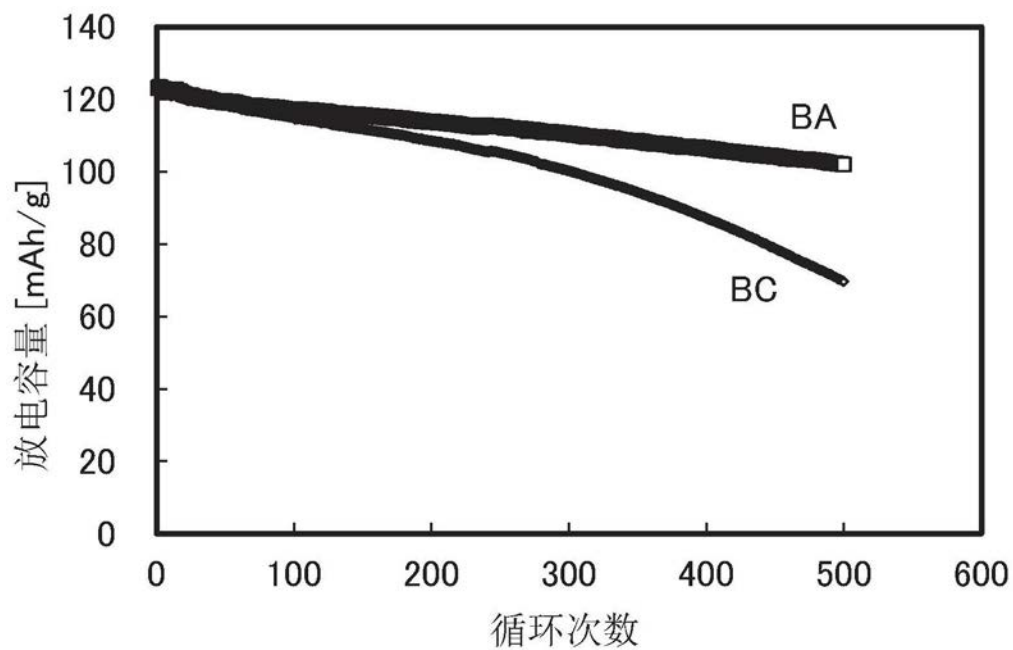


图43

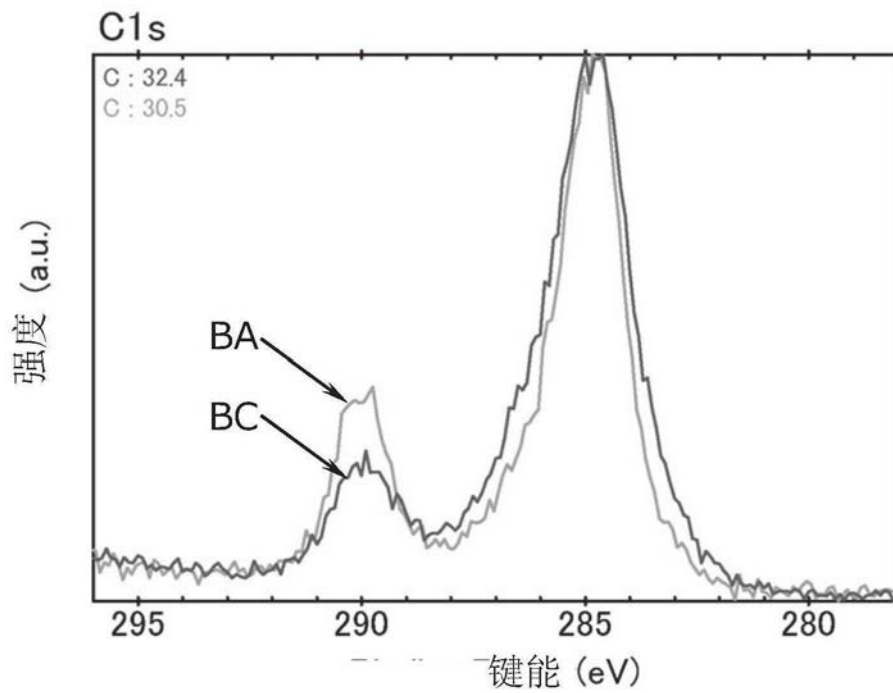


图44A

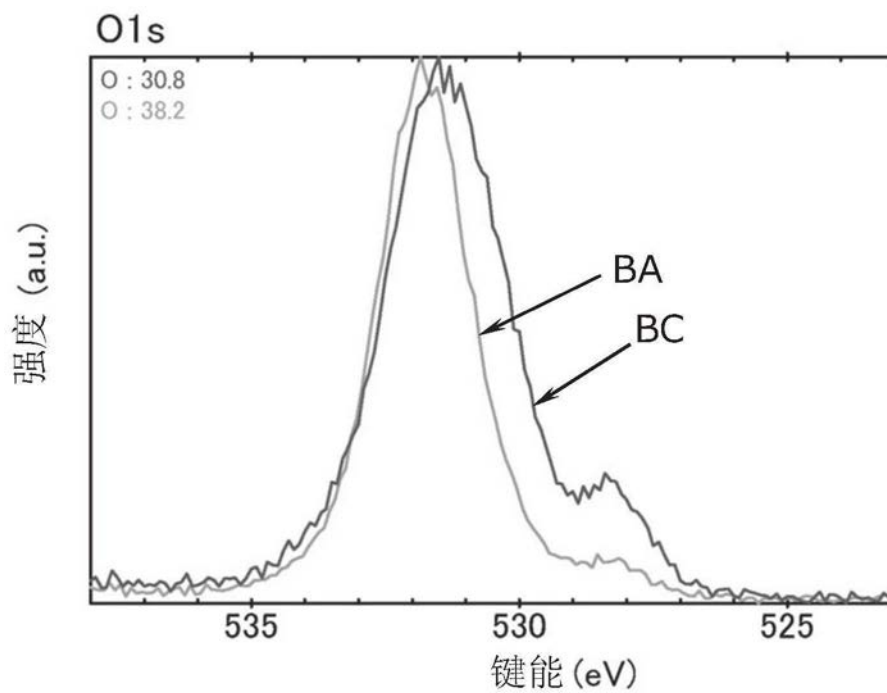


图44B

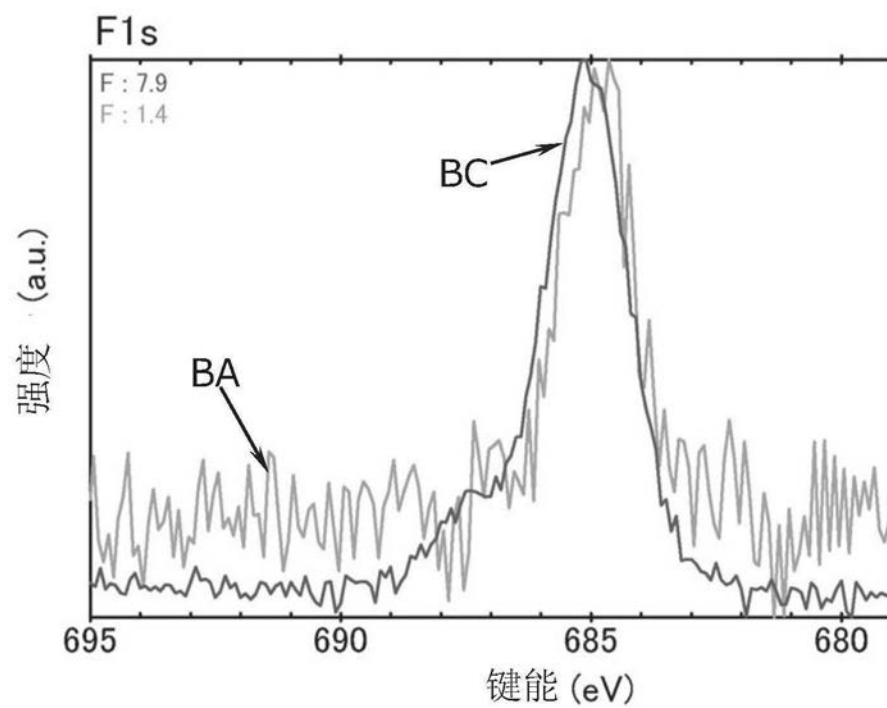


图45A

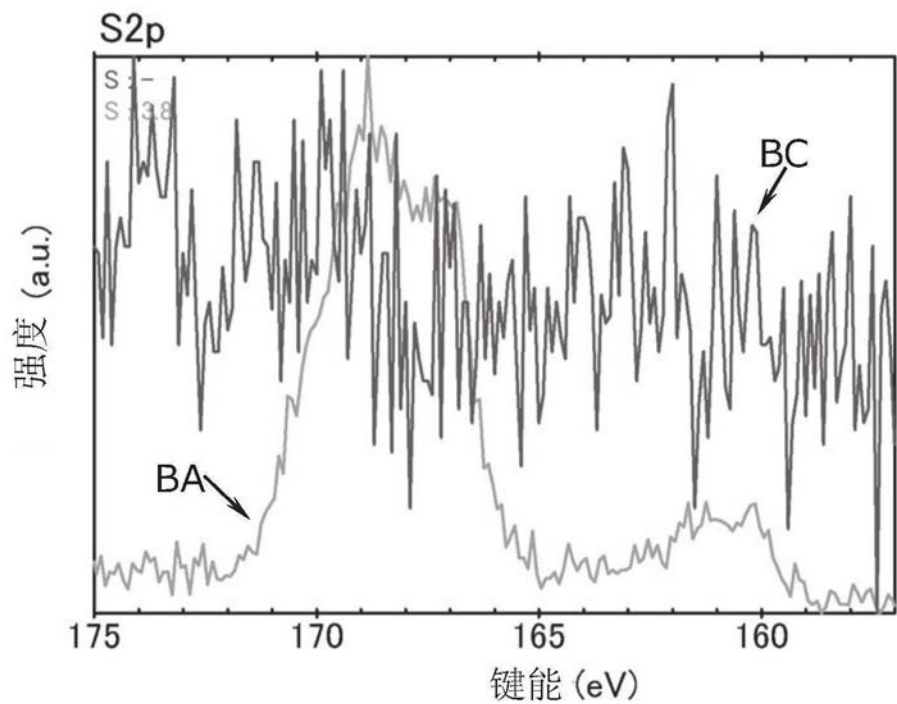


图45B

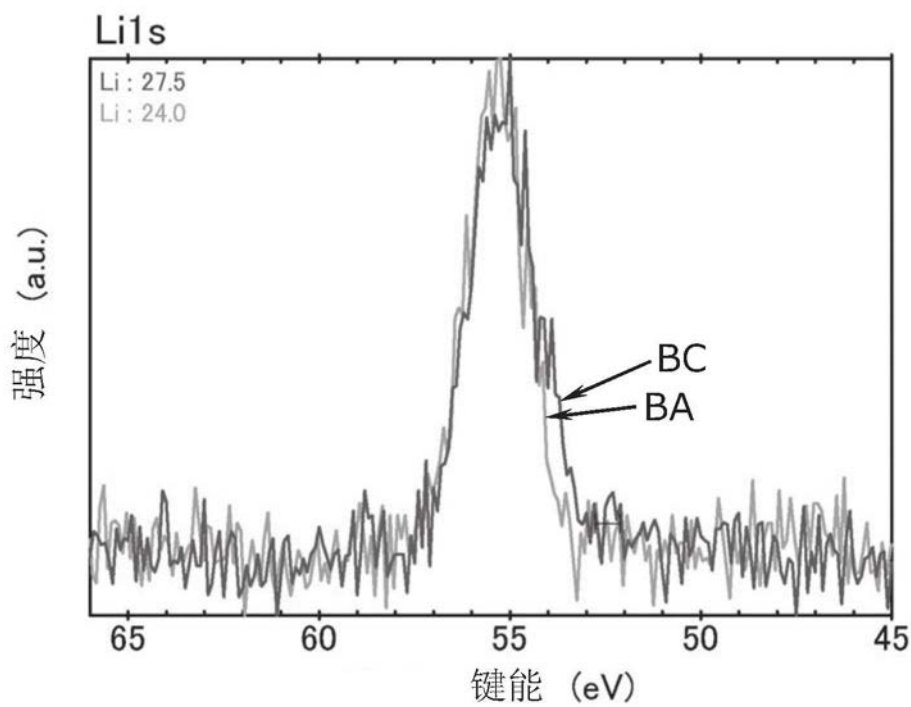


图46

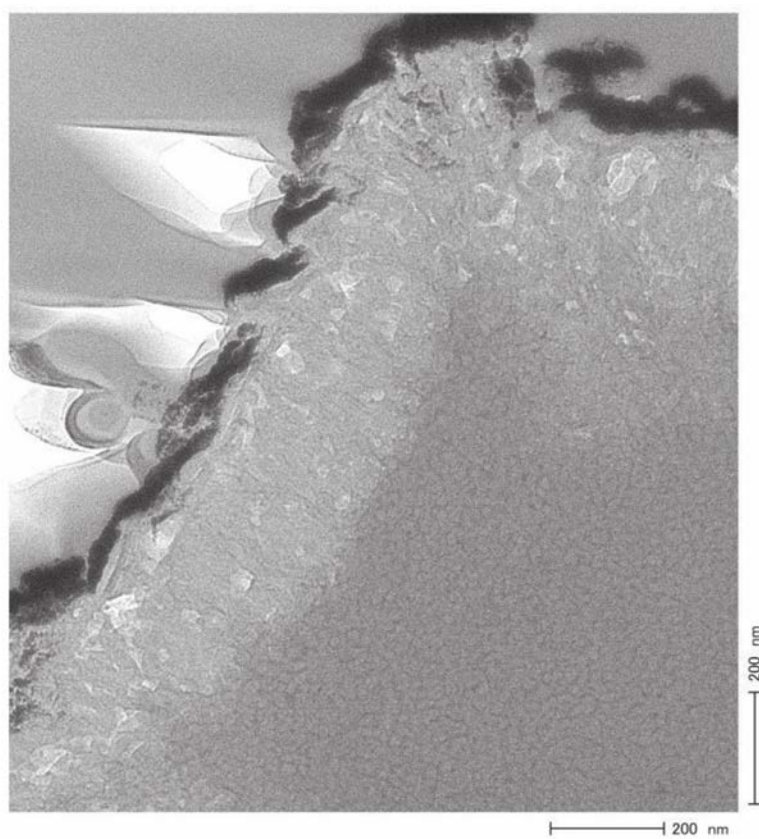


图47

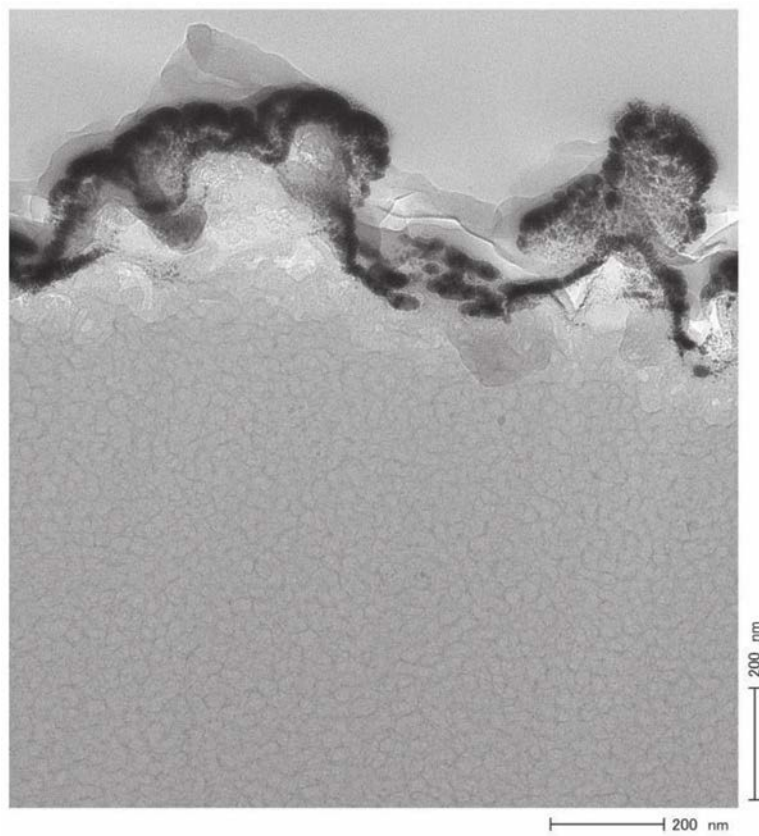


图48



图49A

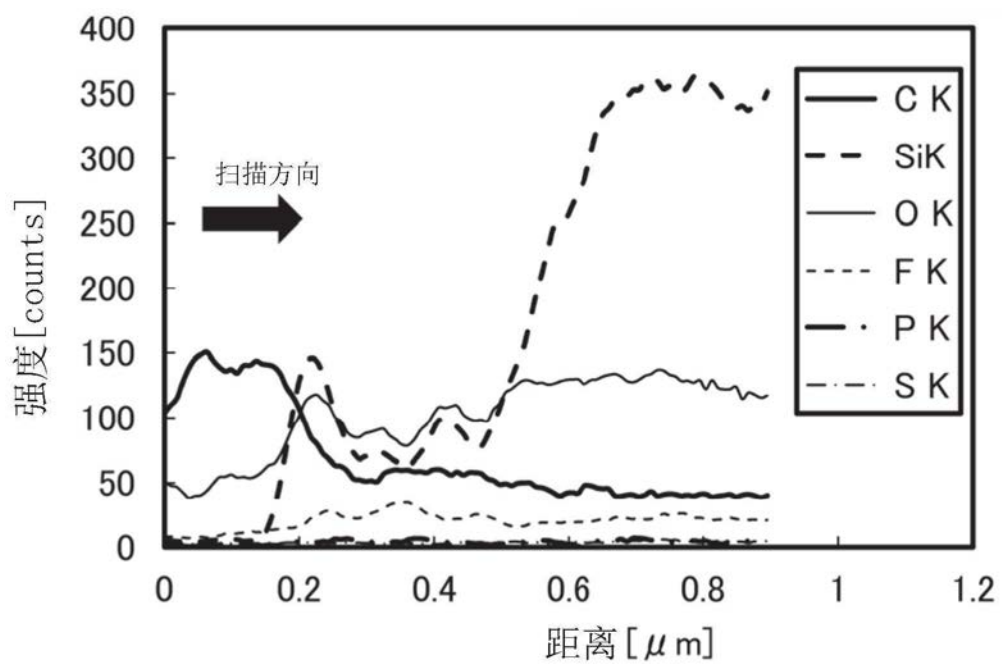


图49B

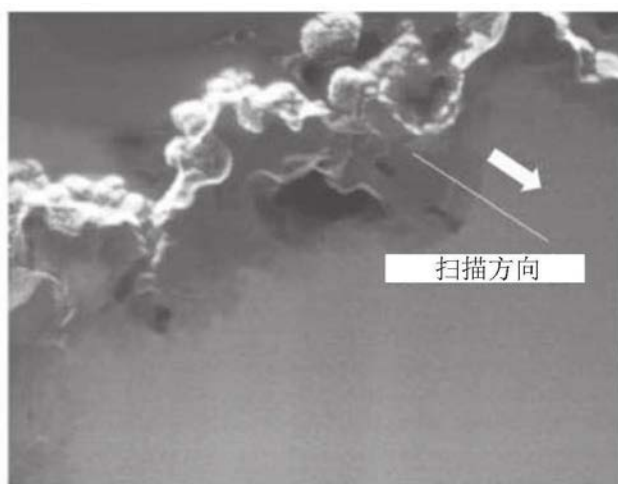


图50A

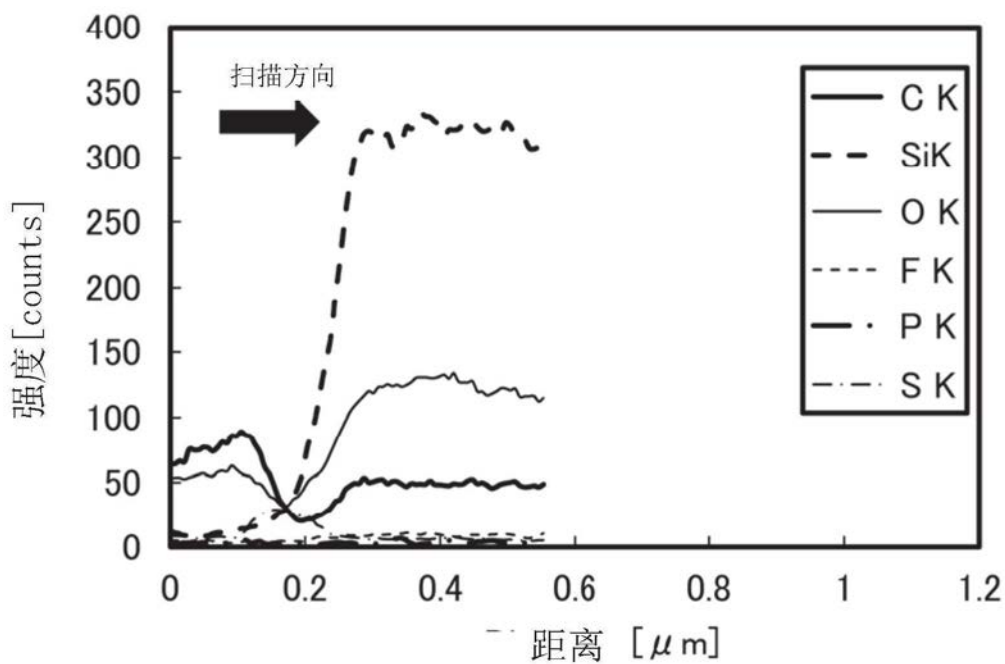


图50B

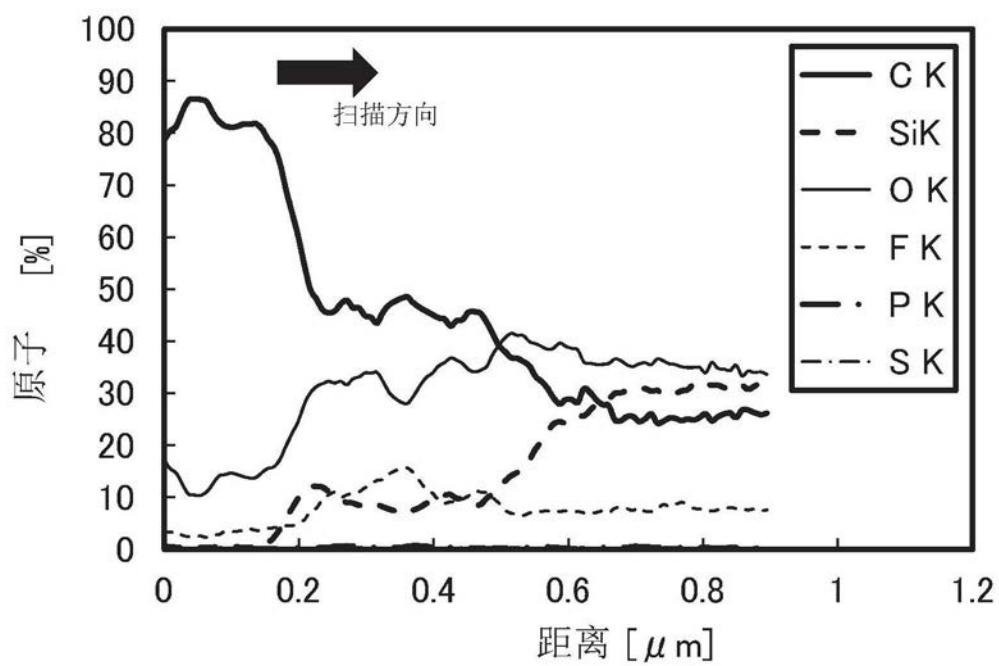


图51A

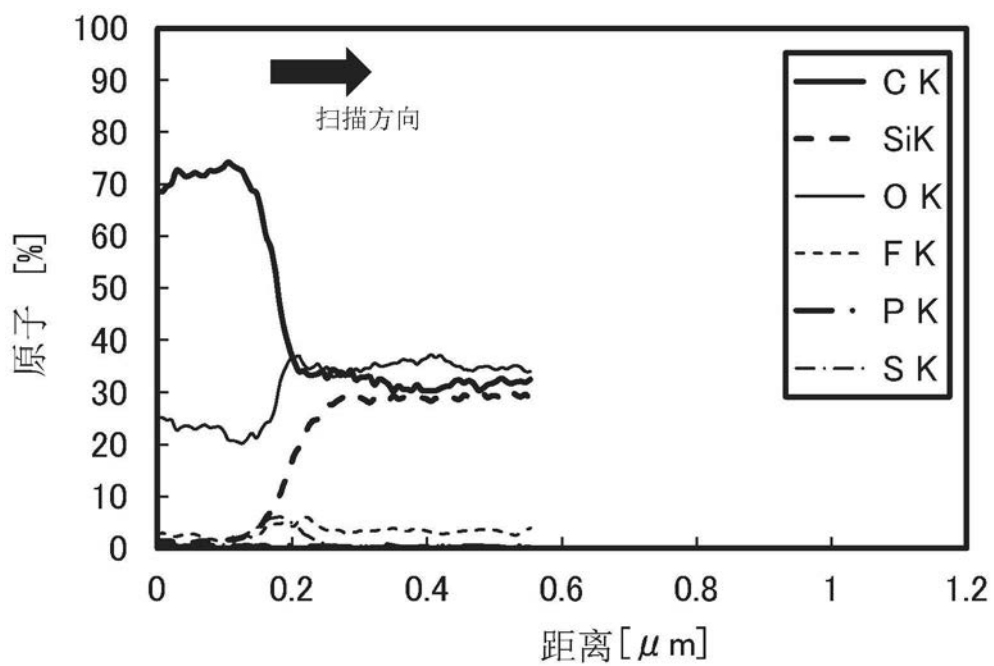


图51B

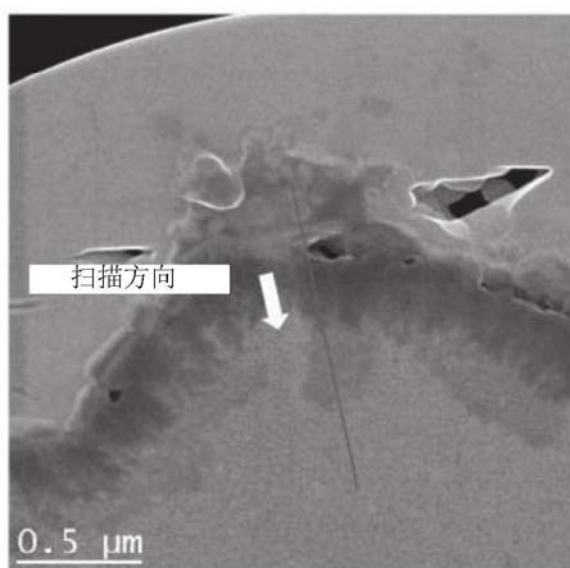


图52A

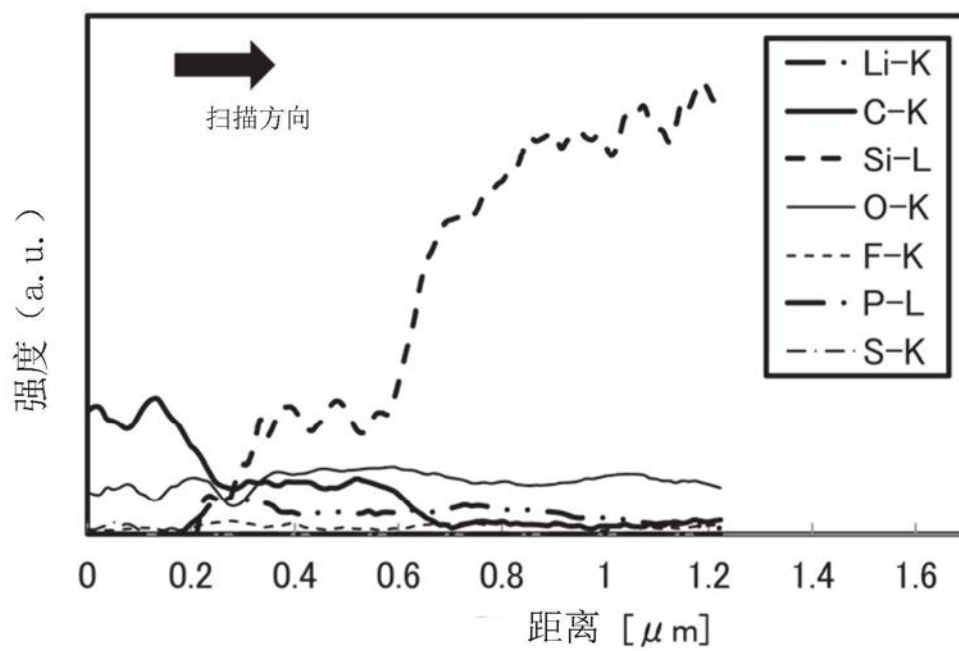


图52B

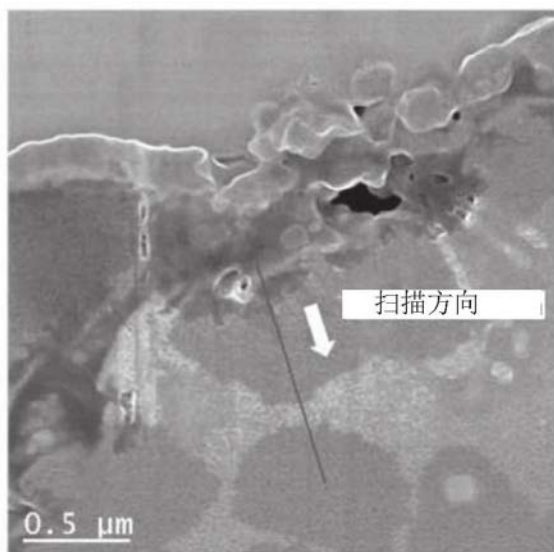


图53A

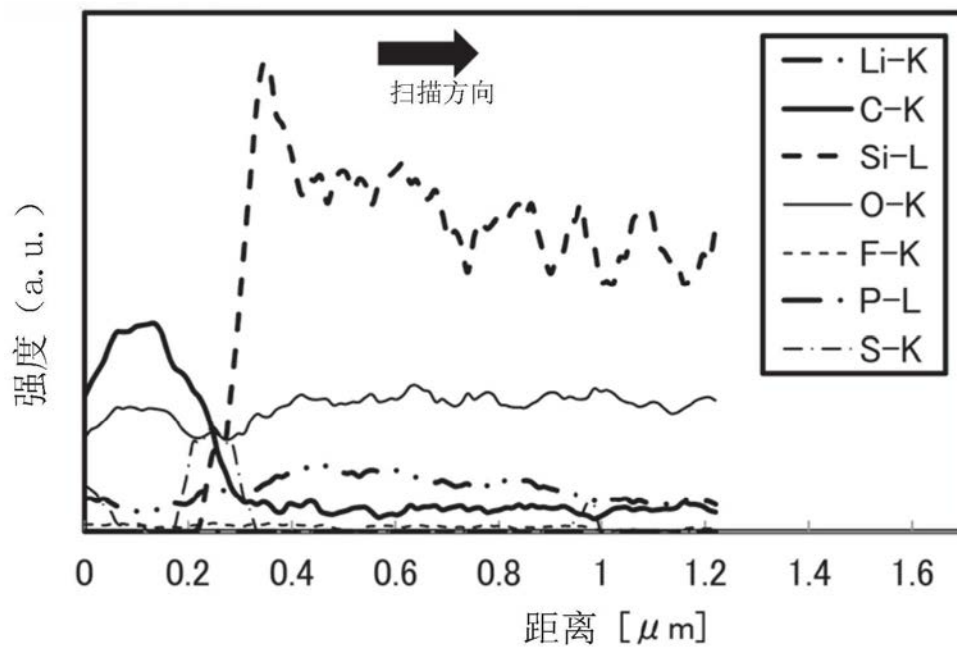


图53B

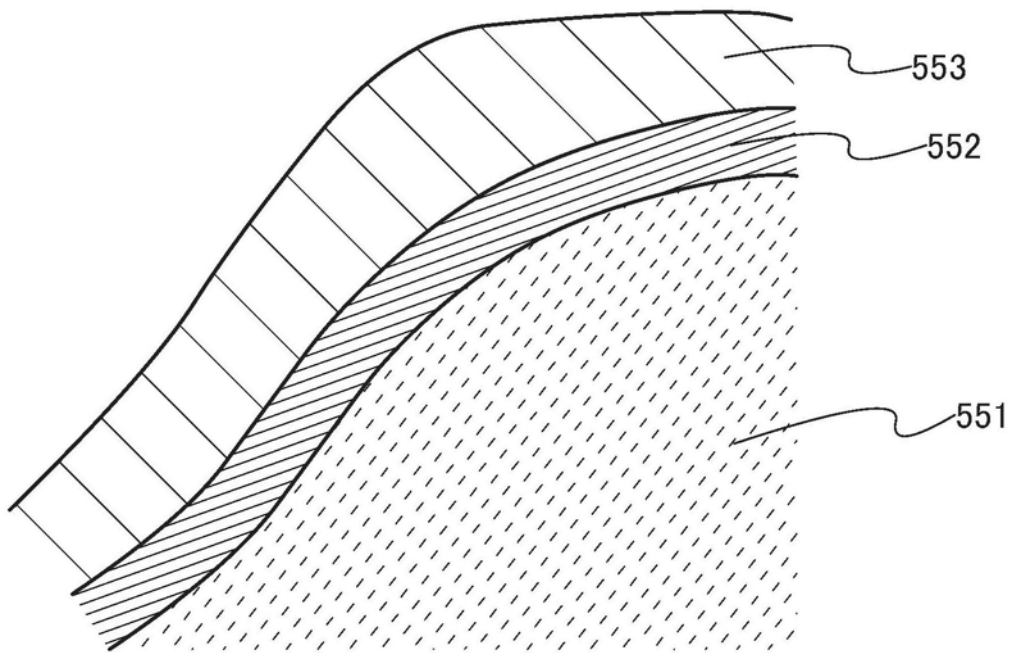


图54A

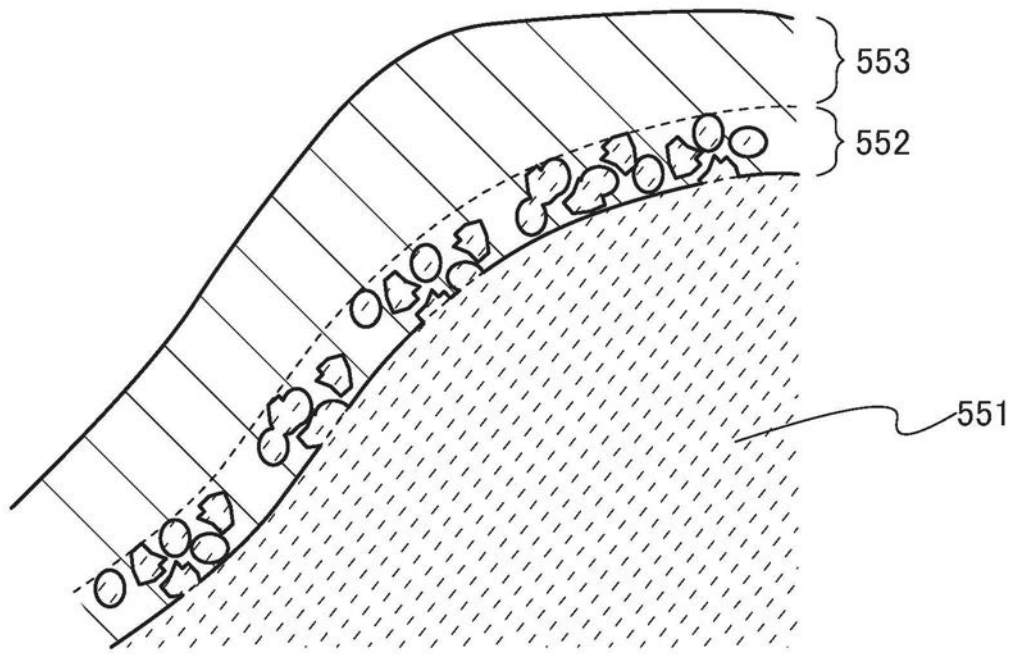


图54B