



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116349031 A

(43) 申请公布日 2023. 06. 27

(21) 申请号 202180057750.0

(22) 申请日 2021.07.27

(30) 优先权数据

2020-134687 2020.08.07 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.02.01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2021/056782 2021.07.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/029558 JA 2022.02.10

(71) 申请人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川县厚木市

(72) 发明人 吉富修平 石谷哲二 山崎舜平

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 童春媛 杨思捷

(51) Int.Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

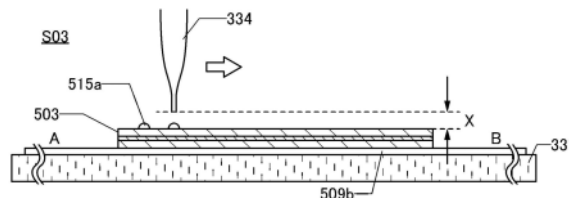
权利要求书3页 说明书44页 附图39页

(54) 发明名称

二次电池的制造方法以及二次电池的制造装置

(57) 摘要

使二次电池的制造工序的至少一部分自动化。提供一种可靠性高的二次电池。一种二次电池的制造方法,包括如下步骤:在第一外包装体上配置第一电极;在第一电极上配置隔离体;在隔离体上配置第二电极;对第一电极、隔离体和第二电极中的至少一个滴加电解质;使第一电极、隔离体及第二电极中的至少一个浸渍有电解质之后,在第一外包装体上以覆盖第一电极、隔离体及第二电极的方式配置第二外包装体;以及,利用第一外包装体及第二外包装体密封第一电极、隔离体及第二电极。从距被滴加面的最短距离大于0mm且为1mm以下的位置滴加电解质。



1. 一种二次电池的制造方法,包括如下步骤:

在第一外包装体上配置第一电极;

在所述第一电极上配置隔离体;

在所述隔离体上配置第二电极;

对所述第一电极、所述隔离体及所述第二电极中的至少一个滴加电解质;

使所述第一电极、所述隔离体及所述第二电极中的至少一个浸渍有所述电解质之后,在所述第一外包装体上以覆盖所述第一电极、所述隔离体及所述第二电极的方式配置第二外包装体;以及

使用所述第一外包装体及所述第二外包装体对所述第一电极、所述隔离体及所述第二电极进行密封,

其中,所述第一电极与所述第二电极中的一个为正极另一个为负极,

并且,从距被滴加面的最短距离大于0mm且为1mm以下的位置滴加所述电解质。

2. 根据权利要求1所述的二次电池的制造方法,其中所述电解质以 $0.3\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下的粘度进行滴加。

3. 根据权利要求1或2所述的二次电池的制造方法,其中所述电解质以 20°C 以上且 80°C 以下的温度进行滴加。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的二次电池的制造方法,其中所述电解质含有氟。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的二次电池的制造方法,其中所述电解质含有离子液体。

6. 一种二次电池的制造方法,包括如下步骤:

在第一外包装体上配置第一电极;

对所述第一电极滴加第一电解质;

在所述第一电极上配置隔离体;

对所述隔离体上滴加第二电解质;

在所述隔离体上配置第二电极;

对所述第二电极上滴加第三电解质;

在所述第一外包装体上以覆盖所述第一电极、所述隔离体及所述第二电极的方式配置第二外包装体;以及

使用所述第一外包装体及所述第二外包装体密封所述第一电极、所述隔离体及所述第二电极,

其中,所述第一电极与所述第二电极中的一个为正极另一个为负极,

并且,从距所述第一电极的最短距离大于0mm且为1mm以下的位置滴加所述第一电解质。

7. 根据权利要求6所述的二次电池的制造方法,其中从距所述隔离体的最短距离大于0mm且为1mm以下的位置滴加所述第二电解质。

8. 根据权利要求6或7所述的二次电池的制造方法,其中从距所述第二电极的最短距离大于0mm且为1mm以下的位置滴加所述第三电解质。

9. 根据权利要求6至8中任一项所述的二次电池的制造方法,其中所述第一电解质以 $0.3\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下的粘度进行滴加。

10. 根据权利要求6至9中任一项所述的二次电池的制造方法,其中所述第一电解质以20°C以上且80°C以下的温度进行滴加。

11. 根据权利要求6至10中任一项所述的二次电池的制造方法,其中所述第一电解质、所述第二电解质及所述第三电解质都含有氟。

12. 根据权利要求6至11中任一项所述的二次电池的制造方法,其中所述第一电解质、所述第二电解质及所述第三电解质都含有离子液体。

13. 根据权利要求6至12中任一项所述的二次电池的制造方法,其中所述第一电解质、所述第二电解质及所述第三电解质都采用同一材料。

14. 根据权利要求1至13中任一项所述的二次电池的制造方法,其中所述第一外包装体具有凹部,并且所述第一电极、所述隔离体及所述第二电极配置在所述凹部中。

15. 根据权利要求1至14中任一项所述的二次电池的制造方法,还包括如下步骤:

在所述第一外包装体上配置树脂层;以及

配置所述第二外包装体之后,在减压下对所述树脂层照射光来使所述树脂层的至少一部分固化,

其中所述密封在进行完所述光照射后在大气压下进行,

并且所述树脂层以围绕所述第一电极、所述隔离体及所述第二电极的方式配置为框状。

16. 根据权利要求15所述的二次电池的制造方法,其中所述光为紫外光。

17. 根据权利要求15或16所述的二次电池的制造方法,其中所述密封通过对所述树脂层照射光以使所述树脂层固化而进行,并且所述树脂层在所述密封时被光照射的面积大于减压下被光照射的面积。

18. 根据权利要求15或16所述的二次电池的制造方法,其中所述密封利用热压合进行。

19. 根据权利要求15至18中任一项所述的二次电池的制造方法,还包括在所述减压下照射光之前使所述第一电极与第一导线电极连接的工序以及使所述第二电极与第二导线电极连接的工序。

20. 根据权利要求1至19中任一项所述的二次电池的制造方法,其中所述第一电极及所述第二电极中的一方或双方含有石墨烯。

21. 根据权利要求1至20中任一项所述的二次电池的制造方法,其中所述第一电极在第一集流体的一个面或两个面上包括第一活性物质层。

22. 根据权利要求1至21中任一项所述的二次电池的制造方法,其中所述第二电极在第二集流体的一个面或两个面上包括第二活性物质层。

23. 一种第一外包装体与第二外包装体之间设置有包括一个以上的正极、一个以上的隔离体以及一个以上的负极的叠层体的二次电池的制造装置,包括:

传送室;

第一处理室;以及

第二处理室,

其中,所述传送室具有将制造中的所述第二电池从所述第一处理室传送到所述第二处理室的功能,

所述第一处理室包括第一载物台、吸附机构以及电解质滴加机构,

所述第一载物台具有支撑所述制造中的二次电池的功能，

所述吸附机构具有吸附构成所述叠层体的构件并将其配置在所述第一外包装体上的功能，

所述电解质滴加机构具有在从距被滴加面的最短距离大于0mm且为1mm以下的位置向构成所述叠层体的构件上滴加电解质的功能，

并且，所述第二处理室具有利用所述第一外包装体及所述第二外包装体密封所述正极、所述隔离体及所述负极的功能。

24. 一种根据权利要求23所述的二次电池的制造装置，其中所述吸附机构具有吸附所述第一外包装体并将其配置在所述第一载物台上的功能。

25. 一种根据权利要求23或24所述的二次电池的制造装置，其中所述第一处理室包括惰性气体供应机构，并且所述惰性气体供应机构具有向所述第一处理室的内部供应惰性气体的功能。

26. 一种根据权利要求25所述的二次电池的制造装置，其中所述惰性气体为氩气体。

27. 一种根据权利要求23至26中任一项所述的二次电池的制造装置，

其中所述第一处理室包括密封剂供应机构，

所述密封剂供应机构具有在所述第一外包装体上形成树脂层的功能，

所述第二处理室包括排气机构及光照射机构，

所述排气机构具有对所述第二处理室的内部进行减压的功能，

并且所述光照射机构具有对所述树脂层的至少一部分照射光的功能。

二次电池的制造方法以及二次电池的制造装置

技术领域

[0001] 本发明的一个方式涉及一种二次电池及其制造方法。另外,本发明的一个方式涉及一种包括二次电池的便携式信息终端、车辆等。另外,本发明的一个方式涉及一种二次电池的制造装置。

[0002] 注意,本发明的一个方式不局限于上述技术领域。作为本发明的一个方式的技术领域的一个例子,可以举出半导体装置、显示装置、发光装置、蓄电装置、存储装置、电子设备、照明装置、其驱动方法或者其制造方法。

[0003] 注意,在本说明书中,电子设备是指具有蓄电装置的所有装置,具有蓄电装置的电光装置、具有蓄电装置的信息终端装置等都是电子设备。

[0004] 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。例如,锂离子二次电池等蓄电装置(也称为二次电池)、锂离子电容器及双电层电容器等都包括在蓄电装置的范畴内。

背景技术

[0005] 近年来,对锂离子二次电池、锂离子电容器及空气电池等各种蓄电装置的开发日益火热。尤其是,伴随手机、智能手机、笔记本型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、医疗设备或者混合动力汽车(HV)、电动汽车(EV)或插电式混合动力汽车(PHV)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,作为能够反复充电的能量供应源,成为现代信息化社会的必需品。

[0006] 锂离子二次电池使用包含钴酸锂(LiCoO_2)或磷酸铁锂(LiFePO_4)等正极活性物质的正极、包含能够嵌入和脱嵌锂的石墨等碳材料等负极活性物质的负极以及包含碳酸乙烯酯(EC)或碳酸二乙酯(DEC)等有机溶剂等的电解质构成。

[0007] 另外,锂离子二次电池被要求具有大容量、高性能以及各种工作环境下的安全性等。

[0008] 专利文献1公开了一种可以提高制造效率的叠层电池的制造装置。

[先行技术文献]

[专利文献]

[0009] [专利文献1]日本专利申请公开第2017-117729号公报

发明内容

发明所要解决的技术问题

[0010] 本发明的一个方式的目的之一是实现二次电池的制造工序中的至少一部分的自动化。

[0011] 本发明的一个方式的目的之一是提供一种尺寸较大的二次电池的制造方法。

[0012] 本发明的一个方式的目的之一是在短时间内高效地制造二次电池。本发明的一个方式的目的之一是以高成品率制造二次电池。本发明的一个方式的目的之一是提供一种降

低制造成本的二次电池的制造方法。

[0013] 本发明的一个方式的目的之一是提供一种可靠性高的二次电池的制造方法。本发明的一个方式的目的之一是提供一种安全性高的二次电池的制造方法。

[0014] 注意,上述目的的记载不妨碍其他目的的存在。注意,本发明的一个方式并不一定需要实现所有上述目的。可以从说明书、附图、权利要求书的记载中抽取上述目的以外的目的。

解决技术问题的手段

[0015] 本发明的一个方式是一种二次电池的制造方法,包括如下步骤:在第一外包装体上配置第一电极;在第一电极上配置隔离体;在隔离体上配置第二电极;对第一电极、隔离体及第二电极中的至少一个滴加电解质,使第一电极、隔离体及第二电极中的至少一个浸渍有电解质之后,在第一外包装体上以覆盖第一电极、隔离体及第二电极的方式配置第二外包装体;以及使用第一外包装体及第二外包装体对第一电极、隔离体及第二电极进行密封。第一电极与第二电极中的一个为正极另一个为负极。优选从距被滴加面的最短距离大于0mm且为1mm以下的位置滴加电解质。

[0016] 电解质优选以 $0.3\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下的粘度进行滴加。

[0017] 电解质优选以 20°C 以上且 80°C 以下的温度进行滴加。

[0018] 电解质优选含有氟。

[0019] 电解质优选含有离子液体。

[0020] 本发明的一个方式是一种二次电池的制造方法,包括如下步骤:在第一外包装体上配置第一电极;对第一电极滴加第一电解质;在第一电极上配置隔离体;对隔离体上滴加第二电解质;在隔离体上配置第二电极;对第二电极上滴加第三电解质;在第一外包装体上以覆盖第一电极、隔离体及第二电极的方式配置第二外包装体;以及使用第一外包装体及第二外包装体密封第一电极、隔离体及第二电极。第一电极与第二电极中的一个为正极另一个为负极。优选从距第一电极的最短距离大于0mm且为1mm以下的位置滴加第一电解质。优选从距隔离体的最短距离大于0mm且为1mm以下的位置滴加第二电解质。优选从距第二电极的最短距离大于0mm且为1mm以下的位置滴加第三电解质。

[0021] 优选第一电解质、第二电解质及第三电解质都以 $0.3\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下的粘度进行滴加。

[0022] 优选第一电解质、第二电解质及第三电解质都以 20°C 以上且 80°C 以下的温度进行滴加。

[0023] 优选第一电解质、第二电解质及第三电解质都含有氟。

[0024] 优选第一电解质、第二电解质及第三电解质都含有离子液体。

[0025] 优选第一电解质、第二电解质及第三电解质都采用同一材料。

[0026] 第一外包装体优选具有凹部。第一电极、隔离体以及第二电极优选配置在凹部中。

[0027] 优选在第一外包装体上配置树脂层。优选在配置第二外包装体之后通过在减压下对树脂层照射光使树脂层的至少一部分固化。密封优选在进行完光照射后在大气压下进行。树脂层优选以围绕第一电极、隔离体及第二电极的方式配置为框状。

[0028] 光优选为紫外光。

[0029] 密封优选通过对树脂层照射光使树脂层固化而进行。优选树脂层在密封时被光照

射的面积大于减压下被光照射的面积。另外,密封优选利用热压合进行。

[0030] 优选的是,在减压下照射光之前包括连接第一电极与第一导线电极的工序以及连接第二电极与第二导线电极的工序。

[0031] 第一电极和第二电极中的一方或双方优选包含石墨烯。

[0032] 第一电极优选在第一集流体的一个面或两个面上包括第一活性物质层。

[0033] 第二电极优选在第二集流体的一个面或两个面上包括第二活性物质层。

[0034] 本发明的一个方式是一种第一外包装体和第二外包装体之间设置有包括一个以上的正极、一个以上的隔离体以及一个以上的负极的叠层体的二次电池的制造装置。该制造装置包括传送室、第一处理室以及第二处理室。传送室具有将制造中的二次电池从第一处理室传送到第二处理室的功能。第一处理室包括第一载物台、吸附机构以及电解质滴加机构。第一载物台具有支撑制造中的二次电池的功能。吸附机构具有吸附构成叠层体的构件并将其配置在第一外包装体上的功能。电解质滴加机构具有从距被滴加面的最短距离大于0mm且为1mm以下的位置向构成叠层体的构件上滴加电解质的功能。第二处理室具有利用第一外包装体及第二外包装体密封正极、隔离体及负极的功能。

[0035] 吸附机构优选具有吸附第一外包装体并将其配置在第一载物台上的功能。

[0036] 第一处理室优选包括惰性气体供应机构。惰性气体供应机构优选具有向第一处理室内部供应惰性气体的功能。

[0037] 惰性气体优选为氩气体。

[0038] 第一处理室优选包括密封剂供应机构。密封剂供应机构优选具有在第一外包装体上形成树脂层的功能。第二处理室优选包括排气机构及光照射机构。排气机构优选具有对第二处理室的内部进行减压的功能。光照射机构优选具有对树脂层的至少一部分照射光的功能。

发明效果

[0039] 根据本发明的一个方式,可以实现二次电池的制造工序的至少一部分的自动化。

[0040] 根据本发明的一个方式,可以提供一种尺寸较大的二次电池的制造方法。当安装大容量二次电池时,与安装小型二次电池的情况相比,可以减少安装的二次电池的个数。通过减少安装的二次电池的个数,容易分别控制各电池,减轻充电控制电路的负担。

[0041] 在本发明的一个方式的二次电池的制造方法中,可以一并进行多个二次电池的密封工序,因此可以大幅度减少二次电池的制造工序。因此,可以降低二次电池的制造成本。另外,可以在短时间内高效地制造二次电池。另外,可以以高成品率制造二次电池。

[0042] 根据本发明的一个方式,可以提供一种可靠性高的二次电池的制造方法。另外,根据本发明的一个方式,可以提供一种安全性高的二次电池的制造方法。

[0043] 注意,上述效果的记载不妨碍其他效果的存在。注意,本发明的一个方式并不一定需要具有所有上述效果。可以从说明书、附图、权利要求书等的记载中抽出上述效果以外的效果。

附图简要说明

[0044] 图1A是示出电动汽车搭载的二次电池的一个例子的图。图1B是说明将电解质滴加到电极后的状态的俯视图。

图2是示出二次电池的制造装置的一个例子的俯视图。

图3是示出二次电池的制造方法的一个例子的流程图。

图4是示出二次电池的制造方法的一个例子的流程图。

图5A至图5D是示出二次电池的制造方法的一个例子的截面图。

图6A及图6B是示出二次电池的制造方法的一个例子的截面图。

图7A及图7B是说明多面分割的俯视图。图7C是示出二次电池的制造方法的一个例子的截面图。

图8是示出二次电池的制造方法的一个例子的立体图。

图9A及图9B是示出二次电池的制造方法的一个例子的立体图。

图10A及图10B是示出二次电池的制造方法的一个例子的立体图。

图11A是示出二次电池的制造方法的一个例子的俯视图。图11B是示出制造中的二次电池的一个例子的截面图。图11C是示出制造中的二次电池的一个例子的俯视图。

图12A及图12B是示出二次电池的制造方法的一个例子的俯视图。

图13是示出二次电池的制造方法的一个例子的俯视图。

图14是示出二次电池的制造方法的一个例子的俯视图。

图15A至图15D是示出集流体的一个例子的俯视图。

图16是说明正极活性物质的结晶结构的图。

图17是说明正极活性物质的结晶结构的图。

图18A至图18C是示出二次电池的外观的一个例子的图。

图19A及图19B是示出二次电池的外观的一个例子的图。

图20A至图20C是示出二次电池的制造方法的一个例子的图。

图21是示出二次电池的一个例子的截面图。

图22A是示出二次电池的一个例子的图。图22B及图22C是示出叠层体的制造方法的一个例子的图。

图23A至图23C是示出二次电池的制造方法的一个例子的图。

图24A及图24B是示出电极组装体的一个例子的截面图。图24C是示出二次电池的一个例子的截面图。

图25A及图25B是示出二次电池的一个例子的图。图25C是示出二次电池内部样子的图。

图26A至图26C是示出二次电池的一个例子的图。

图27A是示出电池组的一个例子的立体图。图27B是示出电池组的一个例子的方框图。图27C是示出有发动机的车辆的一个例子的方框图。

图28A至图28D是示出运输车辆的一个例子的图。

图29A及图29B是示出蓄电装置的一个例子的图。

图30A至图30E是示出电子设备的一个例子的图。

图31A是说明实施例的实验方法的图。图31B至图31E是说明实施例的实验结果的图。

实施发明的方式

[0045] 参照附图对实施方式进行详细说明。注意,本发明不局限于以下说明,而所属技术领域的普通技术人员可以很容易地理解一个事实就是其方式及详细内容在不脱离本发明

的宗旨及其范围的情况下可以被变换为各种各样的形式。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。

[0046] 注意,在下面说明的发明结构中,在不同的附图中共用相同的符号来显示相同的部分或具有相同功能的部分,而省略反复说明。此外,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。

[0047] 另外,为了便于理解,有时附图中示出的各构成的位置、大小及范围等并不表示其实际的位置、大小及范围等。因此,所公开的发明并不必然限于附图中公开的位置、尺寸及范围等。

[0048] 另外,根据情况或状态,可以互相调换“膜”和“层”。例如,可以将“导电层”变换为“导电膜”。此外,可以将“绝缘膜”变换为“绝缘层”。

[0049] (实施方式1)

在本实施方式中,参照图1至图14说明本发明的一个方式的二次电池的制造方法。

[0050] 在二次电池的制造工序中,在很多情况下,在将包括正极、隔离体以及负极的叠层体放在罐子或袋状外包装体中之后,注入电解液,然后进行密封。在这样的方法中,有时电解质浸渍到正极及负极的内部所需的时间较长。另外,在这样的方法中,有时电解质不能充分地浸渍到正极及负极的内部。另外,在这样的方法中,锂离子有可能从注入口向外扩散。另外,在这样的方法中,工序数易于增加。另外,有时很难以高精度调节电解液的注入量。可以说准确地提供二次电池所需要的量的电解液关系到具有均匀的特性的二次电池的批量生产。

[0051] 在本发明的一个方式的二次电池的制造方法中,在第一外包装体上配置第一电极,在第一电极上配置隔离体,在隔离体上配置第二电极,将电解质滴加到配置的第一电极、隔离体和第二电极中的至少一个上。通过滴加多滴电解质,可以将电解质均匀地或充分地浸渍在第一电极、隔离体或第二电极中。

[0052] 这里,例如,在对第一电极滴加电解质时,如果用来滴加电解质的喷嘴与第一电极接触,则难以滴加电解质。另外,如果喷嘴离第一电极过远,也可能无法在预定时间内滴加部分或全部电解质。由此,可能会导致滴加位置偏差、滴加量不均匀等问题。因此,在滴加电解质时,优选从距被滴加面的最短距离大于0mm且为1mm以下的位置滴加电解质。被滴加面也可以称作滴加对象(例如,第一电极、隔离体或第二电极)的表面。

[0053] 在本发明的一个方式的二次电池的制造方法中,将多滴电解质滴加到第一电极、隔离体和第二电极中的任一个或多个上使电解质浸渍到其中,然后利用第一外包装体及第二外包装体对第一电极、隔离体及第二电极的叠层结构(以下也称为叠层体)进行密封。例如,在是薄型(层压型)二次电池的情况下,以没有间隙的方式密封第一外包装体和第二外包装体的边缘(在二次电池的形状为薄的直方体时,俯视时的四个边)。作为密封方法,可以使用对树脂层照射光的方法、以及对外包装体进行热压合的方法等。

[0054] 在本说明书等中,密封是指将某个密闭区域与外部空气隔开,在二次电池中,如下工序为密封:以叠层体及其周边为密闭区域,使用外包装体围绕密闭区域的外侧,将其与外部空气隔开。另外,密封后,将外包装体的端部弯折来提高密封强度,防止杂质从外部进入或气体等从内部释放。

[0055] 密封可以在大气压下(也称为大气压气氛下、常压下)进行,此时在氩气氛下或氮

气氛下等惰性气氛下进行。减压下(也称为减压气氛下)进行密封时,杂质及空气不易进入被外包装体包围的密闭区域,所以是优选的。

[0056] 例如,可以在减压下使用光固化树脂进行密封。首先,在第一外包装体上设置框状树脂层。树脂层优选使用光固化树脂。接下来,在第一外包装体上以覆盖叠层体的方式设置第二外包装体,在减压下对树脂层照射光使树脂层的至少一部分固化。第一外包装体及第二外包装体优选采用外包薄膜。

[0057] 在压力比大气压低的气氛下使树脂层的至少一部分固化,然后将制造中的二次电池暴露于大气压下,由此第一外包装体和第二外包装体因大气压而被加压。由此,由第一外包装体、第二外包装体及框状树脂层围绕的空间保持减压状态。因此,可以抑制杂质进入二次电池中。

[0058] 另外,滴加的电解质因为减压气氛后暴露于大气压气氛,所以可以在短时间内广泛浸透到构件。因此,可以缩短电解质浸渍到正极及负极的表面以及浸渍到内部所需的时间。并且,可以将电解质充分地浸渍在正极及负极的内部。

[0059] 此外,使用作用于外部取出的端子的导线电极(也称为引线或导线端子)突出到外包装体的外侧。导线电极将二次电池的正极或负极引出到外包装体的外侧而设置。

[0060] 另外,也可以利用热压合或焊接(也称为熔融、热粘合等)密封叠层体。另外,也可以进行利用光照射进行密封和利用热进行密封的双方。另外,也可以在减压下照射光使树脂层的一部分固化,然后在大气压下照射光来使树脂层未固化的部分固化。

[0061] 在减压下或大气压下照射光来使树脂层固化的工序中,不需要将二次电池暴露于高温,所以可以抑制二次电池的劣化而提高二次电池的可靠性。

[0062] 在本发明的一个方式的二次电池的制造方法中,在一个装置中可以连续地进行至少在第一外包装体上形成叠层体的工序至在减压下使树脂层固化的工序,因此可以抑制杂质进入二次电池中。

[0063] 在第一电极和第二电极中,一个是正极,另一个是负极。作为叠层体,既可以依次层叠有正极、隔离体及负极,又可以依次层叠有负极、隔离体及正极。另外,隔离体用来防止正极和负极的短路。当采用层叠多个正极和多个负极的结构以便提高二次电池的容量时,为了减少构件数量,也可以将一个共同的隔离体弯折而使用。

[0064] 另外,在本发明的一个方式的二次电池的制造方法中,也可以在第一外包装体上配置多个叠层体。此时,作为树脂层,既可以形成围绕多个叠层体的全部的一个框状树脂层,又可以形成围绕一个或多个叠层体的多个框状树脂层。例如,也可以对于一个叠层体形成一个框状树脂层。另外,在第一外包装体上以覆盖多个叠层体的方式配置第二外包装体。并且,在减压下对树脂层照射光,在大气压下使用第一外包装体和第二外包装体密封多个叠层体。密封后,分割第一外包装体和第二外包装体来将二次电池分离为单独的包括叠层体的二次电池。

[0065] 作为树脂层的材料,可以使用紫外光固化树脂等光固化树脂(也称为光固化粘合剂等)、热固化树脂(也称为热固化粘合剂)、反应固化粘合剂、厌氧粘合剂等各种固化粘合剂。作为这些粘合剂,可以举出环氧树脂、丙烯酸树脂、硅酮树脂、酚醛树脂、聚酰亚胺树脂、酰亚胺树脂、PVC(聚氯乙烯)树脂、PVB(聚乙烯醇缩丁醛)树脂、EVA(乙烯-醋酸乙烯酯)树脂等。尤其是,优选使用环氧树脂等气体阻挡性高的材料。此外,也可以使用两液混合型树脂。

[0066] 当使用各种光固化树脂时,通过在减压下对树脂层照射光,可以使树脂层的至少一部分固化。由此,即使将制造中的二次电池暴露于大气压下,由第一外包装体、第二外包装体及框状树脂层围绕的空间也保持减压状态。因此,可以抑制杂质进入二次电池中。通过使用光固化树脂,在使树脂层固化时不需要将二次电池暴露于高温,所以可以抑制二次电池的劣化而制造可靠性高的二次电池。

[0067] 另外,当使用热固化树脂时,优选在减压下进行热压合或焊接。由此,即使将制造中的二次电池暴露于大气压下,由第一外包装体、第二外包装体及框状树脂层围绕的空间也保持减压状态。因此,可以抑制杂质进入二次电池中。通过使用热固化树脂,不需要安装光照射装置,因此有时可以降低安装装置的成本。

[0068] 另外,当在减压下进行热压合或焊接时,有时也可以不进行树脂层的形成工序。例如,通过使用外包薄膜里面的树脂(热塑性膜材料等)进行热压合或焊接,有时在大气压下由第一外包装体、第二外包装体及框状树脂层围绕的空间可以保持减压状态。由此,可以减少二次电池的制造工序。

[0069] 此外,当在减压下对多个二次电池的每一个分别进行密封等时,可以减少大气压下的密封工序。

[0070] 根据本发明的一个方式的二次电池的制造方法可以实现二次电池的大型化、大容量化和大面积化中的至少一种。由此,可以制造适合安装在电动汽车(EV)等的车辆上的二次电池。

[0071] 图1A示出了包括第一电池1301a的汽车2001。第一电池1301a包括二次电池500。二次电池500为叠层型(堆叠型)二次电池,并且能够实现大面积化,所以可以配置在占车身地板面积较大的比较宽阔的区域(例如,占地板面积25%以上且小于100%的区域,优选的是30%以上且80%以下的区域)。第一电池1301a可以包括多个二次电池500的叠层。此外,第一电池1301a也可以将多个二次电池500排列在同一平面上。

[0072] 关于将本发明的一个方式的二次电池用于电动汽车的例子将在实施方式4中进行详细说明。

[0073] 下面使用图1A说明本发明的一个方式的二次电池的例子。

[0074] 图1A所示的二次电池500包括外包装体509a、外包装体509b以及配置在外包装体509a和外包装体509b之间的叠层体512。叠层体512包括正极503、负极506以及隔离体507。在叠层体512中,正极503和负极506重叠,正极503和负极506之间配置有隔离体507。

[0075] 正极503包括正极集流体501及正极活性物质层502。在本实施方式中,示出正极集流体501的双面上设置有正极活性物质层502的例子。注意,正极活性物质层502也可以只设置在正极集流体501的一面上。

[0076] 负极506包括负极集流体504及负极活性物质层505。在本实施方式中,示出负极集流体504的双面上设置有负极活性物质层505的例子。注意,负极活性物质层505也可以只设置在负极集流体504的一面上。

[0077] 正极活性物质层502和负极活性物质层505优选以隔着隔离体507彼此相对的方式配置。图1A示出二次电池500包括4组隔着隔离体507彼此相对的正极活性物质层502和负极活性物质层505的例子。对正极活性物质层502和负极活性物质层505的组数没有特别的限制,例如,可以为1组以上且50组以下。

[0078] 在本发明的一个方式的二次电池中,通过将多滴电解质滴加到正极503、负极506以及隔离体507中的任一个或多个上,可以使其浸渍有电解质。

[0079] 图1B示出将多滴电解质515a滴加到正极503上的例子。二次电池的电极在集流体上包括活性物质层,活性物质层包括活性物质、导电材料以及粘合剂等,其间有间隙。优选的是,滴加的电解质从滴加位置移动到活性物质层的间隙,作为电解质均匀地浸渍的状态,理想的是处于没有空隙的状态。

[0080] 在图1B中,在正极503上以等间距示出140个部分(20行×7列)的电解质515a的液滴,但是对液滴的数量以及位置等没有特别的限制,实施者适当地决定即可。当使用一个喷嘴时,优选在使用摄像机构(CCD元件等摄像元件)确认滴加位置的同时依次进行扫描。另外,在从多个喷嘴同时滴加液滴的情况下,可以缩短滴加的处理时间,所以是优选的。

[0081] 注意,为了使每次滴加量相同,优选在滴加时称量电解质。例如,可以使用移液管(微移液管等)进行滴加。

[0082] 另外,电解质的粘度随温度发生变化。当电解质粘度变化时,滴加量可能会变得不均匀。因此,为了不使电解质的温度及粘度发生较大变化,优选将注射器的温度控制为恒定。由此,可以使电解质每一次的滴加量都为相同的量。

[0083] 例如,作为外包装体509a及外包装体509b,使用大面积外包薄膜,可以制造尺寸较大的二次电池。这样的二次电池适合安装于电动汽车(EV)、建筑物等中。例如,优选使用尺寸为320mm×400mm、370mm×470mm、550mm×650mm、600mm×720mm、680mm×880mm、1000mm×1200mm、1100mm×1250mm、1150mm×1300mm的大面积外包薄膜。再者,还可以使用尺寸为1500mm×1800mm、1800mm×2000mm、2000mm×2100mm、2200mm×2600mm、2600mm×3100mm的大面积外包薄膜。此外,还可以使用对角线为40英寸以上且100英寸以下的大面积外包薄膜。另外,也可以将外包装体称为包装材料。

[0084] 另外,当使用大面积外包薄膜时,优选利用多个喷嘴滴加电解质来缩短滴加所需的时间。多个喷嘴可以配置为X行Y列。X例如优选为1以上且10以下的整数,更优选为1以上且5以下的整数。Y例如优选为1以上且10以下的整数,更优选为1以上且5以下的整数。另外,X和Y中的至少一个为2以上的整数。

[0085] 多个喷嘴的间隔例如可以为10cm以上且1m以下,优选为10cm以上且50cm以下。例如,当利用两个喷嘴滴加电解质时,可以利用一个喷嘴滴加图1B所示的上半部(10行7列份)的电解质515a并利用另一个喷嘴滴加下半部(10行7列份)的电解质515a。

[0086] 滴加电解质的间隔没有特别限定,可以考虑电极材料、电极厚度、隔离体材料、隔离体厚度、电解质一次的滴加量及电解质的粘度等中的至少一者而酌情决定。滴加电解质的间隔例如可以设定为1mm以上且50mm以下,优选为5mm以上且25mm以下。

[0087] 图1B中,正极503被密封区域514包围。在形成叠层体512之后,可以由密封区域514密封。

[0088] [二次电池的制造装置例子]

图2示出在制造本发明的一个方式的二次电池时可以使用的制造装置的一个例子。

[0089] 图2所示的制造装置300包括构件放入室301、传送室302、处理室303、处理室304、处理室305以及构件取出室306。根据使用用途,可以将各室连接到各种排气机构。

[0090] 另外,根据使用用途,可以将各室连接到各种气体供应机构。为了抑制杂质进入制造装置300中,优选将惰性气体供应到制造装置300中。作为供应到制造装置300中的气体优选使用在导入制造装置300之前用气体净化器高度纯化的气体。

[0091] 构件放入室301用来将正极503、隔离体507、负极506、外包装体509a以及外包装体509b等放入制造装置300中。

[0092] 传送室302被用作交换室,该交换室将构件等从构件放入室301、处理室303、处理室304、处理室305以及构件取出室306中的任一个室传送到其他一个室。例如,可以将制造中的二次电池从处理室303传送到处理室304。传送室302包括传送机构320。

[0093] 处理室303具有在外包装体509b上层叠配置正极503、隔离体507以及负极506的功能、以及在外包装体509b上形成树脂层的功能。

[0094] 处理室303包括载物台、吸附机构、电解质滴加机构以及密封剂供应机构。

[0095] 载物台具有支撑制造中的二次电池的功能。

[0096] 吸附机构具有吸附构成叠层体的构件(正极503、隔离体507或负极506)并将其配置在外包装体509b上的功能。吸附机构也可以还包括吸附外包装体509b(或者配置有外包装体509b的临时支撑衬底)并将其配置在载物台上的功能。

[0097] 电解质滴加机构具有将电解质滴加到构成叠层体的构件上的功能。电解质滴加机构可以从距构件的最短距离大于0mm且为1mm以下的位置滴加电解质。由此,可以对正确的位置滴加均匀量的电解质。

[0098] 密封剂供应机构具有在外包装体509b上形成树脂层的功能。密封剂供应机构例如具有供应紫外光固化树脂的功能。

[0099] 处理室303还包括分别容纳多个正极503、多个隔离体507以及多个负极506的支架。需要时,这些构件由机械臂或机械手等传送机构传送到载物台或其附近。或者,吸附机构也可以直接吸附支架中的构件。

[0100] 处理室303优选包括惰性气体供应机构。惰性气体供应机构优选具有向处理室303内部供应惰性气体的功能。作为惰性气体,可以使用氮或稀有气体,优选的是氩气。

[0101] 处理室304具有在减压下使树脂层固化的功能。在本实施方式中,以作为树脂层使用紫外光固化树脂的情况为例进行说明。就是说,处理室304具有在减压下对树脂层照射紫外光的功能。

[0102] 处理室304包括载物台、排气机构、外包装体支撑机构以及紫外光照射机构。

[0103] 载物台具有支撑从处理室303传送的制造中的二次电池的功能。

[0104] 排气机构具有使处理室304内部减压的功能。作为排气机构,例如可以举出干燥泵、回转泵或隔膜泵等。作为排气机构,例如可以举出具备低温泵、溅射离子泵、钛升华泵等具有吸附单元的泵的排气机构及具备设置有冷阱的涡轮分子泵的排气机构等。

[0105] 处理室304中可以通过真空排气处于真空,优选具有在真空排气后导入惰性气体而处于大气压的功能。优选处理室303也具有该功能。另外,优选制造装置300中的其他室也具有该功能。

[0106] 例如,处理室304的极限真空可以为0.1Pa左右,并且可以控制杂质从泵一侧及排气系统反扩散。

[0107] 外包装体支撑机构具有在与从处理室303传送的制造中的二次电池相对的位置上

支撑外包装体509a(或者配置有外包装体509a的临时支撑衬底)的功能。作为外包装体支撑机构,例如可以使用吸附机构、静电机构以及微粘合机构等。

[0108] 处理室304包括紫外光照射机构。紫外光照射机构具有经过外包装体509a或外包装体509b对树脂层的至少一部分照射紫外光的功能。

[0109] 在制造装置300中,可以在处理室303中滴加电解质之后,在处理室304中减压下使树脂层固化而不暴露于大气。由此,可以抑制杂质进入制造中的二次电池。另外,在制造装置300中,可以在处理室305中进行二次电池的密封而不暴露于大气。如此,通过在一台装置中连续进行处理,可以提高二次电池的可靠性。

[0110] 处理室305具有进行密封的功能。

[0111] 例如,当通过照射紫外光进行密封时,处理室305具有紫外光照射机构。此时,处理室305的紫外光照射机构也可以与处理室304相同或不同。可以使处理室305处于大气压气氛。

[0112] 例如,当通过热压合进行密封时,处理室305包括热压合机构。可以使处理室305处于大气压气氛或减压气氛。

[0113] 在本发明的一个方式的二次电池的制造方法中,即使在处理室304中减压下使树脂层固化之后暴露于大气压下,由外包装体509a、外包装体509b及框状树脂层围绕的空间也保持减压状态。即使在大气压下进行热压合也可以制造可靠性高的二次电池。

[0114] 另外,也可以不设置处理室305,在处理室304中的处理结束之后,将二次电池传送到构件取出室306并取出到制造装置300的外部。并且,也可以在制造装置300的外部进行密封。

[0115] 构件取出室306用来将制造的二次电池取出到制造装置300的外部。

[0116] [二次电池的制造方法的例子]

接着,参照图3至图8说明本发明的一个方式的二次电池的制造方法。图3及图4是示出本发明的一个方式的二次电池的制造方法的流程图。图5及图6是示出本发明的一个方式的二次电池的制造方法的截面图,相当于沿着图1B中的双点划线A-B的截面图。另外,图7A及图7B是进行多面分割时的一个例子。图7C是示出本发明的一个方式的二次电池的制造方法的截面图,其相当于沿着图7B所示的双点划线A-B间的截面图。图8是示出本发明的一个方式的二次电池的制造方法的立体图。注意,在一部分步骤中,说明使用上述制造装置300的制造方法的例子。

[0117] <步骤S00>

在步骤S00,开始处理。

[0118] <步骤S01>

在步骤S01,将外包装体509b配置在处理室303的载物台331上。为了易于传送并配置外包装体509b,也可以将外包装体509b临时固定到临时支撑衬底等上(换言之,以可拆装的方法固定),并配置在载物台331上。作为外包装体509b,优选使用外包薄膜。

[0119] <步骤S02>

在步骤S02,将正极503配置在外包装体509b上(图5A及图8)。虽然正极503、外包装体509b以及载物台331等配置在处理室303的腔室中,但是为了简化起见没有示出腔室的内壁等。

[0120] 载物台331也可以前后、左右或上下移动。作为用来固定配置在载物台331上的构件等的固定机构,可以举出机械卡盘、抽吸卡盘以及静电卡盘等卡盘。例如,也可以使用多孔卡盘。另外,也可以将构件固定到粘结薄片、吸附工作台、加热工作台、旋转工作台等上。

[0121] 载物台331也可以包括加热机构。通过在处理室303中的工序中对载物台331进行加热,可以将电解质更迅速地浸渍在构件中。

[0122] 图5A示出正极503在被吸附器具333吸附的状态下传送到指定位置的例子。在图5A中,示出只有一个吸附器具333,但是也可以使用多个吸附器具。为了易于进行对准,处理室303优选包括对准照相机332。

[0123] <步骤S03>

接着,在步骤S03,将电解质515a滴加到正极503上。图5B、图5C及图8示出从喷嘴334将电解质515a滴加到正极503上的情况。

[0124] 通过移动喷嘴334,可以将电解质515a滴加到正极503的整个面上。或者,也可以通过移动载物台331来将电解质515a滴加到正极503的整个面上。

[0125] 当多次滴加电解质时,以均匀间距将电解质一次或分为多次滴加到被滴加面的平面上。作为滴加方法,例如可以使用分配法、喷射法和喷墨法等中的任一个。分配法是一种使用液体定量喷出装置的方法,可以利用喷嘴以一定量进行滴加。通过使用多个液体定量喷出装置,可以缩短制造时间。通过相对地移动喷嘴或滴加的对象物(正极、隔离体和负极中的任一个或多个),也可以以一定的距离间隔进行滴加。当某个喷嘴口径下的一个位置上的滴加量为0.01cc时,通过滴加到 n ($n>1$) 个位置上,可以浸渍 $0.01\text{cc} \times n$ 的电解质,所以可以精密控制滴加的落点或滴加总量。当滴加到平面的 n ($n>1$) 个位置上时,例如在是正极的情况下,与只滴加到正极的一个位置上的情况相比,通过滴加到正极的多个位置上可以缩短将电解质浸渍在正极整体的时间,所以可以缩短制造时间。在电解质的滴加中,可以使用ODF(One Drop Fill,滴加式注入)方式。

[0126] 优选从距被滴加面的最短距离大于0mm且为1mm以下的位置滴加电解质。具体而言,优选图5B所示的喷嘴334与正极503间的距离 X 大于0mm且为1mm以下。

[0127] 例如,当作为滴加对象的电极或隔离体的表面凹凸较大或翘曲较大等时,喷嘴可能会与电极或隔离体接触。但是,当距离 X 过大时,滴加耗费时间或者可能无法在预定时间内滴加预定量的电解质。因此,更优选的是上述距离 X 为0.1mm以上且0.5mm以下。由此,可以更易于对正确的位置滴加均匀的量的电解质,从而可以制造具有均匀特性的二次电池。

[0128] 另外,优选适当地调节从喷嘴等滴加的电解质的粘度。当在室温(25℃)下电解质整体的粘度在 $0.3\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以上且 $1000\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下的范围内时,可以从喷嘴滴加电解质。优选降低电解质的粘度以缩短滴加时间。例如,滴加的电解质粘度优选为 $0.3\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以上且 $100\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下,更优选为 $1\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以上且 $30\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下。在粘度测量中使用旋转式粘度计(例如,东机产业的TVE-35L)。

[0129] 另外,由于电解质的粘度随着电解质的温度变化,所以还优选对滴加的电解质的温度进行适当的调节。电解质的温度优选为该电解质的熔点以上沸点以下并为闪点以下。例如,优选滴加的电解质的温度为20℃以上且80℃以下,更优选为25℃以上且60℃以下。

[0130] 作为滴加的电解质,可以使用有机溶剂(也称为有机电解液)或离子液体。

[0131] 本实施方式的二次电池的制造方法包括在减压下进行的工序。离子液体在高真空

中也几乎不挥发,所以是优选的。另外,也可以将有机溶剂混合在离子液体中,将其用作电解质。当作为电解质包含有机溶剂时,处理室的真空度优选比 5×10^{-1} Pa左右低。

[0132] <步骤S04>

接着,在步骤S04,在正极503上配置隔离体507(图8)。隔离体507以与正极503的一个面的整体重叠的方式配置。由此,可以防止正极503和后面配置的负极506接触而发生短路。

[0133] <步骤S05>

接着,在步骤S05,将电解质515b滴加到隔离体507上。图5D及图8示出将电解质515b滴加到隔离体507上的情况。可以使用上述喷嘴334滴加电解质515b。

[0134] 如上所述,优选从距被滴加面的最短距离大于0mm且为1mm以下的位置滴加电解质。具体而言,优选喷嘴与隔离体507间的距离大于0mm且为1mm以下,更优选为0.1mm以上且0.5mm以下。

[0135] 优选通过毛细现象使隔离体507浸渍有电解质515b。由此,可以使隔离体507能够被电解质充分浸渍。

[0136] <步骤S06>

接着,在步骤S06,在隔离体507上配置负极506(图8)。负极506以在俯视时不从隔离体507露出的方式重叠配置。由此,可以防止正极503和配置的负极506接触而发生短路。

[0137] <步骤S07>

接着,在步骤S07,将电解质515c滴加到负极506上。图6A示出将电解质515c滴加到负极506上的情况。可以使用上述喷嘴334滴加电解质515c。

[0138] 如上所述,优选从距被滴加面的最短距离大于0mm且为1mm以下的位置滴加电解质。具体而言,优选喷嘴与负极506间的距离大于0mm且为1mm以下,更优选为0.1mm以上且0.5mm以下。

[0139] 步骤S07后,也可以再次层叠正极503、隔离体507以及负极506的叠层体。例如,通过步骤S07后依次层叠隔离体507、正极503、隔离体507、负极506、隔离体507、正极503,可以制造图1A所示的叠层体512。优选在配置正极503、负极506和隔离体507中的任意个之后每次都滴加电解质。

[0140] 注意,在本实施方式中,示出依次层叠正极503、隔离体507以及负极506的例子,但是不局限于此。例如,也可以依次层叠负极506、隔离体507及正极503。或者,也可以从隔离体507开始层叠,例如,也可以依次层叠隔离体507、正极503、隔离体507以及负极506或者依次层叠隔离体507、负极506、隔离体507及正极503。

[0141] 在本发明的一个方式的二次电池的制造方法中,进行步骤S03、步骤S05和步骤S07中的至少一个步骤即可。就是说,将电解质滴加到正极503、负极506和隔离体507上中的至少一个上即可。例如,也可以将电解质只滴加到正极503以及负极506上。或者,也可以将电解质只滴加到隔离体507上。另外,在滴加到正极503、负极506以及隔离体507上的电解质之间,材料可以相同,材料的一部分或全部也可以不同。

[0142] 此外,也可以在步骤S07后和步骤S08前之间将导线电极分别连接到正极503和负极506。

[0143] <步骤S08>

接着,在步骤S08,使用外包装体509a及外包装体509b密封正极503、隔离体507及负极506(图6B)。

[0144] 作为密封方法,可以使用对树脂层照射光的方法以及对外包装体进行热压合的方法等。密封可以在减压下和大气压下的一方或双方下进行。

[0145] 关于密封方法的一个例子,将参照图4、图7及图8进行说明。

[0146] 在此,如图7A所示,通过在外包装体509b上配置多个叠层体512,可以进行多分割。多分割是指一种方式,其中在一个大外包装体上配置多个叠层体而制造二次电池,然后按叠层体平面进行分割来制造多个二次电池。通过进行多分割,可以缩短每一个二次电池的制造时间。另外,通过使用本发明的一个方式的二次电池的制造方法进行多分割,可以容易使多个二次电池的特性均匀,可以以高成品率制造二次电池。

[0147] 如上所述,在本发明的一个方式的二次电池的制造方法中,外包装体509a及外包装体509b可以使用大面积的外包薄膜。由此,可以使用一张大面积的外包薄膜一次性地制造多个二次电池,从而可以高效地制造多个二次电池。

[0148] 图7A中,叠层体512被密封区域514包围。通过在密封区域514对各叠层体512单独地进行密封之后,在密封区域514外侧将其断开,由此可以将多个二次电池单独分开。

[0149] <<步骤S21>>

首先,在步骤S21,在外包装体509b上形成框状树脂层。图7B示出如下例子:在外包装体509b的四个角设置有树脂层518;并且,设置有多个围绕一个叠层体512的框状树脂层513。图7C示出从喷嘴335将树脂517喷到外包装体509b上的情况。

[0150] 在外包装体509b上形成树脂层的时序只要是步骤S09前就可以为任何时序,例如也可以在步骤S01后进行。

[0151] 例如,如图8所示,在步骤S01,在外包装体509b上形成树脂层513,并且,在步骤S21,进一步在外包装体509b、正极503及负极506上形成树脂层513。由此,树脂层可以与正极503的表面和背面的双方及负极506的表面和背面的双方接触。由此,可以无间隙地密封叠层体,从而可以提高二次电池的可靠性。

[0152] 另外,图8中示出在步骤S01与步骤S21中在同一位置形成树脂层的例子。步骤S01中形成的树脂层与步骤S21中形成的树脂层可以采用其一部分或全部重叠的结构,也可以采用完全不重叠的结构。

[0153] 在形成树脂层时,例如可以使用分配法、喷射法和喷墨法等中的任一个。

[0154] 作为树脂层的材料,可以使用上述各种粘合剂。或者,当使用构成外包装体的树脂层时,有时也可以不进行本工序。

[0155] 作为树脂层的材料,优选使用光固化树脂,特别优选使用紫外光固化树脂。以下,以使用紫外光固化树脂制造树脂层的情况为例进行说明。

[0156] 当树脂层的材料混入电解质中时,有可能导致二次电池的可靠性的下降。因此,优选以彼此不接触的方式形成电解质和树脂层。由此,可以提高二次电池的可靠性。

[0157] <<步骤S22>>

接着,在步骤S22,在减压下对树脂层的至少一部分照射紫外光。

[0158] 具体而言,在外包装体509b上以覆盖正极503、隔离体507及负极506的方式配置外包装体509a,在减压下对树脂层照射紫外光,由此使树脂层的至少一部分固化(图8)。

[0159] 在此,示出使设置在外包装体509b的四角上的树脂层518固化的例子。通过在减压下使树脂层518固化,即便在框状树脂层513未固化的情况下,也可以在大气压下保持由外包装体509a、外包装体509b及框状树脂层513包围的空间的减压状态。具体而言,当将制造中的二次电池暴露于大气压下时,外包装体509a及外包装体509b因大气压而被加压。并且,由外包装体509a、外包装体509b以及框状树脂层513围绕的空间保持减压状态。因此,可以抑制杂质从外部进入制造中的二次电池中。

[0160] 在减压下,有时对制造中的二次电池内的可照射光的区域有限制。因此,在本发明的一个方式的二次电池的制造方法中,在减压下以即使在大气压下制造中的二次电池内部也可以保持减压状态的方式使树脂层的一部分固化即可。由此,可以在大气压下进行密封工序。

[0161] 光穿过外包装体509a或外包装体509b照射到树脂层518。被该光照射侧的外包装体至少在与树脂层518重叠的区域中使该光透过。

[0162] 例如,优选在步骤S21使用紫外光固化树脂形成树脂层并在步骤S22对该树脂层照射紫外光。注意,树脂层的材料及固化方法不局限于此。例如,也可以通过照射紫外光以外的光来使树脂层固化。或者,例如也可以通过热压合或焊接来使树脂层固化。作为焊接,可以举出高频焊、热焊接以及超声波焊接等。

[0163] <<步骤S23>>

接着,在步骤S23,在大气压下进行密封。

[0164] 因为在减压下进行步骤S22的处理,所以步骤S23的密封工序可以在大气压下进行。密封工序优选在氩气气氛或氮气气氛等惰性气氛下进行。

[0165] 例如,可以通过对框状树脂层513照射紫外光进行固化来进行密封。如此,在树脂层中,密封时被照射紫外光的面积优选比在减压下被照射紫外光的面积大。通过照射光来进行密封,不需要将二次电池暴露于高温,所以可以抑制二次电池的劣化而制造可靠性高的二次电池。

[0166] 另外,也可以通过热压合或焊接进行密封。例如,当在步骤S21设置围绕多个叠层体的全部的一个框状树脂层(参照后述的图12A所示的框状树脂层521)等时,优选通过热压合或焊接进行密封。

[0167] 通过进行步骤S21至步骤S23可以如图6B所示由外包装体509a和外包装体509b密封正极503、隔离体507以及负极506。

[0168] <步骤S09>

通过以上的工序,在步骤S09结束处理。

[0169] 此外,如图7A或图7B所示,当在外包装体509b上制造多个二次电池时,通过分割外包装体509a和外包装体509b,可以将这些二次电池分离为单独的二次电池。外包装体可以利用激光等分割。

[0170] <外包装体509b的变形例子>

外包装体509b优选具有凹部。此时,正极503、隔离体507以及负极506优选配置在凹部中。通过配置在凹部中,容易将正极503、隔离体507以及负极506配置在所希望的位置上,并且可以抑制这些构件的错位。由此,可以制造可靠性高的二次电池。

[0171] 图9A示出在步骤S01配置具有多个凹部509c的外包装体509b的例子。

[0172] 优选在一个凹部509c中制造一个二次电池。因此,优选根据制造的二次电池的形状决定凹部的形状(宽度、长度以及深度等)。

[0173] 凹部优选预先进行压制加工等来形成。凹部的深度优选与叠层体的厚度相同或大于叠层体的厚度。在俯视时,凹部的底部的面积优选比正极的面积大。另外,在俯视时,凹部的底部的面积优选比负极的面积大。另外,在俯视时,凹部的底部的面积优选比叠层体的面积大。凹部优选具有能够将正极及负极的至少除了极耳区域以外的区域配置在内部的空间。

[0174] 图9B示出在步骤S02在一个凹部中配置一个正极503的例子。

[0175] 同样地,在步骤S04,在一个凹部中配置一个隔离体507,在步骤S06,在一个凹部中配置一个负极506。由此可以在一个凹部中配置一个叠层体512(图10A)。注意,在图10A中,作为叠层体512示出一个正极503、一个隔离体507以及一个负极506,但是叠层体512的结构不局限于此。叠层体512也可以包括多个正极503、多个隔离体507以及多个负极506。

[0176] 图11A是在外包装体509b的凹部509c中配置叠层体512后的俯视图。图11B是沿着图11A中的点划线A-B的截面图。

[0177] 如图11A及图11B所示,凹部509c中层叠配置有正极503、隔离体507以及负极506。图11B示出叠层体512包括三个正极503、四个隔离体以及两个负极506的例子。叠层体512的厚度优选与凹部509c的深度相同或为凹部509c的深度以下。由此,尤其可以抑制叠层体512以及构成叠层体512的各构件偏离所希望的位置。

[0178] 此外,正极503具有正极集流体501的一部分露出的区域(以下,称为极耳区域(tab region))。负极506具有负极集流体504的一部分露出的区域,即极耳区域。

[0179] 在多个正极集流体501中,例如各极耳区域彼此重叠地配置。也可以使彼此重叠的极耳区域和正极导线电极重叠,通过超音波熔接等进行接合。另外,在多个负极集流体504中,例如各极耳区域彼此重叠地配置。也可以使彼此重叠的极耳区域和负极导线电极重叠,通过超音波熔接等进行接合。实施者适当地决定通过超音波熔接等进行接合的时序即可,既可以密封前进行,又可以密封后进行。

[0180] 另外,图11A示出正极503及负极506的极耳区域的整体都容纳在凹部509c中的例子,但是如图11C所示,该极耳区域也可以具有延伸在凹部509c的外侧的部分。

[0181] <外包装体509a的变形例子>

如上所述,外包装体509a至少在与树脂层重叠的区域中使紫外光透过。外包装体509a优选至少在与正极503、隔离体507和负极506的至少一个重叠的区域中屏蔽紫外光。外包装体509a尤其优选在与叠层体512重叠的区域中屏蔽紫外光。由此,可以抑制叠层体512被照射紫外光而导致二次电池的劣化。

[0182] 图10B示出在步骤S08使用包括紫外光透过区域529a和紫外光屏蔽区域529b的外包装体509a的例子。紫外光屏蔽区域529b以与外包装体509b的凹部重叠的方式配置。在俯视时,紫外光屏蔽区域529b的宽度及长度优选与外包装体509b的凹部相同或为外包装体509b的凹部以上。通过采用这样的结构,尤其可以防止叠层体512被照射紫外光,可以提高二次电池的可靠性。另外,紫外光透过区域529a也可以使可见光透过。

[0183] 在图10B中,树脂层518与外包装体509a的紫外光透过区域529a重叠。经过外包装体509a的紫外光透过区域529a将紫外光照射到树脂层518,由此可以使树脂层518固化。

[0184] <树脂层的俯视布局>

接着,说明设置在外包装体509b上的树脂层的俯视布局的例子。

[0185] 在图12A、图12B中,外包装体509b的凹部509c中配置有正极(正极活性物质层502及正极集流体501)、隔离体507以及负极(负极活性物质层505及负极集流体504)。另外,正极集流体501接合有正极导线电极510,负极集流体504接合有负极导线电极511。

[0186] 图12A示出沿着外包装体509b的四个边设置框状树脂层521的例子。此时,优选在步骤S22,在减压下对框状树脂层521照射紫外光,使框状树脂层521的至少一部分固化。并且,优选在步骤S23,通过热压合来进行密封。如此,框状树脂层521优选设置在外包装体509b中的端部附近或者离形成二次电池的区域足够远的外侧部分。由此,可以抑制树脂层的材料进入电解质中。此外,当以与导线电极重叠的方式设置树脂层时,优选使用绝缘性高的树脂材料以便不使导线电极之间导通。或者,优选在导线电极和树脂层之间形成保护层,以不与导线电极接触的方式形成树脂层。

[0187] 图13示出通过热压合形成的密封区域525的俯视布局的一个例子。一个二次电池设置有一个密封区域525。

[0188] 外包装体509a和外包装体509b(未图示)由框状树脂层521以及密封区域525贴合。示出作为外包装体509a采用包括上述紫外光透过区域529a和紫外光屏蔽区域529b的结构例子。

[0189] 密封区域525以围绕正极、隔离体以及负极的方式设置。正极导线电极510及负极导线电极511都包括与密封区域525重叠的位置上的密封层519。由此,不但可以固定外包装体,而且可以固定导线电极和外包装体,因此可以提高二次电池的可靠性。

[0190] 图12B示出一个凹部509c设置有一个框状树脂层513的例子。具体而言,框状树脂层513以围绕凹部509c的方式设置在外包装体509b上。此时,优选的是,在步骤S09,在减压下对框状树脂层513照射紫外光,使框状树脂层513的至少一部分固化。尤其优选的是,使多个框状树脂层513的每一个的至少一部分固化。

[0191] 并且,优选的是,在步骤S23,在大气压下对框状树脂层513的整体照射紫外光,使框状树脂层513的整体固化。

[0192] 或者,在步骤S23,也可以通过热压合来进行密封。此时,框状树脂层513的一部分也可以没有固化。

[0193] 另外,在步骤S22,当减压下使多个框状树脂层513分别固化且分别进行二次电池的密封等时,也可以不进行步骤S23。

[0194] 图14示出通过热压合形成的密封区域525的俯视布局的一个例子。一个二次电池设置有一个密封区域525。密封区域525优选设置在框状树脂层513的内侧。注意,在图14中省略示出外包装体509a。

[0195] 密封区域525以围绕正极、隔离体以及负极的方式设置。正极导线电极510及负极导线电极511都包括与密封区域525重叠的位置上的密封层519。由此,不但可以固定外包装体,而且可以固定导线电极和外包装体,因此可以提高二次电池的可靠性。

[0196] 当作为外包装体509a及外包装体509b使用包括金属箔(铝或不锈钢等)和树脂(热熔粘合树脂)的叠层的膜(也称为层压膜)时,能够制造比使用金属罐的二次电池轻量且薄型的二次电池。使用在金属箔的一个或两个表面上设置粘合层(也称为热封层)的膜。以第

一层压膜的第一粘合层和第二层压膜的第二粘合层位于内侧的方式使第一粘合层和第二粘合层密接,在此状态下进行热压合,由此形成密封区域525。另外,不局限于热压合,也可以使用热固化树脂等形成密封区域525。

[0197] 粘合层可以使用热塑性薄膜材料、热固化粘合剂、厌氧粘合剂、紫外光固化粘合剂等光固化粘合剂、反应固化粘合剂。作为这些粘合剂的材料,可以使用环氧树脂、丙烯酸树脂、硅酮树脂、酚醛树脂等。

[0198] 密封区域525的形状是框状或闭环状。将包括正极503、隔离体507以及负极506的叠层体配置于由密封区域525围绕的区域中并密闭。由此,使由密封区域525围绕的区域的面积至少比二次电池的正极503的面积大。

[0199] 作为用于二次电池的外包装体的薄膜,可以使用选自金属薄膜(铝、不锈钢、镍钢、金、银、铜、钛、镍铬合金、铁、锡、钽、铌、钼、锆、锌等能够形成金属箔的金属或合金)、由有机材料构成的塑料薄膜、包含有机材料(有机树脂或纤维等)及无机材料(陶瓷等)的混合材料膜、含碳无机膜(碳膜、石墨膜等)的单层膜或者由它们中的多种膜构成的叠层膜。

[0200] 另外,作为二次电池的密封结构,重叠两个外包装体,用粘合层固定外包装体的四个边来使其闭塞。或者,在中央折叠一个长方形的外包装体,重叠四角中的夹持弯曲部分的两个端部,用粘合层固定四个边来使其闭塞。通过采用这样的结构,以被外包装体围绕的方式容纳正极、隔离体及负极的叠层体。

[0201] 注意,在本实施方式中,主要说明薄型电池(层压型电池)的例子,但是对利用本发明的一个方式的二次电池的制造方法制造的电池的形状没有特别的限制,也可以将该方法应用于卷绕型电池。在是卷绕型电池的情况下,将电解质滴加到卷绕体上,或者在制造卷绕体之前,即进行卷绕之前滴加电解质即可。卷绕体是通过依次重叠带状正极、带状隔离体、带状负极且在重叠状态下将其卷绕而形成的。

[0202] 如上所述,在本发明的一个方式的二次电池的制造方法中,在层叠正极、隔离体以及负极来制造叠层体的阶段,将多滴电解质滴加到正极、隔离体和负极的至少一个上。由此,可以将电解质充分地浸渍在正极、隔离体或负极中。

[0203] 另外,在本发明的一个方式的二次电池的制造方法中,通过在减压下进行树脂层固化等,可以使由外包装体和框状树脂层围绕的空间处于减压状态。因此,可以抑制杂质进入二次电池中。另外,在减压气氛后暴露于大气压气氛时,滴加的电解质在短时间内广泛浸透。因此,可以缩短电解质浸渍在正极及负极的表面,甚至浸渍在内部的时间。并且,可以将电解质充分地浸渍在正极及负极的内部。之后,也可以在大气压下进行密封,所以可以增加密封方法的选项。

[0204] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合。此外,在本说明书中,在一个实施方式中示出多个结构例子的情况下,可以适当地组合该结构例子。

[0205] (实施方式2)

在本实施方式中,说明本发明的一个方式的二次电池的构成要素及材料等。

[0206] [正极]

正极包括正极活性物质层及正极集流体。正极活性物质层包含正极活性物质。正极活性物质层也可以还包含导电材料和粘合剂中的一个或双方。

[0207] [负极]

负极包括负极活性物质层及负极集流体。负极活性物质层包含负极活性物质。负极活性物质层也可以还包含导电材料和粘合剂中的一个或双方。

[0208] [集流体]

作为正极集流体及负极集流体,可以使用不锈钢、金、铂、锌、铁、镍、铜、铝、钛、钽等金属及它们的合金等导电性高且不与锂离子等载体离子合金化的材料。

[0209] 此外,可以使用添加有硅、钛、钨、钼等提高耐热性的元素的铝合金。此外,也可以使用与硅起反应形成硅化物的金属元素形成正极集流体和负极集流体中的一方或双方。作为与硅起反应形成硅化物的金属元素,有锆、钛、钨、钼、铌、钽、铬、钼、钨、钴、镍等。

[0210] 作为集流体可以适当地使用箔状、板状(片状)、网状、圆柱状、线圈状、冲孔金属网状、拉制金属网状等形状。集流体的厚度优选为10 μ m以上且30 μ m以下。

[0211] 作为集流体,也可以在上述金属元素上层叠钛化合物。作为钛化合物,例如可以混合或层叠选自氮化钛、氧化钛、氮的一部分被氧取代的氮化钛、氧的一部分被氮取代的氧化钛和氧氮化钛(TiO_xN_y , $0 < x < 2$, $0 < y < 1$)中的一个或两个以上而使用。其中,氮化钛具有高导电性和高氧化抑制功能,所以尤其优选的。通过将钛化合物设置在集流体的表面上,例如抑制形成在集流体上的活性物质层所包含的材料与金属起反应。在活性物质层包含含有氧的化合物的情况下,可以抑制金属元素与氧的氧化反应。例如,在作为集流体使用铝且使用后述的氧化石墨烯形成活性物质层时,有发生氧化石墨烯所包含的氧与铝的氧化反应的担忧。在此情况下,通过在铝上设置钛化合物,可以抑制集流体与氧化石墨烯的氧化反应。

[0212] 在制造大尺寸的二次电池时,由于集流体的尺寸也变大,所以有可能发生因集流体的电阻导致的电压下降。因此,优选采取下述对策中的至少一项:增加集流体的厚度;增加极耳区域的面积;增加极耳区域的数量;设置与集流体电连接的辅助电极。

[0213] 例如,也可以采用具有如下三层结构的集流体:在第一金属膜上形成有网眼状或条纹状等的金属图案层;以夹着该金属图案层的方式在第一金属膜上设置第二金属膜。

[0214] 图15A示出具有三个极耳区域501a的正极集流体501的例子。通过在集流体的长边上设置极耳区域,即使集流体的面积较大也可以抑制电压下降的影响,所以是优选的。图15B示出各边都具有极耳区域的正极集流体501,图15C示出各边都具有极耳区域的负极集流体504。通过在各边设置极耳区域,即使集流体的面积较大也可以抑制电压下降的影响,所以是优选的。图15B所示的正极集流体501可以隔着隔离体等与图15C所示的负极集流体504重叠。图15B中以虚线示出负极集流体504。为了防止正极与负极的短路,如图15B所示,优选使正极的极耳区域与负极的极耳区域彼此充分分开。图15D示出将辅助电极522设置为网眼状的正极集流体501的例子。辅助电极522的俯视布局没有特别的限制。例如,也可以在集流体中没有形成活性物质层的面的整个面上设置辅助电极522。另外,也可以将辅助电极设置成条纹状。

[0215] [导电材料]

正极活性物质层、负极活性物质层等活性物质层优选包含导电材料(也称为导电剂、导电助剂)。作为导电材料,优选包含石墨烯化合物、碳黑、石墨、碳钎维、富勒烯等碳类材料,特别优选包含石墨烯化合物。作为碳黑例如可以使用乙炔黑(AB)等。作为石墨例如可以使用天然石墨、中间相碳微球等人造石墨等。此外,这些碳类材料也可以被用作活性物质。

[0216] 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。作为碳纤维,可以使用碳纳米纤维或碳纳米管等。例如,可以通过气相生长等制造碳纳米管。

[0217] 此外,活性物质层也可以作为导电材料包含铜、镍、铝、银、金等的金属粉末、金属纤维、导电性陶瓷材料等。

[0218] 相对于活性物质层总重量,导电材料的含量优选为1wt%以上且10wt%以下,更优选为1wt%以上且5wt%以下。

[0219] 不同于与活性物质形成点接触的碳黑等粒状导电材料,石墨烯化合物能够形成接触电阻低的面接触。因此,可以以比一般的导电材料少的石墨烯化合物提高粒状活性物质与石墨烯化合物之间的导电性。因此,能够增加活性物质层中的活性物质所占的比率。由此,可以增加二次电池的放电容量。

[0220] 碳黑、石墨等粒子状含碳化合物或者碳纳米管等纤维状含碳化合物容易进入微小空间中。微小空间例如是指多个活性物质之间的区域等。通过组合使用容易进入微小空间的含碳化合物与可以对多个粒子赋予导电性的石墨烯等片状含碳化合物,可以提高电极密度而形成优异的导电路径。通过本发明的一个方式的制造方法得到的二次电池可以具有稳定性,所以作为车载二次电池很有效。当增加二次电池的数量时,控制变复杂。通过使用大型二次电池,可以减少二次电池的数量来减轻充电控制电路的负担。

[0221] [粘合剂]

活性物质层优选包括粘合剂。粘合剂例如束缚或固定电解质和活性物质。另外,粘合剂可以束缚或固定电解质与碳类材料、活性物质与碳类材料、多个活性物质彼此、多个碳类材料等。

[0222] 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)、聚环氧乙烷(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、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚丙烯腈(PAN)、乙烯丙烯二烯聚合物、聚乙酸乙烯酯、硝酸纤维素等材料。

[0223] 聚酰亚胺具有在热上、机械上、化学上非常优异的稳定性质。

[0224] 可以使用作为包含氟的高分子材料的氟聚合物,具体地说,聚偏二氟乙烯(PVDF)等。PVDF为熔点在134℃以上且169℃以下的范围的树脂,热稳定性优良。

[0225] 此外,作为粘合剂优选使用丁苯橡胶(SBR:styrene-butadiene rubber)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯橡胶(styrene-isoprene-styrene rubber)、丙烯腈-丁二烯橡胶(acrylonitrile-butadiene rubber)、丁二烯橡胶(butadiene rubber)、乙烯-丙烯-二烯共聚物(ethylene-propylene-diene copolymer)等橡胶材料。此外,作为粘合剂可以使用氟橡胶。

[0226] 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或者淀粉等。更优选并用这些水溶性高分子和上述橡胶材料。

[0227] 作为粘合剂,也可以组合使用上述材料中的多种。

[0228] <石墨烯化合物>

本说明书等中的石墨烯化合物包括石墨烯、多层石墨烯、多石墨烯(multi

graphene)、氧化石墨烯、多层氧化石墨烯、多氧化石墨烯、被还原的氧化石墨烯、被还原的多层氧化石墨烯、被还原的多氧化石墨烯、石墨烯量子点等。石墨烯化合物是指含有碳且具有平板状、片状等形状的具有使用碳六元环形成的二维结构的化合物。另外,也可以将上述使用碳六元环形成的二维结构称为碳片。石墨烯化合物也可以具有官能团。此外,石墨烯化合物优选具有弯曲的形状。此外,石墨烯化合物也可以卷成碳纳米纤维那样。

[0229] 在本说明书等中,氧化石墨烯例如是指含有碳和氧,具有片状形状且具有官能团,尤其是具有环氧基、羧基或羟基的氧化石墨烯。

[0230] 在本说明书等中,被还原的氧化石墨烯例如含有碳和氧,具有片状形状且具有使用碳六元环形成的二维结构。另外,也可以称为碳片。一层被还原的氧化石墨烯就可以发挥作用,但是也可以采用叠层结构。被还原的氧化石墨烯优选具有碳浓度大于80atomic%且氧浓度为2atomic%以上且15atomic%以下的部分。通过具有该碳浓度及氧浓度,少量的被还原氧化石墨烯也可以具有导电性高的导电材料的功能。另外,优选被还原的氧化石墨烯的拉曼光谱的G带与D带的强度比G/D为1以上。以该强度比被还原的氧化石墨烯即便是少量,也可以具有导电性高的导电材料的功能。

[0231] 通过使氧化石墨烯还原,有时可以在石墨烯化合物中设置孔。

[0232] 另外,也可以使用用氟终结石墨烯的端部的材料。

[0233] 在活性物质层的纵截面中,片状的石墨烯化合物大致均一地分散在活性物质层的内部区域。由于多个石墨烯化合物以覆盖多个粒状活性物质的一部分的方式或者以贴在多个粒状活性物质的表面的方式形成,所以多个石墨烯化合物形成面接触。

[0234] 在此,通过使多个石墨烯化合物彼此结合,可以形成网状的石墨烯化合物薄片(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,石墨烯网可以被用作使活性物质彼此结合的粘合剂。因此,可以减少粘合剂的量或不使用粘合剂,由此可以增高电极体积或电极重量中活性物质所占的比率。也就是说,可以提高二次电池的充放电容量。

[0235] 在此,优选的是,作为石墨烯化合物使用氧化石墨烯,并通过对其混合活性物质形成成为活性物质层的层之后进行还原。就是说,完成后的活性物质层优选包含被还原的氧化石墨烯。通过在石墨烯化合物的形成中使用极性溶剂中的分散性极高的氧化石墨烯,石墨烯化合物可以大致均一地分散在活性物质层的内部区域。通过使溶剂从包含均一地分散的氧化石墨烯的分散介质中挥发而去除,氧化石墨烯被还原,因此残留在活性物质层中的石墨烯化合物相互部分重叠,以形成面接触的方式分散,由此可以形成三维导电路径。此外,作为氧化石墨烯的还原,例如可以通过热处理进行,也可以使用还原剂进行。

[0236] 此外,通过预先使用喷雾干燥装置,可以以覆盖活性物质的整个表面的方式形成用作覆膜的导电材料的石墨烯化合物,在通过石墨烯化合物使活性物质电连接来形成导电路径。

[0237] 另外,也可以除了石墨烯化合物以外还混合形成石墨烯化合物时使用的材料而将其用于活性物质层。例如,也可以将用作形成石墨烯化合物时的催化剂的粒子与石墨烯化合物混合。作为形成石墨烯化合物时的催化剂,例如可以举出包含氧化硅(SiO_2 、 SiO_x ($x < 2$))、氧化铝、铁、镍、钇、铈、铂、铜和锆等中的一个或多个的粒子。该粒子的平均粒径(D50:也被称为中值粒径)优选为 $1\mu\text{m}$ 以下,更优选为100nm以下。

[0238] [负极活性物质]

作为负极活性物质,优选使用能够与二次电池的载体离子起反应的材料、能够进行载体离子的嵌入脱离的材料、能够与成为载体离子的金属起合金化反应的材料、能够使成为载体离子的金属的溶解并析出成为载体离子的金属的材料等。

[0239] 以下,说明负极活性物质的一个例子。

[0240] 作为负极活性物质,可以使用包含选自硅、锡、镓、铝、锗、铅、铋、银、锌、镉和铟中的一个以上的元素的金属或化合物。作为使用这种元素的合金类化合物,例如可以举出 Mg_2Si 、 Mg_2Ge 、 Mg_2Sn 、 SnS_2 、 V_2Sn_3 、 $FeSn_2$ 、 $CoSn_2$ 、 Ni_3Sn_2 、 Cu_6Sn_5 、 Ag_3Sn 、 Ag_3Sb 、 Ni_2MnSb 、 $CeSb_3$ 、 $LaSn_3$ 、 $La_3Co_2Sn_7$ 、 $CoSb_3$ 、 $InSb$ 和 $SbSn$ 等。

[0241] 此外,也可以使用通过对硅添加磷、砷、硼、铝和镓等一个或多个作为杂质元素而实现低电阻化的材料。此外,也可以使用预掺杂了锂的硅材料。作为预掺杂的方法,有混合氟化锂、碳酸锂等和硅来进行退火的方法、锂金属与硅之间的机械合金化等的方法。此外,也可以在形成为电极之后通过与锂金属等的电极组合而引起充放电反应来进行锂掺杂,以组合被进行了掺杂的电极和作为对电极的电极(例如,相对于被进行了预掺杂的负极,相当于正极)来制造二次电池。

[0242] 作为负极活性物质,例如可以使用硅纳米粒子。硅纳米粒子的平均粒径例如优选为5nm以上且小于1 μ m,更优选为10nm以上且300nm以下,进一步优选为10nm以上且100nm以下。

[0243] 硅纳米粒子也可以具有结晶性。此外,硅纳米粒子也可以包括具有结晶性的区域及非结晶区域。

[0244] 作为包含硅的材料,例如可以使用由 SiO_x (x优选小于2,更优选为0.5以上且1.6以下)表示的材料。

[0245] 此外,作为负极活性物质,可以使用石墨、易石墨化碳、难石墨化碳、碳纳米管、碳黑、石墨烯化合物等碳类材料。

[0246] 此外,作为负极活性物质,可以使用包含选自钛、铌、钨以及钼中的一个以上的元素的氧化物。

[0247] 作为负极活性物质,可以使用氧化物诸如 SnO 、 SnO_2 、二氧化钛(TiO_2)、锂钛氧化物($Li_4Ti_5O_{12}$)、锂-石墨层间化合物(Li_xC_6)、五氧化铌(Nb_2O_5)、氧化钨(WO_2)、氧化钼(MoO_2)等。

[0248] 此外,作为负极活性物质,可以使用锂和过渡金属的双氮化物,即具有 Li_3N 型结构的 $Li_{3-x}M_xN$ ($M=Co, Ni, Cu$)。例如, $Li_{2.6}Co_{0.4}N_3$ 的充放电容量大(900mAh/g),所以是优选的。

[0249] 当使用锂和过渡金属的双氮化物作为负极材料时,可以将其与作为正极材料的不包含锂离子的 V_2O_5 、 Cr_3O_8 等材料组合。当将含有锂离子的材料用于正极材料时,通过预先使包含在正极材料中的锂离子脱离,作为负极材料,也可以使用锂和过渡金属的双氮化物。

[0250] 此外,也可以将引起转化反应的材料用于负极活性物质。例如,可以将氧化钴(CoO)、氧化镍(NiO)、氧化铁(FeO)等不与锂起合金化反应的过渡金属氧化物用于负极活性物质。作为引起转化反应的材料,还可以举出 Fe_2O_3 、 CuO 、 Cu_2O 、 RuO_2 、 Cr_2O_3 等氧化物、 $CoS_{0.89}$ 、 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。此外,上述氟化物的电位较高,由此也可以将该氟化物用作正极材料。

[0251] 作为负极活性物质,可以组合多种上述金属、材料、化合物等。

[0252] [正极活性物质]

作为正极活性物质,例如可以举出具有橄榄石型晶体结构、层状岩盐型晶体结构或者尖晶石型晶体结构的含锂复合氧化物等。

[0253] 在本发明的一个方式的二次电池中,优选使用具有层状晶体结构的正极活性物质。

[0254] 作为层状晶体结构,例如可以举出层状岩盐型晶体结构。作为具有层状岩盐型晶体结构的含锂材料,例如可以使用由 LiM_xO_y ($x>0$ 且 $y>0$),更具体而言,例如 $y=2$ 且 $0.8<x<1.2$)表示的含锂材料。在此,M是金属元素,优选为选自钴、锰、镍和铁中的一个以上的金属元素。或者,M例如是从钴、锰、镍、铁、铝、钛、锆、镧、铜和锌中选择两个以上的金属元素。

[0255] 作为由 LiM_xO_y 表示的含锂材料,例如可以举出 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 等。另外,作为由 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0<x<1$)表示的NiCo类、由 LiM_xO_y 表示的含锂材料,例如可以举出由 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ($0<x<1$)表示的NiMn类等。

[0256] 另外,作为由 LiMO_2 表示的含锂材料,例如可以举出由 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x>0,y>0,0.8<x+y+z<1.2$)表示的NiCoMn类(也记作NCM)。具体而言,例如,优选满足 $0.1x<y<8x$ 且 $0.1x<z<8x$ 。作为一个例子,x、y及z优选满足 $x:y:z=1:1:1$ 或其附近的值。或者,作为一个例子,x、y及z优选满足 $x:y:z=5:2:3$ 或其附近的值。或者,作为一个例子,x、y及z优选满足 $x:y:z=8:1:1$ 或其附近的值。或者,作为一个例子,x、y及z优选满足 $x:y:z=6:2:2$ 或其附近的值。或者,作为一个例子,x、y及z优选满足 $x:y:z=1:4:1$ 或其附近的值。

[0257] 另外,作为具有层状岩盐型晶体结构的含锂材料,例如可以举出 Li_2MnO_3 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMeO}_2$ (Me为Co、Ni、Mn)等。

[0258] 在上述以含锂材料为代表的具有层状晶体结构的正极活性物质中,有时可以实现单位体积的锂含量多且单位体积的容量高的二次电池。这种正极活性物质中由于充电单位体积的锂脱离量也多,为了进行稳定的充放电,需要脱离后的晶体结构的稳定化。此外,有时在充放电中因晶体结构的崩塌导致阻碍快速充电或快速放电。

[0259] 作为正极活性物质,优选对 LiMn_2O_4 等含有锰的具有尖晶石型结晶结构的含锂材料混合镍酸锂(LiNiO_2 或 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($0<x<1$) (M=Co、Al等))。通过采用该结构可以提高二次电池的特性。

[0260] 此外,作为正极活性物质,可以使用能够由组成式 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{O}_d$ 表示的锂锰复合氧化物。在此,元素M优选使用从锂、锰之外的金属元素中选择的金属元素或硅、磷,更优选使用镍。此外,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 $0.26\leq(b+c)/d<0.5$ 。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(感应耦合等离子体质谱)测量。此外,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)测量。此外,还可以与ICP-MS分析一起利用融合气体分析(fusion gas analysis)、XAFS(X-ray Absorption Fine Structure:X射线吸收精细结构)分析的价数评价来算出。注意,锂锰复合氧化物是指至少包含锂和锰的氧化物,还可以包含选自铬、钴、铝、镍、铁、镁、钼、锌、铟、镓、铜、钛、铌、硅和磷等中的至少一种元素。

[0261] <正极活性物质的结构>

钴酸锂(LiCoO_2)等具有层状岩盐型结晶结构的材料的放电容量高,已被认为是优异的二次电池的正极活性物质。作为具有层状岩盐型结晶结构的材料,例如可以举出由 LiMO_2 表示的复合氧化物。金属M包含金属Me1。金属Me1为包含钴的一种以上的金属。除了金

属Me1以外,金属M还可以包含金属。该金属为选自镁、钙、锆、镧、钡、铜、钾、钠、锌中的一种以上的金属。

[0262] 另外,由组成式中的 x ,例如 Li_xCoO_2 中的 x 或 Li_xMO_2 中的 x 表示正极活性物质中残留的可以嵌入及脱离的锂量。在本说明书中,可以适当地将 Li_xCoO_2 替换为 Li_xMO_2 。在说明二次电池中的正极活性物质时, x 可以为充电容量/理论容量。例如,在对将 LiCoO_2 用于正极活性物质的二次电池进行充电至219.2mAh/g时,可以说正极活性物质是 $\text{Li}_{0.8}\text{CoO}_2$ 或者说 $x=0.8$ 。 Li_xCoO_2 中的 x 较小例如意味着 $0.1 < x \leq 0.24$ 的情况。

[0263] 过渡金属氧化物的姜-泰勒效应的大小被认为是根据过渡金属的d轨道的电子个数而改变的。

[0264] 含有镍的化合物有时因姜-泰勒效应而容易发生歪斜。由此,在进行 LiNiO_2 中的 x 变小的充放电的情况下,有发生起因于歪斜的结晶结构崩塌的忧虑。被认为 LiCoO_2 的姜-泰勒效应的负面影响小, Li_xCoO_2 中的 x 较小时的耐性有时更优异,所以是优选的。

[0265] 使用图16及图17说明正极活性物质。

[0266] <晶体结构>

<< Li_xCoO_2 中的 x 为1的情况>>

优选的是,本发明的一个方式的正极活性物质在处于放电状态,即在 Li_xCoO_2 中的 $x=1$ 的情况下具有属于空间群R-3m的层状岩盐型晶体结构。层状岩盐型复合氧化物的放电容量大且具有二维性的锂离子的扩散路径,适于锂离子的插入/脱离反应,作为二次电池的正极活性物质很优良。因此,尤其是占正极活性物质的体积的大部分的内部优选具有层状岩盐型晶体结构。在图16中,R-3m O3表示层状岩盐型晶体结构。

[0267] 表层部是在充电时锂离子最初脱离的区域,也是其锂浓度比内部容易降低的区域。另外,也可以说在表层部所包含的正极活性物质表面的原子中一部分键合被切断。因此,也可以说表层部容易成为不稳定且晶体结构劣化容易开始的区域。另一方面,只要可以使表层部充分稳定,在 Li_xCoO_2 中的 x 较小比如 x 为0.24以下的情况下也可以使内部的由过渡金属M和氧的八面体构成的层状结构不容易崩塌。并且,可以抑制内部的由过渡金属M和氧的八面体构成的层的偏离。

[0268] 为了使表层部具有稳定组成及晶体结构,表层部优选包含添加元素A,更优选包含多个添加元素A。另外,表层部的选自添加元素A中的一个或两个以上的浓度优选高于内部。另外,选自正极活性物质所包含的添加元素A中的一个或两个以上优选具有浓度梯度。另外,更优选的是,在正极活性物质中按添加元素A其分布不同。例如,更优选的是,按添加元素A浓度峰的距离表面的深度不同。在此,浓度峰是指表层部或距离表面50nm以下的范围的浓度的极大值。

[0269] 例如,添加元素A的一部分诸如镁、氟、钛、硅、磷、硼、钙等优选具有从内部向表面提高的浓度梯度。将具有这样浓度梯度的元素称为添加元素X。

[0270] 作为添加元素X之一的镁为二价的,在层状岩盐型晶体结构中,镁离子与层状岩盐型晶体结构中的过渡金属M位置相比存在于锂位置是更稳定的,由此容易进入锂位置。在镁以适当的浓度存在于表层部的锂位置时,可以容易保持层状岩盐型晶体结构。这是因为存在于锂位置的镁被用作 CoO_2 层之间的支撑物。另外,在存在有镁时,例如在 Li_xCoO_2 中的 x 为0.24以下的状态下可以抑制镁周围的氧的脱离。另外,可以期待在存在有镁时正极活性物

质密度得到提高。此外,表层部的镁浓度高时,可期待提高对因电解液分解而产生的氢氟酸的抗腐蚀性。

[0271] 若镁的浓度适当,则对伴随充放电的锂的插入及脱离没有负面影响,所以可以受到上述优点。然而,过剩镁有可能对锂的插入及脱离有负面影响。并且,有时贡献于晶体结构稳定化的效果变小。这有可能是因为镁不但进入锂位置而且还进入过渡金属M位置的缘故。并且,也有如下担忧:不取代于锂位置或过渡金属M位置的不需要的镁化合物(氧化物及氟化物等)偏析在正极活性物质表面上等而成为二次电池的电阻成分。另外,正极活性物质的镁浓度的增高有时使得正极活性物质的放电容量变小。这是因为过剩镁进入锂位置而贡献于充放电的锂量减少。

[0272] 因此,优选在正极活性物质整体中包含适量的镁。例如,镁的原子个数优选为钴的原子个数的0.001倍以上且0.1倍以下,更优选大于0.01倍且小于0.04倍,进一步优选为0.02倍左右。在此,正极活性物质整体中的镁量例如既可以为利用GD-MS、ICP-MS等对正极活性物质整体进行元素分析而得的值,又可以为根据正极活性物质的制造过程中的原料的配合值的值。

[0273] 另外,添加元素A之一的铝有可能存在于层状岩盐型晶体结构中的过渡金属M位置。铝为三价典型元素且价数不变化,所以在充放电中铝周围的锂不容易移动。因此,铝及其周围的锂被用作支撑物而抑制晶体结构的变化。另外,铝具有抑制周围过渡金属M的溶出而提高连续充电耐性的效果。另外,Al-O键比Co-O键强,所以可以抑制铝周围的氧脱离。由于上述效果,热稳定性得到提高。因此,在作为添加元素A包含铝时可以提高将正极活性物质用于二次电池时的安全性。另外,可以实现反复进行充放电也不容易导致晶体结构崩塌的正极活性物质。

[0274] 另一方面,在铝量过多时有可能对锂的插入及脱离带来负面影响。

[0275] 因此,优选在正极活性物质整体中包含适量的铝。例如,正极活性物质整体中的铝的原子数优选为钴的原子数的0.05%以上且4%以下,更优选为0.1%以上且2%以下,进一步优选为0.3%以上且1.5%以下。或者,优选为0.05%以上且2%以下。或者,优选为0.1%以上且4%以下。这里所示的正极活性物质整体中的量例如既可为使用GD-MS、ICP-MS等对正极活性物质整体进行元素分析而得的值,又可为根据正极活性物质的制造过程中的原料的配合值的值。

[0276] 例如,优选的是,晶体结构从呈层状岩盐型的内部向呈岩盐型或者具有岩盐型和层状岩盐型的双方特征的表面及表层部连续地变化。或者,优选的是,呈岩盐型或者具有岩盐型和层状岩盐型的双方的特征的表层部与呈层状岩盐型的内部的取向大致一致。

[0277] 另外,在本说明书等中,包含锂及钴等过渡金属M的复合氧化物所具有的属于空间群R-3m的层状岩盐型晶体结构是指如下晶体结构:具有阳离子和阴离子交替排列的岩盐型离子排列,过渡金属M和锂有规律地排列而形成二维平面,因此其中锂可以二维扩散。另外,也可以包括阳离子或阴离子的空位等缺陷。严格而言,层状岩盐型晶体结构有时为岩盐型结晶的晶格变形而成的结构。

[0278] 另外,岩盐型晶体结构具有空间群Fm-3m等立方晶系晶体结构,其中阳离子及阴离子交替排列。另外,也可以包括阳离子或阴离子的空位。

[0279] 另外,可以利用电子衍射图案、TEM(Transmission Electron Microscope:透射电

子显微镜)图像、截面STEM图像(Scanning Transmission Electron Microscope:扫描透射电子显微镜)等判断是否具有层状岩盐型晶体结构和岩盐型晶体结构的双方的特征。

[0280] 层状岩盐型结晶及岩盐型结晶的阴离子分别形成立方最紧密堆积结构(面心立方格子结构)。可认为后述的03'型结晶(也称为拟尖晶石型结晶)的阴离子也形成立方最紧密堆积结构。由此,当层状岩盐型结晶与岩盐型结晶接触时,存在阴离子所构成的立方最紧密堆积结构的取向一致的结晶面。

[0281] 另外,可以如下那样地说明。立方晶的晶体结构的{111}面上的阴离子具有三角晶格。层状岩盐型属于空间群R-3m并具有菱形结构,但是为了易于理解结构,通常以复合六方晶格表现,层状岩盐型的(0001)面具有六方晶格。立方晶的{111}面的三角晶格具有与层状岩盐型的(0001)面的六方晶格同样的原子排列。两者的晶格具有整合性的状态可以说是立方最紧密堆积结构的取向一致的状态。

[0282] 注意,层状岩盐型结晶及03'型结晶的空间群为R-3m,与岩盐型结晶的空间群Fm-3m(一般的岩盐型结晶的空间群)不同,所以满足上述条件的结晶面的密勒指数在层状岩盐型结晶及03'型结晶与岩盐型结晶之间不同。在本说明书中,有时在层状岩盐型结晶、03'型以及岩盐型结晶中阴离子所形成的立方最紧密堆积结构的取向一致的状态是指结晶的取向大致一致的状态。

[0283] 可以利用TEM图像、STEM图像、HAADF-STEM(High-angle Annular Dark Field Scanning TEM:高角度环形暗场)图像、ABF-STEM(Annular Bright-Field Scanning Transmission Electron Microscopy:环形明场扫描透射电子显微镜)图像、电子衍射、TEM图像及STEM图像等的FFT等判断两个区域的结晶的取向是否大致一致。另外,可以将X射线衍射(XRD:X-ray Diffraction)、中子衍射等用作判断依据。

[0284] 在图17中,附上R-3m 03表示 Li_xCoO_2 中的 $x=1$ 的钴酸锂所具有的晶体结构。在该晶体结构中,锂占据八面体(Octahedral)位置且在晶胞中包括三个 CoO_2 层。因此,有时该晶体结构被称为03型晶体结构。注意, CoO_2 层是指钴配位于六个氧的八面体结构在一个平面上以棱线共享的状态连续的结构。有时该结构被称为由钴和氧的八面体构成的层。

[0285] 另外,已知:现有的钴酸锂在 $x=0.5$ 左右时的锂的对称性提高而具有单斜晶系的属于空间群P2/m的晶体结构。在该结构中,晶胞包括一个 CoO_2 层。因此,有时被称为01型结构或单斜晶01型结构。

[0286] $x=0$ 时的正极活性物质具有三方晶系的属于空间群P-3m1的晶体结构,并且晶胞也包括一个 CoO_2 层。由此有时该晶体结构被称为01型结构或三方晶01型结构。另外,有时将三方晶系变换为复合六方晶格而称为六方晶01型。

[0287] 另外, $x=0.12$ 左右时的现有的钴酸锂具有属于空间群R-3m的晶体结构。也可以说该结构是如三方晶01型结构那样的 CoO_2 结构与如R-3m 03那样的 LiCoO_2 结构交替地层叠的结构。由此,有时该晶体结构被称为H1-3型晶体结构。实际上的锂的插入脱离会发生不均匀,所以在实验上从 $x=0.25$ 左右起观察到H1-3型晶体结构。另外,实际上,H1-3型晶体结构的每个晶胞中的钴原子的数量为其他结构的2倍。但是,在如图17等本说明书中,为了容易与其他晶体结构进行比较,H1-3型晶体结构的c轴为晶胞的1/2。

[0288] 作为H1-3型结晶体构的一个例子,晶胞中的钴和氧的坐标可以由 $\text{Co}(0,0,0.42150 \pm 0.00016)$ 、 $\text{O}_1(0,0,0.27671 \pm 0.00045)$ 、 $\text{O}_2(0,0,0.11535 \pm 0.00045)$ 表示。 O_1 和 O_2 都是氧

原子。例如通过XRD进行里特沃尔德分析可以判断使用哪个晶胞表示正极活性物质所具有的晶体结构。此时,采用GOF(goodness of fit:拟合优度)值小的晶胞即可。

[0289] 当反复进行 Li_xCoO_2 中的 x 为0.24以下的充电和放电时,现有的钴酸锂的晶体结构在H1-3型晶体结构和放电状态下的R-3m O3的结构之间反复变化(即,非平衡相变)。

[0290] 但是,上述两种晶体结构的 CoO_2 层的偏离较大。如图17中以虚线及箭头所示,在H1-3型晶体结构中, CoO_2 层大幅度地偏离于放电状态下的R-3m O3。这样动态的结构变化会对晶体结构的稳定性带来不良影响。

[0291] 并且,上述两种晶体结构的体积差也较大。在按相同数量下的钴原子进行比较时,H1-3型晶体结构和放电状态下的R-3m O3型晶体结构的体积差超过3.5%,典型地是3.9%以上。

[0292] 除了上述以外,H1-3型晶体结构所具有的如属于三方晶O1型那样的 CoO_2 层连续的结构不稳定的可能性较高。

[0293] 因此,在反复进行 x 成为0.24以下的充放电时现有的钴酸锂的晶体结构崩塌。晶体结构的崩塌会引起循环特性的恶化。这是由于晶体结构崩塌造成锂可稳定存在的位置减少,且锂的嵌入及脱离变得困难的缘故。

[0294] 如图16中以虚线表示,放电状态下的R-3m(O3)型晶体结构、O3'型晶体结构之间的 CoO_2 层几乎没有偏离。

[0295] 另外,放电状态下的R-3m(O3)型晶体结构和O3'型晶体结构的按相同数量下的钴原子的体积之差为2.5%以下,更详细地为2.2%以下,典型的是1.8%。

[0296] 如此,在本发明的一个方式的正极活性物质中,在 Li_xCoO_2 中的 x 较小时,即较多锂被脱离时的晶体结构的变化与现有的正极活性物质相比得到抑制。另外,按相同数量下的钴原子进行比较时的体积的变化也得到抑制。因此,本发明的一个方式的正极活性物质的晶体结构即使反复进行 x 成为0.24以下的充放电也不容易崩塌。因此,本发明的一个方式的正极活性物质的由充放电循环引起的充放电容量的下降得到抑制。另外,可以稳定地使用与现有的正极活性物质相比更多量的锂,所以本发明的一个方式的正极活性物质的单位重量及单位体积的放电容量较大。因此,通过使用本发明的一个方式的正极活性物质,可以制造单位重量及单位体积的放电容量较大的二次电池。

[0297] 另外,确认到正极活性物质在 Li_xCoO_2 中的 x 为0.15以上且0.24以下时有时具有O3'型晶体结构,并且可认为在 x 超过0.24且为0.27以下的情况下也具有O3'型晶体结构。但是,晶体结构除了 Li_xCoO_2 中的 x 以外还受到充放电循环次数、充放电电流、温度、电解质等的影响,所以并不局限于上述的 x 的范围。

[0298] 因此,正极活性物质在 Li_xCoO_2 中的 x 超过0.1且为0.24以下时,正极活性物质的内部整体也可以不具有O3'型晶体结构。既可以具有其他晶体结构,又可以一部分为非晶。

[0299] 另外,为了实现 Li_xCoO_2 中的 x 较小的状态,一般来说需要以高充电电压进行充电。因此,可以将 Li_xCoO_2 中的 x 较小的状态换称为以高充电电压进行充电的状态。例如,在以锂金属的电位为基准4.6V以上的电压在25°C的环境下进行CC/CV充电时,在现有的正极活性物质中呈现H1-3型晶体结构。因此,可以说以锂金属的电位为基准4.6V以上的充电电压是高充电电压。另外,在本说明书等中,在没有特别的说明的情况下,充电电压以锂金属的电位为基准表示。

[0300] 因此,也可以说:本发明的一个方式的正极活性物质例如在以25℃且4.6V以上的高充电电压进行充电时也可以保持具有R-3m O3的对称性的晶体结构,所以是优选的。另外,也可以说:例如在以25℃、4.65V以上且4.7V以下的电压进行充电时可具有O3'型晶体结构,所以是优选的。

[0301] 在正极活性物质中有时在进一步提高充电电压才观察到H1-3型结晶。另外,如上所述,晶体结构受到充放电循环次数、充放电电流、电解质等的影响,所以在充电电压更低的情况下,例如即使在以25℃且充电电压为4.5V以上且低于4.6V的条件下,本发明的一个方式的正极活性物质有时也具有O3'型晶体结构。

[0302] 另外,例如在作为二次电池的负极活性物质使用石墨时,该二次电池的电压比上述电压低出石墨的电位。石墨的电位为以锂金属的电位为基准0.05V至0.2V左右。因此,作为负极活物质使用石墨的二次电池具有与从上述电压减去石墨的电位而得的电压的情况同样的晶体结构。

[0303] 另外,如图16所示,O3'型晶体结构的a轴的晶格常数为 2.817×10^{-10} m,c轴的晶格常数为 13.781×10^{-10} m。

[0304] O3'型晶体结构的晶胞中的钴及氧的坐标分别可以由Co(0,0,0.5)、O(0,0,x)且在 $0.20 \leq x \leq 0.25$ 的范围内表示。

[0305] <正极活性物质的粒径>

正极活性物质的粒径过大时有如下问题:锂的扩散变难;在集流体上涂敷时,活性物质层的表面过粗等。另一方面,在正极活性物质的粒径过小时有如下问题:在集流体上涂敷时不容易担持活性物质层;与电解液的反应过度等。因此,D50优选为1μm以上且100μm以下,更优选为2μm以上且40μm以下,进一步优选为5μm以上且30μm以下。或者,优选为1μm以上且40μm以下。或者,优选为1μm以上且30μm以下。或者,优选为2μm以上且100μm以下。或者,优选为2μm以上且30μm以下。或者,优选为5μm以上且100μm以下。或者,优选为5μm以上且40μm以下。

[0306] <分析方法>

为了判断某一正极活性物质是否是在 Li_xCoO_2 中的x较小时呈O3'型晶体结构的本发明的一个方式的正极活性物质,可以将包含 Li_xCoO_2 中的x较小的正极活性物质的正极通过使用XRD、电子衍射、中子衍射、电子自旋共振法(ESR:Electron Spin Resonance)、核磁共振法(NMR)等分析进行判断。尤其是,XRD具有如下优点,所以是优选的:对正极活性物质所具有的钴等过渡金属的对称性可以以高分辨率进行分析;可以比较结晶性的高度与结晶的取向性;可以分析晶格的周期性畸变及晶粒尺寸;在直接测量通过将二次电池拆开而得到的正极时也可以获得足够的精度等。

[0307] 如上所述,正极活性物质的特征是:在 Li_xCoO_2 中的x为1时和0.24以下时的晶体结构的变化较少。在以高电压进行充电时,晶体结构的变化较大的晶体结构占50%以上的材料无法承受高电压的充放电,所以不是优选的。

[0308] 要注意的是,有时只靠加入添加元素A不能具有O3'型晶体结构。例如,即使在包含镁及氟的钴酸锂或包含镁及铝的钴酸锂等同一条件下,根据添加元素A的浓度及分布在 Li_xCoO_2 中的x为0.24以下时也有时O3'型晶体结构占60%以上或者有时H1-3型晶体结构占50%以上。

[0309] 另外,在x为0.1以下等过小的情况或在充电电压超过4.9V的条件下,在本发明的一个方式的正极活性物质中也有时产生H1-3型或三方晶O1型的晶体结构。因此,为了判断是否是本发明的一个方式的正极活性物质,需要XRD等晶体结构的分析以及充电容量或充电电压等的信息。

[0310] 但是,有时x较小的状态下的正极活性物质在暴露于空气时晶体结构发生变化。例如,有时从O3'型晶体结构变为H1-3型晶体结构。因此,在分析晶体结构时使用的所有样品都优选在氩气氛等惰性气氛中处理。

[0311] 另外,通过利用XPS、EDX、EPMA(电子探针显微分析法:Electron Probe Microanalysis)等进行分析而可以判断某个正极活性物质所包含的添加元素A的分布是否处于上述那样的状态。

[0312] 另外,表层部、晶界等的晶体结构可以对正极活性物质的截面进行电子衍射等来分析。

[0313] [电解质]

另外,在作为二次电池使用液状电解质(也称为电解液)时,例如,作为电解质可以使用碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯、碳酸氯乙酯、碳酸亚乙酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、二甲基碳酸酯(DMC)、二乙基碳酸酯(DEC)、乙基甲基碳酸酯(EMC)、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、1,3-二氧六环、1,4-二氧六环、二甲氧基乙烷(DME)、二甲基亚砷、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,或者可以以任意组合及比率混合上述中的两种以上而使用。

[0314] 另外,电解质优选包含氟。作为含氟电解质,例如可以使用包含氟代环状碳酸酯的一种或两种以上及锂离子的电解质。氟代环状碳酸酯可以提高阻燃性且提高锂离子二次电池的安全性。

[0315] 作为氟代环状碳酸酯,可以使用氟化碳酸乙烯酯例如可以使用单氟代碳酸乙烯酯(氟代碳酸乙酯、FEC、F1EC)、双氟碳酸乙酯(DFEC、F2EC)、三氟碳酸乙酯(trifluoroethylene carbonate)(F3EC)或四氟碳酸乙酯(tetrafluoroethylene carbonate)(F4EC)等。另外,作为DFEC,有顺-4,5、反-4,5等异构体。从在低温下进行工作的观点来看,重要的是,使用一种或两种以上的氟代环状碳酸酯使锂离子溶剂化而在充放电时在电极所包括的电解质中传输该锂离子。通过使氟代环状碳酸酯给充放电时的锂离子传输做贡献而不起到少量添加剂的作用,可以实现在低温下工作。在二次电池内锂离子以几个以上且几十个左右为一块而迁移。

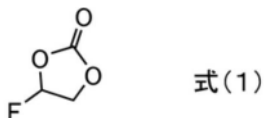
[0316] 通过使用氟代环状碳酸酯作为电解质,可以降低在电极所包括的电解质中被溶剂化的锂离子进入活性物质粒子时所需的去溶剂化能量。如果可以降低该去溶剂化能量,就在低温范围内也容易使锂离子嵌入活性物质粒子或从活性物质粒子脱离。另外,锂离子有时在被溶剂化的状态下迁移,也有时发生与锂离子配位的溶剂分子被交换的跳跃(hopping)现象。当从锂离子的去溶剂化变得容易时,有时利用跳跃现象的迁移变得容易,而锂离子的迁移变得容易。由于在二次电池的充放电时电解质的分解生成物缠绕活性物质的表面,所以有可能发生二次电池的劣化。然而,在电解质包含氟的情况下,电解质的粘度低,电解质的分解生成物不容易附着于活性物质的表面。因此,可以抑制二次电池的劣化。

[0317] 有时溶剂化的多个锂离子在电解质中形成簇,簇在负极内、正极与负极之间、正极内等迁移。

[0318] 以下示出氟代环状碳酸酯的结构式的一个例子。

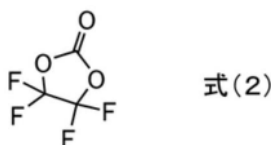
[0319] 单氟代碳酸乙烯酯(FEC)由下述式(1)表示。

[0320] [化学式1]



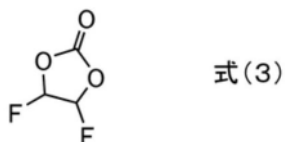
[0321] 四氟碳酸乙烯酯(F4EC)由下述式(2)表示。

[0322] [化学式2]



[0323] 双氟碳酸乙烯酯(DFEC)由下述式(3)表示。

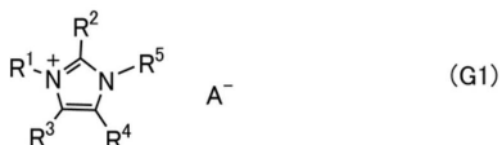
[0324] [化学式3]



[0325] 此外,通过作为电解质的溶剂使用一种或多种具有阻燃性及难挥发性的离子液体(室温熔融盐),即使发生二次电池的内部区域短路或过充电等使得内部区域的温度上升也可以防止二次电池的破裂和起火中的一方或双方等。离子液体由阳离子和阴离子构成,包含有机阳离子和阴离子。作为有机阳离子,可以举出季铵阳离子、叔铈阳离子及季磷阳离子等脂肪族鎓阳离子以及咪唑鎓阳离子及吡啶鎓阳离子等芳香族阳离子。此外,作为阴离子可以举出一价酰胺类阴离子、一价甲基化物类阴离子、氟磺酸阴离子、全氟烷基磺酸阴离子、四氟硼酸盐阴离子、全氟烷基硼酸盐阴离子、六氟磷酸盐阴离子及全氟烷基磷酸盐阴离子等。

[0326] 作为具有咪唑鎓阳离子的离子液体,例如可以使用由下述通式(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 表示碳原子数为1以上且6以下的烷基或者由选自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 的主链中导入取代基。作为所引入的取代基,例如可以举出烷基、烷氧基等。

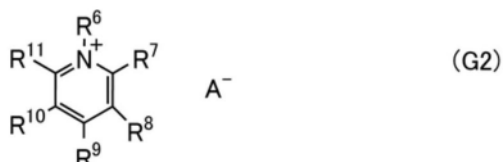
[0327] [化学式4]



[0328] 作为由通式(G1)表示的阳离子的一个例子,可以举出1-乙基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-丁基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-甲基-3-(丙氧基乙基)咪唑鎓阳离子以及1-己基-3-甲基咪唑鎓阳离子等。

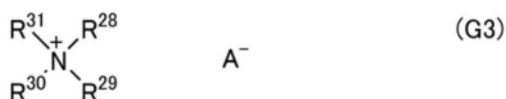
[0329] 作为具有吡啶鎓阳离子的离子液体,例如可以使用由下述通式(G2)表示的离子液体。在通式(G2)中, R^6 表示碳原子数为1以上且6以下的烷基或者由选自C、O、Si、N、S、P的原子的两种以上构成的主链, R^7 至 R^{11} 分别独立地表示氢原子或碳原子数为1以上且4以下的烷基。另外,还可以向以 R^6 的主链中导入取代基。作为所引入的取代基,例如可以举出烷基及烷氧基等。

[0330] [化学式5]



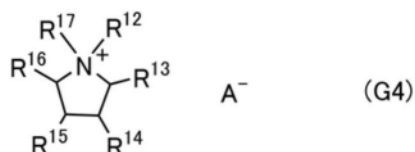
[0331] 作为具有季铵阳离子的离子液体,例如可以使用由下述通式(G3)至通式(G6)表示的离子液体。

[0332] [化学式6]



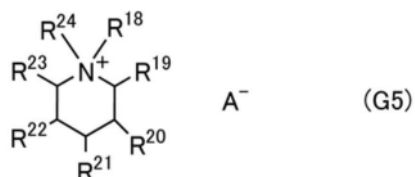
[0333] 在通式(G3)中, R^{28} 至 R^{31} 分别独立表示碳原子数为1以上且20以下的烷基、甲氧基、甲氧基甲基、甲氧基乙基和氢原子中的任一个。

[0334] [化学式7]



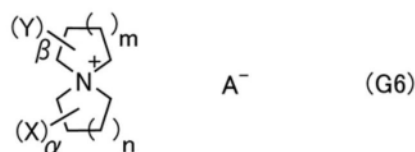
[0335] 在通式(G4)中, R^{12} 及 R^{17} 分别独立地表示碳原子数为1以上且3以下的烷基, R^{13} 至 R^{16} 分别独立地表示氢原子和碳原子数为1以上且3以下的烷基中的任一个。作为由通式(G4)表示的阳离子的一个例子,有1-甲基-1-丙基吡咯烷鎓阳离子等。

[0336] [化学式8]



[0337] 在通式(G5)中, R^{18} 及 R^{24} 分别独立地表示碳原子数为1以上且3以下的烷基, R^{19} 至 R^{23} 分别独立地表示氢原子和碳原子数为1以上且3以下的烷基中的任一个。作为由通式(G5)表示的阳离子的一个例子,有N-甲基-N-丙基哌啶鎓阳离子以及1,3-二甲基-1-丙基哌啶鎓阳离子等。

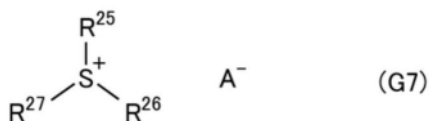
[0338] [化学式9]



[0339] 在通式(G6)中,n及m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。注意,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。

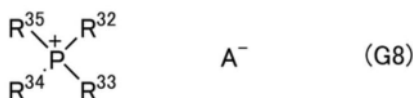
[0340] 作为具有叔铈阳离子的离子液体,例如可以使用由下述通式(G7)表示的离子液体。在通式(G7)中, R^{25} 至 R^{27} 分别独立地表示氢原子、碳原子数为1以上且4以下的烷基或者苯基。或者,作为 R^{25} 至 R^{27} 中的至少一个也可以使用由选自C、O、Si、N、S和P中的两种以上的原子构成的主链。

[0341] [化学式10]



[0342] 作为具有季磷阳离子的离子液体,例如可以使用由下述通式(G8)表示的离子液体。在通式(G8)中, R^{32} 至 R^{35} 分别独立地表示氢原子、碳原子数为1以上且4以下的烷基或者苯基。或者,作为 R^{32} 至 R^{35} 中的至少一个也可以使用由选自C、O、Si、N、S和P中的两种以上的原子构成的主链。

[0343] [化学式11]



[0344] 作为通式(G1)至通式(G8)中的 A^- 可以使用一价酰胺类阴离子、一价甲基化物类阴离子、氟磺酸阴离子、全氟烷基磺酸阴离子、四氟硼酸盐阴离子、全氟烷基硼酸盐阴离子、六氟磷酸盐阴离子和全氟烷基磷酸盐阴离子等中的一个以上。

[0345] 作为一价酰胺类阴离子可以使用 $(C_nF_{2n+1}SO_2)_2N^-$ (n是0以上且3以下),作为一价环状酰胺类阴离子可以使用 $(CF_2SO_2)_2N^-$ 等。作为一价甲基类阴离子可以使用 $(C_nF_{2n+1}SO_2)_3C^-$ (n是0以上且3以下),作为一价环状甲基类阴离子可以使用 $(CF_2SO_2)_2C^-(CF_3SO_2)$ 等。作为氟烷基磺酸根阴离子,可以举出 $(C_mF_{2m+1}SO_3)^-$ (m是0以上且4以下)等。作为氟烷基硼酸根阴离子可以举出 $\{BF_n(C_mH_kF_{2m+1-k})_{4-n}\}^-$ (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可以举出 $\{PF_n(C_mH_kF_{2m+1-k})_{6-n}\}^-$ (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。

[0346] 另外,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)酰胺阴离子中的一个以上。

[0347] 另外,离子液体也可以包含六氟磷酸盐阴离子和四氟硼酸阴离子中的一个以上。

[0348] 以下,有时将由 $(FSO_2)_2N^-$ 表示的阴离子记为FSA阴离子,将由 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 表示的阴离子记为TFSA阴离子。

[0349] 本发明的一个方式的二次电池例如包含锂离子作为载体离子。本发明的一个方式的二次电池也可以包括钠离子及钾离子等碱金属离子、以及钙离子、锶离子、钡离子、铍离

子及镁离子等碱土金属离子作为载体例子。

[0350] 在作为载体离子使用锂离子时,例如电解质包含锂盐。例如,作为锂盐,可以使用 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。

[0351] 在本说明书中,电解质是包括固态、液态或半固态材料等的统称。

[0352] 在二次电池内存在的界面,例如在活性物质与电解质的界面容易发生劣化。在本发明的一个方式的二次电池中,通过包括包含氟的电解质,可以防止有可能在活性物质与电解质的界面发生的劣化,典型的是电解质的变质或电解质的高粘度化。另外,也可以具有粘合剂及石墨烯化合物等缠绕包含氟的电解质的结构或者包含氟的电解质保持粘合剂及石墨烯化合物等的结构。通过具有该结构,可以维持降低电解质的粘度的状态,换言之可以维持电解质的不粘状态,从而可以提高二次电池的可靠性。与键合于一个氟的FEC相比,键合于两个氟的DFEC及键合于四个氟的F4EC的粘度更低且更不粘,与锂的配位键合更弱。由此,可以抑制粘度高的分解物附着于活性物质粒子。当粘度高的分解物附着于活性物质粒子或者粘度高的分解物缠绕活性物质粒子时,在活性物质粒子的界面锂离子不容易迁移。包含氟的电解质通过被溶剂化来缓和附着于活性物质(正极活性物质或负极活性物质)表面的分解物的生成。另外,通过使用包含氟的电解质防止分解物的附着,可以防止树枝晶(dendrite)的发生及生长。

[0353] 另外,将包含氟的电解质用作主要成分也是本发明的一个方式的二次电池的特征之一,包含氟的电解质为5体积%以上、10体积%以上、优选为30体积%以上且100体积%以下。

[0354] 在本说明书中,电解质的主要成分是指二次电池的电解质整体中占5体积%以上的成分。在此,二次电池的电解质整体中占5体积%以上是指在制造二次电池时测量的电解质整体中的成分占比。此外,当在制造二次电池之后分解的情况下,难以对多种电解质的各比率进行定量,但是可以判断某一种有机化合物是否在电解质整体中占5体积%以上。

[0355] 通过使用包含氟的电解质,可以实现在较宽的温度范围内能够工作的二次电池,具体而言,可以实现在 -40°C 以上且 150°C 以下,优选为 -40°C 以上且 85°C 以下的温度范围内能够工作的二次电池。

[0356] 此外,也可以对电解质添加碳酸亚乙烯酯、丙磺酸内酯(PS)、叔丁基苯(TBB)、双乙二酸硼酸锂(LiBOB)或丁二腈、己二腈等二腈化合物等添加剂。将添加剂的浓度可以设定为例如在电解质整体中占有0.1体积%以上且低于5体积%。

[0357] 另外,电解质除了上述之外还可以包含 γ -丁内酯、乙腈、乙二醇二甲醚、四氢呋喃等非质子性有机溶剂中的一种或多种。

[0358] 此外,通过电解质包含凝胶化的高分子材料,对漏液性等的安全性得到提高。作为凝胶化的高分子材料的典型例子,可以举出硅酮胶、丙烯酸胶、丙烯腈胶、聚氧化乙烯类胶、聚氧化丙烯类胶、氟类聚合物胶等。

[0359] 作为高分子材料,例如,可以使用聚氧化乙烯(PEO)等具有聚氧化烷烯结构的聚合物、PVDF及聚丙烯腈等、以及包含这些的共聚物等。例如,可以使用作为PVDF及六氟丙烯(HFP)的共聚物的PVDF-HFP。此外,所形成的高分子也可以具有多孔形状。

[0360] [隔离体]

在正极与负极间配置隔离体。作为隔离体,例如可以使用如下材料:纸等具有纤维素的纤维、无纺布、玻璃纤维、陶瓷或包含尼龙树脂(聚酰胺)、维尼纶树脂(聚乙烯醇类纤维)、聚酯树脂、丙烯酸树脂、聚烯烃树脂、聚氨酯树脂的合成纤维等。优选将隔离体加工为袋状,并以包围正极和负极中的任一个的方式配置。

[0361] 隔离体是一种具有孔的多孔材料,其中孔的大小为20nm左右,优选为6.5nm以上,更优选其直径为2nm。

[0362] 隔离体可以具有多层结构。例如,可以对聚丙烯、聚乙烯等有机材料薄膜涂敷陶瓷类材料、氟类材料、聚酰胺类材料或混合它们而成的材料等。作为陶瓷类材料,例如可以使用氧化铝粒子、氧化硅粒子等。作为氟类材料,例如可以使用PVDF、聚四氟乙烯等。作为聚酰胺类材料,例如可以使用尼龙、芳族聚酰胺(间位芳族聚酰胺、对位芳族聚酰胺)等。

[0363] 通过涂敷陶瓷类材料可以提高抗氧化性,由此可以抑制以高电压充放电时隔离体劣化,从而可以提高二次电池的可靠性。通过涂敷氟类材料易于使隔离体与电极密接,而可以提高输出特性。通过涂敷聚酰胺类材料尤其是芳族聚酰胺,可以提高耐热性,由此可以提高二次电池的安全性。

[0364] 例如,可以对聚丙烯薄膜的两面涂敷氧化铝与芳族聚酰胺的混合材料。或者,也可以对聚丙烯薄膜的与正极接触的面涂敷氧化铝与芳族聚酰胺的混合材料而对与负极接触的面涂敷氟类材料。

[0365] 通过采用多层结构的隔离体即使隔离体的总厚度较小也可以确保二次电池的安全性,因此可以增大二次电池的单位体积的容量。

[0366] [外包装体]

作为二次电池所包括的外包装体例如可以采用使用铝等金属材料的罐型或者使用树脂材料的容器型。或者,也可以使用薄膜状的外包装体(也称为外包薄膜)。作为外包薄膜,例如可以使用如下三层结构的薄膜:在由聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、离聚物或聚酰胺等材料构成的膜上设置铝、不锈钢、铜或镍等高柔性的金属薄膜,并且在该金属薄膜上作为外包装体的外表面设置聚酰胺类树脂或聚酯类树脂等绝缘性合成树脂薄膜。通过采用上述三层结构,可以在遮断电解质及气体的透过的同时确保绝缘性,并且具有耐电解质性。通过在以互相相对的方式重叠外包薄膜的两个内面的状态下进行加热,可以使内面的材料融化而将两个外包薄膜接合在一起,由此可以形成密封结构。

[0367] 另外,作为薄膜优选使用氟树脂薄膜。氟树脂薄膜对酸、碱、有机溶剂等的稳定性高,可以抑制二次电池的反应等所导致的副反应、腐蚀等而实现优良二次电池。作为氟树脂薄膜,可以举出PTFE(聚四氟乙烯)、PFA(全氟烷氧基链烷(perfluoroalkoxy alkane):四氟乙烯及全氟代烷基乙烯基醚(perfluoroalkyl vinyl ether)的共聚物)、FEP(全氟乙烯丙烯共聚物(perfluoroethylene-propene copolymer):四氟乙烯及六氟丙烯的共聚物)、ETFE(乙烯四氟乙烯共聚物:四氟乙烯及乙烯的共聚物)等。

[0368] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而使用。

[0369] (实施方式3)

在本实施方式中,使用图18至图26说明本发明的一个方式的二次电池的具体结构例子。

[0370] [结构例子1]

图18及图19示出本发明的一个方式的二次电池的外观图的一个例子。图18及图19所示的二次电池也可以被称为薄型电池、层压型电池、堆叠型二次电池等。

[0371] 图18A所示的二次电池包括正极503、负极506、隔离体507及外包装体509。外包装体509由密封区域514密封。将正极503、负极506及隔离体507层叠配置在外包装体509的内部。

[0372] 在图18A中，正极503接合有正极导线电极510。正极导线电极510露出在外包装体509的外侧。此外，负极506接合有负极导线电极511，负极导线电极511露出在外包装体509的外侧。

[0373] 使用图20说明导线电极的接合。

[0374] 图20A是正极503的外观图。正极503包括正极集流体501，正极活性物质层502形成在正极集流体501的表面上。另外，正极503具有极耳区域。

[0375] 图20B是负极506的外观图。负极506包括负极集流体504，负极活性物质层505形成在负极集流体504的表面上。另外，负极506具有负极集流体504的一部分露出的区域，即极耳区域。正极及负极所具有的极耳区域的面积或形状不局限于图20A及图20B所示的例子。

[0376] 图20C是说明导线电极的接合的图。首先，层叠负极506、隔离体507和正极503。图20C示出层叠的负极506、隔离体507和正极503。在此，由负极、隔离体和正极构成的叠层体包括5组负极和4组正极。使正极503的极耳区域彼此接合，并且使正极导线电极510与最外表面的正极的极耳区域接合。作为接合，例如可以利用超声波熔接等。与此同样，使负极506的极耳区域彼此接合，并且使负极导线电极511与最外表面的负极的极耳区域接合。正极导线电极510及负极导线电极511都包括密封层519(也称为树脂层等)。通过设置密封层519，可以进行外包装体509和密封层519的热压合，可以抑制在进行密封时产生间隙。另外，可以固定导线电极和外包装体509。作为密封层519可以使用热塑性树脂，例如可以使用聚丙烯等。

[0377] 在本发明的一个方式的二次电池的制造方法中，在层叠负极506、隔离体507及正极503时，至少对负极506、隔离体507及正极503中的一个滴加电解质。通过滴加多滴电解质，可以使负极506、隔离体507或正极503浸渍有电解质。

[0378] 图18B所示的外观图示出沿着外包装体509的侧面的两个边折叠端部的例子。通过折叠外包装体509的端部，可以提高外包装体509的强度。例如，当二次电池500被施加外力或者外包装体509的内部中产生气体等而二次电池500膨胀等时，可以抑制密封被解除等不良。另外，图18C示出折叠三个边的例子。

[0379] 图18A至图18C示出在同一个边配置正极导线电极510和负极导线电极511的例子，但是也可以在不同的边，例如，如图19A所示地在上边和下边分别配置正极导线电极510和负极导线电极511。图19B示出折叠图19A的外包装体509的左边和右边的例子。

[0380] [结构例子2]

图21示出本发明的一个方式的叠层体的截面图的一个例子。通过将隔离体折叠并配置在正极与负极之间，制造图21所示的叠层体550。

[0381] 在叠层体550中，一个隔离体507以夹在正极活性物质层502与负极活性物质层505之间的方式多折。在图21中，因为正极503及负极506各自层叠六个层，所以隔离体507至少

为五折。隔离体507不局限于以夹在正极活性物质层502与负极活性物质层505之间的方式设置,也可以将其延伸部进一步折叠来以胶带等将多个正极503及负极506捆成一束。

[0382] 在本发明的一个方式的二次电池的制造方法中,在配置正极503之后,可以对正极503滴下电解质。同样,在配置负极506之后,可以对负极506滴下电解质。此外,在本发明的一个方式的二次电池的制造方法中,可以在折叠隔离体之前或者折叠隔离体507来使其与负极506或正极503重叠之后对隔离体507滴下电解质。通过对负极506、隔离体507以及正极503中的至少一个滴下电解质,可以使电解质浸渗到负极506、隔离体507或正极503。

[0383] 图22A所示的二次电池970在框体971的内部包括叠层体972。叠层体972与端子973b及端子974b电连接。端子973b的至少一部及端子974b的至少一部在框体971的外部露出。

[0384] 作为叠层体972,可以采用正极、负极以及隔离体重叠的结构。此外,作为叠层体972,可以采用正极、负极以及隔离体卷绕的结构。

[0385] 例如,作为叠层体972,可以采用图21所示的多折隔离体的结构。

[0386] 将参照图22B及图22C说明叠层体972的制造方法的一个例子。

[0387] 首先,如图22B所示,在正极975a上层叠带状隔离体976,并以夹持隔离体976的方式层叠负极977a与正极975a。然后,将隔离体976折叠并层叠在负极977a上。接着,如图22C所示,以夹持隔离体976的方式层叠正极975b与负极977a。如此,通过折叠隔离体并依次配置正极及负极,可以制造叠层体972。有时将包括如此制造的叠层体的结构称为“锯齿形折叠结构”。

[0388] 以下参照图23A至图23C说明二次电池970的制造方法的一个例子。

[0389] 首先,如图23A所示,电连接叠层体972所包括的正极与正极导线973a。具体而言,例如,通过在叠层体972所包括的每个正极中设置极耳区域,可以以焊接等方式电连接各极耳区域与正极导线973a。此外,电连接叠层体972所包括的负极与负极导线974a。

[0390] 框体971的内部可以配置有一个叠层体972或多个叠层体972。图23B示出准备两组叠层体972的例子。

[0391] 接着,如图23C所示,将所准备的叠层体972收纳在框体971内,并安装端子973b及端子974b,以密封框体971。优选将导电体973c电连接到多个叠层体972所包括的每个正极导线973a。此外,优选将导电体974c电连接到多个叠层体972所包括的每个负极导线974a。端子973b与导电体973c电连接,端子974b与导电体974c电连接。此外,导电体973c也可以包括具有导电性的区域及具有绝缘性的区域。此外,导电体974c也可以包括具有导电性的区域及具有绝缘性的区域。

[0392] 作为框体971,可以使用金属材料(例如铝等)。此外,在将金属材料用于框体971的情况下,其表面优选被树脂等覆盖。此外,作为框体971,可以使用树脂材料。

[0393] 框体971优选设置有安全阀或过电流保护元件等。安全阀在框体971的内部达到指定压力时开放气体,以防止电池破裂。

[0394] [结构例子3]

图24C是本发明的另一方式的二次电池的截面图的一个例子。图24C所示的二次电池560使用图24A所示的电极组装体130及图24B所示的电极组装体131而制造。此外,为了明确起见,图24C抽出电极组装体130、电极组装体131以及隔离体507来示出。

[0395] 如图24A所示,在电极组装体130中,依次层叠有在正极集流体的双面具有正极活性物质层的正极503、隔离体507、在负极集流体的双面具有负极活性物质层的负极506、隔离体507、在正极集流体的双面具有正极活性物质层的正极503。

[0396] 如图24B所示,在电极组装体131中,依次层叠有在负极集流体的双面具有负极活性物质层的负极506、隔离体507、在正极集流体的双面具有正极活性物质层的正极503、隔离体507、在负极集流体的双面具有负极活性物质层的负极506。

[0397] 当制造电极组装体时,可以应用本发明的一个方式的二次电池的制造方法。具体而言,当层叠负极506、隔离体507以及正极503以制造电极组装体时,对负极506、隔离体507以及正极503中的至少一个滴下电解质。通过滴下多滴电解质,可以使电解质浸渗到负极506、隔离体507或正极503。

[0398] 如图24C所示,多个电极组装体130及多个电极组装体131被卷绕的隔离体507覆盖。

[0399] 此外,在本发明的一个方式的二次电池的制造方法中,在配置电极组装体130之后,可以对电极组装体130滴下电解质。同样,在配置电极组装体131之后,可以对电极组装体131滴下电解质。在本发明的一个方式的二次电池的制造方法中,可以在折叠隔离体507之前或者在折叠隔离体507来使其与电极组装体重叠之后对隔离体507滴下电解质。通过滴下多滴电解质,可以使电解质浸渗到电极组装体130、电极组装体131或隔离体507。

[0400] [结构例子4]

将参照图25至图26说明本发明的一个方式的二次电池。作为结构例子4所示的二次电池可以被称为卷绕型二次电池等。

[0401] 图25A所示的二次电池913在框体930的内部包括设置有端子951和端子952的卷绕体950。卷绕体950在框体930的内部浸渗在电解质中。端子952与框体930接触,端子951由于有绝缘材料等而不与框体930接触。注意,为了方便起见,虽然在图25A中分离地图示框体930,但是,实际上卷绕体950被框体930覆盖,端子951及端子952延伸在框体930的外侧。作为框体930,可以使用金属材料(例如铝等)或树脂材料。

[0402] 此外,如图25B所示,也可以使用多个材料形成图25A所示的框体930。例如,在图25B所示的二次电池913中,框体930a和框体930b是贴合在一起的,在由框体930a及框体930b围绕的区域中设置有卷绕体950。

[0403] 作为框体930a,可以使用有机树脂等绝缘材料。尤其是,通过将有机树脂等材料用于形成天线的面,可以抑制由于二次电池913造成的电场屏蔽。此外,如果由于框体930a造成的电场屏蔽小,则也可以在框体930a的内部设置天线。作为框体930b,例如可以使用金属材料。

[0404] 再者,图25C示出卷绕体950的结构。卷绕体950包括负极931、正极932和隔离体933。卷绕体950是夹着隔离体933使负极931和正极932彼此重叠来形成叠层片,并且将该叠层片卷绕而形成的。此外,也可以进一步层叠多个负极931、正极932和隔离体933的叠层。

[0405] 在本发明的一个方式的二次电池的制造方法中,当层叠负极931、隔离体933以及正极932时,对负极931、隔离体933以及正极932中的至少一个滴下电解质。也就是说,优选在卷绕上述叠层片之前滴下电解质。通过滴下多滴电解质,可以使电解质浸渗到负极931、隔离体933或正极932

[0406] 此外,也可以使用图26所示那样的包括卷绕体950a的二次电池913。图26A所示的卷绕体950a包括负极931、正极932、隔离体933。负极931包括负极活性物质层931a。正极932包括正极活性物质层932a。

[0407] 隔离体933的宽度大于负极活性物质层931a及正极活性物质层932a,并且隔离体933以与负极活性物质层931a及正极活性物质层932a重叠的方式被卷绕。此外,从安全性的观点来看,优选负极活性物质层931a的宽度大于正极活性物质层932a。此外,上述形状的卷绕体950a的安全性及生产率良好,所以是优选的。

[0408] 如图26B所示,负极931与端子951电连接。端子951与端子911a电连接。此外,正极932与端子952电连接。端子952与端子911b电连接。

[0409] 如图26C所示,卷绕体950a及电解质被框体930覆盖而成为二次电池913。框体930优选设置有安全阀、过电流保护元件等。安全阀只在框体930的内部压力达到指定内压时打开,以防止电池破裂。

[0410] 如图26B所示,二次电池913也可以包括多个卷绕体950a。通过使用多个卷绕体950a,可以实现充放电容量更大的二次电池913。

[0411] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合。

[0412] (实施方式4)

在本实施方式中,使用图27至图30说明本发明的一个方式的二次电池的应用例子。

[0413] [电动汽车]

首先,示出将本发明的一个方式的二次电池用于电动汽车(EV)的例子。

[0414] 图27C示出包括发动机的车辆的方框图。在电动汽车中,设置有作为主驱动用的二次电池的第一电池1301a、1301b以及对启动发动机1304的反相器1312供应电力的第二电池1311。第二电池1311也被称为转动曲轴用电池(cranking battery,也被称为启动用蓄电池)。第二电池1311只要为高输出即可,并不需要具有太大容量,而第二电池1311的容量小于第一电池1301a、1301b。

[0415] 例如,作为第一电池1301a、1301b中的一方或双方可以使用通过实施方式1所示的二次电池的制造方法制造的二次电池。

[0416] 在本实施方式中,示出并联连接第一电池1301a及1301b这两个电池的例子,但是也可以并联连接三个以上的电池。另外,只要可以在第一电池1301a储存充分电力,就可以不设置第一电池1301b。通过由多个二次电池构成电池组,可以取出较大电力。多个二次电池既可以并联连接,又可以串联连接,也可以在并联连接后再串联连接。有时将多个二次电池称为组电池。

[0417] 为了切断来自多个二次电池的电力,车载二次电池包括可以不使用工具就切断高电压的充电用插头或断路器,其被设置于第一电池1301a。

[0418] 此外,第一电池1301a、1301b的电力主要被用来使发动机1304旋转,还通过DCDC电路1306将电力供应到42V系列(高电压系列)车载构件(电动助力转向系统(Electric Power Steering)1307、加热器1308、除雾器1309等)。在后轮包括后置发动机1317的情况下第一电池1301a被用来使后置发动机1317旋转。

[0419] 此外,第二电池1311通过DCDC电路1310对14V系列(低电压系列)车载构件(音响

1313、电动车窗1314、灯类1315等)供应电力。

[0420] 另外,使用图27A说明第一电池1301a。

[0421] 图27A示出大型电池组1415的一个例子。电池组1415的一个电极通过布线1421与控制电路部1320电连接。另一个电极通过布线1422与控制电路部1320电连接。另外,电池组也可以采用多个二次电池串联连接的结构。

[0422] 另外,控制电路部1320也可以使用包含利用氧化物半导体的晶体管的存储电路。有时将包含利用氧化物半导体的晶体管的存储电路的充电控制电路或者电池控制系统称为BTOS(Battery operating system:电池操作系统或Battery oxide semiconductor:电池氧化物半导体)。

[0423] 控制电路部1320检测出二次电池的端子电压,而管理二次电池的充放电状态。例如,为了防止过充电而可以在几乎同时使充电电路的输出晶体管和遮断用开关的双方变为关闭状态。

[0424] 另外,图27B示出图27A所示的电池组1415的方框图的一个例子。

[0425] 控制电路部1320包括:至少包括防止过充电的开关及防止过放电的开关的开关部1324;控制开关部1324的控制电路1322;以及第一电池1301a的电压测量部。在控制电路部1320中,设定所使用的二次电池的上限电压及下限电压而控制从外部流过的电流上限及流至外部的输出电流的上限等。二次电池的下限电压以上且上限电压以下的范围是推荐使用的电压范围。在电压处于该范围之外时开关部1324起作用而用作保护电路。另外,控制电路部1320控制开关部1324而防止过放电或过充电,所以也可以被称为保护电路。例如,在控制电路1322检测出会成为过充电的电压时,通过使开关部1324的开关处于关闭状态来遮蔽电流。另外,也可以通过在充电路径中设置PTC元件而设定根据温度的上升遮蔽电流的功能。另外,控制电路部1320包括外部端子1325(+IN)、外部端子1326(-IN)。

[0426] 开关部1324可以组合n沟道型晶体管和p沟道型晶体管中的一方或双方而构成。除了包括利用单晶硅的Si晶体管的开关以外,例如也可以使用Ge(锗)、SiGe(硅锗)、GaAs(砷化镓)、GaAlAs(镓铝砷)、InP(磷化铟)、SiC(碳化硅)、ZnSe(硒化锌)、GaN(氮化镓)、GaO_x(氧化镓;x为大于0的实数)等的功率晶体管构成开关部1324。另外,使用OS晶体管的存储元件可以通过层叠在使用Si晶体管的电路上等而可以自由地配置,所以容易实现集成化。另外,OS晶体管可以利用与Si晶体管同样的制造装置制造,因此可以以低成本制造。就是说,通过在开关部1324上层叠使用OS晶体管的控制电路部1320而集成化,可以使开关部1324及控制电路部1320集成在一个芯片中。可以减小控制电路部1320所占的体积,所以可以实现小型化。

[0427] 第一电池1301a、1301b主要对高电压系列车载设备供应电力,而第二电池1311对低电压系列车载设备供应电力。第二电池1311在很多情况下因成本上有利而采用铅蓄电池。

[0428] 本实施方式示出第一电池1301a和第二电池1311的双方使用锂离子二次电池的一个例子。第二电池1311也可以使用铅蓄电池、全固态电池或双电层电容器。

[0429] 此外,轮胎1316的旋转所引起的再生能量通过变速器1305发送给发动机1304,并从发动机控制器1303或电池控制器1302通过控制电路部1321充电到第二电池1311。另外,从电池控制器1302通过控制电路部1320充电到第一电池1301a。另外,从电池控制器1302通

过控制电路部1320充电到第一电池1301b。为了高效地充电再生能量,优选的是,第一电池1301a、1301b能够进行急速充电。

[0430] 电池控制器1302可以设定第一电池1301a、1301b的充电电压及充电电流等。电池控制器1302根据所使用的二次电池的充电特性设定充电条件而进行急速充电。

[0431] 另外,虽然未图示,但是在使电动汽车与外部的充电器连接时,充电器的插座或充电器的连接电缆与电池控制器1302电连接。从外部的充电器供应的电力通过电池控制器1302充电到第一电池1301a、1301b。另外,有的充电器设置有控制电路而不使用电池控制器1302的功能,但是为了防止过充电,优选通过控制电路部1320对第一电池1301a、1301b进行充电。另外,有时连接电缆或充电器的连接电缆设置有控制电路。控制电路部1320有时被称为ECU (Electronic Control Unit:电子控制单元)。ECU与设置在电动车辆中的CAN (Controller Area Network:控制器域网)连接。CAN是作为车载LAN使用的串行通信标准之一。另外,ECU包括微型计算机。另外,ECU使用CPU及GPU。

[0432] 接着,说明将本发明的一个方式的二次电池安装于车辆,典型的是运输车辆的例子。

[0433] 另外,当将本发明的一个方式的二次电池安装于车辆中时,可以实现混合动力汽车(HV)、电动汽车(EV)或插电式混合动力汽车(PHV)等新一代清洁能源汽车。此外,也可以将二次电池安装在农业机械、包括电动辅助自行车的电动自行车、摩托车、电动轮椅、电动卡丁车、小型或大型船舶、潜水艇、固定翼机或旋转翼机等航空载具、火箭、人造卫星、太空探测器或行星探测器、宇宙飞船等运输车辆。通过使用实施方式1所示的二次电池的制造方法,可以实现大型二次电池。因此,可以将本发明的一个方式的二次电池适合用于运输车辆。

[0434] 图28A至图28D示出使用本发明的一个方式的二次电池的运输车辆。图28A所示的汽车2001是作为行驶的动力源使用电动机的电动汽车。或者,汽车2001是作为用来行驶的动力源能够适当地选择电发动机及引擎而使用的混合动力汽车。在将二次电池安装在车辆中时,可以将二次电池设置在一个或多个部分。图28A所示的汽车2001包括图27A所示的电池组1415。电池组1415包括二次电池模块。电池组1415优选还包括与二次电池模块电连接的充电控制装置。二次电池模块包括一个或多个二次电池。

[0435] 另外,在汽车2001中,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供应电力,来对汽车2001所具有的二次电池进行充电。当进行充电时,作为充电方法或连接器的规格等,根据CHAdeMO(在日本注册的商标)或联合充电系统“Combined Charging System”等的规定的方式而适当地进行,即可。作为二次电池,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2001中的蓄电装置进行充电。可以通过AC/DC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。

[0436] 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。当利用非接触供电方式时,通过在公路或外壁组装送电装置,不但停车中而且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,在两台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二次电池的充电。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式的供

电。

[0437] 在图28B中,作为运输车辆的一个例子示出包括由电气进行控制的发动机的大型运输车2002。运输车2002的二次电池模块例如为:将3.5V以上且4.7V以下的四个二次电池作为电池单元而将48个单元串联连接的最大电压为170V的二次电池模块。除了构成二次电池模块的二次电池的数量等不同,电池组2201具有与图28A同样的功能,所以省略说明。

[0438] 在图28C中,作为一个例子示出包括由电气进行控制的发动机的大型运输车辆2003。运输车辆2003的二次电池模块例如为:将3.5V以上且4.7V以下的100个以上的二次电池串联连接的最大电压为600V的二次电池模块。因此,特性不均匀较小的二次电池被需求。通过使用实施方式1所示的二次电池的制造方法,可以制造具有稳定电特性的二次电池,从成品率的观点来看能够以低成本进行大量生产。另外,除了构成二次电池模块的二次电池的数量等不同,电池组2202具有与图28A同样的功能,所以省略说明。

[0439] 在图28D中,作为一个例子示出搭载有燃烧燃料的引擎的航空载具2004。图28D所示的航空载具2004包括起降用车轮,所以可以说航空载具2004是运输车辆的一种,在航空载具2004中连接多个二次电池构成二次电池模块且包括具有二次电池模块及充电控制装置的电池组2203。

[0440] 航空载具2004的二次电池模块例如具有使八个4V二次电池串联连接且其最大电压为32V。除了构成电池组2203的二次电池模块的二次电池的数量等不同,具有与图28A同样的功能,所以省略说明。

[0441] [建筑物]

接着,使用图29说明将本发明的一个方式的二次电池安装于建筑物中的例子。

[0442] 图29A所示的房屋包括通过使用实施方式1所示的二次电池的制造方法来具有稳定的电池特性的二次电池的蓄电装置2612和太阳能电池板2610。蓄电装置2612通过布线2611等与太阳能电池板2610电连接。此外,蓄电装置2612可以与地上设置型充电装置2604电连接。由太阳能电池板2610获得的电力可以被充电到蓄电装置2612中。此外,存储在蓄电装置2612中的电力可以通过充电装置2604被充电到车辆2603所包括的二次电池中。蓄电装置2612优选设置在地板下空间部中。通过设置在地板下空间部中,可以有效地利用地板上空间。或者,蓄电装置2612也可以设置在地板上。

[0443] 储存在蓄电装置2612中的电力也可以供应到房屋中的其他电子设备。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,通过将蓄电装置2612用作不间断电源,也可以利用电子设备。

[0444] 图29B示出本发明的一个方式的蓄电装置700的一个例子。如图29B所示,在建筑物799的地板下空间部796中设置有通过实施方式1所示的二次电池的制造方法得到的大型蓄电装置791。

[0445] 在蓄电装置791中设置有控制装置790,该控制装置790通过布线与配电盘703、蓄电控制器705(也称为控制装置)、显示器706以及路由器709电连接。

[0446] 将电力从商业用电源701通过引入线安装部710供应到配电盘703。另外,将来自蓄电装置791的电力和来自商业用电源701的电力都供应到配电盘703,该配电盘703将被供应的电力通过插座(未图示)供应到一般负载707及蓄电负载708。

[0447] 一般负载707例如是电视或个人计算机等电子设备,并且蓄电负载708例如是微波

炉、冰箱、空调器等电子设备。

[0448] 蓄电控制器705具有测量部711、预测部712以及计划部713。测量部711具有测量一天(如0点至24点)中的一般负载707及蓄电负载708的耗电量的功能。另外,测量部711还可以具有测量蓄电装置791的电力量及从商业用电源701供应的电力量的功能。另外,预测部712具有根据一天中的一般负载707及蓄电负载708的耗电量而预测下一天将被一般负载707及蓄电负载708消耗的需要电量的功能。另外,计划部713具有根据由预测部712预测的需要电量而决定蓄电装置791的充放电计划的功能。

[0449] 通过测量部711所测量的一般负载707及蓄电负载708所消耗的电力量可以使用显示器706确认。另外,也可以通过路由器709利用电视或个人计算机等电子设备确认。再者,还可以通过路由器709利用智能手机及平板终端等便携式电子终端确认。另外,还可以利用显示器706、电子设备或便携式电子终端确认由预测部712预测的各时段(或每一个小时)的需要电量等。

[0450] [电子设备]

本发明的一个方式的二次电池例如可以应用于电子设备和照明装置中的一方或双方。作为电子设备,例如可以举出如移动电话机、智能手机、笔记本计算机等便携式信息终端、便携式游戏机、便携式音乐播放机、数码相机、数码摄像机等。

[0451] 图30A所示的个人计算机2800包括框体2801、框体2802、显示部2803、键盘2804以及指向装置2805等。框体2801内侧设有二次电池2807,框体2802内侧设有二次电池2806。此外,显示部2803采用触摸面板。如图30B所示,个人计算机2800可以拆开框体2801和框体2802,以只将框体2802用作平板终端。

[0452] 可以将通过实施方式1所示的二次电池的制造方法得到的大型二次电池应用于二次电池2806和二次电池2807中的一方或双方。通过实施方式1所示的二次电池的制造方法得到的二次电池可以通过改变外包装体的形状而自由改变形状。例如,通过将二次电池2806及二次电池2807的形状设定为符合框体2801及框体2802的形状,可以增高二次电池的容量,从而延长个人计算机2800的使用时间。此外,可以实现个人计算机2800的轻量化。

[0453] 此外,框体2802的显示部2803采用柔性显示器。二次电池2806采用可以应用通过实施方式1所示的二次电池的制造方法得到的大型二次电池。通过在通过实施方式1所示的二次电池的制造方法得到的大型二次电池中使用柔性薄膜作为外包装体,可以实现能够弯曲的二次电池。由此,如图30C所示,可以在框体2802弯曲的状态下使用设备。此时,如图30C所示,也可以将显示部2803的一部分用作键盘。

[0454] 此外,既可如图30D所示那样以使显示部2803位于内侧的方式折叠框体2802,又可如图30E所示那样以使显示部2803位于外侧的方式折叠框体2802。

[0455] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而使用。

[0456] (关于本说明书等的记载的注释)

在本说明书等中,以密勒指数表示结晶面和取向。在结晶学上,对数字附上上标横线来表示结晶面和取向。但是,在本说明书等中,由于专利申请中的符号限定,有时对数字前附上-(负数符号)来表示结晶面和取向,代替对数字附上上标横线。另外,以“[]”表示示出结晶内的取向的个别方位,以“<>”表示示出所有等价晶向的集合方位,以“()”表示示出结晶面的个别面,以“{ }”表示具有等价对称性的集合面。

[0457] 在本说明书等中,活性物质等的粒子的“表层部”例如优选为距离表面50nm以内,更优选为35nm以内,进一步优选为20nm以内的区域。因裂纹及裂缝而产生的面也可以被称为表面。将比表层部更深的区域称为内部。

[0458] 在本说明书等中,包含锂及过渡金属的复合氧化物所具有的层状岩盐型晶体结构是指如下晶体结构:具有阳离子和阴离子交替排列的岩盐型离子排列,过渡金属和锂有规律地排列而形成二维平面,因此其中锂可以二维扩散。另外,也可以包括阳离子或阴离子的空位等缺陷。严格而言,层状岩盐型晶体结构有时为岩盐型结晶的晶格变形而成的结构。

[0459] 另外,在本说明书等中,岩盐型晶体结构是指其中阳离子和阴离子交替排列的结构。另外,也可以包括阳离子或阴离子的空位。

[0460] 另外,在本说明书等中,包含锂和过渡金属的复合氧化物所具有的拟尖晶石型晶体结构是指空间群 $R-3m$,而不是尖晶石型晶体结构,但是钴、镁等的离子占氧六配位的位置,阳离子的排列具有与尖晶石型相似的对称性的晶体结构。

[0461] 可以利用TEM(透射电子显微镜)图像、STEM(扫描透射电子显微镜)图像、HAADF-STEM(高角度环形暗场扫描透射电子显微镜)图像、ABF-STEM(环形明场扫描透射电子显微镜)图像等判断两个区域的结晶的取向是否大致一致。另外,可以将XRD、电子衍射、中子衍射等用作判断依据。在TEM图像等中,阳离子和阴离子的排列可以被观察为明线和暗线的反复。当在层状岩盐型结晶和岩盐型结晶中,立方最紧密堆积结构的取向一致时,在结晶间可以观察到明线和暗线的反复所形成的角度为5度以下更优选为2.5度以下的样子。注意,在TEM图像等中,有时不能明确地观察到氧、氟等轻元素,在此情况下,可以根据金属元素的排列判断取向的一致。

[0462] 在本说明书等中,正极活性物质的理论容量是指正极活性物质中的能够嵌入且脱离的锂全部脱离时的电量。例如, LiCoO_2 的理论容量为274mAh/g、 LiNiO_2 的理论容量为274mAh/g、 LiMn_2O_4 的理论容量为148mAh/g。

[0463] 在本说明书等中,将能嵌入且脱离的锂全部嵌入时的充电深度记作0,将正极活性物质中的能嵌入且脱离的锂全部脱离时的充电深度记作1。

[0464] 在本说明书等中,充电是指:在电池内使锂离子从正极迁移到负极而在外部电路中使电子从正极迁移到负极。正极活性物质的充电是指锂离子的脱离。另外,有时将充电深度为0.7以上且0.9以下的正极活性物质称为以高电压充电的正极活性物质。

[0465] 同样地,放电是指:在电池内使锂离子从负极迁移到正极而在外部电路中使电子从负极迁移到正极。正极活性物质的放电是指锂离子的嵌入。另外,将充电深度为0.06以下的正极活性物质或者从已以高电压充电的状态将充电容量的90%以上的容量放电的正极活性物质称为已被充分放电的正极活性物质。

[0466] 另外,在本说明书等中,非平衡相变是指引起物理量非线性变化的现象。例如,在通过容量(Q)与电压(V)的微分(dQ/dV)得到的 dQ/dV 曲线的峰附近可能出现非平衡相变,而使晶体结构大幅改变。

[0467] 二次电池例如包括正极及负极。作为构成正极的材料可以举出正极活性物质。例如,正极活性物质是进行贡献于充放电的容量的反应的物质。另外,正极活性物质也可以在其一部分包括不贡献于充放电的容量的物质。

[实施例]

[0468] 在本实施例中,说明利用ODF方式向对象物滴加液体的结果。

[0469] 在本实施例中,使用了能够以ODF方式滴加液体的装置。

[0470] 滴加条件如下:间隙(对象物与喷嘴间的距离)为0.1mm;喷嘴内径为0.14mm;喷嘴压力(喷射压力)为200kPa;注射器的温度为30℃;滴加时间为0.5秒。

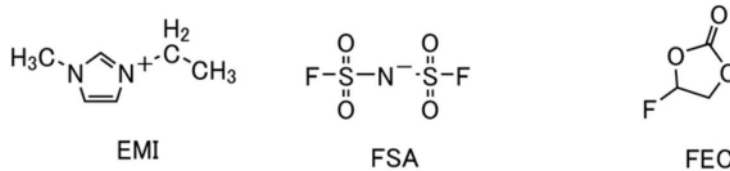
[0471] 滴加的液体有Sample A和Sample B这两种。

[0472] Sample A中,作为液体使用为电解质的溶剂的1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(氟磺酰)酰胺(简称:EMI-FSA)。EMI-FSA的粘度为19.2mPa·s。

[0473] Sample B中,使用EMI-FSA与单氟代碳酸乙烯酯(FEC)以体积比为EMI-FSA:FEC=7:3的方式进行混合的液体。FEC的粘度为4.4mPa·s,所以可以说Sample B是比Sample A粘度低的液体。

[0474] 以下示出本实施例中使用的材料的结构式。

[0475] [化学式12]



[0476] 如图31A所示,向对象物上以3行2列的方式滴加6滴液体。各行的间隔为26mm,各列的间隔为28mm。

[0477] 首先,以玻璃衬底为对象物求出滴加的液体的重量(6滴的总滴加量),该实验进行了5次。

[0478] Sample A中,滴加的液体的重量的平均值为25.3mg,最大值为25.6mg,最小值为25.1mg。

[0479] Sample B中,滴加的液体的重量的平均值为50.3mg,最大值为50.6mg,最小值为50.0mg。

[0480] 由上述结果可知Sample A、Sample B都被滴加均匀量的液体。另外,可知粘度更低的Sample B被滴加的液体的重量更大。

[0481] 接着,以隔离体为对象物滴加液体。隔离体使用厚度为50μm的溶剂纺丝再生纤维素纤维(由日本高度纸工业公司制造的TF40)。

[0482] 图31B、图31D是Sample A的结果,图31C、图31E是Sample B的结果。

[0483] 在Sample A、Sample B中,作为浸渍有液体的区域分别观察到直径约为15mm的圆形区域。

[0484] 如上所述,在本实施例中确认了可以利用ODF方式将固定量的电解质的溶剂滴加到隔离体上。通过采用该方法可以使二次电池的电极及隔离体浸渍有电解质。

[0485] 再者,可以通过控制喷嘴内径、喷嘴压力、注射器的温度、滴加时间及滴加次数等中的一个或多个来准确地滴加二次电池所需量的电解质。由此,能够实现具有均匀特性的二次电池的大量生产。另外,即使是大面积的二次电池,也能够均匀地滴加电解质,由此可以制造可靠性高的二次电池。

[0486] 另外,虽然本实施例中使用具有一个喷嘴的装置,但是也可以使用将多个喷嘴排

成一列的装置。在该情况下,可以一次滴加多滴电解质,由此可以以短时间制造大面积二次电池。

[符号说明]

[0487] 130:电极组装体、131:电极组装体、300:制造装置、301:构件放入室、302:传送室、303:处理室、304:处理室、305:处理室、306:构件取出室、320:传送机构、331:载物台、332:对准照相机、333:吸附器具、334:喷嘴、335:喷嘴、500:二次电池、501:正极集流体、502:正极活性物质层、503:正极、504:负极集流体、505:负极活性物质层、506:负极、507:隔离体、509a:外包装体、509b:外包装体、509c:凹部、509:外包装体、510:正极导线电极、511:负极导线电极、512:叠层体、513:树脂层、514:密封区域、515a:电解质、515b:电解质、515c:电解质、517:树脂、518:树脂层、519:密封层、521:树脂层、525:密封区域、529a:紫外光透过区域、529b:紫外光屏蔽区域、550:叠层体、560:二次电池、700:蓄电装置、701:商业用电源、703:配电盘、705:蓄电控制器、706:显示器、707:一般负载、708:蓄电负载、709:路由器、710:引入线安装部、711:测量部、712:预测部、713:计划部、790:控制装置、791:蓄电装置、796:地板下空间部、799:建筑物、911a:端子、911b:端子、913:二次电池、930a:框体、930b:框体、930:框体、931a:负极活性物质层、931:负极、932a:正极活性物质层、932:正极、933:隔离体、950a:卷绕体、950:卷绕体、951:端子、952:端子、970:二次电池、971:框体、972:叠层体、973a:正极导线电极、973b:端子、973c:导电体、974a:负极导线电极、974b:端子、974c:导电体、975a:正极、975b:正极、976:隔离体、977a:负极、1301a:第一电池、1301b:第一电池、1302:电池控制器、1303:发动机控制器、1304:发动机、1305:变速器、1306:DCDC电路、1307:电动助力转向系统、1308:加热器、1309:除雾器、1310:DCDC电路、1311:第二电池、1312:反相器、1313:音响、1314:电动车窗、1315:灯类、1316:轮胎、1317:后置发动机、1320:控制电路部、1321:控制电路部、1322:控制电路、1324:开关部、1325:外部端子、1326:外部端子、1415:电池组、1421:布线、1422:布线、2001:汽车、2002:运输车、2003:运输车辆、2004:航空载具、2201:电池组、2202:电池组、2203:电池组、2603:车辆、2604:充电装置、2610:太阳能电池板、2611:布线、2612:蓄电装置、2800:个人计算机、2801:框体、2802:框体、2803:显示部、2804:键盘、2805:指向装置、2806:二次电池、2807:二次电池

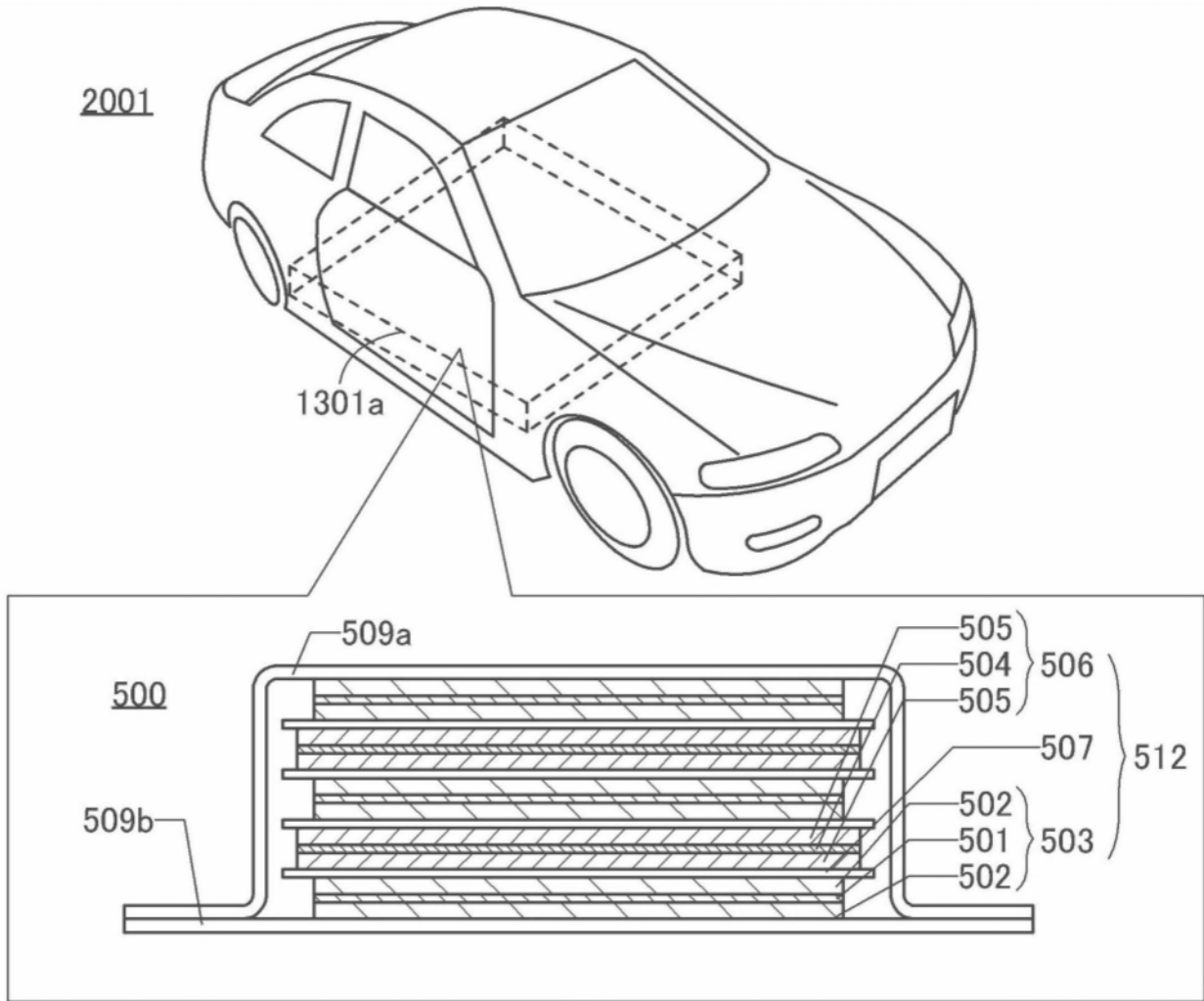


图1A

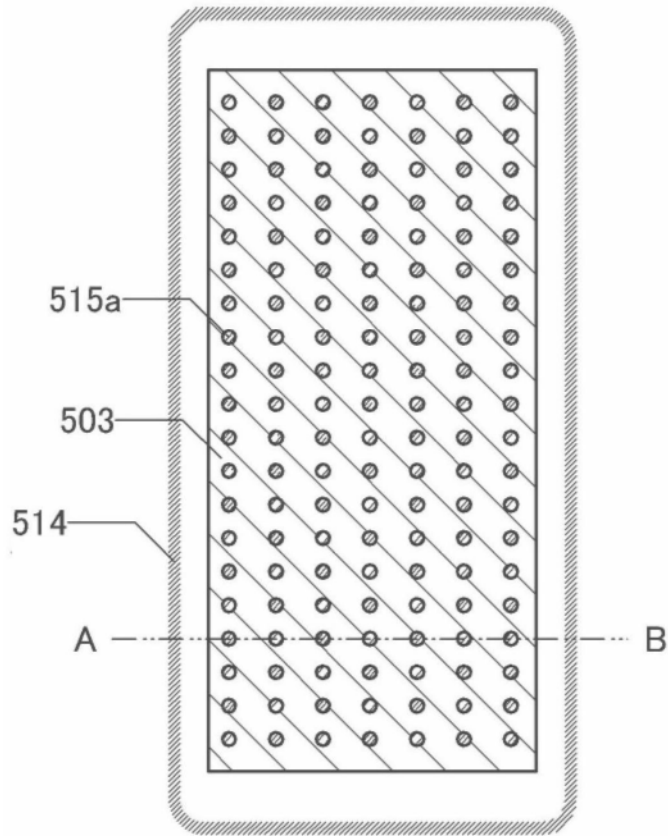


图1B

300

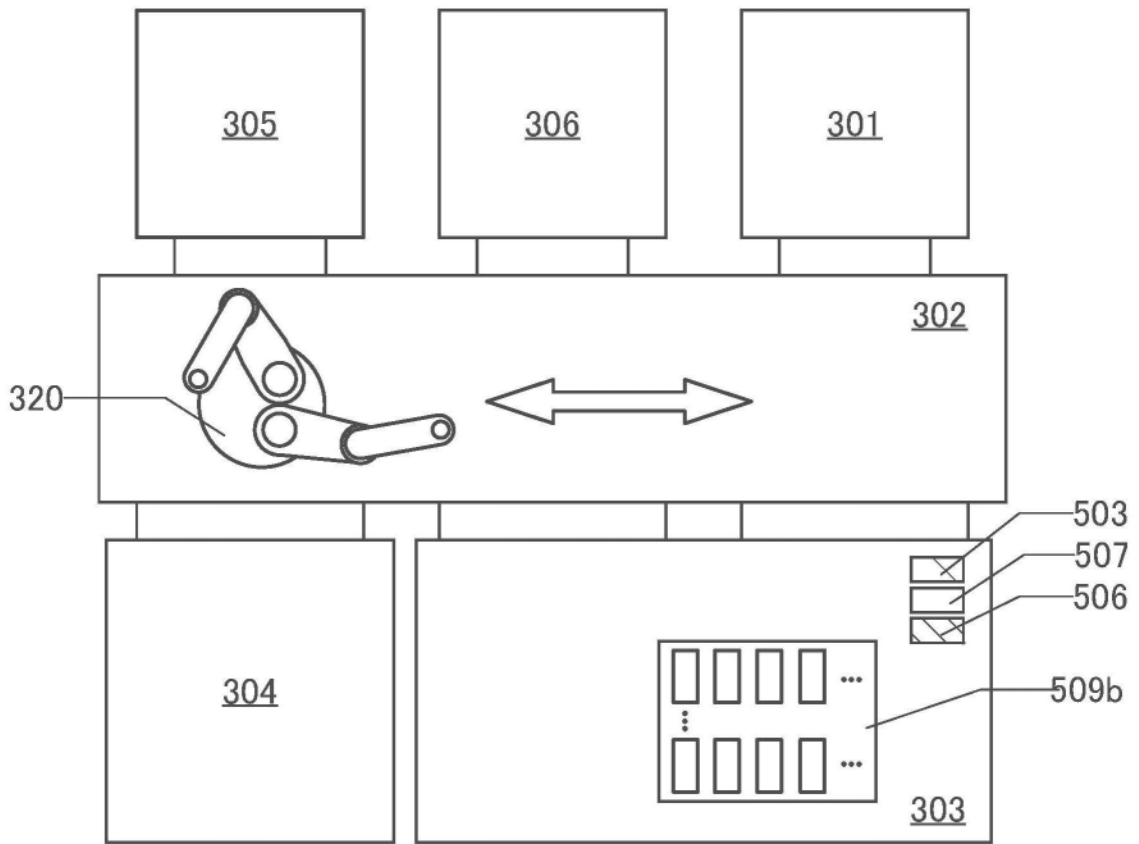


图2

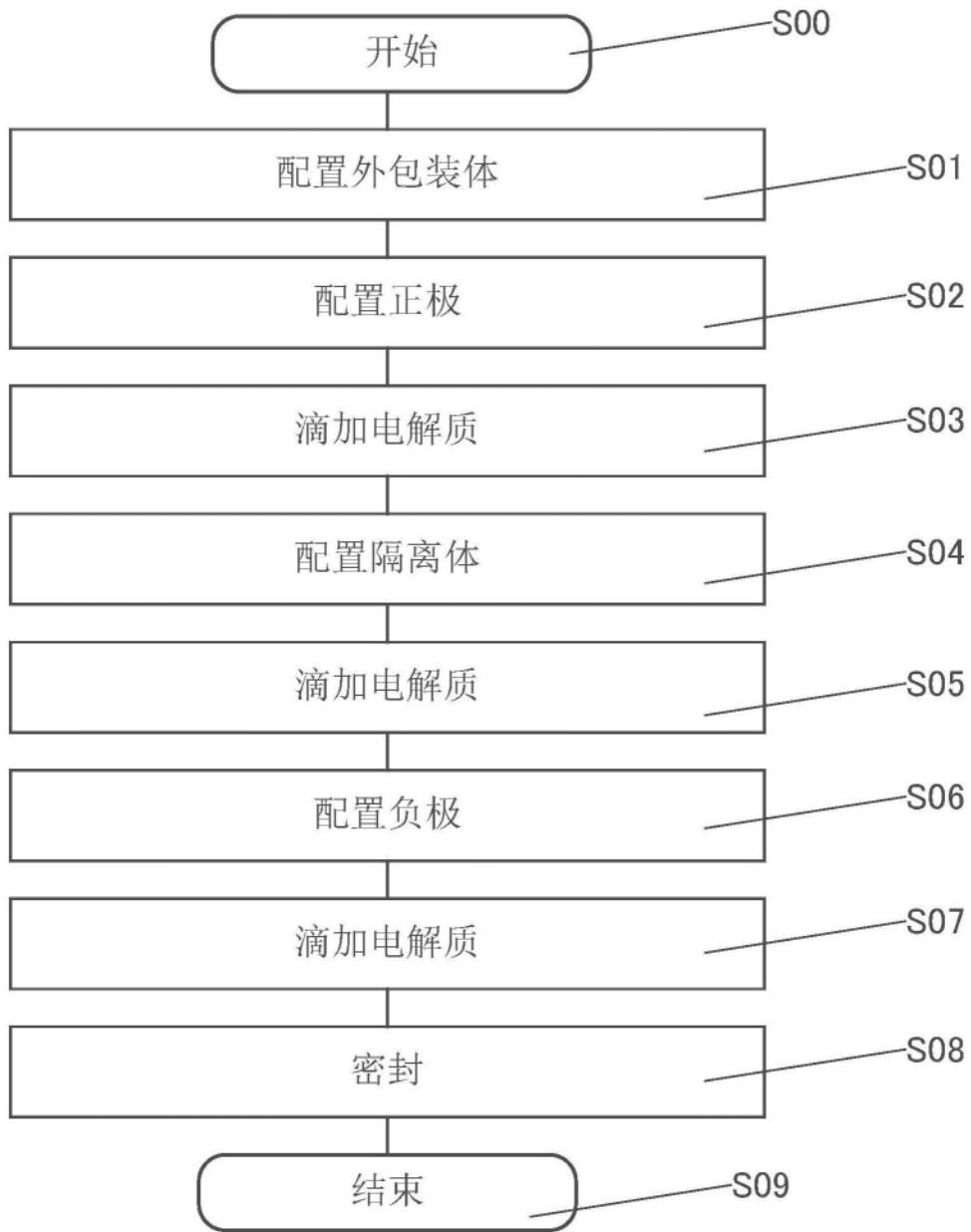


图3

S08

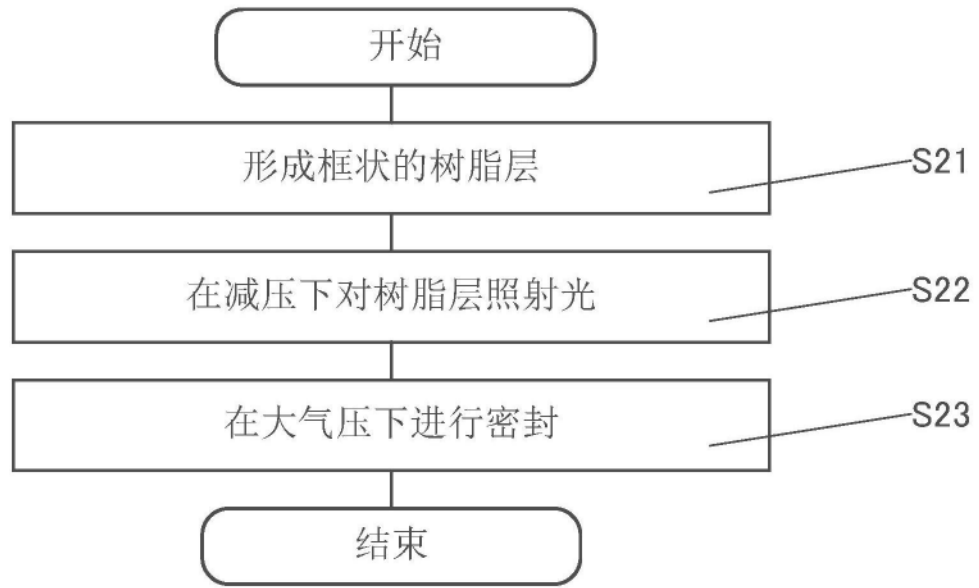


图4

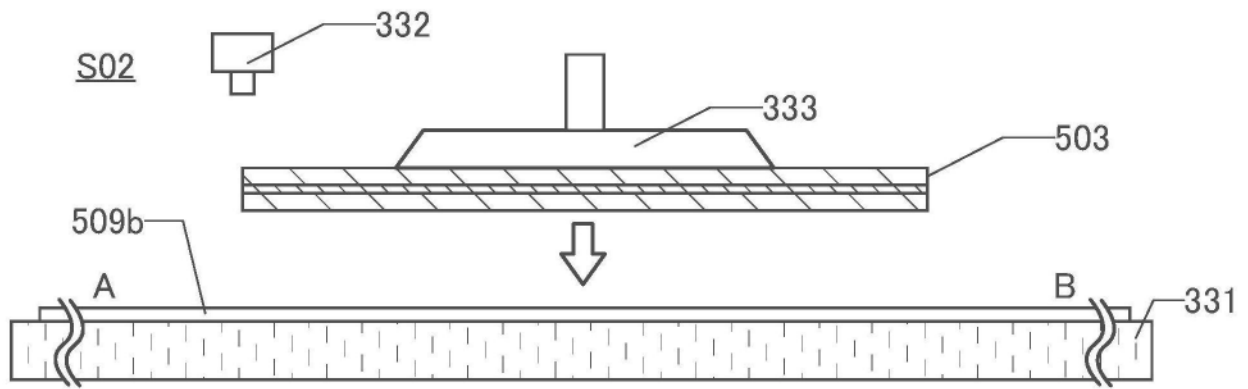


图5A

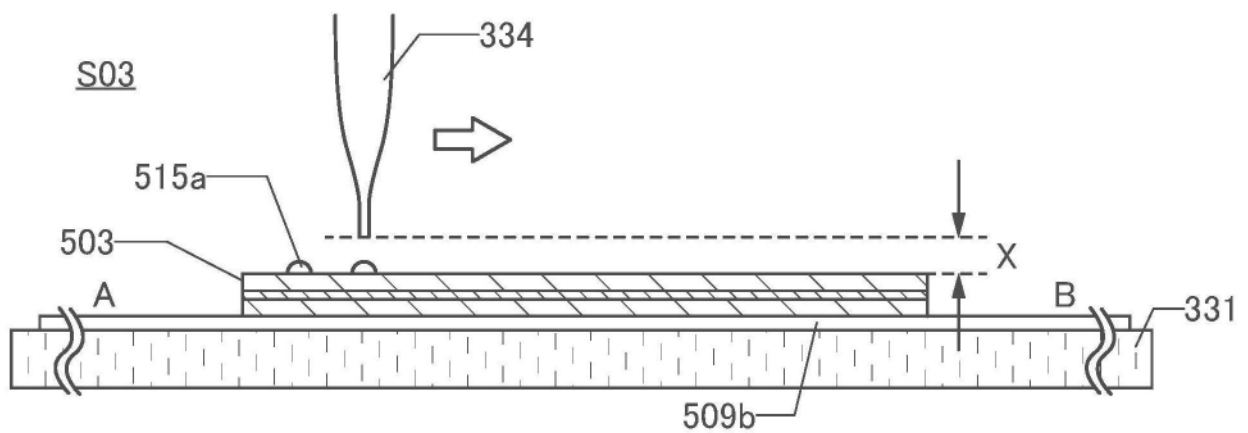


图5B

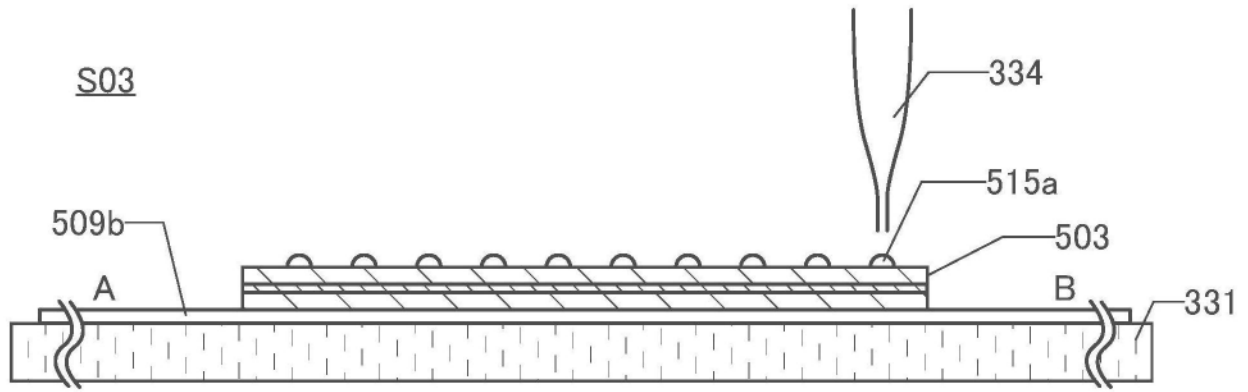


图5C

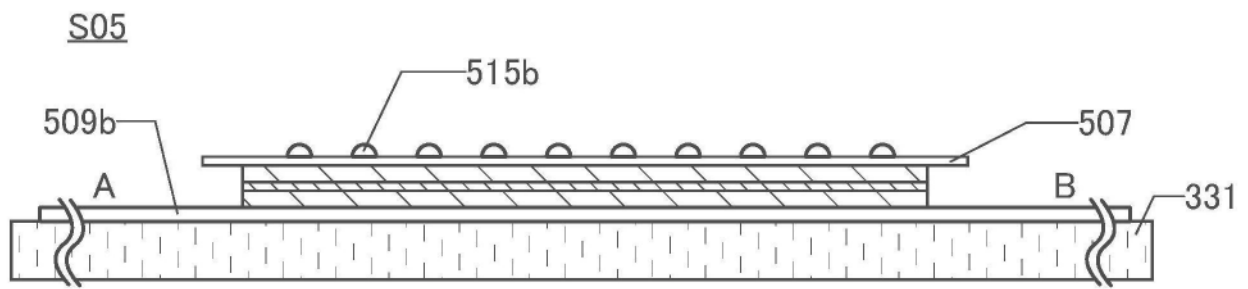


图5D

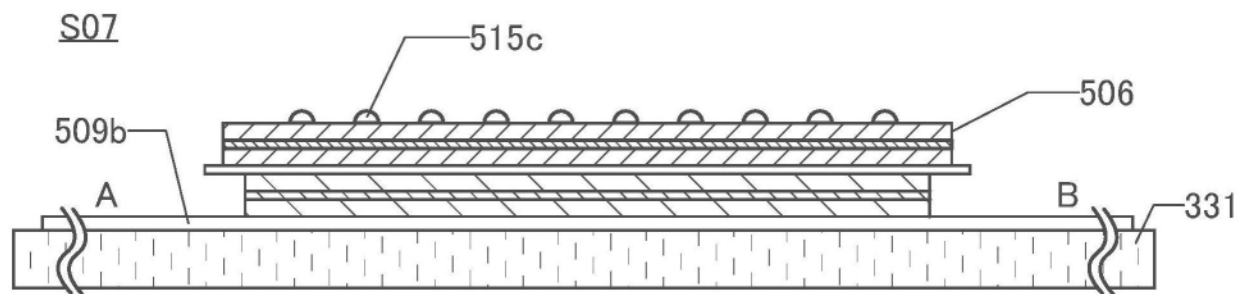


图6A

S08 (S23)

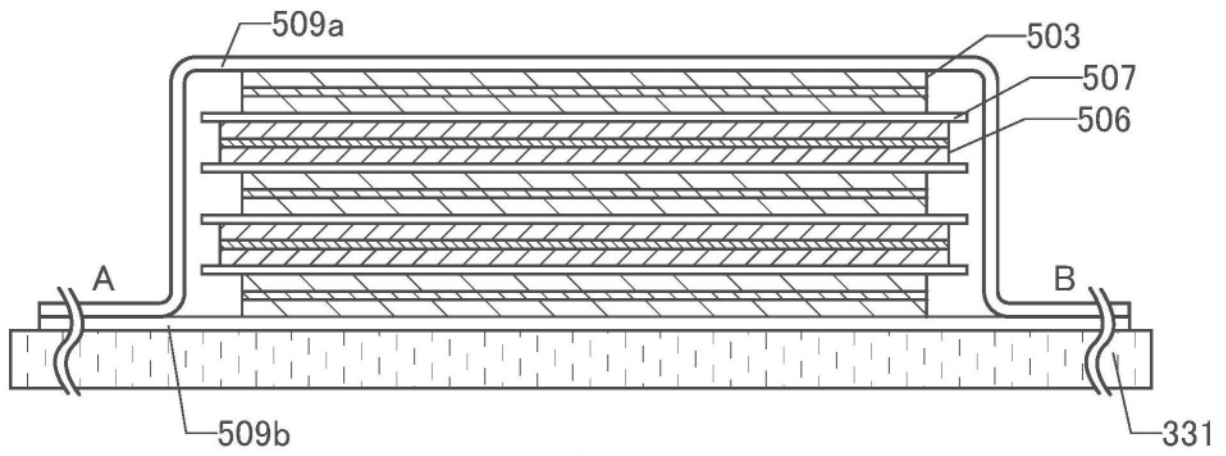


图6B

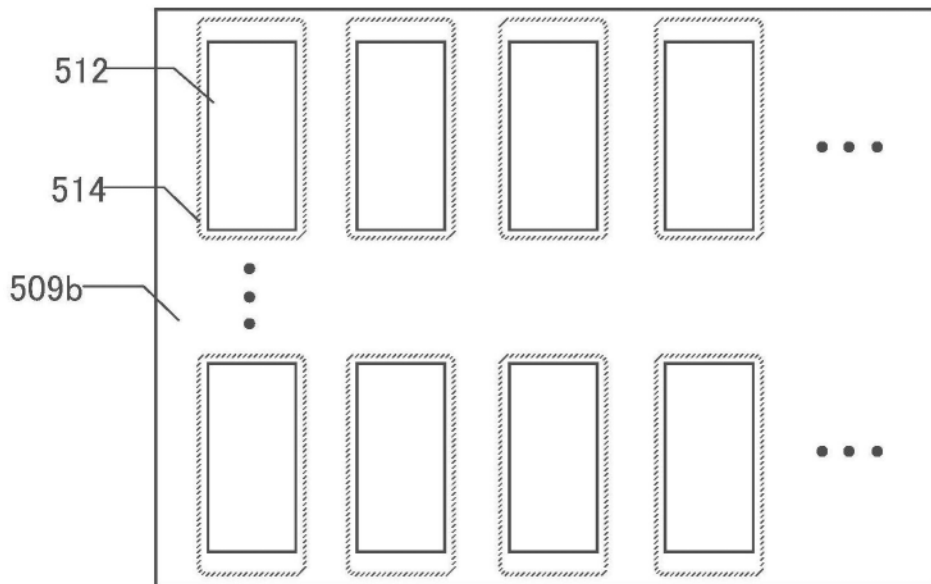


图7A

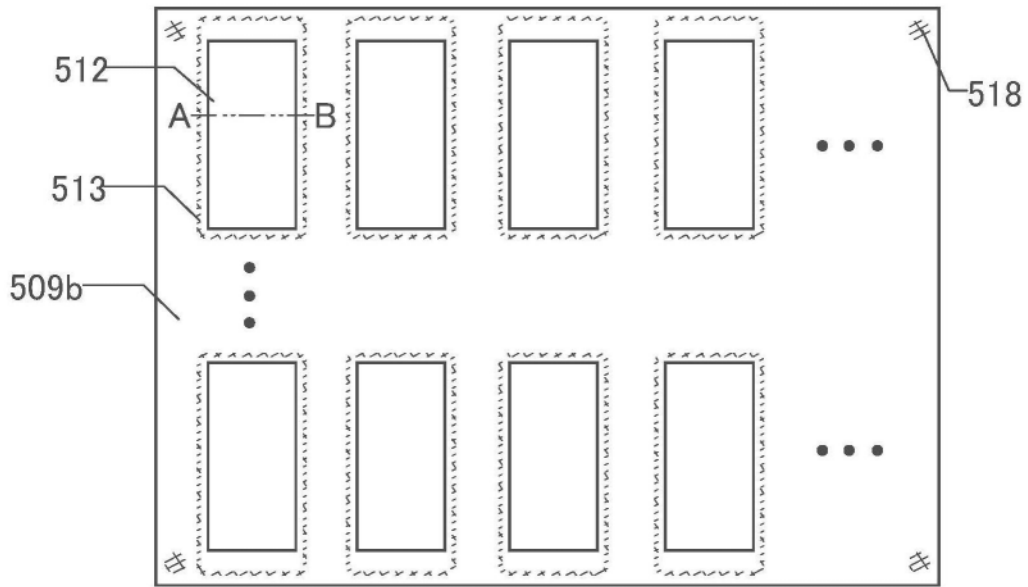


图7B

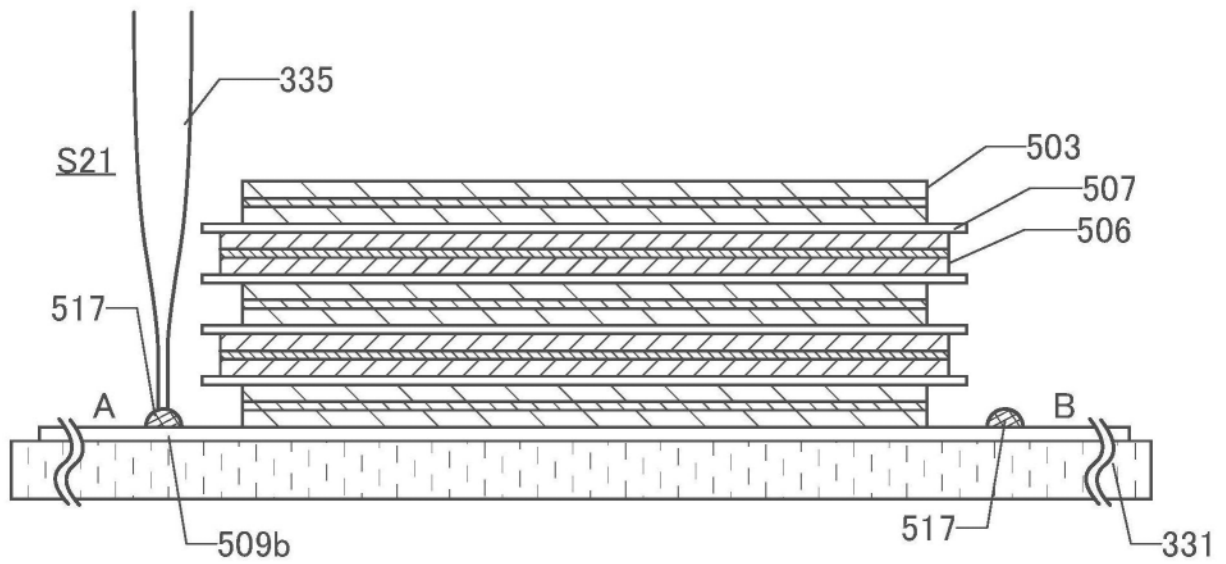


图7C

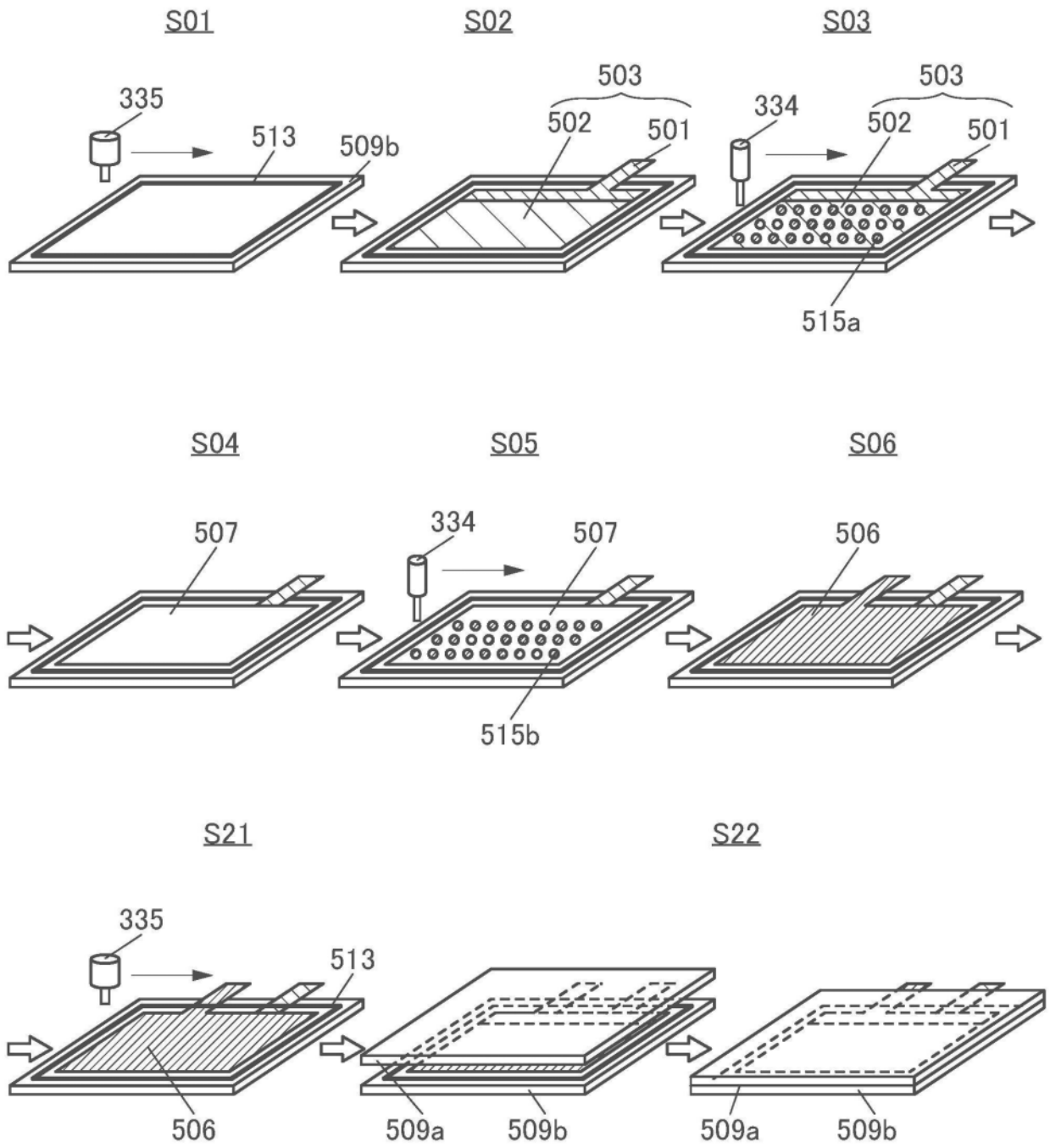


图8

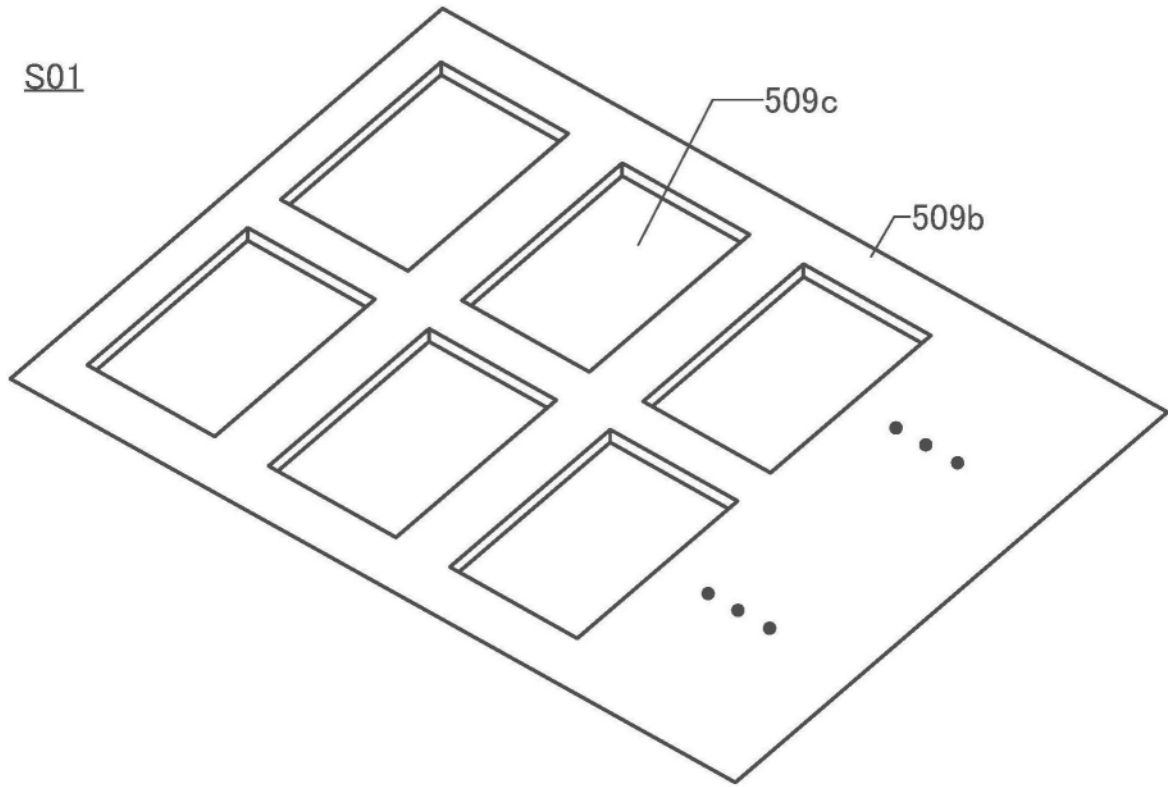


图9A

S02

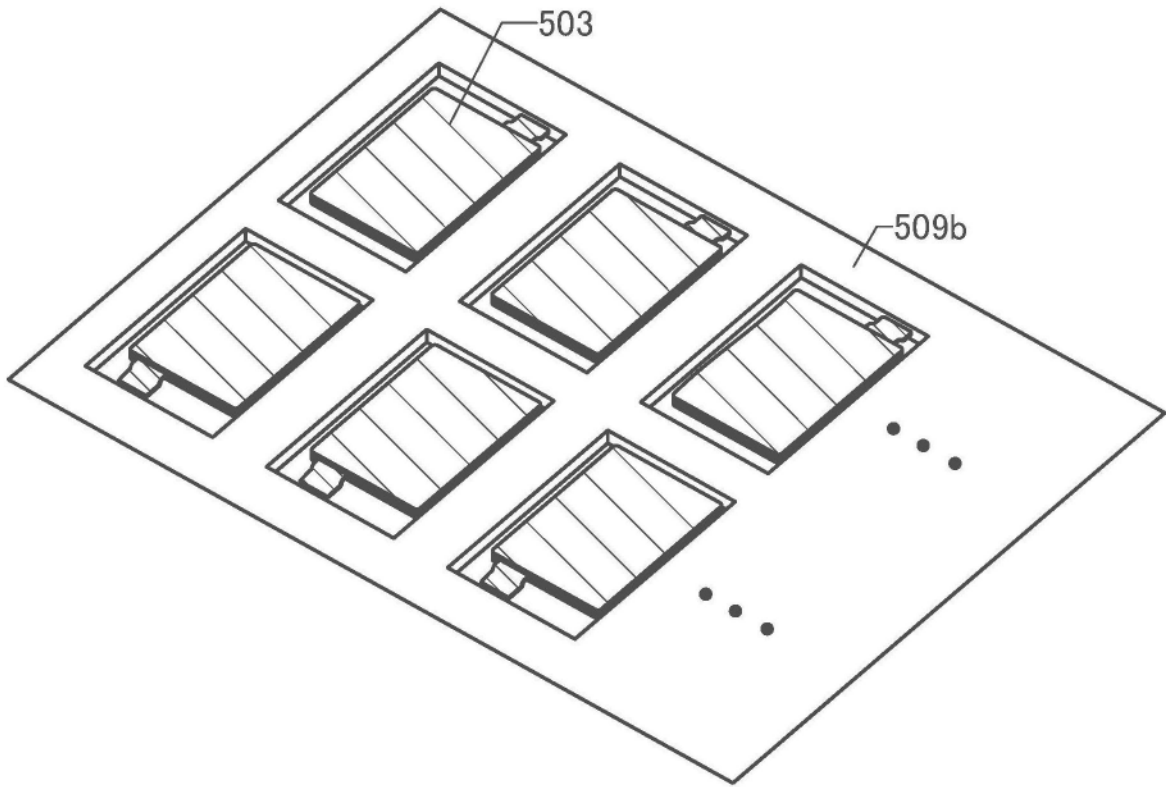


图9B

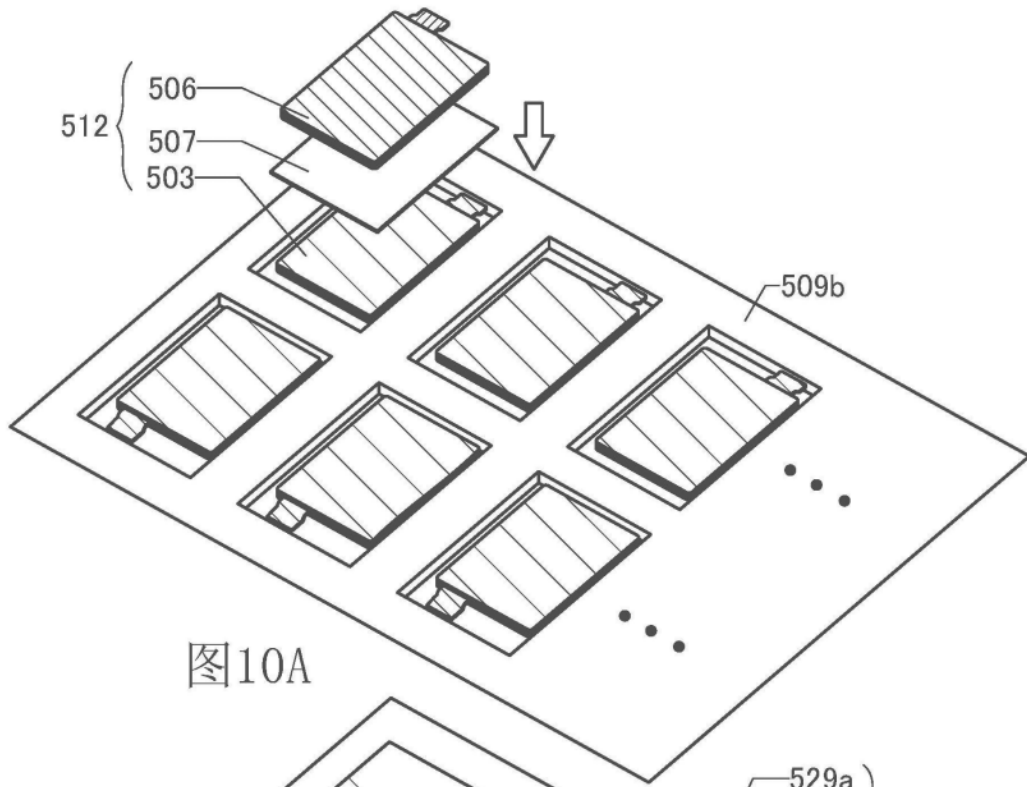


图10A

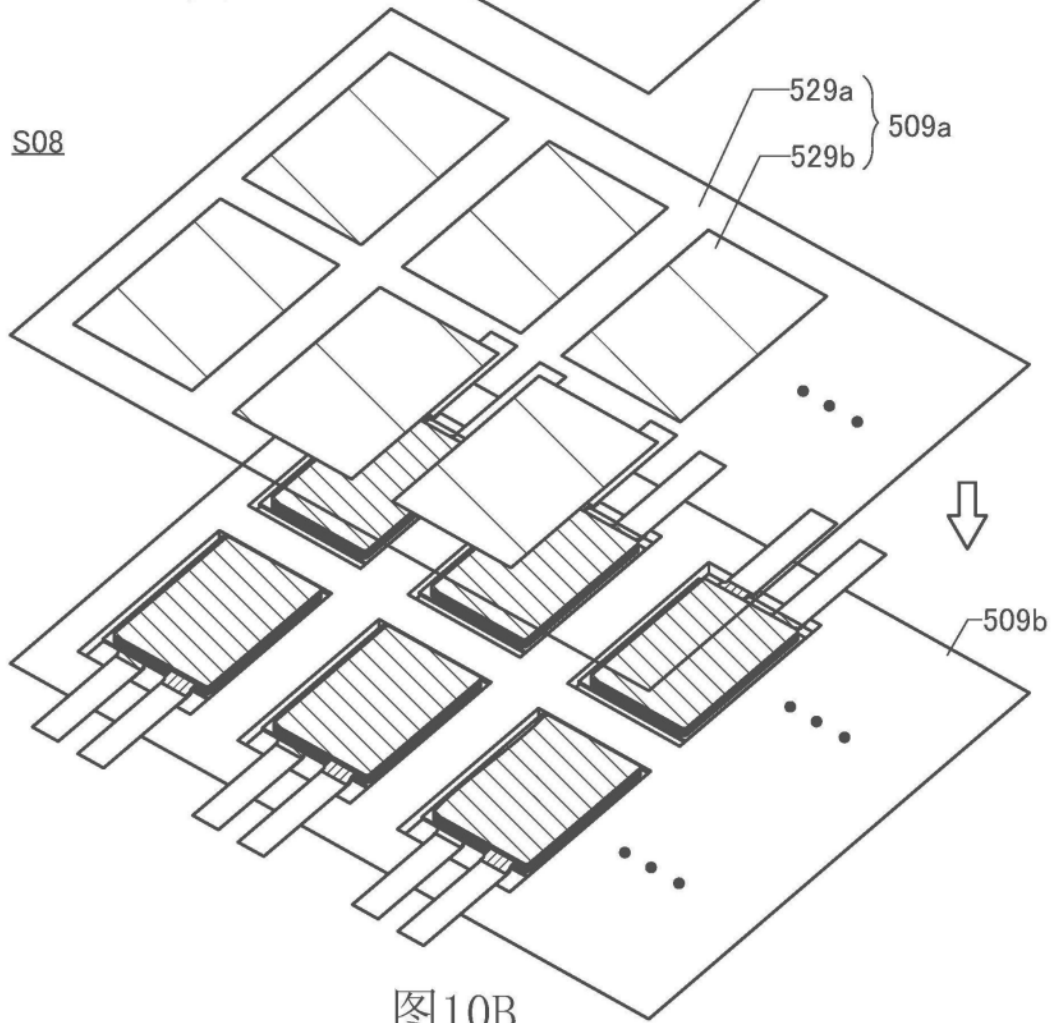


图10B

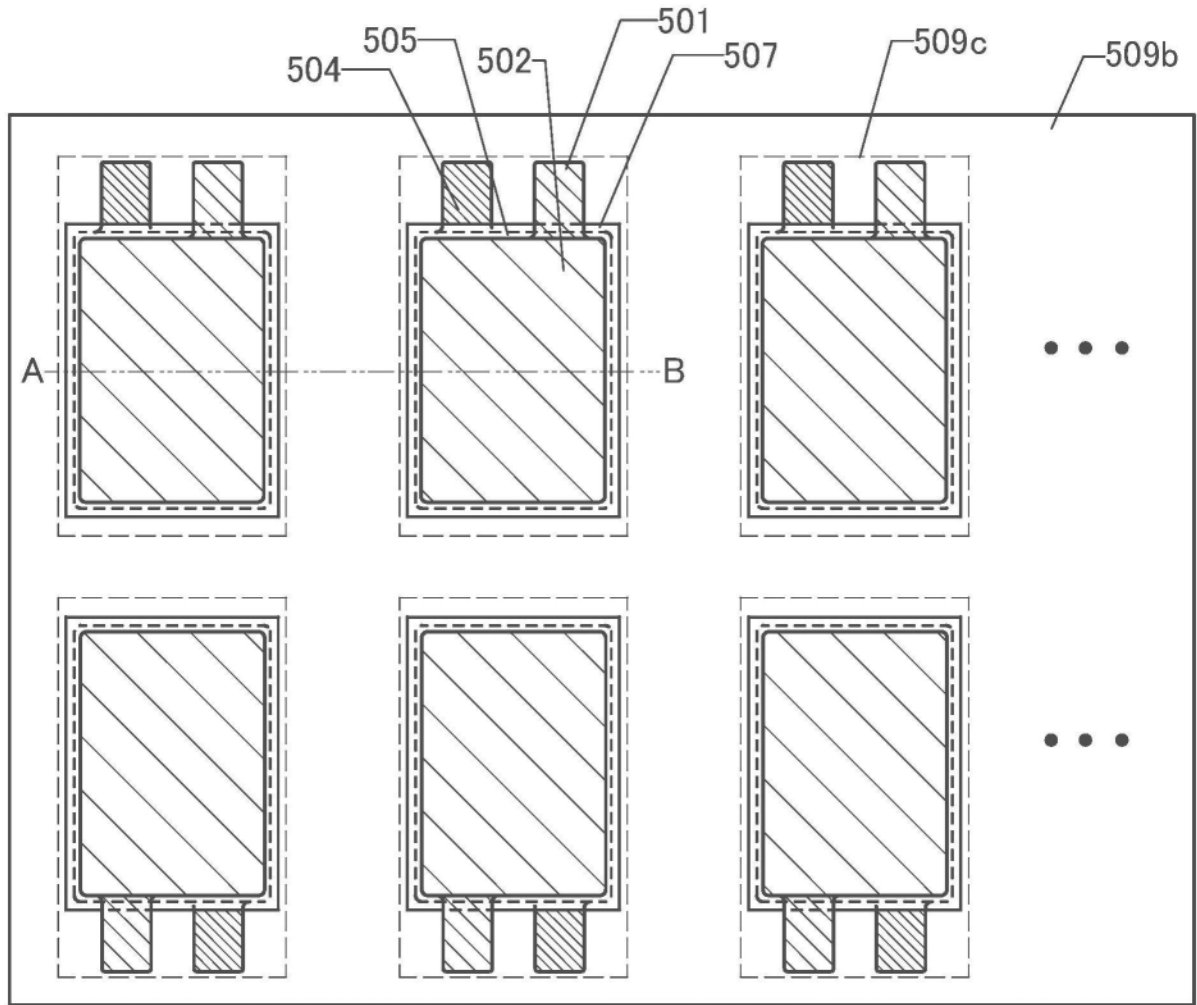


图11A

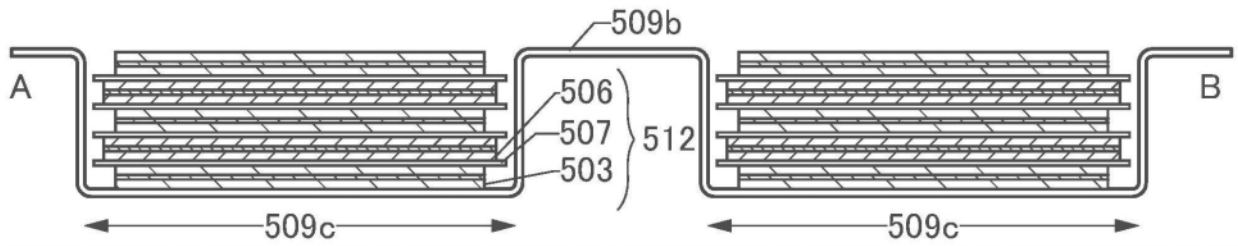


图11B

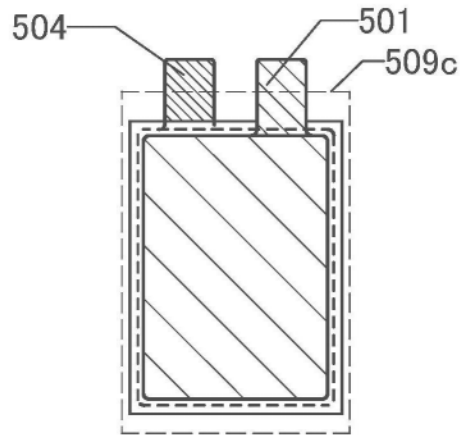


图11C

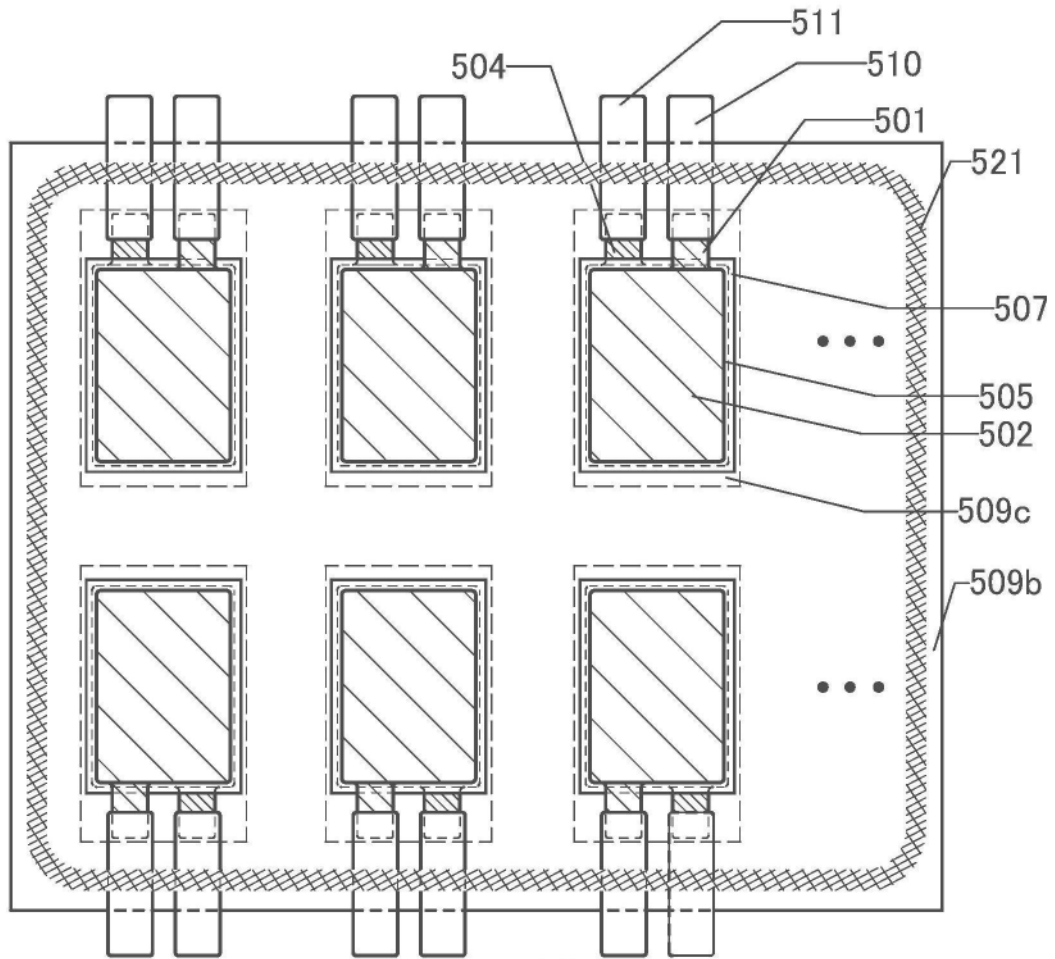


图12A

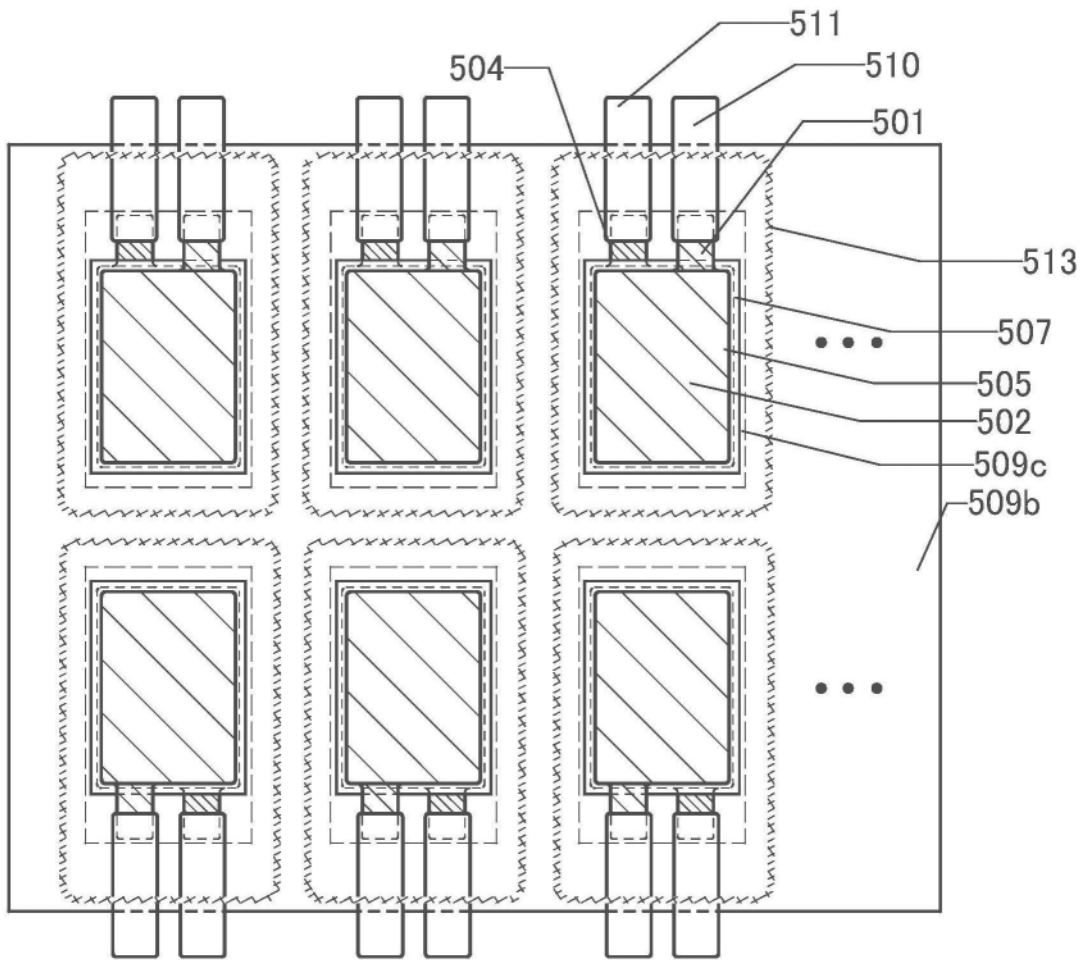


图12B

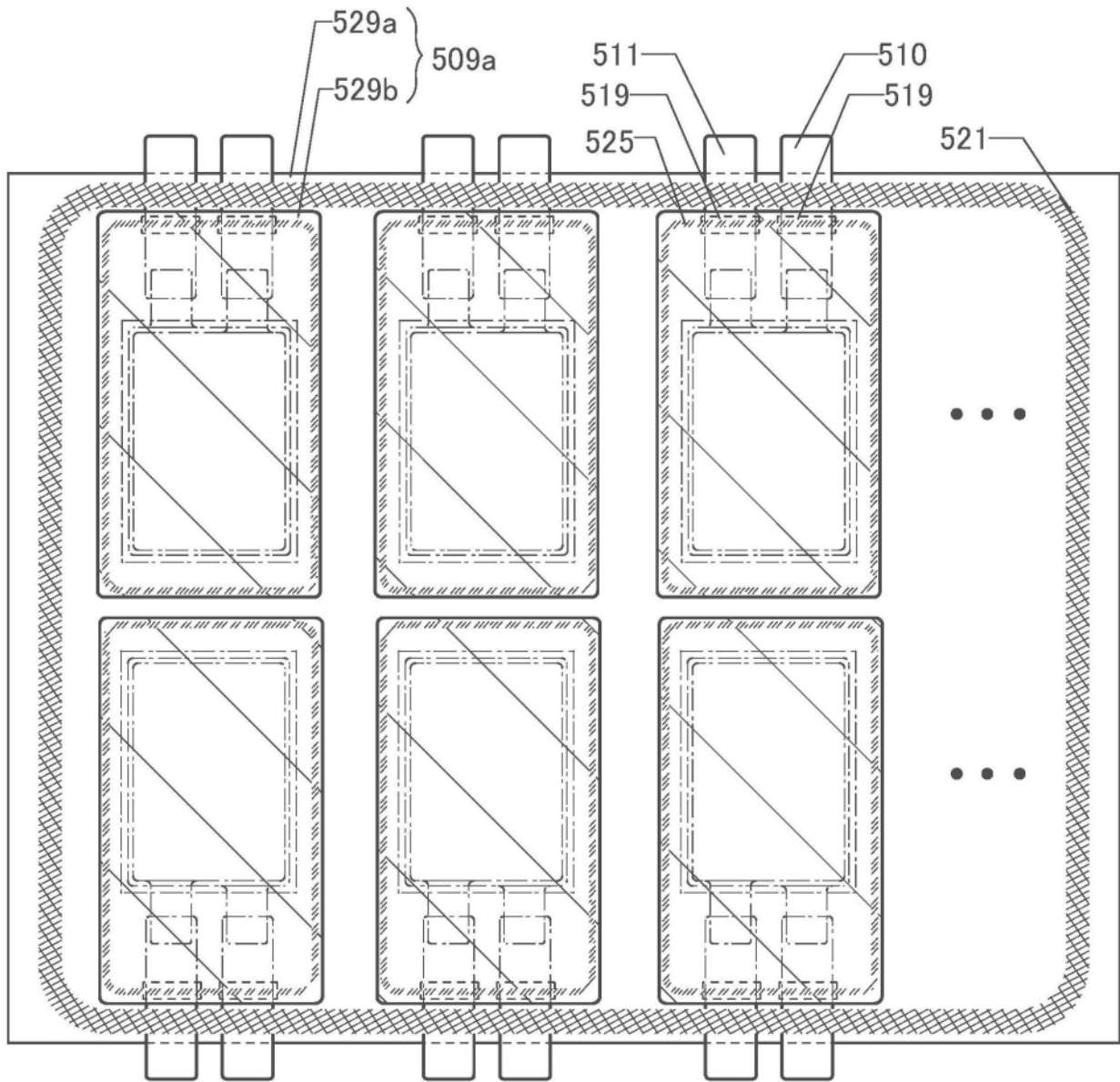


图13

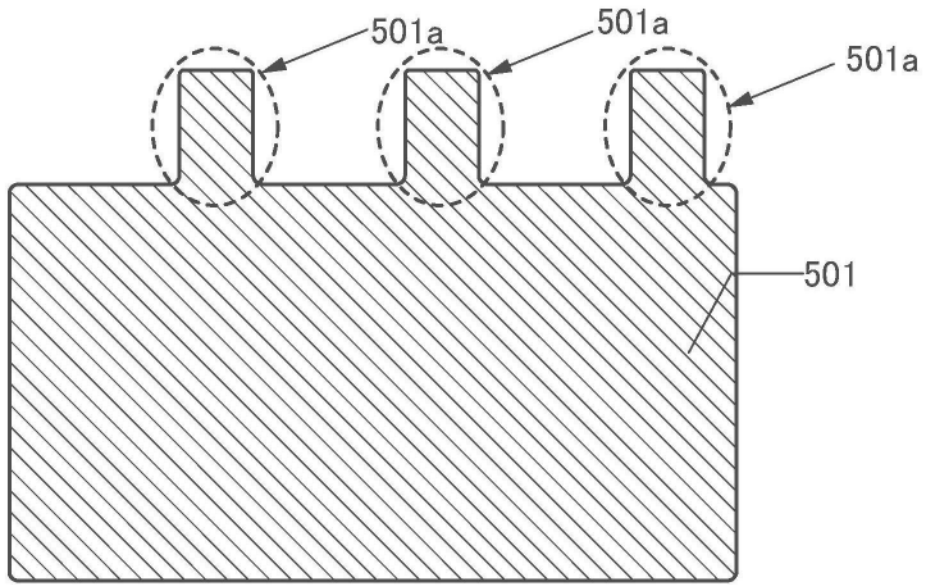


图15A

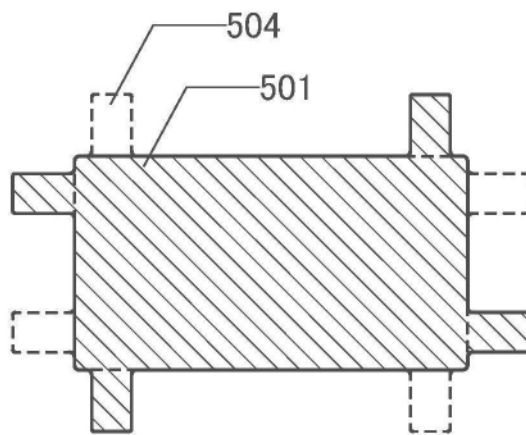


图15B

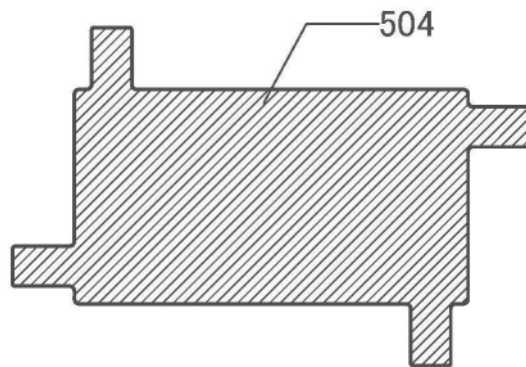


图15C

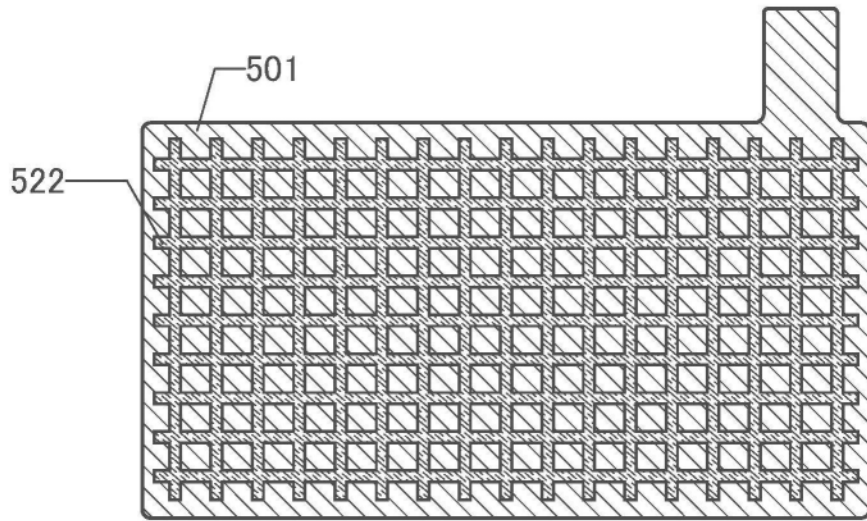


图15D

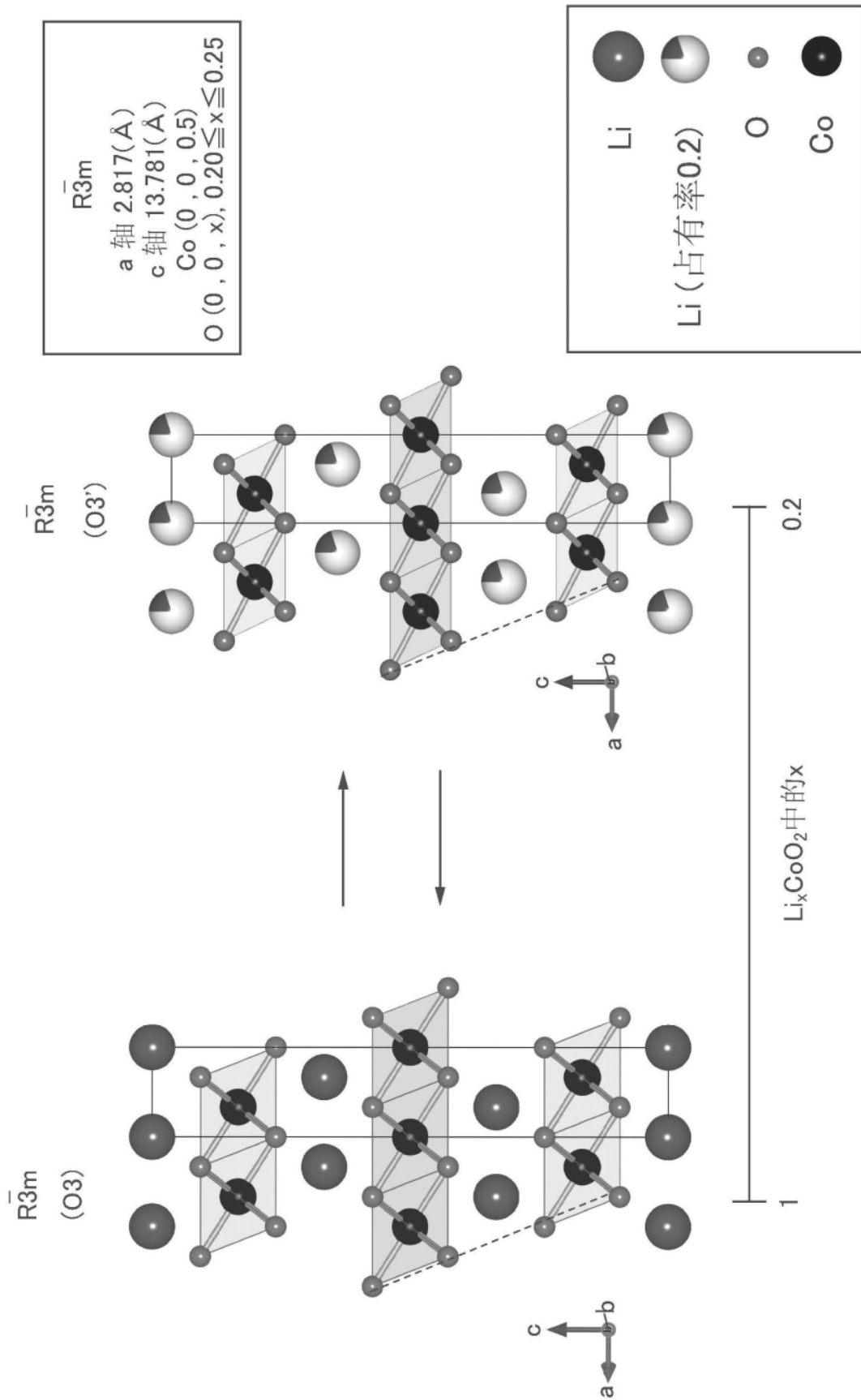


图16

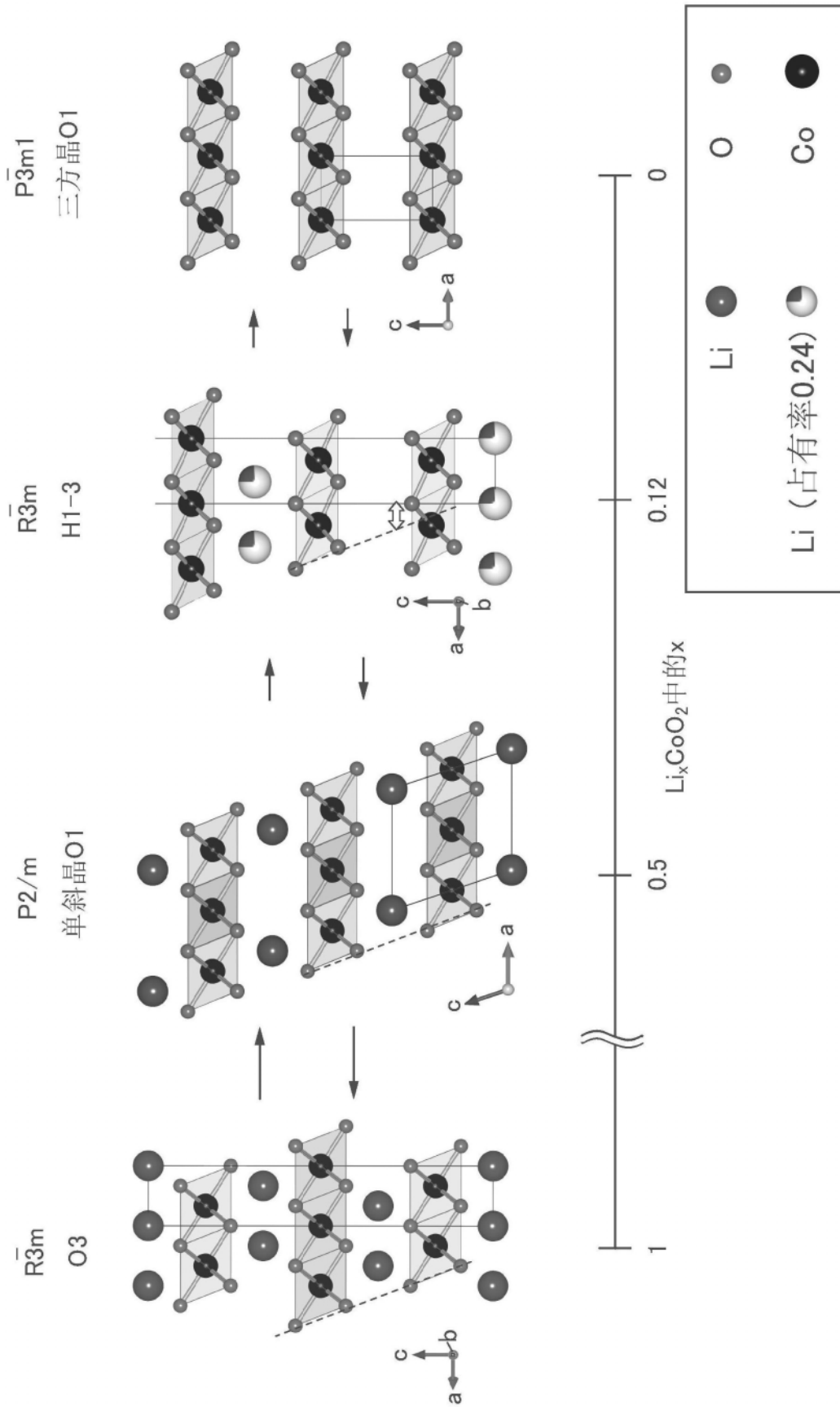


图17

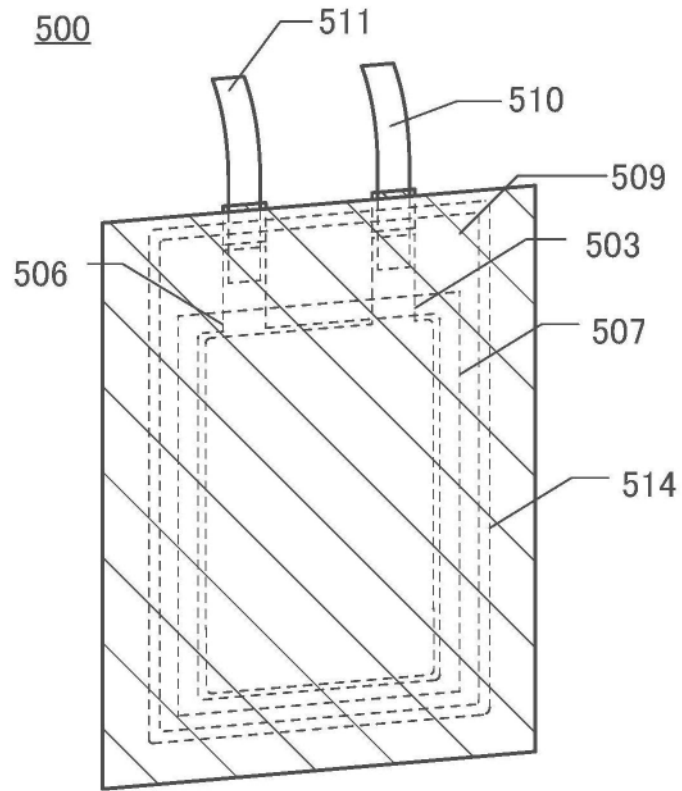


图18A

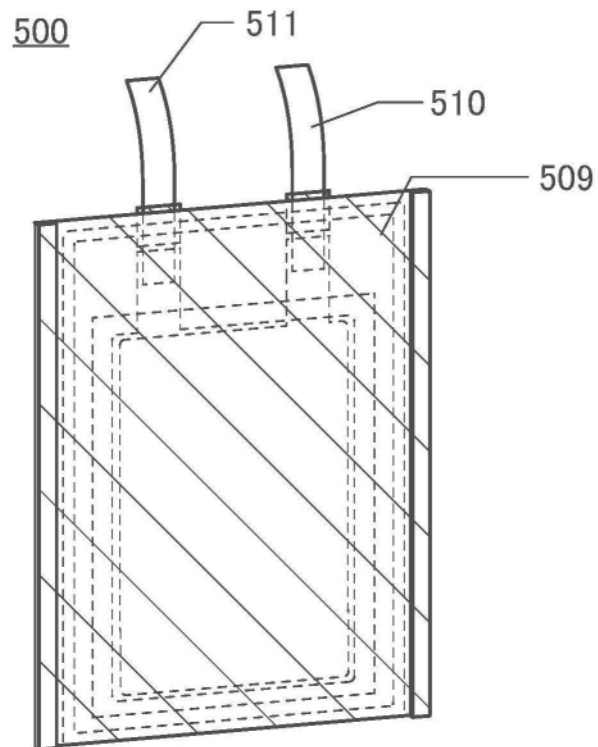


图18B

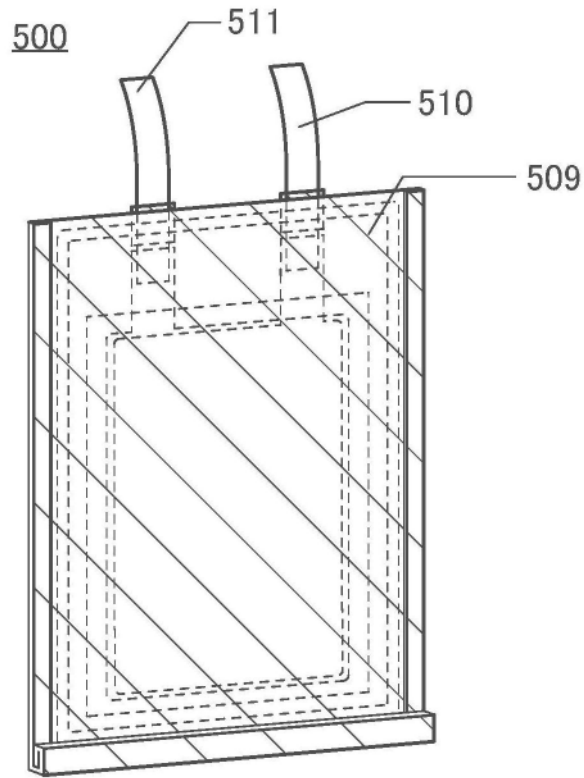


图18C

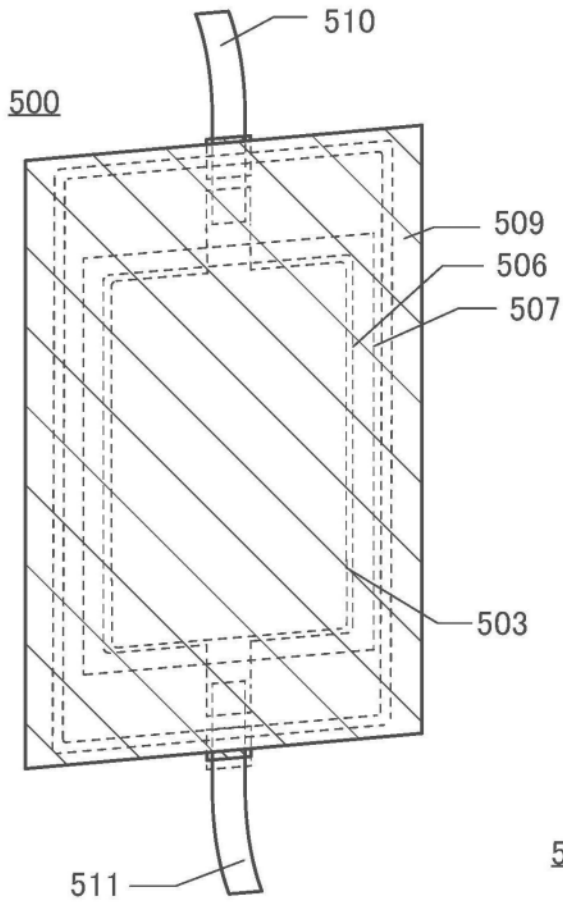


图19A

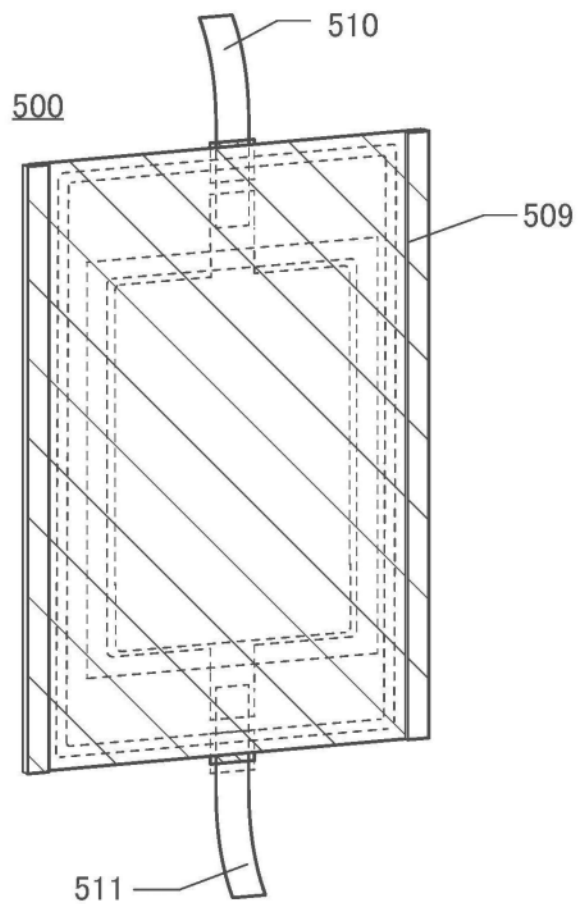


图19B

503

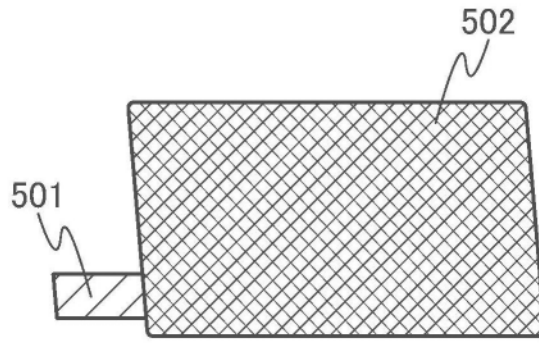


图20A

506

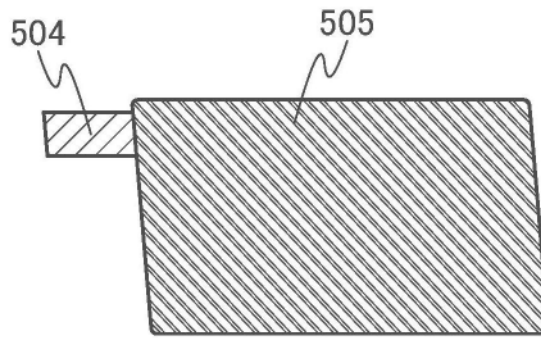


图20B

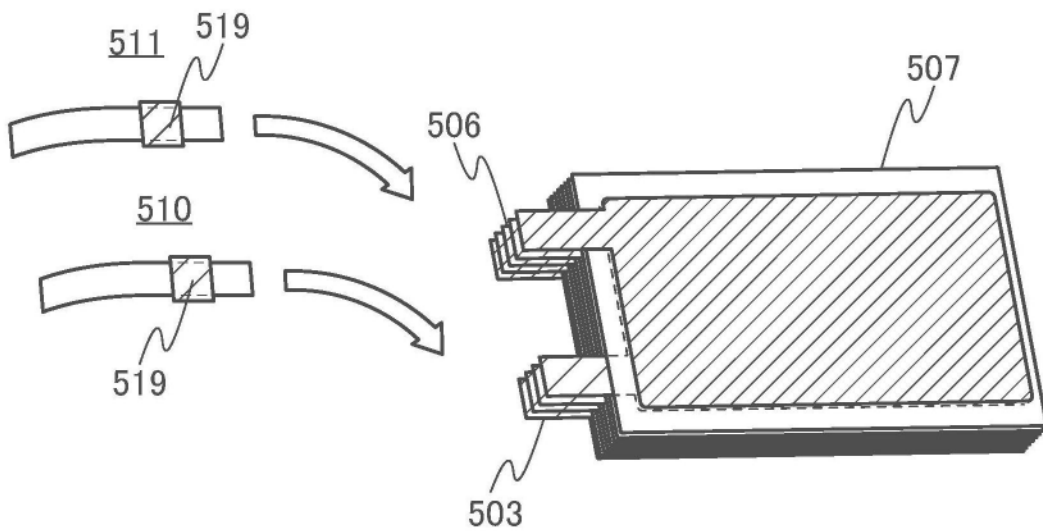


图20C

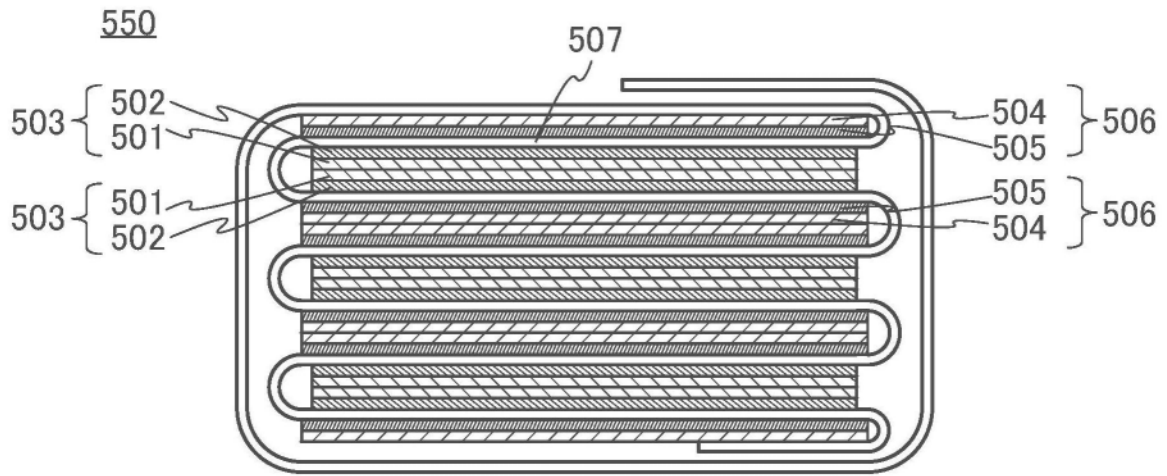


图21

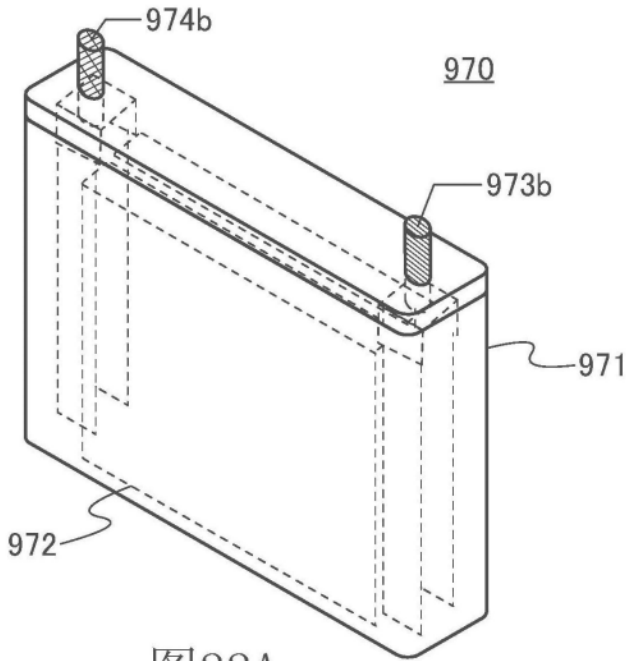


图22A

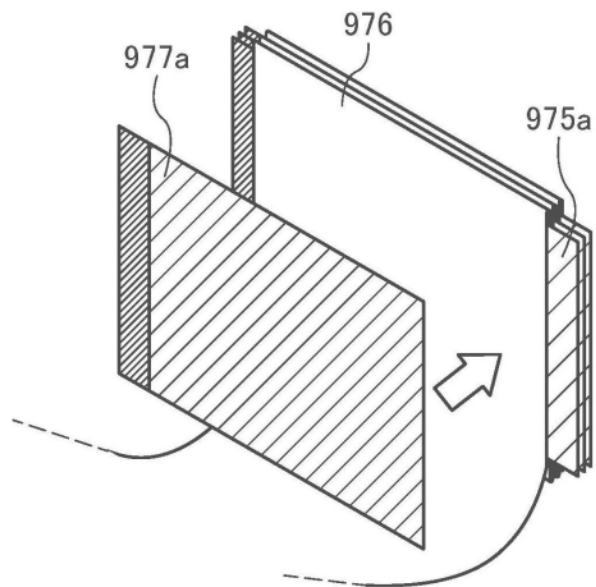


图22B

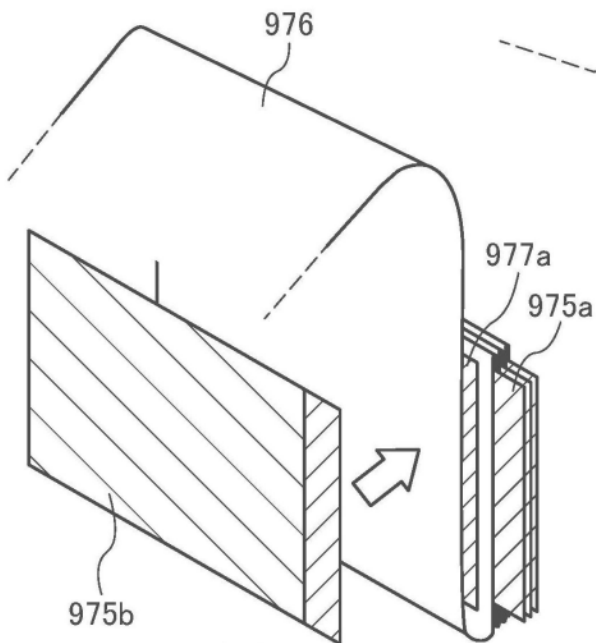


图22C

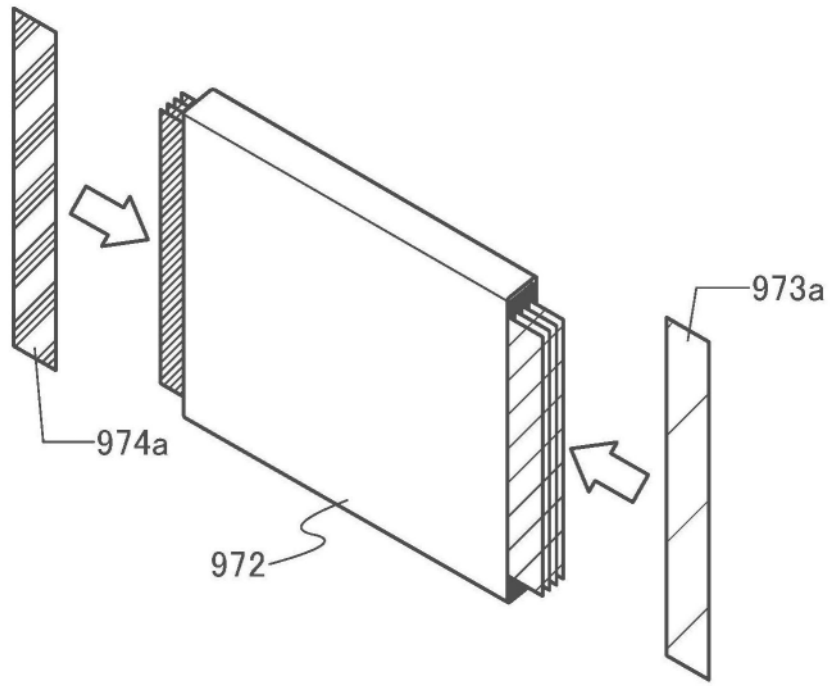


图23A

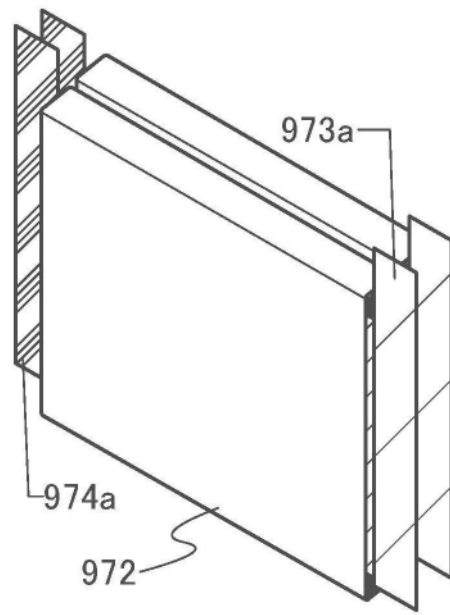


图23B

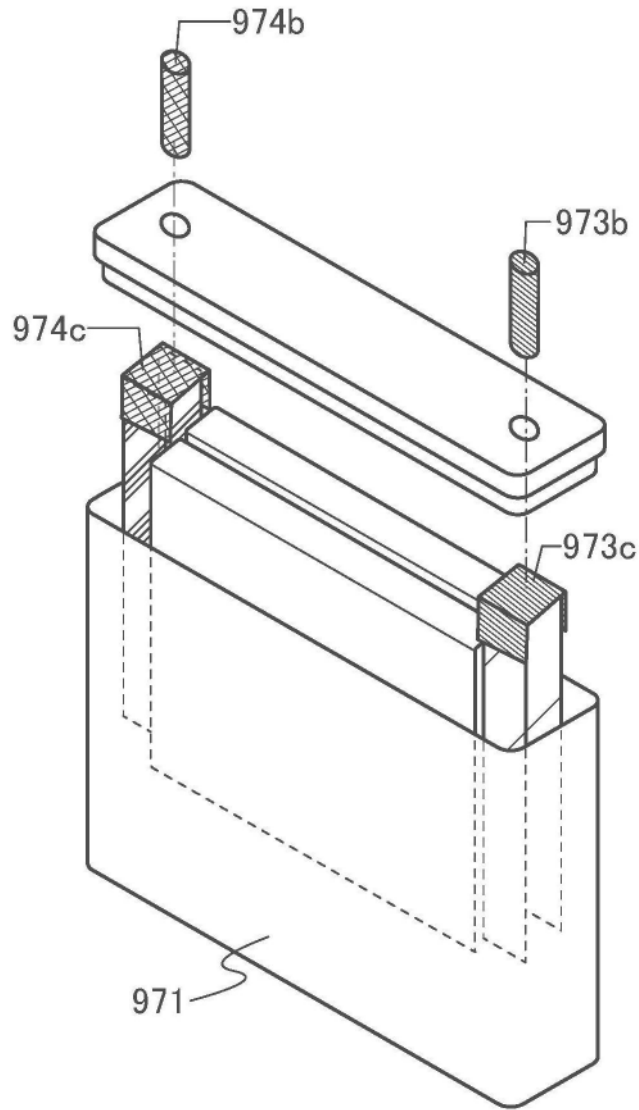


图23C

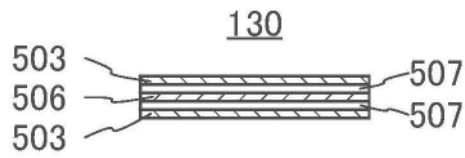


图24A

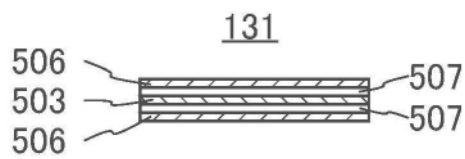


图24B

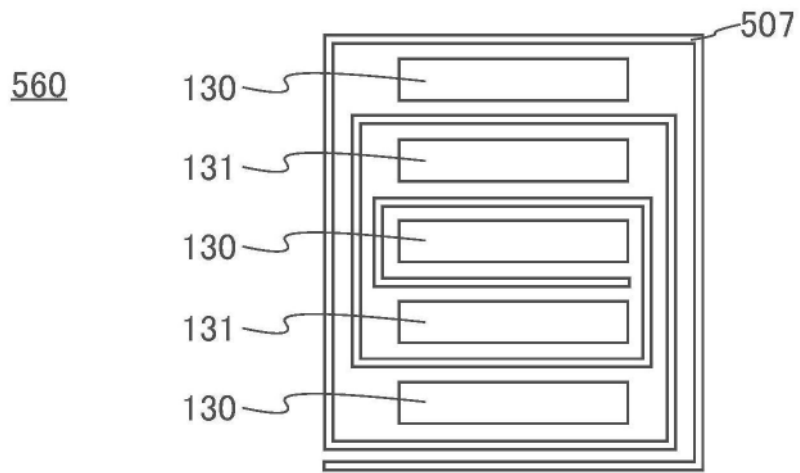


图24C

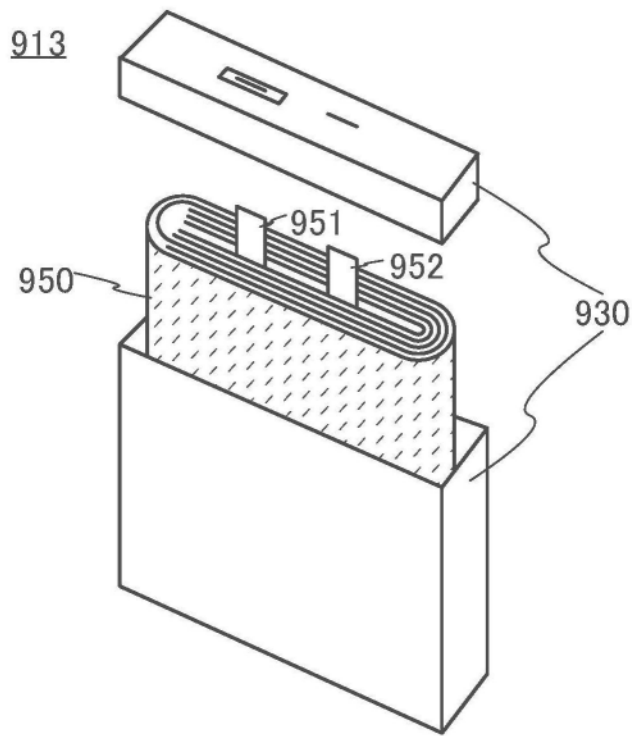


图25A

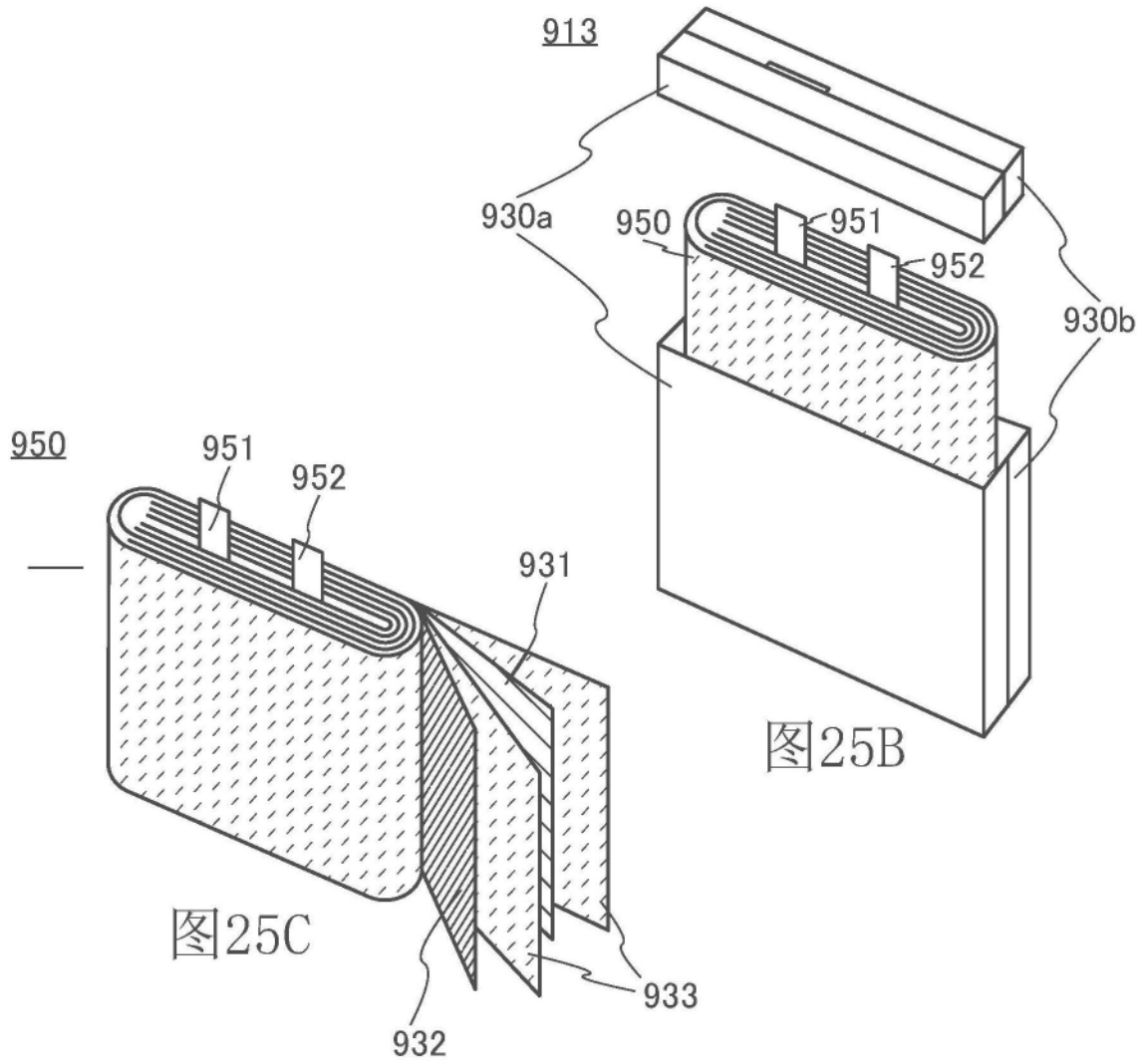


图25B

图25C

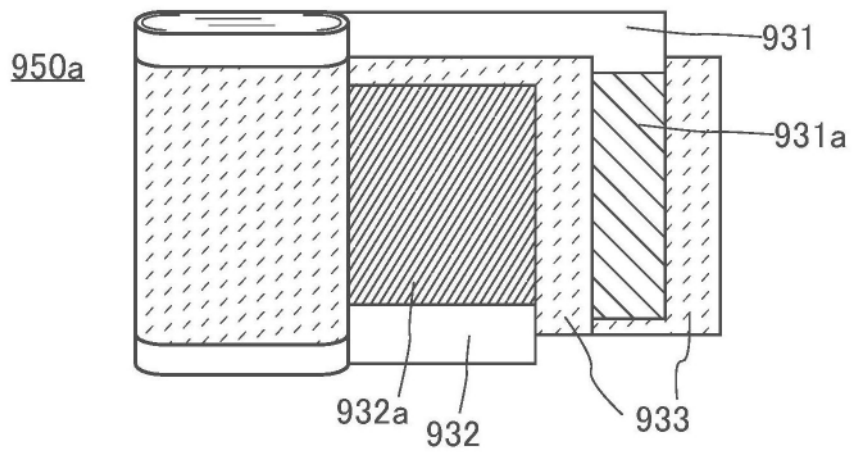


图26A

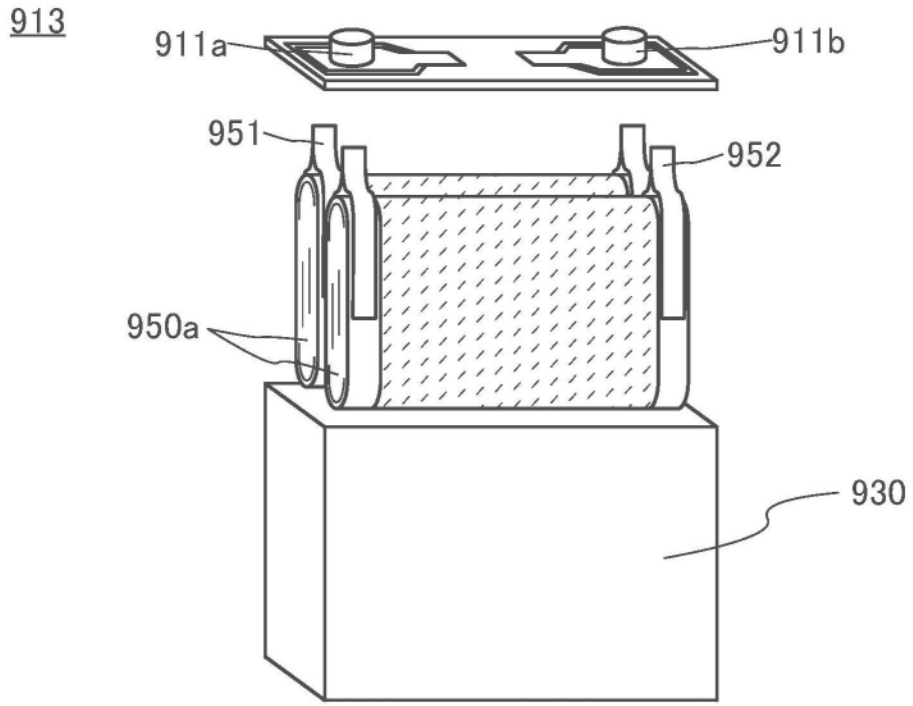


图26B

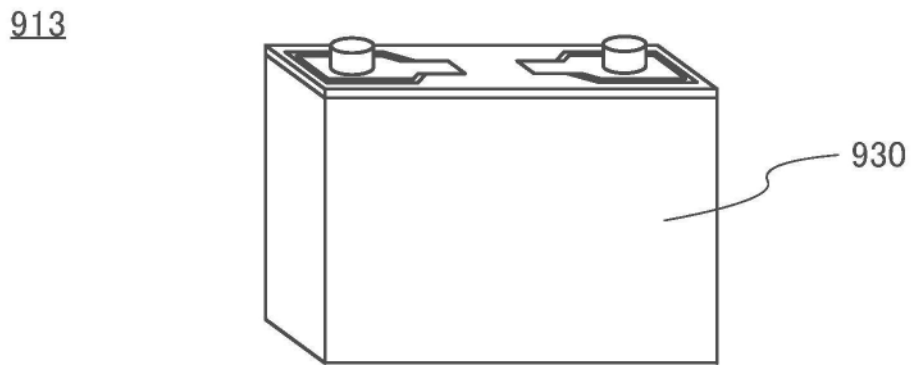


图26C

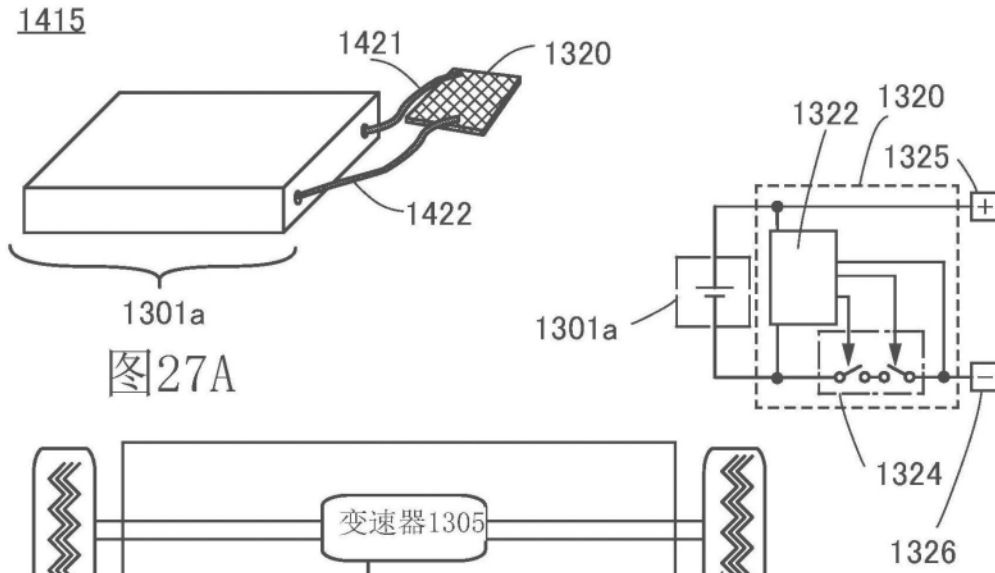


图27A

图27B

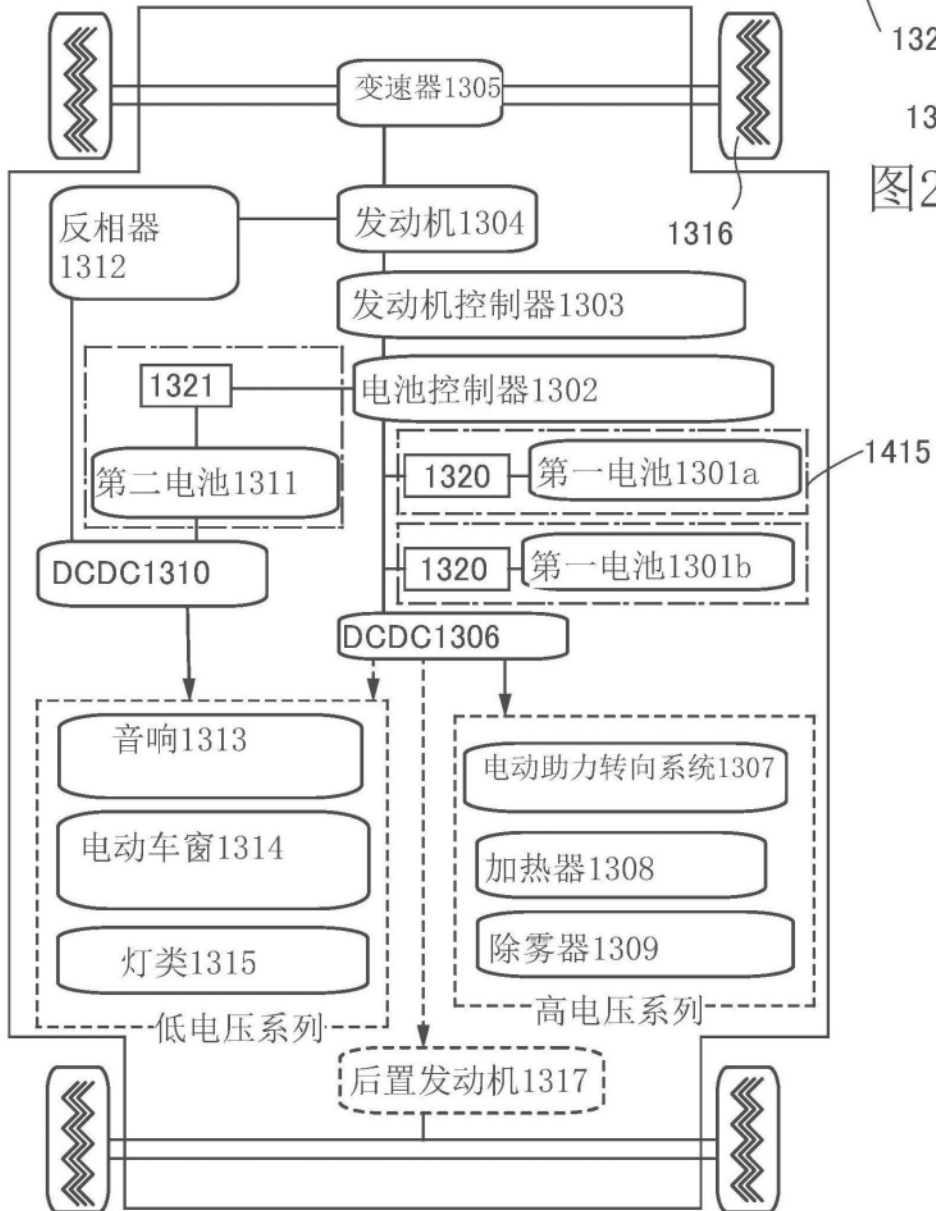


图27C

2001

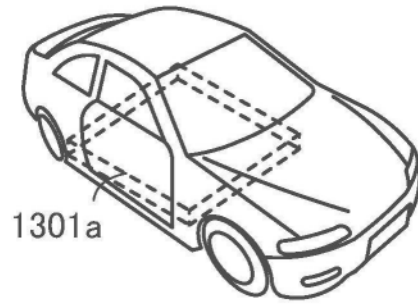


图28A

2002

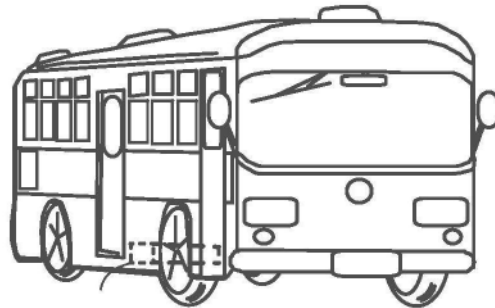


图28B

2003

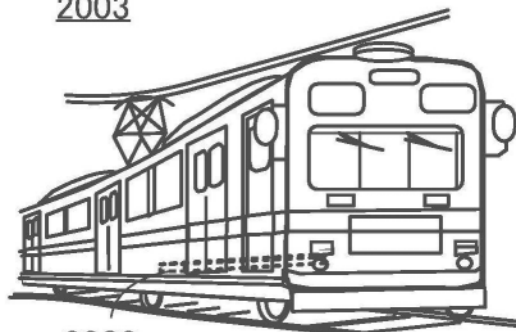


图28C

2004

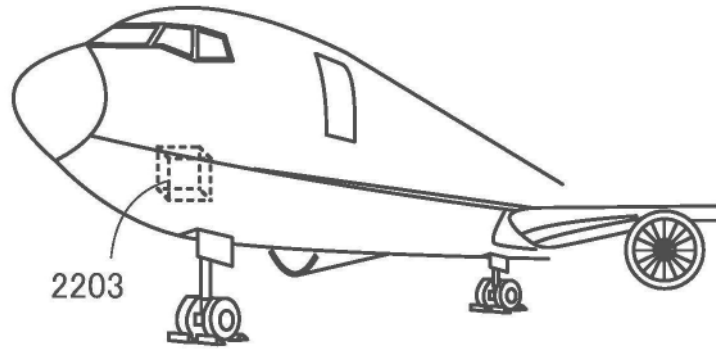


图28D

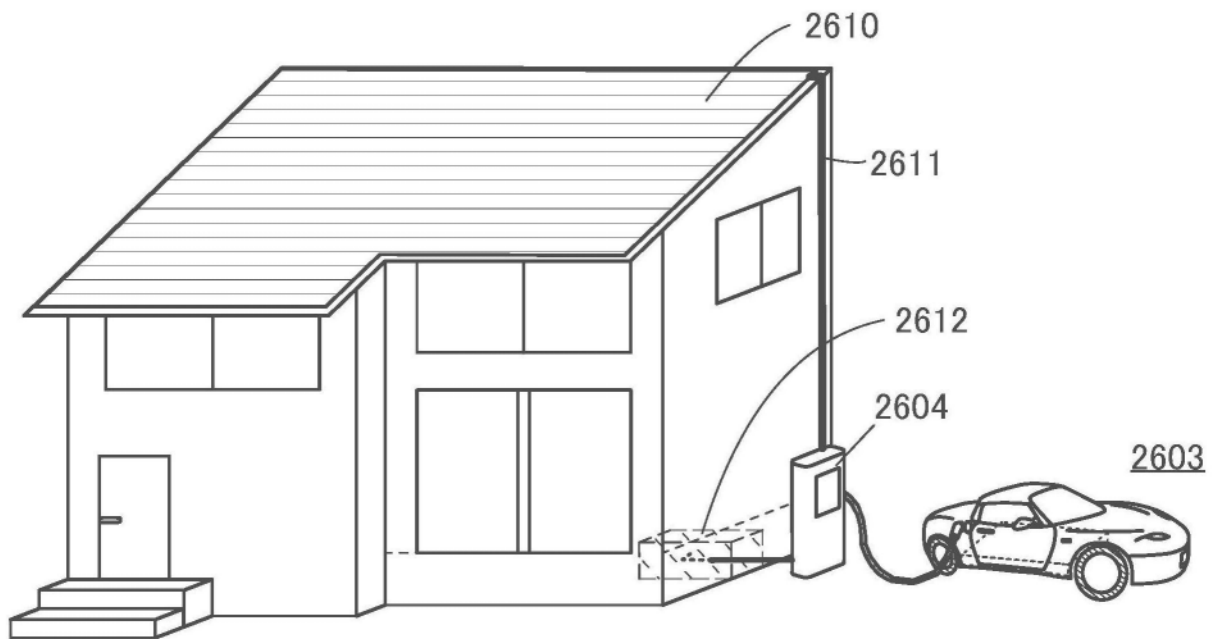


图29A

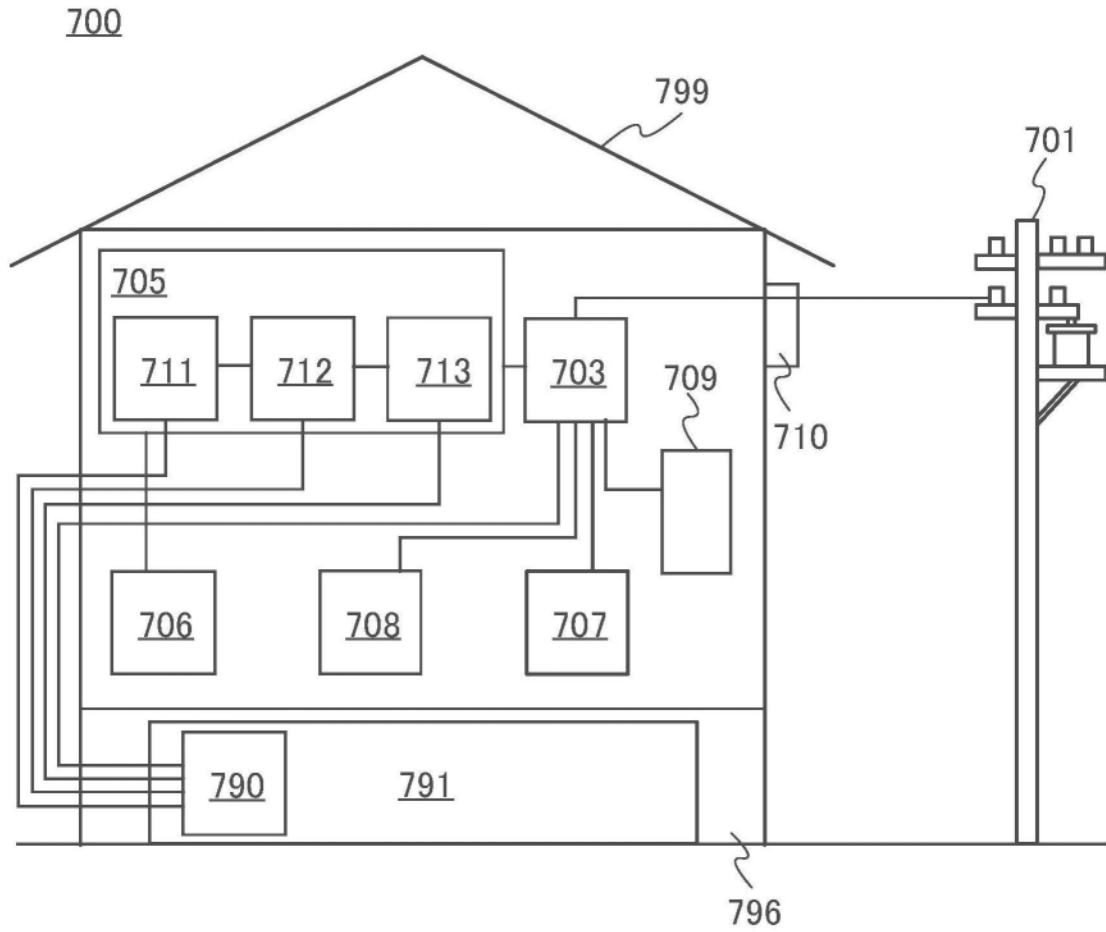


图29B

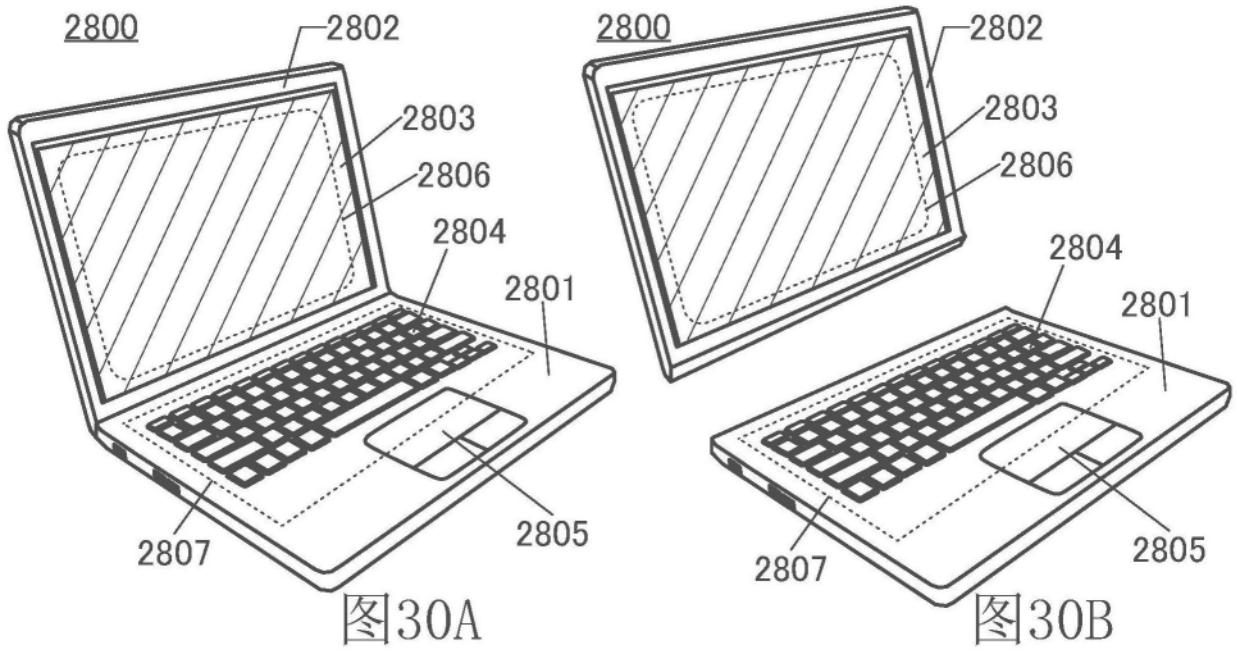


图30A

图30B

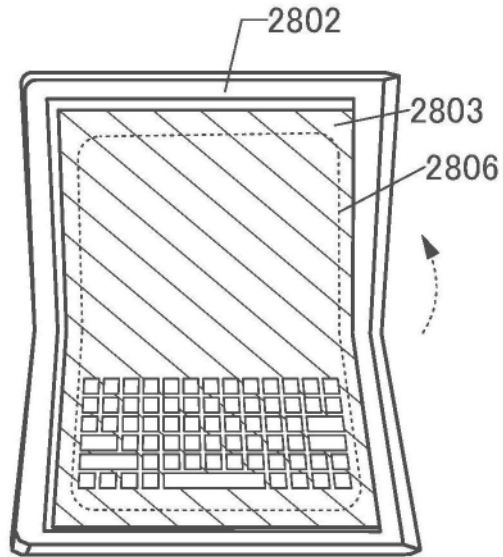


图30C

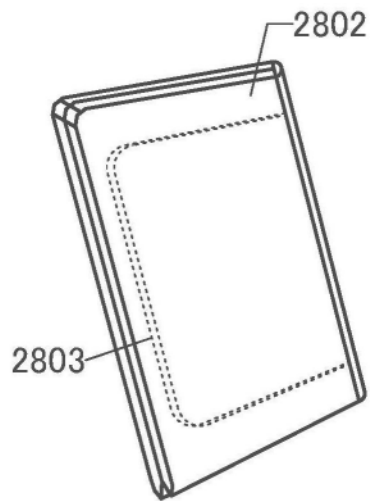


图30D

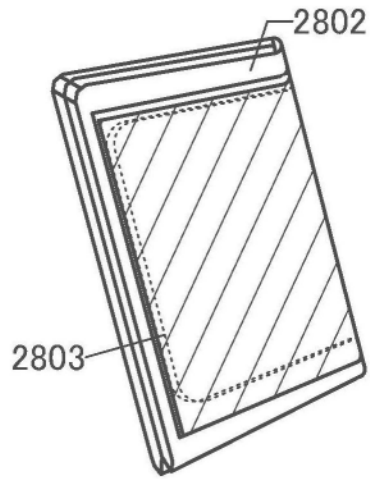


图30E

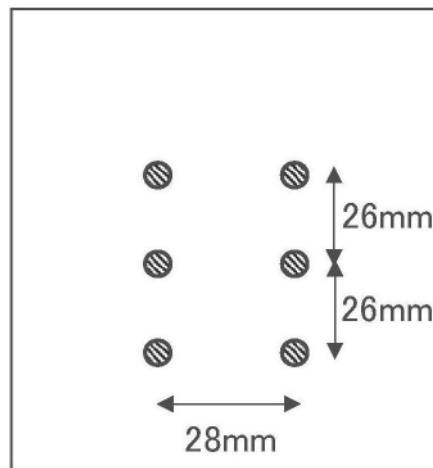


图31A

Sample A

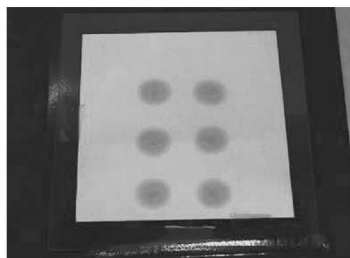


图31B

Sample B

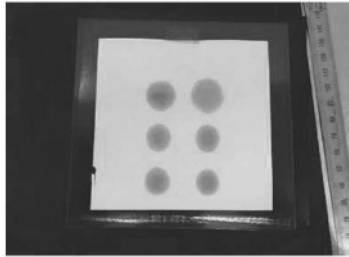


图31C

Sample A

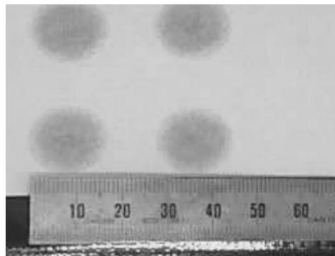


图31D

Sample B

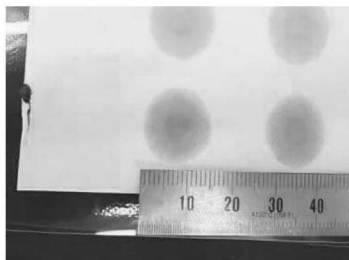


图31E