



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116457960 A

(43) 申请公布日 2023. 07. 18

(21) 申请号 202180072722.6

(22) 申请日 2021.10.13

(30) 优先权数据

2020-179133 2020.10.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.04.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2021/059381 2021.10.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/090843 JA 2022.05.05

(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 栗城和贵 米田祐美子 嵯峨诗织

浅田善治 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 梅黎

(51) Int.Cl.

H01M 4/525 (2006.01)

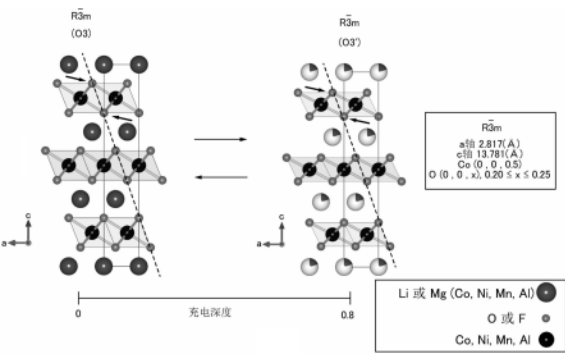
权利要求书2页 说明书73页 附图45页

(54) 发明名称

二次电池、电子设备及车辆

(57) 摘要

提供一种大容量且充放电循环特性良好的锂离子二次电池。提供一种大容量二次电池。提供一种充放电特性良好的二次电池。提供一种即使在长时间保持以高电压充电的状态时容量下降也得到抑制的二次电池。在上述二次电池中，在60℃的环境下达到4.5V的电压为止以电流值为0.5C进行恒定电流充电，然后反复交替进行150次以上的电流值达到0.2C为止进行恒压充电的充电过程以及达到3V的电压为止以电流值为0.5C进行恒流放电的放电过程，正极活性物质粒子的表层部为在放电后具有O3结构的钴酸锂，电解质包含咪唑鎓阳离子。



1. 一种包含正极活性物质粒子及电解质的二次电池，

其中，在60℃的环境下达到4.5V的电压为止以电流值为0.5C(注意，满足1C=210mA/g)进行恒流充电，然后反复交替进行150次以上的电流值达到0.2C为止进行恒压充电的充电过程以及达到3V的电压为止以电流值为0.5C进行恒流放电的放电过程，所述正极活性物质粒子的表层部为在放电后具有O3结构的钴酸锂，

并且，所述电解质包含咪唑鎓阳离子。

2. 根据权利要求1所述的二次电池，还包括负极，

其中所述负极包含石墨。

3. 根据权利要求2所述的二次电池，

其中所述负极包括集流体及所述集流体上的负极活性物质层，

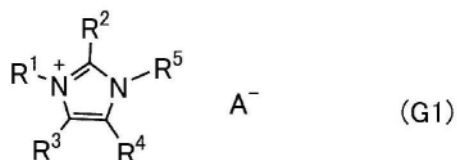
并且相对于所述负极活性物质层的总重量的所述石墨的比率为50wt%以上。

4. 一种包含正极活性物质及电解质的二次电池，

其中所述正极活性物质为在反复充放电后具有O3结构的钴酸锂，

并且所述电解质包含由通式(G1)表示的化合物。

[化学式1]



(在式中， R^1 表示碳原子数为1以上且4以下的烷基， R^2 、 R^3 及 R^4 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， R^5 表示烷基或由选自C、O、Si、N、S、P中的两个以上的原子构成的主链。另外， A^- 为由 $(C_nF_{2n+1}SO_2)_2N^-$ ($n=0$ 以上且3以下)表示的酰胺类阴离子。

5. 根据权利要求4所述的二次电池，

其中通式(G1)中的 R^1 是选自甲基、乙基及丙基中的一个，

R^2 、 R^3 及 R^4 中的一个为氢原子或甲基，其他两个为氢原子，

R^5 是烷基或由选自C、O、Si、N、S、P中的两个以上的原子构成的主链，

并且 A^- 是 $(FSO_2)_2N^-$ 和 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 中的任一个或两个的混合。

6. 根据权利要求4或5所述的二次电池，

其中通式(G1)中的 R^1 所具有的碳原子数、 R^5 所具有的碳原子数与 R^5 所具有的氧原子数之和为7以下。

7. 根据权利要求4或5所述的二次电池，

其中通式(G1)中的 R^1 是甲基， R^2 是氢原子， R^5 所具有的碳原子数与氧原子数之和为6以下。

8. 根据权利要求1至5中任一项所述的二次电池，

其中所述电解质包含选自1-丁基-3-丙基咪唑鎓阳离子、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-己基-3-甲基咪唑鎓阳离子和1-甲基-3-(2-丙氧基乙基)咪唑鎓阳离子中的一个以上。

9. 根据权利要求1至5中任一项所述的二次电池，

其中所述电解质包含1-乙基-3-甲基咪唑鎓阳离子。

10. 一种电子设备, 包括:

权利要求1至9中任一项所述的二次电池;

显示部; 以及

传感器。

11. 一种车辆, 包括:

权利要求1至9中任一项所述的二次电池;

电发动机; 以及

控制装置,

其中, 所述控制装置具有将来自所述二次电池的电力供应到所述电发动机的功能。

二次电池、电子设备及车辆

技术领域

[0001] 本发明的一个方式涉及一种物品、方法或者制造方法。另外，本发明的一个方式涉及一种工序(process)、机器(machine)、产品(manufacture)或者组合物(composition of matter)。本发明的一个方式涉及一种半导体装置、显示装置、发光装置、蓄电装置、照明装置或电子设备或者其制造方法。尤其是，本发明的一个方式涉及可用于二次电池的正极活性物质、二次电池、包括二次电池的电子设备及包括二次电池的车辆。

[0002] 另外，本发明的一个方式涉及一种包括二次电池及电池控制电路的蓄电系统。另外，本发明的一个方式涉及一种包括蓄电系统的电子设备及车辆。

[0003] 需要说明的是，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池(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。

[0004] 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。

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研究开发日益火热。尤其是，随着移动电话、智能手机、平板电脑或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、医疗设备、新一代清洁能源汽车(混合动力汽车(HV)、电动汽车(EV)或插电式混合动力汽车(PHV)等)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，成为现代信息化社会的必需品。

[0006] 作为目前锂离子二次电池被要求的特性，可以举出：更高能量密度化、循环特性的提高、各种工作环境下的安全性及长期可靠性的提高等。

[0007] 因此，检讨以锂离子二次电池的循环特性的提高及大容量化为目的的正极活性物质的改良(专利文献1及专利文献2)。另外，已经进行了有关正极活性物质的晶体结构的研究(非专利文献1至非专利文献3)。

[0008] 非专利文献4公开了金属氟化物的物性。

[0009] X射线衍射(XRD)是用于分析正极活性物质的晶体结构的方法之一。通过使用非专利文献5中介绍的ICSD(Inorganic Crystal Structure Database:无机晶体结构数据库)，可以分析XRD数据。

[先行技术文献]

[专利文献]

[0010] [专利文献1]日本专利申请公开第2002-216760号公报

[专利文献2]日本专利申请公开第2006-261132号公报

[非专利文献]

[0011] [非专利文献1]Toyoki Okumura et al, "Correlation of lithium ion

distribution and X-ray absorption near-edge structure in 03-and 02-lithiumcobalt oxides from first-principle calculation”, Journal of Materials Chemistry, 2012, 22, p.17340-17348

[非专利文献2] Motohashi, T. et al., “Electronic phase diagram of the layered cobalt oxide system Li_xCoO_2 ($0.0 \leq x \leq 1.0$)”, Physical Review B, 80 (16); 165114

[非专利文献3] Zhaohui Chen et al., “Staging Phase Transitions in Li_xCoO_2 ”, Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149 (12) A1604-A1609

[非专利文献4] W.E. Counts et al., “Fluoride Model Systems: II, The Binary Systems CaF_2 - BeF_2 , MgF_2 - BeF_2 , and LiF - MgF_2 ”, Journal of the American Ceramic Society, (1953) 36 [1] 12-17. Fig. 01471

[非专利文献5] Belsky, A. et al., “New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): accessibility in support of materials research and design”, Acta Cryst., (2002) B58 364-369

发明内容

发明所要解决的技术问题

[0012] 本发明的一个方式的目的之一是提供一种大容量且充放电循环特性良好的锂离子二次电池及其制造方法。另外, 本发明的一个方式的目的之一是提供一种能够进行高速充电的二次电池及其制造方法。另外, 本发明的一个方式的目的之一是提供一种大容量二次电池及其制造方法。另外, 本发明的一个方式的目的之一是提供一种充放电特性良好的二次电池及其制造方法。另外, 本发明的一个方式的目的之一是提供一种即使长时间保持高电压充电状态也抑制容量下降的二次电池及其制造方法。另外, 本发明的一个方式的目的之一是提供一种安全性或可靠性高的二次电池及其制造方法。另外, 本发明的一个方式的目的之一是提供一种在高温下也抑制容量下降的二次电池及其制造方法。另外, 本发明的一个方式的目的之一是提供一种寿命长的二次电池及其制造方法。

[0013] 本发明的一个方式的目的之一是提供一种非常良好的二次电池, 该二次电池能够进行高速充电, 可以在高温下使用, 可以提高充电电压而提高能量密度, 并且安全且寿命长。

[0014] 本发明的一个方式的目的之一是提供一种大容量且充放电循环特性良好的锂离子二次电池用正极活性物质及其制造方法。另外, 本发明的一个方式的目的之一是提供一种高生产率的正极活性物质的制造方法。另外, 本发明的一个方式的目的之一是提供一种正极活性物质, 该正极活性物质在被包含在锂离子二次电池中时抑制由充放电循环引起的容量下降。另外, 本发明的一个方式的目的之一是提供一种即使长时间保持高电压充电状态也可以抑制钴等过渡金属的溶出的正极活性物质。

[0015] 另外, 本发明的一个方式的目的之一是提供一种新颖的物质、活性物质粒子、蓄电装置或它们的制造方法。

[0016] 注意, 这些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需要实现所有上述目的。另外, 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。

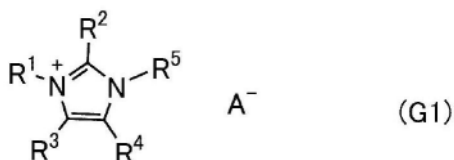
解决技术问题的手段

[0017] 本发明的一个方式是一种二次电池,该二次电池包含正极活性物质粒子及电解质,其中,在60℃的环境下达达到4.5V的电压为止以电流值为0.5C(注意,满足1C=210mA/g)进行恒流充电,然后反复交替进行150次以上的电流值达到0.2C为止进行恒压充电的充电过程以及达到3V的电压为止以电流值为0.5C进行恒流放电的放电过程,正极活性物质粒子的表层部为在放电后具有O3结构的钴酸锂,电解质包含咪唑鎓阳离子。此外,在上述结构中优选的是,包括负极且负极包含石墨。另外,在上述结构中优选的是,负极包括集流体及集流体上的负极活性物质层,相对于负极活性物质层的总重量的石墨的比率为50wt%以上、70wt%以上或80wt%以上。

[0018] 另外,本发明的一个方式是一种二次电池,该二次电池包含正极活性物质粒子及电解质,其中,在20℃以上且60℃以下,例如在25℃、45℃或60℃的环境下以锂金属为基准达到4.55V以上且4.7V以下的电压,例如达到4.6V的电压为止以电流值为0.5C(注意,满足1C=210mA/g)进行恒流充电,然后反复交替进行10次以上、优选为50次以上、更优选为100次以上的电流值达到0.2C为止进行恒压充电的充电过程以及以锂金属为基准达到2.5V以上且3.2V以下的电压,例如达到3V的电压为止以电流值为0.5C进行恒流放电的放电过程,正极活性物质粒子的表层部为在放电后具有O3结构的钴酸锂,电解质包含咪唑鎓阳离子。

[0019] 另外,本发明的一个方式是一种二次电池,该二次电池包含正极活性物质及电解质,其中,正极活性物质为在反复进行充放电后具有O3结构的钴酸锂,电解质包含由通式(G1)表示的化合物。在下述通式(G1)式中, R^1 表示碳原子数为1以上且4以下的烷基, R^2 、 R^3 及 R^4 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, R^5 表示烷基或由选自C、O、Si、N、S、P中的两个以上的原子构成的主链。另外, A^- 为由 $(C_nF_{2n+1}SO_2)_2N^-$ ($n=0$ 以上且3以下)表示的酰胺类阴离子。

[0020] [化学式1]



[0021] 另外,在上述结构中,通式(G1)中的 R^1 是选自甲基、乙基及丙基中的一个, R^2 、 R^3 及 R^4 中的一个为氢原子或甲基,其他两个为氢原子, R^5 是烷基或由选自C、O、Si、N、S、P中的两个以上的原子构成的主链, A^- 是 $(FSO_2)_2N^-$ 和 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 中的任一个或两个的混合。

[0022] 另外,在上述结构中优选的是,通式(G1)中的 R^1 所具有的碳原子数、 R^5 所具有的碳原子数与 R^5 所具有的氧原子数之和为7以下。

[0023] 另外,在上述结构中优选的是,通式(G1)中的 R^1 是甲基, R^2 是氢原子, R^5 所具有的碳原子数与氧原子数之和为6以下。

[0024] 另外,在上述结构中优选的是,电解质包含选自1-丁基-3-丙基咪唑鎓阳离子、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-己基-3-甲基咪唑鎓阳离子和1-甲基-3-(2-丙氧基乙基)咪唑鎓阳离子中的一个以上。

[0025] 另外,在上述结构中优选的是,电解质包含1-乙基-3-甲基咪唑鎓阳离子。

[0026] 另外,本发明的一个方式是一种电子设备,该电子设备包括上述任一个所述的二次电池、显示部及传感器。

[0027] 另外,本发明的一个方式是一种车辆,该车辆包括上述任一个所述的二次电池、电发动机及控制装置,控制装置具有将来自二次电池的电力供应到电发动机的功能。

发明效果

[0028] 通过本发明的一个方式,可以提供一种大容量且充放电循环特性良好的锂离子二次电池及其制造方法。另外,通过本发明的一个方式,可以提供一种能够进行高速充电的二次电池及其制造方法。另外,通过本发明的一个方式,可以提供一种大容量二次电池及其制造方法。另外,通过本发明的一个方式,可以提供一种充放电特性良好的二次电池及其制造方法。另外,通过本发明的一个方式,可以提供一种即使长时间保持高电压充电状态也抑制容量下降的二次电池及其制造方法。另外,通过本发明的一个方式,可以提供一种安全性或可靠性高的二次电池及其制造方法。另外,通过本发明的一个方式,可以提供一种在高温下也抑制容量下降的二次电池及其制造方法。另外,通过本发明的一个方式,可以提供一种寿命长的二次电池及其制造方法。

[0029] 通过本发明的一个方式,可以提供一种非常良好的二次电池,该二次电池能够进行高速充电,可以在高温下使用,可以提高充电电压而提高能量密度,并且安全且寿命长。

[0030] 通过本发明的一个方式,可以提供一种大容量且充放电循环特性良好的锂离子二次电池用正极活性物质及其制造方法。或者,通过本发明的一个方式,可以提供一种高生产率的正极活性物质的制造方法。或者,通过本发明的一个方式,可以提供一种正极活性物质,该正极活性物质在被包含在锂离子二次电池中时抑制由充放电循环引起的容量下降。或者,通过本发明的一个方式,可以提供一种即使长时间保持高电压充电状态也可以抑制钴等过渡金属的溶出的正极活性物质。

[0031] 本发明的一个方式可以提供一种新颖的物质、活性物质粒子、蓄电装置或它们的制造方法。

[0032] 注意,这些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需要具有所有上述效果。另外,说明书、附图以及权利要求书等的记载中显然存在上述效果以外的效果,可以从说明书、附图以及权利要求书等的记载中获得上述效果以外的效果。

附图简要说明

[0033] 图1是说明正极活性物质的晶体结构的图。

图2是说明正极活性物质的晶体结构的图。

图3是正极活性物质粒子的截面示意图。

图4A及图4B是说明本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法的一个例子的图。

图5A至图5C是说明本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法的一个例子的图。

图6是说明本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法的一个例子的图。

图7A至图7C是说明本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法的一个例子的图。

图8A、图8B、图8C及图8D是负极活性物质粒子的截面示意图。

图9A、图9B、图9C及图9D是二次电池的截面图的一个例子。

图10A及图10B是示出二次电池的外观的一个例子的图。

图11A及图11B是说明二次电池的制造方法的图。

图12A及图12B是说明二次电池的制造方法的图。

图13是示出二次电池的外观的一个例子的图。

图14是示出二次电池的制造装置的一个例子的俯视图。

图15是示出二次电池的制造方法的一个例子的截面图。

图16A至图16C是示出二次电池的制造方法的一个例子的立体图。图16D是对应于图16C的截面图。

图17A至图17F是示出二次电池的制造方法的一个例子的立体图。

图18是示出二次电池的一个例子的截面图。

图19A是示出二次电池的一个例子的图。图19B及图19C是示出叠层体的制造方法的一个例子的图。

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21A及图21B是示出叠层体的一个例子的截面图。图21C是示出二次电池的一个例子的截面图。

图22A及图22B是示出二次电池的一个例子的图。图22C是示出二次电池的内部的样子的图。

图23A至图23C是示出二次电池的一个例子的图。

图24A是示出电池组的一个例子的立体图。图24B是示出电池组的一个例子的方框图。图24C是示出包括发动机的车辆的一个例子的方框图。

图25A至图25E是示出运输车辆的一个例子的图。

图26A是示出电动自行车的图，图26B是示出电动自行车的二次电池的图，图26C是说明电动摩托车的图。

图27A及图27B是示出蓄电装置的一个例子的图。

图28A至图28E是示出电子设备的一个例子的图。

图29A至图29H是说明电子设备的一个例子的图。

图30A至图30C是说明电子设备的一个例子的图。

图31是说明电子设备的一个例子的图。

图32A至图32C是说明电子设备的一个例子的图。

图33A至图33C是示出电子设备的一个例子的图。

图34A及图34B是示出二次电池的循环特性的图。

图35A及图35B是示出二次电池的循环特性的图。

图36是示出二次电池的循环特性的图。

图37A至图37E示出负极的截面SEM图像。

图38A至图38E示出负极的截面SEM图像。

图39示出根据EDX分析的钴浓度的测量结果及负极覆膜的膜厚度。

图40A至图40D示出正极的SEM图像。

实施发明的方式

[0034] 下面,参照附图对本发明的实施方式进行详细说明。注意,本发明不局限于以下说明,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和详细内容可以被变换为各种形式。此外,本发明不应该被解释为仅限定在下面的实施方式所记载的内容中。

[0035] 在本说明书等中,以密勒指数表示结晶面和取向。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。

[0036] 在本说明书等中,偏析是指在包含多个元素(例如A、B、C)的固体中某个元素(例如B)在空间上不均匀地分布的现象。

[0037] 在本说明书等中,活性物质等的粒子的表层部是指从表面至10nm左右的区域。另外,因裂口或裂缝形成的面也可以称为表面。将比表层部更深的区域称为内部。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 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03'型晶体结构(也称为拟尖晶石型晶体结构)是指空间群 $R-3m$,即:虽然不是尖晶石型晶体结构,但是钴、镁等的离子占氧6配位位置,阳离子的配列与尖晶石型具有相似的对称性的晶体结构。另外,有时03'型晶体结构存在锂等的轻元素占氧4配位位置的情况,在该情况下离子的配列也具有与尖晶石型相似的对称性。

[0041] 另外,虽然03'型晶体结构在层间无规律地含有Li,但是也可以具有与 $CdCl_2$ 型晶体结构类似的晶体结构。该与 $CdCl_2$ 型类似的晶体结构近似于使镍酸锂充电至充电深度0.94($Li_{0.06}NiO_2$)的晶体结构,但是纯钴酸锂或含有大量钴的层状岩盐型的正极活性物质通常不具有这样的晶体结构。

[0042] 层状岩盐型结晶及岩盐型结晶的阴离子具有立方最紧密堆积结构(面心立方格子结构)。可以推测03'型结晶中的阴离子也具有立方最紧密堆积结构。当这些结晶接触时,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。层状岩盐型结晶及03'型结晶的空间群为 $R-3m$,即与岩盐型结晶的空间群 $Fm-3m$ (一般的岩盐型结晶的空间群)及 $Fd-3m$ (具有最简单的对称性的岩盐型结晶的空间群)不同,因此层状岩盐型结晶及03'型结晶与岩盐型结晶的满足上述条件的结晶面的密勒指数不同。在本说明书中,有时在层状岩盐型结晶、03'型结晶及岩盐型结晶中,阴离子所构成的立方最紧密堆积结构的取向一致是指结晶取向大致一致。

[0043] 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。

[0044] 在本说明书等中,本发明的一个方式的正极活性物质有时记为正极材料或用于二

次电池的正极材料等。另外,在本说明书等中,本发明的一个方式的正极活性物质优选包含化合物。另外,在本说明书等中,本发明的一个方式的正极活性物质优选包括组成物。另外,在本说明书等中,本发明的一个方式的正极活性物质优选包括复合体。

[0045] (实施方式1)

本实施方式说明本发明的一个方式的二次电池的一个例子。

[0046] 如后述的实施例所示,发现本发明的一个方式的二次电池即使在高电压下进行充电其特性也极其稳定。再者,本发明的一个方式的二次电池可以在较宽温度范围内稳定地工作。根据本发明的一个方式,可以实现一种具有非常良好的特性的二次电池。

[0047] 本发明的一个方式的正极活性物质是氧化物,包含成为载流子离子的金属(以后记作元素A)及因二次电池的充电及放电化合价发生变化的金属(以后记作金属M)。

[0048] 作为元素A,例如可以使用选自锂、钠及钾等碱金属以及钙、铍及镁等第2族元素中的一个以上。元素A优选为被用作成为载流子离子的金属的元素。

[0049] 金属M例如可以使用过渡金属。本发明的一个方式的正极活性物质例如作为金属M包含钴、镍和锰中的一个以上,尤其包含钴。另外,作为金属M也可以包含铝等化合价没有变化且其化合价可以与金属M相同的元素,更具体而言例如可以包含三价的主族元素。

[0050] 本发明的一个方式的正极活性物质有时以化学式 AM_yO_z ($y>0, z>0$) 表示。钴酸锂有时以 $LiCoO_2$ 表示。另外,镍酸锂有时以 $LiNiO_2$ 表示。

[0051] 另外,本发明的一个方式的正极活性物质优选包含元素X。作为元素X可以使用镁、钙、锆、镧、钡、钛、钇等元素。作为元素X可以使用镍、铝、钴、锰、钒、铁、铬、铌等元素。作为元素X例如可以使用铜、钾、钠、锌、氯、氟、铅、硅、硫、磷、硼、砷等元素。此外,作为元素X也可以组合使用上述元素中的两个以上。

[0052] 例如,有时元素X的一部分取代元素A的位置。或者,有时例如元素X的一部分取代金属M的位置。

[0053] 本发明的一个方式的正极活性物质有时以化学式 $A_{1-w}X_wM_yO_z$ ($y>0, z>0, 0<w<1$) 表示。另外,本发明的一个方式的正极活性物质有时以化学式 $AM_{y-j}X_jO_z$ ($y>0, z>0, 0<j<y$) 表示。本发明的一个方式的正极活性物质有时以化学式 $A_{1-w}X_wM_{y-j}X_jO_z$ ($y>0, z>0, 0<w<1, 0<j<y$) 表示。

[0054] 另外,优选的是,本发明的一个方式的正极活性物质除了元素X以外,还包含卤素。优选包含氟、氯等卤素。在本发明的一个方式的正极活性物质包含该卤素时,有时元素X的元素A的位置上的取代被促进。

[0055] 随着二次电池的充电电压变高,有时正极活性物质的晶体结构变得不稳定而二次电池的特性下降。例如,说明作为正极活性物质使用具有层状的晶体结构且伴随充电反应金属A从层间脱离的材料的情况。在使用这样的正极活性物质时,通过提高充电电压,可以提高充电容量及放电容量。另一方面,随着充电电压变高,大量的金属A从正极活性物质脱离,有时晶体结构发生显著的变化,诸如层间距离改变、发生层偏离等。在伴随金属A的嵌入和脱离的晶体结构的变化不可逆的情况下,伴随充放电的反复晶体结构逐渐地崩塌而有时显著地发生伴随充放电循环的容量下降。

[0056] 另外,通过提高充电电压,有时正极活性物质所包含的金属M容易溶出于电解质。在金属M从正极活性物质溶出于电解质时,有时正极活性物质中的金属M的量减少并导致正

极的容量减少。

[0057] 在本发明的一个方式的正极活性物质中,金属M主要键合于氧。在氧从正极活性物质脱离时,有时显著地引起金属M的溶出。

[0058] 作为电解质,使用成为载流子离子的金属的盐以及碳酸酯等以下溶剂。例如,使用碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯、碳酸氯乙烯酯、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、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、乙二醇二甲醚(DME)、二甲亚砜、二乙醚、甲基二甘醇二甲醚(methyl diglyme)、乙腈、苯甲腈、四氢呋喃、环丁砜、磺内酯等非质子极性溶剂。

[0059] 在充电时,在正极活性物质所包含的金属M的氧化数变多时正极活性物质的反应性增高,成为容易与有机溶剂起反应的状态,更具体而言,成为容易与具有高极性的碳酸酯等起反应的状态。例如,正极活性物质的氧脱离而有机溶剂氧化。在发生氧脱离时,容易产生金属M的溶出。

[0060] 在以4.5V以上的高电压条件或高温(45℃以上)进行充放电时,有时在正极活性物质粒子中产生渐进性缺陷(也称为凹坑)。另外,有时还由于充放电所引起的正极活性物质粒子的膨胀及收缩而产生裂口(也称为裂缝)等缺陷。图3示出正极活性物质粒子51的截面示意图。在正极活性物质粒子51中,凹坑作为孔被示作图3中的凹坑54、凹坑58,但开口形状不是圆而具有深度,裂缝被示作图3中的裂缝57。在图3中,结晶面为结晶面55,凹部为凹部52,阻挡膜为阻挡膜53、阻挡膜56。

[0061] 正极活性物质粒子包括缺陷,有时该缺陷在充放电前后发生变化。在正极活性物质粒子被用于二次电池时,有时发生正极活性物质粒子由于围绕该正极活性物质粒子的环境物质(电解液等)在化学上或电化学上被侵蚀或材质劣化的现象。该劣化不是在粒子表面上均匀发生,而是在局部集中发生,由于反复进行二次电池的充放电例如从表面向内部深处发生缺陷。

[0062] 在正极活性物质粒子中缺陷发展而形成孔的现象也可以被称为点蚀(Pitting Corrosion),在本说明书中,在该现象中产生的孔也被称为凹坑。

[0063] 在本说明书中,裂缝与凹坑不同。在刚完成制造正极活性物质粒子后即使存在裂缝也不存在凹坑。例如,钴酸锂中的凹坑可以说是:通过以4.5V以上的高电压条件或高温(45℃以上)进行充放电而几个层中的钴及氧被去除,由此形成的孔,也可以说是钴被溶出的部分。裂缝是指被施加物理上的压力而产生的新的面或起因于结晶晶界的裂口。有时还由于充放电所引起的粒子的膨胀及收缩而产生裂缝。此外,有时还从裂缝或粒子内的空洞产生凹坑。

[0064] 在以高电压或高温进行充放电时,钴酸锂中的钴被溶出,由此有时在表层部形成与钴酸锂不同的结晶相。例如,有时形成尖晶石结构的 Co_3O_4 、尖晶石结构的 LiCo_2O_4 和岩盐型结构的 CoO 中的一个以上。例如与钴酸锂相比,这些材料是放电容量较小或无助于充放电的材料。因此,当在表层部形成这些材料时,有时导致二次电池的放电容量下降。有时导致二次电池的输出特性的下降及低温特性的下降。此外,这些材料有时还形成在凹坑的附近。

[0065] 另外,金属M从正极活性物质溶出,电解质传输金属M的离子,有时在负极表面析出金属M。另外,有时在负极表面由金属M与电解质的分解物形成覆膜。在形成覆膜时,载流子

离子不容易向负极活性物质嵌入及从负极活性物质脱离,有时导致二次电池的倍率特性、低温特性等下降。

[0066] 本发明的一个方式的正极活性物质在充电时可以具有后述的03'结构,因此可以充电到较深的充电深度。通过加深充电深度可以提高正极的容量,因此可以提高二次电池的能量密度。另外,即使使用极高的充电电压时也可以反复进行充放电。

[0067] 注意,在以更高的充电电压进行充电时,成为金属M的氧化数更高的状态。如上所述,在上述状态下容易产生金属M的溶出。

[0068] 在本发明的一个方式的二次电池中,虽然因充电电压极高所以容易产生金属M的溶出,但是电解质包含所希望的离子液体,因此可以抑制金属M溶出。由此,可以同时实现高充电电压及对金属M溶出的抑制。此外,可以实现高倍率下的充放电。可以实现低温下良好的充放电特性。

[0069] 当在集流体上形成正极活性物质层后进行挤压时,有时在相对于在截面STEM照片等中观察到的晶格条纹的垂直方向(c轴方向)的粒子表面上观察到台阶。有时观察到沿着晶格条纹方向(ab面方向)变形的痕迹。将在这样因挤压而产生偏离的粒子表面的台阶观察到的粒子表面的条纹图案称为滑动。在这样的粒子的滑动中晶体结构不稳定,有可能导致二次电池的特性下降。因此,优选的是,粒子的滑动少或不产生滑动。

[0070] 本发明人等发现:通过使用本发明的一个方式的正极活性物质及具有适合本发明的一个方式的二次电池的特性的所希望的离子液体,可以实现具有非常良好的特性的二次电池。

[0071] 此外,本发明人等发现:在本发明的一个方式的二次电池中,在反复充放电后,正极活性物质的凹坑的产生得到抑制。本发明人等还发现:在本发明的一个方式的二次电池中,在反复充放电后,正极活性物质的表层部不具有或实质不具有非均相。更具体而言,例如,本发明人等发现:在正极活性物质为钴酸锂的情况下,正极活性物质的表层部不具有或实质不具有尖晶石结构的 Co_3O_4 、尖晶石结构的 LiCo_2O_4 及岩盐型结构的 CoO 。本发明人等发现:在本发明的一个方式的二次电池中,在反复充放电后,在正极活性物质的凹坑附近不具有或实质不具有非均相。更具体而言,例如,本发明人等发现:在正极活性物质为钴酸锂的情况下,在正极活性物质的凹坑附近不具有或实质不具有尖晶石结构的 Co_3O_4 、尖晶石结构的 LiCo_2O_4 及岩盐型结构的 CoO 。实质不具有是指不考虑例如附着于表面的粉尘等。

[0072] 另外,本发明人等发现:在本发明的一个方式的二次电池中,在反复充放电后,负极活性物质的表面的覆膜较薄,负极活性物质表面或形成在负极活性物质表面上的覆膜中的金属M的检测量极少。

[0073] 根据本发明的一个方式的二次电池,推测为:负极活性物质表面或形成在负极活性物质表面上的覆膜中的金属M的检测量极少且覆膜较薄。因此,例如在负极活性物质中载流子离子容易嵌入和脱离,可以实现具有高输出特性且在低温下也容易充放电的二次电池。

[0074] 另外,在本发明的一个方式的二次电池中,由于可以抑制金属M溶出,所以还可以抑制容量的下降以及晶体结构的崩塌。因此,可以实现在反复进行充放电、充电状态保持及高温保持下容量下降也得到抑制的良好的二次电池。

[0075] 在本发明的一个方式的二次电池中,在正极表面上实质没有形成非均相,容量下

降得到抑制,因此正极活性物质中的载流子离子容易嵌入和脱离。由此,可以实现容量下降得到抑制的二次电池。另外,可以实现具有高输出特性且在低温下也容易充放电的二次电池。

[0076] 离子液体的挥发性和燃烧性都低且在较宽温度范围内稳定。由于在高温下也不容易挥发,所以可以抑制由于从电解液发生气体而二次电池膨胀。因此,在高温下二次电池的工作也很稳定。另外,燃烧性低且具有阻燃性。

[0077] 例如,上述有机溶剂的沸点低于150℃且挥发性高,因此在高温下使用有时会导致产生气体而二次电池的外包装体膨胀。另外,有时有机溶剂具有50℃以下的燃烧点。另一方面,离子液体的挥发性低,到低于发生分解等反应的温度的温度,例如到300℃左右非常稳定。

[0078] 因此,通过使用离子液体,可以实现能够在高温下使用且安全性高的二次电池。例如,通过使用离子液体,可以实现在50℃以上、60℃以上或80℃以上也具有稳定特性的二次电池。

[0079] 也就是说,本发明的一个方式的二次电池可以在低温至高温的较宽温度范围内实现良好的工作。

[0080] 在本发明的一个方式的二次电池中,使用在高充电电压下晶体结构的不可逆变化得到抑制的正极活性物质,所以可以提高充电电压,因此可以实现能量密度高的二次电池。并且,本发明的一个方式的二次电池通过在电解质中使用离子液体可以抑制金属M从正极活性物质溶出,因此即使以高充电电压反复进行充电,也可以抑制伴随充放电循环的容量下降。

[0081] 在此,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。将比表层部更深的区域称为内部。

[0082] 离子液体是由阳离子及阴离子的组合而成的盐。离子液体有时被称为常温融化盐。

[0083] 通过将本发明的一个方式的正极活性物质与离子液体组合使用,可以在充电深度深的状态下抑制金属M从正极活性物质溶出。本发明的一个方式的正极活性物质包含元素X。在本发明的一个方式的正极活性物质中,元素X优选具有浓度梯度。元素X优选具有从内部向表面逐渐变高的浓度梯度。例如,元素X的浓度梯度可以利用能量分散型X射线分析法(EDX:Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)进行评价。

[0084] 如上所述,离子液体在高温下也稳定。另一方面,在构成二次电池的其他构成要素,例如正极活性物质、负极活性物质、外包装体等在高温下变化的情况,尤其是发生不可逆变化的情况下,有时导致二次电池的容量显著地下降。

[0085] 例如,在通过高温下进行充电而构成正极活性物质的材料的晶体结构发生不可逆变化的情况下,在二次电池中显著地发生劣化。例如,有时显著地发生伴随充放电循环的容量下降。在温度高且充电电压高的情况下,正极的晶体结构有时更不稳定。

[0086] 在本发明的一个方式的二次电池中,通过使用在高充电电压及高温下晶体结构非常稳定的正极活性物质,即使在温度高且充电电压高的情况下也可以实现良好的特性,由此充分地发挥离子液体的效果。就是说,通过使用本发明的一个方式的二次电池的结构而可得到的显著的特性的提高是通过与本发明的一个方式的正极活性物质组合而实

现的。

[0087] 另外,如后面所述,本发明的一个方式的正极活性物质优选包含元素X,优选除了元素X以外还包含卤素。在本发明的一个方式的正极活性物质包含元素X或者元素X和卤素时,正极活性物质表面上的与离子液体的反应被抑制。如上所述,离子液体在高温下也非常稳定。另一方面,在本发明的一个方式的二次电池中,反应电位的宽度非常宽。在使用上述较宽反应电位时,有在活性物质表面上与离子液体起反应的担忧,通过使用本发明的一个方式的正极活性物质可以抑制与离子液体的反应,并且可以实现更稳定的二次电池。

[0088] 通过使用本发明的一个方式的二次电池的结构,例如可以实现在42℃以上的高温下也可以以高充电电压反复进行充电的二次电池。例如,可以实现如下二次电池:环境温度设定为42℃以上;在将石墨用于负极时作为充电的上限电压优选设定为4.37以上,更优选设定为4.40V以上,进一步优选设定为4.42以上,更进一步优选设定为4.44V以上,例如设定为4.45V左右而可以反复进行充电。

[0089] 另外,在更高温下也可以实现良好二次电池。例如,有时可以实现在42℃以上且200℃以下、42℃以上且180℃以下、42℃以上且150℃以下、42℃以上且120℃以下、42℃以上且100℃以下或者42℃以上且90℃以下稳定地工作的二次电池。

[0090] 例如,本发明的一个方式的二次电池的以累积57000mAh/g的电荷量的放电后的放电容量为160mAh/g以上。在此,例如优选以0.2C测量放电容量。另外,累积的电荷量及放电容量优选按每正极活性物质重量算出。

[0091] 另外,例如本发明的一个方式的二次电池在25℃下在将石墨用于负极时以充电电压4.5V进行充电300次后的放电容量为160mAh/g以上。在此,例如优选以0.2C测量放电容量。另外,累积的电荷量及放电容量优选按每正极活性物质重量算出。

[0092] 另外,本发明的一个方式的二次电池优选与电池控制电路组合而使用。该电池控制电路例如优选具有进行充电的控制的功能。充电的控制例如意味着监视二次电池的参数且根据状态改变充电条件。作为监视对象的二次电池的参数,例如可以举出二次电池的电压、电流、温度、电荷量、阻抗等。

[0093] 另外,本发明的一个方式的二次电池优选与传感器组合而使用。该传感器例如优选具有测量如下因素的功能: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、气味和红外线中的一个以上。

[0094] 另外,本发明的一个方式的二次电池优选根据传感器所测量的值进行充电的控制。将在后面说明使用温度传感器的二次电池的控制的一个例子。

[0095] [正极活性物质]

以下,说明优选被用于本发明的一个方式的二次电池的正极活性物质。

[0096] <正极活性物质的结构>

正极活性物质优选包含元素A。作为元素A,例如可以使用选自锂、钠、钾等的碱金属以及钙、铍、镁等第2族元素中的一个以上。

[0097] 在正极活性物质中,随着充电而载体离子从正极活性物质脱离。元素A的脱离量越多,贡献于二次电池的容量的离子越多,而容量越大。另一方面,元素A的脱离量越多,正极活性物质所包含的化合物的晶体结构越容易崩塌。正极活性物质的晶体结构的崩塌有时导

致伴随充放电循环的放电容量下降。在根据本发明的一个方式的正极活性物质包含元素X时,有时二次电池的充电中载体离子脱离时的晶体结构的崩塌被抑制。例如,元素X的一部分向元素A的位置取代。作为元素X可以使用镁、钙、锆、镧、钡等元素。另外,例如作为元素X可以使用铜、钾、钠、锌等元素。另外,作为元素X也可以组合上述元素中的两个以上来使用。

[0098] 另外,优选的是,本发明的一个方式的正极活性物质除了元素X以外,还包含卤素。此外,优选包含氟、氯等卤素。在本发明的一个方式的正极活性物质包含该卤素时,有时元素X向元素A的位置的取代被促进。

[0099] 在本发明的一个方式的正极活性物质包含元素X或者除了元素X以外还包含卤素的情况下,有时正极活性物质表面上导电率被抑制。

[0100] 另外,本发明的一个方式的正极活性物质包含金属M。例如,金属M为过渡金属。本发明的一个方式的正极活性物质例如作为金属M含有钴、镍、锰中的一个以上,尤其优选含有钴。另外,也可以在金属M的位置包含铝等没有化合价的变化且其化合价可以与金属M相同的元素,更具体而言例如可以包含三价的主族元素。上述元素X例如也可以向金属M的位置取代。另外,在本发明的一个方式的正极活性物质为氧化物时,元素X也可以向氧的位置取代。

[0101] 作为本发明的一个方式的正极活性物质,例如优选使用具有层状岩盐型晶体结构的锂复合氧化物。更具体而言,例如作为具有层状岩盐型晶体结构的锂复合氧化物,可以使用钴酸锂、镍酸锂、包含镍、锰及钴的锂复合氧化物、包含镍、钴及铝的锂复合氧化物等。另外,这些正极活性物质优选以空间群R-3m表示。

[0102] 在具有层状岩盐型晶体结构的正极活性物质中,有时在提高充电深度时发生晶体结构的崩塌。在此,晶体结构的崩塌例如是指层的偏离。在晶体结构的崩塌不可逆的情况下,随着反复进行充电和放电有时二次电池的容量降低。

[0103] 在根据本发明的一个方式的正极活性物质包含元素X时,例如即使充电深度更深也抑制上述层的偏离。通过抑制偏离,可以减少充放电时的体积的变化。因此,本发明的一个方式的正极活性物质可以实现良好的循环特性。此外,本发明的一个方式的正极活性物质在高电压的充电状态下也可以具有稳定的晶体结构。由此,有时本发明的一个方式的正极活性物质在保持高电压的充电状态时也不容易发生短路。在此情况下,稳定性进一步得到提高,所以是优选的。

[0104] 本发明的一个方式的正极活性物质在充分放电的状态和以高电压充电的状态下的晶体结构的变化及按每相同数量的过渡金属原子进行比较时的体积差小。

[0105] 本发明的一个方式的正极活性物质有时以化学式 AM_yO_z ($y>0, z>0$) 表示。例如,钴酸锂有时以 $LiCoO_2$ 表示。另外,例如镍酸锂有时以 $LiNiO_2$ 表示。

[0106] 在充电深度为0.8以上的情况下,包含元素X的本发明的一个方式的正极活性物质以空间群R-3m表示,不具有尖晶石型晶体结构,但是有时具有金属M(例如钴)、元素X(例如镁)等的离子占氧6配位位置且阳离子的排列具有与尖晶石型类似的对称性。因此,在本说明书中将上述晶体结构称为03'型晶体结构。另外,有时03'型晶体结构存在锂等的轻元素占氧4配位位置的情况,在该情况下离子的配列也具有与尖晶石型相似的对称性。

[0107] 由于随着充电而载体离子脱离,所以正极活性物质的结构不稳定。03'型晶体结构可以说是即使载体离子脱离也可以保持很高稳定性的结构。

[0108] 另外,虽然03'型晶体结构在层间无规律地含有Li,但是也可以具有与 CdCl_2 型晶体结构类似的晶体结构。该与 CdCl_2 型类似的晶体结构近似于使镍酸锂充电至充电深度0.94($\text{Li}_{0.06}\text{NiO}_2$)的晶体结构,但是纯钴酸锂或含有大量钴的层状岩盐型的正极活性物质通常不具有这样的晶体结构。

[0109] 层状岩盐型结晶及岩盐型结晶的阴离子具有立方最紧密堆积结构(面心立方格子结构)。可以推测03'型结晶中的阴离子也具有立方最紧密堆积结构。当这些结晶接触时,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。层状岩盐型结晶及03'型结晶的空间群为R-3m,即与岩盐型结晶的空间群Fm-3m(一般的岩盐型结晶的空间群)及Fd-3m(具有最简单的对称性的岩盐型结晶的空间群)不同,因此层状岩盐型结晶及03'型结晶与岩盐型结晶的满足上述条件的结晶面的密勒指数不同。在本说明书中,有时在层状岩盐型结晶、03'型结晶及岩盐型结晶中,阴离子所构成的立方最紧密堆积结构的取向一致是指结晶取向大致一致。

[0110] 图1的充电深度0(放电状态)的晶体结构是与图2相同的R-3m(03)。另一方面,在图1所示的本发明的一个方式的正极活性物质具有充分充电的充电深度时,具有与图2所示的H1-3型晶体结构(空间群R-3m)不同结构的结晶。该晶体结构为空间群R-3m,而不是尖晶石型晶体结构,但是钴、镁等的离子占氧6配位位置,阳离子的配列具有与尖晶石型相似的对称性。另外,该结构的 CoO_2 层的对称性与03型相同。由此,在本说明书等中将该结构称为03'型晶体结构或拟尖晶石型晶体结构。注意,在图1所示的03'型晶体结构中,任何锂位置都可以大约以20%的几率存在锂,但是本发明不局限于此。也可以只在特定的一部分锂位置存在锂。此外,在03型晶体结构和03'型晶体结构中,都优选在 CoO_2 层间即在锂位置存在少量的镁。另外,在氧位置优选无规律地存在有少量的氟等卤素。

[0111] 另外,有时03'型晶体结构存在锂等的轻元素占氧4配位位置的情况,在该情况下离子的配列也具有与尖晶石型相似的对称性。

[0112] 另外,虽然03'型晶体结构在层间无规律地含有Li,但是也可以具有与 CdCl_2 型晶体结构类似的晶体结构。该与 CdCl_2 型类似的晶体结构近似于使镍酸锂充电至充电深度0.94($\text{Li}_{0.06}\text{NiO}_2$)的晶体结构,但是纯钴酸锂或含有大量钴的层状岩盐型的正极活性物质通常不具有这样的晶体结构。

[0113] 层状岩盐型结晶及岩盐型结晶的阴离子具有立方最紧密堆积结构(面心立方格子结构)。可以推测03'型结晶中的阴离子也具有立方最紧密堆积结构。当这些结晶接触时,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。层状岩盐型结晶及03'型结晶的空间群为R-3m,即与岩盐型结晶的空间群Fm-3m(一般的岩盐型结晶的空间群)及Fd-3m(具有最简单的对称性的岩盐型结晶的空间群)不同,因此层状岩盐型结晶及03'型结晶与岩盐型结晶的满足上述条件的结晶面的密勒指数不同。在本说明书中,有时在层状岩盐型结晶、03'型结晶及岩盐型结晶中,阴离子所构成的立方最紧密堆积结构的取向一致是指结晶取向大致一致。

[0114] 与后述对比比例相比,在本发明的一个方式的正极活性物质中以高电压进行充电而大量锂脱离时的晶体结构的变化被进一步抑制。例如,如图1中虚线所示,在上述晶体结构中几乎没有 CoO_2 层的偏离。

[0115] 更详细地说,本发明的一个方式的正极活性物质在充电电压高的情况下也具有高

结构稳定性。例如,在图2所示的正极活性物质中,例在相对于锂金属的电位为4.6V左右的电压下成为H1-3型晶体结构,但是本发明的一个方式的正极活性物质在该4.6V左右的充电电压下也可以保持R-3m(O3)的晶体结构。本发明的一个方式的正极活性物质在更高的充电电压,例如相对于锂金属的电位为4.65V至4.7V左右的电压下也有可能具有O3'型晶体结构。在使充电电压提升到高于4.7V时,有时本发明的一个方式的正极活性物质才观察到H1-3型结晶。此外,在更低的充电电压(例如相对于锂金属的电位为4.5V以上且低于4.6V的充电电压)下,有时本发明的一个方式的正极活性物质也有可能具有O3'型晶体结构。

[0116] 此外,例如在作为二次电池的负极活性物质使用石墨时,二次电池的电压比上述电压低出石墨的电位。相对于锂金属的电位石墨的电位为0.05V至0.2V左右。因此,例如在使用石墨作为负极活性物质的二次电池的4.3V以上且4.5V以下的电压下,本发明的一个方式的正极活性物质也能够保持R-3m(O3)的晶体结构,在进一步提高充电电压的区域中,例如在二次电池的超过4.5V且为4.6V以下的电压下也有可能具有O3'型晶体结构。并且,在更低的充电电压,例如二次电池的4.2V以上且低于4.3V的电压下,有时本发明的一个方式的正极活性物质也有可能具有O3'型结构。

[0117] 由此,即使以高电压反复充放电,本发明的一个方式的正极活性物质的晶体结构也不容易崩塌。

[0118] 另外,在本发明的一个方式的正极活性物质中,充电深度是0的O3型晶体结构和充电深度是0.8左右的O3'型晶体结构的每个晶胞的体积差是2.5%以下,更详细地是2.2%以下。

[0119] O3'型晶体结构的晶胞中的钴及氧的坐标分别可以以Co(0,0,0.5)、O(0,0,x)且在 $0.20 \leq x \leq 0.25$ 的范围内表示。

[0120] 在CoO₂层间即锂位置无规律地少量存在的镁在以高电压充电时具有抑制CoO₂层的偏离的效果。由此当在CoO₂层间存在镁时容易得到O3'型晶体结构。

[0121] 但是,在加热处理的温度过高时,发生阳离子混排(cation mixing)而镁进入钴位置的可能性增高。存在于钴位置的镁有时在以高电压充电时保持R-3m结构的效果较小。再者,在加热处理温度过高时,还有产生钴被还原而成为二价、锂蒸发等不利影响的担忧。

[0122] 于是,优选在进行用来使镁分布在粒子整体的加热处理之前,对钴酸锂添加氟化合物等卤素化合物。通过添加卤素化合物,使钴酸锂的熔点下降。通过使熔点下降,可以在不容易发生阳离子混排的温度下容易地使镁分布到粒子整体。另外,在还存在有氟化合物时可以期待提高对因电解液分解而产生的氢氟酸的抗腐蚀性。

[0123] 注意,镁浓度高达所希望的值以上时,有时晶体结构稳定化的效果变小。这是因为镁不但进入锂位置而且还进入钴位置的缘故。根据本发明的一个方式制造的正极活性物质含有的镁的原子数优选为钴的原子数的0.001倍以上且0.1倍以下,更优选为大于0.01倍且小于0.04倍,进一步优选为0.02倍左右。这里所示的镁的浓度例如既可为使用ICP-MS等对正极活性物质的粒子整体进行了元素分析的值又可为根据正极活性物质的制造过程中的原料配制的值而得到的。

[0124] 本发明的一个方式的正极活性物质含有的镍的原子数优选为钴的原子数的7.5%以下,更优选为0.05%以上且4%以下,进一步优选为0.1%以上且2%以下。这里所示的镍的浓度例如既可为使用ICP-MS等对正极活性物质的粒子整体进行了元素分析的值又可为

根据正极活性物质的制造过程中的原料配制的值而得到的。

[0125] <粒径>

在本发明的一个方式的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，在本发明的一个方式的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，优选平均粒径(D50：中值粒径)为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下，更优选为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $40\mu\text{m}$ 以下，进一步优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。

[0126] <分析方法>

为了判断某一正极活性物质在以高电压被充电时是否示出03'型晶体结构，可以将以高电压被充电的正极通过使用XRD、电子衍射、中子衍射、电子自旋共振法(ESR)、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微晶(crystallite)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。

[0127] 如上所述，本发明的一个方式的正极活性物质的特征是：高电压充电状态与放电状态之间的晶体结构变化少。高电压充电时与放电时之间的变化大的晶体结构占50wt%以上的材料因为不能承受高电压充放电，所以不是优选的。注意，有时只通过添加杂质元素不能实现想要的晶体结构。例如，在包含镁及氟的钴酸锂的正极活性物质中，在以高电压进行充电的状态下，有时03'型晶体结构占60wt%以上，有时H1-3型晶体结构占50wt%以上。此外，在使用规定的电压时03'型晶体结构几乎占100wt%，并且在进一步增高该规定的电压时有时产生H1-3型晶体结构。因此，本发明的一个方式的正极活性物质的晶体结构优选通过XRD等分析。因此，本发明的一个方式的正极活性物质的晶体结构优选通过XRD等分析。

[0128] 但是，有时高电压充电状态或放电状态的正极活性物质遇大气晶体结构发生变化。例如，有时从03'型晶体结构变为H1-3型晶体结构。因此，所有样品优选都在含氩气氛等非活性气氛中处理。

[0129] <对比例>

图2所示的正极活性物质是在后述制造方法中没添加卤素及镁的钴酸锂(LiCoO_2)。图2所示的钴酸锂的晶体结构根据充电深度而改变。

晶体结构

[0130] 如图2所示，充电深度是0(放电状态)的钴酸锂包括具有空间群R-3m的晶体结构的区域，在晶胞中包括三个 CoO_2 层。由此有时该晶体结构被称为03型晶体结构。注意， CoO_2 层是指钴和六个配位氧形成的八面体结构在一个平面上维持棱线共享的状态的结构。

[0131] 在充电深度是1时，具有空间群P-3m1的晶体结构，并且晶胞包括一个 CoO_2 层。由此有时该晶体结构被称为01型晶体结构。

[0132] 此外，在充电深度是0.8左右时，钴酸锂具有空间群R-3m的晶体结构。也可以说该结构是如P-3m1(01)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，H1-3型晶体结构的晶胞中的钴原子的数量为其他结构的2倍。但是，在如图2等本说明书中，为了容易与其他结构进行比较，以晶胞的1/2的方式表示H1-3型晶体结构中的c轴。

[0133] 作为H1-3型晶体结构的一个例子,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。像这样,以使用一个钴和两个氧的晶胞表示H1-3型晶体结构。另一方面,优选以使用一个钴和一个氧的晶胞表示本发明的一个方式的03'型晶体结构。这表示03'型晶体结构与H1-3型晶体结构的不同之处在于钴和氧的对称性,03'型晶体结构比起H1-3型晶体结构来从03结构的变化小。例如,在对XRD图案进行里特沃尔德分析时的GOF(good of fitness:拟合优度)值尽量小的条件下选择任一晶胞,以更合适地表示正极活性物质具有的晶体结构即可。

[0134] 当反复进行其充电电压相对于锂金属的氧化还原电位为4.6V以上的高电压充电或其充电深度为0.8以上的深度深的充电和放电时,钴酸锂的晶体结构在H1-3型晶体结构和放电状态的R-3m(03)的晶体结构之间反复变化(即,非平衡相变)。

[0135] 但是,上述两种晶体结构的 CoO_2 层的偏离较大。如图2中以虚线及箭头所示,在H1-3晶体结构中, CoO_2 层明显偏离于R-3m(03)。这样动态的结构变化会对晶体结构稳定性带来不良影响。

[0136] 并且,体积差也较大。在按每相同数量的钴原子进行比较时,H1-3型晶体结构和放电状态的03型晶体结构的体积差是3.0%以上。

[0137] 除了上述以外,H1-3型晶体结构所具有的如P-3m1(01)那样的 CoO_2 层连续的结构不稳定的可能性较高。

[0138] 由此,当反复进行高电压充放电时,钴酸锂的晶体结构会崩塌。而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,且锂的插入及脱离变得困难的缘故。

[0139] 参照图4至图7说明本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法的例子。在此作为一个例子,说明包含锂、过渡金属及元素X的正极活性物质的制造方法。

[0140] [正极活性物质的制造方法1]

<步骤S11>

在图4A中的步骤S11,作为锂、过渡金属的材料准备锂源(Li源)及过渡金属源。注意,在附图中将过渡金属源记作M源。

[0141] 作为锂源,例如可以使用碳酸锂、氟化锂等。

[0142] 作为过渡金属源,例如可以使用锰、钴、镍中的至少一个。例如,过渡金属源的使用情况如下:仅使用钴;仅使用镍;使用钴及锰的两种;使用钴及镍的两种;使用钴、锰、镍的三种。

[0143] 注意,作为合成时使用的过渡金属源,优选使用高纯度材料。具体而言,该材料的纯度为3N(99.9%)以上,优选为4N(99.99%)以上,更优选为4N5(99.995%)以上,进一步优选为5N(99.999%)以上。通过使用高纯度材料,可以提高二次电池的容量及/或二次电池的可靠性。

[0144] 此外,此时的过渡金属源的结晶性优选高。例如,过渡金属源优选具有单晶粒。过渡金属源的结晶性例如可以通过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-扫描透射电子显微法)图像、ABF-STEM(环形明场扫描透射电子显微镜)图像等评价。此外,过渡金属源的结晶性也可以通过XRD、电子衍射、中子

衍射等评价。注意,上述结晶性评价不仅可以用于过渡金属源的结晶性评价而且还可以用于一次粒子或二次粒子的结晶性评价。

[0145] 在使用有可能形成层状岩盐型复合氧化物的金属的情况下,钴、锰和镍的混合比例优选在可以具有层状岩盐型晶体结构的范围内。此外,也可以在能够形成层状岩盐型晶体结构的范围内将添加元素X添加到这些过渡金属中。图4B示出添加添加元素X的工序的一个例子。在步骤S11,准备锂源、过渡金属源及添加元素X源,然后进行步骤S12即可。

[0146] 作为添加元素X,可以使用选自镁、钙、锆、钽、钡、钛、钇、镍、铝、钴、锰、钒、铁、铬、铌、铜、钾、钠、锌、氯、氟、钆、硅、硫、磷、硼及砷中的一个或多个。另外,作为添加元素X除了上述元素以外也可以使用溴及铍。注意,溴及铍是对生物具有毒性的元素,所以优选使用上述添加元素X。

[0147] 作为过渡金属,可以使用作为过渡金属所示出的上述金属的氧化物、氢氧化物等。作为钴源,例如可以使用氧化钴、氢氧化钴等。

[0148] 作为锰源,可以使用氧化锰、氢氧化锰等。作为镍源,可以使用氧化镍、氢氧化镍等。作为铝源,可以使用氧化铝、氢氧化铝等。

[0149] <步骤S12>

接着,在步骤S12,对上述锂源、过渡金属源及添加元素X源进行研碎及混合。研碎及混合可以以干法或湿法进行。尤其优选的是,使用将水分的含量抑制到10ppm以下的纯度为99.5%以上的脱水丙酮而进行研碎。注意,在本说明书等中,研碎也可以换称为粉碎。此外,混合例如可以使用球磨机或砂磨机等。当使用球磨机时,例如优选使用氧化锆球作为介质。另外,在使用球磨机或砂磨机等时,为了抑制来自介质或材料的污染,圆周速度优选设定为100mm/s以上且2000mm/s以下。例如,也可以将圆周速度设定为838mm/s(旋转数为400rpm,球磨机的直径为40mm)而实施。另外,通过在研碎及混合中使用上述脱水丙酮,可以减少有可能混入材料中的杂质。

[0150] <步骤S13>

接着,在步骤S13,加热在上面混合的材料。本工序的加热温度优选为800℃以上且低于1100℃,更优选为900℃以上且1000℃以下,进一步优选为950℃左右。在温度过低时,有锂源及过渡金属源的分解及熔化不充分的担忧。另一方面,在温度过高时,有可能因如下原因导致缺陷:锂从锂源蒸发;以及/或者用作过渡金属源的金属过度地被还原;等。例如,有时在作为过渡金属使用钴的情况下,会发生钴变为二价的缺陷。

[0151] 加热时间例如可以为1小时以上且100小时以下,优选为2小时以上且20小时以下。加热优选在干燥空气等水较少的气氛下(例如优选在露点为-50℃以下,更优选在露点为-80℃以下的气氛下)进行。例如,也可以在露点为-93℃的气氛中进行加热。另外,当在CH₄、CO、CO₂及H₂的杂质浓度分别为5ppb(parts per billion)以下的气氛中进行加热时,可以抑制有可能混入材料中的杂质,所以是优选的。

[0152] 另外,例如,在以1000℃加热10小时的情况下,升温优选为200℃/h,干燥空气的流量优选为10L/min。然后,可以将被加热的材料冷却至室温。例如,从规定温度到室温的降温时间优选为10小时以上且50小时以下。但是,步骤S13的冷却不一定必须降至室温。

[0153] 步骤S13的加热中使用的坩埚优选使用杂质不混入的材质的坩埚。例如,优选使用纯度为99.9%的氧化铝坩埚。

[0154] 另外,在回收步骤S13的加热结束的材料时,在先从坩埚移动到研钵然后回收时杂质不混入在材料中,所以是优选的。另外,该研钵也优选使用杂质不混入的材质的研钵。具体而言,优选使用纯度为90%以上,优选为99%以上的矾土研钵。另外,也可以在步骤S13以外的后述的加热工序中采用与步骤S13相同的条件。

[0155] <步骤S14>

通过上述工序可以制造本发明的一个方式的正极活性物质100(步骤S14)。注意,正极活性物质100有时表示为包含锂、过渡金属及氧的复合氧化物(LiMO_2)。注意,本发明的一个方式的正极活性物质具有以 LiMO_2 表示的锂复合氧化物的晶体结构即可,其组成并不是严密地限定于 $\text{Li:M:O}=1:1:2$ 。

[0156] 作为合成时使用的过渡金属源使用高纯度的材料,并且在合成时通过杂质的混入少的工序制造正极活性物质,由此可以得到杂质浓度低的材料,换言之可以得到高纯度化的材料。此外,通过这种正极活性物质的制造方法得到的正极活性物质是具有高结晶性的材料。另外,通过本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法得到的正极活性物质可以提高二次电池的容量及/或二次电池的可靠性。

[0157] [正极活性物质的制造方法2]

接着,使用图5A、图5B及图5C说明本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法的其他一个例子。

[0158] 在图5A中,与图4A同样地进行步骤S11至S14,准备包含锂、过渡金属及氧的复合氧化物(LiMO_2)。

[0159] 另外,作为步骤S14也可以使用预先合成了的复合氧化物。此时,可以省略步骤S11至步骤S13。此外,在准备预先合成的复合氧化物时,优选使用高纯度材料。该材料的纯度为99.5%以上,优选为99.9%以上,更优选为99.99%以上。

[0160] 注意,也可以在步骤S14与下一个步骤S20之间设置进行加热的步骤。通过进行该加热,例如可以使复合氧化物的表面变平滑。例如,该加热的气氛及温度使用与后述的步骤S33相同的条件并使处理时间短于步骤S33即可。表面平滑是指:凹凸较少且整体带弧形,并且角部带弧形的状态。另外,附着于表面的异物较少的状态被称为“平滑”。可认为异物是凹凸的原因,优选的是异物不附着于表面。

[0161] <步骤S20>

在图5A的步骤S20,准备添加元素X源。作为添加元素X源,可以使用上述的材料。此外,作为添加元素X也可以使用多个元素。使用图5B及图5C说明作为添加元素X使用多个元素的情况。为了添加添加元素X源,例如可以使用固相法、溶胶-凝胶法等液相法、溅射法、蒸镀法、CVD(化学气相沉积)法、PLD(脉冲激光沉积)法等。

[0162] <步骤S21>

在图5B的步骤S21,准备镁源(Mg源)及氟源(F源)。此外,也可以与镁源及氟源一起准备锂源。

[0163] 作为镁源,例如可以使用氟化镁、氧化镁、氢氧化镁、碳酸镁等。

[0164] 作为氟源,例如可以使用氟化锂(LiF)、氟化镁(MgF_2)、氟化铝(AlF_3)、氟化钛(TiF_4)、氟化钴(CoF_2 、 CoF_3)、氟化镍(NiF_2)、氟化锆(ZrF_4)、氟化钒(VF_5)、氟化锰、氟化铁、氟化铬、氟化铌、氟化锌(ZnF_2)、氟化钙(CaF_2)、氟化钠(NaF)、氟化钾(KF)、氟化钡(BaF_2)、氟化

铈(CeF_2)、氟化镧(LaF_3)、六氟化铝钠(Na_3AlF_6)等。另外,氟源不局限于固体,例如也可以使用氟(F_2)、氟化碳、氟化硫、氟化氧(OF_2 、 O_2F_2 、 O_3F_2 、 O_4F_2 、 O_2F)等而在后述的加热工序中混合在气氛中。此外,也可以混合多个氟源而使用。其中,氟化锂的熔点较低,即 848°C ,并且在后述的加热工序中容易被熔化,所以是优选的。

[0165] 作为锂源,例如可以使用氟化锂、碳酸锂。也就是说,氟化锂既可以用作锂源也可以用作氟源。另外,氟化镁既可以用作氟源也可以用作镁源。

[0166] 在本实施方式中,作为氟源准备氟化锂 LiF ,作为氟源及镁源准备氟化镁 MgF_2 。当氟化锂 LiF 和氟化镁 MgF_2 以 $\text{LiF}:\text{MgF}_2=65:35$ (摩尔比)左右混合时,对降低熔点最有效(非专利文献4)。另一方面,当氟化锂较多时,锂变得过于多而可能导致循环特性恶化。为此,氟化锂 LiF 和氟化镁 MgF_2 的摩尔比优选为 $\text{LiF}:\text{MgF}_2=x:1$ ($0\leq x\leq 1.9$),更优选为 $\text{LiF}:\text{MgF}_2=x:1$ ($0.1\leq x\leq 0.5$),进一步优选为 $\text{LiF}:\text{MgF}_2=x:1$ ($x=0.33$ 及其附近)。另外,在本说明书等中,附近是指大于其值0.9倍且小于1.1倍的值。

[0167] 在利用湿法进行混合及研碎工序时,还准备溶剂。作为溶剂,优选使用丙酮等酮、乙醇及异丙醇等醇、乙醚、二氧六环、乙腈、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等不容易与锂发生反应的质子性溶剂。

[0168] <步骤S22>

接着,在图5B的步骤S22,混合并研碎上述材料。混合可以利用干法或湿法进行,湿法可以将该材料粉研碎更小,所以是优选的。在混合中,例如可以使用球磨机或砂磨机等。当使用球磨机时,例如优选使用氧化锆球作为介质。球磨机或砂磨机等条件与步骤S12同样即可。

[0169] <步骤S23>

接着,在步骤S23,回收上述研碎、混合的材料得到添加元素X源。另外,由于由多个材料形成,所以步骤S23所示的添加元素X源也可以被称为混合物。

[0170] 例如上述混合物的D50(中位直径)优选为600nm以上且 $20\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下。通过采用被这样微粉化的混合物,在后面的工序中与含有锂、过渡金属及氧的复合氧化物混合时,更易于将混合物均匀地附着于复合氧化物的粒子的表面上。当复合氧化物的粒子的表面均匀地附着有混合物时,加热后可以使复合氧化物粒子的表面附近都含有卤素及镁,所以是优选的。当表面附近存在不含卤素及镁的区域时,有可能在充电状态下不容易成为后述的 $\text{O}3'$ 型晶体结构。

[0171] 另外,说明在图5B的步骤S21混合两种材料的方法,但是不局限于此。例如,如图5C所示,也可以混合四种材料(镁源(Mg源)、氟源(F源)、镍源(Ni源)及铝源(Al源))而准备添加元素X源。或者,也可以使用单个材料,即一种材料而准备添加元素X源。此外,作为镍源可以使用氧化镍、氢氧化镍等。作为铝源,可以使用氧化铝、氢氧化铝等。

[0172] <步骤S31>

然后,在图5A的步骤S31,混合在步骤S14得到的 LiMO_2 和添加元素X源。包含锂、过渡金属及氧的复合氧化物中的过渡金属的原子数M与添加元素X源所包含的镁的原子数Mg的比例优选为 $M:\text{Mg}=100:y$ ($0.1\leq y\leq 6$),更优选为 $M:\text{Mg}=100:y$ ($0.3\leq y\leq 3$)。

[0173] 为了不损坏复合氧化物的粒子,步骤S31的混合优选在比步骤S12的混合更稳定的条件下进行。例如,优选在比步骤S12的混合的旋转数少或时间短的条件下进行。此外,与湿

法相比,干法是更稳定的条件。在混合中,例如可以使用球磨机、砂磨机等。当使用球磨机时,例如优选使用氧化锆球作为介质。

[0174] 在本实施方式中,使用利用直径1mm的氧化锆球的球磨机以150rpm通过干法进行混合1小时。另外,该混合在露点为-100℃以上且-10℃以下的干燥室进行。

[0175] <步骤S32>

接着,在图5A的步骤S32,回收上述混合了的材料而得到混合物903。

[0176] 注意,虽然本实施方式中对将氟化锂及氟化镁的混合物添加至杂质少的钴酸锂的方法进行说明,但是本发明的一个方式不局限于此,也可以使用将镁源及氟源添加到钴酸锂的起始材料后通过加热得到的混合物来代替步骤S32的混合物903。在这种情况下,不需要分离步骤S11至步骤S14的工序和步骤S21至步骤S23的工序,所以更为简便且生产率高。

[0177] 或者,也可以使用预先添加有镁及氟的钴酸锂。通过使用添加有镁及氟的钴酸锂,可以省略直到步骤S32的工序,所以更为简便。

[0178] 另外,可以对预先添加有镁及氟的钴酸锂添加镁源及氟源。

[0179] <步骤S33>

然后,在步骤S33,在含氧气氛中加热混合物903。该加热优选以不使混合物903的粒子粘合在一起的方式进行。

[0180] 添加物优选被均匀地添加到粒子的表面整体。然而当在加热期间混合物903的粒子彼此粘合时,有时添加物被不均匀地添加到表面的一部分。另外,当粒子粘合在一起时,有可能在优选为平滑且凹凸少的粒子的表面增加凹凸并增加裂纹及/或裂缝等缺陷。这可能是因为在混合物903的粒子彼此粘合时,与气氛中的氧接触的面积变小并且添加物的扩散路径受到阻挡而引起影响。

[0181] 此外,在步骤S33的加热中,也可以进行利用回转窑(rotary kiln)的加热。利用连续式或成批式的回转窑的加热可以在进行搅拌的同时进行加热。此外,在步骤S33的加热中,也可以进行辊道窑(roller hearth kiln)的加热。

[0182] 步骤S33的加热温度优选为 LiMO_2 与添加元素X源的反应进展的温度以上。在此,反应进展的温度是发生 LiMO_2 与添加元素X源所包含的元素的相互扩散的温度即可。因此,有时可以进一步降低上述材料的熔化温度。例如,氧化物从熔化温度 T_m 的0.757倍(塔曼温度 T_d)以上发生固相扩散。由此,步骤S33中的加热温度例如设定为500℃以上即可。

[0183] 注意,在是混合物903的至少一部分被熔化的温度以上的情况下反应容易进展,所以是优选的。例如,在作为添加元素X源包含LiF及 MgF_2 时,LiF与 MgF_2 的共熔点为742℃附近,所以步骤S33的加热温度优选设定为742℃以上。

[0184] 另外,以 $\text{LiCoO}_2:\text{LiF}:\text{MgF}_2=100:0.33:1$ (摩尔比)的方式混合的混合物903在差示扫描量热测量(DSC测量)中在830℃附近观察到吸热峰。因此,加热温度更优选为830℃以上。

[0185] 加热温度越高反应越容易进展,加热时间缩短而生产率提高,所以是优选的。

[0186] 注意,加热温度需要低于 LiMO_2 的分解温度(在是 LiCoO_2 时为1130℃)。在分解温度附近的温度下,有可能发生微量的 LiMO_2 的分解。因此,步骤S33的加热温度优选低于1130℃,更优选为1000℃以下,进一步优选为950℃以下,更进一步优选为900℃以下。

[0187] 因此,作为步骤S33的加热温度,优选为500℃以上且低于1130℃,更优选为500℃

以上且1000℃以下,进一步优选为500℃以上且950℃以下,更进一步优选为500℃以上且900℃以下。另外,优选为742℃以上且低于1130℃,更优选为742℃以上且1000℃以下,进一步优选为742℃以上且950℃以下,更进一步优选为742℃以上且900℃以下。另外,优选为830℃以上且低于1130℃,更优选为830℃以上且1000℃以下,进一步优选为830℃以上且950℃以下,更进一步优选为830℃以上且900℃以下。

[0188] 另外,在加热混合物903时,优选将气氛中的氟或氟化物的分压控制为适当的范围内。

[0189] 在本实施方式所说明的制造方法中,有时作为氟源的LiF等一部分材料被用作熔剂。通过上述功能,可以使加热温度降低到 LiMO_2 的分解温度以下,例如742℃以上且950℃以下,可以使镁等添加物分布到表面附近,由此可以制造具有良好特性的正极活性物质。

[0190] 然而,LiF的气体状态下的比重比氧轻,所以当因加热而LiF挥发时混合物903中的LiF减少。此时,LiF的作为熔剂的功能降低。因此,需要抑制LiF的挥发的同时进行加热。另外,即使作为氟源等不使用LiF也有可能 LiMO_2 表面的Li与F起反应生成LiF而该LiF被挥发。由此,即使使用其熔点高于LiF的氟化物,也同样地需要抑制挥发。

[0191] 于是,优选在含LiF气氛下加热混合物903,即在加热炉内的LiF的分压高的状态下加热混合物903。通过上述加热,可以抑制混合物903中的LiF的挥发。

[0192] 另外,在利用回转窑进行加热的情况下,优选控制窑内的含氧气氛的流量对混合物903进行加热。例如,优选的是:减少含氧气氛的流量;首先对气氛进行吹扫而向窑内导入氧气体,然后不进行气体流动;等。

[0193] 在利用辊道窑进行加热的情况下,例如通过对装有混合物903的容器盖上盖,可以在含LiF气氛下加热混合物903。

[0194] 加热优选以适当的时间进行。加热时间根据加热温度、步骤S14的 LiMO_2 的粒子的尺寸、组成等的条件变化。在粒子较小的情况下,有时优选在比粒子大时更低的温度或更短时间进行加热。

[0195] 例如,当图5A的步骤S14的复合氧化物的平均粒子径(D50)为12 μm 左右时,加热温度例如优选为600℃以上且950℃以下。加热时间例如优选设定为3小时以上,更优选设定为10小时以上,进一步优选设定为60小时以上。

[0196] 当步骤S14的复合氧化物的平均粒径(D50)为5 μm 左右时,加热温度例如优选为600℃以上且950℃以下。加热时间例如优选设定为1小时以上且10小时以下,更优选设定为2小时左右。另外,加热后的降温时间例如优选设定为10小时以上且50小时以下。

[0197] <步骤S34>

接着,回收加热了的材料而制造正极活性物质100。此时,优选还对所回收的粒子进行筛选。通过上述工序,可以制造本发明的一个方式的正极活性物质100(步骤S34)。

[0198] [正极活性物质的制造方法3]

接着,使用图6以及图7A、图7B及图7C说明本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法的其他一个例子。

[0199] 在图6中,与图4A同样地进行步骤S11至S14,准备包含锂、过渡金属及氧的复合氧化物(LiMO_2)。

[0200] 另外,作为步骤S14也可以使用预先合成了的包含锂、过渡金属及氧的复合氧化

物。此时,可以省略步骤S11至步骤S13。

[0201] 另外,也可以与图5同样地与在步骤S14与下一个步骤S20之间设置进行加热的步骤。例如,该加热的气氛及温度使用与后述的步骤S33相同的条件并使处理时间短于步骤S33即可。

[0202] <步骤S20a>

作为图6的步骤S20a,准备添加元素X1源。作为添加元素X1源,可以从上述添加元素X中选择而使用。例如,作为添加元素X1可以适合使用选自镁、氟和钙中的任一个或多个。在本实施方式中,图7A示出作为添加元素X1使用镁及氟的结构例子。关于图7A所示的步骤S20a中的步骤S21及步骤S22,可以通过与图5B所示的步骤S21及步骤S22同样的工序而制造。为了添加添加元素X1,例如可以使用固相法、溶胶-凝胶法等液相法、溅射法、蒸镀法、CVD(化学气相沉积)法、PLD(脉冲激光沉积)法等。

[0203] 图7A所示的步骤S23是通过回收在图7A所示的步骤S22进行研碎及混合的材料而制造添加元素X1源的工序。

[0204] 另外,关于图6所示的步骤S31至S33,可以通过与图5所示的步骤S31至S33同样的工序制造。

[0205] <步骤S34a>

接着,回收在步骤S33加热的材料而制造复合氧化物。

[0206] <步骤S40>

作为图6的步骤S40,准备添加元素X2源。作为添加元素X2源,可以从上述添加元素X中选择而使用。例如,作为添加元素X2可以适合使用选自镍、钛、硼、锆和铝中的任一个或多个。在本实施方式中,图7B示出作为添加元素X2使用镍及铝的结构例子。关于图7B所示的步骤S40中的步骤S41及步骤S42,可以通过与图5B所示的步骤S21及步骤S22同样的工序而制造。为了添加添加元素X2,例如可以使用固相法、溶胶-凝胶法等液相法、溅射法、蒸镀法、CVD(化学气相沉积)法、PLD(脉冲激光沉积)法等。

[0207] 图7B所示的步骤S43是通过回收在图7B所示的步骤S42进行研碎及混合的材料而制造添加元素X2源的工序。

[0208] 另外,图7C所示的步骤S40是图7B所示的步骤S40的变形例子。图7C示出如下工序:准备镍源及铝源(步骤S41)分别独立地进行研碎(步骤S42a),来准备多个添加元素X2源(步骤S43)。

[0209] 在此,在为了添加添加元素X2使用溶胶-凝胶法的情况下,除了添加元素X2源以外准备用于溶胶-凝胶法的溶剂。作为溶胶-凝胶法的金属源例如可以使用金属醇盐,作为溶剂例如可以使用醇。例如,在添加铝时作为金属源可以使用异丙醇铝,作为溶剂可以使用异丙醇(2-丙醇)。例如,在添加锆时作为金属源例如可以使用正丙醇锆,作为溶剂可以使用异丙醇。

[0210] <步骤S51至步骤S53>

接着,图6的步骤S51是混合在步骤S34a制造的复合氧化物及在步骤S40制造的添加元素X2源的工序。另外,作为图6的步骤S51,可以通过与图5A所示的步骤S31同样的工序进行处理。另外,作为图6的步骤S52,可以通过与图5A所示的步骤S32同样的工序进行处理。另外,在图6的步骤S52制造的材料为混合物904。混合物904为除了混合物903的材料以外还

包含在步骤S40添加的添加元素X2的材料。另外,作为图6的步骤S53,可以通过与图5A所示的步骤S33同样的工序进行处理。

[0211] <步骤S54>

接着,回收加热了的材料而制造正极活性物质100。此时,优选还对所回收的粒子进行筛选。通过上述工序,可以制造本发明的一个方式的正极活性物质100(步骤S54)。

[0212] 如图6以及图7A至图7C所示,通过分别进行导入过渡金属的工序和导入添加元素X1及添加元素X2的工序,有时可以改变各元素的深度方向的分布。例如,可以使表面附近的添加物的浓度高于粒子的内部。另外,以过渡金属的原子数为基准,可以使相对于该基准的表面附近的添加元素的原子数比进一步高于相对于该基准的内部的添加物元素的原子数比。

[0213] 此外,作为用于合成的过渡金属源使用高纯度的材料并且在合成时使用杂质混入少的工序,彻底排除杂质混入且控制所希望的添加元素(添加元素X、添加元素X1或添加元素X2)而引入到正极活性物质内,通过采用上述制造方法,可以得到杂质浓度低的区域及引入添加元素的区域得到控制的正极活性物质。另外,可以得到具有高结晶性的正极活性物质。另外,通过本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法得到的正极活性物质可以提高二次电池的容量及/或二次电池的可靠性。

[0214] [正极活性物质2]

本发明的一个方式的正极活性物质不局限于上述材料。此外,作为本发明的一个方式的正极活性物质,也可以混合使用上述材料与其他材料。

[0215] 例如,作为正极活性物质可以使用具有尖晶石型晶体结构的复合氧化物等。作为正极活性物质,例如可以使用聚阴离子材料。作为聚阴离子材料,例如可以举出具有橄榄石型晶体结构的材料及NASICON材料等。此外,作为正极活性物质,例如可以使用包含硫的材料。

[0216] 作为具有尖晶石型晶体结构的材料,例如可以使用由 LiM_2O_4 表示的复合氧化物。作为金属M优选包括Mn。例如可以使用 LiMn_2O_4 。此外,通过作为金属M除了含有Mn之外还含有Ni,有时可以提高二次电池的放电电压及能量密度,因此是优选的。此外,优选对 LiMn_2O_4 等含有锰的具有尖晶石型的晶体结构的含锂材料混合少量的锂镍氧化物(LiNiO_2 或 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M是Co、Al等)),由此可以提高二次电池的特性。

[0217] 作为聚阴离子材料,例如可以使用含有氧、金属A、金属M及元素X的复合氧化物。金属A是Li、Na、Mg中的一个以上,金属M是Fe、Mn、Co、Ni、Ti、V、Nb中的一个以上,元素X是S、P、Mo、W、As、Si中的一个以上。

[0218] 作为具有橄榄石型晶体结构的材料,例如可以使用复合材料(通式为 LiMPO_4 (M为Fe(II)、Mn(II)、Co(II)、Ni(II)中的一种以上))。作为通式 LiMPO_4 的典型例子,可以使用 LiFePO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiFe}_a\text{Ni}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ ($a+b$ 为1以下, $0<a<1$, $0<b<1$)、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Co}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_c\text{Co}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ ($c+d+e$ 为1以下, $0<c<1$, $0<d<1$, $0<e<1$)、 $\text{LiFe}_f\text{Ni}_g\text{Co}_h\text{Mn}_i\text{PO}_4$ ($f+g+h+i$ 为1以下, $0<f<1$, $0<g<1$, $0<h<1$, $0<i<1$)等锂化合物。

[0219] 或者,可以使用 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ (M为Fe(II)、Mn(II)、Co(II)、Ni(II)中的一个以上且 $0\leq j\leq 2$)等复合材料。作为通式为 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ 的典型例子,可以将如下锂化合物用作材料:

$\text{Li}_{(2-j)}\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{NiSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{CoSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Ni}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ ($k+l$ 为1以下, $0 < k < 1$, $0 < l < 1$)、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Co}_q\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ ($m+n+q$ 为1以下, $0 < m < 1$, $0 < n < 1$, $0 < q < 1$)、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_r\text{Ni}_s\text{Co}_t\text{Mn}_u\text{SiO}_4$ ($r+s+t+u$ 为1以下, $0 < r < 1$, $0 < s < 1$, $0 < t < 1$, $0 < u < 1$)等。

[0220] 此外,还可以使用由 $\text{A}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ (A 是Li、Na、Mg, M 是Fe、Mn、Ti、V、Nb, X 是S、P、Mo、W、As、Si)表示的NASICON型化合物。作为NASICON型化合物,有 $\text{Fe}_2(\text{MnO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等。作为正极活性物质可以使用以通式 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ 或 Li_5MO_4 (M 是Fe、Mn)表示的化合物。

[0221] 此外,作为正极活性物质,还可以使用如 NaFeF_3 、 FeF_3 等钙钛矿型氟化物、如 TiS_2 、 MoS_2 等金属硫族化合物(硫化物、硒化物、碲化物)、 LiMVO_4 等具有反尖晶石型晶体结构的氧化物、钒氧化物类(V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 LiV_3O_8 等)、锰氧化物、有机硫化物等材料。

[0222] 另外,作为正极活性物质,也可以使用以通式 LiMBO_3 (M 为Fe(II)、Mn(II)、Co(II)中的一个以上)表示的硼酸盐类正极材料。

[0223] 作为含有钠的材料例如可以将 NaFeO_2 、 $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 NaVPO_4F 、 NaMPO_4 (M 为Fe(II)、Mn(II)、Co(II)、Ni(II))、 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 等含有钠的氧化物用作正极活性物质。

[0224] 此外,正极活性物质也可以使用含有锂的金属硫化物。例如,可以举出 Li_2TiS_3 、 Li_3NbS_4 等。

[0225] [电解质]

本发明的一个方式的二次电池优选包括电解液。本发明的一个方式的二次电池所包括的电解液优选包括离子液体及包含成为载体离子的金属的盐。

[0226] 在成为载体离子的金属为锂的情况下,作为包含成为载体离子的金属的盐,例如可以使用 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 、 LiPF_6 、 LiClO_4 等锂盐中的一种或者以任意组合及比率使用上述两种以上。

[0227] 尤其是,有时优选使用与氟磺酸阴离子的金属盐及氟烷基磺酸阴离子的金属盐,其中与以 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (n 是0以上且3以下)表示的酰胺类阴离子的金属盐在高温下的稳定性高且氧化还原耐性也高,所以是优选的。

[0228] 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。作为用于电解液的有机阳离子,可以举出:咪唑鎓阳离子及吡啶鎓阳离子等芳香族阳离子;季铵阳离子、叔铵阳离子及季磷阳离子等脂肪族鎓阳离子。此外,作为用于电解液的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、六氟磷酸盐阴离子或全氟烷基磷酸盐阴离子等。

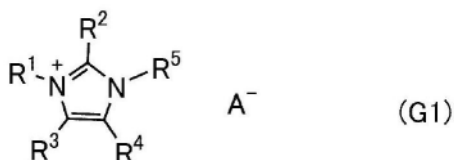
[0229] 另外,作为电解液,优选除了离子液体以外还使用非质子有机溶剂,例如可以使用碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯、碳酸氯乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、碳酸二甲酯(DMC)、二乙基碳酸酯(DEC)、乙基甲基碳酸酯(EMC)、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、1,3-二氧六环、1,4-二氧六环、二甲氧基乙烷(DME)、二甲亚砜、二乙醚、甲基二甘醇二甲醚(methyl diglyme)、乙腈、苯腈、

四氢呋喃、环丁砜、磺内酯等中的一种,或者可以以任意组合及比率混合上述中的两种以上而使用。

[0230] 此外,也可以对电解液添加碳酸亚乙烯酯(VC)、丙磺酸内酯(PS)、叔丁基苯(TBB)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、双乙二酸硼酸锂(LiBOB)或丁二腈、己二腈等二腈化合物或者氟苯、环己苯、联苯等添加剂。将添加材料的浓度可以设定为例如在溶剂整体中占有0.1wt%以上且5wt%以下。

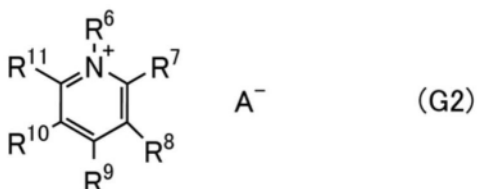
[0231] 作为具有咪唑鎓阳离子的离子液体,例如可以使用以下述通式(G1)表示的离子液体。在通式(G1)中, R^1 表示碳原子数为1以上且6以下的烷基、取代或未取代的碳原子数为6以上且13以下的芳基,优选表示碳原子数为1以上且4以下的烷基, R^2 至 R^4 分别独立地表示氢原子或碳原子数为1以上且6以下的烷基、取代或未取代的碳原子数为6以上且13以下的芳基,优选表示碳原子数为1以上且4以下的烷基, R^5 表示烷基或者由选自C、O、Si、N、S、P中的两个以上的原子构成的主链。另外,还可以向以 R^5 的主链中导入取代基。作为所引入的取代基,例如可以举出烷基、烷氧基等。 R^5 的主链也可以包括羧基。此外, R^5 的主链也可以包括羰基。

[0232] [化学式2]



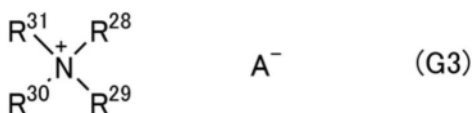
[0233] 作为具有吡啶鎓阳离子的离子液体,例如可以使用以下述通式(G2)表示的离子液体。在通式(G2)中, R^6 表示烷基或者由选自C、O、Si、N、S、P的原子的两种以上构成的主链, R^7 至 R^{11} 分别独立地表示氢原子或碳原子数为1以上且4以下的烷基。另外,还可以向以 R^6 的主链中导入取代基。作为所引入的取代基,例如可以举出烷基、烷氧基等。

[0234] [化学式3]



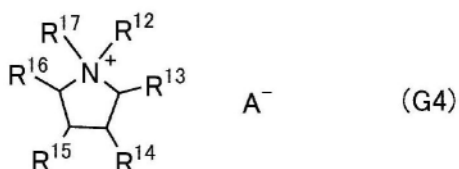
[0235] 作为具有季铵阳离子的离子液体,例如可以使用以下述通式(G3)、(G4)、(G5)和(G6)表示的离子液体。

[0236] [化学式4]



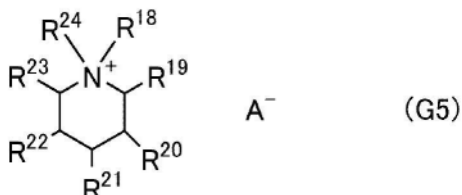
[0237] 在通式(G3)中, R^{28} 至 R^{31} 分别独立表示碳原子数为1以上且20以下的烷基、甲氧基、甲氧基甲基、甲氧基乙基或氢原子中的任一个。

[0238] [化学式5]



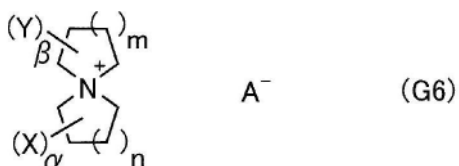
[0239] 在通式 (G4) 中, R^{12} 至 R^{17} 分别独立地表示碳原子数为1以上且20以下的烷基、甲氧基、甲氧基甲基、甲氧基乙基或氢原子中的任一种。

[0240] [化学式6]



[0241] 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。

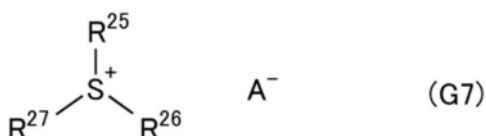
[0242] [化学式7]



[0243] 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。

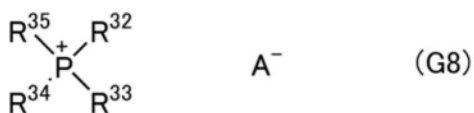
[0244] 作为具有叔铈阳离子的离子液体, 例如可以使用以下述通式 (G7) 表示的离子液体。在通式 (G7) 中, R^{25} 至 R^{27} 分别独立地表示氢原子、或者碳原子数为1以上且4以下的烷基或者苯基。或者, 也可以使用作为 R^{25} 至 R^{27} 的由选自C、O、Si、N、S和P中的两种以上的原子构成的主链。

[0245] [化学式8]



[0246] 作为具有季磷阳离子的离子液体, 例如可以使用以下述通式 (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、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^{32} 至 R^{35} 的由选自C、O、Si、N、S和P中的两种以上的原子构成的主链。

[0247] [化学式9]



[0248] 作为通式 (G1) 至 (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。

[0249] 作为一价酰胺类阴离子可以使用 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (n 是 0 以上且 3 以下), 作为一价环状酰胺类阴离子可以使用 $(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等。作为一价甲基类阴离子可以使用 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ (n 是 0 以上且 3 以下), 作为一价环状甲基类阴离子可以使用 $(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{C}^-$ (CF_3SO_2) 等。作为氟烷基磺酸根阴离子, 可以举出 $(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_3)^-$ (m 是 0 以上且 4 以下) 等。作为氟烷基硼酸根阴离子可以举出 $\{\text{BF}_n(\text{C}_m\text{H}_k\text{F}_{2m+1-k})_{4-n}\}^-$ (n 是 0 以上且 3 以下, m 是 1 以上且 4 以下, k 是 0 以上且 $2m$ 以下) 等。作为氟烷基磷酸根阴离子可以举出 $\{\text{PF}_n(\text{C}_m\text{H}_k\text{F}_{2m+1-k})_{6-n}\}^-$ (n 是 0 以上且 5 以下, m 是 1 以上且 4 以下, k 是 0 以上且 $2m$ 以下) 等。

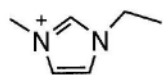
[0250] 另外, 作为一价酰胺类阴离子, 例如可以使用双(氟磺酰基)酰胺阴离子和双(三氟甲磺酰基)酰胺阴离子中的一个以上。

[0251] 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。

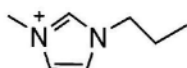
[0252] 以下, 有时将以 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 表示的阴离子记为 FSA 阴离子, 将以 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 表示的阴离子记为 TFSA 阴离子。

[0253] 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)。

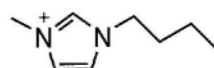
[0254] [化学式10]



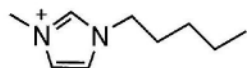
(111)



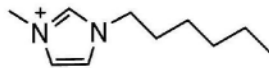
(112)



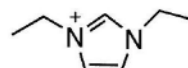
(113)



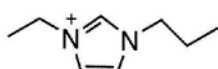
(114)



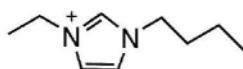
(115)



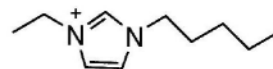
(116)



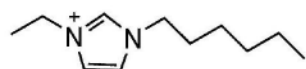
(117)



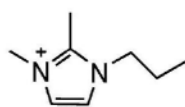
(118)



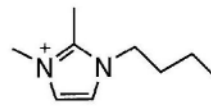
(119)



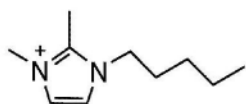
(120)



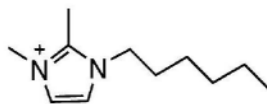
(121)



(122)

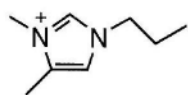


(123)

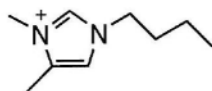


(124)

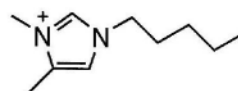
[0255] [化学式11]



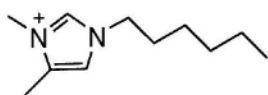
(125)



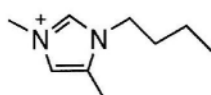
(126)



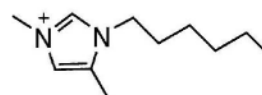
(127)



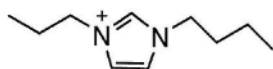
(128)



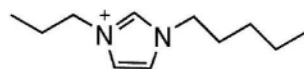
(129)



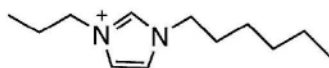
(130)



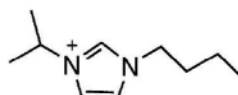
(131)



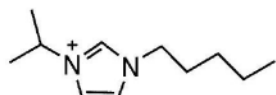
(132)



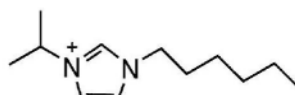
(133)



(134)

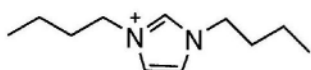


(135)

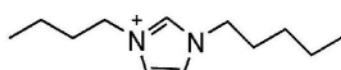


(136)

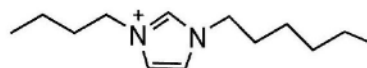
[0256] [化学式12]



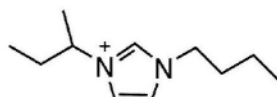
(137)



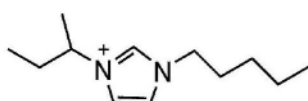
(138)



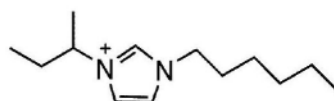
(139)



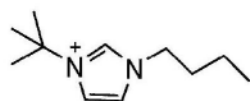
(140)



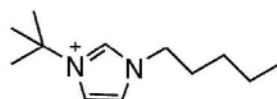
(141)



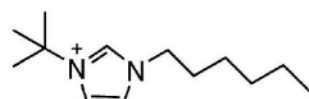
(142)



(143)

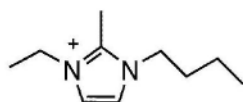


(144)

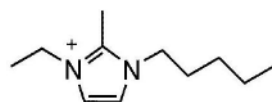


(145)

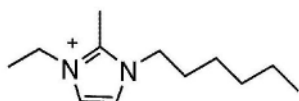
[0257] [化学式13]



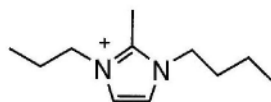
(146)



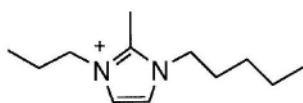
(147)



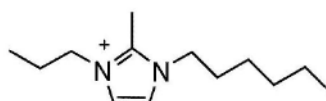
(148)



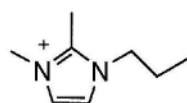
(149)



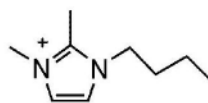
(150)



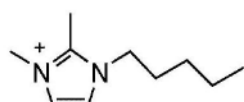
(151)



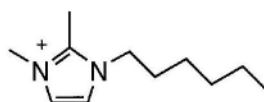
(152)



(153)

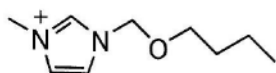


(154)

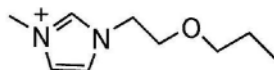


(155)

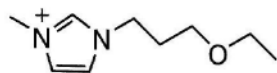
[0258] [化学式14]



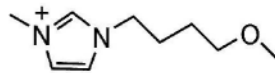
(156)



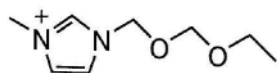
(157)



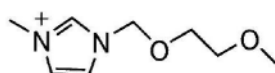
(158)



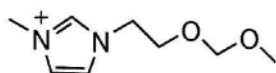
(159)



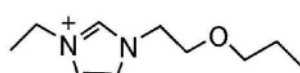
(160)



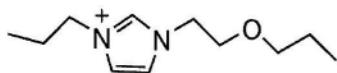
(161)



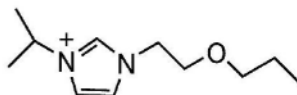
(162)



(163)

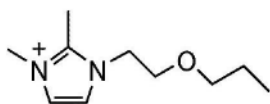


(164)

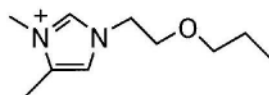


(165)

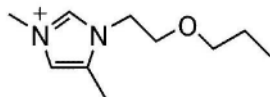
[0259] [化学式15]



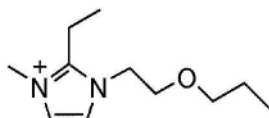
(166)



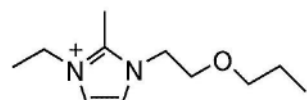
(167)



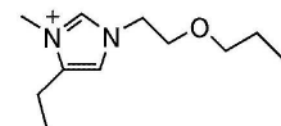
(168)



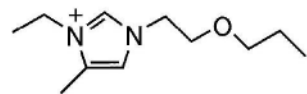
(169)



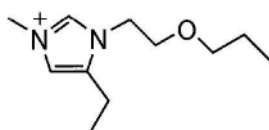
(170)



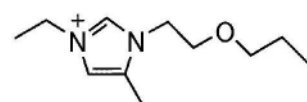
(171)



(172)



(173)



(174)

[0260] 由通式 (G1) 所示的离子液体包含咪唑鎓阳离子及由 A^- 表示的阴离子。包含咪唑鎓阳离子的离子液体的粘度低,可以在较宽的温度范围内使用。再者,包含咪唑鎓阳离子的离子液体的稳定性高且具有较宽的电位窗,因此可以适当地用作二次电池的电解质。

[0261] 可以对由通式 (G1) 所示的离子液体混合锂盐等盐来用作二次电池的电解质。由通式 (G1) 所示的咪唑鎓阳离子的氧化耐性及还原耐性高且电位窗宽,所以作为用于电解质的溶剂是合适的。在此,将电解质不被电解的电位范围称为电位窗 (potential window)。尤其是,在本发明的一个方式的二次电池中,可以安装在高充电电压下也具有良好特性的正极活性物质来提高充电电压。因此,通过使用电位窗较宽、特别是氧化耐性非常良好的离子液体,可以实现良好的二次电池。

[0262] 特别是在通式 (G1) 中, 作为 R^1 采用甲基、乙基或丙基, 作为 R^2 、 R^3 和 R^4 中的一个采用氢原子或甲基, 作为其他两个采用氢原子, 作为阴离子 A^- 采用由 $(FSO_2)_2N^-$ 所示的阴离子 (FSA 阴离子) 和由 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 所示的阴离子 (TFSA 阴离子) 中的任一个或两个的混合, 由此可以实现电位窗较宽、氧化耐性良好且在粘度变低的温度下也不会固化而可在较宽温度范围内使用的电解质。

[0263] 另外, 作为用于电解质的盐, 有时特别优选的是氟磺酸阴离子的金属盐、氟烷基磺酸根阴离子的金属盐, 其中与由 $(C_nF_{2n+1}SO_2)_2N^-$ ($n=0$ 以上且 3 以下) 表示的酰胺类阴离子的金属盐不仅在高温下的稳定性高且氧化还原耐性也高, 所以是优选的。特别是在使用 $LiN(FSO_2)_2$ 和 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 中的任一个或两个的混合时, 可以实现稳定性高且可在较宽温度范围内工作的二次电池。

[0264] 在通式 (G1) 中, 作为 R^1 采用甲基、乙基或丙基, 作为 R^2 、 R^3 和 R^4 中的一个采用氢原子或甲基, 作为其他两个采用氢原子, 作为阳离子例如可以举出由上述结构式 (111) 至 (124)、上述结构式 (131) 至 (136)、上述结构式 (146) 至 (155)、上述结构式 (156) 至 (166) 及 (170) 表示的阳离子。优选从上述阳离子中选择一个而使用。或者, 也可以从上述阳离子中选择多个而组合使用。

[0265] 另外, 在通式 (G1) 中, 通过使 R^1 与 R^5 所具有的碳原子与氧原子之和为 7 个以下, 可以降低离子液体的粘度, 从而可以实现具有良好的输出特性的二次电池。例如, 优选使用上述阳离子中的由上述结构式 (131) 表示的 1-丁基-3-丙基咪唑鎓 (BPI) 阳离子。

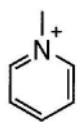
[0266] 此外, 例如在通式 (G1) 中, 优选的是, R^1 采用甲基, R^2 采用氢原子, R^5 采用碳原子与氧原子之和为 6 个以下的阳离子。例如, 二次电池的电解质优选包含选自由上述结构式 (111) 至 (115) 以及结构式 (156) 至 (162) 表示的阳离子中的一个以上。特别优选的是, 二次电池的电解质包含选自由上述结构式 (111) 表示的 1-乙基-3-甲基咪唑鎓 (EMI) 阳离子、由上述结构式 (113) 表示的 1-丁基-3-甲基咪唑鎓 (BMI) 阳离子、由上述结构式 (115) 表示的 1-己基-3-甲基咪唑鎓 (HMI) 阳离子及由上述结构式 (157) 表示的 1-甲基-3-(2-丙氧基乙基) 咪唑鎓 (poEMI) 阳离子中的一个以上。其中使用 EMI 阳离子的离子液体的粘度低且稳定性极高, 所以是特别优选的。

[0267] 例如, 在混合使用 EMI 阳离子及 BMI 阳离子时, 可以实现粘度低且稳定性高的离子液体。在混合使用 EMI 阳离子及 BMI 阳离子时, 例如采用 EMI 阳离子: BMI 阳离子 = e: b (摩尔比), 其中 $e > b$ 即可, 也可以是 $e > 2b$ 。

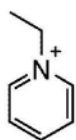
[0268] 在混合使用由通式 (G1) 表示的离子液体与选自由通式 (G2) 至 (G8) 表示的离子液体中的一个以上时, 得到的离子液体的粘度低, 并且可以在较宽温度范围内使用。由此, 可以实现氧化耐性极高且稳定性极高的离子液体。此时, 例如优选的是, 由通式 (G1) 表示的离子液体的体积比选自由通式 (G2) 至 (G8) 表示的离子液体中的一个以上的体积大, 更优选的是, 由通式 (G1) 表示的离子液体的体积比选自由通式 (G2) 至 (G8) 表示的离子液体中的一个以上的体积的 2 倍大。

[0269] 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 (701) 至结构式 (719)。

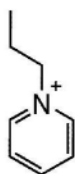
[0270] [化学式 16]



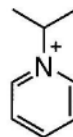
(701)



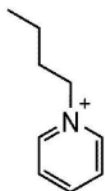
(702)



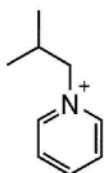
(703)



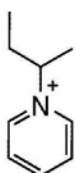
(704)



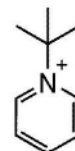
(705)



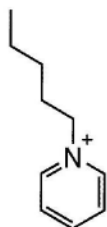
(706)



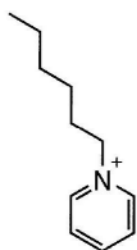
(707)



(708)

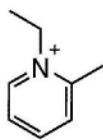


(709)

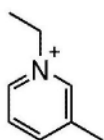


(710)

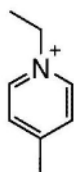
[0271] [化学式17]



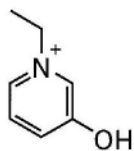
(711)



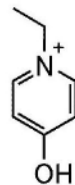
(712)



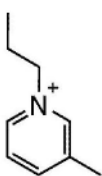
(713)



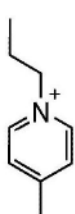
(714)



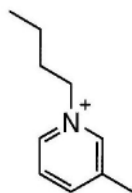
(715)



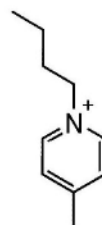
(716)



(717)



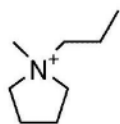
(718)



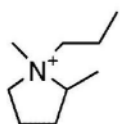
(719)

[0272] 作为上述通式 (G4) 的阳离子的具体例子, 例如可以举出结构式 (501) 至结构式 (520)。

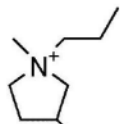
[0273] [化学式18]



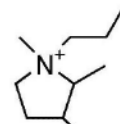
(501)



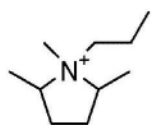
(502)



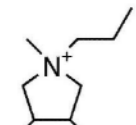
(503)



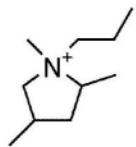
(504)



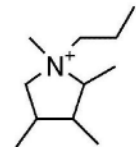
(505)



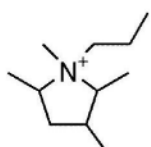
(506)



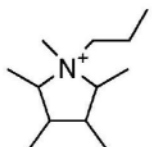
(507)



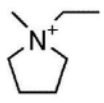
(508)



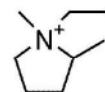
(509)



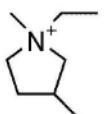
(510)



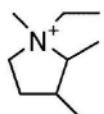
(511)



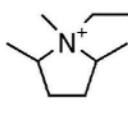
(512)



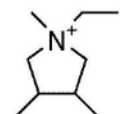
(513)



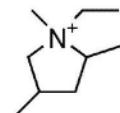
(514)



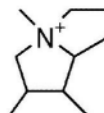
(515)



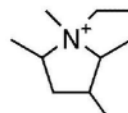
(516)



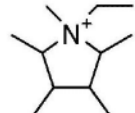
(517)



(518)



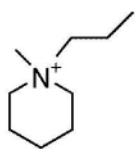
(519)



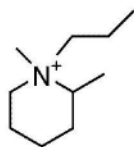
(520)

[0274] 作为上述通式 (G5) 的阳离子的具体例子, 例如可以举出结构式 (601) 至结构式 (630)。

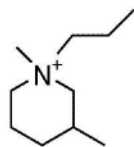
[0275] [化学式19]



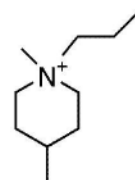
(601)



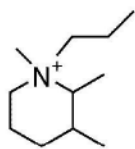
(602)



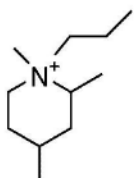
(603)



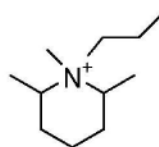
(604)



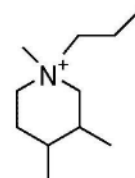
(605)



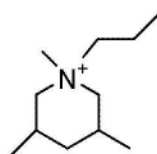
(606)



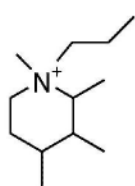
(607)



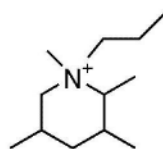
(608)



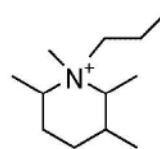
(609)



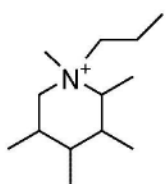
(610)



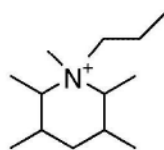
(611)



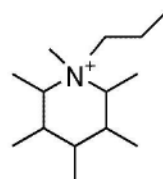
(612)



(613)

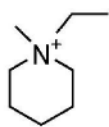


(614)

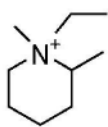


(615)

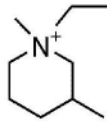
[0276] [化学式20]



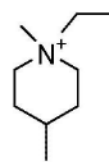
(616)



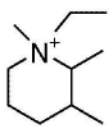
(617)



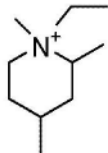
(618)



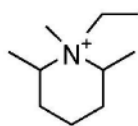
(619)



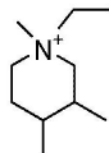
(620)



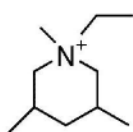
(621)



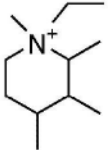
(622)



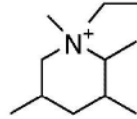
(623)



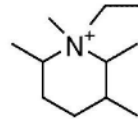
(624)



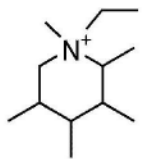
(625)



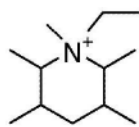
(626)



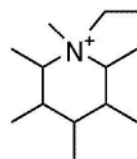
(627)



(628)



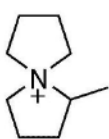
(629)



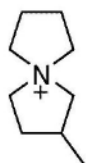
(630)

[0277] 作为上述通式 (G6) 的阳离子的具体例子, 例如可以举出结构式 (301) 至结构式 (309) 及结构式 (401) 至结构式 (419)。

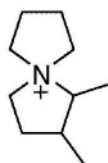
[0278] [化学式21]



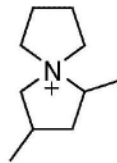
(301)



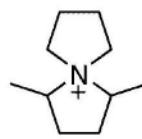
(302)



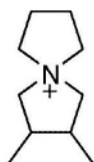
(303)



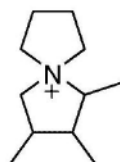
(304)



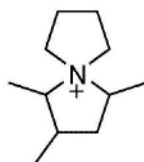
(305)



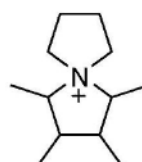
(306)



(307)

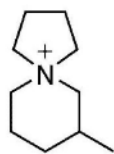


(308)

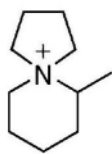


(309)

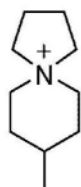
[0279] [化学式22]



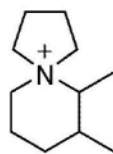
(401)



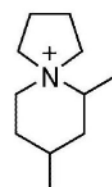
(402)



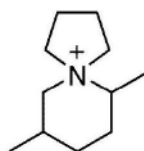
(403)



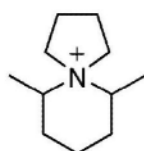
(404)



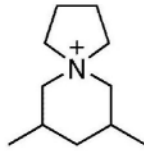
(405)



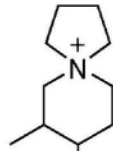
(406)



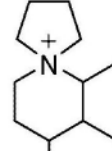
(407)



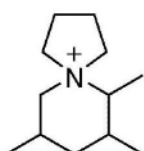
(408)



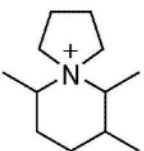
(409)



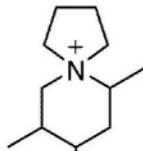
(410)



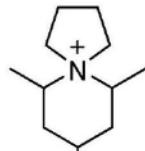
(411)



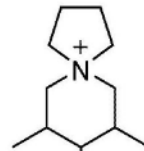
(412)



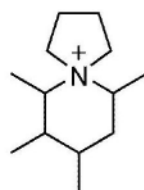
(413)



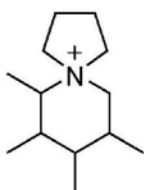
(414)



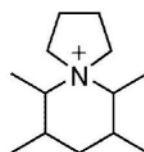
(415)



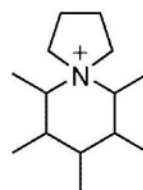
(416)



(417)



(418)

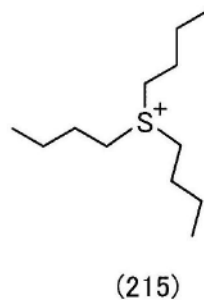
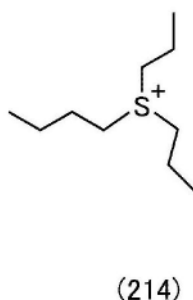
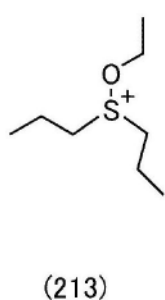
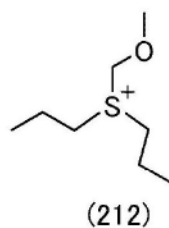
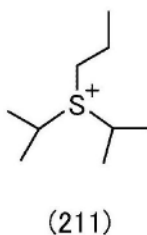
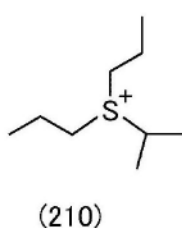
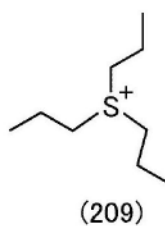
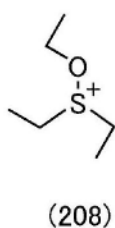
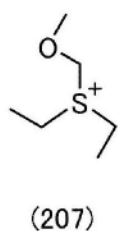
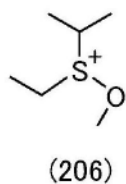
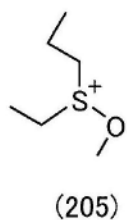
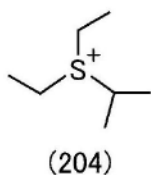
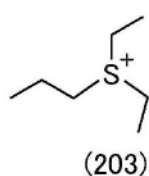
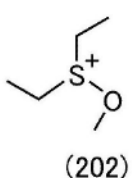
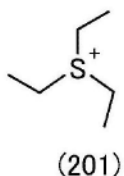


(419)

[0280] 另外, 结构式 (301) 至结构式 (309) 以及结构式 (401) 至结构式 (419) 示出在通式 (G6) 中 m 为 1 的例子, 在结构式 (301) 至结构式 (309) 以及结构式 (401) 至结构式 (419) 中, m 也可以替换为 2 或 3。

[0281] 另外, 作为上述通式 (G7) 的阳离子的具体例子, 例如可以举出结构式 (201) 至结构式 (215)。

[0282] [化学式23]



[0283] 在本发明的一个方式的二次电池中,通过使用本发明的一个方式的正极活性物质且电解液包括上述离子液体,即使在以高充电电压反复使用二次电池的情况下也可以抑制容量下降且可以实现非常良好的特性。

[0284] [负极活性物质]

[0285] 本发明的一个方式的负极包含负极活性物质。另外,本发明的一个方式的负极优选包含导电剂。另外,本发明的一个方式的负极优选包含粘合剂。

[0286] 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、载体离子能够嵌入且脱嵌的材料、能够与用作载体离子的金属起合金化反应的材料、能够溶解且析出用作载体离子的金属的材料等。

[0287] 作为负极活性物质,例如可以使用石墨、易石墨化碳、难石墨化碳、碳纳米管、碳

黑、石墨烯等碳类材料。

[0288] 此外,作为负极活性物质,例如可以使用包含选自硅、锡、镓、铝、锗、铅、锑、铋、银、锌、镉和铟中的一个以上的元素的材料。

[0289] 此外,也可以通过对硅添加如磷、砷、硼、铝、镓等杂质元素而实现低电阻化。

[0290] 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。

[0291] 作为包含硅的材料,例如可以采用在一个粒子内包含多个晶粒的方式。例如,可以采用在一个粒子内包含一个或多个硅晶粒的方式。此外,该一个粒子也可以在硅晶粒的周边包含氧化硅。此外,该氧化硅也可以为非晶。

[0292] 此外,作为包含硅的化合物,例如可以使用 Li_2SiO_3 及 Li_4SiO_4 。 Li_2SiO_3 及 Li_4SiO_4 既可以具有结晶性也可以为非晶。

[0293] 可以利用NMR、XRD、拉曼分光法等进行包含硅的化合物的分析。

[0294] 作为可用于负极活性物质的材料,例如可用举出包含选自钛、铌、钨及钼中的一个以上的元素的氧化物。

[0295] 作为负极活性物质可用组合多个上述金属、材料、化合物等而使用。

[0296] 本发明的一个方式的负极活性物质也可以在表层部包含氟。通过在负极活性物质的表层部包含卤素,可以抑制充放电效率的下降。另外,可认为活性物质表面上的与电解质的反应得到抑制。另外,有时本发明的一个方式的负极活性物质的表面的至少一部分被包含卤素的区域覆盖。该区域例如也可以为膜状。作为卤素尤其优选为氟。

[0297] <制造方法的一个例子>

对在表层部包含卤素的负极活性物质的制造方法的一个例子进行说明。

[0298] 混合作为第一材料的上述可用作负极活性物质的材料及作为第二材料的包含卤素的化合物并进行加热处理,由此可以制造负极活性物质。

[0299] 另外,除了第一材料及第二材料以外,也可以混合与第二材料起共熔反应的材料作为第三材料。另外,共熔反应的共熔点优选低于第二材料的熔点和第三材料的熔点中的至少一方。通过利用共熔反应降低熔点,有时在进行加热处理时第二材料及第三材料容易覆盖第一材料的表面,由此可以提高覆盖性。

[0300] 另外,通过作为第二材料及第三材料使用包含在二次电池的反应中其离子用作载体离子的金属的材料,在负极活性物质包含该金属时有时可以作为载体离子有助于充放电。

[0301] 作为第三材料,例如可以使用含有氧及碳的材料。作为含有氧及碳的材料,例如可以使用碳酸盐。或者,作为含有氧及碳的材料,例如可以使用有机化合物。

[0302] 或者,作为第三材料也可以使用氢氧化物。

[0303] 碳酸盐、氢氧化物等材料的大部分廉价且安全性高,所以是优选的。另外,碳酸盐、氢氧化物等有时形成与含有卤素的材料的共熔点,所以是优选的。

[0304] 说明第二材料及第三材料的更具体的一个例子。在作为第二材料使用氟化锂时,有时在与第一材料混合而进行加热时氟化锂不覆盖第一材料的表面且发生只有氟化锂的聚集。在此情况下,通过作为第三材料使用与氟化锂起共熔反应的材料,有时第一材料表面的覆盖性得到提高。

[0305] 在进行第一材料的加热时,有时在该加热中发生与气氛中的氧的反应而在表面上形成氧化膜。在本发明的一个方式的负极活性物质的制造中,在后述的退火工序,通过使含有卤素的材料与含有氧及碳的材料起共熔反应而可以以低温度进行加热,由此可以抑制表面上的氧化反应等。

[0306] 另外,在作为第一材料使用碳材料时有如下担忧:在加热中,因该碳材料与气氛中的氧反应而产生二氧化碳,导致第一材料的重量的减少以及第一材料的表面受到损伤等。在本发明的一个方式的负极活性物质的制造中,可以以低温度进行加热,所以在作为第一材料使用碳材料时也可以抑制重量的减少及表面损伤等。

[0307] 在此,作为第一材料准备石墨。作为石墨可以使用鳞片状石墨、球状化天然石墨及MCMB等。另外,石墨的表面也可以被低结晶碳材料覆盖。

[0308] 作为第二材料准备含有卤素的材料。作为含有卤素的材料可以使用包含金属A1的卤素化合物。作为金属A1,例如可以使用选自锂、镁、铝、钠、钾、钙、钡、镧、铈、铬、锰、铁、钴、镍、锌、锆、钛、钒和铌中的一个以上。作为卤素化合物,例如可以使用氟化物或氯化物。将含有卤素的材料中的卤素记为元素Z。

[0309] 在此,作为例子准备氟化锂。

[0310] 作为第三材料准备含有氧及碳的材料。作为含有氧及碳的材料,例如可以使用包含金属A2的碳酸盐。作为金属A2,例如可以使用选自锂、镁、铝、钠、钾、钙、钡、镧、铈、铬、锰、铁、钴和镍中的一个以上。

[0311] 在此,作为例子准备碳酸锂。

[0312] 混合第一材料、第二材料及第三材料,得到混合物。

[0313] 第二材料及第三材料优选以(第二材料):(第三材料)= $a_1:(1-a_1)$ [单位为mol]的比率混合, a_1 优选大于0.2且小于0.9,更优选为0.3以上且0.8以下。

[0314] 另外,第一材料及第二材料优选以(第一材料):(第二材料)= $1:b_1$ [单位为mol]的比率混合, b_1 优选为0.001以上且0.2以下。

[0315] 接着,进行退火工序,得到本发明的一个方式的负极活性物质。

[0316] 通过在还原气氛下进行退火工序可以抑制第一材料的表面的氧化以及第一材料与氧的反应,所以是优选的。作为还原气氛,例如在氮气气氛、稀有气体气氛下进行即可。另外,也可以混合氮及稀有气体中的两种以上的气体而使用。另外,加热也可以在减压下进行。

[0317] 在将第二材料的熔点记为 M_2 [°C]的情况下,加热温度例如优选高于 (M_2-550) [K]且低于 (M_2+50) [K],更优选为 (M_2-400) [°C]以上且 (M_2) [°C]以下。

[0318] 另外,在塔曼温度以上的温度下在化合物中容易发生固相扩散。例如,氧化物的塔曼温度为熔点的0.757倍。因此,例如加热温度优选为共熔点的0.757倍以上或高于其附近的温度的温度。

[0319] 另外,作为含有卤素的材料典型例子,氟化锂的蒸发量在熔点以上急剧地上升。因此,例如加热温度优选为含有卤素的材料熔点以下。

[0320] 在将第二材料与第三材料的共熔点记为 M_{23} [K]时,加热温度例如优选高于 $(M_{23} \times 0.7)$ [K]且低于 (M_2+50) [K],更优选为 $(M_{23} \times 0.75)$ [K]以上且 (M_2+20) [K]以下,优选为 $(M_{23} \times 0.75)$ [K]以上且 (M_2+20)

[K]以下,优选高于 M_{23} [K]且低于 (M_2+10) [K],更优选为 $(M_{23} \times 0.8)$

[K]以上且 M_2 [K]以下,更优选为 (M_{23}) [K]以上且 M_2 [K]以下。

[0321] 在作为第二材料使用氟化锂且作为第三材料使用碳酸锂的情况下,加热温度例如优选高于350℃且低于900℃,更优选为390℃以上且850℃以下,进一步优选为520℃以上且910℃以下,更进一步优选为570℃以上且860℃以下,还进一步优选为610℃以上且860℃以下。

[0322] 加热时间例如优选为1小时以上且60小时以下,更优选为3小时以上且20小时以下。

[0323] 图8A、图8B、图8C及图8D示出负极活性物质400的截面的一个例子。

[0324] 通过加工使负极活性物质400的截面露出,可以进行截面观察及分析。

[0325] 图8A所示的负极活性物质400具有区域401及区域402。区域402位于区域401的外侧。另外,区域402优选与区域401的表面接触。

[0326] 区域402的至少一部分优选包括负极活性物质400的表面。

[0327] 区域401例如为包括负极活性物质400的内部区域。

[0328] 区域401包含上述第一材料。区域402例如包含元素Z、氧、碳、金属A1及金属A2。元素Z例如为氟或氯等。注意,区域402有时不包含元素Z、氧、碳、金属A1和金属A2中的一部分元素。或者,在区域402中,有时由于浓度低,通过分析检测不出元素Z、氧、碳、金属A1和金属A2中的一部分的元素浓度。

[0329] 区域402有时被称为负极活性物质400的表层部等。

[0330] 负极活性物质400可以具有一个粒子、多个粒子的集合体及薄膜等各种形态。

[0331] 区域401也可以为第一材料的粒子。或者,区域401也可以为第一材料的多个粒子的集合体。或者,区域401也可以为第一材料的薄膜。

[0332] 区域402也可以为粒子的一部分。例如,区域402也可以为粒子的表层部。或者,区域402也可以为薄膜的一部分。例如,区域402也可以为薄膜的上层部。

[0333] 区域402也可以为形成在粒子表面上的覆盖层。

[0334] 另外,区域402也可以为具有构成第一材料的元素与元素Z的键合的区域。例如,第一材料的表面也可以在区域402或者区域401与区域402的界面被元素Z或含有元素Z的官能团修饰。因此,在本发明的一个方式的负极活性物质中,有时观察到构成第一材料的元素与元素Z的键合。作为一个例子,在第一材料为石墨且元素Z为氟的情况下,例如有时观察到C-F键。另外,作为一个例子,在第一材料包含硅且元素Z为氟的情况下,例如有时观察到Si-F键。

[0335] 例如,在作为第一材料使用石墨的情况下,区域401为石墨的粒子,区域402为该石墨的粒子的覆盖层。或者,例如在作为第一材料使用石墨的情况下,区域401为包括石墨的粒子内部的区域,区域402为该石墨粒子的表层部。

[0336] 区域402例如具有元素Z与碳的键合。另外,区域402例如具有元素Z与金属A1的键合。另外,区域402例如具有碳酸基。

[0337] 在利用X射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy:XPS)分析负极活性物质400时,优选检测出元素Z,优选检测出1atonic%以上的浓度的元素Z。此时,元素Z的浓度例如可以以碳、氧、金属A1、金属A2及元素Z的浓度的总和为100%而算出。或者,可以以

对上述元素的浓度追加氮浓度的值为100%而算出。另外，元素Z的浓度例如为60atomic%以下或者例如为30atomic%以下。

[0338] 在利用XPS分析负极活性物质400时，优选检测出起因于元素Z与碳的键合的峰。另外，也可以检测出起因于元素Z与金属A1的键合的峰。

[0339] 在元素Z为氟且金属A1为锂的情况下，在XPS的F1s光谱中，在688eV附近，例如高于686.5eV且低于689.5eV的能量范围内观察到表示碳-氟键的峰（以下，峰F2）的峰位置，并且在685eV附近，例如高于683.5eV且低于686.5eV的能量范围内观察到表示锂-氟键的峰（以下，峰F1）的峰位置。另外，峰F2的强度优选大于峰F1的强度的0.1倍且小于10倍，例如为0.3倍以上且3倍以下。

[0340] 在利用XPS分析负极活性物质400时，优选观察到相当于碳酸盐或碳酸基的峰。在XPS的C1s光谱中，在290eV附近，例如高于288.5eV且低于291.5eV的能量范围内观察到相当于碳酸盐或碳酸基的峰的峰位置。

[0341] 在利用XRD分析负极活性物质400时，有时观察到起因于由空间群Fm-3m表示的Li₂O的光谱。

[0342] 在图8B所示的例子中，区域401包括不被区域402覆盖的区域。另外，在图8C所示的例子中，覆盖区域401的表面中的凹陷的区域的区域402的厚度厚。

[0343] 在图8D所示的负极活性物质400中，区域401包括区域401a及区域401b。区域401a是包括区域401的内部的区域，区域401b位于区域401a的外侧。另外，区域401b优选与区域402接触。

[0344] 区域401b是区域401的表层部。

[0345] 区域401b包含区域402所包含的元素Z、氧、碳、金属A1和金属A2中的一个以上的元素。另外，在区域401b中，区域402所包含的元素Z、氧、碳、金属A1及金属A2等元素也可以具有浓度从表面或表面附近向内部逐渐地减少的浓度梯度。

[0346] 区域401b所包含的元素Z的浓度高于区域401a所包含的元素Z的浓度。另外，区域401b所包含的元素Z的浓度优选低于区域402所包含的元素Z的浓度。

[0347] 区域401b所包含的氧的浓度有时高于区域401a所包含的氧的浓度。另外，区域401b所包含的氧的浓度有时低于区域402所包含的氧的浓度。

[0348] 在利用扫描型电子显微镜通过能量色散X射线分析法测量本发明的一个方式的负极活性物质时，优选检测出元素Z。另外，在元素Z与氧的浓度的总和为100atomic%时，元素Z的浓度例如优选为10atomic%以上且70atomic%以下。

[0349] 区域402例如包括厚度为50nm以下，更优选为1nm以上且35nm以下，进一步优选为5nm以上且20nm以下的区域。

[0350] 区域401b例如包括厚度为50nm以下，更优选为1nm以上且35nm以下，进一步优选为5nm以上且20nm以下的区域。

[0351] 在作为元素Z使用氟且作为金属A1及金属A2使用锂的情况下，相对于区域401，区域402也可以包括被含有氟化锂的区域覆盖的区域和被含有碳酸锂的区域覆盖的区域。另外，区域402不阻挡锂的嵌入和脱离，所以可以在不降低二次电池的输出特性等的状态下实现优良二次电池。

[0352] 本实施方式可以与其他实施方式的记载适当地组合。

[0353] (实施方式2)

在本实施方式中,参照图9说明本发明的一个方式的二次电池的例子。二次电池包括外包装体(未图示)、正极503、负极506、隔离体507及溶解了锂盐等的电解质508。隔离体507设在正极503与负极506之间。

[0354] 本发明的一个方式的正极包括正极活性物质层。正极活性物质层包含正极活性物质。另外,正极活性物质层也可以包含导电剂、粘合剂等。另外,本发明的一个方式的正极优选包含集流体,正极活性物质层优选设置在集流体上。

[0355] 在图9中,正极503包含正极活性物质层502及正极集流体501。正极活性物质层502包含正极活性物质561、导电助材料及粘合剂。图9B是图9A所示的区域502a的放大图。图9B示出作为导电剂使用乙炔黑553及石墨烯554的例子。

[0356] 本发明的一个方式的负极包括负极活性物质层。负极活性物质层包含负极活性物质。另外,负极活性物质层也可以包含导电剂、粘合剂等。另外,本发明的一个方式的负极优选包含集流体,负极活性物质层优选设置在集流体上。

[0357] 负极506包括负极活性物质层505及负极集流体504。另外,负极活性物质层505包含负极活性物质563、导电剂及粘合剂。图9D是图9A所示的区域505a的放大图。图9D示出作为导电剂使用乙炔黑556及石墨烯557的例子。

[0358] 作为导电剂可以使用碳材料、金属材料或导电性陶瓷材料等。此外,作为导电剂也可以使用纤维状的材料。相对于活性物质层的总重量,导电剂的含量优选为1wt%以上且10wt%以下,更优选为1wt%以上且5wt%以下。

[0359] 通过利用导电剂,可以在活性物质层中形成导电网络。通过利用导电剂可以保持活性物质相互之间的导电路径。通过对活性物质层添加导电剂,可以实现具有高电导性的活性物质层。

[0360] 作为导电剂可以使用石墨烯化合物。另外,作为导电剂可以使用天然石墨、中间相碳微球等人造石墨、碳纤维等。

[0361] 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。作为导电剂,例如可以使用碳黑(乙炔黑(AB)等)、石墨粒子、石墨烯、富勒烯等碳材料。另外,例如可以使用选自铜、镍、铝、银及金等的金属粉末、金属纤维和导电性陶瓷材料等中的一个以上。

[0362] [石墨烯化合物]

本说明书等中的石墨烯化合物包括多层石墨烯、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蜷成碳纳米纤维那样。

[0363] 作为导电剂可以组合上述材料而使用。

[0364] 在本说明书等中,氧化石墨烯是指含有碳和氧的具有片状形状的包括官能团,尤其是环氧基、羧基或羟基的石墨烯化合物。

[0365] 在本说明书等中,被还原的氧化石墨烯含有碳和氧具有片状形状且具有由碳原子组成的六元环所形成的二维结构。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的浓度大于80atomic%且氧的浓度为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剂的功能。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剂的功能。

[0366] 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彼此形成面接触。

[0367] 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及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。

[0368] 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,也可以通过还原剂进行。不同于与活性物质形成点接触的乙炔黑等粒状导电剂,石墨烯化合物能够形成接触电阻低的面接触,所以可以以比一般的导电剂少的石墨烯化合物提高电极内的导电性。因此,可以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。

[0369] [粘合剂]

作为粘合剂优选例如使用丁苯橡胶(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、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。作为粘合剂也可以使用氟橡胶。

[0370] 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,可以使用选自羧甲基纤维素(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和淀粉等中的一个以上。更优选并用这些水溶性高分子和上述橡胶材料。

[0371] 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。

[0372] 作为粘合剂,也可以组合使用上述材料中的多种。

[0373] 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及/或高弹性,但是在混合在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,作为粘度调节功能特别良好的水溶性高分子,可以使用上述多糖类,例如可以使用选自羧甲基纤维素(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和淀粉中的一个以上。

[0374] 注意,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及铵盐等盐,溶解度得到提高,而容易发挥作为粘度调节剂的效果。由于溶解度增高,而在形成电极的浆料时,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,用作电极的粘合剂的纤维素及纤维素衍生物包含它们的盐。

[0375] 通过将水溶性高分子溶解于水使其粘度稳定,可以使活性物质及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。因为水溶性高分子具有官能团所以被期待容易稳定地附着于活性物质表面。羧甲基纤维素等纤维素衍生物大多例如具有羟基及羧基等官能团。因为具有官能团,所以高分子被期待互相作用而广泛地覆盖活性物质表面。

[0376] 当覆盖或接触活性物质表面的粘合剂形成膜时,还期待被用作钝态膜而发挥抑制电解液的分解的效果。在此,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时抑制在电池反应电位下电解液分解。更优选的是,钝态膜在抑制导电性的同时能够传输锂离子。

[0377] 混合活性物质、粘合剂、导电剂及溶剂来制造浆料,在集流体上形成该浆料,使溶剂挥发,由此可以制造活性物质层。

[0378] 用于浆料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。

[0379] [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、铜、铝、钛等金属及它们的合金等导电性高且不与锂等载体离子合金化的材料。此外,作为正极集流体及负极集流体,可以使用添加有硅、钛、钨、钼等的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。作为与硅起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。作为集流体可以适当地使用片状、网状、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。

[0380] 此外,作为负极集流体,优选使用不与锂等载体离子合金化的材料。

[0381] 作为集流体,也可以以层叠于上述金属元素上的方式设置钛化合物。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。在活性物质层包括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。

[0382] 作为石墨烯554及石墨烯557可以使用石墨烯或石墨烯化合物。

[0383] 本说明书等中的石墨烯化合物包括多层石墨烯、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蜷成碳纳米纤维那样。

[0384] 在本发明的一个方式的正极或负极中,石墨烯或石墨烯化合物可以被用作导电剂。多个石墨烯或石墨烯化合物可以在正极或负极内形成三维导电路径来提高正极或负极的导电性。另外,石墨烯或石墨烯化合物可以在正极或负极中缠绕粒子,因此可以抑制正极或负极中的粒子的崩塌,从而可以提高正极或负极的强度。石墨烯或石墨烯化合物具有片状形状并且即使在正极或负极内所占的体积较小时也能形成导电路径,因此可以提高正极或负极中的活性物质的体积。由此,可以提高二次电池的容量。

[0385] [隔离体]

隔离体507例如可以由纸、无纺布、玻璃纤维、陶瓷等形成。此外,也可以由尼龙(聚酰胺)、维尼纶(聚乙烯醇类纤维)、聚酯、丙烯酸树脂、聚烯烃、聚氨酯、聚丙烯、聚乙烯等形成。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。

[0386] 此外,作为隔离体507,例如可以使用包含聚丙烯、聚乙烯、聚酰亚胺等的聚合物膜。聚酰亚胺对离子液体的润湿性优良,从而有时特别优选用作隔离体507的材料。

[0387] 包含聚丙烯、聚乙烯等的聚合物膜可以通过干法或湿法制造。干法是指在加热包含聚丙烯、聚乙烯、聚酰亚胺等的聚合物膜的同时使它延伸来在结晶与结晶之间产生空隙以穿微细孔的制造方法。湿法是指在预先在树脂中混合溶剂来将它形成为薄膜状后取出溶剂以穿孔的制造方法。

[0388] 作为隔离体507的一个例子(通过湿法制造的情况),图9C左图示出图9A所示的区域507a的放大图。在这个例子中,示出在聚合物膜581中穿多个孔582的结构。此外,作为隔离体507的另一例子(通过干法制造的情况),图9C右图示出区域507b的放大图。在这个例子中,示出在聚合物膜584中穿多个孔585的结构。

[0389] 有时在充放电后,隔离体的孔径在相对于正极的面的表层部与相对于负极的面的表层部之间不同。在本说明书等中,隔离体的表层部例如优选在离表面有5 μm 以内,更优选为3 μm 以内的区域。

[0390] 隔离体可以具有多层结构。例如,可以具有两种聚合物材料的层叠结构。

[0391] 此外,例如可以在包含聚丙烯、聚乙烯、聚酰亚胺等的聚合物膜上涂敷陶瓷类材料、氟类材料、聚酰胺类材料或其混合物等。此外,例如可以在无纺布上涂敷陶瓷类材料、氟类材料、聚酰胺类材料或其混合物等。聚酰亚胺对离子液体的润湿性优良,从而有时特别优选用作涂敷材料。

[0392] 作为氟类材料,例如可以使用PVDF、聚四氟乙烯等。

[0393] 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。

[0394] [外包装体]

作为二次电池所包括的外包装体例如可以使用选自如铝等金属材料及树脂材料中的一个以上。此外,也可以使用薄膜状的外包装体。作为薄膜,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、聚酰胺等的材料构成的膜上设置铝、不锈钢、铜、镍等的柔性优良的金属薄膜,在该金属薄膜上还设置聚酰胺类树脂、聚酯类树脂等的绝缘性合成树脂膜作为外包装体的外表面。

[0395] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而使用。

[0396] (实施方式3)

在本实施方式中,说明二次电池的制造方法。

[0397] <层压型二次电池的制造方法1>

在此,参照图11A、图11B、图12A以及图12B说明作为图10A及图10B示出外观图的层压型二次电池的制造方法的一个例子。图10A及图10B所示的二次电池500包括正极503、负极506、隔离体507、外包装体509、正极导线电极510以及负极导线电极511。此外,作为图10A等所示的层压型二次电池的截面结构,例如可以采用后面图15所示的层叠有正极、隔离体以及负极且以外包装体围绕的结构。

[0398] 首先,准备正极503、负极506以及隔离体507。图11A示出正极503及负极506的一个例子。正极503在正极集流体501上含有正极活性物质层502。此外,正极503优选包括正极集流体501露出的极耳区域。负极506在负极集流体504上含有负极活性物质层505。此外,负极506优选包括负极集流体504露出的极耳区域。

[0399] 接着,层叠负极506、隔离体507和正极503。图11B示出层叠的负极506、隔离体507和正极503。在此,示出使用5组负极和4组正极的例子。这也可以被称为由负极、隔离体和正极构成的叠层体。

[0400] 接着,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焊接等。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。

[0401] 接着,在外包装体509上配置负极506、隔离体507及正极503。

[0402] 下面,如图12A所示,使外包装体509沿着以虚线表示的部分折叠。然后,使外包装体509的外周部接合。作为接合,例如可以使用热压合等。此时,为了后面注入电解质508,设置不与外包装体509的一部分(或一个边)接合的区域(以下,称为导入口516)。

[0403] 接着,如图12B所示,将电解质508从设置在外包装体509中的导入口516导入到外包装体509的内侧。优选在减压气氛下或非活性气氛下导入电解质508。最后,使导入口516接合。如此,可以制造层压型二次电池500。

[0404] 在上述方法中,将正极导线电极510及负极导线电极511从同一边导出到外包装体之外来制造图10A所示的二次电池500。此外,也可以将正极导线电极510及负极导线电极511从相对两边分别导出到外包装体之外来制造图10B所示的二次电池500。

[0405] <层压型二次电池的制造方法2>

接着,参照图14、图15、图16A至图16D及图17A至图17F说明作为图13示出外观图的层压型二次电池600的制造方法的一个例子。图13所示的二次电池600包括正极503、负极506、隔离体507、外包装体509、正极导线电极510及负极导线电极511。外包装体509在区域

514中被密封。

[0406] 例如,可以使用图14所示的制造装置制造层压型二次电池600。图14所示的制造装置570包括构件放入室571、传送室572、处理室573及构件取出室576。根据使用用途,可以将各室连接到各种排气机构。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570内,优选将惰性气体供应到制造装置570内。注意,作为供应到制造装置570内部的气体,优选使用在导入制造装置570内之前利用气体净化器进行过高度纯化的气体。构件放入室571用来将正极、隔离体、负极、外包装体等放入制造装置570内的传送室572、处理室573等各室内。传送室572包括传送机构580。处理室573包括载物台及电解质滴加结构。构件取出室576用来将所制造的二次电池取出到制造装置570的外部。

[0407] 以下示出层压型二次电池600的制造过程。

[0408] 首先,在处理室573的载物台591上配置外包装体509b,在外包装体509b上形成框状树脂层513后在外包装体509b上配置正极503(图16A及图16B)。接着,从喷嘴594将电解质515a滴加到正极503上(图16C及图16D)。图16D是对应于图16C中的点划线A-B的截面。注意,为了避免附图变复杂,有时省略载物台591的记载。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。此外,在电解质的滴加中,可以使用ODF(One Drop Fill:滴加式注入)方式。

[0409] 通过移动喷嘴594,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591来将电解质515a滴加到正极503的整个面上。

[0410] 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。

[0411] 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。

[0412] 另外,由于电解质的粘度随着电解质的温度变化,所以优选对滴加的电解质的温度也进行适当的调节。电解质的温度优选为该电解质的熔点以上且沸点以下或者为闪点以下。

[0413] 接着,在正极503上以与正极503的一个面的整体重叠的方式配置隔离体507(图17A)。接着,使用喷嘴594将电解质515b滴加到隔离体507上(图17B)。然后,在隔离体507上配置负极506(图17C)。负极506以在俯视时不从隔离体507露出的方式重叠配置。接着,使用喷嘴594将电解质515c滴加到负极506上(图17D)。然后,进一步层叠正极503、隔离体507及负极506的叠层体,由此可以制造图15所示的叠层体512。接着,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17E及图17F)。

[0414] 在图15中,以正极活性物质层及负极活性物质层夹着隔离体的方式配置正极及负极。注意,在本发明的一个方式的二次电池中,优选的是,负极活性物质层与正极活性物质层不彼此相对的区域较少或不具有该区域。在二次电池的电解质包含离子液体且具有负极活性物质层与正极活性物质层不彼此相对的区域的情况下,有时充放电效率下降。由此,在本发明的一个方式的二次电池中,优选的是,例如尽量使正极活性物质层的端部与负极活性物质层的端部对齐。因此,优选的是,使俯视时的正极活性物质层与负极活性物质层的面积一致。或者,优选的是,正极活性物质层的端部比负极活性物质层的端部更位于内侧。

[0415] 通过在外包装体509b上配置多个叠层体512,可以进行多面分割。各叠层体512以围绕活性物质的方式在区域514密封外包装体509a及509b,然后在区域514的外侧将其断

开,由此可以将多个二次电池单独分开。

[0416] 在进行密封时,首先在外包装体509b上形成框状树脂层513。接着,通过在减压下对树脂层513的至少一部分照射光,使树脂层513的至少一部分固化。接着,通过在大气压下进行热压合或焊接,在区域514进行密封。此外,也可以不进行利用上述光照射的密封而仅进行利用热压合或焊接的密封。

[0417] 注意,图13示出在四边密封外包装体509(有时称为四边密封)的例子,但也可以如图10A及图10B所示那样在三边密封(有时称为三边密封)。

[0418] 通过上述工序可以制造层压型二次电池600。

[0419] <其他二次电池及其制造方法1>

图18示出本发明的一个方式的叠层体的截面图的一个例子。通过将一个隔离体折叠并配置在正极与负极之间,制造图18所示的叠层体550。

[0420] 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18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。

[0421] 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。

[0422] 图19A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。

[0423] 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。

[0424] 例如,作为叠层体972,可以采用图18所示的多折隔离体的结构。

[0425] 将参照图19B及图19C说明叠层体972的制造方法的一个例子。

[0426] 首先,如图19B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19C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”。

[0427] 以下参照图20A至图20C说明二次电池970的制造方法的一个例子。

[0428] 首先,如图20A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。

[0429] 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20B示出准备两组叠层体972的例子。

[0430] 接着,如图20C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。

[0431] 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。

[0432] 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。

[0433] <其他二次电池及其制造方法2>

图21C是本发明的另一方式的二次电池的截面图的一个例子。图21C所示的二次电池560使用图21A所示的叠层体130及图21B所示的叠层体131而制造。此外,为了明确起见,图21C抽出叠层体130、叠层体131以及隔离体507来示出。

[0434] 如图21A所示,在叠层体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。

[0435] 如图21B所示,在叠层体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。

[0436] 当制造叠层体时,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以制造叠层体时,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。

[0437] 如图21C所示,多个叠层体130及多个叠层体131被卷绕的隔离体507覆盖。

[0438] 此外,在本发明的一个方式的二次电池的制造方法中,在配置叠层体130之后,可以对叠层体130滴下电解质。同样,在配置叠层体131之后,可以对叠层体131滴下电解质。此外,可以在折叠隔离体507之前或者在折叠隔离体507来使其与叠层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叠层体130、叠层体131或隔离体507。

[0439] <其他二次电池及其制造方法3>

将参照图22至图23说明本发明的一个方式的二次电池。在此所示的二次电池可以被称为卷绕型二次电池等。

[0440] 图22A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22A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。

[0441] 此外,如图22B所示,也可以使用多个材料形成图22A所示的框体930。例如,在图22B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。

[0442] 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。

[0443] 再者,图22C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。

[0444] 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

[0445] 此外,也可以使用图23A所示那样的包括卷绕体950a的二次电池913。图23A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。

[0446] 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。

[0447] 如图23B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。

[0448] 如图23C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的内部压力超过指定内压时暂时开放,以防止电池破裂。

[0449] 如图23B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。

[0450] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合。

[0451] (实施方式4)

在本实施方式中,参照图24至图33说明本发明的一个方式的二次电池的应用例子。

[0452] [车辆]

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。

[0453] 图24C是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)或启动用蓄电池。第二电池1311只要为高输出即可,并不需要太大容量,由此第二电池1311的容量小于第一电池1301a、1301b。

[0454] 例如,第一电池1301a、1301b中的一方或双方可以使用通过本发明的一个方式的二次电池的制造方法制造的二次电池。

[0455] 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。此外,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。

[0456] 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。

[0457] 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。

[0458] 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。

[0459] 此外,使用图24A说明第一电池1301a。

[0460] 图24A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电连接到控制电路部1320,另一个电极通过布线1422电连接到控制电路部1320。此外,电池组也可以具有多个二次电池串联连接的结构。

[0461] 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。有时将具有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)。

[0462] 此外,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。

[0463] 图24B示出图24A所示的电池组1415的方框图的一个例子。

[0464] 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的电压测定部。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。此外,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。此外,也可以通过在充放电路径中设置PTC元件而设定根据温度的上升遮蔽电流的功能。此外,控制电路部1320包括外部端子1325(+IN)、外部端子1326(-IN)。

[0465] 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,

通过使用与Si晶体管相同的制造装置可以制造OS晶体管,由此能够以低成本制造。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。

[0466] 第一电池1301a、1301b主要对42V系列(高电压系列)车载设备供应电力,而第二电池1311对14V系列(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。

[0467] 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、全固体电池或双电层电容器。

[0468] 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及电池控制器1302通过控制电路部1321充电到第二电池1311。此外,从电池控制器1302通过控制电路部1320充电到第一电池1301a。此外,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能够进行高速充电。

[0469] 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高速充电。

[0470] 此外,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。此外,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。此外,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。此外,ECU包括微型计算机。此外,ECU使用CPU或GPU。

[0471] 接着,说明将作为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。

[0472] 通过将本发明的一个方式的二次电池安装在车辆中,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如电动卡车等农业机械、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飞机、火箭、人造卫星、太空探测器、行星探测器、宇宙飞船等运输车辆。通过使用本发明的一个方式的二次电池的制造方法,可以实现大型二次电池。因此,本发明的一个方式的二次电池适合于小型化及轻量化,可以适合用于运输车辆。

[0473] 图25A至图25E示出使用本发明的一个方式的运输车辆。图25A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,将二次电池设置在一个或多个部分。图25A所示的汽车2001包括图24A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。

[0474] 此外,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(注册商标)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。作为充电装置,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中的二次电池进行充电。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。

[0475] 此外,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,通过在公路或外壁中组装送电装置,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、磁场共振方式实现这样的非接触式的供电。

[0476] 在图25B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:将标称电压为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25A同样的功能,所以省略说明。

[0477] 在图25C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如下电池:将标称电压为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。通过使用本发明的一个方式的二次电池的制造方法,可以制造具有稳定的电池特性的二次电池,而且从成品率的角度来看,可以以低成本进行大量生产。此外,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25A同样的功能,所以省略说明。

[0478] 在图25D中,作为一个例子示出搭载有燃烧燃料的发动机的航空载具2004。图25D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。

[0479] 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以外,具有与图25A同样的功能,所以省略说明。

[0480] 图25E示出运输货物的运输车辆2005的例子。运输车辆2005包括被电进行控制的发动机,并从在电池组2204中构成二次电池模块的二次电池被供应电力,来执行各种操作。此外,运输车辆2005不局限于被驾驶人乘坐、操作,也可以通过CAN通信等实现无人操作。虽然图25E示出升降车,但是并不特别局限于此,也可以在能够通过CAN通信等进行操作的产业用机械,例如,自动运输机、作业机器人或小型起重机等中安装包括本发明的一个方式的二次电池的电池组。

[0481] 此外,图26A示出使用本发明的一个方式的二次电池的电动自行车的例子。图26A所示的电动自行车2100可以使用本发明的一个方式的二次电池。图26B所示的蓄电装置

2102例如包括多个二次电池及保护电路。

[0482] 电动自行车2100包括蓄电装置2102。蓄电装置2102对辅助驾驶者的发动机供应电力。此外,蓄电装置2102是可携带的,图26B示出从自行车取出的蓄电装置2102。蓄电装置2102内置有多个本发明的一个方式的二次电池2101,可以由显示部2103显示剩余电量等。此外,蓄电装置2102包括本发明的一个方式所示的能够进行二次电池的充电控制或异常检测的控制电路2104。控制电路2104与二次电池2101的正极及负极电连接。此外,也可以在控制电路2104中设置小型固体二次电池。通过将小型固体二次电池设置在控制电路2104中,可以供应电力以便长期保持控制电路2104所包括的存储电路的数据。此外,通过与将本发明的一个方式的正极活性物质100用于正极的二次电池组合,可以获得安全性的相乘效果。将本发明的一个方式的正极活性物质100用于正极的二次电池及控制电路2104对减少起因于二次电池的火灾等的事故有很大的贡献。

[0483] 图26C是使用本发明的一个方式的二次电池的二轮车的例子。图26C所示的小型摩托车2300包括蓄电装置2302、侧后视镜2301及方向灯2303。蓄电装置2302可以对方向灯2303供应电力。此外,安装有将本发明的一个方式的正极活性物质100用于正极的多个二次电池的蓄电装置2302可以为高容量,可以贡献于小型化。为了提高安全性,也可以使防止二次电池的过充电及/或过放电的保护电路电连接到二次电池。

[0484] 此外,在图26C所示的小型摩托车2300中,可以将蓄电装置2302容纳在座下收纳部2304中。即使座下收纳部2304为小型,也可以将该蓄电装置2302收纳在座下收纳部2304中。

[0485] [建筑物]

接着,参照图27说明将本发明的一个方式的二次电池安装在建筑物上的例子。

[0486] 通过使用本发明的一个方式的二次电池的制造方法,图27A所示的房屋包括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。

[0487] 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,通过将本发明的一个方式的蓄电装置2612用作不间断电源,也可以利用电子设备。

[0488] 图27B示出本发明的一个方式的蓄电装置的一个例子。如图27B所示,在建筑物799的地板下空间部796中设置有使用本发明的一个方式的二次电池的制造方法制造的二次电池的大型蓄电装置791。

[0489] 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。

[0490] 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。此外,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。

[0491] 作为一般负载707,例如,可以举出电视或个人计算机等电子设备,并且作为蓄电

负载708,例如,可以举出微波炉、冰箱、空调器等电子设备。

[0492] 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。此外,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。此外,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。此外,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。

[0493] 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。此外,也可以通过路由器709利用电视机及个人计算机等的电子设备确认。再者,还可以通过路由器709利用智能手机、平板终端等便携式电子终端确认。此外,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。

[0494] [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。

[0495] 图28A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。为了提高安全性,也可以使防止二次电池2807、2806的过充电及/或过放电的保护电路电连接到二次电池2807、2806。此外,显示部2803采用触摸面板。如图28B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。

[0496] 可以将能够通过本发明的一个方式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。能够通过本发明的一个方式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。

[0497] 此外,框体2802的显示部2803采用柔性显示器。二次电池2806采用可以通过本发明的一个方式的二次电池的制造方法得到的大型二次电池。通过在可以通过本发明的一个方式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28C所示,可以在框体2802弯曲的状态下使用设备。此时,如图28C所示,也可以将显示部2803的一部分用作键盘。

[0498] 此外,既可如图28D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28E所示那样以使显示部2803位于外侧的方式折叠框体2802。

[0499] 本发明的一个方式可以应用于能够弯曲的二次电池,来被安装在电子设备上,也可以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被组装。

[0500] 图29A示出移动电话机的一个例子。移动电话机7400除了组装在框体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。此外,移动电话机7400具有二次电池7407。通过将本发明的一个方式的二次电池用作上述二次电

池7407,可以提供轻量且使用寿命长的移动电话机。为了提高安全性,也可以使防止二次电池7407的过充电及/或过放电的保护电路电连接到二次电池7407。

[0501] 图29B示出使移动电话机7400弯曲的状态。在因外部的力量使移动电话机7400变形而使其整体弯曲时,设置在其内部的二次电池7407也被弯曲。图29C示出此时被弯曲的二次电池7407的状态。二次电池7407是薄型蓄电池。二次电池7407在弯曲状态下被固定。二次电池7407具有与集流体电连接的导线电极。例如,集流体是铜箔,使其一部分与镓合金化,提高与接触于集流体的活性物质层的密接性,使得二次电池7407在被弯曲的状态下的可靠性得到提高。

[0502] 图29D示出手镯型显示装置的一个例子。便携式显示装置7100具备框体7101、显示部7102、操作按钮7103及二次电池7104。为了提高安全性,也可以使防止二次电池7104的过充电及/或过放电的保护电路电连接到二次电池7104。此外,图29E示出被弯曲的二次电池7104。当将弯曲的二次电池7104戴上使用者的胳膊时,二次电池7104的框体变形,使得二次电池7104的一部分或全部的曲率发生变化。以等价圆半径的值显示曲线的任一点的弯曲程度的值是曲率半径,并且将曲率半径的倒数称为曲率。具体而言,框体或二次电池7104的主表面的一部分或全部在曲率半径为40mm以上且150mm以下的范围变形。只要二次电池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。通过将本发明的一个方式的二次电池用作上述二次电池7104,可以提供轻量且使用寿命长的便携式显示装置。

[0503] 图29F是手表型便携式信息终端的一个例子。便携式信息终端7200包括框体7201、显示部7202、带子7203、带扣7204、操作按钮7205、输入输出端子7206等。

[0504] 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。

[0505] 显示部7202的显示面是弯曲的,能够沿着弯曲的显示面进行显示。此外,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,可以启动应用程序。

[0506] 操作按钮7205除了时刻设定之外,还可以具有电源开关、无线通信的开关、静音模式的设置及取消、省电模式的设置及取消等各种功能。例如,通过利用组装在便携式信息终端7200中的操作系统,可以自由地设定操作按钮7205的功能。

[0507] 此外,便携式信息终端7200可以执行被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,可以进行免提通话。

[0508] 此外,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向其他信息终端发送数据或从其他信息终端接收数据。此外,也可以通过输入输出端子7206进行充电。此外,充电工作也可以利用无线供电进行,而不利用输入输出端子7206。

[0509] 便携式信息终端7200的显示部7202包括本发明的一个方式的二次电池。通过使用本发明的一个方式的二次电池,可以提供轻量且使用寿命长的便携式信息终端。为了提高安全性,也可以将防止二次电池的过充电及/或过放电的保护电路电连接到二次电池。例如,可以将弯曲状态的图29E所示的二次电池7104组装在框体7201的内部,或者,将二次电池7104以能够弯曲的状态组装在带子7203的内部。

[0510] 便携式信息终端7200优选包括传感器。作为传感器例如优选安装指纹传感器、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。

[0511] 图29G示出袖章型显示装置的一个例子。显示装置7300具备显示部7304以及本发明的一个方式的二次电池。为了提高安全性,也可以使防止二次电池的过充电及/或过放电的保护电路电连接到二次电池。显示装置7300也可以在显示部7304具备触摸传感器,并被用作便携式信息终端。

[0512] 显示部7304的显示面是弯曲的,能够沿着弯曲的显示面进行显示。此外,显示装置7300可以利用被通信标准化的近距离无线通信等改变显示情况。

[0513] 显示装置7300具备输入输出端子,可以通过连接器直接向其他信息终端发送数据或从其他信息终端接收数据。此外,也可以通过输入输出端子进行充电。此外,充电工作也可以利用无线供电进行,而不利用输入输出端子。

[0514] 通过将本发明的一个方式的二次电池用作显示装置7300所包括的二次电池,可以提供轻量且使用寿命长的显示装置。

[0515] 此外,参照图29H、图30及图31说明将上述实施方式所示的循环特性优异的二次电池安装在电子设备的例子。

[0516] 通过将本发明的一个方式的二次电池用作日用电子设备的二次电池,可以提供轻量且使用寿命长的产品。例如,作为日用电子设备,可以举出电动牙刷、电动剃须刀、电动美容器等。这些产品中的二次电池被期待为了便于使用者容易握持而具有棒状形状且为小型、轻量、大容量。

[0517] 图29H是被称为烟液容纳式吸烟装置(电子烟)的装置的立体图。在图29H中,电子烟7500包括:包括加热元件的雾化器(atomizer)7501;对雾化器供电的二次电池7504;包括液体供应容器及传感器等的烟弹(cartridge)7502。为了提高安全性,也可以将防止二次电池7504的过充电及/或过放电的保护电路电连接到二次电池7504。图29H所示的二次电池7504包括用来与充电器连接的外部端子。在取拿时,二次电池7504位于顶端部,因此优选其总长度较短且重量较轻。由于本发明的一个方式的二次电池的容量大且循环特性优异,所以可以提供在长期间能够长时间使用的小型轻量的电子烟7500。

[0518] 接着,图30A和图30B示出能够进行对折的平板终端的一个例子。图30A和图30B所示的平板终端7600包括框体7630a、框体7630b、连接框体7630a和框体7630b的可动部7640、包括显示部7631a和显示部7631b的显示部7631、开关7625、开关7626、开关7627、扣件7629以及操作开关7628。通过将具有柔性的面板用于显示部7631,可以实现显示部更大的平板终端。图30A示出打开平板终端7600的状态,图30B示出合上平板终端7600的状态。

[0519] 平板终端7600在框体7630a及框体7630b的内部具备蓄电体7635。蓄电体7635穿过可动部7640设置在框体7630a及框体7630b。

[0520] 在显示部7631中,可以将其整体或一部分用作触摸面板的区域,并且可以通过接触在上述区域上所显示的包含图标的图像、文字、输入框等来输入数据。例如,使框体7630a一侧的显示部7631a的整个面显示键盘并使框体7630b一侧的显示部7631b显示文字、图像等的信息而使用。

[0521] 此外,使框体7630b一侧的显示部7631b显示键盘并使框体7630a一侧的显示部7631a显示文字、图像等的信息而使用。此外,也可以通过使显示部7631显示触摸面板上的键盘显示切换按钮而使用手指或触屏笔等接触,在显示部7631上显示键盘。

[0522] 此外,可以同时框体7630a一侧的显示部7631a的触摸面板区域和框体7630b一侧的显示部7631b的触摸面板区域进行触摸输入。

[0523] 此外,开关7625至开关7627除了被用作操作平板终端7600的接口以外,还可以被用作可进行各种功能的切换的接口。例如,开关7625至开关7627中的至少一个可以被用作切换平板终端7600的电源的开启/关闭的开关。此外,例如,开关7625至开关7627中的至少一个可以具有:切换竖屏显示和横屏显示等显示的方向的功能;以及切换黑白显示或彩色显示等的功能。此外,例如,开关7625至开关7627中的至少一个可以具有调节显示部7631的亮度的功能。此外,根据通过平板终端7600所内置的光传感器所检测的使用时的外光的光量,可以使显示部7631的亮度最优化。注意,平板终端7600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。

[0524] 此外,图30A示出框体7630a一侧的显示部7631a与框体7630b一侧的显示部7631b的显示面积基本相同的例子,但是对显示部7631a及显示部7631b的显示面积没有特别的限定,其中一方的大小可以与另一方的大小不同,显示质量也可以不同。例如,显示部7631a和7631b中的一个可以显示比另一个更高清晰的图像。

[0525] 图30B是平板终端7600被对折的状态,并且平板终端7600包括框体7630、太阳能电池7633、具备DCDC转换器7636的充放电控制电路7634。作为蓄电体7635使用本发明的一个方式的二次电池。

[0526] 此外,如上所述,平板终端7600能够对折,因此不使用时可以以彼此重叠的方式折叠框体7630a及框体7630b。通过折叠框体7630a及框体7630b,可以保护显示部7631,而可以提高平板终端7600的耐久性。此外,由于使用本发明的一个方式的二次电池的蓄电体7635的容量大且循环特性优异,所以可以提供在长期间能够长时间使用的平板终端7600。为了提高安全性,也可以使防止蓄电体7635所包括的二次电池的过充电及/或过放电的保护电路电连接到该二次电池。

[0527] 此外,图30A和图30B所示的平板终端7600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、日期或时刻等显示在显示部上;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。

[0528] 通过利用安装在平板终端7600的表面上的太阳能电池7633,可以将电力供应到触摸面板、显示部或图像信号处理部等。注意,太阳能电池7633可以设置在框体7630的一个表面或两个表面,可以高效地对蓄电体7635进行充电。通过作为蓄电体7635使用锂离子电池,有可以实现小型化等的优点。

[0529] 此外,参照图30C所示的方框图而对图30B所示的充放电控制电路7634的结构和工作进行说明。图30C示出太阳能电池7633、蓄电体7635、DCDC转换器7636、转换器7637、开关SW1、开关SW2、开关SW3以及显示部7631,蓄电体7635、DCDC转换器7636、转换器7637、开关SW1至开关SW3对应图30B所示的充放电控制电路7634。

[0530] 首先,说明在利用外光使太阳能电池7633发电时的工作的例子。使用DCDC转换器7636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7635进行充电的电压。并且,当利用来自太阳能电池7633的电力使显示部7631工作时使开关SW1导通,并且,利用转换器7637将其升压或降压到显示部7631所需要的电压。此外,可以采用在不进行

显示部7631中的显示时使开关SW1断开且使开关SW2导通来对蓄电体7635进行充电的结构。

[0531] 注意,作为发电单元的一个例子示出太阳能电池7633,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7635的充电。例如,也可以使用以无线(非接触)的方式能够收发电力来进行充电的非接触电力传输模块或组合其他充电方法进行充电。

[0532] 图31示出其他电子设备的例子。在图31中,显示装置8000是使用根据本发明的一个方式的二次电池8004的电子设备的例子。具体地说,显示装置8000相当于电视广播接收用显示装置,包括框体8001、显示部8002、扬声器部8003及二次电池8004等。为了提高安全性,也可以将防止二次电池8004的过充电及/或过放电的保护电路电连接到二次电池8004。根据本发明的一个方式的二次电池8004设置在框体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,又可以使用蓄积在二次电池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,通过将根据本发明的一个方式的二次电池8004用作不间断电源,也可以利用显示装置8000。

[0533] 作为显示部8002,可以使用半导体显示装置诸如液晶显示装置、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)及FED(场致发射显示器:Field Emission Display)等。

[0534] 此外,除了电视广播接收用的显示装置之外,显示装置还包括所有显示信息用显示装置,例如个人计算机用显示装置或广告显示用显示装置等。

[0535] 在图31中,安镶型照明装置8100是使用根据本发明的一个方式的二次电池8103的电子设备的例子。具体地说,照明装置8100包括框体8101、光源8102及二次电池8103等。为了提高安全性,也可以将防止二次电池8103的过充电及/或过放电的保护电路电连接到二次电池8103。虽然在图31中例示出二次电池8103设置在安镶有框体8101及光源8102的天花板8104的内部的情况,但是二次电池8103也可以设置在框体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,又可以使用蓄积在二次电池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,通过将根据本发明的一个方式的二次电池8103用作不间断电源,也可以利用照明装置8100。

[0536] 此外,虽然在图31中例示出设置在天花板8104的安镶型照明装置8100,但是根据本发明的一个方式的二次电池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。

[0537] 此外,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。具体地说,作为上述人工光源的例子,可以举出白炽灯泡、荧光灯等放电灯、LED及/或有机EL元件等发光元件。

[0538] 在图31中,具有室内机8200及室外机8204的空调器是使用根据本发明的一个方式的二次电池8203的电子设备的例子。具体地说,室内机8200包括框体8201、送风口8202及二次电池8203等。为了提高安全性,也可以将防止二次电池8203的过充电及/或过放电的保护电路电连接到二次电池8203。虽然在图31中例示出二次电池8203设置在室内机8200中的情况,但是二次电池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的双方中设置有二次电池8203。空调器可以接收来自商业电源的电力供应,也可以

使用蓄积在二次电池8203中的电力。尤其是,当在室内机8200和室外机8204的双方中设置有二次电池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,通过将根据本发明的一个方式的二次电池8203用作不间断电源,也可以利用空调器。

[0539] 此外,虽然在图31中例示由室内机和室外机构成的分体式空调器,但是也可以将根据本发明的一个方式的二次电池用于在一个框体中具有室内机的功能和室外机的功能的一体式空调器。

[0540] 在图31中,电冷藏冷冻箱8300是使用根据本发明的一个方式的二次电池8304的电子设备的例子。具体地说,电冷藏冷冻箱8300包括框体8301、冷藏室门8302、冷冻室门8303及二次电池8304等。为了提高安全性,也可以将防止二次电池8304的过充电及/或过放电的保护电路电连接到二次电池8304。在图31中,二次电池8304设置在框体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,也可以使用蓄积在二次电池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,通过将根据本发明的一个方式的二次电池8304用作不间断电源,也可以利用电冷藏冷冻箱8300。

[0541] 上述电子设备中,微波炉等高频加热装置、电饭煲等电子设备在短时间内需要高电力。因此,通过将根据本发明的一个方式的二次电池用作用来辅助商业电源不能充分供应的电力的辅助电源,在使用电子设备时可以防止商业电源的总开关跳闸。

[0542] 此外,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,将电力蓄积在二次电池中,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,在为电冷藏冷冻箱8300时,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,将电力蓄积在二次电池8304中。并且,在气温高且进行冷藏室门8302或冷冻室门8303的开关的白天,将二次电池8304用作辅助电源,由此可以抑制白天的电力使用率。

[0543] 通过采用本发明的一个方式,可以提高二次电池的循环特性并提高可靠性。此外,通过采用本发明的一个方式,可以实现大容量的二次电池而可以提高二次电池的特性,而可以使二次电池本身小型化及轻量化。因此,通过将本发明的一个方式的二次电池安装在本实施方式所说明的电子设备,可以提供使用寿命更长且更轻量的电子设备。

[0544] 图32A示出可穿戴设备的例子。可穿戴设备的电源使用二次电池。此外,为了提高使用者在生活中或户外使用时的防溅、防水或防尘性能,使用者不仅希望可穿戴设备能够进行用于连接的连接器部分露出的有线充电,还希望能够进行无线充电。

[0545] 例如,可以将本发明的一个方式的二次电池安装于图32A所示的眼镜型设备9000上。眼镜型设备9000包括镜框9000a和显示部9000b。通过在具有弯曲的镜框9000a的镜腿部安装二次电池,可以实现轻量且重量平衡性好的连续使用时间长的眼镜型设备9000。为了提高安全性,也可以使防止二次电池的过充电及/或过放电的保护电路电连接到二次电池。通过采用本发明一个方式的二次电池,可以实现能够应付框体的小型化所需的节省的空间节省的结构。

[0546] 此外,可以将本发明的一个方式的二次电池安装在耳麦型设备9001上。耳麦型设备9001至少包括麦克风部9001a、柔性管9001b和耳机部9001c。此外,可以在柔性管9001b内或耳机部9001c内设置二次电池。通过采用本发明一个方式的二次电池,可以实现能够应付框体的小型化所需的节省的空间节省的结构。

[0547] 此外,可以将本发明的一个方式的二次电池安装在能直接安在身上的设备9002上。此外,可以将二次电池9002b设置在设备9002的薄型框体9002a中。为了提高安全性,也可以将防止二次电池9002b的过充电及/或过放电的保护电路电连接到二次电池9002b。通过采用本发明一个方式的二次电池,可以实现能够应付框体的小型化所需的节省的空间节省的结构。

[0548] 此外,可以将本发明的一个方式的二次电池安装在能够安到衣服上的设备9003。此外,可以将二次电池9003b设置在设备9003的薄型框体9003a中。为了提高安全性,也可以将防止二次电池9003b的过充电及/或过放电的保护电路电连接到二次电池9003b。通过采用本发明一个方式的二次电池,可以实现能够应付框体的小型化所需的节省的空间节省的结构。

[0549] 此外,可以将本发明的一个方式的二次电池安装在腰带型设备9006上。腰带型设备9006包括腰带部9006a及无线供电受电部9006b,可以将二次电池安装在腰带部9006a的内部区域。为了提高安全性,也可以将防止二次电池的过充电及/或过放电的保护电路电连接到二次电池。通过采用本发明一个方式的二次电池,可以实现能够应付框体的小型化所需的节省的空间节省的结构。

[0550] 此外,可以将本发明的一个方式的二次电池安装在手表型设备9005上。手表型设备9005包括显示部9005a及表带部9005b,可以将二次电池设置在显示部9005a或表带部9005b上。为了提高安全性,也可以将防止二次电池的过充电及/或过放电的保护电路电连接到二次电池。通过采用本发明一个方式的二次电池,可以实现能够应付框体的小型化所需的节省的空间节省的结构。

[0551] 显示部9005a除了能够显示时间之外还可以显示电子邮件及/或电话来电等各种信息。

[0552] 此外,由于手表型设备9005为直接缠在手腕上可穿戴设备,所以也可以安装有测量使用者的脉搏、血压等的传感器。由此,可以储存使用者的运动量及与健康有关的数据而进行健康管理。

[0553] 图32B是示出从手腕上取下的手表型设备9005的立体图。

[0554] 此外,图32C是侧面图。图32C示出内置有本发明的一个方式的二次电池913的情况。二次电池913设置在与显示部9005a重叠的位置,小型且轻量。

[0555] 图33A示出扫地机器人的一个例子。扫地机器人9300包括配置在框体9301表面的显示部9302、配置在侧面的多个照相机9303、刷子9304、操作按钮9305、二次电池9306、各种传感器等。为了提高安全性,也可以使防止二次电池9306的过充电及/或过放电的保护电路电连接到二次电池9306。虽然没有图示,扫地机器人9300还有轮子、吸口等。扫地机器人9300可以自动行走,检测垃圾9310,可以从设置在下面的吸口吸入垃圾。

[0556] 例如,扫地机器人9300可以通过分析照相机9303拍摄的图像来判断是否有墙壁、家具或台阶等障碍物。此外,当通过图像分析发现电线等可能会与刷子9304缠在一起的物体时,可以停止刷子9304的转动。扫地机器人9300的内部备有根据本发明的一个方式的二次电池9306及半导体装置或电子构件。通过将根据本发明的一个方式的二次电池9306用于扫地机器人9300,可以使扫地机器人9300成为驱动时间长且可靠性高的电子设备。

[0557] 图33B示出机器人的一个例子。图33B所示的机器人9400包括二次电池9409、照度传感器9401、麦克风9402、上部照相机9403、扬声器9404、显示部9405、下部照相机9406、障

碍物传感器9407、移动机构9408、运算装置等。为了提高安全性,也可以使防止二次电池9409的过充电及/或过放电的保护电路电连接到二次电池9409。

[0558] 麦克风9402具有感测使用者的声音及周围的声音等的功能。此外,扬声器9404具有发出声音的功能。机器人9400可以通过麦克风9402及扬声器9404与使用者交流。

[0559] 显示部9405具有显示各种信息的功能。机器人9400可以将使用者所需的信息显示在显示部9405上。显示部9405也可以安装有触摸面板。此外,显示部9405可以是可拆卸的信息终端,通过将其设置在机器人9400的固定位置上,可以进行充电及数据的收发。

[0560] 上部照相机9403及下部照相机9406具有对机器人9400的周围环境进行拍摄的功能。此外,障碍物传感器9407可以利用移动机构9408检测机器人9400前进时的前进方向是否存在障碍物。机器人9400可以利用上部照相机9403、下部照相机9406及障碍物传感器9407确认周围环境而安全地移动。

[0561] 机器人9400的内部备有根据本发明的一个方式的二次电池9409及半导体装置或电子构件。通过将根据本发明的一个方式的二次电池用于机器人9400,可以使机器人9400成为驱动时间长且可靠性高的电子设备。

[0562] 图33C示出飞行体的一个例子。图33C所示的飞行体9500包括螺旋桨9501、照相机9502及二次电池9503等,并具有自主飞行功能。为了提高安全性,也可以使防止二次电池9503的过充电及/或过放电的保护电路电连接到二次电池9503。

[0563] 例如,照相机9502拍摄的图像数据被储存至电子构件9504。电子构件9504能够通过分析图像数据来判断移动时是否有障碍物等。此外,可以利用电子构件9504从二次电池9503的蓄电容量的变化推测电池的剩余电量。飞行体9500的内部备有根据本发明的一个方式的二次电池9503。通过将根据本发明的一个方式的二次电池用于飞行体9500,可以使飞行体9500成为驱动时间长且可靠性高的电子设备。

[0564] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0565] (关于本说明书等的记载的附加说明)

下面,对上述实施方式及实施方式中的各结构的说明进行附加说明。

[0566] 各实施方式所示的结构可以与其他实施方式所示的结构适当地组合而构成本发明的一个方式。此外,当在一个实施方式中示出了多个结构例子时,可以适当地组合这些结构例子。

[0567] 此外,可以将某一实施方式中说明的内容(或其一部分)应用于该实施方式中说明的其他内容(或其一部分)及/或一个或多个其他实施方式中说明的内容(或其一部分)、将某一实施方式中说明的内容(或其一部分)与该实施方式中说明的其他内容(或其一部分)及/或一个或多个其他实施方式中说明的内容(或其一部分)组合、用某一实施方式中说明的内容(或其一部分)替换该实施方式中说明的其他内容(或其一部分)及/或一个或多个其他实施方式中说明的内容(或其一部分)。

[0568] 此外,实施方式中说明的内容是指在各实施方式中参照各个附图说明的内容或者利用说明书所记载的文字说明的内容。

[0569] 此外,通过将某一实施方式中示出的附图(或其一部分)与该附图的其他部分、该实施方式中示出的其他附图(或其一部分)及/或一个或多个其他实施方式中示出的附图(或其一部分)组合,可以构成更多的图。

[0570] 此外,在本说明书等中,按照功能对构成要素进行分类并在区块中以彼此独立的方框表示。然而,在实际的电路等中难以根据功能对构成要素进行分类,有时一个电路涉及到多个功能或者多个电路涉及到一个功能。因此,方框图中的区块不限定于在说明书中说明过的构成要素,而可以根据情况适当地换个方式表述。

[0571] 此外,为了便于说明,在附图中,任意示出尺寸、层的厚度或区域。因此,本发明不限定于附图中的尺寸。此外,附图是为了明确起见而示意性地示出的,而不限定于附图所示的形状或数值等。例如,可以包括噪声引起的信号、电压或电流的不均匀、或者时间偏差引起的信号、电压或电流的不均匀等。

[0572] 在本说明书等中,当说明晶体管的连接关系时,记载为“源极及漏极中的一个”(或者第一电极或第一端子)或“源极及漏极中的另一个”(或者第二电极或第二端子)。这是因为晶体管的源极和漏极根据晶体管的结构或工作条件等而改变。此外,根据情况可以将晶体管的源极和漏极适当地换称为源极(漏极)端子或源极(漏极)电极等。

[0573] 此外,在本说明书等中,“电极”及“布线”这样的用语不在功能上限定其构成要素。例如,有时将“电极”用作“布线”的一部分,反之亦然。再者,“电极”及“布线”这样的用语还包括多个“电极”及“布线”被形成为一体的情况等。

[0574] 此外,在本说明书等中,可以适当地换称电压和电位。电压是指与成为基准的电位之间的电位差,例如在成为基准的电位为接地电压时,可以将电压换称为电位。接地电位不一定意味着0V。此外,电位是相对的,对布线等供应的电位有时根据成为基准的电位而变化。

[0575] 此外,在本说明书等中,根据情况或状况,可以互相调换“膜”和“层”等词句。例如,有时可以将“导电层”这个用语变更为“导电膜”这个用语。此外,例如,有时可以将“绝缘膜”这个用语变更为“绝缘层”这个用语。此外,例如,有时可以将“绝缘膜”这个用语变更为“绝缘层”。

[0576] 在本说明书等中,开关是指具有通过变为导通状态(开启状态)或非导通状态(关闭状态)来控制是否使电流流过的功能的元件。或者,开关是指具有切换电流的路径的功能的元件。

[0577] 在本说明书等中,例如,沟道长度是指在晶体管的俯视图中,半导体(或在晶体管处于导通状态时在半导体中电流流过的部分)和栅极重叠的区域或者形成沟道的区域中的源极和漏极之间的距离。

[0578] 在本说明书等中,例如,沟道宽度是指半导体(或在晶体管处于导通状态时在半导体中电流流过的部分)和栅极重叠的区域或者形成沟道的区域中的源极和漏极相对的部分的长度。

[0579] 在本说明书等中,“A与B连接”除了包括A与B直接连接的情况以外,还包括A与B电连接的情况。在此,“A与B电连接”是指在A与B之间存在具有某种电作用的物件,能够在A和B之间进行电信号的授受。

[实施例1]

[0580] 在本实施例中,制造本发明的一个方式的二次电池并进行评价。

[0581] [正极活性物质的制造]

参照图6所示的制造方法制造正极活性物质。

[0582] 作为步骤S14的 LiMO_2 ,准备包含钴作为过渡金属M且不包含添加物的市售的钴酸锂(日本化学工业公司制造的CELLSEED C-10N)。与步骤S20a同样地作为X1源准备氟化锂及氟化镁,与步骤S31同样地利用固相法对上述 LiMO_2 混合氟化锂及氟化镁。以钴的原子数为100时的氟化锂的分子数为0.33且氟化镁的分子数为1的方式进行添加。与步骤S32同样,将该混合物称为混合物903。

[0583] 接着,与步骤S33同样地进行退火。将30g的混合物903放入方形氧化铝的容器中,盖上盖子并在马弗炉中进行加热。在炉内进行吹扫并引入氧气体,在加热期间不使氧气体流动。退火以900℃进行20小时。

[0584] 作为步骤S51,对加热后的复合氧化物添加氢氧化镍及氢氧化铝并以干法进行混合。以在钴的原子数为100时镍的原子数为0.5且铝的原子数为0.5的方式进行添加。由此形成混合物904。

[0585] 接着,与步骤S33同样地进行退火。将30g的混合物903放入方形氧化铝的容器中,盖上盖子并在马弗炉中进行加热。在炉内进行吹扫并引入氧气体,在加热期间使氧气体流动。退火以850℃进行10小时。

[0586] 然后,用筛孔为 $53\mu\text{m}\phi$ 的筛子进行筛选,回收粉体并得到正极活性物质。

[0587] [正极的制造]

接着,使用上述制造的正极活性物质制造正极。将上述制造的正极活性物质、乙炔黑(AB)、聚偏氟乙烯(PVDF)以正极活性物质:AB:PVDF=95:3:2(重量比)混合且作为溶剂使用NMP,由此制造浆料。将所制造的浆料涂敷在集流体上,使溶剂挥发。然后,在120℃下进行120kN/m的挤压,在集流体上形成正极活性物质层,由此制造正极。作为集流体使用20 μm 厚的铝箔。正极活性物质层设置在集流体的一个面上。担载量约为10mg/cm²。

[0588] [负极的制造]

作为负极活性物质使用石墨来制造负极。

[0589] 作为石墨,使用比表面积为1.5m²/g的MCMB石墨,以石墨:导电剂:CMC-Na:SBR=96:1:1:2(重量比)的方式与导电剂、CMC-Na及SBR一起混合,作为溶剂使用水,由此制造浆料。

[0590] 所使用的CMC-Na的聚合度为600至800,用于1weight%水溶液时的水溶液粘度在300mPa·s至500mPa·s的范围内。作为导电剂,使用气相生长碳纤维的VGCF(注册商标)-H(由昭和电工株式会社制造,纤维直径为150nm,比表面积为13m²/g)。

[0591] 将所制造的各浆料涂敷在集流体上,进行干燥,由此在集流体上制造负极活性物质层。作为集流体使用厚度为18 μm 的铜箔。负极活性物质层设置在集流体的两个面或一个面上。担载量约为9mg/cm²。

[0592] [二次电池的制造]

使用上述制造的正极及负极制造作为外包装体使用薄膜的二次电池。

[0593] 作为隔离体使用厚度为23 μm 的聚酰亚胺。

[0594] 在使用后述电解液A的二次电池中,准备一个在两个面形成有负极活性物质层的负极以及两个在一个面形成有正极活性物质层的正极。以夹着隔离体与形成在负极的两个面的各负极活性物质层相对的方式配置正极活性物质层。

[0595] 在使用后述电解液B的二次电池中,准备一个在一个面形成有负极活性物质层的

负极以及一个在一个面形成有正极活性物质层的正极。以夹着隔离体相对的方式配置负极活性物质层和正极活性物质层。

[0596] 对正极及负极分别接合导线。

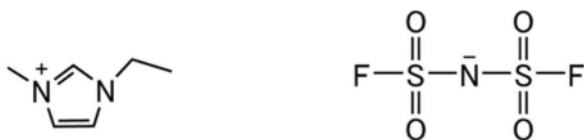
[0597] 使用被对折的外包装体夹持层叠有正极、负极及隔离体的叠层体,以导线的一端位于外包装体的外侧的方式配置叠层体。接着,将外包装体的一个边作为开放部密封其他边。

[0598] 作为成为外包装体的薄膜,使用依次层叠有聚丙烯层、酸改性聚丙烯层、铝层、尼龙层的薄膜。薄膜的厚度约为110nm。作为外包装体,以在外侧的面配置尼龙层且在内侧的面配置聚丙烯层的方式折叠成为外包装体的薄膜。铝层的厚度约为40μm,尼龙层的厚度约为25μm,聚丙烯层与酸改性聚丙烯层的总厚度约为45μm。

[0599] 接着,在氩气氛下从作为开放部残留的一个边注入电解液。准备两种电解液(以下为电解液A及电解液B)。

[0600] 准备电解液A。作为电解液的溶剂,使用由结构式(G11)表示的EMI-FSA。作为锂盐使用LiFSA(双(氟磺酰基)酰胺锂),相对于电解液的锂盐的浓度为2.15mol/L。

[0601] [化学式24]



(G11)

[0602] 作为比较例的电解液B,准备包含环状碳酸酯的电解液。具体而言,作为溶剂使用以碳酸乙烯酯(EC)与二乙基碳酸酯(DEC)为EC:DEC=3:7(体积比)的方式混合的溶剂。作为锂盐使用六氟磷酸锂(LiPF₆)。相对于电解液的锂盐的浓度为1.00mol/L。

[0603] 接着,在减压气氛下密封作为开放部残留的外包装体的一个边。

[0604] 通过上述工序制造二次电池。

[0605] [熟成]

接着,进行二次电池的熟成。

[0606] 用两个板夹持二次电池,在以0.01C进行容量为15mAh/g的CC充电后休止10分钟,以0.1C进行容量为105mAh/g的CC充电。然后取下两个板,以0℃保持24小时,然后在氩气氛下切断外包装体的一个边而开封,排出气体,再次进行密封。

[0607] [循环特性的评价1]

用两个板夹持二次电池,进行二次电池的循环特性评价。

[0608] 正极中的正极活性物质层的面积为20.493cm²。

[0609] 各电池单元中的负极的负极活性物质的担载量以容量比约为75%以上且85%以下的方式进行调整。在此,容量比是指以百分率示出相对于负极容量的正极容量的值。在计算容量比时,负极容量以负极活性物质的重量为基准设为330mAh/g。注意,当在集流体的两个面上设置负极活性物质层时,负极活性物质的担载量通过将所设置的担载量的总和分成一半来算出。

[0610] 注意,在使用电解液A的二次电池中,正极与负极的面积相同。

[0611] 在0℃、25℃、45℃、60℃及-20℃的环境下进行循环测试。

[0612] 在0℃的环境下的充电以CCCV(0.2C、终止电流为0.1C、4.5V)进行,放电以CC(0.2C、3.0V)进行。二次电池的容量以正极活性物质重量为基准来算出。在使用电解液A的二次电池中,将1C设为210mA/g(正极活性物质单位重量)来算出C倍率。在使用电解液B的二次电池中,将1C设为210mA/g(正极活性物质单位重量)来算出C倍率。图34A示出循环特性的结果。注意,初次放电容量在电解液A中为161.3mAh/g,在电解液B中为145.5mAh/g。

[0613] 在25℃的环境下的充电以CCCV(0.2C、终止电流为0.1C、4.5V)进行,放电以CC(0.2C、3.0V)进行。二次电池的容量以正极活性物质重量为基准来算出。在使用电解液A的二次电池中,将1C设为210mA/g(正极活性物质单位重量)来算出C倍率。在使用电解液B的二次电池中,将1C设为210mA/g(正极活性物质单位重量)来算出C倍率。图34B示出循环特性的结果。注意,循环测试中的放电容量的最大值在电解液A中为205.1mAh/g,在电解液B中为195.0mAh/g。

[0614] 在45℃的环境下的充电以CCCV(0.5C、终止电流为0.2C、4.5V)进行,放电以CC(0.5C、3.0V)进行。二次电池的容量以正极活性物质重量为基准来算出。在使用电解液A的二次电池中,将1C设为210mA/g(正极活性物质单位重量)来算出C倍率。在使用电解液B的二次电池中,将1C设为210mA/g(正极活性物质单位重量)来算出C倍率。图35A示出循环特性的结果。注意,循环测试中的放电容量的最大值在电解液A中为201.8mAh/g,在电解液B中为201.0mAh/g。

[0615] 在60℃的环境下的充电以CCCV(0.5C、终止电流为0.2C、4.5V)进行,放电以CC(0.5C、3.0V)进行。二次电池的容量以正极活性物质重量为基准来算出。在使用电解液A的二次电池中,将1C设为210mA/g(正极活性物质单位重量)来算出C倍率。在使用电解液B的二次电池中,将1C设为210mA/g(正极活性物质单位重量)来算出C倍率。图35B示出循环特性的结果。注意,循环测试中的放电容量的最大值在电解液A中为197.2mAh/g,在电解液B中为213.9mAh/g。

[0616] 在-20℃的环境下的充电以CCCV(0.1C、终止电流为0.05C、4.5V)进行,放电以CC(0.1C、3.0V)进行。二次电池的容量以正极活性物质重量为基准来算出。在使用电解液A的二次电池中,将1C设为210mA/g(正极活性物质单位重量)来算出C倍率。在使用电解液B的二次电池中,将1C设为210mA/g(正极活性物质单位重量)来算出C倍率。图36示出循环特性的结果。注意,循环测试中的放电容量的最大值在电解液A中为112.0mAh/g,在电解液B中为87.2mAh/g。

[实施例2]

[0617] 在本实施例中,拆开在实施例1中制造并以60℃进行了150次循环以上的充放电循环的二次电池,观察正极及负极。

[0618] 利用SEM观察使用电解液A(2.15M LiFSA EMI-FSA)的二次电池的负极及使用电解液B(1M LiPF₆ EC:DEC=3:7)的二次电池的负极。使用由日立高新技术公司制造的SU8030,将加速电压设为1kV。通过利用离子束研磨的加工使截面露出并进行观察。

[0619] 图37A示出使用电解液A的二次电池的负极的截面SEM照片。如图37A所示,观察到集流体904a上设有包含石墨991a的负极活性物质层905a的状态。图37B示出图37A中的方形边框992a的部分的放大图,图37C示出边框993a的部分的放大图,图37D示出边框994a的部分的放大图。

分的放大图,图37E示出边框995a的部分的放大图。

[0620] 图38A示出使用电解液B的二次电池的负极的截面SEM照片。如图38A所示,观察到集流体904b上设有包含石墨991b的负极活性物质层905b的状态。图38B示出图38A中的方形边框992b的部分的放大图,图38C示出边框993b的部分的放大图,图38D示出边框994b的部分的放大图,图38E示出边框995b的部分的放大图。

[0621] 另外,对图37B所示的点a1、图37C所示的点b1、图37D所示的点c1、图37E所示的点d1、图38B所示的点a2、图38C所示的点b2、图38D所示的点c2及图38E所示的点d2进行EDX分析。此外,对附图中所示的点进行EDX分析。将分析时的加速电压设为5kV。

[0622] 在点a1、b1、c1及d1的EDX分析中,检测到碳、氮、氧、氟及硫。在点a1、b1、c1及d1的EDX分析中,镁、铝及钴为检测下限以下。另外,在点b1、c1及d1的EDX分析中,检测到铜,在点a1,铜为检测下限以下。铜可能起因于集流体。

[0623] 在点a2、b2、c2及d2的EDX分析中,检测到碳、氧、氟及磷。在点a2、b2、c2及d2的EDX分析中,氮、镁及铝为检测下限以下。另外,在点d2的EDX分析中,检测到铜,在点a2、b2及c2,铜为检测下限以下。铜可能起因于集流体。

[0624] 另外,在点a2、b2及c2的EDX分析中,检测到钴。在点d2,钴为检测下限以下。这表示在点a2、b2及c2检测到的钴起因于从正极活性物质溶出的钴。

[0625] 如图37A至图37E以及图38A至图38E所示,在石墨的表面观察到覆膜。与使用电解液B的二次电池的负极相比,在使用电解液A的二次电池的负极中观察到覆膜较薄,通过EDX分析检测到的钴的量也较少。在使用任一种电解液的情况下,通过EDX都检测到碳及氧。在使用电解液A的情况下,检测到氮、氟及硫。另一方面,在使用电解液B的情况下,检测到氟及磷。

[0626] 观察到离负极活性物质层的表面越近石墨的表面的覆膜越厚的状态,即离集流体越远越厚。此外,观察到离负极活性物质层的表面越近通过EDX检测到的钴的量越多的状态,即离集流体越远越多。图39示出各测量区域中的覆膜的厚度及通过EDX检测到的钴浓度。在5个位置测量覆膜的厚度,算出其平均值。

[0627] 接着,使用SEM观察使用电解液A的二次电池的正极及使用电解液B的二次电池的正极。使用由日立高新技术公司制造的SU8030,将加速电压设为1.0kV。图40示出SEM照片。图40A示出使用电解液A的二次电池的正极的SEM观察图像,图40B示出使用电解液B的二次电池的正极的SEM观察图像。此外,图40C示出图40A中的方形边框所示的区域的放大图,图40D示出图40B中的方形边框所示的区域的放大图。

[0628] 在图40C及图40D中箭头所示的位置观察到凹坑。如图40C及图40D所示,可知使用电解液A的二次电池的正极中的凹坑较少。这表示在将离子液体用于电解液的本发明的一个方式的二次电池的结构中,钴溶出得到抑制并且可以抑制产生凹坑。

[符号说明]

[0629] 51:正极活性物质粒子、52:凹部、53:阻挡膜、54:凹坑、55:结晶面、56:阻挡膜、57:裂缝、58:凹坑、100:正极活性物质、130:叠层体、131:叠层体、400:负极活性物质、401:区域、401a:区域、401b:区域、402:区域、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、507a:区域、507b:区域、508:电解质、509:外包装体、509a:外包装体、509b: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: 区域、515a: 电解质、515b: 电解质、515c: 电解质、516: 导入口、550: 叠层体、553: 乙炔黑、554: 石墨烯、556: 乙炔黑、557: 石墨烯、560: 二次电池、561: 正极活性物质、563: 负极活性物质、570: 制造装置、571: 构件放入室、572: 传送室、573: 处理室、576: 构件取出室、580: 传送机构、581: 聚合物膜、582: 孔、584: 聚合物膜、585: 孔、591: 载物台、594: 喷嘴、600: 二次电池、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、903: 混合物、904: 混合物、904a: 集流体、904b: 集流体、905a: 负极活性物质层、905b: 负极活性物质层、911a: 端子、911b: 端子、913: 二次电池、930: 框体、930a: 框体、930b: 框体、931: 负极、931a: 负极活性物质层、932: 正极、932a: 正极活性物质层、933: 隔离体、950: 卷绕体、950a: 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、991a: 石墨、991b: 石墨、992a: 边框、992b: 边框、993a: 边框、993b: 边框、994a: 边框、994b: 边框、995a: 边框、995b: 边框、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、2005: 运输车辆、2100: 电动自行车、2101: 二次电池、2102: 蓄电装置、2103: 显示部、2104: 控制电路、2201: 电池组、2202: 电池组、2203: 电池组、2204: 电池组、2300: 小型摩托车、2301: 后视镜、2302: 蓄电装置、2303: 方向灯、2304: 座位下收纳箱、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、7100: 便携式显示装置、7101: 框体、7102: 显示部、7103: 操作按钮、7104: 二次电池、7200: 便携式信息终端、7201: 框体、7202: 显示部、7203: 带子、7204: 带扣、7205: 操作按钮、7206: 输入输出端子、7207: 图标、7300: 显示装置、7304: 显示部、7400: 移动电话机、7401: 框体、7402: 显示部、7403: 操作按钮、7404: 外部连接端口、7405: 扬声器、7406: 麦克风、7407: 二次电池、7500: 电子烟、7501: 雾化器、7502: 烟弹、7504: 二次电池、7600: 平板终端、7625: 开关、7627: 开关、7628: 操作开关、7629: 扣件、7630: 框体、7630a: 框体、7630b: 框体、7631: 显示部、7631a: 显示部、7631b: 显示部、7633: 太阳能电池、7634: 充放电控制电路、7635: 蓄电体、7636: DCDC转换器、7637: 转换器、7640: 可动部、8000: 显示装置、8001: 框体、8002: 显示部、8003: 扬声器部、8004: 二次电池、8030: SU、8100: 照明装置、8101: 框体、8102: 光源、8103: 二次电池、8104: 天花板、8105: 侧壁、8106: 地板、8107: 窗户、8200: 室内机、8201: 框体、8202: 送风口、8203: 二次电池、8204: 室外机、8300: 电冷藏冷冻箱、8301: 框体、8302: 冷藏室门、8303: 冷冻室门、8304: 二次电池、9000: 眼镜型器件、9000a: 框架、9000b: 显示部、9001: 眼镜型设备、9001a: 麦克风部、9001b: 柔性管、9001c: 耳机部、9002: 器件、9002a: 框体、9002b: 二次电池、9003: 器件、9003a: 框体、9003b: 二次电池、9005: 手表型设备、9005a: 显示部、9005b: 表带部、9006: 腰带型设备、9006a: 腰带部、9006b: 无线

供电受电部、9300:扫地机器人、9301:框体、9302:显示部、9303:照相机、9304:刷子、9305:操作按钮、9306:二次电池、9310:垃圾、9400:机器人、9401:照度传感器、9402:麦克风、9403:上部照相机、9404:扬声器、9405:显示部、9406:下部照相机、9407:障碍物传感器、9408:移动机构、9409:二次电池、9500:飞行体、9501:螺旋桨、9502:照相机、9503:二次电池、9504:电子构件

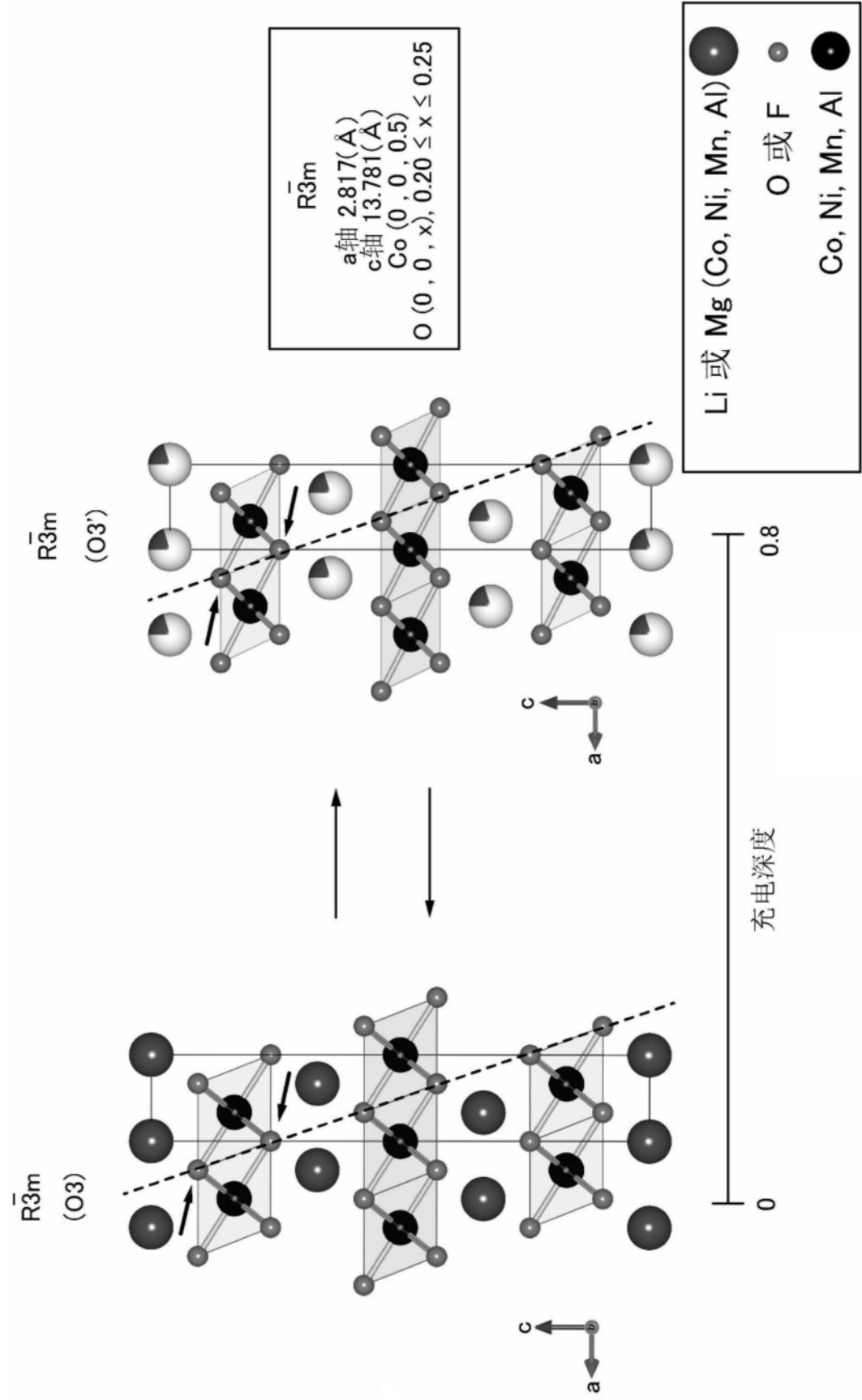


图1

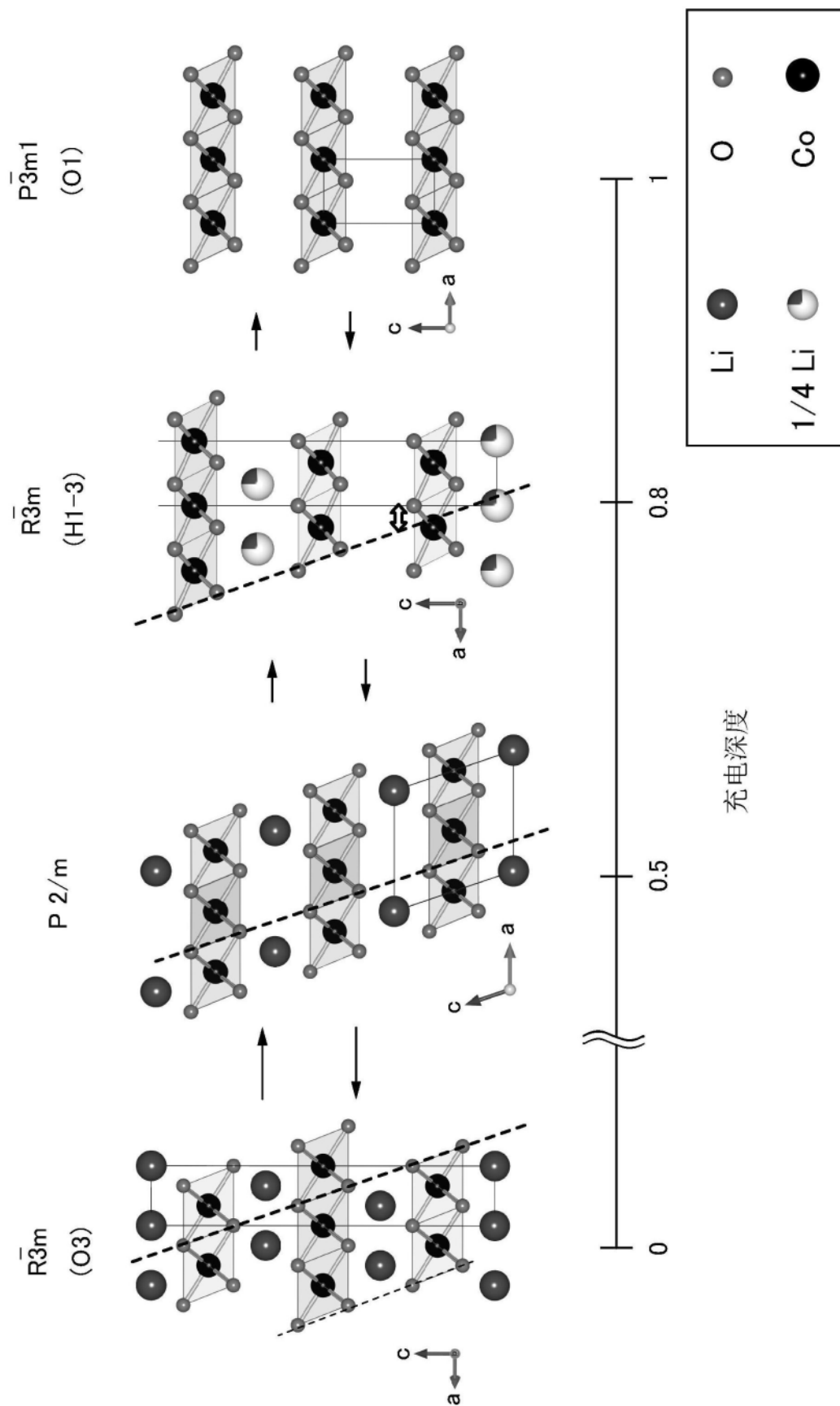


图2

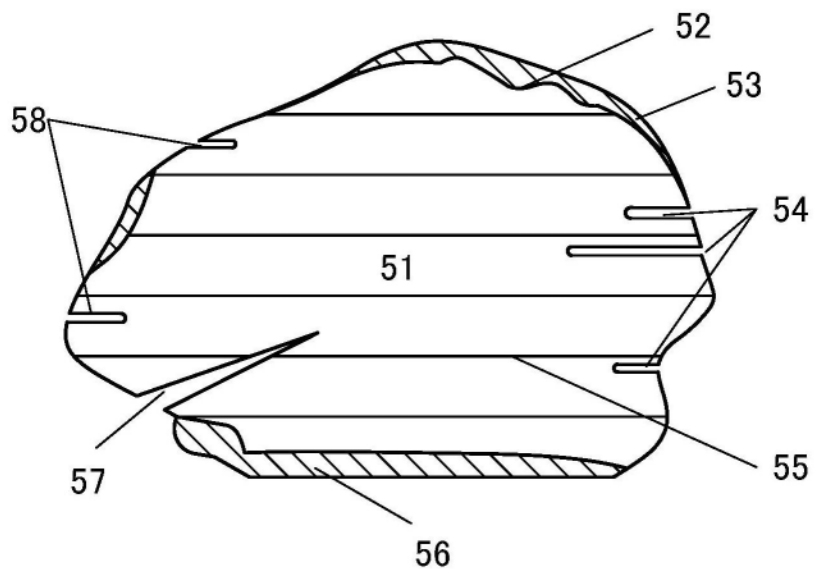


图3

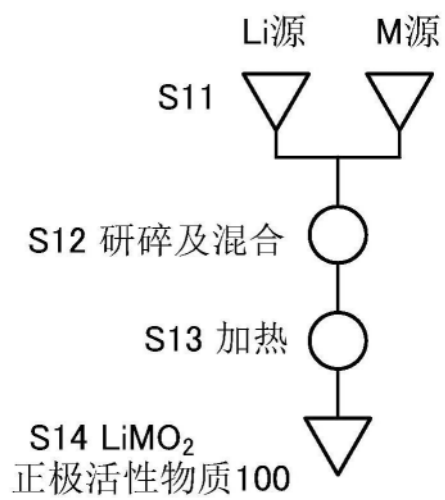


图4A

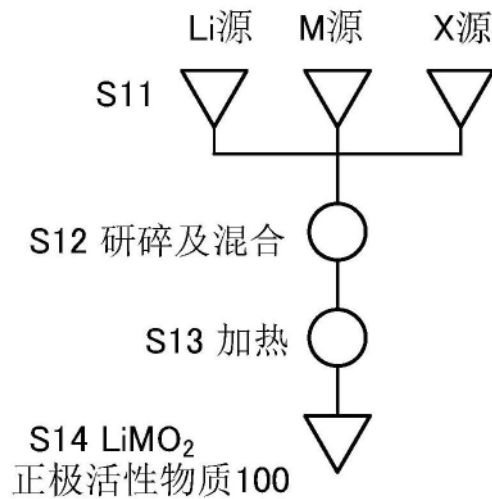


图4B

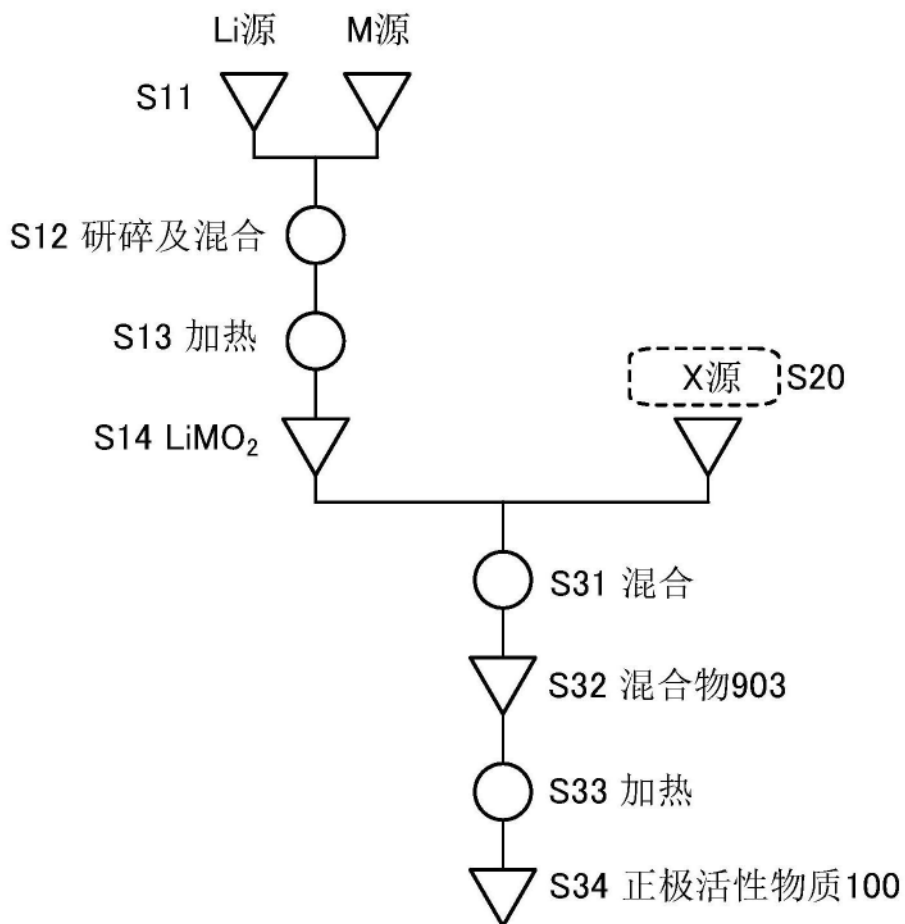


图5A

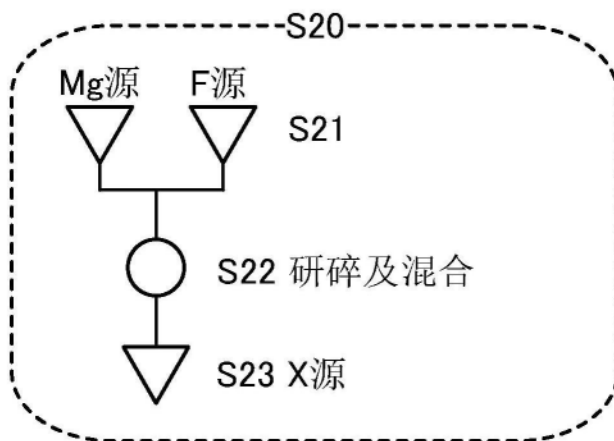


图5B

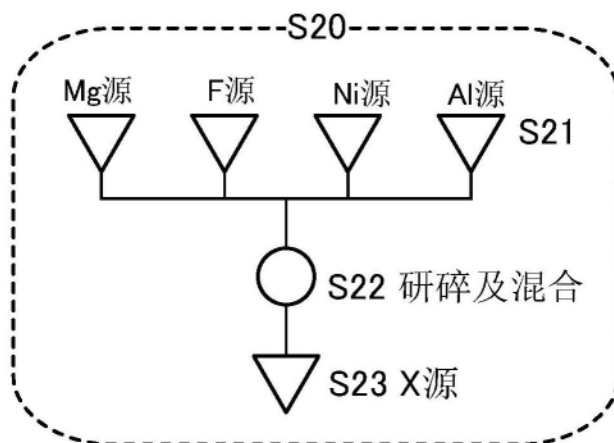


图5C

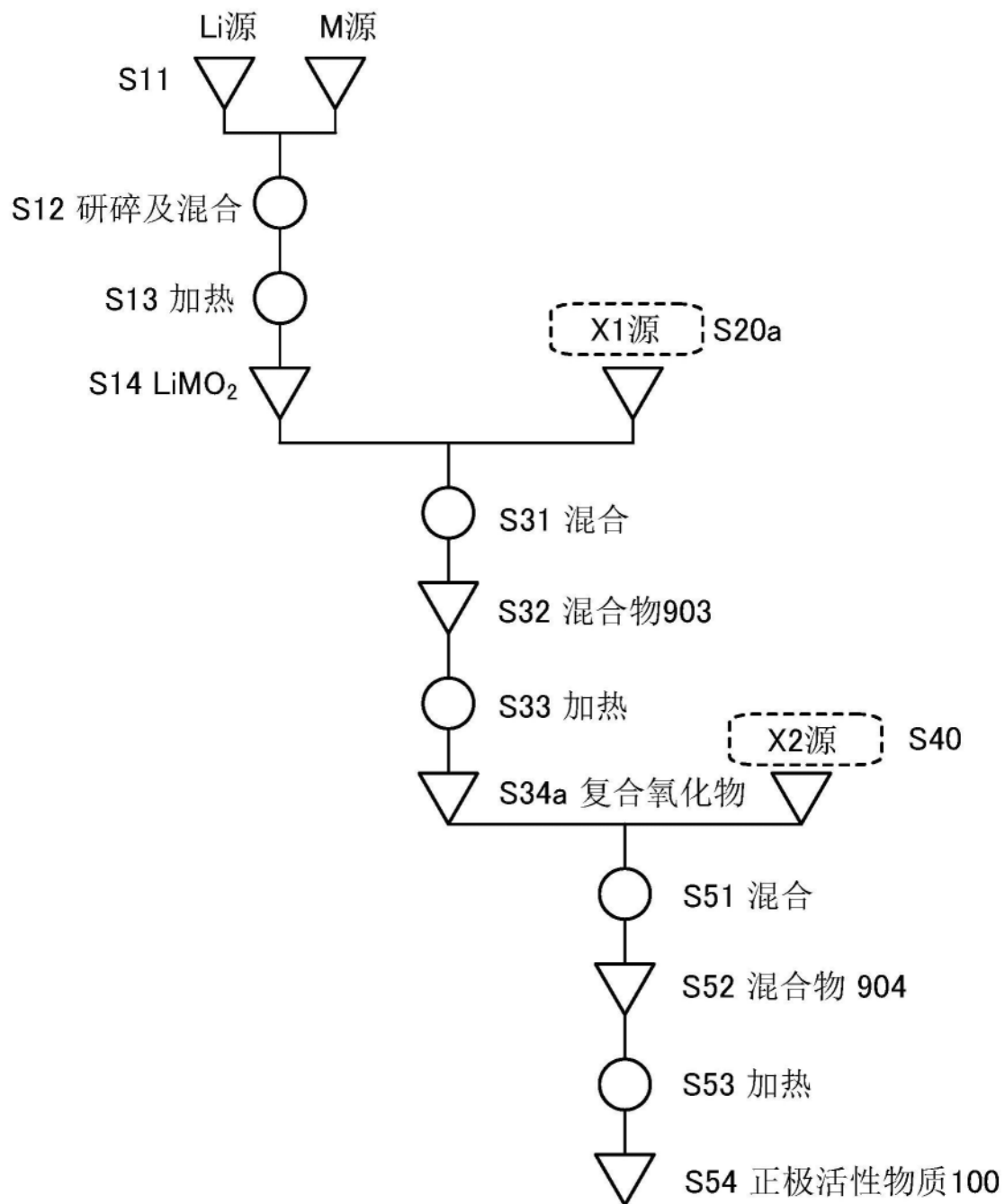


图6

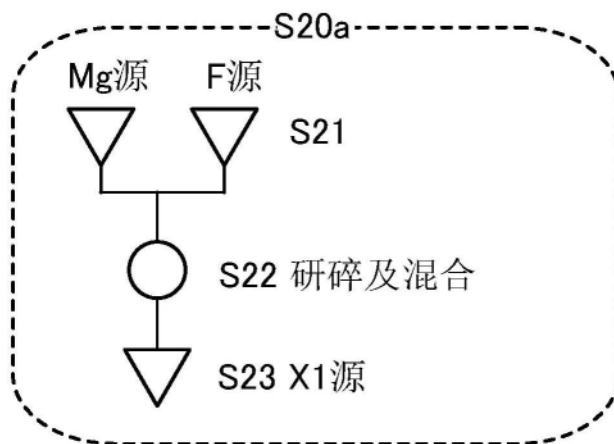


图7A

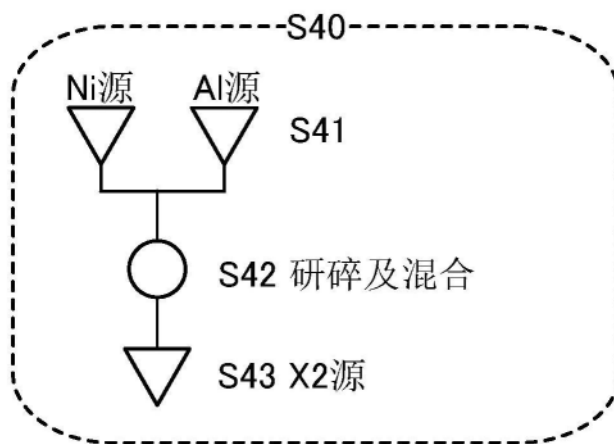


图7B

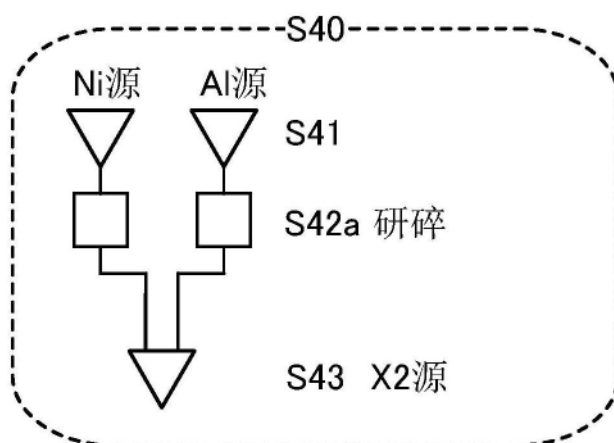


图7C

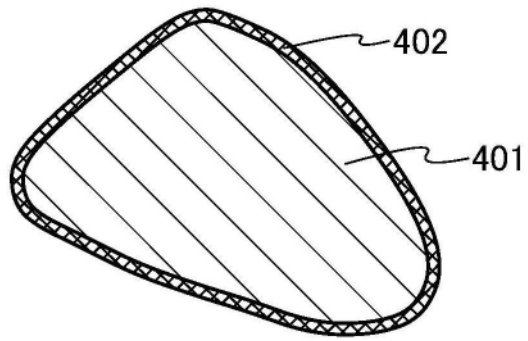
400

图8A

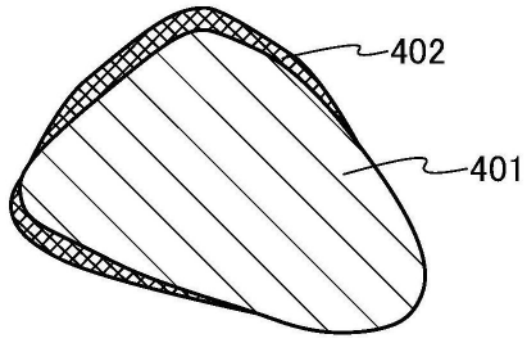
400

图8B

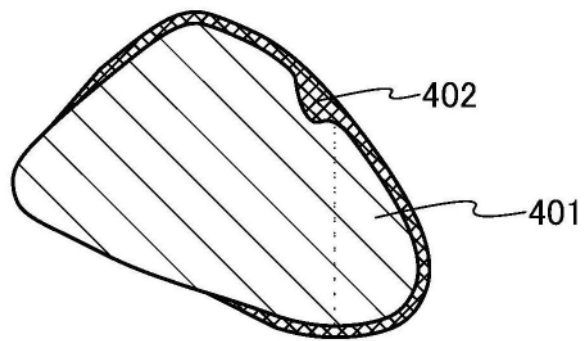
400

图8C

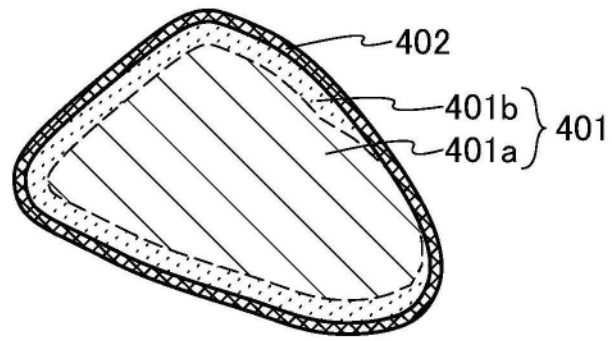
400

图8D

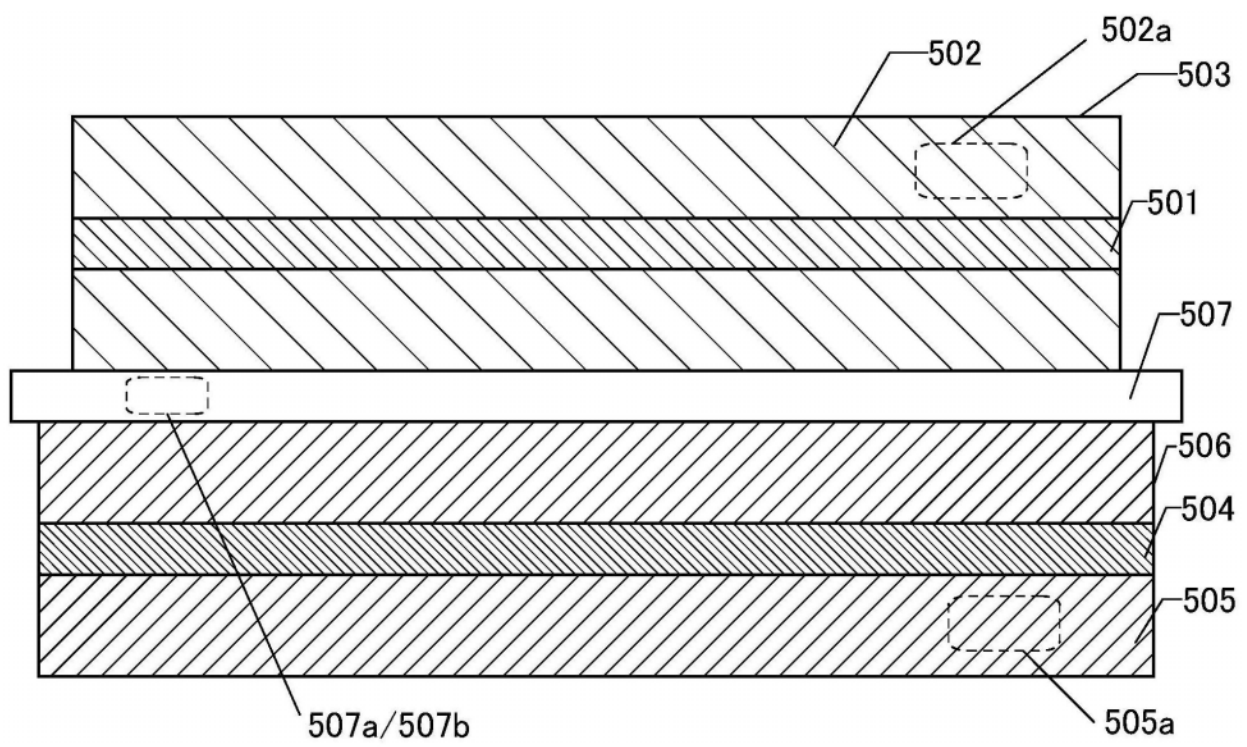


图9A

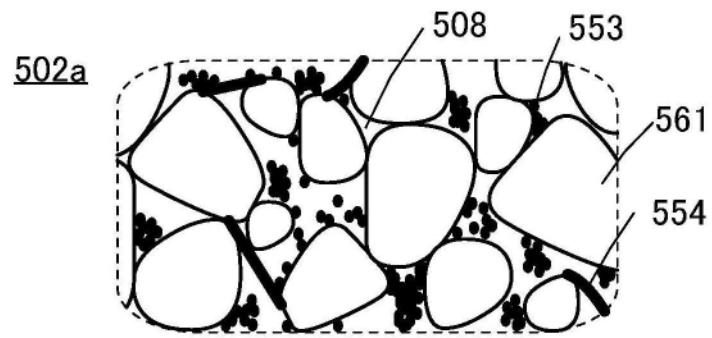


图9B

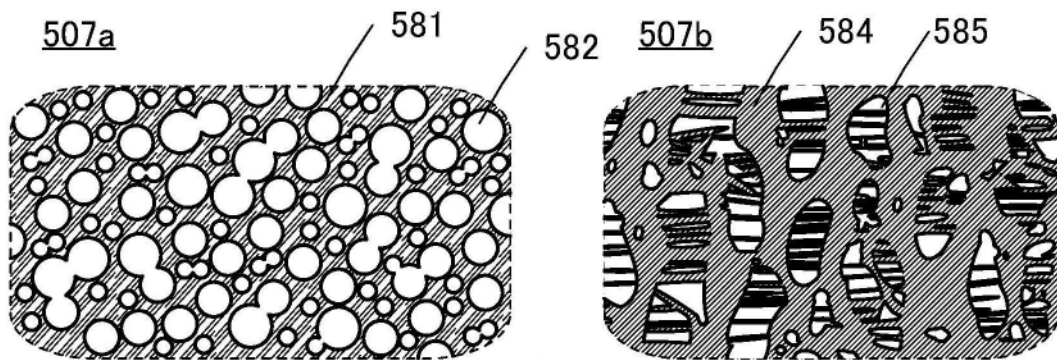


图9C

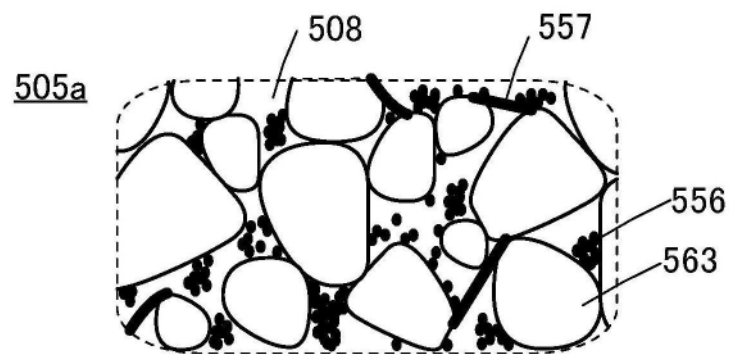


图9D

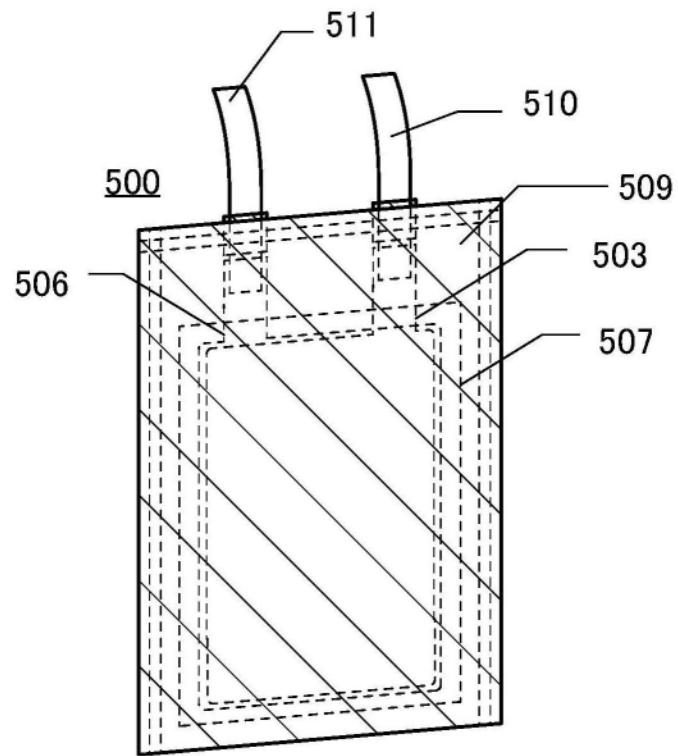


图10A

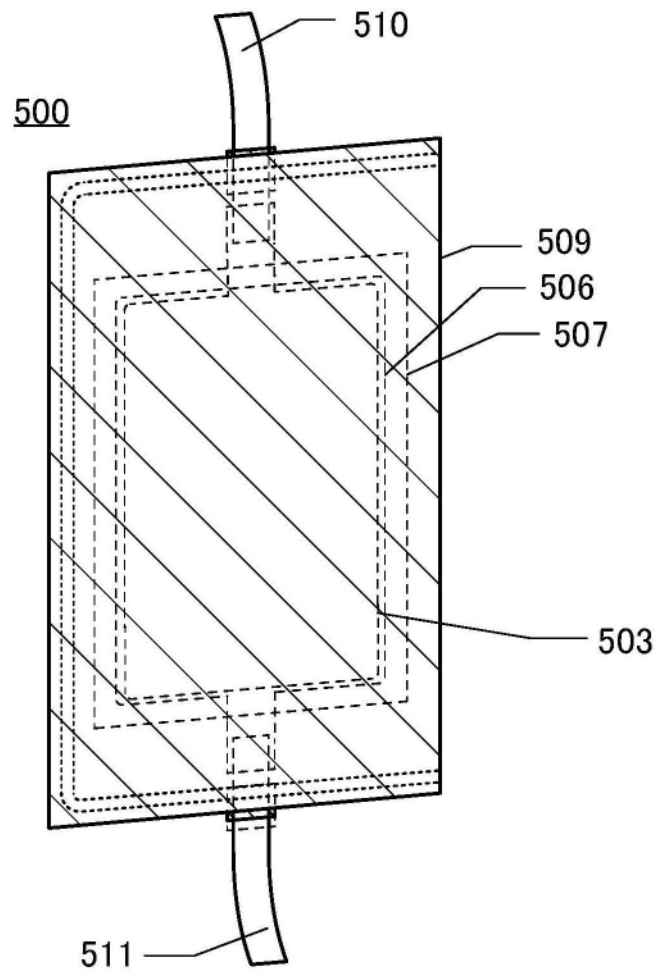


图10B

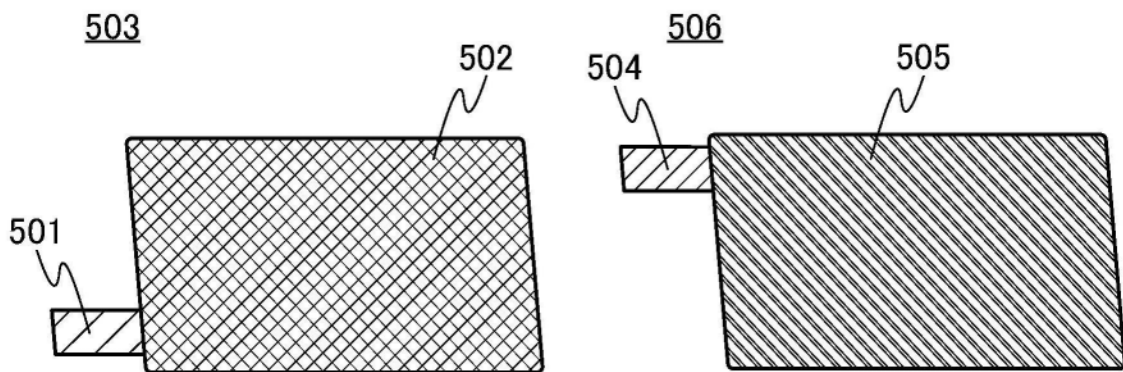


图11A

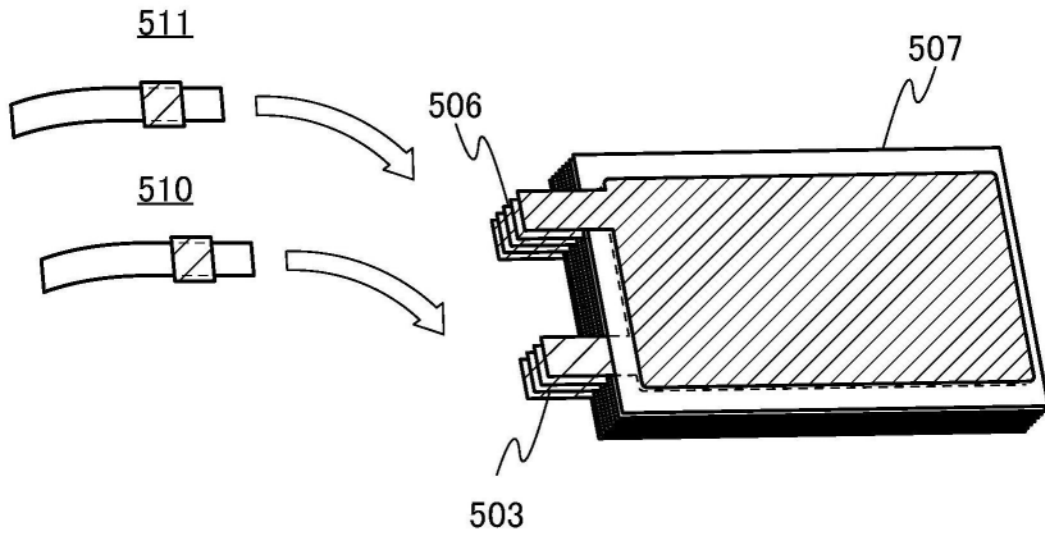


图11B

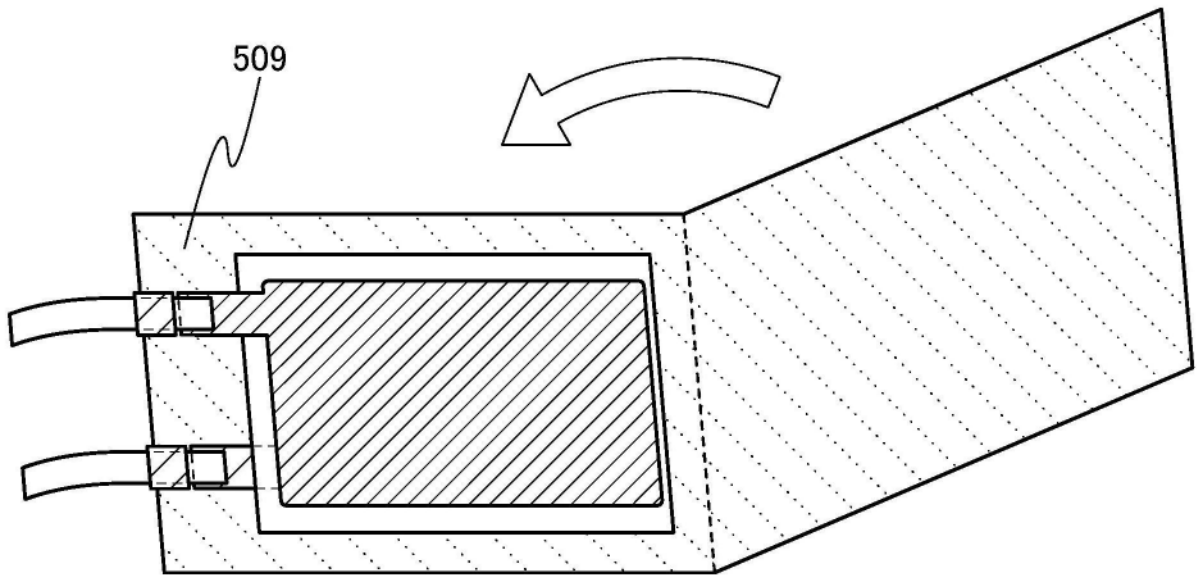


图12A

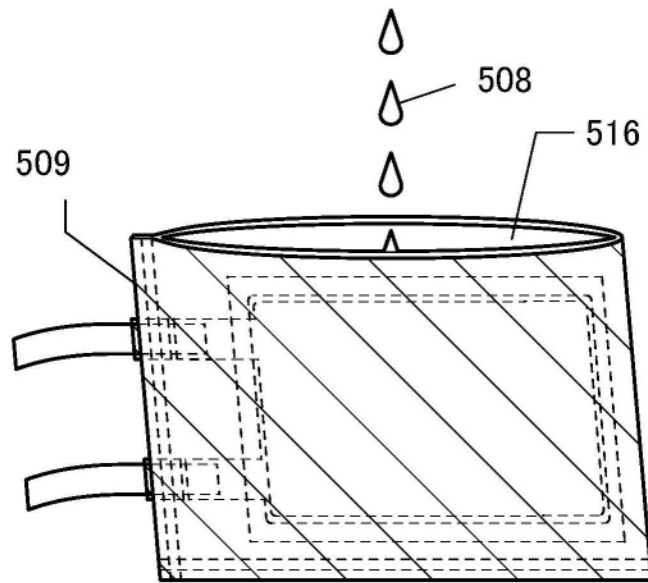


图12B

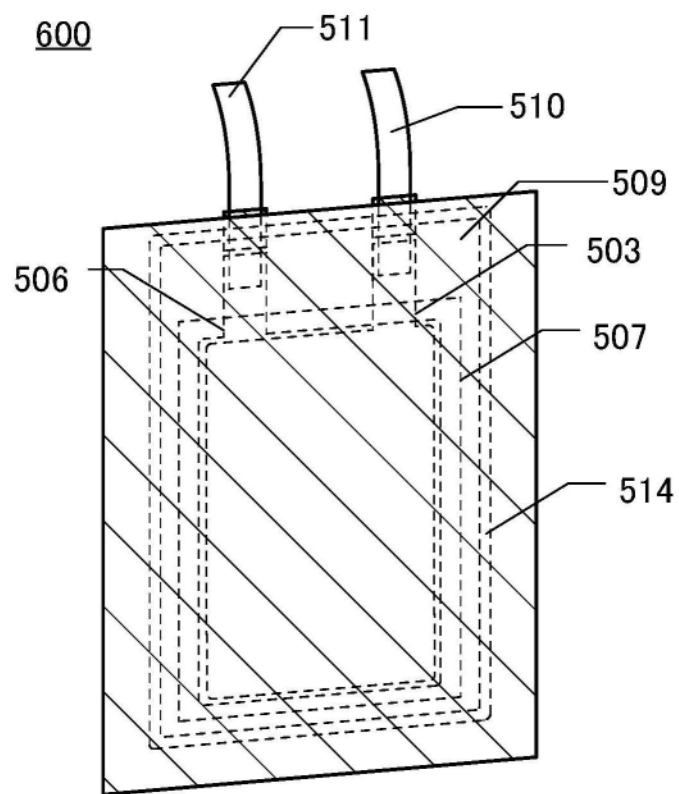


图13

570

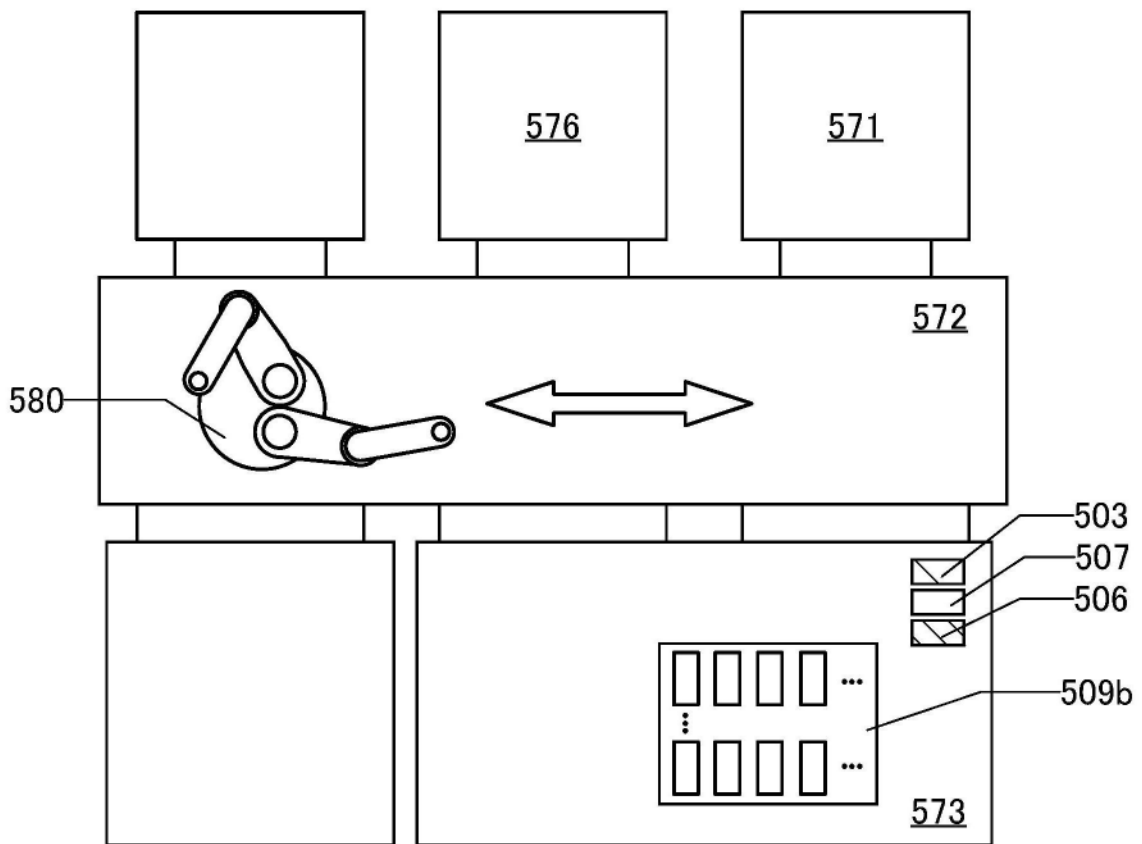


图14

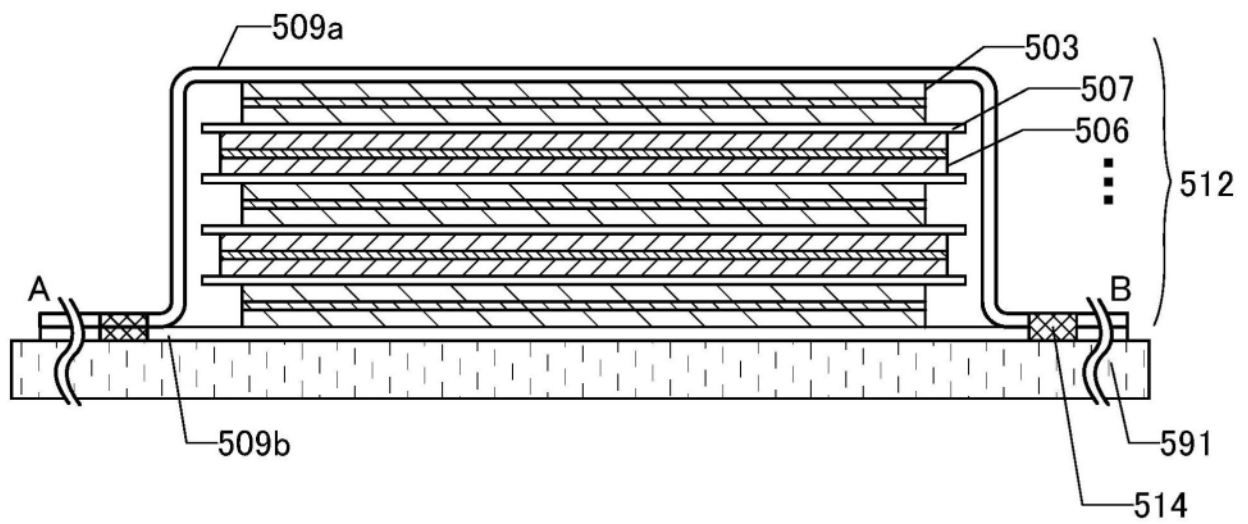


图15

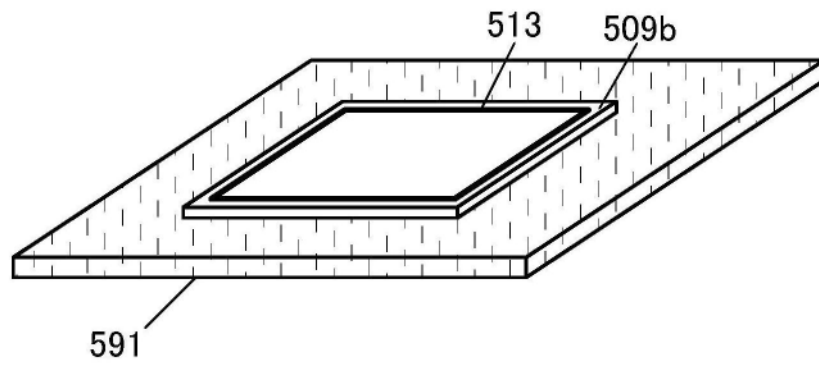


图16A

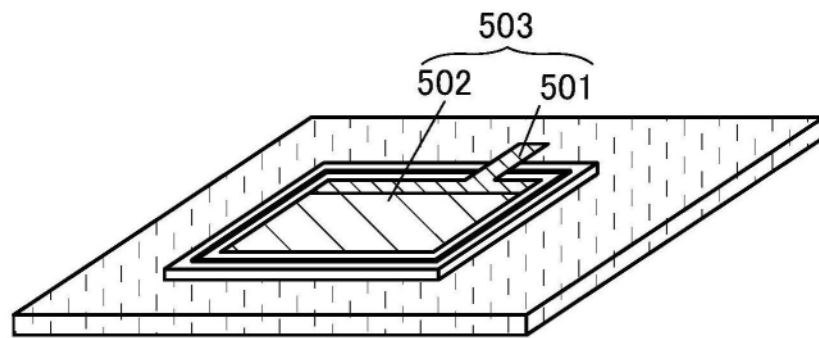


图16B

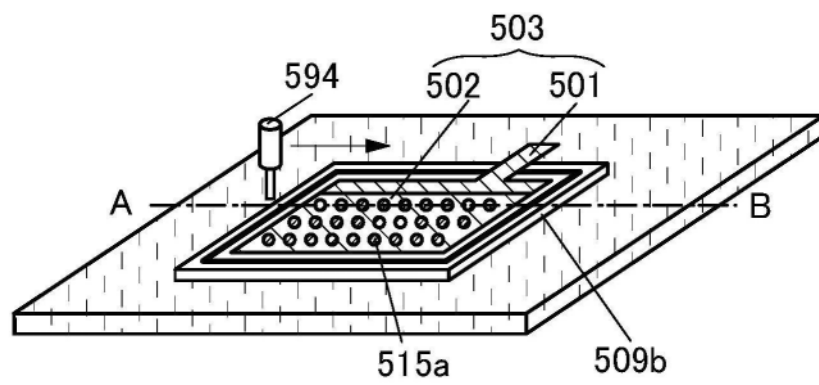


图16C

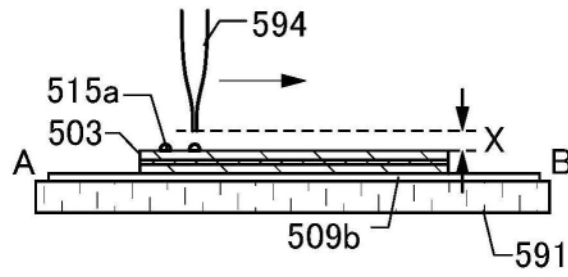


图16D

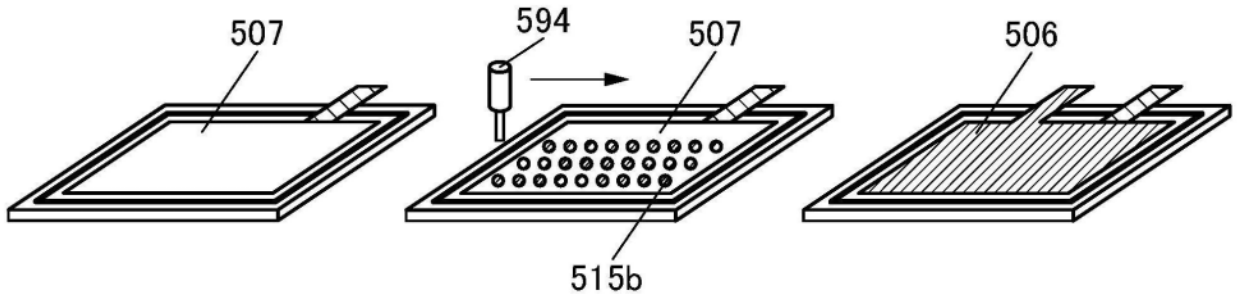


图17A

图17B

图17C

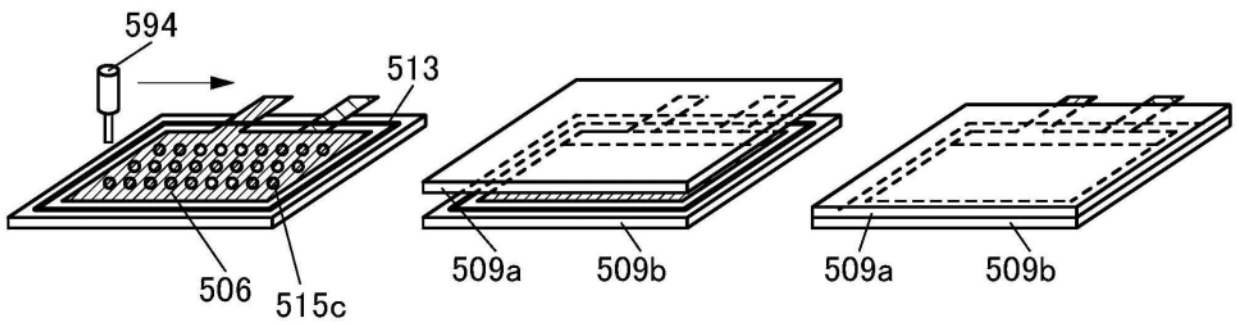


图17D

图17E

图17F

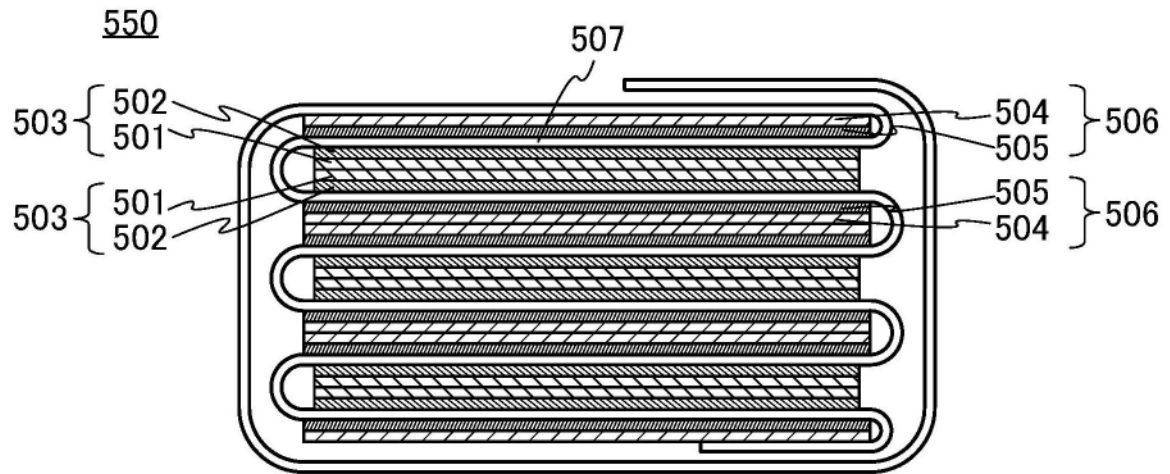


图18

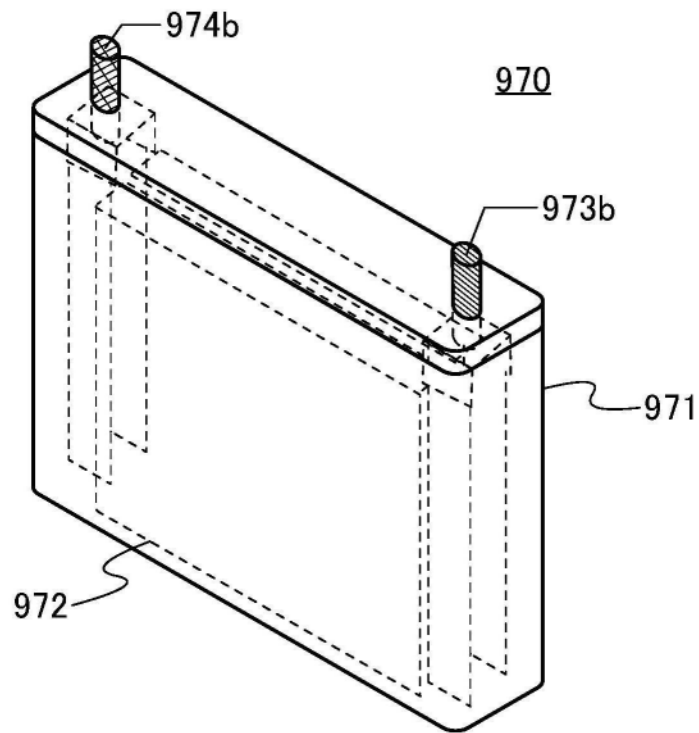
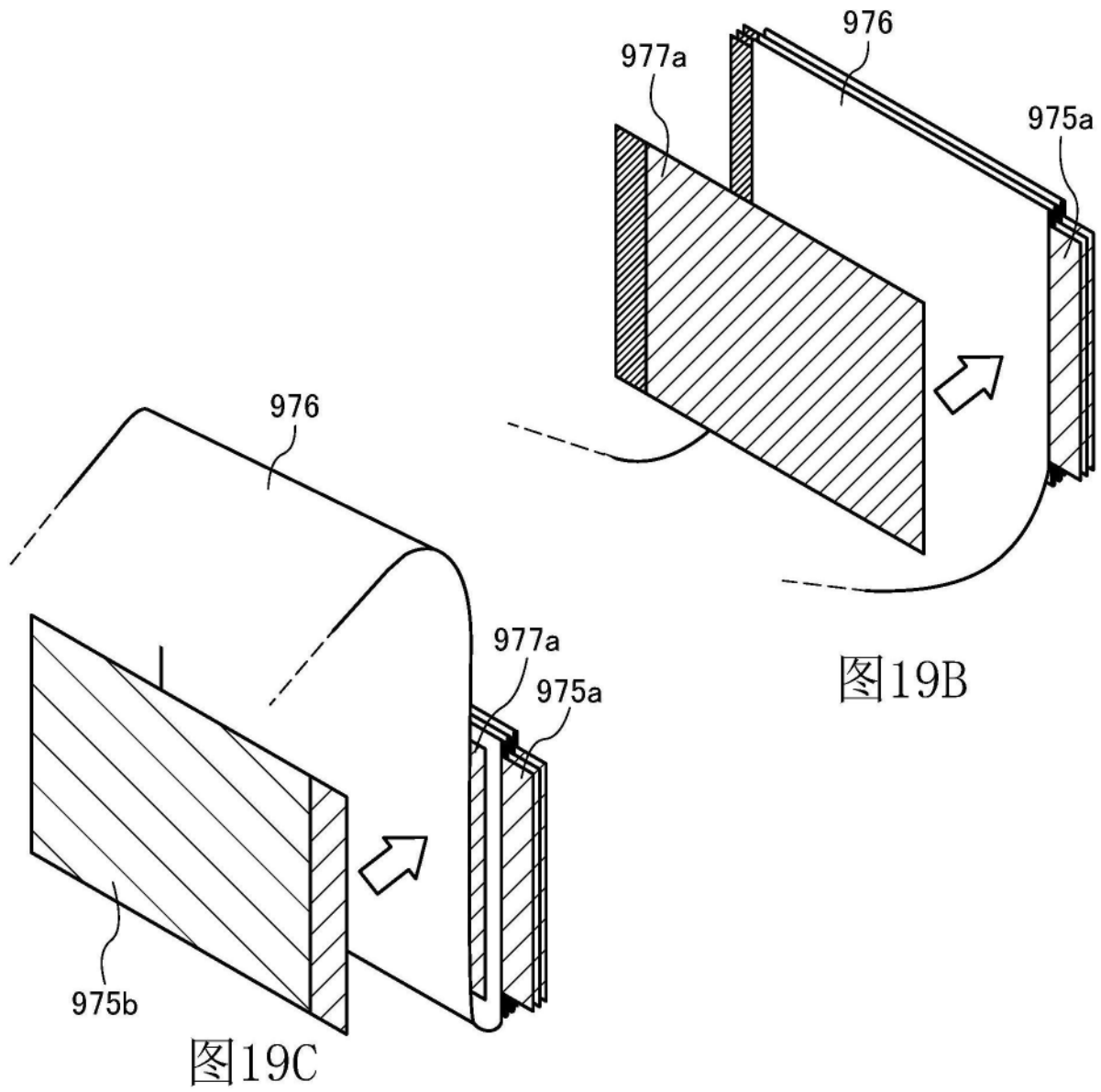


图19A



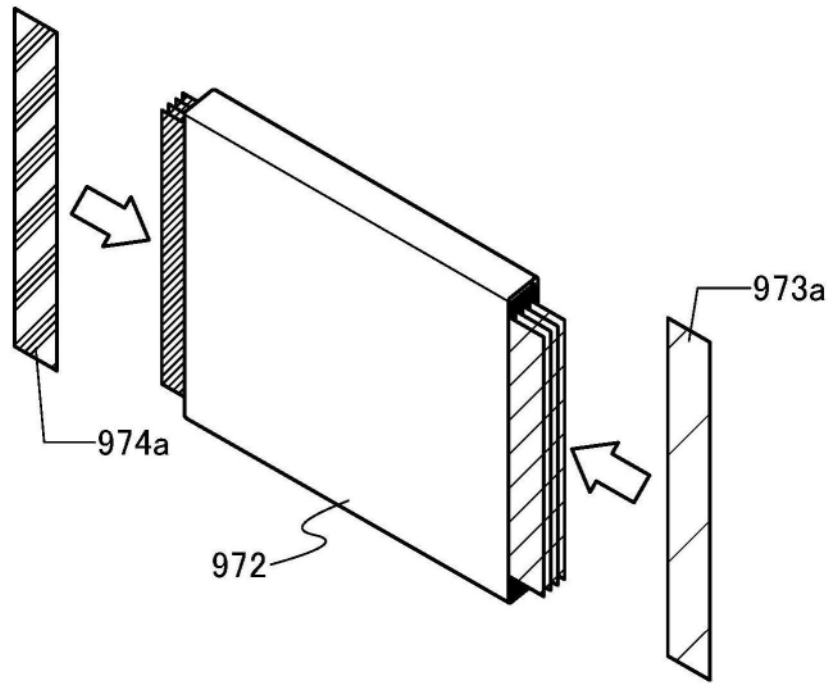


图20A

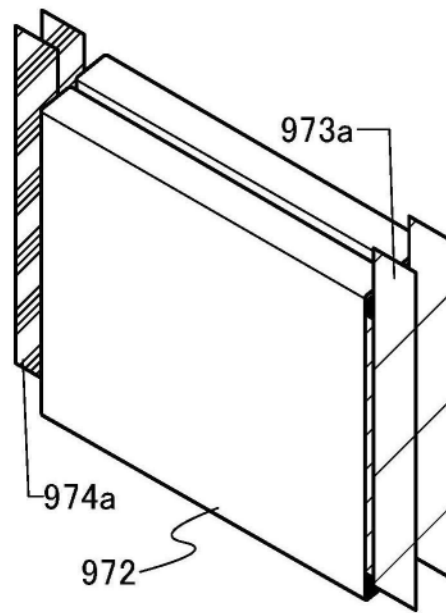


图20B

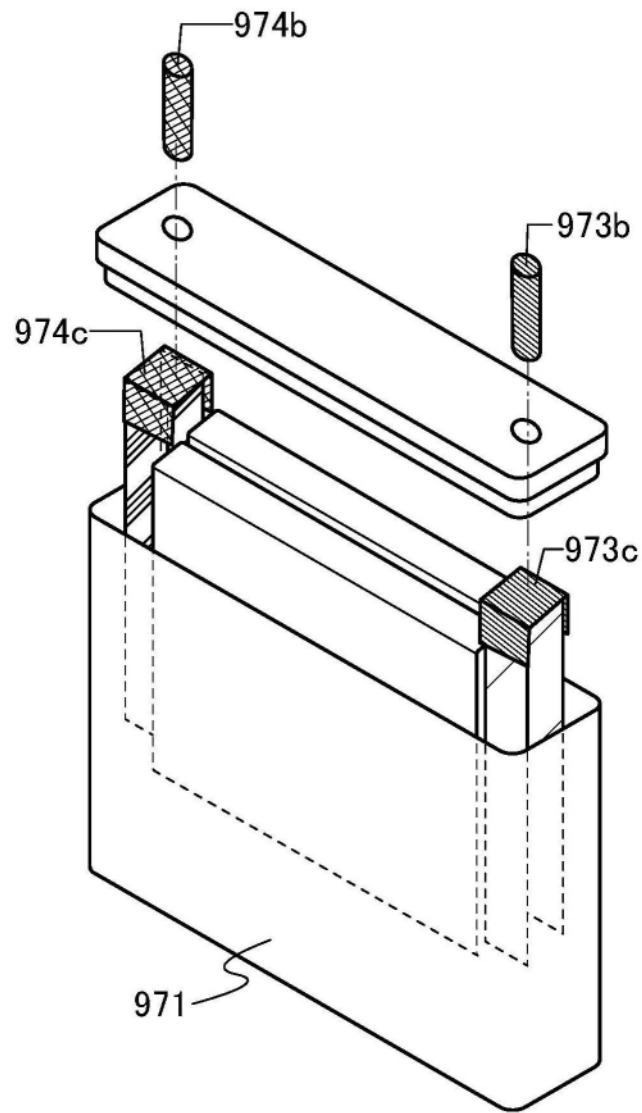


图20C

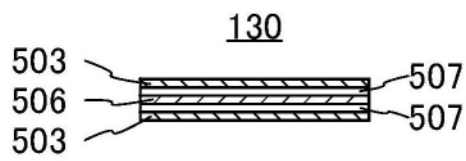


图21A

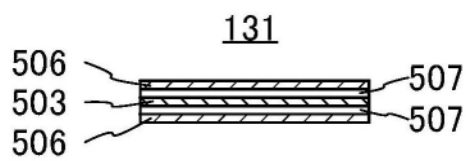


图21B

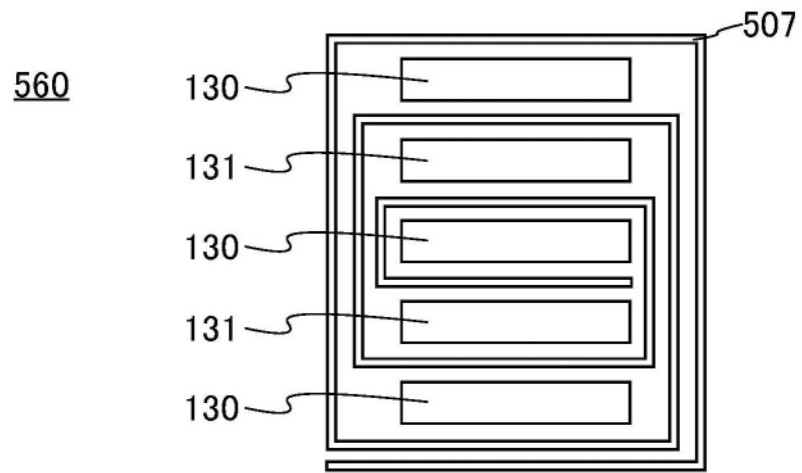


图21C

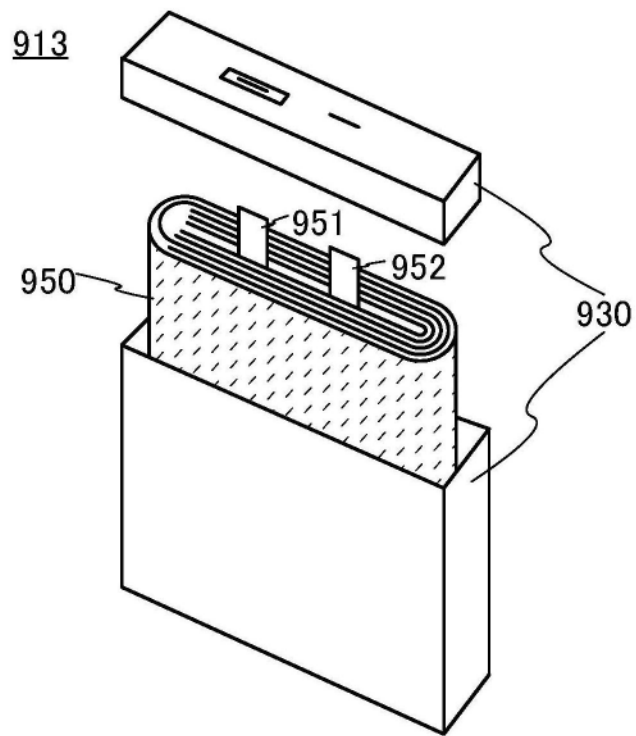


图22A

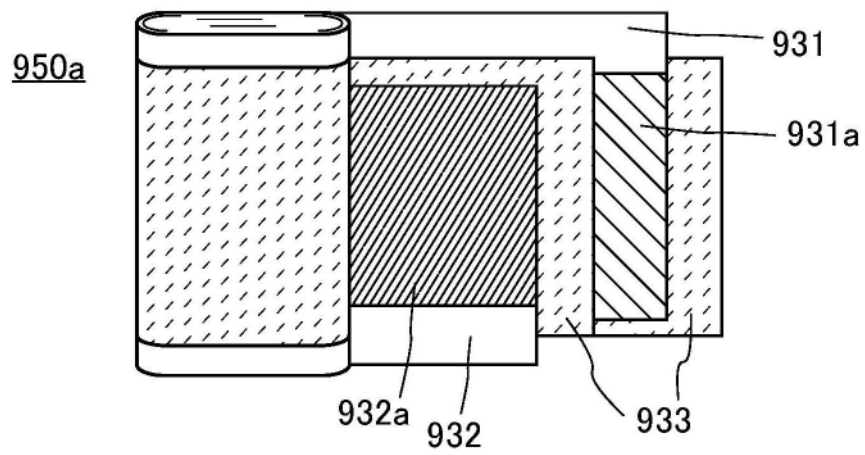
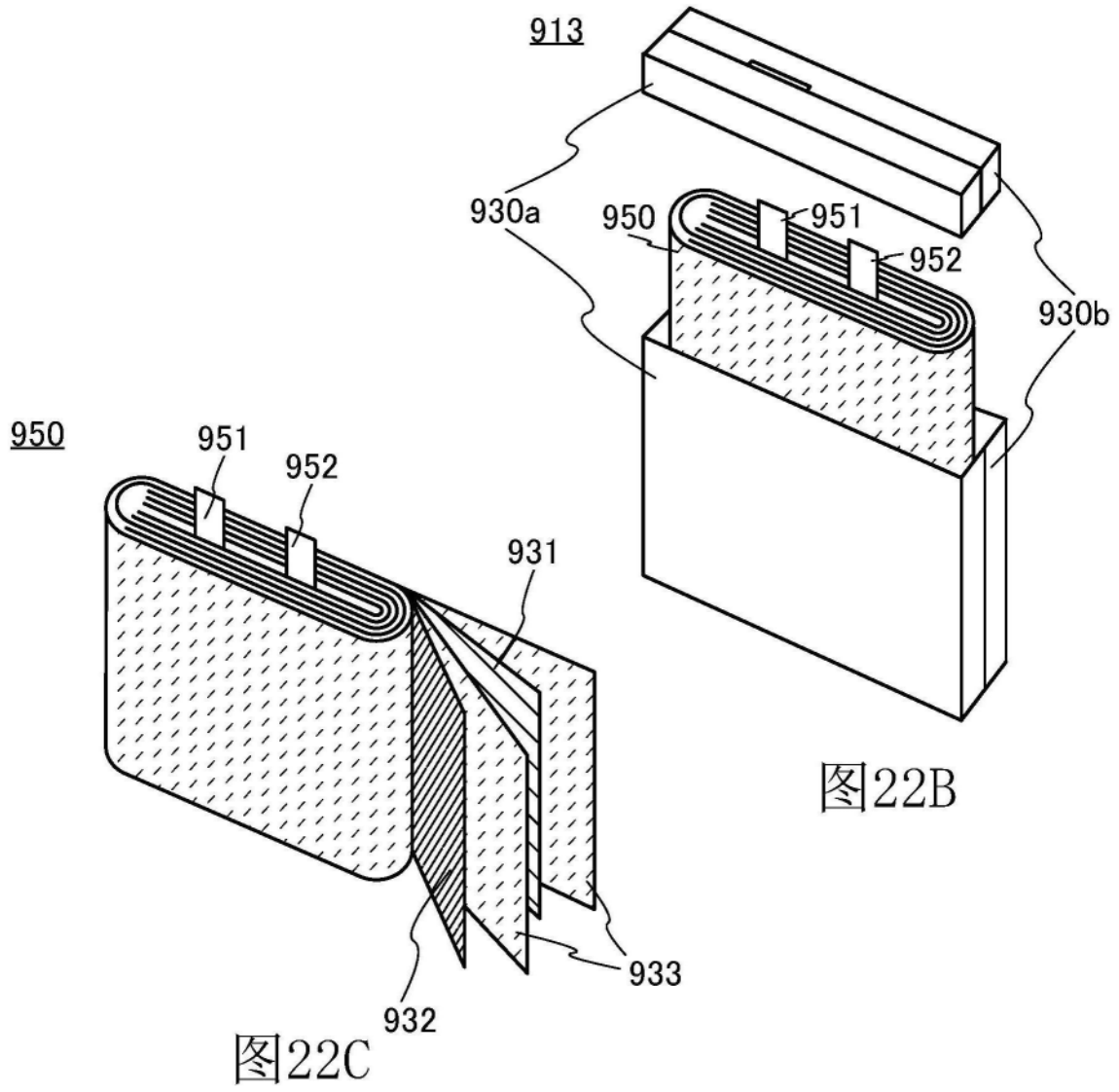


图23A

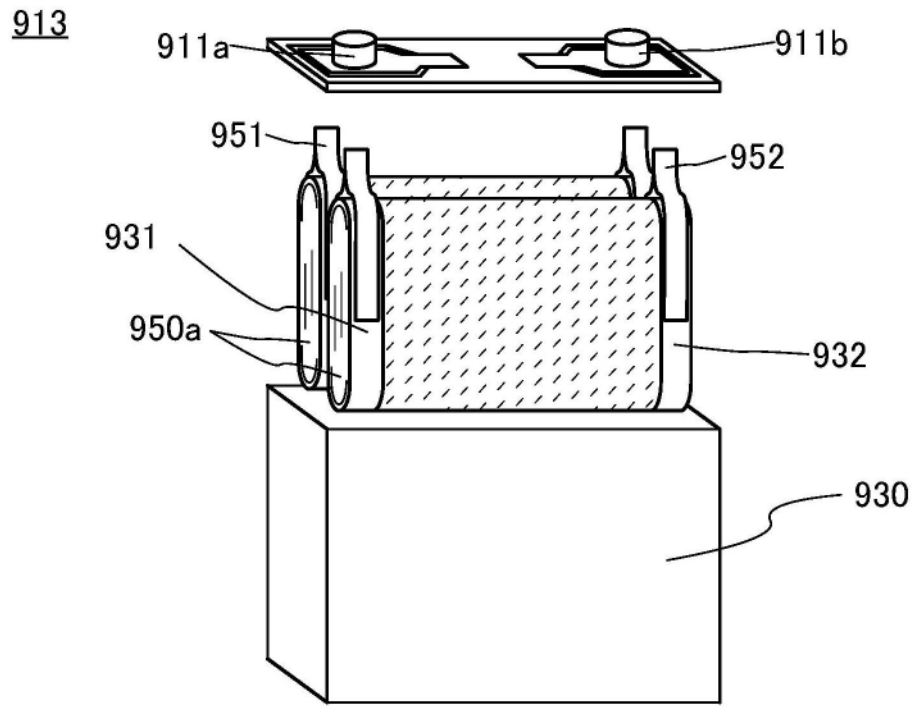


图23B

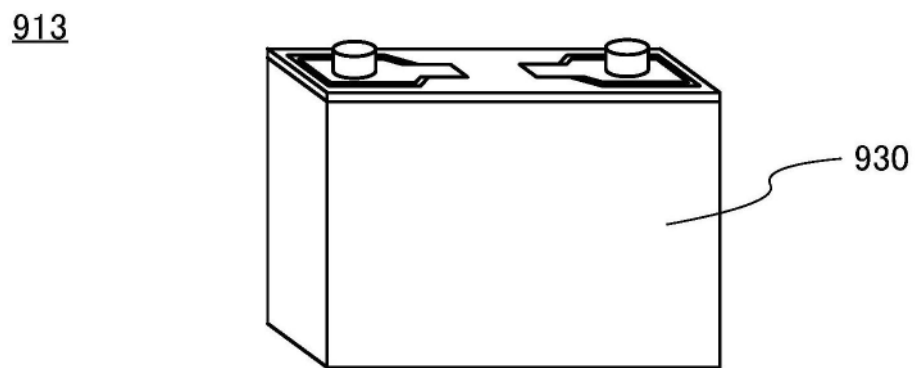


图23C

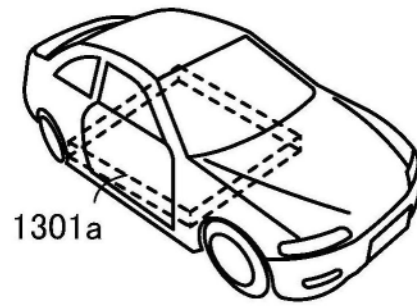
2001

图25A

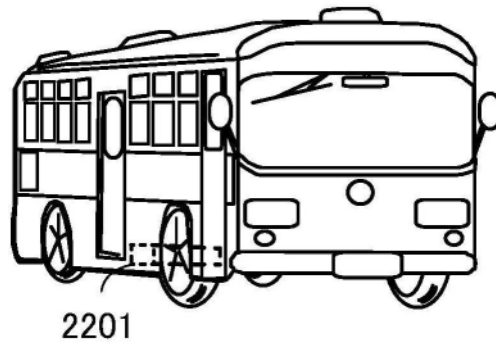
2002

图25B

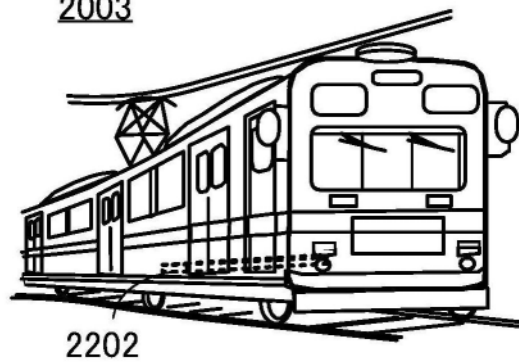
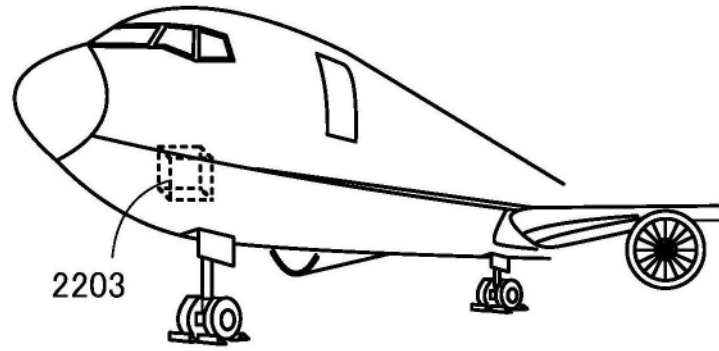
2003

图25C

2004



2005

图25D

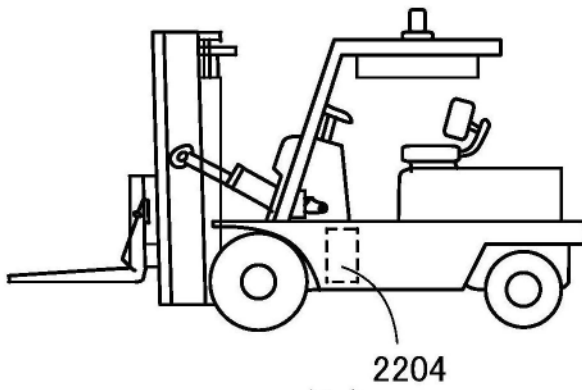


图25E

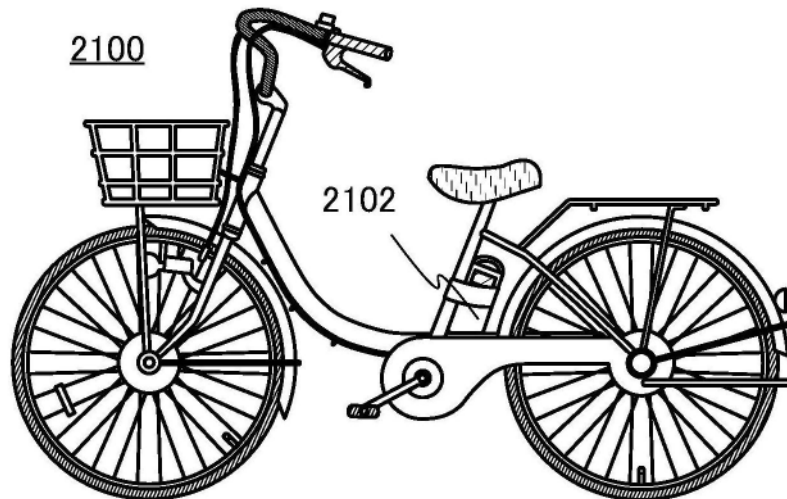


图26A

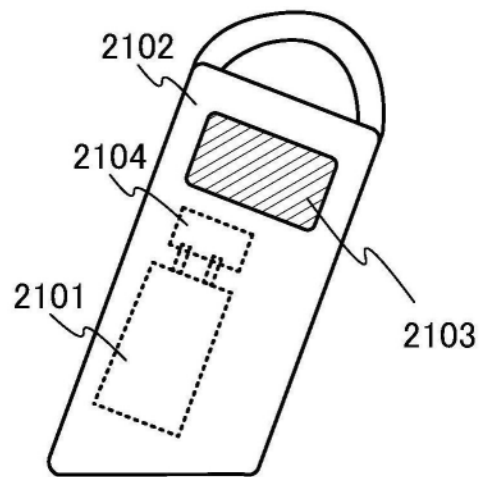


图26B

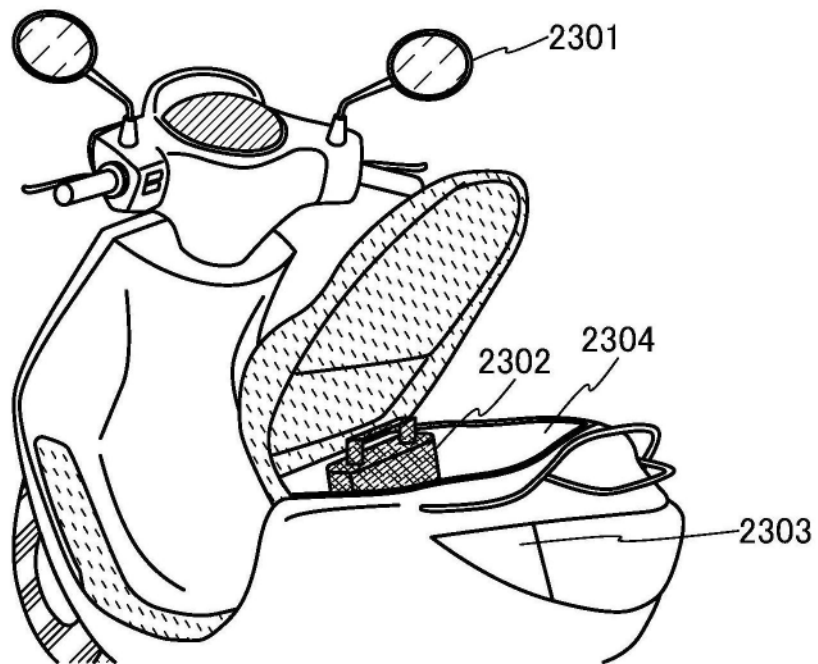
2300

图26C

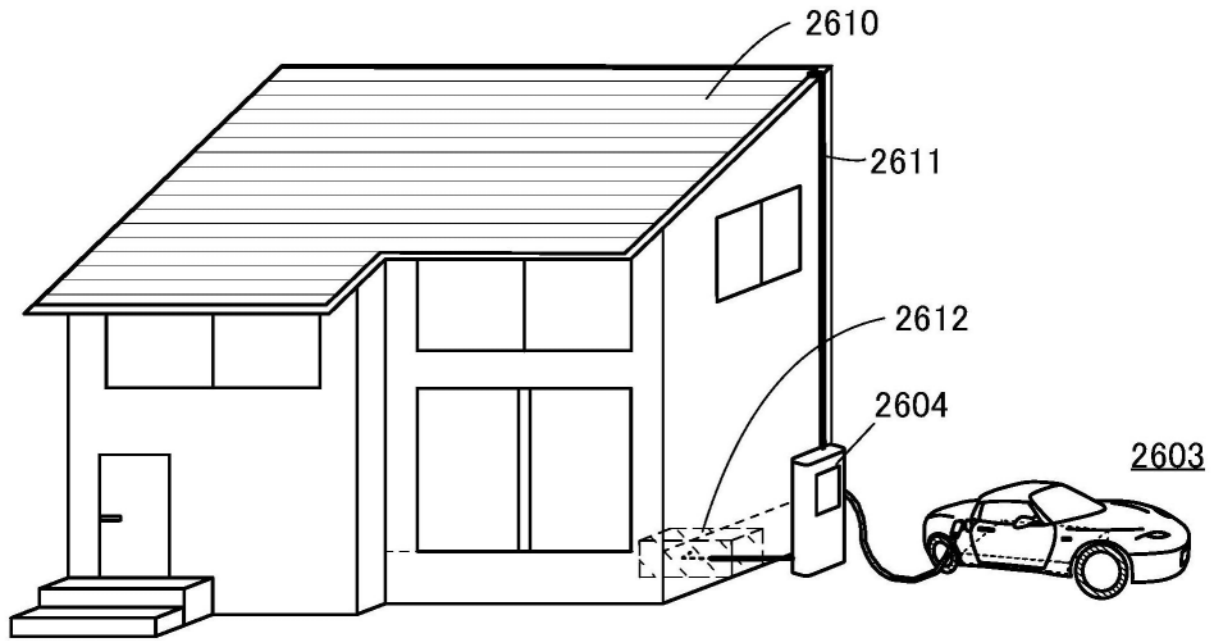


图27A

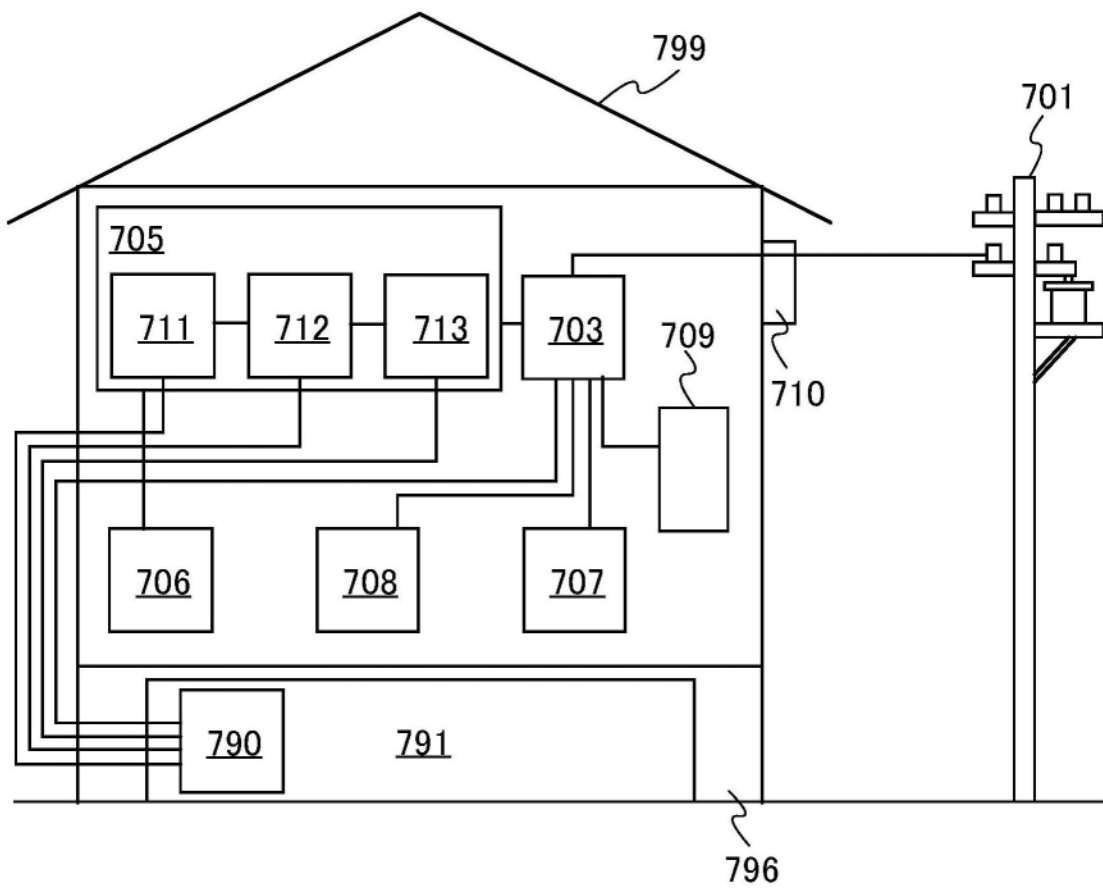


图27B

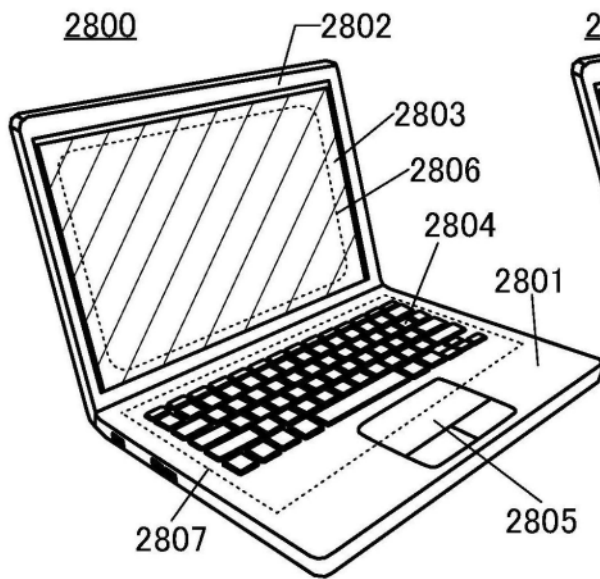


图28A

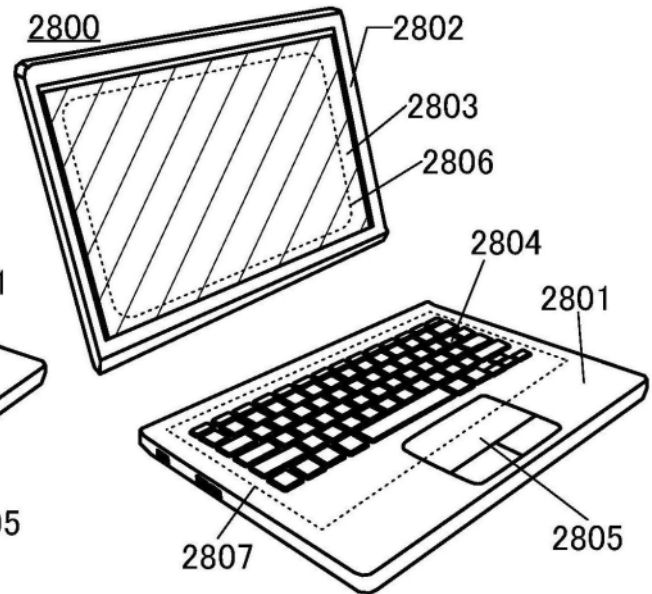


图28B

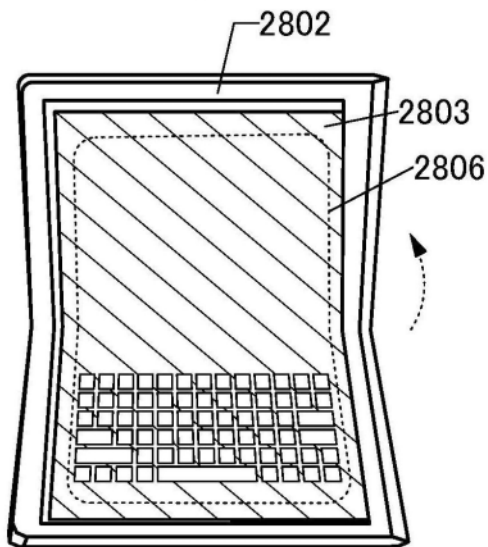


图28C

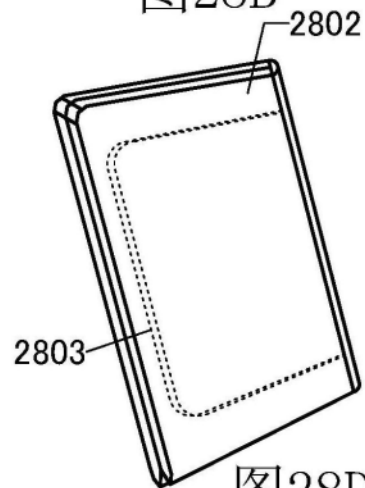


图28D

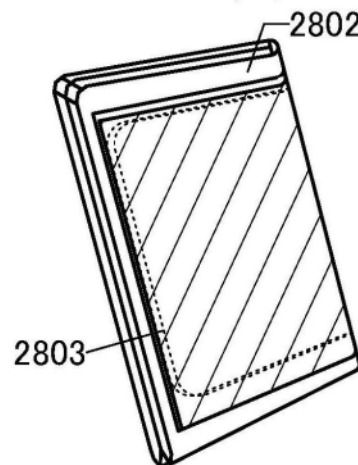


图28E

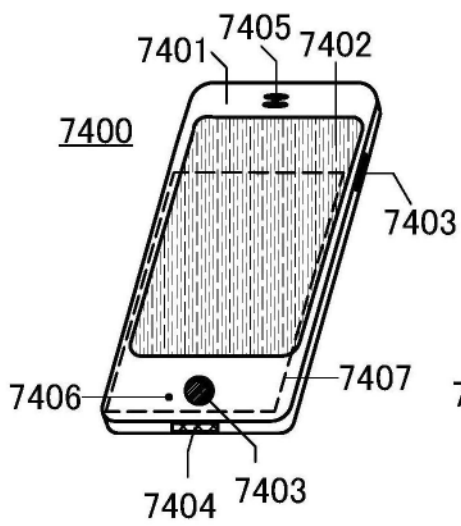


图29A

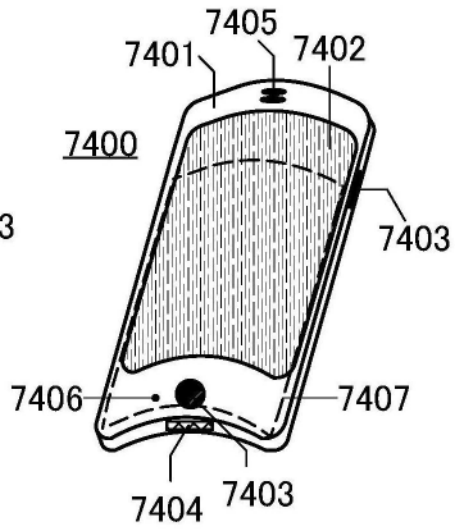


图29B

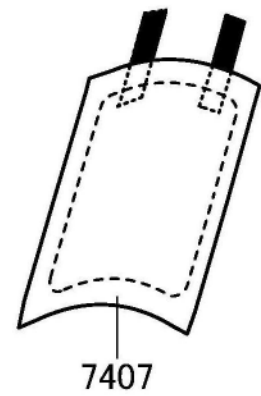


图29C

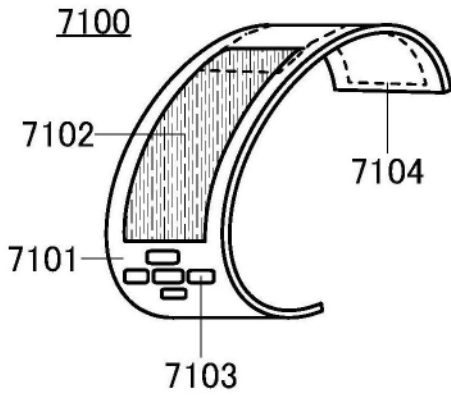


图29D

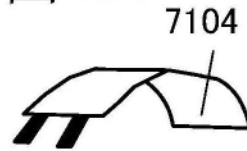


图29E

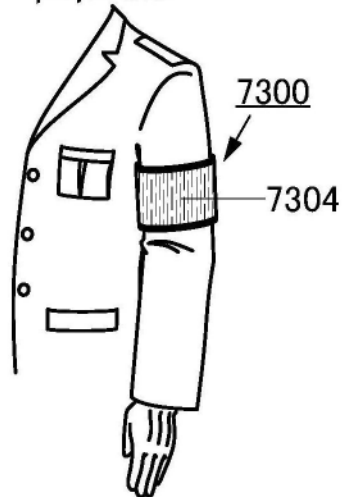


图29G

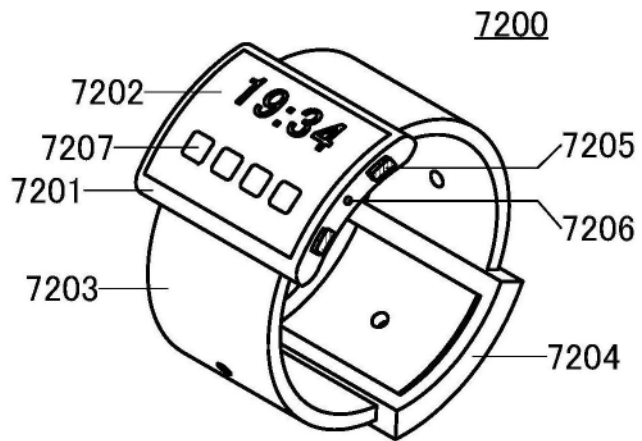


图29F

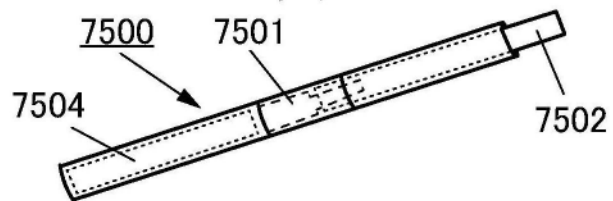


图29H

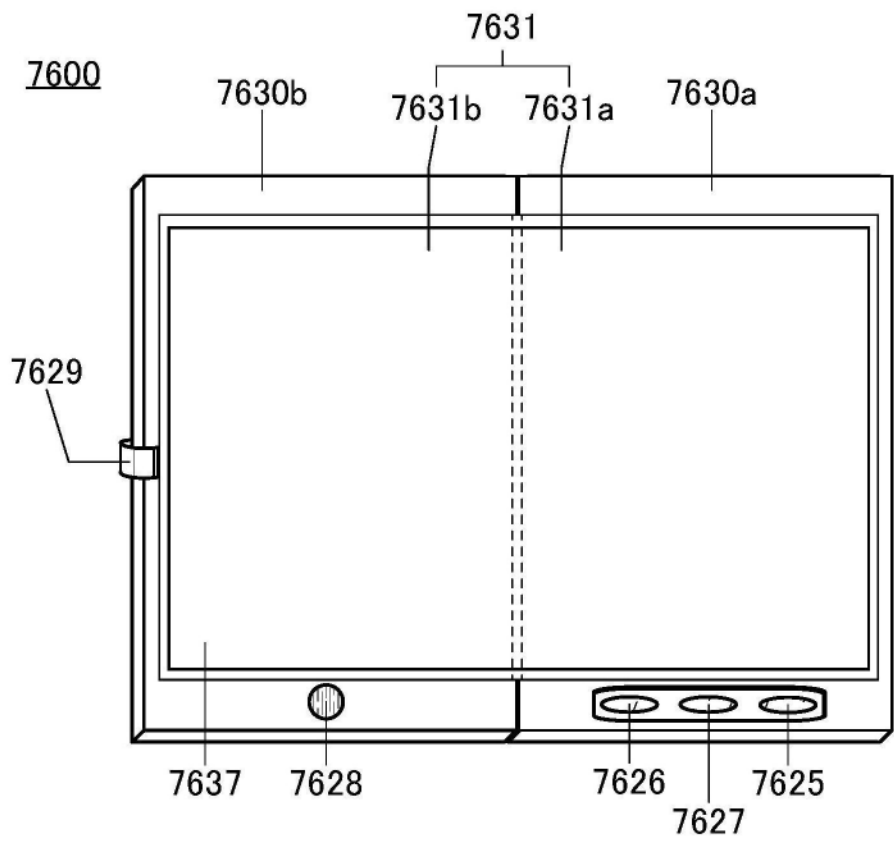


图30A

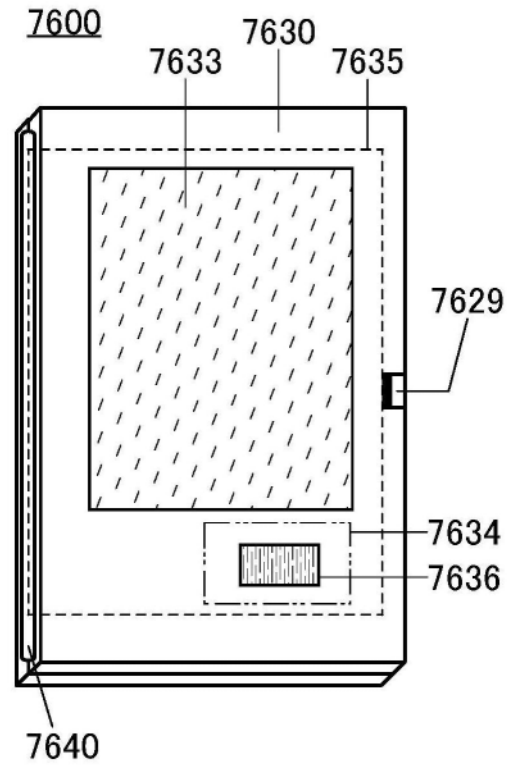


图30B

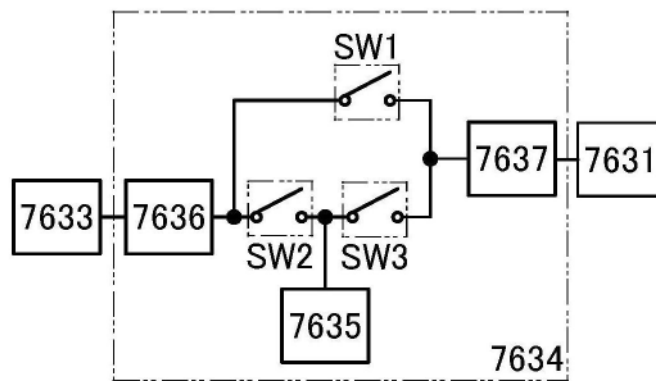


图30C

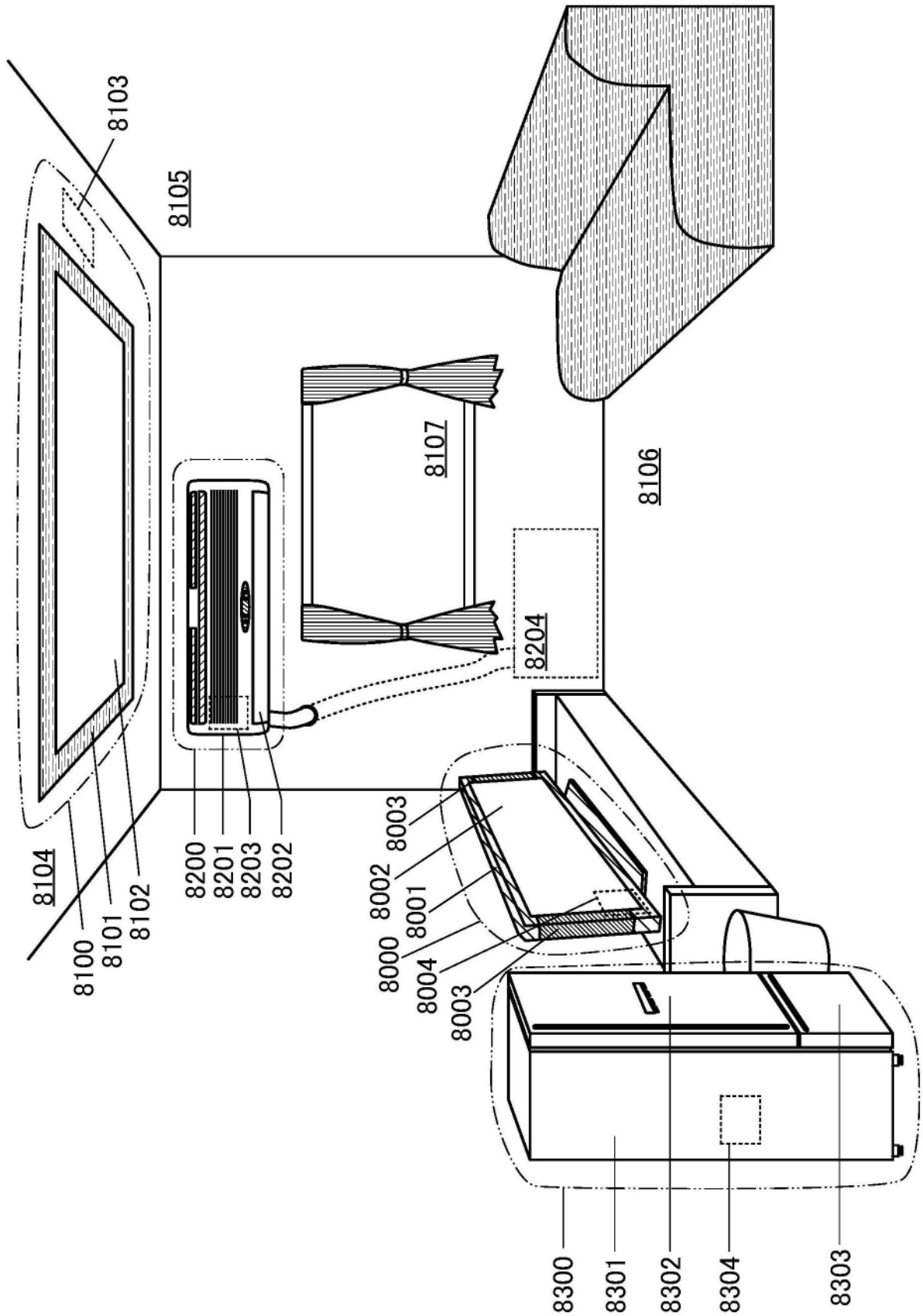


图31

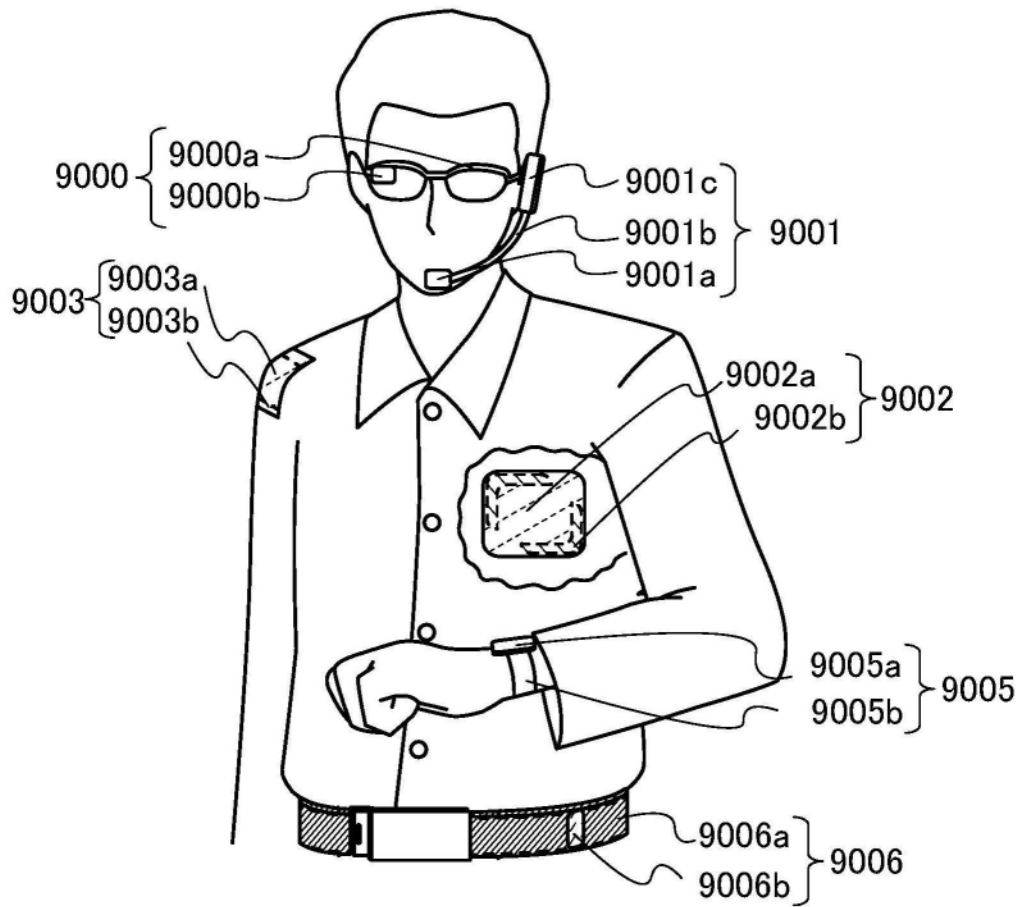


图32A

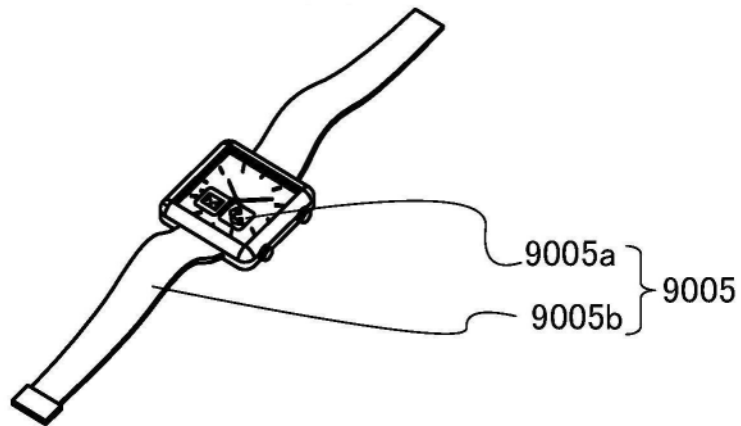


图32B

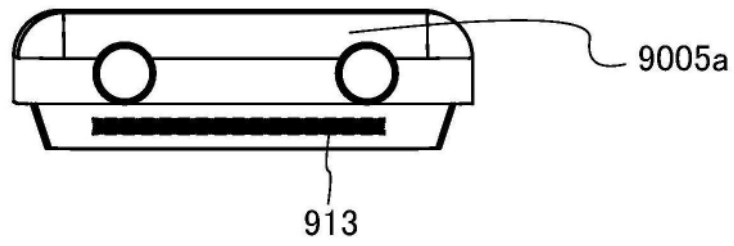


图32C

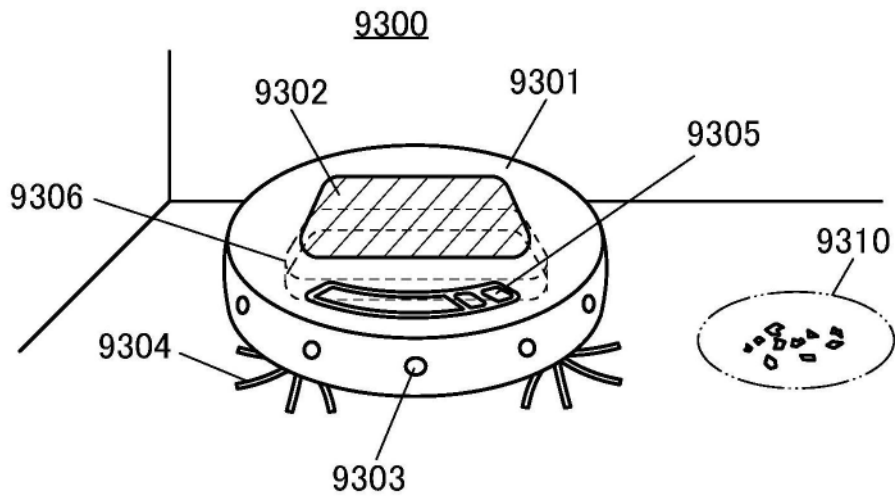


图33A

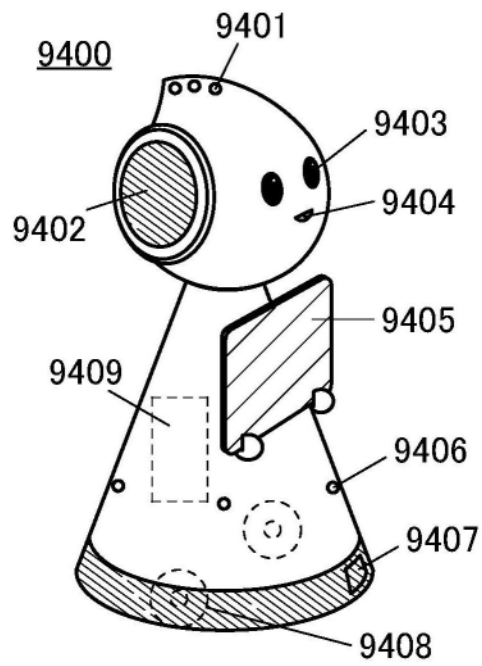


图33B

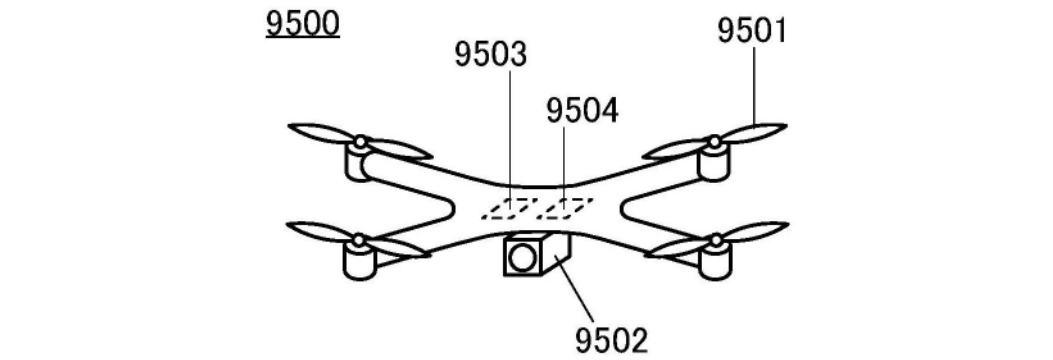


图33C

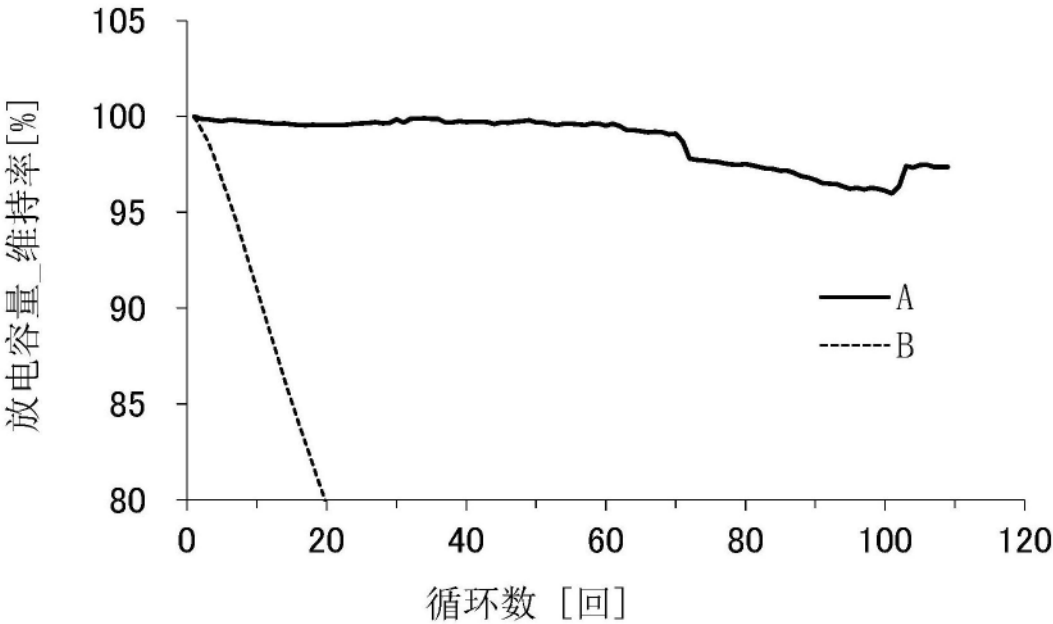


图34A

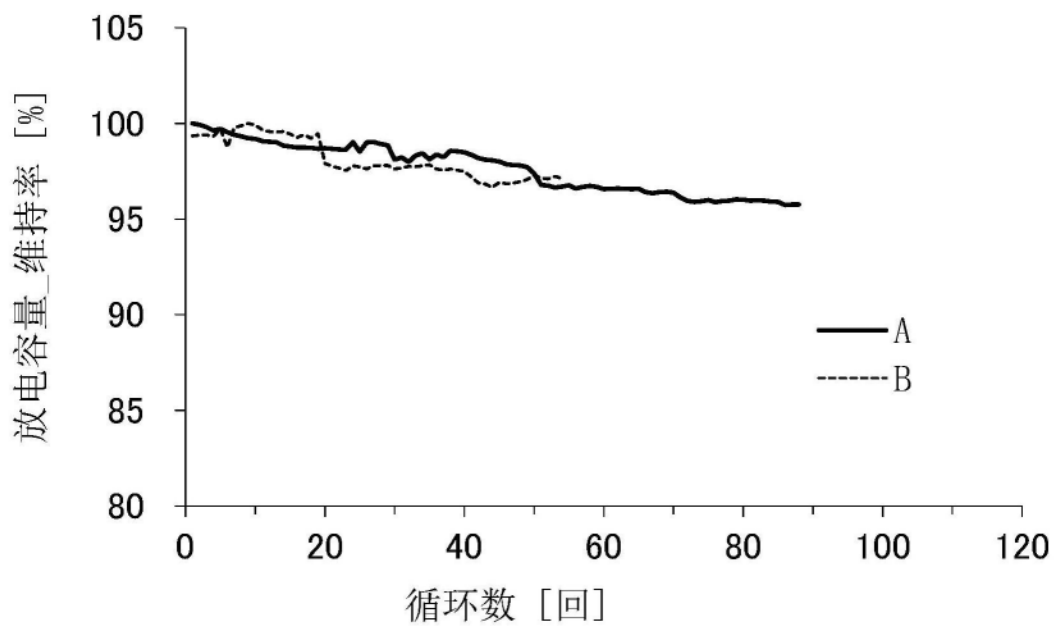


图34B

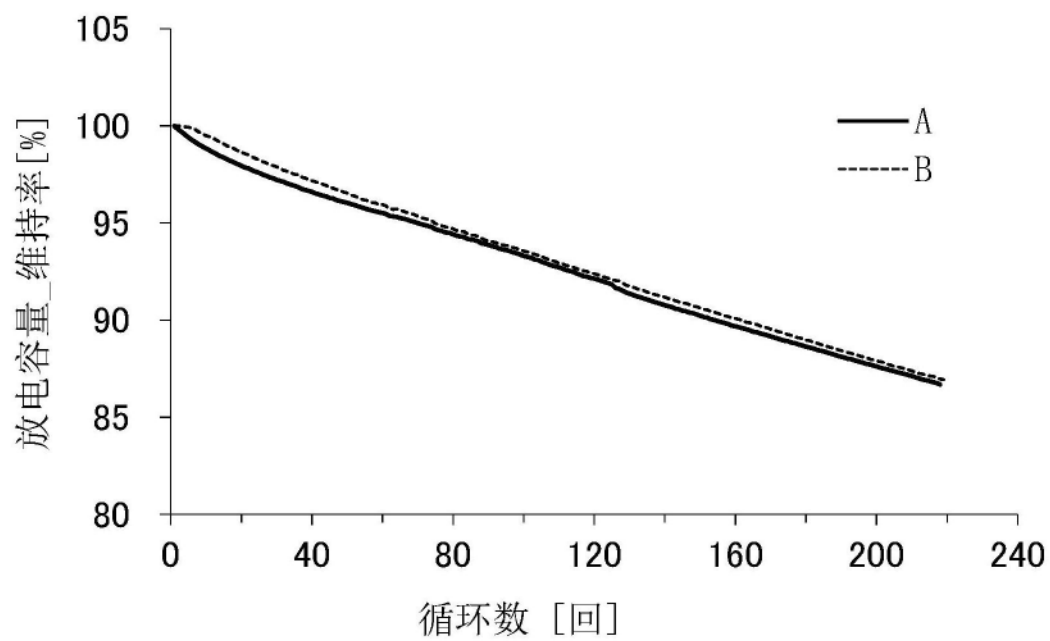


图35A

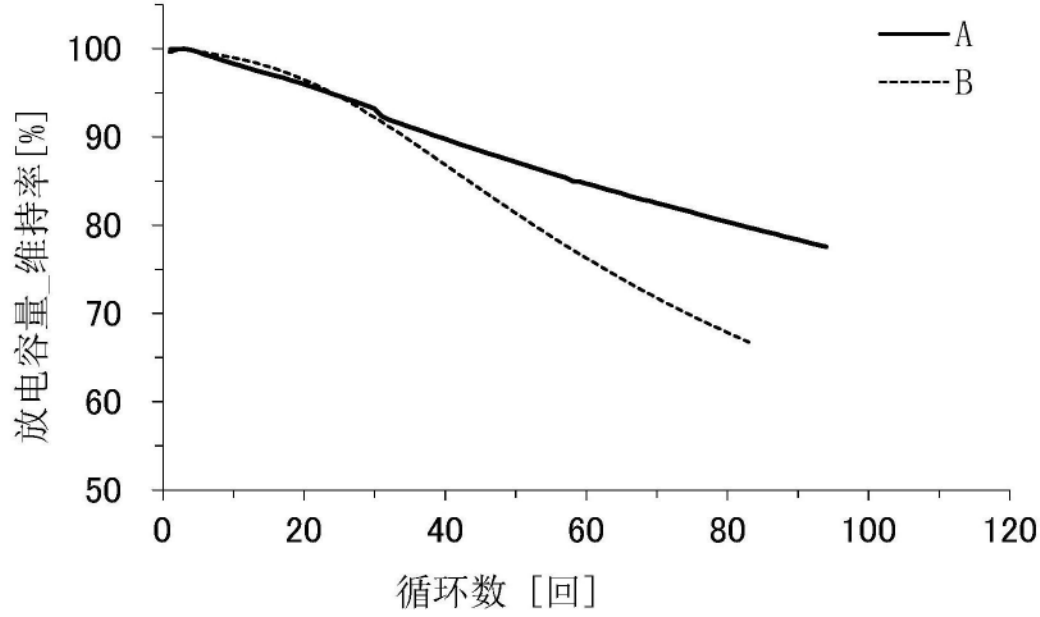


图35B

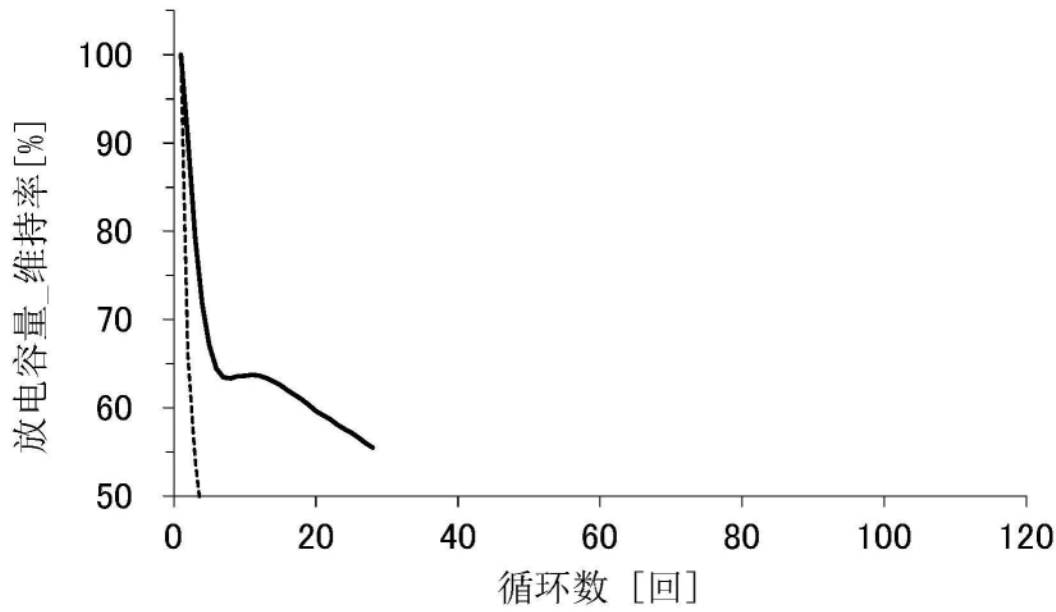


图36

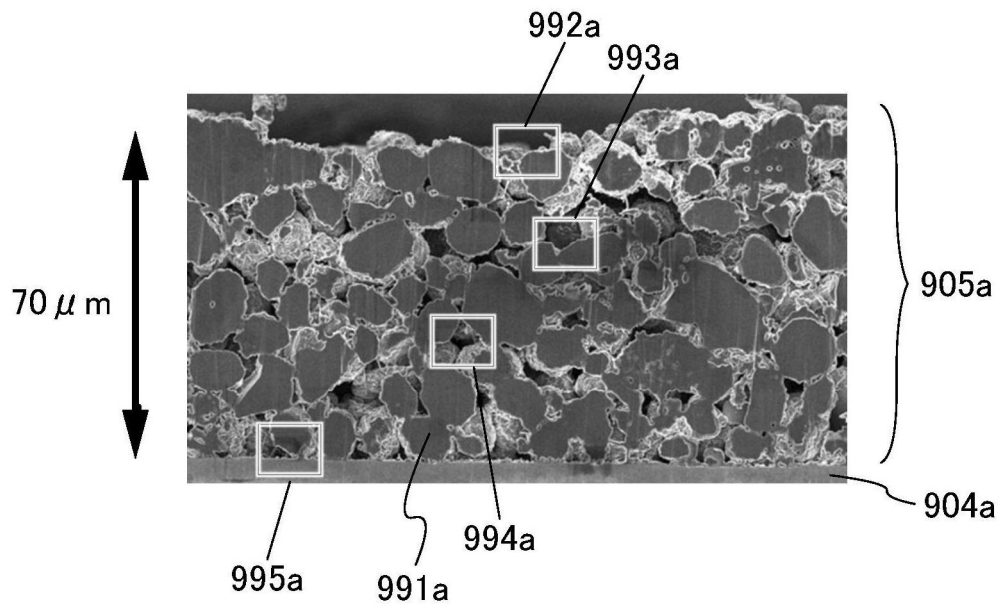


图37A

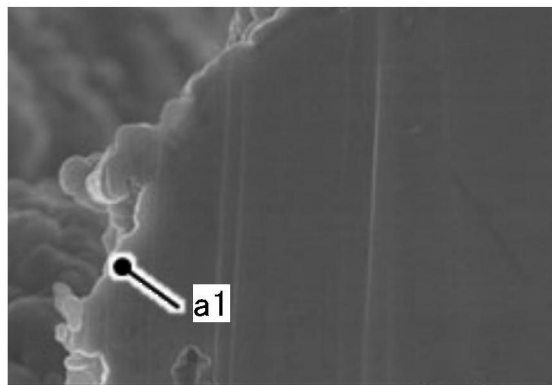
992a

图37B

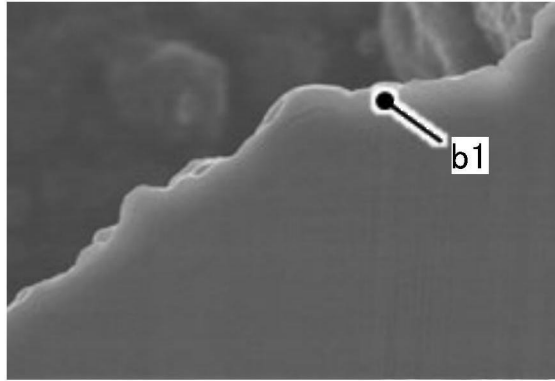
993a

图37C

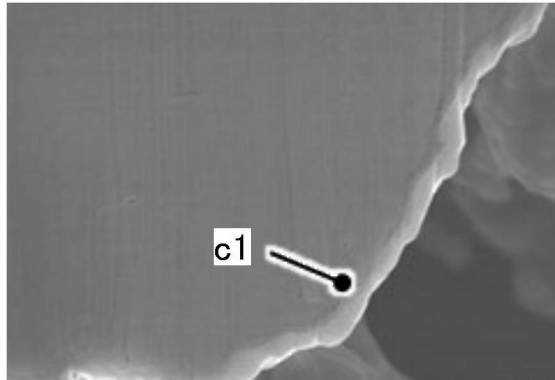
994a

图37D

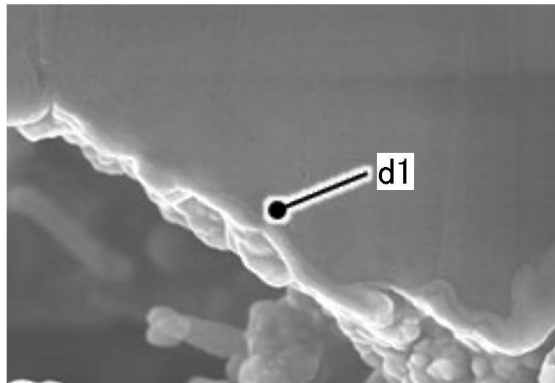
995a

图37E

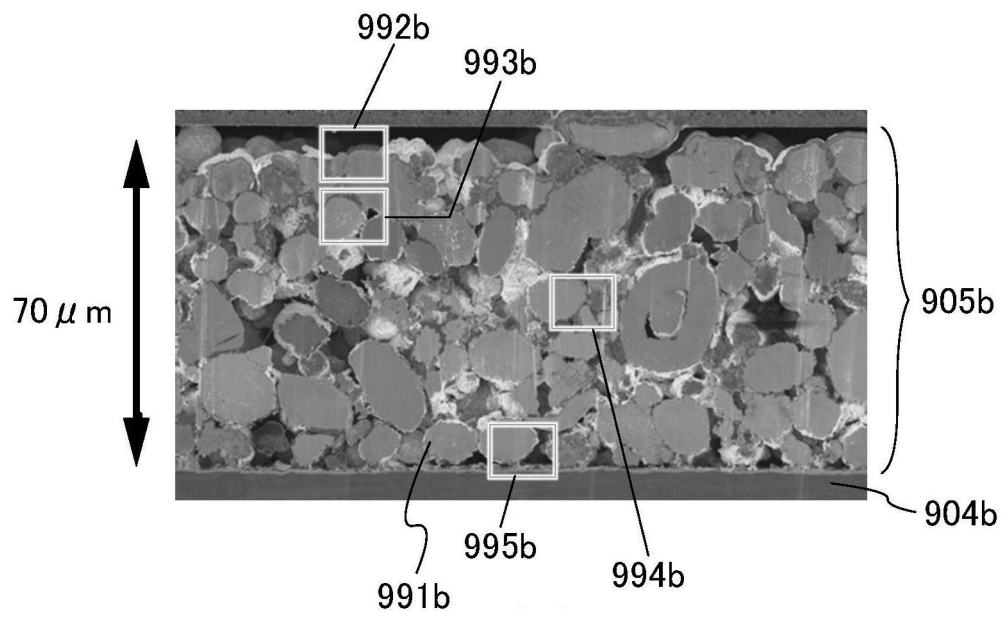


图38A

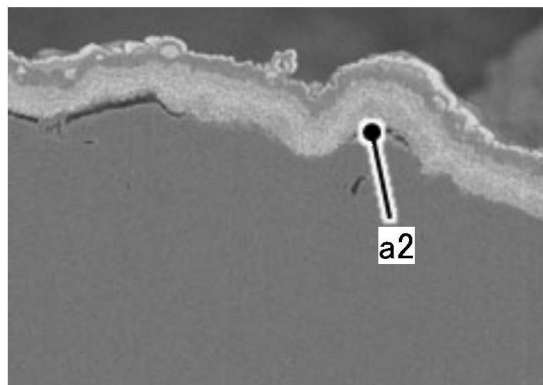
992b

图38B

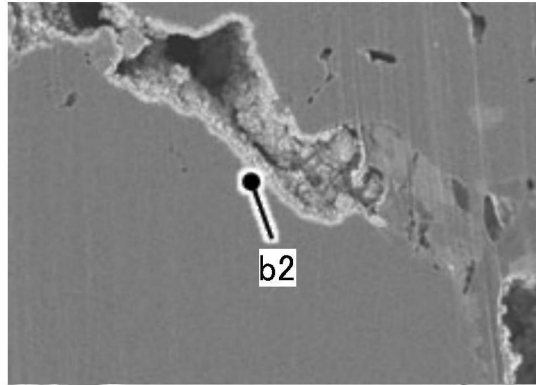
993b

图38C

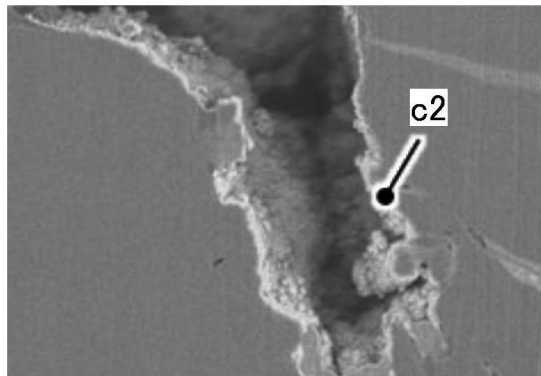
994b

图38D

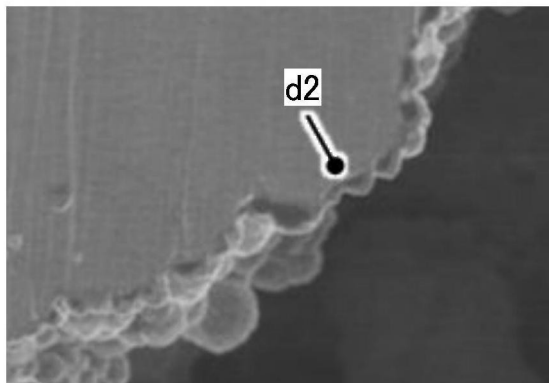
995b

图38E

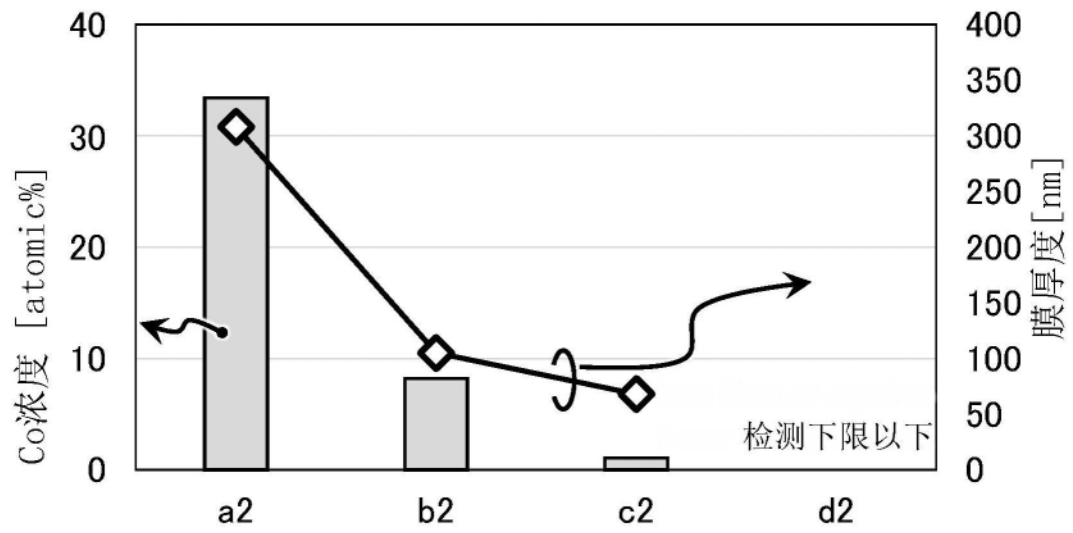


图39

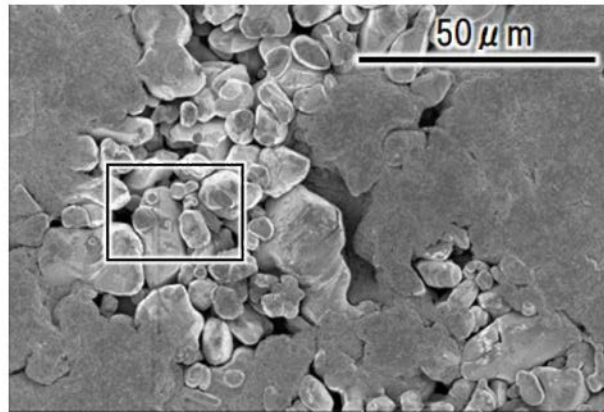


图40A

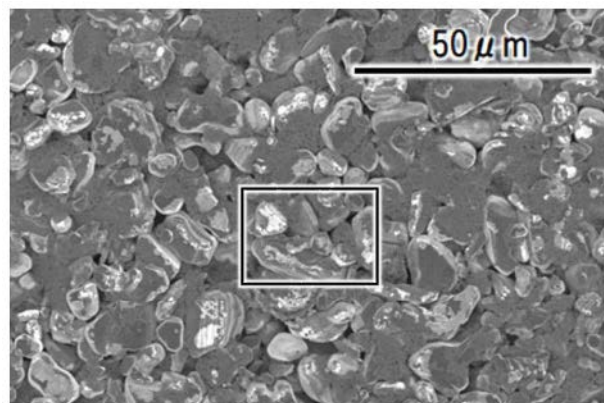


图40B

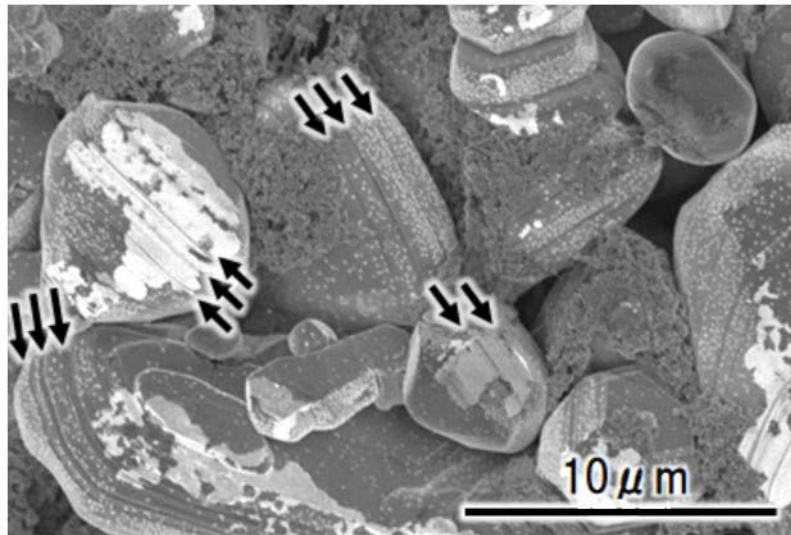


图40C

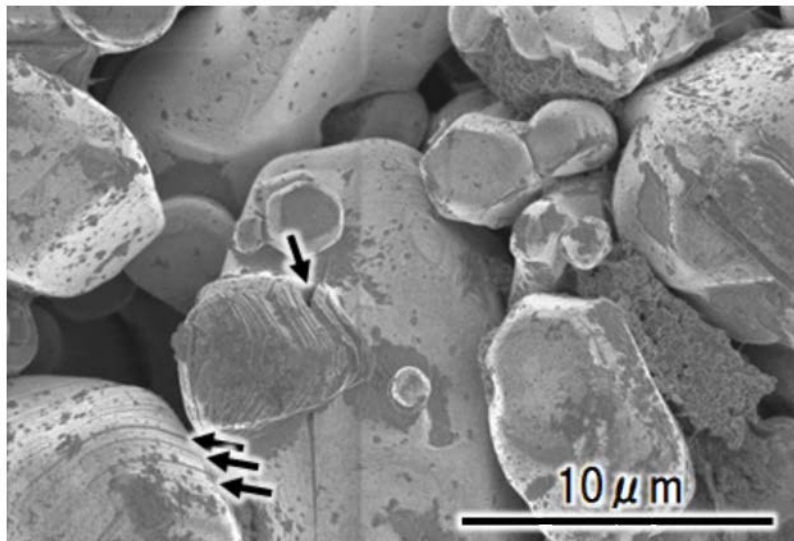


图40D