

(19)中华人民共和国国家知识产权局



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110635108 A

(43)申请公布日 2019.12.31

(21)申请号 201910876116.4

H01M 4/62(2006.01)

(22)申请日 2015.03.12

H01M 4/587(2010.01)

(30) 优先权数据

2014-056139 2014 03 19 JP

U21M 12/25(7/2010.01)

HOTIM 10/0507 (2010.01)

(62) 分案原由请数据

201510108876_2 2015-03-12

H01M 10/0568(2010.01)

(71)申請人 株式会社村田製作所

地址 日本京都

(72) 发明人 西春朗 井原将之 由井秀树

四
北昭宗

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司

责任公司 11240

代理人 纪季凤

(51) Int. Cl.

H01M 4/133(2010.01)

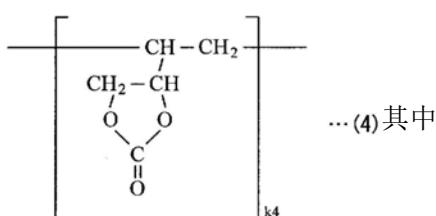
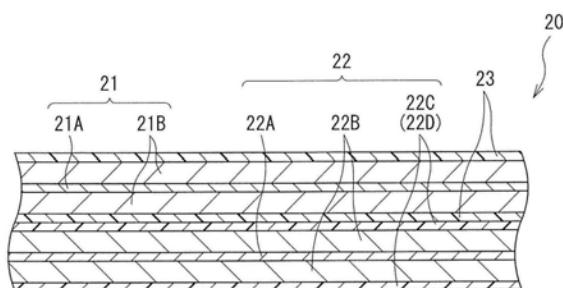
权利要求书2页 说明书40页 附图10页

(54)发明名称

二次油池

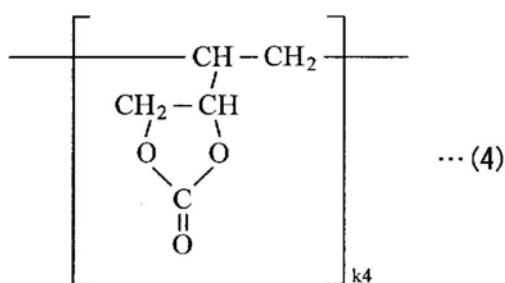
(57) 摘要

提供二次电池。该二次电池在具备正极及负极的同时具备非水电解液，负极包含碳材料，负极包括：负极活性材料层；以及设置在负极活性材料层上的涂膜，涂膜包含由下述式(4)表示的高分子化合物，通过X射线光电子光谱法对负极的涂膜的分析，获得氧1s的光电子谱，光电子谱的半带宽 ΔW_1 为3eV或更大，通过拉曼光谱法对碳材料的分析，获得位于 1360cm^{-1} 附近的第一峰即D带和位于 1580cm^{-1} 附近的第二峰即G带，第二峰的半带宽 $\Delta W_2(\text{cm}^{-1})$ 为 19cm^{-1} 或更大，以及第一峰的强度I1与第二峰的强度I2的比率 I_1/I_2 为



且 k4 是满足 $k4 \geq 1$ 的整数, $\Delta W1$ 的单位是 eV, $\Delta W2$ 的单位是 cm^{-1} 。

1.一种二次电池,在具备正极及负极的同时具备非水电解液,
 所述负极包含碳材料,
 所述负极包括:
 负极活性材料层;以及
 设置在所述负极活性材料层上的涂膜,所述涂膜包含由下述式(4)表示的高分子化合物,
 通过X射线光电子光谱法对所述负极的涂膜的分析,获得氧1s的光电子谱,
 所述光电子谱的半带宽 ΔW_1 为3eV或更大,
 通过拉曼光谱法对所述碳材料的分析,获得位于 1360cm^{-1} 附近的第一峰即D带和位于 1580cm^{-1} 附近的第二峰即G带,
 所述第二峰的半带宽 ΔW_2 为 19cm^{-1} 或更大,以及
 所述第一峰的强度I1与所述第二峰的强度I2的比率I1/I2为0.15至0.3,



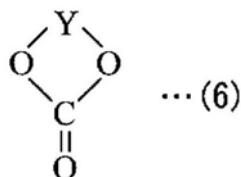
其中k4是满足 $k4 \geq 1$ 的整数,

ΔW_1 的单位是eV,

ΔW_2 的单位是 cm^{-1} 。

2.根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述碳材料包括石墨。

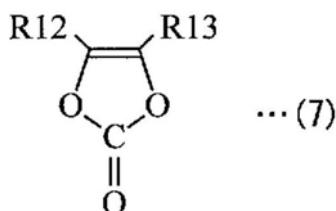
3.根据1或2所述的二次电池,其中,所述非水电解液包括由下列各式(6)至(8)表示的一种或多种不饱和环状化合物,



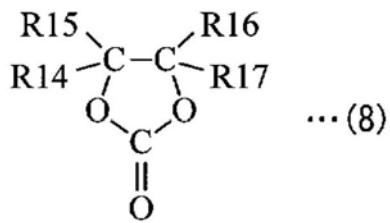
其中Y是通过以任意顺序键合p个>C=CR8R9和q个>CR10R11获得的二价基,

R8至R11中的每个是以下各项中的一个:氨基、卤基、一价烃基、一价含氧烃基、一价卤代烃基、一价卤代含氧烃基、以及通过键合它们中的两个或更多个而获得的基团,R8至R11中的任意两个或更多个可以彼此键合,并且

p和q分别是满足 $p \geq 1$ 和 $q \geq 0$ 的整数,



其中R12和R13中的每个是氨基和一价烃基中的一个,



其中R14至R17中的每个是氨基、一价饱和烃基、一价不饱和烃基中的一个，且R14至R17中的一个或多个各自是一价不饱和烃基。

4. 根据权利要求3所述的二次电池，其中，

所述一价饱和烃基是具有1至12个碳原子数的烷基，且

所述一价不饱和烃基是具有2至12个碳原子数的烯基。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的二次电池，其中，所述二次电池是锂二次电池。

二次电池

[0001] 本申请是申请日为2015年3月12日、申请号为201510108876.2、发明名称为“电极和二次电池”的专利申请的分案申请，其全部内容结合于此作为参考。

[0002] 相关申请的交叉参考

[0003] 本申请要求于2014年3月19日提交的日本在先专利申请JP2014-056139的权益，其全部内容在此通过引用的方式并入本文。

技术领域

[0004] 本技术涉及包括碳材料的电极和使用该电极的二次电池。

背景技术

[0005] 各种电子设备(诸如移动电话和移动信息终端装置(PDA))已被广泛使用，并且已经要求进一步减小电子设备的尺寸和重量并实现其更长寿命。因此，作为电源，已经开发了电池，特别是具有高能量密度的小型轻量二次电池。

[0006] 近来，二次电池的应用不限于上述电子设备，且各种其它应用它们已被考虑。这样的各种应用的实例可包括可附接且可拆卸地安装在电子设备等上的电池组、电动车辆(诸如电动汽车)、电力储存系统(诸如家用电力服务器)、和电动工具(诸如电钻)。

[0007] 已经提出了利用各种充电和放电原理以便获得电池容量的二次电池。人们尤其关于利用电极反应物的嵌入和脱嵌或利用电极反应物的沉淀和溶解的二次电池，这是因为与诸如铅电池或镍-镉电池的电池的能量密度相比实现了更高的能量密度。

[0008] 二次电池包括正极、负极和电解液。正极包括涉及充电和放电反应的正极活性材料，且负极包括涉及充电和放电反应的负极活性材料。电解液包括溶剂和电解质盐。二次电池的配置极大地影响电池特性。因此已对二次电池的配置进行了各种考虑。

[0009] 具体而言，为了提高充放电循环特性等，由金属氧化物(诸如氧化铍(BeO))制成的涂膜设置在正极的表面上(例如，参见日本专利号3172388)。为了提高热稳定性等，正极活性材料的表面涂覆有金属氧化物，诸如镁(Mg)的氧化物(例如，参见日本专利号3691279)。为了提高充放电效率等，环状碳酸酯(诸如碳酸亚乙烯酯或4-亚甲基-1,3-二氧戊环-2-酮)包含在溶剂中(例如，参见日本未审查专利申请公开号2000-058122和2007-188861和日本未审查专利申请公开(PCT申请的译文)号2010-533359)。为了防止降低循环寿命，在负极中使用的碳材料的表面覆盖有固体聚合电解质(例如，参见日本未审查专利申请公开号H07-235328)。

发明内容

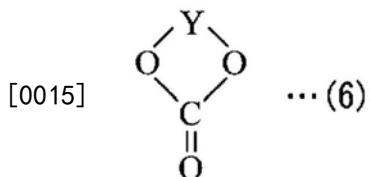
[0010] 电子设备等都已经进一步获得更高性能和更多功能，且使用这种电子设备等的频率已经增加。因此，二次电池倾向被频繁充电和放电。因此，第二电池的电池特性仍然有改进的空间。

[0011] 期望提供能够获得优异电池特性的电极和二次电池。

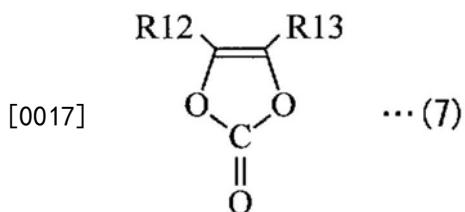
[0012] 根据本技术的实施方式,提供了一种包括碳材料的电极。通过X射线光电子光谱法(X-ray photoelectron spectroscopy)的分析获得氧1s的光电子谱(photoelectron spectrum)。通过由拉曼光谱法(Raman spectroscopy)对碳材料的分析获得位于 1360cm^{-1} 附近的第一峰(D带)和位于 1580cm^{-1} 附近的第二峰(G带)。光电子谱的半带宽(half band width) ΔW_1 是约3电子伏特以上,第二峰的半带宽 ΔW_2 是约 19cm^{-1} 以上,第一峰的强度I1与第二峰的强度I2的比率I1/I2是约0.15至约0.3。

[0013] 根据本技术的实施方式,提供了一种二次电池,其包括正极、负极和非水电解液。负极包括碳材料。通过X射线光电子光谱法对负极的分析获得氧1s的光电子谱。通过由拉曼光谱法对碳材料的分析获得位于 1360cm^{-1} 附近的第一峰(D带)和位于 1580cm^{-1} 附近的第二峰(G带)。光电子谱的半带宽 ΔW_1 是约3电子伏特以上,第二峰的半带宽 ΔW_2 是约 19cm^{-1} 以上,第一峰的强度I1与第二峰的强度I2的比率I1/I2是约0.15至约0.3。

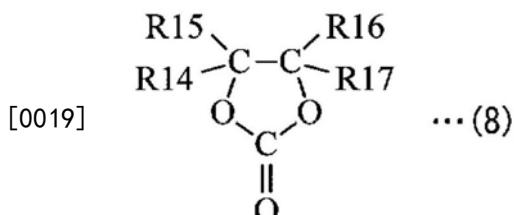
[0014] 根据本技术的另一实施方式,提供了一种二次电池,其包括正极、负极和非水电解液。负极包括碳材料。通过由拉曼光谱法对碳材料的分析获得位于 1360cm^{-1} 附近的第一峰(D带)和位于 1580cm^{-1} 附近的第二峰(G带)。第二峰的半带宽 ΔW_2 是约 19cm^{-1} 以上,第一峰的强度I1与第二峰的强度I2的比率I1/I2是约0.15至约0.3。非水电解液包括由下列各式(6)至(8)表示的一种或多种不饱和环状化合物。



[0016] (Y是通过以任意顺序键合p个>C=CR8R9和q个>CR10R11获得的二价基。R8至R11中的每个是氨基、卤基、一价烃基、一价含氧烃基、一价卤代烃基、一价卤代含氧烃基、和通过键合其中两种或更多种而获得的基团中的一种。R8至R11中的任意两个或更多个可彼此键合。p和q是分别满足 $p \geq 1$ 和 $q \geq 0$ 的整数。)



[0018] (R12和R13中的每个是氨基和一价烃基中的一种。)



[0020] (R14至R17中的每个是氨基、一价饱和烃基和一价不饱和烃基中的一种。R14至R17中的一个或多个各自是一价不饱和烃基。)

[0021] 根据本技术的实施方式的电极或二次电池,关于通过X射线光电子光谱法对电极的分析的结果(半带宽 ΔW_1)和通过拉曼光谱法对碳材料的分析的结果(半带宽 ΔW_2 和比率

I1/I2)，满足上述三个物理特性条件。因此，能够实现优良的电池特性。

[0022] 根据本技术的另一实施方式的二次电池，关于通过拉曼光谱法对碳材料的分析的结果(半带宽 ΔW_2 和比率I1/I2)满足上述两个物理特性条件，且非水电解液包括不饱和环状化合物。因此，能够实现优良的电池特性。

[0023] 应理解，前述一般描述和以下详细描述是示例的，并且旨在提供对所要求保护的技术的进一步说明。

附图说明

[0024] 包括有附图以提供对本公开的进一步理解，并且被并入并构成本说明书的一部分。附图示出实施方式，并且与说明书一起用于说明本技术的原理。

[0025] 图1是示出本技术的实施方式的电极的配置的横截面图。

[0026] 图2是示出使用本技术的实施方式的电极的二次电池(方型)的配置的横截面图。

[0027] 图3是沿图2所示的线III-III截取的二次电池的横截面图。

[0028] 图4是示出图3所示的电池装置的放大部分横截面图。

[0029] 图5是示意地示出图4所示的正极和负极的配置的平面图。

[0030] 图6是示出使用本技术的实施方式的电极的另一二次电池(圆柱型)的配置的横截面图。

[0031] 图7是示出图6所示的螺旋卷绕电极体的放大部分的横截面图。

[0032] 图8是示出使用本技术的实施方式的电极的又一二次电池(层叠膜型)的配置的透视图。

[0033] 图9是沿图8所示的线IX-IX截取的螺旋卷绕电极体的横截面图。

[0034] 图10是示出在图9所示的螺旋卷绕电极体的放大部分的横截面图。

[0035] 图11是示出二次电池的应用例(电池组(battery pack)：单个电池)的配置的透视图。

[0036] 图12是示出在图11所示的电池组的配置的框图。

[0037] 图13是示出二次电池的应用例(电池组：组合电池)的配置的框图。

[0038] 图14是示出二次电池的应用例(电动车辆)的配置的框图。

[0039] 图15是示出二次电池的应用例(电力存储系统)的配置的框图。

[0040] 图16是示出二次电池的应用例(电动工具)的配置的框图。

具体实施方式

[0041] 参照附图在下面详细描述本技术的一些实施方式。以下面的顺序进行描述。

[0042] 1. 电极

[0043] 2. 使用电极的二次电池

[0044] 2-1. 锂离子二次电池(方型)

[0045] 2-2. 锂离子二次电池(圆柱型)

[0046] 2-3. 锂离子二次电池(层叠膜型)

[0047] 2-4. 锂金属二次电池

[0048] 3. 其它二次电池

[0049] 4. 二次电池的应用

[0050] 4-1. 电池组(单个电池)

[0051] 4-2. 电池组(组合电池)

[0052] 4-3. 电动车辆

[0053] 4-4. 电力存储系统

[0054] 4-5. 电动工具

[0055] [1. 电极]

[0056] 首先, 描述本技术的实施方式的电极(下文中, 可简称为“电极”或“本技术的电极”)。下面描述的电极可用作正极, 或也可用作负极。

[0057] [电极的配置]

[0058] 图1示出电极的横截面配置。电极可包括集电体1和活性材料层2。举一个实例, 下面提供其中电极被用作负极的情况的描述。

[0059] [集电体]

[0060] 集电体1可包括例如一种或多种导电材料。导电材料的类型没有特别限制; 然而, 导电材料可以是例如金属材料, 诸如铜(Cu)、铝(Al)、镍(Ni)和不锈钢。应注意, 集电体1可由单层或多层构成。

[0061] 集电体1的表面可优选被粗糙化, 因为由于所谓的锚定效果因此提高了活性材料层2相对于集电体1的紧密附着特性。在这种情况下, 使集电体1的表面至少在与活性材料层2相对的区域中被粗糙化就可以了。粗糙化方法的实例可包括利用电解法形成微粒的方法。在电解法中, 通过电解法使微粒在电解浴中形成于集电体1的表面上, 这在集电体1的表面上提供了凹凸。通过电解方法制造的铜箔一般被称为电解铜箔。

[0062] [活性材料层]

[0063] 活性材料层2可设置在集电体1。应注意, 活性材料层2可仅设置在集电体1的一个表面上, 或也可设置在集电体1的两个表面上。

[0064] 活性材料层2可包括作为能够嵌入和脱嵌电极反应物的活性材料的一种或多种电极材料。电极反应物是与电极反应相关的物质。举一个实例, 其中通过(Li)的嵌入和脱嵌锂获得电池容量的情况下电极反应物是锂。应注意, 活性材料层2还可包括一种或多种其它材料, 例如粘合剂和导体。

[0065] 电极材料包括一种或多种碳材料。其中一个原因是碳材料的晶体结构在电极反应物被嵌入或脱嵌时极其难以改变, 因此稳定地实现高能量密度。另一个原因是因为碳材料还作为导体, 且因此活性材料层2的导电性提高。

[0066] 碳材料的实例可包括易石墨化碳、难石墨化碳和石墨等。特别而言, 碳材料可优选是石墨。应注意, 难石墨化碳可优选具有0.37纳米或更大的(002)面的间隔, 且石墨可优选具有0.34纳米或更小的(002)面的间隔。碳材料的更具体实例可包括热解碳、焦炭、玻璃状碳纤维、有机高分子化合物烧成体、活性炭和碳黑。焦炭可包括沥青焦炭、针状焦炭、石油焦炭等。有机高分子化合物烧成体是在适当温度下烧成(碳化)的诸如酚醛树脂或呋喃树脂的高分子化合物。除了上述提及的材料, 碳材料可以是经受约1000°C或更低的温度下的热处理的低结晶性碳, 或者可以是无定形碳。应注意, 碳材料的形状没有特别限制, 并且可以是纤维形状、球形状、颗粒形状和鳞片形状中的任何形状。

[0067] 应注意,电极材料还可包括一种或多种其它材料,只要该电极材料包括上述碳材料即可。

[0068] 其它材料可例如是如下的材料(以下,称为“基于金属的材料”):其包括作为构成元素的金属元素和准金属元素中的一种或多种,因为由此可实现高能量密度。

[0069] 基于金属的材料可以是单质、合金和化合物中的任何一种、可以是其中的两种或更多种,或可以是其部分或全部具有其一个或多个相的材料。应注意,除了包括作为构成元素的两种或更多种金属元素的材料之外,合金还涵盖包括一种或多种金属元素和一种或多种准金属元素作为构成元素的材料。此外,合金可包括非金属元素作为构成元素。基于金属的材料的结构的实例可包括固溶体、共晶(低共熔混合物)、金属间化合物、和其中两种或更多种共存的结构。

[0070] 前述金属元素和前述准金属元素可以是例如能够与电极反应物形成合金的金属元素和准金属元素中的一种或多种。其具体实例可包括镁(Mg)、硼(B)、铝(Al)、镓(Ga)、铟(In)、硅(Si)、锗(Ge)、锡(Sn)、铅(Pb)、铋(Bi)、镉(Cd)、银(Ag)、锌(Zn)、铪(Hf)、锆(Zr)、钇(Y)、钯(Pd)和铂(Pt)。

[0071] 特别而言,硅、锡或这两者可以是优选的,因为硅和锡具有嵌入和脱嵌电极反应物的优良性能,且因此实现极其高的能量密度。

[0072] 包括作为构成元素的硅、锡或这两者的材料可以是硅的单质、合金和化合物中的任何一种、可以是锡的单质、合金和化合物中的任何一种、可以是其中两种或更多种,或者可以是其部分或全部具有其一个或多个相的材料。应注意,“单质”仅指一般意义上的单质(少量杂质可包含在其中),而不一定指纯度100%的单质。

[0073] 硅的合金可包括例如除硅以外的锡、镍、铜、铁、钴、锰、锌、铟、银、钛、锗、铋、锑等中的一种或多种作为构成元素。硅的化合物可包括例如除硅以外的作为构成元素的碳、氧等中的一种或多种。应注意,硅的化合物可包括例如与硅的合金相关的上述一系列元素中的一种或多种作为除硅以外的构成元素。

[0074] 硅的合金和硅的化合物的具体实例可包括 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)和 LiSiO_v 。 SiO_v 中的 v 可在 $0.2 < v < 1.4$ 的范围内。

[0075] 锡的合金可包括例如硅、镍、铜、铁、钴、锰、锌、铟、银、钛、锗、铋、锑、铬等中的一种或多种作为除锡以外的构成元素。锡的化合物可包括例如碳、氧等中的一种或多种作为除锡以外的构成元素。应注意,锡的化合物可包括例如与锡的合金相关的上述一系列元素中的一种或多种作为除锡以外作为的构成元素。

[0076] 锡的合金和锡的化合物的具体实例可包括 SnO_w ($0 < w \leq 2$)、 SnSiO_3 、 LiSnO 和 Mg_2Sn 。

[0077] 特别而言,包括作为构成元素的锡的材料可优选是例如如下材料(含Sn的材料):其包括第二构成元素和第三构成元素以及作为第一构成元素的锡。第二构成元素可以是例如钴(Co)、铁(Fe)、镁(Mg)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、镓(Ga)、锆(Zr)、铌(Nb)、钼(Mo)、银(Ag)、铟(In)、铈(Ce)、铪(Hf)、钽(Ta)、钨(W)、铋(Bi)、硅(Si)等中的一种或多种。第三构成元素可以是例如硼(B)、碳(C)、铝(Al)、磷(P)等中的一种或多种。其中一个原因是因为在含Sn材料包括第二和第三构成元素时可实现高电池容量、优异循环特性等。

[0078] 特别而言,含Sn的材料可优选是包括作为构成元素的锡、钴和碳的材料(SnCoC的含材料)。在含SnCoC的材料中,例如,碳的含量可是约9.9质量%至约29.7质量%,且锡和钴(Co/(Sn+Co))的含量的比率可从约20质量%至约70质量%,因为由此实现高能量密度。

[0079] 含SnCoC的材料可优选具有包括锡、钴和碳的相。这样的相可优选是低结晶或无定形的。该相是能够与电极反应物反应的反应相。因此由于反应相的存在可实现优异特性。在将CuK α 射线用作特定X射线且插入率被设置为1°/分钟的情况下,通过X射线衍射获得的反应相的衍射峰的半带宽(衍射角度2θ)可以是优选1°或更大。其中一个原因是由于电极反应物更顺利地嵌入并脱嵌,且与电解液的反应性由此减小。应注意,含SnCoC的材料除了低结晶相或非晶相之外可还包括:包含各构成元素的单质的相或包含各构成元素的一部分的相。

[0080] 允许在与电极反应物的电化学反应之前和之后通过X-射线衍射图之间的比较而很容易地确定由X-射线衍射获得的衍射峰是否对应于能够与电极反应物反应的相(反应相)。例如,如果与电极反应物的电化学反应之后的衍射峰的位置从在与电极反应物的电化学反应之前的衍射峰的位置改变,则所获得的衍射峰对应于能够与电极反应物反应的相。在这种情况下,例如,在其中2θ是约20°至约50°的范围内检测低结晶反应相或无定形反应相的衍射峰。这样的反应相可包括例如上述各构成元素,且可认为主要由于碳的存在,所以这样的反应相成为低结晶或无定形的。

[0081] 在含SnCoC的材料中,作为构成元素的碳的全部或部分可优选键合到作为另一构成元素的金属元素或准金属元素,因为这可抑制锡等的凝聚或结晶。可例如通过X射线光电子光谱法(XPS)确认元素的键合状态。在市售的装置中,例如,A1-K α 射线或Mg-K α 射线等可用作软X射线。在其中碳的部分或全部键合到金属元素、准金属元素等的情况下,碳(C1s)的1s轨道的合成波的峰出现在低于284.5eV的区域中。应注意,假设进行能量校准使得在84.0eV下获得金原子(Au4f)的4f轨道的峰。此时,在一般情况下,因为表面污染碳存在于材料表面上,所以表面污染碳的C1s的峰被认为是284.8eV,其用作能量参考。在由XPS进行的分析测量中,以包括表面污染碳的峰和含SnCoC的材料中的碳的峰的形式获得C1s的峰的波形。由于这个原因,通过使例如用市售的软件进行的分析可使两个峰彼此分开。在波形分析中,存在于最低结合能侧的主峰的位置被视为能量参考(284.8eV)。

[0082] 应注意,含SnCoC的材料不限于仅包括作为构成元素的锡、钴和碳材料(SnCoC)。含SnCoC的材料还可包括例如硅、铁、镍、铬、铟、铌、镥、钛、钼、铝、磷、镓、铋等中的一种或多种作为除了锡、钴和碳以外的构成元素。

[0083] 除了含SnCoC的材料之外,包括作为构成元素的锡、钴、铁和碳的材料(含SnCoFeC的材料)也可以是优选的。含SnCoFeC的材料可以具有任意组成。举一个实例,在铁的含量被设置为较小的情况下,碳的含量可以是约9.9质量%至约29.7质量%,铁的含量可以是约0.3质量%至约5.9质量%,且锡和钴的含量的比率(Co/(Sn+Co))可以是约30质量%至约70质量%。可替代地,在铁的含量被设置为较大的情况下,碳的含量可以是约11.9质量%至约29.7质量%,锡、钴和铁的含量的比率((Co+Fe)/(Sn+Co+Fe))可以是约26.4质量%至约48.5质量%,且钴和铁的含量的比率(Co/(Co+Fe))可以是约9.9质量%至约79.5质量%。其中一个原因是因为在这样的组成范围内可实现高能量密度。应注意,含SnCoFeC的材料的物理特性(诸如半带宽)类似于上述含SnCoC的材料的物理特性。

[0084] 此外,其它材料可以是例如金属氧化物、高分子化合物等中的一种或多种。金属氧化物的实例可包括氧化铁、氧化钌和氧化钼。高分子化合物的实例可包括聚乙炔、聚苯胺和聚吡咯。

[0085] 特别而言,电极材料可优选包括金属基材料以及碳材料,原因如下。

[0086] 基于金属的材料(特别是,包括作为构成元素的硅、锡或这两者的材料)具有高理论容量的优点,但具有这样的材料很容易在电极反应时剧烈地膨胀或收缩的问题。另一方面,碳材料存在理论容量低的问题,但具有在电极反应时不太可能膨胀或收缩的优点。因此,通过一起使用碳材料和基于金属的材料,有可能实现高理论容量(换言之,高电池容量),同时在电极反应时抑制膨胀和收缩。

[0087] 活性材料层2可例如由涂布法、气相沉积法、液相沉积法、喷涂法、燃烧法(烧结法)等中的一种或多种形成。涂布法可以是例如其中在颗粒(粉末)活性材料与粘合剂等混合之后,将混合物分散在溶剂(诸如有机溶剂)中,且将所得物涂覆到集电体1上。气相沉积法的实例可包括物理气相沉积法和化学沉积法。其更具体实例可包括真空蒸镀法、溅射法、离子镀法、激光烧蚀法、热化学气相沉积法、化学气相沉积(CVD)法和等离子体化学气相沉积法。液相沉积法的实例可包括电解电镀法和无电镀法。喷涂法是其中熔融状态或半熔融状态下的活性材料喷涂到集电体1上的方法。燃烧法可以是例如其中在分散在溶剂中的混合物通过涂布法涂覆到集电体1上之后,在高于粘合剂等的熔点的温度下对其进行热处理。作为燃烧法,例如可可使用气氛燃烧法、反应燃烧法或热压燃烧法等。

[0088] 粘合剂可包括例如合成橡胶、聚合物材料等中的一种或多种。合成橡胶的实例可包括苯乙烯-丁二烯系橡胶、氟系橡胶和乙烯丙烯二烯。聚合物材料的实例可包括聚偏二氟乙烯和聚酰亚胺。

[0089] 导体可包括例如碳材料等中的一种或多种。碳材料的实例可包括石墨、炭黑、乙炔黑和科琴黑。应注意,导体可以是金属材料或导电聚合物等,只要该材料具有导电性即可。

[0090] [电极的物理特性]

[0091] 优选地,活性材料层2可以是化学稳定的以便实现优异电池特性。

[0092] 详细地,因为活性材料层2包括高反应性活性材料,所以当活性材料在电极反应时被活化,使得活性材料较容易与电解液反应。当活性材料与电解液反应时,电解液的分解反应被加速。这导致二次电池的电池特性较容易降低。然而,当活性材料层2是化学稳定的时,使得活性材料不太可能与电解液反应。这抑制了电解液的分解反应。在这种情况下,即使活性材料层2是化学稳定的,当电极反应物在活性材料层2中顺利地嵌入和脱嵌时,也不太可能阻止在电极反应时电极反应物的嵌入和脱嵌。结果,提高了二次电池的电池特性。

[0093] 应注意,可通过例如形成于活性材料层2的表面上的涂膜(在图1中未所示)实现上述活性材料层2的化学稳定。在组装二次电池之前,涂膜可预先形成于活性材料层2的表面上,或可在组装二次电池之后通过利用充电和放电反应后续形成于活性材料层2的表面上。

[0094] 为了确保上述活性材料层2的化学稳定状态,电极的物理特性同时满足与由XPS进行的电极的分析的结果和由拉曼光谱法进行的活性材料(碳材料)的分析的结果相关的下面的三个物理特性条件。

[0095] 作为第一条件,当电极由XPS分析时,从分析的结果(其中横轴表示结合能(eV)且纵轴表示光谱强度)获得氧1s的光电子谱。在下文中,氧1s的光电子谱被表达为“光电子谱

(01s)”。光电子谱(01s)的半带宽(半峰全宽) ΔW_1 (eV)是约3伏特或更大。

[0096] 作为第二条件,当活性材料(碳材料)由拉曼光谱法(RS)分析时,在作为分析结果的拉曼光谱(其中横轴表示拉曼位移(cm^{-1})且纵轴表示光谱强度)中获得两个峰(拉曼峰)。所得到的两个峰是位于 1360cm^{-1} 附近的第一峰(D带)和位于 1580cm^{-1} 附近的第二峰(G带)。第二峰的半带宽(半峰全宽) ΔW_2 (cm^{-1})是约 19cm^{-1} 或更大。

[0097] 作为第三条件,上述第一峰的强度I1与上述第二峰的强度I2的比率I1/I2是约0.15至约0.3。比率I1/I2是所谓的R值。

[0098] 电极的物理特性满足与光电子谱(01s)相关的第一条件的一个原因如下。

[0099] 关注光电子谱(01s)的半带宽 ΔW_1 的一个原因是由于半带宽 ΔW_1 根据是否存在涂膜而变化。因此,半带宽 ΔW_1 用作用于检查涂膜是否形成于电极的表面上的指标。

[0100] 详细地,在涂膜没有形成于活性材料层2的表面上的情况下,光电子谱(01s)的宽度窄,这导致十分小的半带宽 ΔW_1 。因此,使得半带宽 ΔW_1 小于约3eV。相反,在涂膜形成于活性材料层2的表面上的情况下,光电子谱(01s)的宽度宽,这导致十分大的半带宽 ΔW_1 。因此,使得半带宽 ΔW_1 为约3eV或更大。因此,可以通过关注半带宽 ΔW_1 来确定涂膜是否形成于活性材料层2的表面上。

[0101] 电极的物理特性满足与第二峰相关的第二条件的一个原因如下。

[0102] 关注第二峰的半带宽 ΔW_2 的一个原因是由于半带宽 ΔW_2 根据活性材料的表面状态而变化。因此,半带宽 ΔW_2 用作用于检查活性材料的表面状态是否是适当的指标。

[0103] 详细地,在由于活性材料的不适当表面状态而使第二峰的宽度窄的情况下,电极反应物更加难以被嵌入或脱嵌,这导致十分小的半带宽 ΔW_2 。因此,使得半带宽 ΔW_2 小于约 19cm^{-1} 。相反,在由于活性材料的适当表面状态而使第二峰的宽度宽的情况下,电极反应物更容易嵌入或脱嵌,这导致十分大的半带宽 ΔW_2 。因此,使得半带宽 ΔW_2 为约 19cm^{-1} 或更大。因此,可以通过关注半带宽 ΔW_2 确定活性材料的表面是否适当。

[0104] 应注意,电极的物理特性满足与第一峰和第二峰相关的第三条件的一个原因类似于上述第二条件的原因。

[0105] 具体而言,在由于活性材料的不适当表面状态而使电极反应物更加难在活性材料中嵌入或脱嵌的情况下,第一峰的强度I1相对于第二峰的强度I2过小或过大。因此,比率I1/I2小于约0.15或大于约0.3。相反,在由于活性材料的合适表面状态而使电极反应物更加容易在活性材料中嵌入或脱嵌的情况下,第一峰的强度I1相对于第二峰的强度I2是适当的。因此,比率I1/I2大于等于约0.15且小于等于约0.3。因此,可以通过关注比率I1/I2来确定活性材料的表面状态是否是适当的。

[0106] 应注意,为了检查用作活性材料的电极材料的组成,例如,可使用一个或多个分析方法,诸如X射线衍射(XRD)法、高频感应耦合等离子体(ICP)发射光谱、和能量色散X射线光谱法(EDX)。电极材料的组成可以是例如构成元素的类型、包含在其中的构成元素的比率、原子比等。为了检查例如电极材料的晶体结构的类型,例如,电极材料可由一种或多种方法(诸如X射线衍射法和拉曼光谱法)分析。

[0107] 通过XPS进行分析的细节可是例如如下的。作为分析器,可使用购自Ulvac-phi, Inc.的X射线光电子光谱法分析器Quantera SXM。在分析时,单色化Al-K α 射线(1486.6eV)可被施加到样品上以由约 $100\ \mu\text{m}\varphi$ 光束尺寸分析以获得光电子谱(01s)。在这种情况下,可

使用氟1s (F1s) 的光电子谱以便对光电子谱进行能量校正。具体而言, 可进行使用市售的软件进行波形分析, 并且因此存在于光电子谱 (F1s) 中的最低结合能侧的主峰的位置被设置为685.1eV。应注意, 通过设置光电子谱 (01s) 中的基线并使用基线作为参考来指定峰高 (光谱强度), 确定半带宽 $\Delta W1$ 。

[0108] 由RS进行分析的细节可是例如如下的。作为分析器, 可使用购自Nanophoton Corporation的拉曼光谱法设备RAMAN-11。在分析时, 可通过使用激光 (具有约532nm的波长) 和分光器 (600gr/mm) 获得拉曼光谱 (第一峰和第二峰)。在这种情况下, 通过设置拉曼光谱中的基线并使用基线作为参考指定峰高 (光谱强度), 确定半带宽 $\Delta W2$ 、强度I1和强度I2。

[0109] 用于形成涂膜的材料没有特别限制, 只要材料允许半带宽 $\Delta W1$ 满足上述第一条件即可。

[0110] [制造电极的方法]

[0111] 在后面描述制造二次电池的方法时一起描述制造电极的方法。

[0112] [电极的功能和效果]

[0113] 根据此电极, 活性材料层2包括活性材料 (碳材料), 且同时满足与由XPS对电极的分析的结果和由RS对活性材料的分析的结果相关的上述三个物理特性条件。在这种情况下, 活性材料层2如上所述被化学稳定化。因此, 在电极反应时, 不会对由活性材料进行的电极反应物的嵌入和脱嵌有大地阻碍且抑制电解液的分解反应。其结果是, 能够提高二次电池的电池特性。

[0114] [2. 使用电极的二次电池]

[0115] 接下来, 描述上述电极的应用例。

[0116] 电极可例如用于以下二次电池中。在本实例中, 上述本技术的实施方式的电极可被应用到例如负极22。

[0117] [2-1. 锂离子二次电池 (方型)]

[0118] 图2和图3每个都示出二次电池的横截面配置。图3示出沿图2中所示的线III-III截取的二次电池的横截面。图4示出图3中所示的电池装置20的放大部分。图5示意地示出图4中所示的正极21和负极22的平面配置。

[0119] [二次电池的一般配置]

[0120] 下面描述的二次电池可以是例如锂二次电池 (锂离子二次电池), 其中负极22的电池容量可通过作为电极反应物的锂 (锂离子) 的嵌入和脱嵌而获得。

[0121] 二次电池是所谓的方型二次电池, 其中电池装置20可包含在电池壳11内部, 如例如图2和图3中所示。电池装置20可由例如层叠并螺旋卷绕的正极21和负极22 (隔膜23在它们之间) 配置。电池装置20可例如根据电池壳11的形状具有平坦形状。隔膜23浸渍有作为液体电解质的电解液。

[0122] 电池壳11是方型外封装构件。如图3所示, 方型外封装构件在其纵向方向上的横截面的形状可以是矩形或几乎矩形形状 (包括部分的曲线)。横截面的形状不限于矩形, 并且可以是椭圆形。具体而言, 方型外封装构件可以是具有矩形或由弧形和连接弧形的直线构成的近乎矩形 (椭圆形) 的开口的有底矩形类型或有底椭圆形类型的容器状构件。应注意, 图3示出电池壳11具有矩形类型的横截面形状的情况。

[0123] 电池壳11可由例如一种或多种导电材料, 诸如铁 (Fe)、铝 (Al) 和它们的合金形成。

电池壳11可在一些情况下作为电极端子。特别而言,为了在充电和放电操作时通过利用刚性(不太可能变换的特性)抑制电池壳11的膨胀,比铝更硬的铁等可能是优选的。应注意,当电池壳11由铁制成时,电池壳11的表面可镀有金属材料,诸如镍。

[0124] 电池壳11具有一个端部是开放的且另一端部是封闭的中空结构。电池壳11由附接到开口端部的绝缘板12和电池盖13气密密封。绝缘板12布置在电池装置20和电池盖13之间。绝缘板12可由例如绝缘材料(诸如聚丙烯)形成。例如,电池盖13可由与电池壳11的材料类似的材料形成,且可与电池壳11一样用作电极端子。

[0125] 作为正极端子的端子板14设置在电池盖13的外部。端子板14与电池盖13(绝缘壳体(insulating case)16在它们之间)电绝缘。绝缘壳体16可例如由绝缘材料(诸如聚对苯二甲酸丁二酯)形成。通孔设置在电池盖13的大致中间。正极销15被如此插入通孔以使正极销15电连接到端子板14并与电池盖13(垫圈17在它们之间)电绝缘。垫圈17可由例如绝缘材料形成。垫圈17的表面可例如涂覆有沥青。

[0126] 开裂阀18和注入孔19设置在靠近电池盖13的周边位置处。开裂阀18电连接到电池盖13。当电池的内部压力由于内部电路、从外部加热等而达到一定水平或更高时,开裂阀18被切割以与电池盖13分离并使内部压力被释放。注入孔19可由例如密封构件19A堵塞。密封构件19A可以是例如不锈钢球。

[0127] 由导电材料(诸如铝)形成的正极引线24附接到正极21的端部(例如,内终端部),且由导电材料(诸如镍)形成的负极引线25附接到负极22的端部的(例如,外终端部)。正极引线24附接到正极销15的端部,并电连接到端子板14。负极引线25附接到电池壳11并电连接到电池壳11。

[0128] [正极]

[0129] 如图4所示,正极21可例如在正极集电体21A的一个表面或两个表面上具有正极活性材料层21B。正极集电体21A可由例如一种或多种导电材料(诸如铝、镍和不锈钢)形成。

[0130] 正极活性材料层21B包括作为正极活性材料能够嵌入和脱嵌锂的一种或多种正极材料。

[0131] 应注意,正极活性材料层21B还可包括一种或多种其它材料,诸如正极粘合剂和正极导体。正极粘合剂和正极导体的细节可分别类似于例如上述粘合剂和导体的细节。

[0132] 正极材料可优选是含锂化合物,且更具体地可优选是含锂复合氧化物、含有锂磷酸盐化合物或这两者,因为由此实现高能量密度。

[0133] “含锂复合氧化物”是一种氧化物,其包括作为构成元素的锂和一种或多种元素(以下,简称为“其它元素”,并且不包括锂)。含锂复合氧化物可具有例如岩盐晶体结构或尖晶石型晶体结构。“含锂磷酸盐化合物”是包括锂和一种或多种其它元素作为构成元素的磷酸盐化合物。含锂磷酸盐化合物可具有例如橄榄石晶体结构。

[0134] 其它元素的类型没有特别限制,只要其它元素是一种或多种任意元素即可。特别而言,其它元素可优选是属于长式周期表的族2至族15的元素。更具体而言,其它元素可更优选是镍(Ni)、钴(Co)、锰(Mn)和铁(Fe)中的一种或多种金属元素,因为由此实现高电压。

[0135] 特别而言,具有岩盐晶体结构的含锂复合氧化物可优选是由各自式(21)至(23)表示一种或多种化合物。

[0136] $\text{Li}_a\text{Mn}_{(1-b-c)}\text{Ni}_b\text{Mn}_{11c}\text{O}_{(2-d)}\text{Fe} \cdots (21)$

[0137] (M11是钴(Co)、镁(Mg)、铝(Al)、硼(B)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)、锌(Zn)、锆(Zr)、钼(Mo)、锡(Sn)、钙(Ca)、锶(Sr)和钨(W)中的一种或多种。a至e满足 $0.8 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $(b+c) < 1$ 、 $-0.1 \leq d \leq 0.2$ 和 $0 \leq e \leq 0.1$ 。应注意,锂的组成根据充-放电状态而不同且a是完全放电状态下的值。)

[0138] $\text{Li}_a\text{Ni}_{(1-b)}\text{M12}_b\text{O}_{(2-c)}\text{F}_d \cdots$ (22)

[0139] (M12是钴(Co)、锰(Mn)、镁(Mg)、铝(Al)、硼(B)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)、锌(Zn)、钼(Mo)、锡(Sn)、钙(Ca)、锶(Sr)和钨(W)中的一种或多种。a至d满足 $0.8 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.005 \leq b \leq 0.5$ 、 $-0.1 \leq c \leq 0.2$ 和 $0 \leq d \leq 0.1$ 。应注意,锂的组成根据充-放电状态而不同且a是完全放电状态下的值。)

[0140] $\text{Li}_a\text{Co}_{(1-b)}\text{M13}_b\text{O}_{(2-c)}\text{F}_d \cdots$ (23)

[0141] (M13是镍(Ni)、锰(Mn)、镁(Mg)、铝(Al)、硼(B)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)、锌(Zn)、钼(Mo)、锡(Sn)、钙(Ca)、锶(Sr)和钨(W)中的一种或多种。a至d满足 $0.8 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $-0.1 \leq c \leq 0.2$ 和 $0 \leq d \leq 0.1$ 。应注意,锂的组成根据充-放电状态而不同且a是完全放电状态下的值。)

[0142] 具有岩盐晶体结构的含锂复合氧化物的具体实例可包括 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 $\text{LiCoo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mgo}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Coo}_{0.2}\text{Mno}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Coo}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Coo}_{0.33}\text{Mno}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mno}_{0.52}\text{Coo}_{0.175}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ 和 $\text{Li}_{1.15}(\text{Mno}_{0.65}\text{Ni}_{0.22}\text{Coo}_{0.13})\text{O}_2$ 。

[0143] 具有尖晶石晶体结构的含锂复合氧化物可优选是式(24)表示的一种或多种化合物。

[0144] $\text{Li}_a\text{Mn}_{(2-b)}\text{M14}_b\text{O}_c\text{F}_d \cdots$ (24)

[0145] (M14是钴(Co)、镍(Ni)、镁(Mg)、铝(Al)、硼(B)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)、锌(Zn)、钼(Mo)、锡(Sn)、钙(Ca)、锶(Sr)和钨(W)中的一种或多种。a至d满足 $0.9 \leq a \leq 1.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.6$ 、 $3.7 \leq c \leq 4.1$ 和 $0 \leq d \leq 0.1$ 。应注意,锂的组成根据充-放电状态而不同且a是完全放电状态下的值。)

[0146] 具有尖晶石晶体结构的含锂复合氧化物的具体实例可包括 LiMn_2O_4 。

[0147] 具有橄榄石晶体结构的含锂磷酸盐化合物可优选是由式(25)表示的一种或多种化合物。

[0148] $\text{Li}_a\text{M15P}_0_4 \cdots$ (25)

[0149] (M15是钴(Co)、锰(Mn)、铁(Fe)、镍(Ni)、镁(Mg)、铝(Al)、硼(B)、钛(Ti)、钒(V)、铌(Nb)、铜(Cu)、锌(Zn)、钼(Mo)、钙(Ca)、锶(Sr)、钨(W)和锆(Zr)中的一种或多种。a满足 $0.9 \leq a \leq 1.1$ 。应注意,锂的组成根据充-放电状态而不同且a是完全放电状态下的值。)

[0150] 具有橄榄石晶体结构的含锂磷酸盐化合物的具体实例可包括 LiFePO_4 、 LiMnP_0_4 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{P}_0_4$ 和 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{P}_0_4$ 。

[0151] 应注意,含锂复合氧化物可以是由式(26)表示的一种或多种化合物。

[0152] $(\text{Li}_2\text{MnO}_3)_x(\text{LiMnO}_2)_{1-x} \cdots$ (26)

[0153] (x 满足 $0 \leq x \leq 1$,应注意,锂的组成根据充-放电状态而不同且x是完全放电状态下的值。)

[0154] 除上述提及的材料之外,正极材料可以是例如氧化物、二硫化物、硫属化物、导电聚合物等中的一种或多种。氧化物的实例可包括二氧化钛、氧化钒和二氧化锰。二硫化物的

实例可包括二硫化钛和硫化钼。硫属化物的实例可包括硒化铌。导电聚合物的实例可包括硫磺、聚苯胺和聚噻吩。然而，正极材料可以是除上述材料以外的材料。

[0155] [负极]

[0156] 如图4所示，负极22可具有例如负极活性材料层22B和负极集电体22A的两个表面上的涂膜22C。负极集电体22A和负极活性材料层22B的配置可分别类似于如上所述的集电体1和活性材料层2的配置。

[0157] 应注意，为了防止锂金属在充电操作中在负极22上无意析出，负极材料的可充电容量可优选大于正极21的放电容量。具体而言，能够嵌入和脱嵌电极反应物的负极材料的电化学当量可优选大于正极21的电化学当量。

[0158] 涂膜22C可设置在负极活性材料层22B上。然而，涂膜22C覆盖负极活性材料层22B的至少一部分就可以了。具体而言，涂膜22C可覆盖负极活性材料层22B的所有表面，或者可覆盖负极活性材料层22B的表面的仅一部分。应注意，在涂膜22C覆盖负极活性材料层22B的一部分的情况下，多个涂膜22C可存在于负极活性材料层22B的表面上。

[0159] 涂膜22C具有化学保护负极活性材料层22B以便化学稳定负极22的功能。详细地，因为负极活性材料层22B包括高反应性负极活性材料，所以当负极活性材料在充电和放电操作时被活化时，使得负极活性材料更易于与电解液反应。当负极活性材料与电解液反应时，电解液的分解反应被加速。这导致二次电池的电池特性容易降低。然而，当负极活性材料层22B覆盖有涂膜22C时，负极活性材料层22B由涂膜22C化学保护。这抑制了电解液的分解反应。此外，因为涂膜22C具有允许锂顺利穿过的特性，所以即使在负极活性材料层22B覆盖有涂膜22C时也不太可能在充电和放电操作时阻止锂的嵌入和脱嵌。其结果是，提高了二次电池的电池特性。

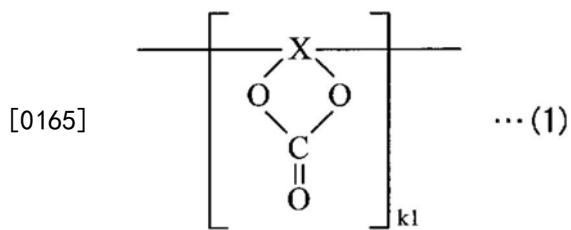
[0160] 为了确保涂膜22C的保护功能，负极22的物理特性满足上述三个物理特性条件。已经描述了三个物理特性条件的细节，且因此下面不再描述。在涂膜22C设置在负极活性材料层22B的情况下，通过涂膜22C的分析获得与上述第一条件相关的光电子谱(01s)。

[0161] 形成涂膜22C的材料没有特别限制，只要该材料允许满足上述三个物理特性条件即可。

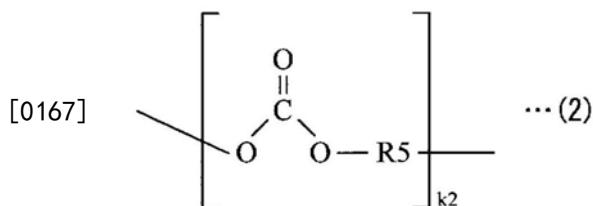
[0162] 特别而言，涂膜22C可优选包括高分子化合物，且高分子化合物可优选在其重复单元中包括一个或多个氧(O)原子。其中一个原因是因为因此提高了涂膜22C的物理和化学强度，并且更容易满足上述第一条件(即与光电子谱(01s)相关的条件)。

[0163] 特别而言，高分子化合物可优选在其重复单元中包括一种或多种碳酸酯键(-O-C(=O)-O-)，因为由此进一步提高了涂膜22C的保护功能。

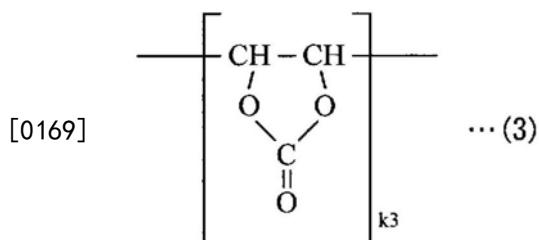
[0164] 具体而言，高分子化合物可在重复单元中包括一种或多种碳酸酯键，例如，由下列各式(1)至(4)表示的一种或多种化合物。应注意，在由各式(1)至(4)表示的化合物中的端部的基团的种类没有特别限制。端部的基团可以是例如氨基、烃基(诸如烷基)、或其它基团。



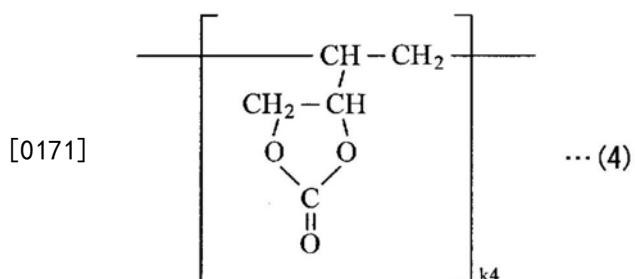
[0166] (X是通过以任意顺序键合一个 $\equiv C-CH_2-$ 、m个 $>C=CR_1R_2$ 和n个 $>CR_3R_4$ 获得的二价基。R1至R4中的每个氨基、卤基、一价烃基、一价含氧烃基、一价卤代烃基、一价卤代含氧烃基、和通过键合其中两种或更多种而获得的基团中的一个。R1至R4中的任意两个或更多个可彼此键合。k1、m和n是分别满足 $k_1 \geq 1$ 、 $m \geq 0$ 和 $n \geq 0$ 的整数。)



[0168] (R5是二价烃基、二价含氧烃基、二价卤代烃基、二价卤代含氧烃基和通过键合其中两种或更多种而获得的基团。k2是满足 $k_2 \geq 1$ 的整数。)



[0170] (k3是满足 $k_3 \geq 1$ 的整数。)



[0172] (k4是满足 $k_4 \geq 1$ 的整数。)

[0173] 由各式(1)、(3)和(4)表示的每个化合物是其重复单元具有环状结构的化合物(以下,称为“环状碳酸酯化合物”)。在下文中,为了彼此区分一系列环状碳酸酯化合物,由式(1)表示的化合物被称为“第一环状碳酸酯化合物”,由式(3)表示的化合物被称为“第二环状碳酸酯化合物”,且由式(4)表示的化合物被称为“第三环状碳酸酯化合物”。

[0174] 另一方面,由式(2)表示的碳酸酯化合物是其重复单元具有链状结构的化合物(以下,称为“链状碳酸酯化合物”)。

[0175] 应注意,环状碳酸酯化合物和链状碳酸酯化合物也总体简称为“碳酸酯化合物”。

[0176] 式(1)中的X是通过键合一个 $\equiv C-CH_2-$ 、m个 $>C=CR_1R_2$ 和n个 $>CR_3R_4$ 使得基团整体变为二价而获得的基团。换言之,式(1)中的X是通过键合上述基团而获得的基团,使得基团

具有在两个末端的每个上允许键合到另一基团的部分。“ \equiv ”表示三价，“ $>$ ”表示二价，且“ $-$ ”代表一价。相邻基团(彼此键合的基团)可以是与 $>C=CR_1R_2$ 和 $>C=CR_1R_2$ 相同的基团，或者可以作为 $\equiv C-CH_2-$ 和 $>C=CR_1R_2$ 的组合的不同基团。用于形成二价基团的 $>C=CR_1R_2$ 的数量(m)和 $>CR_3R_4$ 的数量(n)的每个可以是任意的。此外， $\equiv C-CH_2-$ 、 $>C=CR_1R_2$ 和 $>CR_3R_4$ 的键合顺序可以是任意的。

[0177] 通过切断具有两个碳碳键的 $>C=CH_2$ 中的一个碳碳键而获得 $\equiv C-CH_2-$ ，以及使多个重复单元通过将彼此相邻的 $\equiv C-CH_2-$ 和 $\equiv C-CH_2-$ 键合而成为聚合物。 $>C=CR_1R_2$ 是具有碳碳双键的二价不饱和基团，且 $>CR_3R_4$ 是不具有碳碳双键的二价饱和基团。

[0178] m和n中的每个的值没有特别限制，只要其值是0或更大的整数即可。在这种情况下， $m \geq 0$ 且 $n \geq 0$ 成立。因此，为不饱和基团的 $>C=CR_1R_2$ 和为饱和基团的 $>CR_3R_4$ 中的每个可包括在X中，或可不包括在X中。具体而言，X可由仅 $\equiv C-CH_2-$ 配置、可由 $\equiv C-CH_2-$ 和 $>C=CR_1R_2$ 配置、可由 $\equiv C-CH_2-$ 和 $>CR_3R_4$ 配置、或可由 $\equiv C-CH_2-$ 、 $>C=CR_1R_2$ 和 $>CR_3R_4$ 配置。其中一个原因是X必须包括形成聚合物所需的 $\equiv C-CH_2-$ ，但X不是必须包括不是形成聚合物所必需的 $>C=CR_1R_2$ 和 $>CR_3R_4$ 。

[0179] 代表重复单元的数量的k1的值没有特别限制，只要其值是1或更大的整数即可。然而，为了确保涂膜22C等的物理和化学强度，k1的值可优选尽可能地大。

[0180] 应注意， $>C=CR_1R_2$ 和 $>CR_3R_4$ 中的R1至R4中的任意两个或更多个可彼此键合，且键合的基团可形成环。举一个实例，R1和R2可彼此键合、R3和R4可彼此键合，或者R2和R3或R4可彼此键合。

[0181] R1至R4的细节如下。应注意，R1至R4可以是相同基团或者可以是不同基团。此外，R1至R4中的任意两个或三个可以是相同基团。

[0182] R1至R4中的每个的种类没有特别限制，只要其种类是氨基、卤基、一价烃基、一价含氧烃基、一价卤代烃基、一价卤代含氧烃基和通过键合其中两个或更多个而获得的基团中的一个即可。其中一个原因是因为不论R1至R4的种类如何都可实现涂膜22C的保护功能。

[0183] 卤基可以是例如氟基(-F)、氯基(-Cl)、溴基(-Br)和碘基(-I)中的一个。特别而言，卤基可优选是氟基，因为由此实现较高效果。应注意，卤基的种类可以是仅一种，或可以是两种或更多种。

[0184] “一价烃基”是由碳(C)和氢(H)配置的一价基团的总称。一价烃基可以是直链的，或可以是支链的以具有一个或多个侧链。一价烃基的实例可包括具有1至12个碳数的烷基、具有2至12个碳数的烯基、具有2至12个碳数的炔基、具有6至18个碳数的芳基、和具有3至18个碳数的环烷基。

[0185] 更具体而言，烷基的实例可包括甲基(-CH₃)、乙基(-C₂H₅)和丙基(-C₃H₇)。烯基的实例可包括乙烯基(-CH=CH₂)和丙烯基(-CH₂-CH=CH₂)。炔基的实例可包括乙炔基(-C≡CH)。芳基的实例可包括苯基和萘基。环烷基的实例可包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基和环辛基。

[0186] “一价含氧烃基”由碳、氢和氧(O)配置的一价基团的总称。一价含氧烃基的实例可包括具有1至12个碳数的烷氧基。更具体而言，烷氧基的实例可包括甲氧基(-OCH₃)和乙氧基(-OC₂H₅)。

[0187] “一价卤代烃基”是通过用一个或多个卤基取代一价烃基中的一个或多个氢基(-

H)而获得的基团。换言之,一价卤代烃基是通过卤代上述一价烃基而获得的基团。同样地,“一价卤代含氧烃基”是通过用一个或多个卤基取代一价含氧烃基中的一个或多个氢基而获得的基团。在任一情况下,被氨基取代的卤基的种类类似于上述卤基的种类。应注意,卤基的种类可以是仅一种,或者可以是两种或更多种。

[0188] 一价卤代烃基可以是例如通过卤代上述烷基等而获得的基团,即,通过用一个或多个卤基取代上述烷基等中的一个或多个氢基而获得的基团。更具体而言,通过卤代上述烷基等而获得的基团的实例可包括三氟甲基($-CF_3$)和五氟乙基($-C_2F_5$)。一价卤代含氧烃基可以是例如通过用一个或多个卤基取代上述烷氧基等中的一个或多个氢基而获得的基团。更具体而言,通过卤代上述烷氧基等而获得的基团的实例可包括三氟甲氧基($-OCF_3$)和五氟乙氧基($-OC_2F_5$)。

[0189] “通过键合其中两种或更多种而获得的基团”可以是例如通过键合上述一系列基团中的两种或更多种使得基团整体变成一价而获得的基团。通过键合其中两种或更多种而获得的基团的实例可包括通过彼此键合烷基和芳基而获得的基团和彼此键合烷基和环烷基而获得的基团。更具体而言,通过彼此键合烷基和芳基而获得的基团的实例可包括苄基。

[0190] 应注意,R1至R4中的每个都可以是除上述基团以外的基团。具体而言,R1至R4中的每个可以是例如上述一系列基团中的一个的衍生物。“衍生物”是通过将一个或多个取代基引入上述一系列基团中的一个而获得的基团。取代基的种类可以是任意的。

[0191] 式(2)中的R5的种类没有特别限制,只要其种类是一价烃基、二价含氧烃基、二价卤代烃基、二价卤代含氧烃基、和通过键合其中两种或更多种而获得的基团中的一个即可。其中一个原因是因为不论R5的种类如何都可实现涂膜22C的保护功能。表示重复单元的数量的k2的细节类似于上述k1的细节。

[0192] “二价烃基”是由碳和氢配置的一价基团的总称。二价烃基可以是直链,或者可以是支链的以具有一个或多个侧链。二价烃基的实例可包括具有1至12个碳数的亚烷基、具有2至12个碳数的亚烯基、具有2至12个碳数的亚炔基、具有6至18个碳数的亚芳基、和具有3至18个碳数的环烷基。

[0193] 更具体而言,亚烷基的实例可包括亚甲基($-CH_2-$)、亚乙基($-C_2H_4-$)和亚丙基($-C_3H_6-$)。亚烷基的实例可包括亚乙烯基($-CH=CH-$)。亚炔基的实例可包括亚乙炔基($-C\equiv C-$)。亚芳基的实例可包括亚苯基。亚环烷基的实例可包括亚环丙基和亚环丁基。

[0194] “二价含氧烃基”是由碳、氢和氧配置的二价基的总称。含氧二价烃基可以是例如通过以任意顺序键合一个或多个二价烃基团和一个或多个氧键($-O-$)等而获得的基团。更具体而言,二价含氧烃基的实例可包括通过键合亚烷基和氧键而获得的基团、和通过两个亚烷基彼此键合且氧键在两个亚烷基之间而获得的基团。

[0195] “二价卤代烃基”是通过用一个或多个卤基取代上述的二价烃基中的一个或多个氢基而获得的基团。“二价卤代含氧烃基”是通过用一个或多个卤基取代一价含氧烃基中的一个或多个氢基而获得的基团。在任一情况下,取代氨基的卤基的细节可类似于例如上述卤基的细节。

[0196] 二价卤代烃基可以是例如通过卤代上述亚烷基等而获得的基团,即,通过用一个或多个卤基取代上述亚烷基等中的一个或多个氢基而获得的基团。更具体而言,通过卤代上述亚烷基等而获得的基团的实例可包括二氟甲基($-CF_2-$)。二价卤代含氧烃基可以是例

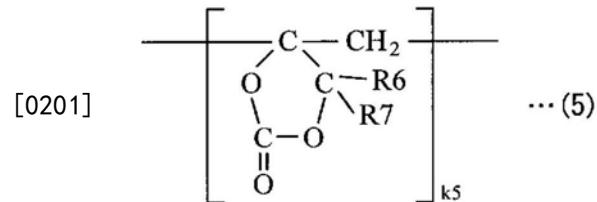
如通过用一个或多个卤基取代通过键合上述亚烷基和氧键等而获得的基团中的一个或多个氢基而获得的基团。更具体而言，通过卤代通过键合上述亚烷基和氧基等而获得的基团的实例可包括 $-CF_2-O-CF_2-$ 。

[0197] “通过键合其中两种或更多种而获得的基团”可以是例如通过彼此键合上述一系列基团中的两个或更多个使得基团作为整体变为二价而获得的基团。通过键合其中两个或更多个而获得的基团的实例可包括通过彼此键合亚烷基和亚环烷基而获得的基团，和通过彼此键合亚烷基和亚芳基而获得的基团。更具体而言，通过彼此键合亚烷基和亚芳基而获得的基团的实例可包括亚苄基。

[0198] 应注意，R5可以是除上述基团以外的基团。具体而言，R5可以是例如上述一系列基团中的一个的衍生物。“衍生物”是通过将一个或多个取代基引入上述一系列基团中的一个而获得的基团。取代基的种类可以是任意的。

[0199] 在式(3)和(4)中的每个中，各自表示重复单元的数量的k3和k4的细节可类似于上述k1的细节。

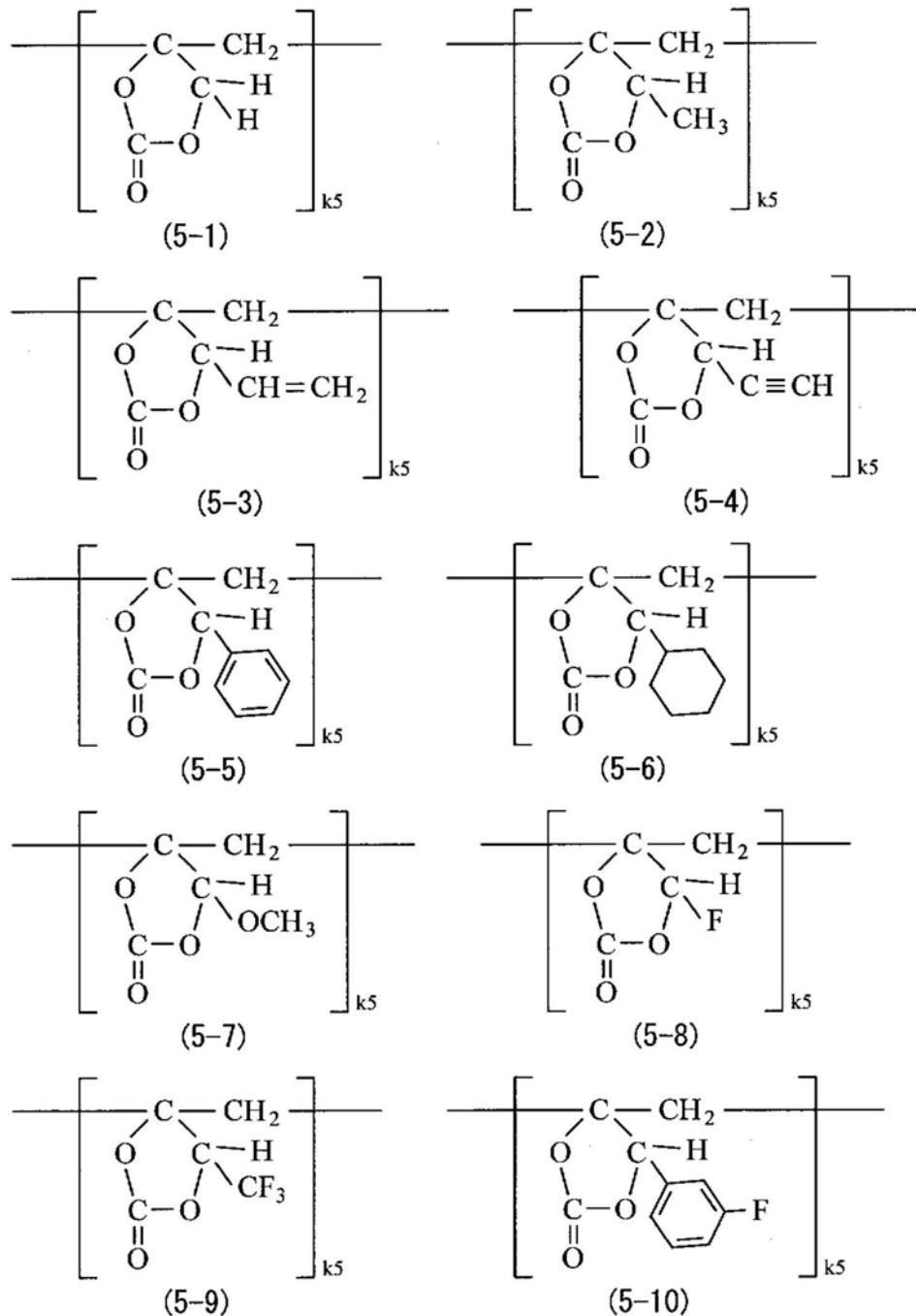
[0200] 第一环状碳酸酯化合物可优选包括由下式(5)表示的化合物，因为允许容易地且稳定地进行其合成。



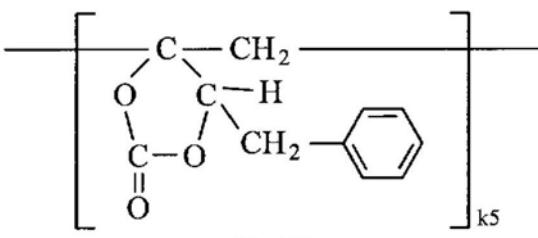
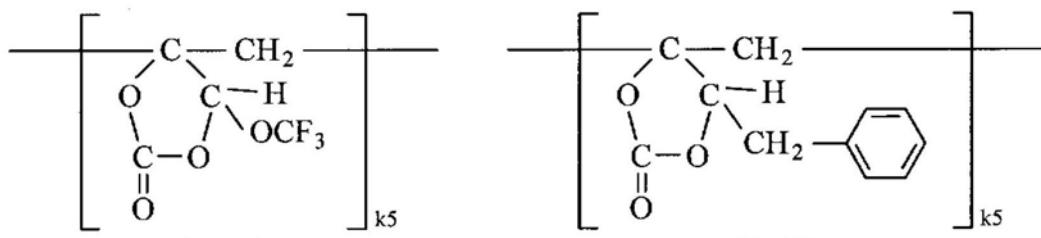
[0202] (R6和R7中的每个是氨基、卤基、一价烃基、一价卤代烃基、一价含氧烃基、一价卤代含氧烃基，和通过键合其中两种或更多种而获得的基团中的一个。R6和R7可彼此键合。k5是满足 $k5 \geq 1$ 的整数。)

[0203] 由式(5)表示的化合物是其中由式(1)表示的X包括一个 $\equiv C-CH_2-$ 和一个 $>CR_3R_4$ （式(5)中的 $>CR_6R_7$ ）的化合物。R6和R7可以是相同基团，或者可以是不同基团。R6和R7中的每个的种类没有特别限制，只要其种类是氨基、卤基、一价烃基、一价卤代烃基、一价含氧烃基、一价卤代含氧烃基和通过键合其中两种或更多种而获得的基团中的一个。其中一个原因是不论R6和R7的种类如何都可实现涂膜22C的保护功能。表示重复单元的数量的K5的细节可类似于上述k1的细节。R6和R7的其它细节可类似于上述R1至R4的细节。

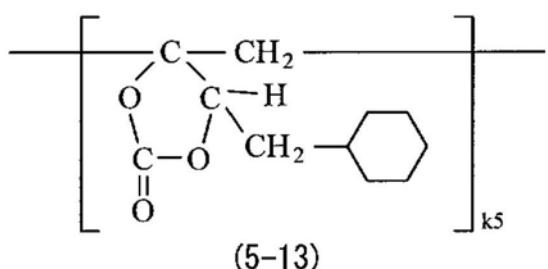
[0204] 由式(1)表示的第一环状碳酸酯化合物（更具体是，由式(5)表示的化合物）的具体实例可包括由下列各式(5-1)至(5-13)表示的一个或多个化合物。应注意，其具体实例可以是满足式(5)所示的条件的其它化合物。



[0206] (k5是满足 $k5 \geq 1$ 的整数。)

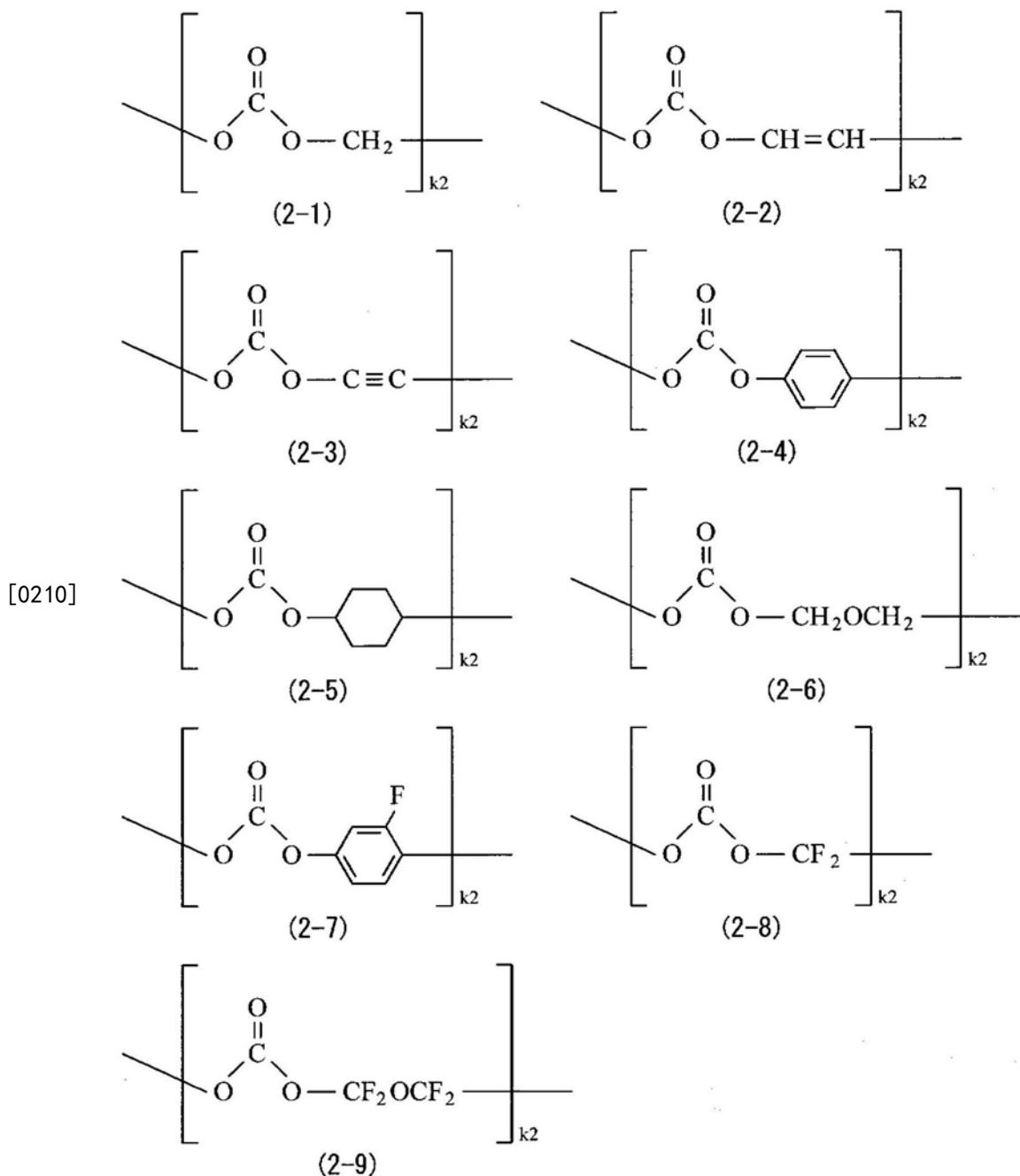


[0207]



[0208] (k5是满足k5≥1的整数。)

[0209] 由式(2)表示的链状碳酸酯化合物的具体实例可包括由下列各式(2-1)至(2-9)表示的化合物中的一种或多种。应注意,其具体实例可以是满足式(2)所示的条件的其它化合物。



[0211] (k2是满足 $k2 \geq 1$ 的整数。)

[0212] 特别而言,作为碳酸酯化合物,第一环状碳酸酯化合物和链状碳酸酯化合物可比第二环状碳酸酯化合物和第三环状碳酸酯化合物优选,因为由此实现较高效果。

[0213] 碳酸酯化合物的平均分子量(重均分子量)没有特别限制,但可优选为尽可能地大,因为由此提高涂膜22C的物理和化学强度。具体而言,碳酸酯化合物的平均分子量可优选是例如约50000至约100000。

[0214] 在本实例中的二次电池中,如上所述,能够嵌入和脱嵌锂的负极材料的电化学当量可优选大于正极的电化学当量以便防止锂金属在充电操作中无意地沉淀在负极22上。在这种情况下,当完全充电状态时的开路电压(即,电池电压)是4.25伏或更高时,即使使用相同正极活性材料,每单位质量的锂的脱嵌量也大于开路电压是4.20V的情况下的脱嵌量。相应地,可调整正极活性材料和负极活性材料的量。因此,可实现高能量密度。

[0215] 应注意,如图5所示,正极活性材料层21B可设置在例如正极21中的正极集电体21A的表面的一部分(例如纵向方向上的中间区域)上。相反,负极活性材料层22B可设置在例如负极22中的负极集电体22A的整个表面上。因此,负极活性材料层22B可包括与正极活性材料层21B相对的区域(相对区域R1)和与正极活性材料层21B不相对的区域(非相对区域R2)。在这种情况下,在负极活性材料层22B中,设置在相对区域R1的一部分有助于充电和放电操作,但设置在非相对区域的一部分R2几乎无助于充电和放电操作。应注意,正极活性材料层21B和负极活性材料层22B在图5中均以阴影示出。

[0216] 如上所述,满足关于负极22的三个物理特性条件是必需的;然而,当在充电和放电操作时锂在负极22处嵌入或脱嵌时,负极22的状态(物理特性)可能从负极22形成时从状态(其中没有进行充电或放电操作的状态)变化。然而,非相对区域R2受充电和放电操作的影响很小,因此负极22的物理特性在非相对区域R2中被保持。

[0217] 出于这个原因,关于与三个物理特性条件中的与XPS相关的第一条件,负极22可在相对区域R1或非相对区域R2中的任一中被分析;然而,可优选的是,特别是在相对区域R1中分析负极22。另一方面,关于与RS相关的第二和第三条件,负极22可在相对区域R1或非相对区域R2中的任一中被分析;然而,可优选的是,特别是在非相对区域R2中分析负极22。其中一个原因是由于可以有利地可再现地准确检查关于负极22是否满足三个物理特性条件,而不论充电和放电操作的历史如何(诸如是否已经进行了充电或放电操作和充电和放电操作的数量)。

[0218] [隔膜]

[0219] 隔膜23将正极21与负极22隔开,并允许锂离子从其穿过,同时防止由于两个电极的接触而产生的电流短路。隔膜23可以是例如由诸如合成树脂或陶瓷的材料制成的多孔膜。隔膜23可以是其中两种或更多种多孔膜层叠的层叠膜。合成树脂的实例可包括聚四氟乙烯、聚丙烯和聚乙烯。

[0220] 特别而言,隔膜23可包括例如上述多孔薄膜(基材层)和设置在基材层的一个表面或者两个表面上的高分子化合物层。其中一个原因是由于隔膜23相对于正极21和负极22中的紧密附着特性提高,且因此抑制电池装置20的歪斜。因此,电解液的分解反应被抑制,且浸渍基材层的电解液的液体泄漏被抑制。其结果是,使得即使充电和放电操作被重复进行时也不太可能增加电阻,且电池的膨胀被抑制。

[0221] 高分子化合物层可包括例如聚合物材料,诸如聚偏二氟乙烯,因为这样的高分子化合物具有优异的物理强度且是电化学稳定的。应注意,聚合物材料可以是除聚偏二氟乙烯以外的材料。例如,当形成这样的高分子化合物层时,聚合物材料溶解在其中的溶液可涂覆到基材层,然后可干燥基材层。可替代地,基材层可浸渍于溶液中且可随后被干燥。

[0222] [电解液]

[0223] 电池装置20用液体电解质的电解液浸渍。电解液包括溶剂和电解质盐。应注意,电解液还可包括一种或多种其它材料,诸如添加剂。

[0224] 溶剂包括一种或多种非水溶剂,诸如有机溶剂。包括非水溶剂的电解液是所谓的非水电解液。

[0225] 溶剂的实例可包括环状碳酸酯、链状碳酸酯、内酯、链羧酸酯和腈,因为由此实现优异的电池容量、优异的循环特性、优异的保存特性等。环状碳酸酯的实例可包括碳酸亚乙

酯、碳酸亚丙酯和碳酸亚丁酯。链状碳酸酯的实例可包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸甲丙酯。内酯的实例可包括 γ -丁内酯和 γ -戊内酯。链状羧酸酯的实例可包括乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、异丁酸甲酯、三甲基乙酸甲酯和三甲基乙酸乙酯。腈的实例可包括乙腈、戊二腈、己二腈、甲氨基乙腈和3-甲氨基丙腈。

[0226] 除了上述之外，溶剂可以是例如1,2-二甲氨基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、四氢吡喃、1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、1,3-二噁2烷、1,4-二噁烷、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-甲基噁唑烷酮、N,N'-二甲基咪唑烷酮、硝基甲烷、硝基乙烷、环丁砜、磷酸三甲酯、二甲基亚砜等，因为由此实现类似的优点。

[0227] 特别而言，碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯中的一种或多种可以是优选的，因为由此实现更优异的电池容量、更优异的循环特性、更优异的保存特性等。在这种情况下，高粘度(高介电常数)溶剂(例如，比介电常数 $\epsilon \geq 30$) (诸如碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯) 和低粘度溶剂(例如，粘度 $\leq 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) (诸如碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯或碳酸二乙酯) 的组合可以是更优选的。其中一个原因是因为由此提高电解质盐的离解特性和离子迁移率。

[0228] 特别而言，溶剂可以是不饱和环状碳酸酯、卤代碳酸酯、磺内酯(环状磺酸酯)、酸酐等中的一种或多种。其中一个原因是因为由此提高电解液的化学稳定性。不饱和环状碳酸酯是包括一种或多种不饱和键(碳碳双键)的环状碳酸酯。不饱和环状碳酸酯可以是例如后面描述的各式(6)至(8)表示的一种或多种化合物(不饱和环状化合物)。不饱和环状化合物的细节在后面描述。卤代碳酸酯是包括作为构成元素的一种或多种卤素的环状或链状碳酸酯。环状卤代碳酸酯的实例可包括4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮和4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮。链状卤代碳酸酯的实例可包括碳酸氟甲酯甲酯、碳酸双(氟甲酯)和碳酸二氟甲酯甲酯。磺内酯的实例可包括丙烷磺内酯和丙烯磺内酯。酸酐的实例可包括琥珀酸酐、乙烷二磺酸酐和磺基苯甲酸酐。然而，溶剂可以是除上述以外的材料。

[0229] 电解质盐可包括例如一种或多种盐，诸如锂盐。然而，电解质盐可包括例如除锂盐以外的盐。“除锂盐以外的盐”的实例可包括除锂之外的轻金属的盐。

[0230] 锂盐的实例可包括六氟磷酸锂(LiPF₆)、四氟硼酸锂(LiBF₄)、高氯酸锂(LiClO₄)、六氟砷酸锂(LiAsF₆)、四苯基硼酸锂(LiB(C₆H₅)₄)、甲磺酸锂(LiCH₃SO₃)、三氟甲磺酸锂(LiCF₃SO₃)、四氯铝酸锂(LiAlCl₄)、六氟硅酸锂(Li₂SiF₆)、氯化锂(LiCl)和溴化锂(LiBr)，因为由此实现优异的电池容量、优异的循环特性、优异的保存特性等。

[0231] 特别而言，LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄和LiAsF₆中的一个或多个可以是优选的，且LiPF₆可以是更优选的，因为由此降低内阻，这导致更高效果。然而，电解质盐可以是除上述那些之外的盐。

[0232] 电解质盐的含量没有特限制，但特别而言，相对于溶剂可优选为约0.3mol/kg至约3.0mol/kg，因为由此实现高离子传导性。

[0233] [二次电池的操作]

[0234] 本实例中的二次电池可例如如下地操作。

[0235] 在充电操作时，锂离子从正极21脱嵌，脱嵌的锂离子通过电解液嵌入负极22中。另一方面，在放电操作时，锂离子从负极22脱嵌，脱嵌的锂离子通过电解液嵌入正极21中。

[0236] [制造二次电池的方法]

[0237] 可例如通过以下步骤制造二次电池。

[0238] 当制作正极21时,正极活性材料与正极粘合剂、正极导电体等混合以获得正极混合物。随后,正极混合物分散在有机溶剂等中以获得糊状正极混合物浆料。随后,正极混合物浆体被涂覆到正极集电体21A的两个表面,且所涂覆的正极混合物浆料然后被干燥以形成正极活性材料层21B。然后,根据需要在加热的同时使用辊压机等将正极活性材料层21B压缩成形,。在这种情况下,压缩成形可多次重复进行。

[0239] 当制作负极22时,负极活性材料层22B由类似上述正极21的过程形成于负极集电体22A上。具体而言,负极活性材料与负极粘合剂、负极导体等混合的负极混合物分散在有机溶剂等中以获得糊状负极混合物浆料。随后,负极混合物浆体被涂覆到负极集电体22A的两个表面,且所涂覆的负极混合物浆料然后被干燥以形成负极活性材料层22B。不言而喻,可在加热的同时用辊压机等将负极活性材料层22B压缩成形,且这样的压缩成形可多次重复进行。随后,用于形成涂膜22C的材料分散或溶解在溶剂等(诸如有机溶剂)中以制备处理溶液。随后,处理溶液被涂敷到负极活性材料层22B的表面上,并且所涂覆的处理溶液然后被干燥以形成涂膜22C。当形成涂膜22C时,负极活性材料层22B可浸渍在处理溶液中并干燥浸渍后的负极活性材料层22B,而不是将处理溶液涂覆到负极活性材料层22B上。

[0240] 当制作电池装置20时,通过焊接方法等使正极引线24附接到正极集电体21A,且通过焊接方法等使负极引线25附接到负极集电体22A。随后,正极21和负极22与它们之间的隔膜23一起层叠,其在纵向方向螺旋卷绕以形成螺旋卷绕体。随后,将螺旋卷绕体成形为平坦形状。

[0241] 当组装二次电池时,电池装置20包含在电池壳11内部,且绝缘板12随后被放置在电池装置20上。随后,通过焊接方法等使正极引线24附接到正极销15,且通过焊接方法等使负极引线25附接到电池壳11。在这种情况下,通过激光焊接方法等使电池盖13固定到电池壳11的开口端。随后,电解液被从注入孔19注入到电池壳11内部,以使隔膜23用电解液浸渍。随后,注入孔19由密封构件19A堵塞。

[0242] [二次电池的功能和效果]

[0243] 根据本实例的方型二次电池,满足关于负极22的上述三个物理特性条件。因此,在对由负极活性材料进行的锂的嵌入和脱嵌没有大的妨碍的情况下,抑制电解液的分解反应。其结果是,能够提高电池特性。

[0244] 特别而言,当涂膜22C包括高分子化合物,且高分子化合物在其重复单元中包括碳酸酯键的时候,能够进一步提高涂膜22C的保护功能。在这种情况下,当高分子化合物包括由各式(1)至(4)表示的一种或多种化合物时,实现较高效果。

[0245] [2-2. 锂离子二次电池(圆柱型)]

[0246] 图6和图7每个都示出另一二次电池的横截面配置。图7示出图6所示的螺旋卷绕电极体40的放大部分。在下文中合适的部分引用已经描述的方型二次电池的组件。

[0247] [二次电池的整体配置]

[0248] 本实例中的二次电池是所谓的圆柱型锂离子二次电池。在本实例中,上述的本技术的实施方式的电极可例如被应用到负极42。

[0249] 具体而言,如图6所示,一对绝缘板32和33和螺旋卷绕电极体40可包含在具有例如中空圆柱状的电池壳31内。例如在螺旋卷绕电极体40中,正极41和负极42可与它们之间的

隔膜43层叠并螺旋卷绕。

[0250] 电池壳31可具有例如中空结构,其中电池壳31的一端封闭,且其另一端是开放。电池壳31可由例如铁、铝、它们的合金等中的一种或多种制成。电池壳31的表面可镀镍等。一对绝缘板32和33被布置为将螺旋卷绕电极体40夹持在之间,并垂直地延伸到螺旋卷绕电极体40的螺旋卷绕外周表面。

[0251] 在电池壳31的开口端36,电池盖34、安全阀机构35和正温度系数装置(PTC器件)由垫圈37扣压(swage)。电池壳31由此被气密密封。电池盖34可由例如类似于电池壳31的材料制成。安全阀机构35和36都设置在电池盖34的内侧。安全阀机构35经由PTC器件36电连接到电池盖34。在安全阀机构35中,当内部压力由于内部短路、外部加热等而达到一定水平或更高时,圆板35A反转,这会切断电池盖34和螺旋卷绕电极体40之间的电连接。为了防止由大电流引起的异常发热,PTC器件36的电阻根据温度上升而增加。垫圈37可由例如绝缘材料制成。垫圈37的表面可涂有沥青等。

[0252] 在例如螺旋卷绕电极体40的中心,可插入中心销44。然而,中心销44可不插入螺旋卷绕电极体的中心40。例如,由导电材料(诸如铝)制成的正极引线45可连接到正极41。例如,由导电材料(诸如镍)制成的负极引线46可连接到负极42。例如,正极引线45可被焊接到安全阀机构35,并且可电连接到电池盖34。例如,负极引线46可焊接到电池壳31,并且可电连接到电池壳31。

[0253] [正极、负极、隔膜和电解液]

[0254] 如图5和图7所示,例如,正极41可包括正极集电体41A的两个表面上的正极活性材料层41B,且负极42可包括负极集电体42A的两个表面上的负极活性材料层42B和涂膜42C。正极集电体41A、正极活性材料层41B、负极集电体42A、负极活性材料层42B和涂膜42C的配置可分别类似于正极集电体21A、正极活性材料层21B、负极集电体22A、负极活性材料层22B和涂膜22C的配置。

[0255] 隔膜43的配置可类似于隔膜23的配置。而且,隔膜43浸渍的电解液的组成可类似于在方型二次电池的电解液的组成。

[0256] [二次电池的操作]

[0257] 本实例中的二次电池可例如如下地操作。

[0258] 在充电操作时,锂离子从正极41脱嵌并通过电解液嵌入负极42中。另一方面,在放电操作时,锂离子从负极42脱嵌并通过电解液嵌入正极41中。

[0259] [制造二次电池的方法]

[0260] 可例如通过以下步骤制造二次电池。

[0261] 形成正极41和负极42中的每个的过程可例如类似于形成正极21和负极22中的每个的过程。具体而言,正极活性材料层41B形成于正极集电体41A的两个表面上以制作正极41。而且,负极活性材料层42B形成于负极集电体42A的两个表面上,然后涂膜42C形成于负极活性材料层42B的表面上以制作负极42。

[0262] 当组装二次电池时,通过焊接方法等使正极引线45附接到正极集电体41A,和负极引线46连接至负极集电体42A通过焊接法等。随后,正极41和负极42由之间的隔膜43层叠并螺旋卷绕以制作螺旋卷绕电极体40。之后,中心销44插入到螺旋卷绕电极体40的中心。随后,螺旋卷绕电极体40被夹持在一对绝缘板32和33(其包含在电池壳31内部)之间。在这种

情况下,通过焊接方法等使正极引线45的端尖附接到安全阀机构35,且通过焊接方法等使负极引线46的端尖附接到电池壳31。随后,电解液被注入到电池壳31内部,且隔膜43被电解液浸渍。随后,在电池壳31的开口端,电池盖34、安全阀机构35和PTC器件36由垫圈37扣压。

[0263] [二次电池的功能和效果]

[0264] 根据本实例的圆柱形二次电池,满足关于负极42的上述三个物理特性条件。其结果是,由于类似于针对方型二次电池而描述的原因,可提高电池特性。除上述之外的功能和效果可类似于方型二次电池的那些功能和效果。

[0265] [2-3. 锂离子二次电池(层叠膜型)]

[0266] 图8示出又一二次电池的透视配置。图9示出沿图8所示的线IX-IX截取的螺旋卷绕电极体50的横截面。图10示出图9所示的螺旋卷绕电极体50的放大部分。应注意,图8示出其中螺旋卷绕电极体50远离外封装构件60的状态。在下文中合适的部分引用已经描述的方型二次电池的组件。

[0267] [二次电池的总体配置]

[0268] 本实例中的二次电池是所谓的层叠膜型锂离子二次电池。在本实例中,例如,上述的本技术的实施方式的电极可被应用到负极54。

[0269] 具体而言,如图8和图9所示,螺旋卷绕电极体50可例如包含在膜状外封装构件60内。在例如螺旋卷绕电极体50中,正极53和负极54可与它们之间的隔膜55和电解质层56层叠,并且可螺旋卷绕。正极引线51附接到正极53,且负极引线52附接到负极54。螺旋卷绕电极体50的最外周由保护带57保护。

[0270] 正极引线51和负极引线52中的每个都可以例如在相同方向从外封装构件60的内部引出到外部。正极引线51可由例如一种或多种导电材料(诸如铝)制成。负极引线52可由例如一种或多种导电材料(诸如铜、镍和不锈钢)制成。这些导电材料可以是例如薄板状或网状。

[0271] 外封装构件60可以是例如可在图8所示的箭头R指示的方向上折叠的一个膜。用于容纳螺旋卷绕电极体50的凹入部可设置在外封装构件60的一部分上。外封装构件60可以是例如其中熔接层、金属层和表面保护层按该顺序层叠的层叠膜。在二次电池的制造的过程中,外封装构件60被折叠使得熔接层部分彼此相对,并且螺旋卷绕电极体50在熔接层之间,且然后将相对的熔接层的外边缘彼此熔接在一起。然而,外封装构件60可以由在它们之间用粘合剂等彼此附接的两个层叠膜配置。熔接层的实例可包括由一种或多种材料(诸如聚乙烯和聚丙烯)制成的膜。金属层的实例可包括一种或多种铝箔等。表面保护层的实例可包括由诸如尼龙和聚对苯二甲酸乙二醇酯的材料制成的一个或多个膜。

[0272] 特别而言,外封装构件60可优选是其中聚乙烯膜、铝箔和尼龙膜以该顺序层叠的铝层叠膜。然而,外封装构件60可以是具有其它叠层结构的叠层膜,可以是聚合物膜(诸如聚丙烯膜),或可以是金属膜。

[0273] 例如,紧密附接膜61可插在外封装构件60和正极引线51之间和外封装构件60和负极引线52之间,以便防止外部空气侵入。紧密附接膜61由相对于正极引线51和负极引线52具有紧密附接特性的材料制成。具有紧密附接特性的材料的实例可包括聚烯烃树脂。更具体而言,这样的材料可以是例如聚乙烯、聚丙烯、改性聚乙烯、改性聚丙烯等中的一种或多种。

[0274] [正极、负极、隔膜和电解液]

[0275] 如图5和图10所示,例如,正极53可包括正极集电体53A的两个表面上的正极活性材料层53B,且负极54可包括负极集电体54A的两个表面上的负极活性材料层54B和涂膜54C。正极集电体53A、正极活性材料层53B、负极集电体54A、负极活性材料层54B和涂膜54C的配置可分别类似于正极集电体21A、正极活性材料层21B、负极集电体22A、负极活性材料层22B和涂膜22C的配置。隔膜55的配置可类似于隔膜23的配置。应注意,涂膜54C的图示在图9中省略,且电解质层56的图示在图10中省略。

[0276] [电解质层]

[0277] 电解质层56包括电解液和高分子化合物。电解液由高分子化合物保持。电解质层56是所谓的凝胶电解质,因为由此实现高离子传导性(例如,在室温下是1mS/cm或更高),并且由此防止电解液的液体泄漏。电解质层56可包括其它材料,诸如添加剂。

[0278] 高分子化合物可以包括例如聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚六氟丙烯、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚磷腈、聚硅氧烷、聚氟乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、苯乙烯-丁二烯橡胶、腈-丁二烯橡胶、聚苯乙烯、聚碳酸酯等。除了上述之外,高分子化合物可以是共聚物。共聚物的实例可包括偏二氟乙烯和六氟丙烯(hexafluoropyrene)的共聚物。特别而言,聚偏二氟乙烯可优选作为均聚物,且偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物可优选作为共聚物,因为这样的高分子化合物是电化学稳定的。

[0279] 例如,电解液的配置可类似于用于方型二次电池的电解液的配置。应注意,在是凝胶电解质的电解质层56中,电解液的“溶剂”是指广义概念,其不仅涵盖液体材料,而且还涵盖具有能够离解电解质盐的离子传导性的材料。因此,在使用具有离子传导性的高分子化合物的情况下,高分子化合物也涵盖在溶剂中。

[0280] 应注意,可原样使用电解液,而不是使用凝胶电解质层56。在这种情况下,螺旋卷绕电极体50浸渍有电解液。

[0281] [二次电池的操作]

[0282] 本实例中的二次电池可例如如下地操作。

[0283] 在充电操作时,锂离子从正极53脱嵌并通过电解层56嵌入负极53中。另一方面,在放电操作时,锂离子从负极54脱嵌并通过电解层56嵌入正极53中。

[0284] [二次电池的方法的制造]

[0285] 包括凝胶电解质层56的二次电池可例如通过以下三个过程制造。

[0286] 在第一过程中,正极53和负极54由类似于正极21和负极22的制作过程制作。具体而言,当制作正极53时,正极活性材料层53B形成于正极集电体53A的两个表面上,并且当制作负极54时,负极活性材料层54B和涂膜54C形成于负极集电体54A的两个表面上。随后,将电解液、高分子化合物、溶剂等混合以制备前体溶液。溶剂可以是例如有机溶剂等。随后,前体溶液涂覆到正极53和负极54中的每个上且所涂覆的前体溶液被干燥以形成凝胶电解质层56。随后,通过焊接方法等使正极引线51附接到正极集电体53A,且通过焊接方法等使负极引线52附接到负极集电体54A。随后,正极53和负极54与它们之间的隔膜55一起层叠,并螺旋卷绕以制作螺旋卷绕电极体50。之后,将保护带57粘附到螺旋卷绕电极体50的最外周。随后,将外封装构件60折叠以便将螺旋卷绕电极体50夹持在之间。之后,通过热熔接方法等

将外装构件60的外边缘粘结以将螺旋卷绕电极体50封在外封装构件60内。在这种情况下，紧密附接膜61插入正极引线51和外封装构件60之间和负极引线52和外封装构件60之间。

[0287] 在第二过程中，正极引线51附接到正极53，且负极引线52附接到负极54。随后，正极53和负极54与它们之间的隔膜55层叠，并螺旋形地卷绕以制作作为螺旋卷绕电极体50的前体的螺旋卷绕体。之后，将保护带57粘附到螺旋卷绕电极体50的最外周，外封装构件60被折叠以便将螺旋卷绕电极体50夹持在之间。之后，除了外封装构件60的一侧上的最外周的最外周通过热熔接方法等粘结，且螺旋卷绕体由此包含在袋状外封装构件60的内部。随后，电解液、作为高分子化合物的原料的单体、聚合引发剂、和根据需要的其它材料(诸如聚合抑制剂)混合以制备电解质的组合物。随后，电解质的组合物被注入到袋状外封装构件60的内部。之后，通过热熔接方法等使外封装构件60气密地密封。随后，单体被热聚合以形成高分子化合物。因此，形成凝胶电解质层56。

[0288] 在第三过程中，以类似于前述第二过程的方式制作螺旋卷绕体并包含在袋状外封装构件60的内部，所不同的是使用两个表面都涂有高分子化合物的隔膜55。涂覆到隔膜55上的高分子化合物的实例可包括含有偏二氟乙烯作为组分的聚合物(均聚物、共聚物、或者多组分共聚物)。其具体实例可包括聚偏二氟乙烯、包括偏二氟乙烯和六氟丙烯作为组分的二元共聚物、和包括偏二氟乙烯、六氟丙烯和氯三氟乙烯作为组分的三元共聚物。应注意，与包括偏二氟乙烯作为组分的聚合物一起，可使用一种或多种其它高分子化合物。随后，电解液被制备并注入到外封装构件60内部。之后，通过热熔接方法等使外封装构件60的开口气密地密封。随后，所得物被加热，同时在外封装构件60上施加重物，且隔膜55用在中间的高分子化合物紧密地附接到正极53和负极54。因此，高分子化合物浸渍有电解液，并且高分子化合物被凝胶化。因此，形成电解质层56。

[0289] 在第三过程中，二次电池的膨胀比在第一过程中进一步抑制。此外，在第三过程中，与在第二过程中相比，几乎没有作为高分子化合物的原料的单体、溶剂等留在电解质层56中。因此，高分子化合物的形成步骤被有利控制。出于这个原因，正极53、负极54和隔膜55被充分和紧密地附接到电解质层56。

[0290] [二次电池的功能和效果]

[0291] 根据本实例中的层叠膜型二次电池，满足关于负极54的上述三个物理特性条件。其结果是，由于类似于针对方型二次电池而描述的原因，可提高电池特性。除上述之外的功能和效果可类似于方型二次电池的那些功能和效果。

[0292] [2-4. 锂金属二次电池]

[0293] 下面描述的二次电池是方型锂二次电池(锂金属二次电池)，其中负极22的容量由锂金属的沉淀和溶解表示。二次电池具有类似于(方型)上述锂离子二次电池的配置，并可由类似过程制造，所不同的是负极活性材料层22B由锂金属形成。

[0294] 在本实例中的二次电池中，因为锂金属用作负极活性材料，所以实现能量密度高。负极活性材料层22B可以在组装时已经存在。然而，负极活性材料层22B可在组装时不存在，并且可由在充电操作时沉淀的锂金属形成。此外，负极活性材料层22B可用作集电体，并且负极集电体22A可省略。

[0295] 本实例中的二次电池可例如如下地操作。在充电操作时，锂离子从正极21脱嵌，脱嵌的锂离子通过电解液作为锂金属在负极集电体22A的表面上析出。在放电操作时，锂金属

作为锂离子从负极活性材料层22B溶解到电解液中,且溶解的锂离子通过电解液嵌入正极21中。

[0296] 根据本实例中的方型锂金属二次电池,满足关于负极22的上述三个物理特性条件。其结果是,由于类似于针对锂离子二次电池而描述的原因,可能提高电池特性。除上述之外的功能和效果可类似于方型二次电池的那些功能和效果。应注意,上述锂金属二次电池不限于应用到方型二次电池,并且可应用到圆柱型或层叠膜型二次电池。在这种情况下也可实现类似效果。

[0297] [3.其它二次电池]

[0298] [二次电池的整体配置和操作]

[0299] 下面描述的二次电池具有与上面在[2.使用电极的二次电池]中描述的方型二次电池的配置类似的配置,不同的是负极22的配置和物理特性和电解液的组成与其不同。而且,下面描述的二次电池以类似于上述方型二次电池操作的方式操作。与类似于方型二次电池的配置相关的描述在如下适当的情况下省略。

[0300] [负极的配置]

[0301] 在充电和放电操作之前,负极22可具有类似于上述方型二次电池中的负极22的配置,不同的是例如不包括涂膜22C。另一方面,如图4所示,充电和放电操作之后的负极22可具有类似于上述方型二次电池中的负极22的配置,不同的是包括例如涂膜22D而不是涂膜22C。与在组装二次电池之前(制作负极22时)已经预先形成的涂膜22C不同,涂膜22D在组装二次电池之后(在充电和放电操作时)形成。

[0302] [负极的物理特性]

[0303] 为了实现优异的电池特性,负极活性材料层22B可优选是化学稳定的。

[0304] 详细地,因为负极活性材料层22B包括高反应性负极活性材料,所以在充电和放电操作时负极活性材料的活化使得负极活性材料更容易与电解液反应。当负极活性材料与电解液反应时,电解液的分解反应被加速。这使得二次电池的电池特性更容易劣化。然而,当负极活性材料层22B是化学稳定的时,负极活性材料不太可能与电解液反应,因此电解液的分解反应被抑制。在这种情况下,即使当负极活性材料层22B是化学稳定的,当锂在负极活性材料层22B中顺利嵌入和脱嵌时,在充电和放电操作时也不太可能阻碍锂的嵌入和脱嵌。因此,提高二次电池的电池特性。

[0305] 为了确保上述负极活性材料层22B的化学稳定状态,负极22的物理特性关于由RS进行的负极活性材料(碳材料)的分析的结果同时满足下面两个物理特性条件。

[0306] 作为第一条件,当负极活性材料(碳材料)由RS分析时,在作为分析结果的拉曼光谱(其中横轴表示拉曼位移(cm^{-1})且纵轴表示光谱强度)中获得两个峰。获得的两个峰是位于 1360cm^{-1} 附近的第一峰(D带)和位于 1580cm^{-1} 附近的第二峰(G带)。第二峰的半带宽(半峰全宽) $\Delta W_2(\text{cm}^{-1})$ 是 19cm^{-1} 或更大。

[0307] 作为第二条件,上述第一峰的强度I1与上述第二峰的强度I2的比率I1/I2是约0.15至约0.3。比率I1/I2是所谓的R值。

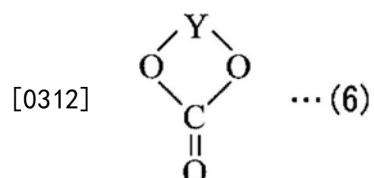
[0308] 满足与第一和第二峰相关的第一和第二条件的一个原因是因为负极活性材料的表面状态由此变得适当。在这种情况下,在锂在负极活性材料容易地嵌入和脱嵌的同时,源自下文所述的电解液中的不饱和环状化合物的有利涂膜22D更容易形成于负极22的表面

上。因此,负极22的化学稳定性提高,因此源自负极22的反应性的电解液的分解反应被抑制。除了上述原因之外的原因和由RS进行的分析的细节类似于上面在[2. 使用电极的二次电池]中描述的那些。

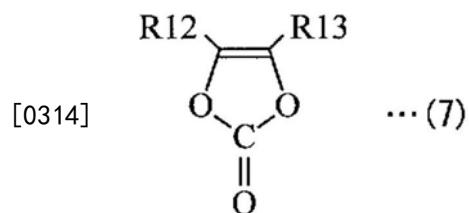
[0309] 在本实例中,当在由XPS分析充电和放电操作之后的负极22时,从分析的结果(其中横轴表示结合能(eV)且纵轴表示光谱强度)获得氧1s的光电子谱(光电子谱(01s))。光电子谱(01s)的半带宽(半峰全宽) $\Delta W1$ (eV)没有特别限制。特别而言,作为与负极22相关的第三条件,半带宽 $\Delta W1$ 可优选是3eV或更大,因为这使得涂膜22D的状态适当,并且负极22的化学稳定性因此进一步提高。除了上述原因之外的原因和由RS进行的分析的细节类似于上面在[2. 使用电极的二次电池]中描述的那些。

[0310] [电解液的配置]

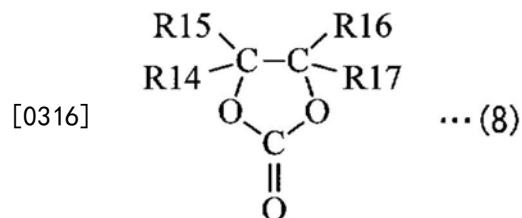
[0311] 电解液具有类似于上述方型二次电池中的电解液的组成,不同的是包括由下列各式(6)至(8)表示的一个或多个不饱和环状化合物。



[0313] (Y是通过以任意顺序键合p个 $>C=CR8R9$ 和q个 $>CR10R11$ 获得的二价基团,R8至R11中的每个是氨基、卤基、一价烃基、一价含氧烃基、一价卤代烃基、一价卤代含氧烃基和通过键合其中两种或更多种得到的基团中的一个。R8至R11中的任意两个或更多个可彼此键合。p和q分别是满足 $p \geq 1$ 和 $q \geq 0$ 的整数。)



[0315] (R12和R13中的每个是氨基和一价烃基中的一个。)



[0317] (R14至R17中的每个是氨基、一价饱和烃基和一价不饱和烃基中的一个。R14至R17中的一个或多个各自是一价不饱和烃基。)

[0318] “不饱和环状化合物”是一种环状碳酸酯,其包括一个或多个不饱和键($>C=C<$,其是碳碳双键)。为了彼此区别由各式(6)至(8)表示的一系列不饱和环状化合物,由式(6)表示的不饱和环状化合物被称为“第一不饱和环状化合物”,由式(7)表示的不饱和环状化合物被称为“第二不饱和环状化合物”,且由式(8)表示的不饱和环状化合物被称为“第三不饱和环状化合物”。而且,第一不饱和环状化合物、第二种不饱和环状化合物和第三种不饱和环状化合物根据需要可统称为“不饱和环状化合物”。

[0319] 电解液包括不饱和环状化合物的一个原因是由于由于二次电池的充电和放电操作而使从不饱和环状化合物得到的涂膜22D形成于负极活性材料层22B的表面上。因此,即使在涂膜22C不预先形成于负极活性材料层22B的表面上,也可实现具有类似于涂膜22C的保护功能的涂膜22D。在不饱和环状化合物包括在电解液中的情况下,通过分析负极22获得与上述第一条件相关的光电子谱(01s)。

[0320] 式(6)中的Y是通过彼此键合p个 $>C=CR_8R_9$ 和q个 $>CR_10R_11$ 使得基团作为整体变成二价(使得基团具有允许在两个端部的每个上键合另一基团的部分)而获得的基团。相邻基团(彼此键合的基团)可以是与 $>C=CR_8R_9$ 和 $>C=CR_8R_9$ 相同的基团,或者可以是与 $>C=CR_8R_9$ 和 $>CR_10R_11$ 不同的基团。换言之,用于形成二价基团的(p)个 $>C=CR_8R_9$ 和(q)个 $>CR_10R_11$ 中的每个可以是任意的。而且,键合 $>C=CR_8R_9$ 和 $>CR_10R_11$ 的顺序可以是任意的。

[0321] $>CR_10R_11$ 为二价饱和基团,其不包括碳-碳双键,而 $>C=CR_8R_9$ 是包括上述碳-碳双键的二价不饱和基团。因为 $q \geq 0$ 成立,所以其是饱和基团的 $>CR_10R_11$ 可以包括在Y中,或可以不包括在Y中。在另一方面,因为 $p \geq 1$ 成立时,对于Y必需包括作为不饱和基团的一个或多个 $>C=CR_8R_9$ 。因此,Y可仅由 $>C=CR_8R_9$ 配置,或可由 $>C=CR_8R_9$ 和 $>CR_10R_11$ 两者配置,因为对于不饱和环状化合物必要的是在其化学结构中包括一个或多个不饱和基团。

[0322] p和q的值没有特别限制,只要其值满足条件 $p \geq 1$ 和 $q \geq 0$ 即可。特别而言,在 $>C=CR_8R_9$ 是 $>C=CH_2$ 且 $>CR_10R_11$ 是 $>CH_2$ 的情况下,可优选的是满足 $(p+q) \leq 5$ 的条件,因为可由此防止Y的碳数过大,且因此确保第一饱和环状化合物的溶解性和相容性。

[0323] 应注意, $>C=CR_8R_9$ 和 $>CR_10R_11$ 中的R8至R11中的任意两个或更多个可彼此键合,且键合基团可形成环。举一个实例,R8和R9可彼此键合,R10和R11可彼此键合,或R9和R10或R11可彼此键合。

[0324] R8至R11的详情如下。应注意,R8至R11可以是相同基团或者可以是不同基团。此外,R8至R11中的任意两个或三个可以是相同基团。

[0325] R8至R11中的每个的种类没有特别限制,只要其种类是氨基、卤基、一价烃基、一价含氧烃基、一价卤代烃基、一价卤代含氧烃基和通过键合其中两种或更多种而获得的基团中的一个即可。其中一个原因是,无论R8至R11的种类如何都可实现上述优点,这是由于Y包括一个或多个碳-碳双键($>C=CR_8R_9$)。

[0326] 卤基可以是例如氟基、氯基、溴基和碘基中的一个。特别而言,卤基可优选是氟基,因为由此实现较高效果。

[0327] “一价烃基”是由碳和氢配置的一价基团的总称。一价烃基可以是直链的,或可以是支链以具有一个或多个侧链。一价烃基的实例可包括具有1至12个碳数的烷基、具有2至12个碳数的烯基、具有2至12个碳数的炔基、具有6至18个碳数的芳基、和具3至18个碳数的环烷基。其中一个原因是,因为由此可实现上述优点,同时确保不饱和环状化合物的溶解性和相容性。

[0328] 更具体而言,烷基的实例可包括甲基(-CH₃)、乙基(-C₂H₅)和丙基(-C₃H₇)。烯基的实例可包括乙烯基(-CH=CH₂)和丙烯基(-CH₂-CH=CH₂)。炔基的实例可包括乙炔基(-C≡CH)。芳基的实例可包括苯基和萘基。环烷基的实例可包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基和环辛基。

[0329] “一价含氧烃基”是由碳、氢和氧配置的一价基团的总称。一价含氧烃基的实例可

包括具有1至12个的碳数的烷氧基,因为由此可实现上述优点,同时确保不饱和环状化合物的溶解度和相容性。更具体而言,烷氧基的实例可包括甲氧基($-0CH_3$)和乙氧基基团($-0C_2H_5$)。

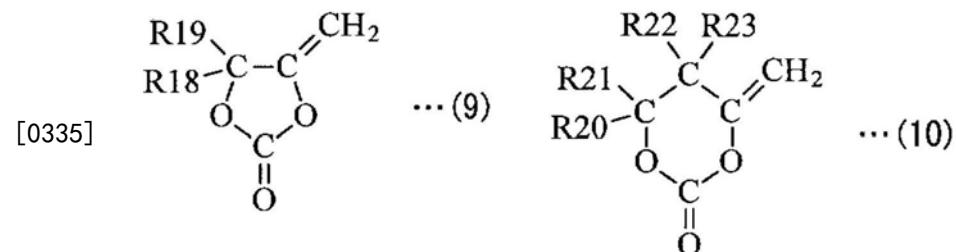
[0330] “一价卤代烃基”是由一个或多个卤基取代一价烃基中的一个或多个氢基而获得的基团。换言之，一价卤代烃基是通过卤代上述一价烃基而获得的基团。同样地，“一价卤代含氧烃基”是通过由一个或多个卤基取代一价含氧烃基中的一个或多个氢基而获得的基团。在任何一种情况下，取代氨基的卤基的细节类似于上述卤基的细节。

[0331] 一价卤代烃基可以是例如通过卤代上述烷基等而获得的基团,即,通过由一个或多个卤基取代上述烷基等中一个或多个氢基而获得的基团。更具体而言,通过卤代上述烷基等而获得的基团的实例可包括三氟甲基($-CF_3$)和五氟乙基($-C_2F_5$)。一价卤代含氧烃基可以是例如通过由一个或多个卤基取代上述烷氧基等中的一个或多个氢基而获得的基团。更具体而言,通过卤代上述烷氧基等而获得的基团的实例可包括三氟甲氧基($-OCF_3$)和五氟乙氧基($-OC_2F_5$)。

[0332] “通过键合其中两种或更多种而获得的基团”可以是例如通过键合上述烷基等中的两种或更多种使得基团作为整体变成一价而获得的基团。通过键合其中两种或更多种而获得的基团的实例可包括通过彼此键合烷基和芳基而获得的基团，和通过彼此键合烷基和环烷基而获得的基团。更具体而言，通过彼此键合烷基和芳基而获得的基团的实例可包括苄基。

[0333] 应注意,R8至R11中的每个可以是除了上述基团之外的基团。具体而言,R8至R11中的每个可以是例如上述一系列基团中的一个的衍生物。“衍生物”是通过将一个或多个取代基引入上述的一系列基团中的一个而获得的基团。取代基的种类可以是任意的。

[0334] 特别而言,第一不饱和环状化合物可优选包括由下列各式(9)和(10)表示的一种或多种化合物,因为由此可实现上述优点,且允许其合成更容易地进行。

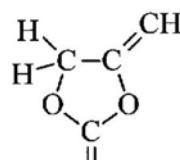


[0336] (R18至R23中的每个是氨基、卤基、一价烃基、一价含氧烃基、一价卤代烃基、一价卤代含氧烃基、和通过键合其中两种或更多种而获得的基团中的一个。R18和R19可彼此键合。R20的至R23中的任意两个或更多个可彼此键合。)

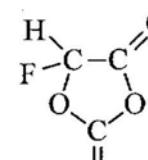
[0337] 注意式(6)和式(9)之间的关系,由式(9)表示的化合物包括对应于 $>C=CR_8R_9$ 的一个不饱和基团($>C=CH_2$)和对应于 $>CR_{10}R_{11}$ 的一个饱和基团($>CR_{18}CR_{19}$)作为式(6)中的Y。另一方面,注意式(6)和式(10)之间的关系,由式(10)表示的化合物包括对应于 $>C=CR_8R_9$ 的一个不饱和基团($>C=CH_2$)和对应于 $>CR_{10}R_{11}$ 的两个饱和基团($>CR_{20}R_{21}$ 和 $>CR_{22}R_{23}$)作为Y。应注意,一个不饱和基团和两个饱和基团以 $>CR_{20}R_{21}$ 、 $>CR_{22}R_{23}$ 和 $>C=CH_2$ 的顺序键合。

[0338] 式(9)中的R18和R19的细节和式(10)中的R20至R23的细节类似于式(6)中的R8至R11的细节,因此其描述省略。

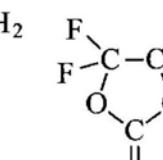
[0339] 第一不饱和环状化合物的具体实例可包括由下列各式(6-1)至(6-56)表示的一种或多种化合物,包括其几何异构体。应注意,第一不饱和环状化合物的具体实例不限于在式(6-1)至(6-56)中提到的化合物。



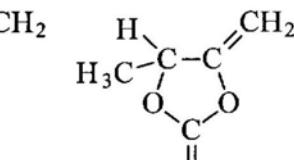
(6-1)



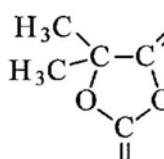
(6-2)



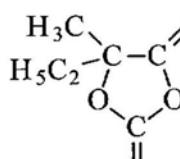
(6-3)



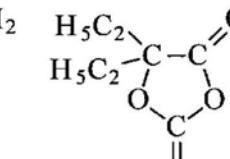
(6-4)



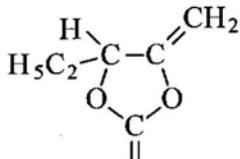
(6-5)



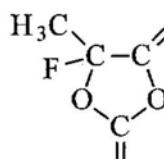
(6-6)



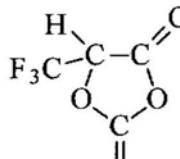
(6-7)



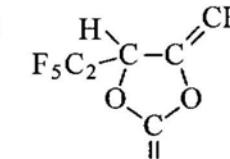
(6-8)



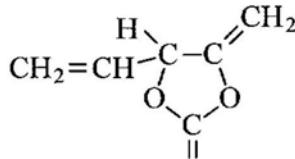
(6-9)



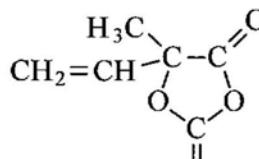
(6-10)



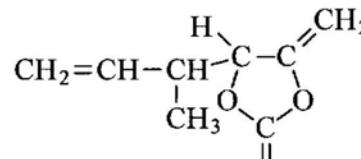
(6-11)



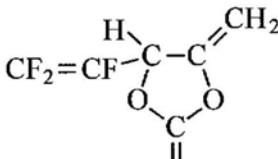
(6-12)



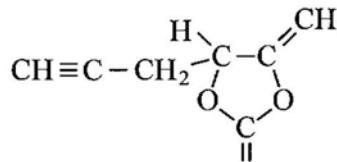
(6-13)



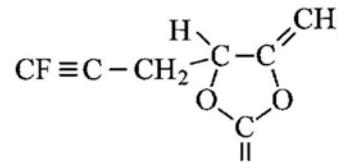
(6-14)



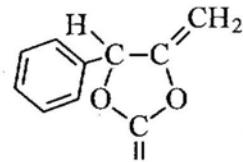
(6-15)



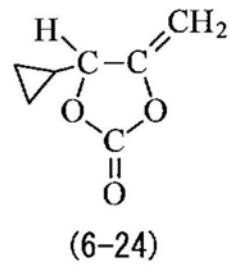
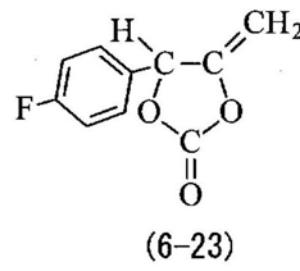
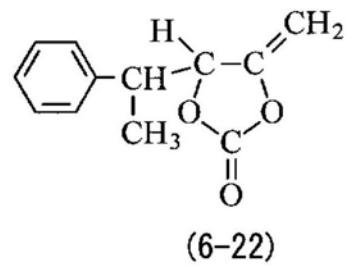
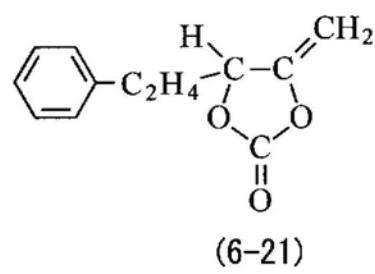
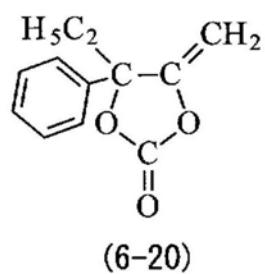
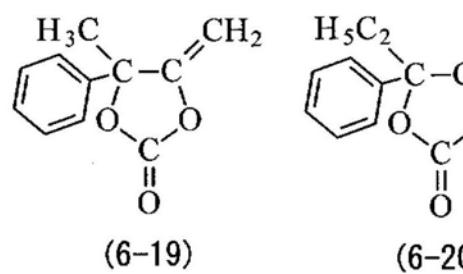
(6-16)



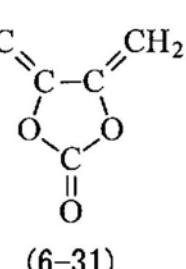
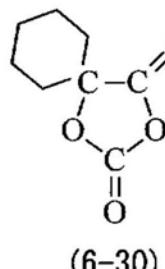
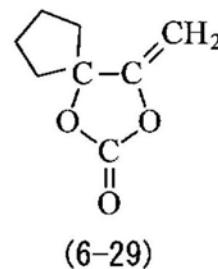
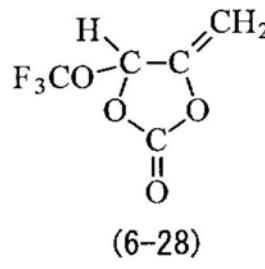
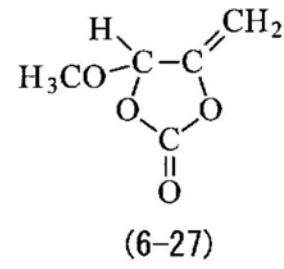
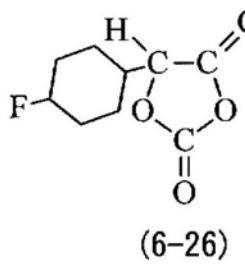
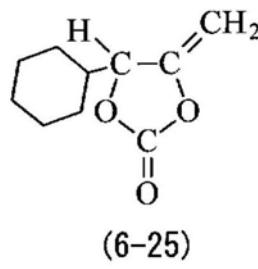
(6-17)

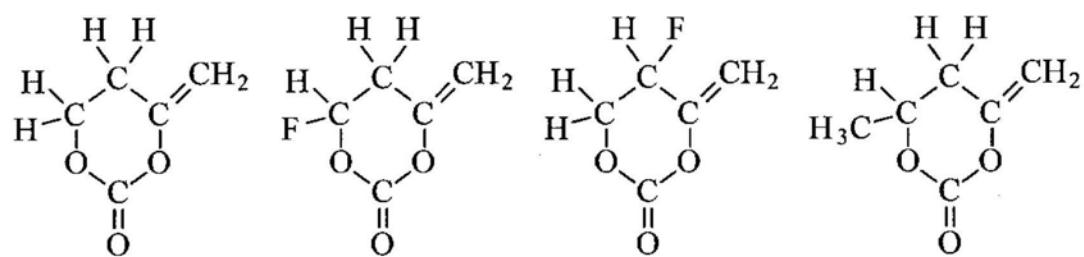


(6-18)

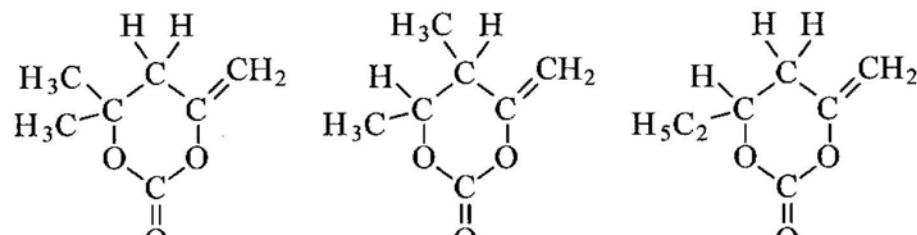


[0341]

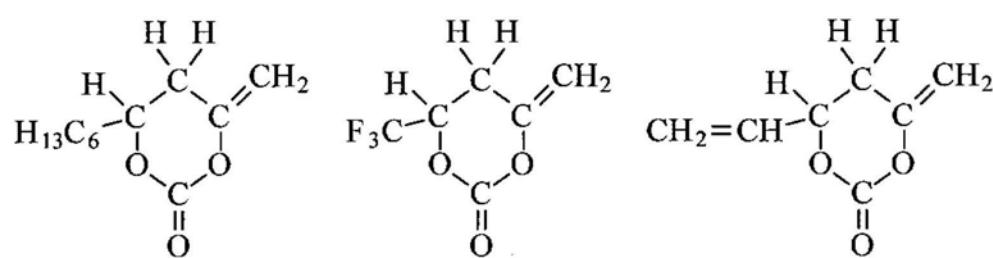




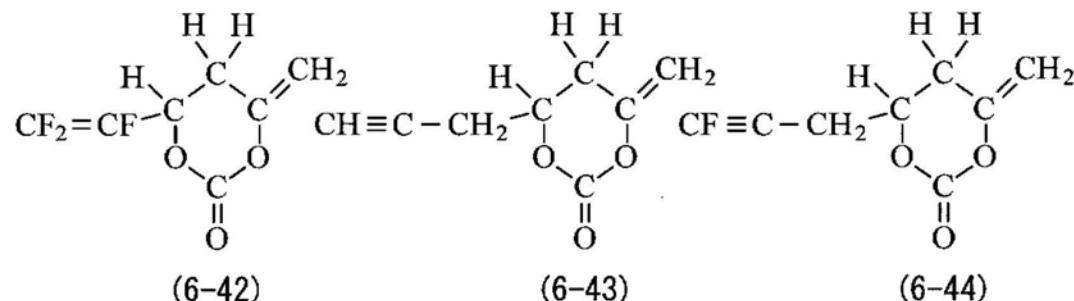
(6-32) (6-33) (6-34) (6-35)



(6-36) (6-37) (6-38)

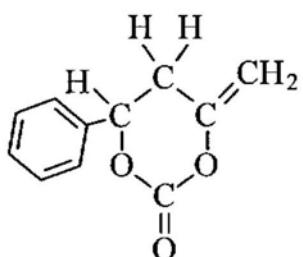


(6-39) (6-40) (6-41)

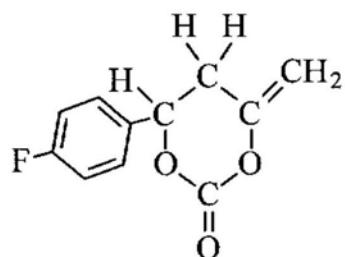


(6-42) (6-43) (6-44)

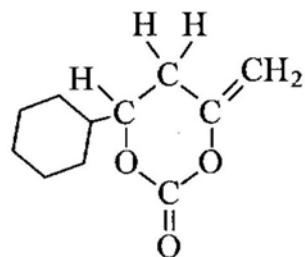
[0342]



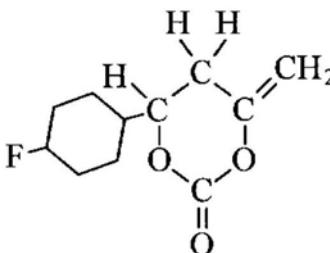
(6-45)



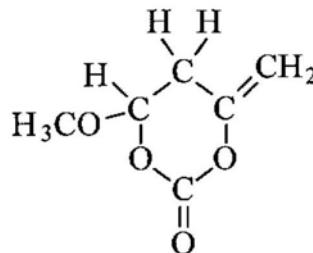
(6-46)



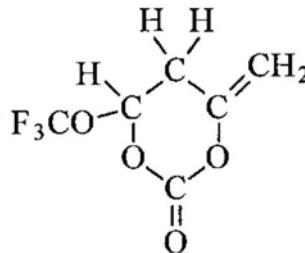
(6-47)



(6-48)

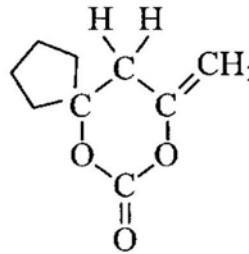


(6-49)

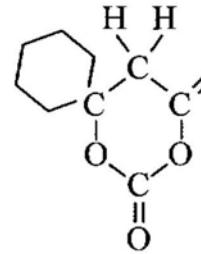


(6-50)

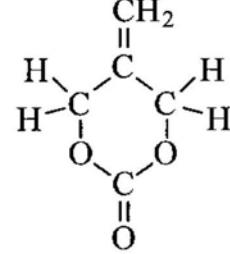
[0343]



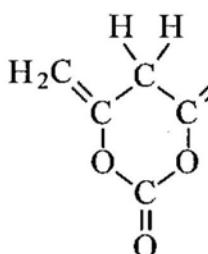
(6-51)



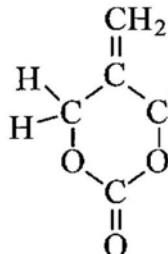
(6-52)



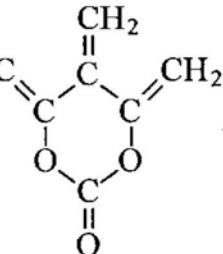
(6-53)



(6-54)



(6-55)



(6-56)

[0344] 特别而言,对应于式(9)的式(6-1)等可以是优选的,且对应于式(10)的式(6-32)等可以是优选的,因为由此获得较高效果。

[0345] 第二不饱和环状化合物是碳酸亚乙烯酯系化合物。式(7)中所示的R12和R13可以是相同基团,或者可以是不同基团。R12和R13中的每个的种类没有特别限制,只要其种类是氢基和一价烃基中的一个或多个即可。其中一个原因是因为第二不饱和环状化合物包括碳碳双键(>C=C<),且由此可获得上述优点,而不论R12和R13的种类如何。一价烃基的细节可类似于例如上述第一不饱和环状化合物中的细节。

[0346] 第二种不饱和环状化合物的具体实例可包括碳酸亚乙烯酯(1,3-二氧杂环戊烯-2-酮)、碳酸甲基亚乙烯酯(4-甲基-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮)、碳酸乙基亚乙烯酯(4-乙基-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮)、4,5-二甲基-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮、4,5-二乙基-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮、4-氟-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮、和4-三氟甲基-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮。特

别而言，碳酸亚乙烯酯可是优选的，因为可容易获得碳酸亚乙烯酯并实现高效果。

[0347] 第三不饱和环状化合物是碳酸乙烯基亚乙酯系化合物。式(8)中所示的R14至R17可以是相同基团，或者可以是不同基团。不言而喻，R14至R17中的一部分可以是相同基团。R14至R17中的每个的种类没有特别限制，只要其种类是氢基、一价饱和烃基和一价不饱和烃基中的一个即可。然而，R14至R17中的一个或多个是一价不饱和烃基。其中一个原因是，因为第三不饱和的环状化合物包括一个或多个碳碳双键($>\text{C}=\text{C}<$)，且因此可实现上述优点，而不论R14至R17的种类如何。

[0348] “一价饱和烃基”是不包括碳碳双键的烃基。一价饱和烃基可以是例如具有1至12个碳数的烷基、具有3至18个碳数的环烷基、通过键合其中两种或更多种使得基团作为整体变成一价而获得的基团等中的一个。特别而言，具有1至12个碳数的烷基可以是优选的，因为由此可实现上述优点，同时确保第三不饱和环状化合物的溶解性和相容性。烷基、环烷基等的细节可类似于例如上述第一不饱和环状化合物的细节。

[0349] “一价不饱和烃基”是包括一个或多个碳碳双键的烃基。一价不饱和烃基可以是例如具有2至12个碳数的烯基、具有2至12个碳数的炔基、具有6至18个碳数的芳基、通过键合其中两种或更多种使得基团作为整体变成一价而获得的基团等中的一个。特别而言，具有2至12个碳数的烯基可以是优选的，因为由此可实现上述优点，同时确保第三不饱和环状化合物的溶解性和相容性。烯基、炔基、芳基等的细节可类似于例如上述第一不饱和环状化合物中的细节。

[0350] 第三不饱和环状化合物的具体实例可包括碳酸乙烯基亚乙酯(4-乙烯基-1,3-二氧戊环-2-酮)、4-甲基-4-乙烯基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-乙基-4-乙烯基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-正丙基-4-乙烯基-1,3-二氧戊环-2-酮、5-甲基-4-乙烯基-1,3-二氧戊环-2-酮、4,4-二乙烯基-1,3-二氧戊环-2-酮、和4,5-二乙烯基-1,3-二氧戊环-2-酮。特别而言，碳酸乙烯基亚乙酯可以是优选的，因为容易获得碳酸乙烯基亚乙酯并实现高效果。不言而喻，R23至R26可以全是乙烯基，R23至R26可以全是烯丙基，或者乙烯基和烯丙基可以混合方式存在于R23至R26中。

[0351] 电解液中的不饱和环状化合物的含量没有特别限制。然而，特别而言，其含量可优选是约0.01重量%至约10重量%，并且可更优选是约1重量%至约5重量%，因为由此获得更高效果。

[0352] [制造二次电池的方法]

[0353] 可例如通过以下步骤制造本实例中的二次电池。

[0354] 首先，由类似于上述制造方型二次电池的方法中的过程组装二次电池，不同的是制作不包括涂膜22C的负极22并制备包括不饱和环状化合物的电解液。在组装二次电池时的状态下，涂膜22D尚未形成于负极活性材料层22B的表面上。

[0355] 随后，对二次电池充电和放电。充电和放电条件没有特别限制。具体而言，条件(诸如在充电操作时的电流和上限电压、在放电操作时的电流和下限电压(终止电压)、充电和放电操作的循环次数、和充电和放电操作时的环境温度)可任意设置。

[0356] 作为充电和放电操作的结果，从电解液中的不饱和环状化合物获得的涂膜22D形成于负极活性材料层22B的表面上。伴随满足上述第一和第二条件(使得负极活性材料的表面状态是适当的)，电解液中的不饱和环状化合物彼此聚合，且聚合的不饱和环状化合物成

为负极活性材料层22B的表面上的涂膜。涂膜22D主要由该所得涂膜配置。

[0357] 因此,完成二次电池。应注意,在完成的二次电池(在形成涂膜22D之后)中,不饱和环状化合物可残留在电解液中,或可没有残留在其中。然而,不饱和环状化合物可优选残留在电解液中,因为在完成二次电池之后进行充电和放电操作的过程(例如,在使用二次电池时)中,即使当涂膜22D在充电和放电操作的影响下分解,也更容易在负极活性材料层22B的表面上另外形成涂膜22D。

[0358] [涂膜]

[0359] 由于上述充电和放电操作而形成的涂膜22D的配置(诸如形成材料)可类似于例如涂膜22C的配置。特别而言,为了提高涂膜22D的保护功能,由XPS进行的负极22的分析的结果可优选满足上述第三条件。

[0360] [二次电池的功能和效果]

[0361] 根据在本实例中的二次电池,满足与负极22相关的上述两个物理特性条件(第一条件和第二条件),且电解液包括不饱和环状化合物。在这种情况下,由于类似于上述方型二次电池的原因,在没有大幅妨碍由负极活性材料进行的锂的嵌入和脱嵌的情况下,电解液的分解反应被抑制。其结果是,能够提高电池特性。特别而言,当也满足与负极22相关的第三条件时,可实现更高效果。除了上述那些之外的功能和效果可类似于上述方型二次电池的那些功能和效果。

[0362] 应注意,上述二次电池不限于应用于方型二次电池,并且可应用于圆柱型或层叠膜型二次电池。在例如圆柱型二次电池中,由于例如如图7所示的充电和放电操作,具有类似于涂膜22D的功能的涂膜42D可形成于负极活性材料层42B的表面上。在层叠膜型二次电池中,具有类似于涂膜22D的功能的涂膜54D可形成于负极活性材料层54B的表面上,如例如图10所示。

[0363] [4. 二次电池的应用]

[0364] 接下来,描述上述二次电池的应用例。

[0365] 二次电池的应用没有特别限制,只要二次电池被应用到机器、装置、仪器、设备、系统(多个装置等的集合实体),或能够利用二次电池作为驱动电源、电力累积的电力存储源等即可。用作电源的二次电池可以是主电源(优先使用电源),或者可以是辅助电源(代替主电源使用或从主电源切换使用的电源)。在二次电池被用作辅助电源的情况下,主电源的种类不限于二次电池。

[0366] 二次电池的应用的实例可包括:电子装置(包括便携式电子装置),诸如视频摄像机、数字照相机、移动电话、笔记本型个人计算机、无绳电话、立体声耳机、便携式收音机、便携式电视、便携式信息终端;便携式生活器具(诸如电动剃须刀);存储装置(诸如备用电源和存储卡);电动工具(诸如电钻和电锯);用作笔记本型个人计算机等的可安装和可拆卸电源的电池组;医疗电子装置(诸如心脏起搏器和助听器);电动车辆(诸如电动汽车(包括混合动力汽车));和电力储存系统,诸如用于累积用于紧急情况等的电力的家用电池系统。不言而喻,也可采用除前述应用之外的应用。

[0367] 特别而言,二次电池可有效地适用于电池组、电动车辆、电力存储系统、电动工具、电子装置等。其中一个原因是因为,在这些应用中,由于要求优异的电池特性,使用根据本技术的实施方式的二次电池有效地提高了性能。应注意,电池组是使用二次电池的电源,并

且可以是所谓的组装电池等。电动车辆是使用二次电池作为驱动电源工作(运行)的车辆。如上所述,电动车辆可以是还包括除了二次电池之外的驱动源的汽车(诸如混合动力汽车)。电力存储系统是使用二次电池作为蓄电源的系统。例如,在家用电力存储系统中,其是蓄电源的电力被累积在作为蓄电源的二次电池中,因此通过使用累积电力家电产品等变得可用。电动工具是可移动部分(诸如钻头)使用二次电池作为驱动电源移动的工具。电子装置是使用二次电池作为驱动电源(电力供应源)执行各种功能的装置。

[0368] 提供了二次电池的一些应用例的具体描述。应注意,以下描述的各应用例的配置仅是示例的,且可适当地改变。

[0369] [4-1.电池组(单个电池)]

[0370] 图11示出使用单个电池的电池组的立体配置。图12示出图11所示的电池组的块配置。应注意,图11示出电池组的分解状态。

[0371] 以下描述的电池组是例如使用一个二次电池并且可内置于电子装置(诸如智能电话)中的简化电池组(所谓的软包装(soft pack))。如图11所示,电池组可包括例如由层叠膜型二次电池配置的电源111,和连接到电源111的电路基板116。正极引线112和负极引线113附接到电源111。

[0372] 一对粘附带118和119连接到电源111的两个侧表面。保护电路(PCM:保护电路模块)形成于电路基板116上。电路基板116经由搭片(tab)114连接到正极引线112,并且经由搭片115连接到负极引线113。电路基板116也连接到设置有用于外部连接的连接器的引线117。应注意,在连接到电源111的状态下,电路基板116通过标签120和绝缘片121从上侧和下侧进行保护。电路基板116、绝缘片121等由于标签120的附接而固定。

[0373] 而且,电池组可包括例如如图12所示的电源111和电路基板116。电路基板116可包括例如控制部121、切换部122、PTC 123和温度检测部124。电源111经由正极端子125和负极端子127可连接到外部。电源111因此经由正极端子125和负极端子127被充电和放电。温度检测部124能够使用温度检测端子(所谓的T端子)126检测温度。

[0374] 控制部121控制整个电池组的操作(包括电源111的使用状态),并且可包括例如中央处理单元(CPU)、存储器等。

[0375] 例如,当电池电压达到过充电检测电压时,控制部121可使切换部122断开,使得充电电流不流入电源111的电流路径。而且,例如当大电流在充电操作时流动时,控制部121可使切换部122断开以阻止充电电流。

[0376] 除了上述之外,例如,当电池电压达到过放电检测电压时,控制部121可使切换部122断开,使得放电电流不流入电源111的电流路径中。而且,例如,当在放电操作时大电流流过时,控制部121可使切换部122断开以阻止放电电流。

[0377] 应注意,二次电池的过充电检测电压可以是例如约4.20V±0.05V且过放电检测电压可以是例如约2.4V±0.1V。

[0378] 切换部122根据控制部121的指示切换电源111的使用状态(电源111是否可连接到外部装置)。切换部122可包括例如充电控制开关、放电控制开关等。充电控制开关和放电控制开关中的每个可例如是半导体开关,诸如使用金属氧化物半导体的场效应晶体管(MOSFET)。应注意,可基于例如切换部122的ON电阻来检测充电和放电电流。

[0379] 温度检测部124测量电源111的温度,并将测量结果输出到控制部121。温度检测部

124可包括例如温度检测器件,诸如热敏电阻。应注意,由温度检测部124提供的测量结果可在以下情况中使用:控制部121在异常发热时进行充放电控制的情况,控制部121在计算剩余容量等时进行校正处理的情况。

[0380] 应注意,电路基板116可不包括PTC 123。在这种情况下,PTC元件可分开地设置在电路基板116上。

[0381] [4-2.电池组(组装电池)]

[0382] 图13示出使用组装电池的电池组的块配置。例如,电池组可包括壳体60内的控制部61、电源62、切换部63、电流测量部64、温度检测部65、电压检测部66、切换控制部67、存储器68、温度检测器件69、电流检测电阻70、正极端子71和负极端子72。壳体60可例如由塑料材料或类似材料制成。

[0383] 控制部61控制整个电池组的操作(包括电源62的使用状态),并且可包括例如CPU等。电源62包括一个或多个二次电池(未示出)。电源62可以是例如包括两个或更多个二次电池的组装电池。二次电池的连接类型可以是串联型,可以是并联型,或者可以是它们的混合型。举一个实例,电源62可包括以双并联且三并联的方式连接的六个二次电池。

[0384] 切换部63根据控制部61的指令切换电源62的使用状态(电源62是否连接到外部装置)。切换部63可包括例如充电控制开关、放电控制开关、充电二极管、放电二极管等(其中任何一个都未示出)。充电控制开关和放电控制开关每个都可以是例如半导体开关,诸如使用金属氧化物半导体的场效应晶体管(MOSFET)。

[0385] 电流测量部64使用电流检测电阻70测量电流,并且将测量结果输出到控制部61。温度检测部65测量使用温度检测器件69温度,并将测量结果输出到控制部61。可例如在其中控制部61在异常发热时控制充电和放电操作的情况下或在其中控制部61在计算剩余容量时进行校正处理的情况下使用温度测量结果。电压检测部66测量电源62中的二次电池的电压、对所测量的电压进行模拟-数字转换,并将所得结果供应到控制部61。

[0386] 切换控制部67根据从电流测量部64和电压检测部66输入的信号控制切换部63的操作。

[0387] 切换控制部67执行控制使得例如在电池电压达到过充电检测电压的情况下通过断开切换部63(充电控制开关)防止充电电流在电源62的电流路径中流动。因此,在电源62中,仅允许通过放电二极管进行放电操作。应注意,例如,在其中大电流在充电操作时流动的情况下,切换控制部67阻挡充电电流。

[0388] 此外,切换控制部67使得例如在电池电压达到过放电检测电压的情况下通过断开切换部63(放电控制开关)防止放电电流在电源62的电流路径中流动。因此,在电源62中,仅允许通过充电二极管进行充电操作。应注意,例如,在其中大电流在放电操作时流动的情况下,切换控制部67阻挡放电电流。

[0389] 应注意,例如在二次电池中,过充电检测电压可以是约4.20V±0.05V且过放电检测电压可以是约2.4V±0.1V。

[0390] 存储器68可以是例如其是非易失性存储器等的EEPROM。存储器68可存储例如由控制部61计算的数值、在制造步骤中测量的二次电池的信息(诸如初始状态的内阻)等。应注意,在存储器68存储二次电池的满充电容量的情况下,允许控制部61掌握诸如剩余容量的信息。

[0391] 温度检测器件69测量电源62的温度，并将测量结果输出到控制部61。温度检测器件69可以是例如热敏电阻等。

[0392] 正极端子71和负极端子72是连接到使用电池组驱动的外部装置(诸如笔记本个人计算机)、用于对电池组充电的外部装置(诸如电池充电器)等的端子。电源62通过正极端子71和负极端子72充电和放电。

[0393] [4-3. 电动车辆]

[0394] 图14示出作为电动车辆的实例的混合动力汽车的块配置。例如，电动车辆可包括由金属制成的壳体73内部的控制部74、发动机75、电源76、驱动电机77、差速器78、发电机79、变速器80、离合器81、逆变器82和83、和各种传感器84。除此之外，电动车辆还可包括连接到差速器78和变速器80的前驱动轴85和前轮胎86，并且可包括例如后驱动轴87和后轮胎88。

[0395] 电动车辆可使用例如作为驱动源的发动机75和电机77中的一个运行。发动机75是主电源，并且可以是例如汽油发动机。在其中发动机75用作动力源的情况下，发动机75的驱动力(扭矩)可通过例如作为驱动部的差速器78、变速器80和离合器81被转移到前轮胎86或后轮胎88。发动机75的扭矩也可转移到发电机79。通过使用该扭矩，发电机79产生交流电力。所产生的交流电力通过逆变器83变换为直流电力，且转换的功率被累积在电源76中。另一方面，在作为转换部的电机77用作电源的情况下，从电源76供应的电力(直流电力)通过逆变器82被转换为交流电力。电机77使用交流电力被驱动。通过转换由电机77产生的电力获得的驱动力(扭矩)可通过例如作为驱动部分的差速器78、变速器80和离合器81被转移到前轮胎86或后轮胎88。

[0396] 应注意，或者，可采用以下机制。在该机制中，当电动车辆的速度由未图示的制动机构降低时，减速时的阻力作为扭矩被转移到电机77，且电机77通过利用扭矩产生交流电力。可能优选的是，交流电力通过逆变器82被转换为直流电力，且直流再生电力被累积在电源76中。

[0397] 控制部74控制整个电动车辆的操作，并且例如可包括CPU等。电源76包括一个或多个二次电池(未示出)。电源76可连接到外部电源，且电力可通过从与其连接的外部电源接收电力而累积。可使用各种传感器84以例如用于控制发动机75的转数或用于控制未示出的节气门阀的开度水平(节气门开度水平)。各种传感器84可包括例如速度传感器、加速度传感器、发动机频率传感器等。

[0398] 上面已经提供了电动车辆是混合动力汽车的情况的描述。然而，电动车辆可以是仅使用电源76和电机77而不使用发动机75操作的车辆(电动汽车)。

[0399] [4-4. 电力存储系统]

[0400] 图15示出电力存储系统的块配置。例如，电力存储系统可包括房屋89(诸如一般住宅和商业建筑物)内部的控制部90、电源91、智能电表92和电力集线器(power hub)93。

[0401] 在这种情况下，例如，电源91可连接到设置在房屋89内部的电气装置94，并且可连接到停放在房屋89外部的电动车辆96。此外，例如，电源91可经由电力集线器93连接到设置在房屋89中的私人发电机95，并且可经由智能电表92和电力集线器93连接到外部集中电力系统97。

[0402] 应注意，电气装置94可包括例如一个或多个家用电器，诸如冰箱、空调、电视机和

热水器。私人发电机95可以是例如太阳能发电机、风力发电机等中的一个或多个。电动车辆96可以是例如电动汽车、电动摩托车、混合动力汽车等中的一个或多个。集中电力系统97可以是例如热电厂、原子发电厂、水力发电厂、风力发电厂等中的一个或多个。

[0403] 控制部90控制整个电力存储系统的操作(包括电源91的使用状态),并且可包括例如CPU等。电源91包括一个或多个二次电池(未示出)。智能仪表92可以是例如可与设置在需要电力的房屋89中的网络兼容且可与电力供应商通信的电表。因此,例如,当智能仪表92与外部通信时,智能仪表92控制房屋89中的供应和需求之间的平衡,并由此允许有效且稳定的能源供应。

[0404] 在电力存储系统中,例如,电力可经由智能电表92和电力集线器93从作为外部电源的集中电力系统97累积在电源91中,以及电力经由电力集线器93从作为独立电源的私人发电机95累积在电源91中。累积在电源91中的电力根据控制部90的指令被供应到电气装置94和电动车辆96。因此,电气装置94变得可操作,并且在电动车辆96处于能够进行充电。换言之,电力存储系统是使用电源91允许在房子89内累积和电力供应的系统。

[0405] 允许电源91中累积的电力被任意地利用。因此,例如,在电价低廉的半夜,允许电力从集中电力系统97累积在电源91中,且在电价昂贵的白天,允许使用累积在电源91中的电力。

[0406] 应注意,前述电力存储系统可为每户(一个家庭单位)提供,或者可为多户(多个家庭单位)提供。

[0407] [4-5.电动工具]

[0408] 图16示出电动工具的块配置。例如,电动工具可以是电钻,并且可包括由塑料材料等制成的工具主体98内部的控制部99和电源100。例如,作为可移动部分的电钻部分101可以可操作(可转动)方式附接到工具主体98。

[0409] 控制部99控制整个电动工具的操作(包括电源100的使用状态),并且可包括例如CPU等。电源100包括一个或多个二次电池(未示出)。控制部99根据未示出的操作切换的操作允许电力从电源100供应到电钻部分101。

[0410] [实施例]

[0411] 详细描述本技术的实施方式的具体实施例。

[0412] (实施例1-1至1-22)

[0413] 图8至图10所示的层叠膜型锂离子二次电池由以下过程制作。

[0414] 当制作正极53时,首先,把91质量份正极活性材料($\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$)、3质量份正极粘合剂(聚偏二氟乙烯)和6质量份正极导体(石墨)混合以获得正极混合物。随后,正极混合物分散在有机溶剂(N-甲基-2-吡咯烷酮)中以获得糊状正极混合物浆料。随后,使用涂布装置使正极混合物浆体涂布到正极集电体53A(20 μm 厚的带状铝箔)的两个表面,且所涂布的正极混合物浆料被干燥以形成正极活性材料层53B。最后,使用辊压机使正极活性材料层53B压缩成型。

[0415] 当制作负极54时,首先,90质量份负极活性材料(作为碳材料的石墨)和10质量份负极粘合剂(聚偏二氟乙烯)混合以获得负极混合物。随后,负极混合物分散在有机溶剂(N-甲基-2-吡咯烷酮)中以获得糊状负极混合物浆料。随后,使用涂布装置使负极混合物浆料涂布到负极集电体54A(15 μm 厚的带状电解质铜箔)的两个表面,且所涂布的负极混合物浆

料被干燥以形成负极活性材料层54B。最后,使用辊压机使负极活性材料层54B压缩成型。

[0416] 负极活性材料(碳材料)由RS分析,且此后由作为分析的结果的拉曼光谱(第一和第二峰)确定半带宽 ΔW_2 (cm^{-1})和比率I1/I2。因此,获得表1所示的结果。应注意,根据需要,用作负极活性材料的石墨的表面覆盖无定形碳前体且无定形碳的前体随后被烧制。在这种情况下,覆盖的无定形碳前体的量、烧制温度等被调整以改变半带宽 ΔW_2 和比率I1/I2。由RS进行分析的过程等的细节如上所述。

[0417] 当制备电解液时,电解质盐(LiPF₆)溶解在溶剂(碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯)中,且之后不饱和环状化合物加入到溶剂中。作为第一不饱和环状化合物的由式(6-1)表示的化合物用作该不饱和环状化合物。在这种情况下,溶剂的组成以重量比被设置为碳酸亚乙酯:碳酸亚丙酯=50:50,电解质盐相对于溶剂的含量被设置为1mol/kg,且不饱和环状化合物在电解液中的含量被设置为2wt%。

[0418] 当组装二次电池时,首先,由铝制造的正极引线51焊接到正极53(正极集电体53A),且由铜制成的负极引线52焊接到负极54(负极集电体54A)。随后,正极53和负极54与它们之间的隔膜55层叠(25μm厚的微孔聚丙烯膜)(在纵向上螺旋卷绕以制作螺旋卷绕电极体50)。之后,保护带57粘附到螺旋卷绕电极体50的最外周。随后,外封装构件60被折叠以便将螺旋卷绕电极体50夹持在之间。之后,外封装构件60的三个侧面上的外边缘热熔接。因此,螺旋卷绕电极体50被包含在袋状外封装构件60内部。外封装构件60是防潮铝层叠膜(总体100μm厚),其中尼龙膜(30μm厚)、铝箔(40μm厚)和非拉伸聚丙烯膜(30μm厚)从外侧按顺序层叠。最后,电解液被注入外封装构件60内部以由电解液浸渍螺旋卷绕电极体50,且外封装构件60的剩余一侧在减压环境下热熔接。在这种情况下,紧密附接膜61(每个都是50μm厚的酸改性聚丙烯膜)插入正极引线51和外封装构件60之间和负极引线52和外封装构件60之间。

[0419] 随后,二次电池在周围温度环境(23℃)下充电和放电1次循环。在充电操作时,二次电池在0.2C的电流下充电直到电压达到4.2V,且然后在4.2V的电压下充电直到电流达到0.05C。在放电操作时,二次电池在0.2C的电流下放电直到电压达到2.5V。应注意,0.2C是电池容量(理论容量)在5小时内完全放电的电流的值。0.05C是电池容量在20小时内完全放电的电流的值。

[0420] 作为充电和放电过程的结果,涂膜54D形成于负极活性材料层54B的表面上,且由此完成叠层膜型二次电池。应注意,为了比较的缘故,通过类似过程制作二次电池,不同的是不饱和环状化合物不包含在电解液中且不进行充电和放电处理。在这种情况下,不形成涂膜54D。

[0421] 负极54(涂膜54D)由XPS分析,且之后由分析的结果(光电子谱(01s))确定半带宽 ΔW_1 (eV)。因此,获得表1所示的结果。在这种情况下,通过类似于改变半带宽 ΔW_2 的情况下过程来改变半带宽 ΔW_1 。由XPS进行分析的过程等细节如上所述。

[0422] 在由XPS进行的分析中,二次电池放电直至电压达到3V,且之后二次电池在手套箱中在惰性气氛下被分解以取出负极54。在这种情况下,氩气(Ar)用作惰性气体。随后,使用有机溶剂(碳酸二甲酯)洗涤负极54,且然后在不暴露于空气中的情况下,洗涤后的负极54被引入X射线光电子光谱法分析装置中。

[0423] 应注意,当制作二次电池时,正极活性材料层53B的厚度被调整,使得负极54的充

放电容量被制为大于正极53的充放电容量,由此,当二次电池被完全充电时,可防止锂金属沉淀在负极54上。

[0424] 检查初始容量特性、循环特性和保存特性作为二次电池的电池特性,获得表1所示的结果。

[0425] 当检查初始容量特性时,二次电池在周围温度环境(23℃)下充电和放电1次循环以便稳定其电池状态,且二次电池然后在相同环境下充电和放电另一次循环以测量在第2次循环下的充电容量。随后,二次电池在相同环境下放电且测量第2次循环下的放电容量。根据这个结果,计算初始效率(%) = (第2次循环下的放电容量/第2次循环下的充电容量) × 100。充放电条件设置为类似于用于形成上述涂膜54D的充电和放电过程中的充电和放电条件。

[0426] 当检查循环特性时,使用具有已通过类似于检查初期容量特性的情况下的过程稳定的电池状态的二次电池。二次电池在周围温度环境(23℃)下充电和放电1次循环,并测量在第2次循环下的充电容量。随后,二次电池在相同环境下重复充电和放电直到总循环数达到100次循环,并测量100次循环下的放电容量。根据这个结果,计算循环保留率(%) = (第100次循环下的放电容量/第2次循环下的放电容量) × 100。在充电操作时,二次电池在1mA/cm²的电流密度下充电,直至电压达到4.2V且然后在4.2V的电压下充电直到电流密度达到0.02mA/cm²。在放电操作时,二次电池在1mA/cm²的电流密度下放电直至电压达到3V。

[0427] 当检查保存特性时,使用具有已通过类似于检查循环特性的情况下的过程稳定的电池状态的二次电池。二次电池在周围温度环境(23℃)下充电和放电1次循环,并测量保存之后的放电容量。随后,二次电池在再充电状态下在恒温浴中(80℃)保存十天。此后,二次电池在周围温度环境下放电,且测量保存之后的放电容量。根据这个结果,计算保存保留率(%) = (保存之后的放电容量/保存之前的放电容量) × 100。充电和放电条件被设置为类似于检查循环特性的情况下的充电和放电条件。

[0428] [表1]

| 实施例 | 电解液 | | 负极活性材料 | | 涂膜 | 初始效率 (%) | 循环保留率 (%) | 保存保留率 (%) |
|--------|--------|----------|--------|----------------------|-------|-----------------|-----------|-----------|
| | 种类 | 含量 (wt%) | 种类 | $\Delta W2(cm^{-1})$ | I1/I2 | $\Delta W1(eV)$ | | |
| [0429] | 式(6-1) | 2 | 石墨 | 23.55 | 0.21 | 3.7 | 93 | 93 |
| | | | | 22.05 | 0.2 | 3.1 | 91.5 | 86 |
| | | | | 20.12 | 0.23 | 3.8 | 92.5 | 82 |
| | | | | 21.7 | 0.28 | 3.82 | 92.6 | 85 |
| | | | | 23.39 | 0.27 | 3.6 | 92.2 | 81 |
| | | | | 18.52 | 0.17 | 2.9 | 88.2 | 76 |
| | | | | 20.09 | 0.13 | 3.4 | 89 | 78 |
| | | | | 18.15 | 0.17 | 3.1 | 87.6 | 75 |
| | | | | 24 | 0.39 | 3.7 | 86.4 | 72 |
| | | | | 18.04 | 0.09 | 3.1 | 88.3 | 77 |
| | | | | 19.5 | 0.16 | 2.8 | 88.2 | 76 |
| [0430] | - | - | 石墨 | 23.55 | 0.21 | 2.86 | 89 | 88 |
| | | | | 22.05 | 0.2 | 2.56 | 79.5 | 80 |
| | | | | 20.12 | 0.23 | 2.49 | 77.9 | 78 |
| | | | | 21.7 | 0.28 | 2.58 | 73.5 | 80 |
| | | | | 23.39 | 0.27 | 2.87 | 72.5 | 78 |
| | | | | 18.52 | 0.17 | 2.48 | 52 | 55 |
| | | | | 20.09 | 0.13 | 2.69 | 76.5 | 70 |
| | | | | 18.15 | 0.17 | 2.88 | 49.4 | 42 |
| | | | | 24 | 0.39 | 2.55 | 71 | 60 |
| | | | | 18.04 | 0.09 | 2.58 | 39.1 | 40 |
| | | | | 19.5 | 0.16 | 2.8 | 86 | 74 |

[0430] 初始效率、循环保留率和保存保留率根据半带宽 $\Delta W1$ 和 $\Delta W2$ 和比率 I1/I2 改变。

[0431] 在不形成涂膜54D的情况下(实施例1-12至1-22),初始效率、循环保留率和保存保留率不够高。

[0432] 相反,在涂膜54D形成的情况下(实施例1-1至1-11),与在不满足适当条件(实施例1-6至1-10)的情况下不同,当半带宽 $\Delta W2$ 和比率 I1/I2 满足适当条件(实施例1-1至1-5和1-11)时,初始效率、循环保留率和保存保留率都足够高。适当条件是同时满足 $\Delta W2 \geq 19cm^{-1}$ 和 $0.15 \leq I1/I2 \leq 0.3$ 的两个物理特性条件。

[0433] 在这种情况下(实施例1-1至1-5和1-11),特别而言,当半带宽 $\Delta W1$ 满足适当条件(实施例1-1和1-3至1-5)时,初始效率更高。适当条件是满足 $\Delta W1 \geq 3eV$ 的物理特性条件。

[0434] (实施例2-1至2-11和3-1至3-11)

[0435] 如表2和表3中所示,二次电池通过类似于实施例1-1至1-11的过程制作,不同的是改变不饱和环状化合物的种类,并且检查其电池性能。作为第二不饱和环状化合物的碳酸亚乙烯酯(VC)和作为第三不饱和环状化合物的碳酸乙烯基亚乙酯(VEC)用作不饱和环状化合物。

[0436] [表2]

| 实施例 | 电解液 | | 负极活性材料 | | | 涂膜 | 初始效率 (%) | 循环保留率 (%) | 保存保留率 (%) |
|--------|------|----------|--------|----------------------------------|-------|------|----------|-----------|-----------|
| | 种类 | 含量 (wt%) | 种类 | ΔW_2 (cm ⁻¹) | I1/I2 | | | | |
| [0437] | 2-1 | VC | 石墨 | 23.55 | 0.21 | 3.4 | 92.2 | 90 | 91 |
| | 2-2 | | | 22.05 | 0.2 | 2.95 | 82 | 82 | 88 |
| | 2-3 | | | 20.12 | 0.23 | 3.75 | 88.5 | 81 | 90 |
| | 2-4 | | | 21.7 | 0.28 | 3.48 | 86.5 | 82 | 86 |
| | 2-5 | | | 23.39 | 0.27 | 3.5 | 87 | 79 | 86 |
| | 2-6 | | | 18.52 | 0.17 | 2.85 | 64 | 68 | 68 |
| | 2-7 | | | 20.09 | 0.13 | 3.2 | 78.5 | 72 | 78 |
| | 2-8 | | | 18.15 | 0.17 | 2.9 | 58 | 54 | 75 |
| | 2-9 | | | 24 | 0.39 | 3.65 | 77 | 65 | 70 |
| | 2-10 | | | 18.04 | 0.09 | 3.1 | 56.6 | 55 | 62 |
| | 2-11 | | | 19.5 | 0.16 | 2.7 | 88 | 75 | 80 |

[0438] [表3]

| 实施例 | 电解液 | | 负极活性材料 | | | 涂膜 | 初始效率 (%) | 循环保留率 (%) | 保存保留率 (%) |
|--------|------|----------|--------|----------------------------------|-------|------|----------|-----------|-----------|
| | 种类 | 含量 (wt%) | 种类 | ΔW_2 (cm ⁻¹) | I1/I2 | | | | |
| [0439] | 3-1 | VEC | 石墨 | 23.55 | 0.21 | 3.45 | 91 | 88 | 91 |
| | 3-2 | | | 22.05 | 0.2 | 2.9 | 80 | 80 | 86 |
| | 3-3 | | | 20.12 | 0.23 | 3.8 | 88 | 80 | 90 |
| | 3-4 | | | 21.7 | 0.28 | 3.45 | 86.2 | 81 | 85 |
| | 3-5 | | | 23.39 | 0.27 | 3.4 | 86.8 | 78 | 86 |
| | 3-6 | | | 18.52 | 0.17 | 2.9 | 54.5 | 58 | 58 |
| | 3-7 | | | 20.09 | 0.13 | 3.4 | 77.2 | 70 | 76 |
| | 3-8 | | | 18.15 | 0.17 | 2.9 | 49.6 | 45 | 55 |
| | 3-9 | | | 24 | 0.39 | 3.7 | 72.2 | 62 | 66 |
| | 3-10 | | | 18.04 | 0.09 | 3.1 | 50.2 | 50 | 52 |
| | 3-11 | | | 19.5 | 0.16 | 2.75 | 86.5 | 76 | 81 |

[0440] 即使当不饱和环状化合物的种类改变时,也可获得与表1所示的结果类似的结果。具体而言,在形成涂膜54D的情况下,与在其它情况下(实施例2-6至2-10和3-6至3-10)不同,当半带宽和 ΔW_2 和比率I1/I满足适当条件(实施例2-1至2-5,2-11,3-1至3-5,和3-11)时,初始效率、循环保留率和保存保留率足够高。此外,当半带宽 ΔW_1 满足适当条件(实施例2-1、2-3至2-5、3-1和3-3至3-5)时,初始效率更高。

[0441] 然而,使用第一不饱和环状化合物的情况下(表1)的初始效率、循环保留率和保存保留率比使用第二不饱和环状化合物或第三不饱和环状化合物的情况(表2和3)中的高。

[0442] 如可从表1至3所示的结果看出,当与由RS进行的负极活性材料(碳材料)的分析的结果相关同时满足两个适当条件并且在电解液中包括不饱和环状化合物时,实现优异电池特性。或者,当同时满足与由XPS进行的负极的分析的结果和由RS进行的负极活性材料(碳材料)的分析的结果相关的三个适当条件时,实现优异电池特性。

[0443] 已经参照实施方式和实施例在上面描述了本技术。然而,本技术不限于在实施方式和实施例中描述的实例,并且可进行各种修改。例如,已经参照其中方型、圆柱型或叠层膜型的电池结构体且电池装置具有螺旋卷绕结构的情况的具体实例给出了描述。然而,可应用的结构不限于此。本技术的二次电池也同样适用于二次电池具有其它电池结构(诸如硬币型或纽扣型)的情况。而且,本技术的二次电池也同样适用于电池装置具有其它结构(诸如层叠结构)的情况。

[0444] 此外,本技术的电极不限于应用于二次电池,但也可应用于其它电化学装置。此类其它电化学装置的实施例可包括电容器。

[0445] 可能通过上述示例实施方式和本技术的修改实现至少以下配置。

[0446] (1)一种二次电池,其包括:

[0447] 正极;

[0448] 包括碳材料的负极;和

[0449] 非水电解液,其中

[0450] 通过由X射线光电子光谱法对所述负极的分析获得氧1s的光电子谱,

[0451] 通过由拉曼光谱法对所述碳材料的分析获得位于 1360cm^{-1} 附近的第一峰和位于 1580cm^{-1} 附近的第二峰,

[0452] 所述光电子谱的半带宽 ΔW_1 是约3电子伏特以上,

[0453] 所述第二峰的半带宽 ΔW_2 是约 19cm^{-1} 以上,且

[0454] 所述第一峰的强度I1与所述第二峰的强度I2的比率I1/I2是约0.15至约0.3。

[0455] (2)根据(1)所述的二次电池,其中碳材料包括石墨。

[0456] (3)根据(1)或(2)所述的二次电池,其中

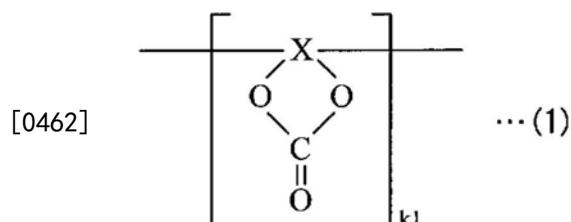
[0457] 负极包括负极活性材料层和设置在负极活性材料层上的涂膜,且

[0458] 通过涂膜的分析获得光电子谱。

[0459] (4)根据(3)所述的二次电池,其中涂膜包括作为其重复单元中的构成元素的包括氧(O)的高分子化合物。

[0460] (5)根据(4)所述的二次电池,其中高分子化合物包括其重复单元中的碳酸酯键(-O-C(=O)-O-)。

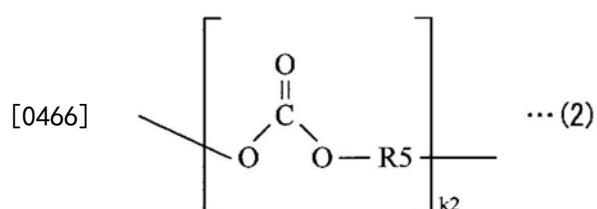
[0461] (6)根据(5)所述的二次电池,其中高分子化合物包括由下列各式(1)至(4)表示的化合物中的一种或多种,



[0463] 其中X是通过以任意顺序键合一个 $\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$ 、m个 $>\text{C}=\text{CR}_1\text{R}_2$ 1和n个 $>\text{CR}_3\text{R}_4$ 获得的二价基,

[0464] R1至R4中的每个都是氢基、卤基、一价烃基、一价含氧烃基、一价卤代烃基、一价卤代含氧烃基、和通过键合其中一种或多种而获得的基团中的一种,且

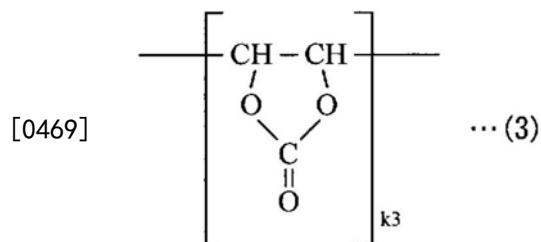
[0465] k1、m和n是分别满足 $k1 \geq 1$ 、 $m \geq 0$ 且 $n \geq 0$ 的整数,



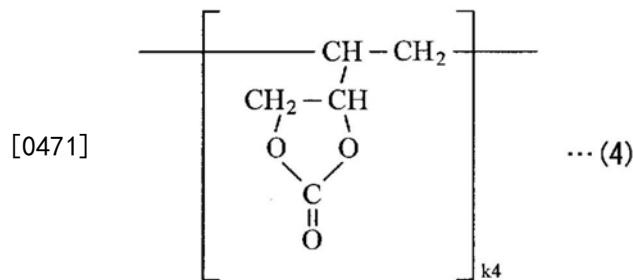
[0467] 其中R5是二价烃基、二价含氧烃基、二价卤代烃基、二价卤代含氧烃基,和通过键

合其中两种或更多种而获得的基团中的一种,且

[0468] k_2 是满足 $k_2 \geq 1$ 的整数,



[0470] 其中, k_3 是满足 $k_3 \geq 1$ 的整数,



[0472] 其中 k_4 是满足 $k_4 \geq 1$ 的整数。

[0473] (7)根据(6)所述的二次电池,其中

[0474] 卤基是氟基、氯基、溴基和碘基中的一种,

[0475] 一价烃基是具有1至12个碳数的烷基、具有2至12个碳数的烯基、具有2至12个碳数的炔基、具有6至18个碳数的芳基,和具有3至18个碳数的环烷基,

[0476] 一价含氧烃基是具有1至12个碳数的烷氧基,

[0477] 一价卤代烃基是通过用卤基中的一个或多个取代一价烃基中的一个或多个氢基而获得的基团,

[0478] 一价卤代含氧烃基是通过用卤基中的一个或多个取代一价含氧烃基中的一个或多个氢基而获得的基团,

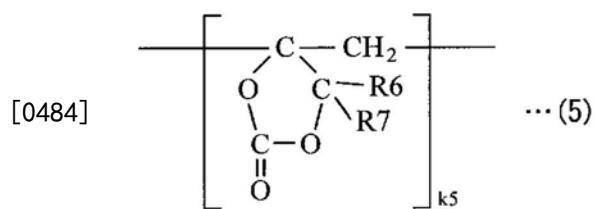
[0479] 二价烃基是具有1至12个碳数的亚烷基、具有2至12个碳数的亚烯基、具有2至12个碳数的亚炔基、具有6至18个碳数的亚芳基,和具有3至18个碳数的环烷基,

[0480] 二价含氧烃基是通过以任意顺序键合二价烃基中的一个或多个和一个或多个氧键(-O-)而获得的基团,

[0481] 二价卤代烃基是通过用一个或多个卤基取代二价烃基中的一个或多个氢基而获得的基团,且

[0482] 二价卤代含氧烃基是通过用一个或多个卤基取代二价含氧烃基中的一个或多个氢基而获得的基团。

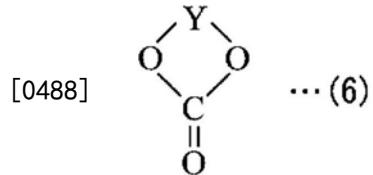
[0483] (8)根据(6)所述的二次电池,其中由式(1)表示的化合物包括由式(5)表示的化合物,



[0485] 其中R6和R7中的每个是氢基、卤基、一价烃基、一价卤代烃基、一价含氧烃基、一价卤代含氧烃基，和通过键合其中两种或更多种而获得的基团中的一种，

[0486] 且k5是满足 $k_5 \geq 1$ 的整数。

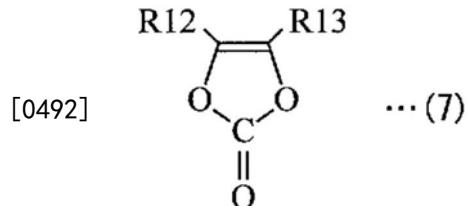
[0487] (9)根据(1)至(8)中的任一项所述的二次电池，其中非水电解液包括由下列各式(6)至(8)表示的一种或多种不饱和环状化合物，



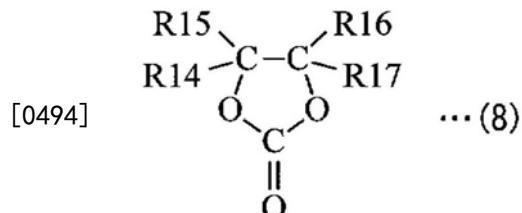
[0489] 其中Y是通过以任意顺序键合p个 $>C=CR_8R_9$ 和q个 $>CR_{10}R_{11}$ 获得的二价基，

[0490] R8至R11中的每个是氢基、卤基、一价烃基、一价含氧烃基、一价卤代烃基、一价卤代含氧烃基，和通过键合其中两种或更多种而获得的基团中的一种，且

[0491] p和q是分别满足 $p \geq 1$ 和 $q \geq 0$ 的整数，



[0493] 其中R12和R13中的每个是氢基和一价烃基中的一个，



[0495] 其中R14至R17中的每个是氢基、一价饱和烃基、一价不饱和烃基中的一种，且

[0496] R14至R17中的一个或多个每个都是一价不饱和烃基。

[0497] (10)根据(9)所述的二次电池，其中

[0498] 一价饱和烃基是具有1至12个碳数的烷基，且

[0499] 一价不饱和烃基是具有2至12个碳数的烯基。

[0500] (11)根据(1)至(10)中任一项所述的二次电池，其中二次电池是锂二次电池。

[0501] (12)一种二次电池，其包括：

[0502] 正极；

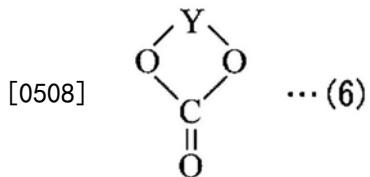
[0503] 包括碳材料的负极；和

[0504] 非水电解液，其包括由下列各式(6)至(8)表示的一种或多种不饱和环状化合物，其中

[0505] 通过由拉曼光谱法对所述碳材料的分析获得位于 1360cm^{-1} 附近的第一峰和位于 1580cm^{-1} 附近的第二峰，

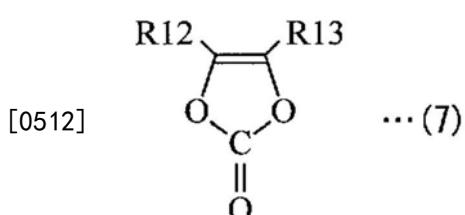
[0506] 第二峰的半带宽 ΔW_2 是约 19cm^{-1} 以上，且

[0507] 第一峰的强度I1与第二峰的强度I2的比率 I_1/I_2 是约0.15至约0.3，

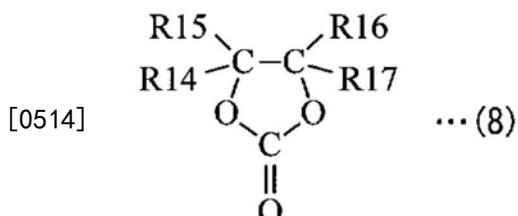


- [0509] 其中Y是通过以任意顺序键合p个>C=CR8R9和q个>CR10R11获得的二价基，
 [0510] R8至R11中的每个是氨基、卤基、一价烃基、一价含氧烃基、一价卤代烃基、一价卤代含氧烃基，和通过键合其中两种或更多种而获得的基团中的一种，且

[0511] p和q是分别满足 $p \geq 1$ 和 $q \geq 0$ 的整数，



- [0513] 其中R12和R13中的每个是氨基和一价烃基中的一种，



- [0515] 其中R14至R17中的每个是氨基、一价饱和烃基和一价不饱和烃基中的一种，且

[0516] R14至R17中的一个或多个每个都是一价不饱和烃基。

[0517] (13)根据(12)所述的二次电池，其中

[0518] 通过由X射线光电子光谱法对负极的分析获得氧1S的光电子谱，且

[0519] 光电子谱的半带宽 ΔW_1 是约3电子伏特以上。

[0520] (14)根据(13)所述的二次电池，其中

[0521] 负极包括负极活性材料层和设置在负极活性材料层上的涂膜，且

[0522] 通过涂膜的分析获得光电子谱。

[0523] (15)根据(12)至(14)中任一项所述的二次电池，其中碳材料包括石墨。

[0524] (16)根据(12)至(15)中任一项所述的二次电池，其中

[0525] 卤基是氟基、氯基、溴基和碘基中的一种，

[0526] 一价烃基是具有1至12个碳数的烷基、具有2至12个碳数的烯基、具有2至12个碳数的炔基、具有6至18个碳数的芳基，和具有3至18个碳数的环烷基，

[0527] 一价含氧烃基是具有1至12个碳数的烷氧基，

[0528] 一价卤代烃基是通过用所述卤基中的一个或多个取代所述一价烃基中的一个或多个氢基而获得的基团，

[0529] 一价卤代含氧烃基是通过用所述卤基中的一个或多个取代所述一价含氧烃基中的一个或多个氢基而获得的基团，

[0530] 一价饱和烃基是具有1至12个碳数的烷基，且

[0531] 一价不饱和烃基是具有2至12个碳数为的烯基。

- [0532] (17) 根据(12)至(16)中任一项所述的二次电池,其中二次电池是锂二次电池。
- [0533] (18)一种电极,其包括
- [0534] 碳材料,其中
- [0535] 通过X射线光电子光谱法的分析获得氧1s的光电子谱,
- [0536] 通过由拉曼光谱法对碳材料的分析获得位于 1360cm^{-1} 附近的第一峰和位于 1580cm^{-1} 附近的第二峰,
- [0537] 光电子谱的半带宽 ΔW_1 是约3电子伏特以上,
- [0538] 第二峰的半带宽 ΔW_2 是约 19cm^{-1} 以上,且
- [0539] 第一峰的强度I1与第二峰的强度I2的比率I1/I2是约0.15至约0.3。
- [0540] (19)一种电池组,其包括:
- [0541] 根据(1)至(17)中任一项所述的二次电池;
- [0542] 控制部,其被配置为控制二次电池的操作;和
- [0543] 切换部,其被配置为根据控制部的指令切换二次电池的操作。
- [0544] (20)一种电动车辆,其包括:
- [0545] 根据(1)至(17)中任一项所述的二次电池;
- [0546] 变换部,其被配置为将从二次电池供应的电力变换为驱动力;
- [0547] 驱动部,其被配置为根据驱动力操作;和
- [0548] 控制部,其被配置为控制二次电池的操作。
- [0549] (21)一种电力储存系统,其包括:
- [0550] 根据(1)至(17)中任一项所述的二次电池;
- [0551] 一个或多个电气装置,其被配置为从二次电池供应电力;和
- [0552] 控制部,其被配置为控制从二次电池将电力供应到一个或多个电气装置。
- [0553] (22)一种电动工具,其包括:
- [0554] 根据(1)至(17)中任一项所述的二次电池;和
- [0555] 可移动部,其被配置为从二次电池供应电力。
- [0556] (23)一种电子装置,其包括
- [0557] 作为电源的根据(1)至(17)中任一项所述的二次电池。
- [0558] 本领域技术人员应理解,可根据设计要求和其它因素发生各种修改、组合、子组合和变更,只要它们在所附权利要求书其等同物的范围内即可。

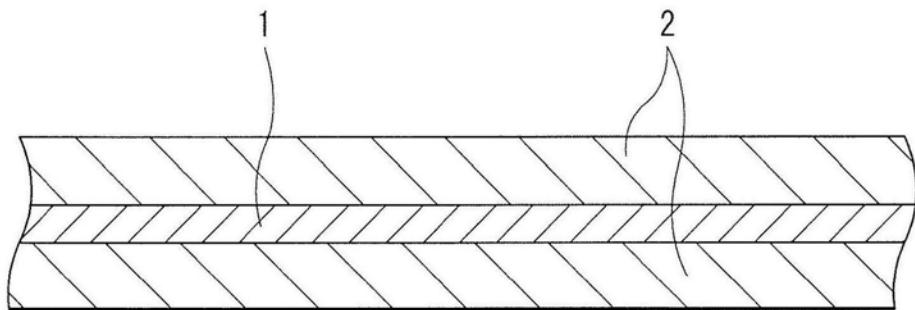


图1

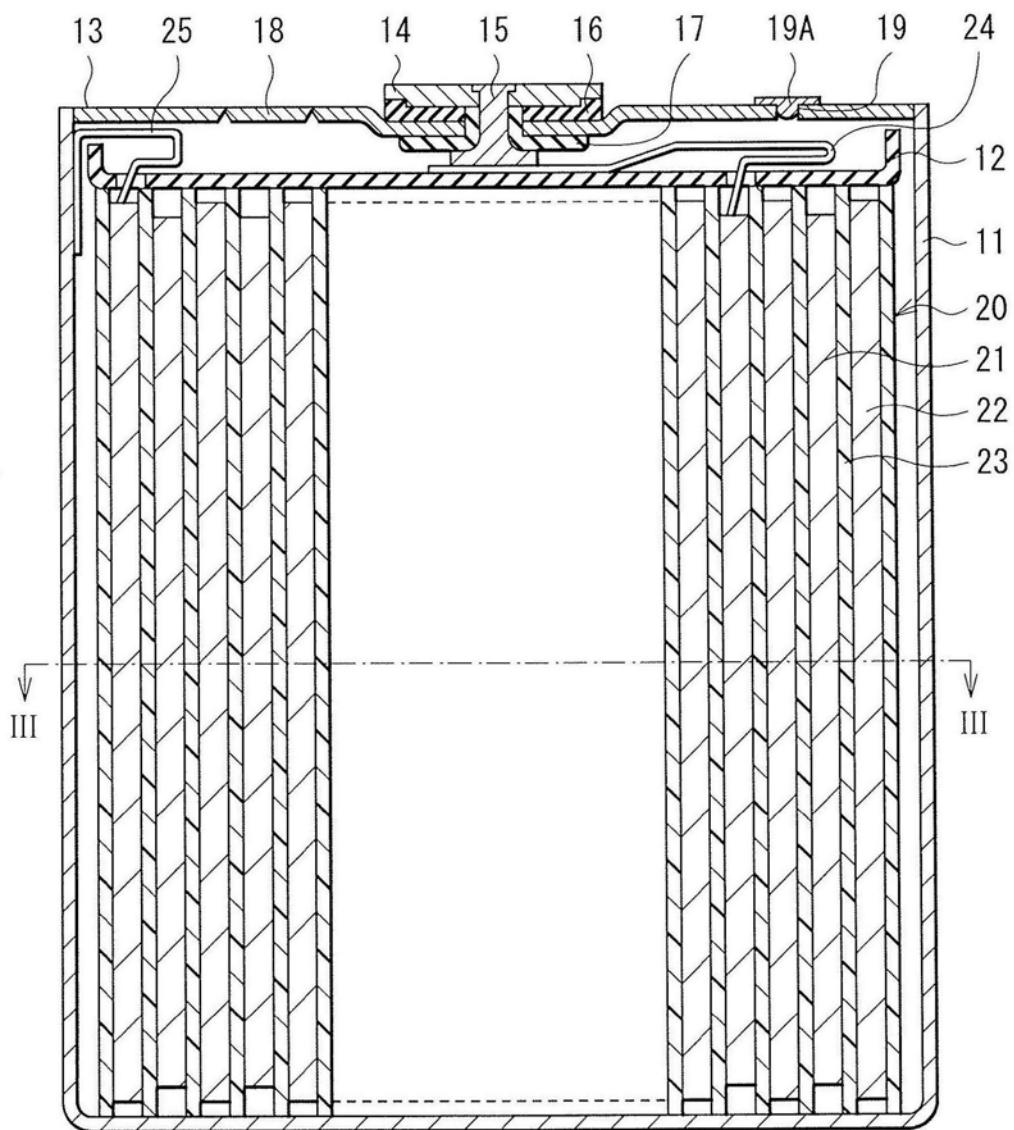


图2

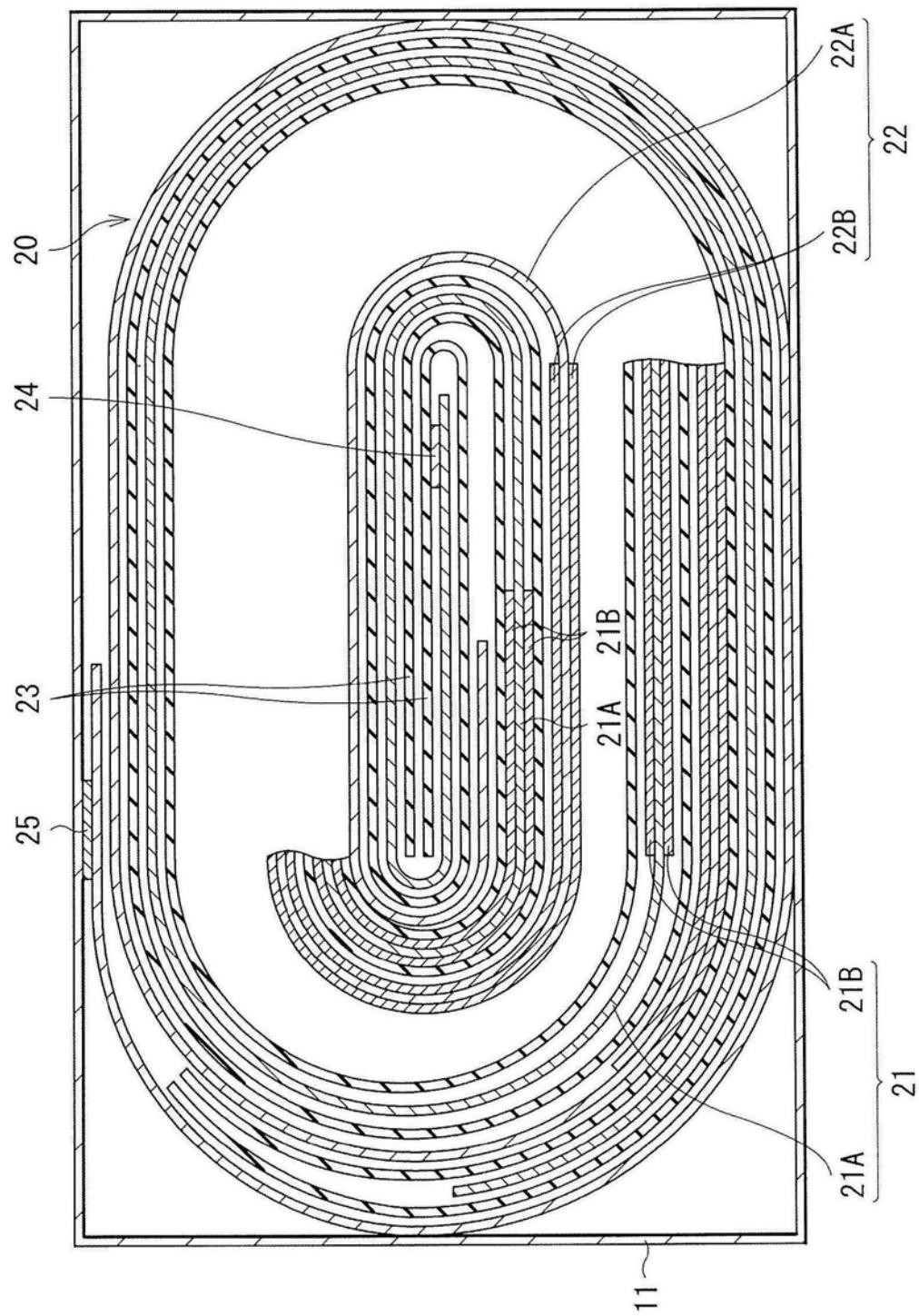


图3

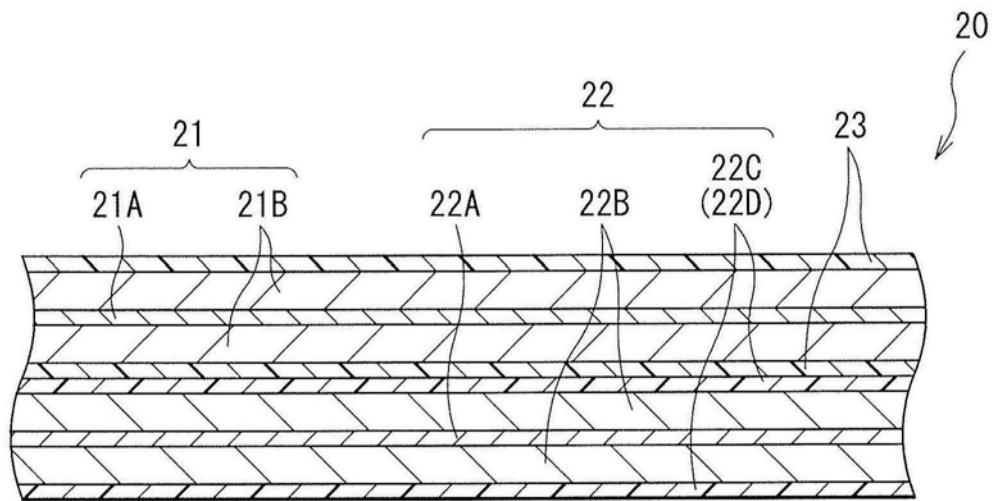


图4

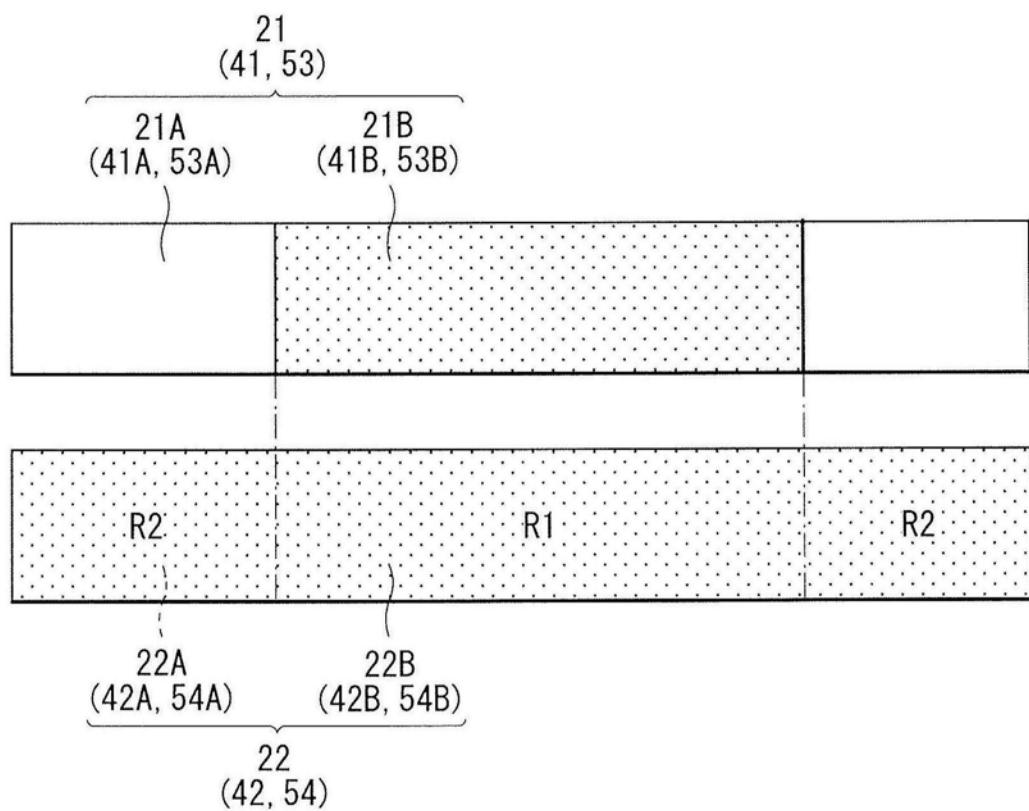


图5

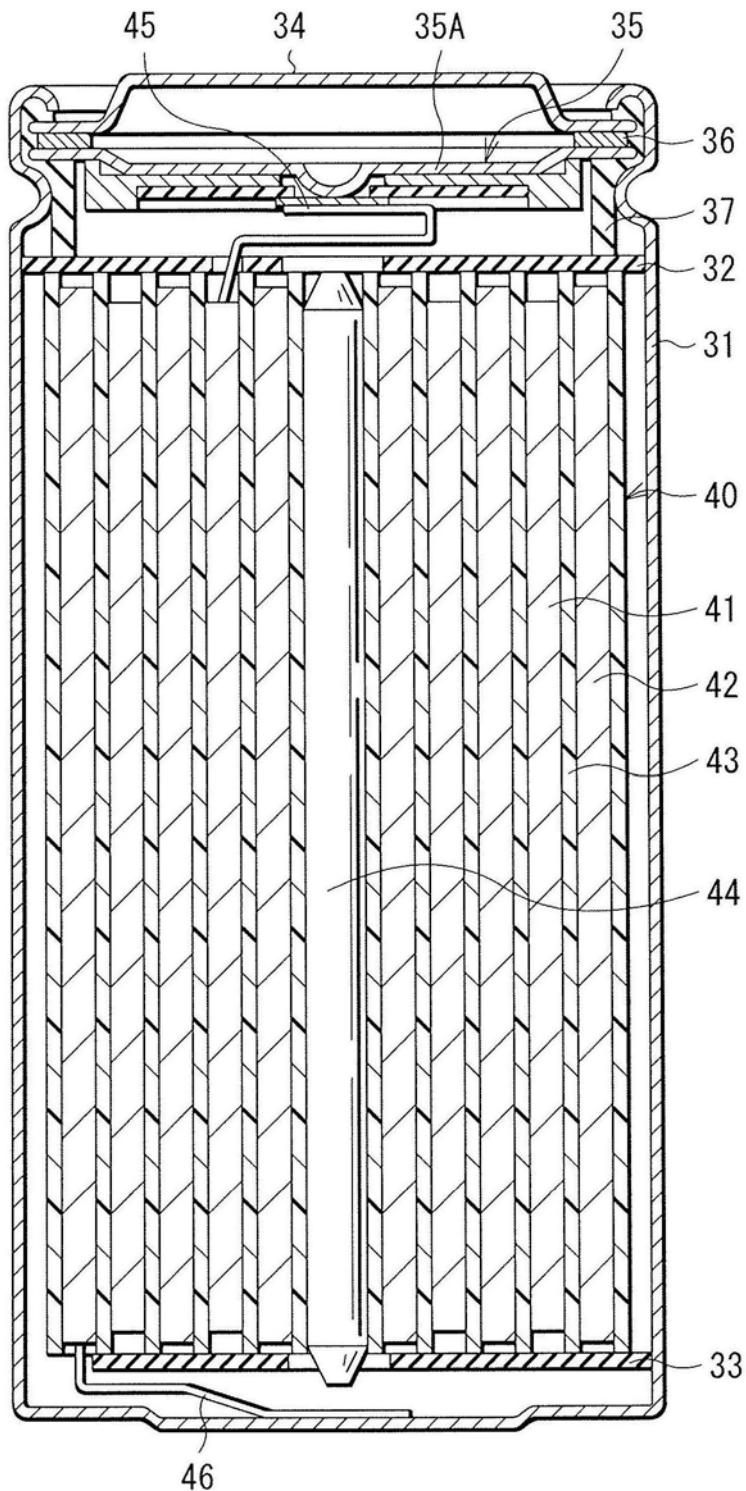


图6

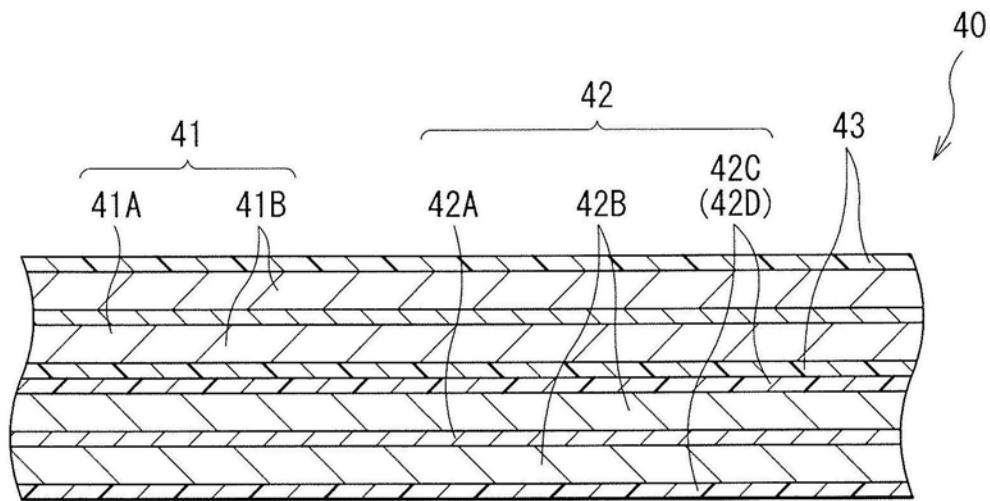


图7

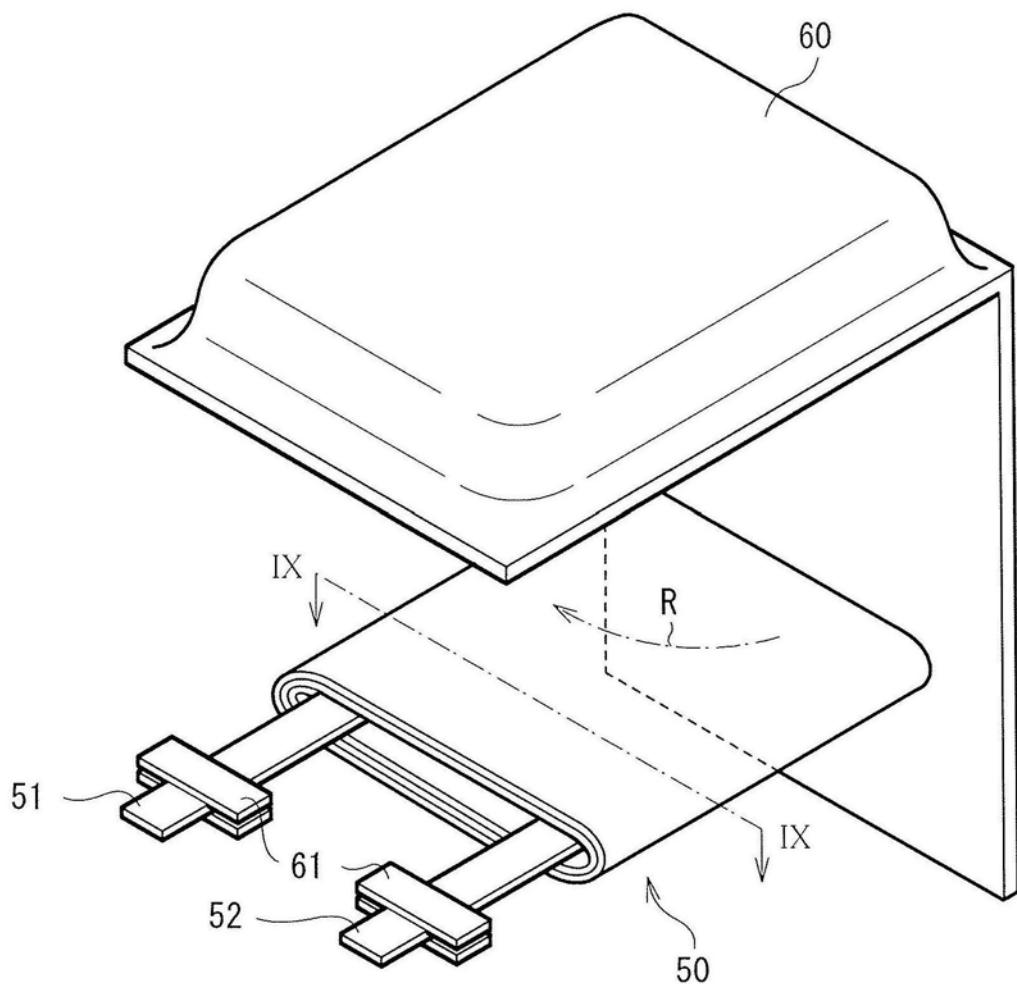


图8

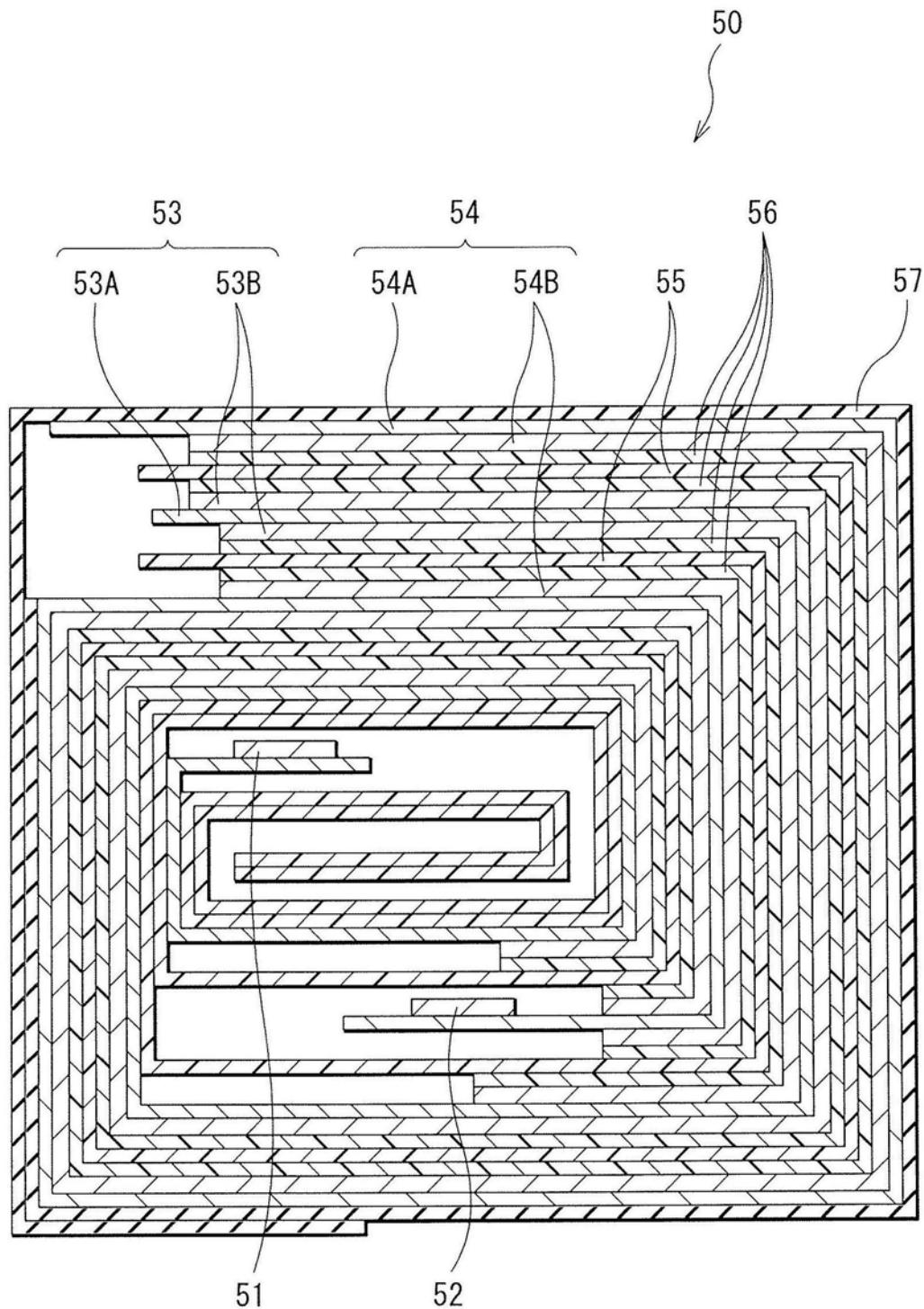


图9

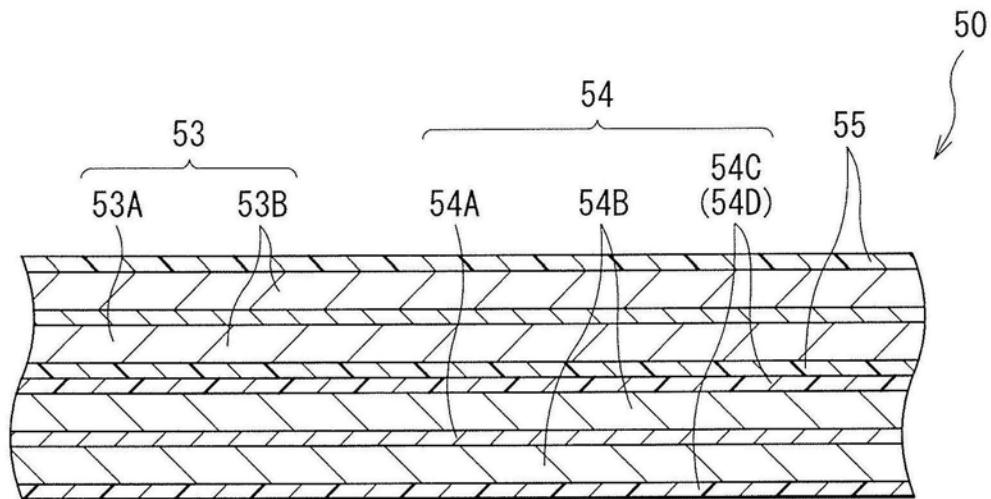


图10

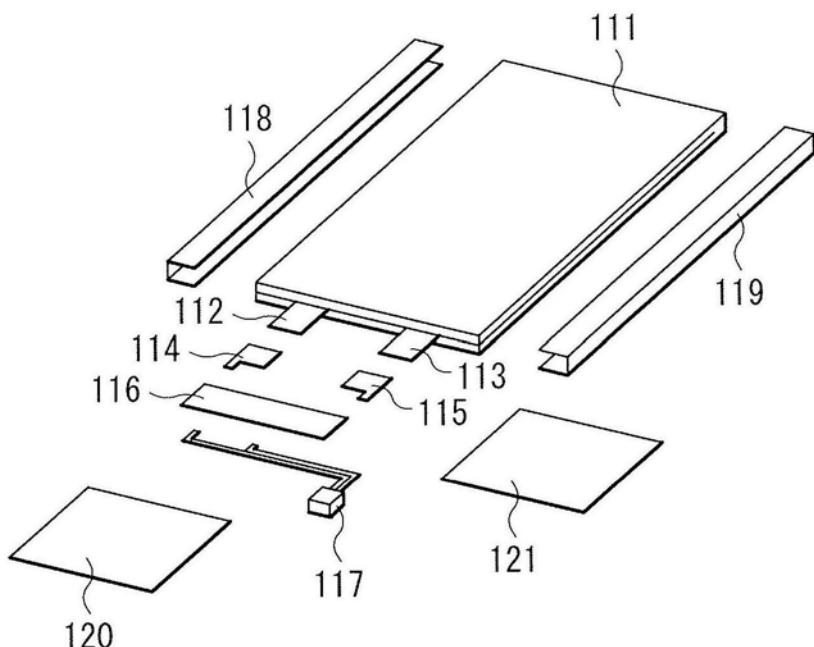


图11

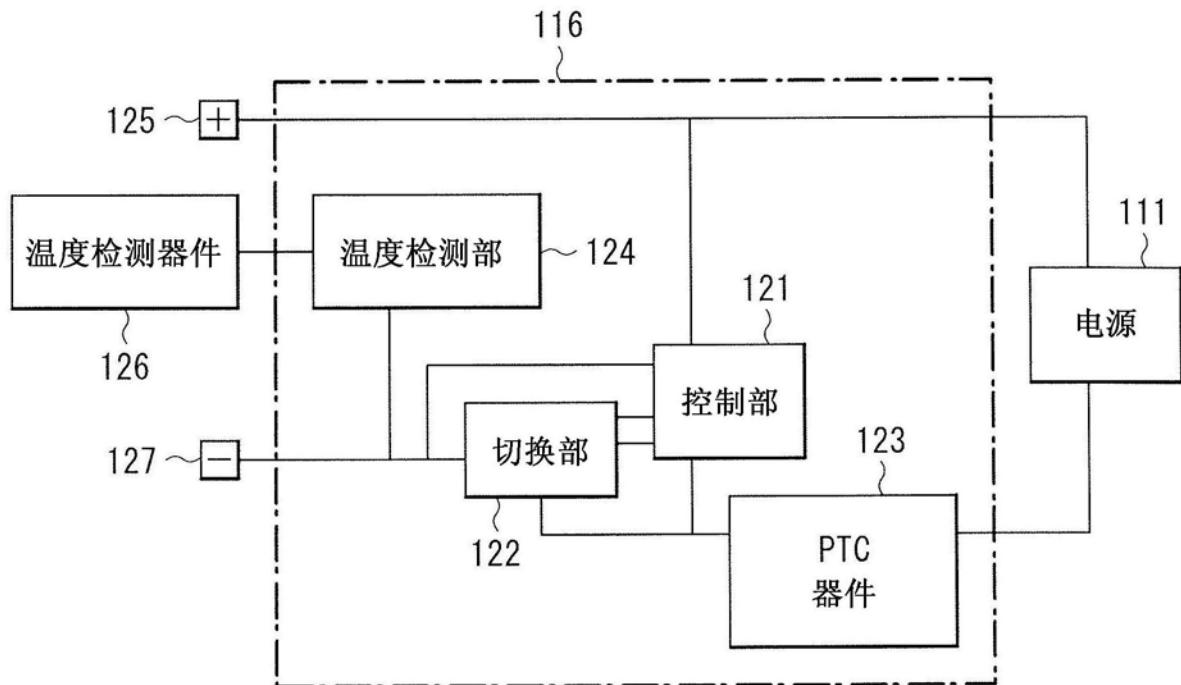


图12

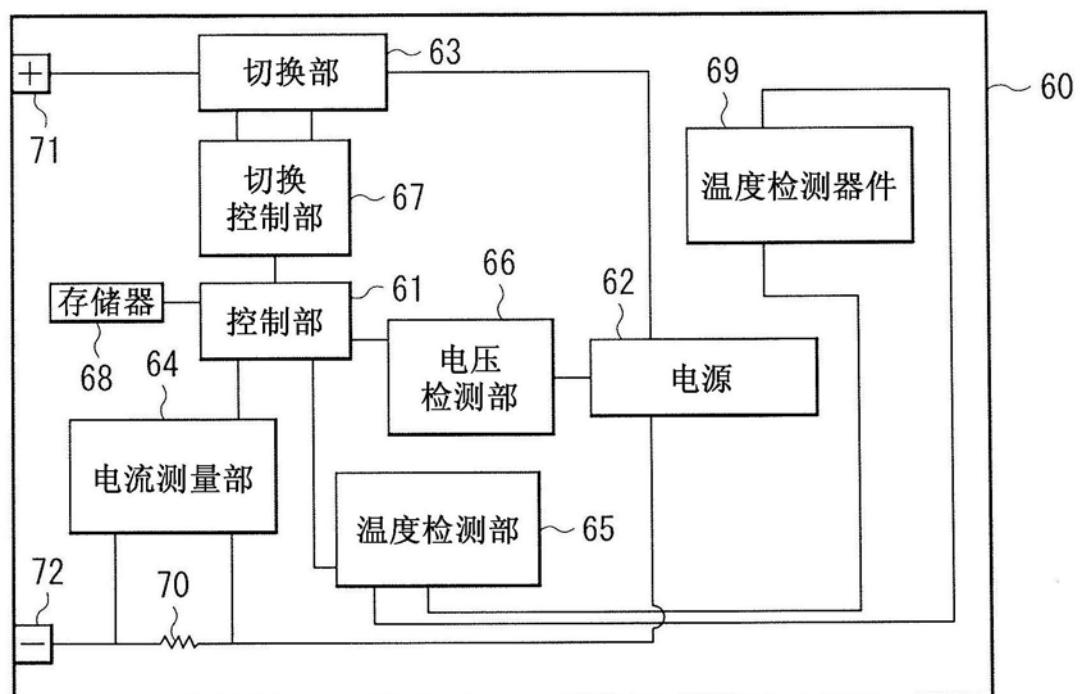


图13

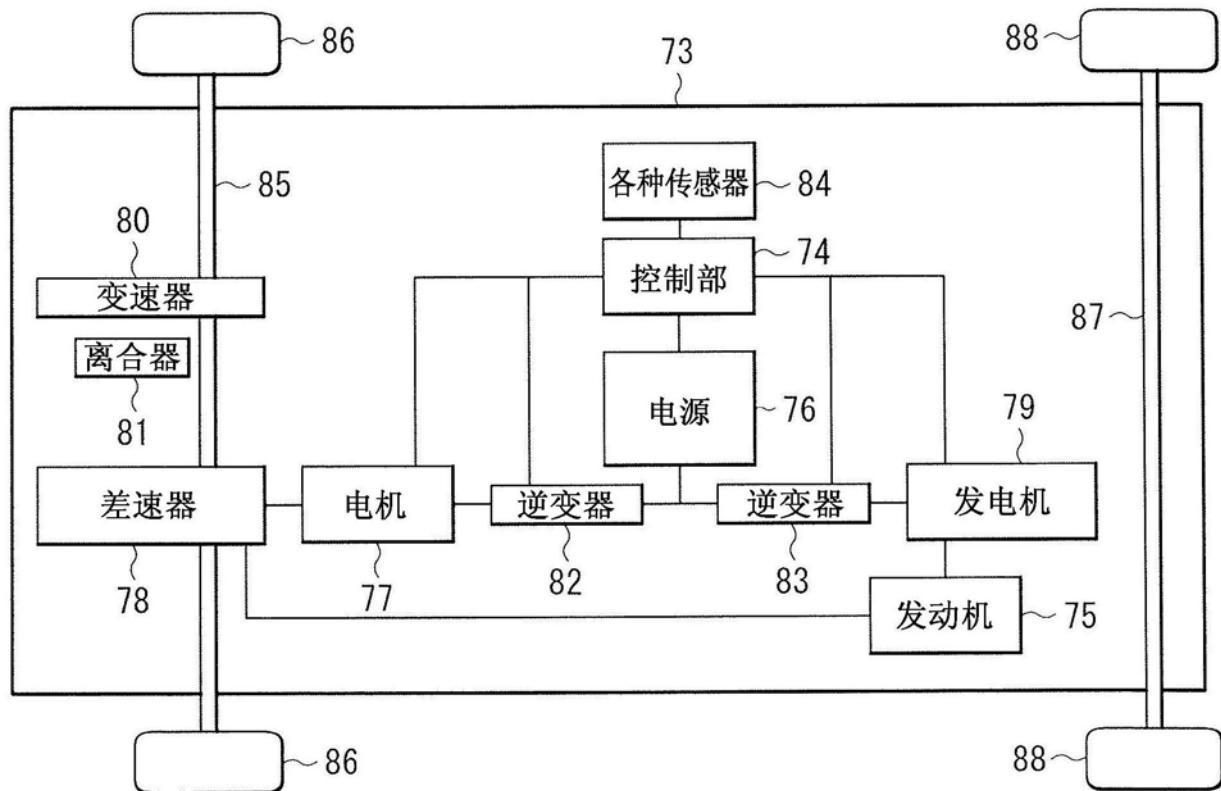


图14

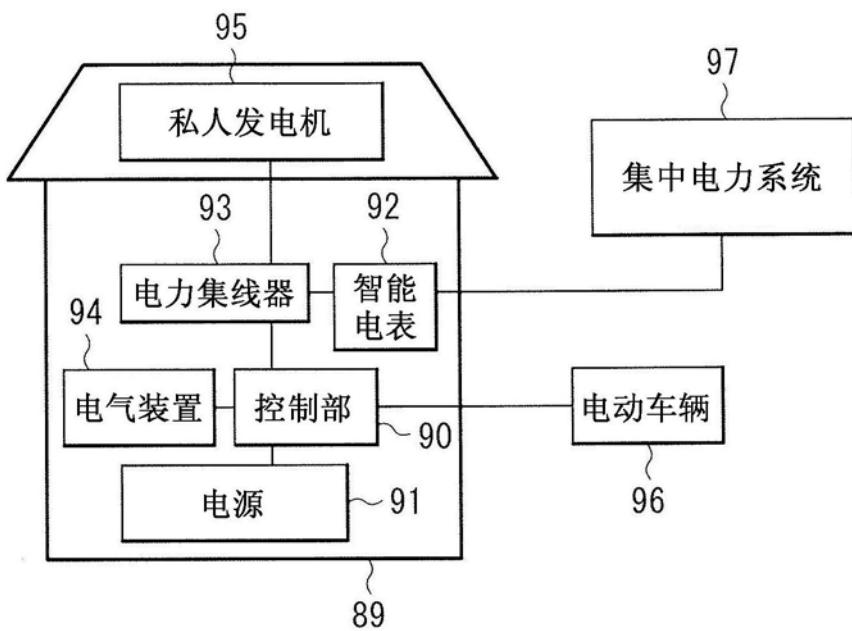


图15

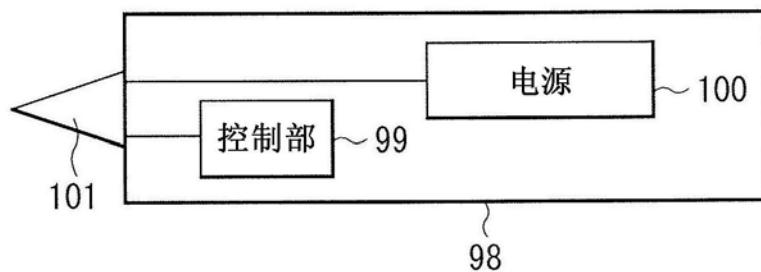


图16