



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117916976 A

(43) 申请公布日 2024. 04. 19

(21) 申请号 202280058043.8

(22) 申请日 2022.08.22

(30) 优先权数据

2021-141791 2021.08.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.02.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2022/057828 2022.08.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/031721 JA 2023.03.09

(71) 申请人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川县

(72) 发明人 长多刚 片桐治树 向尾恭一

三上真弓 栗城和贵 种村和幸

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

专利代理师 邓晔 宋俊寅

(51) Int.Cl.

H02J 7/10 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/525 (2006.01)

H01M 10/44 (2006.01)

H01M 10/48 (2006.01)

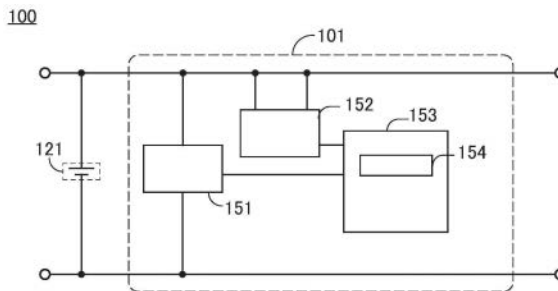
权利要求书2页 说明书47页 附图26页

(54) 发明名称

二次电池管理系统

(57) 摘要

提供一种用来实现可在低温下使用的二次电池的二次电池管理系统。该二次电池管理系统包括：在-50度以上且0度以下进行充放电的二次电池；具有测量二次电池的电压的功能的第一电路；具有测量二次电池的电流的功能的第二电路；以及被输入来自第一电路的电压信息或来自第二电路的电流信息的控制电路，控制电路开始对二次电池的充电，控制电路根据从第一电路或第二电路输入的值计算表示电池特性的数据，控制电路检测数据的极大值，控制电路在检测出极大值时停止充电。



1. 一种二次电池管理系统,包括:  
在-50°C以上且0°C以下进行充放电的二次电池;  
具有测量所述二次电池的电压的功能的第一电路;  
具有测量所述二次电池的电流的功能的第二电路;以及  
被输入来自所述第一电路的电压信息或来自所述第二电路的电流信息的控制电路,  
其中,所述控制电路开始对所述二次电池的充电,  
所述控制电路根据从所述第一电路或所述第二电路输入的值计算表示电池特性的数据,  
所述控制电路检测所述数据的极大值,  
并且,所述控制电路在检测出所述极大值时停止所述充电。
2. 一种二次电池管理系统,包括:  
-50°C以上且0°C以下进行充放电的二次电池;  
具有测量所述二次电池的电压的功能的第一电路;  
具有测量所述二次电池的电流的功能的第二电路;  
被输入来自所述第一电路的电压信息或来自所述第二电路的电流信息的控制电路;以  
及  
与所述控制电路电连接的温度传感器,  
其中,所述控制电路利用所述温度传感器测量所述二次电池的温度,  
所述控制电路开始对所述二次电池的充电,  
所述控制电路根据从所述第一电路或所述第二电路输入的值计算显示对应所述温度的  
的电池特性的数据,  
所述控制电路检测所述数据的极大值,  
并且,所述控制电路在检测出所述极大值时停止所述充电。
3. 一种二次电池管理系统,包括:  
-50°C以上且0°C以下进行充放电的二次电池;  
具有测量所述二次电池的电压的功能的第一电路;  
具有测量所述二次电池的电流的功能的第二电路;以及  
被输入来自所述第一电路的电压信息或来自所述第二电路的电流信息的控制电路,  
其中,所述控制电路将所述二次电池的温度记录在存储电路中,  
所述控制电路开始对所述二次电池的充电,  
所述控制电路根据从所述第一电路或所述第二电路输入的值计算表示对应所述温度的  
的电池特性的 $dt/dV$ 值,  
所述控制电路检测所述 $dt/dV$ 中的极大值,  
并且,所述控制电路在检测出所述极大值时停止所述充电。
4. 根据权利要求3所述的二次电池管理系统,  
其中所述控制电路对所述 $dt/dV$ 进行平均化处理,可以以比较范围中的所述 $dt/dV$ 的第  
二值与第一值的差值除以所述第一值。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的二次电池管理系统,其中所述充电以恒流进行。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的二次电池管理系统,

其中所述二次电池包括正极，  
并且所述正极包含钴酸锂且通过X射线衍射识别的所述钴酸锂的晶体结构为空间群R-3m。

7. 根据权利要求6所述的二次电池管理系统,其中所述钴酸锂的表层部包含镁。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的二次电池管理系统,  
其中所述二次电池包括负极,  
并且所述负极包含锂金属或石墨。

## 二次电池管理系统

### 技术领域

[0001] 本发明的一个方式涉及一种二次电池管理系统。

[0002] 此外,本发明的一个方式不限于上述技术领域。作为本说明书等所公开的本发明的一个方式的技术领域的例子,可以举出半导体装置、发光装置、蓄电装置、存储装置、电子设备、照明装置、输入装置或输入输出装置以及它们的制造方法。

### 背景技术

[0003] 不同于一次电池,二次电池可以通过充电反复使用,也被称为蓄电池或电池。充电是指将电力输送至二次电池,放电是指从二次电池取出电力。作为载体离子使用锂离子的二次电池被称为锂离子二次电池或锂离子电池。锂离子二次电池能够实现高容量化及小型化,被安装在电子设备等中。

[0004] 考虑到安全性,二次电池充电时的电压设定有上限,在本说明书等中,将该电压记作上限电压。另外,有时也将上限电压记作最大充电电压、终止电压、规定电压或充满电电压。将钴酸锂用于正极且将石墨用于负极的二次电池的上限电压为4.2V左右。当上限电压升高时,二次电池的容量增大,因此已对提高上限电压的方法进行了研究和开发。

[0005] 作为提高上限电压的方法,专利文献1公开了充电电力的极限。专利文献1的充电电力极限是通过使用二次电池的等效电路模型预测二次电池的端子电压及整体电阻并根据所预测的端子电压及整体电阻来决定的。再者,在专利文献1中记载有如下情况:将由温度测量部测量的温度传送到控制部,电压源根据二次电池的充电状态(SOC)及温度决定开路电压( $V_{OCV}$ )。

[先行技术文献]

[专利文献]

[0006] [专利文献1]日本PCT国际申请翻译第2020-52487号公报

### 发明内容

发明所要解决的技术问题

[0007] 在上述专利文献1中,在决定充电电力极限时不考虑活性物质如正极活性物质的晶体结构。因此,在上述专利文献1的只使用等效电路模型的预测中,有时无法大幅提高上述充电电力极限。

[0008] 另外,在上述专利文献1中,完全没考虑到-40℃那样的低温。该低温下的电池特性与25℃左右的所谓室温下的电池特性大不相同,并且低温下的放电容量比室温低。即,尤其希望在低温下提高上限电压。

[0009] 于是,本发明的一个方式的目的之一是提供一种将上限电压提高到极限且在低温下也可以进行充放电的二次电池管理系统。

[0010] 注意,这些目的的记载不妨碍其他目的的存在。上述目的被认为是彼此独立的,本发明的一个方式只要实现上述目的中的任一个即可,并不需要实现所有上述目的。并且,可

以从作为本说明书等的说明书、附图及权利要求书的记载中抽出上述以外的目的。

#### 解决技术问题的手段

[0011] 鉴于上述问题,根据本发明的一个方式提供一种通过导出考虑了正极活性物质的晶体结构的最合适的电压来使上限电压升高到极限并可以在低温下进行充放电的二次电池管理系统。在本说明书等中,低温为 $-50^{\circ}\text{C}$ 以上且 $0^{\circ}\text{C}$ 以下,室温为高于 $0^{\circ}\text{C}$ 且 $35^{\circ}\text{C}$ 以下,高温为高于 $35^{\circ}\text{C}$ 且 $65^{\circ}\text{C}$ 以下。有时将低于 $0^{\circ}\text{C}$ 的温度记作冰点下。

[0012] 本发明的一个方式是一种二次电池管理系统,包括:在 $-50^{\circ}\text{C}$ 以上且 $0^{\circ}\text{C}$ 以下进行充放电的二次电池;具有测量二次电池的电压的功能的第一电路;具有测量二次电池的电流的功能的第二电路;以及被输入来自第一电路的电压信息或来自第二电路的电流信息的控制电路。其中,控制电路开始对二次电池的充电,控制电路根据从第一电路或第二电路输入的值计算表示电池特性的数据,控制电路检测数据的极大值,并且,控制电路在检测出极大值时停止充电。

[0013] 本发明的一个方式是一种二次电池管理系统,包括:在 $-50^{\circ}\text{C}$ 以上且 $0^{\circ}\text{C}$ 以下进行充放电的二次电池;具有测量二次电池的电压的功能的第一电路;具有测量二次电池的电流的功能的第二电路;被输入来自第一电路的电压信息或来自第二电路的电流信息的控制电路;以及与控制电路电连接的温度传感器。其中,控制电路利用温度传感器测量二次电池的温度,控制电路开始对二次电池的充电,控制电路根据从第一电路或第二电路输入的值计算显示对应温度的电池特性的数据,控制电路检测数据的极大值,并且,控制电路在检测出极大值时停止充电。

[0014] 本发明的一个方式是一种二次电池管理系统,包括:在 $-50^{\circ}\text{C}$ 以上且 $0^{\circ}\text{C}$ 以下进行充放电的二次电池;具有测量二次电池的电压的功能的第一电路;具有测量二次电池的电流的功能的第二电路;以及被输入来自第一电路的电压信息或来自第二电路的电流信息的控制电路。其中,控制电路将二次电池的温度记录在存储电路中,控制电路开始对二次电池的充电,控制电路根据从第一电路或第二电路输入的值计算表示对应温度的电池特性的 $dt/dV$ 值,控制电路检测 $dt/dV$ 中的极大值,并且,控制电路在检测出极大值时停止充电。

[0015] 在本发明的一个方式中,控制电路优选对 $dt/dV$ 进行平均化处理,可以以比较范围中的 $dt/dV$ 的第二值与第一值的差值除以第一值。

[0016] 在本发明的一个方式中,充电优选以恒流进行。

[0017] 在本发明的一个方式中,优选的是,二次电池包括正极,正极包含钴酸锂,通过X射线衍射识别的晶体结构为由空间群 $R-3m$ 表示的晶体结构。

[0018] 在本发明的一个方式中,钴酸锂优选在表层部包含镁。

[0019] 在本发明的一个方式中,优选的是,二次电池包括负极,负极包含锂金属或石墨。

#### 发明效果

[0020] 根据本发明的一个方式,可以提供一种能够将上限电压提高到极限的二次电池管理系统。根据本发明的一个方式,可以提供一种即使在低温下也能够进行充放电的二次电池管理系统。

[0021] 注意,这些效果的记载不妨碍其他效果的存在。此外,这些效果被认为是彼此独立的,本发明的一个方式可以具有这些效果中的任一个,并不需要具有所有上述效果。可以从作为本说明书等的说明书、附图及权利要求书的记载中抽出上述以外的效果。

## 附图简要说明

- [0022] 图1A至图1C是示出二次电池管理系统的一个例子的方框图。  
图2A及图2B是示出二次电池管理系统的一个例子的方框图。  
图3是说明二次电池管理系统的充电方法的流程图。  
图4是说明二次电池管理系统的充电方法的流程图。  
图5是示出二次电池管理系统的一个例子的方框图。  
图6是示出二次电池管理系统的一个例子的方框图。  
图7A及图7B是示出二次电池管理系统的一个例子的方框图。  
图8是说明差分处理的流程图。  
图9是说明正极活性物质的晶体结构的图。  
图10A至图10C是说明正极活性物质的制造方法的一个例子的图。  
图11是说明正极活性物质的制造方法的一个例子的图。  
图12是说明正极活性物质的制造方法的一个例子的图。  
图13A至图13C是说明正极活性物质的制造方法的一个例子的图。  
图14是说明层压型二次电池的一个例子的图。  
图15A至图15C是说明层压型二次电池的制造方法的一个例子的图。  
图16A及图16B是说明弯曲的二次电池的一个例子的图。  
图17A及图17B是说明弯曲的二次电池的一部分的图。  
图18是示出包括发动机的车辆的一个例子的方框图。  
图19A至图19E是示出运输车辆的一个例子的图。  
图20A及图20B是说明利用二次电池的房屋图。  
图21A至图21E是示出电子设备的一个例子的图。  
图22A至图22C是说明电子设备的一个例子的图。  
图23A至图23D是说明电子设备等的一个例子的图。  
图24是示出实施例的结果的图表。  
图25是示出实施例的结果的图表。

## 实施发明的方式

[0023] 以下,参照附图对实施方式进行说明。注意,本领域技术人员可以很容易地理解一个事实,就是实施方式可以以多个不同形式来实施,其方式和详细内容可以在不脱离本发明的宗旨及其范围的条件下被变换为各种各样的形式。因此,本发明不应该被解释为仅局限在以下所示的实施方式所记载的内容中。

[0024] 在本说明书等中,“第一”、“第二”、“第三”等序数词是为了避免构成要素的混淆而附加上的。因此,该序数词不是为了限制构成要素的个数而附加的,也不是为了限制构成要素的顺序而附加的。

[0025] 在本说明书等中,附图中有时附加同一附图标记表示同一构成要素或具有相同功能的构成要素、由同一材料形成的构成要素或者同时形成的构成要素等,有时省略对附加了同一附图标记处的重复说明。

[0026] 此外,尤其在俯视图(也称为平面图)及立体图等中,为了易于理解附图,有时省略部分构成要素的记载。

[0027] 在本说明书等中,“电连接”包括直接连接的情况及通过“具有某种电作用的元件”连接的情况。在此,“具有某种电作用的元件”只要可以进行连接对象间的电信号的授收,就对其没有特别的限制。因此,即便记载为“电连接”,在实际电路中有时没有物理连接的部分。

[0028] 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“ $\langle \rangle$ ”表示示出所有等价取向的集合方位,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。

[0029] 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。

[0030] 在本说明书等中,活性物质等的粒子的表层部是指从表面向内部与表面垂直或大致垂直的方向上10nm以内的区域、50nm以内的区域或5nm以内的区域。表层部与表面附近、表面附近区域或壳同义。另外,垂直或大致垂直具体而言是指距表面 $80^\circ$ 以上且 $100^\circ$ 以下的范围。另外,因裂纹或裂缝形成的面也可以称为表面。另外,比正极活性物质的表层部更深的区域被称为块体。块体与内部或核同义。

[0031] 在本说明书等中,在作为载体离子使用锂的情况下,在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中,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平面,由此可以实现锂的二维扩散。复合氧化物也可以具有阳离子或阴离子的空位等缺陷。层状岩盐型晶体结构有时为岩盐型晶体结构的晶格变形而成的结构。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。岩盐型晶体结构也可以具有阳离子或阴离子的空位。

[0032] 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 $03'$ 型晶体结构是指属于空间群 $R-3m$ 的非尖晶石型晶体结构,但是钴、镁等的离子占氧六配位的位置,阳离子的排列具有与尖晶石型相似的对称性的晶体结构。另外,有时 $03'$ 型晶体结构存在锂等轻元素占氧4配位位置的情况。

[0033] 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。已知的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与 $CdCl_2$ 型类似的晶体结构。

[0034] 层状岩盐型晶体结构及岩盐型晶体结构的阴离子分别形成立方最紧密堆积结构(面心立方晶格结构)。当层状岩盐型晶体结构和岩盐型晶体结构接触时,存在阴离子所形成的立方最紧密堆积结构的取向一致的结晶面。但是,层状岩盐型晶体结构的空間群为 $R-3m$ ,岩盐型晶体结构的空間群为 $Fm-3m$ (一般的岩盐型晶体的空間群)及 $Fd-3m$ (具有最简单的对称性的岩盐型晶体的空間群),由于彼此不同,所以取向一致时的结晶面的密勒指数也不同。在本说明书等中,有时在层状岩盐型晶体结构以及岩盐型晶体结构中阴离子所形成的立方最紧密堆积结构的取向一致的状态是指结晶取向一致或大致一致的状态。可以推测 $03'$ 型晶体结构中的阴离子也具有立方最紧密堆积结构,所以可以理解为将上述层状岩盐型晶体结构换成 $03'$ 型晶体结构且与岩盐型晶体结构取向一致的结晶面。

[0035] 此外,晶体结构的空間群通过X射线衍射(XRD)、电子衍射、中子衍射等识别。XRD等在室温以上进行测量。因此,在本说明书等中,属于某种空間群或者是空間群意味着被识别

为某种空间群。

[0036] 在本说明书等中,将阴离子如ABCABC那样三个层彼此偏离而层叠的结构称为立方最紧密堆积结构。因此,阴离子也可以不严格地为立方晶格。同时,实际上结晶都具有缺陷,所以分析结果也可以不基于理论。例如,也可以在电子衍射图案或透射电子显微镜(TEM)图像等的快速傅里叶变换(FFT)图案中与理论上的位置略微不同的位置上出现斑点。例如,在与理论上的位置间的方位偏离之差为5度以下或2.5度以下时可以说具有立方最紧密堆积结构。

[0037] 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。正极活性物质是进行有助于充放电容量的反应的物质,具体而言,正极活性物质是锂能够嵌入和脱离的包含过渡金属和氧的化合物或者包含过渡金属的复合氧化物。另外,有时也将正极活性物质记作复合氧化物、正极材料、锂离子电池用正极材料等。

[0038] 在低温下使用二次电池时,与室温相比,放电曲线等的电池特性不同。例如,在低温下使用二次电池时,与室温相比,放电容量有下降的倾向。也就是说,为了得到相同的放电容量,有时在低温下使用比室温高的电压。于是,本发明的一个方式的二次电池管理系统可以根据二次电池的使用温度来改变最合适的充放电条件。

[0039] 在本发明的一个方式的二次电池管理系统中,二次电池的温度包括二次电池内部的温度及二次电池外部的温度。再者,二次电池外部的温度包括二次电池的外包装体的温度、密封外包装体的框体的温度及二次电池所处的环境温度。在本说明书等中,有时将环境温度记作二次电池的使用温度。另外,在二次电池管理系统中,虽然也可以根据温度传感器的位置如上那样对温度进行区分,但是无论在何种温度下都可以提供二次电池管理系统。

[0040] 本说明书等中的充放电循环测试温度是指配置有锂离子二次电池的恒温槽的温度。优选在将锂离子二次电池放置在恒温槽内足够长的时间(例如,1小时以上)之后再开始测量,以使放置于恒温槽中的测量对象的锂离子二次电池(例如,测试用电池)的温度变为大约与恒温槽的温度相同的温度。上述恒温槽的温度对应于上述二次电池管理系统的温度。

[0041] 另外,在以低温对二次电池进行充电时,使锂离子从正极活性物质脱离时的势垒有变高的倾向。也就可以说,充电时的温度越低,锂离子从正极活性物质脱离时所需的过电压越大,正极活性物质有可能暴露于高电压(相对于锂电位的高电位)。换言之,在低温充电中,若正极活性物质不暴露于高电压,则有可能使充电容量下降。因此,本发明人等认为,作为在低温下也具有优异的充电特性及放电特性的锂离子电池所包含的正极活性物质,优选使用能够承受高电压的正极活性物质。

[0042] 另外,当正极活性物质暴露于高电压时晶体结构开始崩塌,载体离子可能无法进出正极活性物质。因此,本发明人等认为在不使晶体结构崩塌的范围内使上限电压最大化是重要的,由此发现了上述二次电池管理系统。

[0043] 此外,正极活性物质的理论容量是指正极活性物质中的能够嵌入和脱离的锂全部脱离时的电量。例如, $\text{LiCoO}_2$ 的理论容量为274mAh/g, $\text{LiNiO}_2$ 的理论容量为274mAh/g, $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的理论容量为148mAh/g。

[0044] 另外,以组成式中的x,例如 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中的x或 $\text{Li}_x\text{MO}_2$ 中的x表示与理论容量相比多少锂残留在正极活性物质中。在此,M是指由于锂的嵌入及脱离而被氧化或还原的过渡金属。

在本说明书中,可以适当地将 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 替换为 $\text{Li}_x\text{MO}_2$ 。在二次电池的正极活性物质中, $x = (\text{理论容量} - \text{充电容量}) / \text{理论容量}$ 。例如,在对将 $\text{LiCoO}_2$ 用于正极活性物质的二次电池进行充电至 $219.2\text{mAh/g}$ 时,可以说正极活性物质是 $\text{Li}_{0.2}\text{CoO}_2$ 或者说 $x = 0.2$ 。 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中的 $x$ 较小例如意味着 $0.1 < x \leq 0.24$ 的情况。

[0045] 在钴酸锂大致满足化学计量比时,为 $\text{LiCoO}_2$ 且锂位点的Li的占有率为 $x = 1$ 。另外,放电结束的二次电池是 $\text{LiCoO}_2$ 且也可以说 $x = 1$ 。在此,“放电结束”例如是指电流为 $100\text{mA/g}$ 且电压为 $2.5\text{V}$ (对电极锂)以下的状态。在锂离子二次电池中,在锂位点的锂的占有率为 $x = 1$ 且其他锂不能嵌入于正极活性物质时电压急剧地下降。可以说此时放电结束。一般来说,使用 $\text{LiCoO}_2$ 的锂离子二次电池的放电电压在达到 $2.5\text{V}$ 之前急剧下降,所以假设在上述条件下放电结束。

[0046] 当作为正极活性物质使用一般的 $\text{LiCoO}_2$ 时,在以 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中的 $x$ 变为 $0.2$ 以上的电压进行充电时,晶体结构从O3结构变为H1-3结构。当进行使晶体结构变为H1-3结构的充电之后的放电时,晶体结构有时不回到原来的晶体结构的O3结构。在本说明书等中,将具有H1-3结构且不回到O3结构的晶体结构称为不可逆晶体结构。上述晶体结构不崩塌的范围可以说是 $\text{LiCoO}_2$ 不具有不可逆晶体结构的范围。

[0047] 在上述二次电池管理系统中,为了掌握正极活性物质等的晶体结构,优选以非破坏的方式得到二次电池的信息,而使用表示电池特性的数据。作为数据,例如有示出相对于时间的电压(有时记作端子电压)变化的值。当以图表示出相对于时间的电压变化时可形成曲线,还可以确认到峰,由此可以根据峰的位置或峰强度以非破坏的方式获取二次电池的信息。上述峰是极大值,有时存在两个以上。

[0048] 作为上述数据的其他例子,例如使用相对于二次电池的电压 $V$ 的变化量 $dV$ 的上述二次电池的电量(记作电荷量) $Q$ 的变化量 $dQ$ 的比例的 $dQ/dV$ 的值(记作 $dQ/dV$ )。当以图表示出 $dQ/dV$ 时其呈曲线,所以有时将其记作 $dQ/dV$ 曲线。在 $dQ/dV$ 曲线中确认到峰,由此可以根据峰的位置或峰强度以非破坏的方式获取二次电池的信息。上述峰是极大值,有时存在两个以上。

[0049] 上述变化量可以以时间的函数表示,所以有时将电压 $V$ 的变化量 $dV$ 记作 $dV(t)$ ,将电量 $Q$ 的变化量 $dQ$ 记作 $dQ(t)$ 。

[0050] 在二次电池管理系统中,每隔一定时间就可以获取这种表示电池特性的数据。也就是说,通过使用表示电池特性的数据,可以获得反映了使用温度的二次电池的最新信息。

[0051] 如上所述,表示电池特性的数据根据二次电池的温度不同。因此,本发明的一个方式的二次电池管理系统可以选择在设定上述数据中的上限电压时使用的最合适的数据。例如,上述二次电池管理系统掌握二次电池的温度,可以根据该温度选择表示电池特性的数据。

[0052] 并且,本发明的一个方式的二次电池管理系统检测出表示电池特性的数据中的极大值。

[0053] 为了检测出极大值,可以对本发明的一个方式的二次电池管理系统进行去除噪声的平滑处理或极大值的强调处理。

[0054] 为了检测出极大值,本发明的一个方式的二次电池管理系统可以预先掌握成为不可逆的晶体结构的二次电池的电压,由此可以将检测对象设定在预定的电压范围内。

[0055] 为了检测出极大值,本发明的一个方式的二次电池管理系统可以预先掌握成为不可逆的晶体结构的二次电池的电量,由此可以将检测对象设定在预定的电量的范围内。

[0056] 为了检测出极大值,本发明的一个方式的二次电池管理系统可以预先掌握成为上述不可逆的晶体结构的充电时间,由此可以将检测对象设定在预定的充电时间范围内。

[0057] 本发明的一个方式的二次电池管理系统可以在检测出上述极大值之后停止充电。极大值是晶体结构不崩塌的范围内的值,通过根据该极大值停止充电,可以在晶体结构不崩塌的范围内使上限电压最大化,所以是优选的。

[0058] 上述表示电池特性的数据反映了二次电池的温度。因此,通过使用本发明的一个方式的二次电池管理系统,可以根据温度决定最合适的上限电压,因此该二次电池管理系统尤其适合获取低温下使用的二次电池的上限电压。

[0059] 虽然说明了在低温下使用的二次电池,但是本发明的一个方式的二次电池管理系统也可以在高温下使用。当然,本发明的一个方式的二次电池管理系统也可以在室温下使用。

[0060] 再者,在本发明的一个方式的二次电池管理系统中,从充电开始到停止充电为止优选进行恒流充电。这是因为如下缘故:即便二次电池管理系统到停止充电为止需要时间,但只要是在恒流充电期间中,上限电压就不会发生急剧变化。

[0061] (实施方式1)

鉴于上述记载,在本实施方式中对本发明的一个方式的二次电池管理系统进行说明。

[0062] <二次电池管理系统的例子1>

图1A示出本发明的一个方式的二次电池管理系统100的一个例子。二次电池管理系统100可以在低温、室温及高温下工作。具体而言,二次电池管理系统100包括以-50℃以上且0℃以下进行充放电的二次电池121。

[0063] 再者,二次电池管理系统100包括充电电路101。充电电路101与二次电池121电连接。具体而言,充电电路101与二次电池121的正极及负极电连接。作为正极,有时二次电池121配置有正极导线或正极极耳等正极端子。作为负极,有时二次电池121配置有负极导线或负极极耳等负极端子。此时,充电电路101与上述正极端子及上述负极端子电连接。

[0064] 图1A所示的充电电路101至少包括电压测量电路151、电流测量电路152及控制电路153。图1B所示的充电电路101与图1A不同,其还包括温度传感器156。

[0065] <电压测量电路>

如图1A及图1B所示,电压测量电路151分别与二次电池121的正极及负极电连接。电压测量电路151也可以与正极端子及负极端子电连接。

[0066] 电压测量电路151具有测量二次电池121的电压(记作端子电压)的功能,例如具有测量对二次电池121进行充电时的端子电压(记作充电电压)的功能。另外,除了具有测量充电电压的功能之外,电压测量电路151也可以具有测量二次电池121放电时的端子电压(记作放电电压)的功能。为了区分充电电压和放电电压,例如可以对充电电压附加正符号并对放电电压附加负符号。当然,也可以对充电电压附加负符号,对放电电压附加正符号。

[0067] 电压测量电路151测量各电压的时序可以设置为固定时间间隔,固定时间间隔可以为80msec以上且10sec以下,优选为90msec以上且1sec以下。通过缩短期间,可以高精度

地掌握二次电池的状态。例如,可以仅在二次电池的电压变动较大时缩短上述期间。

[0068] 电压测量电路151可以测量二次电池121的充电电压或放电电压。例如,在将二次电池置于低温下的情况下,电压测量电路151可以测量低温下的充电电压或放电电压。电压测量电路151可以将测量的电压值提供给控制电路153。当所测量的电压值为模拟值时,也可以对该模拟值进行数字转换并将其供应到控制电路153。换言之,电压测量电路151也可以具有对模拟值进行数字转换的电路,该电路可以使用模拟数字转换电路(ADC),作为ADC的结构,有 $\Delta\Sigma$ 调制型、并行比较型(也称为闪存型)或流水线型等。由于 $\Delta\Sigma$ 调制型的分辨率高,所以适用于电压测量电路。

[0069] <电压Vb1的测量例子1>

参照图2A说明二次电池的正极与负极间的电压Vb1的测量例子1。图2A的充电电路101只示出电压测量电路151,省略其他部分。如图2A所示,上述电压测量电路151可以直接测量二次电池的正极与负极间的电压Vb1。

[0070] <电压Vb1的测量例子2>

如图2B所示,电压测量电路151也可以测量被电阻分压的电压Vb1。图2B的充电电路101只示出电压测量电路151,省略其他部分。在图2B中,电压Vb1被电阻器122及电阻器123分压为电压Vb2及电压Vb3,电压测量电路151例如可以测量电压Vb3。为了能够测量电压Vb3,电压测量电路151与二次电池121的负极以及电阻器122与电阻器123间电连接。

[0071] 在电压测量电路151测量二次电池121的正极与负极间的电压被电阻分压的电压时,电压测量电路151或控制电路153也可以根据被电阻分压的电压推测二次电池121的正极与负极间的电压Vb1。

[0072] <电流测量电路>

如图1A及图1B所示,电流测量电路152与二次电池121的正极电连接。电流测量电路152也可以与正极端子电连接。

[0073] 电流测量电路152具有测量流过二次电池121的正极及负极的电流的功能,例如优选具有测量二次电池121充电时的电流(记作充电电流)的功能。除了具有测量充电电流的功能之外,电流测量电路152还可以具有测量二次电池121放电时的电流(记作放电电流)的功能。

[0074] 图1C示出电流测量电路152的具体例子。电流测量电路152优选包括电阻器152a及电路152b,电路152b优选与控制电路153电连接。电阻器152a优选使用分流电阻。分流电阻的电阻值优选为 $10\text{m}\Omega$ 以上且 $300\text{m}\Omega$ 以下,更优选为 $50\text{m}\Omega$ 以上且 $120\text{m}\Omega$ 以下。电路152b优选包括运算放大器。可以利用运算放大器放大因分流电阻导致的电压下降,所以是优选的。

[0075] 电流测量电路152可以测量对应于二次电池121的温度的充电电流或放电电流。例如,在将二次电池121置于低温下的情况下,电流测量电路152可以测量低温下的充电电流或放电电流。电流测量电路152可以将测量的电流值提供给控制电路153。所测量的电流值为模拟值,但是也可以对模拟值进行数字转换并将其供应到控制电路153,作为模拟数字转换电路(ADC),可以使用上述电路。

[0076] <控制电路>

控制电路153具有根据上述电压及上述电流的信息开始二次电池的充电的功能及停止该充电的功能。除此之外,控制电路153还具有运算功能、检测功能或判定功能等。

[0077] 作为具有上述功能的控制电路153,可以使用中央处理器(CPU)或微控制单元(MCU)等。

[0078] 当二次电池121被放置在低温下时,控制电路153也可以在低温下工作。

[0079] 另外,在二次电池管理系统100中,也可以以与控制电路153接触的方式或者在控制电路153附近设置加热器。通过加热器,可以确保置于低温下的控制电路153的工作。

[0080] <存储电路>

控制电路153除了CPU或MCU以外优选还包括图1A及图1B所示的存储电路154。控制电路153可以将电压测量电路151或电流测量电路152等输入的值储存在存储电路154中。

[0081] <温度传感器>

二次电池管理系统100也可以包括图1B所示的温度传感器156。温度传感器156可以测量二次电池的温度。温度传感器156只要测量从低温到高温的范围即可。温度传感器156能够测量的温度由其被配置的位置决定。当在二次电池内部配置温度传感器时,可以测量二次电池内部的温度。在以与二次电池的外包装体接触的方式配置温度传感器的情况下,可以测量二次电池的外包装体的温度。当在二次电池的外包装体和框体间以与框体接触的方式配置温度传感器时,可以测量框体的温度。当在二次电池的旁边配置温度传感器时,可以测量二次电池的环境温度。

[0082] 作为接触于外包装体的温度传感器或接触于框体的温度传感器,例如可以使用具有T热电偶功能的温度传感器。控制电路153可以将温度传感器156输入的值记录在存储电路154中。

[0083] 在二次电池管理系统100中,通过温度传感器156获得的温度信息用于决定上限电压。尤其是在低温至高温或低温至室温等不同温度下连续使用二次电池时,在二次电池管理系统100决定上限电压时温度信息是有用的信息。

[0084] 另外,即使在没有配置温度传感器的二次电池管理系统中,只要可以获得表示电池特性的数据,也可以决定上限电压。

[0085] <外部电源>

充电电路所包括的各电路的电力可以由二次电池121供应,也可以由二次电池121之外的二次电池或电源装置供应。例如,二次电池管理系统100也可以与外部电源电连接,也可以将来自外部电源的电力用作充电电路所包括的各电路的电力。

[0086] <运算功能及检测功能>

控制电路153的运算功能可以根据上述电压、电流及时间等测量值算出表示电池特性的数据。另外,控制电路153的检测功能可以从该数据检测出极大值。另外,利用检测功能,当观察到极大值下降时,可以判定极大值。

[0087] <极大值的检测例子1>

控制电路153例如可以利用运算功能算出二次电池121的电压相对于时间的变化。通过该功能,二次电池管理系统100可以得到相对于时间的电压变化( $\Delta V$ )的数值或图表。在该图表中有时确认到一个或多个极大值。该极大值起因于晶体结构的变化,以极大值为界活性物质的晶体结构开始不同。

[0088] <dt/dV>

控制电路153例如可以利用运算功能对所得的时间进行电压微分。通过该功能,二

次电池管理系统100可以获得与 $dt/dV$ 相关的数值或图表。在该图表中确认到一个或多个极大值。该极大值起因于晶体结构的变化,以极大值为界活性物质的晶体结构开始不同,即开始变化。有时将该开始变化的情况记作相变。

[0089] 二次电池管理系统100可以通过 $dt/dV$ 掌握正极活性物质等的晶体结构的变化。注意,晶体结构的变化有可逆变化和不可逆变化,当发生不可逆变化时,活性物质等劣化。于是,控制电路153具有如下功能:检测出对应于不可逆变化的开始的极大值之一,并将达到该极大值的状态的二次电池的电压判定为上限电压。

[0090] 在表示电池特性的数据中,当包括可逆的晶体结构的变化时确认到多个极大值。另一方面,在二次电池管理系统100中,需要检测出对应于不可逆的晶体结构变化的开始的极大值之一。为此,在二次电池管理系统100中,优选忽略与可逆晶体结构有关的极大值。作为忽略的方法,可以预先决定对应于不可逆的晶体结构的变化的范围。当已知不可逆的晶体结构的变化在上限电压附近发生时,将该范围的下限设定为上限电压的-10%,优选为-8%。该范围的上限为上限电压。

[0091] 在上述中,虽然根据充电电压决定了该范围,但是也可以根据对应于充电电压的时间决定该范围的下限。另外,可以根据对应于充电电压的电量决定该范围的下限。

[0092] 可以通过对二次电池进行一个循环以上的充放电来预先掌握发生不可逆的晶体结构变化的充电电压。可以将该范围的下限设定为发生不可逆结构变化的充电电压的-8%,优选为-5%。

[0093] 在上述范围内检测出极大值即可。

[0094] <平均化处理>

当确认不到明确的极大值时,控制电路153例如可以利用运算功能对 $dt/dV$ 的值进行平均化处理。作为平均化处理,可以获取10个点的平均值,有时记作移动平均。为了得到平均值的点数不局限于10个点。通过这种平均化处理,易于检测出极大值。有时也将平均化处理记作平滑处理。

[0095] <变化率>

当确认不到明确的极大值时,控制电路153例如可以利用运算功能得到变化率。变化率可以从平均化处理后的值算出。例如,相对于上述10个点的平均值,设定100个点的比较范围,算出该100个点的每一个的变化率。通过执行第100个点的值(第二值)减去第1个点的值(第一值)的差分处理,并且以差值除以第1个点的值,可以求出变化率。注意,用于求出变化率的比较范围不局限于100个点。当求出变化率时,易于检测出极大值。

[0096] <运算功能及检测功能>

控制电路153例如可以利用运算功能使用从电压测量电路151供应的二次电池121的电压或从电流测量电路152供应的二次电池121的电流算出二次电池的电量。通过该功能,二次电池管理系统100可以得到相对于电容(C)的电压(V)的数值或图表。

[0097] < $dQ/dV$ >

控制电路153例如可以利用运算功能对所得到的电量进行电压微分。通过该功能,二次电池管理系统100可以获得与 $dQ/dV$ 相关的数值或图表。在表示 $dQ/dV$ 的图表中,横轴表示电压 $V(t)$ ,纵轴表示 $dQ(t)/dV(t)$ 。

[0098] <极大值的检测例子2>

在表示 $dQ/dV$ 的图表中检测出一个或多个极大值。该极大值起因于晶体结构的变化,以极大值为界活性物质的晶体结构开始不同,即开始变化。有时将该开始变化的情况记作相变。

[0099] 二次电池管理系统100可以通过 $dQ/dV$ 掌握正极活性物质等的晶体结构的变化。注意,晶体结构的变化有可逆变化和不可逆变化,当发生不可逆变化时,活性物质等劣化。于是,控制电路153具有如下功能:检测出对应于不可逆变化的开始的极大值之一,并将达到该极大值的状态的二次电池的电压判定为上限电压。

[0100] 在表示电池特性的数据中,当包括可逆的晶体结构的变化时确认到多个极大值。另一方面,在二次电池管理系统100中,需要检测出对应于不可逆的晶体结构变化的开始的极大值之一。为此,在二次电池管理系统100中,优选忽略与可逆晶体结构有关的极大值。作为忽略的方法,可以预先决定对应于不可逆的晶体结构的变化的范围。当已知不可逆的晶体结构的变化在上限电压附近发生时,将该范围的下限设定为上限电压的-10%,优选为-8%。该范围的上限为上限电压。

[0101] 在上述中,虽然根据充电电压决定了该范围,但是也可以根据对应于充电电压的时间决定该范围的下限。另外,可以根据对应于充电电压的电量决定该范围的下限。

[0102] 可以通过对二次电池进行一个循环以上的充放电来预先掌握发生不可逆的晶体结构变化的充电电压。可以将该范围的下限设定为发生不可逆结构变化的充电电压的-8%,优选为-5%。

[0103] 在上述范围内检测出极大值即可。

[0104]  $\langle d^2Q/dV^2 \rangle$

在低温下,二次电池中的载体离子的扩散例如正极活性物质中的锂离子的扩散及负极活性物质中的锂离子的扩散缓慢,并且部分地发生相变,因此有时 $dQ/dV$ 的变化量小。此时,在 $dQ/dV$ 处观察不到明确的极大值。在此情况下,控制电路153优选进行 $d^2Q/dV^2$ 的运算。当 $d^2Q/dV^2$ 的值超过0时,对应于上述极大值。

[0105] 在表示电池特性的数据中,由于当包括可逆的晶体结构的变化时确认到多个极大值,因此发生多次上述超过0的情况。另一方面,在二次电池管理系统100中,需要检测出对应于不可逆的晶体结构变化的开始的极大值之一所对应的上述超过0的情况。为此,在二次电池管理系统100中,可以忽略与可逆晶体结构有关的极大值。作为忽略的方法,可以预先决定与不可逆的晶体结构的变化相对应的范围。当已知不可逆的晶体结构的变化在上限电压附近发生时,将该范围的下限设定为上限电压的-10%,优选为-8%。该范围的上限为上限电压。

[0106] 在上述中,虽然根据充电电压决定了该范围,但是也可以根据对应于充电电压的时间决定该范围的下限。另外,可以根据对应于充电电压的电量决定该范围的下限。

[0107] 可以通过对二次电池进行一个循环以上的充放电来预先掌握发生不可逆的晶体结构变化的充电电压。可以将该范围的下限设定为发生不可逆结构变化的充电电压的-8%,优选为-5%。

[0108] 在上述范围内检测出超过0的情况即可。

[0109] 可以根据二次电池的温度来选择极大值的检测例子1或检测例子2。

[0110]  $\langle$ 层状岩盐型晶体结构 $\rangle$

优选将具有层状岩盐型晶体结构的活性物质用于正极等,二次电池管理系统100优选通过表示电池特性的数据掌握层状岩盐型晶体结构的变化。例如,在具有层状岩盐型晶体结构的正极活性物质中,成为载体离子的金属以层状排列,伴随充电载体离子脱离,而发生层偏离、层间距离缩短等晶体结构的变化。该晶体结构的变化有些是可逆的有些是不可逆的,因此控制电路153优选如上所述地检测对应于不可逆的状态的极大值。

[0111] <判定功能>

利用控制电路153所具有的判定功能,可以判定达到对应于该极大值的状态的时间。判定功能也可以判定到达对应于该极大值的状态时的二次电池的电压或电量。

[0112] <停止充电>

控制电路153具有根据所检测出的极大值停止充电的功能。另外,控制电路153可以利用与极大值有关的时间的信息停止充电。控制电路153也可以利用与极大值有关的电量的信息停止充电。

[0113] 当二次电池管理系统100需要时间来停止充电时,控制电路153可以在经过预定时间之后停止充电。

[0114] 如此,二次电池管理系统100可以使用从正在使用的二次电池获得的表示电池特性的数据决定上限电压。尤其是,当在低温下使用二次电池时,可以根据表示电池特性的数据决定上限电压,所以是优选的。如此,通过决定上限电压,可以实现能量密度高的二次电池。

[0115] <充电条件>

在二次电池的充电中,有时使用恒流-恒压(CC-CV)充电。在CC-CV充电中,进行恒流充电,在恒流充电中达到充电电压上限值之后进行恒压充电。

[0116] 从充电开始到停止充电的充电条件优选为恒流充电。这是因为如下缘故:即便二次电池管理系统到停止充电为止需要时间,但只要是在恒流充电期间中,上限电压就不会发生急剧变化。

[0117] <库仑计>

充电电路101优选还具有库仑计的功能。例如,作为库仑计的功能,充电电路101可以使用电流测量电路152及控制电路153算出二次电池121的累计电量。根据所算出的电量,可以算出二次电池的充电容量及放电容量。

[0118] <SOC>

另外,控制电路153也可以具有利用算出的充电容量及放电容量分析充电深度(SOC:State of Charge,充电状态)的功能。充电深度是表示充电率的指标之一,充满电状态为SOC=100%,完全放电状态为SOC=0%。控制电路153可以根据充电深度决定上限电压。

[0119] <二次电池>

将在后面说明二次电池121的详细内容。

[0120] <充电方法的例子1>

接着,参照图3所示的流程图说明使用本发明的一个方式的二次电池管理系统100的充电方法的一个例子。

[0121] 首先,在步骤S50中,开始处理。

[0122] 在二次电池管理系统100包括温度传感器等的情况下,在步骤S50a中,优选测量二次电池的温度,如使用温度,并将其记录在存储电路154等中。由于过电压的值根据温度等而不同,因此可以将温度与过电压关联起来进行记录。此外,也可以将温度与极大值的检测条件关联起来进行记录。二次电池管理系统100也可以作为与温度有关的信息使用该关联值。

[0123] 接着,在步骤S51中,开始二次电池的恒流充电。另外,一直进行该恒流充电直到充电停止为止。

[0124] 接着,在步骤S52中,电压测量电路151开始二次电池的电压的测量。控制电路153使用时钟信号等测量时间。另外,电流测量电路152也可以开始测量二次电池的电流。

[0125] 接着,在步骤S53中,将电压测量电路151所测量的电压记录在存储电路154中。将电流测量电路152所测量的电流记录在存储电路154中。在电压及电流为模拟值的情况下,也可以对模拟值进行数字转换之后将其储存在存储电路154中,作为模拟数字转换电路(ADC)可以使用上述电路。

[0126] 作为与电压相关的时间,例如可以使用从充电开始起所需的时间,即,从步骤S50经过的时间。

[0127] 接着,在步骤S54中,控制电路153使用所测量的电压、电流及时间的组数据计算时间的电压微分波形( $dt/dV$ )。 $dt/dV$ 的图表呈曲线,横轴表示时间 $t$ ,纵轴表示时间的电压微分 $dt/dV$ 。

[0128] 接着,在步骤S55中,只在所测量的电压为 $V_2$ 以上时进入步骤S56。在电压小于 $V_2$ 的情况下,如附图中的“否”所示,回到步骤S52,继续各测量。在此,电压 $V_2$ 为比上述上限电压低10%的值(-10%),优选为比上限电压低8%的值(-8%),上限电压为5V时,电压 $V_2$ 为4.5V,优选为4.6V。

[0129] 或者,步骤S55中的判定也可以根据二次电池的充电深度来进行。

[0130] 接着,在步骤S56中,控制电路153分析 $dt/dV$ ,检测极大值。当没能检测出极大值时,控制电路153可以进行平均化处理。当在平均化处理之后没能检测出极大值时,控制电路153可以执行变化率的获取。

[0131] 当没检测出极大值时,回到步骤S52,继续进行各测量。

[0132] 控制电路153优选反复进行步骤S53至步骤S56的步骤并至少储存电压及时间的组数据。就是说,在反复进行 $n$ 次( $n$ 为2以上的整数)步骤S53至步骤S56的情况下,可以使用 $n$ 次的测量值进行表示电池特性的数据运算。

[0133] 接着,在步骤S57中,在表示电池特性的数据中检测到极大值之后,停止充电。

[0134] 另外,在步骤S57中,虽然在检测出极大值之后停止充电,但是也可以在检测出极大值经过预定时间之后再停止充电。这是因为在使用后述的钴酸锂的二次电池中,在检测出极大值之后,在预定时间内不会形成不可逆的晶体结构变化。换言之,在检测出极大值之后到预定时间为止,晶体结构处于可逆变化的范畴内。

[0135] 在此,也可以将步骤S56中检测出的极大值的信息作为下一次充电循环的上限电压。例如,考虑将步骤S51至步骤S56的步骤反复进行 $s$ 次的情况。 $s$ 为2以上的整数。在此情况下,也可以将根据极大值求出的时间 $t_1$ 及时间 $t_2$ 用作下一次充电循环的上限电压并停止充电。

[0136] 接着,在步骤S199中,结束处理。

[0137] 注意,以上说明从步骤S51中充电开始起直到步骤S57中充电停止继续进行恒流充电的例子。此时,电流值从充电开始到充电停止为固定值。

[0138] 另外,电流值也可以在充电开始后直到充电停止为止阶段性地变化。作为具体例子,在反复多次进行步骤S52至步骤S56的情况下,也可以使第二次的电流值低于第一次的电流值。或者,也可以使第二次的电流值高于第一次的电流值。

[0139] 二次电池管理系统100可以从二次电池的充电特性检测出极大值,在步骤S57中,可以根据检测出的极大值改变二次电池的充电条件。充电特性根据二次电池的充放电的环境温度、伴随充放电循环的二次电池的劣化等而变化。二次电池管理系统100根据该充电特性的变化改变二次电池的充电条件,如二次电池的充电电压等,由此可以抑制二次电池的劣化。

[0140] 再者,二次电池管理系统100从充电特性检测出极大值,并根据所检测出的极大值改变充电条件,由此可以在抑制二次电池的劣化的范围内充电至极限。

[0141] <充电方法的例子2>

接着,参照图4所示的流程图说明使用本发明的一个方式的二次电池管理系统100的充电方法的一个例子。

[0142] 首先,在步骤S100中,开始处理。

[0143] 在二次电池管理系统100包括温度传感器等的情况下,在步骤S50a中,优选测量二次电池的温度,例如使用温度而将其记录在存储电路154等中。

[0144] 接着,在步骤S101中,开始二次电池的恒流充电。另外,该恒流充电直到充电停止为止进行。

[0145] 接着,在步骤S102中,电压测量电路151开始二次电池的电压的测量。另外,电流测量电路152开始二次电池的电流的测量。控制电路153使用时钟信号等测量时间。

[0146] 接着,在步骤S103中,将电压测量电路151所测量的电压记录在存储电路154中。将电流测量电路152所测量的电流记录在存储电路154中。在电压及电流为模拟值的情况下,也可以对模拟值进行数字转换之后将其储存在存储电路154中,作为模拟数字转换电路(ADC)可以使用上述电路。

[0147] 作为与电压及电流相关的时间,例如使用从充电开始所需的时间,即从步骤S100经过的时间即可。

[0148] 接着,在步骤S104,控制电路153使用所测量的电压、电流及时间的数据计算二次电池的电压微分波形( $dQ/dV$ )。 $dQ/dV$ 的图表呈曲线,横轴表示电压V,纵轴表示时间的电压微分 $dQ/dV$ 。

[0149] 接着,在步骤S105中,只在所测量的电压为 $V_2$ 以上时进入步骤S56。在电压小于 $V_2$ 的情况下,如附图中的“否”所示,回到步骤S52,继续各测量。在此,电压 $V_2$ 为比上述上限电压低10%的值(-10%),优选为比上限电压低8%的值(-8%),上限电压为5V时,电压 $V_2$ 为4.5V,优选为4.6V。

[0150] 或者,步骤S105中的判定也可以根据二次电池的充电深度进行。

[0151] 接着,在步骤S106中,控制电路153分析 $dQ/dV$ ,检测极大值。当没能检测出极大值时,控制电路153优选计算 $d^2Q/dV^2$ 。当 $d^2Q/dV^2$ 的值超过0时,对应于上述极大值。

[0152] 当没检测出极大值时,回到步骤S102,继续进行各测量。

[0153] 控制电路153优选反复进行步骤S103至步骤S106的步骤至少积累电压、电流及时间的数据组。就是说,在反复进行n次步骤S103至步骤S106时,可以使用n次的测量值进行表示电池特性的数据运算。

[0154] 接着,在步骤S107中,在表示电池特性的数据中检测出极大值之后,停止充电。

[0155] 另外,在步骤S107中,虽然在检测出极大值之后停止充电,但是也可以在检测出极大值经过预定时间之后停止充电。这是因为在使用后述的钴酸锂的二次电池中,在检测出极大值之后,在预定时间内不会完成不可逆的晶体结构的变化。换言之,在检测出极大值之后直到预定时间为止,晶体结构处于可逆变化的范畴内。

[0156] 在此,也可以将步骤S106中检测出的极大值的信息作为下一次充电循环的上限电压。例如,考虑将步骤S101至步骤S106反复进行s次的情况。s为2以上的整数。在此情况下,也可以将根据极大值求出的时间t1及时间t2用作下一次充电循环的上限电压并停止充电。

[0157] 接着,在步骤S199中,结束处理。

[0158] 注意,以上说明从步骤S101中充电开始起直到步骤S107中充电停止继续进行恒流充电的例子。此时,电流值从充电开始到充电停止为固定值。

[0159] 另外,电流值也可以在充电开始后直到充电停止为止分阶段地变化。作为具体例子,在反复多次进行步骤S102至步骤S106的情况下,也可以使第二次的电流值低于第一次的电流值。或者,也可以使第二次的电流值高于第一次的电流值。

[0160] 二次电池管理系统100可以从二次电池的充电特性检测出极大值,在步骤S107中,可以根据所检测出的极大值改变二次电池的充电条件。充电特性根据二次电池的充放电的环境温度、伴随充放电循环的二次电池的劣化等而变化。二次电池管理系统100根据这种充电特性的变化改变二次电池的充电条件,如二次电池的充电电压等,由此可以抑制二次电池的劣化。

[0161] 再者,二次电池管理系统100从充电特性检测出极大值,并根据所检测出的极大值改变充电条件,由此可以在抑制二次电池的劣化的范围内充电至极限。

[0162] <利用温度控制充电>

充电电路101优选使用温度而控制充电。

[0163] 控制电路153优选根据温度传感器156所测量的二次电池的环境温度而改变充电条件。环境温度优选为低温。

[0164] 控制电路153中的存储电路154例如优选具有将二次电池的环境温度与充电条件关联的表。

[0165] 另外,控制电路153中的存储电路154优选保存与二次电池的环境温度关联的充电特性。该充电特性可以是二次电池121的过去测量值,可以是具有同样的特性的其他二次电池的测量值,也可以是通过计算得到的波形。另外,在图3至图4所示的流程中,也可以使用这些测量值推算极大值。例如可以使用机器学习等进行推算。

[0166] 控制电路153也可以利用存储电路154中储存的二次电池的充电特性来分析电压及电量的微分波形的极值(有极大值及极小值)。在此,作为充电特性例如可以使用容量-电压曲线、电压-dQ/dV曲线、 $\Delta V-t$ 曲线、阻抗特性等。

[0167] <二次电池管理系统的例子2>

图5示出二次电池管理系统100A的一个例子。二次电池管理系统100A在低温下也可以工作。

[0168] 图5所示的充电电路101除了图1B所示的结构以外还包括检测电路等。示出检测电路等包括具有检测过充电及过放电的功能的检测电路185、具有检测充电过电流及放电过电流的功能的检测电路186、短路检测电路SD、微短路检测电路MSD、晶体管140及晶体管150的例子。

[0169] 图5所示的充电电路101具有抑制过充电、过放电、充电过电流、放电过电流、短路、微短路等的功能,可以被用作二次电池的保护电路。在此,微短路是指二次电池内部的极小的短路,不是由于二次电池的正极和负极间发生短路而不能进行充放电的状态,而是在极小的短路部分中短路电流略微流过的现象。即使在较短的时间内且在微小的部分中也有可能产生大电压变化。

[0170] 作为晶体管140及晶体管150例如可以使用被称为功率MOSFET (Power MOSFET) 的晶体管。

[0171] 控制电路153具有对晶体管140的栅极及晶体管150的栅极分别提供信号而遮断流过二次电池121的电流的功能。

[0172] 检测电路185监控二次电池的电压,在检测出过充电或过放电时可以将表示检测的信号提供给控制电路153。控制电路接收该信号,将信号提供给晶体管140的栅极和晶体管150的栅极中的至少一个,由此可以遮断流过二次电池的电流。

[0173] 检测电路186监控二次电池的电流,在检测出充电或放电中的过电流时可以将表示检测的信号提供给控制电路153。控制电路接收该信号,将信号提供给晶体管140的栅极和晶体管150的栅极中的至少一个,由此可以遮断流过二次电池的电流。

[0174] 检测电路185中检测出的过充电也可以利用上述充电电压的时间变化波形的极值或充电电量的电压微分波形的极值进行检测。或者,在检测电路185中检测出的过充电也可以通过使用比较电路进行与预先决定的电压值的对比来检测。作为预先决定的电压值,也可以使用根据二次电池的环境温度而不同的值。根据二次电池的环境温度的电压值例如储存在控制电路153的存储电路154中。

[0175] 图6示出包括串联连接的 $m$ 个( $m$ 为2以上的整数)二次电池121的二次电池管理系统100B。

[0176] 二次电池管理系统100B所包括的充电电路101与图1A、图1B或图5等同样。注意,在二次电池管理系统100B中,电压测量电路测量各二次电池121的电压,因此在图6中对应二次电池121( $m$ )的个数示出 $m$ 个电压测量电路151( $m$ )。另外,也可以依次测量各二次电池121的电压,可以使充电电路101所包括的电压测量电路的数量少于二次电池的数量,例如,可以使电压测量电路的数量为一个。

[0177] 在二次电池管理系统100B中,充电电路101所包括的检测电路185也可以检测出与二次电池121(1)的正极电连接的端子124和与二次电池121( $m$ )的负极电连接的端子125间的电压的过充电。例如,充电电路101中的检测电路186及短路检测电路SD也可以根据端子124和端子125间的电流而检测过充电或短路。

[0178] 另外,二次电池管理系统100B也可以使用与 $m$ 个二次电池121的每一个连接的充电电路101独立地进行控制。此时, $m$ 个二次电池121中的先充电完成的二次电池121构成为充

电完成后使电流流通过与二次电池121并联连接的路径,例如与二次电池121并联连接的晶体管、电阻器或者二极管等流过。因此,充电电路101优选具有作为电流路径切换二次电池121与该路径的开关。

[0179] 二次电池管理系统100B在m个二次电池121中也可以使用m个二次电池的总电压(例如,图6中的二次电池121(1)的正极与二次电池121(m)的负极间的电压)进行充电控制。在此情况下,作为用于充电控制的电压可以使用m倍的电压值。

[0180] <二次电池管理系统的例子3>

图7示出二次电池管理系统200的一个例子。二次电池管理系统200在低温下也可以工作。

[0181] 图7A所示的充电电路101与图1A所示的结构的不同之处在于前者包括差分器161。差分器161具有输出时间差的功能,例如可以输出时间t1的端子电压与时间t2的端子电压间产生差分时的时间差。再者,差分器161除了上述功能以外还具有将模拟值转换为数字值的功能,即所谓的AD转换器的功能。由于这种差分器161具有电压测量功能,所以在例子3中可以省略例子1及例子2所示的电压测量电路151,其他结构与例子1及例子2同样。

[0182] 图7B示出差分器161及控制电路153。差分器161包括采样·保持电路300、比较器301、DA转换器302、逐次逼近寄存器303、第二控制电路304、时钟生成电路305。差分器161可以包括AD转换器,AD转换器的结构可以采用二重积分型、逐次逼近型、 $\Delta\Sigma$ 调制型、并行比较型(也称为闪存型)和流水线型中的任一个。逐次逼近型的位数可以为10位以上且18位以下,转换速度为几10kHz以上且几MHz以下,所以是优选的。另外,二重积分型的位数可以为8位以上且20位以下,转换速度为几Hz以上且几kHz以下,所以是优选的。

[0183] 差分器161可以在采样·保持电路300中保持所取得的电压(模拟值)。在将模拟值转换为数字值的期间,优选在采样·保持电路300中保持值。采样·保持电路300所包括的晶体管可以使用0S晶体管。0S晶体管是指作为活性层使用氧化物半导体层的晶体管。

[0184] 0S晶体管的关态电流值例如可以为室温下的每沟道宽度 $1\mu\text{m}$ 的 $1\text{aA}$ ( $1\times 10^{-18}\text{A}$ )以下、 $1\text{zA}$ ( $1\times 10^{-21}\text{A}$ )以下或 $1\text{yA}$ ( $1\times 10^{-24}\text{A}$ )以下。注意,室温下的每沟道宽度 $1\mu\text{m}$ 的Si晶体管的关态电流值为 $1\text{fA}$ ( $1\times 10^{-15}\text{A}$ )以上且 $1\text{pA}$ ( $1\times 10^{-12}\text{A}$ )以下。因此,也可以说0S晶体管的关态电流比Si晶体管的关态电流低10位左右。这种关态电流小的晶体管适用于采样·保持电路300。

[0185] 从采样·保持电路300输出的值被输入到比较器301,并与从逐次逼近寄存器303输出的数据进行比较。从逐次逼近寄存器303输出通过将电压的模拟值至少分成两个以上而得且分别被分配至各个位的数字数据。该数字数据在输入到比较器301之前通过DA转换器302从数字数据转换为模拟数据。在比较器301中,对来自采样·保持电路300的数据和来自逐次逼近寄存器303的数据进行比较。在该数据一致时输出0,在该数据不一致时输出1。在0或1的值被输出到第二控制电路304,当其一致的情况下,从逐次逼近寄存器303输出电压(数字)。通过上述步骤,可以获得转换为数字值的电压。

[0186] 从第二控制电路304向控制电路153输出数据DataA、数据DataB及数据DataC。数据DataA例如是表示充电或放电的符号(+或-)。数据DataB例如是关于时间的计数数据。数据DataC是错误时的标记。作为标记的错误,例如可以举出在将电压的差分分配为1位的情况下被判断为2位以上时等。

[0187] 差分器161优选能够输出时间 $t_1$ 和时间 $t_2$ 间的时间。可以根据输入到差分器161的时钟信号等进行计数,并输出对应于上述时间的数据。

[0188] 差分器161优选输出正或负的符号。根据该符号可以区分充电时的电压和放电时的电压。在不需要进行上述区分时,不需要输出符号。

[0189] 图8示出关于差分处理的流程图。

[0190] 首先,在步骤S11中,开始差分处理。

[0191] 接着,在步骤S12中,可以将任意时间 $T_0$ 取得的模拟电压值转换为数字值( $D_0$ )。电压值还附加有关于取得时间的信息。作为向数字值的转换,例如优选使用上述逐次逼近型AD转换器。另外,将该数字值( $D_0$ )作为差分处理的基准。

[0192] 接着,在步骤S13中,将从任意时间经过 $T_1$ 秒后取得的模拟电压值转换为数字值( $D_1$ )。电压值还附加有取得时间的信息。虽然还要根据管理系统的规格,但是 $T$ 秒后的间隔是50ms以上且1s以下,优选是100ms以上且150ms以下,并且优选按上述间隔定期地进行模拟电压的取得。

[0193] 接着,在步骤S14中,进行作为基准的数字值( $D_0$ )与 $T$ 秒后的数字值( $D_1$ )的减法处理来执行差分处理。

[0194] 接着,在步骤S15中,判定减法处理的结果是否为0以外。在不是0的情况(对应于附图中的“否”)下,进入下一步,在为0的情况(对应于附图中的“是”)下,回到步骤S13,重新取得电压值,并在转换为数字值之后反复进行其与为基准电压的数字值( $D_0$ )的差分处理。

[0195] 在不为0的情况下,进入步骤S16,计算时间差( $\Delta T=T_1-T_0$ )并将其输出。

[0196] 然后,如步骤S17所示,结束差分处理。

[0197] 如图3等所示,直到停止充电为止根据时间差( $\Delta T$ )算出电压微分波形等与电池特性有关的图表。

[0198] 本实施方式可以与其他实施方式的记载适当地组合。

[0199] (实施方式2)

在本实施方式中,说明本发明的一个方式的二次电池的一个例子。本发明的一个方式的二次电池优选包括正极、负极及电解质。

[0200] <正极>

本发明的一个方式的正极包含正极活性物质。

[0201] [正极活性物质]

正极活性物质包含锂、过渡金属M、氧以及添加元素A。或者,正极活性物质可以包含将添加元素A加入到含有锂和过渡金属M的复合氧化物( $LiMO_2$ )而成的材料。注意,复合氧化物的组成不严格地限定于 $Li:M:O=1:1:2$ 。此外,有时将添加有添加元素A的正极活性物质也称为复合氧化物。

[0202] 优选的是,本发明的一个方式的正极活性物质作为进行氧化还原反应的过渡金属M主要使用钴。除了钴以外还可以使用选自镍及锰中的至少一个或两个以上。在正极活性物质所包含的过渡金属M中钴优选占75atomic%以上,优选占90atomic%以上,更优选占95atomic%以上,此时有很多优点诸如:可以较容易地进行合成:容易处理:具有良好的循环特性;等。

[0203] 另外,与镍酸锂( $LiNiO_2$ )等镍占过渡金属M的过半的复合氧化物相比,在正极活性

物质的过渡金属M中钴占75atomic%以上,优选占90atomic%以上,更优选占95atomic%以上时, $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中的x较小时的稳定性更良好。

[0204] 另一方面,在作为正极活性物质所包含的过渡金属M使用33atomic%以上,优选为60atomic%以上,更优选为80atomic%以上的镍时,有时与钴的含量较多的情况相比原料更廉价,并且有时单位重量的充放电容量提高,所以是优选的。

[0205] 作为正极活性物质所包含的添加元素A,优选使用选自镁、氟、镍、铝、钛、锆、钒、铁、锰、铬、铈、砷、锌、硅、硫、磷、硼、溴和铍中的一个或两个以上。另外,添加元素A中的过渡金属的总和优选小于25atomic%,更优选小于10atomic%,进一步优选小于5atomic%。

[0206] 就是说,正极活性物质可以包含添加有镁及氟的钴酸锂、添加有镁、氟及钛的钴酸锂、添加有镁、氟及铝的钴酸锂、添加有镁、氟及镍的钴酸锂、添加有镁、氟、镍及铝的钴酸锂等。

[0207] 通过这些添加元素A,可以使正极活性物质的晶体结构更稳定。

[0208] 正极活性物质不一定必须包含添加元素A中说明的所有元素,例如可以为实质上不包含锰的正极活性物质。实质上不包含锰的正极活性物质更易于合成及处理且具有更好的循环特性。实质上不包含锰的正极活性物质的锰的重量优选为600ppm以下,更优选为100ppm以下。例如可以利用GD-MS分析锰的重量。

[0209] <晶体结构>

在本说明书等中,以组成式中的x,例如 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中的x或 $\text{Li}_x\text{MO}_2$ 中的x表示正极活性物质中残留的可以嵌入脱离的锂量。在本说明书中,可以适当地将 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 替换为 $\text{Li}_x\text{MO}_2$ 。在二次电池的正极活性物质中, $x = (\text{理论容量} - \text{充电容量}) / \text{理论容量}$ 。例如,在对将 $\text{LiCoO}_2$ 用于正极活性物质的二次电池进行充电至219.2mAh/g时,可以说正极活性物质是 $\text{Li}_{0.2}\text{CoO}_2$ 或者说 $x = 0.2$ 。 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中的x较小例如意味着 $0.1 < x \leq 0.24$ 的情况。

[0210] 在被用于正极之前的适当地合成的钴酸锂大致满足化学计量比的情况下,该钴酸锂为 $\text{LiCoO}_2$ 且锂位点的Li的占有率 $x = 1$ 。另外,放电结束的二次电池是 $\text{LiCoO}_2$ 且也可以说 $x = 1$ 。在此,“放电结束”例如是指电流为100mA/g且电压为2.5V(对电极锂)以下的状态。

[0211] << $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中的x为1的情况>>

如图9所示,本发明的一个方式的正极活性物质在 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中的 $x = 1$ 时优选具有属于空间群R-3m的层状岩盐型晶体结构。 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中的 $x = 1$ 时为放电状态。上述层状岩盐型复合氧化物的放电容量高且具有二维性的锂离子的扩散路径,适于锂离子的插入/脱离反应,作为二次电池的正极活性物质很优良。因此,尤其是占正极活性物质的体积的大部分的内部优选具有层状岩盐型晶体结构。

[0212] 表层部是包含添加元素A的区域,并可以被用作正极活性物质的阻挡膜。表层部例如是指从正极活性物质的表面向内部50nm以内的区域,优选是指从表面向内部35nm以内的区域,更优选是指从表面向内部20nm以内的区域,最优选是指从表面向内部10nm以内的区域。

[0213] 表层部是在充电时锂离子最初脱离的区域,也是其锂浓度比内部容易降低的区域。因此,也可以说表层部容易成为不稳定且晶体结构劣化容易开始的区域。另一方面,只要可以使表层部充分稳定,在 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中的x较小比如x为0.24以下的情况下也可以使内部的由过渡金属M和氧的八面体构成的层状结构不容易崩塌。并且,可以抑制内部的由过渡金属

M和氧的八面体构成的层的偏离。

[0214] 为了使表层部具有稳定组成及晶体结构,表层部优选包含添加元素A,更优选包含多个添加元素A。另外,表层部的选自添加元素A中的一个或两个以上的浓度优选高于内部。另外,选自正极活性物质所包含的添加元素A中的一个或两个以上优选具有浓度梯度。另外,更优选的是,在正极活性物质中按添加元素A其分布不同。例如,更优选的是,按添加元素A浓度峰的距离表面的深度不同。在此说明的浓度峰是浓度的极大值。

[0215] 例如,添加元素A之一的镁为二价,在层状岩盐型晶体结构中,与过渡金属M位点相比,镁更容易存在于锂位点处。在镁以适当的浓度存在于表层部的锂位点时,可以容易保持层状岩盐型晶体结构。这是因为存在于锂位点的镁被用作 $\text{CoO}_2$ 层间的支撑物。另外,在存在有镁时,例如在 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中的x为0.24以下的状态下可以抑制镁周围的氧的脱离。此外,在存在有镁时,可以期待正极活性物质的密度提高。此外,表层部的镁浓度高时,可期待提高对因电解液分解而产生的氢氟酸的抗腐蚀性。

[0216] 因此,优选在正极活性物质整体中包含适量的镁。例如,在M为钴时,本发明的一个方式的正极活性物质中的相对于过渡金属M(在包含多个过渡金属时为其和)的镁的比率(Mg/M)优选为0.25%以上且5%以下,更优选为0.5%以上且2%以下,进一步优选为1%左右。在此,正极活性物质整体中的镁量例如既可以为利用GD-MS、ICP-MS等对正极活性物质整体进行元素分析而得的值,又可以为根据正极活性物质的制造过程中的原料的配合值的值。

[0217] 另外,添加元素A之一的镍有可能存在于过渡金属M位点或锂位点。在镍存在于过渡金属M位点时,与钴相比氧化还原电位降低而放电容量增加,所以是优选的。

[0218] 另外,在镍存在于锂位点时,由过渡金属M和氧的八面体构成的层状结构的偏离得到抑制。另外,通过充放电而发生的体积变化也得到抑制。另外,弹性模量提高,即变硬。这是因为存在于锂位点的镍也被用作 $\text{CoO}_2$ 层间的支撑物。因此,可以期待尤其在 $45^\circ\text{C}$ 以上的高温下进行充电的状态下晶体结构更稳定,所以是优选的。

[0219] 优选正极活性物质整体含有适当的量的镍。例如,正极活性物质所包含的镍的原子数优选超过钴的原子数的0%且为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,更进一步优选为0.2%以上且1%以下。或者,优选超过0%且为4%以下。或者,优选超过0%且为2%以下。或者,优选为0.05%以上且7.5%以下。或者,优选为0.05%以上且2%以下。或者,优选为0.1%以上且7.5%以下。或者,优选为0.1%以上且4%以下。这里所示的镍量例如既可为使用GD-MS、ICP-MS等对正极活性物质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混合的值而得到的。

[0220] 另外,添加元素A之一的铝有可能存在于层状岩盐型晶体结构中的过渡金属M位点。铝为三价典型元素且化合价不变,所以在充放电中铝周围的锂不容易迁移。因此,铝及其周围的锂有可能被用作柱子而抑制晶体结构的变化。另外,铝具有抑制周围过渡金属M的溶出而提高连续充电耐性的效果。另外,Al-O键比Co-O键强,所以可以抑制铝周围的氧脱离。通过上述效果,热稳定性得到提高。因此,在作为添加元素A包含铝时可以提高将本发明的正极活性物质用于二次电池时的安全性。另外,可以实现反复进行充放电也不容易导致晶体结构崩塌的正极活性物质。

[0221] 因此,优选在正极活性物质整体中包含适量的铝。例如,正极活性物质整体中的铝

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

[0222] 另外,添加元素A之一的氟是一价的阴离子,在表层部中氧的一部分被取代为氟时,锂脱离能量减少。这是因为伴随着锂脱离的钴离子的化合价变化根据氟的有无不同,例如在不包含氟的情况下从三价变化为四价,在包含氟的情况下从二价变化为三价,并且氧化还原电位不同。因此,在正极活性物质的表层部中氧的一部分被取代为氟时,可以说顺利地发生氟附近的锂离子的脱离及插入。因此,当将本发明的正极活性物质用于二次电池时,可以提高充放电特性、电流特性等。另外,通过在包括与电解液接触的部分的表面的表层部中存在有氟,可以有效地提高对氢氟酸的抗腐蚀性。另外,如下面实施方式所示,在氟化锂等氟化物的熔点低于其他添加元素A源的熔点时,可被用作降低其他添加元素A源的熔点的熔剂(也被称为助溶剂)。

[0223] 另外,可知添加元素A之一的钛氧化物具有超亲水性。因此,通过制造在表层部中包含钛氧化物的正极活性物质,有时对极性高的溶剂具有良好的润湿性。在制造二次电池时正极活性物质与极性较高的电解液的界面的接触良好,而有时可以抑制内部电阻的上升。

[0224] 另外,通过将添加元素A之一的磷包括在表层部中,可以在维持 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中的x较小的状态的情况下有时可以抑制短路,所以是优选的。例如,优选作为包含磷及氧的化合物存在于表层部。

[0225] 在正极活性物质包含磷的情况下,通过电解液或电解质的分解而产生的氟化氢与磷起反应而有可能可以降低电解质中的氟化氢浓度,所以是优选的。

[0226] 在电解质含有 $\text{LiPF}_6$ 的情况下,有时因加水分解而产生氟化氢。此外,有时因用作正极的构成要素的聚偏氟乙烯(PVDF)和碱起反应而产生氟化氢。通过降低电解质中的氟化氢浓度,可以抑制集流体的腐蚀及/或覆膜的剥离。此外,有时还可以抑制由PVDF的凝胶化及/或不溶解性导致的粘合性的降低。

[0227] 注意,在表层部只有添加元素A和氧的化合物时锂不容易插入和脱离,所以不是优选的。例如,表层部只有 $\text{MgO}$ 、固溶有 $\text{MgO}$ 和 $\text{NiO(II)}$ 的结构及/或固溶有 $\text{MgO}$ 及 $\text{CoO(II)}$ 的结构不是优选的。由此表层部需要至少包含钴,在放电时还包含锂以具有锂的嵌入及脱离的路径。

[0228] 为了充分确保锂的插入和脱离的路径,表层部的钴浓度优选高于镁浓度。例如,镁的原子数Mg与钴的原子数Co之比Mg/Co优选为0.62以下。另外,表层部的钴浓度优选高于镍浓度。另外,表层部的钴浓度优选高于铝浓度。另外,表层部的钴浓度优选高于氟浓度。

[0229] << $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中的x较小的状态>>

参照图9说明伴随 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中的x的变化的晶体结构的变化。

[0230] 本发明的一个方式的正极活性物质因为在放电状态下具有上述添加元素A的分布及/或晶体结构而 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中的x较小的状态下的晶体结构与现有的正极活性物质不同。注意,在此x较小是指 $0.1 < x \leq 0.24$ 的情况。

[0231] 在图9所示的本发明的一个方式的正极活性物质中,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  中的  $x$  为1的放电状态和  $x$  为0.24以下的状态间的晶体结构的变化比现有的正极活性物质更少。更具体而言, 可以减少  $x$  为1的状态和  $x$  为0.24以下的状态间的  $\text{CoO}_2$  层的偏离。另外, 可以减少按每个钴原子进行比较时的体积变化。因此, 本发明的一个方式的正极活性物质即使反复进行  $x$  成为0.24以下的充电和放电也不容易导致晶体结构崩塌而可以实现良好的循环特性。另外, 本发明的一个方式的正极活性物质在  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  中的  $x$  为0.24以下的状态下可具有比现有的正极活性物质更稳定的晶体结构。因此, 本发明的一个方式的正极活性物质在保持  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  中的  $x$  为0.24以下的状态的情况下不容易发生短路。在此情况下, 二次电池的安全性进一步提高, 所以是优选的。

[0232] 图9示出在  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  中的  $x$  为1及0.2左右的各情况下正极活性物质的内部所具有的晶体结构。内部占正极活性物质的体积的大部分且对充放电带来很大影响的部分, 所以可以说是  $\text{CoO}_2$  层的偏离及体积的变化带来的影响最大的部分。

[0233] 正极活性物质在  $x=1$  时具有与现有的钴酸锂相同的 R-3m O3 型结构。

[0234] 然而, 在现有的钴酸锂具有 H1-3 型结构的  $x$  为0.24以下, 例如为0.2左右及0.12左右的情况下, 正极活性物质具有与上述结构不同的结构的结晶。

[0235]  $x=0.2$  左右时的本发明的一个方式的正极活性物质具有属于三方晶系的属于空间群 R-3m 的晶体结构。该结构的  $\text{CoO}_2$  层的对称性与 O3 相同。因此, 将该晶体结构称为 O3' 型结构。在图9中附上 R-3m O3' 表示该晶体结构。

[0236] O3' 型结构的晶胞中的钴及氧的坐标分别可以以  $\text{Co}(0, 0, 0.5)$ 、 $\text{O}(0, 0, x)$  且在  $0.20 \leq x \leq 0.25$  的范围内表示。另外, 晶胞的晶格常数为如下:  $a$  轴优选为  $0.2797 \leq a \leq 0.2837$  (nm), 更优选为  $0.2807 \leq a \leq 0.2827$  (nm), 典型的是  $a=0.2817$  (nm)。  $c$  轴优选为  $1.3681 \leq c \leq 1.3881$  (nm), 更优选为  $1.3751 \leq c \leq 1.3811$  (nm), 典型的是  $c=1.3781$  (nm)。

[0237] 当  $25^\circ\text{C}$  充电时对以 O3' 型晶体结构表示的上述正极活性物质通过利用  $\text{CuK}\alpha 1$  射线的粉末 X 射线分析在  $25^\circ\text{C}$  下进行分析时, 有时在  $2\theta=19.35 \pm 0.10^\circ$  及  $2\theta=45.55 \pm 0.20^\circ$  处具有最大衍射强度。

[0238] 在 O3' 型结构中, 钴、镍、镁等的离子占配位于六个氧的位置。另外, 有时锂等轻元素占配位于四个氧的位置。

[0239] 如图9中以虚线表示, 放电状态下的 R-3m (O3) 型结构和 O3' 型结构间的  $\text{CoO}_2$  层几乎没有偏离。

[0240] 另外, 放电状态下的 R-3m (O3) 型结构和 O3' 型结构的按相同数量下的钴原子的体积之差为 2.5% 以下, 更详细地为 2.2% 以下, 典型的是 1.8%。

[0241] 如此, 在本发明的一个方式的正极活性物质中, 在  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  中的  $x$  较小时, 即较多锂被脱离时的晶体结构的变化与现有的正极活性物质相比得到抑制。另外, 按相同数量下的钴原子进行比较时的体积的变化也得到抑制。因此, 正极活性物质的晶体结构即使反复进行  $x$  成为0.24以下的充电和放电也不容易崩塌。因此, 正极活性物质的由充放电循环引起的充放电容量的下降得到抑制。另外, 可以稳定地使用与现有的正极活性物质相比更多量的锂, 所以正极活性物质的单位重量及单位体积的放电容量较大。因此, 通过使用正极活性物质, 可以制造单位重量及单位体积的放电容量较大的二次电池。

[0242] 另外, 确认到正极活性物质在  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  中的  $x$  为0.15以上且0.24以下时有时具有 O3'

型晶体结构,并且可认为在 $x$ 超过0.24且为0.27以下的情况下也具有03'型晶体结构。但是,晶体结构除了 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中的 $x$ 以外还受到充放电循环次数、充放电电流、温度、电解质等的影响,所以并不局限于上述的 $x$ 的范围。

[0243] 因此,正极活性物质在 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中的 $x$ 超过0.1且为0.24以下时,正极活性物质的内部整体也可以不具有03'型晶体结构。另外,也可以具有其他晶体结构或者部分具有非晶。

[0244] 另外,为了实现 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中的 $x$ 较小的状态,一般来说需要以高充电电压进行充电。因此,也可以将 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中的 $x$ 较小的状态称为以高充电电压进行充电的状态。例如,在以锂金属的电位为基准4.6V以上的电压在25°C的环境下进行CC/CV充电时,在现有的正极活性物质中呈现H1-3型结构。因此,可以说以锂金属的电位为基准4.6V以上的充电电压是高充电电压。另外,在本说明书等中,在没有特别的说明的情况下,充电电压以锂金属的电位为基准表示。

[0245] 因此,也可以说:本发明的一个方式的正极活性物质例如在以25°C且4.6V以上的高充电电压进行充电时也可以保持具有R-3m 03的对称性的晶体结构,所以是优选的。另外,也可以说:例如在以25°C、4.65V以上且4.7V以下的更高充电电压进行充电时可具有03'型结构,所以是优选的。

[0246] 在正极活性物质中有时在进一步提高充电电压才观察到H1-3型结晶。另外,如上所述,晶体结构受到充放电循环次数、充放电电流、电解质等的影响,所以在充电电压更低的情况下,例如即使在以25°C且充电电压为4.5V以上且低于4.6V的条件下,本发明的一个方式的正极活性物质有时也具有03'型晶体结构。

[0247] 另外,例如在作为二次电池的负极活性物质使用石墨时,上述二次电池的电压降低相当于石墨的电位。石墨的电位为以锂金属的电位为基准0.05V至0.2V左右。因此,作为负极活物质使用石墨的二次电池具有与从上述电压减去石墨的电位而得的电压的情况同样的晶体结构。

[0248] [正极活性物质的制造方法]

为了制造具有如上述实施方式所示的添加元素A的分布、组成及/或晶体结构的正极活性物质,添加元素A的添加方法是重要的。并且,内部的结晶性良好也是重要的。

[0249] 因此,在正极活性物质的制造工序中,优选的是,首先合成包含锂及过渡金属的复合氧化物,然后混合添加元素A源进行加热处理。

[0250] 在同时混合过渡金属M源、锂源及添加元素A源而合成添加元素A与包含锂及过渡金属M的复合氧化物的方法中,不容易提高表层部的添加元素A的浓度。另外,在合成包含锂及过渡金属M的复合氧化物之后只混合添加元素源A不进行加热的情况下,添加元素A只附着于复合氧化物而不固溶于复合氧化物。除非经过充分加热,否则不容易使添加元素A良好地分布。因此,优选的是,在合成复合氧化物之后混合添加元素A源来进行加热处理。有时将该混合添加元素A源之后的加热处理称为退火。

[0251] 但是,在退火的温度过高时,发生阳离子混排而镁等添加元素A进入过渡金属M位点的可能性增高。存在于过渡金属M位点的镁不具有在 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中的 $x$ 较小时保持属于R-3m层状岩盐型晶体结构的效果。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、锂升华或蒸发等不利影响的担忧。

[0252] 于是,优选混合添加元素A源和被用作溶剂的材料。其熔点低于包含锂及过渡金属

M的复合氧化物的材料可以说被用作熔剂的材料。用作熔剂的材料优选为氟化锂等氟化合物。在添加熔剂时,发生添加元素A源与包含锂及过渡金属M的复合氧化物的熔点下降。通过进行熔点下降,可以在不容易发生阳离子混排的温度容易使添加元素A良好地分布。

[0253] 另外,更优选的是,在合成包含锂及过渡金属M的复合氧化物之后且混合添加元素A之前也进行加热。有时将该加热称为初始加热。

[0254] 通过进行初始加热,由于从包含锂及过渡金属M的复合氧化物的表层部的一部分脱离锂,所以添加元素A的分布更加良好。

[0255] 更具体地说,可认为通过以下机理而由于初始加热容易使各添加元素A的分布不同。首先,通过初始加热而从表层部的一部分脱离锂。接着,混合包括锂缺乏的表层部的锂和包含过渡金属M的复合氧化物和镍源、铝源、镁源等添加元素A源而进行加热。添加元素A中的镁是二价的典型元素,镍是过渡金属但容易成为二价的离子。因此,在表层部的一部分形成包含 $Mg^{2+}$ 及 $Ni^{2+}$ 以及因锂缺乏而被还原的 $Co^{2+}$ 的岩盐型的相。

[0256] 在表层部为层状岩盐型的包含锂及过渡金属M的复合氧化物的情况下,添加元素A中的镍容易被固溶而扩散到内部,但是在表层部的一部分为岩盐型的情况下,易于留在表层部。

[0257] 另外,与层状岩盐型相比,在这些岩盐型中,金属Me与氧的键合距离(Me-O距离)趋于变长。

[0258] 例如,岩盐型 $Ni_{0.5}Mg_{0.5}O$ 中的Me-O距离为0.209nm,岩盐型MgO中的Me-O距离为0.211nm。另外,如果表层部的一部分中形成尖晶石型的相,则尖晶石型 $NiAl_2O_4$ 的Me-O距离为0.20125nm,尖晶石型 $MgAl_2O_4$ 的Me-O距离为0.202nm。任何Me-O距离都超过0.2nm。

[0259] 另一方面,层状岩盐型中的锂以外的金属与氧的键合距离比上述距离短。例如,层状岩盐型 $LiAlO_2$ 中的Al-O距离为0.1905nm(Li-O距离为0.211nm)。另外,层状岩盐型 $LiCoO_2$ 中的Co-O距离为0.19224nm(Li-O距离为0.20916nm)。

[0260] 另外,根据Shannon离子半径(Shannon,R.D.Acta Crystallogr.1976,A32,751.),六配位的铝的离子半径为0.0535nm,六配位的氧的离子半径为0.14nm,它们的总和为0.1935nm。

[0261] 由此,可认为:与岩盐型相比,铝在层状岩盐型的锂以外的位点更稳定地存在。因此,与表层部中的具有岩盐型相的接近于表面的区域相比,铝更容易分布于具有层状岩盐的更深区域及/或内部。

[0262] 另外,通过初始加热,还可以期待如下效果:内部的层状岩盐型晶体结构的结晶性得到提高。

[0263] 但是,并不一定需要进行初始加热。通过在其他加热工序如退火中控制气氛、温度、时间等,有时可以制造在 $Li_xCoO_2$ 中的x较小时具有 $O3'$ 型晶体结构的正极活性物质。

[0264] <正极活性物质的制造方法的例子1>

参照图10A至图10C说明可作为本发明的一个方式利用的正极活性物质的制造方法的其他例子(正极活性物质的制造方法的例子1)。注意,在此说明的制造方法是具有本实施方式中说明的特征的正极活性物质10的制造方法的一个例子。

[0265] <步骤S11>

在图10A所示的步骤S11中,作为起始材料的锂及过渡金属的材料,分别准备锂源

(Li源)及钴源(Co源)。

[0266] 作为锂源优选使用包含锂的化合物,例如可以使用碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂或氟化锂等。锂源的纯度优选高,例如优选使用纯度为99.99%以上的材料。

[0267] 作为钴源优选使用包含钴的化合物,例如可以使用氧化钴、氢氧化钴等。钴源的纯度优选高,例如优选使用纯度为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%)以上的材料。通过使用高纯度的材料,可以控制正极活性物质中的杂质。其结果,二次电池的容量得到提高且/或者二次电池的可靠性得到提高。

[0268] 并且,钴源的结晶性优选高,例如优选具有单晶粒子。作为钴源的结晶性的评价方法,可以举出:利用TEM(透射型电子显微镜)图像、STEM(扫描透射型电子显微镜)图像、HAADF-STEM(高角度环形暗场-扫描透射型电子显微法)图像、ABF-STEM(环形明场扫描透射型电子显微镜)图像等的评价;或者利用X射线衍射(XRD)、电子衍射、中子衍射等的评价。上述评价结晶性的方法除了钴源以外还可以评价其他结晶性。

[0269] <步骤S12>

接着,作为图10A所示的步骤S12,对锂源及钴源进行粉碎而混合来制造混合材料。粉碎及混合可以以干法或湿法进行。湿法可以研碎得更小,所以是优选的。在以湿法进行粉碎及混合时,准备溶剂。作为溶剂,可以使用丙酮等酮、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,优选使用不容易与锂发生反应的非质子性溶剂。在本实施方式中使用纯度为99.5%以上的脱水丙酮。优选的是,对水分含量抑制到10ppm以下且纯度为99.5%以上的脱水丙酮混合锂源及钴源来进行粉碎及混合。通过使用上述纯度的脱水丙酮,可以减少有可能混入的杂质。

[0270] 作为进行混合等的单元,可以使用球磨机或砂磨机等。在使用球磨机时,作为粉碎介质优选使用氧化铝球或氧化锆球。氧化锆球的杂质的排出较少,所以是优选的。另外,在使用球磨机或砂磨机等的情况下,为了抑制来自介质的污染,圆周速度优选设定为100mm/s以上且2000mm/s以下。在本实施方式中,圆周速度优选设定为838mm/s(旋转数为400rpm,球磨机的直径为40mm)进行粉碎及混合。

[0271] <步骤S13>

接着,作为图10A所示的步骤S13,加热上述混合材料。加热优选以800℃以上且1100℃以下,更优选以900℃以上且1000℃以下,进一步优选以950℃以上且1000℃以下左右进行。在温度过低时,有锂源及钴源的分解及熔化不充分的担忧。另一方面,在温度过高时,有可能发生如下原因而导致缺陷:锂从锂源蒸发;以及/或者钴过度地被还原;等。例如,钴从三价变为二价,引起氧缺陷等。

[0272] 在加热时间过短时钴酸锂不合成,但是在加热时间过长时生产率降低。因此,加热时间可以为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。

[0273] 虽然根据加热温度的所到达的温度而不同,但是升温速率优选为80℃/h以上且250℃/h以下。例如,在以1000℃加热10小时的情况下,升温速率优选为200℃/h。

[0274] 加热优选在干燥空气等水较少的气氛下进行,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。在本实施方式中,在露点为-93℃的气氛下进行加热。另外,为了抑制有可能混入到材料中的杂质,加热气氛中的CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>及H<sub>2</sub>等的杂质浓度优

选都为5ppb(parts per billion)以下。

[0275] 加热气氛优选为含氧气氛。例如,可以举出对反应室继续导入干燥空气的方法。在此情况下,干燥空气的流量优选为10L/min。将向反应室继续导入氧而使氧流过反应室内的方法称为“流动”。

[0276] 在作为加热气氛使用含氧气氛的情况下,也可以采用不流动的方法。例如,可以采用先对反应室进行减压而填充氧来防止该氧从反应室泄漏或者氧进入反应室的方法,将这个办法称为吹扫。例如,将反应室减压到-970hPa,然后直到50hPa为止继续填充氧即可。

[0277] 加热后可以自然冷却,从规定温度到室温的降温时间优选在10小时以上且50小时以下的范围内。注意,并不一定需要冷却到室温,冷却到下一个步骤允许的温度即可。

[0278] 在本工序的加热中,可以进行利用回转窑(rotary kiln)或辊道窑(roller hearth kiln)的加热。利用连续式或成批式(batch-type)的回转窑的加热可以一边进行搅拌一边进行加热。

[0279] 加热时使用的坩埚优选使用氧化铝坩埚。氧化铝的坩埚使用不容易释放杂质的材质。在本实施方式中,使用纯度为99.9%的用氧化铝制造的坩埚。另外,通过在盖上盖子之后对坩埚进行加热,可以防止材料的挥发,所以是优选的。

[0280] 加热结束后,也可以根据需要进行粉碎而还进行筛选。在回收加热后的材料时,也可以先从坩埚向研钵移动,然后回收加热后的材料。另外,该研钵优选使用氧化铝或氧化锆的研钵。氧化铝的研钵不容易释放杂质。具体而言,使用纯度为90%以上,优选为99%以上的氧化铝的研钵。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相同的加热条件。

[0281] <步骤S14>

通过上述工序,可以合成图10A所示的步骤S14所示的钴酸锂(LiCoO<sub>2</sub>)。

[0282] 如步骤S11至步骤S14所示,示出通过固相法制造复合氧化物的例子,但是也可以通过共沉淀法制造复合氧化物。另外,也可以通过水热法制造复合氧化物。

[0283] <步骤S20>

接着,如步骤S20所示,优选对钴酸锂作为A源加入添加元素A。接着,参照图10B及图10C说明作为A源准备添加元素A的步骤S20的详细内容。

[0284] <步骤S21>

图10B所示的步骤S20包括步骤S21至步骤S23。在步骤S21,准备添加元素A。作为添加元素A,可以使用上述实施方式所说明的添加元素诸如添加元素X及添加元素Y。具体而言,可以使用选自镁、氟、镍、铝、钛、锆、钒、铁、锰、铬、铌、砷、锌、硅、硫、磷和硼中的一个或两个以上。另外,也可以使用选自溴和铍中的一个或两个以上。图10B示出准备镁源及氟源时的例子。注意,在步骤S21,也可以除了添加元素A以外另行准备锂源。

[0285] 在作为添加元素A选择镁时,添加元素源可以被称为镁源。作为镁源,可以使用氟化镁、氧化镁、氢氧化镁或碳酸镁等。也可以使用多个镁源。

[0286] 在作为添加元素A选择氟时,添加元素源可以被称为氟源。作为该氟源,例如可以使用氟化锂(LiF)、氟化镁(MgF<sub>2</sub>)、氟化铝(AlF<sub>3</sub>)、氟化钛(TiF<sub>4</sub>)、氟化钴(CoF<sub>2</sub>、CoF<sub>3</sub>)、氟化镍(NiF<sub>2</sub>)、氟化锆(ZrF<sub>4</sub>)、氟化钒(VF<sub>5</sub>)、氟化锰、氟化铁、氟化铬、氟化铌、氟化锌(ZnF<sub>2</sub>)、氟化钙(CaF<sub>2</sub>)、氟化钠(NaF)、氟化钾(KF)、氟化钡(BaF<sub>2</sub>)、氟化铈(CeF<sub>3</sub>、CeF<sub>4</sub>)、氟化镧(LaF<sub>3</sub>)或六

氟化铝钠( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )等。其中,氟化锂的熔点较低,即 $848^\circ\text{C}$ ,并且在后述的加热工序中容易被熔化,所以是优选的。

[0287] 氟化镁既可以用作氟源又可以用作镁源。另外,氟化锂也可以用作锂源。作为在步骤S21使用的其他锂源,可以举出碳酸锂。

[0288] 另外,氟源也可以为气体,在后述加热工序中将氟( $\text{F}_2$ )、氟化碳、氟化硫或氟化氧( $\text{OF}_2$ 、 $\text{O}_2\text{F}_2$ 、 $\text{O}_3\text{F}_2$ 、 $\text{O}_4\text{F}_2$ 、 $\text{O}_5\text{F}_2$ 、 $\text{O}_6\text{F}_2$ 、 $\text{O}_2\text{F}$ )等混合在气氛中。也可以使用多个氟源。

[0289] 在本实施方式中,作为氟源准备氟化锂( $\text{LiF}$ ),作为氟源及镁源准备了氟化镁( $\text{MgF}_2$ )。当氟化锂和氟化镁以 $\text{LiF}:\text{MgF}_2=65:35$ (摩尔比)左右混合时,对降低熔点最有效。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,氟化锂和氟化镁的摩尔比优选为 $\text{LiF}:\text{MgF}_2=x:1$ ( $0\leq x\leq 1.9$ ),更优选为 $\text{LiF}:\text{MgF}_2=x:1$ ( $0.1\leq x\leq 0.5$ ),进一步优选为 $\text{LiF}:\text{MgF}_2=x:1$ ( $x=0.33$ 附近)。注意,当在本说明书等中没有特别说明时,附近是指大于其值0.9倍且小于1.1倍的值。

[0290] <步骤S22>

接着,在图10B所示的步骤S22中,对镁源及氟源进行粉碎而混合。本工序可以从步骤S12中说明的粉碎及混合的条件选择而实施。

[0291] 在此,也可以根据需要在步骤S22之后进行加热工序。加热工序可以从在步骤S13说明的加热条件选择而实施。加热时间优选为2小时以上,加热温度优选为 $800^\circ\text{C}$ 以上且 $1100^\circ\text{C}$ 以下。

[0292] <步骤S23>

接着,在图10B所示的步骤S23中,回收上述粉碎并混合的材料来可以得到添加元素A源(A源)。步骤S23所示的添加元素A源包含多个起始材料,也可以被称为混合物。

[0293] 上述混合物的粒径的D50(中值粒径)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。在作为添加元素A源使用一种材料的情况下的D50(中值粒径)也优选为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。

[0294] 当上述被微粉化的混合物(也包括添加元素为一种的情况)在后面的工序中与钴酸锂混合时,容易使混合物均匀地附着于钴酸锂的表面上。当钴酸锂的表面上均匀地附着有混合物时,容易在加热后使添加元素均匀地分布或扩散在复合氧化物的表层部中,所以是优选的。

[0295] <步骤S21>

使用图10C说明与图10B不同的工序。图10C所示的步骤S20包括步骤S21至步骤S23。

[0296] 在图10C所示的步骤S21,准备添加到钴酸锂中的四种添加元素源。就是说,图10C的添加元素源的种类与图10B不同。另外,也可以除了添加元素源以外另行准备锂源。

[0297] 作为四种添加元素源,准备镁源(Mg源)、氟源(F源)、镍源(Ni源)及铝源(Al源)。镁源及氟源可以从图10B所说明的化合物等中选择。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。

[0298] <步骤S22及步骤S23>

接着,图10C所示的步骤S22及步骤S23与在图10B中说明的步骤同样。

[0299] <步骤S31>

接着,在图10A的步骤S31中,混合钴酸锂及添加元素源(A源)。钴酸锂中的钴的原子数Co与添加元素X中的镁的原子数Mg之比优选为 $\text{Co}:\text{Mg}=100:y$  ( $0.1 \leq y \leq 6$ ),更优选为 $\text{M}:\text{Mg}=100:y$  ( $0.3 \leq y \leq 3$ )。

[0300] 为了不损坏钴酸锂粒子的形状,步骤S31的混合优选在比步骤S12的混合更温和的条件下进行。例如,优选采用与步骤S12的混合相比旋转数更少或时间更短的条件。另外,可以说与湿法相比干法是更为温和的条件。混合例如可以利用球磨机、砂磨机等。当利用球磨机时,例如优选使用氧化锆球作为介质。

[0301] 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 $-100^\circ\text{C}$ 以上且 $-10^\circ\text{C}$ 以下的干燥室进行。

[0302] <步骤S32>

接着,在图10A的步骤S32,回收上述混合了的材料而得到混合物903。在回收时,也可以根据需要在研碎之后进行筛选。

[0303] 注意,不局限于图10A至图10C的方法。添加元素既可以在其他时序添加,又可以分成多次添加。另外,也可以根据元素改变时序。

[0304] 例如,也可以在步骤S11的阶段,即复合氧化物的起始材料的阶段将钴源添加到锂源及过渡金属源。另外,可以通过之后的步骤S13中得到添加有添加元素的钴酸锂。在此情况下,不需要分成步骤S11至步骤S14的工序和步骤S21至步骤S23的工序。可以说上述方法是简单且生产率高的方法。

[0305] 另外,也可以使用预先添加有添加元素的一部分的钴酸锂。例如,在使用添加有镁及氟的钴酸锂时,可以省略步骤S11至步骤S14及步骤S20的一部分工序。可以说上述方法是简单且生产率高的方法。

[0306] 另外,也可以对预先添加有镁及氟的钴酸锂进行步骤S15的加热,然后如步骤S20那样添加镁源及氟源或者镁源、氟源、镍源及铝源。

[0307] <步骤S33>

接着,在图10A所示的步骤S33,加热混合物903。可以从在步骤S13说明的加热条件选择而实施。加热时间优选为2小时以上。步骤S33的加热温度的下限值需要为钴酸锂与添加元素源的反应进展的温度以上。反应进展的温度设定为发生钴酸锂与添加元素源所包含的元素的相互扩散所产生的温度即可,也可以低于上述材料的熔化温度。以氧化物为例进行说明,从熔化温度 $T_m$ 的0.757倍(塔曼温度 $T_d$ )开始发生固相扩散。由此,步骤S33中的加热温度设定为 $500^\circ\text{C}$ 以上即可。

[0308] 当然,在设定选自混合物903所包含的材料中的一个或两个以上被熔化的温度以上时,反应更容易进展。例如,在作为添加元素源包含LiF及 $\text{MgF}_2$ 时,LiF与 $\text{MgF}_2$ 的共熔点为 $742^\circ\text{C}$ 附近,所以步骤S33的加热温度的下限值优选设定为 $742^\circ\text{C}$ 以上。

[0309] 另外,在差示扫描量热测量(DSC测量)中,在 $830^\circ\text{C}$ 附近观察到通过以 $\text{LiCoO}_2:\text{LiF}:\text{MgF}_2=100:0.33:1$ (摩尔比)的方式混合得到的混合物903的吸热温度的极大值(有时称为吸热极大值)。因此,加热温度的下限值更优选设定为 $830^\circ\text{C}$ 以上。

[0310] 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。

[0311] 加热温度的上限值设定为低于钴酸锂的分解温度( $1130^\circ\text{C}$ )。在分解温度附近的温度下,有可能发生微小的钴酸锂的分解。因此,加热温度优选为 $1000^\circ\text{C}$ 以下,更优选为 $950^\circ\text{C}$

以下,进一步优选为900℃以下。

[0312] 总之,作为步骤S33的加热温度,优选为500℃以上且1130℃以下,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1130℃以下,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,该加热温度为800℃以上且1100℃以下,优选为830℃以上且1130℃以下,进一步优选为830℃以上且1000℃以下,更进一步优选为830℃以上且950℃以下,还进一步优选为830℃以上且900℃以下。另外,步骤S33的加热温度优选低于步骤S13。

[0313] 另外,在加热混合物903时,优选将起因于氟源等的氟或氟化物的分压控制为适当的范围内。

[0314] 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低于钴酸锂的分解温度,例如742℃以上且950℃以下,可以使镁等添加元素分布到表层部中,由此可以制造具有良好特性的正极活性物质。

[0315] 但是,LiF的气体状态的比重比氧轻,所以有可能LiF通过加热被挥发,在LiF被挥发时混合物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LiCoO<sub>2</sub>表面的Li与作为氟源的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。

[0316] 于是,优选在包含LiF的气氛下加热混合物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。

[0317] 本工序的加热优选以不使混合物903粘合在一起的方式进行。在进行加热时混合物903的粒子粘合在一起时,该粒子与气氛中的氧接触的面积缩小,并且添加元素(例如氟)扩散的路径被阻挡,由此有可能添加元素(例如镁及氟)不容易分布在表层部中。

[0318] 另外,可认为在添加元素(例如氟)在表层部中均匀地分布时可以得到平滑且凹凸较少的正极活性物质。因此,为了在本工序中保持经过步骤S15的加热的表面平滑的状态或者进一步变平滑,优选不使混合物903粘合在一起。

[0319] 另外,在利用回转窑进行加热的情况下,优选控制窑(kiln)内的含氧气氛的流量进行加热。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氛,然后不进行气氛流动;等。在使氧流动时有可能氟源被蒸发,这是为了保持表面的平滑度不是优选的。

[0320] 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。

[0321] 在图10A的步骤S14的钴酸锂的中值粒径(D50)为12μm左右时,加热温度例如优选设定为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。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。

[0322] 另一方面,在步骤S14的钴酸锂的中值粒径(D50)为5μm左右时,加热温度例如优选设定为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。

[0323] <步骤S34>

接着,在图10A所示的步骤S34,回收加热了的材料而根据需要进行研碎来得到正极活性物质10。此时,优选还对所回收的正极活性物质10进行筛选。通过上述工序,可以制造具有在本实施方式说明的特征的正极活性物质10。

[0324] <正极活性物质的制造方法的例子2>

参照图11说明可作为本发明的一个方式利用的正极活性物质的制造方法的其他例子(正极活性物质的制造方法的例子2)。

[0325] 在图11中,与图10A同样地进行步骤S11至S14,准备钴酸锂。

[0326] <步骤S15>

接着,作为图11A所示的步骤S15,加热钴酸锂。该加热是对钴酸锂进行的第一次的加热,所以可以将步骤S15的加热称为初始加热。另外,该加热也是以下所示的步骤S20之前进行的,有时称为预热处理或预处理。

[0327] 如上所述,通过初始加热,从钴酸锂的表层部的一部分脱离锂。另外,可以期待提高内部的结晶性的效果。另外,在步骤S11等准备的锂源及/或钴源有时混入有杂质。通过进行初始加热可以减少在步骤S14完成的钴酸锂中的杂质。另外,提高内部的结晶性的效果例如是指缓和起因于在步骤S13制造的钴酸锂的收缩差等而发生的歪斜、偏离等的效果。

[0328] 经过初始加热,还有使钴酸锂的表面平滑的效果。表面平滑是指:凹凸较少且复合氧化物整体带弧形,并且角部带弧形的状态。或者,附着于表面的异物较少的状态也被称为“平滑”。可认为异物是凹凸的原因,优选使异物不附着于表面上。

[0329] 注意,当进行该初始加热时,不需要另行准备用作锂化合物源、添加元素源或熔剂的材料。

[0330] 在本工序的加热时间过短时不能得到充分效果,但是在加热时间过长时生产率降低。例如,可以从在步骤S13中说明的加热条件选择而实施。另外,为了保持复合氧化物的晶体结构,步骤S15的加热温度优选低于步骤S13的温度。另外,为了保持复合氧化物的晶体结构,步骤S15的加热时间优选比步骤S13的加热时间短。例如,优选以700℃以上且1000℃以下的温度加热2小时以上且20小时以下。

[0331] 在钴酸锂中,通过步骤S13的加热而有时在钴酸锂的表面与内部间发生温度差。有时温度差导致收缩差。也可认为:由于表面与内部的流动性根据温度差不同,由此发生收缩差。因与收缩差有关的能量而在钴酸锂中发生内部应力之差。内部应力之差也被称为畸变,该能量有时被称为畸变能。可认为:内部应力通过步骤S15的初始加热被去除,换言之,畸变能通过步骤S15的初始加热被均匀化。在畸变能被均匀化时,钴酸锂的畸变缓和。因而,钴酸锂的表面有可能变平滑。也可以说表面被改善。换言之,可认为:通过步骤S15产生在钴酸锂中的收缩差缓和,从而复合氧化物的表面变平滑。

[0332] 另外,收缩差有时导致上述钴酸锂中的微小偏离的产生诸如结晶的偏离的产生。为了减少该偏离,优选进行步骤S15。通过步骤S15,可以使上述复合氧化物的偏离均匀化(缓和产生在复合氧化物中的结晶等的偏离或者进行晶粒的排列)。其结果是,复合氧化物的表面有可能变平滑。

[0333] 通过将表面平滑的钴酸锂用作正极活性物质,作为二次电池进行充放电时的劣化变少,从而可以防止正极活性物质的破裂。

[0334] 另外,在步骤S14中也可以使用预先合成的钴酸锂。在此情况下,可以省略步骤S11至步骤S13。通过对预先合成的钴酸锂进行步骤S15,可以得到表面平滑的钴酸锂。

[0335] 然后,在图11中,与图10A同样地进行步骤S20至S33,得到步骤S34的正极活性物质10。注意,关于图11的步骤S20的详细内容,可以参照图10B及图10C。通过上述工序,可以制造具有在本实施方式说明的特征的正极活性物质10。

[0336] <正极活性物质的制造方法的例子3>

参照图12至图13说明可作为本发明的一个方式利用的正极活性物质的制造方法的其他例子(正极活性物质的制造方法的例子3)。在正极活性物质的制造方法的例子3中,添加添加元素的次数及混合方法与上述正极活性物质的制造方法的例子1、例子2不同,但其他记载可以参照正极活性物质的制造方法的例子1、例子2中的记载。

[0337] 在图12中,与图10A同样地进行步骤S11至S15,准备经过初始加热的钴酸锂。

[0338] <步骤S20a>

接着,如步骤S20a所示,优选对经过初始加热的钴酸锂加入添加元素A。还参照图13A说明步骤S20a。

[0339] <步骤S21>

在图13A所示的步骤S21,准备第一添加元素源(A1源)。作为A1源,可以从在图10B所示的步骤S21说明的添加元素A中选择而使用。例如,作为添加元素A1,可以使用选自镁、氟及钙中的任一个或多个。图13A示出作为添加元素A1使用镁源(Mg源)及氟源(F源)时的例子。

[0340] 在图13A所示的步骤S21至步骤S23,可以通过与图10B所示的步骤S21至步骤S23同样的条件制造。其结果,可以在步骤S23中得到添加元素源(A1源)。

[0341] 另外,图12所示的步骤S31至S33可以通过与图10A所示的步骤S31至S33同样的条件制造。

[0342] <步骤S34a>

接着,回收在步骤S33加热了的材料而制造包含添加元素A1的钴酸锂。在此,为了与步骤S14的复合氧化物化合物(第一复合氧化物)进行区别,也将其称为第二复合氧化物。

[0343] <步骤S40>

在图12所示的步骤S40中,添加第二添加元素源。还参照图13B及图13C说明步骤S40。

[0344] <步骤S41>

在图13B所示的步骤S41,准备第二添加元素源(A2源)。作为A2源,可以从在图10B所示的步骤S21说明的添加元素A中选择而使用。例如,作为添加元素A2可以适合使用选自镍、钛、硼、锆和铝中的任一个或多个。图13B示出作为添加元素A2使用镍及铝时的例子。

[0345] 图13B所示的步骤S41至步骤S43可以通过与图10B所示的步骤S21至步骤S23同样的条件制造。其结果,可以在步骤S43中得到添加元素源(A2源)。

[0346] 图13C所示的步骤S41至步骤S43是图13B的变形例子。在图13C所示的步骤S41,准备镍源(Ni源)及铝源(A1源),在步骤S42a分别独立地进行粉碎。其结果,在步骤S43准备多个第二添加元素源(A2源)。图13C的步骤与图13B的不同之处在于在步骤S42a独立地粉碎添加元素。

[0347] <步骤S51至步骤S53>

接着,图12所示的步骤S51至步骤S53可以通过与图10A所示的步骤S31至步骤S33同样的条件制造。有关加热工序的步骤S53的条件如下:与步骤S33相比温度更低且时间更短。

[0348] <步骤S54>

接着,在图12所示的步骤S54,回收加热了的材料而根据需要进行研碎来得到正极活性物质10。通过上述工序,可以制造具有在本实施方式说明的特征的正极活性物质10。

[0349] 如图12以及图13所示,在制造方法2中,通过将添加元素分成第一添加元素A1及第二添加元素A2分别导入到钴酸锂。通过分别导入添加元素,可以改变各添加元素沿深度方向的分布。例如,可以以表层部中的浓度高于内部的方式使第一添加元素分布,并且可以以内部的浓度高于表层部的方式使第二添加元素分布。

[0350] <负极>

本发明的一个方式的负极包含负极活性物质。

[0351] 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。

[0352] 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。

[0353] 此外,作为负极活性物质,例如可以使用包含选自硅、锂、锡、镓、铝、锗、铅、铋、铊、银、锌、镉和铟中的一个以上的元素的材料。

[0354] 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。

[0355] 作为包含硅的材料,例如可以使用由 $\text{SiO}_x$  (x优选小于2,更优选为0.5以上且1.6以下)表示的材料。

[0356] 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。

[0357] 此外,作为包含硅的化合物,例如可以使用 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 及 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 。 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 及 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 既可以具有结晶性也可以为非晶。

[0358] 可以利用NMR、XRD、拉曼光谱法等进行包含硅的化合物的分析。

[0359] 作为包含锂的负极准备锂箔即可。锂箔可以通过溅射法、CVD法或蒸镀法制造,有时也称作锂层或锂金属。

[0360] 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。

[0361] 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。

[0362] 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。

[0363] 另外,作为负极的其他方式,也可以是电池制造结束时不包含负极活性物质的负

极。作为不包含负极活性物质的负极,例如可以采用如下负极,该负极在形成电池制造结束时仅包含负极集流体,因电池的充电从正极活性物质脱离的锂离子在负极集流体上以锂金属的方式析出,由此形成负极活性物质层。使用该负极的电池有时被称作负极free (阳极free) 电池、负极less (阳极less) 电池等。

[0364] 在使用不包含负极活性物质的负极时,在负极集流体上也可以包括用来使锂的析出均匀化的膜。作为用来使锂的析出均匀化的膜,例如可以使用具有锂离子传导性的固体电解质。作为固体电解质,可以使用硫化粒类固体电解质、氧化物类固体电解质以及高分子类固体电解质等。其中,高分子类固体电解质的膜比较容易均匀地形成在负极集流体上,所以适用于用来使锂的析出均匀化的膜。另外,作为用来使锂的析出均匀化的膜,例如可以使用与锂形成合金的金属膜。作为与锂形成合金的金属膜,例如可以使用镁金属膜。由于锂和镁在较宽的组成范围内形成固溶体,所以适合用于使锂均匀析出的膜。

[0365] 另外,在使用不包含负极活性物质的负极时,可以使用具有凹凸的负极集流体。在使用具有凹凸的负极集流体时,负极集流体的凹部为容易析出负极集流体所包含的锂的空洞,由此可以抑制锂析出时其形状变成树枝晶状。

#### [0366] <电解质>

电解质优选包含溶剂及被用作载体离子的金属的盐。在载体离子为锂离子的情况下,将金属盐记作锂盐。作为电解质的溶剂,优选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、 $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -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使用上述中的两种以上。

[0367] 此外,当作为电解质的溶剂包含碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)时,在碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯及碳酸二甲酯的全含量为100vol%的状态下可以使用碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯及碳酸二甲酯的体积比为 $x:y:100-x-y$ (注意, $5 \leq x \leq 35$ 且 $0 < y < 65$ )的混合有机溶剂。更具体而言,可以使用以 $EC:EMC:DMC = 30:35:35$ (体积比)包含EC、EMC、DMC的混合有机溶剂。

[0368] EC是环状碳酸酯,因为具有高相对介电常数,所以具有促进锂盐的解离的效果。另一方面,EC具有高粘度和高凝固点(熔点) $38^{\circ}\text{C}$ ,因此当作为有机溶剂只使用EC时,很难在低温环境下使用。于是,作为本发明的一个方式具体说明的有机溶剂不只包含EC,还包含EMC及DMC。EMC是链状碳酸酯,具有降低电解液的粘度的效果,并且其凝固点为 $-54^{\circ}\text{C}$ 。另外,DMC也是链状碳酸酯,具有降低电解液的粘度的效果,并且其凝固点为 $-43^{\circ}\text{C}$ 。以具有上述物性的EC、EMC及DMC这三个有机溶剂的总含量为100vol%且体积比为 $x:y:100-x-y$ (注意, $5 \leq x \leq 35$ , $0 < y < 65$ )的方式混合有机溶剂,优选使用上述有机溶剂制造的电解质的凝固点为 $-40^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0369] 此外,通过作为电解质的溶剂使用一种或多种具有阻燃性及难挥发性的离子液体(室温熔融盐),即使因二次电池的内部短路或过充电等而使内部温度上升也可以防止二次电池的破裂或起火等。离子液体由阳离子和阴离子构成,包含有机阳离子和阴离子。作为用于电解质的有机阳离子,可以举出:季铵阳离子、叔铯阳离子及季磷阳离子等脂肪族鏍阳离

子;以及咪唑鎓阳离子及吡啶鎓阳离子等芳香族阳离子。此外,作为用于电解质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。

[0370] 此外,作为溶解于上述溶剂中的盐,例如可以使用 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等锂盐中的一种,或者可以以任意组合及比率使用上述中的两种以上。

[0371] 作为用于二次电池的电解质,优选使用粒状的尘埃或电解质的构成元素以外的元素(以下,仅称为“杂质”)的含量少的高纯度化的电解液。具体而言,杂质在电解质的重量中所占的比率为1%以下,优选为0.1%以下,更优选为0.01%以下。

[0372] 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等添加剂。将添加的材料浓度可以设定为例如在溶剂整体中占0.1wt%以上且5wt%以下。VC或LiBOB容易形成良好的覆膜,所以是尤其优选的。

[0373] 包含溶剂及用作载体离子的盐的溶液有时被称为电解液。

[0374] 此外,也可以使用用电解液使聚合物溶胀了的聚合物凝胶电解质。

[0375] 此外,通过使用聚合物凝胶电解质,针对漏液性的安全性得到提高。而且,可以实现二次电池的薄型化以及轻量化。

[0376] 作为凝胶化的聚合物,可以使用硅酮凝胶、丙烯酸类酸胶、丙烯腈类凝胶、聚氧化乙烯类凝胶、聚氧化丙烯类凝胶、氟类聚合物凝胶等。

[0377] 作为聚合物,例如,可以使用聚氧化乙烯(PEO)等具有聚氧化烷烯结构的聚合物、PVDF及聚丙烯腈等、以及包含这些的共聚物等。例如,可以使用作为PVDF及六氟丙烯(HFP)的共聚物的PVDF-HFP。此外,所形成的聚合物也可以具有多孔形状。

[0378] 另外,作为电解质,可以使用包含无机物材料的固体电解质。例如,可以使用硫化物类固体电解质、氧化物类固体电解质、卤化物类固体电解质等。此外,可以使用包含PEO(聚氧化乙烯)类的高分子材料的固体电解质。当使用固体电解质时,不需要设置隔离体及间隔物。此外,由于可以使电池整体固态化,所以没有漏液的担忧而显著提高安全性。

[0379] 硫化物类固体电解质包括硫硅类( $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 等)、硫化物玻璃( $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$ 、 $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$ 等)、硫化物结晶玻璃( $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 等)。硫化物类固体电解质具有如下优点:包括具有高传导性的材料;能够以低温合成;相对来说比较柔软,因此即便经过充放电也容易保持导电路径;等等。

[0380] 作为氧化物类固体电解质,可以举出:具有钙钛矿型晶体结构的材料( $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 等);具有NASICON型晶体结构的材料( $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 等);具有石榴子石型晶体结构的材料( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 等);具有LISICON型晶体结构的材料( $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 等);LLZO( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ );氧化物玻璃( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ - $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $50\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 50\text{Li}_3\text{BO}_3$ 等);氧化物晶化玻璃( $\text{Li}_{1.07}\text{Al}_{0.69}\text{Ti}_{1.46}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 等)。氧化物类固体电解质具有在大气中稳定等优点。

[0381] 卤化物类固体电解质包括 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{InBr}_6$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 等。另外,也可以将以这些卤化物类固体电解质充填多孔氧化铝或多孔二氧化硅的细孔而成的复合材料用作固体电解质。

[0382] 另外,也可以混合不同的固体电解质而使用。

[0383] 其中,具有NASICON型晶体结构的 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $0 < x < 1$ ) (以下记作LATP) 包含用于本发明的一个方式的二次电池的正极活性物质可包含的元素的铝和钛,因此可以期待对循环特性的提高具有相乘效果,所以是优选的。此外,还可以期待工序减少以提高生产率。注意,在本说明书等中,NASICON型晶体结构是指由 $\text{M}_2(\text{AO}_4)_3$  (M:过渡金属、A:S、P、As、Mo、W等)表示的化合物,具有 $\text{MO}_6$ 八面体和 $\text{AO}_4$ 四面体共有顶点以三维排列的结构。

[0384] <二次电池的电压>

当二次电池作为正极活性物质包含由化学式 $\text{LiCoO}_2$ 表示的化合物并作为负极活性物质包含70wt%以上的石墨时,二次电池的充电电压优选高于4.2V,更优选高于4.3V。另外,二次电池的充电电压例如为4.8V以下、4.7V以下或者4.65V以下。

[0385] 当二次电池作为正极活性物质包含由化学式 $\text{LiMO}_2$ 表示且M的40mol%以上为镍的化合物并作为负极活性物质包含70wt%以上的石墨时,二次电池的充电电压优选高于4.1V,更优选高于4.2V。另外,二次电池的充电电压例如为4.8V以下、4.7V以下或者4.65V以下。

[0386] <二次电池的容量>

当利用本发明的一个方式的充电电路进行充电时,例如,每正极活性物质重量的充电容量优选为200mAh/g以上,更优选为210mAh/g以上,进一步优选为215mAh/g以上(45°C且充电率为0.5C的情况)。

[0387] 本实施方式可以与其他实施方式的记载适当地组合。

[0388] (实施方式3)

在本实施方式中,说明可应用本发明的一个方式的二次电池管理系统的二次电池的方式例子。

[0389] <层压型二次电池>

作为层压型二次电池121的例子,图14示出外观图的一个例子。在图14中,层压型二次电池包括正极层106、负极层107、隔离体103、外包装体509、正极导线电极510及负极导线电极511。

[0390] <层压型二次电池的制造方法>

在此,参照图15A至图15C对在图14中示出其外观的层压型二次电池的制造方法的一个例子进行说明。

[0391] 图15A示出正极层106及负极层107的外观图。正极层106具有正极集流体上形成有正极活性物质层的结构。另外,正极层106具有正极集流体的一部分露出的区域(以下,称为极耳区域),该区域中设置有正极极耳501。负极层107具有负极集流体上形成有负极活性物质层的结构。另外,负极层107具有负极集流体的一部分露出的区域,即,具有极耳区域,该区域中设置有负极极耳504。

[0392] 如图15B所示,层叠负极层107、隔离体103及正极层106。在此,示出使用5组负极和4组正极的例子。接着,使正极层106的突片区域彼此接合,并且使正极导线电极510与最表

面的正极的突片区域接合。作为接合,例如可以利用超声波焊接等。与此同样,使负极层107的突片区域彼此接合,并且使负极导线电极511与最表面的负极的突片区域接合。

[0393] 接着,如图15C所示,在外包装体509上配置图15B所示的叠层体,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。将用于接合的区域记作接合区域。作为接合,例如可以使用热压合等。

[0394] 接着,也可以将电解液从设置在外包装体509中的导入口注入到外包装体509的内侧。优选在减压气氛下或惰性气体气氛下导入电解液。最后,使导入口接合。如此,可以制造层压型二次电池121。

[0395] 本实施方式可以与其他实施方式组合而实施。

[0396] (实施方式4)

在本实施方式中说明上述实施方式所说明的二次电池的方式例子。

[0397] 例如,可以在制造上述层压型二次电池121之后使其弯曲。就是说,二次电池121具有柔性。

[0398] 图16A示出弯曲状态的二次电池121。图16A示出包括正极层106、隔离体103及负极层107的二次电池121向正极层106一侧弯曲的状态。当然,二次电池121可以处于向负极层107一侧弯曲的状态。另外,弯曲状态包括在二次电池121的一个截面上具有圆弧状的部分的形状。

[0399] 虽然在图16A中未示出外包装体,但是二次电池121还包括外包装体等。上述实施方式所说明的外包装体可以具有该弯曲形状。

[0400] 接着,详细说明弯曲状态。如图16A所示,在二次电池121中,近于曲率中心1800一侧的层,例如正极层106的曲率半径1802比远于曲率中心1800一侧的层诸如负极层107的曲率半径1804小。为了容易弯曲,曲率半径小的层,例如正极层106的厚度优选比负极层107小。

[0401] 如图16B所示,当如图16A所示那样使二次电池121弯曲时,如箭头所示,正极层106的表面被施加压缩应力,负极层107的表面被施加拉伸应力。为了缓和压缩应力,曲率半径小的层诸如正极层106的厚度也可以比负极层107大。

[0402] 作为上述缓和压缩应力及拉伸应力的一个方式,参照图17A及图17B说明在外包装体中设置凹部及凸部的结构。

[0403] 凹部和凸部形成在外包装体1805的表面,看上去一个图案。另外,如可以在外包装体1805的一个截面中确认,当在外包装体中设置凸部时,同时形成凹部,而当在外包装体中设置凹部时,同时形成凸部。就是说,不需要在外包装体中同时形成凹部和凸部,通过设置其中的任一方,同时形成另一方。

[0404] 通过使用外包装体1805,可以缓和上述压缩应力及拉伸应力。就是说,二次电池121可以在靠近曲率中心一侧的外包装体的曲率半径为30mm以上、优选为10mm以上的范围内变形。

[0405] 图17A及图17B所示的外包装体1805的端部包括接合区域1807。接合区域1807是通过热压合等接合外包装体1805的区域。在接合区域1807中接合层1803优选位于外包装体1805之间。

[0406] 在接合区域1807中,设置在外包装体1805的上下的凹部或凸部优选彼此重叠。由

于凹部彼此重叠或凸部彼此重叠,所以也可以在接合外包装体时在外包装体1805上再次形成凹部或凸部。通过采用这种结构,可以进一步提高接合强度。

[0407] 图17A示出二次电池121,其中是外包装体1805的端部且不是接合区域1807的区域1808包括空间1810。

[0408] 图17B示出二次电池121,其中是外包装体1805的端部且不是接合区域1807的区域1808包括电解液108。由于外包装体1805的接合力高,所以电解液108不会从外包装体1805泄漏。注意,图17B中的区域1808在未被电解液108填满的情况下,有时具有空间。

[0409] 弯曲状态的二次电池121的形状不局限于从截面看时的简单的圆弧状,也可以为其一部分具有圆弧的形状。

[0410] 本实施方式可以与其他实施方式组合而实施。

[0411] (实施方式5)

在本实施方式中,参照图18至图23说明本发明的一个方式的二次电池管理系统的应用例子。

[0412] 在以下应用例子中,二次电池管理系统优选包括本发明的一个方式的充电电路。本发明的一个方式的充电电路优选包括以上的实施方式中记载的充电电路所包括的构成要素。另外,本发明的一个方式的充电电路也可以包括具有被供应的电力的电压、电流等的转换功能的电路。作为具有电力的电压、电流等的转换功能的电路,例如可以举出调节器、降压电路、升压电路、具有将交流电转换为直流电的功能的电路、调制电路、解调电路、放大电路等。

[0413] [车辆]

首先,示出将本发明的一个方式的二次电池管理系统用于电动汽车(EV)的例子。

[0414] 图18示出包括发动机的车辆的方框图。在电动汽车中,设置有作为主驱动用的二次电池第一电池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。

[0415] 在本实施方式中,示出并联连接第一电池1301a及1301b的例子,但是也可以并联连接三个以上的电池。另外,只要可以在第一电池1301a储存充分电力,就可以不设置第一电池1301b。通过由多个二次电池构成电池组,可以取出较大电力。多个二次电池既可以并联连接,又可以串联连接,也可以在并联连接后再串联连接。有时将多个二次电池称为组电池。

[0416] 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。

[0417] 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。

[0418] 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。

[0419] 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。

[0420] 本实施方式示出第一电池1301a和第二电池1311的双方使用锂离子二次电池的一个例子。第二电池1311也可以使用铅蓄电池、全固态电池或双电层电容器。

[0421] 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充电到第二电池1311。另外,从电池控制器1302通过控制电路部1321充电到第一电池1301a。另外,从电池控制器1302通过控制电路部1321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。

[0422] 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可以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。

[0423] 作为电池控制器1302可以使用本发明的一个方式的充电电路。发动机1304和电池控制器1302间也可以设置有具有电力的电压、电流等的转换功能的电路。通过作为电池控制器1302使用本发明的一个方式的充电电路,可以在提高第一电池1301a、1301b的充电容量的同时提高第一电池1301a、1301b的可靠性。因为可以提高第一电池1301a、1301b的充电容量,所以可以延伸电动汽车的行驶距离。另外,因为可以抑制第一电池1301a、1301b的劣化,所以可以降低电动汽车中的电池更换频率。另外,因为可以提高第一电池1301a、1301b的可靠性,所以可以提高电动汽车的安全性。

[0424] 接着,说明将作为本发明的一个方式的二次电池管理系统安装于车辆,典型的是运输车辆的例子。

[0425] 通过将本发明的一个方式的二次电池管理系统安装在车辆中,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。

[0426] 图19A至图19E示出使用本发明的一个方式的二次电池管理系统的运输车辆。图19A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19A所示的汽车2001包括本发明的一个方式的二次电池管理系统。二次电池管理系统包括本发明的一个方式的充电电路及图18所示的第一电池1301a。另外,二次电池管理系统作为组电池也可以包括串联连接的多个二次电池。该组电池与本发明的一个方式的充电电路电连接。

[0427] 此外,汽车2001中的二次电池管理系统可以通过利用插电方式或非接触供电方式等从外部的供电设备供电。供电中,可以使用根据CHAdeMO(注册商标)或联合充电系统“Combined Charging System”等规定方式的连接器的规格以及供电方式。供电既可以使用设置在商业设施的充电站进行,又可以使用家庭的电源进行。

[0428] 当本发明的一个方式的充电电路判断停止充电时,可以通过本发明的一个方式的充电电路中的控制电路将通知充电停止的信号提供给充电站。或者,也可以将本发明的一个方式的充电电路用于充电站。例如,充电站也可以包括本发明的一个方式的充电电路的构成要素中的至少一个部分,例如本发明的一个方式的充电电路的控制电路。

[0429] 此外,汽车2001优选具有利用ACDC转换器等转换装置将交流电转换为直流电的功能。在此情况下,例如二次电池管理系统被供应被转换的直流电。

[0430] 此外,虽然未示出,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被供电。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被供电。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,在停车时或行驶时被供电。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。

[0431] 在图19B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。二次电池管理系统2201包括本发明的一个方式的充电电路及二次电池模块。除了构成二次电池模块的二次电池的数量等不同,具有与图19A同样的功能,所以省略说明。

[0432] 在图19C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的运输车辆2003。运输车辆2003包括二次电池管理系统2202。二次电池管理系统2202包括本发明的一个方式的充电电路及二次电池模块。二次电池模块例如为如下电池:将电压为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。除了构成二次电池模块的二次电池的数量等不同,具有与图19A同样的功能,所以省略说明。

[0433] 在图19D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19D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本发明的一个方式的充电电路的二次电池管理系统2203。

[0434] 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。除了构成二次电池管理系统2203的二次电池模块的二次电池的数量等以外,具有与图19A同样的功能,所以省略说明。

[0435] 图19E示出运输货物的运输车辆2005的例子。运输车辆2005包括二次电池管理系统2204。二次电池管理系统2204包括本发明的一个方式的充电电路及二次电池模块。运输车辆2005包括用电控制的发动机,并从在二次电池管理系统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19E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管理系统。

[0436] [建筑物]

接着,参照图20A和图20B说明将本发明的一个方式的二次电池管理系统安装于建筑物中的例子。

[0437] 图20A所示的房屋包括二次电池管理系统2612和太阳能电池板2610。二次电池管

理系统2612例如包括由多个二次电池构成的组电池。二次电池管理系统2612通过布线2611等与太阳能电池板2610电连接。

[0438] 二次电池管理系统2612包括本发明的一个方式的充电电路。可以将由太阳能电池板2610获得的电力通过充电电路充电到二次电池管理系统2612中。

[0439] 此外,二次电池管理系统2612可以与地上设置型充电装置2604电连接。当二次电池管理系统2612中的充电电路判断停止充电时,可以通过充电电路中的控制电路将通知充电停止的信号提供给充电装置2604。或者,也可以将本发明的一个方式的充电电路用于充电装置2604。例如,充电装置2604也可以包括本发明的一个方式的充电电路的构成要素中的至少一个部分,例如本发明的一个方式的充电电路的控制电路。

[0440] 此外,存储在二次电池管理系统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。二次电池管理系统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,二次电池管理系统2612也可以设置在地板上。

[0441] 储存在二次电池管理系统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二次电池管理系统2612用作不间断电源,也可以利用电子设备。

[0442] 图20B示出根据本发明的一个方式的二次电池管理系统的一个例子。如图20B所示,在建筑物799的地板下空间部796中设置有包括大型二次电池及本发明的一个方式的充电电路的二次电池管理系统791。

[0443] 在二次电池管理系统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。

[0444] 将电力从商业用电源701通过引入线安装部710供应到配电盘703。另外,将来自二次电池管理系统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(未示出)供应到一般负载707及蓄电负载708。

[0445] 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。

[0446] 蓄电控制器705具有测量部711、预测部712以及计划部713。测量部711具有测量一天(如0点至24点)中的一般负载707及蓄电负载708的耗电量的功能。另外,测量部711还可以具有测量二次电池管理系统791的电力量及从商业用电源701供应的电力量的功能。另外,预测部712具有根据一天中的一般负载707及蓄电负载708的耗电量而预测下一天将被一般负载707及蓄电负载708消耗的需要电量的功能。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二次电池管理系统791的充放电计划的功能。

[0447] 通过测量部711所测量的一般负载707及蓄电负载708所消耗的电力量可以使用显示器706确认。另外,也可以通过路由器709利用电视机或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。

[0448] [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、笔记本电脑等便携式信息终端、便携式游戏机、便携式音乐播放器、数码相机、数码摄像机等。

[0449] 图21A示出移动电话机的例子。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。另外,移动电话机7400具有二次电池管理系统。二次电池管理系统包括二次电池7407以及电连接到二次电池7407的充电电路7408。充电电路7408可以通过外部连接端口7404从外部电源被供电。外部连接端口7404例如从AC适配器被供电。AC适配器具有将交流电转换为直流电并将其供应到外部连接端口7404的功能。或者,移动电话机7400也可以具有通过ACDC转换器等转换电路将交流电转换为直流电的功能。另外,充电电路7408也可以包括将交流电转换为直流电的电路。

[0450] 另外,也可以通过无线供电从外部电源向移动电话机7400供电。作为无线供电的规格,也可以使用Qi规格等。通过无线供电传送给移动电话机7400的信号例如通过解调电路等供应到充电电路7408。或者,充电电路7408也可以包括用来进行无线通信的电路诸如调制电路、解调电路等。

[0451] 当移动电话机7400包括本发明的一个方式的充电电路作为充电电路7408时,可以提高移动电话机7400的安全性。另外,因为可以提高二次电池的放电能量密度,所以可以减小二次电池的体积及重量,由此可以实现移动电话机7400的小型化及轻量化。另外,因为可以延长二次电池的寿命,所以可以长期使用移动电话机7400而无需二次电池的更换。

[0452] 另外,本发明的一个方式的充电电路兼作充电控制电路及保护电路,因此可以减少移动电话机7400中的芯片的面积或数量。因此,可以实现移动电话机7400的小型化及轻量化,并且可以提高移动电话机7400的可靠性。

[0453] 图21B示出被弯曲的移动电话机7400。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。

[0454] 图21C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及二次电池管理系统。二次电池管理系统包括二次电池7104以及电连接到二次电池7104的充电电路7105。当将弯曲的二次电池管理系统中的二次电池7104戴上使用者的胳膊时,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。以等价圆半径的值表示曲线的任意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。

[0455] 图21D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。

[0456] 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。

[0457] 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。

[0458] 操作按钮7205除了时间设定之外,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。

[0459] 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相互通信,可以进行免提通话。

[0460] 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。

[0461] 便携式信息终端7200的显示部7202包括二次电池管理系统。可以将弯曲状态的图21C所示的二次电池7104及充电电路7105组装在框体7201的内部或者以能够弯曲的状态组装在带子7203的内部。

[0462] 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。

[0463] 图21E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以及二次电池管理系统。可以将图21C所示的二次电池7104及充电电路7105组装在显示装置7300中。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。

[0464] 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。

[0465] 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。

[0466] 图22A示出可穿戴设备的例子。可穿戴设备的电源使用二次电池管理系统。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部分露出的有线充电,还希望能够进行无线充电。

[0467] 例如,可以将本发明的一个方式的二次电池管理系统安装于图22A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。通过包括本发明一个方式的二次电池管理系统,可以提高二次电池管理系统的能量密度,并且可以实现能够应付框体的小型化所需的节省空间的结构。

[0468] 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内设置二次电池管理系统。通过使用本发明的一个方式的二次电池,可以实现框体的小型化所需的节省化。

[0469] 此外,可以将本发明的一个方式的二次电池管理系统安装在能直接安在身上的设备9002上。此外,可以将二次电池管理系统9002b设置在设备9002的薄型框体9002a中。通过使用本发明的一个方式的二次电池管理系统,可以实现框体的小型化所需的节省化。

[0470] 此外,可以将本发明的一个方式的二次电池管理系统安装在能够安到衣服上的设备9003。此外,可以将二次电池管理系统9003b设置在设备9003的薄型框体9003a中。通过使用本发明的一个方式的二次电池管理系统,可以实现框体的小型化所需的节省化。

[0471] 此外,可以将本发明的一个方式的二次电池管理系统安装在腰带型设备9006上。

腰带型设备9006包括腰带部9006a及无线供电受电部9006b,可以将二次电池管理系统安装在腰带部9006a的内部区域。通过使用本发明的一个方式的二次电池管理系统,可以实现箱体的小型化所需的节省化。

[0472] 此外,可以将本发明的一个方式的二次电池管理系统安装在手表型设备9005上。手表型设备9005包括显示部9005a及表带部9005b,可以将二次电池管理系统设置在显示部9005a或表带部9005b上。通过使用本发明的一个方式的二次电池管理系统,可以实现箱体的小型化所需的节省化。

[0473] 显示部9005a除了能够显示时间之外还可以显示电子邮件及电话来电等各种信息。

[0474] 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。

[0475] 图22B是示出从手腕上取下的手表型设备9005的立体图。

[0476] 另外,图22C示出侧面图。图22C示出内置有本发明的一个方式的二次电池管理系统913的情况。二次电池管理系统913设置在与显示部9005a重叠的位置,小型且轻量。

[0477] 图23A示出扫地机器人的一个例子。扫地机器人9300包括配置在箱体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、二次电池管理系统9306、各种传感器等。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。

[0478] 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管理系统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管理系统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。

[0479] 图23B示出机器人的一个例子。图23B所示的机器人9400包括二次电池管理系统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。

[0480] 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。

[0481] 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。

[0482] 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。

[0483] 机器人9400的内部备有根据本发明的一个方式的二次电池管理系统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管理系统用于机器人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。

[0484] 图23C示出飞行体的一个例子。图23C所示的飞行体9500包括螺旋桨9501、照相机9502及二次电池管理系统9503等,并具有自主飞行功能。

[0485] 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从二次电池管理系统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管理系统9503。通过将根据本发明的一个方式的二次电池管理系统用于飞行体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。

[0486] 图23D示出人造卫星6800的一个例子。人造卫星6800包括主体6801、太阳能电池板6802、天线6803以及二次电池6805。有时太阳能电池板被称为太阳能电池模块。

[0487] 在阳光照射到太阳能电池板6802时产生人造卫星6800进行工作所需的电力。然而,例如在阳光不照射到太阳能电池板的情况或者在照射到太阳能电池板的阳光量较少的情况下,所产生的电力量减少。因此,有可能不会产生人造卫星6800进行工作所需的电力。为了在所产生的电力较少的情况下也使人造卫星6800工作,优选在人造卫星6800中设置二次电池6805。

[0488] 作为管理人造卫星6800所包括的二次电池6805的系统,优选具备根据本发明的一个方式的二次电池管理系统。在管理人造卫星6800所包括的二次电池6805时,也可以由二次电池6805以外的二次电池或电源装置供应充电电路所包括的各电路的电力。

[0489] 在不配置加热器等的情况下,人造卫星6800所包括的二次电池6805的温度有时与宇宙空间的温度大致相等。在测量二次电池6805的温度时,测量二次电池的外包装体的温度或者密封有外包装体的框体的温度即可。即使在该温度与宇宙空间的温度大致相等的情况下,也可以由二次电池管理系统决定上限电压。

[0490] 人造卫星6800可以生成信号。该信号通过天线6803传送,例如地面上的接收机或其他人造卫星可以接收该信号。通过接收人造卫星6800所传送的信号,例如可以测量接收该信号的接收机的位置。由此,人造卫星6800例如可以构成卫星定位系统。

[0491] 或者,人造卫星6800可以包括传感器。例如通过包括可见光传感器,人造卫星6800可以具有检测地面上的物体反射的阳光的功能。或者,通过包括热红外线传感器,人造卫星6800可以具有检测从地表释放的热红外线的功能。由此,人造卫星6800例如可以被用作地球观测卫星。

[0492] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

### [实施例]

[0493] 在本实施例中,示出作为负极使用石墨的二次电池的电池特性数据。二次电池管理系统100可以检测该电池特性数据中的极大值。

[0494] <正极活性物质的制造>

制造正极活性物质。

[0495] 作为图12所示的步骤S14的钴酸锂( $\text{LiCoO}_2$ ),准备不包含添加元素的市售的钴酸锂(日本化学工业公司制造的CELLSEED C-10N)。

[0496] 根据图12所示的步骤S15,在氧气氛下以 $850^\circ\text{C}$ 加热钴酸锂2小时。作为氧气氛,防

止氧进出反应室。

[0497] 按照图12所示的步骤S20a,作为添加元素源准备A1源。作为A1源使用氟化锂和氟化镁,以氟化锂:氟化镁=1:3(摩尔比)的方式进行称量。混合它们得到成为A1源的混合物。该混合物有时被称为镁源或氟源。

[0498] 接着,以镁源的镁为钴酸锂的钴的1at%的方式进行称量。然后,按照图12所示的步骤S31混合经过加热的钴酸锂和镁源,由此得到图12所示的步骤S32的混合物903。将该混合物903记作混合物A。

[0499] 接着,按照图12所示的步骤S33,在氧气氛下以900℃加热混合物A 20小时。作为氧气氛,防止氧进出反应室。得到图12所示的步骤S34a的复合氧化物。将该复合氧化物记作复合氧化物A。

[0500] 接着,按照图12所示的步骤S40,作为添加元素源准备A2源。作为A2源的镍源准备氢氧化镍,作为铝源准备氢氧化铝。以氢氧化镍中的镍占复合氧化物A中的钴的0.5at%的方式进行称量,并且以氢氧化铝中的铝占复合氧化物A中的钴的0.5at%方式进行称量,将它们与复合氧化物A混合,由此得到图12所示的步骤S52的混合物904。将该混合物904记作混合物B。

[0501] 接着,根据图12所示的步骤S53,在氧气氛下以850℃加热混合物B10小时,由此得到图12所示的步骤S54的正极活性物质10。将该正极活性物质10记作样品Sa1。

[0502] <正极的制造>

混合样品Sa1、乙炔黑(AB)、聚偏氟乙烯(PVDF)、NMP来制造浆料。将样品Sa1、AB及PVDF的比例设定为样品Sa1:AB:PVDF=95:3:2(重量比)。

[0503] 将所制造的浆料涂敷在作为集流体的铝箔的一个表面上。然后,以80℃进行加热来使溶剂挥发。加热后进行压制来得到正极。

[0504] <负极的制造>

混合石墨、VGCF(注册商标)-H(昭和电工株式会社制造,纤维直径为150nm,比表面积为13m<sup>2</sup>/g)、羧甲基纤维素钠(CMC-Na)、丁苯橡胶(SBR)和水来制造浆料。将石墨、VGCF、CMC-Na及SBR的比例设定为石墨:VGCF:CMC-Na:SBR=96:1:1:2(重量比)。

[0505] 将所制造的浆料涂敷在作为集流体的铜箔的一个表面上。然后,以50℃进行加热来得到负极。

[0506] <二次电池的制造>

使用以上制造的正极及负极来制造二次电池。电解液作为有机溶剂包含碳酸乙烯酯(EC)及碳酸二乙酯(DEC),在EC、DEC的总含量为100vol%时,EC和DEC的体积比为EC:DEC=30:70(体积比)。将以1mol/L的比例溶解于该有机溶剂中的六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)用作电解液。作为隔离体使用聚丙烯。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。

[0507] 通过以上工序制造二次电池。

[0508] <dt/dV>

对在温度为-20℃的条件下制造的二次电池进行充放电循环测试。具体而言,在使用金属板夹持二次电池的外包装体且在该金属板设置温度传感器的状态下,将该二次电池的外包装体放在恒温槽中,将恒温槽的温度设定为-20℃,在上述温度传感器的温度显示

为-20℃之后,开始充放电循环测试。作为充电条件,只进行0.1C(1C=40mA/h)的恒流充电而不进行恒压充电。恒流充电的上限电压为5V,放电条件为以0.1C进行恒流放电,恒流充电的下限电压为2V。在充电和放电之间也可以设置5分钟以上且15分钟以下的休眠期间,在本充放电循环测试中设置10分钟的休眠期间。休眠期间的环境温度也为-20℃。

[0509] 图24示出二次电池的电压随时间变化的图表。二次电池管理系统100可以使用上述实施方式等所示的控制电路等得到上述图表。

[0510] 当在图24所示的图表中确认到极大值时,可以利用控制电路检测出极大值。

[0511] 在本实施例中,由于在图24所示的图表中确认不到明确的极大值,所以由控制电路进行下一个处理。具体而言,如图25所示,求出变化率。考虑到本实施例的恒流充电中的上限电压,可以忽略4.5V以下的电压。另外,从图24可知电压4.5V对应于时间29000秒。图25示出29000秒以上的变化率。在图25所示的图表中,在箭头所示的位置确认到极大值。控制电路可以在检测出该极大值时停止充电。

#### [符号说明]

[0512] 10:正极活性物质、100A:二次电池管理系统、100B:二次电池管理系统、100:二次电池管理系统、101:充电电路、103:隔离体、106:正极层、107:负极层、108:电解液、121:二次电池、122:电阻器、123:电阻器、124:端子、125:端子、140:晶体管、150:晶体管、151:电压测量电路、152:电流测量电路、153:控制电路、154:存储电路、156:温度传感器、161:差分器、185:检测电路、186:检测电路、200:二次电池管理系统、300:保持电路、301:比较器、302:DA转换器、303:比较寄存器、304:第二控制电路、305:时钟生成电路、501:正极极耳、504:负极极耳、509:外包装体、510:正极导线电极、511:负极导线电极、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、791:二次电池管理系统、796:地板下空间部、799:建筑物、903:混合物、904:混合物、913:二次电池管理系统、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、1321:控制电路部、1800:曲率中心、1803:粘合层、1805:外包装体、1807:接合区域、1808:区域、1810:空间、2001:汽车、2002:运输车、2003:运输车辆、2004:航空载具、2005:运输车辆、2201:二次电池管理系统、2202:二次电池管理系统、2203:二次电池管理系统、2204:二次电池管理系统、2603:车辆、2604:充电装置、2610:太阳能电池板、2611:布线、2612:二次电池管理系统、6800:人造卫星、6801:主体、6802:太阳能电池板、6803:天线、6805:二次电池、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、7105:充电电路、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、7408:充电电路、9000a:镜框、9000b:显示部、9000:眼镜型设备、9001a:麦克风部、9001b:柔性管、9001c:耳机部、9001:耳麦型设备、9002a:框体、9002b:二次电池管理系统、9002:设备、9003a:框体、9003b:二次电池管理系统、9003:设备、9005a:显示部、9005b:表带部、9005:手表型设备、9006a:腰带部、9006b:

无线供电受电部、9006:腰带型设备、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、9306:二次电池管理系统、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、9409:二次电池管理系统、9500:飞行体、9501:螺旋桨、9502:照相机、9503:二次电池管理系统、9504:电子构件

100

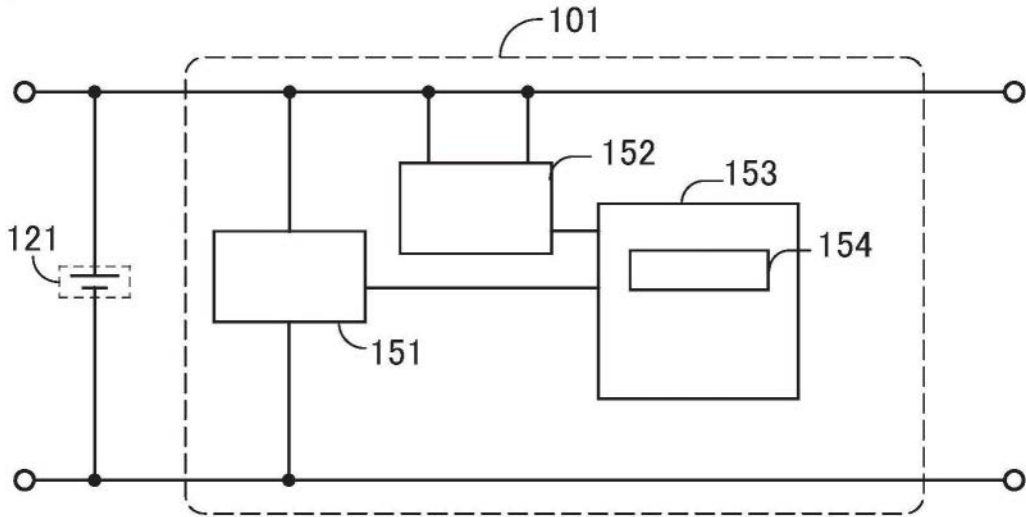


图1A

100

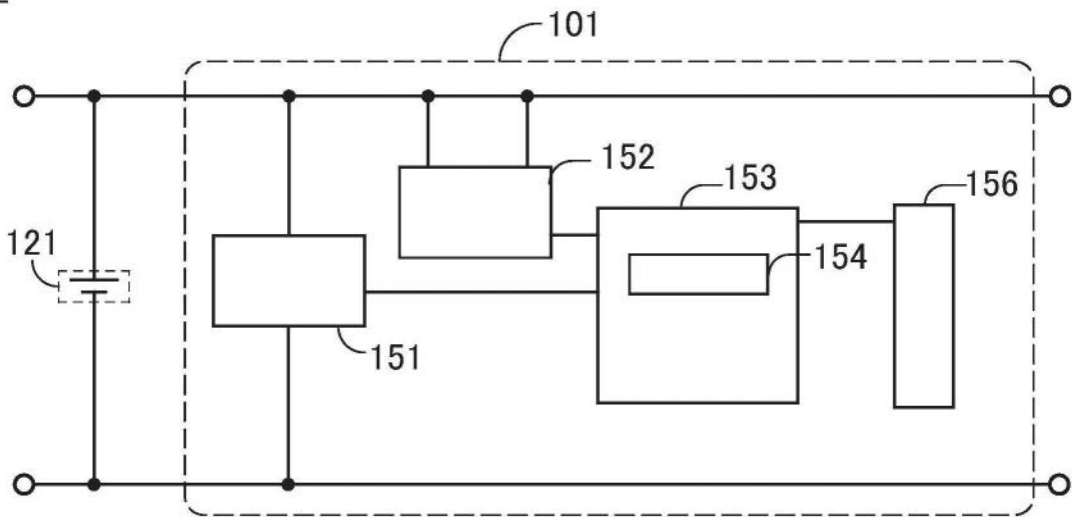


图1B

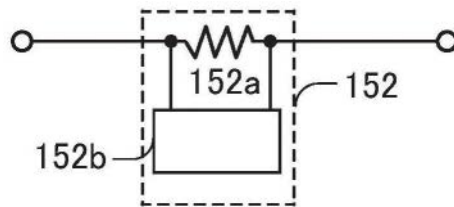


图1C

100

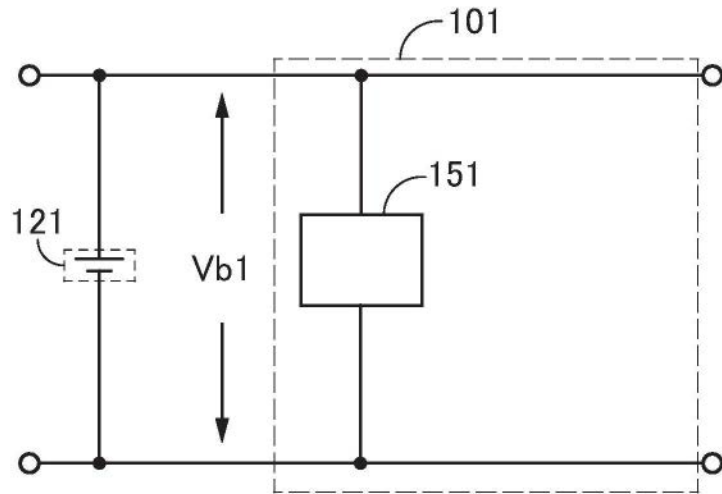


图2A

100

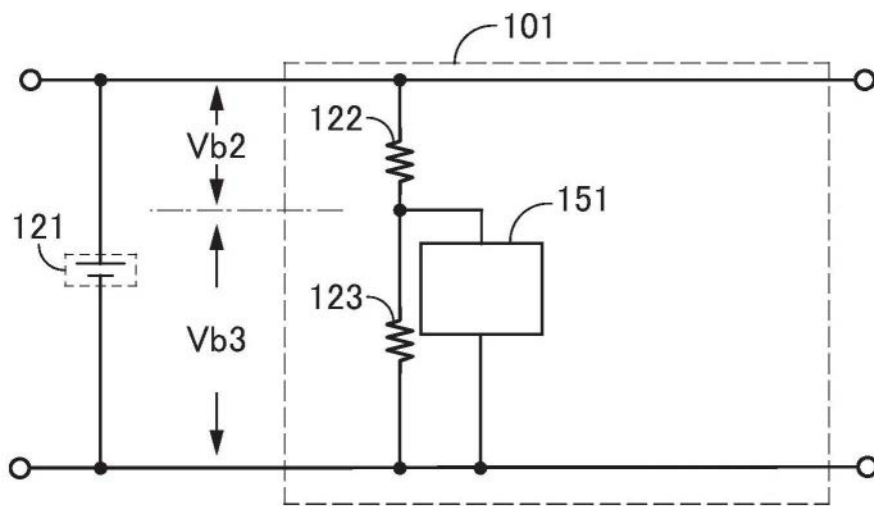


图2B

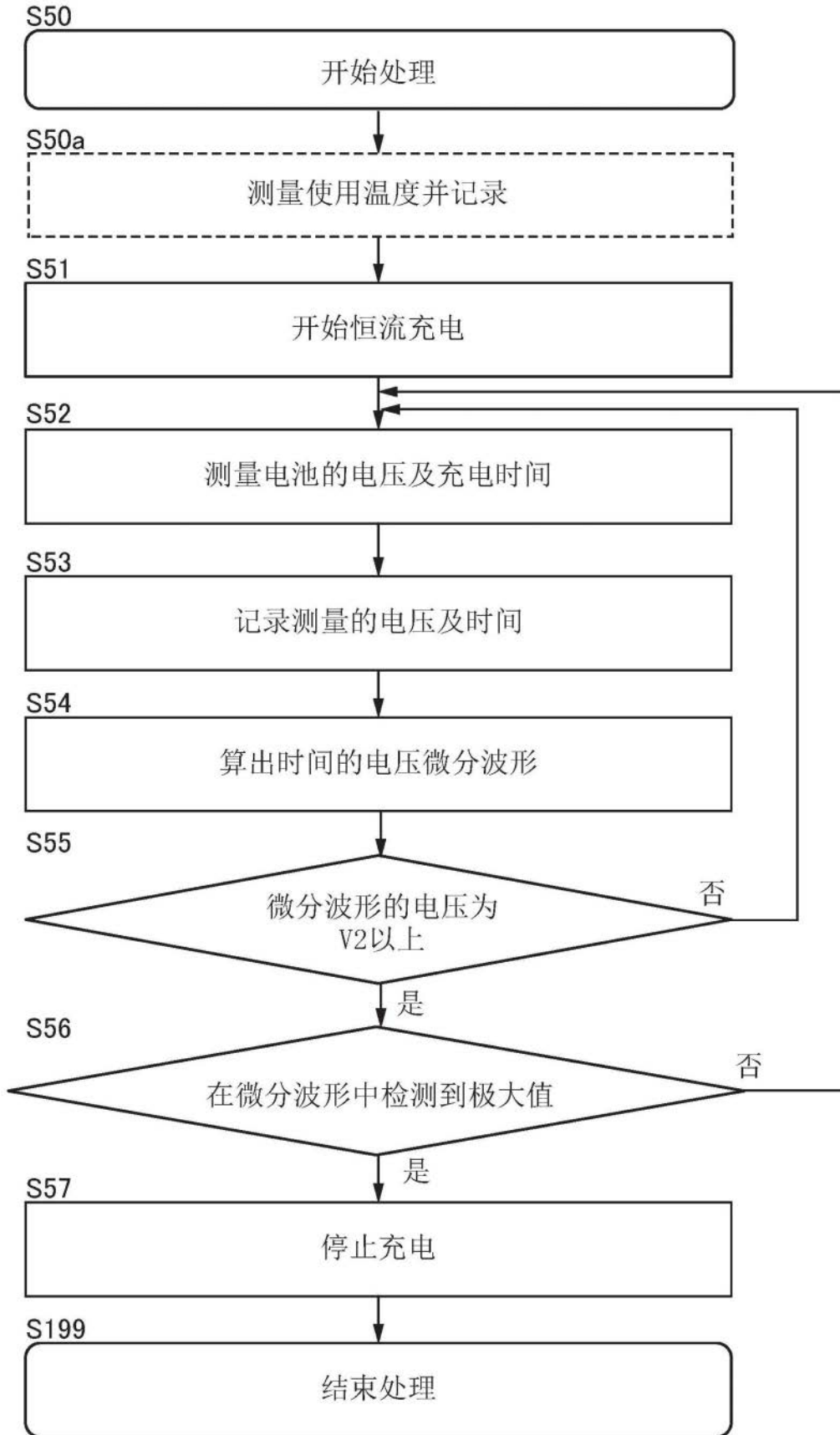


图3

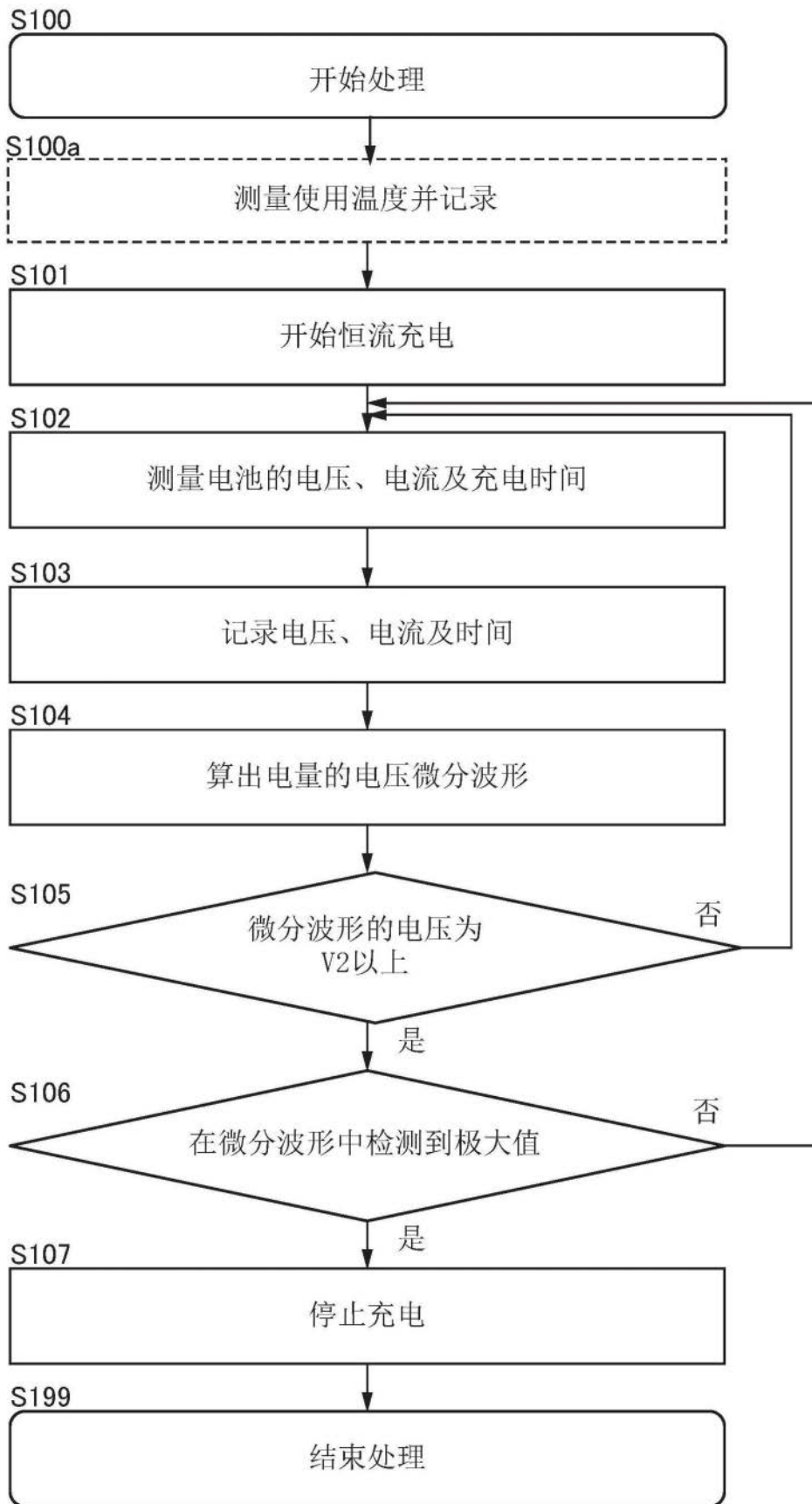


图4

100A

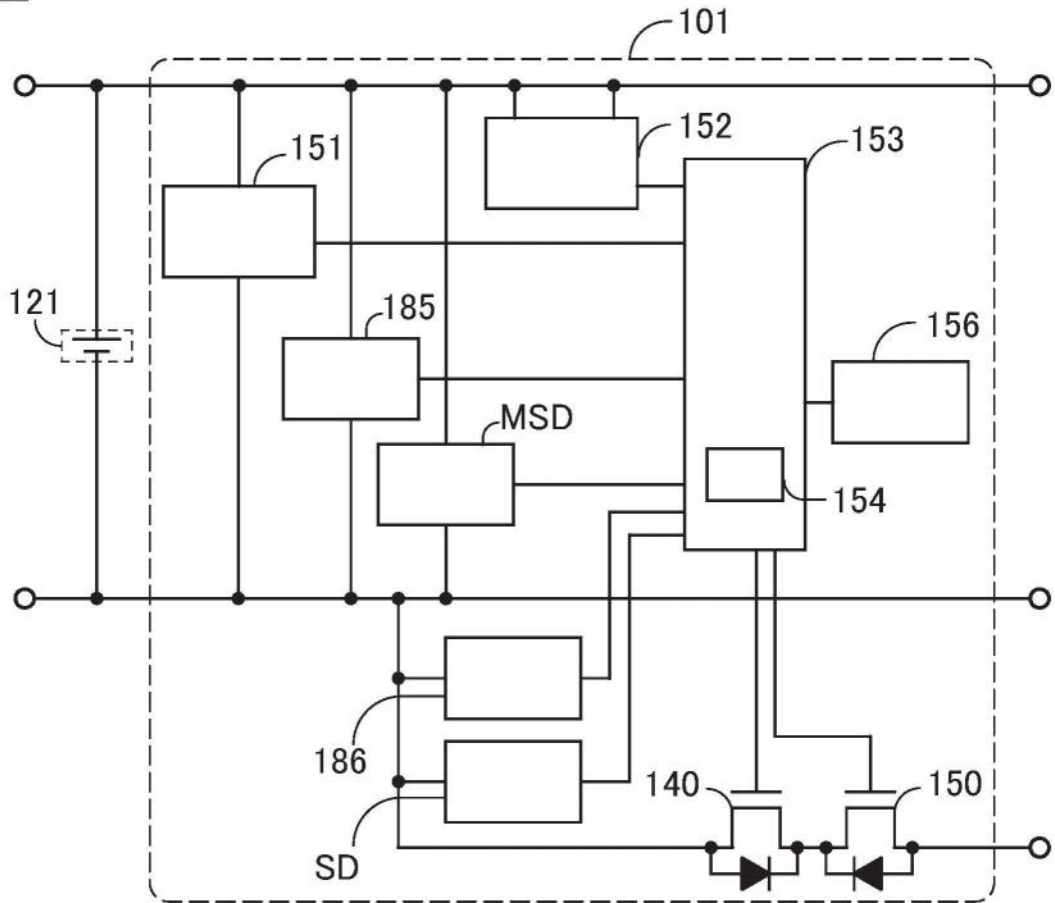


图5

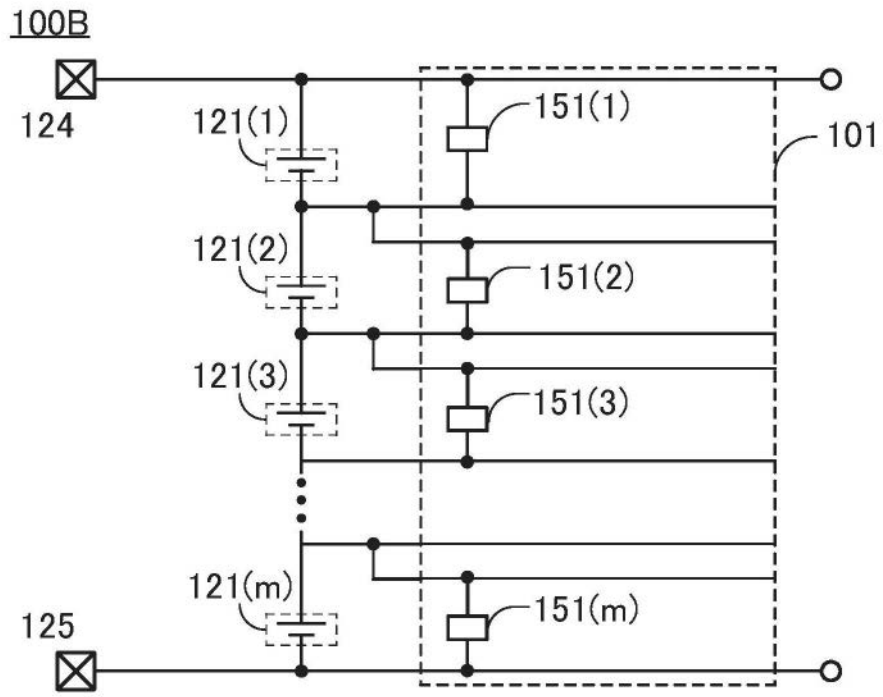


图6

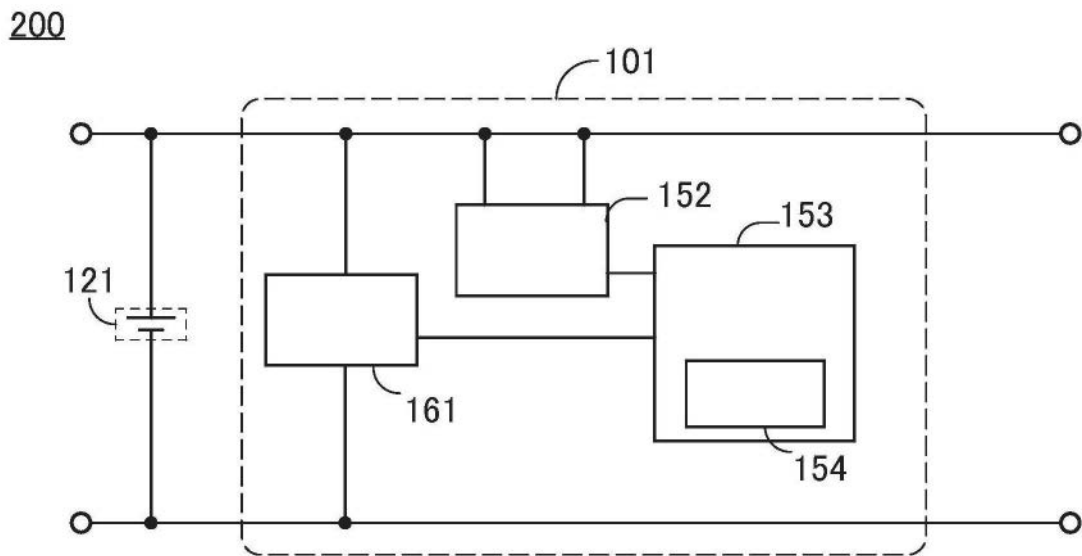


图7A

161.153

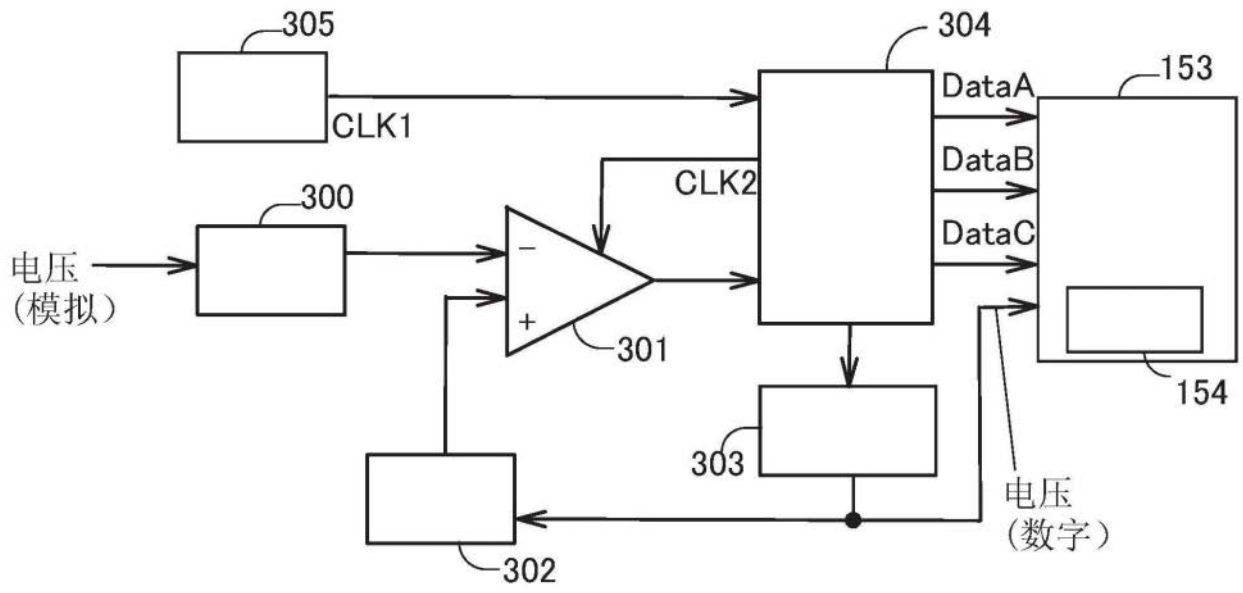


图7B

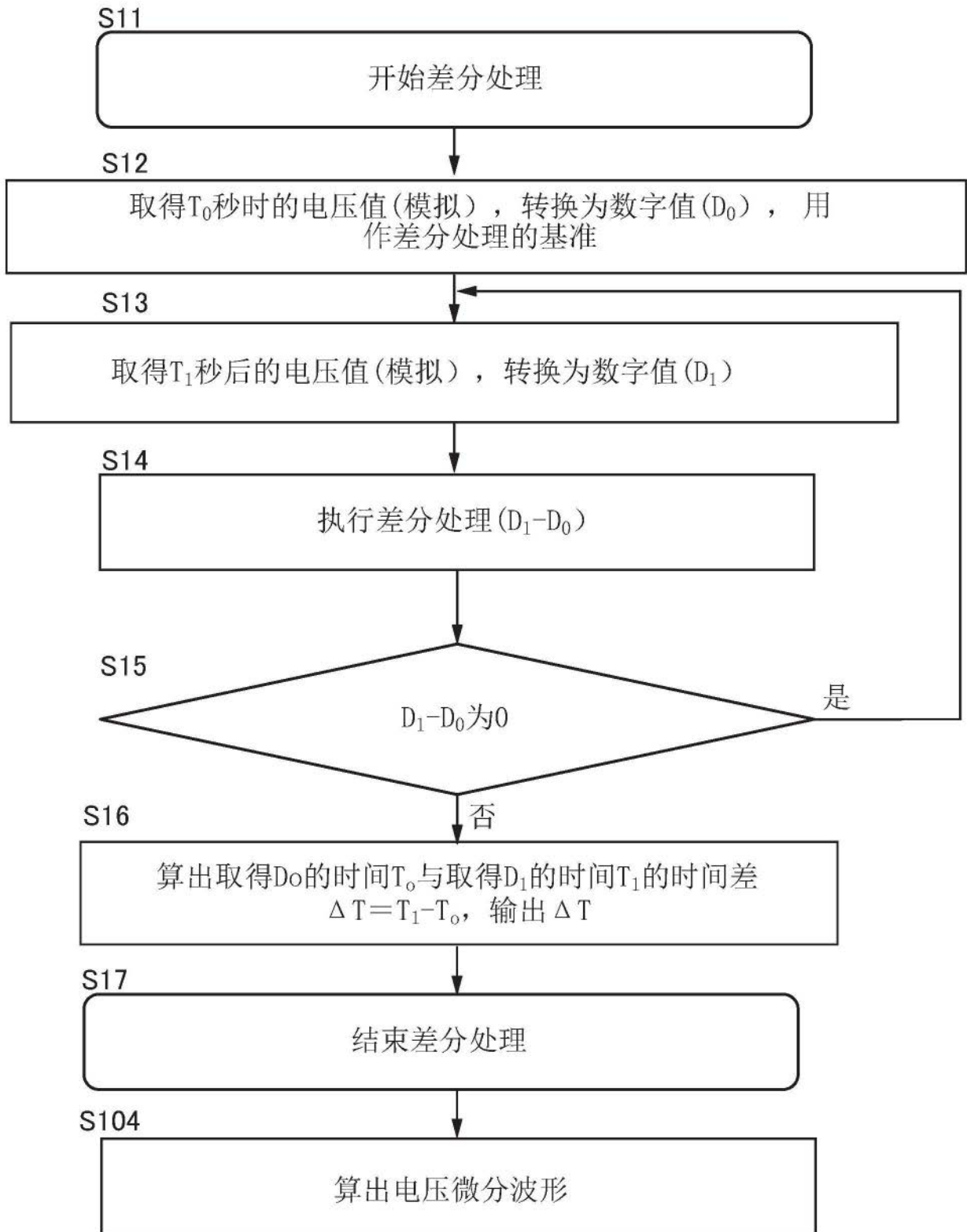


图8

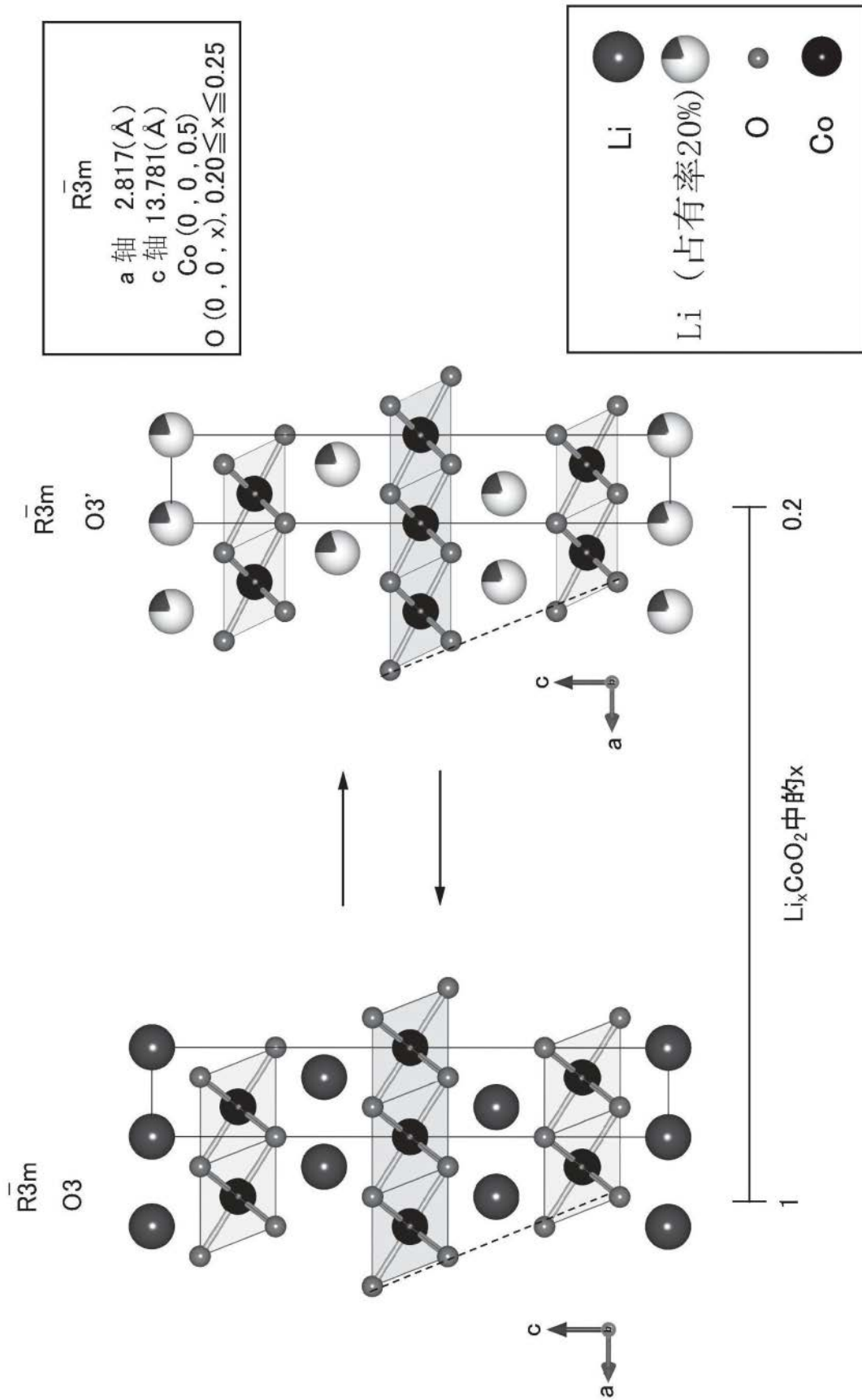


图9

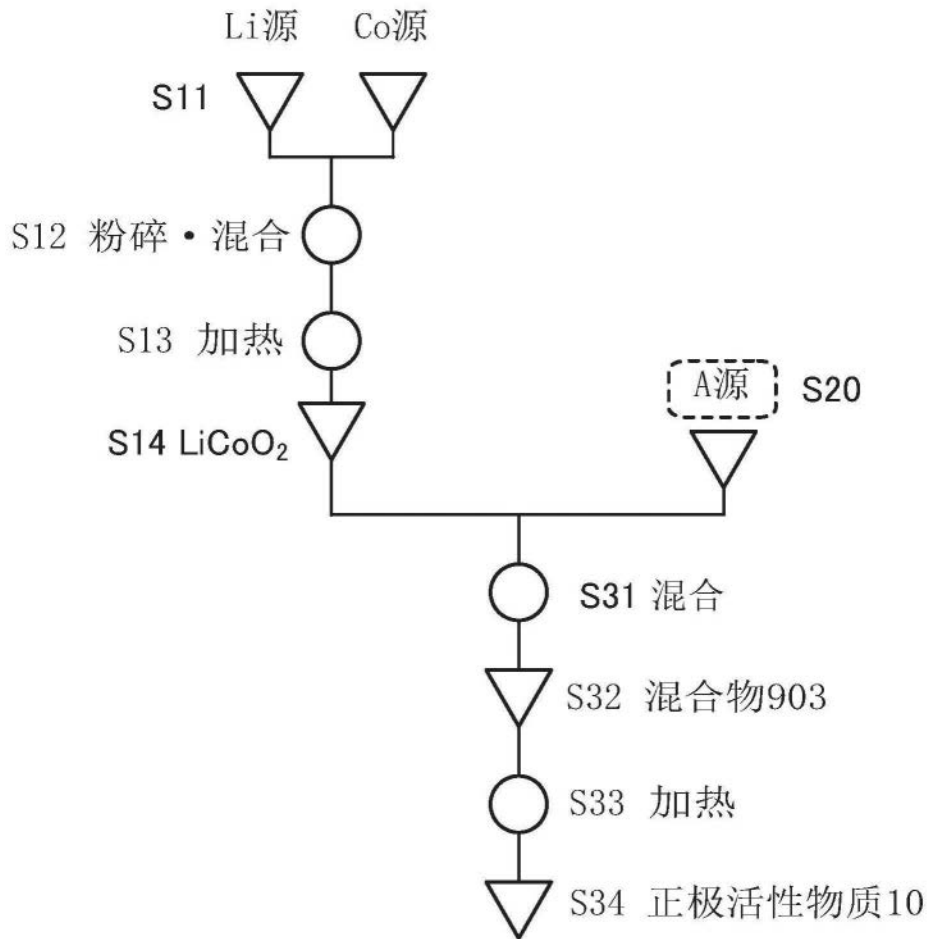


图10A

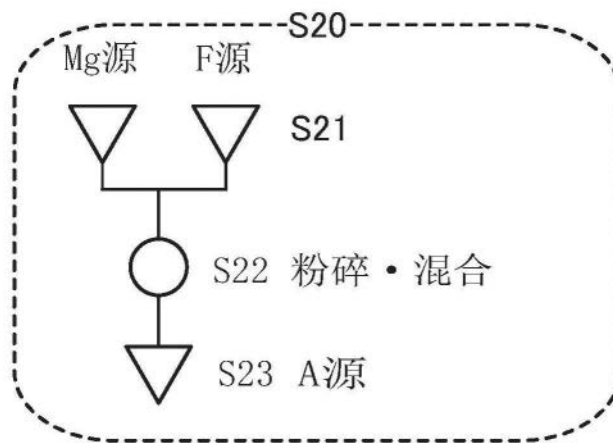


图10B

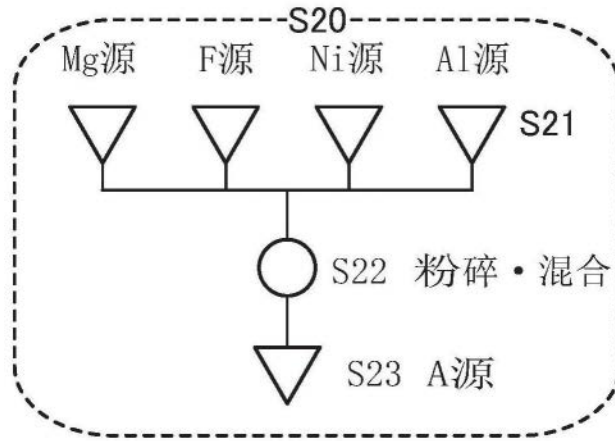


图10C

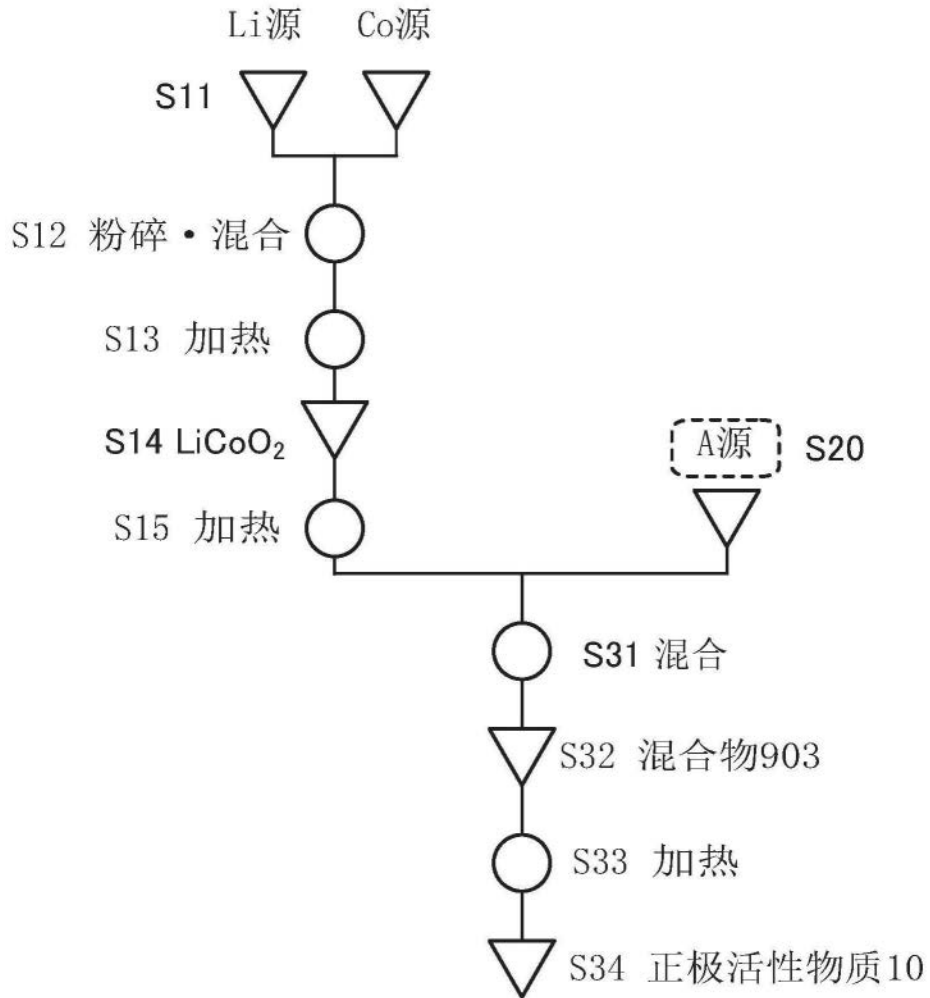


图11

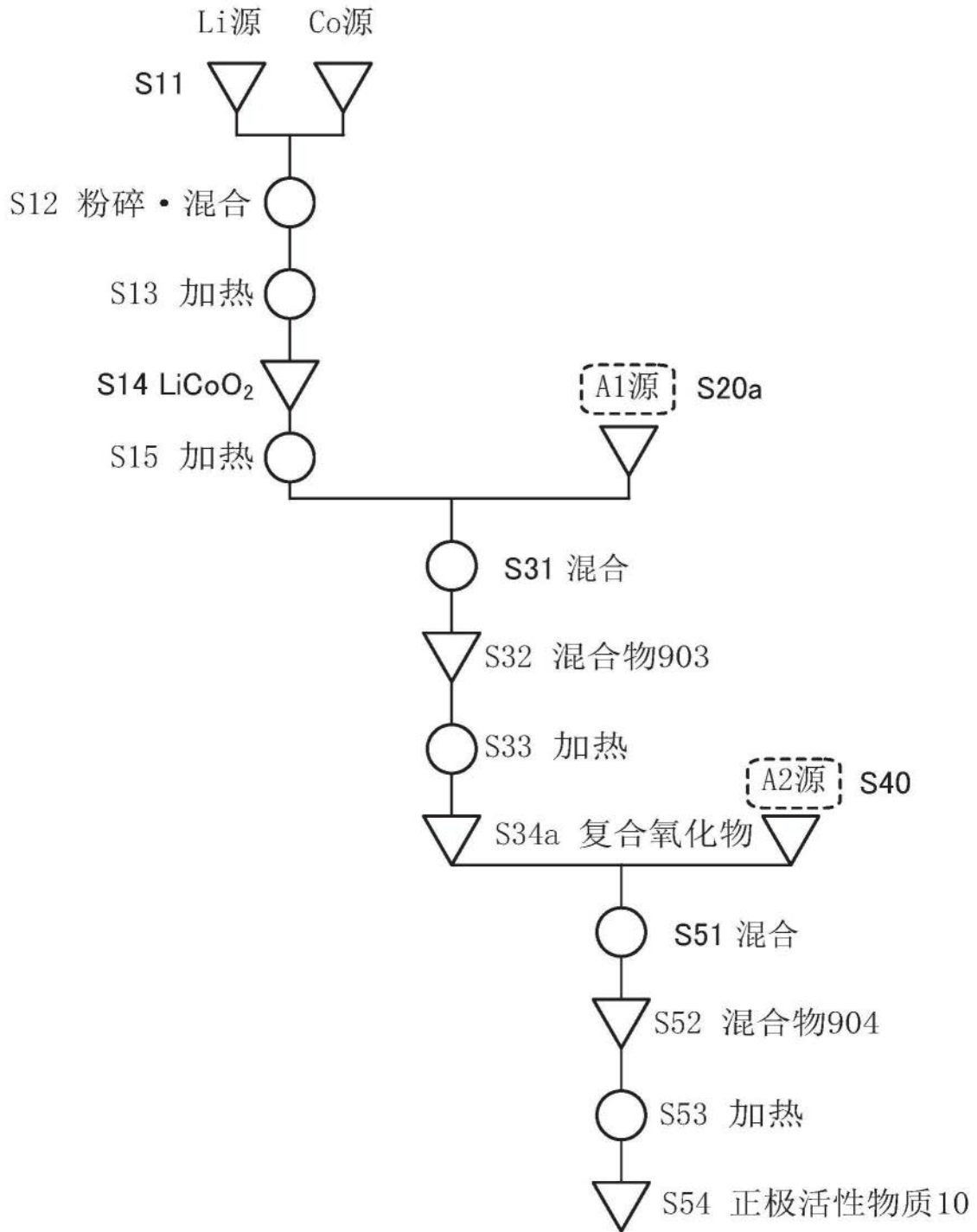


图12

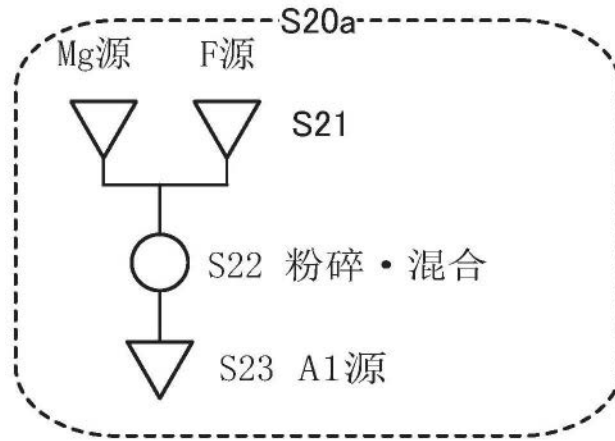


图13A

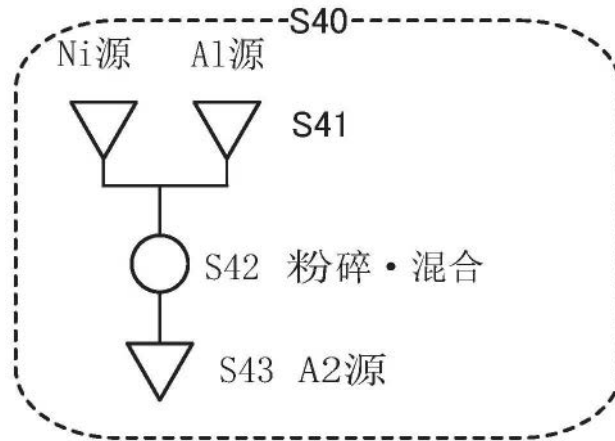


图13B

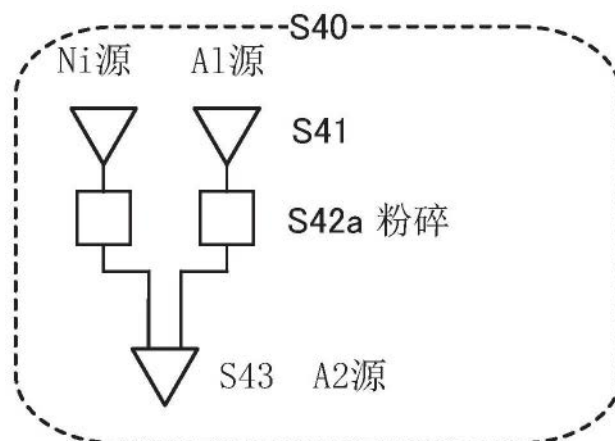


图13C

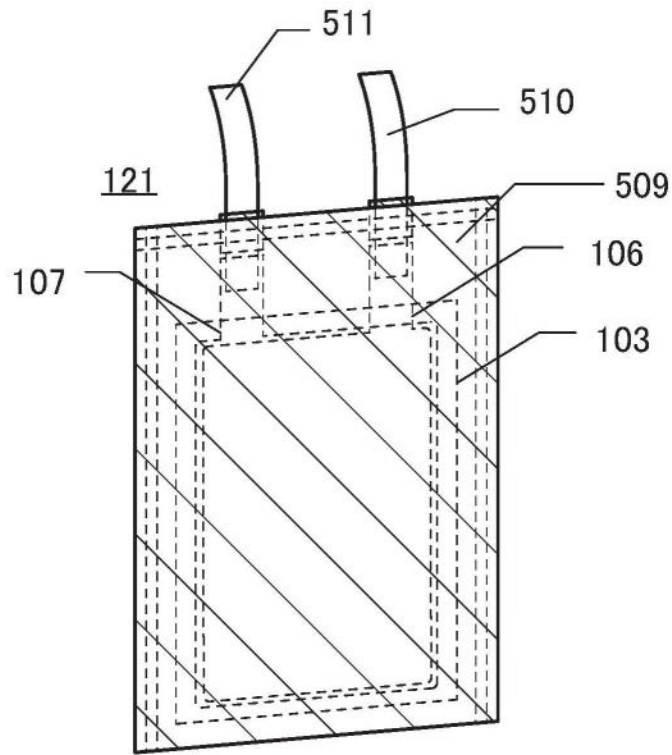


图14

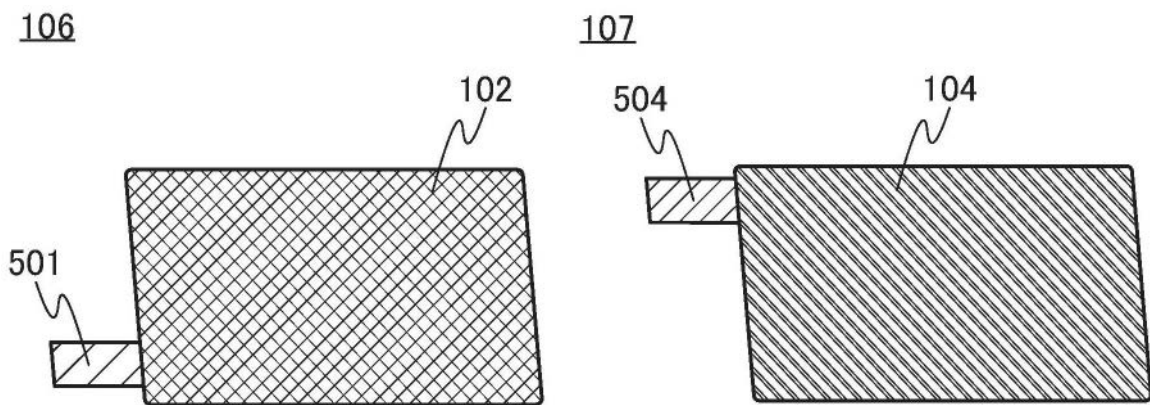


图15A

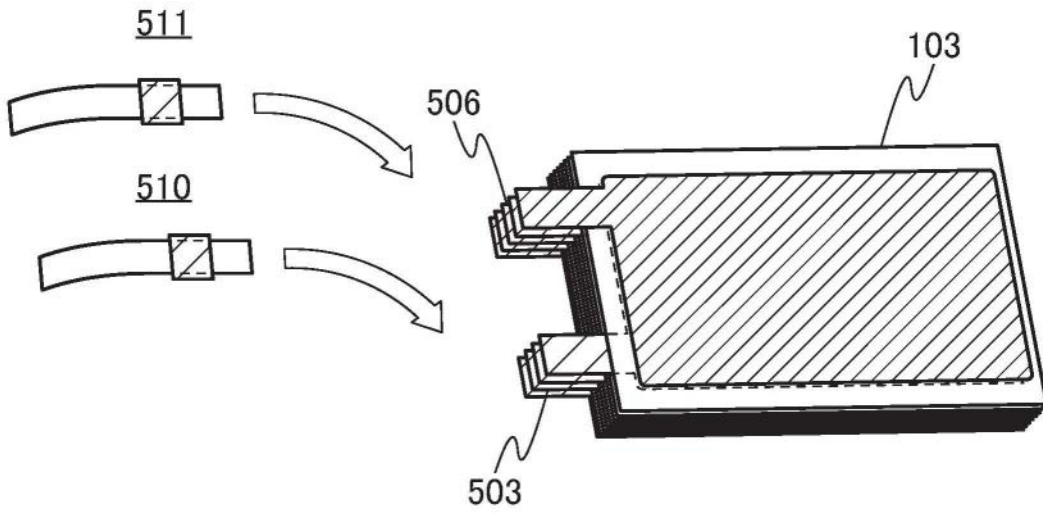


图15B

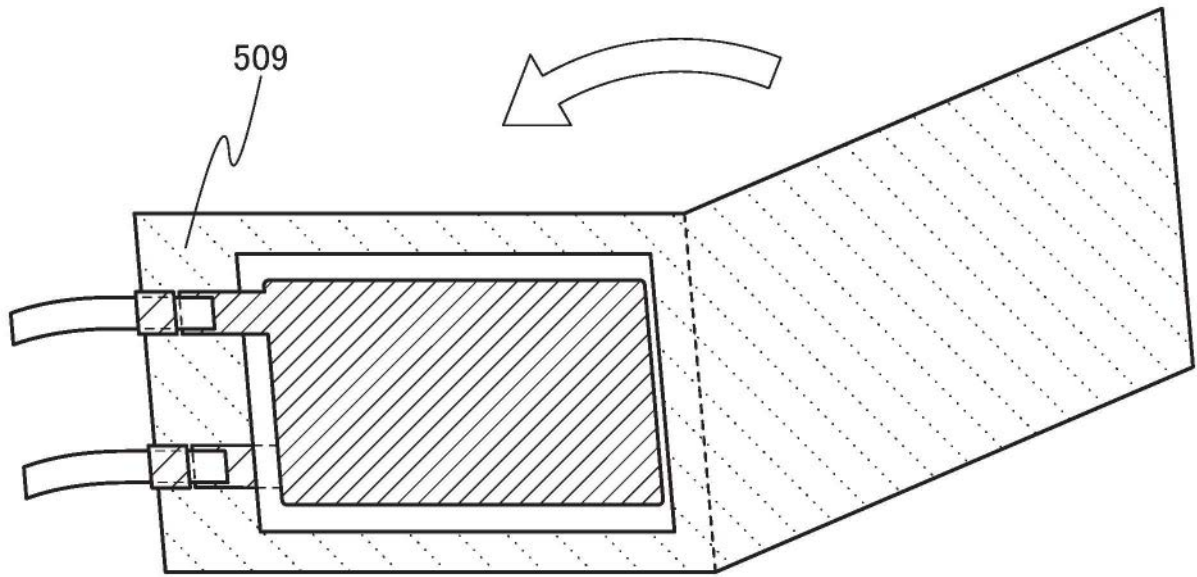


图15C

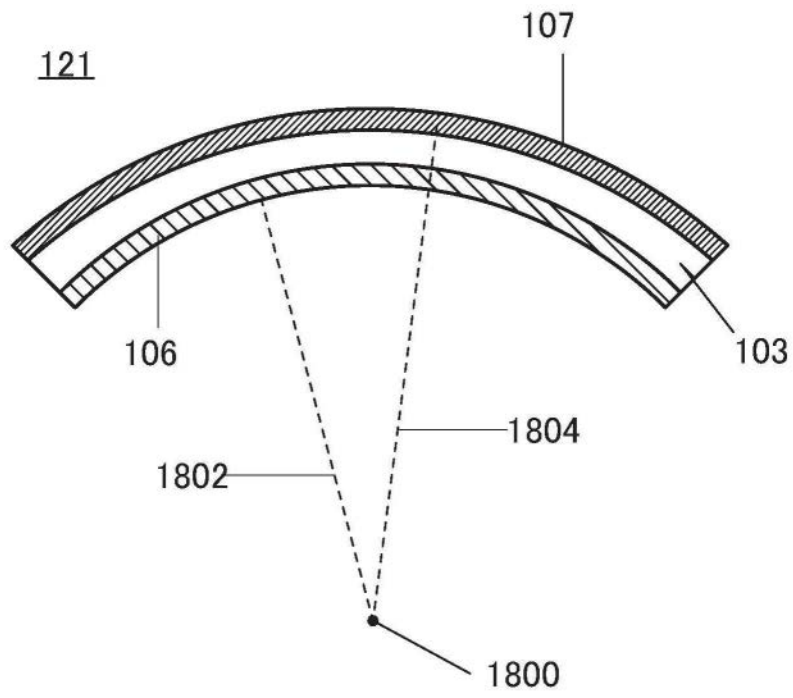


图16A

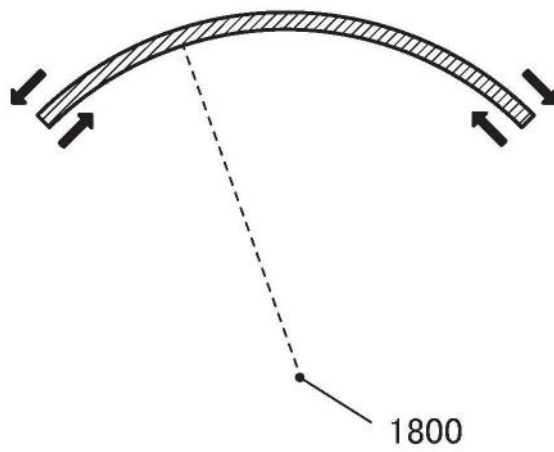


图16B

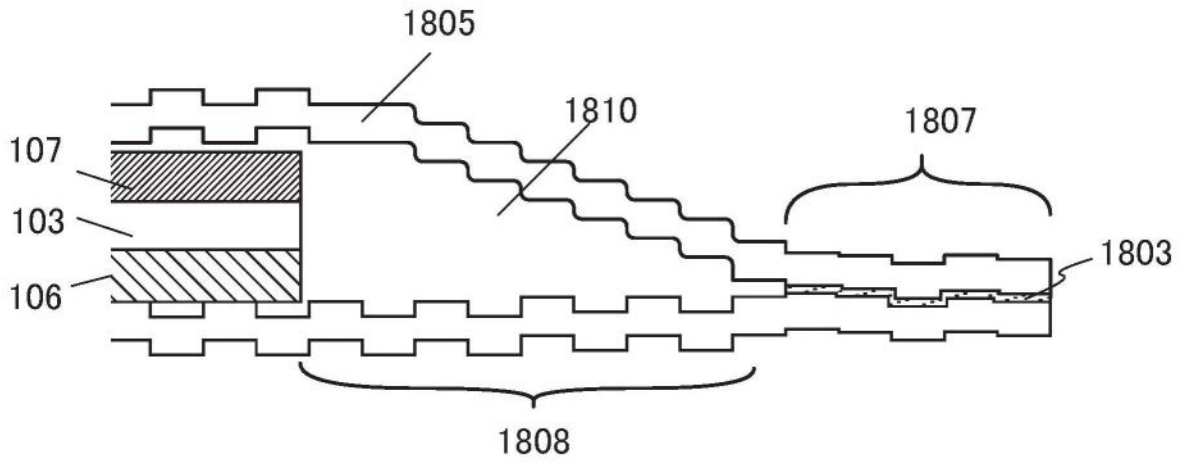


图17A

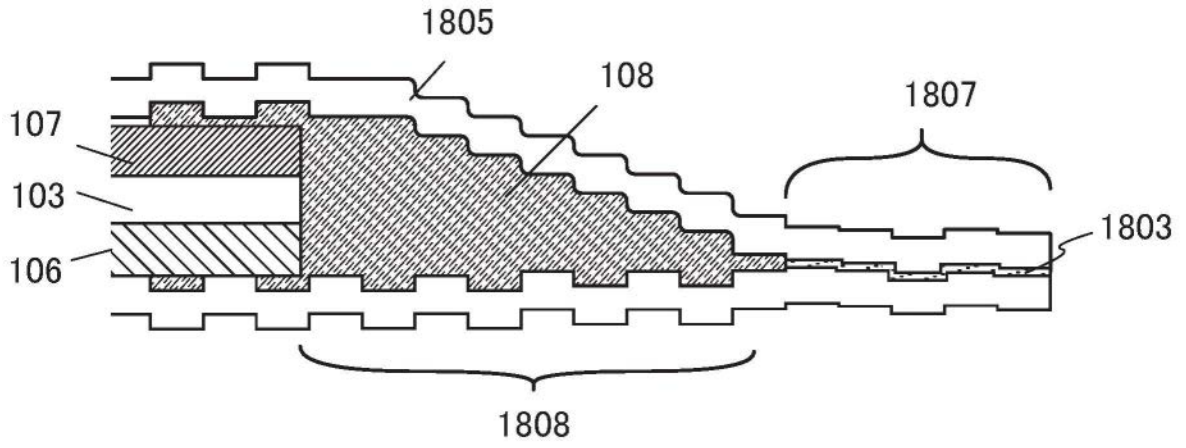


图17B

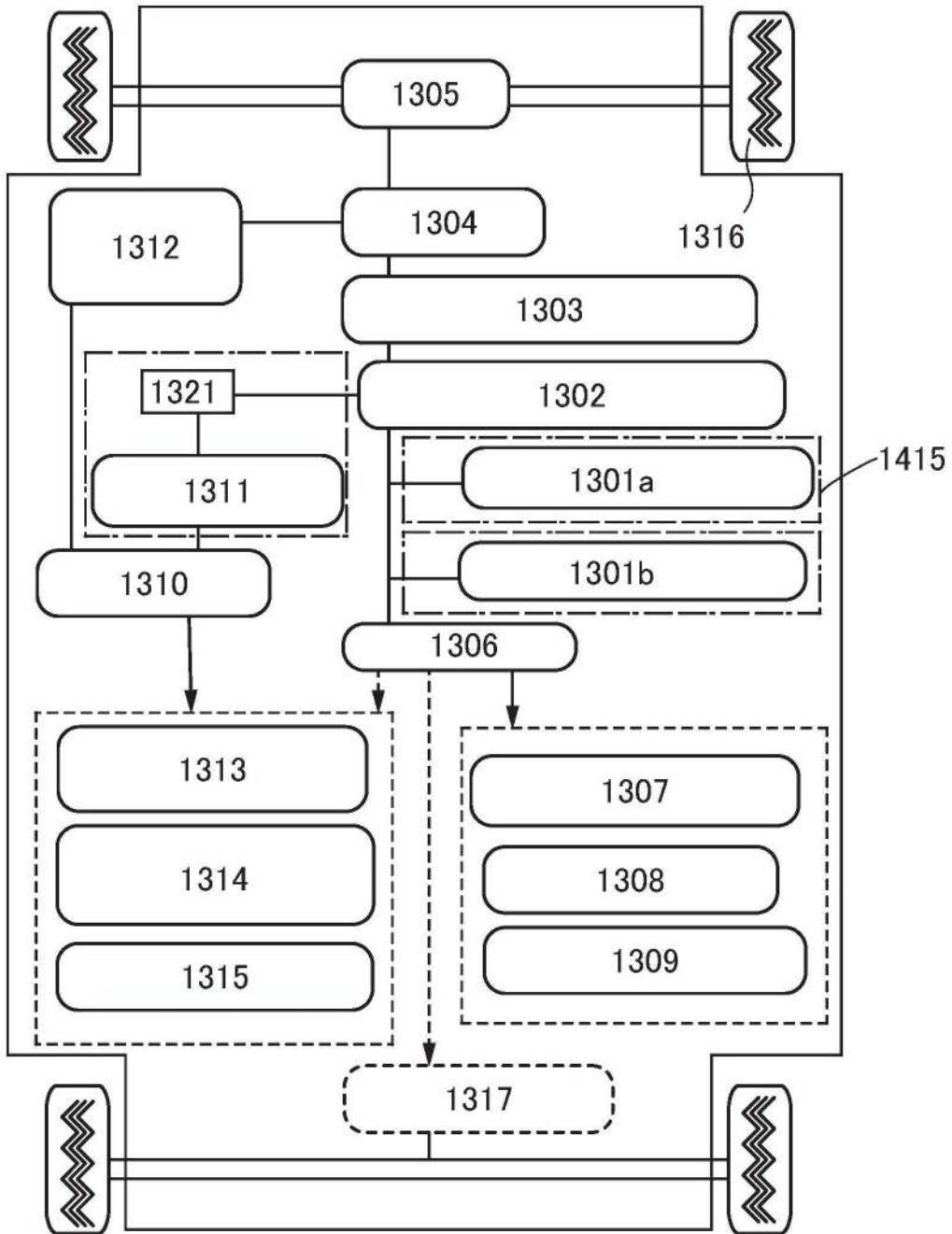
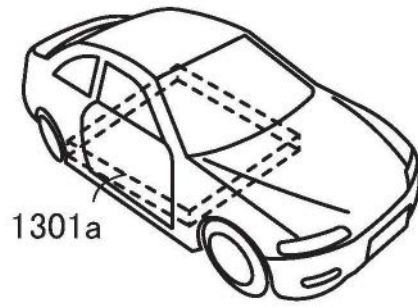


图18

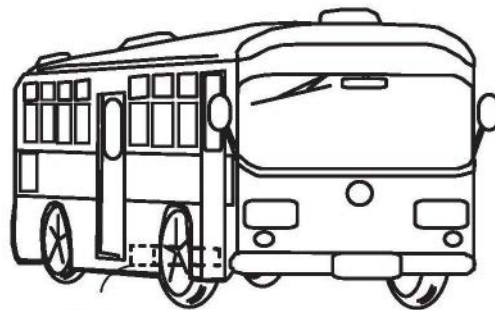
2001



1301a

图19A

2002



2201

图19B

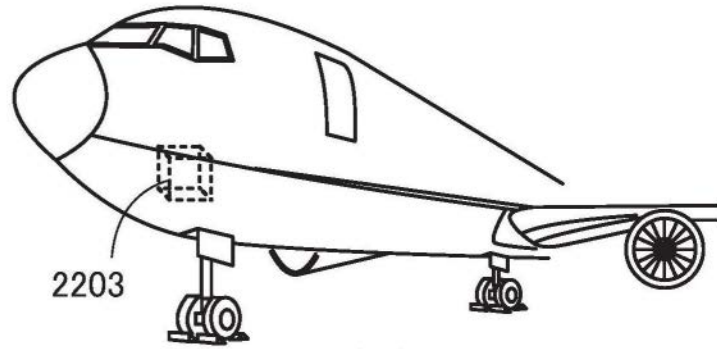
2003



2202

图19C

2004



2005

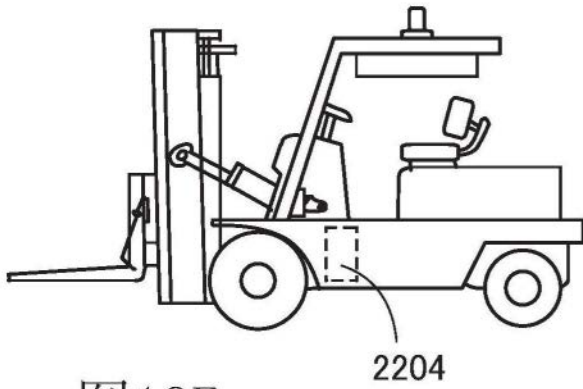


图19D

图19E

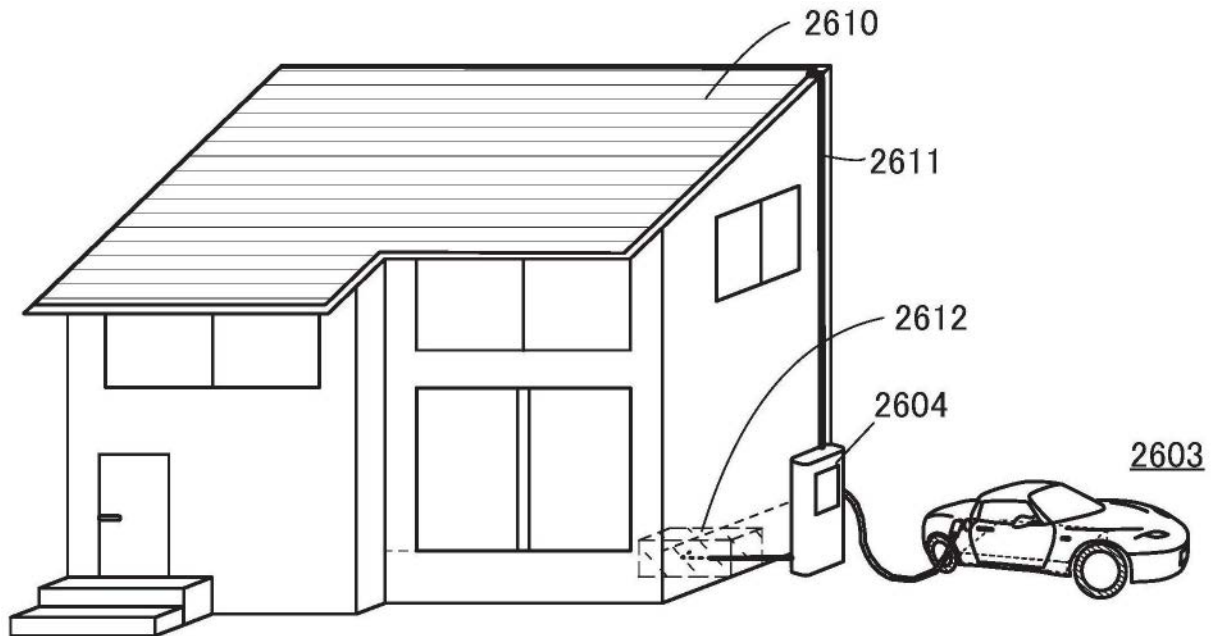


图20A

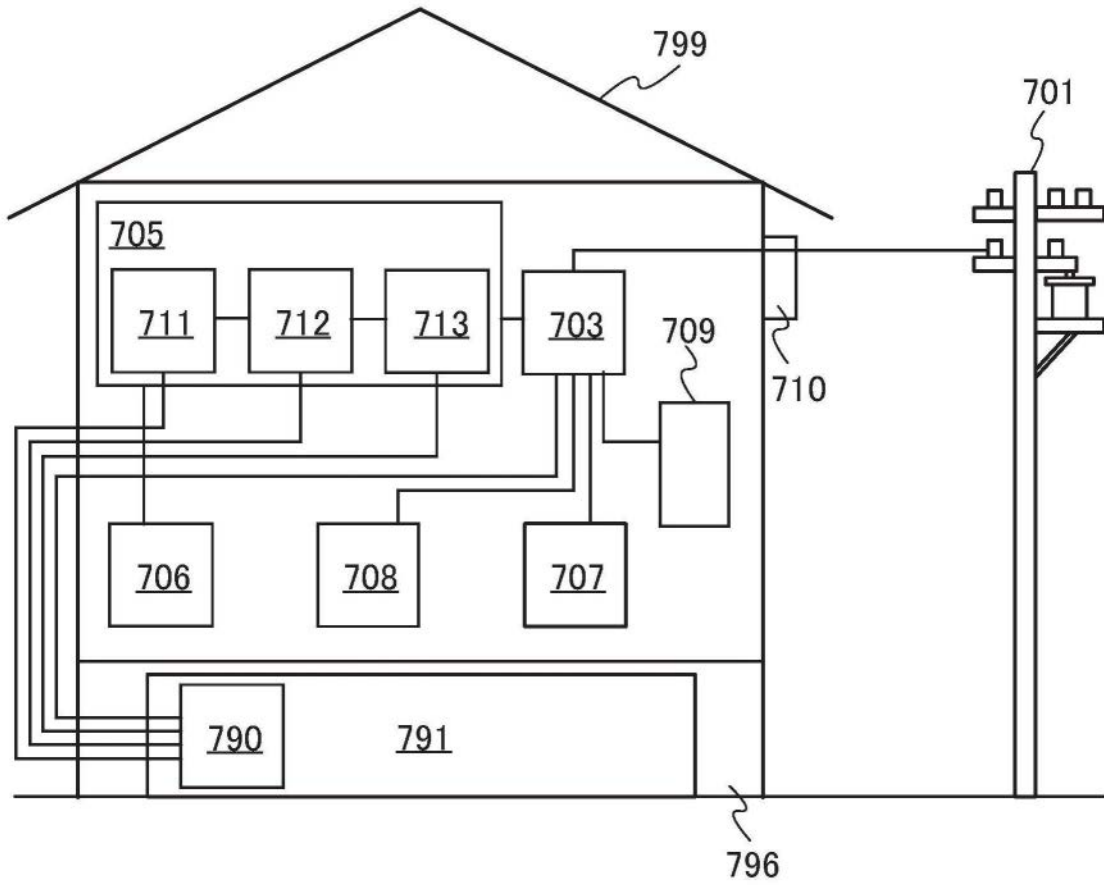


图20B

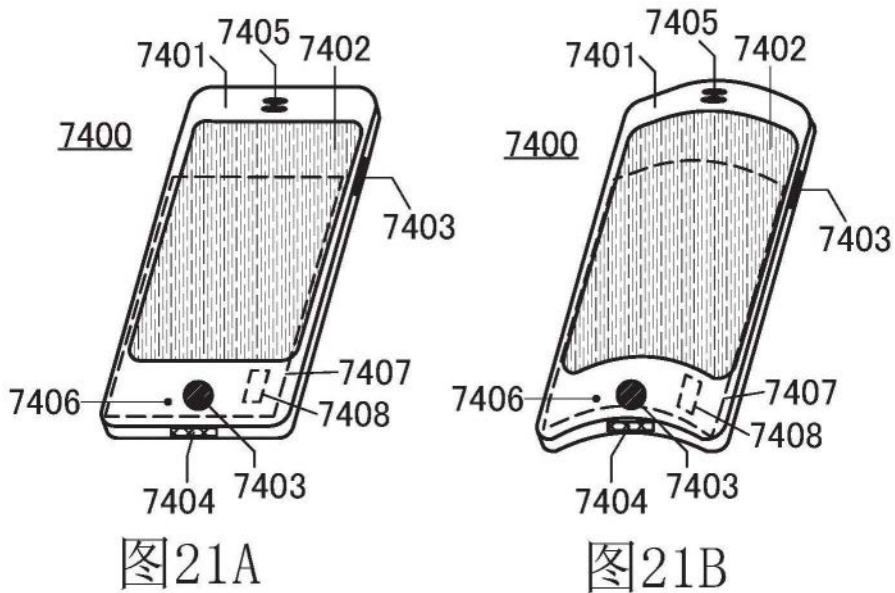


图21A

图21B

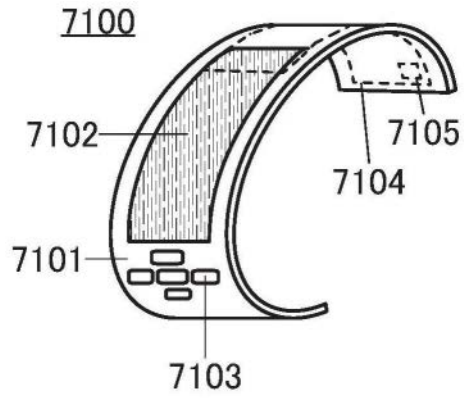


图21C

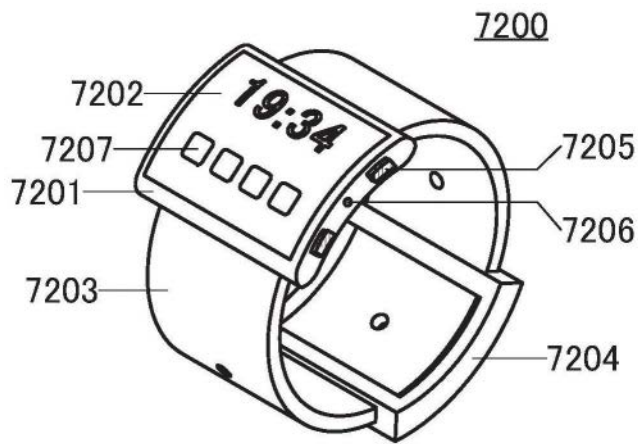


图21D

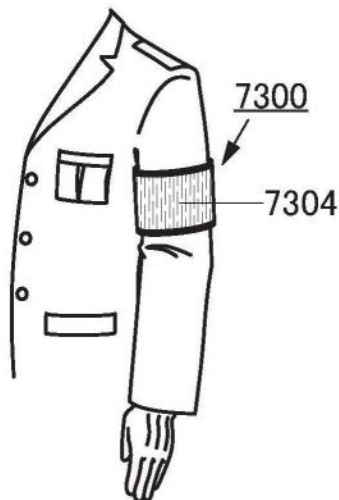


图21E

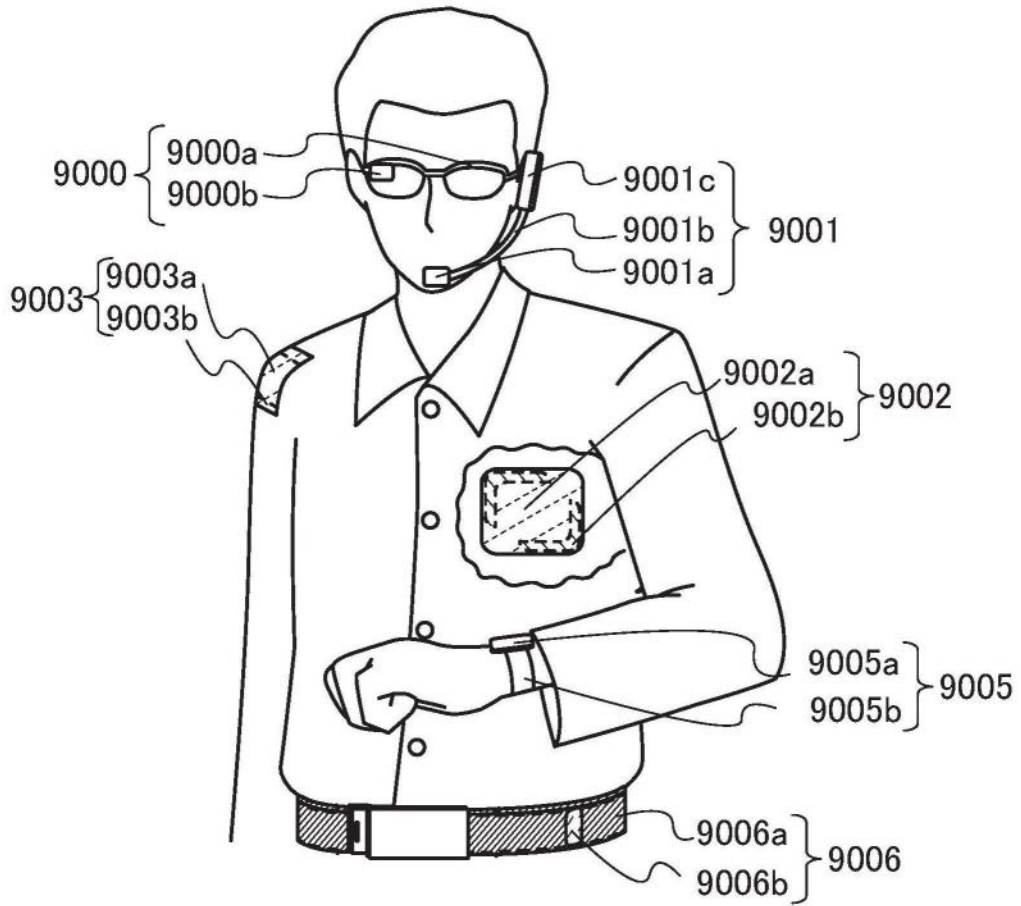


图22A

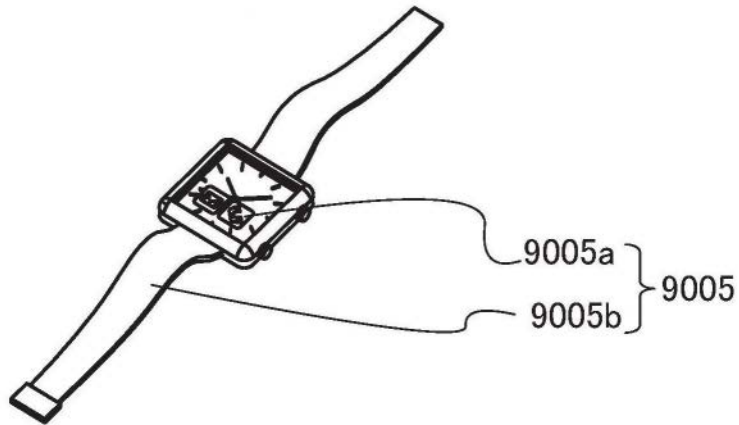


图22B

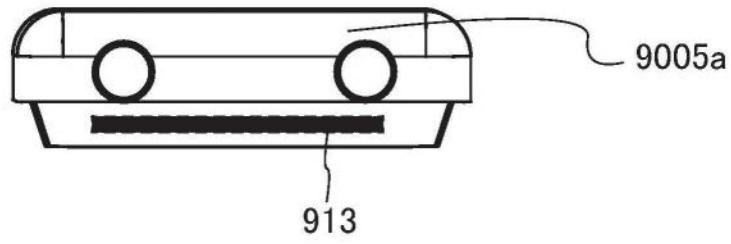


图22C

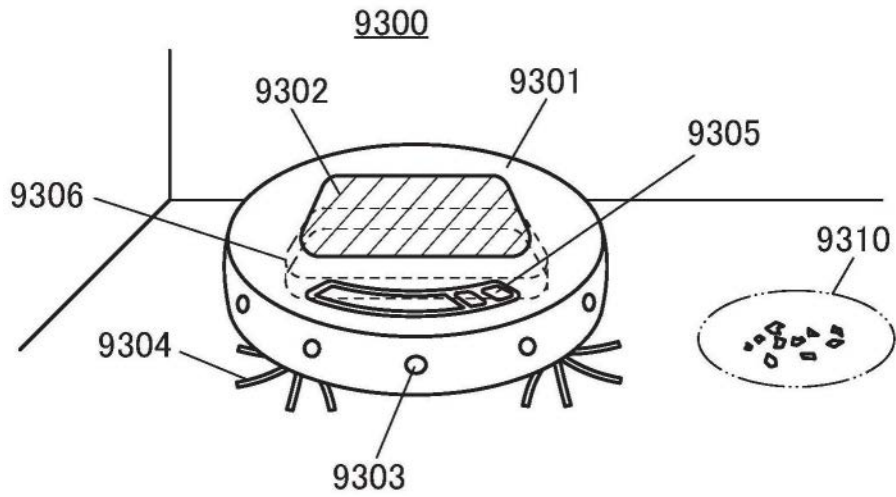


图23A

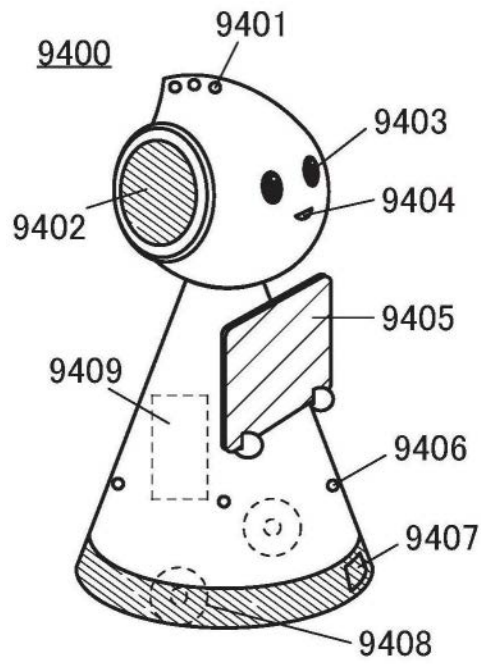


图23B

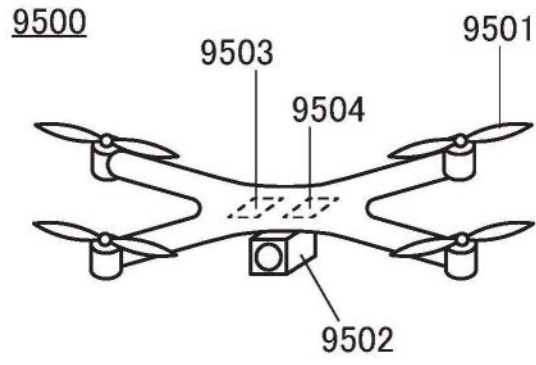


图23C

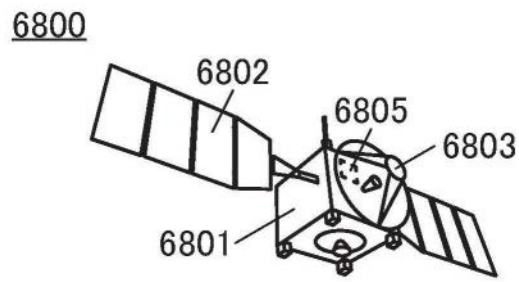


图23D

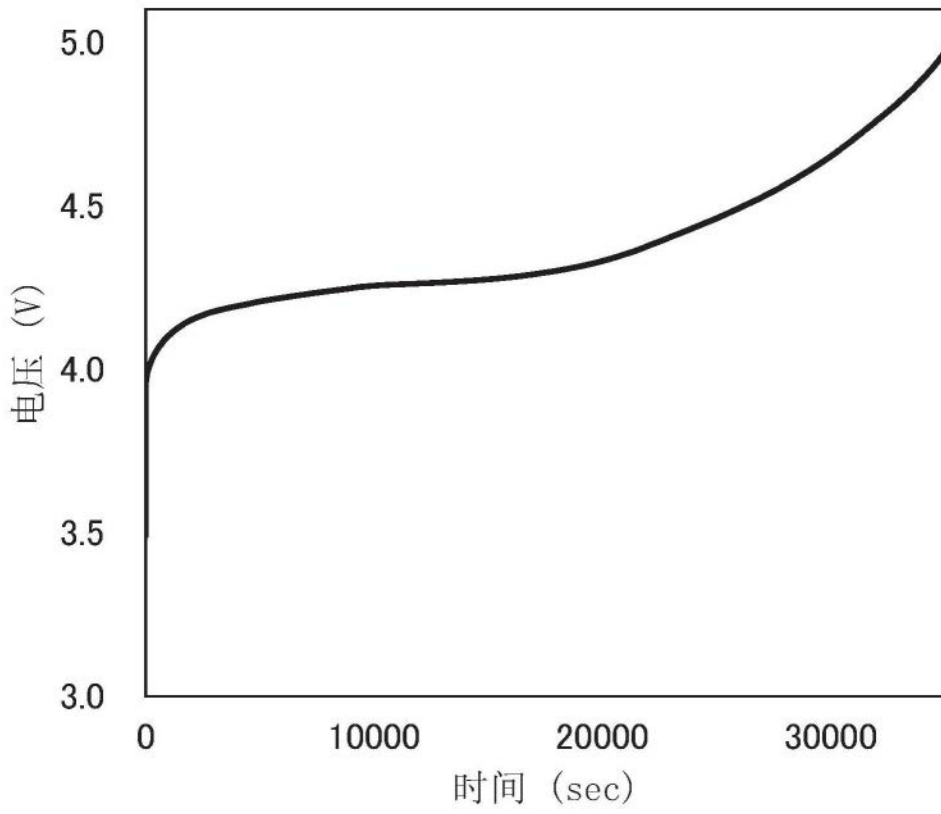


图24

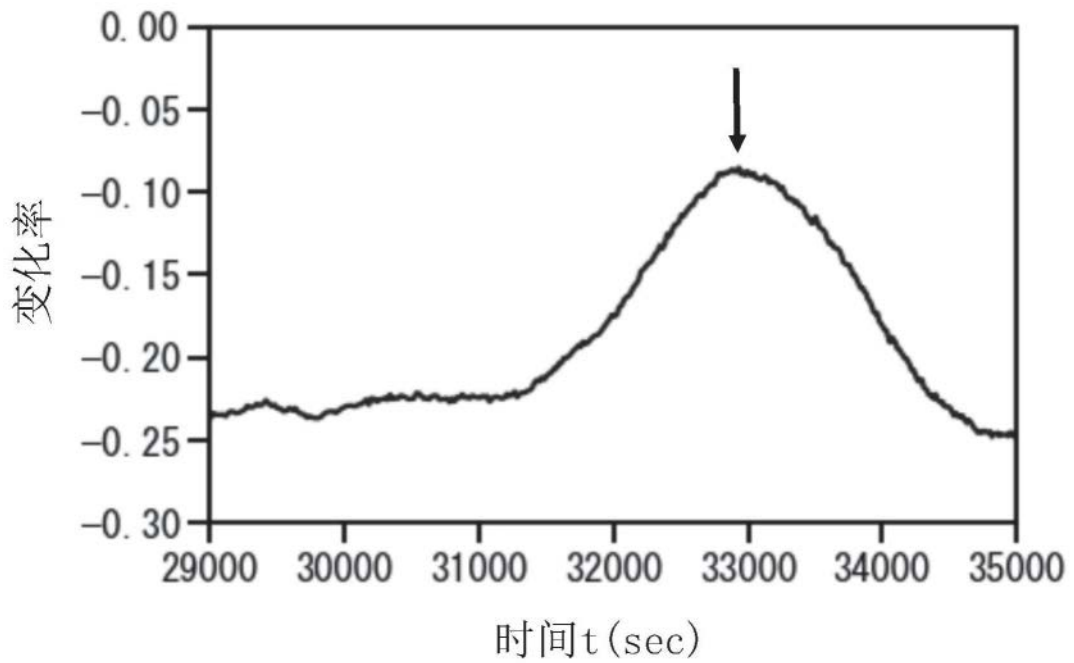


图25