



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116830289 A

(43) 申请公布日 2023. 09. 29

(21) 申请号 202280013639.6

(22) 申请日 2022.02.04

(30) 优先权数据

2021-017583 2021.02.05 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.08.04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/005527 2022.02.04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/168994 JA 2022.08.11

(71) 申请人 株式会社村田制作所

地址 日本京都

(72) 发明人 中岛拓哉 林刚司 久保田博信

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

专利代理师 纪秀凤

(51) Int.Cl.

H01M 4/13 (2006.01)

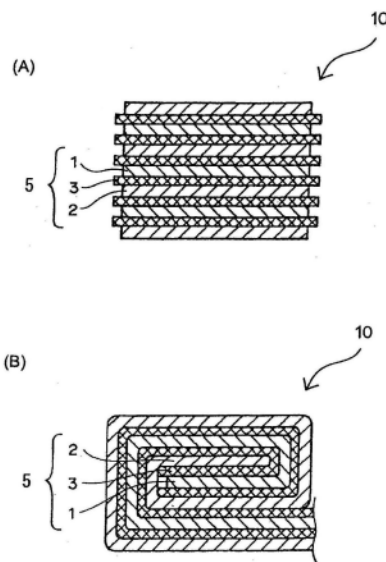
权利要求书2页 说明书27页 附图3页

(54) 发明名称

二次电池

(57) 摘要

本发明提供一种二次电池,所述二次电池包括电极,所述电极包含电极活性物质和该电极活性物质以外的其他电极构成材料而成。在该二次电池中,电极活性物质的至少一部分被覆盖材料覆盖,其他电极构成材料的至少一部分也被覆盖材料覆盖。



1. 一种二次电池，
所述二次电池包括电极，所述电极包含电极活性物质和所述电极活性物质以外的其他电极构成材料而成，
所述电极活性物质的至少一部分被覆盖材料覆盖，所述其他电极构成材料的至少一部分也被所述覆盖材料覆盖。
2. 根据权利要求1所述的二次电池，其中，
所述其他电极构成材料为导电助剂。
3. 根据权利要求1或2所述的二次电池，其中，
所述覆盖材料包含金属氧化物而成。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的二次电池，其中，
所述覆盖材料含有选自自由硼、硅以及钨构成的组中的至少一种。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的二次电池，其中，
所述覆盖材料至少包含硅而成。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的二次电池，其中，
所述覆盖材料包含不含Si-C键的第一硅和含Si-C键的第二硅而成。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的二次电池，其中，
所述覆盖材料含有锂。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的二次电池，其中，
所述电极活性物质由多个一次粒子集合而成的二次粒子构成。
9. 根据权利要求8所述的二次电池，其中，
所述覆盖材料存在于具有所述二次粒子的形态的所述电极活性物质的内部或内侧。
10. 根据权利要求8或9所述的二次电池，其中，
所述覆盖材料存在于所述二次粒子的空隙和/或所述一次粒子的表面的至少一部分和/或所述一次粒子彼此的晶界的至少一部分中。
11. 根据权利要求1至10中任一项所述的二次电池，其中，
相对于所述电极的电极材料层100重量%，以0.05重量%以上且5.0重量%以下的比例包含所述覆盖材料。
12. 根据权利要求1至11中任一项所述的二次电池，其中，
所述其他电极构成材料为炭黑，所述电极活性物质的至少一部分被所述覆盖材料覆盖，并且所述炭黑的至少一部分也被所述覆盖材料覆盖。
13. 根据权利要求1至12中任一项所述的二次电池，其中，
所述电极为正极，正极活性物质的至少一部分被所述覆盖材料覆盖，并且所述其他电极构成材料的至少一部分也被所述覆盖材料覆盖。
14. 根据权利要求13所述的二次电池，其中，
包含锂过渡金属复合氧化物作为所述正极活性物质。
15. 根据权利要求1至14中任一项所述的二次电池，其中，
覆盖所述电极活性物质的所述覆盖材料与覆盖所述其他电极构成材料的所述覆盖材料实质上为相同材质。
16. 根据权利要求1至15中任一项所述的二次电池，其中，

所述电极是能够嵌入脱嵌锂离子的正极以及负极。

二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种二次电池。更具体而言,涉及一种锂离子二次电池。

背景技术

[0002] 二次电池由于是所谓的蓄电池,因此能够反复进行充电以及放电,正在用于各种用途。例如,用于移动电话、智能手机以及笔记本电脑等移动设备,或者用作混合动力汽车、电动汽车等的电池包,二次电池正在被广泛地利用。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:国际公开(WO)2017/199891号公报

[0006] 专利文献2:日本特开2013-137947号公报

[0007] 专利文献3:日本特开2008-16232号公报

[0008] 专利文献4:日本特开2008-16236号公报

[0009] 专利文献5:日本特开2016-33854号公报

[0010] 专利文献6:日本特开2009-152214号公报

[0011] 非专利文献

[0012] 非专利文献1:Journal of The Electrochemical Society,162(8)A1516-A1522(2015)。

发明内容

[0013] 发明所要解决的技术问题

[0014] 本申请的发明人注意到在以往的二次电池中存在应克服的技术问题,发现了为此采取对策的必要性。具体而言,本申请的发明人发现存在以下技术问题。

[0015] 二次电池一般具有将正极、负极、配置在正极和负极之间的隔膜、以及电解液封入外包装体中而得的结构。

[0016] 正极以及负极的电极包含电极活性物质,其中正极包含正极活性物质粒子作为电极活性物质。例如,在专利文献1~6以及非专利文献1中,公开了在锂离子二次电池中包含锂过渡金属复合氧化物等粒子作为正极活性物质。

[0017] 在正极活性物质包含锂过渡金属复合氧化物等粒子的情况下,来自原料的未反应的锂化合物有可能与有机溶剂等反应(参照专利文献1),或者该来自原料的未反应的锂化合物有可能与电解液反应而产生气体(参照专利文献2)。如果将这种电极活性物质与导电助剂等混合,则电极活性物质粒子断裂,粒子的断裂面露出,容易引起电极活性物质以及电解液的劣化反应(参照专利文献3、4)。

[0018] 这样,由于电极活性物质以及电解液的非期望的副反应等,二次电池的稳定性有可能不充分,因此可以说在以往的二次电池中,与电极活性物质相关联,有时循环特性等电池特性不充分(参照专利文献5、6)。

[0019] 在专利文献1~6所记载的发明中,用氧化物等化合物覆盖或涂敷电极活性物质粒子、特别是其一次粒子的表面,但在改善二次电池的循环特性等方面依然不充分,可知有进一步改善的余地。

[0020] 更具体而言,在二次电池中,电极通常包含电极活性物质以及导电助剂等电极活性物质以外的其他电极构成材料,所以可以认为这样的其他电极构成材料也与电解液等反应,循环特性有可能降低。

[0021] 本申请发明是鉴于上述技术问题而完成的。即,本发明的主要目的在于提供一种具有更改善了循环特性的二次电池。

[0022] 用于解决技术问题的方案

[0023] 本申请的发明人试图通过在新的方向上采取措施来解决上述技术问题,而不是在现有技术延伸扩展。其结果是,完成了实现上述主要目的的二次电池的发明。

[0024] 根据本申请的发明人的研究,可知不仅是二次电池的电极中包含的电极活性物质,导电助剂等其他电极构成材料也与电解质等反应,存在循环特性等电池特性有可能降低的担忧。

[0025] 通过深入研究,本申请的发明人发现,在二次电池的电极中,不仅是电极活性物质,通过将电极活性物质同样的覆盖材料附着到电极活性物质以外的其他电极构成材料的表面或者用覆盖材料覆盖其他电极构成材料的表面,由此可以得到更改善的循环特性。

[0026] 本发明提供一种二次电池,所述二次电池包括电极,所述电极包含电极活性物质和电极活性物质以外的其他电极构成材料而成,所述电极活性物质的至少一部分被覆盖材料覆盖,所述其他电极构成材料的至少一部分也被所述覆盖材料覆盖。

[0027] 发明的效果

[0028] 在本发明中,可以得到具有更改善了循环特性的二次电池。

[0029] 需要说明的是,本说明书中记载的效果仅是例示,并不限于此,另外,也可以具有附加的效果。

附图说明

[0030] 图1是示意性地示出能够在本发明的一个实施方式所涉及的二次电池中使用的电极组装体的截面(A:平面层叠型电极组装体、B:卷绕型电极组装体)。

[0031] 图2是示出利用扫描透射型电子显微镜-能量分散型X射线分光法(STEM-EDX)对实施例9中制作的硬币电池中包含的正极的正极材料层进行映射分析(原子映射)的结果的图像。

[0032] 图3是示出利用扫描透射型电子显微镜-能量分散型X射线分光法(STEM-EDX)对比较例1中制作的硬币电池中包含的正极的正极材料层进行映射分析(原子映射)的结果的图像。

具体实施方式

[0033] 以下,以本发明的一个实施方式所涉及的二次电池为例更详细地说明本发明。虽然根据需要参照附图进行说明,但附图中的各种要素仅是为了理解本发明而示意性且示例性地表示,外观和/或尺寸比等可能与实物不同。

[0034] 本说明书中直接或间接说明的“剖视观察”是基于沿着构成二次电池的电极组装体和/或电极构成单元或电极构成层的层叠方向或重叠方向切取二次电池而得的假想截面(参照图1)。同样地,本说明书中直接或间接说明的“厚度”方向是基于构成二次电池的电极材料的层叠方向。例如,就纽扣形(或硬币形)等“板状地具有厚度的二次电池”而言,“厚度”方向相当于该二次电池的板厚方向。本说明书中间接使用的“平面”是基于沿着该厚度的方向从上侧或下侧观察对象物时的示意图定义的。

[0035] 另外,在本说明书中直接或间接使用的“上下方向”以及“左右方向”分别相当于图中的上下方向以及左右方向。除非另有说明,相同的符号或记号表示相同的部件和/或部位或相同的含义。在一个优选方式中,能够理解为铅垂方向朝下(即重力作用的方向)相当于“下方向”,其相反方向相当于“上方向”。

[0036] [二次电池的基本结构]

[0037] 本说明书中所说的“二次电池”是指能够反复进行充电以及放电的电池。因此,本发明的一个实施方式所涉及的二次电池并不过分拘泥于其名称,例如蓄电设备等也包含在对象中。

[0038] 本发明的一个实施方式所涉及的二次电池例如具有将包括正极、负极以及隔膜的电极构成单元或电极构成层层叠而成的电极组装体。例如,图1的(A)以及(B)例示了电极组装体10。如图所示,正极1和负极2可以经由隔膜3层叠而形成电极构成单元5(或电极单元)。该电极构成单元5可以至少层叠1个以上而构成电极组装体10。

[0039] 例如,在图1的(A)中,具有电极构成单元5不卷绕而层叠为平面状的平面层叠型结构。

[0040] 例如,在图1的(B)中,具有将电极构成单元5卷绕成卷绕状的卷绕型层叠结构。即,在图1的(B)中,可以具有将包括正极1、负极2以及配置在正极和负极之间的隔膜3的电极构成单元5(或电极单元)卷绕成卷状的卷绕型结构。需要说明的是,图1的(B)仅例示了电极组装体的卷绕型层叠构造,也可以将图1的(B)所示的截面设为“上方向”或“下方向”而将电极组装体配置在外包装体内。

[0041] 作为电极组装体的结构,平面层叠型结构或卷绕型结构仅是例示。即,电极组装体的结构不一定限定于平面层叠型结构或卷绕型结构,例如,电极组装体也可以具有将正极、隔膜以及负极层叠在较长的膜上后折叠的所谓的堆栈折叠型结构等其他结构。

[0042] 在本公开的二次电池中,这样的电极组装体可以与电解质(例如,非水电解质)一起封入外包装体中。例如,电极组装体可以与液体的电解质(例如电解液,在某一方式中是含有有机溶剂等的电解液)一起封入外包装体中。

[0043] 正极至少由作为电极材料层正极材料层以及根据需要的正极集电体构成。在正极材料层中包含正极活性物质作为电极活性物质。在正极中可以存在正极集电体,也可以不存在正极集电体。当在正极中存在正极集电体的情况下,在正极中可以至少在正极集电体的单面上设置正极材料层。例如,电极组装体中的多个正极可以分别在正极集电体的两面上设置正极材料层,或者也可以仅在正极集电体的单面上设置正极材料层。正极集电体例如可以具有箔的形态。更具体而言,可以由金属箔构成正极集电体。

[0044] 负极至少由作为电极材料层的负极材料层以及根据需要的负极集电体构成。在负极材料层中包含负极活性物质作为电极活性物质。在负极中可以存在负极集电体,也可以

不存在负极集电体。当在负极中存在负极集电体的情况下,在负极中可以至少在负极集电体的单面上设置负极材料层。例如,电极组装体中的多个负极可以分别在负极集电体的两面上设置负极材料层,或者也可以仅在负极集电体的单面上设置负极材料层。负极集电体例如可以具有箔的形态。更具体而言,可以由金属箔构成负极集电体。

[0045] 正极材料层以及负极材料层中可包含的电极活性物质、即正极活性物质以及负极活性物质分别是在二次电池中能够直接参与电子的交接的物质,是承担充放电、即充电以及放电等电池反应的正极以及负极的主要物质。

[0046] 更具体而言,由于“正极材料层中可包含的正极活性物质”以及“负极材料层中可包含的负极活性物质”,能够将离子引入到电解质中。该离子在正极和负极之间移动而进行电子的交接,从而能够进行充放电。

[0047] 正极材料层以及负极材料层可以特别是能够嵌入脱嵌锂离子的层。即,本发明的一个实施方式所涉及的二次电池例如可以是锂离子经由非水电解质在正极和负极之间移动而能够进行电池的充放电的非水电解质二次电池。

[0048] 在锂离子参与充放电的情况下,本发明的一个实施方式所涉及的二次电池可以相当于所谓的“锂离子电池”。锂离子电池的正极以及负极具有能够嵌入脱嵌锂离子的层。

[0049] 具体而言,正极材料层的正极活性物质可以构成为包含由正极活性物质的更小的粒子(以下称为“一次粒子”)集合和/或凝聚而成的更大的粒子(以下称为“二次粒子”)。二次粒子的平均粒径没有特别限定,例如可以为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下、 $1\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下,或 $3\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下等。

[0050] 在本公开中,平均粒径的值例如可以通过粒度分布计来决定。另外,粒径也能够通过例如图像解析等来决定。在该情况下,可以采用任意10个部位的粒径的测定值的平均值作为平均粒径的值。

[0051] 正极可以在其正极材料层中含有粘合剂。虽然仅是示例,但在包括正极活性物质的粒子彼此的接触的情况下,为了其更充分的接触和/或形状保持等,正极材料层也可以含有粘合剂。另外,正极可以在其正极材料层中包含导电助剂等导电性材料(例如导电性粒子,优选在剖视观察下具有粒子形状的导电性粒子等)。例如,为了使能够促进电池反应的电子的传递更加顺畅,可以在正极材料层中含有导电助剂。

[0052] 负极材料层的负极活性物质具体而言可以构成为由包含负极活性物质的更小的粒子(一次粒子)集合和/或凝聚而成的更大的粒子(二次粒子)。该二次粒子的平均粒径没有特别限定,例如可以为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下, $1\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下,或 $3\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下等。

[0053] 负极可以在其负极材料层中含有粘合剂。虽然仅是示例,但在包括负极活性物质的粒子彼此的接触的情况下,为了其更充分的接触和/或形状保持等,负极材料层也可以含有粘合剂。另外,负极可以在其负极材料层中包含导电助剂等导电性材料(例如导电性粒子,优选在剖视观察下具有粒子形状的导电性粒子等)。例如,为了使能够促进电池反应的电子的传递更加顺畅,可以在负极材料层中含有导电助剂。

[0054] 这样,由于是含有多种成分而成的形态,因此正极材料层以及负极材料层等电极材料层能够分别称为“正极复合材料层”以及“负极复合材料层”等。

[0055] 正极活性物质例如可以是有助于锂离子的嵌入脱嵌的物质。从该观点出发,正极

活性物质例如可以是含锂金属化合物或含锂氧化物(含锂复合氧化物等)。更具体而言,正极活性物质可以是含有锂和选自自由钴、镍、锰以及铁构成的组中的至少一种过渡金属的锂金属化合物或锂过渡金属复合氧化物。

[0056] 即,在本发明的一个实施方式所涉及的二次电池的正极材料层中,可以包含这样的锂金属化合物或锂过渡金属复合氧化物作为正极活性物质。例如,正极活性物质可以是钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂、或者将它们的过渡金属的一部分用其他金属置换而成的物质。

[0057] 这样的正极活性物质可以单独包含一种,也可以组合包含两种以上。

[0058] 正极材料层中的正极活性物质的含量没有特别限制,相对于正极材料层的总重量(换言之,将正极材料层作为100重量%),可以为60重量%以上且小于100重量%、60重量%以上且98重量%以下、70重量%以上且98重量%以下,例如85重量%以上且98重量%以下等。

[0059] 正极材料层中可包含的粘合剂没有特别限制。作为正极材料层的粘合剂,例如能够列举出选自自由聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏氟乙烯-四氟乙烯共聚物以及聚四氟乙烯等构成的组中的至少一种。

[0060] 正极材料层中的粘合剂的含量相对于正极材料层的总重量(换言之,将正极材料层作为100重量%),例如可以为1重量%以上且20重量%以下、1重量%以上且10重量%以下、1重量%以上且8重量%以下、1重量%以上且5重量%以下,或1重量%以上且3重量%以下等。

[0061] 正极材料层中可包含的导电助剂没有特别限制。例如,作为正极材料层的导电助剂,能够列举出热裂法炭黑、炉法炭黑、槽法炭黑、科琴黑和/或乙炔黑等炭黑;天然石墨和/或人造石墨等石墨;碳纳米管和/或气相生长碳纤维等管状·纤维状碳;铜、镍、铝和/或银等金属粉末;和/或聚亚苯基和/或聚亚苯基衍生物等导电性聚合物。

[0062] 正极材料层中的导电助剂的含量相对于正极材料层的总重量(换言之,将正极材料层作为100重量%)例如可以为1重量%以上。如果将正极材料层设为100重量%,则正极材料层中的导电助剂的含量例如可以为1重量%以上且20重量%以下、1重量%以上且10重量%以下、1重量%以上且8重量%以下或1重量%以上且5重量%以下等。

[0063] 正极材料层的厚度没有特别限制。例如,正极材料层的厚度尺寸可以为1 μm 以上且300 μm 以下,也可以为5 μm 以上且200 μm 以下。正极材料层的厚度尺寸是二次电池内部的厚度,可以采用任意10个部位的测定值的平均值。

[0064] 负极活性物质可以是有助于锂离子的嵌入脱嵌的物质。从该观点出发,负极活性物质例如可以是各种碳材料、氧化物和/或锂合金、金属锂等。

[0065] 作为负极活性物质的各种碳材料,能够列举出石墨(更具体而言是天然石墨和/或人造石墨等)、硬碳、软碳和/或金刚石状碳等。例如,特别是石墨的电子传导性较高,与负极集电体的粘接性优异。

[0066] 作为负极活性物质的氧化物,能够列举出选自自由氧化硅、氧化锡、氧化铟、氧化锌以及氧化锂等构成的组中的至少一种。这样的氧化物作为其结构形态可以是非晶质。这是因为不易引起由晶界或缺陷等不均匀性引起的劣化。

[0067] 负极活性物质的锂合金只要是锂与可形成合金的金属的合金即可。例如,可以是

Al、Si、Pb、Sn、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Te、Zn和/或La等金属与锂的2元、3元或其以上的合金。这样的合金例如作为其结构形态可以是非晶质。这是因为不易引起由晶界或缺陷等不均匀性引起的劣化。

[0068] 负极材料层中的负极活性物质的含量没有特别限制,相对于负极材料层的总重量(换言之,将负极材料层作为100重量%),可以为60重量%以上且小于100重量%、60重量%以上且98重量%以下、70重量%以上且98重量%以下,例如85重量%以上且98重量%以下等。

[0069] 负极材料层中可包含的粘合剂没有特别限制。作为负极材料层的粘合剂,例如能够列举出选自由丁苯橡胶、聚丙烯酸、聚偏氟乙烯、聚酰亚胺系树脂以及聚酰胺酰亚胺系树脂构成的组中的至少一种。

[0070] 相对于负极材料层的总重量(换言之,将负极材料层作为100重量%),负极材料层中的粘合剂的含量例如可以为1重量%以上且20重量%以下,优选为1重量%以上且10重量%以下,更优选为1重量%以上且8重量%以下、1重量%以上且5重量%以下,或1重量%以上且3重量%以下等。

[0071] 负极材料层中可包含的导电助剂没有特别限制。例如,作为负极材料层的导电助剂,能够列举出热裂法炭黑、炉法炭黑、槽法炭黑、科琴黑和/或乙炔黑等炭黑;天然石墨和/或人造石墨等石墨;碳纳米管和/或气相生长碳纤维等管状·纤维状碳;铜、镍、铝和/或银等金属粉末;和/或聚亚苯基和/或聚亚苯基衍生物等导电性聚合物。

[0072] 负极材料层中的导电助剂的含量相对于负极材料层的总重量(换言之,将负极材料层作为100重量%)例如可以为1重量%以上。如果将负极材料层设为100重量%,则负极材料层中的导电助剂的含量例如可以为1重量%以上且20重量%以下、1重量%以上且10重量%以下、1重量%以上且8重量%以下或1重量%以上且5重量%以下等。

[0073] 负极材料层的尺寸没有特别限制。例如,负极材料层的尺寸可以为1 μm 以上且300 μm 以下,也可以为5 μm 以上且200 μm 以下。负极材料层的厚度尺寸是二次电池内部的厚度,可以采用任意10个部位的测定值的平均值。

[0074] 可用于正极以及负极的正极集电体以及负极集电体是能够收集或供给由于电池反应而在电极活性物质中产生的电子的部件。这样的集电体可以是片状的金属部件,也可以具有多孔或穿孔的形态。例如,集电体可以是金属箔、冲孔金属、网、膨胀金属和/或板等。

[0075] 可用于正极的正极集电体可以由含有选自由铝、不锈钢以及镍等构成的组中的至少一种的金属箔构成。例如,虽然仅是一例,但是正极集电体可以是铝箔。

[0076] 可用于负极的负极集电体可以由含有选自由铜、不锈钢以及镍等构成的组中的至少一种的金属箔构成。例如,虽然仅是一例,但是负极集电体可以是铜箔。

[0077] 在本公开中,不锈钢是指例如如“JISG0203钢铁用语”所规定的那样,含有铬或铬和镍的合金钢。

[0078] 正极集电体以及负极集电体的厚度没有特别限制。例如,正极集电体以及负极集电体的厚度尺寸可以分别为1 μm 以上且100 μm 以下,例如可以为10 μm 以上70 μm 以下。正极集电体以及负极集电体的厚度尺寸是二次电池内部的厚度,可以采用任意10个部位的测定值的平均值。

[0079] 可用于正极以及负极的隔膜是能够从防止由正极和负极的接触引起的短路和/或

保持电解质等观点出发而设置的部件。换言之,可以说隔膜是能够防止正极和负极之间的电子接触并使离子通过的部件。

[0080] 例如,隔膜是多孔性或微多孔性的绝缘性部件,由于其较小的厚度,可以具有膜形态。虽然仅是示例,但也可以使用聚烯烃制的微多孔膜作为隔膜。

[0081] 可以用作隔膜的微多孔膜例如可以仅含有聚乙烯(PE)或聚丙烯(PP)作为聚烯烃。进一步说,隔膜也可以是由“PE制的微多孔膜”和“PP制的微多孔膜”构成的层叠体。隔膜的表面可以被无机粒子涂层和/或粘接层等覆盖。隔膜的表面可以具有粘接性。

[0082] 隔膜的厚度没有特别限制。例如,隔膜的厚度尺寸可以为1 μm 以上且100 μm 以下,例如可以为5 μm 以上且20 μm 以下。隔膜的厚度尺寸是二次电池内部的厚度(特别是正极和负极之间的厚度),可以采用任意10个部位的测定值的平均值。

[0083] 在本发明中,隔膜并不特别拘泥于其名称,也可以是具有相同的功能的固体电解质、凝胶状电解质和/或绝缘性的无机粒子等。

[0084] 正极例如能够如下得到:将把正极活性物质、根据需要的粘合剂、根据需要的导电助剂混合在分散介质(例如有机溶剂等介质)中而制备的正极层浆料涂布在正极集电体上,使其干燥后,用辊压机等对干燥涂膜进行轧制。

[0085] 负极例如能够如下得到:将把负极活性物质、根据需要的粘合剂、根据需要的导电助剂混合在分散介质(例如有机溶剂等介质)中而制备的负极层浆料涂布在负极集电体上,使其干燥后,用辊压机等对干燥涂膜进行轧制。

[0086] 在本发明的一个实施方式所涉及的二次电池中,例如,可以将通过包括包含正极、负极以及隔膜的电极构成单元或电极构成层而成的电极组装体与电解质一起封入外包装体中。电解质可以帮助能够从电极(正极和/或负极)脱嵌的金属离子的移动。电解质可以是包含有机电解质和/或有机溶剂等的“非水系”的电解质。或者,电解质也可以是含有水的“水系”的电解质。

[0087] 在正极以及负极具有能够嵌入脱嵌锂离子的层的情况下,电解质可以是含有有机电解质和/或有机溶剂等的“非水系”的电解质(以下称为“非水电解质”)。即,电解质可以是非水电解质。在电解质中存在能够从电极(正极和/或负极)脱嵌的金属离子,因此,电解质可以帮助电池反应中的金属离子的移动。

[0088] 本发明的一个实施方式所涉及的二次电池可以是使用了包含“非水系”的溶剂和溶质的“非水系”的电解质作为电解质的非水电解质二次电池。电解质可以具有液体状或凝胶状等形态(需要说明的是,在本公开中,也能够将“液体状”的非水电解质称为“非水电解质液”)。

[0089] 非水电解质可以是包含非水系的溶剂和溶质的电解质。作为具体的非水电解质的溶剂,可以至少包含碳酸酯。该碳酸酯可以是环状碳酸酯类和/或链状碳酸酯类。

[0090] 虽然没有特别限制,但作为环状碳酸酯类,能够列举出选自碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丁酯(BC)以及碳酸亚乙烯酯(VC)构成的组中的至少一种。

[0091] 作为链状碳酸酯类,能够列举出选自碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)以及碳酸二丙酯(DPC)构成的组中的至少一种。

[0092] 虽然仅是示例,在本发明的一个优选实施方式中,作为非水电解质的溶剂,可以使用环状碳酸酯类和链状碳酸酯类的组合。例如,可以使用碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二乙酯

(DEC)的混合物、碳酸亚乙酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合物等。

[0093] 作为非水电解质的溶质,没有特别限制,例如可以使用 LiPF_6 和/或 LiBF_4 等Li盐等。

[0094] 在本公开的二次电池中,可以由正极、负极以及可配置在正极和负极之间的隔膜构成电极组装体。在本公开中,电极组装体可以具有任意的结构。例如,电极组装体可以具有层叠型结构(例如平面层叠型结构)、卷绕型结构(例如果冻卷结构)或堆栈折叠型结构。

[0095] 二次电池的外包装体例如是能够容纳或包入电极组装体的部件,该电极组装体通过层叠包括正极、负极以及隔膜的电极构成单元或电极构成层而构成。

[0096] 外包装体没有特别限定,例如可以是柔性袋(软质袋体),或者也可以是硬壳(硬质壳体)。

[0097] 在外包装体是柔性袋的情况下,柔性袋通常可以由层压膜形成。例如,可以通过热封周缘部来实现密封。层压膜可以具有将金属箔和聚合物膜层叠而成的多层膜结构。具体而言,可以例示出由外层聚合物膜/金属箔/内层聚合物膜构成的3层结构。外层聚合物膜有助于防止水分等的透过和/或接触等引起的金属箔的损伤,可以适当地使用聚酰胺和/或聚酯等聚合物。金属箔有助于防止水分和/或气体透过。可以适当地使用由铜、铝和/或不锈钢等构成的箔。内层聚合物膜保护金属箔不受容纳在内部的电解质的影响,并且有助于在热封时使其熔融封口。可以适当地使用聚烯烃(例如聚丙烯)或酸改性聚烯烃等。在柔性袋中,层压膜的厚度没有特别限定,例如可以是 $1\mu\text{m}$ 以上且 1mm 以下的尺寸。

[0098] 在外包装体是硬壳的情况下,硬壳通常可以由金属板形成。例如,通过对周缘部照射激光,可以实现密封。金属板可以是包含铝、镍、铁、铜和/或不锈钢等金属材料而成的。金属板的厚度没有特别限定,例如可以为 $1\mu\text{m}$ 以上且 1mm 以下。在外包装体是硬壳的情况下,外包装体可以具有例如第一外包装体和第二外包装体的两部分结构。

[0099] 在一个优选方式中,外包装体可以是由非层压结构的金属板构成的金属外包装体。

[0100] 在本发明中,上述说明的二次电池的基本结构可以根据需要适当变更或改变。

[0101] [本公开的二次电池的特征]

[0102] 本公开的二次电池涉及一种具有电极(以下,有时也称为“本公开的电极”)的二次电池,该电极包含电极活性物质和电极活性物质以外的其他电极构成材料而成。在本公开所涉及的电极中,电极活性物质的至少一部分被覆盖材料覆盖,并且其他电极构成材料的至少一部分也被覆盖材料覆盖。

[0103] 在本公开中,“电极活性物质”包含在电极材料层中,相当于电极构成材料。该电极活性物质可以是正极活性物质,也可以是负极活性物质。二次电池的电极组装体的正极包含正极活性物质(例如,在正极材料层中包含正极活性物质粒子)作为其电极构成材料。二次电池的电极组装体的负极包含负极活性物质作为其电极构成材料(例如,在负极材料层中包含负极活性物质粒子)。对于具体的正极活性物质以及负极活性物质,可以没有特别限制地分别使用上述说明的正极活性物质以及负极活性物质。

[0104] 如上所述,电极活性物质例如是锂离子电池等二次电池的电极组装体的电极中可包含的物质。电极组装体具有至少层叠一个以上至少包括正极、负极以及隔膜的电极构成单元或电极构成层而成的结构。电极组装体例如可以是平面层叠型电极组装体(参照图1的(A))以及卷绕型电极组装体(参照图1的(B))中的任一种。

[0105] 正极活性物质粒子以及负极活性物质粒子各自的平均一次粒径没有特别限定,例如可以与锂离子二次电池中包含的电极活性物质粒子的平均一次粒径相同或同样。例如,正极活性物质粒子以及负极活性物质粒子各自的平均一次粒径例如可以分别为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $1\mu\text{m}$ 以下。

[0106] 在本公开中,“电极活性物质以外的其他电极构成材料”是指在电极(更具体而言,电极材料层)中可包含的物质或材料中除电极活性物质以外的物质或材料(以下,有时简称为“其他电极构成材料”)。电极(特别是电极材料层)中可以包含一种或多种物质或材料作为本公开的其他电极构成材料。

[0107] 其他电极构成材料例如是导电助剂。如上所述,导电助剂相当于为了使可以促进电池反应的电子的传递更加顺畅而可以包含在电极中的电极构成材料。在此,本申请的发明人发现,在电极材料层中与电极活性物质一起包含的导电助剂有可能与例如电解液和/或有机溶剂等反应而产生气体,有可能使循环特性降低。尽管不限于特定理论,但是在本公开中,这样的导电助剂与电极活性物质一起被覆盖材料覆盖,从而可以抑制二次电池中非期望的副反应(特别是气体产生),并且可以更改善循环特性等电池特性。

[0108] 导电助剂的形态没有特别限制。例如,在剖视观察电极材料层时,导电助剂可以具有多个形态而包含在电极材料层中。另外,在剖视观察电极材料层时,也可以以形成粒子状和/或纤维状的方式包含导电助剂。对此,导电助剂也可以作为其原料以粉末形态使用。在电极材料层中与电极活性物质一起包含的导电助剂可以是选自由炭黑、石墨、管状·纤维状碳、金属粒子以及导电性聚合物构成的组中的至少一种。更具体而言,炭黑例如可以是选自由热法炭黑、炉法炭黑、槽法炭黑、科琴黑以及乙炔黑构成的组中的至少一种。石墨可以是选自由天然石墨以及人造石墨构成的组中的至少一种。金属粒子可以是包含选自由铜、镍、铝以及银构成的组中的至少一种金属的粒子。导电性聚合物可以是选自聚亚苯基以及聚亚苯基衍生物等的至少一种聚合物。

[0109] 在一个优选方式中,电极的导电助剂(即电极材料层中包含的导电性材料)为炭黑。即,在电极中,作为其他的电极构成材料包含炭黑,电极活性物质的至少一部分被覆盖材料覆盖,并且炭黑的至少一部分也可以被覆盖材料覆盖。更具体而言,例如,也可以是,在正极中,包含炭黑粒子作为其他电极构成材料,正极活性物质粒子的至少一部分被覆盖材料覆盖,并且炭黑粒子的至少一部分也被覆盖材料覆盖。可以说在电极材料层中,两种互不相同的粒子可以被同一覆盖材料覆盖。

[0110] 在一个优选方式中,导电性材料可以具有粒状的形态(特别是在剖视观察下为粒子状的形态)。在该情况下,导电性材料的平均一次粒径没有特别限定,例如可以为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $0.1\mu\text{m}$ 以下左右。

[0111] 关于“电极活性物质”以及“其他电极构成材料”的平均粒径(即,关于上述的平均一次粒径以及后述的二次粒子的平均粒径)例如可以基于图像来判断。例如,可以使用光学显微镜或电子显微镜观察电极组装体的剖视图,测定随机选择的10个粒子的长度而计算出的平均值。在这样的显微镜图像中,可以从各粒子的一个端部向另一个端部画线,将成为最大长度的两点间的距离作为粒径。

[0112] “覆盖材料”是指至少覆盖电极活性物质的至少一部分、特别是覆盖电极活性物质粒子(一次粒子)的表面的至少一部分或者化学和/或物理地附着在这种电极活性物质的至

少一部分上的材料或层等(以下,有时将它们总称为“覆盖层”)。覆盖材料整体上具有与电极活性物质不同的物质或材质。

[0113] 在本公开中,“覆盖材料”指的是不仅覆盖电极活性物质、而且覆盖其他电极构成材料的至少一部分(特别是覆盖其他电极构成材料的粒子的表面的至少一部分)或化学和/或物理地附着到这种其他电极构成材料的至少一部分的材料或层。覆盖材料整体上具有与其他电极构成材料不同的物质或材质。即,在本公开中,覆盖材料优选地具有不仅与电极活性物质、而且与其他电极构成材料不同的物质或材质。

[0114] 所谓用覆盖材料“覆盖”电极活性物质的至少一部分以及其他电极构成材料的至少一部分,包括由覆盖材料部分或整体地涂敷电极活性物质以及其他电极构成材料双方、和/或覆盖材料部分或整体地附着在电极活性物质以及其他电极构成材料上等方式。进一步而言,在某一方式中,覆盖材料不一定仅存在于电极活性物质和/或其他电极构成材料的外部。例如,由于制法等某些主要原因,也可以是覆盖材料或其成分等在电极活性物质和/或其他电极构成材料的内部也附加地或代替地存在的方式(例如,在电极活性物质具有二次粒子的形态的情况下,这样的“内部”可以视为该二次粒子的内侧的区域)。

[0115] 在本公开中,通过用覆盖材料覆盖电极活性物质以及其他电极构成材料两者,从而作为协同效果,能够改善二次电池的循环特性等电池特性,和/或实现二次电池的化学稳定性的改善。例如,通过用覆盖材料覆盖电极活性物质以及其他电极构成材料两者,能够抑制非期望的副反应(优选抑制在电池使用时不合适的气体的产生),能够有效地和/或按期望地改善循环特性等电池特性。

[0116] 这样,本公开的电极的特征在于,电极活性物质的至少一部分被覆盖材料覆盖,并且其他电极构成材料的至少一部分也被覆盖材料覆盖,从而实现上述的有利效果。在某一个方式中,例如在剖视观察电极材料层时,覆盖材料可以以跨越电极活性物质以及其他电极构成材料双方的方式设置。

[0117] 在本公开的电极中,覆盖电极活性物质的覆盖材料可以与覆盖其他电极构成材料的覆盖材料实质上相同。换言之,覆盖电极活性物质的覆盖材料和覆盖其他电极构成材料的覆盖材料可以具有实质上彼此相同的材质。这样相同或实质上相同时,容易实现使循环特性等电池特性改善的效果。在本公开中,覆盖材料“实质上相同”是指覆盖电极活性物质的覆盖材料和覆盖另一电极构成材料的覆盖材料包含至少一种源自相同覆盖材料的相同元素。例如,通过STEM-EDX(扫描透射型电子显微镜(ScanningTransmissionElectronMicroscope)-能量分散型X射线分光法(EnergyDispersiveX-raySpectrometer))可以确认覆盖电极活性物质的覆盖材料和覆盖其他电极构成材料的覆盖材料具有彼此相同或实质上相同的材质。

[0118] 在本公开中,覆盖材料可以具有层形态。即,覆盖材料可以在电极活性物质和/或其他电极构成材料上形成膜形态。在此,构成本公开的覆盖材料的元素可以是有助于层形态或膜形态的物质。例如,覆盖材料可以含有与由含有金属原子和氧原子的键的化合物或氧化物构成的层、膜的形成相关的元素。

[0119] 即,电极材料层中包含的覆盖材料例如可以包含可以形成含有金属原子和氧原子的相互的键的化合物(以下也称为“含有金属-氧键的化合物”)或金属氧化物的元素。简而言之,在一个优选方式中,覆盖材料包含含有金属-氧键的化合物或金属氧化物而成。

[0120] 包含含有金属-氧键的化合物或金属氧化物的覆盖材料容易部分或整体地覆盖电极活性物质以及其他电极构成材料两者。另外,含有金属-氧键的化合物或金属氧化物在电极中容易抑制非期望的副反应。例如,含有金属-氧键的化合物或金属氧化物在电极中容易抑制非期望的气体的产生,容易有助于循环特性等电池特性的提高。另外,覆盖材料的含有金属-氧键的化合物或金属氧化物在循环特性中也容易更首尾良好地兼顾以下详细说明的抑制循环电阻劣化率增加的效果和改善循环维持率的效果。

[0121] 需要说明的是,在本公开中,“含有金属-氧键的化合物”和“金属氧化物”可以相互交换使用。因此,在一个方式中,“含有金属-氧键的化合物”可以相当于金属氧化物,或者金属氧化物可以相当于“含有金属-氧键的化合物”。

[0122] 在本公开中,覆盖材料可以含有选自硼(B)、硅(Si)以及钨(W)构成的组中的至少一种。这些元素容易作为不会不适当地阻碍与电极中的电池反应相关的离子的移动的元素发挥作用。另外,通过使覆盖材料含有这些元素,更容易兼顾抑制循环电阻劣化率增加的效果和改善循环维持率的效果。

[0123] 在一个优选方式中,覆盖材料至少含有硼。即,覆盖材料的材质可以是至少含有硼元素的材质。在该情况下,电池特性的改善效果可能更好。特别是,容易使可以兼顾抑制循环电阻劣化率的增加和改善循环维持率的效果变得明显。

[0124] 另外,在一个优选方式中,覆盖材料至少含有硅。即,覆盖材料的材质可以是至少含有硅元素的材质。在该情况下,电池特性的改善效果可能更好。特别是,容易使可以兼顾抑制循环电阻劣化率的增加和改善循环维持率的效果变得明显。

[0125] 选自自由硼(B)、硅(Si)以及钨(W)构成的组中的元素可以是与氧(O)元素一起参与到覆盖材料的含有金属-氧键的化合物或金属氧化物中的物质。例如,在覆盖材料中,选自自由硼(B)、硅(Si)以及钨(W)构成的组的元素可以与氧(O)元素一起构成金属-氧键或氧化物。需要说明的是,在本公开中,含有氧(O)元素的物质或化合物(特别是,“含有金属-氧键的化合物”)可以被称为氧化物,并且可以将其理解为具有相同含义)。在本公开中,硼(B)或硅(Si)有时被视为金属。因此,选自自由硼(B)、硅(Si)以及钨(W)构成的组中的元素可以与氧(O)元素一起形成含有金属-氧键的化合物或金属氧化物。

[0126] 在本公开中,覆盖材料可以含有锂(Li)。锂容易作为不会不适当地阻碍与电极中的电池反应相关的离子的移动(特别是锂离子的移动)的元素发挥作用。另外,通过使覆盖材料含有锂,容易进一步兼顾抑制循环电阻劣化率增加的效果和改善循环维持率的效果。

[0127] 锂(Li)元素可以是与氧(O)元素一起参与到覆盖材料的含有金属-氧键的化合物或氧化物中的物质。例如,在覆盖材料中,锂(Li)元素可以与氧(O)元素一起构成含有金属-氧键的化合物或金属氧化物。在本公开中,锂(Li)元素可以与选自自由硼(B)、硅(Si)以及钨(W)构成的组中的至少一种元素以及氧元素(O)一起形成含有金属-氧键的化合物或氧化物。

[0128] 需要说明的是,覆盖材料中可含有的锂(Li)可以来自以下详细说明的覆盖原料,和/或来自电极活性物质或其杂质或未反应物等。

[0129] 在本公开所涉及的发明中,覆盖材料可以含有上述以外的元素。例如,覆盖材料可以含有碳(C)和/或氢(H)等元素。

[0130] 在本公开中,将可以形成“覆盖材料”的原料物质或原材料称为“覆盖原料”。“覆盖

原料”可以含有选自上述元素、硼(B)、硅(Si)、钨(W)、锂(Li)、氧(O)、碳(C)以及氢(H)构成的组中的至少一种元素。

[0131] 在本公开的电极中,电极活性物质可以由多个一次粒子集合和/或凝聚而成的二次粒子构成。在电极活性物质包含二次粒子的形态的情况下,在电极活性物质(二次粒子)的内部或内侧也容易配置覆盖材料。即,在本公开所涉及的实施方式的正极和/或负极(特别是,正极材料层和/或负极材料层)中,覆盖材料可以存在于具有二次粒子形态的电极活性物质的内部或内侧。这样,如果覆盖材料存在于电极活性物质的内部·内侧,则电池特性更容易改善。特别是,容易使可以兼顾抑制循环电阻劣化率的增加和改善循环维持率的效果变得更明显。

[0132] 更具体而言,可以在电极活性物质(二次粒子)的空隙和/或一次粒子的表面的至少一部分和/或一次粒子彼此的晶界的至少一部分上存在覆盖材料。在本公开中,“空隙”可以理解为是二次粒子中可能存在于其外轮廓内侧的空隙或间隙等(例如,在一个形态中,存在于一次粒子彼此之间的区域可以被视为“空隙”)。

[0133] 特别是在具有二次粒子形态的电极活性物质的空隙中露出一次粒子的表面的至少一部分以及一次粒子彼此的晶界的至少一部分上可以存在覆盖材料。例如,在剖视观察下,邻接的电极活性物质的粒子彼此可以经由覆盖材料相互连续地配置。

[0134] 如果在电极活性物质(二次粒子)的空隙和/或一次粒子的表面的至少一部分和/或一次粒子彼此的晶界的至少一部分存在覆盖材料,则二次电池的循环特性容易改善。即,容易抑制气体产生等非期望的副反应,进而容易实现抑制循环电阻劣化率的增加和改善循环维持率双方。

[0135] 电极活性物质也可以具有孔隙。对此,电极活性物质的一次粒子和/或二次粒子可以具有孔隙。例如,具有二次粒子形态的电极活性物质的空隙可以为孔隙形态。电极活性物质的孔隙可以具有属于所谓的微孔(或小孔)、中孔以及大孔中的至少一个的范畴的孔形态。例如,电极活性物质可以具有例如中孔(例如2nm~50nm的孔尺寸),在具有这样的中孔的电极活性物质上设置覆盖材料。在一个优选方式中,具有二次粒子的形态的电极活性物质可以具有中孔(例如2nm~50nm)等孔隙,在该情况下,容易在具有二次粒子的形态的电极活性物质的内部或内侧配置覆盖材料。例如,容易在电极活性物质(二次粒子)的内部或内侧的空隙和/或一次粒子的表面的至少一部分和/或一次粒子彼此的晶界的至少一部分上配置覆盖材料。该中孔等孔隙例如可以通过吸脱附等温线来确认。

[0136] 在本公开的电极中,其他电极构成材料可以由多个一次粒子集合和/或凝聚的二次粒子构成。在其他电极构成材料含有二次粒子的形态的情况下,在其他电极构成材料(二次粒子)的内部或内侧也容易配置覆盖材料。

[0137] 更具体而言,覆盖材料能够存在于其他电极构成材料(二次粒子)的空隙和/或一次粒子的表面的至少一部分和/或一次粒子彼此的晶界的至少一部分中。

[0138] 如果在其他电极构成材料的内部或内侧存在覆盖材料,则容易改善二次电池的电池特性。例如,在覆盖材料存在于具有二次粒子的形态的其他电极构成材料的内部或内侧的情况下,容易抑制气体产生等非期望的副反应,进而,容易实现抑制循环电阻劣化率的增加和改善循环维持率双方。

[0139] 其他电极构成材料也可以具有孔隙形态。对此,其他电极构成材料的一次粒子和/

或二次粒子可以具有孔隙。例如,具有二次粒子形态的其他电极构成材料的空隙可以为孔隙形态。其他电极构成材料的孔隙可以具有属于所谓的微孔(或小孔)、中孔以及大孔中的至少一个的范畴内的孔形态。例如,其他电极构成材料例如可以具有中孔,在具有这样的中孔的其他电极构成材料上设置覆盖材料。在一个优选方式中,具有二次粒子形态的其他电极构成材料可以具有中孔(例如2nm~50nm)等孔隙。在该情况下,容易在具有二次粒子的形态的其他电极构成材料的内部或内侧配置覆盖材料。例如,容易在其他电极构成材料(二次粒子)的内部或内侧和/或一次粒子的表面的至少一部分和/或一次粒子彼此的晶界的至少一部分上配置覆盖材料。这样的其他电极构成材料中的中孔等孔隙可以与上述同样地通过吸脱附等温线来确认。

[0140] 相对于100重量%的电极的电极材料层(换言之,相对于电极材料层的总重量),覆盖材料例如可以为0.01重量%以上。电极材料层中的覆盖材料的含量例如可以为0.01重量%以上且5.0重量%以下、0.05重量%以上且5.0重量%以下、0.05重量%以上且2.0重量%以下、0.05重量%以上且1.5重量%以下、0.05重量%以上且1.2重量%以下、0.05重量%以上且1.0重量%以下、0.05重量%以上且0.5重量%以下、0.1重量%以上且1.2重量%以下、0.1重量%以上且1.0重量%以下,或者0.1重量%以上且0.5重量%以下(以电极材料层的总重量为基准)。另外,在某一方式中,电极材料层中的覆盖材料的含量例如可以为0.3重量%以上且1.2重量%以下、0.3重量%以上且1.1重量%以下、0.3重量%以上且1.0重量%以下、0.4重量%以上且1.2重量%以下、0.4重量%以上且1.1重量%以下、0.4重量%以上且1.0重量%以下、0.5重量%以上且1.2重量%以下、0.5重量%以上且1.1重量%以下、0.5重量%以上且1.0重量%以下(以电极材料层的总重量为基准)。即,可以在电极材料层中含有覆盖材料以达到这样的附着量或覆盖量。

[0141] 在本公开中,“电极材料层”至少指包含电极活性物质以及其他电极构成材料而成的电极的层,更具体而言,分别指正极材料层以及负极材料层。当在电极组装体上设置有多个正极材料层的情况下,对于其至少一层,正极活性物质以及其他电极构成材料(例如正极导电性粒子等正极导电助剂)双方可以被覆盖材料覆盖。在一个优选方式中,至少一个正极材料层可以具有正极活性物质整体或全部被覆盖材料覆盖、并且其他电极构成材料也整体或全部被覆盖材料覆盖的部位或区域。同样地,当在电极组装体上设置有多个负极材料层的情况下,对于其至少一层,负极活性物质以及其他电极构成材料(例如负极导电性粒子等负极导电助剂)双方可以被覆盖材料覆盖。在一个优选方式中,至少一个负极材料层可以具有负极活性物质整体或全部被覆盖材料覆盖、并且其他电极构成材料也整体或全部被覆盖材料覆盖的部位或区域。

[0142] 电极材料层中的覆盖材料的比例或附着量或覆盖量(换言之,覆盖材料向电极活性物质以及其他电极构成材料的附着量或覆盖量)例如可以使用电感耦合等离子体(ICP)发射光谱分析法(InductivelyCoupledPlasmaAtomicEmissionSpectroscopy)等测定方法量化。

[0143] 另外,覆盖材料向电极活性物质以及其他电极构成材料的附着例如可以通过STEM-EDX(扫描透射型电子显微镜(ScanningTransmissionElectronMicroscope)-能量分散型X射线分光法(EnergyDispersiveX-raySpectrometer))来确认。

[0144] 对它们进行更具体的说明。首先,在STEM-EDX中,作为前处理,通过FIB(聚焦离子

束)法,切削出电极材料层的薄片。该切削可以使用本领域技术人员已知的任意方法。接着,通过使用STEM-EDX测定对取出的薄片进行映射分析,可以确认“电极活性物质的至少一部分以及其他电极构成材料的至少一部分被覆盖材料覆盖”。

[0145] 另外,使用了电感耦合等离子体(ICP)发射光谱分析法的覆盖材料的定量化,首先作为前处理,对电极材料层进行溶解处理。该溶解处理能够使用本领域技术人员已知的任意方法。接着,通过对由溶解处理得到的极材样品实施ICP发射光谱分析法,可以使覆盖材料定量化。

[0146] 当以上述范围内的附着量或覆盖量包含覆盖材料时,容易改善循环特性等电池特性。例如,容易抑制气体产生等非期望的副反应,进而,容易实现抑制循环电阻劣化率的增加和改善循环维持率双方。

[0147] 电极材料层中的其他电极构成材料的含量没有特别限制,相对于电极材料层的总重量(换言之,将电极材料层作为100重量%),例如可以为2重量%以上且40重量%以下、2重量%以上且30重量%以下,或2重量%以上且15重量%以下等。

[0148] 在电极材料层包含导电助剂等其他电极构成材料的情况下,包含导电助剂的其他电极构成材料的比例没有特别限制,相对于电极材料层的总重量(换言之,将电极材料层作为100重量%),例如可以为1重量%以上且32重量%以下、1重量%以上且30重量%以下、1重量%以上且20重量%以下、1重量%以上且10重量%以下、1重量%以上且7重量%以下,或1重量%以上且5重量%以下等。例如,电极材料层中的导电助剂本身的含量可以在上述的重量%的范围内。

[0149] 本公开的二次电池可以是锂离子电池。即,在一个优选方式中,作为电极设置有能够嵌入脱嵌锂离子的正极以及负极。

[0150] 在锂离子电池中,可以使用金属锂和/或石墨等作为负极,而包含被上述覆盖材料覆盖的电极活性物质以及其他电极构成材料的电极可以成为正极。即,在一个优选方式中,设置有覆盖材料的电极相当于正极,正极活性物质的至少一部分被该覆盖材料覆盖,并且该正极中的其他电极构成材料的至少一部分也被覆盖材料覆盖。由于在正极容易产生非期望的副反应(由于在电池使用时容易在正极产生非期望的气体),因此容易使容易改善循环特性等电池特性的效果变得明显。需要说明的是,正极优选包含含锂金属化合物或锂过渡金属复合氧化物作为电极活性物质(正极活性物质)。这是因为容易改善循环特性等电池特性的效果也同样容易变得明显。

[0151] (覆盖材料的形成)

[0152] 对有助于形成覆盖材料的“覆盖原料”进行详细说明。覆盖原料是通过与电极活性物质以及其他电极构成材料双方接触而可以在这些电极活性物质以及其他电极构成材料双方上形成覆盖材料·覆盖层的材料。

[0153] 覆盖原料例如可以含有选自由硼(B)、硅(Si)、钨(W)、锂(Li)、氧(O)、碳(C)以及氢(H)构成的组中的至少一种元素。在一个优选方式中,覆盖原料含有选自由硼(B)、硅(Si)、钨(W)以及锂(Li)构成的组中的至少一种元素,优选含有选自由硼(B)、硅(Si)以及钨(W)构成的组中的至少一种元素和/或锂(Li)元素。含有这样的元素的覆盖原料更容易与电极活性物质以及其他电极构成材料两者首尾良好地接触。例如,通过含有上述元素,具有包含含有金属-氧键的化合物或金属氧化物等的材质的覆盖材料容易以跨越电极活性物质以及其

他电极构成材料双方的方式适当地形成。

[0154] 覆盖原料可以是至少含有硼(B)的覆盖原料(以下也称为“硼系覆盖原料”)。硼系覆盖原料可以是含有金属-氧键的化合物或氧化物(即,含有硼(B)和氧(O)以及氢(H)作为元素的化合物,或含有硼(B)以及氧(O)作为元素的化合物)等。作为具体的硼系覆盖原料,能够列举出硼酸、例如偏硼酸(HBO_2)、原硼酸(H_3BO_3)、四硼酸(盐)等含有金属-氧键的化合物或含有硼(B)和氧(O)以及氢(H)作为元素的化合物、和/或氧化硼(B_2O_3)等含有金属-氧键的化合物或含有硼(B)和氧(O)作为元素的化合物。这样的硼系覆盖原料能够使用市售品。另外,硼系覆盖原料不一定限定于上述。

[0155] 如果更重视在溶剂中的溶解性高、工艺的简便性等,则优选使用硼酸、例如原硼酸(H_3BO_3)作为覆盖原料。

[0156] 硼系覆盖原料可以形成主要含有硼(B)的覆盖材料或覆盖层。例如,硼系覆盖原料可以在电极活性物质以及其他电极构成材料的表面与来自电极活性物质的锂、未反应的锂金属、锂化合物(LiOH 等)等反应,形成含有硼(B)的覆盖材料或覆盖层。更具体而言,可以形成含有锂(Li)以及硼(B)的锂硼化合物,例如锂硼氧化物(LiBO_2 、 Li_3BO_3 等)。

[0157] 覆盖原料可以是至少含有硅(Si)的覆盖原料(以下也称为“硅系覆盖原料”)。硅系覆盖原料可以是含有金属-氧键的化合物或氧化物(即,含有硅(Si)和氧(O)以及氢(H)作为元素的化合物,或含有硅(Si)和氧(O)作为元素的化合物)等。作为具体的硅系覆盖原料,例如能够列举出二氧化硅(SiO_2)等含有金属-氧键的化合物或含有硅(Si)和氧(O)作为元素的化合物、和/或硅酸、例如原硅酸(H_4SiO_4)、偏硅酸(H_2SiO_3)、偏二硅酸($\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)等含有金属-氧键的化合物或含有硅(Si)和氧(O)以及氢(H)作为元素的化合物等。这样的二氧化硅、原硅酸、偏硅酸以及偏二硅酸等能够使用市售品。需要说明的是,硅系覆盖原料不一定限定于这些。

[0158] 硅系覆盖原料可以适当地形成例如硅涂层或二氧化硅膜等含有硅(Si)的覆盖材料或覆盖层。

[0159] 需要说明的是,作为本公开所涉及的硅系覆盖原料,例如,可以分别独立或组合使用1个分子中完全不含有硅(Si)-碳(C)的键的硅化合物(以下称为“第一硅化合物”)和/或1个分子中含有1个以上硅(Si)-碳(C)的键的硅化合物(以下称为“第二硅化合物”)。

[0160] 不含Si-C键的“第一硅化合物”例如可以是由以下的通式(1)表示的化合物或它们的混合物。

[0161] [化学式1]

[0162] $\text{Si}(\text{OR}^1)_4 \cdots \cdots (1)$

[0163] 式(1)中,4个 R^1 可以分别独立地为碳原子数1~15的烷基。从进一步改善循环特性的观点出发,4个 R^1 优选分别独立地为碳原子数1~10的烷基,例如可以为碳原子数1~8、1~7、1~6、1~5、1~4、1~3或1~2的烷基。这样的烷基的具体实例可以列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基等。

[0164] 在使用这样的不含Si-C键的“第一硅化合物”的情况下,本公开所涉及的电极提供了包含“不含Si-C键的第一硅”的覆盖材料。作为不含Si-C键的“第一硅化合物”,例如能够列举出四甲氧基硅烷(TMOS)和/或四乙氧基硅烷(TEOS)等。由通式(1)表示的化合物能够作

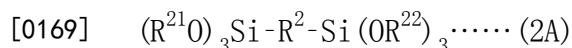
为市售品获得,或者也可以通过公知的方法制造。例如, TMOS以及TEOS能够作为市售品从东京化成工业公司制造的产品获得。

[0165] 在本公开中,这样的硅系覆盖原料(第一硅化合物)也能够称为“第一硅醇盐”。另外,由于不含Si-C键,所以也能够称为“无机系硅醇盐”。

[0166] 需要说明的是,包含上述的“不含Si-C键的第一硅”的覆盖材料优选至少具有由上述通式(1)表示的分子结构或分子部位。

[0167] 另一方面,含有Si-C键的“第二硅化合物”例如可以是由以下的通式(2A)表示的化合物或它们的混合物。

[0168] [化学式2A]

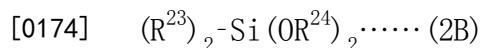


[0170] 式(2A)中,3个 R^{21} 以及3个 R^{22} 可以分别独立地为碳原子数1~15的烷基。从进一步改善循环特性的观点出发,3个 R^{21} 以及3个 R^{22} 分别独立地优选为碳原子数1~10的烷基,例如可以为碳原子数1~8、1~7、1~6、1~5、1~4、1~3或1~2的烷基。这样的烷基的具体实例可以列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基等。3个 R^{21} 以及3个 R^{22} 分别独立,可以是相互不同的基团,或者也可以是相同的基团。式(2A)中, R^2 可以是碳原子数1~20的2价烃基,从进一步改善循环特性的观点出发,优选碳原子数1~10的2价烃基,更优选碳原子数为2~8的2价烃基。作为 R^2 的2价烃基可以是2价饱和脂肪族烃基(例如亚烷基),或者也可以是2价不饱和脂肪族烃基(例如亚烯基)。从进一步改善循环特性的观点出发,作为 R^2 的2价烃基优选为2价饱和脂肪族烃基(特别是亚烷基)。作为 R^2 的2价饱和脂肪族烃基(特别是亚烷基),例如能够列举出由 $-(CH_2)_p-$ (式中,p优选为1~10,例如为2~8、2~7或2~6的整数)表示的烃基。

[0171] 作为含有这样的Si-C键的“第二硅化合物”,例如能够列举出1,2-双(三甲氧基甲硅烷基)乙烷(BTMSE)、1,2-双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷(BTESE)和/或1,6-双(三甲氧基甲硅烷基)己烷(BTMSH)等。由通式(2A)表示的化合物能够作为市售品获得,或者也能够通过公知的方法制造。例如,BTMSE、BTESE以及BTMSH等可以作为市售品从东京化成工业公司制造的产品获得。

[0172] 另外,含有Si-C键的“第二硅化合物”例如可以是由以下的通式(2B)表示的化合物或它们的混合物。

[0173] [化学式2B]



[0175] 式(2B)中,2个 R^{23} 以及2个 R^{24} 可以分别独立地为碳原子数1~15的烷基。从进一步改善循环特性的观点出发,2个 R^{23} 以及2个 R^{24} 分别独立地优选为碳原子数1~10的烷基,例如可以为碳原子数1~8、1~7、1~6、1~5、1~4、1~3或1~2的烷基。这样的烷基的具体实例可以列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基等。2个 R^{23} 以及2个 R^{24} 分别独立,可以是相互不同的基团,或者也可以是相同的基团。

[0176] 作为含有这样的Si-C键的“第二硅化合物”,例如能够列举出二甲基二甲氧基硅烷(DMDMS)。由通式(2B)表示的化合物能够作为市售品获得,或者也能够通过公知的方法制造。例如,DMDMS可以作为市售品从东京化成工业公司制造的产品获得。

[0177] 另外,含有Si-C键的“第二硅化合物”例如可以是由以下的通式(2C)表示的化合物或它们的混合物。

[0178] [化学式2C]

[0179] $R^{25}-Si(OR^{26})_3 \cdots \cdots$ (2C)

[0180] 式(2C)中, R^{26} 可以为碳原子数1~15的烷基。从进一步改善循环特性的观点出发, R^{26} 优选为碳原子数1~10的烷基,例如可以为碳原子数1~8、1~7、1~6、1~5、1~4、1~3或1~2的烷基。这样的烷基的具体实例可以列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基等。3个 R^{26} 全部分别独立地从上述烷基中选择,可以全部相互不同或其中的2个不同。或者,所有的 R^{26} 也可以是从上述烷基中选择的相互相同的基团。式(2C)中, R^{25} 可以是碳原子数5~30的1价烃基。从进一步改善循环特性的观点出发, R^{25} 优选为碳原子数5~24的1价烃基,例如为碳原子数5~20、碳原子数5~15、碳原子数5~10、碳原子数5~9、碳原子数5~8、碳原子数5~7或碳原子数5~6的1价烃基。作为 R^{25} 的1价烃基可以是饱和脂肪族烃基(例如烷基),或者也可以是不饱和脂肪族烃基(例如烯基)。从更重视进一步改善循环特性的观点出发,作为 R^{25} 的1价烃基优选为饱和脂肪族烃基(特别是烷基)。作为 R^{25} 的1价饱和脂肪族烃基(特别是烷基)的具体实例可以列举出戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基等。

[0181] 作为含有这样的Si-C键的“第二硅化合物”,例如能够列举出己基三甲氧基硅烷(HTMS)。由通式(2C)表示的化合物能够作为市售品获得,或者也能够通过公知的方法制造。例如,HTMS可以作为市售品从东京化成工业公司制造的产品获得。

[0182] 在含有上述的Si-C键的“第二硅化合物”的情况下,本公开所涉及的电极提供了包含“含有Si-C键的第二硅”的覆盖材料。需要说明的是,含有Si-C键的“第二硅化合物”也可以称为“第二硅醇盐”。另外,由于含有Si-C键,所以也能够称为“有机系硅醇盐”。

[0183] 需要说明的是,包含上述的“含有Si-C键的第二硅”的覆盖材料优选具有由上述的通式(2A)~(2C)表示的分子结构或分子部位中的至少一种。

[0184] 作为硅系覆盖原料,可以组合使用第一硅化合物和第二硅化合物。即,在一个优选方式中,覆盖材料包含“不含Si-C键的第一硅”和“含有Si-C键的第二硅”。可以说,在本公开中,覆盖材料可以是无机系硅醇盐和有机系硅醇盐适当组合而成的无机有机混合硅系的覆盖材料。在为这样的无机有机混合硅系的覆盖材料的情况下,作为二次电池,容易进一步改善循环特性等电池特性。例如,在覆盖材料包含第一硅和第二硅的二次电池中,容易抑制气体产生等非期望的副反应,进而,容易实现抑制循环电阻劣化率的增加和改善循环维持率。此外,当覆盖材料包含第一硅和第二硅时,覆盖材料或覆盖层容易更首尾良好地配置在电极活性物质和/或其他电极构成材料的二次粒子的内部,并且上述的有利效果容易变得更加明显。

[0185] 需要说明的是,包含“不含Si-C键的第一硅”和“含有Si-C键的第二硅”的覆盖材料优选具有由上述的通式(1)表示的分子结构或分子部位和由上述的通式(2A)~(2C)表示的分子结构或分子部位中的至少一种。如果用另一切入点来表达,则包含“不含Si-C键的第一硅”和“含有Si-C键的第二硅”的覆盖材料,在一个优选方式中,可以成为包含Si-C键部位和Si-O键部位(优选它们随机配置地被包含)的覆盖材料。需要说明的是,这样的覆盖材料(例

如,包含“不含Si-C键的第一硅”和“含有Si-C键的第二硅”的覆盖材料)除了可以由上述的采购原料掌握或确认以外,还可以通过核磁共振(NMR)分光法和/或TOF-SIMS对构成材料的组成进行确定等来确认,但并不特别限定本公开的内容。

[0186] 作为第一硅化合物与第二硅化合物的组合,优选至少第一硅化合物为四乙氧基硅烷(TEOS)的组合。即,包含第一硅以及第二硅的覆盖材料优选至少基于TEOS。这是因为在二次电池中,循环特性的改善效果容易变得明显。

[0187] 例如,作为第一硅化合物与第二硅化合物的组合,能够列举出四乙氧基硅烷(TEOS)与1,2-双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷(BTESE)的组合、四乙氧基硅烷(TEOS)与二甲基二甲氧基硅烷(DMDMS)的组合、四乙氧基硅烷(TEOS)与己基三甲氧基硅烷(HTMS)的组合、四乙氧基硅烷(TEOS)与1,6-双(三甲氧基甲硅烷基)己烷(BTMSH)的组合和/或四乙氧基硅烷(TEOS)与1,2-双(三甲氧基甲硅烷基)乙烷(BTMSE)的组合。

[0188] 在组合使用第一硅化合物和第二硅化合物的情况下,对其配合比没有特别限制。第一硅化合物/第二硅化合物的重量比例如在1/99~99/1的范围内即可。

[0189] 覆盖原料可以是至少含有钨(W)的覆盖原料(以下也称为“钨系覆盖原料”)。钨系覆盖原料可以是含有金属-氧键的化合物或氧化物(即,含有钨(W)和氧(O)以及氢(H)作为元素的化合物、或含有钨(W)和氧(O)作为元素的化合物)等。作为具体的钨系覆盖原料,例如能够列举出三氧化钨(WO_3)和/或钨酸(H_2WO_4)等(另外,钨系覆盖原料不一定限定于此)。如果使用这样的钨系覆盖原料,则关于电极活性物质以及其他电极构成材料,容易实现循环特性等电池特性的改善。例如,在覆盖材料中含有钨的情况下,在二次电池中,容易抑制气体的产生等非期望的副反应,进而,容易实现抑制循环电阻劣化率的增加和改善循环维持率。

[0190] 覆盖原料可以是含有锂(Li)的覆盖原料(以下也称为“锂系覆盖原料”)。锂系覆盖原料可以是含有金属-氧键的化合物或氧化物(即,含有锂(Li)和氧(O)以及氢(H)作为元素的化合物、或含有锂(Li)和氧(O)作为元素的化合物)等。作为具体的锂系覆盖原料,能够列举出含锂硼化合物、例如偏硼酸锂($BLiO_2$)、四硼酸锂($Li_2B_4O_7$)、三硼酸锂(LiB_3O_5)等含有金属-氧键的化合物或含有锂(Li)和硼(B)以及氧(O)作为元素的化合物、或者含锂硅化合物、例如聚硅酸锂($Li_2Si_5O_{11}$)、偏硅酸锂(Li_2SiO_3)、原硅酸锂(Li_4SiO_4)等含有金属-氧键的化合物或与锂(Li)一起含有硅(Si)以及氧(O)作为元素的化合物、和/或含锂钨化合物、例如钨酸锂(Li_2WO_4)等含有金属-氧键的化合物或与锂(Li)一起含有钨(W)以及氧(O)作为元素的化合物等(另外,锂系覆盖原料不一定限定于这些)。

[0191] 锂系覆盖原料中的含锂硼化合物可以形成包含含有锂(Li)以及硼(B)的锂硼化合物、例如锂硼氧化物($LiBO_2$ 和/或 Li_3BO_3 等)的覆盖材料。

[0192] 锂系覆盖原料中的含锂硅化合物可以形成覆盖材料作为含有锂(Li)的硅膜。

[0193] 含锂钨化合物可以形成包含锂钨氧化物等的覆盖材料。

[0194] 如果使用这样的锂系覆盖原料,则电极活性物质以及其他电极构成材料的覆盖变得更适当,容易实现改善循环特性等电池特性。例如,当在覆盖材料中含有锂的情况下,在二次电池中,容易抑制气体产生等非期望的副反应,进而,容易实现抑制循环电阻劣化率的增加和改善循环维持率。

[0195] 需要说明的是,上述的“硼系覆盖原料”、“硅系覆盖原料”以及“钨系覆盖原料”有

时含有锂(Li)作为元素,但这样的化合物均可规定为分类为“锂系覆盖原料”。关于这样的事项,在本公开中,与覆盖材料或覆盖原料等相关联的“硼系”、“硅系”、“钨系”以及“锂系”等也可以解释为相互重叠,例如它们中的一方也相当于另一方。

[0196] 在本公开中,覆盖原料相对于100重量%的电极的电极材料层(换言之,相对于电极材料层的总重量)例如能够以0.05重量%以上且5.0重量%以下、0.05重量%以上且2.0重量%以下、0.05重量%以上且1.5重量%以下、0.05重量%以上且1.2重量%以下、0.05重量%以上且1.0重量%以下、0.05重量%以上且0.5重量%以下、0.1重量%以上且1.2重量%以下、0.1重量%以上且1.0重量%以下、或0.1重量%以上且0.5重量%以下等的比例使用。如果在上述范围内,则容易首尾良好地形成覆盖电极活性物质以及其他电极构成材料两者的覆盖材料。另外,也容易在电极活性物质和/或其他电极构成材料的二次粒子的内部或内侧形成覆盖材料或覆盖层。在本公开中,覆盖材料或覆盖层的一部分可以由覆盖原料构成。即,在本公开中,覆盖材料或覆盖层的至少一部分可以由覆盖原料构成。

[0197] 在本公开中,覆盖原料仅是例示,本发明不一定限定于上述例示的物质。

[0198] (电极活性物质以及其他电极构成材料的覆盖处理)

[0199] 用覆盖材料覆盖电极活性物质以及其他电极构成材料的方法没有特别限制。在一个优选方式中,通过使上述覆盖原料与电极活性物质以及其他电极构成材料接触,可以对电极活性物质以及其他电极构成材料双方形成覆盖材料或覆盖层。

[0200] 在使覆盖原料与电极活性物质以及其他电极构成材料接触时,可以进行以下的(1)~(3)。

[0201] 例如,(1)根据需要将覆盖原料溶解在溶剂中制备覆盖溶液,(2)在该覆盖溶液中添加电极活性物质以及其他电极构成材料并混合搅拌,(3)根据需要通过加热干燥除去溶剂。由此,能够用覆盖材料覆盖电极活性物质的至少一部分以及其他电极构成材料的至少一部分。

[0202] 即,通过这样的接触处理,能够得到电极活性物质以及其他电极构成材料都被覆盖材料覆盖的电极材料层。

[0203] (1)将覆盖原料溶解于溶剂中并制备覆盖溶液的工序

[0204] 用于制备覆盖溶液的溶剂只要能够溶解上述的覆盖原料即可,没有特别限制。添加的顺序、温度和/或搅拌时间等也没有特别限制。另外,对覆盖溶液中的覆盖原料的浓度也没有特别限制。

[0205] 需要说明的是,该工序(1)的覆盖溶液的制备工序是任意的工序,也可以省略。例如,只要覆盖原料能够与电极活性物质以及其他电极构成材料直接接触,就不需要使用溶剂,所以可以省略工序(1)。

[0206] (2)在覆盖溶液中添加并混合电极活性物质以及其他电极构成材料并进行搅拌的工序

[0207] 在上述工序(1)中制备的覆盖溶液中添加电极活性物质以及其他电极构成材料并混合搅拌。添加的顺序、温度和/或搅拌时间等没有特别限制。

[0208] 电极活性物质以及其他电极构成材料可以分别具有粒状体,即一次粒子的粉末形态。

[0209] 电极活性物质的一次粒子的粒径(平均一次粒径)没有特别限制,例如为0.1 μm 以

上且 $1\mu\text{m}$ 以下。

[0210] 其他电极构成材料的一次粒子的粒径(平均一次粒径)没有特别限制,例如为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $0.1\mu\text{m}$ 以下。

[0211] 需要说明的是,这样的一次粒子的粒径(平均一次粒径)可以由电子显微镜(SEM、TEM、STEM等)的照片确认。

[0212] (3)通过加热干燥除去溶剂的工序

[0213] 加热上述工序(2)中制备的混合液,除去溶剂,由此使其干燥,能够得到被由覆盖原料形成的覆盖材料覆盖的电极活性物质以及其他电极构成材料的二次粒子的粉末。加热温度和/或加热时间等没有特别限制。需要说明的是,该工序(3)的干燥工序是任意的工序,也可以省略。

[0214] 在上述的覆盖处理中,对电极活性物质和其他电极构成材料同时进行覆盖处理,但也可以对电极活性物质以及其他电极构成材料分别独立地分别进行覆盖处理。

[0215] (二次电池的制造方法)

[0216] 除了使用被覆盖材料覆盖的电极活性物质以及其他电极构成材料以外,本公开的二次电池可以基于以往公知的制造方法来制造。

[0217] 更具体而言,能够通过用于形成电极的电极材料层的浆料中利用被覆盖材料覆盖的电极活性物质以及其他电极构成材料而与以往同样地制作电极。

[0218] 被覆盖材料覆盖的电极活性物质以及其他电极构成材料可以用于正极以及负极中的任一种。从使本公开的效果更明显的观点出发,优选的是,被覆盖材料覆盖的电极活性物质以及其他电极构成材料应用于正极。换言之,在正极(更具体而言,其正极材料层)具有被覆盖材料覆盖的电极活性物质以及其他电极构成材料的二次电池中,容易改善循环特性等电池特性的效果容易变得明显。这是因为,例如在锂离子电池的情况下,在正极中容易产生非期望的副反应(特别是在电池使用时相对容易产生气体),循环特性等电池特性有降低的倾向。

[0219] (电池特性)

[0220] 特别是,本公开的二次电池包括至少一部分被覆盖材料覆盖的电极活性物质以及其他电极构成材料,并且可以获得所期望的特性。例如,可以改善循环特性等电池特性。更具体而言,容易抑制电极的非期望的副反应,进而,容易实现抑制循环电阻劣化率的增加和改善循环维持率双方。

[0221] 能够重复充电以及放电的二次电池的循环特性没有特别限制,例如,能够列举出“循环维持率”以及“循环电阻劣化率”。即,在一个优选方式中,本公开中所说的循环特性是指至少相当于“循环维持率”和/或“循环电阻劣化率”的电池特性。

[0222] (循环维持率)

[0223] 在本公开中,“循环维持率”表示二次电池的放电容量的维持率。在二次电池的充放电循环试验中,例如将 n 次循环(例如, $n=100$,即100个循环)的充放电试验中的“ n 个循环后的放电容量”相对于“1个循环后的放电容量”的比用百分比(%)表示的比率定义为循环维持率。“循环维持率(%)”的值越接近100%,表示二次电池的性能越高。

[0224] 本公开的二次电池优选具有80%以上的循环维持率,更优选具有90%以上的循环维持率。

[0225] (循环电阻劣化率)

[0226] 在本公开中,“循环电阻劣化率”表示电极电阻的增加率,即电极的劣化率。例如,将充放电循环试验后增加的电极电阻(“充放电循环试验后的电极电阻”-“充放电循环试验前的电极电阻”)相对于充放电循环试验前的电极电阻的比用百分比(%)表示的比率定义为循环电阻劣化率。

[0227] “循环电阻劣化率(%)”的值越小,表示作为二次电池的性能越高。

[0228] 本公开的二次电池优选具有小于550%的循环电阻劣化率,更优选具有小于500%的循环电阻劣化率。

[0229] 以下,列举实施例对本发明进行更详细的说明,但本发明不应被解释为限定于以下的实施例。

[0230] [实施例]

[0231] 实施例1:二次电池的制造

[0232] 工序A:电极活性物质以及导电助剂的覆盖处理

[0233] 根据以下的工序(1)~(3),对正极活性物质以及导电助剂进行了覆盖处理。

[0234] (1)使覆盖原料溶解于溶剂中并制备覆盖溶液的工序

[0235] 分别称量0.250g的硼酸(覆盖原料)以及62.50g的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶剂并混合。

[0236] 搅拌10分钟直至硼酸完全溶解于溶剂(NMP)中,由此制备了覆盖溶液。

[0237] (2)在覆盖溶液中添加并混合正极活性物质以及导电助剂并搅拌的工序

[0238] 在上述工序(1)中制备的覆盖溶液中添加规定量的镍酸锂(NCA)(正极活性物质)的粉末(粒子)以及炭黑(导电助剂)的粉末(粒子)并混合,在室温下搅拌了30分钟。

[0239] 正极活性物质(NCA)和导电助剂(炭黑)的混合比率为,相对于正极活性物质为100重量%,导电助剂为3.2重量%。

[0240] (3)通过加热干燥除去溶剂的工序

[0241] 将上述工序(2)中制备的混合液在100℃下加热10小时,除去溶剂,由此使其干燥,得到用由覆盖原料(硼酸)形成的覆盖材料覆盖的正极活性物质以及导电助剂的粉末。

[0242] 工序B:正极片的制作

[0243] 将在工序A中进行了覆盖处理的正极活性物质(NCA)以及导电助剂(炭黑)与作为粘合剂的聚偏氟乙烯混合。将所得到的混合物分散在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,制作了正极层浆料(覆盖处理后的正极活性物质:95重量%、覆盖处理后的导电助剂:3重量%、聚偏氟乙烯:2重量%)。

[0244] 接着,在厚度15μm的带状铝箔(正极集电体)上均匀地涂布该正极层浆料,在铝箔上形成了正极层浆料的涂膜。

[0245] 接下来,将涂膜热风干燥之后,用辊压机进行压缩成型,由此制作了具有由正极层浆料形成的正极材料层的片材(正极片)。

[0246] 将上述制作的正极片冲裁成圆形(Φ16.5mm),使用真空干燥机在120℃下进行10小时的真空干燥,由此准备了具有适合于2016型硬币电池(硬币形的二次电池)的尺寸的正极片。

[0247] 工序C:硬币电池的制作

[0248] 通过冲裁加工准备了金属锂(Li)的圆盘(厚度0.24mm, Φ 17mm)。将冲裁出的金属锂(Li)的圆盘作为负极材料层层叠在不锈钢(SUS)制的板(厚度200 μ m)上。将该板以金属锂的负极材料层为上侧配置在不锈钢制的阳极杯内。

[0249] 此后,通过冲裁加工将聚烯烃制的隔膜冲裁为圆盘状(厚度15 μ m, Φ 17.5mm),在锂负极材料层上层叠了隔膜。

[0250] 用150 μ L的电解液浸渍隔膜,并使电解液侵入到负极的空隙中。

[0251] 作为电解液,使用了液体的电解质(非水电解质),所述液体的电解质是在将碳酸亚乙酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)的质量比以EC:EMC=3:7的方式混合而成的混合溶剂中溶解作为溶质(电解质盐)的六氟磷酸锂(LiPF_6)使其成为1mol/L而制备的。

[0252] 将上述工序B中制作的正极片以正极材料层为下侧的方式层叠在隔膜上。接着,在正极片的铝箔(正极集电体)上层叠了铝制的板。

[0253] 最后,在该铝制的板上层叠了不锈钢制的阴极杯。

[0254] 在阳极杯的周缘部和阴极杯的周缘部之间配置有垫圈(绝缘材料)的状态下,通过铆接机将阳极杯和阴极杯密封而形成外包装体,由此制作了硬币电池(2016型)。

[0255] 通过STEM-EDX(扫描透射型电子显微镜(ScanningTransmissionElectronMicroscope)-能量分散型X射线分光法(EnergyDispersiveX-raySpectrometer)确认了正极活性物质以及导电助剂被覆盖材料覆盖。更具体而言,作为前处理,通过FIB(聚焦离子束)法切削出正极材料层的薄片,接着,使用STEM-EDX测定对切削出的薄片进行映射分析,由此可以确认“正极活性物质的至少一部分以及导电助剂的至少一部分被覆盖材料覆盖”。

[0256] 将覆盖材料的附着量或覆盖量相对于正极材料层的总重量的重量以百分比(%)示于以下的表1(即,将正极材料层的总重量设为100重量%)。该覆盖材料的量使用ICP发射光谱分析法进行了定量化。具体而言,作为前处理,对正极材料层实施溶解处理,使用ICP发射光谱分析法进行测定,由此求出了覆盖材料的含量(即,覆盖量)。需要说明的是,通过ICP发射光谱分析法确认了覆盖材料中含有来自硼酸(覆盖原料)的硼(B)元素。

[0257] 实施例2~4

[0258] 除了以表1所示的覆盖量进行了覆盖以外,与实施例1同样地制作了硬币电池。

[0259] 实施例5~9

[0260] 除了使用四乙氧基硅烷(TEOS)第一硅醇盐和1,2-双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷(BTESE)(第二硅醇盐)的组合作为覆盖原料,并以表1所示的覆盖量进行了覆盖以外,与实施例1同样地制作了硬币电池。

[0261] 需要说明的是,通过ICP发射光谱分析法确认了覆盖材料中含有来自覆盖原料的硅(Si)元素。

[0262] 作为代表性示例,在图2中表示图像。图2涉及实施例9,通过STEM-EDX(扫描透射型电子显微镜(ScanningTransmissionElectronMicroscope)-能量分散型X射线分光法(EnergyDispersiveX-raySpectrometer))确认了实施例9中制作的硬币电池的正极材料层中的覆盖材料的存在(参照图2)。在图2所示的原子映射中,证实了正极活性物质的表面和导电助剂的表面同时被覆盖材料(具有相同材质的覆盖材料)覆盖。

[0263] 图2的(A)表示正极活性物质(NCA)的表面和导电助剂(炭黑)的表面均被覆盖材料(TEOS/BTESE)覆盖。

[0264] 图2的(B)表示来自覆盖材料(TEOS/BTESE)的硅(Si)原子的分布。可以确认,在正极活性物质(NCA)以及导电助剂(炭黑)两者中存在硅(Si)原子。

[0265] 图2的(C)表示来自正极活性物质(NCA)的镍(Ni)原子的分布。

[0266] 图2的(D)表示来自导电助剂(炭黑)的碳(C)原子的分布。

[0267] 实施例10

[0268] 除了使用了从正极活性物质的内部检测出覆盖材料的物质以外,与实施例8同样地制作了硬币电池。正极活性物质内部的覆盖材料的存在通过正极活性物质粒子的截面的STEM-EDX(扫描透射型电子显微镜(ScanningTransmissionElectronMicroscope)-能量分散型X射线分光法(EnergyDispersiveX-raySpectrometer)来确认。另外,对于实施例10中使用的正极活性物质,通过吸脱附等温线可以确认具有中孔(2nm~50nm)的孔隙。更具体而言,用孔隙分布测定器进行测定,用BJH(Barrett、Joyner以及Halenda)法进行解析,由此确认了正极活性物质中的中孔的存在。

[0269] 实施例11

[0270] 除了使用四乙氧基硅烷(TEOS)(第一硅醇盐)和己基三甲氧基硅烷(HTMS)(第二硅醇盐)的组合作为覆盖原料并以表1所示的覆盖量进行了覆盖以外,与实施例1同样地制作了硬币电池。

[0271] 需要说明的是,通过ICP发射光谱分析法确认了覆盖材料中含有来自覆盖原料的硅(Si)元素。

[0272] 实施例12

[0273] 除了使用四乙氧基硅烷(TEOS)(第一硅醇盐)和1,6-双(三甲氧基甲硅烷基)己烷(BTMSH)(第二硅醇盐)的组合作为覆盖原料并以表1所示的覆盖量进行了覆盖以外,与实施例1同样地制作了硬币电池。

[0274] 需要说明的是,通过ICP发射光谱分析法确认了覆盖材料中含有来自覆盖原料的硅(Si)元素。

[0275] 实施例13~15

[0276] 除了使用四乙氧基硅烷(TEOS)(第一硅醇盐)和二甲基二甲氧基硅烷(DMDMS)(第二硅醇盐)的组合作为覆盖原料并以表1所示的覆盖量进行了覆盖以外,与实施例1同样地制作了硬币电池。

[0277] 需要说明的是,通过ICP发射光谱分析法确认了覆盖材料中含有来自覆盖原料的硅(Si)元素。

[0278] 实施例16

[0279] 除了使用四乙氧基硅烷(TEOS)(第一硅醇盐)和1,2-双(三甲氧基甲硅烷基)乙烷(BTMSE)(第二硅醇盐)的组合作为覆盖原料并以表1所示的覆盖量进行了覆盖以外,与实施例1同样地制作了硬币电池。

[0280] 需要说明的是,通过ICP发射光谱分析法确认了覆盖材料中含有来自覆盖原料的硅(Si)元素。

[0281] 实施例17

[0282] 除了使用偏硼酸锂作为覆盖原料并以表1所示的覆盖量进行了覆盖以外,与实施例1同样地制作了硬币电池。

[0283] 需要说明的是,通过ICP发射光谱分析法确认了覆盖材料中含有来自覆盖原料的硼(B)以及锂(Li)作为元素。

[0284] 实施例18

[0285] 除了使用聚硅酸锂作为覆盖原料并以表1所示的覆盖量进行了覆盖以外,与实施例1同样地制作了硬币电池。

[0286] 需要说明的是,通过ICP发射光谱分析法确认了覆盖材料中含有来自覆盖原料的硅(Si)以及锂(Li)作为元素。

[0287] 比较例1

[0288] 除了使用了未进行覆盖处理的正极活性物质以及导电助剂以外,与实施例1同样地制作了硬币电池。

[0289] 与实施例9同样地用STEM-EDX确认了比较例1中制作的硬币电池的正极材料层(参照图3)。

[0290] 图3的(A)表示正极活性物质(NCA)以及导电助剂(炭黑)均未被覆盖材料覆盖。

[0291] 图3的(B)表示硅(Si)原子的分布。由图3的(B)的图像可知,在比较例1的正极材料层中不存在覆盖材料。需要说明的是,图3的(B)所示的点表示噪声或污染等级,在比较例1的正极材料层中实质上不存在覆盖材料。在此,“实质上不存在覆盖材料”是指允许存在噪声或污染等级的覆盖材料。

[0292] 图3的(C)表示来自正极活性物质(NCA)的镍(Ni)原子的分布。

[0293] 图3的(D)表示来自导电助剂(炭黑)的碳(C)原子的分布。

[0294] 比较例2

[0295] 除了不对导电助剂进行覆盖处理,仅对正极活性物质以表1所示的覆盖量进行了覆盖处理以外,与实施例1同样地制作了硬币电池。

[0296] [初期充放电的确认]

[0297] 对于实施例以及比较例中制作的各硬币电池,使用市售的充放电特性评价装置进行了初期充放电试验。

[0298] 初期充放电试验首先在25℃的恒温槽内,对实施例以及比较例中制作的各硬币电池以0.1C电流进行了恒流恒压充电,直至上限电压4.25V/下限电流0.005C。

[0299] 充电后,停止10分钟,以0.1C电流放电至下限电压2.0V。

[0300] 实施例以及比较例中制作的硬币电池均可以确认初期充放电,可知作为二次电池发挥功能。

[0301] 对于实施例以及比较例中制作的各硬币电池按照以下说明的步骤决定了“循环维持率”以及“循环电阻劣化率”作为电池特性。结果如以下的表1所示。

[0302] [表1]

| | 活性物质覆盖 | 导电助剂覆盖 | 活性物质内部的覆盖 | 覆盖原料 | 覆盖量 | 电池特性 | |
|--------|--------|--------|-----------|------------|----------|-------|---------|
| | | | | | | 循环维持率 | 循环电阻劣化率 |
| 实施例 1 | ○ | ○ | × | 硼酸 | 0.05 重量% | ○ | ○ |
| 实施例 2 | ○ | ○ | × | 硼酸 | 0.1 重量% | ◎ | ◎ |
| 实施例 3 | ○ | ○ | × | 硼酸 | 0.5 重量% | ○ | ◎ |
| 实施例 4 | ○ | ○ | × | 硼酸 | 1.0 重量% | ○ | ○ |
| 实施例 5 | ○ | ○ | × | TEOS/BTESE | 0.05 重量% | ○ | ○ |
| 实施例 6 | ○ | ○ | × | TEOS/BTESE | 0.1 重量% | ○ | ○ |
| 实施例 7 | ○ | ○ | × | TEOS/BTESE | 0.2 重量% | ○ | ○ |
| 实施例 8 | ○ | ○ | × | TEOS/BTESE | 0.5 重量% | ◎ | ◎ |
| 实施例 9 | ○ | ○ | × | TEOS/BTESE | 1.0 重量% | ○ | ◎ |
| 实施例 10 | ○ | ○ | ○ | TEOS/BTESE | 0.5 重量% | ◎ | ◎ |
| 实施例 11 | ○ | ○ | × | TEOS/HTMS | 0.9 重量% | ○ | ○ |
| 实施例 12 | ○ | ○ | × | TEOS/BTMSH | 1.2 重量% | ○ | ○ |
| 实施例 13 | ○ | ○ | × | TEOS/DMDMS | 0.2 重量% | ○ | ○ |
| 实施例 14 | ○ | ○ | × | TEOS/DMDMS | 0.5 重量% | ◎ | ◎ |
| 实施例 15 | ○ | ○ | × | TEOS/DMDMS | 1.0 重量% | ○ | ◎ |
| 实施例 16 | ○ | ○ | × | TEOS/BTMSE | 1.0 重量% | ○ | △ |
| 实施例 17 | ○ | ○ | × | 偏硼酸锂 | 0.5 重量% | ○ | ○ |
| 实施例 18 | ○ | ○ | × | 聚硅酸锂 | 0.5 重量% | ○ | ○ |
| 比较例 1 | × | × | × | — | — | ○ | × |
| 比较例 2 | ○ | × | × | 硼酸 | 0.5 重量% | ○ | △ |

[0304] TEOS:四乙氧基硅烷

[0305] BTESE:1,2-双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷

[0306] HTMS:己基三甲氧基硅烷

[0307] BTMSH:1,6-双(三甲氧基甲硅烷基)己烷

[0308] DMDMS:二甲基二甲氧基硅烷

[0309] BTMSE:1,2-双(三甲氧基甲硅烷基)乙烷

[0310] 在表中的“活性物质覆盖”一栏中,○表示“有覆盖”,×表示“无覆盖”。即,关于“活性物质覆盖”,“○表示活性物质的至少一部分被覆盖材料覆盖,”×”表示活性物质未被覆盖材料覆盖。

[0311] 在表中的“导电助剂覆盖”一栏中,○表示“有覆盖”,×表示“无覆盖”。即,关于“导电助剂覆盖”,“○”表示导电助剂的至少一部分被覆盖材料覆盖,“×”表示导电助剂未被覆盖材料覆盖。

[0312] 另外,在表中的“活性物质内部的覆盖”一栏中,○表示“有覆盖”,×表示“无覆盖”。即,关于“活性物质内部的覆盖”,“○”表示以在具有二次粒子形态的电极活性物质的内侧区域存在覆盖材料的方式用覆盖材料覆盖活性物质,“×”表示看不到在这样的电极活性物质的内侧区域存在覆盖材料的活性物质的覆盖形态。

[0313] [充放电循环试验]

[0314] 在60°C的恒温槽内按照以下的步骤(1)~(4)进行了充放电循环试验。

[0315] (1)对实施例以及比较例中制造的硬币电池分别以1.0C电流进行了恒流恒压充电直至上限电压4.25V/下限电流0.01C。需要说明的是,实施例以及比较例中制造的各种硬币电池使用了预先停止3小时后的硬币电池。

[0316] (2)充电后,停止了1分钟。

[0317] (3)以5.0C电流进行了放电直至下限电压2.5V。

[0318] (4)放电后,停止了5分钟。

[0319] 进行了100个循环的该充放电试验。

[0320] 在各充放电循环试验后决定了实施例以及比较例中制造的硬币电池的放电容量。

[0321] [循环维持率]

[0322] 根据下式计算出“循环维持率”作为放电容量的比。

[0323] 循环维持率(%) = (100个循环后的放电容量)/(1个循环后的放电容量) × 100

[0324] “循环维持率”的评价标准如下。结果如上述的表1所示。

[0325] ◎ (非常好) : 90%以上

[0326] ○ (良好) : 80%以上且小于90%

[0327] × (非常差) : 小于80%

[0328] [循环电阻劣化率]

[0329] “循环电阻劣化率”根据下式作为正极电阻的比计算得出。

[0330] 循环电阻劣化率(%) = (充放电循环试验后的正极电阻 - 充放电循环试验前的正极电阻) / (充放电循环试验前的正极电阻) × 100

[0331] 式中,“充放电循环试验前的正极电阻”以及“充放电循环试验后的正极电阻”如下通过EIS测定来决定。

[0332] (充放电循环试验前的正极电阻)

[0333] 在充放电循环试验前,在25℃的恒温槽内对实施例以及比较例中制作的各硬币电池以0.1C的充电电流进行恒流恒压充电直至上限电压4.25V/下限电流0.005C,准备了100%的充电状态(stateofcharge)。使频率从1MHz变化到0.1Hz、以电压振幅10mV实施了EIS测定。根据EIS测定的结果,将500Hz~1Hz的半圆成分作为正极电阻,测定了正极电阻的值。

[0334] (充放电循环试验后的正极电阻)

[0335] 通过在充放电循环试验后(100个循环结束后)与上述同样地进行EIS测定,测定了充放电循环试验后的正极电阻的值。

[0336] “循环电阻劣化率”的评价基准如下。结果如上述的表1所示。

[0337] ◎ : (非常好) : 小于500%

[0338] ○ (良好) : 500%以上且小于550%

[0339] △ : (差) : 550%以上且小于600%

[0340] × (非常差) : 600%以上

[0341] 在比较例1中制作的硬币电池中,正极活性物质以及导电助剂两者未被覆盖材料覆盖。因此可知,由于正极活性物质以及导电助剂两者与电解液或有机溶剂等引起副反应等主要原因,循环电阻劣化率的电池特性显著降低。更具体而言,在比较例1的硬币电池中,循环电阻劣化率为600%以上,评价为“非常差(×)”。

[0342] 在比较例2中制作的硬币电池中,仅正极活性物质被覆盖材料覆盖。导电助剂未被覆盖材料覆盖。因此,与比较例1的硬币电池相比,循环电阻劣化率提高到550%以上且小于600%,但评价为“差(△)”。

[0343] 相对于此,在本发明的实施例1~18中制作的硬币电池中,正极活性物质以及导电助剂均被覆盖材料覆盖。更具体而言,用含有来自覆盖原料的元素(硼(B)、硅(Si)和/或锂(Li)等)的覆盖材料覆盖。因此,能够明显地抑制正极活性物质以及导电助剂与电解液或有机溶剂的副反应等,能够进一步改善循环维持率以及循环电阻劣化率双方的电池特性。

[0344] 更具体而言,循环维持率以及循环电阻劣化率的评价均为“非常好(◎)”或“好

(○)”。

[0345] 此外,在本发明的实施例10中制作的硬币电池中,可知在具有二次粒子形态的电极活性物质的内部或内侧存在覆盖材料时,在正极活性物质(二次粒子)中包含的一次粒子的表面的至少一部分以及正极活性物质(二次粒子)的内部的一次粒子的空隙或一次粒子彼此的晶界存在覆盖材料,所以能够进一步改善循环维持率以及循环电阻劣化率等电池特性。

[0346] 更具体而言,在实施例10中制作的硬币电池,循环维持率以及循环电阻劣化率双方的评价均为“非常好(◎)”。

[0347] 如上所述,可知本发明的实施例1~18的二次电池由于电极活性物质以及其他电极构成材料被覆盖材料覆盖,所以具有化学稳定性更优异(例如由于能够进一步抑制不良的副反应等主要原因而化学稳定性更优异)、进一步改善的循环特性。

[0348] 以上,列举实施例详细说明了本发明的实施方式,但仅示出了典型例。因此,本领域技术人员容易理解本发明并不限于这些实施方式,可以考虑各种方式。

[0349] 例如,在上述说明中,关于覆盖材料,提及了含有金属-氧键的化合物或金属氧化物,但覆盖材料不一定仅限于包含含有金属-氧键的化合物或金属氧化物的材质。只要作为二次电池的功能不会受到不良影响,也可以由在电极材料层中可以覆盖电极活性物质和其他电极构成材料双方的适当的材质构成覆盖材料。

[0350] 另外,在上述说明中,提及了第一硅化合物以及第二硅化合物,但第一硅化合物以及第二硅化合物各自也可以是作为能够形成硅膜的硅烷偶联剂而已知的化合物。在该情况下,在本公开的电极中,可以使用其他硅烷偶联剂作为硅系覆盖原料。

[0351] [工业上的可利用性]

[0352] 本发明的一个实施方式所涉及的二次电池能够应用于设想使用电池或蓄电的各种领域。虽然仅是示例,但本发明的一个实施方式所涉及的二次电池能够应用于以下领域:使用电气·电子设备等的电气·信息·通信领域(例如,包括移动电话、智能手机、笔记本电脑以及数码相机、活动量计、ARM计算机、电子纸、可穿戴设备、RFID标签、卡型电子货币、智能手表等小型电子设备等的电气·电子设备领域或移动设备领域);家庭·小型工业用途(例如,电动工具、高尔夫球车、家用·看护用·工业用机器人的领域);大型工业用途(例如,叉车、电梯、港口起重机的领域);交通系统领域(例如,混合动力汽车、电动汽车、公共汽车、电车、电动助力自行车、电动摩托车等的领域);电力系统用途(例如,各种发电、负载调节器、智能电网、一般家庭设置型蓄电系统等领域);医疗用途(耳机助听器等医用设备领域);医药用途(服用管理系统等领域);以及IoT领域;宇宙·深海用途(例如,太空探测器、潜水调查船等领域)等。

[0353] 符号说明

[0354] 1、正极;2、负极;3、隔膜;5、电极构成单元;10、电极组装体。

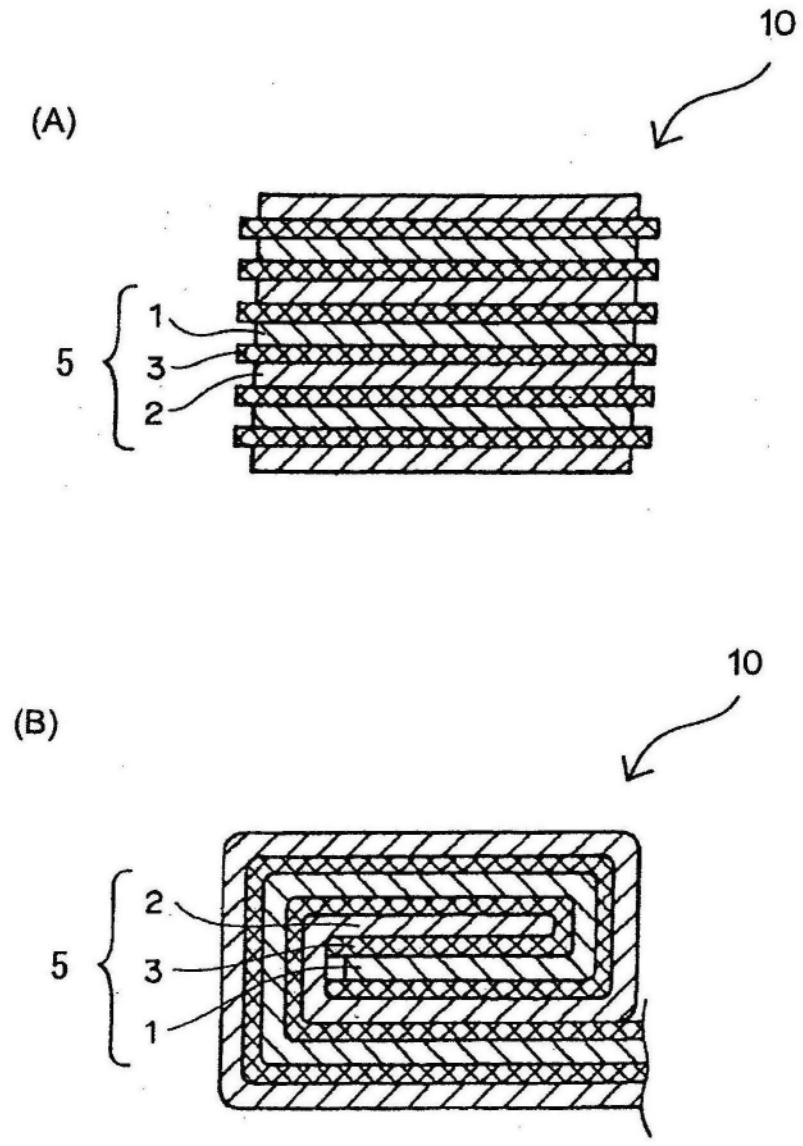
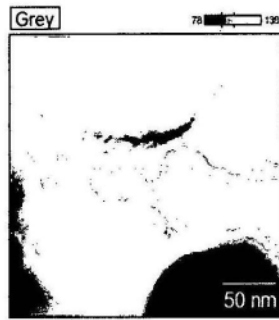
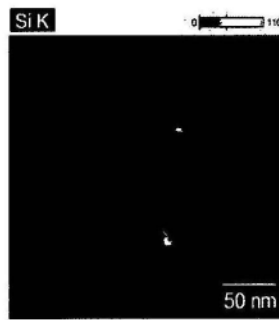


图1

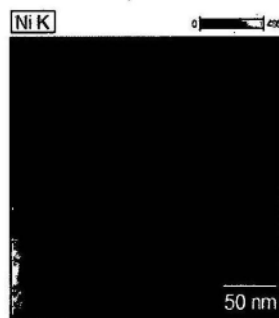
(A)



(B)



(C)



(D)

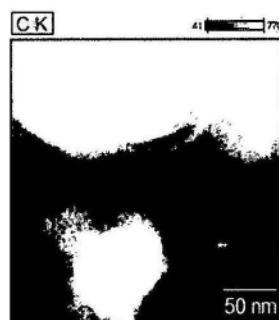


图2

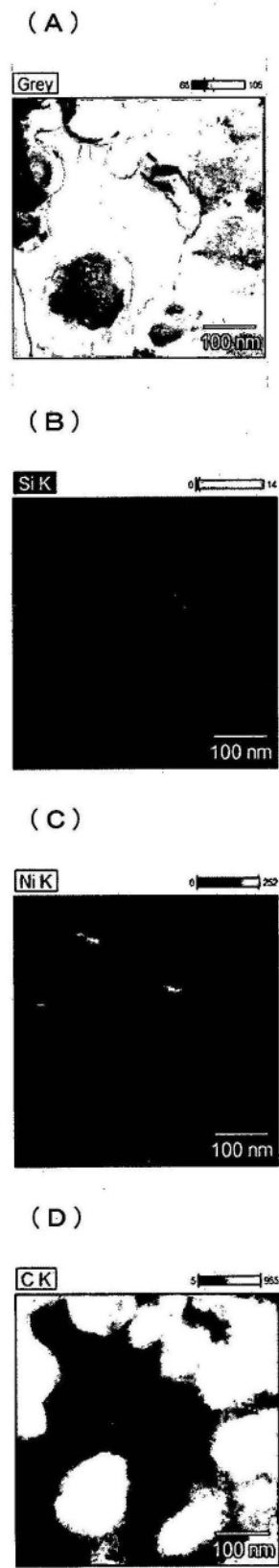


图3