



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106169560 B

(45) 授权公告日 2021. 11. 23

(21) 申请号 201610335243.X

(22) 申请日 2016.05.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106169560 A

(43) 申请公布日 2016.11.30

(30) 优先权数据
2015-102079 2015.05.19 JP
2015-102080 2015.05.19 JP

(73) 专利权人 株式会社半导体能源研究所
地址 日本神奈川县厚木市

(72) 发明人 木村佳 池沼达也 井上信洋
小国哲平

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 叶晓勇 姜甜

(51) Int. Cl.

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 102428596 A, 2012.04.25

CN 102428596 A, 2012.04.25

WO 2014156095 A1, 2014.10.02

CN 101292389 A, 2008.10.22

CN 103545544 A, 2014.01.29

审查员 张秋红

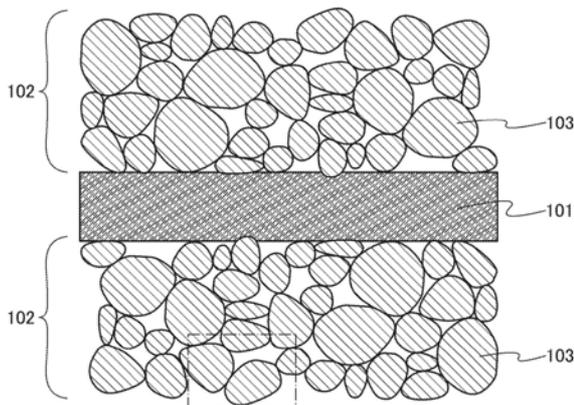
权利要求书3页 说明书66页 附图88页

(54) 发明名称

电极、蓄电装置及电子设备

(57) 摘要

提供一种容量大的蓄电装置。另外,提供一种能量密度高的蓄电装置。另外,提供一种可靠性高的蓄电装置。另外,提供一种使用寿命长的蓄电装置。另外,提供一种容量大的电极。另外,提供一种能量密度高的电极。另外,提供一种可靠性高的电极。另外,提供一种使用寿命长的电极。该蓄电装置包括:第一电极;以及第二电极,其中,第一电极包括第一集电体及第一活性物质层,第一活性物质层包括第一活性物质及第一粘合剂,第一活性物质为石墨,并且,在20℃以上且70℃以下的温度下将第一电极浸渍在溶液中3小时以上之后,从第一集电体剥离第一活性物质层而测得的被剥离的样品的单位宽度的第一电极的剥离强度F为0.05N/cm以上且5N/cm以下。



1. 一种电极,包括:
活性物质及第一层,该第一层包括第一材料及第二材料,
其中,所述第一层包括碳及氧,
所述第一材料为具有不饱和键的树脂,
所述第一层包括第一区域及第二区域,
所述第一区域及所述第二区域的每一个为层状,
所述第二区域覆盖所述活性物质,
所述第一区域覆盖所述第二区域,
所述第二区域的厚度小于所述第一区域,
并且,所述第二区域所包括的所述不饱和键的浓度比所述第一区域所包括的所述不饱和键的浓度低。

2. 根据权利要求1所述的电极,其中通过使所述不饱和键与四氧化钨起反应,将钨加到所述第一层。

3. 一种电极,包括:
活性物质及第一层,
其中,所述第一层包括第一区域及第二区域,
所述第一层包括第一材料及第二材料,
所述第一材料为二烯类高分子,
所述第二区域覆盖所述活性物质,
所述第一区域覆盖所述第二区域,
所述第二区域的厚度小于所述第一区域,
并且,所述第一区域所包括的所述第一材料的浓度比所述第二区域所包括的所述第一材料的浓度高。

4. 根据权利要求1或3所述的电极,
其中所述第一区域中的所述第一层所包括的所述不饱和键的摩尔数除以碳原子及氧原子的个数的总和的值比所述第二区域中大。

5. 根据权利要求1或3所述的电极,
其中所述第一区域中的所述第一层所包括的所述不饱和键的摩尔数除以碳原子及氧原子的个数的总和的值为所述第二区域中的2倍以上且100倍以下。

6. 根据权利要求1或3所述的电极,其中所述第一层的厚度为1nm以上且150nm以下。

7. 根据权利要求1或3所述的电极,
其中所述第二材料选自羧甲基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基纤维素和二乙酰纤维素中的至少一个。

8. 一种包括蓄电装置的电子设备,该蓄电装置包括权利要求1或3所述的电极。

9. 一种蓄电装置,包括:
第一电极;以及
第二电极,
其中,所述第一电极包括第一集电体及第一活性物质层,
所述第一活性物质层包括第一活性物质及第一粘合剂,

所述第一活性物质为石墨，

所述第一粘合剂包括第一材料及第二材料，

所述第一材料包括二烯类橡胶材料，

所述第二材料包括纤维素衍生物，

在20°C以上且70°C以下的温度下将所述第一电极浸渍在溶液中3小时以上之后，从所述第一集电体剥离所述第一活性物质层而测得的被剥离的样品的单位宽度的所述第一电极的剥离强度F为0.05N/cm以上且5N/cm以下，

并且，所述第一电极通过涂敷粘度1.36pa·s以上且1.87pa·s以下的浆料来制造。

10. 根据权利要求9所述的蓄电装置，

其中所述石墨的比表面积为0.2m²/g以上且4m²/g以下，

并且所述石墨具有球状形状或者为球状石墨。

11. 一种蓄电装置，包括：

第一电极；以及

第二电极，

其中，所述第一电极包括第一集电体及第一活性物质层，

所述第一活性物质层包括第一活性物质及第一粘合剂，

所述第一活性物质包括硅，

所述第一粘合剂包括聚酰亚胺，

在20°C以上且70°C以下的温度下将所述第一电极浸渍在溶液中3小时以上之后，从所述第一集电体剥离所述第一活性物质层而测得的被剥离的样品的单位宽度的所述第一电极的剥离强度F为0.5N/cm以上且10N/cm以下，

并且，所述第一电极是通过这样的方法来制造：涂敷浆料，然后在30°C以上且70°C以下的温度下加热，直到所述浆料的溶剂被挥发。

12. 根据权利要求11所述的蓄电装置，

其中所述蓄电装置的充电及放电工作中的所述第一活性物质层的厚度变化 ΔS 为所述第一活性物质层的最小厚度的25%以上且200%以下。

13. 根据权利要求9或11所述的蓄电装置，

其中所述溶液包括溶剂，

并且所述溶剂包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸氯乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、甲酸甲酯、醋酸甲酯、丁酸甲酯、1,3-二氧六环、1,4-二氧六环、二甲氧基乙烷、二甲亚砷、二乙醚、甲基二甘醇二甲醚、乙腈、苯腈、四氢呋喃、环丁砜和磺内酯中的至少一个。

14. 根据权利要求9或11所述的蓄电装置，还包括：电解液，

其中所述电解液包括所述溶液中的溶剂。

15. 根据权利要求9或11所述的蓄电装置，

其中所述蓄电装置是可弯曲的，

所述第二电极包括第二活性物质，

所述第一活性物质为负极活性物质，

并且所述第二活性物质为正极活性物质。

16. 根据权利要求15所述的蓄电装置，
其中所述蓄电装置的充电及放电工作中的所述第二活性物质的体积变化 ΔT 为所述第二活性物质的最小体积的10%以下。
17. 一种包括权利要求9或11所述的蓄电装置的电子设备。

电极、蓄电装置及电子设备

技术领域

[0001] 本发明涉及一种物体、方法或制造方法。或者,本发明涉及一种工序(process)、机器(machine)、产品(manufacture)或组合物(composition of matter)。尤其是,本发明的一个方式涉及一种半导体装置、显示装置、发光装置、蓄电装置、存储装置、它们的驱动方法或它们的制造方法。尤其是,本发明的一个方式涉及一种蓄电装置及其制造方法。

[0002] 注意,在本说明书中,蓄电装置是指具有蓄电功能的所有元件以及装置。

背景技术

[0003] 近年来,对锂离子二次电池等二次电池、锂离子电容器及空气电池等各种蓄电装置积极地进行了开发。尤其是,伴随着手机或智能手机、笔记本个人计算机等便携式信息终端、便携式音乐播放机、数码相机等电子设备、医疗设备、混合动力汽车(HEV)、电动汽车(EV)或插电式混合动力汽车(PHEV)等新一代清洁能源汽车等的半导体产业的发展,高输出、高能量密度的锂离子二次电池的需求量剧增,作为能够充电的能量供应源,锂离子二次电池成为现代信息化社会的必需品。

[0004] 为了提高蓄电装置的性能,蓄电装置的容量及可靠性的提高是重要的。专利文献1示出蓄电装置的电极的一个例子。

[0005] 在锂离子二次电池等利用载体离子的反应的蓄电装置中,活性物质的体积有时在充放电的过程中发生变化。例如,如非专利文献1所记载,石墨的层间距离可知从0.336nm增加至0.370nm(参照非专利文献1,pp.333-334)。

[0006] 此外,例如,如专利文献2所记载,硅等合金类材料有时因充放电的反复而发生形状或体积变化。

[0007] [专利文献1]日本专利申请公开2012-009414号公报

[0008] [专利文献2]日本专利申请公开2013-214501号公报

[0009] [非专利文献1]Masaki Yoshio et al.,“Lithium-Ion Batteries Science and Technologies”,Springer,chapter16,pp.333-334

发明内容

[0010] 本发明的一个方式的目的之一是提供一种容量大的蓄电装置。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种能量密度高的蓄电装置。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种可靠性高的蓄电装置。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种使用寿命长的蓄电装置。

[0011] 另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种容量大的电极。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种能量密度高的电极。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种可靠性高的电极。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种使用寿命长的电极。

[0012] 此外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种柔性蓄电装置。另外,本发明的一

个方式的目的之一是提供一种新颖的蓄电装置或新颖的电极等。

[0013] 注意,这些目的的记载不妨碍其他目的的存在。本发明的一个方式并不需要实现所有上述目的。另外,根据说明书、附图、权利要求书等的记载,这些目的以外的目的是显然的,可以从说明书、附图、权利要求书等的记载中抽出这些以外的目的。

[0014] 本发明的一个方式是一种电极,该电极包括:活性物质;以及第一层,其中,第一层包括碳及氧,第一层包括不饱和键,第一层包括第一区域及第二区域,第二区域位于活性物质上,第一区域位于第二区域上,并且,第二区域所包括的不饱和键的浓度比第一区域所包括的不饱和键的浓度低。在此,优选通过使不饱和键与四氧化钨起反应,将钨加到第一层。

[0015] 本发明的一个方式是一种电极,该电极包括:活性物质;以及第一层,其中,第一层包括第一区域及第二区域,第一层包括第一材料,第一材料为二烯类高分子,第二区域位于活性物质上,第一区域位于第二区域上,并且,第一区域的第一材料的浓度比第二区域的第一材料的浓度高。

[0016] 在上述结构中,优选的是,第一区域中的第一材料所包括的不饱和键的摩尔数除以碳原子及氧原子的个数的总和的值比第二区域大。另外,在上述结构中,第一区域中的第一材料所包括的不饱和键的摩尔数除以碳原子及氧原子的个数的总和的值优选为第二区域的2倍以上且100倍以下,更优选为3倍以上且50倍以下,进一步优选为5倍以上且30倍以下。另外,在上述结构中,第一层的厚度优选为1nm以上且150nm以下。

[0017] 在上述结构中,第一区域及第二区域优选为层状。例如,可以将第一区域换成为第二层,并将第二区域换成为第三层。

[0018] 在上述结构中,优选的是,第一层包括第二材料,第二材料选自羧甲基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基纤维素和二乙酰纤维素中的至少一个。

[0019] 本发明的一个方式是一种包括上述电极中的任一个的蓄电装置。

[0020] 本发明的一个方式是一种蓄电装置,该蓄电装置包括:第一电极;以及第二电极,其中,第一电极包括第一集电体及第一活性物质层,第一活性物质层包括第一活性物质及第一粘合剂,第一活性物质为石墨,并且,在20℃以上且70℃以下的温度下将第一电极浸渍在溶液中3小时以上之后,从第一集电体剥离第一活性物质层而测得的换算为被剥离的样品的单位宽度的第一电极的剥离强度F为0.05N/cm以上且5N/cm以下。

[0021] 在上述结构中,石墨的比表面积优选为0.2m²/g以上且4m²/g以下。

[0022] 在上述结构中,石墨优选具有球状形状或者为球状石墨。

[0023] 在上述结构中,优选的是,第一粘合剂包括第一材料及第二材料,第一材料包括二烯类橡胶材料,并且,第二材料包括纤维素衍生物。

[0024] 本发明的一个方式是一种蓄电装置,该蓄电装置包括:第一电极;以及第二电极,其中第一电极包括第一集电体及第一活性物质层,第一活性物质层包括第一活性物质及第一粘合剂,第一活性物质包括硅,并且,从第一集电体剥离第一活性物质层而测得的换算为被剥离的样品的单位宽度的第一电极的剥离强度F为0.5N/cm以上且10N/cm以下。

[0025] 本发明的一个方式是一种蓄电装置,该蓄电装置包括:第一电极;以及第二电极,其中,第一电极包括第一集电体及第一活性物质层,第一活性物质层包括第一活性物质及第一粘合剂,在蓄电装置的充电及放电中,第一活性物质层的厚度变化 ΔS 为第一活性物质层的最小厚度的5%以上且200%以下,并且,从第一集电体剥离第一活性物质层而测得的

换算为被剥离的样品的单位宽度的第一电极的剥离强度F为0.5N/cm以上且10N/cm以下。

[0026] 本发明的一个方式是一种蓄电装置,该蓄电装置包括:第一电极;以及第二电极,其中,第一电极包括第一集电体及第一活性物质层,第一活性物质层包括第一活性物质及第一粘合剂,第一活性物质包括硅,并且,在20°C以上且70°C以下的温度下将第一电极浸渍在溶液中3小时以上之后,从第一集电体剥离第一活性物质层而测得的换算为被剥离的样品的单位宽度的第一电极的剥离强度F为0.5N/cm以上且10N/cm以下。

[0027] 本发明的一个方式是一种蓄电装置,该蓄电装置包括:第一电极;以及第二电极,其中,第一电极包括第一集电体及第一活性物质层,第一活性物质层包括第一活性物质及第一粘合剂,在蓄电装置的充电及放电中,第一活性物质层的厚度变化 ΔS 为第一活性物质层的最小厚度的25%以上且200%以下,并且,在20°C以上且70°C以下的温度下将第一电极浸渍在溶液中3小时以上之后,从第一集电体剥离第一活性物质层而测得的换算为被剥离的样品的单位宽度的第一电极的剥离强度F为0.5N/cm以上且10N/cm以下。

[0028] 在上述结构中,优选的是,溶液所包括的溶剂包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸氯乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、甲酸甲酯、醋酸甲酯、丁酸甲酯、1,3-二氧六环、1,4-二氧六环、二甲氧基乙烷、二甲亚砷、二乙醚、甲基二甘醇二甲醚(methyl diglyme)、乙腈、苯腈、四氢呋喃、环丁砜和磺内酯中的至少一个。

[0029] 在上述结构中,优选的是,蓄电装置包括电解液,并且电解液包括上述溶液所包括的溶剂。

[0030] 在上述结构中,优选的是,蓄电装置能够反复弯曲,蓄电装置包括第二电极,第二电极包括第二活性物质,第一活性物质为负极活性物质,并且第二活性物质为正极活性物质。

[0031] 在上述结构中,优选的是,蓄电装置的充电及放电中的第二活性物质的体积变化由 ΔT 表示,并且 ΔT 小于 ΔS 。

[0032] 在上述结构中,优选的是,蓄电装置的充电及放电中的第二活性物质的体积变化 ΔT 为第二活性物质的最小体积的10%以下。

[0033] 在上述结构中,优选的是,蓄电装置包括被叠层的多个第一电极,多个第一电极各包括集电体及活性物质层,活性物质层包括第一活性物质及粘合剂,集电体包括第一面及位于第一面的背面的第二面,集电体能够沿着曲面弯曲,第一面及第二面分别位于曲面的内侧及外侧,并且多个第一电极所包括的多个活性物质层中的至少一个仅设置在第一面上。

[0034] 本发明的一个方式是一种包括上述蓄电装置中的任一个的电子设备。

[0035] 通过本发明的一个方式可以提供一种容量大的蓄电装置。另外,通过本发明的一个方式可以提供一种能量密度高的蓄电装置。另外,通过本发明的一个方式可以提供一种可靠性高的蓄电装置。另外,通过本发明的一个方式可以提供一种使用寿命长的蓄电装置。

[0036] 另外,通过本发明的一个方式可以提供一种容量大的电极。另外,通过本发明的一个方式可以提供一种能量密度高的电极。另外,通过本发明的一个方式可以提供一种可靠性高的电极。另外,通过本发明的一个方式可以提供一种使用寿命长的电极。

[0037] 此外,通过本发明的一个方式可以提供一种柔性蓄电装置。另外,通过本发明的一

个方式可以提供一种新颖的蓄电装置或新颖的电极等。

[0038] 注意,这些效果的记载不妨碍其他效果的存在。本发明的一个方式并不需要实现所有上述效果。另外,根据说明书、附图、权利要求书等的记载,这些效果以外的效果是显然的,可以从说明书、附图、权利要求书等的记载中抽出这些以外的效果。

附图说明

- [0039] 图1为说明电极截面的图;
- [0040] 图2A至图2B为说明电极截面的图;
- [0041] 图3A和图3B为说明电极截面的图;
- [0042] 图4A和图4B为电极的截面图;
- [0043] 图5A和图5B为电极的截面图;
- [0044] 图6A和图6B为电极的截面图;
- [0045] 图7为电极的截面图;
- [0046] 图8为电极的截面图;
- [0047] 图9为电极的截面图;
- [0048] 图10A和图10B为说明粒子的截面的图;
- [0049] 图11为本发明的一个方式的粒子的截面图;
- [0050] 图12A和图12B为说明电极截面的图;
- [0051] 图13为说明电极的形成方法的图;
- [0052] 图14为说明电极的形成方法的图;
- [0053] 图15为说明电极的形成方法的图;
- [0054] 图16为说明浆料的形成方法的流程图;
- [0055] 图17A至图17C为说明电极的剥离测试的透视图;
- [0056] 图18A和图18B为说明电极的剥离测试的截面图;
- [0057] 图19A和图19B为说明电极的剥离测试的透视图及截面图;
- [0058] 图20为说明测试方法的图;
- [0059] 图21A和图21B为说明电极截面的图;
- [0060] 图22为说明蓄电池的截面的图;
- [0061] 图23A和图23B为蓄电池的截面的光学显微镜照片;
- [0062] 图24示出蓄电池;
- [0063] 图25A和图25B为蓄电池的截面图;
- [0064] 图26A至图26C为蓄电池的截面图的一部分;
- [0065] 图27A和图27B为蓄电池的截面图的一部分;
- [0066] 图28A至图28C为蓄电池的截面图的一部分;
- [0067] 图29A和图29B为说明蓄电池的制造方法的图;
- [0068] 图30A和图30B为说明蓄电池的制造方法的图;
- [0069] 图31示出蓄电池;
- [0070] 图32A至图32C为说明面的曲率半径的图;
- [0071] 图33A至图33D为说明薄膜的曲率半径的图;

- [0072] 图34A和图34B示出硬币型蓄电池；
- [0073] 图35A和图35B示出圆筒型蓄电池；
- [0074] 图36A至图36C为说明蓄电装置的例子的图；
- [0075] 图37A至图37C为说明蓄电装置的例子的图；
- [0076] 图38A和图38B为说明蓄电装置的例子的图；
- [0077] 图39A1、图39A2、图39B1及图39B2为说明蓄电装置的例子的图；
- [0078] 图40A和图40B为说明蓄电装置的例子的图；
- [0079] 图41A至图41G为说明电子设备的一个例子的图；
- [0080] 图42A至图42C为说明电子设备的一个例子的图；
- [0081] 图43为说明电子设备的一个例子的图；
- [0082] 图44A和图44B为说明电子设备的一个例子的图；
- [0083] 图45为说明本发明的一个方式的方框图；
- [0084] 图46A至图46C为说明本发明的一个方式的示意图；
- [0085] 图47为说明本发明的一个方式的电路图；
- [0086] 图48为说明本发明的一个方式的电路图；
- [0087] 图49A至图49C为说明本发明的一个方式的示意图；
- [0088] 图50为说明本发明的一个方式的方框图；
- [0089] 图51为说明本发明的一个方式的流程图；
- [0090] 图52为说明粘度与剥离强度的关系的图；
- [0091] 图53A和图53B为说明剥离强度与充放电效率的关系的图；
- [0092] 图54A和图54B示出半电池的充放电曲线；
- [0093] 图55A和图55B示出蓄电池的充放电循环与放电容量的关系；
- [0094] 图56A和图56B示出蓄电池的充放电循环与放电容量的关系；
- [0095] 图57A至图57C示出电极的EPMA评价的结果；
- [0096] 图58A和图58B示出电极的EPMA评价的结果；
- [0097] 图59A至图59C示出电极的EPMA评价的结果；
- [0098] 图60A和图60B示出电极的EPMA评价的结果；
- [0099] 图61为剥离测试的照片；
- [0100] 图62为剥离之后的集电体及活性物质层的照片；
- [0101] 图63A和图63B示出氮的检测强度与频度的关系；
- [0102] 图64为电极的截面TEM图像；
- [0103] 图65为电极的截面TEM图像；
- [0104] 图66为电极的截面TEM图像；
- [0105] 图67为电极的截面TEM图像；
- [0106] 图68为电极的截面TEM图像；
- [0107] 图69为电极的截面HAADF-STEM图像；
- [0108] 图70A和图70B示出电极截面的EDX分析结果；
- [0109] 图71A和图71B示出电极截面的EDX分析结果；
- [0110] 图72A和图72B示出蓄电装置的容量。

具体实施方式

[0111] 下面,参照附图对本发明的实施方式进行详细说明。注意,本发明不局限于实施方式及实施例的说明,所属技术领域的普通技术人员可以很容易地理解一个事实就是其形式和详细内容可以被变换为各种形式。因此,本发明不应该被解释为仅限定在以下所示的实施方式所记载的内容中。

[0112] 另外,本说明书中说明的每一个附图中,有时为了便于说明,夸大表示膜、层、衬底、区域等各构成要素的大小或厚度等。因此,各构成要素不局限于该大小,并不局限于各构成要素之间的相对大小。

[0113] 另外,本说明书等中,为了方便起见附加了“第一”、“第二”等序数词,而这些序数词不表示步骤顺序或叠层顺序。因此,例如可以将“第一”适当地置换为“第二”或“第三”等而进行说明。此外,有时本说明书等所记载的序数词与用来指定本发明的一个方式的序数词不一致。

[0114] 另外,在本说明书等所说明的本发明的结构中,在不同附图之间共同使用同一符号表示同一部分或具有相同功能的部分而省略其重复说明。另外,当表示具有相同功能的部分时有时使用相同的阴影线,而不特别附加附图标记。

[0115] 注意,在本说明书等中,有时将蓄电装置的正极和负极一并称为“电极”,此时“电极”表示正极和负极中的至少一个。

[0116] 在此,对蓄电装置的充电率及放电率进行说明。例如,在对容量 $X[\text{Ah}]$ 的二次电池进行恒流充电的情况下,充电率 $1C$ 为到充电结束需要1小时时的电流值 $I[\text{A}]$,充电率 $0.2C$ 为 $I/5[\text{A}]$ (即,到充电结束需要5小时时的电流值)。同样地,放电率 $1C$ 为到放电结束需要1小时时的电流值 $I[\text{A}]$,放电率 $0.2C$ 为 $I/5[\text{A}]$ (即,到放电结束需要5小时时的电流值)。

[0117] 实施方式1

[0118] 在本实施方式中,对本发明的一个方式的电极进行说明。

[0119] 为了实现锂离子电池等蓄电装置的长寿命化,重要的是在充电及放电(充放电)的循环中抑制电极等蓄电装置的构件的劣化。

[0120] 长寿命的蓄电装置例如能够降低电池更换频度,而能够提高安装有蓄电装置的器件的方便性及可靠性。蓄电装置的寿命例如优选为五年以上。或者,蓄电装置例如优选具有足以承受1800次循环以上的充放电的寿命。

[0121] 另外,从在汽车或室外使用的观点来看,蓄电装置优选能够在广温度范围下进行工作。例如,优选在超过 45°C 的环境下也能够进行稳定的工作。

[0122] 用于锂离子电池等蓄电装置的电极包含活性物质。活性物质大多因充放电而发生膨胀或收缩。

[0123] 例如,考虑电极包括集电体及集电体上的活性物质层的情况。活性物质层包含活性物质。活性物质层还可以包括粘合剂或导电助剂。

[0124] 充放电中的活性物质的膨胀及收缩有可能引起集电体与活性物质层的密接性的下降。此外,在活性物质层中,活性物质之间、活性物质与导电助剂之间或者活性物质与粘合剂之间等的密接性有可能下降。有时将集电体与活性物质层之间的密接性或活性物质层所包括的各构成要素之间的密接性高的状态表示为“电极强度高”。

[0125] 蓄电装置包含电解质。电解质例如可以为固体,也可以为液体。

[0126] 在使用液体电解质(以下,称为电解液)的情况下,蓄电装置的电极所包含的活性物质、导电助剂及粘合剂等的至少一部分浸渍在电解液中。

[0127] 在此,“浸渍”是指接触电解液的状态。或者,是指在一定时间内接触电解液的状态。

[0128] 在电解液包含盐及溶剂的情况下,有时将电解液所包含的盐称为电解质。

[0129] 当活性物质、导电助剂及粘合剂等浸渍在电解液中时,有时其体积在浸渍的前后发生变化。例如,有时在浸渍在电解液中之后发生体积膨胀。当活性物质、导电助剂及粘合剂等膨胀时,有时集电体与活性物质层的密接性下降。此外,在活性物质层中,活性物质之间、活性物质与导电助剂之间或者活性物质与粘合剂之间等的密接性有可能下降。

[0130] 另外,当活性物质、导电助剂及粘合剂等浸渍在电解液中时,有时其物性(例如,粘合性、原子键合的状态、表面的官能基、组成等)在浸渍的前后发生变化。在活性物质、导电助剂及粘合剂等包含高分子材料的情况下,有时该高分子的聚合度和分子量等发生变化。这种物性变化有可能引起电极强度的下降。

[0131] 鉴于以上问题,提高浸渍在电解液中之后的电极强度从蓄电装置的长寿命化的观点来看是重要的。

[0132] 另外,对蓄电装置安装在可穿戴设备中的需求很大。可穿戴设备优选根据佩戴该设备的部位变形以提高佩戴舒适度。如果能够使蓄电装置根据可穿戴设备的变形而变形,在安装在可穿戴设备中的内部或表面等上的蓄电装置的配置自由度有时得到提高,所以是优选的。

[0133] 安装在可穿戴设备中的蓄电装置有时因可穿戴设备的变形受到外力而变形。当蓄电装置变形时电极也弯曲,有时导致活性物质之间、活性物质与导电助剂之间或者活性物质与粘合剂之间等的密接性下降。

[0134] 因此,例如,在安装在可穿戴设备中的蓄电装置等中,尤其是在浸渍在电解液中之后,即使在电极弯曲等时,也可以抑制电极内的构成要素的密接性的下降是重要的。另外,在安装在可穿戴设备中的蓄电装置等中,提高电极强度是重要的。

[0135] 另外,例如考虑体积相同但形状不同的活性物质。球状活性物质与其他形状的活性物质相比有时可以减少每单位体积的表面积。表面积越小,与电解液的接触面积越小,因此可以减少与电解液的副反应,所以有时是优选的。另一方面,球状活性物质有时不容易彼此接触,例如不能获得接点。

[0136] 因此,在球状活性物质中,提高电极强度是重要的。另外,在使用表面积小的活性物质的情况下,提高电极强度是重要的。

[0137] 在此,球状例如是指其截面大致为圆形。或者,球状例如是指其截面的角部呈弧形且纵横比为2以下。在此,纵横比是指截面的纵向长度和横向长度中更大长度除以更小长度的值。

[0138] 在锂离子电池等利用载体离子的氧化还原反应的蓄电装置中,当进行充放电时,载体离子插入活性物质或从活性物质脱离或者活性物质与用作载体离子的金属发生合金化/脱合金化反应等。

[0139] 在蓄电装置的电极的电阻高的情况下,发生过电压,例如在活性物质的表面等上有时发生起因于过电压的反应。例如,在负极中其反应电位大多很低,在负极的电阻高的情

况下,在活性物质的表面等上有时析出用作载体离子的金属。因此,蓄电装置的电极的电阻优选为低。

[0140] 另外,例如,在活性物质在充电中膨胀时或者膨胀之后,有时电极的各构成要素的密接性下降。在此情况下,即使在进行放电之后,在充电中插入在活性物质中或者被吸留的载体离子也有时不从活性物质脱离而残留在活性物质中。这样的残留在活性物质中的载体离子有时降低蓄电装置的容量,所以是不宜的。

[0141] 残留在活性物质内的载体离子例如可以通过元素分析等评价。元素分析例如为感应耦合等离子体质谱(ICP-MS:Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)和X射线光电子能谱(XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy)等。

[0142] 为了降低蓄电装置的电极的电阻,例如优选提高集电体与活性物质层的密接性。

[0143] 或者,为了降低蓄电装置的电极的电阻,例如优选提高活性物质之间的密接性或者增加活性物质与导电助剂的接触面积。在此,为了提高活性物质之间的密接性,优选提高粘合剂与活性物质的分散性。另外,为了增加活性物质与导电助剂的接触面积,优选提高活性物质与导电助剂的分散性。在此,分散性高是指两者良好地混在一起的状态。

[0144] 本发明的一个方式的电极的电极强度优选为高。另外,在本发明的一个方式的蓄电装置的电极中,集电体与活性物质层之间的密接性优选为高。另外,在本发明的一个方式的蓄电装置的电极中,活性物质层所包括的各构成要素之间的分散性优选为高。例如,活性物质、导电助剂及粘合剂的分散性优选为高。

[0145] 另外,本发明的一个方式的蓄电装置包括电极及电解液且优选浸渍在电解液中时的电极强度高。

[0146] 电极内的活性物质层所包括的各构成要素之间的分散性可以通过各种方法评价。例如,有时可以通过扫描电子显微镜(SEM:Scanning Electron Microscope)观察或透射电子显微镜(TEM:Transmission Electron Microscope)观察评价。在SEM观察或TEM观察中,例如优选对电极截面进行加工并进行观察。

[0147] 另外,优选使用各种元素分析。例如,可以使用能量分散型X射线分析法(EDX:Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)、电子能量损失谱法(EELS:Electron Energy-Loss Spectroscopy)、电子探针显微分析法(EPMA:Electron Probe Micro Analysis)等。另外,当为包括不饱和键的材料时,例如可以通过将该材料和四氧化锇起反应而对该材料添加锇之后进行元素分析。

[0148] 图1示出电极的截面图。电极包括集电体101上的活性物质层102。活性物质层102包括活性物质103及粘合剂104。另外,活性物质层102优选包括导电助剂(未图示)。

[0149] 图2A至图3B示出图1中由点划线围绕的区域的放大图。在图2A中,未图示粘合剂104。

[0150] 如图2B所示,粘合剂104也可以覆盖活性物质103的表面。另外,如图3A所示,粘合剂104也可以覆盖活性物质103的表面的一部分。另外,如图3B所示,粘合剂104也可以位于活性物质103之间。虽然在图2A至图3B中未图示导电助剂,但是导电助剂例如位于活性物质103之间即可。或者,导电助剂以连接活性物质103之间的方式配置即可。

[0151] 图4A示出活性物质103与位于活性物质103的表面附近的粘合剂104的截面的放大图。在图4A中粘合剂104为膜状。粘合剂104包括粘合剂104的表面附近的区域211及活性物

质103的表面附近的区域212。区域211也可以接触于粘合剂104的表面。

[0152] 如图4B的截面图所示,粘合剂104也可以包括层104a及层104b。层104a的至少一部分接触于粘合剂104的表面。另外,层104b包括位于活性物质103与层104a之间的区域。

[0153] 如图5A的截面图所示,层104a也可以设置在层104b的表面的一部分上。即,层104b也可以包括接触于粘合剂104的表面的区域。

[0154] 或者,如图5B的截面图所示,在层104a与活性物质103之间可以夹着层104b,也可以不夹着层104b。例如,层104a也可以包括接触于活性物质103的表面的区域。

[0155] 在本发明的一个方式的电极中,粘合剂104优选包括在活性物质上以层状形成的区域,如图4A等所示,粘合剂104优选包括包含区域211及区域212的区域。

[0156] 或者,在本发明的一个方式的电极中,粘合剂104优选包括在活性物质上以层状形成的区域,如图4B等所示,粘合剂104优选包括包含层104a及层104b的区域。

[0157] 图6A与图4A的不同之处在于在区域211与区域212之间设置有区域213。

[0158] 图6B与图4B的不同之处在于在层104a与层104b之间设置有层104c。

[0159] 粘合剂104包括层状(膜状)区域,该区域的厚度优选为1nm以上且150nm以下,更优选为3nm以上且100nm以下,进一步优选为5nm以上且50nm以下。

[0160] 层104a的厚度优选为粘合剂104的厚度的30%以上且70%以下。

[0161] 参照图7对区域211及区域212的位置关系进行说明。图7示出活性物质和粘合剂的截面。区域211例如包括离粘合剂104的表面有距离116a至距离116b的区域。另外,区域212例如包括离活性物质103的表面有距离116c至距离116d的区域。

[0162] 距离116a及距离116c优选为0nm以上且50nm以下,更优选为0nm以上且20nm以下,进一步优选为0nm以上且10nm以下,更进一步优选为0nm以上且5nm以下。

[0163] 距离116b优选比距离116a大0.5nm以上且50nm以下,更优选大1nm以上且20nm以下,进一步优选大1nm以上且10nm以下,更进一步优选大1nm以上且5nm以下。

[0164] 距离116d优选比距离116c大0.5nm以上且50nm以下,更优选大1nm以上且20nm以下,进一步优选大1nm以上且10nm以下,更进一步优选大1nm以上且5nm以下。

[0165] 图8示出相邻的两个活性物质103与其间的粘合剂104的截面。粘合剂104包括粘合剂104的表面附近的层104a及比层104a更靠近内侧的层104b。层104a的至少一部分接触于粘合剂104的表面。

[0166] <粘合剂>

[0167] 作为粘合剂优选使用丁苯橡胶(SBR:styrene-butadiene rubber)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯橡胶(styrene-isoprene-styrene rubber)、丙烯腈-丁二烯橡胶、丁二烯橡胶(butadiene rubber)、乙烯-丙烯-二烯共聚物(ethylene-propylene-diene copolymer)等二烯类橡胶材料。作为粘合剂也可以使用氟橡胶。

[0168] 此外,作为粘合剂例如优选使用水溶性高分子。作为水溶性高分子,例如也可以使用多糖类等。作为多糖类,可以使用羧甲基纤维素(CMC)、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰纤维素、再生纤维素等纤维素衍生物、淀粉等。更优选并用这些水溶性高分子和上述橡胶材料。

[0169] 或者,作为粘合剂优选使用聚苯乙烯、聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯酸钠、聚乙烯醇(PVA)、聚氧化乙烯(PEO)、聚环氧丙烷、聚酰亚胺、聚氯乙烯、聚四氟

乙烯、聚乙烯、聚丙烯、异丁烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、聚丙烯腈 (PAN)、聚氯乙烯、三元乙丙聚合物、聚醋酸乙烯酯、硝酸纤维素等材料。

[0170] 作为粘合剂,也可以组合使用上述材料中的两种以上。

[0171] 例如,也可以组合粘结力、弹性良好的材料与粘度调节功能高的材料而使用。作为粘度调节功能高的材料,例如可以使用水溶性高分子。此外,作为粘度调节功能特别良好的水溶性高分子,可以使用上述多糖类,例如可以使用羧甲基纤维素 (CMC)、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基纤维素及二乙酰纤维素、再生纤维素等纤维素衍生物、淀粉。

[0172] 注意,羧甲基纤维素等纤维素衍生物例如通过转换成羧甲基纤维素的钠盐、铵盐等盐,溶解度得到提高,而容易发挥作为粘度调节剂的效果。由于溶解度增高,而在形成电极的浆料时,可以提高活性物质与其他构成要素的分散性。在本说明书中,用作电极的粘合剂的纤维素及纤维素衍生物包含它们的盐。

[0173] 通过将水溶性高分子溶解于水使其粘度稳定,可以使活性物质、作为粘合剂组合的其他材料,例如丁苯橡胶等稳定地分散在水溶液中。因为水溶性高分子具有官能团所以被期待容易稳定地附着于活性物质表面。羧甲基纤维素等纤维素衍生物大多例如具有羟基、羧基等官能团。因为具有官能团,所以高分子被期待互相作用而广泛地覆盖活性物质表面。

[0174] 当覆盖或接触活性物质表面的粘合剂形成膜时,还期待被用作钝态膜而发挥抑制电解液的分解的效果。在此,钝态膜是不具有电子传导性或导电性极低的膜,例如在钝态膜形成在活性物质表面时抑制在电池反应电位下电解液分解。更优选的是,钝态膜在抑制导电性的同时能够传输锂离子。

[0175] 在此,考虑粘合剂104包含两种以上的材料的情况。例如,考虑粘合剂104包含第一材料及第二材料且第一材料的粘合性比第二材料高的情况。粘合性高例如是指粘合剂104与活性物质的粘合力强或者粘合剂104之间的粘合力强。

[0176] 在混合第一材料和第二材料形成粘合剂104的情况下,粘合剂104内有时发生第一材料和第二材料的含量不同的区域。在第一材料的含量在粘合剂104的表面上多的情况下,例如有时可以提高粘合剂104的表面的粘合性。

[0177] 在以覆盖活性物质103的方式设置粘合剂104的情况下,通过提高粘合剂104的表面的粘合性,活性物质103有时通过粘合剂提高彼此的粘合性。

[0178] <第一材料>

[0179] 作为第一材料,可以使用上述作为粘合剂104而示出的材料。作为第一材料优选使用丁苯橡胶 (SBR)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、丁二烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯共聚物、氟橡胶等橡胶材料。

[0180] <第二材料>

[0181] 作为第二材料,可以使用上述作为粘合剂104而示出的材料。作为第二材料优选使用水溶性高分子。例如,优选使用多糖类等。作为多糖类,例如优选使用羧甲基纤维素 (CMC)、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰纤维素、再生纤维素等纤维素衍生物、淀粉等。

[0182] 第一材料的含量优选在区域211、区域212及区域213之间不同。例如,区域211的第一材料的含量优选比区域212多。另外,例如区域213的第一材料的含量优选比区域212多且

比区域211少。有时只要能够相对地测定区域211至区域213中的第一材料的含量即可。

[0183] 在区域211中的第一材料的含量比区域212多的情况下,例如活性物质103之间的粘合性有时通过粘合剂104得到提高。

[0184] 第一材料的含量优选在层104a、层104b及层104c之间不同。例如,层104a中的第一材料的含量优选比层104b多。另外,例如层104c中的第一材料的含量优选比层104b多且比层104a少。有时只要能够相对地测定层104a至层104c中的第一材料的含量即可。

[0185] 在层104a中的第一材料的含量比层104b多的情况下,例如活性物质103之间的粘合性有时通过粘合剂104得到提高。

[0186] <含量的评价>

[0187] 在此,区域211至区域213或层104a至层104c中的第一材料的含量或者浓度可以通过各种方法评价。例如,有时可以通过SEM观察或TEM观察评价。在SEM观察或TEM观察中,例如优选对包括活性物质103及粘合剂104的截面进行加工并进行观察。

[0188] 另外,可以对第一材料所包含的元素进行各种元素分析。例如,可以使用EDX、EELS和EPMA等。

[0189] 或者,也可以使用与第一材料的反应性高的化合物将该化合物或该化合物所包含的元素加到第一材料并进行该元素的分析。例如,当为包括不饱和键的材料时,例如可以通过将该材料和四氧化锇起反应而对该材料添加锇之后进行元素分析。或者,也可以添加溴等卤素。

[0190] 在作为第一材料使用包含不饱和键的橡胶的情况下,可以对第一材料添加锇。包含不饱和键的橡胶例如包括丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶等二烯类橡胶,更具体而言,例如包括丁苯橡胶(SBR)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯共聚物等。可以将这些橡胶材料称为二烯类橡胶。二烯类高分子例如是指作为原料的单体使用二烯的高分子。另外,二烯类橡胶例如是指作为原料的单体使用二烯的橡胶。

[0191] 此外,作为第二材料例如优选使用水溶性高分子。作为水溶性高分子,例如也可以使用多糖类等。作为多糖类,可以使用羧甲基纤维素(CMC)、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰纤维素、再生纤维素等纤维素衍生物、淀粉等。

[0192] 区域211中的第一材料的含量例如优选在原子数比上为区域212的2倍以上且100倍以下、3倍以上且50倍以下或者5倍以上且30倍以下。或者,区域211中的第一材料所包含的不饱和键的摩尔数除以碳原子及氧原子的个数的总和的值例如优选为区域212的2倍以上且100倍以下、3倍以上且50倍以下或者5倍以上且30倍以下。或者,在使本发明的一个方式的电极与四氧化锇起反应之后,区域211中的第一材料所包含的锇的原子数除以碳原子及氧原子的个数的总和的值例如优选为区域212的2倍以上且100倍以下、3倍以上且50倍以下或者5倍以上且30倍以下。

[0193] 层104a中的第一材料的含量例如优选在原子数比上为层104b的2倍以上且100倍以下、3倍以上且50倍以下或者5倍以上且30倍以下。

[0194] 图9示出本发明的一个方式的电极的截面。如图9所示,粘合剂104也可以包括散布在粘合剂104内的区域141及区域141的周边的区域142。在图9所示的截面中,层104a中区域141所占的面积比率比层104b中区域141所占的面积比率大。

[0195] 区域141优选由第一材料构成。另外,区域142优选由第二材料构成。

[0196] 或者,优选的是区域141中的第一材料的含量高且区域142中的第一材料的含量比区域141低。另外,优选的是区域142中的第二材料的含量高且区域141中的第二材料的含量比区域142低。

[0197] 例如,考虑作为第一材料使用橡胶材料的情况。橡胶材料在后述的电极形成工序中分散在浆料内。因此,如图9的区域141的例子所示那样,有可能散布在粘合剂104内。区域141也可以在粘合剂104内呈球状或椭球状。

[0198] 活性物质层102总重量中的粘合剂含量优选为1wt%以上且10wt%以下,更优选为2wt%以上且8wt%以下,进一步优选为3wt%以上且5wt%以下。此外,在活性物质层102的总量中导电助剂所占的比率优选为1wt%以上且10wt%以下,更优选为1wt%以上且5wt%以下。

[0199] 粘合剂在很多情况下在浸渍在电解液中时发生溶胀或变质。本发明的一个方式的电极优选在浸渍在电解液中的状态下也具有高强度。

[0200] 在活性物质层102的总量中粘合剂所占的比率过高的情况下,当将电极浸渍在电解液中时,有时发生粘合剂的溶胀或变质而降低电极强度。因此,例如,在活性物质层102的总量中导电助剂所占的比率优选为1wt%以上且5wt%以下,更优选为1wt%以上且3wt%以下。

[0201] 例如,在作为粘合剂使用CMC-Na及SBR的情况下,在活性物质层102的总量中CMC-Na所占的比率优选为1wt%以上且5wt%以下,更优选为1wt%以上且3wt%以下,进一步优选为1wt%以上且低于2wt%。

[0202] <负极活性物质>

[0203] 当作为活性物质使用负极活性物质时,例如可以使用碳类材料或合金类材料等。

[0204] 作为碳类材料,可以使用石墨、易石墨化碳(软碳)、难石墨化碳(硬碳)、碳纳米管、石墨烯、碳黑等。

[0205] 作为石墨,可以举出人造石墨或天然石墨等。作为人造石墨例如可以举出中间相碳微球(MCMB)、焦炭基人造石墨(coke-based artificial graphite)、沥青基人造石墨(pitch-based artificial graphite)等。在此,作为人造石墨可以使用具有球状形状的球状石墨。例如,MCMB有时具有球状形状,所以是优选的。另外,MCMB比较容易减小其表面积,所以有时是优选的。作为天然石墨,例如可以使用鳞片状石墨、球状天然石墨等。

[0206] 当锂离子被嵌入在石墨中时(锂-石墨层间化合物的生成时)石墨示出与锂金属相同程度的低电位(0.1V以上且0.3V以下vs. Li/Li^+)。由此,锂离子二次电池可以示出高工作电压。石墨还有如下优点:每单位体积的容量较大;体积膨胀比较小;较便宜;与锂金属相比安全性高等,所以是优选的。

[0207] 可知当锂离子插入石墨时石墨的层间距离例如从0.336nm增加至0.370nm(参照非专利文献1, pp. 333-334)。因此,层间距离增加大约11%。

[0208] 作为负极活性物质,可以使用能够通过和锂的合金化/脱合金化反应进行充放电反应的元素。例如,可以使用包含硅、锡、镓、铝、锗、铅、铋、银、锌、镉和铟等中的至少一个的材料。这种元素的容量比碳高,尤其是硅的理论容量高,为4200mAh/g。因此,优选将硅用于负极活性物质。另外,也可以使用含有这些元素的化合物。例如可以举出 SiO 、 Mg_2Si 、 Mg_2Ge 、 SnO 、 SnO_2 、 Mg_2Sn 、 SnS_2 、 V_2Sn_3 、 FeSn_2 、 CoSn_2 、 Ni_3Sn_2 、 Cu_6Sn_5 、 Ag_3Sn 、 Ag_3Sb 、 Ni_2MnSb 、

CeSb₃、LaSn₃、La₃Co₂Sn₇、CoSb₃、InSb和SbSn等。有时将能够通过和锂的合金化/脱合金化反应进行充放电反应的元素及包含该元素的化合物等称为合金类材料。

[0209] 如专利文献2所记载,例如硅等合金类材料在很多情况下通过锂的吸留发生体积膨胀。

[0210] 在本说明书等中,SiO例如是指一氧化硅。或者SiO也可以表示为SiO_x。在此,x优选表示1附近的值。例如x优选为0.2以上且1.5以下,更优选为0.3以上且1.2以下。

[0211] 此外,作为负极活性物质,可以使用氧化物诸如二氧化钛(TiO₂)、锂钛氧化物(Li₄Ti₅O₁₂)、锂-石墨层间化合物(Li_xC₆)、五氧化铌(Nb₂O₅)、氧化钨(WO₂)、氧化钼(MoO₂)等。

[0212] 另外,作为负极活性物质,可以使用包含锂和过渡金属的氮化物的具有Li₃N型结构的Li_{3-x}M_xN(M=Co、Ni、Cu)。例如,Li_{2.6}Co_{0.4}N₃示出较大的充放电容量(900mAh/g,1890mAh/cm³),所以是优选的。

[0213] 当作为负极活性物质使用包含锂和过渡金属的氮化物时,在负极活性物质中包含有锂离子,因此可以将该负极活性物质与用作正极活性物质的V₂O₅、Cr₃O₈等不包含锂离子的材料组合,所以是优选的。注意,当将含有锂离子的材料用作正极活性物质时,通过预先使包含在正极活性物质中的锂离子脱嵌,作为负极活性物质,也可以使用包含锂和过渡金属的氮化物。

[0214] 此外,也可以将引起转化反应的材料用于负极活性物质。例如,将氧化钴(CoO)、氧化镍(NiO)、氧化铁(FeO)等不与锂形成合金的过渡金属氧化物用于负极活性物质。作为引起转化反应的材料,还可以举出Fe₂O₃、CuO、Cu₂O、RuO₂、Cr₂O₃等氧化物、CoS_{0.89}、NiS、CuS等硫化物、Zn₃N₂、Cu₃N、Ge₃N₄等氮化物、NiP₂、FeP₂、CoP₃等磷化物、FeF₃、BiF₃等氟化物。

[0215] 负极活性物质的反应电位越低,越能够提高蓄电装置的电压,所以是优选的。另一方面,当电位低时,电解液的还原性也增强,因此例如用于电解液的有机溶剂等有可能被还原分解。将电解液不被电解的电位范围称为电位窗(potential window)。原本负极的电极电位应该在电解液的电位窗内,但是例如用于锂离子二次电池或锂离子电容器的负极的活性物质的电位在大多情况下都超出了几乎所有电解液的电位窗。尤其是石墨或硅等反应电位低的材料虽然有能够提高蓄电装置的电压的优点,但是还存在比较容易发生电解液的还原分解的问题。

[0216] <正极活性物质>

[0217] 当作为活性物质使用正极活性物质时,例如可以使用具有橄榄石型结晶结构、层状岩盐型结晶结构或尖晶石型结晶结构复合氧化物等。

[0218] 作为正极活性物质,可以使用LiFeO₂、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、V₂O₅、Cr₂O₅、MnO₂等化合物。特别是,LiCoO₂具有容量大、与LiNiO₂相比在大气中稳定以及与LiNiO₂相比热稳定等优点,所以是优选的。当对LiMn₂O₄等含有锰的具有尖晶石型结晶结构的含锂材料混合少量镍酸锂(LiNiO₂或LiNi_{1-x}M_xO₂(M=Co、Al等))时,可以提高使用该材料的二次电池的特性,所以是优选的。

[0219] 正极活性物质的初始粒子的平均粒径例如优选为5nm以上且50μm以下,更优选为100nm以上且500nm以下。另外,优选比表面积为5m²/g以上且15m²/g以下。另外,次级粒子的平均粒径优选为5μm以上且50μm以下。此外,通过利用SEM或TEM进行的观察或者利用激光衍射及散射法的粒度分布仪等,可以测定平均粒径。另外,通过气体吸附法可以测定比表面

积。

[0220] 另外,作为正极活性物质,可以使用能够以组成式 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{O}_d$ 表示的锂锰复合氧化物。在此,元素M优选使用选自锂、锰之外的金属元素或硅、磷,更优选使用镍。另外,在对锂锰复合氧化物的粒子整体进行测定时,优选放电时满足 $0 < a/(b+c) < 2$ 、 $c > 0$ 且 $0.26 \leq (b+c)/d < 0.5$ 。另外,为了发现高容量,优选为包括在表层部及中心部分别具有晶体结构、晶体取向或氧含量不同的区域的锂锰复合氧化物。为了形成上述锂锰复合氧化物,例如优选满足 $1.6 \leq a \leq 1.848$ 、 $0.19 \leq c/b \leq 0.935$ 、 $2.5 \leq d \leq 3$ 。此外,特别优选使用以组成式 $\text{Li}_{1.68}\text{Mn}_{0.8062}\text{Ni}_{0.318}\text{O}_3$ 表示的锂锰复合氧化物。在本说明书等中,以 $\text{Li}_{1.68}\text{Mn}_{0.8062}\text{Ni}_{0.318}\text{O}_3$ 的组成式表示的锂锰复合氧化物是指将原料材料的量的比例(摩尔比)设定为 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{MnCO}_3:\text{NiO} = 0.84:0.8062:0.318$ 来形成的锂锰复合氧化物。由此,该锂锰复合氧化物以组成式 $\text{Li}_{1.68}\text{Mn}_{0.8062}\text{Ni}_{0.318}\text{O}_3$ 表示,但有时与该组成稍微不同。

[0221] 锂锰复合氧化物的粒子整体的金属、硅、磷等的组成例如可以利用ICP-MS测定。另外,锂锰复合氧化物的粒子整体的氧的组成例如可以利用EDX进行测定。另外,锂锰复合氧化物的粒子整体的氧的组成还可以与ICP-MS分析一起利用融合气体分析、XAFS(X-ray Absorption Fine Structure:X射线吸收微细结构)分析的价数评价来算出。另外,锂锰复合氧化物是指至少包含锂和锰的氧化物,还可以包含铬、钴、铝、镍、铁、镁、钼、锌、镉、镓、铜、钛、铌、硅和磷等中的至少一种元素。

[0222] 图10A和图10B示出具有晶体结构、晶体取向或氧含量不同的区域的锂锰复合氧化物的粒子的截面图的例子。

[0223] 如图10A所示,具有晶体结构、晶体取向或氧含量不同的区域的锂锰复合氧化物优选包括区域331、区域332及区域333。区域332接触于区域331的外侧的至少一部分。在此,“外侧”表示离粒子的表面更近的一侧。另外,区域333优选包括相当于具有含有锂锰复合氧化物的粒子的表面的区域。

[0224] 如图10B所示,区域331也可以包括没有被区域332覆盖的区域。区域332也可以包括没有被区域333覆盖的区域。例如,区域331也可以包括接触于区域333的区域。此外,区域331也可以包括没有被区域332及区域333中的任一区域覆盖的区域。

[0225] 区域332的组成优选与区域331不同。

[0226] 例如,对如下情况进行说明:分别对区域331及区域332的组成进行测定,区域331包含锂、锰、元素M及氧,区域332包含锂、锰、元素M及氧,区域331的锂、锰、元素M及氧的原子数比由 $a1:b1:c1:d1$ 表示,区域332的锂、锰、元素M及氧的原子数比由 $a2:b2:c2:d2$ 表示。另外,例如可以利用使用TEM的EDX分别对区域331及区域332各自的组成进行测定。当利用EDX进行测定时,有时难以测定锂的组成。因此,以下,关于区域331与区域332的组成的不同之处,对锂以外的元素进行叙述。在此, $d1/(b1+c1)$ 优选为2.2以上,更优选为2.3以上,进一步优选为2.35以上且3以下。另外, $d2/(b2+c2)$ 优选小于2.2,更优选小于2.1,进一步优选为1.1以上且1.9以下。另外,此时,优选包括区域331与区域332的锂锰复合氧化物粒子整体的组成满足之前所述的 $0.26 \leq (b+c)/d < 0.5$ 。

[0227] 区域332所包含的锰的化合价也可以与区域331所包含的锰的化合价不同。区域332所包含的元素M的化合价也可以与区域331所包含的元素M的化合价不同。

[0228] 具体而言,区域331优选为具有层状岩盐型晶体结构的锂锰复合氧化物。另外,区

域332优选为具有尖晶石型晶体结构的锂锰复合氧化物。

[0229] 在此,当各区域的组成或元素的化合价有空间分布时,例如,可以对多处的组成或化合价进行评价,算出平均值,将该平均值作为该区域的组成或化合价。

[0230] 另外,区域332和区域331之间也可以具有过渡层。在此,过渡层是指例如组成连续地或阶段性地变化的区域。另外,过渡层是指晶体结构连续地或阶段性地变化的区域。另外,过渡层是指晶体的晶格常数连续地或阶段性地变化的区域。另外,区域332和区域331之间也可以具有混合层。在此,混合层是指例如具有不同的晶体取向的两个以上的晶体混在一起的区域。或者,混合层是指具有不同的晶体结构的两个以上的晶体混在一起的区域。或者,混合层是指具有不同的组成的两个以上的晶体混在一起的区域。

[0231] 区域333可以使用碳或金属化合物。在此,作为金属,例如可以举出钴、铝、镍、铁、锰、钛、锌、锂等。作为金属化合物的一个例子,可以举出上述金属的氧化物或氟化物。

[0232] 区域333特别优选包含上述物质中的碳。由于碳具有高导电性,所以通过将碳覆盖的粒子用于蓄电装置的电极,例如可以降低电极的电阻。区域333优选包含石墨烯化合物。通过将石墨烯化合物用于区域333,可以高效地覆盖锂锰复合氧化物的粒子。关于石墨烯化合物将在后面进行说明。具体而言,区域333例如可以包含石墨烯,也可以包含氧化石墨烯。作为石墨烯,优选使用使氧化石墨烯还原而获得的石墨烯。石墨烯具有高导电性这样的优良的电特性以及高柔软性和高机械强度这样的优良的物理特性。当将氧化石墨烯用于区域333且进行还原时,有时与区域333接触的区域332被氧化。

[0233] 通过使区域333包括石墨烯化合物,可以提高将锂锰复合氧化物用于正极材料的二次电池的循环特性。

[0234] 含有碳的层的厚度优选为0.4nm以上且40nm以下。

[0235] 另外,锂锰复合氧化物的初始粒子的平均粒径例如优选为5nm以上且50 μ m以下,更优选为100nm以上且500nm以下。另外,优选比表面积为5m²/g以上且15m²/g以下。另外,次级粒子的平均粒径优选为5 μ m以上且50 μ m以下。

[0236] 图11示出图10A和图10B所示的锂锰复合氧化物在其表面上具有粘合剂104的例子。粘合剂104优选包括接触于区域333的表面的层状区域。另外,粘合剂104也可以包括接触于区域332的表面的层状区域。另外,粘合剂104也可以包括接触于区域331的表面的层状区域。

[0237] 或者,作为正极活性物质,可以使用复合材料(通式为LiMPO₄(M为Fe(II)、Mn(II)、Co(II)、Ni(II)中的一种以上)。作为通式LiMPO₄的代表性实例,可以使用LiFePO₄、LiNiPO₄、LiCoPO₄、LiMnPO₄、LiFe_aNi_bPO₄、LiFe_aCo_bPO₄、LiFe_aMn_bPO₄、LiNi_aCo_bPO₄、LiNi_aMn_bPO₄(a+b为1以下、0<a<1、0<b<1)、LiFe_cNi_dCo_ePO₄、LiFe_cNi_dMn_ePO₄、LiNi_cCo_dMn_ePO₄(c+d+e为1以下、0<c<1、0<d<1、0<e<1)、LiFe_fNi_gCo_hMn_iPO₄(f+g+h+i为1以下、0<f<1、0<g<1、0<h<1、0<i<1)等锂化合物。

[0238] 尤其是,LiFePO₄均匀地满足正极活性物质被要求的条件,诸如安全性、稳定性、高容量密度、初期氧化(充电)时能够抽出的锂离子的存在等,所以是优选的。

[0239] 或者,作为正极活性物质,可以使用以通式Li_(2-j)MSiO₄(M为Fe(II)、Mn(II)、Co(II)和Ni(II)中的一个以上,0≤j≤2)等复合材料。作为通式Li_(2-j)MSiO₄的典型例子,可以使用Li_(2-j)FeSiO₄、Li_(2-j)NiSiO₄、Li_(2-j)CoSiO₄、Li_(2-j)MnSiO₄、Li_(2-j)Fe_kNi₁SiO₄、Li_(2-j)

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

[0240] 此外,作为正极活性物质,可以使用以通式 $\text{A}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{X}=\text{S}, \text{P}, \text{Mo}, \text{W}, \text{As}, \text{Si}$) 表示的NASICON型化合物。作为NASICON型化合物,有 $\text{Fe}_2(\text{MnO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等。此外,作为正极活性物质,可以使用:以通式 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ 、 Li_5MO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$) 表示的化合物; NaFeF_3 、 FeF_3 等钙钛矿氟化物; TiS_2 、 MoS_2 等金属硫族化合物(硫化物、硒化物、碲化物); LiMVO_4 等具有反尖晶石型结晶结构的氧化物; 钒氧化物类(V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 LiV_3O_8 等); 锰氧化物; 以及有机硫化合物等材料。

[0241] 另外,在载体离子是锂离子以外的碱金属离子或者碱土金属离子的情况下,作为正极活性物质,也可以使用碱金属(例如,钠、钾等)、碱土金属(例如,钙、锶、钡、铍或镁等)代替锂。例如,作为正极活性物质,可以使用 NaFeO_2 、 $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]_2\text{O}_2$ 等含钠的层状氧化物。

[0242] 作为正极活性物质,也可以使用组合多个上述材料而成的材料。例如,可以使用组合多个上述材料而成的固溶体作为正极活性物质。例如,可以使用 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 和 Li_2MnO_3 的固溶体作为正极活性物质。

[0243] 此外,虽然未图示,但是也可以在正极活性物质的表面设置碳层等导电材料。通过设置碳层等导电材料可以提高电极的导电性。例如,通过在焙烧正极活性物质时混合葡萄糖等碳水化合物,可以形成覆盖正极活性物质的碳层。

[0244] 粒状正极活性物质的一次粒子的平均粒径为50nm以上且100 μm 以下即可。

[0245] <导电助剂>

[0246] 作为导电助剂,例如可以使用碳材料、金属材料或导电性陶瓷材料等。此外,作为导电助剂,也可以使用纤维状的材料。在活性物质层总量中导电助剂所占的比率优选为1wt%以上且10wt%以下,更优选为1wt%以上且5wt%以下。

[0247] 由于导电助剂,而在电极中可以形成导电网络。由于导电助剂,可以维持正极活性物质彼此之间的导电路径。通过对活性物质层添加导电助剂,可以实现具有高电导性的活性物质层。

[0248] 作为导电助剂,例如可以使用天然石墨、中间相碳微球等人造石墨、碳纤维等。作为碳纤维,例如可以使用中间相沥青类碳纤维、各向同性沥青类碳纤维等碳纤维。作为碳纤维,可以使用碳纳米纤维或碳纳米管等。例如,可以通过气相生长法等制造碳纳米管。作为导电助剂,例如可以使用碳黑(乙炔黑(AB)等)、石墨(黑铅)粒子、石墨烯或富勒烯等碳材料。例如,可以使用铜、镍、铝、银、金等的金属粉末或金属纤维、导电性陶瓷材料等。

[0249] 薄片状石墨烯具有高导电性这样的优良的电特性以及高柔软性和高机械强度这样的优良的物理特性。因此,通过将石墨烯用作导电助剂可以增加活性物质彼此之间的接触点或接触面积。

[0250] 石墨烯可以为单层,也可以为两层以上且一百层以下的叠层。单层石墨烯为一个原子层的碳,该碳具有 π 键合。在此,将两层以上且一百层以下的石墨烯称为多层石墨烯。

[0251] 例如,多层石墨烯的长边方向上的长度为50nm以上且100 μm 以下或者800nm以上且

20 μm 以下。

[0252] 多层石墨烯可以以多个多层石墨烯和/或多个单层石墨烯部分地重叠的方式形成一个片状。有时将这种多层石墨烯称为多层石墨烯片材。多层石墨烯片材例如包括其厚度为0.33nm以上且50 μm 以下,更优选为大于0.34nm且10 μm 以下的区域。

[0253] 在此,单层石墨烯及多层石墨烯可以包含碳以外的原子或者具有碳以外的原子的原子团。另外,可以包含烷基等以碳为主要元素的原子团。有时将原子团称为取代基或官能基。

[0254] 通过使氧化石墨烯还原,可以形成石墨烯。通过使氧化石墨烯还原,可以提高导电性,所以是优选的。通过使氧化石墨烯还原,可以降低氧浓度。关于氧化石墨烯将在后面进行说明。将通过使氧化石墨烯还原而获得的石墨烯称为“RGO (Reduced Graphene Oxide)”。此外,当使氧化石墨烯还原形成石墨烯时,有时氧化石墨烯所包含的氧没有全部脱离,其中的一部分与石墨烯键合而残留在其中。

[0255] 当石墨烯包含氧时,利用XPS测得的氧浓度例如优选为2atomic%以上且20atomic%以下,更优选为2atomic%以上且11atomic%以下,进一步优选为3atomic%以上且10atomic%以下。

[0256] 氧化石墨烯例如可以通过使上述石墨烯氧化获得。或者,氧化石墨烯可以通过剥离氧化石墨获得。氧化石墨可以通过使石墨氧化获得。另外,有时将被氧修饰的石墨烯称为氧化石墨烯。因此,有时将具有包含氧的官能基的石墨烯称为氧化石墨烯。作为包含氧的官能基,例如可以举出环氧基、羧基等羰基及羟基等。

[0257] 将以石墨烯为基本骨架的化合物称为“石墨烯化合物(graphene compound)”。即,石墨烯及氧化石墨烯为石墨烯化合物。另外,石墨烯化合物也包括被官能基等修饰的石墨烯。

[0258] 石墨烯除了由碳构成的六元环之外,还可以包括由碳构成的五元环、由碳构成的七元环以上的多元环。被构成该多元环的碳围绕的区域有时成为间隙。

[0259] 在石墨烯为两层以上的多层石墨烯的情况下,相邻的石墨烯的层间距离优选为0.33nm以上,更优选大于0.34nm且0.5nm以下。

[0260] 石墨烯的层间距离例如可以通过透射电子显微镜(TEM)对石墨烯的截面进行观察而评价。此外,石墨烯的层间距离例如可以通过X射线衍射(XRD)(作为面间隔)算出。

[0261] 另外,当对石墨烯化合物进行XPS测定时,对相当于碳的C1s的束缚能的能谱进行波形分离并进行分析,由此可以估计在整个C1s的能谱中示出 sp^2 的峰所占的比率作为面积比。石墨烯及多层石墨烯的 sp^2 在整个C1s的能谱中所占的比率优选为50%以上且90%以下。

[0262] 石墨烯为片状,因此能够实现接触电阻低的面接触。此外,石墨烯即使厚度薄也具有非常高的导电性,且即使是少量也可以高效地形成导电路径。

[0263] 在使用平均粒径小的活性物质,例如使用平均粒径为1 μm 以下的活性物质时,活性物质的比表面积大,所以需要更多的连接活性物质彼此之间的导电路径。在这种情况下,特别优选的是:使用导电性非常高且即使是少量也可以高效地形成导电路径的石墨烯。

[0264] 以下说明将石墨烯作为导电助剂用于活性物质层时的截面结构实例。另外,也可以将石墨烯作为导电助剂用于负极活性物质层。

[0265] 图12A是活性物质层102的纵向截面图。活性物质层102包括粒状活性物质103、用作导电助剂的石墨烯321以及粘合剂(也称为binder,未图示)。石墨烯321优选为多层石墨烯。

[0266] 在活性物质层102的纵向截面中,如图12A所示,片状的石墨烯321大致均匀地分散在活性物质层102的内部。在图12A中,虽然示意性地以粗线表示石墨烯321,但实际上石墨烯321为具有碳分子的单层或多层的厚度的薄膜。由于多个石墨烯321以包裹或覆盖多个粒状活性物质103的方式或者以贴在多个粒状活性物质103的表面的方式形成,所以石墨烯321与活性物质103形成面接触。另外,石墨烯321之间也相互形成面接触,所以由多个石墨烯321形成三维导电网络。

[0267] 这是因为在形成石墨烯321时使用极性溶剂中的分散性极高的氧化石墨烯的缘故。使溶剂从包含均匀分散的氧化石墨烯的分散介质中挥发而除去,并将氧化石墨烯还原而形成石墨烯,因此残留在活性物质层102中的石墨烯321相互部分重叠,以形成面接触的方式分散,由此形成导电路径。另外,氧化石墨烯的还原例如也可以通过加热处理或者使用还原剂进行。

[0268] 因此,不同于与活性物质形成点接触的乙炔黑等粒状导电助剂,石墨烯321能够实现接触电阻低的面接触,所以可以在不增加导电助剂的量的情况下提高粒状活性物质103与石墨烯321之间的导电性。因此,可以增加活性物质层102中的活性物质103所占的比率。由此,可以增加蓄电装置的放电容量。

[0269] 通过使石墨烯彼此互相结合,可以形成网状的石墨烯(以下称为石墨烯网)。当石墨烯网覆盖活性物质时,石墨烯网可以起到使粒子之间结合的粘合剂的功能。因此,可以减少粘合剂的量或不使用粘合剂,由此可以增高电极体积或电极重量中活性物质所占的比例。就是说,可以提高蓄电装置的容量。

[0270] 图12B示出图12A中由点划线围绕的区域的放大图。粘合剂104优选以层状存在于活性物质103的表面。石墨烯321优选包括接触于粘合剂104的表面的区域。粘合剂104例如位于活性物质103与石墨烯321之间。此外,优选的是,在活性物质103上设置有粘合剂104且在粘合剂104上设置有石墨烯321。

[0271] 作为集电体101,可以使用不锈钢、金、铂、铝、钛等金属及它们的合金等导电性高的材料。此外,当将集电体101用于正极时,优选不因正极的电位而溶解。此外,当将集电体101用于负极时,优选不与锂离子等载体离子形成合金。此外,还可以使用添加有硅、钛、钽、钨、钼等提高耐热性的元素的铝合金。另外,也可以使用与硅发生反应形成硅化物的金属元素形成。作为与硅发生反应形成硅化物的金属元素,有锆、钛、铅、钒、铌、钽、铬、钼、钨、钴、镍等。集电体101可以适当地具有箔状、板状(片状)、网状、冲孔金属网状、拉制金属网状等形状。集电体101的厚度优选为5 μm 以上且30 μm 以下。

[0272] 作为集电体也可以使用碳材料。

[0273] <电极的形成方法>

[0274] 在本发明的一个方式中,形成浆料并涂敷该浆料来形成电极。通过在浆料中提高电极所包含的活性物质、粘合剂及导电助剂等的分散性,可以提高电极强度,所以是优选的。

[0275] [浆料的形成]

[0276] 以下,参照图13说明用于电极形成的浆料的形成方法的一个例子。

[0277] 本发明的一个方式的电极可以通过涂敷法、片材法(sheet method)、印刷法等各种方法形成,其中优选使用涂敷法。

[0278] 在通过涂敷法形成电极的情况下,例如形成浆料,将该浆料涂敷到集电体上,在集电体上形成活性物质层,由此可以形成电极。浆料可以通过混合活性物质层的构成要素和溶剂来形成。例如,在活性物质层包含活性物质、粘合剂及导电助剂的情况下,混合活性物质、粘合剂、导电助剂及溶剂即可。混合例如优选使用混炼机进行。

[0279] 用来形成浆料的溶剂优选为极性溶剂。例如可以使用水、甲醇、乙醇、丙酮、四氢呋喃(THF)、二甲基甲酰胺(DMF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)和二甲基亚砜(DMSO)中的任一种或两种以上的混合液。

[0280] 首先,混合活性物质、导电助剂和粘合剂形成混合物A(步骤S110)。接着,对混合物A添加溶剂,进行干稠混炼(以高粘度进行混炼)来形成混合物B(步骤S120)。混合物B例如优选为膏状。在后面的步骤S141中添加第二粘合剂的情况下,有时可以不在步骤S110中添加第一粘合剂。

[0281] 接着,对混合物B添加溶剂进行混炼,来形成混合物C(步骤S130)。

[0282] 接着,在使用第二粘合剂的情况下,添加第二粘合剂来形成混合物D(步骤S141)。此时,也可以添加溶剂。另外,在不使用第二粘合剂的情况下,根据需要添加溶剂,由此形成混合物E(步骤S142)。

[0283] 接着,例如在减压气氛下对混合物D或混合物E进行混炼来形成混合物F(步骤S150)。此时,也可以添加溶剂。在步骤S110至步骤S150的混合及混炼工序中,例如可以使用混炼机。

[0284] 接着,测定混合物F的粘度(步骤S160)。之后,根据需要添加溶剂以调节粘度。通过上述工序,获得用于活性物质层的涂敷的浆料。

[0285] 例如,在步骤S130至步骤S160中,有时混合物C至混合物F的粘度越高,混合物内的活性物质、粘合剂及导电助剂的分散性越高(互相良好地混在一起)。因此,例如混合物F的粘度优选为高。然而,在混合物F的粘度过高的情况下,有时例如电极的涂敷速度降低,因此从生产率的观点来看有时是不宜的。

[0286] [浆料的形成2]

[0287] 接着,说明浆料的形成方法的更具体的例子。本发明的一个方式的电极优选在活性物质上包括粘合剂。粘合剂优选包含第一材料,第一材料的浓度优选例如在粘合剂的内部中有分布。在层状的粘合剂设置在活性物质上的情况下,例如,第一材料的浓度尤其优选在粘合剂的表面附近更多。

[0288] 因此,当作为粘合剂混合多个材料而使用时,第一材料优选与其他材料相比例如多分布在表面一侧。为了实现上述分布,例如优选在混合活性物质与第一材料之后添加第二材料并进行混合。

[0289] 参照图16所示的流程图说明电极的形成方法的一个例子。在此,作为粘合剂使用第一材料和第二材料。

[0290] 首先,进行第一混合形成混合物S(步骤S710)。在第一混合中,混合第一材料和活性物质。另外,也可以在步骤S710中添加导电助剂。

[0291] 接着,对混合物S添加溶剂并进行混合,来形成混合物T(步骤S720)。在步骤S710中没有添加导电助剂的情况下,也可以在步骤S720中添加导电助剂。

[0292] 接着,对混合物T添加第二材料,形成混合物U(步骤S730)。在步骤S710及步骤S720中没有添加导电助剂的情况下,也可以在步骤S730中添加导电助剂。

[0293] 接着,对混合物U添加溶剂并进行混合,来获得作为浆料的混合物V(步骤S740)。

[0294] 例如在步骤S720中,可以分两步以上添加溶剂。例如,通过减少第一次添加的溶剂,可以获得粘度高的膏状混合物。有时将粘度高的状态下的混炼称为干稠混炼。通过进行干稠混炼,例如有时可以在活性物质的表面形成层状的粘合剂。此外,有时可以使所混合的构成要素彼此良好地分散。

[0295] 作为第一材料,可以使用在实施方式1中作为粘合剂104而示出的材料,优选使用丁苯橡胶(SBR)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、丁二烯橡胶、氟橡胶、乙烯-丙烯-二烯共聚物等橡胶材料。作为第二材料,可以使用在实施方式1中作为粘合剂104而示出的材料,优选使用水溶性高分子。例如,优选使用多糖类等。作为多糖类,例如优选使用羧甲基纤维素(CMC)、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰纤维素、再生纤维素等纤维素衍生物、淀粉等。

[0296] 作为溶剂可以使用极性溶剂。例如可以使用水、甲醇、乙醇、丙酮、四氢呋喃(THF)、二甲基甲酰胺(DMF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)和二甲亚砜(DMSO)中的任一种或两种以上的混合液。在作为第一材料使用橡胶材料且作为第二材料使用水溶性高分子的情况下,作为溶剂优选使用水。

[0297] 通过本发明的一个方式,可以形成在活性物质上以层状形成有粘合剂的区域。在此,形成例如包含活性物质及第二材料的混合物,在进行混炼之后对该混合物添加第一材料并进行混炼,由此有时可以进一步增加层状粘合剂中的表面附近的第一材料的含量。另外,通过调节混炼时间、浆料的粘度及形成浆料时的各混合物的粘度等,有时可以调节层状粘合剂中的第一材料的含量分布。

[0298] [活性物质层的涂敷]

[0299] 接着,对使用所形成的浆料在集电极101上形成活性物质层102的方法进行说明。

[0300] 首先,在集电极101上涂敷浆料。在涂敷浆料之前,也可以对集电极101进行表面处理。作为表面处理,可以举出例如电晕放电处理、等离子体处理或底涂层处理等。在此,底涂层是指如下膜:为了降低活性物质层与集电极之间的界面电阻或者为了提高活性物质层与集电极之间的密接性,在将浆料涂敷在集电极上之前在集电极上形成的膜。底涂层不一定必须要为膜状,也可以为岛状。底涂层也可以作为活性物质而具有容量。作为底涂层,例如可以使用碳材料。作为碳材料,例如可以使用石墨、乙炔黑、科琴黑(注册商标)等碳黑、碳纳米管等。

[0301] 浆料的涂敷例如可以使用狭缝(slot die)方式、凹版(gravure)方式、刮刀(blade)方式以及组合它们的方式等进行。此外,涂布也可以使用连续涂敷机等进行。

[0302] 接着,通过使浆料的溶剂挥发可以形成活性物质层102。

[0303] 浆料的溶剂的挥发工序优选以50℃以上且200℃以下,优选为60℃以上且150℃以下进行。

[0304] 例如,在以30℃以上且70℃以下的温度且在大气气氛下使用加热板进行10分钟以

上的加热处理之后,在以室温以上且100℃以下的温度且在减压环境下进行1小时以上且10小时以下的加热处理。

[0305] 或者,也可以使用干燥炉等进行加热处理。当使用干燥炉时,可以例如以30℃以上且120℃以下的温度进行30秒钟以上且20分钟以下的加热处理。

[0306] 或者,也可以分阶段地增高温度。也可以例如在以60℃以下的温度进行10分钟以下的加热处理之后,以65℃以上的温度还进行1分钟以上的加热处理。

[0307] 通过上述步骤形成的活性物质层的厚度例如优选为5μm以上且300μm以下,更优选为10μm以上且150μm以下即可。此外,活性物质层102的活性物质担载量例如优选为2mg/cm²以上且50mg/cm²以下即可。

[0308] 当使浆料内的溶剂挥发时,有时活性物质、导电助剂及粘合剂移动而降低彼此的分散性。例如,活性物质层内的粘合剂的浓度分布有可能增大等。浆料的粘度越高,使溶剂挥发后的分散性的变化越小,所以有时是优选的。另外,使浆料内的溶剂挥发的速度越慢,分散性的变化越小,所以有时是优选的。

[0309] 此外,活性物质层102既可以形成在集电极101的双面上,又可以形成在集电极101的单面上。或者,也可以部分地存在在双面上形成有活性物质层102的区域。

[0310] 在活性物质层102的溶剂挥发后,可以利用辊压法、平板压法等压缩方法进行按压。在进行按压之前也可以加热。

[0311] 另外,也可以对活性物质层102进行预掺杂。对活性物质层102的预掺杂的方法没有特别限制,例如可以进行电化学掺杂。例如,可以在组装电池之前,使用锂金属作为对电极,在后面说明的电解液中用锂对活性物质层102进行预掺杂。

[0312] <电极的形成方法的具体例子1>

[0313] 下面,说明作为活性物质层所包含的活性物质使用石墨,作为导电助剂使用碳纤维,作为粘合剂使用CMC-Na及SBR的情况下的电极的形成方法的一个例子。

[0314] 首先,参照图14说明浆料的形成方法的一个例子。

[0315] 首先,混合石墨、碳纤维及CMC-Na形成混合物A(步骤S110)。接着,对混合物A添加水,进行干稠混炼来形成混合物B(步骤S120)。干稠混炼例如优选使用行星方式的混炼机等进行。通过进行干稠混炼,可以使石墨、碳纤维及CMC-Na彼此良好地分散。

[0316] 接着,对混合物B添加水进行混炼,来形成混合物C(步骤S130)。然后,对混合物C添加SBR的水分散溶液,再加水,进行混炼,由此形成混合物D(步骤S141)。此后,在减压气氛下进行混炼来形成混合物F(步骤S150)。

[0317] 接着,测定混合物F的粘度(步骤S160)。

[0318] 接着,使用连续涂敷机将混合物F涂敷到集电极101上。然后,使用干燥炉通过加热处理使混合物F的溶剂挥发,获得集电极101上的活性物质层102。在作为浆料的溶剂使用水的情况下,加热处理温度例如优选为30℃以上且125℃以下,更优选为35℃以上且90℃以下。例如,在以40℃以上且60℃以下进行1分钟以上且10分钟以下的加热处理之后,以65℃以上且80℃以下进行1分钟以上且10分钟以下的加热处理即可。在此,有时加热处理温度越低,溶剂的挥发速度越慢。

[0319] 通过上述工序,获得在集电极101上设置有活性物质层102的电极。

[0320] <电极的形成方法的具体例子2>

[0321] 下面,说明作为活性物质层所包含的活性物质使用SiO₂,作为导电助剂使用乙炔黑,作为粘合剂使用聚酰亚胺的情况下的电极的形成方法的一个例子。

[0322] 参照图15说明涂敷用浆料的形成方法的一个例子。

[0323] 首先,混合SiO₂及乙炔黑形成混合物A(步骤S110)。接着,对混合物A添加NMP,进行干稠混炼来形成混合物B(步骤S120)。

[0324] 接着,对混合物B添加NMP进行混炼,来形成混合物C(步骤S130)。然后,对混合物C添加聚酰亚胺前体的NMP溶液,由此形成混合物D(步骤S141)。此后,在减压气氛下进行混炼来形成混合物F(步骤S150)。通过上述工序,作为涂敷到电极的浆料获得混合物F。

[0325] 接着,测定混合物F的粘度(步骤S160)。

[0326] 接着,使用连续涂敷机将混合物F涂敷到集电极101上。然后,使用干燥炉通过加热处理使混合物F的溶剂挥发,获得集电极101上的活性物质层102。热处理温度例如优选为30℃以上且150℃以下,更优选为35℃以上且110℃以下。另外,加热处理时间例如优选为1分钟以上且20分钟以下。在此,有时加热处理温度越低,溶剂的挥发速度越慢。或者,例如也可以以50℃以上且200℃以下,优选为60℃以上且150℃以下进行1小时以上且10小时以下的加热处理。

[0327] 通过上述工序,获得在集电极101上设置有活性物质层102的电极。

[0328] <电极强度>

[0329] 接着,示出测定本发明的一个方式的电极的强度的方法的一个例子。

[0330] 作为测定电极强度的方法的一个例子,对剥离强度测试进行说明。在电极的剥离强度测试中,例如在集电极与活性物质层的界面处进行电极的剥离,测定剥离所需要的力量。或者,在活性物质层的内部进行电极的剥离,测定剥离所需要的力量。

[0331] <剥离测试>

[0332] 在此,例如考虑从活性物质层剥离集电极的情况。在本发明的一个方式中,例如相对于活性物质层的方向翻折集电极180°,向翻折的方向拉拽集电极,分离活性物质层与集电极,测定此时的剥离强度。剥离例如优选在活性物质层与集电极的界面处进行。

[0333] 以下说明剥离测试的步骤的一个例子。图17A和图17B为说明剥离测试的透视图。在进行剥离之前,在集电极1001上设置有活性物质层1002。

[0334] 首先,剥离集电极1001。此后,将胶带1005贴合到所剥离的集电极1001的端部,将胶带1005翻过来180°(参照图17A)。

[0335] 接着,通过拉拽胶带1005来将集电极1001从活性物质层1002剥离,测定此时的力量(参照图17B)。图17C示出图17B的截面图。图17C所示的箭头1009表示集电极1001的翻折之前的方向,箭头1008示出翻折之后的方向,以箭头1008与箭头1009的角度为180°的方式进行剥离测试。

[0336] 图18A和图18B示出更具体的例子。如图18A所示,将胶带1006贴合到活性物质层1002,剥离集电极1001的端部。将胶带1005贴合到所剥离的集电极1001的端部。然后,使用胶带1010将样品固定于板1011。或者,也可以使用图18B所示的双面胶带1012将样品固定于板1011。然后,拉拽胶带1005并进行剥离测试。

[0337] 在图17A至图18B所示的剥离中,如图19A的透视图所示那样,有时在活性物质层的内部产生剥离。图19B为图19A的截面图。

[0338] 当进行剥离测试时,集电极1001的剥离速度例如优选为0.1mm/分以上且100mm/分以下。

[0339] 图61示出剥离测试的一个例子的照片。用上部夹具固定贴合到集电极1001的所剥离的部分的端部的胶带1005,用下部夹具固定贴合到活性物质层1002的胶带1006。以定速拉上上部夹具并测定力量。

[0340] 图62示出剥离测试之后的样品的一个例子的照片。该照片示出集电极1001从活性物质层1002剥离的状态。

[0341] 分离集电极与活性物质层时的剥离强度例如优选为0.10[N]以上。用于剥离测试的样品的活性物质层的宽度例如可以为10mm以上且30mm以下。胶带1005的宽度例如优选为用于剥离测试的样品的宽度的60%以上且140%以下。以样品中的被剥离的区域的宽度(例如,被剥离的活性物质层的宽度)或者以胶带1005的宽度归一化的剥离强度例如优选为0.05[N/cm]以上。例如,在作为粘合剂使用CMC-Na和SBR中的至少一个的情况下,剥离强度例如优选为0.10[N/cm]以上。例如,在作为粘合剂使用PVDF的情况下,剥离强度优选为0.25[N/cm]以上,更优选为0.5[N/cm]以上。例如,在作为粘合剂使用聚酰亚胺的情况下,剥离强度优选为0.5[N/cm]以上,更优选为1.0[N/cm]以上。

[0342] 例如,在作为活性物质使用石墨且作为粘合剂使用CMC-Na和SBR中的至少一个的情况下,剥离强度例如优选为0.1N以上。另外,剥离强度优选为0.05[N/cm]以上,更优选为0.10[N/cm]以上,进一步优选为0.13[N/cm]以上。在此,石墨的比表面积例如优选为10m²/g以下,更优选为7m²/g以下,进一步优选为0.2m²/g以上且4m²/g以下。石墨优选具有球状形状。或者,作为石墨也可以使用球状石墨。另外,例如在作为活性物质使用石墨且作为粘合剂使用CMC-Na和SBR中的至少一个的情况下,剥离强度例如为5[N/cm]以下、3[N/cm]以下或者2[N/cm]以下。

[0343] 例如,在使用包含硅的活性物质且作为粘合剂使用聚酰亚胺的情况下,剥离强度例如优选为1.0N以上。另外,剥离强度优选为0.5[N/cm]以上,更优选为1.0[N/cm]以上,进一步优选为1.5[N/cm]以上。另外,例如在使用包含硅的活性物质且作为粘合剂使用聚酰亚胺的情况下,剥离强度例如为10[N/cm]以下或5[N/cm]以下。

[0344] 例如,在蓄电池的充放电中,将活性物质层的厚度的变化表示为 ΔS 。当 ΔS 为最薄厚度的5%以上且200%以下,更优选为10%以上且80%以下时,剥离强度例如优选为1.0N以上。另外,优选为0.5[N/cm]以上,更优选为1.0[N/cm]以上,进一步优选为1.5[N/cm]以上。剥离强度例如为10[N/cm]以下或5[N/cm]以下。作为粘合剂例如可以使用聚酰亚胺。

[0345] <浸渍在溶液中之后的剥离强度>

[0346] 可以在将电极浸渍在电解液等溶液之后测定剥离强度。参照图20说明该步骤的一个例子。首先,将电极浸渍在第一溶液中(步骤S010)。在步骤S010中也可以进行加热处理。加热温度例如可以为40℃以上且80℃以下。加热时间例如可以为1小时以上、3小时以上且1000小时以下、5小时以上且500小时以下或者10小时以上且300小时以下。加热气氛优选为惰性气氛。例如,使用氩气体气氛等即可。压力可以为大气压,也可以为减压气氛。

[0347] 第一溶液例如优选包含蓄电池的电解液所包含的溶剂或盐。通过使用包含蓄电池的电解液所包含的溶剂及盐的第一溶液,可以施加假设使用蓄电池时的电极变化的负载,所以是优选的。以下对第一溶液包含第一溶剂及盐的情况进行说明。

[0348] 第一溶剂例如可以使用非质子有机溶剂。例如,可以以任意组合及比率使用碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯、碳酸氯乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、甲酸甲酯、醋酸甲酯、丁酸甲酯、1,3-二氧六环、1,4-二氧六环、二甲氧基乙烷(DME)、二甲亚砜、二乙醚、甲基二甘醇二甲醚(methyl diglyme)、乙腈、苯腈、四氢呋喃、环丁砜和磺内酯等中的一种或两种以上。

[0349] 此外,作为第一溶剂也可以使用凝胶化的高分子材料。作为凝胶化的高分子材料的代表实例,有硅酮凝胶、丙烯酸凝胶、丙烯腈凝胶、聚氧化乙烯类凝胶、聚氧丙烯类凝胶、氟类聚合物凝胶等。

[0350] 另外,作为第一溶剂,也可以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)。离子液体由阳离子和阴离子构成,包含有机阳离子和阴离子。作为用于电解液的有机阳离子,可以举出季铵阳离子、叔铯阳离子及季磷阳离子等脂肪族鎓阳离子或咪唑鎓阳离子及吡啶鎓阳离子等芳香族阳离子。此外,作为用于电解液的阴离子可以举出一价酰胺类阴离子、一价甲基化物类阴离子、氟磺酸阴离子、全氟烷基磺酸阴离子、四氟硼酸阴离子、全氟烷基硼酸阴离子、六氟磷酸阴离子或全氟烷基磷酸阴离子等。

[0351] 此外,作为第一溶液所包含的盐,例如可以以任意组合及比率使用 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等锂盐中的一种或两种以上。或者,第一溶液也可以包含具有锂之外的碱金属(例如,钠、钾等)等金属的盐。或者,也可以包含具有碱土金属(例如,钙、锶、钡、铍、镁等)等金属的盐。

[0352] 接着,作为洗涤工序将电极浸渍在第二溶液中(步骤S020)。接着,使溶剂挥发(步骤S030)。溶剂的挥发可以在减压气氛或大气气氛下进行。另外,为了使溶剂挥发,也可以进行加热处理。加热温度例如可以为室温以上且 100°C 以下、室温以上且 80°C 以下或者室温以上且 60°C 以下。例如,可以在室温下且在减压气氛下使溶剂挥发。

[0353] 作为第二溶剂,例如,可以以任意组合及比率使用碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯、碳酸氯乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、甲酸甲酯、醋酸甲酯、丁酸甲酯、1,3-二氧六环、1,4-二氧六环、二甲氧基乙烷(DME)、二甲亚砜、二乙醚、甲基二甘醇二甲醚(methyl diglyme)、乙腈、苯腈、四氢呋喃、环丁砜和磺内酯等中的一种或两种以上。第二溶剂可以参照可用于电解液的溶剂的材料。

[0354] 接着,进行电极的剥离强度测试(步骤S040)。

[0355] 经过步骤S010至步骤S030之后的电极的 180° 剥离测试中的剥离强度例如优选为 $0.10[\text{N}]$ 以上。用于剥离测试的样品的活性物质层的宽度例如可以为 10mm 以上且 30mm 以下。胶带1005的宽度优选为用于剥离测试的样品的宽度的 60% 以上且 140% 以下。样品的宽度或者以胶带1005的宽度归一化的剥离强度例如优选为 $0.05[\text{N}/\text{cm}]$ 以上。例如,在作为粘合剂使用CMC-Na和SBR中的至少一个的情况下,剥离强度例如优选为 $0.10[\text{N}/\text{cm}]$ 以上。例如,在作为粘合剂使用PVDF的情况下,剥离强度优选为 $0.25[\text{N}/\text{cm}]$ 以上,更优选为 $0.5[\text{N}/\text{cm}]$ 以上。例如,在作为粘合剂使用聚酰亚胺的情况下,剥离强度优选为 $0.5[\text{N}/\text{cm}]$ 以上,更优选为 $1.0[\text{N}/\text{cm}]$ 以上。

[0356] 例如,在作为活性物质使用石墨且作为粘合剂使用CMC-Na和SBR中的至少一个的

情况下,浸渍在第一溶液中之后的剥离强度例如优选为0.10[N]以上。另外,剥离强度优选为0.05[N/cm]以上,更优选为0.10[N/cm]以上,进一步优选为0.13[N/cm]以上。在此,石墨的比表面积例如优选为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更优选为 $7\text{m}^2/\text{g}$ 以下,进一步优选为 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $4\text{m}^2/\text{g}$ 以下。石墨优选具有球状形状。或者,作为石墨也可以使用球状石墨。另外,例如在作为活性物质使用石墨且作为粘合剂使用CMC-Na和SBR中的至少一个的情况下,浸渍在第一溶液中之后的剥离强度例如为5[N/cm]以下、3[N/cm]以下或者2[N/cm]以下。

[0357] 例如,在使用包含硅的活性物质且作为粘合剂使用聚酰亚胺的情况下,浸渍在第一溶液中之后的剥离强度例如优选为1.0[N]以上。另外,剥离强度优选为0.5[N/cm]以上,更优选为1.0[N/cm]以上,进一步优选为1.5[N/cm]以上。另外,例如在使用包含硅的活性物质且作为粘合剂使用聚酰亚胺的情况下,剥离强度例如为10[N/cm]以下或5[N/cm]以下。

[0358] 例如,在蓄电池的充放电中,将活性物质层的厚度的变化表示为 ΔS 。当 ΔS 为最薄厚度的5%以上且200%以下,更优选为10%以上且80%以下时,浸渍在第一溶液中之后的剥离强度例如优选为1.0[N]以上。另外,优选为0.5[N/cm]以上,更优选为1.0[N/cm]以上,进一步优选为1.5[N/cm]以上。剥离强度例如为10[N/cm]以下或5[N/cm]以下。作为粘合剂例如可以使用聚酰亚胺。

[0359] <活性物质的体积变化>

[0360] 在蓄电池的充放电中,活性物质的体积有时发生变化。活性物质的体积变化例如可以从活性物质的截面积的变化算出。图21B示出在对蓄电池进行充电之后或者在活性物质吸留锂之后的电极的截面示意图。图21A示出在对蓄电池进行放电之后或者锂从活性物质脱离之后的电极的截面示意图。

[0361] 将图21B所示的活性物质的截面积的平均值表示为 A_1 ,将图21A所示的活性物质的截面积的平均值表示为 A_2 。活性物质的体积变化例如可以由 A_1 和 A_2 的比(A_1/A_2)表示。或者,活性物质的体积变化率可以由 A_2 除以 A_1 与 A_2 之差的绝对值而获得的值表示。

[0362] 在此说明随着锂的吸留,活性物质的体积膨胀,并且随着锂的脱离,活性物质的体积收缩的情况的一个例子。

[0363] 作为正极活性物质使用磷酸铁锂,作为负极活性物质使用硅,由此制造蓄电池。负极活性物质层的配合为如下:在硅、导电助剂和粘合剂的总重量中硅所占的比率为80wt%。每单位体积的正极活性物质重量为 $13.6\text{mg}/\text{cm}^2$,负极活性物质重量为 $0.7\text{mg}/\text{cm}^2$ 。正极活性物质层的厚度为 $112\mu\text{m}$,负极活性物质层的厚度为 $14\mu\text{m}$ 。正极活性物质的容量为 $170\text{mAh}/\text{g}$,负极活性物质的容量为 $4200\text{mAh}/\text{g}$,正极容量对负极容量的容量比为0.79。

[0364] 如图22的示意图所示,用板1021夹着正极503、隔离体507及负极506,通过窗户1020使用共聚焦显微镜观察充电及放电中的活性物质层的厚度变化。注意,正极503、隔离体507及负极506配置在注入有电解液的空间,该空间被窗户1020及板1022等密封。在以上限电压为4V的条件下进行恒流充电,在下限电压为2V的条件下进行恒流放电。每正极活性物质重量的放电容量大约为 $90\text{mAh}/\text{g}$ 。

[0365] 图23A示出充电之后的观察结果,图23B示出放电之后的观察结果。使用日本Lasertec公司制造的共聚焦系统进行观察。在图23A中,负极活性物质层505的厚度大约为 $33.8\mu\text{m}$ (表示为X),而在图23B中负极活性物质层505的厚度大约为 $28.0\mu\text{m}$ (表示为Y)。在此,通过计算 $\Delta S = (X - Y) / Y \times 100[\%]$,可以算出 ΔS 为21%。

[0366] 注意,在本实施方式中,说明了本发明的一个方式。或者,在其他实施方式中,说明本发明的一个方式。但是,本发明的一个方式不局限于此。换言之,在本实施方式及其他的实施方式中,记载有各种各样的发明的方式,因此本发明的一个方式不局限于特定的方式。例如,作为本实施方式示出应用于锂离子二次电池的情况的例子,但是本发明的一个方式不局限于此。根据情况或状况,本发明的一个方式可以适用于各种二次电池、铅蓄电池、锂离子聚合物二次电池、镍氢蓄电池、镍镉蓄电池、镍铁蓄电池、镍锌蓄电池、氧化银锌蓄电池、固体电池、空气电池、锌空气电池、锂空气电池、一次电池、电容器、双电层电容器、超级电容器 (ultracapacitor、supercapacitor)、锂离子电容器等。或者,例如,根据情况或状况,本发明的一个方式也可以不适用于锂离子二次电池。

[0367] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0368] 实施方式2

[0369] 在本实施方式中,使用本发明的一个方式的电极的蓄电装置的一个例子。

[0370] 在本说明书等中,蓄电装置是指具有蓄电功能的所有元件及装置。例如,锂离子二次电池等蓄电池、锂离子电容器及双电层电容器等都包括在蓄电装置的范畴内。

[0371] <薄型蓄电池>

[0372] 图24示出作为蓄电装置的一个例子的薄型蓄电池。通过将具有柔性的薄型蓄电池安装在至少一部分具有柔性的电子设备,可以使蓄电池根据电子设备的变形弯曲。

[0373] 图24示出薄型蓄电池500的外观图。图25A和图25B示出沿着图24的点划线A1-A2的截面以及B1-B2的截面。薄型蓄电池500包括:包含正极集电体501及正极活性物质层502的正极503;包含负极集电体504及负极活性物质层505的负极506;隔离体507;电解液508;以及外包装体509。在设置于外包装体509内的正极503与负极506之间设置有隔离体507。此外,在外包装体509内充满电解液508。

[0374] 作为电解液508的溶剂,优选使用非质子有机溶剂,例如,可以以任意组合及比率使用碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯、碳酸氯乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、甲酸甲酯、醋酸甲酯、丁酸甲酯、1,3-二氧六环、1,4-二氧六环、二甲氧基乙烷(DME)、二甲亚砜、二乙醚、甲基二甘醇二甲醚(methyl diglyme)、乙腈、苯腈、四氢呋喃、环丁砜和磺内酯等中的一种或两种以上。

[0375] 当作为电解液的溶剂使用凝胶化的高分子材料时,如防漏液性等的安全性得到提高。并且,能够实现二次电池的薄型化及轻量化。作为凝胶化的高分子材料的典型例子,可以举出硅酮胶、丙烯酸胶、丙烯腈胶、聚氧化乙烯类胶、聚氧化丙烯类胶、氟类聚合物胶等。

[0376] 通过作为电解液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),即使因蓄电装置的内部短路、过充电等而使内部温度上升也可以防止蓄电装置的破裂或起火等。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。作为用于电解液的有机阳离子,可以举出季铵阳离子、叔铯阳离子及季磷阳离子等脂肪族鎇阳离子或咪唑鎇阳离子及吡啶鎇阳离子等芳香族阳离子。此外,作为用于电解液的阴离子可以举出一价酰胺类阴离子、一价甲基化物类阴离子、氟磺酸阴离子、全氟烷基磺酸阴离子、四氟硼酸阴离子、全氟烷基硼酸阴离子、六氟磷酸阴离子或全氟烷基磷酸阴离子等。

[0377] 此外,作为溶解于上述溶剂的电解质,当使用锂离子作为载体时,例如可以以任意

组合及比率使用 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等锂盐中的一种或两种以上。

[0378] 作为用于蓄电装置的电解液,优选使用粒状的尘埃或电解液的构成元素以外的元素(以下,简单地称为“杂质”)的含量少的高纯度化的电解液。具体而言,杂质在电解液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。

[0379] 此外,也可以对电解液添加碳酸亚乙烯酯、丙磺酸内酯(PS)、叔丁基苯(TBB)、碳酸氟乙烯酯(FEC)及 LiBOB 等的添加剂。将添加剂的浓度可以设定为例如在溶剂整体中占有0.1wt%以上且5wt%以下。

[0380] 另外,也可以使用使聚合物以电解液溶胀了的凝胶电解质。

[0381] 作为聚合物,可以使用例如聚氧化乙烯(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。

[0382] 此外,可以使用包含硫化物类或氧化物类等的无机材料的固体电解质、包含PEO(聚氧化乙烯)类的高分子材料的固体电解质代替电解液。当使用固体电解质时,不需要设置隔离体或间隔物。另外,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。

[0383] 作为隔离体507,例如可以使用如下材料:纸、无纺布、玻璃纤维、陶瓷或包含尼龙(聚酰胺)、维尼纶(聚乙烯醇类纤维)、聚酯、丙烯酸树脂、聚烯烃、聚氨酯的合成纤维等。

[0384] 优选将隔离体507加工为袋状,并以包围正极503和负极506中的任一个的方式配置。例如,如图29A所示,以夹着正极503的方式将隔离体507对折,使用密封部514在与正极503重叠的区域的外侧进行密封,因此隔离体507可以确实地包裹正极503。如图29B所示,交替层叠负极506及被隔离体507包裹的正极503,将它们配置在外包装体509内,由此形成薄型蓄电池500即可。

[0385] 正极503和负极506中的至少一个优选使用本发明的一个方式的电极。另外,也可以对正极503和负极506的双方使用本发明的一个方式的电极。

[0386] 在此,作为一个例子作为负极506使用实施方式1所示的电极。作为负极506所包括的粘合剂及负极活性物质,可以使用实施方式1所示的粘合剂及负极活性物质。在此,作为一个例子,作为粘合剂使用SBR及 CMC-Na ,作为活性物质使用黑铅。

[0387] 作为正极503所包括的正极活性物质,可以使用实施方式1所示的正极活性物质。在此,作为一个例子,使用实施方式1所示的包含锂锰复合氧化物的粒子。

[0388] 接着,说明在制造蓄电池之后的熟成工序。优选在制造蓄电池之后进行熟成工序。以下,说明熟成工序条件的一个例子。首先,以0.001C以上且0.2C以下的速率进行充电。将温度设定为室温以上且50℃以下即可。在此,在正极或负极的反应电位超过电解液508的电位窗的范围的情况下,有时因蓄电池的充放电而发生电解液的分解。如果电解液的分解引起气体的产生,则在电池中充满该气体,于是在有的区域中电解液不能与电极表面接触。就是说,电极的实效反应面积减小,实效的电阻增高。

[0389] 在电阻过高时,对应电极的电阻发生充电电压的上升,负极电位下降,由此锂嵌入石墨并析出在石墨表面。该锂析出有时导致容量的降低。例如,在锂析出之后,如果膜等在

表面上生长时,析出在表面上的锂不能再次溶出,而增加无助于容量的锂。在所析出的锂物理性地破损而不能与电极导通时,同样地产生无助于容量的锂。因此,优选在因电压降低而电极的电位到达锂电位之前,进行脱气。

[0390] 在进行脱气之后,也可以在高于室温,优选为30℃以上且60℃以下,更优选为35℃以上且50℃以下的温度下保持充电状态例如1小时以上且100小时以下。在初次进行充电时,在表面分解的电解液在石墨表面形成膜。因此,例如通过在进行脱气之后在高于室温的温度下保持充电状态,所形成的膜有可能致密化。

[0391] 图30A和图30B示出将集电体焊接到导线电极的例子。如图30A所示,交替层叠被隔离体507包裹的正极503和负极506。接着,将正极集电体501焊接到正极导线电极510,将负极集电体504焊接到负极导线电极511。图30B示出将正极集电体501焊接到正极导线电极510的例子。将正极集电体501通过超音波焊接等在焊接区域512中焊接到正极导线电极510。由于正极集电体501具有图30B所示的弯曲部513,因此可以缓和在制造薄型蓄电池500之后因从外部施加的力量而产生的应力,可以提高薄型蓄电池500的可靠性。

[0392] 在图24、图25A和图25B所示的薄型蓄电池500中,通过超音波焊接使正极导线电极510及负极导线电极511分别与正极503所具有的正极集电体501及负极506所具有的负极集电体504焊接。正极集电体501及负极集电体504也可以兼作与外部电接触的端子。此时,也可以不使用导线电极而将正极集电体501及负极集电体504的一部分露出到外包装体509的外部。

[0393] 在图24中,将正极导线电极510及负极导线电极511配置在同一边上,但是如图31所示,也可以将正极导线电极510及负极导线电极511配置在不同的边上。如此,在本发明的一个方式的蓄电池中,可以自由地配置导线电极,因此其设计自由度高。因此,可以提高使用本发明的一个方式的蓄电池的产品的的设计自由度。另外,可以提高使用本发明的一个方式的蓄电池的产品的生产率。

[0394] 在薄型蓄电池500中,作为外包装体509,例如可以使用如下三层结构的薄膜:在由聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、离聚物、聚酰胺等材料构成的膜上设置铝、不锈钢、铜、镍等柔性高的金属薄膜,并且在该金属薄膜上作为外包装体的外表面设置聚酰胺类树脂、聚酯类树脂等绝缘性合成树脂薄膜。

[0395] 在图25A和图25B中,作为一个例子,相对的正极活性物质层和负极活性物质层的组个数为5个,但是当然电极活性物质层的组个数不局限于5个,可以多于5个又少于5个。当电极活性物质层的层数较多时,可以实现容量更大的蓄电池。当电极活性物质层的层数较少时,可以实现薄型且柔性高的蓄电池。

[0396] 在上述结构中,蓄电装置的外包装体509可以在最小曲率半径例如为3mm以上且30mm以下,优选为3mm以上且10mm以下的范围内变形。作为二次电池的外包装体的薄膜是一个或两个,在蓄电装置具有叠层结构的情况下,当弯曲时电池具有由作为外包装体的薄膜的两个曲线围绕的截面结构。

[0397] 参照图32A至图32C说明面的曲率半径。在图32A中,在截断曲面1700的平面1701上,使包括在曲面1700的曲线1702的一部分近似圆弧,将该圆的半径作为曲率半径1703,将圆心作为曲率中心1704。图32B示出曲面1700的俯视图。图32C示出沿着平面1701截断曲面1700时的截面图。当沿着平面截断曲面时,根据相对于曲面的平面角度或截断的位置而

曲线的曲率半径不同,在本说明书等中,将最小的曲率定义为该面的曲率半径。

[0398] 在使由作为外包装体的两个薄膜夹着电极及电解液等1805的二次电池弯曲的情况下,离二次电池的曲率中心1800近的薄膜1801的曲率半径1802比离曲率中心1800远的薄膜1803的曲率半径1804小(图33A)。当使二次电池弯曲并具有圆弧状截面时,近于曲率中心1800的薄膜的表面被施加压缩应力,离曲率中心1800远的薄膜的表面被施加拉伸应力(图33B)。当在外包装体的表面形成由凹部或凸部构成的图案时,即便如上所述那样被施加压缩应力或拉伸应力也能够将变形的影响抑制在允许范围内。因此,二次电池可以在离曲率中心近的外包装体的最小曲率半径例如为3mm以上且30mm以下,优选为3mm以上且10mm以下的范围内变形。

[0399] 此外,二次电池的截面形状不局限于简单的圆弧状,也可以为其一部分具有圆弧的形状,例如可以为图33C所示的形状、波状(图33D)、S形状等。当二次电池的曲面为具有多个曲率中心的形状时,二次电池可以在如下范围内变形,该范围是在多个曲率中心的每一个的曲率半径中的曲率半径最小的曲面中,两个外包装体中的近于曲率中心一侧的一个的最小曲率半径例如为3mm以上且30mm以下,优选为3mm以上且10mm以下的范围。

[0400] 接着,示出正极、负极及隔离体的叠层的各种例子。

[0401] 图26A示出采用以分别层叠了六层正极111及负极115的例子。正极111所包括的正极集电体121的单面设置有正极活性物质层122。负极115所包括的负极集电体125的单面设置有负极活性物质层126。

[0402] 在图26A所示的结构中,以正极111的不具有正极活性物质层122的面互相接触、负极115的不具有负极活性物质层126的面互相接触的方式,层叠正极111及负极115。通过按上述顺序层叠,可以实现金属之间(即,正极111的不具有正极活性物质层122的面之间及负极115的不具有负极活性物质层126的面之间)的接触面。与活性物质与隔离体的接触面相比,金属之间的接触面的摩擦系数更小。

[0403] 由此,当使薄型蓄电池500弯曲时,由于正极111的不具有正极活性物质层122的面、负极115的不具有负极活性物质层126的面互相滑动,所以可以释放弯曲的内径与外径之差所产生的应力。在此,弯曲的内径例如是指在使薄型蓄电池500弯曲时,薄型蓄电池500的外包装体中的更靠近弯曲部的内侧的面的曲率半径。由此,可以抑制薄型蓄电池500的劣化。另外,可以实现可靠性高的薄型蓄电池500。

[0404] 另外,图26B示出与图26A不同的正极111及负极115的叠层实例。图26B所示的结构与图26A所示的结构的不同之处在于:在正极集电体121的两个面上设置了正极活性物质层122。通过如图26B所示那样将正极活性物质层122设置在正极集电体121的两个面上,可以增加薄型蓄电池500的每单位体积的容量。

[0405] 另外,图26C示出与图26B不同的正极111及负极115的叠层实例。图26C所示的结构与图26B所示的结构的不同之处在于:在负极集电体125的两个面上设置有负极活性物质层126。通过如图26C所示地在负极集电体125的两个面上设置负极活性物质层126,可以增大薄型蓄电池500的每单位体积的容量。

[0406] 另外,虽然在图26A至图26C所示的结构中,采用隔离体123包住正极111的袋状结构,但是本发明不局限于此。在此,图27A示出具有与图26A不同结构的隔离体123的例子。图27A所示的结构与图26A所示的结构的不同之处在于:在正极活性物质层122与负极活性物

质层126之间设置有一个薄片状隔离体123。在图27A所示的结构中,层叠有六层正极111及六层负极115,并设置有六层隔离体123。

[0407] 另外,图27B示出设置与图27A不同的隔离体123的例子。图27B所示的结构与图27A所示的结构的不同之处在于:以将一张隔离体123夹在每一对正极活性物质层122与负极活性物质层126之间的方式将隔离体123多次折叠。另外,也可以将图27B的结构看成是将图27A所示的结构各层的隔离体123延长并在层间连接的结构。在图27B所示的结构中,层叠六层正极111及六层负极115,需要至少将隔离体123折叠5次。另外,隔离体123不仅可以以夹在正极活性物质层122与负极活性物质层126之间的方式设置,还可以将隔离体123延长并利用其将多个正极111与负极115捆在一起。

[0408] 此外,如图28A至图28C所示,也可以叠层正极、负极及隔离体。图28A是第一电极组装体130,图28B是第二电极组装体131的截面图。图28C是沿着图25A的点划线A1-A2的截面图。另外,在图28C中,为了明确起见,摘要示出第一电极组装体130、第二电极组装体131以及隔离体123。

[0409] 如图28C所示,薄型蓄电池500包括多个第一电极组装体130以及多个第二电极组装体131。

[0410] 如图28A所示,在第一电极组装体130中,按顺序层叠有在正极集电体121的两个面上包括正极活性物质层122的正极111a、隔离体123、在负极集电体125的两个面上包括负极活性物质层126的负极115a、隔离体123以及在正极集电体121的两个面上包括正极活性物质层122的正极111a。此外,如图28B所示,在第二电极组装体131中,按顺序层叠有在负极集电体125的两个面上包括负极活性物质层126的负极115a、隔离体123、在正极集电体121的两个面上包括正极活性物质层122的正极111a、隔离体123以及在负极集电体125的两个面上包括负极活性物质层126的负极115a。

[0411] 再者,如图28C所示,多个第一电极组装体130及多个第二电极组装体131被卷绕的隔离体123覆盖。

[0412] <硬币型蓄电池>

[0413] 接着,作为蓄电装置的一个例子,参照图34A和图34B说明硬币型蓄电池的一个例子。图34A是硬币型(单层扁平型)蓄电池的外观图,图34B是其截面图。

[0414] 在硬币型蓄电池300中,兼用作正极端子的正极罐301和兼用作负极端子的负极罐302由使用聚丙烯等形成的垫片303绝缘并密封。正极304由正极集电体305和以与此接触的方式设置的正极活性物质层306形成。

[0415] 另外,负极307由负极集电体308和以与此接触的方式设置的负极活性物质层309形成。

[0416] 关于正极304可以参照正极503的记载。关于正极活性物质层306可以参照正极活性物质层502的记载。关于负极307可以参照负极506的记载。关于负极活性物质层309可以参照负极活性物质层505的记载。关于隔离体310可以参照隔离体507的记载。关于电解液可以参照电解液508的记载。

[0417] 用于硬币型蓄电池300的正极304及负极307分别形成在活性物质层的一个表面即可。

[0418] 作为正极罐301及负极罐302,可以使用对电解液具有抗腐蚀性的镍、铝、钛等金

属、它们的合金或者它们和其他金属的合金(例如不锈钢等)。另外,为了防止因电解液所引起的腐蚀,正极罐301及负极罐302优选被镍或铝等覆盖。正极罐301与正极304电连接,并且负极罐302与负极307电连接。

[0419] 通过将这些负极307、正极304及隔离体310浸渗在电解质中,如图34B所示,将正极罐301设置下方按顺序层叠正极304、隔离体310、负极307及负极罐302,并且夹着垫片303压合正极罐301和负极罐302来制造硬币型蓄电池300。

[0420] <圆筒型蓄电池>

[0421] 接着,作为蓄电装置的一个例子示出圆筒型蓄电池。对圆筒型蓄电池,参照图35A和图35B进行说明。如图35A所示,圆筒型蓄电池600在顶面具有正极盖(电池盖)601,并在侧面及底面具有电池罐(外装罐)602。上述正极盖与电池罐(外装罐)602通过垫片(绝缘垫片)610绝缘。

[0422] 图35B是示意性地示出圆筒型蓄电池的截面的图。在中空圆柱状电池罐602的内侧设置有电池元件,在该电池元件中,带状的正极604和带状的负极606夹着隔离体605被卷绕。虽然未图示,但是电池元件以中心销为中心被卷绕。电池罐602的一端关闭且另一端开着。作为电池罐602可以使用对电解液具有抗腐蚀性的镍、铝、钛等金属、它们的合金或者它们和其他金属的合金(例如不锈钢等)。另外,为了防止电解液所引起的腐蚀,电池罐602优选被镍或铝等覆盖。在电池罐602的内侧,正极、负极及隔离体被卷绕的电池元件由对置的一对绝缘板608和绝缘板609夹着。另外,在设置有电池元件的电池罐602的内部中注入有非水电解液(未图示)。作为非水电解液,可以使用与硬币型蓄电池相同的电解液。

[0423] 关于正极604可以参照正极503的记载。关于负极606可以参照负极506的记载。另外,正极604及负极606例如可以参照实施方式1所示的电极的形成方法形成。因为用于圆筒型蓄电池的正极及负极被卷绕,从而活性物质优选形成在集电体的两个表面。正极604与正极端子(正极集电导线)603连接,而负极606与负极端子(负极集电导线)607连接。正极端子603及负极端子607都可以使用铝等金属材料。将正极端子603电阻焊接到安全阀机构612,而将负极端子607电阻焊接到电池罐602底。安全阀机构612与正极盖601通过PTC(Positive Temperature Coefficient:正温度系数)元件611电连接。当电池的内压上升到超过指定的阈值时,安全阀机构612切断正极盖601与正极604的电连接。另外,PTC元件611是在温度上升时其电阻增大的热敏感电阻元件,并通过电阻的增大来限制电流以防止异常发热。作为PTC元件,可以使用钛酸钡(BaTiO_3)类半导体陶瓷等。

[0424] 如图35A和图35B所示的圆筒型蓄电池那样,当卷绕电极时产生较大的应力。另外,在电极的卷绕体被容纳于外壳的情况下,一直在电极中产生向卷绕轴的外侧的应力。如此,即使较大的应力施加到电极,也可以防止活性物质的劈开。

[0425] 在本实施方式中,虽然作为蓄电池示出硬币型、圆筒型及薄型蓄电池,但是可以使用密封型蓄电池、方型蓄电池等各种形状的蓄电池。此外,也可以采用层叠有多个正极、负极、隔离体的结构以及卷绕有正极、负极、隔离体的结构。例如,在图36A至图40B中示出其他蓄电池的例子。

[0426] <薄型蓄电池的结构例子>

[0427] 在图36A至图37C中示出薄型蓄电池的结构例子。图36A所示的卷绕体993包括负极994、正极995及隔离体996。

[0428] 卷绕体993是夹着隔离体996使负极994和正极995彼此重叠来形成叠层片,并且将该叠层片卷绕而形成的。通过使用方型密封容器等覆盖该卷绕体993,制造方型二次电池。

[0429] 另外,由负极994、正极995以及隔离体996构成的叠层的叠层个数根据所需的容量和元件体积适当地设计,即可。负极994通过导线电极997和导线电极998中的一个与负极集电体(未图示)连接,正极995通过导线电极997和导线电极998中的另一个与正极集电体(未图示)连接。

[0430] 在图36B和图36C所示的蓄电池990中,在通过热压合等贴合将成为外包装体的薄膜981和具有凹部的薄膜982而形成的空间中容纳上述卷绕体993。卷绕体993包括导线电极997和导线电极998,并在薄膜981和具有凹部的薄膜982所形成的空间中浸渗在电解液。

[0431] 薄膜981和具有凹部的薄膜982例如由铝等金属材料或树脂材料构成。当作为薄膜981及具有凹部的薄膜982的材料使用树脂材料时,可以在从外部被施加力量时使薄膜981及具有凹部的薄膜982变形,而可以制造具有柔性的蓄电池。

[0432] 此外,在图36B和图36C中示出使用两个膜的例子,但是也可以将一个膜弯折形成空间,并且在该空间中容纳上述卷绕体993。

[0433] 通过由树脂材料等构成蓄电装置的外包装体或密封容器,可以制造具有柔性的蓄电装置。注意,当使用树脂材料构成外包装体或密封容器时,使用导电材料构成连接到外部的部分。

[0434] 例如,图37A至图37C示出具有柔性的薄型蓄电池的其他的例子。图37A的卷绕体993与图36A所示的卷绕体相同,因此省略详细的说明。

[0435] 在图37B和图37C所示的蓄电池990中,在外包装体991的内部容纳上述卷绕体993。卷绕体993包括导线电极997及导线电极998,并在外包装体991、外包装体992中浸渗在电解液。外包装体991、外包装体992例如可以使用铝等金属材料或树脂材料。当作为外包装体991、外包装体992的材料使用树脂材料时,可以在从外部被施加力量时使外包装体991、外包装体992变形,而可以制造具有柔性的薄型蓄电池。

[0436] 通过将包含根据本发明的一个方式的活性物质的电极用于具有柔性的薄型蓄电池,即使由于反复弯折薄型蓄电池导致对电极施加应力,也可以防止活性物质的劈开。

[0437] 由此,通过将劈开面的至少一部分被石墨烯覆盖的活性物质用于电极,可以抑制电池的电压或放电容量的下降。由此,可以提高随着充放电的电池的循环特性。

[0438] <蓄电系统的结构例子>

[0439] 此外,使用图38A至图40B对蓄电系统的结构例子进行说明。在此,蓄电系统是指例如安装有蓄电装置的设备。

[0440] 图38A和图38B是蓄电系统的外观图。蓄电系统包括电路衬底900及蓄电池913。在蓄电池913上贴合有签条910。再者,如图38B所示,蓄电系统包括端子951和端子952、天线914和天线915。

[0441] 电路衬底900包括端子911和电路912。端子911与端子951、端子952、天线914、天线915及电路912连接。另外,也可以设置多个端子911,将多个端子911分别用作控制信号输入端子、电源端子等。

[0442] 电路912也可以设置在电路衬底900的背面。另外,天线914及天线915的形状不局限于线圈状,例如也可以为线状、板状。另外,还可以使用平面天线、口径天线、行波天线、EH

天线、磁场天线或介质天线等天线。或者,天线914或天线915也可以为平板状的导体。该平板状的导体也可以用作电场耦合用的导体之一。换言之,也可以将天线914或天线915用作电容器所具有的两个导体中之一。由此,不但利用电磁、磁场,而且还可以利用电场交换电力。

[0443] 天线914的线宽度优选大于天线915的线宽度。由此,可以增大天线914所受的电力量。

[0444] 蓄电装置在天线914及天线915与蓄电池913之间包括层916。层916例如具有遮蔽来自蓄电池913的电磁场的功能。作为层916,例如可以使用磁性体。

[0445] 蓄电系统的结构不局限于图38A和图38B所示的结构。

[0446] 例如,如图39A1及图39A2所示,也可以在图38A和图38B所示的蓄电池913的对置的一对表面分别设置天线。图39A1是示出上述一对表面中的一个表面一侧的外观图,图39A2是示出上述一对表面中的另一个表面一侧的外观图。另外,与图38A和图38B所示的蓄电系统相同的部分可以适当地援用图38A和图38B所示的蓄电系统的说明。

[0447] 如图39A1所示,在蓄电池913的一对表面中的一个表面上夹着层916设置有天线914,如图39A2所示,在蓄电池913的一对表面中的另一个表面上夹着层917设置有天线915。层917例如具有遮蔽来自蓄电池913的电磁场的功能。作为层917,例如可以使用磁性体。

[0448] 通过采用上述结构,可以增大天线914和天线915双方的尺寸。

[0449] 或者,如图39B1及图39B2所示,在图38A和图38B所示的蓄电池913的对置的一对表面分别设置不同的天线。图39B1是示出上述一对表面中的一个表面一侧的外观图,图39B2是示出上述一对表面中的另一个表面一侧的外观图。另外,与图38A和图38B所示的蓄电系统相同的部分可以适当地援用图38A和图38B所示的蓄电系统的说明。

[0450] 如图39B1所示,在蓄电池913的一对表面中的一个表面上夹着层916设置有天线914和天线915,如图39B2所示,在蓄电池913的一对表面中的另一个表面上夹着层917设置有天线918。天线918例如具有与外部设备进行数据通信的功能。作为天线918,例如可以使用具有应用于天线914及天线915的形狀的天线。作为利用天线918的蓄电系统与其他设备之间的通信方法,可以使用NFC等能够在蓄电系统与其他设备之间使用的响应方式等。

[0451] 或者,如图40A所示,也可以在图38A和图38B所示的蓄电池913上设置显示装置920。显示装置920通过端子919与端子911电连接。另外,也可以在设置有显示装置920的部分不贴合有签条910。此外,与图38A和图38B所示的蓄电系统相同的部分可以适当地援用图38A和图38B所示的蓄电系统的说明。

[0452] 在显示装置920上,例如可以显示示出是否正在进行充电的图像、示出蓄电量的图像等。作为显示装置920,例如可以使用电子纸、液晶显示装置、电致发光(也称为EL)显示装置等。例如,通过使用电子纸可以降低显示装置920的耗电量。

[0453] 或者,如图40B所示,也可以在图38A和图38B所示的蓄电池913中设置传感器921。传感器921通过端子922与端子911电连接。此外,与图38A和图38B所示的蓄电系统相同的部分可以适当地援用图38A和图38B所示的蓄电系统的说明。

[0454] 传感器921例如可以具有测量如下因素的功能:力量、位移、位置、速度、加速度、角速度、转动数、距离、光、液、磁、温度、化学物质、声音、时间、硬度、电场、电流、电压、电力、辐射线、流量、湿度、斜率、振动、气味或红外线。通过设置传感器921,例如可以检测出示出设

置有蓄电系统的环境的数据(温度等),而将其储存在电路912中的存储器。

[0455] 对本实施方式所示的蓄电池或蓄电系统使用根据本发明的一个方式的电极。因此,可以增加蓄电池或蓄电系统的容量。另外,也可以提高能量密度。另外,也可以提高可靠性。另外,也可以延长寿命。

[0456] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0457] 实施方式3

[0458] 在本实施方式中,说明将具有柔性的蓄电池安装在电子设备的例子。

[0459] 图41A至图41G示出将实施方式2所示的具有柔性的蓄电池安装在电子设备的例子。作为应用具有柔性的蓄电装置的电子设备,例如可以举出电视装置(也称为电视或电视接收机)、用于计算机等的显示器、数码相机、数码摄像机、数码相框、移动电话机(也称为移动电话、移动电话装置)、便携式游戏机、便携式信息终端、声音再现装置、弹珠机等大型游戏机等。

[0460] 此外,也可以将具有柔性的蓄电装置沿着在房屋及高楼的内壁或外壁、汽车的内部装修或外部装修的曲面组装。

[0461] 图41A示出移动电话机的一个例子。移动电话机7400除了组装在外壳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具有蓄电装置7407。

[0462] 图41B示出使移动电话机7400弯曲的状态。在利用外部的力量使移动电话机7400变形而使其整体弯曲时,设置在其内部的蓄电装置7407也被弯曲。图41C示出此时被弯曲的蓄电装置7407的状态。蓄电装置7407是薄型蓄电池。蓄电装置7407在弯曲状态下被固定。蓄电装置7407具有与集电体7409电连接的导线电极7408。例如,集电体7409是铜箔,使其一部分与镓合金化,提高与接触于集电体7409的活性物质层的密接性,使得蓄电装置7407在被弯曲的状态下的可靠性得到提高。

[0463] 图41D示出手镯型显示装置的一个例子。便携式显示装置7100具备外壳7101、显示部7102、操作按钮7103及蓄电装置7104。另外,图41E示出被弯曲的蓄电装置7104。当将弯曲的蓄电装置7104戴上使用者的胳膊时,蓄电装置7104的外壳变形,使得蓄电装置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一点的弯曲程度的值是曲率半径,并且将曲率半径的倒数称为曲率。具体而言,外壳或蓄电装置7104的主表面的一部分或全部在曲率半径为40mm以上且150mm以下的范围变形。只要蓄电装置7104的主表面中的曲率半径在40mm以上且150mm以下的范围内,就可以保持高可靠性。

[0464] 图41F是手表型便携式信息终端的一个例子。便携式信息终端7200包括外壳7201、显示部7202、带子7203、带扣7204、操作按钮7205、输入输出端子7206等。

[0465] 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、网络通讯、电脑游戏等各种应用程序。

[0466] 显示部7202的显示面弯曲,能够沿着弯曲的显示面进行显示。另外,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。

[0467] 操作按钮7205除了时刻设定之外,还可以具有电源开关、无线通讯的开关、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。

[0468] 另外,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讯。例如,通过与可无线通讯的耳麦通信,可以进行免提通话。

[0469] 另外,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。另外,也可以通过输入输出端子7206进行充电。另外,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。

[0470] 便携式信息终端7200的显示部7202包括具备根据本发明的一个方式的电极构件的蓄电装置。例如,可以将弯曲状态的图41E所示的蓄电装置7104组装在外壳7201的内部,或者,将能够弯曲状态的蓄电装置7104组装在带子7203的内部。

[0471] 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。

[0472] 图41G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以及根据本发明的一个方式的蓄电装置。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。

[0473] 显示部7304的显示面弯曲,能够沿着弯曲的显示面进行显示。另外,显示装置7300可以利用被通信标准化的近距离无线通讯等改变显示情况。

[0474] 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。另外,也可以通过输入输出端子进行充电。另外,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。

[0475] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0476] 实施方式4

[0477] 在本实施方式中,示出能够安装蓄电装置的电子设备的一个例子。

[0478] 图42A和图42B示出能够进行对折的平板终端的一个例子。图42A和图42B所示的平板终端9600包括外壳9630a、外壳9630b、连接外壳9630a和外壳9630b的可动部9640、具有显示部9631a及显示部9631b的显示部9631、显示模式切换开关9626、电源开关9627、省电模式切换开关9625、扣件9629以及操作开关9628。图42A示出打开平板终端9600的状态,图42B示出合上平板终端9600的状态。

[0479] 平板终端9600在外壳9630a及外壳9630b的内部具备蓄电体9635。蓄电体9635穿过可动部9640设置在外壳9630a及外壳9630b。

[0480] 在显示部9631a中,可以将其一部分用作触摸屏的区域9632a,并且可以通过接触所显示的操作键9638来输入数据。此外,作为一个例子,显示部9631a的一半只具有显示的功能,并且另一半具有触摸屏的功能,但是不局限于该结构。也可以采用显示部9631a的整个区域具有触摸屏的功能的结构。例如,可以使显示部9631a的整个面显示键盘按钮来将其用作触摸屏,并且将显示部9631b用作显示屏。

[0481] 此外,在显示部9631b中与显示部9631a同样,也可以将其一部分用作触摸屏的区域9632b。此外,通过使用手指或触屏笔等接触触摸屏上的键盘显示切换按钮9639的位置上,可以在显示部9631b上显示键盘按钮。

[0482] 此外,也可以对触摸屏的区域9632a和触摸屏的区域9632b同时进行触摸输入。

[0483] 另外,显示模式切换开关9626能够切换竖屏显示和横屏显示等显示的方向并选择

黑白显示或彩色显示等的切换。根据通过平板终端9600所内置的光传感器所检测的使用时的外光的光量,省电模式切换开关9625可以使显示的亮度设定为最适合的亮度。平板终端除了光传感器以外还可以内置陀螺仪和加速度传感器等检测倾斜度的传感器等的其他检测装置。

[0484] 此外,图42A示出显示部9631b的显示面积与显示部9631a的显示面积相同的例子,但是不局限于此,既可以使一个显示部的尺寸和另一个显示部的尺寸不同,也可以使它们的显示质量有差异。例如显示部9631a和显示部9631b中的一个可以比另一个进行更高精细的显示。

[0485] 图42B是合上的状态,并且平板终端包括具备外壳9630、太阳能电池9633、DCDC转换器9636的充放电控制电路9634。作为蓄电体9635使用本发明的一个方式的蓄电体。

[0486] 此外,平板终端9600能够进行对折,因此不使用时可以以重叠的方式折叠外壳9630a及外壳9630b。通过折叠外壳9630a及外壳9630b,可以保护显示部9631a和显示部9631b,而可以提高平板终端9600的耐久性。使用根据本发明的一个方式的蓄电体的蓄电体9635具有柔性,即使被反复弯曲,充放电容量也不容易减少。因此可以提供一种可靠性高的平板终端。

[0487] 此外,图42A和图42B所示的平板终端还可以具有如下功能:显示各种各样的信息(静态图像、动态图像、文字图像等);将日历、日期或时刻等显示在显示部上;对显示在显示部上的信息进行操作或编辑的触摸输入;通过各种各样的软件(程序)控制处理等。

[0488] 通过利用安装在平板终端的表面上的太阳能电池9633,可以将电力供应到触摸屏、显示部或图像信号处理部等。注意,太阳能电池9633可以设置在外壳9630的一个表面或两个表面,并且可以高效地对蓄电体9635进行充电。另外,当作为蓄电体9635使用锂离子电池时,有可以实现小型化等优点。

[0489] 另外,参照图42C所示的方框图而对图42B所示的充放电控制电路9634的结构和工作进行说明。图42C示出太阳能电池9633、蓄电体9635、DCDC转换器9636、转换器9637、开关SW1至开关SW3以及显示部9631,蓄电体9635、DCDC转换器9636、转换器9637、开关SW1至开关SW3对应图42B所示的充放电控制电路9634。

[0490] 首先,说明在利用外光使太阳能电池9633发电时的工作的例子。使用DCDC转换器9636对太阳能电池所产生的电力进行升压或降压以使它成为用来对蓄电体9635进行充电的电压。并且,当利用来自太阳能电池9633的电力使显示部9631工作时使开关SW1导通,并且,利用转换器9637将其升压或降压到显示部9631所需要的电压。另外,采用当不进行显示部9631中的显示时,使SW1断开且使SW2导通来对蓄电体9635进行充电的结构即可。

[0491] 注意,作为发电单元的一个例子示出太阳能电池9633,但是不局限于此,也可以使用压电元件(piezoelectric element)或热电转换元件(珀耳帖元件(Peltier element))等其他发电单元进行蓄电体9635的充电。例如,也可以使用以无线(不接触)的方式能够收发电力来进行充电的无线电力传输模块或组合其他充电方法进行充电。

[0492] 图43示出其他电子设备的例子。在图43中,显示装置8000是使用根据本发明的一个方式的蓄电装置8004的电子设备的例子。具体地说,显示装置8000相当于电视广播接收用显示装置,包括外壳8001、显示部8002、扬声器部8003及蓄电装置8004等。根据本发明的一个方式的蓄电装置8004设置在外壳8001的内部。显示装置8000既可以接收来自商业

电源的电力供应,又可以使用蓄积在蓄电装置8004中的电力。因此,即使当由于停电等不能接收来自商业电源的电力供应时,通过将根据本发明的一个方式的蓄电装置8004用作不间断电源,也可以利用显示装置8000。

[0493] 作为显示部8002,可以使用半导体显示装置诸如液晶显示装置、在每个像素中具备有机EL元件等发光元件的发光装置、电泳显示装置、DMD(数字微镜装置:Digital Micromirror Device)、PDP(等离子体显示面板:Plasma Display Panel)及FED(场致发射显示器:Field Emission Display)等。

[0494] 另外,除了电视广播接收用的显示装置之外,显示装置还包括所有显示信息用显示装置,例如个人计算机用显示装置或广告显示用显示装置等。

[0495] 在图43中,安镶型照明装置8100是使用根据本发明的一个方式的蓄电装置8103的电子设备的例子。具体地说,照明装置8100包括外壳8101、光源8102及蓄电装置8103等。虽然在图43中例示出蓄电装置8103设置在安镶有外壳8101及光源8102的天花板8104的内部的情况,但是蓄电装置8103也可以设置在外壳8101的内部。照明装置8100既可以接收来自商业电源的电力供应,又可以使用蓄积在蓄电装置8103中的电力。因此,即使当由于停电等不能接收来自商业电源的电力供应时,通过将根据本发明的一个方式的蓄电装置8103用作不间断电源,也可以利用照明装置8100。

[0496] 另外,虽然在图43中例示出设置在天花板8104的安镶型照明装置8100,但是根据本发明的一个方式的蓄电装置可以用于设置在天花板8104以外的例如侧壁8105、地板8106或窗户8107等的安镶型照明装置,也可以用于台式照明装置等。

[0497] 另外,作为光源8102,可以使用利用电力人工性地得到光的人工光源。具体地说,作为上述人工光源的例子,可以举出白炽灯泡、荧光灯等放电灯以及LED或有机EL元件等发光元件。

[0498] 在图43中,具有室内机8200及室外机8204的空调器是使用根据本发明的一个方式的蓄电装置8203的电子设备的例子。具体地说,室内机8200包括外壳8201、送风口8202及蓄电装置8203等。虽然在图43中例示出蓄电装置8203设置在室内机8200中的情况,但是蓄电装置8203也可以设置在室外机8204中。或者,也可以在室内机8200和室外机8204的双方中设置有蓄电装置8203。空调器可以接收来自商业电源的电力供应,也可以使用蓄积在蓄电装置8203中的电力。尤其是,当在室内机8200和室外机8204的双方中设置有蓄电装置8203时,即使当由于停电等不能接收来自商业电源的电力供应时,通过将根据本发明的一个方式的蓄电装置8203用作不间断电源,也可以利用空调器。

[0499] 另外,虽然在图43中例示由室内机和室外机构成的分体式空调器,但是也可以将根据本发明的一个方式的蓄电装置用于在一个外壳中具有室内机的功能和室外机的功能的一体式空调器。

[0500] 在图43中,电冷藏冷冻箱8300是使用根据本发明的一个方式的蓄电装置8304的电子设备的例子。具体地说,电冷藏冷冻箱8300包括外壳8301、冷藏室门8302、冷冻室门8303及蓄电装置8304等。在图43中,蓄电装置8304设置在外壳8301的内部。电冷藏冷冻箱8300可以接收来自商业电源的电力供应,也可以使用蓄积在蓄电装置8304中的电力。因此,即使当由于停电等不能接收来自商业电源的电力供应时,通过将根据本发明的一个方式的蓄电装置8304用作不间断电源,也可以利用电冷藏冷冻箱8300。

[0501] 另外,在上述电子设备中,微波炉等高频加热装置和电饭煲等电子设备在短时间内需要高功率。因此,通过将根据本发明的一个方式的蓄电装置用作用来辅助商业电源不能充分供应的电力的辅助电源,在使用电子设备时可以防止商业电源的总开关跳闸。

[0502] 另外,在不使用电子设备的时间段,尤其是在商业电源的供应源能够供应的电力总量中的实际使用的电力量的比率(称为电力使用率)低的时间段中,将电力蓄积在蓄电装置中,由此可以抑制在上述时间段以外的时间段中电力使用率增高。例如,在为电冷藏冷冻箱8300时,在气温低且不进行冷藏室门8302或冷冻室门8303的开关的夜间,将电力蓄积在蓄电装置8304中。并且,在气温高且进行冷藏室门8302或冷冻室门8303的开关的白天,将蓄电装置8304用作辅助电源,由此可以抑制白天的电力使用率。

[0503] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0504] 实施方式5

[0505] 在本实施方式中,示出将蓄电装置安装在车辆中的例子。

[0506] 当将蓄电装置安装在车辆时,可以实现混合动力汽车(HEV)、电动汽车(EV)或插电式混合动力汽车(PHEV)等新一代清洁能源汽车。

[0507] 在图44A和图44B中,例示出使用本发明的一个方式的车辆。图44A所示的汽车8400是作为用来行驶的动力源使用电发动机的电动汽车。或者,汽车8400是作为用来行驶的动力源能够适当地使用电发动机或引擎的混合动力汽车。通过使用本发明的一个方式,可以实现行驶距离长的车辆。另外,汽车8400具备蓄电装置。蓄电装置不但驱动电发动机8406,而且还可以将电力供应到车头灯8401或室内灯(未图示)等发光装置。

[0508] 另外,蓄电装置可以将电力供应到汽车8400所具有的速度表、转速计等显示装置。此外,蓄电装置可以将电力供应到汽车8400所具有的导航系统等半导体装置。

[0509] 在图44B所示的汽车8500中,可以通过利用插电方式或非接触供电方式等从外部的充电设备接收电力,来对汽车8500所具有的蓄电装置进行充电。图44B示出从地上设置型的充电装置8021通过电缆8022对安装在汽车8500中的蓄电装置8024进行充电的情况。当进行充电时,作为充电方法或连接器的规格等,根据CHAdeMO(在日本注册的商标)或联合充电系统“Combined Charging System”等的规定的方式而适当地进行,即可。作为充电装置8021,也可以使用设置在商业设施的充电站或家庭的电源。例如,通过利用插电技术从外部供应电力,可以对安装在汽车8500中的蓄电装置8024进行充电。可以通过AC/DC转换器等转换装置将交流电力转换成直流电力来进行充电。

[0510] 另外,虽然未图示,但是也可以将受电装置安装在车辆中并从地上的送电装置非接触地供应电力来进行充电。当利用非接触供电方式时,通过在公路或外壁中组装送电装置,不但停车中而且行驶中也可以进行充电。此外,也可以利用该非接触供电方式,在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,在停车时或行驶中进行蓄电装置的充电。可以利用电磁感应方式或磁场共振方式实现这样的非接触供电。

[0511] 根据本发明的一个方式,可以提高蓄电装置的循环特性及可靠性。此外,根据本发明的一个方式,可以提高蓄电装置的特性,而可以使蓄电装置本身小型轻量化。另外,如果可以使蓄电装置本身小型轻量化,就有助于实现车辆的轻量化,从而可以延长行驶距离。另外,可以将安装在车辆中的蓄电装置用作车辆之外的电力供应源。此时,可以避免在电力需求高峰时使用商业电源。

[0512] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0513] 实施方式6

[0514] 参照图45至图51说明可以与包含在上述实施方式中说明的材料的电池单元组合而使用的电池管理单元(Battery Management Unit:BMU)及适合于构成该电池管理单元的电路的晶体管。在本实施方式中,特别说明具有串联连接的电池单元的蓄电装置的电池管理单元。

[0515] 当对串联连接的多个电池单元反复进行充放电时,各电池单元之间的充放电特性变得不均匀,使得各电池单元的容量(输出电压)不同。串联连接的多个电池单元整体的放电时容量取决于容量小的电池单元。在各电池单元之间的容量不均匀的情况下,所有电池单元的放电时的容量变小。当以容量小的电池单元为基准进行充电时,有充电不足的忧虑。当以容量大的电池单元为基准进行充电时,有过充电的忧虑。

[0516] 由此,具有串联连接的多个电池单元的蓄电装置的电池管理单元具有抑制成为充电不足或过充电的原因的电池单元之间的容量不均匀的功能。作为用来抑制电池单元之间的容量不均匀的电路结构,有电阻方式、电容器方式或电感器方式等,这里,作为一个例子举出可以利用关态电流小的晶体管抑制容量不均匀的电路结构来进行说明。

[0517] 作为关态电流小的晶体管,优选为在沟道形成区中含有氧化物半导体的晶体管(OS晶体管)。通过将关态电流小的OS晶体管应用于蓄电装置的电路控制单元的电路结构,可以减少从电池泄漏的电荷量,以抑制随时间经过的容量下降。

[0518] 作为用于沟道形成区的氧化物半导体,使用In-M-Zn氧化物(M是Ga、Sn、Y、Zr、La、Ce或Nd)。在用来形成氧化物半导体膜的靶材中,假设金属元素的原子数比为In:M:Zn= $x_1:y_1:z_1$, x_1/y_1 优选为1/3以上且6以下,更优选为1以上且6以下, z_1/y_1 优选为1/3以上且6以下,更优选为1以上且6以下。注意,通过使 z_1/y_1 为1以上且6以下,作为氧化物半导体膜容易形成CAAC-OS膜。

[0519] 这里,说明CAAC-OS膜。

[0520] CAAC-OS膜是包含呈c轴取向的多个结晶部的氧化物半导体膜之一。

[0521] 根据利用透射电子显微镜(TEM:Transmission Electron Microscope)观察CAAC-OS膜的亮视场像及衍射图案的复合分析图像(也称为高分辨率TEM图像),可以观察到多个结晶部。但是,在高分辨率TEM图像中观察不到结晶部与结晶部之间的明确的边界,即晶界(grain boundary)。因此,在CAAC-OS膜中,不容易发生起因于晶界的电子迁移率的降低。

[0522] 根据从大致平行于样品面的方向观察的CAAC-OS膜的高分辨率截面TEM图像可知在结晶部中金属原子排列为层状。各金属原子层具有反映了被形成CAAC-OS膜的面(也称为被形成面)或CAAC-OS膜的顶面的凸凹的形状并以平行于CAAC-OS膜的被形成面或CAAC-OS膜的顶面的方式排列。

[0523] 另一方面,根据从大致垂直于样品面的方向观察的CAAC-OS膜的高分辨率平面TEM图像可知在结晶部中金属原子排列为三角形状或六角形状。但是,在不同的结晶部之间金属原子的排列没有规律性。

[0524] 使用X射线衍射(XRD:X-Ray Diffraction)装置对CAAC-OS膜进行结构分析。例如,当利用out-of-plane法分析包括InGaZnO₄结晶的CAAC-OS膜时,在衍射角(2 θ)为31°附近时会出现峰值。由于该峰值来源于InGaZnO₄结晶的(009)面,由此可知CAAC-OS膜中的结晶具

有c轴取向性,并且c轴朝向大致垂直于CAAC-OS膜的被形成面或顶面的方向。

[0525] 注意,当利用out-of-plane法分析包括 InGaZnO_4 结晶的CAAC-OS膜时,除了在 2θ 为 31° 附近的峰值之外,有时还在 2θ 为 36° 附近观察到峰值。 2θ 为 36° 附近的峰值意味着CAAC-OS膜的一部分中含有不呈c轴取向的结晶。优选的是,在CAAC-OS膜中在 2θ 为 31° 附近时出现峰值而在 2θ 为 36° 附近时不出现峰值。

[0526] CAAC-OS膜是杂质浓度低的氧化物半导体膜。杂质是指氢、碳、硅、过渡金属元素等氧化物半导体膜的主要成分以外的元素。尤其是,硅等元素因为其与氧的结合力比构成氧化物半导体膜的金属元素与氧的结合力更强而成为因从氧化物半导体膜夺取氧而打乱氧化物半导体膜的原子排列使得结晶性降低的主要因素。另外,铁或镍等重金属、氫、二氧化碳等因为其原子半径(分子半径)大而在包含在氧化物半导体膜内部时成为打乱氧化物半导体膜的原子排列使得结晶性降低的主要因素。注意,包含在氧化物半导体膜中的杂质有时成为载体陷阱或载体发生源。

[0527] 另外,CAAC-OS膜是缺陷态密度低的氧化物半导体膜。例如,氧化物半导体膜中的氧缺陷有时成为载体陷阱或者通过俘获氢而成为载体发生源。

[0528] 将杂质浓度低且缺陷态密度低(氧缺陷少)的状态称为“高纯度本征”或“实质上高纯度本征”。高纯度本征或实质上高纯度本征的氧化物半导体膜具有较少的载体发生源,因此可以具有较低的载体密度。因此,使用该氧化物半导体膜的晶体管很少具有负阈值电压的电特性(也称为常导通特性)。另外,高纯度本征或实质上高纯度本征的氧化物半导体膜具有较少的载体陷阱。因此,使用该氧化物半导体膜的晶体管的电特性变动小,而成为高可靠性晶体管。另外,被氧化物半导体膜的载体陷阱俘获的电荷到被释放需要长时间,有时像固定电荷那样动作。因此,使用杂质浓度高且缺陷态密度高的氧化物半导体膜的晶体管的电特性有时不稳定。

[0529] 另外,在使用CAAC-OS膜的晶体管中,起因于可见光或紫外光的照射的电特性的变动小。

[0530] 因为OS晶体管的带隙比在沟道形成区中含有硅的晶体管(Si晶体管)大,所以不容易发生被施加高电压时的绝缘击穿。在串联连接电池单元的情况下发生几百V的电压,由此,作为应用于这种电池单元的蓄电装置的电池管理单元的电路,上述OS晶体管是适合的。

[0531] 图45示出蓄电装置的方框图的一个例子。图45所示的蓄电装置BT00包括:端子对BT01;端子对BT02;切换控制电路BT03;切换电路BT04;切换电路BT05;变压控制电路BT06;变压电路BT07;以及包括串联连接的多个电池单元BT09的电池部BT08。

[0532] 另外,在图45所示的蓄电装置BT00中,将由端子对BT01、端子对BT02、切换控制电路BT03、切换电路BT04、切换电路BT05、变压控制电路BT06以及变压电路BT07构成的部分可以称为电池管理单元。

[0533] 切换控制电路BT03控制切换电路BT04及切换电路BT05的工作。具体而言,切换控制电路BT03根据每个电池单元BT09的测定电压决定要放电的电池单元(放电电池单元群)及要充电的电池单元(充电电池单元群)。

[0534] 再者,切换控制电路BT03根据上述所决定的放电电池单元群及充电电池单元群输出控制信号S1及控制信号S2。将控制信号S1输出到切换电路BT04。控制信号S1是用来控制切换电路BT04以连接端子对BT01和放电电池单元群的信号。将控制信号S2输出到切换电路

BT05。控制信号S2是用来控制切换电路BT05以连接端子对BT02和充电电池单元群的信号。

[0535] 另外,切换控制电路BT03根据切换电路BT04、切换电路BT05以及变压电路BT07的连接关系产生控制信号S1及控制信号S2,以在端子对BT01与放电电池单元群之间,或者,在端子对BT02与充电电池单元群之间连接同一极性的端子。

[0536] 以下详细描述切换控制电路BT03的工作。

[0537] 首先,切换控制电路BT03测定多个电池单元BT09的每一个的电压。然后,切换控制电路BT03例如将电压为规定阈值以上的电池单元BT09判断为高电压的电池单元(高电压单元),并将电压低于规定阈值的电池单元BT09判断为低电压的电池单元(低电压单元)。

[0538] 另外,可以使用各种方法判断高电压单元及低电压单元。例如,切换控制电路BT03也可以以多个电池单元BT09中的电压最高的电池单元BT09或电压最低的电池单元BT09为基准判断各电池单元BT09是高电压单元还是低电压单元。在此情况下,切换控制电路BT03判定各电池单元BT09的电压相对于基准电压是否为规定比例以上等,由此可以判断各电池单元BT09是高电压单元还是低电压单元。然后,切换控制电路BT03根据上述判断结果决定放电电池单元群和充电电池单元群。

[0539] 在多个电池单元BT09中,高电压单元和低电压单元有可能在各种状态下混合存在。例如,在高电压单元和低电压单元混合存在的状态下,切换控制电路BT03进行如下工作:将最多的高电压单元连续串联连接的部分判断为放电电池单元群;将最多的低电压单元串连续联连接的部分判断为充电电池单元群。另外,切换控制电路BT03也可以将近于过充电或过放电的电池单元BT09优先地作为放电电池单元群或充电电池单元群选出。

[0540] 这里,参照图46A至图46C说明本实施方式中的切换控制电路BT03的工作例子。图46A至图46C是用来说明切换控制电路BT03的工作例子的图。为了说明的方便起见,在图46A至图46C中,以四个电池单元BT09串联连接的情况为例子进行说明。

[0541] 首先,图46A示出以电压 V_a 至 V_d 表示电池单元a至d的电压时处于 $V_a = V_b = V_c > V_d$ 的关系的情况。就是说,串联连接有连续的三个高电压单元a至c和一个低电压单元d。在此情况下,切换控制电路BT03将连续的三个高电压单元a至c判定为放电电池单元群。另外,切换控制电路BT03将低电压单元d判定为充电电池单元群。

[0542] 其次,图46B示出处于 $V_c > V_a = V_b \gg V_d$ 的关系的情况。就是说,串联连接有连续的两个低电压单元a和b、一个高电压单元c以及一个即将成为过放电状态的低电压单元d。在此情况下,切换控制电路BT03将高电压单元c判定为放电电池单元群。另外,因为低电压单元d即将成为过放电状态,所以切换控制电路BT03不是将连续的两个低电压单元a和b判定为充电电池单元群,而是将低电压单元d优先地判定为充电电池单元群。

[0543] 最后,图46C示出处于 $V_a > V_b = V_c = V_d$ 的关系的情况。就是说,串联连接有一个高电压单元a和连续的三个低电压单元b至d。在此情况下,切换控制电路BT03将高电压单元a判定为放电电池单元群。另外,切换控制电路BT03将连续的三个低电压单元b至d判定为充电电池单元群。

[0544] 根据如图46A至图46C所示的例子那样决定的结果,切换控制电路BT03将控制信号S1和控制信号S2分别输出到切换电路BT04和切换电路BT05,其中控制信号S1设定有表示作为切换电路BT04的连接对象的放电电池单元群的信息,控制信号S2设定有表示作为显示切换电路BT05的连接对象的充电电池单元群的信息。

[0545] 对有关切换控制电路BT03的工作的详细说明到此为止。

[0546] 切换电路BT04根据从切换控制电路BT03输出的控制信号S1将端子对BT01的连接对象设定为由切换控制电路BT03决定的放电电池单元群。

[0547] 端子对BT01由一对端子A1及端子A2构成。切换电路BT04将该一对端子A1及端子A2中的任何一个连接于放电电池单元群中的位于上游端(高电位一侧)的电池单元BT09的正极端子,并将该端子A1及端子A2中的另一个连接于放电电池单元群中的位于下游端(低电位一侧)的电池单元BT09的负极端子,以设定端子对BT01的连接对象。切换电路BT04根据在控制信号S1中设定的信息得知放电电池单元群的位置。

[0548] 切换电路BT05根据从切换控制电路BT03输出的控制信号S2将端子对BT02的连接对象设定为由切换控制电路BT03决定的充电电池单元群。

[0549] 端子对BT02由一对端子B1及端子B2构成。切换电路BT05将该一对端子B1及端子B2中的任何一个连接于充电电池单元群中的位于上游端(高电位一侧)的电池单元BT09的正极端子,并将该端子B1及端子B2中的另一个连接于充电电池单元群中的位于下游端(低电位一侧)的电池单元BT09的负极端子,以设定端子对BT02的连接对象。另外,切换电路BT05根据储存在控制信号S2中的信息识别充电电池单元群的位置。

[0550] 图47和图48是示出切换电路BT04及切换电路BT05的结构例子的电路图。

[0551] 在图47中,切换电路BT04具有多个晶体管BT10、总线BT11及BT12。总线BT11与端子A1连接。总线BT12与端子A2连接。多个晶体管BT10的源极和漏极中的一个的每一个交替连接于总线BT11及BT12。另外,多个晶体管BT10的源极和漏极中的另一个的每一个连接于相邻的两个电池单元BT09之间。

[0552] 多个晶体管BT10中的位于上游端的晶体管BT10的源极和漏极中的另一个连接于位于电池部BT08的上游端的电池单元BT09的正极端子。另外,多个晶体管BT10中的位于下游端的晶体管BT10的源极和漏极中的另一个连接于位于电池部BT08的下游端的电池单元BT09的负极端子。

[0553] 切换电路BT04根据被供应到多个晶体管BT10的栅极的控制信号S1使连接于总线BT11的多个晶体管BT10中的一个及连接于总线BT12的多个晶体管BT10中的一个分别成为导通状态,以连接放电电池单元群和端子对BT01。由此,放电电池单元群中的位于上游端的电池单元BT09的正极端子连接于一对端子A1及A2中的任何一个。另外,放电电池单元群中的位于下游端的电池单元BT09的负极端子连接于一对端子A1及A2中的另一个,即没连接于正极端子的一个端子。

[0554] 晶体管BT10优选使用0S晶体管。因为0S晶体管的关态电流小,所以可以减少不属于放电电池单元群的电池单元泄漏的电荷量,以抑制随时间经过的容量下降。另外,0S晶体管不容易发生被施加高电压时的绝缘击穿。由此,即使放电电池单元群的输出电压大,也可以使连接于处于非导通状态的晶体管BT10的电池单元BT09和端子对BT01成为绝缘状态。

[0555] 另外,在图47中,切换电路BT05具有多个晶体管BT13、电流控制开关BT14、总线BT15及总线BT16。总线BT15及总线BT16被配置在多个晶体管BT13与电流控制开关BT14之间。多个晶体管BT13的源极和漏极中的一个的每一个交替连接于总线BT15及总线BT16。另外,多个晶体管BT13的源极和漏极中的另一个的每一个连接于相邻的两个电池单元BT09之间。

[0556] 多个晶体管BT13中的位于上游端的晶体管BT13的源极和漏极中的另一个连接于位于电池部BT08的上游端的电池单元BT09的正极端子。另外,多个晶体管BT13中的位于下游端的晶体管BT13的源极和漏极中的另一个连接于位于电池部BT08的下游端的电池单元BT09的负极端子。

[0557] 与晶体管BT10同样,晶体管BT13优选使用0S晶体管。因为0S晶体管的关态电流小,所以可以减少从不属于充电电池单元群的电池单元泄漏的电荷量,以抑制随时间经过的容量下降。另外,0S晶体管不容易发生被施加高电压时的绝缘击穿。由此,即使用来对充电电池单元群充电的电压大,也可以使连接于处于非导通状态的晶体管BT13的电池单元BT09和端子对BT02成为绝缘状态。

[0558] 电流控制开关BT14具有开关对BT17和开关对BT18。开关对BT17的一端连接于端子B1。开关对BT17的另一端分歧为两个开关,其中一个开关连接于总线BT15,而另一个开关连接于总线BT16。开关对BT18的一端连接于端子B2。开关对BT18的另一端分歧为两个开关,其中一个开关连接于总线BT15,而另一个开关连接于总线BT16。

[0559] 与晶体管BT10及晶体管BT13同样,开关对BT17及开关对BT18所具有的开关优选使用0S晶体管。

[0560] 切换电路BT05根据控制信号S2控制晶体管BT13及电流控制开关BT14的导通/断开状态的组合,以连接充电电池单元群和端子对BT02。

[0561] 作为一个例子,切换电路BT05使用如下方法连接充电电池单元群和端子对BT02。

[0562] 切换电路BT05根据被供应到多个晶体管BT13的栅极的控制信号S2使连接于位于充电电池单元群中的上游端的电池单元BT09的正极端子的晶体管BT13成为导通状态。另外,切换电路BT05根据被供应到多个晶体管BT13的栅极的控制信号S2使连接于位于充电电池单元群中的下游端的电池单元BT09的负极端子的晶体管BT13成为导通状态。

[0563] 被施加到端子对BT02的电压的极性有可能根据连接于端子对BT01的放电电池单元群及变压电路BT07的结构而变化。另外,为了使电流向对充电电池单元群充电的方向流动,需要在端子对BT02与充电电池单元群之间连接同一极性的端子。由此,电流控制开关BT14被控制信号S2控制,以使其相应于被施加到端子对BT02的电压的极性分别切换开关对BT17及开关对BT18的连接对象。

[0564] 作为一个例子,举出将电压施加到端子对BT02以使端子B1和B2分别成为正极和负极的状态来进行说明。此时,在电池部BT08的下游端的电池单元BT09为充电电池单元群的情况下,开关对BT17受到控制信号S2的控制,以使其与该电池单元BT09的正极端子连接。就是说,开关对BT17中的连接于总线BT16的开关成为导通状态,而开关对BT17中的连接于总线BT15的开关成为断开状态。另一方面,开关对BT18受到控制信号S2的控制,以使其与该电池单元BT09的负极端子连接。就是说,开关对BT18中的连接于总线BT15的开关成为导通状态,而开关对BT18中的连接于总线BT16的开关成为断开状态。如此,在端子对BT02与充电电池单元群之间连接同一极性的端子。由此,来自端子对BT02的电流的方向被控制为对充电电池单元群充电的方向。

[0565] 另外,电流控制开关BT14也可以不包括在切换电路BT05中而包括在切换电路BT04中。

[0566] 图48是示出与图47不同的切换电路BT04及切换电路BT05的结构例子的电路图。

[0567] 在图48中,切换电路BT04具有多个晶体管对BT21、总线BT24及BT25。总线BT24与端子A1连接,而总线BT25与端子A2连接。多个晶体管对BT21的每一端分歧为晶体管BT22及晶体管BT23。晶体管BT22的源极和漏极中的一个连接于总线BT24。晶体管BT23的源极和漏极中的一个连接于总线BT25。另外,多个晶体管对BT21的每另一端连接于相邻的两个电池单元BT09之间。多个晶体管对BT21中的位于上游端的晶体管对BT21的另一端连接于位于电池部BT08的上游端的电池单元BT09的正极端子。另外,多个晶体管对BT21中的位于下游端的晶体管对BT21的另一端连接于位于电池部BT08的下游端的电池单元BT09的负极端子。

[0568] 切换电路BT04根据控制信号S1切换晶体管BT22及晶体管BT23的导通/非导通状态,以将该晶体管对BT21的连接对象切换为端子A1和A2中的任何一个。具体而言,当晶体管BT22成为导通状态时,晶体管BT23成为非导通状态,其连接对象成为端子A1。另一方面,当晶体管BT23成为导通状态时,晶体管BT22成为非导通状态,其连接对象成为端子A2。成为导通状态的是晶体管BT22还是晶体管BT23取决于控制信号S1。

[0569] 为了连接端子对BT01和放电电池单元群,使用两个晶体管对BT21。具体而言,通过根据控制信号S1分别决定两个晶体管对BT21的连接对象,连接放电电池单元群和端子对BT01。由控制信号S1控制,以使两个晶体管对BT21的连接对象中的一个和另一个分别成为端子A1和端子A2。

[0570] 切换电路BT05具有多个晶体管对BT31、总线BT34及BT35。总线BT34与端子B1连接。总线BT35与端子B2连接。多个晶体管对BT31的每一端分歧为晶体管BT32及BT33。通过晶体管BT32而分歧的一端连接于总线BT34。通过晶体管BT33而分歧的一端连接于总线BT35。另外,多个晶体管对BT31的每另一端连接于相邻的两个电池单元BT09之间。多个晶体管对BT31中的位于上游端的晶体管对BT31的另一端连接于位于电池部BT08的上游端的电池单元BT09的正极端子。另外,多个晶体管对BT31中的位于下游端的晶体管对BT31的另一端连接于位于电池部BT08的下游端的电池单元BT09的负极端子。

[0571] 切换电路BT05根据控制信号S2切换晶体管BT32及晶体管BT33的导通/非导通状态,以将该晶体管对BT31的连接对象切换为端子B1和端子B2中的任何一个。具体而言,当晶体管BT32成为导通状态时,晶体管BT33成为非导通状态,其连接对象成为端子B1。另一方面,当晶体管BT33成为导通状态时,晶体管BT32成为非导通状态,其连接对象成为端子B2。成为导通状态的是晶体管BT32还是BT33取决于控制信号S2。

[0572] 为了连接端子对BT02和充电电池单元群,使用两个晶体管对BT31。具体而言,通过根据控制信号S2分别决定两个晶体管对BT31的连接对象,连接充电电池单元群和端子对BT02。由控制信号S2控制,以使两个晶体管对BT31的连接对象中的一个和另一个分别成为端子B1和端子B2。

[0573] 两个晶体管对BT31的每个连接对象取决于被施加到端子对BT02的电压的极性。具体而言,在对端子对BT02施加电压以使端子B1和端子B2分别成为正极和负极的情况下,上游侧的晶体管对BT31受到控制信号S2的控制,以使晶体管BT32成为导通状态并使晶体管BT33成为非导通状态。另一方面,下游侧的晶体管对BT31受到控制信号S2的控制,以使晶体管BT33成为导通状态并使晶体管BT32成为非导通状态。在对端子对BT02施加电压以使端子B1和端子B2分别被用作负极和正极的情况下,上游侧的晶体管对BT31受到控制信号S2的控制,以使晶体管BT33成为导通状态并使晶体管BT32成为非导通状态。另一方面,下游侧的晶

晶体管BT31受到控制信号S2的控制,以使晶体管BT32成为导通状态并使晶体管BT33成为非导通状态。如此,在端子对BT02与充电电池单元群之间连接同一极性的端子。由此,来自端子对BT02的电流的方向被控制为对充电电池单元群充电的方向。

[0574] 变压控制电路BT06控制变压电路BT07的工作。变压控制电路BT06根据包括在放电电池单元群中的电池单元BT09的个数及包括在充电电池单元群中的电池单元BT09的个数产生控制变压电路BT07的工作的变压信号S3,并将其输出到变压电路BT07。

[0575] 当包括在放电电池单元群中的电池单元BT09的个数多于包括在充电电池单元群中的电池单元BT09的个数时,需要防止对充电电池单元群施加过大的充电电压。为此,变压控制电路BT06输出用来控制变压电路BT07的变压信号S3,以在能够对充电电池单元群充电的范围内降低放电电压(Vdis)。

[0576] 另外,当包括在放电电池单元群中的电池单元BT09的个数为包括在充电电池单元群中的电池单元BT09的个数以下时,需要确保足以对充电电池单元群充电的充电电压。为此,变压控制电路BT06输出用来控制变压电路BT07的变压信号S3,以在不对充电电池单元群施加过大的充电电压的范围内提高放电电压(Vdis)。

[0577] 被当作过大充电电压的电压值可以鉴于用于电池部BT08的电池单元BT09的产品规格等而决定。另外,将被变压电路BT07进行了升压及降压的电压作为充电电压(Vcha)施加到端子对BT02。

[0578] 这里,参照图49A至图49C说明本实施方式中的变压控制电路BT06的工作例子。图49A至图49C是用来说明对应于图46A至图46C所示的放电电池单元群及充电电池单元群的变压控制控制电路BT06的工作例子的概念图。图49A至图49C示出电池管理单元BT41。如上所述,电池管理单元BT41由端子对BT01、端子对BT02、切换控制电路BT03、切换电路BT04、切换电路BT05、变压控制电路BT06以及变压电路BT07构成。

[0579] 在图49A所示的例子中,如图46A所示,串联连接有连续的三个高电压单元a至c和一个低电压单元d。在此情况下,如参照图46A所说明,切换控制电路BT03将高电压单元a至c判定为放电电池单元群,并将低电压单元d判定为充电电池单元群。然后,变压控制电路BT06基于以包括在放电电池单元群中的电池单元BT09的个数为基准时的其与包括在充电电池单元群中的电池单元BT09的个数比计算出从放电电压(Vdis)转换为充电电压(Vcha)的转换比率N。

[0580] 当包括在放电电池单元群中的电池单元BT09个数多于包括在充电电池单元群中的电池单元BT09时,若将放电电压不改变地直接施加到端子对BT02,则过大的电压可能会通过端子对BT02被施加到包括在充电电池单元群中的电池单元BT09。因此,在图49A所示的情况下,被施加到端子对BT02的充电电压(Vcha)需要低于放电电压。再者,为了对充电电池单元群充电,充电电压需要大于包括在充电电池单元群中的电池单元BT09的总和电压。由此,变压控制电路BT06将转换比率N设定为大于以包括在放电电池单元群中的电池单元BT09的个数为基准时的其与包括在充电电池单元群中的电池单元BT09的个数比。

[0581] 变压控制电路BT06优选将转换比率N设定为比以包括在放电电池单元群中的电池单元BT09的个数为基准时的其与包括在充电电池单元群中的电池单元BT09的个数比大1至10%左右。此时,充电电压虽然大于充电电池单元群的电压,但实际上与充电电池单元群的电压相等。注意,变压控制电路BT06根据转换比率N将充电电池单元群的电压设定为与充电

电压相等,由此使对充电电池单元群充电的电流流动。该电流为由变压控制电路BT06设定的值。

[0582] 在图49A所示的例子中,因为包括在放电电池单元群中的电池单元BT09的个数为三个且包括在充电电池单元群中的电池单元BT09的个数为一个,所以变压控制电路BT06将稍微大于1/3的值作为转换比率N算出。然后,变压控制电路BT06输出用来将放电电压根据该转换比率N降低并转换成充电电压的变压信号S3输出到变压电路BT07。变压电路BT07将根据变压信号S3改变的充电电压施加到端子对BT02。然后,利用被施加到端子对BT02的充电电压给包括在充电电池单元群中的电池单元BT09充电。

[0583] 另外,在图49B和图49C所示的例子中,与图49A同样地算出转换比率N。在图49B和图49C所示的例子中,包括在放电电池单元群中的电池单元BT09的个数为包括在充电电池单元群中的电池单元BT09的个数以下,由此转换比率N成为1以上。因此,在此情况下,变压控制电路BT06输出用来将放电电压升高并转换成充电电压的变压信号S3。

[0584] 变压电路BT07根据变压信号S3将被施加到端子对BT01的放电电压改变成充电电压。然后,变压电路BT07将改变了的充电电压施加到端子对BT02。这里,变压电路BT07对端子对BT01与端子对BT02之间进行电绝缘。由此,变压电路BT07防止由在放电电池单元群中位于下游端的电池单元BT09的负极端子的绝对电压与在充电电池单元群中位于下游端的电池单元BT09的负极端子的绝对电压的差异导致的短路。再者,如上所述,变压电路BT07根据变压信号S3将作为放电电池单元群的总和电压的放电电压转换成充电电压。

[0585] 另外,在变压电路BT07中可以使用例如绝缘型DC(Direct Current:直流)-DC转换器等。在此情况下,变压控制电路BT06将控制绝缘型DC-DC转换器的导通/断开比(占空比)的信号作为变压信号S3输出,以控制被变压电路BT07转换的充电电压。

[0586] 作为绝缘型DC-DC转换器,有反激式(Flyback)方式、正激式(Forward)方式、RCC(Ringing Choke Converter:振荡阻塞转换器)方式、推挽(Push-Pull)方式、半桥(Half-Bridge)方式、全桥(Full-Bridge)方式等,根据目标输出电压的大小选择适当的方式。

[0587] 图50示出使用绝缘型DC-DC转换器的变压电路BT07的结构。绝缘型DC-DC转换器BT51具有开关部BT52和变压部BT53。开关部BT52是切换绝缘型DC-DC转换器的工作的导通/截止的开关,例如,使用MOSFET(Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor:金属氧化物半导体场效应晶体管)或双极型晶体管等。另外,开关部BT52基于从变压控制电路BT06输出的控制导通/截止比的变压信号S3周期性地切换绝缘型DC-DC转换器BT51的导通状态和截止状态。开关部BT52的结构有可能根据所采用的绝缘型DC-DC转换器的方式而不同。变压部BT53将从端子对BT01施加的放电电压转换成充电电压。具体而言,变压部BT53与开关部BT52的导通/截止状态联动而工作,并根据该导通/截止比将放电电压转换成充电电压。在开关部BT52的开关周期中成为导通状态的时间越长,上述充电电压越大。另一方面,在开关部BT52的开关周期中成为导通状态的时间越短,上述充电电压越小。在使用绝缘型DC-DC转换器的情况下,可以在变压部BT53的内部使端子对BT01与端子对BT02彼此绝缘。

[0588] 以下参照图51说明本实施方式中的蓄电装置BT00的处理流程。图51是示出蓄电装置BT00的处理顺序的流程图。

[0589] 首先,蓄电装置BT00获取多个电池单元BT09的每一个的测定电压(步骤S101)。蓄电装置BT00判定是否满足多个电池单元BT09的电压的调整工作的开始条件(步骤S102)。例

如,该开始条件可以为如下:多个电池单元BT09的每一个的测定电压的最大值与最小值的差值是否为规定的阈值以上等。当不满足该开始条件时(步骤S102:NO),各电池单元BT09之间得到平衡,由此,蓄电装置BT00不执行以后的处理。另一方面,当满足该开始条件时(步骤S102:YES),蓄电装置BT00执行各电池单元BT09的电压的调整处理。在该处理中,蓄电装置BT00基于每个单元的测定电压判定各电池单元BT09是高电压单元还是低电压单元(步骤S103)。然后,蓄电装置BT00基于判定结果决定放电电池单元群及充电电池单元群(步骤S104)。再者,蓄电装置BT00生成用来将所决定的放电电池单元群设定为端子对BT01的连接对象的控制信号S1、及用来将所决定的充电电池单元群设定为端子对BT02的连接对象的控制信号S2(步骤S105)。蓄电装置BT00将所生成的控制信号S1和S2分别输出到切换电路BT04和BT05。由此,切换电路BT04连接端子对BT01和放电电池单元群,而切换电路BT05连接端子对BT02和充电电池单元群(步骤S106)。另外,蓄电装置BT00基于包括在放电电池单元群中的电池单元BT09的个数及包括在充电电池单元群中的电池单元BT09的个数生成变压信号S3(步骤S107)。然后,蓄电装置BT00基于变压信号S3将被施加到端子对BT01的放电电压转换成充电电压,并将其施加到端子对BT02(步骤S108)。由此,放电电池单元群的电荷迁移到充电电池单元群。

[0590] 虽然在图51所示的流程图中依次记载有多个步骤,但是各步骤的执行顺序不局限于该记载的顺序。

[0591] 总之,根据本实施方式,当使电荷从放电电池单元群迁移到充电电池单元群时,不需要像电容器方式那样暂时储存来自放电电池单元群的电荷再将其释放到充电电池单元群的结构。由此,可以提高每单位时间的电荷迁移率。另外,可以利用切换电路BT04和切换电路BT05独立地切换放电电池单元群和充电电池单元群中的与变压电路连接的电池单元。

[0592] 再者,变压电路BT07基于包括在放电电池单元群中的电池单元BT09的个数和包括在充电电池单元群中的电池单元BT09的个数将被施加到端子对BT01的放电电压转换成充电电压,并将其施加到端子对BT02。由此,无论怎样选择放电一侧及充电一侧的电池单元BT09,都可以实现电荷的迁移而不发生问题。

[0593] 再者,通过使用OS晶体管作为晶体管BT10及晶体管BT13,可以减少不属于充电电池单元群及放电电池单元群的电池单元BT09泄漏的电荷量。由此,可以抑制无助于充电及放电的电池单元BT09的容量的下降。另外,与Si晶体管相比,OS晶体管的热所导致的特性变动小。由此,即使电池单元BT09的温度上升,也可以进行如根据控制信号S1及S2切换导通状态和非导通状态等正常工作。

[0594] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0595] 实施例1

[0596] 在本实施例中,对本发明的一个方式的电极的剥离强度测试进行说明。

[0597] <电极的形成>

[0598] 按照图14所示的流程,形成涂敷到电极的浆料。作为活性物质使用比表面积为 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 的MCMB石墨。作为导电助剂,使用气相生长碳纤维的VGCF(Vapor-Grown Carbon Fiber,注册商标)-H(昭和电工株式会社制造的,纤维直径为150nm,比表面积为 $13\text{m}^2/\text{g}$)。作为粘合剂,使用CMC-Na及SBR。所使用的CMC-Na的聚合度为600至800,用于1wt%水溶液时的水溶液粘度在 $300\text{mPa}\cdot\text{s}$ 至 $500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的范围内。

[0599] 对浆料的形成工序进行详细说明。将活性物质、VGCF-H、CMC-Na及SBR的重量比设定为96:1:1:2[wt%]。

[0600] 按照图14的步骤S110至S160形成浆料。步骤S120所示的干稠混炼的时间为40分钟。步骤S150中的混炼时间为20分钟。

[0601] 在此,例如,通过调整浆料的形成条件,诸如在图14的步骤S120至S150中添加的水量等,形成具有表1所示的4个条件的固含量比的浆料。固含量比是指在浆料的总重量中溶剂以外的材料的重量所占的比率。另外,测定4个条件的浆料的粘度。

[0602] [表1]

[0603]	固含量比	粘度
	[wt%]	[Pa·s]
[0604]	条件 A	65.1
	条件 B	64.2
	条件 C	64.0
	条件 D	63.3

[0605] 浆料的粘度使用旋转式粘度计TVE-35H测定。表1示出以转速100rpm测定的粘度。

[0606] 接着,涂敷表1所示的条件A至条件D的浆料,来形成电极A至电极D。

[0607] 首先,将所形成的浆料涂敷到集电体的单面上。使用连续涂敷机涂敷浆料。作为集电体使用18 μ m厚的铜。涂敷速度为0.75m/分。接着,进行第一加热处理及第二加热处理。在第一加热处理中,暴露于50 $^{\circ}$ C的热风(大气)2分钟,在第二加热处理中,暴露于70 $^{\circ}$ C的热风(大气)2分钟。

[0608] 通过上述工序形成电极A至电极D。集电体的宽度为20cm,长度为25cm。活性物质层形成在宽度为12cm且长度为25cm的区域。电极A、电极C及电极D的担载量大约为8mg/cm²,电极B的担载量大约为11mg/cm²。担载量是指电极的每单位面积的活性物质的重量。

[0609] <剥离测试>

[0610] 接着,从电极A至电极D冲制出宽度为2.5cm且长度为20cm的两个区域,使用实施方式1所示的条件进行剥离测试。在此,活性物质层形成在长度大致为12cm的区域。例如,电极A-1及A-2是从电极A冲制出的电极,这同样适用于电极B至电极D。

[0611] 参照上述实施方式所示的图17A至图18B进行剥离测试。

[0612] 参照图18A的截面图进行剥离测试。首先,作为胶带1006将KAPTON(注册商标)黏胶带贴合到活性物质层1002。接着,将集电体1001从活性物质层1002剥离。接着,将胶带1005贴合到所剥离的集电体的端部。然后,将胶带翻过来180 $^{\circ}$ 。胶带1005的宽度为1.9cm。接着,作为胶带1010使用思高(注册商标)胶带(Scotch tape)将样品固定于板1011。

[0613] 将贴合到活性物质层1002的一个表面的胶带1006固定于板,并以20mm/分的速度拉拽胶带1005,由此从活性物质层1002剥离集电体1001,测定此时的力量。板的材料为树脂。此时,拉拽胶带1005的方向(箭头1008)与本来设置有集电体的方向(箭头1009)之间的

角度大致为180°。力量的测定利用EZ graph(岛津制作所制造)进行。

[0614] 表2示出电极A-1至电极D-2的剥离强度。另外,图52示出标会出其结果,其中横轴表示浆料的粘度,纵轴表示剥离强度。有粘度越高剥离强度越高的倾向。在粘度为1.19Pa·s的情况下,剥离强度为0.16N,以胶带的宽度归一化的剥离强度为0.084N/cm。在粘度为1.87Pa·s的情况下,剥离强度大致为0.5N,以胶带的宽度归一化的剥离强度为0.26N/cm。

[0615] [表2]

		剥离强度 [N]
[0616]	电极 A-1	0.07
	电极 A-2	0.07
	电极 B-1	0.16
	电极 B-2	0.16
[0617]	电极 C-1	0.25
	电极 C-2	0.26
	电极 D-1	0.47
	电极 D-2	0.51

[0618] <半电池的形成>

[0619] 从电极A至电极D冲制出几个部分,使用所冲制的电极形成半电池。表3示出冲制后的各电极的担载量。

[0620] [表3]

电极	担载量 [mg/cm ²]	充放电效率 [%]	测定温度 [°C]
电极 A-3	7.4	97.0%	25
电极 A-4	8.0	97.2%	25
电极 B-3	10.6	97.2%	25
电极 C-3	7.9	97.3%	25
电极 C-4	7.8	97.5%	25
电极 D-3	8.5	97.3%	25
电极 D-4	8.4	97.5%	25
电极 A-5	7.9	95.9%	60
电极 A-6	8.0	96.0%	60
电极 A-7	7.9	95.8%	60
电极 A-8	7.6	95.9%	60
电极 B-4	10.5	96.5%	60
电极 B-5	10.7	96.4%	60
电极 B-6	10.6	96.4%	60
电极 B-7	10.8	96.5%	60
电极 C-5	7.7	96.4%	60
电极 C-6	7.7	96.5%	60
电极 C-7	7.8	96.3%	60
电极 C-8	7.8	96.4%	60
电极 D-5	8.5	96.8%	60
电极 D-6	8.4	96.6%	60
电极 D-7	8.4	96.6%	60
电极 D-8	8.4	96.6%	60

[0623] <半电池特性>

[0624] 组合电极A至电极D的每一个与锂金属形成半电池。在特性评价中,使用CR2032型(直径为20mm,高度为3.2mm)的硬币型蓄电池。作为隔离体使用聚丙烯和沃特曼(Whatman)公司制造的玻璃纤维滤纸GF/C的层叠体。作为电解液,使用以1mol/L的浓度将六氟磷酸锂(LiPF₆)溶解于以3:7的体积比混合有碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合溶液中而成的电解液。正极罐及负极罐由不锈钢(SUS)形成。

[0625] 接着,在对所形成的半电池进行放电之后,进行充电。将测量温度设定为25℃或60℃。表3示出各半电池的测定温度。作为放电(Li插入),在以0.1C的速率且以0.01V为下限进行恒流放电之后,以0.01V的电压以相当于0.01C的电流值为下限进行恒压放电。作为充电(Li脱离),以0.1C的速率且以1V为上限进行恒流充电。

[0626] 表3示出使用各电极时的充放电效率。表3所示的充放电效率是指相对于放电(Li插入)的充电(Li脱离)量。测得的充电容量(Li脱离时的容量)为310mAh/g以上且340mAh/g以下。在图53A中标会出电极剥离强度与25℃下的充放电效率的关系,在图53B中标会出电极剥离强度与60℃下的充放电效率的关系。作为横轴的剥离强度示出表2所示的两个电极的剥离强度的平均值。

[0627] 当使用剥离强度高的电极时,充放电效率得到提高。例如,电极A-5至A-8的充放电效率的平均为95.9%,而电极D-5至D-8的充放电效率的平均为96.65%。

[0628] 实施例2

[0629] <ICP-MS>

[0630] 在本实施例中,在实施例1中形成的半电池中,对使用电极A-5、A-6、D-5及D-6的半电池进行12循环的充放电,然后对各电极进行ICP-MS分析。

[0631] 充放电在60℃下进行。在第一次及第二次的充放电中,作为放电(Li插入),在以0.1C的速率且以0.01V为下限进行恒流放电之后,以0.01V的电压以相当于0.01C的电流值为下限进行恒压放电,然后,作为充电(Li脱离),以0.1C的速率且以1V为上限进行恒流充电。第三次至第十二次的充放电中,作为放电(Li插入)在以0.2C的速率进行恒流放电之后,作为充电(Li脱离),在以0.2C的速率且以1V为上限进行恒流充电。

[0632] 图54A和图54B示出第十二次的放电及充电的结果。图54A示出电极A-5的结果,图54B示出电极D-5的结果。

[0633] 接着,将半电池拆开。拆开在氩气氛内进行。接着,进行洗涤。首先,用乙腈进行洗涤一次并用DMC进行洗涤三次,然后将其浸渍在DMC中并保存10小时左右。

[0634] 接着,用镊子将活性物质层从集电体剥离。在将所剥离的活性物质层浸渍在酸溶液之后,进行微波处理。

[0635] 对用于活性物质层的浸渍的酸溶液进行ICP-MS分析。表4示出其结果。表4所示的样品重量是指活性物质层的重量。相对于样品重量的锂重量在电极A-5及电极A-6中分别为0.0033及0.0040,而在剥离强度更高的电极D-5及D-6中更低,为0.0025以下。

[0636] [表4]

电极	样品重量 [mg]	锂重量 [μg]	锂重量/样品重 量
电极 A-5	4	13.0	0.0033
电极 A-6	3	12.0	0.0040
电极 D-5	4	10.0	0.0025
电极 D-6	3	6.7	0.0022

[0638] 实施例3

[0639] 在本实施例中,在将在实施例1中形成的电极浸渍在电解液之后,测定电极强度。

[0640] <将电极浸渍在电解液中>

[0641] 从电极A及电极C冲制出宽度为2.5cm且长度为20cm的两个区域。将所冲制的电极分别称为电极A-9、A-10、C-9及C-10。

[0642] 接着,准备用由树脂覆盖的铝片形成的袋子。在氩气氛下,将所冲制的各电极及电解液B放入该袋子。然后,在氩气氛下对袋子进行密封。然后,在60°C下保存该袋子中的电极96小时。

[0643] 作为电解液B使用如下电解液:以使其浓度为1.2mol/L的方式将LiPF₆溶解在混合EC、DEC及EMC(重量比为EC:DEC:EMC=3:6:1)的溶剂中,并且,添加以使各重量比为0.5%的方式PS(丙磺酸内酯)及VC。

[0644] 在填充有氩的手套箱内打开袋子取出电极,用溶液C对电极B进行洗涤。作为溶液C使用DMC(碳酸二甲基)。

[0645] 然后,在手套箱内在室温下使溶剂挥发,再者在减压下使溶剂挥发。

[0646] <剥离测试>

[0647] 接着,对各电极进行180°剥离测试。在测试中采用实施例1所示的条件。表5示出各电极的剥离强度。在此,实施例1所示的没有进行浸渍时的剥离强度与浸渍后的剥离强度相比确认不到显著的降低,获得了良好的结果。例如,剥离强度(及以胶带的宽度归一化的剥离强度)在电极C-1及C-2中分别为0.25N(0.13N/cm)及0.26N(0.14N/cm),而在电极C-9及C-10中都是0.29N(0.15N/cm)。

[0648] [表5]

	剥离强度 [N]
[0649] 电极 A-9	0.06
电极 A-10	0.07
电极 C-9	0.29
电极 C-10	0.29

[0650] <电极的配合>

[0651] 接着,对改变活性物质、VGCF-H、CMC-Na及SBR的配合时的电极强度进行说明。

[0652] 使用表6所示的配合形成电极E及电极F。电极E及电极F的担载量分别大致为9mg/cm²及6mg/cm²。

[0653] [表6]

	配合 [wt%]
[0654] 电极 E	活性物质: VGCF-H: CMC-Na: SBR =96: 1: 1: 2
电极 F	活性物质: VGCF-H: CMC-Na: SBR =94: 1: 3: 2

[0655] 从电极E及电极F冲制出宽度为2.5cm且长度为20cm的三个区域,进行剥离测试。在此,活性物质层形成在长度大致为12cm的区域。

[0656] 在剥离测试中,向稍微小于180°的角度(在此大致为175°)的方向拉拽所剥离的集电体,测定此时的力量。表7示出测得的剥离强度。

[0657] [表7]

	剥离强度 [N]
电极 E-1	0.20
电极 E-2	0.13
[0658] 电极 E-3	0.13
电极 F-1	0.60
电极 F-2	0.60
电极 F-3	0.67

[0659] <浸渍在电解液中之后的剥离强度>

[0660] 接着,从电极E和电极F冲制出宽度为2.5cm且长度为20cm的多个区域,将其浸渍在溶剂中。在60℃下浸渍电极大约200小时。作为电解液,使用电解液B。

[0661] 测定浸渍后的剥离强度。在剥离测试中,向大致175°的方向拉拽所剥离的集电体,测定此时的力量。表8示出测得的剥离强度。

[0662] [表8]

	剥离强度 [N]
[0663] 电极 E-4	0.10
电极 E-5	0.12

[0664] 关于电极F,由于在浸渍在电解液中之后活性物质层剥离,所以无法进行测定。至于电极E,有在浸渍在电解液中之后剥离强度稍微减少的倾向。

[0665] 电极F的CMC-Na的含量多于电极E。例如,当CMC-Na浸渍在电解液中时,包含溶液而膨胀,有可能导致活性物质层与集电体之间的密接性。或者,当浸渍在电解液中时,CMC-Na

有可能变质。

[0666] 虽然电极F有在浸渍在电解液中之前其剥离强度比电极E高的倾向,但是浸渍之后剥离强度下降。

[0667] 实施例4

[0668] 在本实施例中,对本发明的一个方式的电极的剥离强度测试进行说明。

[0669] <电极的形成>

[0670] 按照图15所示的流程,形成涂敷到电极的浆料。作为活性物质使用被碳覆盖的SiO。作为导电助剂使用乙炔黑(AB)。作为粘合剂使用聚酰亚胺。

[0671] SiO粒子的比表面积为 $2.1\text{m}^2/\text{g}$ 。利用粒度分布仪对粒度分布进行评价,得知平均粒径为 $4.8\mu\text{m}$ 。另外,通过TEM-EDX分析可知相对于氧的硅的原子数比(Si/O)为0.885。

[0672] 对浆料的形成工序进行说明。使用SiO、AB、聚酰亚胺前体及NMP形成浆料。将SiO、AB及聚酰亚胺的重量比设定为80:5:15。作为聚酰亚胺前体,使用浓度为13.7wt%的NMP溶液。

[0673] 按照图15的步骤S110至S160形成浆料。步骤S120所示的干稠混炼的时间为40分钟。

[0674] 准备条件G至条件I的浆料。表9示出条件G至条件I的浆料的粘度。在此,使用旋转式粘度计TVE-35H测定浆料的粘度。表9示出以转速100rpm测定的粘度。条件G、条件H及条件I的浆料的固含量比分别为39%、42%及40%。

[0675] [表9]

	粘度 [Pa·s]
[0676] 条件 G	0.97
条件 H	1.47
条件 I	0.90

[0677] 接着,涂敷表9所示的条件G至条件I的浆料,形成电极G至电极K。表10示出用于各电极的浆料及用于浆料的溶剂的挥发的干燥炉的加热处理条件。作为加热处理,首先进行步骤1,然后连续地进行步骤2。

[0678] [表10]

	浆料	干燥炉的条件
[0679] 电极 G	条件 G	步骤 1: 70°C 3 分钟 步骤 2: 90°C 3 分钟
电极 H	条件 H	步骤 1: 70°C 5 分钟 步骤 2: 90°C 5 分钟
电极 I	条件 I	步骤 1: 40°C 10 分钟 步骤 2: 40°C 10 分钟
电极 J	条件 I	步骤 1: 40°C 10 分钟 步骤 2: 40°C 10 分钟
电极 K	条件 I	步骤 1: 70°C 10 分钟 步骤 2: 70°C 10 分钟

[0680] 首先,将所形成的浆料涂敷到集电体的单面上。使用连续涂敷机涂敷浆料。作为集电体使用10 μ m厚的不锈钢(YUS190)。接着,以表10所示的干燥炉的条件进行加热处理。加热处理在大气气氛中进行。

[0681] 通过上述工序,获得电极G至电极K。集电体的宽度为20cm,长度为25cm。活性物质层形成在宽度为12cm且长度为25cm的区域。电极G至电极K的担载量大约为2mg/cm²以上且3mg/cm²以下。

[0682] <剥离测试>

[0683] 接着,对电极G至电极K进行剥离测试。在剥离测试中采用实施例1所示的条件。胶带1005的宽度为1.9cm。注意,如图18B所示,将双面胶带1012设置在胶带1006与板1011之间而将胶带1006固定于板。表11示出剥离强度的测定结果。例如,电极G-1及G-2是从电极G冲制出的电极,这同样适用于电极H至电极K。

[0684] [表11]

	剥离强度 [N]
电极 G-1	2.45
电极 G-2	2.37
电极 H-1	3.41
[0685] 电极 H-2	4.10
电极 I-1	6.05
电极 I-2	6.94
电极 J-1	6.96
电极 K-1	3.92
电极 K-2	6.26

[0686] 浆料粘度高的电极H-1及H-2的剥离强度比电极G-1及G-2高,为3.41N(以胶带的宽度归一化的剥离强度为1.79N/cm)及4.10N(2.2N/cm)。另外,干燥炉的加热处理温度低的电极I-1至K-2的剥离强度比电极G-1及G-2高,例如,电极I-1及I-2的剥离强度为6.05N(3.2N/cm)及6.94N(3.5N/cm)。

[0687] 接着,将电极G或电极I用于负极,准备正极、隔离体及电解液,形成蓄电池G-1、蓄电池G-2、蓄电池G-3、蓄电池G-4、蓄电池I-1、蓄电池I-2、蓄电池I-3及蓄电池I-4。表12示出用于各蓄电池的负极的条件、负极的担载量及正极的担载量。表12示出正极容量对负极容量的容量比。在此,算出正极活性物质的每单位重量的容量为137mAh/g且负极活性物质的每单位重量的容量为1800mAh/g时的容量比。蓄电池G-1、蓄电池G-2、蓄电池I-1及蓄电池I-2的容量比大约为0.6,蓄电池G-3、蓄电池G-4、蓄电池I-3及蓄电池I-4的容量比大约为0.3。

[0688] [表12]

蓄电池	负极	担载量 [mg/cm ²]		容量比[%]
		负极	正极	
蓄电池 I-1	电极 I	2.1	19.4	60.6
蓄电池 I-2	电极 I	2.1	19.6	60.0
蓄电池 G-1	电极 G	2.2	20.9	61.2
蓄电池 G-2	电极 G	2.2	21.1	61.7
蓄电池 I-3	电极 I	1.8	10.1	36.7
蓄电池 I-4	电极 I	1.8	10.4	37.3
蓄电池 G-3	电极 G	2.1	9.9	30.7
蓄电池 G-4	电极 G	2.1	10.2	31.2

[0690] 在正极中,使用钴酸锂、AB及PVDF,将其重量比设定为钴酸锂:AB:PVDF=90:5:5 (wt%)。

[0691] 作为电解液,使用以1mol/L的浓度将六氟磷酸锂(LiPF₆)溶解于以3:7的体积比混合有碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合溶液中而成的电解液。作为隔离体使用聚丙烯。作为外包装体,使用由热熔接树脂覆盖的铝薄膜。采用一对正极活性物质层及负极活性物质层隔着隔离体彼此相对的结构。正极活性物质层的面积为20.5cm²,负极活性物质层的面积为23.8cm²。

[0692] 接着,对蓄电池G-1、蓄电池G-2、蓄电池G-3、蓄电池G-4、蓄电池I-1、蓄电池I-2、蓄电池I-3、蓄电池I-4的充放电循环特性进行评价。首次在电流密度为13.7mA/g(相当于0.1C)下以4V为上限且以2.5V为下限进行恒流充电及恒流放电,第二次循环以后,在电流密度为68.5mA/g(相当于0.5C)下以4V为上限且以2.5V为下限进行恒流充电及恒流放电。

[0693] 图55A示出蓄电池I-1(实线)及蓄电池I-2(虚线)的充放电特性,图55B示出蓄电池G-1(实线)及蓄电池G-2(虚线)的充放电特性,图56A示出蓄电池I-3(实线)及蓄电池I-4(虚线)的充放电特性,图56B示出蓄电池G-3(实线)及蓄电池G-4(虚线)的充放电特性,在各附图中,横轴表示充放电循环次数,纵轴表示放电容量。在作为负极使用电极I的蓄电池中,与使用电极G的蓄电池相比,可以抑制伴随循环的容量下降。这可认为电极I的剥离强度比电极G高,所以可以抑制伴随充放电循环的电极的各构成要素的密接性的下降。在容量比高的蓄电池中,该倾向更明显。这表示负极的充放电深度越大,即负极活性物质的膨胀及收缩带来的体积变化越大,负极的剥离强度的影响就越大。

[0694] <EPMA>

[0695] 接着,对电极G及电极I的截面进行EPMA分析。利用离子抛光法将各电极加工形成截面,获得硅、氧、氮及碳的强度的面分析数据。作为EPMA装置使用日本电子制造的JXA-8500F。加速电压为8kV,照射电流为50nA。

[0696] 图57A示出电极G的截面图像,图57B示出电极G的硅的面分析图像,图57C示出电极

G的氧的面分析图像,图58A示出电极G的氮的面分析图像,图58B示出电极G的碳的面分析图像。图59A示出电极I的截面图像,图59B示出电极I的硅的面分析图像,图59C示出电极I的氧的面分析图像,图60A示出电极I的氮的面分析图像,图60B示出电极I的碳的面分析图像。氮主要起因于聚酰亚胺。与电极G相比,在电极I中,电极层内的氮的检测强度的偏差小。

[0697] 为了对氮的检测强度的偏差进一步进行考察,使用面内的强度值制作直方图。图63A示出电极G的氮检测强度的直方图,图63B示出电极I的氮检测强度的直方图。检测强度有偏差例如示出局部性地存在强度高的区域。在图63A的直方图中,高强度一侧的尾高,这示出高强度区域的频率高。因此,电极I的聚酰亚胺的偏差比电极G小,其结果是,获得高剥离强度。

[0698] 实施例5

[0699] 在本实施例中,对本发明的一个方式的电极的形成方法进行说明。

[0700] <电极的形成>

[0701] 首先,形成涂敷到电极的浆料。作为活性物质使用比表面积为 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 的MCMB石墨。作为导电助剂,使用气相生长碳纤维的VGCF (Vapor-Grown Carbon Fiber,注册商标)-H (昭和电工株式会社制造的,纤维直径为 150nm ,比表面积为 $13\text{m}^2/\text{g}$)。作为粘合剂,使用CMC-Na及SBR。所使用的CMC-Na的聚合度为600至800,用于 $1\text{wt}\%$ 水溶液时的水溶液粘度在 $300\text{mPa}\cdot\text{s}$ 至 $500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的范围内。

[0702] 对浆料的形成工序进行说明。作为浆料,形成条件Q和条件R这两种浆料。

[0703] 首先,混合石墨、VGCF-H及CMC-Na。然后,添加水,进行干稠混炼获得膏状混合物。条件Q的干稠混炼时间为40分钟,条件R的干稠混炼时间为100分钟。

[0704] 接着,对各混合物添加水,进行混炼。然后,添加SBR的水分散溶液,再添加水,进行混炼。接着,进一步添加水,进行混炼,获得条件Q及条件R这两种浆料。

[0705] 接着,对条件Q及条件R的浆料的粘度进行测定。浆料的粘度使用旋转式粘度计TVE-35H测定。当以转速 100rpm 测定时,条件Q的浆料的粘度为 $1.07\text{Pa}\cdot\text{s}$,条件R的浆料的粘度为 $0.86\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0706] 首先,将所形成的两种浆料涂敷到集电体的单面上。使用连续涂敷机涂敷浆料。作为集电体使用 $18\mu\text{m}$ 厚的铜。然后,使用干燥炉进行加热处理,使溶剂挥发。加热处理在大气气氛中以 50°C 进行2分钟之后,以 70°C 进行2分钟。通过上述工序形成电极。使用条件Q的浆料形成的电极为电极Q,使用条件R的浆料形成的电极为电极R。每单位面积的活性物质重量在电极Q中为 $10.5\text{mg}/\text{cm}^2$,而在电极R中为 $10.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0707] <剥离测试>

[0708] 接着,从电极Q及电极R冲制出宽度为 2.5cm 且长度为 20cm 的区域,进行 180° 剥离测试。在此,活性物质层形成在长度大致为 12cm 的区域。

[0709] 参照上述实施方式所示的图17A至图18B进行剥离测试。

[0710] 参照图18A的截面图进行剥离测试。首先,作为胶带1006将KAPTON (注册商标)黏胶带贴合到活性物质层1002。接着,将集电体1001从活性物质层1002剥离。接着,将胶带1005贴合到所剥离的集电体的端部。然后,将胶带翻过来 180° 。胶带1005的宽度为 1.9cm 。接着,作为胶带1010使用思高胶带将样品固定于板1011。

[0711] 将贴合到活性物质层1002的一个表面的胶带1006固定于板,并以 $20\text{mm}/\text{分}$ 的速度

拉拽胶带1005,由此从活性物质层1002剥离集电体1001,测定此时的力量。板的材料为树脂。此时,拉拽胶带1005的方向(箭头1008)与本来设置有集电体的方向(箭头1009)之间的角度大致为180°。力量的测定利用EZ graph(岛津制作所制造)进行。

[0712] 剥离强度及以胶带宽度归一化的剥离强度在电极Q中为0.17N(0.089N/cm),在电极R中为0.08N(0.04N/cm)。

[0713] 实施例6

[0714] 对剥离强度不同的两个电极进行截面观察及元素分析。

[0715] <使用四氧化钨的染色>

[0716] 对电极Q及电极R进行使用四氧化钨的蒸汽染色,进行双键部分的染色。通过该染色,电极Q及电极R所包含的SBR的双键部分与钨化合物起反应,钨与SBR可以加成。在此,“钨加到其双键的SBR”例如是指通过SBR与钨化合物的反应,SBR所包含的双键打开,双键与钨加成的结构。

[0717] <截面TEM观察>

[0718] 接着,使用聚焦离子束(FIB:Focused Ion Beam)装置将电极加工成薄片。此时,加工成0.1 μ m左右的厚度。然后,使用透射电子显微镜进行截面观察。作为加工时的保护膜201,形成钨膜。当进行TEM观察时,利用日立高新技术(Hitachi High-Technologies Corporation)制造的H-9000NAR,将加速电压设定为200kV。

[0719] 图64至图67示出利用TEM观察获得的电极Q及电极R的一部分的区域的截面图。图64和图65示出以550,000倍及2,050,000倍观察的电极Q。图66和图67示出以550,000倍及2,050,000倍观察的电极R。图68示出图67中由虚线围绕的区域的放大图。

[0720] 如图66和图67所示,电极R在活性物质103上包括粘合剂104。粘合剂104上形成有保护膜201。

[0721] 粘合剂104以层状形成在活性物质103上。粘合剂104在其层内观察到颜色深的区域散布的状态。该颜色深的区域可认为是包含钨的区域。可认为由于存在钨的区域的密度比其他区域高,因此颜色深。换言之,该区域与周围的区域相比包含更多的“钨加到其双键的SBR”。

[0722] 如图64和图65所示,电极Q在活性物质103上包括粘合剂104。粘合剂104上形成有保护膜201。粘合剂104包含活性物质103上的层104b及层104b上的层104a。

[0723] 在图65的截面中,由箭头所示的粘合剂104的厚度为26nm,层104a的厚度为21nm,层104b的厚度为12nm。

[0724] 层104a为整体的颜色比层104b深的区域。另外,在层104a内观察到颜色深的区域散布的状态。例如可认为该区域与周围的区域相比包含更多的“钨加到其双键的SBR”。可认为层104a与层104b相比包含更多的“钨加到其双键的SBR”。

[0725] <EDX分析>

[0726] 接着,使用日立高新技术制造的HD-2700对电极Q进行HAADF-STEM图像的观察及EDX分析。将加速电压设定为200kV。电子束径大致为0.4nm。作为元素分析装置,使用EDAX Inc.制造的Genesis。作为X射线探测器使用Si/Li半导体探测器。

[0727] 图69示出电极Q的HAADF图像。电极Q在活性物质103上包括粘合剂104,粘合剂104包括活性物质103上的层104b及层104b上的层104a。

[0728] 图70A至图71B示出EDX分析结果。图70A示出Os-L线的面分析图像,图70B示出W-L线的面分析图像,图71A示出O-K线的面分析图像,图71B示出C-K线的面分析图像。

[0729] 从图70A可知,层104a的钨的强度比层104b高。EDX分析结果也示出层104a与层104b相比包含更多的“钨加到其双键的SBR”。

[0730] 实施例7

[0731] 在本实施例中,对本发明的一个方式的电极的剥离强度及充放电特性进行说明。

[0732] 使用石墨、VGCF-H、CMC-Na、SBR及水形成浆料。将石墨、VGCF-H、CMC-Na及SBR的重量比设定为96:1:1:2(wt%)。浆料的固含量比为59wt%。作为石墨,使用比表面积为 $0.85\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1.25\text{m}^2/\text{g}$,平均粒径为 $15\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 的天然球形石墨(natural spherical graphite)。所形成的浆料的粘度在条件D1的浆料中为 $1061\text{mPa}\cdot\text{s}$,在条件D2至条件D5的浆料中为 $864\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。在此,使用旋转式粘度计TVE-35H测定浆料的粘度,上述粘度是以转速100rpm测定的粘度。

[0733] 将所形成的浆料涂敷到铜集电体的单面上。然后,使用干燥炉进行加热处理,形成电极。作为干燥条件采用条件D1至条件D5这五种条件。作为条件D1采用实施例1所记载的条件(在以 50°C 进行处理2分钟之后以 70°C 进行处理2分钟)。在条件D2及条件D4中,将干燥温度设定为 40°C ,在条件D3及条件D5中,将干燥温度设定为 75°C 。条件D1至条件D3的干燥时的风速大约为 $13\text{m}/\text{分}$ 至 $15\text{m}/\text{分}$ 。条件D4及条件D5的干燥时的风速大约为 $8\text{m}/\text{分}$ 至 $9\text{m}/\text{分}$ 。

[0734] 准备在进行干燥后进行按压的电极及不进行按压的电极。电极的按压在 120°C 下进行。表13示出采用条件D1至条件D5形成的电极的按压前后的电极密度及担载量。

[0735] [表13]

	密度 [g/cm^3]		担载量 [mg/cm^2]	
	按压之前	按压之后	按压之前	按压之后
[0736] D1	1.1	1.6	10.1	10.5
D2	1.1	1.5	10.2	10.1
D3	1.1	1.6	9.9	10.2
D4	1.1	1.5	10.0	10.2
D5	1.1	1.5	10.1	10.1

[0737] 对所形成的电极进行 180° 剥离测试。拉拽电极的速度为 $20\text{mm}/\text{分}$,样品宽度为 19mm 。表14示出测得的剥离强度。

[0738] [表14]

	剥离强度[N]	
	按压之前	按压之后
[0739] D1	0.11	0.33
D2	0.11	0.31
D3	0.11	0.22
D4	0.32	0.99
D5	0.25	0.86

[0740] 接着,使用条件D1至条件D5的电极形成半电池。作为电解液,使用以1mol/L的浓度将六氟磷酸锂(LiPF₆)溶解于以3:7的体积比混合有碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合溶液中而成的电解液。

[0741] 图72A和图72B示出各电极的0.1C及0.5C下的锂插入时的容量。图72A示出按压之前的值,图72B示出按压之后的值。以在1C下的电流为372mA/g的方式设定电流值。如图72A和图72B所示,可以在维持速率特性的同时提高剥离强度。

[0742] 符号说明

[0743] 101 集电体

[0744] 102 活性物质层

[0745] 103 活性物质

[0746] 104 粘合剂

[0747] 104a 层

[0748] 104b 层

[0749] 104c 层

[0750] 107 外包装体

[0751] 111 正极

[0752] 111a 正极

[0753] 115 负极

[0754] 115a 负极

[0755] 116a 距离

[0756] 116b 距离

[0757] 116c 距离

[0758] 116d 距离

[0759] 121 正极集电体

[0760] 122 正极活性物质层

[0761] 123 隔离体

[0762] 125 负极集电体

[0763] 126 负极活性物质层

[0764] 130 电极组装体

[0765] 131 电极组装体

- [0766] 141 区域
- [0767] 142 区域
- [0768] 190YUS
- [0769] 201 保护膜
- [0770] 211 区域
- [0771] 212 区域
- [0772] 213 区域
- [0773] 300 蓄电池
- [0774] 301 正极罐
- [0775] 302 负极罐
- [0776] 303 垫片
- [0777] 304 正极
- [0778] 305 正极集电体
- [0779] 306 正极活性物质层
- [0780] 307 负极
- [0781] 308 负极集电体
- [0782] 309 负极活性物质层
- [0783] 310 隔离体
- [0784] 321 石墨烯
- [0785] 322 活性物质
- [0786] 331 区域
- [0787] 332 区域
- [0788] 333 区域
- [0789] 500 蓄电池
- [0790] 501 正极集电体
- [0791] 502 正极活性物质层
- [0792] 503 正极
- [0793] 504 负极集电体
- [0794] 505 负极活性物质层
- [0795] 506 负极
- [0796] 507 隔离体
- [0797] 508 电解液
- [0798] 509 外包装体
- [0799] 510 正极导线电极
- [0800] 511 负极导线电极
- [0801] 512 焊接区域
- [0802] 513 弯曲部
- [0803] 514 密封部
- [0804] 600 蓄电池

- [0805] 601 正极盖
- [0806] 602 电池罐
- [0807] 603 正极端子
- [0808] 604 正极
- [0809] 605 隔离体
- [0810] 606 负极
- [0811] 607 负极端子
- [0812] 608 绝缘板
- [0813] 609 绝缘板
- [0814] 611 PTC元件
- [0815] 612 安全阀机构
- [0816] 900 电路衬底
- [0817] 910 签条
- [0818] 911 端子
- [0819] 912 电路
- [0820] 913 蓄电池
- [0821] 914 天线
- [0822] 915 天线
- [0823] 916 层
- [0824] 917 层
- [0825] 918 天线
- [0826] 919 端子
- [0827] 920 显示装置
- [0828] 921 传感器
- [0829] 922 端子
- [0830] 951 端子
- [0831] 952 端子
- [0832] 981 薄膜
- [0833] 982 薄膜
- [0834] 990 蓄电池
- [0835] 991 外包装体
- [0836] 992 外包装体
- [0837] 993 卷绕体
- [0838] 994 负极
- [0839] 995 正极
- [0840] 996 隔离体
- [0841] 997 导线电极
- [0842] 998 导线电极
- [0843] 1001 集电体

- [0844] 1002 活性物质层
- [0845] 1005 胶带
- [0846] 1006 胶带
- [0847] 1008 箭头
- [0848] 1009 箭头
- [0849] 1010 胶带
- [0850] 1011 板
- [0851] 1012 双面胶带
- [0852] 1020 窗户
- [0853] 1021 板
- [0854] 1022 板
- [0855] 1700 曲面
- [0856] 1701 平面
- [0857] 1702 曲线
- [0858] 1703 曲率半径
- [0859] 1704 曲率中心
- [0860] 1800 曲率中心
- [0861] 1801 薄膜
- [0862] 1802 曲率半径
- [0863] 1803 薄膜
- [0864] 1804 曲率半径
- [0865] 1805 电极及电解液等
- [0866] 7100 便携式显示装置
- [0867] 7101 外壳
- [0868] 7102 显示部
- [0869] 7103 操作按钮
- [0870] 7104 蓄电装置
- [0871] 7200 便携式信息终端
- [0872] 7201 外壳
- [0873] 7202 显示部
- [0874] 7203 带子
- [0875] 7204 带扣
- [0876] 7205 操作按钮
- [0877] 7206 输入输出端子
- [0878] 7207 图标
- [0879] 7300 显示装置
- [0880] 7304 显示部
- [0881] 7400 移动电话机
- [0882] 7401 外壳

- [0883] 7402 显示部
- [0884] 7403 操作按钮
- [0885] 7404 外部连接端口
- [0886] 7405 扬声器
- [0887] 7406 麦克风
- [0888] 7407 蓄电装置
- [0889] 7408 导线电极
- [0890] 7409 集电体
- [0891] 8000 显示装置
- [0892] 8001 外壳
- [0893] 8002 显示部
- [0894] 8003 扬声器部
- [0895] 8004 蓄电装置
- [0896] 8021 充电装置
- [0897] 8022 电缆
- [0898] 8024 蓄电装置
- [0899] 8100 照明装置
- [0900] 8101 外壳
- [0901] 8102 光源
- [0902] 8103 蓄电装置
- [0903] 8104 天花板
- [0904] 8105 侧壁
- [0905] 8106 地板
- [0906] 8107 窗户
- [0907] 8200 室内机
- [0908] 8201 外壳
- [0909] 8202 送风口
- [0910] 8203 蓄电装置
- [0911] 8204 室外机
- [0912] 8300 电冷藏冷冻箱
- [0913] 8301 外壳
- [0914] 8302 冷藏室门
- [0915] 8303 冷冻室门
- [0916] 8304 蓄电装置
- [0917] 8400 汽车
- [0918] 8401 车头灯
- [0919] 8406 电发动机
- [0920] 8500 汽车
- [0921] 9600 平板终端

- [0922] 9625 开关
- [0923] 9626 开关
- [0924] 9627 电源开关
- [0925] 9628 操作开关
- [0926] 9629 夹子
- [0927] 9630 外壳
- [0928] 9630a 外壳
- [0929] 9630b 外壳
- [0930] 9631 显示部
- [0931] 9631a 显示部
- [0932] 9631b 显示部
- [0933] 9632a 区域
- [0934] 9632b 区域
- [0935] 9633 太阳能电池
- [0936] 9634 充放电控制电路
- [0937] 9635 蓄电体
- [0938] 9636 DCDC 转换器
- [0939] 9637 转换器
- [0940] 9638 操作键
- [0941] 9639 按钮
- [0942] 9640 可动部

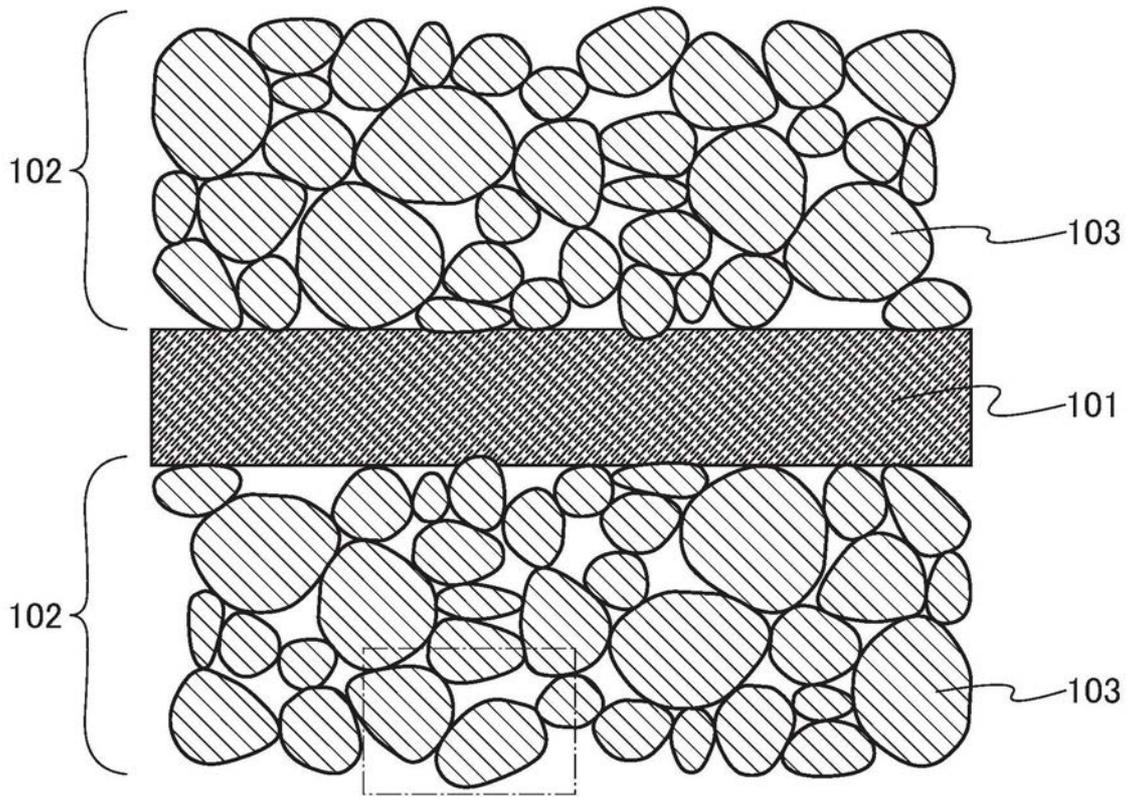


图1

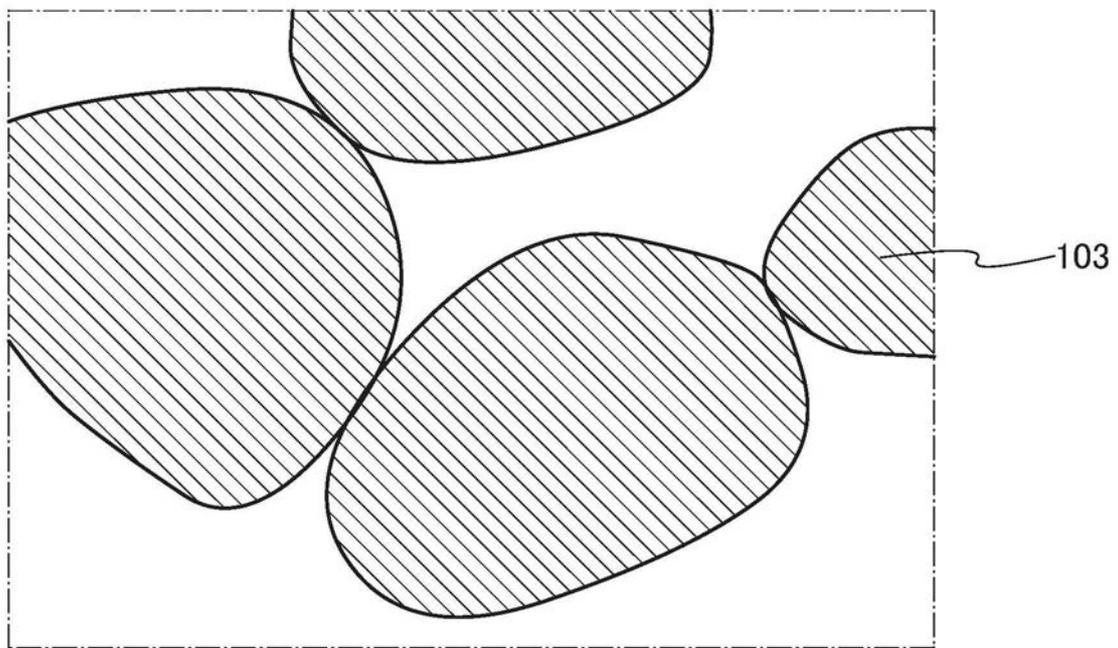


图2A

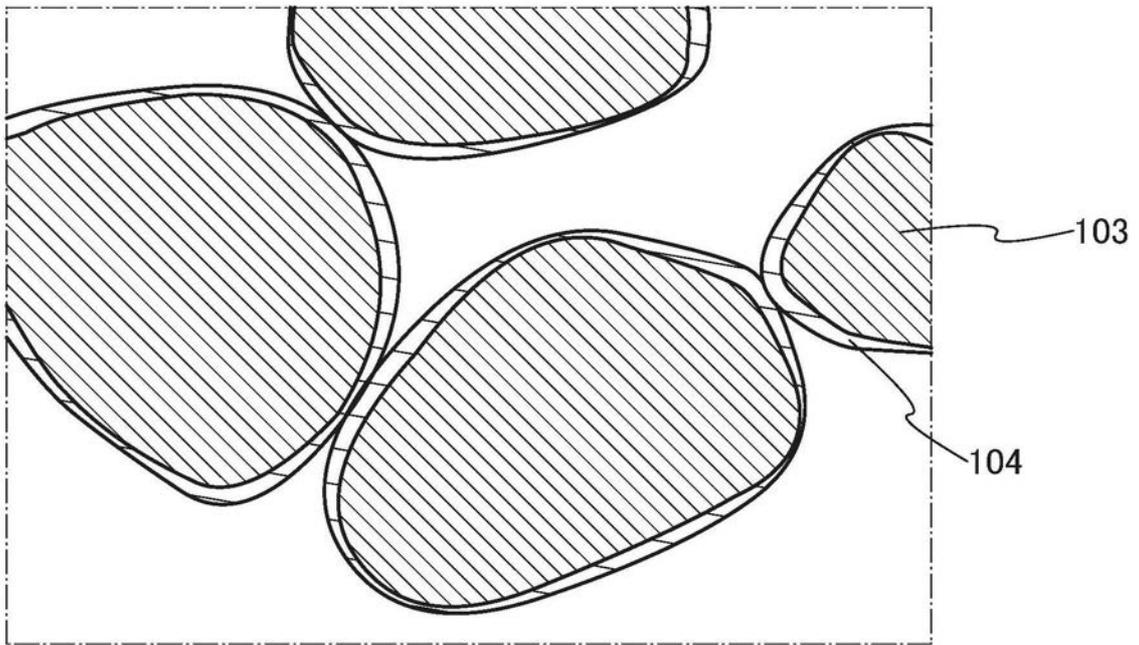


图2B

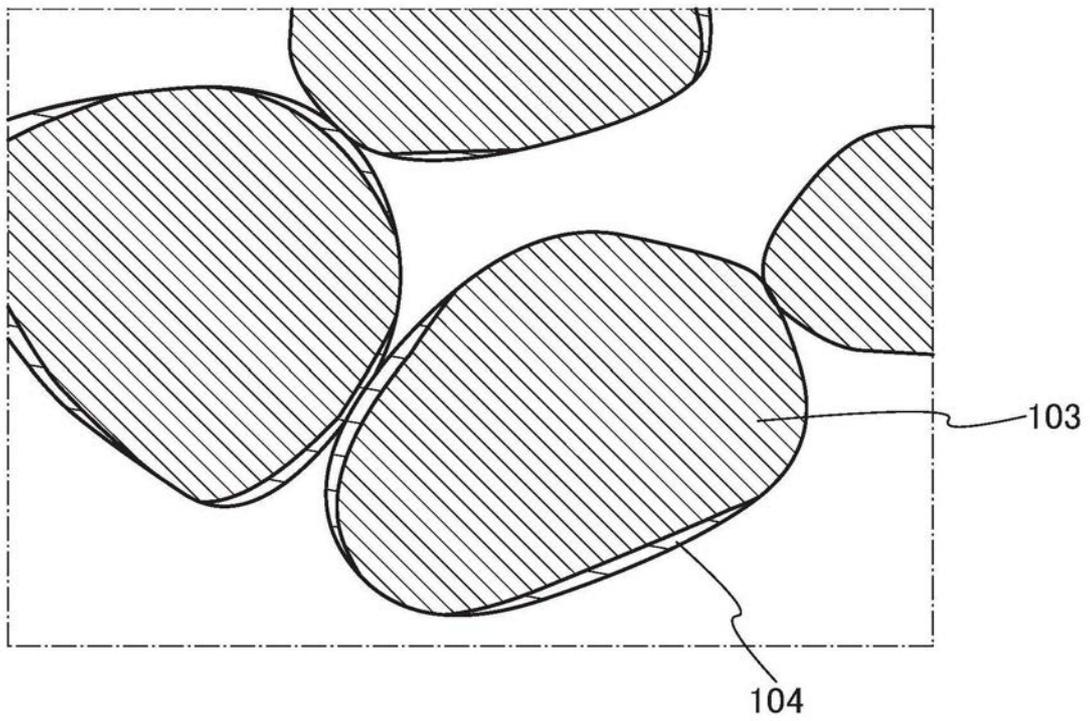


图3A

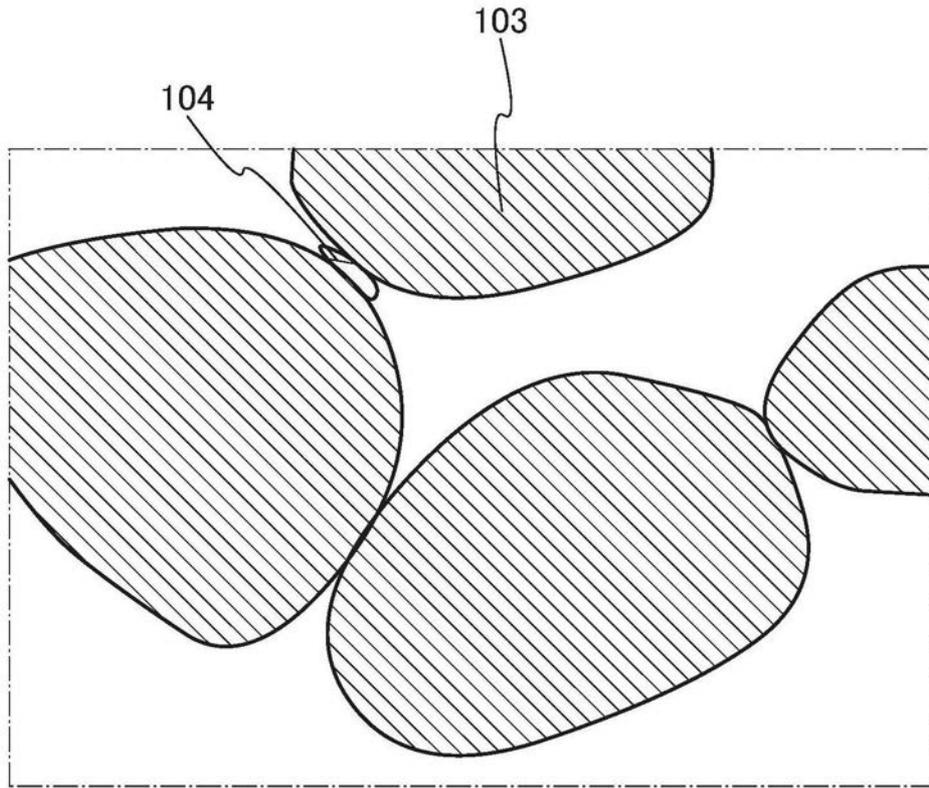


图3B

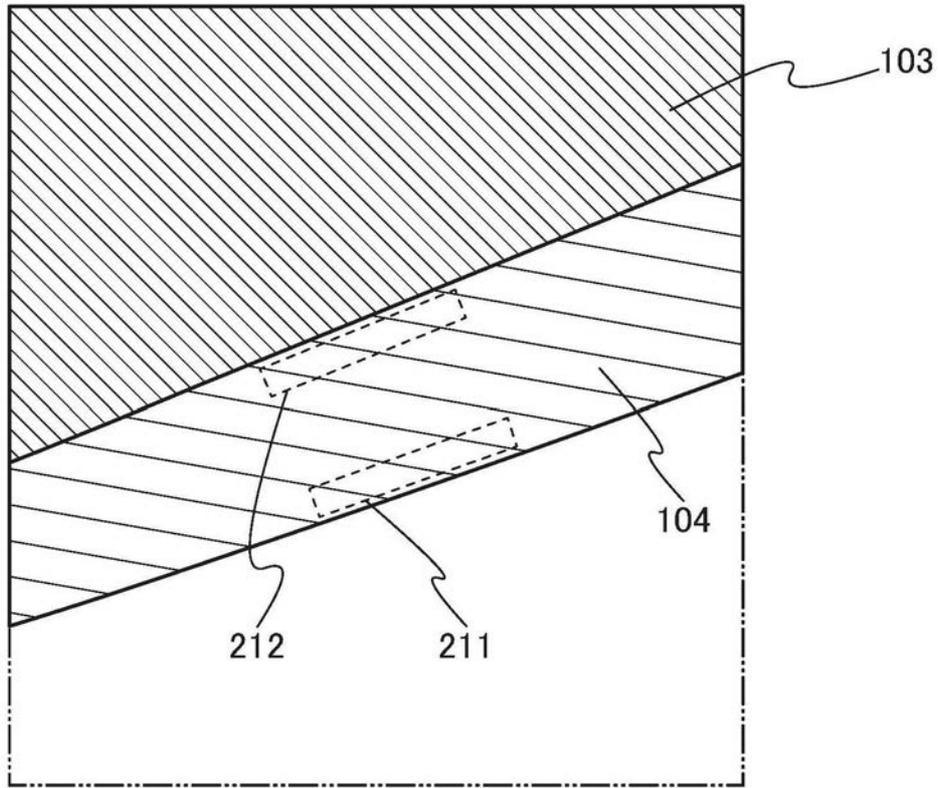


图4A

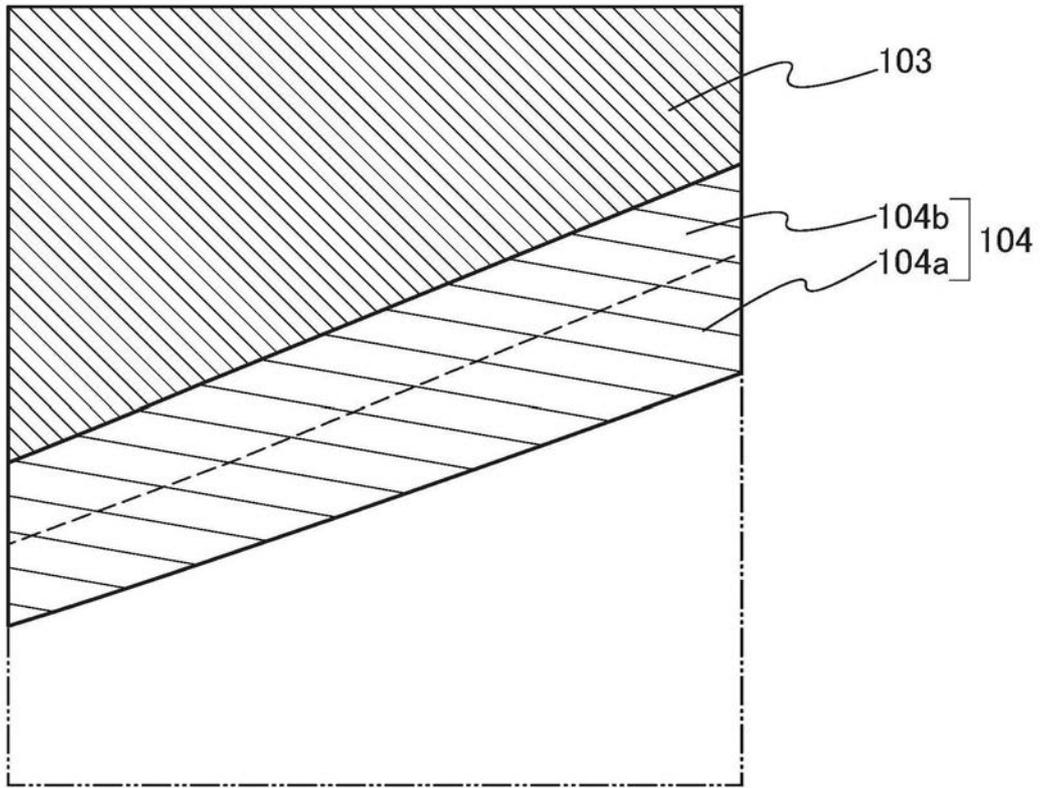


图4B

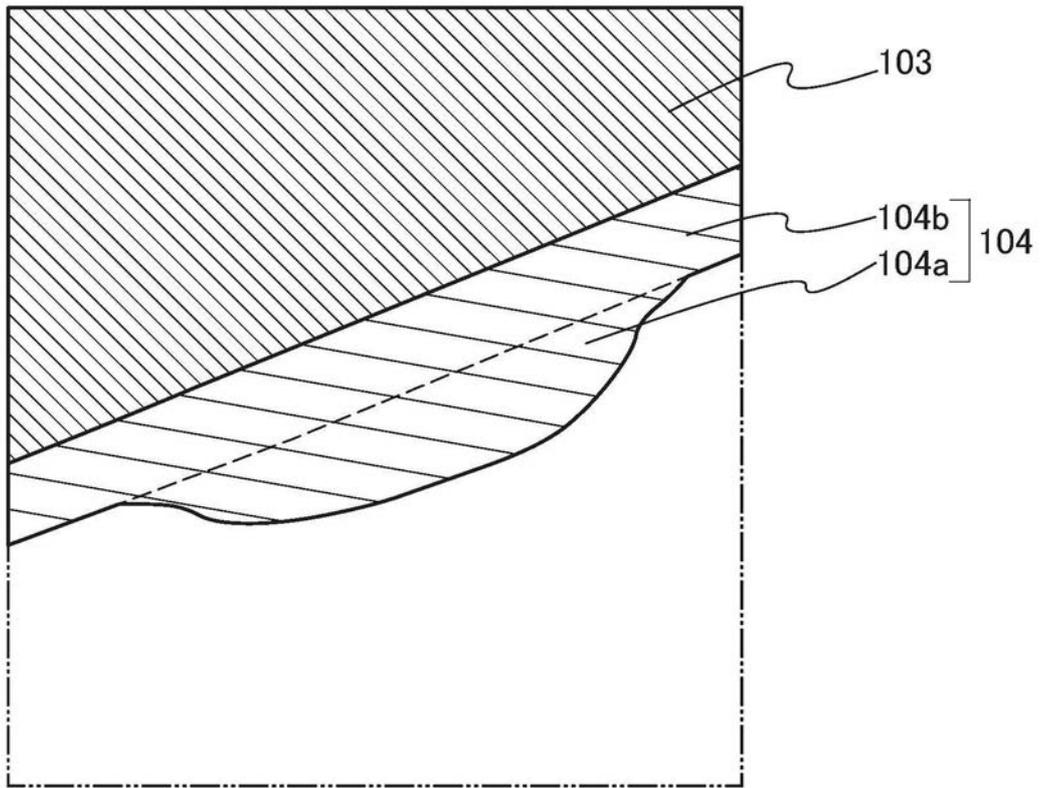


图5A

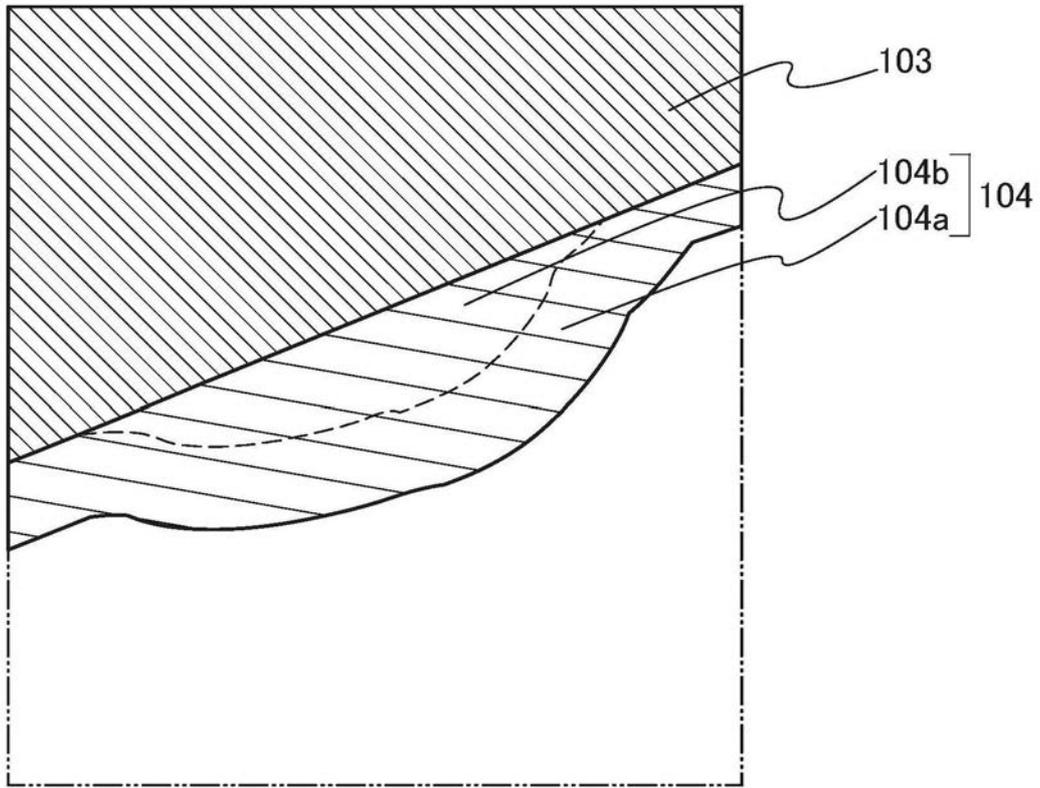


图5B

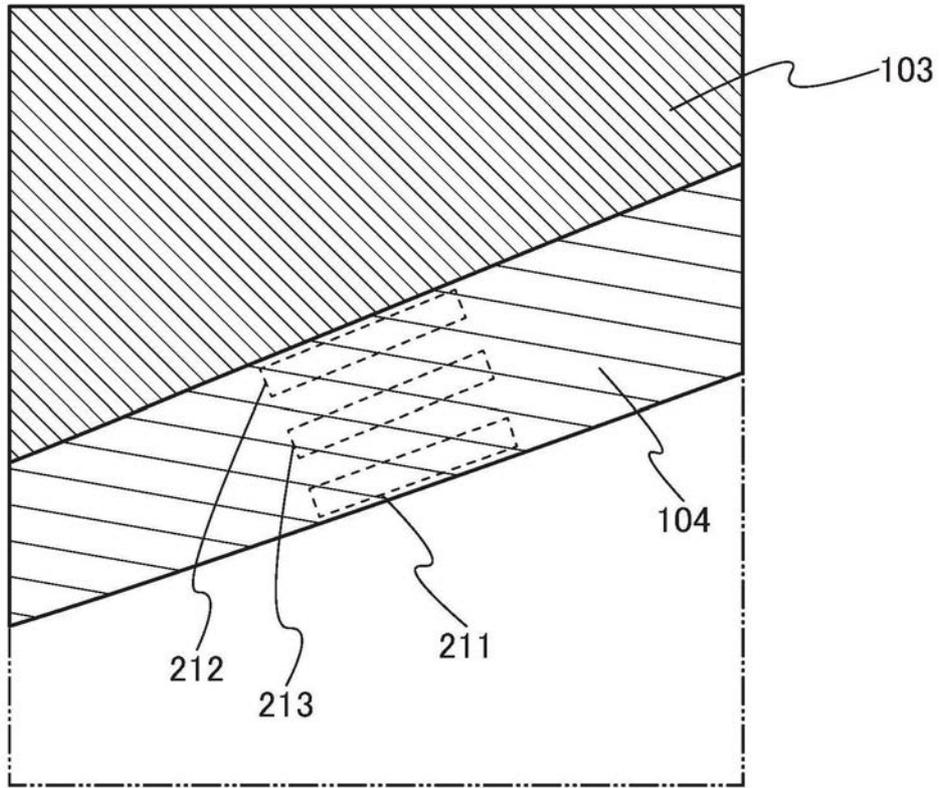


图6A

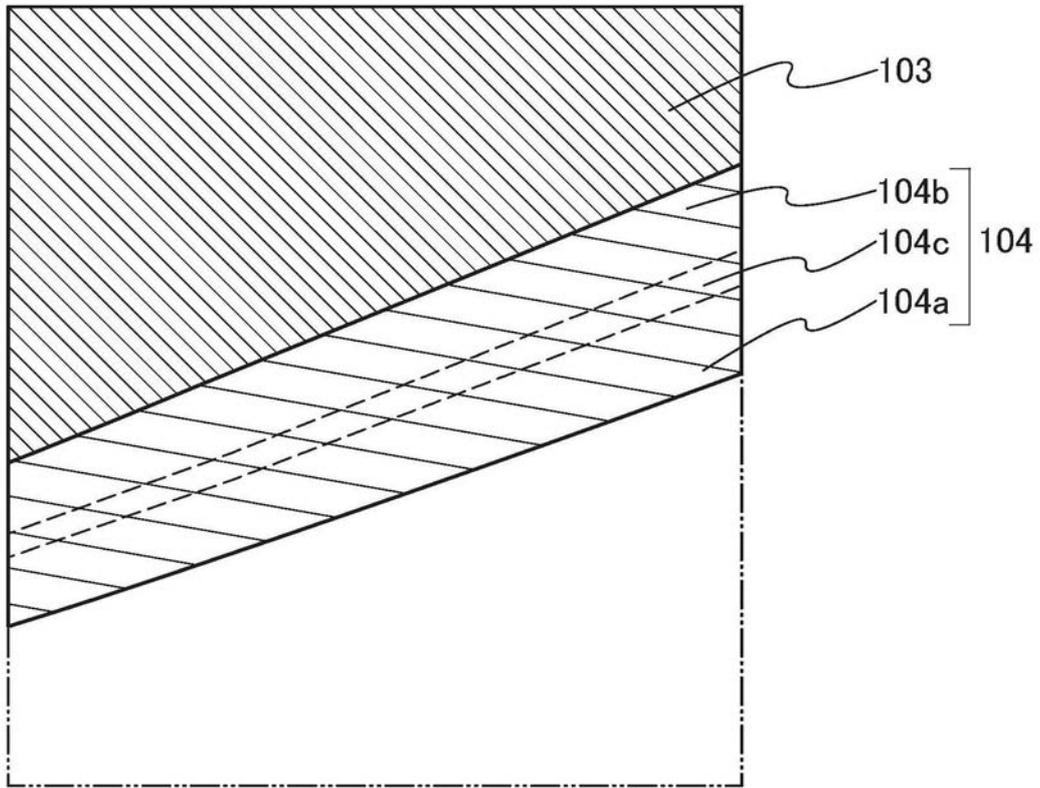


图6B

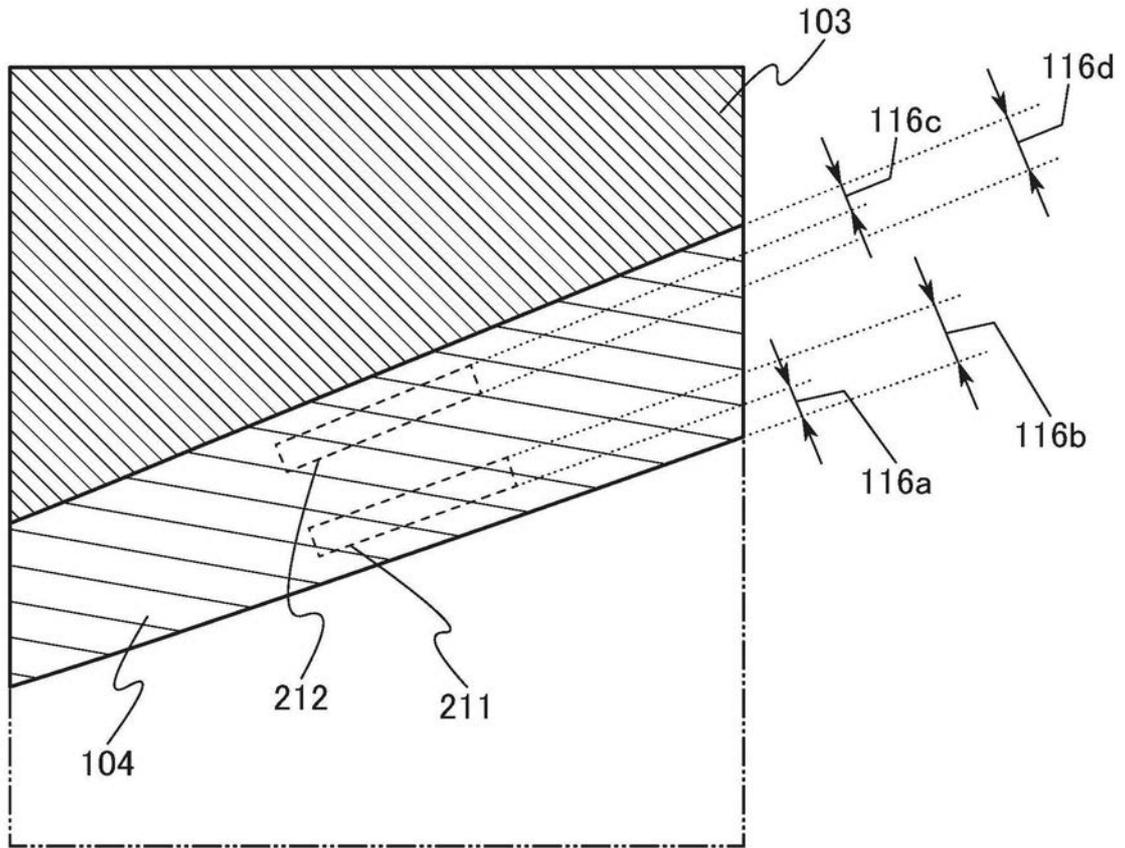


图7

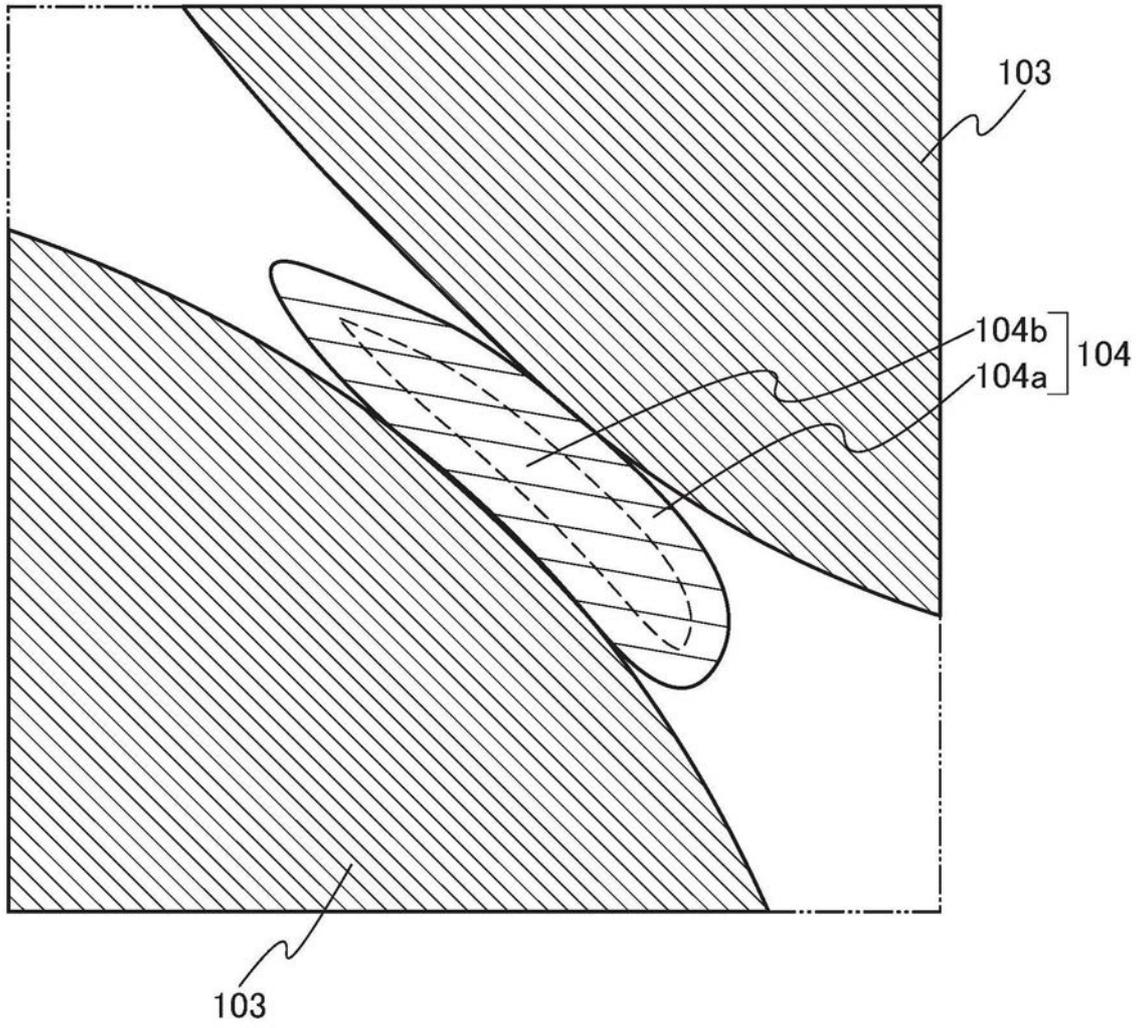


图8

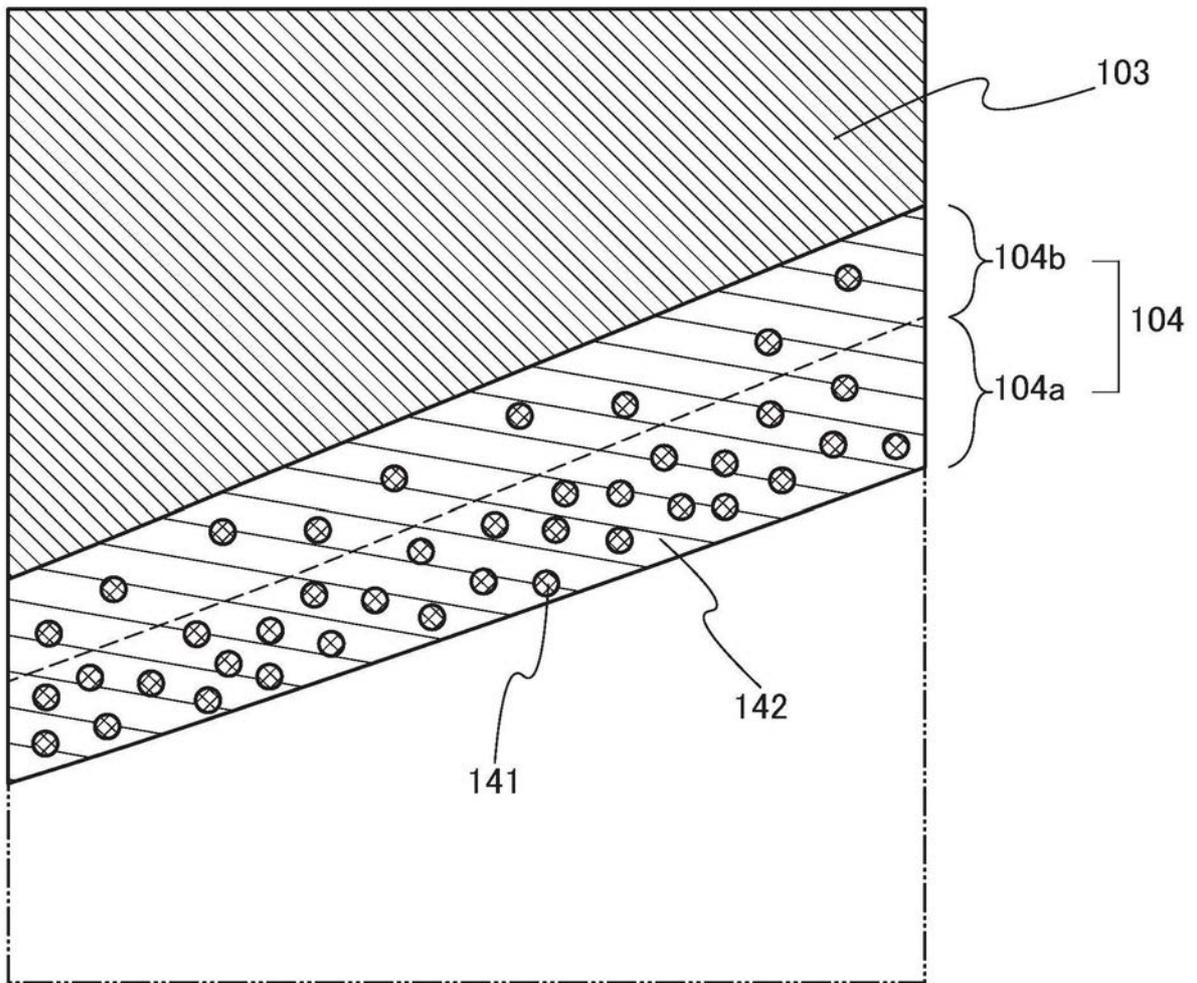


图9

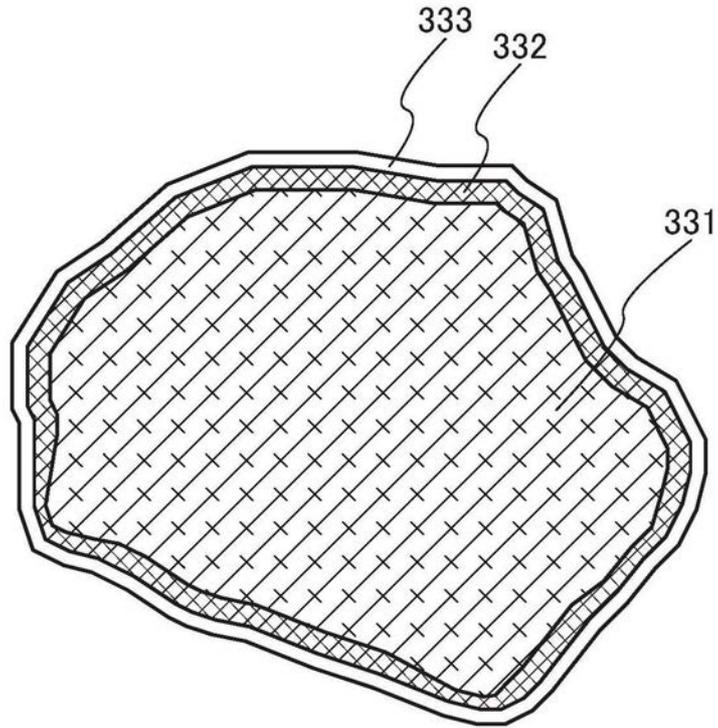


图10A

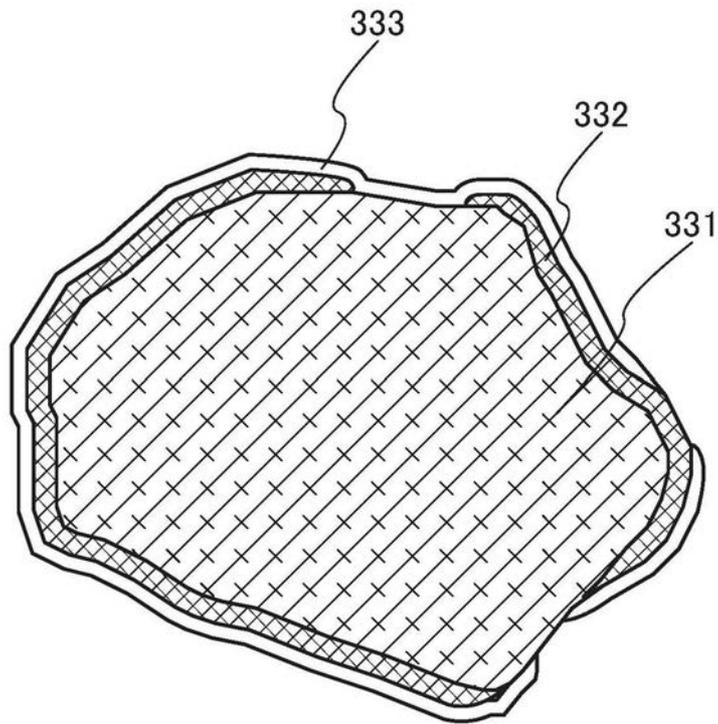


图10B

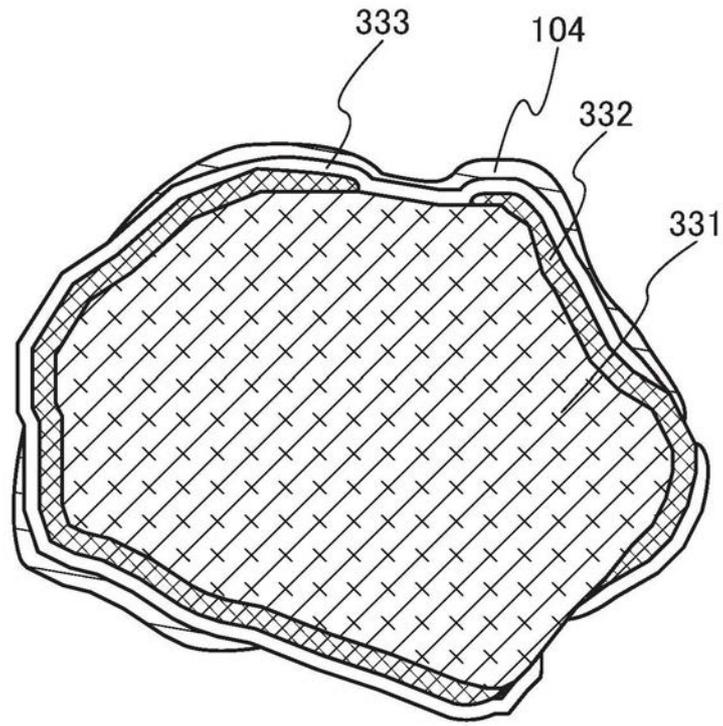


图11

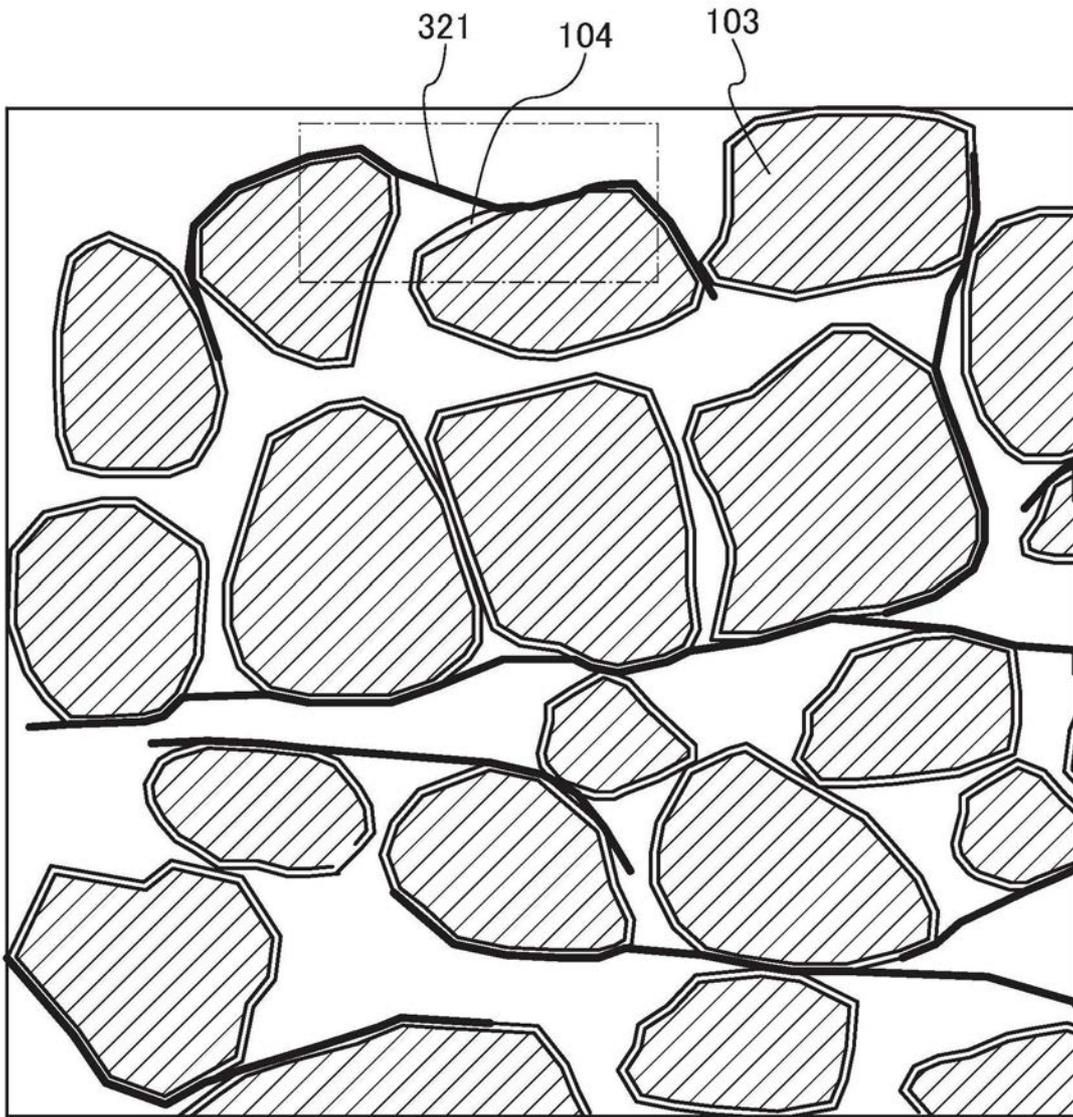


图12A

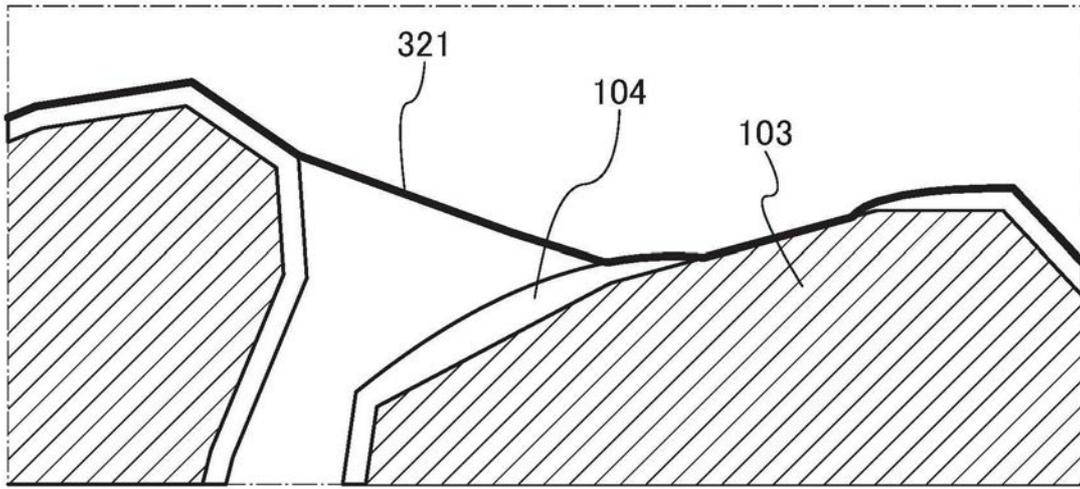


图12B

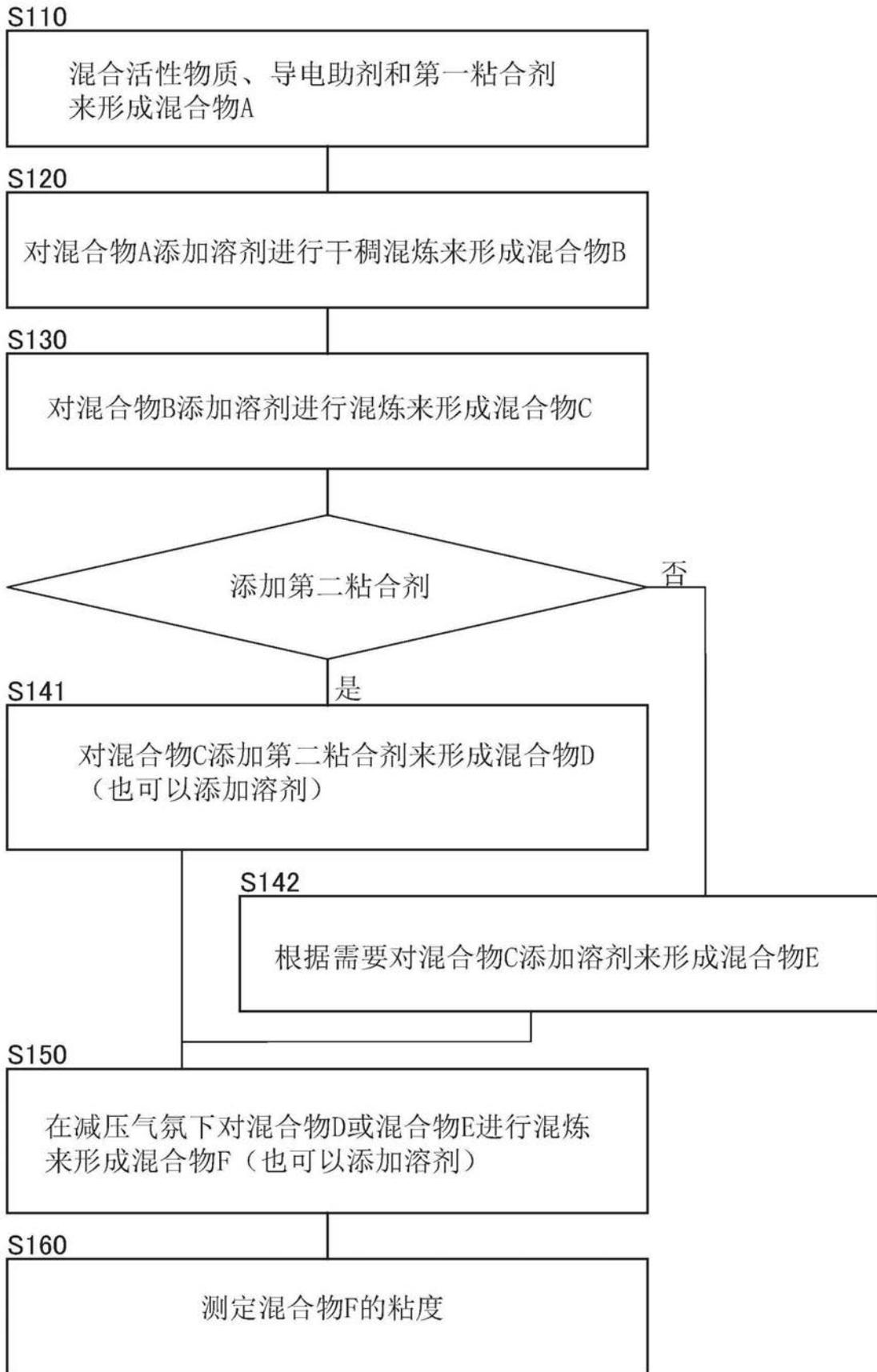


图13

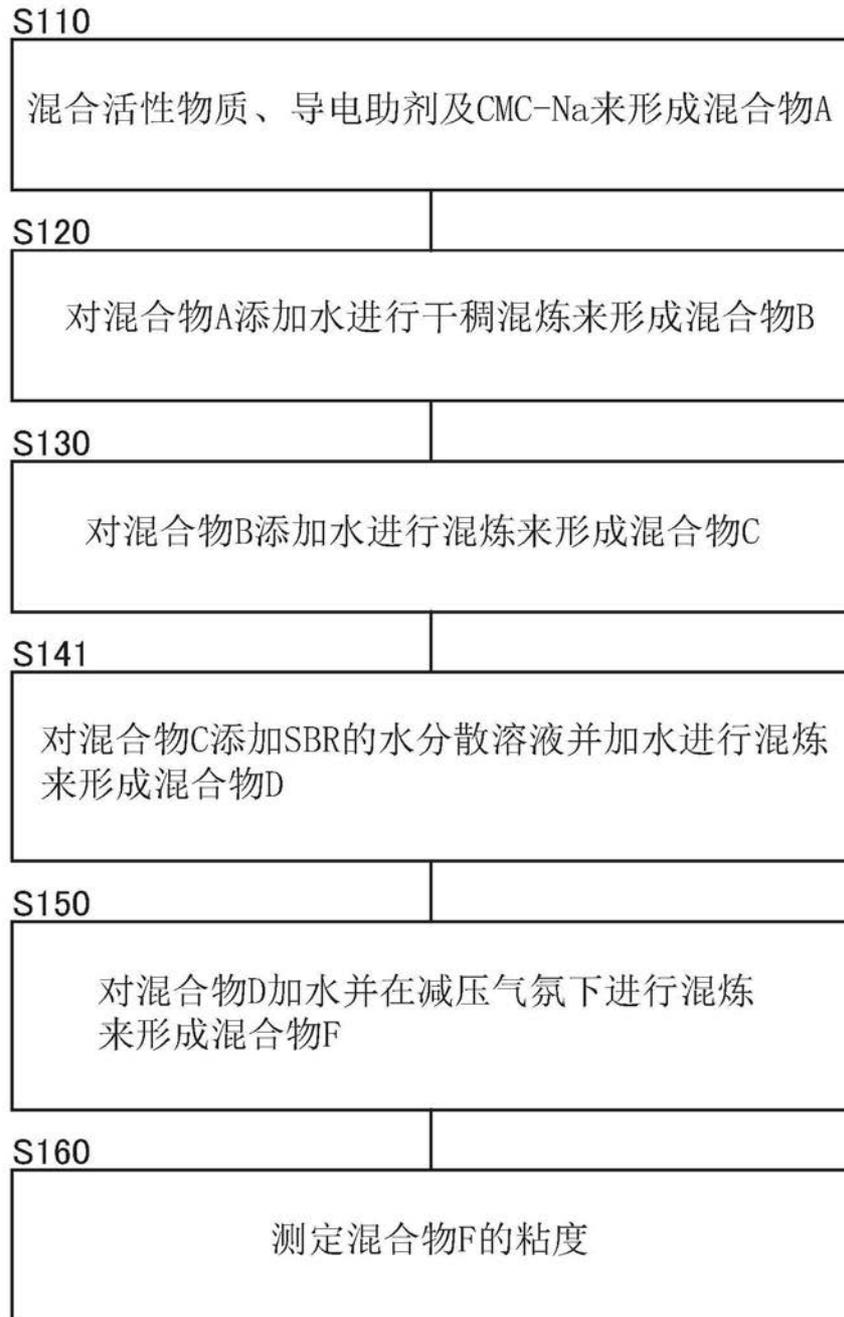


图14

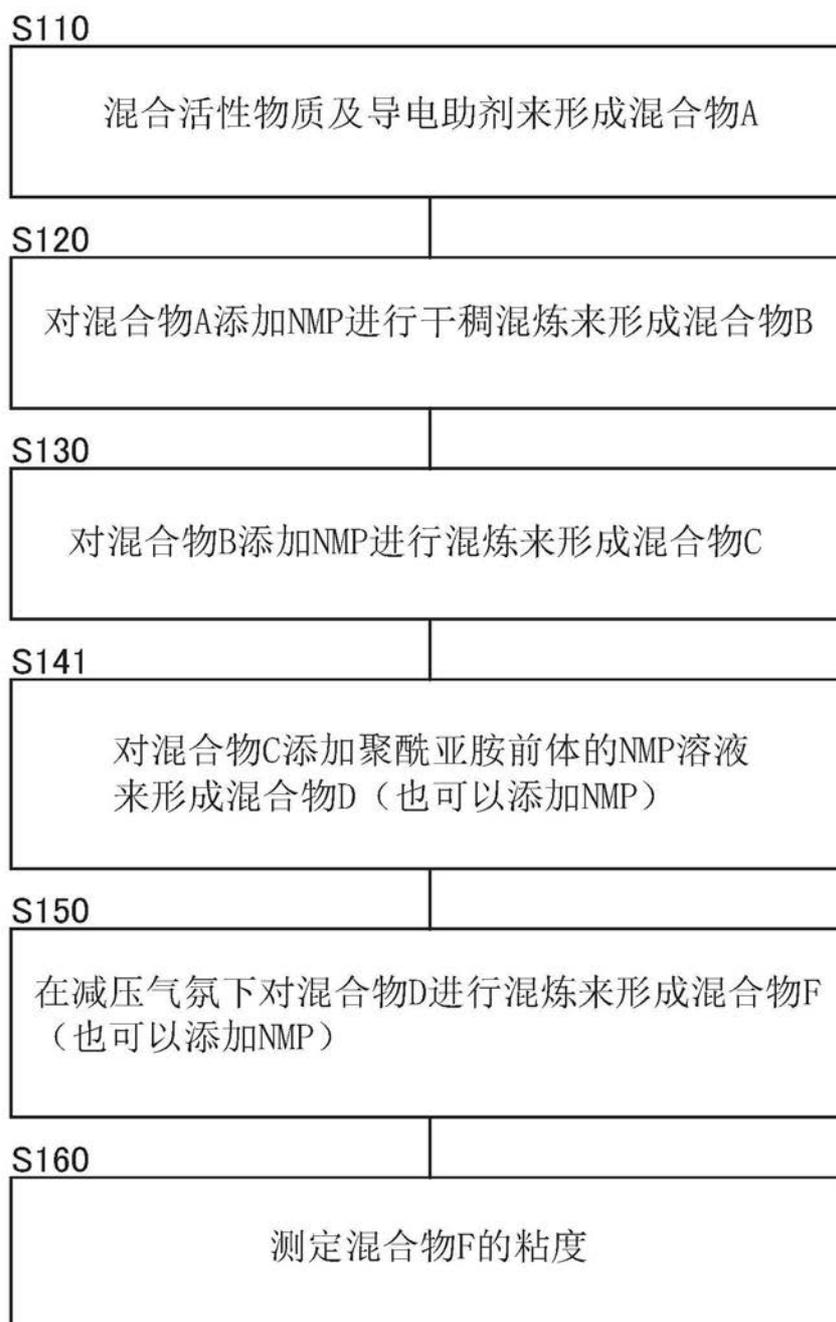


图15

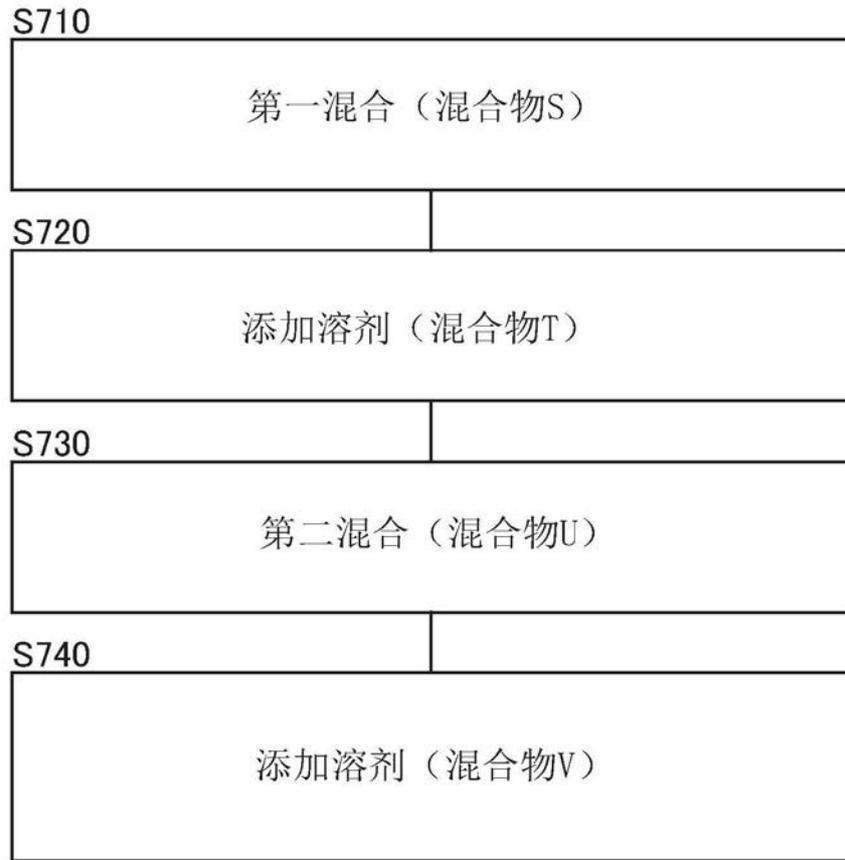


图16

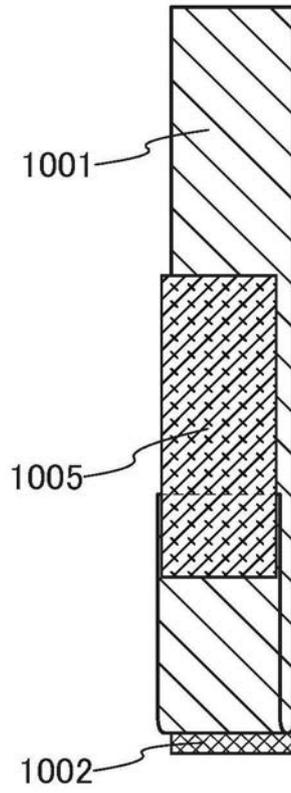


图17A

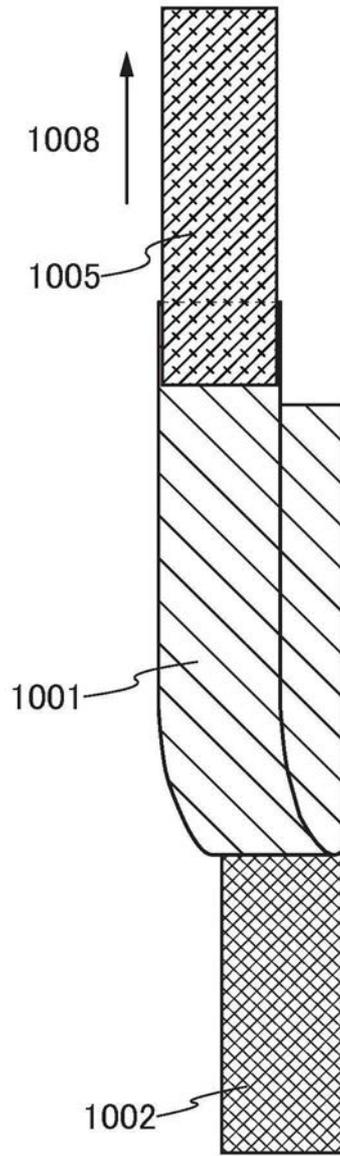


图17B

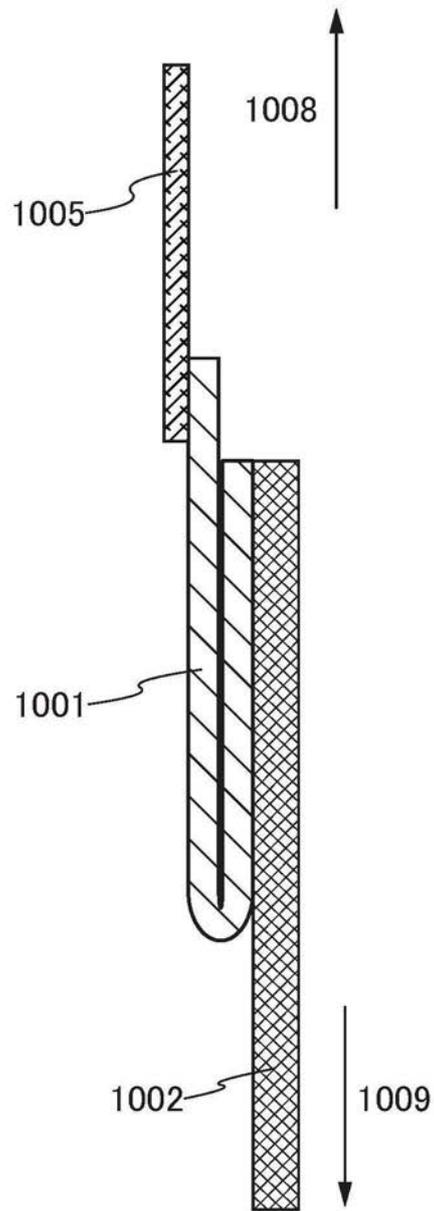


图17C

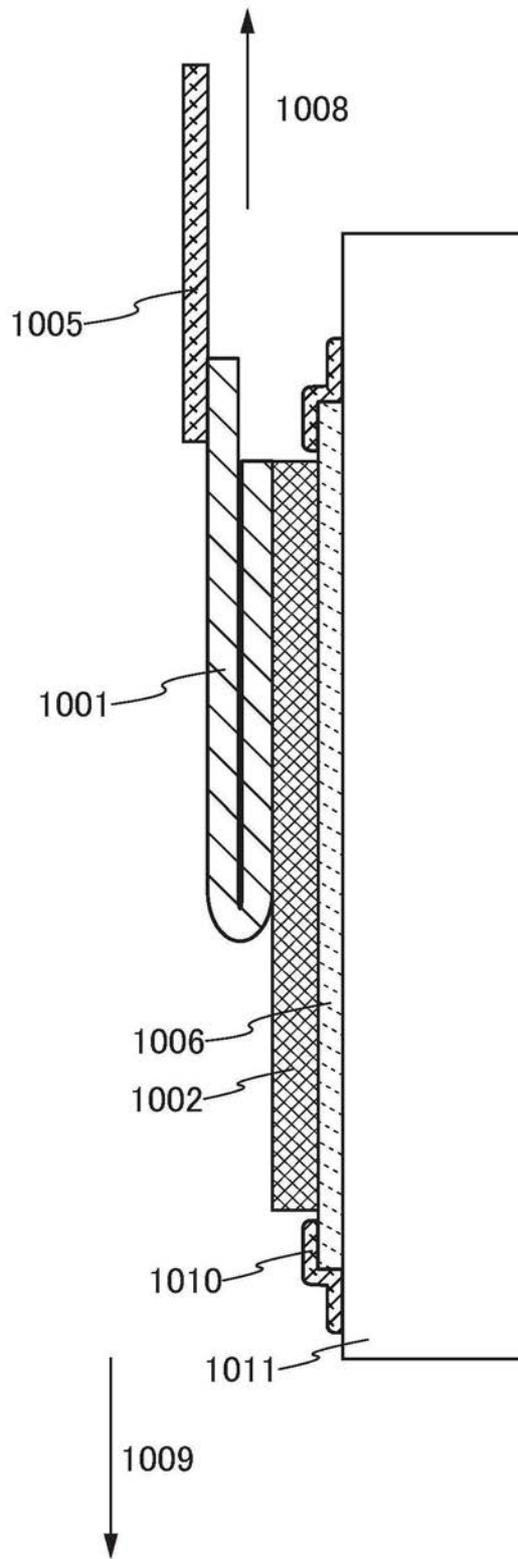


图18A

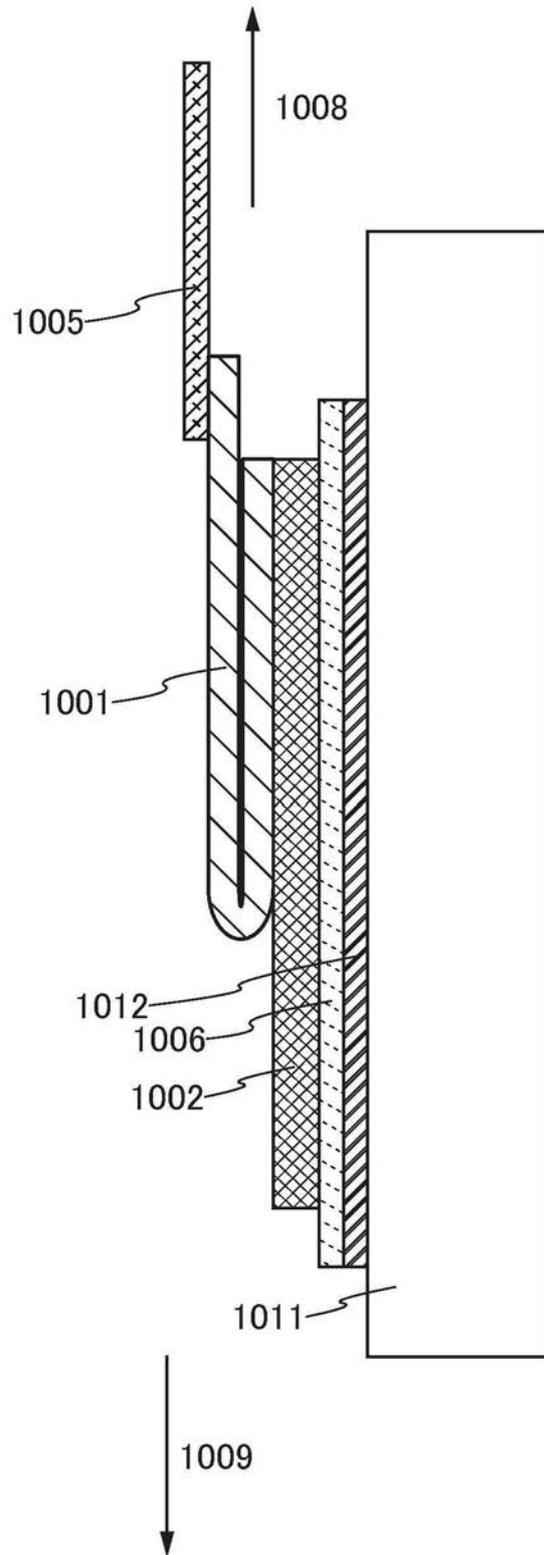


图18B

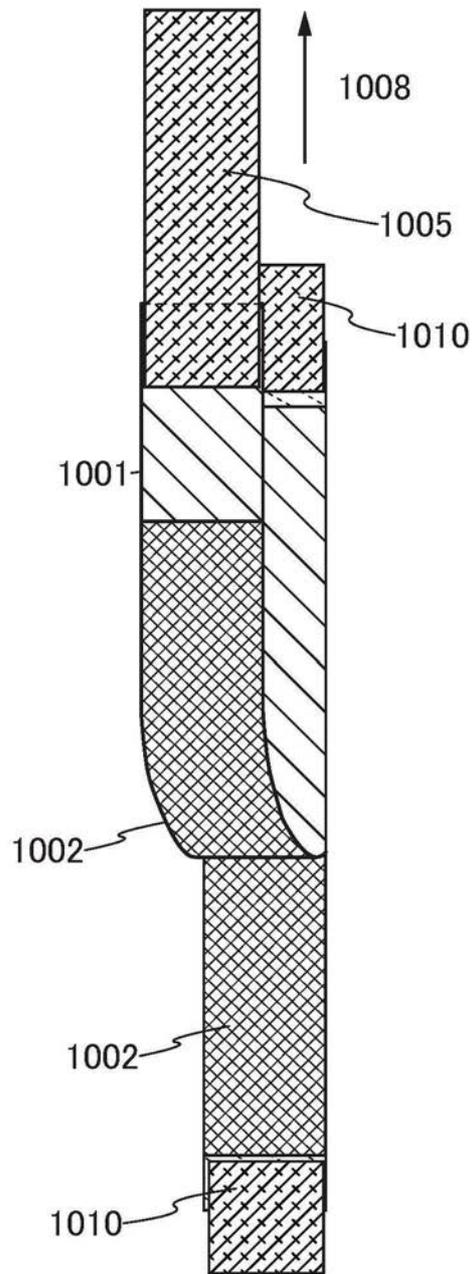


图19A

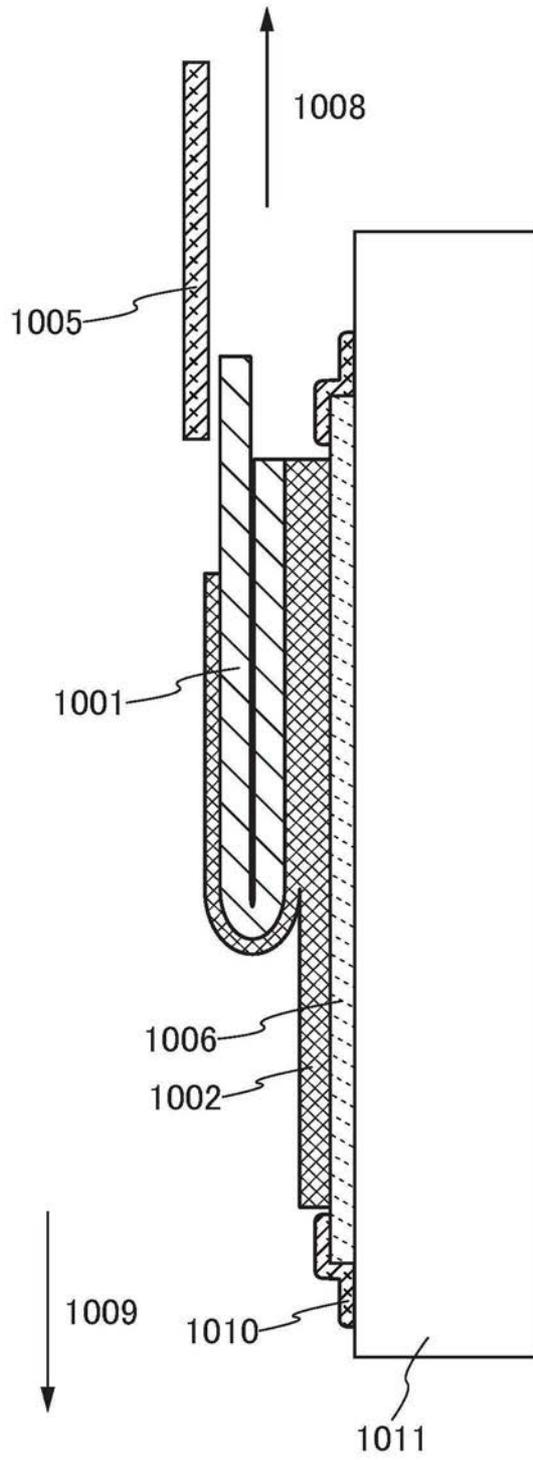


图19B



图20

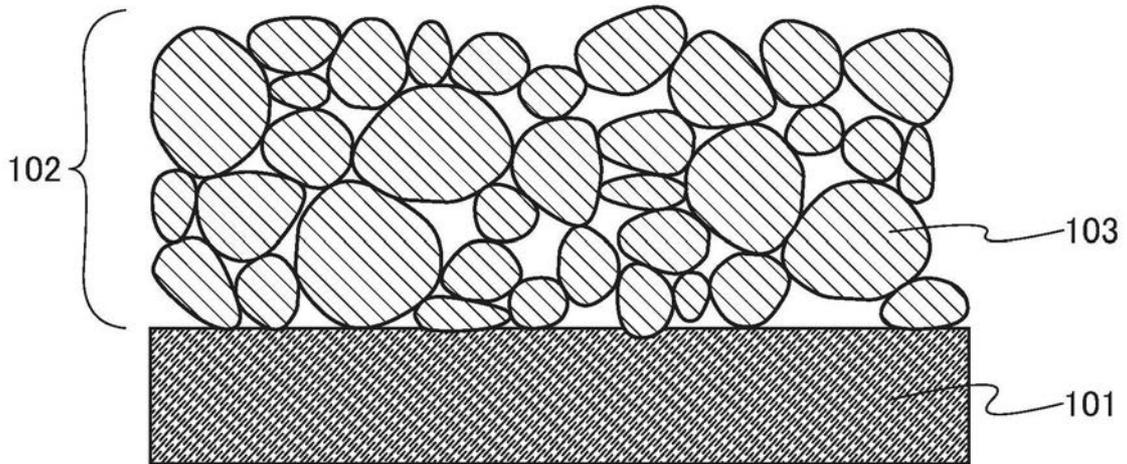


图21A

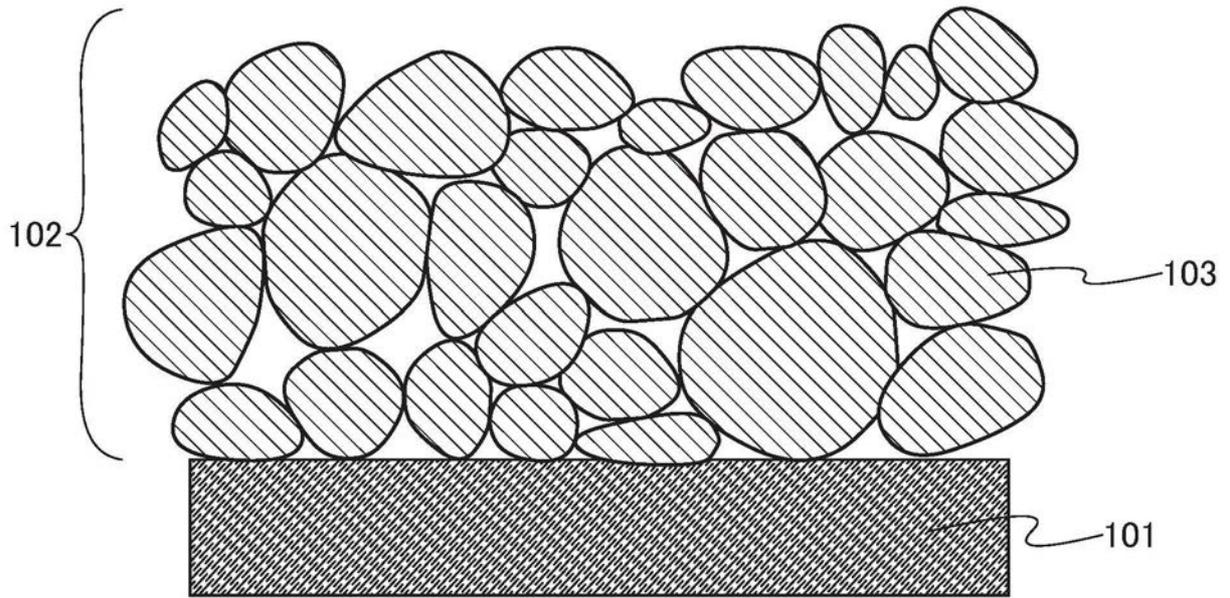


图21B

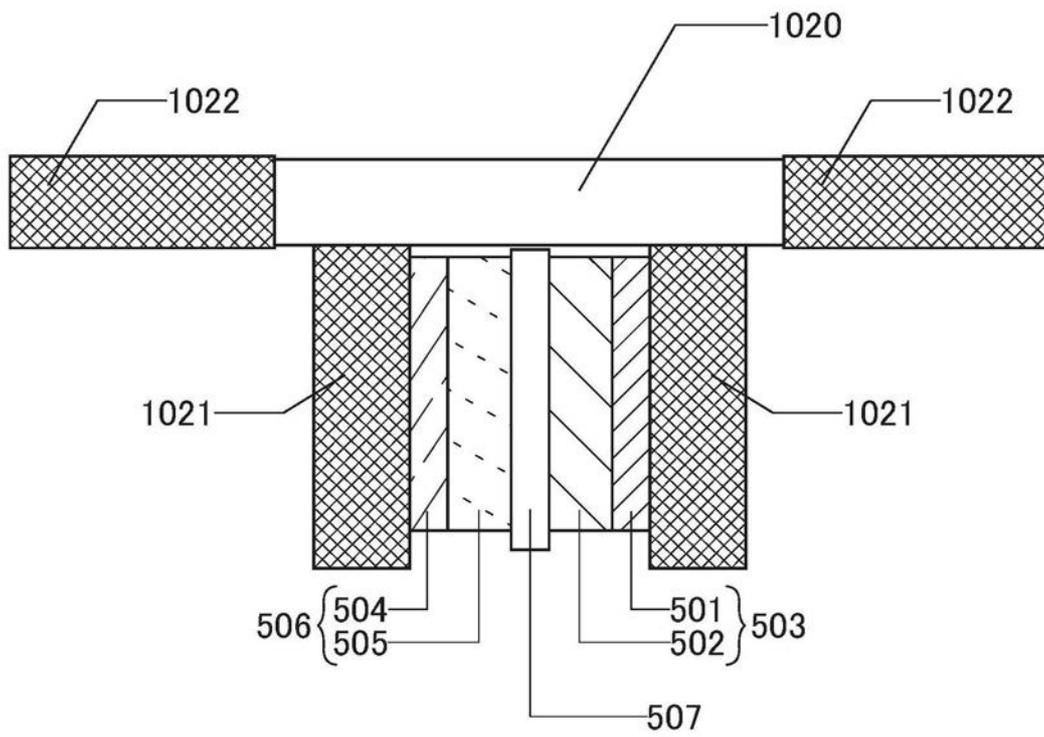


图22

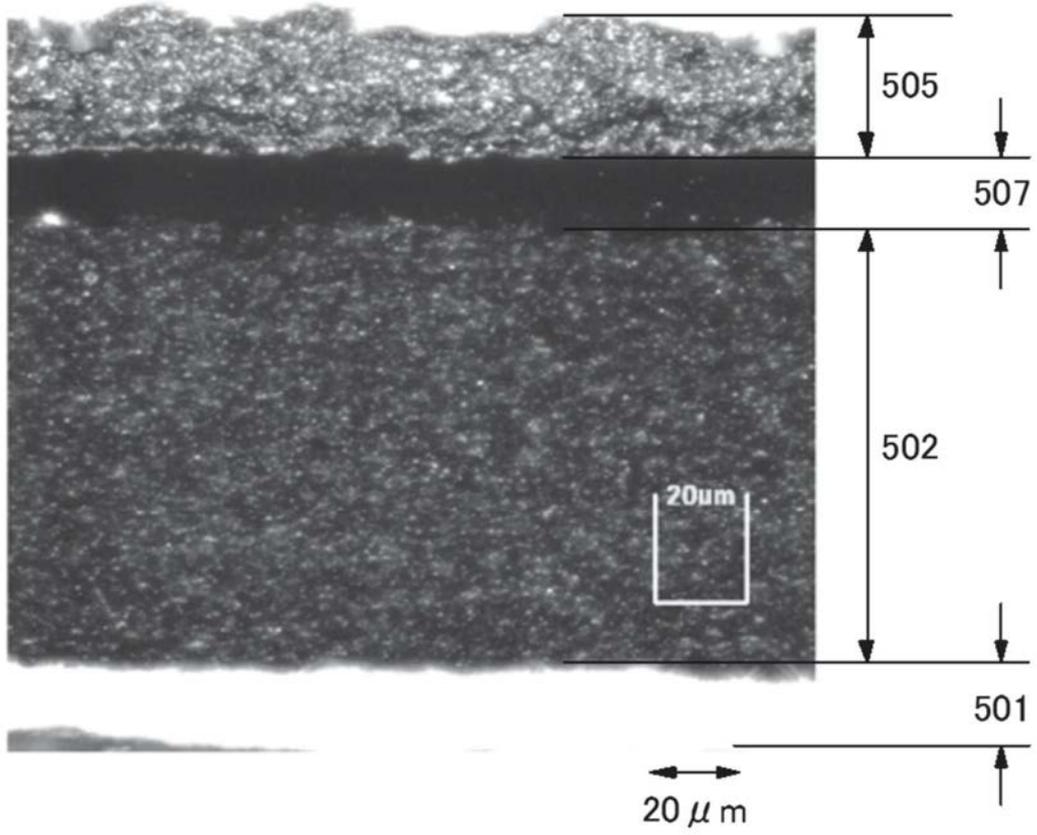


图23A

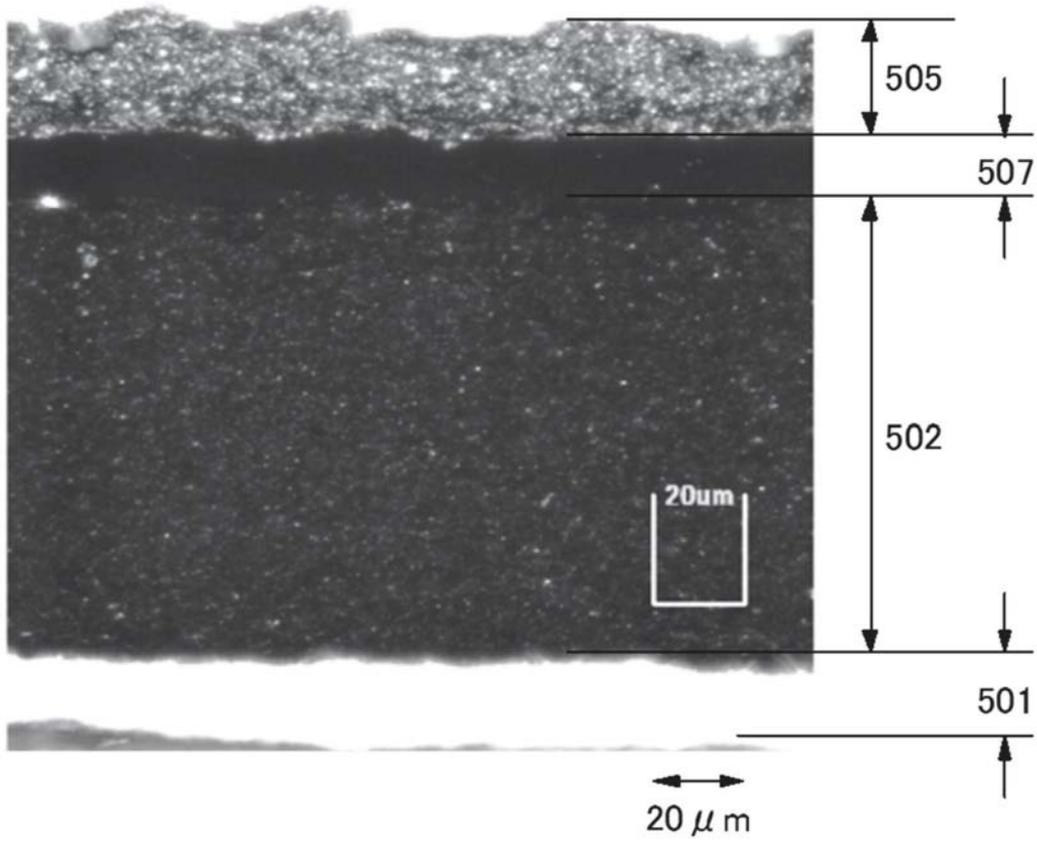


图23B

500

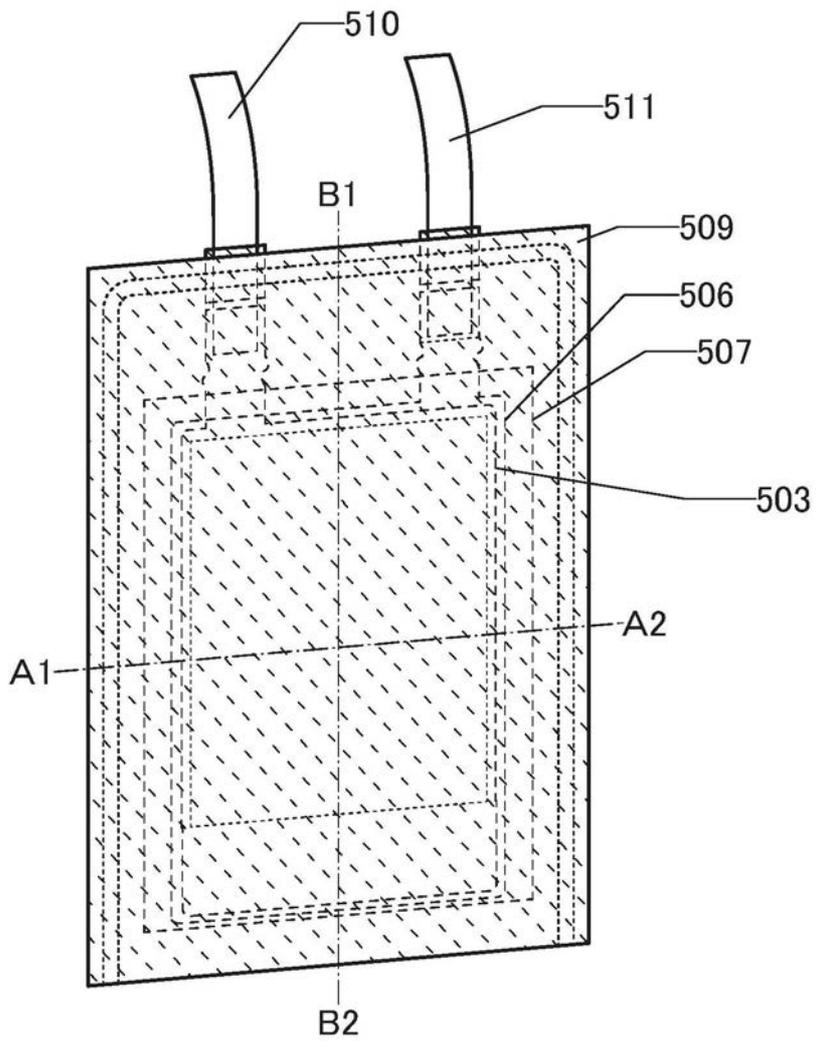


图24

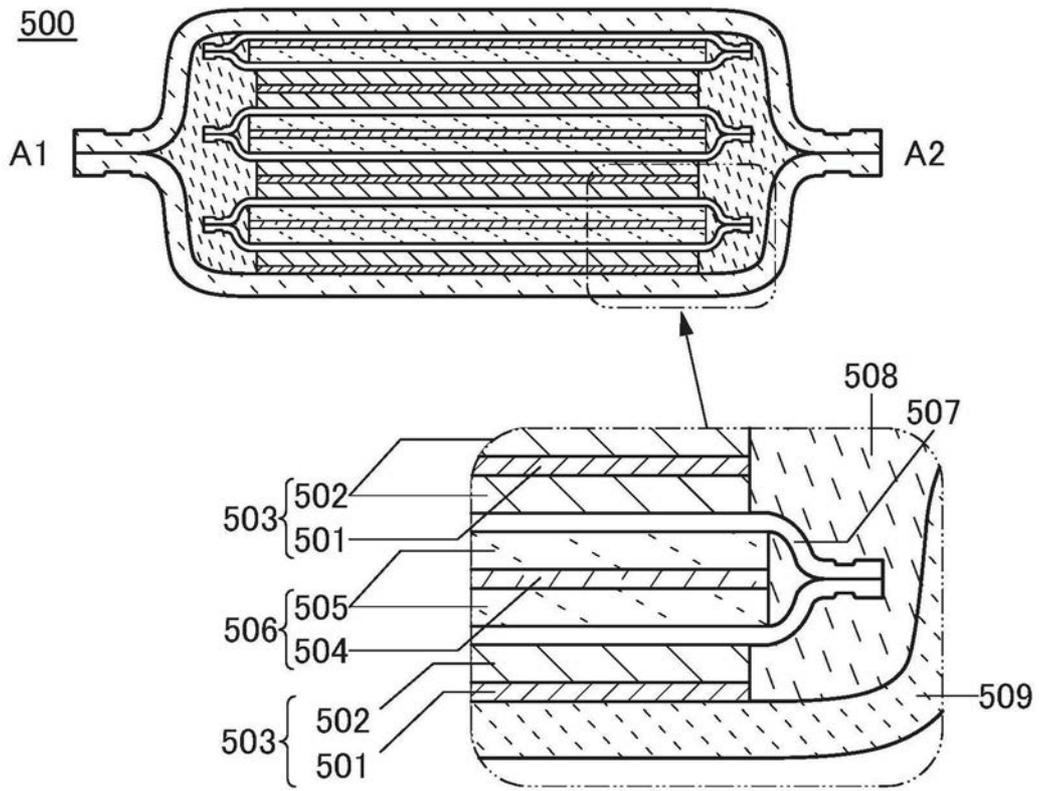


图25A

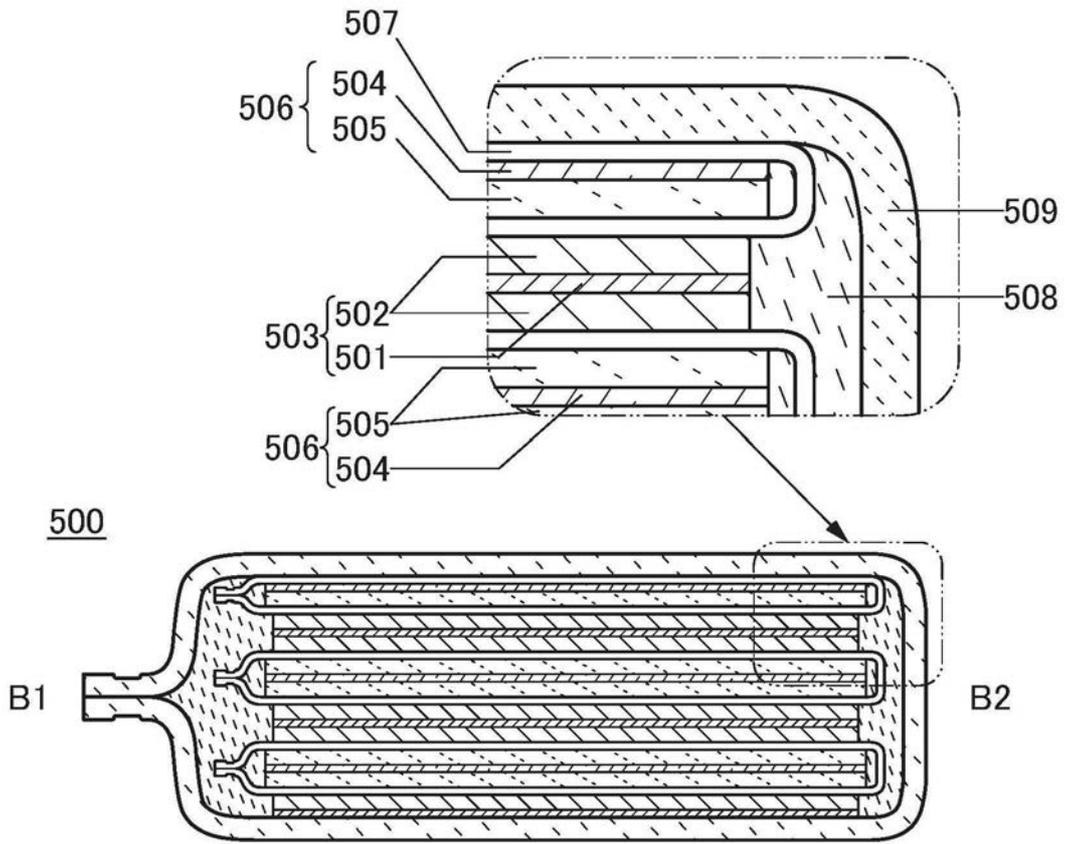


图25B

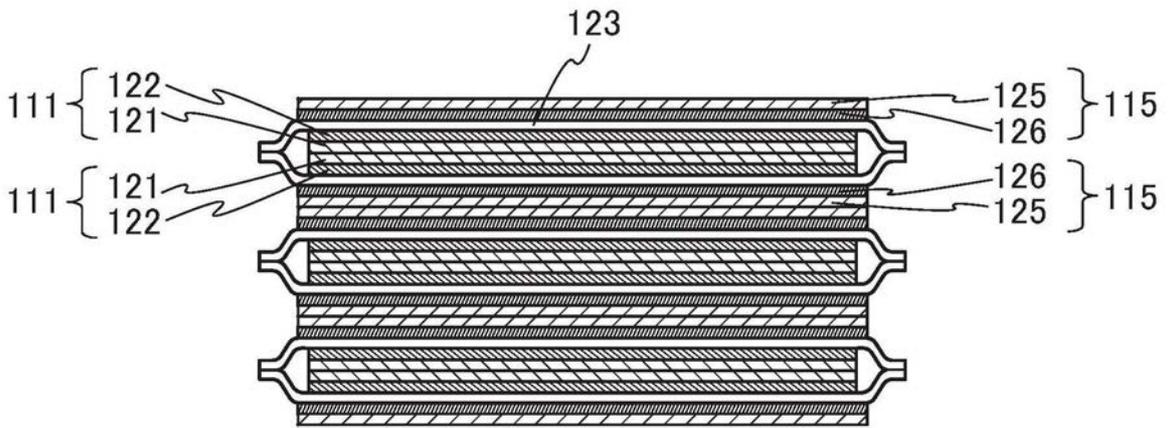


图26A

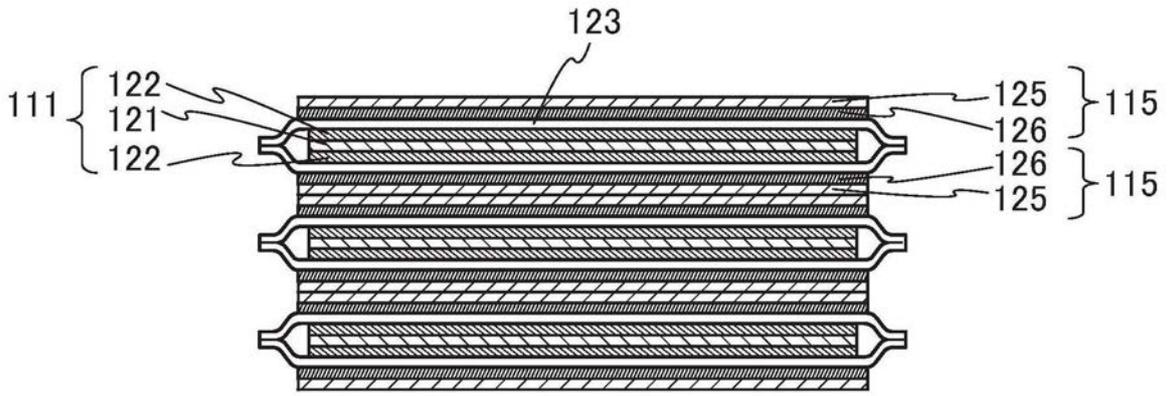


图26B

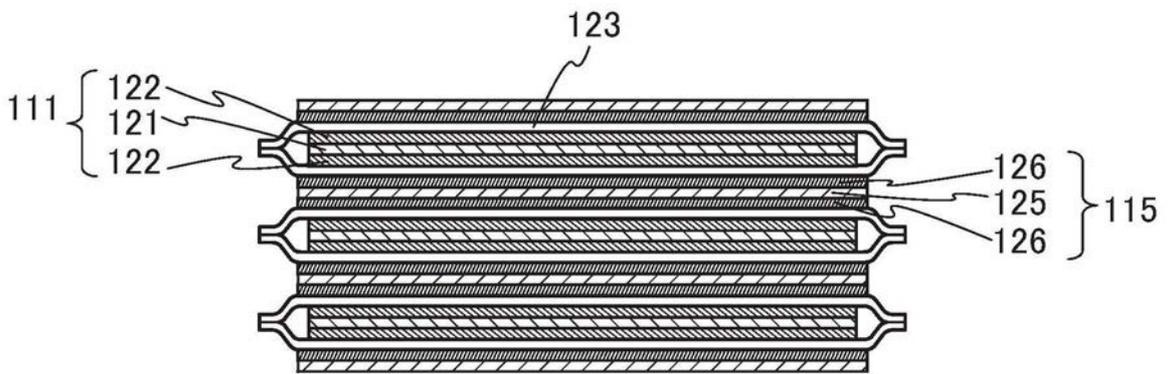


图26C

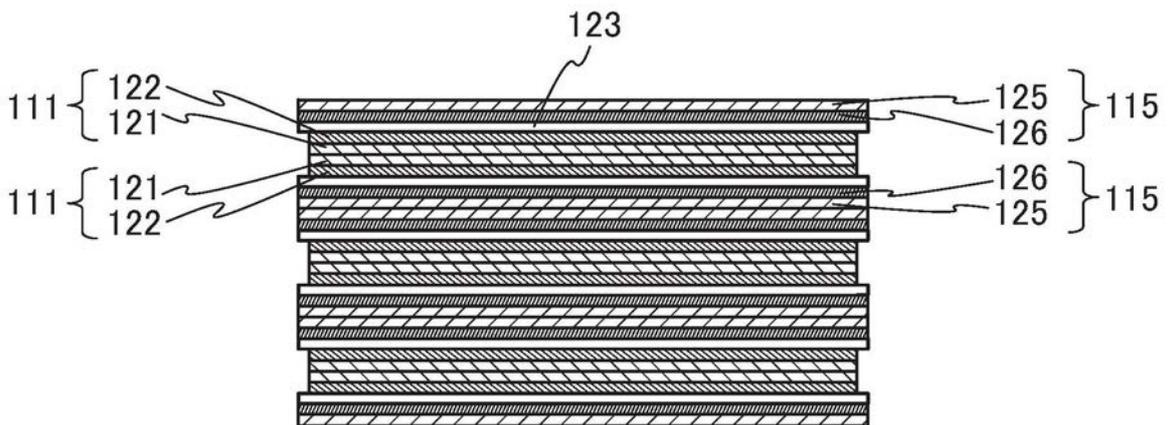


图27A

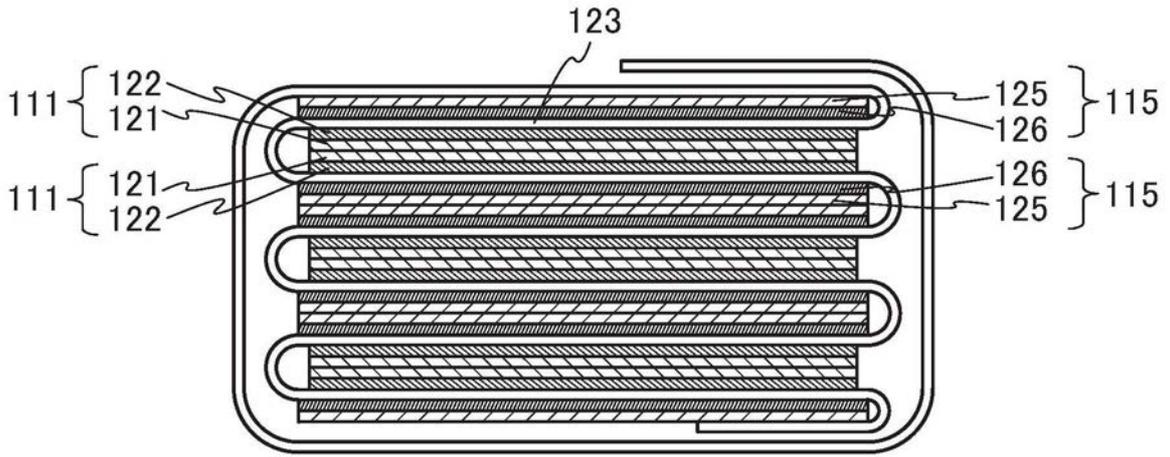


图27B

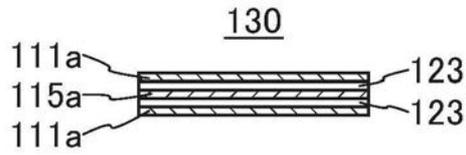


图28A

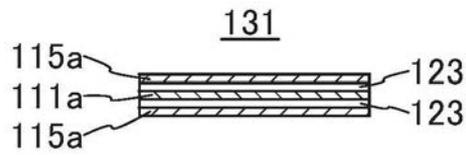


图28B

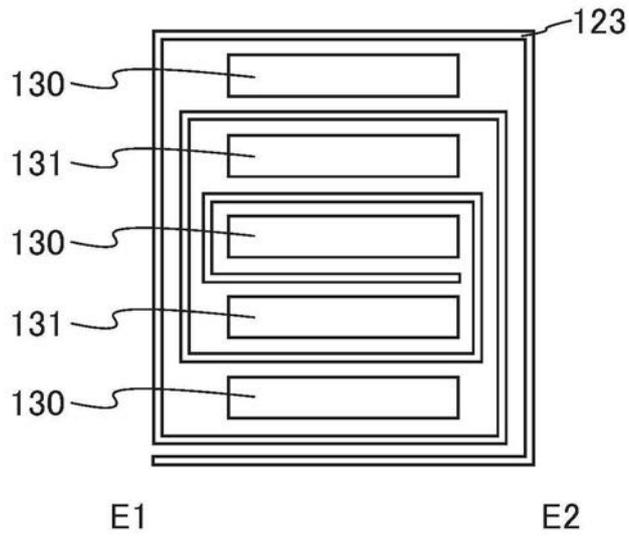


图28C

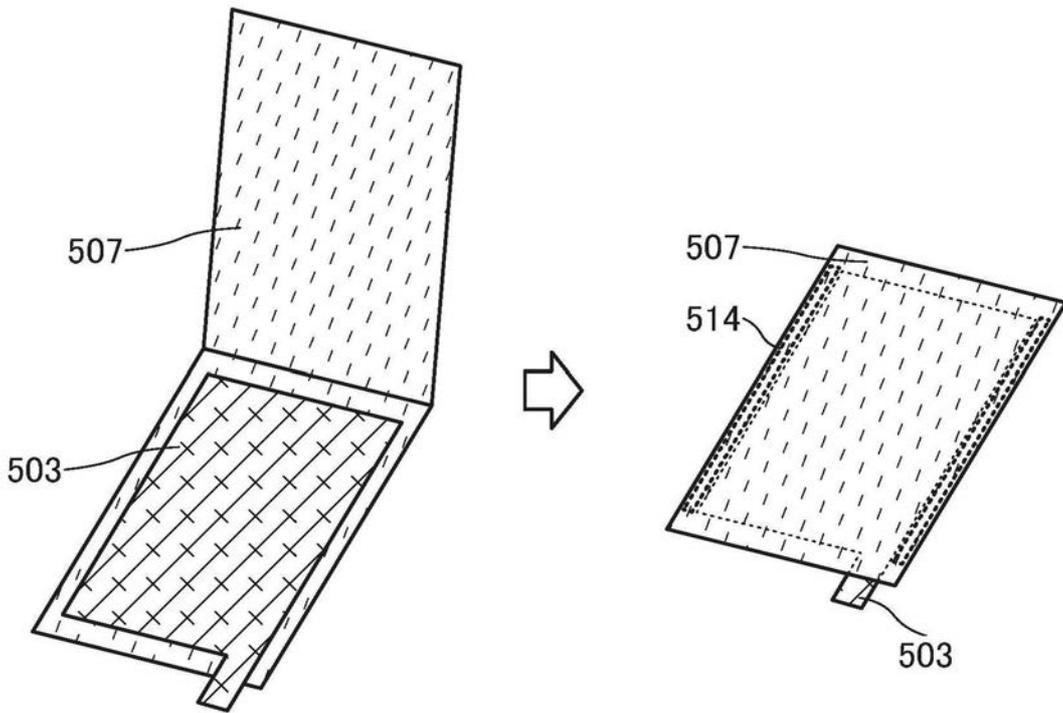


图29A

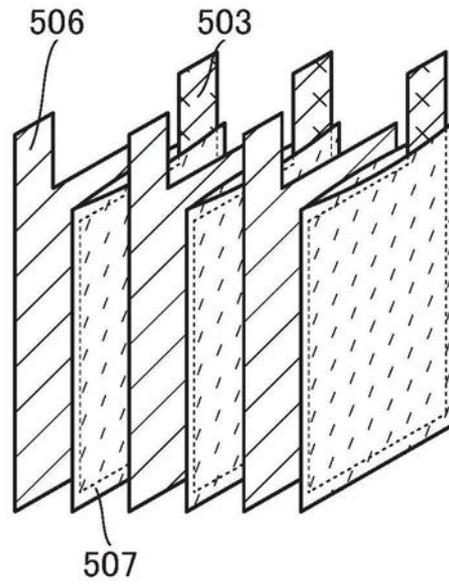


图29B

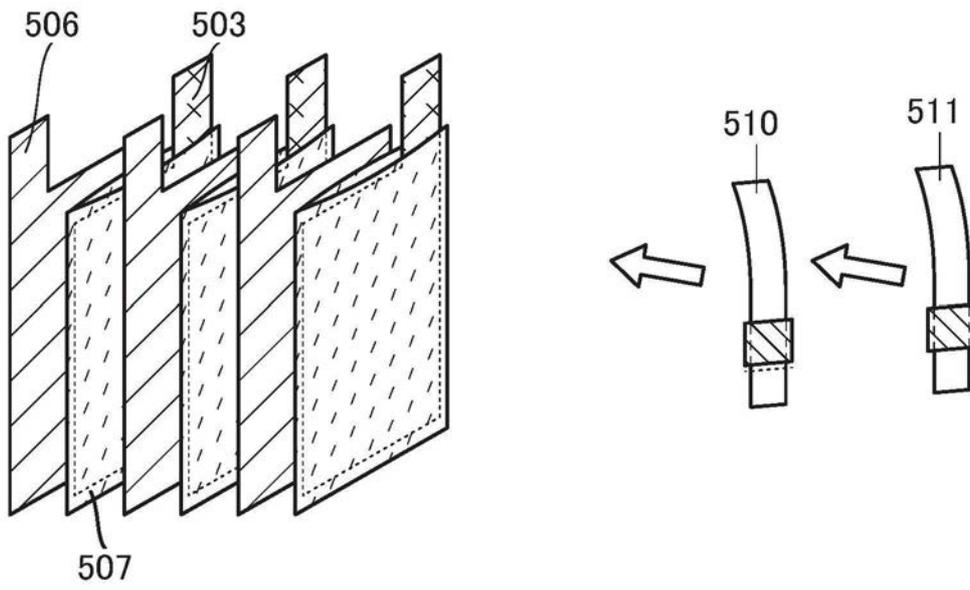


图30A

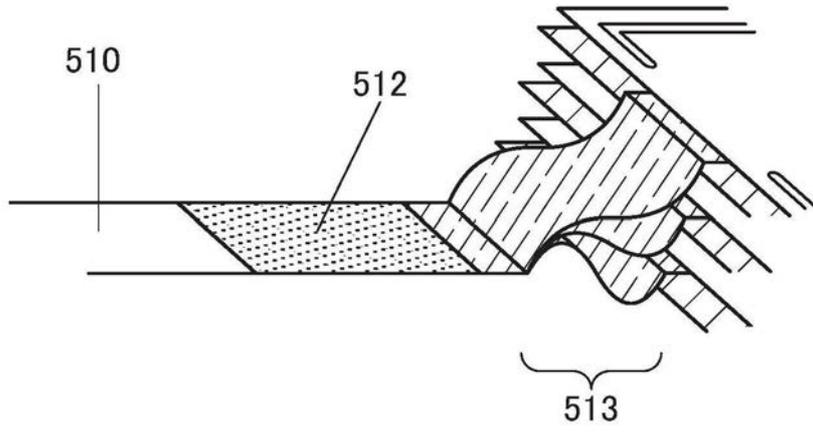


图30B

500

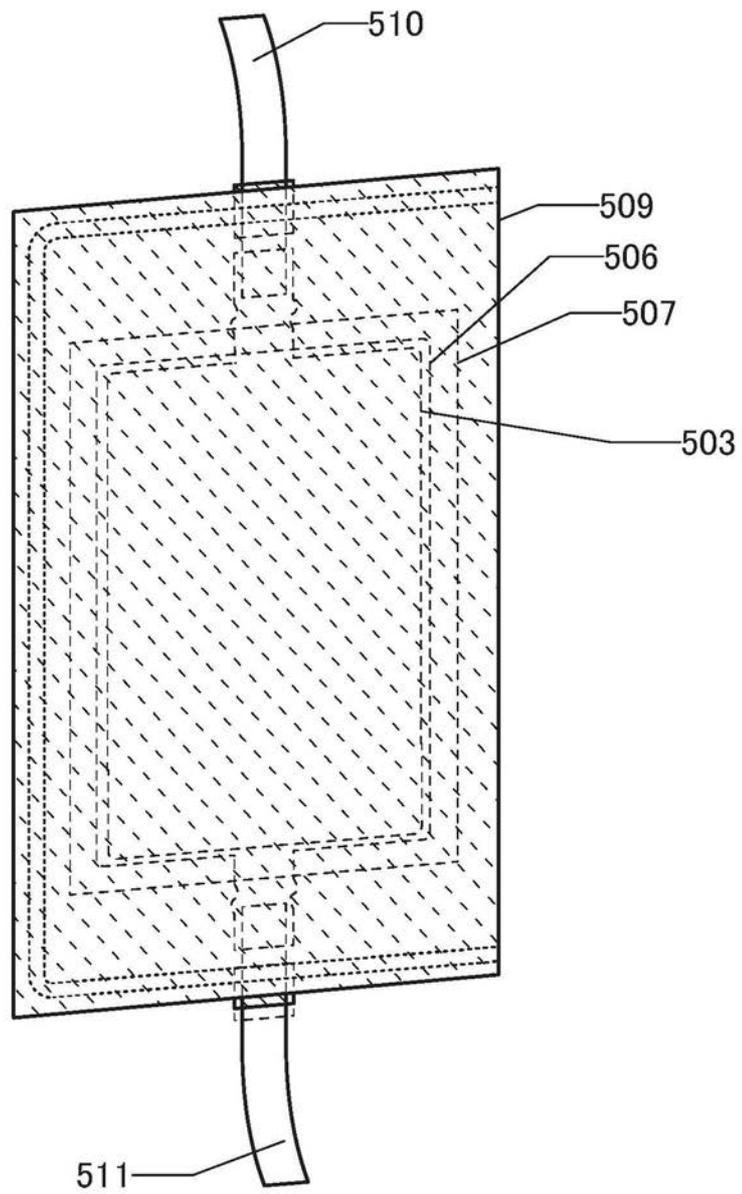


图31

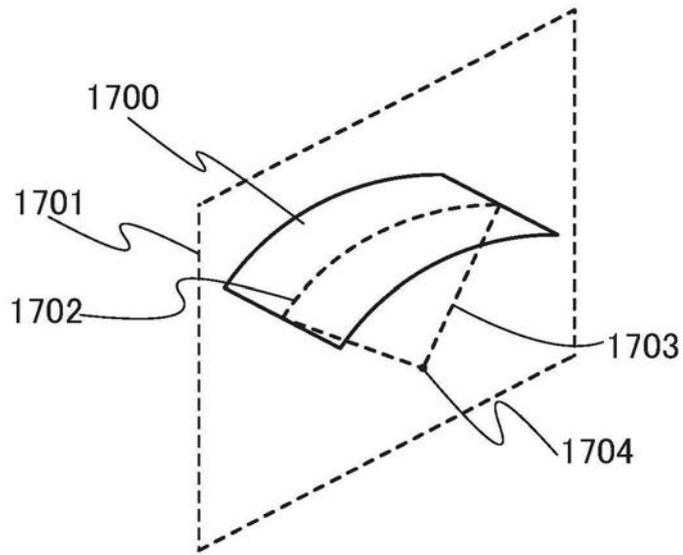


图32A

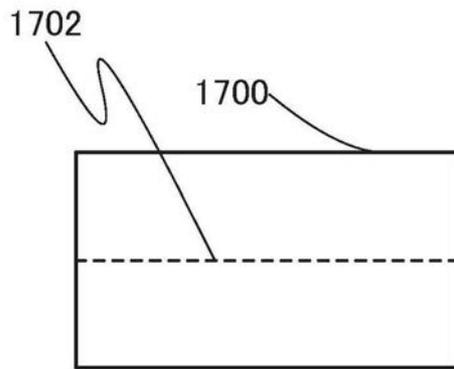


图32B

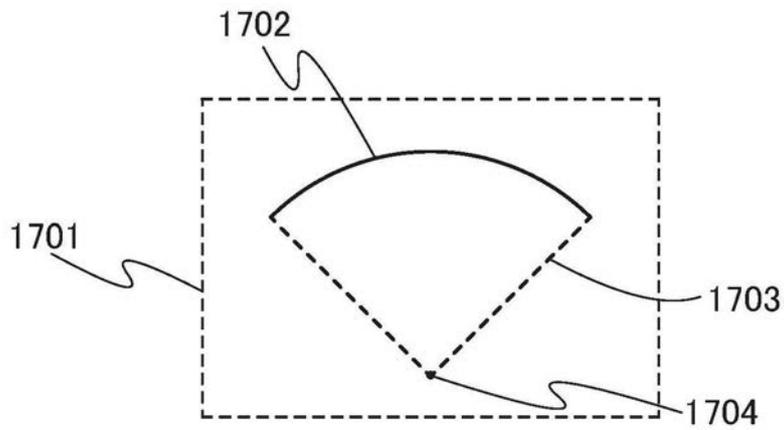


图32C

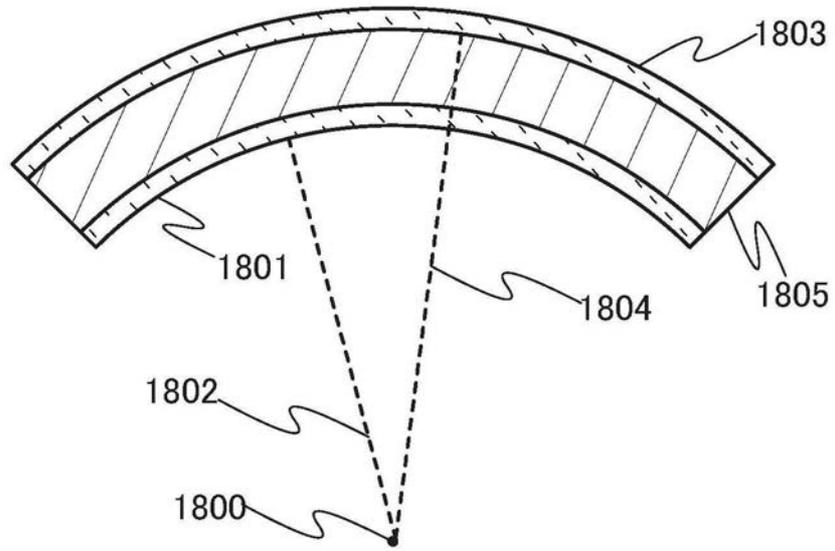


图33A

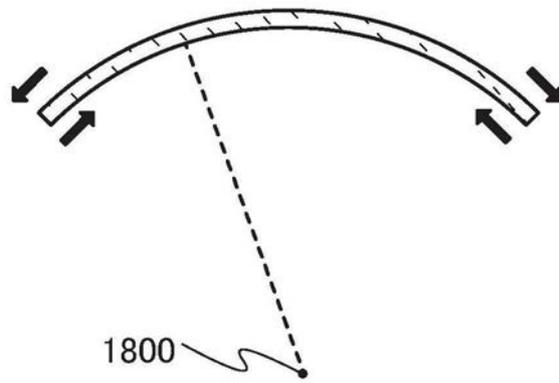


图33B



图33C



图33D

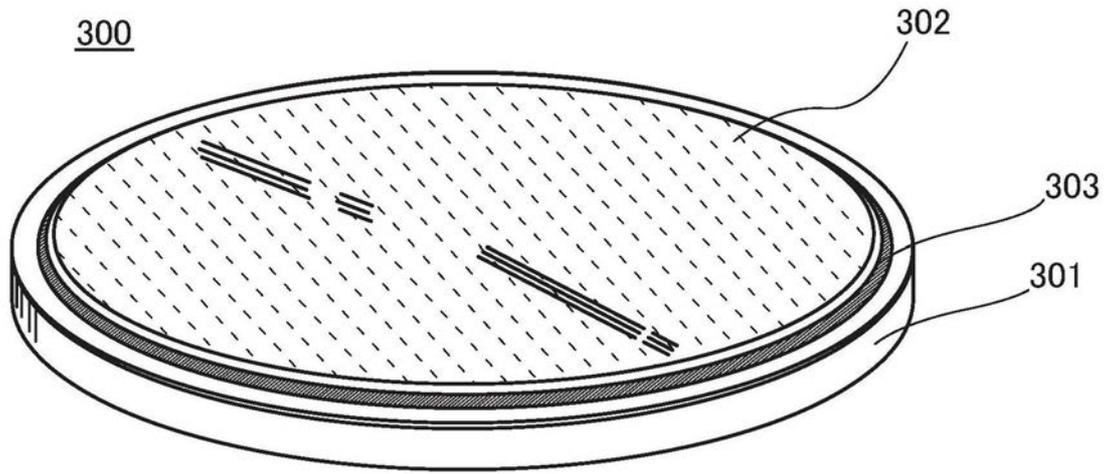


图34A

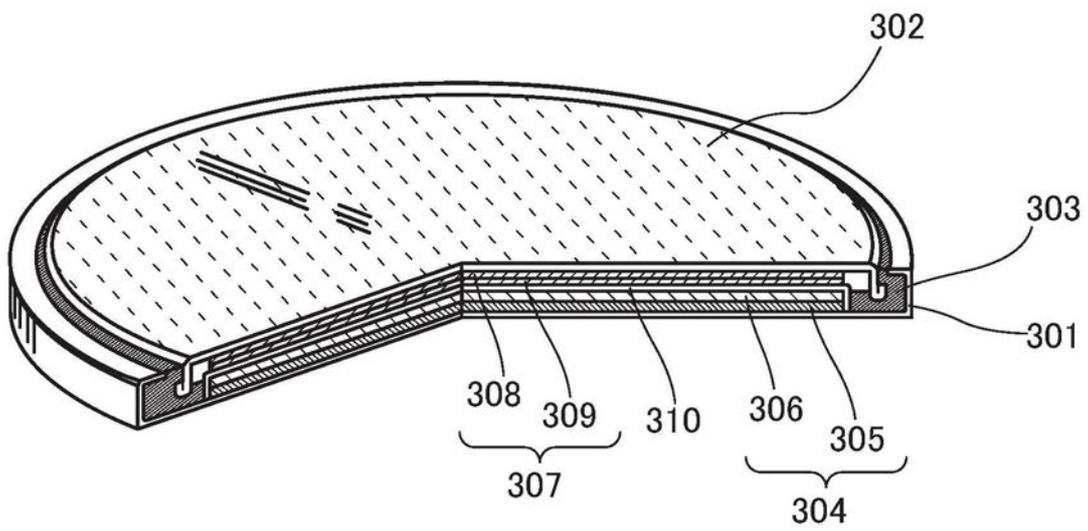


图34B

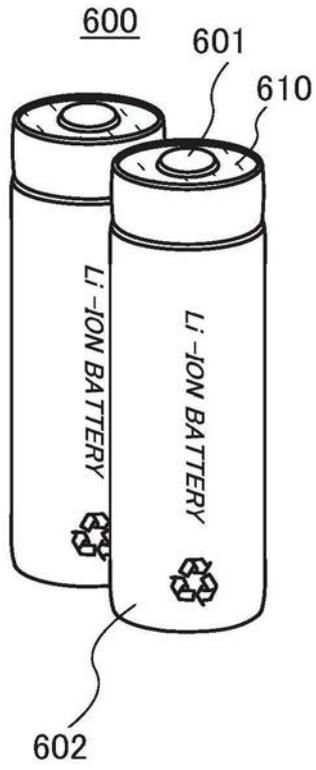


图35A

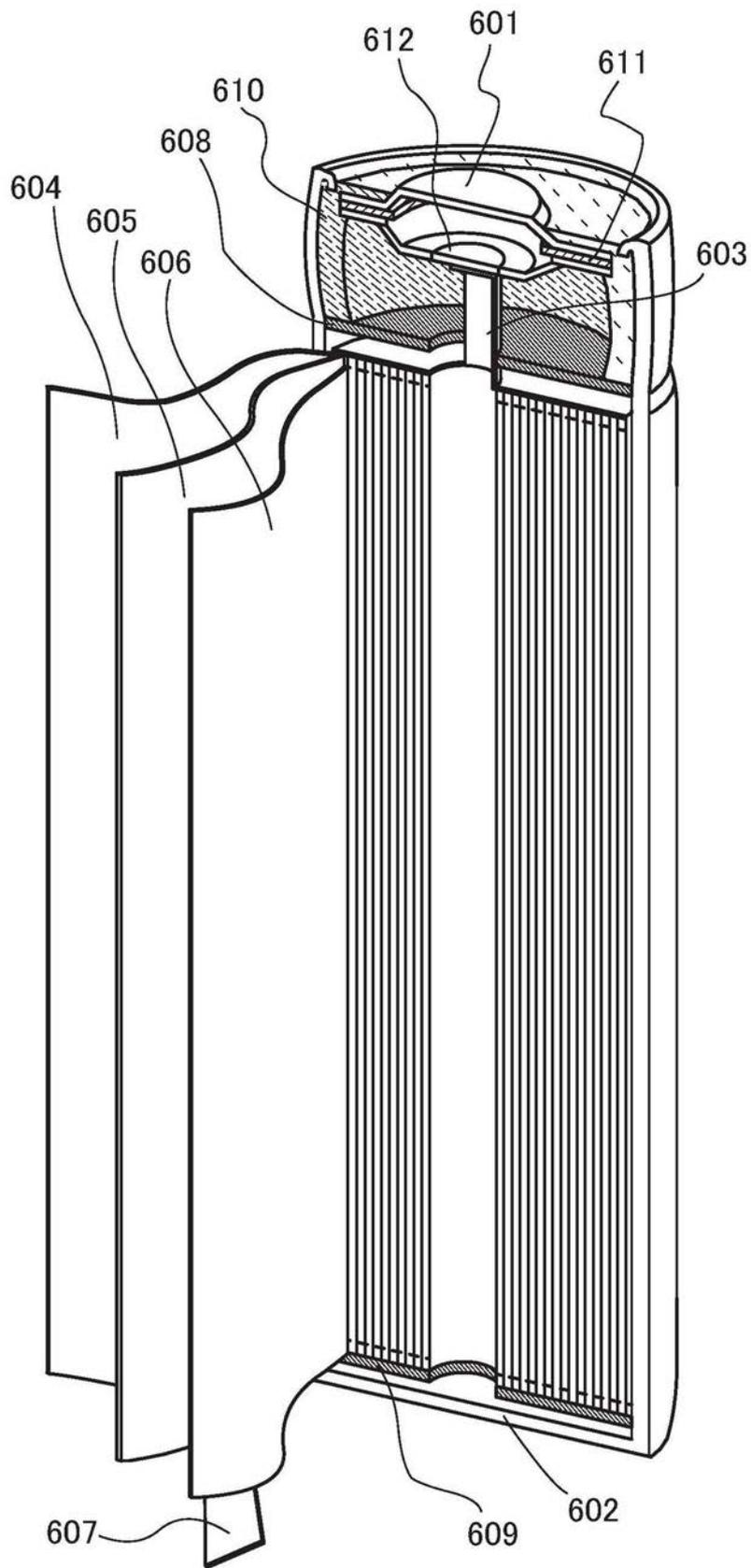


图35B

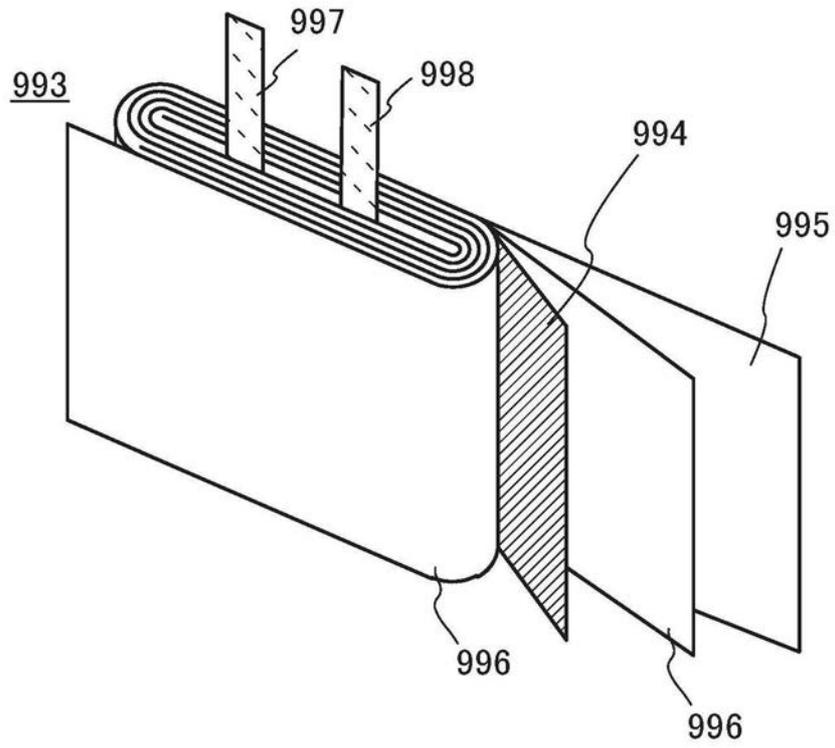


图36A

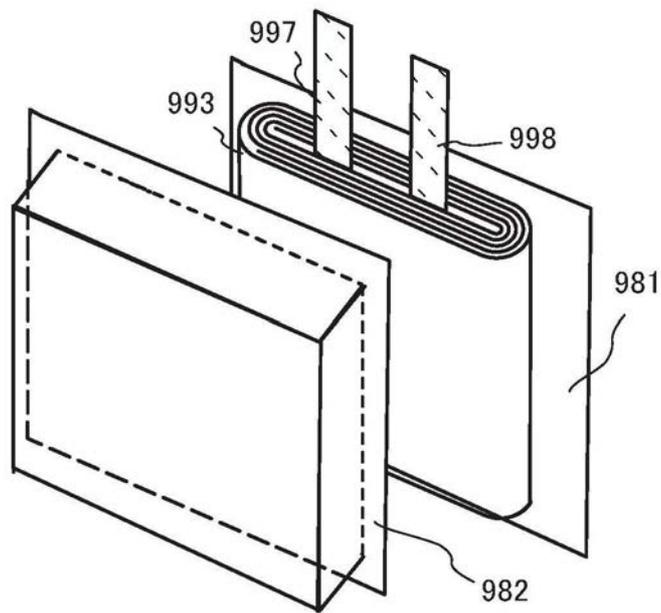


图36B

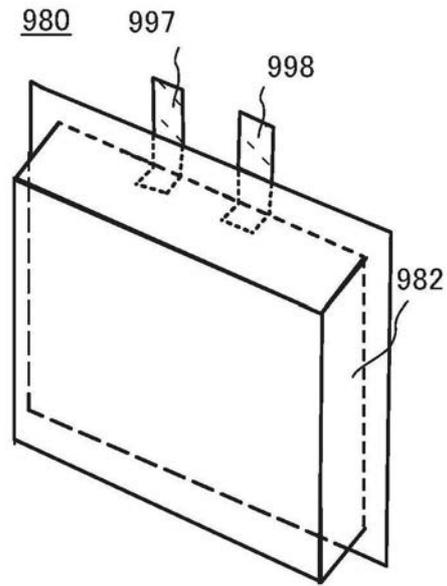
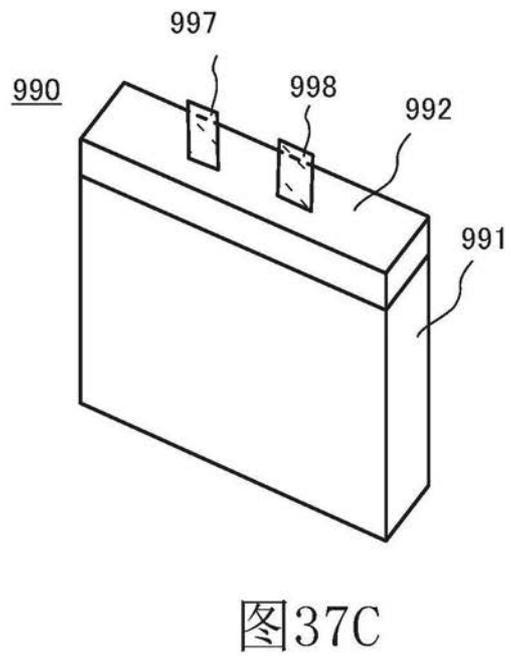
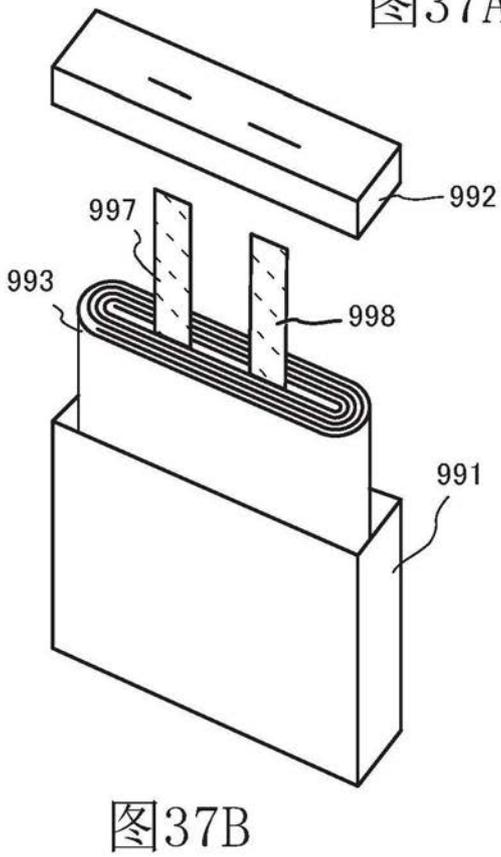
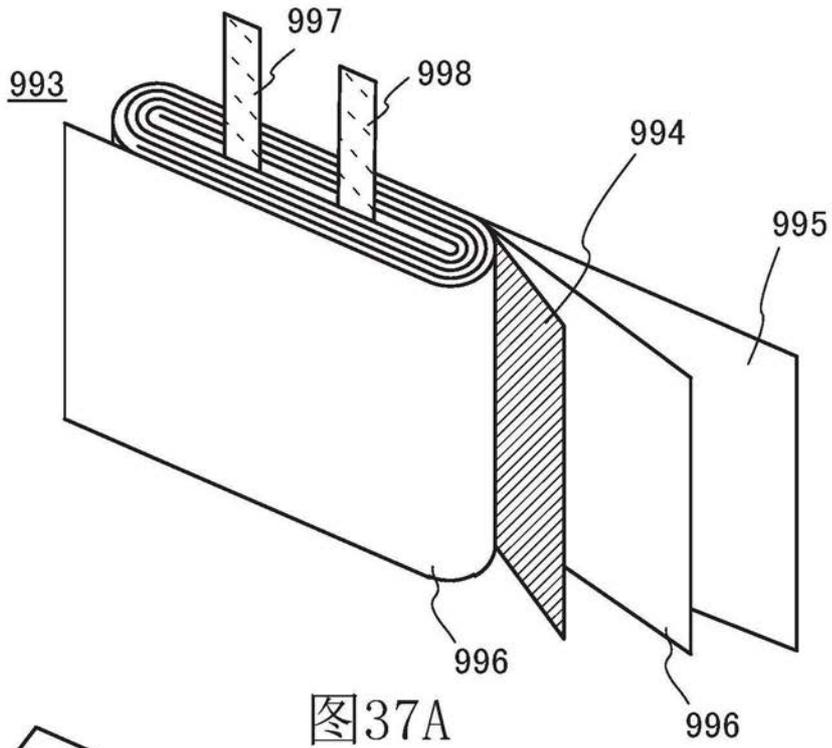


图36C



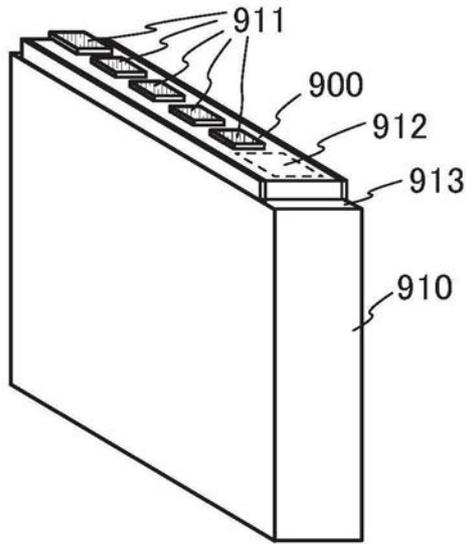


图38A

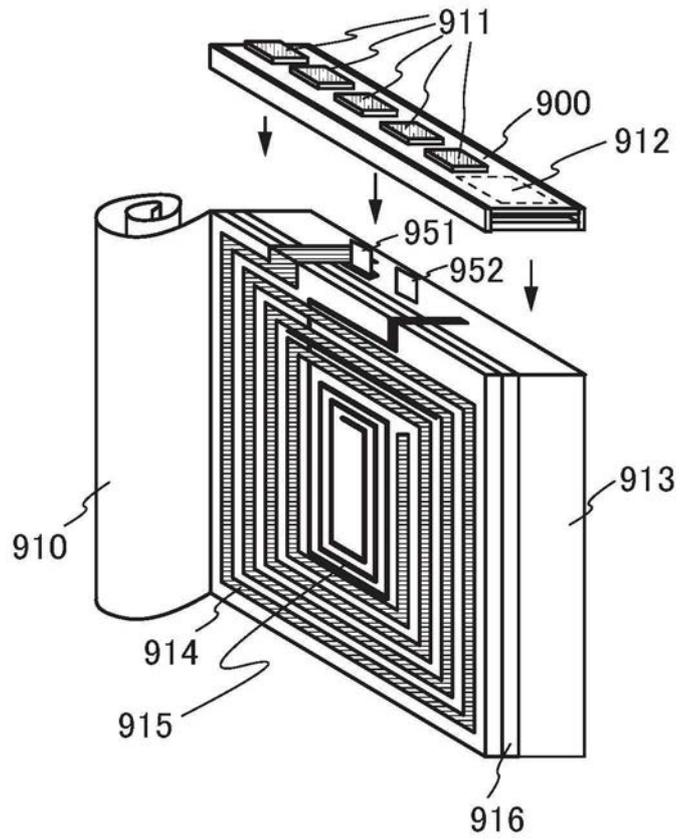


图38B

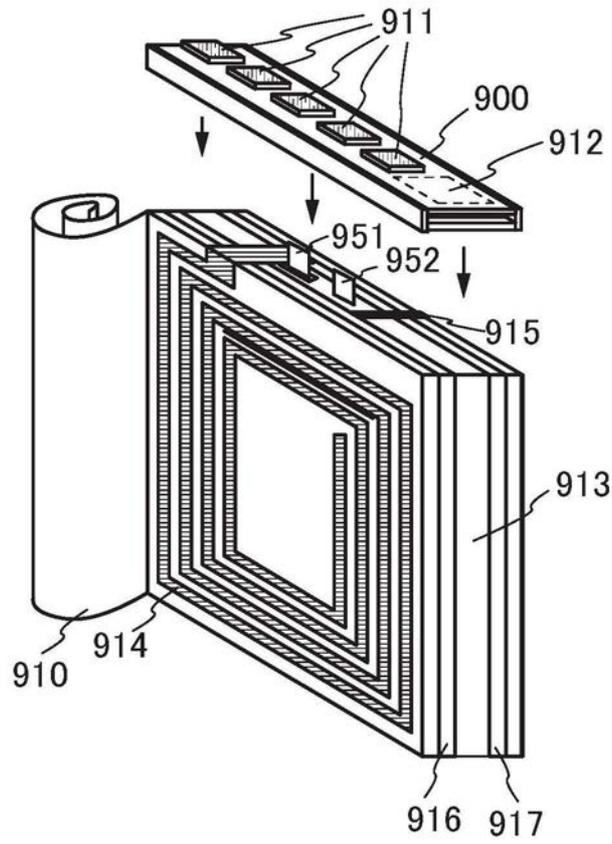


图39A1

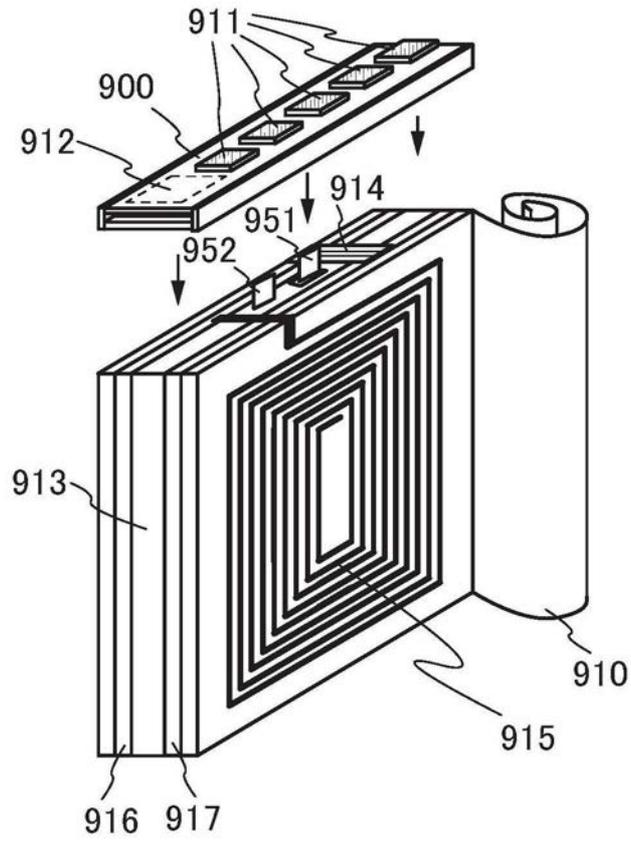


图39A2

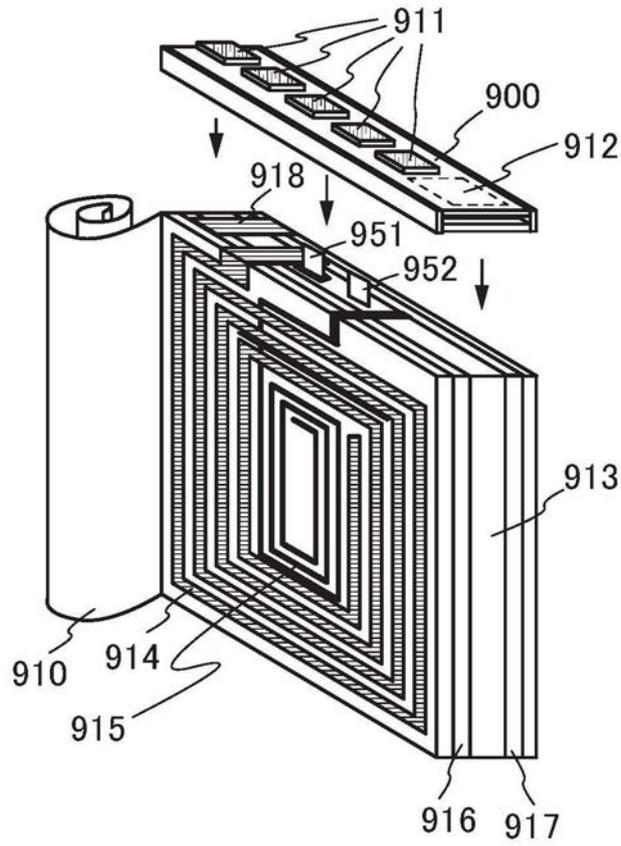


图39B1

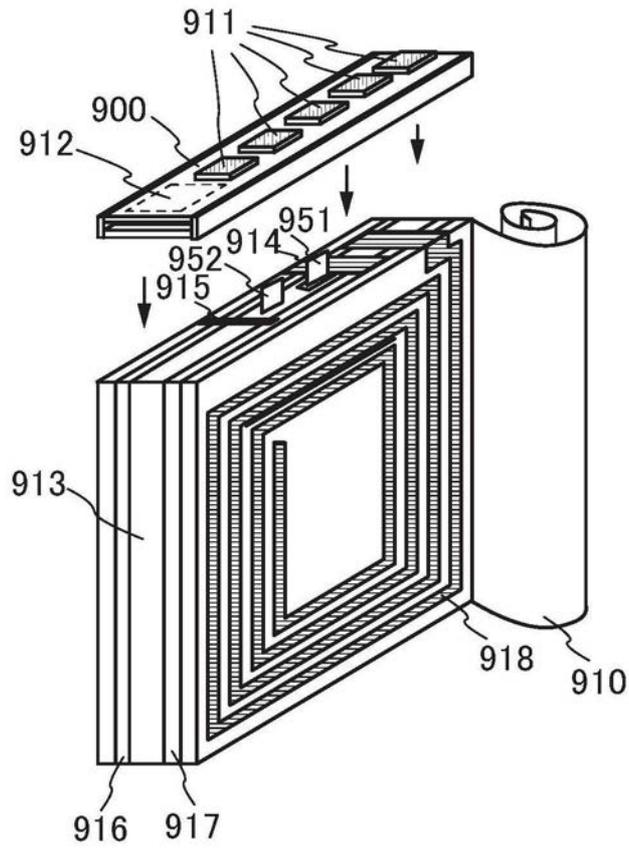


图39B2

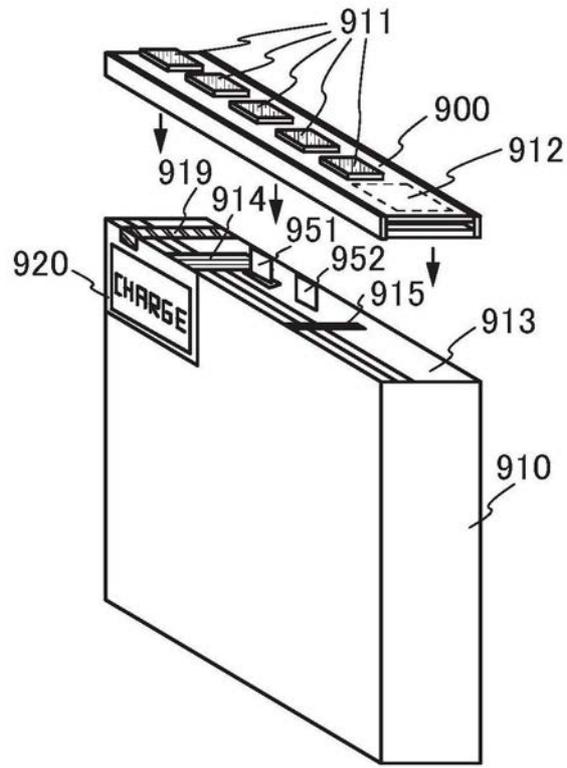


图40A

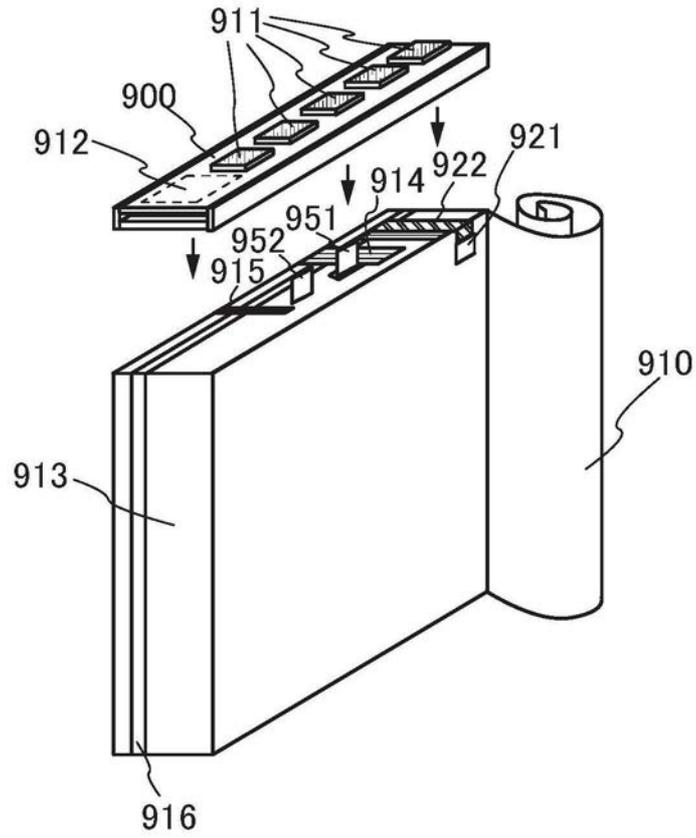
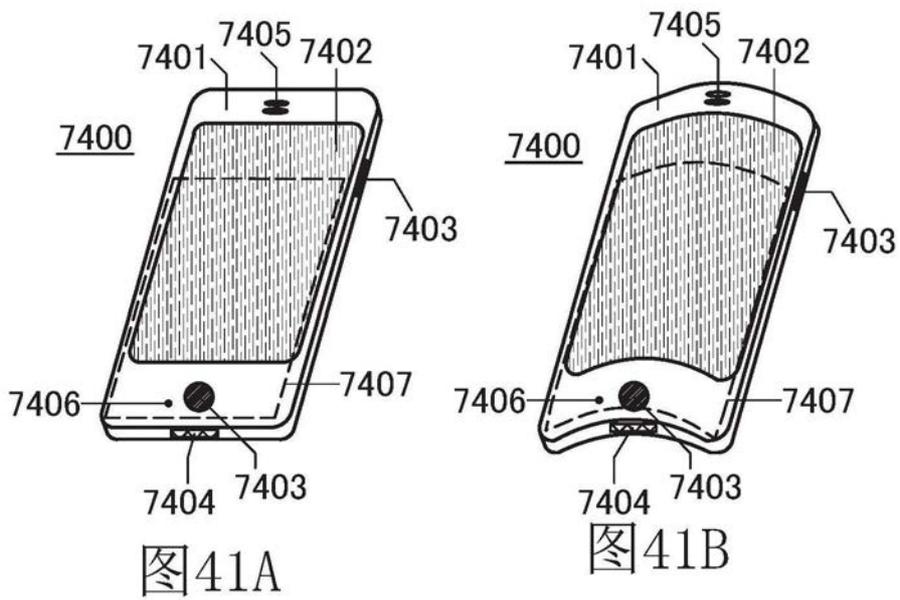


图40B



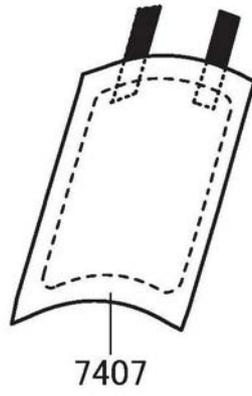


图41C

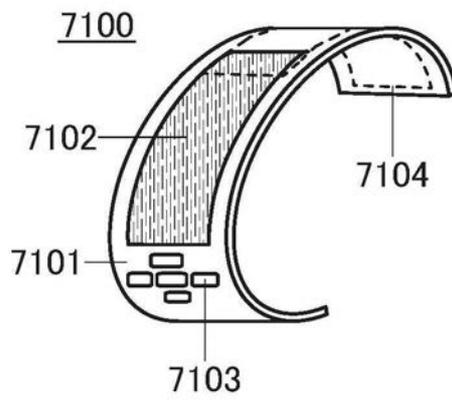


图41D

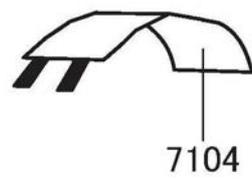


图41E

7200

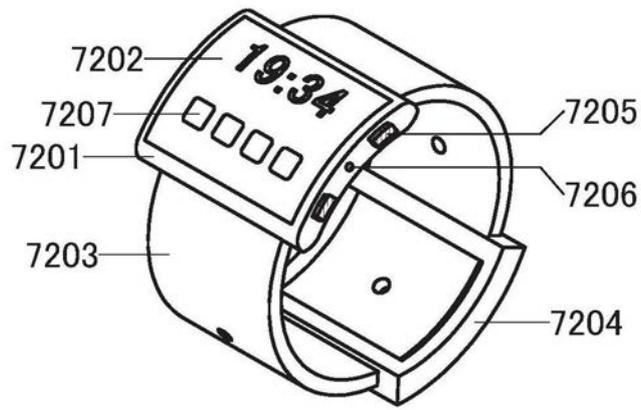


图41F

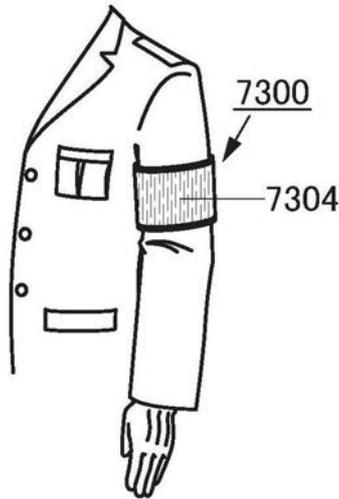


图41G

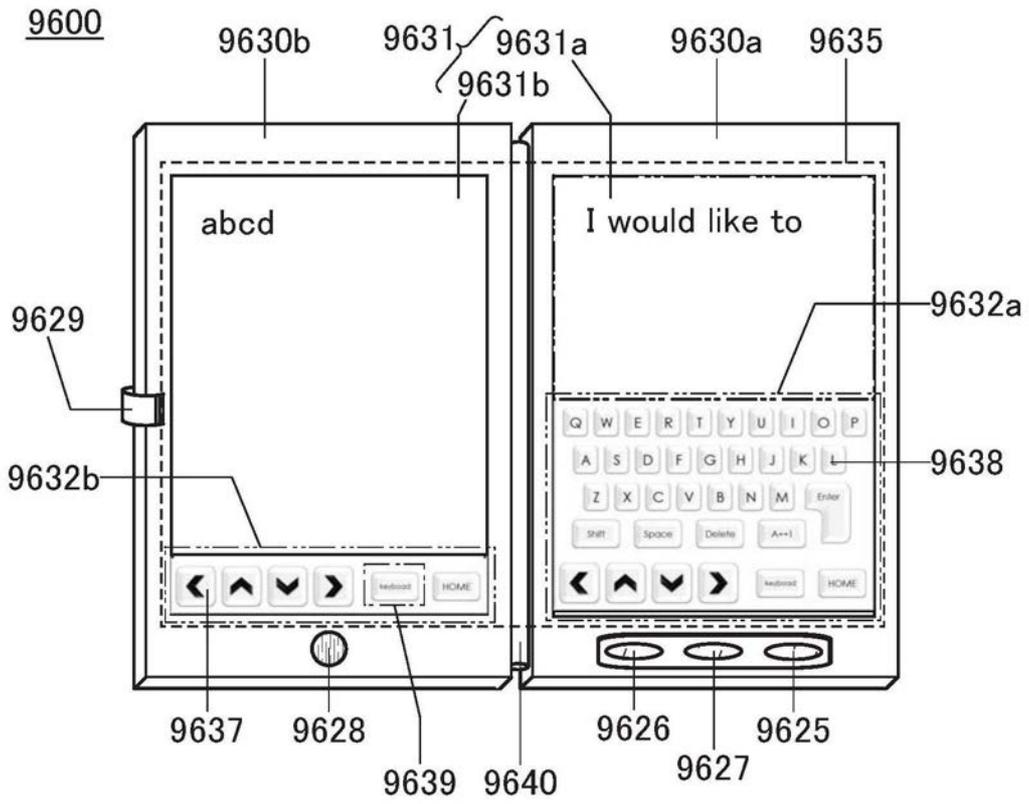


图42A

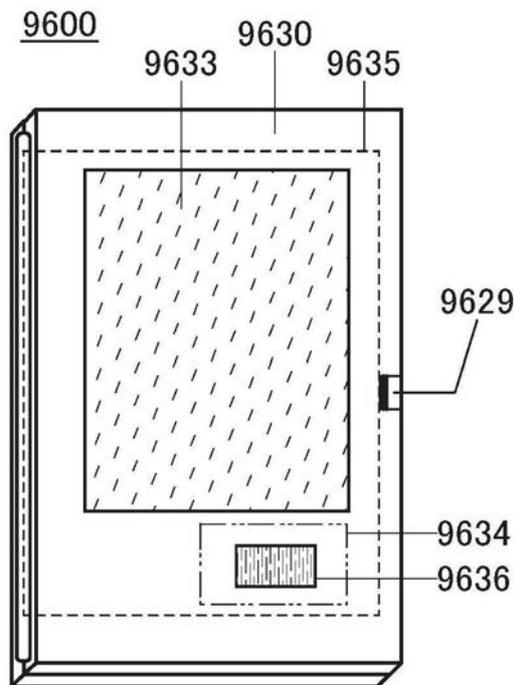


图42B

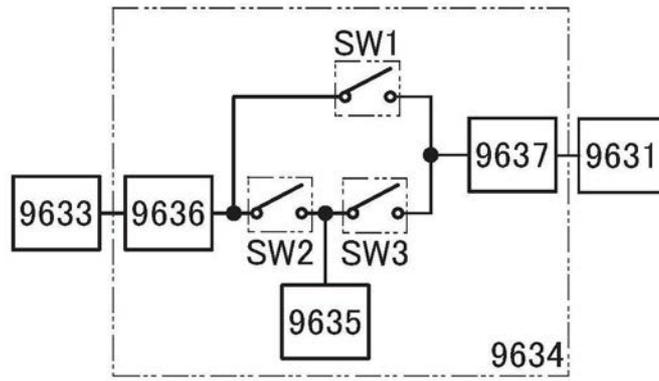


图42C

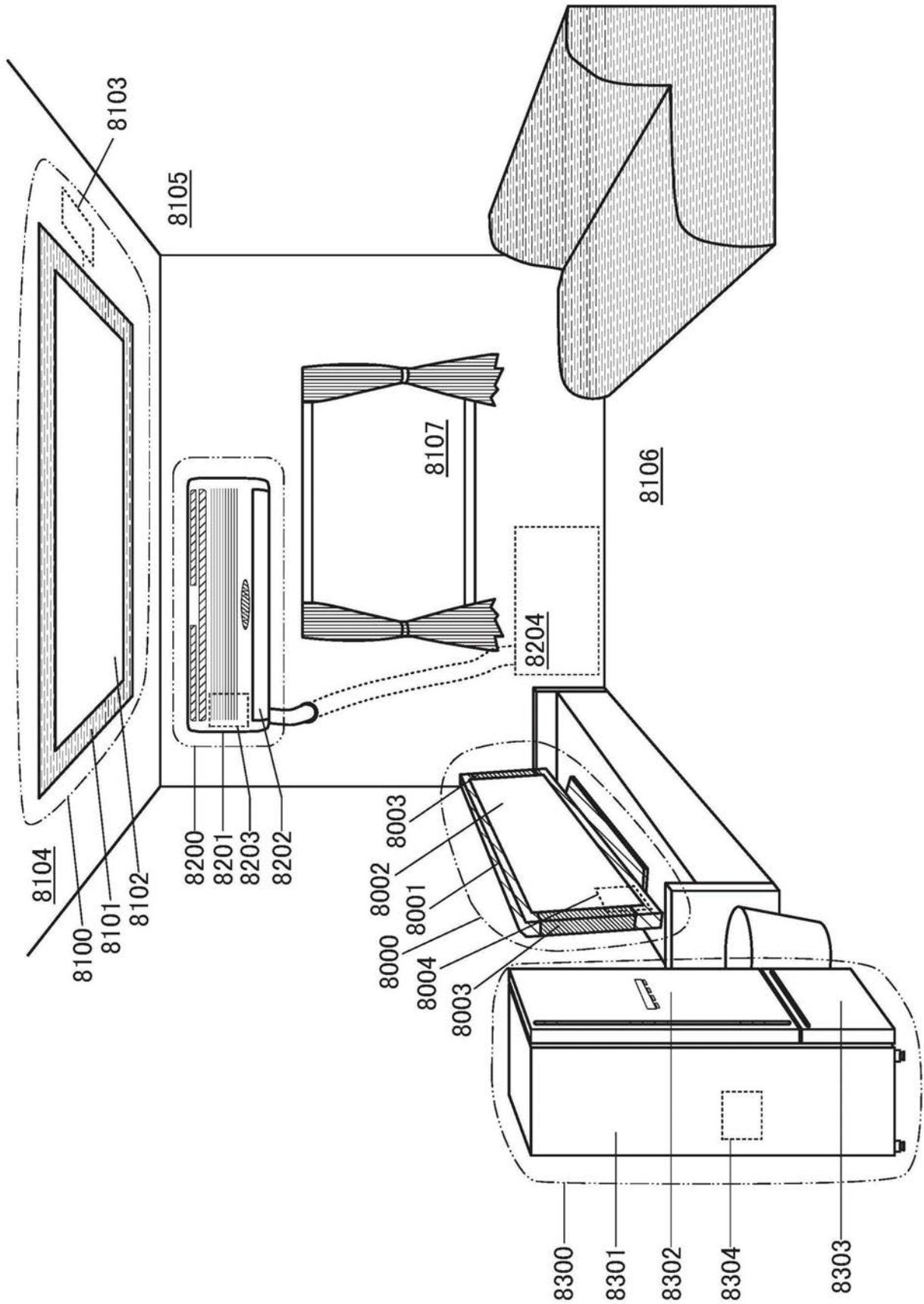


图43

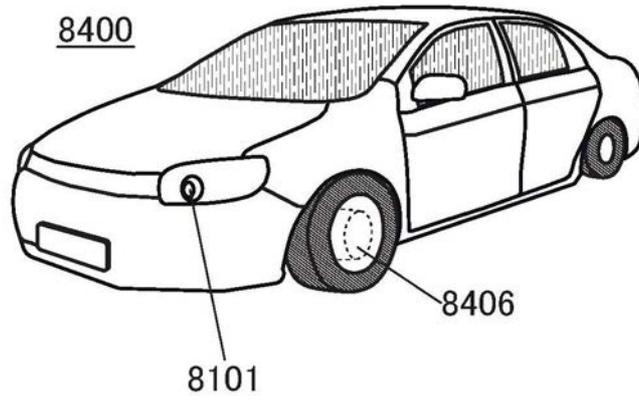


图44A

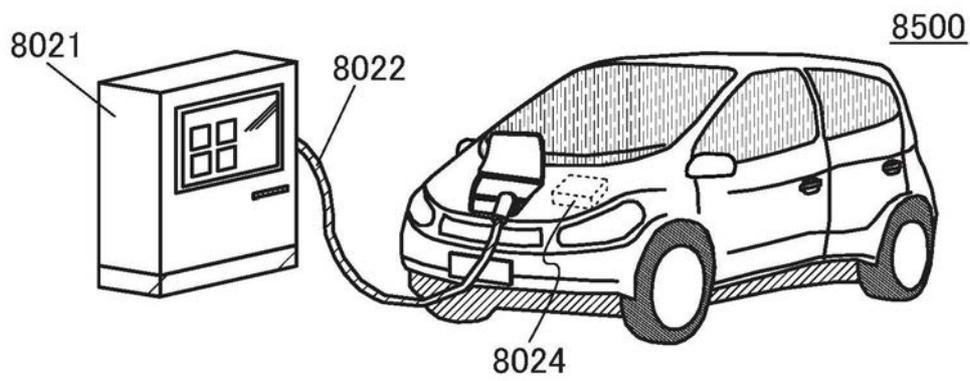


图44B

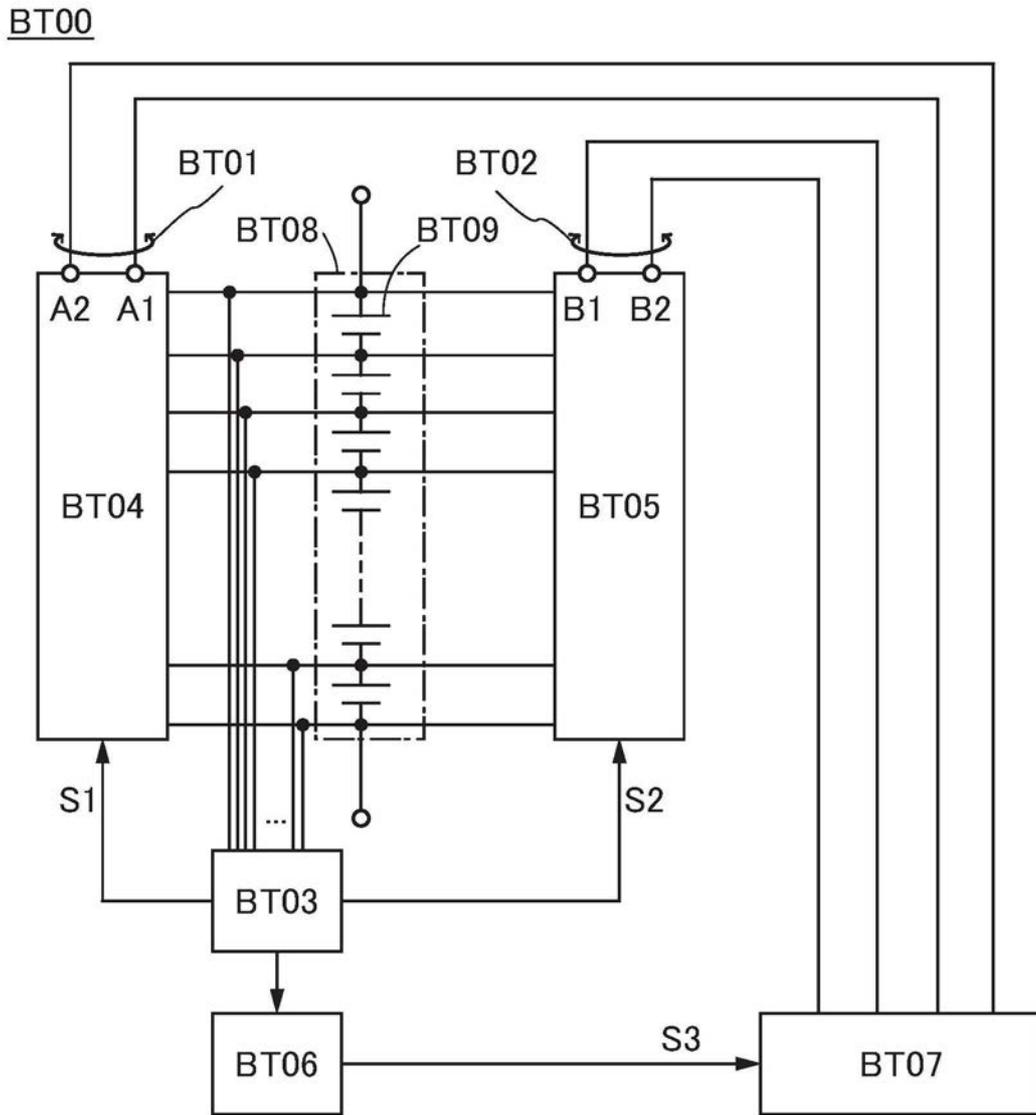


图45

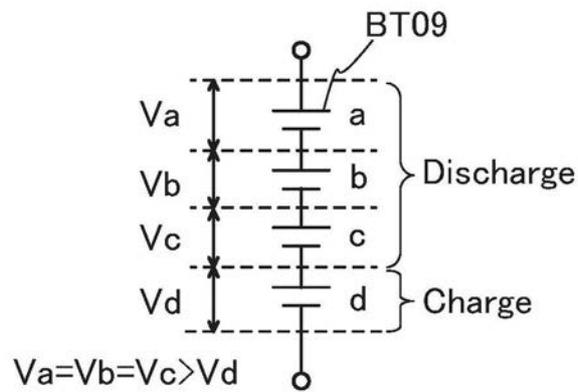


图46A

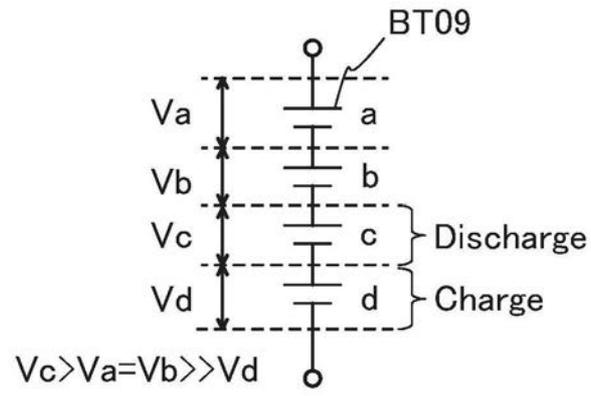


图46B

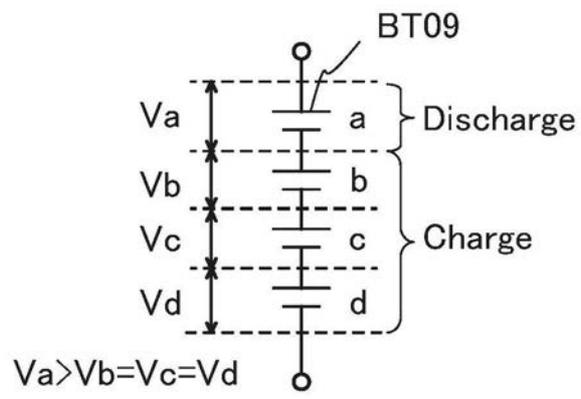


图46C

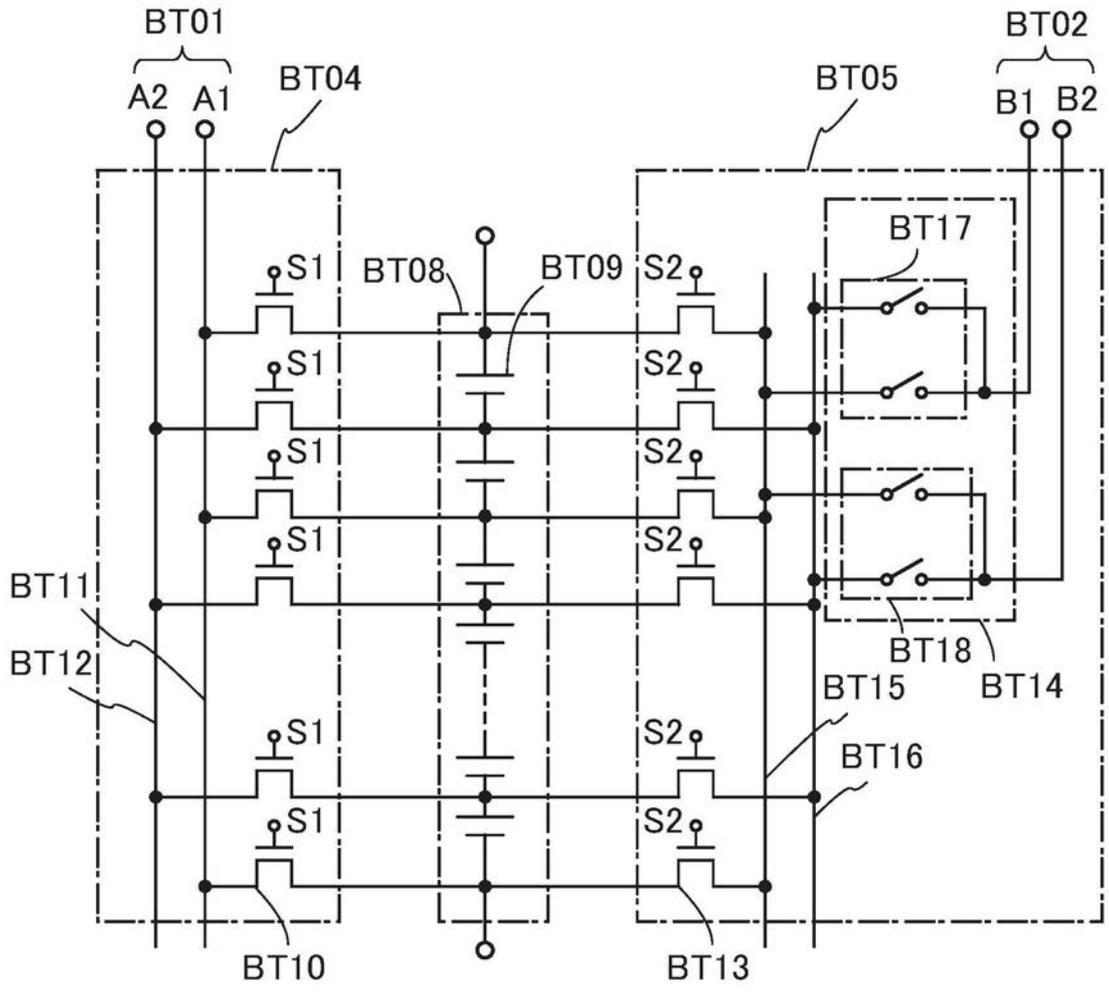


图47

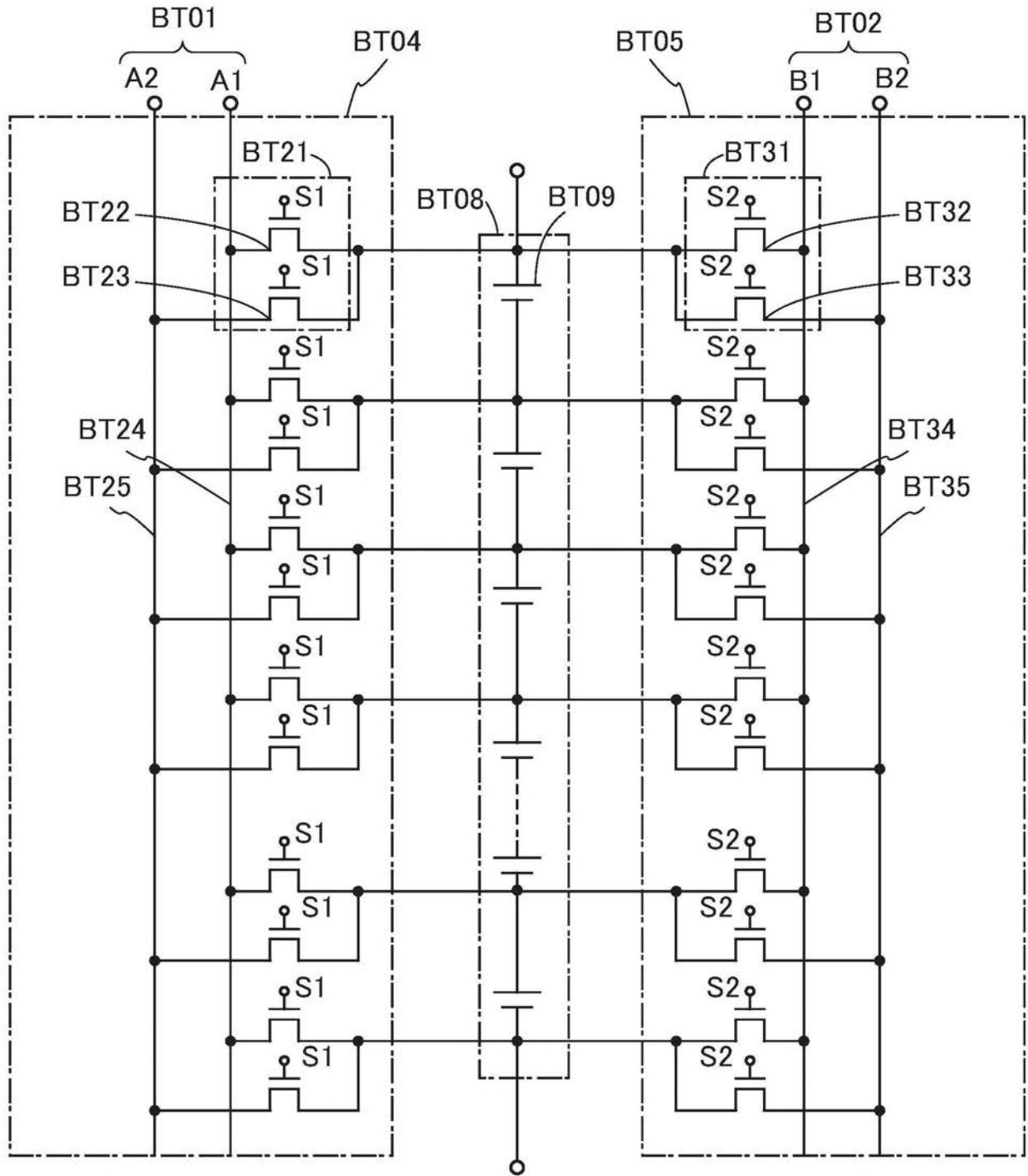


图48

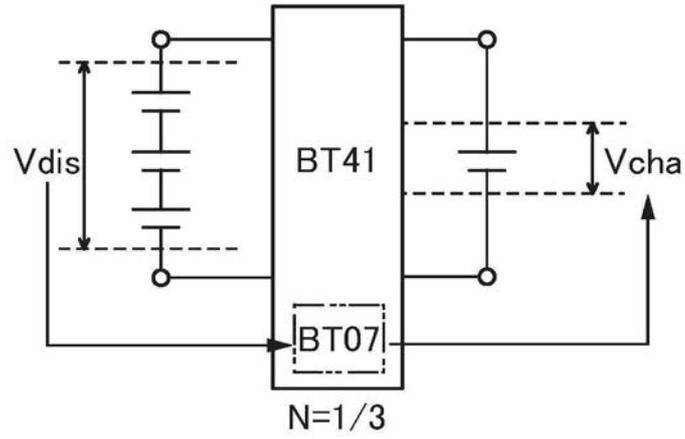


图49A

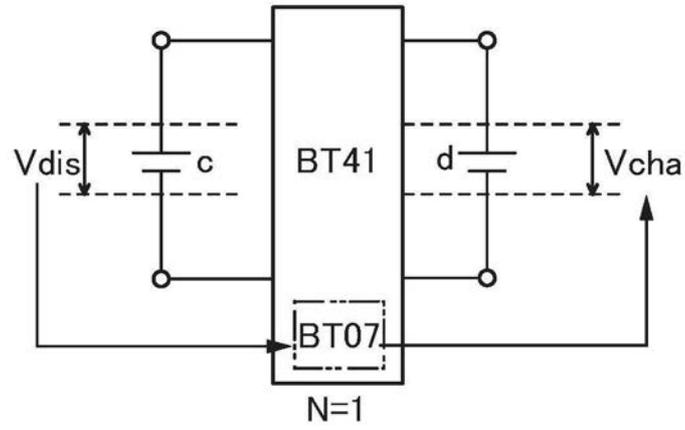


图49B

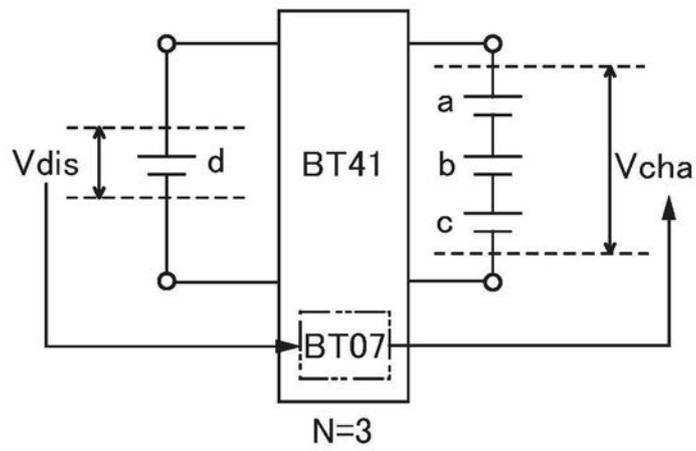


图49C

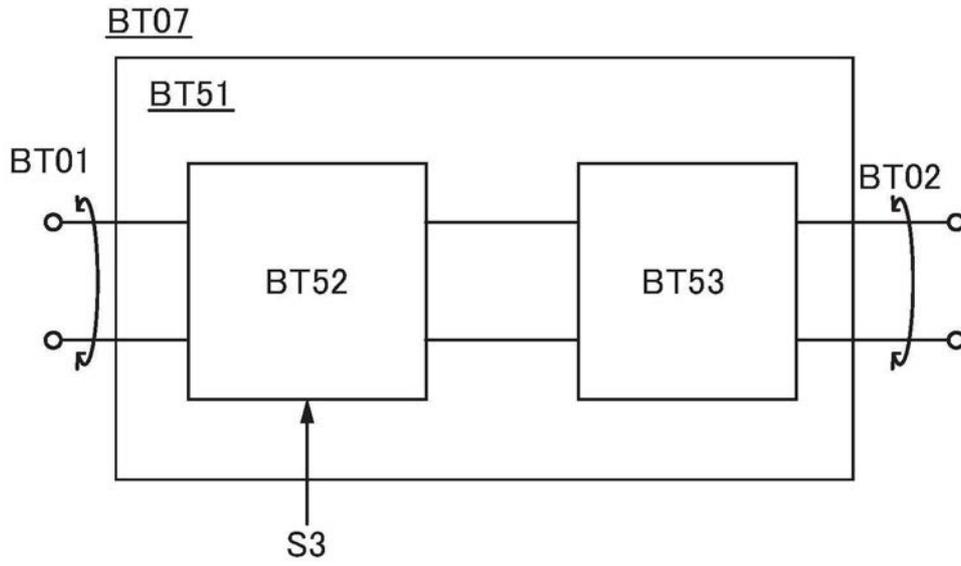


图50

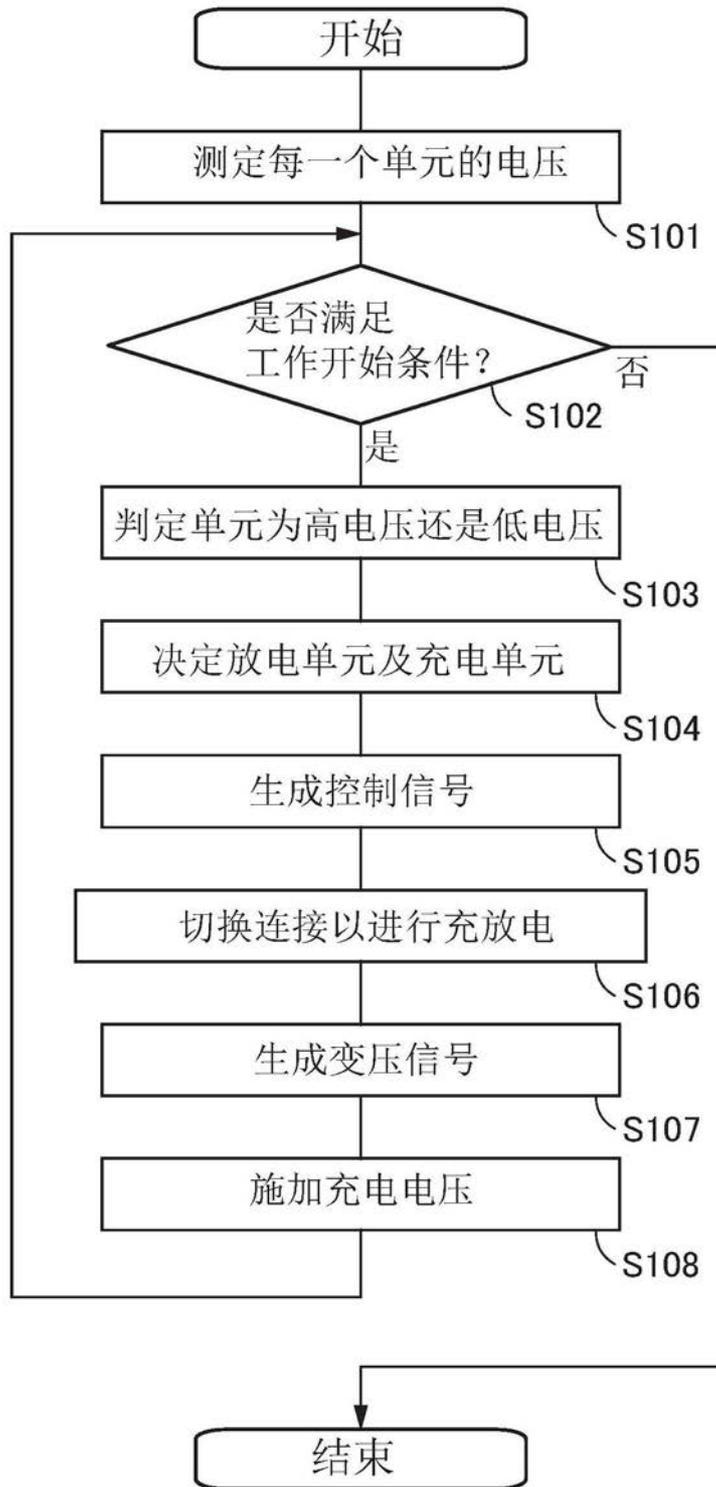


图51

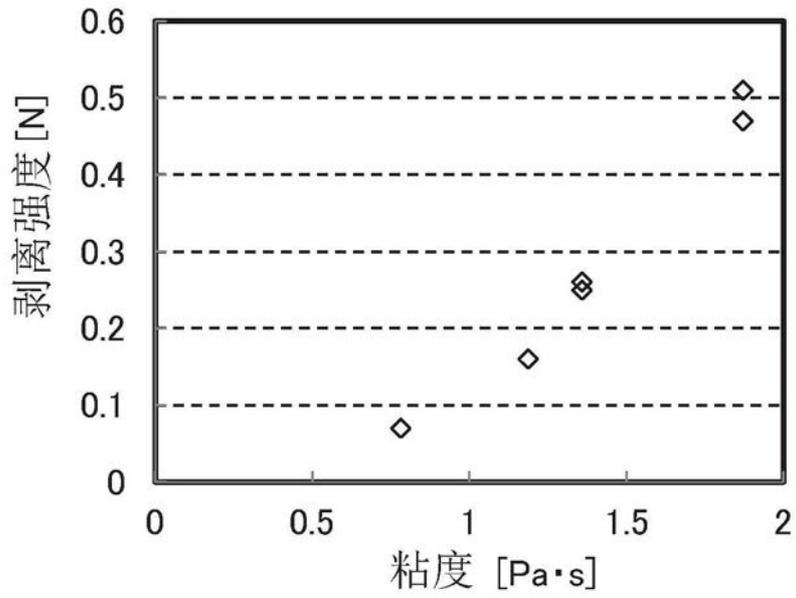


图52

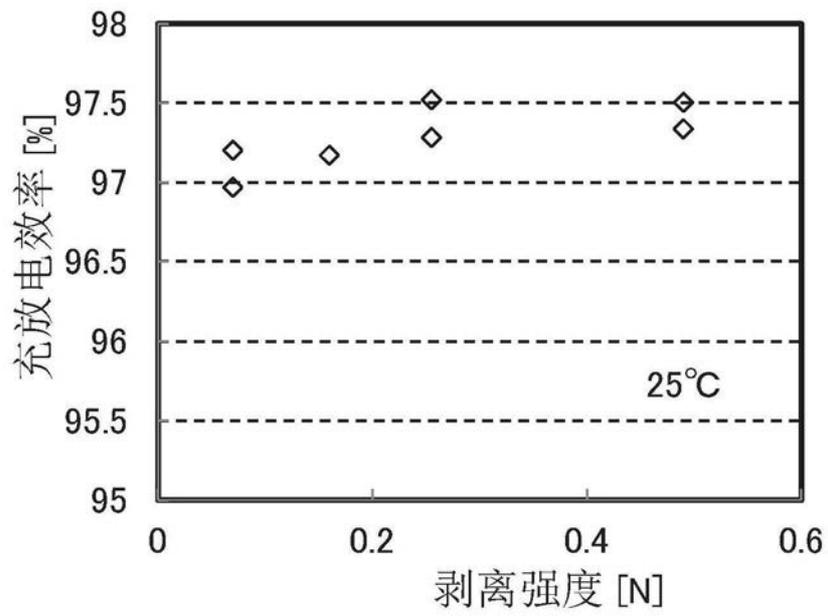


图53A

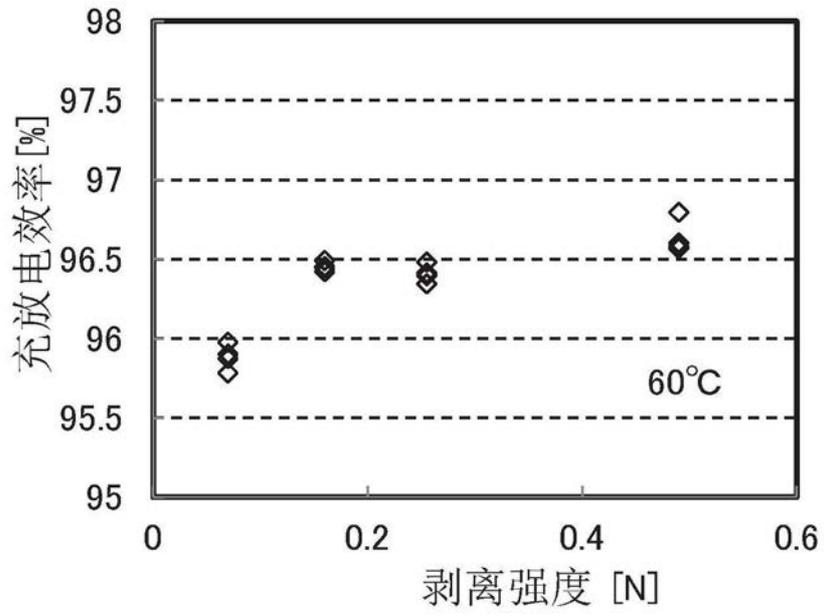


图53B

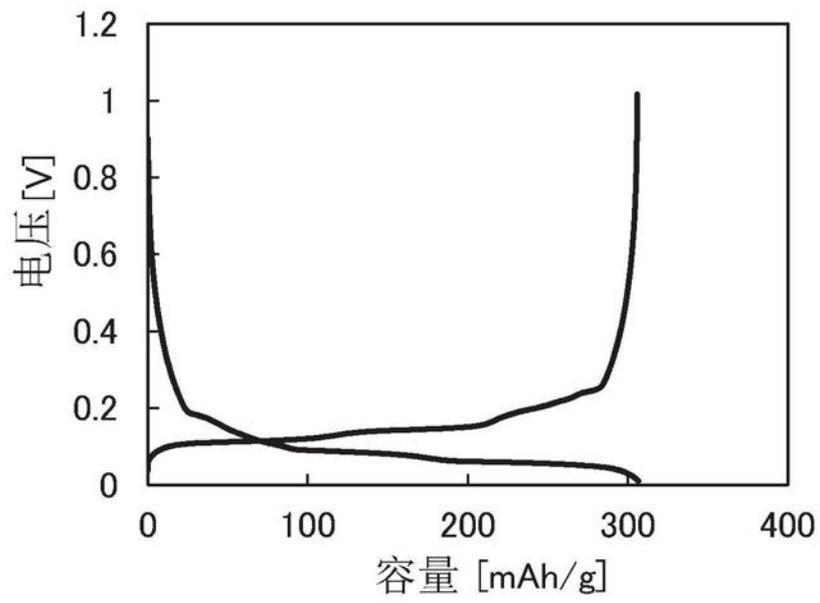


图54A

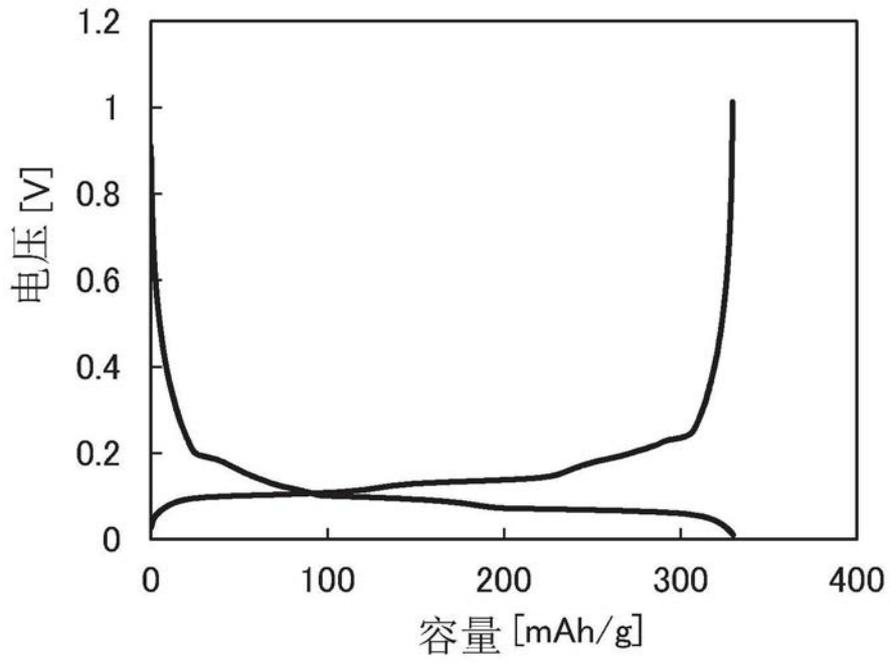


图54B

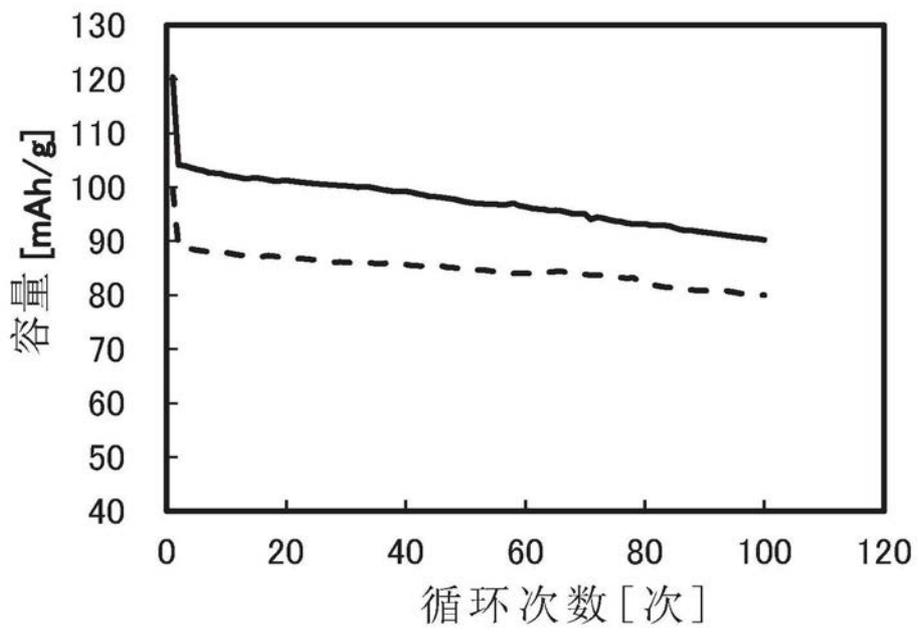


图55A

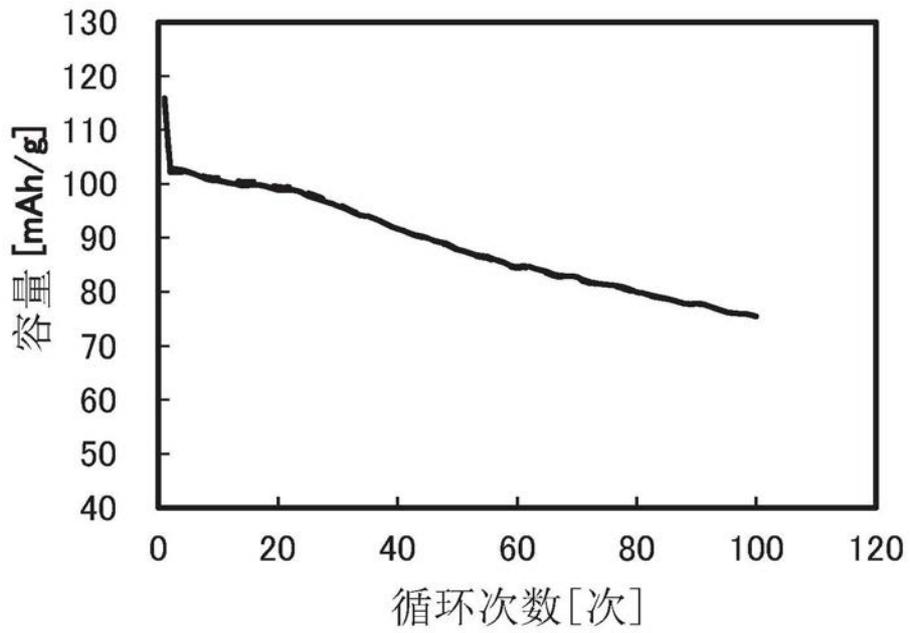


图55B

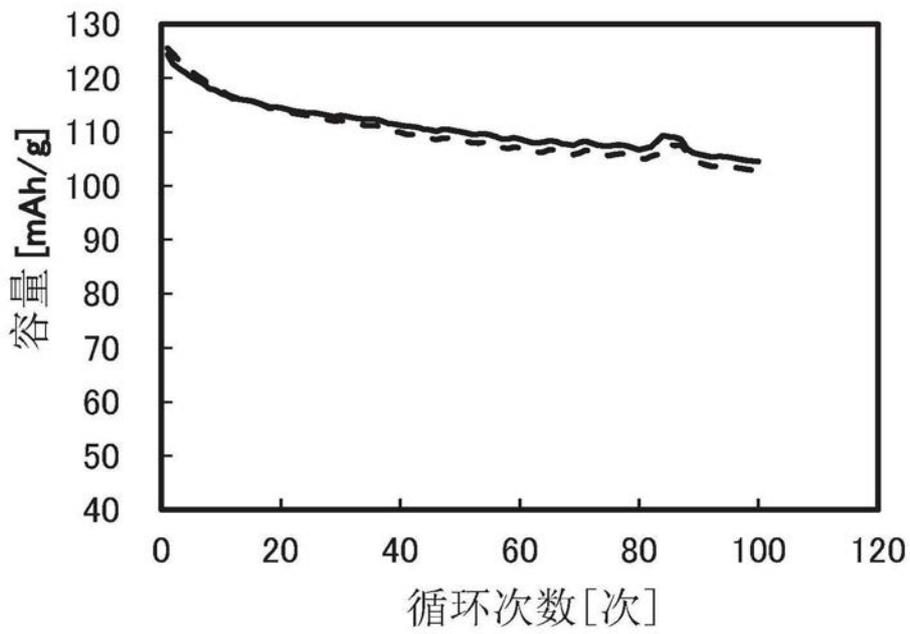


图56A

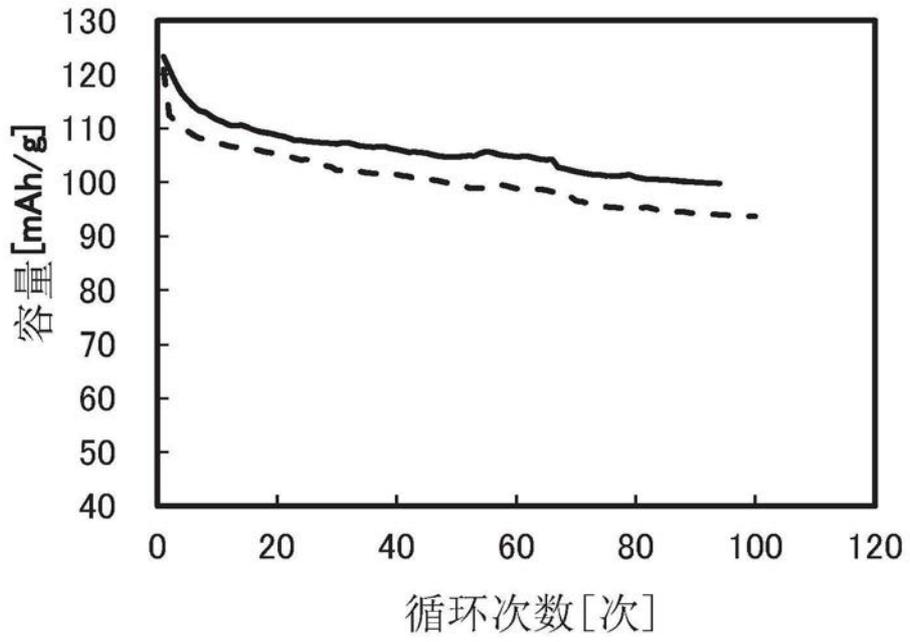


图56B

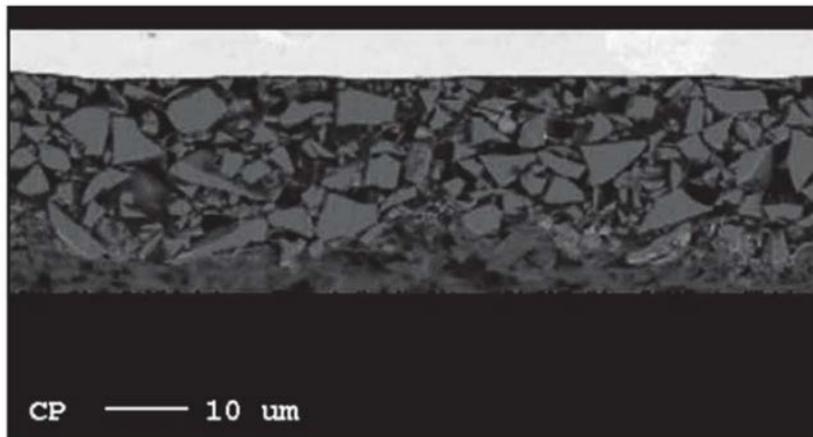


图57A

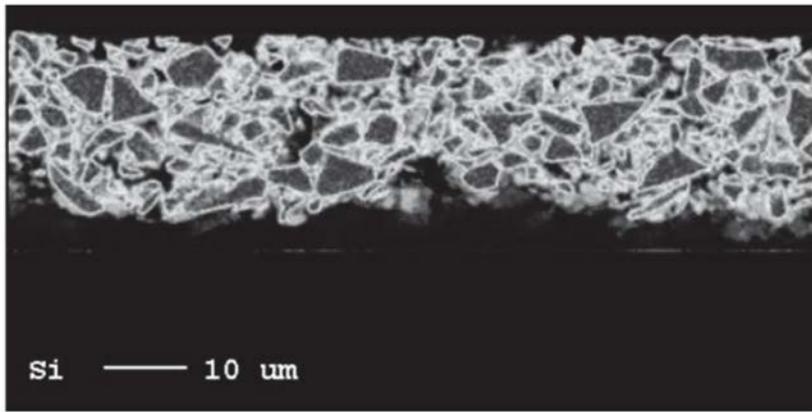


图57B

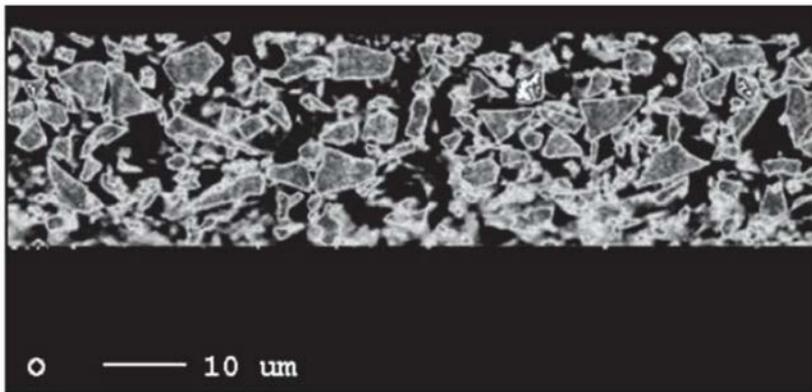


图57C

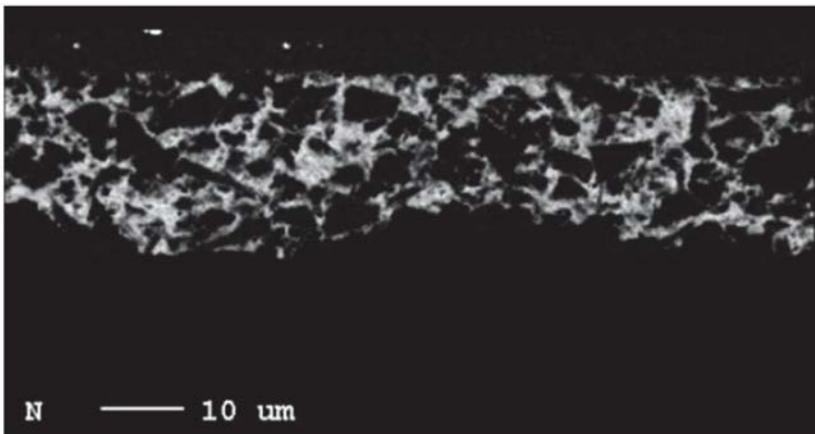


图58A

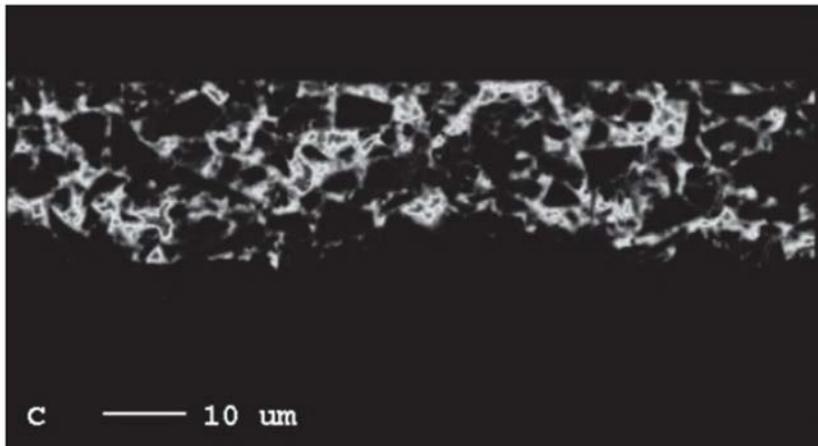


图58B

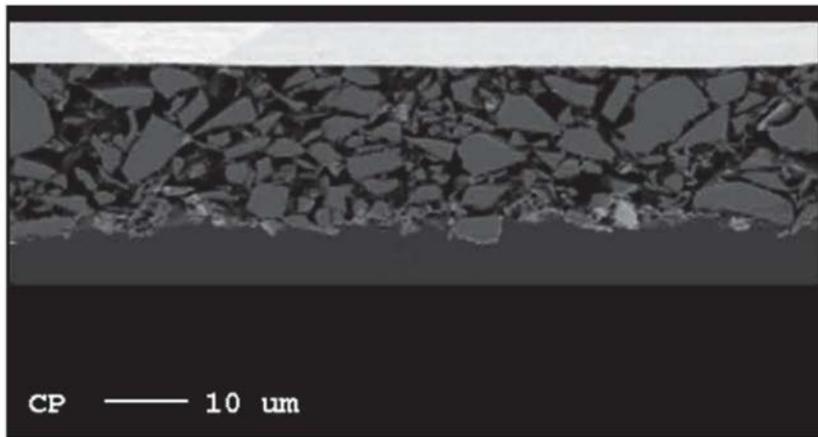


图59A

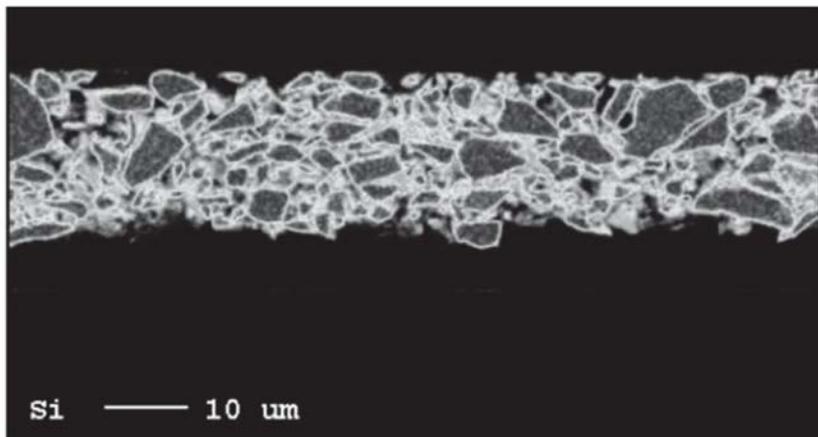


图59B

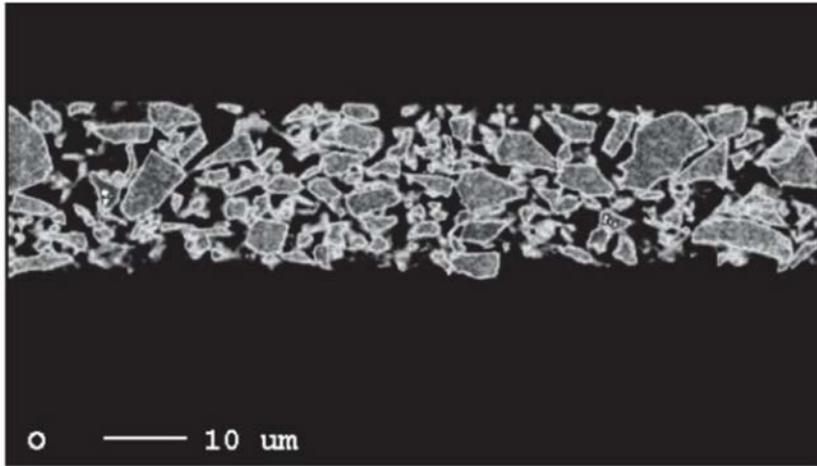


图59C

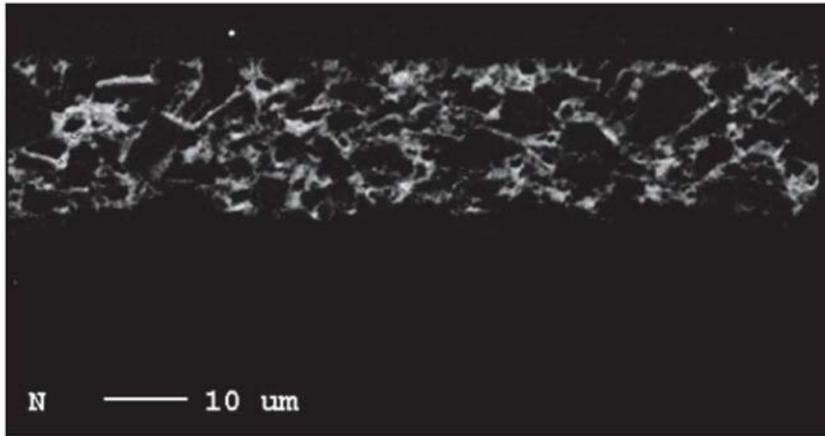


图60A

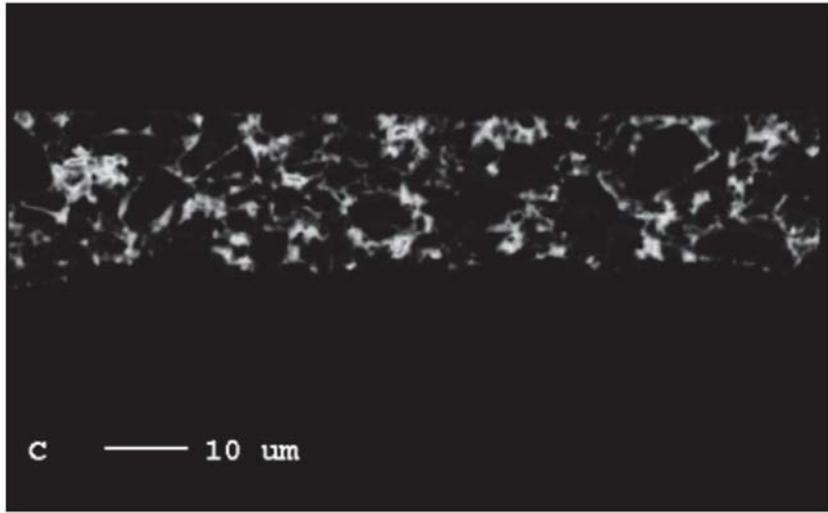


图60B

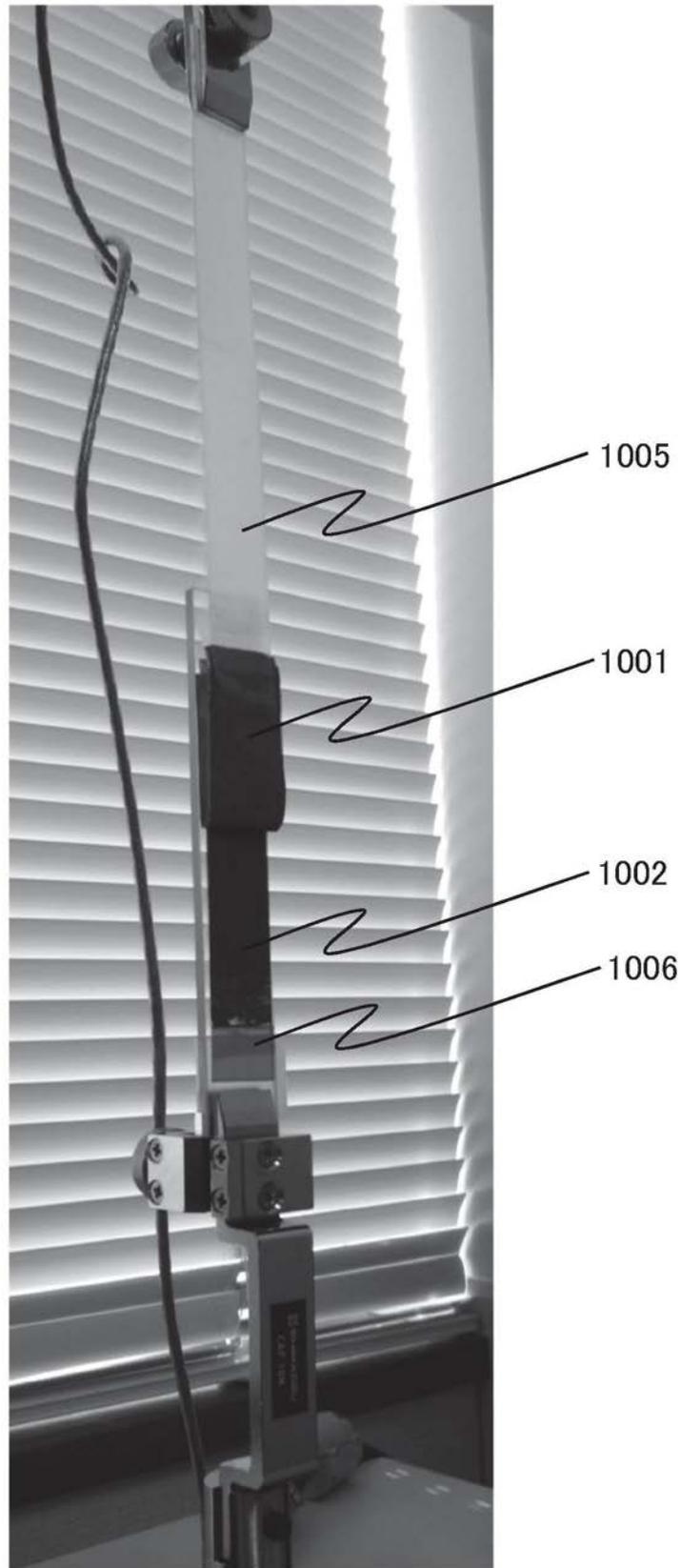


图61

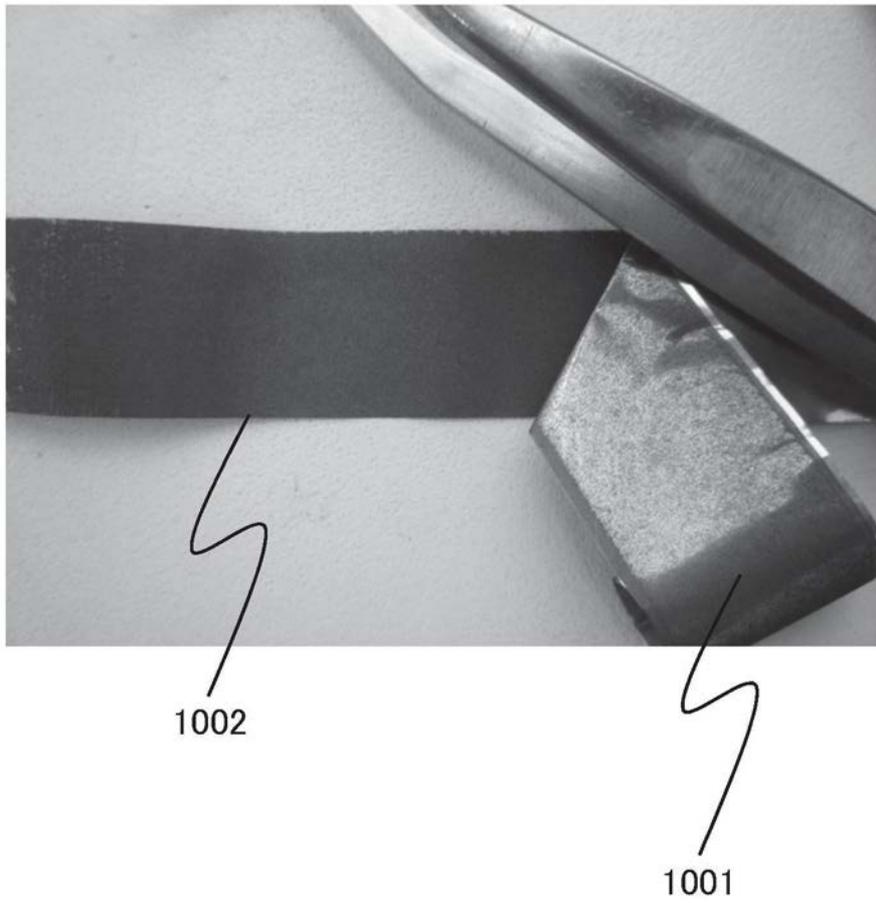


图62

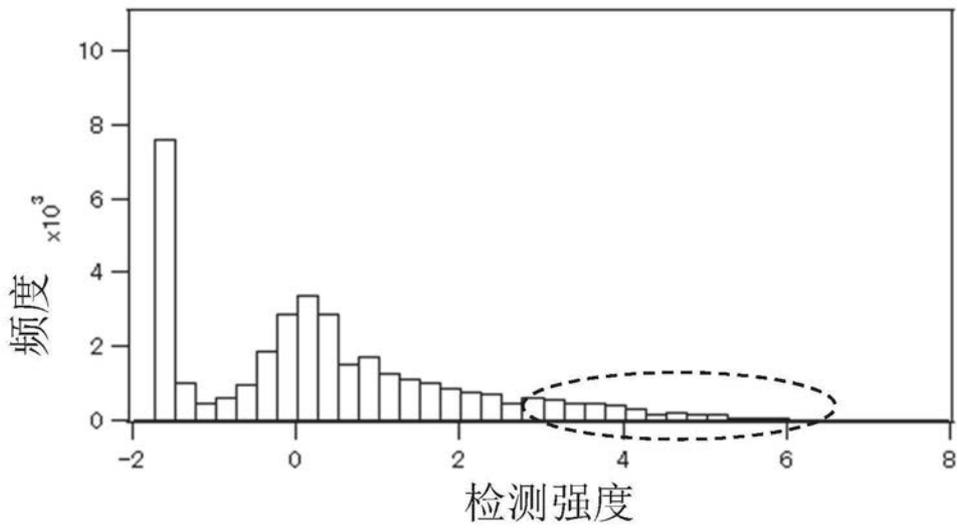


图63A

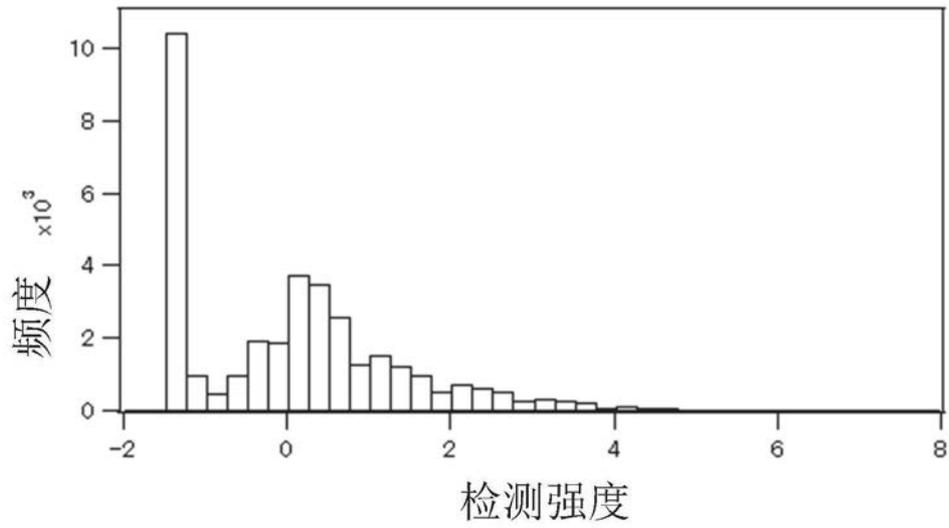


图63B

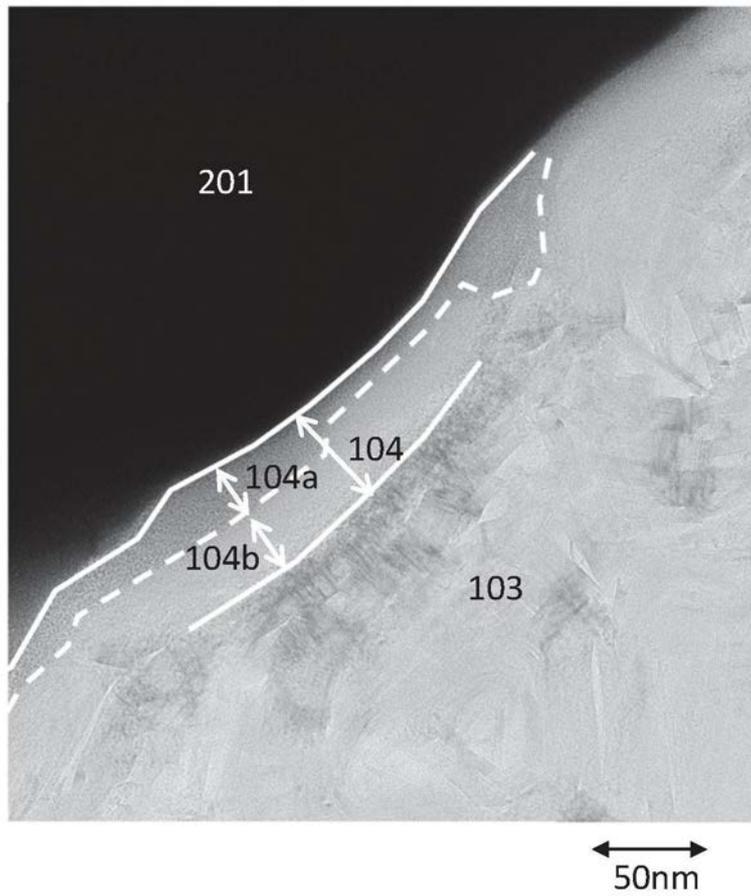


图64

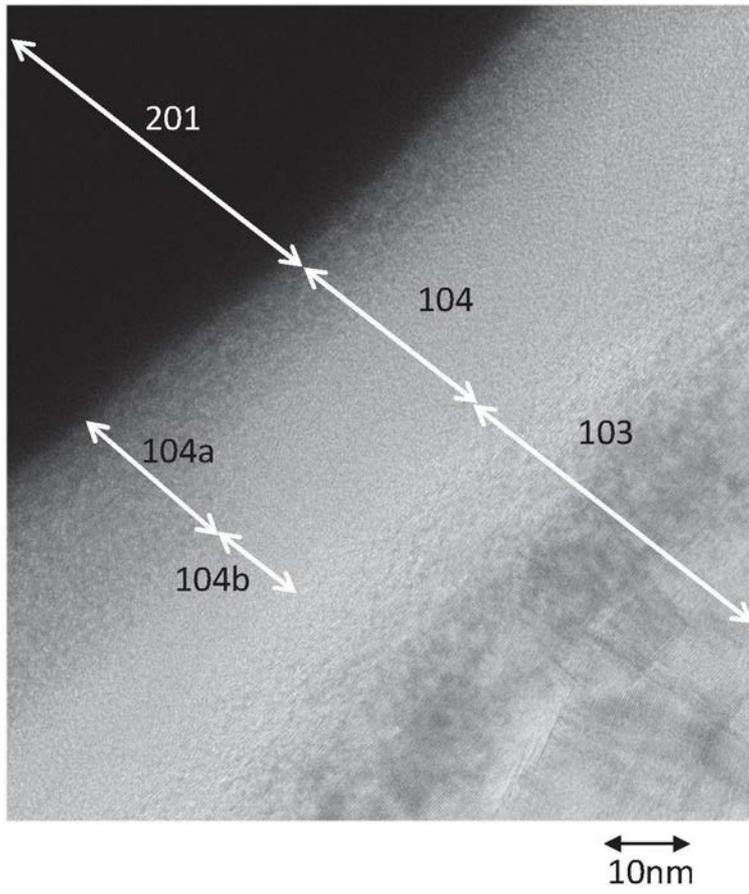


图65

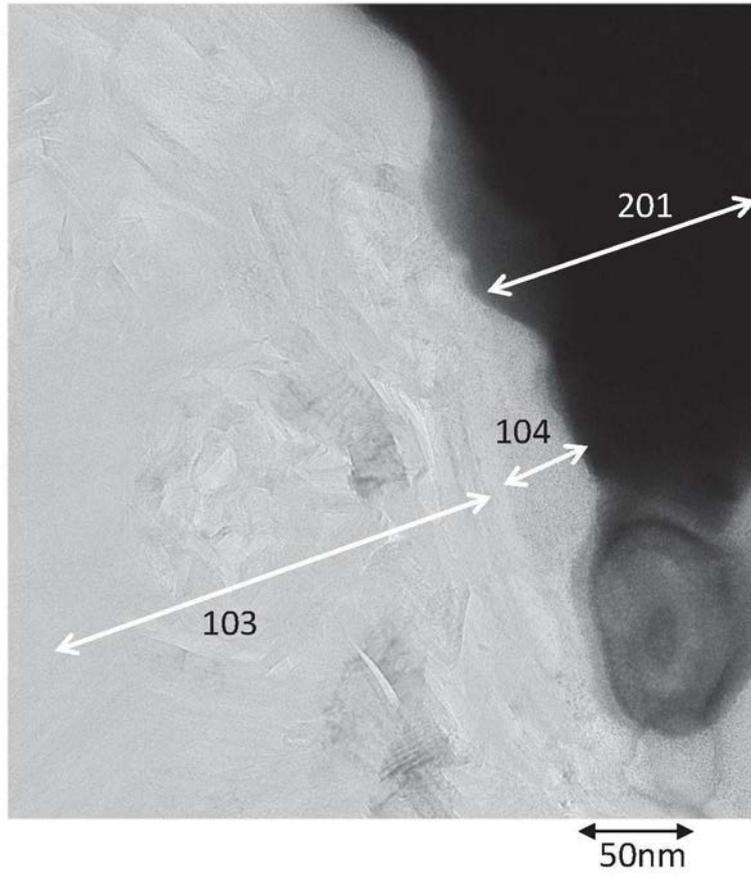


图66

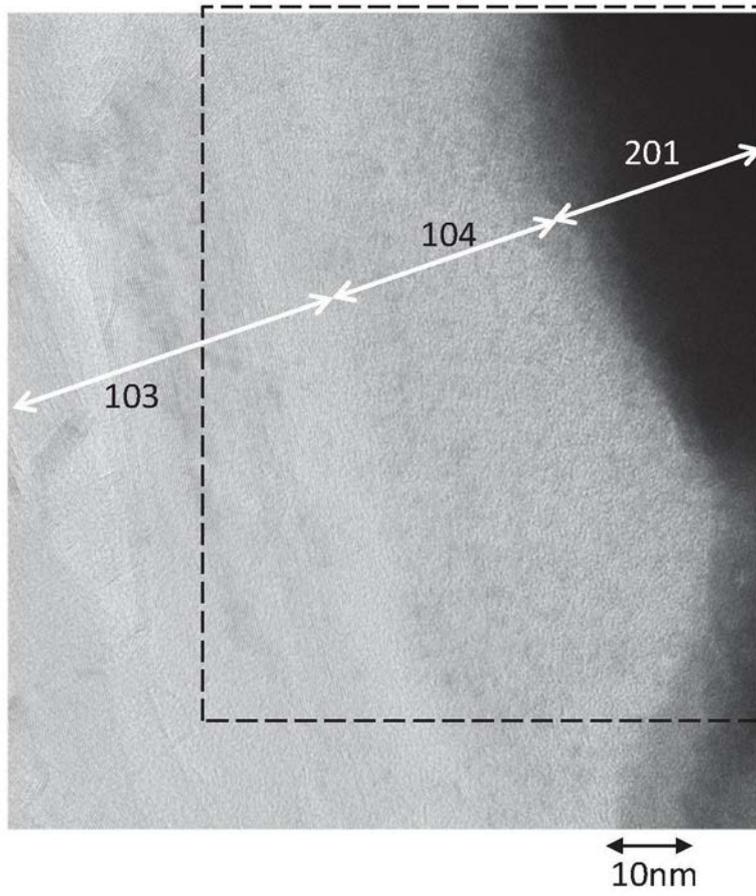


图67

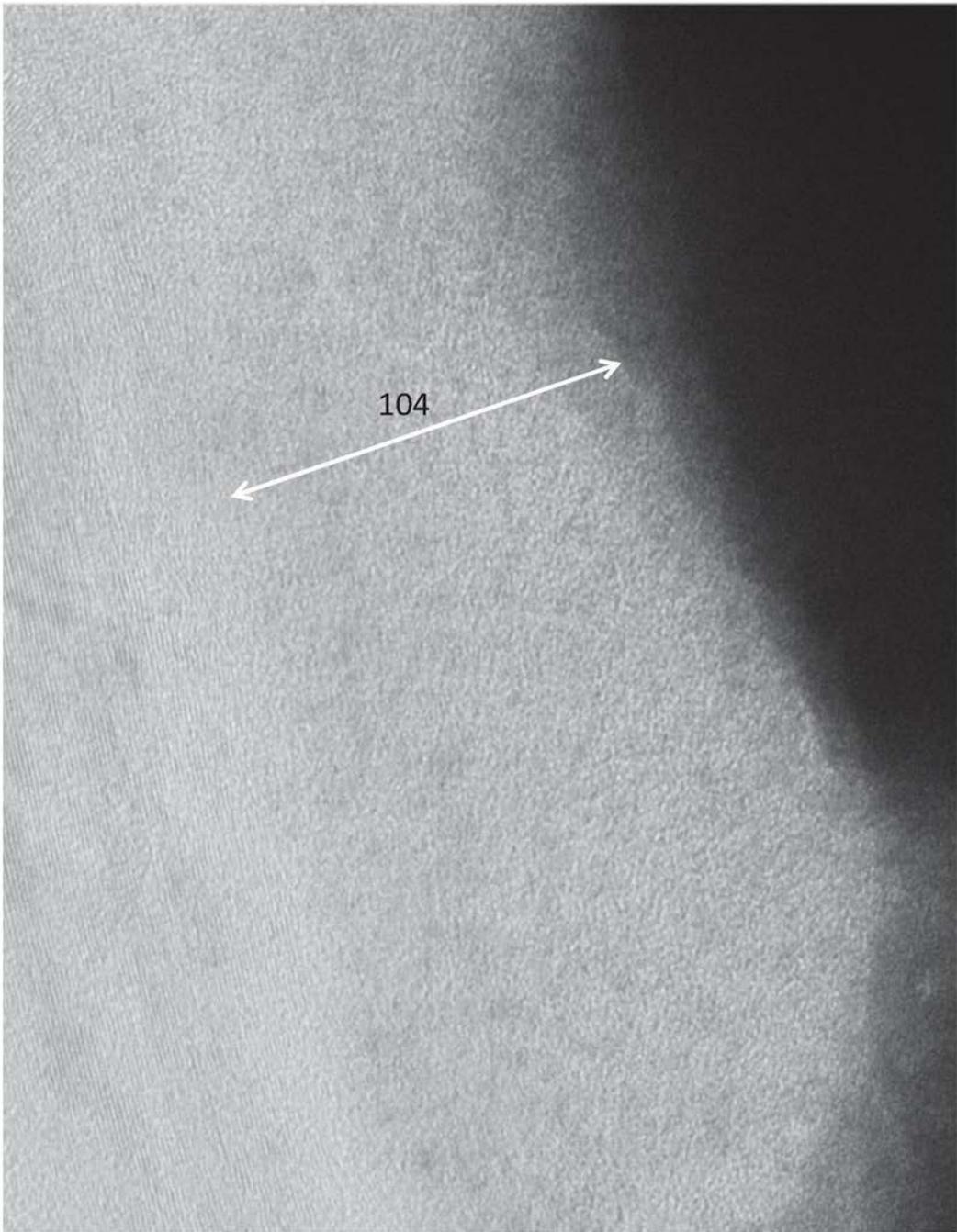


图68

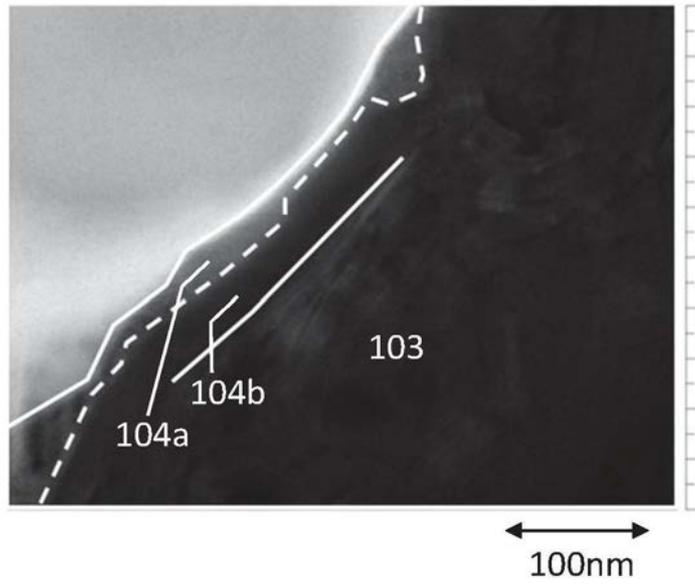


图69

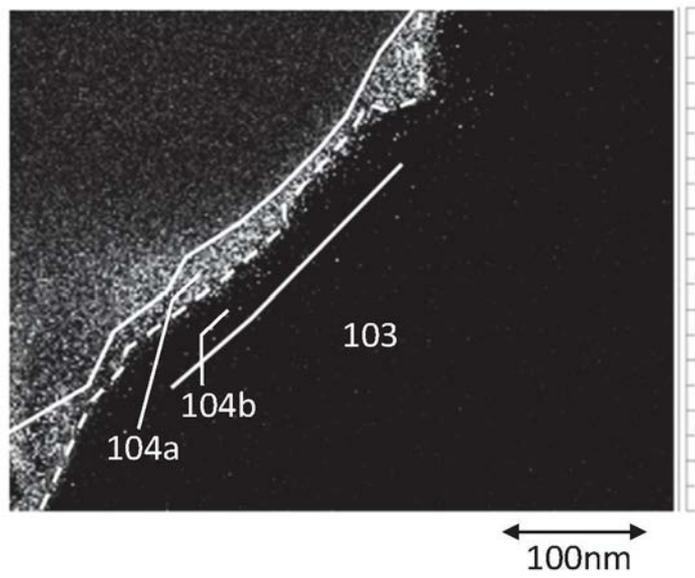


图70A

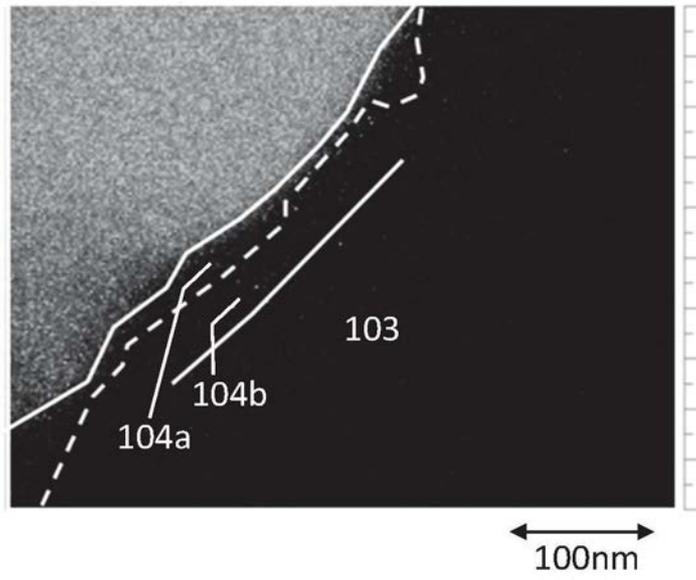


图70B

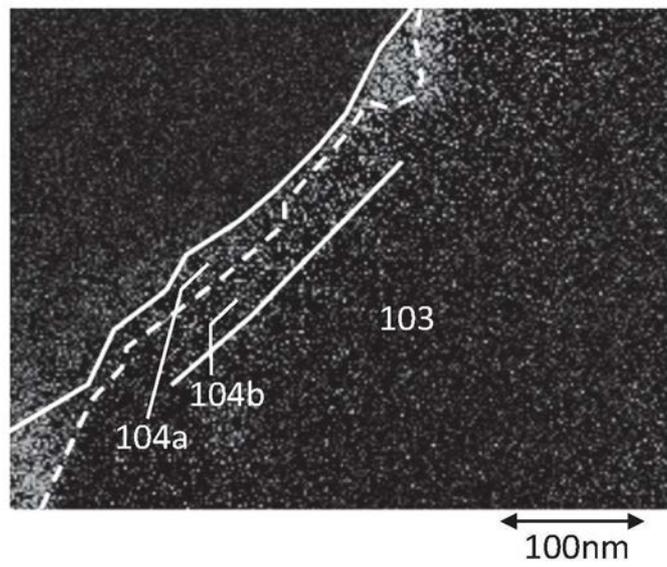


图71A

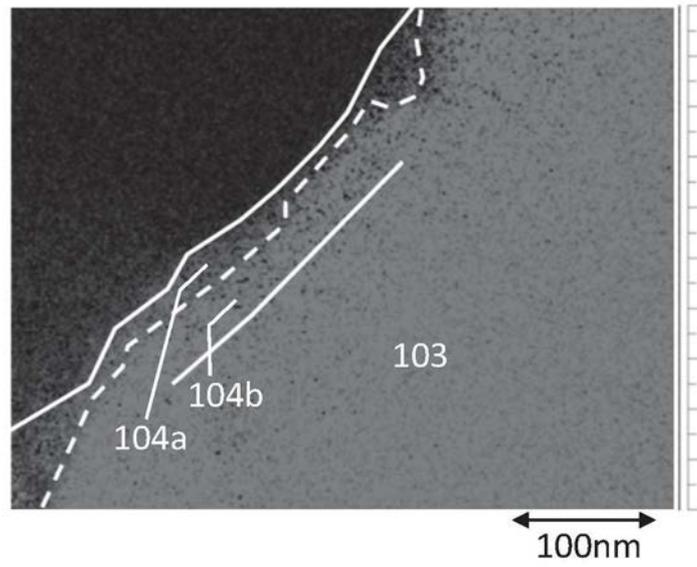


图71B

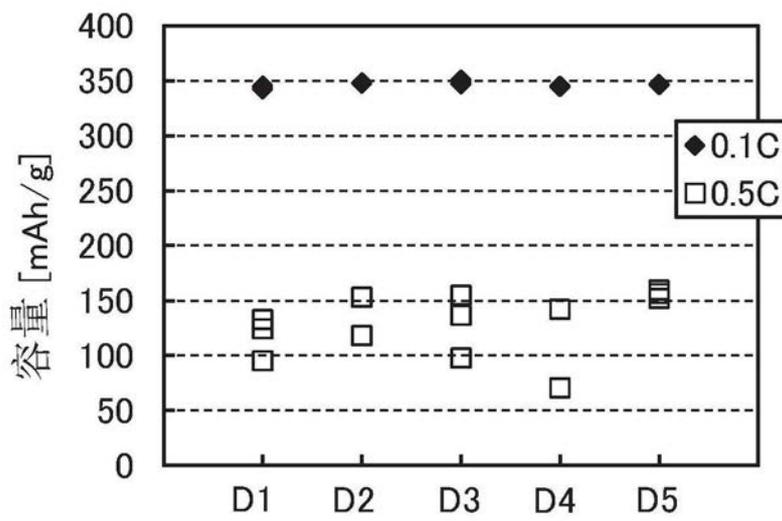


图72A

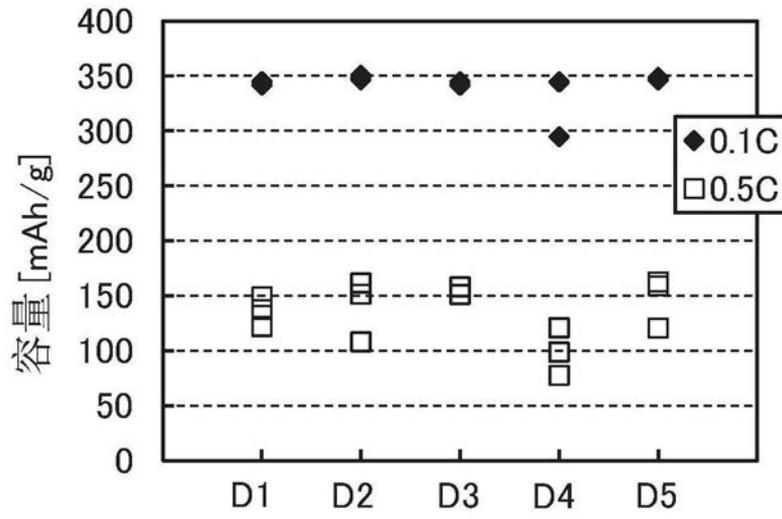


图72B