(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115117444 B
(45)授权公告日 2023.12.01

(21)申请号 202210842651.X
(22)申请日 2018.05.11
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115117444 A
(43)申请公布日 2022.09.27
(30)优先权数据
2017-099871 2017.05.19 JP
(62)分案原申请数据
201880024809.4 2018.05.11
(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
(72)发明人 三上真弓 内田彩 米田祐美子
门马洋平 高桥正弘 落合辉明
(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
专利代理师 宋俊寅
(51)Int.Cl.
H01M 10/0566(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)
H01M 4/525(2010.01)
(56)对比文件
CN 105118991 A,2015.12.02
JP 2015156363 A,2015.08.27
CN 1981396 A,2007.06.13
审查员 路婷婷

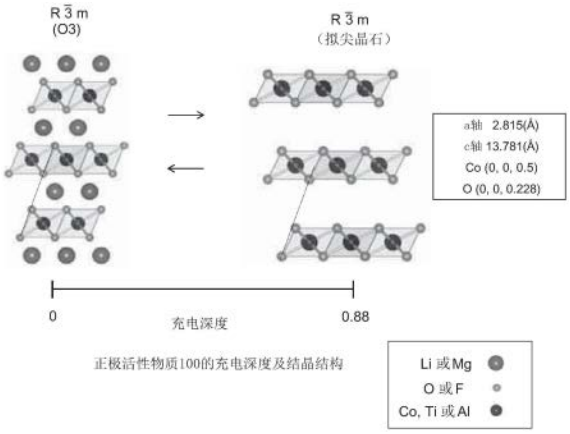
权利要求书11页 说明书44页 附图52页

(54)发明名称

锂离子二次电池

(57)摘要

本发明提供一种大容量且循环特性优良的锂离子二次电池。该正极活性物质的充电状态和放电状态间的结晶结构变化小。例如在放电状态下具有层状岩盐型结晶结构,并且在以4.6V左右的高电压充电的状态下具有拟尖晶石型结晶结构的正极活性物质的起因于充放电的结晶结构及体积的变化比现有的正极活性物质少。



正极活性物质100的充电深度及结晶结构

CN 115117444 B

1.一种包括正极的锂离子二次电池，

其中，所述正极包含正极活性物质，

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂，

并且，在所述正极活性物质中，

在充电深度为0.06以下的情况下，具有O3型结晶结构，

在充电深度为0.8以上的情况下，当通过利用CuKα1线的粉末X射线衍射分析所述正极时，在2θ＝19.30±0.20°及2θ＝45.55±0.10°处具有衍射峰。

2.一种包括正极的锂离子二次电池，

其中，所述正极包含正极活性物质，

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂，

在EDX线分析中，所述正极活性物质所包含的铝浓度的峰位于比所述正极活性物质所包含的镁浓度的峰深的区域，

并且，在所述正极活性物质中，

在充电深度为0.06以下的情况下，具有O3型结晶结构，

在充电深度为0.8以上的情况下，当通过利用CuKα1线的粉末X射线衍射分析所述正极时，在2θ＝19.30±0.20°及2θ＝45.55±0.10°处具有衍射峰。

3.一种包括正极的锂离子二次电池，

其中，所述正极包含正极活性物质，

所述正极活性物质包含含有镁的钴酸锂，

所述正极活性物质的表层部的镁浓度比所述正极活性物质的内部的镁浓度高，

并且，在所述正极活性物质中，

在充电深度为0.06以下的情况下，具有O3型结晶结构，

在充电深度为0.8以上的情况下，当通过利用CuKα1线的粉末X射线衍射分析所述正极时，在2θ＝19.30±0.20°及2θ＝45.55±0.10°处具有衍射峰。

4.一种包括正极的锂离子二次电池，

其中，所述正极包含正极活性物质，

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂，

所述正极活性物质的表层部的镁浓度比所述正极活性物质的内部的镁浓度高，

在EDX线分析中，所述正极活性物质所包含的铝浓度的峰位于比所述正极活性物质所包含的镁浓度的峰深的区域，

并且，在所述正极活性物质中，

在充电深度为0.06以下的情况下，具有O3型结晶结构，

在充电深度为0.8以上的情况下，当通过利用CuKα1线的粉末X射线衍射分析所述正极时，在2θ＝19.30±0.20°及2θ＝45.55±0.10°处具有衍射峰。

5.一种包括正极的锂离子二次电池，

其中，所述正极包含正极活性物质，

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂，

所述正极活性物质的表层部的镁浓度比所述正极活性物质的内部的镁浓度高，

所述正极活性物质的表层部的铝浓度比所述正极活性物质的内部的铝浓度高，

在EDX线分析中,所述正极活性物质所包含的铝浓度的峰位于比所述正极活性物质所包含的镁浓度的峰深的区域,

并且,在所述正极活性物质中,

在充电深度为0.06以下的情况下,具有O3型结晶结构,

在充电深度为0.8以上的情况下,当通过利用CuKα1线的粉末X射线衍射分析所述正极时,在2θ=19.30±0.20°及2θ=45.55±0.10°处具有衍射峰。

6.一种包括正极的锂离子二次电池,

其中,所述正极包含正极活性物质,

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂,

所述正极活性物质的表层部的镁浓度比所述正极活性物质的内部的镁浓度高,

在EDX线分析中,所述正极活性物质所包含的铝浓度的峰位于比所述正极活性物质所包含的镁浓度的峰深的区域,

在所述正极活性物质中,

在充电深度为0.06以下的情况下,具有O3型结晶结构,

在充电深度为0.8以上的情况下,当通过利用CuKα1线的粉末X射线衍射分析所述正极时,在2θ=19.30±0.20°及2θ=45.55±0.10°处具有衍射峰,

并且,从所述O3型结晶结构到所述充电深度为0.8以上的所述正极活性物质所具有的所述结晶结构的体积变化率为2.5%以下。

7.一种包括正极的锂离子二次电池,

其中,所述正极包含正极活性物质,

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂,

所述正极活性物质的表层部的镁浓度比所述正极活性物质的内部的镁浓度高,

在EDX线分析中,所述正极活性物质所包含的铝浓度的峰位于比所述正极活性物质所包含的镁浓度的峰深的区域,

在所述正极活性物质中,

在充电深度为0.06以下的情况下,具有O3型结晶结构,

在充电深度为0.8以上的情况下,当通过利用CuKα1线的粉末X射线衍射分析所述正极时,在2θ=19.30±0.20°及2θ=45.55±0.10°处具有衍射峰,

并且,在所述充电深度为0.8以上的所述正极活性物质所具有的所述结晶结构中,晶胞的体积为$94.39Å^3$以上。

8.一种包括正极的锂离子二次电池,

其中,所述正极包含正极活性物质及导电助剂,

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂,

在所述正极活性物质中,

在充电深度为0.06以下的情况下,具有O3型结晶结构,

在充电深度为0.8以上的情况下,当通过利用CuKα1线的粉末X射线衍射分析所述正极时,在2θ=19.30±0.20°及2θ=45.55±0.10°处具有衍射峰,

并且,所述导电助剂包含碳纳米管或石墨烯。

9.一种包括正极的锂离子二次电池,

其中,所述正极包含正极活性物质及导电助剂,

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂,

在EDX线分析中,所述正极活性物质所包含的铝浓度的峰位于比所述正极活性物质所包含的镁浓度的峰深的区域,

在所述正极活性物质中,

在充电深度为0.06以下的情况下,具有O3型结晶结构,

在充电深度为0.8以上的情况下,当通过利用CuKα1线的粉末X射线衍射分析所述正极时,在2θ=19.30±0.20°及2θ=45.55±0.10°处具有衍射峰,

并且,所述导电助剂包含碳纳米管或石墨烯。

10.一种包括正极的锂离子二次电池,

其中,所述正极包含正极活性物质及导电助剂,

所述正极活性物质包含含有镁的钴酸锂,

所述正极活性物质的表层部的镁浓度比所述正极活性物质的内部的镁浓度高,

在所述正极活性物质中,

在充电深度为0.06以下的情况下,具有O3型结晶结构,

在充电深度为0.8以上的情况下,当通过利用CuKα1线的粉末X射线衍射分析所述正极时,在2θ=19.30±0.20°及2θ=45.55±0.10°处具有衍射峰,

并且,所述导电助剂包含碳纳米管或石墨烯。

11.一种包括正极的锂离子二次电池,

其中,所述正极包含正极活性物质及导电助剂,

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂,

所述正极活性物质的表层部的镁浓度比所述正极活性物质的内部的镁浓度高,

在EDX线分析中,所述正极活性物质所包含的铝浓度的峰位于比所述正极活性物质所包含的镁浓度的峰深的区域,

在所述正极活性物质中,

在充电深度为0.06以下的情况下,具有O3型结晶结构,

在充电深度为0.8以上的情况下,当通过利用CuKα1线的粉末X射线衍射分析所述正极时,在2θ=19.30±0.20°及2θ=45.55±0.10°处具有衍射峰,

从所述O3型结晶结构到所述充电深度为0.8以上的所述正极活性物质所具有的所述结晶结构的体积变化率为2.5%以下,

并且,所述导电助剂包含碳纳米管或石墨烯。

12.一种包括正极的锂离子二次电池,

其中,所述正极包含正极活性物质及导电助剂,

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂,

所述正极活性物质的表层部的镁浓度比所述正极活性物质的内部的镁浓度高,

在EDX线分析中,所述正极活性物质所包含的铝浓度的峰位于比所述正极活性物质所包含的镁浓度的峰深的区域,

在所述正极活性物质中,

在充电深度为0.06以下的情况下,具有O3型结晶结构,

在充电深度为0.8以上的情况下，当通过利用CuKα1线的粉末X射线衍射分析所述正极时，在2θ＝19.30±0.20°及2θ＝45.55±0.10°处具有衍射峰，

在所述充电深度为0.8以上的所述正极活性物质所具有的所述结晶结构中，晶胞的体积为$94.39Å^3$以上，

并且，所述导电助剂包含碳纳米管或石墨烯。

13.一种包括正极的锂离子二次电池，

其中，所述正极包含正极活性物质，

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂，

并且，在所述正极活性物质中，

在充电深度为0.06以下的情况下，具有O3型结晶结构，

在充电深度为0.8以上的情况下，当通过粉末X射线衍射分析所述正极时，具有空间群R-3m、钴的坐标示为(0,0,0.5)、氧的坐标示为(0,0,x)(其中0.20≤x≤0.25)的结晶结构。

14.一种包括正极的锂离子二次电池，

其中，所述正极包含正极活性物质，

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂，

在EDX线分析中，所述正极活性物质所包含的铝浓度的峰位于比所述正极活性物质所包含的镁浓度的峰深的区域，

并且，在所述正极活性物质中，

在充电深度为0.06以下的情况下，具有O3型结晶结构，

在充电深度为0.8以上的情况下，当通过粉末X射线衍射分析所述正极时，具有空间群R-3m、钴的坐标示为(0,0,0.5)、氧的坐标示为(0,0,x)(其中0.20≤x≤0.25)的结晶结构。

15.一种包括正极的锂离子二次电池，

其中，所述正极包含正极活性物质，

所述正极活性物质包含含有镁的钴酸锂，

所述正极活性物质的表层部的镁浓度比所述正极活性物质的内部的镁浓度高，

并且，在所述正极活性物质中，

在充电深度为0.06以下的情况下，具有O3型结晶结构，

在充电深度为0.8以上的情况下，当通过粉末X射线衍射分析所述正极时，具有空间群R-3m、钴的坐标示为(0,0,0.5)、氧的坐标示为(0,0,x)(其中0.20≤x≤0.25)的结晶结构。

16.一种包括正极的锂离子二次电池，

其中，所述正极包含正极活性物质，

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂，

所述正极活性物质的表层部的镁浓度比所述正极活性物质的内部的镁浓度高，

在EDX线分析中，所述正极活性物质所包含的铝浓度的峰位于比所述正极活性物质所包含的镁浓度的峰深的区域，

并且，在所述正极活性物质中，

在充电深度为0.06以下的情况下，具有O3型结晶结构，

在充电深度为0.8以上的情况下，当通过粉末X射线衍射分析所述正极时，具有空间群R-3m、钴的坐标示为(0,0,0.5)、氧的坐标示为(0,0,x)(其中0.20≤x≤0.25)的结晶结构。

17.一种包括正极的锂离子二次电池，

其中，所述正极包含正极活性物质，

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂，

所述正极活性物质的表层部的镁浓度比所述正极活性物质的内部的镁浓度高，

所述正极活性物质的表层部的铝浓度比所述正极活性物质的内部的铝浓度高，

在EDX线分析中，所述正极活性物质所包含的铝浓度的峰位于比所述正极活性物质所包含的镁浓度的峰深的区域，

并且，在所述正极活性物质中，

在充电深度为0.06以下的情况下，具有O3型结晶结构，

在充电深度为0.8以上的情况下，当通过粉末X射线衍射分析所述正极时，具有空间群R-3m、钴的坐标示为(0,0,0.5)、氧的坐标示为(0,0,x)(其中0.20≤x≤0.25)的结晶结构。

18.一种包括正极的锂离子二次电池，

其中，所述正极包含正极活性物质，

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂，

所述正极活性物质的表层部的镁浓度比所述正极活性物质的内部的镁浓度高，

在EDX线分析中，所述正极活性物质所包含的铝浓度的峰位于比所述正极活性物质所包含的镁浓度的峰深的区域，

在所述正极活性物质中，

在充电深度为0.06以下的情况下，具有O3型结晶结构，

在充电深度为0.8以上的情况下，当通过粉末X射线衍射分析所述正极时，具有空间群R-3m、钴的坐标示为(0,0,0.5)、氧的坐标示为(0,0,x)(其中0.20≤x≤0.25)的结晶结构，

并且，从所述O3型结晶结构到所述充电深度为0.8以上的所述正极活性物质所具有的所述结晶结构的体积变化率为2.5％以下。

19.一种包括正极的锂离子二次电池，

其中，所述正极包含正极活性物质，

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂，

所述正极活性物质的表层部的镁浓度比所述正极活性物质的内部的镁浓度高，

在EDX线分析中，所述正极活性物质所包含的铝浓度的峰位于比所述正极活性物质所包含的镁浓度的峰深的区域，

在所述正极活性物质中，

在充电深度为0.06以下的情况下，具有O3型结晶结构，

在充电深度为0.8以上的情况下，当通过粉末X射线衍射分析所述正极时，具有空间群R-3m、钴的坐标示为(0,0,0.5)、氧的坐标示为(0,0,x)(其中0.20≤x≤0.25)的结晶结构，

并且，在所述充电深度为0.8以上的所述正极活性物质所具有的所述结晶结构中，晶胞的体积为$94.39Å^3$以上。

20.一种包括正极的锂离子二次电池，

其中，所述正极包含正极活性物质及导电助剂，

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂，

在所述正极活性物质中，

在充电深度为0.06以下的情况下,具有O3型结晶结构,

在充电深度为0.8以上的情况下,当通过粉末X射线衍射分析所述正极时,具有空间群R-3m、钴的坐标示为(0,0,0.5)、氧的坐标示为(0,0,x)(其中0.20≤x≤0.25)的结晶结构,

并且,所述导电助剂包含碳纳米管或石墨烯。

21.一种包括正极的锂离子二次电池,

其中,所述正极包含正极活性物质及导电助剂,

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂,

在EDX线分析中,所述正极活性物质所包含的铝浓度的峰位于比所述正极活性物质所包含的镁浓度的峰深的区域,

在所述正极活性物质中,

在充电深度为0.06以下的情况下,具有O3型结晶结构,

在充电深度为0.8以上的情况下,当通过粉末X射线衍射分析所述正极时,具有空间群R-3m、钴的坐标示为(0,0,0.5)、氧的坐标示为(0,0,x)(其中0.20≤x≤0.25)的结晶结构,

并且,所述导电助剂包含碳纳米管或石墨烯。

22.一种包括正极的锂离子二次电池,

其中,所述正极包含正极活性物质及导电助剂,

所述正极活性物质包含含有镁的钴酸锂,

所述正极活性物质的表层部的镁浓度比所述正极活性物质的内部的镁浓度高,

在所述正极活性物质中,

在充电深度为0.06以下的情况下,具有O3型结晶结构,

在充电深度为0.8以上的情况下,当通过粉末X射线衍射分析所述正极时,具有空间群R-3m、钴的坐标示为(0,0,0.5)、氧的坐标示为(0,0,x)(其中0.20≤x≤0.25)的结晶结构,

并且,所述导电助剂包含碳纳米管或石墨烯。

23.一种包括正极的锂离子二次电池,

其中,所述正极包含正极活性物质及导电助剂,

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂,

所述正极活性物质的表层部的镁浓度比所述正极活性物质的内部的镁浓度高,

在EDX线分析中,所述正极活性物质所包含的铝浓度的峰位于比所述正极活性物质所包含的镁浓度的峰深的区域,

在所述正极活性物质中,

在充电深度为0.06以下的情况下,具有O3型结晶结构,

在充电深度为0.8以上的情况下,当通过粉末X射线衍射分析所述正极时,具有空间群R-3m、钴的坐标示为(0,0,0.5)、氧的坐标示为(0,0,x)(其中0.20≤x≤0.25)的结晶结构,

从所述O3型结晶结构到所述充电深度为0.8以上的所述正极活性物质所具有的所述结晶结构的体积变化率为2.5%以下,

并且,所述导电助剂包含碳纳米管或石墨烯。

24.一种包括正极的锂离子二次电池,

其中,所述正极包含正极活性物质及导电助剂,

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂,

所述正极活性物质的表层部的镁浓度比所述正极活性物质的内部的镁浓度高，

在EDX线分析中，所述正极活性物质所包含的铝浓度的峰位于比所述正极活性物质所包含的镁浓度的峰深的区域，

在所述正极活性物质中，

在充电深度为0.06以下的情况下，具有O3型结晶结构，

在充电深度为0.8以上的情况下，当通过粉末X射线衍射分析所述正极时，具有空间群R-3m、钴的坐标示为(0,0,0.5)、氧的坐标示为(0,0,x)(其中0.20≤x≤0.25)的结晶结构，

在所述充电深度为0.8以上的所述正极活性物质所具有的所述结晶结构中，晶胞的体积为$94.39Å^3$以上，

并且，所述导电助剂包含碳纳米管或石墨烯。

25.根据权利要求1至24中任一项所述的锂离子二次电池，

其中在可以嵌入及脱离的所有锂都嵌入时所述充电深度为0，在正极活性物质所包含的可以嵌入及脱离的所有锂都脱离时所述充电深度为1。

26.根据权利要求1至24中任一项所述的锂离子二次电池，

其中所述充电深度为0.06以下是指在包括所述正极及锂对电极的电池中将所述电池放电至3V以下的电压的状态。

27.根据权利要求1至24中任一项所述的锂离子二次电池，

其中所述充电深度为0.8以上是指在包括所述正极及锂对电极的电池中将所述电池充电至4.6V以上的状态。

28.根据权利要求1至24中任一项所述的锂离子二次电池，

其中所述充电深度为0.8以上是指在包括所述正极及锂对电极的电池中所述电池被充电至219.2mAh/g以上的状态。

29.根据权利要求1至24中任一项所述的锂离子二次电池，

其中所述充电深度为0.8以上的所述正极活性物质的结晶结构具有拟尖晶石型结晶结构，

并且当通过里特沃尔德方法分析所述充电深度为0.8以上的所述正极的XRD图案时，所述拟尖晶石型结晶结构的比率为60wt％以上。

30.一种包括正极的锂离子二次电池，

其中，所述正极包含正极活性物质，

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂，

在EDX线分析中，所述正极活性物质所包含的铝浓度的峰位于比所述正极活性物质所包含的镁浓度的峰深的区域，

并且，在包括所述正极及锂对电极的电池中，在将所述电池充电至4.6V的状态下，当通过粉末X射线衍射分析所述正极时，所述正极活性物质具有空间群R-3m、钴的坐标示为(0,0,0.5)、氧的坐标示为(0,0,x)(其中0.20≤x≤0.25)的结晶结构。

31.一种包括正极的锂离子二次电池，

其中，所述正极包含正极活性物质，

所述正极活性物质包含含有镁的钴酸锂，

所述正极活性物质的表层部的镁浓度比所述正极活性物质的内部的镁浓度高，

并且,在包括所述正极及锂对电极的电池中,在将所述电池充电至4.6V的状态下,当通过粉末X射线衍射分析所述正极时,所述正极活性物质具有空间群R-3m、钴的坐标示为(0,0,0.5)、氧的坐标示为(0,0,x)(其中0.20≤x≤0.25)的结晶结构。

32.一种包括正极的锂离子二次电池,

其中,所述正极包含正极活性物质,

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂,

所述正极活性物质的表层部的镁浓度比所述正极活性物质的内部的镁浓度高,

在EDX线分析中,所述正极活性物质所包含的铝浓度的峰位于比所述正极活性物质所包含的镁浓度的峰深的区域,

并且,在包括所述正极及锂对电极的电池中,在将所述电池充电至4.6V的状态下,当通过粉末X射线衍射分析所述正极时,所述正极活性物质具有空间群R-3m、钴的坐标示为(0,0,0.5)、氧的坐标示为(0,0,x)(其中0.20≤x≤0.25)的结晶结构。

33.一种包括正极的锂离子二次电池,

其中,所述正极包含正极活性物质,

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂,

所述正极活性物质的表层部的镁浓度比所述正极活性物质的内部的镁浓度高,

所述正极活性物质的表层部的铝浓度比所述正极活性物质的内部的铝浓度高,

在EDX线分析中,所述正极活性物质所包含的铝浓度的峰位于比所述正极活性物质所包含的镁浓度的峰深的区域,

并且,在包括所述正极及锂对电极的电池中,在将所述电池充电至4.6V的状态下,当通过粉末X射线衍射分析所述正极时,所述正极活性物质具有空间群R-3m、钴的坐标示为(0,0,0.5)、氧的坐标示为(0,0,x)(其中0.20≤x≤0.25)的结晶结构。

34.一种包括正极的锂离子二次电池,

其中,所述正极包含正极活性物质,

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂,

所述正极活性物质的表层部的镁浓度比所述正极活性物质的内部的镁浓度高,

在EDX线分析中,所述正极活性物质所包含的铝浓度的峰位于比所述正极活性物质所包含的镁浓度的峰深的区域,

在包括所述正极及锂对电极的电池中,在将所述电池充电至4.6V的状态下,当通过粉末X射线衍射分析所述正极时,所述正极活性物质具有空间群R-3m、钴的坐标示为(0,0,0.5)、氧的坐标示为(0,0,x)(其中0.20≤x≤0.25)的结晶结构,

并且,在所述充电至4.6V的状态的所述正极活性物质所具有的所述结晶结构中,晶胞的体积为$94.39Å^3$以上。

35.一种包括正极的锂离子二次电池,

其中,所述正极包含正极活性物质及导电助剂,

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂,

在EDX线分析中,所述正极活性物质所包含的铝浓度的峰位于比所述正极活性物质所包含的镁浓度的峰深的区域,

在包括所述正极及锂对电极的电池中,在将所述电池充电至4.6V的状态下,当通过粉

末X射线衍射分析所述正极时，所述正极活性物质具有空间群R-3m、钴的坐标示为(0,0,0.5)、氧的坐标示为(0,0,x)(其中0.20≤x≤0.25)的结晶结构，

并且，所述导电助剂包含碳纳米管或石墨烯。

36.一种包括正极的锂离子二次电池，

其中，所述正极包含正极活性物质及导电助剂，

所述正极活性物质包含含有镁的钴酸锂，

所述正极活性物质的表层部的镁浓度比所述正极活性物质的内部的镁浓度高，

在包括所述正极及锂对电极的电池中，在将所述电池充电至4.6V的状态下，当通过粉末X射线衍射分析所述正极时，所述正极活性物质具有空间群R-3m、钴的坐标示为(0,0,0.5)、氧的坐标示为(0,0,x)(其中0.20≤x≤0.25)的结晶结构，

并且，所述导电助剂包含碳纳米管或石墨烯。

37.一种包括正极的锂离子二次电池，

其中，所述正极包含正极活性物质及导电助剂，

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂，

所述正极活性物质的表层部的镁浓度比所述正极活性物质的内部的镁浓度高，

在EDX线分析中，所述正极活性物质所包含的铝浓度的峰位于比所述正极活性物质所包含的镁浓度的峰深的区域，

在包括所述正极及锂对电极的电池中，在将所述电池充电至4.6V的状态下，当通过粉末X射线衍射分析所述正极时，所述正极活性物质具有空间群R-3m、钴的坐标示为(0,0,0.5)、氧的坐标示为(0,0,x)(其中0.20≤x≤0.25)的结晶结构，

并且，所述导电助剂包含碳纳米管或石墨烯。

38.一种包括正极的锂离子二次电池，

其中，所述正极包含正极活性物质，

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂，

在EDX线分析中，所述正极活性物质所包含的铝浓度的峰位于比所述正极活性物质所包含的镁浓度的峰深的区域，

并且，在包括所述正极及锂对电极的电池中，在将所述电池充电至4.6V的状态下，当通过利用CuKα1线的粉末X射线衍射分析所述正极时，所述正极活性物质在2θ＝19.30±0.20°及2θ＝45.55±0.10°处具有衍射峰。

39.一种包括正极的锂离子二次电池，

其中，所述正极包含正极活性物质，

所述正极活性物质包含含有镁的钴酸锂，

所述正极活性物质的表层部的镁浓度比所述正极活性物质的内部的镁浓度高，

并且，在包括所述正极及锂对电极的电池中，在将所述电池充电至4.6V的状态下，当通过利用CuKα1线的粉末X射线衍射分析所述正极时，所述正极活性物质在2θ＝19.30±0.20°及2θ＝45.55±0.10°处具有衍射峰。

40.一种包括正极的锂离子二次电池，

其中，所述正极包含正极活性物质，

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂，

所述正极活性物质的表层部的镁浓度比所述正极活性物质的内部的镁浓度高，

在EDX线分析中，所述正极活性物质所包含的铝浓度的峰位于比所述正极活性物质所包含的镁浓度的峰深的区域，

并且，在包括所述正极及锂对电极的电池中，在将所述电池充电至4.6V的状态下，当通过利用CuKα1线的粉末X射线衍射分析所述正极时，所述正极活性物质在2θ＝19.30±0.20°及2θ＝45.55±0.10°处具有衍射峰。

41.一种包括正极的锂离子二次电池，

其中，所述正极包含正极活性物质，

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂，

所述正极活性物质的表层部的镁浓度比所述正极活性物质的内部的镁浓度高，

所述正极活性物质的表层部的铝浓度比所述正极活性物质的内部的铝浓度高，

在EDX线分析中，所述正极活性物质所包含的铝浓度的峰位于比所述正极活性物质所包含的镁浓度的峰深的区域，

并且，在包括所述正极及锂对电极的电池中，在将所述电池充电至4.6V的状态下，当通过利用CuKα1线的粉末X射线衍射分析所述正极时，所述正极活性物质在2θ＝19.30±0.20°及2θ＝45.55±0.10°处具有衍射峰。

42.一种包括正极的锂离子二次电池，

其中，所述正极包含正极活性物质，

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂，

所述正极活性物质的表层部的镁浓度比所述正极活性物质的内部的镁浓度高，

在EDX线分析中，所述正极活性物质所包含的铝浓度的峰位于比所述正极活性物质所包含的镁浓度的峰深的区域，

在包括所述正极及锂对电极的电池中，在将所述电池充电至4.6V的状态下，当通过利用CuKα1线的粉末X射线衍射分析所述正极时，所述正极活性物质在2θ＝19.30±0.20°及2θ＝45.55±0.10°处具有衍射峰，

并且，在所述充电至4.6V的状态的所述正极活性物质所具有的所述结晶结构中，晶胞的体积为$94.39Å^3$以上。

43.一种包括正极的锂离子二次电池，

其中，所述正极包含正极活性物质及导电助剂，

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂，

在EDX线分析中，所述正极活性物质所包含的铝浓度的峰位于比所述正极活性物质所包含的镁浓度的峰深的区域，

在包括所述正极及锂对电极的电池中，在将所述电池充电至4.6V的状态下，当通过利用CuKα1线的粉末X射线衍射分析所述正极时，所述正极活性物质在2θ＝19.30±0.20°及2θ＝45.55±0.10°处具有衍射峰，

并且，所述导电助剂包含碳纳米管或石墨烯。

44.一种包括正极的锂离子二次电池，

其中，所述正极包含正极活性物质及导电助剂，

所述正极活性物质包含含有镁的钴酸锂，

所述正极活性物质的表层部的镁浓度比所述正极活性物质的内部的镁浓度高，

在包括所述正极及锂对电极的电池中，在将所述电池充电至4.6V的状态下，当通过利用CuKα1线的粉末X射线衍射分析所述正极时，所述正极活性物质在2θ＝19.30±0.20°及2θ＝45.55±0.10°处具有衍射峰，

并且，所述导电助剂包含碳纳米管或石墨烯。

45.一种包括正极的锂离子二次电池，

其中，所述正极包含正极活性物质及导电助剂，

所述正极活性物质包含含有镁及铝的钴酸锂，

所述正极活性物质的表层部的镁浓度比所述正极活性物质的内部的镁浓度高，

在EDX线分析中，所述正极活性物质所包含的铝浓度的峰位于比所述正极活性物质所包含的镁浓度的峰深的区域，

在包括所述正极及锂对电极的电池中，在将所述电池充电至4.6V的状态下，当通过利用CuKα1线的粉末X射线衍射分析所述正极时，所述正极活性物质在2θ＝19.30±0.20°及2θ＝45.55±0.10°处具有衍射峰，

并且，所述导电助剂包含碳纳米管或石墨烯。

46.根据权利要求30至45中任一项所述的锂离子二次电池，

其中所述充电至4.6V的状态的所述正极活性物质的结晶结构具有拟尖晶石型结晶结构，

并且当通过里特沃尔德方法分析所述充电至4.6V的状态的所述正极的XRD图案时，所述拟尖晶石型结晶结构的比率为60wt％以上。

47.根据权利要求3至7、10至12、15至19、22至24、31至34、36、37、39至42、44以及45中任一项所述的锂离子二次电池，

其中所述表层部是从表面至10nm的区域。

48.根据权利要求1至24以及30至45中任一项所述的锂离子二次电池，

其中所述正极活性物质包括晶界，

并且所述正极活性物质的所述晶界及其附近具有与所述正极活性物质的所述晶界及其附近以外的区域相比镁浓度高的区域。

49.根据权利要求48所述的锂离子二次电池，

其中所述正极活性物质还包含氟，

并且所述正极活性物质的所述晶界及其附近具有与所述正极活性物质的所述晶界及其附近以外的区域相比氟浓度高的区域。

50.根据权利要求48或49所述的锂离子二次电池，

其中所述晶界的附近是从晶界至10nm以下的区域。

51.根据权利要求1至24以及30至45中任一项所述的锂离子二次电池，

其中所述正极活性物质具有裂缝，

并且所述裂缝及其附近具有与所述正极活性物质的所述裂缝及其附近以外的区域相比镁浓度高的区域。

锂离子二次电池

[0001] 本发明申请是国际申请号为PCT/IB2018/053274,国际申请日为2018年5月11日,进入中国国家阶段的申请号为201880024809.4,名称为“正极活性物质、正极活性物质的制造方法以及二次电池”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明的一个实施方式涉及一种物品、方法或者制造方法。另外,本发明涉及一种工序、机器、产品或者组合物。本发明的一个实施方式涉及一种半导体装置、显示装置、发光装置、蓄电装置、照明装置、电子设备或它们的制造方法。尤其是,本发明的一个实施方式涉及可用于二次电池的正极活性物质、二次电池以及包括二次电池的电子设备。

[0003] 注意,在本说明书中,蓄电装置涉及具有蓄电功能的所有元件及/或装置。例如,锂离子二次电池等蓄电池(也称为二次电池)、锂离子电容器及双电层电容器等都包括在蓄电装置的范畴内。

[0004] 注意,在本说明书中,电子设备是指具有蓄电装置的所有装置,具有蓄电装置的电光装置、具有蓄电装置的信息终端装置等都是电子设备。

背景技术

[0005] 近年来,对锂离子二次电池、锂离子电容器及空气电池等各种蓄电装置的开发很活跃。尤其是,随着移动电话、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、医疗设备、新一代清洁能源汽车(混合动力汽车(HEV)、电动汽车(EV)或插电式混合动力汽车(PHEV)等)等的半导体产业的发展,高输出、高能量密度的锂离子二次电池的需求量剧增,作为能够再充电的能量供应源,锂离子二次电池成为现代信息化社会的必需品。

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

[0007] 因此,正在研究旨在改良正极活性物质,以提高锂离子二次电池的循环特性及容量(专利文献1、专利文献2及非专利文献1)。另外,也在进行有关正极活性物质的结晶结构的研究(非专利文献2至非专利文献4)。

[0008] [参考文献]

[0009] [专利文献]

[0010] [专利文献1]日本专利申请公开第2006-164758号公报

[0011] [专利文献2]日本PCT国际申请翻译第2014-523840号公报

[0012] [非专利文献]

[0013] [非专利文献1]Jae-Hyun Shim et al,“Characterization of Spinel $Li_xCo_2O_4$-Coated $LiCoO_2$ Prepared with Post-Thermal Treatment as a Cathode Material for Lithium Ion Batteries”,CHEMISTRY OF MATERIALS,2015,27,pp.3273-3279

[0014] [非专利文献2]Toyoki Okumura et al,“Correlation of lithium ion

distribution and X-ray absorption near-edge structure in O3-and O2-lithium cobalt oxides from first-principle calculation",Journal of Materials Chemistry,2012,22,pp.17340-17348

[0015] [非专利文献3]T.Motohashi et al,"Electronic phase diagram of the layered cobalt oxide system Li_xCoO_2(0.0≤x≤1.0)",Physical Review B,80(16):165114

[0016] [非专利文献4]Zhaohui Chen et al,"Staging Phase Transitions in Li_xCoO_2,Journal of The Electrochemical Society,2002,149(12)A1604-A1609

发明内容

[0017] 本发明的一个实施方式的目的之一是提供一种大容量且充放电循环特性优良的用于锂离子二次电池的正极活性物质。另外,本发明的一个实施方式的目的之一是提供一种在被用于锂离子二次电池时也抑制充放电循环所引起的容量减少的正极活性物质。另外,本发明的一个实施方式的目的之一是提供一种大容量二次电池。另外,本发明的一个实施方式的目的之一是提供一种充放电特性优良的二次电池。另外,本发明的一个实施方式的目的之一是提供一种安全性或可靠性高的二次电池。

[0018] 另外,本发明的一个实施方式的目的之一是提供一种新颖的物质、新颖的活性物质粒子、新颖的蓄电装置或它们的制造方法。

[0019] 注意,这些目的的记载不妨碍其他目的的存在。本发明的一个实施方式并不需要实现所有上述目的。另外,可以从说明书、附图、权利要求书的记载中衍生出上述目的以外的目的。

[0020] 为了实现上述目的,本发明的一个实施方式的正极活性物质的充电状态与放电状态之间的结晶结构的变化小。

[0021] 本发明的一个实施方式是一种二次电池,包括正极、负极,其中在通过里特沃尔德方法分析正极的XRD图案时,正极具有拟尖晶石型结晶结构且该拟尖晶石型结晶结构的比率为60wt%以上。

[0022] 本发明的其他一个实施方式是一种正极活性物质,包含锂、钴、镁、氧、氟。在对将正极活性物质用于正极且将锂金属用于负极的锂离子二次电池在25℃下直到电池电压成为4.6V且电流值充分低为止进行充电后,通过利用CuKα1线的粉末X射线衍射分析正极时,正极活性物质在2θ为19.30±0.20°处以及2θ为45.55±0.10°处具有衍射峰。

[0023] 本发明的其他一个实施方式是一种正极活性物质,包括锂、钴、镁、氧、氟,其中充电深度为0.8以上的正极活性物质中的比例为60wt%以上的结晶结构与充电深度为0.06以下的正极活性物质中的比例为60wt%以上的结晶结构之间的每个晶胞的体积之差为2.5%以下。

[0024] 在上述任意实施方式中,正极活性物质优选包含Ti和Al中的至少一个。

[0025] 根据本发明的一个实施方式可以提供一种大容量且充放电循环特性优良的用于锂离子二次电池的正极活性物质。另外,根据本发明的一个实施方式可以提供一种在被用于锂离子二次电池时也抑制充放电循环所引起的容量减少的正极活性物质。另外,根据本发明的一个实施方式,可以提供一种大容量二次电池。另外,根据本发明的一个实施方式,

可以提供一种充放电特性优良的二次电池。另外，根据本发明的一个实施方式，可以提供一种安全性或可靠性高的二次电池。根据本发明的一个实施方式，可以提供一种新颖的物质、新颖的活性物质粒子、新颖的蓄电装置或它们的制造方法。

[0026] 注意，上述效果的记载不妨碍其他效果的存在。此外，本发明的一个实施方式不需要具有所有上述效果。另外，说明书、附图以及权利要求书等的记载中显然存在上述效果以外的效果，可以从说明书、附图以及权利要求书等的记载中衍生出上述效果以外的效果。

附图说明

[0027] 在附图中：

[0028] 图1示出本发明的一个实施方式的正极活性物质的充电深度及结晶结构；

[0029] 图2示出现有的正极活性物质的充电深度及结晶结构；

[0030] 图3示出从结晶结构算出的XRD图案；

[0031] 图4A及图4B示出本发明的一个实施方式的正极活性物质的结晶结构及磁性；

[0032] 图5A及图5B示出现有的正极活性物质的结晶结构及磁性；

[0033] 图6A及图6B是作为导电助剂包含石墨烯化合物的活性物质层的截面图；

[0034] 图7A至图7C示出二次电池的充电方法；

[0035] 图8A至图8D示出二次电池的充电方法；

[0036] 图9示出二次电池的放电方法；

[0037] 图10A至图10C示出硬币型二次电池；

[0038] 图11A至图11D示出圆筒型二次电池；

[0039] 图12A及图12B示出二次电池的例子；

[0040] 图13A-1、图13A-2、图13B-1及图13B-2示出二次电池的例子；

[0041] 图14A及图14B示出二次电池的例子；

[0042] 图15示出二次电池的例子；

[0043] 图16A至图16C示出层压型二次电池；

[0044] 图17A及图17B示出层压型二次电池；

[0045] 图18是二次电池的外观图；

[0046] 图19是二次电池的外观图；

[0047] 图20A至图20C示出二次电池的制造方法；

[0048] 图21A、图21B1及图21B2、图21C及图21D示出可弯曲的二次电池；

[0049] 图22A及图22B示出可弯曲的二次电池；

[0050] 图23A至图23H示出电子设备的一个例子；

[0051] 图24A至图24C示出电子设备的一个例子；

[0052] 图25示出电子设备的一个例子；

[0053] 图26A至图26C示出电子设备的一个例子；

[0054] 图27示出实施例1的本发明的一个实施方式的正极活性物质的XRD图案；

[0055] 图28示出实施例1的本发明的一个实施方式的正极活性物质的XRD图案；

[0056] 图29示出实施例1的本发明的一个实施方式的正极活性物质的XRD图案；

[0057] 图30示出实施例1的本发明的一个实施方式的正极活性物质的XRD图案；

[0058] 图31示出实施例1的对比正极活性物质的XRD图案；

[0059] 图32示出实施例1的对比正极活性物质的XRD图案；

[0060] 图33示出实施例1的本发明的一个实施方式的正极活性物质的XRD图案；

[0061] 图34示出实施例1的本发明的一个实施方式的正极活性物质的XRD图案；

[0062] 图35示出实施例1的对比正极活性物质的XRD图案；

[0063] 图36示出实施例1的本发明的一个实施方式的正极活性物质及对比正极活性物质的XRD图案；

[0064] 图37是示出实施例1的本发明的一个实施方式的正极活性物质的体积变化率的图表；

[0065] 图38A及图38B示出实施例1的本发明的一个实施方式的二次电池及对比二次电池的循环特性；

[0066] 图39示出实施例2的本发明的一个实施方式的正极活性物质及对比正极活性物质的ESR信号；

[0067] 图40A至图40C示出实施例2的本发明的一个实施方式的正极活性物质及对比正极活性物质的ESR信号；

[0068] 图41A1、图41A2、图41B1及图41B2示出在实施例3的计算中使用的结晶结构模型；

[0069] 图42A及图42B是示出实施例3的计算结果的图表；

[0070] 图43是示出实施例3的计算结果的图表。

具体实施方式

[0071] 下面，参照附图对本发明的实施方式进行详细说明。注意，本发明不局限于以下说明，所属技术领域的普通技术人员可以很容易地理解一个事实就是其方式和详细内容可以被变换为各种形式。此外，本发明不应该被解释为仅限定在下面的实施方式所记载的内容中。

[0072] 在本说明书等中，以密勒指数表示结晶面和取向。在结晶学上，对数字附上上标横线来表示结晶面和取向。但是，在本说明书等中，由于专利申请中的符号限定，有时对数字前附上-(负数符号)来表示结晶面和取向，代替对数字附上上标横线。另外，以“[ ]”表示示出结晶内的取向的个别方位，以“<>”表示示出所有等价取向的集合方位，以“()”表示示出结晶面的个别面，以“{}”表示具有等价对称性的集合面。

[0073] 在本说明书等中，偏析是指在包含多个元素(例如A、B、C)的固体中某个元素(例如，B)在空间上不均匀地分布的现象。

[0074] 在本说明书等中，活性物质等的粒子的表层部是指从表面至10nm左右的深度的区域。因裂缝产生的面也可以被称为表面。另外，比表层部更深的区域被称为内部。

[0075] 在本说明书等中，包含锂及过渡金属的复合氧化物所具有的层状岩盐型结晶结构是指如下结晶结构：具有阳离子和阴离子交替排列的岩盐型离子排列，过渡金属和锂有规律地排列而形成二维平面，因此其中锂可以二维扩散。另外，也可以包括阳离子或阴离子的空位等缺陷。严格而言，层状岩盐型结晶结构有时为岩盐型结晶的晶格变形的结构。

[0076] 另外，在本说明书等中，岩盐型结晶结构是指其中阳离子和阴离子交替排列的结构。另外，也可以包括阳离子或阴离子的空位。

[0077] 另外，在本说明书等中，包含锂及过渡金属的复合氧化物所具有的拟尖晶石型结晶结构是指空间群R-3m，这不是尖晶石型结晶结构，而是如下结晶结构：钴、镁等的离子处于氧六配位，并且离子的排列具有与尖晶石型结晶结构相似的对称性。另外，有时拟尖晶石型结晶结构中的锂等轻元素处于氧四配位，此时离子的排列具有与尖晶石型结晶结构相似的对称性。

[0078] 另外，也可以说拟尖晶石型结晶结构虽然在层间无规律地具有Li但是与$CdCl_2$型结晶结构相似的结晶结构。已知上述与$CdCl_2$型结晶结构相似的结晶结构虽然与充电到充电深度0.94的镍酸锂($Li_{0.06}NiO_2$)的结晶结构相似，但是纯钴酸锂或包含大量钴的层状岩盐型正极活性物质通常不具有上述结晶结构。

[0079] 层状岩盐型结晶及岩盐型结晶中的阴离子构成立方最紧密堆积结构(面心立方晶格结构)。推测拟尖晶石型结晶的阴离子也构成立方最紧密堆积结构。当拟尖晶石型结晶和层状岩盐型结晶及岩盐型结晶接触时，存在阴离子所构成的立方最紧密堆积结构的取向一致的结晶面。层状岩盐型结晶及拟尖晶石型结晶的空间群R-3m，即与一般的岩盐型结晶的空间群Fm-3m及具有最简单的对称性的岩盐型结晶的空间群Fd-3m不同，因此层状岩盐型结晶及拟尖晶石型结晶与岩盐型结晶的满足上述条件的结晶面的密勒指数不同。在本说明书中，有时在层状岩盐型结晶、拟尖晶石型结晶及岩盐型结晶中，阴离子所构成的立方最紧密堆积结构的取向一致是指结晶取向大致一致。

[0080] 可以根据透射电子显微镜(TEM)图像、扫描透射电子显微镜(STEM)图像、高角度环形暗场-扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)图像、环形明场扫描透射电子显微镜(ABF-STEM)图像等，判断两个区域的结晶取向是否大致一致。另外，可以将X射线衍射(XRD)、电子衍射、中子衍射等用作判断依据。当结晶取向大致一致时，在TEM图像等中可以观察到阳离子和阴离子以直线状交替排列的取向之间的角度为5度以下更优选为2.5度以下。注意，在TEM图像等中，有时不能明确地观察到氧、氟等轻元素，在此情况下，可以根据金属元素的排列判断取向的一致。

[0081] 另外，在本说明书等中，正极活性物质的理论容量是指可以嵌入及脱嵌正极活性物质的所有锂离子都脱嵌时的电量。例如$LiCoO_2$的理论容量是274mAh/g，$LiNiO_2$的理论容量是274mAh/g，$LiMn_2O_4$的理论容量是148mAh/g。

[0082] 另外，在本说明书等中，可以嵌入及脱嵌正极活性物质的锂离子全部嵌入时的充电深度为0，并且可以嵌入及脱嵌正极活性物质的锂离子全部脱嵌时的充电深度为1。

[0083] 另外，在本说明书等中，充电是指：在电池内使锂离子从正极移动到负极而在外部电路中使电子从负极移动到正极。正极活性物质的充电是指：使锂离子脱嵌。另外，将充电深度超过0.5的正极活性物质称为已被充电的正极活性物质。并且，将充电深度为0.8以上的正极活性物质称为已被高电压充电的正极活性物质。由此，例如在$LiCoO_2$中如果被充电至219.2mAh/g以上就可以说是已被高电压充电的正极活性物质。另外，将杂质元素为5at％以下(在此杂质元素是指锂、钴、氧以外的元素)且在25℃下直到电池电压成为4.6V(对电极使用锂时)被进行恒流充电，然后直到电流值成为0.01C被进行恒压充电之后的钴酸锂也称为已被高电压充电的正极活性物质。

[0084] 同样地，放电是指：在电池内使锂离子从负极移动到正极而在外部电路中使电子从正极移动到负极。正极活性物质的放电是指：将锂离子嵌入。另外，将充电深度为0.5以下

的正极活性物质称为已被放电的正极活性物质。另外，将充电深度为0.06以下的正极活性物质或者从已被高电压充电状态将充电容量的90％以上的容量放电的正极活性物质称为已被充分放电的正极活性物质。例如，在$LiCoO_2$中充电容量为219.2mAh/g是指已被高电压充电的状态，从这状态将充电容量的90％的197.3mAh/g以上放电之后的正极活性物质是已被充分放电的正极活性物质。另外，将杂质元素为5at％以下(在此杂质元素是指锂、钴、氧以外的元素)且在25℃下直到电池电压成为3V以下(对电极使用锂时)被进行恒流放电之后的钴酸锂也称为已被充分放电的正极活性物质。

[0085] (实施方式1)

[0086] [正极活性物质的结构]

[0087] 首先，使用图1及图2说明本发明的一个实施方式的正极活性物质100及现有的正极活性物质，而说明两者之差。注意，在本实施方式中说明的现有的正极活性物质是单纯的钴酸锂($LiCoO_2$)，其中没有对其内部添加锂、钴、氧以外的元素并且没有在表层部涂敷锂、钴、氧以外的元素。

[0088] 〈现有的正极活性物质〉

[0089] 作为现有的正极活性物质的例子可以举出钴酸锂。如非专利文献2及非专利文献3所说明，钴酸锂的结晶结构根据充电深度而变化。图2示出典型的钴酸锂的结晶结构。

[0090] 如图2所示，充电深度是0(放电状态)的$LiCoO_2$包括具有空间群R-3m的结晶结构的区域，在晶胞中包括三个CoO_2层。由此有时该结晶结构被称为O3型结晶结构。注意，CoO_2层具有钴处于氧六配位的八面体结构在一个平面上以棱线共享的状态而连续的结构。

[0091] 在充电深度是1时，$LiCoO_2$具有空间群P-3m1的结晶结构，并且在晶胞中包括一个CoO_2层。由此有时该结晶结构被称为O1型结晶结构。

[0092] 在充电深度是0.88左右时，$LiCoO_2$具有空间群R-3m的结晶结构。也可以说该结构是如P-3m1(O1)那样的CoO_2结构与如R-3m(O3)那样的$LiCoO_2$结构交替地层叠的结构。由此，有时该结晶结构被称为H1-3型结晶结构。实际上，H1-3型结晶结构的每个晶胞中的钴原子的数量为其他结构的2倍。但是，在如图2等本说明书中，为了容易与其他结构进行比较，以晶胞的1/2的方式表示H1-3型结晶结构中的c轴。

[0093] 当反复进行充电深度为0.88左右或更高的高电压的充电和放电时，$LiCoO_2$的结晶结构在H1-3型结晶结构和放电状态的R-3m(O3)的结构之间反复变化。

[0094] 但是，上述两种结晶结构的CoO_2层的偏离较大。如图2中以虚线及箭头所示，在H1-3结晶结构中，CoO_2层明显偏离于R-3m(O3)的结构。这样较大的结构变化会对结晶结构的稳定性带来不良影响。

[0095] 并且，体积差也较大。其详细内容将在实施例1说明，包含相同数量的钴原子的H1-3型结晶结构和放电状态的O3型结晶结构的体积差是3.5％以上。

[0096] 除了上述以外，H1-3型结晶结构所具有的如P-3m1(O1)那样的CoO_2层连续的结构不稳定的可能性较高。

[0097] 由此，当反复进行高电压充放电时，钴酸锂的结晶结构会逐渐崩塌。而结晶结构的崩塌会引起循环特性的恶化。这可能是由于结晶结构崩塌造成锂可稳定存在的位置减少，因此锂的嵌入及脱嵌变得困难的缘故。

[0098] 〈本发明的一个实施方式的正极活性物质〉

[0099] 《内部》

[0100] 相对于此，本发明的一个实施方式的正极活性物质100的结晶结构及体积在被充分放电的状态和以高电压被充电的状态的差较小。

[0101] 图1示出正极活性物质100的充放电前后的结晶结构。正极活性物质100包含锂、钴及氧。优选的是，除了上述以外，正极活性物质100还包含镁、如氟、氯等卤素、或者钛和铝中的至少一个。

[0102] 图1的充电深度0(放电状态)的结晶结构是与图2相同的R-3m(O3)。另一方面，在被充分充电的充电深度为0.88左右时，本发明的一个实施方式的正极活性物质100具有与图2不同的结晶结构。在本说明说等中将上述空间群R-3m的结晶结构称为拟尖晶石型结晶结构。另外，为了说明钴原子的对称性以及氧原子的对称性，在图1所示的拟尖晶石型结晶结构中省略锂的表示，但是实际上在CoO_2层间存在有相对于钴的12at％左右的锂。另外，在O3型结晶结构和拟尖晶石型结晶结构中，都优选在CoO_2层间即在锂位置存在有少量的镁。另外，在氧位置优选少量地存在有氟等卤素。再者，在钴位置优选少量地存在有铝和钛中的至少一个。

[0103] 在正极活性物质100中锂脱嵌时的结晶结构的变化受到抑制。例如，如图1中虚线所示，在上述结晶结构中几乎没有CoO_2层的偏离。

[0104] 另外，其详细内容将在实施例1说明，在正极活性物质100中，充电深度是0的O3型结晶结构和充电深度是0.88的拟尖晶石型结晶结构的每个晶胞的体积差是2.5％以下，具体是2.2％以下。

[0105] 由此，即使以高电压反复充放电，结晶结构也不容易崩塌。

[0106] 拟尖晶石型结晶结构的晶胞中的钴及氧的坐标分别可以以(0,0,0.5)、(0,0,x)(0.20≤x≤0.25)表示。

[0107] 少量地存在于CoO_2层间的镁可以抑制CoO_2层的偏离。由此当在CoO_2层间存在镁时容易得到拟尖晶石型结晶结构。因此，优选的是，镁也分布在正极活性物质100的粒子内部。另外，为了使镁分布在该粒子内部，优选在正极活性物质100的制造工序中进行加热处理。

[0108] 但是，在加热处理的温度过高时，发生阳离子混排而镁侵入钴位置的可能性增高。当镁存在于钴位置时，不能保持R-3m的结构。再者，在加热处理温度过高时，例如，有可能钴被还原而成为2价或者有可能锂蒸发。

[0109] 于是，优选在进行用来使镁在上述粒子内部分布的加热处理之前，对钴酸锂添加氟化合物等卤素化合物。通过添加卤素化合物，使钴酸锂的熔点下降。通过使熔点下降，可以在不容易发生阳离子混排的温度下容易地使镁分布到粒子整体。氟化合物可以提高对因电解液分解而产生的氢氟酸的抗腐蚀性。

[0110] 当在正极活性物质100的钴位置少量地存在有钛和铝中的至少一个时，可以进一步抑制结晶结构的变化。

[0111] 在正极活性物质100的内部分布的镁可以抑制CoO_2层的偏离，但是同时镁的周围的钴容易被还原为2价以便保持电荷的平衡。由此有时当镁过剩时正极活性物质100的粒子的一部分成为MgO与CoO(II)固溶的结构。在MgO与CoO(II)固溶的区域中，没有锂的嵌入及脱嵌的路径。

[0112] 但是钛在4价时最稳定在3价时次之，铝在3价时稳定。钛和铝都在2价时不稳定。由

此，存在于钴位置的钛或铝在周围的锂位置有镁时也不容易还原为2价。因此，可认为：在钴位置少量地存在有钛或铝时，不容易成为MgO与CoO(II)固溶的结构。

[0113] 另外，在包括钛和铝中的至少一个时，尤其在充电状态下，氧不容易脱嵌。换言之，因为与钛或铝键合的氧的活性下降，由此对电解液的氧化分解的催化效果下降，这意味着不容易在正极活性物质表面上发生电解液的氧化分解。

[0114] 《表层部》

[0115] 镁优选在正极活性物质100的粒子整体中分布，粒子表层部的镁浓度更优选高于粒子整体的平均镁浓度。作为结晶缺陷的粒子表面都容易不稳定而结晶结构容易开始变化。表层部的镁浓度越高，越可以有效地抑制结晶结构的变化。另外，表层部的镁浓度高时，可期待提高对因电解液分解而产生的氢氟酸的抗腐蚀性。

[0116] 另外，优选的是，正极活性物质100的表层部中的氟的浓度也高于粒子整体的平均镁浓度。通过在与电解液接触的表层部中存在有氟，可以有效地提高对氢氟酸的抗腐蚀性。

[0117] 另外，优选的是，钛或铝的浓度也高于粒子整体的平均。在镁浓度高的区域中存在有大量钛或铝时，可以更高效地抑制CoO_2层的变化。另外，更不容易发生正极活性物质表面的电解液的氧化分解。

[0118] 如此，优选的是：正极活性物质100的表层部具有与内部不同的组成，也就是说，镁、氟、钛和铝中的至少一个的浓度比内部高。作为该组成优选采用在常温下稳定的结晶结构。由此，表层部也可以具有与内部不同的结晶结构。例如，正极活性物质100的表层部中的至少一部分可以具有岩盐型结晶结构。注意，在表层部具有与内部不同的结晶结构时，表层部和内部的结晶的取向优选大致一致。

[0119] 注意，正极活性物质100包含镁及钛时，钛浓度的峰优选比镁浓度的峰更深。由于钛可以为4价或3价，所以钛与氧之间的距离会取决于钛的化合价。由此，即使金属与氧之间的距离变化，钛原子的周围也容易稳定。例如正极活性物质100的表层部具有岩盐型结晶结构时，包含钛的区域被用作缓冲区域而有助于内部的结晶结构的稳定化。

[0120] 但是，在表层部只有MgO或者有MgO与CoO(II)固溶的结构时，如上所述，就没有锂的嵌入及脱嵌的路径。由此表层部需要至少包含钴，在放电状态还包含锂以具有锂的嵌入及脱嵌的路径。另外，钴的浓度优选高于镁的浓度。

[0121] 《晶界》

[0122] 正极活性物质100所包含的镁、卤素、钴、铝或钛可以无规律且少量地存在于内部，但是优选的是，其一部分在晶界偏析。

[0123] 换言之，正极活性物质100的晶界及其附近的镁浓度优选高于内部的其他区域。另外，优选晶界及其附近的氟浓度也高。另外，优选晶界及其附近的钛或铝的浓度也高。

[0124] 与粒子表面同样，作为面缺陷的晶界容易不稳定而结晶结构容易开始变化。由此，晶界及其附近的镁浓度越高，越可以有效地抑制结晶结构的变化。另外，在晶界及其附近的钛或铝的浓度高时，可以更高效地抑制CoO_2层的变化。

[0125] 另外，在晶界及其附近的镁及氟浓度高时，即使在沿着正极活性物质100的粒子的晶界产生裂缝的情况下，也在因裂缝产生的表面附近镁及氟浓度变高。因此包含裂缝的正极活性物质也可以提高对氢氟酸的抗腐蚀性。

[0126] 注意，在本说明书等中，晶界的附近是指从晶界至10nm左右的范围的区域。

[0127] 《粒径》

[0128] 在正极活性物质100的粒径过大时有如下问题:锂的扩散变难;在集流体上涂敷时,活性物质层的表面粗糙等。另一方面,在正极活性物质100的粒径过小时有如下问题:在集流体上涂敷时不容易担持活性物质层;与电解液的反应过度等。因此,D50(也称为中值粒径)优选为1μm以上且100μm以下,更优选为2μm以上且40μm以下。

[0129] 〈分析方法〉

[0130] 为了判断某一材料是否是在以高电压被充电时示出拟尖晶石型结晶结构的本发明的一个实施方式的正极活性物质100,可以对以高电压被充电的正极通过使用XRD、电子衍射、中子衍射、电子自旋共振法(ESR)、核磁共振法(NMR)等进行分析。尤其是,XRD具有如下优点,所以是优选的:对正极活性物质所具有的结晶结构可以以高分辨率进行分析;可以比较彼此的结晶性的高度及结晶的取向性;可以分析晶格的周期性畸变及晶粒尺寸;可以以足够的精度对只通过将二次电池拆开而得到的正极进行测量等。

[0131] 如上所述,本发明的一个实施方式的正极活性物质100的特征是:高电压充电状态与放电状态之间的结晶结构变化小。高电压充电状态与放电状态之间的变化大的结晶结构占50%以上的材料因为不能承受高电压充放电,所以不是优选的。其详细内容将在实施例1说明,注意,有时只通过添加元素不能实现想要的结晶结构。例如,包含镁及氟的钴酸锂有时具有60wt%以上的拟尖晶石型结晶结构,有时具有50%以上的H1-3型结晶结构。另外,正极活性物质在使用规定的电压时具有几乎为100%的拟尖晶石型结晶结构,并且在使用比该规定的电压高的电压时有时具有H1-3型结晶结构。由此,在判断是否是本发明的一个实施方式的正极活性物质100时,需要进行XRD等分析结晶结构。

[0132] 《充电方法》

[0133] 用来进行上述判断的高电压充电例如可以使用以锂为对电极的CR2032型硬币电池(直径为20mm,高度为3.2mm)来进行。

[0134] 更具体而言,可以使用将正极活性物质、乙炔黑(AB)、聚偏氟乙烯(PVDF)以正极活性物质:AB:PVDF=95:3:2的重量比混合而成的浆料涂敷在铝箔的正极集流体上而成的正极。

[0135] 作为对电极可以使用锂金属。注意,作为对电极使用锂金属以外的材料时的正极的电位与二次电池不同。例如着眼于正极的电位时,作为对电极使用石墨时的4.5V充电大致相当于作为对电极使用锂时的4.6V充电。在没有特别说明时,本说明书等中的电压及电位是正极的电位。

[0136] 作为电解液所包含的电解质,使用1mol/L的六氟磷酸锂($LiPF_6$)。作为电解液,可以使用将体积比为3:7的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)以及2wt%的碳酸亚乙烯酯(VC)混合而成的溶液。

[0137] 作为隔离体可以使用厚度为25μm的聚丙烯。

[0138] 正极罐及负极罐可以由不锈钢(SUS)形成。

[0139] 对在上述条件下制造的硬币电池以4.6V及0.5C进行恒流充电,然后直到电流值成为0.01C为止进行恒压充电。在此将1C设定为137mA/g。将温度设定为25℃。通过如上所述那样充电之后将硬币电池拆开而取出正极,由此可以得到被高电压充电的正极活性物质。在之后进行各种分析时,为了防止所取出的正极活性物质与外部成分起反应,优选在氩气氛

下进行密封。例如,可以对封入在包含氩气氛的密封容器内的正极活性物质进行XRD。

[0140] 《XRD》

[0141] 图3示出从拟尖晶石型结晶结构和H1-3型结晶结构的模型算出的以CuKα1线表示的理想的粉末XRD图案。另外,为了进行比较,图3也示出从充电深度为0的$LiCoO_2$(O3)和充电深度为1的CoO_2(O1)的结晶结构算出的理想的XRD图案。$LiCoO_2$(O3)及CoO_2(O1)的图案通过使用无机结晶结构数据库(ICSD)中的结晶结构信息以材料工作室(BIOVIA)的模块之一的Reflex Powder Diffraction而算出。2θ的范围设定为15°至75°,Step size=0.01,波长λ1=1.540562×10^{-10}m,波长λ2没有设定,使用单色仪。H1-3型结晶结构的图案参照非专利文献4所记载的结晶结构信息与其他的结构同样地算出。拟尖晶石型结晶结构的XRD图案使用从本发明的一个实施方式的正极活性物质的XRD图案使用里特沃尔德分析软件的Bruker AXS公司制造的TOPAS version3推测出的结晶结构与其他的结构同样地算出。注意,本发明的一个实施方式的正极活性物质的XRD图案示出在实施例1中。

[0142] 如图3所示,在拟尖晶石型结晶结构中,衍射峰在2θ为19.30±0.20°(19.10°以上且19.50°以下)处以及2θ为45.55±0.10°(45.45°以上且45.65°以下)处出现。更详细地说,在2θ为19.30±0.10°(19.20°以上且19.40°以下)处以及2θ为45.55±0.05°(45.50°以上且45.60°以下)处出现尖锐的衍射峰。但是,H1-3型结晶结构及CoO_2(P-3m1、O1)在上述位置不出现峰。由此,可以说在被高电压充电的状态下在2θ为19.30±0.20°处以及2θ为45.55±0.10°处出现峰是本发明的一个实施方式的正极活性物质100的特征。

[0143] 注意,本发明的一个实施方式的正极活性物质100被高电压充电时具有拟尖晶石型结晶结构,但是不需要所有粒子为拟尖晶石型结晶结构。一部分既可以具有其他结晶结构,一部分也可以为非晶。注意,在对XRD图案进行里特沃尔德分析时,拟尖晶石型结晶结构优选为50wt%以上,更优选为60wt%以上,进一步优选为66wt%以上。在拟尖晶石型结晶结构为50wt%以上,更优选为60wt%以上,进一步优选为66wt%以上时,可以实现循环特性充分优良的正极活性物质。

[0144] 另外,正极活性物质的拟尖晶石型结晶结构的晶粒尺寸只减小到放电状态的$LiCoO_2$(O3)的1/10左右。由此,即使在与充放电之前的正极相同的XRD测定的条件下也可以在高电压充电之后确认到明显的拟尖晶石型结晶结构的峰。另一方面,即使单纯的$LiCoO_2$中的一部分可具有与拟尖晶石型结晶结构相似的结构,晶粒尺寸也会变小,其峰也会变宽且小。晶粒尺寸可以从XRD峰的半宽求出。

[0145] 从XRD图案可知关于正极活性物质的内部的结构的特征。在粒径(D50)为1μm至100μm左右的正极活性物质中,与内部比较起来表层部的体积非常小,所以即使正极活性物质100的表层部具有与内部不同的结晶结构,在XRD图案体现不出的可能性较高。

[0146] 《ESR》

[0147] 如图1及图4A所示,在具有拟尖晶石型结晶结构的正极活性物质100中,钴存在于氧六配位的位置。如图4B所示,在存在于氧六配位的位置的钴中,3d轨道分裂成e_g轨道及t_{2g}轨道,避开氧存在的方向而配置的t_{2g}轨道的能量低。存在于氧六配位的位置的钴的一部分是t_{2g}轨道都被填充的反磁性Co^{3+}。存在于氧六配位的位置的钴的其他一部分也可以为顺磁性的Co^{2+}或Co^{4+}。上述顺磁性Co^{2+}和Co^{4+}都包括一个不成对电子,所以不能利用ESR进行判断,但是根据周围的元素的化合价顺磁性钴可以为Co^{2+}或Co^{4+}。

[0148] 另一方面，现有文献说正极活性物质在被充电的状态下可以具有表层部不包含锂的尖晶石型结晶结构。此时，正极活性物质具有图5A所示的尖晶石型结晶结构的Co_3O_4。

[0149] 在以通式$A[B_2]O_4$表示尖晶石时，元素A存在于氧四配位的位置，元素B存在于氧六配位的位置。于是，在本说明书等中，有时将氧四配位的位置称为A位置，并且将氧六配位的位置称为B位置。

[0150] 在具有尖晶石型结晶结构的Co_3O_4中，钴除了氧六配位的B位置以外，还存在于氧四配位的A位置。如图5B所示，在存在于氧四配位的位置的钴中，e_g轨道的能量低于t_{2g}轨道。由此存在于氧四配位的位置的Co^{2+}、Co^{3+}以及Co^{4+}都包括不成对电子且为顺磁性。由此当利用ESR等分析出充分包含尖晶石型结晶结构的Co_3O_4的粒子时，会检测出来源于存在于氧四配位的位置的Co^{2+}、Co^{3+}或Co^{4+}的顺磁性钴的峰。

[0151] 但是，本发明的一个实施方式的正极活性物质100的来源于存在于氧四配位的位置的顺磁性的钴的峰少到无法确认。换言之，与现有的正极活性物质相比，本发明的一个实施方式的正极活性物质的可以利用ESR等检测出的来源于尖晶石型结晶结构的Co_3O_4的峰有时小，或者少到无法确认。尖晶石型结晶结构的Co_3O_4无助于充放电反应，且对热呈现不稳定性，所以尖晶石型结晶结构的Co_3O_4越少越好。从该观点来看也可以说正极活性物质100与现有的正极活性物质不同。

[0152] 《XPS》

[0153] X射线光电子能谱(XPS)可以进行从表面到2至8nm左右(一般是5nm左右)的深度范围的分析，所以可以定量地分析表层部的约一半区域中的各元素的浓度。另外，通过进行窄扫描分析，可以分析元素的键合状态。XPS的定量精度在很多情况下是±1at％左右，虽然根据元素，但是检测下限为1原子％左右。

[0154] 在进行正极活性物质100的XPS分析时，钴浓度为1时的镁浓度的相对值优选为0.4以上且1.5以下，更优选为0.45以上且小于1.00。另外，氟浓度的相对值优选为0.05以上且1.5以下，更优选为0.3以上且1.00以下。另外，钛或铝的浓度的相对值优选为0.05以上且0.4以下，更优选为0.1以上且0.3以下。

[0155] 另外，在利用XPS分析正极活性物质100时，优选示出氟与其他元素的键合能量的峰为682eV以上且小于685eV，更优选为684.3eV左右。该键合能量与LiF的键合能量的685eV以及氟化镁的键合能量的686eV都不同。换言之，在正极活性物质100包含氟时，优选处于氟化锂及氟化镁以外的键合状态。

[0156] 另外，在进行正极活性物质100的XPS分析时，优选示出镁与其他元素的键合能量的峰为1302eV以上且小于1304eV，更优选为1303eV左右。该键合能量与氟化镁的键合能量的1305eV不同且接近MgO的键合能量。换言之，在正极活性物质100包含镁时，优选处于氟化镁以外的键合状态。

[0157] 《EDX》

[0158] 在EDX测量中，有时将边扫描某个区域边进行测量且对该区域进行二维评价的方法称为EDX面分析。另外，在EDX面分析中，有时将抽出线状区域的数据以对正极活性物质粒子内的原子浓度分布进行评价的方法称为线分析。

[0159] 通过EDX面分析(例如元素映射)，可以定量分析出内部、表层部以及晶界附近的镁、氟、钛或铝的浓度。另外，通过EDX线分析，可以分析镁、氟、钛或铝的浓度的峰。

[0160] 在进行正极活性物质100的EDX线分析时，表层部的镁的浓度峰优选出现在从正极活性物质100的表面到向中心的深度3nm的范围内，更优选出现在到深度1nm的范围，进一步优选出现在到深度0.5nm的范围。

[0161] 另外，正极活性物质100的氟分布优选与镁分布重叠。因此，在进行EDX线分析时，表层部的氟的浓度峰优选出现在从正极活性物质100的表面到向中心的深度3nm的范围，更优选出现在到深度1nm的范围，进一步优选出现在到深度0.5nm的范围。

[0162] 另外，在进行EDX线分析时，正极活性物质100的表层部的钛和铝中的至少一个的浓度的峰优选出现在从正极活性物质100的表面到向中心的深度0.2nm以上且10nm以下的范围，更优选出现在深度0.5nm以上且3nm以下。

[0163] 另外，在进行正极活性物质100的线分析或面分析时，晶界附近的镁和钴的原子个数比(Mg/Co)优选为0.020以上且0.50以下。更优选为0.025以上且0.30以下。进一步优选为0.030以上且0.20以下。

[0164] [正极活性物质的制造方法]

[0165] 接着，说明本发明的一个实施方式的正极活性物质100的制造方法的一个例子。

[0166] 〈步骤S11:起始材料的准备〉

[0167] 首先，作为起始材料准备锂源及钴源。另外，优选的是，作为起始材料也准备镁源及氟源。

[0168] 作为锂源，例如可以使用碳酸锂、氟化锂。作为钴源，例如可以使用氧化钴。作为镁源，例如可以使用氧化镁、氟化镁、氢氧化镁、碳酸锂等。作为氟源，例如可以使用氟化锂、氟化镁等。换言之，氟化锂可以作为锂源以及氟源使用。

[0169] 镁源所包含的镁的原子量在钴的原子量为1时优选为0.001以上且0.1以下，更优选为0.005以上且0.02以下，进一步优选为0.01左右。

[0170] 氟源所包含的氟优选为镁源所包含的镁的1.0倍以上且4倍以下(原子个数比)，更优选为1.5倍以上且3倍以下(原子个数比)。

[0171] 〈步骤S12:起始材料的混合〉

[0172] 接着，混合上述起始材料。混合例如可以使用球磨机、砂磨机等。在使用球磨机时，例如作为介质优选使用锆质球。

[0173] 〈步骤S13:第一加热处理〉

[0174] 接着，对在步骤S12中混合的材料进行加热。在本步骤中，该加热有时被称为烧成或第一加热处理。加热优选以800℃以上且小于1100℃，更优选以900℃以上且1000℃以下，进一步优选以950℃左右进行。在温度过低时，起始材料的分解及熔化可能不充分。另一方面，在温度过高时，发生Co的还原以及Li的蒸发等，这有可能造成Co成为2价的缺陷。

[0175] 加热时间优选为2小时以上且20小时以下。烧成优选在干燥空气等气氛下进行。优选以1000℃进行10小时加热，升温速率为200℃/h，干燥气氛的流量为10L/min。然后，将加热过的材料冷却到室温。例如，从保持温度到室温的降温时间优选为10小时以上且50小时以下。

[0176] 通过步骤S13的加热可以合成钴酸锂。在起始材料包含镁及氟时，成为在钴酸锂中分布有镁及氟的复合氧化物的粒子。

[0177] 另外，作为起始材料，可以使用预先合成的包含锂、钴、氟、镁的复合氧化物粒子。

此时，可以省略步骤S12及步骤S13。例如，可以使用日本化学工业公司制造的钴酸锂粒子(商品名:C-20F)作为起始材料之一。该钴酸锂粒子具有20μm左右的粒径并在从表面通过XPS可以分析的区域中包含氟、镁、钙、钠、硅、硫、磷。

[0178] 〈步骤S14:使用包含钛和铝中的至少一个的材料覆盖〉

[0179] 接着，优选使用包含钛和铝中的至少一个的材料覆盖钴酸锂粒子的表面。作为进行覆盖的方法，可以使用溶胶-凝胶法等液相法、固相法、溅射法、蒸镀法、化学气相沉积(CVD)法、脉冲激光沉积(PLD)法等。在本实施方式中，说明采用能够在大气压下均匀覆盖的溶胶-凝胶法的情况。

[0180] 首先，将钛醇盐、铝醇盐或者它们的混合物溶解于醇，将钴酸锂粒子混合到该溶液。

[0181] 作为钛醇盐例如可以使用钛酸四异丙酯(TTIP)。作为铝醇盐例如可以使用异丙醇铝。另外，作为用作溶剂的醇，例如可以使用异丙醇。

[0182] 根据钴酸锂的粒径，所需要的金属醇盐的量不同。例如在使用TTIP且钴酸锂的粒径(D50)为20μm左右时，优选对钴酸锂粒子添加0.004ml/g以上且0.01ml/g以下的TTIP。在使用异丙醇铝且钴酸锂的粒径为20μm左右时，优选对钴酸锂粒子添加0.0279g/g以上且0.0697g/g以下的异丙醇铝。

[0183] 接着，在包含水蒸气的气氛下对金属醇盐的醇溶液和钴酸锂粒子的混合液进行搅拌。例如，可以使用磁力搅拌器进行搅拌。搅拌时间只要是气氛中的水与金属醇盐起加水分解及缩聚反应就没有限制，例如，可以在湿度90％RH(Relative Humidity:相对湿度)下以25℃搅拌4小时。

[0184] 通过使气氛中的水蒸气与金属醇盐起反应，与添加液体的水的情况相比可以更缓慢地进行溶胶-凝胶反应。另外，通过在室温下使金属醇盐与水起反应，例如与以超过用作溶剂的醇的沸点的温度进行加热的情况相比可以更缓慢地进行溶胶-凝胶反应。通过缓慢地进行溶胶-凝胶反应，可以形成厚度均匀且优质的覆盖层。

[0185] 在进行上述处理之后，从混合液收集沉淀物。作为收集方法，可以使用过滤、离心分离、蒸发而干燥固化等。沉淀物可以用作为使金属醇盐溶解的溶剂的醇进行洗涤。

[0186] 接着，使收集的残渣干燥。例如，在70℃进行1小时以上且4小时以下的真空或通风干燥处理。

[0187] 〈步骤S15:第二加热处理〉

[0188] 接着，对在步骤S14中制造的被包含钛或铝的材料覆盖的钴酸锂粒子进行加热。本步骤有时被称为第二加热处理。

[0189] 在加热中，以保持温度的保持时间优选为1小时以上且50小时以下，更优选为2小时以上且20小时以下。加热时间过短时，在添加镁及氟的情况下表层部及晶界附近的镁及氟的偏析可能不充分。但是，加热时间过长时，在使用钛或铝覆盖的情况下上述金属可能过扩散而使表层部及晶界附近的钛或铝的浓度降低。

[0190] 保持温度优选为500℃以上且1200℃以下，更优选为700℃以上且920℃以下，进一步优选为800℃以上且900℃以下。保持温度过低时有不发生镁的偏析的担忧。但是保持温度过高时也有如下担忧:Mg扩散至Co位置;不是如$LiCO_2$那样的Co^{3+}而是如CoO那样的Co^{2+}变稳定导致不能保持CoO_2的层状结构等。

[0191] 第二加热处理优选在包含氧的气氛下进行。在氧分压低的情况下，在不将加热温度进一步降低时Co可能还原。

[0192] 在本实施方式中，在如下条件下进行加热：保持温度为800℃；保持时间为2小时；升温速率为200℃/h；氧的流量为10L/min。

[0193] 通过将加热后的冷却时间设定为长，容易使结晶结构稳定化，所以是优选的。例如，从保持温度到室温的降温时间优选为10小时以上且50小时以下。

[0194] 如此，优选如第一加热处理(步骤S13)及第二加热处理(步骤S15)那样进行多次加热。在第一次加热处理中，为了使起始材料互相充分起反应，以高于Co_3O_4的熔点(895℃)以及Li_2CO_3的熔点(723℃)的温度进行加热。在第二次加热处理中，为了使镁在CoO_2层之间分布，以低于第一加热处理的温度进行加热。具体而言，根据埃林汉姆图Co^{3+}比Co^{2+}更稳定的温度在大气中是920℃，所以第二加热处理优选以920℃以下进行。

[0195] 〈步骤S16：收集〉

[0196] 接着，收集被冷却的粒子。并且，优选对粒子进行筛选。通过上述工序，可以制造本发明的一个实施方式的正极活性物质100。

[0197] 另外，步骤S16之后，也可以多次反复进行步骤S14至步骤S16的溶胶-凝胶法的覆盖。步骤S14至步骤S16的反复次数既可以为一次又可以为两次以上。通过反复进行溶胶-凝胶法和加热处理，可以在钴酸锂粒子中产生裂缝时减少裂缝。

[0198] 另外，多次进行溶胶-凝胶处理时使用的金属醇盐的种类既可以相同又可以不同。在使用不同金属醇盐时，例如可以在第一次溶胶-凝胶处理中使用钛醇盐且在第二次溶胶-凝胶处理中使用铝醇盐。

[0199] 注意，在本实施方式中说明作为正极活性物质100使用包含锂、钴及氧的材料，但是本发明的一个实施方式不局限于此。例如正极活性物质100所包括的过渡金属不局限于钴，也可以包含极少量的镍和锰中的至少一个。另外，除了上述过渡金属以外，还可以作为起始材料使用极少量的铝。

[0200] 另外，在本发明的一个实施方式中，抑制正极活性物质在被充分充电时和被充分放电时之间的结晶结构的变化。由此，本发明的一个实施方式不一定具有本说明书中定义的拟尖晶石型结晶结构或者包含镁、氟、钛或铝等元素。

[0201] 另外，正极活性物质100也可以包含碳、硫、硅、钠、钙、锆等其他元素。

[0202] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0203] (实施方式2)

[0204] 在本实施方式中，对可用于包括上述实施方式所说明的正极活性物质100的二次电池的材料的例子进行说明。在本实施方式中，以正极、负极及电解液被外包装体包围的二次电池为例子进行说明。

[0205] [正极]

[0206] 正极包括正极活性物质层及正极集流体。

[0207] 〈正极活性物质层〉

[0208] 正极活性物质层至少包含正极活性物质。此外，正极活性物质层除了正极活性物质以外，还可以包含活性物质表面的覆膜、导电助剂或粘合剂等其他物质。

[0209] 作为正极活性物质，可以使用上述实施方式所说明的正极活性物质100。通过使用

上述实施方式所说明的正极活性物质100,可以实现高容量且循环特性优异的二次电池。

[0210] 作为导电助剂,可以使用碳材料、金属材料或导电性陶瓷材料等。此外,作为导电助剂,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。

[0211] 通过利用导电助剂,可以在活性物质层中形成导电网络。通过利用导电助剂,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。

[0212] 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。此外,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。

[0213] 另外,作为导电助剂也可以使用石墨烯化合物。

[0214] 石墨烯化合物有时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。另外,石墨烯化合物具有平面形状。石墨烯化合物可以形成接触电阻低的面接触。石墨烯化合物有时即使薄也具有非常高的导电性,因此可以在活性物质层中以少量高效率地形成导电路径。因此,通过将石墨烯化合物用作导电助剂,可以增大活性物质与导电助剂之间的接触面积,所以是优选的。优选的是,通过利用喷雾干燥设备,可以以覆盖活性物质的表面整体的方式形成被用作覆膜的导电助剂的石墨烯化合物。此外,可以减少电阻,所以是优选的。在此,特别优选的是,作为石墨烯化合物例如使用石墨烯、多层石墨烯或者RGO。在此,RGO例如是指还原氧化石墨烯(GO)而得到的化合物。

[0215] 在使用粒径小的活性物质,例如使用粒径为1μm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。因此,导电助剂的量趋于变多,有活性物质的含量相对减少的趋势。当活性物质的含量减少时,二次电池的容量也减少。在这种情况下,作为导电助剂,因为不需要减少活性物质的含量,所以特别优选使用即使是少量也可以高效地形成导电路径的石墨烯化合物。

[0216] 以下,作为一个例子说明作为导电助剂包含石墨烯化合物的活性物质层200的截面结构例子。

[0217] 图6A是活性物质层200的纵向截面图。活性物质层200包括粒状正极活性物质100、用作导电助剂的石墨烯化合物201以及粘合剂(未图示)。在此,作为石墨烯化合物201,例如可以使用石墨烯或多层石墨烯。此外,石墨烯化合物201优选具有片状。石墨烯化合物201可以以多个多层石墨烯及/或多个单层石墨烯部分地重叠的方式形成一个片状。

[0218] 在活性物质层200的纵向截面中,如图6B所示,片状的石墨烯化合物201大致均匀地分散在活性物质层200的内部。在图6B中,虽然示意性地以粗线表示石墨烯化合物201,但实际上石墨烯化合物201为具有碳分子的单层或多层的厚度的薄膜。由于多个石墨烯化合物201以覆盖多个粒状正极活性物质100的一部分的方式或者以贴在多个粒状正极活性物质100的表面的方式形成,所以石墨烯化合物201与正极活性物质100形成面接触。

[0219] 在此,通过使多个石墨烯化合物彼此结合,可以形成网状的石墨烯化合物薄片(以下称为石墨烯化合物网或石墨烯网)。当石墨烯网覆盖活性物质时,石墨烯网可以被用作使

化合物彼此结合的粘合剂。因此，可以减少粘合剂的量或不使用粘合剂，由此可以增高电极体积或电极重量中活性物质所占的比例。也就是说，可以提高二次电池的容量。

[0220] 在此，优选的是，作为石墨烯化合物201使用氧化石墨烯，混合该氧化石墨烯和活性物质来形成将成为活性物质层200的层，然后进行还原。通过在石墨烯化合物201的形成中使用极性溶剂中的分散性极高的氧化石墨烯，石墨烯化合物201可以大致均匀地分散在活性物质层200中。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，且将氧化石墨烯还原，因此残留在活性物质层200中的石墨烯化合物201相互部分重叠，以形成面接触的方式分散，由此可以形成三维导电路径。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。

[0221] 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，石墨烯化合物201能够形成接触电阻低的面接触，所以可以以比一般的导电助剂少的石墨烯化合物201提高粒状正极活性物质100与石墨烯化合物201之间的导电性。因此，可以增加活性物质层200中的正极活性物质100所占的比率。由此，可以增加二次电池的放电容量。

[0222] 另外，通过预先使用喷雾干燥设备，可以以覆盖活性物质的表面整体的方式形成用作覆膜的导电助剂的石墨烯化合物，并且由石墨烯化合物形成活性物质之间的导电路径。

[0223] 作为粘合剂优选例如使用丁苯橡胶(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-二烯共聚物等橡胶材料。作为粘合剂也可以使用氟橡胶。

[0224] 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。

[0225] 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、聚异丁烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚丙烯腈(PAN)、三元乙丙聚合物、聚醋酸乙烯酯、硝酸纤维素等材料。

[0226] 作为粘合剂，也可以组合使用上述材料中的多种。

[0227] 例如，也可以组合粘度调节功能特别高的材料与其它材料而使用。例如，虽然橡胶材料等具有高粘结力、高弹性，但是在混合在溶剂中的情况下有时难以进行粘度调节。在这样的情况下，例如，优选与粘度调节功能特别高的材料混合。作为粘度调节功能特别高的材料，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。

[0228] 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。

[0229] 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。

[0230] 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，钝态膜是不具有导电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可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。

[0231] 〈正极集流体〉

[0232] 作为正极集流体，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，用于正极集流体的材料优选不因正极的电位而溶解。此外，还可以使用添加有硅、钛、钕、钪、钼等提高耐热性的元素的铝合金。另外，也可以使用与硅起反应形成硅化物的金属元素形成。作为与硅起反应形成硅化物的金属元素，有锆、钛、铪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、钴、镍等。集流体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。集流体的厚度优选为5μm以上且30μm以下。

[0233] [负极]

[0234] 负极包括负极活性物质层及负极集流体。负极活性物质层也可以包含导电助剂及粘合剂。

[0235] 〈负极活性物质〉

[0236] 作为负极活性物质，例如可以使用合金类材料或碳类材料等。

[0237] 作为负极活性物质，可以使用能够通过与锂的合金化/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、锑、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大，尤其是硅的理论容量大，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、$CeSb_3$、$LaSn_3$、$La_3Co_2Sn_7$、$CoSb_3$、InSb和SbSn等。有时将能够通过与锂的合金化/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。

[0238] 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。

[0239] 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。

[0240] 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、沥青基人造石墨等。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，例如可以举出鳞片状石墨、球状化天然石墨等。

[0241] 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(0.05V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。

[0242] 此外,作为负极活性物质,可以使用氧化物诸如二氧化钛(TiO_2)、锂钛氧化物($Li_4Ti_5O_{12}$)、锂-石墨层间化合物(Li_xC_6)、五氧化铌(Nb_2O_5)、氧化钨(WO_2)、氧化钼(MoO_2)等。

[0243] 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Li_3N型结构的$Li_{3-x}M_xN$(M=Co、Ni、Cu)。例如,$Li_{2.6}Co_{0.4}N_3$示出较大的充放电容量(900mAh/g,1890mAh/cm^3),所以是优选的。

[0244] 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V_2O_5、Cr_3O_8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。

[0245] 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Fe_2O_3、CuO、Cu_2O、RuO_2、Cr_2O_3等氧化物、$CoS_{0.89}$、NiS、CuS等硫化物、Zn_3N_2、Cu_3N、Ge_3N_4等氮化物、NiP_2、FeP_2、CoP_3等磷化物、FeF_3、BiF_3等氟化物。

[0246] 作为负极活性物质层可包含的导电助剂及粘合剂,可以使用与正极活性物质层可包含的导电助剂及粘合剂同样的材料。

[0247] <负极集流体>

[0248] 作为负极集流体,可以使用与正极集流体同样的材料。此外,作为负极集流体,优选使用不与锂等载体离子合金化的材料。

[0249] [电解液]

[0250] 电解液包含溶剂及电解质。作为电解液的溶剂,优选使用非质子有机溶剂,例如可以使用碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯、碳酸氯乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、γ-丁内酯、γ-戊内酯、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、1,3-二氧六环、1,4-二氧六环、乙二醇二甲醚(DME)、二甲亚砜、二乙醚、甲基二甘醇二甲醚、乙腈、苯腈、四氢呋喃、环丁砜、磺内酯等中的一种,或者可以以任意组合及比率使用上述中的两种以上。

[0251] 另外,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),即使因二次电池的内部短路、过充电等而使内部温度上升也可以防止二次电池的破裂或起火等。离子液体由阳离子和阴离子构成,包含有机阳离子和阴离子。作为用于电解液的有机阳离子,可以举出季铵阳离子、叔锍阳离子及季鏻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。

[0252] 另外,作为溶解于上述溶剂中的电解质,例如可以使用$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiBF_4$、$LiAlCl_4$、LiSCN、LiBr、LiI、Li_2SO_4、$Li_2B_{10}Cl_{10}$、$Li_2B_{12}Cl_{12}$、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiC(C_2F_5SO_2)_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_4F_9SO_2)(CF_3SO_2)$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$等锂盐中的一种,或者可以以任意组合及比率使用上述中的两种以上。

[0253] 作为用于二次电池的电解液,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。

[0254] 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)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、双乙二酸硼酸锂(LiBOB)或丁二腈、己二腈等二腈化合物等添加剂。将添加的材料的浓度可以设定为例如在溶剂整体中占0.1wt%以上且5wt%以下。

[0255] 另外,也可以使用用电解液使聚合物溶胀了的聚合物凝胶电解质。

[0256] 此外,通过使用聚合物凝胶电解质,针对漏液性的安全性得到提高。而且,可以实现二次装置的薄型化以及轻量化。

[0257] 作为凝胶化的聚合物,可以使用硅酮凝胶、丙烯类酸胶、丙烯腈类凝胶、聚氧化乙烯类凝胶、聚氧化丙烯类凝胶、氟类聚合物凝胶等。

[0258] 作为聚合物,例如,可以使用聚氧化乙烯(PEO)等具有聚氧化烷烯结构的聚合物、PVDF及聚丙烯腈等、以及包含这些的共聚物等。例如,可以使用作为PVDF及六氟丙烯(HFP)的共聚物的PVDF-HFP。此外,所形成的聚合物也可以具有多孔形状。

[0259] 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)类等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。

[0260] [隔离体]

[0261] 另外,二次电池优选包括隔离体。作为隔离体,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。优选将隔离体加工为袋状,并以包围正极和负极中的任一个的方式配置。

[0262] 隔离体可以具有多层结构。例如,可以对聚丙烯、聚乙烯等有机材料薄膜涂敷陶瓷类材料、氟类材料、聚酰胺类材料或其混合物。作为陶瓷类材料,例如可以使用氧化铝粒子、氧化硅粒子等。作为氟类材料,例如可以使用PVDF、聚四氟乙烯等。作为聚酰胺类材料,例如可以使用尼龙、芳族聚酰胺(间位芳族聚酰胺、对位芳族聚酰胺)等。

[0263] 通过涂敷陶瓷类材料可以提高抗氧化性,由此可以抑制高电压充放电时隔离体劣化,从而可以提高二次电池的可靠性。通过涂敷氟类材料易于使隔离体与电极密接,而可以提高输出特性。通过涂敷聚酰胺类材料(尤其是芳族聚酰胺)可以提高耐热性,由此可以提高二次电池的安全性。

[0264] 例如,可以对聚丙烯薄膜的两面涂敷氧化铝与芳族聚酰胺的混合材料。或者,也可以对聚丙烯薄膜的与正极接触的面涂敷氧化铝与芳族聚酰胺的混合材料而对与负极接触的面涂敷氟类材料。

[0265] 通过采用多层结构的隔离体即使隔离体的总厚度较小也可以确保二次电池的安全性,因此可以增大二次电池的单位体积的容量。

[0266] [外包装体]

[0267] 作为二次电池所包括的外包装体例如可以使用铝等金属材料及树脂材料等。另外,也可以使用薄膜状的外包装体。作为薄膜,例如可以使用如下三层结构的薄膜:在由聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、离聚物、聚酰胺等的材料构成的膜上设置铝、不锈钢、铜、镍等的柔

性优良的金属薄膜，在该金属薄膜上还可以设置聚酰胺类树脂、聚酯类树脂等的绝缘性合成树脂膜作为外包装体的外表面。

[0268] ［充放电方法］

[0269] 二次电池的充放电例如可以如下述那样进行。

[0270] 《CC充电》

[0271] 首先，作为充电方法的一个说明CC充电。CC充电是指在充电期间的整个期间中使恒定电流流过二次电池，并且在二次电池的电压成为规定电压时停止充电的充电方法。如图7A所示那样，将二次电池假设为内部电阻R与二次电池容量C的等效电路。在此情况下，二次电池电压V_B是施加到内部电阻R的电压V_R和施加到二次电池容量C的电压V_C的总和。

[0272] 在进行CC充电期间，如图7A所示那样，开关开启，恒定电流I流过二次电池。在此期间，因为电流I恒定，所以施加到内部电阻R的电压V_R根据$V_R=R\times I$的欧姆定律而恒定。另一方面，施加到二次电池容量C的电压V_C随着时间推移而上升。因此，二次电池电压V_B随着时间推移而上升。

[0273] 并且，当二次电池电压V_B成为规定电压，例如4.3V时，停止充电。当停止CC充电时，如图7B所示那样，开关关闭，成为电流$I=0$。因此，施加到内部电阻R的电压V_R成为0V。因此，二次电池电压V_B下降相当于内部电阻R的电压不再下降的部分。

[0274] 图7C示出进行CC充电期间及停止CC充电之后的二次电池电压V_B与充电电流的例子。由图7C可知，在进行CC充电期间上升的二次电池电压V_B在停止CC充电之后稍微降低。

[0275] 《CCCV充电》

[0276] 接着，对与上述不同的充电方法，即CCCV充电进行说明。CCCV充电是指首先进行CC充电而充电到规定电压，然后进行CV(恒压)充电而充电到流过的电流变少，具体而言，充电到成为终止电流值的充电方法。

[0277] 在进行CC充电期间，如图8A所示那样，恒定电流的开关开启，恒定电压的开关关闭，因此恒定的电流I流过二次电池。在此期间，因为电流I恒定，所以施加到内部电阻R的电压V_R根据$V_R=R\times I$的欧姆定律而恒定。另一方面，施加到二次电池容量C的电压V_C随着时间推移而上升。因此，二次电池电压V_B随着时间推移而上升。

[0278] 并且，当二次电池电压V_B成为规定电压，例如4.3V时，从CC充电切换为CV充电。在进行CV充电期间，如图8B所示那样，恒定电流的开关开启，恒定电压的开关关闭，因此二次电池电压V_B为恒定。另一方面，施加到二次电池容量C的电压V_C随着时间推移而上升。因为满足$V_B=V_R+V_C$，所以施加到内部电阻R的电压V_R随着时间推移而变小。随着施加到内部电阻R的电压V_R变小，流过二次电池的电流I根据$V_R=R\times I$的欧姆定律而变小。

[0279] 并且，当流过二次电池的电流I成为规定电流，例如相当于0.01C的电流时，停止充电。当停止CCCV充电时，如图8C所示那样，所有开关关闭，成为电流$I=0$。因此，施加到内部电阻R的电压V_R成为0V。但是，因为通过CV充电充分地降低了施加到内部电阻R的电压V_R，所以即使内部电阻R的电压不再下降，二次电池电压V_B也几乎不下降。

[0280] 图8D示出进行CCCV充电期间及停止CCCV充电之后的二次电池电压V_B与充电电流的例子。由图8D可知，二次电池电压V_B即使在停止CCCV充电之后也几乎不下降。

[0281] 《CC充电》

[0282] 接着，说明放电方法之一的CC放电。CC放电是指在放电期间的整个期间中从二次

电池放出恒定电流，并且在二次电池电压V_B成为规定电压，例如2.5V时，停止放电的放电方法。

[0283] 图9示出进行CC放电期间的二次电池电压V_B与放电电流的例子。从图9可知，二次电池电压V_B随着放电的进展而下降。

[0284] 在此，对放电率及充电率进行说明。放电率是指放电时的电流相对于电池容量的比率，并且由单位C表示。在额定容量X(Ah)的电池中，相当于1C的电流是X(A)。在以2X(A)的电流放电的情况下，可以说以2C放电，并且在以X/5(A)的电流放电的情况下，可以说以0.2C放电。另外，充电率也是同样的，在以2X(A)的电流充电的情况下，可以说以2C充电，并且在以X/5(A)的电流充电的情况下，可以说以0.2C充电。

[0285] (实施方式3)

[0286] 在本实施方式中，对包括上述实施方式所说明的正极活性物质100的二次电池的形状的例子进行说明。用于本实施方式所说明的二次电池的材料可以参照上述实施方式的记载。

[0287] [硬币型二次电池]

[0288] 首先，说明硬币型二次电池的一个例子。图10A是硬币型(单层扁平型)二次电池的外观图，图10B是其截面图。

[0289] 在硬币型二次电池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由正极集流体305和以与此接触的方式设置的正极活性物质层306形成。负极307由负极集流体308和以与此接触的方式设置的负极活性物质层309形成。

[0290] 在用于硬币型二次电池300的正极304及负极307分别包括的活性物质层可以只形成在正极和负极中的一个表面。

[0291] 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。

[0292] 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10B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来制造硬币型二次电池300。

[0293] 通过将上述实施方式所说明的正极活性物质用于正极304，可以实现高容量且循环特性优异的硬币型二次电池300。

[0294] 在此，参照图10C说明在对二次电池进行充电时电流如何流过。当将使用锂的二次电池看作一个闭路时，锂离子迁移的方向和电流流动的方向相同。注意，在使用锂的二次电池中，由于阳极及阴极、氧化反应及还原反应根据充电或放电调换，所以将反应电位高的电极称为正极，而将反应电位低的电极称为负极。由此，在本说明书中，即使在充电、放电、供应反向脉冲电流以及供应充电电流时也将正极称为“正极”或“+极”，而将负极称为“负极”或“-极”。如果使用与氧化反应及还原反应有关的阳极及阴极的术语，则充电时和放电时的阳极与阴极是相反的，这有可能引起混乱。因此，在本说明书中，不使用阳极及阴极的术语。当使用阳极及阴极的术语时，明确表示是充电时还是放电时，并示出是对应正极(+极)还是

负极(-极)。

[0295] 图10C所示的两个端子与充电器连接,对二次电池300进行充电。随着二次电池300的充电的进展,电极之间的电位差增大。

[0296] [圆筒型二次电池]

[0297] 接着,参照图11A至图11D对圆筒型二次电池的例子进行说明。如图11A所示,圆筒型二次电池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。

[0298] 图11B是示意性地示出圆筒型二次电池的截面的图。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而成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,可以使用与硬币型二次电池相同的电解液。

[0299] 因为用于圆筒型二次电池的正极及负极被卷绕,从而活性物质优选形成在集流体的两个表面。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通过正温度系数(PTC)元件611电连接。当电池的内压上升到超过规定的阈值时,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量以防止异常发热。作为PTC元件,可以使用钛酸钡($BaTiO_3$)类半导体陶瓷等。

[0300] 另外,如图11C所示那样,也可以将多个二次电池600夹在导电板613和导电板614之间而构成模块615。多个二次电池600可以被并联连接、被串联连接或者被并联连接后再被串联连接。通过构成包括多个二次电池600的模块615,可以提取较大电力。

[0301] 图11D是模块615的俯视图。为了明确起见,以虚线表示导电板613。如图11D示出,模块615可以包括使多个二次电池600电连接的导线616。可以以与导线616重叠的方式在导线616上设置导电板。另外,也可以在多个二次电池600之间包括温度控制装置617。在二次电池600过热时可以通过温度控制装置617冷却,在二次电池600过冷时可以通过温度控制装置617加热。由此模块615的性能不容易受到外部气温的影响。温度控制装置617所包括的热媒体优选具有绝缘性及不燃性。

[0302] 通过将上述实施方式所说明的正极活性物质用于正极604,可以实现高容量且循环特性优异的圆筒型二次电池600。

[0303] [二次电池的结构例子]

[0304] 参照图12A至图16C对二次电池的其他结构例子进行说明。

[0305] 图12A及图12B是二次电池的外观图。二次电池913通过电路板900与天线914及天线915连接。在二次电池913上贴合有签条910。再者,如图12B所示,二次电池913与端子951和端子952连接。

[0306] 电路板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。

[0307] 电路912也可以设置在电路板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。

[0308] 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。

[0309] 二次电池在天线914及天线915与二次电池913之间包括层916。层916例如具有可遮蔽来自二次电池913的电磁场的功能。作为层916，例如可以使用磁性体。

[0310] 二次电池的结构不局限于图12A及图12B所示的结构。

[0311] 例如，如图13A-1及图13A-2所示，也可以在图12A及图12B所示的二次电池913的对置的一对表面分别设置天线。图13A-1是示出上述一对表面中的一个表面一侧的外观图，图13A-2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12A和图12B所示的二次电池相同的部分可以适当地援用图12A和图12B所示的二次电池的说明。

[0312] 如图13A-1所示，在二次电池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13A-2所示，在二次电池913的一对表面中的另一个表面上夹着层917设置有天线918。层917例如具有可遮蔽来自二次电池913的电磁场的功能。作为层917，例如可以使用磁性体。

[0313] 通过采用上述结构，可以增大天线914和天线918双方的尺寸。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，例如可以使用具有能应用于天线914的形状的天线。作为利用天线918的二次电池与其他设备之间的通信方法，可以使用NFC(近距离无线通讯)等能够在二次电池与其他设备之间使用的响应方式等。

[0314] 或者，如图13B-1所示，也可以在图12A及图12B所示的二次电池913上设置显示装置920。显示装置920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12A及图12B所示的二次电池相同的部分可以适当地援用图12A及图12B所示的二次电池的说明。

[0315] 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。

[0316] 或者，如图13B-2所示，也可以在图12A和图12B所示的二次电池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12A和图12B所示的二次电池相同的部分可以适当地援用图12A和图12B所示的二次电池的说明。

[0317] 传感器921例如可以具有测量如下因素的功能：位移、位置、速度、加速度、角速度、转动数、距离、光、液、磁、温度、化学物质、声音、时间、硬度、电场、电流、电压、电力、辐射线、流量、湿度、斜率、振动、气味或红外线。通过设置传感器921，例如可以检测出示出设置有二次电池的环境的数据(温度等)，而将其储存在电路912中的存储器。

[0318] 再者，参照图14A及图14B以及图15对二次电池913的结构例子进行说明。

[0319] 图14A所示的二次电池913在框体930的内部包括设置有端子951和端子952的卷绕体950。卷绕体950在框体930的内部浸渗在电解液中。端子952与框体930接触，端子951由于有绝缘材料等而不与框体930接触。注意，为了方便起见，虽然在图14A中分离地图示框体930，但是，实际上卷绕体950被框体930覆盖，端子951及端子952延伸在框体930的外侧。作为框体930，可以使用金属材料(例如铝等)或树脂材料。

[0320] 另外，如图14B所示，也可以使用多个材料形成图14A所示的框体930。例如，在图14B所示的二次电池913中，框体930a和框体930b是贴合在一起的，在由框体930a及框体930b围绕的区域中设置有卷绕体950。

[0321] 作为框体930a，可以使用有机树脂等绝缘材料。尤其是，通过将有机树脂等的材料用于形成天线的面，可以抑制由于二次电池913造成的电场屏蔽。另外，如果由于框体930a造成的电场屏蔽小，则也可以在框体930a的内部设置天线914或天线915等天线。作为框体930b，例如可以使用金属材料。

[0322] 再者，图15示出卷绕体950的结构。卷绕体950包括负极931、正极932和隔离体933。卷绕体950是夹着隔离体933使负极931和正极932彼此重叠来形成叠层片，并且将该叠层片卷绕而形成的。另外，也可以进一步层叠多个负极931、正极932和隔离体933的叠层。

[0323] 负极931通过端子951及端子952中的一方与图12A及图12B所示的端子911连接。正极932通过端子951及端子952中的另一方与图12A及图12B所示的端子911连接。

[0324] 通过将上述实施方式所说明的正极活性物质用于正极932，可以实现高容量且循环特性优异的二次电池913。

[0325] [层压型二次电池]

[0326] 接着，参照图16A至图22B对层压型二次电池的例子进行说明。在将具有柔性的层压型二次电池安装在至少一部分具有柔性的电子设备时，可以沿着电子设备的变形使二次电池弯曲。

[0327] 参照图16A至图16C说明层压型二次电池980。层压型二次电池980包括图16A所示的卷绕体993。卷绕体993包括负极994、正极995以及隔离体996。与图15所说明的卷绕体950同样，卷绕体993是夹着隔离体996使负极994和正极995互相重叠来形成叠层片，并且将该叠层片卷绕而形成的。

[0328] 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可以根据所需的容量和元件体积适当地设计。负极994通过导线电极997和导线电极998中的一个与负极集流体(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流体(未图示)连接。

[0329] 如图16B所示，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，由此可以制造图16C所示的二次电池980。卷绕体993包括导线电极997和导线电极998，并使薄膜981和具有凹部的薄膜982所形成的空间浸渗在电解液中。

[0330] 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二次电池。

[0331] 此外，在图16B和图16C中示出使用两个薄膜的例子，但是也可以将一个薄膜弯折形成空间，并且在该空间中容纳上述卷绕体993。

[0332] 通过将上述实施方式所说明的正极活性物质用于正极995，可以实现高容量且循环特性优异的二次电池980。

[0333] 虽然在图16A至图16C中示出在成为外包装体的薄膜所形成的空间中包括卷绕体的二次电池980的例子，但是也可以采用如图17A及图17B所示那样在成为外包装体的薄膜所形成的空间中包括长方形的多个正极、隔离体及负极的二次电池。

[0334] 图17A所示的层压型二次电池500包括：包含正极集流体501及正极活性物质层502的正极503；包含负极集流体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内充满了电解液508。作为电解液508，可以使用实施方式2所示的电解液。

[0335] 在图17A所示的层压型二次电池500中，正极集流体501及负极集流体504还用作与外部电接触的端子。因此，也可以配置为正极集流体501及负极集流体504的一部分露出到外包装体509的外侧。此外，使用导线电极对该导线电极与正极集流体501或负极集流体504进行超声波焊接来使导线电极露出到外包装体509的外侧，而不使正极集流体501及负极集流体504露出到外包装体509的外侧。

[0336] 在层压型二次电池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、聚酰胺等的材料构成的膜上设置铝、不锈钢、铜、镍等的高柔性的金属薄膜，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、聚酯类树脂等的绝缘性合成树脂薄膜。

[0337] 另外，图17B示出层压型二次电池500的截面结构的一个例子。为了简化起见，图17A示出包括两个集流体的例子，但是实际上如图17B所示那样电池包括多个电极层。

[0338] 图17B中的一个例子包括16个电极层。另外，即使包括16个电极层，二次电池500也具有柔性。图17B示出具有8层的负极集流体504和8层的正极集流体501的总和16层的结构。另外，图17B示出负极的提取部的截面，对8层的负极集流体504进行超声波焊接。当然，电极层的个数不局限于16，既可以多于16，又可以少于16。在电极层的个数多的情况下，可以制造具有更多容量的二次电池。此外，在电极层的个数少的情况下，可以制造实现薄型化且具有优良的柔性的二次电池。

[0339] 在此，图18及图19示出层压型二次电池500的外观图的一个例子。在图18及图19中包括：正极503；负极506；隔离体507；外包装体509；正极导线电极510；以及负极导线电极511。

[0340] 图20A示出正极503及负极506的外观图。正极503包括正极集流体501，正极活性物质层502形成在正极集流体501的表面。另外，正极503具有正极集流体501的一部分露出的区域(以下，称为极耳区域)。负极506具有负极集流体504，负极活性物质层505形成在负极集流体504的表面。此外，负极506具有负极集流体504的一部分露出的区域，即极耳区域。正极及负极所具有的极耳区域的面积或形状不局限于图20A所示的例子。

[0341] [层压型二次电池的制造方法]

[0342] 在此，参照图20B及图20C对在图18中示出其外观的层压型二次电池的制造方法的

一个例子进行说明。

[0343] 首先，层叠负极506、隔离体507和正极503。图20B示出层叠的负极506、隔离体507和正极503。在此，示出使用5组负极和4组正极的例子。接着，使正极503的极耳区域彼此接合，并且使正极导线电极510与最表面的正极的极耳区域接合。作为接合，例如可以利用超声波焊接等。与此同样，使负极506的极耳区域彼此接合，并且使负极导线电极511与最表面的负极的极耳区域接合。

[0344] 接着，在外包装体509上配置负极506、隔离体507及正极503。

[0345] 下面，如图20C所示，使外包装体509沿着以虚线表示的部分折叠。然后，使外包装体509的外周部接合。作为接合，例如可以使用热压合等。此时，为了后面注入电解液508，设置不与外包装体509的一部分(或一个边)接合的区域(以下，称为导入口)。

[0346] 接着，将电解液508(未图示)从设置在外包装体509中的导入口导入到外包装体509的内侧。优选在减压气氛下或惰性气体气氛下导入电解液508。最后，使导入口接合。如此，可以制造层压型二次电池500。

[0347] 通过将上述实施方式所说明的正极活性物质用于正极503，可以实现高容量且循环特性优异的二次电池500。

[0348] [可弯曲的二次电池]

[0349] 接着，参照图21A、图21B1及图21B2、图21C及图21D以及图22A及图22B对可弯曲的二次电池的例子进行说明。

[0350] 图21A示出可弯曲的二次电池250的俯视示意图。图21B1、图21B2、图21C分别是沿着图21A中的截断线C1-C2、截断线C3-C4、截断线A1-A2的截面示意图。二次电池250包括外包装体251、容纳于外包装体251内部的正极211a及负极211b。与正极211a电连接的导线212a以及与负极211b电连接的导线212b延伸在外包装体251的外侧。此外，在由外包装体251围绕的区域中除了正极211a及负极211b以外还密封有电解液(未图示)。

[0351] 参照图22A及图22B说明二次电池250所包括的正极211a及负极211b。图22A是说明正极211a、负极211b及隔离体214的叠层顺序的立体图。图22B是除了正极211a及负极211b以外还示出导线212a及导线212b的立体图。

[0352] 如图22A所示，二次电池250包括多个长方形正极211a、多个长方形负极211b以及多个隔离体214。正极211a及负极211b分别包括突出的极耳部分以及极耳以外的部分。在正极211a的一个面的极耳以外的部分形成有正极活性物质层，在负极211b的一个面的极耳以外的部分形成有负极活性物质层。

[0353] 以正极211a的没有形成正极活性物质层的面互相接触且负极211b的没有形成负极活性物质层的面互相接触的方式层叠正极211a及负极211b。

[0354] 另外，正极211a的形成有正极活性物质层的面与负极211b的形成有负极活性物质层的面之间设置有隔离体214。为方便起见，在图22A及图22B中以虚线表示隔离体214。

[0355] 如图22B所示，多个正极211a与导线212a在接合部215a中电连接。此外，多个负极211b与导线212b在接合部215b中电连接。

[0356] 接着，参照图21B1、图21B2、图21C、图21D说明外包装体251。

[0357] 外包装体251具有薄膜形状，以夹着正极211a及负极211b的方式被对折。外包装体251包括折叠部分261、一对密封部262及密封部263。一对密封部262以夹着正极211a及负极

211b的方式设置并也可以称为侧部密封。此外，密封部263包括与导线212a及导线212b重叠的部分并也可以称为顶部密封。

[0358] 外包装体251优选具有在与正极211a及负极211b重叠的部分交替配置棱线271及谷底线272的波形形状。此外，外包装体251的密封部262及密封部263优选为平坦。

[0359] 图21B1是在与棱线271重叠的部分截断的截面，图21B2是在与谷底线272重叠的部分截断的截面。图21B1、图21B2都对应于二次电池250以及正极211a和负极211b的宽度方向的截面。

[0360] 这里，正极211a及负极211b的宽度方向的端部，即正极211a及负极211b的端部与密封部262之间的距离为距离La。当使二次电池250弯曲等变形时，如后面所述，正极211a及负极211b在长度方向上互相错开地变形。此时，在距离La过短时，则有可能外包装体251与正极211a及负极211b强烈地摩擦，而造成外包装体251损坏。尤其是，在外包装体251的金属薄膜露出时，该金属薄膜有可能因电解液发生腐蚀。因此，优选将距离La尽可能地设定为长。另一方面，在距离La过长时，会导致二次电池250的体积增大。

[0361] 此外，优选的是，层叠的正极211a及负极211b的总厚度越大，正极211a及负极211b与密封部262之间的距离La越长。

[0362] 更具体而言，在层叠的正极211a、负极211b和未图示的隔离体214的总厚度为厚度t时，距离La为厚度t的0.8倍以上且3.0倍以下，优选为0.9倍以上且2.5倍以下，更优选为1.0倍以上且2.0倍以下。通过使距离La在上述范围内，可以实现小巧且对弯曲具有高可靠性的电池。

[0363] 此外，当一对密封部262之间的距离为距离Lb时，优选的是距离Lb比正极211a及负极211b的宽度(在此，负极211b的宽度Wb)充分大。由此，在使二次电池250反复弯曲等变形时，由于即使正极211a及负极211b与外包装体251接触，正极211a及负极211b的一部分也可以在宽度方向上错开，所以可以有效地防止正极211a及负极211b与外包装体251摩擦。

[0364] 例如，一对密封部262之间的距离La与负极211b的宽度Wb之差为正极211a及负极211b的厚度t的1.6倍以上且6.0倍以下，优选为1.8倍以上且5.0倍以下，更优选为2.0倍以上且4.0倍以下。

[0365] 换言之，距离Lb、宽度Wb及厚度t优选满足如下算式1。

[0366] [算式1]

[0367] $$\frac{Lb-Wb}{2t} \geq a$$

[0368] 这里，a为0.8以上且3.0以下，优选为0.9以上且2.5以下，更优选为1.0以上且2.0以下。

[0369] 另外，图21C是包括导线212a的截面，对应于二次电池250、正极211a及负极211b的长度方向的截面。如图21C所示，优选在折叠部分261中在正极211a及负极211b的长度方向的端部与外包装体251之间包括空间273。

[0370] 图21D示出使电池250弯曲时的截面示意图。图21D相当于沿着图21A中的截断线B1-B2的截面。

[0371] 当二次电池250弯曲时，位于弯曲部外侧的外包装体251的一部分变形为延伸，位于弯曲部内侧的外包装体251的其它一部分变形为收缩。更具体而言，外包装体251的位于

弯曲的外侧的部分以波的振幅小且波的周期大的方式变形。另一方面，外包装体251的位于弯曲的内侧的部分以波的振幅大且波的周期小的方式变形。通过上述方式使外包装体251变形，可以缓和因弯曲施加到外包装体251的应力，由此构成外包装体251的材料本身不一定需要具有可伸缩性。其结果是，可以以较小的力量使二次电池250弯曲而不损伤外包装体251。

[0372] 另外，如图21D所示，当使二次电池250弯曲时，正极211a及负极211b分别相对错开。此时，由于多个层叠的正极211a及负极211b在密封部263一侧的端部由固定构件217固定，因此，它们以离折叠部分261越近其错开量越大的方式错开。由此，可以缓和施加到正极211a及负极211b的应力，并且，正极211a及负极211b本身不一定需要具有可伸缩性。其结果是，可以使二次电池250弯曲而不损伤正极211a及负极211b。

[0373] 另外，由于在正极211a及负极211b与外包装体251之间包括空间273，所以在弯曲时位于内侧的正极211a及负极211b可以以不与外包装体251接触的方式相对错开。

[0374] 图21A、图21B1及图21B2、图21C及图21D以及图22A及图22B所例示的二次电池250是即使反复弯曲伸展也不容易发生外包装体的破损以及正极211a和负极211b的破损等并且电池特性也不容易劣化的电池。通过将上述实施方式所说明的正极活性物质用于二次电池250所包括的正极211a，可以实现循环特性优异的电池。

[0375] (实施方式4)

[0376] 在本实施方式中，说明将本发明的一个实施方式的二次电池安装在电子设备的例子。

[0377] 首先，图23A至图23G示出将实施方式3的一部分所说明的可弯曲的二次电池安装在电子设备的例子。作为应用可弯曲的二次电池的电子设备，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。

[0378] 此外，也可以将具有柔性的二次电池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。

[0379] 图23A示出移动电话机的一个例子。移动电话机7400除了组装在框体7401中的显示部7402之外还具备操作按钮7403、外部连接端口7404、扬声器7405、麦克风7406等。另外，移动电话机7400具有二次电池7407。通过将本发明的一个实施方式的二次电池用作上述二次电池7407，可以提供轻量且使用寿命长的移动电话机。

[0380] 图23B示出使移动电话机7400弯曲的状态。在因外部的力量使移动电话机7400变形而使其整体弯曲时，设置在其内部的二次电池7407也被弯曲。图23C示出此时被弯曲的二次电池7407的状态。二次电池7407是薄型蓄电池。二次电池7407在弯曲状态下被固定。二次电池7407具有与集流体电连接的导线电极7408。例如，集电体是铜箔，使其一部分与镓合金化，提高与接触于集流体的活性物质层的密接性，使得二次电池7407在被弯曲的状态下的可靠性得到提高。

[0381] 图23D示出手镯型显示装置的一个例子。便携式显示装置7100具备框体7101、显示部7102、操作按钮7103及二次电池7104。另外，图23E示出被弯曲的二次电池7104。当将弯曲的二次电池7104戴上使用者的胳膊时，二次电池7104的框体变形，使得二次电池7104的一

部分或全部的曲率发生变化。以等价圆半径的值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，框体或二次电池7104的主表面的一部分或全部在曲率半径为40mm以上且150mm以下的范围变形。只要二次电池7104的主表面中的曲率半径在40mm以上且150mm以下的范围内，就可以保持高可靠性。通过将本发明的一个实施方式的二次电池用作上述二次电池7104，可以提供轻量且使用寿命长的便携式显示装置。

[0382] 图23F是手表型便携式信息终端的一个例子。便携式信息终端7200包括框体7201、显示部7202、带子7203、带扣7204、操作按钮7205、输入输出端子7206等。

[0383] 便携式信息终端7200可以执行移动电话、电子邮件、文章的阅读及编写、音乐播放、网络通信、电脑游戏等各种应用程序。

[0384] 显示部7202的显示面是弯曲的，能够沿着弯曲的显示面进行显示。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。

[0385] 操作按钮7205除了时刻设定之外，还可以具有电源开关、无线通信的开关、静音模式的设置及取消、省电模式的设置及取消等各种功能。例如，通过利用组装在便携式信息终端7200中的操作系统，可以自由地设定操作按钮7205的功能。

[0386] 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信。例如，通过与可无线通信的耳麦通信，可以进行免提通话。

[0387] 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。

[0388] 便携式信息终端7200的显示部7202包括本发明的一个实施方式的二次电池。通过使用本发明的一个实施方式的二次电池，可以提供轻量且使用寿命长的便携式信息终端。例如，可以将弯曲状态的图23E所示的二次电池7104组装在框体7201的内部，或者，将二次电池7104以能够弯曲的状态组装在带子7203的内部。

[0389] 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。

[0390] 图23G示出袖章型显示装置的一个例子。显示装置7300具备显示部7304以及本发明的一个实施方式的二次电池。显示装置7300也可以在显示部7304具备触摸传感器，并被用作便携式信息终端。

[0391] 显示部7304的显示面是弯曲的，能够沿着弯曲的显示面进行显示。另外，显示装置7300可以利用被通信标准化的近距离无线通信等改变显示情况。

[0392] 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。

[0393] 通过将本发明的一个实施方式的二次电池用作显示装置7300所包括的二次电池，可以提供轻量且使用寿命长的显示装置。

[0394] 另外，参照图23H、图24A至图24C及图25说明将上述实施方式所示的循环特性优异的二次电池安装在电子设备的例子。

[0395] 通过将本发明的一个实施方式的二次电池用作日用电子设备的二次电池，可以提供轻量且使用寿命长的产品。例如，作为日用电子设备，可以举出电动牙刷、电动剃须刀、电动美容器等。这些产品中的二次电池被期待为了便于使用者容易握持而具有棒状形状且为小型、轻量、大容量。

[0396] 图23H是被称为烟液容纳式吸烟装置(电子烟)的装置的立体图。在图23H中，电子烟7500包括：包括加热元件的雾化器7501；对雾化器供电的二次电池7504；包括液体供应容器及传感器等的烟弹7502。为了提高安全性，也可以将防止二次电池7504的过充电及过放电的保护电路电连接到二次电池7504。图23H所示的二次电池7504包括用来与充电器连接的外部端子。在取拿时，二次电池7504位于顶端部，因此优选其总长度较短且重量较轻。由于本发明的一个实施方式的二次电池为高容量且循环特性优异，所以可以提供在长期间能够长时间使用的小型轻量的电子烟7500。

[0397] 接着，图24A和图24B示出能够进行对折的平板终端的一个例子。图24A和图24B所示的平板终端9600包括框体9630a、框体9630b、连接框体9630a和框体9630b的可动部9640、显示部9631、显示模式切换开关9626、开关9627、切换开关9625、扣件9629以及操作开关9628。通过将具有柔性的面板用于显示部9631，可以实现显示部更大的平板终端。图24A示出打开平板终端9600的状态，图24B示出合上平板终端9600的状态。

[0398] 平板终端9600在框体9630a及框体9630b的内部具备蓄电体9635。蓄电体9635穿过可动部9640设置在框体9630a及框体9630b。

[0399] 在显示部9631中，可以将其整体或一部分用作触摸面板的区域，并且可以通过接触包含在上述区域上所显示的图标的图像、文字、输入框等来输入数据。例如，使框体9630a一侧的显示部9631的整个面显示键盘并使框体9630b一侧的显示部9631显示文字、图像等的信息而使用。

[0400] 另外，使框体9630b一侧的显示部9631显示键盘并使框体9630a一侧的显示部9631显示文字、图像等的信息而使用。此外，也可以通过使显示部9631显示触摸面板上的键盘显示切换按钮而使用手指或触屏笔等接触，在显示部9631上显示键盘按钮。

[0401] 另外，开关9625至开关9627除了被用于操作平板终端9600的接口以外，还可以被用作可进行各种功能的切换的接口。例如，开关9625至开关9627中的至少一个可以被用作切换平板终端9600的电源的开启/关闭的开关。另外，例如，开关9625至开关9627中的至少一个可以具有：切换竖屏显示和横屏显示等显示的方向的功能；以及切换黑白显示或彩色显示等的功能。另外，例如，开关9625至开关9627中的至少一个可以具有调节显示部9631的亮度的功能。另外，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，可以使显示部9631的亮度最优化。注意，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。

[0402] 图24B是平板终端9600被对折的状态，并且平板终端9600包括框体9630、太阳能电池9633、具备DCDC转换器9636的充放电控制电路9634。作为蓄电体9635使用本发明的一个实施方式的二次电池。

[0403] 此外，如上所述，平板终端9600能够对折，因此不使用时可以以彼此重叠的方式折叠框体9630a及框体9630b。通过折叠框体9630a及框体9630b，可以保护显示部9631，而可以提高平板终端9600的耐久性。此外，由于使用本发明的一个实施方式的二次电池的蓄电体

9635为高容量且循环特性优异，所以可以提供在长期间能够长时间使用的平板终端9600。

[0404] 此外，图24A和图24B所示的平板终端9600还可以具有如下功能：显示各种各样的信息(静态图像、动态图像、文字图像等)；将日历、日期或时刻等显示在显示部上；对显示在显示部上的信息进行触摸输入操作或编辑的触摸输入；通过各种各样的软件(程序)控制处理等。

[0405] 通过利用安装在平板终端9600的表面上的太阳能电池9633，可以将电力供应到触摸面板、显示部或图像信号处理部等。注意，太阳能电池9633可以设置在框体9630的一个表面或两个表面，可以高效地对蓄电体9635进行充电。通过作为蓄电体9635使用锂离子电池，有可以实现小型化等的优点。

[0406] 另外，参照图24C所示的方框图而对图24B所示的充放电控制电路9634的结构和工作进行说明。图24C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24B所示的充放电控制电路9634。

[0407] 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，可以采用在不进行显示部9631中的显示时使开关SW1断开且使开关SW2导通来对蓄电体9635进行充电的结构。

[0408] 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或热电转换元件(珀耳帖元件)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(非接触)的方式能够收发电力来进行充电的非接触电力传输模块或组合其他充电方法进行充电。

[0409] 图25示出其他电子设备的例子。在图25中，显示装置8000是使用根据本发明的一个实施方式的二次电池8004的电子设备的一个例子。具体地说，显示装置8000相当于电视广播接收用显示装置，包括框体8001、显示部8002、扬声器部8003及二次电池8004等。根据本发明的一个实施方式的二次电池8004设置在框体8001的内部。显示装置8000既可以接收来自商业电源的电力供应，又可以使用蓄积在二次电池8004中的电力。因此，即使当由于停电等不能接收来自商业电源的电力供应时，通过将根据本发明的一个实施方式的二次电池8004用作不间断电源，也可以利用显示装置8000。

[0410] 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、数字微镜装置(DMD)、等离子体显示面板(PDP)及场致发射显示器(FED)等。

[0411] 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。

[0412] 在图25中，安镶型照明装置8100是使用根据本发明的一个实施方式的二次电池8103的电子设备的一个例子。具体地说，照明装置8100包括框体8101、光源8102及二次电池8103等。虽然在图25中例示出二次电池8103设置在安镶有框体8101及光源8102的天花板8104的内部的情况，但是二次电池8103也可以设置在框体8101的内部。照明装置8100既可以接收来自商业电源的电力供应，又可以使用蓄积在二次电池8103中的电力。因此，即使当

由于停电等不能接收来自商业电源的电力供应时，通过将根据本发明的一个实施方式的二次电池8103用作不间断电源，也可以利用照明装置8100。

[0413] 另外，虽然在图25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实施方式的二次电池可以用于设置在天花板8104以外的例如侧壁8105、地板8106或窗户8107等的安镶型照明装置，也可以用于台式照明装置等。

[0414] 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。

[0415] 在图25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实施方式的二次电池8203的电子设备的一个例子。具体地说，室内机8200包括框体8201、送风口8202及二次电池8203等。虽然在图25中例示出二次电池8203设置在室内机8200中的情况，但是二次电池8203也可以设置在室外机8204中。或者，也可以在室内机8200和室外机8204的双方中设置有二次电池8203。空调器可以接收来自商业电源的电力供应，也可以使用蓄积在二次电池8203中的电力。尤其是，当在室内机8200和室外机8204的双方中设置有二次电池8203时，即使当由于停电等不能接收来自商业电源的电力供应时，通过将根据本发明的一个实施方式的二次电池8203用作不间断电源，也可以利用空调器。

[0416] 另外，虽然在图25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实施方式的二次电池用于在一个框体中具有室内机的功能和室外机的功能的一体式空调器。

[0417] 在图25中，电冷藏冷冻箱8300是使用根据本发明的一个实施方式的二次电池8304的电子设备的一个例子。具体地说，电冷藏冷冻箱8300包括框体8301、冷藏室门8302、冷冻室门8303及二次电池8304等。在图25中，二次电池8304设置在框体8301的内部。电冷藏冷冻箱8300可以接收来自商业电源的电力供应，也可以使用蓄积在二次电池8304中的电力。因此，即使当由于停电等不能接收来自商业电源的电力供应时，通过将根据本发明的一个实施方式的二次电池8304用作不间断电源，也可以利用电冷藏冷冻箱8300。

[0418] 上述电子设备中，微波炉等高频加热设备、电饭煲等的电子设备在短时间内需要高电力。因此，通过将根据本发明的一个实施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。

[0419] 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，将电力蓄积在二次电池中，由此可以抑制在上述时间段以外的时间段中电力使用率增高。例如，在为电冷藏冷冻箱8300时，在气温低且不进行冷藏室门8302或冷冻室门8303的开关的夜间，将电力蓄积在二次电池8304中。并且，在气温高且进行冷藏室门8302或冷冻室门8303的开关的白天，将二次电池8304用作辅助电源，由此可以抑制白天的电力使用率。

[0420] 通过采用本发明的一个实施方式，可以提高二次电池的循环特性并提高可靠性。此外，通过采用本发明的一个实施方式，可以实现高容量的二次电池而可以提高二次电池的特性，而可以使二次电池本身小型化及轻量化。因此，通过将本发明的一个实施方式的二次电池安装在本实施方式所说明的电子设备，可以提供使用寿命更长且更轻量的电子设备。本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0421] (实施方式5)

[0422] 在本实施方式中,示出将本发明的一个实施方式的二次电池安装在车辆的例子。

[0423] 当将二次电池安装在车辆时,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。

[0424] 在图26A至图26C中,例示出使用本发明的一个实施方式的二次电池的车辆。图26A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实施方式的二次电池,可以实现行驶距离长的车辆。另外,汽车8400具备二次电池。作为二次电池,可以将图11C及图11D所示的小型的二次电池模块排列在车内的地板部分而使用。另外,可以将组合多个图16A至图16C所示的二次电池而成的电池组设置在车内的地板部分。二次电池不但驱动电发动机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。

[0425] 另外,二次电池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,二次电池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。

[0426] 在图26B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所具有的二次电池进行充电。图26B示出从地上设置型的充电设备8021通过电缆8022对安装在汽车8500中的二次电池8024、8025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,可以根据CHAdeMO(注册商标)或联合充电系统“Combined Charging System”等的规定的方式而适当地进行。作为充电设备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中的二次电池8024、8025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。

[0427] 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,在停车时或行驶时进行二次电池的充电。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。

[0428] 图26C是使用本发明的一个实施方式的二次电池的两轮车的例子。图26C所示的小型摩托车8600包括二次电池8602、后视镜8601及方向灯8603。二次电池8602可以对方向灯8603供电。

[0429] 此外,在图26C所示的小型摩托车8600中,可以将二次电池8602收纳在座位下收纳箱8604中。即使座位下收纳箱8604为小型,也可以将二次电池8602收纳在座位下收纳箱8604中。二次电池8602是可拆卸的,因此在充电时将二次电池8602搬到室内,对其进行充电,行驶之前将二次电池8602收纳即可。

[0430] 通过采用本发明的一个实施方式,可以提高二次电池的循环特性及容量。由此,可以使二次电池本身小型轻量化。另外,如果可以使二次电池本身小型轻量化,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二次电池用作车辆之外的电力供应源。此时,例如可以避免在电力需求高峰时使用商业电源。如果可以避免在电力需求高峰时使用商业电源,就有助于节省能量以及二氧化碳排放量的减少。此外,如果循

环特性优异,就可以长期间使用二次电池,从而可以降低钴等稀有金属的使用量。

[0431] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0432] [实施例1]

[0433] 在本实施例中,说明本发明的一个实施方式的正极活性物质100及对比钴酸锂的XRD分析结果。

[0434] [正极活性物质的制造]

[0435] 《样品01》

[0436] 本发明的一个实施方式的正极活性物质的样品01通过如下方法形成:作为起始材料使用镁及氟而制造钴酸锂粒子,然后对其进行加热。

[0437] 在样品01中,如在实施方式1的步骤S11所说明那样,作为起始材料,准备作为锂源的碳酸锂、作为钴源的氧化钴、作为镁源的氧化镁、作为氟源的氟化锂。以使元素的原子个数比成为$Li_{1.02}Co_{0.99}Mg_{0.01}O_{1.98}F_{0.02}$的方式进行称量。

[0438] 接着,作为步骤S12,混合起始材料。使用具有锆质球的球磨机以250rpm进行2小时的混合。

[0439] 接着,作为步骤S13,将混合了的材料放入由氧化铝制造的坩埚(以下称为氧化铝坩埚)中而进行加热。该加热使用马弗炉以如下条件进行:干燥空气气氛的流量为10L/min;保持温度为950℃(升温速率为200℃/h);保持温度为10小时。将从保持温度至室温的降温时间设定为10小时以上且15小时以下。

[0440] 由于不进行钛及铝的覆盖处理,所以不进行步骤S14。

[0441] 接着,作为步骤S15,将在步骤S13合成了的包含镁及氟的钴酸锂粒子放入氧化铝坩埚中进行加热。该加热使用马弗炉以如下条件进行:氧气氛的流量为10L/min;保持温度为900℃(升温速率为200℃/h);保持温度为2小时。将从保持温度至室温的降温时间设定为10小时以上且15小时以下。

[0442] 然后,进行研碎处理。研碎处理通过筛选来进行,且使用孔径为53μm的筛子。

[0443] 最后收集粒子而得到样品01的正极活性物质。以上述条件制造的正极活性物质的表层部的镁及氟的浓度高于内部。

[0444] 《样品02》

[0445] 本发明的一个实施方式的正极活性物质的样品02通过对包含镁及氟的钴酸锂粒子进行加热形成。

[0446] 在样品02中,由于作为起始材料使用了钴酸锂粒子(日本化学工业公司制造,商品名:C-20F)。由此在样品02的制造工序中省略实施方式1所说明的步骤S12及步骤S13。上述钴酸锂粒子是具有20μm左右的粒径(D50)并在通过XPS可以分析的区域中包含氟、镁、钙、钠、硅、硫、磷的钴酸锂粒子。另外,由于不进行钛及铝的覆盖处理,所以不进行步骤S14。

[0447] 接着,作为步骤S15,将钴酸锂粒子放入氧化铝坩埚中进行加热。该加热使用马弗炉以如下条件进行:干燥空气气氛的流量为5L/min;保持温度为800℃(升温速率为200℃/h);保持温度为2小时。将从保持温度至室温的降温时间设定为10小时以上且15小时以下。然后与样品01同样地进行筛选而收集粒子。以上述条件制造的正极活性物质的表层部的镁及氟的浓度也高于内部。

[0448] 《样品03》

[0449] 作为本发明的一个实施方式的正极活性物质的样品03，通过溶胶-凝胶法形成被钛覆盖的包含镁及氟的钴酸锂的正极活性物质。

[0450] 作为样品03的起始材料也使用钴酸锂粒子(日本化学工业公司制造，商品名:C-20F)。由此省略步骤S12及步骤S13。

[0451] 接着，作为步骤S14，使用包含钛的材料覆盖上述钴酸锂粒子。具体而言，将TTIP溶解于异丙醇而制造TTIP的异丙醇溶液。将钴酸锂粒子混合在该溶液中。以TTIP比包含镁及氟的钴酸锂成为0.004ml/g的方式混合。

[0452] 在湿度90％RH下以25℃，使用磁力搅拌器以不加盖子的方式对该混合液进行72小时的搅拌。通过上述处理，使气氛中的水与TTIP起加水分解及缩聚反应，由此在包含镁及氟的钴酸锂粒子的表面上形成包含钛的层。

[0453] 将被处理的混合液离心分离，收集沉淀物。离心分离以3000rpm进行1分钟，并且在洗涤沉淀物时使用异丙醇。

[0454] 在循环干燥炉中以70℃对收集了的沉淀物进行3小时的干燥。

[0455] 接着，作为步骤S15，将被包含钛的材料覆盖的钴酸锂粒子放入氧化铝坩埚中进行加热。该加热使用马弗炉以如下条件进行:氧气氛的流量为10L/min;保持温度为800℃(升温速率为200℃/h);保持温度为2小时。将从保持温度至室温的降温时间设定为10小时以上且15小时以下。然后与样品01同样地进行筛选而收集粒子。以上述条件制造的正极活性物质的表层部的钛、镁及氟的浓度高于内部。另外，钛浓度的峰位于比镁浓度的峰更深的区域。

[0456] 《样品04》

[0457] 作为本发明的一个实施方式的正极活性物质的样品04，通过溶胶-凝胶法形成被铝覆盖的包含镁及氟的钴酸锂粒子的正极活性物质。

[0458] 作为样品04的起始材料也使用钴酸锂粒子(日本化学工业公司制造，商品名:C-20F)。由此省略步骤S12及步骤S13。

[0459] 接着，作为步骤S14，使用包含铝的材料覆盖上述钴酸锂粒子。具体而言，将异丙醇铝溶解于异丙醇，制造异丙醇铝的异丙醇溶液。对该溶液混合钴酸锂粒子。以异丙醇铝比包含镁及氟的钴酸锂成为0.0279g/g的方式进行混合。

[0460] 在湿度90％RH下以25℃，使用磁力搅拌器以不加盖子的方式对该混合液进行8小时搅拌。通过上述处理，使气氛中的水与异丙醇铝起加水分解及缩聚反应，由此在包含镁及氟的钴酸锂粒子的表面上形成包含铝的层。

[0461] 对被处理的混合液进行过滤，收集残渣。作为过滤用的滤器使用桐山滤纸(No.4)，在洗涤时使用异丙醇。

[0462] 在真空钟罩中，以70℃对所收集的残渣进行干燥1小时。

[0463] 接着，作为步骤S15，将被包含铝的材料覆盖的钴酸锂粒子放入氧化铝坩埚中进行加热。该加热使用马弗炉以如下条件进行:氧气氛的流量为10L/min;保持温度为800℃(升温速率为200℃/h);保持温度为2小时。将从保持温度至室温的降温时间设定为10小时以上且15小时以下。然后与样品01同样地进行筛选而收集粒子。以上述条件制造的正极活性物质的表层部的铝、镁及氟的浓度高于内部。另外，铝浓度的峰位于比镁浓度的峰更深的区域。

[0464] 《样品05》

[0465] 作为对比样品05,不进行溶胶-凝胶处理或加热处理,而直接使用包含镁及氟的钴酸锂(日本化学工业公司制造,商品名:C-20F)。

[0466] 《样品06》

[0467] 作为对比样品06,通过溶胶-凝胶法使用铝覆盖不包含镁及氟的钴酸锂粒子。

[0468] 在样品06中,作为起始材料使用钴酸锂粒子(日本化学工业公司制造,商品名:C-5H)。由此省略步骤S12及步骤S13。注意,上述钴酸锂粒子是具有5μm左右的粒径(D50)并在XPS等中检测不出镁的钴酸锂粒子。

[0469] 接着,作为步骤S14,使用包含铝的材料覆盖上述钴酸锂粒子。具体而言,将异丙醇铝溶解于异丙醇,制造异丙醇铝的异丙醇溶液。对该溶液混合钴酸锂粒子。以异丙醇铝比包含镁及氟的钴酸锂成为0.0917g/g的方式进行混合。

[0470] 与样品04同样地进行混合液的搅拌、残渣的收集以及所收集的残渣的干燥。

[0471] 接着,作为步骤S15,对被包含铝的材料覆盖的钴酸锂粒子进行加热、冷却以及收集。除了加热温度设定为500℃以外,其他条件与样品04同样而制造样品06。

[0472] 表1示出样品01至样品06的制造条件。

[0473] [表1]

[0474]

	起始材料	第一加热	覆盖材料	第二加热
样品 01	Li_2CO_3,Co_2O_3, MgO,LiF	950℃, 10hr	无	900℃,2hr,O_2
样品 02	包含 Mg 及 F 的 $LiCoO_2$	无	无	800℃,2hr, 干燥空气
样品 03	包含 Mg 及 F 的 $LiCoO_2$	无	Ti	800℃,2hr,O_2
样品 04	包含 Mg 及 F 的 $LiCoO_2$	无	Al	800℃,2hr,O_2
样品 05 (对比例子)	包含 Mg 及 F 的 $LiCoO_2$	无	无	无
样品 06 (对比例子)	$LiCoO_2$	无	Al	500℃,2hr,O_2

[0475]

[0476] [二次电池的制造]

[0477] 使用上述所制造的作为样品01至样品06的正极活性物质制造CR2032硬币型二次电池(直径:20mm,高度:3.2mm)。

[0478] 作为正极,使用通过如下方式制造的正极:将以上述制造的正极活性物质(LCO):乙炔黑(AB):聚偏氟乙烯(PVDF)为95:3:2的重量比混合它们而成的浆料涂敷在集流体上。

[0479] 作为对电极使用锂金属。

[0480] 作为电解液所包含的电解质，使用1mol/L的六氟磷酸锂($LiPF_6$)。作为电解液，使用将体积比为3:7的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)以及2wt％的碳酸亚乙烯酯(VC)混合而成的电解液。

[0481] 作为隔离体使用25μm厚的聚丙烯。

[0482] 正极罐及负极罐由不锈钢(SUS)形成。

[0483] [初次充电之后的XRD结果]

[0484] 对使用样品01至样品06的正极活性物质的二次电池以规定电压进行CCCV充电。具体而言，直到成为规定电压以0.5C进行恒流充电之后，直到电流值成为0.01C进行恒压充电。接着，在氩气氛的手套箱内将充电状态的二次电池拆开而取出正极，以DMC(碳酸二甲酯)对正极进行洗涤来去除电解液。接着，以CuKα1线的粉末XRD进行分析。另外，在该分析中，使用Bruker AXS公司制造的全自动多目的X射线衍射装置D8 ADVANCE。将XRD设备设定为粉末样品模式，样品的高度根据设备所要求的测量面而设定。另外，不使样品弯曲，使其为平坦地进行设置。

[0485] 图27示出对使用样品01的正极活性物质的二次电池以4.6V充电后的正极的XRD图案。为了比较，也示出与图3同样的拟尖晶石型结晶结构及H1-3型结晶结构的图案。另外，可知以4.6V充电时的样品01中混合存在有拟尖晶石型结晶结构以及H1-3型结晶结构。另外，通过里特沃尔德分析推测样品01具有66wt％的拟尖晶石型结晶结构。

[0486] 图28示出对使用样品02的正极活性物质的二次电池以4.1V、4.2V、4.3V、4.4V、4.5V、4.6V、4.7V以及4.8V充电之后的正极的XRD图案。可知以4.6V充电时的样品02具有拟尖晶石型结晶结构。另外，以4.7V以上充电的样品02具有与拟尖晶石型结晶结构不同的结构，而且峰的宽度变宽，推测结晶性降低。

[0487] 图29示出对使用样品03的正极活性物质的二次电池以4.1V、4.2V、4.3V、4.4V、4.5V、4.6V、4.7V以及4.8V充电之后的正极的XRD图案。可知以4.6V充电时的样品03具有拟尖晶石型结晶结构。另外，以4.6V充电的样品03示出比样品02更明显的图案，推测拟尖晶石型以外的结晶结构的比例比样品02低。另外，以4.7V以上充电时的样品03具有与拟尖晶石不同的结晶结构，而且峰的宽度变宽，推测结晶性降低。

[0488] 图30示出对使用样品04的正极活性物质的二次电池以4.6V、4.7V以及4.8V充电后的正极的XRD图案。可知以4.6V及4.7V充电时的样品04具有拟尖晶石型结晶结构。另外，以4.8V充电时的样品04具有与拟尖晶石不同的结晶结构，而且峰的宽度变宽，推测结晶性降低。

[0489] 图31示出对使用对比样品05的正极活性物质的二次电池以4.1V、4.2V、4.3V、4.4V、4.5V、4.6V、4.7V以及4.8V充电后的正极的XRD图案。可知对比样品05在以4.6V以上且4.7V以下充电时具有H1-3型结晶结构而不具有拟尖晶石型结晶结构(从43.5°至46°(2θ)的峰尤其特征性强)。另外，可知在4.5V和4.6V之间结晶结构变为H1-3型结晶结构。另外，以4.8V充电时的样品05具有与拟尖晶石型结晶结构和H1-3结晶结构不同的结晶结构，而且峰的宽度变宽，推测结晶性降低。

[0490] 图32示出对使用对比样品06的正极活性物质的二次电池以4.6V充电后的正极的XRD图案。可知以4.6V充电时的样品06具有H1-3型结晶结构。

[0491] [多次充电之后的XRD结果]

[0492] 接着，对样品02、样品03以及对比样品05以4.6V充电多次后通过XRD进行分析。具体而言，将以4.6V进行CCCV充电的样品作为充电一次的样品。另外，将以4.6V进行CCCV充电后直到放电电压称为2.5V进行恒流(CC)放电，并以4.6V再进行CCCV充电的样品称为充电两次的样品。有些样品被充电九次。

[0493] 图33示出对使用样品02的正极活性物质的二次电池以4.6V充电一次后以及充电两次后的正极的XRD图案。在第一次充电后，由于样品02除了拟尖晶石型结晶结构以外还具有H1-3型结晶结构及其他结构，推测结晶性很低。但是在第二次充电后，由于拟尖晶石型结晶结构以外的结构的比例减少了，所以与第一次充电后相比，结晶性提高。

[0494] 图34示出对使用样品03的正极活性物质的二次电池以4.6V充电一次、两次、以及九次后的正极的XRD图案。样品03也在第一次充电后，由于除了拟尖晶石型结晶结构以外还存在H1-3型结晶结构及其他结构，推测结晶性很低。但是在第二次以后的充电后，由于拟尖晶石型结晶结构以外的结构减少了，所以拟尖晶石型结晶结构保持高结晶性。

[0495] 图35示出对使用对比样品05的正极活性物质的二次电池以4.6V充电一次及两次后的正极的XRD图案。样品05在第一次充电和第二次充电时都具有H1-3型结晶结构。在着眼于在2θ为43.5°至46°(2θ)处存在的峰时，其特征也是明显的。

[0496] [多次放电之后的XRD结果]

[0497] 接着，对样品02、样品03以及对比样品05在放电十次后通过XRD进行分析。具体而言，反复进行十次在CCCV充电(4.6V)后再进行CC放电(2.5V)的充放电，然后将放电状态的二次电池拆开取出正极，通过XRD对正极进行分析。

[0498] 图36示出对样品02、样品03以及对比样品05放电十次后的正极的XRD图案。为了比较，图36也示出与图3相同的$LiCoO_2$(03)、拟尖晶石型结晶结构以及H1-3型结晶结构的图案。样品02、样品03以及样品05都具有$LiCoO_2$(03)的结构。但是，在样品05中，来源于$LiCoO_2$(03)中的(003)面、(006)面等垂直于c轴的面的衍射峰的宽度变宽而结晶性降低。相对于此，样品02与样品03中由于没有发生CoO_2层的偏离而保持高结晶性，推测在充电十次后样品02与样品03的劣化也很少。

[0499] [体积的变化]

[0500] 接着，从样品03的各充电深度的XRD图案推测晶格常数及结晶结构。然后，求出各结晶结构的每个晶胞的体积并与充电之前的体积进行比较。另外，为了与其他结晶结构容易进行比较，H1-3型结晶结构的c轴为晶胞的二分之一。

[0501] 表2示出从样品03的各充电深度的XRD图案推测的晶格常数及结晶结构。

[0502] [表2]

[0503]

充电电压（V）	充电容量（mAh/g）	比例（wt%）	a轴（Å）	c轴（Å）	晶胞体积（Å^3）	体积变化率（%）	结晶结构
0	0	100.0	2.82	14.05	96.50	0.00	R-3m
4.1	124.2	41.1	2.81	14.09	96.21	-0.30	R-3m（1）
		58.9	2.82	14.40	99.29	2.89	R-3m（2）
4.2	137.3	52.2	2.81	14.26	97.47	1.00	R-3m（1）
		47.8	2.81	14.37	98.14	1.70	R-3m（2）
4.3	153.8	69.8	2.81	14.44	98.66	2.24	R-3m（1）
		30.1	2.81	14.45	99.06	2.65	R-3m（2）
4.4	168.4	94.0	2.81	14.41	98.51	2.08	R-3m（1）
		6.0	2.82	14.41	98.90	2.48	R-3m（2）
4.5	186.9	30.9	2.81	14.42	98.54	2.11	R-3m（1）
		69.1	2.81	14.28	97.69	1.23	R-3m（2）

[0504]

4.6	216.4	77.2	2.82	13.75	94.39	-2.19	拟尖晶石型
		22.8	2.81	13.57	93.05	-3.58	H1-3
4.7	254.7	52.0	2.82	13.48	92.98	-3.66	H1-3
		48.0	2.80	12.65	86.06	-10.82	O1

[0505] 推测在以4.1V以上且4.5以下充电时，样品03都具有属于空间群R-3m的二相的结晶结构。这可能是因为:产生在各正极活性物质的粒子内部或者粒子之间的充电深度之差。在表2中以R-3m(1)及R-3m(2)表示二相的结晶结构。

[0506] 在以4.6V充电时推测样品03具有拟尖晶石型结晶结构和H1-3型结晶结构。另外，通过里特沃尔德分析，推测拟尖晶石型结晶结构占样品03的77wt％以上。

[0507] 另外，在以4.7V充电时，推测样品03具有H1-3型结晶结构和O1型结晶结构。

[0508] 另外，从O3型结晶结构到拟尖晶石型结晶结构的体积变化率是2.5％以下，更具体是2.2％以下，相对于此，从O3型结晶结构到H1-3型结晶结构的体积变化率是3.5％以上。

[0509] 图37是示出表2所示的体积变化率的图表。图表上部的横轴表示O3的充电深度为0的情况。另外，在图37中，各标记示出被推测为R-3m(1)(2)的结晶结构、拟尖晶石型结晶结构、H1-3型结晶结构以及O1型结晶结构。

[0510] 从表2及图37可知，拟尖晶石型结晶结构的每个晶胞的体积变化比H1-3型结晶结构少。另外，可知以4.6V充电的样品03具有77wt％以上的拟尖晶石型结晶结构，其结晶结构及体积变化受到抑制。

[0511] [循环特性]

[0512] 接着，评价使用样品01、样品03以及样品05的二次电池的循环特性。

[0513] 注意，其循环特性被评价的样品01及样品03与被进行了XRD分析的样品的批次不同，制造条件略有些不同，所以在图表中附星号，但是作为正极活性物质的特征，没有很大

的差别。具体而言，在样品01中，以1000℃进行第一加热处理。在样品03中，使用于溶胶-凝胶处理的TTIP的量为0.01ml/g且在干燥空气气氛下进行第二加热处理。

[0514] 硬币电池通过将正极活性物质(LCO)、乙炔黑(AB)、聚偏氟乙烯(PVDF)以LCO:AB:PVDF＝95:2.5:2.5的重量比混合而制造，其他制造条件相同。

[0515] 循环测试以25℃进行，充电为CCCV(0.5C、4.6V、终止电流为0.01C)，放电为CC(0.5C、2.5V)。在此，1C设定为137mA/g，这是正极活性物质的每单位质量的电流值。

[0516] 图38A示出样品01、样品03以及样品05的放电容量，图38B示出样品01、样品03以及样品05的放电容量保持率。对比样品05的第40次循环中的放电容量保持率下降到40.9％。另一方面，本发明的一个实施方式的正极活性物质的起始容量与对比例子大致同样地高，并且样品01及样品03都呈现优良的循环特性，样品03的第100次循环中的放电容量保持率为78.4％，样品01的第70次循环中的放电容量保持率为67.5％。

[0517] 可知本发明的一个实施方式的正极活性物质在以4.6V等高电压进行充放电时也呈现良好的循环特性。

[0518] 如此，可知：在本发明的一个实施方式的正极活性物质的样品01至样品04中，通过以4.6V充电，拟尖晶石型结晶结构的比例为60％以上。与H1-3型结晶结构相比，拟尖晶石型结晶结构中的充电状态与放电状态之间的结晶结构及体积的差更小，所以反复充放电也不容易劣化。由此，在高电压充电中具有拟尖晶石型结晶结构的正极活性物质，即使以高电压进行充放电，其循环特性也是优良的。

[0519] 相对于此，可知：在对比样品05及样品06中以4.6V充电时，拟尖晶石型结晶结构不出现或其比例非常低，主要具有H1-3型结晶结构。H1-3型结晶结构与O3型结晶结构的结晶结构及体积之差较大，所以H1-3型结晶结构容易劣化。由此，样品05及样品06是不能承受高电压的充电的材料，实际上放电容量显著地降低。

[0520] 另外，对比样品05与样品01同样地包含镁及氟，但是在以4.6V充电时主要具有H1-3型结晶结构，所以循环特性劣化。如此，可知本发明的一个实施方式的正极活性物质的特征是：伴随充放电的结晶结构的变化较少，并且上述特征不能仅根据正极活性物质所包含的元素判断。

[0521] [实施例2]

[0522] 在本实施例中，说明制造本发明的一个实施方式的正极活性物质100及对比钴酸锂，使用ESR进行分析的结果。

[0523] [正极活性物质的制造]

[0524] 《样品11A及样品11B》

[0525] 将对起始材料添加镁及氟并进行第一加热处理而形成的正极活性物质作为样品11A，并且将之后还进行第二加热处理的正极活性物质作为样品11B。

[0526] 作为步骤S11及步骤S12以各元素的原子个数比成为$Li_{1.02}Co_{0.99}Mg_{0.01}O_{1.98}F_{0.02}$的方式对碳酸锂、氧化钴、氧化镁及氟化锂进行称量，然后进行混合。步骤S13的第一加热以如下条件进行：使用氧化铝坩埚；干燥空气气氛的流量为10L/min；保持温度为1000℃(升温速率为200℃/h)；保持温度为10小时。将从保持温度至室温的降温时间设定为10小时以上且15小时以下。将通过第一加热处理合成的包含镁及氟的钴酸锂粒子作为样品11A。

[0527] 接着，将样品11A的包含镁及氟的钴酸锂粒子放入氧化铝坩埚，进行步骤S15的第

二加热处理。该加热以如下条件进行:干燥空气气氛的流量为10L/min;保持温度为800℃(升温速率为200℃/h);保持温度为2小时。将从保持温度至室温的降温时间设定为10小时以上且15小时以下。将通过上述步骤制造的粒子作为样品11B。

[0528] 《样品12B》

[0529] 将不添加镁及氟而进行第一及第二加热处理制造的正极活性物质作为对比样品12B。

[0530] 除了以各元素的原子个数比成为$Li_1Co_1O_2$的方式对碳酸锂及氧化钴进行称量以外,与样品11B同样地制造。

[0531] [ESR]

[0532] 图39及图40A至图40C示出通过ESR分析样品11A、样品11B、以及样品12B的结果。图39是室温测量的信号。图40A至图40C是为了与320mT附近的尖锐的信号比较,放大低温(10K)测量的结果的图。

[0533] 如图39所示,在样品12B及样品11A中,检测出以120mT至150mT为中心的宽度宽的信号,但是在样品11B中,该信号为检测下限以下。该信号对应于氧四配位的Co(图5A及图5B中的A位置)。

[0534] 由此,可知:不包含镁及氟的样品12B以及包含镁及氟但不进行第二加热处理的样品11A具有尖晶石型结晶结构的Co_3O_4;包含镁及氟且进行第二加热处理的样品11B中的具有尖晶石型结晶结构的Co_3O_4为检测下限以下。

[0535] 另外,如图40A至图40C所示,所有样品中检测出以320mT附近为中心的尖锐的峰。上述信号对应于氧六配位的Co(图5A及图5B中的B位置)。

[0536] 其中,在图40B的样品11A及图40C的样品11B中,在312mT附近观察到肩峰,但是在图40A的样品12B中观察不到。上述峰示出在Co附近存在Mg。如此,可知也可以通过ESR判断正极活性物质包含Mg。

[0537] [实施例3]

[0538] 在本实施例中,通过计算确认将什么元素固溶时在高电压充电时容易具有拟尖晶石型结晶结构。

[0539] 如图2所示,H1-3型结晶结构是如P-3m1(O1)那样的CoO_2结构与如R-3m(O3)那样的$LiCoO_2$结构交替地层叠的结构。

[0540] 由此,可以认为:通过将属于P-3m1的结构增加到二分之一左右,容易具有H1-3型结晶结构;相反,通过使属于R-3m的结构占50%以上,容易具有R-3m的拟尖晶石型结晶结构。于是,使用P-3m1及R-3m的结晶结构模型再现高电压充电状态的正极活性物质来计算包含Mg、Al、Ti时的稳定能。

[0541] 作为高电压充电状态的结晶结构模型,使用从图2所说明的R-3m(O3)抽掉所有Li的结构以及P-3m1(O1)。接着,如下所述,分别算出Mg、Al或Ti嵌入CoO_2层间的最稳定的位置的情况以及Co位置被Mg、Al或Ti取代的情况。

[0542] 图41A1示出Mg、Al或Ti位于CoO_2层间时的P-3m1的结晶结构模型,图41A2示出Mg、Al或Ti位于CoO_2层间时的R-3m的结晶结构模型。图41B1示出Mg、Al或Ti位于Co位置时的P-3m1的结晶结构模型,图41B2示出Mg、Al或Ti位于Co位置时的R-3m的结晶结构模型。另外,表3示出计算条件。

[0543] [表3]

[0544]

软件	维也纳从头算模拟软件包	
泛函数	局域密度近似	
赝势	投影缀加平面波方法	
截止能量（eV）	520	
结晶结构（空间群）	R-3m 或 P-3m1	
原子个数	嵌入 CoO_2 层间时	嵌入原子（Li、Mg、Ti、或 Al）：1 原子，Co: 12 原子，O: 24 原子
	Co 被取代时	取代原子（Mg、Ti、或 Al）：1 原子，Co: 12 原子，O: 24 原子
k-points	3×3×1	
计算对象	使原子位置最优化	

[0545] 在将Mg嵌入CoO_2层间的情况下，以如下算式求出空间群P-3m1结构时和空间群R-3m结构时的能量之差ΔE(eV)。作为嵌入及取代的元素能量使用单原子能量。

[0546] [算式2]

[0547] $$\Delta E = \{E_{total,\ R-3m}\ (Mg_1Co_{12}O_{24})\} - \{E_{total,\ P-3m1}\ (Mg_1Co_{12}O_{24})\}$$

[0548] $E_{total,\ R-3m}\ (Mg_1Co_{12}O_{24})$:将一个Mg原子嵌入CoO_2层间的空间群R-3m的结晶结构模型(相当于图41A2的结构b)的能量

[0549] $E_{total,\ P-3m1}\ (Mg_1Co_{12}O_{24})$:将一个Mg原子嵌入CoO_2层间的空间群P-3m1的结晶结构模型(相当于图41A1的结构a)的能量

[0550] 同样地，在Co位置被Mg取代的情况下，以如下算式求能量之差。

[0551] [算式3]

[0552] $$\Delta E = \{E_{total,\ R-3m}\ (Mg_1Co_{11}O_{24})\} - \{E_{total,\ P-3m1}\ (Mg_1Co_{11}O_{24})\}$$

[0553] $E_{total,\ R-3m}\ (Mg_1Co_{11}O_{24})$:Co被一个Mg原子取代的空间群R-3m的结晶结构模型(相当于图41B2的结构d)的能量

[0554] $E_{total,\ P-3m1}\ (Mg_1Co_{11}O_{24})$:Co被一个Mg原子取代的空间群R-3m的结晶结构模型(相当于图41B1的结构c)的能量

[0555] 图42A及图42B示出与上述同样地进行其他元素的计算结果。为了比较，也示出没有嵌入或取代时以及将Li嵌入CoO_2层间时的计算结果。

[0556] 图42A是示出将Al、Ti、Mg或Li嵌入CoO_2层间时的稳定能ΔE的图表。各元素的ΔE都为负值，这意味着空间群R-3m的结构比P-3m1稳定。另外，各元素的值都低于Li。换言之，在CoO_2层间包含上述元素的正极活性物质比单纯的$LiCoO_2$在高电压充电状态下也容易成为R-3m的结构。可知Al、Ti、Mg中Mg是最有效的。

[0557] 图42B是在Co位置被Al、Ti、Mg取代时的稳定能ΔE的图表。所有元素的ΔE都成为正值而显示P-3m1的结构比R-3m稳定。在Co位置被Al、Ti取代时的ΔE低于在Co位置不被Al、Ti取代时(存在Co的情况)，但是在Co位置被Mg取代时的ΔE高于在Co位置不被Mg取代时。

[0558] 由此，可知：存在于CoO_2层间的Mg的保持R-3m的效果高；相反，存在于Co位置的Mg没有上述效果。

[0559] 接着，算出所有锂离子被嵌入的放电状态的R-3m(O3)结晶结构时，Al、Ti或Mg在取代Li位置和Co位置中的哪一个时更稳定。计算方法与图42A及图42B相同。图43示出其结果。

[0560] 在取代Li位置和Co位置中的任何一个时Al及Ti的ΔE都成为大致相同的负值。另外，Ti的ΔE低于Al。由此可知Al及Ti倾向于容易固溶于$LiCoO_2$，其中Ti更容易固溶。

[0561] 关于Mg，在Li位置取代的Mg比在Co位置取代的Mg更稳定。由此可知与Co位置相比，Mg更容易进入Li位置。另外，Mg取代Li位置和Co位置时ΔE都是正值，所以可以说Mg倾向于不大容易固溶于$LiCoO_2$。上述倾向可以说明一部分Mg在表层部及晶界附近等中偏析的现象。

[0562] 通过上述说明，示出当在CoO_2层间(Li位置)存在Mg时，即使在多个Li被抽掉的高电压充电状态下也容易保持R-3m结构，而容易成为拟尖晶石型结晶结构。由此，可认为：重要的是，在包括第二加热处理的制造工程中，容易进入$LiCoO_2$的Li位置的Mg确实地位于在Li位置，而不位于在Co位置。

[0563] 符号说明

[0564] 100：正极活性物质，200：活性物质层，201：石墨烯化合物，211a：正极，211b：负极，212a：导线，212b：导线，214：隔离体，215a：接合部，215b：接合部，217：固定构件，250：二次电池，251：外包装体，261：折叠部分，262：密封部，263：密封部，271：棱线，272：谷底线，273：空间，300：二次电池，301：正极罐，302：负极罐，303：垫片，304：正极，305：正极集流体，306：正极活性物质层，307：负极，308：负极集流体，309：负极活性物质层，310：隔离体，500：二次电池，501：正极集流体，502：正极活性物质层，503：正极，504：负极集流体，505：负极活性物质层，506：负极，507：隔离体，508：电解液，509：外包装体，510：正极导线电极，511：负极导线电极，600：二次电池，601：正极盖，602：电池罐，603：正极端子，604：正极，605：隔离体，606：负极，607：负极端子，608：绝缘板，609：绝缘板，611：PTC元件，612：安全阀机构，613：导电板，614：导电板，615：模块，616：导线，617：温度控制装置，900：电路板，910：签条，911：端子，912：电路，913：二次电池，914：天线，915：天线，916：层，917：层，918：天线，920：显示装置，921：传感器，922：端子，930：框体，930a：框体，930b：框体，931：负极，932：正极，933：隔离体，950：卷绕体，951：端子，952：端子，980：二次电池，981：薄膜，982：薄膜，993：卷绕体，994：负极，995：正极，996：隔离体，997：导线电极，998：导线电极，7100：便携式显示装置，7101：框体，7102：显示部，7103：操作按钮，7104：二次电池，7200：便携式信息终端，7201：框

体,7202:显示部,7203:带子,7204:带扣,7205:操作按钮,7206:输入输出端子,7207:图标,7300:显示装置,7304:显示部,7400:移动电话机,7401:框体,7402:显示部,7403:操作按钮,7404:外部连接端口,7405:扬声器,7406:麦克风,7407:二次电池,7408:导线电极,7500:电子烟,7501:雾化器,7502:烟弹,7504:二次电池,8000:显示装置,8001:框体,8002:显示部,8003:扬声器部,8004:二次电池,8021:充电设备,8022:电缆,8024:二次电池,8025:二次电池,8100:照明装置,8101:框体,8102:光源,8103:二次电池,8104:天花板,8105:侧壁,8106:地板,8107:窗户,8200:室内机,8201:框体,8202:送风口,8203:二次电池,8204:室外机,8300:电冷藏冷冻箱,8301:框体,8302:冷藏室门,8303:冷冻室门,8304:二次电池,8400:汽车,8401:车头灯,8406:电发动机,8500:汽车,8600:小型摩托车,8601:后视镜,8602:二次电池,8603:方向灯,8604:座位下收纳箱,9600:平板终端,9625:开关,9626:开关,9627:开关,9628:操作开关,9629:扣件,9630:框体,9630a:框体,9630b:框体,9631:显示部,9633:太阳能电池,9634:充放电控制电路,9635:蓄电体,9636:DCDC转换器,9637:转换器,9640:可动部

[0565] 本申请基于2017年5月19日提交到日本专利局的日本专利申请No.2017-099871,通过引用将其完整内容并入在此。

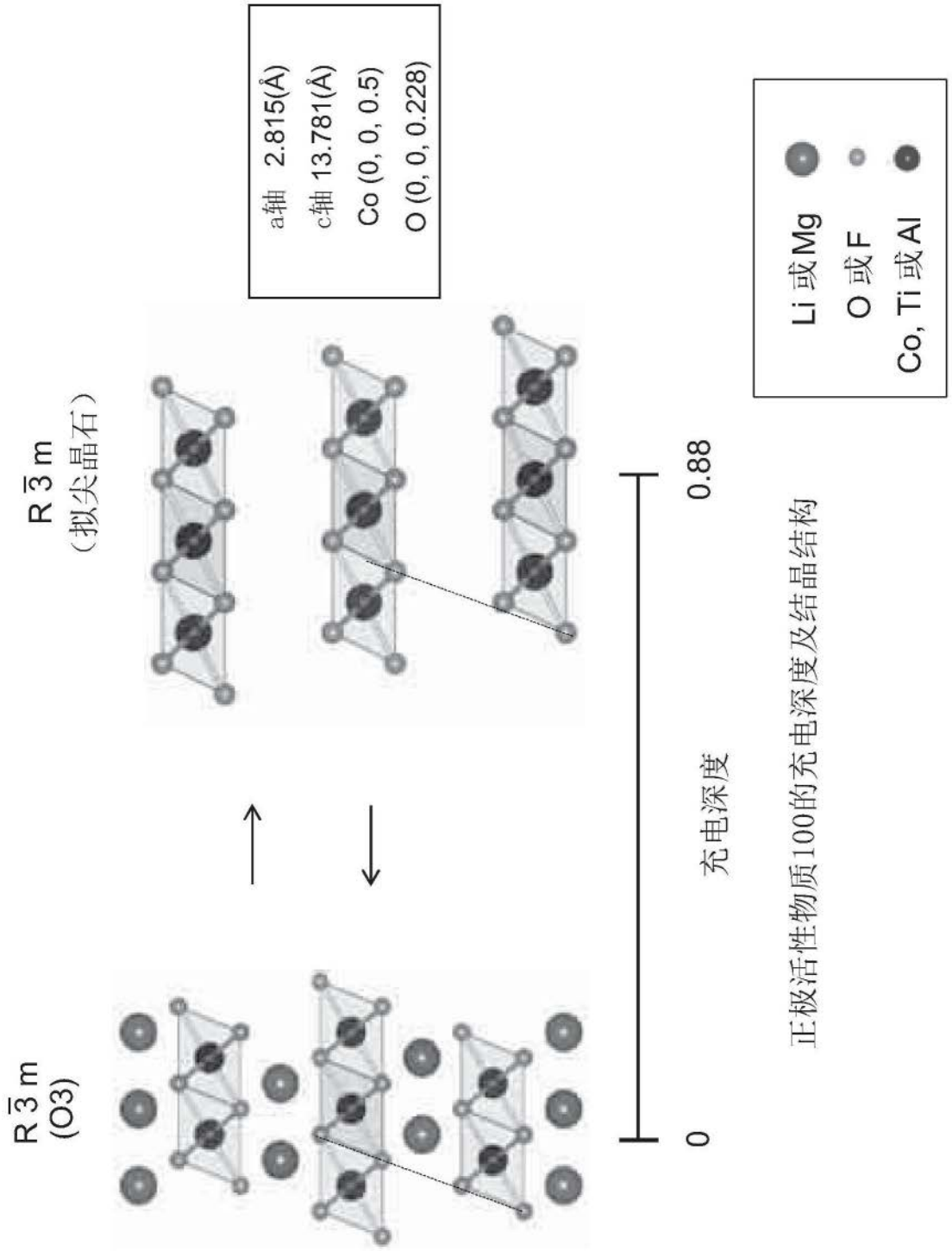

a轴 2.815(Å)
c轴 13.781(Å)
Co (0, 0, 0.5)
O (0, 0, 0.228)
Li 或Mg
O 或F
Co, Ti 或Al
R 3̄ m
(拟尖晶石)
R 3̄ m
(O3)
0
0.88
充电深度
正极活性物质100的充电深度及结晶结构

图1

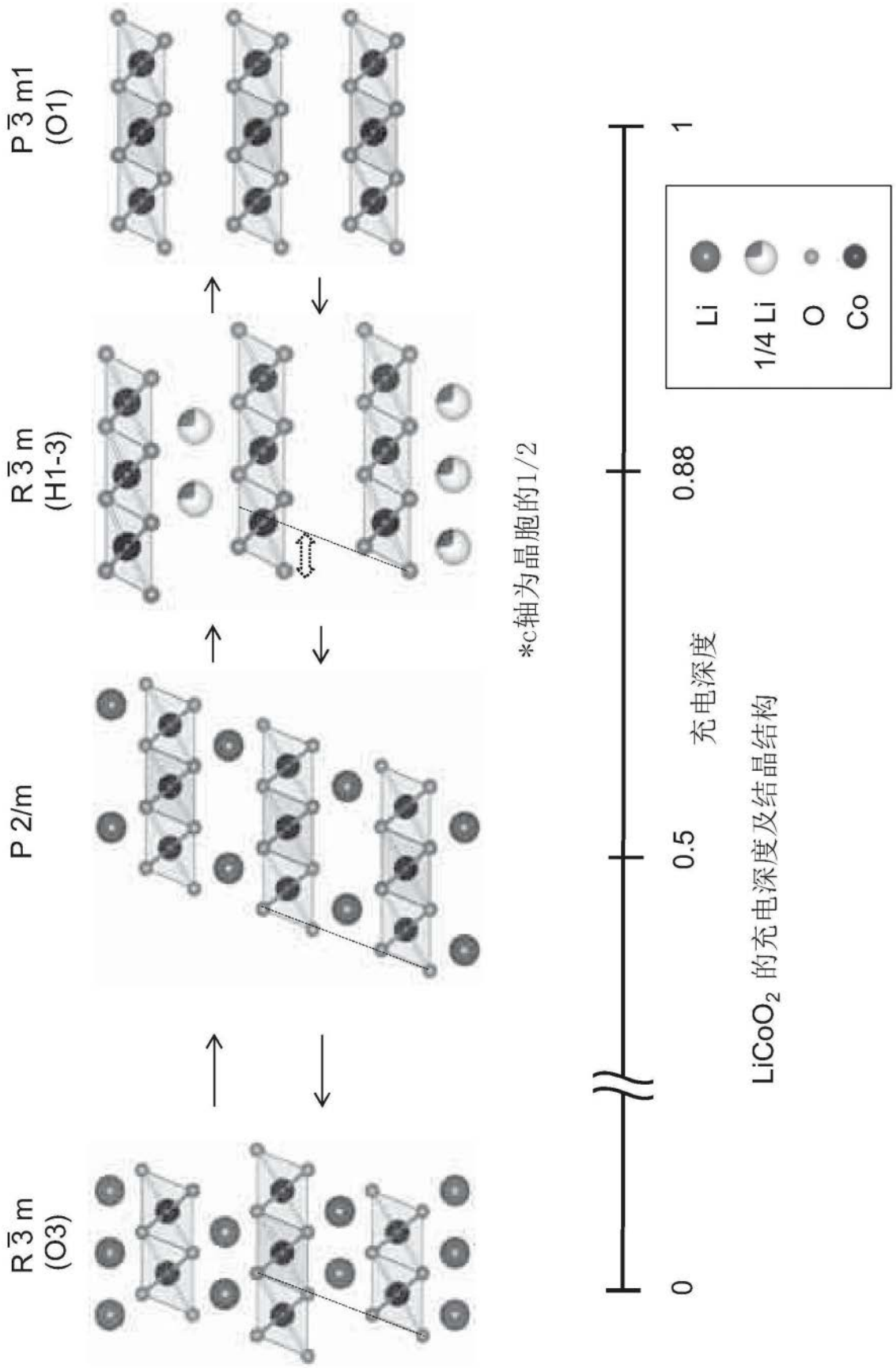

P $\bar{3}$ m1
(O1)
R $\bar{3}$ m
(H1-3)
P 2/m
R $\bar{3}$ m
(O3)
*c轴为晶胞的1/2
0
0.5
0.88
1
充电深度
Li
1/4 Li
O
Co
$LiCoO_2$ 的充电深度及结晶结构

图2

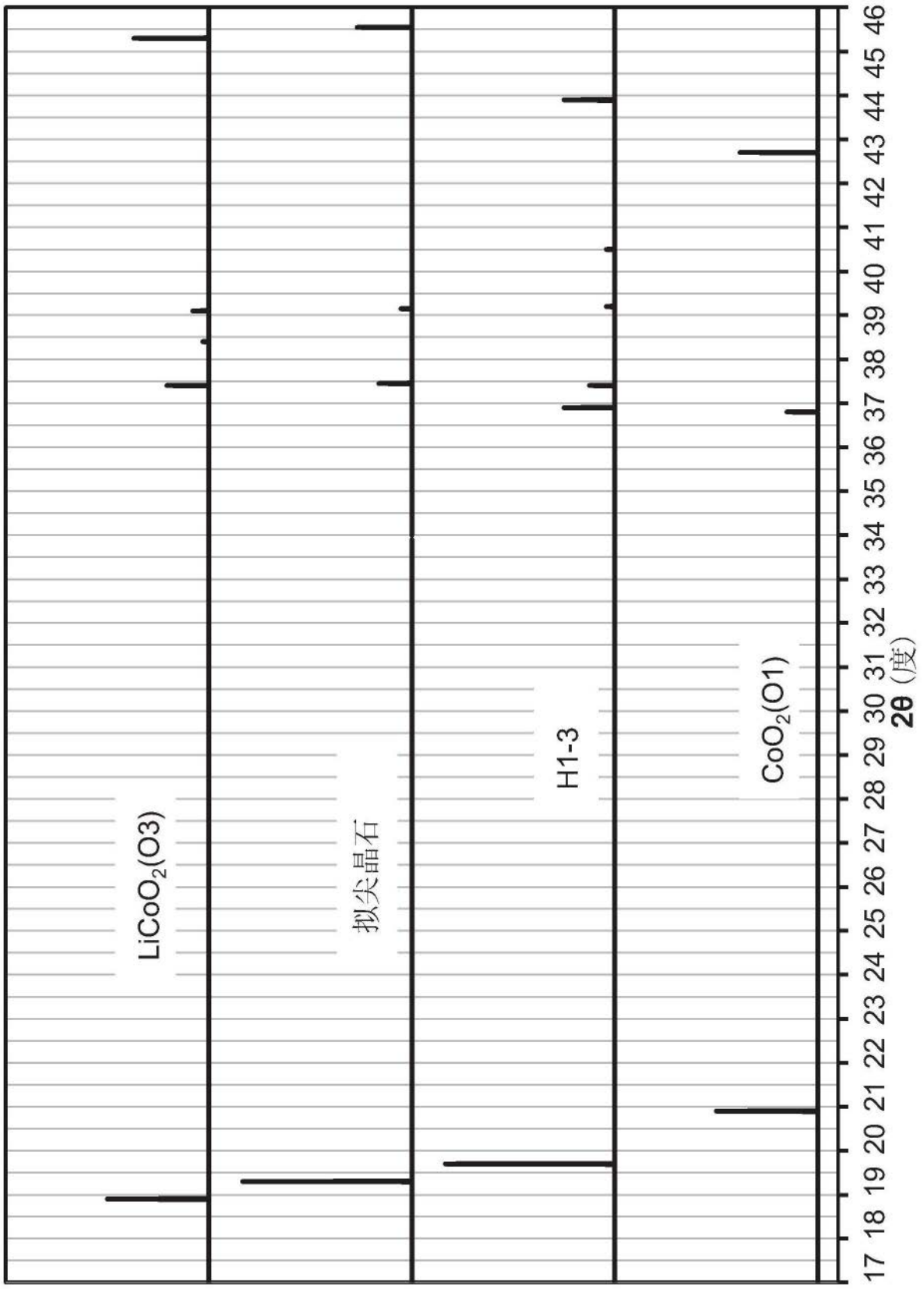
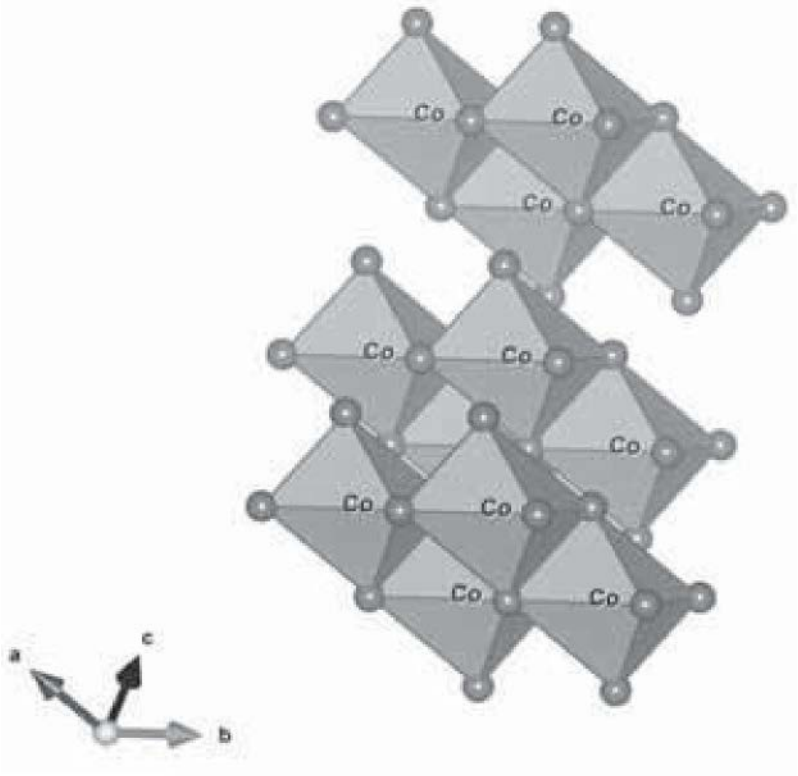

LiCoO2(O3)
拟尖晶石
H1-3
CoO2(O1)
17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46
2θ (度)

图3



拟尖晶石

Co: 氧六配位的位置

图4A

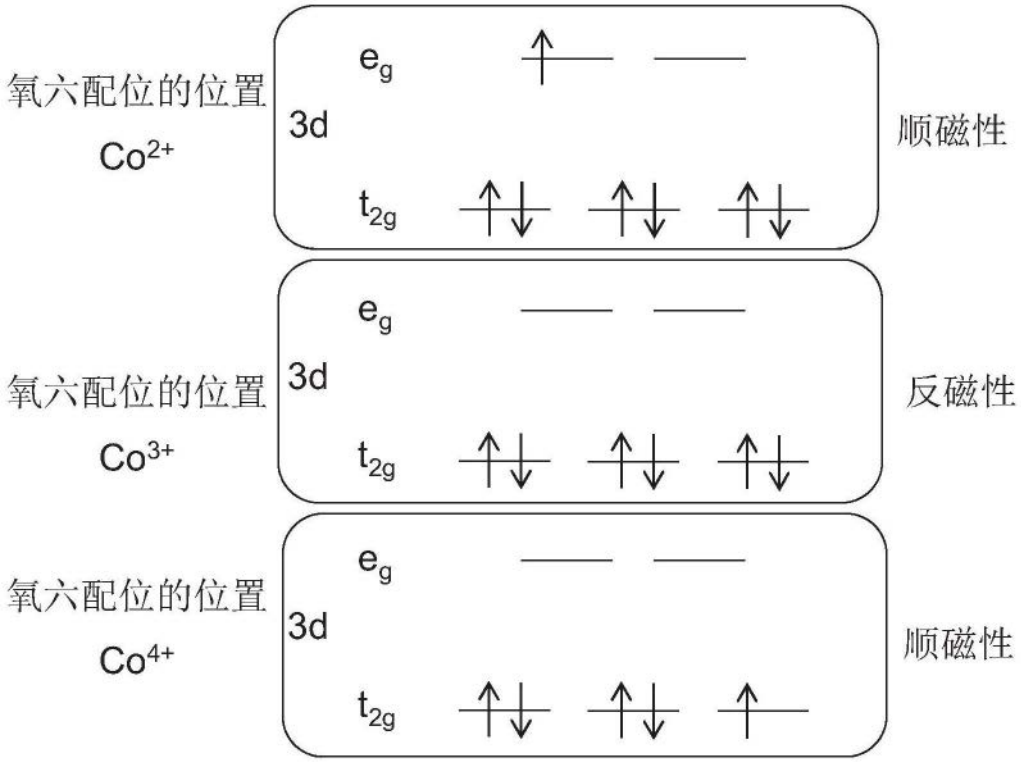
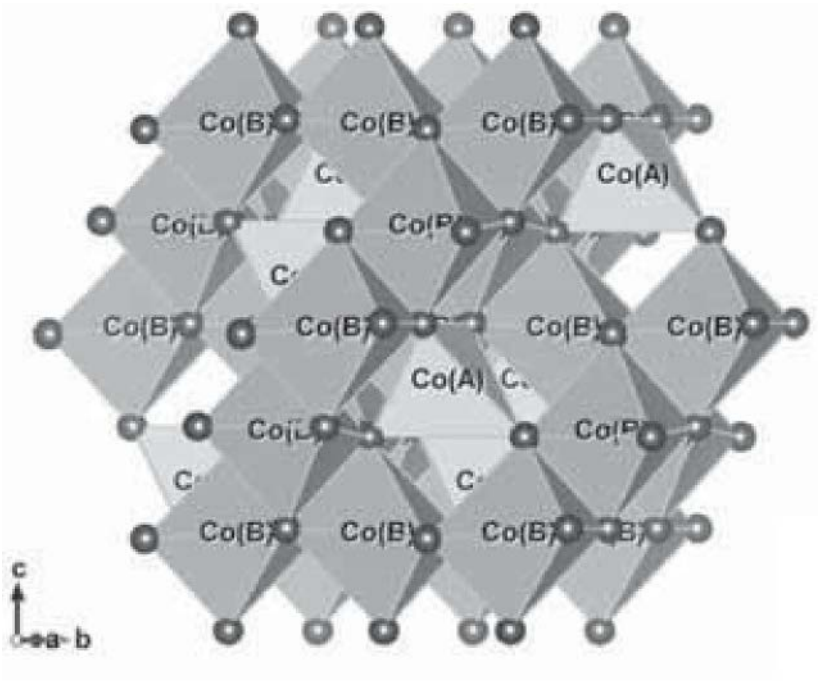

氧六配位的位置
Co2+
eg
3d
t2g
顺磁性
氧六配位的位置
Co3+
eg
3d
t2g
反磁性
氧六配位的位置
Co4+
eg
3d
t2g
顺磁性

图4B



Co_3O_4 尖晶石

Co(A): A位置, 氧四配位的位置

Co(B): B位置, 氧六配位的位置

图5A

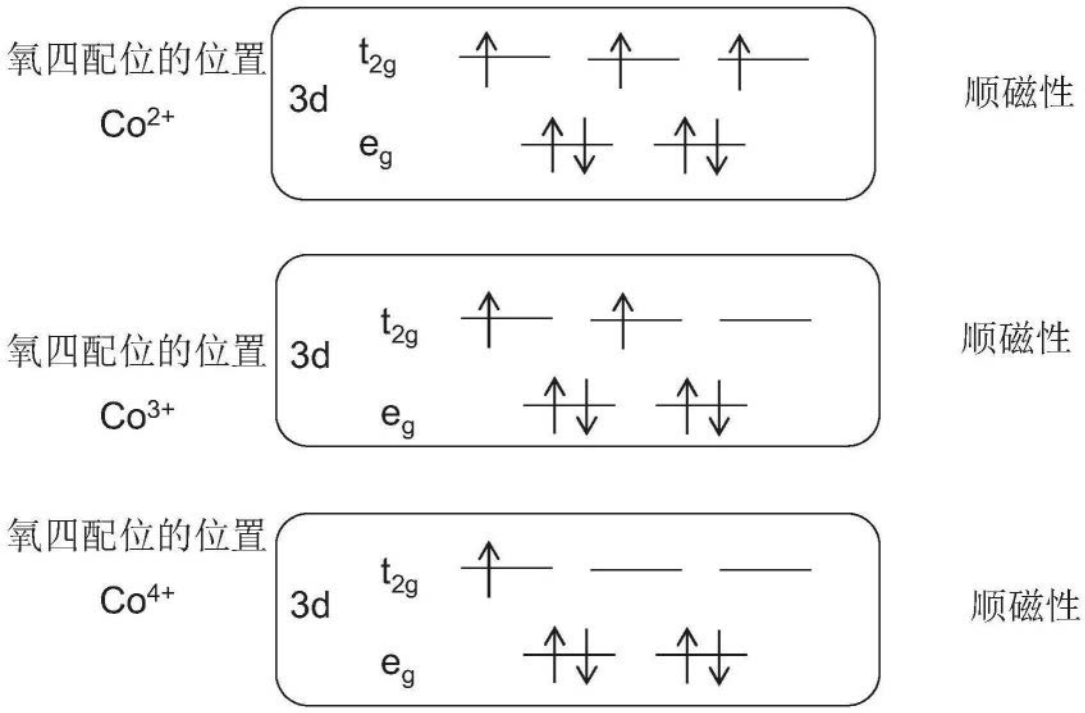

氧四配位的位置
Co2+
3d
t2g
eg
顺磁性
氧四配位的位置
Co3+
3d
t2g
eg
顺磁性
氧四配位的位置
Co4+
3d
t2g
eg
顺磁性

图5B

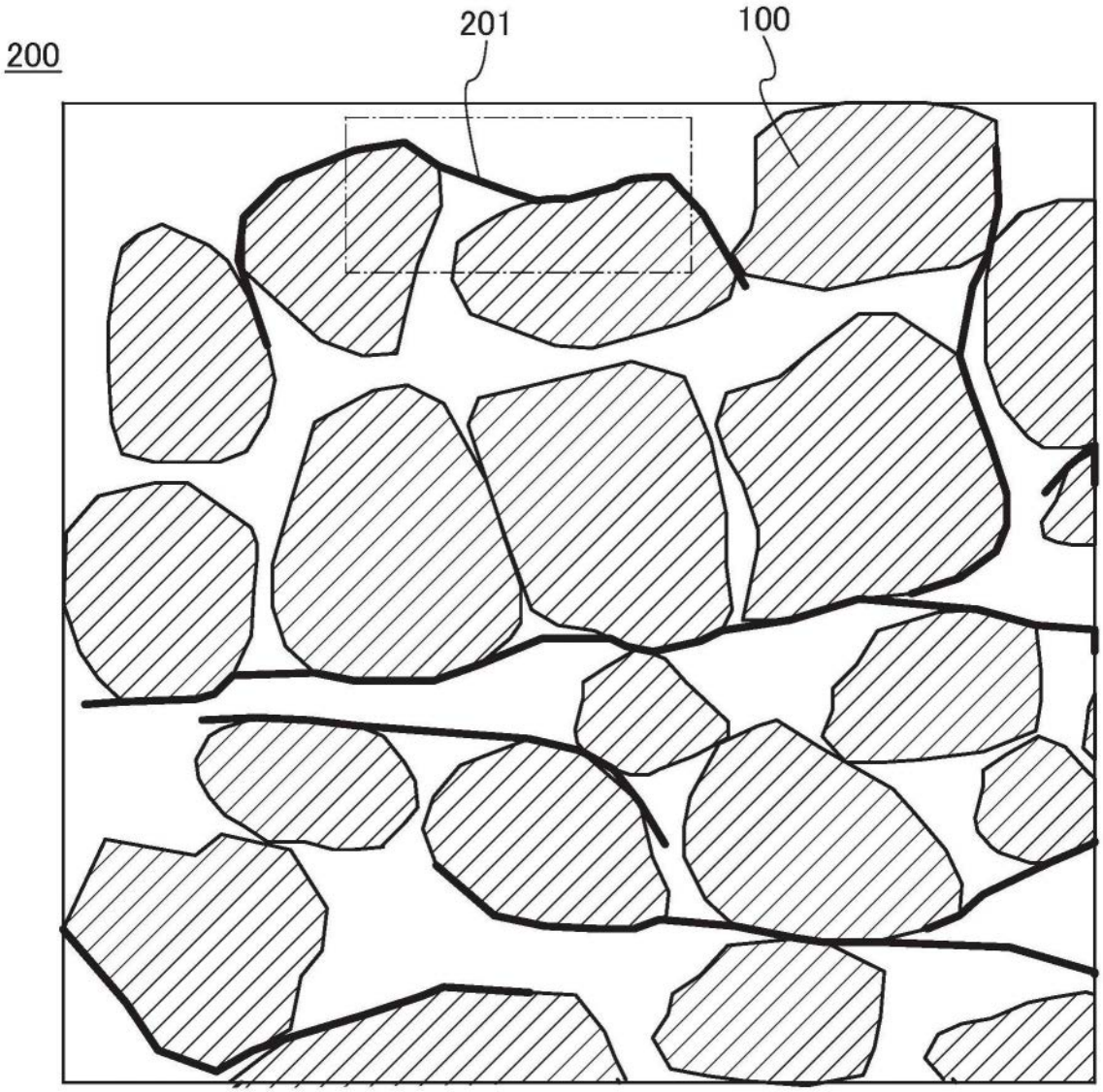


图6A

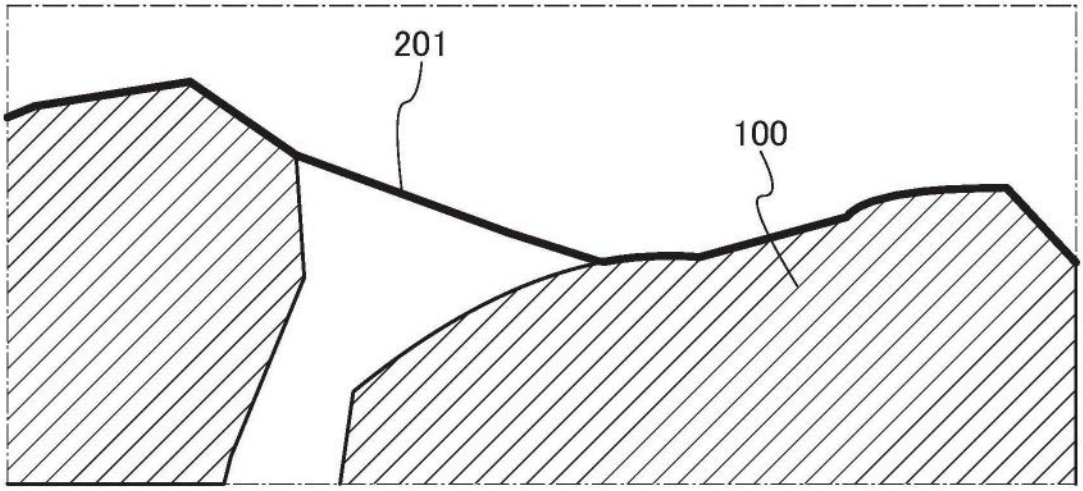


图6B

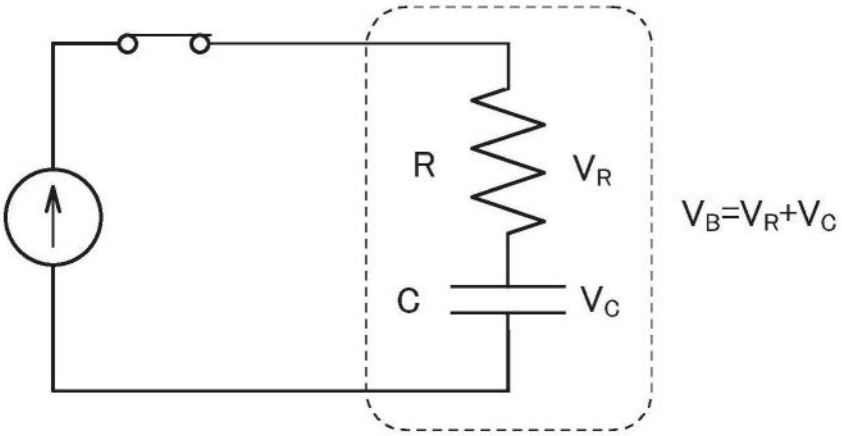


图7A

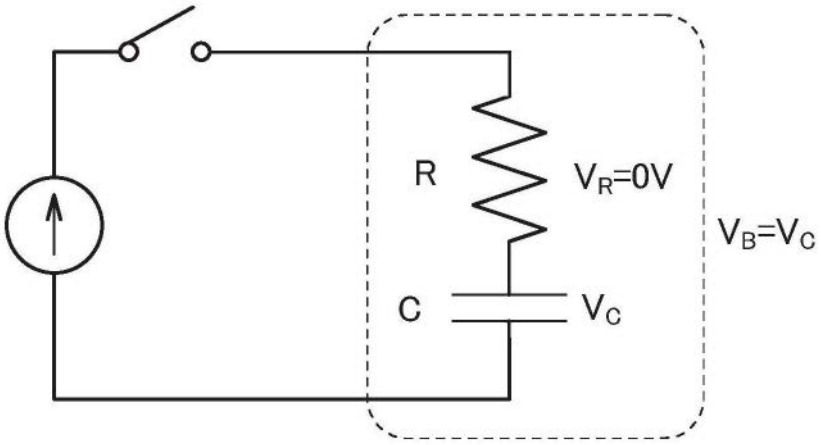


图7B

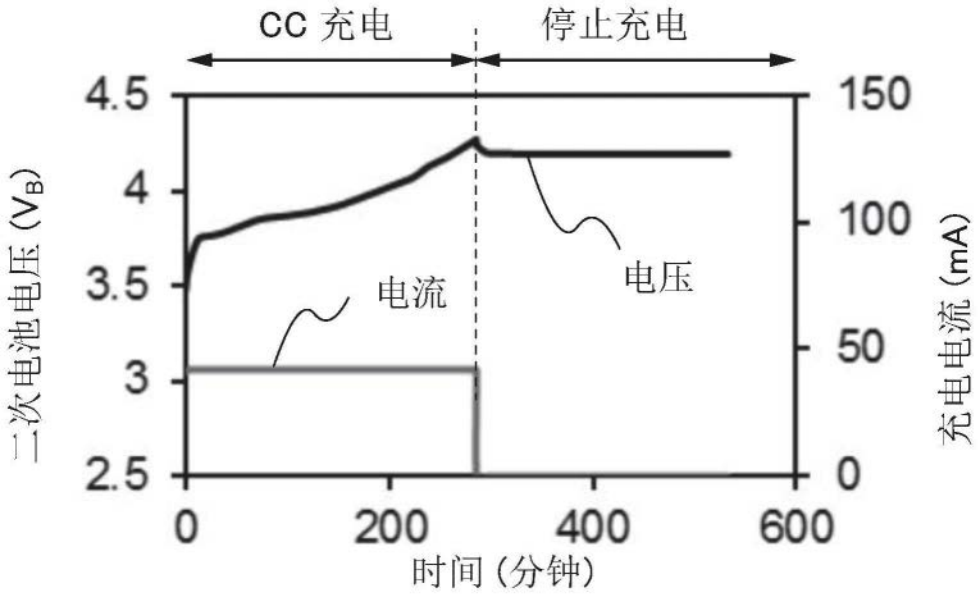

CC 充电
停止充电
4.5
4
3.5
3
2.5
150
100
50
0
0
200
400
600
二次电池电压 (V_B)
充电电流 (mA)
电流
电压
时间 (分钟)

图7C

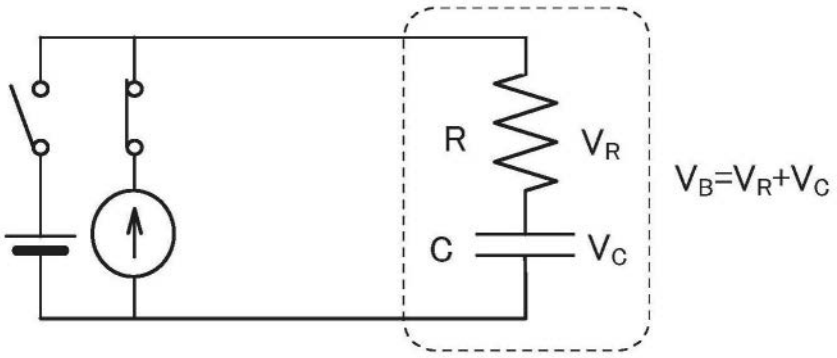

R
V_R
C
V_C
$V_B=V_R+V_C$

图8A

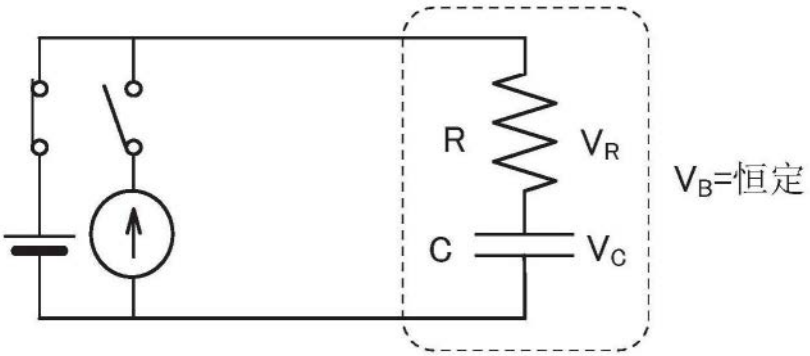

R
V_R
C
V_C
V_B=恒定

图8B

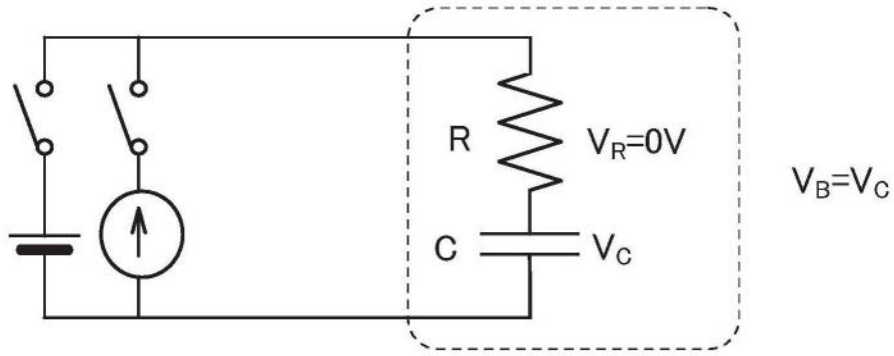

R
V_R=0V
C
V_C
V_B=V_C

图8C

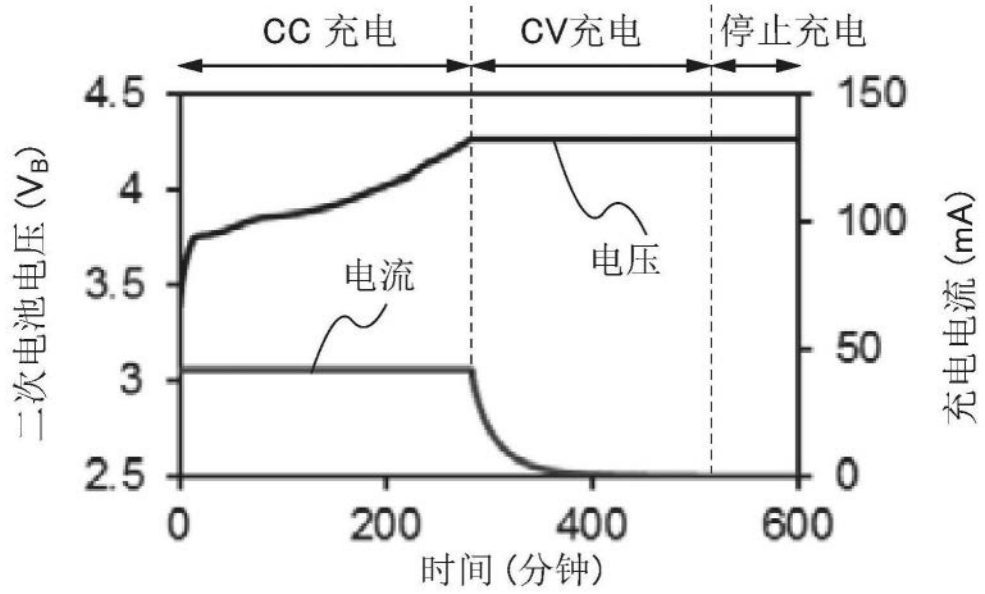

CC 充电
CV充电
停止充电
4.5
4
3.5
3
2.5
150
100
50
0
0
200
400
600
电流
电压
二次电池电压 (V_B)
充电电流 (mA)
时间 (分钟)

图8D

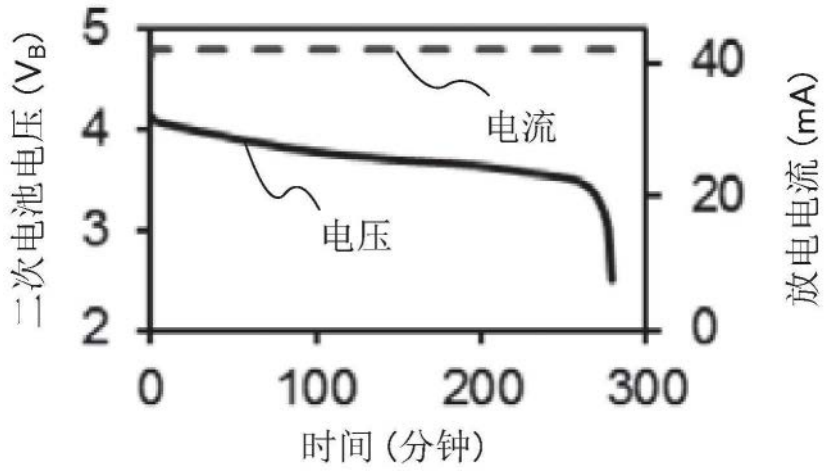

5
4
3
2
40
20
0
0
100
200
300
电流
电压
二次电池电压 (V_B)
放电电流 (mA)
时间 (分钟)

图9

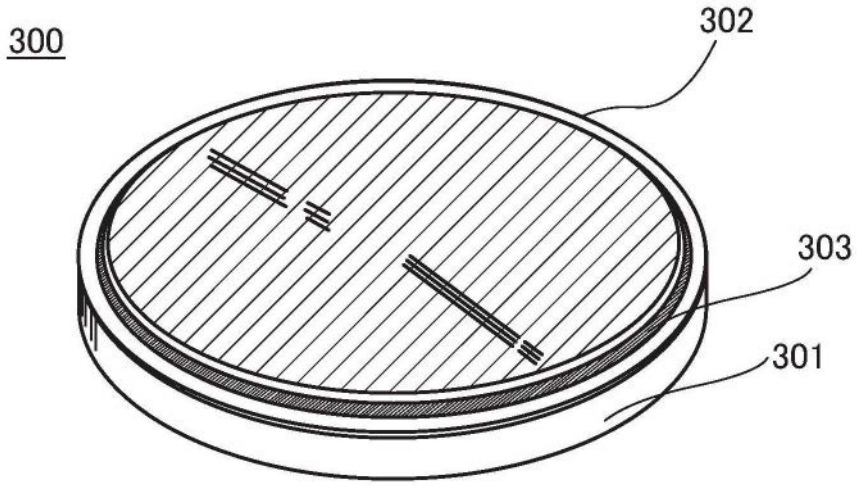


图10A

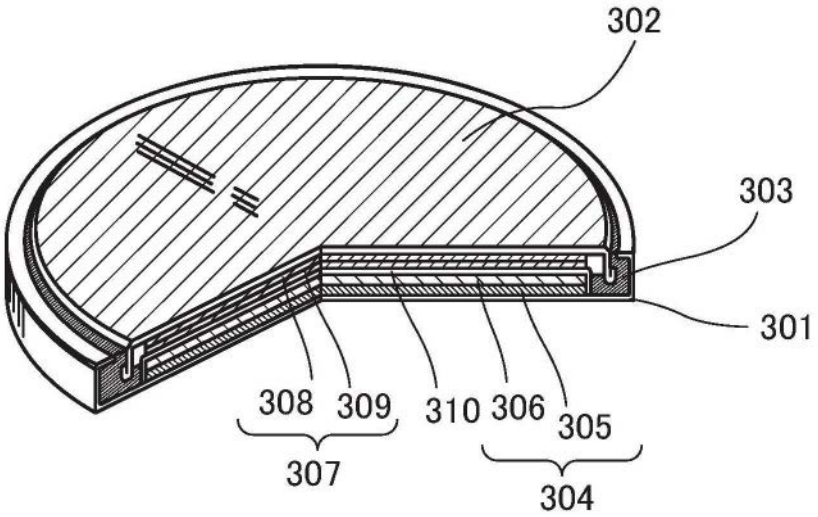


图10B

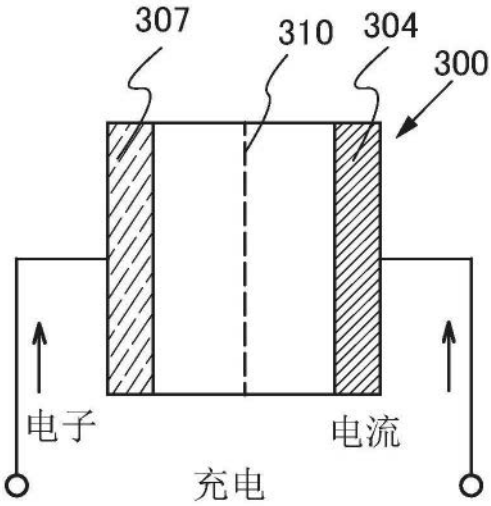


图10C

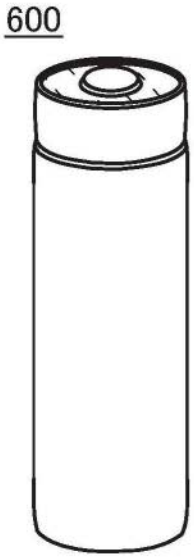


图11A

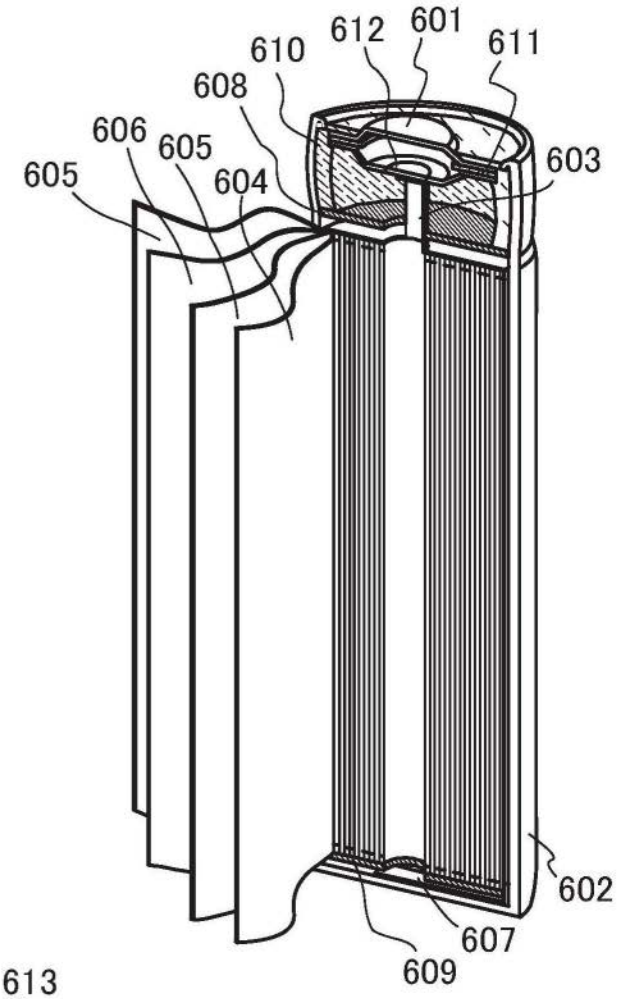


图11B

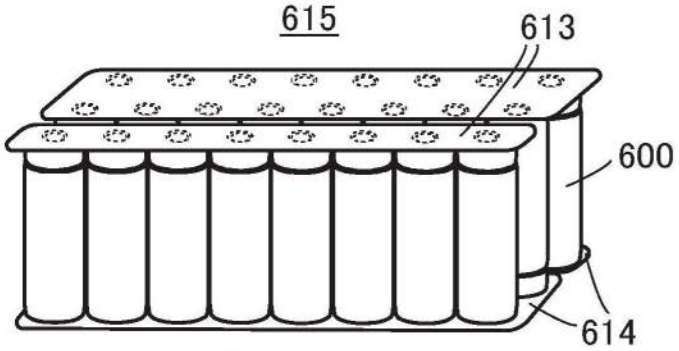


图11C

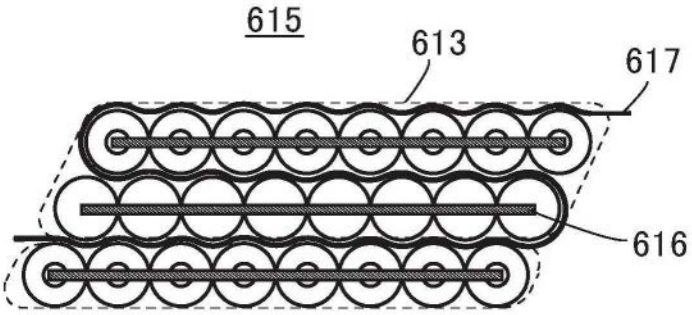


图11D

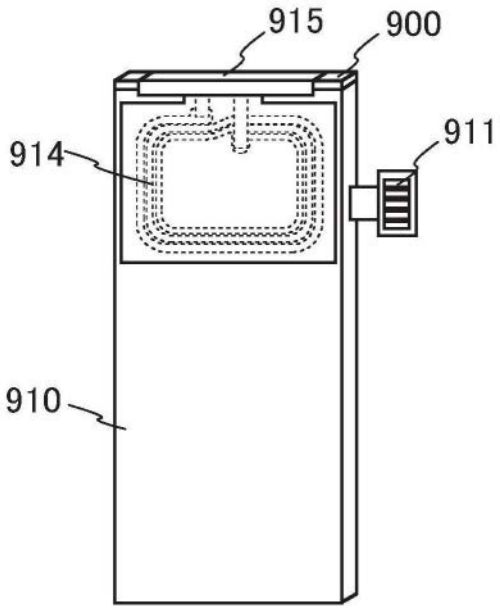


图12A

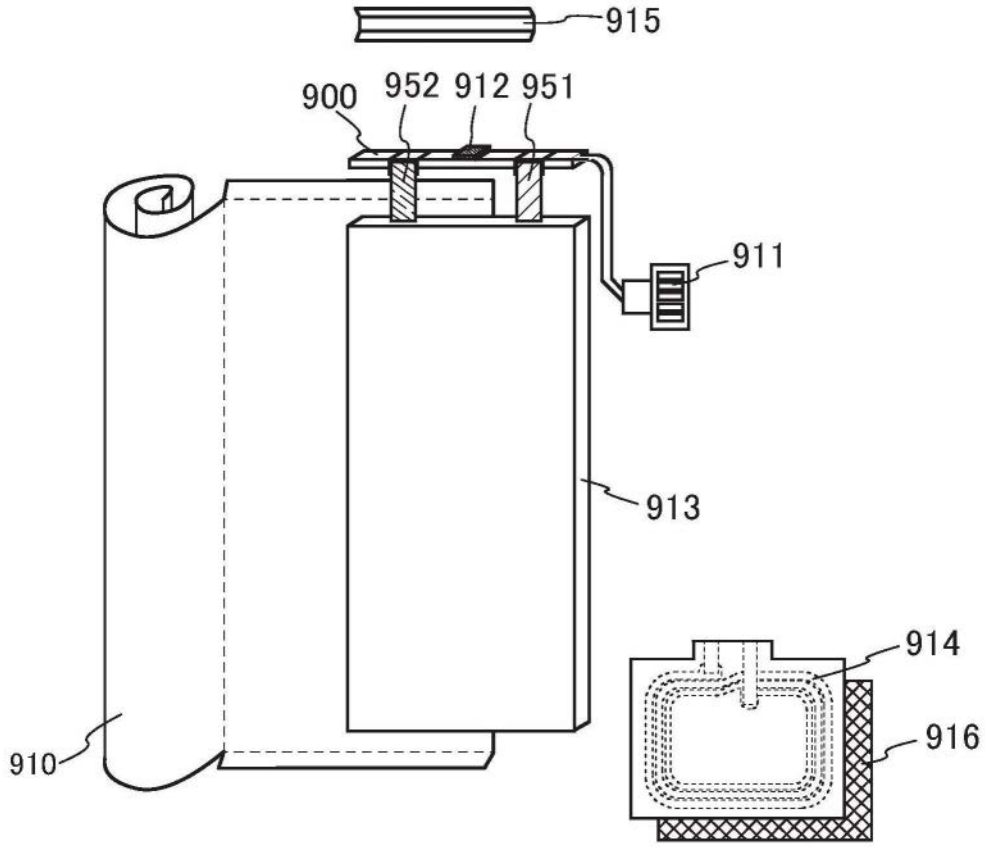


图12B

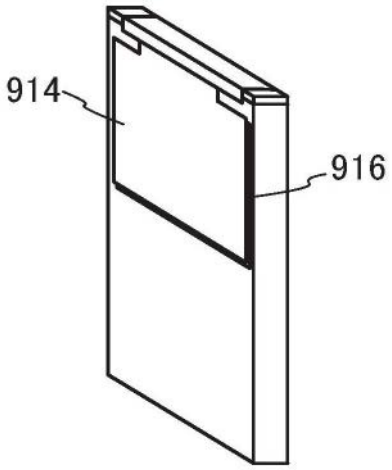


图13A-1

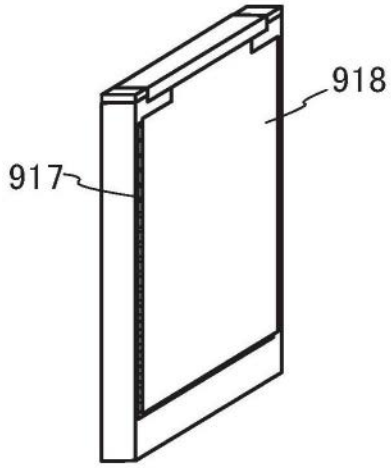


图13A-2

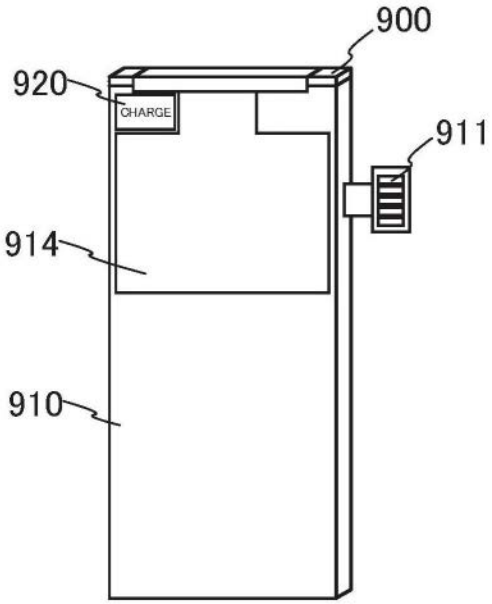


图13B-1

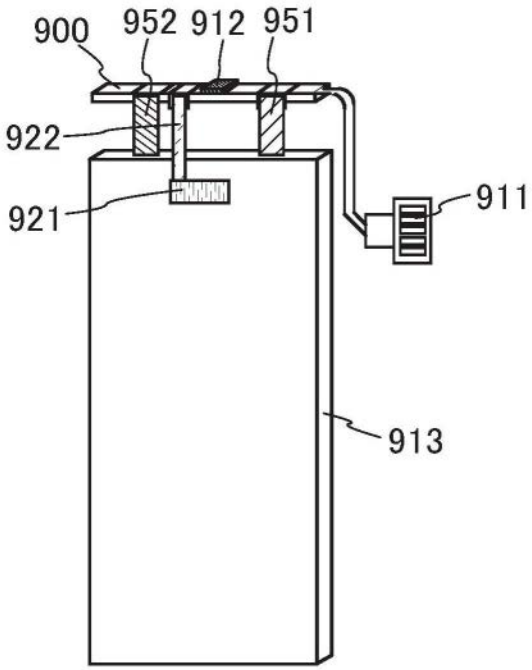


图13B-2

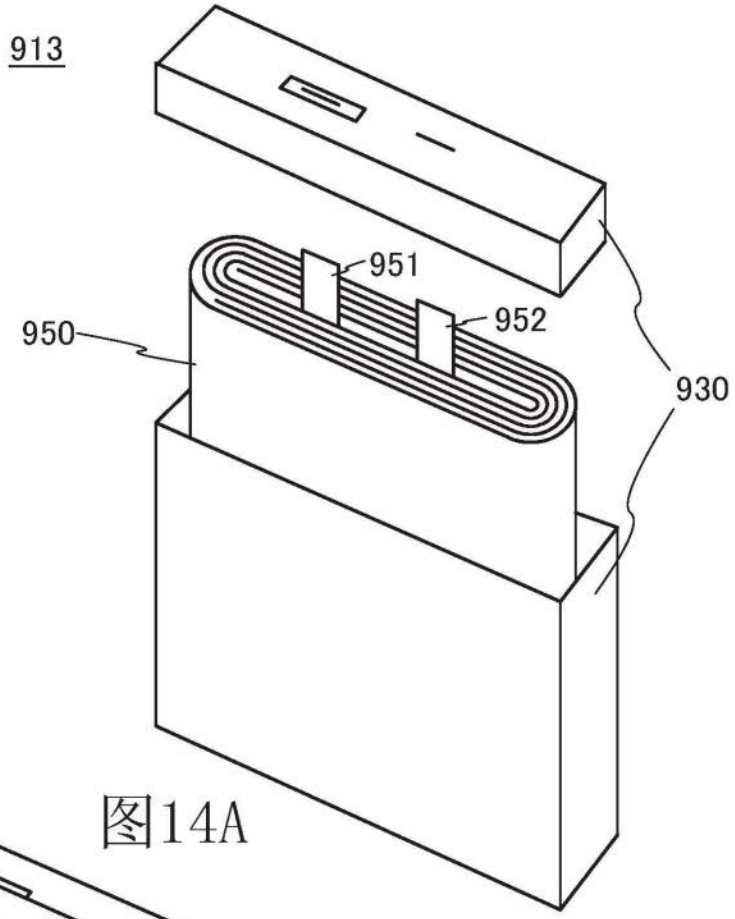


图14A

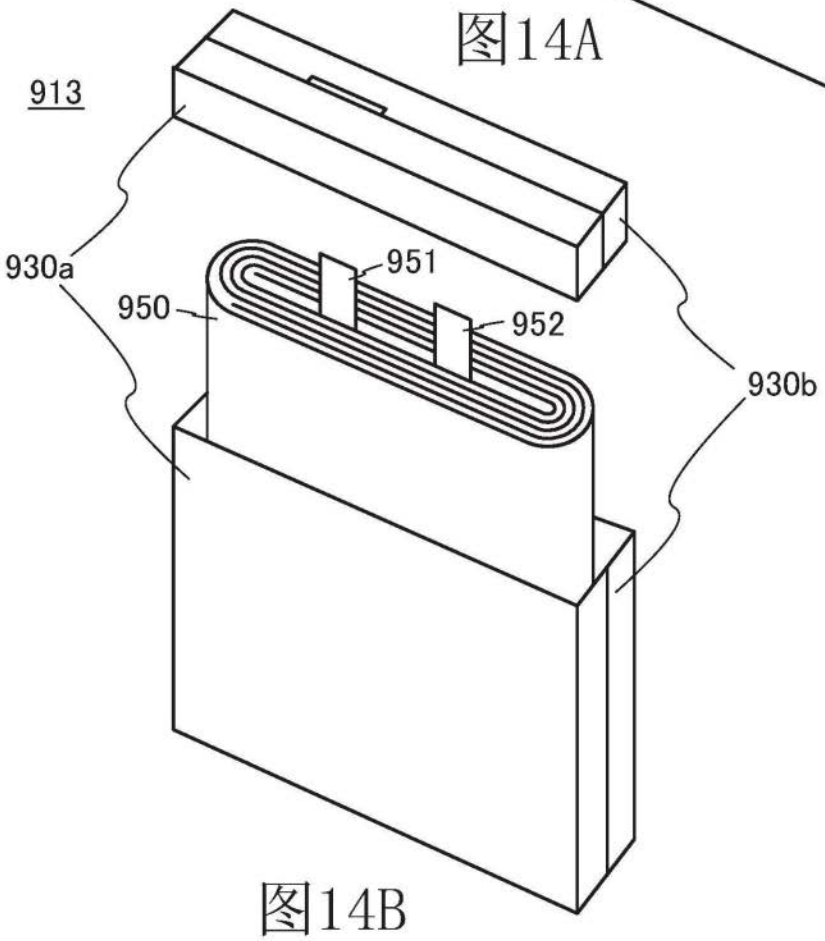


图14B

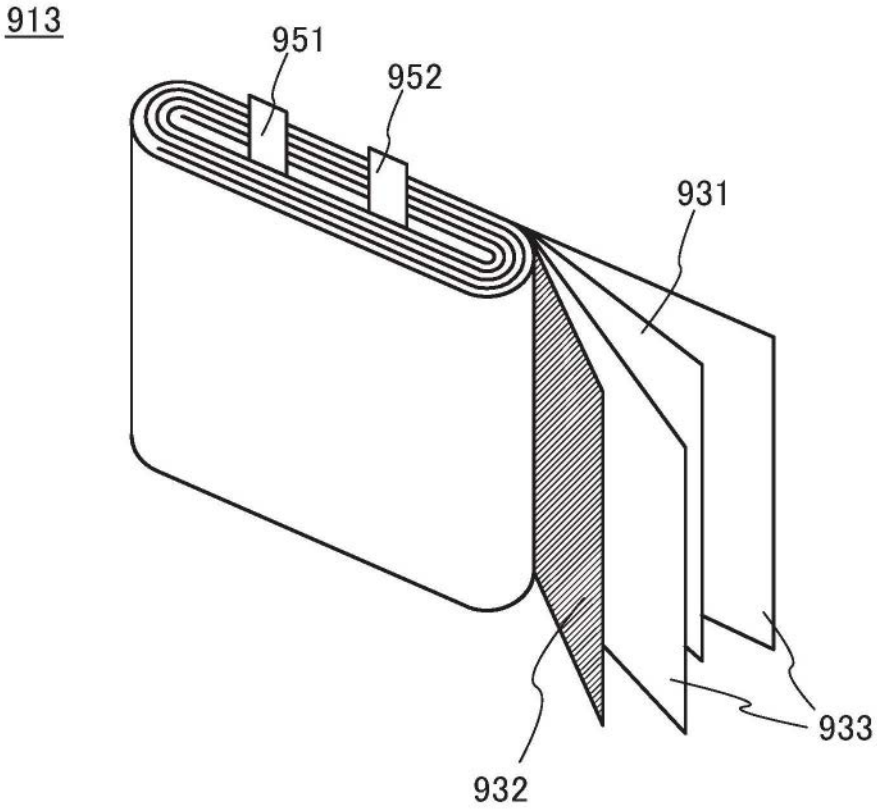


图15

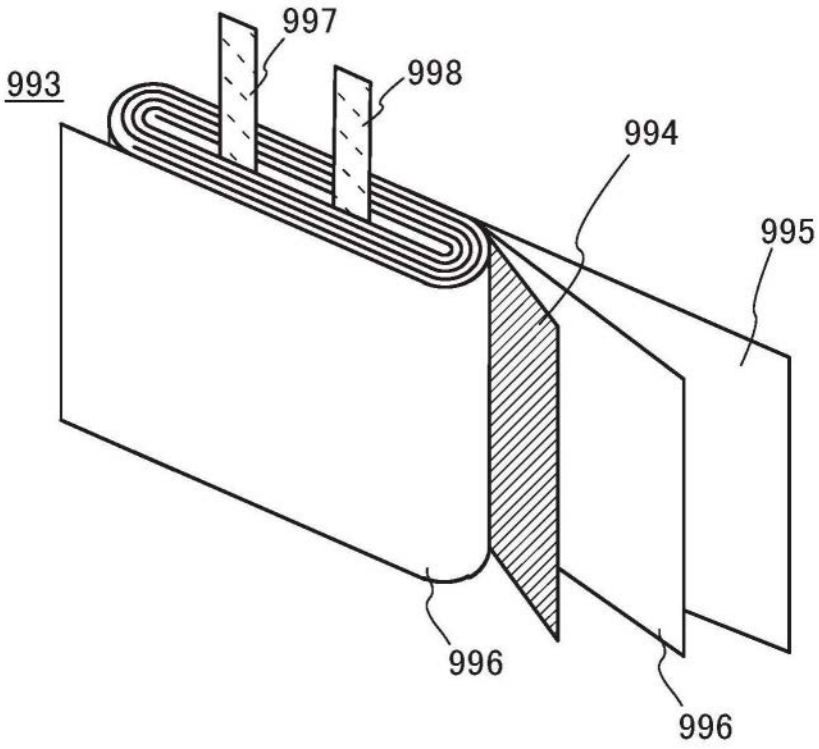


图16A

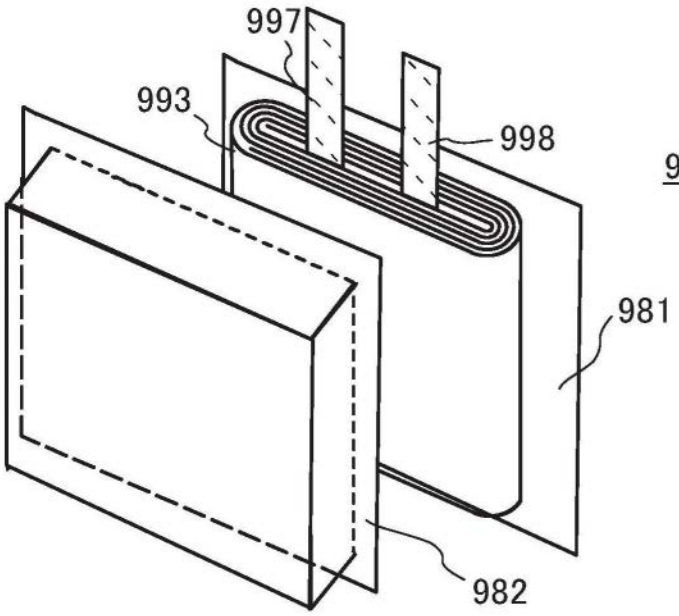


图16B

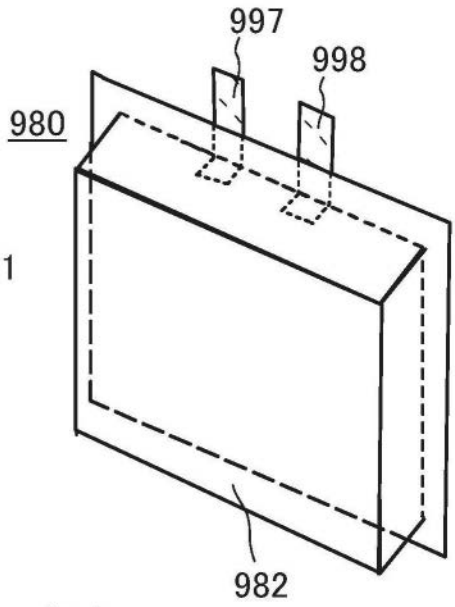


图16C

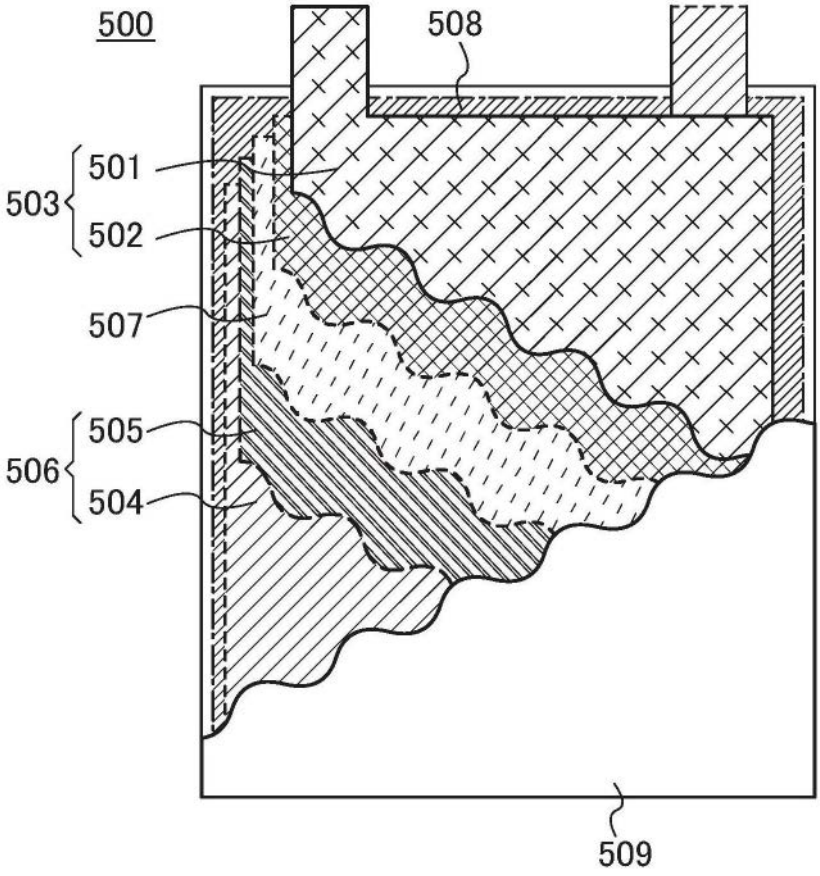


图17A

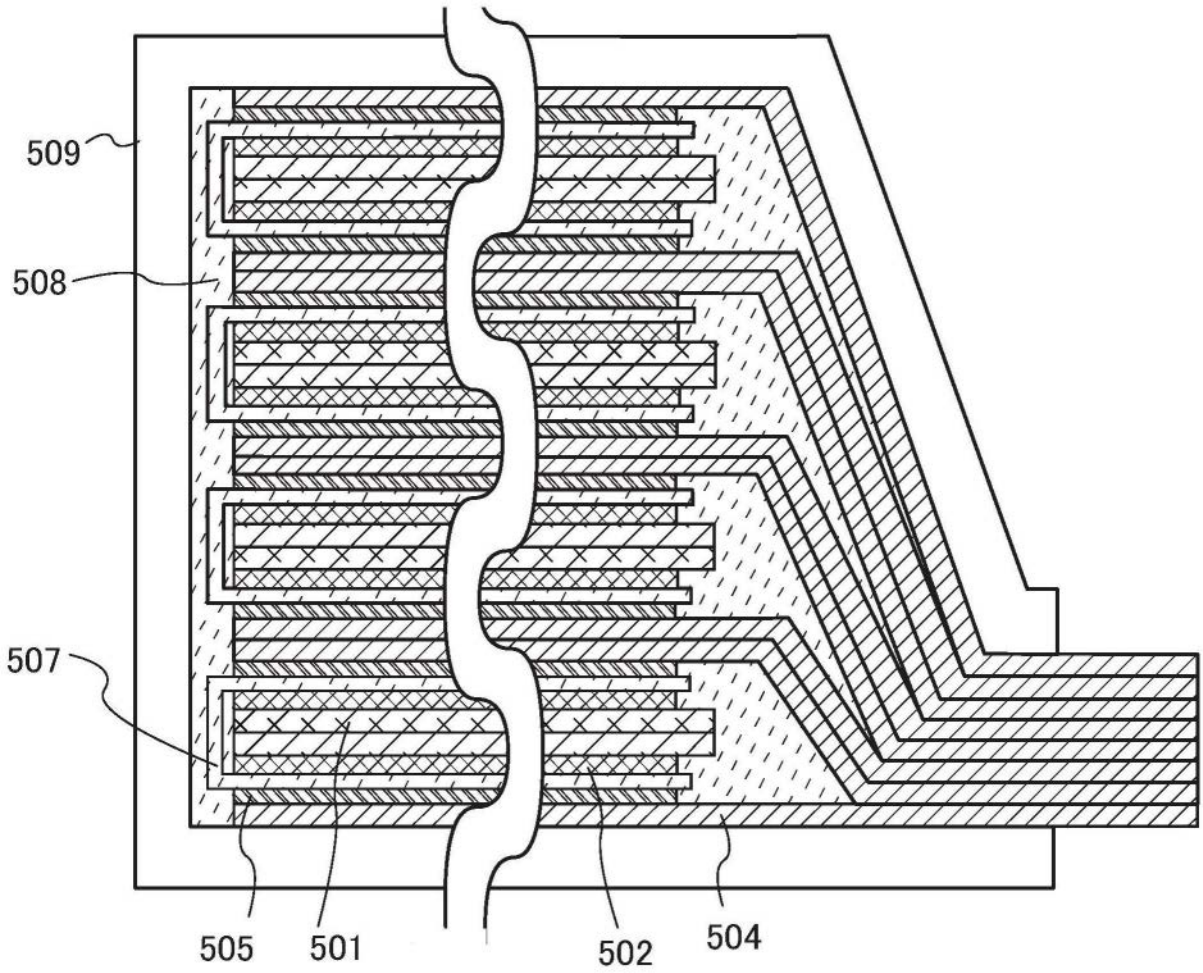


图17B

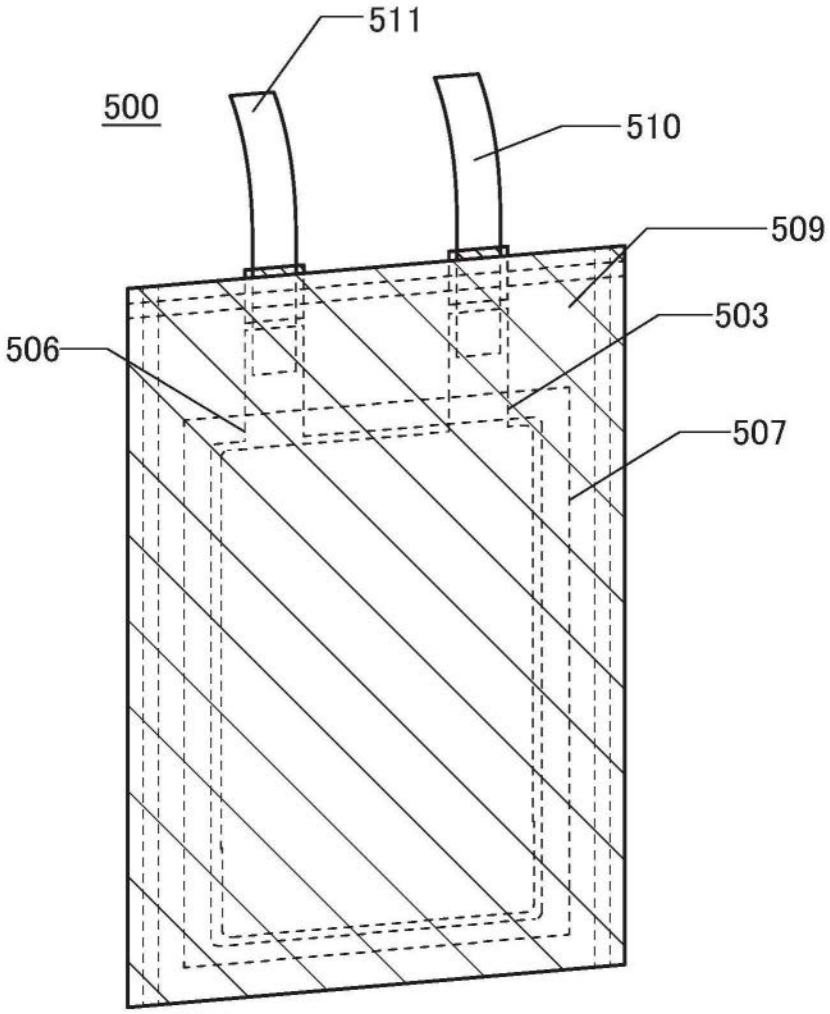


图18

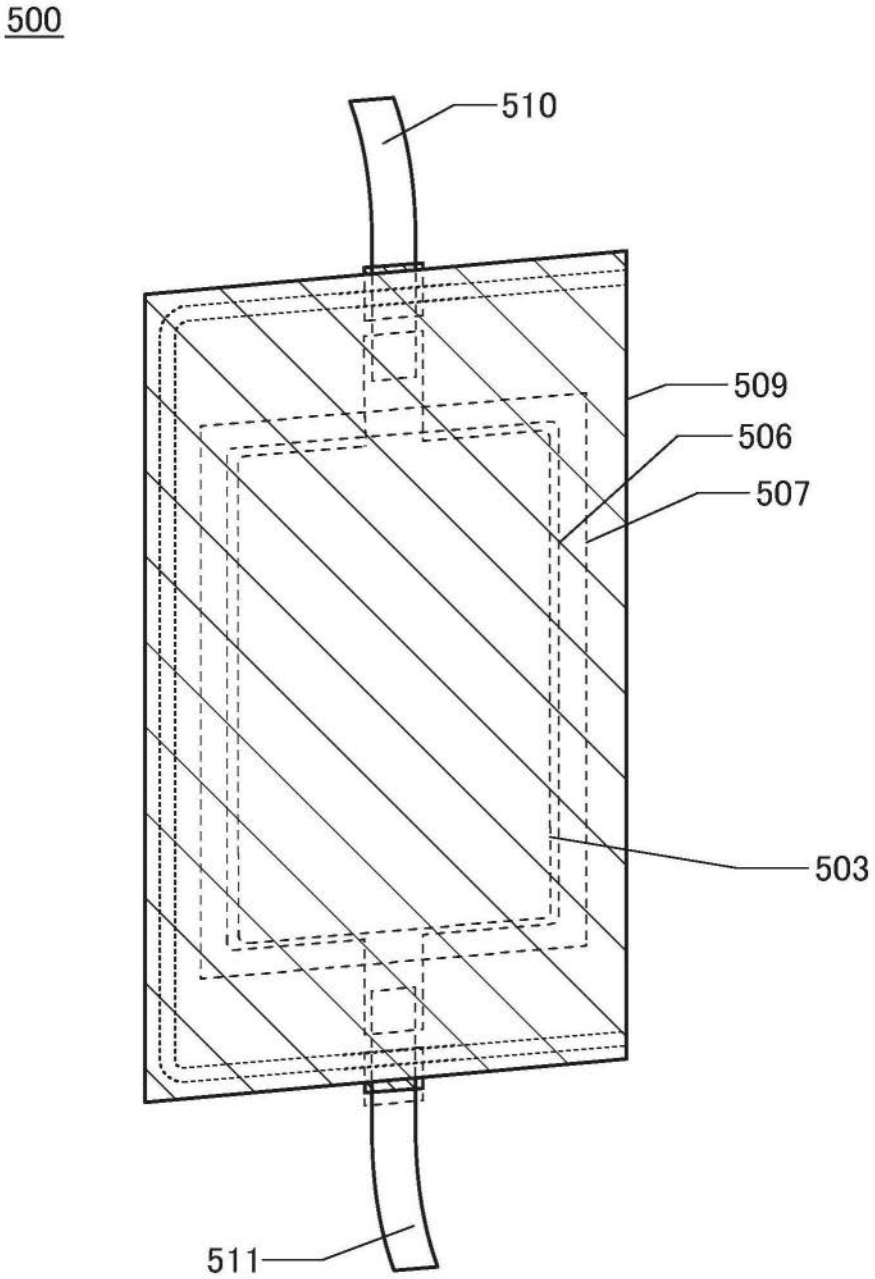


图19

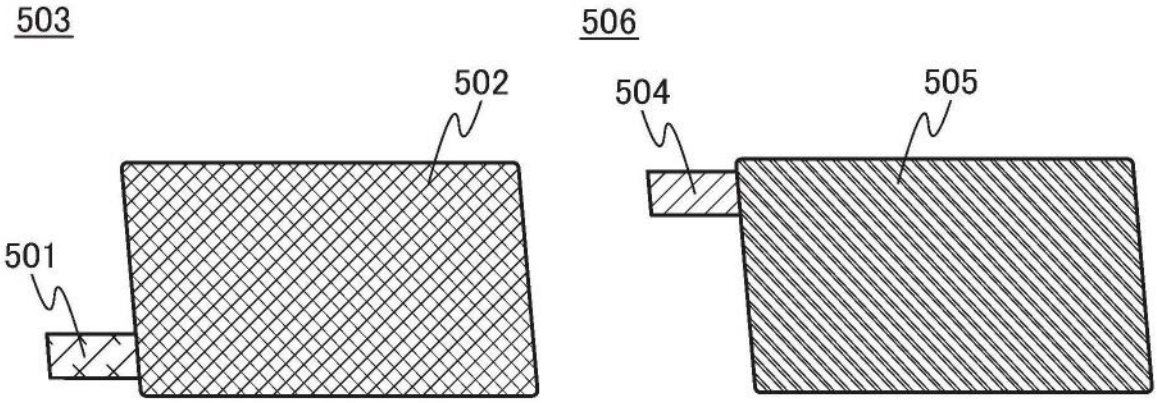


图20A

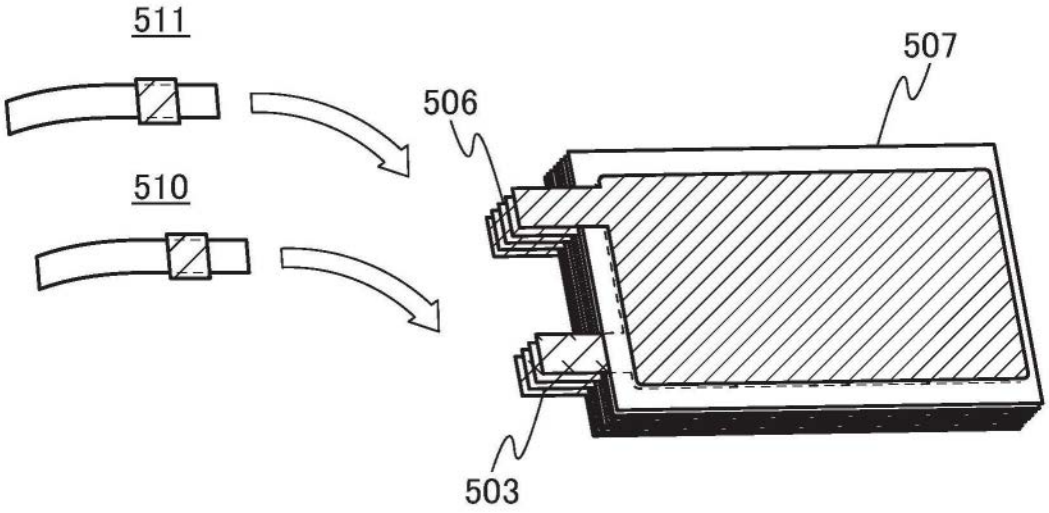


图20B

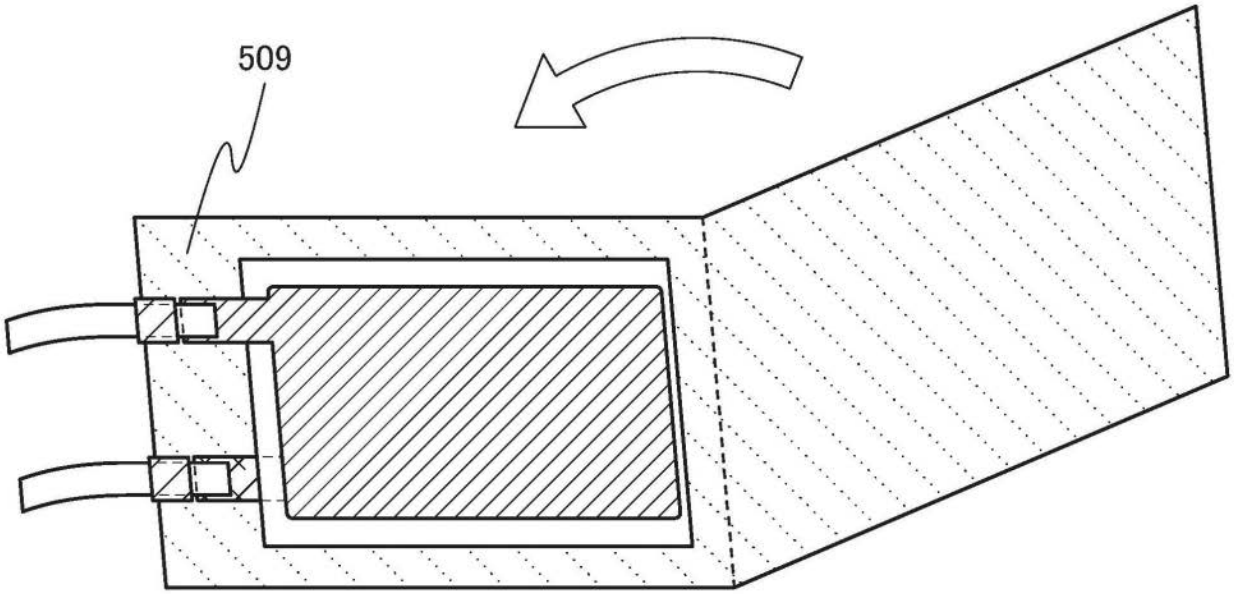

509

图20C

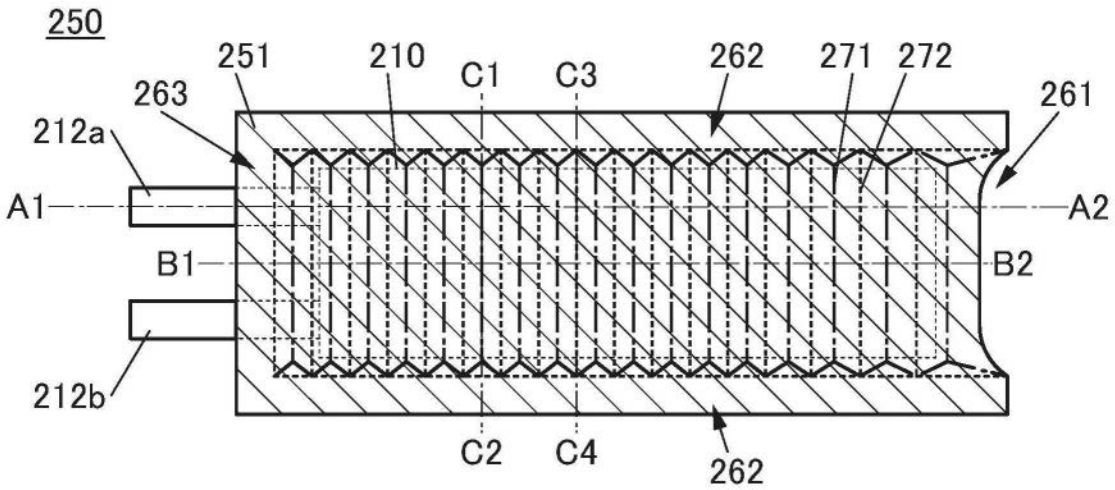

250
251
210
C1
C3
262
271
272
263
261
212a
A1
A2
B1
B2
212b
C2
C4
262

图21A

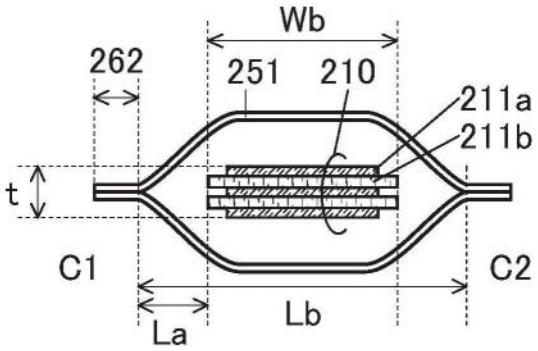


图21B1

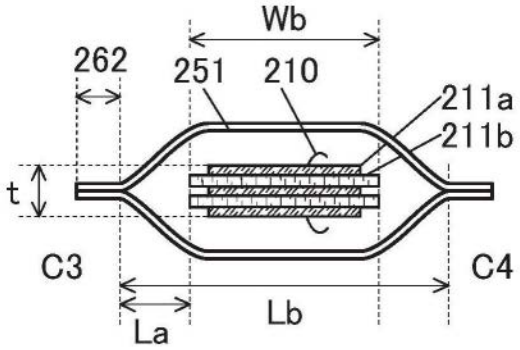


图21B2

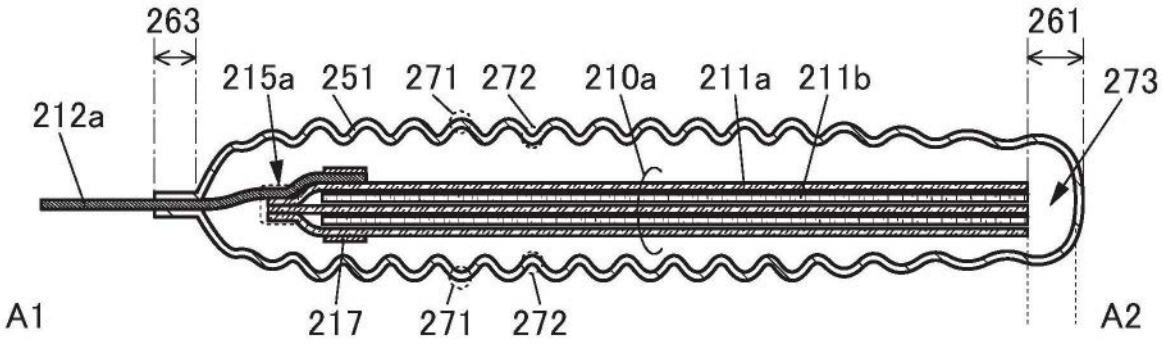


图21C

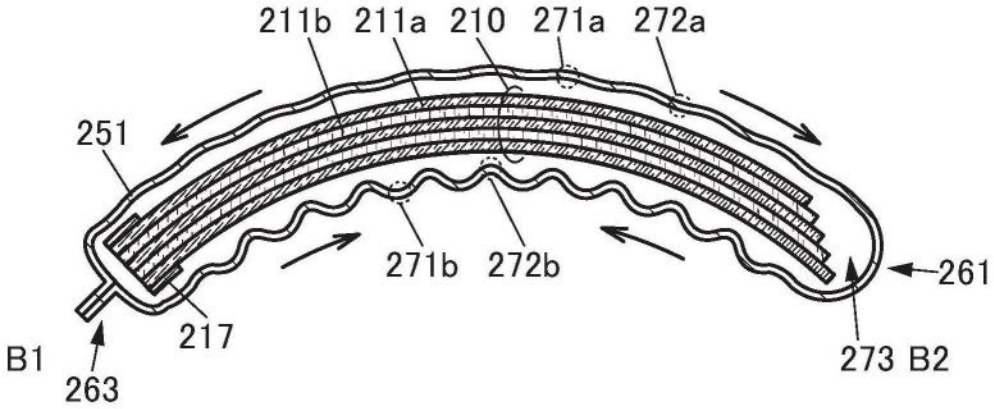

211b
211a
210
271a
272a
251
271b
272b
261
B1
263
217
273 B2

图21D

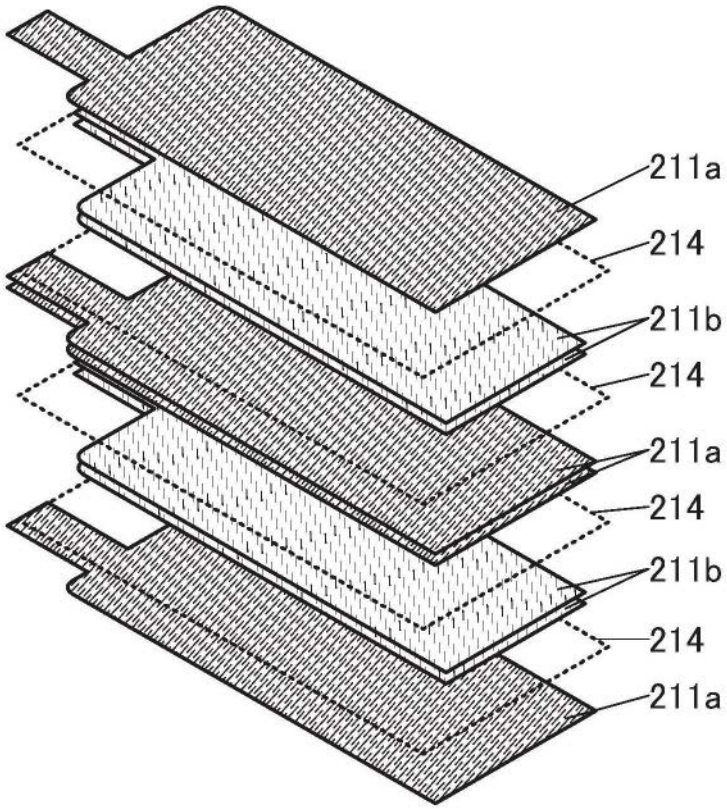

211a
214
211b
214
211a
214
211b
214
211a

图22A

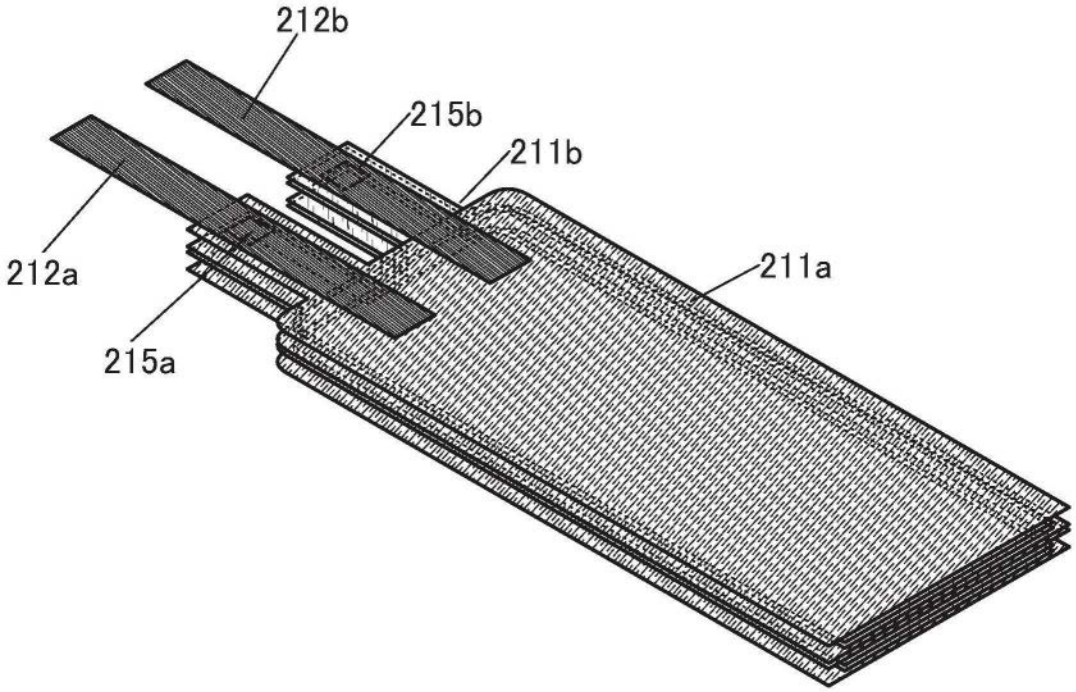


图22B

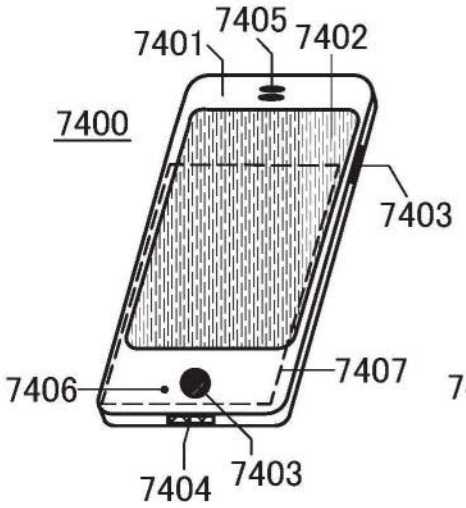


图23A

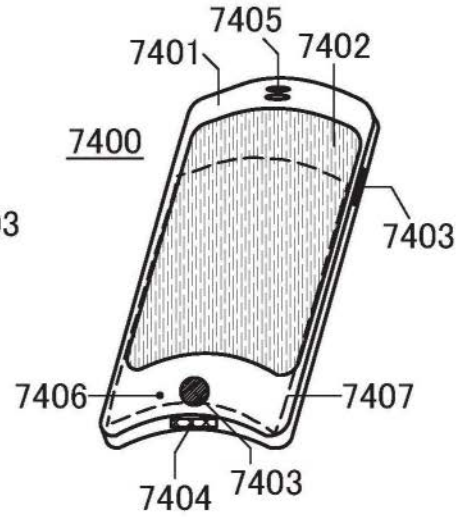


图23B

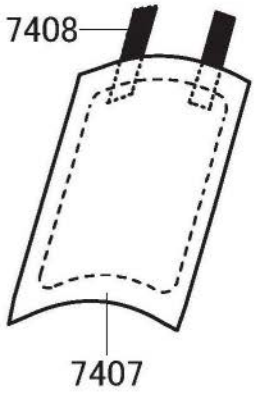


图23C

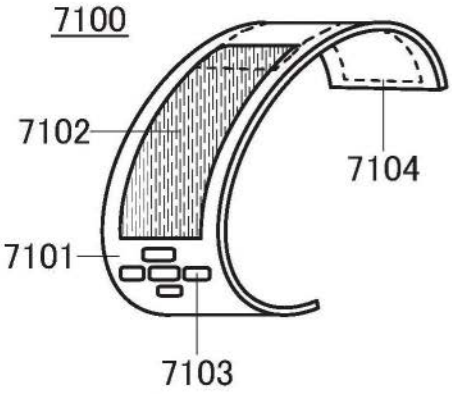


图23D



图23E

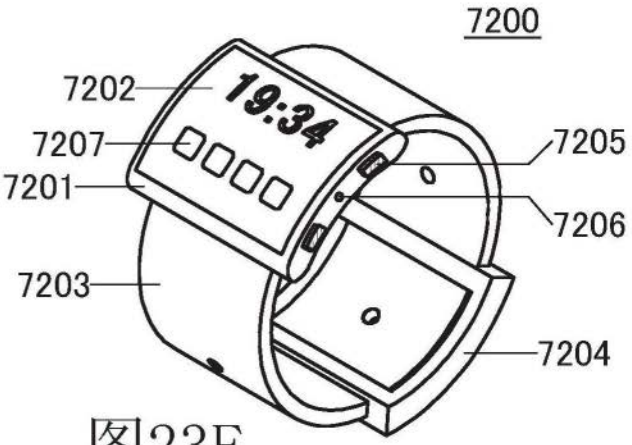


图23F

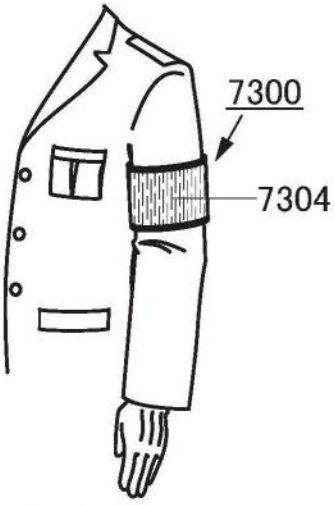


图23G

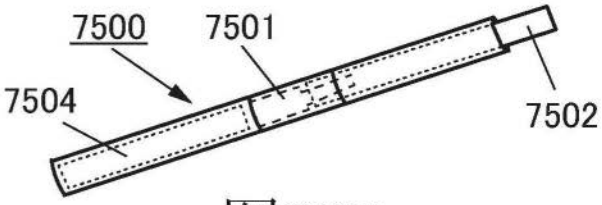


图23H

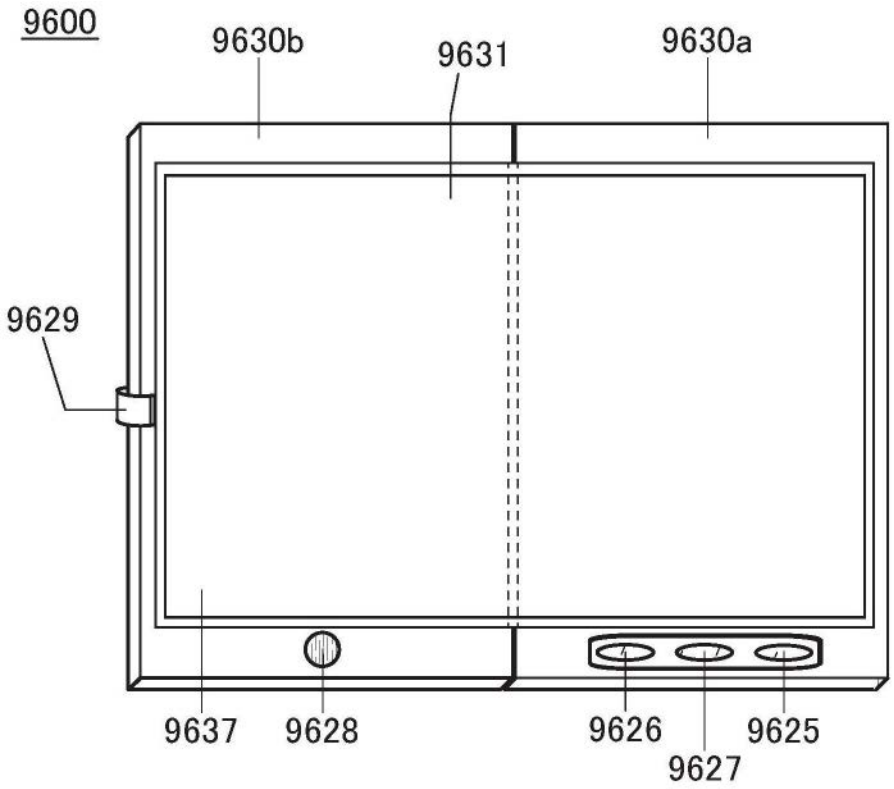

9600
9630b
9631
9630a
9629
9637
9628
9626
9627
9625

图24A

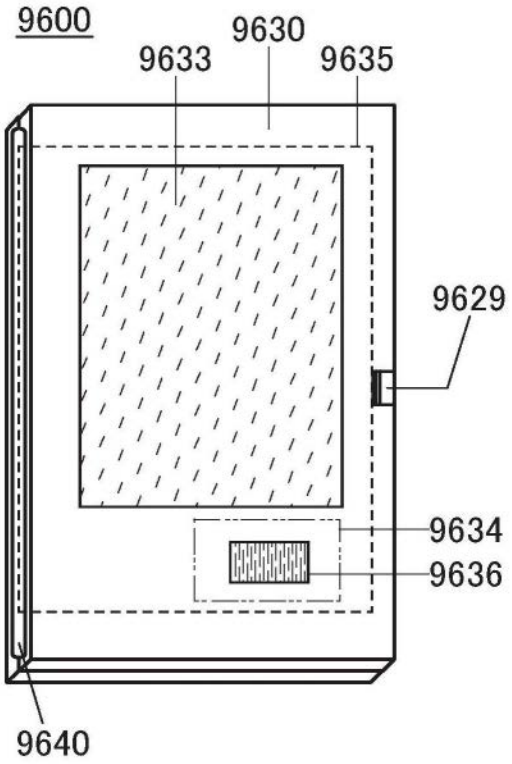

9600
9633
9630
9635
9629
9634
9636
9640

图24B

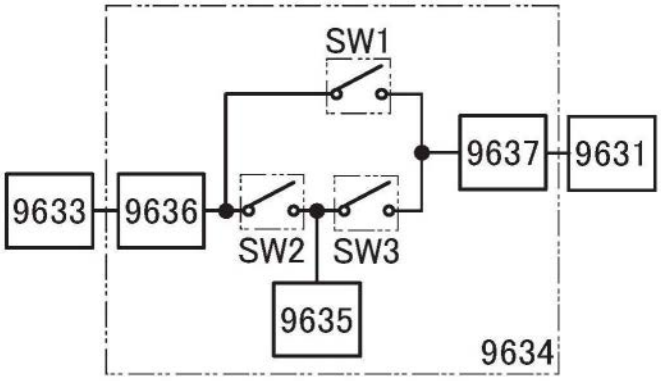


图24C

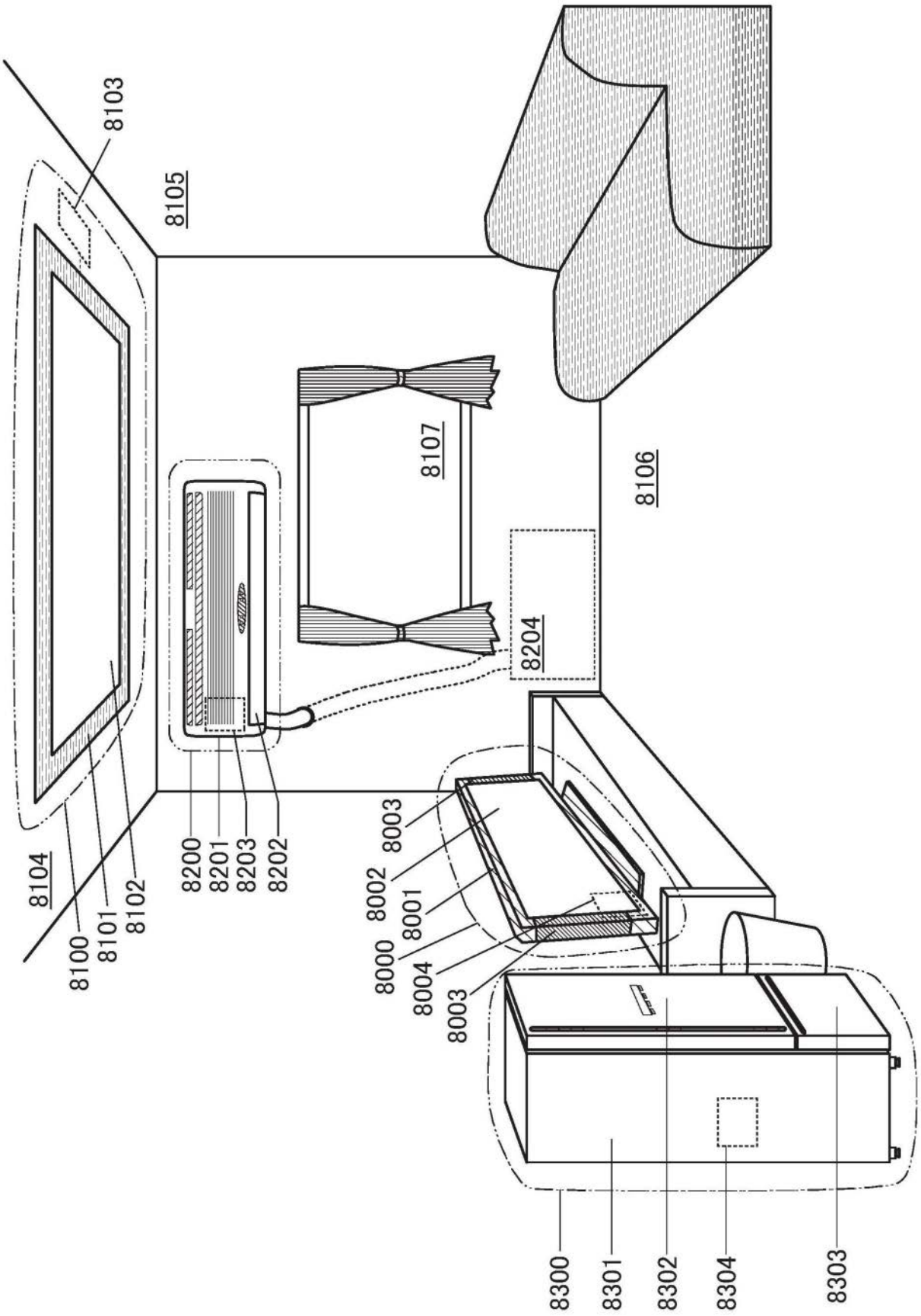

8103
8105
8107
8106
8204
8104
8100
8101
8102
8200
8201
8203
8202
8003
8002
8001
8000
8004
8003
8300
8301
8302
8304
8303

图25

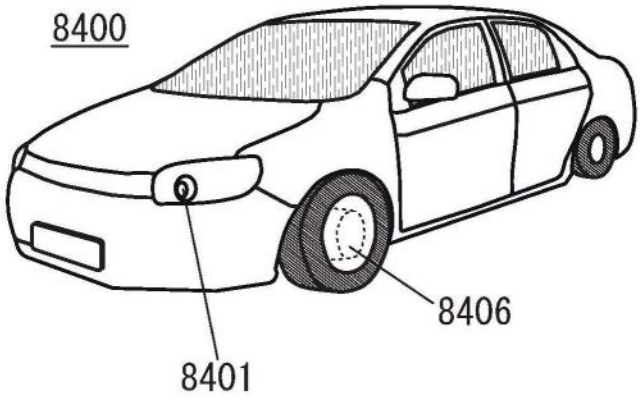


图26A

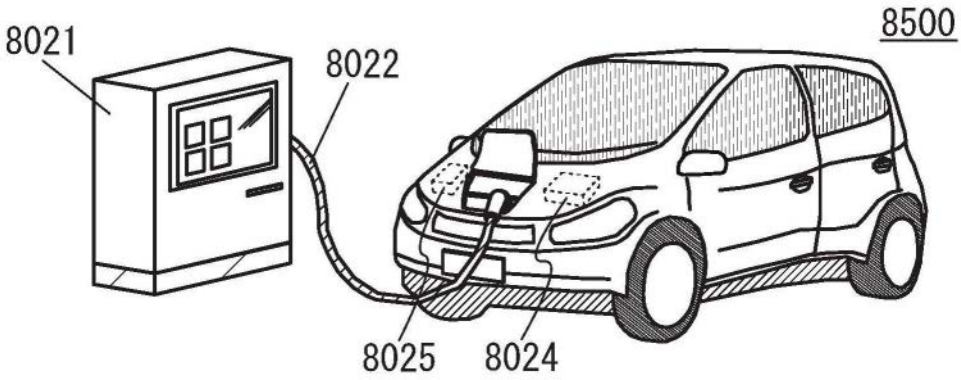


图26B

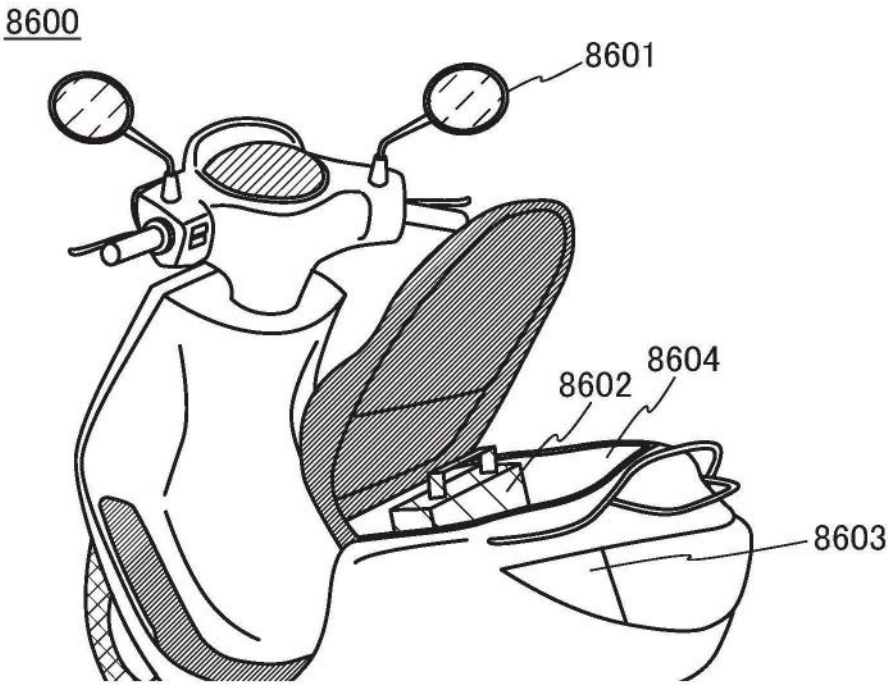


图26C

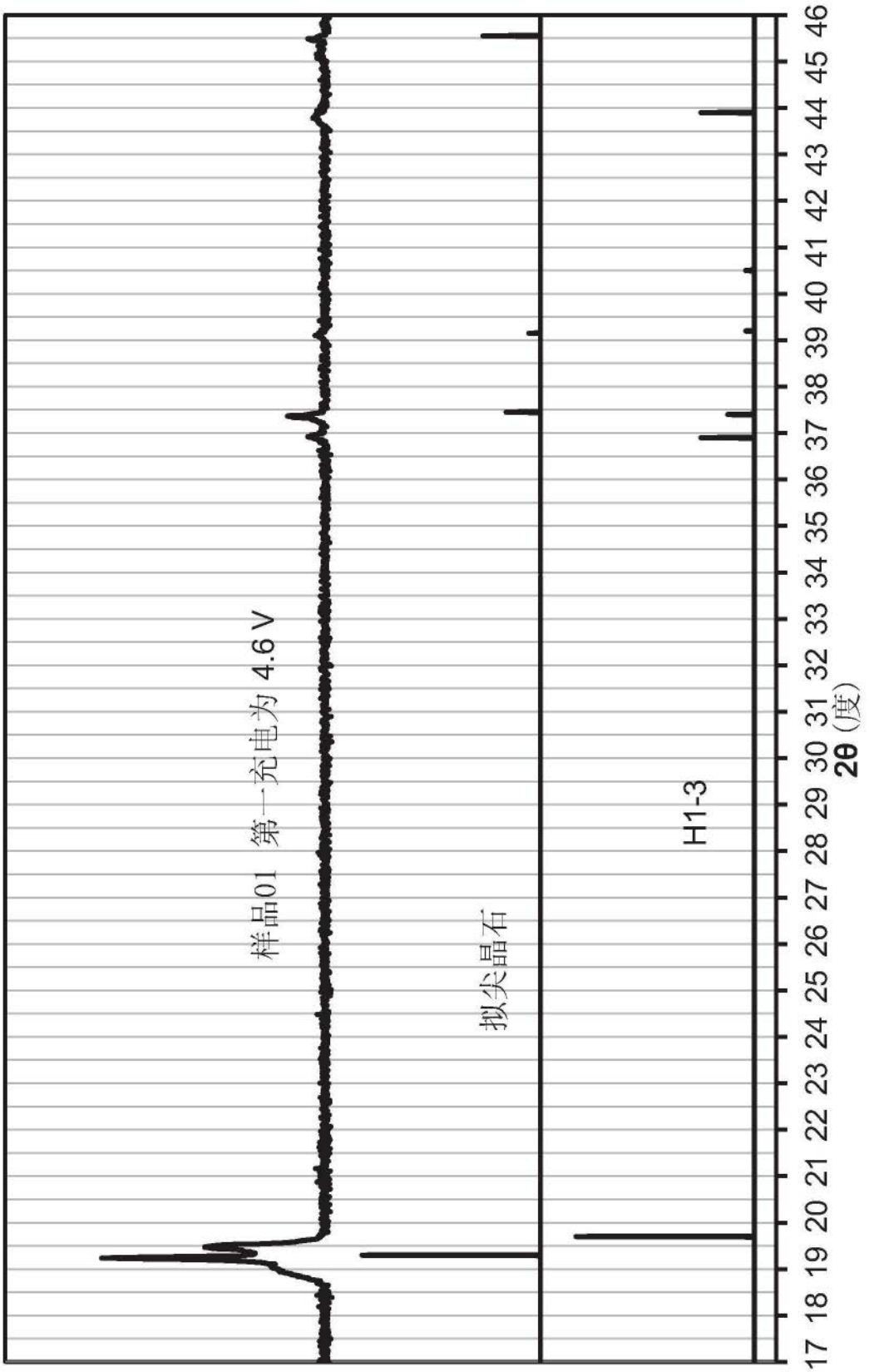

样品01 第一充电为 4.6 V
拟尖晶石
H1-3
17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46
2θ (度)

图27

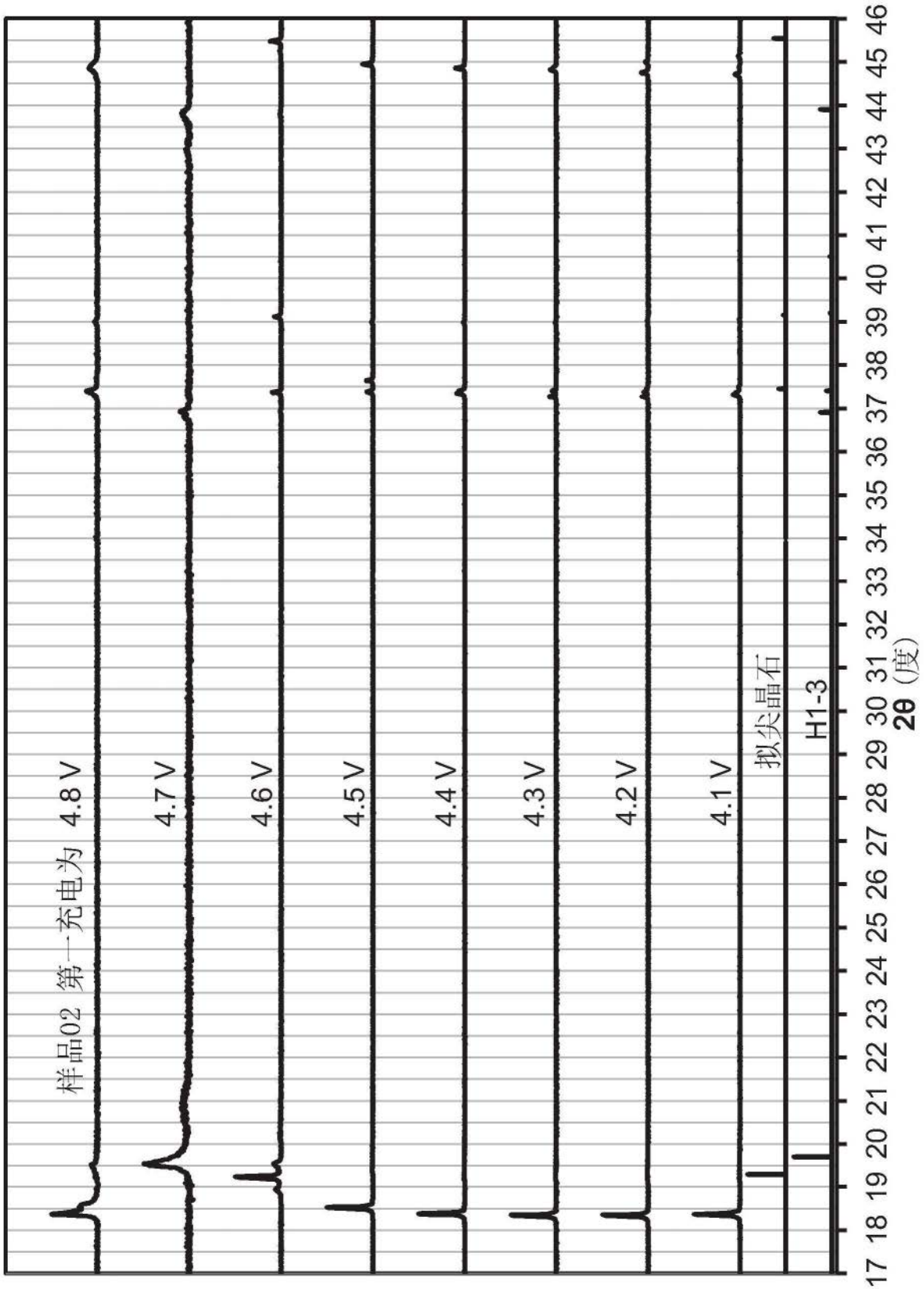

样品02 第一充电为 4.8 V
4.7 V
4.6 V
4.5 V
4.4 V
4.3 V
4.2 V
4.1 V
拟尖晶石
H1-3
17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46
2θ (度)

图28

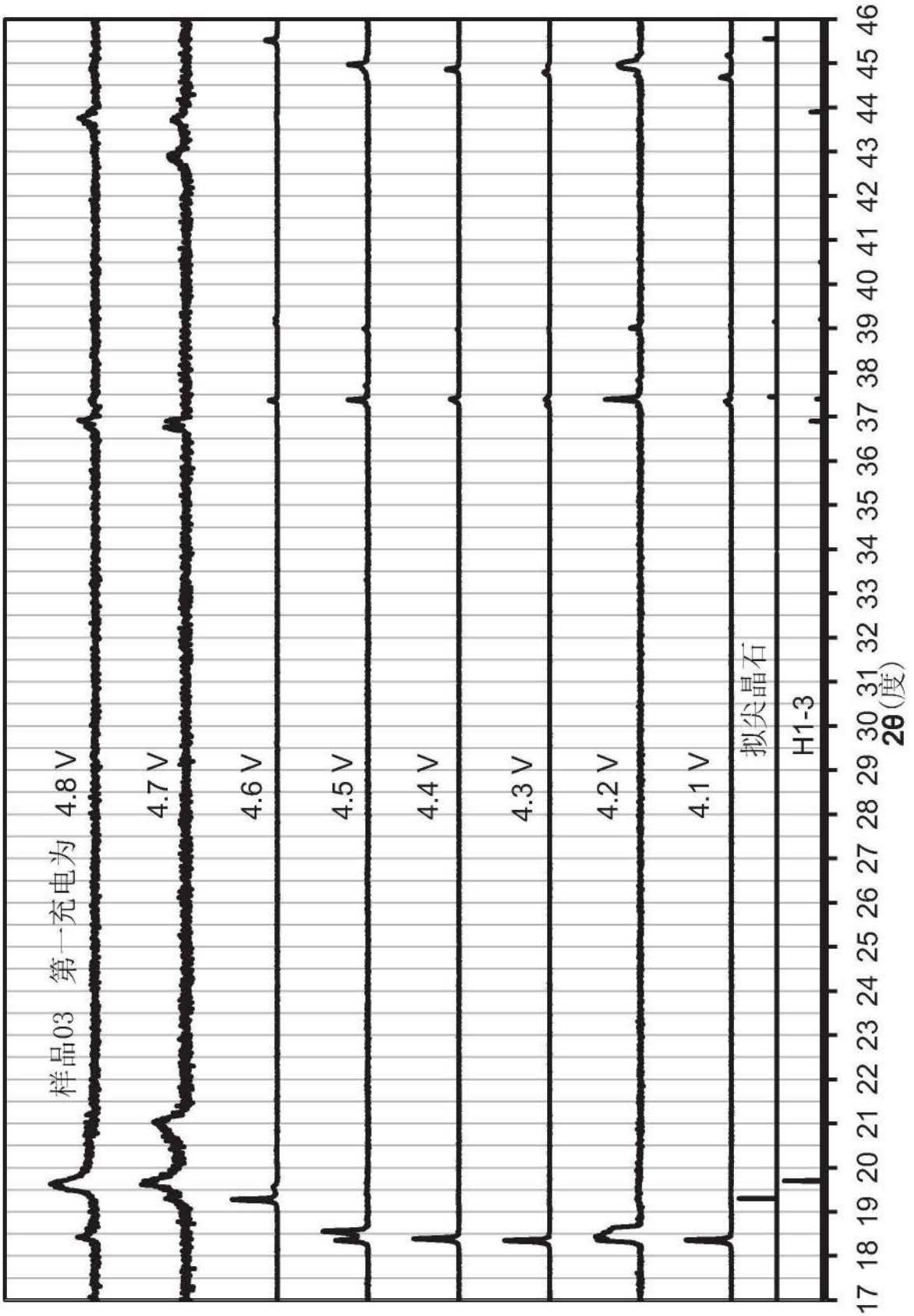

样品03 第一充电为 4.8 V
4.7 V
4.6 V
4.5 V
4.4 V
4.3 V
4.2 V
4.1 V
拟尖晶石
H1-3
17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46
2θ(度)

图29

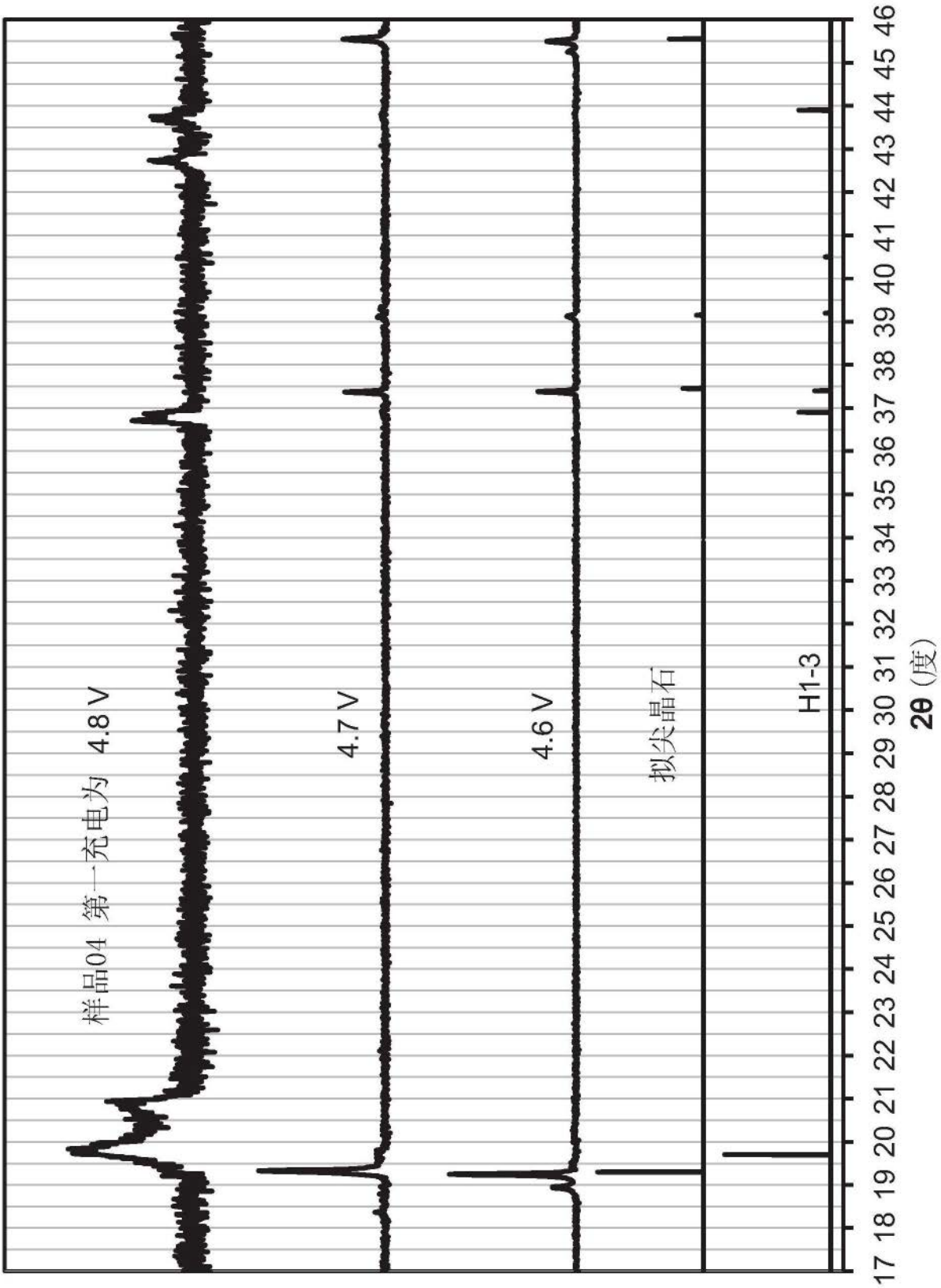

样品04 第一充电为 4.8 V
4.7 V
4.6 V
拟尖晶石
H1-3
17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46
2θ (度)

图30

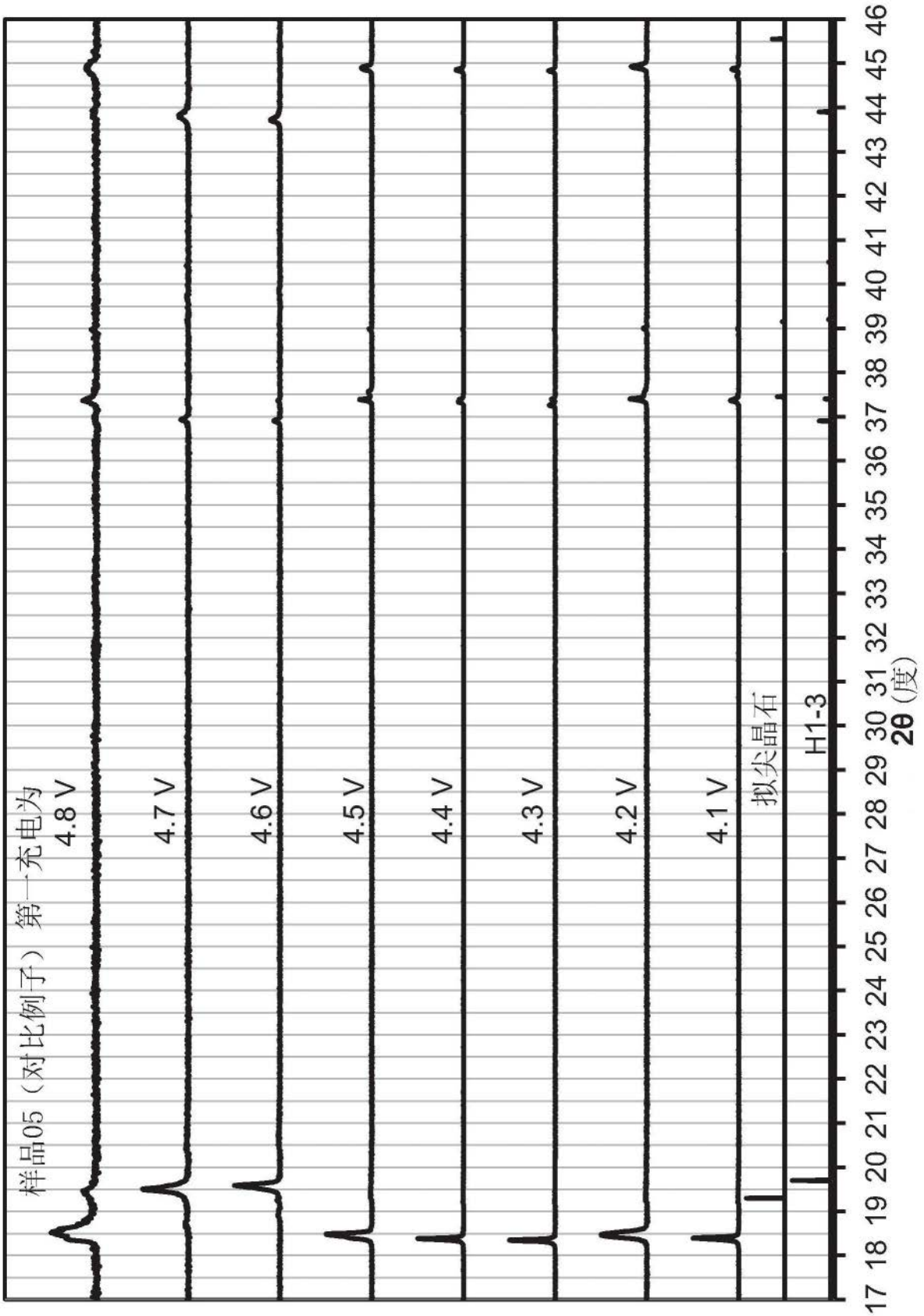

样品05（对比例子）第一充电为
4.8 V
4.7 V
4.6 V
4.5 V
4.4 V
4.3 V
4.2 V
4.1 V
拟尖晶石
H1-3
17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46
2θ (度)

图31

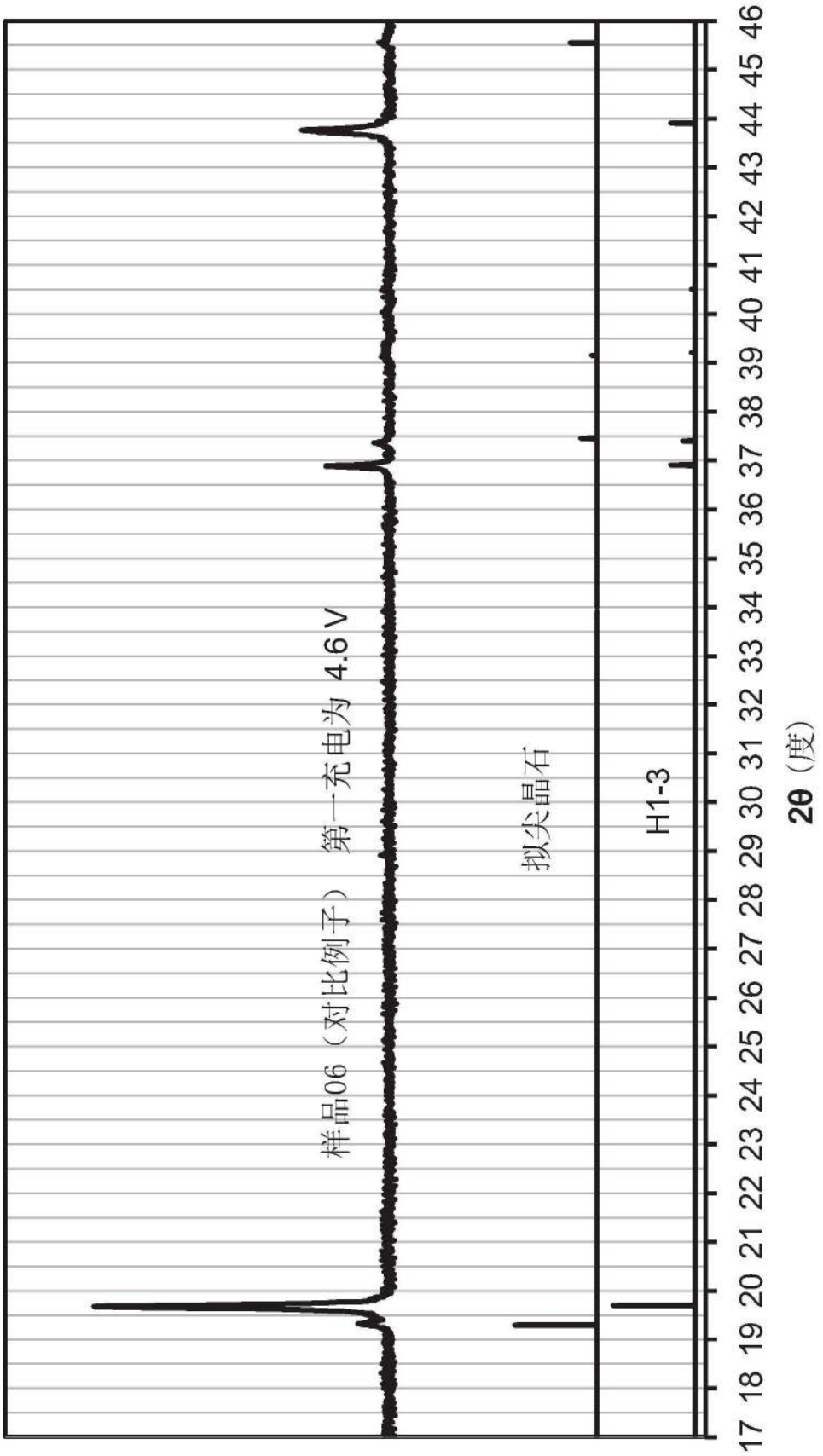

样品06（对比例子） 第一充电为 4.6 V
拟尖晶石
H1-3
17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46
2θ (度)

图32

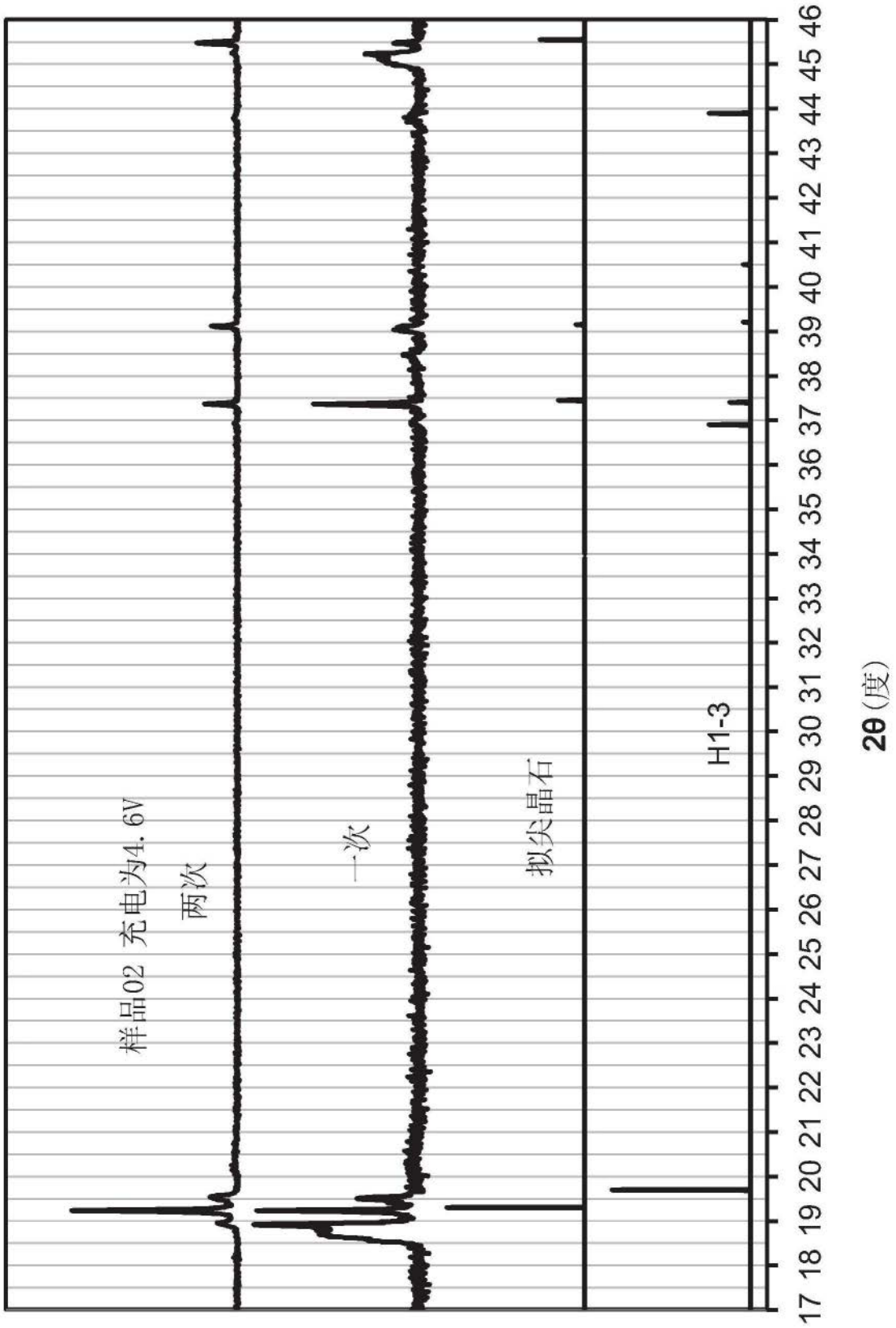

样品02 充电为4.6V
两次
一次
拟尖晶石
H1-3
17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46
2θ(度)

图33

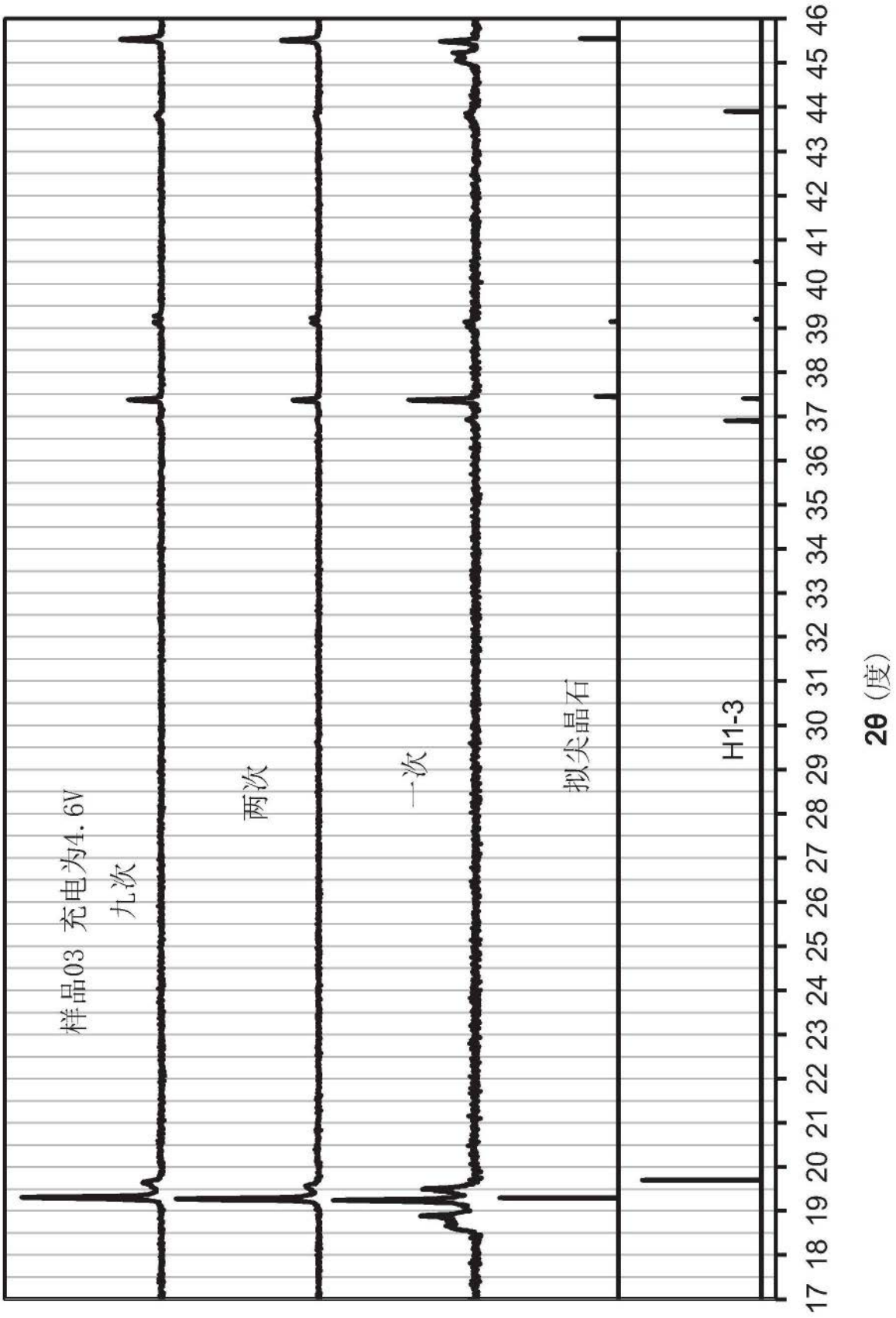

样品03 充电为4.6V
九次
两次
一次
拟尖晶石
H1-3
17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46
2θ (度)

图34

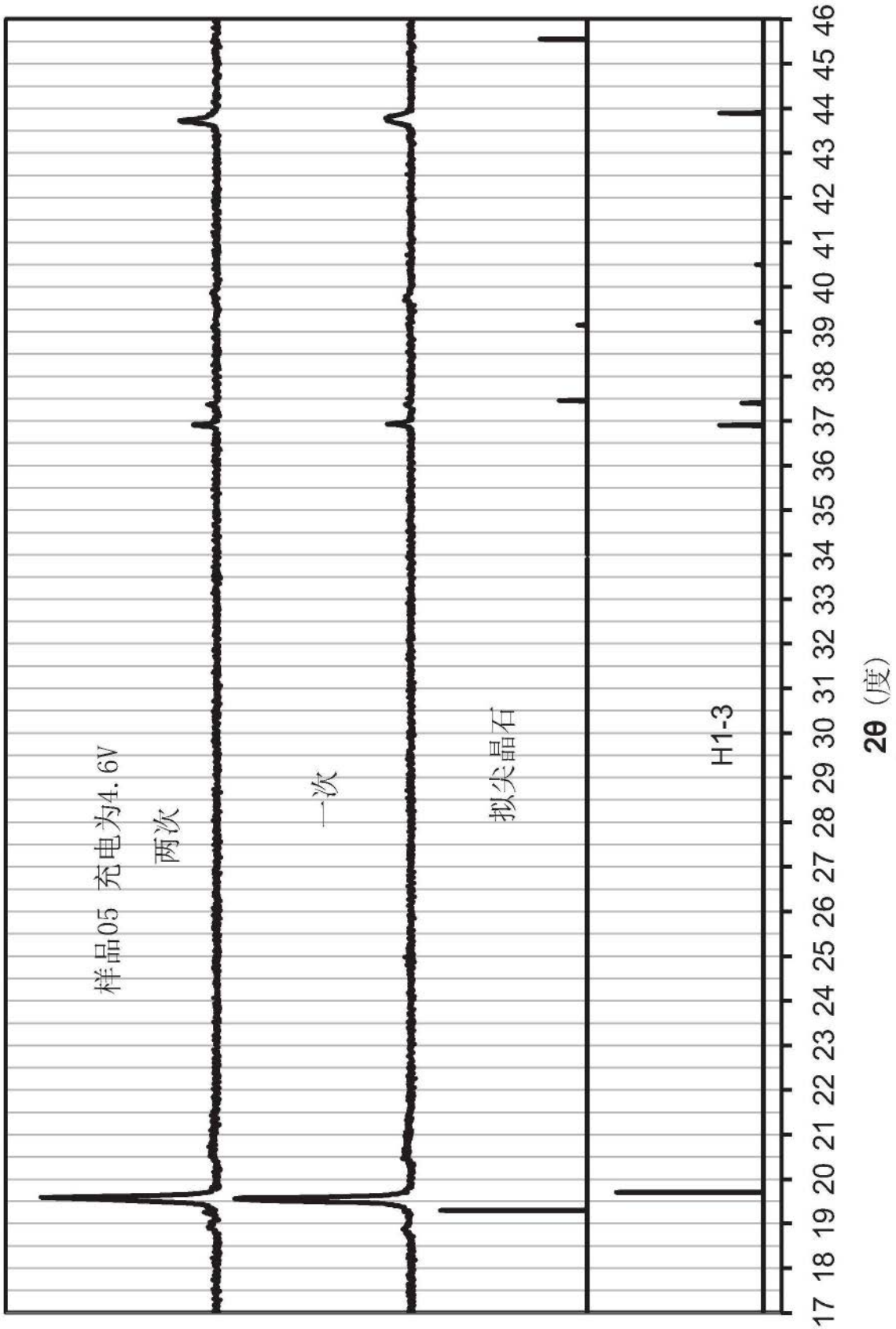

样品05 充电为4.6V
两次
一次
拟尖晶石
H1-3
17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46
2θ（度）

图35

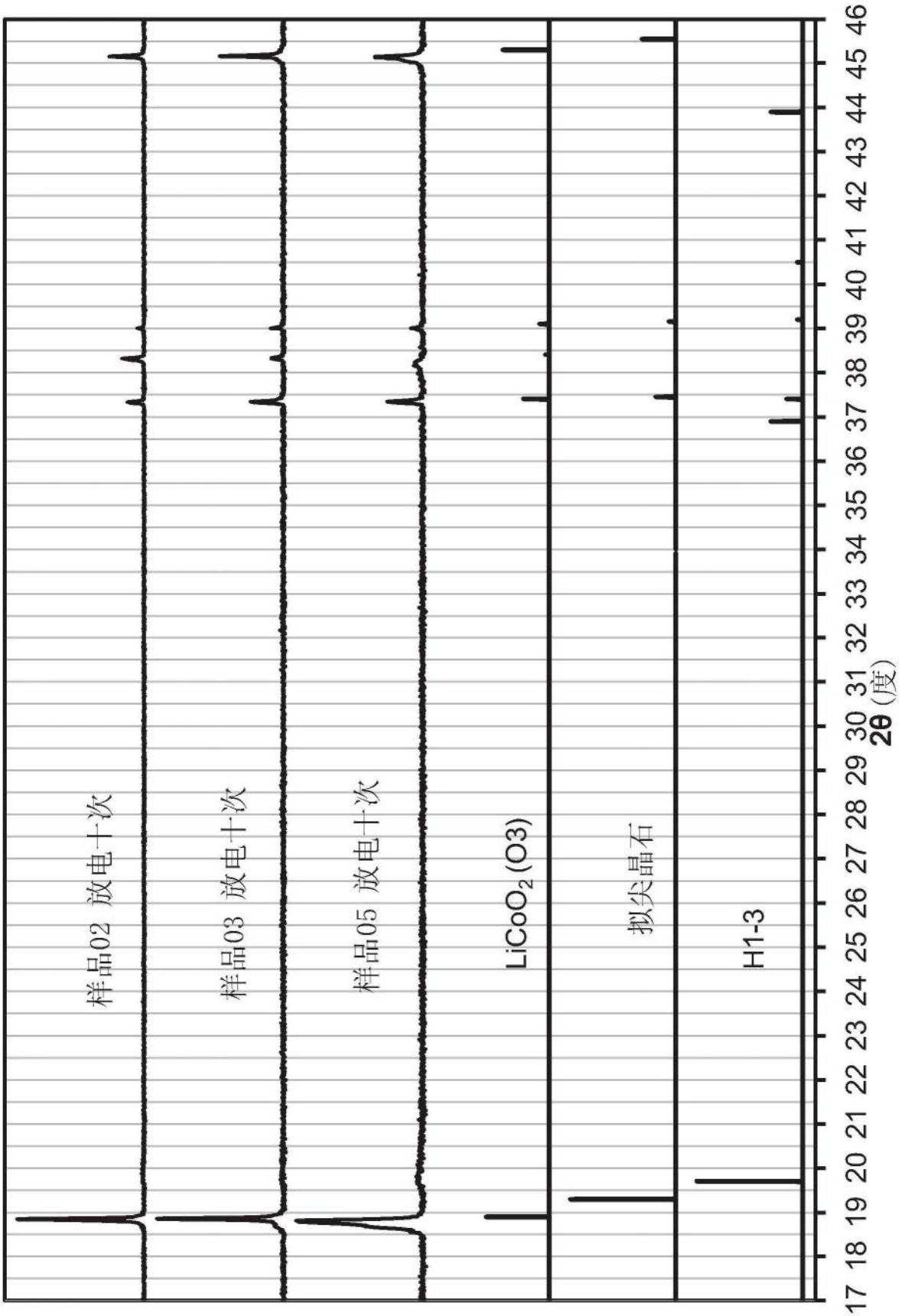

样品02 放电十次
样品03 放电十次
样品05 放电十次
$LiCoO_2$ (O3)
拟尖晶石
H1-3
17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46
2θ (度)

图36

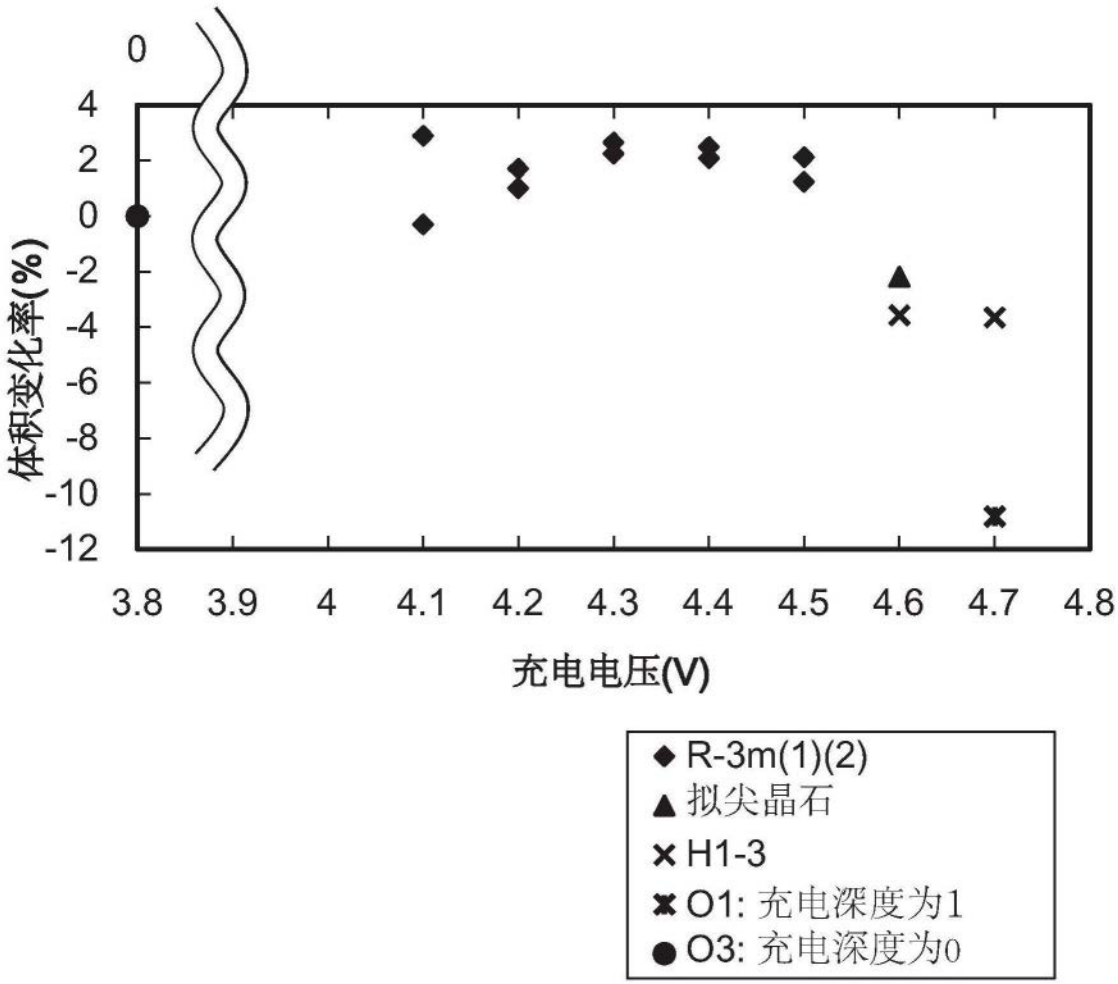

0
4
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
-12
体积变化率(%)
3.8
3.9
4
4.1
4.2
4.3
4.4
4.5
4.6
4.7
4.8
充电电压(V)
R-3m(1)(2)
拟尖晶石
H1-3
O1: 充电深度为1
O3: 充电深度为0

图37

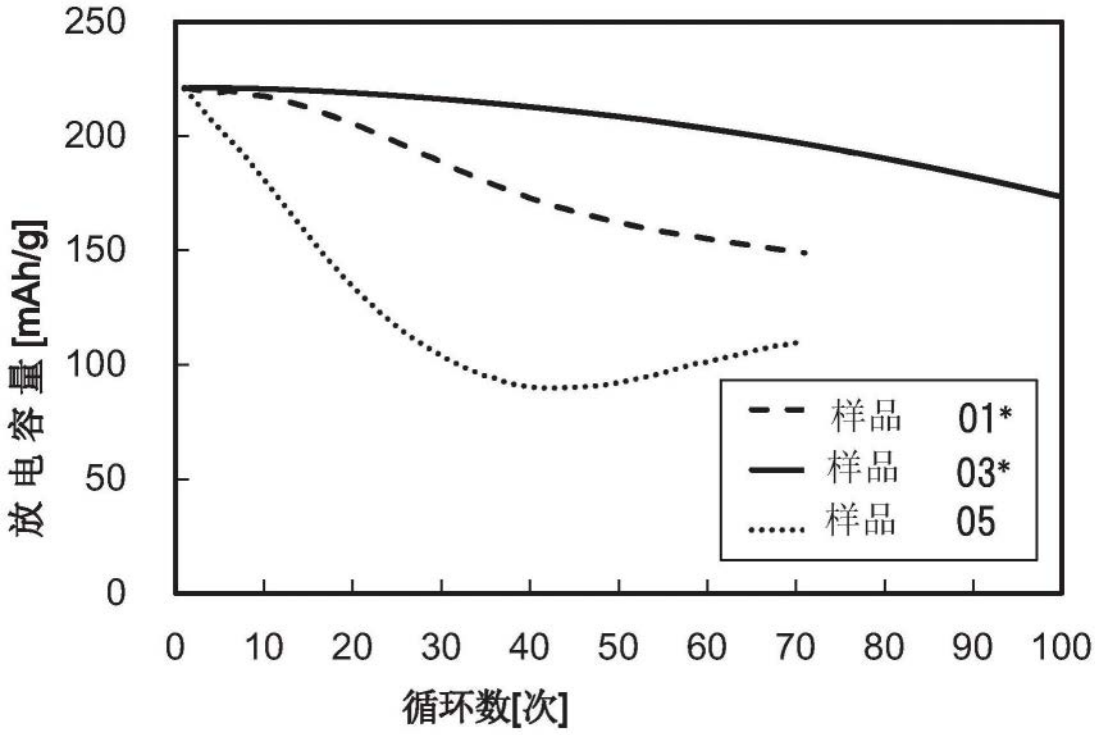

250
200
150
100
50
0
放电容量[mAh/g]
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
循环数[次]
样品 01*
样品 03*
样品 05

图38A

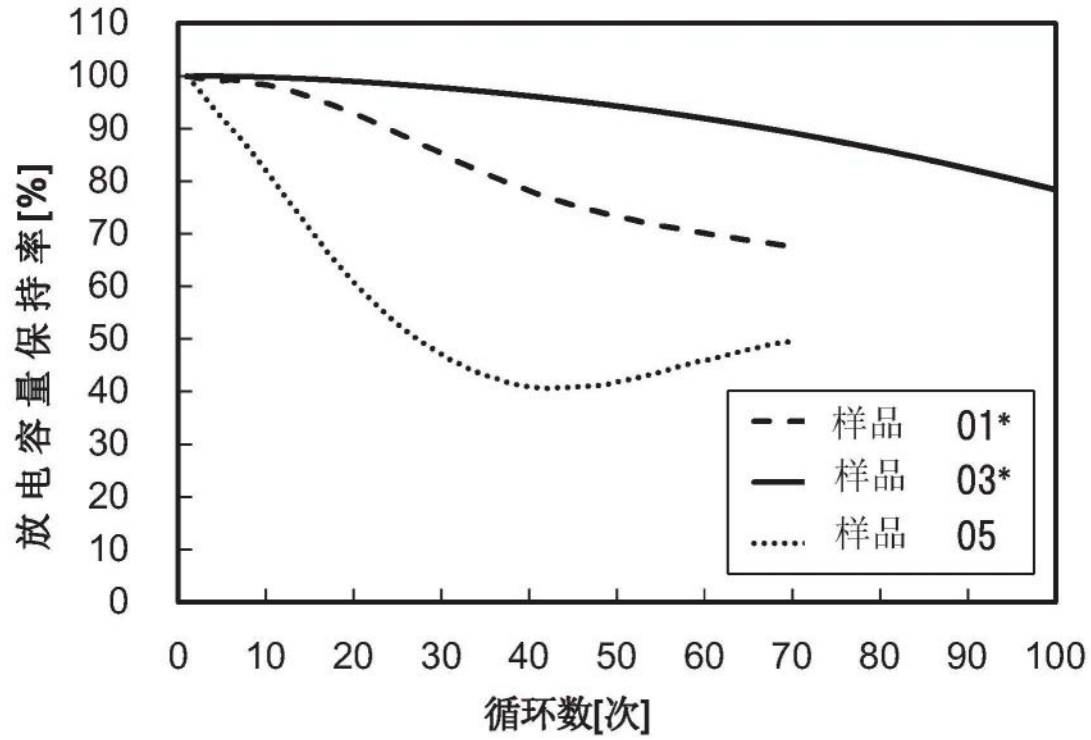

110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
放电容量保持率[%]
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
循环数[次]
样品 01*
样品 03*
样品 05

图38B

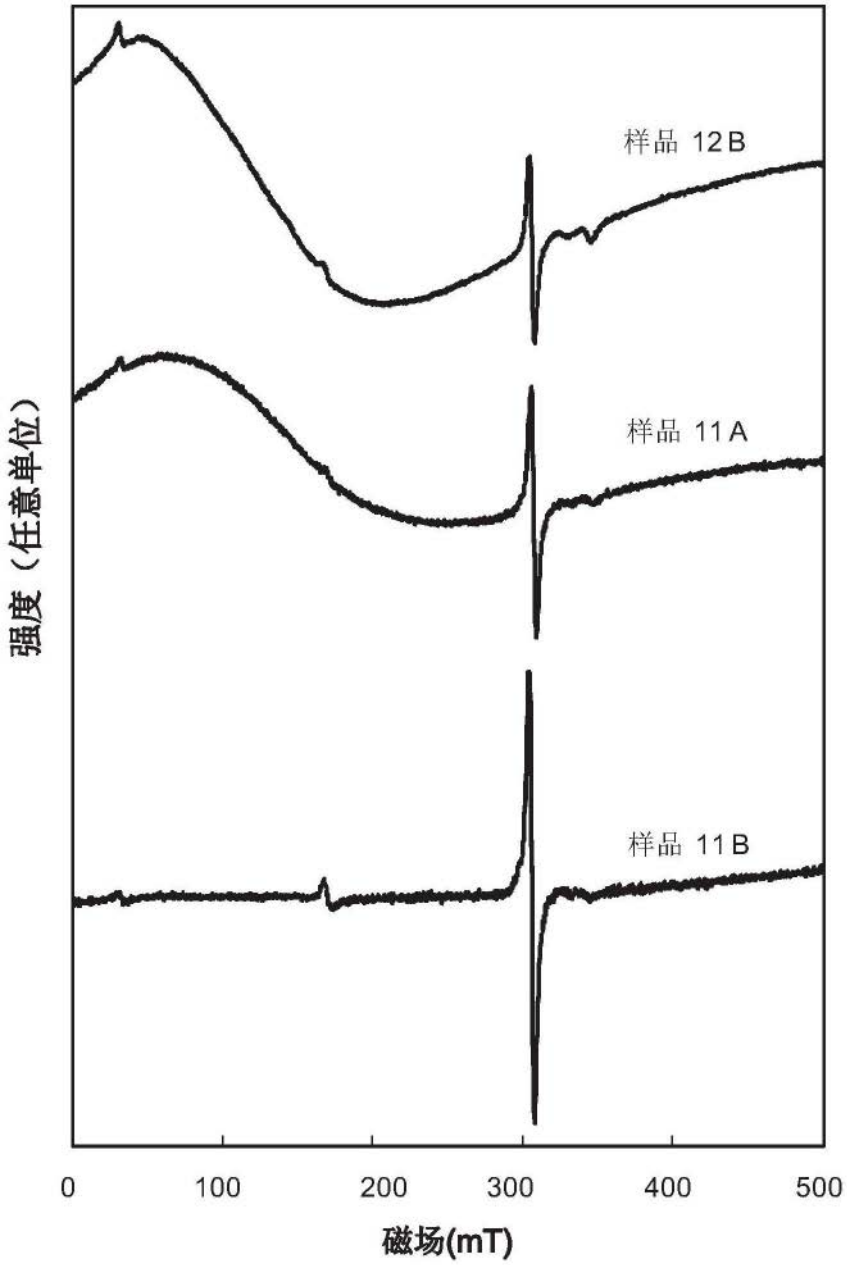


图39

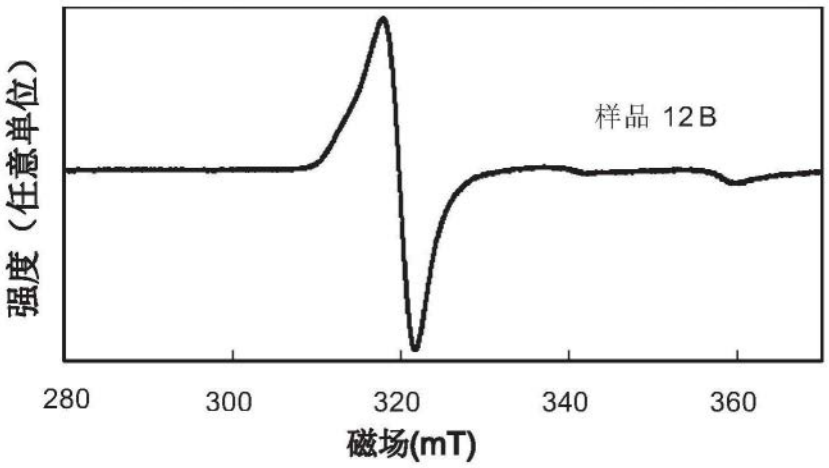


图40A

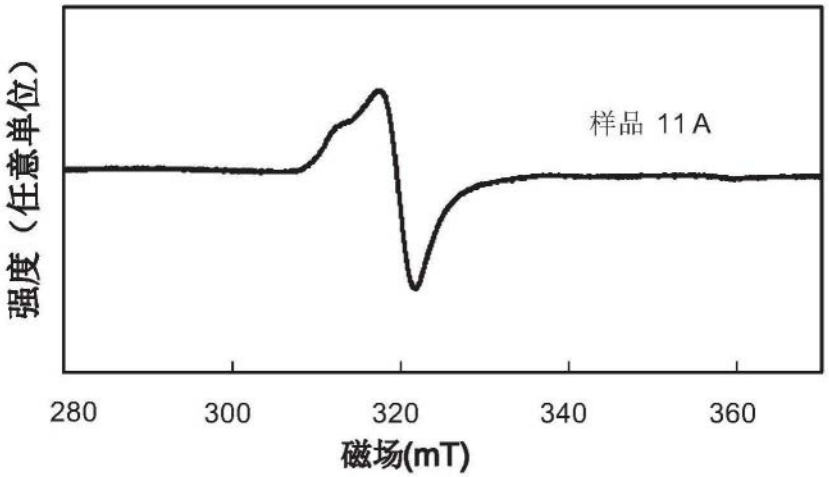


图40B

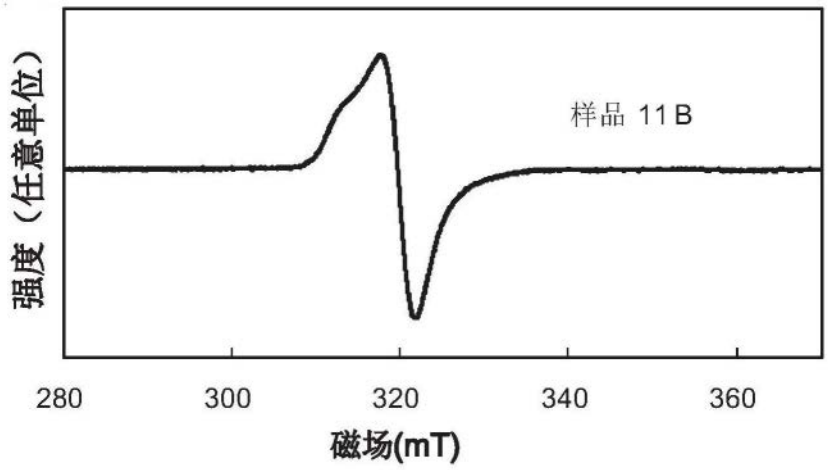
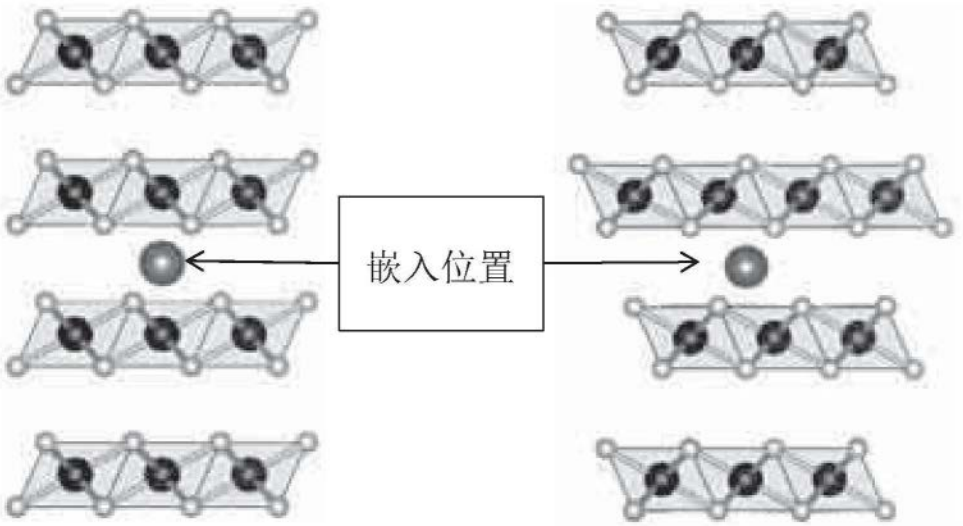


图40C

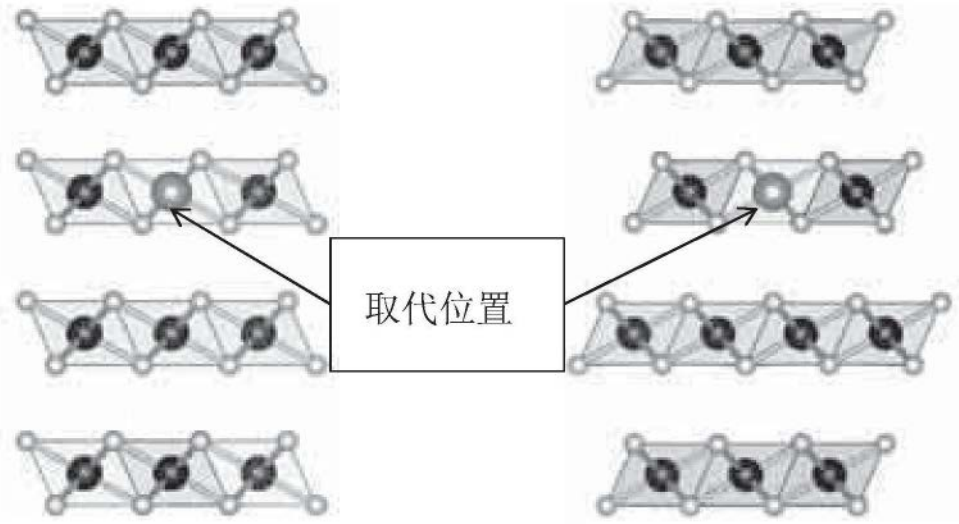


结构a：在空间群P-3m1中，Mg、Al、Ti或（Li）嵌入CoO_2层间

图41A1

结构b：在空间群R-3m中，Mg、Al、Ti或（Li）嵌入CoO_2层间

图41A2



结构c：在空间群P-3m1中，在Co位置被Mg、Al或Ti取代

图41B1

结构d：在空间群R-3m中，在Co位置被Mg、Al或Ti取代

图41B2

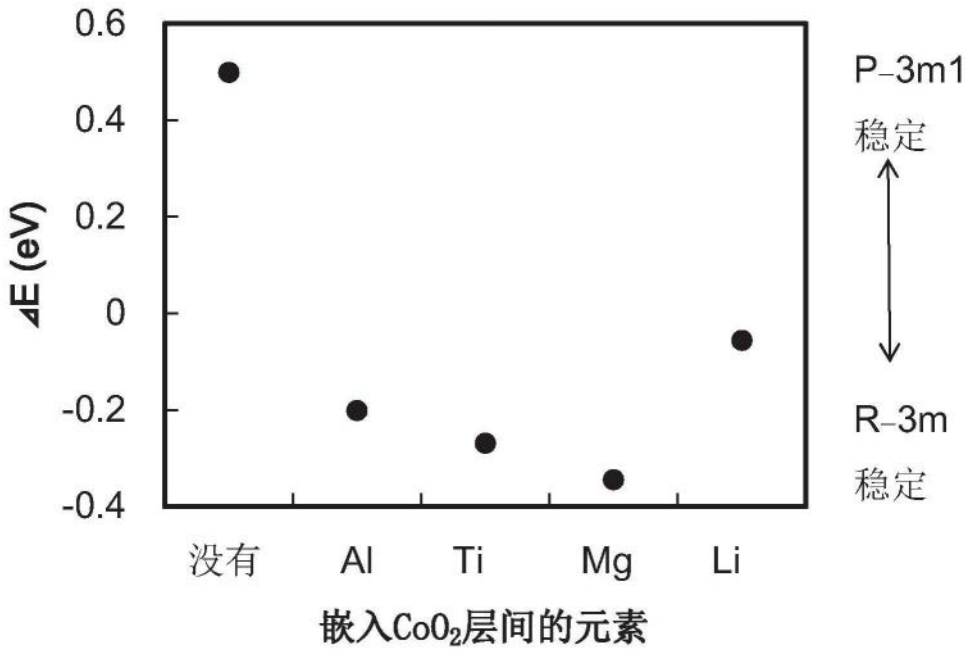


图42A

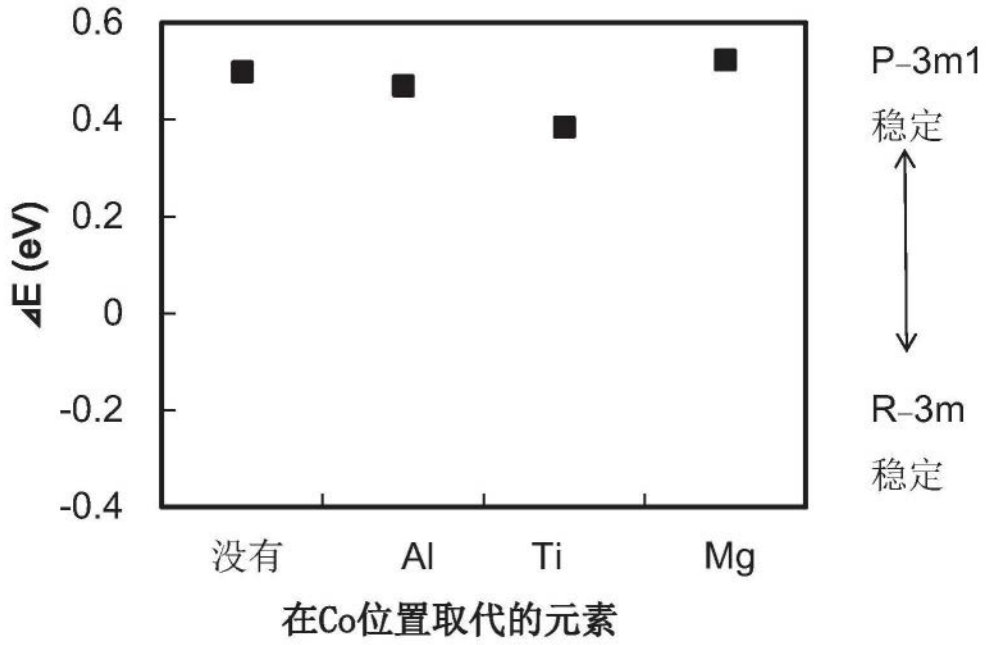

0.6
0.4
0.2
0
-0.2
-0.4
ΔE (eV)
P-3m1
稳定
R-3m
稳定
没有
Al
Ti
Mg
在Co位置取代的元素

图42B

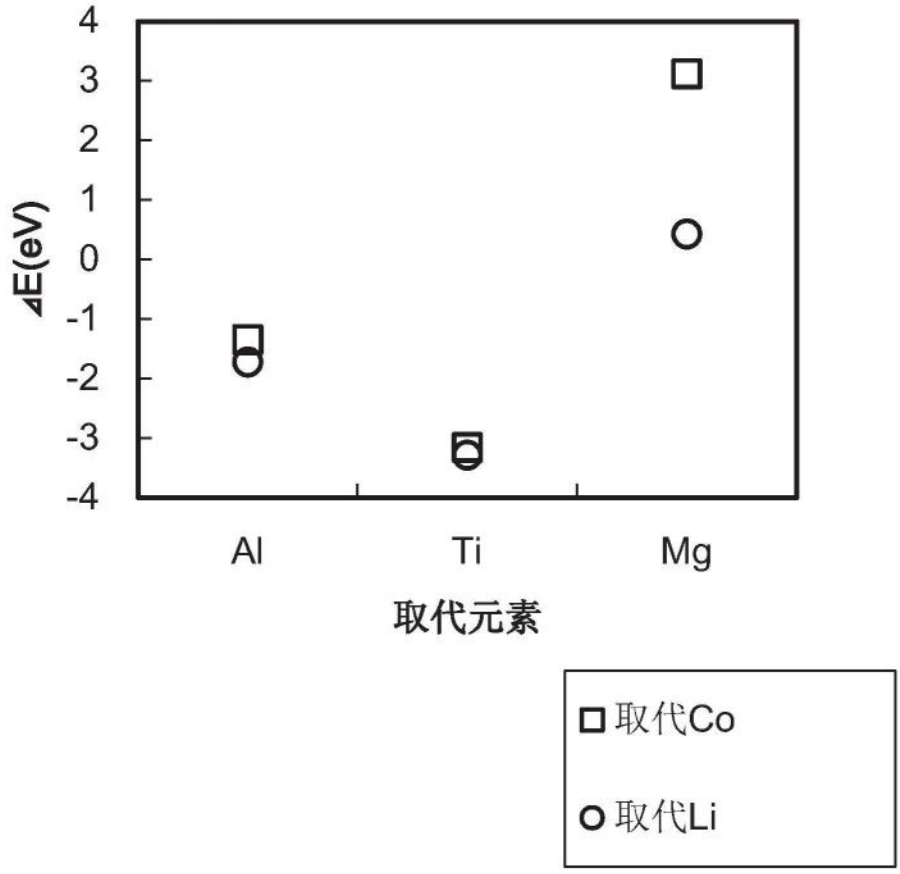

4
3
2
1
0
-1
-2
-3
-4
ΔE(eV)
Al
Ti
Mg
取代元素
取代Co
取代Li

图43