



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119422269 A

(43) 申请公布日 2025. 02. 11

(21) 申请号 202380047905.1

(22) 申请日 2023.06.30

(30) 优先权数据

2022-110561 2022.07.08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2023/056820 2023.06.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/009185 JA 2024.01.11

(71) 申请人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本

(72) 发明人 长多刚 三上真弓

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 肖靖

(51) Int.Cl.

H01M 10/44 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/48 (2006.01)

H02J 7/02 (2016.01)

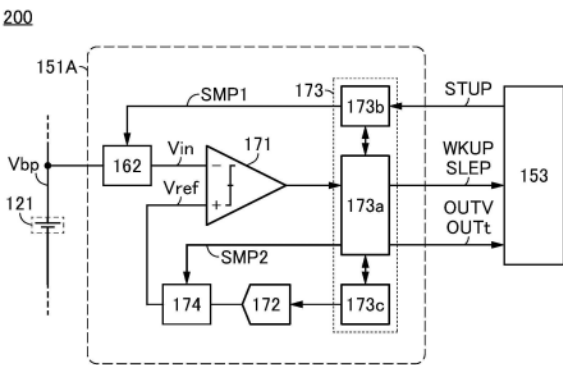
权利要求书1页 说明书78页 附图39页

(54) 发明名称

蓄电系统

(57) 摘要

提供一种新颖蓄电系统。该蓄电系统包括二次电池以及差分器,其中,差分器包括寄存器,差分器具有通过模拟-数字转换将二次电池的第一电压转换为第一电压数据的功能,差分器具有测量使第一电压变化第一电压值所需要的时间的功能,寄存器具有储存比第一电压数据高出相当于第一电压值的数据值的第二电压数据的功能,并且,差分器具有在使第一电压变化第一电压值为止的期间停止对寄存器供应电源的功能。



1. 一种蓄电系统, 包括:
二次电池; 以及
差分器,
其中, 所述差分器包括寄存器,
所述差分器具有通过模拟-数字转换将所述二次电池的第一电压转换为第一电压数据的功能,
所述差分器具有测量使所述第一电压变化第一电压值所需要的时间的功能,
所述寄存器具有储存比所述第一电压数据高出相当于所述第一电压值的数据值的第二电压数据的功能,
并且, 所述差分器具有在使所述第一电压变化所述第一电压值为止的期间停止对所述寄存器供应电源的功能。
2. 根据权利要求1所述的蓄电系统,
其中所述差分器包括数字-模拟转换电路,
所述数字-模拟转换电路具有根据所述第二电压数据输出第二电压的功能,
并且所述差分器具有在使所述第一电压变化所述第一电压值为止的期间停止对所述数字-模拟转换电路供应电源的功能。
3. 根据权利要求1所述的蓄电系统,
其中所述差分器包括在沟道形成区域中包含氧化物半导体的晶体管。
4. 根据权利要求2所述的蓄电系统,
其中所述差分器包括在沟道形成区域中包含氧化物半导体的晶体管。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的蓄电系统,
其中所述二次电池包括正极,
所述正极包含钴酸锂,
并且通过X射线衍射识别的晶体结构为由空间群R-3m表示的晶体结构。
6. 根据权利要求5所述的蓄电系统,
其中所述钴酸锂在表层部包含镁。

蓄电系统

技术领域

[0001] 本发明的一个方式涉及一种蓄电系统、蓄电系统的工作方法、二次电池及二次电池的工作方法。另外,本发明的一个方式涉及一种二次电池充电方法。另外,本发明的一个方式涉及一种半导体装置及半导体装置的工作方法。另外,本发明的一个方式涉及一种电池控制电路、电池保护电路、蓄电装置、电子设备以及它们的工作方法。

[0002] 注意,本发明的一个方式不局限于上述技术领域。本说明书等所公开的发明的一个方式的技术领域涉及一种物体、方法、驱动方法或制造方法。此外,本发明的一个方式涉及一种工序(process)、机器(machine)、产品(manufacture)或者组合物(composition of matter)。由此,具体而言,作为本说明书等所公开的本发明的一个方式的技术领域的一个例子,可以举出半导体装置、显示装置、发光装置、蓄电装置、光学装置、摄像装置、照明装置、运算装置、控制装置、存储装置、输入装置、输出装置、输入输出装置、信号处理装置、电子计算机、电子设备、它们的驱动方法或它们的制造方法。

背景技术

[0003] 近年来,例如对锂离子二次电池、锂离子电容器、空气电池或全固态电池等各种蓄电装置(也称为电池或二次电池)的开发日益火热。尤其是,随着半导体产业的发展,高输出且高容量的锂离子二次电池的需求量剧增,作为能够充电的能量供应源,成为现代信息化社会的必需品。

[0004] 蓄电装置被应用于小型电子设备、汽车等各种领域。随着电池的应用范围的扩大,利用将多个电池单元串联连接的多单元结构的电池堆叠的应用增多。

[0005] 蓄电装置具备检测出过放电、过充电、过电流或短路等充放电时的异常的电路。在这样的电路中,例如取得电压及电流等的的数据,利用该数据控制充放电的停止或电池平衡等。由此,可以保护并控制电池。

[0006] 专利文献1公开了被用作电池保护电路的保护IC。具体而言,在专利文献1中,公开了其内部设有多个比较器(Comparator)并对参考电压和连接有电池的端子的电压进行比较来检测出充放电时的异常的保护IC。

[0007] 此外,在专利文献2中公开了检测出二次电池的微小短路(也称为内部短路或微短路)的电池状态检测装置及内藏它的电池组。

[0008] 此外,在专利文献3中公开了用来保护串联连接的二次电池单元的组电池的保护用半导体装置。

[0009] 另外,上述用来掌握二次电池的充放电时的异常而进行电池的保护及控制的各种电路以及包括该电路的各种集成电路(IC: Integrated Circuit)也是使用晶体管构成的半导体装置。

[0010] 作为可用于晶体管的半导体材料,硅类半导体被广泛地周知。作为其他材料,氧化物半导体受到关注。已知使用氧化物半导体的晶体管的关态电流(off-state current)在非导通状态下极小。例如,专利文献4及专利文献5公开了通过应用使用氧化物半导体的晶

体管的关态电流很小的特性可以降低功耗的中央处理器(CPU:Central Processing Unit)及可以长期保持存储内容的存储装置等。

[0011] 例如,便携式电子设备用二次电池等被要求单位重量的放电容量较大且循环特性较高。为了满足这些需求,正在积极地进行二次电池的正极所包含的正极活性物质的改良。此外,已经进行了有关正极活性物质的晶体结构的研究(非专利文献1及非专利文献2)。

[0012] 另外,XRD(X-ray Diffraction:X射线衍射)图案是用于正极活性物质的晶体结构的分析的方法之一。例如,通过使用非专利文献3中介绍的ICSD(Inorganic Crystal Structure Database:无机晶体结构数据库),可以分析XRD数据。在利用里特沃尔德法的分析中,例如可以使用分析程序RIETAN-FP(非专利文献4)。

[0013] 作为图像处理软件,例如已知ImageJ(非专利文献5至非专利文献7)。通过使用该软件,例如可以分析正极活性物质的形状。

[0014] [先行技术文献]

[0015] [专利文献]

[0016] [专利文献1]美国专利申请公开第2011-267726号说明书

[0017] [专利文献2]日本专利申请公开第2010-66161号公报

[0018] [专利文献3]日本专利申请公开第2010-220389号公报

[0019] [专利文献4]日本专利申请公开第2012-257187号公报

[0020] [专利文献5]日本专利申请公开第2011-151383号公报

[0021] [非专利文献]

[0022] [非专利文献1]Motohashi,T.et al,“Electronic phase diagram of the layered cobalt oxide system Li_xCoO_2 ($0.0 \leq x \leq 1.0$)”,Physical Review B,80(16); 165114

[0023] [非专利文献2]Zhaohui Chen et al,“Staging Phase Transitions in Li_xCoO_2 ”,Journal of The Electrochemical Society,2002,149(12)A1604-A1609

[0024] [非专利文献3]Belsky,A.et al.,“New developments in the Inorganic Crystal Structure Database(ICSD):accessibility in support of materials research and design”,Acta Cryst.,(2002)B58 364-369.

[0025] [非专利文献4]F.Izumi and K.Momma,Solid State Phenom.,130,15-20(2007)

[0026] [非专利文献5]Rasband,W.S.,ImageJ,U.S.National Institutes of Health,Bethesda,Maryland,USA,<http://rsb.info.nih.gov/ij/>,1997-2012.

[0027] [非专利文献6]Schneider,C.A.,Rasband,W.S.,Eliceiri,K.W.”NIH Image to ImageJ:25years of image analysis”.Nature Methods9,671-675,2012.

[0028] [非专利文献7]Abramoff,M.D.,Magelhaes,P.J.,Ram,S.J.”Image Processing with ImageJ”.Biophotonics International,volumell,issue 7,pp.36-42,2004.

发明内容

[0029] 发明所要解决的技术问题

[0030] 本发明的一个方式的目的之一是提供一种能量密度高的蓄电系统。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种安全性高的蓄电系统。另外,本发明的一个方式的目的

之一是提供一种能量密度高的蓄电系统的充电方法。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种安全性高的蓄电系统的充电方法。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种能量密度高的二次电池。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种安全性高的二次电池。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种二次电池的新颖充电方法。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种使用可靠性高的正极活性物质的蓄电系统。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种可靠性高的正极活性物质。另外,本发明的一个方式的目的之一是通过将本发明的一个方式的正极活性物质用于本发明的一个方式的蓄电系统来提供一种优异的蓄电系统。另外,本发明的一个方式的目的之一是进行二次电池的状态估计。另外,本发明的一个方式的目的之一是进行二次电池的充电深度估计。另外,本发明的一个方式的目的之一是估计二次电池的可充满电的容量而估计二次电池的劣化状态。另外,本发明的一个方式的目的之一是估计二次电池可放电的容量。

[0031] 另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种新颖的充电器、充电控制电路、电池控制电路、电池保护电路、蓄电装置、半导体装置、车辆、电子设备等。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种功耗低的充电器、充电控制电路、电池控制电路、电池保护电路、蓄电装置、半导体装置、车辆、电子设备等。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种集成度高的充电器、充电控制电路、电池控制电路、电池保护电路、蓄电装置、半导体装置、车辆、电子设备等。

[0032] 注意,本发明的一个方式的目的不局限于上述目的。上述列举的目的并不妨碍其他目的的存在。此外,其他目的是上面没有提到而将在下面的记载中进行说明的目的。本领域技术人员可以从本说明书或附图等的记载中导出并适当抽出上面没有提到的目的。注意,本发明的一个方式实现上述目的及其他目的中的至少一个目的。

[0033] 解决技术问题的手段

[0034] 本发明的一个方式的充电器可以通过与使用本发明的一个方式的正极活性物质的二次电池组合而特别适当地使用。本发明的一个方式的充电器具有如下功能:通过进行二次电池的充电电压及充电电流的测量,分析测量的充电电压及充电电流,由此检测出充电过程中的本发明的一个方式的正极活性物质的晶体结构的变化。

[0035] 在二次电池中,通过将反复充放电中的充电电压提高到极限,可以提高放电容量。另外,为了实现寿命长的二次电池,优选在被提高的充电电压下正极活性物质的晶体结构也大致可逆变化。本发明的一个方式的充电方法是一种充电方法,其中因为正极活性物质的晶体结构大致可逆变化,所以抑制充电中的正极活性物质的晶体结构的崩塌,由此实现放电容量大且寿命长的二次电池。

[0036] 在本发明的一个方式的正极活性物质中,在被提高的充电电压下也可以使正极活性物质的晶体结构大致可逆变化。本发明的一个方式的充电器具有如下功能:通过将本发明的一个方式的正极活性物质适当地用于二次电池,利用本发明的一个方式的充电器在充电电压高且晶体结构大致可逆变化的范围内检测出正极活性物质的晶体结构的变化,来控制充电。

[0037] 本发明的一个方式的正极活性物质从O3型晶体结构变为后述的O3'型晶体结构。另外,该晶体结构的变化在二次电池的充电深度大的状态下发生。本发明的一个方式的充电器具有检测从O3型晶体结构到O3'型晶体结构的变化来控制充电的功能。

[0038] (1)

[0039] 本发明的一个方式是一种包括二次电池以及差分器的蓄电系统,其中,差分器包括寄存器,差分器具有通过模拟-数字转换将二次电池的第一电压转换为第一电压数据的功能,差分器具有测量使第一电压变化第一电压值所需要的时间的功能,寄存器具有储存比第一电压数据高出相当于第一电压值的数据值的第二电压数据的功能,并且,差分器具有在使第一电压变化第一电压值为止的期间停止对寄存器供应电源的功能。

[0040] (2)

[0041] 此外,在上述(1)中,差分器也可以包括数字-模拟转换电路,数字-模拟转换电路也可以具有根据第二电压数据输出第二电压的功能,并且差分器也可以具有在使第一电压变化第一电压值为止的期间停止对数字-模拟转换电路供应电源的功能。

[0042] (3)

[0043] 此外,在上述(1)中,差分器也可以包括在沟道形成区域中包含氧化物半导体的晶体管。

[0044] (4)

[0045] 此外,在上述(2)中,差分器也可以包括在沟道形成区域中包含氧化物半导体的晶体管。

[0046] (5)

[0047] 此外,在上述(1)至(4)中的任一项中,优选的是,二次电池包括正极,正极包含钴酸锂,并且通过X射线衍射识别的晶体结构为由空间群R-3m表示的晶体结构。

[0048] (6)

[0049] 此外,在上述(5)中,钴酸锂也可以在表层部包含镁。

[0050] 发明效果

[0051] 根据本发明的一个方式可以提供一种能量密度高的蓄电系统。另外,根据本发明的一个方式可以提供一种安全性高的蓄电系统。另外,根据本发明的一个方式可以提供一种能量密度高的二次电池。另外,根据本发明的一个方式可以提供一种安全性高的二次电池。另外,根据本发明的一个方式可以提供一种二次电池的新颖充电方法。另外,根据本发明的一个方式可以提供一种使用可靠性高的正极活性物质的蓄电系统。另外,根据本发明的一个方式可以提供一种可靠性高的正极活性物质。另外,根据本发明的一个方式可以通过将本发明的一个方式的正极活性物质用于本发明的一个方式的蓄电系统来提供一种优异的蓄电系统。另外,根据本发明的一个方式可以进行二次电池的状态估计。另外,根据本发明的一个方式可以进行二次电池的充电深度估计。另外,根据本发明的一个方式可以估计二次电池的可充满电的容量而估计二次电池的劣化状态。另外,根据本发明的一个方式可以估计二次电池可放电的容量。

[0052] 另外,根据本发明的一个方式可以提供一种新颖的充电器、充电控制电路、电池控制电路、电池保护电路、蓄电装置、半导体装置、车辆、电子设备等。另外,根据本发明的一个方式可以提供一种功耗低的充电器、充电控制电路、电池控制电路、电池保护电路、蓄电装置、半导体装置、车辆、电子设备等。另外,根据本发明的一个方式可以提供一种集成度高的充电器、充电控制电路、电池控制电路、电池保护电路、蓄电装置、半导体装置、车辆、电子设备等。

[0053] 注意,本发明的一个方式的效果不局限于上述列举的效果。上述列举的效果并不妨碍其他效果的存在。其他效果是下面记载的上面未说明的效果。本领域技术人员可以从本说明书或附图等的记载导出并适当地抽出该上面未说明的效果。注意,本发明的一个方式具有上述列举的效果及其他效果中的至少一个效果。因此,本发明的一个方式有时不具有上述列举的效果。

附图说明

- [0054] 图1A及图1B是示出蓄电系统的一个例子的方框图。
- [0055] 图2A及图2B是示出蓄电系统的一个例子的方框图。
- [0056] 图3A及图3B是示出蓄电系统的一个例子的方框图。
- [0057] 图4A及图4B是示出蓄电系统的一个例子的方框图。
- [0058] 图5是说明二次电池的充电方法的流程图。
- [0059] 图6是说明二次电池的充电方法的流程图。
- [0060] 图7是示出二次电池的充电方法的流程图。
- [0061] 图8是示出蓄电系统的结构例子的方框图。
- [0062] 图9是示出蓄电系统的工作例子的流程图。
- [0063] 图10是示出蓄电系统的结构例子的方框图。
- [0064] 图11是示出蓄电系统的工作例子的示意图。
- [0065] 图12是说明蓄电系统的工作例子的流程图。
- [0066] 图13A至图13C是示出蓄电系统的一个例子的方框图。
- [0067] 图14A及图14B是正极活性物质的截面图。图14C至图14F是正极活性物质的截面图的一部分。
- [0068] 图15是晶体取向大致一致的TEM图像的例子。
- [0069] 图16A是晶体取向大致一致的STEM图像的例子。图16B是岩盐型晶体结构RS的区域的FFT图案。图16C是层状岩盐型晶体结构LRS的区域的FFT图案。
- [0070] 图17是说明正极活性物质的晶体结构的图。
- [0071] 图18是说明现有的正极活性物质的晶体结构的图。
- [0072] 图19A及图19B是正极活性物质的截面图。图19C及图19D是正极活性物质的截面图的一部分。
- [0073] 图20是示出从晶体结构算出的XRD图案的图。
- [0074] 图21是示出从晶体结构算出的XRD图案的图。
- [0075] 图22是正极活性物质的截面图。
- [0076] 图23A至图23C是说明正极活性物质的制造方法的图。
- [0077] 图24A至图24H是说明电子设备的一个例子的图。
- [0078] 图25A至图25D是说明电子设备的一个例子的图。
- [0079] 图26A至图26C是说明电子设备的一个例子的图。
- [0080] 图27A至图27C是说明车辆的一个例子的图。
- [0081] 图28A及图28B示出 $dQ/dV-V$ 曲线。
- [0082] 图29A及图29B示出 $dQ/dV-V$ 曲线。

- [0083] 图30A示出V-C曲线。图30B示出 $\Delta V-t$ 曲线。
- [0084] 图31示出二次电池的循环特性的评价结果。
- [0085] 图32是示出充放电循环次数与充电终止电压的关系的图。
- [0086] 图33A至图33C示出二次电池的 $dQ/dV-V$ 曲线。
- [0087] 图34A及图34B示出二次电池的 $dQ/dV-V$ 曲线。

具体实施方式

[0088] 在本说明书等中,半导体装置是指利用半导体特性的装置,例如是指包括半导体元件(例如,晶体管或二极管等)的电路或包括该电路的装置等。此外,半导体装置是指能够利用半导体特性而发挥作用的所有装置。例如,作为半导体装置的例子,有包括半导体元件的集成电路、包括集成电路的芯片、封装中容纳有芯片的电子构件或者安装有电子构件的电子设备等。此外,例如,显示装置、发光装置、蓄电装置、光学装置、摄像装置、照明装置、运算装置、控制装置、存储装置、输入装置、输出装置、输入输出装置、信号处理装置、电子计算机或电子设备等本身是半导体装置,且有时包括半导体装置。

[0089] 以下,参照附图说明实施方式。注意,实施方式可以以多个不同形式来实施。由此,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在不脱离其宗旨及范围的条件下被变换为各种各样的形式。因此,本发明不应该被解释为仅限定在实施方式所记载的内容中。

[0090] 此外,在本说明书等中,各实施方式所示的结构可以与其他实施方式所示的结构适当地组合而构成本发明的一个方式。此外,当在一个实施方式中示出多个结构时,可以适当地组合这些结构而看作本发明的一个方式。

[0091] 注意,关于说明实施方式的附图,在发明的结构中,有时在不同的附图中共同使用相同的符号来表示相同的部分或具有相同功能的部分,由此省略反复说明。此外,在附图中,当表示具有相同功能的部分时有时例如使用相同的阴影线,而不特别附加符号。例如,在立体图或俯视图(也称为“平面图”)等中,为了明确起见,有时省略部分构成要素的图示。例如,有时省略附图中的部分隐藏线的记载。此外,例如,有时省略附图中的阴影线等的记载。

[0092] 在附图中,为便于清楚地说明,有时夸大表示尺寸、层的厚度或区域。因此,附图例如不局限于附图中的尺寸或纵横比等。此外,在附图中,示意性地示出理想的例子,因此本发明例如不局限于附图所示的形状或值等。例如,在实际的制造工序中,有时由于蚀刻等处理而层或抗蚀剂掩模等非意图性地被减薄,但是为了便于理解有时不反映于附图中。此外,例如在实际的电路工作中,有时由于噪声或定时偏差等引起电压或电流等的不均匀,但是为了便于理解它们有时不反映于附图中。

[0093] 在本说明书及附图等中,有时根据功能对本发明的构成要素进行分类且以彼此独立的构成要素表示。然而,难以根据功能对构成要素进行分类,有时一个构成要素涉及到多个功能或者多个构成要素涉及到一个功能。因此,本说明书及附图等所示的构成要素不局限于其说明,有时根据情况可以适当地换词句。

[0094] 在本说明书及附图等中,在多个构成要素使用同一符号并且需要区分它们时,有时对符号例如附加“A”、“b”、“_1”、“[n]”或“[m,n]”等识别符号。

[0095] 注意,在本说明书等中,晶体管的“导通状态”或“开启状态”例如是指可以看作晶体管的源极和漏极电短路的状态或者可以使电流流过源极和漏极之间的状态等。例如,有时将如下状态称为“导通状态”或“开启状态”:在n沟道型晶体管中,栅极和源极之间的电压比阈值电压高的状态;或者在p沟道型晶体管中,栅极和源极之间的电压比阈值电压低的状态等。此外,晶体管的“非导通状态”、“断开状态”或“关闭状态”是指可以看作晶体管的源电极和漏电极在电性上断开的状态。例如,有时将如下状态称为“非导通状态”、“断开状态”或“关闭状态”:在n沟道型晶体管中,栅极和源极之间的电压比阈值电压低的状态;或者在p沟道型晶体管中,栅极和源极之间的电压比阈值电压高的状态等。

[0096] 此外,在本说明书等中,在没有特别说明的情况下,晶体管的“通态电流”是指晶体管处于开启状态时的流过源极与漏极之间的电流(也称为漏极电流)。此外,在本说明书等中,在没有特别说明的情况下,晶体管的“关态电流”是指晶体管处于关闭状态时的漏极电流。注意,在本说明书等中,有时将晶体管处于关闭状态时的漏极电流以及流过栅极与源极或漏极之间的电流(也称为栅极漏电流)称为泄漏电流。

[0097] 在本说明书等中,空间群使用国际符号(或Hermann-Mauguin记号)的Short notation表示。另外,使用密勒指数表示晶面及晶体取向。在晶体学上,对数字附上上标横线来表示空间群、晶面及晶体取向。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)来表示空间群、晶面及晶体取向,代替对数字附上上标横线。另外,以“[]”表示示出晶体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“()”表示示出晶面的个别面,以“{ }”表示具有等价对称性的集合面。另外,一般来说,为了容易理解结构,以空间群R-3m表示的三方晶以六方晶的复合六方晶格表示。在本说明书等中,在没有特别的说明的情况下,空间群R-3m也以复合六方晶格表示。有时作为密勒指数除了(hkl)以外还使用(hkil)。在此i为-(h+k)。

[0098] 在本说明书等中,粒子不局限于球形(截面形状为圆形)。各粒子的截面形状例如也可以为椭圆形、长方形、梯形、锥形、角部呈弧形的四角形或非对称的形状等。另外,各粒子也可以为无定形。

[0099] 在本说明书等中,均质是指在由多个元素(例如,A、B及C)构成的固体中某个元素(例如,A)在特定区域中具有同样的特征而分布的现象。注意,特定区域之间的元素浓度实质上相同即可。例如,元素浓度之差在特定区域之间为10%以内即可。作为特定区域,例如可以举出表层部、表面、凸部、凹部或块体(bulk)等。

[0100] 在本说明书等中,偏析是指在包含多个元素(例如,A、B及C)的固体中某个元素(例如,B)在空间上不均一地分布的现象。

[0101] 在本说明书等中,本发明的一个方式的二次电池例如包括正极及负极。作为构成正极的材料可以举出正极活性物质。例如,正极活性物质是进行贡献于二次电池的充放电的反应的物质。另外,正极活性物质也可以在其一部分包括不贡献于二次电池的充放电的物质。

[0102] 此外,在本说明书等中,正极活性物质是指锂能够嵌入及脱离的包含过渡金属及氧的化合物。注意,在制造正极活性物质后吸附的如碳酸盐或羟基等不包括在正极活性物质中。另外,在制造正极活性物质后吸附的如电解质、有机溶剂、粘合剂、导电材料或来源于它们的化合物也不包括在正极活性物质中。

[0103] 另外,在本说明书等中,有时将添加有添加元素的正极活性物质例如记作复合氧化物、正极材料或二次电池用正极材料等。另外,在本说明书等中,本发明的一个方式的正极活性物质优选包含化合物。另外,在本说明书等中,本发明的一个方式的正极活性物质优选包括组成物。另外,在本说明书等中,本发明的一个方式的正极活性物质优选包括复合体。此外,正极活性物质例如是指钴镍酸锂的粒子集合。

[0104] 此外,正极活性物质的理论容量是指正极活性物质中的能够嵌入和脱离的锂全部脱离时的电量。例如,钴酸锂(LiCoO_2)的理论容量为274mAh/g,镍酸锂(LiNiO_2)的理论容量为274mAh/g,锰酸锂(LiMn_2O_4)的理论容量为148mAh/g。

[0105] 充电深度(SOC:State of Charge)是表示在以正极活性物质的理论容量为基准时多少被充电的状态的值,即多少量锂从正极脱离的状态的值。例如,在使用钴酸锂(LiCoO_2)或镍-钴-镁酸锂($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$))等具有层状岩盐型晶体结构的正极活性物质的情况下,以理论容量274mAh/g为基准充电深度0意味着锂从正极活性物质不脱离的状态,充电深度0.5意味着相当于137mAh/g的锂从正极脱离的状态,充电深度0.8意味着相当于219.2mAh/g的锂从正极脱离的状态。

[0106] 另外,可以以组成式中的x,例如 Li_xCoO_2 中的x或 Li_xMO_2 中的x表示相对于理论容量的在正极活性物质中残留的锂量。在此,M意味着随着锂的嵌入和脱离而氧化还原的过渡金属。在本说明书等中,可以将 Li_xCoO_2 适当地换称为 Li_xMO_2 。在说明二次电池中的正极活性物质时,x可以为(理论容量-充电容量(充电电量))/理论容量。例如,在对将 LiCoO_2 用于正极活性物质的二次电池进行充电至219.2mAh/g时,可以说正极活性物质是 $\text{Li}_{0.2}\text{CoO}_2$ 或者说 $x=0.2$ 。 Li_xCoO_2 中的x较小例如意味着 $0.1 < x \leq 0.24$ 的情况。

[0107] 在钴酸锂大致满足化学计量比时,为 LiCoO_2 且锂位置的锂的占有率为 $x=1$ 。另外,放电结束的二次电池中的钴酸锂也可以说是 LiCoO_2 且 $x=1$ 。在此,“放电结束”例如是指电流为100mA/g且电压为2.5V(对电极锂)以下的状态。在锂离子二次电池中,在锂位置的锂的占有率为 $x=1$ 且其他锂不能嵌入于正极活性物质时电压急剧地下降。可以说此时放电结束。一般来说,使用 LiCoO_2 的锂离子二次电池的放电电压在达到2.5V之前急剧下降,所以假设在上述条件下放电结束。此外,放电结束的正极例如在利用XRD图案等进行分析时可确认到具有一般的 LiCoO_2 晶体结构。

[0108] 用于算出 Li_xCoO_2 中的x的充电容量(充电电量)及放电容量优选以没有短路及电解质的分解影响或者短路及电解质的分解影响少的条件进行测量。例如,发生看作短路的容量急剧地变化的二次电池的数据不能被用于x的算出。

[0109] 另外,晶体结构的空间群例如通过XRD图案、电子衍射图案或中子衍射图案等识别。因此,在本说明书等中,属于某种空间群或者是空间群意味着被识别为某种空间群。

[0110] 此外,当阴离子的配置大致接近立方最紧密堆积时,可以将其视为立方最紧密堆积。立方最紧密堆积的阴离子配置是指如下状态:在填充在第一层中的阴离子的空隙上配置有第二层的阴离子,并且在第二层的阴离子的空隙正上而不在第一层的阴离子正上配置有第三层的阴离子。因此,阴离子也可以不严格地为立方晶格。此外,实际上晶体都具有缺陷,所以分析结果也可以不基于理论。例如,也可以在电子衍射图案或TEM(Transmission Electron Microscope:透射电子显微镜)图像等的FFT(Fast Fourier Transformation:快速傅里叶变换)图案中与理论上的位置略微不同的位置上出现斑点。例如,在与理论上的位

置之间的方位之差为5度以下或2.5度以下时可以说具有立方最紧密堆积结构。

[0111] 一般来说,随着二次电池的充电电压上升,正极的电位也上升。本发明的一个方式的正极活性物质在高充电电压下也具有稳定的晶体结构。充电状态下的正极活性物质的晶体结构稳定,所以可以抑制由于反复进行充放电而可充满电的容量降低。

[0112] 另外,二次电池的短路除了引起二次电池的充电工作和放电工作中的至少一个的不良以外还会引起发热及起火。为了实现安全的二次电池,优选在高充电电压下也抑制短路电流。本发明的一个方式的正极活性物质在高充电电压下也可以抑制短路电流。因此,可以制造同时实现高充放电容量和安全性的二次电池。

[0113] 注意,在没有特别的说明的情况下,说明处于劣化之前的状态的二次电池所包括的材料(例如,正极活性物质、负极活性物质及电解质等)。例如,如下情况可以被称为劣化之前的状态:二次电池具有额定容量的97%以上的可充满电的容量的情况。额定容量依据JIS C8711:2019。另外,在本说明书等中,有时将二次电池所包括的材料的劣化之前的状态称为初始物品或初始状态且将劣化之后的状态(二次电池具有小于额定容量的97%的可充满电的容量的状态)称为在使用的物品或在使用的状态或者使用过的物品或使用过的状态。

[0114] (实施方式1)

[0115] 在本实施方式中,说明本发明的一个方式的充电器以及包括本发明的一个方式的充电器的蓄电系统。

[0116] <蓄电系统的例子1>

[0117] 图1A是示出蓄电系统200的一个例子的方框图。蓄电系统200包括充电器201及二次电池121。充电器201与二次电池121的正极和负极各自电连接。

[0118] 充电器201包括控制电路153、电流测量电路152及电压测量电路151。另外,充电器201优选还包括温度传感器TS。温度传感器TS可以对二次电池的环境温度进行测量。温度传感器TS例如被设定为与二次电池的外包装体或者框体接触。将在后面说明使用温度传感器TS的充电控制。

[0119] 电流测量电路152具有对二次电池121的电流(流过二次电池121的电流)进行测量的功能。尤其是,电流测量电路152优选具有对二次电池121的充电电流(在二次电池121的充电时流过的电流)进行测量的功能。电流测量电路152可以将测量的电流值提供给控制电路153。

[0120] 电压测量电路151具有对二次电池121的电压(在二次电池121的正极与负极之间产生的电位差)进行测量的功能。尤其是,电压测量电路151优选具有对二次电池121的充电电压(在二次电池121的充电时在正极与负极之间产生的电位差)进行测量的功能。电压测量电路151可以将测量的电压值提供给控制电路153。

[0121] 控制电路153具有控制二次电池121充电的开始及停止的功能。另外,控制电路153具有控制二次电池121的充电条件的功能。具体而言,例如控制电路153具有控制二次电池121的充电电流的功能。

[0122] 作为控制电路153,例如可以使用CPU(Central Processing Unit:中央处理器)或MCU(Micro Controller Unit:微控制单元)等。

[0123] 控制电路153具有对电压测量电路151提供的二次电池121的电压随时间变化进行

运算的功能或者对电压的时间微分进行运算的功能。电压随时间变化的运算或者电压时间微分的运算例如是指取得多个电压值和时间的数据组并使用取得的多个数据组进行运算。控制电路153优选包括模拟数字转换电路。在所得到的二次电池121的电压值为模拟值时,控制电路153可以使用模拟数字转换电路将模拟值转换为数字值。当作为控制电路153使用MCU时,也可以采用控制电路153包括电压测量电路151及模拟数字转换电路部的结构。另外,也可以分别准备模拟数字转换电路和控制电路153。

[0124] 另外,控制电路153具有对从电流测量电路152供应的二次电池121的电流的时间积分进行运算的功能,即对二次电池121的电量进行运算的功能。对电流的时间积分进行运算,即对电量进行运算是指例如取得多个电流值与时间的组数据,并使用所取得的多个组数据进行运算。另外,控制电路153具有对二次电池121的电量的电压微分(dQ/dV)进行运算的功能。对电量的电压微分进行运算是指例如取得多个电压值、电流值与时间的组数据,并使用所取得的多个组数据进行运算。

[0125] 另外,控制电路153包括存储电路。存储电路例如被用作CPU或MCU内的寄存器或高速缓冲存储器。另外,存储电路例如具有保持在蓄电系统200中使用的各种程序以及蓄电系统200的工作所需的各种数据等的功能。

[0126] 图1B是示出蓄电系统200的其他例子的方框图。图1B所示的蓄电系统200所包括的充电器201除了图1A所示的构成要素以外还包括检测电路185、检测电路186、短路检测电路SD、微短路检测电路MSD、晶体管140及晶体管150。将在后面详细地说明检测电路185、检测电路186、短路检测电路SD、微短路检测电路MSD、晶体管140及晶体管150。

[0127] 图2A及图2B是示出图1A及图1B所示的蓄电系统200所包括的充电器201中的电流测量电路152的具体结构例子的方框图。如图2A及图2B所示,电流测量电路152包括电阻器152a及电路152b。

[0128] 电阻器152a被用作分路电阻器。电路152b具有测量电阻器152a的两端的电压的功能。

[0129] 注意,电流测量电路152不局限于图2A及图2B所示的使用分路电阻器(电阻器152a)的电阻检测型结构。电流测量电路152例如也可以采用使用线圈、空穴元件、磁阻效应元件、磁阻抗元件或磁通门等的磁场检测型结构。

[0130] 图3A及图3B是示出蓄电系统200的其他例子的方框图。图3A及图3B所示的蓄电系统200除了图2A及图2B所示的结构以外还包括DC-DC转换器157、电路158及二极管159。

[0131] 如图3A及图3B所示,蓄电系统200也可以还包括DC-DC转换器157。DC-DC转换器157包括电压转换电路(未图示)及控制电路(未图示)。DC-DC转换器157具有对二次电池121的电压进行转换并输出的功能。

[0132] 另外,如图3A及图3B所示,蓄电系统200也可以还包括电路158。电路158优选被用作AC适配器。就是说,电路158例如具有将交流电转换为直流电的功能。另外,电路158例如具有电压转换功能。另外,电路158具有将被转换为直流的电力供应给二次电池121的功能。电路158也可以具有在将电力供应给二次电池121时控制提供的电流值及提供的电压值的功能。另外,电路158也可以具有根据由控制电路153供应的信号而控制提供给二次电池121的电流值及电压值的功能。

[0133] 在图3A及图3B所示的蓄电系统200中,电路158和充电器201之间也可以设置有二

极管159。二极管159具有抑制从充电器201到电路158的反向电流的功能。

[0134] 图4A及图4B是说明蓄电系统200中的利用电压测量电路151的二次电池121的电压的测量的方框图。电压测量电路151有时如图4A所示那样测量二次电池121的正极与负极之间的电压 V_{b1} ,有时如图4B所示那样测量对电压 V_{b1} 进行电阻分压而得的电压。

[0135] 在图4B中,电压 V_{b1} 被电阻器122和电阻器123电阻分压为电压 V_{b2} 和电压 V_{b3} 。电压测量电路151测量被电阻分压的电压 V_{b3} 。

[0136] 如图4B所示,当对二次电池121的正极和负极之间的电压 V_{b1} 被电阻分压而得的电压 V_{b3} 进行测量时,电压测量电路151或控制电路153也可以根据被电阻分压的电压 V_{b3} 估计二次电池121的正极和负极之间的电压 V_{b1} 。

[0137] 另外,充电器201优选被用作库仑计。例如,充电器201具有如下功能:利用电流测量电路152及控制电路153计算出二次电池121的累计电量,来计算出二次电池121的充电容量(充电电量)及放电容量。另外,充电器201也可以具有利用计算的充电容量(充电电量)及放电容量来分析充电深度的功能。

[0138] {充电}

[0139] 接着,说明使用本发明的一个方式的充电器的二次电池的充电。

[0140] 在二次电池中,随着充电深度变大(充电容量(充电电量)变大),二次电池中的正极活性物质的晶体结构发生变化。当该晶体结构不可逆变化时,由于反复进行充电,二次电池的可充满电的容量有时降低。

[0141] 因此,为了实现放电容量大且寿命长的二次电池,例如需要在增大二次电池的充电深度且晶体结构大致可逆变化的范围内控制二次电池的充电深度。

[0142] 例如,通过以规定电压为二次电池的充电电压的上限而进行充电,可以在晶体结构大致可逆变化的范围内控制二次电池的充电深度。然而,在二次电池中,由于反复进行充放电而状态发生变化,因此即使以同一电压为上限而进行充电,随着充放电循环的增加,也难以使二次电池的充电深度相同。因此,为了在晶体结构大致可逆变化的范围内控制二次电池的充电深度,需要监控充电过程的单元。

[0143] 通过使用本发明的一个方式的充电器,可以监控充电过程,并且可以在充电深度大且晶体结构大致可逆变化的范围内控制二次电池的充电深度。另外,二次电池优选使用本发明的一个方式的正极活性物质。

[0144] 本发明的一个方式的充电器通过控制二次电池的充电条件,可以抑制二次电池中的正极活性物质的晶体结构的崩塌。更具体而言,例如本发明的一个方式的充电器可以在可抑制晶体结构的崩塌的范围内将二次电池的充电电压提高到极限,可以在提高二次电池的可靠性的同时,通过将二次电池高效地利用到极限而实现高能量密度。

[0145] 在本发明的一个方式的充电器中,尤其是,可以抑制具有层状晶体结构的正极活性物质的晶体结构的崩塌。在具有层状晶体结构的正极活性物质中例如用作载体离子的金属以层状排列。例如在钴酸锂中,锂以层状存在于 CoO_2 层之间。在具有层状晶体结构的正极活性物质中,在随着充电而载体离子脱离时,有时产生晶体的畸变、载体离子的脱离所引起的晶体结构变化等。例如在钴酸锂中,在随着充电而锂离子脱离时,有时产生 CoO_2 层的偏离、 CoO_2 层的层间距离的缩小等变化。在正极活性物质的晶体结构中,在这样的变化是可逆变化时,可以抑制反复充放电中的可充满电的容量及放电容量的降低。另一方面,当充电电

压过高时充电深度变大,载体离子的脱离量变多。在充电深度变大时,随着充电而晶体结构不可逆变化,所以在反复充放电中,可充满电的容量及放电容量有可能降低。

[0146] 另外,过高的充电电压导致正极活性物质的构成要素溶出到电解液,有可能导致正极活性物质的晶体结构的崩塌。另外,高电压下的充电有可能导致电解质的构成要素的分解反应等。

[0147] 本发明的一个方式的充电器可以利用简单的方法检测晶体结构的变化,在可以确保高可靠性的范围内将充电电压提高到极限,将二次电池高效地利用到极限。

[0148] 使用本发明的一个方式的充电器的二次电池优选可以根据充电时取得的波形而决定充电的上限电压。在此,波形例如可以呈曲线、直线、组合曲线和直线的形状等各种形状。另外,波形不局限于呈周期性的波。作为充电时取得的波形,例如可以举出从充电时的电压、时间、电流的数据生成的 dQ/dV - V 曲线或 ΔV - t 曲线等。就是说,在使用本发明的一个方式的充电器的二次电池的充电时取得的波形中,优选检测起因于正极活性物质的晶体结构变化的极值。并且,在使用本发明的一个方式的充电器的二次电池中,优选将反复充放电中的充电电压提高到极限,并且优选在提高的充电电压下正极活性物质的晶体结构也大致可逆变化。在此,大致可逆是指:可逆的;或者即使是不可逆的,晶体结构变化的反复所导致的劣化也极小。本发明的一个方式的正极活性物质在二次电池的充电深度大约为80%或其附近时从O3型晶体结构变为后述的O3'型晶体结构。在发生这个变化时,在 dQ/dV 曲线等上观测到极值。本发明的一个方式的充电器具有检测该极值来控制充电的功能。

[0149] 另外,在使用本发明的一个方式的充电器的二次电池中,为了在晶体结构大致可逆变化的范围内将二次电池高效地利用到极限,起因于晶体结构变化的上述极值优选为充电的上限电压附近。例如,优选的是,起因于晶体结构变化的上述极值低于充电的上限电压,并且检测出上述极值时的电压和充电的上限电压之差为0.15V以下。

[0150] 在使用本发明的一个方式的充电器的二次电池中,优选的是,即使超过检测出上述极值时的电压后一定时间进行充电,在充放电中正极活性物质的晶体结构也可以大致可逆变化。当使用本发明的一个方式的充电器的二次电池具有这样的特性时,本发明的一个方式的充电器可以使用上述极值简单地控制为用来将二次电池高效地利用到极限的充电的上限电压。

[0151] 起因于该晶体结构变化的极值例如在二次电池的电压随时间变化曲线上检测。或者,在二次电池的电压的时间微分曲线(dV/dt 曲线)上检测。

[0152] 另外,起因于该晶体结构的变化的极值例如在二次电池的电压的微分曲线(dQ/dV 曲线)上检测。

[0153] 在二次电池的充电中,有时使用恒流恒压(CCCV:Constant Current,Constant Voltage)充电。在CCCV充电中,进行恒流充电,在恒流充电中达到充电的上限电压之后进行恒压充电。在CCCV充电中,例如在恒流充电的上限电压下进行恒压充电,由此可以在上限电压下用长时间进行充电,充电容量(充电电量)不容易受到二次电池的劣化所引起的阻抗变化等的影响,可以得到不均匀小的充电容量(充电电量)。

[0154] 通过提高充电电压,可以提高充电容量(充电电量)。然而,根据正极活性物质的性能,高电压下的充电有可能导致正极活性物质的晶体结构的崩塌,并且有可能导致电解质的构成要素的分解反应等。因此,上限电压下的恒压充电有使二次电池的劣化加速的担忧。

通过利用恒流充电,可以缩短上限电压下的充电时间而延长二次电池的寿命,所以是优选的。尤其是,当二次电池的环境温度为高于40℃的高温条件时,在上限电压下的恒压充电中,二次电池的劣化有时很明显。因此,当二次电池的环境温度高时,更优选进行恒流充电。另外,当二次电池的环境温度高时,优选不使用高电压下的恒压充电或者尽量缩短高电压下的恒压充电的时间。

[0155] 在此,说明使用由化学式 AM_yO_z ($y>0, z>0$) 表示的正极活性物质,更具体而言例如使用由化学式 AMO_2 表示的正极活性物质的情况下的充电。将在后面说明由化学式 AM_yO_z ($y>0, z>0$) 表示的正极活性物质的详细内容、元素A及金属M。注意,该正极活性物质由化学式 AMO_2 表示,但是A:M:O的组成不局限于1:1:2。另外,钴酸锂有时由 $LiCoO_2$ 表示。另外,镍酸锂有时由 $LiNiO_2$ 表示。

[0156] 例如,使用本发明的一个方式的充电器在35℃以上且55℃以下的温度下以充电深度为85%以下、80%以下或77%以下的方式进行二次电池的充电。

[0157] 另外,作为充电程度,可以以组成式中的x,例如 Li_xCoO_2 中的x表示正极活性物质中残留的能够嵌入和脱离的锂量。在说明二次电池中的正极活性物质时,x可以为(理论容量-充电容量(充电电量))/理论容量。例如,在对将 $LiCoO_2$ 用于正极活性物质的二次电池进行充电至219.2mAh/g时,可以说正极活性物质是 $Li_{0.2}CoO_2$ 或者说 $x=0.2$ 。 Li_xCoO_2 中的x较小例如意味着 $0.1<x\leq 0.24$ 的情况。

[0158] 在本发明的一个方式的蓄电系统中,以x为0.2以下、0.24以下或0.3以下的方式进行充电即可。

[0159] 另外,在此情况下,例如在35℃以上且55℃以下的温度下,作为充电的上限电压,以以锂电位(Li/Li^+)为准正极电位优选为4.8V以下,更优选为4.75V以下,进一步优选为4.7V以下,还优选为4.65V以下的方式进行充电。

[0160] 另外,在此情况下,例如在40℃以上且55℃以下的温度下,以充电率(C rate,也称为capacity rate)优选为0.35C以上,更优选为0.45C以上,进一步优选为0.7C以上,还优选为0.9C以上的方式进行充电。在此,“C”为倍率单位。尤其是,在以锂电位(Li/Li^+)为准正极电位为4.2V以上、4.3V以上或4.4V以上的电压下以达成该充电率的方式进行充电。在此,充电率1C例如是指如下电流密度:以使正极活性物质中的元素A(在使用钴酸锂时,元素A为锂)的总量起充电反应的电量为1,以1小时充电到0.7倍左右的电量时的电流密度。

[0161] 注意,通过使充电深度变浅可以延长二次电池的寿命,但是在充电深度过小时,二次电池的放电容量变小。因此,充电深度例如优选为50%以上,更优选为60%以上,进一步优选为70%以上,还进一步优选为73%以上。另外,充电深度也可以大于75%。

[0162] 在此,作为充电深度使用每正极活性物质重量的充电容量(充电电量)进行归一化,将正极活性物质中的所有的锂脱离的状态看作充电深度=100%。

[0163] 注意,二次电池的充电深度的计算方法不局限于上述例子。例如,也可以将相当于二次电池的额定容量的充电看作充电深度=100%。另外,用于充电深度的充电容量(充电电量)的归一化不局限于上述例子。可以使用二次电池的容积、二次电池的内部容积、二次电池的一部分的容积、二次电池的重量、二次电池的内容物的重量或二次电池的一部分的重量等进行归一化。

[0164] 在本发明的一个方式的充电器中,可以在dQ/dV曲线等上检测出起因于正极活性

物质的晶体结构变化的极值而进行恒流充电。另外,使用该极值的检测的恒流充电很简单,并且控制性也良好。因此,通过使用本发明的一个方式的充电器,可以实现一种充电容量(充电电量)的不均匀小且高电压的充电所导致的劣化得到抑制的二次电池。

[0165] 将在后面说明可用作二次电池121的二次电池的详细内容。

[0166] <充电方法的例子1>

[0167] 接着,使用图5所示的流程图说明使用本发明的一个方式的充电器的充电方法的一个例子。

[0168] 首先,在步骤S100中,开始处理。

[0169] 接着,在步骤S101中,在时间 t_1 开始二次电池的恒流充电。该恒流充电直到在步骤S107中停止充电为止连续进行。

[0170] 接着,在步骤S102中,电压测量电路151开始二次电池的电压的测量。另外,电流测量电路152开始二次电池的电流的测量。电压测量电路151将测量的电压值提供给控制电路153。电流测量电路152将测量的电流值提供给控制电路153。

[0171] 接着,在步骤S103中,控制电路153将步骤S102以后电压测量电路151测量的电压值及电流测量电路152测量的电流值作为与时间的数据组积累。数据积累可以使用控制电路153中的存储电路等。作为与电压值及电流值关联的时间例如使用从充电开始的时间即可。

[0172] 接着,在步骤S104中,控制电路153使用随时积累的电压值、电流值以及时间的数据组对二次电池的电压的微分曲线(dQ/dV 曲线)进行运算。在此,在步骤S103中,也可以在积累某个规定时间的电压值、电流值以及时间的数据组之后对二次电池的电压的微分曲线进行运算。例如,也可以在为极值检测充分的期间积累数据组。

[0173] 接着,在步骤S105中,控制电路153对横轴表示电压 V 且纵轴表示电量 Q 的电压微分 dQ/dV 的曲线(以下, $dQ/dV-V$ 曲线)进行分析来判定是否检测出极值(也称为峰)。在 $dQ/dV-V$ 曲线上检测出极值,在此例如检测出局部极大值(也称为向上凸的峰)时,进到步骤S106。在没有检测出局部极大值时,返回到步骤S103。注意,在 $dQ/dV-V$ 曲线上有时检测出多个极值。在此情况下,检测出多个极值中占最高位的极值。或者,也可以检测出多个极值中占上位的 r 个(r 为2以上的整数)极值且从 r 个极值中选择任意极值。

[0174] 在此,上位极值是指在按规定条件决定的顺序中占上位的极值。例如,也可以按极值进行降序排列来决定上位极值。

[0175] 控制电路153优选在反复步骤S103至步骤S105的期间继续积累电压值、电流值及时间的数据组。就是说,当 n 次反复步骤S103至步骤S105时,可以使用 n 次的全部数据进行 $dQ/dV-V$ 曲线的运算。或者,也可以仅使用 n 次中的最新一次或最新几次的数据。

[0176] 接着,在步骤S106中,控制电路153判定二次电池的电压是否为规定电压以上。当二次电池的电压 V 为电压 V_2 以上时,进到步骤S107。当电压 V 低于电压 V_2 时,返回到步骤S103。在此,电压 V_2 例如为4.25V以上或者4.25以上且低于4.8V。

[0177] 或者,步骤S106中的电压 V 和电压 V_2 的大小也可以根据二次电池的充电深度判定。例如,当二次电池的充电深度为 $S_1\%$ 以上时进到步骤S107,在小于 $S_1\%$ 时返回到步骤S103即可。在此, S_1 为60[%]以上或者60[%]以上且95[%]以下。

[0178] 控制电路153也可以在多次反复的步骤S103中第一次步骤S103至进到步骤S107的

期间继续积累电压值、电流值及时间的数据组。

[0179] 接着,在步骤S107中,通过分析检测在 $dQ/dV-V$ 曲线上取极值的时间 t_p ,在作为时间 t_p 后经过规定时间的的时间 t_2 ,停止充电。在此,规定时间例如是指为控制电路153停止充电而需要的时间。或者,例如也可以以 $dQ/dV-V$ 曲线上的取极值的电压为中心而决定具有所希望的电压宽度的区域,将对应于该区域的上端的电压的时间设定为时间 t_2 。注意,当步骤S107中没有检测出极值时,也可以在达到预先规定的充电电压时停止充电。

[0180] 另外,作为步骤S107中停止充电的条件,在此举出极值检测,但是例如也可以检测拐点,根据检测拐点后的经过时间等控制充电停止。

[0181] 也可以使进行分析的曲线平滑。作为平滑方法,例如也可以使用滑动平均。

[0182] 在此,在时间 t_p 检测的拐点例如是起因于二次电池的正极中的正极活性物质的晶体结构的变化拐点。

[0183] 当作为正极活性物质例如使用本发明的一个方式的正极活性物质时,通过在时间 t_p 附近的时间停止二次电池的充电,可以抑制反复充放电所导致的正极活性物质的晶体结构的崩塌。

[0184] 作为在时间 t_p 检测的拐点的具体例子,通过使用本发明的一个方式的正极活性物质,可以使用对应于正极活性物质的晶体结构的从O3型晶体结构到O3'型晶体结构的变化拐点。在此,正极活性物质例如是钴酸锂。另外,优选的是,与正极活性物质的晶体结构变为H1-3型晶体结构的情况相比,时间 t_2 的充电电压更低或者充电深度更小。将在后面详细地说明O3型晶体结构、O3'型晶体结构及H1-3型晶体结构。注意,该从O3型晶体结构到O3'型晶体结构的变化有时被表现为相变。

[0185] 在本发明的一个方式的蓄电系统中,例如以二次电池的正极活性物质的时间 t_2 中的晶体结构变为O3'型晶体结构的方式进行控制。由此,可以抑制二次电池的反复充放电中的正极活性物质的晶体结构的崩塌。

[0186] 注意,当在相当于时间 t_2 的充电状态下利用XRD图案进行正极的分析时,被确定的晶体结构优选由空间群R-3m表示。另外,更优选的是,被确定的晶体结构由空间群R-3m表示并示出O3'型晶体结构。

[0187] 例如,当在相当于时间 t_2 的充电状态下利用XRD图案评价将使用本发明的一个方式的蓄电系统进行充电的二次电池拆开而得到的正极时,观测到对应于空间群R-3m的谱。关于测量条件及测量方法等可以参照后面的记载。

[0188] 另外,当在二次电池充电前的状态下利用XRD图案进行正极的分析时,被确定的晶体结构也优选由空间群R-3m表示。

[0189] 在本发明的一个方式的蓄电系统中,在时间 t_2 及充电前利用XRD图案进行正极的分析时,被确定的晶体结构由空间群R-3m表示,因此可以实现一种充放电循环中的放电容量降低很少的二次电池。

[0190] 在此,考虑s次反复步骤S101至步骤S107的情况。s为2以上的整数。在此情况下,在基于步骤S102至步骤S106中检测的极值求得的时间 t_p 及时间 t_2 也可以在下一次充电循环中使用。具体而言,在第s次充电的步骤S107中,也可以将在第(s-1)次充电中求得的时间 t_p 及时间 t_2 用作停止充电的条件。

[0191] 接着,在步骤S199中,结束处理。

[0192] 注意,以上说明从步骤S101中充电开始起直到步骤S107中充电停止继续进行恒流充电的例子。此时,例如从步骤S101中充电开始起直到步骤S107中充电停止,将恒流充电的电流值设定为固定电流值。或者,在从步骤S101中充电开始起直到步骤S107中充电停止的期间,也可以使恒流充电中的电流值分阶段地发生变化。作为具体例子,在n次反复步骤S103至步骤S105时,也可以使某个次数以后的电流值发生变化。

[0193] 本发明的一个方式的充电器可以在步骤S103至步骤S106中分析二次电池的充电特性,根据分析结果在步骤S107中改变二次电池的充电条件。具体而言,例如可以停止二次电池的充电。在步骤S103至步骤S106中分析的充电特性根据二次电池的充放电的环境温度、伴随充放电循环的二次电池的劣化等而发生变化。在本发明的一个方式的充电器中,通过根据这样的充电特性的变化而改变二次电池的充电条件,例如二次电池的充电电压等,可以抑制二次电池的劣化。

[0194] 并且,在本发明的一个方式的充电器中,通过进行充电特性的分析,可以在抑制二次电池的劣化的范围内充电到极限。

[0195] 或者,在步骤S107中,在时间t2以后也可以以低于时间t2中的恒流充电的上限充电电压的电压进行恒压充电。

[0196] <充电方法的例2>

[0197] 使用图6所示的流程图说明使用本发明的一个方式的充电器的充电方法的一个例子。注意,在图6所示的充电方法中,控制电路153进行的运算比图5所示的充电方法简单,有时可以以更小的电路规模进行运算。

[0198] dQ/dV 可以由如下公式表示。

[0199] $dQ/dV = (dQ/dt) \times (dt/dV)$

[0200] 在恒流充电中, dQ/dt 恒定,因此 dQ/dV 与 dt/dV 成比。因此,在恒流充电中通过进行 dt/dV 特性的评价,可以取得与 dQ/dV 特性同样的信息。

[0201] 以下,示出在进行恒流充电的区域中评价 dt/dV 特性的例子。不需要随时取得二次电池的电流值,有时 dt/dV 特性的取得可以比 dQ/dV 更简单。另外,要取得的参数仅是电压和时间这两个参数,因此运算也简单,有时可以缩小电路规模。另外,也可以减小要取得的数据量,因此有时可以缩小存储电路的规模。

[0202] 另外,恒流充电中的 dQ/dV 的变化有时比恒压充电中的 dQ/dV 缓慢。

[0203] 鉴于上述内容,在本发明的一个方式的蓄电系统中,即使在恒流充电中进行 dt/dV 特性的取得等的电路的电压分辨率例如为12位以下,也可以进行充分的评价。尤其是,在使用本发明的一个方式的正极活性物质的二次电池中,在恒流充电中极值稳定地观测在 dQ/dV 曲线上。因此,在更简单的测量系统中也可以以高精度控制充电。

[0204] 首先,在步骤S000中,开始处理。

[0205] 接着,在步骤S001中,在时间t3开始二次电池的恒流充电。该恒流充电直到在步骤S007中停止充电为止连续进行。

[0206] 接着,在步骤S002中,电压测量电路151开始二次电池的电压的测量。电压测量电路151将测量的电压值提供给控制电路153。

[0207] 接着,在步骤S003中,控制电路153将步骤S002以后电压测量电路151测量的电压值作为与时间的数据组积累。数据积累可以使用控制电路153中的存储电路等。作为与电压

值关联的时间例如使用从充电开始的时间即可。

[0208] 取得的电压值在控制电路153中从模拟值被转换为数字值。或者,控制电路153也可以将取得的模拟值不转换为数字值而用于运算。在此,说明作为控制电路153使用MCU且利用组装在MCU中的模拟数字转换电路转换电压值的例子。

[0209] 在此,作为例子使用组装有具有12位的电压分辨率的模拟数字转换电路的MCU。

[0210] 当电压值的变化或电压值的变化的绝对值变为规定值以上时,取得并积累电压值和时间的数据组。规定值例如可以为模拟数字转换电路的电压分辨率的最小值,或者也可以为其以上的值。

[0211] 当电压值的变化或电压值的变化的绝对值小于规定值时,上一次的数据组取得后经过规定时间后,取得并积累电压值和时间的数据组。

[0212] 接着,在步骤S004中,控制电路153使用随时积累的电压值和时间的数据组,对二次电池的电压随时间变化进行运算。电压随时间变化例如可以使用时间 t 中的电压 $V(t)$ 以及时间 $(t - \Delta t_1)$ 中的电压 $V(t - \Delta t_1)$ 表示为电压 $[V(t) - V(t - \Delta t_1)]$ 。有时将电压随时间变化的曲线称为 $\Delta V-t$ 曲线。例如,作为电压随时间变化,也可以使用电压的时间微分 (dV/dt) 。注意,随时间变化的运算在时间 t 变为 $t = \Delta t_1$ 的时间之后进行。在此,在步骤S003中,也可以以规定时间积累电压值和时间的数据组,然后对随时间变化进行运算。例如,也可以在为极值检测充分的期间积累数据组。

[0213] 接着,在步骤S005中,控制电路153对二次电池的电压随时间变化曲线(例如, $\Delta V-t$ 曲线)进行分析来判定是否检测出极值。在随时间变化曲线上检测出极值,在此例如检测出局部极小值(也称为向下凸的峰)时,进到步骤S006。在没有检测出局部极小值时,返回到步骤S003。注意,在 $\Delta V-t$ 曲线上有时检测出多个极值。在此情况下,检测出多个极值中占最高位的极值。或者,也可以检测出多个极值中占上位的 r 个(r 为2以上的整数)极值且从 r 个极值中选择任意极值。

[0214] 控制电路153优选在反复步骤S003至步骤S005的期间继续积累电压值及时间的数据组。就是说,当 n 次反复步骤S003至步骤S005时,可以使用 n 次的数据的全部进行随时间变化曲线的运算。或者,也可以仅使用 n 次中的最新一次或最新几次的数据。在此, n 为1以上的整数。

[0215] 接着,在步骤S006中,控制电路153判定二次电池的电压是否为规定电压以上。当二次电池的电压 V 为电压 V_1 以上时,进到步骤S007。当电压 V 低于电压 V_1 时,返回到步骤S003。在此,电压 V_1 例如为4.25V以上或者4.25V以上且低于4.8V。在此,当电压测量电路151对二次电池的正极和负极之间的电压被电阻分压的电压进行测量时,作为电压 V_1 优选使用从被电阻分压的电压估计的二次电池的正极和负极之间的电压的估计值。

[0216] 或者,步骤S006中的电压 V 和电压 V_1 的大小也可以根据二次电池的充电深度判定。例如,当二次电池的充电深度为 $S1\%$ 以上时进到步骤S007,在小于 $S1\%$ 时返回到步骤S003即可。在此, $S1$ 为60[%]以上或者60[%]以上且95[%]以下。

[0217] 控制电路153也可以在多次反复的步骤S003中第一次步骤S003至进到步骤S007的期间继续积累电压值及时间的数据组。

[0218] 接着,在步骤S007中,通过分析检测在 $\Delta V-t$ 曲线上取极值的时间 t_q ,在作为时间 t_q 后经过规定时间的的时间 t_4 ,停止充电。或者,例如也可以以 $\Delta V-t$ 曲线上的取极值

的时间为中心而决定具有所希望的时间宽度的区域,将该区域的上端的时间设定为时间 t_4 。在此,规定时间例如是指为控制电路153停止充电而需要的时间。注意,当步骤S007中没有检测出极值时,也可以在达到预先规定的充电电压时停止充电。

[0219] 另外,作为步骤S007中停止充电的条件,在此举出极值检测,但是例如也可以检测拐点,根据检测拐点后的经过时间等控制充电停止。

[0220] 在此,考虑 w 次反复步骤S001至步骤S007的情况。 w 为2以上的整数。在此情况下,在基于步骤S002至步骤S006中检测的极值求得的时间 t_q 及时间 t_4 也可以在下一次充电循环中使用。具体而言,在第 w 次充电的步骤S007中,也可以将在第 $(w-1)$ 次充电中求得的时间 t_q 及时间 t_4 用作停止充电的条件。

[0221] 接着,在步骤S099中,结束处理。

[0222] 注意,以上说明从步骤S001中充电开始起直到步骤S007中充电停止继续进行恒流充电的例子。此时,例如从步骤S001中充电开始起直到步骤S007中充电停止,将恒流充电的电流值设定为固定电流值。或者,在从步骤S001中充电开始起直到步骤S007中充电停止的期间,也可以使恒流充电中的电流值分阶段地发生变化。作为具体例子,在 n 次反复步骤S003至步骤S005时,也可以使某个次数以后的电流值发生变化。

[0223] <充电方法的例3>

[0224] 使用图7所示的流程图说明使用本发明的一个方式的充电器的充电方法的一个例子。

[0225] 首先,在步骤S200中,开始处理。

[0226] 接着,在步骤S201中,开始二次电池的恒流充电。该恒流充电直到在步骤S206中停止充电为止连续进行。

[0227] 接着,在步骤S202中,电压测量电路151开始二次电池的电压的测量。电压测量电路151将测量的电压 V 提供给控制电路153。

[0228] 接着,在步骤S203中,控制电路153对比测量的电压 V 与规定电压 V_3 。当电压 V 为电压 V_3 以上时进到步骤S204,当电压 V 低于电压 V_3 时返回到步骤S202。

[0229] 在步骤S204中,控制电路153进行 dQ/dV 的评价。在此,充电的电流恒定,因此对 dt/dV 的值进行测量。在充电过程中可以随时积累 dt/dV 值。使用积累的电压 V 和时间 t 的数据组计算出 dt/dV 的滑动平均 $[dt/dV]_{\text{mean}}$ 、最大值 $[dt/dV]_{\text{max}}$ 。

[0230] 注意,作为相当于 dt/dV 的值例如也可以计算出为使电压变化规定值而需要的时间。规定值例如可以为 0.5mV 以上且 10mV 以下。

[0231] 接着,在步骤S205中对比滑动平均 $[dt/dV]_{\text{mean}}$ 与最大值 $[dt/dV]_{\text{max}}$ 乘以常数 Rt 而得的值。当滑动平均 $[dt/dV]_{\text{mean}}$ 小于最大值 $[dt/dV]_{\text{max}}$ 乘以常数 Rt 而得的值时,进到步骤S206。当滑动平均 $[dt/dV]_{\text{mean}}$ 为最大值 $[dt/dV]_{\text{max}}$ 乘以常数 Rt 而得的值以上时,返回到步骤S204。

[0232] 滑动平均 $[dt/dV]_{\text{mean}}$ 小于最大值 $[dt/dV]_{\text{max}}$ 乘以常数 Rt 而得的值时的时间例如相当于在 dt/dV 曲线上从电压 V_3 附近的极大值减少到极大值的 $(Rt \times 100) [\%]$ 时的时间。

[0233] 在步骤S206中,停止二次电池的充电。

[0234] 接着,在步骤S299中,结束处理。

[0235] 注意,图7所示的流程图示出进行恒流充电时的一个例子,但是在充电电流不恒定

时,例如对比电量 Q 的测量时间及其附近的时间的平均值与电量 Q 的最大值乘以常数而得的值,代替对比 dt/dV 的滑动平均 $[dt/dV]_{\text{mean}}$ 与电压的最大值 $[dt/dV]_{\text{max}}$ 乘以常数 R_t 而得的值,即可。

[0236] <电压测量电路的例子1>

[0237] 作为充电器201所包括的电压测量电路151的一个例子,说明电压测量电路151A。

[0238] {结构例子}

[0239] 图8是说明电压测量电路151A的结构例子的方框图。

[0240] 如图8所示,电压测量电路151A包括采样保持电路(S/H)162、S/H174、数字-模拟转换电路(DAC)172、比较器171及控制部173。控制部173包括信号处理电路173a、时序电路173b及寄存器173c。另外,图8示出在蓄电系统200中与电压测量电路151A电连接的二次电池121及控制电路153。

[0241] 注意,在以下说明的电压测量电路151A的说明中,在没有特别的说明的情况下,电压是指以二次电池121的负极的电位为基准的电压。

[0242] 电压测量电路151A被用作逐次比较型模拟-数字转换电路(ADC)。另外,电压测量电路151A具有算出使输入电压变化规定电压值(例如,1mV)所需要的时间(也称为时差或时间差分)并输出该时间的功能。因此,电压测量电路151A例如也可以被称为差分器或时间测量电路等。

[0243] S/H162具有根据信号SMP1取得(采样)并保持二次电池121的正极的电压 V_{bp} 的功能。另外,S/H162具有将所保持的电压 V_{in} 供应到比较器171的反相输入端子的功能。

[0244] S/H174具有根据信号SMP2取得并保持从DAC172输出的电压的功能。另外,S/H174具有将所保持的电压 V_{ref} 供应到比较器171的非反相输入端子的功能。

[0245] DAC172具有根据储存在寄存器173c中的数字电压数据输出模拟电压的功能。

[0246] 比较器171具有比较电压 V_{in} 与电压 V_{ref} 的大小并根据比较结果输出对应于数字数据“1”的电压(H电平)或对应于数字数据“0”的电压(L电平)的功能。

[0247] 信号处理电路173a例如具有根据比较器171的输出及来自时序电路173b的信号等进行各种处理的功能。作为各种处理,信号处理电路173a例如具有更新储存在寄存器173c中的电压数据的功能。另外,信号处理电路173a例如具有将储存在寄存器173c中的电压数据(数据OUTV)及来自时序电路173b的时间数据(数据OUTt)输出到控制电路153的功能。另外,信号处理电路173a例如具有输出用来控制S/H174的工作的信号SMP2的功能。另外,信号处理电路173a例如具有输出用来将电压测量电路151A的工作状态传送到控制电路153的信号WKUP及信号SLEP的功能。

[0248] 时序电路173b例如具有根据来自信号处理电路173a的信号及从控制电路153供应的信号STUP等进行各种处理的功能。作为各种处理,时序电路173b例如具有输出用来控制S/H162的工作的信号SMP1的功能。另外,时序电路173b例如具有测量时间的功能。在时序电路173b中,为了测量该时间,例如可以使用计数器(未图示)及振荡器(未图示)等。并且,例如,该计数器的计数值可以为时间数据。

[0249] 寄存器173c具有储存电压数据的功能。

[0250] 构成电压测量电路151A的各电路(例如,S/H162、S/H174、DAC172、比较器171、信号处理电路173a、时序电路173b及寄存器173c等)包括在沟道形成区域中包含硅的晶体管(Si

晶体管)或包含Si晶体管的电路。就是说,电压测量电路151A是半导体装置。此外,该各电路的一部分或全部也可以包括在沟道形成区域中包含氧化物半导体的晶体管(OS晶体管)或包含OS晶体管的电路。

[0251] OS晶体管的形成沟道的氧化物半导体的带隙为2eV以上,因此OS晶体管具有关态电流(晶体管处于关闭状态时流过源极与漏极之间的电流)极低的特性。室温下的每沟道宽度1 μm 的OS晶体管的关态电流值可以为1aA($1 \times 10^{-18}\text{A}$)以下、1zA($1 \times 10^{-21}\text{A}$)以下或1yA($1 \times 10^{-24}\text{A}$)以下。注意,室温下的每沟道宽度1 μm 的Si晶体管的关态电流值为1fA($1 \times 10^{-15}\text{A}$)以上且1pA($1 \times 10^{-12}\text{A}$)以下。因此,也可以说,OS晶体管的关态电流比Si晶体管的关态电流低10位左右。

[0252] 此外,即使在高温环境下,OS晶体管的关态电流也几乎不增加。具体而言,即使在室温以上且200℃以下的环境温度下,其关态电流也几乎不增加。此外,即使在高温环境下,OS晶体管的通态电流也不容易下降。另一方面,在高温环境下,Si晶体管的通态电流下降。换言之,OS晶体管的通态电流在高温环境下比Si晶体管高。另外,即使在125℃以上且150℃以下的环境温度下,OS晶体管的通态电流与关态电流的比例也很大,所以可以进行良好的开关工作。因此,包括OS晶体管的半导体装置即使在高温环境下也稳定地工作并具有高可靠性。

[0253] OS晶体管的半导体层优选包含铟和锌中的至少一个。此外,OS晶体管的半导体层例如优选包含铟、M(M为选自镓、铝、钪、锡、硅、硼、铜、钒、铍、钛、铁、镍、锆、钼、镧、铈、钕、钐、铕、钆、铽、铈、铉、铊、铋、镱、镥和钴中的一种或多种)及锌。尤其是,M优选为选自镓、铝、钪和锡中的一种或多种。

[0254] 尤其是,作为半导体层,优选使用包含铟(In)、镓(Ga)及锌(Zn)的氧化物(也记作IGZO)。或者,作为半导体层,也可以使用包含铟(In)、铝(Al)及锌(Zn)的氧化物(也记载为IAZO)。或者,作为半导体层,也可以使用包含铟(In)、铝(Al)、镓(Ga)及锌(Zn)的氧化物(也记载为IAGZO)。

[0255] 在半导体层使用In-M-Zn氧化物时,该In-M-Zn氧化物中的In的原子数比优选为M的原子数比以上。作为这种In-M-Zn氧化物的金属元素的原子数比,例如可以举出In:M:Zn=1:1:1或其附近的组成、In:M:Zn=1:1:1.2或其附近的组成、In:M:Zn=2:1:3或其附近的组成、In:M:Zn=3:1:2或其附近的组成、In:M:Zn=4:2:3或其附近的组成、In:M:Zn=4:2:4.1或其附近的组成、In:M:Zn=5:1:3或其附近的组成、In:M:Zn=5:1:6或其附近的组成、In:M:Zn=5:1:7或其附近的组成、In:M:Zn=5:1:8或其附近的组成、In:M:Zn=6:1:6或其附近的组成或者In:M:Zn=5:2:5或其附近的组成等。另外,有时该In-M-Zn氧化物中的In的原子数比可以小于M的原子数比。作为这种In-M-Zn氧化物的金属元素的原子数比,例如可以举出In:M:Zn=1:3:2或其附近的组成、In:M:Zn=1:3:4或其附近的组成等。注意,附近的组成包括所希望的原子数比的±30%的范围。

[0256] 例如,在使用OS晶体管及电容器的存储电路(或存储装置)中,由于OS晶体管的关态电流极低,所以可以长期间保持储存在电容器中的电荷。因此,通过使对应于保持在电容器中的电荷量的电位的高低对应于“1”或“0”的数字数据,该存储电路可以长期间储存该数据。因此,例如,也可以构成非易失性存储器。

[0257] 可以将OS晶体管或使用OS晶体管的存储电路设置在构成电压测量电路151A的各

电路的一部分或全部。例如,通过作为构成S/H174的晶体管使用0S晶体管,即使在停止对DAC172供应电源的状态下也可以长期间维持该S/H174所保持的电压Vref。另外,例如通过在寄存器173c中设置使用0S晶体管的存储电路,即使在停止对该寄存器173c供应电源的状态下也可以长期间储存该寄存器173c中的电压数据。

[0258] 在使输入电压变化规定电压值为止的期间,换言之在输入电压的变化小于规定电压值的期间,电压测量电路151A可以处于休眠模式。通过采用休眠模式,例如可以停止对DAC172及寄存器173c供应电源。此外,例如,也可以利用电源门控或时钟门控等停止信号处理电路173a的工作的一部分。另外,当电压测量电路151A转移到休眠模式时,信号处理电路173a可以输出信号SLEP。

[0259] 电压测量电路151A在休眠模式下也可以维持保持在S/H174中的电压Vref,并继续储存寄存器173c中的电压数据。因此,在休眠模式下也可以利用S/H162取得电压Vbp,并利用比较器171比较电压Vin与电压Vref。

[0260] 电压测量电路151A在休眠模式下使输入电压变化规定电压值时,通过使比较器171的输出变化,可以从休眠模式恢复(唤醒)。在唤醒时,例如可以再次开始对DAC172及寄存器173c供应电源。另外,可以再次开始信号处理电路173a的工作。另外,在唤醒时,信号处理电路173a可以输出信号WKUP。

[0261] 此外,例如,也可以在控制电路153的一部分中设置0S晶体管或使用0S晶体管的存储电路。此外,例如,在控制电路153中,通过被供应信号SLEP可以利用电源门控或时钟门控等停止工作的一部分,并且通过被供应信号WKUP可以再次开始工作。

[0262] {工作例子}

[0263] 图9是说明电压测量电路151A的工作例子的流程图。

[0264] 首先,在步骤S300中,通过从控制电路153供应信号STUP,开始处理。注意,二次电池121被恒流充电。

[0265] 接着,在步骤S301至步骤S303中,将模拟输入电压转换为数字电压数据并储存于寄存器173c。在步骤S301至步骤S303中,依次比较从最高位到最低位的每一位而决定“1”或“0”。

[0266] 在步骤S301中,使寄存器173c初始化。换言之,只使寄存器173c的最高位为“1”,而使其他所有位都为“0”。例如,在寄存器173c为16位的情况下,寄存器173c的数据为“1000000000000000”。利用DAC172将寄存器173c的数据转换为模拟电压,并且利用S/H174将该电压保持为电压Vref。另外,利用S/H162取得二次电池121的正极的电压Vbp,将其保持为电压Vin。在步骤S301结束后,进入步骤S302。

[0267] 在步骤S302中,判定电压Vbp(在步骤S301中由S/H162取得并保持的电压Vin)是否大于电压Vref。就是说,在电压Vin大于电压Vref的情况下,在步骤S3021中,将比较位决定为“1”。或者,在电压Vin为电压Vref以下的情况下,在步骤S3022中,将比较位决定为“0”。在步骤S3021或步骤S3022结束后,进入步骤S303。

[0268] 在步骤S303中,判定寄存器173c的数据是否决定到最低位。在未决定到最低位时,将寄存器173c的低一位设定为“1”,回到步骤S302。或者,在决定到最低位时,进入步骤S304。例如,在寄存器173c为16位时,通过将步骤S302至步骤S303反复进行16次,可以决定到最低位。

[0269] 接着,在步骤S304中,输出寄存器173c的电压数据及时序电路173b的时间数据(计数器的计数值),转移到休眠模式。此时,输出信号SLEP。在此,在转移到休眠模式之前,将寄存器173c的数据更新为提高规定数据值(例如,相当于1mV的数据值)的数据。由此,从DAC172输出的电压提高规定电压值(例如,1mV),并且该电压保持在S/H174中。换言之,使保持在S/H174中的电压Vref提高规定电压值,然后转移到休眠模式。在步骤S304结束后,进入步骤S311。

[0270] 接着,在步骤S311至步骤S314中,算出使输入电压变化规定电压值所需要的时间,并输出该时间。

[0271] 在步骤S311中,每隔一定时间(例如100ms)由S/H162取得电压Vbp,将其保持为电压Vin。并且,使用比较器171对电压Vin和电压Vref进行比较。在步骤S311结束后,进入步骤S312。

[0272] 在步骤S312中,电压Vbp(在步骤S311中由S/H162取得并保持的电压Vin)高于电压Vref,由此比较器171的输出变化(例如,从H电平变为L电平)。由此,从休眠模式恢复(唤醒)。此时,输出信号WKUP。在从休眠模式恢复之后,输出寄存器173c的电压数据及时序电路173b的时间数据。在步骤S312结束后,进入步骤S313。

[0273] 另外,在步骤S312中,也可以作为时间数据算出上次输出时的计数器的计数值与这次输出时的计数器的计数值之差分,由此输出时差的数据。也就是说,该时差的数据为使输入电压变化规定电压值所需要的时间的数据。

[0274] 在步骤S313中,判定是否满足停止充电的条件。作为停止充电的条件,例如可以适当地使用上述充电方法的例子1至充电方法的例子3所说明的条件。当满足停止充电的条件时,在步骤S399中结束处理。或者,当不满足停止充电的条件时,进入步骤S314。

[0275] 另外,在步骤S399中,优选将表示满足停止充电的条件的信号发送到控制电路153,以便在蓄电系统200中停止由充电器201进行的二次电池121的恒流充电。

[0276] 在步骤S314中,将寄存器173c的数据更新为提高规定数据值的数据。由此,从DAC172输出的电压提高规定电压值,并且该电压保持在S/H174中。换言之,使保持在S/H174中的电压Vref提高规定电压值。然后,输出信号SLEP,再次转移到休眠模式。在步骤S314结束后,回到步骤S311。

[0277] 如上所述,电压测量电路151A可以算出使二次电池121的电压Vbp变化规定电压值(例如,1mV)所需要的时间并输出该时间。另外,电压测量电路151A可以在使电压Vbp变化规定电压值为止的期间,换言之在电压Vbp的变化小于规定电压值的期间处于休眠模式。通过使电压测量电路151A处于休眠模式,例如可以停止对DAC172及寄存器173c供应电源且停止信号处理电路173a的工作的一部分。由此,可以降低电压测量电路151A的功耗。

[0278] 注意,在上述说明中,例如可以算出在二次电池121的充电时电压Vbp提高规定电压值所需要的时间。另一方面,例如也可以算出在二次电池121的放电时电压Vbp降低规定电压值所需要的时间。在此情况下,例如,在步骤S304及步骤S314中,将寄存器173c的数据更新为降低规定数据值的数据即可。换言之,使保持在S/H174中的电压Vref降低规定电压值即可。

[0279] 通过使可用于本发明的一个方式的蓄电系统的充电器包括电压测量电路151A,可以降低功耗。

[0280] <电压测量电路的例子2>

[0281] 作为充电器201所包括的电压测量电路151的其他结构例子,说明电压测量电路151B。电压测量电路151B是上述电压测量电路151A的变形例子。由此,为了减少重复说明,主要说明电压测量电路151B与电压测量电路151A的不同之处。此外,可以适当地参照上述电压测量电路151A的说明。

[0282] {结构例子}

[0283] 图10是说明电压测量电路151B的结构例子的方框图。

[0284] 如图10所示,电压测量电路151B除了上述电压测量电路151A的结构以外还包括积分电路175及选择电路176。另外,电压测量电路151B与电压测量电路151A的不同之处在于电压测量电路151B可以不包括S/H162。另外,电压测量电路151B在控制部173中除了上述电压测量电路151A的结构以外还包括时序电路173b内的振荡器173d、AND电路173e及计数器173f。

[0285] 电压测量电路151B被用作双积分型模拟-数字转换电路(ADC)。另外,电压测量电路151B具有算出使输入电压变化规定电压值(例如,1mV)所需要的时间(也称为时差或时间差分)并输出该时间的功能。因此,电压测量电路151B例如也可以被称为差分器或时间测量电路等。

[0286] 选择电路176具有根据信号SEL将电压 V_{in} (电压 V_{bp})和电压 V_{ref} 中的任一个供应到积分电路175的输入端子的功能。

[0287] 积分电路175具有对供应到输入端子的电压(电压 V_{in} 和电压 V_{ref} 中的任一个)进行积分并将该积分的电压 V_{in2} 供应到输出端子的功能。

[0288] 积分电路175包括运算放大器175a、电阻器175r及电容器175c。在积分电路175中,运算放大器175a的反相输入端子与电阻器175r的一个端子及电容器175c的一个端子电连接。运算放大器175a的非反相输入端子与被供应电压 V_{ref2} 的布线电连接。运算放大器175a的输出端子与电容器175c的另一个端子及积分电路175的输出端子电连接。电阻器175r的另一个端子与积分电路175的输入端子电连接。另外,在积分电路175中,优选设置具有使电容器175c的一个端子与另一个端子间处于导通状态或非导通状态的功能的开关(未图示)。

[0289] 积分电路175的输出端子与比较器171的反相输入端子电连接。也就是说,供应到积分电路175的输出端子的电压 V_{in2} 被供应到比较器的反相输入端子。

[0290] 比较器171具有比较供应到反相输入端子的电压 V_{in2} 与供应到非反相输入端子的电压 V_{ref2} 的大小并根据比较结果输出H电平或L电平的功能。

[0291] 振荡器173d具有输出时钟脉冲的功能。

[0292] AND电路173e具有对从振荡器173d供应的时钟脉冲与从信号处理电路173a供应的信号的逻辑乘积进行运算并输出信号CCK的功能。

[0293] 计数器173f具有计数作为信号CCK供应的时钟脉冲的个数的功能。另外,计数器173f具有根据信号CRE使计数值复位的功能。另外,计数器173f具有输出计数值(数据OUTC)的功能。

[0294] 信号处理电路173a例如具有输出用来控制选择电路176的工作的信号SEL的功能。另外,信号处理电路173a例如具有使用AND电路173e控制是否将从振荡器173d输出的时钟脉冲供应到计数器173f的功能。另外,信号处理电路173a例如具有输出用来控制计数器

173f的工作的信号CRE的功能。另外,信号处理电路173a例如具有将基于从计数器173f输出的数据OUTC的电压数据(数据OUTV)输出到控制电路153的功能。

[0295] 寄存器173c也可以具有储存从计数器173f输出的数据OUTC的功能。在寄存器173c中,为了储存数据OUTC,例如也可以设置存储电路(未图示)。

[0296] 与上述电压测量电路151A同样,可以将OS晶体管或使用OS晶体管的存储电路设置在构成电压测量电路151B的各电路的一部分或全部。

[0297] 在使输入电压变化规定电压值为止的期间,换言之在输入电压的变化小于规定电压值的期间,电压测量电路151B可以与上述电压测量电路151A同样地处于休眠模式。

[0298] 电压测量电路151B在休眠模式下也可以进行后述的模拟-数字转换(A/D转换)。

[0299] {工作例子}

[0300] 图11是说明电压测量电路151B中的模拟-数字转换(A/D转换)的示意图。

[0301] 图11示出在进行A/D转换时从积分电路175输出的电压Vin2的时间变化的情况。在图11中,以虚线(vc2)表示电压Vin高于实线(vc1)的情况。另外,以点线(vc3)表示电压Vref高于实线(vc1)的情况。

[0302] 在电压测量电路151B中,为了进行A/D转换,以满足电压 $V_{in} > V_{ref2} > V_{ref}$ 的方式设定电压Vref及电压Vref2。另外,作为初始状态,满足电压 $V_{in2} = V_{ref2}$ 。另外,计数器173f的计数值复位到0。另外,电阻器175r的电阻值为Rv,电容器175c的静电电容值为Cv。

[0303] 在本工作例子的说明中,有时以电压Vin与电压Vref2的电位差变大(或小)的方式改变电压Vin是指提高(或降低)电压Vin。另外,有时以电压Vref与电压Vref2的电位差变大(或小)的方式改变电压Vref是指提高(或降低)电压Vref。

[0304] 首先,控制选择电路176,将电压Vin输入到积分电路175。在此,电压Vin2根据“ $-(V_{in} - V_{ref2}) / (C_v \times R_v)$ ”的倾斜度(slope)下降。

[0305] 接着,在经过一定期间(期间tta)之后控制选择电路176,将电压Vref输入到积分电路175。在此,电压Vin2根据“ $-(V_{ref} - V_{ref2}) / (C_v \times R_v)$ ”的倾斜度上升。此时,以从振荡器173d输出的时钟脉冲被供应到计数器173f的方式进行控制。在此,计数器173f的计数开始。

[0306] 接着,电压Vin2直到达到电压Vref2为止上升,由此比较器171的输出变化(例如,从H电平变为L电平)。此时,输出计数器173f的计数值。

[0307] 从计数器173f输出的计数值是在将电压Vref输入到积分电路175之后且电压Vin2达到电压Vref2为止的期间ttb(期间ttb1、期间ttb2或期间ttb3)中计数的值,与输入到积分电路175的电压Vin有正相关。

[0308] 例如,当使电压Vin高于实线(vc1)时,如虚线(vc2)所示,期间tta中的电压Vin2的下降倾斜度变大。其结果是,满足期间 $ttb2 > ttb1$,计数器173f的计数值变高。如此,计数器173f的计数值基于电压Vin。

[0309] 在此,例如,当使电压Vref高于实线(vc1)时,如点线(vc3)所示,期间ttb中的电压Vin2的上升倾斜度变大。其结果是,满足期间 $ttb3 < ttb1$,计数器173f的计数值变低。如后面所述,通过利用上述内容可以算出使输入电压Vin变化规定电压值所需要的时间。

[0310] 图12是说明电压测量电路151B的工作例子的流程图。

[0311] 首先,在步骤S400中,通过从控制电路153供应信号STUP,开始处理。注意,二次电池121被恒流充电。

[0312] 另外,作为初始状态,满足电压 V_{in2} =电压 V_{ref2} 。例如,以使设置在电容器175c的一个端子与另一个端子之间的开关成为导通状态的方式进行控制。

[0313] 接着,在步骤S401中,将模拟输入电压转换为数字电压数据。在步骤S401中,进行上述A/D转换,得到基于电压 V_{bp} (电压 V_{in})的数据OUTC。此时,例如,以使设置在电容器175c的一个端子与另一个端子之间的开关成为非导通状态的方式进行控制。作为规定计数值储存在此得到的数据OUTC。例如,也可以将该规定计数值储存在寄存器173c内的用来储存数据OUTC的存储电路中。在步骤S401结束之后,进入步骤S402。

[0314] 接着,在步骤S402中,输出基于数据OUTC的电压数据及时序电路173b的时间数据,转移到休眠模式。此时,输出信号SLEP。在此,在转移到休眠模式之前,将寄存器173c的数据更新为提高规定数据值(例如,相当于1mV的数据值)的数据。由此,从DAC172输出的电压提高规定电压值(例如,1mV),并且该电压保持在S/H174中。换言之,使保持在S/H174中的电压 V_{ref} 提高规定电压值,然后转移到休眠模式。在步骤S402结束后,进入步骤S411。

[0315] 接着,在步骤S411至步骤S414中,算出使输入电压变化规定电压值所需要的时间,并输出该时间。

[0316] 在步骤S411中,每隔一定时间(例如,100ms)进行上述A/D转换,由此得到基于电压 V_{bp} 的数据OUTC。此时,由于在上一个步骤中使电压 V_{ref} 提高规定电压值,所以即使电压 V_{bp} 为相同值,数据OUTC也低于规定计数值。在步骤S411结束后,进入步骤S412。

[0317] 在步骤S412中,使电压 V_{bp} 提高规定电压值,由此数据OUTC成为规定计数值。由此,从休眠模式恢复(唤醒)。此时,输出信号WKUP。在从休眠模式恢复之后,输出基于数据OUTC的电压数据及时序电路173b的时间数据。在步骤S412结束后,进入步骤S413。

[0318] 另外,在步骤S412中,与上述电压测量电路151A同样,也可以作为时间数据输出上次输出时与这次输出时的时差的数据。也就是说,该时差的数据为使输入电压变化规定电压值所需要的时间的数据。

[0319] 在步骤S413中,判定是否满足停止充电的条件。作为停止充电的条件,例如可以适当地使用上述充电方法的例子1至充电方法的例子3所说明的条件。当满足停止充电的条件时,在步骤S499中结束处理。或者,当不满足停止充电的条件时,进入步骤S414。

[0320] 在步骤S414中,将寄存器173c的数据更新为提高规定数据值的数据。由此,从DAC172输出的电压提高规定电压值,并且该电压保持在S/H174中。换言之,使保持在S/H174中的电压 V_{ref} 提高规定电压值。然后,输出信号SLEP,再次转移到休眠模式。在步骤S414结束后,回到步骤S411。

[0321] 如上所述,电压测量电路151B可以算出使二次电池121的电压 V_{bp} 变化规定电压值(例如,1mV)所需要的时间并输出该时间。另外,电压测量电路151B可以在使电压 V_{bp} 变化规定电压值为止的期间,换言之在电压 V_{bp} 的变化小于规定电压值的期间处于休眠模式。通过使电压测量电路151B处于休眠模式,例如可以停止对DAC172及寄存器173c供应电源且停止信号处理电路173a的工作的一部分。由此,可以降低电压测量电路151B的功耗。

[0322] 注意,在上述说明中,例如可以算出在二次电池121的充电时电压 V_{bp} 提高规定电压值所需要的时间。另一方面,例如也可以算出在二次电池121的放电时电压 V_{bp} 降低规定

电压值所需要的时间。在此情况下,例如,在步骤S402及步骤S414中,将寄存器173c的数据更新为降低规定数据值的数据即可。换言之,使保持在S/H174中的电压Vref降低规定电压值即可。

[0323] 通过使可用于本发明的一个方式的蓄电系统的充电器包括电压测量电路151B,可以降低功耗。

[0324] <SOH的估计>

[0325] 本发明的一个方式的充电器优选具有估计二次电池的SOH(State Of Health:也称为健康状态)的功能。SOH是一种指标,其中以未使用过状态下的可充满电的容量为准,表示在某个时点可充满电的容量。以二次电池处于未使用过状态下的可充满电的容量为100,随着该二次电池的劣化发展,SOH表示为小于100的值,其单位为“%”。

[0326] 关于在以上的例子中分析的dQ/dV-V曲线上的极值,极值的强度(例如向上凸的峰的高度)有时降低。该强度降低有时起因于在正极活性物质中对应于该极值的相变不容易产生,例如有时与SOH具有相关性。

[0327] 本发明的一个方式的充电器优选具有通过观测dQ/dV-V曲线上的极值的强度来估计SOH的功能。

[0328] 另外,关于在以上的例子中分析的dQ/dV-V曲线上的极值,作为极值的电压与充电后的满放电容量(二次电池可放电的容量)有时具有相关性。本发明的一个方式的充电器优选具有通过观测dQ/dV-V曲线上的极值的强度来估计二次电池可放电的容量的功能。

[0329] <使用温度的充电控制>

[0330] 充电器201优选使用温度而控制充电。

[0331] 控制电路153优选根据温度传感器TS所测量的二次电池的环境温度而改变充电条件。

[0332] 控制电路153中的存储电路例如优选具有将二次电池的环境温度与充电条件关联的表。

[0333] 另外,控制电路153中的存储电路优选保存与二次电池的环境温度关联的充电特性。该充电特性可以是二次电池121的过去测量值,可以是具有同样的特性的其他二次电池的测量值,也可以是通过计算得到的波形。另外,在图5及图6所示的流程图中,也可以使用这些测量值进行极值(峰)的估计。估计中例如可以使用机器学习等。

[0334] 控制电路153也可以在电压及电量的微分曲线上的极值的分析中使用保存在存储电路中的二次电池的充电特性。在此,作为充电特性例如可以使用容量-电压曲线、电压-dQ/dV曲线、 $\Delta V-t$ 曲线、阻抗特性等。

[0335] 作为温度传感器TS,例如可以使用测温电阻体(例如,铂、镍或铜等)、热敏电阻器(PTC(Positive Temperature Coefficient:正温度系数)热敏电阻器或NTC(Negative Temperature Coefficient:负温度系数)热敏电阻器)、热电偶或IC温度传感器等。或者,作为温度传感器TS,例如也可以采用使用半导体温度传感器(例如,硅二极管温度传感器等)的结构或使用带隙电路的结构等。

[0336] NTC热敏电阻器(NTC元件)具有电阻值随着温度上升而缓慢地减少的特性。因此,例如可以用于微细的温度检测或简单的突入电流抑制等。另外,PTC热敏电阻器(PTC元件)具有在超过某个温度时电阻值急剧增加的特性。因此,例如可以用于过热检测、过电流保护

或突入电流抑制等。

[0337] <蓄电系统的例子2>

[0338] 图1B示出充电器201以对图1A所示的结构追加的方式包括具有检测过充电及过放电的功能的检测电路185、具有检测充电过电流及放电过电流的功能的检测电路186、短路检测电路SD、微短路检测电路MSD、晶体管140及晶体管150的例子。

[0339] 图1B所示的充电器201具有抑制过充电、过放电、充电过电流、放电过电流、短路、微短路等的功能,可以被用作二次电池的保护电路。在此,微短路是指二次电池内部的极小的短路,不是由于二次电池的正极和负极之间发生短路而不能进行充放电的状态,而是在极小的短路部分中短路电流略微流过的现象。即使在较短的时间内且在微小的部分中也有可能产生大电压变化。

[0340] 作为晶体管140及晶体管150例如可以使用被称为功率MOSFET (Power MOSFET) 的晶体管。

[0341] 控制电路153具有对晶体管140的栅极及晶体管150的栅极分别提供信号而遮断流过二次电池121的电流的功能。

[0342] 检测电路185监控二次电池的电压,在检测出过充电或过放电时可以将表示检测的信号提供给控制电路153。控制电路接收该信号,将信号提供给晶体管140的栅极和晶体管150的栅极中的至少一个,由此可以遮断流过二次电池121的电流。

[0343] 检测电路186监控二次电池121的电流,在检测出充电或放电中的过电流时可以将表示检测的信号提供给控制电路153。控制电路接收该信号,将信号提供给晶体管140的栅极和晶体管150的栅极中的至少一个,由此可以遮断流过二次电池121的电流。

[0344] 在检测电路185中检测的过充电也可以使用以上示出的充电电压随时间变化曲线(例如 $\Delta V-t$ 曲线)的极值或者充电电量的电压微分曲线(dQ/dV 曲线)的极值而检测。或者,在检测电路185中检测的过充电也可以通过使用比较电路进行与预先决定的电压值的对比来检测。作为预先决定的电压值,也可以使用根据二次电池的环境温度而不同的值。根据二次电池的环境温度的电压值例如储存在控制电路153的存储电路中。

[0345] 在图13A至图13C所示的蓄电系统200的例子中,将充电器201连接到串联连接的 m 个二次电池121的每一个。图13A示出 m 为4以上的整数时的蓄电系统200的例子,在 m 个二次电池121中示出二次电池121(1)、二次电池121(2)、二次电池121(3)及二次电池121(m)作为第一、第二、第三及第 m 的二次电池121,省略其他二次电池。另外,图13B示出 m 为3时的蓄电系统200的例子,图13C示出 m 为2时的蓄电系统200的例子。

[0346] m 个充电器201也可以共享部分功能。例如,充电器201中的检测电路185也可以检测电连接到二次电池121(1)的正极的端子124与电连接到二次电池121(m)的负极的端子125之间的电压中的过充电。例如,充电器201中的检测电路186及短路检测电路SD也可以根据端子124和端子125之间的电流而检测过充电或短路。

[0347] 蓄电系统200可以对 m 个二次电池121使用分别与其连接的充电器201进行独立的控制。此时,先充电完成的二次电池121构成为充电完成后使电流流过与二次电池121并联连接的路径,例如与二次电池121并联连接的晶体管、电阻元件或者二极管等流过。因此,充电器201优选具有作为电流路径切换二次电池121与该路径的开关。

[0348] 在蓄电系统200的串联连接的 m 个二次电池121中,也可以使用 m 个二次电池的总电

压(例如,图13A中的二次电池121(1)的正极与二次电池121(m)的负极之间的电压)进行充电控制。在此情况下,作为用于充电控制的电压可以使用m倍的电压值。

[0349] 本实施方式可以与其他实施方式等的记载适当地组合。

[0350] (实施方式2)

[0351] 在本实施方式中,说明本发明的一个方式的二次电池的一个例子。

[0352] 本发明的一个方式的二次电池优选包括正极、负极及电解质。

[0353] <正极>

[0354] 本发明的一个方式的正极包含正极活性物质。

[0355] 参照图14A至图23C说明可用于本发明的一个方式的二次电池的正极活性物质及其制造方法。

[0356] [正极活性物质]

[0357] 图14A及图14B是可用于本发明的一个方式的二次电池的正极活性物质100的截面图。图14C及图14D示出放大图14A中的A-B附近的图。图14E及图14F示出放大图14A中的C-D附近的图。

[0358] 如图14A至图14F所示,正极活性物质100包括表层部100a及块体100b。在上述图中以虚线表示表层部100a与块体100b的边界。此外,图14B中以点划线示出晶界101的一部分。

[0359] 此外,在本说明书等中,正极活性物质100是指锂能够嵌入及脱离的包含过渡金属及氧的化合物。因此,将随着锂的嵌入及脱离而被氧化还原的过渡金属M(例如,Co、Ni、Mn、Fe等)或氧存在的区域与它们不存在的区域的界面称为正极活性物质的表面。因滑动、裂纹和裂缝中的至少一个而产生的面也可以被称为正极活性物质的表面。

[0360] 另外,在本说明书等中,EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy:能量分散型X射线分析法)的线分析等中的正极活性物质的表面是指如下测量点:上述过渡金属或氧表示最接近块体的检测量的平均值的50%的值的测量值。或者,上述表面是指如下交点:通过切线法划在上述过渡金属或氧的EDX线分析的强度分布上的切线与深度方向的轴的交点。另外,在最接近上述过渡金属和氧的块体的检测量的平均值的50%的值的测量值不同时,可以采用位于更外侧的测量值。STEM(Scanning Transmission Electron Microscope:扫描透射电子显微镜)图像等中的正极活性物质的表面是指观察到来源于正极活性物质的晶体结构的图像的区域和观察不到该图像的区域边界,其在确认到来源于其原子序数比锂大的金属元素的原子核的原子列的区域的最外侧。或者,上述表面是指如下交点:划在STEM图像中的从表面向块体的亮度的分布上的切线与深度方向的轴的交点。STEM图像等中的表面也可以还参照空间分辨率更高的分析来判断。

[0361] 另外,在本说明书等中,正极活性物质100的表层部100a是指从表面向内部以垂直或大致垂直的方式距离表面10nm以内的区域。或者,其是指50nm以内的区域。或者,其是指5nm以内的区域。表层部与表面附近、表面附近区域或壳同义。大致垂直是指80°以上且100°以下。

[0362] 另外,正极活性物质中的比表层部100a更深的区域被称为块体100b。块体100b与内部或核同义。

[0363] 另外,正极活性物质100的表面是指具有上述表层部100a、块体100b及凸部103等的复合氧化物的表面。正极活性物质100不包含制造正极活性物质100后化学吸附的碳酸

盐、羟基等。另外,制造正极活性物质100后附着的电解质、有机溶剂、粘合剂、导电剂或来源于它们的化合物也不包含在正极活性物质100中。另外,截面STEM图像等中的正极活性物质100的表面是指观察到电子束的耦合图像的区域和观察不到耦合图像的区域边界,并且是指确认到来源于原子序数大于锂的金属元素的原子核的亮点的区域的最外一侧。截面STEM图像等中的表面也可以还根据空间分辨率更高的分析,例如EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy:电子能量损失谱)等的分析结果判断。

[0364] 另外,晶界101例如是指:正极活性物质100的粒子粘合在一起的部分;在正极活性物质100内部的晶体取向变化的部分,即STEM图像等中的明线和暗线的反复不连续的部分、包含多个晶体缺陷的部分、晶体结构杂乱的部分等。另外,晶体缺陷是指通过截面TEM图像、截面STEM图像等可观察的缺陷,即其他原子进入晶格间的结构、空洞等。晶界101可以说是面缺陷之一。另外,晶界101附近是指从晶界101到10nm以内的区域。

[0365] {含有元素}

[0366] 正极活性物质100包含锂、过渡金属M、氧以及添加元素A。或者,正极活性物质100可以包含将添加元素A加入到含有锂和过渡金属M的复合氧化物(LiMO_2)而成的材料。注意,复合氧化物的组成不严格地限定于 $\text{Li:M:O}=1:1:2$ 。此外,有时将添加有添加元素A的正极活性物质也称为复合氧化物。

[0367] 为了即使锂离子嵌入和脱离也保持电荷中性,锂离子二次电池的正极活性物质需要包含可以被氧化还原的过渡金属。优选的是,本发明的一个方式的正极活性物质100作为进行氧化还原反应的过渡金属M主要使用钴。除了钴以外还可以使用选自镍及锰中的至少一个或两个以上。优选的是,在正极活性物质100所包含的过渡金属M中钴占75atomic%以上,优选占90atomic%以上,更优选占95atomic%以上,因为此时有很多优点诸如:可以较容易地进行合成;容易处理;具有良好的循环特性;等。

[0368] 另外,与镍酸锂(LiNiO_2)等镍占过渡金属M的过半的复合氧化物相比,在正极活性物质100的过渡金属M中钴占75atomic%以上,优选占90atomic%以上,更优选占95atomic%以上时, Li_xCoO_2 中的x较小时的稳定性更加良好。这有可能是因为钴受到的因姜-泰勒效应而产生的歪斜的影响比镍更小。过渡金属化合物中的姜-泰勒效应强度根据过渡金属的d轨道的电子的数量而不同。镍酸锂等八面体配位的低自旋镍(III)占过渡金属M过半的层状岩盐型复合氧化物受到的姜-泰勒效应的影响很大,由镍和氧的八面体构成的层容易发生歪斜。因此,在充放电循环中晶体结构崩塌的担忧增大。另外,镍离子比钴离子大且近于锂离子的大小。因此,在镍酸锂等镍占过渡金属M过半的层状岩盐型复合氧化物中,有容易发生镍和锂的阳离子混排(cation mixing)的问题。

[0369] 另一方面,在作为正极活性物质100所包含的过渡金属M使用33atomic%以上,优选为60atomic%以上,更优选为80atomic%以上的镍时,有时与钴的含量较多的情况相比原料更廉价,并且有时单位重量的放电容量提高,所以是优选的。

[0370] 作为正极活性物质100所包含的添加元素A,优选使用选自镁、氟、镍、铝、钛、锆、钒、铁、锰、铬、铌、砷、锌、硅、硫、磷、硼、溴和铍中的一个或两个以上。此外,添加元素A中的过渡金属之和优选小于25atomic%,更优选小于10atomic%,进一步优选小于5atomic%。

[0371] 也就是说,正极活性物质100可以包含添加有镁及氟的钴酸锂、添加有镁、氟及钛的钴酸锂、添加有镁、氟及铝的钴酸锂、添加有镁、氟及镍的钴酸锂、添加有镁、氟、镍及铝的

钴酸锂等。

[0372] 如下所述,由于上述添加元素A而正极活性物质100的晶体结构进一步稳定。注意,在本说明书等中添加元素A与混合物、原料的一部分同义。

[0373] 作为添加元素A,并不需要包含镁、氟、镍、铝、钛、锆、钒、铁、锰、铬、铌、砷、锌、硅、硫、磷、硼、溴或铍。

[0374] 例如,通过制造实质上不包含锰的正极活性物质100,可以提高上述优点诸如:可以较容易地进行合成;容易处理;具有良好的循环特性;等。含在正极活性物质100中的锰的重量例如优选为600ppm以下,更优选为100ppm以下。锰的重量例如可以利用GD-MS (Glow Discharge Mass Spectrometry:辉光放电质谱法分析)分析。

[0375] {晶体结构}

[0376] <<Li_xCoO₂中的x为1的情况>>

[0377] 优选的是,本发明的一个方式的正极活性物质100在处于放电状态,即在Li_xCoO₂中的x=1的情况下具有属于空间群R-3m的层状岩盐型晶体结构。层状岩盐型复合氧化物的放电容量大且具有二维性的锂离子的扩散路径,适于锂离子的嵌入和脱离反应,作为二次电池的正极活性物质很优良。因此,尤其是占正极活性物质100的体积的大部分的块体100b优选具有层状岩盐型晶体结构。在图17中,R-3m 03表示层状岩盐型晶体结构。

[0378] 另一方面,本发明的一个方式的正极活性物质100的表层部100a优选加强块体100b的由过渡金属M和氧的八面体构成的层状结构以便即使因充电而从正极活性物质100脱离很多锂也避免该层状结构崩塌。或者,表层部100a优选被用作正极活性物质100的阻挡膜。或者,正极活性物质100的外周部的表层部100a优选加强正极活性物质100。在此,加强是指抑制氧的脱离等正极活性物质100的表层部100a及块体100b的结构变化以及抑制电解质在正极活性物质100表面被氧化分解中的至少一个。

[0379] 因此,表层部100a优选具有与块体100b不同的组成及晶体结构。另外,表层部100a的室温(25℃)下的组成及晶体结构优选比块体100b稳定。例如,本发明的一个方式的正极活性物质100的表层部100a的至少一部分优选具有岩盐型晶体结构。或者,表层部100a优选具有层状岩盐型晶体结构和岩盐型晶体结构的双方。或者,表层部100a优选呈层状岩盐型和岩盐型晶体结构的双方的特征。

[0380] 表层部100a是在充电时锂离子最初脱离的区域,也是其锂浓度比块体100b容易降低的区域。另外,也可以说在包括表层部100a的正极活性物质100的表面的原子中一部分键合被切断。因此,表层部100a容易成为不稳定且晶体结构劣化容易开始的区域。另一方面,只要可以使表层部100a充分稳定,在Li_xCoO₂中的x较小比如x为0.24以下的情况下也可以使块体100b的由过渡金属M和氧的八面体构成的层状结构不容易崩塌。并且,可以抑制块体100b的由过渡金属M和氧的八面体构成的层的偏离。

[0381] 为了使表层部100a具有稳定组成及晶体结构,表层部100a优选包含添加元素A,更优选包含多个添加元素A。另外,表层部100a的选自添加元素A中的一个或两个以上的浓度优选高于块体100b。另外,选自正极活性物质100所包含的添加元素A中的一个或两个以上优选具有浓度梯度。另外,更优选的是,在正极活性物质100中按添加元素A其分布不同。例如,更优选的是,按添加元素A浓度峰的距离表面的深度不同。在此,浓度峰是指表层部100a或距离表面50nm以下的范围的检测量的极大值。

[0382] 例如,如图14C中以渐变表示,添加元素A的一部分诸如镁、氟、镍、钛、硅、磷、硼、钙等优选具有从块体100b向表面提高的浓度梯度。将具有这样浓度梯度的元素称为添加元素X。

[0383] 如图14D中以阴影浓度表示,优选的是,其他添加元素A诸如铝、锰等具有浓度梯度且在比图14C更深的区域具有浓度峰。浓度峰既可以存在于表层部100a中,又可以存在于比表层部100a更深的区域。例如,优选以垂直或大致垂直的方式距离表面5nm以上且30nm以下的区域具有峰。将具有这样浓度梯度的元素称为添加元素Y。

[0384] 作为添加元素X之一的镁为二价的,在层状岩盐型晶体结构中,镁离子与层状岩盐型晶体结构中的过渡金属M位置相比存在于锂位置是更稳定的,由此容易进入锂位置。在镁以适当的浓度存在于表层部100a的锂位置时,可以容易保持层状岩盐型晶体结构。这是因为存在于锂位置的镁被用作 CoO_2 层之间的支撑物。另外,在存在有镁时,例如在 Li_xCoO_2 中的x为0.24以下的状态下可以抑制镁周围的氧的脱离。另外,有可能在存在有镁时正极活性物质100的密度得到提高。此外,表层部100a的镁浓度高时,有可能提高对因电解液分解而产生的氢氟酸的抗腐蚀性。

[0385] 若镁的浓度适当,则对伴随充放电的锂的嵌入及脱离没有负面影响,所以可以受到上述优点。然而,过剩镁有可能对锂的嵌入及脱离有负面影响。并且,有时贡献于晶体结构稳定化的效果变小。这有可能是因为镁不但进入锂位置而且还进入过渡金属M位置的缘故。并且,也有如下担忧:不取代于锂位置或过渡金属M位置的不需要的镁化合物(氧化物或氟化物等)偏析在正极活性物质表面上等而成为二次电池的电阻成分。另外,正极活性物质的镁浓度的增高有时使得正极活性物质的放电容量变小。这有可能是因为过剩镁进入锂位置而贡献于充放电的锂量减少。

[0386] 因此,优选在正极活性物质100整体中包含适量的镁。例如,在本发明的一个方式的正极活性物质100中,相对于过渡金属M之总和的镁比(Mg/Co)优选为0.25%以上且5%以下,更优选为0.5%以上且2%以下,进一步优选为1%左右。在此,正极活性物质100整体中的镁量例如既可以为利用GD-MS、ICP-MS(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry:电感耦合等离子体质谱)等对正极活性物质100整体进行元素分析而得的值,又可以为根据正极活性物质100的制造过程中的原料的配合值的值。

[0387] 另外,添加元素X之一的镍有可能存在于过渡金属M位置或锂位置。在镍存在于过渡金属M位置时,与钴相比氧化还原电位降低而放电容量增加,所以是优选的。

[0388] 另外,在镍存在于锂位置时,由过渡金属M和氧的八面体构成的层状结构的偏离有可能得到抑制。另外,通过充放电而发生的体积变化也得到抑制。另外,弹性模量提高,即变硬。这有可能是因为存在于锂位置的镍也被用作 CoO_2 层之间的支撑物。因此,有可能尤其在45℃以上的高温下进行充电的状态下晶体结构更稳定,所以是优选的。

[0389] 另一方面,在镍量过多时姜-泰勒效应带来的歪斜的影响有可能增大。另外,在镍量过多时有时对锂的嵌入及脱离带来负面影响。

[0390] 因此,优选在正极活性物质100整体中包含适量的镍。例如,正极活性物质100所包含的镍的原子数优选超过钴的原子数的0%且为7.5%以下,更优选为0.05%以上且4%以下,进一步优选为0.1%以上且2%以下,更进一步优选为0.2%以上且1%以下。或者,优选超过0%且为4%以下。或者,优选超过0%且为2%以下。或者,优选为0.05%以上且7.5%以

下。或者,优选为0.05%以上且2%以下。或者,优选为0.1%以上且7.5%以下。或者,优选为0.1%以上且4%以下。这里所示的镍量例如既可为使用GD-MS、ICP-MS等对正极活性物质整体进行元素分析而得的值又可为根据正极活性物质的制造过程中的原料混合的值而得到的。

[0391] 另外,添加元素Y之一的铝有可能存在于层状岩盐型晶体结构中的过渡金属M位置。铝为三价典型元素且化合价不变化,所以在充放电中铝周围的锂不容易移动。因此,铝及其周围的锂被用作支撑物而抑制晶体结构的变化。另外,铝具有抑制周围过渡金属M的溶出而提高连续充电耐性的效果。另外,Al-O键比Co-O键强,所以可以抑制铝周围的氧脱离。通过上述效果,热稳定性得到提高。因此,在作为添加元素Y包含铝时可以提高将正极活性物质100用于二次电池时的安全性。另外,可以实现反复进行充放电也不容易导致晶体结构崩塌的正极活性物质100。

[0392] 另一方面,在铝量过多时有可能对锂的嵌入及脱离带来负面影响。

[0393] 因此,优选在正极活性物质100整体中包含适量的铝。例如,正极活性物质100整体中的铝的原子数优选为钴的原子数的0.05%以上且4%以下,更优选为0.1%以上且2%以下,进一步优选为0.3%以上且1.5%以下。或者,优选为0.05%以上且2%以下。或者,优选为0.1%以上且4%以下。这里所示的正极活性物质100整体中的量例如既可为使用GD-MS、ICP-MS等对正极活性物质100整体进行元素分析而得的值又可为根据正极活性物质100的制造过程中的原料混合的值而得到的。

[0394] 另外,添加元素X之一的氟是一价的阴离子,在表层部100a中氧的一部分被取代为氟时,锂脱离能量减少。这是因为伴随着锂脱离的钴离子的化合价变化根据氟的有无不同,例如在不包含氟的情况下从三价变化为四价,在包含氟的情况下从二价变化为三价,并且氧化还原电位不同。因此,在正极活性物质100的表层部100a中氧的一部分被取代为氟时,可以说顺利地发生氟附近的锂离子的脱离及嵌入。所以,可以在将其用于二次电池时充放电特性、电流特性等提高。另外,通过在包括与电解液接触的部分的表面的表层部100a中存在有氟,可以有效地提高对氢氟酸的抗腐蚀性。另外,在氟化锂等氟化物的熔点低于其他添加元素A源的熔点时,可被用作降低其他添加元素A源的熔点的熔剂(也被称为助溶剂)。

[0395] 另外,可知添加元素X之一的钛的氧化物具有超亲水性。因此,通过制造在表层部100a中包含钛氧化物的正极活性物质100,有时对极性高的溶剂具有良好的润湿性。在制造二次电池时正极活性物质100与极性较高的电解液的界面的接触良好,而有时可以抑制内部电阻的上升。

[0396] 另外,通过将添加元素X之一的磷包括在表层部100a中,可以在保持 Li_xCoO_2 中的x较小的状态的情况下有时可以抑制短路,所以是优选的。例如,优选作为包含磷及氧的化合物存在于表层部100a。

[0397] 在正极活性物质100包含磷的情况下,通过电解质的分解而产生的氟化氢与磷起反应而有可能可以降低电解质中的氟化氢浓度,所以是优选的。

[0398] 在电解质含有 LiPF_6 的情况下,有时因加水分解而产生氟化氢。此外,有时因用作正极的构成要素的聚偏氟乙烯(PVDF)和碱起反应而产生氟化氢。通过降低电解质中的氟化氢浓度,有时可以抑制集流体的腐蚀及覆膜的剥离中的至少一个。此外,有时可以抑制由PVDF的凝胶化及不溶解性中的至少一个导致的粘合性的降低。

[0399] 当正极活性物质100除了镁以外还含有磷时,其在 Li_xCoO_2 中的x较小的状态下的稳定性极高,所以是优选的。在正极活性物质100包含磷时,磷的原子数优选为钴的原子数的1%以上且20%以下,更优选为2%以上且10%以下,进一步优选为3%以上且8%以下。或者,优选为1%以上且10%以下。或者,优选为1%以上且8%以下。或者,优选为2%以上且20%以下。或者,优选为2%以上且8%以下。或者,优选为3%以上且20%以下。或者,优选为3%以上且10%以下。另外,镁的原子数优选为钴的原子数的0.1%以上且10%以下,更优选为0.5%以上且5%以下,进一步优选为0.7%以上且4%以下。或者,优选为0.1%以上且5%以下。或者,优选为0.1%以上且4%以下。或者,优选为0.5%以上且10%以下。或者,优选为0.5%以上且4%以下。或者,优选为0.7%以上且10%以下。或者,优选为0.7%以上且5%以下。这里所示的磷及镁浓度例如既可为使用GD-MS、ICP-MS等对正极活性物质100整体进行了元素分析而得的值又可为根据正极活性物质100的制造过程中的原料混合的值而得到的。

[0400] 另外,在正极活性物质100具有裂缝时,当在裂缝为表面的正极活性物质的中心附近诸如埋入部102中存在有磷,更具体而言例如存在有包含磷和氧的化合物时,有可能裂缝的扩展被抑制。

[0401] 另外,在表层部100a同时包含镁和镍时,有可能二价镁更稳定地存在于二价镍附近。因此,在 Li_xCoO_2 中的x较小的状态下也镁的溶出得到抑制。由此,镁和镍贡献于表层部100a的稳定化。

[0402] 另外,在同时使用添加元素X和添加元素Y等分布不同的添加元素A时,可以使更宽区域的晶体结构稳定化,所以是优选的。例如,正极活性物质100在同时包含添加元素X的一部分的镁及镍和添加元素Y的一部分的铝时,与只包括添加元素X和添加元素Y中的一方的情况相比,可以使更宽区域的晶体结构稳定化。如此,在正极活性物质100同时包含添加元素X和添加元素Y的情况下,镁、镍等添加元素X可以使表面充分稳定化,所以在表面中并不需要铝等添加元素Y。反而,铝优选广泛地分布于更深区域,例如距离表面5nm以上且50nm以内的深度的区域,此时可以使更宽区域的晶体结构稳定化。

[0403] 在如上所述那样地包含多个添加元素A时,各添加元素A起到增效作用而贡献于表层部100a进一步稳定化。尤其是,在包含镁、镍及铝时实现稳定组成及晶体结构的效果高,所以是优选的。

[0404] 注意,在表层部100a只有添加元素A和氧的化合物时锂不容易嵌入和脱离,所以不是优选的。例如,表层部100a只有 MgO 、固溶有 MgO 和 NiO (II) 的结构及固溶有 MgO 及 CoO (II) 的结构中的至少一个不是优选的。因此,表层部100a需要至少包含钴,在放电状态下也包含锂,并且具有锂的嵌入和脱离的路径。

[0405] 为了充分确保锂的嵌入和脱离的路径,表层部100a的钴浓度优选高于镁浓度。例如,镁的原子数Mg与钴的原子数Co之比Mg/Co优选为0.62以下。另外,表层部100a的钴浓度优选高于镍浓度。另外,表层部100a的钴浓度优选高于铝浓度。另外,表层部100a的钴浓度优选高于氟浓度。

[0406] 另外,在镍过多时有可能锂的扩散被阻挡,所以表层部100a的镁浓度优选高于镍浓度。例如,镍的原子数优选为镁的原子数的1/6以下。

[0407] 另外,添加元素A的一部分,尤其是镁、镍及铝的表层部100a中的浓度优选高于块

体100b中的浓度,但是它们优选还在块体100b无规律且少量地存在。在镁及铝以适当的浓度存在于块体100b的锂位置时,与上述同样地具有容易保持层状岩盐型晶体结构等效果。另外,在镍以适当的浓度存在于块体100b时,与上述同样,由过渡金属M和氧的八面体构成的层状结构的偏离会得到抑制。另外,在同时使用镁和镍的情况下,二价镁也有可能更稳定地存在于二价镍附近,所以有可能发挥抑制镁的溶出的增效作用。

[0408] 此外,优选的是,由于上述添加元素A的浓度梯度而晶体结构从块体100b向表面连续地变化。或者,优选的是,表层部100a与块体100b的晶体取向大致一致。

[0409] 例如,优选的是,晶体结构从呈层状岩盐型的块体100b向呈岩盐型或者具有岩盐型和层状岩盐型的双方特征的表面及表层部100a连续地变化。或者,优选的是,呈岩盐型或者具有岩盐型和层状岩盐型的双方的特征的表层部100a与呈层状岩盐型的块体100b的取向大致一致。

[0410] 另外,在本说明书等中,包含锂及钴等过渡金属M的复合氧化物所具有的属于空间群R-3m的层状岩盐型晶体结构是指如下晶体结构: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M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,层状岩盐型晶体结构有时为岩盐型晶体结构的晶格变形而成的结构。

[0411] 另外,岩盐型晶体结构具有空间群Fm-3m等立方晶系晶体结构,其中阳离子及阴离子交替排列。另外,也可以包括阳离子或阴离子的空位。

[0412] 另外,可以利用电子衍射图案、TEM图像、截面STEM图像等判断是否具有层状岩盐型晶体结构和岩盐型晶体结构的双方的特征。

[0413] 岩盐型晶体结构的阳离子的位置没有区别,但是在层状岩盐型晶体结构中,有两种阳离子的位置,一种为锂占据大部分的位置而另一种为过渡金属M占据的位置。岩盐型和层状岩盐型都具有阳离子的二维平面和阴离子的二维平面交替地排列的叠层结构。在对应于形成上述二维平面的晶面的电子衍射图案的亮点中,在以中心的斑点(透过斑点)为原点000时,离中心斑点最近的亮点例如为表示理想状态的岩盐型晶体结构的(111)面的亮点或者表示层状岩盐型晶体结构的(003)面的亮点。例如,当比较岩盐型MgO和层状岩盐型LiCoO₂的电子衍射图案时,在MgO的(111)面的亮点间的距离的一半左右的距离处观察到LiCoO₂的(003)面的亮点。因此,例如在分析区域中包括岩盐型MgO、层状岩盐型LiCoO₂的两个相的情况下,在电子衍射图案中存在有较强亮度的亮点、较弱亮度的亮点交替地排列的面方位。岩盐型与层状岩盐型共通的亮点的亮度高,只在层状岩盐型中发生的亮点低。

[0414] 另外,在截面STEM图像等中,在从垂直于c轴的方向观察层状岩盐型晶体结构时,交替地观察到较高亮度的层和较低亮度的层。岩盐型的阳离子的位置没有区别,所以不观察到上述特征。在采用呈岩盐型和层状岩盐型的双方的特征的晶体结构时,在从特定晶体取向观察时,在截面STEM图像等中交替地观察到较高亮度层和较低亮度的层,并且在更低亮度的层,即锂层的一部分存在有其原子序数大于锂的金属。

[0415] 层状岩盐型晶体结构及岩盐型晶体结构的阴离子分别形成立方最紧密堆积结构(面心立方格子结构)。可认为后述的03'型晶体结构的阴离子也形成立方最紧密堆积结构。由此,当层状岩盐型晶体结构与岩盐型晶体结构接触时,存在阴离子所构成的立方最紧密堆积结构的取向一致的晶面。

[0416] 另外,可以如下那样地说明。立方晶的晶体结构的{111}面上的阴离子具有三角晶格。层状岩盐型具有属于空间群 $R-3m$ 的菱形结构,但是为了易于理解结构,通常以复合六方晶格表现,层状岩盐型的(0001)面具有六方晶格。立方晶的{111}面的三角晶格具有与层状岩盐型的(0001)面的六方晶格同样的原子排列。两者的晶格具有整合性的状态可以说是立方最紧密堆积结构的取向一致的状态。

[0417] 注意,层状岩盐型晶体结构及 $03'$ 型晶体结构的空间群为 $R-3m$,与岩盐型晶体结构的空间群 $Fm-3m$ (一般的岩盐型晶体结构的空间群)不同,所以满足上述条件的晶面的密勒指数在层状岩盐型晶体结构及 $03'$ 型晶体结构与岩盐型晶体结构之间不同。在本说明书等中,有时在层状岩盐型晶体结构、 $03'$ 型晶体结构以及岩盐型晶体结构中阴离子所形成的立方最紧密堆积结构的取向一致的状态是指晶体的取向大致一致的状态、处于拓扑衍生(topotaxy)或处于面衍生(epitaxy)。

[0418] 拓扑衍生是指晶体的取向大致一致的具有三维的结构上的相似性或者在晶体学上具有相同的取向的状态。此外,面衍生是指二维界面的结构上的相似性。

[0419] 可以利用TEM图像、STEM图像、HAADF-STEM(High-Angle Annular Dark-Field STEM:高角度环形暗场扫描透射电子显微镜)图像、ABF-STEM(Annular Bright-Field STEM:环形明场扫描透射电子显微镜)图像、eHCl-TEM(enhanced Hollow-Cone Illumination TEM:改良空心锥照明透射电子显微镜)图像、TEM图像及STEM图像等的FFT(Fast Fourier Transformation:快速傅里叶变换)图案等判断两个区域的晶体取向是否大致一致。此外,也可以将XRD图案、电子衍射图案、中子衍射图案等作为判断材料。

[0420] 图15示出层状岩盐型晶体结构LRS与岩盐型晶体结构RS的取向大致一致的TEM图像的例子。TEM图像、STEM图像、HAADF-STEM图像、ABF-STEM图像等可以得到反映了晶体结构的图像。

[0421] 例如,可以从TEM的高分辨率图像等获得来源于晶面的对比度。由于电子束的衍射及干涉,例如在电子束入射到垂直于层状岩盐型复合六方晶格的 c 轴时,可以获得来源于(0003)面的对比度高的带(明亮带状线)及昏暗带(昏暗带状线)的反复。因此,在TEM图像中观察到明线和暗线的反复,在明线间(例如,图15中的 L_{RS} 和 L_{LRS} 间)的角度为0度以上且5度以下或0度以上且2.5度以下时,可以判断为晶面大致一致,即晶体的取向大致一致。同样地,在暗线间的角度为5度以下或2.5度以下时,也可以判断为晶体的取向大致一致。注意,一般而言,很难明确区别“完全一致”和“大致一致”。因此,在本说明书等中,“一致”包括完全一致的情况(例如,明线间的角度为0度的情况)以及大致一致的情况的双方。

[0422] 另外,在HAADF-STEM图像中,获得与原子序数成比的对比度,元素的原子序数越大,观察为越亮。例如,在使用属于空间群 $R-3m$ 的层状岩盐型的钴酸锂时,钴(原子序数为27)的原子序数最大,所以电子束在钴原子的位置更强地散射,从而钴原子的排列观察为明线或亮度较高的点的排列。因此,当在垂直于 c 轴的方向观察层状岩盐型晶体结构的钴酸锂时,在垂直于 c 轴的方向上以明线或亮度较高的点的排列观察钴原子的排列,以暗线或亮度较低的区域观察锂原子、氧原子的排列。在作为钴酸锂的添加元素包含氟(原子序数为9)及镁(原子序数为12)时也是同样的。

[0423] 因此,在HAADF-STEM图像中,在晶体结构不同的两个区域观察到明线和暗线的反复,在明线间的角度为5度以下或2.5度以下时可以判断为原子排列大致一致,即晶体的取

向大致一致。同样地,在暗线间的角度为5度以下或2.5度以下时,也可以判断为晶体的取向大致一致。

[0424] 另外,在ABF-STEM图像中,原子序数越小元素观察为越亮,但是与HAADF-STEM图像同样可以获得对应于原子序数的对比度,所以ABF-STEM图像可以与HAADF-STEM图像同样地判断晶体的取向。

[0425] 图16A示出层状岩盐型晶体结构LRS与岩盐型晶体结构RS的取向大致一致的STEM图像的例子。图16B示出岩盐型晶体结构RS的区域的FFT图案,图16C示出层状岩盐型晶体结构LRS的区域的FFT图案。图16B及图16C的左侧示出组成JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standard:粉末衍射标准联合委员会)的卡片号码及从该号码计算出的d值及角度。右侧示出实测值。附上0的斑点是指零级衍射,在该半点的中心位置附上X。

[0426] 在图16B中附上A的斑点来源于立方晶的11-1反射。在图16C中附上A的斑点来源于层状岩盐型的0003反射。从图16B及图16C可知立方晶的11-1反射的方位与层状岩盐型的0003反射的方位大致一致。就是说,可知经过图16B的A0的直线与经过图16C的A0的直线大致平行。在此说明的“大致一致”及“大致平行”是指角度为0度以上5度以下或0度以上2.5度以下的情况。

[0427] 如上所述,有时在FFT图案及电子衍射图案中,层状岩盐型晶体结构与岩盐型晶体结构的取向大致一致,并且层状岩盐型的<0003>方位与岩盐型的<11-1>方位大致一致。此时,它们的倒格点优选为斑点状,即不与其他倒格点连续。倒格点为斑点状且不与其他倒格点连续意味着晶性高。

[0428] 另外,如上所述,在立方晶的11-1反射的方位与层状岩盐型的0003反射的方位大致一致时,根据电子束的入射方位有时在与层状岩盐型的0003反射的方位不同的倒易空间上观察到不是来源于层状岩盐型的0003反射的斑点。例如,在图16C中附上B的斑点来源于层状岩盐型的10-14反射。该斑点有时在与来源于层状岩盐型的0003反射的倒格点(图16C的A)之间方位之差为52°以上且56°以下(即,∠A0B为52°以上且56°以下)且d为0.19nm以上且0.21nm以下的地点观察。注意,上述指数只是一个例子而已,并不需要与该指数一致。例如,也可以采用与0003及10-14等价的倒格点。

[0429] 同样地,有时在与观察到立方晶的11-1反射的方位不同的倒易空间上观察到不是来源于立方晶的11-1反射的斑点。例如,在图16B中附上B的斑点来源于立方晶的200反射。有时在与来源于立方晶的11-1的反射(图16B的A)之间方位之差为54°以上且56°以下(即,∠A0B为54°以上且56°以下)的地点观察衍射斑点。注意,该指数只是一个例子而已,并不需要与该指数一致。例如,也可以采用与11-1及200等价的倒格点。

[0430] 注意,当要判断晶体取向的一致时,优选进行薄片化以便易于观察层状岩盐型的(0003)面。因此,优选利用FIB(Focused Ion Beam:聚焦离子束)等对观察样品进行薄片加工,以在TEM图像等中例如使电子束为[1-210]入射。已知钴酸锂等层状岩盐型的正极活性物质在(0003)面及与其等价的面以及(10-14)面及与其等价的面容易呈现为晶面。因此,通过利用SEM(Scanning Electron Microscope:扫描电子显微镜)图像等适当地观察正极活性物质的形状,可以以容易观察(0003)面的方式使观察样品薄片化。

[0431] <<Li_xCoO₂中的x较小的状态>>

[0432] 本发明的一个方式的正极活性物质100因为在放电状态下具有上述添加元素A的

分布及晶体结构中的至少一个而 Li_xCoO_2 中的 x 较小的状态下的晶体结构与现有的正极活性物质不同。注意,在此 x 较小是指 $0.1 < x \leq 0.24$ 的情况。

[0433] 使用图17至图21对现有的正极活性物质和本发明的一个方式的正极活性物质100进行比较来说明伴随着 Li_xCoO_2 中的 x 的变化的晶体结构的变化。

[0434] 图18示出现有的正极活性物质的晶体结构的变化。图18所示的现有的正极活性物质是并不包含添加元素A的钴酸锂(LiCoO_2)。非专利文献1及非专利文献2等说明并不包含添加元素A的钴酸锂的晶体结构的变化。

[0435] 在图18中附上R-3m 03表示 Li_xCoO_2 中的 $x=1$ 的钴酸锂所具有的晶体结构。在该晶体结构中,晶胞中包括三个 CoO_2 层,锂位于 CoO_2 层间。另外,锂占据六个配位氧的八面体(Octahedral)位置。因此,有时该晶体结构被称为03型晶体结构。注意, CoO_2 层是指钴配位于六个氧的八面体结构在平面上以棱线共享的状态连续的结构。有时该结构被称为由钴和氧的八面体构成的层。R-3m 03可以用 $\text{Li}(0,0,0)\text{Co}(0,0,0.5)\text{O}(0,0,0.23951)$ 表示晶胞中的锂、钴及氧的坐标。

[0436] 另外,已知:现有的钴酸锂在 $x=0.5$ 左右时的锂的对称性提高而具有单斜晶系的属于空间群P2/m的晶体结构。在该结构中,晶胞包括一个 CoO_2 层。因此,有时被称为01型晶体结构或单斜晶01型晶体结构。

[0437] $x=0$ 时的正极活性物质具有三方晶系的属于空间群P-3m1的晶体结构,并且晶胞也包括一个 CoO_2 层。由此有时该晶体结构被称为01型晶体结构或三方晶01型晶体结构。另外,有时将三方晶变换为复合六方晶格而称为六方晶01型。

[0438] 另外, $x=0.12$ 左右时的现有的钴酸锂具有属于空间群R-3m的晶体结构。也可以说该结构是如三方晶01型晶体结构那样的 CoO_2 结构与如属于R-3m 03那样的 LiCoO_2 结构交替地层叠的结构。由此,有时该晶体结构被称为H1-3型晶体结构。注意,实际上的锂的嵌入和脱离会发生不均匀,所以在实验上从 $x=0.25$ 左右起观察到H1-3型晶体结构。另外,实际上,H1-3型晶体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18等本说明书等中,为了容易与其他晶体结构进行比较,H1-3型晶体结构的 c 轴为晶胞的 $1/2$ 。

[0439] 作为H1-3型晶体结构的一个例子,如非专利文献2所示那样,晶胞中的钴和氧的坐标可以由 $\text{Co}(0,0,0.42150 \pm 0.00016)$ 、 $\text{O1}(0,0,0.27671 \pm 0.00045)$ 、 $\text{O2}(0,0,0.11535 \pm 0.00045)$ 表示。O1和O2都是氧原子。例如通过XRD图案进行里特沃尔德分析可以判断使用哪个晶胞表示正极活性物质所具有的晶体结构。此时,采用GOF(goodness of fit:拟合优度)值小的晶胞即可。

[0440] 当反复进行 Li_xCoO_2 中的 x 为0.24以下的充电和放电时,现有的钴酸锂的晶体结构在H1-3型晶体结构和放电状态下的R-3m 03的晶体结构之间反复变化(即,非平衡相变)。

[0441] 但是,上述两种晶体结构的 CoO_2 层的偏离较大。如图18中以虚线及箭头所示,在H1-3型晶体结构中, CoO_2 层大幅度地偏离于放电状态下的属于R-3m 03的晶体结构。这样动态的结构变化会对晶体结构的稳定性带来不良影响。

[0442] 并且,上述两种晶体结构的体积差也较大。在按相同数量下的钴原子进行比较时,H1-3型晶体结构和放电状态下的R-3m 03型晶体结构的体积差超过3.5%,典型地是3.9%以上。

[0443] 除了上述以外,H1-3型晶体结构所具有的如属于三方晶01型那样的 CoO_2 层连续的

结构不稳定的可能性较高。

[0444] 因此,在反复进行 x 成为0.24以下的充电和放电时现有的钴酸锂的晶体结构崩塌。晶体结构的崩塌会引起循环特性的恶化。这是由于晶体结构崩塌造成锂可稳定存在的位置减少,且锂的嵌入及脱离变得困难的缘故。

[0445] 另一方面,在图17所示的本发明的一个方式的正极活性物质100中, Li_xCoO_2 中的 x 为1的放电状态和 x 为0.24以下的状态之间的晶体结构的变化比现有的正极活性物质更少。更具体而言,可以减少 x 为1的状态和 x 为0.24以下的状态之间的 CoO_2 层的偏离。另外,可以减少按每个钴原子进行比较时的体积变化。因此,本发明的一个方式的正极活性物质100即使反复进行 x 成为0.24以下的充电及放电也不容易导致晶体结构崩塌而可以实现良好的循环特性。另外,本发明的一个方式的正极活性物质100在 Li_xCoO_2 中的 x 为0.24以下的状态下可具有比现有的正极活性物质更稳定的晶体结构。因此,本发明的一个方式的正极活性物质100在保持 Li_xCoO_2 中的 x 为0.24以下的状态的情况下不容易发生短路。在此情况下,二次电池的安全性进一步提高,所以是优选的。

[0446] 图17示出在 Li_xCoO_2 中的 x 为1及0.2左右的各情况下正极活性物质100的块体100b所具有的晶体结构。块体100b占正极活性物质100的体积的大部分且是对充放电带来很大影响的部分,所以可以说是 CoO_2 层的偏离及体积的变化带来的影响最大的部分。

[0447] 正极活性物质100在 $x=1$ 时具有与现有的钴酸锂相同的R-3m 03型晶体结构。

[0448] 然而,在现有的钴酸锂具有H1-3型晶体结构的 x 为0.24以下,例如为0.2左右或0.12左右的情况下,正极活性物质100具有与上述结构不同的结构的晶体。

[0449] $x=0.2$ 左右时的本发明的一个方式的正极活性物质100具有属于三方晶系的属于空间群R-3m的晶体结构。该结构的 CoO_2 层的对称性与03相同。因此,将该晶体结构称为03'型晶体结构。在图17中附上R-3m 03'表示该晶体结构。

[0450] 03'型晶体结构的晶胞中的钴及氧的坐标分别可以以 $\text{Co}(0,0,0.5)$ 、 $\text{O}(0,0,x)$ 且在 $0.20 \leq x \leq 0.25$ 的范围内表示。另外,晶胞的晶格常数为如下: a 轴优选为 $2.797 \leq a \leq 2.837 (\text{\AA})$,更优选为 $2.807 \leq a \leq 2.827 (\text{\AA})$,典型的是 $a=2.817 (\text{\AA})$ 。 c 轴优选为 $13.681 \leq c \leq 13.881 (\text{\AA})$,更优选为 $13.751 \leq c \leq 13.811 (\text{\AA})$,典型的是 $c=13.781 (\text{\AA})$ 。

[0451] 在03'型晶体结构中,钴、镍、镁等的离子占配位于六个氧的位置。另外,有时锂等轻元素占配位于四个氧的位置。

[0452] 如图17中以虚线表示,放电状态下的R-3m (03) 型晶体结构与03'型晶体结构之间几乎没有 CoO_2 层的偏离。

[0453] 另外,放电状态下的R-3m (03) 型晶体结构和03'型晶体结构的按相同数量下的钴原子的体积之差为2.5%以下,更详细地为2.2%以下,典型的是1.8%。

[0454] 如此,在本发明的一个方式的正极活性物质100中,在 Li_xCoO_2 中的 x 较小时,即较多锂被脱离时的晶体结构的变化与现有的正极活性物质相比得到抑制。另外,按相同数量下的钴原子进行比较时的体积的变化也得到抑制。因此,正极活性物质100的晶体结构即使反复进行 x 成为0.24以下的充电及放电也不容易崩塌。因此,正极活性物质100的由充放电循环引起的放电容量的下降得到抑制。另外,可以稳定地使用与现有的正极活性物质相比更

多量的锂,所以正极活性物质100的单位重量及单位体积的放电容量较大。因此,通过使用正极活性物质100,可以制造单位重量及单位体积的放电容量较大的二次电池。

[0455] 另外,确认到正极活性物质100在 Li_xCoO_2 中的 x 为0.15以上且0.24以下时有时具有03'型晶体结构。另外,确认到:当 Li_xCoO_2 中的 x 超过0.1且为0.2以下,典型的是 x 为0.15以上且0.17以下时,有时具有单斜晶01(15)型晶体结构。但是,晶体结构除了 Li_xCoO_2 中的 x 以外还受到充放电循环次数、充放电电流、温度、电解质等的影响,所以并不局限于上述的 x 的范围。

[0456] 因此,正极活性物质100在 Li_xCoO_2 中的 x 超过0.1且为0.24以下时,正极活性物质100的块体100b不需要都为03'型晶体结构。既可以具有其他晶体结构,又可以一部分为非晶。

[0457] 另外,为了实现 Li_xCoO_2 中的 x 较小的状态,一般来说需要以高充电电压进行充电。因此,可以将 Li_xCoO_2 中的 x 较小的状态换称为以高充电电压进行充电的状态。例如,在以锂金属的电位为基准4.6V以上的电压在25℃的环境下进行CCCV充电时,在现有的正极活性物质中呈现H1-3型晶体结构。因此,可以说以锂金属的电位为基准4.6V以上的充电电压是高充电电压。另外,在本说明书等中,在没有特别的说明的情况下,充电电压以锂金属的电位为基准表示。

[0458] 因此,也可以说:本发明的一个方式的正极活性物质100例如在以25℃且4.6V以上的高充电电压进行充电时也可以保持具有R-3m 03的对称性的晶体结构,所以是优选的。另外,也可以说:例如在以25℃、4.65V以上且4.7V以下的电压进行充电时可具有03'型晶体结构,所以是优选的。

[0459] 在正极活性物质100中有时在进一步提高充电电压才观察到H1-3型晶体结构。另外,如上所述,晶体结构受到充放电循环次数、充放电电流、温度、电解质等的影响,所以在充电电压更低的情况下,例如即使在以25℃且充电电压为4.5V以上且低于4.6V的条件下,本发明的一个方式的正极活性物质100有时也具有03'型晶体结构。

[0460] 另外,例如在作为二次电池的负极活性物质使用石墨时,该二次电池的电压比上述电压低出石墨的电位与锂金属的电位之差。石墨的电位为以锂金属的电位为基准0.05V至0.2V左右。因此,作为负极活物质使用石墨的二次电池具有与从上述电压减去石墨的电位而得的电压的情况同样的晶体结构。

[0461] 另外,在图17的03'型晶体结构中,锂以相等的概率存在于所有锂位置,但是本发明不局限于此。可以集中地存在于一部分的锂位置,例如也可以具有像图18所示的单斜晶01型晶体结构($\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$)那样的对称性。锂的分布例如可以通过中子衍射图案分析。

[0462] 另外,虽然03'型晶体结构在层间无规律地含有锂,但是也可以具有与 CdCl_2 型晶体结构类似的晶体结构。该与 CdCl_2 型晶体结构类似的晶体结构近似于使镍酸锂充电至成为 $\text{Li}_{0.06}\text{NiO}_2$ 的晶体结构,但是已知纯钴酸锂或含有大量钴的层状岩盐型的正极活性物质通常不具有 CdCl_2 型晶体结构。

[0463] 此外,添加元素A的浓度梯度优选在正极活性物质100的表层部100a的多个区域具有相同梯度。换言之,优选来源于添加元素A的增强作用均质地存在于表层部100a中。即便在表层部100a的一部分被加强,若存在没被加强的部分,则应力有可能集中在该部分。当应力集中在正极活性物质100的一部分中时,有可能从该部分发生裂缝等缺陷,由此导致正极

活性物质的破裂及放电容量的下降。

[0464] 注意,并不需要在正极活性物质100的表层部100a中的添加元素A都具有相同的浓度梯度。图14E示出图14A的C-D附近的添加元素X的分布的例子,图14F示出图14A的C-D附近的添加元素Y的分布的例子。

[0465] 在此,C-D附近具有属于R-3m的层状岩盐型晶体结构,表面为(001)取向。(001)取向的表面的添加元素A的分布也可以与其他表面不同。例如,与其他取向相比,在(001)取向的表面及其表层部100a中选自添加元素X和添加元素Y中的一个或两个以上的浓度峰的分布也可以现定于离表面更浅的部分中。或者,与其他取向相比,在(001)取向的表面及其表层部100a中选自添加元素X和添加元素Y中的一个或两个以上的浓度也可以更低。或者,在(001)取向的表面及其表层部100a中选自添加元素X和添加元素Y中的一个或两个以上也可以为检测下限以下。

[0466] 在属于R-3m的层状岩盐型晶体结构中,阳离子与(001)面平行地排列。可以说这是由 CoO_2 层及锂层与(001)面平行且交替地层叠的结构。因此,锂离子的扩散路径也与(001)面平行。

[0467] CoO_2 层较稳定,所以 CoO_2 层存在于表面的(001)面较稳定。锂离子的充放电中的主要扩散路径不露出在(001)面上。

[0468] 另一方面,在(001)取向以外的表面上,锂离子的扩散路径被露出。因此,(001)取向以外的表面及表层部100a是为了保持锂离子的扩散路径很重要的区域,并且是锂离子首先脱离的区域,所以趋于不稳定。因此,为了保持正极活性物质100整体的晶体结构,加强(001)取向以外的表面及表层部100a是非常重要的。

[0469] 因此,在本发明的另一个方式的正极活性物质100中,很重要的是,(001)以外的面及其表层部100a中的添加元素A的分布为图14C及图14D所示的分布。另一方面,在(001)面及其表层部100a中,如上所述添加元素A的浓度较可以低,也可以不包含添加元素A。

[0470] 在制造纯度较高的 LiCoO_2 之后混合添加元素A而进行加热的制造方法中,添加元素A主要经过锂离子的扩散路径扩散。因此,容易将(001)以外的面及其表层部100a中的添加元素A的分布设定为优选的范围内。

[0471] 另外,正极活性物质100的表面优选为平滑且凹凸较少,但是并不需要正极活性物质100表面整体都为平滑且凹凸较少。在具有属于R-3m的层状岩盐型晶体结构的复合氧化物中,在平行于(001)面上,例如在锂排列的面上易于发生滑动。例如,如图19A所示,在存在有(001)面时,通过经过加压等工序,有时如图19B中以箭头所示那样在与(001)面平行的方向上发生滑动而变形。

[0472] 在此情况下,在因滑动而重新产生的表面及其表层部100a中,有时添加元素A不存在或者为检测下限以下。图19B中的E-F示出因滑动而重新产生的表面及其表层部100a的例子。图19C及图19D是放大E-F附近的图。与图14C至图14F不同,在图19C及图19D中没有添加元素X及添加元素Y的分布。

[0473] 但是,滑动容易在与(001)面平行的方向上发生,所以重新产生的表面及其表层部100a趋向于(001)取向。此时,锂离子的扩散路径不被露出且较稳定,所以添加元素A不存在或为检测下限以下也几乎没有问题。

[0474] 如上所述,在其组成为 LiCoO_2 且其晶体结构为属于R-3m的层状岩盐型复合氧化物

中,钴与(001)面平行地排列。另外,在HAADF-STEM图像中, LiCoO_2 中的原子序数最大的钴的亮度最高。因此,在HAADF-STEM图像中,亮度较高的原子的排列可以看作钴的排列。另外,也可以将上述亮度较高的排列的反复与晶体条纹、晶格条纹同义。

[0475] <<晶界>>

[0476] 更优选的是,本发明的一个方式的正极活性物质100的添加元素A除了具有上述那样的分布以外,其至少一部分集中地分布于晶界101及其附近。

[0477] 另外,在本说明书等中,集中地分布是指在任意区域中的元素浓度与其他区域不同。集中地分布与偏析、析出、不均一、偏差或浓度高的区域和浓度低的区域混在一起同义。

[0478] 例如,正极活性物质100的晶界101及其附近的镁浓度优选高于块体100b的其他区域。另外,晶界101及其附近的氟浓度也优选高于块体100b的其他区域。另外,晶界101及其附近的镍浓度也优选高于块体100b的其他区域。另外,晶界101及其附近的铝浓度也优选高于块体100b的其他区域。

[0479] 晶界101是面缺陷之一种。因此,与表面同样趋于不稳定且容易开始晶体结构的变化。因此,晶界101及其附近的添加元素A浓度越高,可以越高效地抑制晶体结构的变化。

[0480] 另外,在晶界101及其附近的镁浓度及氟浓度高时,即使在沿着本发明的一个方式的正极活性物质100的晶界101产生裂缝的情况下,也在因裂缝而产生的表面附近镁浓度及氟浓度变高。因此也可以提高裂缝产生之后的正极活性物质的对氢氟酸的抗腐蚀性。

[0481] {粒径}

[0482] 在本发明的一个方式的正极活性物质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,活性物质层的表面过粗等。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,中值粒径(D50)优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $40\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。或者,优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $40\mu\text{m}$ 以下。或者,优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。或者,优选为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。或者,优选为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。或者,优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。或者,优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $40\mu\text{m}$ 以下。

[0483] {分析方法}

[0484] 为了判断某一正极活性物质是否是在 Li_xCoO_2 中的x较小时呈 $03'$ 型晶体结构的本发明的一个方式的正极活性物质100,可以将包含 Li_xCoO_2 中的x较小的正极活性物质的正极通过使用XRD图案、电子衍射图案、中子衍射图案、ESR(Electron Spin Resonance:电子自旋共振法)谱、NMR(Nuclear Magnetic Resonance:核磁共振法)谱等分析进行判断。

[0485] 尤其是,XRD图案具有如下优点,所以是优选的:对正极活性物质所具有的钴等过渡金属M的对称性可以以高分辨率进行分析;可以比较晶性的高度与晶体的取向性;可以分析晶格的周期性畸变及晶粒尺寸;在直接测量通过将二次电池拆开而得到的正极时也可以获得足够的精度等。通过XRD图案,尤其是粉体XRD图案,可以获得反映了占正极活性物质100的体积的大部分的正极活性物质100的块体100b的晶体结构的衍射峰。

[0486] 如上所述,本发明的一个方式的正极活性物质100的特征是:在 Li_xCoO_2 中的x为1时和0.24以下时的晶体结构的变化较小。当以高电压进行充电时,在晶体结构的变化较大的材料占50%以上的情况下,该材料无法承受高电压的充放电,所以不是优选的。

[0487] 要注意的是,有时只靠加入添加元素A不能具有 $03'$ 型晶体结构。例如,即使在包含

镁及氟的钴酸锂或包含镁及铝的钴酸锂等同一条件下,根据添加元素A的浓度及分布在 Li_xCoO_2 中的x为0.24以下时也有时03'型晶体结构占50%以上或者有时H1-3型晶体结构占50%以上。

[0488] 另外,在x为0.1以下等过小的情况或在充电电压超过4.9V的条件下,在本发明的一个方式的正极活性物质100中也有时产生H1-3型或三方晶01型的晶体结构。因此,为了判断是否是本发明的一个方式的正极活性物质100,需要XRD图案的分析等晶体结构的分析以及充电容量(充电电量)或充电电压等的信息。

[0489] 但是,有时x较小的状态下的正极活性物质在暴露于空气时晶体结构发生变化。例如,有时从03'型晶体结构变为H1-3型结构。因此,在分析晶体结构时使用的所有样品都优选在氩气氛等惰性气氛中处理。

[0490] 另外,例如通过利用XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy:X射线光电子能谱)、EDX、EPMA(Electron Probe Micro Analysis:电子探针显微分析法)等进行分析而可以判断某个正极活性物质所包含的添加元素A的分布是否处于上述那样的状态。

[0491] 另外,表层部100a、晶界101等的晶体结构可以通过正极活性物质100的截面的电子衍射图案等来分析。

[0492] <<充电方法>>

[0493] 可以通过进行高电压充电来判断某个复合氧化物是否是本发明的一个方式的正极活性物质100。例如,将该复合氧化物用于正极,将对电极锂用于负极来制造硬币电池(CR2032型,直径为20mm,高度为3.2mm),进行高电压充电即可。

[0494] 更具体而言,作为正极可以使用将正极活性物质、导电材料及粘合剂混合而成的浆料涂敷在铝箔的正极集流体而成的正极。

[0495] 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。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。

[0496] 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。

[0497] 作为隔离体可以使用厚度为25 μm 的聚丙烯多孔薄膜。

[0498] 正极罐及负极罐可以由不锈钢(SUS)形成。

[0499] 对以上述条件制造的硬币电池以电流值10mA/g直到任意电压(例如,4.5V、4.55V、4.6V、4.65V、4.7V、4.75V或4.8V)为止进行恒流充电。为了观测正极活性物质的相变,以上述较小电流值进行充电是优选的。温度设定为25℃或45℃。在以这种方式进行充电之后,在氩气氛的手套箱内将硬币电池拆开而取出正极,由此可以得到任意充电状态的正极活性物质。在之后进行各种分析时,为了防止与外部成分起反应,优选在氩气氛下进行密封。例如,XRD图案的测量可以在封入于氩气氛的密封容器的条件下进行。另外,优选在充电完后立刻取出正极进行分析。具体而言,优选在充电完后1小时以内,更优选在充电完后30分以内进行分析。

[0500] 另外,在分析进行多次充放电后的充电状态的晶体结构时,该多次充放电的条件也可以与上述充电条件不同。例如,充电可以以电流值100mA/g进行恒流充电至任意电压(例如,4.6V、4.65V、4.7V、4.75V或4.8V),然后直到该电流值变成10mA/g为止进行恒压充

电,放电可以以100mA/g进行恒流放电至2.5V。

[0501] 另外,在分析进行多次充放电后的放电状态下的晶体结构时,例如也可以以电流值100mA/g恒流放电至2.5V。

[0502] <<XRD>>

[0503] 如果有适当的调整和校正,则对测量XRD图案的装置及条件没有特别的限制。例如,可以以如下装置及条件进行测量。

[0504] XRD装置:Bruker AXS公司制造的D8 ADVANCE

[0505] X射线源:Cu

[0506] 输出:40kV、40mA

[0507] 发射角:Div.Slit、 0.5°

[0508] 检测器:LynxEye

[0509] 扫描方式:2 θ / θ 连续扫描

[0510] 测量范围(2 θ): 15° 以上且 90° 以下

[0511] 步骤宽度(2 θ):设定为 0.01°

[0512] 计数时间:1秒/步骤

[0513] 样品载物台旋转:15rpm

[0514] 作为用于调整和校正的标准样品,例如可以使用NIST(美国国家标准技术研究院)的标准氧化铝烧结板SRM 1976等。

[0515] 在测量样品为粉末样品时,可以通过如下方法安装样品:戴在玻璃的样品支架上;或者将样品撒在涂敷有润滑脂的硅非反射板上;等。在测量样品为正极时,可以通过将正极用双面胶带贴合在衬底上而将正极活性物质层根据装置所要求的测量面安装。

[0516] 特征X射线的单色化既可以使用滤光片等进行,又可以在得到XRD图案之后利用XRD数据分析软件进行。例如,可以使用DEFFRAC.EVA(Bruker公司制造的XRD数据分析软件)抽出除了CuK α_2 线所示的峰以外的CuK α_1 线所示的峰。此外,还可以使用该软件去除背景噪声等。

[0517] 在本说明书等中,在提到某个衍射峰的2 θ 值时是指在拟合计算模型之后的XRD图案中出现该衍射峰的峰顶的2 θ 值。对于拟合的晶体结构分析软件没有特别的限制,例如可以使用TOPASver.3(Bruker公司制造的晶体结构分析软件)。

[0518] 图20及图21示出从03'型晶体结构及H1-3型晶体结构的模型算出的通过CuK α_1 射线得到的理想的粉末XRD图案。另外,为了进行比较,还示出从Li_xCoO₂中的x为1的LiCoO₂ 03及H1-3型以及x为0的三方晶01的晶体结构算出的理想的XRD图案。LiCoO₂ (03)及CoO₂ (01)的图案通过从ICSD(Inorganic Crystal Structure Database:无机晶体结构数据库)(参照非专利文献3)获得的晶体结构信息使用Materials Studio(BIOVIA)的模块之一的Reflex Powder Diffraction而制成。2 θ 的范围设定为 15° 至 75° ,Step size=0.01,波长 $\lambda_1=1.540562\times 10^{-10}\text{m}$, λ_2 没有设定,Monochromator设定为single。H1-3型晶体结构的图案参照非专利文献2所记载的晶体结构信息同样地制成。03'型晶体结构的图案通过如下方法制出:从本发明的一个方式的正极活性物质的XRD图案推测出晶体结构并利用TOPAS ver.3进行拟合,与其他结构同样地制出XRD图案。

[0519] 如图20所示,在03'型晶体结构中,在2 θ 为 $19.25\pm 0.12^{\circ}$ (19.13° 以上且小于

19.37°)处以及2θ为45.47±0.10°(45.37°以上且小于45.57°)处出现衍射峰。

[0520] 但是,如图21所示,在H1-3型晶体结构及三方晶01型中,峰不出现在上述位置上。由此,可以说在 Li_xCoO_2 中的x较小的状态下在2θ=19.25±0.12°(19.13°以上且小于19.37°)以及2θ=45.47±0.10°(45.37°以上且小于45.57°)处出现衍射峰是本发明的一个方式的正极活性物质100的特征。

[0521] 这也可以表明:x=1时的晶体结构中出现XRD图案的衍射峰的位置和x≤0.24时的晶体结构中出现XRD的衍射峰的位置接近;更具体而言,关于x=1时的晶体结构和x≤0.24时的晶体结构各自的主要衍射峰中的2θ为42°以上且46°以下处出现的峰,2θ之差为0.7°以下,优选为0.5°以下。

[0522] 另外,本发明的一个方式的正极活性物质100在 Li_xCoO_2 中的x较小时具有03'型晶体结构,但是正极活性物质100的整体也可以不具有03'型晶体结构。既可以具有其他晶体结构,也可以部分为非晶。注意,在对XRD图案进行里特沃尔德分析时,03'型晶体结构优选为50%以上,更优选为60%以上,进一步优选为66%以上。在03'型晶体结构为50%以上,更优选为60%以上,进一步优选为66%以上时,可以实现循环特性充分优良的正极活性物质。

[0523] 此外,从测量开始经过100次以上的充放电循环通过里特沃尔德分析的03'型晶体结构优选为35%以上,更优选为40%以上,进一步优选为43%以上。

[0524] 在利用里特沃尔德法的分析中,例如可以使用分析程序RIETAN-FP(参照非专利文献4)。

[0525] 另外,XRD图案中的衍射峰的尖锐度表示晶性的高度。因此,充电后的各衍射峰优选尖锐,即半宽优选窄。相同晶体相的峰的半宽也根据XRD图案的测量条件或2θ的值而不同。在采用上述测量条件时,例如,观察在2θ为43°以上且46°以下的峰的半宽优选为0.2°以下,更优选为0.15°以下,进一步优选为0.12°以下。注意,并不需要所有峰都满足上述条件。只要一部分峰满足上述条件,就可以说其晶体相的晶性较高。这种较高晶性充分贡献于充电后的晶体结构的稳定化。

[0526] 此外,正极活性物质100所具有的03'型晶体结构的晶粒尺寸只减小到放电状态下的 LiCoO_2 (03)的1/20左右。由此,即使在与充放电之前的正极相同的XRD图案的测量条件下也可以在 Li_xCoO_2 中的x较小时确认到明显的03'型晶体结构的峰。另一方面,即使现有的 LiCoO_2 中的一部分可具有与03'型晶体结构相似的结构,晶粒尺寸也会变小,其峰也会变宽且小。晶粒尺寸可以从XRD图案的峰的半宽求出。

[0527] <<XPS>>

[0528] XPS在分析无机氧化物且作为X射线源使用单色化铝Kα射线时可以进行距离表面2nm至8nm左右(典型的是5nm以下)的深度范围的分析,所以可以定量地分析表层部100a的深度方向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±1atonic%左右,虽然取决于元素,但是检测下限为1atonic%左右。

[0529] 在本发明的一个方式的正极活性物质100中,选自添加元素A中的一个或两个以上在表层部100a的浓度优选高于在块体100b的浓度。就是说,选自表层部100a所包含的添加元素A中的一个或两个以上的浓度优选高于在正极活性物质100整体的平均浓度。因此,例如可以说通过XPS等测量的选自表层部100a所包含的添加元素A中的一个或两个以上的浓

度优选高于通过ICP-MS或GD-MS等测量的在正极活性物质100整体的平均浓度。例如,通过XPS等测量的表层部100a的至少一部分的镁浓度优选高于正极活性物质100整体的镁浓度。另外,表层部100a的至少一部分的镍浓度优选高于正极活性物质100整体的镍浓度。另外,表层部100a的至少一部分的铝浓度优选高于正极活性物质100整体的铝浓度。另外,表层部100a的至少一部分的氟浓度优选高于正极活性物质100整体的氟浓度。

[0530] 注意,本发明的一个方式的正极活性物质100的表面及表层部100a不包含制造正极活性物质100之后化学吸附的碳酸盐、羟基等。另外,也不包含附着于正极活性物质100的表面的电解液、粘合剂、导电材料或来源于它们的化合物。因此,在对正极活性物质所包含的元素进行定量时,也可以进行如下校正,即去除有可能通过XPS等表面分析检测出的碳、氢、过剩氧、过剩氟等。例如,XPS可以通过分析辨认键合种类,也可以进行去除来源于粘合剂的C-F键的校正。

[0531] 另外,也可以在各种分析之前对正极活性物质及正极活性物质层等的样品进行洗涤等,来去除附着于正极活性物质的表面的电解液、粘合剂、导电材料或来源于它们的化合物。此时,有时锂溶解于用于洗涤的溶剂等,但是添加元素A不容易溶解出,所以对添加元素A的原子数没有影响。

[0532] 另外,添加元素A的浓度也可以用与钴之比进行比较。通过利用与钴之比,可以减少制造正极活性物质后化学吸附的碳酸盐等的影响而进行比较,所以是优选的。例如,通过XPS的分析而得的镁与钴的原子数的比Mg/Co优选为0.4以上且1.5以下。另一方面,通过ICP-MS的分析而得的Mg/Co优选为0.001以上且0.06以下。

[0533] 同样地,为了充分确保锂的嵌入和脱离的路径,正极活性物质100的表层部100a中的锂及钴的浓度优选高于各添加元素A的浓度。这可以说表层部100a的锂及钴的浓度优选高于通过XPS等测量的选自表层部100a所包含的添加元素A中的一个或两个以上的浓度。例如,通过XPS等测量的表层部100a的至少一部分的钴的浓度优选高于通过XPS等测量的表层部100a的至少一部分的镁的浓度。同样地,锂的浓度优选高于镁的浓度。另外,钴的浓度优选高于镍的浓度。同样地,锂的浓度优选高于镍的浓度。另外,钴的浓度优选高于铝的浓度。同样地,锂的浓度优选高于铝的浓度。另外,钴的浓度优选高于氟的浓度。同样地,锂的浓度优选高于氟的浓度。

[0534] 另外,铝等添加元素Y更优选在较深的区域,例如距离表面的深度为5nm以上且50nm以内的区域中广泛地分布。因此,在利用ICP-MS、GD-MS等的正极活性物质100整体的分析中检测出铝等添加元素Y,但是更优选的是,在XPS等中铝等添加元素Y为检测下限以下。

[0535] 再者,在对本发明的一个方式的正极活性物质100进行XPS分析时,相对于钴的原子数的镁的原子数优选为0.4倍以上且1.2倍以下,更优选为0.65倍以上且1.0倍以下。另外,相对于钴的原子数的镍的原子数优选为0.15倍以下,更优选为0.03倍以上且0.13倍以下。另外,相对于钴的原子数的铝的原子数优选为0.12倍以下,更优选为0.09倍以下。另外,相对于钴的原子数的氟的原子数优选为0.3倍以上且0.9倍以下,更优选为0.1倍以上且1.1倍以下。

[0536] 当进行XPS分析时,例如作为X射线源可以使用单色化铝K α 射线。此外,例如,提取角为可以45°。例如,可以以如下装置及条件进行测量。

[0537] 测量装置:PHI公司制造的QuanteraII

[0538] X射线源:单色化铝K α (1486.6eV)

[0539] 检测区域:100 $\mu\text{m}\phi$

[0540] 检测深度:4nm至5nm左右(提取角为45°)

[0541] 测量光谱:宽扫描、各检测元素的窄扫描

[0542] 此外,在利用XPS分析本发明的一个方式的正极活性物质100时,示出氟与其他元素的键合能量的峰优选为682eV以上且小于685eV,更优选为684.3eV左右。该值与氟化锂的键合能量的685eV以及氟化镁的键合能量的686eV都不同。

[0543] 此外,在利用XPS分析本发明的一个方式的正极活性物质100时,示出镁与其他元素的键合能量的峰优选为1302eV以上且小于1304eV,更优选为1303eV左右。该值与氟化镁的键合能量的1305eV不同,是接近于氧化镁的键合能量的值。

[0544] <<EDX>>

[0545] 正极活性物质100所包含的选自添加元素A中的一个或两个优选具有浓度梯度。另外,正极活性物质100更优选根据添加元素A浓度峰的距离表面的深度不同。添加元素A的浓度梯度例如可以通过FIB等使正极活性物质100的截面露出而对该截面利用EDX、EPMA等进行分析来评价。

[0546] 在EDX测量中,将在区域内进行扫描的同时进行测量以进行二维评价的方法称为EDX面分析。另外,将在以线状扫描并进行测量而对正极活性物质内的原子浓度分布进行评价的方法称为线分析。有时将从EDX的面分析抽出线状区域的数据的方法称为线分析。此外,将不扫描地进行某个区域的测量的方法称为点分析。

[0547] 通过EDX面分析(例如元素映射),可以半定量地分析正极活性物质100的表层部100a、块体100b及晶界101附近等的添加元素A的浓度。另外,通过EDX线分析,可以分析添加元素A的浓度分布及最大值。另外,如STEM-EDX那样的使样品薄片化的分析中,可以分析从特定区域中的正极活性物质表面向中心的深度方向上的浓度分布而不受到纵深方向上的分布的影响,所以是优选的。

[0548] 因此,在对本发明的一个方式的正极活性物质100进行EDX面分析或EDX点分析时,各添加元素A,尤其是添加元素X在表层部100a的浓度优选高于在块体100b的浓度。

[0549] 例如,在对作为添加元素X包含镁的正极活性物质100进行EDX面分析或EDX点分析时,表层部100a的镁浓度优选高于块体100b的镁浓度。另外,在进行EDX线分析时,表层部100a的镁浓度峰优选出现在从正极活性物质100的表面向中心的深度3nm的范围内,更优选出现在深度1nm的范围内,进一步优选出现在深度0.5nm的范围内。另外,镁浓度优选在从峰顶到1nm的深度的点减少到峰浓度的60%以下。另外,优选在从峰顶到2nm的深度的点减少到峰浓度的30%以下。在此,浓度峰是指浓度的极大值。

[0550] 另外,在包含镁及氟作为添加元素X的正极活性物质100中,氟的分布优选重叠于镁的分布。例如,氟浓度峰和镁浓度峰的深度方向的差优选为10nm以内,更优选为3nm以内,进一步优选为1nm以内。

[0551] 另外,在进行EDX线分析时,表层部100a的氟浓度峰优选出现在从正极活性物质100的表面向中心的深度3nm的范围内,更优选出现在深度1nm的范围内,进一步优选出现在深度0.5nm的范围内。另外,氟浓度峰优选比镁浓度峰稍微靠近表面一侧,此时对氟的耐性得到提高,所以是优选的。例如,氟浓度峰优选比镁浓度峰靠近表面一侧0.5nm以上,更优选

比镁浓度峰靠近表面一侧1.5nm以上。

[0552] 另外,在作为添加元素X包含镍的正极活性物质100中,表层部100a的镍浓度峰优选出现在从正极活性物质100的表面向中心的深度3nm的范围内,更优选出现在深度1nm的范围内,进一步优选出现在深度0.5nm的范围内。另外,在包含镁及镍的正极活性物质100中,镍的分布优选重叠于镁的分布。例如,镍浓度峰和镁浓度峰的深度方向的差优选为10nm以内,更优选为3nm以内,进一步优选为1nm以内。

[0553] 另外,在正极活性物质100包含铝作为添加元素Y时,在进行EDX线分析时,优选与表层部100a的铝浓度峰相比,镁、镍或氟的浓度峰靠近表面。例如,铝浓度峰优选出现在从正极活性物质100的表面向中心的深度0.5nm以上且50nm以下的范围内,更优选出现在深度5nm以上且50nm以下的范围内。

[0554] 另外,在对正极活性物质100进行EDX线分析、面分析或点分析时,镁浓度峰中的镁Mg与钴Co的原子数之比(Mg/Co)优选为0.05以上且0.6以下,更优选为0.1以上且0.4以下。铝浓度峰中的铝Al与钴Co的原子数之比(Al/Co)优选为0.05以上且0.6以下,更优选为0.1以上且0.45以下。镍浓度峰中的镍Ni与钴Co的原子数之比(Ni/Co)优选为0以上且0.2以下,更优选为0.01以上且0.1以下。氟浓度峰中的氟F与钴Co的原子数之比(F/Co)优选为0以上且1.6以下,更优选为0.1以上且1.4以下。

[0555] 从EDX线分析结果,正极活性物质100的表面例如可推测为如下。在正极活性物质100的块体100b均匀地存在的元素,例如氧或钴的量成为块体100b的检测量的1/2的点是表面。

[0556] 正极活性物质100是复合氧化物,所以可以使用氧的检测量推测表面。具体而言,首先从块体100b的氧的检测量稳定的区域求出氧浓度的平均值 O_{ave} 。此时,当在可以判断明显位于表面之外的区域中检测出有可能起因于化学吸附或背景的氧 $O_{background}$ 时,从测量值减去 $O_{background}$ 来求出氧浓度的平均值 O_{ave} 。可以推测该平均值 O_{ave} 的1/2的值,即呈现最接近1/20 $_{ave}$ 的测量值的测量点是正极活性物质的表面。

[0557] 另外,也可以利用钴的检测量与上述同样地推测表面。或者,也可以利用多个过渡金属的检测量的总和同样地进行推测。钴等过渡金属的检测量不容易受到化学吸附的影响,这一点对表面的推测很合适。

[0558] 当对正极活性物质100进行线分析或面分析时,晶界101附近的添加元素A与钴Co之比(A/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。或者,优选为0.020以上且0.30以下。或者,优选为0.020以上且0.20以下。或者,优选为0.025以上且0.50以下。或者,优选为0.025以上且0.20以下。或者,优选为0.030以上且0.50以下。或者,优选为0.030以上且0.30以下。

[0559] 例如,在添加元素X为镁时,当对正极活性物质100进行线分析或面分析时,晶界101附近的镁与钴的原子数之比(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。或者,优选为0.020以上且0.30以下。或者,优选为0.020以上且0.20以下。或者,优选为0.025以上且0.50以下。或者,优选为0.025以上且0.20以下。或者,优选为0.030以上且0.50以下。或者,优选为0.030以上且0.30以下。

[0560] <<EPMA>>

[0561] EPMA也可以进行元素的定量。在面分析中,可以分析各元素的分布。

[0562] 与EDX的分析结果同样,在对本发明的一个方式的正极活性物质100的截面进行EPMA面分析时,选自添加元素A中的一个或两个以上优选具有浓度梯度。另外,更优选根据添加元素A而浓度峰的距离表面的深度不同。各添加元素A的浓度峰的优选的范围也与EDX分析相同。

[0563] 注意,在EPMA中,分析距离表面 $1\mu\text{m}$ 左右的深度的区域。因此,有时各元素的定量值与利用其他分析法测得的测量结果不同。例如,在利用EPMA分析正极活性物质100的表面时,有时存在于表层部100a的各添加元素A的浓度低于通过XPS测得的结果。

[0564] <<充电曲线及 dQ/dV 曲线>>

[0565] 本发明的一个方式的正极活性物质100在进行充电时有时具有特有的电压的变化。电压的变化可以从充电曲线中的容量(Q)与电压(V)的微分(dQ/dV)得到的 dQ/dV 曲线读取。例如,有可能 dQ/dV 曲线的峰附近发生非平衡的相变,晶体结构有很大的变化。在本说明书等中,非平衡的相变是指发生物理量非线性变化的现象。

[0566] 本发明的一个方式的正极活性物质100有时在 dQ/dV 曲线的4.55V附近具有宽峰。4.55V附近的峰反映从O3型相变为O3'型时的电压的变化。因此,该峰较宽意味着:与峰尖锐的情况相比,锂被抽出时需要的能量的变化少,即晶体结构的变化少。 CoO_2 层的偏离及体积的变化的影响少,所以上述变化优选少。

[0567] 更具体而言,在将在充电曲线的 dQ/dV 曲线的4.5V以上且4.6V以下处出现的最大值记为第一峰时,第一峰的半峰宽为0.10V以上时可以说充分宽,所以是优选的。在本说明书等中,第一峰的半峰宽设定为如下:在将在4.3V以上且4.5V以下处出现的 dQ/dV 值的最小值作为第一最小值时,将第一峰和第一最小值的平均值 HWHM_1 与在出现在4.6V以上且4.8V以下处的 dQ/dV 值的最小值为第二最小值时的第一峰和第二最小值的平均值 HWHM_2 之差。

[0568] 取得 dQ/dV 曲线时的充电例如可以为如下:以10mA/g进行恒流充电至4.9V。另外,在取得初次充电中的 dQ/dV 时,优选的是,在测量之前以100mA/g进行放电至2.5V,然后开始上述充电。

[0569] 例如,充电时的数据读取间隔可以设定为如下:1秒间隔;或者每次发生1mV的电压变动都读取电压及电流。将电流值与时间的累计值设为充电容量(充电电量)。

[0570] 将上述充电容量(充电电量)的数据中的第n个数据与第n+1个数据之差设为容量的变化 dQ 的第n个值。同样地,将上述电压数据中的第n个数据与第n+1个数据之差设为电压的变化 dV 的第n个值。

[0571] 注意,在使用上述数据时微小噪声的影响较大,所以也可以从任意区间数的移动平均计算 dQ/dV ,来算出电压与充电容量(充电电量)之差。区间数例如可以设为500。

[0572] 具体而言,算出第n个至第n+500个 dQ 的平均值,同样地算出第n个至第n+500个 dV 的平均值。可以将 dQ (500个 dQ 的平均)/ dV (500个 dV 的平均)作为 dQ/dV 。 dQ/dV 图表中的横轴的电压也可以同样地使用区间数500的移动平均值。注意,在利用上述区间数500的移动平均值的情况下,从倒数第501个数据到最后的数据受到的噪声的影响很大,所以优选不用于 dQ/dV 图表。

[0573] 另外,在分析进行多次充放电后的 dQ/dV 曲线时,该多次充放电的条件也可以与上述充电条件不同。例如,充电可以以100mA/g进行恒流充电至任意电压(例如,4.6V、4.65V、4.7V、4.75V或4.8V),然后以电流值10mA/g进行恒压充电,放电可以以100mA/g进行恒流放

电至2.5V。

[0574] 另外,在4.55V附近从O3型相变为O3'型,此时在O3型中 Li_xCoO_2 中的x为0.3左右。x为0.3左右时的O3型结构与图17所说明的x为1的O3型相同的对称性,但是 CoO_2 层间的距离稍微不同。在本说明书等中区别x的大小不同的O3型时,将x为1的O3型称为O3 (2θ 为18.85),将x为0.3左右的O3型称为O3 (2θ 为18.57)。这是因为在XRD图案的测量中在 2θ 为 19° 处附近出现的峰的位置对应于 CoO_2 层间的距离。

[0575] <<放电曲线和dQ/dV曲线>>

[0576] 当本发明的一个方式的正极活性物质100在以高电压充电后,例如,以40mA/g以下的低电流进行放电时,在快要结束放电时出现特征性的电压变化。当从放电曲线算出的dQ/dV中至少有一个峰位于比出现于3.9V左右的峰低的电压至3.5V的范围内时,可以清楚地观察到这种变化。

[0577] <<ESR>>

[0578] 在本发明的一个方式的正极活性物质100中,优选包含钴且包含镍及镁作为添加元素A。其结果,优选一部分 Co^{3+} 被 Ni^{3+} 取代且一部分 Li^+ 被 Mg^{2+} 取代。随着 Li^+ 被 Mg^{2+} 取代,有时该 Ni^{3+} 被还原而成为 Ni^{2+} 。另外,随着一部分 Li^+ 被 Mg^{2+} 取代,有时 Mg^{2+} 附近的 Co^{3+} 被还原而成为 Co^{2+} 。另外,随着一部分 Co^{3+} 被 Mg^{2+} 取代,有时 Mg^{2+} 附近的 Co^{3+} 被氧化而成为 Co^{4+} 。

[0579] 因此,正极活性物质100优选包含 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{2+} 和 Co^{4+} 中的任一个以上。另外,正极活性物质100的单位重量的起因于 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{2+} 和 Co^{4+} 中的任一个以上的自旋密度优选为 2.0×10^{17} spins/g以上且 1.0×10^{21} spins/g以下。通过正极活性物质100具有上述自旋密度,尤其在充电状态下晶体结构稳定,这是优选的。注意,在镁浓度过高的情况下,有时起因于 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{2+} 和 Co^{4+} 中的任一个以上的自旋密度降低。

[0580] 例如,通过使用ESR谱等可以分析正极活性物质中的自旋密度。

[0581] <<表面粗糙度及比表面积>>

[0582] 本发明的一个方式的正极活性物质100优选为表面平滑且凹凸少。表面平滑且凹凸少表示后述的熔剂的效果充分发挥且添加元素A源和复合氧化物的表面被熔化。因此,这是表示表层部100a中的添加元素A的分布良好的一个要素。“分布良好”例如是指表层部100a中的添加元素A的浓度分布均匀。

[0583] 例如,可以参照正极活性物质100的截面SEM图像或截面TEM图像、正极活性物质100的比表面积等判断表面是否平滑且凹凸少。

[0584] 例如,如下所示,可以根据正极活性物质100的截面SEM图像量化表面平滑度。

[0585] 首先,通过FIB等对正极活性物质100进行加工来使其截面露出。此时,优选使用保护膜、保护剂等覆盖正极活性物质100。接着,拍摄保护膜等与正极活性物质100的界面的SEM图像。对该SEM图像利用图像处理软件进行噪声处理。例如,在进行高斯模糊(Gaussian Blur) ($\sigma=2$) 之后进行二值化。并且,利用图像处理软件进行界面抽出。再者,用自动选择工具等选择保护膜等与正极活性物质100的界面线,将数据抽出到表计算软件等。使用表计算软件等的功能如下所述那样求出均方根(RMS)表面粗糙度,即根据回归曲线(二次回归)进行校正,从倾斜校正后数据求出粗糙度算出用参数,由此算出标准偏差。此外,该表面粗糙度是至少在正极活性物质外周400nm的表面粗糙度。

[0586] 在本实施方式所说明的正极活性物质100的表面,作为粗糙度的指标的均方根

(RMS)表面粗糙度优选小于3nm,更优选小于1nm,进一步优选小于0.5nm。

[0587] 注意,对进行噪声处理、界面抽出等的图像处理软件没有特别的限制,例如可以使用非专利文献5至非专利文献7所记载的“ImageJ”。此外,对表计算软件等也没有特别的限制,例如可以使用Microsoft Office Excel。

[0588] 例如,也可以根据利用恒容气体吸附法测量的实际上的比表面积 S_R 与理想的比表面积 S_i 的比例量化正极活性物质100的表面平滑度。

[0589] 理想的比表面积 S_i 在所有正极活性物质的直径与中值粒径(D50)相同,重量也相同且其形状是理想的球形的假定上进行计算来求出。

[0590] 中值粒径(D50)可以通过利用激光衍射及散射法的粒度分布仪等进行测量。比表面积例如可以通过利用恒容气体吸附法的比表面积测量装置等进行测量。

[0591] 在本发明的一个方式的正极活性物质100中,优选从中值粒径(D50)求出的理想的比表面积 S_i 与实际上的比表面积 S_R 的比例 S_R/S_i 为2.1以下。

[0592] 或者,通过以下方法也可以根据正极活性物质100的截面SEM图像量化表面平滑度。

[0593] 首先,取得正极活性物质100的表面SEM图像。此时,作为观察预处理,也可以进行导电性覆膜。观察面优选与电子束垂直。在比较多个样品时,测量条件及观察面积设定为相同。

[0594] 接着,利用图像处理软件(例如,“ImageJ”)取得例如将上述SEM图像转换为8位的图像(被称为灰度级图像)。灰度级图像包括亮度(亮度的信息)。例如,在8位的灰度级图像中,亮度可以以 $2^8=256$ 灰度表示。昏暗部分的灰度数低,明亮部分的灰度数高。可以与灰度数相关量化亮度变化。将该数值称为灰度值。通过取得灰度值,可以评价正极活性物质的凹凸作为数值。

[0595] 另外,也可以以直方图表示对象区域的亮度变化。在此,直方图以图表的方式表示对象区域中的亮度分布,也被称为亮度直方图。通过取得亮度直方图,可以在视觉上清楚的方式评价正极活性物质的凹凸。

[0596] 本发明的一个方式的正极活性物质100的上述灰度值的最大值与最小值之差优选为120以下,更优选为115以下,进一步优选为70以上且115以下。另外,灰度值的标准偏差优选为11以下,更优选为8以下,进一步优选为4以上且8以下。

[0597] <<电流休眠法>>

[0598] 本发明的一个方式的正极活性物质100在表层部包含的镁等添加元素A的分布有时在反复进行充放电的过程中稍微变化。例如,有时添加元素A的分布变得更良好而电阻降低。因此,在充放电循环的初期,有时电阻,即通过电流休眠法测量的响应较快的电阻成分R(0.1s)降低。

[0599] 例如,在比较第n(n为2以上的整数)次充电和第n+1次充电时,有时第n+1次的通过电流休眠法测量的响应较快的电阻成分R(0.1s)低于第n次。由此,第n+1次的放电容量有时高于第n次的放电容量。在n为1的情况下,即在比较初次充电和第二次充电时,在不包含添加元素的正极活性物质中也有可能第二次放电容量更大,所以例如n优选为2以上且10以下。注意,在充放电循环的初期,不局限于此。在具有与额定容量相同的充放电容量,例如具有额定容量的97%以上的放电容量时,可以说是充放电循环的初期。

[0600] {其他特征}

[0601] 说明本发明的一个方式的正极活性物质的其他特征。

[0602] 正极活性物质100有时具有覆盖部。覆盖部也可以不覆盖整个正极活性物质。覆盖部有时为在制造正极活性物质时形成的无机化合物,有时为随着充放电沉积的电解质及有机电解液的分解物。

[0603] 在覆盖部包含电解质及有机电解液的分解物的情况下,优选包含碳、氧及氟。再者,当在电解液的一部分中使用LiBOB和SUN(辛二腈)中的至少一个等时,容易得到高品质的覆膜。因此,包含选自硼、氮、硫及氟中的一个或两个以上的覆盖部有时为高品质的覆膜,所以是优选的。

[0604] 正极活性物质100有时具有凹部、裂缝、凹陷部、V字形截面等。它们是缺陷的一种,在反复进行充放电时有时因它们而发生过渡金属M的溶解、晶体结构的崩塌、正极活性物质100的破裂、氧的脱离等。但是,在以嵌入它们的方式存在图14B所示的嵌入部102时,可以抑制过渡金属M的溶解等。因此,可以制造可靠性及循环特性良好的正极活性物质100。

[0605] 此外,作为添加元素A集中地分布的区域,正极活性物质100也可以包括图14B所示的凸部103。

[0606] 如上所述,在正极活性物质100包含过剩添加元素A时,有对锂的嵌入及脱离有负面影响的忧虑。此外,也有在制造二次电池时内部电阻上升或者放电容量降低等的忧虑。另一方面,在添加元素A不足时,添加元素A不分布在表层部100a整体,有可能得不到充分的抑制晶体结构的劣化的效果。如此,虽然正极活性物质100中的添加元素A需要具有适当的浓度,但是不容易调整其浓度。

[0607] 因此,在正极活性物质100具有添加元素A集中地分布的区域时,过剩添加元素A的一部分从正极活性物质100的块体100b去除,可以在块体100b实现合适的添加元素A浓度。由此,可以抑制制造二次电池时的内部电阻的上升、放电容量的下降等。可以抑制二次电池的内部电阻的上升是尤其在大电流的充放电,例如以400mA/g以上的充放电中非常良好的特性。

[0608] 此外,在具有添加元素A集中地分布的区域的正极活性物质100中,在制造工序中可以混合有一定程度的过剩的添加元素A。因此,生产中的自由度变大,所以是优选的。

[0609] 另外,在以4.5V以上进行充电的条件下或者在45℃以上等高温环境下进行充放电时,在正极活性物质中有时产生从表面向内部加深而进行的进行性缺陷。在正极活性物质中缺陷进行而形成孔的现象也可以被称为点蚀(Pitting Corrosion),在本说明书等中,在该现象中产生的孔也被称为凹坑。

[0610] 图22是示出具有凹坑的正极活性物质51的截面示意图。另外,还示出与阳离子排列平行的晶面55。图22是截面图,所以以孔表示凹坑54及凹坑58,但是开口形状不是圆形而是有深度的像槽那样的形状。另外,与凹部52不同,凹坑54及凹坑58容易与锂离子的排列平行地产生。

[0611] 另外,符号53及56表示正极活性物质51中存在有添加元素A的表层部。在产生凹坑的表层部中,添加元素A少于表层部53及56或者添加元素A为检测下限以下,可认为用作阻挡膜的功能减少。另外,复合氧化物的晶体结构有可能在产生凹坑附近崩塌而成为与层状岩盐型晶体结构不同的晶体结构。在晶体结构崩塌时作为载体离子的锂离子的扩散及释放

被阻挡,所以凹坑有可能是循环特性劣化的原因。

[0612] 凹坑有可能因点缺陷而产生。有可能反复进行充放电而正极活性物质所具有的点缺陷变化,由于周围的电解质等在化学上或电化学上侵蚀或者材质劣化而产生凹坑。该劣化不是在正极活性物质的表面均匀地发生而是局部性且集中地发生。

[0613] 另外,如图22的裂缝57那样,有时由于充放电的正极活性物质的膨胀及收缩而产生裂缝(也被称为裂口)等缺陷。在本说明书等中,裂缝与凹坑不同。刚正极活性物质的制造完后存在有裂缝而不存在有凹坑。凹坑可以说是:通过例如在4.5V以上的高电压条件或高温(45℃以上)下进行充放电,几个层中的过渡金属M及氧被抽取,由此形成的孔,也可以说是过渡金属M被溶解的部分。裂缝例如是指通过被施加物理上的压力而产生的新的面或者因晶界101而产生的裂口。有时由于随着充放电而发生的正极活性物质的膨胀及收缩,产生裂缝。另外,有时从裂缝及正极活性物质内部的空洞中的至少一个产生凹坑。

[0614] [正极活性物质的制造方法]

[0615] 为了制造具有上述添加元素A的分布、组成及晶体结构中的至少一个的正极活性物质100,添加元素A的添加方法是重要的。并且,块体100b的晶性良好也是重要的。

[0616] 因此,在正极活性物质100的制造工序中,优选的是,首先合成包含锂及过渡金属的复合氧化物,然后混合添加元素A源进行加热处理。

[0617] 在同时混合过渡金属M源、锂源及添加元素A源而合成添加元素A与包含锂及过渡金属M的复合氧化物的方法中,不容易提高表层部100a的添加元素A的浓度。另外,在合成包含锂及过渡金属M的复合氧化物之后只混合添加元素A不进行加热的情况下,添加元素A只附着于复合氧化物而不固溶于复合氧化物。除非经过充分加热,否则不容易使添加元素A良好地分布。因此,优选的是,在合成复合氧化物之后混合添加元素A源来进行加热处理。有时将该混合添加元素A源之后的加热处理称为退火。

[0618] 但是,在退火的温度过高时,发生阳离子混排而镁等添加元素A进入过渡金属M位置的可能性增高。存在于过渡金属M位置的镁不具有在 Li_xCoO_2 中的x较小时保持属于R-3m层状岩盐型晶体结构的效果。再者,在加热处理温度过高时,还有产生钴被还原而成为二价、锂蒸发等不利影响的担忧。

[0619] 于是,优选混合添加元素A源和被用作熔剂的材料。其熔点低于包含锂及过渡金属M的复合氧化物的材料可以说被用作熔剂的材料。例如,氟化锂等氟化合物是优选的。在添加熔剂时,发生添加元素A源与包含锂及过渡金属M的复合氧化物的熔点下降。通过进行熔点下降,可以在不容易发生阳离子混排的温度容易使添加元素A良好地分布。

[0620] 另外,更优选的是,在合成包含锂及过渡金属M的复合氧化物之后且混合添加元素A之前也进行加热。有时将该加热称为初始加热。

[0621] 通过进行初始加热,由于从包含锂及过渡金属M的复合氧化物的表层部100a的一部分脱离锂,所以添加元素A的分布更加良好。

[0622] 更具体地说,有可能通过以下机理而由于初始加热容易使各添加元素A的分布不同。首先,由于初始加热锂从表层部100a的一部分脱离。接着,将具有缺乏锂的表层部100a的包含锂和过渡金属M的复合氧化物与镍源、铝源、镁源等添加元素A源进行混合并加热。添加元素A中的镁是二价的典型元素,镍是过渡金属但容易成为二价的离子。因此,在表层部100a的一部分形成包含 Mg^{2+} 及 Ni^{2+} 以及因锂缺乏而被还原的 Co^{2+} 的岩盐型的相。

[0623] 在表层部100a为层状岩盐型的包含锂及过渡金属M的复合氧化物的情况下,添加元素A中的镍容易被固溶而扩散到块体100b,但是在表层部100a的一部分为岩盐型的情况下,易于留在表层部100a。

[0624] 另外,与层状岩盐型相比,在这些岩盐型中,金属Me与氧的键合距离(Me-O距离)趋于变长。

[0625] 例如,岩盐型 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ 中的Me-O距离为 $2.09\text{\AA}$,岩盐型 MgO 中的Me-O距离为 $2.11\text{\AA}$ 。另外,如果表层部100a的一部分中形成尖晶石型的相,则尖晶石型 NiAl_2O_4 的Me-O距离为 $2.0125\text{\AA}$,尖晶石型 MgAl_2O_4 的Me-O距离为 $2.02\text{\AA}$ 。上述距离都超过 $2\text{\AA}$ 。另外, $1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$ 。

[0626] 另一方面,层状岩盐型中的锂以外的金属与氧的键合距离比上述距离短。例如,层状岩盐型 LiAlO_2 中的Al-O距离为 $1.905\text{\AA}$ (Li-O距离为 $2.11\text{\AA}$)。另外,层状岩盐型 LiCoO_2 中的Co-O距离为 $1.9224\text{\AA}$ (Li-O距离为 $2.0916\text{\AA}$)。

[0627] 另外,根据Shannon离子半径(Shannon, R.D. Acta Crystallogr. 1976, A32, 751.),六配位的铝的离子半径为 $0.535\text{\AA}$,六配位的氧的离子半径为 $1.4\text{\AA}$,它们的总和为 $1.935\text{\AA}$ 。

[0628] 由此,与岩盐型相比,铝有可能在层状岩盐型的锂以外的位置更稳定地存在。因此,与表层部100a中的具有岩盐型相的接近于表面的区域相比,铝更容易分布于具有层状岩盐型的更深区域及块体100b中的一方或双方。

[0629] 另外,由于初始加热,有可能发挥如下效果:块体100b的层状岩盐型晶体结构的晶性得到提高。

[0630] 但是,并不一定需要进行初始加热。通过在其他加热工序如退火中控制气氛、温度、时间等,有时可以制造在 Li_xCoO_2 中的x较小时具有 $\text{O}3'$ 型晶体结构的正极活性物质100。

[0631] 参照图23A至图23C说明经过退火及初始加热的正极活性物质100的制造流程的一个例子。

[0632] {步骤S11}

[0633] 在图23A所示的步骤S11中,作为起始材料的锂及过渡金属M的材料,分别准备锂源(Li源)及过渡金属M源(M源)。

[0634] 作为锂源优选使用包含锂的化合物,例如可以使用碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂或氟化锂等。锂源的纯度优选高,例如优选使用纯度为99.99%以上的材料。

[0635] 过渡金属M可以选自周期表第4族至第13族所记载的元素中,例如使用锰、钴和镍中的至少一种。作为过渡金属M,只使用钴,只使用镍,使用钴及锰的两种,使用钴及镍的两种或者使用钴、锰、镍的三种。在只使用钴的情况下所得到的正极活性物质包含钴酸锂(LCO),在使用钴、锰及镍的三种的情况下所得到的正极活性物质包含镍-钴-锰酸锂(NCM)。

[0636] 作为过渡金属M源优选使用包含上述过渡金属M的化合物,例如可以使用作为上述过渡金属M的例子示出的金属的氧化物或氢氧化物等。作为钴源,可以使用氧化钴、氢氧化钴等。作为锰源,可以使用氧化锰、氢氧化锰等。作为镍源,可以使用氧化镍、氢氧化镍等。作为铝源,可以使用氧化铝、氢氧化铝等。

[0637] 过渡金属M源的纯度优选高,例如优选使用纯度为3N(99.9%)以上,优选为4N(99.99%)以上,更优选为4N5(99.995%)以上,进一步优选为5N(99.999%)以上的材料。通过使用高纯度的材料,可以控制正极活性物质中的杂质。其结果,二次电池的放电容量得到提高。另外,二次电池的可靠性得到提高。

[0638] 并且,过渡金属M源的晶性优选高,例如优选具有单晶粒子。作为过渡金属M源的晶性的评价方法,可以举出:利用TEM图像、STEM图像、HAADF-STEM图像、ABF-STEM图像等的判断;或者利用XRD图案、电子衍射图案、中子衍射图案等的判断。上述评价晶性的方法除了过渡金属M源以外还可以用于其他晶性的评价。

[0639] 另外,在使用两种以上的过渡金属M源时,优选以可具有层状岩盐型晶体结构的比例(混合比)准备该两种以上的过渡金属M源。

[0640] {步骤S12}

[0641] 接着,作为图23A所示的步骤S12,对锂源及过渡金属M源进行粉碎而混合来制造混合材料。粉碎及混合可以以干法或湿法进行。湿法可以研碎得更小,所以是优选的。在以湿法进行粉碎及混合时,准备溶剂。作为溶剂,可以使用丙酮等酮、乙醇及异丙醇等醇、乙醚、二氧六环、乙腈、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等。优选使用不容易与锂发生反应的非质子性溶剂。在本实施方式中使用纯度为99.5%以上的脱水丙酮。优选的是,对水分含量抑制到10ppm以下且纯度为99.5%以上的脱水丙酮混合锂源及过渡金属M源来进行研碎及混合。通过使用上述纯度的脱水丙酮,可以减少有可能混入的杂质。

[0642] 作为进行混合等的单元,可以使用球磨机或砂磨机等。在使用球磨机时,作为粉碎介质优选使用氧化铝质球或氧化锆球。氧化锆球的杂质的排出较少,所以是优选的。另外,在使用球磨机或砂磨机等的情况下,为了抑制来自介质的污染,圆周速度优选设定为100mm/s以上且2000mm/s以下。在本实施方式中,圆周速度优选设定为838mm/s(旋转数为400rpm,球磨机的直径为40mm)进行粉碎及混合。

[0643] {步骤S13}

[0644] 接着,作为图23A所示的步骤S13,加热上述混合材料。加热温度优选以800℃以上且1100℃以下,更优选以900℃以上且1000℃以下,进一步优选以950℃左右进行。在温度过低时,有锂源及过渡金属M源的分解及熔化不充分的担忧。另一方面,在温度过高时,例如有可能因如下原因而导致缺陷:锂从锂源蒸发;或者用作过渡金属M源的金属过度地被还原;等。作为该缺陷,例如有时在作为过渡金属M使用钴的情况下,钴过度地被还原而从三价变为二价,引起氧缺陷等。

[0645] 在加热时间过短时 LiMO_2 不合成,但是在加热时间过长时生产率降低。例如,加热时间优选为1小时以上且100小时以下,优选为2小时以上且20小时以下。

[0646] 虽然根据加热温度的所到达的温度而不同,但是升温速率优选为80℃/h以上且250℃/h以下。例如,在以1000℃加热10小时的情况下,升温优选为200℃/h。

[0647] 加热气氛优选在干燥空气等水较少的气氛下进行,例如优选在露点为-50℃以下,更优选在露点为-80℃以下的气氛下进行。在本实施方式中,在露点为-93℃的气氛下进行加热。另外,为了抑制有可能混入到材料中的杂质,加热气氛中的 CH_4 、CO、 CO_2 及 H_2 等的杂质浓度优选都为5ppb(parts per billion)以下。

[0648] 作为加热气氛,优选采用含氧气氛。例如,可以举出对反应室继续导入干燥空气的

方法。在此情况下,干燥空气的流量优选为10L/min。将向反应室继续导入氧而使氧流过反应室内的方法称为“流动”。

[0649] 在加热气氛为含氧气氛的情况下,也可以采用不流动的方法。例如,可以采用先对反应室进行减压而填充氧来防止该氧从反应室泄漏或者氧进入反应室的方法,将这个方法称为吹扫。例如,对反应室减压到-970hPa,然后直到50hPa为止继续填充氧即可。

[0650] 加热后可以自然冷却,从规定温度到室温的降温时间优选在10小时以上且50小时以下的范围内。注意,并不一定需要冷却到室温,冷却到下一个步骤允许的温度即可。

[0651] 在本工序的加热中,可以进行利用回转窑(rotary kiln)或辊道窑(roller hearth kiln)的加热。利用连续式或成批式(batch-type)的回转窑的加热可以在进行搅拌的同时进行加热。

[0652] 加热时使用的坩埚或鞘优选包含用矾土(氧化铝)制造的材料、用莫来石-堇青石制造的材料、用氧化镁制造的材料、用氧化锆制造的材料等耐热性高的材料。并且,因为氧化铝是使杂质不易混入的材料,所以用矾土制造的坩埚或鞘的纯度为99%以上、优选为99.5%以上。在本实施方式中,使用纯度为99.9%的用氧化铝制造的坩埚。优选对坩埚或鞘盖上盖进行加热。由此,可以防止材料的挥发。

[0653] 加热结束后,也可以根据需要进行粉碎而还进行筛选。在回收加热后的材料时,也可以将加热后的材料先从坩埚移动到研钵,然后回收。另外,作为该研钵优选使用用氧化铝制造的研钵。用氧化铝制造的研钵不容易释放杂质。具体而言,使用纯度为90%以上,优选为99%以上的氧化铝的研钵。另外,也可以在步骤S13以外的后述的加热工序中采用与步骤S13相同的加热条件。

[0654] {步骤S14}

[0655] 通过上述工序,可以在图23A所示的步骤S14中得到包含过渡金属M的复合氧化物(LiMO_2)。复合氧化物具有以 LiMO_2 表示的锂复合氧化物的晶体结构即可,其组成并不是严密地限定于 $\text{Li:M:O}=1:1:2$ 。在作为过渡金属M使用钴时将该复合氧化物称为含有钴的复合氧化物,以 LiCoO_2 表示。组成并不严密地限定于 $\text{Li:Co:O}=1:1:2$ 。

[0656] 示出如步骤S11至步骤S14所示地通过固相法制造复合氧化物的例子,但是也可以通过共沉淀法制造复合氧化物。另外,也可以通过水热法制造复合氧化物。

[0657] {步骤S15}

[0658] 接着,作为图23A所示的步骤S15,加热上述复合氧化物。该加热是对复合氧化物进行的第一次的加热,所以可以将步骤S15的加热称为初始加热。或者,该加热是以下所示的步骤S20之前进行的,有时称为预热处理或预处理。

[0659] 如上所述,通过初始加热,从复合氧化物的表层部的一部分脱离锂。另外,有可能引起提高块体的晶性的效果。另外,在步骤S11等中准备的锂源及过渡金属M中的一方或双方有时混入有杂质。通过进行初始加热可以减少在步骤S14完成的复合氧化物中的杂质。

[0660] 经过初始加热,还有使复合氧化物的表面平滑的效果。复合氧化物的表面平滑是指:凹凸较少且整体带弧形,并且角部带弧形的状态。另外,附着于表面的异物较少的状态也被称为“平滑”。异物有可能是凹凸的原因,优选不附着于表面。

[0661] 在上述初始加热中,也可以不准备锂化合物源。或者,也可以不准备添加元素A源。或者,也可以不准备被用作熔剂的材料。

[0662] 在本工序的加热时间过短时不能得到充分效果,但是在加热时间过长时生产率降低。例如,可以从在步骤S13中说明的加热条件选择而实施。补充说明该加热条件:为了保持复合氧化物的晶体结构,本工序的加热温度优选低于步骤S13的温度。另外,为了保持复合氧化物的晶体结构,本工序的加热时间优选比步骤S13的加热时间短。例如,优选以700℃以上且1000℃以下的温度加热2小时以上且20小时以下。

[0663] 另外,提高块体的晶性的效果例如是指缓和起因于在步骤S13制造的复合氧化物的收缩差等而发生的歪斜、偏离等的效果。

[0664] 在上述复合氧化物中,通过步骤S13的加热而有时在复合氧化物的表面与块体间发生温度差。有时温度差导致收缩差。由于表面与块体的流动性根据温度差不同,由此有可能发生收缩差。因与收缩差有关的能量而在复合氧化物中发生内部应力之差。内部应力之差也被称为畸变,该能量有时被称为畸变能。内部应力有可能通过步骤S15的初始加热被去除,换言之,畸变能有可能通过步骤S15的初始加热被均质化。在畸变能被均质化时,复合氧化物的畸变缓和。因而,通过步骤S15,复合氧化物的表面有可能变平滑。也可以说表面得到改善。换言之,通过步骤S15产生在复合氧化物中的收缩差缓和,从而复合氧化物的表面有可能变平滑。

[0665] 另外,收缩差有时导致上述复合氧化物中的微小偏离的产生诸如晶体的偏离的产生。为了减少该偏离,优选进行本工序。通过本工序,可以使上述复合氧化物的偏离均匀化。在偏离被均匀化时,复合氧化物的表面有可能变平滑。也可以说晶体粒子被排列。换言之,通过步骤S15,缓和产生在复合氧化物中的晶体等的偏离,从而复合氧化物的表面有可能变平滑。

[0666] 通过将表面平滑的复合氧化物用作正极活性物质,作为二次电池进行充放电时的劣化变少,从而可以防止正极活性物质的破裂。

[0667] 当在复合氧化物的一个截面上根据测量数据量化表面的凹凸信息时,可以说复合氧化物的表面平滑的状态是至少具有10nm以下的表面粗糙度的状态。复合氧化物的一个截面例如为通过STEM观察时取得的截面。

[0668] 另外,在步骤S14中也可以使用预先合成包含锂、过渡金属M及氧的复合氧化物。在此情况下,可以省略步骤S11至步骤S13。通过对预先合成的复合氧化物进行步骤S15,可以得到表面平滑的复合氧化物。

[0669] 有可能通过初始加热而复合氧化物的锂减少。由于锂减少,所以有可能下一个步骤S20等所说明的添加元素A容易进入复合氧化物中。

[0670] {步骤S20}

[0671] 另外,也可以在可具有层状岩盐型晶体结构的范围内对表面平滑的复合氧化物加入添加元素A。在对表面平滑的复合氧化物加入添加元素A时,可以均匀地加入添加元素A。因此,优选先进行初始加热然后加入添加元素A。使用图23B及图23C说明加入添加元素A的步骤。

[0672] {步骤S21}

[0673] 在图23B所示的步骤S21,准备添加到复合氧化物的添加元素A源(A源)。除了添加元素A源以外,还可以准备锂源。

[0674] 作为添加元素A,可以使用选自镍、钴、镁、钙、氯、氟、铝、锰、钛、锆、钇、钒、铁、铬、

铋、镧、钪、锌、硅、硫、磷、硼及砷中的一个或多个。另外,作为添加元素可以使用选自溴和铍中的一个或多个。注意,溴及铍是对生物具有毒性的元素,所以优选使用上述添加元素。

[0675] 在作为添加元素A选择镁时,添加元素A源可以被称为镁源。作为该镁源,可以使用氟化镁、氧化镁、氢氧化镁或碳酸镁等。另外,也可以使用多个上述镁源。

[0676] 在作为添加元素A选择氟时,添加元素A源可以被称为氟源。作为该氟源,例如可以使用氟化锂、氟化镁、氟化铝、氟化钛、氟化钴、氟化镍、氟化锆、氟化钒、氟化锰、氟化铁、氟化铬、氟化铋、氟化锌、氟化钙、氟化钠、氟化钾、氟化钡、氟化铈、氟化镧或六氟化铝钠等。其中,氟化锂的熔点较低,即848℃,并且在后述的加热工序中容易被熔化,所以是优选的。

[0677] 氟化镁既可以用作氟源又可以用作镁源。另外,氟化锂可以用作锂源。作为在步骤S21使用的其他锂源,有碳酸锂。

[0678] 此外,氟源也可以为气体,也可以使用氟、氟化碳、氟化硫或氟化氧等,在后述加热工序中将其混合在气氛中。另外,也可以使用多个上述氟源。

[0679] 在本实施方式中,作为氟源准备氟化锂,作为氟源及镁源准备氟化镁。当氟化锂和氟化镁以 $\text{LiF}:\text{MgF}_2=65:35$ (摩尔比) 及其附近混合时,对降低熔点最有效。另一方面,当氟化锂较多时,锂变得过于多而可能导致循环特性恶化。因此,氟化锂和氟化镁的摩尔比优选为 $\text{LiF}:\text{MgF}_2=x:1$ ($0 \leq x \leq 1.9$),更优选为 $\text{LiF}:\text{MgF}_2=x:1$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$),进一步优选为 $\text{LiF}:\text{MgF}_2=x:1$ ($x=0.33$ 或其附近)。另外,在本说明书等中,附近是指大于其值0.9倍且小于1.1倍的值。

[0680] 此外,镁的添加量优选以 LiCoO_2 为基准超过0.1atomic%且为3atomic%以下,更优选为0.5atomic%以上且2atomic%以下,进一步优选为0.5atomic%以上且1atomic%以下。在镁的添加量为0.1atomic%以下时,初次放电容量大,但是随着反复进行充电深度提高的充放电而放电容量急剧地降低。在镁的添加量超过0.1atomic%且为3atomic%以下时,即使反复进行充电深度提高的充放电初次放电特性及充放电循环特性也都良好。另一方面,在镁的添加量超过3atomic%时,有初次放电容量及充放电循环特性都逐渐地降低的倾向。

[0681] {步骤S22}

[0682] 接着,在图23B所示的步骤S22中,对镁源及氟源进行粉碎而混合。本工序可以从在步骤S12中说明的粉碎及混合的条件选择而实施。

[0683] 另外,也可以根据需要在步骤S22之后进行加热工序。加热工序可以从在步骤S13说明的加热条件选择而实施。加热时间优选为2小时以上,加热温度优选为800℃以上且1100℃以下。

[0684] {步骤S23}

[0685] 接着,在图23B所示的步骤S23中,回收上述粉碎并混合的材料来可以得到添加元素A源(A源)。步骤S23所示的添加元素A源包含多个起始材料,可以被称为混合物。

[0686] 上述混合物的粒径的中值粒径(D50)优选为600nm以上且20μm以下,更优选为1μm以上且10μm以下。在作为添加元素A源使用一种材料的情况下的中值粒径(D50)也优选为600nm以上且20μm以下,更优选为1μm以上且10μm以下。

[0687] 在使用上述被微粉化的混合物(包括添加元素A为一种的情况)时,在后面工序中与复合氧化物混合时容易将混合物均匀地附着于复合氧化物的表面。在混合物均匀地附着

于复合氧化物的表面时,在加热后容易使氟及镁均匀地分布或扩散到复合氧化物的表层部,所以是优选的。氟及镁分布的区域也可以被称为表层部。当在表层部中存在有不包含氟及镁的区域时,在充电状态下有时不容易成为上述O3'型晶体结构。注意,使用氟进行说明,但是也可以使用氯代替氟,可以被称为卤素作为包含上述元素的物质。

[0688] {步骤S20(步骤S21至步骤S23)的其他例子}

[0689] 使用图23C说明与图23B不同的工序。在图23C所示的步骤S21中,准备添加到复合氧化物的四种添加元素A源。就是说,图23C的添加元素A源的种类与图23B不同。除了添加元素A源以外,还可以准备锂源。

[0690] 作为四种添加元素A源,准备镁源(Mg源)、氟源(F源)、镍源(Ni源)及铝源(Al源)。镁源及氟源可以从图23B所说明的化合物等中选择。作为镍源,可以使用氧化镍、氢氧化镍等。作为铝源,可以使用氧化铝、氢氧化铝等。

[0691] 接着,图23C所示的步骤S22及步骤S23与在图23B中说明的步骤同样。

[0692] {步骤S31}

[0693] 接着,在图23A的步骤S31中,混合复合氧化物及添加元素A源(A源)。包含锂、过渡金属M及氧的复合氧化物中的过渡金属M的原子数 A_M 与添加元素A中的镁的原子数 A_{Mg} 之比优选为 $A_M:A_{Mg}=100:y$ ($0.1 \leq y \leq 6$),更优选为 $A_M:A_{Mg}=100:y$ ($0.3 \leq y \leq 3$)。

[0694] 为了不损坏复合氧化物,步骤S31的混合优选在比步骤S12的混合更温和的条件下进行。例如,优选在与步骤S12的混合相比旋转数更少或时间更短的条件下进行。另外,与湿法相比干法是更为温和的条件。在混合中,例如可以使用球磨机、砂磨机等。当利用球磨机时,例如优选使用氧化锆球作为介质。

[0695] 在本实施方式中,使用利用直径1mm的氧化锆球的球磨机以150rpm通过干法进行混合1小时。另外,该混合在露点为-100℃以上且-10℃以下的干燥室进行。

[0696] {步骤S32}

[0697] 接着,在图23A的步骤S32中,回收上述混合了的材料而得到混合物903。在回收时,也可以根据需要在研碎之后进行筛选。

[0698] 注意,在本实施方式中,将用作氟源的氟化锂及用作镁源的氟化镁添加到通过初始加热后的复合氧化物的方法。但是,本发明的一个方式不局限于上述方法。可以在步骤S11的阶段,即复合氧化物的起始材料的阶段将镁源及氟源等添加到锂源及过渡金属M源。然后,可以在步骤S13中进行加热来得到添加有镁及氟的 $LiMO_2$ 。在此情况下,不需要分成步骤S11至步骤S14的工序和步骤S21至步骤S23的工序。可以说上述方法是简单且生产率高的方法。

[0699] 另外,也可以使用预先添加有镁及氟的复合氧化物。在使用添加有镁及氟的复合氧化物时,可以省略步骤S11至步骤S32及步骤S20的工序。可以说上述方法是简单且生产率高的方法。

[0700] 或者,也可以根据步骤S20对预先添加有镁及氟的复合氧化物还添加镁源及氟源或者镁源、氟源、镍源及铝源。

[0701] {步骤S33}

[0702] 接着,在图23A所示的步骤S33中,加热混合物903。可以从在步骤S13说明的加热条件中选择而实施。加热时间优选为2小时以上。

[0703] 在此,补充说明加热温度。步骤S33的加热温度的下限值需要为复合氧化物(LiMO_2)与添加元素A源的反应进展的温度以上。反应进展的温度设定为发生 LiMO_2 与添加元素A源所包含的元素的相互扩散的温度即可,也可以低于上述材料的熔化温度。以氧化物为例进行说明,已知从熔化温度 T_m 的0.757倍(塔曼温度 T_d)发生固相扩散。由此,步骤S33中的加热温度设定为500℃以上即可。

[0704] 当然,在设定混合物903的至少一部分被熔化的温度以上时,反应更容易进展。例如,在作为添加元素A源包含 LiF 及 MgF_2 时, LiF 与 MgF_2 的共熔点为742℃附近,所以步骤S33的加热温度的下限值优选设定为742℃以上。

[0705] 另外,以 $\text{LiCoO}_2:\text{LiF}:\text{MgF}_2=100:0.33:1$ (摩尔比)的方式混合而得到的混合物903在差示扫描量热测量(DSC:Differential Scanning Calorimetry)中在830℃附近观察到吸热峰。因此,加热温度的下限值更优选设定为830℃以上。

[0706] 加热温度越高反应越容易进展,加热时间缩短而生产率提高,所以是优选的。

[0707] 加热温度的上限设定为低于 LiMO_2 的分解温度(LiCoO_2 的分解温度为1130℃)。在分解温度附近的温度下,有可能发生微小的 LiMO_2 的分解。因此,加热温度的上限更优选为1000℃以下,进一步优选为950℃以下,更进一步优选为900℃以下。

[0708] 总之,作为步骤S33的加热温度,优选为500℃以上且1130℃以下,更优选为500℃以上且1000℃以下,进一步优选为500℃以上且950℃以下,更进一步优选为500℃以上且900℃以下。另外,优选为742℃以上且1130℃以下,更优选为742℃以上且1000℃以下,进一步优选为742℃以上且950℃以下,更进一步优选为742℃以上且900℃以下。另外,优选为800℃以上且1100℃以下,更优选为830℃以上且1130℃以下,进一步优选为830℃以上且1000℃以下,更进一步优选为830℃以上且950℃以下,还进一步优选为830℃以上且900℃以下。另外,步骤S33的加热温度优选低于步骤S13的加热温度。

[0709] 另外,在加热混合物903时,优选将起因于氟源等的氟或氟化物的分压控制为适当的范围内。

[0710] 在本实施方式所说明的制造方法中,有时作为氟源的 LiF 等一部分材料被用作熔剂。通过上述功能,可以使加热温度降低到低于复合氧化物(LiMO_2)的分解温度,例如742℃以上且950℃以下,可以使镁等添加元素A分布在表层部中,由此可以制造具有良好特性的正极活性物质。

[0711] 但是, LiF 的气体状态的比重比氧轻,所以有可能 LiF 通过加热被挥发或升华,在 LiF 被挥发或升华时混合物903中的 LiF 减少。此时, LiF 的作为熔剂的功能降低。因此,需要抑制 LiF 的挥发或升华的同时进行加热。另外,即使作为氟源等不使用 LiF 也有可能 LiMO_2 表面的 Li 与作为氟源的 F 起反应生成 LiF 而该 LiF 被挥发或升华。由此,即使使用其熔点高于 LiF 的氟化物,也同样地需要抑制挥发或升华。

[0712] 于是,优选在包含 LiF 的气氛下加热混合物903,即在加热炉内的 LiF 的分压高的状态下加热混合物903。通过上述加热,可以抑制混合物903中的 LiF 的挥发或升华。

[0713] 本工序的加热优选以不使混合物903粘合在一起的方式进行。在进行加热时混合物903粘合在一起时,与气氛中的氧的接触面积缩小,并且添加元素A(例如氟)扩散的路径被阻挡,由此有可能添加元素A(例如镁及氟)不容易分布在表层部中。

[0714] 另外,当添加元素A(例如氟)在表层部中均匀地分布时有可能得到平滑且凹凸较

少的正极活性物质。因此,为了在本工序中保持经过步骤S15的加热的表面平滑的状态或者进一步变平滑,优选不使混合物903粘合在一起。

[0715] 另外,在利用回转窑进行加热的情况下,优选控制窑(kiln)内的含氧气氛的流量进行加热。例如,优选的是:减少含氧气氛的流量;首先对气氛进行吹扫而向窑内导入氧气氛,然后不进行气氛流动;等。在使氧流动时有可能氟源被蒸发,这是为了保持表面的平滑度不是优选的。

[0716] 在利用辊道窑进行加热的情况下,例如通过对装有混合物903的容器盖上盖,可以在含LiF气氛下加热混合物903。

[0717] 补充说明加热时间。加热时间根据加热温度、步骤S14的 LiMO_2 的大小、组成等的条件变化。在 LiMO_2 较小时,有时优选以与 LiMO_2 较大的情况相比低温度或者短时间进行加热。

[0718] 在图23A的步骤S14的复合氧化物(LiMO_2)的中值粒径(D50)为 $12\mu\text{m}$ 左右时,加热温度例如优选设定为 600°C 以上且 950°C 以下。加热时间例如优选设定为3小时以上,更优选设定为10小时以上,进一步优选设定为60小时以上。另外,加热后的降温时间例如优选设定为10小时以上且50小时以下。

[0719] 另一方面,在步骤S14的复合氧化物(LiMO_2)的中值粒径(D50)为 $5\mu\text{m}$ 左右时,加热温度例如优选设定为 600°C 以上且 950°C 以下。加热时间例如优选设定为1小时以上且10小时以下,更优选设定为2小时左右。另外,加热后的降温时间例如优选设定为10小时以上且50小时以下。

[0720] {步骤S34}

[0721] 接着,在图23A所示的步骤S34中,回收加热了的材料而根据需要进行研碎来得到正极活性物质100。此时,优选还对所回收的正极活性物质100进行筛选。通过上述工序,可以制造本发明的一个方式的正极活性物质100。本发明的一个方式的正极活性物质100的表面平滑。

[0722] <负极>

[0723] 本发明的一个方式的负极包含负极活性物质。

[0724] 作为负极活性物质,优选使用能够与二次电池的载体离子起反应的材料、载体离子能够嵌入且脱离的材料、能够与用作载体离子的金属起合金化反应的材料、能够溶解且析出用作载体离子的金属的材料等。

[0725] 作为负极活性物质,例如可以使用石墨、易石墨化碳、难石墨化碳、碳纳米管、碳黑、石墨烯等碳类材料。

[0726] 此外,作为负极活性物质,例如可以使用包含选自硅、锡、镓、铝、锗、铅、铋、银、锌、镉和铟中的一个以上的元素的材料。

[0727] 此外,也可以通过对硅添加如磷、砷、硼、铝、镓等杂质元素而实现低电阻化。

[0728] 作为包含硅的材料,例如可以使用由 SiO_x (x 优选小于2,更优选为0.5以上且1.6以下)表示的材料。

[0729] 作为包含硅的材料,例如可以采用在一个粒子内包含多个晶粒的方式。例如,可以采用在一个粒子内包含一个或多个硅晶粒的方式。此外,该一个粒子也可以在硅晶粒的周边包含氧化硅。此外,该氧化硅也可以为非晶。

[0730] 此外,作为包含硅的化合物,例如可以使用 Li_2SiO_3 及 Li_4SiO_4 。 Li_2SiO_3 及 Li_4SiO_4 既

可以具有晶性也可以为非晶。

[0731] 可以利用NMR谱、XRD图案、拉曼光谱法等进行包含硅的化合物的分析。

[0732] 作为可用于负极活性物质的材料,例如可用举出包含选自钛、铌、钨及钼中的一个以上的元素的氧化物。

[0733] 作为负极活性物质可用组合多个上述金属、材料、化合物等而使用。

[0734] 本发明的一个方式的负极活性物质也可以在表层部包含卤素。通过在负极活性物质的表层部包含卤素,可以抑制充放电效率的下降。另外,活性物质表面上的与电解质的反应有可能得到抑制。另外,有时本发明的一个方式的负极活性物质的表面的至少一部分被包含卤素的区域覆盖。该区域例如也可以为膜状。作为卤素尤其优选为氟。

[0735] <电解质>

[0736] 电解质优选包含溶剂及被用作载体离子的金属的盐。作为电解质的溶剂,优选使用非质子有机溶剂,例如可以使用碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯、碳酸氯乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、 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(methyl diglyme)、乙腈、苯腈、四氢呋喃、环丁砜、磺内酯等中的一种,或者可以以任意组合及比率使用上述中的两种以上。

[0737] 此外,通过作为电解质的溶剂使用一种或多种具有阻燃性及难挥发性的离子液体(室温熔融盐),即使因二次电池的内部短路或过充电等而使内部温度上升也可以防止二次电池的破裂及起火等。离子液体由阳离子和阴离子构成,包含有机阳离子和阴离子。作为用于电解质的有机阳离子,可以举出季铵阳离子、叔铈阳离子及季磷阳离子等脂肪族鎓阳离子或咪唑鎓阳离子及吡啶鎓阳离子等芳香族阳离子。此外,作为用于电解质的阴离子可以举出一价酰胺类阴离子、一价甲基化物类阴离子、氟磺酸阴离子、全氟烷基磺酸阴离子、四氟硼酸阴离子、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。

[0738] 此外,作为溶解于上述溶剂中的盐,例如可以使用 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等锂盐中的一种,或者可以以任意组合及比率使用上述中的两种以上。

[0739] 作为用于二次电池的电解质,优选使用粒状的尘埃及电解质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,杂质在电解质的重量中所占的比率为1%以下,优选为0.1%以下,更优选为0.01%以下。

[0740] 此外,也可以对电解质添加碳酸亚乙烯酯、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。将添加的材料浓度可以设定为例如在溶剂整体中占0.1wt%以上且5wt%以下。VC或LiBOB容易形成良好的覆膜,所以是尤其优选的。

[0741] 包含溶剂及被用作载体离子的盐的溶液有时被称为电解液。

[0742] 此外,也可以使用用电解液使聚合物溶胀了的聚合物凝胶电解质。

[0743] 此外,通过使用聚合物凝胶电解质,针对漏液性的安全性得到提高。而且,可以实现二次电池的薄型化以及轻量化。

[0744] 作为凝胶化的聚合物,可以使用硅酮凝胶、丙烯酸类酸胶、丙烯腈类凝胶、聚氧化乙烯类凝胶、聚氧化丙烯类凝胶、氟类聚合物凝胶等。

[0745] 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。

[0746] 另外,作为电解质可以使用包含无机物材料的固体电解质。例如,可以使用硫化物类固体电解质、氧化物类固体电解质、卤化物类固体电解质等。此外,可以使用包含PEO(聚氧化乙烯)类高分子材料的固体电解质。当使用固体电解质时,不需要设置隔离体及间隔物。此外,由于可以使电池整体固态化,所以没有漏液的担忧而显著提高安全性。

[0747] 硫化物类固体电解质包括硫硅类($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 等)、硫化物玻璃($70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$ 、 $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$ 等)、硫化物晶体玻璃($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 等)。硫化物类固体电解质具有如下优点:包括具有高传导性的材料;能够以低温合成;相对来说比较柔软,因此即便经过充放电也容易保持导电路径;等等。

[0748] 作为氧化物类固体电解质,可以举出:具有钙钛矿型晶体结构的材料($\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 等);具有NASICON型晶体结构的材料($\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 等);具有石榴子石型晶体结构的材料($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 等);具有LISICON型晶体结构的材料($\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 等);LLZO($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$);氧化物玻璃(Li_3PO_4 - Li_4SiO_4 、 $50\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 50\text{Li}_3\text{BO}_3$ 等);氧化物晶化玻璃($\text{Li}_{1.07}\text{Al}_{0.69}\text{Ti}_{1.46}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 等)。氧化物类固体电解质具有在大气中稳定的优点。

[0749] 卤化物类固体电解质包括 LiAlCl_4 、 Li_3InBr_6 、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 等。另外,也可以将以这些卤化物类固体电解质充填多孔氧化铝或多孔二氧化硅的细孔而成的复合材料用作固体电解质。

[0750] 另外,也可以混合不同的固体电解质而使用。

[0751] 其中,具有NASICON型晶体结构的 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) (以下记作LATP)包含用于本发明的一个方式的二次电池的正极活性物质可包含的元素的铝和钛,因此有可能对循环特性的提高具有相乘效果,所以是优选的。此外,有可能减少工序以提高生产率。注意,在本说明书等中,NASICON型晶体结构是指由 $\text{M}_2(\text{AO}_4)_3$ (M:过渡金属、A:S、P、As、Mo、W等)表示的化合物,具有 MO_6 八面体和 AO_4 四面体共有顶点以三维排列的结构。

[0752] <二次电池的电压>

[0753] 当二次电池作为正极活性物质包含由化学式 LiCoO_2 表示的化合物并作为负极活性物质包含70wt%以上的石墨时,二次电池的充电上限电压优选高于4.2V,更优选高于4.3V。另外,二次电池的充电上限电压例如为4.8V以下、4.7V以下或者4.65V以下。

[0754] 当二次电池作为正极活性物质包含由化学式 LiMO_2 表示且M的40mol%以上为镍的化合物并作为负极活性物质包含70wt%以上的石墨时,二次电池的充电上限电压优选高于4.1V,更优选高于4.2V。另外,二次电池的充电上限电压例如为4.8V以下、4.7V以下或者4.65V以下。

[0755] <二次电池的容量>

[0756] 当利用本发明的一个方式的充电器进行充电时,例如,每正极活性物质重量的充

电容量(充电电量)优选为200mAh/g以上,更优选为210mAh/g以上,进一步优选为215mAh/g以上(45℃且充电率为0.5C的情况)。

[0757] 本实施方式可以与其他实施方式等的记载适当地组合。

[0758] (实施方式3)

[0759] 在本实施方式中,参照图24A至图26C说明将本发明的一个方式的二次电池安装在电子设备的例子。

[0760] 图24A至图24G示出将具有本发明的一个方式的正极活性物质的二次电池安装在电子设备的例子。作为应用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。

[0761] 此外,也可以将具有柔性的二次电池沿着在房屋及高楼等的内壁或外壁、汽车的内部装修或外部装修的曲面组装。

[0762] 图24A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。此外,移动电话机7400具有二次电池7407。通过将本发明的一个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。

[0763] 图24B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24C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。例如,集流体是铜箔,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的弯曲状态下的可靠性得到提高。

[0764] 图24D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。此外,图24E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。将以等价圆半径的值表示曲线的任意点的弯曲程度的值称为曲率半径,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。

[0765] 图24F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。另外,便携式信息终端7200包括二次电池(未图示)。

[0766] 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。

[0767] 显示部7202的显示面是弯曲的,能够沿着弯曲的显示面进行显示。此外,显示部7202具备触摸传感器,可以用手指或触屏笔等触摸屏幕来进行操作。例如,通过触摸显示于

显示部7202的图标7207,可以启动应用程序。

[0768] 操作按钮7205除了时间设定之外,还可以具有电源开关、无线通信的开关、静音模式的设置及取消、省电模式的设置及取消等各种功能。例如,通过利用组装在便携式信息终端7200中的操作系统,可以自由地设定操作按钮7205的功能。

[0769] 此外,便携式信息终端7200可以执行被通信标准化的近距离无线通信。例如,通过与可无线通信的耳麦相互通信,可以进行免提通话。

[0770] 此外,便携式信息终端7200具备输入输出端子7206,可以通过连接器直接向其他信息终端发送数据或从其他信息终端接收数据。此外,也可以通过输入输出端子7206进行充电。此外,充电工作也可以利用无线供电进行,而不利用输入输出端子7206。

[0771] 通过将本发明的一个方式的二次电池用作便携式信息终端7200所包括的二次电池,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24E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。

[0772] 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。

[0773] 图24G示出袖章型显示装置的一个例子。显示装置7300包括显示部7304。显示装置7300包括二次电池(未图示)。显示装置7300也可以在显示部7304中包括触摸传感器,并被用作便携式信息终端。

[0774] 显示部7304的显示面是弯曲的,能够沿着弯曲的显示面进行显示。此外,显示装置7300可以利用被通信标准化的近距离无线通信等改变显示情况。

[0775] 显示装置7300具备输入输出端子,可以通过连接器直接向其他信息终端发送数据或从其他信息终端接收数据。此外,也可以通过输入输出端子进行充电。此外,充电工作也可以利用无线供电进行,而不利用输入输出端子。

[0776] 通过将本发明的一个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。

[0777] 此外,参照图24H至图26C说明将本发明的一个方式的循环特性优异的二次电池安装在电子设备的例子。

[0778] 通过将本发明的一个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使用者容易握持而具有棒状形状且为小型、轻量、高放电容量。

[0779] 图24H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24H中,电子烟7500包括:包括加热元件的雾化器(atomizer)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(cartridge)7502。作为二次电池7504,可以使用本发明的一个方式的二次电池。为了提高安全性,也可以将防止二次电池7504的过充电及过放电中的至少一个的保护电路电连接到二次电池7504。图24H所示的二次电池7504包括用来与充电器连接的外部端子。在拿电子烟7500时,二次电池7504位于顶端部,因此优选其总长度短且重量轻。由于本发明的一个方式的二次电池的放电容量高且循环特性优异,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。

[0780] 图25A示出可穿戴设备的例子。可穿戴设备的电源使用二次电池。另外,为了提高使用者在生活中或户外使用时的防溅、防水或防尘性能,使用者不仅希望可穿戴设备能够进行使用所连接的连接器部分露出的有线的充电,而且还希望能够进行无线充电。

[0781] 例如,可以将本发明的一个方式的二次电池安装于图25A所示的眼镜型设备4000上。眼镜型设备4000包括镜框4000a和显示部4000b。通过在具有弯曲的镜框4000a的镜腿部安装二次电池,可以实现轻量且重量平衡性好的连续使用时间长的眼镜型设备4000。通过使用本发明的一个方式的二次电池,可以实现框体的小型化所需的节省化。

[0782] 另外,可以将本发明的一个方式的二次电池安装在耳麦型设备4001上。耳麦型设备4001至少包括麦克风部4001a、柔性管4001b和耳机部4001c。另外,可以在柔性管4001b及耳机部4001c中的至少一个内设置二次电池。通过使用本发明的一个方式的二次电池,可以实现框体的小型化所需的节省化。

[0783] 另外,可以将本发明的一个方式的二次电池安装在能直接安在身上的设备4002上。另外,可以将二次电池4002b设置在设备4002的薄型框体4002a中。通过使用本发明的一个方式的二次电池,可以实现框体的小型化所需的节省化。

[0784] 另外,可以将本发明的一个方式的二次电池安装在能够安到衣服上的设备4003。另外,可以将二次电池4003b设置在设备4003的薄型框体4003a中。通过使用本发明的一个方式的二次电池,可以实现框体的小型化所需的节省化。

[0785] 另外,可以将本发明的一个方式的二次电池安装在腰带型设备4006上。腰带型设备4006包括腰带部4006a及无线供电受电部4006b,可以将二次电池安装在腰带部4006a的内部。通过使用本发明的一个方式的二次电池,可以实现框体的小型化所需的节省化。

[0786] 另外,可以将本发明的一个方式的二次电池安装在手表型设备4005上。手表型设备4005包括显示部4005a及表带部4005b,可以将二次电池设置在显示部4005a或表带部4005b上。通过使用本发明的一个方式的二次电池,可以实现框体的小型化所需的节省化。

[0787] 显示部4005a除了时间之外还可以显示电子邮件及电话来电等各种信息。

[0788] 另外,由于手表型设备4005为直接缠在手腕上的可穿戴设备,所以也可以安装有测量使用者的脉搏、血压等的传感器。由此,可以储存使用者的运动量及与健康有关的数据而进行健康管理。

[0789] 图25B示出从手腕上取下的手表型设备4005的立体图。

[0790] 另外,图25C示出侧面图。图25C示出内部内置有二次电池913的情况。二次电池913是本发明的一个方式的二次电池。二次电池913设置在与显示部4005a重叠的位置,小型且轻量。

[0791] 图25D示出无线耳机的例子。在此,示出包括一对的主体4100a及主体4100b的无线耳机,但是主体并不需要为一对。

[0792] 主体4100a及4100b包括驱动器单元4101、天线4102、二次电池4103。另外,也可以包括显示部4104。另外,优选包括安装有无无线用IC等的电路的基板及充电用端子等。另外,也可以包括麦克风。

[0793] 收纳盒4110包括二次电池4111。另外,优选包括安装有无无线用IC、充电控制IC等的电路的基板、充电用端子。另外,也可以包括显示部、按钮等。

[0794] 主体4100a及4100b可以以无线与智能手机等的其他电子设备通信。因此,可以在

主体4100a及4100b再现从其他电子设备接收的声音数据等。另外,在主体4100a及4100b包括麦克风时,可以将通过麦克风取得的声音传送到其他电子设备而由该电子设备处理,然后将该声音数据传送到主体4100a及4100b而再现。由此,例如可以被用作翻译机。

[0795] 另外,可以从收纳盒4110所包括的二次电池4111充电到主体4100a所包括的二次电池4103。作为二次电池4111及二次电池4103,可以使用包括本发明的一个方式的二次电池的硬币型二次电池、圆筒形二次电池等。另外,将本发明的一个方式的正极活性物质用于正极的二次电池具有高能量密度,通过将该正极活性物质用于二次电池4103及二次电池4111,可以实现对应于无线耳机的小型化所需的节省化。

[0796] 图26A示出扫地机器人的一个例子。扫地机器人6300包括配置在框体6301表面的显示部6302、配置在侧面的多个照相机6303、刷子6304、操作按钮6305、二次电池6306、各种传感器等。虽然没有图示,扫地机器人6300还有轮子、吸口等。扫地机器人6300可以自动行走,检测垃圾6310,可以从设置在下面的吸口吸入垃圾。

[0797] 例如,扫地机器人6300可以通过分析照相机6303拍摄的图像来判断是否有墙壁、家具或台阶等障碍物。另外,当通过图像分析发现布线等可能会与刷子6304缠在一起的物体时,可以停止刷子6304的转动。扫地机器人6300的内部备有根据本发明的一个方式的二次电池6306及半导体装置或电子构件。通过将根据本发明的一个方式的二次电池用于扫地机器人6300,可以使扫地机器人6300成为驱动时间长且可靠性高的电子设备。

[0798] 图26B示出机器人的一个例子。图26B所示的机器人6400包括二次电池6409、照度传感器6401、麦克风6402、上部照相机6403、扬声器6404、显示部6405、下部照相机6406、障碍物传感器6407、移动机构6408、运算装置等。

[0799] 麦克风6402具有感测使用者的声音及周围的声音等的功能。另外,扬声器6404具有发出声音的功能。机器人6400可以通过麦克风6402及扬声器6404与使用者交流。

[0800] 显示部6405具有显示各种信息的功能。机器人6400可以将使用者所需的信息显示在显示部6405上。显示部6405也可以安装有触摸面板。另外,显示部6405可以是可拆卸的信息终端,通过将其设置在机器人6400的固定位置上,可以进行充电及数据的收发。

[0801] 上部照相机6403及下部照相机6406具有对机器人6400的周围环境进行拍摄的功能。另外,障碍物传感器6407可以检测在机器人6400利用移动机构6408前进时的前进方向是否存在障碍物。机器人6400可以利用上部照相机6403、下部照相机6406及障碍物传感器6407确认周围环境而安全地移动。

[0802] 机器人6400的内部备有根据本发明的一个方式的二次电池6409及半导体装置或电子构件。通过将根据本发明的一个方式的二次电池用于机器人6400,可以使机器人6400成为驱动时间长且可靠性高的电子设备。

[0803] 图26C示出飞行体的一个例子。图26C所示的飞行体6500包括螺旋桨6501、照相机6502及二次电池6503等,并具有自主飞行功能。

[0804] 例如,照相机6502拍摄的图像数据被储存至电子构件6504。电子构件6504能够通过分析图像数据来判断移动时是否有障碍物等。另外,可以利用电子构件6504从二次电池6503的容量的变化推测电池的剩余电量。飞行体6500的内部备有根据本发明的一个方式的二次电池6503。通过将根据本发明的一个方式的二次电池用于飞行体6500,可以使飞行体6500成为驱动时间长且可靠性高的电子设备。

[0805] 本实施方式可以与其他实施方式等适当地组合而实施。

[0806] (实施方式4)

[0807] 在本实施方式中,示出将本发明的一个方式的具有正极活性物质的二次电池安装在车辆的例子。

[0808] 当将二次电池安装在车辆时,可以实现混合动力汽车(HV)、电动汽车(EV)或插电式混合动力汽车(PHV)等新一代清洁能源汽车。

[0809] 在图27A至图27C中,示出使用本发明的一个方式的二次电池的车辆。图27A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。此外,汽车8400具备二次电池(未图示)。例如,可以将二次电池的模块排列在车内的地板部分而使用。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及室内灯(未图示)等发光装置。通过将本发明的一个方式的二次电池用作汽车8400所包括的二次电池,可以实现行驶距离长的车辆。

[0810] 此外,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。

[0811] 图27B所示的汽车8500包括二次电池8024。作为二次电池8024,可以使用本发明的一个方式的二次电池。例如,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8024进行充电。图27B示出从地上设置型的充电装置8021通过电缆8022对安装在汽车8500中的二次电池8024进行充电的情况。当进行充电时,作为充电方法及连接器的规格等,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。作为充电装置8021,也可以使用设置在商业设施的充电站或家庭的电源。例如,通过利用插电技术从外部供应电力,可以对安装在汽车8500中的二次电池8024进行充电。可以通过ACDC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。

[0812] 此外,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,例如通过在公路或外壁等中组装送电装置,不但在停车时,而且在行驶时也可以进行充电。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,例如在停车时或行驶时等进行二次电池的充电。例如,可以利用电磁感应方式或磁场共振方式等实现这样的非接触供电。

[0813] 图27C是使用本发明的一个方式的二次电池的两轮车的例子。图27C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。作为二次电池8602,可以使用本发明的一个方式的二次电池。

[0814] 此外,在图27C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,在行驶之前将二次电池8602收纳即可。

[0815] 通过采用根据本发明的一个方式的二次电池,可以提高二次电池的循环特性及放电容量。由此,可以使二次电池本身小型轻量化。此外,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。此外,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。

[0816] 本实施方式可以与其他实施方式等适当地组合而实施。

[0817] [实施例1]

[0818] 在本实施例中,制造二次电池并且对其特性进行评价。

[0819] <正极活性物质的制造>

[0820] 制造正极活性物质。

[0821] 作为钴酸锂,准备市售的钴酸锂(日本化学工业公司制造的CELLSEED C-10N)。接着,在氧气氛下以850℃对准备的钴酸锂进行加热2小时。

[0822] 以氟化锂:氟化镁=1:3(摩尔比)的方式对氟化锂和氟化镁进行称量并混合,由此得到镁源。接着,以镁源中的镁占钴酸锂中的钴的1at%的方式进行称量,将其与加热的钴酸锂混合,由此得到混合物A1。

[0823] 接着,在氧气氛下以900℃对混合物A1进行加热20小时,由此得到复合氧化物B1。

[0824] 接着,作为镍源准备氢氧化镍,作为铝源准备氢氧化铝。以氢氧化镍中的镍占复合氧化物B1中的钴的0.5at%的方式进行称量,并且以氢氧化铝中的铝占复合氧化物B1中的钴的0.5at%方式进行称量,将它们与复合氧化物B1混合,由此得到混合物C1。

[0825] 接着,在氧气氛下以850℃对混合物C1进行加热10小时,由此制造样品Sa1。

[0826] <正极的制造>

[0827] 混合样品Sa1、乙炔黑(AB)、聚偏氟乙烯(PVDF)及NMP来制造浆料。将样品Sa1、AB及PVDF的比例设定为样品Sa1:AB:PVDF=95:3:2(重量比)。

[0828] 将所制造的浆料涂敷在铝箔的一个表面上。然后,以80℃进行加热来使NMP挥发。加热后进行压制来得到正极。

[0829] <负极的制造>

[0830] 混合石墨、VGCF(注册商标)、羧甲基纤维素钠(CMC-Na)、丁苯橡胶(SBR)及水来制造浆料。将石墨、VGCF(注册商标)、CMC-Na及SBR的比例设定为石墨:VGCF(注册商标):CMC-Na:SBR=96:1:1:2(重量比)。

[0831] 将所制造的浆料涂敷在铜箔的一个表面上。然后,以50℃进行加热来得到负极。

[0832] <二次电池的制造>

[0833] 使用以上制造的正极及负极来制造二次电池。在电解液中,使用以EC:DEC=3:7(体积比)混合碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)而成的溶剂,使用六氟化磷酸锂(LiPF_6)作为锂盐,相对于电解液的锂盐浓度为1.00mol/L。作为隔离体使用聚丙烯。作为用作外包装体的薄膜,使用依次层叠有聚丙烯层、酸改性聚丙烯层、铝层、尼龙层的薄膜。准备一个表面上形成有负极活性物质层的一个负极以及一个表面上形成有正极活性物质层的一个正极,以负极活性物质层和正极活性物质层隔着隔离体相对的方式配置。

[0834] 通过以上工序制造二次电池。

[0835] <dQ/dV-V曲线>

[0836] 进行所制造的二次电池的充放电循环测试。测量中的环境温度为45℃,作为充电条件,以0.5C进行恒流充电,上限电压为4.55V。作为放电条件,以0.5C进行恒流放电,下限电压为3.0V。

[0837] 图28A、图28B和图29A分别示出第1次循环、第3次循环和第40次循环的充电中的 $dQ/dV-V$ 曲线。图29B示出图29A的数据的五点滑动平均的曲线。在充电中,数据取得间隔为2分钟左右。

[0838] 本发明的一个方式的充电器例如可以将在图29A中用箭头指示的部分判定为局部极大值。

[0839] 另外,图30A示出第40次循环充电中的电压 V -容量 C 曲线,图30B示出第40次循环充电中的电压随时间变化($\Delta V-t$ 曲线)。纵轴表示 ΔV ,横轴表示充电开始后经过的时间。 ΔV 为与上一次取得的电压之差。在图30A及图30B中,用箭头指示的部分对应于在图29A中用箭头指示的部分。

[0840] [实施例2]

[0841] 在本实施例中,使用本发明的一个方式的充电器进行二次电池的充电,并且进行二次电池的特性评价。

[0842] <正极活性物质的制造>

[0843] 制造正极活性物质。

[0844] 在氧气氛下以850℃对钴酸锂进行加热2小时。

[0845] 以氟化锂:氟化镁=1:3(摩尔比)的方式对氟化锂和氟化镁进行称量并混合,由此得到镁源。接着,以镁源中的镁占钴酸锂中的钴的1at%的方式进行称量,将其与加热的钴酸锂混合,由此得到混合物A3。

[0846] 接着,在氧气氛下以900℃对混合物A3进行加热20小时,由此得到复合氧化物B3。

[0847] 接着,作为镍源准备氢氧化镍,作为铝源准备氢氧化铝。以氢氧化镍中的镍占复合氧化物B3中的钴的0.5at%的方式进行称量,并且以氢氧化铝中的铝占复合氧化物A中的钴的0.5at%方式进行称量,将它们与复合氧化物B3混合,由此得到混合物C3。

[0848] 接着,在氧气氛下以850℃对混合物C3进行加热10小时,由此制造样品Sa3。

[0849] <正极的制造>

[0850] 混合样品Sa3、乙炔黑(AB)、聚偏氟乙烯(PVDF)及NMP来制造浆料。将样品Sa3、AB及PVDF的比例设定为样品Sa3:AB:PVDF=95:3:2(重量比)。

[0851] 将所制造的浆料涂敷在铝箔的一个表面上。然后,以80℃进行加热来使NMP挥发。加热后进行压制来得到正极。

[0852] <负极的制造>

[0853] 混合石墨、VGCF(注册商标)、羧甲基纤维素钠(CMC-Na)、丁苯橡胶(SBR)及水来制造浆料。将石墨、VGCF(注册商标)、CMC-Na及SBR的比例设定为石墨:VGCF(注册商标):CMC-Na:SBR=96:1:1:2(重量比)。

[0854] 将所制造的浆料涂敷在铜箔的一个表面上。然后,以50℃进行加热来得到负极。

[0855] <二次电池的制造>

[0856] 使用以上制造的正极及负极来制造二次电池。在电解液中,使用以EC:DEC=3:7(体积比)混合碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)而成的溶剂,使用六氟化磷酸锂(LiPF_6)

作为锂盐,相对于电解液的锂盐浓度为 1.00mol/L 。作为隔离体使用聚丙烯。作为用作外包装体的薄膜,使用依次层叠有聚丙烯层、酸改性聚丙烯层、铝层、尼龙层的薄膜。准备一个表面上形成有负极活性物质层的一个负极以及一个表面上形成有正极活性物质层的一个正极,以负极活性物质层和正极活性物质层隔着隔离体相对的方式配置。

[0857] 正极活性物质层的面积为 20.493cm^2 ,正极活性物质层的重量为 0.11995g 。负极活性物质层的面积为 23.841cm^2 ,以尽量不设置正极活性物质层与负极活性物质层不相对的区域的方式配置正极和负极。正极活性物质层的担载量为 $10.6\text{mg}/\text{cm}^2$ 左右,厚度为 $54\mu\text{m}$ 以上且 $56\mu\text{m}$ 以下。负极活性物质层的担载量为 $7.8\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上且 $7.9\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下,厚度为 $83\mu\text{m}$ 以上且 $85\mu\text{m}$ 以下。

[0858] 通过以上工序制造二次电池。注意,通过以上工序制造四个二次电池。

[0859] <二次电池充电方法>

[0860] 作为二次电池的充电,使用本发明的一个方式的充电器,根据图7所示的流程进行充电。

[0861] 首先,在步骤S200开始处理。

[0862] 接着,在步骤S201开始二次电池的恒流充电。充电的电流值为 20mA 。

[0863] 接着,在步骤S202利用电压测量电路对二次电池的电压进行测量。以 $100[\text{ms}]$ 的间隔取得电压值。测量的电压被模拟数字转换电路转换为16位数字值,并提供给控制电路。作为控制电路,使用MCU(Micro Controller Unit)。

[0864] 接着,在步骤S203,控制电路对比由电压测量电路测量的电压与规定电压(在此, 4.4V)。

[0865] 根据步骤S203中的对比结果,测量的电压在低于 4.4V 时返回到步骤S202,在为 4.4V 以上时进到下一个步骤(步骤S204)。

[0866] 在步骤S204取得 dt/dV 的值。在此,作为相当于 dt/dV 的值计算出使电压变化 1mV 时需要的时间。对测量的 dt/dV 的滑动平均以及在步骤S201中的充电开始至步骤S204的开始时间的测量结果中测量的 dt/dV 的最大值乘以常数(在此, 0.8)而得的值进行计算。在计算出滑动平均时,使用进行计算的测量点、该测量点的前一个测量点以及前两个测量点的总共三点。

[0867] 在步骤S205,对比 dt/dV 的滑动平均与 dt/dV 的最大值的 0.8 倍的值。

[0868] 当 dt/dV 的滑动平均为 dt/dV 的最大值的 0.8 倍以上时,反复进行步骤S204至步骤S205。

[0869] 接着,当 dt/dV 的滑动平均小于 dt/dV 的最大值的 0.8 倍时,进到步骤S206而停止充电。

[0870] 接着,在步骤S299停止充电。

[0871] 将以上的充电条件称为充电条件Ch-1。

[0872] <循环特性>

[0873] 在上述充电条件(充电条件Ch-1)以及上限电压为 4.6V 的恒流充电条件(后面被称为充电条件Ch-2)下分别进行循环特性的评价。在各充电条件下,充电电流都为 20mA 。作为放电条件,进行恒流放电,放电下限电压为 3.0V ,放电电流为 20mA 。在充电条件Ch-1中评价的二次电池的 n 数为2(在各充电条件中都进行两个二次电池的评价),在图表中分别记为

Ch-1(1)、Ch-1(2)。另外,在充电条件Ch-2下评价的二次电池的n数为1。

[0874] 图31示出循环特性的结果。横轴表示充放电循环次数,纵轴表示放电容量。根据图31的结果,确认到在使用本发明的一个方式的充电器在充电条件Ch-1下进行充电的二次电池中,随着循环的放电容量降低得到抑制,循环特性显著提高。另外,在充电条件Ch-1下进行充电的二次电池中,在循环次数超过300次时,虽然确认到放电容量降低,但是其倾斜度比充电条件Ch-2缓慢。

[0875] 图32示出二次电池的充电终止电压和充放电循环的关系。横轴表示充放电循环次数,纵轴表示充电终止电压。根据图32的结果可知,在充电条件Ch-1下进行充电的二次电池中,充电终止电压抑制为低。因此,循环特性得到提高。

[0876] 另外,在图32中,确认到在充电条件Ch-1下的循环初始充电终止电压较高而逐渐降低的倾向。当充电终止电压如此变化时,例如可认为二次电池的内阻有可能不稳定。当使用本发明的一个方式的充电器进行充电时,即使在这样的不稳定状态下也可以进行充分的充电。另外,可以在不使充电终止电压过度增高的状态下进行充电,因此二次电池可以同时实现大放电容量和优异寿命。

[0877] 在使用本发明的一个方式的充电器的充电中,即使因二次电池的制造工序等而在多个二次电池间发生内阻等的不均匀,也可以在不降低二次电池的可靠性的状态下在各二次电池中获得充分的放电容量。

[0878] 另外,当合并图31及图32的结果而进行考察时,在充电条件Ch-1下,在显著地观测到随着循环次数增加的放电容量降低的次数,例如350次循环以后,放电容量和充电终止电压之间有相关性。由此,有可能可以利用充电终止电压估计出二次电池的满放电容量(二次电池可放电的容量)。

[0879] 图33A至图34B示出在第一充电条件下进行充电的二次电池的 dQ/dV -V曲线。图33A、图33B、图33C、图34A和图34B分别示出第1次循环、第20次循环、第200次循环、第300次循环和第400次循环的数据。确认到:在第20次循环以后,随着循环次数增加,4.5V附近的极大值的高度(大小)减小的情况。另外,确认到:在4.5V附近的极大值的电压增加(变高)的情况。

[0880] dQ/dV -V曲线上的极大值的高度减小有可能起因于在正极活性物质中对应于该极大值的晶体的相变不容易产生。通过检测出极大值的高度,有可能可以估计出二次电池的SOH。

[0881] (关于本说明书等的记载的附加说明)

[0882] 下面,对上述实施方式及实施方式中的各结构的说明附加注释。

[0883] 在本说明书等中,当记载为“X与Y连接”时,表示在本说明书等中公开了如下情况: X与Y电连接的情况;X与Y在功能上连接的情况;以及X与Y直接连接的情况。因此,不局限于附图或文中所示的连接关系等规定的连接关系,例如其他的连接关系也在附图或文中所记载的范围内记载。X和Y都是对象物(例如,装置、元件、电路、布线、电极、端子、导电膜或层等)。

[0884] 在此,“X与Y电连接”的描述是指当在X与Y之间存在具有某种电作用的对象物时,能够进行X和Y的电信号的授受的情况。作为X与Y电连接的情况的一个例子,可以在X和Y之间连接一个以上的能够电连接X和Y的元件(例如,开关、晶体管、电容元件、电感器、电阻元

件、二极管、显示器件、发光器件或负载等)。

[0885] 作为X与Y在功能上连接的情况的一个例子,可以在X与Y之间连接有一个以上的能够在功能上连接X与Y的电路(例如,逻辑电路(例如,反相器、NAND电路或NOR电路等)、信号转换电路(例如,数字模拟转换电路、模拟数字转换电路或伽马校正电路等)、电位电平转换电路(例如,电源电路(例如,升压电路或降压电路等)或改变信号的电位电平的电平转移电路等)、电压源、电流源、切换电路、放大电路(例如,能够增大信号振幅或电流量等的电路、运算放大器、差分放大电路、源极跟随电路或缓冲电路等)、信号产生电路、存储电路或控制电路等)。注意,例如,即使在X与Y之间夹有其他电路,当从X输出的信号传送到Y时,就可以说X与Y在功能上是连接着的。

[0886] 此外,当明确地记载为“X与Y电连接”时,包括如下情况:X与Y电连接的情况(换言之,以中间夹有其他元件或其他电路的方式连接X与Y的情况);以及X与Y直接连接的情况(换言之,以中间不夹有其他元件或其他电路的方式连接X与Y的情况)。

[0887] 例如,可以表达为“X、Y、晶体管的源极(在本说明书等中有时被称为第一端子和第二端子中的一个)与晶体管的漏极(在本说明书等中有时被称为第一端子和第二端子中的另一个)互相电连接,X、晶体管的源极、晶体管的漏极与Y依次电连接”。或者,可以表达为“晶体管的源极与X电连接,晶体管的漏极与Y电连接,X、晶体管的源极、晶体管的漏极与Y依次电连接”。或者,可以表达为“X通过晶体管的源极及晶体管的漏极与Y电连接,X、晶体管的源极、晶体管的漏极、Y依次设置”。通过使用与这种例子同样的表达方法规定电路结构中的连接顺序,可以区分晶体管的源极与漏极而决定技术范围。注意,这种表达方法是一个例子,不局限于上述表达方法。在此,X和Y都是对象物(例如,装置、元件、电路、布线、电极、端子、导电膜或层等)。

[0888] 此外,即使在电路图上独立的构成要素彼此电连接,也有时一个构成要素兼有多个构成要素的功能。例如,在布线的一部分用作电极时,一个导电膜兼有布线和电极的两个构成要素的功能。因此,本说明书等中的“电连接”的范畴内还包括这种一个导电膜兼有多个构成要素的功能的情况。

[0889] 在本说明书等中,“电阻元件”例如包括具有高于 0Ω 的电阻值的电路元件或具有高于 0Ω 的电阻值的布线等。因此,在本说明书等中,“电阻元件”例如包括具有电阻值的布线、电流流过源极-漏极间的晶体管、二极管或线圈等。因此,“电阻元件”例如也可以称为“电阻”、“负载”或“具有电阻值的区域”等。与此相反,例如有时“电阻”、“负载”或“具有电阻值的区域”也可以称为“电阻元件”等。电阻值例如优选为 $1\text{m}\Omega$ 以上且 10Ω 以下,更优选为 $5\text{m}\Omega$ 以上且 5Ω 以下,进一步优选为 $10\text{m}\Omega$ 以上且 1Ω 以下。此外,例如也可以为 1Ω 以上且 $1\times 10^9\Omega$ 以下。

[0890] 在将布线用作电阻元件的情况下,该电阻元件的电阻值有时取决于该布线的长度。或者,有时将具有与被用作布线的导电体不同的电阻率的导电体用作电阻元件。或者,在将半导体用作电阻元件的情况下,该电阻元件的电阻值有时通过对该半导体掺杂杂质而决定。

[0891] 在本说明书等中,“电容元件”例如可以包括具有高于 0F 的静电电容值的电路元件、具有高于 0F 的静电电容值的布线的区域、寄生电容或晶体管的栅极电容等。因此,在本说明书等中,“电容元件”不局限于包括一对电极及在该电极之间的电介质的电路元件。“电

容元件”例如包括产生在布线和布线之间的寄生电容或产生在晶体管的源极和漏极中的一个与栅极之间的栅极电容等。此外,例如,“电容元件”、“寄生电容”或“栅极电容”等可以称为“电容器”等。与此相反,例如,“电容器”可以称为“电容元件”、“寄生电容”或“栅极电容”等。此外,例如,“电容器”的“一对电极”可以称为“一对导电体”、“一对导电区域”或“一对区域”等。静电电容值例如可以为0.05fF以上且10pF以下。此外,例如,还可以为1pF以上且10μF以下。

[0892] 另外,在本说明书等中,晶体管包括被称为栅极(也称为栅极端子、栅极区域或栅电极)、源极(也称为源极端子、源极区域或源电极)及漏极(也称为漏极端子、漏极区域或漏电极)的三个端子。另外,晶体管在漏极和源极之间包括形成沟道的区域(也称为沟道形成区域)。晶体管中可以使电流经过沟道形成区域流过源极和漏极之间。注意,沟道形成区域是电流主要流过的区域。栅极是控制流在源极与漏极之间的沟道形成区域的电流量的控制端子。用作源极或漏极的两个端子是晶体管的输入输出端子。

[0893] 此外,在本说明书等中,栅极是指栅电极及栅极布线的一部分或全部。栅极布线是指用来电连接至少一个晶体管的栅电极与其他电极或其他布线的布线。

[0894] 此外,在本说明书等中,源极是指源区域、源电极及源极布线的一部分或全部。源区域是指半导体层中的电阻率为一定值以下的区域。源电极是指导电层中的连接到源区域的部分。源极布线是指用来电连接至少一个晶体管的源电极与其他电极或其他布线的布线。

[0895] 此外,在本说明书等中,漏极是指漏区域、漏电极及漏极布线的一部分或全部。漏区域是指半导体层中的电阻率为一定值以下的区域。漏电极是指导电层中的连接到漏区域的部分。漏极布线是指用来电连接至少一个晶体管的漏电极与其他电极或其他布线的布线。

[0896] 根据晶体管的导电型(n沟道型或p沟道型)及对晶体管的三个端子施加的电位的高低,两个输入输出端子中的一方用作源极而另一方用作漏极。例如,在电路工作中电流方向发生变化等时作为源极的功能和作为漏极的功能有时调换。因此,在本说明书等中,“源极”和“漏极”可以相互调换。在本说明书等中,在说明晶体管的连接关系时,使用“源极和漏极中的一个”(第一电极或第一端子)或“源极和漏极中的另一个”(第二电极或第二端子)的表述。

[0897] 此外,根据晶体管的结构,有时除了上述三个端子以外还包括背栅极。在此情况下,在本说明书等中,有时将晶体管的栅极和背栅极中的一个称为第一栅极,将晶体管的栅极和背栅极中的另一个称为第二栅极。并且,在相同晶体管中,有时可以将“栅极”与“背栅极”相互调换。此外,在晶体管包括三个以上的栅极时,在本说明书等中,例如有时将各栅极称为第一栅极、第二栅极或第三栅极等。

[0898] 在本说明书等中,作为晶体管可以采用具有两个以上的栅电极的多栅结构晶体管。多栅结构的晶体管由于将沟道形成区域串联连接所以具有多个晶体管串联连接的结构。因此,多栅结构的晶体管可以降低关态电流,并能够提高晶体管的耐压性(提高可靠性)。或者,在多栅结构的晶体管中,当晶体管在饱和区域工作时,即便漏极-源极间的电压发生变化,漏极-源极间电流的变化也不太大,从而可以得到倾斜角平坦的电压-电流特性。具有倾斜角平坦的电压-电流特性的晶体管可以实现理想的电流源电路或电阻值极高的有

源负载。其结果是,具有倾斜角平坦的电压-电流特性的晶体管例如可以实现特性良好的差动电路或电流反射镜电路等。

[0899] 此外,在本说明书等中,电路图示出一个电路元件的情况有时包括该电路元件具有多个电路元件的情况。例如,电路图示出一个电阻的情况包括两个以上的电阻串联连接的情况。此外,例如,电路图示出一个电容器的情况包括两个以上的电容器并联连接的情况。此外,例如,电路图示出一个晶体管的情况包括两个以上的晶体管串联连接且各晶体管的栅极彼此电连接的情况。同样,例如,电路图示出一个开关的情况包括该开关具有两个以上的晶体管,两个以上的晶体管串联电连接或者并联电连接并且各晶体管的栅极彼此电连接的情况。

[0900] 此外,在本说明书等中,可以适当地调换“电压”和“电位”。“电压”是指与基准电位之间的电位差。例如,当基准电位为地电位(接地电位)时,也可以将“电压”称为“电位”。地电位不一定意味着0V。此外,电位是相对性的。即,例如根据基准电位的变化而供应到布线的电位、施加到电路等的电位或从电路等输出的电位等也产生变化。

[0901] 此外,在本说明书等中,“高电平电位(也称为“H电位”或“H”)”或“低电平电位(也称为“L电位”或“L”)”并不意味着特定的电位。例如,在两个布线都被记为“用作供应高电平电位的布线”的情况下,两个布线所供应的高电平电位也可以互不相同。同样,在两个布线都被记为“用作供应低电平电位的布线”的情况下,两个布线所供应的低电平电位也可以互不相同。

[0902] 此外,在本说明书等中,当没有特别说明时,高电源电位VDD(也称为“VDD”或“H电位”)是指比低电源电位VSS高的电位的电源电位。此外,当没有特别说明时,低电源电位VSS(也称为“VSS”或“L电位”)是指比高电源电位VDD低的电位的电源电位。注意,VDD与VSS之间的电位差(电压)例如优选大于晶体管的阈值电压。此外,也可以将接地电位用作VDD或VSS。例如,在VDD是接地电位时,VSS是低于接地电位的电位。或者,例如,在VSS是接地电位时,VDD是高于接地电位的电位。

[0903] 另外,在本说明书等中,“电流”是指电荷的移动现象(导电)。例如,“发生正带电体的导电”的记载可以替换为“在与其相反方向上发生负带电体的导电”的记载。因此,在本说明书等中,在没有特别的说明的情况下,“电流”是指载流子移动时的电荷的移动现象(导电)。在此,作为载流子例如可以举出电子、空穴、阴离子、阳离子或络离子等。另外,载流子根据电流流过的系统(例如,半导体、金属、电解液或真空中等)不同。此外,例如布线等中的“电流的方向”是正载流子移动的方向,以正电流量记载。换言之,负载流子移动的方向与电流方向相反,以负电流量记载。因此,在本说明书等中,在没有特别的说明的情况下,关于电流的正负(或电流的方向),例如“电流从元件A向元件B流过”等记载可以替换为“电流从元件B向元件A流过”等记载。另外,例如“对元件A输入电流”等记载可以替换为“从元件A输出电流”等记载。

[0904] 在本说明书等中,例如当导电性充分低时,即使显示为“半导体”也具有“绝缘体”的特性。因此,有时可以使用“绝缘体”代替“半导体”。此时,“半导体”和“绝缘体”的境界模糊,因此难以精确地区别。由此,有时可以互换本说明书等所记载的“半导体”与“绝缘体”的称谓。

[0905] 此外,在本说明书等中,例如当导电性充分高时,即使显示为“半导体”也具有“导

电体”的特性。因此,有时可以使用“导电体”代替“半导体”。此时,“半导体”和“导电体”的境界模糊,因此难以精确地区别。由此,有时可以互换本说明书等所记载的“半导体”与“导电体”的称谓。

[0906] 此外,在本说明书等中,根据状况,例如有时可以互相调换“膜”或“层”等词句。例如,有时可以将“导电层”变换为“导电膜”。例如,有时可以将“绝缘膜”变换为“绝缘层”。此外,根据状况,例如有时可以使用其他词句代替“膜”或“层”等词句。例如,有时可以将“导电层”或“导电膜”变换为“导电体”。此外,有时可以将“导电体”变换为“导电层”或“导电膜”。例如,有时可以将“绝缘层”或“绝缘膜”变换为“绝缘体”。此外,有时可以将“绝缘体”变换为“绝缘层”或“绝缘膜”。

[0907] 此外,在本说明书等中,“节点”例如可以根据电路结构或器件结构等称为“端子”、“布线”、“电极”、“导电层”、“导电体”或“杂质区域”等。此外,例如,“端子”或“布线”等可以称为“节点”。

[0908] 注意,例如在本说明书等中,“电极”、“布线”或“端子”等词句不在功能上限定其构成要素。例如,有时将“电极”用作“布线”的一部分,反之亦然。再者,“电极”或“布线”例如还包括多个“电极”或“布线”被形成为一体的情况等。此外,例如,有时将“端子”用作“布线”或“电极”的一部分,反之亦然。再者,“端子”的词句例如还包括多个“电极”、“布线”或“端子”等被形成为一体的情况等。因此,例如,“电极”可以为“布线”或“端子”的一部分。此外,例如,“端子”可以为“布线”或“电极”的一部分。此外,例如,“电极”、“布线”或“端子”等的词句例如有时置换为“区域”等词句。

[0909] 在本说明书等中,根据状况,例如有时可以互相调换“布线”、“信号线”或“电源线”等词句。例如,有时可以将“布线”变换为“信号线”。此外,例如有时可以将“布线”变换为“电源线”。反之亦然,例如有时可以将“信号线”或“电源线”变换为“布线”。此外,例如有时可以将“电源线”变换为“信号线”。反之亦然,例如有时可以将“信号线”变换为“电源线”。此外,根据状况,例如可以将施加到布线的“电位”变换为“信号”。反之亦然,例如有时可以将“信号”变换为“电位”。

[0910] 另外,在本说明书等中,“开关”包括多个端子,且具有切换(选择)该端子间的导通或非导通的功能。例如,在开关包括两个端子且该两个端子间导通的情况下,该开关处于“导通状态”或“开启状态”。另外,在该两个端子间非导通的情况下,该开关处于“非导通状态”或“关闭状态”。注意,“该开关被切换为导通状态和非导通状态中的一个状态”或者“该开关维持导通状态和非导通状态中的一个状态”有时被称为“控制导通状态”。

[0911] 就是说,开关是指具有控制是否使电流流过的功能的元件。或者,开关是指具有选择并切换电流路径的功能的元件。作为开关,例如可以使用电开关或机械开关等。换言之,开关只要可以控制电流,就不局限于特定的元件。

[0912] 另外,作为开关的种类,有通常处于非导通状态通过控制导通状态而成为导通状态的开关,有时将该开关称为“A接点”。另外,还有通常处于导通状态通过控制导通状态而成为非导通状态的开关,有时将该开关称为“B接点”。

[0913] 作为电开关,例如有晶体管(例如双极晶体管或MOS晶体管等)、二极管(例如PN二极管、PIN二极管、肖特基二极管、金属-绝缘体-金属(MIM: Metal Insulator Metal)二极管、金属-绝缘体-半导体(MIS: Metal Insulator Semiconductor)二极管或者二极管接法

的晶体管等)或者组合这些元件的逻辑电路等。当将晶体管仅用作开关时,对晶体管的极性(导电型)没有特别的限制。

[0914] 作为机械开关,例如可以举出利用了MEMS(微电子机械系统)技术的开关。该开关具有以机械方式可动的电极,并且通过移动该电极来选择导通状态或非导通状态。

[0915] 在本说明书等中,晶体管的“沟道长度”例如在晶体管的俯视图中是指半导体(或在晶体管处于开启状态时,在半导体中电流流过的部分)和栅极重叠的区域中的源极和漏极之间的距离或者形成沟道的区域中的源极和漏极之间的距离。

[0916] 此外,在本说明书等中,晶体管的“沟道宽度”例如在晶体管的俯视图中是指半导体(或在晶体管处于开启状态时,在半导体中电流流过的部分)和栅极重叠的区域中的源极和漏极相对的部分的长度或者形成沟道的区域中的源极和漏极相对的部分的长度。

[0917] 在本说明书等中,例如“衬底”、“晶片”或“裸片”等词句不在功能上限定其构成要素。例如,有时可以根据情况将“衬底”、“晶片”或“裸片”的词句互相调换。

[0918] 此外,在本说明书等中,“第一”、“第二”或“第三”等序数词是为了避免构成要素的混淆而附加上的。因此,该序数词不限制构成要素的个数。此外,该序数词不限制构成要素的顺序。例如,在本说明书等中,一个实施方式中的附有“第一”的构成要素有可能在其他的实施方式或权利要求书等中被看作附有“第二”的构成要素。此外,例如,在本说明书等中,一个实施方式中的附有“第一”的构成要素有可能在其他实施方式或权利要求书等中被省略。

[0919] 另外,在本说明书等中,为了方便起见,例如有时使用“上”、“下”、“上方”或“下方”等表示配置的词句以参照附图说明构成要素的位置关系。此外,构成要素的位置关系根据描述各构成要素的方向适当地改变。因此,不局限于本说明书等中所说明的表示配置的词句,根据情况可以适当地换词句。例如,通过将所示的附图的方向旋转180度,也可以将“位于导电体的顶面的绝缘体”的表述称为替换为“位于导电体的底面的绝缘体”。此外,通过将所示的附图的方向旋转90度,也可以将“位于导电体的顶面的绝缘体”的表述替换为“位于导电体的左面(或右面)的绝缘体”。

[0920] 此外,“上”或“下”这样的术语不局限于构成要素的位置关系为“正上”或“正下”且直接接触的情况。例如,关于“绝缘层A上的电极B”的表述,不一定必须在绝缘层A上直接接触地形成有电极B,也可以包括在绝缘层A与电极B之间包括其他构成要素的情况。

[0921] 此外,在本说明书等中,例如有时为了说明配置为矩阵状的构成要素及其位置关系而使用“行”或“列”等词句。此外,构成要素的位置关系根据描述各构成要素的方向适当地改变。因此,例如“行”或“列”等词句不局限于本说明书等中说明的词句,根据情况可以适当地替换。例如,通过将附图的方向旋转90度,有时可以将“行方向”的表述换称为“列方向”。

[0922] 此外,在本说明书等中,例如“重叠”等术语不局限于构成要素的叠层顺序等的状态。例如,关于“与绝缘层A重叠的电极B”的表述,不一定必须在绝缘层A上形成有电极B。关于“与绝缘层A重叠的电极B”的表述,例如也可以包括在绝缘层A下形成有电极B的状态或在绝缘层A的右侧(或左侧)形成有电极B的状态等。

[0923] 此外,在本说明书等中,“相邻”或“接近”这样的术语不局限于构成要素直接接触的情况。例如,关于“相邻于绝缘层A的电极B”的表述,不一定必须直接接触地形成有绝缘层

A和电极B,也可以包括在绝缘层A与电极B之间包括其他构成要素的情况。

[0924] 在本说明书等中,“平行”是指在 -10° 以上且 10° 以下的角度的范围中配置两条直线的状态。因此,也包括角度为 -5° 以上且 5° 以下的情况。此外,“大致平行”是指在 -30° 以上且 30° 以下的角度的范围中配置两条直线的状态。此外,“垂直”是指在 80° 以上且 100° 以下的角度的范围中配置两条直线的状态。因此,也包括角度为 85° 以上且 95° 以下的情况。此外,“大致垂直”是指在 60° 以上且 120° 以下的角度的范围中配置两条直线的状态。

[0925] 此外,在本说明书等中,“高度一致或大致一致”是指在剖视时距基准面(例如,衬底表面等平坦的面)的高度相等。例如,在半导体装置的制造工艺中,有时进行平坦化处理以使单层或多个层的表面露出。此时,平坦化处理的被处理面距基准面的高度相等。但是,根据平坦化处理时使用的处理装置、处理方法或者被处理面的材料,该被处理面的多个层的高度有时不完全相等。在本说明书等中,这情况也被看作“高度一致或大致一致”。例如,如下情况也称为“高度一致或大致一致”:包括距基准面的高度不同的两个层(在此,第一层及第二层),其中第一层的顶面高度与第二层的顶面高度之差为20nm以下。

[0926] 在本说明书等中,“端部一致或大致一致”是指在俯视时叠层中的每一个层的轮廓的至少一部分重叠。例如,是指在半导体装置的制造工艺中上层及下层通过同一掩模图案或其一部分同一掩模图案被加工的情况。但是,严密地说,有时轮廓不重叠而上层的轮廓位于下层的端部的内侧或者上层的轮廓位于下层的端部的外侧。在本说明书等中这些情况也包括在“端部大致一致”的情况中。

[0927] 在本说明书等中,例如关于计数值或计量值、可以换算成计数值或计量值的对象、方法以及现象等,当提到“同一”、“相同”、“相等”或“均匀”(包括这些词的同义词)等时,除非特别叙述,包括 $\pm 20\%$ 的误差。

[0928] 此外,有时在根据本说明书的附图等中附上表示X方向、Y方向以及Z方向的箭头。在本说明书等中,“X方向”是指沿着X轴的方向,除了明确指出的情况以外,有时不区分正方向和反方向。“Y方向”及“Z方向”也是同样的。另外,X方向、Y方向以及Z方向是彼此交叉的方向。更具体而言,X方向、Y方向以及Z方向是彼此正交的方向。在本说明书等中,有时将X方向、Y方向和Z方向中的一个称为“第一方向”。此外,有时将其他另一个称为“第二方向”。另外,有时将剩下的一个称为“第三方向”。

[0929] 在本说明书等中,半导体的杂质例如是指构成半导体层的主要成分之外的物质。例如,浓度低于0.1atomic%的元素是杂质。当半导体包含杂质时,例如,半导体中的缺陷态密度有可能提高,载流子迁移率有可能降低或晶性有可能降低等。在半导体是氧化物半导体时,作为改变该半导体的特性的杂质,例如有第1族元素、第2族元素、第13族元素、第14族元素、第15族元素或氧化物半导体的主要成分以外的过渡金属等。尤其是,例如有氢(也包含在水中)、锂、钠、硅、硼、磷、碳或氮等。例如,有时由于杂质的混入导致氧空位(也称为 V_{O} : oxygen vacancy)形成在氧化物半导体中。

[0930] 在本说明书等中,金属氧化物(metal oxide)是指广义上的金属的氧化物。金属氧化物例如被分类为氧化物绝缘体、氧化物导电体(包括透明氧化物导电体)和氧化物半导体(Oxide Semiconductor,也可以简称为OS)等。例如,在将金属氧化物用于晶体管的半导体层的情况下,有时将该金属氧化物称为氧化物半导体。换言之,在使用金属氧化物作为能够构成包括具有放大作用、整流作用和开关作用中的至少一个的晶体管的沟道形成区域的物

质时,可以将该金属氧化物称为金属氧化物半导体(metal oxide semiconductor)。此外,可以将OS晶体管换称为包含金属氧化物或氧化物半导体的晶体管。

[0931] 此外,在本说明书等中,有时将包含氮的金属氧化物也称为金属氧化物(metal oxide)。此外,也可以将包含氮的金属氧化物称为金属氧氮化物(metal oxynitride)。

[0932] [符号说明]

[0933] 200:蓄电系统、201:充电器、121:二次电池、151:电压测量电路、152:电流测量电路、153:控制电路、TS:温度传感器、185:检测电路、186:检测电路、SD:短路检测电路、MSD:微短路检测电路、140:晶体管、150:晶体管、152a:电阻器、152b:电路、157:DC-DC转换器、158:电路、159:二极管、Vb1:电压、Vb2:电压、Vb3:电压、122:电阻器、123:电阻器、S100:步骤、S101:步骤、S102:步骤、S103:步骤、S104:步骤、S105:步骤、S106:步骤、S107:步骤、S199:步骤、tp:时间、t1:时间、t2:时间、V2:电压、S000:步骤、S001:步骤、S002:步骤、S003:步骤、S004:步骤、S005:步骤、S006:步骤、S007:步骤、S099:步骤、tq:时间、t3:时间、t4:时间、V1:电压、S200:步骤、S201:步骤、S202:步骤、S203:步骤、S204:步骤、S205:步骤、S206:步骤、S299:步骤、V3:电压、151A:电压测量电路、162:S/H、171:比较器、172:DAC、173:控制部、173a:信号处理电路、173b:时序电路、173c:寄存器、174:S/H、SMP1:信号、SMP2:信号、STUP:信号、WKUP:信号、SLEP:信号、OUTV:数据、OUTt:数据、Vbp:电压、Vin:电压、Vref电压、S300:步骤、S301:步骤、S302:步骤、S3021:步骤、S3022:步骤、S303:步骤、S304:步骤、S311:步骤、S312:步骤、S313:步骤、S314:步骤、S399:步骤、151B:电压测量电路、175:积分电路、175a:运算放大器、175r:电阻器、175c:电容器、176:选择电路、173d:振荡器、173e:AND电路、173f:计数器、SEL:信号、CCK:信号、CRE:信号、OUTC:数据、Vin2:电压、Vref2:电压、tta:期间、ttb:期间、ttb1:期间、ttb2:期间、ttb3:期间、S400:步骤、S401:步骤、S402:步骤、S411:步骤、S412:步骤、S413:步骤、S414:步骤、S499:步骤、124:端子、125:端子、7407:二次电池、7104:二次电池、7504:二次电池、4002b:二次电池、4003b:二次电池、913:二次电池、4103:二次电池、4111:二次电池、6306:二次电池、6409:二次电池、6503:二次电池、8024:二次电池、8602:二次电池

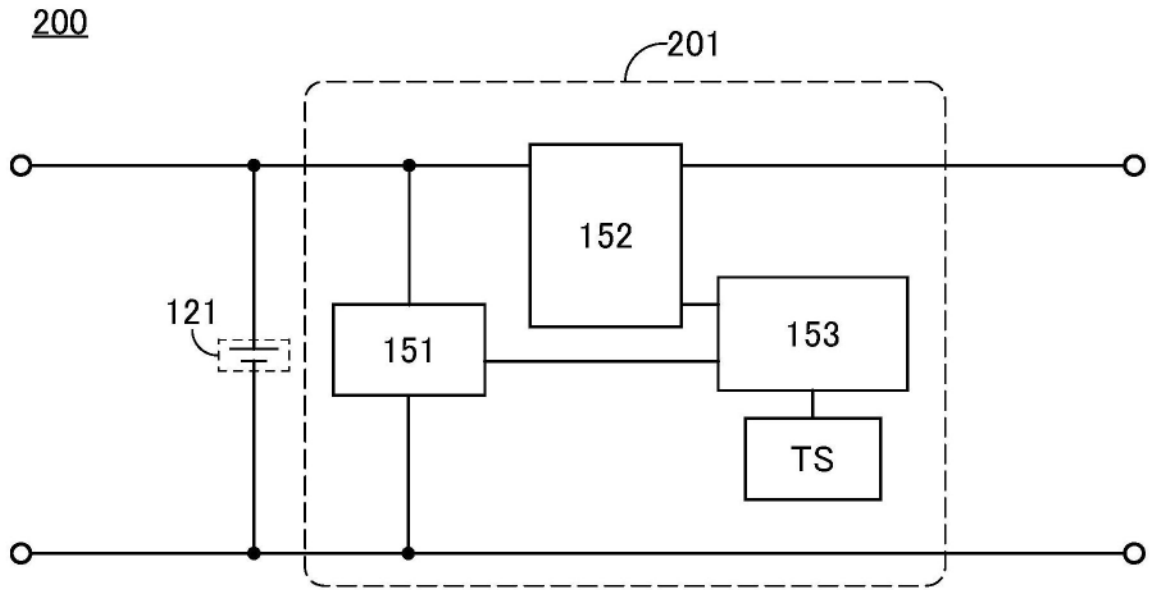


图1A

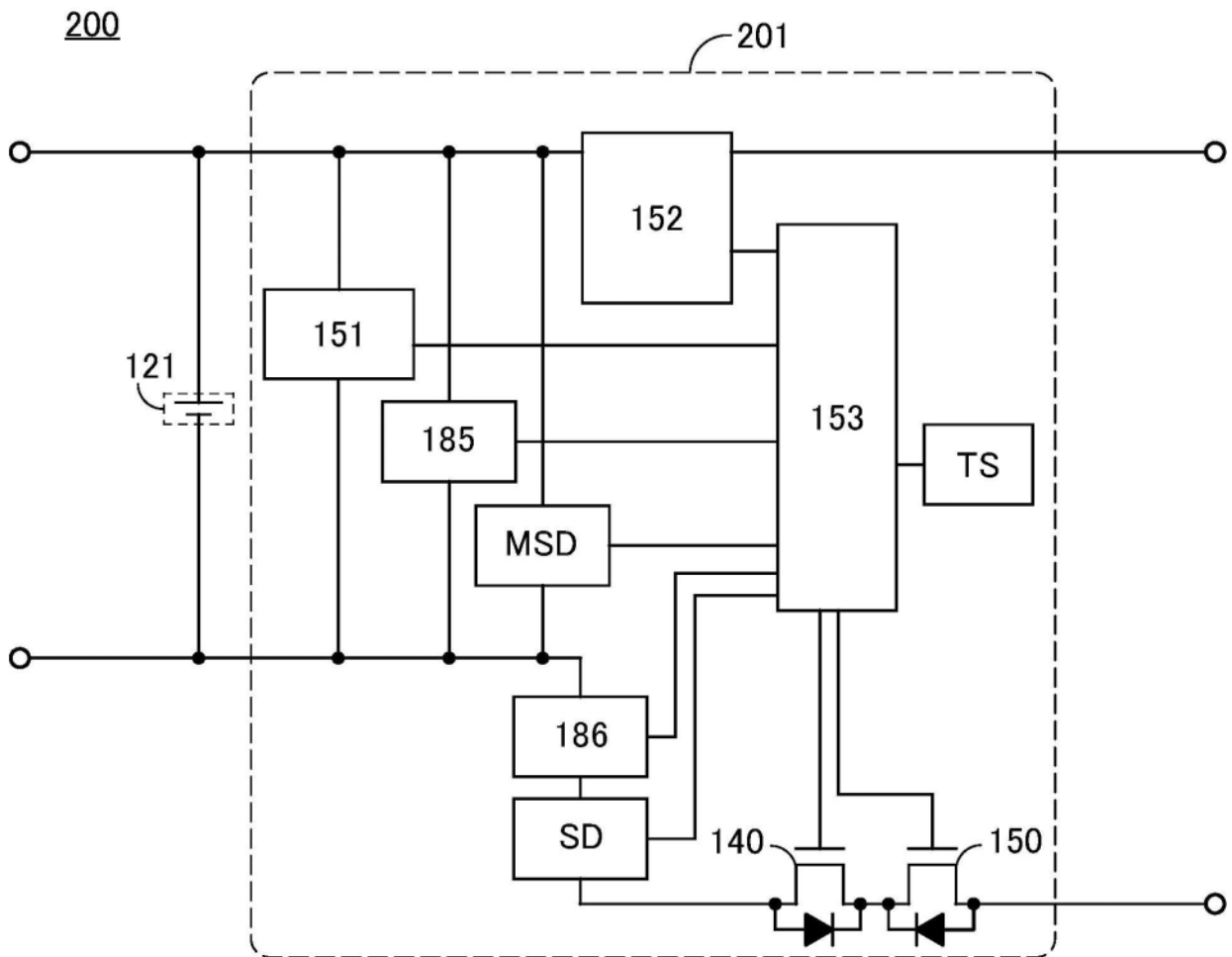


图1B

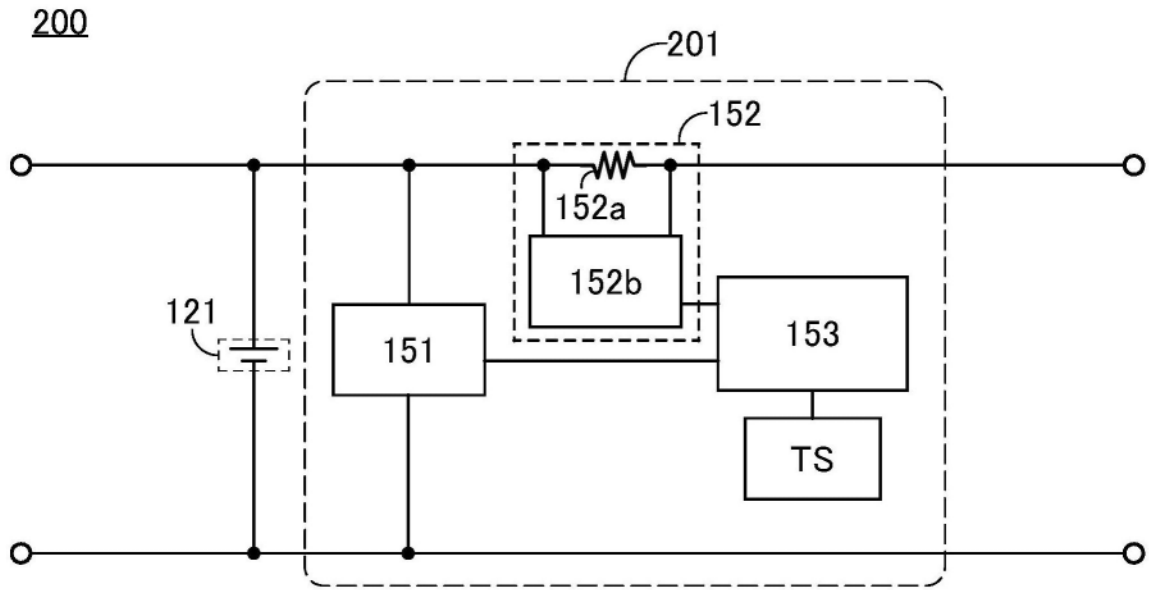


图2A

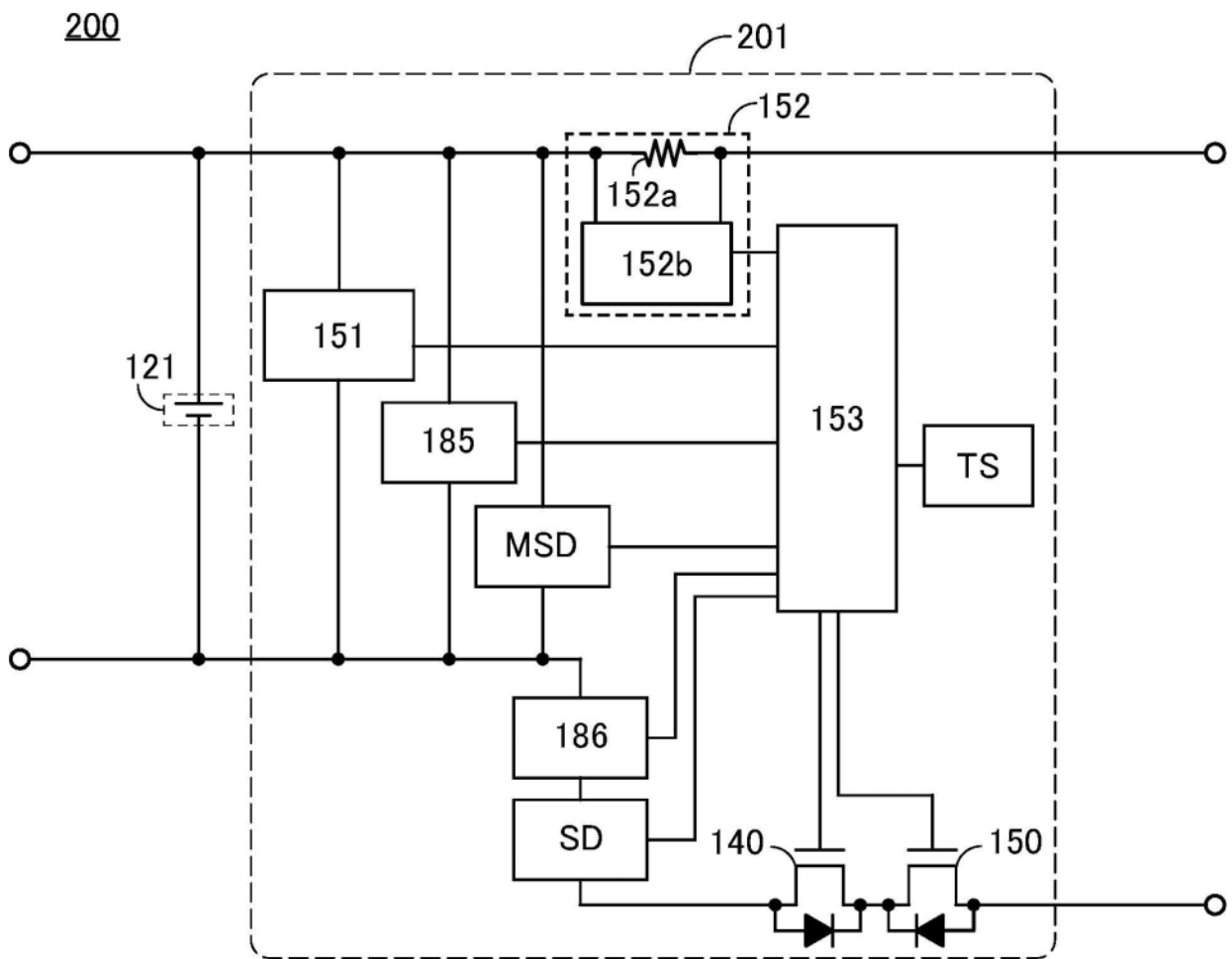


图2B

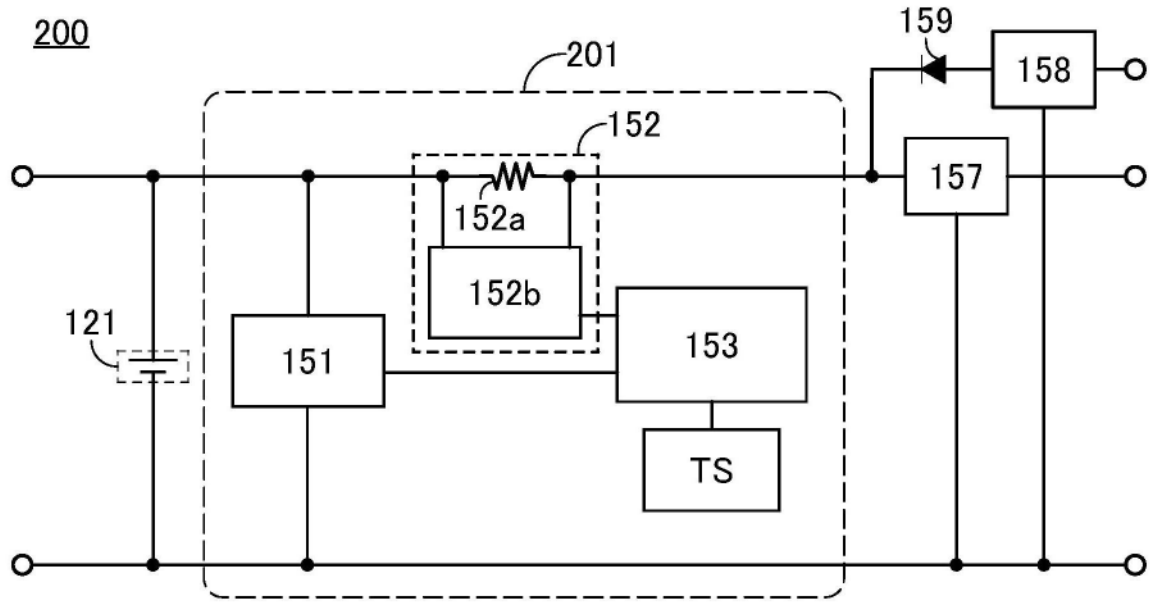


图3A

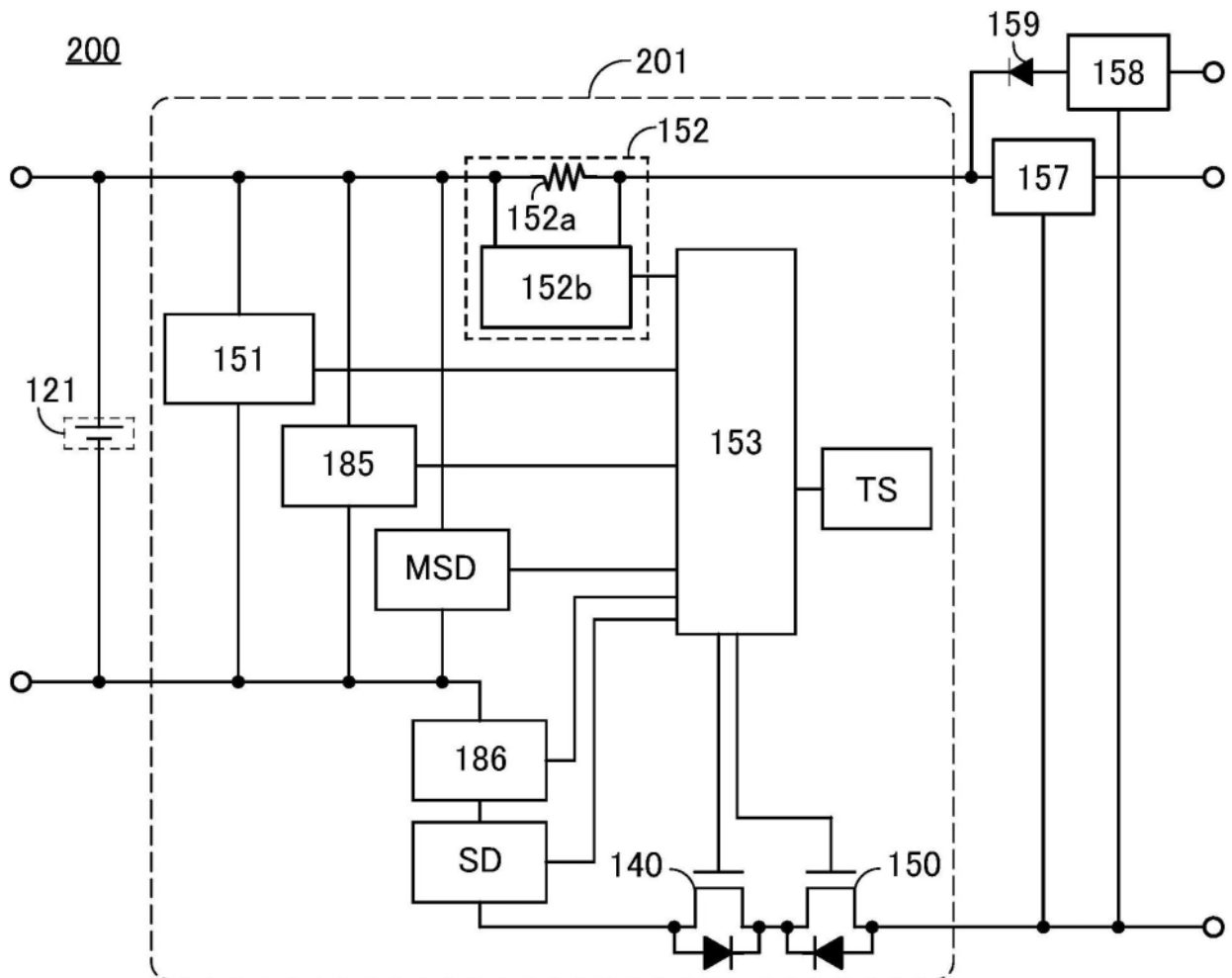


图3B

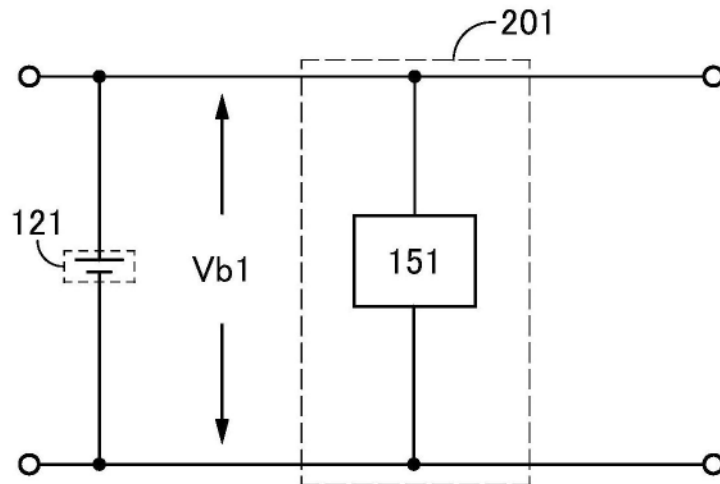
200

图4A

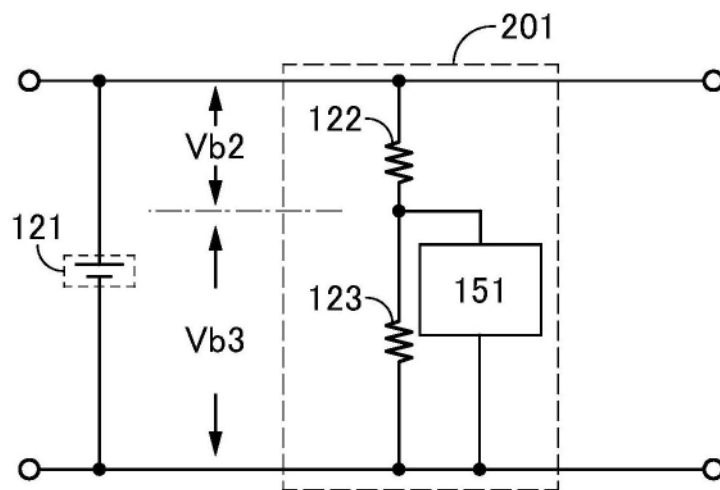
200

图4B

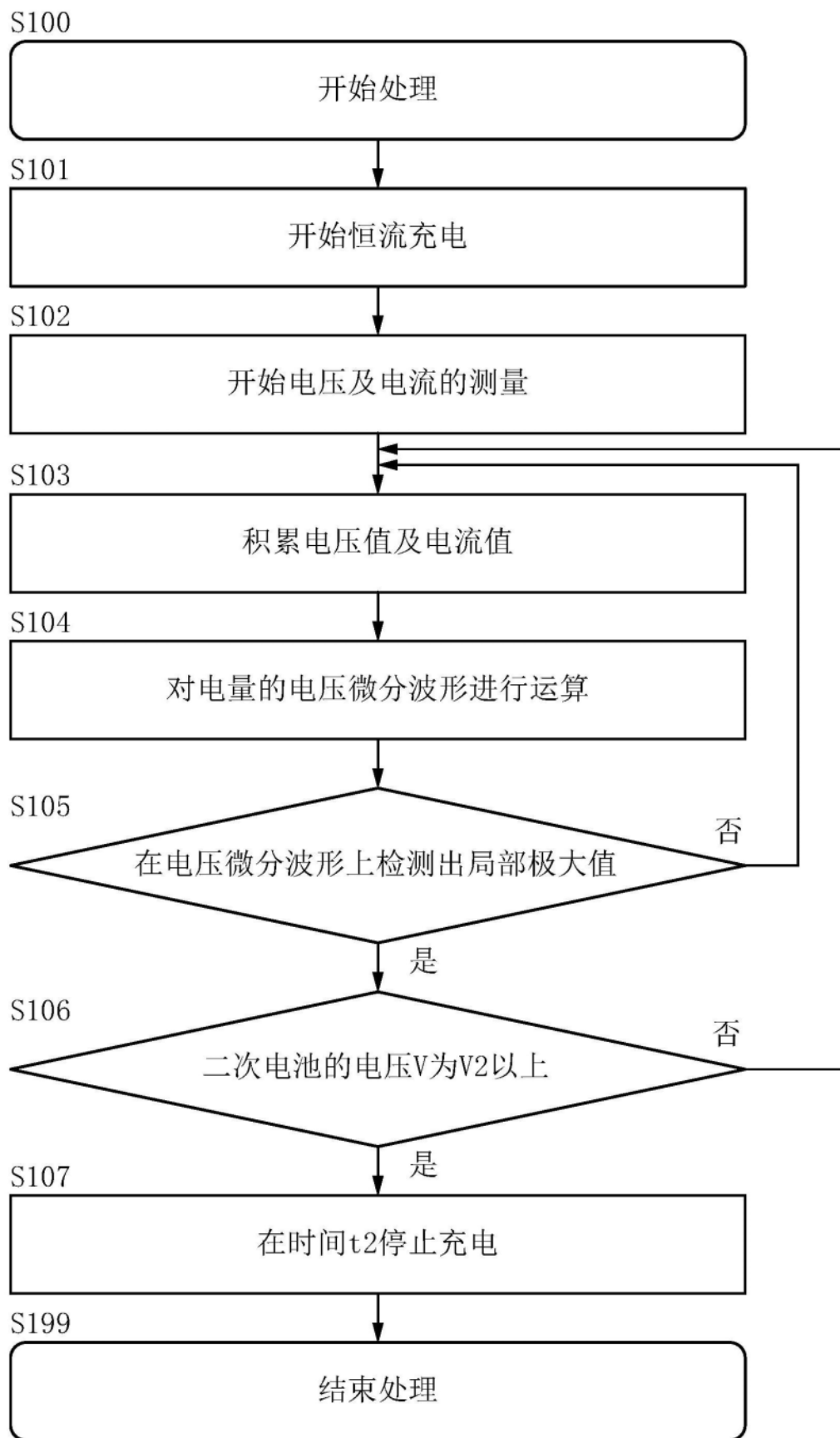


图5

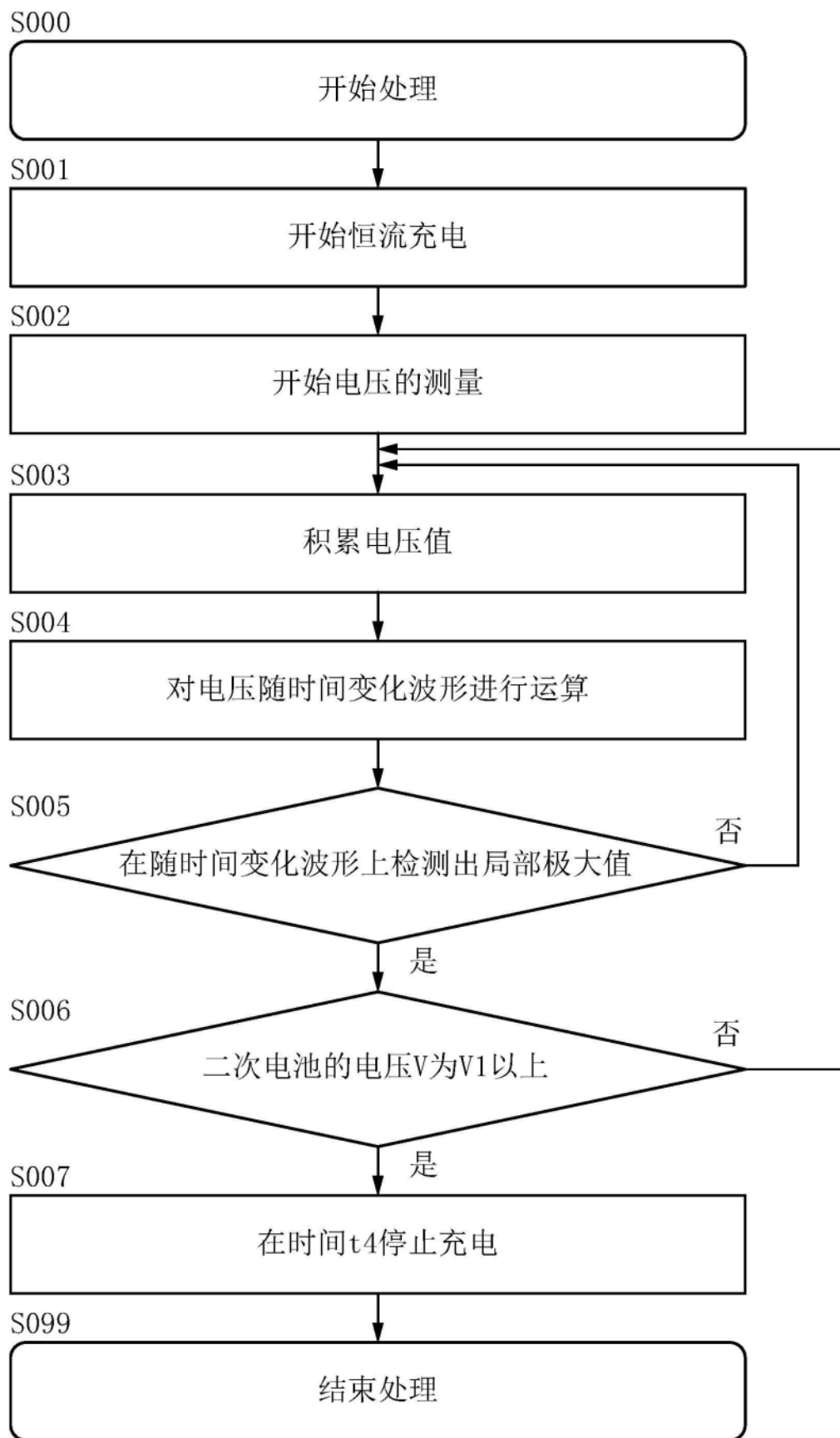


图6

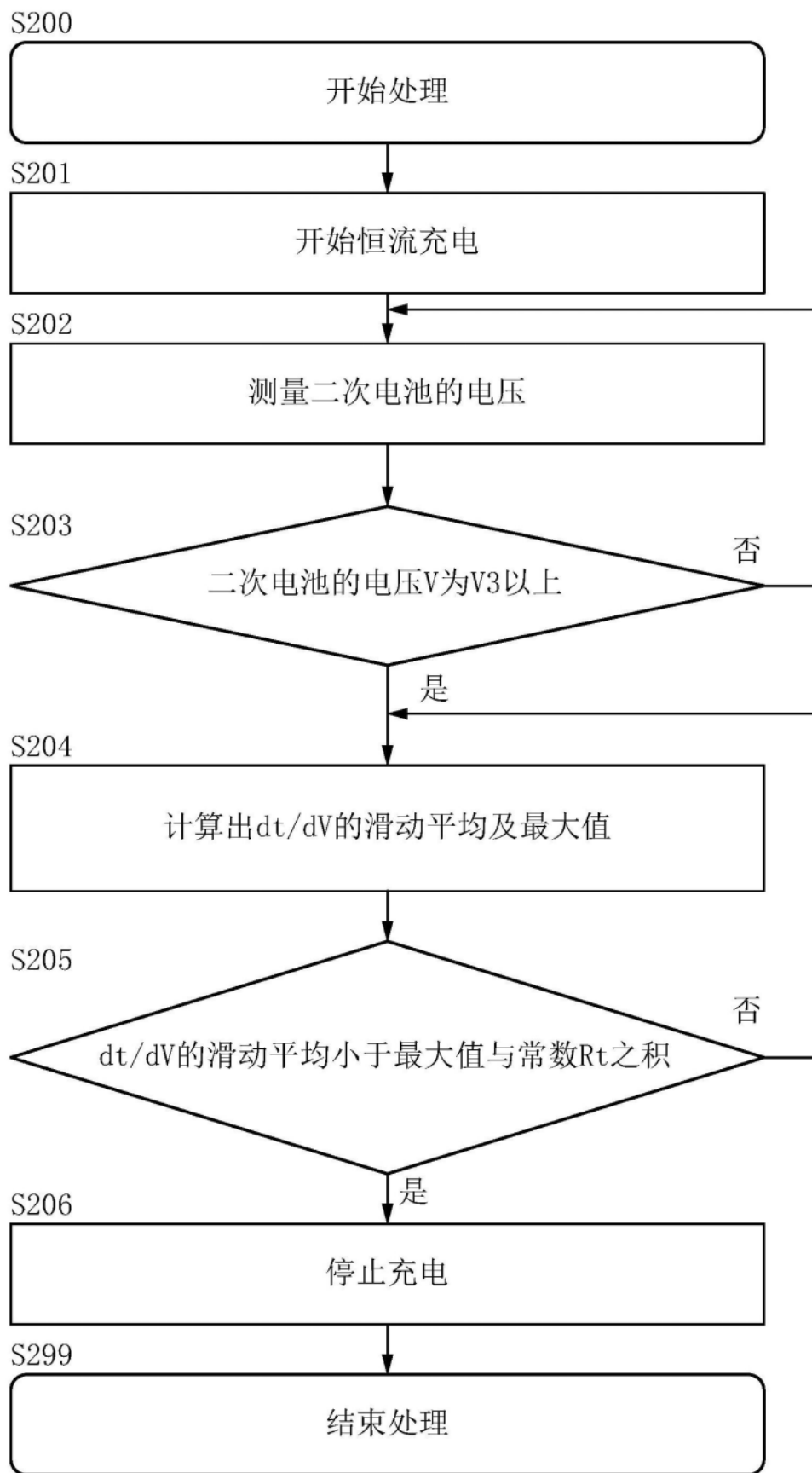


图7

200

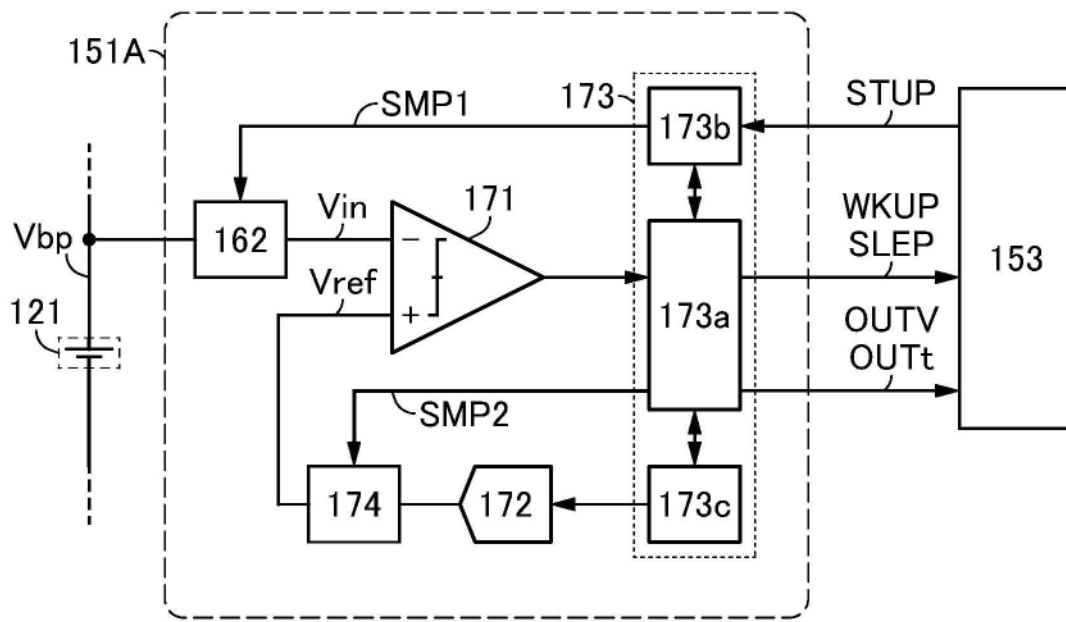


图8

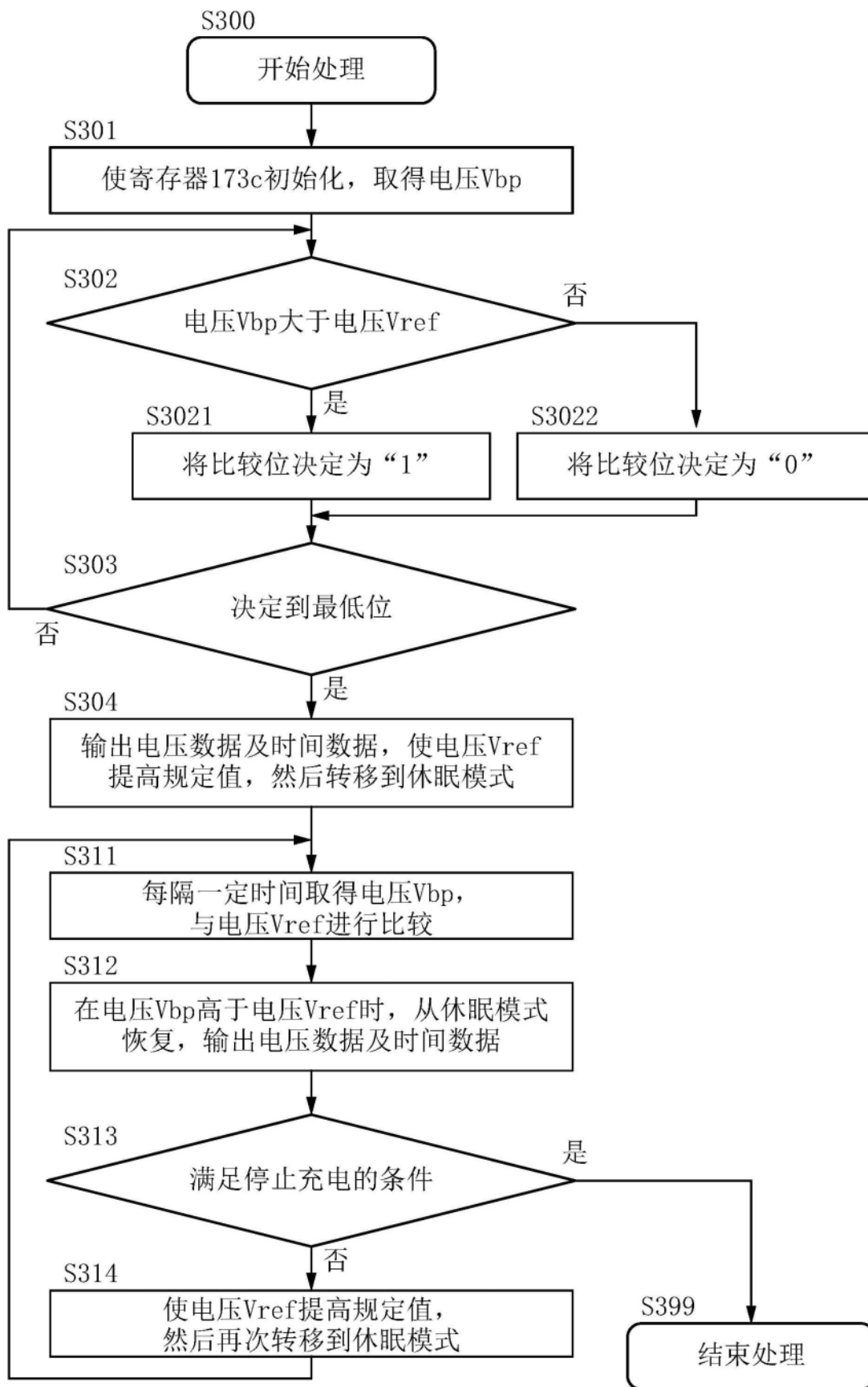


图9

200

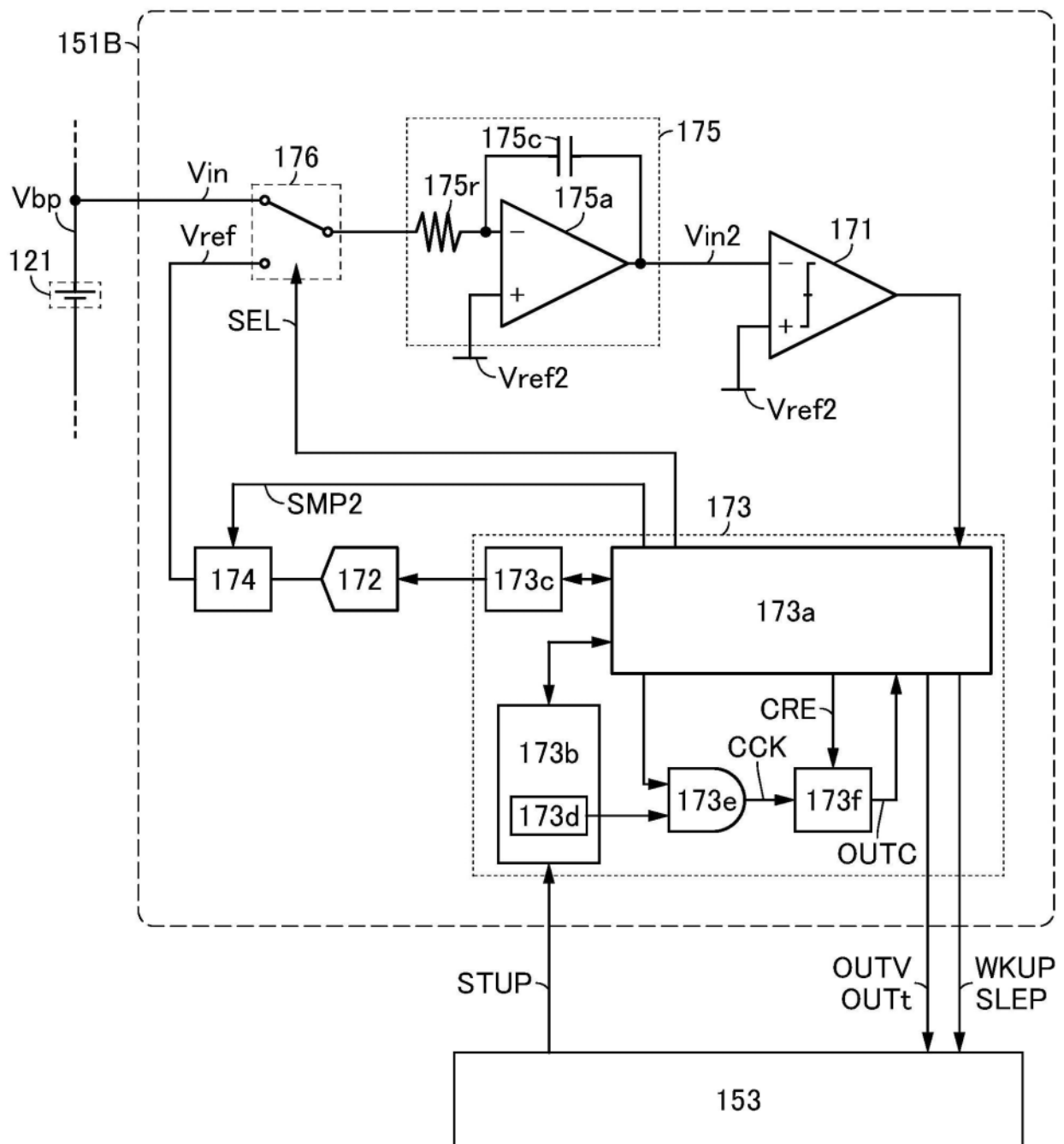


图10

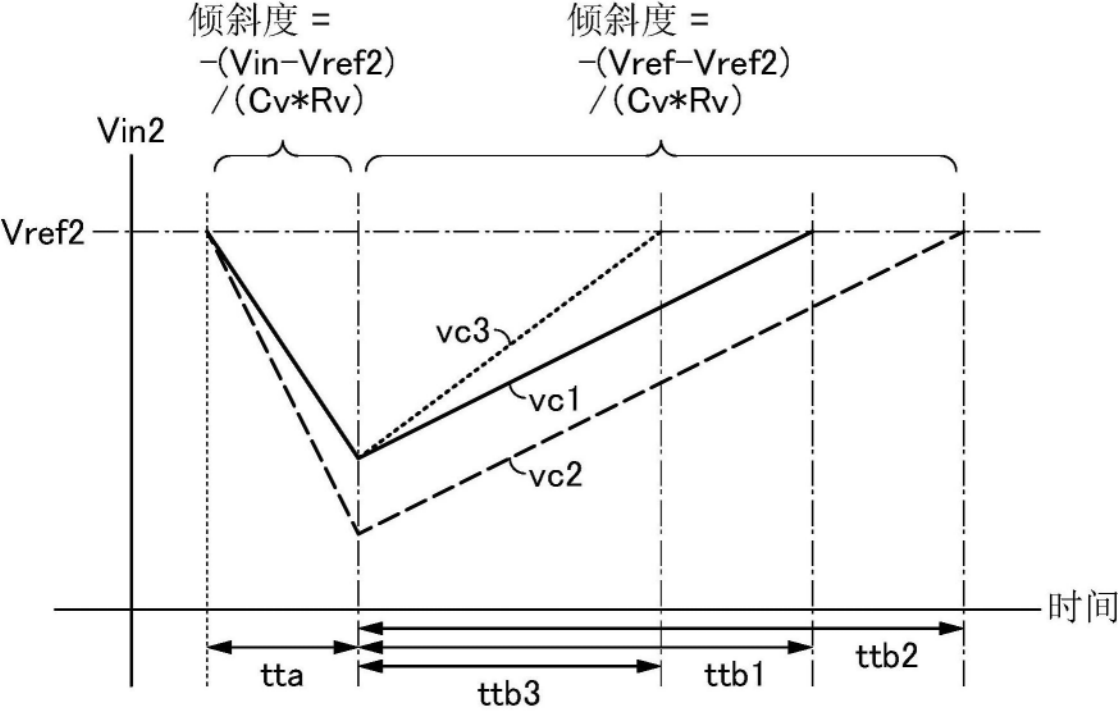


图11

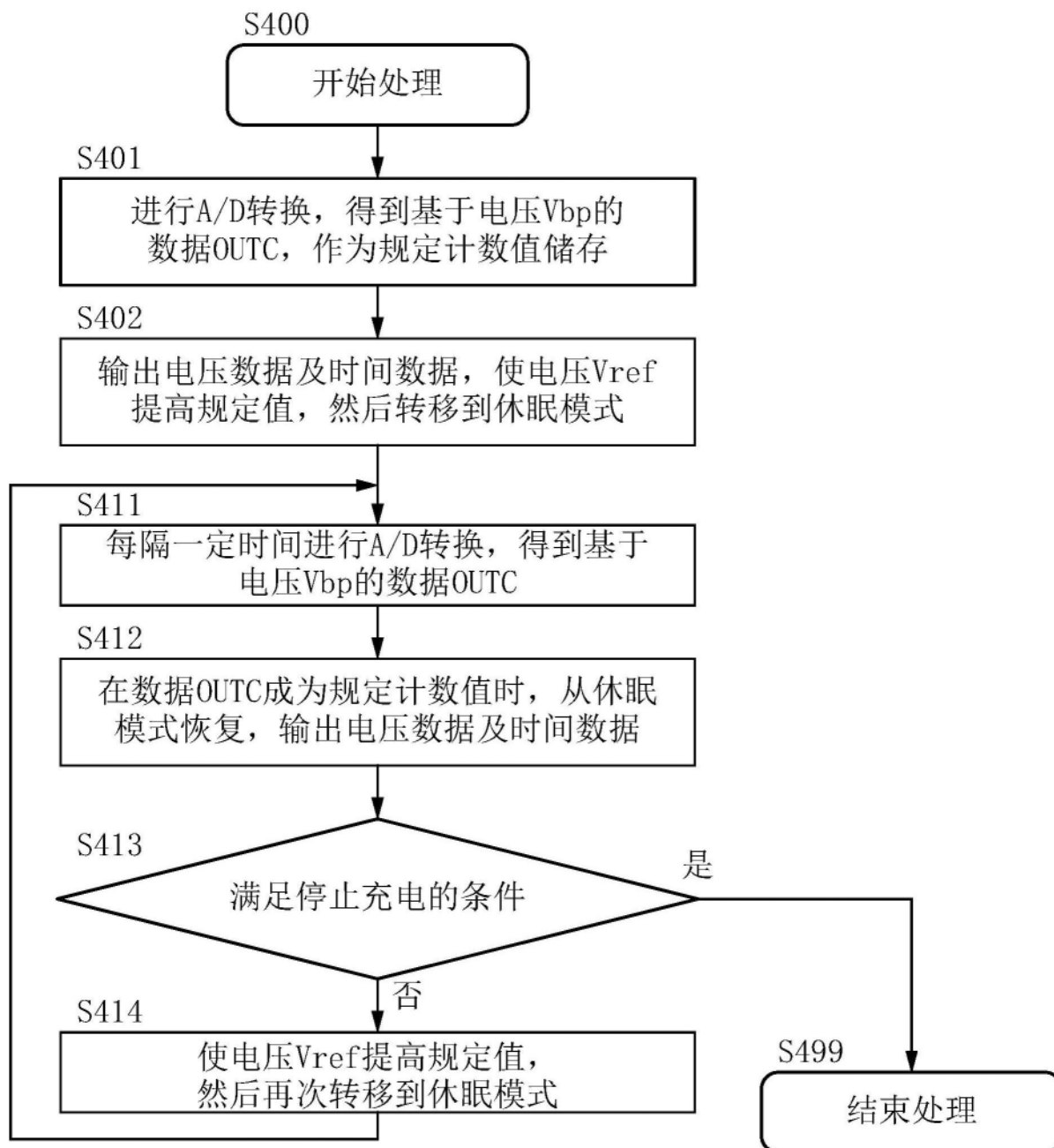


图12

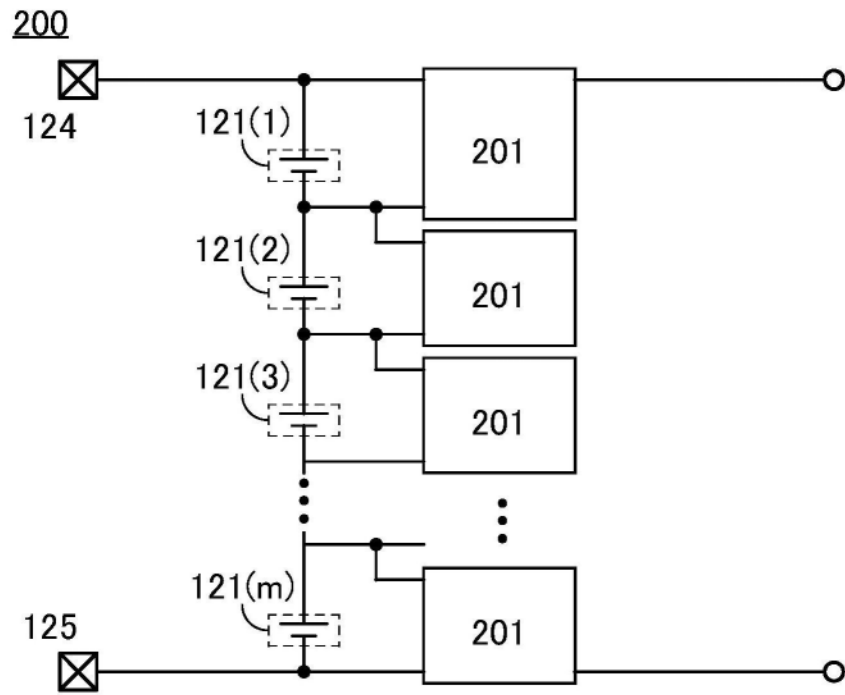


图13A

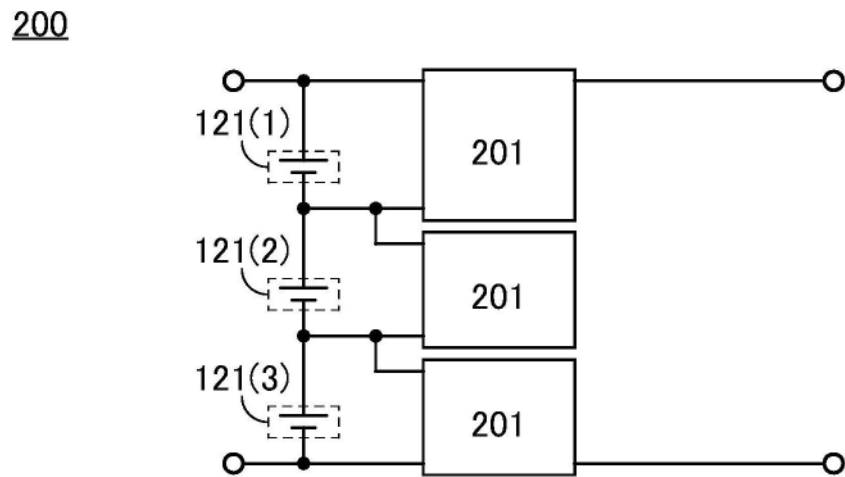


图13B

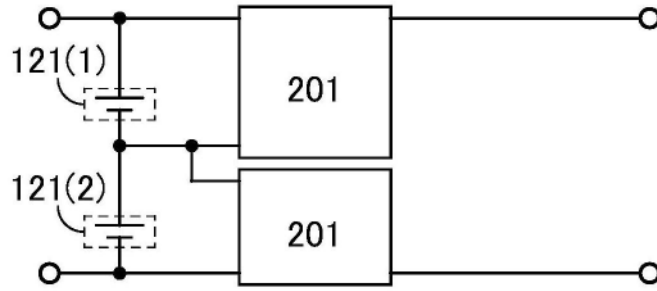
200

图13C

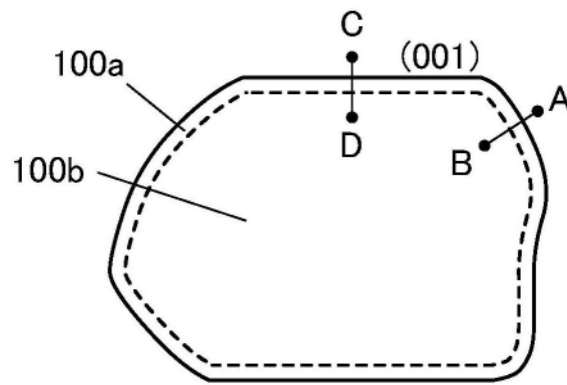
100

图14A

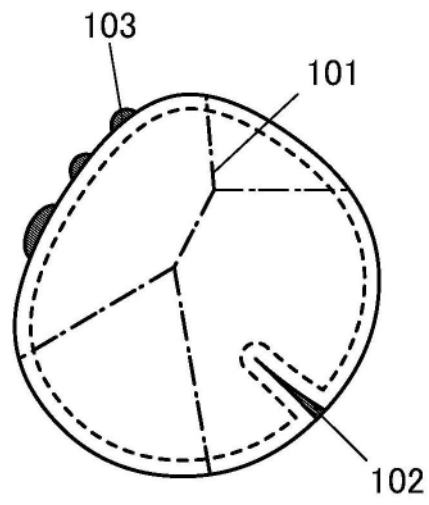
100

图14B

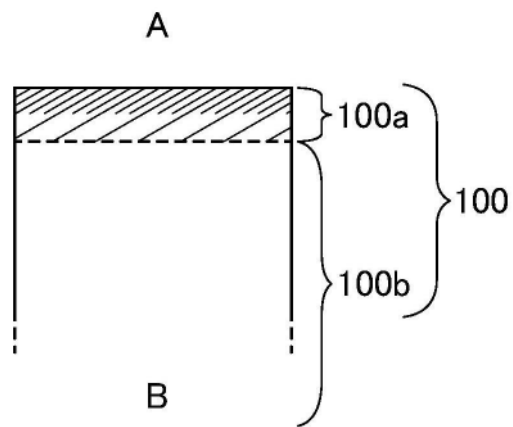


图14C

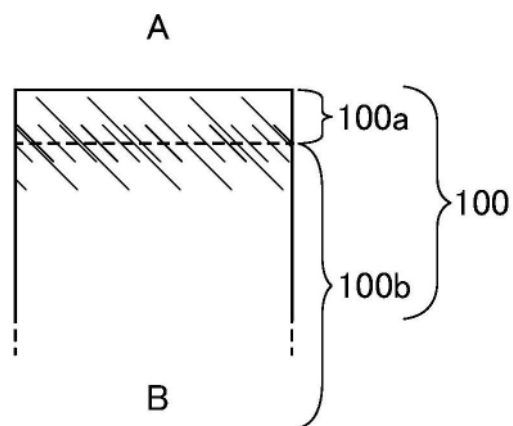


图14D

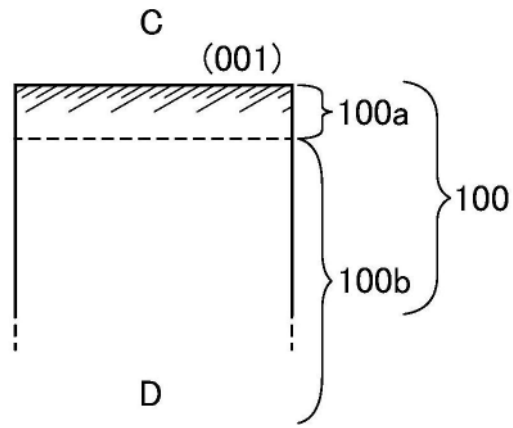


图14E

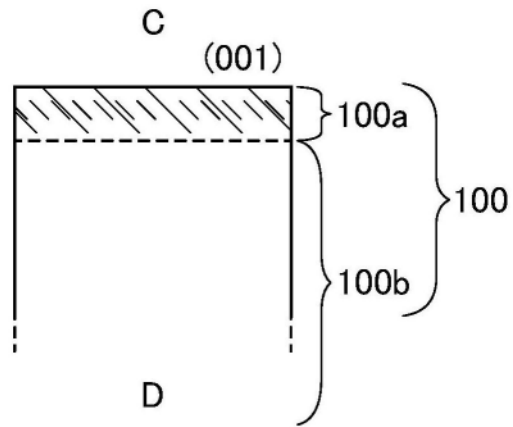


图14F

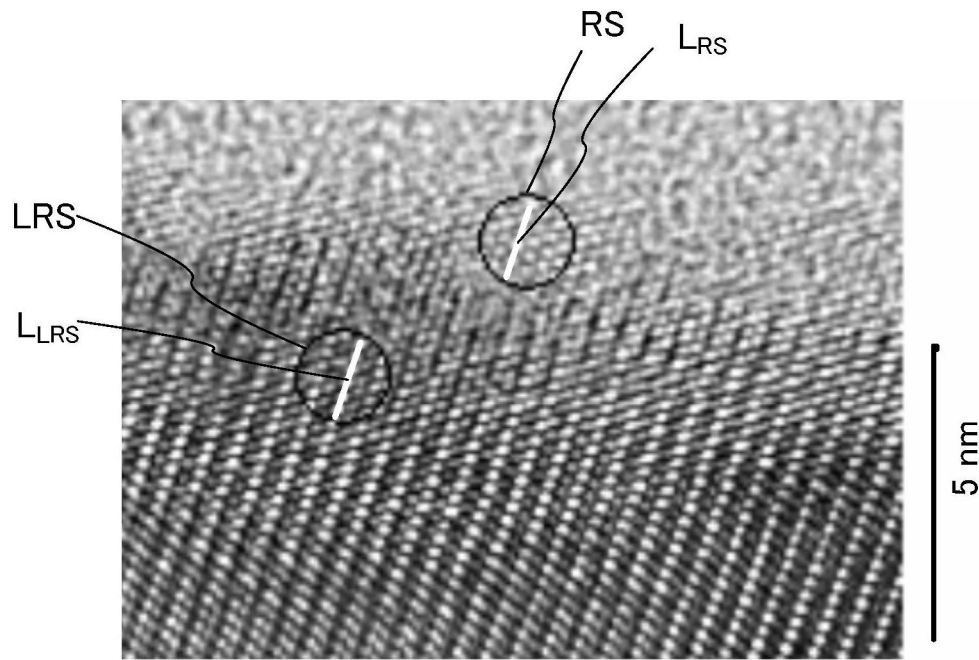


图15

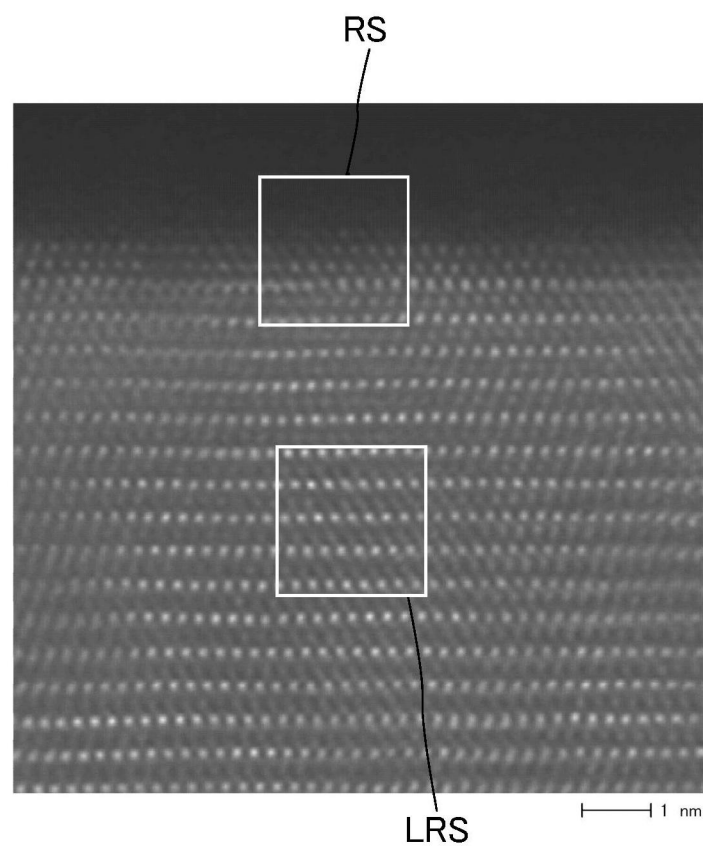


图16A

CoO(48-1719)

OA:(1 1 -1) $\Rightarrow$ d=0.25nm

OB:(2 0 0) $\Rightarrow$ d=0.21nm

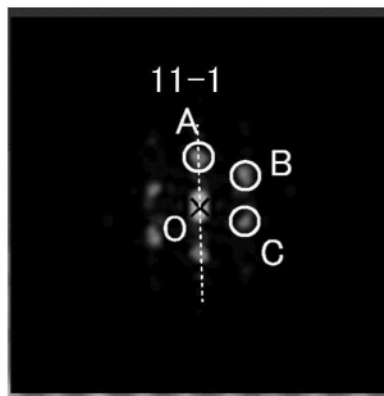
OC:(1 -1 1) $\Rightarrow$ d=0.25nm

$\angle AOB=54.7^\circ$

$\angle BOC=54.8^\circ$

$\angle AOC=109.5^\circ$

$\Rightarrow [0\ 1\ 1]$ 入射



dOA=0.24nm

dOB=0.21nm

dOC=0.25nm

$\angle AOB=55.0^\circ$

$\angle BOC=54.3^\circ$

$\angle AOC=109.3^\circ$

图16B

LiCoO₂(50-0653)

OA:(0 0 0 3) $\Rightarrow$ d=0.47nm

OB:(1 0 -1 4) $\Rightarrow$ d=0.20nm

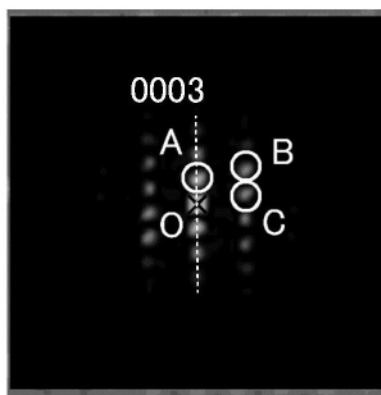
OC:(1 0 -1 1) $\Rightarrow$ d=0.24nm

$\angle AOB=55.2^\circ$

$\angle BOC=24.9^\circ$

$\angle AOC=80.1^\circ$

$\Rightarrow [1\ -2\ 1\ 0]$ 入射



dOA=0.28nm

dOB=0.20nm

dOC=0.25nm

$\angle AOB=53.5^\circ$

$\angle BOC=24.0^\circ$

$\angle AOC=77.5^\circ$

图16C

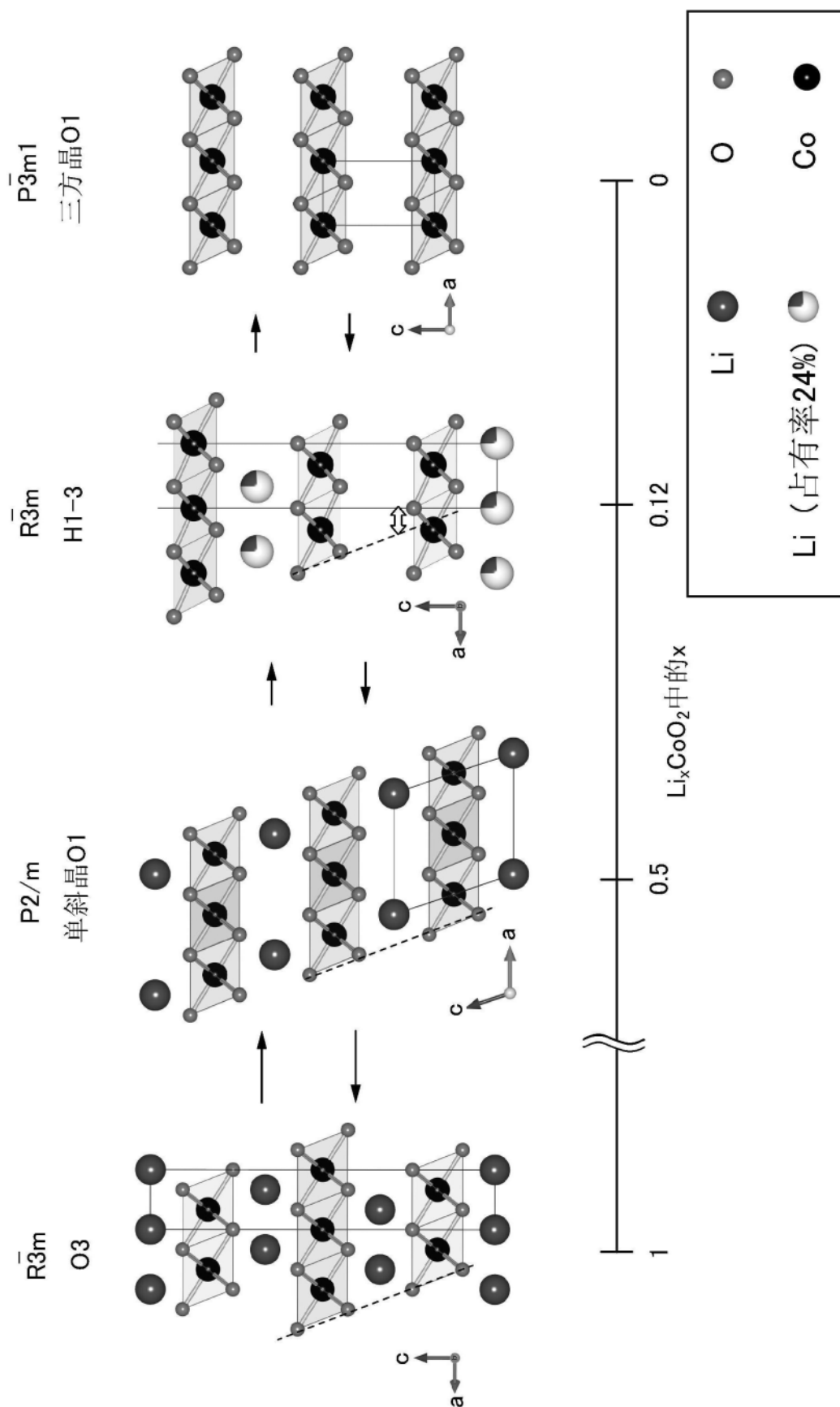


图18

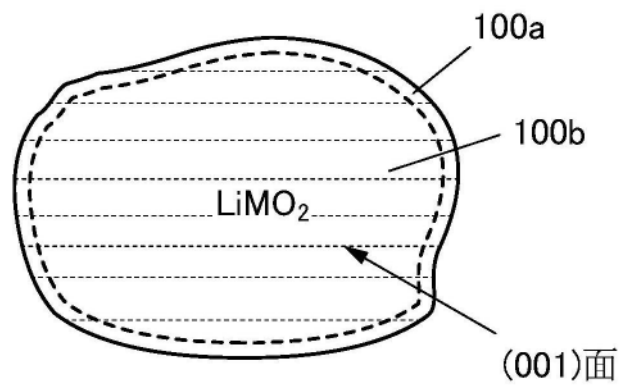
100

图19A

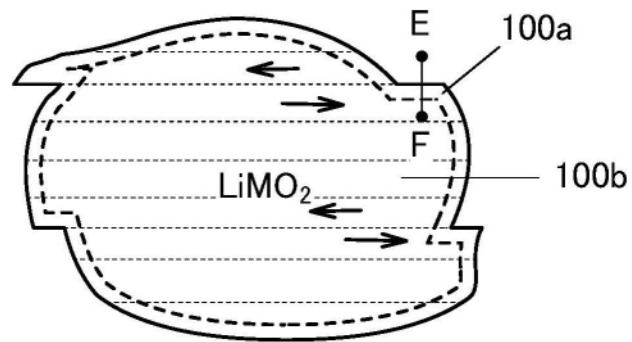
100

图19B

E

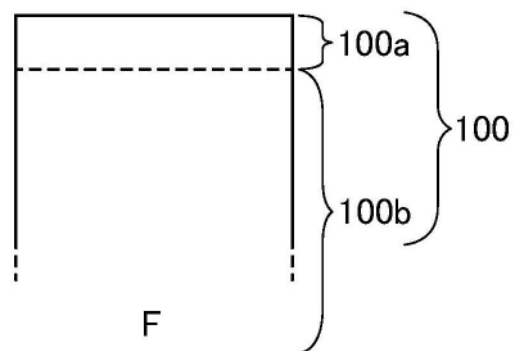


图19C

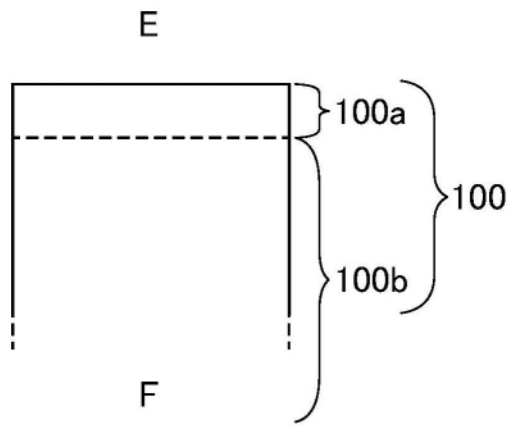


图19D

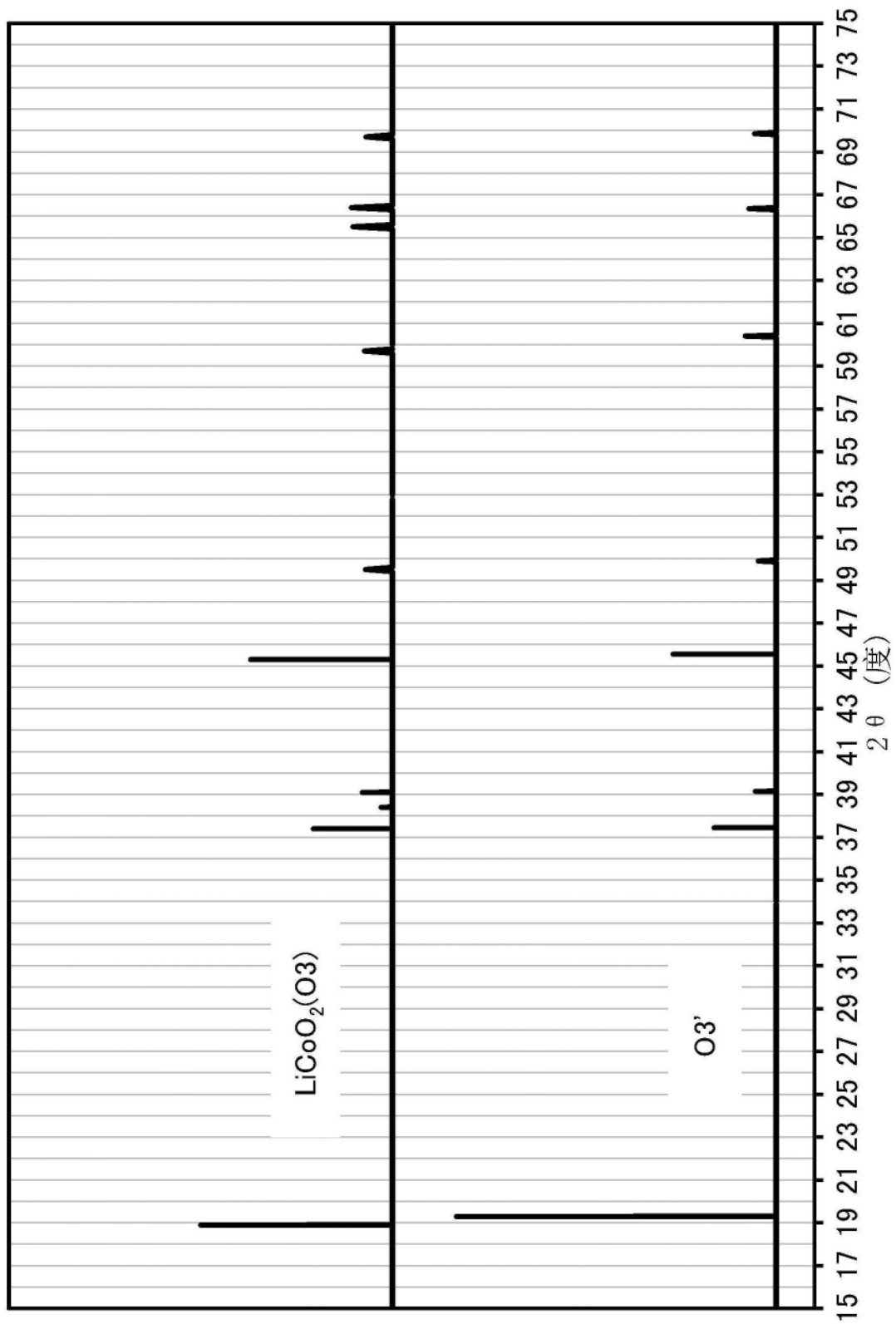


图20

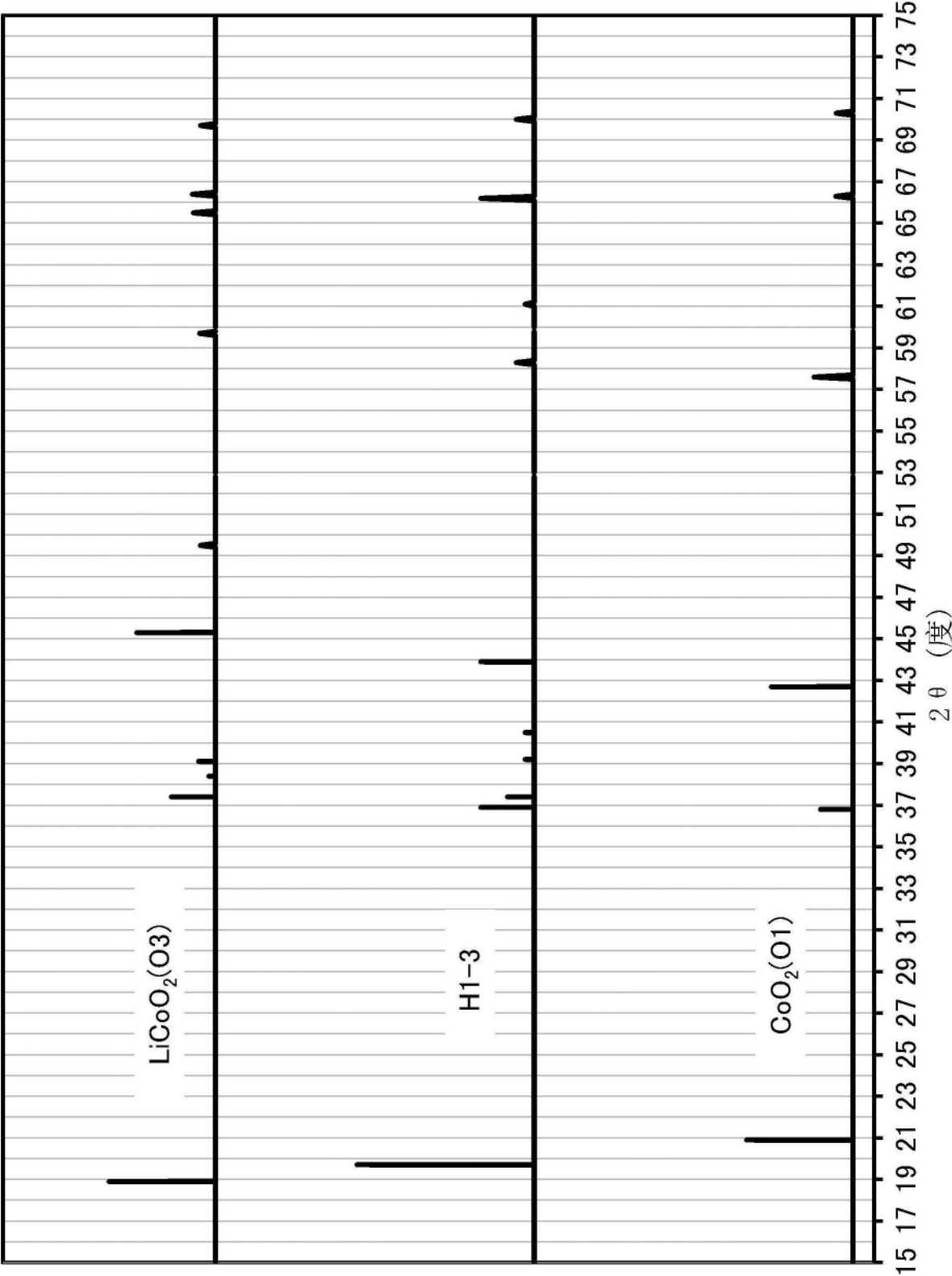


图21

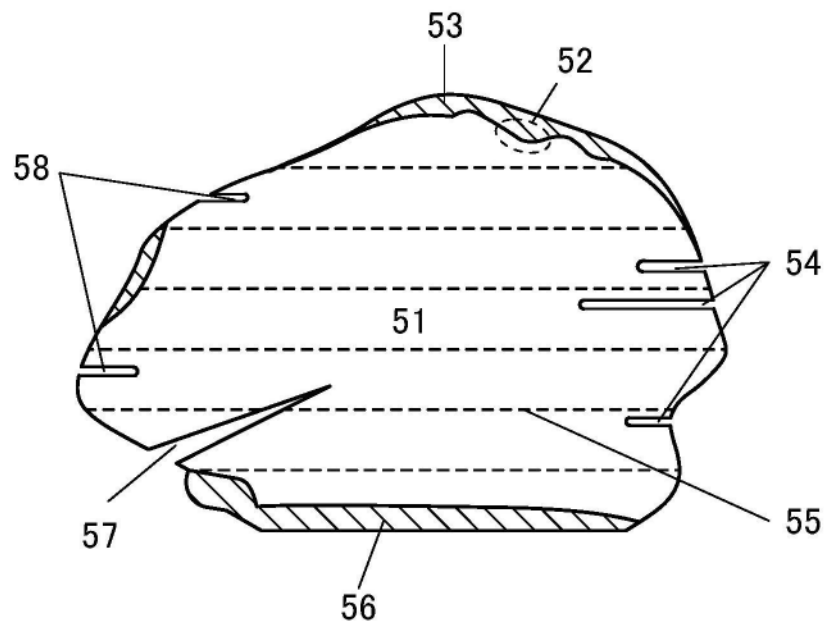


图22

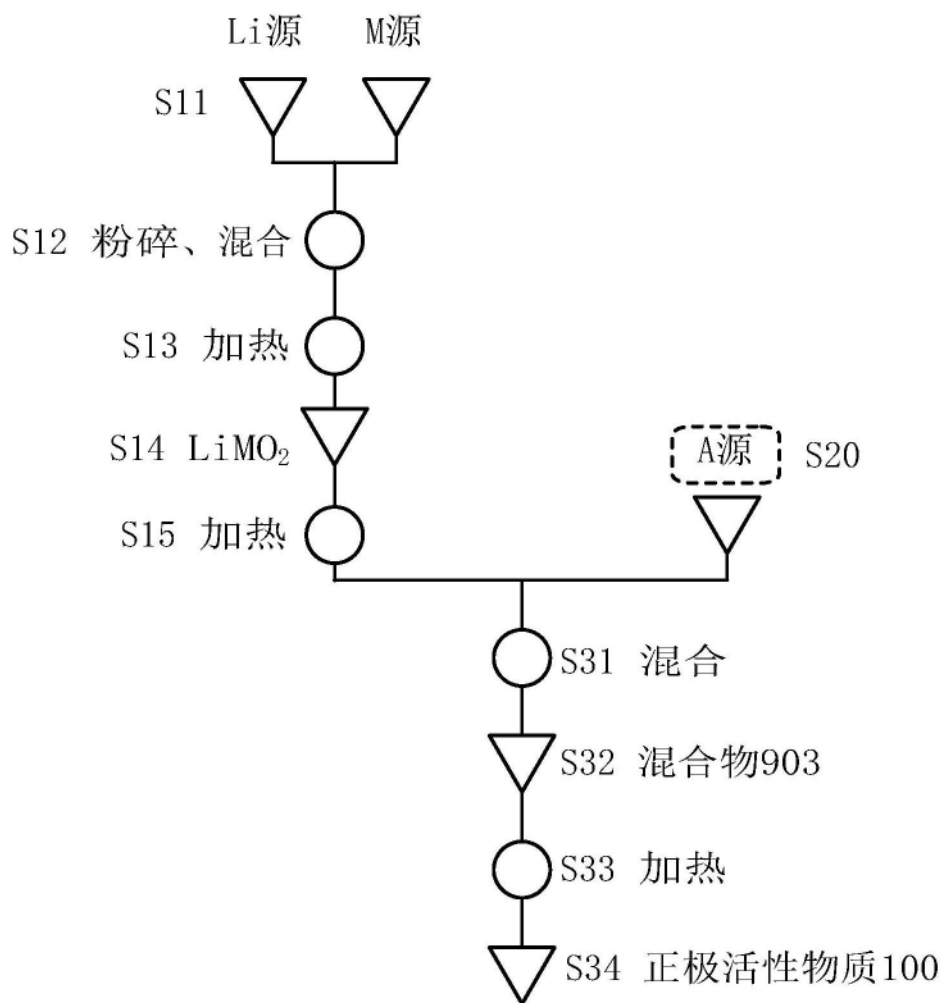


图23A

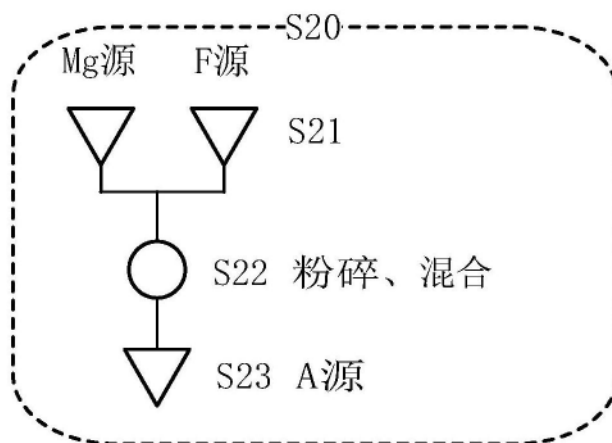


图23B

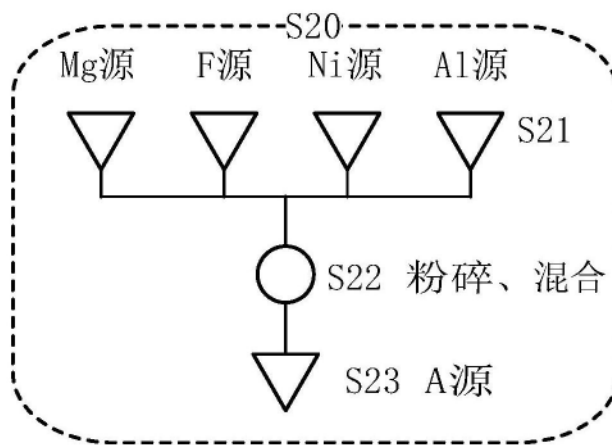


图23C

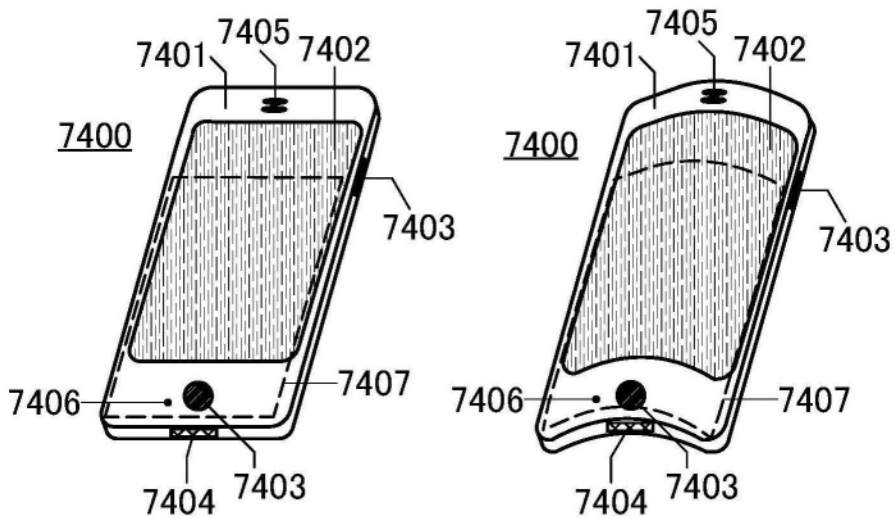


图24A

图24B

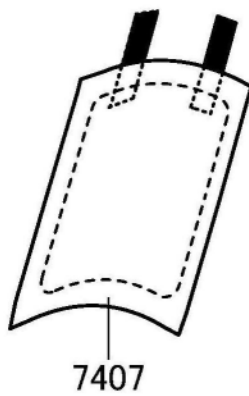


图24C

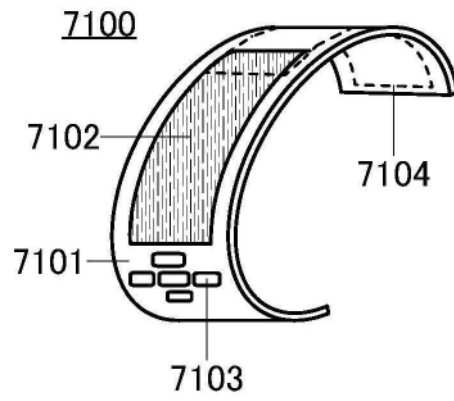


图24D

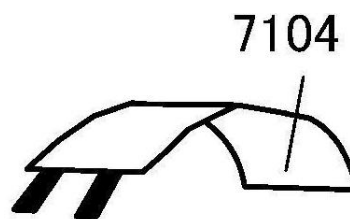


图24E

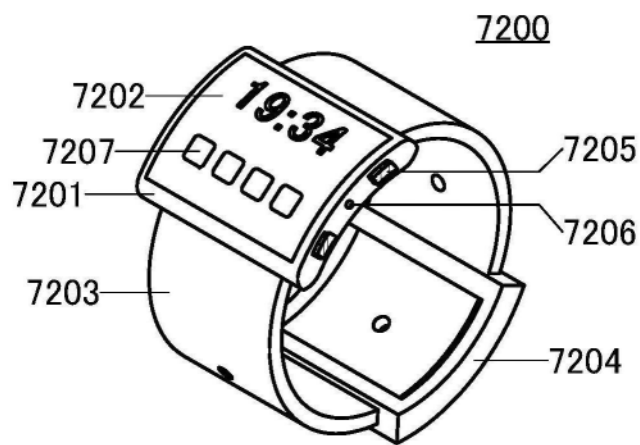


图24F

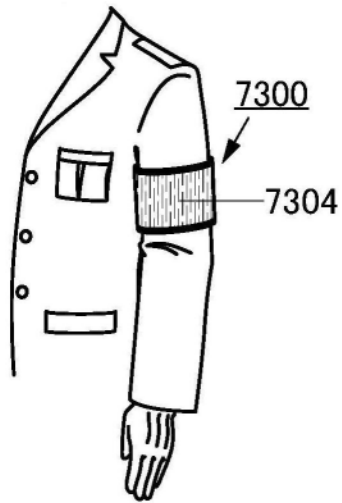


图24G

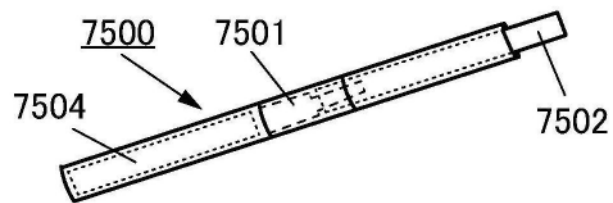


图24H

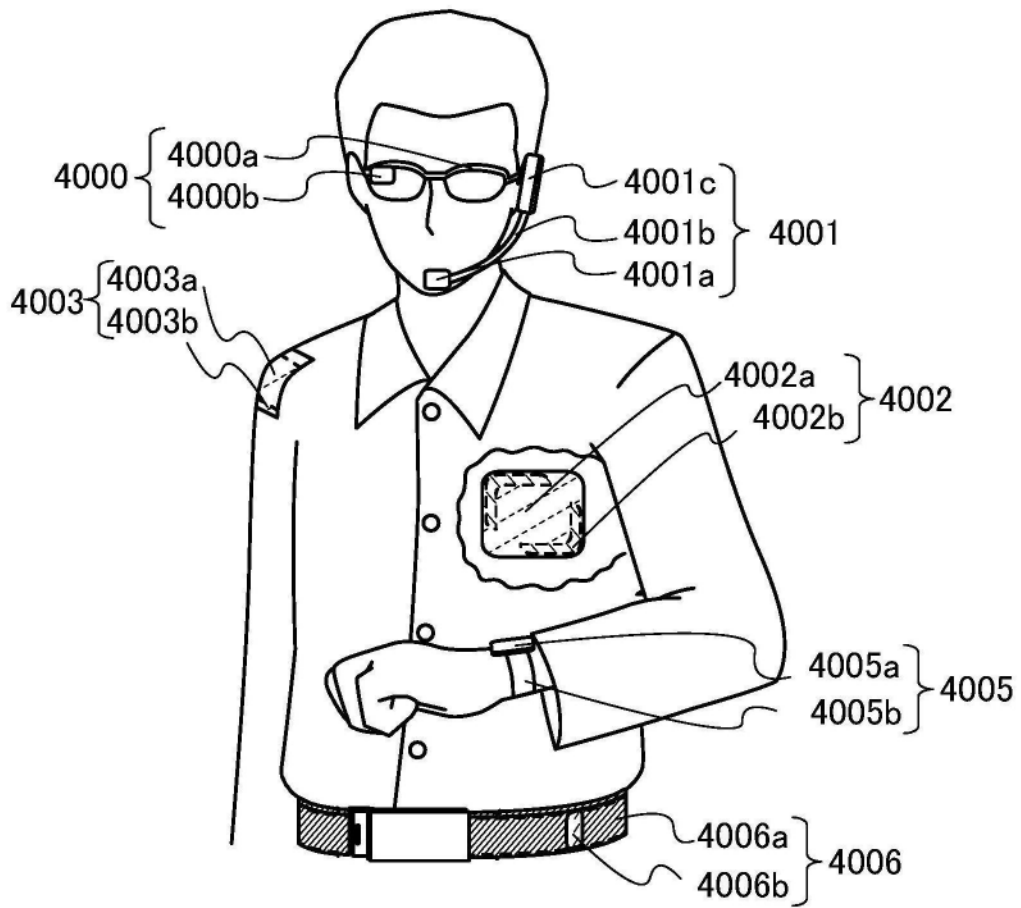


图25A

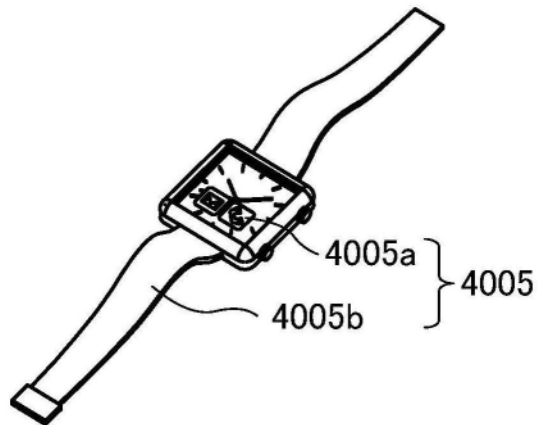


图25B

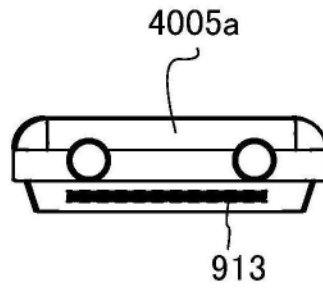


图25C

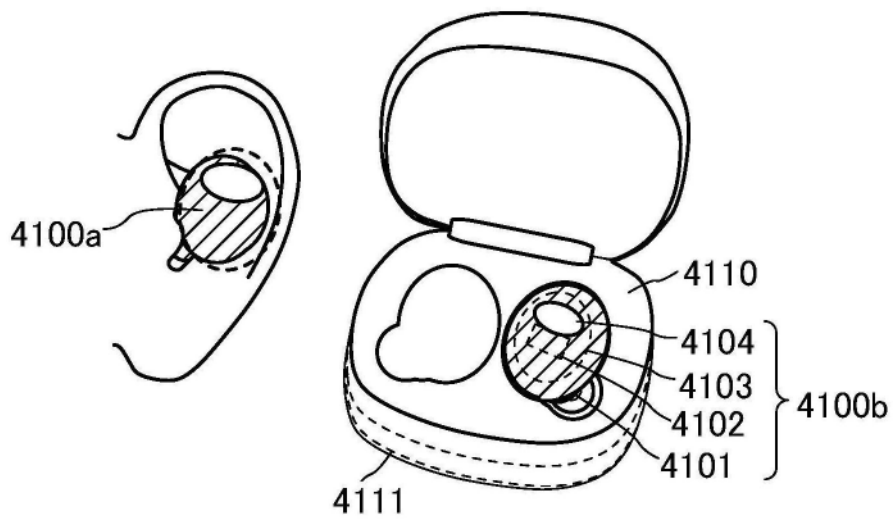


图25D

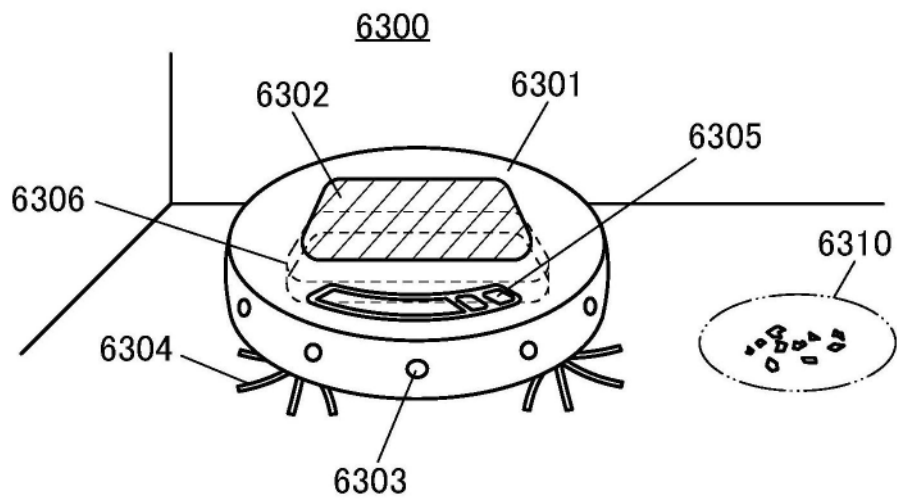


图26A

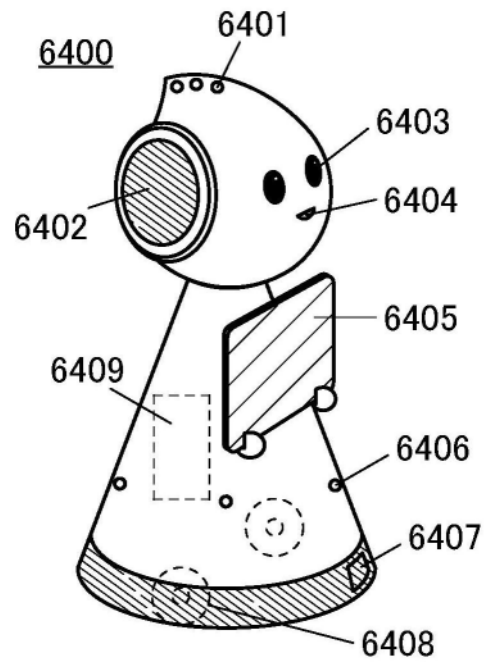


图26B

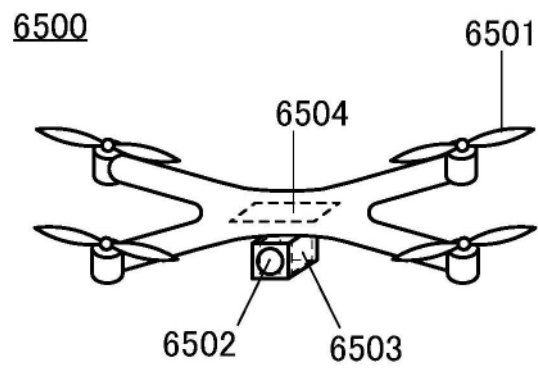


图26C

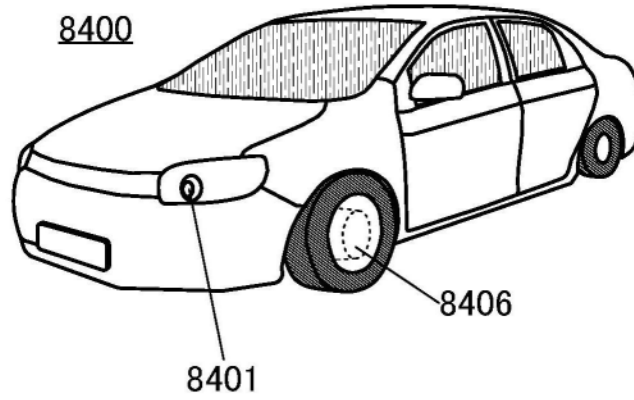


图27A

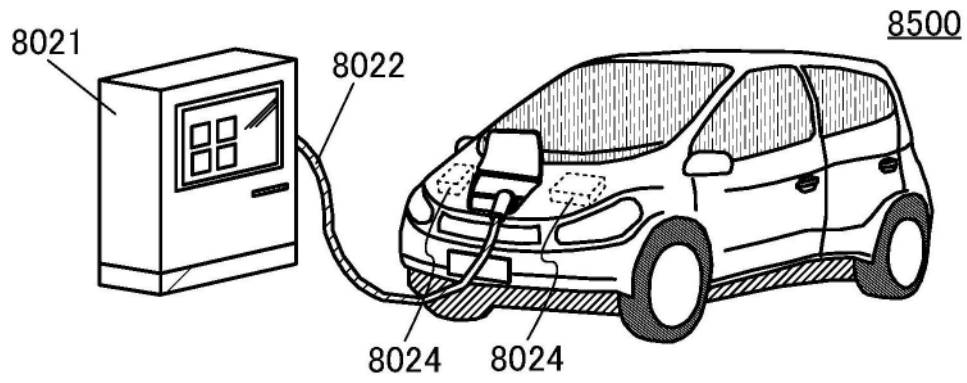


图27B

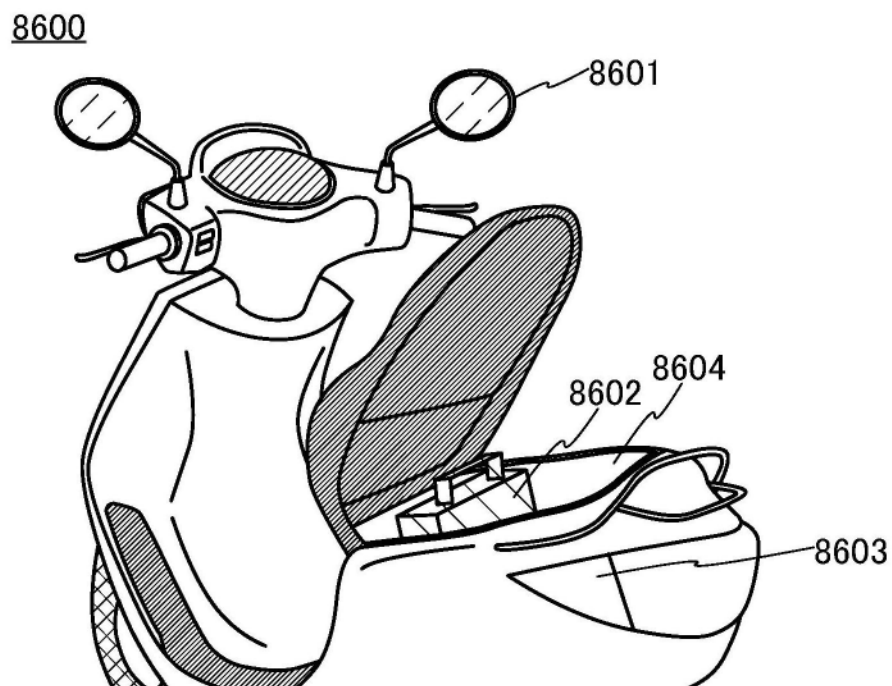


图27C

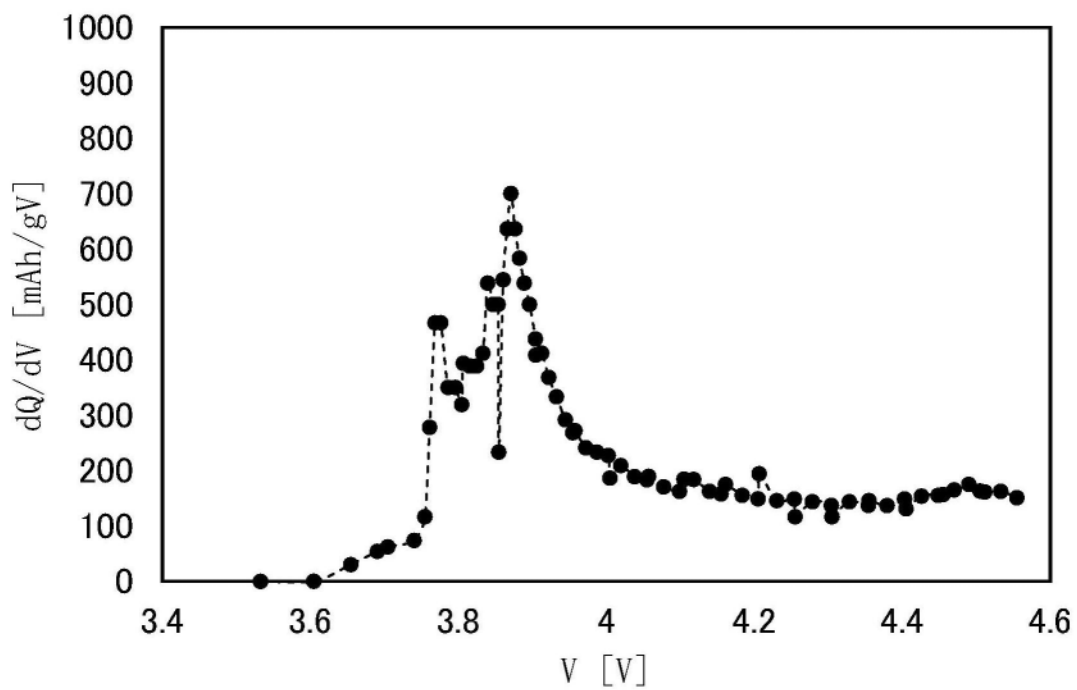


图28A

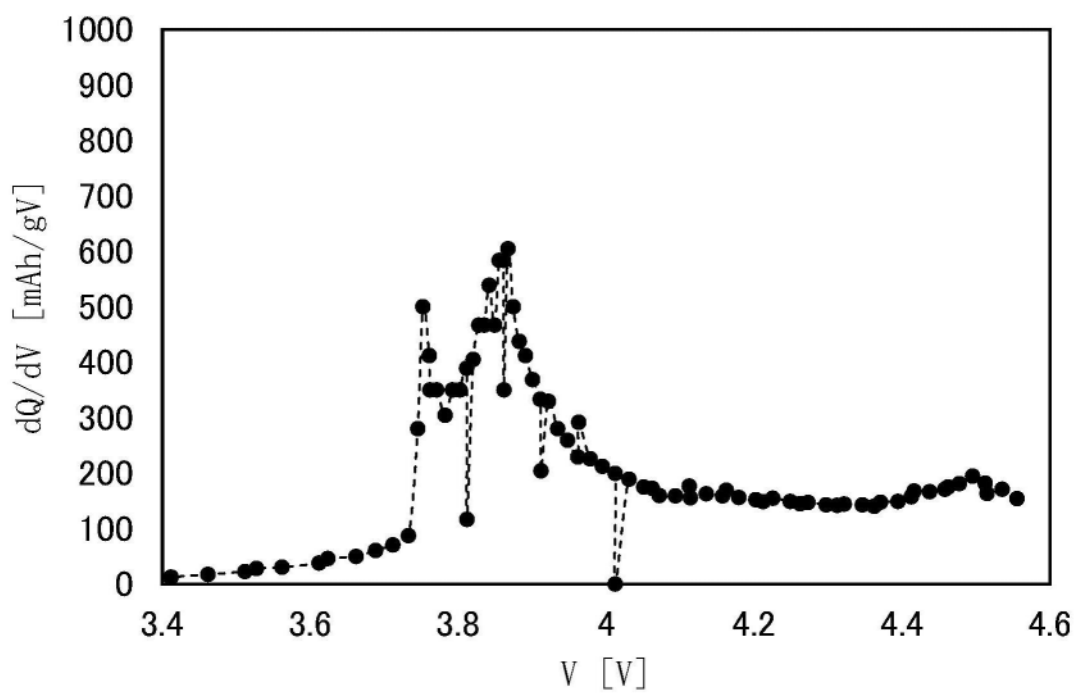


图28B

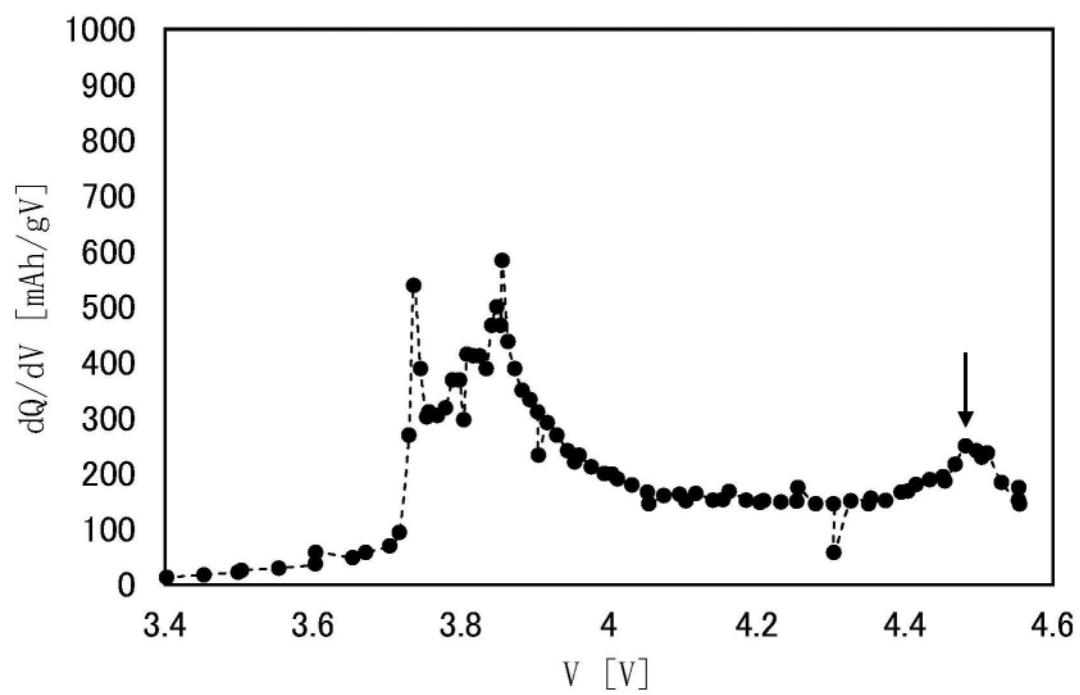


图29A

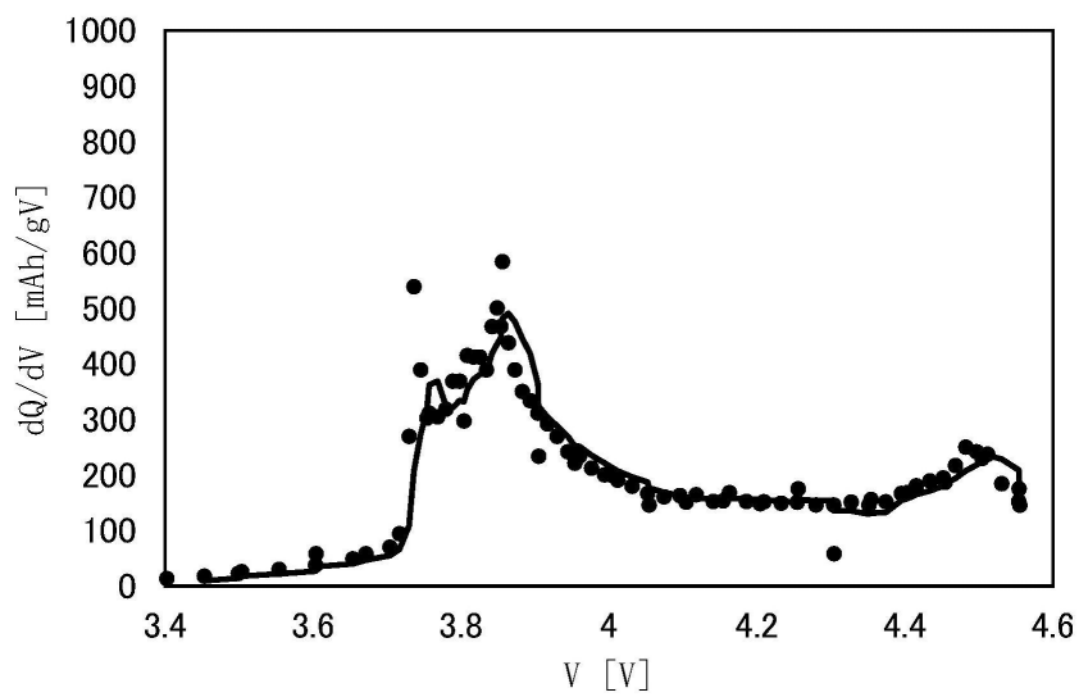


图29B

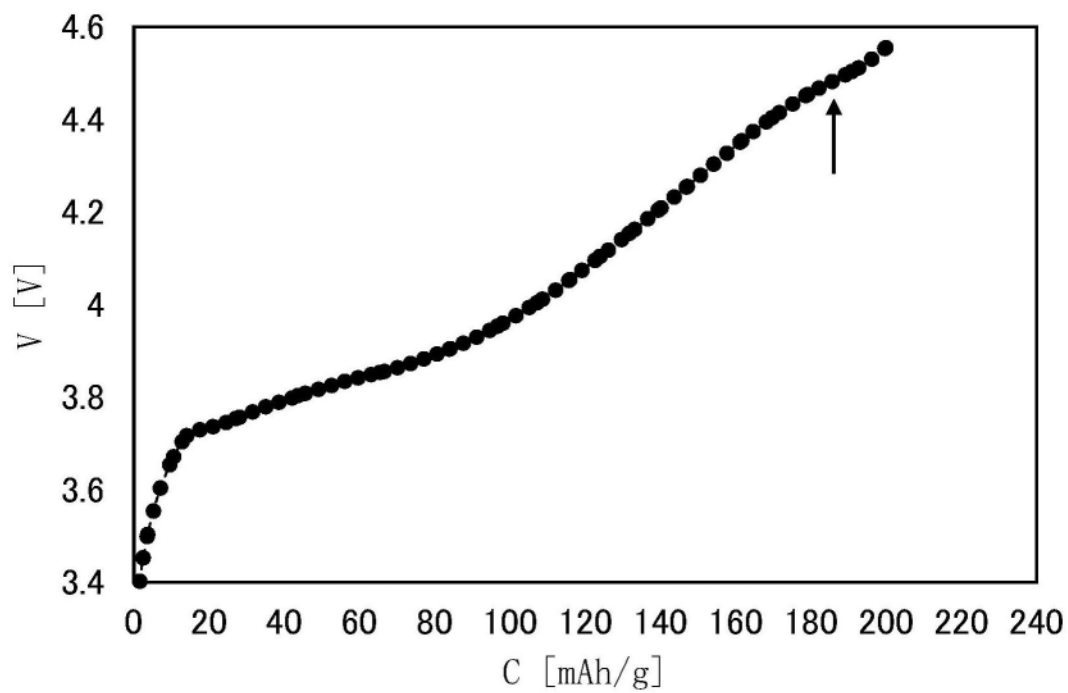


图30A

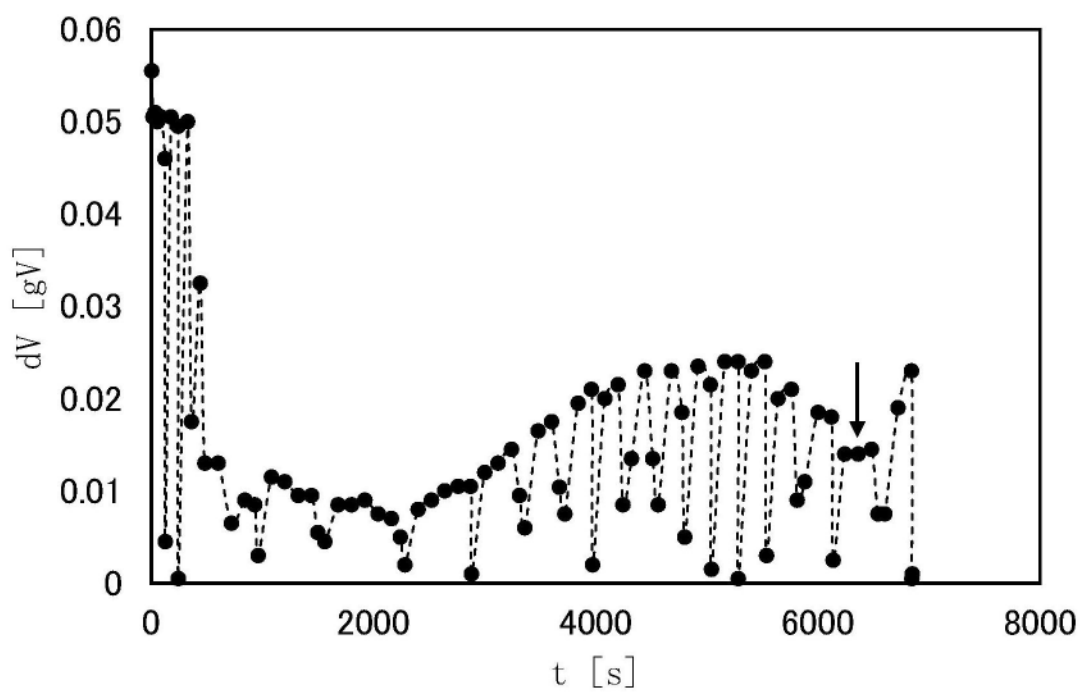


图30B

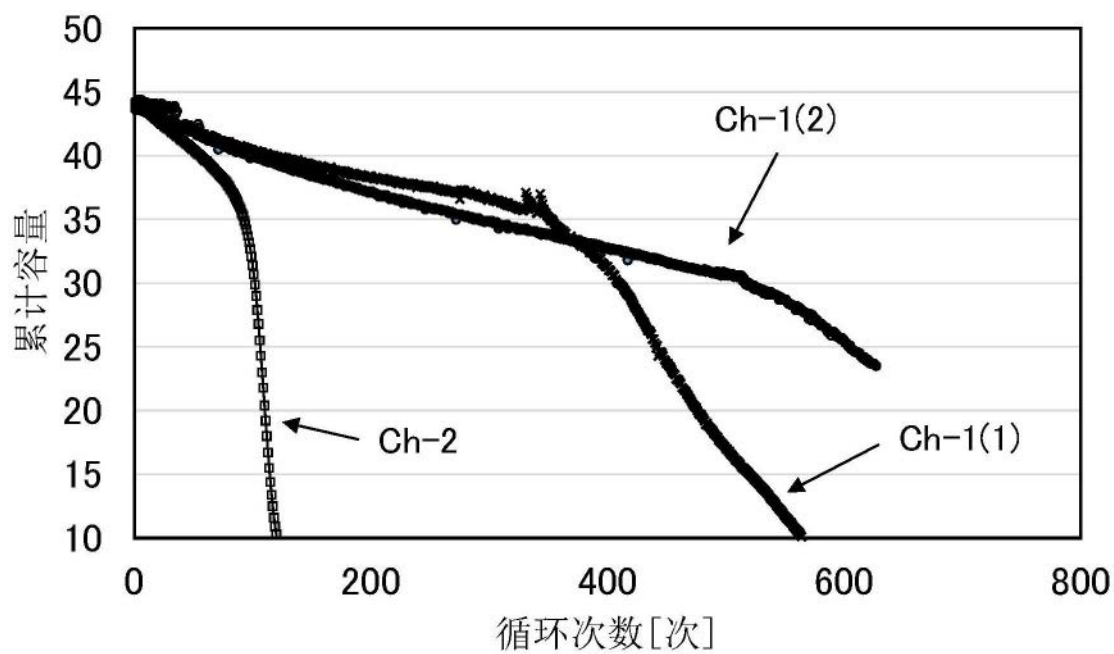


图31

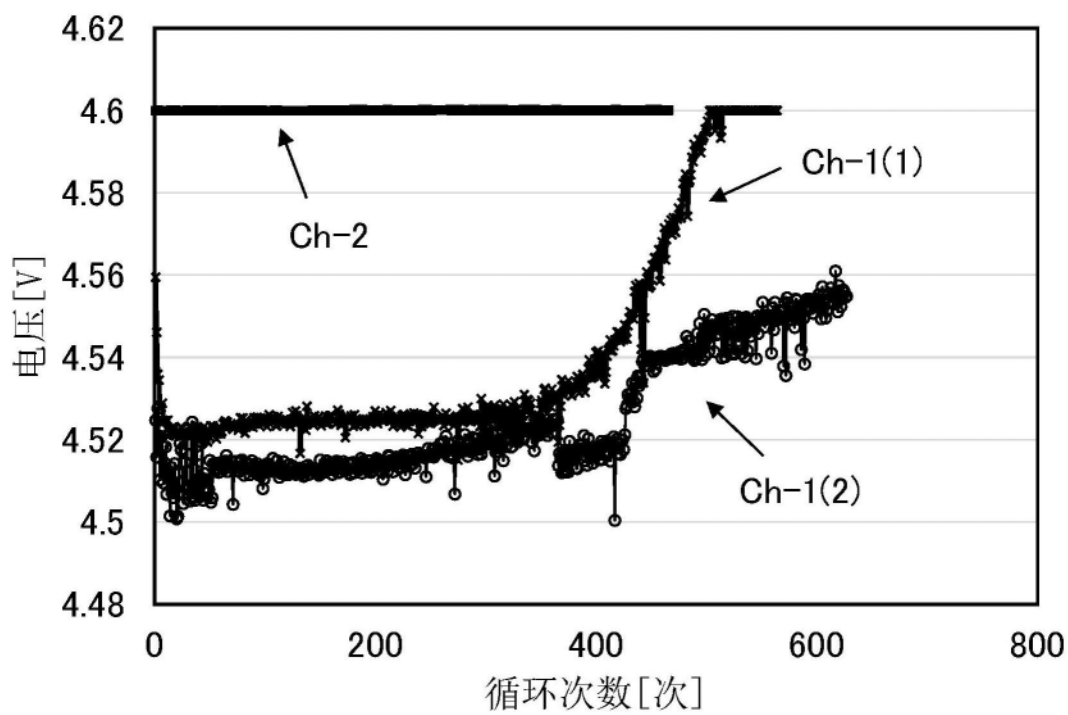


图32

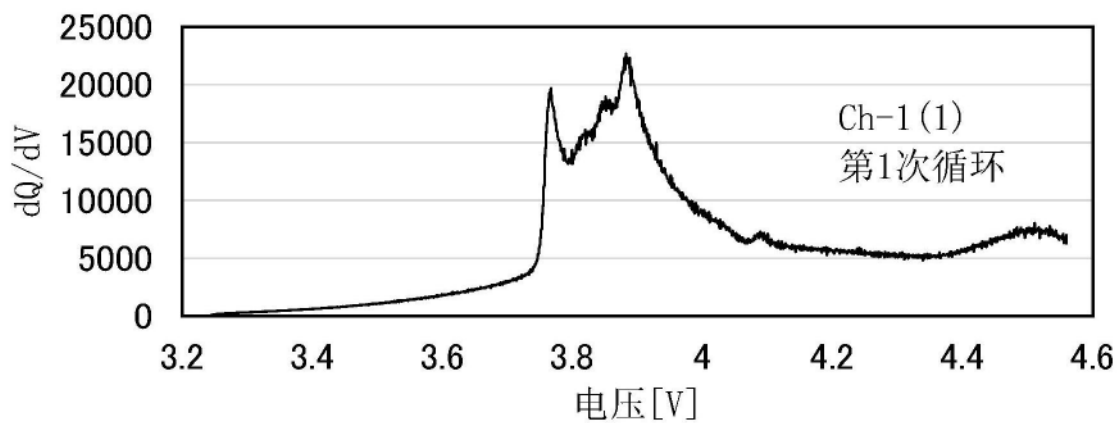


图33A

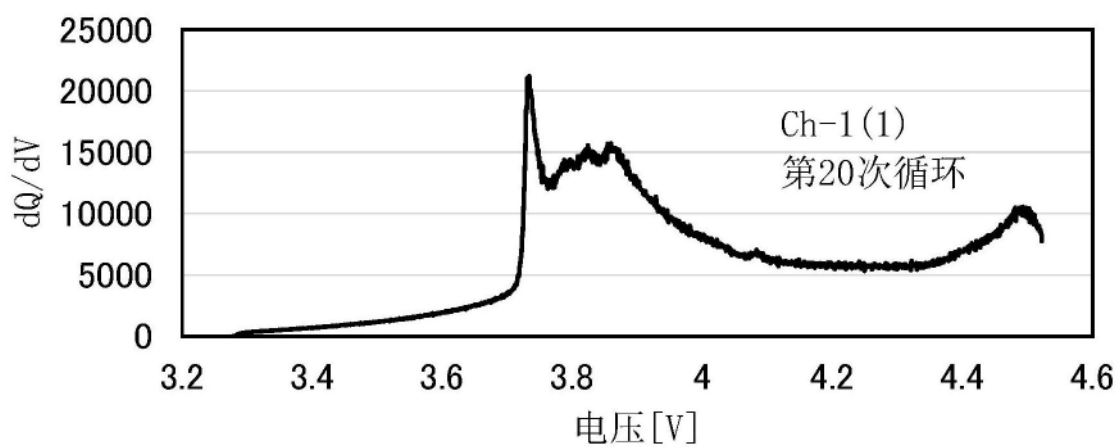


图33B

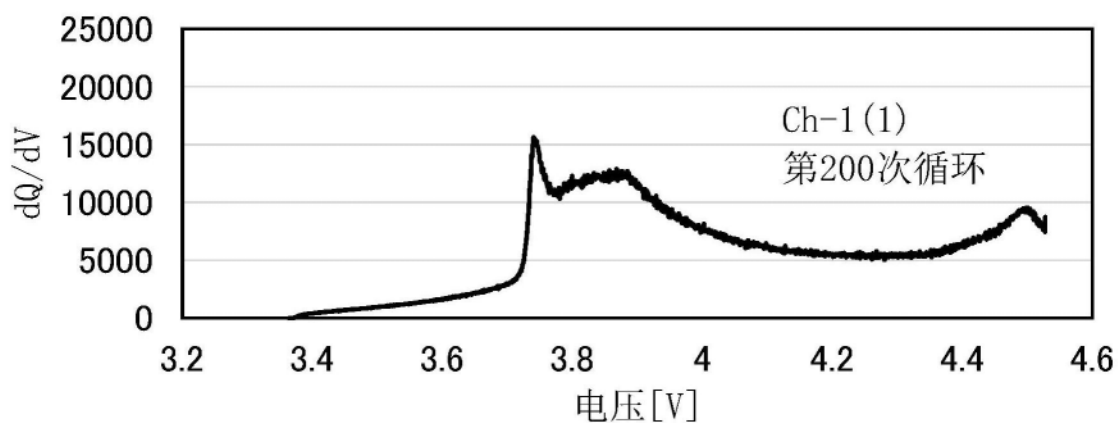


图33C

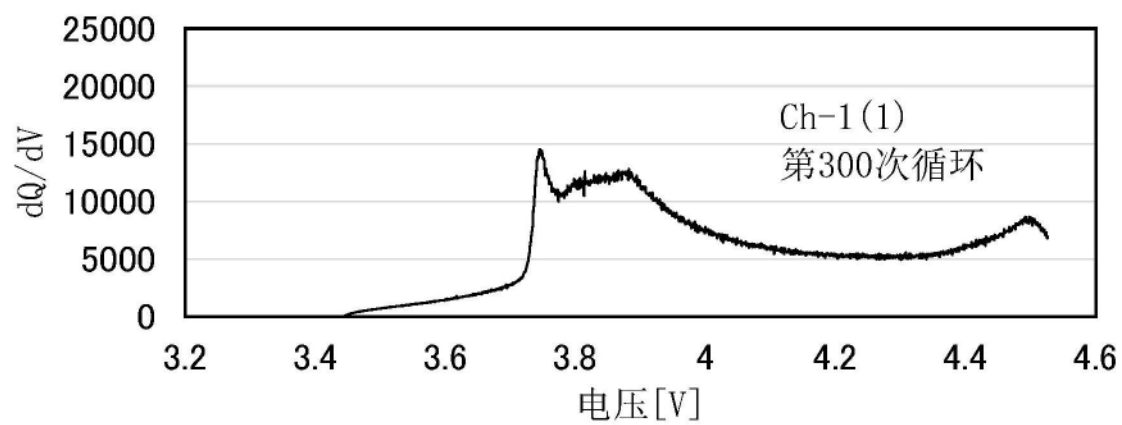


图34A

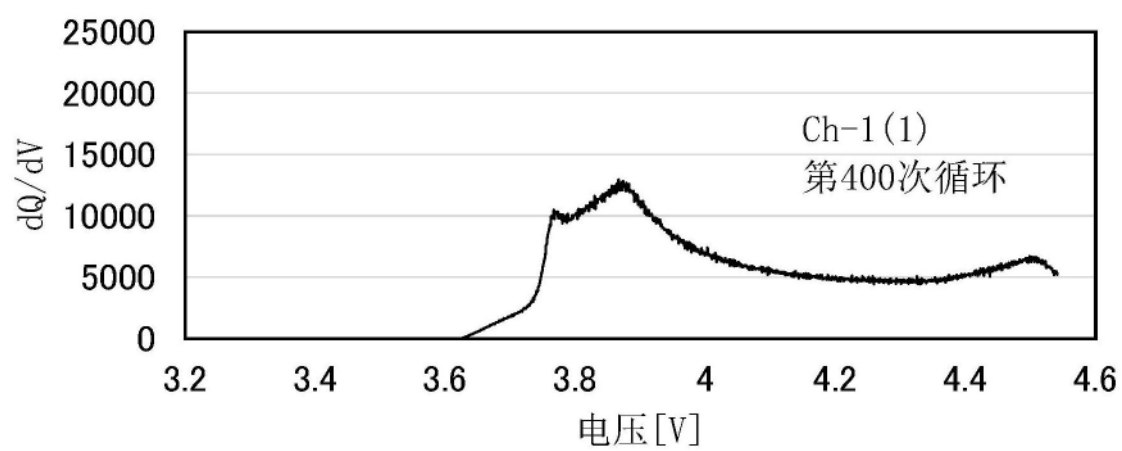


图34B