(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119384746 A
(43)申请公布日 2025.01.28

(21)申请号 202380046792.3
(22)申请日 2023.06.05
(30)优先权数据
2022-098089 2022.06.17 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.12.12
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2023/055752 2023.06.05
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/242670 JA 2023.12.21
(71)申请人 株式会社半导体能源研究所
地址 日本神奈川县
(72)发明人 木村将之 中尾泰介 栗城和贵
(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
专利代理师 汤易成 刘多益
(51)Int.Cl.
H01M 10/052(2006.01)
H01M 4/36(2006.01)
H01M 4/38(2006.01)
H01M 4/525(2006.01)
H01M 4/587(2006.01)
H01M 4/62(2006.01)
H01M 10/0566(2006.01)

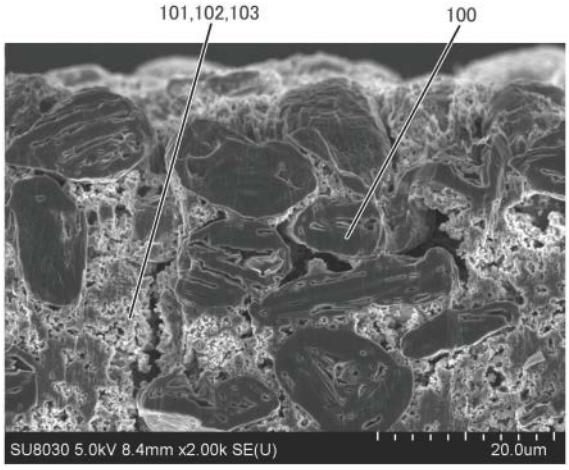
权利要求书1页 说明书29页 附图24页

(54)发明名称

锂离子二次电池

(57)摘要

提供一种具有良好循环特性及安全性的锂离子二次电池。提供一种包括正极、负极及电解液的锂离子二次电池,其中正极包含中值粒径(D50)大于12μm的钴酸锂,钴酸锂在表层部包含镁,负极包含石墨粒子、硅粒子及具有羧基的高分子。



CN 119384746 A

1.一种锂离子二次电池,包括正极、负极及电解质,

其中,所述正极包含中值粒径(D50)大于12μm的钴酸锂,

所述钴酸锂在表层部包含镁,

并且,所述负极包含石墨粒子、硅粒子及具有羧基的高分子。

2.根据权利要求1所述的锂离子二次电池,其中所述硅粒子的平均粒径小于1μm。

3.根据权利要求1所述的锂离子二次电池,其中所述石墨粒子的平均粒径为5μm以上。

4.根据权利要求1所述的锂离子二次电池,其中所述负极中的所述硅粒子的重量比小于所述石墨粒子的重量比。

5.根据权利要求1所述的锂离子二次电池,其中所述具有羧基的高分子为聚谷氨酸。

6.根据权利要求1所述的锂离子二次电池,其中所述硅粒子的平均粒径小于所述石墨粒子的平均粒径。

7.根据权利要求1所述的锂离子二次电池,

其中所述钴酸锂具有属于空间群R-3m的层状岩盐型晶体结构,

所述表层部包括具有与所述晶体结构的(001)面平行的表面的基面以及在与所述(001)面相交的方向上具有表面的端面,

并且当对所述钴酸锂进行深度方向的EDX线分析时,与所述端面相比所述基面的所述镁浓度更高。

8.一种锂离子二次电池,包括正极、负极及电解液,

其中所述正极包含中值粒径(D50)大于12μm的钴酸锂,

所述钴酸锂在表层部包含镁,

所述负极包含石墨粒子、硅粒子及具有羧基的高分子,

并且所述硅粒子的平均粒径小于所述石墨粒子的平均粒径。

9.根据权利要求8所述的锂离子二次电池,

其中所述钴酸锂在表层部还包括镍,

所述钴酸锂具有属于空间群R-3m的层状岩盐型晶体结构,

所述表层部包括具有与所述晶体结构的(001)面平行的表面的基面以及在与所述(001)面相交的方向上具有表面的端面,

并且当对所述钴酸锂进行深度方向的EDX线分析时,所述端面具有所述镁分布与镍分布重叠的区域。

锂离子二次电池

技术领域

[0001] 本发明的一个方式涉及一种物品、方法或者制造方法。此外,本发明涉及一种工序(process)、机器(machine)、产品(manufacture)或者组合物(composition of matter)。本发明的一个方式涉及一种包括二次电池的蓄电装置、半导体装置、显示装置、发光装置、照明装置、电子设备或其制造方法。

[0002] 注意,在本说明书中,电子设备是指具有蓄电装置的所有装置,具有蓄电装置的电光装置、具有蓄电装置的信息终端装置等都是电子设备。

背景技术

[0003] 近年来,对锂离子二次电池、锂离子电容器、空气电池及全固态电池等蓄电装置的研究开发日益火热。尤其是,对高输出、高容量的锂离子二次电池的需求急剧增加,已成为不可或缺的可充电的能量供应源。

[0004] 为了实现锂离子二次电池的高容量化及充放电循环特性的提高,已对正极和负极进行了各种研发。例如,作为负极活性物质,已知硅类材料比石墨类材料的容量高,因此正在研发使用硅类材料的负极(例如,参照专利文献1)。

[0005] 再者,为了实现室温下的锂离子二次电池的高容量化及充放电循环特性的提高,对正极、负极进行了各种研发。例如,作为正极活性物质,正在研发一种进行充放电之后也具有稳定的晶体结构的正极活性物质(例如,参照专利文献2)。

[0006] 另外,已知锂离子二次电池在温度上升时经过几种状态后进入热失控(非专利文献1)。

[先行技术文献]

[专利文献]

[0007] [专利文献1]日本专利申请公开第2019-165005号公报

[专利文献2]日本专利申请公开第2022-070247号公报

[非专利文献]

[0008] [非专利文献1]江田信夫<<データに学ぶLiイオン电池の充放電技術>>2-4発熱のメカニズム(<<从数据中学习锂离子电池的充放电技术>>第二章第四节发热机理)日本CQ出版社2020年4月4日发行P.68-72

发明内容

发明所要解决的技术问题

[0009] 锂离子二次电池在充放电容量、充放电循环特性、可靠性、安全性或成本等各种方面仍有改善余地。

[0010] 因此,用于上述锂离子二次电池的负极及负极活性物质也被要求在被用于二次电池时可以改善充放电容量、充放电循环特性等问题。

[0011] 另外,由于充放电容量大的二次电池可以储存大量的能量,因此需要更高的安全

性。

[0012] 本发明的一个方式的目的之一是提供一种安全性或可靠性高的锂离子二次电池。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种充放电容量及充放电循环特性优异且安全性或可靠性高的锂离子二次电池。

[0013] 注意,这些目的的记载并不妨碍其他目的的存在。注意,本发明的一个方式并不需要实现所有上述目的。注意,可以从说明书、附图、权利要求书的记载中抽取上述目的以外的目的。

解决技术问题的手段

[0014] 本发明的一个方式的锂离子二次电池包括正极、负极及电解液,正极包含中值粒径(D50)大于12μm的钴酸锂,钴酸锂在表层部包含镁,负极包含石墨粒子、硅粒子及具有羧基的高分子。

[0015] 另外,本发明的另一个方式是硅粒子的平均粒径小于1μm的锂离子二次电池。

[0016] 另外,本发明的另一个方式是石墨粒子的平均粒径为5μm以上的锂离子二次电池。

[0017] 另外,本发明的另一个方式是负极中的硅粒子的重量比小于石墨粒子的重量比的锂离子二次电池。

[0018] 另外,本发明的另一个方式是具有上述结构的锂离子二次电池,其中具有羧基的高分子为聚谷氨酸。

[0019] 另外,本发明的另一个方式是具有上述结构的锂离子二次电池,其中硅粒子的平均粒径小于石墨粒子的平均粒径。

[0020] 另外,本发明的另一个方式是具有上述结构的锂离子二次电池,其中钴酸锂具有属于空间群R-3m的层状岩盐型晶体结构,表层部包括具有与晶体结构的(001)面平行的表面的基面以及在与(001)面相交的方向上具有表面的端面,当对该钴酸锂进行深度方向的EDX线分析时,与端面相比基面的镁浓度更高。

[0021] 另外,本发明的另一个方式的锂离子二次电池包括正极、负极及电解液,正极包括中值粒径(D50)大于12μm的钴酸锂,钴酸锂在表层部包含镁,负极包含石墨粒子、硅粒子及具有羧基的高分子,硅粒子的平均粒径小于石墨粒子的平均粒径。

[0023] 另外,本发明的另一个方式是具有上述结构的锂离子二次电池,其中钴酸锂具有属于空间群R-3m的层状岩盐型晶体结构,表层部包括具有与晶体结构的(001)面平行的表面的基面以及在与(001)面相交的方向上具有表面的端面,当对钴酸锂进行深度方向的EDX线分析时,端面具有镁分布与镍分布重叠的区域。

[0024] 硅的容量为4200mAh/g,是石墨372mAh/g的10倍以上,但是当仅使用硅形成负极时,会出现因充放电时的膨胀及收缩导致的快速循环劣化。为了改善循环劣化,优选使用经过微细化的硅。

[0025] 在上述结构中,硅粒子是指用作锂离子二次电池的负极活性物质的材料的平均粒径小于1μm且在100nm附近的硅粉末,有时也称作纳米硅粒子。所使用的硅粒子优选通过粉碎硅原料而调整为具有均匀的粒径。硅粒子可以包含硅、硅氧化物、硅合金中的至少一种。

[0026] 在上述结构中,与硅粒子混合的石墨粒子的平均粒径为1μm以上,优选为5μm以上。

[0027] 上述结构中的正极活性物质是即便在反复进行充放电的情况下晶体结构也不易崩塌的正极活性物质或者是放电容量大的正极活性物质。另外,使用该正极活性物质的锂

离子二次电池可以实现安全性或可靠性高的锂离子二次电池。

[0028] 在本发明的一个方式中,负极活性物质包含石墨粒子和硅粒子的双方。通过混合硅粒子用于负极,可以实现能量密度高的二次电池。另外,由于具有上述结构的正极活性物质是可以提供安全性或可靠性高的锂离子二次电池的正极活性物质,由此可以获得能量密度高且安全性或可靠性高的锂离子二次电池。

发明效果

[0029] 根据本发明的一个方式可以提供一种充放电容量及充放电循环特性优异的锂离子二次电池或者安全性或可靠性高的二次电池。另外,根据本发明的一个方式可以提供一种充放电容量及充放电循环特性以及安全性或可靠性高的二次电池。

[0030] 注意,这些效果的记载并不妨碍其他效果的存在。注意,本发明的一个方式并不需要具有所有上述效果。注意,可以从说明书、附图、权利要求书等的记载得知并抽出上述以外的效果。

附图简要说明

[0031] 图1是集流体上的负极活性物质层的截面照片。

图2是示出负极活性物质层的制造流程的一个例子的图。

图3A是硬币型二次电池的分解立体图,图3B是硬币型二次电池的立体图,图3C是其截面立体图。

图4是示出充放电特性的图。

图5是示出循环特性的图。

图6A示出圆筒型二次电池的例子。图6B示出圆筒型二次电池的例子。图6C示出多个圆筒型二次电池的例子。图6D示出具有多个圆筒型二次电池的蓄电系统的例子。

图7A至图7C是说明二次电池的例子的图。

图8A及图8B是示出二次电池的外观的图。

图9A至图9C是说明二次电池的制造方法的图。

图10A至图10D是说明运输车辆的一个例子的图。

图11A及图11B是说明根据本发明的一个方式的蓄电装置的图。

图12A是示出电动自行车的图,图12B是示出电动自行车的二次电池的图,图12C是说明电动摩托车的图。

图13A至图13D是说明电子设备的一个例子的图。

图14是正极活性物质的截面图。

图15是说明正极活性物质的制造方法的图。

图16是示出二次电池的温度上升的图表。

图17A及图17B是说明针刺测试的图。

图18是示出发生内部短路时二次电池的温度上升的图表。

图19是说明正极活性物质的晶体结构的图。

图20是说明现有的正极活性物质的晶体结构的图。

图21是示出根据晶体结构算出的XRD图案的图。

图22是示出根据晶体结构算出的XRD图案的图。

实施发明的方式

[0032] 以下,使用附图等说明本发明的实施方式的例子。注意,本发明不局限于以下说明,所属技术领域的普通技术人员可以很容易地理解一个事实就是其方式和详细内容可以被变换为各种形式。此外,本发明不应该被解释为仅限定在以下所示的实施方式所记载的内容中。

[0033] (实施方式1)

在本实施方式中,作为本发明的一个方式的锂离子二次电池,以包括正极、负极及电解液的二次电池为例进行说明。另外,隔离体位于正极与负极之间。另外,有时隔离体包括液体的电解质(也称为电解液)。注意,当不使用电解液而使用固体电解质或半固体电解质时,不需要隔离体。再者,还可以具有放入正极、负极及电解液等的外包装体。

[0034] [负极]

在本发明的一个方式中,作为负极活性物质,使用碳粒子和硅类材料的混合材料。作为粘合剂使用具有酮基的高分子或具有以羧基为代表的极性取代基的高分子,由此形成负极活性物质层。

[0035] 负极活性物质层形成在负极用集流体的一个面或两个面上。负极活性物质层通过在负极用集流体上涂敷浆料而成。浆料通过混合碳粒子、硅粒子和粘合剂并对该混合物加水而成。

[0036] 作为碳粒子,可以使用石墨、具有石墨那样的层结构的碳、非晶碳、硬碳。另外,也可以使用碳纤维代替碳粒子。具体而言,本发明的一个方式所使用的碳粒子是石墨粒子。石墨粒子在自然界中的含储量丰富而低廉,因此十分适合用作负极的活性物质。

[0037] 在上述结构中,硅粒子是指平均粒径小于1μm且在100nm附近的硅粉末,有时也称作纳米硅粒子。所使用的硅粒子优选通过粉碎硅原料而调整为具有均匀的粒径。硅粒子可以包含硅、硅氧化物、硅合金中的至少一种。

[0038] 硅的容量为4200mAh/g,是石墨372mAh/g的10倍以上,因此将其用作硅负极活性物质的锂离子二次电池可以实现能量密度高的二次电池。但是,当作为负极活性物质仅使用硅时,会出现因充放电时的膨胀及收缩导致的快速循环劣化。为了改善循环劣化,优选使用经过微细化的硅。

[0039] 在上述结构中,与硅粒子混合的石墨粒子的平均粒径为1μm以上,优选为5μm以上。

[0040] 在本发明的一个方式中,负极活性物质包含石墨粒子及硅粒子的双方。通过混合硅粒子用于负极,可以实现能量密度高的二次电池。

[0041] 另外,本说明书中的“重量比”是指后续制造电极浆料时的配合比,即,活性物质、导电助剂和粘结剂在总重量(混合粉末)中的各自的重量比(wt%)。因此,有时与制成二次电池后的各自的重量比不一致。

[0042] 具体而言,使相对于构成负极活性物质的粉末材料的总重量的硅重量比为7.5wt%以上且37.5wt%以下。另外,在负极活性物质层中,使硅粒子的重量比小于石墨粒子的重量比。

[0043] 另外,可以在形成负极活性物质层时添加导电助剂。作为用作导电助剂的碳材料,典型地可以举出乙炔黑(也记作AB)。乙炔黑是平均粒径为数十nm至数百nm的大颗粒粒子,因此很难使其与其他材料形成面接触而易于形成点接触。因此,当混合活性物质和乙炔黑时,会导致活性物质和乙炔黑的接触电阻变高。但是,当为了降低接触电阻使用较多乙炔黑

时,整个电极中的活性物质的比例下降,导致二次电池的放电容量下降。

[0044] 另外,乙炔黑是易于凝集的材料,优选以均匀分散的方式进行混合。使乙炔黑的重量比小于或等于硅粒子的重量比。当然,不添加导电助剂(乙炔黑)也可以制造二次电池。

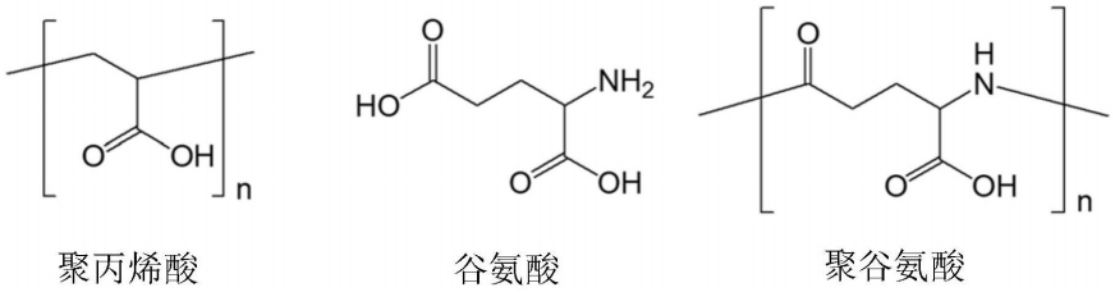
[0045] 为了固定金属箔等集流体和活性物质,对二次电池的负极混合粘合剂。粘合剂也称作粘结剂。粘合剂是高分子材料,包含大量粘合剂会导致负极中的活性物质的比例降低,而使二次电池的放电容量变小。因此,现有技术中,在制造浆料时混合最小限量的粘合剂。

[0046] 在本发明的一个方式中,作为用于负极的粘合剂,可以举出聚谷氨酸、聚丙烯酸、聚天冬氨酸、羧甲基纤维素(CMC)、藻酸(多糖)、丙烯酸/马来酸共聚物、丙烯酸/磺酸共聚物、聚氨基酸(具体而言,聚鸟氨酸、聚肌氨酸)。

[0047] 另外,作为用于负极的粘合剂,优选使用至少具有碳和氧的双键(酮基)的高分子的材料。酮基中的氧包含非共有电子对,该非共有电子对可能有助于电解液中的锂去溶剂化而进入负极活性物质。

[0048] 另外,在作为用于负极的粘合剂中,优选使用至少包含具有羧基的高分子的材料,尤其优选使用聚谷氨酸或聚丙烯酸。聚合物上的以羧基为代表的极性取代基有可能有助于电解液中的锂去溶剂化而进入负极活性物质。另外,以羧基为代表的取代基可以利用FT-IR等进行分析。另外,优选作为用于负极的粘合剂使用聚合物交联的材料,由此可以在负极内形成网状结构。以下示出聚谷氨酸的化学式。

[0049] [化学式1]



聚丙烯酸 谷氨酸 聚谷氨酸

[0050] 聚谷氨酸的合成方法不局限于此,只要是以γ-谷氨酸为主体材料的微细粉粒体即可。将聚谷氨酸加入溶剂中进行搅拌来将其用作絮凝剂。根据聚谷氨酸的制造方法,也可以将其称作包含其他元素(例如,Ca、Al、Na、Mg、Fe、Si、S)的γ-谷氨酸。只要使其具有絮凝剂的功能,也可以使其包含γ-谷氨酸之外的其他元素(例如,Ca、Al、Na、Mg、Fe、Si、S)。另外,聚谷氨酸也可为交联物。作为交联物的聚谷氨酸的重量平均分子量可以为数千万。重量平均分子量是利用粘度法(使用毛细管粘度计求出固有粘度并利用粘度式算出的方法)或凝胶渗透色谱法进行测量并考虑到重量分数的平均分子量。另外,作为用于负极的粘合剂使用具有羧基的高分子时,使用重量平均分子量为80万以上、优选为150万以上、更优选为250万的材料。

[0051] 另外,粘合剂的重量比优选小于石墨粒子的重量比。另外,当粘合剂的重量比过少时效果变小,所以优选粘合剂大于5wt%。

[0052] 负极活性物质层可以通过如下方法形成:调节聚谷氨酸、石墨粒子、硅粒子及乙炔黑的重量比,进行混合,与溶剂(例如,去离子水)混合,由此制造出浆料,将该浆料涂敷在负极集流体的一个面或两个面上,使其干燥,然后进行压制。使用具有该负极活性物质层的负极的锂离子二次电池可以实现循环特性良好的锂离子二次电池。

[0053] 另外,硅粒子优选在不被氧化的情况下用于负极,混合聚谷氨酸、石墨粒子及乙炔黑时也优选在硅粒子不被氧化的情况下进行混合处理。

[0054] 图1示出本实施方式的负极活性物质层的截面照片。

[0055] 图1示出将浆料涂敷在负极集流体上并进行干燥后的负极活性物质层的截面图。如图1所示,可以在石墨粒子100间确认到粘合剂102、为凝集体的硅粒子101或AB103。

[0056] 作为粘合剂102优选使用至少具有羧基的高分子的材料,本实施方式中使用聚谷氨酸。

[0057] 另外,图2示出本实施方式的负极活性物质层的制造流程的一个例子。

[0058] 首先,准备石墨粒子100、硅粒子101、粘合剂102及AB103。分别进行秤量并进行第一混合。具体而言,在第一混合中,使硅粒子101与混合粉末总重量之比在7.5wt%以上且37.5%以下的范围内,使粘合剂102与总重量之比在10wt%以上且50wt%以下的范围内。另外,使AB103与总重量之比在0wt%以上且20wt%以下的范围内。

[0059] 例如,以硅粒子101、石墨粒子100、粘合剂102、AB103的重量比为3:5:1:1的方式进行称量。另外,不使用AB,例如,以硅粒子101、石墨粒子100、粘合剂102的重量比为3:5:1的方式进行称量。另外,以石墨粒子100、硅粒子101、粘合剂102的重量比为9:1:1的方式进行称量。

[0060] 进行完第一混合之后进行对粉末混合物104加入溶剂105的第二混合,由此制造浆料106。溶剂105使用去离子水。另外,也可以将第二混合称作浆料制备。

[0061] 浆料106是指用来在集流体上形成活性物质层的材料溶液,至少包含活性物质、粘合剂和溶剂,需要的情况下也可以进一步混合导电助剂。浆料也可以称作电极用浆料、活性物质浆料,形成正极活性物质层时也可以称作正极用浆料,形成负极活性物质层时也可以称作负极用浆料。

[0062] 接着,在负极集流体107上涂敷浆料106。然后,进行干燥。干燥后,再进行压制处理。另外,也可以在进行压制处理的同时进行加热。

[0063] 通过上述工序,可以在负极集流体107上制造具有负极活性物质层的负极108。

[0064] 使用通过上述方法得到的负极108的二次电池具有大放电容量并具有优异的循环特性。

[0065] [正极]

接着,以下对用于正极的正极活性物质200及该正极活性物质200的制造方法的一个例子进行说明。

[0066] 图14是正极活性物质200的截面图。正极活性物质200是表层部包含镁且中值粒径(D50)大于12μm的钴酸锂。

[0067] 另外,正极活性物质200的表层部还可以包含镍及/或铝。镍优选存在于锂离子的扩散路径露出的面(也称作端面、钴酸锂的(001)面以外的面)。另外,优选采用如下结构:在可进行锂离子的嵌入或脱离的面,即,在(001)面以外的面,包含镁的区域与包含镍的区域彼此重叠、连结或连接。通过采用该结构,可以抑制氧从正极活性物质脱离或抑制正极活性物质的结构变化。

[0068] 正极活性物质200包括表层部200a和内部200b。附图中以虚线表示表层部200a与内部200b的边界。

[0069] 在本说明书等中,从正极活性物质的表面到内部10nm的区域被称为表层部200a。因裂缝而产生的面也可以被称为表面。

[0070] 表层部200a中的后述添加元素的浓度优选高于内部200b。此外,添加元素优选具有浓度梯度。另外,在包含多个添加元素时,该浓度峰优选根据添加元素在从表面不同深度出现。此外,优选的是,起因于添加元素的上述浓度梯度,晶体结构从内部200b向表面连续地变化。

[0071] 具体而言,正极活性物质优选包含作为添加元素含有镁的钴酸锂且其中值粒径(D50)大于12μm。另外,优选该正极活性物质的表层部的镁的检测量大于正极活性物质内部的镁的检测量。

[0072] 〈含有元素〉

正极活性物质200包含锂、钴、氧及添加元素。

[0073] 作为正极活性物质200所包含的添加元素,优选使用镁、氟、镍、铝、钛、锆、钒、铁、锰、铬、铌、钴、砷、锌、硅、硫、磷、硼中的至少一种,尤其优选的是镁和铝。这些添加元素可以使正极活性物质200的晶体结构更稳定。

[0074] 添加元素优选固溶于正极活性物质200。因此,例如在进行STEM-EDX的线分析时,添加元素的检测量增加的深度优选位于比钴的检测量增加的深度更深,即正极活性物质200的内部一侧。

[0075] 为了使表层部200a具有稳定组成及晶体结构,表层部200a优选包含添加元素,更优选包含多个添加元素。另外,表层部200a的选自添加元素中的一个或两个以上的浓度优选高于内部200b。另外,选自正极活性物质200所包含的添加元素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200中根据添加元素其分布不同。例如,更优选的是,表层部中的检测量峰的离表面或后述的EDX线分析的基准点的深度根据添加元素而不同。

[0076] 优选添加元素中至少镁的表层部200a的检测量大于内部200b的检测量。再者,优选表层部200a中更靠近表面的区域中的宽度窄的区域具有检测量峰。例如,优选在距表面或基准点3nm以内具有检测量峰。同样地,优选镍、氟、钛、硅、磷、硼及/或钙的表层部200a的检测量大于内部的检测量。优选在表层部200a中更靠近表面的区域具有检测量峰。例如,优选在距表面或基准点3nm以内具有检测量峰。

[0077] 添加元素中至少有铝优选在比镁更接近内部具有检测量峰。镁与铝的分布可以重叠也可以不重叠。铝的检测量峰可以在表层部200a中,也可以在比表层部200a更深的区域中。例如,优选在从表面或基准点向内部5nm以上且30nm以下的区域中具有峰。

[0078] 另外,在同时使用分布不同的添加元素时,可以使更宽区域的晶体结构稳定化,所以是优选的。例如,当正极活性物质200同时包含在表层部200a中更靠近表面的区域分布的镁及镍和在比该表面更深的区域分布的铝时,与只包含添加元素中的一种或两种的情况相比,可以使更宽区域的晶体结构稳定化。

[0079] 在如上所述那样地包含多个添加元素时,各添加元素起到增效作用而贡献于表层部200a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。

[0080] 在正极活性物质200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200的粒径过小时有如下问题:与电解液的反应过度等。因此,中值粒径(D50)优选大于12μm且为100μm以下,更优选为大于12μm且为40μm以下,进一步优选为大于12μm且为30μm以下。

[0081] 另外,该正极活性物质在Li_xCoO_2中的x=0.2左右时,具有属于三方晶系的空间群R-3m的CoO_2层的对称性与O3相同的O3'型晶体结构。

[0082] 参照图19至图22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200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。

[0083] 图20示出现有的正极活性物质的晶体结构的变化。图20所示的现有的正极活性物质尤其是指不包含镁的钴酸锂($LiCoO_2$)。

[0084] 在图20中,附上R-3m O3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,锂占据八面体(Octahedral)位置且在晶胞中包括三个CoO_2层。因此,有时该晶体结构被称为O3型结构。注意,CoO_2层是指钴配位于六个氧的八面体结构在一个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。

[0085] 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O1型结构或单斜晶O1型结构。

[0086] 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O1型结构或三方晶O1型结构。另外,有时将三方晶系变换为复合六方晶格而称为六方晶O1型。

[0087] 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O1型结构那样的CoO_2结构与如属于R-3m O3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型结构。另外,实际上,H1-3型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20等本说明书中,为了容易与其他晶体结构进行比较,H1-3型结构的c轴为晶胞的1/2。

[0088] 作为H1-3型晶体结构的一个例子,晶胞中的钴和氧的坐标可以由Co(0,0,0.42150±0.00016)、O1(0,0,0.27671±0.00045)、O2(0,0,0.11535±0.00045)表示。O1及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,可以采用GOF(goodness of fit:拟合优度)值小的晶胞,具体而言可以采用GOF值接近1的晶胞。

[0089] 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型结构和放电状态下的属于R-3m O3的结构之间反复变化(即,非平衡相变)。

[0090] 但是,上述两种晶体结构的CoO_2层的偏离较大。如图20中以虚线及箭头所示,在H1-3型结构中,CoO_2层大幅度地偏离于放电状态下的属于R-3m O3的结构。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。

[0091] 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型结构和放电状态下的R-3m O3型结构的体积变化率超过3.5%,典型地是3.9%以上。

[0092] 除了上述以外,H1-3型结构所具有的如属于三方晶O1型那样的CoO_2层连续的结构不稳定的可能性较高。

[0093] 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。

[0094] 另一方面,在图19所示的本发明的一个方式的正极活性物质200中,在Li_xCoO_2中的x为1的放电状态及x为0.24以下具体而言x为0.2(有时记作Li存在概率20%)的状态下的晶体结构的变化比现有的正极活性物质少。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200即使反复进行x成为0.24以下的充电和放电也不容易导致晶体结构崩塌而可以实现良好的循环特性。另外,本发明的一个方式的正极活性物质200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200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。

[0095] 图19示出在Li_xCoO_2中的x为1、0.2左右时正极活性物质200的内部200b所具有的晶体结构。内部200b占正极活性物质200的体积的大部分且对充放电带来很大影响的部分,所以可以说是CoO_2层的偏离及体积的变化带来的影响最大的部分。

[0096] 正极活性物质200在x=1时具有与现有的钴酸锂相同的R-3m O3的晶体结构。

[0097] 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200具有与上述结构不同的结构的结晶。

[0098] x=0.2左右时的本发明的一个方式的正极活性物质200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O3相同。因此,将该晶体结构称为O3'型结构。另外,x=0.2左右时的本发明的一个方式的正极活性物质200虽然不是尖晶石结构,但是有时在XRD图案中出现与尖晶石结构相似的图案,有时将该晶体结构称为拟尖晶石结构。图19示出附上R-3m O3'的该晶体结构。

[0099] O3'型结构的晶胞中的钴及氧的坐标分别可以以Co(0,0,0.5)、O(0,0,x)且在0.20≤x≤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≤a≤2.837(×10^{-1}nm),更优选为2.807≤a≤2.827(×10^{-1}nm),典型的是a=2.817(×10^{-1}nm)。c轴优选为13.681≤c≤13.881(×10^{-1}nm),更优选为13.751≤c≤13.811,典型的是c=13.781(×10^{-1}nm)。

[0100] 在O3'型晶体结构中,钴、镍、镁等的离子都占配位于六个氧的位点。另外,有时锂等轻元素占配位于四个氧的位置。

[0101] 如图19中以虚线表示,放电状态下的R-3m(O3)型结构和O3'型结构间的CoO_2层几乎没有偏离。

[0102] 另外,放电状态下的R-3m(O3)型结构和O3'型结构的按相同数量下的钴原子的体积之差为2.5%以下,更详细地为2.2%以下,典型的是1.8%。

[0103] 如此,在本发明的一个方式的正极活性物质200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200的晶体结构即使反复进行x成为0.24以下的充电和放电也不容易崩塌。因此,正极活性物质200的由充放电循环引起的充放电容量的下降得到抑制。另外,可以稳定地使用与现有的正极活性物质相比更多量的锂,所以正极活性物质200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200,可以制造单位重量及单位体积的放电容量较高的锂离子二次电池。

[0104] 另外,确认到正极活性物质200在Li_xCoO_2中的x为0.15以上且0.24以下时有时具有O3'型结构,并且可认为在x超过0.24且为0.27以下的情况下也具有O3'型结构。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、电解液等的影响,所以并不局限于上述的x的范围。

[0105] 因此,正极活性物质200在Li_xCoO_2中的x超过0.1且为0.24以下时,正极活性物质200的内部200b整体不需要都具有O3'型晶体结构。另外,也可以具有其他晶体结构或者部分具有非晶。

[0106] 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。

[0107] 因此,也可以说:本发明的一个方式的正极活性物质200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 O3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以下的更高充电电压进行充电时可具有O3'型结构,所以是优选的。

[0108] 正极活性物质200有时在进一步提高充电电压才观察到H1-3型结构。另外,如上所述,晶体结构受到充放电循环次数、充放电电流、电解液等的影响,所以在充电电压更低的情况下,例如即使在以25℃的环境下且充电电压为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200有时也可具有O3'型晶体结构。

[0109] 另外,例如在作为锂离子二次电池的负极活性物质使用石墨时,上述锂离子二次电池的电压降低相当于石墨的电位。石墨的电位为以锂金属的电位为基准0.05V至0.2V左右。因此,作为负极活物质使用石墨的锂离子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。

[0110] 另外,在图19的O3'型中,锂以相等的概率存在于所有锂位置,但是不局限于此。此外,也可以集中地存在于一部分的锂位置。例如,也可以具有像图20所示的单斜晶O1型结构($Li_{0.5}CoO_2$)那样的对称性。锂的分布例如可以通过中子衍射分析。

[0111] 为了可具有O3'型晶体结构,镁的浓度梯度优选在正极活性物质200的表层部200a的多个部分具有相同的梯度。也就是说,来源于镁的加强要素优选在表层部200a均质地存在。即便表层部200a的一部分被加强,若存在没有被加强的部分,则应力有可能集中在该部分。当应力集中在正极活性物质200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破裂及放电容量下降。注意,并不需要在正极活性物质200的表层部200a中的镁都具有相同的浓度梯度。

[0112] 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。因此,将(001)面称为基面,将锂离子的扩散路径露出的(001)面以外的面称为端面。

[0113] 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。

[0114] 另一方面,在(001)面以外的面上,锂离子的扩散路径被露出。因此,(001)面以外的面及具有该面的表层部200a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200整体的晶体结构,加强(001)面以外的面及具有该面的表层部200a是非常重要的。

[0115] <分析方法>

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O3'型晶体结构的本发明的一个方式的正极活性物质200,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、电子衍射、中子衍射、电子自旋共振法(ESR)、核磁共振法(NMR)等分析进行判断。通过XRD,尤其是粉体XRD,可以获得反映了占正极活性物质200的体积的大部分的正极活性物质200内部200b的晶体结构的衍射峰,因此是优选的。

[0116] 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200中也产生H1-3型或三方晶O1型晶体结构。因此,为了判断是否是本发明的一个方式的正极活性物质200,需要XRD等晶体结构的分析以及充电容量或充电电压等的信息。

[0117] 此外,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O3'型晶体结构变为H1-3型晶体结构。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。

[0118] 另外,通过利用XPS、能量分散型X射线分析法(EDX:EnergyDispersive X-ray Spectroscopy)、EPMA(电子探针显微分析法)等进行分析而可以判断正极活性物质所包含的添加元素的分布是否处于上述那样的状态。

[0119] 另外,表层部200a、晶界等的晶体结构可以对正极活性物质200的截面进行电子衍射等来分析。

[0120] <<充电方法>>

作为用来判断复合氧化物是否是本发明的一个方式的正极活性物质200的充电,例如可以制造对电极锂的硬币电池(CR2032型,直径为20mm,高度为3.2mm)并对其进行充电。

[0121] 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。

[0122] 作为对电极可以使用锂金属。

[0123] 作为锂盐使用1mol/L的六氟化磷酸锂($LiPF_6$),作为电解质使用将碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)以EC:DEC=3:7(体积比)混合而得到的混合溶剂,作为添加剂使用相对于混合溶剂混合2wt%的碳酸亚乙烯酯(VC)的添加剂。

[0124] 作为隔离体可以使用厚度为25μm的聚丙烯多孔薄膜。

[0125] 正极罐及负极罐可以由不锈钢(SUS)形成。

[0126] 对以上述条件制造的硬币电池以任意电压(例如,4.5V、4.55V、4.6V、4.65V、4.7V、4.75V或4.8V)进行充电。只要可以以任意电压和充分时间进行充电,就充电方法没有限制。例如,在以CCCV进行充电时,CC充电中的电流可以设定为20mA/g以上且100mA/g以下。CV充电可以进行直到2mA/g以上且10mA/g以下为止。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℃。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容量的正极活性物质。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小时以内进行,更优选在充电完后30分钟以内进行分析。

[0127] 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20mA/g以上且100mA/g以下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2mA/g以上且10mA/g以下进行恒压充电,放电可以以20mA/g以上且100mA/g以下进行恒流放电至2.5V。

[0128] 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20mA/g以上且100mA/g以下进行恒流放电至2.5V。

[0129] <XRD>

只要有适当的调节和校准,就对XRD测量的装置及条件没有限制。例如,可以以如下装置及条件进行测量。

XRD装置:Bruker AXS公司制造的D8 ADVANCE

X射线源:Cu

输出:40kV、40mA

发射角:Div.Slit、0.5°

检测器:LynxEye

扫描方式:2θ/θ连续扫描

测量范围(2θ):15°以上且90°以下

步骤宽度(2θ):设定为0.01°

计数时间:1秒/步骤

样品载物台旋转:15rpm

作为用于调节及校准的标准样品例如可以使用NIST(美国国家标准与技术研究院)的标准烧结氧化铝板SRM 1976等。

[0130] 在测量样品为粉末样品时,可以通过如下方法安装样品:放在玻璃的样品支架中;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。

[0131] 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。例如可以利用DEFFRAC.EVA(Bruker公司制造的XRD数据分析软件)去掉通过$CuK\alpha_2$射线的峰,只提取通过$CuK\alpha_1$射线的峰。另外,也可以利用该软件进行背景去除等。

[0132] 在本说明书等中,在提到某个衍射峰的2θ的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2θ的值。对用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)。

[0133] 图21及图22示出从O3'型晶体结构及H1-3型晶体结构的模型算出的通过$CuK\alpha_1$射线得到的理想的粉末XRD图案(2θ(degree))。另外,为了进行比较,还示出从Li_xCoO_2中的x为1的$LiCoO_2$ O3和x为0的三方晶O1的晶体结构算出的理想的XRD图案。$LiCoO_2$(O3)及CoO_2(O1)的图案根据从ICSD(Inorganic Crystal Structure Database:无机晶体结构数据库)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。2θ的范围设定为15°至75°,Step size=0.01,波长λ1=1.540562×

10^{-10}m,λ2没有设定,Monochromator设定为single。H1-3型晶体结构的XRD图案根据图22所示的H1-3型晶体结构的信息以与上述同样的方法制成。O3'型晶体结构的XRD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(Bruker公司制造的晶体结构分析软件)进行拟合,与其他结构同样地制出XRD图案。

[0134] 如图21所示,在O3'型晶体结构中,在2θ为19.25±0.12°(19.13°以上且19.37°以下)处以及2θ为45.47±0.10°(45.37°以上且45.57°以下)处出现衍射峰。

[0135] 但是,如图22所示,在H1-3型晶体结构及三方晶O1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19.37°以下)以及2θ=45.47±0.10°(45.37°以上且45.57°以下)处出现衍射峰是本发明的一个方式的正极活性物质200的特征。

[0136] 这也可以表明:x=1时的晶体结构中出现XRD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。

[0137] 另外,本发明的一个方式的正极活性物质200在Li_xCoO_2中的x较小时具有O3'型晶体结构,但是不需要整体都具有O3'型晶体结构。既可以具有其他晶体结构,也可以部分具有非晶。注意,在对XRD图案进行里特沃尔德分析时,O3'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O3'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。

[0138] 另外,XRD图案中的衍射峰的尖锐度表示结晶性的高度。因此,充电后的各衍射峰优选尖锐,即半宽优选窄。相同结晶相的峰的半宽根据XRD的测量条件及/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。半宽度窄且结晶性高的特性有助于充电后的晶体结构的稳定化。另一方面,即使现有的$LiCoO_2$中的一部分可具有与O3'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。

[0139] <XPS>

X射线光电子能谱(XPS)在分析无机氧化物且作为X射线源使用单色化铝Kα线时可以进行距离表面2nm至8nm左右(一般是5nm以下)的深度范围的分析,所以可以定量地分析表层部200a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的测量精度在很多情况下是±1atomic%左右,虽然取决于元素,但是检测下限为1atomic%左右。

[0140] 另外,添加元素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,XPS的分析而得的镁与钴的原子数的比Mg/Co优选为0.400以上,更优选为0.500以上,更优选为0.600以上,更优选为0.700以上,更优选为0.800以上,更优选为0.900以上,更优选为1.000以上。另外,Mg/Co优选为2.000以下,优选为1.500以下,优选为1.400以下,优选为1.300以下,或者优选为1.200以下。

[0141] 另外,例如,通过XPS分析得到的镍与钴的原子数的比Ni/Co优选为0.05以上,更优选为0.06以上,更优选为0.07以上,更优选为0.08以上,更优选为0.09以上。此外,Ni/Co优

选为0.200以下,优选为0.150以下,优选为0.140以下,优选为0.130以下,优选为0.120以下,或者优选为0.110以下。

[0142] 此外,例如,通过XPS分析得到的氟与钴的原子数的比F/Co优选为0.100以上,更优选为0.200以上,更优选为0.300以上,更优选为0.400以上,更优选为0.500以上,更优选为0.600以上,更优选为0.700以上。另外,F/Co优选为1.500以下,优选为1.200以下,优选为1.100以下,优选为1.000以下,优选为0.900以下。

[0143] 也可以说,上述范围意味着上述添加元素不是附着于正极活性物质200表面的较窄范围而是以优选的浓度在正极活性物质200的表层部200a中广泛地分布。换言之,正极活性物质200的XPS分析的结果在上述范围中表示即使反复进行x成为0.24以下的充电和放电,晶体结构也不容易崩塌,可以实现优异的循环特性。

[0144] 此外,在利用XPS分析本发明的一个方式的正极活性物质200时,优选示出氟与其他元素的键合能量的峰为682eV以上且小于685eV,更优选为684.3eV左右。该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。

[0145] 此外,在利用XPS分析本发明的一个方式的正极活性物质200时,优选示出镁与其他元素的键合能量的峰为1302eV以上且小于1304eV,更优选为1303eV左右。该值与氟化镁的键合能量的1305eV不同,接近于氧化镁的键合能量的值。

[0146] <EDX>

正极活性物质200所包含的选自添加元素中的一个或两个优选具有浓度梯度。另外,正极活性物质200更优选根据添加元素浓度峰的距离表面的深度不同。添加元素的浓度梯度例如通过FIB(Focused IonBeam)等使正极活性物质200的截面露出而对该截面利用能量色散X射线光谱法(EDX:Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)、EPMA(电子探针显微分析法)等进行分析来可以评价。

[0147] 在EDX测量中,将在区域内边扫描边进行测量以进行二维评价的方法称为EDX面分析。另外,将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,将不扫描地进行测量的方法称为点分析。

[0148] 通过EDX面分析(例如元素映射),可以定量地分析正极活性物质200的表层部200a、内部200b及晶界附近等的添加元素浓度。另外,通过EDX线分析,可以分析添加元素的浓度分布及最大值。另外,如FIB等的使样品薄片化之后的分析中,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。

[0149] 因此,可确认到:在对本发明的一个方式的正极活性物质200进行EDX面分析或EDX点分析时,各添加元素,尤其是添加元素X在表层部200a的浓度高于在内部200b的浓度。

[0150] 在STEM-EDX线分析等中,原理上或由于测量误差,元素分布不会有急剧变化,有时难以严格地决定表面。因此,STEM-EDX线分析等中涉及深度方向时,以上述过渡金属M的检测量的值相等于内部的检测量的平均值M_{AVE}和背景的平均值M_{BG}之总和的50%的点及氧的检测量的值相等于内部的检测量的平均值O_{AVE}和背景的平均值O_{BG}之总和的50%的点为基准点。另外,可认为在上述过渡金属M和氧各自的内部和背景之总和的50%的点互不相同的情况起因于附着于表面上的包含氧的金属氧化物、碳酸盐等的影响,所以可以采用上述过渡

金属M内部的检测量的平均值M_{AVE}和背景的平均值M_{BG}之总和50％的点。另外,在使用包括多种过渡金属M的正极活性物质时,可以使用内部200b中的计数最多的元素的M_{AVE}及M_{BG}决定上述基准点。

[0151] 上述钴的背景的平均值M_{BG}例如可以通过使避免钴的检测量开始增加的部分附近的外部,即2nm以上,优选为3nm以上的范围平均化来求出。另外,内部的检测量的平均值M_{AVE}可以通过在钴及氧的计数饱和且稳定的区域如从钴的检测量开始增加的区域到30nm以上的深度部分,优选为到50nm以上的部分使2nm以上,优选为3nm以上的范围平均化来求出。氧的背景的平均值O_{BG}及氧内部的检测量的平均值O_{AVE}也可以同样地求出。

[0152] 另外,截面STEM(扫描型透射电子显微镜)图像等中的正极活性物质200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的边界,并且是指确认到来源于在构成正极活性物质的金属元素中原子序数大于锂的金属元素的原子核的原子列的区域的最外一侧。或者,正极活性物质200的表面是指:在STEM图像中的从表面向块体(bulk)的亮度的分布划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。

[0153] 另外,STEM-EDX线分析中的峰是指各元素分布中的检测强度或每个元素的特性X射线的最大值。作为STEM-EDX线分析中的噪声,考虑到空间分辨率(R)以下,例如R/2以下的半宽的测量值等。

[0154] 例如,在对作为添加元素包含镁的正极活性物质200进行EDX面分析或EDX点分析时,表层部200a的镁浓度优选高于内部200b的镁浓度。另外,在进行EDX线分析时,表层部200a的镁浓度峰优选出现在从正极活性物质200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。或者,优选距表面±1nm以内。另外,镁的浓度优选在从峰顶(peak top)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。在此说明的浓度峰是浓度的极大值。另外,由于EDX线分析中的空间分辨率的影响,镁浓度峰的存在位置有时作为从表面向内部的深度取负值。

[0155] 另外,在包含镁及氟作为添加元素的正极活性物质200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。

[0156] 另外,在进行EDX线分析时,表层部200a的氟浓度峰优选出现在从正极活性物质200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。或者,优选距表面±1nm以内。另外,氟浓度峰优选比镁的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,氟浓度峰优选比镁的浓度峰靠近表面一侧0.5nm以上,更优选比镁的浓度峰靠近表面一侧1.5nm以上。

[0157] 另外,在作为添加元素包含镍的正极活性物质200中,表层部200a的镍浓度峰优选出现在从正极活性物质200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。或者,优选距表面±1nm以内。另外,在包含镁及镍的正极活性物质200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。

[0158] 另外,在正极活性物质200包含铝作为添加元素时,在进行EDX线分析时,与表层部

200a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200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3nm以上且30nm以下的范围内。

[0159] 另外,在对正极活性物质200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0.01以上且0.6以下,更优选为0.05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,更优选为0.05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。

[0160] 接着,说明上述正极活性物质的制造方法。为了制造具有如上述实施方式所示的添加元素的分布、组成及/或晶体结构的正极活性物质200,添加元素的添加方法是重要的。因此,在正极活性物质200的制造工序中,优选的是,首先合成钴酸锂,然后混合添加元素源进行加热处理。

[0161] 另外,优选与添加元素源一起混合具有熔剂功能的材料。只要熔点低于钴酸锂就具有作为熔剂的功能,例如可以使用氟化锂等氟化合物。通过添加熔剂,添加元素源和钴酸锂的熔点降低,由此可以易于在难以发生阳离子混排的温度下使添加元素良好地分布。

[0162] 另外,更优选的是,在合成钴酸锂之后且混合添加元素之前也进行加热。有时将该加热称为初始加热。通过进行初始加热,由于从钴酸锂的表层部200a的一部分脱离锂,所以添加元素的分布更良好。

[0163] 参照图15对经过退火及初始加热的正极活性物质200的制造方法进行说明。

[0164] <<正极活性物质的制造方法>>

<步骤S11>

在图15所示的步骤S11中,作为起始材料的锂及钴的材料,分别准备锂源(Li源)及钴源(Co源)。

[0165] 作为锂源,优选使用碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂或氟化锂等包含锂的化合物。作为钴源,优选使用包含钴的化合物,例如可以使用氧化钴、氢氧化钴等。

[0166] <步骤S12>

接着,对锂源及钴源进行粉碎及混合,由此制造混合材料(步骤S12)。粉碎及混合可以以干法或湿法进行。当采用湿法时,作为溶剂优选使用非质子溶剂。作为进行粉碎及混合的单元,可以使用球磨机或砂磨机等。

[0167] <步骤S13>

接着,加热上述混合材料(步骤S13)。加热优选在800℃以上且1100℃以下的温度下进行。加热时间优选为1小时以上且100时间以下,升温速率优选为80℃/h以上且250℃/h以下。加热优选在干燥空气等水分少且含氧的气氛下进行。

[0168] <步骤S14>

通过上述工序可以得到钴酸锂($LiCoO_2$)(步骤S14)。

[0169] <步骤S15>

接着,加热上述复合氧化物(步骤S15)。由于该步骤是第一次对钴酸锂进行加热,所以将步骤S15的加热称作初始加热。经过初始加热,钴酸锂的表面变光滑。通过进行初始

加热,可以减少充放电后的劣化。

[0170] 通过将表面光滑的钴酸锂用作正极活性物质,作为二次电池进行充放电时的劣化减少,可以防止正极活性物质破裂。另外,当发生针刺测试那样的短路时,可以抑制因热失控引起燃烧。

[0171] <步骤S20>

可以在可形成层状岩盐型晶体结构的范围内对表面光滑的钴酸锂加入添加元素X(步骤S20)。通过对表面光滑的钴酸锂加入添加元素X,可以均匀地添加添加元素。作为添加元素X,可以使用选自镍、钴、镁、钙、氯、氟、铝、锰、钛、锆、钇、钒、铁、铬、铌、镧、铪、锌、硅、硫、磷、硼、溴、及铍中的一个或多个。另外,添加元素X优选使用镁及氟,氟源优选使用氟化锂,镁源优选使用氟化镁。与S12、S13同样地,可以通过对添加元素X进行粉碎及加热制造添加元素源(X源)。

[0172] 作为添加元素源的粒径,优选中值粒径(D50)为600nm以上且20μm以下,由此混合物易于均匀地附着在复合氧化物粒子的表层部。通过使表层部包含氟及镁,充电状态时易于形成O3'型及O3"型晶体结构。

[0173] <步骤S31>

接着,混合钴酸锂和添加元素源(X源)(步骤S31)。包含锂、过渡金属及氧的复合氧化物中的过渡金属的原子数Co与X源包含的镁的原子数Mg的比优选为Co:Mg=100:y(0.1≤y≤6)。

[0174] <步骤S32>

接着,回收上述混合的材料,得到混合物903(步骤S32)。

[0175] <步骤S33>

接着,加热混合物903(步骤S33)。可以选择步骤S13中说明的加热条件进行加热。加热温度优选为500℃以上且1130℃以下,加热时间优选为2小时以上。

[0176] <步骤S34>

接着,回收加热后的材料,根据需要进行研碎,得到正极活性物质200(步骤S34)。此时,优选进一步对回收的粒子进行筛选。通过上述工序,可以制造正极活性物质200。

[0177] 通过使用使用上述正极物质制造的正极和之前说明的负极制造二次电池,可以得到充放电容量及充放电循环特性优异且安全性或可靠性高的锂离子二次电池。

[0178] 正极包括正极活性物质层及正极集流体。正极活性物质层包含上述说明的正极活性物质200,还可以包含导电材料(与导电助剂同义)及粘合剂。

[0179] 作为导电材料,可以使用乙炔黑等碳类材料。另外,作为导电材料,可以使用碳纳米管、石墨烯或石墨烯化合物。

[0180] 作为粘合剂,例如可以使用丁苯橡胶(SBR)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、丁二烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯共聚物、氟橡胶、羧甲基纤维素(CMC)、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰纤维素或再生纤维素等纤维素衍生物、淀粉、聚苯乙烯、聚谷氨酸、聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯酸钠、聚乙烯醇(PVA)、聚氧化乙烯(PEO)、聚氧化丙烯、聚酰亚胺、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚异丁烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚丙烯腈(PAN)、乙烯-丙烯-二烯聚合物、聚醋酸乙烯酯、硝化纤维素等材料。作为粘合剂,也可以组合使用上述材料中的多种。

[0181] 作为集流体,可以使用不锈钢、金、铂、铝、钛等金属及它们的合金等导电性高的材料。此外,用于正极集流体的材料优选不因正极的电位而溶出。此外,可以使用添加有硅、钛、钕、钪、钼等的提高耐热性的元素的铝合金。此外,也可以使用与硅起反应形成硅化物的金属元素。作为与硅起反应形成硅化物的金属元素,有锆、钛、铪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、钴、镍等。作为集流体可以适当地使用箔状、板状、片状、网状、冲孔金属网状、拉制金属网状等形状。集流体的厚度优选为5μm以上且30μm以下。

[0182] [电解液]

电解液包含溶剂和电解质。优选使用具有阻燃性及难挥发性的离子液体(常温熔融盐)。通过使用上述中的一个或多个,即便在二次电池的内部短路或过充电等导致内部温度上升的情况下,也可以防止二次电池的破裂及/或起火等。离子液体由阳离子和阴离子构成,包含有机阳离子和阴离子。作为用于电解液的有机阳离子,可以举出季铵阳离子、叔锍阳离子及季鏻阳离子等脂肪族鎓阳离子或咪唑鎓阳离子及吡啶鎓阳离子等芳香族阳离子。此外,作为用于电解液的阴离子可以举出一价酰胺类阴离子、一价甲基化物类阴离子、氟磺酸阴离子、全氟烷基磺酸阴离子、四氟硼酸阴离子、全氟烷基硼酸阴离子、六氟磷酸阴离子或全氟烷基磷酸阴离子等。

[0183] 另外,作为电解液的溶剂,也可以使用非质子有机溶剂。作为该非质子有机溶剂,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(methyldiglyme)、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。

[0184] 另外,也可以使用氟化环状碳酸酯和氟化链状碳酸酯的混合溶剂。作为氟代环状碳酸酯,例如可以使用氟代碳酸乙烯酯(氟代碳酸乙烯酯、FEC、F1EC)、二氟代碳酸乙烯酯(DFEC、F2EC)、三氟代碳酸乙烯酯(F3EC)或四氟代碳酸乙烯酯(F4EC)等。另外,作为DFEC可以举出顺-4,5、反-4,5等异构体。任何氟代环状碳酸酯都具有呈现吸电子性的取代基,因此被认为锂离子的溶剂化能低。作为氟化链状碳酸酯,可以举出3,3,3-三氟丙酸甲酯、3,3,3-三氟丙酸三氟甲酯、丙酸三氟甲酯、2,2-二氟丙酸甲酯等。

[0185] 氟化链状碳酸酯具有降低或维持电解液的粘度的作用。因此,当混合溶剂包含氟化环状碳酸酯和氟化链状碳酸酯时,可以提供一种可在低温环境下进行充放电的锂离子二次电池。

[0186] 此外,作为溶解于上述溶剂中的电解质,例如可以使用$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiBF_4$、$LiAlCl_4$、LiSCN、LiBr、LiI、Li_2SO_4、$Li_2B_{10}Cl_{10}$、$Li_2B_{12}Cl_{12}$、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiC(C_2F_5SO_2)_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_4F_9SO_{2)}(CF_3SO_2)$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$等锂盐中的一种,或者可以以任意组合及比率使用上述中的两种以上。

[0187] 此外,也可以对电解液添加碳酸亚乙烯酯、丙磺酸内酯(PS)、叔丁基苯(TBB)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、双乙二酸硼酸锂(LiBOB)或丁二腈、己二腈等二腈化合物等添加剂。将添加的材料的浓度可以设定为例如在溶剂整体中占0.1wt%以上且5wt%以下。VC或LiBOB容易形成良好的覆盖部,所以是尤其优选的。

[0188] 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。

[0189] 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。

[0190] 作为凝胶化的聚合物,可以使用硅酮凝胶、丙烯类酸胶、丙烯腈类凝胶、聚氧化乙烯类凝胶、聚氧化丙烯类凝胶、氟类聚合物凝胶等。

[0191] 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。

[0192] 此外,可以使用包含硫化物类或氧化物类等的无机材料的固体电解质、包含PEO(聚氧化乙烯)类等的高分子材料的固体电解质等代替电解液。当使用固体电解质时,不需要设置隔离体及/或间隔物。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。

[0193] [隔离体]

二次电池优选包括隔离体。作为隔离体,例如可以使用如下材料:纸、无纺布、玻璃纤维、陶瓷或包含尼龙(聚酰胺)、维尼纶(聚乙烯醇类纤维)、聚酯树脂、丙烯酸树脂、聚烯烃树脂、聚氨酯树脂的合成纤维等。优选将隔离体加工为袋状,并以包围正极和负极中的任一个的方式配置。

[0194] 隔离体可以具有多层结构。例如,可以对聚丙烯、聚乙烯等有机材料薄膜涂敷陶瓷类材料、氟类材料、聚酰胺类材料或其混合物等。作为陶瓷类材料,例如可以使用氧化铝粒子、氧化硅粒子等。作为氟类材料,例如可以使用PVDF、聚四氟乙烯等。作为聚酰胺类材料,例如可以使用尼龙、芳族聚酰胺(间位芳族聚酰胺、对位芳族聚酰胺)、聚酰亚胺等。

[0195] 通过涂敷陶瓷类材料抗氧化性得到提高,由此可以抑制高电压充放电时隔离体劣化,从而可以提高二次电池的可靠性。通过涂敷氟类材料易于使隔离体与电极密接,而可以提高输出特性。通过涂敷聚酰胺类材料(尤其是芳族聚酰胺)提高耐热性得到提高,由此可以提高二次电池的安全性。

[0196] 例如,也可以对聚丙烯薄膜的两面涂敷氧化铝与芳族聚酰胺的混合材料。或者,也可以对聚丙烯薄膜的与正极接触的面涂敷氧化铝与芳族聚酰胺的混合材料而对与负极接触的面涂敷氟类材料。

[0197] 通过采用多层结构的隔离体即使隔离体的总厚度较小也可以确保二次电池的安全性,因此可以增大二次电池的单位体积的放电容量。

[0198] [外包装体]

作为二次电池所包括的外包装体例如可以使用铝等金属材料及/或树脂材料等。此外,也可以使用薄膜状的外包装体。作为薄膜,例如可以使用如下三层结构的薄膜:在由聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、离聚物、聚酰胺等的材料构成的膜上设置铝、不锈钢、铜、镍等的柔性优良的金属薄膜,在该金属薄膜上还可以设置聚酰胺类树脂、聚酯类树脂等的绝缘性合成树脂膜作为外包装体的外表面。

[0199] 在此,制造作为粘合剂使用聚谷氨酸的半电池(样品1)并对其循环特性结果进行说明。图4示出该循环特性的结果(充放电特性曲线)。

[0200] 样品1中硅粒子、石墨粒子、聚谷氨酸与乙炔黑的重量比为8:72:14:6。作为硅粒

子,使用利用BET法测得的比表面积为12.7715m^2/g且粒径为100nm的硅粒子(奥德里奇有限公司(Aldrich)制造,产品号码633097)。作为石墨粒子,使用平均粒径20μm的石墨(FormulaBT1520,Superior Graphite制造)。作为粘合剂,使用聚谷氨酸(NipponPoly-Glu Co.,Ltd.制造)。这里使用未经中和的聚谷氨酸(也称为PGA)。

[0201] 作为负极,将石墨粒子和硅粒子、粘合剂、乙炔黑分别以所定的量进行混合,加入去离子水制成浆料,将该浆料涂敷在集流体(铜箔)上进行干燥、压制,由此形成负极。聚谷氨酸是极性聚合物,具有亲水性,因此可溶于去离子水。

[0202] 准备样品1,该样品1是使用通过如下方法形成的负极的半电池:混合各粉体,然后加入去离子水制造浆料,将浆料涂敷到集流体上。另外,在涂敷后进行充分的加热使溶剂成分(水分)蒸发。将负极的担载量调整为3.8mg/cm^2以上且4.2mg/cm^2以下。

[0203] 正极罐及负极罐使用不锈钢(SUS)形成,对电极使用锂金属,制造采用上述负极结构的硬币型半电池。另外,隔离体采用PP(多孔聚丙烯),电解质采用作为离子液体溶解有2.15M LiFSI的EMI-FSI(1-乙基-3-甲基咪唑双(氟磺酰)亚胺盐)。作为该离子液体的阳离子的EMI的终端没有氟。相对于电解液的锂盐的浓度为2.15mol/L。

[0204] 图4示出充放电曲线。在室温下,从1V以预定电流并以放电速率0.1C对用作负极的半电池进行放电直至电压变为0.01V为止,电压变为0.01V后以恒压进行放电(第一次放电)。然后,以第一次充电速率0.1C进行充电直到电压变为1V为止(第一次充电)。将上述充放电记作一次循环。设置1小时的休止时间,然后以放电速率0.2C进行充电再以预定电流进行放电,由此进行第二次放电。然后,以第二次充电速率0.2C进行充电直到电压变为1V为止。

[0205] 图4仅示出第一次(0.1C)充电及放电、第二次(0.2C)充电及放电。即,示出样品1的充放电测试的两次循环。样品1的首次充电量为614.7mAh/g。注意,石墨的理论容量为372mAh/g,可以确认通过混合纳米硅容量变大。

[0206] 接着,图5示出进行了五十次循环的样品1的循环测试结果。第一次与第二次间的休止时间为1小时。第二次与第三次间的休止时间为10分钟。第三次以后的休止时间为10分钟。另外,第三次以后的充电速率为0.2C、放电速率也为0.2C,以此进行循环测试。

[0207] 另外,图5还示出除了聚谷氨酸为18wt%这一点以外与样品1具有相同结构的样品2的循环特性。与样品1同样地进行测量。样品2中硅粒子、石墨粒子、聚谷氨酸与乙炔黑的重量比为7.6:68.4:18:6。样品2的首次充电量为591.7mAh/g。结果显示,样品1的首次充电量高于样品2,但样品2的循环保持率优于样品1。

[0208] 如图5所示,即使增加作为粘合剂的聚谷氨酸的比例,容量也不会降低,并可以确认特性得到显著提高。

[0209] (实施方式2)

在本实施方式中,对实施方式1中说明的具有正极及负极的二次电池的形状例子进行说明。

[0210] [硬币型二次电池]

说明硬币型二次电池的一个例子。图3A是硬币型(单层扁平型)二次电池的分解立体图,图3B是其外观图,图3C是其截面图。硬币型二次电池主要用于小型电子设备。

[0211] 为了容易理解构件的重叠关系(上下关系及位置关系),图3A采用示意图。因此,图

3A不是与图3B完全一致的图。

[0212] 在图3A中,层叠正极304、隔离体310、负极307、间隔物322、垫圈312。并且,用负极罐302、正极罐301及垫片密封上述构件。注意,在图3A中没有示出用来密封的垫片。间隔物322、垫圈312被用于在压合正极罐301及负极罐302时保护内部或者固定罐内的位置。间隔物322及垫圈312使用不锈钢或绝缘材料。

[0213] 将在正极集流体305上形成正极活性物质层306的叠层结构记作正极304。

[0214] 图3B是所制造的硬币型二次电池的立体图。

[0215] 在硬币型二次电池300中,兼用作正极端子的正极罐301和兼用作负极端子的负极罐302由使用聚丙烯形成的垫片303被绝缘并密封。正极304由正极集流体305和以与此接触的方式设置的正极活性物质层306形成。另外,负极307由负极集流体308和以与此接触的方式设置的负极活性物质层309形成。另外,负极307不局限于叠层结构,也可以使用锂金属箔或锂及铝的合金箔。

[0216] 在用于硬币型二次电池300的正极304及负极307中,活性物质层可以分别形成在正极及负极的一个表面。

[0217] 作为正极罐301及负极罐302,可以使用对电解液具有抗腐蚀性的镍、铝、钛金属、它们的合金或它们和其他金属的合金(例如不锈钢等)。另外,为了防止因电解液而引起的腐蚀,正极罐301和负极罐302优选被镍或铝覆盖。正极罐301与正极304电连接,并且负极罐302与负极307电连接。

[0218] 通过将这些负极307、正极304及隔离体310浸渗在电解液或离子液中,如图3C所示,将正极罐301设置下方按顺序层叠正极304、隔离体310、负极307及负极罐302,并且夹着垫片303压合正极罐301和负极罐302来制造硬币型二次电池300。

[0219] 作为隔离体310,例如可以使用如下材料:纸等具有纤维素的纤维、无纺布、玻璃纤维、陶瓷或包含尼龙树脂(聚酰胺)、维尼纶树脂(聚乙烯醇类纤维)、聚酯树脂、丙烯酸树脂、聚烯烃树脂、聚氨酯树脂的合成纤维等。

[0220] 隔离体可以具有多层结构。例如,可以对聚丙烯、聚乙烯等有机材料薄膜涂敷陶瓷类材料、氟类材料、聚酰胺类材料或其混合物等。作为陶瓷类材料,例如可以使用氧化铝粒子、氧化硅粒子等。作为氟类材料,例如可以使用PVDF、聚四氟乙烯等。作为聚酰胺类材料,例如可以使用尼龙、芳族聚酰胺(间位芳族聚酰胺、对位芳族聚酰胺)等。

[0221] 通过涂敷陶瓷类材料可以提高抗氧化性,由此可以抑制高电压充放电时隔离体劣化,从而可以提高二次电池的可靠性。通过涂敷氟类材料易于使隔离体与电极密接,而可以提高输出特性。通过涂敷聚酰胺类材料(尤其是芳族聚酰胺)可以提高耐热性,由此可以提高二次电池的安全性。

[0222] 例如,可以对聚丙烯薄膜的两面涂敷氧化铝与芳族聚酰胺的混合材料。或者,也可以对聚丙烯薄膜的与正极接触的面涂敷氧化铝与芳族聚酰胺的混合材料而对与负极接触的面涂敷氟类材料。

[0223] 通过采用多层结构的隔离体即使隔离体的总厚度较小也可以确保二次电池的安全性,因此可以增大二次电池的单位体积的容量。

[0224] 通过作为上述硬币型二次电池300使用具有实施方式1说明的结构的负极307和正极304,可以制造循环特性优异的高安全性及高可靠性的硬币型二次电池300。

[0225] (实施方式3)

接着,参照图6A对圆筒型二次电池的例子进行说明。如图6A所示,圆筒型二次电池616的顶面包括正极盖(电池盖)601,其侧面及底面包括电池罐(外装罐)602。上述正极盖601与电池罐(外装罐)602通过垫片(绝缘垫片)610绝缘。

[0226] 图6B是示意性地示出圆筒型二次电池的截面的图。图6B所示的圆筒型的二次电池在顶面具有正极盖(电池盖)601,并在侧面及底面具有电池罐(外装罐)602。上述正极盖与电池罐(外装罐)602通过垫片(绝缘垫片)610绝缘。

[0227] 在中空圆柱状电池罐602的内侧设置有二次电池,在该二次电池中,带状的正极604和带状的负极606夹着隔离体605被卷绕。虽然未图示,但是二次电池以中心轴为中心被卷绕。电池罐602的一端关闭且另一端开着。作为电池罐602可以使用对电解液具有抗腐蚀性的镍、铝、钛等金属、它们的合金或者它们和其他金属的合金(例如,不锈钢)。此外,为了防止电解液所引起的腐蚀,电池罐602优选被镍及铝等覆盖。在电池罐602的内侧,正极、负极及隔离体被卷绕的二次电池由对置的一对绝缘板608和绝缘板609夹着。此外,在设置有二次电池的电池罐602的内部中注入有非水电解液(未图示)。作为非水电解液,可以使用与硬币型二次电池相同的电解液。

[0228] 因为用于圆筒型蓄电池的正极及负极被卷绕,所以优选活性物质形成在集流体的两个表面。

[0229] 通过作为上述圆筒型二次电池616使用具有实施方式1说明的结构的负极606和正极604,可以制造循环特性优异的高安全性及高可靠性的圆筒型二次电池616。

[0230] 正极604与正极端子(正极集流导线)603连接,而负极606与负极端子(负极集流导线)607连接。正极端子603及负极端子607都可以使用铝等金属材料。将正极端子603电阻焊接到安全阀机构613,而将负极端子607电阻焊接到电池罐602底。安全阀机构613与正极盖601通过PTC(Positive Temperature Coefficient:正温度系数)元件611电连接。当电池的内压上升到超过指定的阈值时,安全阀机构613切断正极盖601与正极604的电连接。另外,PTC元件611是在温度上升时其电阻增大的热敏感电阻元件,并通过电阻的增大来限制电流量以防止异常发热。作为PTC元件,可以使用钛酸钡($BaTiO_3$)类半导体陶瓷。

[0231] 图6C示出蓄电系统615的一个例子。蓄电系统615包括多个二次电池616。每个二次电池的正极接触于由绝缘体625分离的导电体624而该正极彼此电连接。导电体624通过布线623与控制电路620电连接。此外,每个二次电池的负极通过布线626与控制电路620电连接。作为控制电路620,可以使用充放电控制电路或防止过充电或/及过放电的保护电路。

[0232] 图6D示出蓄电系统615的一个例子。蓄电系统615包括多个二次电池616,多个二次电池616夹在导电板628和导电板614之间。多个二次电池616通过布线627与导电板628及导电板614电连接。多个二次电池616可以被并联连接或者被串联连接,也可以在并联连接后再串联连接。通过构成包括多个二次电池616的蓄电系统615,可以获取大电力。

[0233] 另外,多个二次电池616也可以被并联连接后再被串联连接。

[0234] 另外,也可以在多个二次电池616之间包括温度控制装置。在二次电池616过热时可以通过温度控制装置冷却,在二次电池616过冷时可以通过温度控制装置加热。因此,蓄电系统615的性能不容易受到外部气温的影响。

[0235] 另外,在图6D中,蓄电系统615通过布线621及布线622与控制电路620电连接。布线

621通过导电板628与多个二次电池616的正极电连接,布线622通过导电板614与多个二次电池616的负极电连接。

[0236] [二次电池的其他结构例子]

参照图7说明二次电池的结构例子。

[0237] 另外,也可以使用图7A所示那样的包括卷绕体950a的二次电池913。图7A所示的卷绕体950a包括负极931、正极932、隔离体933。负极931包括负极活性物质层931a。正极932包括正极活性物质层932a。

[0238] 隔离体933的宽度大于负极活性物质层931a及正极活性物质层932a,并且隔离体933以与负极活性物质层931a及正极活性物质层932a重叠的方式被卷绕。另外,从安全性的观点来看,优选负极活性物质层931a的宽度大于正极活性物质层932a。另外,上述形状的卷绕体950a的安全性及生产率良好,所以是优选的。

[0239] 通过作为上述二次电池913使用具有实施方式1说明的结构的负极931和正极932,可以制造循环特性优异的高安全性及高可靠性的二次电池913。

[0240] 隔离体933的宽度大于负极活性物质层931a及正极活性物质层932a,并且隔离体933以与负极活性物质层931a及正极活性物质层932a重叠的方式被卷绕。另外,从安全性的观点来看,优选负极活性物质层931a的宽度大于正极活性物质层932a。另外,上述形状的卷绕体950a的安全性及生产率良好,所以是优选的。

[0241] 如图7B所示,负极931通过超声波接合、焊接或压合与端子951电连接。端子951与端子911a电连接。另外,正极932通过超声波接合、焊接或压合与端子952电连接。端子952与端子911b电连接。

[0242] 如图7C所示,卷绕体950a及电解液被框体930覆盖而成为二次电池913。框体930优选设置有安全阀、过电流保护元件等。框体930可以使用金属材料(例如,铝)或树脂材料。安全阀是为了防止电池破裂框体930的内部由指定内压被开放的阀。

[0243] 如图7B所示,二次电池913也可以包括多个卷绕体950a。通过使用多个卷绕体950a,可以实现放电容量更大的二次电池913。

[0244] <层压型二次电池>

接着,图8A及图8B示出层压型二次电池的一个例子的外观图。图8A及图8B都示出正极503、负极506、隔离体507、外包装体509、正极导线电极510及负极导线电极511。

[0245] 图9A是正极503及负极506的外观图。正极503包括正极集流体501,正极活性物质层502形成在正极集流体501的表面上。另外,正极503具有正极集流体501部分地被露出的区域(以下,称为极耳区域)。负极506包括负极集流体504,负极活性物质层505形成在负极集流体504的表面上。另外,负极506具有负极集流体504部分地露出的区域,即极耳区域。正极及负极所具有的极耳区域的面积或形状不局限于图9A所示的例子。

[0246] <层压型二次电池的制造方法>

参照图9B及图9C说明图8A中示出其外观的层压型二次电池的制造方法的一个例子。

[0247] 首先,层叠负极506、隔离体507和正极503。图9B示出层叠有的负极506、隔离体507和正极503。在此,示出使用5组负极和4组正极的例子。另外,也可以说是由负极、隔离体、正极构成的叠层体。接着,使正极503的极耳区域彼此接合,并且使正极导线电极510与最表面

的正极的极耳区域接合。作为接合,例如可以利用超音波焊接等。与此同样,使负极506的极耳区域彼此接合,并且使负极导线电极511与最表面的负极的极耳区域接合。

[0248] 接着,在外包装体509上配置负极506、隔离体507及正极503。

[0249] 接着,如图9C所示,使外包装体509沿着以虚线表示的部分折叠。然后,使外包装体509的外周部接合。作为接合,例如可以使用热压合等。此时,为了后面注入电解液,在外包装体509的一部分(或一个边)设置不接合的区域(以下,称为导入口)。

[0250] 接着,将电解液从设置在外包装体509中的导入口导入到外包装体509的内侧。优选在减压气氛下或惰性气体气氛下导入电解液。最后,使导入口接合。如此,可以制造层压型二次电池500。

[0251] 通过作为上述二次电池500使用具有实施方式1说明的结构的负极506和正极503,可以制造循环特性优异的高安全性及高可靠性的二次电池500。

[0252] (实施方式4)

接着,说明将作为本发明的一个方式的具有负极的二次电池安装在车辆,典型的是运输车辆的例子。

[0253] 另外,通过对车辆搭载多个图6A、图7C、图8A、图8B中任一个所示的二次电池,可以实现混合动力汽车(HV)、电动汽车(EV)、或插电式混合动力汽车(PHV)等新一代清洁能源汽车。此外,也可以将二次电池安装在农业机械、包括电动辅助自行车的电动自行车、摩托车、电动轮椅、电动卡丁车、小型或大型船舶、潜水艇、固定翼机及旋转翼机等飞机、火箭、人造卫星、太空探测器、行星探测器、宇宙飞船等运输车辆。本发明的一个方式的二次电池可以为高容量的二次电池。为此,本发明的一个方式的锂离子二次电池适合于小型化、轻量化并具有高安全性及高可靠性,适用于运输车辆。

[0254] 图10A至图10D示出使用本发明的一个方式的运输车辆。图10A所示的汽车2001是作为行驶的动力源使用电动机的电动汽车。或者,汽车2001是作为用来行驶的动力源能够适当地选择电发动机及引擎而使用的混合动力汽车。在将二次电池安装在车辆中时,可以将实施方式3所示的二次电池的例子设置在一个或多个部分。图10A所示的汽车2001包括电池组2200,电池组包括连接多个二次电池的二次电池模块。另外,优选还包括与二次电池模块电连接的充电控制装置。

[0255] 另外,在汽车2001中,可以通过利用插电方式或非接触供电方式等从外部的充电设备供应电力,来对汽车2001所具有的二次电池进行充电。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。作为充电设备,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2001中的蓄电装置进行充电。可以通过AC/DC转换器等转换装置将交流电力转换成直流电力来进行充电。

[0256] 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,通过在公路或外壁中组装送电装置,不但停车中而且行驶中也可以进行充电。此外,也可以利用该非接触供电方式,在两台车辆之间进行电力的发送及接收。再者,还可以在车辆的外部设置太阳能电池,在停车时或行驶时进行二次电池的充电。可以利用电磁感应方式、磁场共振方式实现这样的非接触式

的供电。

[0257] 在图10B中,作为运输车辆的一个例子示出包括由电气进行控制的发动机的大型运输车2002。运输车2002的二次电池模块例如为:将标称电压为3.0V以上且5.0V以下的四个二次电池作为电池单元而将48个单元串联连接的最大电压为170V的二次电池模块。除了构成二次电池模块的二次电池的数量不同,电池组2201具有与图10A同样的功能,所以省略其说明。

[0258] 在图10C中,作为一个例子示出包括由电气进行控制的发动机的大型运输车辆2003。运输车辆2003的二次电池模块例如为如下:使标称电压为3.0V以上且5.0V以下的100个以上的二次电池串联连接的最大电压为600V的二次电池模块。通过采用使用实施方式1所示的正极及负极的二次电池,可以制造速率特性及充放电循环特性良好且高安全性及高可靠性的二次电池,从而可以有助于运输车辆2003的高性能化及长寿命化。除了构成二次电池模块的二次电池的数量不同,电池组2202具有与图10A同样的功能,所以省略其说明。

[0259] 在图10D中,作为一个例子示出搭载有燃烧燃料的引擎的航空载具2004。图10D所示的航空载具2004包括起降用车轮,所以可以说航空载具2004是运输车辆的一种,在航空载具2004中连接多个二次电池构成二次电池模块且包括具有二次电池模块及充电控制装置的电池组2203。

[0260] 航空载具2004的二次电池模块例如具有使八个4V二次电池串联连接且其最大电压为32V。除了构成电池组2203的二次电池模块的二次电池的数量以外,具有与图10A同样的功能,所以省略说明。

[0261] 本实施方式的内容可以与其他实施方式的内容适当地组合。

[0262] (实施方式5)

在本实施方式中,使用图11A及图11B说明将本发明的一个方式的二次电池安装于建筑物中的例子。

[0263] 图11A所示的房屋包括具有本发明的一个方式的二次电池模块的蓄电装置2612和太阳能电池板2610。蓄电装置2612通过布线2611等与太阳能电池板2610电连接。此外,蓄电装置2612可以与地上设置型充电装置2604电连接。由太阳能电池板2610获得的电力可以被充电到蓄电装置2612中。此外,存储在蓄电装置2612中的电力可以通过充电装置2604被充电到车辆2603所包括的二次电池中。蓄电装置2612优选设置在地板下空间部中。通过设置在地板下空间部中,可以有效地利用地板上空间。或者,蓄电装置2612也可以设置在地板上。

[0264] 储存在蓄电装置2612中的电力也可以供应到房屋中的其他电子设备。因此,即使当由于停电不能接收来自商业电源的电力供应时,通过将根据本发明的一个方式的蓄电装置2612用作不间断电源,也可以利用电子设备。

[0265] 图11B示出本发明的一个方式的蓄电装置的一个例子。如图11B所示,在建筑物799的地板下空间部796中设置有根据本发明的一个方式的蓄电装置791。另外,通过作为蓄电装置791采用使用实施方式1所示的负极及阳极的二次电池,可以实现放电容量高的蓄电装置791。

[0266] 在蓄电装置791中设置有控制装置790,该控制装置790通过布线与配电盘703、蓄电控制器705(也称为控制装置)、显示器706以及路由器709电连接。

[0267] 将电力从商业用电源701通过引入线安装部710供应到配电盘703。另外,将来自蓄电装置791的电力和来自商业用电源701的电力都供应到配电盘703,该配电盘703将被供应的电力通过插座(未图示)供应到一般负载707及蓄电负载708。

[0268] 作为一般负载707,例如,可以举出电视及个人计算机等电子设备,并且作为蓄电负载708,例如,可以举出微波炉、冰箱、空调器等电子设备。

[0269] 蓄电控制器705具有测量部711、预测部712以及计划部713。测量部711具有测量一天(如0点至24点)中的一般负载707及蓄电负载708的耗电量的功能。另外,测量部711还可以具有测量蓄电装置791的电力量及从商业用电源701供应的电力量的功能。另外,预测部712具有根据一天中的一般负载707及蓄电负载708的耗电量而预测下一天将被一般负载707及蓄电负载708消耗的需要电量的功能。另外,计划部713具有根据由预测部712预测的需要电量而决定蓄电装置791的充放电计划的功能。

[0270] 通过测量部711所测量的一般负载707及蓄电负载708所消耗的电力量可以使用显示器706确认。另外,也可以通过路由器709利用电视及个人计算机等的电子设备确认。再者,还可以通过路由器709利用智能手机、平板终端等便携式电子终端确认。此外,还可以利用显示器706、电子设备或便携式电子终端确认由预测部712预测的各时段(或每一个小时)的需要电量等。

[0271] 本实施方式的内容可以与其他实施方式的内容适当地组合。

[0272] (实施方式6)

在本实施方式中,示出将本发明的一个方式的蓄电装置安装在两轮车、自行车的例子。

[0273] 另外,图12A示出使用本发明的一个方式的蓄电装置的电动自行车的例子。图12A所示的电动自行车8700可以使用本发明的一个方式的蓄电装置。例如,本发明的一个方式的蓄电装置包括多个蓄电池、以及保护电路。

[0274] 电动自行车8700包括蓄电装置8702。蓄电装置8702对辅助驾驶者的发动机供应电力。另外,蓄电装置8702是可携带的,图12B示出从自行车取出的蓄电装置8702。蓄电装置8702内置有多个本发明的一个方式的蓄电装置所包括的蓄电池8701,可以由显示部8703显示剩余电量等。另外,蓄电装置8702包括实施方式6所示的能够进行二次电池的充电控制或异常检测的控制电路8704。控制电路8704与蓄电池8701的正极及负极电连接。另外,也可以在控制电路8704设置图8A及图8B所示的小型固体二次电池。通过将图8A及图8B所示的小型固体二次电池设置在控制电路8704中,还可以供应电力以便长时间地保持控制电路8704所包括的存储电路的数据。另外,通过组合使用实施方式1所示的正极及负极的二次电池,可以获得安全性的相乘效果。

[0275] 另外,图12C是使用本发明的一个方式的蓄电装置的二轮车的例子。图12C所示的小型摩托车8600包括蓄电装置8602、侧后视镜8601及方向灯8603。蓄电装置8602可以对方向灯8603供应电力。另外,收纳有多个使用实施方式1所示的正极及负极的二次电池的蓄电装置8602可以具有高容量,有助于小型化。

[0276] 另外,图12C所示的小型摩托车8600中,可以将蓄电装置8602容纳在座下收纳部8604中。即使座下收纳部8604为小型,也可以将该蓄电装置8602收纳在座下收纳部8604中。

[0277] 本实施方式的内容可以与其他实施方式的内容适当地组合。

[0278] (实施方式7)

在本实施方式中,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。作为安装有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。作为便携式信息终端,可以举出笔记本型个人计算机、平板型终端、电子书终端、移动电话机等。

[0279] 图13A示出移动电话机的一个例子。移动电话机2100除了安装在框体2101的显示部2102之外还具备操作按钮2103、外部连接端口2104、扬声器2105、麦克风2106等。此外,移动电话机2100包括二次电池2107。通过包括使用实施方式1所示的负极及正极的二次电池2107,可以实现高安全性、高可靠性、高容量的能够应对伴随框体小型化的省空间结构。

[0280] 移动电话机2100可以执行移动电话、电子邮件、文章的阅读及编写、音乐播放、网络通讯、电脑游戏等各种应用程序。

[0281] 操作按钮2103除了时刻设定之外,还可以具有电源开关、无线通讯的开关、静音模式的设置及取消、省电模式的设置及取消等各种功能。例如,通过利用组装在移动电话机2100中的操作系统,可以自由地设定操作按钮2103的功能。

[0282] 另外,移动电话机2100可以执行被通信标准化的近距离无线通讯。例如,通过与可无线通讯的耳麦通信,可以进行免提通话。

[0283] 另外,移动电话机2100具备外部连接端口2104,可以通过连接器直接向其他信息终端发送数据或从其他信息终端接收数据。另外,也可以通过外部连接端口2104进行充电。此外,充电工作也可以利用无线供电进行,而不利用外部连接端口2104。

[0284] 移动电话机2100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。

[0285] 图13B示出包括多个旋翼2302的无人航空载具2300。无人航空载具2300也被称为无人机。无人航空载具2300包括本发明的一个方式的二次电池2301、照相机2303及天线(未图示)。无人航空载具2300可以通过天线远程操作。使用实施方式1所示的负极和正极的二次电池的循环特性优异且安全性高,所以在长期间可以长时间安全使用,所以作为安装在无人航空载具2300的二次电池很合适。

[0286] 图13C示出机器人的一个例子。图13C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。

[0287] 麦克风6402具有检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。

[0288] 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。

[0289] 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可以利用移动机构6408检测机器人6400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。

[0290] 机器人6400的内部区域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。使用实施方式1所示的负极和正极的二次电池的循环特性优异且安全性高，所以在长期间可以长时间安全使用，所以作为安装在机器人6400的二次电池6409很合适。

[0291] 图13D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顶面的显示部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可以自走并可以探知垃圾6310并将垃圾吸入设置在下面的吸口中。

[0292] 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电线等可能会与刷子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的内部区域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。使用实施方式1所示的负极和正极的二次电池的循环特性优异且安全性高，所以可在长期间以长时间安全使用，所以作为安装在扫地机器人6300的二次电池6306很合适。

[0293] 本实施方式的内容可以与其他实施方式的内容适当地组合。

[0294] (实施方式8)

在本实施方式中，对二次电池的热失控及针刺测试等进行说明，并对将正极活性物质200用于正极的二次电池实施针刺测试时不易起火的原理等进行说明。

[0295] <二次电池的热失控>

图16示出对引用非专利文献1的第69页[图1-11]的图表的一部分进行了修改后的图表。图16是相对于时间的二次电池的内部温度(以下仅记作温度)的图表，其示出温度上升时经过几种状态后进入热失控。

[0296] 通常，二次电池的温度达到100℃或其附近时，(1)发生负极破坏和发热。此外，当二次电池的温度超过100℃时，(2)发生负极(在使用石墨时，负极为C_6Li)所引起的电解液的还原和发热，(3)发生正极所引起的电解液的氧化和发热。并且，在二次电池的温度达到180℃或其附近时(4)发生电解液的热分解，(5)发生从正极的氧释放和正极的热分解(该热分解包括正极活性物质的结构变化)。然后，当二次电池的温度超过200℃时(6)发生负极分解，最后(7)正极和负极直接接触。经过上述(5)的状态、(6)的状态或(7)的状态，二次电池进入热失控。也就是说，为了不使二次电池进入热失控，优选抑制二次电池的温度升高并使负极、正极及/或电解液能在超过100℃的高温时保持稳定的状态。

[0297] 上述实施方式1所述的正极活性物质200具有稳定的晶体结构，并且具有抑制氧脱离的作用。因此，可以认为使用正极活性物质200的二次电池至少不会不会达到上述(5)以后的状态且温度升高得到抑制，因此具有不易引发热失控的显著效果。

[0298] <针刺测试>

接着，参照图17A及图17B等说明针刺测试。针刺测试是在二次电池500处于完全充电状态(States Of Charge:SOC相当于100％的状态)下使用具有2mm以上至10mm以下的规定直径的钢针1003以1mm/s以上至20mm/s以下的规定速度进行针刺的实验。图17A示出用钢针1003刺穿二次电池500的状态的截面图。二次电池500具有正极503、隔离体508、负极506及电解液530被收容在外包装体531内的结构。正极503包括正极集流体501及形成在其两个

面上的正极活性物质层502,负极506包括负极集流体504及形成在其两个面上的负极活性物质层512。另外,图17B示出钢针1003及正极集流体501的放大图,示出正极活性物质层502中的本发明的一个方式的正极活性物质200及导电材料553。

[0299] 通常,如图17A及图17B所示当钢针1003刺穿正极503及负极506时发生内部短路。由此,钢针1003的电位与负极的电位变相等,电子(e^-)经过钢针1003等如箭头所示地流到正极503,内部短路部分及其附近产生焦耳热。此外,由于内部短路从负极506脱离的载体离子,典型的是锂离子(Li^+)如白色箭头那样释放到电解液中。此时,当电解液530的阴离子不足时,电解液530不能接收所有从负极506脱离的锂离子,电解液530开始分解。这是电化学反应之一,被称为负极所引起的电解液的还原反应。另外,因流到正极503的电子(e^-),充电状态的钴酸锂中的四价钴被还原成三价或二价,由于该还原反应氧从钴酸锂中脱离,电解液530因脱离的氧等而被分解。这是电化学反应之一,被称为正极所引起的电解液的氧化反应。

[0300] 通常,当发生二次电池的内部短路时,温度如图18所示的图表那样变化。图18是引用了非专利文献1的第70页[图1-11]所示的图表并对其一部分进行了修改的图,该图是相对于时间的二次电池的温度的图表,其示出在(P0)发生内部短路时二次电池的温度随时间升高。具体而言,如(P1)所示,因焦耳热所引起的发热不断持续,当二次电池的温度升至100℃及其附近时,超过二次电池的基准温度(Ts)。此时,在(P2)发生因负极(使用石墨时负极为C_6Li)导致的电解液的还原和发热,在(P3)发生因正极导致的电解液的氧化和发热,在(P4)发生因电解液的热分解导致的发热。之后,二次电池发生热失控而起火等。

[0301] 可以认为,当对使用上述实施方式1所述的正极活性物质200的二次电池进行针刺测试时,由于上述正极活性物质200具有抑制氧脱离这一特殊效果,因此电解液的氧化反应得到抑制,从而抑制发热。

[符号说明]

[0302] 100:石墨粒子、101:硅粒子、102:粘合剂、103:AB、104:混合物、105:溶剂、106:浆料、107:负极集流体、108:负极、200:正极活性物质、200a:表层部、200b:内部

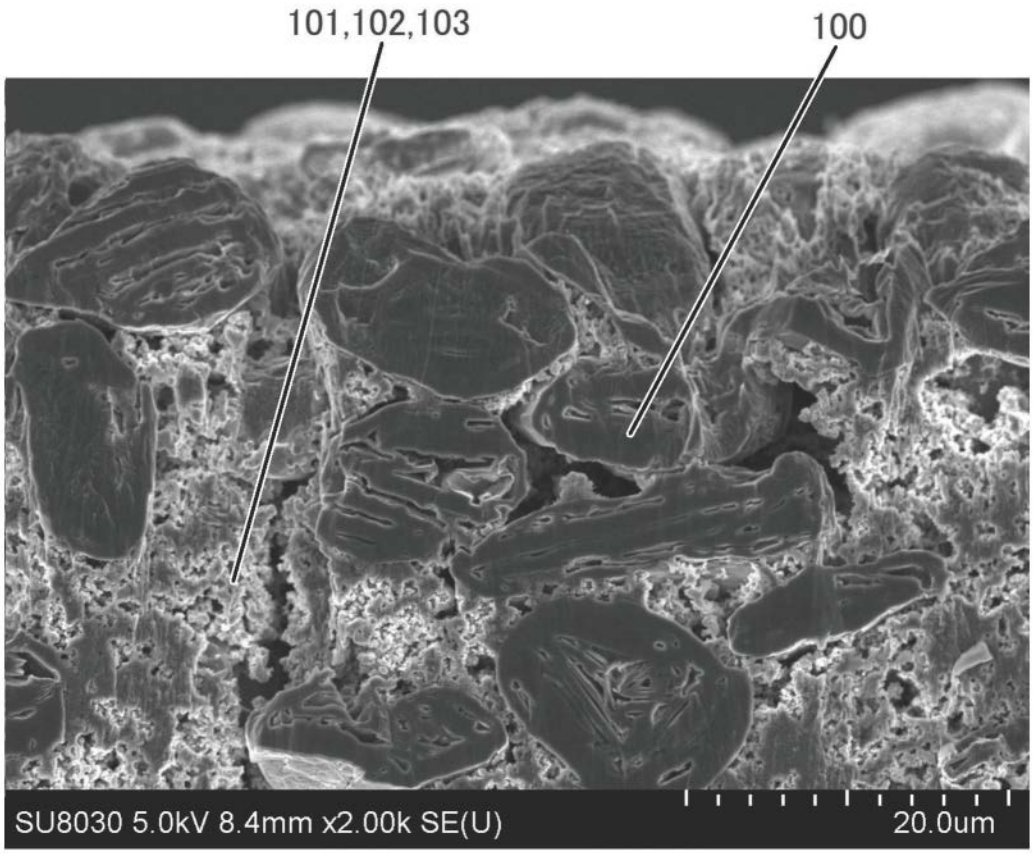


图1

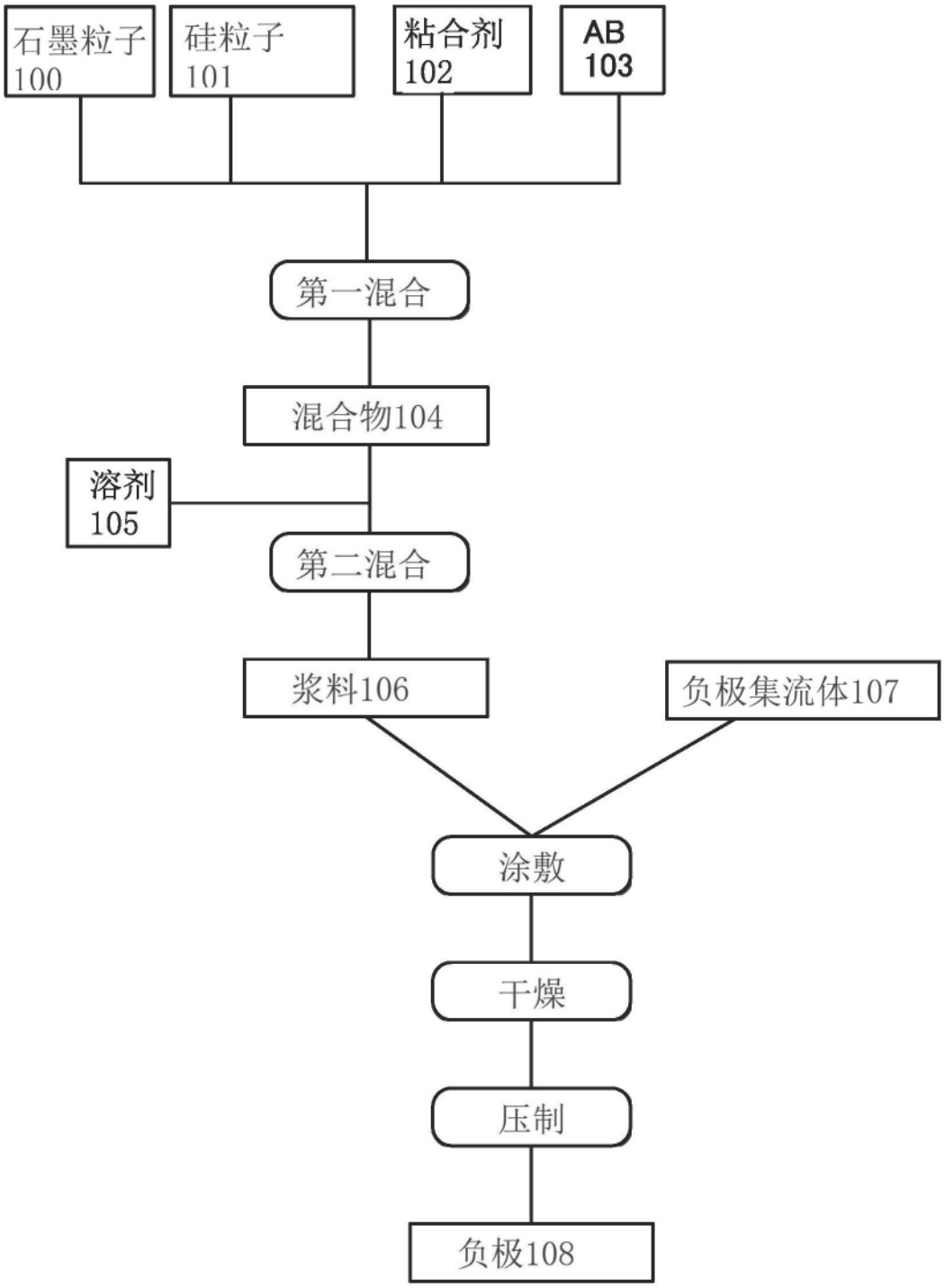

石墨粒子
100
硅粒子
101
粘合剂
102
AB
103
第一混合
混合物104
溶剂
105
第二混合
浆料106
负极集流体107
涂敷
干燥
压制
负极108

图2

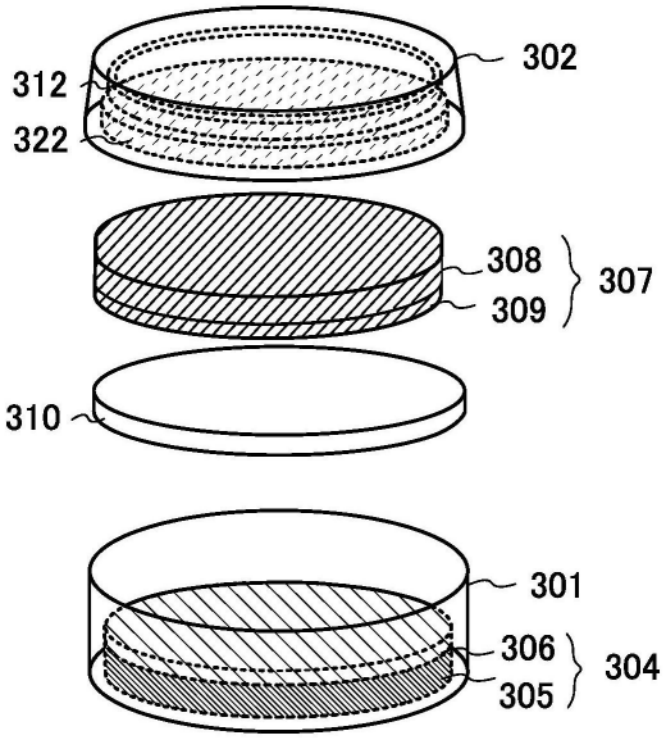


图3A

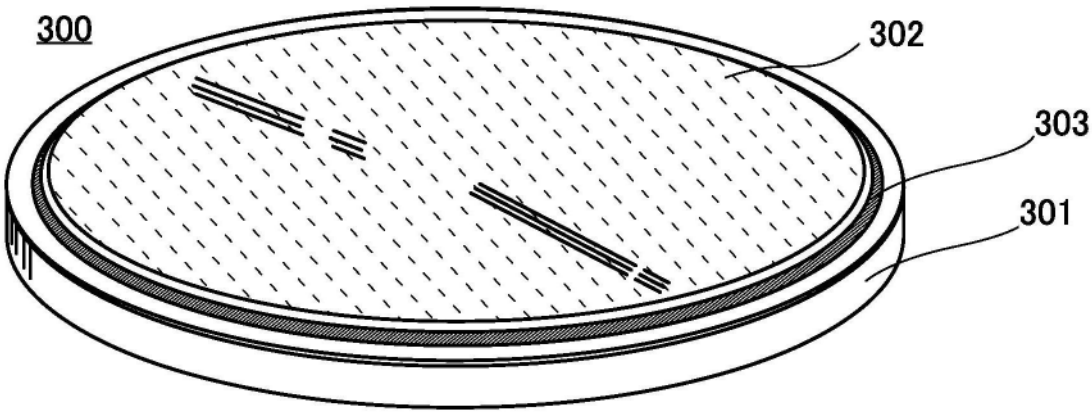


图3B

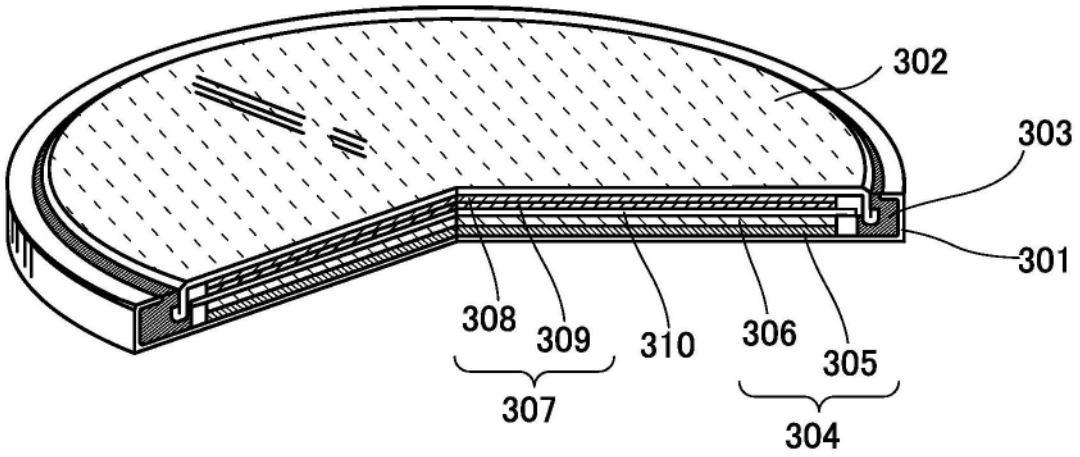

302
303
301
308
309
310
306
305
307
304

图3C

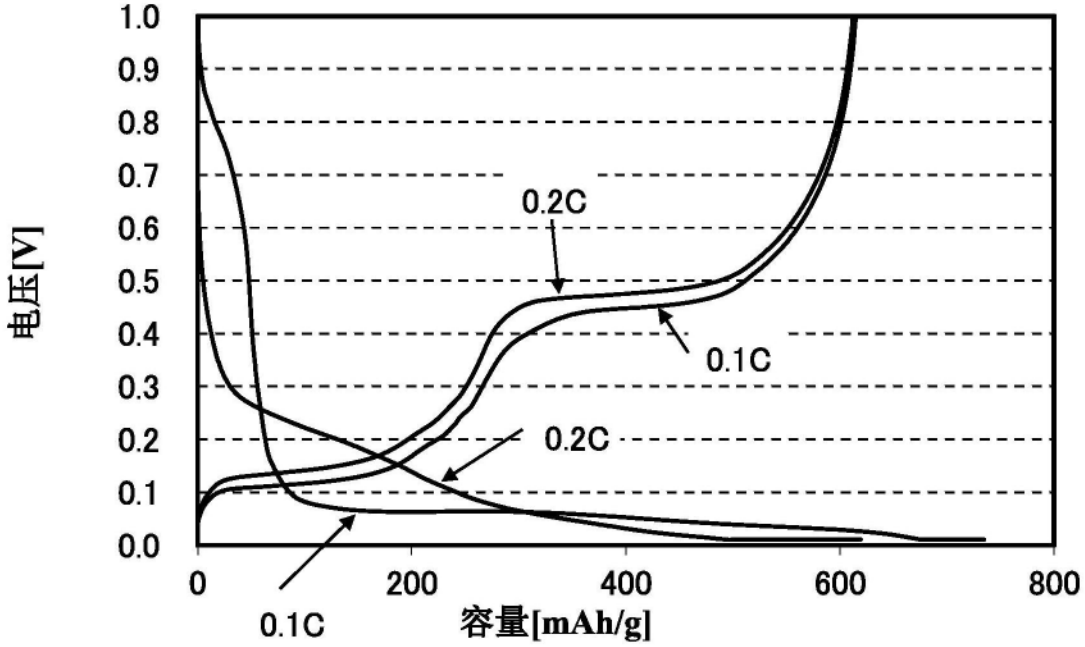

1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
电压[V]
0.2C
0.1C
0.2C
0.1C
0
200
400
600
800
容量[mAh/g]

图4

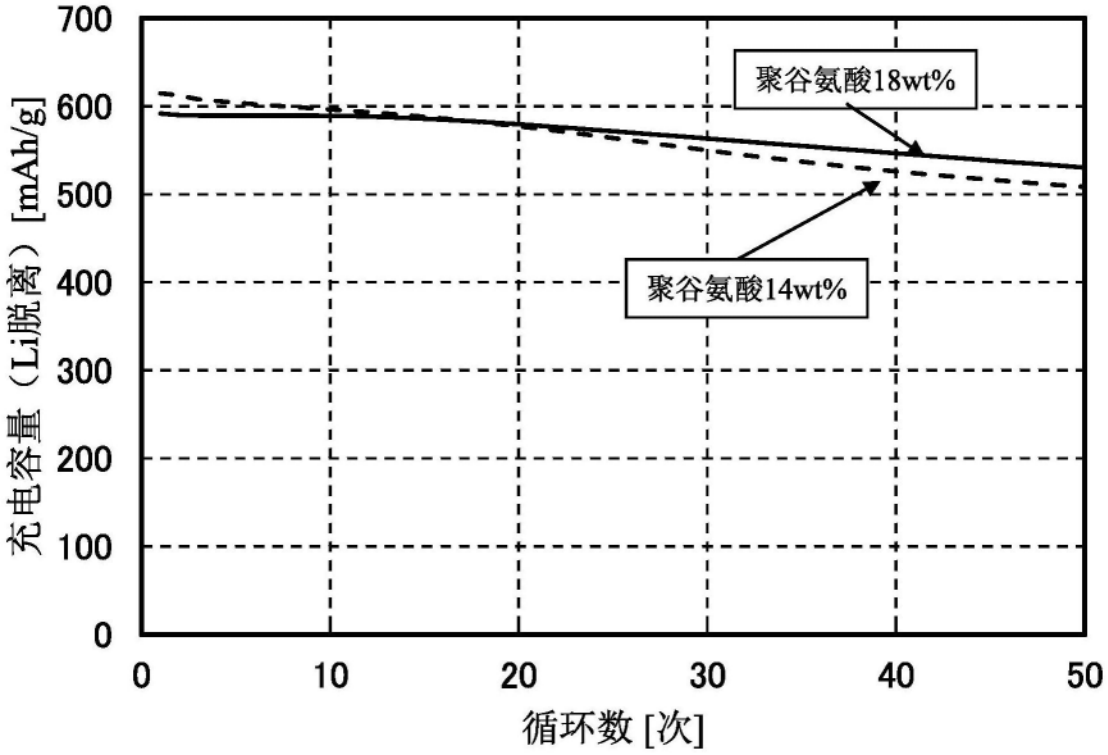

700
600
500
400
300
200
100
0
充电容量（Li脱离）[mAh/g]
0
10
20
30
40
50
循环数 [次]
聚谷氨酸18wt%
聚谷氨酸14wt%

图5

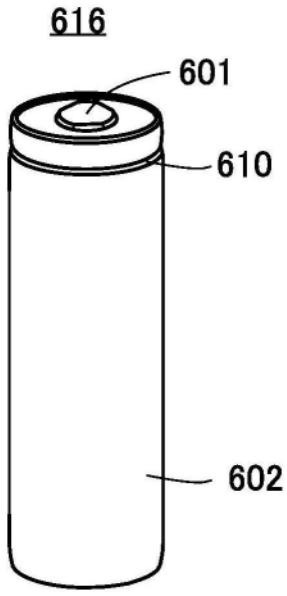

616
601
610
602

图6A

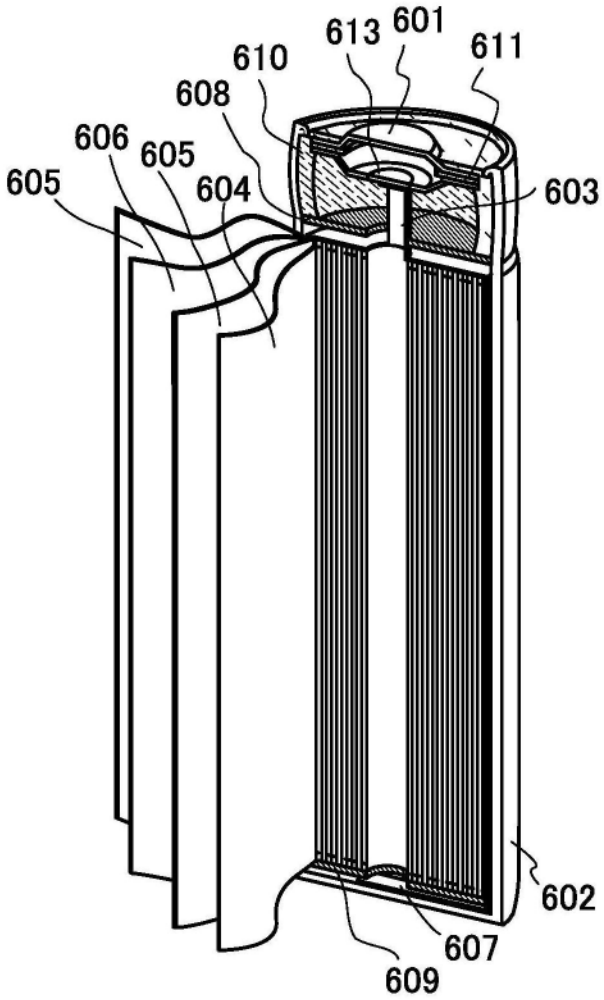

613
601
611
610
608
606
605
605
604
603
602
607
609

图6B

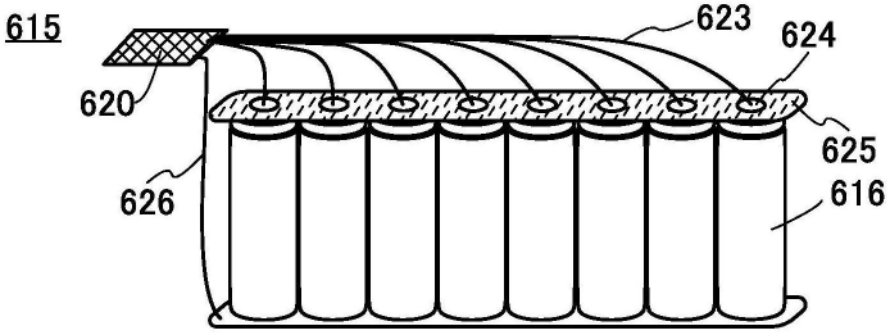

615
623
624
620
625
626
616

图6C

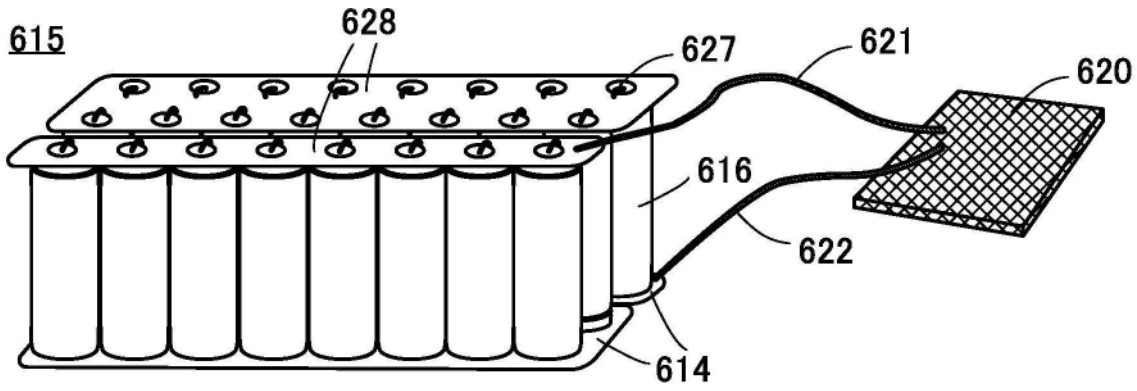


图6D

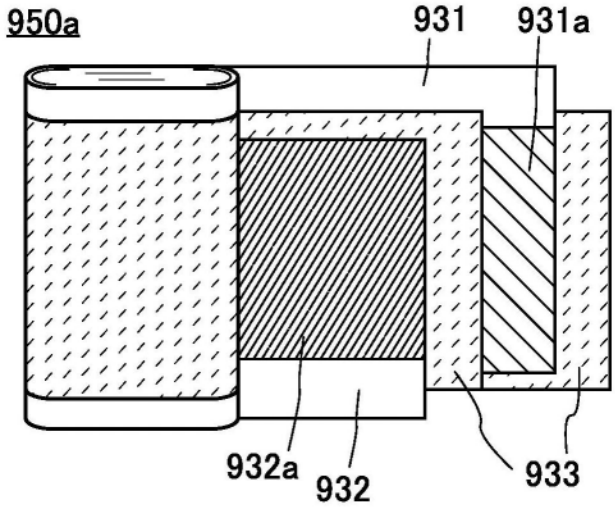


图7A

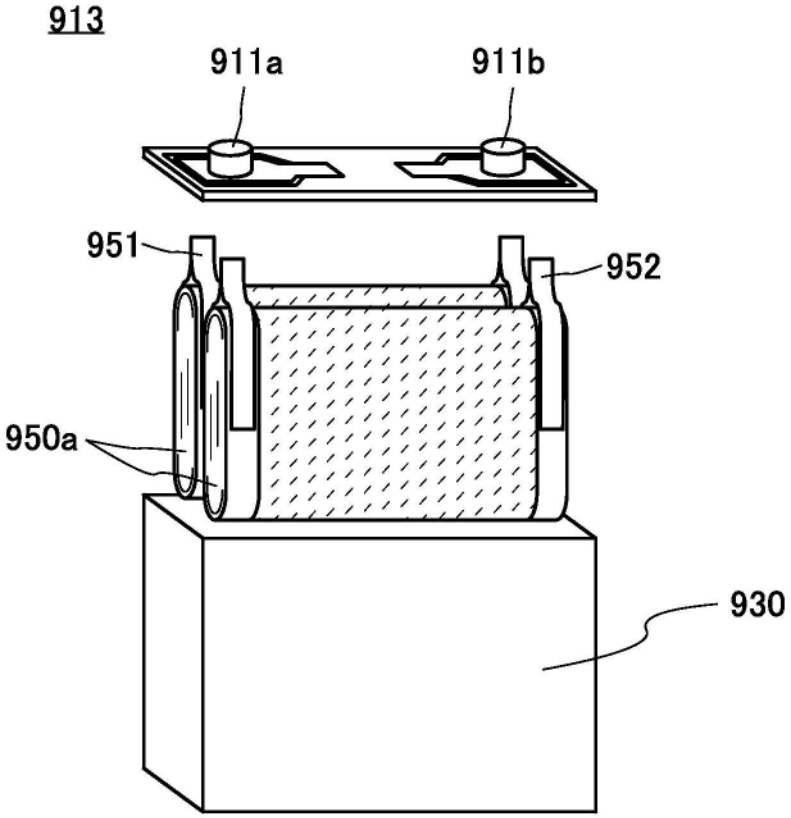


图7B

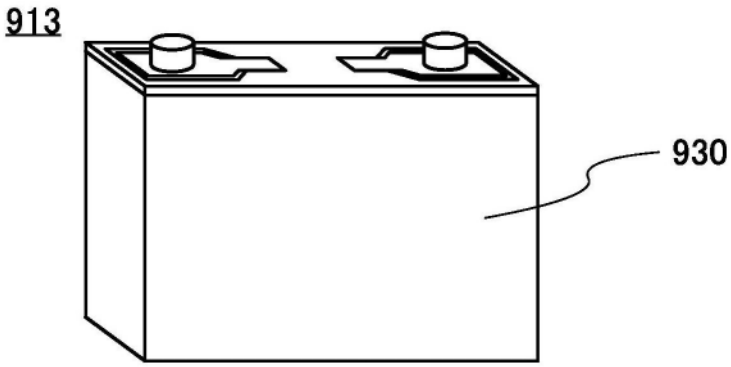


图7C

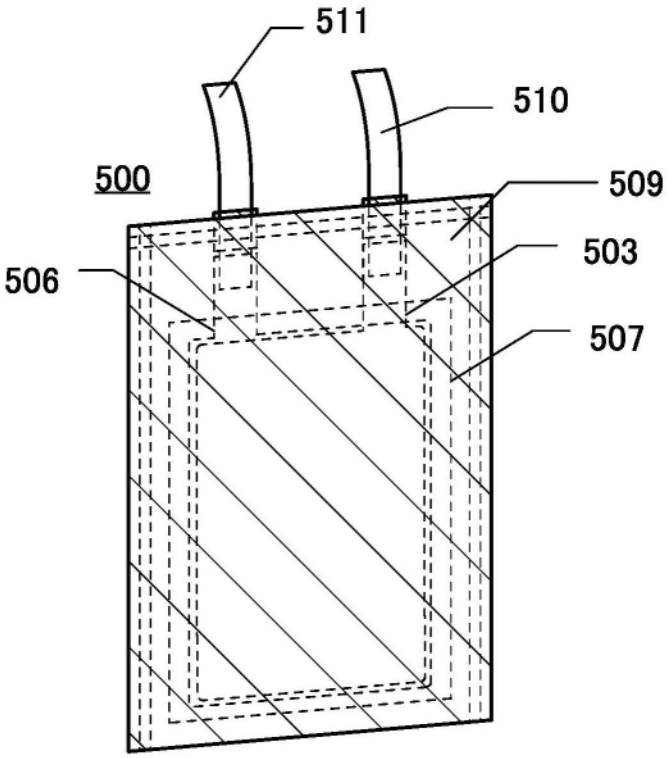


图8A

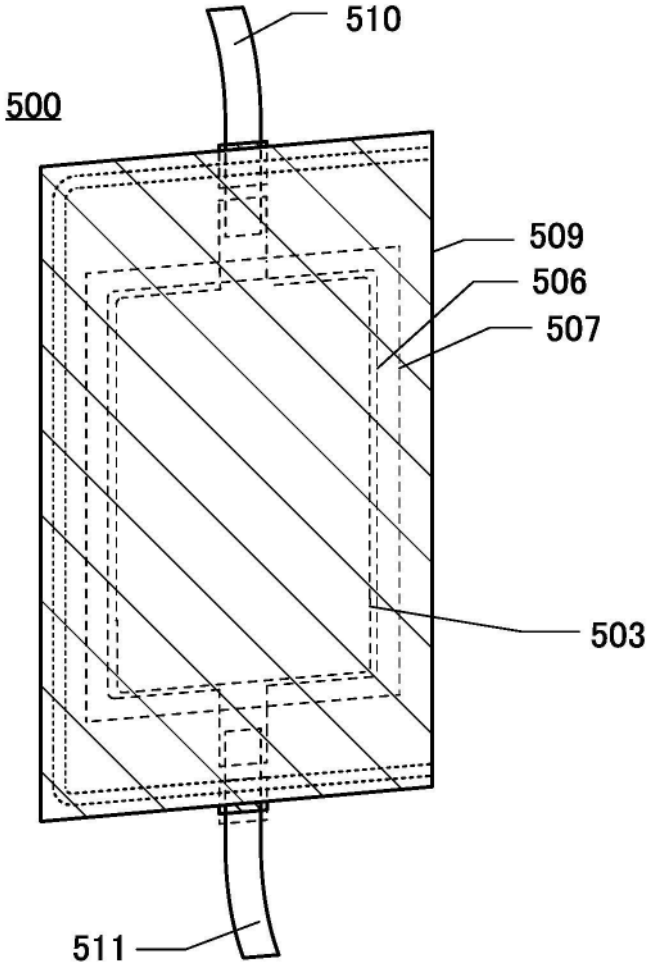


图8B

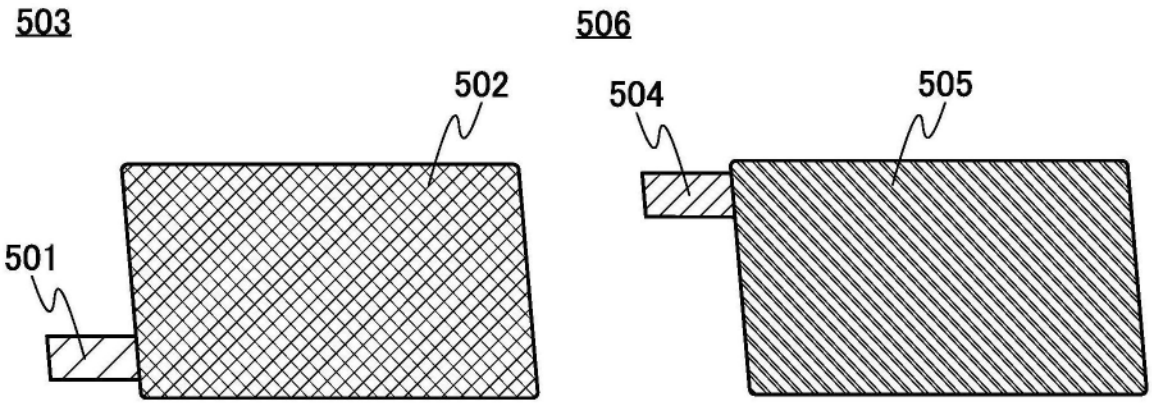


图9A

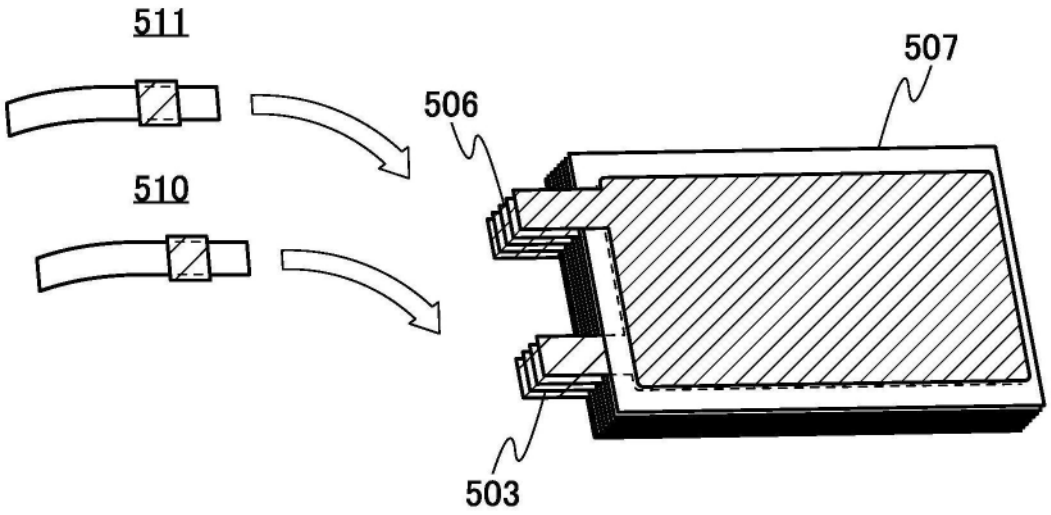


图9B

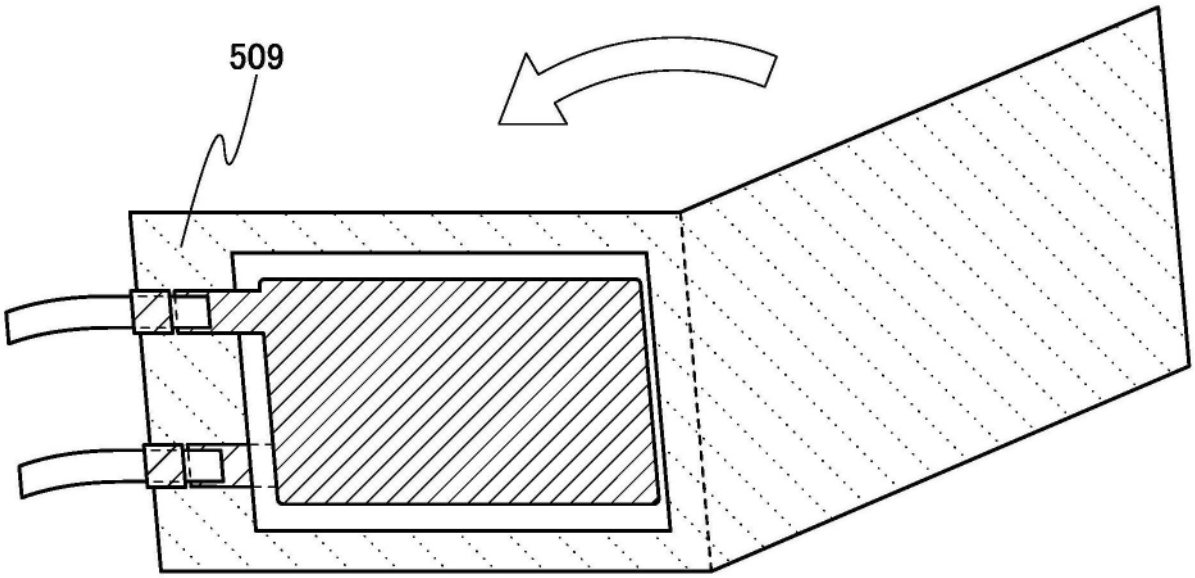


图9C

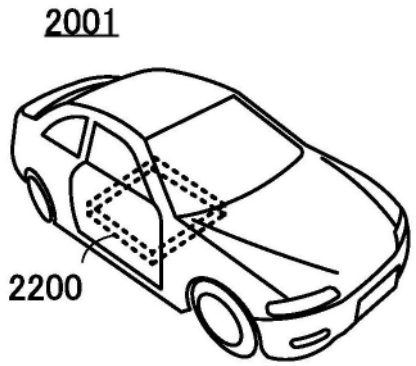


图10A

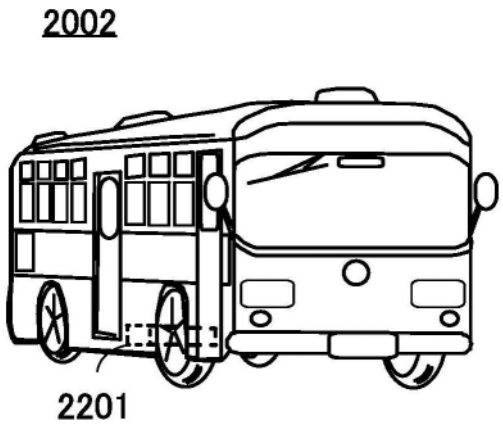


图10B

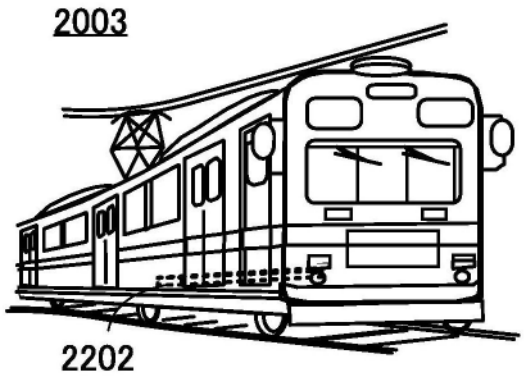


图10C

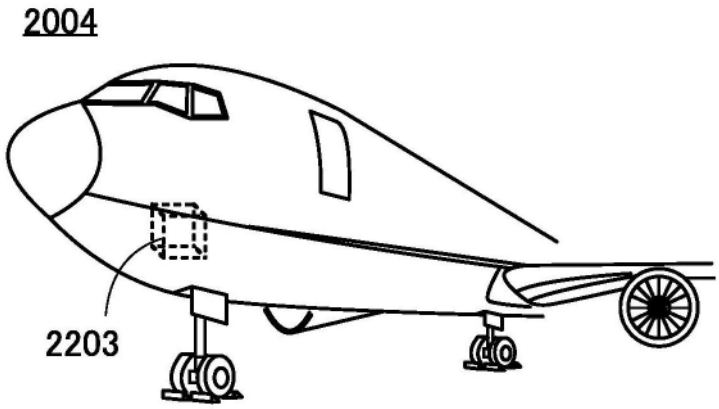


图10D

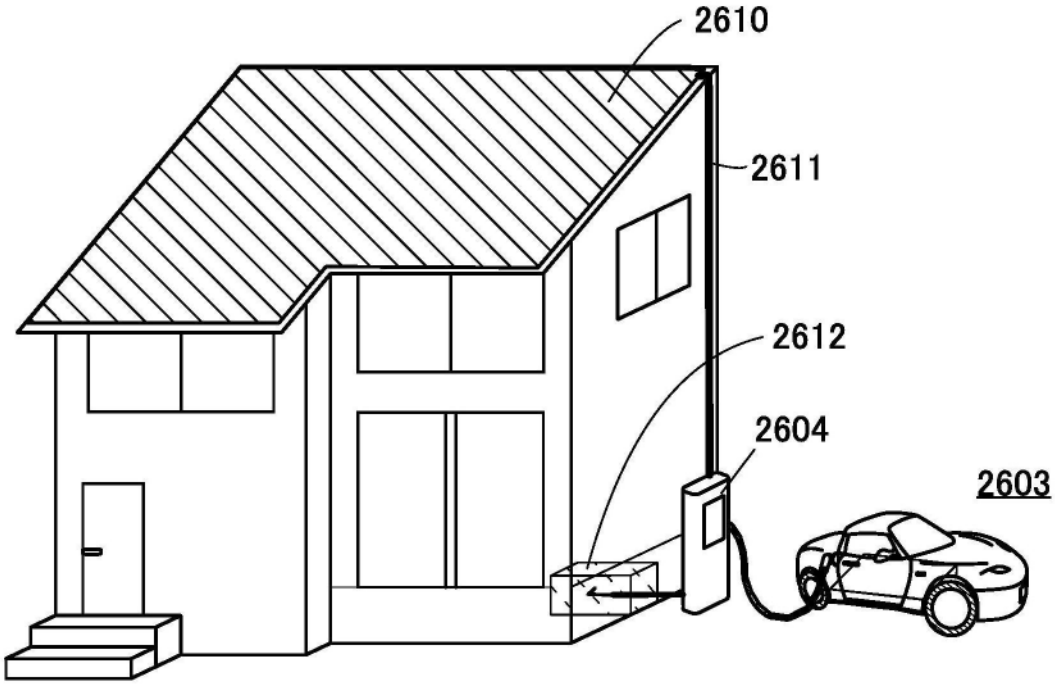


图11A

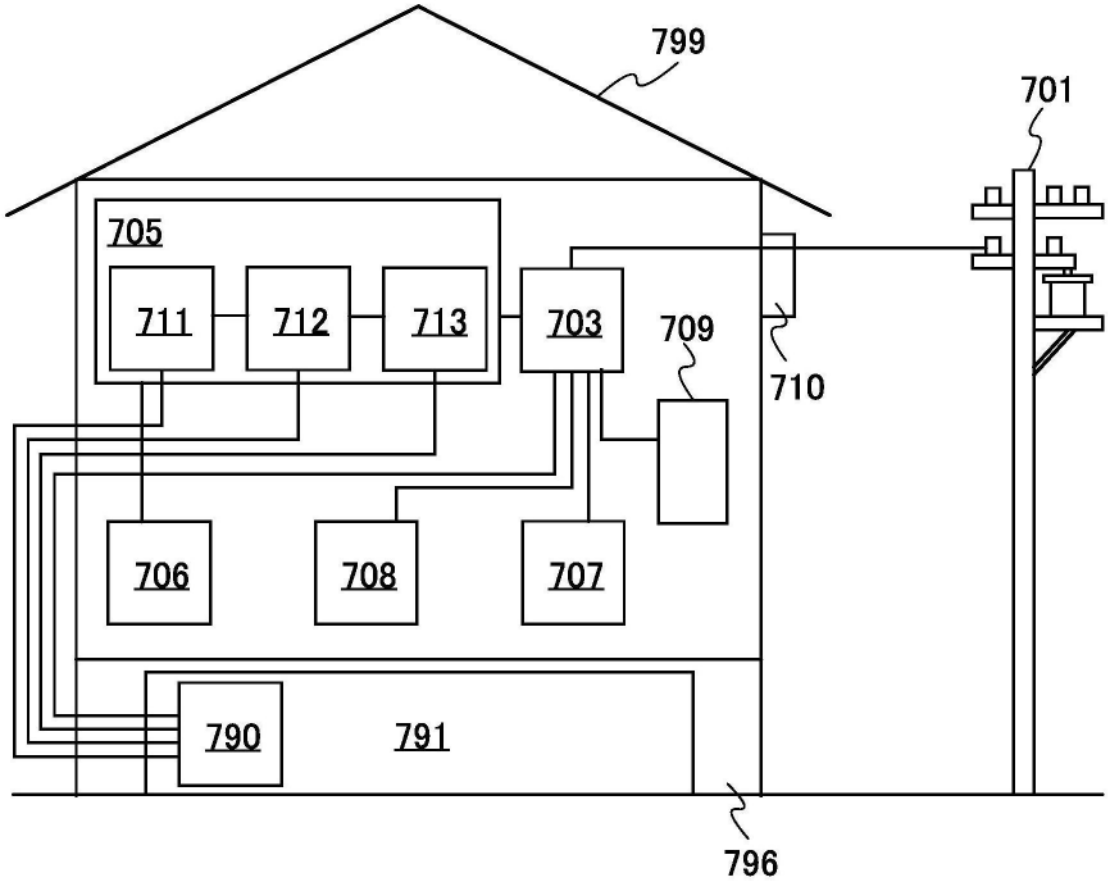

799
701
705
711
712
713
703
709
710
706
708
707
790
791
796

图11B

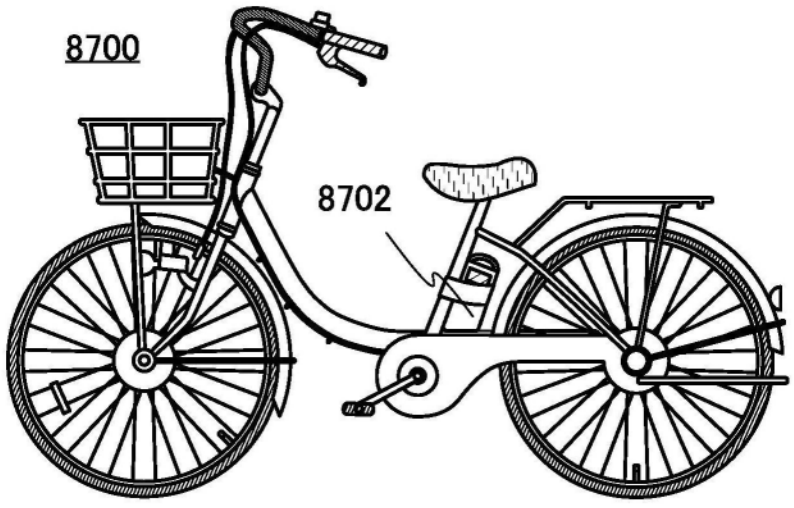

8700
8702

图12A

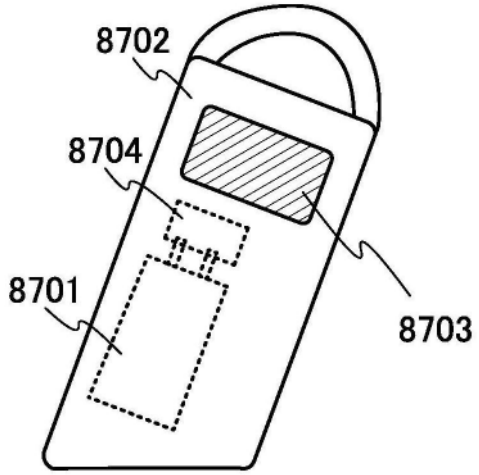


图12B

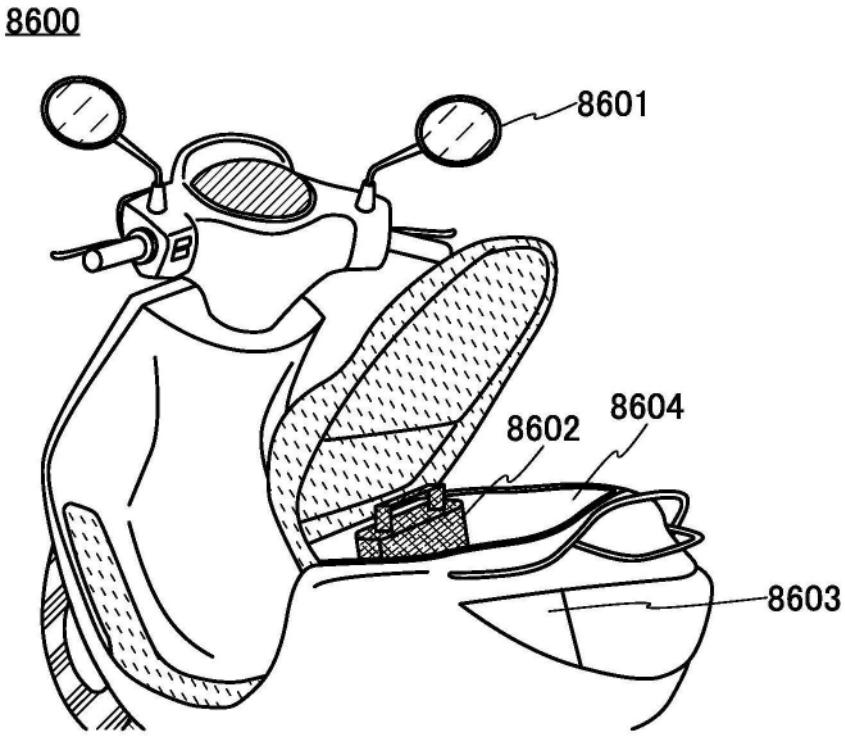


图12C

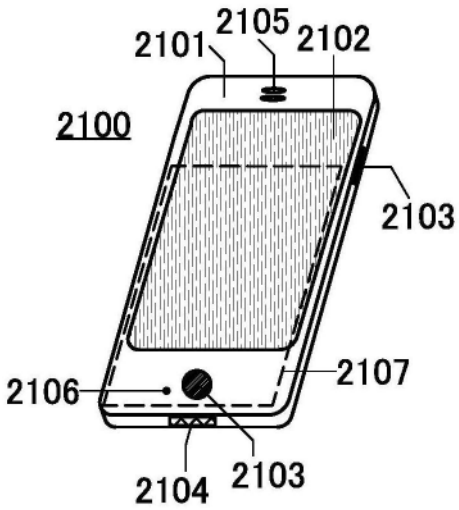

2101
2105
2102
2100
2103
2107
2106
2104
2103

图13A

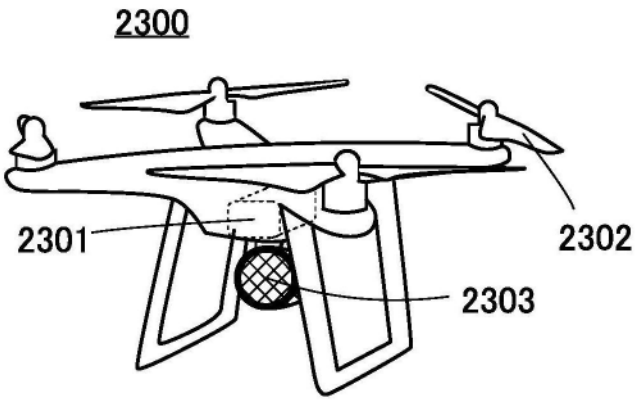

2300
2301
2302
2303

图13B

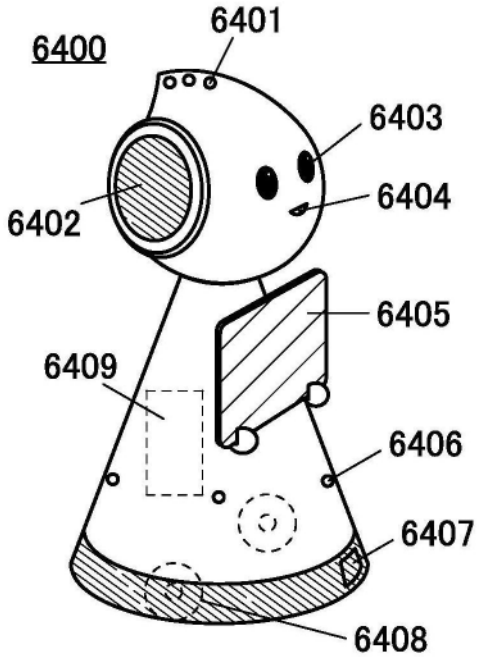

6400
6401
6403
6404
6402
6405
6409
6406
6407
6408

图13C

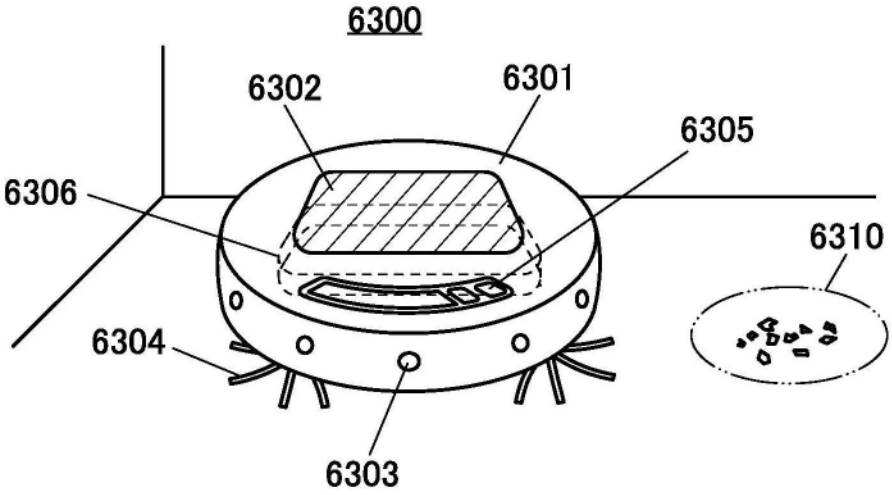

6300
6302
6301
6305
6306
6310
6304
6303

图13D

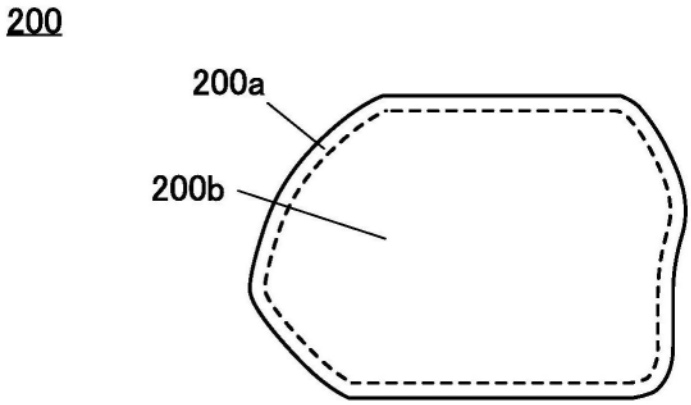

200
200a
200b

图14

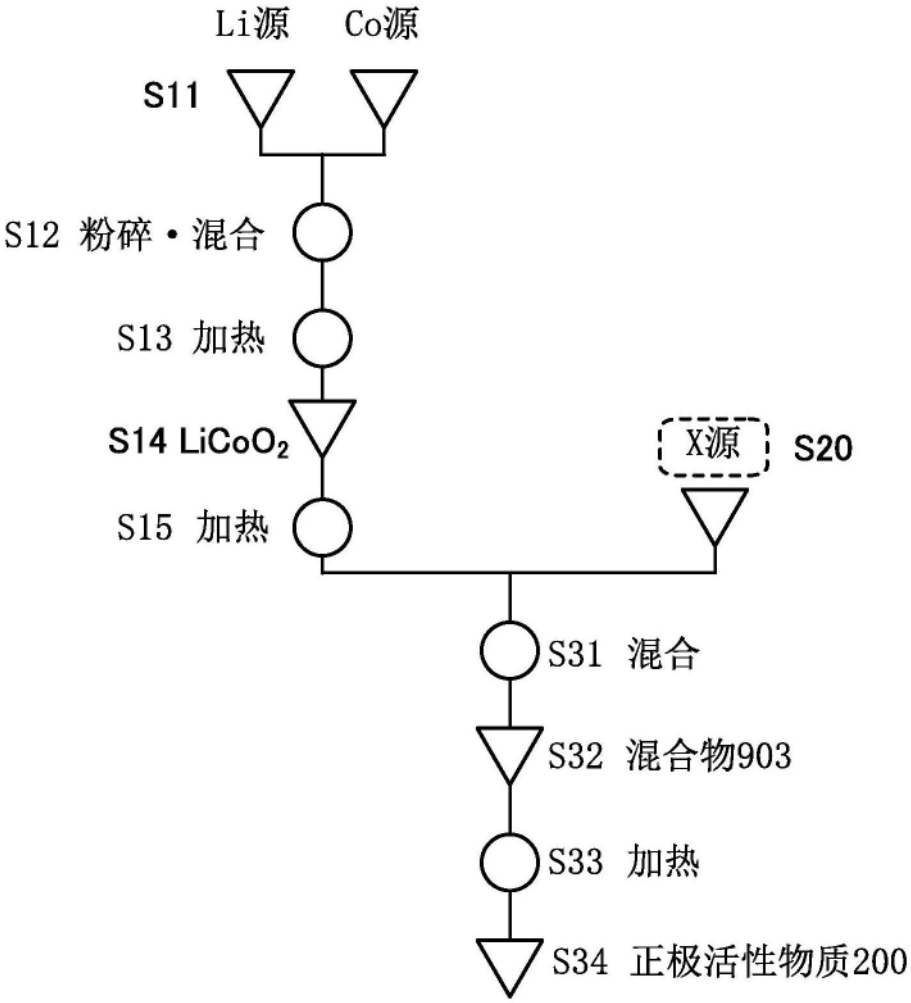

Li源
Co源
S11
S12 粉碎·混合
S13 加热
S14 $LiCoO_2$
S15 加热
X源
S20
S31 混合
S32 混合物903
S33 加热
S34 正极活性物质200

图15

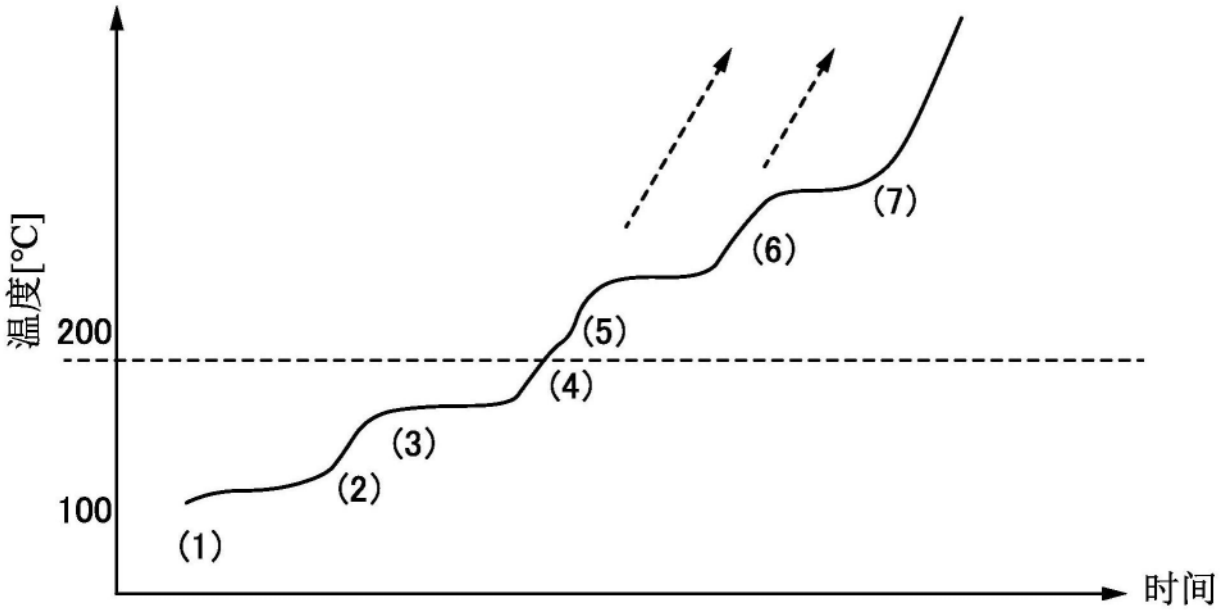

温度[°C]
200
100
(1)
(2)
(3)
(4)
(5)
(6)
(7)
时间

图16

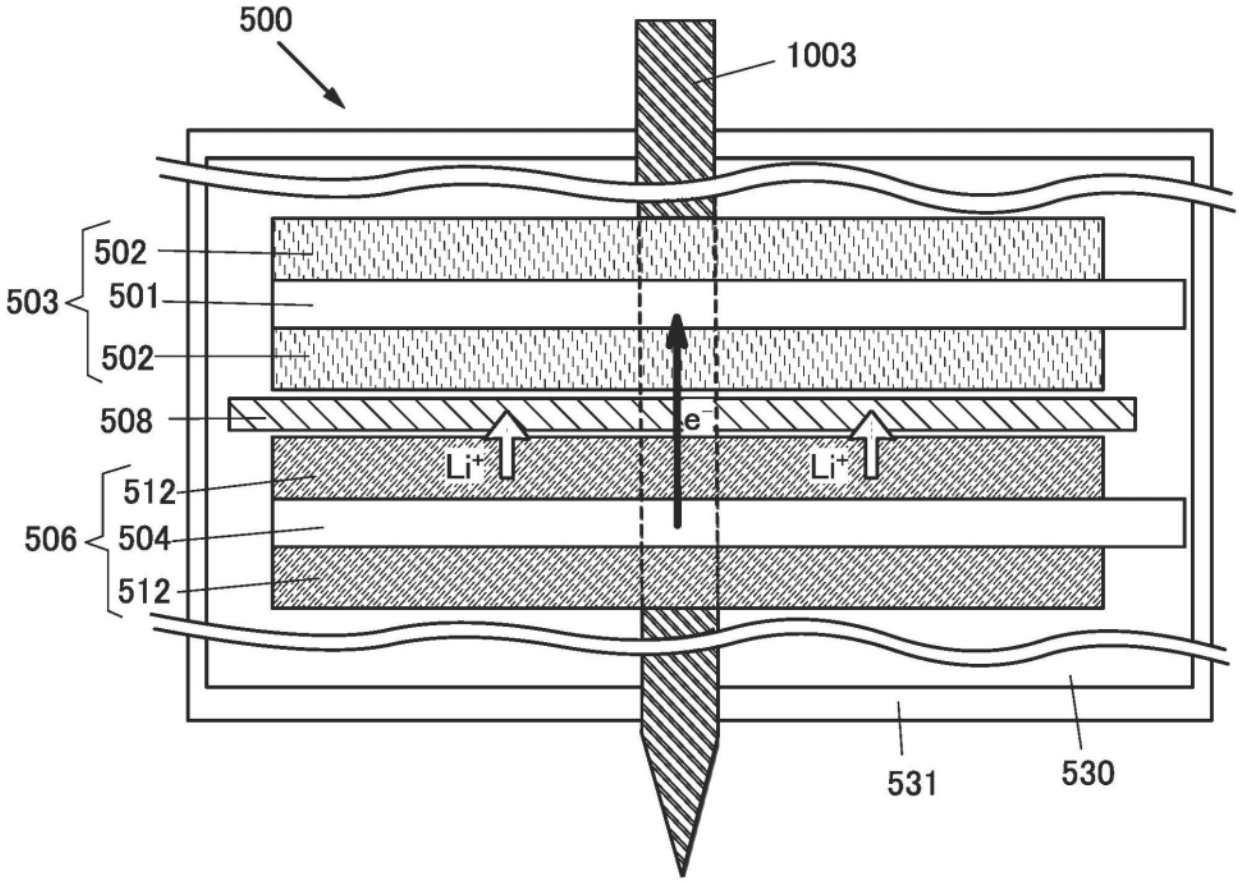

500
1003
503
502
501
502
508
e⁻
Li⁺
Li⁺
506
512
504
512
531
530

图17A

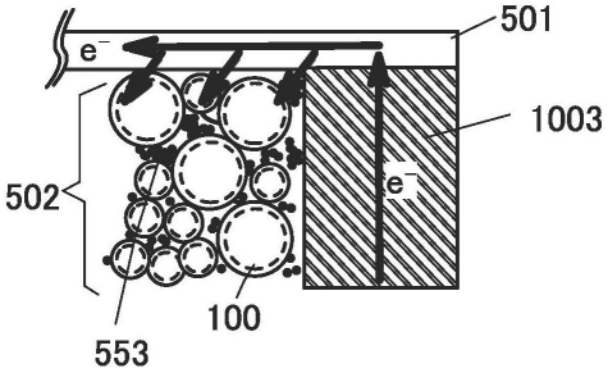


图17B

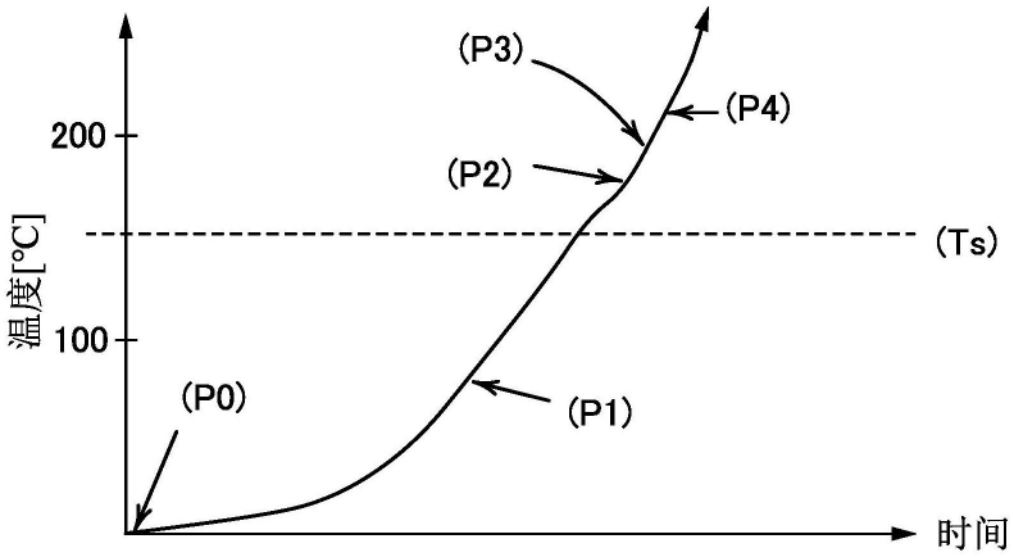


图18

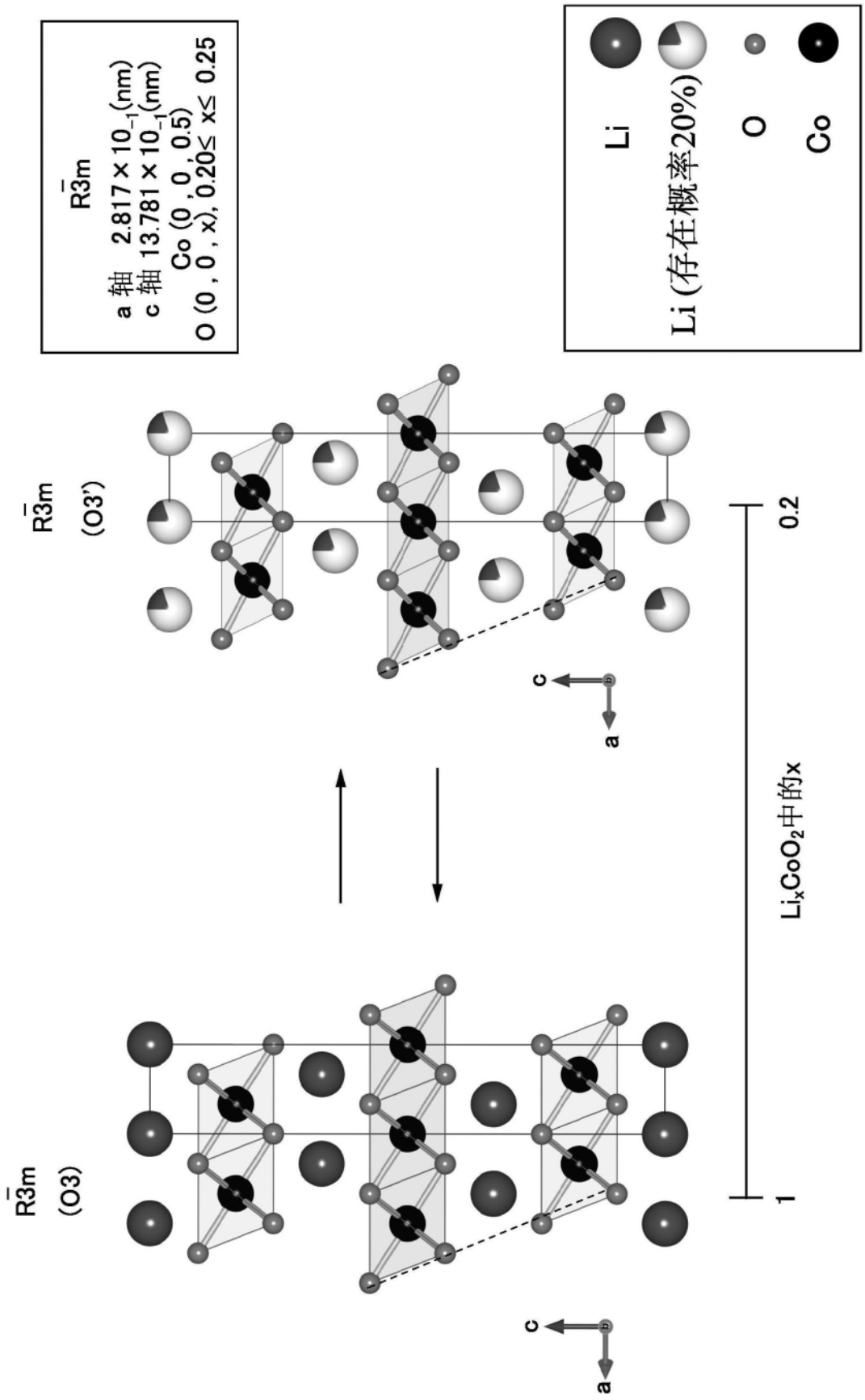

R3̄m
a 轴 2.817×10⁻¹(nm)
c 轴 13.781×10⁻¹(nm)
Co (0 , 0 , 0.5)
O (0 , 0 , x), 0.20≤ x≤ 0.25
Li
Li (存在概率20%)
O
Co
R3̄m
(O3')
R3̄m
(O3)
c
a
0.2
1
LixCoO2中的x

图19

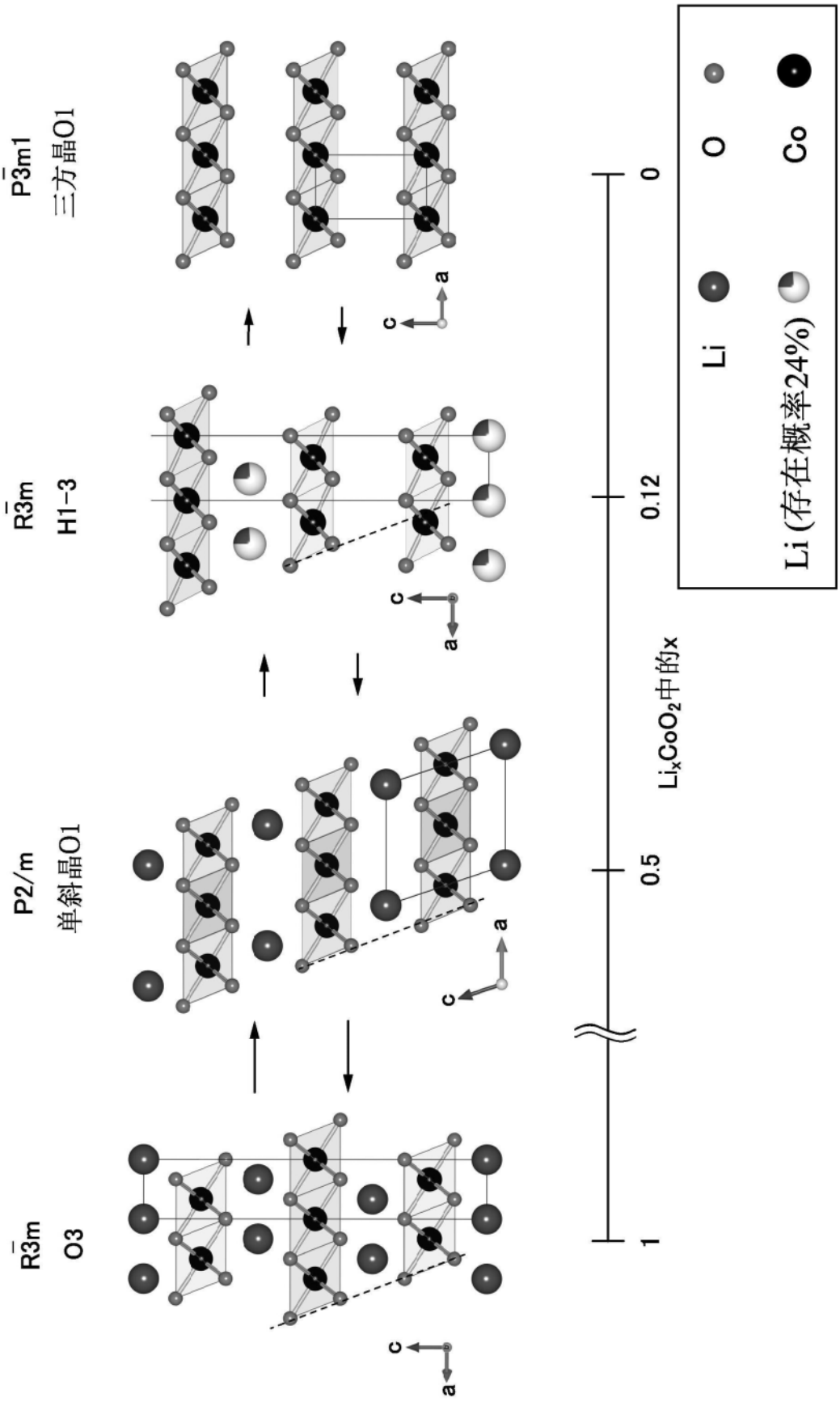

P3̄m1
三方晶O1
R3̄m
H1-3
P2/m
单斜晶O1
R3̄m
O3
c
a
1
0.5
0.12
0
LixCoO2中的x
Li
O
Co
Li (存在概率24%)

图20

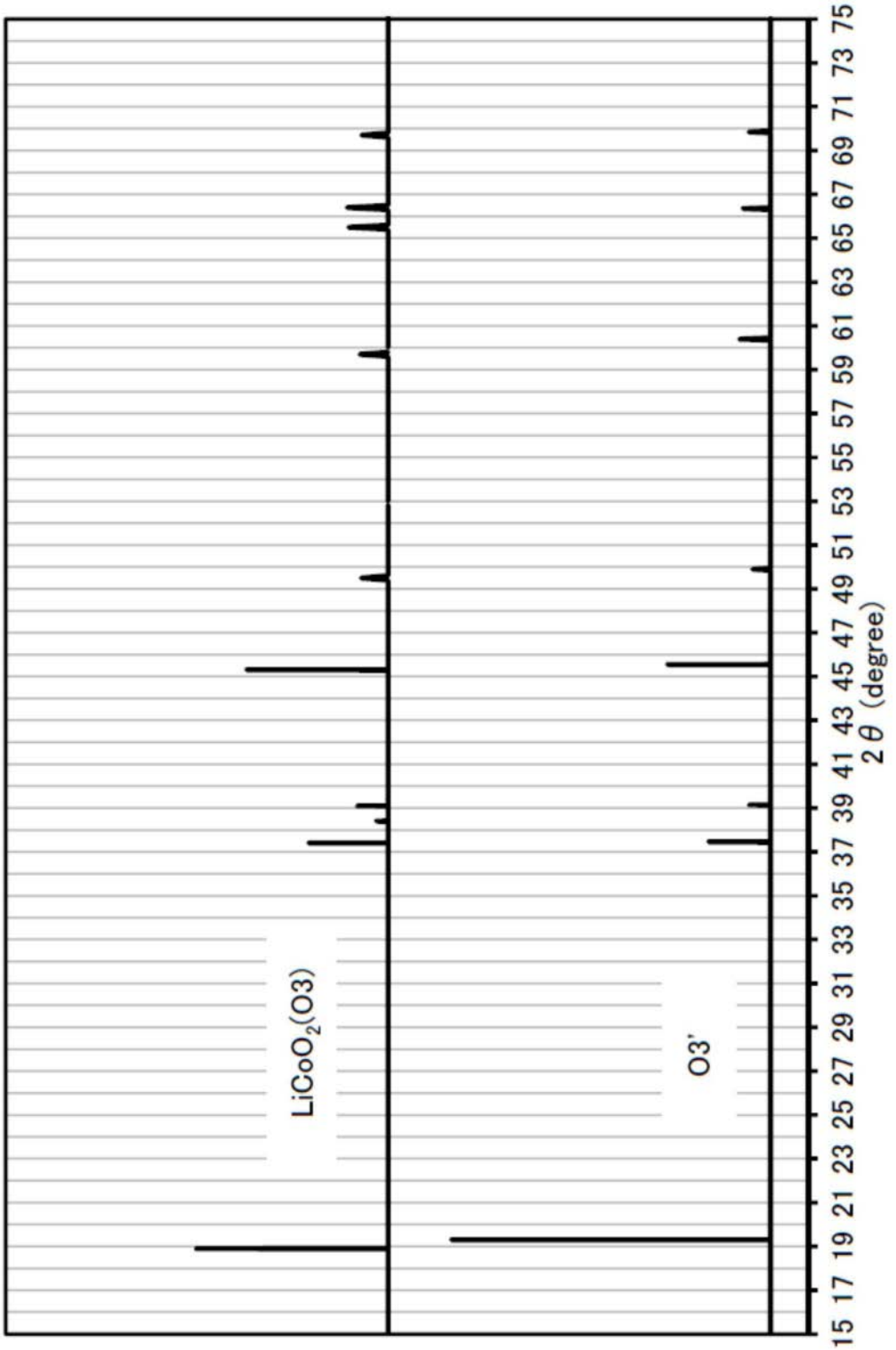

15 17 19 21 23 25 27 29 31 33 35 37 39 41 43 45 47 49 51 53 55 57 59 61 63 65 67 69 71 73 75
2θ (degree)
LiCoO2(O3)
O3'

图21

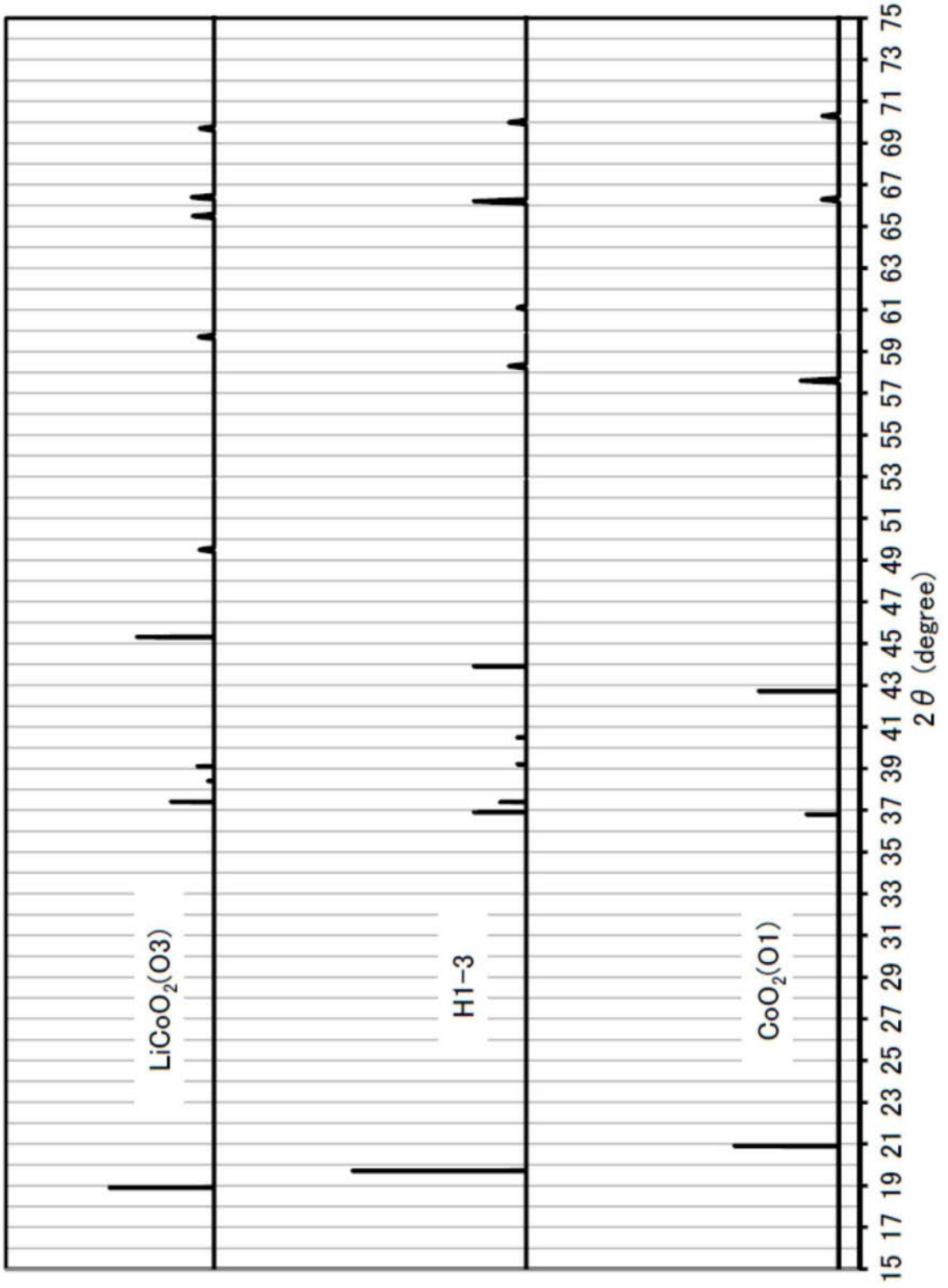

LiCoO2(O3)
H1-3
CoO2(O1)
15 17 19 21 23 25 27 29 31 33 35 37 39 41 43 45 47 49 51 53 55 57 59 61 63 65 67 69 71 73 75
2θ (degree)

图22