



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115188931 A

(43) 申请公布日 2022. 10. 14

(21) 申请号 202210231207.4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2017.10.06

H01M 4/36 (2006.01)

(30) 优先权数据

H01M 4/525 (2010.01)

2016-200835 2016.10.12 JP

H01M 10/0525 (2010.01)

2017-052309 2017.03.17 JP

2017-100619 2017.05.22 JP

(62) 分案原申请数据

201780060660.0 2017.10.06

(71) 申请人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川县厚木市

(72) 发明人 川上贵洋 落合辉明 门马洋平

鹤田彩惠 高桥正弘 三上真弓

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

专利代理师 姜冰 李啸

权利要求书2页 说明书46页 附图70页

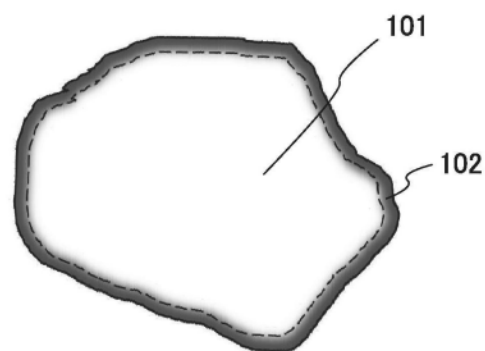
(54) 发明名称

正极活性物质粒子以及正极活性物质粒子的制造方法

(57) 摘要

本公开的发明名称是“正极活性物质粒子以及正极活性物质粒子的制造方法”。提供一种当被用于锂离子二次电池时抑制因充放电循环导致的容量减少的正极活性物质。通过偏析在正极活性物质的表层部形成覆盖层。正极活性物质包括第一区域及第二区域。第一区域存在于正极活性物质的内部。第二区域存在于正极活性物质的表层部及内部的一部分。第一区域包含锂、过渡金属及氧。第二区域包含镁、氟及氧。

100



1. 一种具有正极、负极和电解液的锂离子二次电池的制造方法,所述正极具有正极活性物质粒子,所述锂离子二次电池的制造方法包括:

通过加热具有锂、镍、钴、锰、镁、氧和氟的材料的工序来形成所述正极活性物质粒子,

通过加热所述材料,镁在所述正极活性物质粒子的表层部和所述正极活性物质粒子的有晶体缺陷的部分进行偏析。

2. 一种具有正极、负极和电解液的锂离子二次电池的制造方法,所述正极具有正极活性物质粒子,所述锂离子二次电池的制造方法包括:

通过加热具有锂、镍、钴、锰、镁、氧和氟的材料的工序来形成所述正极活性物质粒子,

通过加热所述材料,镁在所述正极活性物质粒子的表层部和所述正极活性物质粒子的有晶体缺陷的部分进行偏析,

由于所述偏析,通过X射线光子分光法所测定的所述正极活性物质粒子的表面的镁浓度与氟浓度之比为 $Mg:F=y:1$ ($3 \leq y \leq 5$)。

3. 一种具有正极、负极和电解液的锂离子二次电池的制造方法,所述正极具有正极活性物质粒子,所述锂离子二次电池的制造方法包括:

通过在 500°C 以上且 1200°C 以下、50小时以下在具有氧的气氛中加热具有锂、镍、钴、锰、镁、氧和氟的材料的工序来形成所述正极活性物质粒子,

通过加热所述材料,镁在所述正极活性物质粒子的表层部上进行偏析。

4. 一种具有正极、负极和电解液的锂离子二次电池的制造方法,所述正极具有正极活性物质粒子,所述锂离子二次电池的制造方法包括:

通过在 500°C 以上且 1200°C 以下、50小时以下在具有氧的气氛中加热具有锂、镍、钴、锰、镁、氧和氟的材料的工序来形成所述正极活性物质粒子,

通过加热所述材料,镁在所述正极活性物质粒子的表层部上进行偏析,

由于所述偏析,通过X射线光子分光法所测定的所述正极活性物质粒子的表面的镁浓度与氟浓度之比为 $Mg:F=y:1$ ($3 \leq y \leq 5$)。

5. 如权利要求1至权利要求4中任一项所述的锂离子二次电池的制造方法,所述材料的加热在 700°C 以上且 1000°C 以下进行。

6. 如权利要求5所述的锂离子二次电池的制造方法,所述材料的加热在 800°C 左右进行。

7. 如权利要求5所述的锂离子二次电池的制造方法,在所述材料的加热之后,在所述材料的加热的升温时间以上的时间冷却到室温。

8. 如权利要求1到权利要求4中任一项所述的锂离子二次电池的制造方法,通过在 800°C 以上且 1050°C 以下、2小时以上且20小时以下加热混合了锂源、钴源、镁源和氟源的混合物的工序来形成所述材料。

9. 如权利要求8所述的锂离子二次电池的制造方法,所述混合物的加热在 900°C 以上且 1000°C 以下进行。

10. 如权利要求8所述的锂离子二次电池的制造方法,所述混合物的加热在露点为 -50°C 以下的干燥气氛中进行。

11. 如权利要求8所述的锂离子二次电池的制造方法,在所述混合物的加热之后,在所述混合物的加热的升温时间以上的时间冷却到室温。

12. 如权利要求8所述的锂离子二次电池的制造方法,所述氟源中含有的氟与所述镁源中含有的镁的原子数比为 $\text{Mg:F}=1:\text{x}$ ($1.5 \leq \text{x} \leq 4$)。

正极活性物质粒子以及正极活性物质粒子的制造方法

技术领域

[0001] 本发明的一个实施方式涉及一种物品、方法或者制造方法。本发明涉及一种工序(process)、机器(machine)、产品(manufacture)或者组合物(composition of matter)。本发明的一个实施方式涉及一种半导体装置、显示装置、发光装置、蓄电装置、照明装置、电子设备或它们的制造方法。尤其是,本发明的一个实施方式涉及可用于二次电池的正极活性物质、二次电池以及包括二次电池的电子设备。

[0002] 在本说明书中,蓄电装置是表示具有蓄电功能的元件及装置的总称。例如,锂离子二次电池等蓄电装置(也称为二次电池)、锂离子电容器及双电层电容器包括在蓄电装置的范畴内。

[0003] 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

[0004] 近年来,对锂离子二次电池、锂离子电容器及空气电池等各种蓄电装置的研究开发日益火热。尤其是,伴随手机、智能手机、笔记本个人计算机等便携式信息终端、便携式音乐播放机、数码相机、医疗设备、混合动力汽车(HEV)、电动汽车(EV)及插电式混合动力汽车(PHEV)等新一代清洁能源汽车等的半导体产业的发展,高输出、大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,锂离子二次电池成为现代信息化社会中不可缺少的物品。

[0005] 作为目前锂离子二次电池被要求的特性,有:大容量化、循环特性的提高、各种环境下的安全工作及长期可靠性。

[0006] 作为增加锂离子二次电池容量的方法,已知增加充电电压的方法。例如,当充电电压为4.3V时,经常用作锂离子二次电池的正极活性物质的钴酸锂的容量为155mAh/g,当充电电压升高到4.6V时为220mAh/g(参照图21A)。

[0007] 然而,已知因充电电压增加导致循环特性恶化。例如,通常,当充电电压为4.4V时,在30个循环后钴酸锂的容量保持率为95%以上,但是,当充电电压升高到4.6V时,在30个循环后钴酸锂的容量保持率降低至50%以下(参照图21B)。

[0008] 因此,为了提高锂离子二次电池的循环特性及容量,正在检讨正极活性物质的改进(专利文献1及专利文献2)。

[专利文献]

[0009] [专利文献1]日本专利申请公开第2012-018914号公报

[专利文献2]日本专利申请公开第2016-076454号公报

发明内容

[0010] 如此,锂离子二次电池及用于其中的正极活性物质的开发受到容量、循环特性、充放电特性、可靠性、安全性及成本等各种方面的改进的影响。

[0011] 本发明的一个实施方式的一个目的是提供一种当被用于锂离子二次电池时抑制因充放电循环导致的容量减少的正极活性物质。本发明的一个实施方式的另一个目的是提供一种大容量二次电池。本发明的一个实施方式的另一个目的是提供一种充放电特性良好的二次电池。本发明的一个实施方式的另一个目的是提供一种安全性或可靠性高的二次电池。

[0012] 本发明的一个实施方式的另一个目的是提供一种新颖的物质、活性物质、蓄电装置或它们的制造方法。

[0013] 注意,上述目的的记载不妨碍其他目的的存在。在本发明的一个实施方式中,并不需要实现所有上述目的。可以从说明书、附图、权利要求书的记载抽出上述以外的目的。

[0014] 为了实现上述目的,本发明的一个实施方式的特征在于:通过偏析在正极活性物质的表层部形成覆盖层。

[0015] 本发明的一个实施方式是一种正极活性物质。该正极活性物质包括第一区域及第二区域。第一区域存在于正极活性物质的内部。第二区域存在于正极活性物质的表层部及正极活性物质的内部的一部分。第一区域包含锂、过渡金属及氧。第二区域包含镁、氟及氧。

[0016] 本发明的一个实施方式是一种正极活性物质。该正极活性物质包含锂、过渡金属、氧、镁及氟。通过X射线光电子能谱测量出的正极活性物质的表面的锂、过渡金属、氧、镁及氟的总原子量设为100atomic%。通过X射线光电子能谱测量出的正极活性物质的表面的镁浓度为1atomic%以上且16atomic%以下。通过X射线光电子能谱测量出的正极活性物质的表面的氟浓度为0.2atomic%以上且4atomic%以下。

[0017] 本发明的一个实施方式是一种正极活性物质。该正极活性物质包含锂、过渡金属、氧、镁及氟。通过X射线光电子能谱测量出的正极活性物质的表面的镁浓度与氟浓度的比率为 $Mg:F=y:1$ ($3 \leq y \leq 5$)。

[0018] 本发明的一个实施方式是一种正极活性物质。该正极活性物质包含锂、过渡金属、氧、镁及氟。通过X射线光电子能谱测量出的正极活性物质的表面的氟的键能的峰值位置为682eV以上且低于685eV。

[0019] 在上述结构中,过渡金属优选包含钴。或者,过渡金属优选包含锰、钴及镍。

[0020] 本发明的一个实施方式是一种正极活性物质,该正极活性物质包括第一区域及第二区域。第一区域存在于正极活性物质的内部。第一区域包含锂、过渡金属及氧。第一区域具有层状岩盐型结晶结构。第二区域存在于正极活性物质的表层部及正极活性物质的内部的一部分。第二区域包含镁、氟及氧。第二区域具有岩盐型结晶结构。第一区域的结晶取向和第二区域的结晶取向对齐。通过X射线光电子能谱测量出的正极活性物质的表面的镁浓度与氟浓度的比率为 $Mg:F=y:1$ ($3 \leq y \leq 5$)。

[0021] 在上述结构中,通过X射线光电子能谱测量出的正极活性物质的表面的氟的键能的峰值位置优选为682eV以上且低于685eV。

[0022] 本发明的一个实施方式是一种正极活性物质的制造方法,包括:锂源、过渡金属源、镁源及氟源的混合工序;以800℃以上且1100℃以下进行2小时以上且20小时以下的加热工序;在含氧气氛下以500℃以上且1200℃以下且以50小时以下的保持时间进行的加热工序。氟源所包含的氟及镁源所包含的镁的原子个数比为 $Mg:F=1:x$ ($1.5 \leq x \leq 4$)。

[0023] 本发明的一个实施方式是一种正极活性物质,该正极活性物质包括第一区域及第二区域。第一区域存在于正极活性物质的内部。第一区域包含锂、钴及氧。第二区域包含钴、镁、氟及氧。当利用电子能量损失谱法对正极活性物质进行测量时,第一区域所包含的钴的 L_3/L_2 小于3.8,第二区域所包含的钴的 L_3/L_2 为3.8以上。

[0024] 根据本发明的一个实施方式,可以提供一种当被用于锂离子二次电池时抑制因充放电循环导致的容量减少的正极活性物质。另外,可以提供一种大容量二次电池。另外,可以提供一种充放电特性良好的二次电池。另外,可以提供一种安全性或可靠性高的二次电池。另外,可以提供一种新颖的物质、活性物质、蓄电装置或它们的制造方法。

附图说明

[0025] 图1A至图1C说明正极活性物质的例子。

图2说明正极活性物质的制造方法的例子。

图3A和图3B是作为导电助剂包含石墨烯化合物的活性物质层的截面图。

图4A和图4B说明硬币型二次电池。

图5A至图5D说明圆筒型二次电池。

图6A和图6B说明二次电池的例子。

图7A1至图7B2说明二次电池的例子。

图8A和图8B说明二次电池的例子。

图9说明二次电池的例子。

图10A至图10C说明层压型二次电池。

图11A和图11B说明层压型二次电池。

图12是二次电池的外观。

图13是二次电池的外观。

图14A至图14C说明二次电池的制造方法。

图15A及图15D说明可弯曲的二次电池。

图16A和图16B说明可弯曲的二次电池。

图17A至图17G说明电子设备的例子。

图18A至图18C说明电子设备的例子。

图19说明电子设备的例子。

图20A至图20C说明电子设备的例子。

图21A和图21B说明现有的二次电池的特性。

图22A至图22C是实施例1的正极活性物质的STEM图像及EDX面分析图像(EDXmapping)。

图23A至图23C是实施例1的正极活性物质的STEM图像及EDX面分析图像。

图24是示出实施例1的正极活性物质的表面附近的镁量的图表。

图25A和图25B是示出实施例1的二次电池的循环特性的图表。

图26是示出实施例1的二次电池的循环特性的图表。

图27是示出实施例1的二次电池的循环特性的图表。

图28A和图28B是示出实施例1的二次电池的循环特性的图表。

图29A和图29B是实施例2的正极活性物质的STEM图像。
图30A和图30B是实施例2的正极活性物质的STEM图像。
图31A至图31C是示出实施例2的二次电池的充放电特性的图表。
图32A和图32B是示出实施例2的二次电池的循环特性的图表。
图33A至图33C是实施例3的正极活性物质的STEM图像及FFT图 像。
图34A至图34C是实施例3的正极活性物质的STEM图像及FFT图 像。
图35A至图35C是实施例3的正极活性物质的STEM图像及EDX面 分析图像。
图36是实施例3的正极活性物质的TEM图像。
图37A1至图37B2是实施例3的正极活性物质的STEM图像及EDX 面分析图像。
图38说明实施例3的正极活性物质的ToF-SIMS深度方向分析。
图39说明实施例3的正极活性物质的XPS谱。
图40A和图40B是示出实施例4的二次电池的循环特性的图表。
图41A至图41C是示出实施例4的二次电池的循环特性的图表。
图42A至图42C是示出实施例4的二次电池的循环特性的图表。
图43A和图43B是示出实施例6的二次电池的循环特性的图表。
图44A和图44B是实施例6的正极活性物质的STEM图像。
图45A和图45B是实施例6的正极活性物质的STEM图像。
图46A至图46D是实施例6的正极活性物质的STEM图像及FFT图 像。
图47是实施例6的正极活性物质的STEM图像及结晶结构的推测 模型。
图48A1至图48B2是实施例6的正极活性物质的STEM图像及EDX 面分析图像。
图49A1至图49B2是实施例6的正极活性物质的STEM图像及EDX 面分析图像。
图50是示出实施例7的正极活性物质的EELS分析结果的图表。
图51是示出实施例7的正极活性物质的EELS分析结果的图表。

具体实施方式

[0026] 以下,将参照附图对本发明的实施方式进行详细的说明。注意,本发明的一个实施方式不局限于以下说明,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本发明的方式和详细内容可以被变换为各种形式。此外,本发明不应该被解释为仅限定在下面的实施方式所记载的内容中。

[0027] 此外,在本说明书中使用的各附图中,正极、负极、活性物质层、隔离体、外包装体等各构成要素的大小或厚度等有时为了明确起见而被夸大。因此,各构成要素的尺寸不局限于附图中的尺寸及各构成要素之间的相对尺寸。

[0028] 另外,在本说明书等所说明的本发明的结构中,在不同附图中使用同一附图标记表示同一部分或具有相同功能的部分而省略其重复说明。另外,有时将同一阴影线用于具有相同功能的部分,而不特别附加附图标记。

[0029] 在本说明书等中,将密勒指数用于结晶面和取向的记载。在结晶学上,在使用密勒指数的记载中对数字附上上标横线,但是,在本说明书等中,由于记载的限定,对数字前附上负数符号(-)来表示结晶面和取向。另外,以“[]”表示示出结晶内的取向的个别方位,以“< >”表示示出所有等价晶向的集合方位,以“()”表示示出结晶面的个别方向,以

“{}”表示具有等价对称性的集合面。

[0030] 在本说明书等中,偏析是指在由多个元素(例如A、B、C)形成的固体中某个元素(例如,B)不均匀地分布的现象。

[0031] 在本说明书等中,包含锂及过渡金属的复合氧化物所具有的层状岩盐型结晶结构是指如下结晶结构:具有阳离子和阴离子交替排列的岩盐型离子排列,过渡金属和锂有规律地排列而形成二维平面,因此锂可以二维扩散。另外,也可以存在阳离子或阴离子的空位等缺陷。严格而言,在层状岩盐型结晶结构中,有时岩盐型结晶的晶格变形。

[0032] 岩盐型结晶结构是指其中阳离子和阴离子交替排列的结构。另外,也可以存在阳离子或阴离子的空位。

[0033] 层状岩盐型结晶的阴离子及岩盐型结晶的阴离子形成立方最紧密堆积结构(面心立方晶格结构)。当层状岩盐型结晶和岩盐型结晶接触时,存在阴离子所形成的立方最紧密堆积结构对齐的结晶面。注意,层状岩盐型结晶的空间群为 $R-3m$,其与岩盐型结晶的空间群 $Fm-3m$ 不同,因此,层状岩盐型结晶的满足上述条件的结晶面的指数与岩盐型结晶不同。在本说明书中,在层状岩盐型结晶及岩盐型结晶中,阴离子所形成的立方最紧密堆积结构的取向对齐的状态可以是指结晶取向大致对齐的状态。

[0034] 例如,当具有层状岩盐型结晶结构的钴酸锂与具有岩盐型结晶结构的氧化镁接触时,在如下情况下结晶取向大致一致:钴酸锂的(1-1-4)面与氧化镁的{001}面接触的情况;钴酸锂的(104)面与氧化镁的{001}面接触的情况;钴酸锂的(0-14)面与氧化镁的{001}面接触的情况;钴酸锂的(001)面与氧化镁的{111}面接触的情况;钴酸锂的(012)面与氧化镁的{111}面接触的情况;等。

[0035] 可以根据透射电子显微镜(TEM)图像、扫描透射电子显微镜(STEM)图像、高角度环形暗场-扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)图像、环形明场扫描透射电子显微镜(ABF-STEM)图像等,判断两个区域的结晶取向是否大致对齐。可以将X射线衍射、电子衍射、中子衍射等用作判断依据。在TEM图像等中,阳离子和阴离子的排列被观察为明线和暗线的反复。当层状岩盐型结晶和岩盐型结晶的立方最紧密堆积结构的取向对齐时,观察到层状岩盐型结晶中的明线和暗线的反复与岩盐型结晶中的明线和暗线的反复间的角度为5度以下,优选为2.5度以下的样子。注意,在TEM图像等中,有时不能明确地观察到氧或氟等轻元素,但是在此情况下,可以根据金属元素的排列判断取向的对齐。

[0036] 另外,在本说明书等中,将二维界面的结构有类似性的状态称为“外延(epitaxy)”。将二维界面的结构有类似性的结晶生长称为“外延生长(epitaxial growth)”。此外,将三维结构有相似性或者在结晶学上取向相同的状态称为“拓扑衍生(topotaxy)”。因此,在拓扑衍生的情况下,当观察截面的一部分时,两个区域(例如,基底的区域和通过成长而形成的区域)的结晶取向大致对齐。

[0037] (实施方式1)

[正极活性物质的结构]

首先,参照图1A至图1C说明本发明的一个实施方式的正极活性物质100。如图1A所示,正极活性物质100包括第一区域101及第二区域102。第二区域102既可以位于第一区域101上,又可以覆盖第一区域101的至少一部分。

[0038] 第一区域101具有与第二区域102不同的组成。第二区域102优选为观察到特定元

素偏析的区域。由此,这两个区域的边界有时不明确。在图1A中,用虚线表示第一区域101与第二区域102的边界,并且,跨过虚线的灰色深浅意味着浓度的梯度。在图1B以及以后的附图中,为了方便起见,只用虚线表示第一区域101与第二区域102的边界。关于第一区域101与第二区域102,将在后面详细地说明。

[0039] 如图1B所示,第二区域102可以存在于正极活性物质的内部。例如,当第一区域101是多晶时,特定元素的偏析可以被观察在晶界或其附近,而形成第二区域102。另外,特定元素的偏析也可以被观察在正极活性物质的有结晶缺陷的部分或其附近,而形成第二区域102。注意,在本说明书等中,结晶缺陷是指可以从TEM图像等中观察的缺陷,即,在结晶中进入其他元素的结构。

[0040] 如图1B所示,第二区域102不一定需要覆盖第一区域101整体。

[0041] 换言之,第一区域101存在于正极活性物质100的内部,第二区域102存在于正极活性物质100的表层部。并且,第二区域102也可以存在于正极活性物质100的内部。

[0042] 例如,第一区域101及第二区域102可以分别称为固相A及固相B。

[0043] 在正极活性物质100的粒径过大时,有如下问题:锂的扩散变难;在涂敷在集流体上时,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;与电解质的反应过度等。因此,D50(也称为中值粒径)优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $40\mu\text{m}$ 以下。

[0044] <第一区域101>

第一区域101包含锂、过渡金属及氧。换言之,第一区域101含有包含锂及过渡金属的复合氧化物。

[0045] 作为第一区域101所包含的过渡金属,优选使用可以与锂一起形成层状岩盐型复合氧化物的金属。例如,可以使用锰、钴和镍中的一个或多个。就是说,作为第一区域101所包含的过渡金属,可以只使用钴,可以使用钴和锰,或者可以使用钴、锰和镍。第一区域101除了过渡金属以外还可以包含铝等过渡金属以外的金属。

[0046] 就是说,第一区域101可以包含钴酸锂、镍酸锂、用锰取代钴的一部分的钴酸锂、镍-锰-钴酸锂等、镍-钴-铝酸锂等锂及过渡金属的复合氧化物。

[0047] 第一区域101被用作在正极活性物质100中尤其有助于充放电反应的区域。为了增大包含正极活性物质100的二次电池的容量,第一区域101的体积优选比第二区域102大。

[0048] 因为在层状岩盐型结晶结构中锂容易二维扩散,所以层状岩盐型结构是作为第一区域101优选的。另外,当第一区域101具有层状岩盐型结晶结构时,意外的是,后述的镁等典型元素的偏析容易发生。注意,第一区域101整体不一定必须具有层状岩盐型结晶结构。例如,第一区域101的一部分可以具有结晶缺陷,可以为非晶,或者可以具有其他结晶结构。

[0049] <第二区域102>

第二区域102包含镁、氟及氧。例如,第二区域102可以包含氧化镁,并且氧的一部分也可以被氟取代。

[0050] 第二区域102覆盖第一区域101的至少一部分。第二区域102所包含的氧化镁是在电化学上稳定的材料,即使反复充放电也不容易发生劣化,所以第二区域102适合于覆盖

层。

[0051] 当第二区域102的厚度过薄时,作为覆盖层的功能降低,然而,当第二区域102的厚度过厚时,导致容量下降。因此,第二区域102的厚度优选为0.5nm以上且50nm以下,更优选为0.5nm以上且3nm以下。

[0052] 第二区域102优选具有岩盐型结晶结构,因为其结晶取向容易与第一区域101一致,由此第二区域102容易被用作稳定的覆盖层。注意,第二区域102整体并不一定需要具有岩盐型结晶结构。例如,第二区域102的一部分可以为非晶体,也可以具有其他结晶结构。

[0053] 一般而言,当充放电反复时,在正极活性物质中发生锰或钴等过渡金属溶出电解液中、氧脱离、结晶结构变不稳定等副反应,由此正极活性物质劣化。但是,本发明的一个实施方式的正极活性物质100在表层部包括第二区域102,因此可以使第一区域101中的锂及过渡金属的复合氧化物的结晶结构更稳定。

[0054] 第二区域102包含镁、氟及氧,优选还包含与第一区域101相同的过渡金属。当第一区域101和第二区域102包含相同的过渡金属时,在这些两个区域之间过渡金属的化合价优选彼此不同。具体而言,优选的是,在第一区域101所包含的过渡金属中,3价原子多于呈现其他化合价的原子,在第二区域102所包含的过渡金属中,2价原子多于呈现其他化合价的原子。

[0055] 在第二区域102中的2价过渡金属较多时,如CoO(II)、MnO(II)、Ni(II)等的原子个数比为过渡金属:氧=1:1的金属氧化物较多。这些金属氧化物可以与同样2价过渡金属的氧化镁形成稳定的固溶体。因此,第二区域102可以为进一步稳定且优良的覆盖层。

[0056] 过渡金属的化合价可以利用电子能量损失谱法(energy loss spectroscopy:EELS)、X射线吸收微细结构(X-ray absorption fine structure:XAFS)、X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy:XPS)、电子自旋共振法(electron spin resonance:ESR)、穆斯堡尔谱等测量。尤其是,EELS的空间分辨率高,所以是优选的。即使第二区域102的厚度很薄(几nm左右),也能够进行测量。

[0057] 在利用EELS测量过渡金属的化合价时,可以根据 L_3 与 L_2 的比率(L_3/L_2)判断化合价。 L_3/L_2 越大,2价的过渡金属的比率越高。例如,在利用EELS测量第一区域101和第二区域102所包含的过渡金属时,第一区域101及第二区域102所包含的过渡金属的 L_3/L_2 分别优选为小于3.8及3.8以上。

[0058] 第二区域102除了上述元素以外还可以包含锂。

[0059] 如图1B所示,优选在第一区域101中还存在有第二区域102,此时可以进一步使第一区域101所包含的包含锂和过渡金属的复合氧化物的结晶结构稳定化。

[0060] 此外,第二区域102所包含的氟优选在 MgF_2 、LiF以外的键合状态下存在。具体而言,在对正极活性物质100的表面进行XPS分析时,氟与其它元素的键能的峰值位置优选为682eV以上且低于685eV,更优选为684.3eV左右。该键能不与 MgF_2 和LiF的键能一致。

[0061] 在本说明书等中,XPS分析中的元素的键能的峰值位置是指:在相当于该元素的键能的范围内得到能谱强度的极大值时的键能值。

[0062] <第一区域101与第二区域102的边界>

根据TEM图像、STEM图像、快速傅里叶变换(FFT)分析、能量分散型X射线分析

(EDX)、利用飞行时间二次离子质谱分析法 (ToF-SIMS) 的深度方向的分析、X射线光电子能谱 (XPS)、俄歇电子能谱、热脱附谱分析法 (TDS) 等, 可以确认第一区域101及第二区域102的组成差异。例如, 在正极活性物质100的截面TEM图像及STEM图像中, 构成元素的差异被观察为明亮度差异, 因此可以观察到第一区域101及第二区域102的构成要素的不同。另外, 可以从EDX元素分布图像中观察到第一区域101及第二区域102包含互不相同的元素的情况。但是, 不一定需要在各种分析中观察到第一区域101与第二区域102之间的明确边界。

[0063] 在本说明书等中, 存在于正极活性物质100的表层部的第二区域102的范围是指从正极活性物质100的最表面到在深度方向分析中检测出的镁等典型元素的浓度为峰值的1/5的区域。作为深度方向的分析, 可以使用上述EDX的线分析或利用ToF-SIMS的深度方向的分析等。镁的浓度峰优选存在于从正极活性物质100的表面向中心的深度2nm, 更优选为深度1nm, 进一步优选为深度0.5nm的区域。镁的浓度成为峰值的1/5的深度, 即第二区域102的范围根据制造方法不同。但是, 在后述的制造方法的情况下, 该深度为从正极活性物质的表面2nm至5nm左右的范围。

[0064] 同样地, 在存在于第一区域101中的第二区域102中, 第二区域102的范围是指通过深度方向分析检测出的镁的浓度为峰值的1/5以上的区域。

[0065] 正极活性物质100中的氟分布优选与镁分布重叠。因此, 氟的浓度峰优选存在于从正极活性物质100的表面向中心的深度2nm, 更优选为深度1nm, 进一步优选为深度0.5nm的区域。

[0066] 由此, 第二区域102可以是指镁及氟的浓度从正极活性物质100的表面向内部逐渐降低的浓度倾斜区域。

[0067] 可以通过ToF-SIMS、XPS、俄歇电子能谱、TDS等对镁及氟的浓度进行分析。

[0068] XPS的测量范围为从正极活性物质100的表面到深度5nm左右的区域。因此, 可以对从表面的深度5nm左右的元素浓度定量地进行分析。因此, 当第二区域102的厚度小于5nm时, 可以对第二区域102与第一区域101的一部混合在一起的区域的元素浓度定量地进行分析。当第二区域102的厚度从表面有5nm以上时, 可以对第二区域102的元素浓度定量地进行分析。在对正极活性物质100的表面进行XPS分析的情况下, 当包含锂、第一区域101所包含的过渡金属、氧、氟及镁的原子的总量为100atomic%时, 镁浓度优选为1atomic%以上且16atomic%以下, 氟浓度优选为0.2atomic%以上且4atomic%以下。此外, 镁和氟的浓度比率优选为 $\text{Mg:F} = y:1$ ($3 \leq y \leq 5$) (原子个数比), 更优选为 $\text{Mg:F} = 4:1$ 左右。当镁浓度和氟浓度在上述范围内时, 可以实现当被用于二次电池时呈现极高的循环特性的正极活性物质100。

[0069] 如上所述, 镁和氟的浓度从表面向内部逐渐减小, 因此第一区域101也可以包含镁等第二区域102所包含的元素。同样地, 第二区域102也可以包含第一区域101所包含的元素。此外, 第一区域101也可以包含碳、硫、硅、钠、钙、氯、锆等其他元素。第二区域102也可以包含碳、硫、硅、钠、钙、氯、锆等其他元素。

[0070] [偏析]

第二区域102也可以通过溅射法、固相法、溶胶-凝胶法等液相法等形式形成。但是, 本发明人等发现: 当混合镁源及氟源与起始材料, 然后对该混合物进行加热时, 镁偏析, 而形

成第二区域102。另外，本发明人等还发现：包括通过上述方式形成的第二区域102的正极活性物质具有进一步良好的特性。

[0071] 例如，在专利文献2（日本专利申请公开第2016-076454号公报）的实施例4中，合成包含镁的复合氧化物，然后将该复合氧化物的粉末和氟化锂混合并加热，来在复合氧化物的表面上形成氟化且锂化的表面氧化物。根据该实施例4，从通过上述方式形成的表面氧化物中检测不到镁。

[0072] 然而，本发明人等通过混合镁源及氟源与起始材料，实现将氧化镁偏析在正极活性物质100的表层部。本发明人等发现添加到起始材料中的氟呈现使镁偏析的预料不到的效果。

[0073] 由于第二区域102通过镁偏析形成，镁偏析可以不但产生在正极活性物质100的表层部而且产生在晶界及其附近、结晶缺陷及其附近。形成在晶界及其附近、结晶缺陷及其附近的第二区域102可以有助于第一区域101所包括的包含锂及过渡金属的复合氧化物的结晶结构的更稳定化。

[0074] 为了高效地发生第二区域102的偏析，起始材料的镁和氟的浓度比率优选为 $Mg:F=1:x$ ($1.5 \leq x \leq 4$)（原子个数比）的范围，更优选为 $Mg:F=1:2$ （原子个数比）左右。

[0075] 通过偏析形成的第二区域102所包含的镁和氟的浓度比率优选为 $Mg:F=y:1$ ($3 \leq y \leq 5$)（原子个数比）的范围，例如，更优选为 $Mg:F=4:1$ 左右。

[0076] 通过偏析形成的第二区域102是因外延生长而形成的，所以第一区域101和第二区域102的结晶取向有时部分地大致对齐。也就是说，第一区域101和第二区域102有时处于拓扑衍生（topotaxy）。当第一区域101和第二区域102的结晶取向大致对齐时，第二区域102可以被用作更良好的覆盖层。

[0077] 〈第三区域103〉

注意，虽然以上对正极活性物质100包括第一区域101及第二区域102的例子进行说明，但是本发明的一个实施方式不局限于此。例如，如图1C所示，正极活性物质100也可以包括第三区域103。第三区域103例如可以以与第二区域102的至少一部分接触的方式设置。第三区域103既可以是包含石墨烯化合物等碳的覆盖膜，又可以是包含锂或电解质的分解生成物的覆盖膜。当第三区域103是包含碳的覆盖膜时，可以提高正极活性物质100彼此的导电性、以及正极活性物质100和集流体之间的导电性。当第三区域103是包含锂或电解液的分解生成物的覆盖膜时，可以抑制与电解液的过度反应且提高将其用于二次电池时的循环特性。

[0078] 另外，也可以在第一区域101与第二区域102之间设置缓冲区域。缓冲区域例如除了锂、过渡金属及氧之外优选还包含钛、铝、锆、钒等金属。缓冲区域也可以与第一区域101及第二区域102重叠。当使用包括缓冲区域的正极活性物质100时，进一步可以使第一区域101和第二区域102的结晶结构稳定化，由此可以实现循环特性极高的正极活性物质，所以是优选的。

[0079] [制造方法]

参照图2说明包括第一区域101及第二区域102的正极活性物质100的制造方法。在该方法中，通过偏析形成第二区域102。在本实施方式的说明中，第一区域101所包含的过渡金属为钴，即第一区域101包含钴酸锂。此外，通过偏析形成包含氧化镁及氟的第二区

域102。

[0080] 首先,准备起始材料(S11)。具体而言,对锂源、钴源、镁源及 氟源进行称量。作为锂源,例如可以使用碳酸锂、氟化锂、氢氧化锂。作为钴源,例如可以使用氧化钴、氢氧化钴、氧化氢氧化钴、碳酸钴、草酸钴、硫酸钴等。作为镁源,例如可以使用氧化镁、氟化镁等。作为氟源,例如可以使用氟化锂、氟化镁等。就是说,氟化锂可以被用作锂源及氟源。氟化镁可以被用作镁源或氟源。

[0081] 在本实施方式中,作为锂源使用碳酸锂(Li_2CO_3),作为钴源使用氧化钴(Co_3O_4),作为镁源使用氧化镁(MgO),作为锂源及氟源使用氟化锂(LiF)。

[0082] 原料的镁和氟的原子个数比优选为 $\text{Mg}:\text{F}=1:x$ ($1.5 \leq x \leq 4$)(原子个数比),更优选为 $\text{Mg}:\text{F}=1:2$ (原子个数比)左右。因此,氧化镁和氟化锂的比率优选为 $\text{MgO}:\text{LiF}=1:x$ ($1.5 \leq x \leq 4$)(摩尔比),更优选为 $\text{MgO}:\text{LiF}=1:2$ (摩尔比)左右。

[0083] 例如,各材料的摩尔比可以为如下:

$$1/2 \cdot \text{Li}_2\text{CO}_3 + ((1-z)/3) \cdot \text{Co}_3\text{O}_4 + z \cdot \text{MgO} + 2z \cdot \text{LiF} \\ (z=0.01)$$

[0084] 接着,混合所称量的起始材料(S12)。例如,在混合中可以使用球磨机、砂磨机等。

[0085] 接着,对在S12中混合的材料进行加热(S13)。为了与后面进行的加热工序区别,可以将该工序称为第一加热或焙烧。第一加热优选以800℃以上且1050℃以下进行,更优选以900℃以上且1000℃以下进行。加热时间优选为2小时以上且20小时以下。第一加热优选在干燥空气等干燥气氛下进行。在干燥气氛中,例如,露点优选为-50℃以下,更优选为-100℃以下。在本实施方式中,在如下条件下进行加热:1000℃;10小时;升温速率为200℃/h;以10L/min使露点-109℃的干燥空气流过。

[0086] 通过S13的第一加热,可以合成第一区域101所包括的包含锂及过渡金属的复合氧化物。此外,通过该第一加热,起始材料所包含的镁及氟的一部分偏析在包含锂及过渡金属的复合氧化物的表层部。注意,此时,镁和氟的大部分形成包含锂及过渡金属的复合氧化物中的固溶体。

[0087] 接着,将在S13中被加热的材料冷却到室温(S14)。该冷却时间优选等于或长于升温时间,例如,10小时以上且15小时以下。在冷却后,优选对合成的材料进行筛选。在本实施方式中,使用53μm丝网筛子。

[0088] 另外,作为起始材料,也可以使用预先合成的包含锂、钴、氟、镁的复合氧化物粒子。此时,可以省略步骤S12至步骤S14。

[0089] 接着,对在S14中被冷却的材料进行第二加热(S15)。为了与之前进行的加热工序区别,可以将该工序称为第二加热或退火。第二加热的最适条件根据包含锂、钴、氟、镁的复合氧化物的粒径及组成等不同。但是,规定温度下的保持时间优选为50小时以下,更优选为2小时以上且10小时以下。规定温度优选为500℃以上且1200℃以下,更优选为700℃以上且1000℃以下,进一步优选为800℃左右。优选在包含氧的气氛下进行加热。在本实施方式中,在如下条件下进行加热:800℃;2小时;升温速率为200℃/h;以10L/min使露点-109℃的干燥空气流过。

[0090] 通过S15的第二加热,可以促进包含在起始材料中的镁和氟在包含锂及过渡金属的复合氧化物的表层部偏析。

[0091] 最后,将在S15中被加热的材料冷却到室温。该冷却时间优选等于或长于升温时间。然后,回收被冷却的材料(S16),由此可以获得包括第一区域101及第二区域102的正极活性物质100。

[0092] 通过使用本实施方式所说明的正极活性物质,可以提供高容量且循环特性优异的二次电池。本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0093] (实施方式2)

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

[0094] [正极]

正极包括正极活性物质层及正极集流体。

[0095] <正极活性物质层>

正极活性物质层包含正极活性物质。正极活性物质层也可以包含导电助剂及粘合剂。

[0096] 作为正极活性物质,可以使用上述实施方式所说明的正极活性物质100。当使用上述正极活性物质100时,可以实现高容量且循环特性优异的二次电池。

[0097] 作为导电助剂的例子,可以举出碳材料、金属材料及导电性陶瓷材料。此外,作为导电助剂,也可以使用纤维状的材料。在活性物质层总量中导电助剂所占的比率优选为1wt%以上且10wt%以下,更优选为1wt%以上且5wt%以下。

[0098] 通过利用导电助剂,可以在电极中形成导电网络。通过利用导电助剂,还可以维持正极活性物质粒子彼此之间的导电路径。通过对活性物质层添加导电助剂,可以提高活性物质层的电导性。

[0099] 作为导电助剂的例子,可以举出天然石墨、中间相碳微球等人造石墨、碳纤维。作为碳纤维的例子,可以举出中间相沥青类碳纤维、各向同性沥青类碳纤维、碳纳米纤维及碳纳米管。例如,可以通过气相生长法制造碳纳米管。作为导电助剂的其他例子,可以举出碳黑(例如,乙炔黑(AB))、石墨(黑铅)粒子、石墨烯、富勒烯等碳材料。此外,可以使用铜、镍、铝、银、金等的金属粉末或金属纤维、导电性陶瓷材料等。

[0100] 另外,作为导电助剂也可以使用石墨烯化合物。

[0101] 石墨烯化合物具有高导电性等优良电特性以及高柔软性和高机械强度等优良物理特性。另外,石墨烯化合物具有平面形状。石墨烯化合物可以实现低接触电阻的面接触。此外,石墨烯化合物有时即使薄也具有非常高的导电性,因此可以在活性物质层中以少量高效率地形成导电路径。因此,优选将石墨烯化合物用作导电助剂,因为可以增大活性物质和导电助剂之间的接触面积。在此,特别优选的是,作为石墨烯化合物例如使用石墨烯、多层石墨烯或者被还原过的氧化石墨烯(reduced graphene oxide,以下,“RGO”)。在此,RGO例如是指还原氧化石墨烯(graphene oxide:GO)而得到的化合物。

[0102] 在使用粒径小(例如,1 μ m以下)的活性物质时,活性物质的比表面积大,所以需要更多的活性物质彼此之间的导电路径。因此,有导电助剂的量趋于变多,并且活性物质的含量相对减少的趋势。当活性物质的含量减少时,二次电池的容量也减少。在这种情况下,因为不减少活性物质的含量,所以特别优选使用即使是少量也可以高效地形成导电路径

的石墨烯化合物作为导电助剂。

[0103] 以下,说明作为导电助剂包含石墨烯化合物的活性物质层200的截面结构例子。

[0104] 图3A示出活性物质层200的纵向截面图。活性物质层200包括正极活性物质粒子100、用作导电助剂的石墨烯化合物201以及粘合剂(未图示)。在此,作为石墨烯化合物201,例如可以使用石墨烯或多层石墨烯。石墨烯化合物201优选具有片状。石墨烯化合物201可以具有由部分重叠的多个多层石墨烯和/或多个石墨烯形成的片状。

[0105] 在图3A的活性物质层200的纵向截面中,片状的石墨烯化合物201大致均匀地分散在活性物质层200中。在图3A中示意性地以粗线表示石墨烯化合物201,但是实际上石墨烯化合物201为具有与碳分子的单层或多层的厚度对应的厚度的薄膜。多个石墨烯化合物201以部分覆盖或贴在多个正极活性物质粒子100的表面的方式形成,由此石墨烯化合物201与正极活性物质粒子100形成面接触。

[0106] 在此,多个石墨烯化合物彼此结合,而形成网状的石墨烯化合物薄片(以下称为石墨烯化合物网或石墨烯网)。覆盖活性物质的石墨烯网可以被用作使活性物质彼此结合的粘合剂。因此,可以减少粘合剂的量或不需要使用粘合剂。由此,可以增高电极体积或电极重量中活性物质所占的比例。也就是说,可以提高蓄电装置的容量。

[0107] 在此,优选的是,作为石墨烯化合物201使用氧化石墨烯,混合该氧化石墨烯和活性物质来形成将成为活性物质层200的层,然后进行还原。当在石墨烯化合物201的形成中使用极性溶剂中的分散性极高的氧化石墨烯时,石墨烯化合物201可以大致均匀地分散在活性物质层200中。使溶剂从均匀分散有氧化石墨烯的分散介质中挥发而除去,且将氧化石墨烯还原,因此残留在活性物质层200中的石墨烯化合物201相互部分重叠,以形成面接触的方式分散,由此形成三维导电路径。另外,氧化石墨烯的还原例如可以通过加热处理或者使用还原剂进行。

[0108] 不同于与活性物质形成点接触的乙炔黑等粒状导电助剂,石墨烯化合物201能够形成接触电阻低的面接触,所以可以以比一般的导电助剂少的石墨烯化合物201提高正极活性物质粒子100与石墨烯化合物201之间的导电性。因此,可以增加活性物质层200中的正极活性物质100所占的比率,由此可以增加蓄电装置的放电容量。

[0109] 作为粘合剂,例如可以使用丁苯橡胶(SBR:styrene-butadiene rubber)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯橡胶(styrene-isoprene-styrene rubber)、丙烯腈-丁二烯橡胶、丁二烯橡胶(butadiene rubber)、乙烯-丙烯-二烯共聚物(ethylene-propylene-diene copolymer)等橡胶材料。此外,作为粘合剂也可以使用氟橡胶。

[0110] 作为粘合剂,例如优选使用水溶性高分子。作为水溶性高分子,可以使用多糖类等。作为多糖类,可以使用羧甲基纤维素(CMC)、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰纤维素、再生纤维素等纤维素衍生物、淀粉等。更优选并用这些水溶性高分子和上述橡胶材料。

[0111] 或者,作为粘合剂,优选使用聚苯乙烯、聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯酸钠、聚乙烯醇(PVA)、聚氧化乙烯(PEO)、聚环氧丙烷、聚酰亚胺、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚异丁烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙、聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚丙烯腈(PAN)、三元乙丙聚合物、聚醋酸乙烯酯、硝酸纤维素等材料。

[0112] 作为粘合剂,也可以组合使用上述材料中的多种。

[0113] 例如,也可以组合粘度调节功能特别高的材料与其它材料而使用。例如,橡胶材料等具有高粘结力、高弹性,但是在混合在溶剂中的情况下有时难以进行粘度调节。在这样的情况下,例如,优选将橡胶材料等与粘度调节功能特别高的材料混合。作为粘度调节功能特别高的材料,例如优选使用水溶性高分子。作为粘度调节功能特别良好的水溶性高分子的例子,有上述多糖类,例如可以使用羧甲基纤维素(CMC)、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基纤维素及二乙酰纤维素、再生纤维素等纤维素衍生物、淀粉。

[0114] 此外,羧甲基纤维素等纤维素衍生物当转换成羧甲基纤维素的钠盐、铵盐等盐时,溶解度得到提高,而容易发挥作为粘度调节剂的效果。由于溶解度增高,而在形成电极的浆料时,可以提高活性物质与其他构成要素的分散性。在本说明书中,用作电极的粘合剂的纤维素及纤维素衍生物包含它们的盐。

[0115] 水溶性高分子通过溶解于水使其粘度稳定,可以使活性物质、作为粘合剂组合的其他材料诸如丁苯橡胶等稳定地分散在水溶液中。此外,因为水溶性高分子具有官能团,所以被期待容易稳定地附着于活性物质表面。羧甲基纤维素等纤维素衍生物大多具有羟基、羧基等官能团。因为具有官能团,所以高分子被期待互相作用而广泛地覆盖活性物质表面。

[0116] 当覆盖或接触活性物质表面的粘合剂形成膜时,该膜被期待被用作钝态膜而抑制电解液的分解。在此,钝态膜是指不具有导电性或导电性极低的膜,例如,在钝态膜形成在活性物质表面时,可以抑制在电池反应的电位下电解液分解。优选的是,钝态膜在抑制导电性的同时能够传输锂离子。

[0117] <正极集流体>

正极集流体可以使用不锈钢、金、铂、铝、钛等金属或它们的合金等导电性高的材料形成。用于正极集流体的材料优选不因正极的电位而溶解。此外,正极集流体可以使用添加有硅、钛、钨、钽、钼等提高耐热性的元素的铝合金形成。另外,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的例子,有锆、钛、钪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、钴、镍。集流体可以具有箔状、板状(片状)、网状、冲孔金属网状、拉制金属网状等各种形状。集流体的厚度优选为5 μ m至30 μ m。

[0118] [负极]

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

[0119] <负极活性物质>

作为负极活性物质,例如可以使用合金类材料或碳类材料。

[0120] 作为负极活性物质,可以使用能够通过与锂的合金化反应及脱合金化反应进行充放电反应的元素。例如,可以使用包含硅、锡、镓、铝、锗、铅、锑、铋、银、锌、镉和铟等中的至少一个的材料。这种元素的容量比碳大。尤其是,硅的理论容量大,为4200mAh/g。因此,优选将硅用于负极活性物质。另外,也可以使用含有这些元素的化合物。作为该化合物的例子,可以举出SiO、Mg₂Si、Mg₂Ge、SnO、SnO₂、Mg₂Sn、SnS₂、V₂Sn₃、FeSn₂、CoSn₂、Ni₃Sn₂、Cu₆Sn₅、Ag₃Sn、Ag₃Sb、Ni₂MnSb、CeSb₃、LaSn₃、La₃Co₂Sn₇、CoSb₃、InSb和SbSn。在此,有时将能够通过通过与锂的合金化反应及脱合金化反应进行充放电反应的元素及包含该元素的化合物等称为合金类材料。

[0121] 在本说明书等中, SiO例如是指一氧化硅。SiO也可以表示为 SiO_x 。在此, x优选表示1附近的值。例如x优选为0.2以上且1.5以下, 更优选为0.3以上且1.2以下。

[0122] 作为碳类材料, 可以使用石墨、易石墨化碳(软碳)、难石墨化碳(硬碳)、碳纳米管、石墨烯、碳黑等。

[0123] 作为石墨的例子, 可以举出人造石墨及天然石墨。作为人造石墨的例子, 可以举出中间相碳微球(MCMB)、焦炭基人造石墨(coke-based artificial graphite)、沥青基人造石墨(pitch-based artificial graphite)。作为人造石墨, 可以使用具有球状形状的球状石墨。例如, 优选使用MCMB, 因为MCMB有时具有球状形状。另外, 由于MCMB比较容易减小其表面积, 所以有时是优选的。作为天然石墨的例子, 可以举出鳞片状石墨、球状天然石墨。

[0124] 当锂离子被嵌入在石墨中时(锂-石墨层间化合物的形成时)石墨具有与锂金属大致相同的低电位(0.05V以上且0.3V以下vs. Li/Li^+)。由此, 锂离子二次电池可以具有高工作电压。石墨还有如下优点: 每单位体积的容量较大; 体积膨胀比较小; 较便宜; 与锂金属相比安全性高, 所以是优选的。

[0125] 此外, 作为负极活性物质, 可以使用氧化物诸如二氧化钛(TiO_2)、锂钛氧化物($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、锂-石墨层间化合物(Li_xC_6)、五氧化铌(Nb_2O_5)、氧化钨(WO_2)、氧化钼(MoO_2)。

[0126] 另外, 作为负极活性物质, 可以使用包含锂和过渡金属的氮化物的具有 Li_3N 型结构的 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$ 或 Cu)。例如, $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}_3$ 示出较大的充放电容量(900mAh/g及1890mAh/cm³), 所以是优选的。

[0127] 优选使用包含锂和过渡金属的氮化物, 此时在负极活性物质中含有锂离子, 因此可以将该负极活性物质与用于正极活性物质的 V_2O_5 、 Cr_3O_8 等不包含锂离子的材料组合。当将含有锂离子的材料用作正极活性物质时, 通过预先使包含在正极活性物质中的锂离子脱嵌, 可以使用包含锂和过渡金属的氮化物作为负极活性物质。

[0128] 此外, 可以将引起转化反应的材料用于负极活性物质。例如, 可以使用氧化钴(CoO)、氧化镍(NiO)、氧化铁(FeO)等不与锂形成合金的过渡金属氧化物。作为引起转化反应的材料的其他例子, 可以举出 Fe_2O_3 、 CuO 、 Cu_2O 、 RuO_2 、 Cr_2O_3 等氧化物、 $\text{CoS}_{0.89}$ 、 NiS 、 CuS 等硫化物、 Zn_3N_2 、 Cu_3N 、 Ge_3N_4 等氮化物、 NiP_2 、 FeP_2 、 CoP_3 等磷化物、 FeF_3 、 BiF_3 等氟化物。

[0129] 作为负极活性物质层可包含的导电助剂及粘合剂, 可以使用与正极活性物质层可包含的导电助剂及粘合剂同样的材料。

[0130] <负极集流体>

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

[0131] [电解液]

电解液包含溶剂及电解质。作为电解液的溶剂, 优选使用非质子有机溶剂。例如可以使用碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯、碳酸氯乙酯、碳酸亚乙酯、 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任意比率使用

上述溶剂中的两种以上。

[0132] 当作为电解液的溶剂使用凝胶化的高分子材料时,针对漏液性的安全性等得到提高。而且,可以实现二次电池的薄型化以及轻量化。作为凝胶化的高分子材料的典型例子,可以举出硅酮凝胶、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、氟类聚合物的凝胶等。

[0133] 另外,当作为电解液的溶剂使用一种或多种具有阻燃性及难挥发性的离子液体(室温熔融盐)时,即使蓄电装置的内部发生短路或因过充电等而其内部温度上升也可以防止蓄电装置的破裂或起火。离子液体包含阳离子和阴离子。离子液体包含有机阳离子和阴离子。作为用于电解液的有机阳离子的例子,可以举出季铵阳离子、叔铯阳离子及季鏻阳离子等脂肪族鏻阳离子、咪唑鏻阳离子及吡啶鏻阳离子等芳香族阳离子。作为用于电解液的阴离子的例子,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、全氟烷基磷酸阴离子。

[0134] 作为溶解于上述溶剂中的电解质,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任意比率使用上述锂盐中的两种以上。

[0135] 用于蓄电装置的电解液优选为高度纯化的电解液,并且电解液的构成元素以外的元素(以下,简称为杂质)及粒状尘埃的含量少。具体而言,相对于电解液的杂质重量比率为1%以下,优选为0.1%以下,更优选为0.01%以下。

[0136] 此外,也可以对电解液添加碳酸亚乙烯酯、丙磺酸内酯(PS)、叔丁基苯(TBB)、碳酸氟乙烯酯(FEC)、 LiBOB 或丁二腈、己二腈等二腈化合物等添加剂。相对于溶剂整体的添加材料浓度例如为0.1wt%以上且5wt%以下。

[0137] 另外,也可以使用使聚合物以电解液溶胀而得到的聚合物凝胶电解质。当使用聚合物凝胶电解质时,针对漏液性的安全性等得到提高。而且,可以实现二次电池的薄型化以及轻量化。

[0138] 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。

[0139] 作为聚合物的例子,可以举出聚氧化乙烯(PEO)等具有聚氧化烷烯结构的聚合物、PVDF及聚丙烯腈、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。所形成的聚合物也可以具有多孔形状。

[0140] 此外,也可以使用包含硫化物类无机材料或氧化物类无机材料等无机材料的固体电解质、包含聚氧化乙烯(PEO)类高分子材料等高分子材料的固体电解质代替电解液。当使用固体电解质时,不需要设置隔离体及间隔物。另外,由于可以使电池整体固态化,所以没有漏液的担忧而显著提高安全性。

[0141] [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、陶瓷或使用尼龙(聚酰胺)、维尼纶(聚乙烯醇类纤维)、聚酯、丙烯酸树脂、聚烯烃、聚氨酯的合成纤维。隔离体优选被形成为袋状,而包围正极和负极中的任一个。

[0142] 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。作为陶瓷类材料的例子,可以举出氧化铝粒子、氧化硅粒子。作为氟类材料的例子,可以举出PVDF、聚四氟乙烯。作为聚酰胺类材料的例子,可以举出尼龙、芳族聚酰胺(间位芳族聚酰胺、对位芳族聚酰胺)。

[0143] 当对隔离体涂敷陶瓷类材料时,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。此外,当对隔离体涂敷氟类材料时,易于使隔离体与电极密接,而可以提高输出特性。当对隔离体涂敷聚酰胺类材料(尤其是芳族聚酰胺)时,耐热性得到提高,由此可以提高二次电池的安全性。

[0144] 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,而对聚丙烯薄膜的与负极接触的面涂敷氟类材料。

[0145] 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每单位体积的容量。

[0146] (实施方式3)

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

[0147] [硬币型二次电池]

首先,说明硬币型二次电池的例子。图4A是硬币型(单层扁平型)二次电池的外观图,图4B是其截面图。

[0148] 在硬币型二次电池300中,兼用作正极端子的正极罐301和兼用作负极端子的负极罐302由使用聚丙烯等形成的垫片303被绝缘并密封。正极304包括正极集流体305和以与正极集流体305接触的方式设置的正极活性物质层306。负极307包括负极集流体308和以与负极集流体308接触的方式设置的负极活性物质层309。

[0149] 用于硬币型二次电池300的正极304及负极307的每一个的只在一个表面设置有活性物质层。

[0150] 作为正极罐301及负极罐302,可以使用对电解液具有抗腐蚀性的镍、铝、钛等金属、它们的合金或者它们和其他金属的合金(例如,不锈钢)。另外,为了防止因电解液所引起的腐蚀,正极罐301及负极罐302优选被镍或铝等覆盖。正极罐301及负极罐302分别与正极304及负极307电连接。

[0151] 将负极307、正极304及隔离体310浸渗在电解质中。然后,如图4B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。通过上述方式,可以制造硬币型二次电池300。

[0152] 当将上述实施方式所说明的正极活性物质用于正极304时,可以实现高容量且循环特性优异的硬币型二次电池300。

[0153] [圆筒型二次电池]

接着,参照图5A至图5D对圆筒型二次电池的例子进行说明。如图5A所示,圆筒型二次电池600在顶面具有正极盖(电池盖)601,并在侧面及底面具有电池罐(外装罐)602。上述正极盖与电池罐(外装罐)602通过垫片(绝缘垫片)610被绝缘。

[0154] 图5B是圆筒型二次电池的截面示意图。在中空圆柱状电池罐602的内侧设置有电池元件,在该电池元件中,带状的正极604和带状的负极606夹着隔离体605被卷绕。虽然未图示,但是电池元件以中心销为中心被卷绕。电池罐602的一端关闭且另一端开着。作为电池罐602,可以使用对电解液具有抗腐蚀性的镍、铝、钛等金属、它们的合金或者它们和其他金属的合金(例如,不锈钢)。另外,为了防止电解液所引起的腐蚀,电池罐602优选被镍或铝等覆盖。在电池罐602的内侧,正极、负极及隔离体被卷绕的电池元件设置在对置的一对绝缘板608和609之间。另外,在设置有电池元件的电池罐602的内部注入有非水电解液(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非水电解液。

[0155] 因为圆筒型二次电池的正极及负极被卷绕,从而活性物质优选形成在集流体的两个表面。正极端子(正极集电导线)603与正极604连接,负极端子(负极集电导线)607与负极606连接。正极端子603及负极端子607都可以使用铝等金属材料形成。将正极端子603及负极端子607分别电阻焊接到安全阀机构612及电池罐602底。安全阀机构612与正极盖601通过正温度系数(positive temperature coefficient:PTC)元件611电连接。当电池的内压超过指定的阈值时,安全阀机构612切断正极盖601与正极604的电连接。PTC元件611被用作在温度上升时其电阻增大的热敏感电阻器,并通过电阻的增大来限制电流以防止异常发热。作为PTC元件,可以使用钛酸钡(BaTiO_3)类半导体陶瓷。

[0156] 另外,如图5C所示,也可以将多个二次电池600夹在导电板613和导电板614之间而形成模块615。多个二次电池600也可以被并联连接、被串联连接或者被并联连接后再被串联连接。通过采用包括多个二次电池600的模块615,可以提取较大电力。

[0157] 图5D是模块615的俯视图。为了明确起见,以虚线表示导电板613。如图5D所示,模块615可以包括使多个二次电池600彼此电连接的导线616。可以以与导线616重叠的方式在导线616上设置导电板613。另外,也可以在多个二次电池600之间设置温度控制装置617。在二次电池600过热时,温度控制装置617可以冷却二次电池600,在二次电池600过冷时,温度控制装置617可以加热二次电池600。由此,模块615的性能不容易受到外部气温的影响。

[0158] 当将上述实施方式所说明的正极活性物质用于正极604时,可以实现高容量且循环特性优异的圆筒型二次电池600。

[0159] [二次电池的结构例子]

参照图6A和图6B、图7A1、图7A2、图7B1、图7B2、图8A和图8B以及图9对二次电池的其他结构例子进行说明。

[0160] 图6A及图6B是电池组的外观图。电池组包括电路板900及二次电池913。二次电池913包括端子951及端子952且被签条910覆盖。电池组也可以包括天线914。

[0161] 电路板900被密封材料915固定。电路板900包括电路912。端子911通过电路板900与二次电池913的端子951及952电连接。端子911通过电路板900与天线914及电路912电连接。此外,也可以设置多个端子911,多个端子911被用作控制信号输入端子、电源端子等。

[0162] 例如,电路912被用作保护二次电池913以避免过充电、过放电及过电流的影响的保护电路。电路912也可以设置在电路板900的背面。另外,天线914的形状不局限于线圈状,也可以为线状或板状。另外,还可以使用平面天线、口径天线、行波天线、EH天线、磁场天线或介质天线。天线914例如具有能够与外部设备进行数据通信的功能。作为电池组与

其他设备之间的使用天线918的通信系统,可以使用NFC等能够用于电池组与其他设备之间的响应方式。

[0163] 电池组在二次电池913与天线914之间包括层916。层916例如具有遮蔽来自二次电池913的电磁场的功能。作为层916,例如可以使用磁性体。

[0164] 注意,电池组的结构不局限于图6A及图6B所示的结构。

[0165] 例如,如图7A1及图7A2所示,图6A和图6B的二次电池913的两个对置表面也可以分别设置有天线。图7A1是示出上述对置表面中的一个表面一侧的外观图,图7A2是示出上述对置表面中的另一个表面一侧的外观图。关于与图6A和图6B相同的部分,可以适当地援用图6A和图6B所示的电池组的说明。

[0166] 如图7A1所示,在二次电池913的对置表面中的一个表面上夹着层916设置有天线914,如图7A2所示,在二次电池913的对置表面中的另一个表面上夹着层917设置有天线918。层917例如具有遮蔽来自二次电池913的电磁场的功能。作为层917,例如可以使用磁性体。

[0167] 通过采用上述结构,电池组可以具有两个天线,并可以增大天线914和918双方的尺寸。

[0168] 作为天线918,可以使用具有可应用于天线914的形状的天线。天线918也可以为平板状的导体。该平板状的导体也可以被用作电场耦合用的导体之一。换言之,也可以将天线914用作电容器的两个导体中的一个。由此,不但可以利用电磁场或磁场,而且还可以利用电场交换电力。

[0169] 或者,如图7B1所示,图6A和图6B的电池组也可以设置有显示装置920。显示装置920与端子911电连接。关于与图6A和图6B相同的部分,可以适当地援用图6A和图6B所示的电池组的说明。

[0170] 显示装置920例如可以显示示出是否正在进行充电的图像、示出蓄电量的图像等。作为显示装置920,可以使用电子纸、液晶显示装置、电致发光(EL)显示装置等。例如,通过使用电子纸,可以降低显示装置920的耗电量。

[0171] 或者,如图7B2所示,图6A和图6B所示的二次电池913也可以设置有传感器921。传感器921通过端子922及电路板900与端子911电连接。关于与图6A和图6B相同的部分,可以适当地援用图6A和图6B所示的蓄电装置的说明。

[0172] 传感器921例如具有测量如下因素的功能:位移、位置、速度、加速度、角速度、转动数、距离、光、液、磁、温度、化学物质、声音、时间、硬度、电场、电流、电压、电力、辐射线、流量、湿度、斜率、振动、气味或红外线。通过设置传感器921,例如可以检测出设置有蓄电装置的环境的数据(例如,温度),而将其储存在电路912中的存储器。

[0173] 再者,参照图8A和图8B以及图9对二次电池913的结构例子进行说明。

[0174] 图8A所示的二次电池913在框体930的内部包括设置有端子951和952的卷绕体950。卷绕体950在框体930的内部浸渗在电解液中。端子952与框体930接触。绝缘材等防止端子951与框体930接触。注意,为了方便起见,在图8A中分离地图示框体930,但是,实际上卷绕体950被框体930覆盖,端子951及952延伸到框体930的外侧。作为框体930,可以使用金属材料(铝等)或树脂材料。

[0175] 另外,如图8B所示,也可以使用多个材料形成图8A的框体930。例如,在图8B的二

次电池913中,框体930a和框体930b贴合在一起,并且卷绕体950设置在由框体930a及框体930b围绕的区域中。

[0176] 作为框体930a,可以使用有机树脂等绝缘材料。尤其是,当将有机树脂等的材料用于形成天线的面时,可以抑制由于二次电池913的电场的屏蔽。当由于框体930a的电场的屏蔽小时,也可以在框体930a的内部设置天线914及918等天线。作为框体930b,例如可以使用金属材料。

[0177] 图9示出卷绕体950的结构。卷绕体950包括负极931、正极932和隔离体933。卷绕体950是夹着隔离体933使负极931和正极932彼此重叠来形成叠层片,并且将该叠层片卷绕而得到的。另外,也可以层叠多个包括负极931、正极932和隔离体933的叠层。

[0178] 负极931通过端子951及952中的一方与图6A和图6B的端子911连接。正极932通过端子951及952中的另一方与图6A和图6B的端子911连接。

[0179] 当将上述实施方式所说明的正极活性物质用于正极932时,可以实现高容量且循环特性优异的二次电池913。

[0180] [层压型二次电池]

接着,参照图10A至图10C、图11A和图11B、图12、图13、图14A至图14C、图15A、图15B1、图15B2、图15C及图15D以及图16A和图16B对层压型二次电池的例子进行说明。在层压型二次电池具有柔性,且被用于至少一部分具有柔性的电子设备时,可以沿着电子设备的变形使二次电池弯曲。

[0181] 参照图10A至图10C说明层压型二次电池980。层压型二次电池980包括图10A所示的卷绕体993。卷绕体993包括负极994、正极995以及隔离体996。与图9所说明的卷绕体950同样,卷绕体993是夹着隔离体996使负极994和正极995互相重叠来形成叠层片,并且将该叠层片卷绕而得到的。

[0182] 另外,包括负极994、正极995以及隔离体996的叠层的叠层个数可以根据所需的容量和元件体积适当地决定。负极994通过导线电极997和导线电极998中的一个与负极集流体(未图示)连接。正极995通过导线电极997和导线电极998中的另一个与正极集流体(未图示)连接。

[0183] 如图10B所示,在通过热压合等贴合被用作外包装体的薄膜981和具有凹部的薄膜982而形成的空间中容纳上述卷绕体993,由此可以形成图10C所示的二次电池980。卷绕体993包括导线电极997和导线电极998,并在薄膜981和具有凹部的薄膜982所形成的空间内浸渗在电解液。

[0184] 作为薄膜981和具有凹部的薄膜982,例如可以使用铝等金属材料或树脂材料。通过作为薄膜981及具有凹部的薄膜982使用树脂材料,在被施加外部力量时薄膜981及具有凹部的薄膜982可以变形,由此可以制造柔性二次电池。

[0185] 虽然图10B和图10C示出由两个膜形成空间的例子,但是上述卷绕体993也可以配置于将一个膜弯折形成空间中。

[0186] 当将上述实施方式所说明的正极活性物质用于正极995时,可以实现高容量且循环特性优异的二次电池980。

[0187] 在图10A至图10C中示出在被用作外包装体的薄膜所形成的空间中包括卷绕体的二次电池980的例子,但是如图11A和图11B所示,二次电池也可以在被用作外包装体的薄

膜所形成的空间中包括长方形的多个正极、长方形的多个隔离体及长方形的多个负极。

[0188] 图11A所示的层压型二次电池500包括:包含正极集流体501及正极活性物质层502的正极503;包含负极集流体504及负极活性物质层505的负极506;隔离体507;电解液508;以及外包装体509。在外包装体509内的正极503与负极506之间设置有隔离体507。在外包装体509内充满了电解液508。作为电解液508,可以使用实施方式2所示的电解液。

[0189] 在图11A所示的层压型二次电池500中,正极集流体501及负极集流体504还被用作与外部电接触的端子。因此,正极集流体501及负极集流体504也可以被配置为部分露出到外包装体509的外侧。此外,也可以通过超声波焊接使导线电极与正极集流体501或负极集流体504接合,来使导线电极露出到外包装体509的外侧,而不使正极集流体501及负极集流体504露出到外包装体509的外侧。

[0190] 作为层压型二次电池500的外包装体509,例如可以使用如下三层结构的层压薄膜:在由聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、离聚物、聚酰胺等的材料构成的膜上设置铝、不锈钢、铜、镍等的高柔性的金属薄膜,并且在该金属薄膜上作为外包装体的外表面设置聚酰胺类树脂、聚酯类树脂等的绝缘性合成树脂薄膜。

[0191] 图11B示出层压型二次电池500的截面结构的例子。为了简化起见,图11A示出包括两个集流体的例子,但是实际上的电池包括多个电极层。

[0192] 图11B中的例子包括16个电极层。即使包括16个电极层,二次电池500也具有柔性。图11B示出包括8层的负极集流体504和8层的正极集流体501的总和16层的结构。另外,图11B示出负极的提取部的截面,8层的负极集流体504通过超声波焊接彼此接合。当然,电极层的个数不局限于16,既可以多于16,又可以少于16。在电极层的个数多的情况下,二次电池可以具有大容量。反之,在电极层的个数少的情况下,二次电池可以具有薄厚度及优良的柔性。

[0193] 图12及图13示出层压型二次电池500的外观图的例子。在图12及图13中包括:正极503;负极506;隔离体507;外包装体509;正极导线电极510;以及负极导线电极511。

[0194] 图14A示出正极503及负极506的外观图。正极503包括正极集流体501,正极活性物质层502形成在正极集流体501的表面。正极503还具有正极集流体501的一部分露出的区域(以下,称为极耳区域(tabregion))。负极506具有负极集流体504,负极活性物质层505形成在负极集流体504的表面。负极506还具有负极集流体504的一部分露出的区域,即极耳区域。正极及负极所具有的极耳区域的面积及形状不局限于图14A所示的例子。

[0195] [层压型二次电池的制造方法]

在此,参照图14B及图14C对在图12中示出其外观的层压型二次电池的制造方法的例子进行说明。

[0196] 首先,层叠负极506、隔离体507和正极503。图14B示出包括负极506、隔离体507和正极503的叠层。在此,示出包括5组负极和4组正极的例子。接着,使正极503的极耳区域彼此接合,并且使正极导线电极510与最表面的正极的极耳区域接合。该接合例如可以利用超声波焊接进行。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。

[0197] 然后,在外包装体509上配置负极506、隔离体507及正极503。

[0198] 接着,如图14C所示,使外包装体509沿着虚线折叠。然后,使外包装体509的外周

部接合。该接合例如可以使用热压合进行。此时，为了后面注入电解液508，使外包装体509的一部分(或一个边)处于不接合的状态(以设置导入口)。

[0199] 接着，将电解液508从外包装体509的导入口导入到外包装体509内。优选在减压气氛下或惰性气体气氛下导入电解液508。最后，使导入口接合。通过上述方式，可以制造层压型二次电池500。

[0200] 当将上述实施方式所说明的正极活性物质用于正极503时，可以实现高容量且循环特性优异的二次电池500。

[0201] [可弯曲的二次电池]

接着，参照图15A、图15B1、图15B2、图15C及图15D以及图16A和图16B对可弯曲的二次电池的例子进行说明。

[0202] 图15A示出可弯曲的二次电池250的俯视示意图。图15B1、图15B2、图15C分别是沿着图15A中的截断线C1-C2、截断线C3-C4、截断线A1-A2的截面示意图。电池250包括外包装体251、容纳于外包装体251中的正极211a及负极211b。与正极211a电连接的导线212a以及与负极211b电连接的导线212b延伸到外包装体251的外侧。在由外包装体251围绕的区域中除了正极211a及负极211b以外还密封有电解液(未图示)。

[0203] 图16A和图16B示出电池250所包括的正极211a及负极211b。图16A是说明正极211a、负极211b及隔离体214的叠层顺序的立体图。图16B是除了正极211a及负极211b以外还示出导线212a及导线212b的立体图。

[0204] 如图16A所示，电池250包括多个长方形正极211a、多个长方形负极211b以及多个隔离体214。正极211a及负极211b都包括突出的极耳部分以及极耳以外的部分。在正极211a的一个面的极耳以外的部分形成有正极活性物质层，在负极211b的一个面的极耳以外的部分形成有负极活性物质层。

[0205] 以正极211a的没有形成正极活性物质层的面互相接触且负极211b的没有形成负极活性物质层的面互相接触的方式层叠正极211a及负极211b。

[0206] 另外，正极211a的形成有正极活性物质层的面与负极211b的形成有负极活性物质层的面之间设置有隔离体214。为方便起见，在图16A中以虚线表示隔离体214。

[0207] 另外，如图16B所示，多个正极211a与导线212a在接合部215a中电连接。多个负极211b与导线212b在接合部215b中电连接。

[0208] 接着，参照图15B1、图15B2、图15C、图15D说明外包装体251。

[0209] 外包装体251具有薄膜形状，以在外包装体251的相对部分间夹着正极211a及负极211b的方式被对折。外包装体251包括折叠部分261、一对密封部262及密封部263。一对密封部262以夹着正极211a及负极211b的方式设置，由此也可以称为侧部密封。密封部263包括与导线212a及导线212b重叠的部分并也可以称为顶部密封。

[0210] 外包装体251的与正极211a及负极211b重叠的部分优选具有交替配置棱线271及谷底线272的波形形状。外包装体251的密封部262及密封部263优选为平坦。

[0211] 图15B1示出在与棱线271重叠的部分截断的截面。图15B2示出在与谷底线272重叠的部分截断的截面。图15B1及图15B2对应于电池250、正极211a和负极211b的宽度方向的截面。

[0212] 负极211b的宽度方向的端部与密封部262之间的距离为距离La。当使电池250弯

曲等变形时,如后面所述,正极211a及负极211b在 长度方向上位置互相错开地变形。此时,如果距离La过短,则有可能 外包装体251与正极211a及负极211b强烈地摩擦,而造成外包装体 251损坏。尤其是,在外包装体251的金属薄膜露出时,有该金属薄膜 因电解液发生腐蚀的担忧。因此,优选将距离La尽可能地设定为长。但是,如果距离La过长,则会导致电池250的体积增大。

[0213] 优选的是,层叠的正极211a及负极211b的总厚度越大,负极211b 的端部与密封部262之间的距离La越长。

[0214] 具体而言,在层叠的正极211a、负极211b和隔离体214(未图示) 的总厚度为厚度t时,距离La优选为厚度t的0.8倍以上且3.0倍以下,更优选为0.9倍以上且2.5倍以下,进一步优选为1.0倍以上且 2.0倍以下。当距离La在上述范围内时,可以实现对弯曲具有高可靠性的小巧电池。

[0215] 此外,当一对密封部262之间的距离为距离Lb时,优选的是距离 Lb比负极211b的宽度Wb充分大。此时,即使在使电池250反复弯曲 等变形时正极211a及负极211b与外包装体251接触,正极211a及负 极211b的一部分的位置也可以在宽度方向上错开,所以可以有效地防 止正极211a及负极211b与外包装体251摩擦。

[0216] 例如,距离Lb(即,一对密封部262之间的距离)与负极211b 的宽度Wb的差异优选为正极211a及负极211b的总厚度t的1.6倍以上且6.0倍以下,更优选为1.8倍以上且5.0倍以下,进一步优选为 2.0倍以上且4.0倍以下。

[0217] 换言之,距离Lb、宽度Wb及厚度t优选满足如下算式1。

$$[0218] \quad \frac{Lb - Wb}{2t} \geq a \quad (\text{算式 1})$$

[0219] 在该算式中,a为0.8以上且3.0以下,优选为0.9以上且2.5 以下,更优选为1.0以上且2.0以下。

[0220] 图15C示出包括导线212a的截面,对应于电池250、正极211a 及负极211b的长度方向的截面。如图15C所示,优选在折叠部分261 中在正极211a及负极211b的长度方向的端部与外包装体251之间设 置空间273。

[0221] 图15D是弯曲状态的电池250的截面示意图。图15D相当于沿着 图15A中的截断线B1-B2的截面。

[0222] 当电池250弯曲时,位于弯曲的外侧的外包装体251的一部分变 形为延伸,位于弯曲的内侧的外包装体251的其它一部分变形为收缩。更具体而言,外包装体251的位于弯曲的外侧的部分以波的振幅变小 且波的周期变大的方式变形。另一方面,外包装体251的位于弯曲的 内侧的部分以波的振幅变大且波的周期变小的方式变形。当如此外包 装体251变形时,可以缓和因弯曲施加到外包装体251的应力,由此 形成外包装体251的材料本身不一定需要具有可伸缩性。其结果是, 可以以较小的力量使电池250弯曲而不损伤外包装体251。

[0223] 另外,如图15D所示,当使电池250弯曲时,正极211a及负极211b 的位置分别相对错开。此时,层叠的正极211a及负极211b在密封部 263一侧的端部由固定构件217固定。因此,多个正极211a及多个负 极211b以离折叠部分261越近其错开量越大的方式错开。由此, 可以 缓和施加到正极211a及负极211b的应力,并且,正极211a及负极211b 本身不一定需

要具有可伸缩性。其结果是,可以使电池250弯曲而不 损伤正极211a及负极211b。

[0224] 另外,由于在正极211a的端部及负极211b的端部与外包装体251 之间设置空间273,所以正极211a及负极211b的相对位置可以以在电 池250弯曲时位于内侧的正极211a的端部及负极211b的端部不与外 包装体251接触的方式错开。

[0225] 在图15A、图15B1、图15B2、图15C及图15D以及图16A和图16B 所示的电池250中,即使电池250反复弯曲伸展也不容易发生外包装 体、正极211a和负极211b的破损并且电池特性也不容易劣化。当将 上述实施方式所说明的正极活性物质用于电池250所包括的正极211a 时,可以实现循环特性优异的电池。

[0226] (实施方式4)

在本实施方式中,说明包括本发明的一个实施方式的二次电池的 电子设备的例子。

[0227] 首先,图17A至图17G示出包括实施方式3所说明的可弯曲的二 次电池的电子设备的例子。作为包括可弯曲的二次电池的电子设备的 例子,可以举出电视装置(也称为电视或电视接收机)、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。

[0228] 此外,可以将柔性二次电池沿着在房屋或高楼的曲面内壁或外壁、汽车的内部装 修或外部装修的曲面组装。

[0229] 图17A示出移动电话机的例子。移动电话机7400设置有组装在外 壳7401中的显示部7402、操作按钮7403、外部连接端口7404、扬声 器7405、麦克风7406等。另外,移动电话机7400具有二次电池7407。当将本发明的一个实施方式的二次电池用作上述二次电池7407 时,可 以提供轻量且使用寿命长的移动电话机。

[0230] 图17B示出弯曲状态的移动电话机7400。在利用外部的力量使移 动电话机7400整体弯曲时,包括在移动电话机7400中的二次电池7407 也被弯曲。图17C示出被弯曲的二次电池7407。二次电池7407是薄型 蓄电池。二次电池7407被弯曲且固定。此外,二次电池7407 具有与 集流体7409电连接的导线电极7408。

[0231] 图17D示出手镯型显示装置的例子。便携式显示装置7100包括外 壳7101、显示部7102、操作按钮7103及二次电池7104。图17E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,外壳变形,使得二次电池7104的一部分或全部的曲率发生变化。任一点的弯曲的曲率半径是指与该任一点的弯曲最近似的曲线的半径。曲率半径 的倒数为曲率。具体而言,外壳或二次电池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。当二 次电池7104的主表面中的曲率半径为40mm以上且 150mm以下时,可 以保持高可靠性。当将本发明的一个实施方式的二次电池用作上述二 次电池7104时,可以提供轻量且使用寿命长的便携式显示装置。

[0232] 图17F示出手表型便携式信息终端的例子。便携式信息终端7200 包括外壳7201、显示部7202、带子7203、带扣7204、操作按钮7205、输入输出端子7206等。

[0233] 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。

[0234] 显示部7202的显示面弯曲,能够沿着弯曲的显示面进行显示。另 外,显示部7202

包括触摸传感器,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。

[0235] 通过利用操作按钮7205,可以实现各种功能,诸如时刻设定、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。例如,通过设定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。

[0236] 便携式信息终端7200可以采用根据现有通信标准的通信方式的近 距离通信。例如,可以在便携式信息终端7200与可无线通信的耳麦之 间进行相互通信,由此可以进行免提通话。

[0237] 另外,便携式信息终端7200包括输入输出端子7206,可以通过连 接器直接向其他信息终端发送数据或从其他信息终端接收数据。另外, 可以通过输入输出端子7206进行充电。另外,充电工作也可以利用无 线供电进行,而不利用输入输出端子7206。

[0238] 便携式信息终端7200的显示部7202包括本发明的一个实施方式 的二次电池。当使用本发明的一个实施方式的二次电池时,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17E 所示的二次电池7104设置在外壳7201中。或者,可以将二次电池7104 设置在带子7203中,使得它能够被弯曲。

[0239] 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。

[0240] 图17G示出袖章型显示装置的例子。显示装置7300包括显示部 7304以及本发明的一个实施方式的二次电池。显示装置7300可以在显 示部7304包括触摸传感器,并被用作便携式信息终端。

[0241] 显示部7304的显示面弯曲,能够沿着弯曲的显示面进行显示。显 示装置7300的显示状态可以利用根据现有通信标准的通信方式的近距 离通信等改变。

[0242] 显示装置7300包括输入输出端子,可以通过连接器直接向其他信 息终端发送数据或从其他信息终端接收数据。另外,可以通过输入输 出端子进行充电。另外,充电工作也可以利用无线供电进行,而不利 用输入输出端子。

[0243] 当将本发明的一个实施方式的二次电池用作显示装置7300所包括 的二次电池时,可以提供轻量且使用寿命长的显示装置。

[0244] 接着,图18A和图18B示出能够折叠的平板终端的例子。图18A 和图18B所示的平板终端9600包括外壳9630a、外壳9630b、连接外 壳9630a和9630b的可动部9640、显示部9631、显示模式切换开关9626、电源开关9627、省电模式切换开关9625、扣件9629以及操作开关 9628。通过将柔性面板用于显示部9631,可以实现显示部更大的平板终端。图18A示出打 开状态的平板终端9600,图18B示出合上状态的平板终 端9600。

[0245] 平板终端9600在外壳9630a及9630b的内部包括蓄电单元9635。蓄电单元9635穿 过可动部9640设置在外壳9630a及9630b。

[0246] 显示部9631的一部分可以为触摸屏区域,并且可以当接触所显示 的操作键时输入数据。通过使用手指或触屏笔等接触触摸屏的键盘显 示/非显示切换按钮,可以在显示部9631上显示键盘按钮。

[0247] 显示模式切换开关9626能够切换竖屏显示和横屏显示并切换黑白 显示和彩色显示。根据通过平板终端9600所内置的光传感器所检测的 使用平板终端9600时的外光的光

量,省电模式切换开关9625可以控制显示亮度。在平板终端中,除了光传感器以外还可以内置有陀螺仪和加速度传感器等检测倾斜度的传感器等的其他检测装置。

[0248] 在图18B中平板终端9600被合上。平板终端包括外壳9630、太阳能电池9633、包括DCDC转换器9636的充放电控制电路9634。作为蓄电单元9635使用本发明的一个实施方式的二次电池。

[0249] 平板终端9600能够进行对折,因此不使用时可以以重叠的方式折叠外壳9630a及9630b。由此,可以保护显示部9631,而可以提高平板终端9600的耐久性。通过使用包括大容量且循环特性优异的本发明的一个实施方式的二次电池的蓄电单元9635,可以提供在长期间能够长时间使用的平板终端9600。

[0250] 图18A和图18B所示的平板终端还可以具有如下功能:显示各种各样的信息(例如,静态图像、动态图像、文字图像);将日历、日期或时刻等显示在显示部上;对显示在显示部上的信息进行触摸输入操作或编辑的触摸输入;通过各种各样的软件(程序)控制处理;等。

[0251] 安装在平板终端的表面上的太阳能电池9633可以将电力供应到触摸屏、显示部及图像信号处理部等。注意,太阳能电池9633可以设置在外壳9630的一个表面或两个表面,并且可以高效地对蓄电单元9635进行充电。

[0252] 参照图18C的方框图对图18B所示的充放电控制电路9634的结构和工作进行说明。图18C示出太阳能电池9633、蓄电单元9635、DCDC转换器9636、转换器9637、开关SW1至SW3以及显示部9631,蓄电单元9635、DCDC转换器9636、转换器9637、开关SW1至SW3对应于图18B的充放电控制电路9634。

[0253] 首先,说明在利用外光使太阳能电池9633发电时的工作的例子。使用DCDC转换器9636对太阳能电池所产生的电力进行升压或降压以使它成为用来对蓄电单元9635进行充电的电压。当利用来自太阳能电池9633的电力使显示部9631工作时,使开关SW1导通,并且利用转换器9637将电力升压或降压到显示部9631所需要的电压。在不进行显示部9631中的显示时,使SW1断开且使SW2导通,来对蓄电单元9635进行充电。

[0254] 注意,作为发电单元的一个例子示出太阳能电池9633,但是本发明的一个实施方式不局限于该例子。也可以使用压电元件(piezoelectric element)或热电转换元件(珀耳帖元件(Peltier element))等其他发电单元进行蓄电单元9635的充电。例如,也可以使用以无线(非接触)的方式能够收发电力来对电池进行充电的非接触电力传输模块或组合其他充电方法进行充电。

[0255] 图19示出电子设备的其他例子。在图19中,显示装置8000是包括本发明的一个实施方式的二次电池8004的电子设备的例子。具体地说,显示装置8000相当于电视广播接收用显示装置,包括外壳8001、显示部8002、扬声器部8003及二次电池8004等。本发明的一个实施方式的二次电池8004设置在外壳8001中。显示装置8000可以接收来自商业电源的电力。或者,显示装置8000可以使用蓄积在二次电池8004中的电力。因此,即使当由于停电等不能接收来自商业电源的电力供应时,通过将本发明的一个实施方式的二次电池8004用作不间断电源,也可以使显示装置8000工作。

[0256] 作为显示部8002,可以使用半导体显示装置诸如液晶显示装置、在每个像素中设置有有机EL元件等发光元件的发光装置、电泳显示装置、数字微镜装置(DMD:digital

micromirror device)、等离子体显示面板(PDP:plasma display panel)或场致发射显示器(FED: field emission display)。

[0257] 另外,除了电视广播接收用的显示装置之外,显示装置在其范畴内还包括所有显示信息用显示装置,例如个人计算机用显示装置及广告显示用显示装置等。

[0258] 在图19中,安镶型照明装置8100是使用本发明的一个实施方式 的二次电池8103的电子设备的例子。具体地说,照明装置8100包括 外壳8101、光源8102及二次电池8103等。虽然图19示出二次电池 8103设置在安镶有外壳8101及光源8102的天花板8104中的情况,但是二次电池8103也可以设置在外壳8101中。照明装置8100可以接收 来自商业电源的电力。或者,照明装置8100可以使用蓄积在二次电池 8103中的电力。因此,即使当由于停电等不能接收来自商业电源的电力供应时,通过将本发明的一个实施方式的二次电池8103用作不间断 电源,也可以使照明装置8100工作。

[0259] 另外,虽然在图19中例示出设置在天花板8104的安镶型照明装 置8100,但是本发明的一个实施方式的二次电池可以用于设置在天花 板8104以外的例如侧壁8105、地板8106或窗户8107等的安镶型照明 装置。或者,二次电池可以用于台式照明装置等。

[0260] 作为光源8102,可以使用利用电力人工性地发光的人工光源。具 体地说,作为上述人工光源的例子,可以举出白炽灯泡、荧光灯等放 电灯以及LED或有机EL元件等发光元件。

[0261] 在图19中,具有室内机8200及室外机8204的空调器是包括本发 明的一个实施方式的二次电池8203的电子设备的例子。具体地说,室 内机8200包括外壳8201、送风口8202及二次电池8203等。虽然图 19示出二次电池8203设置在室内机8200中的情况,但是二次电 池8203 也可以设置在室外机8204中。或者,也可以在室内机8200和室外机 8204的双方中设置有二次电池8203。空调器可以接收来自商业电源的 电力。或者,空调器可以使用蓄积在二次电池8203中的电力。尤其是, 当在室内机8200和室外机8204的双方中设置有二次电 池8203时,即 使当由于停电等不能接收来自商业电源的电力供应时,通过将本发明 的一个实施方式的二次电池8203用作不间断电源,也可以使空调器工 作。

[0262] 另外,虽然在图19中例示包括室内机和室外机的分体式空调器, 但是也可以将本发明的一个实施方式的二次电池用于在一个外壳中具 有室内机的功能和室外机的功能的空调器。

[0263] 在图19中,电冷藏冷冻箱8300是使用本发明的一个实施方式的 二次电池8304的电子设备的例子。具体地说,电冷藏冷冻箱8300包 括外壳8301、冷藏室门8302、冷冻室门8303及二次电池8304等。在 图19中,二次电池8304设置在外壳8301的内部。电冷藏冷冻箱 8300 可以接收来自商业电源的电力。或者,电冷藏冷冻箱8300可以使用蓄 积在二次电池8304中的电力。因此,即使当由于停电等不能接收来自 商业电源的电力供应时,通过将本 发明的一个实施方式的二次电池 8304用作不间断电源,也可以使电冷藏冷冻箱8300工作。

[0264] 另外,在不使用电子设备的时间段,尤其是在商业电源的供应源 能够供应的电力总量中的实际使用的电力量的比率(将该比率称为电 力使用率)低的时间段中,可以将电力蓄积在二次电池中,由此可以 在使用电子设备的时间段中降低电力使用率。例如,在为电冷藏冷冻 箱8300时,在气温低且不进行冷藏室门8302及冷冻室门8303的开关 的夜间,可以将电力蓄积在二次电池8304中。另一方面,在气温高且 进行冷藏室门8302及冷冻室门

8303的开关的白天,将二次电池8304 用作辅助电源,由此可以抑制白天的电力使用率。

[0265] 根据本发明的一个实施方式,二次电池可以具有优良的循环特性。此外,根据本发明的一个实施方式,可以实现高容量的二次电池,而 可以使二次电池本身小型化及轻量化。因此,通过将本发明的一个实 施方式的二次电池用于本实施方式所说明的电子设备,可以提供使用 寿命更长且更轻量的电子设备。本实施方式可以与其他实施方式适当 地组合而实施。

[0266] (实施方式5)

在本实施方式中,说明包括本发明的一个实施方式的二次电池的 车辆的例子。

[0267] 通过将二次电池用于车辆,可以制造混合动力汽车 (HEV)、电动 汽车 (EV) 及插电式混合动力汽车 (PHEV) 等新一代清洁能源汽车。

[0268] 图20A至图20C示出使用本发明的一个实施方式的二次电池的车 辆的例子。图20A所示的汽车8400是使用电发动机的动力进行行驶的 电动汽车。或者,汽车8400是能够适当地使用电发动机或引擎的混合 动力汽车。通过使用本发明的一个实施方式,可以实现行驶距离长的 车辆。汽车8400包括二次电池。作为二次电池,可以将图5C和图5D 所示的二次电池的模块排列在车内的地板部分而使用。另外,可以将 组合多个图17A至图17C所示的二次电池而成的电池组设置在车内的 地板部分。二次电池不但被用来驱动电发动机8406,而且还可以被用 来将电力供应到车头灯8401或室内灯(未图示)等发光装置。

[0269] 二次电池还可以将电力供应到汽车8400所具有的速度表、转速计 等的显示装置。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。

[0270] 图20B示出包括二次电池的汽车8500。汽车8500可以当利用插电 方式或非接触供电方式等通过外部的充电设备接收电力时进行充电。在图20B中,利用地上设置型的充电装置8021通过电缆8022对包括 在汽车8500中的二次电池8024进行充电。当进行充电时,作为充电 方法或连接器的规格等,可以适当地采用CHAdemo(注册商标)或联合 充电系统(CombinedChargingSystem)等的规定方式。地上设置型 的充电装置8021也可以为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,可以从外部供应电力而对包括在汽车8500中 的二次电池8024进行充电。可以通过AC/DC转换器等转换器将交流电 力转换成直流电力来进行充电。

[0271] 另外,虽然未图示,但是车辆也可以包括受电装置,由此可以从 地上的送电装置非接触地供应电力来进行充电。当利用非接触供电系 统时,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,也可以将该非接触供电系统应用于 在车辆之间 进行的电力发送及接收。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。为了进行这样的非接触供电, 可以利用电磁感应方式或磁场共振方式。

[0272] 图20C示出使用本发明的一个实施方式的二次电池的两轮车的例 子。图20C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。

[0273] 此外,在图20C所示的小型摩托车8600中,可以将二次电池8602 收纳在座下收纳部8604中。即使座下收纳部8604为小型,也可以将 二次电池8602收纳在座下收纳部8604中。二次电池8602优选是可拆 卸的,由此,在充电时将二次电池8602搬到室内,行驶之前将

二次电 池8602收纳。

[0274] 根据本发明的一个实施方式,二次电池可以具有优良的循环特性,并且可以提高二次电池的容量。由此,可以使二次电池本身小型轻量化。二次电池本身的小型轻量化有助于实现车辆的轻量化,从而可以 延长行驶距离。另外,可以将包括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。

[0275] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[实施例1]

[0276] 在本实施例中,作为正极活性物质的第一区域所包含的过渡金属 使用钴。并且,准备对起始材料添加镁及氟而制造的正极活性物质以 及作为比较例子不添加镁及氟而制造的正极活性物质,对它们的特征 进行分析。此外,改变对起始材料添加的镁及氟的浓度,进行循环特 性的评价。

[0277] 〈样品1至6的正极活性物质的制造〉

改变镁源及氟源的浓度而准备样品1至6的正极活性物质。作为 共同起始材料,使用碳酸锂及氧化钴。作为每个样品中不同的添加起 始材料,使用氧化镁及氟化锂。

[0278] 在样品1中,以相对于共同起始材料所包含的钴包含0.5atomic% 的镁及1atomic%的氟的方式将氧化镁及氟化锂添加到起始材料。以下,将其记载为“在样品1中,作为添加起始材料使用0.5mol%MgO、1mol% LiF”。

[0279] 如此,在本说明书等中,以相对于共同起始材料所包含的过渡金 属的atomic%或mol%表示添加起始材料的量。样品2以后的样品也以 同样方式表示。

[0280] 在样品2中,作为添加起始材料使用相对于钴的0.5mol%MgO、0.5mol%LiF。在样品3中,作为添加起始材料使用0.5mol%MgO、2mol%LiF。在比较例子的样品4中,作为添加起始材料使用1mol%LiF 而不添加镁。在比较例子的样品5中,作为添加起始材料使用0.5mol% MgO而不添加氟。在比较例子的样品6中,不添加镁及氟。表1示出各 样品的共同起始材料及添加起始材料。

[0281] [表1]

	共同起始材料	添加起始材料	Mg:F (原子个数比)
样品 1	Li ₂ CO ₃ Co ₃ O ₄	0.5mol% MgO, 1mol% LiF	1:2
样品 2		0.5mol% MgO, 0.5mol% LiF	1:1
样品 3		0.5mol% MgO, 2mol% LiF	1:4
样品 4 (比较例子)		1mol% LiF	—
样品 5 (比较例子)		0.5mol% MgO	—
样品 6 (比较例子)		—	—

[0282] 通过与实施方式1所记载的制造方法同样的如下工序从上述6种 样品的每一个获得正极活性物质:起始材料的混合,第一加热,冷却, 筛选,第二加热,冷却,以及回收。对上述工序中途的粒子及上述工 序后的正极活性物质进行如下分析。

[0283] 〈STEM-EDX〉

在样品1及样品5 (比较例子) 中,利用STEM-EDX对第二加热之 前的粒子的表面附近截面进行分析。图22A至图22C示出样品1的第 二加热之前的STEM-EDX图像。图23A至图 23C示出样品5 (比较例子) 的第二加热之前的STEM-EDX图像。图22A及图23A示出STEM图像。图22B及图23B示出镁的面分析图像。图22C及图23C示出氟的面分 析图像。

[0284] 如图22B所示,在作为起始材料包含镁及氟的样品1中,在进行 第二加热之前也观察到一定程度的镁偏析在粒子的表面附近。偏析的 区域是从粒子表面1nm至2nm左右。

[0285] 另一方面,如图23B的EDX面分析图像所示,在作为起始材料包 含镁而不包含氟的样品5中,观察不到镁偏析在表面附近。

[0286] 此外,如图22C及图23C所示,在样品1及样品5中都几乎观察 不到正极活性物质内 部的氟。这可认为是因为通过EDX不容易检测出 轻元素的氟的缘故。

[0287] 〈X射线光电子能谱 (XPS) 〉

接着,在样品1及样品5 (比较例子) 中,对第二加热前后的正极 活性物质的表面附近 的镁量。

[0288] XPS分析的条件如下。

测量装置:PHI公司制造的QuanteraII

X射线源:单色的Al (1486.6eV)

检测区域:100μmφ

检测深度:4至5nm左右 (飞离角为45°)

测量光谱:宽谱,Li1s,Co2p,Ti2p,O1s,C1s,F1s,S2p,Ca2p, Mg1s,Na1s,Zr3d

[0289] 表2示出利用XPS使各元素的浓度定量化的结果。定量精度为 $\pm 1\text{atomic}\%$ 左右。检测下限为 $1\text{atomic}\%$ 左右而个别元素有差异。由于在Ca中去除了波形分离的MgAuger峰,因此其定量误差比平常大。

[0290] 表3示出钴的存在比为1时的各元素的存在比的计算结果。

[0291] [表2]

	定量值 (atomic%)			
	Li	Co	O	C
样品 5 第二加热前	15.000	16.600	47.800	17.600
样品 5 第二加热后	16.600	15.700	48.200	16.600
样品 1 第二加热前	12.300	18.400	47.200	16.400
样品 1 第二加热后	12.900	16.700	47.400	16.500

	定量值 (atomic%)					
--	---------------	--	--	--	--	--

	F	S	Ca	Mg	Na	Zr
样品 5 第二加热前	0.000	0.000	0.400	0.000	2.000	0.500
样品 5 第二加热后	0.000	0.000	0.400	0.000	2.100	0.400
样品 1 第二加热前	0.800	0.000	0.500	2.800	1.300	0.400
样品 1 第二加热后	0.000	0.000	0.400	3.000	2.600	0.600

[0292] [表3]

	存在比			
	Li	Co	O	C
样品 5 第二加热前	0.904	1.000	2.880	1.060
样品 5 第二加热后	1.057	1.000	3.070	1.057
样品 1 第二加热前	0.668	1.000	2.565	0.891
样品 1 第二加热后	0.772	1.000	2.838	0.988

	存在比					
	F	S	Ca	Mg	Na	Zr
样品 5 第二加热前	0.000	0.000	0.024	0.000	0.120	0.030

样品 5 第二加热后	0.000	0.000	0.025	0.000	0.134	0.025
样品 1 第二加热前	0.043	0.000	0.027	0.152	0.071	0.022
样品 1 第二加热后	0.000	0.000	0.024	0.180	0.156	0.036

[0293] 图24示出表3所示的元素的存在比中的镁的图表。

[0294] 如表2、表3及图24所示,在作为添加起始材料包含镁及氟的样品1中,即使在第二加热之前也存在有通过XPS可测得的正极活性物质的表面附近的镁。在第二加热之后,正极活性物质表面附近的镁量进一步增加。

[0295] 也就是说,可认为通过第二加热在正极活性物质表面镁偏析进展。因此,可确认到样品1的正极活性物质在其内部包括第一区域,在表层部包括第二区域,第一区域包含钴酸锂,第二区域包含镁。

[0296] 另一方面,在作为添加起始材料不包含氟而只包含镁的样品5中,在第二加热前后的正极活性物质的表面附近的镁量都低于检测下限。也就是说,意外的是,可知起始材料所包含的氟具有使镁偏析在正极活性物质的表层部的效果。

[0297] 〈循环特性〉

接着,使用第二加热前后的样品1的正极活性物质、第一加热前后的样品5的正极活性物质、样品2、样品3、样品4、样品6的正极活性物质制造CR2032(直径:20mm,高度:3.2mm)的硬币型二次电池。对它们的循环特性进行评价。

[0298] 作为正极,使用通过如下方式形成的正极:将以上述制造的正极活性物质:乙炔黑(AB):聚偏氟乙烯(PVDF)=95:2.5:2.5的重量比混合它们而成的浆料涂敷在集流体上。

[0299] 作为对电极,使用锂金属。

[0300] 作为电解液所包含的电解质,使用1mol/L的六氟磷酸锂(LiPF_6)。作为电解液,使用将体积比为3:7的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)以及2weight%的碳酸亚乙烯酯(VC)混合而成的溶液。

[0301] 使用由不锈钢(SUS)形成的正极罐及负极罐。

[0302] 在循环特性测试中,测定温度为25℃。在充电时,利用活性物质的每单位重量的电流密度为68.5mA/g的恒电流以4.6V的上限电压进行充电,然后,直到电流密度为1.4mA/g为止进行恒压充电。在放电时,利用活性物质的每单位重量的电流密度为68.5mA/g的恒电流以2.5V的下限电压进行放电。进行充放电30次循环。

[0303] 图25A及图25B是示出使用样品1的第二加热前后及样品5的第一加热前后的正极活性物质的二次电池的循环特性的图表。图25A是4.6V充电时的能量密度的图表。图25B是4.6V充电时的能量密度保持率的图表。能量密度是放电容量和放电平均电压的积。

[0304] 如图25A及图25B所示,在包含作为起始材料被添加的镁及氟的样品1中,通过进行第二加热,循环特性大幅度地提高。其能量密度也良好。

[0305] 如从上述XPS的结果可知,这可认为是因为通过进行第二加热,存在于正极活性物质的表面附近的镁量增加的缘故。

[0306] 另一方面,在作为添加起始材料只包含镁的样品5中,在第二加热前后观察不到循环特性的明显差异。

[0307] 图26及图27示出使用第二加热后的样品1至样品6的正极活性物质的二次电池的循环特性的图表。图26是4.6V充电时的能量密度的图表,图27是4.6V充电时的能量密度保持率的图表。

[0308] 如图26及图27所示,作为起始材料只添加有氟的样品4(比较例子)以及只添加有镁的样品5(比较例子)的循环特性低于不添加有镁及氟的样品6(比较例子)的循环特性。

[0309] 另一方面,在起始材料中添加有镁及氟的样品1至3呈现良好的循环特性。镁及氟的原子个数比为1:2的样品1呈现最良好的循环特性。镁及氟的原子个数比为1:4的样品2呈现良好的循环特性。如图26所示,不仅循环特性良好,而且能量密度也良好。

[0310] 可知通过如此对起始材料添加镁及氟,可以得到呈现良好的循环特性的正极活性物质。此外,起始材料所包含的镁及氟的原子个数比优选为 $\text{Mg:F}=1:x$ ($1.5 \leq x \leq 4$),并可知最优选为 $\text{Mg:F}=1:2$ 左右。

[0311] 〈样品7及8的正极活性物质的制造〉

接着,准备在将镁及氟的比率保持为一定($\text{Mg:F}=1:2$)的状态下改变其添加量的样品7及8的正极活性物质。

[0312] 在样品7中,作为添加起始材料使用1mol%MgO、2mol%LiF。在样品8中,作为添加

起始材料使用2mol%MgO、4mol%LiF。在样品7及样品8中,通过与实施方式1所记载的制造方法同样的方式,混合起始材料,进行第一加热,进行冷却,进行筛选,进行第二加热,进行冷却,并进行回收。由此,制造正极活性物质以及二次电池。

[0313] 表4示出原料的镁及氟的原子个数比为Mg:F=1:2的样品1、样品7、样品8以及作为比较例子的不添加有镁及氟的样品6的共同起始材料及添加起始材料。

[0314] [表4]

	共同起始材料	添加起始材料	Mg:F (原子个数比)
样品 1	Li ₂ CO ₃	0.5mol% MgO, 1mol% LiF	1:2
样品 7		1mol% MgO, 2mol% LiF	1:2
样品 8		2mol% MgO, 4mol% LiF	1:2
样品 6 (比较例子)	Co ₃ O ₄	1mol% LiF	—

[0315] 〈循环特性〉

图28A及图28B是使用样品1、样品7、样品8及样品6(比较例子)的正极活性物质的二次电池的循环特性图表。图28A是4.6V充电时的能量密度的图表,图28B是4.6V充电时的能量密度保持率的图表。

[0316] 如图28A及图28B所示,原料的镁及氟的原子个数比为Mg:F=1:2的样品都呈现良好的循环特性。其中,作为添加起始材料使用1mol% MgO、2mol%LiF的样品7呈现最良好的循环特性,30次循环后的能量密度保持率为93%。此外,如图28A所示,不仅循环特性良好,而且能量密度也良好。

[实施例2]

[0317] 本实施例示出对包括通过镁偏析形成的第二区域的正极活性物质和包括通过从外部的覆盖形成的氧化镁层的正极活性物质进行比较的结果。

[0318] 〈包括通过偏析形成的第二区域的正极活性物质〉

作为包括通过镁偏析形成的第二区域的正极活性物质,采用作为添加起始材料使用1mol%MgO、2mol%LiF的实施例1的样品7。

[0319] 〈包括通过从外部的覆盖形成的MgO的正极活性物质〉

作为包括通过从外部的覆盖形成的氧化镁层的正极活性物质,采用通过多边形桶形溅射(polygonal barrel sputtering)对钴酸锂覆盖氧化镁的样品9(比较例子)及样品10(比较例子)的正极活性物质。以下,说明样品9(比较例子)及样品10(比较例子)的制造方法。

[0320] 使用日本化学工业公司制造的钴酸锂(商品名:C-10N)。在多边形桶形溅射中,作为靶材使用氧化镁,将功率设定为450W,作为溅射气体使用Ar、O₂,来形成膜。Ar及O₂的分压

分别为0.6Pa及0.5Pa。样品9的处理时间为36分钟,样品10的处理时间为180分钟。

[0321] 根据在多边形桶形溅射处理后进行的STEM观察可知,在样品9的正极活性物质的表面附着有1nm至3nm左右的氧化镁层。在样品10中,在正极活性物质的表面附着有6nm至8nm左右的氧化镁层。

[0322] 然后,对样品9及样品10以与实施方式1所说明的第二加热同样的方式在800℃的温度下进行加热2小时。升温速率为200℃/h,以10L/min使露点-109℃的干燥空气流过。

[0323] 表5示出在本实施例中进行比较的样品7、样品9(比较例子)及样品10(比较例子)的条件。

[0324] [表5]

	内部	表层部
样品 7	LiCoO ₂	通过偏析形成的第二区域, 1nm 左右
样品 9 (比较例子)		通过桶形溅射形成的 MgO, 3nm 左右
样品 10 (比较例子)		通过桶形溅射形成的 MgO, 8nm 左右

[0325] 〈STEM〉

利用STEM对样品7及样品10(比较例子)的正极活性物质的截面进行观察。图29A及图29B示出包括通过偏析形成的第二区域的样品7的STEM图像。图30A及图30B示出包括通过从外部的覆盖形成的氧化镁层的样品10(比较例子)的STEM图像。

[0326] 在样品7中,根据图像的亮度差异等可观察到第一区域和第二区域是不同的区域。如图29A及图29B所示,在包括通过偏析形成的第二区域的样品7中,观察到1nm至2nm左右的第二区域。

[0327] 另外,如图30A及图30B所示,在样品10(比较例子)中,根据图像的亮度差异等可观察到氧化镁层形成在钴酸锂上。在样品10(比较例子)中,观察到8nm左右的氧化镁层。

[0328] 在样品7及样品10(比较例子)中,不同的层中的阳离子及阴离子的取向的至少一部分对齐,第一区域的结晶取向和第二区域的结晶取向对齐。

[0329] 〈充放电特性〉

使用样品7、样品9(比较例子)及样品10(比较例子)的正极活性物质以与实施例1同样地制造二次电池,进行充放电特性的评价。图31A、图31B及图31C分别示出使用样品7、样品9(比较例子)及样品10(比较例子)的正极活性物质的二次电池的充放电特性。

[0330] 如图31A至图31C所示,与包括通过多边形桶形溅射形成的氧化镁层的样品9及10相比,包括通过镁偏析形成的第二区域的样品7具有更大容量,并呈现更良好的充放电特性。

[0331] 接着,在图32A及图32B中示出使用样品7、样品9(比较例子)及样品10(比较例子)的正极活性物质的二次电池的循环特性的评价结果。循环特性试验以与实施例1相同的方式进行。

[0332] 图32A是4.6V充电时的能量密度的图表,图32B是4.6V充电时的能量密度保持率的图表。如图32B所示,与包括通过多边形桶形溅射形成的氧化镁层的样品9及样品10相比,包括通过偏析形成的第二区域的样品7呈现非常良好的循环特性。如图32A所示,样品7还具有 有良好的能量密度。

[0333] 因此,可知与通过多边形桶形溅射形成的氧化镁层相比,通过镁偏析形成的第二区域有助于良好的充放电特性及循环特性。

[0334] 根据上述结果,可估计出与从钴酸锂粒子的外侧覆盖的氧化镁层相比,预先包含在起始材料中的镁偏析在表面而形成的包含镁的区域有助于钴酸锂的结晶结构的稳定化。

[实施例3]

[0335] 在本实施例中,通过各种分析调查包括通过镁偏析形成的第二区域的正极活性物质的特征。

[0336] 〈进行分析的正极活性物质〉

将作为添加起始材料使用1mol%MgO、2mol%LiF的实施例1的样品7用作本实施例的分析样品。

[0337] 〈STEM、FFT〉

图33A至图33C以及图34A至图34C示出包括通过偏析形成的第二区域的样品7的正极活性物质的表面附近截面的STEM-FFT图像。图33A是正极活性物质的表面附近的STEM图像,图33B是在图33A中以FFT1表示的区域的FFT(快速傅里叶变换)图像。如图33C所示,将图33B的FFT图像的亮点的一部分称为A、B、C、O。

[0338] 以FFT1表示的区域的FFT图像的亮点的实测值为:OA是 $d=0.20\text{nm}$,OB是 $d=0.24\text{nm}$,OC是 $d=0.25\text{nm}$ 。另外, $\angle AOB=53^\circ$, $\angle BOC=74^\circ$, $\angle AOC=127^\circ$ 。

[0339] 上述结果接近于从ICDD(International Centre for Diffraction Data:国际衍射数据中心)中的氧化镁(MgO)的数据(ICDD45-0945)求得 的OA(200)是 $d=0.21\text{nm}$,OB(1-11)是 $d=0.24\text{nm}$,OC(-1-11)是 $d=0.24\text{nm}$, $\angle AOB=55^\circ$, $\angle BOC=70^\circ$, $\angle AOC=125^\circ$ 。由此可知:以FFT1表示的区域是具有岩盐型结晶结构的区域,并是[011]入射的图像。

[0340] 图34A是图33A的正极活性物质的表面附近的STEM图像。图34B示出在图34A中以FFT2表示的区域的FFT图像。如图34C所示,将图34B的FFT图像的亮点的一部分称为A、B、C、O。

[0341] 以FFT2表示的区域的FFT图像的亮点的实测值为:OA是 $d=0.24\text{nm}$,OB是 $d=0.20\text{nm}$,OC是 $d=0.45\text{nm}$ 。另外, $\angle AOB=25^\circ$, $\angle BOC=53^\circ$, $\angle AOC=78^\circ$ 。

[0342] 上述结果接近于从ICDD数据库中的钴酸锂(LiCoO_2)的数据(ICDD50-0653)求得的OA(101)是 $d=0.24\text{nm}$,OB(104)是 $d=0.20\text{nm}$,OC(003)是 $d=0.47\text{nm}$, $\angle AOB=25^\circ$, $\angle BOC=55^\circ$, $\angle AOC=80^\circ$ 。由此可知:以FFT2表示的区域是包含钴酸锂的区域,并是[010]入射的图像。

[0343] 另外,根据图33A及图34A的STEM图像,可确认到第一区域和第二区域的图像亮度不同,并第一区域的结晶取向和第二区域的结晶取向对齐。

[0344] 〈STEM-EDX〉

接着,在图35A至图35C、图36,图37A1至图37B2中示出利用STEM-EDX对样品7的表

面附近及结晶缺陷附近进行分析的结果。

[0345] 图35A至图35C示出样品7的正极活性物质的表面附近的 STEM-EDX分析结果。图35A示出STEM图像,图35B示出镁的面分析图像,图35C示出氟的面分析图像。

[0346] 与实施例1所示的作为起始材料添加有0.5mol%MgO、1mol%LiF 的样品1(图22A至图22C)相比,在作为起始材料添加有1mol%MgO、2mol%LiF的样品7(图35A至图35C)中明显地观察到正极活性物质的表面附近的镁。该结果支持实施例1的结果,即正极活性物质的表面附近的镁量越多,循环特性越良好。

[0347] 图36是样品7的正极活性物质的结晶缺陷附近的截面TEM图像。在图36的结晶缺陷1001中观察到被认为结晶缺陷的其亮度与其他部分不同的部分。

[0348] 图37A1至图37B2示出图36的结晶缺陷1001的STEM-EDX分析结果。

[0349] 图37A1示出结晶缺陷1001的STEM图像。图37A2示出镁的面分析图像。图37B1示出氟的面分析图像。图37B2示出锆的面分析图像。

[0350] 如图37A2所示,在样品7的正极活性物质的结晶缺陷及其附近观察到镁偏析。因此可知样品7是不仅在表面附近而且在其内部包括第二区域的正极活性物质。此外,如图37B2所示,在第二区域的内部还观察到较多的锆偏析。由于在混合起始材料的工序中使用球磨机,锆被用于该球磨机的材料,所以有可能锆混入到样品7中。此外,如图37B1所示,在第二区域的内部几乎没有检测出氟。这可认为是因为通过EDX不容易检测出轻元素的氟的缘故。

[0351] 〈ToF-SIMS〉

接着,利用ToF-SIMS对包括通过偏析形成的第二区域的样品7的正极活性物质进行分析,以调查镁及氟的深度方向的分布,图38示出分析结果。

[0352] 作为样品使用多个正极活性物质的粒子,交替反复进行ToF-SIMS分析及溅射,来从正极活性物质的表面向深度方向进行分析。作为测量装置使用TOF.SIMS5-300(ION-TOF公司制造)。作为溅射的离子源使用Cs。在50 μ m见方的范围进行分析。

[0353] 图38示出氧化镁离子($[\text{MgO}_2]^{2-}$)和氟离子(F^-)的强度的图表。横轴表示测量次数(循环数)。由于在该测量中进行负离子的分析,因此以 $[\text{MgO}_2]^{2-}$ 的强度对镁分布进行评价。注意,以最大值为1使各强度归一化。

[0354] 如图38所示,可知在包括通过镁偏析形成的第二区域的样品7中镁及氟的深度方向的分布与峰值重叠。

[0355] 〈XPS〉

接着,表6及图39示出在第二加热前后利用XPS对样品7的正极活性物质进行分析的结果。XPS分析通过与实施例1相同的方式进行。

[0356] 表6示出利用XPS使样品7的各元素的浓度定量化的结果。定量精度为 ± 1 atomic%左右,检测下限为1atomic%左右而个别元素有差异。在Ca中去除了波形分离的MgAuger峰,且其定量误差比平常大。

[0357] [表6]

	定量值(atomic%)										
	Li	Co	Ti	O	C	F	S	Ca	Mg	Na	Zr
样品7 第二加热前	12.2	17.9	0.0	47.9	14.5	1.6	0.0	0.4	3.7	1.4	0.3
样品7 第二加热后	12.5	15.9	0.0	46.6	14.7	1.4	0.2	0.7	5.5	2.2	0.3

[0358] 表6的定量值是可进行XPS分析的在从正极活性物质的表面向中心4nm至5nm的深度范围的以锂、钴、钛、氧、碳、氟、硫、钙、镁、钠及锆的总量为100atomic%时的数值。

[0359] 如表6所示,在第二加热后的包括通过偏析形成的第二区域的样品7的从表面向中心4nm至5nm的深度范围内,当以锂、钴、钛、氧、碳、氟、硫、钙、镁、钠及锆的总量为100%时,镁浓度为5.5atomic%, 氟浓度为1.4atomic%。

[0360] 当以锂、钴、氧、氟、镁的总量为100%进行计算时,镁浓度为6.7%, 氟浓度为1.7%。

[0361] 镁及氟的浓度的比率在 $Mg:F=y:1$ ($3 \leq y \leq 5$) 的范围内,更准确地说, $Mg:F=3.9:1$ 左右。

[0362] 接着,在图39中示出利用表面XPS分析对第二加热后的样品7的 氟的键合状态进行分析的结果。作为比较例子示出作为添加起始材料 使用10mol%LiF而不添加镁,其他制造方式与样品7相同的样品的结果。此外,还示出 MgF_2 、LiF的标准样品的XPS谱。

[0363] 如图39所示,在作为添加起始材料使用10mol%LiF而不添加镁 的样品中,氟的键能的峰值为685eV左右,这等于LiF,由此可认为正极活性物质的表层部的氟的主要键合状态是LiF。另一方面,在作为添加起始材料使用1mol%MgO、2mol%LiF且包括第二区域的样品7中, 正极活性物质的表层部的氟的键能的峰值为682eV以上且小于685eV, 更准确地说,为684.3eV,这不与 MgF_2 或LiF一致。也就是说,可推测正极活性物质的第二区域所包含的氟处于 MgF_2 、LiF以外的键合状态。

[实施例4]

[0364] 在本实施例中,说明对形成包括通过偏析形成的第二区域的正极 活性物质时的第二加热的温度及第二加热中的气氛进行研讨的结果。

[0365] 《第二加热的温度》

〈样品11至样品13的正极活性物质的准备〉

准备第二加热温度不同的样品11至样品13的正极活性物质。在 所有样品的起始材料中,作为共同起始材料使用碳酸锂及氧化钴,作 为添加起始材料使用1mol%MgO、2mol%LiF。

[0366] 在样品11、样品12及样品13中,以第二加热的温度分别为700℃、900℃及1000℃, 其他条件与实施例1的样品7相同的方式准备正极活 性物质。注意,在样品7中,第二加热的温度为800℃。表7示出各样 品的第二加热的温度。

[0367] [表7]

	添加起始材料	第二加热的温度 (°C)
样品 11	1mol% MgO 2mol% LiF	700
样品 7		800
样品 12		900
样品 13		1000

[0368] 使用样品7、样品11至样品13的正极活性物质,与实施例1同样地制造二次电池,进行循环特性的评价。图40A和图40B示出样品7、样品11至样品13的循环特性。充放电的条件与实施例1相同。

[0369] 图40A是4.6V充电时的能量密度的图表,图40B是4.6V充电时的能量密度保持率的图表。如图40B所示,第二加热温度为800°C的样品7呈现最良好的循环特性。第二加热温度为700°C及900°C的样品11及样品12呈现第二好的循环特性。即使在第二加热温度为1000°C的样品13中,20次循环后的能量密度保持率为76%。与图26所示的没有添加起始材料的样品6的20次循环后的能量密度保持率为63%的结果相比,可以说样品13呈现良好的循环特性。

[0370] 由此,第二加热的温度优选为700°C以上且1000°C以下,更优选为700°C以上且900°C以下,进一步优选为800°C左右。

[0371] 《第二加热的气氛》

〈样品14至样品16的正极活性物质的准备〉

通过将第二加热的气氛从干燥气氛改变为100%氧,准备样品14至样品16的正极活性物质。在所有样品的起始材料中,作为共同起始材料使用碳酸锂及氧化钴,作为添加起始材料使用1mol%MgO、2mol%LiF。除了第二加热的气氛改变为氧气氛之外,与样品7、样品12及样品13同样地制造正极活性物质。

[0372] 使用样品14至样品16的正极活性物质,与实施例1同样地制造二次电池,与样品7、12及13一起进行循环特性的评价。

[0373] 图41A至图41C以及图42A至图42C示出样品7、样品12至样品16的能量密度及循环特性的图表。图41A至图41C是能量密度的图表,图42A至图42C是循环特性的图表。图41A及图42A示出第二加热的温度为800°C的样品14及样品7的能量密度及循环特性。图41B及图42B示出第二加热的温度为900°C的样品15及样品12的能量密度及循环特性。图41C及图42C示出第二加热的温度为1000°C的样品16及样品13的能量密度及循环特性。表8示出图41A至图41C以及图42A至图42C所示的各样品的第二加热的气氛及第二加热的温度。

[0374] [表8]

	第二加热的温度 (°C)	第二加热的气氛
样品 14	800	O ₂

样品 7	800	干燥空气
样品 15	900	O ₂
样品 12	900	干燥空气
样品 16	1000	O ₂
样品 13	1000	干燥空气

[0375] 如图41A至图41C所示,在进行800℃、900℃及1000℃的第二加热的情况下,与干燥空气气氛相比,在氧气氛下进行的该第二加热有助于良好的循环特性。

[实施例5]

[0376] 在本实施例中,对作为添加起始材料使用镁及氟的情况的循环特性与使用镁或氟以外的元素的情况的循环特性进行比较。

[0377] 《氟与氯的比较》

首先,对作为添加起始材料使用镁及氟的情况的循环特性与使用氯代替氟的情况的循环特性进行比较。

[0378] 〈样品17及18的正极活性物质的准备〉

在样品7中,作为添加起始材料使用相对于钴的1mol%MgO、2mol% LiF。在样品17中,使用1mol%MgO、1mol%LiF、1mol%LiCl。在比较例子的样品18中,使用1mol%MgO、2mol%LiCl。在比较例子的样品6中,不添加镁、氟及氯。

[0379] 在样品7、样品17、样品18、样品6中,与实施例2同样地准备正极活性物质,并准备使用它们的二次电池,进行循环特性的评价。循环特性试验以与实施例1相同的方式进行。

[0380] 〈循环特性〉

表9示出各样品的添加起始材料及它们的20次循环后的能量密度保持率。

[0381] [表9]

	添加起始材料	4.6V 充电时的 20 次循环后的能量密度保持率 (%)
样品 7	1mol% MgO, 2mol% LiF	97.0
样品 17	1mol% MgO, 1mol% LiF, 1mol% LiCl	80.2
样品 18 (比较例子)	1mol% MgO, 2mol% LiCl	55.8
样品 6 (比较例子)	—	62.9

[0382] 如表9所示,当添加氯代替氟时,有循环特性下降的倾向。但是,在含有1mol%氟及1mol%氯的样品17中,20次循环后的能量密度保持率为80%以上。与不添加镁、氟及氯的样品6的结果相比,样品17呈现良好的循环特性。

[0383] 《镁与其他金属的比较》

接着,对作为添加起始材料使用镁及氟的情况的循环特性与使用其他金属代替镁的情况的循环特性进行比较。

[0384] 〈样品19至样品29的正极活性物质的准备〉

将实施例1的样品7用作作为添加起始材料使用镁及氟的样品。在比较例子的样品19中,作为添加起始材料使用1mol%MgO、1mol% TiO_2 、2mol%LiF。在比较例子的样品20中,作为添加起始材料使用 1mol% ZrO_2 、2mol%LiF。在比较例子的样品21中,作为添加起始材料使用1mol% TiO_2 、2mol%LiF。在比较例子的样品22中,作为添加起始材料使用1mol% V_2O_5 、2mol%LiF。在比较例子的样品23中,作为添加起始材料使用1mol% ZnO 、2mol%LiF。在比较例子的样品24中,作为添加起始材料使用1mol% CaO 、2mol%LiF。在比较例子的样品25中,作为添加起始材料使用1mol% Al_2O_3 、2mol%LiF。在比较例子的样品26中,作为添加起始材料使用1mol% MoO_2 、2mol%LiF。在比较例子的样品27中,作为添加起始材料使用1mol% SrO 、2mol%LiF。在比较例子的样品28中,作为添加起始材料使用1mol% NaF 、1mol%LiF。在比较例子的样品29中,作为添加起始材料使用1mol% BaO 、2mol%LiF。作为不添加氟及任何金属的比较例子,使用实施例1的样品6。

[0385] 在样品6、样品7、样品19至29中,与实施例1同样地准备正极活性物质,准备使用它们的二次电池,进行循环特性的评价。

[0386] 〈循环特性〉

表10示出各样品的添加起始材料及它们的20次循环后的能量密度保持率。

[0387] [表10]

	添加起始材料	4.6V 充电时的 20 次循环后的 能量密度保持 率(%)
样品 7	1mol% MgO, 2mol% LiF	97.0
样品 19 (比较例子)	1mol% MgO, 1mol%TiO ₂ , 2mol% LiF	58.5
样品 20 (比较例子)	1mol% ZrO ₂ , 2mol% LiF	58.4
样品 21 (比较例子)	1mol% TiO ₂ , 2mol% LiF	55.2
样品 22 (比较例子)	1mol% V ₂ O ₅ , 2mol% LiF	54.8
样品 23 (比较例子)	1mol% ZnO, 2mol% LiF	53.8
样品 24 (比较例子)	1mol% CaO, 2mol% LiF	51.0
样品 25 (比较例子)	1mol% Al ₂ O ₃ , 2mol% LiF	49.7
样品 26 (比较例子)	1mol% MoO ₂ , 2mol% LiF	49.5
样品 27 (比较例子)	1mol% SrO, 2mol% LiF	49.0
样品 28 (比较例子)	1mol% NaF, 1mol% LiF	47.3
样品 29 (比较例子)	1mol% BaO, 2mol% LiF	4.9
样品 6 (比较例子)	—	62.9

[0388] 如表10所示,当添加其他金属代替镁时,有循环特性下降的倾向。

[0389] 根据上述结果,可知作为添加起始材料使用镁及氟的组合是非常有效的。

[0390] 根据上述实施例,可知通过作为正极活性物质的起始材料添加镁及氟,镁偏析在正极活性物质的表面。此外,可知正极活性物质由于包括通过偏析形成的良好的覆盖层,所以可以具有高容量及高循环特性。

[0391] 由于包括这种正极活性物质的二次电池具有高容量及长使用寿命,所以适合用于便携式电子设备。此外,当将其应用于汽车及其他车辆时,可以避免在电力需求高峰时使用商业电源,有助于节省能量以及二氧化碳排放量的减少。

[实施例6]

[0392] 在本实施例中,说明准备作为第一区域的过渡金属采用镍、锰、钴的正极活性物质并对其进行评价的结果。

[0393] 〈样品31、样品32〉

准备包含镁及氟的样品31及作为比较例子的不包含镁及氟的样品32。

[0394] 样品31是如下样品:相对于起始材料的镍、锰、钴的总和添加有1atomic%的镁、2atomic%的氟。此外,起始材料的镍、锰、钴的原子个数比为Ni:Mn:Co=1:1:1。

[0395] 首先,作为共同起始材料的锂源,使用碳酸锂(Li_2CO_3)。作为镍源,使用氧化镍(NiO)。作为锰源,使用氧化锰(MnO_2)。作为钴源,使用氧化钴(Co_3O_4)。作为添加起始材料的镁源,使用氧化镁(MgO)。作为氟源,使用氟化锂(LiF)。

[0396] 以 $\text{LiCo}_{0.323}\text{Mn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{O}_2 + \text{MgO}_{0.01}\text{LiF}_{0.02}$ 的原子个数比称量各起始材料。

[0397] 接着,利用球磨机混合所称量的起始材料。

[0398] 然后,对混合的起始材料进行焙烧。该焙烧在如下条件下以950℃进行10小时:升温速率为200℃/h,干燥空气气氛的流量为10L/min。

[0399] 通过上述工序,合成包含锂、镍、锰、钴、氟、镁的复合氧化物的粒子。

[0400] 将所合成的复合氧化物的粒子冷却到室温。

[0401] 然后,对复合氧化物的粒子进行加热。该加热以如下条件在干燥空气气氛下进行:温度为800℃(升温速率为200℃/h);保持时间为2小时。

[0402] 将被加热的粒子冷却到室温,进行研碎处理。在该研碎处理中,将该粒子经过孔径为53μm的筛子。

[0403] 将经过研碎处理的粒子用作样品31的正极活性物质。

[0404] 在样品32中,以 $\text{LiCo}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{O}_2$ 的原子个数比称量各起始材料。此外,以1000℃进行焙烧。关于其他制造条件,可以参照样品31的制造条件。

[0405] 表11示出样品31及样品32的制造条件。

[0406] [表11]

	共同起始材料	添加起始材料	Mg:F (原子个数比)
样品 31	Li_2CO_3	1mol% MgO, 2mol% LiF	1:2
样品 32	NiO, MnO_2 , Co_3O_4	—	—

[0407] 〈循环特性〉

接着,使用通过上述方式形成的样品31及样品32的正极活性物质制造CR2032的硬币型二次电池(直径:20mm,高度:3.2mm)。对它们的循环特性进行评价。

[0408] 使用通过如下方式形成的正极:将以样品31及32的正极活性物质:乙炔黑(AB):聚偏氟乙烯(PVDF)=95:2.5:2.5的重量比混合它们而成的浆料涂敷在铝箔的集流体上。作为溶剂使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)。

[0409] 作为对电极使用锂金属。

[0410] 作为电解液所包含的电解质,使用1mol/L的六氟磷酸锂(LiPF_6)。作为电解液,使用将体积比为3:7的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)混合且添加2weight%的碳酸亚乙烯酯(VC)而成的溶液。

[0411] 由不锈钢(SUS)形成正极罐及负极罐。

[0412] 在循环特性测试中,测定温度为25℃。在充电时,利用活性物质的每单位重量的电流密度为68.5mA/g的恒电流以4.6V的上限电压进行充电。然后,直到电流密度为1.4mA/g为止进行恒压充电。在放电时,利用活性物质的每单位重量的电流密度为68.5mA/g的恒电流以2.5V的下限电压进行放电。

[0413] 图43A示出使用样品31及样品32的正极活性物质的二次电池的4.6V充电时的放电容量。图43B示出它们的放电容量保持率。

[0414] 与不添加镁及氟的样品32的结果相比,添加有镁及氟的样品31呈现非常良好的循环特性。

[0415] 接着,以下示出对样品31进行各种分析的结果。

[0416] 〈STEM-FFT〉

图44A和图44B以及图45A和图45B示出样品31的正极活性物质的表面附近的截面的STEM图像。图44B是使图44A的一部分放大而得到的STEM图像。图45A及图45B是使图44A的一部分放大而得到的HAADF-STEM图像。

[0417] 由图45A及图45B可知,在从正极活性物质的表面0.5nm左右的区域中,观察到其亮度与其他区域的亮度不同的样子。这可认为是因为比过渡金属轻的元素的镁量较多的缘故。

[0418] 另外,在从正极活性物质的表面0.5nm至5nm左右的区域中,观察到其周期性与内部区域的周期性不同的样子。这可认为是因为从表面0.5nm至5nm左右的区域的结晶取向与其内部的结晶取向不同的缘故。

[0419] 图46A是与图45B相同的范围的明视场STEM图像。图46B示出在图46A中以FFT1表示的区域的快速傅里叶变换(FFT)图像。如图46B所示,将FFT1图像的亮点的一部分称为A、B、C、O。

[0420] 以FFT1表示的区域的FFT图像的亮点的实测值为:OA是 $d=0.22\text{nm}$,OB是 $d=0.25\text{nm}$,OC是 $d=0.23\text{nm}$ 。另外, $\angle AOB=58^\circ$, $\angle BOC=69^\circ$, $\angle AOC=127^\circ$ 。

[0421] 上述结果接近于从ICDD(International Centre for Diffraction Data:国际衍射数据中心)中的氧化镁(MgO)的数据(ICDD45-0945)求得 的OA(200)是 $d=0.21\text{nm}$,OB(1-11)是 $d=0.24\text{nm}$,OC(-1-11)是 $d=0.24\text{nm}$, $\angle AOB=55^\circ$, $\angle BOC=70^\circ$, $\angle AOC=125^\circ$ 。由此可知:以FFT1表示的区域是具有岩盐型结晶结构的区域,并是[011]入射的图像。

[0422] 图46C示出在图46A中以FFT2表示的区域的FFT图像。如图46C所示,将FFT2图像的亮点的一部分称为A、B、C、O。

[0423] 以FFT2表示的区域的FFT图像的亮点的实测值为:OA是 $d=0.25\text{nm}$, OB是 $d=0.21\text{nm}$, OC是 $d=0.49\text{nm}$ 。另外, $\angle AOB=26^\circ$, $\angle BOC=57^\circ$, $\angle AOC=83^\circ$ 。

[0424] 上述结果接近于从ICDD数据库中的钴酸锂(LiCoO_2)的数据(ICDD50-0653)求得的OA(10-11)是 $d=0.24\text{nm}$, OB(10-14)是 $d=0.20\text{nm}$, OC(0003)是 $d=0.47\text{nm}$, $\angle AOB=25^\circ$, $\angle BOC=55^\circ$, $\angle AOC=80^\circ$ 。由此可知:以FFT2表示的区域是具有层状岩盐型结晶结构的区域,并是 $[-12-10]$ 入射的图像。

[0425] 图46D示出在图46A中以FFT3表示的区域的FFT图像。如图46D所示,将FFT3图像的亮点的一部分称为A、B、C、O。

[0426] 以FFT3表示的区域的FFT图像的亮点的实测值为:OA是 $d=0.21\text{nm}$, OB是 $d=0.26\text{nm}$, OC是 $d=0.24\text{nm}$ 。另外, $\angle AOB=56^\circ$, $\angle BOC=72^\circ$, $\angle AOC=128^\circ$ 。

[0427] 上述结果接近于从ICDD数据库中的钴酸锂(LiCoO_2)的数据(ICDD50-0653)求得的OA(01-14)是 $d=0.20\text{nm}$, OB(10-1-2)是 $d=0.23\text{nm}$, OC(1-102)是 $d=0.23\text{nm}$, $\angle AOB=55^\circ$, $\angle BOC=70^\circ$, $\angle AOC=125^\circ$ 。由此可知:以FFT2表示的区域是具有层状岩盐型结晶结构的区域,并是 $[02-21]$ 入射的图像。

[0428] 也就是说,可知:以FFT2及FFT3表示的区域都具有层状岩盐型结晶结构,但是他们的晶轴方向彼此不同。

[0429] 在图45A、图45B及图46A的可进行观察的范围内,观察到即使亮度不同,结晶取向也大致对齐的样子。

[0430] 图47示出STEM图像以及从STEM-FFT的结果推测的正极活性物质的表面附近的结构。在图47中,M表示镍、锰、钴中的任一个。

[0431] 正极活性物质的内部的区域的FFT3具有层状岩盐型结晶结构。并且,FFT3是当锂与M的原子重叠时观察到的 $[02-21]$ 入射的图像。

[0432] 另外,正极活性物质的表层部的区域的FFT2具有层状岩盐型结晶结构。FFT2是 $[-12-10]$ 入射的图像,其示出氧原子的层、M(镍、锰、钴中的一个)原子的层及锂原子的层反复呈现的样子。可认为在明视场STEM图像中暗层和亮层反复呈现的理由是因为M的层与氧及锂的层反复呈现的缘故。也就是说,虽然FFT3和FFT2都具有层状岩盐型结晶结构,但是他们的晶轴方向彼此不同。

[0433] 另外,在正极活性物质的表层部的区域中,比FFT2更接近表面的FFT1具有岩盐型结晶结构,并是 $[011]$ 入射的图像。

[0434] 〈EDX〉

接着,利用EDX对样品31的正极活性物质的表面附近的截面进行分析,在图48A1至图48B2以及图49A1至图49B2中示出其结果。

[0435] 图48A1是HAADF-STEM图像,图48A2是氧的面分析图像,图48B1是镁的面分析图像,图48B2是氟的面分析图像。图49A1是与图48A1相同的HAADF-STEM图像,图49A2是锰的面分析图像,图49B1是镍的面分析图像,图49B2是钴的面分析图像。

[0436] 从图48B1观察到镁偏析在从正极活性物质的表面3nm左右的区域中的样子。根据图49A2、图49B1、图49B2的比较,观察到在正极活性物质的表层部存在有与其内部相比锰

含量少且镍含量及钴含量多的区域。该区域是从表面5nm左右的区域,且大致重叠于根据STEM图像观察到与其内部不同的周期性的区域。

[0437] 由此,可确认到样品31的正极活性物质是在其表层部包括包含镁的区域且在其内部的一部分包括锰含量少的区域的正极活性物质。

[0438] 根据以上结果,可知将起始材料的摩尔比设定为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2 + 1\text{mol}\% \text{MgO} + 2\text{mol}\% \text{LiF}$,并进行800℃的加热而制造的样品31的正极活性物质具有如下特征。

[0439] 首先,样品31的正极活性物质在表层部包括包含氧化镁的第二区域。在该正极活性物质的内部,在接近中心部的部分包括具有层状岩盐型结晶结构的包含 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$) 的区域,在接近表面的部分包括具有层状岩盐型结晶结构的包含 $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$) 的区域。

[0440] 内部的 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ 都具有层状岩盐型结晶结构,但是他们的晶轴方向有时彼此不同。

[0441] 各元素的含有率为 $y > b$,有时相对于镍、锰、钴的总和的锰含有率在接近表面的区域中较低。

[0442] 当具有上述特征的样品31的正极活性物质被用于二次电池时,呈现非常良好的循环特性。

[实施例7]

[0443] 在本实施例中,说明利用EELS对作为过渡金属添加钴,并作为起始材料添加镁及氟而准备的正极活性物质进行分析的结果。

[0444] 将作为添加起始材料使用1mol%MgO、2mol%LiF的实施例1的样品7用作本实施例的分析样品。

[0445] 利用EELS对样品7的截面中的*1至*6这六个分析点的钴状态进行分析。图50是用于EELS分析的样品7的正极活性物质的表面附近的截面的STEM图像,其中示出*1(从表面的深度为1nm左右)、*2(2.5nm左右)、*3(5nm左右)的分析点。此外,*4从正极活性物质表面10nm左右,*5从正极活性物质表面100nm左右,*6位于正极活性物质的粒子的中央附近。

[0446] 表12及图51示出各分析点的钴的 L_2 能级和 L_3 能级的EELS谱强度比。 L_3/L_2 越高,钴的化合价越低。

[0447] [表12]

测量区域	L_3/L_2
*1	4.6
*2	3.0
*3	3.2
*4	3.0
*5	2.9
*6	3.1

[0448] 从表12及图51可知,最接近正极活性物质的表面的分析点*1的 L_3/L_2 最高,即为4.6。分析点*2至分析点*6的 L_3/L_2 比分析点*1低,并在2.9至3.2的范围内,它们没有显著差异。

[0449] 根据上述结果,可知在分析点*1中,作为氧化钴(CoO)存在的2价的钴量较多,还

可知在分析点*2至*6中,作为钴酸锂(LiCoO_2)存在的3价的钴量较多。

符号说明

[0450] 100:正极活性物质、101:第一区域、102:第二区域、103:第三区域、200:活性物质层、201:石墨烯化合物、211a:正极、211b:负极、212a:导线、212b:导线、214:隔离体、215a:接合部、215b:接合部、217:固定构件、250:二次电池、251:外包装体、261:折叠部分、262:密封部、263:密封部、271:棱线、272:谷底线、273:空间、300:二次电池、301:正极罐、302:负极罐、303:垫片、304:正极、305:正极集流体、306:正极活性物质层、307:负极、308:负极集流体、309:负极活性物质层、310:隔离体、500:二次电池、501:正极集流体、502:正极活性物质层、503:正极、504:负极集流体、505:负极活性物质层、506:负极、507:隔离体、508:电解液、509:外包装体、510:正极导线电极、511:负极导线电极、600:二次电池、601:正极盖、602:电池罐、603:正极端子、604:正极、605:隔离体、606:负极、607:负极端子、608:绝缘板、609:绝缘板、611:PTC元件、612:安全阀机构、900:电路板、910:签条、911:端子、912:电路、913:二次电池、914:天线、915:密封材料、916:层、917:层、918:天线、920:显示装置、921:传感器、922:端子、930:框体、930a:框体、930b:框体、931:负极、932:正极、933:隔离体、950:卷绕体、951:端子、952:端子、980:二次电池、993:卷绕体、994:负极、995:正极、996:隔离体、997:导线电极、998:导线电极、1001:结晶缺陷、7100:便携式显示装置、7101:外壳、7102:显示部、7103:操作按钮、7104:二次电池、7200:便携式信息终端、7201:外壳、7202:显示部、7203:带子、7204:带扣、7205:操作按钮、7206:输入输出端子、7207:图标、7300:显示装置、7304:显示部、7400:移动电话机、7401:外壳、7402:显示部、7403:操作按钮、7404:外部连接端口、7405:扬声器、7406:麦克风、7407:二次电池、7408:导线电极、7409:集流体、8000:显示装置、8001:外壳、8002:显示部、8003:扬声器部、8004:二次电池、8021:充电装置、8022:电缆、8024:二次电池、8100:照明装置、8101:外壳、8102:光源、8103:二次电池、8104:天花板、8105:侧壁、8106:地板、8107:窗户、8200:室内机、8201:外壳、8202:送风口、8203:二次电池、8204:室外机、8300:电冷藏冷冻箱、8301:外壳、8302:冷藏室门、8303:冷冻室门、8304:二次电池、8400:汽车、8401:车头灯、8406:电发动机、8500:汽车、8600:小型摩托车、8601:后视镜、8602:二次电池、8603:方向灯、8604:座下收纳部、9600:平板终端、9625:开关、9626:开关、9627:电源开关、9628:操作开关、9629:扣件、9630:外壳、9630a:外壳、9630b:外壳、9631:显示部、9633:太阳能电池、9634:充放电控制电路、9635:蓄电单元、9636:DCDC转换器、9637:转换器、9640:可动部。

本申请基于2016年10月12日由日本专利局受理的日本专利申请第2016-200835号、2017年3月17日由日本专利局受理的日本专利申请第2017-052309号以及2017年5月22日由日本专利局受理的日本专利申请第2017-100619号,其全部内容通过引用纳入本文。

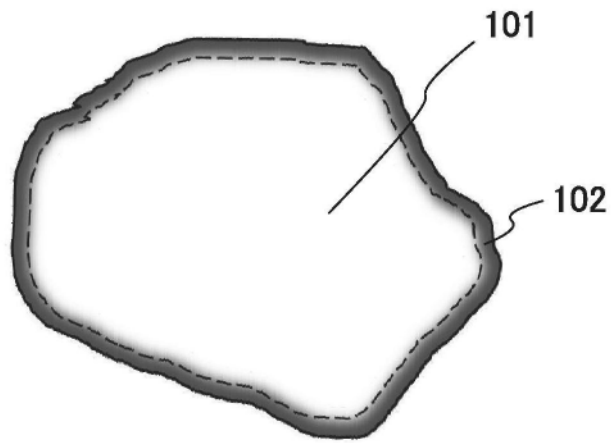
100

图1A

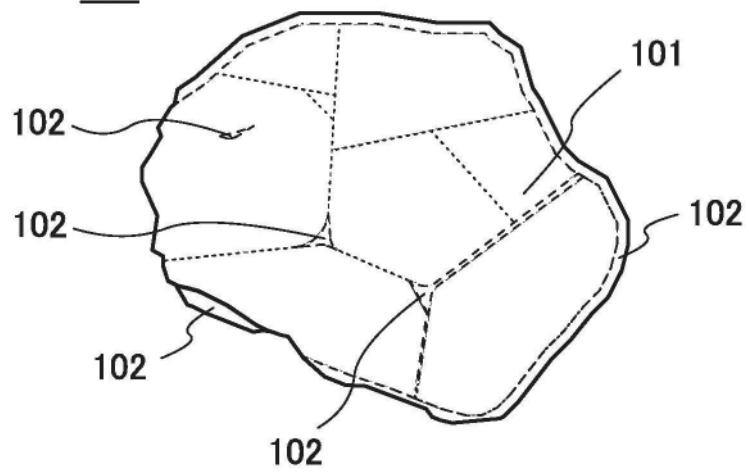
100

图1B

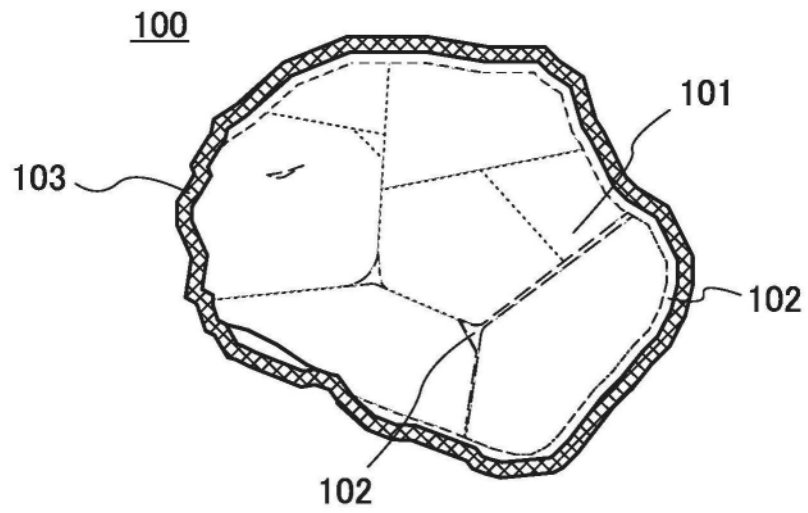


图1C

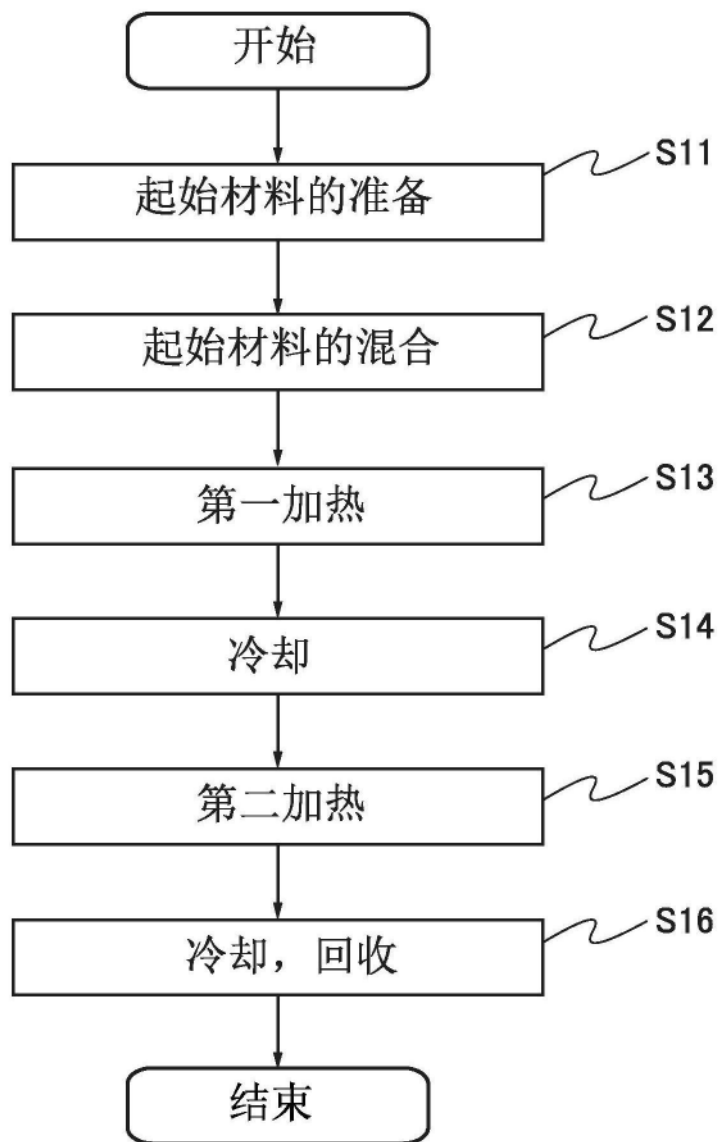


图2

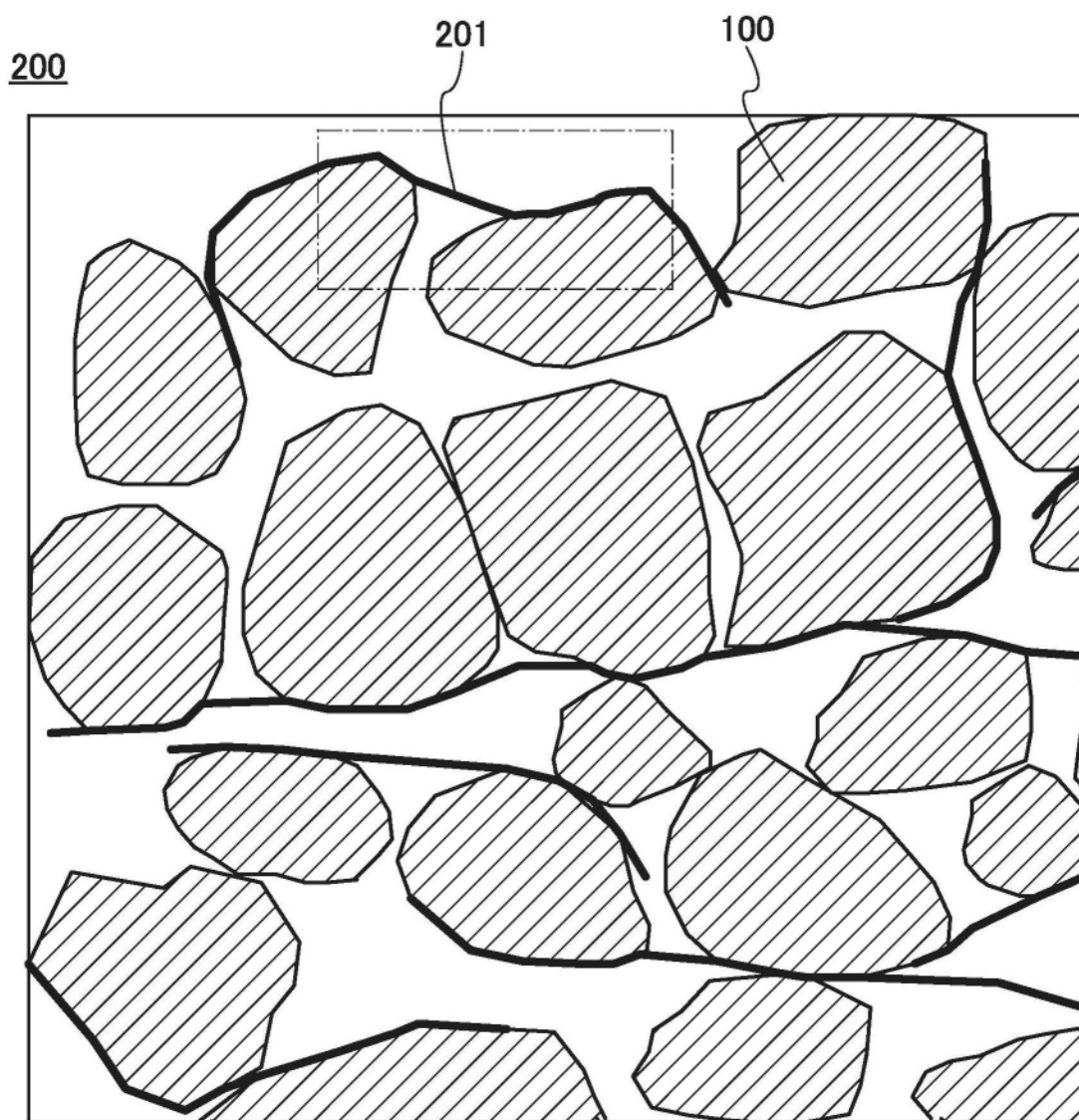


图3A

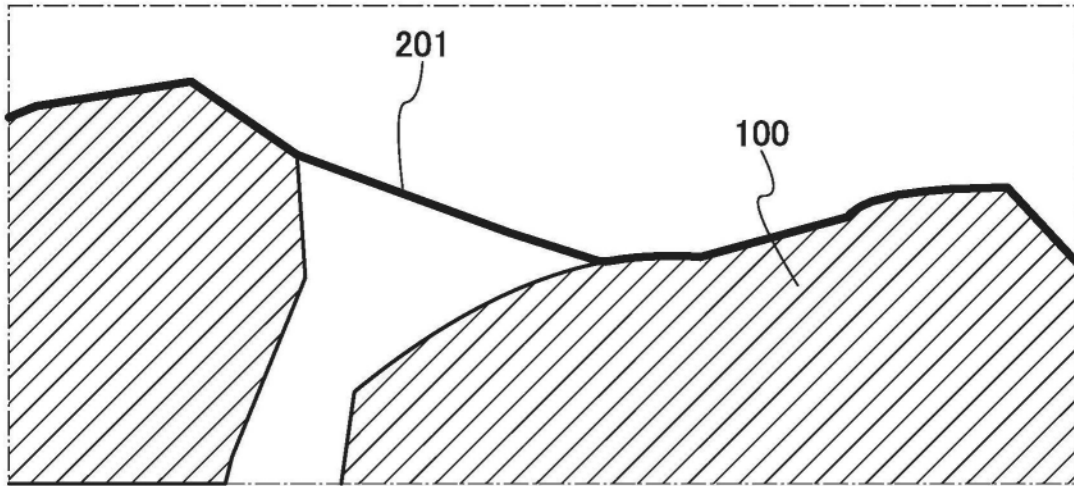


图3B

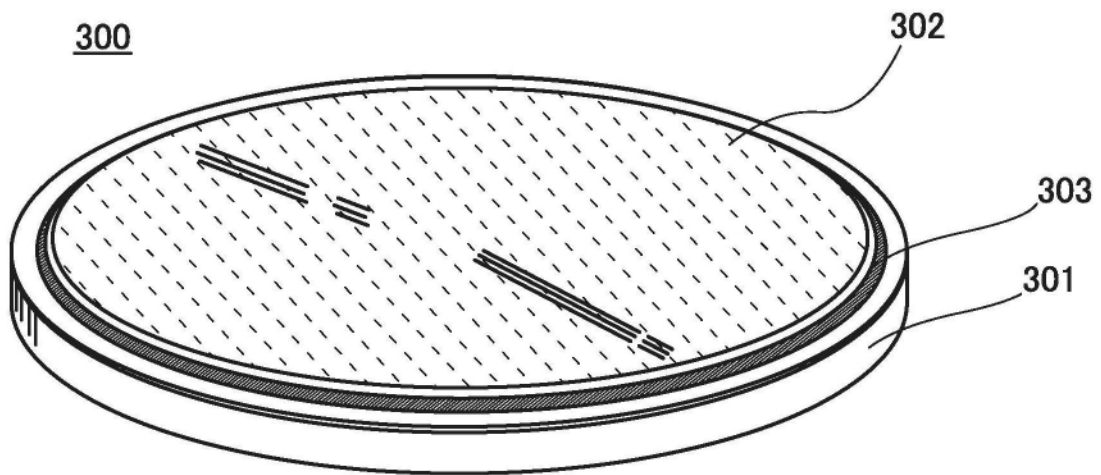


图4A

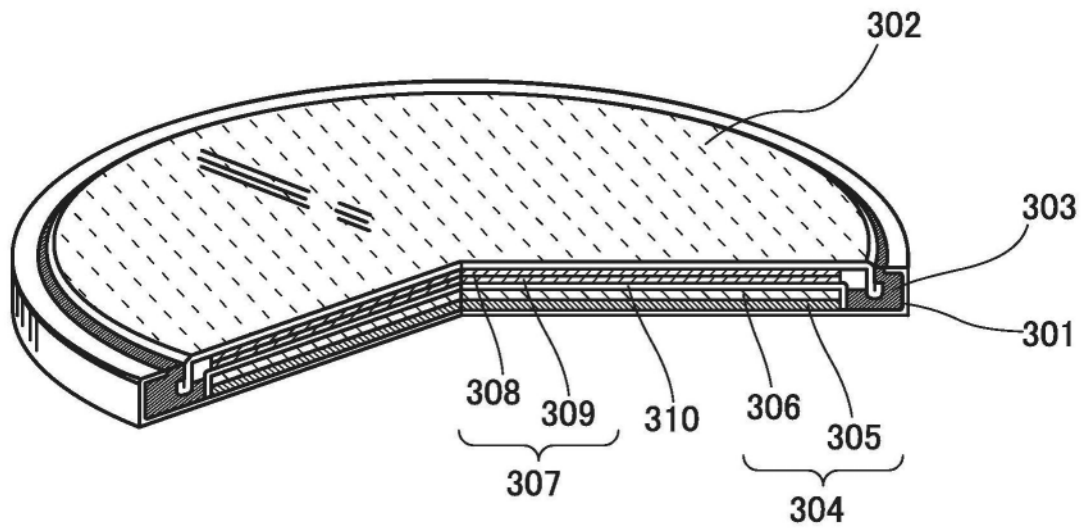


图4B

600

图5A

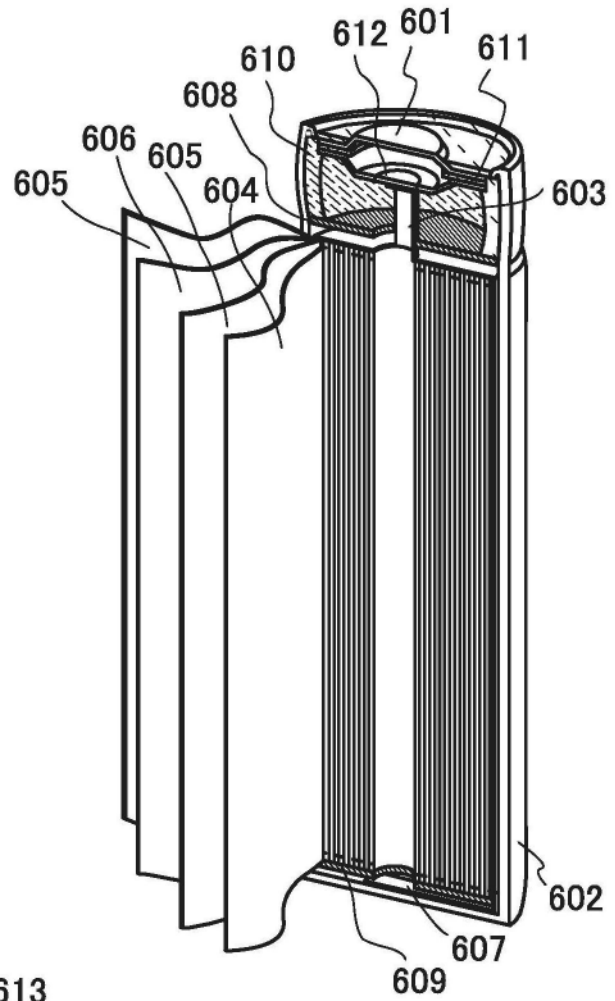


图5B

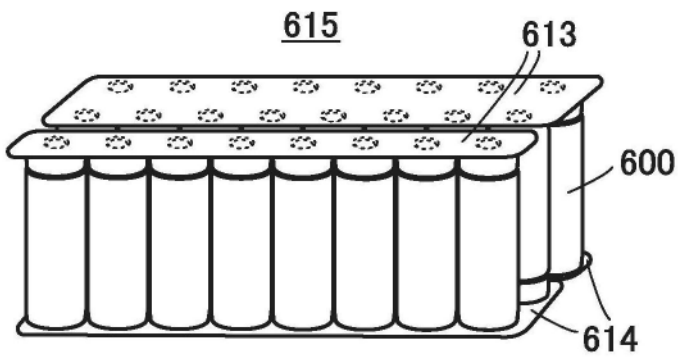


图5C

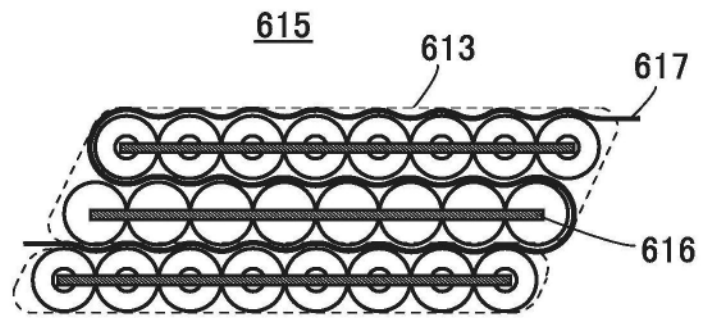


图5D

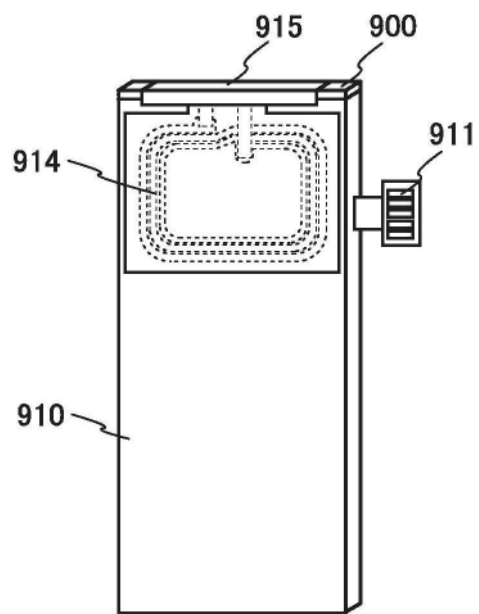


图6A

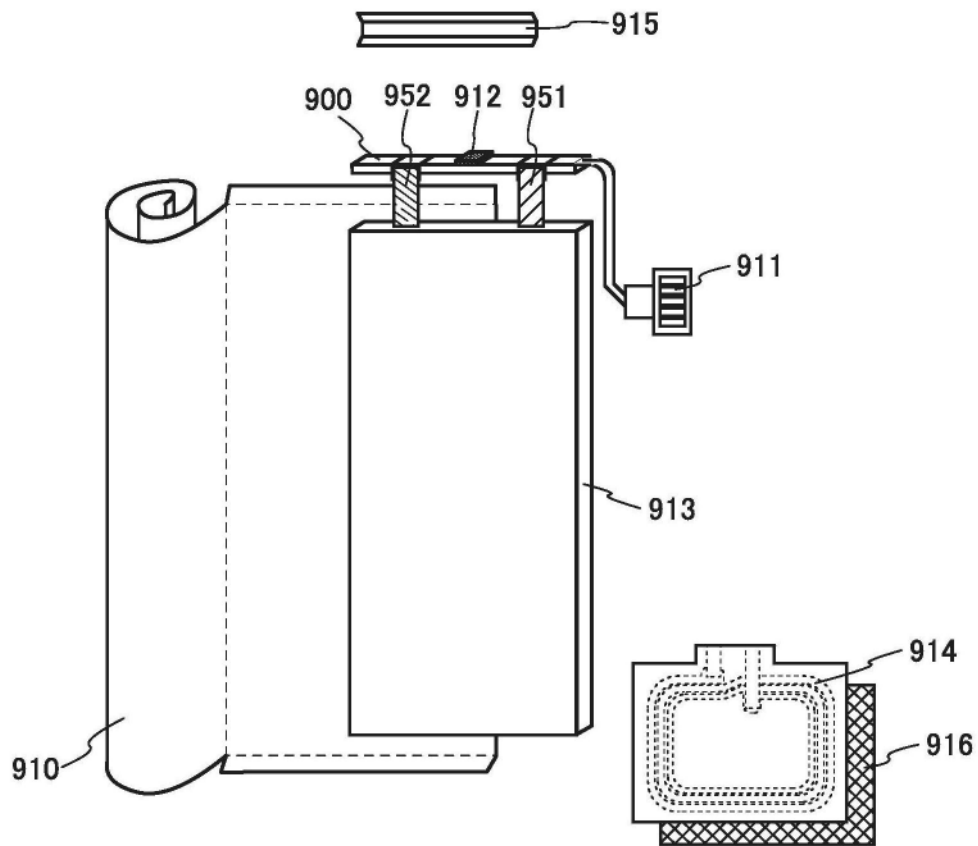


图6B

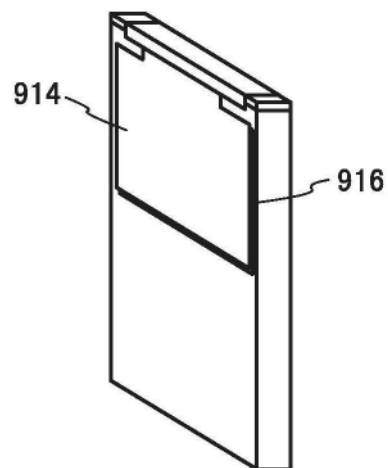


图7A1

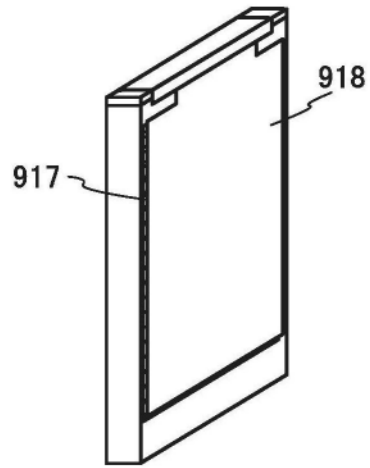


图7A2

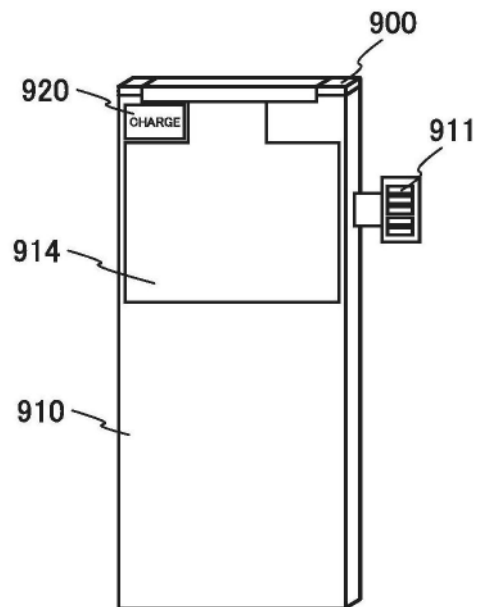


图7B1

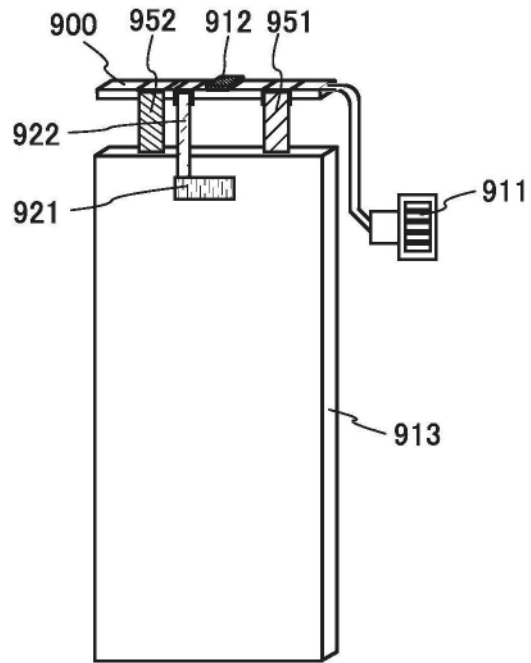


图7B2

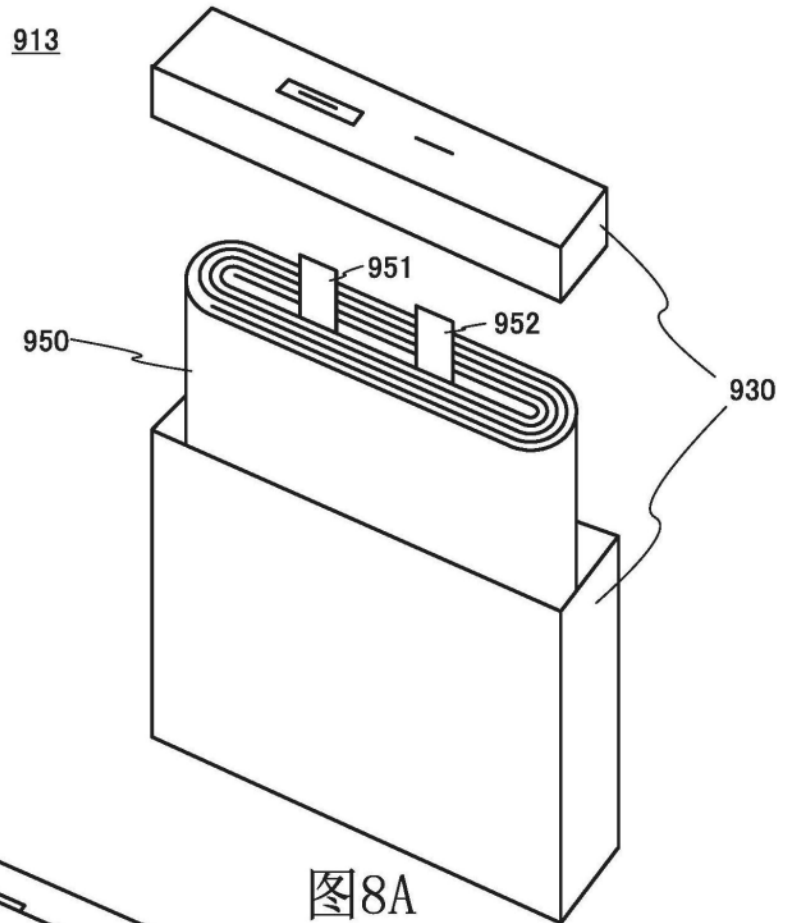


图8A

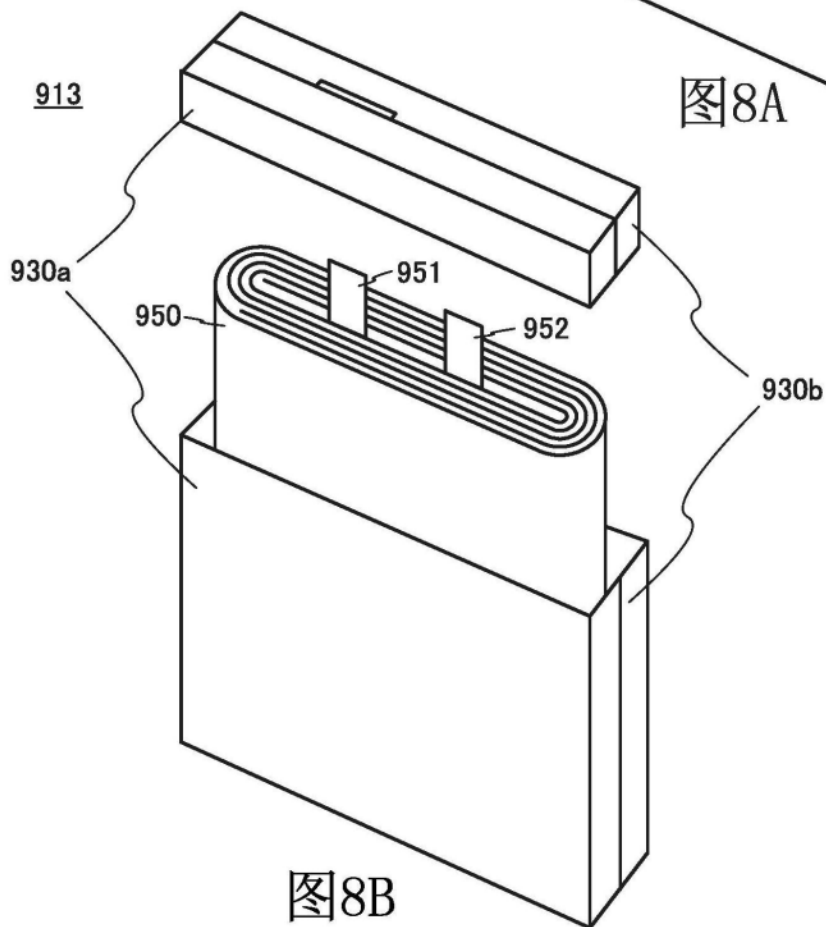


图8B

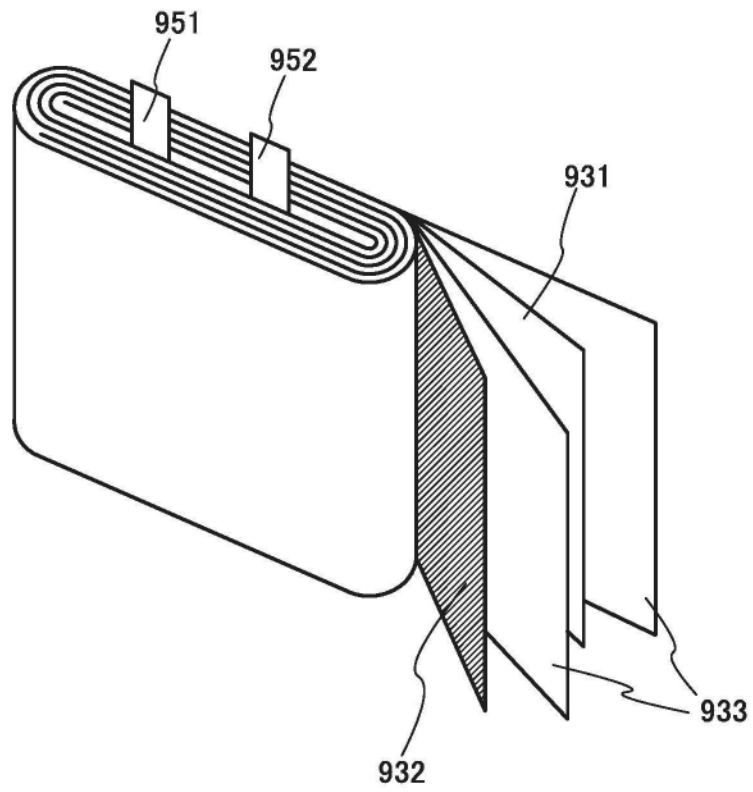
913

图9

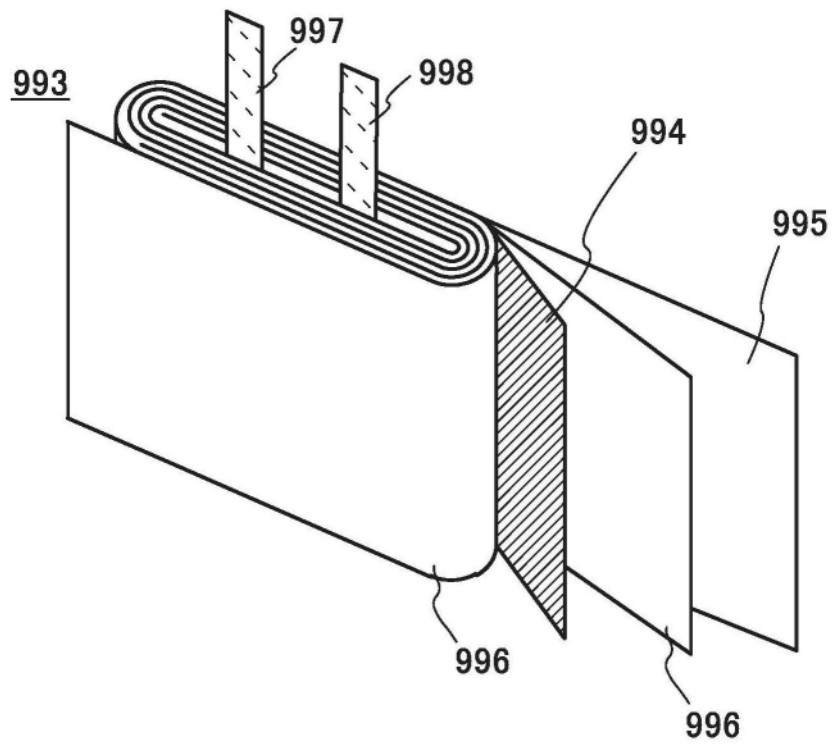


图10A

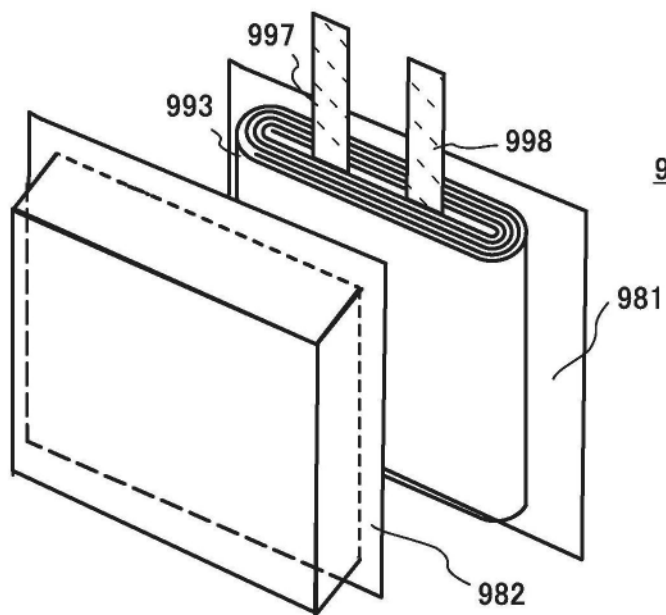


图10B

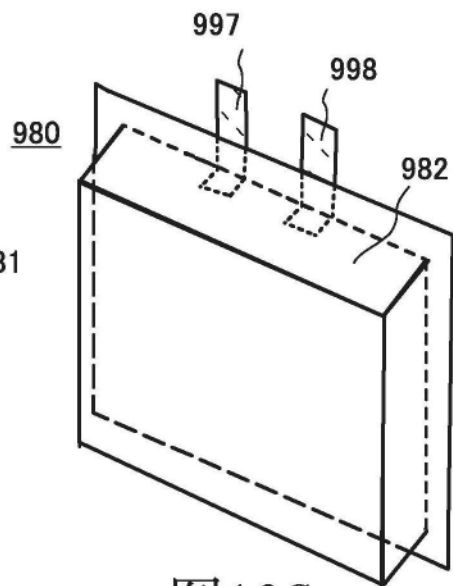


图10C

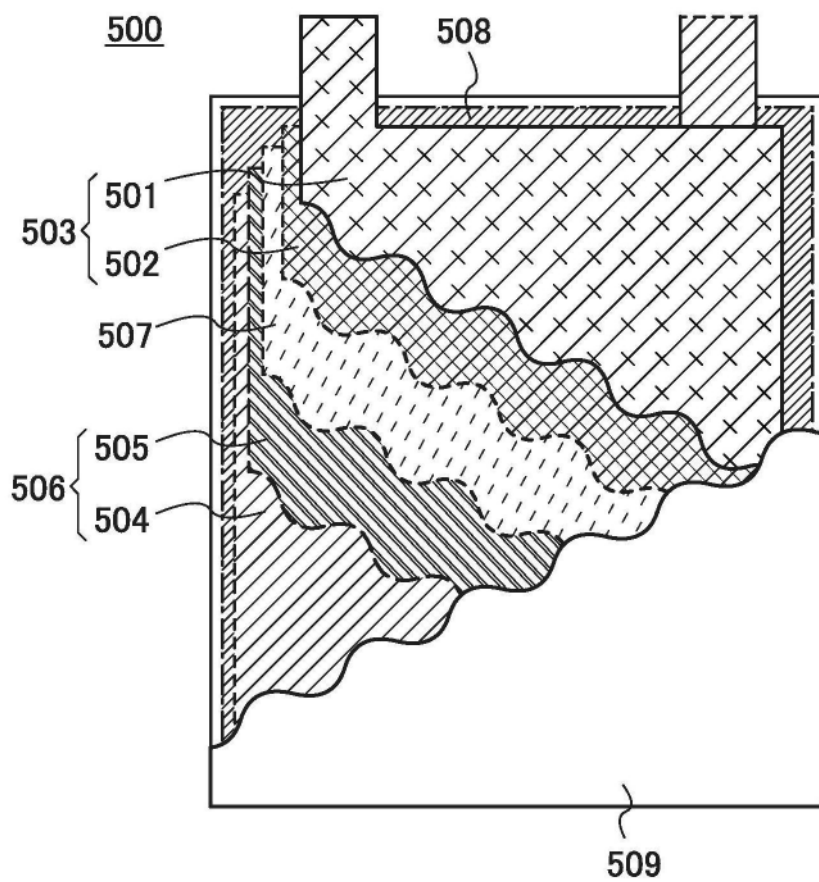


图11A

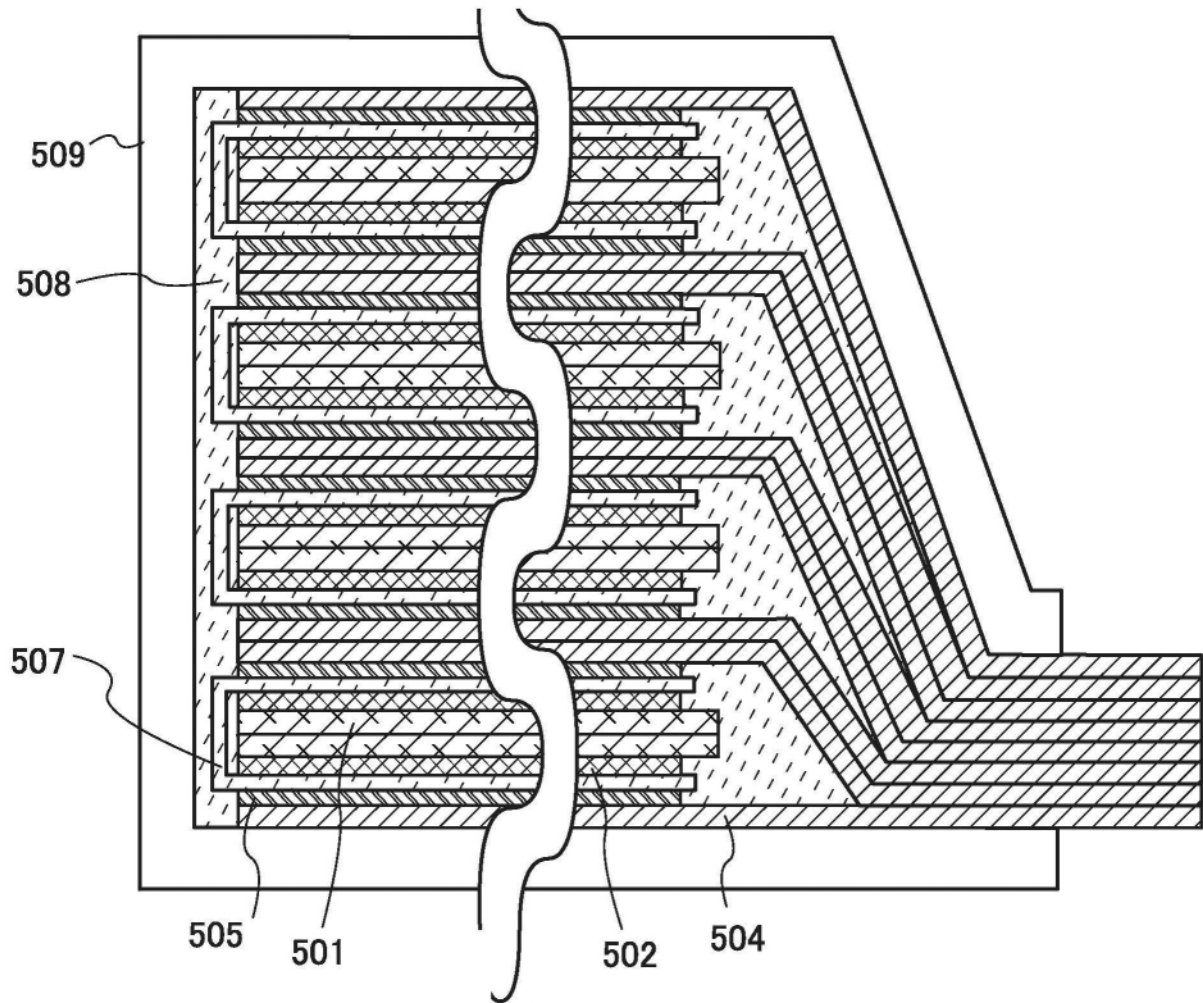


图11B

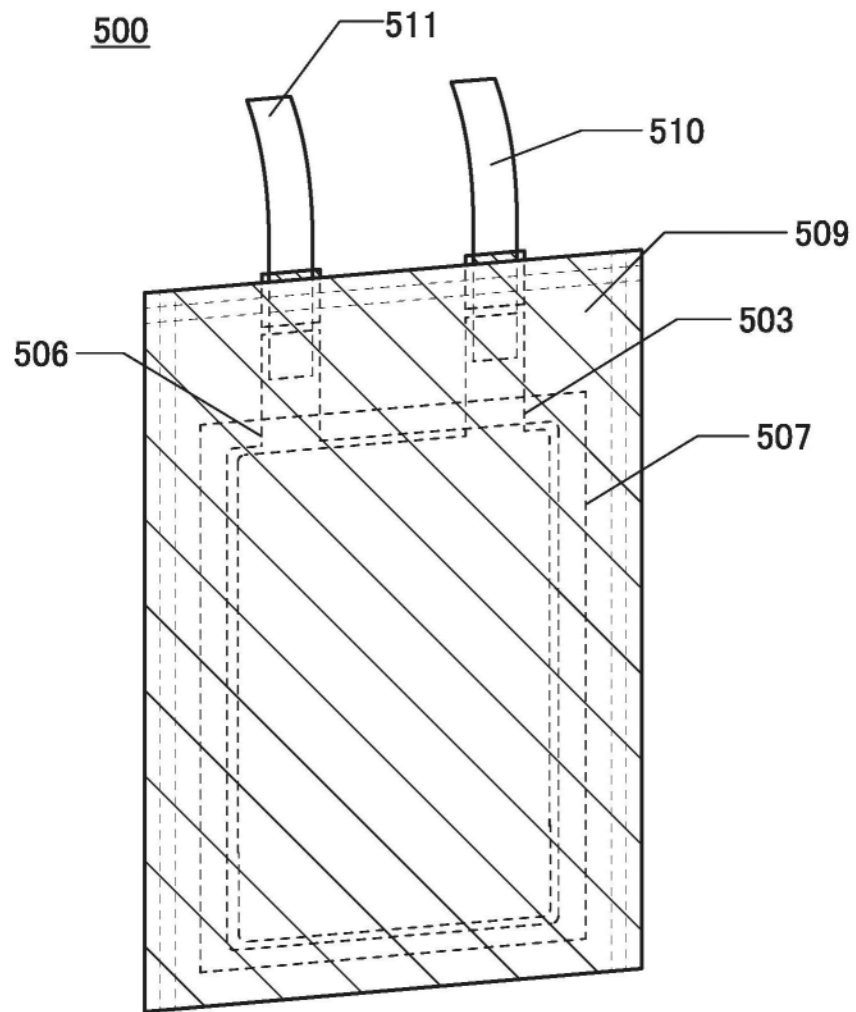


图12

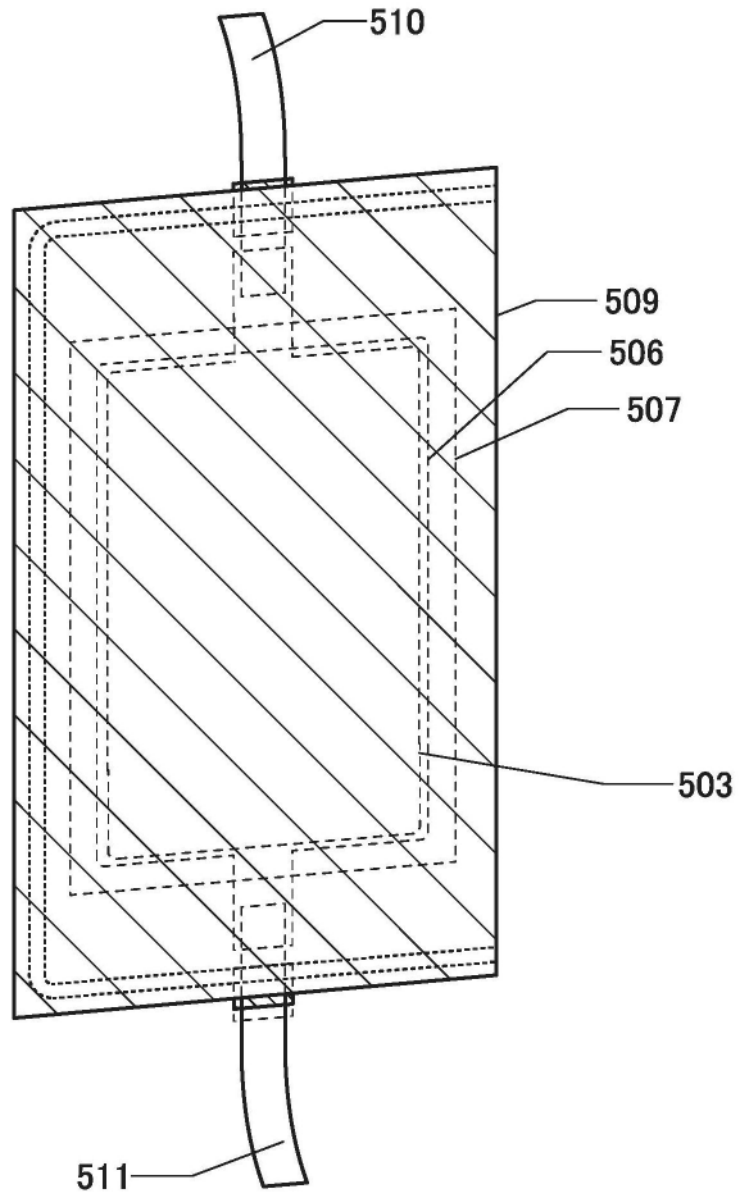
500

图13

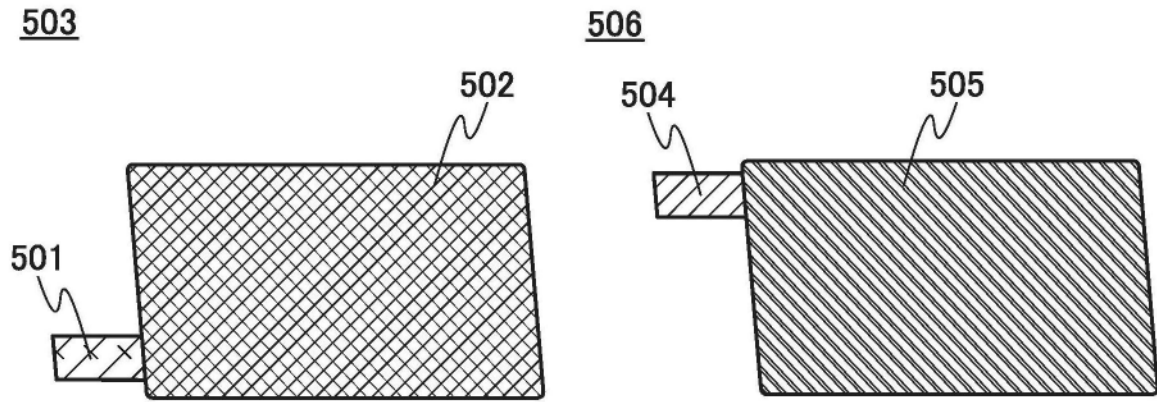


图14A

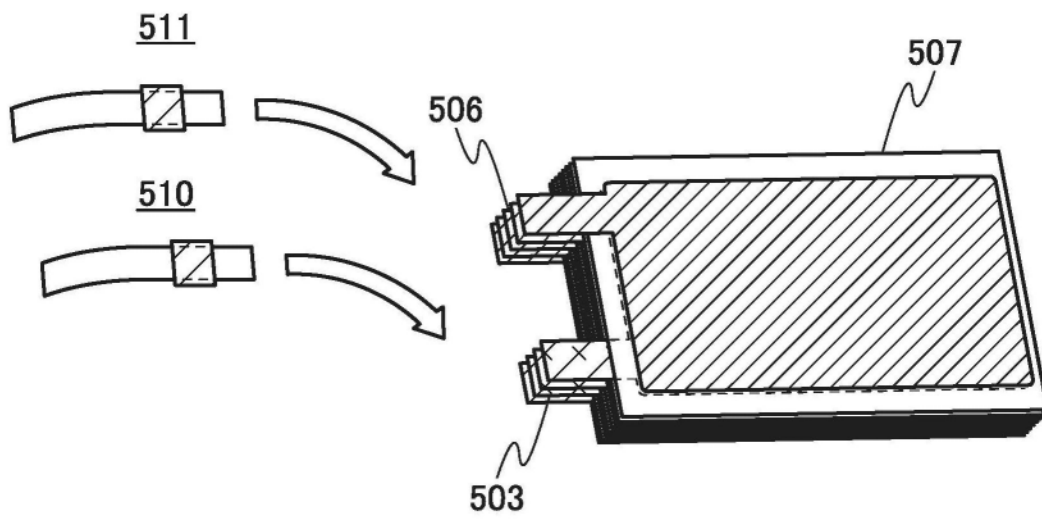


图14B

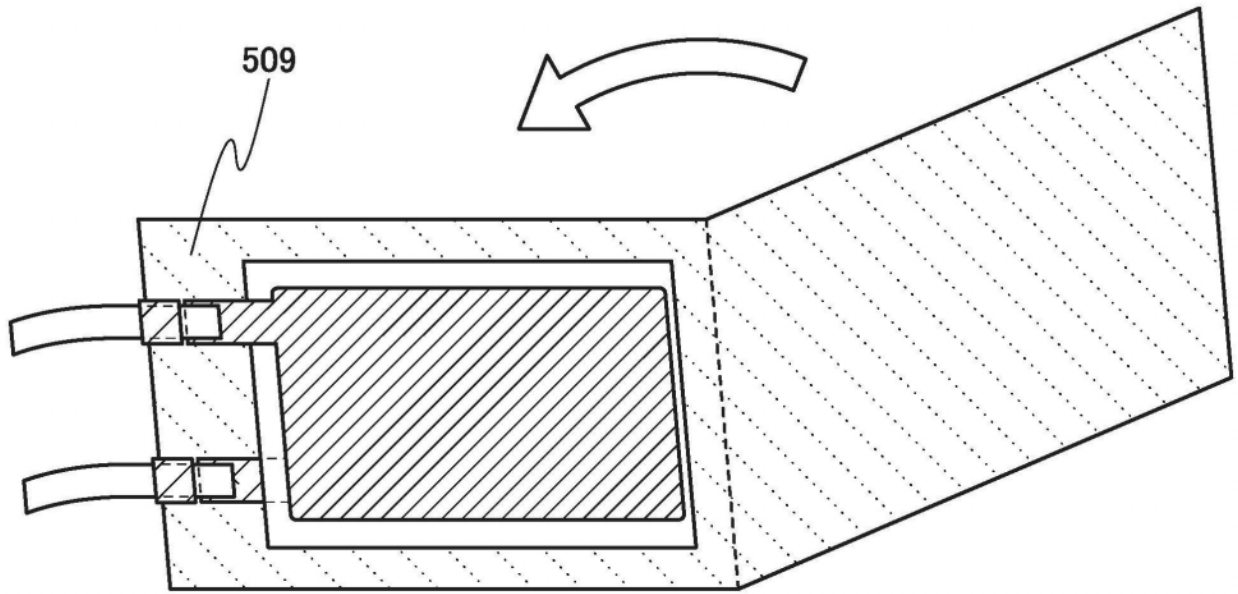


图14C

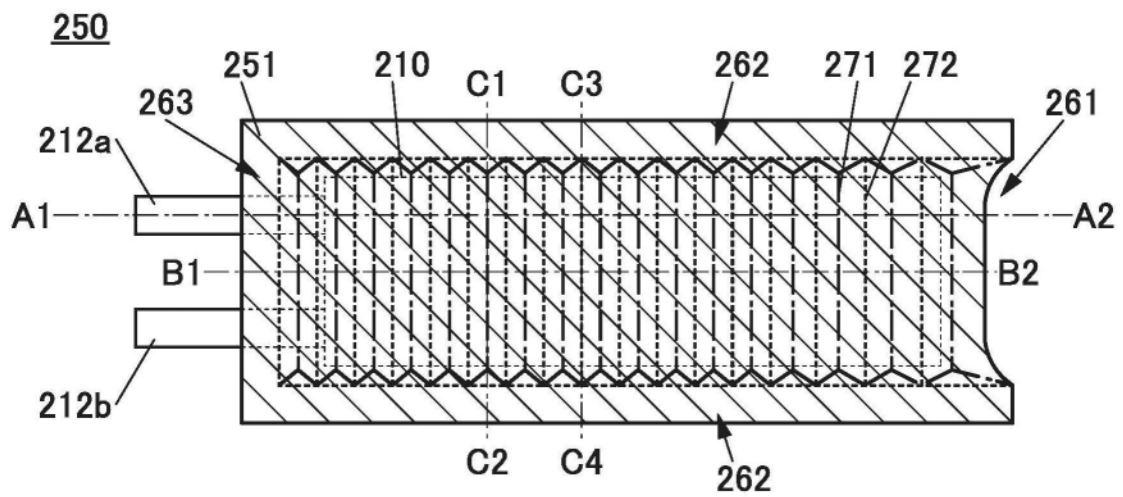


图15A

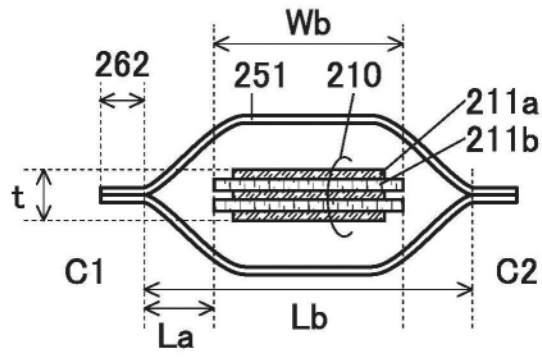


图15B1

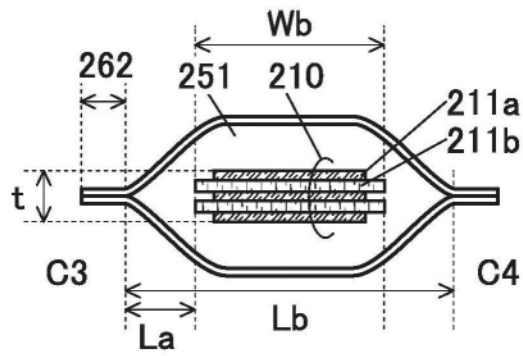


图15B2

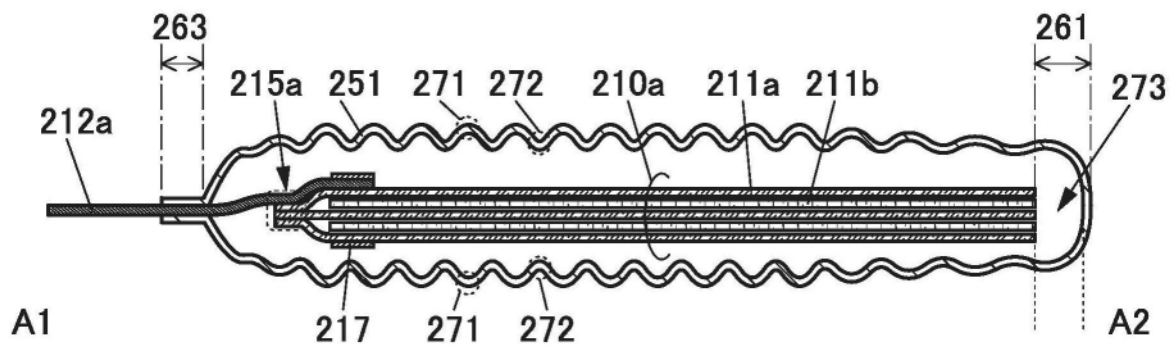


图15C

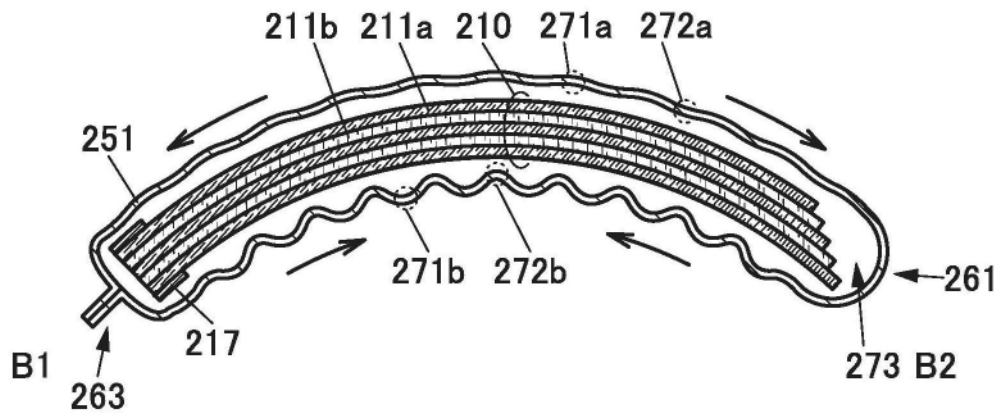


图15D

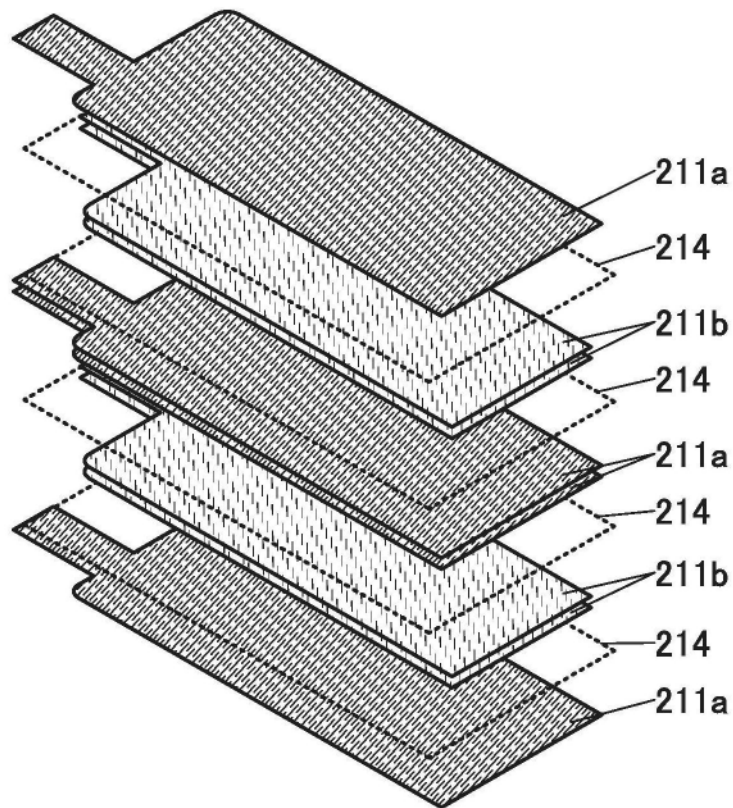


图16A

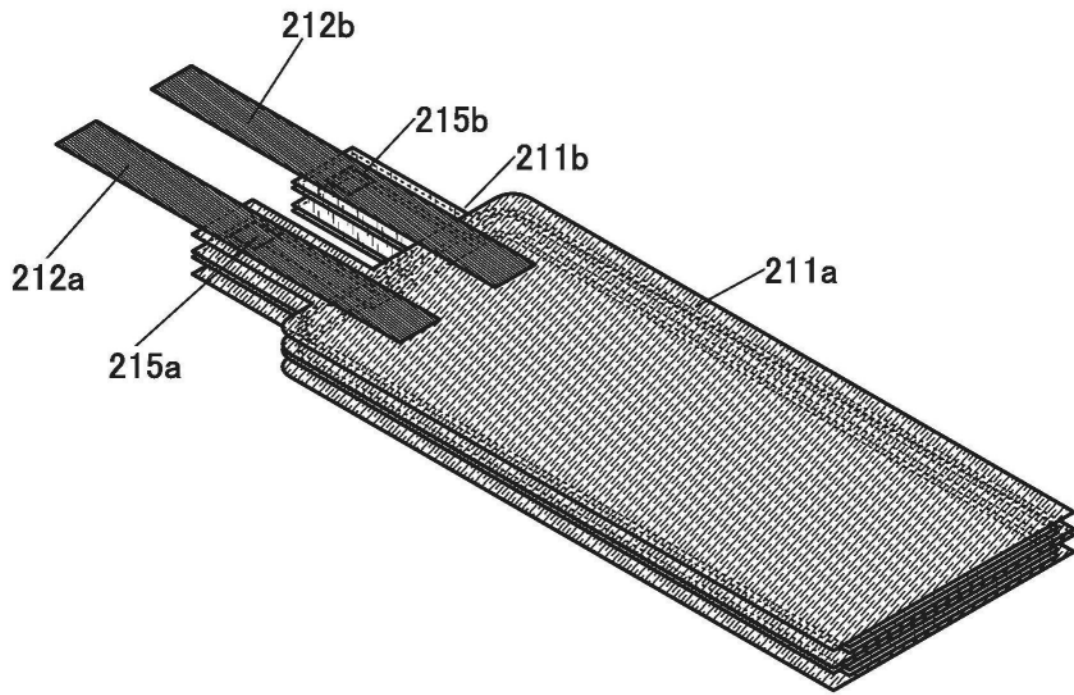


图16B

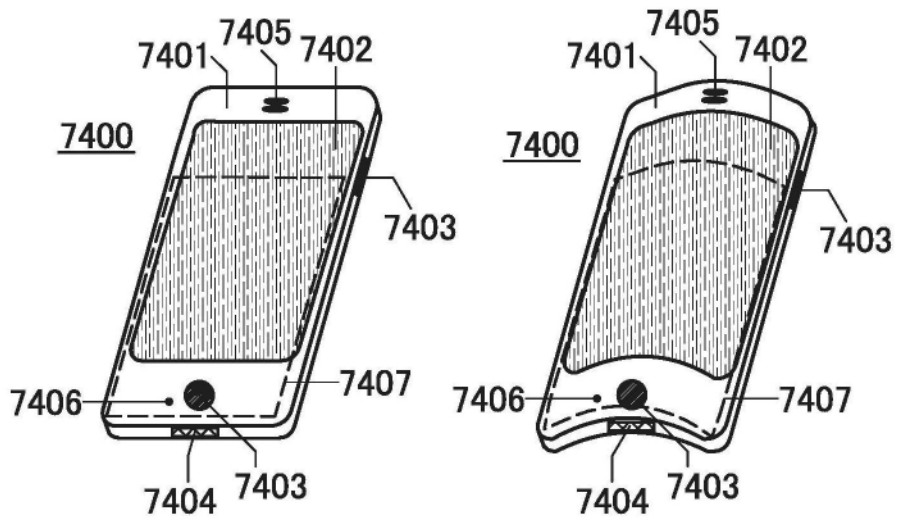


图17A

图17B

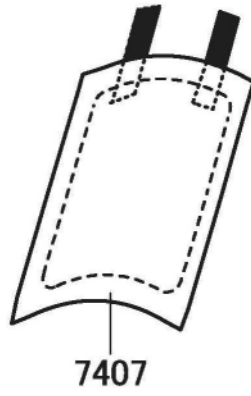


图17C

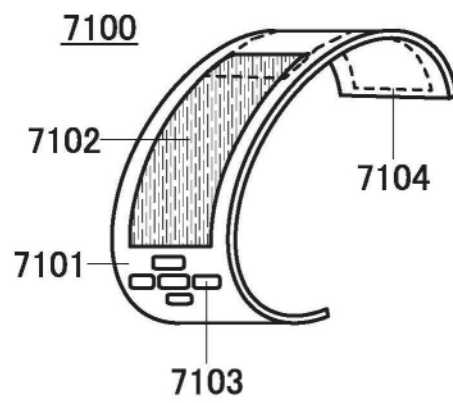


图17D

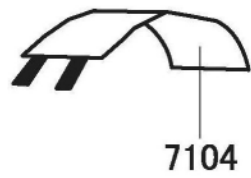


图17E

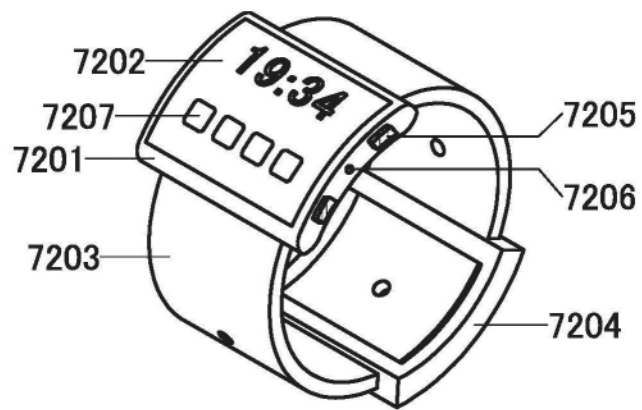
7200

图17F

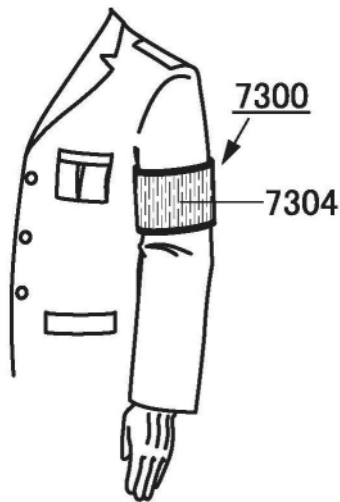


图17G

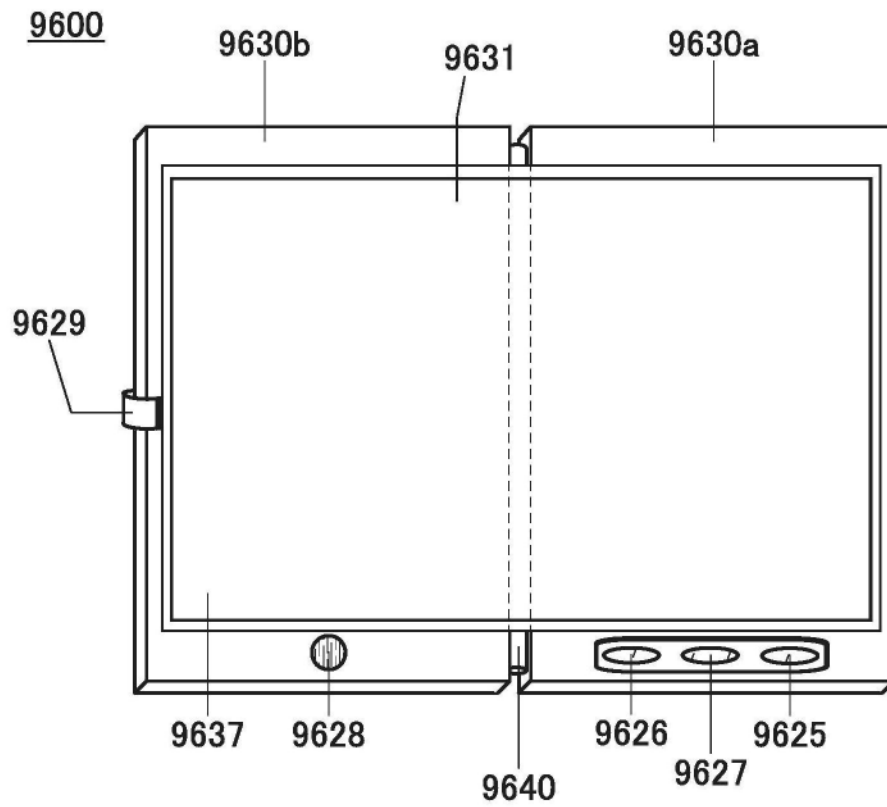


图18A

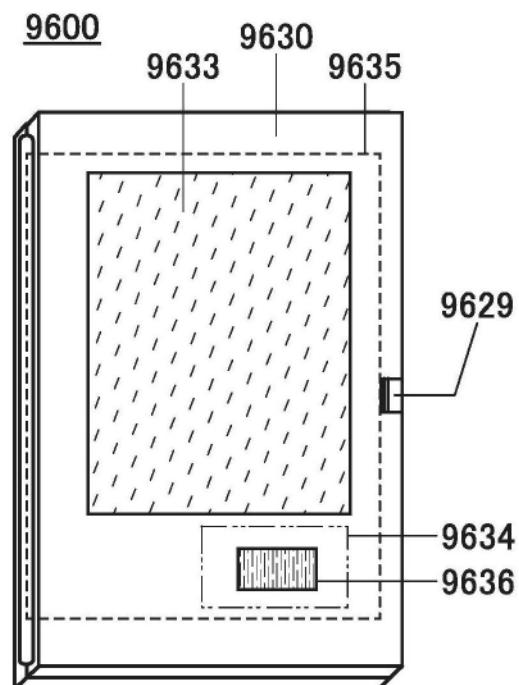


图18B

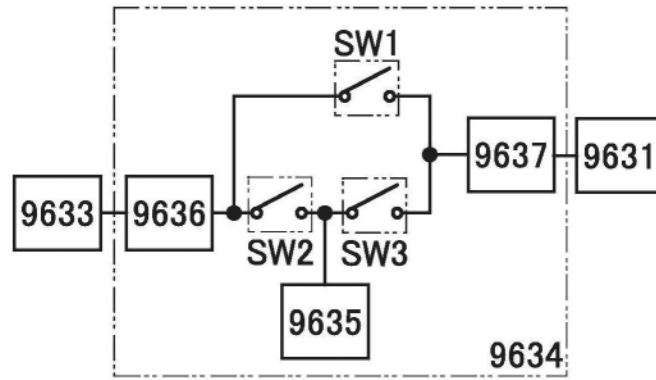


图18C

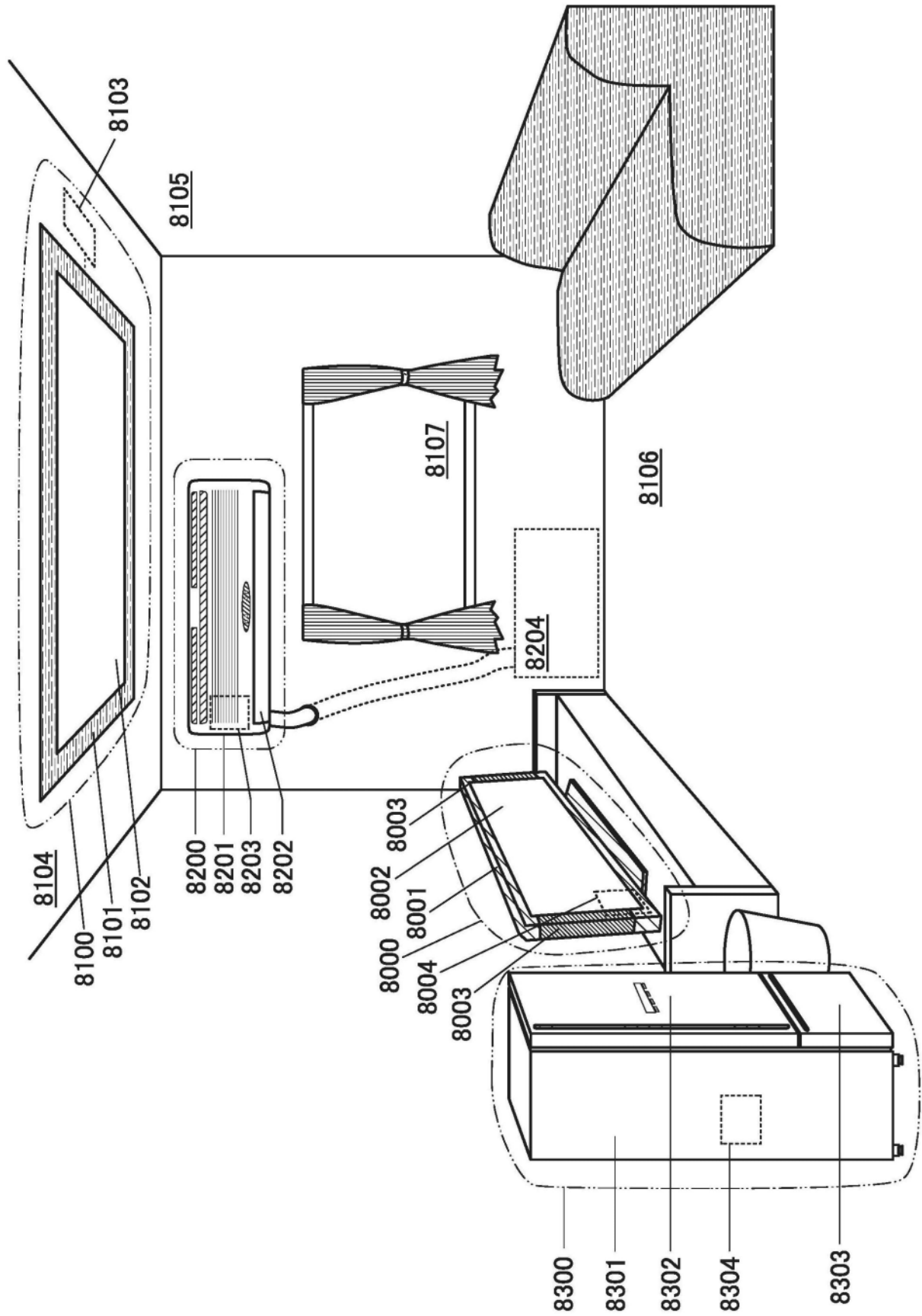


图19

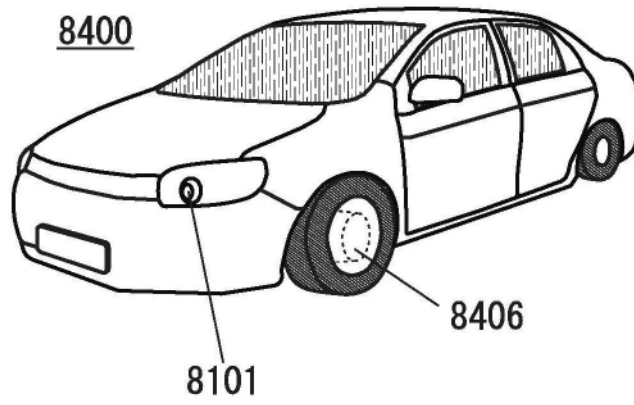


图20A

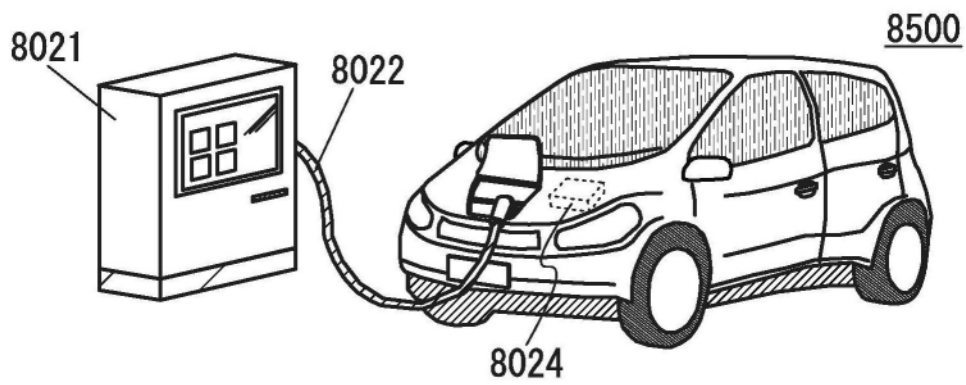


图20B

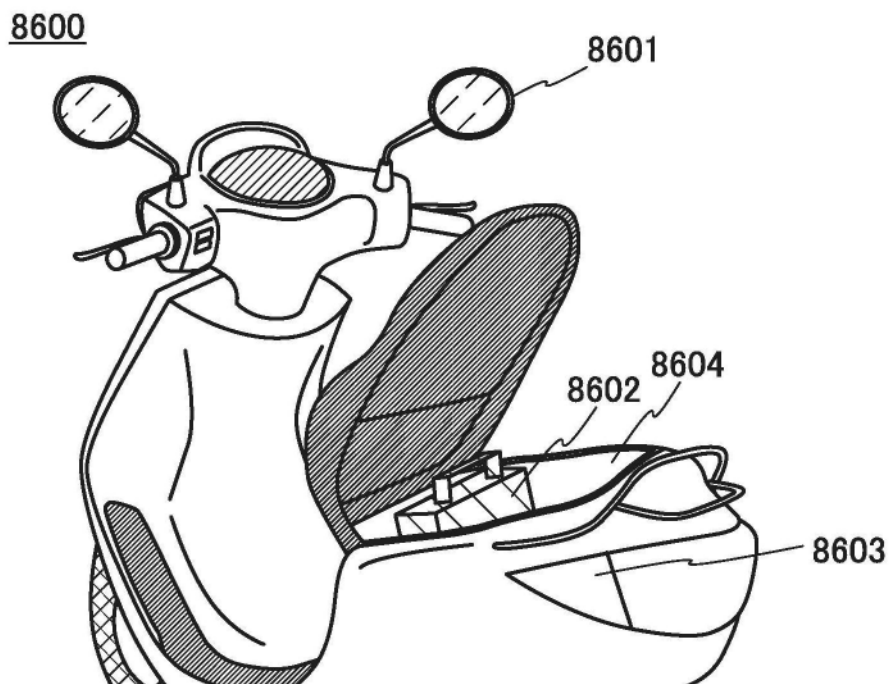


图20C

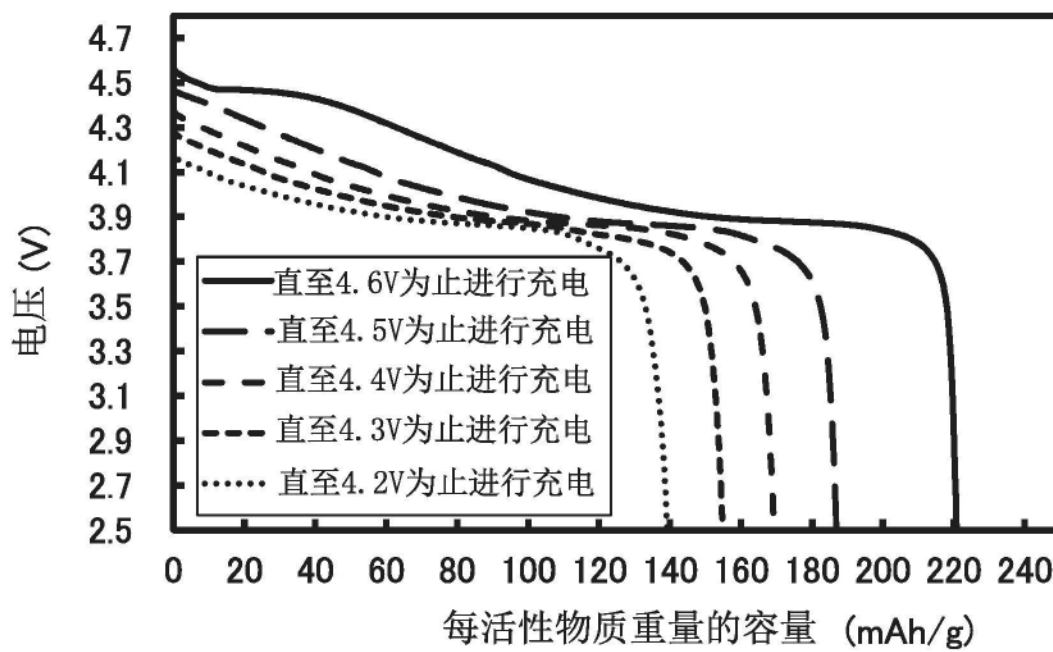


图21A

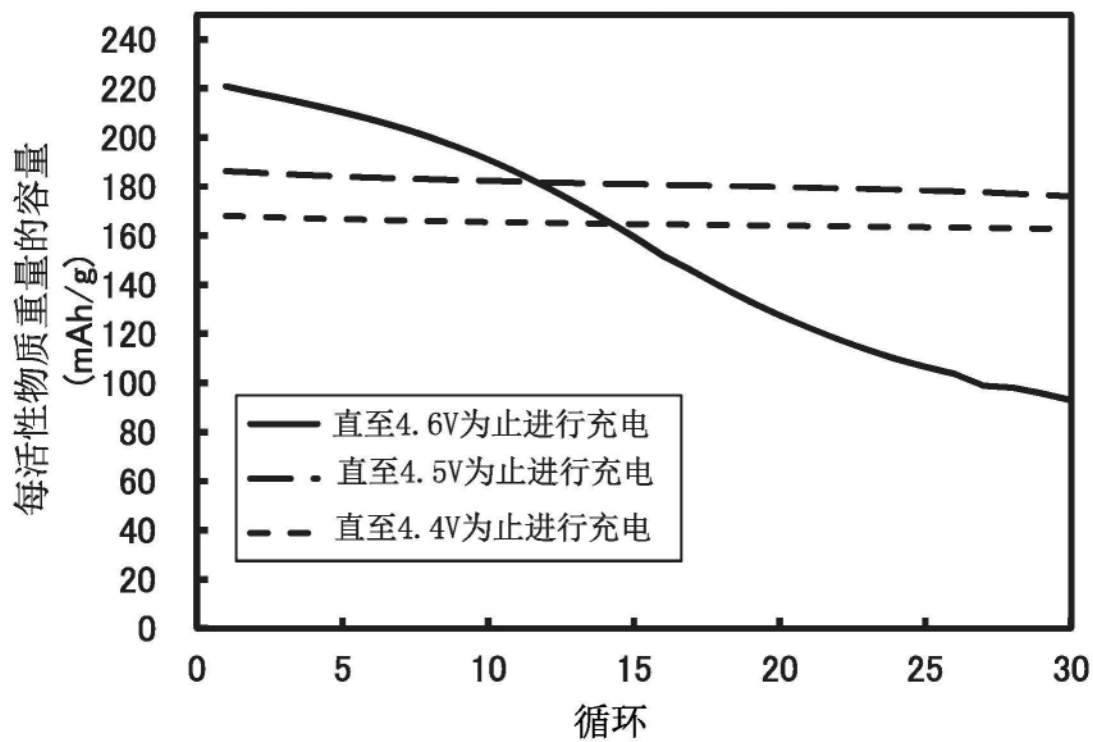


图21B

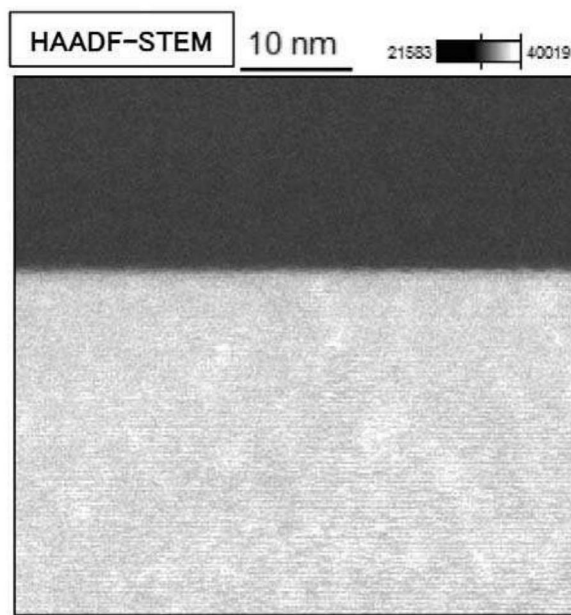


图22A

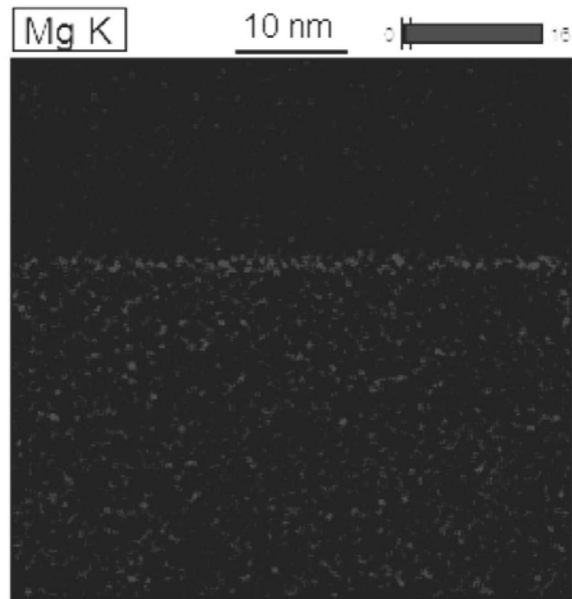


图22B

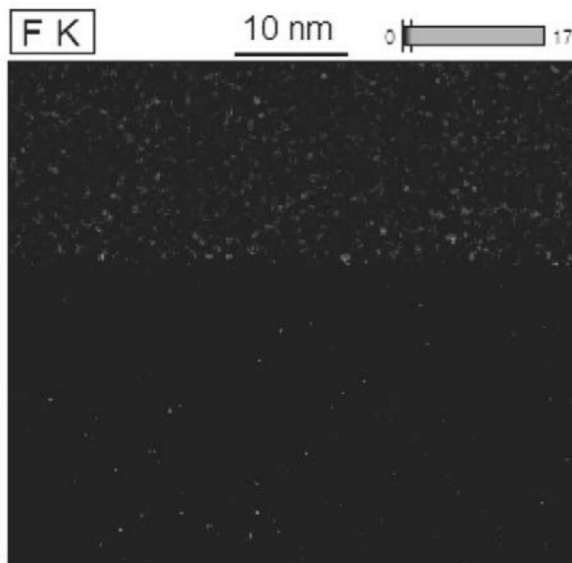


图22C

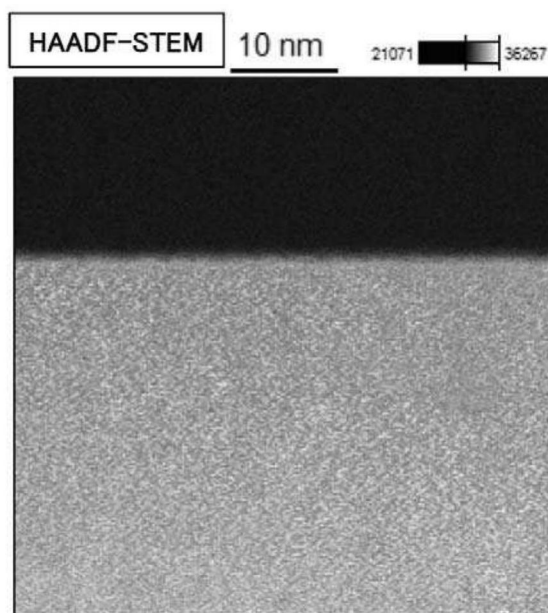


图23A

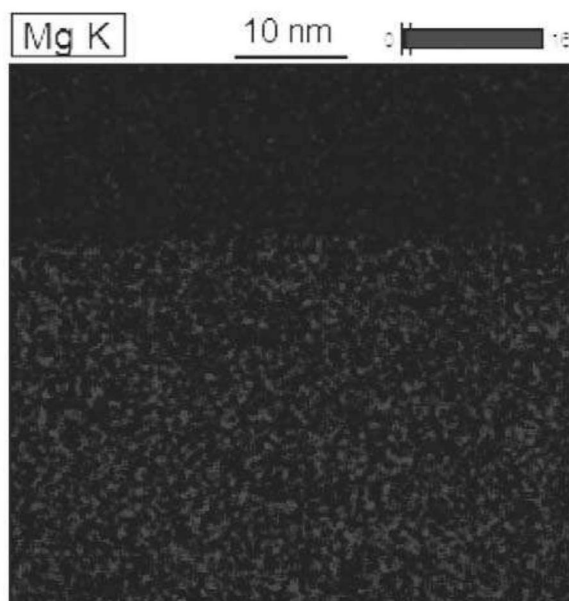


图23B

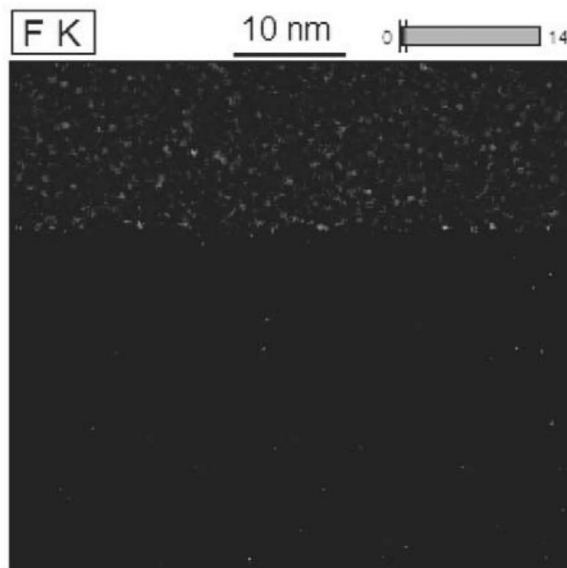


图23C

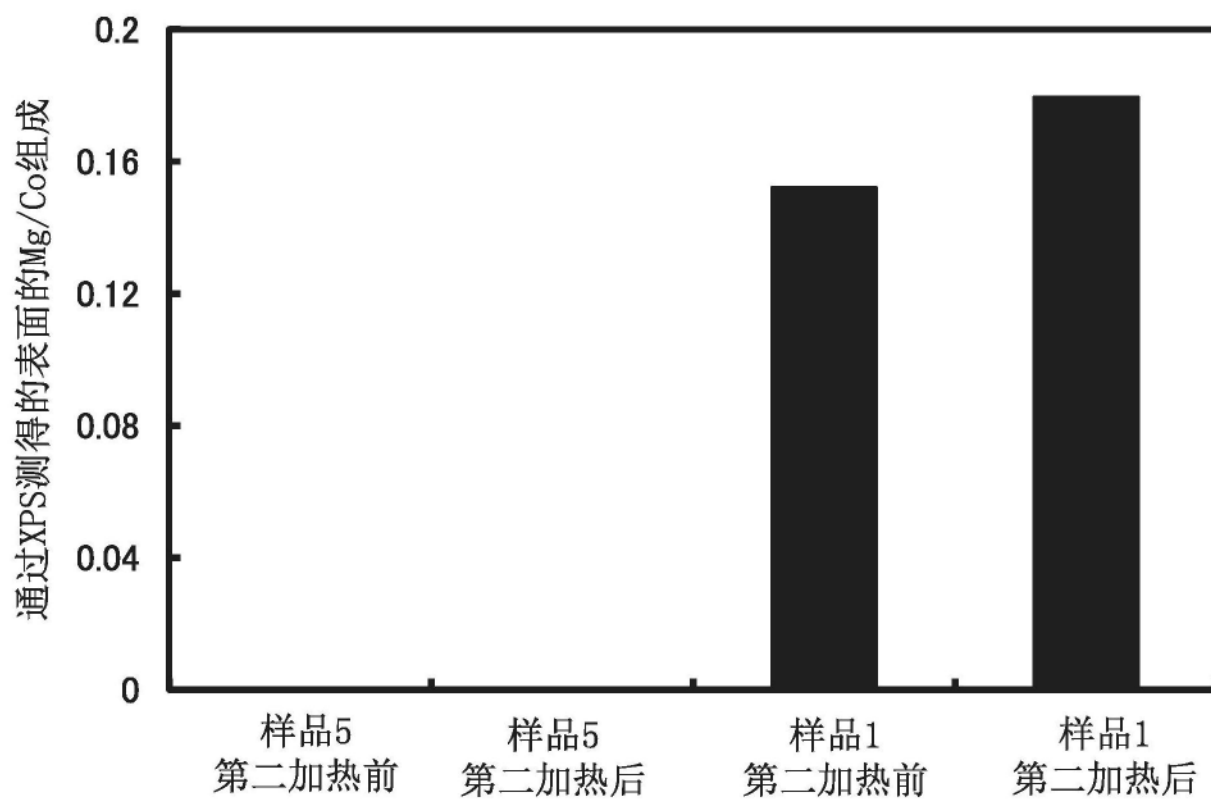


图24

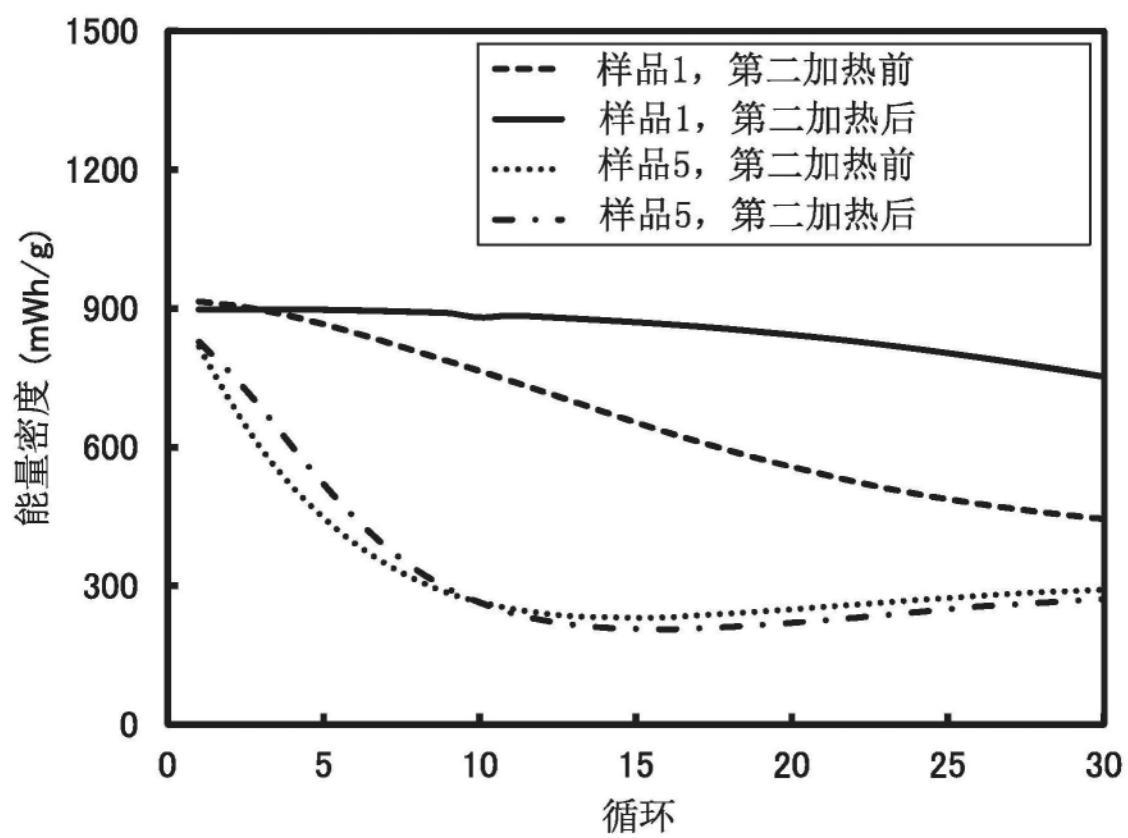


图25A

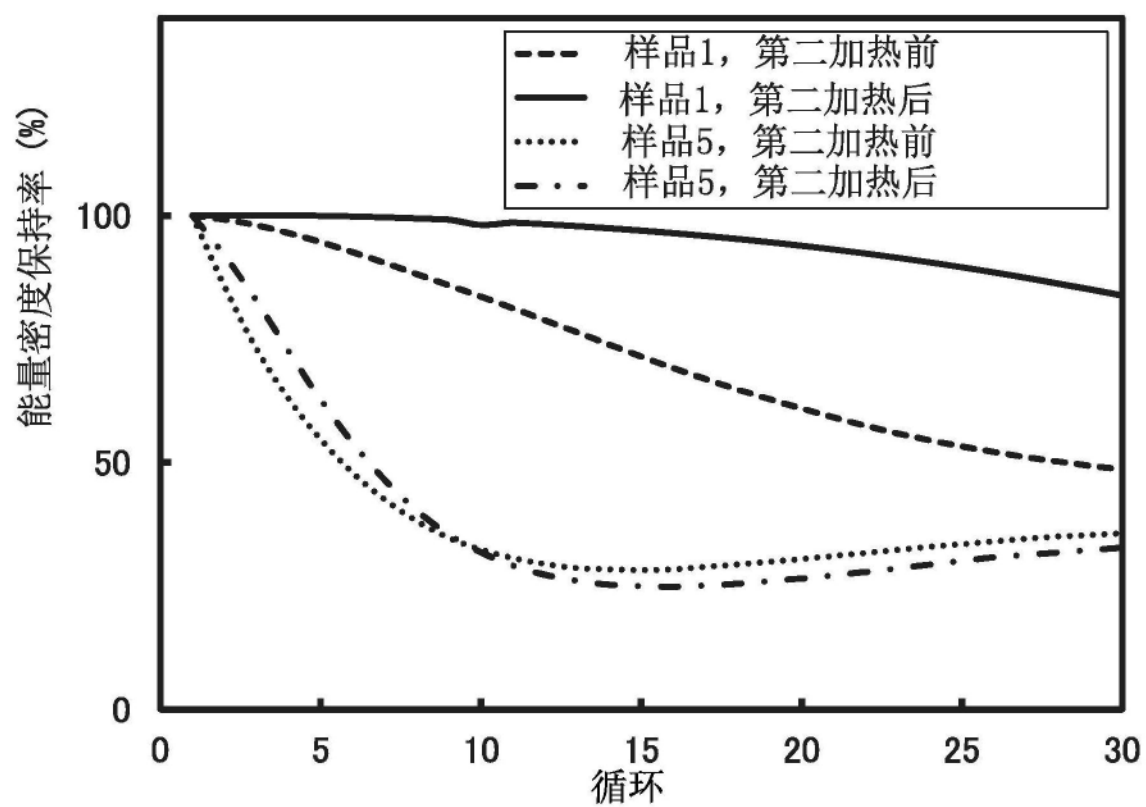


图25B

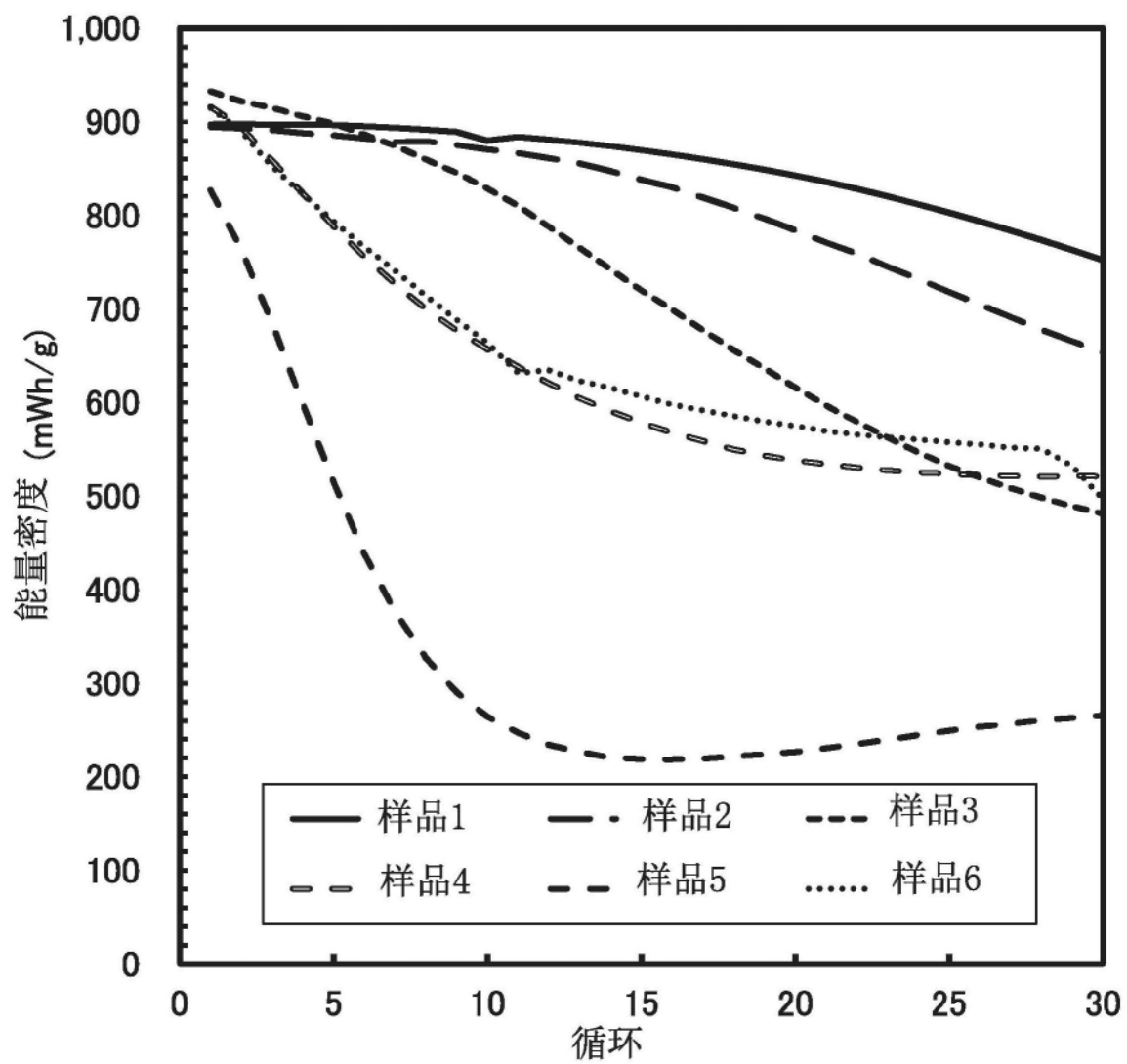


图26

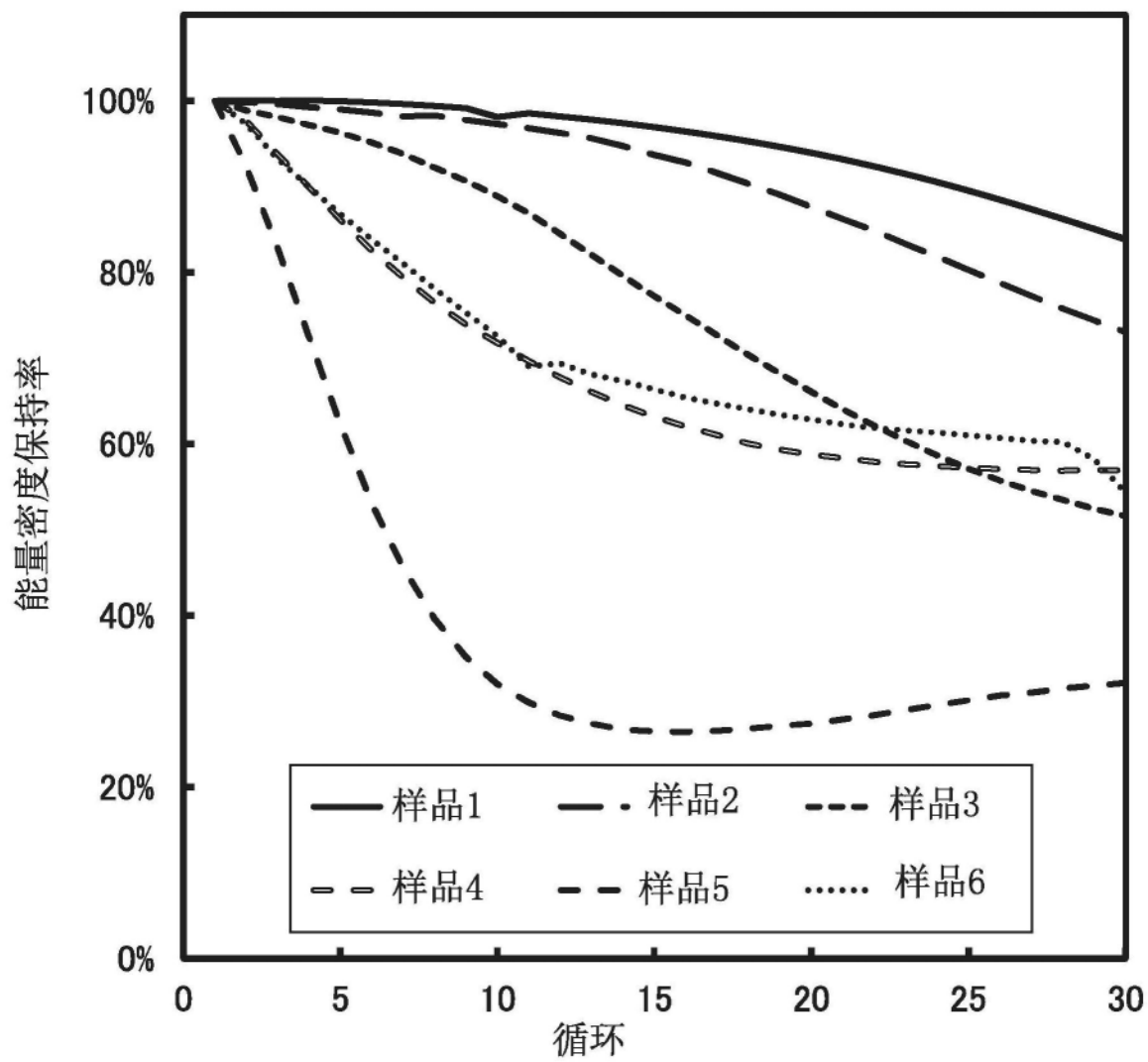


图27

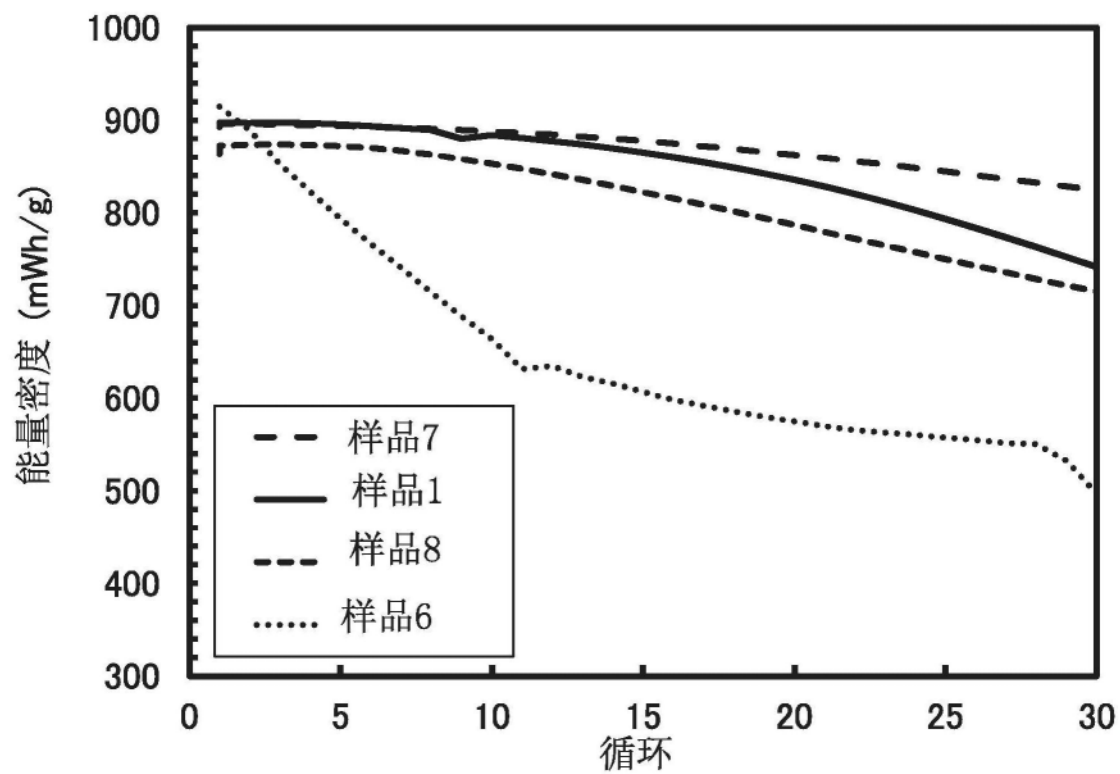


图28A

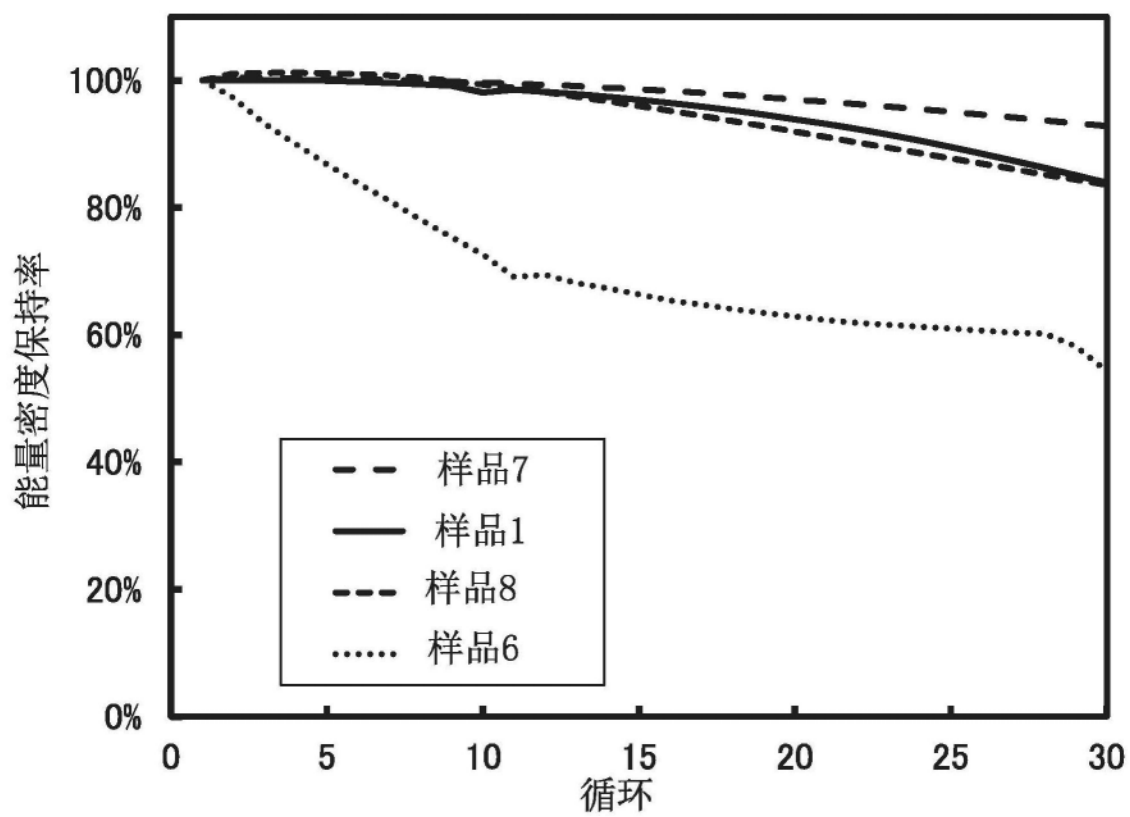


图28B

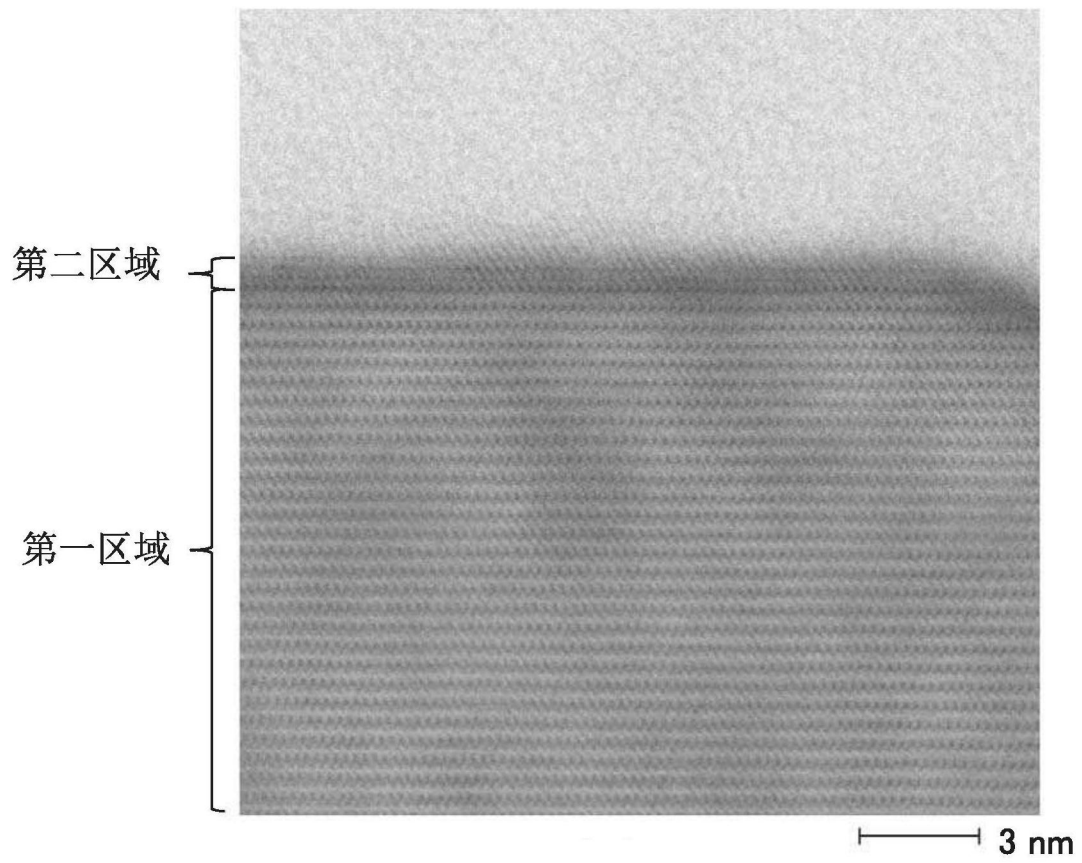


图29A

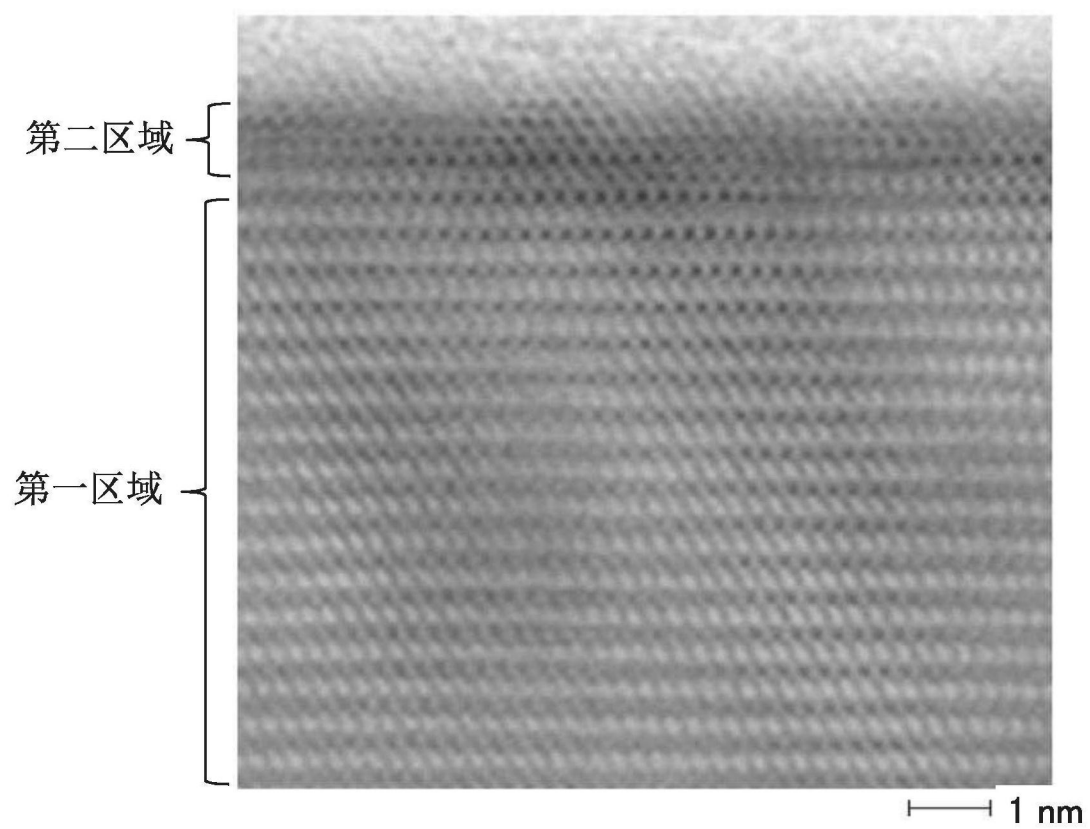


图29B

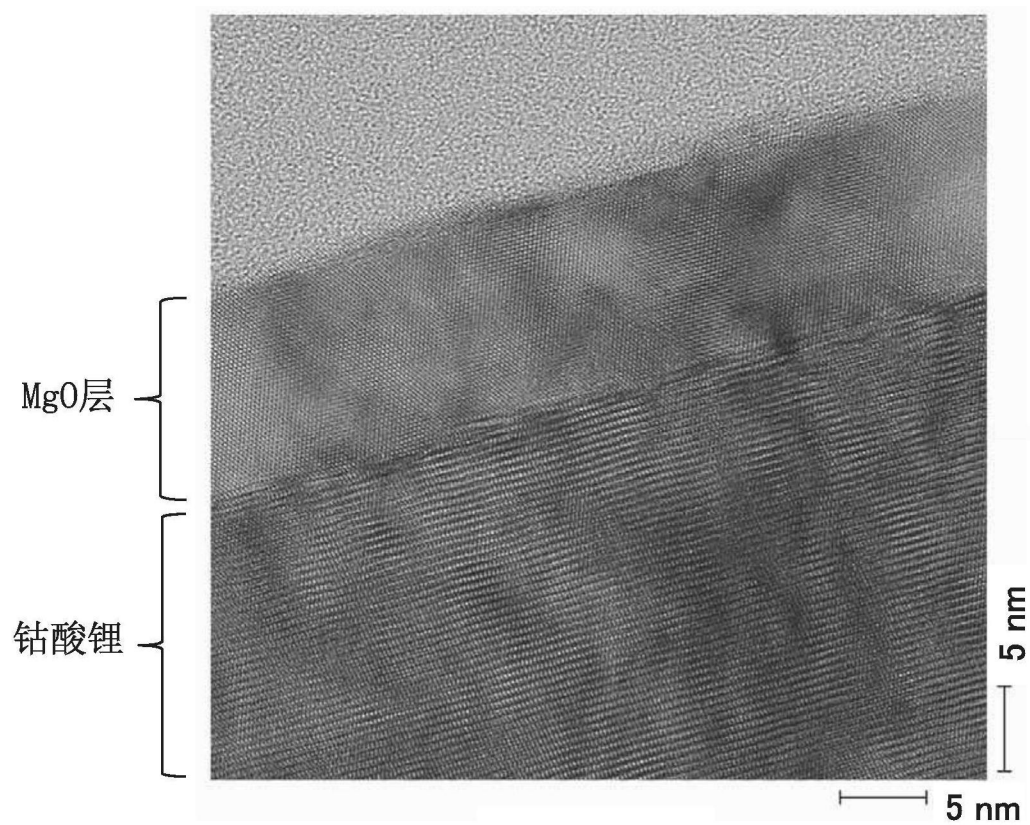


图30A

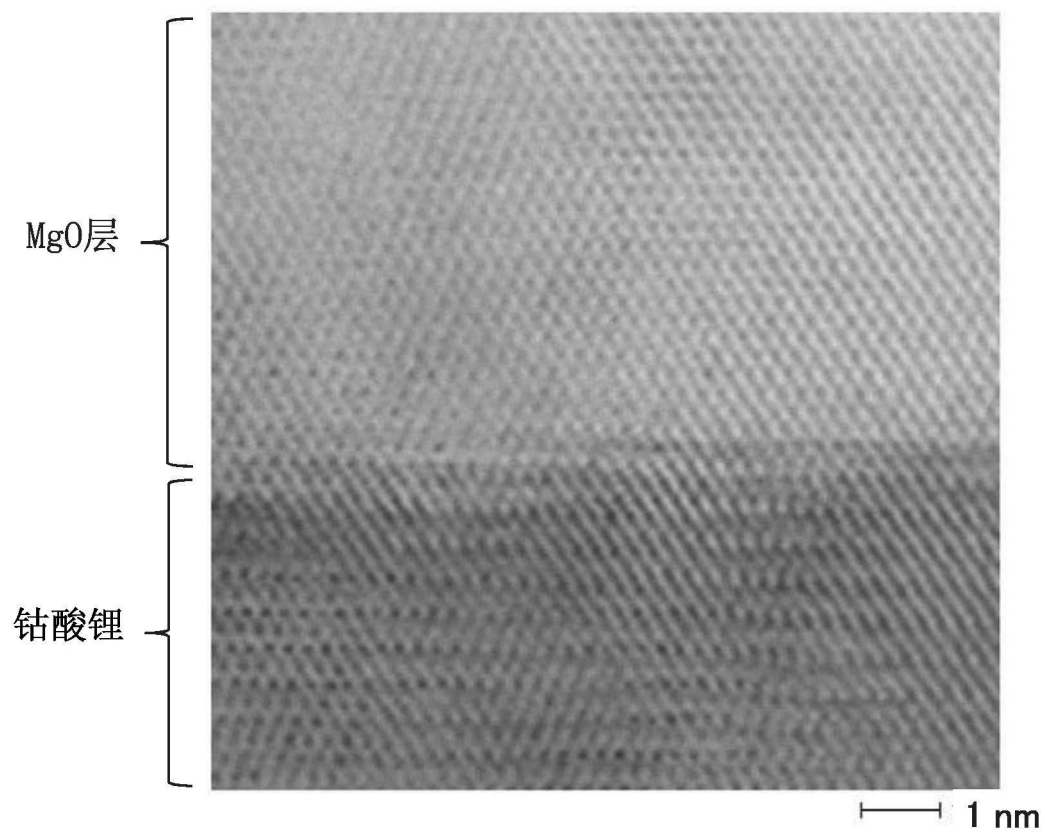


图30B

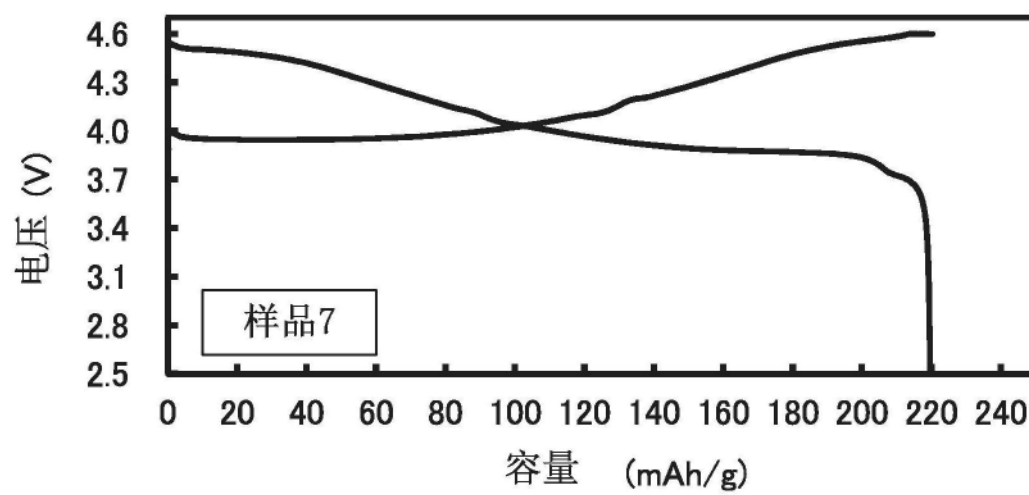


图31A

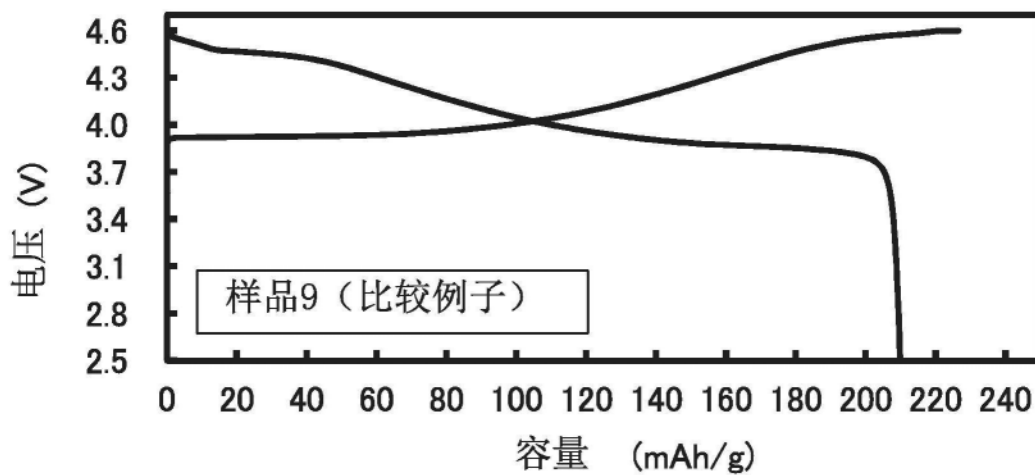


图31B

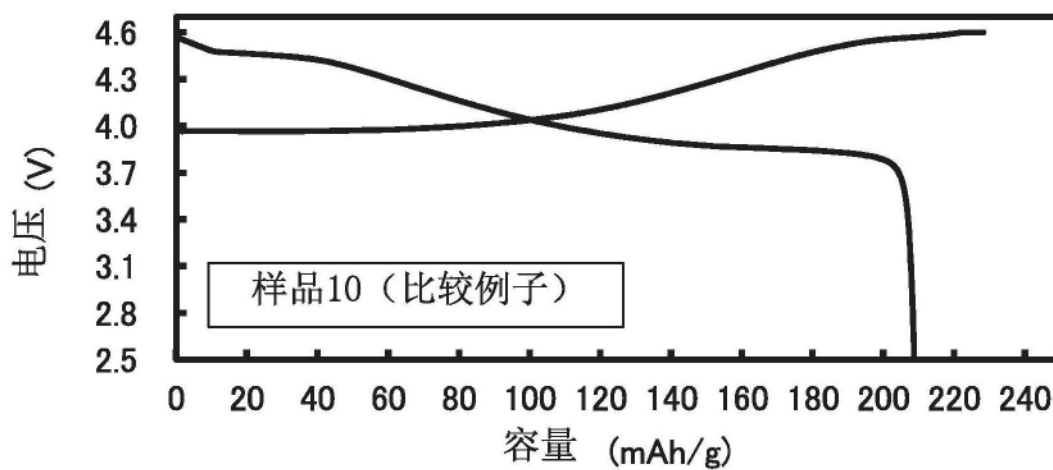


图31C

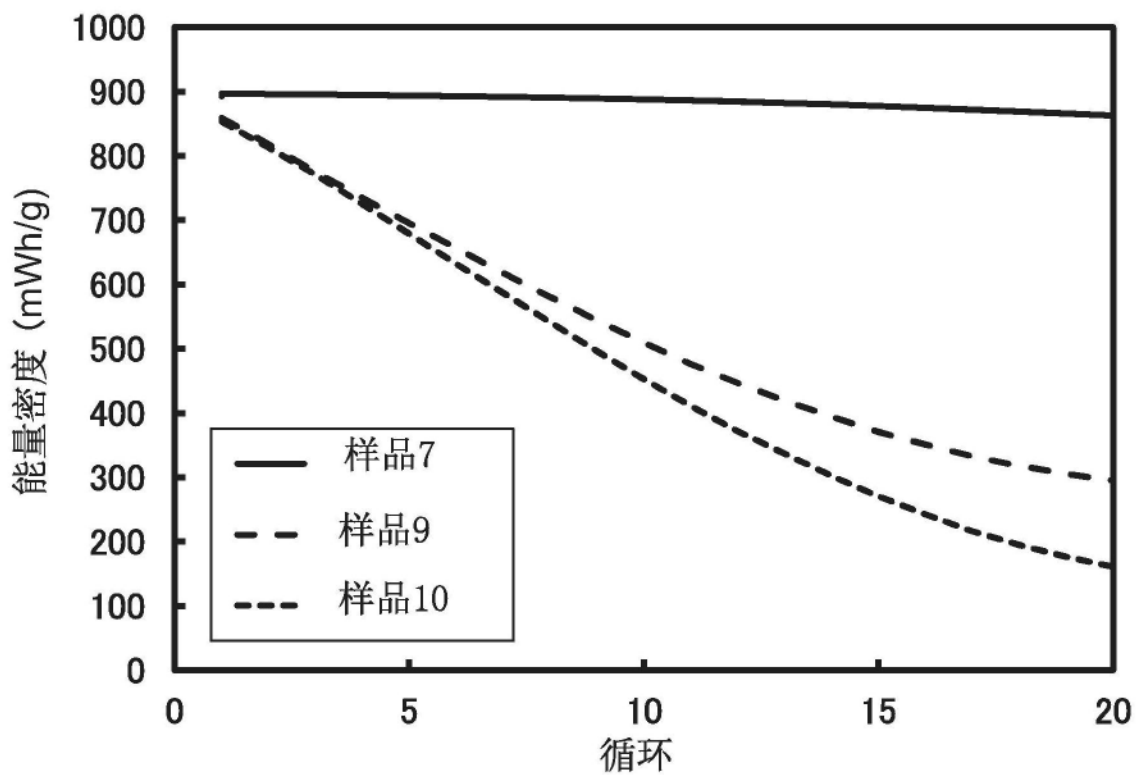


图32A

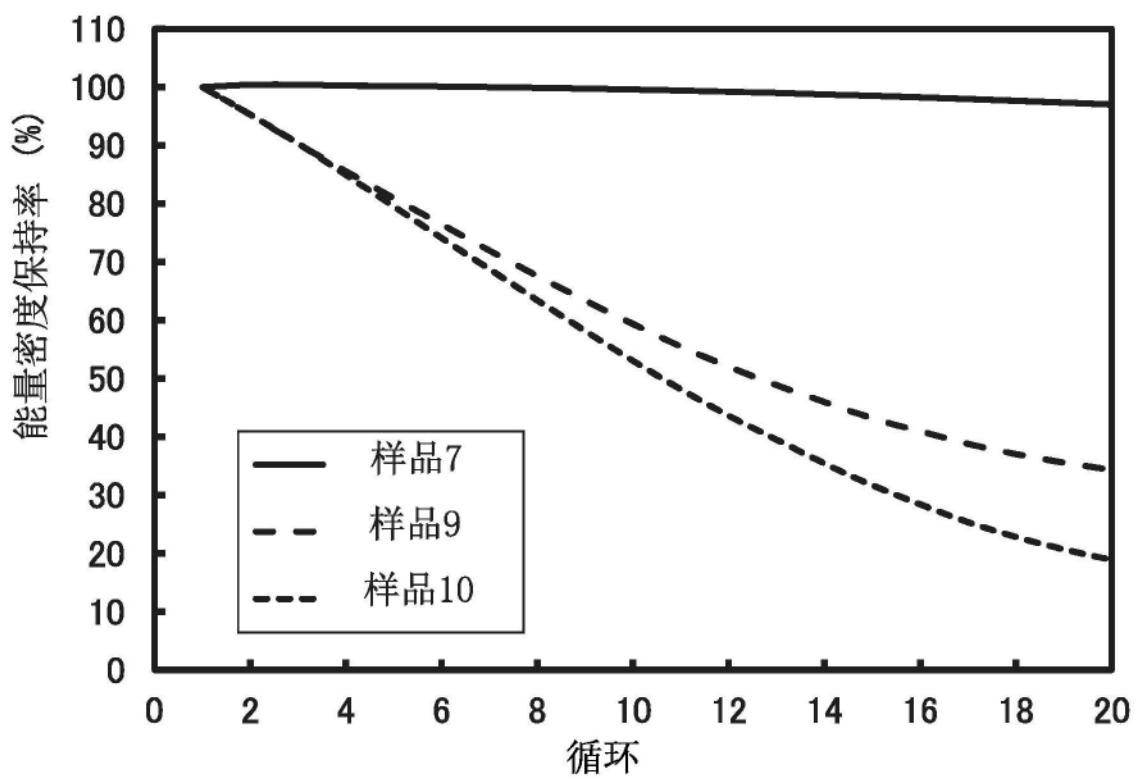


图32B

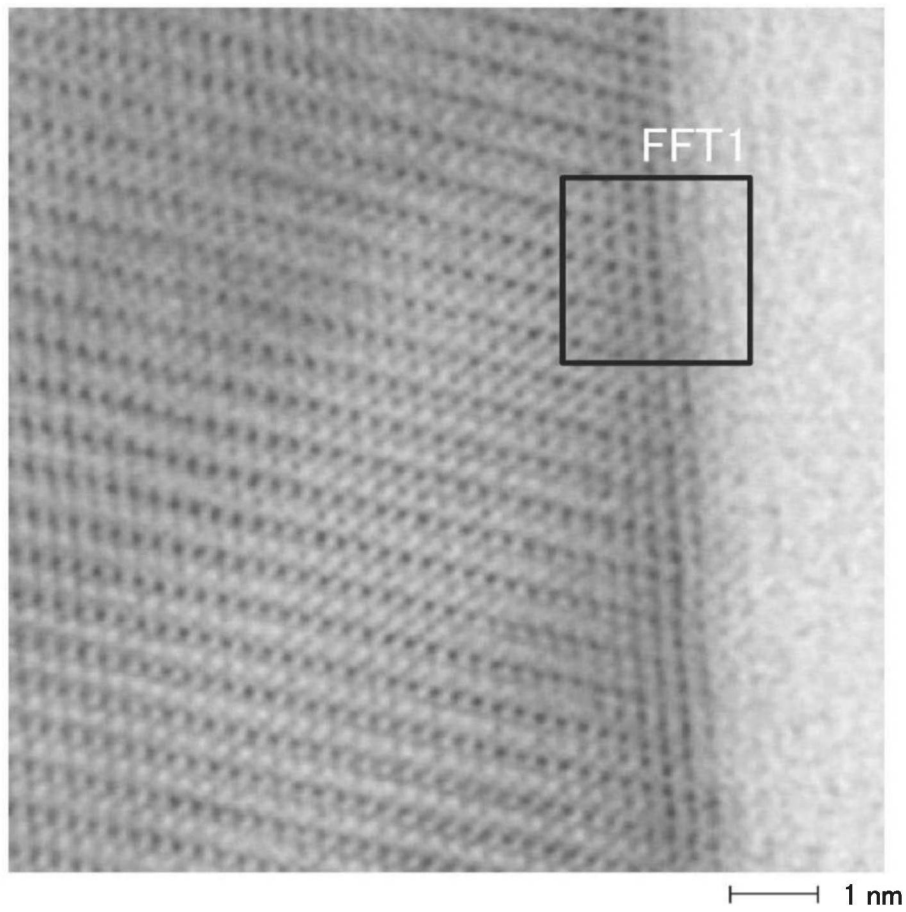


图33A

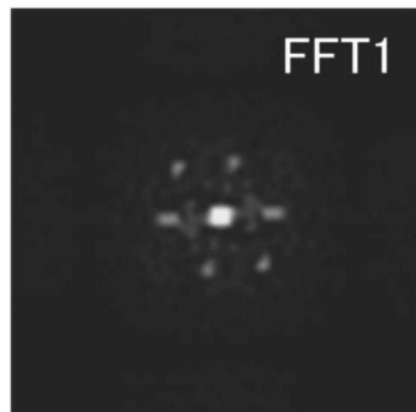


图33B

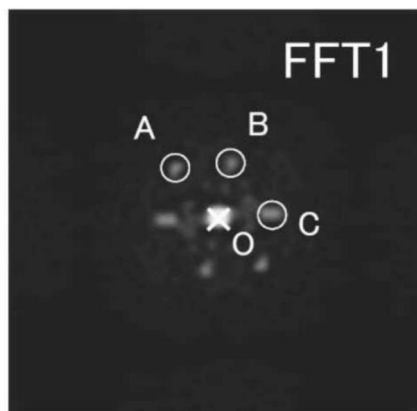


图33C

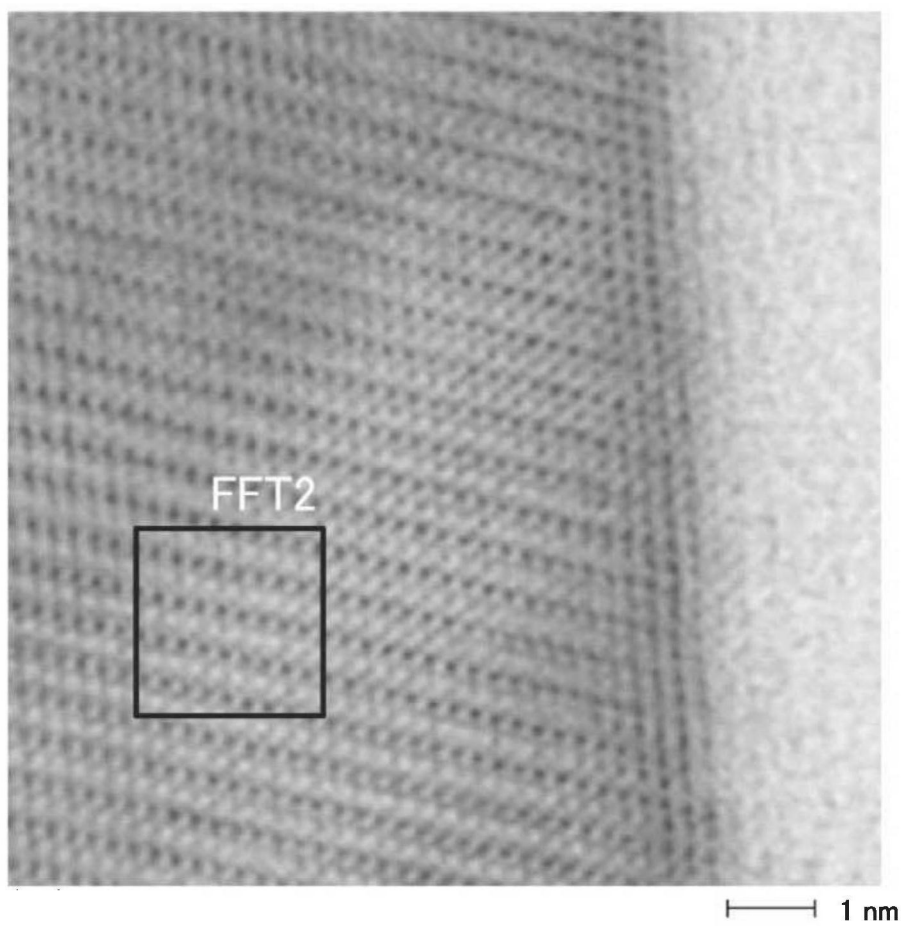


图34A

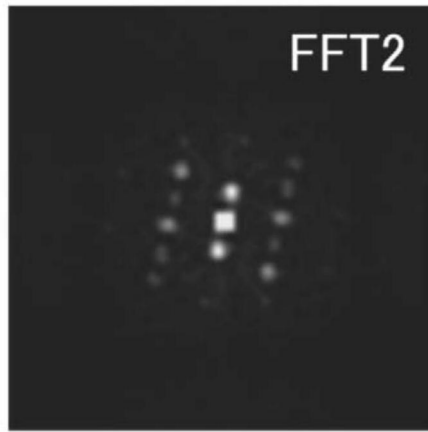


图34B

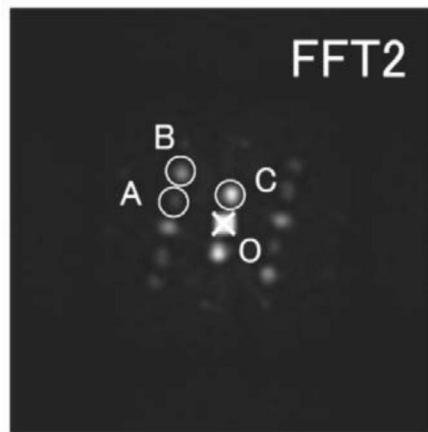


图34C

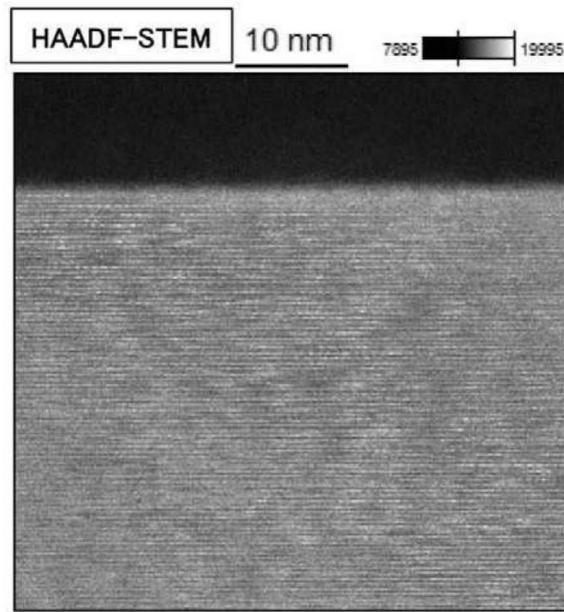


图35A

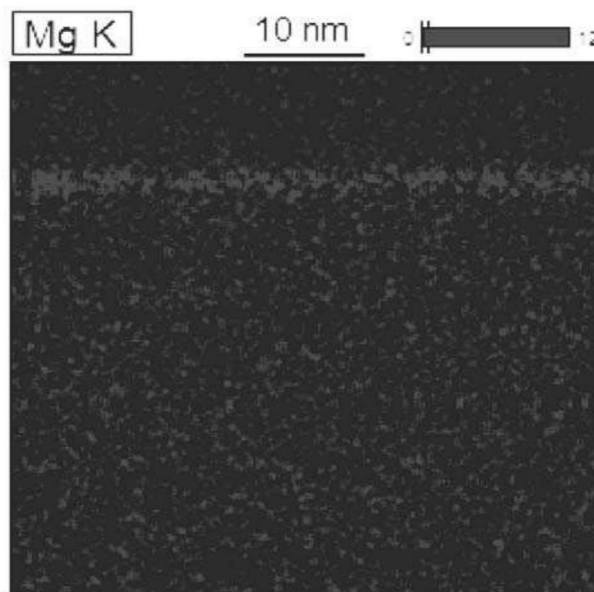


图35B

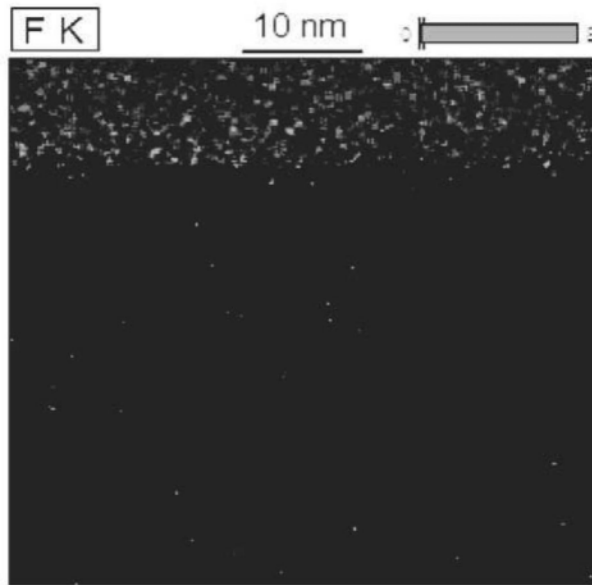


图35C

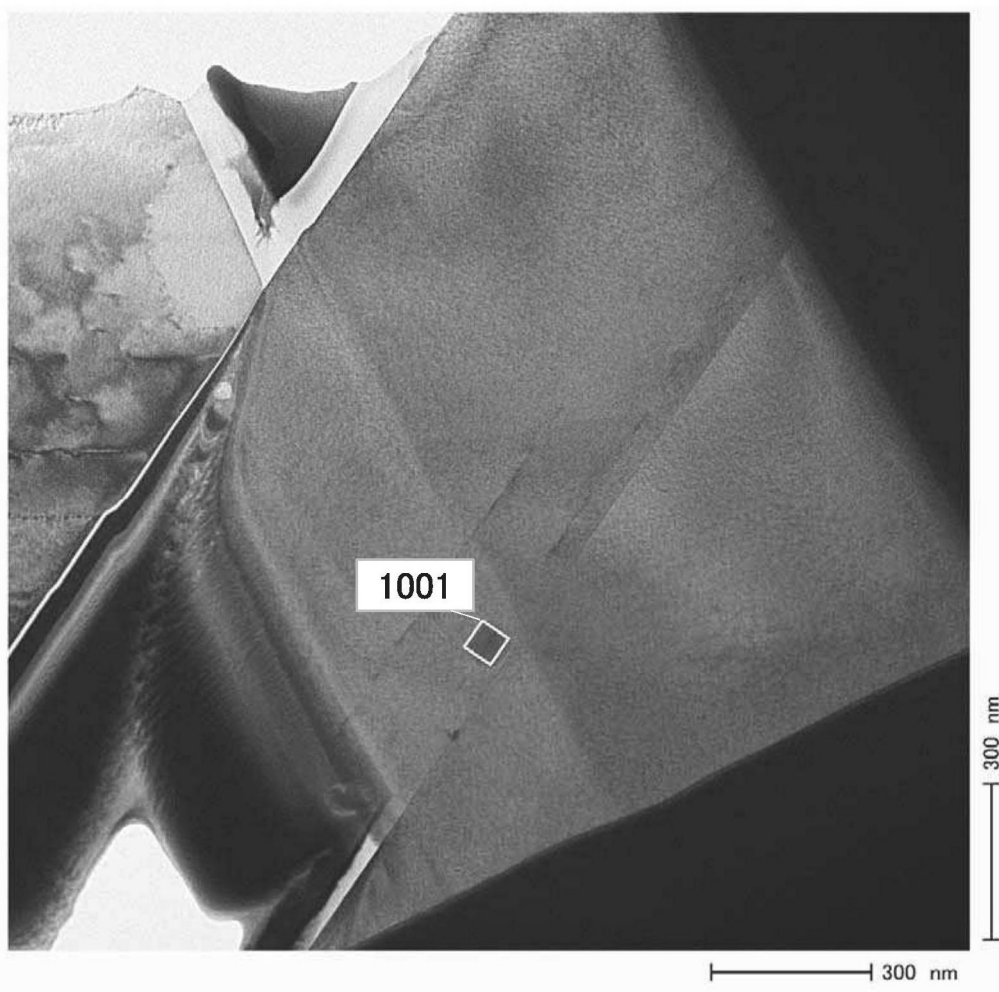


图36

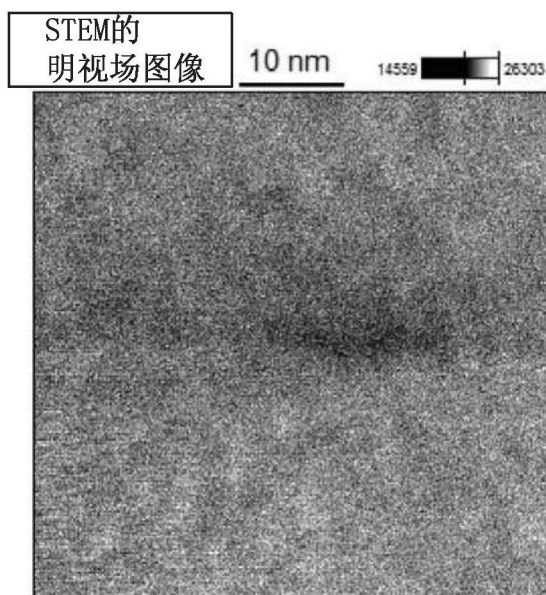


图37A1

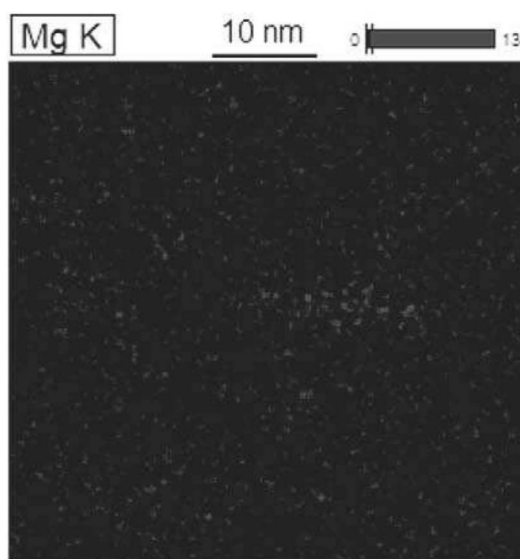


图37A2

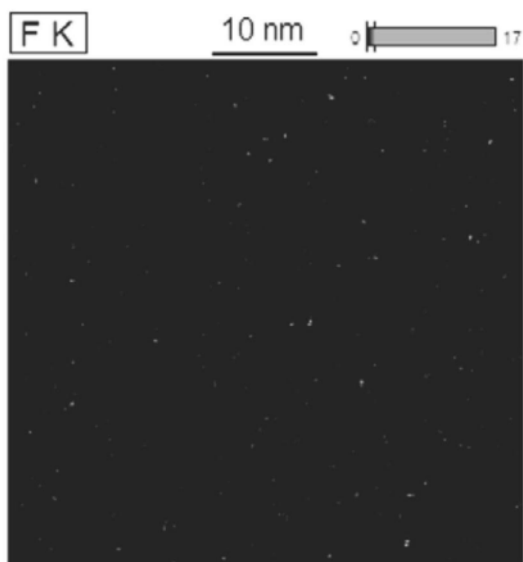


图37B1

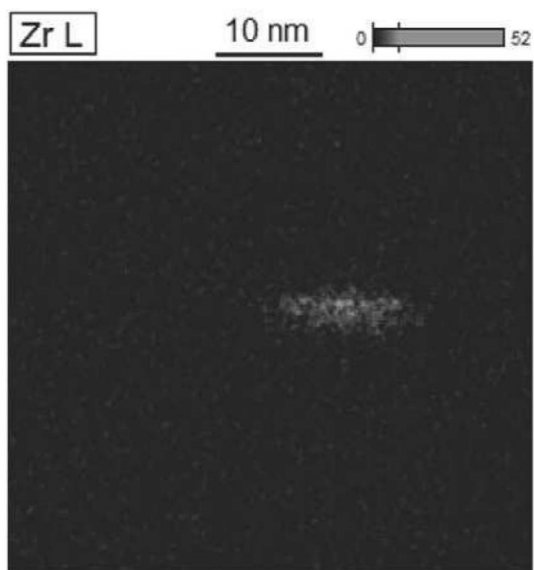


图37B2

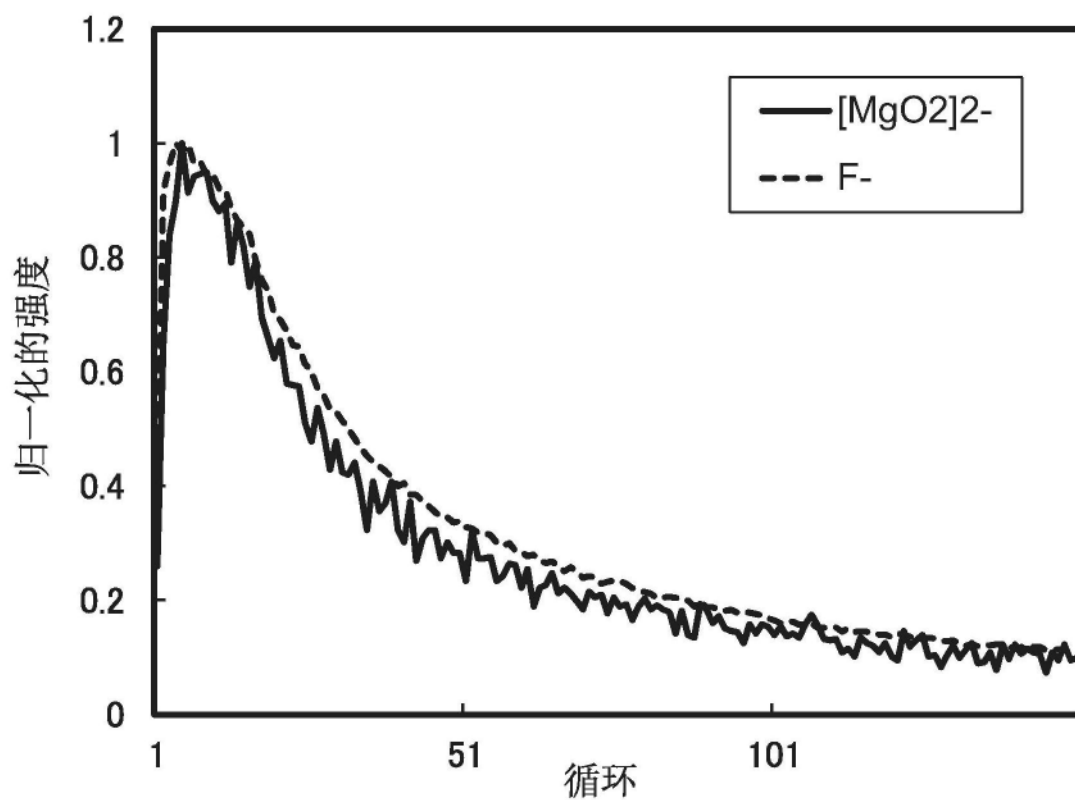


图38

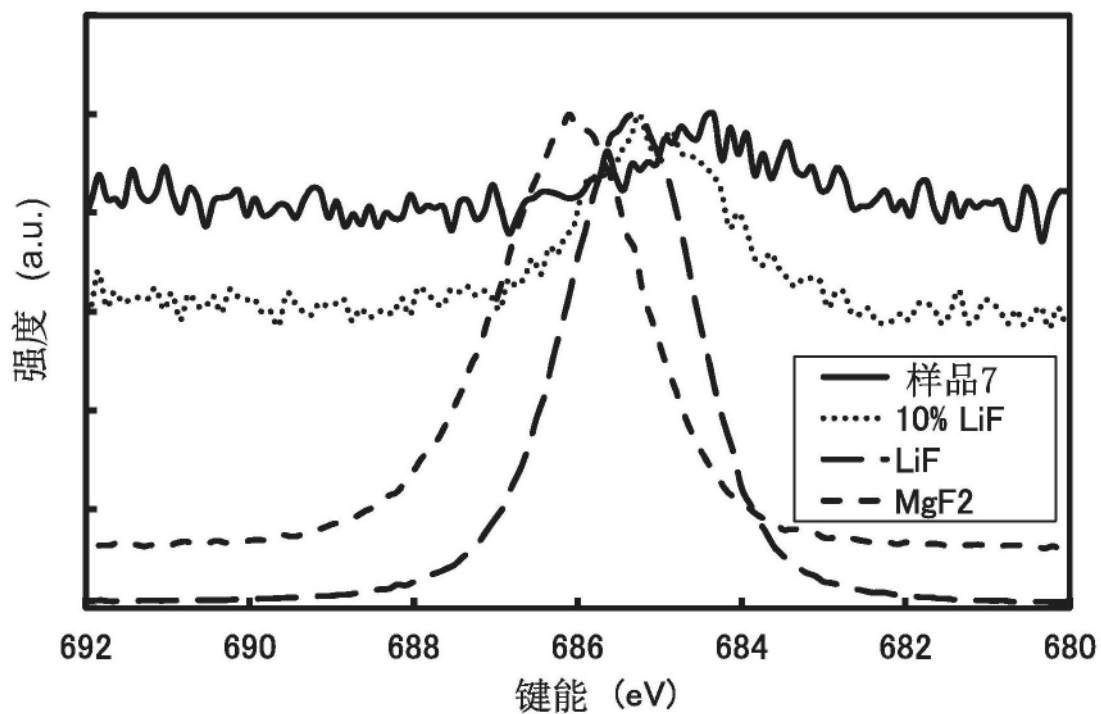


图39

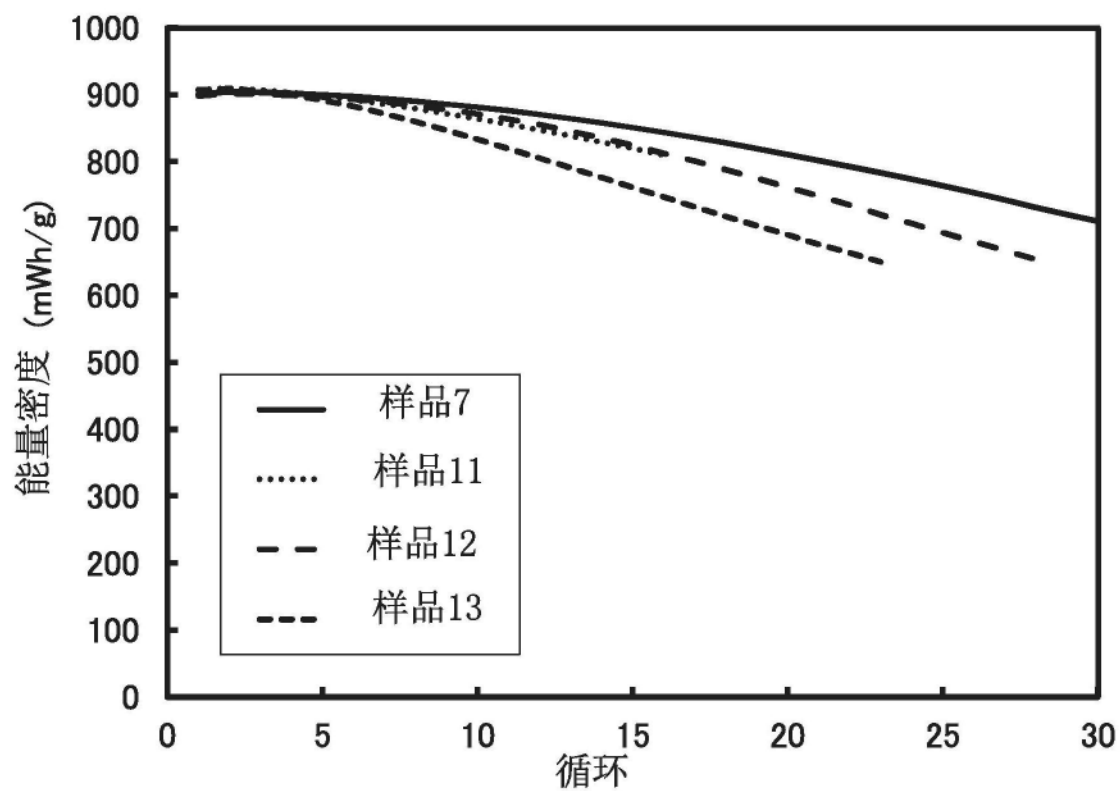


图40A

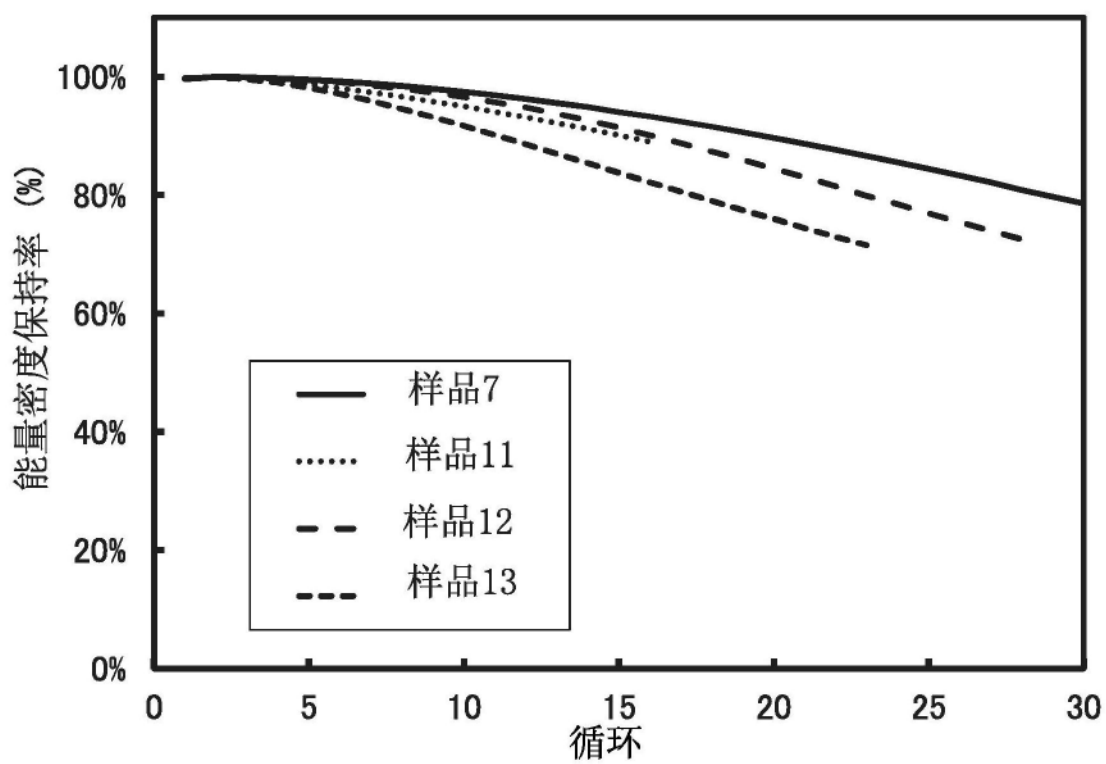


图40B

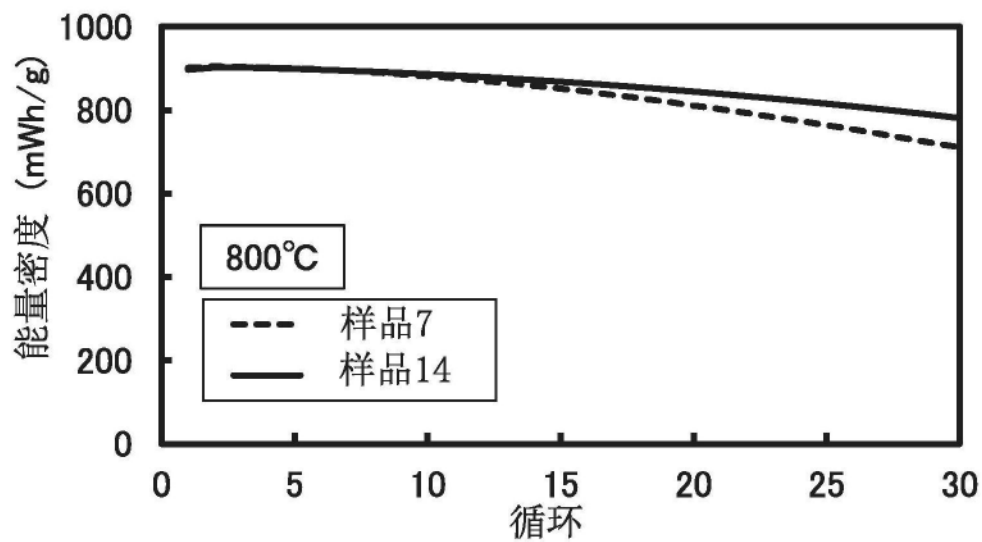


图41A

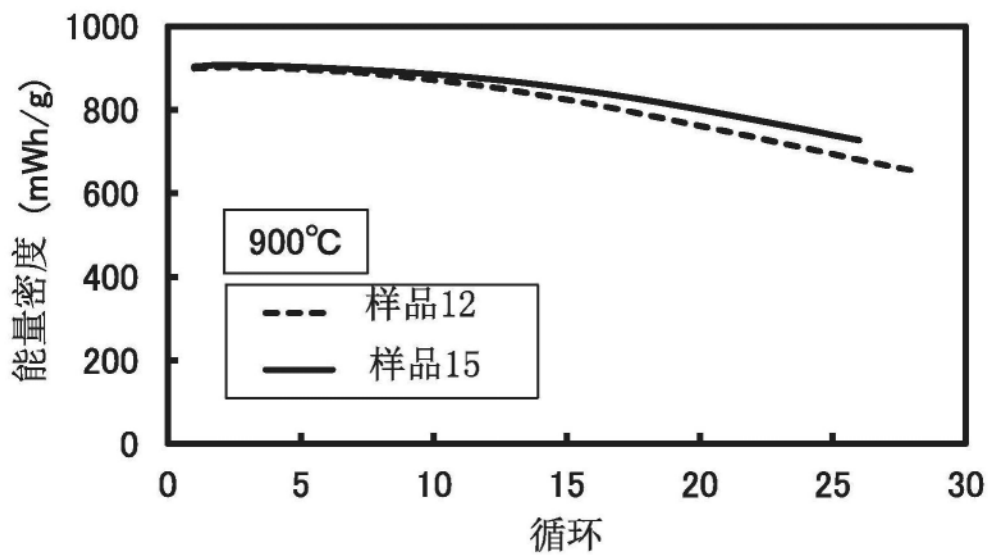


图41B

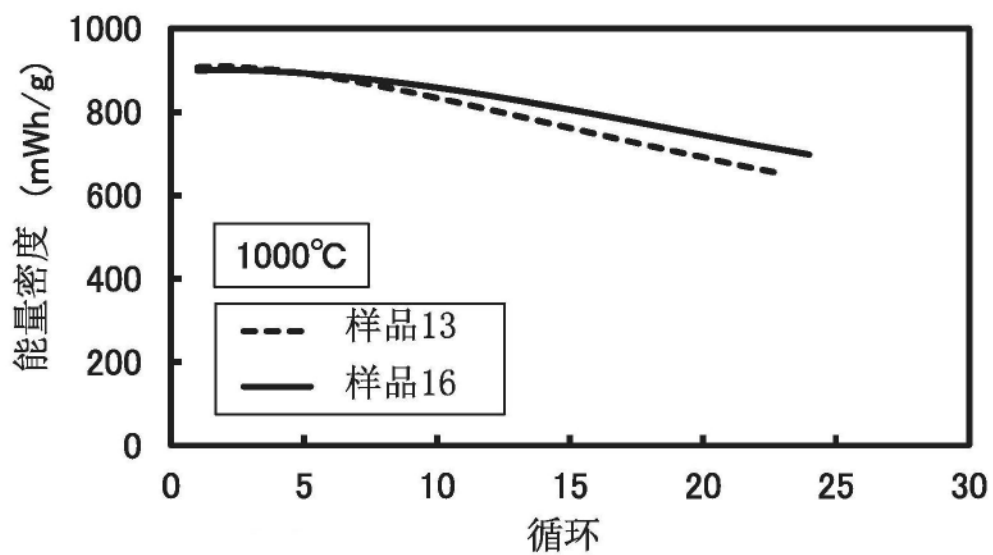


图41C

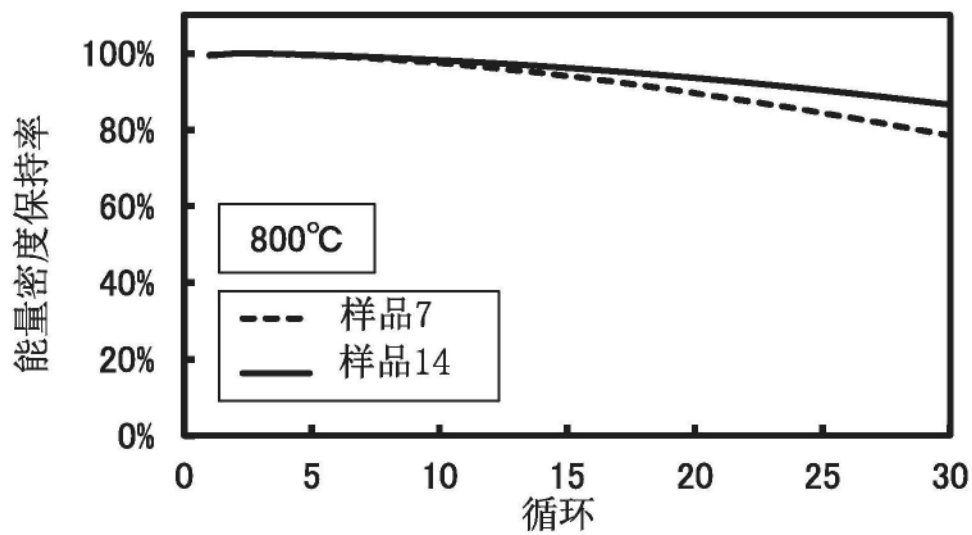


图42A

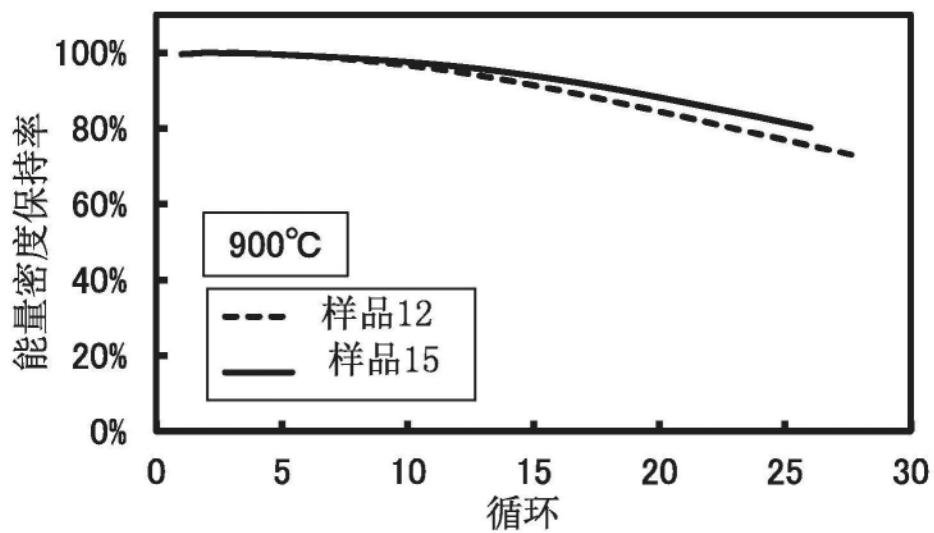


图42B

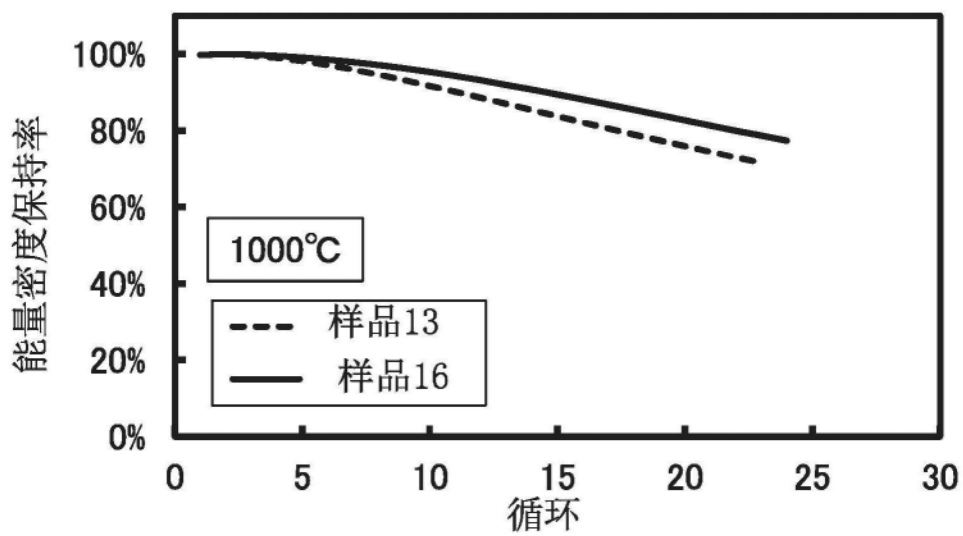


图42C

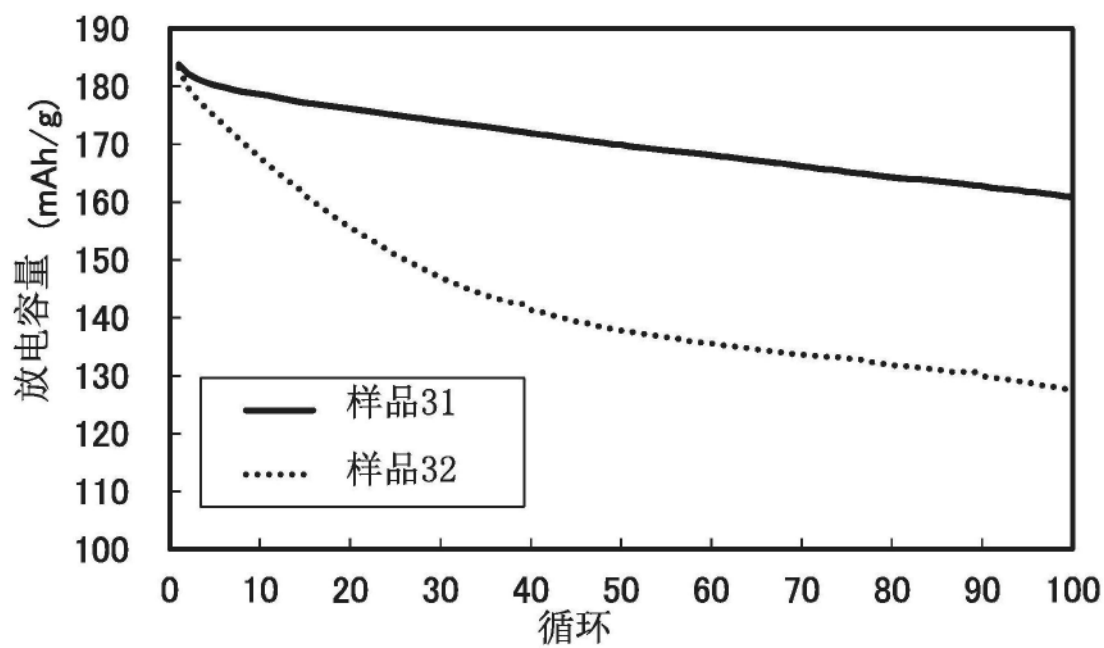


图43A

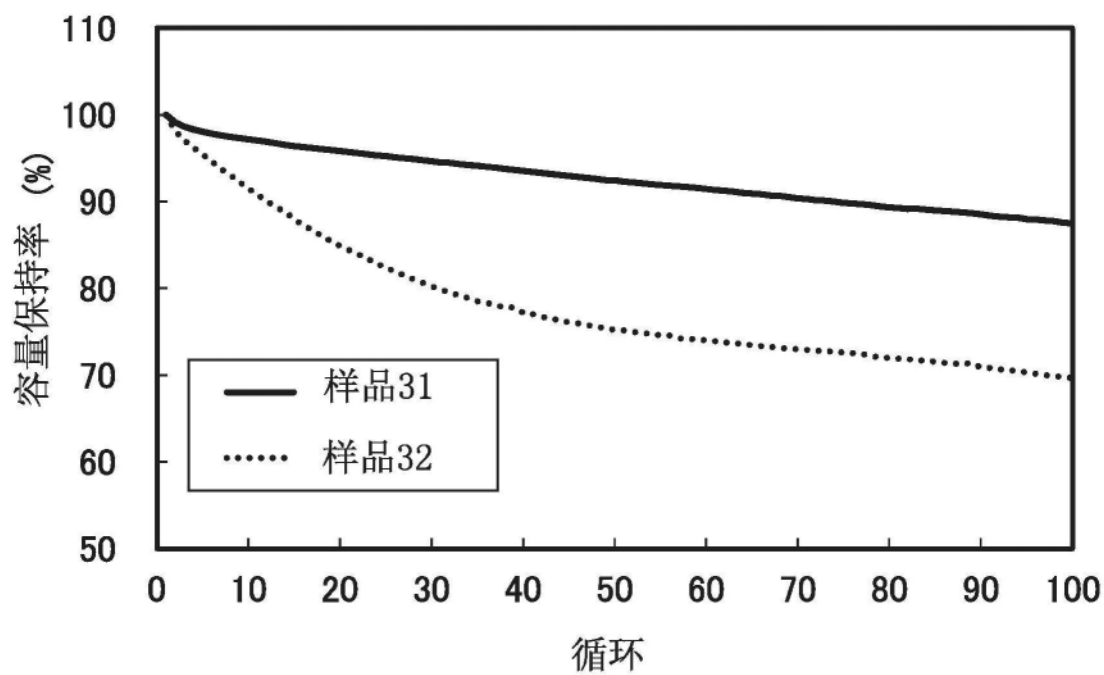


图43B

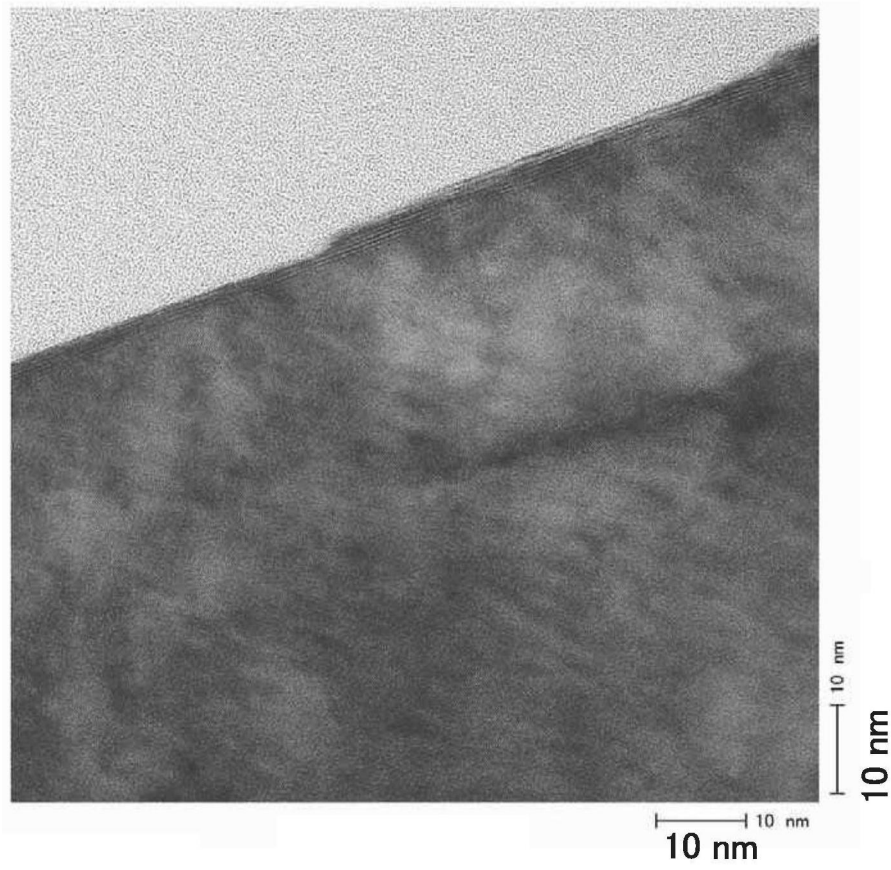


图44A

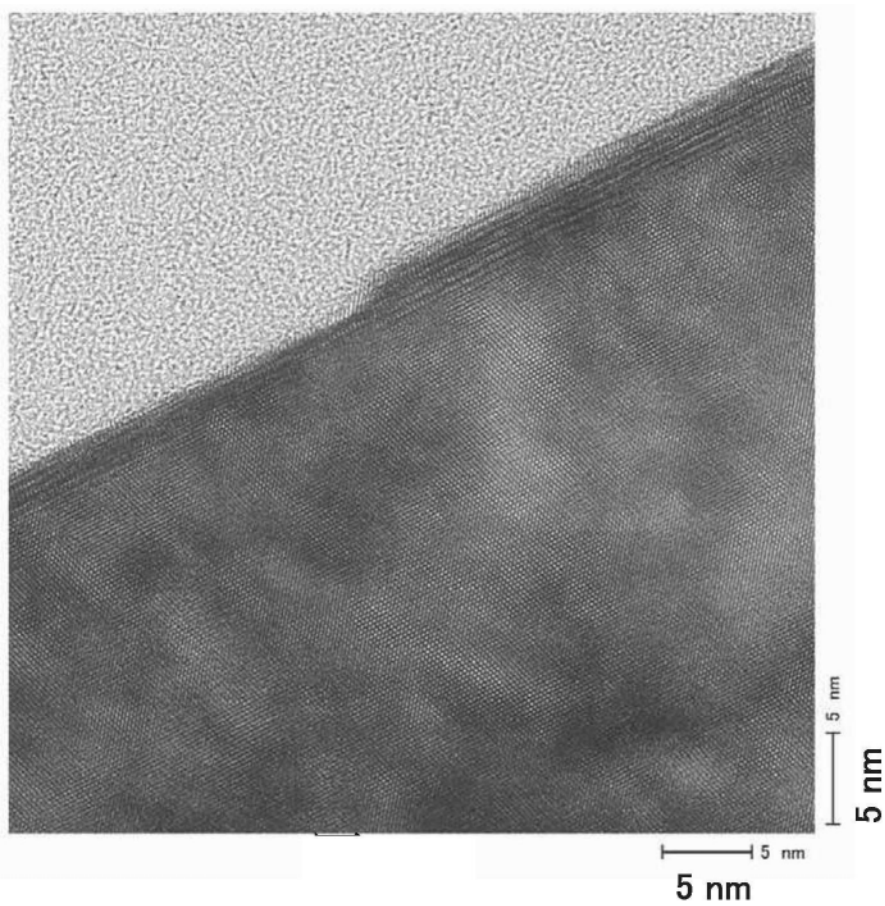


图44B

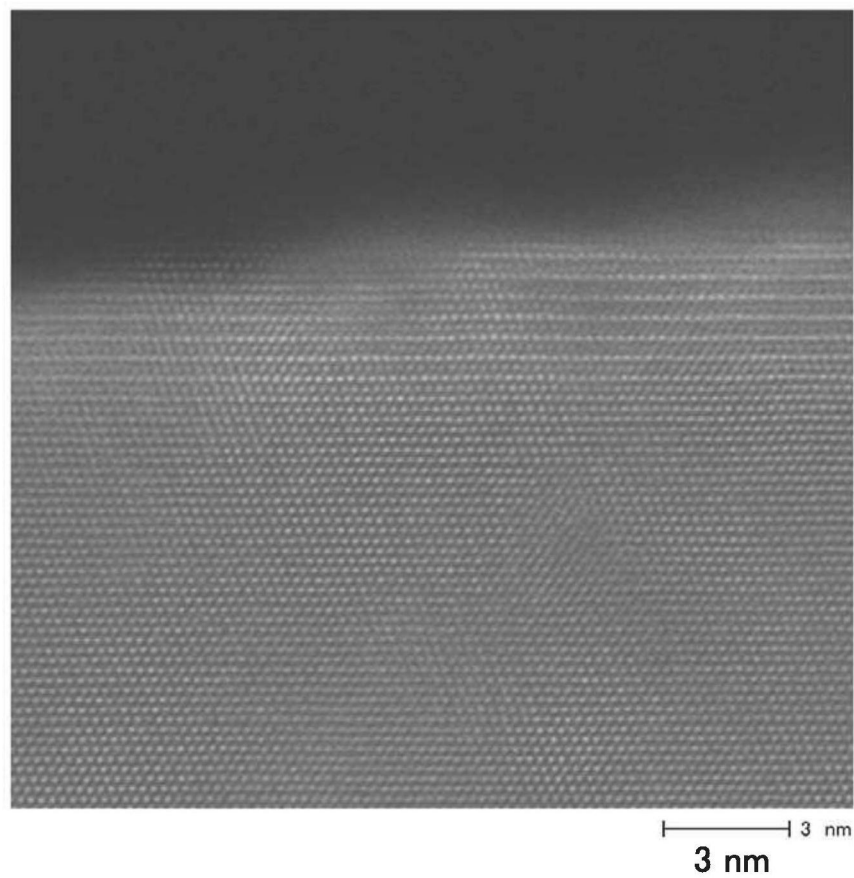


图45A

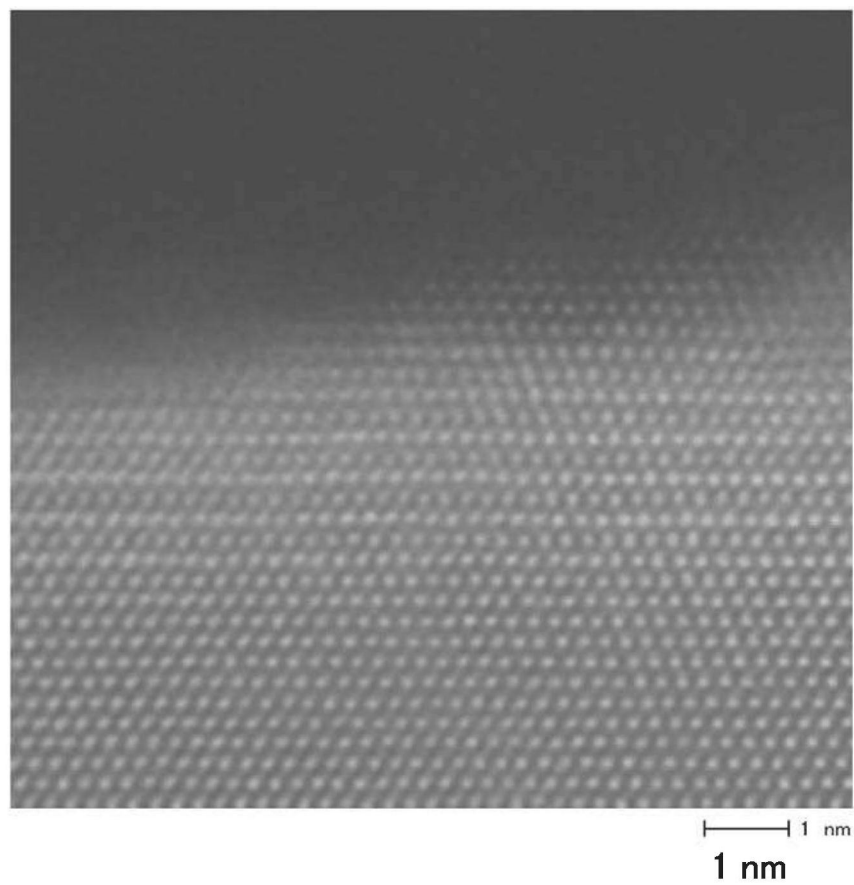


图45B

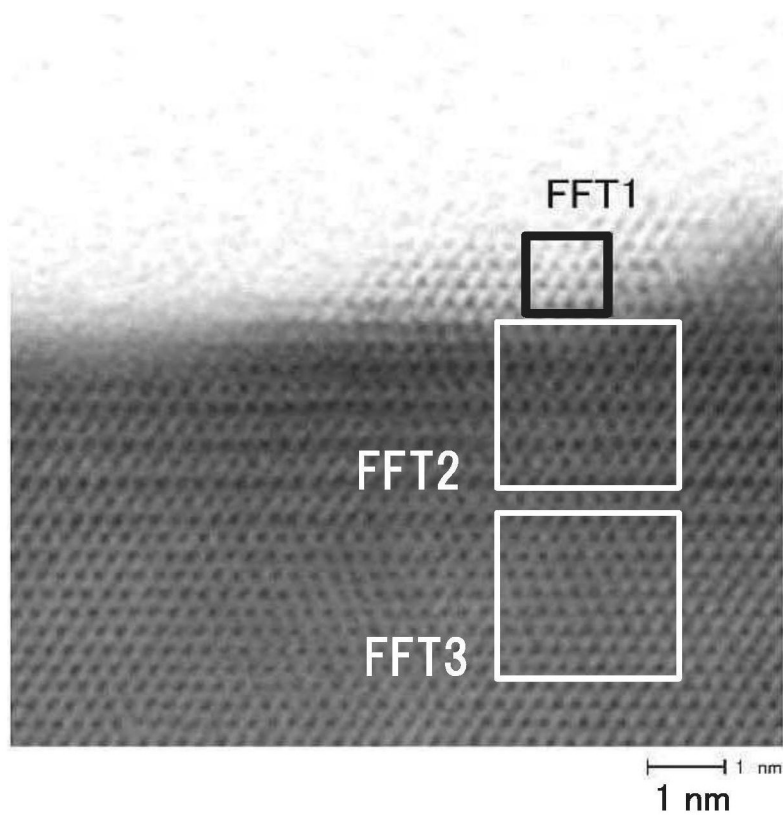


图46A

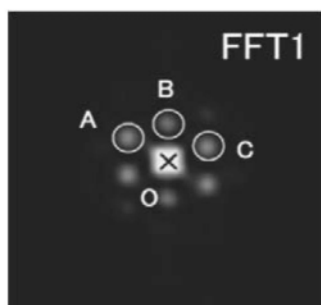


图46B

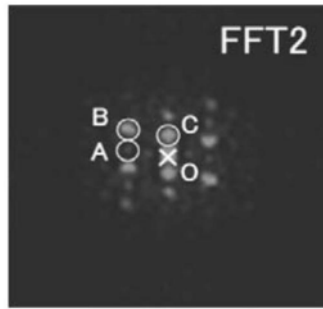


图46C

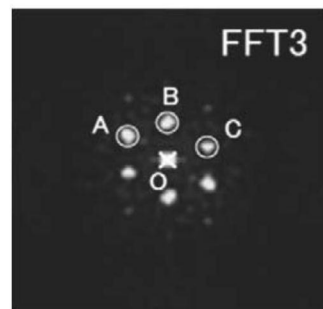


图46D

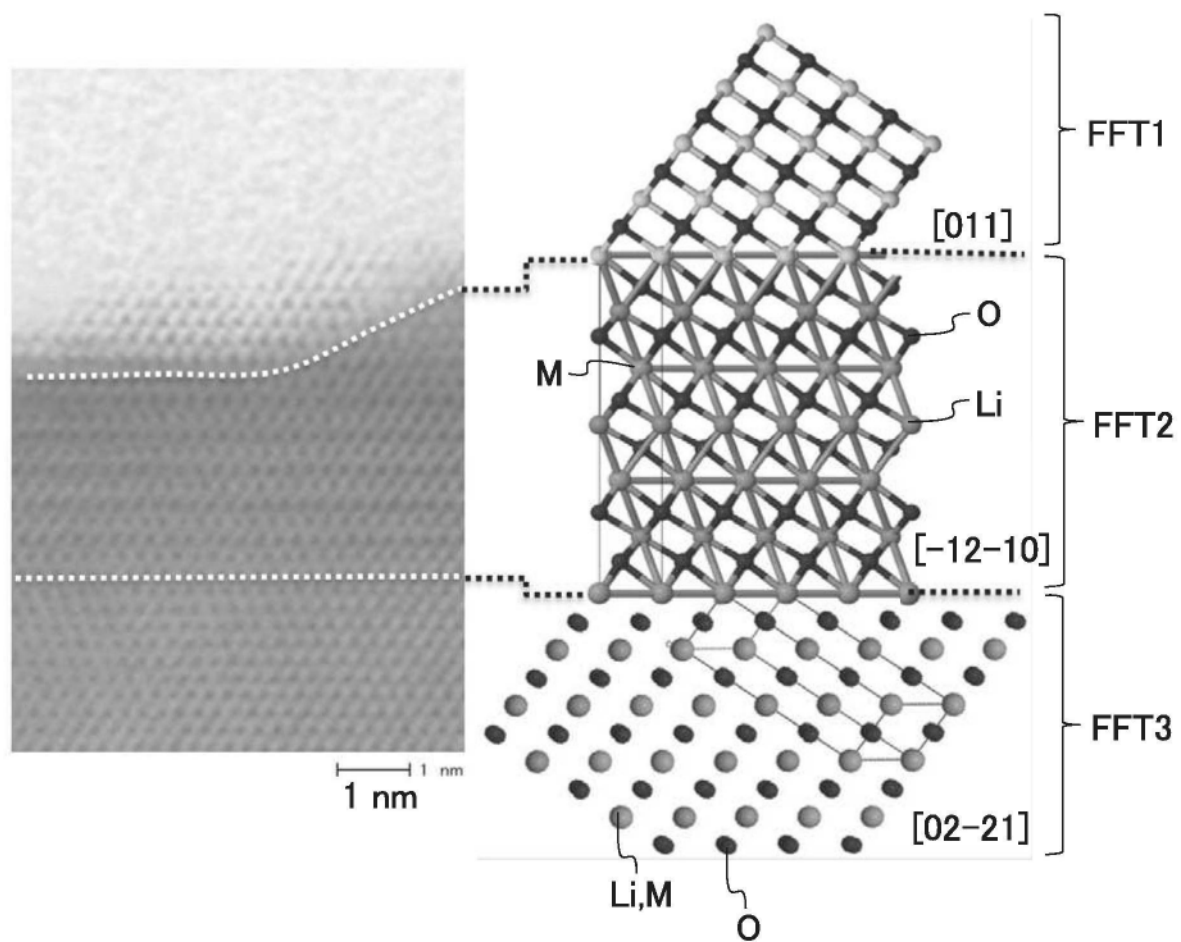


图47

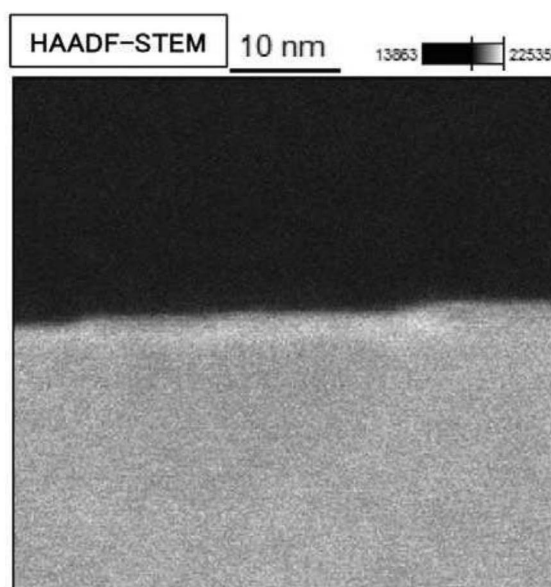


图48A1

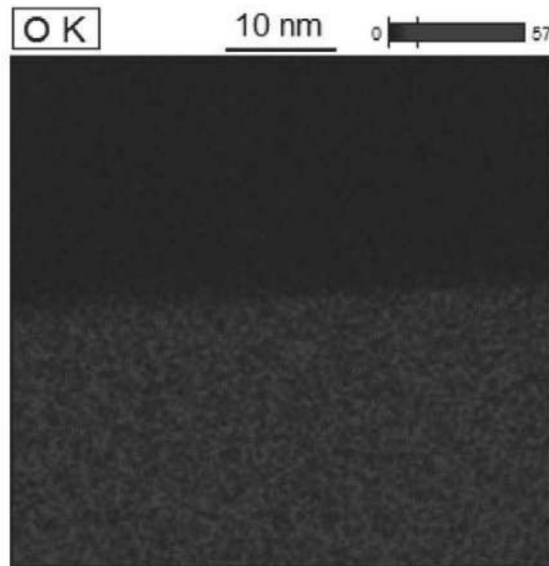


图48A2

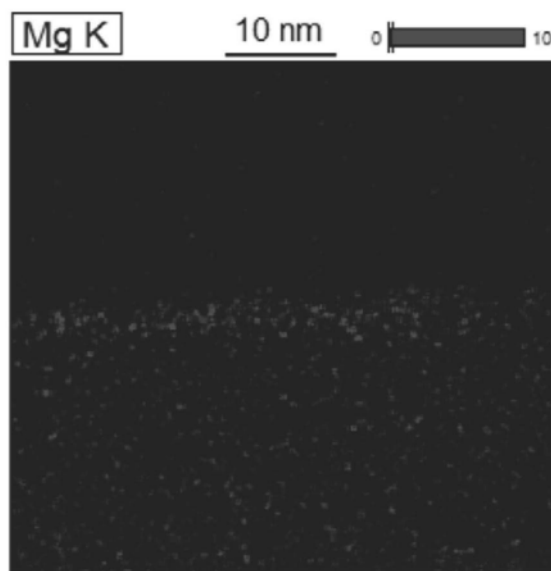


图48B1

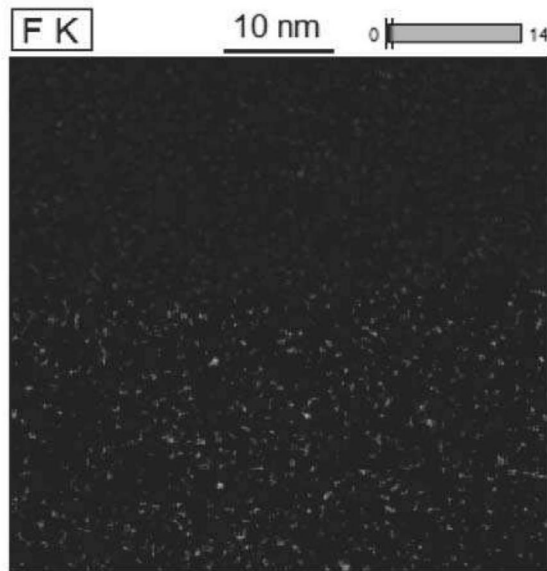


图48B2

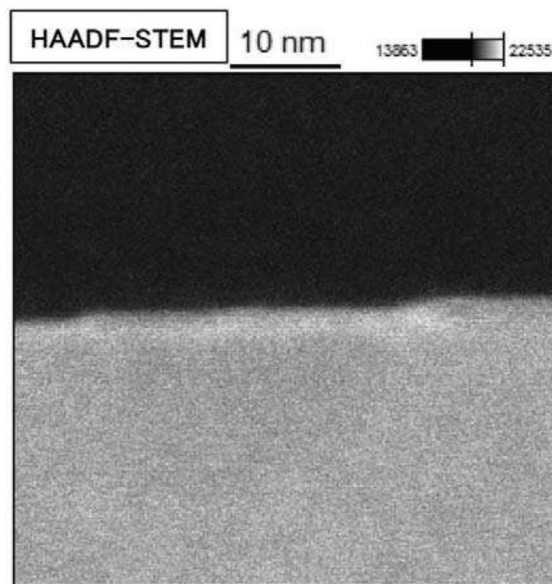


图49A1

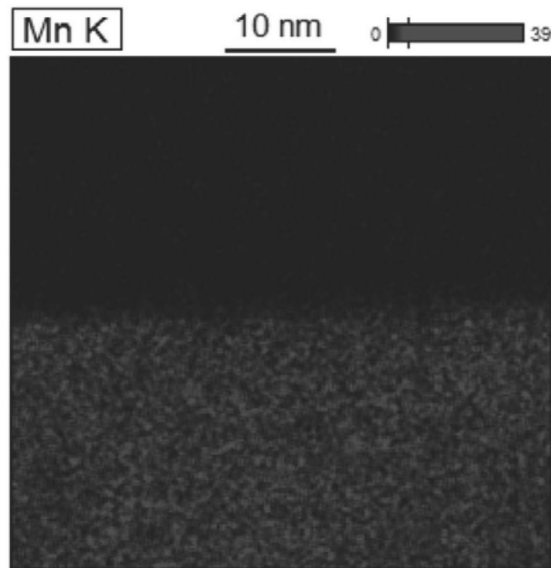


图49A2

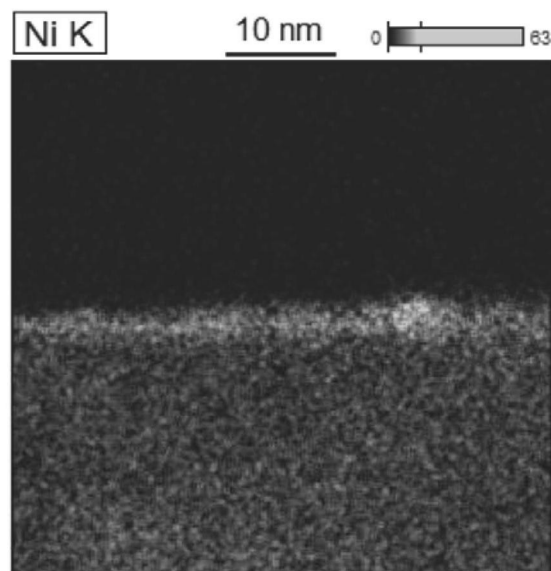


图49B1

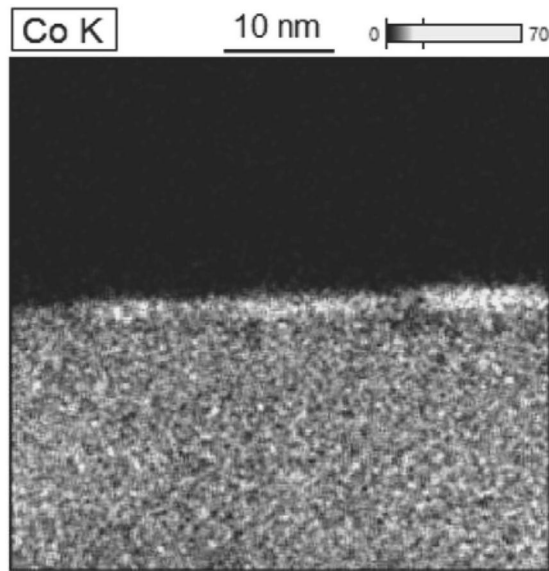


图49B2

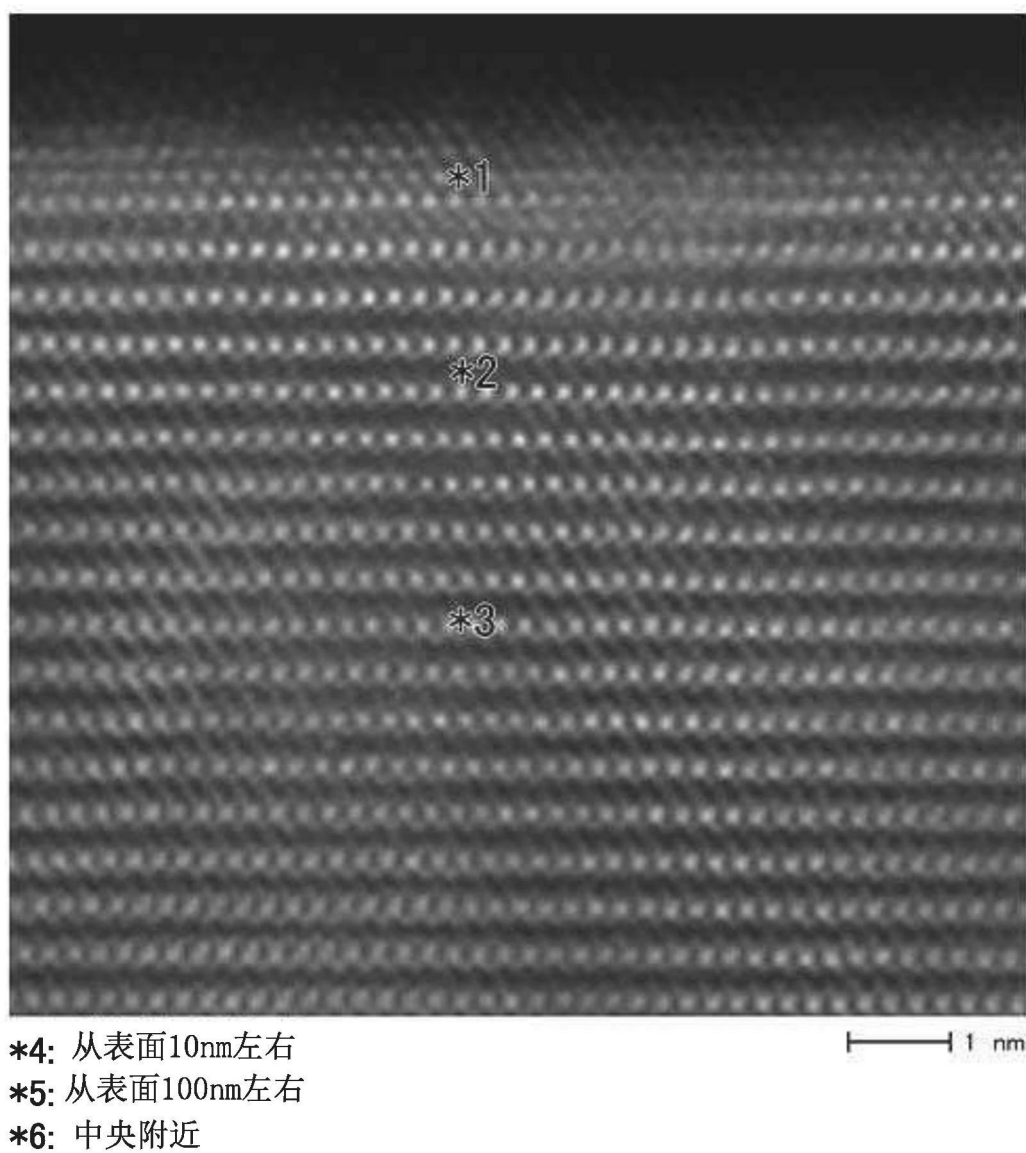


图50

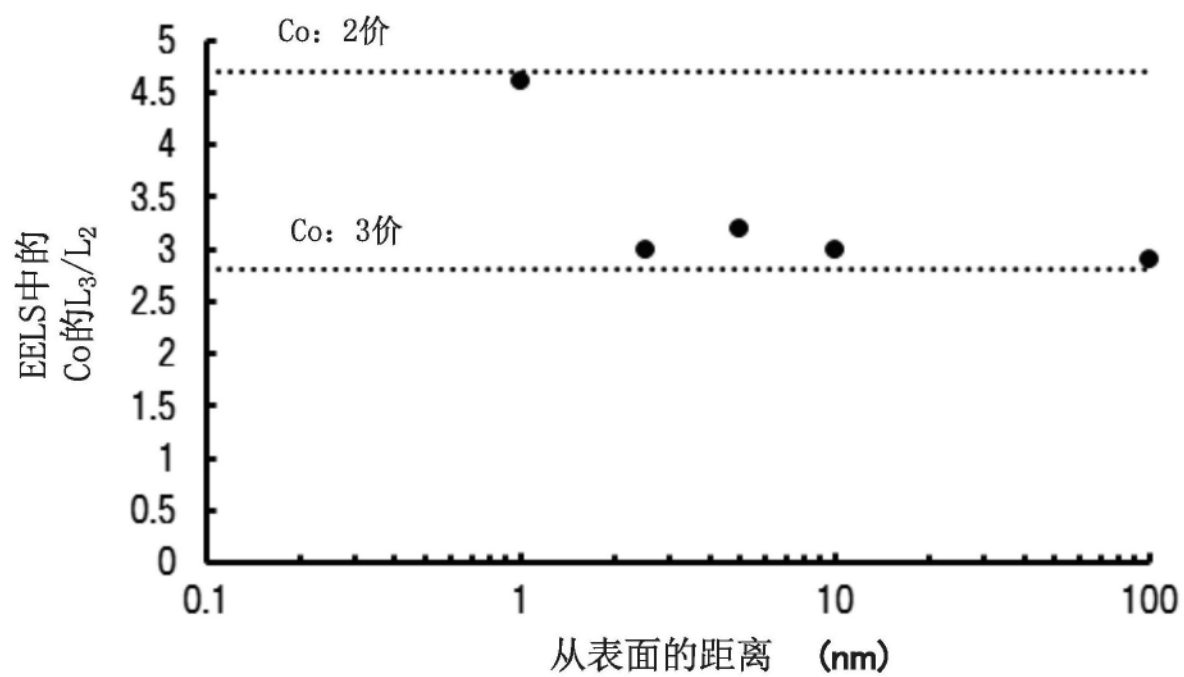


图51