(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119330419 A
(43)申请公布日 2025.01.21

(21)申请号 202411476162.2

(22)申请日 2020.03.23

(30)优先权数据
2019-072816 2019.04.05 JP

(62)分案原申请数据
202080026420.0 2020.03.23

(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 门马洋平 落合辉明 三上真弓 斉藤丞 高桥正弘

(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 葛臻翼 刘多益

(51)Int.Cl.
C01G 53/42(2025.01)
H01M 4/525(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)
C01G 51/42(2025.01)

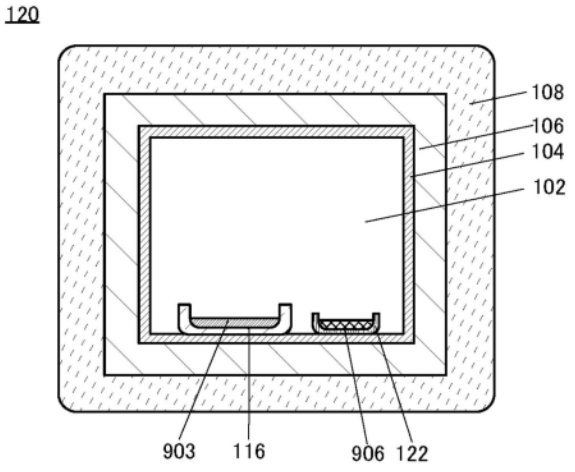
权利要求书1页 说明书34页 附图42页

(54)发明名称

正极活性物质的制造方法

(57)摘要

提供一种锂离子二次电池的正极活性物质的制造方法。本发明的一个方式是一种正极活性物质的制造方法,包括如下步骤:在加热炉中配置装有锂氧化物、氟化物及镁化合物的混合物的第一容器且在第一容器的外部配置氟化物;以氟化物挥发或升华的温度以上对加热炉进行加热。更优选的是,氟化物为氟化锂且上述镁化合物为氟化镁。



CN 119330419 A

1.一种正极活性物质的制造方法,包括如下步骤:

在加热炉中配置装有锂氧化物、氟化物及镁化合物的混合物的第一容器且在所述第一容器的外部配置所述氟化物;以及

以所述氟化物挥发或升华的温度以上对所述加热炉进行加热。

正极活性物质的制造方法

技术领域

[0001] 本发明的一个方式涉及一种正极活性物质的制造方法。此外,本发明涉及一种物体、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。

[0002] 需要说明的是,在本说明书中,蓄电装置是指具有蓄电功能的所有元件以及装置。例如,蓄电装置包括锂离子二次电池等蓄电池(也称为二次电池)、锂离子电容器、全固态电池及双电层电容器等。

[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、空气电池及全固体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(HV)、电动汽车(EV)或插电式混合动力汽车(PHV或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,成为现代信息化社会中不可缺少的物品。

[0005] 因此,为了提高锂离子二次电池的循环特性及大容量化,已开始研究对正极活性物质的改良(专利文献1及专利文献2)。

[0006] 另外,作为蓄电装置被要求的特性,有各种工作环境下的安全性及长期可靠性的提高等。

[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2012-018914号公报

[专利文献2]日本专利申请公开第2016-076454号公报

[非专利文献]

[0008] [非专利文献1]Toyoki Okumura et al,"Correlation of lithium ion distribution and X-ray absorption near-edge structure in O3-and O2-lithiumcobalt oxides from first-principle calculation",Journal of Materials Chemistry,2012,22,p.17340-17348

[非专利文献2]Motohashi,T.et al,"Electronic phase diagram of the layered cobalt oxide system Li_xCoO_2 ($0.0 \leqslant x \leqslant 1.0$)",Physical Review B,80(16);165114

发明内容

发明所要解决的技术问题

[0009] 锂离子二次电池及用于锂离子二次电池的正极活性物质被期待容量、循环特性、充放电特性、可靠性或安全性等各种方面得到改善,对$LiCoO_2$的一部分被取代为不同元素的锂复合氧化物$LiMO_2$的研究开发日益火热。另外,期待开发能够以廉价且短时间制造$LiMO_2$的方法。

[0010] 鉴于上述问题,本发明的一个方式的目的之一是提供一种正极活性物质的制造方法。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种新颖正极活性物质。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种新颖蓄电装置。

[0011] 注意,这些目的的记载不妨碍其他目的的存在。此外,本发明的一个方式并不需要实现所有上述目的。另外,可以从说明书、附图、权利要求书的记载中抽取上述目的以外的目的。

解决技术问题的手段

[0012] 本发明的一个方式是一种正极活性物质的制造方法,包括如下步骤:在加热炉中配置装有锂氧化物、氟化物及镁化合物的混合物的第一容器且在第一容器的外部配置氟化物;以及以氟化物挥发或升华的温度以上对加热炉进行加热。

[0013] 本发明的一个方式是一种正极活性物质的制造方法,包括如下步骤:在加热炉配置装有锂氧化物、氟化物及镁化合物的混合物的第一容器及装有氟化物的第二容器;以及以氟化物挥发或升华的温度以上对加热炉进行加热。

[0014] 在上述结构中,氟化物优选为氟化锂(LiF)。

[0015] 另外,在上述结构中,优选以740℃以上且1130℃以下对加热炉进行加热。

[0016] 另外,在上述结构中,镁化合物优选为氟化镁(MgF_2)。

[0017] 另外,在上述结构中,优选的是,将加热炉的空气置换为氧,然后对加热炉进行加热。

发明效果

[0018] 此外,根据本发明的一个方式可以提供一种正极活性物质的制造方法。另外,根据本发明的一个方式可以提供一种新颖正极活性物质粒子。另外,根据本发明一个方式可以提供一种新颖蓄电装置。

附图简要说明

[0019] 图1是说明正极活性物质的制造方法的一个例子的图。

图2是说明LiF与MgF_2的混合物的DSC测量结果的图。

图3是说明本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法的图。

图4A、图4B是说明本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法的图。

图5A、图5B是说明本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法的图。

图6是说明正极活性物质的制造方法的一个例子的图。

图7是说明正极活性物质的制造方法的一个例子的图。

图8是说明正极活性物质的制造方法的一个例子的图。

图9是说明正极活性物质的结晶结构及磁性的图。

图10是说明现有例子的正极活性物质的结晶结构及磁性的现有例子的图。

图11A及图11B是作为导电助剂使用石墨烯化合物的情况下的活性物质层的截面图。

图12A及图12B是说明硬币型二次电池的立体图。

图13A是说明圆筒型二次电池的立体图,图13B是分解立体图,图13C是圆筒型二次电池的立体图,图13D是说明圆筒型二次电池的俯视图。

图14A、图14B是说明二次电池的例子的图。

图15A、图15B、图15C、图15D是说明二次电池的例子的立体图。

图16A、图16B是说明二次电池的例子的立体图。

图17A、图17B是说明二次电池的例子的立体图。

图18是说明二次电池的例子的立体图。

图19A、图19B、图19C是说明层压型二次电池的立体图。

图20A是说明层压型二次电池的俯视图,图20B是说明层压型二次电池的截面图。

图21是示出二次电池的外观的图。

图22是示出二次电池的外观的图。

图23A、图23B、图23C是说明二次电池的制造方法的图。

图24A是可弯曲的二次电池的俯视图,图24B、图24C、图24D、图24E是说明二次电池的截面图。

图25A、图25B是说明可弯曲的二次电池的立体图。

图26A、图26B是说明电子设备的一个例子的立体图,图26C是二次电池的立体图,图26D是说明电子设备的一个例子的图,图26E是二次电池的立体图,图26F、图26G是说明电子设备的一个例子的图。

图27A、图27B是说明电子设备的一个例子的俯视图,图27C是方框图。

图28是说明电子设备的一个例子的图。

图29A是车辆的立体图,图29B是示出车辆被充电时的立体图,图29C是说明电动摩托车的立体图。

图30A、图30B是说明进行退火时使用的矾土坩埚的图。

图31是说明根据实施例的循环特性的图。

实施发明的方式

[0020] 下面,参照附图对本发明的实施方式进行详细说明。注意,本发明不局限于以下说明,所属技术领域的普通技术人员可以很容易地理解一个事实就是其方式和详细内容可以被变换为各种形式。此外,本发明不应该被解释为仅限定在下面的实施方式所记载的内容中。

[0021] 在结晶学上,对数字附上上标横线来表示结晶面和取向。但是,在本说明书等中,由于专利申请中的符号限定,对数字前附上-(负数符号)来表示结晶面和取向,代替对数字附上上标横线。另外,以“[ ]”表示示出结晶内的取向的个别方位,以“<>”表示示出所有等价晶向的集合方位,以“()”表示示出结晶面的个别面,以“{}”表示具有等价对称性的集合面。

[0022] 另外,在本说明书中,含有氟化物的气氛是指构成成分的至少一个包含氟化物的

混合气体的气氛或该混合气体的条件下的气氛。

[0023] (实施方式1)

使用图1说明锂复合氧化物$LiMO_2$(M为包含Co的两种以上的金属,对该金属的取代位置没有限制)的制造方法的一个例子。以下,以作为$LiMO_2$所包含的Co以外的金属元素包含Mg的正极活性物质为例进行说明。

[0024] 首先,作为混合物902的材料准备卤素源。作为卤素源可以使用氯化物、臭化物、碘化物,其中优选使用氟化物。在本实施方式中,作为卤素源准备氟源的LiF。LiF包含与$LiCoO_2$共用的阳离子,所以是优选的。LiF可以用作锂源或氟源。另外,LiF的熔点较低,即848℃,并且LiF在后面说明的退火工序中容易被熔化,所以是优选的。同样地,作为用于$LiMO_2$的镁源,优选使用也可以用作氟源的MgF_2。另外,作为上述卤素源也可以使用LiCl,作为镁源也可以使用$MgCl_2$。另外,作为卤素源及镁源的组合,由于可以利用后面说明的熔点下降,所以优选采用具有共熔点的组合。另外,可用于本发明的一个方式的卤素源不局限于LiF及LiCl。另外,可用于本发明的一个方式的镁源不局限于MgF_2及$MgCl_2$。

[0025] 另外,在本说明书中,共熔点是指在两种成分的固体相-液体相曲线中两种成分不形成固溶体而是在液体状态下完全溶解混合的点。例如,两种成分的金属元素A、B熔融时,A、B可能不形成固溶体而分别形成固相,或者A、B可能形成分子化合物,在呈液相A、B完全溶合时,A、B的混合物的熔点温度低于A或B的单个熔点,具有某个A、B的浓度比的混合物呈现最低的熔点将该温度称为共熔点,并将上述混合物称为共熔混合物。共熔点不局限于两种成分,也可以为三种成分、四种成分或五种成分以上。

[0026] 在本实施方式中,作为卤素源准备用作氟源的LiF且作为氟源及镁源准备MgF_2(图1的步骤S11)。为此,LiF和MgF_2的摩尔比优选为$LiF:MgF_2=u:1$($0\leq u\leq 1.9$),更优选为$LiF:MgF_2=u:1$($0.1\leq u\leq 0.5$),进一步优选为$LiF:MgF_2=u:1$($u=0.33$附近)。

[0027] 另外,当利用湿法进行接下来的混合及粉碎工序时,准备溶剂。作为溶剂,可以使用丙酮等酮、乙醇及异丙醇等醇、乙醚、二氧六环、乙腈、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等。优选使用不容易与锂发生反应的非质子性溶剂。在本实施方式中,使用丙酮(参照图1的步骤S11)。

[0028] 接着,对上述混合物902的材料进行混合及粉碎(图1的步骤S12)。混合可以利用干法或湿法进行,湿法可以将该材料粉碎得更小,所以是优选的。在混合中,例如可以使用球磨机、砂磨机等。当使用球磨机时,例如优选使用锆质球作为介质。优选充分地进行该混合及粉碎工序来使混合物902粉末化。

[0029] 对上述进行了混合、粉碎的材料进行回收(图1的步骤S13)得到混合物902(图1的步骤S14)。

[0030] 作为混合物902,例如优选平均粒子径(D50)为600nm以上且20μm以下,更优选为1μm以上且10μm以下。通过采用被这样粉末化的混合物902,在后面的工序中与钴酸锂等含有锂、过渡金属及氧的复合氧化物混合时,更易于混合物902均匀地附着于复合氧化物的粒子的表面。当复合氧化物的粒子的表面均匀地附着有混合物902时,加热后卤素及镁可以容易分布在复合氧化物粒子的表层部整体,所以是优选的。当表层部中存在不含卤素及镁的区域时,在充电状态下不容易形成后面说明的拟尖晶石型结晶结构。

[0031] <步骤S25>

接着,如步骤S25所示地准备锂源。作为步骤S25,使用预先合成的含有锂、过渡金属及氧的复合氧化物。

[0032] 当使用预先合成的含有锂、过渡金属及氧的复合氧化物时,优选使用杂质少的复合氧化物。在本说明书等中,作为含有锂、过渡金属及氧的复合氧化物以及正极活性物质,将锂、钴、镍、锰、铝及氧看作其主要成分,将上述主要成分以外的元素看作杂质。例如,当利用辉光放电质谱法分析(GD-MS)时,总杂质浓度优选为10,000ppm wt以下,更优选为5000ppm wt以下。尤其是优选钛等过渡金属及砷的总杂质浓度为3000ppm wt以下,更优选为1500ppm wt以下。

[0033] 例如,作为预先合成的钴酸锂,可以使用日本化学工业公司(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO.,LTD.)制造的钴酸锂粒子(商品名:CELLSEED C-10N)。该钴酸锂的平均粒子径(D50)约为12μm,在利用辉光放电质谱法的杂质分析中,镁浓度及氟浓度为50ppm wt以下,钙浓度、铝浓度及硅浓度为100ppm wt以下,镍浓度为150ppm wt以下,硫浓度为500ppm wt以下,砷浓度为1100ppm wt以下,除锂、钴及氧以外的元素的浓度为150ppm wt以下。

[0034] 步骤S25中的含有锂、过渡金属及氧的复合氧化物优选具有缺陷及变形少的层状岩盐型结晶结构。为此,优选使用杂质少的复合氧化物。当含有锂、过渡金属及氧的复合氧化物中含有较多杂质时,结晶结构很可能具有大量缺陷或变形。

[0035] 接着,混合混合物902和含有锂、过渡金属及氧的复合氧化物(图1的步骤S31)。含有锂、过渡金属及氧的复合氧化物中的过渡金属的原子个数TM与混合物902中的镁的原子个数MgMix1之比优选为TM:MgMix1=1:v(0.005≤v≤0.05),更优选为TM:MgMix1=1:v(0.007≤v≤0.04),进一步优选为TM:MgMix1=1:0.02左右。

[0036] 为了不损坏复合氧化物的粒子,步骤S31的混合优选在比步骤S12的混合更温和的条件下进行。例如,优选在比步骤S12的混合的旋转数少或时间短的条件下进行。另外,与湿法相比干法是更为温和的条件。在混合中,例如可以使用球磨机、砂磨机等。当使用球磨机时,例如优选使用锆质球作为介质。

[0037] 对上述进行了混合的材料进行回收(图1的步骤S32)得到混合物903(图1的步骤S33)。

[0038] 接着,加热混合物903(图1的步骤S34)。有时将本工序称为退火。通过进行退火,生成$LiMO_2$。因此,如温度、时间、气氛、进行退火的混合物903的重量等进行步骤S34的条件很重要。另外,在本说明书中"退火"包括:加热混合物903的情况;以及对至少配置混合物903的加热炉进行加热的情况。

[0039] 在S34的条件不合适时,有时不能得到具有良好特性的正极活性物质。

[0040] 在此,本发明者等发现通过在包含混合物903中的氟化物(本实施方式中的LiF)的气氛下进行退火,可以得到特性良好的正极活性物质。

[0041] [在包含氟化物的气氛下进行退火的效果]

退火温度优选为混合物902被熔化的温度以上。可认为在对混合物903进行退火时混合物902被熔化。例如,可认为MgF_2(熔点为1263℃)及LiF(熔点为848℃)的混合物被熔化而分布于复合氧化物粒子的表层部中。另外,可认为在MgF_2被熔化时与$LiCoO_2$的反应被促进而生成$LiMO_2$。由此,氟化物及镁源优选使用形成共熔混合物的组合。

[0042] 另外,退火温度更优选为混合物903被熔化的温度以上。可认为在氟化物(例如

LiF)、镁源(例如MgF_2)及锂氧化物(例如$LiCoO_2$)形成共有混合物时,$LiMO_2$的生成被促进。

[0043] 另外,进行退火的温度需要为$LiCoO_2$的分解温度(1130℃)以下。因此,优选以氟化物及镁源的共熔点以上且1130℃以下进行加热。

[0044] 另外,在后面说明,LiF与MgF_2的共熔点为735℃附近。另外,LiF、MgF_2及$LiCoO_2$在820℃附近观察到差示扫描量热测量(DSC测量)的吸热峰。因此,作为退火温度优选为735℃以上,更优选为820℃以上。另外,$LiCoO_2$的分解温度为1130℃,但是在其附近的温度有可能发生微小的$LiCoO_2$的分解。因此,退火温度优选为1130℃以下,更优选为1000℃以下。

[0045] 因此,退火温度优选为735℃以上且1130℃以下,更优选为735℃以上且1000℃以下。另外,优选为820℃以上且1130℃以下,优选为820℃以上且1000℃以下。

[0046] 在此,说明LiF与MgF_2的混合物的DSC测量。

[0047] 测量装置使用Rigaku公司制造的ThermoplusEV02。在25℃至1000℃的温度范围进行测量,升温速度为20℃/min。

[0048] 图2示出LiF与MgF_2的混合物(LiF/MgF_2=0.33mol%)的DSC测量结果。在图2中,在735℃附近观察到吸热峰。因此,LiF与MgF_2的混合物在735℃附近具有共熔点。

[0049] 另外,可认为在本实施方式中作为氟化物的LiF被用作熔剂。因此,可以预测:在LiF挥发而混合物903中的LiF减少时,MgF_2不容易被熔化而$LiMO_2$的生成被抑制。由此,需要在抑制LiF的挥发的同时进行加热。

[0050] 于是,通过在包含LiF的气氛下加热混合物903,即在加热炉内的LiF的分压高的状态下加热混合物903,可以抑制混合物903中的LiF的挥发且高效地生成$LiMO_2$。因此,可以制造特性良好的正极活性物质。

[0051] 在此,通过实验调查以规定的温度加热LiF与MgF_2的混合物(LiF/MgF_2=0.33mol%)时的重量减少率。实验方法为如下:以200℃/h使LiF及MgF_2的混合物上升到规定温度,保持规定温度10小时。然后,进行10小时以上的降温。另外,一边使氧以5.0L/min的流量流过一边进行加热。表1示出重量减少率的测量结果。在表1中,以重量减少率(%)表示通过加热之前和之后的混合物的重量差/加热之前的混合物的重量×100算出的结果。

[0052] [表1]

加热温度(℃)	重量减少率(%)
600	1
700	2
800	8
900	26

[0053] 如表1所示,确认到LiF与MgF_2的混合物的重量至少在700℃减少。因此,可知在至少700℃以上的温度下,LiF与MgF_2的构成成分从反应系统挥发而消失。

[0054] [利用包含氟化物的气氛化的退火1]

以下,使用图3说明使加热炉内的气氛为包含氟化物的气氛而进行退火的方法的一个例子。

[0055] 在本说明书中,加热炉是为了对某个物质或混合物进行热处理(退火)使用的设备,包括加热器部及可耐受包含氟化物的气氛及至少600℃的内壁。另外,加热炉也可以设置有使加热炉内部减压或/且加压的功能的泵。

[0056] 加热炉100包括加热炉内空间102、热板104、加热器部106、热绝缘体108、气体供应线110、闸阀112、气体排出线114。作为在包含氟化物的气氛下对混合物903进行退火的方法,可以举出如下方法:在加热炉内空间102中配置装有混合物903的容器116,从气体供应线110向加热炉内空间102引入氟化物的气体,来进行退火。在使用具有腐蚀性的氟化物时,热板104、气体供应线110、闸阀112、气体排出线114、加热炉内壁及容器116优选使用不受氟化物侵入且耐热性高的材料制造或加工。作为该材料可以举出陶瓷材料,例如可以使用氧化铝。另外,在使用反应性低的LiF等时也可以使用其他材料诸如耐热性高的金属。

[0057] 在引入氟化物的气体时,优选以将加热炉内空间102加热到该氟化物凝固点或凝结点以上的状态引入该气体。在加热炉内空间102的温度低时,有时所引入的气体状态变为液体或固体。

[0058] 另外,通过本发明的一个方式制造的$LiMO_2$中的Co(钴)的价数优选为3价。Co可以成为2价及3价。因此,为了抑制Co的还原,优选的是加热炉内空间102的气氛包含氧,更优选的是加热炉内空间102的气氛中的氧与氮的比率为大气气氛以上,进一步优选的是加热炉内空间102的气氛中的氧浓度为大气气氛以上。优选的是,除了氟化物以外通过气体供应线110引入氧。注意,图3示出只有一个气体供应线,但是也可以设置有两个以上的线。此时,也可以将氟化物及氧通过不同线引入到加热炉内空间102。

[0059] 注意,对配置装有混合物903的容器116的工序及调整加热炉内空间102的气氛(引入氟化物气体或调整氧浓度)的工序的顺序没有限制。就是说,也可以在配置装有混合物903的容器116之后调整加热炉内空间102的气氛,反之亦然。将容器116配置在加热炉内空间102中而在调整加热炉内空间102的气氛之后对加热炉100加热,即对加热炉内空间102加热,由此可以在包含氟化物的气氛下对混合物903进行退火。

[0060] 另外,也可以在对加热炉100加热而调整加热炉内空间102的气氛之后配置装有混合物903的容器116。在此情况下,对调整加热炉内空间102的气氛的工序及对加热炉100加热的工序的顺序没有特别的限制。

[0061] 另外,对放入容器116中时的混合物903的配置方法没有特别的限制,但是如图3所示,优选的是,混合物903的顶面对于容器116的底面平坦,即以混合物903的顶面的高度均匀的方式配置混合物903。

[0062] [利用包含氟化物的气氛化的退火2]

使用图4A及图4B说明使加热炉内的气氛为包含氟化物的气氛而进行退火的方法的一个例子。在图4A及图4B中,使用与图3相同的阴影线示出具有与图3相同的功能的部分,而有时省略附图标记。此外,具有与图3相同的功能的部分由相同的附图标记表示,有时省略其详细说明。

[0063] 图4A及图4B所示的加热炉120包括加热炉内空间102、热板104、加热器部106及热绝缘体108。在图4A中,作为在包含氟化物的气氛下对混合物903进行退火的方法可以举出如下方法:在加热炉内空间102中配置装有混合物903的容器116,然后配置装有用于混合物903的氟化物906的容器122,来同时加热容器116及容器122。在放在容器122中的氟化物906挥发或升华时,可以使加热炉内的气氛为包含氟化物的气氛。注意,氟化物906也可以不使用容器122而配置在加热炉内空间102中。另外,为了使加热炉内空间102为包含氟化物906的气氛,需要将加热炉内空间102加热到氟化物906挥发或升华的温度以上。

[0064] 注意,用于混合物903的氟化物及放在容器122中的氟化物906包含相同物质即可,纯度可以不同也可以相同。例如,在作为混合物903的氟化物使用LiF时,用于混合物903的LiF及放在容器122中的LiF的纯度可以不同也可以相同。另外,只要不发生反应,氟化物906就可以使用LiF与其他物质的混合物。

[0065] 注意,对将装有混合物903的容器116及装有氟化物906的容器122配置在加热炉120中的顺序没有特别的限制。可以在配置容器116后配置容器122,反之亦然。另外,也可以同时配置容器116及容器122。

[0066] 另外,如上所述,为了抑制Co的还原,优选以大气压以上的氧浓度进行退火。因此,优选将加热炉内空间102的氧浓度提高到大气压以上,然后进行退火。

[0067] 在此,对将装有混合物903的容器116配置在加热炉120中的工序、将装有氟化物906的容器122配置在加热炉120中的工序以及调整加热炉内空间102的氧浓度的工序的顺序没有特别的限制。就是说,也可以在调整加热炉内空间102的氧浓度后将容器116及容器122配置在加热炉120中,反之亦然。另外,也可以将容器116配置在加热炉120,然后调整加热炉内空间102的氧浓度,将容器122配置在加热炉120中。另外,也可以将容器122配置在加热炉120中,然后调整加热炉内空间102的氧浓度,将容器116配置在加热炉120中。通过在进行上述工序后对加热炉120加热,可以在包含氟化物的气氛下对混合物903进行退火。另外,优选在上述工序中的最后进行对加热炉120加热的工序。通过最后进行加热可以抑制氟化物906及混合物903被急速加热,所以可以发生均匀的化学反应或状态变化,并且可以抑制暴沸等不好现象。

[0068] 另外,也可以在对加热炉120加热的工序、调整加热炉内空间102的氧浓度的工序以及将装有氟化物906的容器122配置在加热炉120中的工序之后将装有混合物903的容器116配置在加热炉120中。通过以氟化物906挥发的温度或升华点以上加热容器122,可以使加热炉内空间102为包含氟化物906的气氛。因此,在进行调整加热炉内空间102的气氛(包含氧浓度被调整的氟化物906的气氛)的工序之后将装有混合物903的容器116配置在加热炉120中,由此可以在包含氟化物的气氛下对混合物903进行退火。

[0069] 在进行调整加热炉内空间102的气氛的工序之后将装有混合物903的容器116配置在加热炉120中的情况下,对加热炉120加热的工序、调整加热炉内空间102的氧浓度的工序以及将装有氟化物906的容器122配置在加热炉120中的工序的顺序没有特别的限制。例如,可以在对加热炉120加热之后调整加热炉内空间102的氧浓度来将容器122配置在加热炉120中,也可以在将容器122配置在加热炉120中之后调整加热炉内空间102的氧浓度来进行加热。

[0070] 另外,如图4B所示,也可以将混合物903放在设置有隔板126的容器124的一个空间中且将氟化物906放在容器124另一个空间中。通过采用该结构,可以将混合物903及氟化物906同时配置在加热炉120中。另外,通过采用该结构,在混合物903与氟化物906熔化时不混合而可以使加热炉内空间102的气氛为包含氟化物的气氛。

[0071] 注意,如上所述,用于混合物903的氟化物及氟化物906包含相同物质即可,纯度可以不同也可以相同。例如,在作为混合物903的氟化物使用LiF时,用于混合物903的LiF及用于氟化物906的LiF的纯度可以不同也可以相同。

[0072] 上述退火优选以适当的温度及时间进行。适当的温度及时间根据步骤S25的含有

锂、过渡金属及氧的复合氧化物的粒子的大小及组成等条件不同。在粒子较小的情况下,有时优选在比粒子大时更低的温度或更短时间进行退火。

[0073] 例如,在步骤S25的粒子的平均粒子径(D50)为12μm左右时,退火时间例如优选为3小时以上,更优选为10小时以上。

[0074] 另一方面,在步骤S25的粒子的平均粒子径(D50)为5μm左右时,退火时间例如优选为1小时以上且10小时以下,更优选为2小时左右。

[0075] 退火后的降温时间例如优选为10小时以上且50小时以下。

[0076] 对上述进行了退火的材料进行回收(图1的步骤S35)得到正极活性物质904(图1的步骤S36)。

[0077] 图5示出加热炉的一个例子。在图5中使用与图3相同的阴影线示出具有与图3相同的功能的部分,而有时省略附图标记。此外,具有与图3相同的功能的部分由相同的附图标记表示,有时省略其详细说明。

[0078] <加热炉的结构>

对用于本发明的一个方式的加热炉没有特别的限制,可以使用成批式(batch type)或连续式的加热炉等各种加热炉。图5A及图5B示出其一个例子。

[0079] 图5A所示的加热炉130是连续式加热炉的一个例子。加热炉130包括传送带132。通过在传送带132上配置包含混合物903的容器134而在加热炉130进行处理,可以连续进行退火。通过调整传送带的移动速度,可以调整退火时间。另外,通过在一个容器134配置氟化物906且与混合物903同时进行退火,可以使加热炉内空间102的气氛为包含氟化物的气氛。通过利用加热炉130对混合物903进行退火,可以得到正极活性物质904。

[0080] 图5B所示的加热炉140是旋转式加热炉的一个例子。加热炉140包括材料放入部142、气氛控制部144及回收部146。从材料放入部142向加热炉内空间102放入混合物903。热板104具有旋转的机构,并且热板104向回收部146倾斜。通过采用该结构,可以一边使混合物903流动一边进行退火。通过调整热板104的倾斜或旋转速度,可以调整退火时间。在回收部146回收进行了退火的混合物903,可以得到正极活性物质904。

[0081] 另外,可以通过气氛控制部144使加热炉内空间102的气氛为包含氟化物的气氛。如上所述,作为使气氛为包含氟化物的气氛的方法可以举出:引入氟化物气体的方法;以及使氟化物升华或挥发的方法。

[0082] (实施方式2)

对$LiMO_2$的制造方法的一个例子进行说明。以下,使用图6说明作为$LiMO_2$所包含的Co以外的金属元素还使用多种金属元素时的制造方法。

[0083] <<正极活性物质的制造方法2>>

图6示出作为$LiMO_2$除了Co以外还包含Mg、Ni及Al的复合氧化物的制造工序的一个例子。本制造方法是如下方法:对Li及Co以外的各金属元素源分别进行混合且粉碎处理,然后混合进行粉末化处理的各金属元素源与钴酸锂来进行退火。S11至S36与实施方式1及图1所说明的工序同样。就是说,在S34的工序中优选在包含LiF的气氛下对混合物903-2进行退火。可以通过图6所示的制造工序得到正极活性物质904-2。

[0084] <步骤S15、步骤S16、步骤S17>

另外,准备被粉末化的氢氧化镍($Ni(OH)_2$),以便在步骤S31进行混合。对被粉末化

的氢氧化镍,预先进行混合氢氧化镍及丙酮的步骤S15以及回收的步骤S16。可以通过步骤S16得到被粉末化的氢氧化镍(步骤S17)。

[0085] ＜步骤S18、步骤S19、步骤S20＞

另外,准备被粉末化的氢氧化铝($Al(OH)_3$),以便在步骤S31进行混合。对被粉末化的氢氧化铝预先进行混合氢氧化铝及丙酮的步骤S18以及回收的步骤S19。可以通过步骤S19,得到被粉末化的氢氧化铝(步骤S20)。

[0086] 在上述步骤S15至S20中,作为镍(Ni)源使用氢氧化镍且作为铝(Al)源使用氢氧化铝,但是镍源及铝源不局限于此。也可以使用包含各元素的氧化物或卤素化物。

[0087] ＜＜正极活性物质的制造方法3＞＞

图7示出作为$LiMO_2$除了Co以外还包含Mg、Ni及Al的复合氧化物的制造工序的一个例子。本制造方法是如下方法:同时混合Li及Co以外的各金属元素源而进行粉碎处理,然后与钴酸锂混合来进行退火。S31至S35与实施方式1及图1所说明的工序同样。就是说,在S34的工序中优选在包含LiF的气氛下对混合物903-3进行退火。可以通过图7所示的制造工序得到正极活性物质904-3。

[0088] ＜步骤S22至步骤S24＞

与上述步骤S15至步骤S17及步骤S18至步骤S20同样,准备被粉末化的MgF_2、$Ni(OH)_2$、$Al(OH)_3$。对于被粉末化的氢氧化铝预先进行混合氢氧化铝及丙酮的步骤S22以及回收的步骤S23。可以通过步骤S22得到被粉末化的混合物902-3(步骤S24)。

[0089] ＜＜正极活性物质的制造方法4＞＞

图8示出作为$LiMO_2$除了Co以外还包含Mg、Ni及Al的复合氧化物的制造工序的一个例子。本制造方法是制造包含Mg的以$LiMO_2$表示的复合氧化物之后添加Ni源及Al源,来制造包含Mg、Ni及Al的复合氧化物的方法。S11至S14及S31至S36与实施方式1及图1所说明的工序同样。就是说,在S34的工序中优选在包含LiF的气氛下对混合物903进行退火。另外,步骤S15至步骤S17可以参照使用图6的说明。可以通过图8所示的制造工序得到正极活性物质904-4。

[0090] 接着,如步骤S50所示地混合正极活性物质904及粉末化的氢氧化镍。然后,回收混合的材料(步骤S51)。对被粉末化的氢氧化镍预先进行混合氢氧化镍及丙酮的步骤S15及回收的步骤S16。可以通过步骤S16得到被粉末化的氢氧化镍(步骤S17)。

[0091] 在步骤S51中回收步骤S50中混合的材料得到混合物908(图8的步骤S52)。

[0092] 接着,经过步骤S53至步骤S55添加Al。为了添加Al,例如可以使用溶胶-凝胶法等液相法、固相法、溅射法、蒸镀法、CVD(化学气相沉积)法、PLD(脉冲激光沉积)法等方法。

[0093] 如图8所示,首先在步骤S52中,准备金属源。此外,在使用溶胶-凝胶法的情况下,准备用于溶胶-凝胶法的溶剂。作为Al源,可以使用Al醇盐、Al氢氧化物、Al氧化物等。例如以钴酸锂含有的钴的原子个数为1时的金属源含有的铝的浓度为0.001倍以上且0.02倍以下即可。

[0094] 在此,作为一个例子,示出使用溶胶-凝胶法,其中使用异丙醇铝作为金属源并使用2-丙醇作为溶剂的例子。

[0095] 接着,将铝醇盐溶解于2-丙醇且混合混合物905(图8的步骤S53)。

[0096] 根据钴酸锂的粒径,所需要的金属醇盐的量不同。例如在使用异丙醇铝且钴酸锂

的粒径(D50)为20μm左右时,以钴酸锂含有的钴的原子个数为1时的异丙醇铝含有的铝的浓度优选为0.001倍以上且0.02倍以下。

[0097] 接着,在包含水分的气氛下对金属醇盐的醇溶液和钴酸锂粒子的混合液进行搅拌。例如,可以使用磁力搅拌器进行搅拌。搅拌时间只要是气氛中的水与金属醇盐起加水分解及缩聚反应所需要的充分的时间即可,例如,可以在湿度90%RH(Relative Humidity:相对湿度)下以25℃搅拌4小时。此外,也可以在湿度及温度没有得到控制的气氛下,例如通风室内的大气气氛下进行搅拌。在此情况下,搅拌时间优选更长,例如在室温下进行12小时以上的搅拌即可。

[0098] 通过使气氛中的水分与金属醇盐起反应,与添加液体的水的情况相比可以更缓慢地进行溶胶-凝胶反应。另外,通过在常温下使金属醇盐与水起反应,例如与以超过溶剂的醇的沸点的温度进行加热的情况相比可以更缓慢地进行溶胶-凝胶反应。通过缓慢地进行溶胶-凝胶反应,可以形成厚度均匀且优质的覆盖层。

[0099] 从上述处理结束的混合液回收沉淀物(图8的步骤S54)。作为收集方法,可以使用过滤、离心分离、蒸发而干燥固化等。沉淀物可以用与使金属醇盐溶解的溶剂相同的醇进行洗涤。此外,在采用蒸发而干燥固化的情况下,也可以在本步骤中不进行溶剂和沉淀物的分离,例如在下一个步骤(步骤S54)的干燥步骤中回收沉淀物即可。

[0100] 接着,使所回收的残渣干燥,得到混合物909(图8的步骤S55)。干燥步骤例如可以为在80℃进行1小时以上且4小时以下的真空或通风干燥处理。

[0101] 接着,对所得到的混合物进行加热(图8的步骤S56)。

[0102] 优选加热时间为在加热温度范围内保持时间为1小时以上且80小时以下。

[0103] 加热温度低于1000℃,优选为700℃以上且950℃以下,更优选为850℃左右。

[0104] 另外,加热优选在包含氧的气氛下进行。

[0105] 在本实施方式中,在如下条件下进行加热:加热温度为850℃;保持时间为2小时;升温速度为200℃/h;氧的流量为10L/min。

[0106] 步骤S56的加热温度优选低于步骤S34的加热温度。

[0107] <步骤S57、步骤S58>

接着,回收冷却后的粒子(图8的步骤S57)。并且,优选对粒子进行筛选。通过上述工序,可以制造正极活性物质904-4(图8的步骤S58)。

[0108] (实施方式3)

在本实施方式中,对通过本发明的一个方式的制造方法制造的正极活性物质的结构的一个例子进行说明。

[0109] [正极活性物质的结构]

钴酸锂($LiCoO_2$)等具有层状岩盐型结晶结构的材料的放电容量高,已被认为是优异的二次电池的正极活性物质。作为具有层状岩盐型结晶结构的材料,例如可以举出以$LiMO_2$表示的复合氧化物。作为元素M的一个例子,可以举出选自Co及Ni中的一个以上。此外,作为元素M的一个例子,除了选自Co及Ni中的一个以上以外,还可以举出选自Al及Mg中的一个以上。

[0110] 过渡金属化合物的姜-泰勒效应的大小被认为是根据过渡金属的d轨道的电子个数而改变的。

[0111] 含有镍的化合物有时因姜-泰勒效应而容易发生歪斜。由此，在$LiNiO_2$以高电压充放电的情况下，有发生起因于歪斜的结晶结构崩塌的忧虑。$LiCoO_2$的姜-泰勒效应的负面影响小，有时高电压下的耐充放电性更优异，所以是优选的。

[0112] 以下参照图9及图10说明正极活性物质。在图9及图10中，说明使用钴作为正极活性物质含有的过渡金属的情况。

[0113] 在本发明的一个方式中制造的正极活性物质即使在高电压下反复进行充放电也可以减少CoO_2层的偏离。再者，可以减少体积变化。因此，该化合物可以实现优异的循环特性。此外，该化合物在高电压的充电状态下也可以具有稳定的结晶结构。由此，有时该化合物在保持高电压的充电状态时也不容易发生短路。在此情况下，稳定性进一步得到提高，所以是优选的。尤其是，以化学式$Li_{(1-x-y)}Co_{(1-a-b)}Ni_{(x+a)}Mg_{(y+b)}O_2$表示的化合物在$0<x+a\leq 0.015$且$0<y+b\leq 0.06$时特性良好，所以是优选的。

[0114] 该化合物在充分放电的状态和以高电压充电的状态下的结晶结构的变化及按每相同数量的过渡金属原子进行比较时的体积差小。

[0115] 图9示出正极活性物质904的充放电前后的结晶结构。正极活性物质904是包含锂、钴及氧的复合氧化物。优选的是，除了上述以外还包含镁。此外，优选包含氟、氯等卤素。另外，优选含有铝及镍。

[0116] 图9的充电深度0(放电状态)的结晶结构是与图10相同的R-3m(O3)。但是，正极活性物质904在具有充分充电的充电深度时具有与H1-3型结晶结构不同的结晶结构。该结构为空间群R-3m，而不是尖晶石型结晶结构，但是钴、镁等的离子占氧6配位位置，阳离子的配列具有与尖晶石型相似的对称性。因此，在本说明书等中将上述结晶结构称为拟尖晶石型结晶结构。此外，为了说明钴原子的对称性以及氧原子的对称性，在图9所示的拟尖晶石型结晶结构的图中省略锂的表示，但是实际上在CoO_2层间存在有相对于钴的例如20原子%以下的锂。此外，在O3型结晶结构和拟尖晶石型结晶结构中，都优选在CoO_2层间即在锂位置存在有少量的镁。此外，也可以在氧位置无规律地存在有少量的氟等卤素。

[0117] 此外，在拟尖晶石型结晶结构中，有时锂等的轻元素占氧4配位位置，在此情况下离子的配列也具有与尖晶石型相似的对称性。

[0118] 此外，拟尖晶石型结晶结构虽然在层间无规律地含有Li，但是也可以具有与$CdCl_2$型结晶结构类似的结晶结构。该与$CdCl_2$型类似的结晶结构近似于使镍酸锂充电至充电深度0.94($Li_{0.06}NiO_2$)的结晶结构，但是纯钴酸锂或含有大量钴的层状岩盐型的正极活性物质通常不具有这样的结晶结构。

[0119] 层状岩盐型结晶及岩盐型结晶的阴离子分别形成立方最紧密堆积结构(面心立方晶格结构)。可以推测拟尖晶石型结晶中的阴离子也具有立方最紧密堆积结构。当这些结晶接触时，存在阴离子所构成的立方最紧密堆积结构的取向一致的结晶面。层状岩盐型结晶及拟尖晶石型结晶的空间群为R-3m，即与岩盐型结晶的空间群Fm-3m(一般的岩盐型结晶的空间群)及Fd-3m(具有最简单的对称性的岩盐型结晶的空间群)不同，因此层状岩盐型结晶及拟尖晶石型结晶与岩盐型结晶的满足上述条件的结晶面的密勒指数不同。在本说明书中，有时在层状岩盐型结晶、拟尖晶石型结晶及岩盐型结晶中，阴离子所构成的立方最紧密堆积结构的取向一致是指结晶取向大致一致。

[0120] 在正极活性物质904中，与后面说明的正极活性物质100C相比，以高电压充电使得

大量锂脱离时的结晶结构的变化得到抑制。例如,如图9中虚线所示,在上述结晶结构中几乎没有CoO_2层的偏离。

[0121] 更详细地说,正极活性物质904在充电电压高的情况下也具有结构稳定性。例如,即使在正极活性物质100C变成H1-3型结晶结构的充电电压,例如相对于锂金属的电位为4.6V左右的电压下,正极活性物质904也包括能够保持R-3m(O3)的结晶结构的充电电压的区域,还在充电电压更高的区域,例如相对于锂金属的电位为4.65V至4.7V左右的电压下也包括能够保持拟尖晶石型结晶结构的区域。当充电电压进一步得到提高时,才会有观察到H1-3型结晶的情况。例如,在使用石墨作为二次电池的负极活性物质的情况下,即使在4.3V以上且4.5V以下的二次电池的电压下也包括能够保持R-3m(O3)的结晶结构的充电电压的区域,还在充电电压更高的区域,例如相对于锂金属的电位为4.35V以上且4.55V以下的电压下也包括能够保持拟尖晶石型结晶结构的区域。

[0122] 由此,即使以高电压反复充放电,正极活性物质904的结晶结构也不容易崩塌。

[0123] 拟尖晶石型结晶结构的单位晶胞中的钴及氧的坐标分别可以以Co(0,0,0.5)、O(0,0,x)(0.20≤x≤0.25)表示。

[0124] 在CoO_2层间,即在锂位置无规律地少量存在的镁具有抑制CoO_2层的偏离的效果。由此当在CoO_2层间存在镁时容易得到拟尖晶石型结晶结构。因此,优选的是,镁分布在正极活性物质100A-1的粒子整体。此外,为了使镁分布在粒子整体,优选在正极活性物质100A-1的制造工序中进行加热处理。

[0125] 但是,在加热处理的温度过高时,发生阳离子混排(cation mixing)而镁侵入钴位置的可能性增高。当镁存在于钴位置时,不具有保持R-3m的效果。再者,在加热处理温度过高时,还有产生钴被还原而成为2价、锂蒸发等不利影响的担忧。

[0126] 于是,优选在进行用来使镁分布在粒子整体的加热处理之前,对钴酸锂添加氟化合物等卤素化合物。通过添加卤素化合物,使钴酸锂的熔点下降。通过使熔点下降,可以在不容易发生阳离子混排的温度下容易地使镁分布到粒子整体。在还存在有氟化合物时可以期待提高对因电解液分解而产生的氢氟酸的抗腐蚀性。

[0127] 注意,镁浓度高达所希望的值以上时,有时结晶结构稳定化的效果变小。这是因为镁不但进入锂位置而且还进入钴位置的缘故。通过本发明的一个方式制造的正极活性物质含有的镁的原子个数优选为钴的原子个数的0.001倍以上且0.1倍以下,更优选为大于0.01倍且小于0.04倍,进一步优选为0.02左右。这里所示的镁的浓度例如既可为使用ICP-MS等对正极活性物质的粒子整体进行了元素分析的值又可为根据正极活性物质的制造过程中的原料混合的值而得到的。

[0128] 正极活性物质904含有的镍的原子个数优选为钴的原子个数的7.5%以下,更优选为0.05%以上且4%以下,进一步优选为0.1%以上且2%以下。这里所示的镍的浓度例如既可为使用ICP-MS等对正极活性物质的粒子整体进行了元素分析的值又可为根据正极活性物质的制造过程中的原料混合的值而得到的。

[0129] <<粒径>>

在正极活性物质904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,在正极活性物质的粒径过小时有如下问题:在集流体上涂敷时不容易担持活性物质层;与电解液的反应过度等。因此,优选平均粒径(D50:

中值粒径)为1μm以上且100μm以下,更优选为2μm以上且40μm以下,进一步优选为5μm以上且30μm以下。

[0130] <分析方法>

为了判断某一正极活性物质是否是在以高电压被充电时示出拟尖晶石型结晶结构,可以将以高电压被充电的正极通过使用XRD、电子衍射、中子衍射、电子自旋共振法(ESR)、核磁共振法(NMR)等分析进行判断。尤其是,XRD具有如下优点,所以是优选的:对正极活性物质所具有的钴等过渡金属的对称性可以以高分辨率进行分析;可以比较结晶性的高度与结晶的取向性;可以分析晶格的周期性畸变及晶粒尺寸;在直接测量通过将二次电池拆开而得到的正极时也可以获得足够的精度等。

[0131] 如上所述,正极活性物质904的特征是:高电压充电状态与放电状态之间的结晶结构变化少。高电压充电时与放电时之间的变化大的结晶结构占50wt%以上的材料因为不能承受高电压充放电,所以不是优选的。注意,有时只通过添加杂质元素不能实现想要的结晶结构。例如,作为包含镁及氟的钴酸锂的正极活性物质,在以高电压进行充电的状态下,有时具有60wt%以上的拟尖晶石型结晶结构,有时具有50wt%以上的H1-3型结晶结构。此外,在使用规定的电压时拟尖晶石型结晶结构几乎成为100wt%,并且在进一步增高该规定的电压时有时产生H1-3型结晶结构。由此,正极活性物质904的结晶结构优选通过XRD等分析。

[0132] 但是,有时高电压充电状态或放电状态的正极活性物质遇空气结晶结构发生变化。例如,有时从拟尖晶石型结晶结构变为H1-3型结晶结构。因此,所有样品优选在包含氩气氛等惰性气氛中处理。

[0133] <比较例的正极活性物质100C>

图10所示的正极活性物质100C是在后述制造方法中没添加有卤素及镁的钴酸锂($LiCoO_2$)。作为图10所示的钴酸锂,如非专利文献1及非专利文献2等所述,结晶结构根据充电深度而改变。

[0134] 如图10所示,充电深度是0(放电状态)的钴酸锂包括具有空间群R-3m的结晶结构的区域,在单位晶胞中包括三个CoO_2层。由此有时该结晶结构被称为O3型结晶结构。注意,CoO_2层是指钴和六个配位氧形成的八面体结构在一个平面上维持棱线共享的状态的结构。

[0135] 在充电深度是1时,具有空间群P-3m1的结晶结构,并且单位晶胞包括一个CoO_2层。由此有时该结晶结构被称为O1型结晶结构。

[0136] 在充电深度是0.88左右时,钴酸锂具有空间群R-3m的结晶结构。也可以说该结构是如P-3m1(O1)那样的CoO_2结构与如R-3m(O3)那样的$LiCoO_2$结构交替地层叠的结构。由此,有时该结晶结构被称为H1-3型结晶结构。实际上,H1-3型结晶结构的单位晶胞中的钴原子的数量为其他结构的2倍。但是,如图10等,在本说明书中,为了容易与其他结构进行比较,以单位晶胞的1/2的方式表示H1-3型结晶结构中的c轴。

[0137] 作为H1-3型结晶结构的一个例子,如非专利文献3所揭示那样,单位晶胞中的钴和氧的坐标可以由Co(0,0,0.42150±0.00016)、O_1(0,0,0.27671±0.00045)、O_2(0,0,0.11535±0.00045)表示。O_1和O_2都是氧原子。像这样,以使用一个钴和两个氧的单位晶胞表示H1-3型结晶结构。另一方面,如下所述,优选以使用一个钴和一个氧的单位晶胞表示本发明的一个方式的拟尖晶石型结晶结构。这表示拟尖晶石型结晶结构与H1-3型结晶结构的不同之处在于钴和氧的对称性,拟尖晶石型结晶结构比起H1-3型结晶结构来从O3结构的变化小。例

如,在对XRD图案进行里特沃尔德分析时的GOF(goodness of fit:拟合优度)值尽量小的条件下选择任一单位晶胞,以更合适地表示正极活性物质具有的结晶结构即可。

[0138] 当反复进行其充电电压相对于锂金属的氧化还原电位为4.6V以上的高电压充电或其充电深度为0.8以上的深度深的充电和放电时,钴酸锂的结晶结构在H1-3型结晶结构和放电状态的R-3m(O3)的结晶结构之间反复变化(即,非平衡相变)。

[0139] 但是,上述两种结晶结构的CoO_2层的偏离较大。如图10中以虚线及箭头所示,在H1-3结晶结构中,CoO_2层明显偏离于R-3m(O3)。这样动态的结构变化会对结晶结构稳定性带来不良影响。

[0140] 并且,体积差也较大。在按每相同数量的钴原子进行比较时,H1-3型结晶结构和放电状态的O3型结晶结构的体积差是3.0%以上。

[0141] 除了上述以外,H1-3型结晶结构所具有的如P-3m1(O1)那样的CoO_2层连续的结构不稳定的可能性较高。

[0142] 由此,当反复进行高电压充放电时,钴酸锂的结晶结构会崩塌。而结晶结构的崩塌会引起循环特性的恶化。这是由于结晶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。

[0143] (实施方式4)

在本实施方式中,对可用于包括通过本发明的一个方式的制造方法制造的正极活性物质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。

[0144] [正极]

正极包括正极活性物质层及正极集流体。

[0145] <正极活性物质层>

正极活性物质层包含正极活性物质粒子。此外,正极活性物质层也可以包含导电助剂及粘合剂。

[0146] 作为正极活性物质粒子,可以使用通过本发明的一个方式的制造方法制造的正极活性物质。

[0147] 作为导电助剂,可以使用碳材料、金属材料或导电性陶瓷材料等。此外,作为导电助剂,也可以使用纤维状的材料。在活性物质层总量中导电助剂的含量优选为1wt%以上且10wt%以下,更优选为1wt%以上且5wt%以下。

[0148] 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,可以维持正极活性物质彼此之间的导电路径。通过对活性物质层添加导电助剂,可以实现具有高电导性的活性物质层。

[0149] 作为导电助剂,例如可以使用天然石墨、中间相碳微球等人造石墨、碳纤维等。作为碳纤维,例如可以使用中间相沥青类碳纤维、各向同性沥青类碳纤维等碳纤维。作为碳纤维,可以使用碳纳米纤维或碳纳米管等。例如,可以通过气相生长法等制造碳纳米管。作为导电助剂,例如可以使用碳黑(乙炔黑(AB)等)、石墨(黑铅)粒子、石墨烯或富勒烯等碳材料。此外,例如可以使用铜、镍、铝、银、金等的金属粉末或金属纤维、导电性陶瓷材料等。

[0150] 另外,作为导电助剂也可以使用石墨烯化合物。

[0151] 石墨烯化合物有时具有高导电性这样的优良的电特性以及高柔软性和高机械强

度这样的优良的物理特性。另外,石墨烯化合物具有平面形状。石墨烯化合物可以形成接触电阻低的面接触。石墨烯化合物有时即使薄也具有非常高的导电性,因此可以在活性物质层中以少量高效率地形成导电路径。因此,通过将石墨烯化合物用作导电助剂,可以增大活性物质和导电助剂之间的接触面积,所以是优选的。此外,有时通过将石墨烯化合物用作导电助剂,可以减少电阻,所以是优选的。在此,特别优选的是,作为石墨烯化合物例如使用石墨烯、多层石墨烯或者Reduced Graphene Oxide(以下,RGO)。在此,RGO例如是指还原氧化石墨烯(GO:Graphene Oxide)而得到的化合物。

[0152] 在使用粒子径小的活性物质粒子,例如使用1μm以下的活性物质粒子时,活性物质粒子的比表面积大,所以需要更多的连接活性物质粒子彼此之间的导电路径。在这种情况下,特别优选的是: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。

[0153] 以下,作为一个例子说明作为导电助剂包含石墨烯化合物的活性物质层200的截面结构实例。

[0154] 图11A是活性物质层200的纵向截面图。另外,图11B是图11A中的以点划线围绕的区域的放大图。活性物质层200包括粒状正极活性物质101、用作导电助剂的石墨烯化合物201以及粘合剂(未图示)。在此,作为石墨烯化合物201,例如可以使用石墨烯或多层石墨烯。此外,石墨烯化合物201优选具有片状。石墨烯化合物201可以以多个多层石墨烯或(和)多个单层石墨烯部分地重叠的方式形成一个片状。

[0155] 在活性物质层200的纵向截面中,如图11A所示,片状的石墨烯化合物201大致均匀地分散在活性物质层200的内部。在图11A中,虽然示意性地以粗线表示石墨烯化合物201,但实际上石墨烯化合物201为具有碳分子的单层或多层的厚度的薄膜。由于多个石墨烯化合物201以包裹或覆盖多个粒状正极活性物质101的方式或者以贴在多个粒状正极活性物质101的表面的方式形成,所以石墨烯化合物201与正极活性物质101形成面接触。

[0156] 在此,通过使多个石墨烯化合物彼此结合,可以形成网状的石墨烯化合物薄片(以下称为石墨烯化合物网或石墨烯网)。当石墨烯网覆盖活性物质时,石墨烯网可以被用作使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。

[0157] 在此,优选的是,作为石墨烯化合物201使用氧化石墨烯,混合该氧化石墨烯和活性物质来形成将成为活性物质层200的层,然后进行还原。通过在石墨烯化合物201的形成中使用极性溶剂中的分散性极高的氧化石墨烯,石墨烯化合物201可以大致均匀地分散在活性物质层200中。从包含均匀分散的氧化石墨烯的分散介质中挥发去除溶剂,且将氧化石墨烯还原,因此残留在活性物质层200中的石墨烯化合物201相互部分重叠,以形成面接触的方式分散,由此可以形成三维导电路径。另外,氧化石墨烯的还原例如也可以通过加热处理或者使用还原剂进行。

[0158] 因此,不同于与活性物质形成点接触的乙炔黑等粒状导电助剂,石墨烯化合物201能够形成接触电阻低的面接触,所以可以以比一般的导电助剂少的石墨烯化合物201提高粒状正极活性物质101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101所占的比率。由此,可以增加蓄电装置的放电容量。

[0159] 作为粘合剂优选例如使用丁苯橡胶(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。作为粘合剂也可以使用氟橡胶。

[0160] 此外,作为粘合剂例如优选使用水溶性高分子。作为水溶性高分子,例如可以使用多糖类等。作为多糖类,可以使用羧甲基纤维素(CMC)、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰纤维素、再生纤维素等纤维素衍生物、淀粉等。更优选并用这些水溶性高分子和上述橡胶材料。

[0161] 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。

[0162] 作为粘合剂,也可以组合使用上述材料中的多种。

[0163] 例如,也可以组合粘度调节功能特别高的材料与其它材料而使用。例如,虽然橡胶材料等具有高粘结力、高弹性,但是在混合在溶剂中的情况下有时难以进行粘度调节。在这样的情况下,例如,优选与粘度调节功能特别高的材料混合。作为粘度调节功能特别高的材料,例如可以使用水溶性高分子。此外,作为粘度调节功能特别良好的水溶性高分子,可以使用上述多糖类,例如可以使用羧甲基纤维素(CMC)、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基纤维素及二乙酰纤维素、再生纤维素等纤维素衍生物、淀粉。

[0164] 注意,羧甲基纤维素等纤维素衍生物例如通过转换成羧甲基纤维素的钠盐、铵盐等盐,溶解度得到提高,而容易发挥作为粘度调节剂的效果。由于溶解度增高,而在形成电极的浆料时,可以提高活性物质与其他构成要素的分散性。在本说明书中,用作电极的粘合剂的纤维素及纤维素衍生物包含它们的盐。

[0165] 通过将水溶性高分子溶解于水使其粘度稳定,可以使活性物质、作为粘合剂组合的其他材料,例如丁苯橡胶等稳定地分散在水溶液中。因为水溶性高分子具有官能团所以被期待容易稳定地附着于活性物质表面。羧甲基纤维素等纤维素衍生物大多例如具有羟基、羧基等官能团。因为具有官能团,所以高分子被期待互相作用而广泛地覆盖活性物质表面。

[0166] 当覆盖或接触活性物质表面的粘合剂形成膜时,还期待被用作钝态膜而发挥抑制电解液的分解的效果。在此,钝态膜是不具有电子传导性或导电性极低的膜,例如在钝态膜形成在活性物质表面时抑制在电池反应电位下电解液分解。更优选的是,钝态膜在抑制导电性的同时能够传输锂离子。

[0167] <正极集流体>

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

[0168] [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。

[0169] <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等。

[0170] 作为负极活性物质,可以使用能够通过与锂的合金化/脱合金化反应进行充放电反应的元素。例如,可以使用包含硅、锡、镓、铝、锗、铅、锑、铋、银、锌、镉和铟等中的至少一个的材料。这种元素的容量比碳大,尤其是硅的理论容量大,为4200mAh/g。因此,优选将硅用于负极活性物质。另外,也可以使用含有这些元素的化合物。例如可以举出SiO、Mg_2Si、Mg_2Ge、SnO、SnO_2、Mg_2Sn、SnS_2、V_2Sn_3、$FeSn_2$、$CoSn_2$、Ni_3Sn_2、Cu_6Sn_5、Ag_3Sn、Ag_3Sb、Ni_2MnSb、$CeSb_3$、$LaSn_3$、$La_3Co_2Sn_7$、$CoSb_3$、InSb和SbSn等。有时将能够通过与锂的合金化/脱合金化反应进行充放电反应的元素及包含该元素的化合物等称为合金类材料。

[0171] 在本说明书等中,SiO例如是指一氧化硅。或者SiO也可以表示为SiO_x。在此,x优选表示1或其附近的值。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。

[0172] 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。

[0173] 作为石墨,可以举出人造石墨或天然石墨等。作为人造石墨例如可以举出中间相碳微球(MCMB)、焦炭基人造石墨(coke-based artificial graphite)、沥青基人造石墨(pitch-based artificial graphite)等。在此,作为人造石墨可以使用具有球状形状的球状石墨。例如,MCMB有时具有球状形状,所以是优选的。另外,MCMB比较容易减小其表面积,所以有时是优选的。作为天然石墨,例如可以举出鳞片状石墨、球状化天然石墨等。

[0174] 当锂离子被嵌入在石墨中时(锂-石墨层间化合物的生成时)石墨示出与锂金属相同程度的低电位(0.05V以上且0.3V以下vs.Li/Li^+)。由此,锂离子二次电池可以示出高工作电压。石墨还有如下优点:每单位体积的容量较大;体积膨胀比较小;较便宜;与锂金属相比安全性高等,所以是优选的。

[0175] 此外,作为负极活性物质,可以使用氧化物诸如二氧化钛(TiO_2)、锂钛氧化物($Li_4Ti_5O_{12}$)、锂-石墨层间化合物(Li_xC_6)、五氧化铌(Nb_2O_5)、氧化钨(WO_2)、氧化钼(MoO_2)等。

[0176] 另外,作为负极活性物质,可以使用包含锂和过渡金属的氮化物的具有Li_3N型结构的$Li_{3-x}M_xN$(M=Co、Ni、Cu)。例如,$Li_{2.6}Co_{0.4}N_3$示出较大的充放电容量(900mAh/g,1890mAh/cm^3),所以是优选的。

[0177] 当作为负极活性物质使用包含锂和过渡金属的氮化物时,在负极活性物质中含有锂离子,因此可以将该负极活性物质与用作正极活性物质的V_2O_5、Cr_3O_8等不包含锂离子的材料组合,所以是优选的。注意,当将含有锂离子的材料用作正极活性物质时,通过预先使包含在正极活性物质中的锂离子脱离,作为负极活性物质,也可以使用包含锂和过渡金属的氮化物。

[0178] 此外,也可以将引起转化反应的材料用于负极活性物质。例如,将氧化钴(CoO)、氧化镍(NiO)、氧化铁(FeO)等不与锂形成合金的过渡金属氧化物用于负极活性物质。作为引起转化反应的材料,还可以举出Fe_2O_3、CuO、Cu_2O、RuO_2、Cr_2O_3等氧化物、$CoS_{0.89}$、NiS、CuS等硫化物、Zn_3N_2、Cu_3N、Ge_3N_4等氮化物、NiP_2、FeP_2、CoP_3等磷化物、FeF_3、BiF_3等氟化物。

[0179] 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。

[0180] <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。

[0181] [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、碳酸氯乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、γ-丁内酯、γ-戊内酯、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、1,3-二氧六环、1,4-二氧六环、乙二醇二甲醚(DME)、二甲亚砜、二乙醚、甲基二甘醇二甲醚(methyl diglyme)、乙腈、苯腈、四氢呋喃、环丁砜、磺内酯等中的一种,或者可以以任意组合及比率使用上述中的两种以上。

[0182] 另外,通过作为电解液的溶剂使用一种或多种具有阻燃性及难挥发性的离子液体(室温熔融盐),即使因蓄电装置的内部短路、过充电等而使内部温度上升也可以防止蓄电装置的破裂或起火等。离子液体由阳离子和阴离子构成,包含有机阳离子和阴离子。作为用于电解液的有机阳离子,可以举出季铵阳离子、叔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1价酰胺类阴离子、1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。

[0184] 作为用于蓄电装置的电解液,优选使用粒状的尘埃或电解液的构成元素以外的元素(以下,简称为"杂质")的含量少的高纯度化的电解液。具体而言,杂质在电解液的重量中所占的比率为1%以下,优选为0.1%以下,更优选为0.01%以下。

[0185] 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)、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。将添加剂的浓度可以设定为例如在溶剂整体中占有0.1wt%以上且5wt%以下。

[0186] 另外,也可以使用使聚合物以电解液溶胀了的聚合物凝胶电解质。

[0187] 当使用聚合物凝胶电解质时,针对漏液性等的安全性得到提高。此外,可以实现二次电池的薄型化及轻量化。

[0188] 作为被凝胶化的聚合物,可以使用硅酮凝胶、丙烯酸胶、丙烯腈胶、聚氧化乙烯类胶、聚氧化丙烯类胶、氟类聚合物胶等。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。

[0189] 此外,可以使用包含硫化物类或氧化物类的无机材料等的固体电解质、包含聚氧化乙烯(PEO)类的高分子材料等的固体电解质代替电解液。当使用固体电解质时,不需要设置隔离体或间隔物。另外,由于可以使电池整体固态化,所以没有漏液的担忧而显著提高安全性。

[0190] 因此,通过本发明的一个方式的制造方法制造的正极活性物质可以应用于全固体

电池。通过将该正极活性物质应用于全固体电池,可以得到安全性高且特性良好的全固体电池。

[0191] (实施方式5)

在本实施方式中,对包括通过上述实施方式所说明的制造方法制造的正极活性物质的二次电池的形状的例子进行说明。用于本实施方式所说明的二次电池的材料可以参照上述实施方式的记载。

[0192] [硬币型二次电池]

首先,说明硬币型二次电池的一个例子。图12A是硬币型(单层扁平型)二次电池的外观图,图12B是其截面图。

[0193] 在硬币型二次电池300中,兼用作正极端子的正极罐301和兼用作负极端子的负极罐302由使用聚丙烯等形成的垫片303绝缘并密封。正极304由正极集流体305和以与此接触的方式设置的正极活性物质层306形成。负极307由负极集流体308和以与此接触的方式设置的负极活性物质层309形成。

[0194] 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。

[0195] 作为正极罐301及负极罐302,可以使用对电解液具有抗腐蚀性的镍、铝、钛等金属、它们的合金或者它们和其他金属的合金(例如不锈钢等)。另外,为了防止因电解液所引起的腐蚀,正极罐301及负极罐302优选被镍或铝等覆盖。正极罐301与正极304电连接,并且负极罐302与负极307电连接。

[0196] 通过将这些负极307、正极304及隔离体310浸渗在电解质中,如图12B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。

[0197] 通过将上述实施方式所说明的正极活性物质粒子用于正极304,可以实现劣化少且安全性高的硬币型二次电池300。

[0198] [隔离体]

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

[0199] 隔离体可以具有多层结构。例如,可以对聚丙烯、聚乙烯等有机材料薄膜涂敷陶瓷类材料、氟类材料、聚酰胺类材料或其混合物。作为陶瓷类材料,例如可以使用氧化铝粒子、氧化硅粒子等。作为氟类材料,例如可以使用PVDF、聚四氟乙烯等。作为聚酰胺类材料,例如可以使用尼龙、芳族聚酰胺(间位芳族聚酰胺、对位芳族聚酰胺)等。

[0200] 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。

[0201] 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。

[0202] 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。

[0203] [圆筒型二次电池]

接着,参照图13A至图13D对圆筒型二次电池的例子进行说明。如图13B的截面示意图所示,图13A所示的圆筒型二次电池600在顶面具有正极盖(电池盖)601且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。

[0204] 在中空圆柱状电池罐602的内侧设置有电池元件,在该电池元件中,带状的正极604和带状的负极606夹着隔离体605被卷绕。虽然未图示,但是电池元件以中心销为中心被卷绕。电池罐602的一端关闭且另一端开着。作为电池罐602可以使用对电解液具有抗腐蚀性的镍、铝、钛等金属、它们的合金或者它们和其他金属的合金(例如不锈钢等)。另外,为了防止电解液所引起的腐蚀,电池罐602优选被镍或铝等覆盖。在电池罐602的内侧,正极、负极及隔离体被卷绕的电池元件由对置的一对绝缘板608和绝缘板609夹着。另外,在设置有电池元件的电池罐602的内部中注入有非水电解液(未图示)。作为非水电解液,可以使用与硬币型二次电池相同的电解液。

[0205] 因为用于圆筒型二次电池的正极及负极被卷绕,从而活性物质优选形成在集流体的两个表面。正极604与正极端子(正极集流导线)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612,而将负极端子607电阻焊接到电池罐602底。安全阀机构612与正极盖601通过PTC元件(Positive Temperature Coefficient:正温度系数)611电连接。当电池的内压上升到超过指定的阈值时,安全阀机构612切断正极盖601与正极604的电连接。另外,PTC元件611是在温度上升时其电阻增大的热敏感电阻元件,并通过电阻的增大来限制电流量以防止异常发热。作为PTC元件,可以使用钛酸钡($BaTiO_3$)类半导体陶瓷等。

[0206] 另外,如图13C所示,也可以将多个二次电池600夹在导电板613与导电板614间来构成模块615。多个二次电池600可以被并联连接、被串联连接或者被并联连接后再被串联连接。通过构成包括多个二次电池600的模块615,可以提取较大电力。

[0207] 图13D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13D所示,模块615可以包括使多个二次电池600电连接的导线616。可以以与导线616重叠的方式在导线616上设置导电板613。另外,也可以在多个二次电池600之间包括温度控制装置617。在二次电池600过热时可以通过温度控制装置617冷却,在二次电池600过冷时可以通过温度控制装置617加热。由此模块615的性能不容易受到外部气温的影响。

[0208] 通过作为正极604使用通过上述实施方式所说明的制造方法制造的正极活性物质,可以实现劣化少且安全性高的圆筒形二次电池600。

[0209] [蓄电装置的结构例子]

参照图14至图18对蓄电装置的其他结构例子进行说明。

[0210] 图14A和图14B是示出蓄电装置的外观的图。蓄电装置包括电路板900及二次电池913。在二次电池913上贴合有签条910。再者,如图14B所示,蓄电装置包括端子951和端子952、天线914和天线915。

[0211] 电路板900包括端子911和电路912。端子911与端子951、端子952、天线914、天线

915及电路912连接。另外,也可以设置多个端子911,将多个端子911分别用作控制信号输入端子、电源端子等。

[0212] 电路912也可以设置在电路板900的背面。另外,天线914及天线915的形状不局限于线圈状,例如也可以为线状、板状。另外,还可以使用平面天线、口径天线、行波天线、EH天线、磁场天线或介质天线等天线。或者,天线914或天线915也可以为平板状的导体。该平板状的导体也可以用作电场耦合用的导体之一。换言之,也可以将天线914或天线915用作电容器所具有的两个导体中之一。由此,不但利用电磁、磁场,而且还可以利用电场交换电力。

[0213] 天线914的线宽度优选大于天线915的线宽度。由此,可以增大天线914所受的电力量。

[0214] 蓄电装置在天线914及天线915与二次电池913之间包括层916。层916例如具有遮蔽来自二次电池913的电磁场的功能。作为层916,例如可以使用磁性体。

[0215] 蓄电装置的结构不局限于图14所示的结构。

[0216] 或者,如图15A及图15B所示,在图14A和图14B所示的二次电池913的对置的一对表面分别设置不同的天线。图15A是示出上述一对表面中的一个表面一侧的外观图,图15B是示出上述一对表面中的另一个表面一侧的外观图。另外,与图14A和图14B所示的蓄电装置相同的部分可以适当地援用图14A和图14B所示的蓄电装置的说明。

[0217] 如图15A所示,在二次电池913的一对表面中的一个表面上夹着层916设置有天线914,如图15B所示,在二次电池913的一对表面中的另一个表面上夹着层917设置有天线915。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。

[0218] 通过采用上述结构,可以增大天线914和天线915双方的尺寸。

[0219] 或者,如图15C及图15D所示,在图14A和图14B所示的二次电池913的对置的一对表面分别设置不同的天线。图15C是示出上述一对表面中的一个表面一侧的外观图,图15D是示出上述一对表面中的另一个表面一侧的外观图。另外,与图14A和图14B所示的蓄电装置相同的部分可以适当地援用图14A和图14B所示的蓄电装置的说明。

[0220] 如图15C所示,在二次电池913的一对表面中的一个表面上夹着层916设置有天线914和天线915,如图15D所示,在二次电池913的一对表面中的另一个表面上夹着层917设置有天线918。天线918例如具有与外部设备进行数据通信的功能。作为天线918,例如可以使用具有应用于天线914及天线915的形状的天线。作为利用天线918的蓄电装置与其他设备之间的通信方法,可以使用NFC等能够在蓄电装置与其他设备之间使用的响应方式等。

[0221] 或者,如图16A所示,也可以在图14A和图14B所示的二次电池913上设置显示装置920。显示装置920通过端子919与端子911电连接。另外,也可以在设置有显示装置920的部分不贴合有签条910。此外,与图14A和图14B所示的蓄电装置相同的部分可以适当地援用图14A和图14B所示的蓄电装置的说明。

[0222] 在显示装置920上,例如可以显示示出是否正在进行充电的图像、示出蓄电量的图像等。作为显示装置920,例如可以使用电子纸、液晶显示装置、电致发光(也称为EL)显示装置等。例如,通过使用电子纸可以降低显示装置920的耗电量。

[0223] 或者,如图16B所示,也可以在图14A和图14B所示的二次电池913中设置传感器921。传感器921通过端子922与端子911电连接。此外,与图14A和图14B所示的蓄电装置相同

的部分可以适当地援用图14A和图14B所示的蓄电装置的说明。

[0224] 传感器921例如可以具有测量如下因素的功能:位移、位置、速度、加速度、角速度、转动数、距离、光、液、磁、温度、化学物质、声音、时间、硬度、电场、电流、电压、电力、辐射线、流量、湿度、斜率、振动、气味或红外线。通过设置传感器921,例如可以检测出示出设置有蓄电装置的环境的数据(温度等),而将其储存在电路912中的存储器。

[0225] 再者,参照图17以及图18对二次电池913的结构例子进行说明。

[0226] 图17A所示的二次电池913在框体930的内部包括设置有端子951和端子952的卷绕体950。卷绕体950在框体930的内部浸渗在电解液中。端子952与框体930接触,由于绝缘材等防止端子951与框体930接触。注意,为了方便起见,虽然在图17A中分离地图示框体930,但是,在实际上卷绕体950被框体930覆盖,端子951及端子952延伸在框体930的外侧。作为框体930,可以使用金属材料(例如铝等)或树脂材料。

[0227] 另外,如图17B所示,也可以使用多个材料形成图17A所示的框体930。例如,在图17B所示的二次电池913中,贴合有框体930a和框体930b,在由框体930a及框体930b围绕的区域中设置有卷绕体950。

[0228] 作为框体930a,可以使用有机树脂等绝缘材料。尤其是,通过将有机树脂等的材料用于形成天线的面,可以抑制由于二次电池913的电场的屏蔽。另外,如果由于框体930a的电场的屏蔽小,则也可以在框体930a的内部设置天线914或天线915等天线。作为框体930b,例如可以使用金属材料。

[0229] 再者,图18示出卷绕体950的结构。卷绕体950包括负极931、正极932和隔离体933。卷绕体950是夹着隔离体933使负极931和正极932彼此重叠来形成叠层片,并且将该叠层片卷绕而形成的。另外,也可以还层叠多个负极931、正极932和隔离体933的叠层。

[0230] 负极931通过端子951和端子952中的一方与图14所示的端子911连接。正极932通过端子951和端子952中的另一方与图14所示的端子911连接。

[0231] 通过将上述实施方式所说明的正极活性物质粒子用于正极932,可以实现劣化少且安全性高的二次电池913。

[0232] [层压型二次电池]

接着,参照图19至图24对层压型二次电池的例子进行说明。在将具有柔性的层压型二次电池安装在至少一部分具有柔性的电子设备时,可以沿着电子设备的变形使二次电池弯曲。

[0233] 参照图19A至图19C说明层压型二次电池980。层压型二次电池980包括图19A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18所说明的卷绕体950同样,卷绕体993是夹着隔离体996使负极994和正极995互相重叠来形成叠层片,并且将该叠层片卷绕而形成的。

[0234] 另外,由负极994、正极995以及隔离体996构成的叠层的叠层个数可以根据所需的容量和元件体积适当地设计。负极994通过导线电极997和导线电极998中的一个与负极集流体(未图示)连接,正极995通过导线电极997和导线电极998中的另一个与正极集流体(未图示)连接。

[0235] 如图19B所示,在通过热压合等贴合将成为外包装体的薄膜981和具有凹部的薄膜982而形成的空间中容纳上述卷绕体993,由此可以制造图19C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,并在由薄膜981和具有凹部的薄膜982围绕的空间中浸渗在电解液中。

[0236] 薄膜981和具有凹部的薄膜982例如由铝等金属材料或树脂材料构成。当作为薄膜981及具有凹部的薄膜982的材料使用树脂材料时,可以在从外部被施加力量时使薄膜981及具有凹部的薄膜982变形,而可以制造具有柔性的二次电池。

[0237] 此外,在图19B和图19C中示出使用两个薄膜的例子,但是也可以将一个薄膜弯折形成空间,并且在该空间中容纳上述卷绕体993。

[0238] 通过将上述实施方式所说明的正极活性物质粒子用于正极995,可以实现劣化少且安全性高的二次电池980。

[0239] 虽然在图19A至图19C中示出在将成为外包装体的薄膜所形成的空间中包括卷绕体的二次电池980的例子,但是也可以采用如图20所示那样在将成为外包装体的薄膜所形成的空间中包括长方形的多个正极、隔离体及负极的二次电池。

[0240] 图20A所示的层压型二次电池500包括:包含正极集流体501及正极活性物质层502的正极503;包含负极集流体504及负极活性物质层505的负极506;隔离体507;电解液508;以及外包装体509。在设置于外包装体509内的正极503与负极506之间设置有隔离体507。此外,在外包装体509内充满了电解液508。作为电解液508,可以使用实施方式4所示的电解液。

[0241] 在图20A所示的层压型二次电池500中,正极集流体501及负极集流体504还用作与外部电接触的端子。因此,也可以正极集流体501及负极集流体504的一部分露出到外包装体509的外侧。此外,使用导线电极对该导线电极与正极集流体501或负极集流体504进行超声波焊接来使导线电极露出到外包装体509的外侧,而不使正极集流体501及负极集流体504露出到外包装体509的外侧。

[0242] 在层压型二次电池500中,作为外包装体509,例如可以使用如下三层结构的层压薄膜: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。

[0243] 另外,图20B示出层压型二次电池500的截面结构的一个例子。为了简化起见,图20A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。

[0244] 图20B中的一个例子包括16个电极层。另外,即使包括16个电极层,二次电池500也具有柔性。图20B示出具有8层的负极集流体504和8层的正极集流体501的总和16层的结构。另外,图20B示出负极的提取部的截面,对8层的负极集流体504进行超声波焊接。当然,电极层的个数不局限于16,既可以多于16,又可以少于16。在电极层的个数多的情况下,可以制造具有更多容量的二次电池。此外,在电极层的个数少的情况下,可以制造实现薄型化且具有优良的柔性的二次电池。

[0245] 在此,图21及图22示出层压型二次电池500的外观图的一个例子。在图21及图22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。

[0246] 图23A示出正极503及负极506的外观图。正极503包括正极集流体501,正极活性物质层502形成在正极集流体501的表面。另外,正极503具有正极集流体501的一部分露出的

区域(以下,称为极耳区域(tab region))。负极506具有负极集流体504,负极活性物质层505形成在负极集流体504的表面。此外,负极506具有负极集流体504的一部分露出的区域,即极耳区域。正极及负极所具有的极耳区域的面积或形状不局限于图23A所示的例子。

[0247] [层压型二次电池的制造方法]

在此,参照图23B及图23C对在图21中示出其外观的层压型二次电池的制造方法的一个例子进行说明。

[0248] 首先,层叠负极506、隔离体507和正极503。图23B示出层叠的负极506、隔离体507和正极503。在此,示出使用5组负极和4组正极的例子。接着,使正极503的极耳区域彼此接合,并且使正极导线电极510与最表面的正极的极耳区域接合。作为接合,例如可以利用超声波焊接等。与此同样,使负极506的极耳区域彼此接合,并且使负极导线电极511与最表面的负极的极耳区域接合。

[0249] 接着,在外包装体509上配置负极506、隔离体507及正极503。

[0250] 下面,如图23C所示,使外包装体509沿着以虚线表示的部分折叠。然后,使外包装体509的外周部接合。作为接合,例如可以使用热压合等。此时,为了后面注入电解液508,设置不与外包装体509的一部分(或一个边)接合的区域(以下,称为导入口)。

[0251] 接着,将电解液508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氛下导入电解液508。最后,使导入口接合。如此,可以制造层压型二次电池的二次电池500。

[0252] 通过将上述实施方式所说明的正极活性物质粒子用于正极503,可以实现劣化少且安全性高的二次电池500。

[0253] [可弯曲的二次电池]

接着,参照图24以及图25对可弯曲的二次电池的例子进行说明。

[0254] 图24A示出可弯曲的电池250的俯视示意图。图24B、图24C、图24D分别是沿着图24A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内部的正极211a及负极211b。与正极211a电连接的导线212a以及与负极211b电连接的导线212b延伸在外包装体251的外侧。此外,在由外包装体251围绕的区域中除了正极211a及负极211b以外还密封有电解液(未图示)。

[0255] 参照图25说明电池250所包括的正极211a及负极211b。图25A是说明正极211a、负极211b及隔离体214的叠层顺序的立体图。图25B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。

[0256] 如图25A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分别包括突出的极耳部分以及极耳以外的部分。在正极211a的一个面的极耳以外的部分形成有正极活性物质层,在负极211b的一个面的极耳以外的部分形成有负极活性物质层。

[0257] 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。

[0258] 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25中以虚线表示隔离体214。

[0259] 如图25B所示,多个正极211a与导线212a在接合部215a中电连接。此外,多个负极

211b与导线212b在接合部215b中电连接。

[0260] 接着,参照图24B、图24C、图24D、图24E说明外包装体251。

[0261] 外包装体251具有薄膜形状,以夹着正极211a及负极211b的方式对折。外包装体251包括折叠部分261、一对密封部262及密封部263。一对密封部262以夹着正极211a及负极211b的方式设置并也可以称为侧部密封。此外,密封部263包括与导线212a及导线212b重叠的部分并也可以称为顶部密封。

[0262] 外包装体251优选具有在与正极211a及负极211b重叠的部分交替配置棱线271及谷底线272的波形形状。此外,外包装体251的密封部262及密封部263优选为平坦。

[0263] 图24B是在与棱线271重叠的部分截断的截面,图24C是在与谷底线272重叠的部分截断的截面。图24B、图24C都对应于电池250以及正极211a和负极211b的宽度方向的截面。

[0264] 这里,负极211b的宽度方向的端部,即,负极211b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在长度方向上互相错开地变形。此时,在距离La过短时,则有可能外包装体251与正极211a及负极211b强烈地摩擦,而造成外包装体251损坏。尤其是,在外包装体251的金属薄膜露出时,该金属薄膜有可能因电解液发生腐蚀。因此,优选将距离La尽可能地设定为长。另一方面,在距离La过长时,会导致电池250的体积增大。

[0265] 此外,优选的是,层叠的正极211a及负极211b的总厚度越大,负极211b与密封部262之间的距离La越长。

[0266] 更具体而言,在层叠的正极211a及负极211b的总厚度为厚度t时,距离La为厚度t的0.8倍以上且3.0倍以下,优选为0.9倍以上且2.5倍以下,更优选为1.0倍以上且2.0倍以下。通过使距离La在上述范围内,可以实现小巧且对弯曲具有高可靠性的电池。

[0267] 此外,当一对密封部262之间的距离为距离Lb时,优选的是距离Lb比正极211a及负极211b的宽度(在此,负极211b的宽度Wb)充分大。由此,在使电池250反复弯曲等变形时,由于即使正极211a及负极211b与外包装体251接触,正极211a及负极211b的一部分也可以在宽度方向上错开,所以可以有效地防止正极211a及负极211b与外包装体251摩擦。

[0268] 例如,一对密封部262之间的距离Lb与负极211b的宽度Wb的差异为正极211a及负极211b的厚度t的1.6倍以上且6.0倍以下,优选为1.8倍以上且5.0倍以下,更优选为2.0倍以上且4.0倍以下。

[0269] 换言之,距离Lb、宽度Wb及厚度t优选满足如下算式1。

[0270] [算式1]

$$\frac{Lb-Wb}{2t} \geq a \quad \cdots$$

[0271] 这里,a为0.8以上且3.0以下,优选为0.9以上且2.5以下,更优选为1.0以上且2.0以下。

[0272] 另外,图24D是包括导线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24D所示,优选在折叠部分261中在正极211a及负极211b的长度方向的端部与外包装体251之间包括空间273。

[0273] 图24E示出使电池250弯曲时的截面示意图。图24E相当于沿着图24A中的截断线B1-B2的截面。

[0274] 当电池250弯曲时,位于弯曲部外侧的外包装体251的一部分变形为延伸,位于弯曲部内侧的外包装体251的其它一部分变形为收缩。更具体而言,外包装体251的位于弯曲的外侧的部分以波的振幅小且波的周期大的方式变形。另一方面,外包装体251的位于弯曲的内侧的部分以波的振幅大且波的周期小的方式变形。通过上述方式使外包装体251变形,可以缓和因弯曲施加到外包装体251的应力,由此构成外包装体251的材料本身不一定需要具有可伸缩性。其结果是,可以以较小的力量使电池250弯曲而不损伤外包装体251。

[0275] 另外,如图24E所示,当使电池250弯曲时,正极211a及负极211b分别相对错开。此时,由于多个层叠的正极211a及负极211b在密封部263一侧的端部由固定构件217固定,因此,它们以离折叠部分261越近其错开量越大的方式错开。由此,可以缓和施加到正极211a及负极211b的应力,并且,正极211a及负极211b本身不一定需要具有可伸缩性。其结果是,可以使电池250弯曲而不损伤正极211a及负极211b。

[0276] 另外,由于在正极211a及负极211b与外包装体251之间包括空间273,所以在弯曲时位于内侧的正极211a及负极211b的端部可以以不与外包装体251接触的方式相对错开。

[0277] 图24及图25所例示的电池250是即使反复弯曲伸展也不容易发生外包装体的破损以及正极211a和负极211b的破损等并且电池特性也不容易劣化的电池。通过将上述实施方式所说明的正极活性物质粒子用于电池250所包括的正极211a,可以实现劣化更少且安全性高的二次电池。

[0278] (实施方式6)

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。

[0279] 首先,图26示出将实施方式4的一部分所说明的可弯曲的二次电池安装在电子设备的例子。作为应用可弯曲的二次电池的电子设备,例如可以举出电视装置(也称为电视或电视接收机)、用于计算机等的显示器、数码相机、数码摄像机、数码相框、移动电话机(也称为移动电话、移动电话装置)、便携式游戏机、便携式信息终端、声音再现装置、弹珠机等大型游戏机等。

[0280] 此外,也可以将具有柔性的二次电池沿着在房屋及高楼的内壁或外壁、汽车的内部装修或外部装修的曲面组装。

[0281] 图26A示出移动电话机的一个例子。移动电话机7400除了组装在框体7401中的显示部7402之外还具备操作按钮7403、外部连接端口7404、扬声器7405、麦克风7406等。另外,移动电话机7400具有二次电池7407。

[0282] 图26B示出使移动电话机7400弯曲的状态。在利用外部的力量使移动电话机7400变形而使其整体弯曲时,设置在其内部的二次电池7407也被弯曲。图26C示出此时被弯曲的二次电池7407的状态。二次电池7407是薄型二次电池。二次电池7407在弯曲状态下被固定。二次电池7407具有与集流体电连接的导线电极。

[0283] 图26D示出手镯型显示装置的一个例子。便携式显示装置7100具备框体7101、显示部7102、操作按钮7103及二次电池7104。另外,图26E示出被弯曲的二次电池7104。当将弯曲的二次电池7104戴上使用者的胳膊时,二次电池7104的框体变形,使得二次电池7104的一部分或全部的曲率发生变化。以等价圆半径的值表示曲线的任一点的弯曲程度的值是曲率半径,并且将曲率半径的倒数称为曲率。具体而言,框体或二次电池7104的主表面的一部分或全部在曲率半径为40mm以上且150mm以下的范围变形。只要二次电池7104的主表面中的

曲率半径在40mm以上且150mm以下的范围内,就可以保持高可靠性。

[0284] 图26F是手表型便携式信息终端的一个例子。便携式信息终端7200包括框体7201、显示部7202、带子7203、带扣7204、操作按钮7205、输入输出端子7206等。

[0285] 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。

[0286] 显示部7202的显示面弯曲,能够沿着弯曲的显示面进行显示。另外,显示部7202具备触摸传感器,可以用手指或触屏笔等触摸屏幕来进行操作。例如,通过触摸显示于显示部7202的图标7207,可以启动应用程序。

[0287] 操作按钮7205除了时刻设定之外,还可以具有电源开关、无线通信的开关、静音模式的设置及取消、省电模式的设置及取消等各种功能。例如,通过利用组装在便携式信息终端7200中的操作系统,可以自由地设定操作按钮7205的功能。

[0288] 另外,便携式信息终端7200可以执行被通信标准化的近距离无线通信。例如,通过与可无线通信的耳麦通信,可以进行免提通话。

[0289] 另外,便携式信息终端7200具备输入输出端子7206,可以通过连接器直接向其他信息终端发送数据或从其他信息终端接收数据。另外,也可以通过输入输出端子7206进行充电。另外,充电工作也可以利用无线供电进行,而不利用输入输出端子7206。

[0290] 便携式信息终端7200的显示部7202包括本发明的一个方式的二次电池。例如,可以将弯曲状态的图26E所示的二次电池7104组装在框体7201的内部,或者,将能够弯曲状态的二次电池7104组装在带子7203的内部。

[0291] 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。

[0292] 图26G示出袖章型显示装置的一个例子。显示装置7300具备显示部7304以及本发明的一个方式的二次电池。显示装置7300也可以在显示部7304具备触摸传感器,并被用作便携式信息终端。

[0293] 显示部7304的显示面弯曲,能够沿着弯曲的显示面进行显示。另外,显示装置7300可以利用被通信标准化的近距离无线通信等改变显示情况。

[0294] 显示装置7300具备输入输出端子,可以通过连接器直接向其他信息终端发送数据或从其他信息终端接收数据。另外,也可以通过输入输出端子进行充电。另外,充电工作也可以利用无线供电进行,而不利用输入输出端子。

[0295] 接着,图27A和图27B示出能够进行对折的平板终端的一个例子。图27A和图27B所示的平板终端9600包括框体9630a、框体9630b、连接框体9630a和框体9630b的可动部9640、显示部9631、显示模式切换开关9626、电源开关9627、省电模式切换开关9625、扣件9629以及操作开关9628。通过将具有柔性的面板用于显示部9631,可以实现显示部更大的平板终端。图27A示出打开平板终端9600的状态,图27B示出合上平板终端9600的状态。

[0296] 平板终端9600在框体9630a及框体9630b的内部具备蓄电体9635。蓄电体9635穿过可动部9640设置在框体9630a及框体9630b。

[0297] 在显示部9631中,可以将其一部分用作触摸屏的区域,并且可以通过接触所显示的操作键来输入数据。此外,通过使用手指或触屏笔等接触触摸屏上的键盘显示切换按钮的位置上,可以在显示部9631上显示键盘按钮。

[0298] 另外,显示模式切换开关9626能够切换竖屏显示和横屏显示等显示的方向并选择黑白显示或彩色显示等的切换。根据通过平板终端9600所内置的光传感器所检测的使用时的外光的光量,省电模式切换开关9625可以使显示的亮度设定为最适合的亮度。平板终端除了光传感器以外还可以内置陀螺仪和加速度传感器等检测倾斜度的传感器等的其他检测装置。

[0299] 图27B是合上的状态,并且平板终端包括框体9630、太阳能电池9633、具备DCDC转换器9636的充放电控制电路9634。作为蓄电体9635使用本发明的一个方式的二次电池。

[0300] 此外,平板终端9600能够进行对折,因此不使用时可以以重叠的方式折叠框体9630a及框体9630b。通过折叠框体9630a及框体9630b,可以保护显示部9631,而可以提高平板终端9600的耐久性。此外,由于使用本发明的一个方式的二次电池的蓄电体9635为大容量且循环特性优异,所以可以提供在长期间能够长时间使用的平板终端。

[0301] 此外,图27A和图27B所示的平板终端还可以具有如下功能:显示各种各样的信息(静态图像、动态图像、文字图像等);将日历、日期或时刻等显示在显示部上;对显示在显示部上的信息进行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。

[0302] 通过利用安装在平板终端的表面上的太阳能电池9633,可以将电力供应到触摸屏、显示部或图像信号处理部等。注意,太阳能电池9633可以设置在框体9630的一个表面或两个表面,并且可以高效地对蓄电体9635进行充电。

[0303] 另外,参照图27C所示的方框图而对图27B所示的充放电控制电路9634的结构和工作进行说明。图27C示出太阳能电池9633、蓄电体9635、DCDC转换器9636、转换器9637、开关SW1至开关SW3以及显示部9631,蓄电体9635、DCDC转换器9636、转换器9637、开关SW1至开关SW3对应图27B所示的充放电控制电路9634。

[0304] 首先,说明在利用外光使太阳能电池9633发电时的工作的例子。使用DCDC转换器9636对太阳能电池所产生的电力进行升压或降压以使它成为用来对蓄电体9635进行充电的电压。并且,当利用来自太阳能电池9633的电力使显示部9631工作时使开关SW1导通,并且,利用转换器9637将其升压或降压到显示部9631所需要的电压。另外,可以采用在不进行显示部9631中的显示时使开关SW1断开且使开关SW2导通来对蓄电体9635进行充电的结构。

[0305] 注意,作为发电单元的一个例子示出太阳能电池9633,但是不局限于此,也可以使用压电元件(piezoelectric element)或热电转换元件(珀耳帖元件(Peltier element))等其他发电单元进行蓄电体9635的充电。例如,也可以使用以无线(非接触)的方式能够收发电力来进行充电的非接触电力传输模块或组合其他充电方法进行充电。

[0306] 图28示出其他电子设备的例子。在图28中,显示装置8000是使用根据本发明的一个方式的二次电池8004的电子设备的一个例子。具体地说,显示装置8000相当于电视广播接收用显示装置,包括框体8001、显示部8002、扬声器部8003及二次电池8004等。根据本发明的一个方式的二次电池8004设置在框体8001的内部。显示装置8000既可以接收来自商业电源的电力供应,又可以使用蓄积在二次电池8004中的电力。因此,即使当由于停电等不能接收来自商业电源的电力供应时,通过将根据本发明的一个方式的二次电池8004用作不间断电源,也可以利用显示装置8000。

[0307] 作为显示部8002,可以使用半导体显示装置诸如液晶显示装置、在每个像素中具

备有机EL元件等发光元件的发光装置、电泳显示装置、DMD(数字微镜装置:Digital Micromirror Device)、PDP(等离子体显示面板:Plasma Display Panel)及FED(场致发射显示器:Field Emission Display)等。

[0308] 另外,除了电视广播接收用的显示装置之外,显示装置还包括所有显示信息用显示装置,例如个人计算机用显示装置或广告显示用显示装置等。

[0309] 在图28中,安镶型照明装置8100是使用根据本发明的一个方式的二次电池8103的电子设备的一个例子。具体地说,照明装置8100包括框体8101、光源8102及二次电池8103等。虽然在图28中例示出二次电池8103设置在安镶有框体8101及光源8102的天花板8104的内部的情况,但是二次电池8103也可以设置在框体8101的内部。照明装置8100既可以接收来自商业电源的电力供应,又可以使用蓄积在二次电池8103中的电力。因此,即使当由于停电等不能接收来自商业电源的电力供应时,通过将根据本发明的一个方式的二次电池8103用作不间断电源,也可以利用照明装置8100。

[0310] 另外,虽然在图28中例示出设置在天花板8104的安镶型照明装置8100,但是根据本发明的一个方式的二次电池可以用于设置在天花板8104以外的例如侧壁8105、地板8106或窗户8107等的安镶型照明装置,也可以用于台式照明装置等。

[0311] 另外,作为光源8102,可以使用利用电力人工性地得到光的人工光源。具体地说,作为上述人工光源的例子,可以举出白炽灯泡、荧光灯等放电灯以及LED或有机EL元件等发光元件。

[0312] 在图28中,具有室内机8200及室外机8204的空调器是使用根据本发明的一个方式的二次电池8203的电子设备的一个例子。具体地说,室内机8200包括框体8201、送风口8202及二次电池8203等。虽然在图28中例示出二次电池8203设置在室内机8200中的情况,但是二次电池8203也可以设置在室外机8204中。或者,也可以在室内机8200和室外机8204的双方中设置有二次电池8203。空调器可以接收来自商业电源的电力供应,也可以使用蓄积在二次电池8203中的电力。尤其是,当在室内机8200和室外机8204的双方中设置有二次电池8203时,即使当由于停电等不能接收来自商业电源的电力供应时,通过将根据本发明的一个方式的二次电池8203用作不间断电源,也可以利用空调器。

[0313] 另外,虽然在图28中例示由室内机和室外机构成的分体式空调器,但是也可以将根据本发明的一个方式的二次电池用于在一个框体中具有室内机的功能和室外机的功能的一体式空调器。

[0314] 在图28中,电冷藏冷冻箱8300是使用根据本发明的一个方式的二次电池8304的电子设备的一个例子。具体地说,电冷藏冷冻箱8300包括框体8301、冷藏室门8302、冷冻室门8303及二次电池8304等。在图28中,二次电池8304设置在框体8301的内部。电冷藏冷冻箱8300可以接收来自商业电源的电力供应,也可以使用蓄积在二次电池8304中的电力。因此,即使当由于停电等不能接收来自商业电源的电力供应时,通过将根据本发明的一个方式的二次电池8304用作不间断电源,也可以利用电冷藏冷冻箱8300。

[0315] 另外,在不使用电子设备的时间段,尤其是在商业电源的供应源能够供应的电力总量中的实际使用的电力量的比率(称为电力使用率)低的时间段中,将电力蓄积在二次电池中,由此可以抑制在上述时间段以外的时间段中电力使用率增高。例如,在为电冷藏冷冻箱8300时,在气温低且不进行冷藏室门8302或冷冻室门8303的开关的夜间,将电力蓄积在

二次电池8304中。并且,在气温高且进行冷藏室门8302或冷冻室门8303的开关的白天,将二次电池8304用作辅助电源,由此可以抑制白天的电力使用率。

[0316] 本发明的一个方式的二次电池不局限于安装在上述电子设备,也可以安装在所有电子设备。通过采用本发明的一个方式,可以提供劣化少且安全性高的二次电池。因此,通过将本发明的一个方式的二次电池安装在本实施方式所说明的电子设备,可以提供使用寿命更长且安全性高的电子设备。本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0317] (实施方式7)

在本实施方式中,示出将本发明的一个方式的二次电池安装在车辆的例子。

[0318] 当将二次电池安装在车辆时,可以实现混合动力汽车(HV)、电动汽车(EV)或插电式混合动力汽车(PHV或PHEV)等新一代清洁能源汽车。

[0319] 在图29中,例示出使用本发明的一个方式的二次电池的车辆。图29A所示的汽车8400是作为用来行驶的动力源使用电发动机的电动汽车。或者,汽车8400是作为用来行驶的动力源能够适当地使用电发动机或引擎的混合动力汽车。通过使用本发明的一个方式的二次电池,可以实现行驶距离长的车辆。二次电池不但驱动电发动机8406,而且还可以将电力供应到车头灯8401或室内灯(未图示)等发光装置。

[0320] 另外,二次电池可以将电力供应到汽车8400所具有的速度表、转速计等显示装置。此外,二次电池可以将电力供应到汽车8400所具有的导航系统等半导体装置。

[0321] 在图29B所示的汽车8500中,可以通过利用插电方式或非接触供电方式等从外部的充电设备接收电力,来对汽车8500所具有的二次电池8024进行充电。图29B示出从地上设置型的充电装置8021通过电缆8022对安装在汽车8500中的二次电池8024进行充电的情况。当进行充电时,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“Combined Charging System”等规格。作为充电装置8021,也可以使用设置在商业设施的充电站或家庭的电源。例如,通过利用插电技术从外部供应电力,可以对安装在汽车8500中的二次电池8024进行充电。可以通过ACDC转换器等转换装置将交流电力转换成直流电力来进行充电。

[0322] 另外,虽然未图示,但是也可以将受电装置安装在车辆中并从地上的送电装置非接触地供应电力来进行充电。当利用非接触供电方式时,通过在公路或外壁中组装送电装置,不但停车中而且行驶中也可以进行充电。此外,也可以利用该非接触供电方式,在车辆之间进行电力的发送及接收。再者,还可以在车辆的外部设置太阳能电池,在停车时或行驶时进行二次电池的充电。可以利用电磁感应方式或磁场共振方式实现这样的非接触供电。

[0323] 图29C是使用本发明的一个方式的二次电池的两轮车的例子。图29C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。

[0324] 此外,在图29C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。

[0325] 根据本发明的一个方式可以制造劣化少且安全性高的二次电池。为此,通过将其搭载到车辆上,可以抑制行驶距离及加速性能等降低。另外,可以实现安全性高的车辆。另外,可以将安装在车辆中的二次电池用作车辆之外的电力供应源。此时,例如可以避免在电力需求高峰时使用商业电源。如果可以避免在电力需求高峰时使用商业电源,就有助于节

省能量以及二氧化碳排放量的减少。此外,由于可以长期地使用劣化少且安全性高的二次电池,所以可以降低钴等稀有金属的使用量。

[0326] 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]

[0327] 在本实施例中,说明通过本发明的一个方式的制造方法制造的$LiMO_2$。使用图1、图4A及表2说明制造方法。

[0328] <$LiMO_2$的各样品的制造>

首先,制造含有镁及氟的混合物902(步骤S11至步骤S14)。在LiF与MgF_2的摩尔比为$LiF:MgF_2=1:3$的条件下称量,加入丙酮作为溶剂,以湿法进行混合及粉碎。混合及粉碎利用使用锆质球的球磨机以400rpm进行12小时。回收处理后的材料得到混合物902。

[0329] 接着,作为含有锂及钴的复合氧化物准备了钴酸锂。更具体而言,准备了日本化学工业公司制造的CELLSEEDC-10N(步骤S25)。

[0330] 接着,在步骤S31中,以混合物902中的镁的原子量相对于钴酸锂中的钴的原子量为0.5mol%的方式进行称量。混合以干式进行。以干式并利用使用锆质球的球磨机以150rpm进行混合1小时。

[0331] 接着,将混合物903放入矾土坩埚(氧化铝坩埚),在马弗炉中进行退火(步骤S34)。如表2所示,退火条件根据各样品不同。升温以200℃/h进行,降温进行10小时以上。回收加热处理后的材料,进行筛选(步骤S35),得到各样品(比较样品1及样品2)(步骤S36)。另外,图30示出实际使用的坩埚。图30A示出对矾土坩埚盖上盖子之前的情况,图30B示出对矾土坩埚盖上盖子时的情况。

[0332] 通过本发明的一个方式的制造方法制造样品2。比较样品1与样品2的包含LiF的气氛的条件不同。

[0333] [表2]

	样品重量(g)	退火温度(℃)	退火时间(h)	O_2条件	包含LiF的气氛
比较样品1	30	900	20	流动	没有
样品2	30	900	20	流动	有

[0334] <$LiMO_2$的各样品的退火方法>

到S33所有样品的步骤相同。S34的退火方法根据样品不同。图4A示出进行退火时的示意图。

[0335] 在表2中,“样品重量”是指进行退火了的混合物903的重量。

[0336] 在表2中,“退火温度“是指进行退火时的温度,“退火时间”是指保持退火温度的时间。

[0337] 在表2中,“O_2条件”是指将O_2引入加热炉内空间102中的方法,“流动”是指一边以流量10L/min引入O_2一边进行退火的情况。

[0338] 表2中,“包含LiF的气氛”表示是否在对混合物903进行退火时同时加热容器122及氟化物906(本实施例中的LiF),“没有”表示不使用容器122及氟化物906而只对混合物903

进行退火的情况,“有”表示同时加热容器122、氟化物906及混合物903的情况。另外,在为“有”的情况下,在加热炉内空间102中配置装有1g的LiF的四个容器122。

[0339] ＜电池组的制造＞

接着,分别使用在上面得到的比较样品1及样品2作为正极活性物质制造各正极。各正极通过如下方法形成:以活性物质:AB:PVDF＝95:3:2(重量比)的方式混合正极活性物质、AB及PVDF得到浆料,将该浆料涂敷到集流体。作为浆料的溶剂,使用NMP。

[0340] 在将浆料涂敷到集流体之后,使溶剂挥发。然后,以210kN/m进行加压后再以1467kN/m进行加压。经上述工序,得到正极。正极的担载量大约为7mg/cm^2,电极密度为＞3.8g/cc。

[0341] 使用所形成的正极制造CR2032型(直径20mm高3.2mm)的硬币型电池单元。

[0342] 作为对电极使用锂金属。

[0343] 电解液中的电解质使用1mol/L的六氟磷酸锂($LiPF_6$),电解液使用碳酸乙烯酯(EC)及碳酸二乙酯(DEC)以EC:DEC＝3:7(体积比)混合而成的电解液。此外,作为被进行充放电效率的评价的二次电池,对电解液添加了2wt％的碳酸亚乙烯酯(VC)。

[0344] 作为隔离体使用25μm厚的聚丙烯。

[0345] 正极罐及负极罐由不锈钢(SUS)形成。

[0346] ＜充放电效率的测量＞

对分别使用所得到的比较样品及样品2制造的电池组的循环特性进行测量。进行CCCV充电(1.0C、4.6V、终止电流0.1C)和CC放电(1.0C、2.5V),以25℃评价循环特性。图31示出其结果。

[0347] 从图31可知通过本发明的一个方式制造的样品2呈现与比较样品1相比良好的循环特性。如上所述,可知通过在包含LiF的气氛下进行退火,可以制造呈现良好特性的正极活性物质。

[符号说明]

[0348] 100:加热炉、101:正极活性物质、100A-1:正极活性物质、100C:正极活性物质、102:加热炉内空间、104:热板、106:加热器部、108:热绝缘体、110:气体供应线、112:闸阀、114:气体排出线、116:容器、120:加热炉、122:容器、124:容器、130:加热炉、132:传送带、134:容器、140:加热炉、142:材料放入部、144:气氛控制部、146:回收部、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:电池、251:外包装体、261:折叠部分、262:密封部、263:密封部、271:棱线、272:谷底线、273:空间、300:二次电池、301:正极罐、302:负极罐、303:垫片、304:正极、305:正极集流体、306:正极活性物质层、307:负极、308:负极集流体、309:负极活性物质层、310:隔离体、500:二次电池、501:正极集流体、502:正极活性物质层、503:正极、504:负极集流体、505:负极活性物质层、506:负极、507:隔离体、508:电解液、509:外包装体、510:正极导线电极、511:负极导线电极、600:二次电池、601:正极盖、602:电池罐、603:正极端子、604:正极、605:隔离体、606:负极、607:负极端子、608:绝缘板、609:绝缘板、611:PTC元件、612:安全阀机构、613:导电板、614:导电板、615:模块、616:导线、617:温度控制装置、900:电路板、902:混合物、902-3:混合物、903:混合物、903-2:混合物、903-3:混合物、904:正极活性物质、904-2:正极活性物质、904-3:正极活性物质、904-4:正极活

性物质、905:混合物、906:氟化物、908:混合物、909:混合物、910:签条、911:端子、912:电路、913:二次电池、914:天线、915:天线、916:层、917:层、918:天线、919:端子、920:显示装置、921:传感器、922:端子、930:框体、930a:框体、930b:框体、931:负极、932:正极、933:隔离体、950:卷绕体、951:端子、952:端子、980:二次电池、981:薄膜、982:薄膜、993:卷绕体、994:负极、995:正极、996:隔离体、997:导线电极、998:导线电极、7100:便携式显示装置、7101:框体、7102:显示部、7103:操作按钮、7104:二次电池、7200:便携式信息终端、7201:框体、7202:显示部、7203:带子、7204:带扣、7205:操作按钮、7206:输入输出端子、7207:图标、7300:显示装置、7304:显示部、7400:移动电话机、7401:框体、7402:显示部、7403:操作按钮、7404:外部连接端口、7405:扬声器、7406:麦克风、7407:二次电池、8000:显示装置、8001:框体、8002:显示部、8003:扬声器部、8004:二次电池、8021:充电装置、8022:电缆、8024:二次电池、8100:照明装置、8101:框体、8102:光源、8103:二次电池、8104:天花板、8105:侧壁、8106:地板、8107:窗户、8200:室内机、8201:框体、8202:送风口、8203:二次电池、8204:室外机、8300:电冷藏冷冻箱、8301:框体、8302:冷藏室门、8303:冷冻室门、8304:二次电池、8400:汽车、8401:车头灯、8406:电发动机、8500:汽车、8600:小型摩托车、8601:后视镜、8602:二次电池、8603:方向灯、8604:座下收纳部、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:框体、9630a:框体、9630b:框体、9631:显示部、9633:太阳能电池、9634:充放电控制电路、9635:蓄电体、9636:DCDC转换器、9637:转换器、9640:可动部

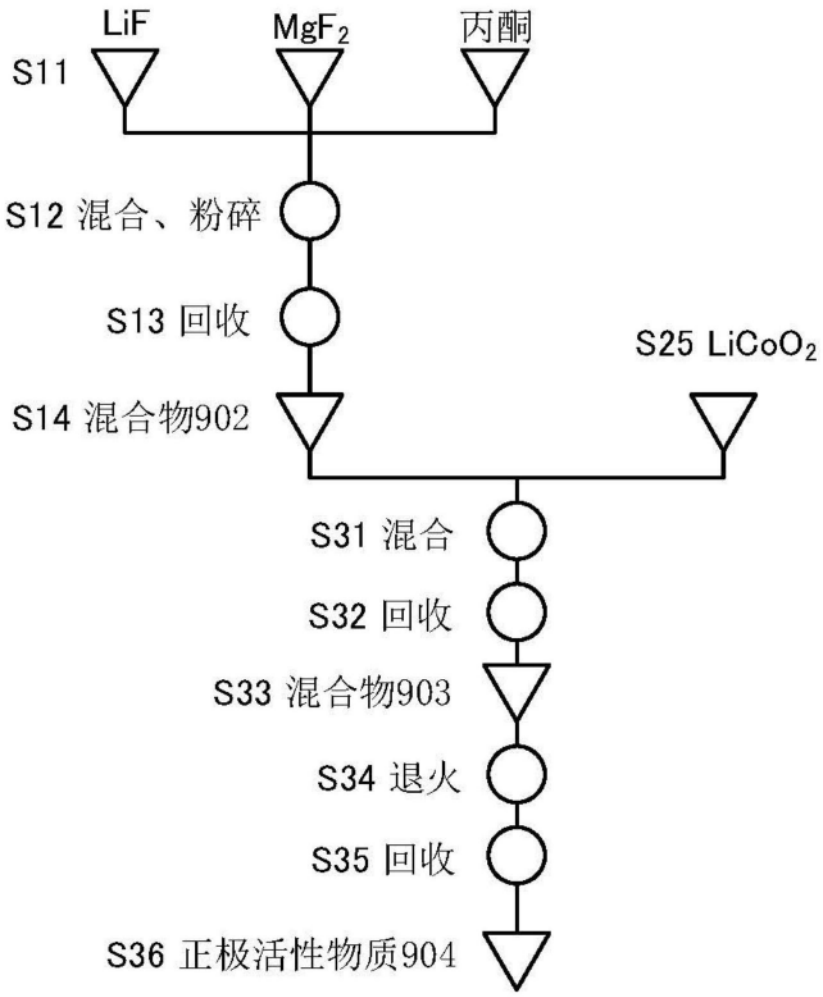

LiF
MgF_2
丙酮
S11
S12 混合、粉碎
S13 回收
S14 混合物902
S25 $LiCoO_2$
S31 混合
S32 回收
S33 混合物903
S34 退火
S35 回收
S36 正极活性物质904

图1

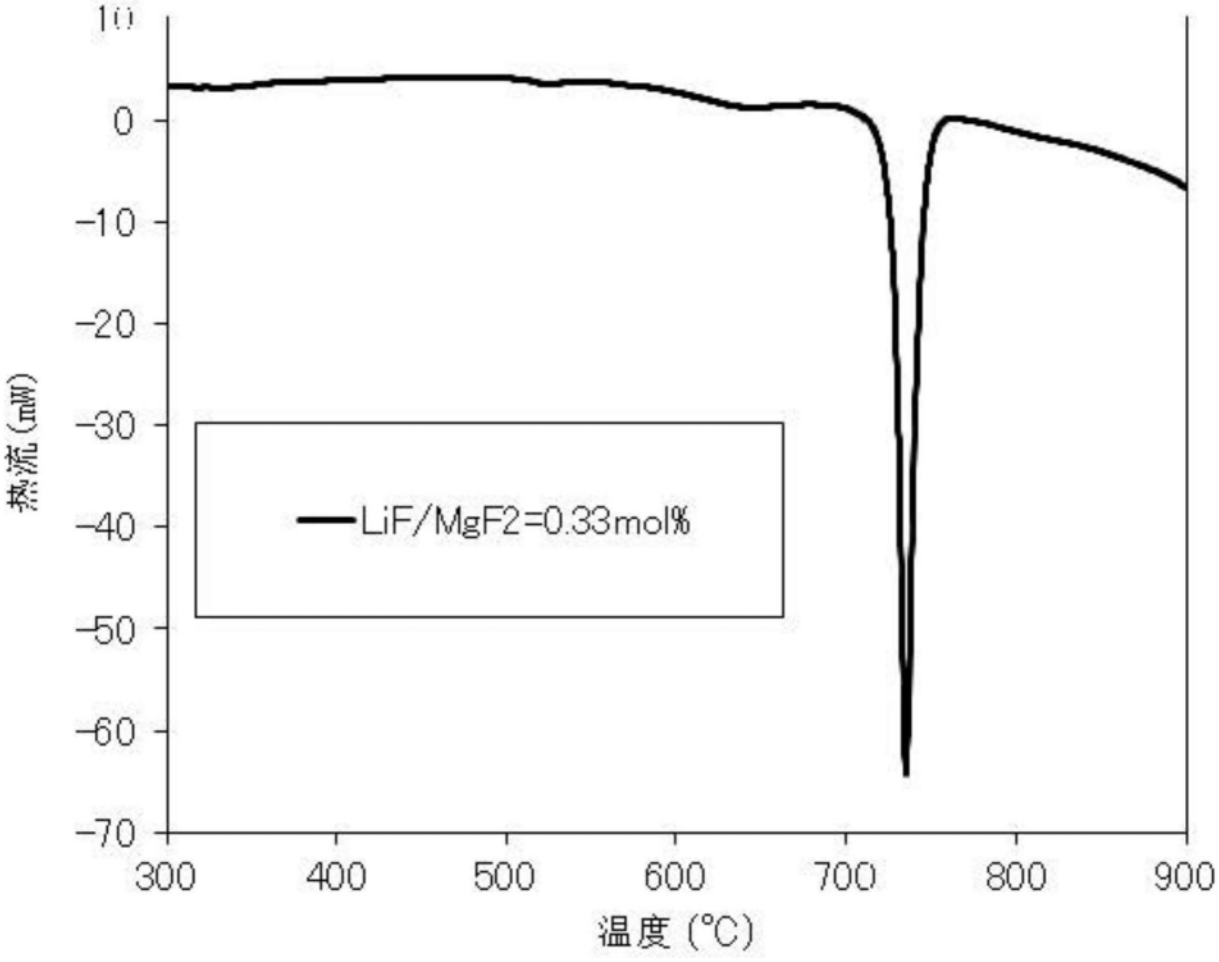

10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
热流(mW)
LiF/MgF2=0.33mol%
300
400
500
600
700
800
900
温度 (℃)

图2

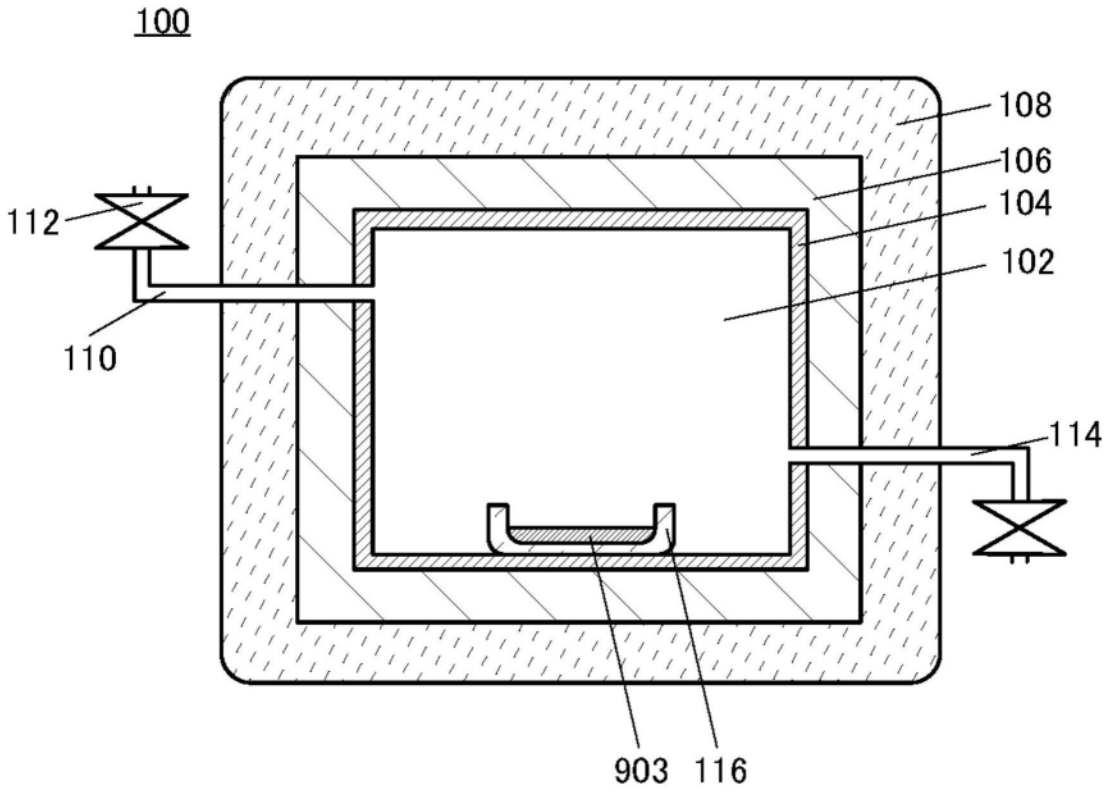

100
108
106
104
102
112
110
114
903
116

图3

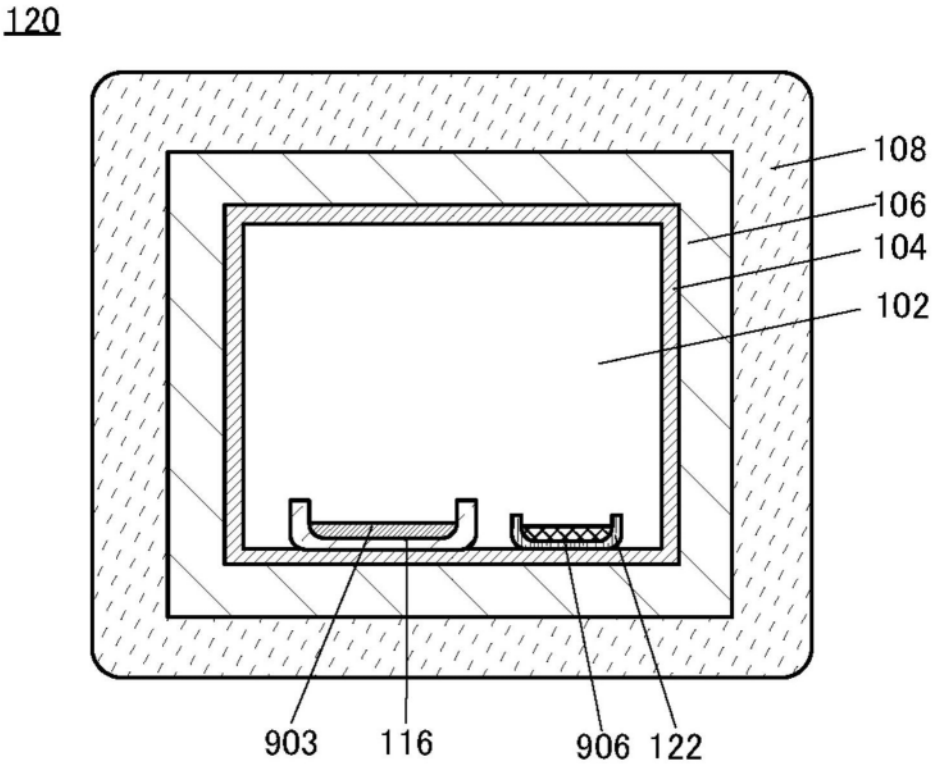

120
108
106
104
102
903
116
906
122

图4A

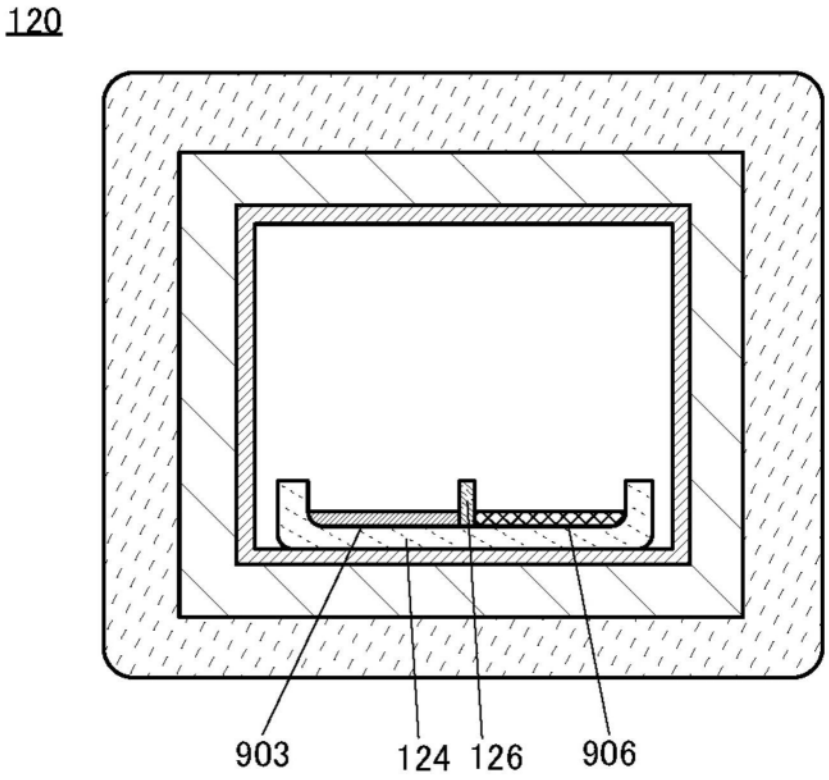


图4B

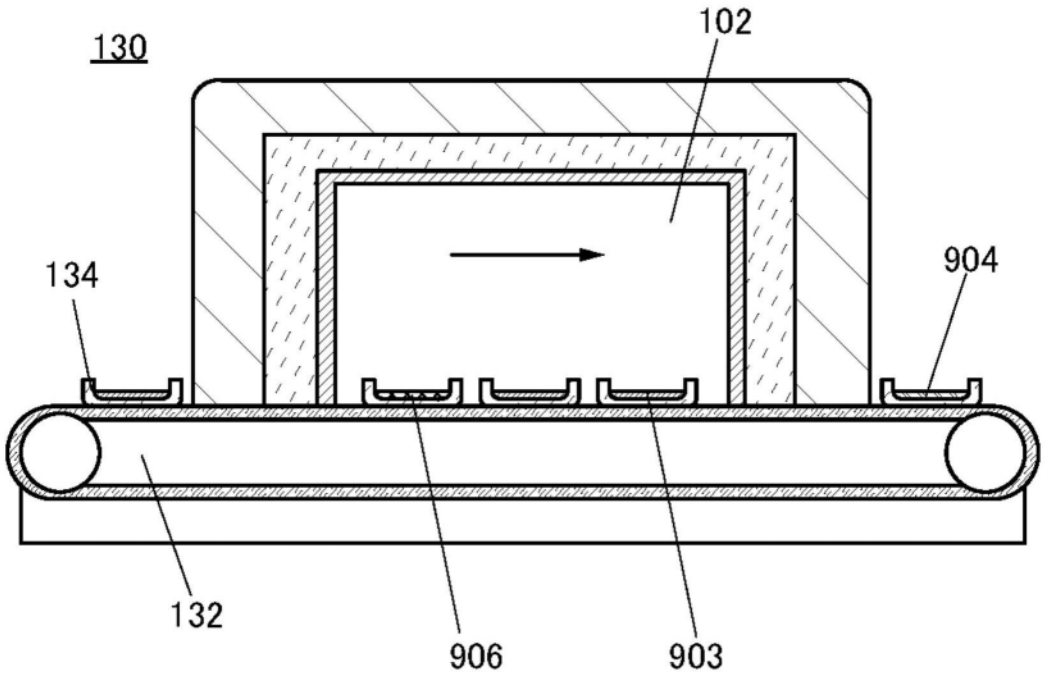


图5A

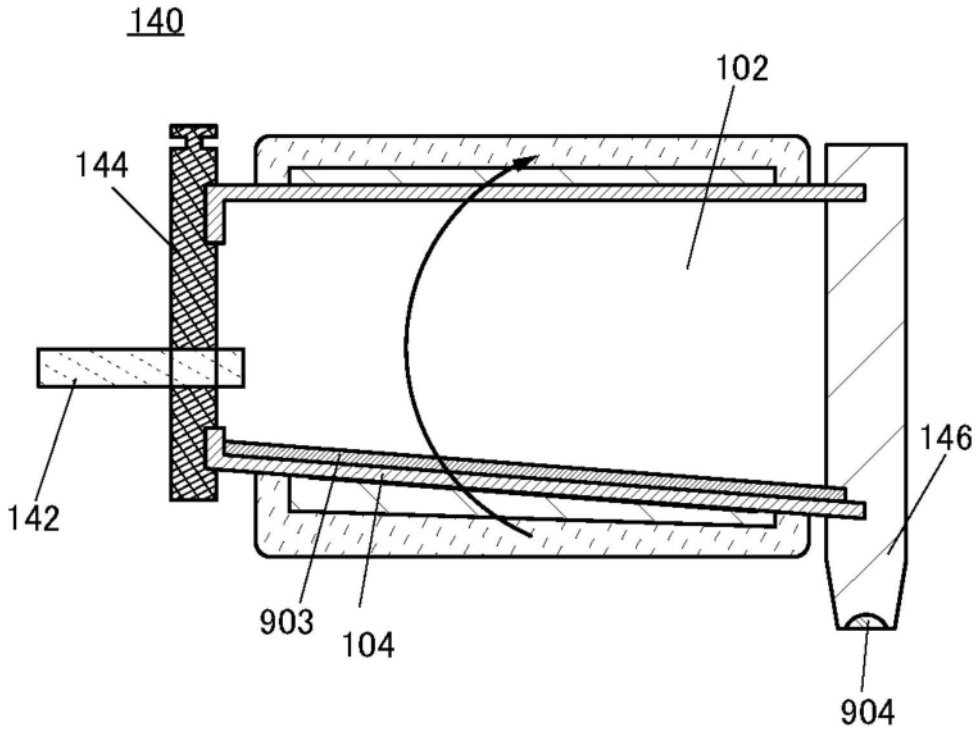


图5B

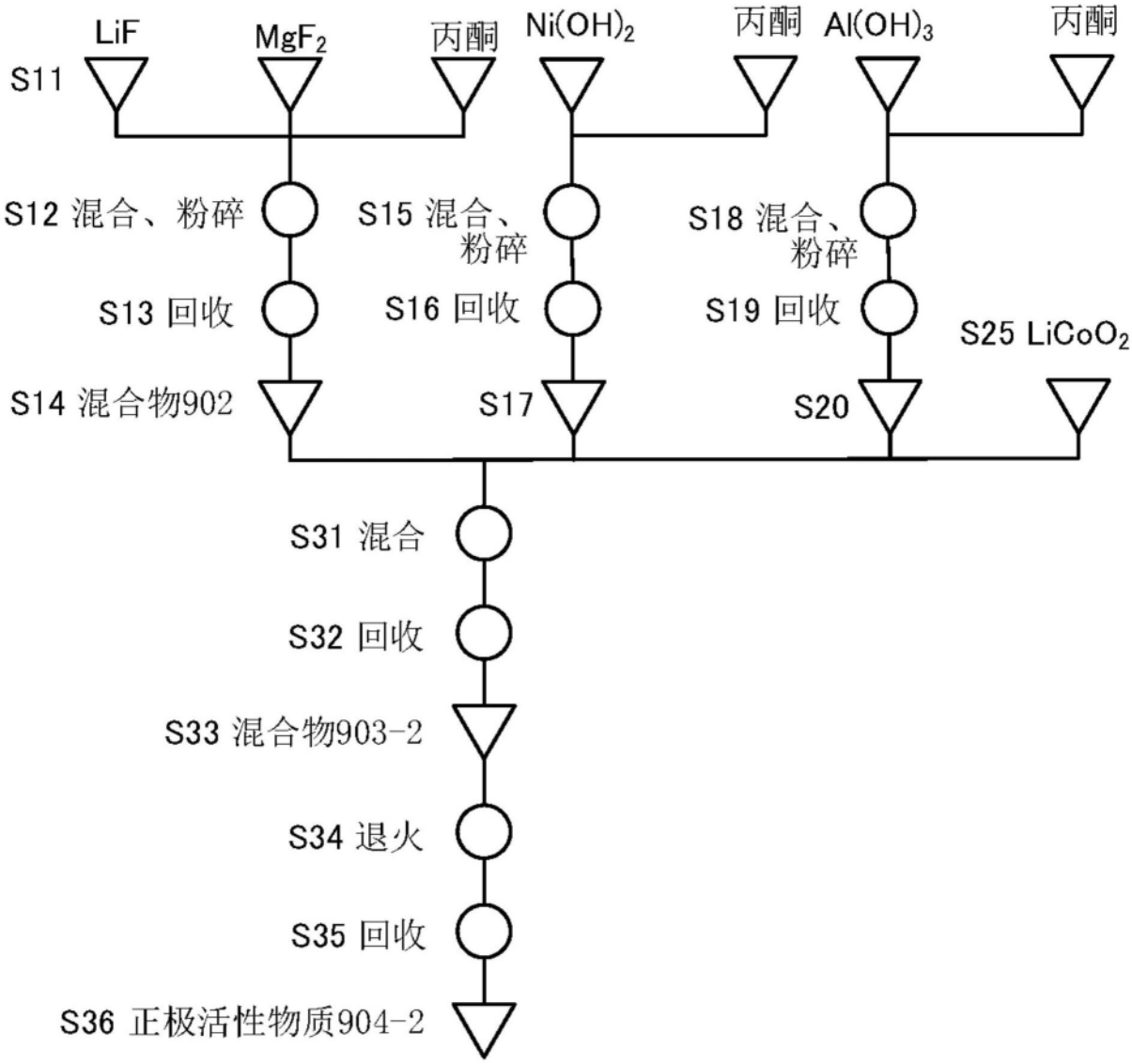

LiF
MgF2
丙酮
Ni(OH)2
丙酮
Al(OH)3
丙酮
S11
S12 混合、粉碎
S15 混合、粉碎
S18 混合、粉碎
S13 回收
S16 回收
S19 回收
S25 LiCoO2
S14 混合物902
S17
S20
S31 混合
S32 回收
S33 混合物903-2
S34 退火
S35 回收
S36 正极活性物质904-2

图6

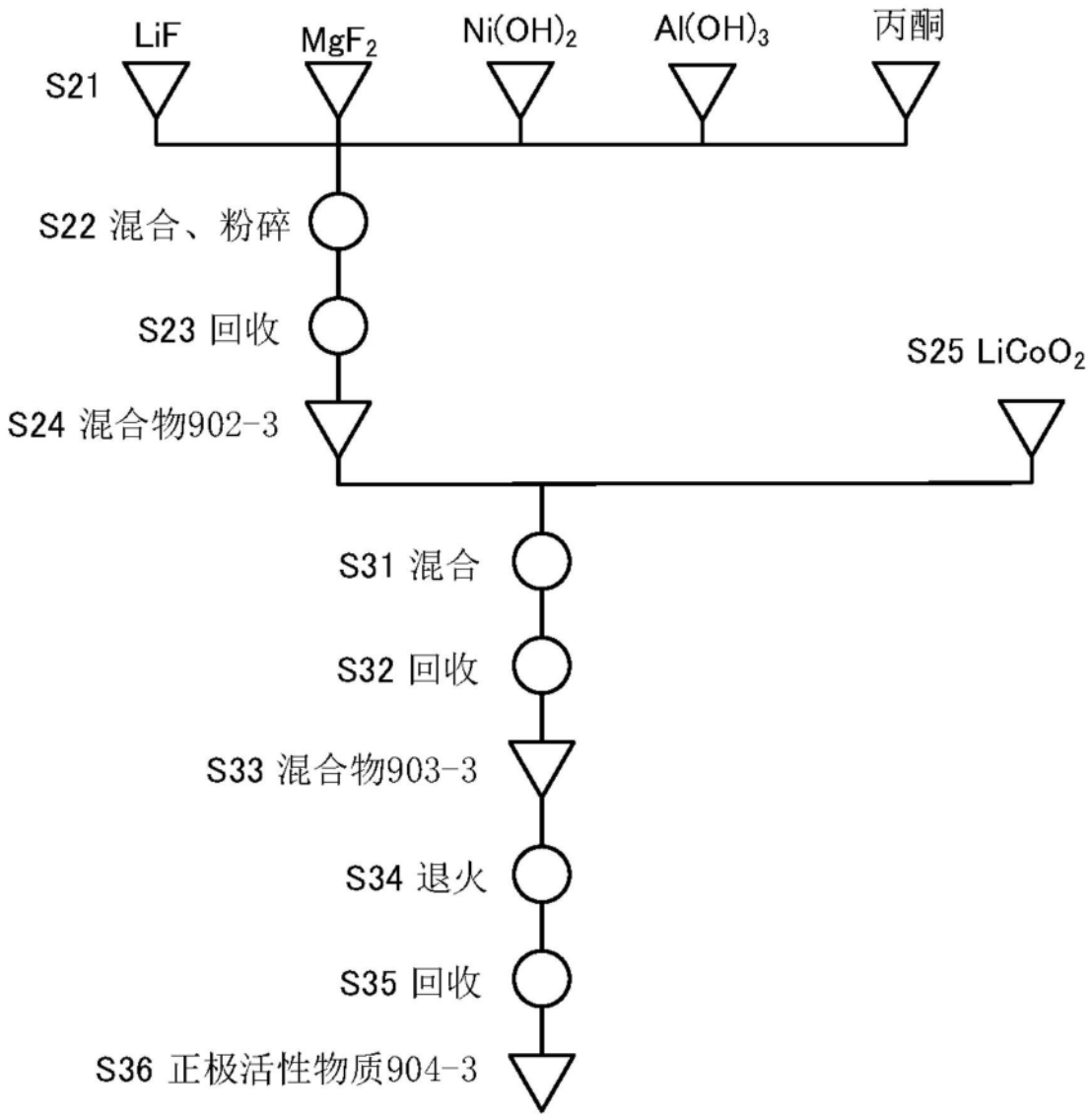

LiF
MgF_2
$Ni(OH)_2$
$Al(OH)_3$
丙酮
S21
S22 混合、粉碎
S23 回收
S24 混合物902-3
S25 $LiCoO_2$
S31 混合
S32 回收
S33 混合物903-3
S34 退火
S35 回收
S36 正极活性物质904-3

图7

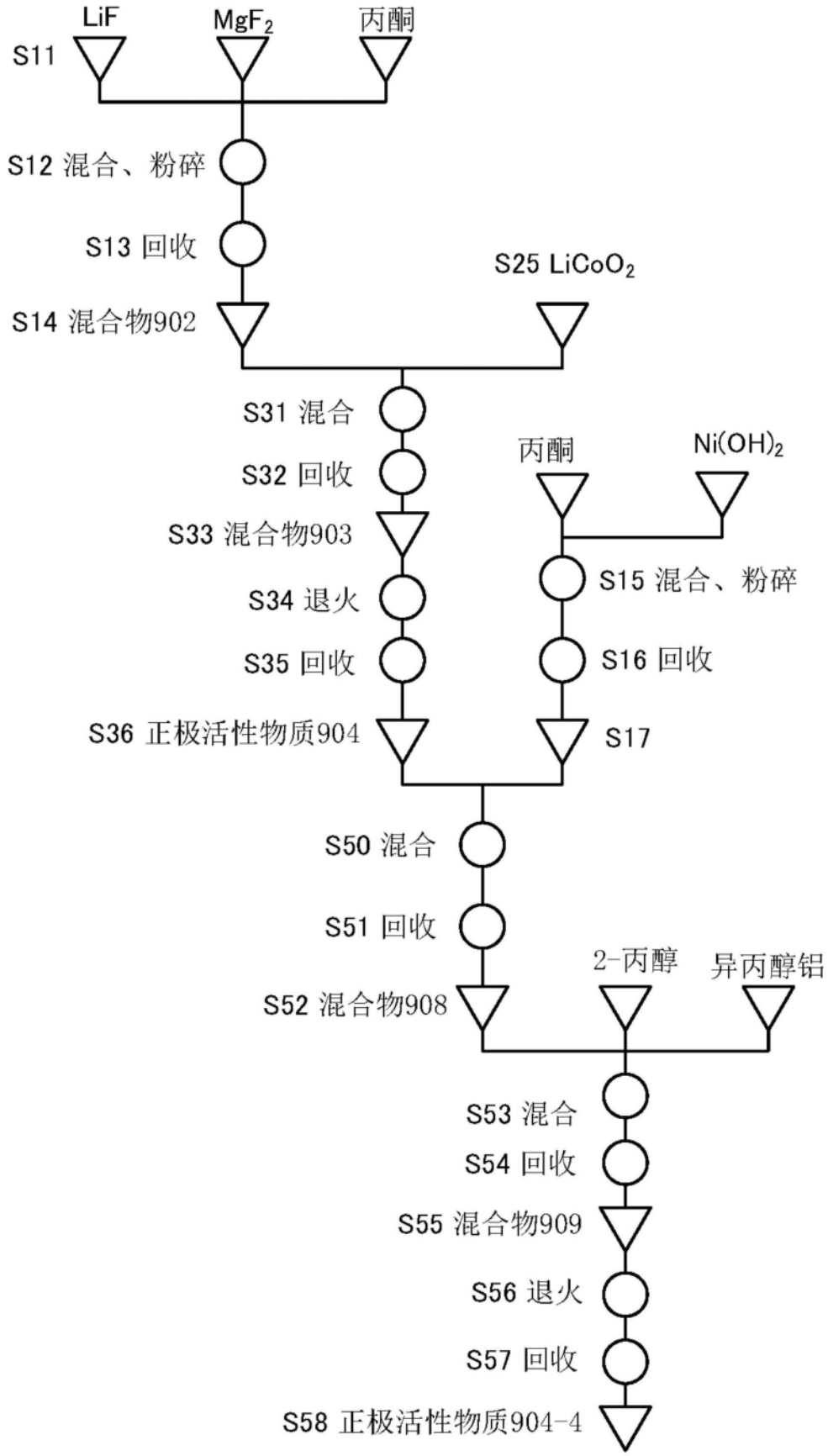

LiF
MgF_2
丙酮
S11
S12 混合、粉碎
S13 回收
S14 混合物902
S25 $LiCoO_2$
S31 混合
S32 回收
S33 混合物903
S34 退火
S35 回收
S36 正极活性物质904
丙酮
$Ni(OH)_2$
S15 混合、粉碎
S16 回收
S17
S50 混合
S51 回收
S52 混合物908
2-丙醇
异丙醇铝
S53 混合
S54 回收
S55 混合物909
S56 退火
S57 回收
S58 正极活性物质904-4

图8

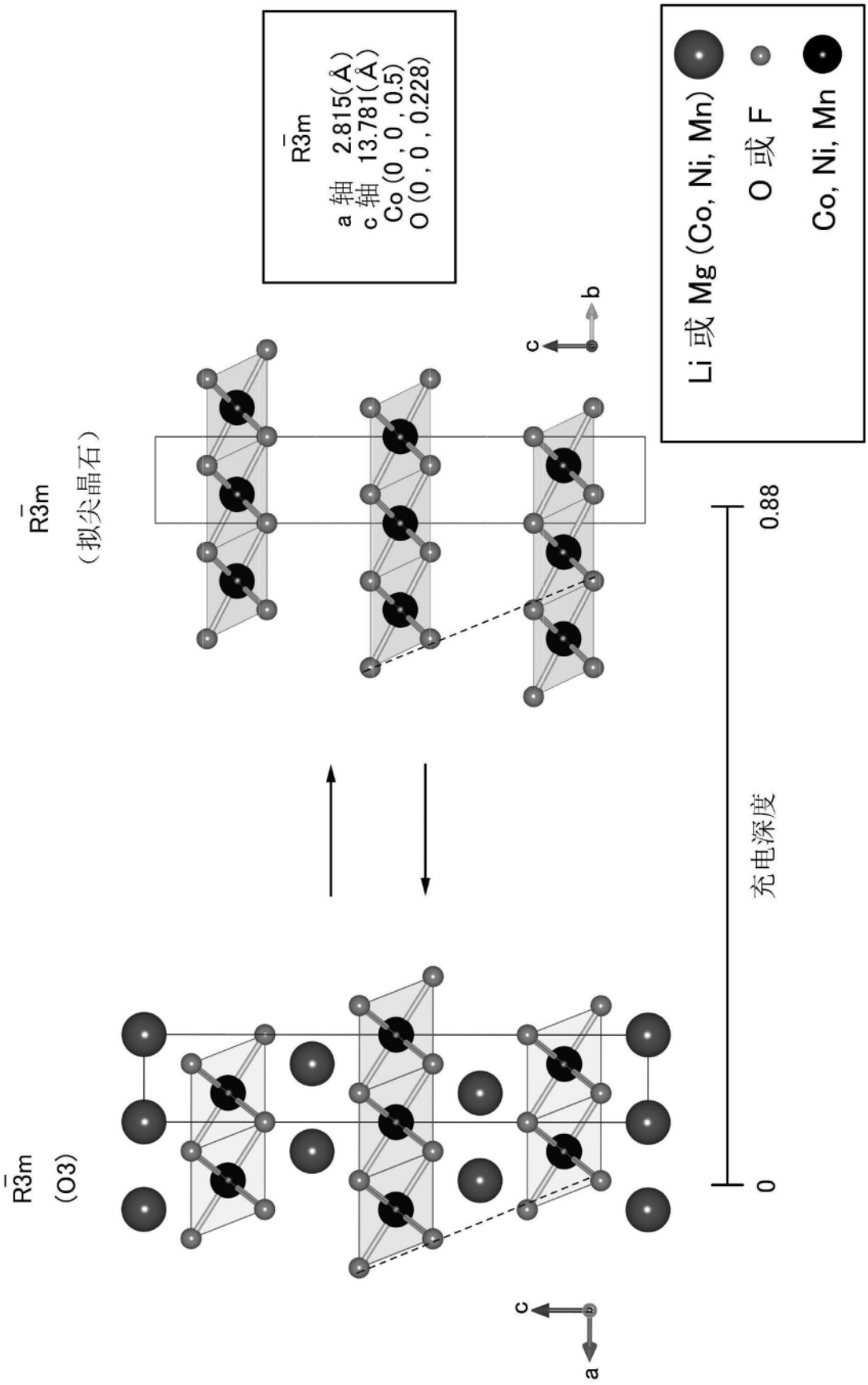

R3m
a 轴 2.815(Å)
c 轴 13.781(Å)
Co (0 , 0 , 0.5)
O (0 , 0 , 0.228)
Li 或 Mg (Co, Ni, Mn)
O 或 F
Co, Ni, Mn
R3m
(拟尖晶石)
R3m
(O3)
充电深度
0
0.88
c
b
c
a

图9

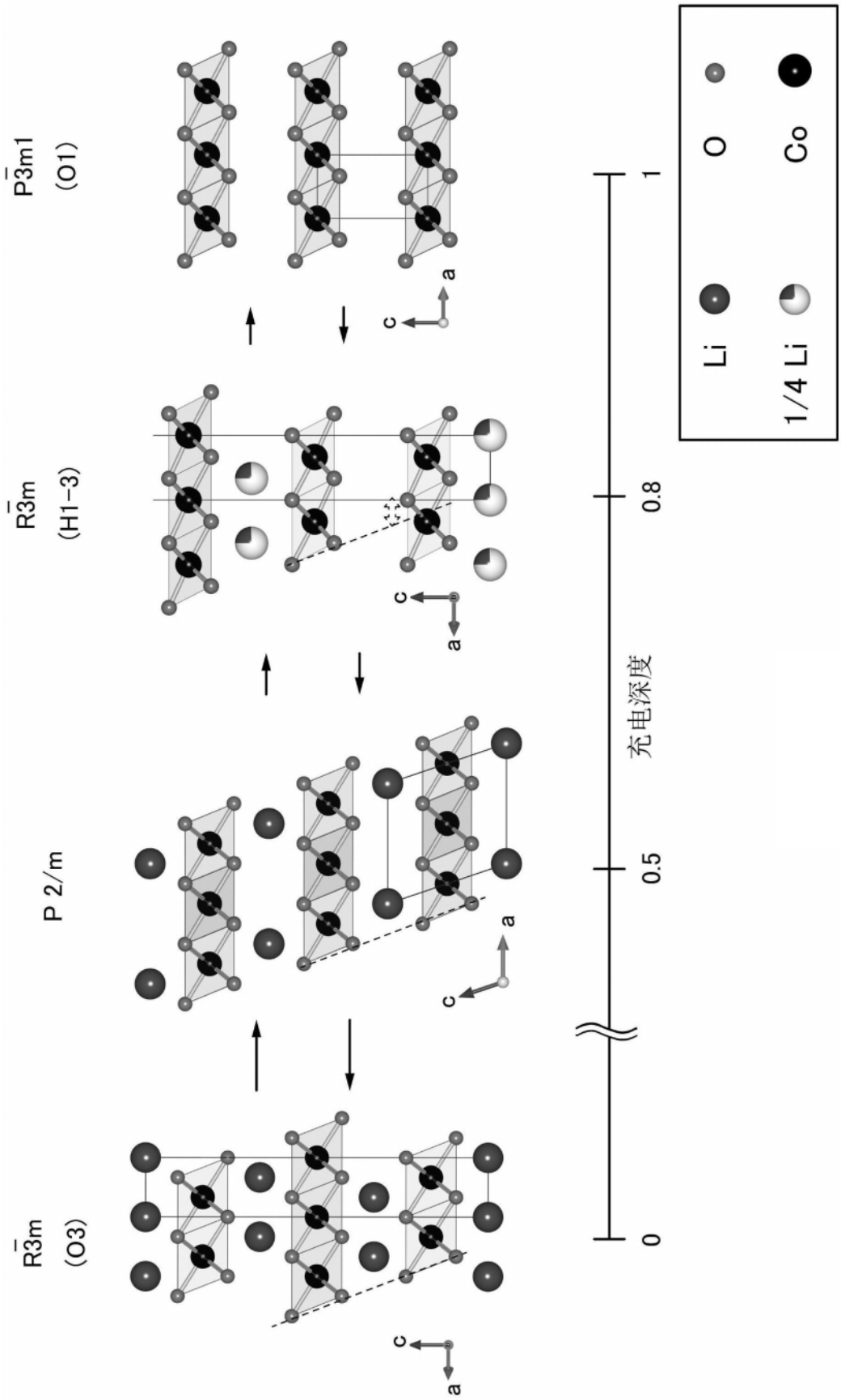


图10

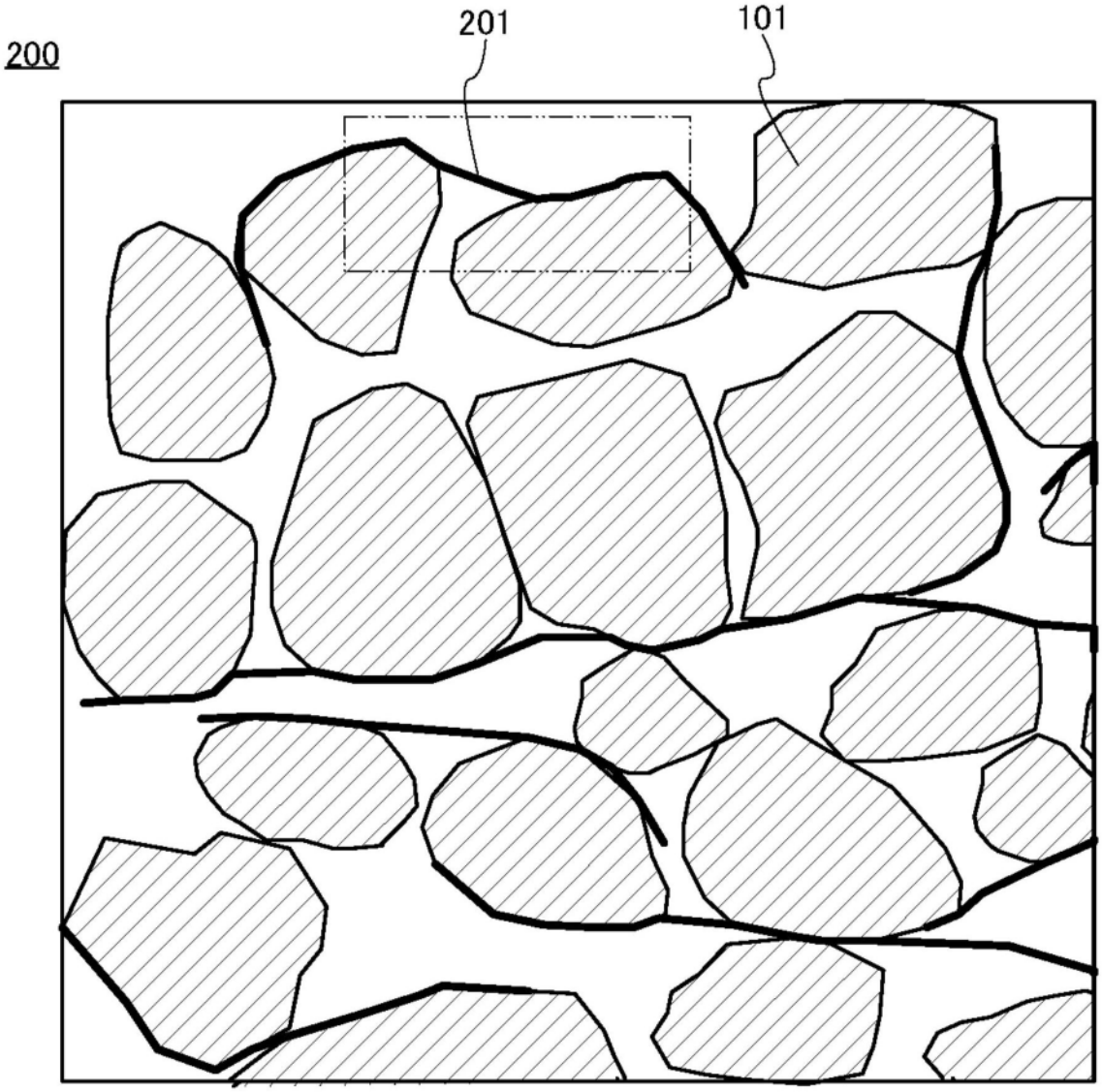


图11A

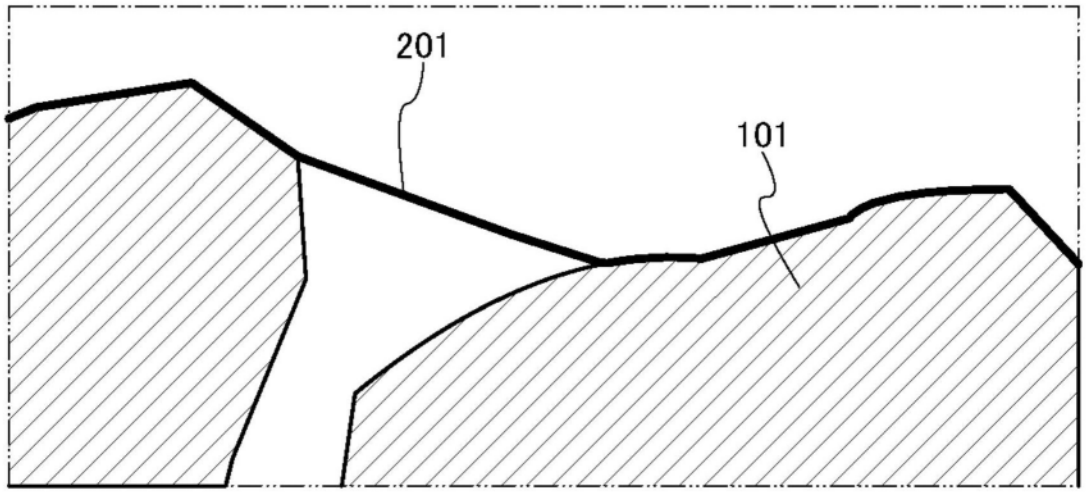


图11B

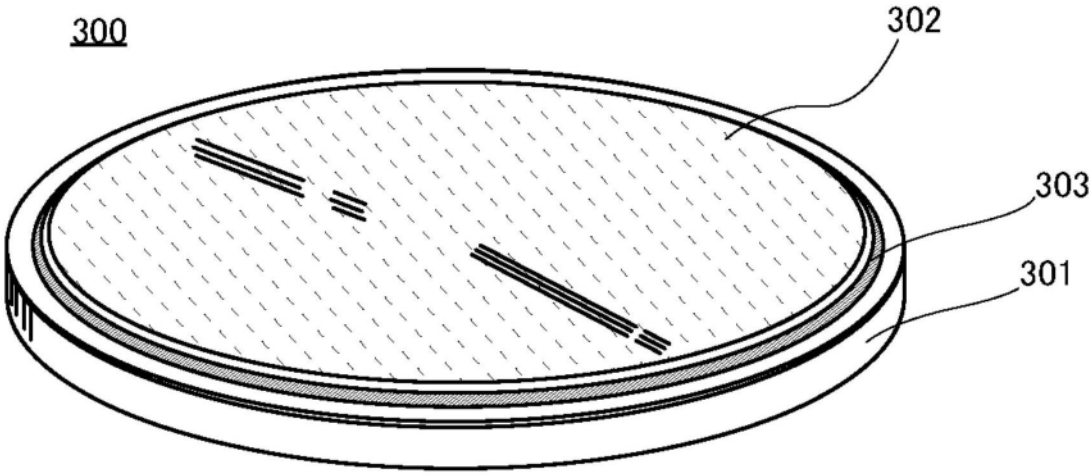


图12A

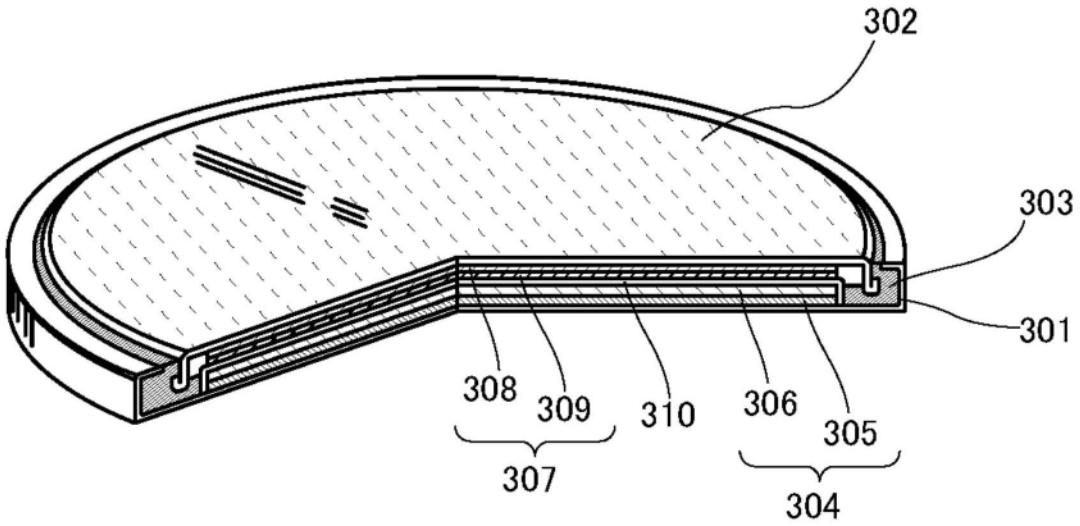


图12B

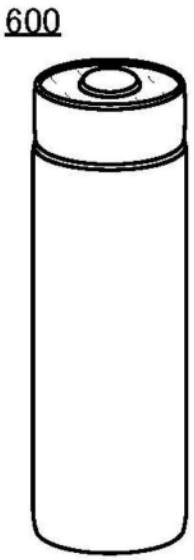


图13A

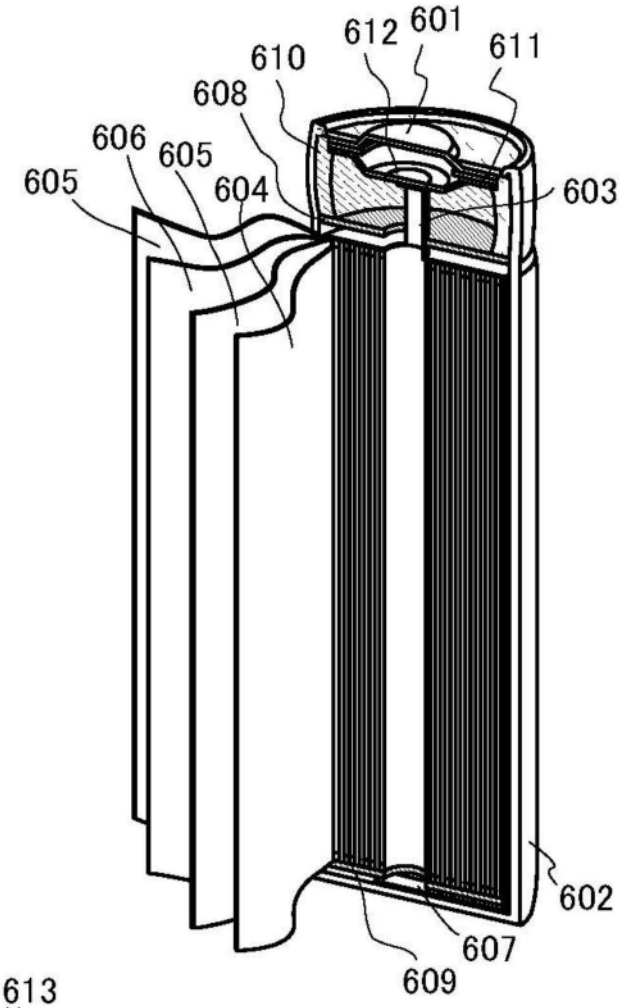


图13B

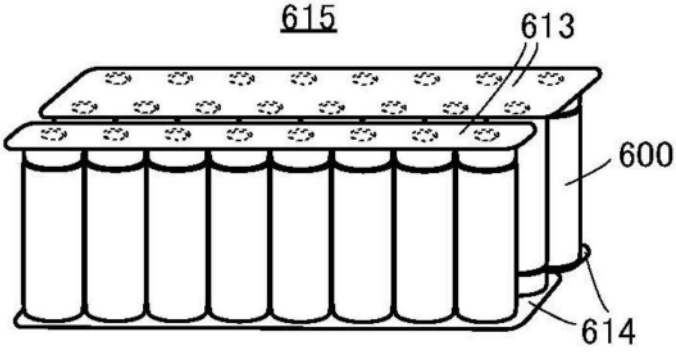


图13C

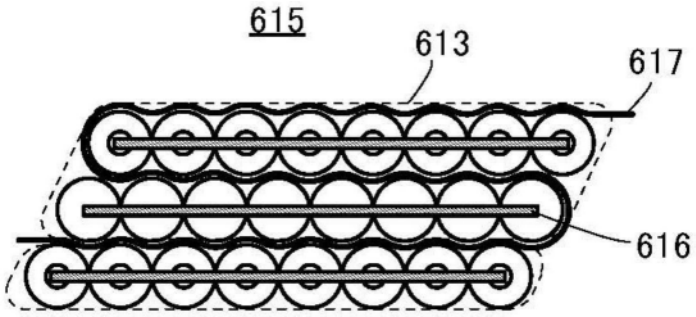


图13D

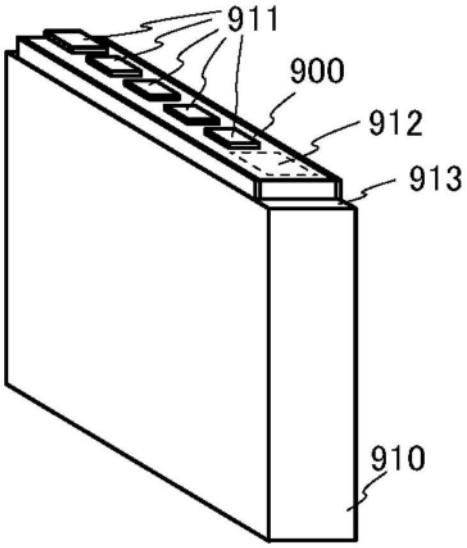


图14A

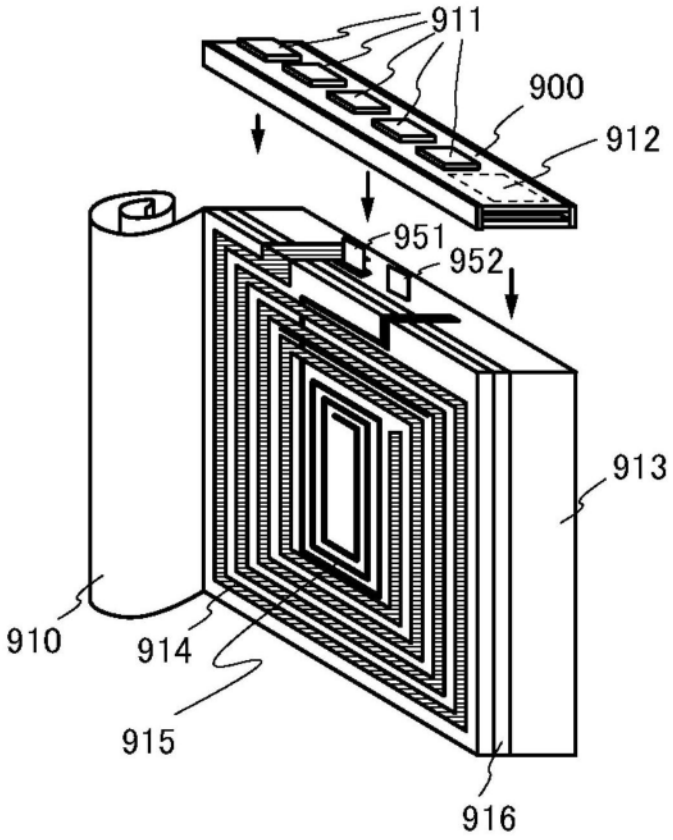


图14B

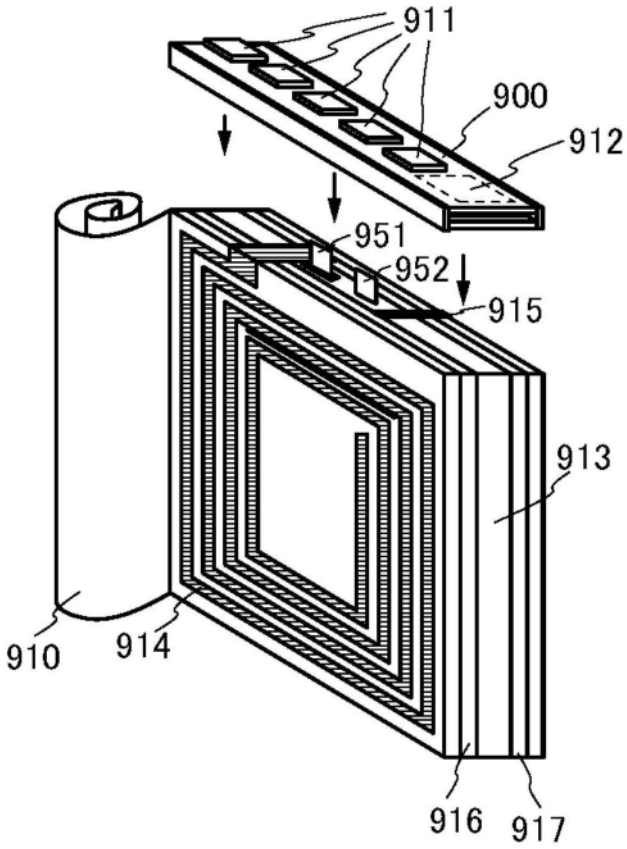


图15A

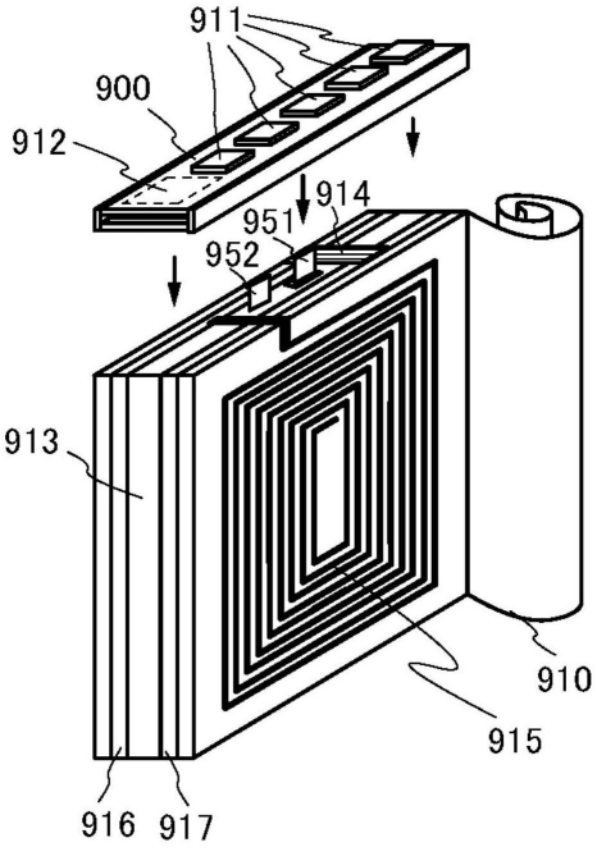


图15B

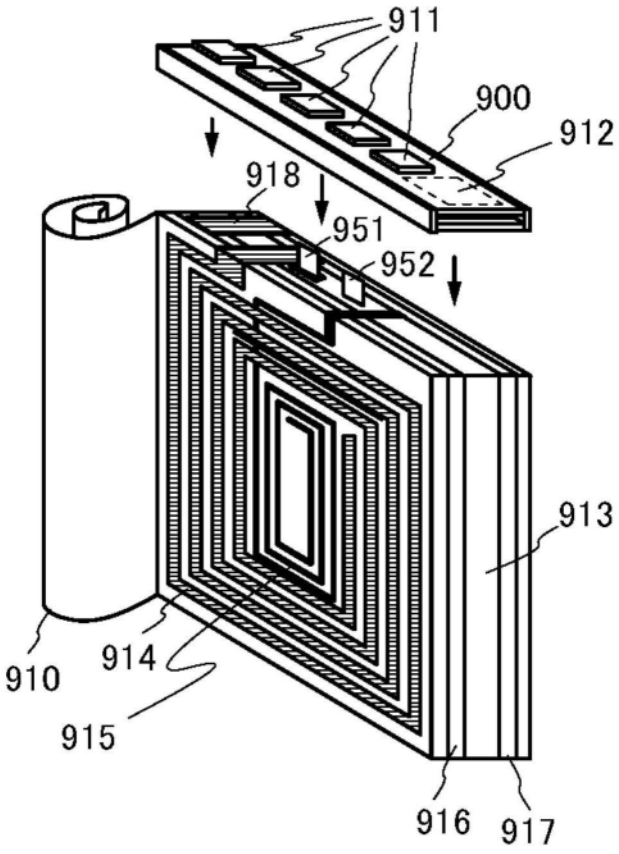


图15C

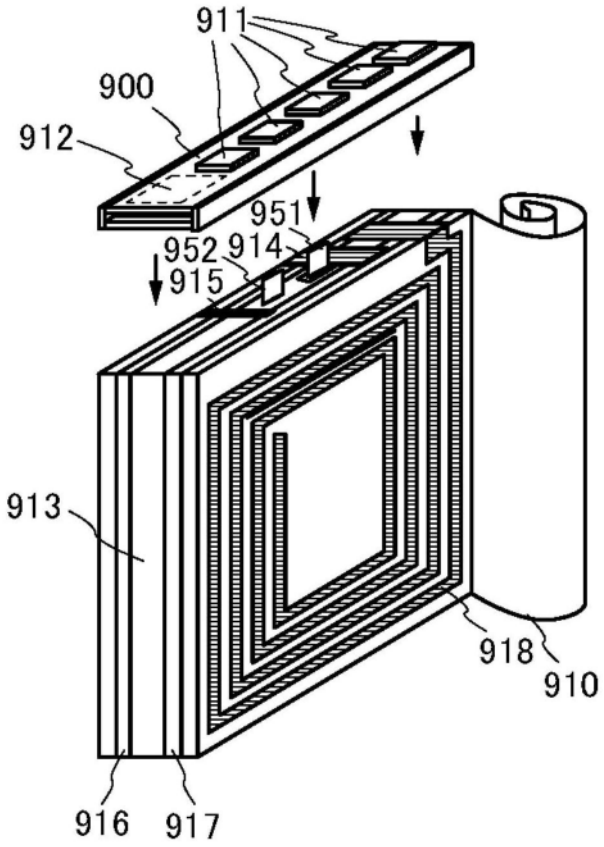


图15D

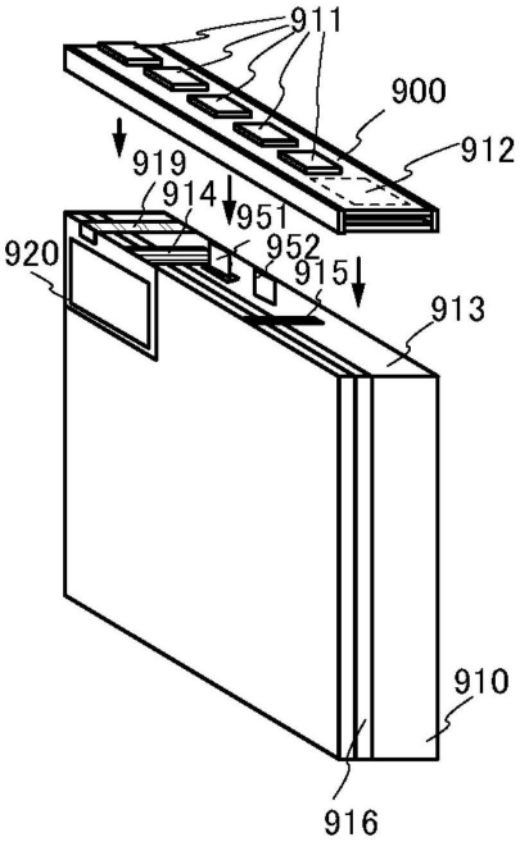


图16A

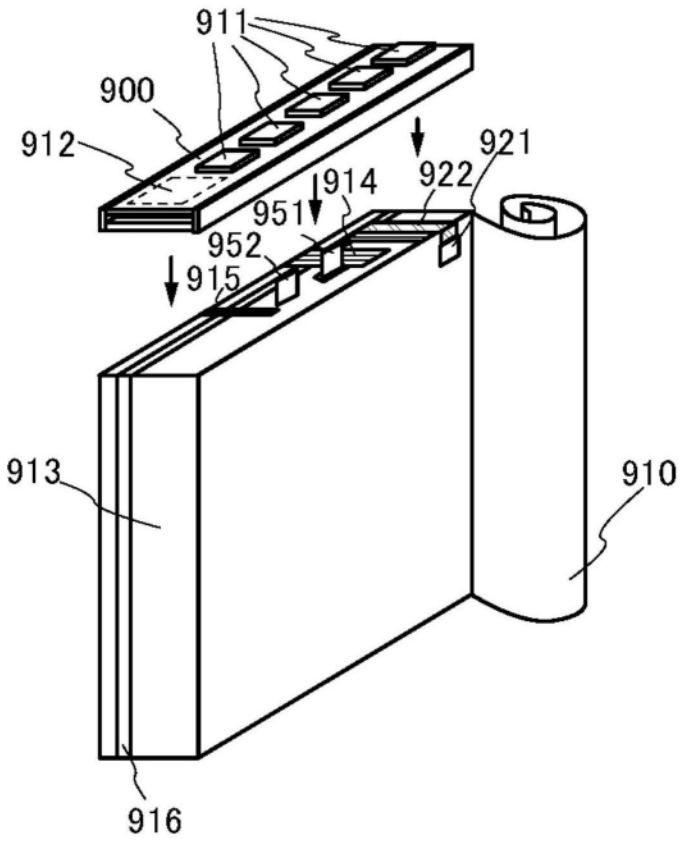


图16B

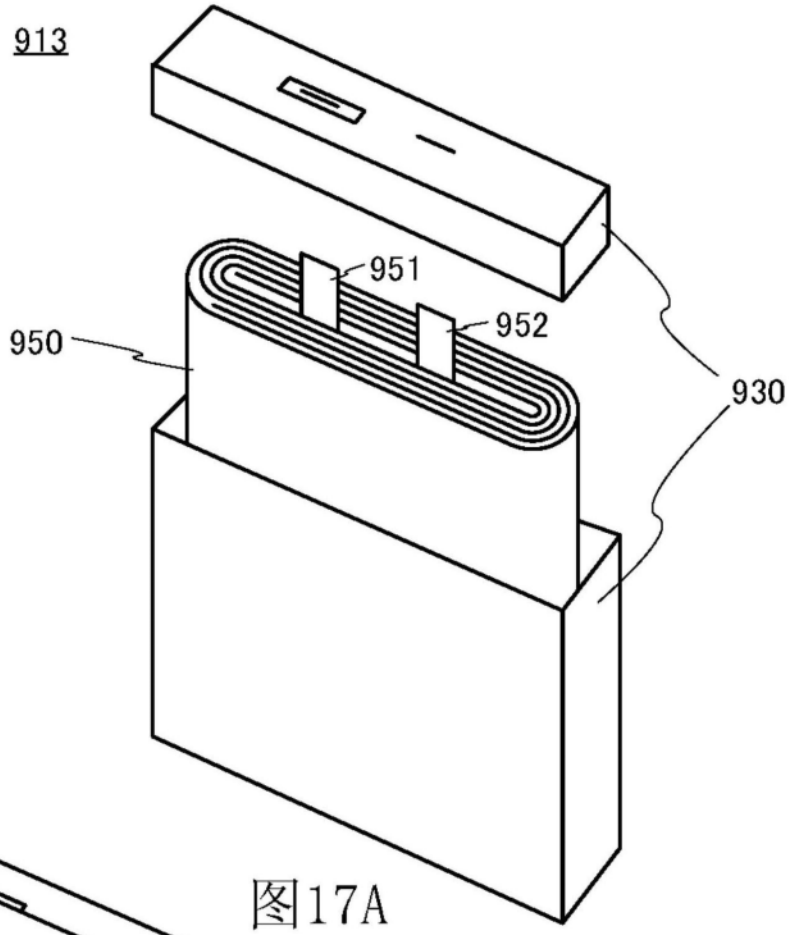


图17A

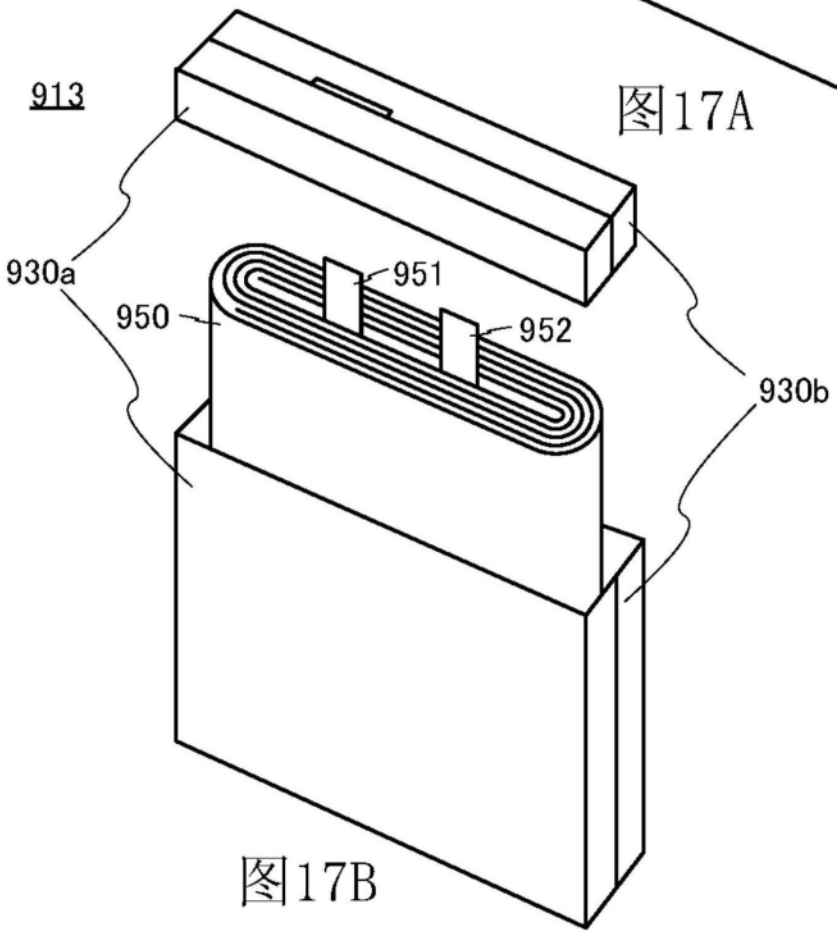


图17B

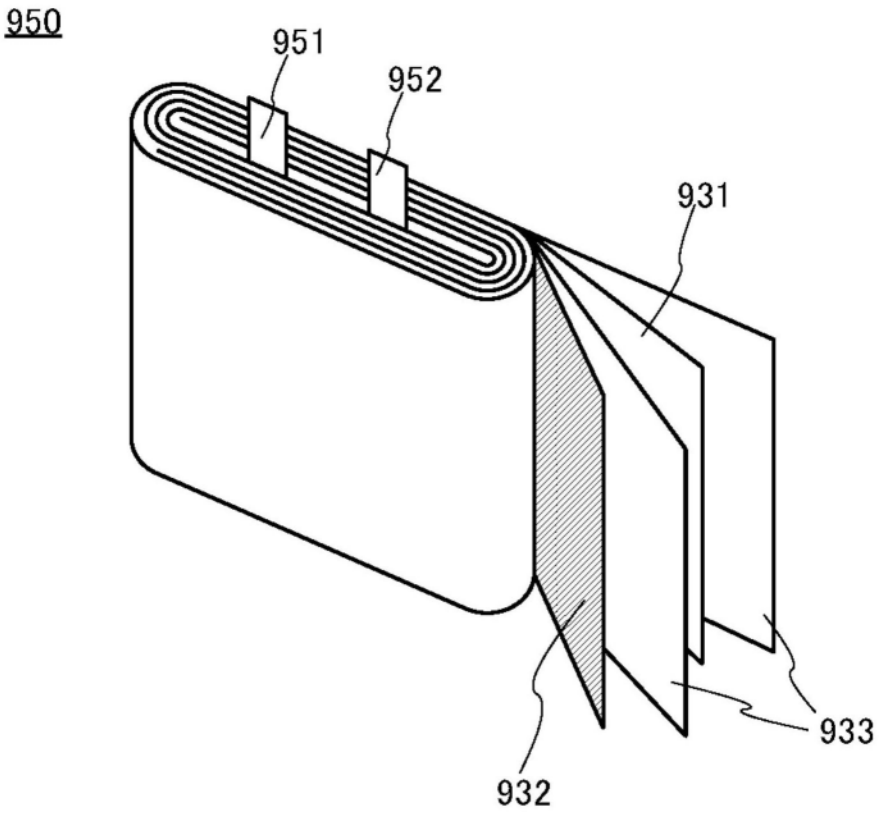


图18

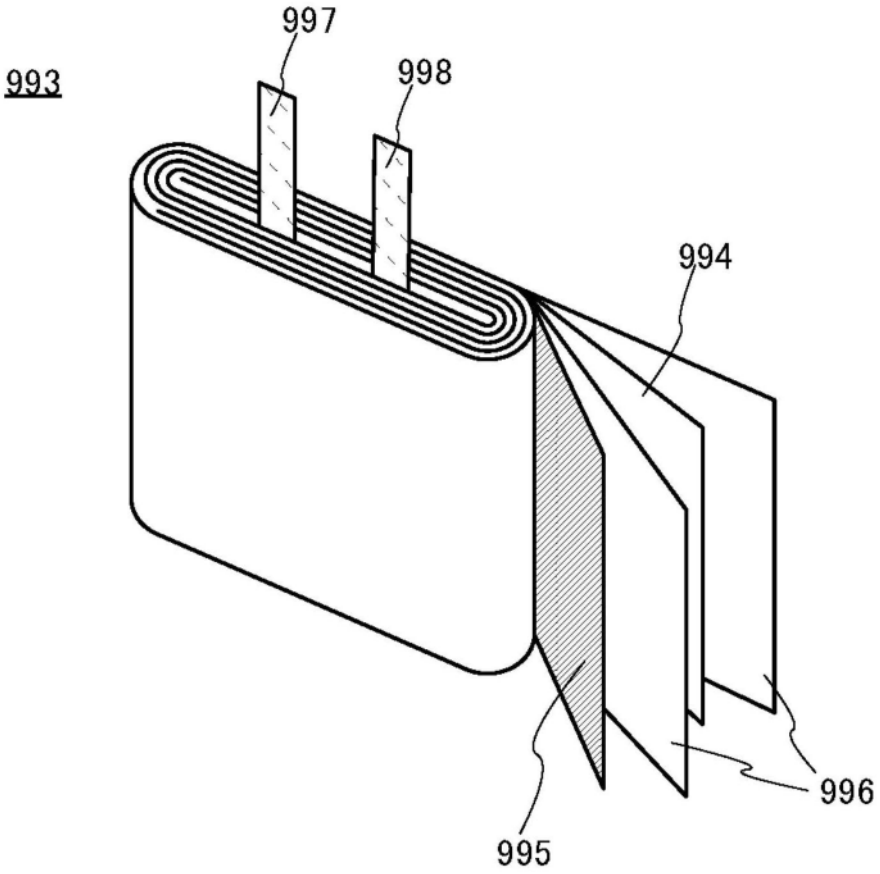


图19A

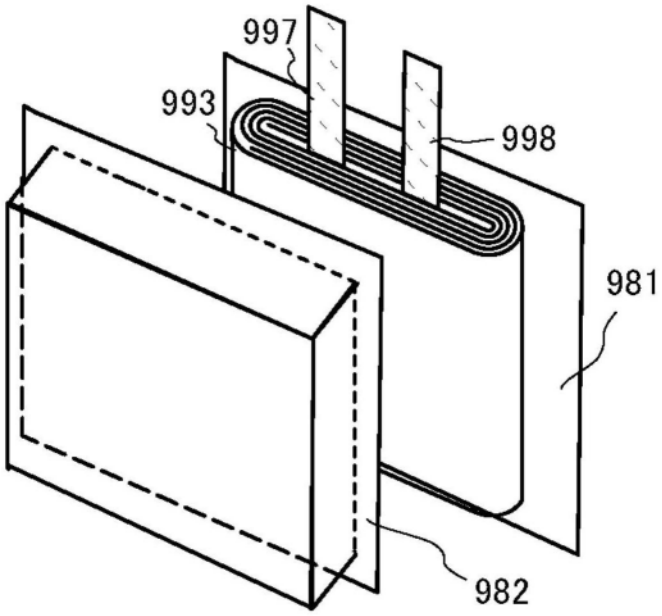


图19B

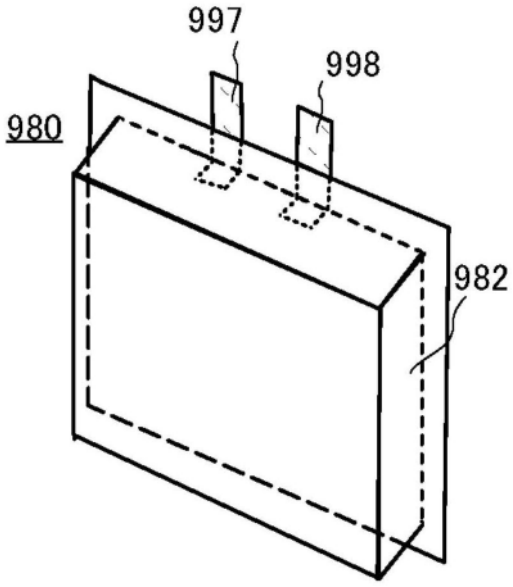


图19C

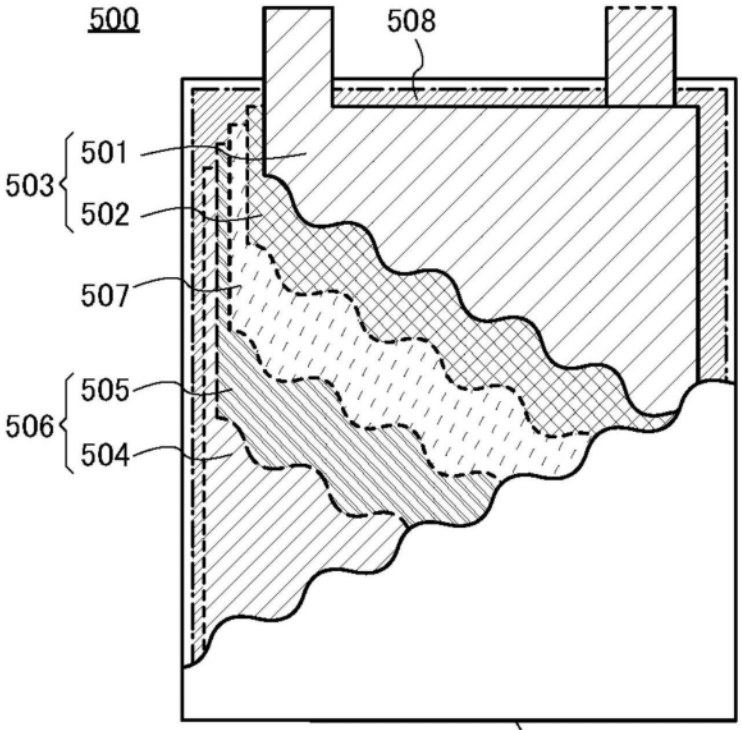

500
508
501
503
502
507
505
506
504
509

图20A

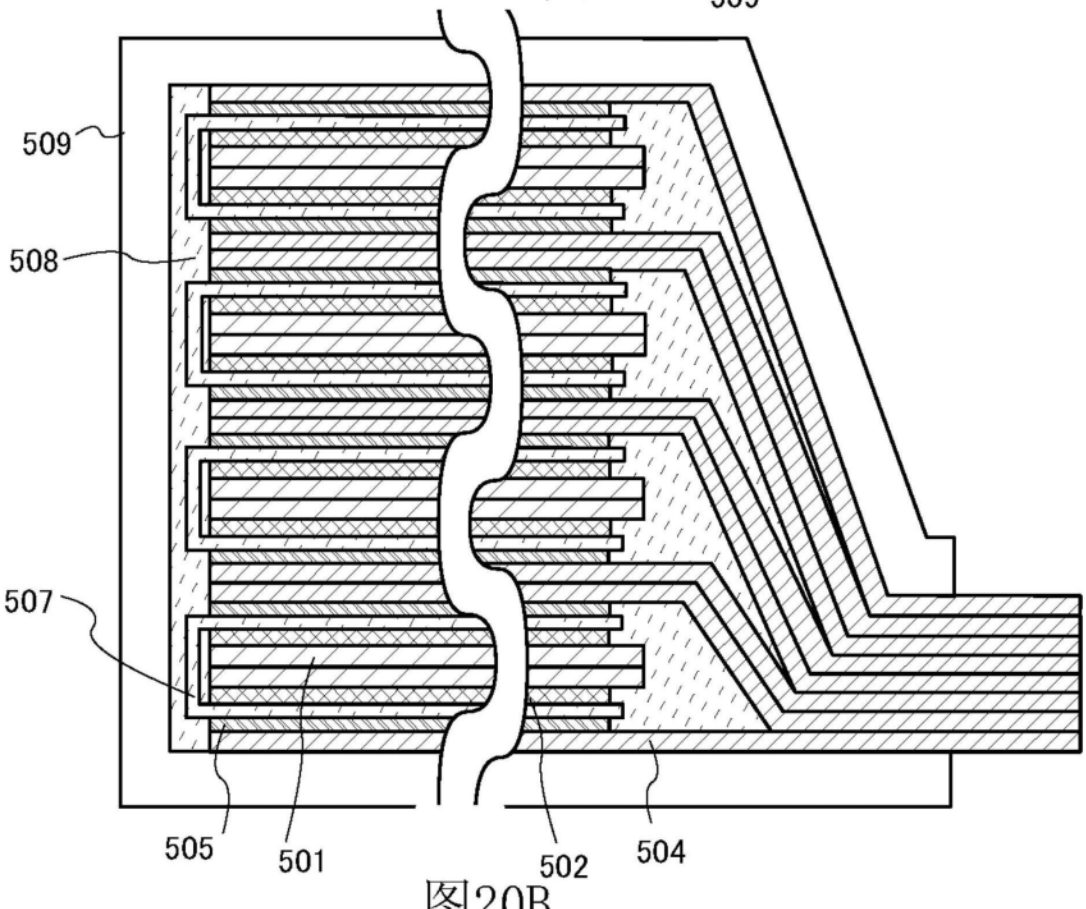

509
508
507
505
501
502
504

图20B

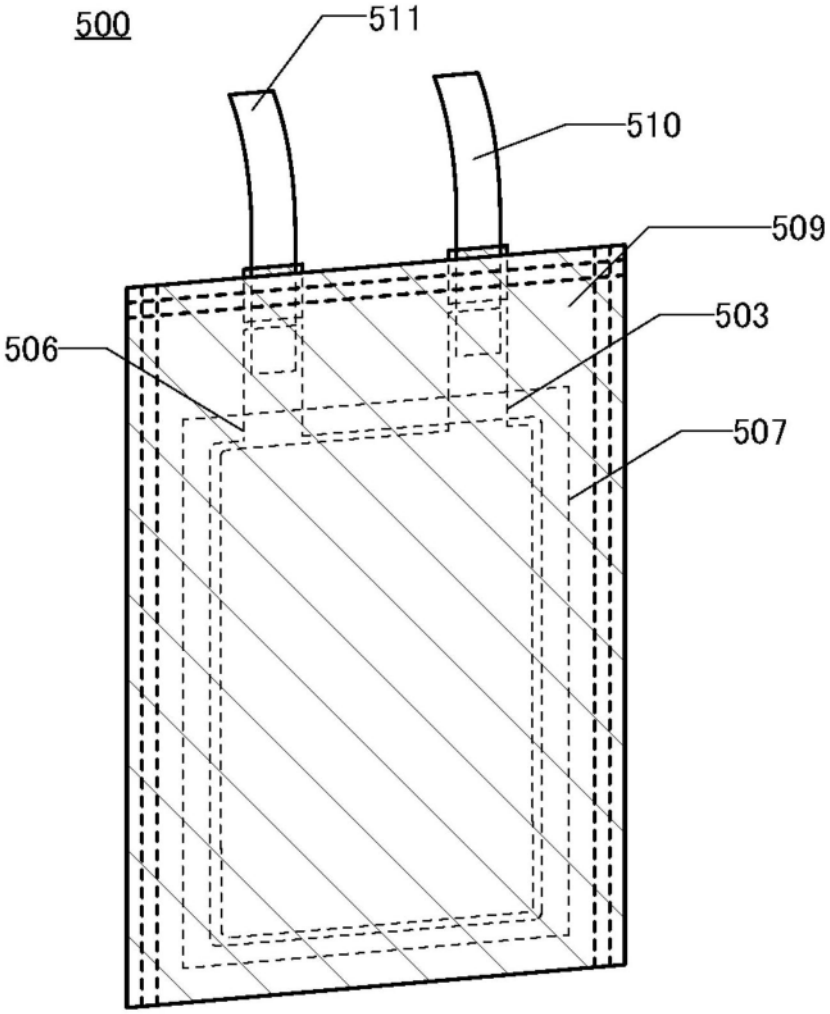


图21

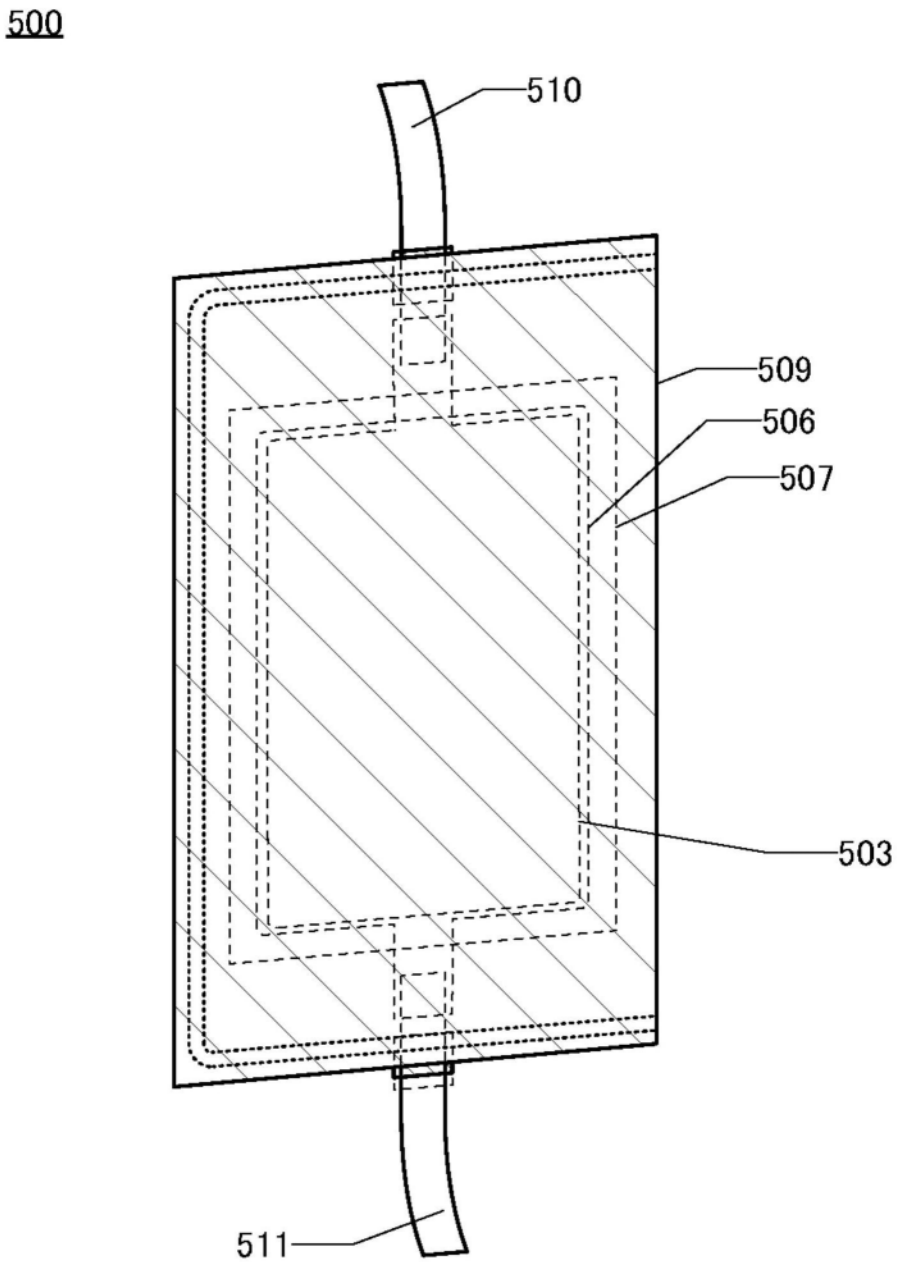


图22

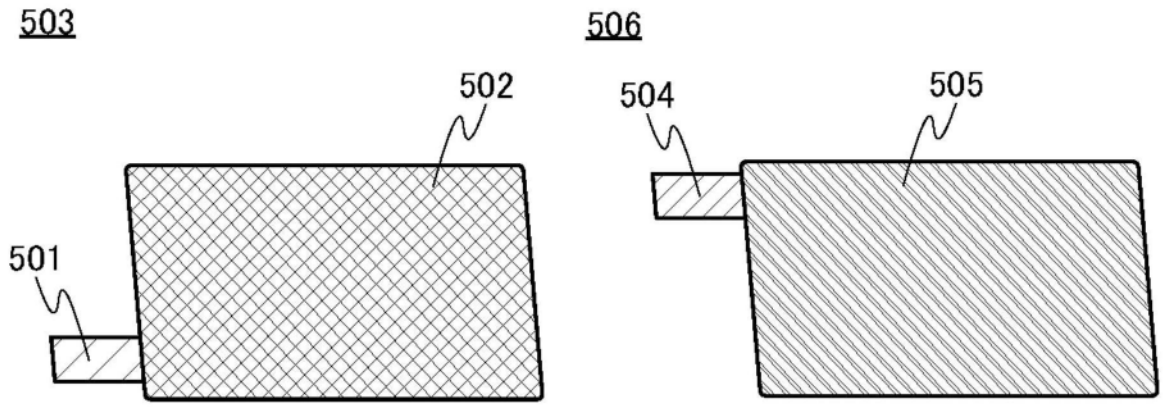


图23A

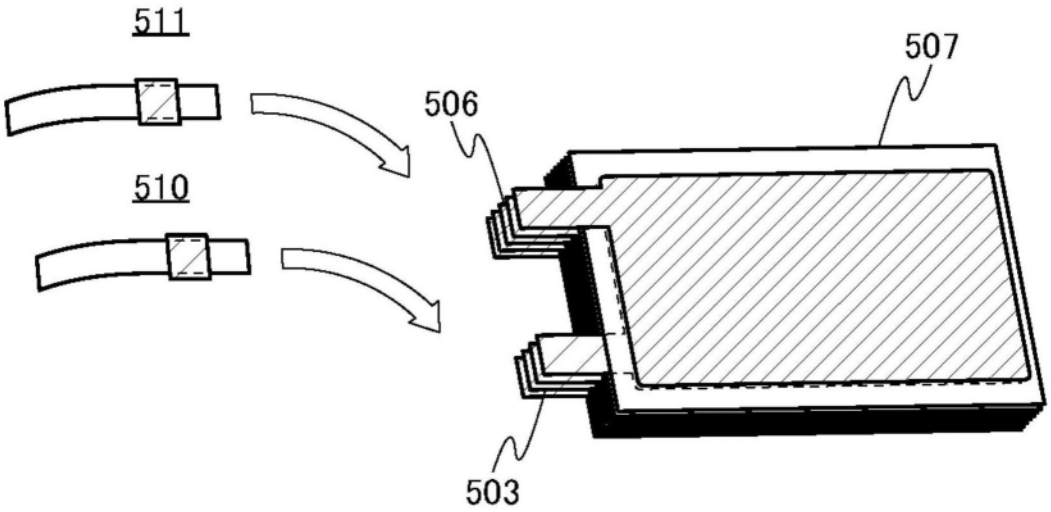


图23B

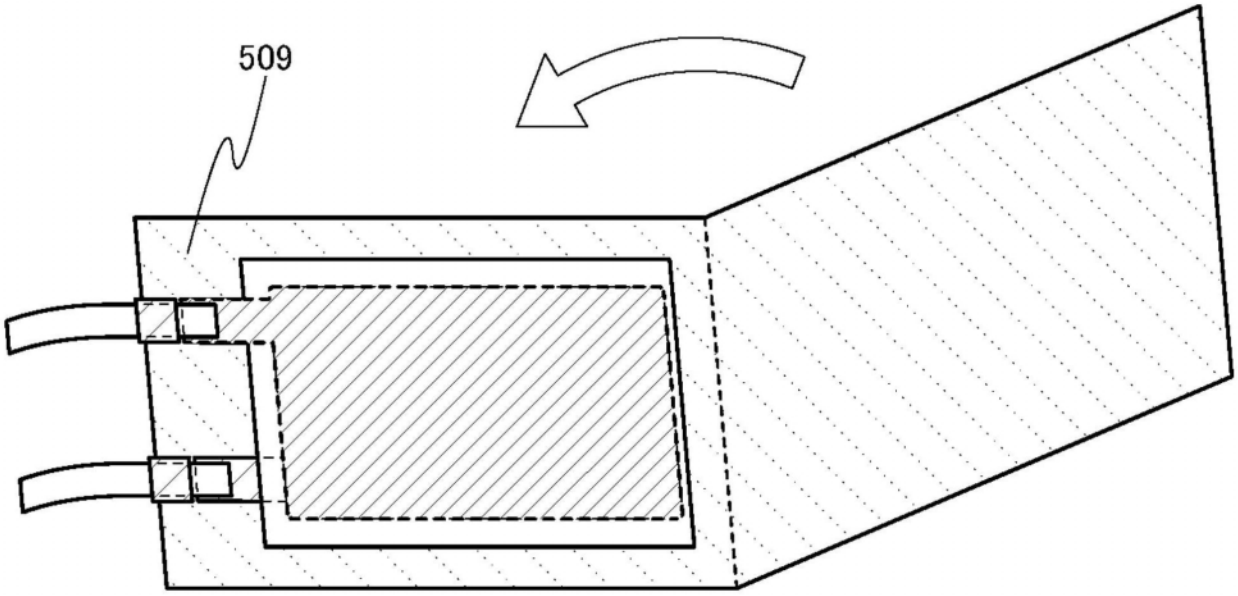

509

图23C

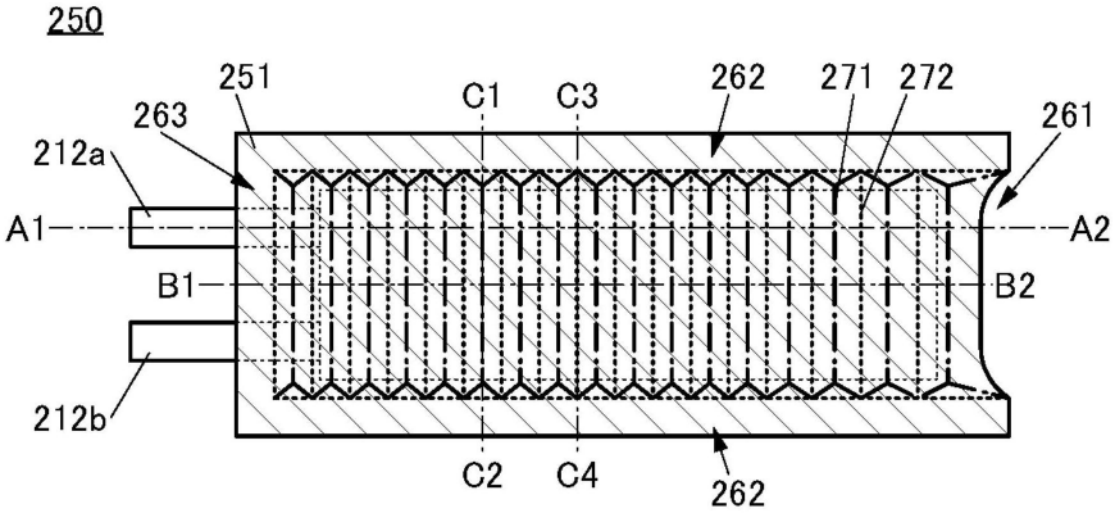

250
251
263
212a
A1
B1
212b
C1
C3
C2
C4
262
271
272
261
A2
B2
262

图24A

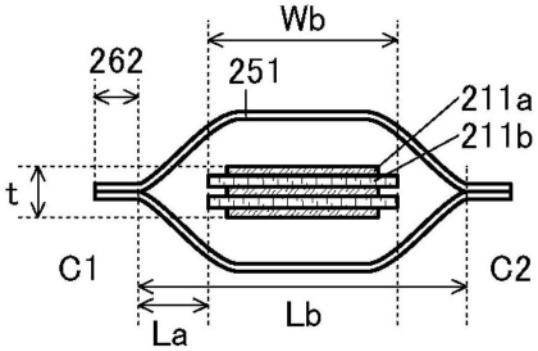


图24B

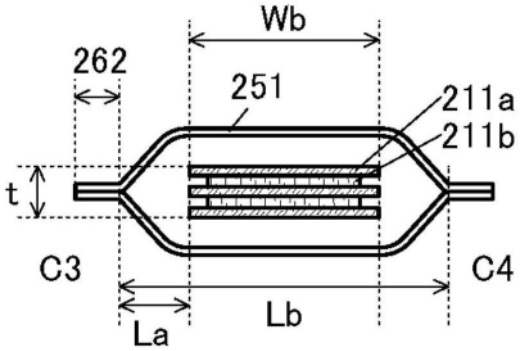


图24C

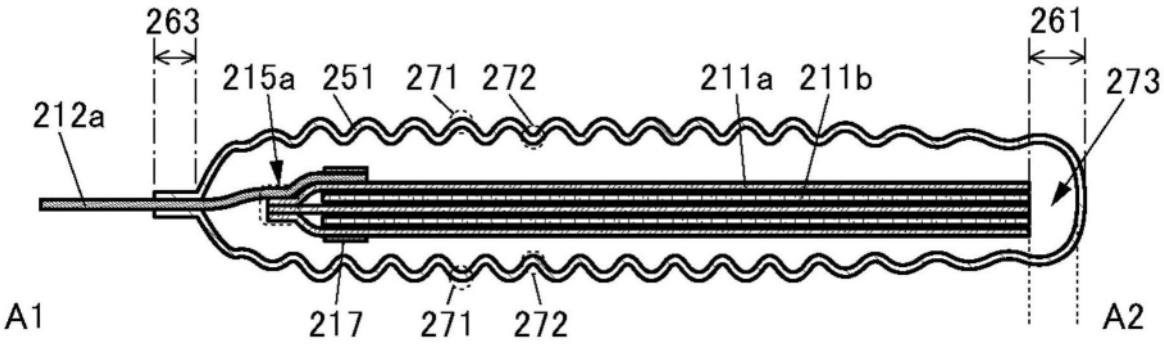


图24D

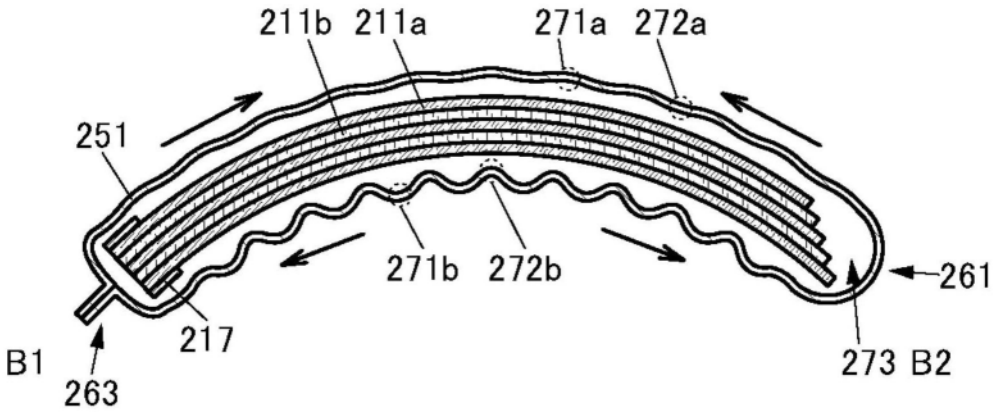

211b
211a
271a
272a
251
271b
272b
261
217
B1
263
273
B2

图24E

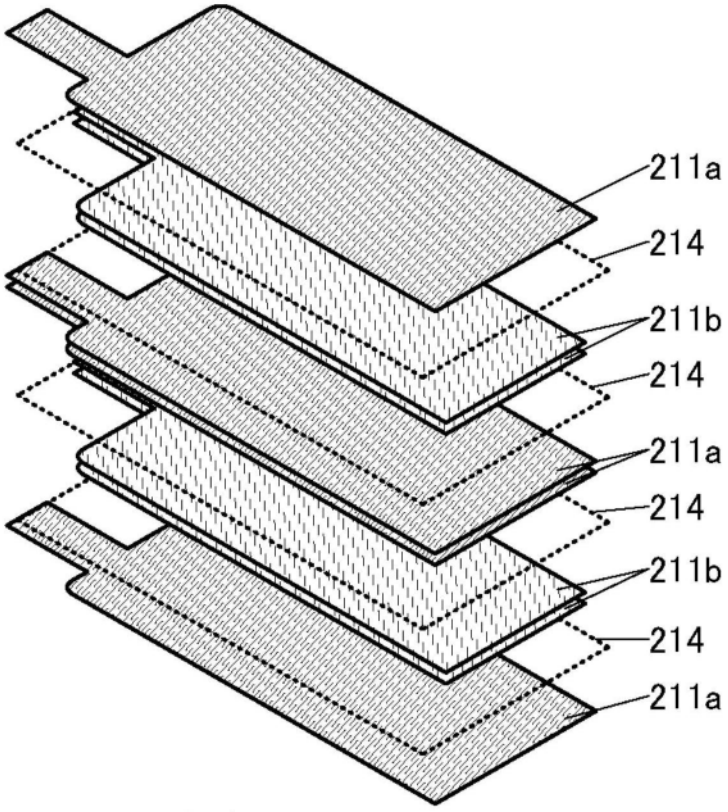

211a
214
211b
214
211a
214
211b
214
211a

图25A

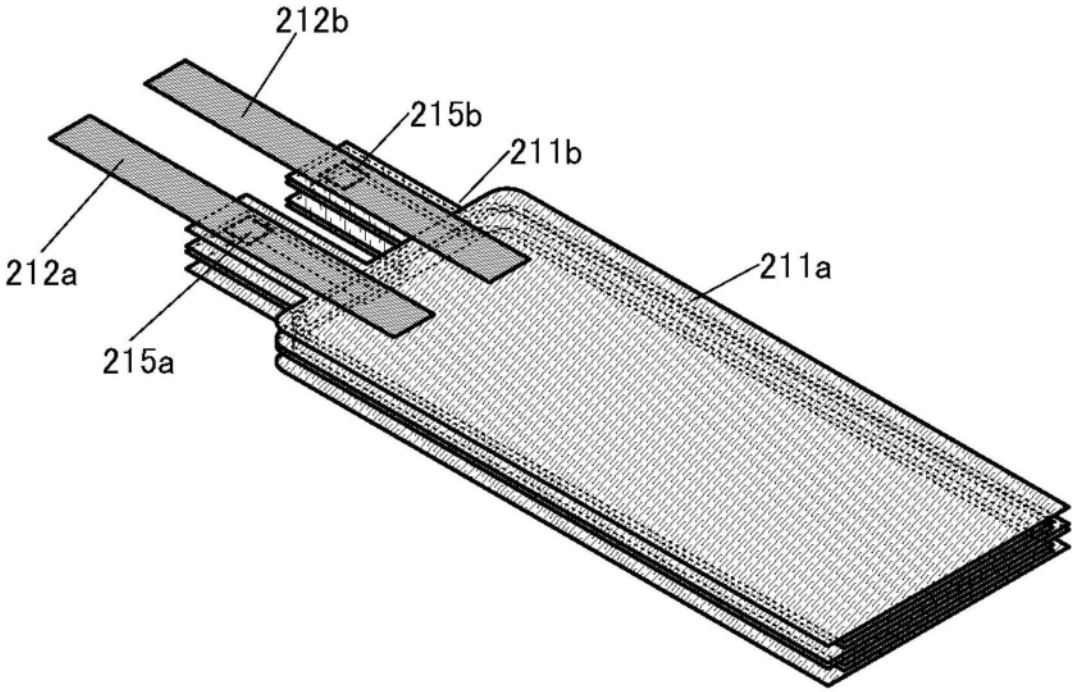


图25B

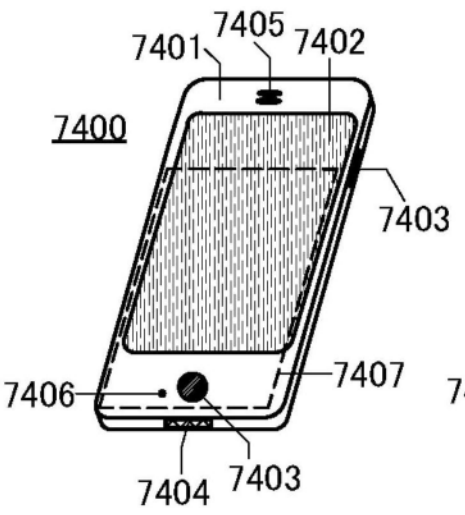


图26A

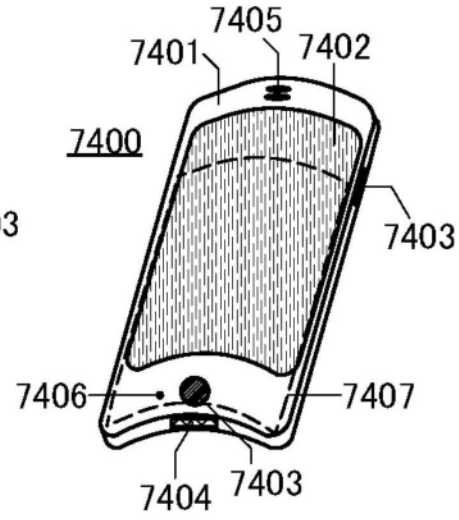


图26B

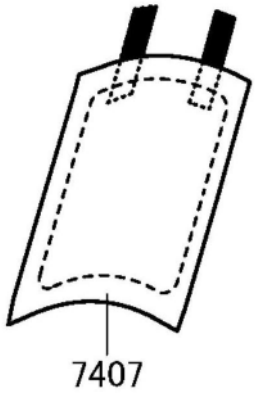


图26C

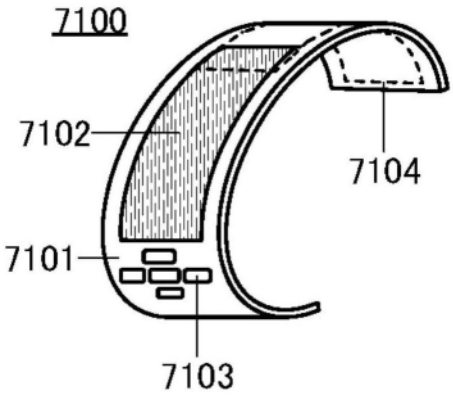


图26D

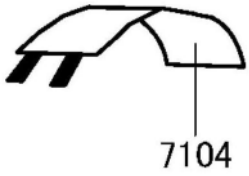


图26E

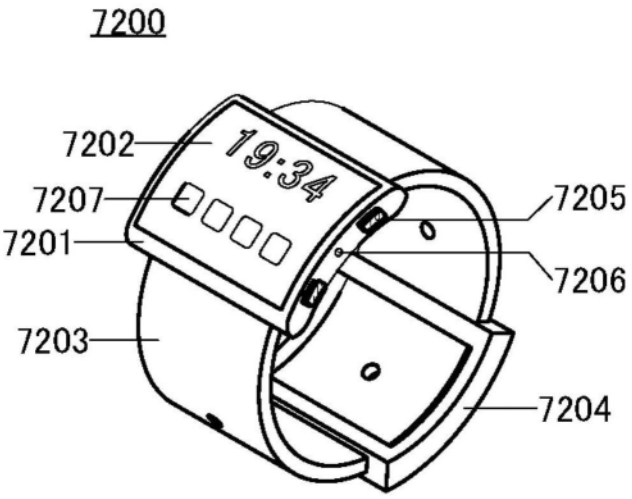


图26F

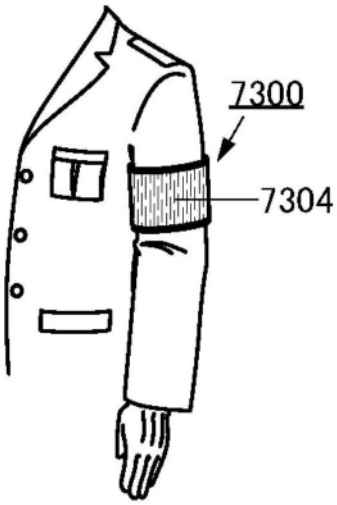


图26G

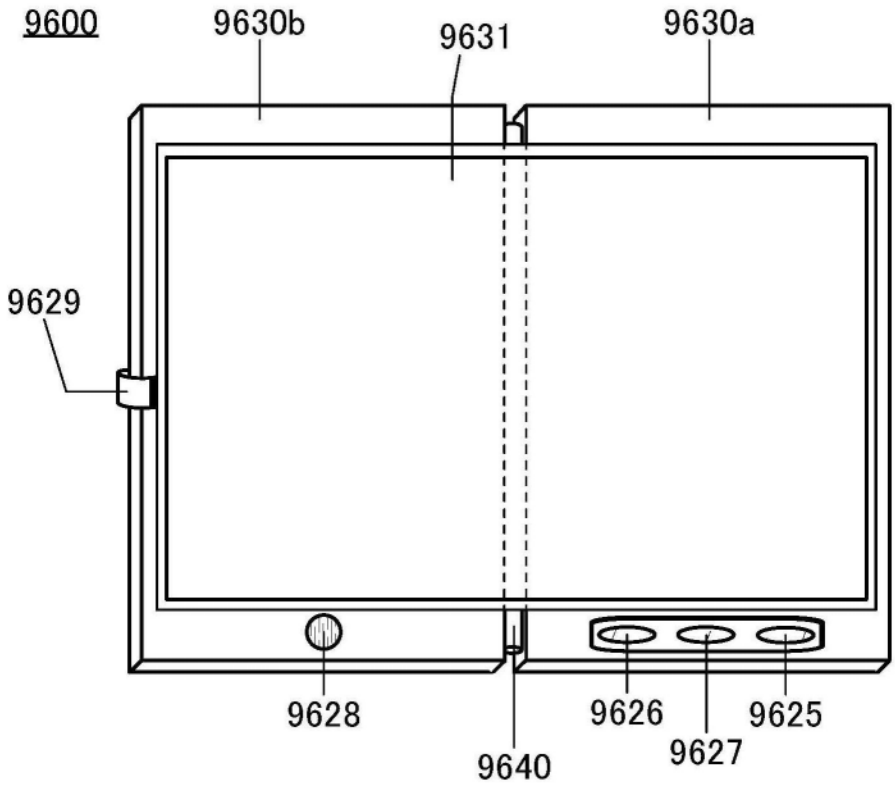

9600
9630b
9631
9630a
9629
9628
9640
9626
9627
9625

图27A

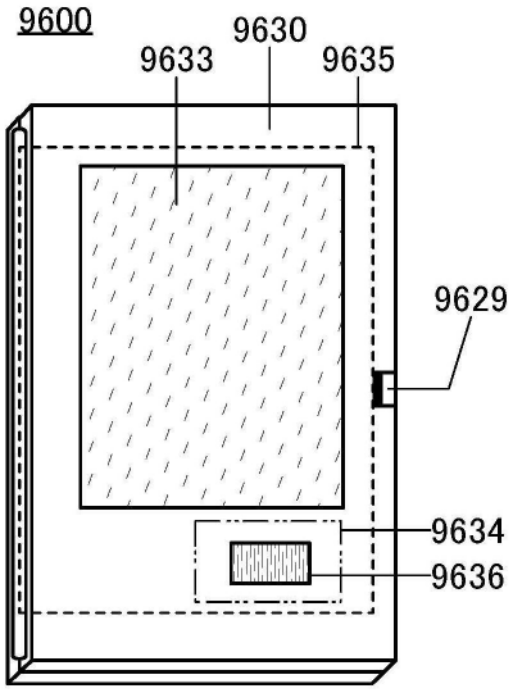

9600
9633
9630
9635
9629
9634
9636

图27B

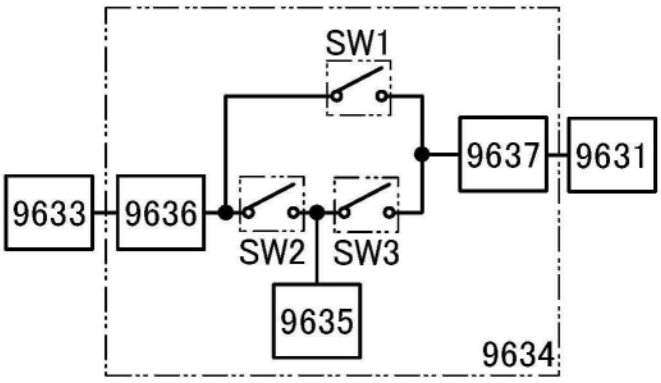


图27C

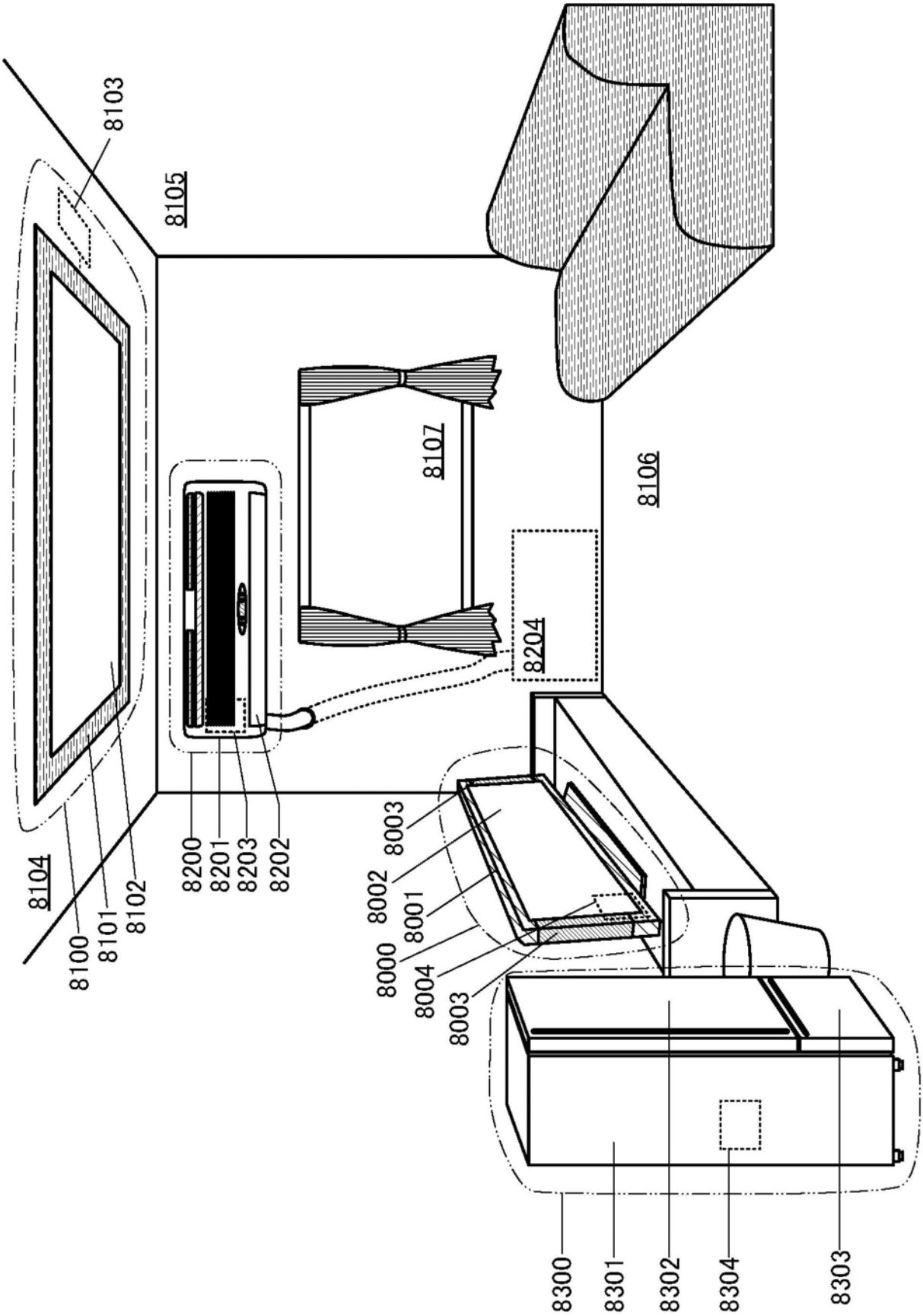

8103
8105
8107
8106
8204
8104
8100
8101
8102
8200
8201
8203
8202
8003
8002
8001
8000
8004
8003
8300
8301
8302
8304
8303

图28

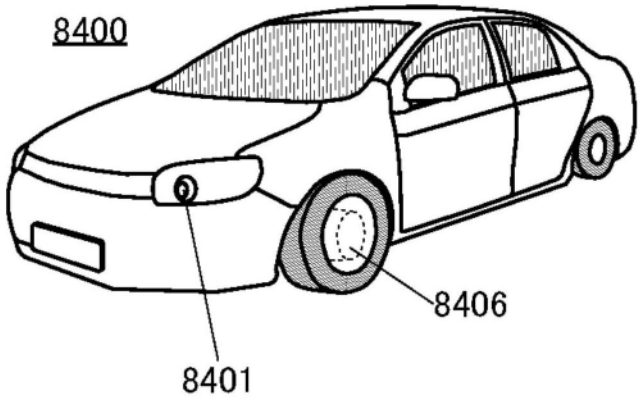


图29A

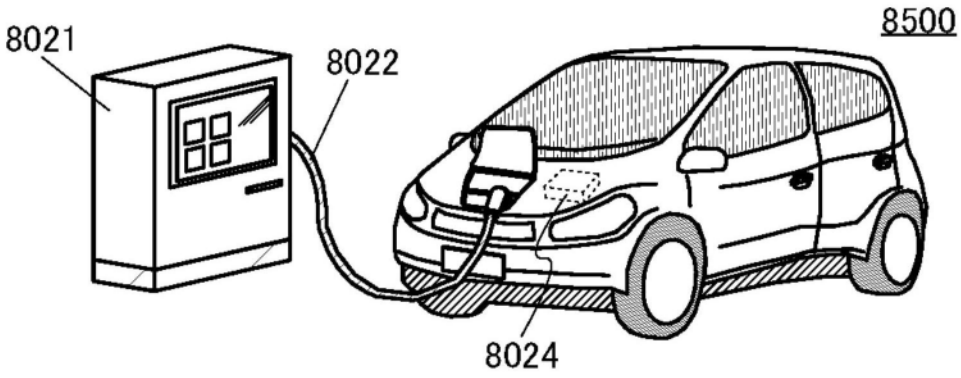


图29B

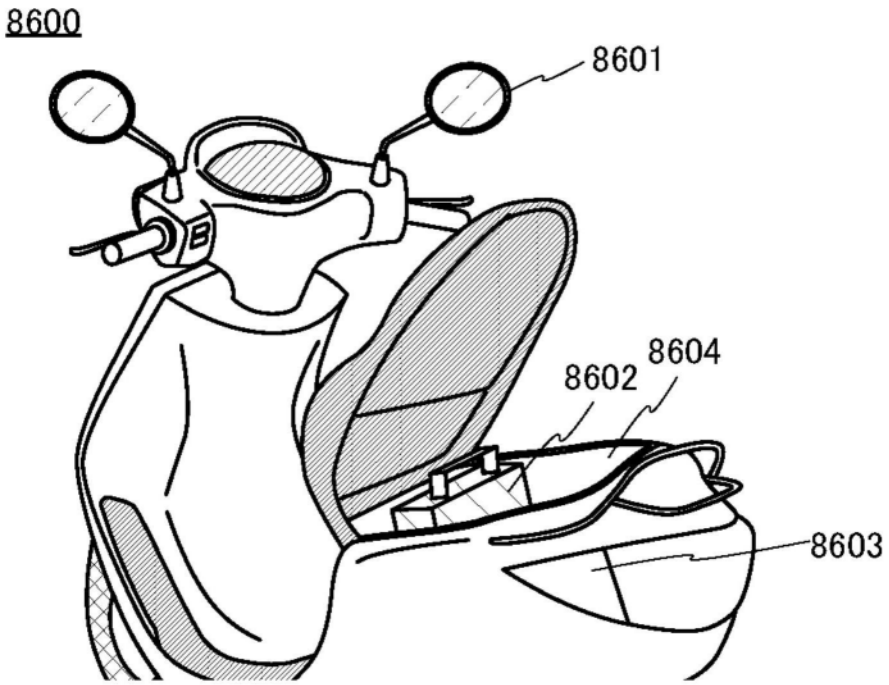


图29C

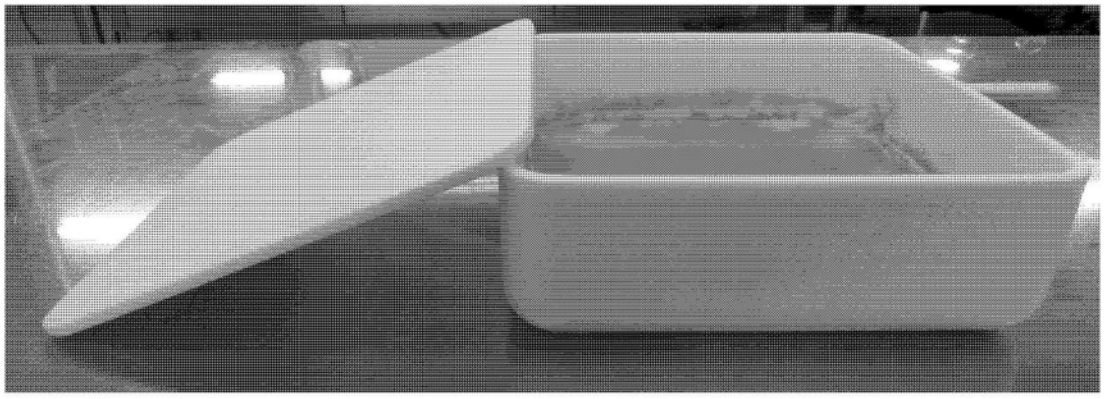


图30A

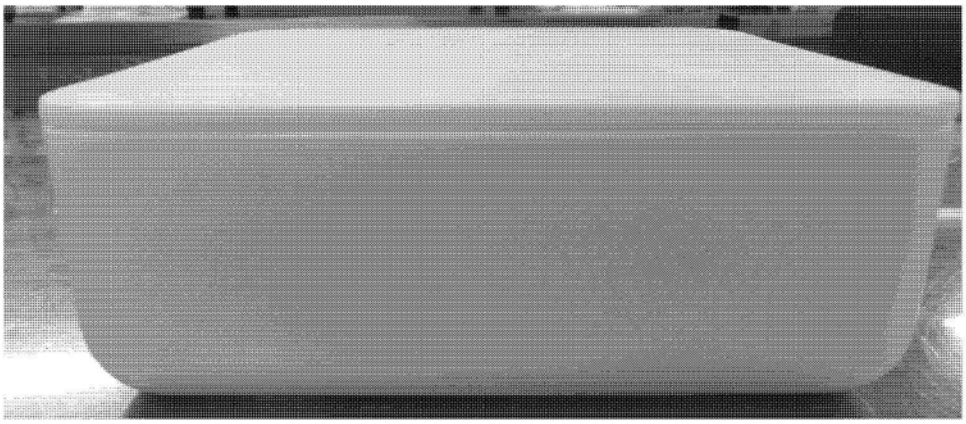


图30B

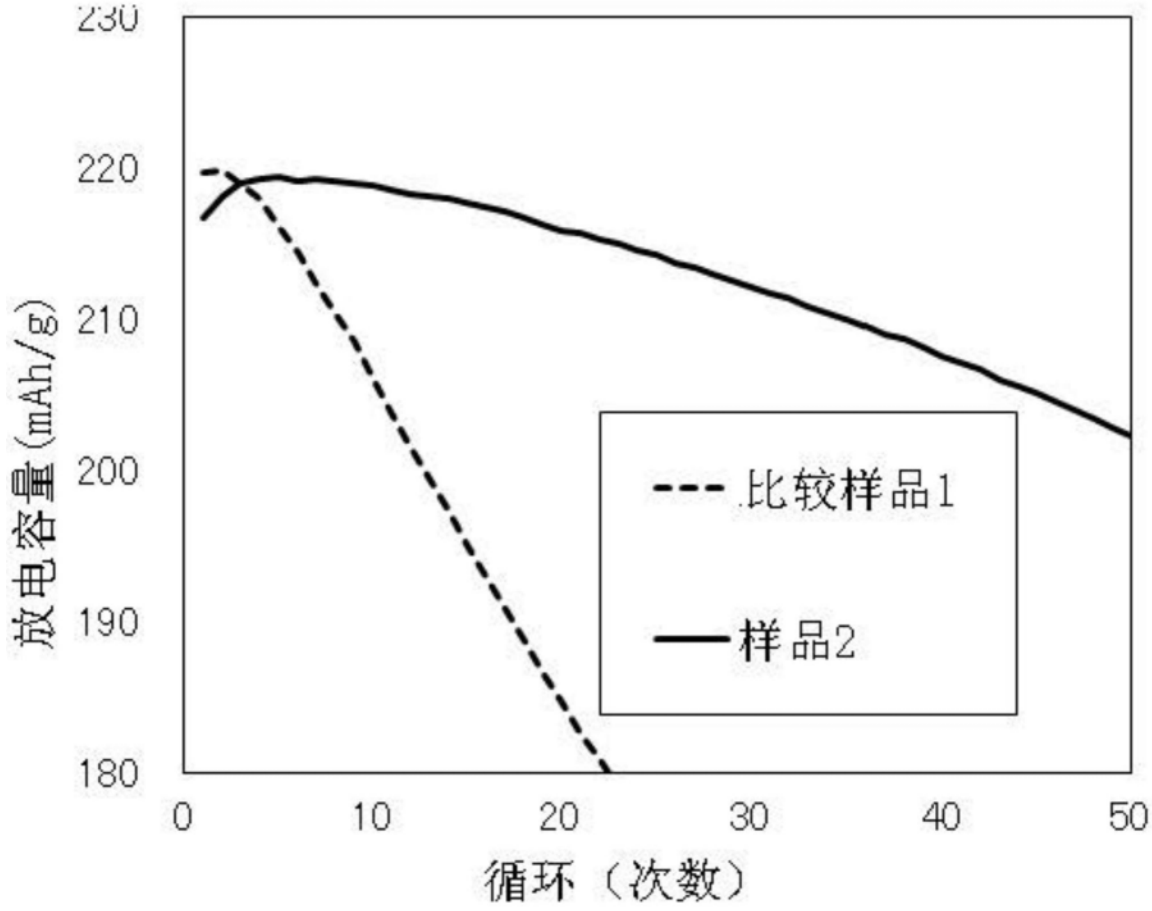


图31