



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116544491 A

(43) 申请公布日 2023. 08. 04

(21) 申请号 202310761910.0

(22) 申请日 2017.06.29

(30) 优先权数据

2016-133143 2016.07.05 JP

2016-133997 2016.07.06 JP

2017-002831 2017.01.11 JP

2017-030693 2017.02.22 JP

2017-084321 2017.04.21 JP

2017-119272 2017.06.19 JP

(62) 分案原申请数据

201780039613.8 2017.06.29

(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 落合辉明 川上贵洋 三上真弓

门马洋平 高桥正弘 鹤田彩惠

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

31100

专利代理师 宋俊寅

(51) Int.Cl.

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

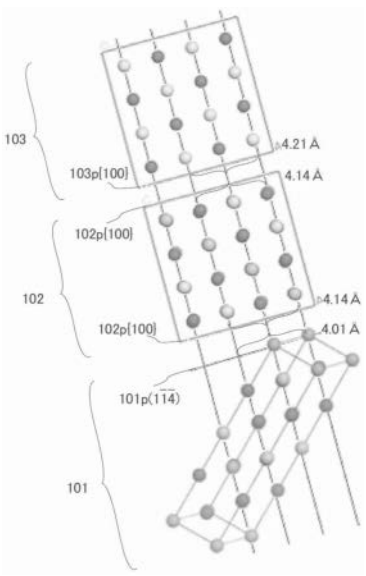
权利要求书3页 说明书57页 附图81页

(54) 发明名称

锂离子二次电池

(57) 摘要

本发明提供一种锂离子二次电池。在如钴酸锂等具有层状岩盐型晶体结构的正极活性物质的表层部设置有两种区域,其中内侧的区域为包含如钛等过渡金属的非整比化合物,而外侧的区域为如氧化镁等主族元素的化合物。该两种区域的每一个具有岩盐型晶体结构。内侧的层状岩盐型晶体结构和表层部的两种区域是拓扑衍生的,由此可以有效地抑制因充放电而发生的正极活性物质的晶体结构的变化。此外,因为与电解液接触的外包覆层使用在化学方面稳定的主族元素的化合物,所以可以提供一种循环特性优越的二次电池。



1. 一种锂离子二次电池,具有正极、负极以及电解液,
其中,所述正极具有包含钴酸锂的正极活性物质粒子,
所述正极活性物质粒子具有第一区域和第二区域,
所述第一区域具有层状岩盐型晶体结构,
所述第二区域具有岩盐型晶体结构,
所述第二区域存在于比所述第一区域更接近所述正极活性物质粒子的表面的区域,
所述正极活性物质粒子在所述第二区域包含钛、镁、氟和氧,
所述第一区域中的所述层状岩盐型晶体结构的晶体取向与所述第二区域中的所述岩盐型晶体结构的晶体取向实质上一致,

所述电解液包含碳酸亚乙烯酯。

2. 一种锂离子二次电池,具有正极、负极以及电解液,
其中,所述正极具有包含钴酸锂的正极活性物质粒子,
所述正极活性物质粒子具有第一区域和第二区域,
所述第一区域具有层状岩盐型晶体结构,
所述第二区域具有岩盐型晶体结构,
所述第二区域存在于比所述第一区域更接近所述正极活性物质粒子的表面的区域,
所述正极活性物质粒子在所述第二区域包含钛、镁、氟和氧,
所述第二区域是通过EDX线分析从所述正极活性物质粒子的表面在深度方向上检测出的镁浓度为峰值的1/5以上的区域,

所述第一区域中的所述层状岩盐型晶体结构的晶体取向与所述第二区域中的所述岩盐型晶体结构的晶体取向实质上一致,

所述电解液包含碳酸亚乙烯酯。

3. 一种锂离子二次电池,具有正极、负极以及电解液,
其中,所述正极具有包含钴酸锂的正极活性物质粒子,
所述正极活性物质粒子具有第一区域和第二区域,
所述第一区域具有层状岩盐型晶体结构,
所述第二区域具有岩盐型晶体结构,
所述第二区域存在于比所述第一区域更接近所述正极活性物质粒子的表面的区域,
所述正极活性物质粒子在所述第二区域包含钛、镁、氟和氧,
所述第一区域中的所述层状岩盐型晶体结构的晶体取向与所述第二区域中的所述岩盐型晶体结构的晶体取向实质上一致,

所述电解液所具有的电解质包含六氟磷酸锂,

所述电解液包含碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯和碳酸亚乙烯酯。

4. 一种锂离子二次电池,具有正极、负极以及电解液,
其中,所述正极具有包含钴酸锂的正极活性物质粒子,
所述正极活性物质粒子具有第一区域和第二区域,
所述第一区域具有层状岩盐型晶体结构,
所述第二区域具有岩盐型晶体结构,
所述第二区域存在于比所述第一区域更接近所述正极活性物质粒子的表面的区域,

所述正极活性物质粒子在所述第二区域包含钛、镁、氟和氧，

所述第二区域是通过EDX线分析从所述正极活性物质粒子的表面在深度方向上检测出的镁浓度为峰值的1/5以上的区域，

所述第一区域中的所述层状岩盐型晶体结构的晶体取向与所述第二区域中的所述岩盐型晶体结构的晶体取向实质上一致，

所述电解液所具有的电解质包含六氟磷酸锂，

所述电解液包含碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯和碳酸亚乙烯酯。

5. 一种锂离子二次电池，具有正极、负极以及电解液，

其中，所述正极具有包含钴酸锂的正极活性物质粒子，

所述正极活性物质粒子具有第一区域和第二区域，

所述第一区域具有层状岩盐型晶体结构，

所述第二区域具有岩盐型晶体结构，

所述第二区域存在于比所述第一区域更接近所述正极活性物质粒子的表面的区域，

所述正极活性物质粒子在所述第二区域包含钛、镁、氟和氧，

所述第一区域中的所述层状岩盐型晶体结构的晶体取向与所述第二区域中的所述岩盐型晶体结构的晶体取向实质上一致，

所述电解液所具有的电解质包含六氟磷酸锂，

所述电解液包含碳酸亚乙烯酯和丙磺酸内酯。

6. 一种锂离子二次电池，具有正极、负极以及电解液，

其中，所述正极具有包含钴酸锂的正极活性物质粒子，

所述正极活性物质粒子具有第一区域和第二区域，

所述第一区域具有层状岩盐型晶体结构，

所述第二区域具有岩盐型晶体结构，

所述第二区域存在于比所述第一区域更接近所述正极活性物质粒子的表面的区域，

所述正极活性物质粒子在所述第二区域包含钛、镁、氟和氧，

所述第二区域是通过EDX线分析从所述正极活性物质粒子的表面在深度方向上检测出的镁浓度为峰值的1/5以上的区域，

所述第一区域中的所述层状岩盐型晶体结构的晶体取向与所述第二区域中的所述岩盐型晶体结构的晶体取向实质上一致，

所述电解液所具有的电解质包含六氟磷酸锂，

所述电解液包含碳酸亚乙烯酯和丙磺酸内酯。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的锂离子二次电池，

其中所述电解液还包含己二腈。

8. 根据权利要求1至6中任一项所述的锂离子二次电池，

其中所述氟的浓度峰位于从所述正极活性物质粒子的表面到3nm深度为止的区域内。

9. 根据权利要求1至6中任一项所述的锂离子二次电池，

其中所述氟的浓度峰位于从所述正极活性物质粒子的表面到1nm深度为止的区域内。

10. 根据权利要求1至6中任一项所述的锂离子二次电池，

其中所述氟的浓度峰位于从所述正极活性物质粒子的表面到0.5nm深度为止的区域

内。

11. 根据权利要求1至6中任一项所述的锂离子二次电池，
其中在X射线光电子能谱分析中，当钴的浓度为1时，所述钛的浓度的相对值为0.05以上且0.4以下。

12. 根据权利要求1至6中任一项所述的锂离子二次电池，
其中在X射线光电子能谱分析中，当钴的浓度为1时，所述镁的浓度的相对值为0.4以上且1.5以下。

13. 根据权利要求1至6中任一项所述的锂离子二次电池，
其中正极还具有导电助剂，
所述导电助剂具有碳纤维、石墨烯或多层石墨烯。

14. 根据权利要求1至6中任一项所述的锂离子二次电池，
其中所述钛、所述镁、所述氟和所述氧存在于从所述正极活性物质粒子的表面在深度方向上到5nm为止的范围内。

锂离子二次电池

本发明申请是国际申请号为PCT/IB2017/053896,国际申请日为2017年6月29,进入中国国家阶段的申请号为201780039613.8,名称为“正极活性物质、正极活性物质的制造方法以及二次电池”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

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

[0002] 在本说明书中,蓄电装置是指具有蓄电功能的所有元件及装置。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等都包括在蓄电装置的范畴内。

[0003] 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开发很活跃。尤其是,随着移动电话、智能手机、平板、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、如混合动力汽车(HEV)、电动汽车(EV)或插电式混合动力汽车(PHEV)等新一代清洁能源汽车等的半导体产业的发展,高输出、高能量密度的锂离子二次电池的需求量剧增,作为能够再充电的能量供应源,成为现代信息化社会的必需品。

[0005] 作为目前锂离子二次电池被要求的特性,可以举出:更高能量密度化、循环特性的提高、各种工作环境下的安全性及长期可靠性的提高等。

[0006] 为此,已在研究正极活性物质的改善,以提高锂离子二次电池的循环特性及容量(专利文献1及专利文献2)。

[参考文献]

[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2015-201432号公报

发明内容

[0008] 就对锂离子二次电池及用于该锂离子二次电池的正极活性物质的研发,在充放电特性、循环特性、可靠性、安全性或成本上有改善的余地。

[0009] 本发明的一个实施方式的目的之一是提供一种通过被用于锂离子二次电池而抑制充放电循环中的容量减少的正极活性物质。此外,本发明的一个实施方式的目的之一是提供一种大容量二次电池。此外,本发明的一个实施方式的目的之一是提供一种充放电特

性优良的二次电池。此外,本发明的一个实施方式的目的之一是提供一种安全性或可靠性高的二次电池。

[0010] 此外,本发明的一个实施方式的目的之一是提供一种新颖的物质、活性物质粒子、二次电池或它们的制造方法。

[0011] 注意,这些目的的记载不妨碍其他目的的存在。本发明的一个实施方式并不需要达到所有上述目的。此外,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。

[0012] 为了达到上述目的,在本发明的一个实施方式中,在正极活性物质的表层部设置有与该正极活性物质的内部的区域不同的两种区域。内侧的区域优选包含非整比化合物,而外侧的区域优选包含整比化合物。

[0013] 此外,内侧的区域优选包含钛,而外侧的区域优选包含镁。再者,这些两种区域可以重叠。

[0014] 此外,内侧的区域优选通过如溶胶-凝胶法等涂敷法而形成,而外侧的区域优选通过伴随加热的偏析而形成。

[0015] 本发明的一个实施方式是一种包括第一区域、第二区域以及第三区域的正极活性物质。第一区域存在于正极活性物质的内部。第二区域及第三区域存在于正极活性物质的表层部。第三区域存在于比第二区域更靠近正极活性物质的表面。第一区域包含锂及第一过渡金属的氧化物,并具有层状岩盐型晶体结构。第二区域包含具有第二过渡金属的氧化物的非整比化合物,该非整比化合物具有岩盐型晶体结构。第三区域包含具有主族元素的化合物,该主族元素的化合物具有岩盐型晶体结构。

[0016] 在上述结构中,第一过渡金属优选为钴,第二过渡金属优选为钛,并且主族元素的化合物优选为氧化镁。

[0017] 在上述结构中,第三区域也可以包含氟。再者,第二区域和第三区域也可以都包含钴。

[0018] 在上述结构中,第一区域的晶体取向与第二区域的晶体取向优选部分一致,而第二区域的晶体取向与第三区域的晶体取向优选部分一致。

[0019] 在上述结构中,第一区域中的层状岩盐型晶体结构的(1-1-4)面或正交于该(1-1-4)面的面与第二区域中的岩盐型晶体结构的{100}面之间的失配度优选为0.12以下,而第二区域中的岩盐型晶体结构的{100}面与第三区域中的岩盐型晶体结构的{100}面之间的失配度优选为0.12以下。

[0020] 本发明的另一个实施方式是一种包含锂、钛、钴、镁、氧以及氟的正极活性物质。在存在于正极活性物质的表层部并通过X射线光电子光谱被测量的钴的浓度为1的情况下,钛的浓度为0.05以上且0.4以下,镁的浓度为0.4以上且1.5以下,并且氟的浓度为0.05以上且1.5以下。

[0021] 本发明的另一个实施方式是一种正极活性物质的形成方法,包括:混合锂源、钴源、镁源以及氟源的步骤;在800℃以上且1100℃以下的温度下加热锂源、钴源、镁源以及氟源的混合物2小时以上且20小时以下,以得到包含锂、钴、镁、氧以及氟的粒子的步骤;将钛醇盐溶解于醇的步骤;将包含锂、钴、镁、氧以及氟的粒子混合在钛醇盐的醇溶液中并在包含水蒸气的气氛中搅拌的步骤;从混合液中收集沉积物的步骤;以及在包含氧的气氛中在

500℃以上且1200℃以下的温度下加热所收集的沉积物50小时以下的步骤。

[0022] 在上述形成方法中,锂源中的锂的原子个数与钴源中的钴的原子个数的比例优选为 $1.00 \leq \text{Li/Co} < 1.07$ 。

[0023] 在上述形成方法中,镁源中的镁的原子个数与氟源中的氟的原子个数的比例优选为 $\text{Mg:F} = 1:x (1.5 \leq x \leq 4)$ 。

[0024] 在上述形成方法中,镁源中的镁的原子个数优选为钴源中的钴的原子个数的0.5at%以上且1.5at%以下。

[0025] 在上述形成方法中,可以分别使用碳酸锂、氧化钴、氧化镁以及氟化锂作为锂源、钴源、镁源以及氟源。

[0026] 通过使用包覆膜覆盖上述正极活性物质的表面以保护上述晶体结构,可以抑制伴随充放电循环的容量的降低。作为覆盖正极活性物质的表面的包覆膜,使用包含碳的包覆膜(包含石墨烯化合物的膜)或包含锂或电解液的分解生成物的包覆膜。

[0027] 尤其是,优选使用喷雾干燥设备得到正极活性物质的表面被氧化石墨烯覆盖的粉体。喷雾干燥设备是利用通过对悬浮液供应热风来去除分散介质的喷雾干燥法的制造设备。

[0028] 反复进行充放电循环,这有可能导致正极活性物质的粒子的如开裂或分割等变形。由于这种变形,暴露正极活性物质的新的表面,该表面与电解液接触来引起分解反应,使得二次电池的循环特性及充放电特性劣化。

[0029] 因此,优选设置包覆膜,以防止正极活性物质的粒子的如开裂或分割等变形。

[0030] 但是,在形成悬浮液并使用自转公转搅拌机进行搅拌以使用每单位体积的重量比较轻的氧化石墨烯包覆每单位体积的重量重的正极活性物质的表面的情况下,包覆不充分。

[0031] 因此,为了使用氧化石墨烯覆盖正极活性物质的粒子的表面,优选使用如下方法:混合氧化石墨烯和极性溶剂(水等)并进行超声波处理,对其混合正极活性物质的粒子来准备悬浮液,之后使用喷雾干燥设备生成干燥粉体。如此生成的干燥粉体有时被称为复合体。

[0032] 从喷雾干燥设备喷射的喷雾液的一滴的尺寸取决于喷嘴直径。

[0033] 在粒径小于喷嘴直径的情况下,在从喷嘴喷射的喷雾液的一滴内存在着多个粒子。当观察最大粒径小于喷嘴直径的条件下的干燥后的粒子表面时,确认到该表面包覆有氧化石墨烯的部分,但是包覆还不充分。

[0034] 喷雾干燥设备的喷嘴直径优选实质上等于正极活性物质的最大粒径,这是因为可以提高活性物质的覆盖率。再者,当形成正极活性物质时,优选将正极活性物质的最大粒径调节为实质上等于喷嘴直径的尺寸。

[0035] 因为氧化石墨烯容易分散于水中,所以通过使用超声波进行搅拌,可以形成水和氧化石墨烯的悬浮液。对该悬浮液加入正极活性物质,将其使用喷雾干燥设备喷射,由此可以得到正极活性物质表面被氧化石墨烯覆盖的粉体。

[0036] 氧化石墨烯的量越多,悬浮液的酸性越强。这有可能导致蚀刻正极活性物质的表面的一部分(例如,包含Mg或F的 LiCoO_2)。由此,优选将喷射之前的悬浮液的氢离子指数(pH)调整为接近大约pH7,即接近中性,或者为pH8以上,即为碱性。对于该pH调整,优选使用LiOH水溶液。例如,在使用 LiCoO_2 作为正极活性物质并只使用纯水作为悬浮液的分散介质

的情况下,正极活性物质的表面有时被损伤。由此,通过使用乙醇和水的混合液作为悬浮液的分散介质,可以减少对活性物质表面的损伤。

[0037] 通过使用上述方法形成悬浮液,可以高效地准备其表面被氧化石墨烯覆盖的正极活性物质。在该表面被氧化石墨烯覆盖的情况下,可以防止正极活性物质的粒子的如开裂或分割等变形。此外,其表面被氧化石墨烯覆盖的正极活性物质即使在形成之后被暴露于大气等也可以抑制变质或劣化等。这里,“形成之后”是指从正极活性物质形成结束到包含该正极活性物质的二次电池形成开始的期间,并包括正极活性物质的储存及运输等。此外,通过形成包覆膜,可以防止正极活性物质与电解液直接接触来引起反应,由此使用该包覆膜的二次电池具有高可靠性。

[0038] 作为喷雾干燥法,可以使用公知的设备,例如,可以使用逆流加压喷嘴式喷雾干燥设备、逆并流加压喷嘴式喷雾干燥设备。

[0039] 当用于二次电池时,覆盖活性物质表面的氧化石墨烯也可以被还原。该被还原的氧化石墨烯有时被称为“RGO(Reduced Graphene Oxide:还原氧化石墨烯)”。有时在RGO中,一部分氧原子在作为结合于碳的氧或包含氧的原子团的状态下残留。例如,RGO包含环氧基、如羧基等羰基或羟基等官能团。

[0040] 本发明的另一个实施方式是一种包括包含上述正极活性物质或被包覆膜覆盖的上述正极活性物质的正极、负极的二次电池。

[0041] 二次电池可以具有符合所使用的装置的形状的各种形状,例如,圆筒型形状、角型形状、硬币型形状、压型(平板)型形状。

[0042] 根据本发明的一个实施方式,可以提供一种通过被用于锂离子二次电池而抑制充放电循环中的容量减少的正极活性物质。此外,可以提供一种充放电特性优良的二次电池。此外,可以提供一种安全性或可靠性高的二次电池。此外,可以提供一种新颖的物质、活性物质粒子、二次电池或它们的形成方法。

附图说明

[0043] 在附图中:

图1A至图1C是说明正极活性物质的例子的图;

图2A和图2B是说明正极活性物质的晶体结构的图;

图3是说明正极活性物质的晶体结构的图;

图4A-1、图4A-2、图4A-3、图4B、图4C、图4D-1以及图4D-2是说明溶胶-凝胶法的图;

图5A至图5C是说明包含在正极活性物质中的元素的偏析模型的图;

图6A至图6D是说明包含在正极活性物质中的元素的偏析模型的图;

图7A和图7B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8A至图8C是说明二次电池的充电方法的图;

图9A至图9D是说明二次电池的充电方法的图;

图10是说明二次电池的放电方法的图;

图11A至图11C是说明硬币型二次电池的图;

图12A至图12D是说明圆筒型二次电池的图;

图13A和图13B是说明二次电池的例子的图;

图14A-1、图14A-2、图14B-1以及图14B-2是说明二次电池的例子的图；

图15A和图15B是说明二次电池的例子的图；

图16是说明二次电池的例子的图；

图17A至图17C是说明层压型二次电池的图；

图18A和图18B是说明层压型二次电池的图；

图19是示出二次电池的外观的图；

图20是示出二次电池的外观的图；

图21A至图21C是示出二次电池的形成方法的图；

图22A、图22B1、图22B2、图22C以及图22D是说明可弯曲的二次电池的图；

图23A和图23B是说明可弯曲的二次电池的图；

图24A至图24H是说明电子设备的例子的图；

图25A至图25C是说明电子设备的例子的图；

图26是说明电子设备的例子的图；

图27A至图27C是说明电子设备的例子的图；

图28是实施例1的正极活性物质的透射电子显微镜图像；

图29A1、图29A2、图29B1、图29B2、图29C1以及图29C2是实施例1的正极活性物质的透射电子显微镜图像的FFT图像；

图30A1、图30A2、图30B1、图30B2、图30C1以及图30C2是实施例1的正极活性物质的元素分布图；

图31A1、图31A2、图31B1、图31B2、图31C1以及图31C2是实施例1的对比例例子的正极活性物质的元素分布图；

图32是示出实施例1的正极活性物质的TEM-EDX线分析结果的图；

图33是示出实施例1的二次电池的充放电特性的图；

图34是示出实施例1的对比例例子的二次电池的充放电特性的图；

图35是示出实施例1的二次电池的循环特性的图；

图36是示出实施例1的二次电池的循环特性的图；

图37A、图37B1、图37B2、图37C1、图37C2、图37D1、图37D2、图37E1以及图37E2是实施例2的对比例例子的TEM-EDX面分析图像；

图38A、图38B1、图38B2、图38C1、图38C2、图38D1、图38D2、图38E1以及图38E2是实施例2的正极活性物质的TEM-EDX面分析图像；

图39A、图39B1、图39B2、图39C1、图39C2、图39D1、图39D2、图39E1以及图39E2是实施例2的对比例例子的TEM-EDX面分析图像；

图40A、图40B1、图40B2、图40C1、图40C2、图40D1、图40D2、图40E1以及图40E2是实施例2的正极活性物质的TEM-EDX面分析图像；

图41A和图41B是示出实施例2的EDX点分析结果的图；

图42A和图42B是示出实施例2的EDX点分析结果的图；

图43是示出实施例2的二次电池的充放电率特性的图；

图44是示出实施例2的二次电池的温度特性的图；

图45是示出实施例2的二次电池的循环特性的图；

图46A和图46B是示出实施例3的正极活性物质的XPS分析结果的图；
图47A和图47B是示出包含实施例3的正极活性物质的二次电池的循环特性的图；
图48是示出包含实施例3的正极活性物质的二次电池的循环特性的图；
图49是示出包含实施例3的正极活性物质的二次电池的循环特性的图；
图50A至图50C是示出包含实施例3的正极活性物质的二次电池的充放电特性的图；
图51A至图51C是实施例4的正极活性物质的SEM图像；
图52A-1、图52A-2、图52B-1、图52B-2、图52C-1以及图52C-2是实施例4的正极活性物质的SEM-EDX图像；
图53是实施例5的工序流程图；
图54是说明实施例5的喷雾干燥设备的图；
图55是示出实施例5的本发明的一个实施方式的TEM图像；
图56是示出实施例5的本发明的一个实施方式的SEM图像；
图57是示出实施例5的对比例子的SEM图像；
图58A和图58B是实施例5的作为导电助剂包含石墨烯化合物的活性物质层的截面图。

具体实施方式

[0044] 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。

[0045] 注意,在本说明书中说明的各附图中,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,各构成要素不局限于其大小,并不局限于各构成要素之间的相对大小。

[0046] 注意,在本说明书等所说明的本发明的结构中,在不同附图之间共同使用同一符号表示同一部分或具有相同功能的部分而省略其重复说明。此外,有时使用同一阴影线表示具有相同功能的部分,而不特别附加附图标记。

[0047] 在本说明书等中,以密勒指数表示晶面和取向。在使用密勒指数的情况下,在结晶学上,对数字附上上标横线。但是,在本说明书等中,由于专利申请中的符号限定,有时对数字前附上- (负数符号)来表示晶面和取向,代替对数字附上上标横线。此外,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“()”表示示出晶面的个别方位,以“{ }”表示具有等价对称性的集合面。在附图中,采用对数字附上上标横线来表示晶面和取向的结晶学上的正式表现。此外,1Å是 10^{-10}m 。

[0048] 在本说明书等中,偏析是指在包含多个元素(例如A、B、C)的固体中某个元素(例如,B)不均匀地分布的现象。

[0049] 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晶体结构是指如下晶体结构:具有阳离子和阴离子交替排列的岩盐型离子排列,过渡金属和锂有规律地排列而形成二维平面,因此其中锂可以二维扩散。此外,也可以包括阳离子或阴离子的

空位等缺陷。严格而言,层状岩盐型晶体结构有时为岩盐型结晶的晶格变形的结构。

[0050] 在本说明书等中,岩盐型晶体结构是指其中阳离子和阴离子交替排列的结构。此外,也可以包括阳离子或阴离子的空位。

[0051] 层状岩盐型结晶及岩盐型结晶中的阴离子构成立方最紧密堆积结构(面心立方晶格结构)。当层状岩盐型结晶和岩盐型结晶接触时,存在阴离子所构成的立方最紧密堆积结构的取向一致的晶面。层状岩盐型结晶的空间群为 $R-3m$,即与一般的岩盐型结晶的空间群 $Fm-3m$ 及具有最简单的对称性的岩盐型结晶的空间群 $Fd-3m$ 不同,因此层状岩盐型结晶与岩盐型结晶的满足上述条件的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实质上一致。

[0052] 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一致。此外,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中的立方最紧密堆积结构的取向彼此一致时,可以观察到层状岩盐型结晶和岩盐型结晶中的明线和暗线的反复所形成的角度为5度以下更优选为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、氟等轻元素,在此情况下,可以根据金属元素的排列判断取向的一致。

[0053] 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”。此外,将二维界面的结构有类似性的晶体生长称为“外延生长”。此外,将具有三维的结构上的相似性或者在结晶学上具有相同的取向的状态称为“拓扑衍生”。因此,在是拓扑衍生的情况下,当观察截面的一部分时,两个区域(例如,基底区域和因生长而形成的区域)的结晶取向实质上一致。

[0054] (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。正极活性物质100是指能够以电化学的方式嵌入和脱嵌锂离子的包含过渡金属的物质。如图1A所示,正极活性物质100在其内部包括第一区域101并在其表层部包括第二区域102及第三区域103。

[0055] 如图1B所示,第二区域102不一定需要覆盖第一区域101整体。同样地,第三区域103不一定需要覆盖第二区域102整体。第三区域103可以与第一区域101接触的方式存在。

[0056] 第二区域102及第三区域103的厚度也可以根据位置而不同。

[0057] 此外,第三区域103可以存在于正极活性物质100的内部。例如,在第一区域101是多晶的情况下,第三区域103可以存在于晶界附近。此外,第三区域103也可以存在于正极活性物质100的有结晶缺陷的部分、裂缝部分或它们的附近。在图1B中,以虚线表示晶界的一部分。在本说明书等中,结晶缺陷是指可以在TEM图像等中观察的缺陷,即在结晶中进入其他元素的结构、空洞等。此外,裂缝部分是指如图1C所示的裂缝部106那样形成在粒子中的裂缝或损伤。

[0058] 与此同样,如图1B所示,第二区域102可以存在于正极活性物质100的内部。例如,

在第一区域101是多晶的情况下,第二区域102也可以存在于晶界附近。此外,第二区域102也可以存在于正极活性物质100的有结晶缺陷的部分、裂缝部分或它们的附近。此外,位于正极活性物质100的内部第三区域103与第二区域102重叠。

[0059] <第一区域101>

第一区域101包含锂和第一过渡金属的复合氧化物。换言之,第一区域101包含锂、第一过渡金属以及氧。

[0060] 锂和第一过渡金属的复合氧化物优选具有层状岩盐型晶体结构。

[0061] 作为第一过渡金属,可以只使用钴,也可以使用钴和锰,或者,可以使用钴、锰以及镍。

[0062] 就是说,第一区域可以包含钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、用锰取代钴的一部分的钴酸锂、镍-锰-钴酸锂等。除了过渡金属以外,第一区域101还可以包括如铝等过渡金属以外的金属。

[0063] 第一区域101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及第三区域大。

[0064] 具有层状岩盐型晶体结构的材料具有高放电能量或者因锂能够二维扩散而具有低电阻等的特征,所以该结构是作为第一区域101优选的。此外,当第一区域101具有层状岩盐型晶体结构时,意外的是,后述的镁等主族元素的偏析容易发生。

[0065] 第一区域101既可以是单晶,又可以是多晶。例如,第一区域101可以为晶粒尺寸的平均为280nm以上且630nm以下的多晶。在第一区域101是多晶的情况下,有时可以通过TEM等观察晶界。此外,从XRD的半宽计算出结晶粒径的平均。

[0066] 因为多晶具有明显的晶体结构,所以确保充分的锂离子的二维扩散路径。并且,与单晶相比,多晶的生产更容易,所以多晶是作为第一区域101优选的。

[0067] 此外,第一区域101整体不一定需要具有层状岩盐型晶体结构。例如,第一区域101的一部分可以为非晶或者具有其他晶体结构。

[0068] <第二区域102>

第二区域102包含第二过渡金属的氧化物。也就是说,第二区域102包含第二过渡金属及氧。

[0069] 作为第二过渡金属,优选使用非整比金属。也就是说,第二区域102优选包含非整比化合物。例如,作为第二过渡金属,可以使用钛、钒、锰、铁、铬、铌、钴、锌、锆、镍等中的至少一个。注意,第二过渡金属优选为与第一过渡金属不同的元素。

[0070] 在本说明书等中,非整比金属是指能够具有多个原子价的金属。此外,非整比化合物是指能够具有多个原子价的金属和其它元素的化合物。

[0071] 此外,第二区域102优选具有岩盐型晶体结构。

[0072] 第二区域102用作连接第一区域101和后面描述的第三区域103的缓冲区域。在非整比化合物中,原子间距离可以根据包含在非整比化合物中的金属的价的变化而改变。此外,在非整比化合物中,常常形成阳离子或阴离子空位、位错(所谓的Magneli相)。由此,用作缓冲区域的第二区域102可以吸收产生在第一区域101与第三区域103之间的歪斜。

[0073] 此外,第二区域102除了包含第二过渡金属和氧以外还可以包含锂。例如,也可以

包含钛酸锂、锰酸锂等。再加上,第二区域102也可以包含后面描述的第三区域103所包含的主族元素。第二区域102因用作缓冲区域而优选包含如锂等第一区域101所包含的元素和第三区域103所包含的元素。

[0074] 也就是说,第二区域102可以包含钛酸锂、氧化钛、氧化钒、氧化锰、氧化铁、氧化铜、氧化铬、氧化铌、氧化钴、氧化锌等。

[0075] 此外,第二区域102可以包含第一过渡金属。例如,可以在包含第一过渡金属的复合氧化物的第一过渡金属位置的一部分存在着第二过渡金属。

[0076] 例如,在第二过渡金属为钛的情况下,钛可以作为氧化钛(TiO_2)或钛酸锂(LiTiO_2)存在于第二区域102中。或者,在第二区域102中,可以用钛取代包含锂和第一过渡金属的复合氧化物的第一过渡金属位置的一部分。

[0077] 再者,第二区域102也可以包含氟。

[0078] 第二区域102的晶体结构优选与后面描述的第三区域103相同。在此情况下,第二区域102和第三区域103的晶体取向容易一致。

[0079] 第二区域102优选具有岩盐型晶体结构,但是第二区域102的整体不一定需要具有岩盐型晶体结构。例如,第二区域102也可以具有如尖晶石型晶体结构、橄榄石型晶体结构、刚玉晶体结构、金红石晶体结构等其他晶体结构。

[0080] 此外,只要保持六个氧原子与阳离子相邻的结构,晶体结构就可以具有歪斜。此外,也可以在第二区域102的一部分存在着阳离子空位。

[0081] 此外,第二区域102的一部分也可以为非晶。

[0082] 当第二区域102过薄时作为缓冲区域的功能降低,但是,当第二区域102过厚时有可能导致容量的减少。因此,第二区域102优选在离正极活性物质100的表面有20nm,优选有10nm(在深度方向上)的位置存在。第二过渡金属可以具有浓度梯度。

[0083] <第三区域103>

第三区域103包含主族元素的化合物。主族元素的化合物是整比化合物。作为主族元素的化合物,优选使用由在电化学方面稳定的主族元素构成的化合物,例如,可以使用氧化镁、氧化钙、氧化铍、氟化锂、氟化钠中的至少一个。

[0084] 当将正极活性物质100用于二次电池时,第三区域103与电解液接触。由此,作为用于第三区域103的材料,优选使用很少发生充放电过程中的电化学方面的改变并不容易因与电解液接触而变质的材料。作为整比化合物且在电化学方面稳定的主族元素的化合物优选用于第三区域103。正极活性物质100在其表层部包括第三区域103,以提高二次电池的充放电的稳定性。这里,二次电池的稳定性高是指第一区域101中的包含锂和第一过渡金属的复合氧化物的晶体结构更稳定。或者,是指:即使反复进行了充放电之后也很少改变二次电池的容量;即使反复进行了充放电之后也抑制包含在正极活性物质100中的金属的价的变化。

[0085] 第三区域103可以包含氟。在第三区域103包含氟的情况下,可以用氟取代主族元素的化合物中的部分阴离子。

[0086] 通过用氟取代主族元素的化合物中的部分阴离子,可以提高锂的扩散性。由此,第三区域103不容易妨碍充放电。此外,在氟存在于正极活性物质粒子的表层部的情况下,对电解液分解而产生的氢氟酸的抗腐蚀性有时得到提高。

[0087] 再者,第三区域103也可以包含锂、第一过渡金属以及第二过渡金属。

[0088] 包含在第三区域103中的主族元素的化合物优选具有岩盐型晶体结构。在第三区域103具有岩盐型晶体结构的情况下,第三区域103和第二区域102的晶体取向容易一致。当第一区域101、第二区域102以及第三区域103的晶体取向实质上一致时,第二区域102及第三区域103可以用作更稳定的包覆层。

[0089] 但是,第三区域103的整体不一定需要具有岩盐型晶体结构。例如,第三区域103也可以具有如尖晶石型晶体结构、橄榄石型晶体结构、刚玉晶体结构、金红石晶体结构等其他晶体结构。

[0090] 此外,只要保持六个氧原子与阳离子相邻的结构,晶体结构就可以具有歪斜。此外,也可以在第三区域103的一部分存在着阳离子空位。

[0091] 此外,第三区域103的一部分也可以为非晶。

[0092] 当第三区域103过薄时提高充放电的稳定性的功能降低,但是,当第三区域103过厚时有可能导致容量的减少。因此,第三区域103的厚度优选为0.5nm以上且50nm以下,更优选为0.5nm以上且2nm以下。

[0093] 在第三区域103包含氟的情况下,氟优选在氟化镁(MgF_2)、氟化锂(LiF)以及氟化钴(CoF_2)以外的结合状态下存在。具体而言,当对正极活性物质100的表面附近进行XPS分析时,氟的键能峰优选位于682eV以上且685eV以下,更优选为684.3eV左右。该键能不相当于 MgF_2 、氟化锂、氟化钴的键能。

[0094] 在本说明书等中,XPS分析中的一个元素的键能的峰位置是指在相当于该元素的键能的范围内得到最强能谱的键能值。

[0095] 一般来说,当反复进行充放电时,在正极活性物质中引起如下副反应:如锰、钴、镍等第一过渡金属溶解于电解液;氧脱离;以及晶体结构变得不稳定,使得正极活性物质劣化。但是,本发明的一个实施方式的正极活性物质100包括用作缓冲区域的第二区域102和在电化学方面稳定的第三区域103。由此,可以有效地抑制第一过渡金属的溶解,使得包含在第一区域101中的锂和过渡金属的复合氧化物的晶体结构变得更稳定。其结果是,可以大幅度提高包含正极活性物质100的二次电池的循环特性。此外,当在高于4.3V(vs. Li/Li^+)的电压,尤其是,4.5V(vs. Li/Li^+)以上的高电压下进行充放电的情况下,本发明的一个实施方式的结构发挥显著的效果。

[0096] <异质外延生长及拓扑衍生>

第二区域102优选从第一区域101异质外延生长而形成。此外,第三区域103优选从第二区域102异质外延生长而形成。异质外延生长而形成的区域成为其晶体取向与用作基底的区域在三维上实质上一致的拓扑衍生。由此,第一区域101、第二区域102以及第三区域103可以是拓扑衍生的。

[0097] 当从第一区域101至第三区域103的晶体取向实质上一致时,第二区域102及第三区域103用作具有与第一区域101之间的稳定的结合的包覆层。其结果是,可以提供包含坚强的包覆层的正极活性物质100。

[0098] 因为第二区域102及第三区域103具有与第一区域101之间的稳定的结合,所以可以在将正极活性物质100用于二次电池时有效地抑制因充放电而发生的第一区域101的晶体结构的变化。即使因充电而从第一区域101脱嵌锂,具有稳定的结合的包覆层也可以抑制

从第一区域101脱嵌钴和氧。再者,与电解液接触的区域可以使用在化学方面稳定的材料。由此,可以提供循环特性优越的二次电池。

[0099] <区域之间的失配度>

为了实现异质外延生长,用作基底的区域中的晶体与晶体生长的晶体之间的失配度是很重要的。

[0100] 在本说明书等中,失配度 f 由以下算式1定义。以 a 表示用作基底的区域中的晶体的氧与阳离子之间的最接近距离的平均,并以 b 表示晶体生长的晶体的自然的阴离子与阳离子之间的最接近距离的平均。

[0101] [算式1]

$$f = \left| \frac{b-a}{a} \right| \quad (\text{算式 1})$$

[0102] 为了实现异质外延生长,用作基底的区域中的晶体与晶体生长的晶体之间的失配度 f 需要为0.12以下。为了实现层状的更稳定的异质外延生长,失配度 f 优选为0.08以下,更优选为0.04以下。

[0103] 由此,优选以使第一区域101中的层状岩盐型晶体结构与第二区域102中的岩盐型晶体结构之间的失配度 f 成为0.12以下的方式选择第一区域101和第二区域102的材料。

[0104] 此外,优选以使第二区域102中的岩盐型晶体结构与第三区域103中的岩盐型晶体结构之间的失配度 f 成为0.12以下的方式选择第二区域102和第三区域103的材料。

[0105] 以下示出满足第一区域101中的层状岩盐型晶体结构与第二区域102中的岩盐型晶体结构之间的失配度 f 成为0.12以下且第二区域102中的岩盐型晶体结构与第三区域103中的岩盐型晶体结构之间的失配度 f 成为0.12以下的条件的第一区域101、第二区域102以及第三区域103的材料及晶面的例子。

[0106] 《例1:钴酸锂、钛酸锂以及氧化镁》

首先,参照图2A、图2B以及图3说明第一过渡金属为钴,第一区域101包含具有层状岩盐型晶体结构的钴酸锂,第二过渡金属为钛,第二区域102包含具有岩盐型晶体结构的钛酸锂,并且第三区域103中的主族元素的化合物为具有岩盐型晶体结构的氧化镁的例子。

[0107] 图2A示出钴酸锂(LiCoO_2)的层状岩盐型(空间群 $R-3mH$)的晶体结构模型、钛酸锂(LiTiO_2)的岩盐型(空间群 $Fd-3mZ$)的晶体结构模型以及氧化镁的岩盐型(空间群 $Fd-3mZ$)的晶体结构模型。图2A示出从 b 轴方向看的情况下的模型。

[0108] 从图2A来看,层状岩盐型晶体和岩盐型晶体不可以说是拓扑衍生的。这里,从不同的方向(例如,图2A中的箭头所示的方向)来看层状岩盐型晶体。图2B是示出从 $\langle 1-1-4 \rangle$ 晶面方向看层状岩盐型晶体的情况下的模型和从 $\langle 100 \rangle$ 晶面方向看岩盐型晶体的情况下的模型。

[0109] 如图2B所示,当从 $\langle 1-1-4 \rangle$ 晶面方向看层状岩盐型晶体时,该层状岩盐型晶体的原子排列与从 $\langle 100 \rangle$ 晶面方向看岩盐型晶体的情况下的原子排列非常相似。此外,金属与氧之间的最接近距离也取相似的值。例如,在层状岩盐型钴酸锂中, $\text{Li}-\text{O}$ 之间的距离为 $2.089\text{\AA}$,且 $\text{Co}-\text{O}$ 之间的距离为 $1.925\text{\AA}$ 。在岩盐型钛酸锂中, $\text{Li}-\text{O}$ 之间的距离为 $2.138\text{\AA}$,且 $\text{Ti}-\text{O}$ 之间的距离为 $2.051\text{\AA}$ 。在岩盐型氧化镁中, $\text{Mg}-\text{O}$ 之间的距离为 $2.106\text{\AA}$ 。

[0110] 以下参照图3说明层状岩盐型晶体的(1-1-4)晶面与岩盐型晶体的{100}晶面彼此接触的情况下的各区域之间的失配度。

[0111] 如图3所示,第一区域101中的具有层状岩盐型晶体结构的钴酸锂的(1-1-4)晶面101p(1-1-4)的金属-氧-金属间的距离为4.01Å。此外,第二区域102中的具有岩盐型晶体结构的钛酸锂的{100}晶面102p{100}的金属-氧-金属间的距离为4.19Å。由此,晶面101p(1-1-4)与晶面102p{100}之间的失配度f为0.04。

[0112] 此外,第三区域103中的具有岩盐型晶体结构的氧化镁的{100}晶面103p{100}的金属-氧-金属间的距离为4.21Å。由此,晶面102p{100}与晶面103p{100}之间的失配度f为0.02。

[0113] 像这样,第一区域101与第二区域102之间的失配度及第一区域102与第三区域103之间的失配度十分小,所以第一区域101、第二区域102以及第三区域103可以是拓扑衍生的。

[0114] 虽然在图3中未图示,但是第一区域101中的晶面101p(1-1-4)与第三区域103中的晶面103p{100}接触的情况下的失配度f为0.05。也就是说,借助于第二区域102,可以减少失配度。再者,借助于作为具有非整比化合物的过渡金属氧化物的第二区域102,第一区域101、第二区域102以及第三区域103可以是更稳定拓扑衍生的。由此,第二区域102和第三区域103可以用作具有与第一区域101之间的稳定的结合的包覆层。

[0115] 在本实施方式中,说明了层状岩盐型晶体的(1-1-4)晶面与岩盐型晶体的{100}晶面彼此接触的例子,但是本发明的一个实施方式不局限于此。只要是可拓扑衍生的晶面彼此接触即可。

[0116] 《例2:钴酸锂、氧化锰以及氧化钙》

以下第一过渡金属为钴,第一区域101包含具有层状岩盐型晶体结构的钴酸锂,第二过渡金属为锰,第二区域102包含具有岩盐型晶体结构的氧化锰,并且第三区域103中的主族元素的化合物为具有岩盐型晶体结构的氧化钙的例子。

[0117] 在此情况下,与图2A、图2B以及图3同样,当从<1-1-4>晶面方向看第一区域101中的层状岩盐型晶体时,该层状岩盐型晶体的原子排列与从<100>晶面方向看第二区域102及第三区域103中的岩盐型晶体的情况下的原子排列非常相似。

[0118] 以下说明层状岩盐型晶体的(1-1-4)晶面与岩盐型晶体的{100}晶面彼此接触的情况下的各区域之间的失配度。第一区域101中的具有层状岩盐型晶体结构的钴酸锂的(1-1-4)晶面的金属-氧-金属间的距离为4.01Å。此外,第二区域102中的具有岩盐型晶体结构的氧化锰的{100}晶面的金属-氧-金属间的距离为4.45Å。由此,第一区域101中的(1-1-4)晶面与第二区域102中的{100}晶面之间的失配度f为0.11。

[0119] 此外,第三区域103中的具有岩盐型晶体结构的氧化钙的{100}晶面的金属-氧-金属间的距离为4.82Å。由此,第二区域102中的{100}晶面与第三区域103中的{100}晶面之间的失配度f为0.08。

[0120] 像这样,第一区域101与第二区域102之间的失配度及第一区域102与第三区域103之间的失配度十分小,所以第一区域101、第二区域102以及第三区域103可以是拓扑衍生的。

[0121] 若第一区域101中的(1-1-4)晶面与第三区域103中的{100}晶面接触,失配度 f 为0.20,由此难以实现异质外延生长。也就是说,借助于第二区域102,第一区域至第三区域可以是异质外延生长的。由此,第二区域102和第三区域103可以用作具有与第一区域101之间的稳定的结合的包覆层。

[0122] 《例3:镍-锰-钴酸锂、氧化锰以及氧化钙》

以下第一过渡金属为镍、锰以及钴,第一区域101包含具有层状岩盐型晶体结构的镍-锰-钴酸锂($\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$),第二过渡金属为锰,第二区域102包含具有岩盐型晶体结构的氧化锰,并且第三区域103中的主族元素的化合物为具有岩盐型晶体结构的氧化钙的例子。

[0123] 在此情况下,如图2A、图2B以及图3所示,当从<1-1-4>晶面方向看层状岩盐型晶体时,该层状岩盐型晶体的原子排列与从<100>晶面方向看岩盐型晶体的情况下的原子排列非常相似。以下说明层状岩盐型晶体的(1-1-4)晶面与岩盐型晶体的{100}晶面彼此接触的情况下的各区域之间的失配度。

[0124] 第一区域101中的具有层状岩盐型晶体结构的镍-锰-钴酸锂的(1-1-4)晶面的金属-氧-金属间的距离为 $4.07\text{\AA}$ 。此外,第二区域102中的具有岩盐型晶体结构的氧化锰的{100}晶面的金属-氧-金属间的距离为 $4.45\text{\AA}$ 。由此,第一区域101中的(1-1-4)晶面与第二区域102中的{100}晶面之间的失配度 f 为0.09。

[0125] 此外,第三区域103中的具有岩盐型晶体结构的氧化钙的{100}晶面的金属-氧-金属间的距离为 $4.82\text{\AA}$ 。由此,第二区域102中的{100}晶面与第三区域103中的{100}晶面之间的失配度 f 为0.08。

[0126] 像这样,第一区域101与第二区域102之间的失配度及第一区域102与第三区域103之间的失配度十分小,所以第一区域101、第二区域102以及第三区域103可以是拓扑衍生的。

[0127] 若第一区域101中的(1-1-4)晶面与第三区域103中的{100}晶面接触,失配度 f 为0.18,由此难以实现异质外延生长。也就是说,借助于第二区域102,第一区域至第三区域可以是异质外延生长的。由此,第二区域102和第三区域103可以用作具有与第一区域101之间的稳定的结合的包覆层。

[0128] <各区域之间的边界>

如上所述,第一区域101、第二区域102及第三区域103的组成互不相同。各区域所包含的元素有时具有浓度梯度。例如,第二区域102所包含的第二过渡金属有时具有浓度梯度。此外,因为第三区域103优选为其中后述的主族元素偏析发生的区域,所以有时具有主族元素的浓度梯度。因此,有时各区域之间的边界不明确。

[0129] 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,可以确认到第一区域101、第二区域102及第三区域103的组成差异。

[0130] 例如,在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、第二区域102及第三区域103的构成要素互不相同。此外,在EDX的面分

析(例如,元素映射)中,也可以观察到第一区域101、第二区域102及第三区域103包含互不相同的元素。

[0131] 此外,在EDX的线分析及利用ToF-SIMS的深度方向的分析中,可以检测出第一区域101、第二区域102及第三区域103所包含的各元素的浓度峰。

[0132] 但是,可以不一定在各种分析中观察到第一区域101、第二区域102及第三区域103之间的明确边界。

[0133] 在本说明书等中,假设存在于正极活性物质100的表层部中的第三区域103的范围是从正极活性物质100的表面的区域到因深度方向分析而检测出的如镁等主族元素的浓度到达峰值的1/5的区域。作为深度方向分析方法,可以使用上述EDX的线分析及利用ToF-SIMS的深度方向分析等。

[0134] 此外,主族元素的浓度峰优选出现在从正极活性物质100的表面向中心的深度3nm的区域内,更优选出现在深度1nm的区域,进一步优选出现在深度0.5nm的区域。

[0135] 虽然根据制造方法主族元素的浓度成为峰值的1/5的深度不同,但是在后述的制造方法的情况下,该深度为离正极活性物质的表面有2nm至5nm左右。

[0136] 存在于晶界附近或结晶缺陷附近等的第一区域101内部的第三区域103是指通过深度方向分析检测出的主族元素的浓度为峰值的1/5以上的区域。

[0137] 正极活性物质100的氟分布优选与上述主族元素的分布重叠。因此,优选的是,氟也具有浓度梯度,氟的浓度峰出现在从正极活性物质100的表面向中心的深度3nm的区域,更优选出现在深度1nm的区域,进一步优选出现在深度0.5nm的区域。

[0138] 在本说明书等中,存在于正极活性物质100的表层部中的第二区域102是指通过深度方向分析检测出的第二过渡金属的浓度为峰值的1/2以上的区域。存在于晶界附近或结晶缺陷附近等的第一区域101内部的第二区域102是指通过深度方向分析检测出的第二过渡金属的浓度为峰值的1/2以上的区域。作为分析方法,可以使用上述EDX的线分析及利用ToF-SIMS的深度方向的分析等。

[0139] 因此,有时第三区域103和第二区域102重叠。优选的是,第三区域103存在于比第二区域102更接近正极活性物质粒子的表面的区域。此外,主族元素的浓度峰优选出现在比第二过渡金属的浓度峰更接近正极活性物质粒子的表面的区域。

[0140] 第二过渡金属的峰优选出现在从正极活性物质100的表面向中心的深度0.2nm以上且10nm以下的区域,更优选出现在深度0.5nm以上且3nm以下的区域。

[0141] XPS的测量范围为从正极活性物质100的粒子的表面到深度5nm左右的区域。因此,可以对呈现在离表面有5nm左右的位置上的元素浓度定量地进行分析。因此,可以对在离该表面有5nm左右处存在的第三区域103及第二区域102的元素浓度定量地进行分析。

[0142] 当对正极活性物质100的表面进行XPS分析时,以第一过渡金属的浓度为1时的第二过渡金属的浓度的相对值优选为0.05以上且0.4以下,更优选为0.1以上且0.3以下。此外,主族元素的浓度的相对值优选为0.4以上且1.5以下,更优选为0.45以上且1.00以下。此外,氟的浓度的相对值优选为0.05以上且1.5以下,更优选为0.3以上且1.00以下。

[0143] 如上所述,因为第一区域101、第二区域102及第三区域103所包含的元素的每一个有时具有浓度梯度,所以第一区域101也可以包含氟等的第二区域102或第三区域103所包含的元素。与此同样,第三区域103也可以包含第一区域101或第二区域102所包含的元素。

第一区域101、第二区域102及第三区域103也可以包含碳、硫、硅、钠、钙、氯、锆等其他元素。

[0144] [粒径]

当正极活性物质100的粒径过大时,锂的扩散变难。另一方面,当正极活性物质100的粒径过小时,如下所述的晶体结构的保持变难。因此,D50(也称为中值粒径)优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $70\mu\text{m}$ 以下。当在之后的步骤中使用喷雾干燥设备在正极活性物质100的表面形成包覆膜的情况下,喷嘴径与正极活性物质100的最大粒径优选实质上相等。当粒径小于 $5\mu\text{m}$ 且使用喷嘴径为 $20\mu\text{m}$ 的喷雾干燥设备时,二次粒子被积聚地覆盖,这导致覆盖率的下降。

[0145] 此外,为了使正极活性物质层高密度化,混合大粒子(最长部分为 $20\mu\text{m}$ 左右以上且 $40\mu\text{m}$ 左右以下)和小粒子(最长部分为 $1\mu\text{m}$ 左右),利用小粒子填埋各大粒子之间的间隙也是有效的。因此,粒径分布的峰值可以为两个以上。

[0146] 正极活性物质的粒径不仅受到起始材料的粒径的影响,而且还受到包含在起始材料中的锂与第一过渡金属的比例(以下表示为Li与第一过渡金属的比例)的影响。

[0147] 当起始材料的粒径小时,需要在焙烧时使粒子生长,以将正极活性物质的粒径设定为上述优选的范围。

[0148] 为了促进焙烧时的粒子生长,将起始材料中的Li与第一过渡金属的比例设定为大于1,也就是说,使锂量变得多一些。例如,当Li与第一过渡金属的比例为1.06左右时,容易得到D50为 $15\mu\text{m}$ 以上的正极活性物质。注意,如下所述,在正极活性物质的形成步骤中,锂有时脱离于体系外,由此所得到的正极活性物质的锂与第一过渡金属的比例有时不相等于起始材料的锂与第一过渡金属的比例。

[0149] 但是,当使用过多的锂量以将粒径设定为上述优选的范围时,包含正极活性物质的二次电池的容量保持率有可能下降。

[0150] 本发明人发现:借助于表层部的包含第二过渡金属的第二区域102,可以控制Li与第一过渡金属的比例设定优选的粒径范围并可以形成具有高容量保持率的正极活性物质。

[0151] 在包括位于表层部的包含第二过渡金属的区域的本发明的一个实施方式的正极活性物质中,起始材料中的Li与第一过渡金属的比例优选为1.00以上且1.07以下,更优选为1.03以上且1.06以下。

[0152] [第二区域的形成]

第二区域102可以利用包含第二过渡金属的材料覆盖锂及第一过渡金属的复合氧化物粒子来形成。

[0153] 作为利用包含第二过渡金属的材料进行覆盖的方法,可以使用溶胶-凝胶法等液相法、固相法、溅射法、蒸镀法、CVD(化学气相沉积)法、PLD(脉冲激光沉积)法等。在本实施方式中,说明采用可以在大气压下实现均匀覆盖的溶胶-凝胶法的情况。

[0154] <溶胶-凝胶法>

参照图4A-1、图4A-2、图4A-3、图4B、图4C、图4D-1以及图4D-2说明使用溶胶-凝胶法形成包含第二过渡金属的材料。

[0155] 首先,将第二过渡金属的醇盐溶解于醇中。

[0156] 图4A-1示出第二过渡金属的醇盐的通式。在图4A-1的通式中,M2示出第二过渡金属的醇盐。R表示碳原子数为1至18的烷基、取代或未取代的碳原子数为6至13的芳基。虽然

在图4A-1中示出第二过渡金属具有4价的通式,但是本发明的一个实施方式不局限于此。第二过渡金属也可以具有2价、3价、5价、6价或7价。在此情况下,第二过渡金属的醇盐包括相应于第二过渡金属的价数的烷氧基。

[0157] 图4A-2示出使用钛作为第二过渡金属的情况下的钛醇盐的通式。在图4A-2中,R表示碳原子数为1至18的烷基、取代或未取代的碳原子数为6至13的芳基。

[0158] 作为钛醇盐,可以使用四甲氧基钛、四乙氧基钛、四正丙氧基钛、四异丙氧基钛(也称为钛酸四异丙酯、四异丙醇钛(IV)、钛酸四异丙酯、TTIP等)、四正丁氧基钛、四异丁氧基钛、四仲丁氧基钛、四叔丁氧基钛等。

[0159] 图4A-3示出在如下所述的形成方法中描述的钛醇盐之一的四异丙醇钛(IV)(TTIP)的化学式。

[0160] 作为溶解第二过渡金属的醇盐的溶剂,使用如甲醇、乙醇、丙醇、2-丙醇、丁醇、2-丁醇等醇。

[0161] 接着,将锂、过渡金属、镁以及氟的复合氧化物的粒子混合在第二过渡金属的醇盐的醇溶液中并在包含水蒸气的气氛中搅拌。

[0162] 通过将溶液放在包含 H_2O 的气氛中,如图4B所示,引起水和第二过渡金属的醇盐的加水分解。然后,如图4C所示,引起图4B的生成物之间的脱水稠合。通过反复引起图4B所示的加水分解及图4C所示的稠合反应,生成第二过渡金属的氧化物的溶胶。如图4D-1及图4D-2所示,还在复合氧化物的粒子110上引起上述反应,由此在粒子110的表面形成包含第二过渡金属的层。

[0163] 然后,收集粒子110,并使醇汽化。后面描述形成方法的详细内容。

[0164] 注意,在本实施方式中,对在将锂、第一过渡金属、主族元素以及氟的复合氧化物粒子涂敷在正极集流体之前用包含第二过渡金属的材料覆盖该粒子的例子进行说明,但是本发明的一个方式不局限于此。可以在正极集流体上形成包括锂、第一过渡金属、主族元素以及氟的复合氧化物粒子的正极活性物质层之后,将正极集流体和正极活性物质层浸渍在第二过渡金属的醇盐溶液中,以用包含第二过渡金属的材料覆盖该粒子。

[0165] [第三区域的偏析]

第三区域103也可以通过溅射法、固相法、溶胶-凝胶法等液相法等形成。但是,本发明人发现:当在混合如镁等主族元素源及氟源与第一区域101的材料之后进行加热时,主族元素偏析在正极活性物质粒子的表层部,由此形成第三区域103。此外,本发明人还发现:借助于这样形成的第三区域103时,正极活性物质100具有良好的循环特性。

[0166] 在上述那样地进行加热形成第三区域103的情况下,加热优选在用包含第二过渡金属元素的材料覆盖复合氧化物粒子之后进行。这是因为:很意外,即使在用包含第二过渡金属元素的材料进行覆盖之后,如镁等主族元素也因加热而偏析在粒子表面。

[0167] 参照图5A至图5C及图6A至图6D说明上述主族元素的偏析模型。如镁等主族元素的偏析模型可以被认为根据包含在起始材料中的Li与第一过渡金属的比例而稍不同。于是,参照图5A至图5C说明起始材料中的Li与第一过渡金属的比例小于1.03,即锂量少的情况下的偏析模型。参照图6A至图6D说明起始材料中的Li与第一过渡金属的比例为1.03以上,即锂量多的情况下的偏析模型。在图5A至图5C及图6A至图6D的偏析模型中,第一过渡金属为钴、第二过渡金属为钛、并且主族元素为镁。

[0168] 图5A示出在起始材料中的Li与Co的比例小于1.03的条件下形成的包含锂、钴、镁以及氟的复合氧化物的粒子110的表面附近的模型图。附图中的区域111包含锂、钴、镁以及氟,并且钴酸锂(LiCoO_2)为主要成分。钴酸锂具有层状岩盐型晶体结构。

[0169] 一般认为:当合成包含锂、钴、镁以及氟的复合氧化物的粒子时,锂部分脱离于体系(所形成的粒子)外。这是因为在焙烧时锂挥发或者在混合起始材料时锂溶解于溶剂等的缘故。由此,包含锂、钴、镁以及氟的复合氧化物的粒子110中的Li与Co的比例有时比起始材料中的Li与Co的比例小。

[0170] 当起始材料中的Li与Co的比例小于1.03时,在粒子110的表面从钴酸锂脱嵌锂而容易成为氧化钴。由此,如图5A所示,复合氧化物的粒子110的表面有时被氧化钴(CoO)层114覆盖。

[0171] 氧化钴具有岩盐型晶体结构。由此,在图5A的粒子110中,具有岩盐型晶体结构的氧化钴层114有时形成在包含具有层状岩盐型晶体结构的钴酸锂的区域111上并与其接触。

[0172] 通过使用溶胶-凝胶法等,用包含钛的材料覆盖粒子110。图5B示出通过使用溶胶-凝胶法等用包含钛的层112覆盖粒子110的状态。在图5B的阶段上,包含钛的层112为钛氧化物的凝胶,由此,其结晶性较低。

[0173] 接着,加热被包含钛的层112覆盖了的粒子110。加热条件的详细内容是如下所述的,例如,图5C示出通过在氧气氛中以 800°C 加热粒子110两个小时形成作为本发明的一个实施方式的正极活性物质100的状态。通过加热,包含钛的层112中的钛扩散到粒子110的内部。与此同时,包含在区域111中的镁和氟偏析在粒子110的表面。

[0174] 如上所述,在粒子110的表面存在着具有岩盐型晶体结构的氧化钴。此外,氧化镁也具有岩盐型晶体结构。由此,可以认为:在粒子110的表面存在镁作为氧化镁的状态与在粒子110的内部存在镁的状态相比更稳定。这是在加热时镁偏析在粒子110的表面的原因。

[0175] 再者,还可以认为:包含在起始材料中的氟促进镁的偏析。

[0176] 氟的电负性比氧高。由此,可以认为:即使在氧化硅镁等的稳定的化合物中,也在被添加氟时产生不均匀的电荷分布,使得镁与氧之间的结合减弱。此外,可以认为:氧化镁中的氧被氟取代,使得镁易于在所取代的氟周围迁移。

[0177] 此外,这也可以从混合物的熔点下降的现象说明。当同时添加氧化镁(熔点为 2852°C)和氟化锂(熔点为 848°C)时,氧化镁的熔点下降。可以认为:熔点下降,由此在加热时镁易于迁移,容易发生镁的偏析。

[0178] 最终,第三区域103成为具有岩盐型晶体结构的氧化钴与氧化镁的固溶体。此外,可以认为:包含在氧化钴和氧化镁中的氧的一部分被氟取代。

[0179] 钴酸锂的钴位置被扩散的钛的一部分取代,钛酸锂被扩散的钛的另一部分取代。被加热之后的第二区域102包含具有岩盐型晶体结构的钛酸锂。

[0180] 被加热之后的第一区域101包含具有层状岩盐型晶体结构的钴酸锂。

[0181] 以下参照图6A至图6D说明起始材料中的Li与Co的比例为1.03以上的情况。图6A示出在起始材料中的Li与Co的比例为1.03以上的条件下形成的包含锂、钴、镁以及氟的复合氧化物的粒子120的表面附近的模型图。附图中的区域121包含锂、钴、镁以及氟。

[0182] 因为图6A中的粒子120的锂含量充分,所以即使在焙烧包含锂、钴、镁以及氟的复合氧化物时从粒子120脱嵌锂,也由从粒子120的内部扩散到表面的锂补充,其结果是,氧化

钴层不容易形成在表面。

[0183] 图6B示出通过使用溶胶-凝胶法等用包含钛的层122覆盖图6A中的粒子120的状态。在图6B的阶段上,包含钛的层122为钛氧化物的凝胶,由此,其结晶性较低。

[0184] 图6C示出对被图6B中的包含钛的层122覆盖的粒子120的加热开始的状态。通过加热,包含钛的层122中的钛扩散到粒子110的内部。所扩散的钛与包含在区域121中的锂结合而成为钛酸锂,由此形成包含钛酸锂的层125。

[0185] 因为锂与钛结合而成为钛酸锂,所以粒子120的表面的锂量相对不足。由此,可以认为:如图6C所示,氧化钴层124暂时形成在粒子120的表面。

[0186] 图6D示出图6C的状态被进行充分的加热而形成作为本发明的一个实施方式的正极活性物质100的状态。可以认为:因为具有岩盐型晶体结构的氧化钴层124存在于表面,所以在粒子120的表面存在镁作为氧化镁的状态与在粒子120的内部存在镁的状态相比更稳定。与图5A至图5C同样,氟促进镁的偏析。

[0187] 因此,如图6D所示,包含在区域121中的镁与氟偏析在表面而与氧化钴一起成为第三区域103。

[0188] 像这样,制造包括包含氧化镁和氧化钴的第三区域103、包含钛酸锂的第二区域102以及包含钴酸锂的第一区域101的正极活性物质100。

[0189] 在经加热而使主族元素偏析的情况下,在第一区域101所包括的包含锂及第一过渡金属的复合氧化物为多晶或者结晶缺陷存在时,主族元素有可能不但偏析在表层部中而且偏析在包含锂及第一过渡金属的复合氧化物的晶界附近或结晶缺陷附近。偏析在晶界附近或结晶缺陷附近的主族元素会有助于第一区域101所包括的包含锂及第一过渡金属的复合氧化物的晶体结构的更稳定化。

[0190] 当第一区域101所包括的包含锂及第一过渡金属的复合氧化物具有裂缝部时,主族元素经加热而偏析在裂缝部中。此外,除了主族元素以外,还有第二过渡金属可以偏析。与粒子的表面同样,裂缝部与电解液接触。由此,主族元素及第二过渡金属偏析在裂缝部中,并产生第三区域103及第二区域102,由此可以将化学方面稳定的材料用于与电解液接触的区域。其结果是,可以提供循环特性优越的二次电池。

[0191] 起始材料中的主族元素(T)和氟(F)的比例优选在 $T:F=1:x$ ($1.5 \leq x \leq 4$) (原子比)的范围,这是因为高效地发生主族元素偏析的缘故。此外,更优选的是 $T:F=1:2$ (原子比)左右。

[0192] 因偏析而形成的第三区域103是因外延生长而形成的,所以第二区域102和第三区域103的晶体取向有时部分地实质上一致。就是说,第二区域102和第三区域103有时是拓扑衍生的。当第二区域102和第三区域103的晶体取向实质上一致时,它们会被用作更良好的包覆层。

[0193] 但是,作为起始材料添加的如镁等主族元素不一定需要全部偏析在第三区域103中。例如,第一区域101可以包含少量的如镁等主族元素。

[0194] <第四区域104>

此外,如图1C所示,正极活性物质100也可以包含第三区域103上的第四区域104。再者,当正极活性物质100包含如裂缝部106等缺陷时,第四区域104也可以以嵌入如裂缝部106等缺陷的方式存在。

[0195] 第四区域104包含第二区域102和第三区域103所包含的元素的一部分。例如,第四区域104包含第二过渡金属及主族元素。

[0196] 第四区域104可以具有凸部、带状、层状。第四区域104由包含在起始材料等中的第二过渡金属及主族元素中的不包含在第二区域102和第三区域103中的第二过渡金属及主族元素形成。也就是说,借助于第四区域104,有时可以将第二区域102及第三区域103的第二过渡金属及主族元素的含量保持在适当的范围,使得第二区域102及第三区域103的晶体结构稳定化。此外,借助于第四区域104,可以修复包含在正极活性物质100中的如裂缝部106等缺陷。

[0197] 第四区域104的存在及第四区域104的形状可以使用扫描电子显微镜(SEM)等而观察。包含在第四区域104中的元素可以使用SEM-EDX等而分析。

[0198] [正极活性物质的形成方法]

以下说明本发明的一个实施方式的正极活性物质100的形成方法的一个例子。

[0199] <步骤11:起始材料的准备>

首先,准备起始材料。从该步骤中准备的起始材料,最终形成第一区域101及第三区域103。

[0200] 作为包含在第一区域101中的锂及第一过渡金属的原料,准备锂源及第一过渡金属源。此外,作为包含在第三区域103中的主族元素的化合物的原料,准备主族元素源。

[0201] 除了上述源以外,优选准备氟源。用于原料的氟具有在后面步骤中使包含在第三区域103中的主族元素偏析在正极活性物质100的表面的效果。

[0202] 作为锂源,例如可以使用碳酸锂、氟化锂。作为第一过渡金属源,例如可以使用第一过渡金属的氧化物。作为主族元素源,例如可以使用包含在第三区域中的主族元素的氧化物、包含在第三区域中的主族元素的氟化物等。

[0203] 作为氟源,例如,可以使用氟化锂、包含在第三区域中的主族元素的氟化物等。也就是说,氟化锂既可用作锂源又可用作氟源。

[0204] 氟源的氟含量优选为主族元素源的主族元素含量的1.0倍以上且4倍以下(原子比),更优选为1.5倍以上且3倍以下(原子比)。

[0205] <步骤12:起始材料的混合>

接着,混合锂源、第一过渡金属源以及主族元素源。再者,优选添加氟源。混合例如可以使用球磨机、砂磨机。

[0206] <步骤13:第一加热>

接着,加热在步骤12中混合的材料。在本步骤中,该加热有时被称为焙烧或第一加热。加热优选以800℃以上且1100℃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。加热优选在干燥空气等干燥气氛下进行。作为干燥气氛,例如优选为露点-50℃以下的气氛,更优选为露点-100℃以下的气氛。在本实施方式中,在如下条件下进行加热:1000℃;10小时;升温速度为200℃/h;以10L/min使露点-109℃的干燥空气流过。然后,将加热过的材料冷却到室温。

[0207] 通过步骤13的加热,可以合成具有层状岩盐型晶体结构的锂和第一过渡金属的复合氧化物。此时,包含在起始材料中的主族元素及氟在复合氧化物中形成固溶体。但是,主族元素的一部分有时已偏析在复合氧化物的表面。

[0208] 此外,作为起始材料,可以使用预先合成了的包含锂、钴、氟以及镁的复合氧化物粒子。此时,可以省略步骤12及步骤13。例如,可以使用日本化学工业公司制造的钴酸锂粒子(商品名:C-20F)作为起始材料之一。该钴酸锂粒子是具有20 μm 左右的粒径并包含在从表面到通过XPS可以分析的区域中包含氟、镁、钙、钠、硅、硫、磷的钴酸锂粒子。

[0209] <步骤14:使用第二过渡金属的覆盖>

接着,将锂和第一过渡金属的复合氧化物冷却到室温。然后,使用包含第二过渡金属的材料覆盖锂和第一过渡金属的复合氧化物粒子的表面。在本形成方法例中,使用溶胶-凝胶法。

[0210] 首先,混合溶解于醇中的第二过渡金属的醇盐与锂和第一过渡金属的复合氧化物粒子。

[0211] 例如,在使用钛作为第二过渡金属的情况下,可以使用TTIP作为第二过渡金属的醇盐。此外,作为醇,例如可以使用异丙醇。

[0212] 接着,在包含水蒸气的气氛中搅拌上述混合液。例如,可以使用磁力搅拌器进行搅拌。搅拌时间只要是为气氛中的水与TTIP起加水分解及缩聚反应充分的时间即可,例如,可以在湿度90%RH(Relative Humidity:相对湿度)下以25 $^{\circ}\text{C}$ 进行搅拌4小时。

[0213] 如上所述,通过在气氛中使水与TTIP起反应,与加入作为液体的水的情况相比,可以使溶胶-凝胶反应的进展更慢。此外,通过在常温下使钛醇盐与水起反应,例如与以高于溶剂的醇的沸点的温度进行加热的情况相比,可以使溶胶-凝胶反应的进展更慢。通过使溶胶-凝胶反应的进展更慢,可以形成厚度均匀且更优质的包含钛的包覆层。

[0214] 经上述处理之后,从混合液收集沉淀物。作为收集方法,可以使用过滤、离心分离、蒸发干燥等。在本实施方式中,通过过滤收集沉淀物。在过滤中使用滤纸,使用与溶解有钛醇盐的溶剂相同的醇对残渣物进行洗涤。

[0215] 接着,使收集的残渣物干燥。在本实施方式中,以70 $^{\circ}\text{C}$ 进行真空干燥1小时。

[0216] <步骤15:第二加热>

接着,加热在步骤14中形成的被包含第二过渡金属的材料覆盖的复合氧化物粒子。该步骤有时被称为第二加热。在加热中,在规定温度范围的保持时间优选为50小时以下,更优选为2小时以上且10小时以下,进一步优选为1小时以上且3小时以下。当加热时间过短时,有不发生主族元素的偏析的担忧,但是,当加热时间过长时,有因第二过渡金属的扩散进展得太多而不形成所希望的第二区域102的担忧。

[0217] 规定温度优选为500 $^{\circ}\text{C}$ 以上且1200 $^{\circ}\text{C}$ 以下,更优选为800 $^{\circ}\text{C}$ 以上且1000 $^{\circ}\text{C}$ 以下。当规定温度过低时,有不发生主族元素及第二过渡金属的偏析的担忧。当规定温度过高时,有如下担忧:复合氧化物粒子中的第一过渡金属还原,使得复合氧化物粒子分解;不能保持复合氧化物粒子中的锂和第一过渡金属的层状结构。

[0218] 在本实施方式中,规定温度为800 $^{\circ}\text{C}$,保持时间为2小时,升温速度为200 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$,并且干燥空气的流量为10L/min。

[0219] 通过进行步骤15的加热,使锂和第一过渡金属的复合氧化物与覆盖该复合氧化物的第二过渡金属的氧化物,即第一区域101和第二区域102拓扑衍生。

[0220] 通过进行步骤15的加热,使在锂和第一过渡金属的复合氧化物粒子中形成固溶体的主族元素不均匀地分布在表面以形成固溶体,即主族元素偏析而形成主族元素的化合

物,以形成第三区域103。此时,主族元素的化合物通过从第二区域102异质外延生长而形成。也就是说,第二区域102和第三区域103拓扑衍生。

[0221] 因为第二区域102和第三区域103包含取向实质上一致的晶体及与第一区域101之间的稳定的结合,所以可以在将正极活性物质100用于二次电池时有效地抑制因充放电而发生的第一区域101的晶体结构的变化。即使因充电而从第一区域101脱嵌锂,具有稳定的结合的表层部也可以抑制从第一区域101脱嵌如钴等第一过渡金属和氧。再者,与电解液接触的区域可以使用在化学方面稳定的材料。由此,可以提供循环特性优越的二次电池。

[0222] 注意,第一区域101和第二区域102不一定需要全部是拓扑衍生的,只要第一区域101和第二区域102部分是拓扑衍生的即可。此外,第二区域102和第三区域103不一定需要全部是拓扑衍生的,只要第二区域102和第三区域103部分是拓扑衍生的即可。

[0223] 在包含在第三区域中的主族元素的化合物包含氧的情况下,优选在包含氧的气氛中进行步骤15中的加热。通过在包含氧的气氛中进行加热,促进第三区域103的形成。

[0224] 此外,包含在起始材料中的氟促进主族元素的偏析。

[0225] 像这样,在本发明的一个实施方式的正极活性物质的形成方法中,通过在覆盖形成第二区域102的元素之后进行加热,形成第三区域103,由此可以在正极活性物质100的表面形成两种区域。也就是说,通常需要进行两次的覆盖步骤以在表层部形成两种区域,但是在本发明的一个实施方式的正极活性物质的形成方法中,只需要一次的覆盖步骤(溶胶-凝胶步骤),由此这是高生产率的形成方法。

[0226] <步骤16:冷却>

接着,将在步骤15中加热的粒子冷却到室温。降温时间优选较长,以易于促进拓扑衍生。例如,从保持温度到室温的降温时间优选为与升温时间以上,具体而言,为10小时以上且50小时以下。

[0227] <步骤17:收集>

接着,收集被冷却的粒子。并且,优选对粒子进行筛选。通过上述步骤,可以形成包括第一区域101、第二区域102以及第三区域103的正极活性物质100。

[0228] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0229] (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。

[0230] [正极]

正极包括正极活性物质层及正极集流体。

[0231] <正极活性物质层>

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

[0232] 作为正极活性物质,可以使用上述实施方式所说明的正极活性物质100。通过使用上述实施方式所说明的正极活性物质100,可以实现高容量且循环特性优异的二次电池。

[0233] 作为导电助剂,可以使用碳材料、金属材料或导电性陶瓷材料等。此外,作为导电助剂,也可以使用纤维状的材料。在活性物质层总量中导电助剂所占的比率优选为1wt%以

上且10wt%以下,更优选为1wt%以上且5wt%以下。

[0234] 通过利用导电助剂,可以在活性物质层中形成导电网络。通过利用导电助剂,可以维持正极活性物质彼此之间的导电路径。通过对活性物质层添加导电助剂,可以实现具有高电导性的活性物质层。

[0235] 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。

[0236] 此外,作为导电助剂也可以使用石墨烯化合物。

[0237] 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。此外,石墨烯化合物具有平面形状。石墨烯化合物可以形成接触电阻低的面接触。石墨烯化合物有时即使薄也具有非常高的导电性,因此可以在活性物质层中以少量高效率地形成导电路径。因此,通过将石墨烯化合物用作导电助剂,可以增大活性物质与导电助剂之间的接触面积,所以是优选的。优选的是,通过利用喷雾干燥装置,可以以覆盖活性物质的表面整体的方式形成被用作包覆膜的导电助剂的石墨烯化合物。此外,可以减少电阻,所以是优选的。在此,特别优选的是,作为石墨烯化合物例如使用石墨烯、多层石墨烯或者RG0。在此,RG0例如是指还原氧化石墨烯(GO)而得到的化合物。

[0238] 在使用粒径小的活性物质,例如使用粒径为1 μ m以下的活性物质时,活性物质的比表面积大,所以需要更多的连接活性物质彼此之间的导电路径。因此,导电助剂的量趋于变多,有活性物质的含量相对减少的趋势。当活性物质的含量减少时,二次电池的容量也减少。在这种情况下,作为导电助剂,因为不需要减少活性物质的含量,所以特别优选使用即使是少量也可以高效地形成导电路径的石墨烯化合物。

[0239] 以下,作为一个例子说明作为导电助剂包含石墨烯化合物的活性物质层200的截面结构例子。

[0240] 图7A是活性物质层200的纵向截面图。活性物质层200包括粒状正极活性物质100、用作导电助剂的石墨烯化合物201以及粘合剂(未图示)。在此,作为石墨烯化合物201,例如可以使用石墨烯或多层石墨烯。此外,石墨烯化合物201优选具有片状。石墨烯化合物201可以以多个多层石墨烯或(和)多个单层石墨烯部分地重叠的方式形成一个片状。

[0241] 在活性物质层200的纵向截面中,如图7B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7B中,虽然示意性地以粗线表示石墨烯化合物201,但实际上石墨烯化合物201为具有碳分子的单层或多层的厚度的薄膜。由于多个石墨烯化合物201以覆盖多个粒状正极活性物质100的一部分的方式或者以贴在多个粒状正极活性物质100的表面的方式形成,所以石墨烯化合物201与正极活性物质100形成面接触。

[0242] 在此,通过使多个石墨烯化合物彼此结合,可以形成网状的石墨烯化合物薄片(以下称为石墨烯化合物网或石墨烯网)。当石墨烯网覆盖活性物质时,石墨烯网可以被用作使化合物彼此结合的粘合剂。因此,可以减少粘合剂的量或不使用粘合剂,由此可以增高电极体积或电极重量中活性物质所占的比例。也就是说,可以提高二次电池的容量。

[0243] 在此,优选的是,作为石墨烯化合物201使用氧化石墨烯,混合该氧化石墨烯和活

性物质来形成将成为活性物质层200的层,然后进行还原。通过在石墨烯化合物201的形成中使用极性溶剂中的分散性极高的氧化石墨烯,石墨烯化合物201可以大致均匀地分散在活性物质层200中。使溶剂从包含均匀分散的氧化石墨烯的分散介质中挥发而除去,且将氧化石墨烯还原,因此残留在活性物质层200中的石墨烯化合物201相互部分重叠,以形成面接触的方式分散,由此可以形成三维导电路径。此外,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。

[0244] 因此,不同于与活性物质形成点接触的乙炔黑等粒状导电助剂,石墨烯化合物201能够形成接触电阻低的面接触,所以可以以比一般的导电助剂少的石墨烯化合物201提高粒状正极活性物质100与石墨烯化合物201之间的导电性。因此,可以增加活性物质层200中的粒状正极活性物质100所占的比率。由此,可以增加二次电池的放电容量。

[0245] 此外,通过预先使用喷雾干燥装置,可以用石墨烯化合物覆盖活性物质的整体表面。然后,当形成正极活性物质层时,可以进一步加入石墨烯化合物以使活性物质之间的导电路径更合适。

[0246] 作为粘合剂优选例如使用丁苯橡胶(SBR)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、丁二烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯共聚物等橡胶材料。作为粘合剂也可以使用氟橡胶。

[0247] 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。

[0248] 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。

[0249] 作为粘合剂,也可以组合使用上述材料中的多种。

[0250] 例如,也可以组合粘度调节功能特别高的材料与其它材料而使用。例如,虽然橡胶材料等具有高粘结力、高弹性,但是在混合在溶剂中的情况下有时难以进行粘度调节。在这样的情况下,例如,优选与粘度调节功能特别高的材料混合。作为粘度调节功能特别高的材料,例如可以使用水溶性高分子。此外,作为粘度调节功能特别好的水溶性高分子,可以使用上述多糖类,例如可以使用羧甲基纤维素(CMC)、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基纤维素及二乙酰纤维素、再生纤维素等纤维素衍生物、淀粉。

[0251] 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。

[0252] 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。

[0253] 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,钝态膜是没有导电性或导电性极低的膜,例如在钝态膜形成在活性物质表面时可抑制在电池反应电位下电解液分解。更优选的是,钝态膜在抑制导电性的同时能够传输锂离子。

[0254] <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、钨、钽、钼等提高耐热性的元素的铝合金。此外,也可以使用与硅起反应形成硅化物的金属元素形成。作为与硅起反应形成硅化物的金属元素,有锆、钛、钪、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 $5\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。

[0255] [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。

[0256] <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。

[0257] 作为负极活性物质,可以使用能够通过和锂的合金化/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、铋、铟、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。此外,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 、 $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$ 、 CoSb_3 、 InSb 和 SbSn 等。有时将能够通过和锂的合金化/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。

[0258] 在本说明书等中, SiO 例如是指一氧化硅。或者 SiO 也可以表示为 SiO_x 。在此,x优选表示1附近的值。例如x优选为0.2以上且1.5以下,更优选为0.3以上且1.2以下。

[0259] 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。

[0260] 作为石墨,可以举出人造石墨或天然石墨等。作为人造石墨例如可以举出中间相碳微球(MCMB)、焦炭基人造石墨、沥青基人造石墨等。在此,作为人造石墨可以使用具有球状形状的球状石墨。例如,MCMB有时具有球状形状,所以是优选的。此外,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、球状天然石墨等。

[0261] 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。

[0262] 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)等。

[0263] 此外,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 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)。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 , 1890mAh/cm^3),所以是优选的。

[0264] 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。

[0265] 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、 $\text{CoS}_{0.89}$ 、 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。

[0266] 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。

[0267] <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。

[0268] [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、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。

[0269] 此外,通过作为电解液的溶剂使用一种或多种具有阻燃性及难挥发性的离子液体(室温熔融盐),即使因二次电池的内部短路、过充电等而使内部温度上升也可以防止二次电池的破裂或起火等。离子液体由阳离子和阴离子构成,包含有机阳离子和阴离子。作为用于电解液的有机阳离子,可以举出季铵阳离子、叔铈阳离子及季磷阳离子等脂肪族鎇阳离子或咪唑鎇阳离子及吡啶鎇阳离子等芳香族阳离子。此外,作为用于电解液的阴离子可以举出一价酰胺类阴离子、一价甲基化物类阴离子、氟磺酸阴离子、全氟烷基磺酸阴离子、四氟硼酸阴离子、全氟烷基硼酸阴离子、六氟磷酸阴离子或全氟烷基磷酸阴离子等。

[0270] 此外,作为溶解于上述溶剂中的电解质,例如可以使用 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等锂盐中的一种,或者可以以任意组合及比率使用上述中的两种以上。

[0271] 作为用于二次电池的电解液,优选使用粒状的尘埃或电解液的构成元素以外的元素(以下,简称为“杂质”)的含量少的高纯度化的电解液。具体而言,杂质在电解液的重量中所占的比率为1%以下,优选为0.1%以下,更优选为0.01%以下。

[0272] 此外,也可以对电解液添加碳酸亚乙烯酯、丙磺酸内酯(PS)、叔丁基苯(TBB)、氟代

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

[0273] 此外,也可以使用用电解液使聚合物溶胀了的聚合物凝胶电解质。

[0274] 此外,通过使用聚合物凝胶电解质,针对漏液性的安全性得到提高。而且,可以实现二次装置的薄型化以及轻量化。

[0275] 作为凝胶化的聚合物,可以使用硅酮凝胶、丙烯类酸胶、丙烯腈类凝胶、聚氧化乙烯类凝胶、聚氧化丙烯类凝胶、氟类聚合物凝胶等。

[0276] 作为聚合物,例如,可以使用聚氧化乙烯(PEO)等具有聚氧化烷烯结构的聚合物、PVDF及聚丙烯腈等、以及包含这些的共聚物等。例如,可以使用作为PVDF及六氟丙烯(HFP)的共聚物的PVDF-HFP。此外,所形成的聚合物也可以具有多孔形状。

[0277] 此外,可以使用包含硫化物类或氧化物类等的无机材料的固体电解质、包含PEO(聚氧化乙烯)类的高分子材料的固体电解质代替电解液。当使用固体电解质时,不需要设置隔离体或间隔物。此外,由于可以使电池整体固态化,所以没有漏液的担忧而显著提高安全性。

[0278] [隔离体]

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

[0279] 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。

[0280] 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。

[0281] 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。

[0282] 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。

[0283] [外包装体]

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

[0284] [充放电方法]

二次电池的充放电例如可以如下述那样进行。

[0285] 《CC充电》

首先,作为充电方法的一个说明CC充电。CC充电是指在充电期间的整个期间中使恒定电流流过二次电池,并且在二次电池的电压成为规定电压时停止充电的充电方法。如图8A所示那样,将二次电池假设为内部电阻 R 与二次电池容量 C 的等效电路。在此情况下,二次电池电压 V_B 是施加到内部电阻 R 的电压 V_R 和施加到二次电池容量 C 的电压 V_C 的总和。

[0286] 在进行CC充电期间,如图8A所示那样,开关开启,恒定电流 I 流过二次电池。在此期间,因为电流 I 恒定,所以施加到内部电阻 R 的电压 V_R 根据 $V_R = R \times I$ 的欧姆定律而恒定。另一方面,施加到二次电池容量 C 的电压 V_C 随着时间推移而上升。因此,二次电池电压 V_B 随着时间推移而上升。

[0287] 并且,当二次电池电压 V_B 成为规定电压,例如4.3V时,停止充电。当停止CC充电时,如图8B所示那样,开关关闭,成为电流 $I = 0$ 。因此,施加到内部电阻 R 的电压 V_R 成为0V。因此,二次电池电压 V_B 下降相当于内部电阻 R 的电压不再下降的部分。

[0288] 图8C示出进行CC充电期间及停止CC充电之后的二次电池电压 V_B 与充电电流的例子。由图8C可知,在进行CC充电期间上升的二次电池电压 V_B 在停止CC充电之后稍微降低。

[0289] 《CCCV充电》

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

[0290] 在进行CC充电期间,如图9A所示那样,恒定电流的开关开启,恒定电压的开关关闭,因此恒定的电流 I 流过二次电池。在此期间,因为电流 I 恒定,所以施加到内部电阻 R 的电压 V_R 根据 $V_R = R \times I$ 的欧姆定律而恒定。另一方面,施加到二次电池容量 C 的电压 V_C 随着时间推移而上升。因此,二次电池电压 V_B 随着时间推移而上升。

[0291] 并且,当二次电池电压 V_B 成为规定电压,例如4.3V时,从CC充电切换为CV充电。在进行CV充电期间,如图9B所示那样,恒定电流的开关开启,恒定电压的开关关闭,因此二次电池电压 V_B 为恒定。另一方面,施加到二次电池容量 C 的电压 V_C 随着时间推移而上升。因为满足 $V_B = V_R + V_C$,所以施加到内部电阻 R 的电压 V_R 随着时间推移而变小。随着施加到内部电阻 R 的电压 V_R 变小,流过二次电池的电流 I 根据 $V_R = R \times I$ 的欧姆定律而变小。

[0292] 并且,当流过二次电池的电流 I 成为规定电流,例如相当于0.01C的电流时,停止充电。当停止CCCV充电时,如图9C所示那样,所有开关关闭,成为电流 $I = 0$ 。因此,施加到内部电阻 R 的电压 V_R 成为0V。但是,因为通过CV充电充分地降低了施加到内部电阻 R 的电压 V_R ,所以即使内部电阻 R 的电压不再下降,二次电池电压 V_B 也几乎不下降。

[0293] 图9D示出进行CCCV充电期间及停止CCCV充电之后的二次电池电压 V_B 与充电电流的例子。由图9D可知,二次电池电压 V_B 即使在停止CCCV充电之后也几乎不下降。

[0294] 《CC放电》

接着,说明放电方法之一的CC放电。CC放电是指在放电期间的整个期间中从二次电池放出恒定电流,并且在二次电池电压 V_B 成为规定电压,例如2.5V时,停止放电的放电方法。

[0295] 图10示出进行CC放电期间的二次电池电压 V_B 与放电电流的例子。从图10可知,二

次电池电压 V_b 随着放电的进展而下降。

[0296] 在此,对放电率及充电率进行说明。放电率是指放电时的电流相对于电池容量的比率,并且以单位C表示。在额定容量X(Ah)的电池中,相当于1C的电流是X(A)。在以2X(A)的电流放电的情况下,可以说以2C放电,并且在以X/5(A)的电流放电的情况下,可以说以0.2C放电。此外,充电率也是同样的,在以2X(A)的电流充电的情况下,可以说以2C充电,并且在以X/5(A)的电流充电的情况下,可以说以0.2C充电。

[0297] (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。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。

[0298] [硬币型二次电池]

首先,说明硬币型二次电池的一个例子。图11A是硬币型(单层扁平型)二次电池的外观图,图11B是其截面图。

[0299] 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。

[0300] 在用于硬币型二次电池300的正极304及负极307分别包括的活性物质层可以只形成在正极和负极中的一个表面。

[0301] 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)。此外,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。

[0302] 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11B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。

[0303] 通过将上述实施方式所说明的正极活性物质用于正极304,可以实现高容量且循环特性优异的硬币型二次电池300。

[0304] 在此,参照图11C说明在对二次电池进行充电时电流如何流过。当将使用锂的二次电池看作一个闭路时,锂离子迁移的方向和电流流动的方向相同。注意,在使用锂的二次电池中,由于阳极及阴极、氧化反应及还原反应根据充电或放电调换,所以将反应电位高的电极称为正极,而将反应电位低的电极称为负极。由此,在本说明书中,即使在充电、放电、供应反向脉冲电流以及供应充电电流时也将正极称为“正极”或“+极”,而将负极称为“负极”或“-极”。如果使用与氧化反应及还原反应有关的阳极及阴极的术语,则充电时和放电时的阳极与阴极是相反的,这有可能引起混乱。因此,在本说明书中,不使用阳极及阴极的术语。当使用阳极及阴极的术语时,明确表示是充电时还是放电时,并示出是对应正极(+极)还是负极(-极)。

[0305] 图11C所示的两个端子与充电器连接,对二次电池300进行充电。随着二次电池300的充电的进展,电极之间的电位差增大。

[0306] [圆筒型二次电池]

接着,参照图12A至图12D对圆筒型二次电池的例子进行说明。如图12A所示,圆筒型二次电池600在顶面具有正极盖(电池盖)601,并在侧面及底面具有电池罐(外装罐)602。上述正极盖与电池罐(外装罐)602通过垫片(绝缘垫片)610绝缘。

[0307] 图12B是示意性地示出圆筒型二次电池的截面的图。在中空圆柱状电池罐602的内侧设置有电池元件,在该电池元件中,带状的正极604和带状的负极606夹着隔离体605被卷绕。虽然未图示,但是电池元件以中心销为中心被卷绕。电池罐602的一端关闭且另一端开着。作为电池罐602可以使用对电解液具有抗腐蚀性的镍、铝、钛等金属、它们的合金或者它们和其他金属的合金(例如不锈钢等)。此外,为了防止电解液所引起的腐蚀,电池罐602优选被镍或铝等覆盖。在电池罐602的内侧,正极、负极及隔离体被卷绕而成的电池元件由对置的一对绝缘板608和绝缘板609夹着。此外,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。

[0308] 因为用于圆筒型二次电池的正极及负极被卷绕,从而活性物质优选形成在集流体的两个表面。正极604与正极端子(正极集电导线)603连接,而负极606与负极端子(负极集电导线)607连接。正极端子603及负极端子607都可以使用铝等金属材料。将正极端子603电阻焊接到安全阀机构612,而将负极端子607电阻焊接到电池罐602底。安全阀机构612与正极盖601通过正温度系数(PTC)元件611电连接。当电池的内压上升到超过规定的阈值时,安全阀机构612切断正极盖601与正极604的电连接。此外,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。

[0309] 此外,如图12C所示那样,也可以将多个二次电池600夹在导电板613和导电板614之间而构成模块615。多个二次电池600可以被并联连接、被串联连接或者被并联连接后再被串联连接。通过构成包括多个二次电池600的模块615,可以提取较大电力。

[0310] 图12D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12D示出,模块615可以包括使多个二次电池600电连接的导线616。可以以与导线616重叠的方式在导线616上设置导电板613。此外,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。

[0311] 通过将上述实施方式所说明的正极活性物质用于正极604,可以实现高容量且循环特性优异的圆筒型二次电池600。

[0312] [二次电池的结构例子]

参照图13A至图16对二次电池的其他结构例子进行说明。

[0313] 图13A及图13B是二次电池的外观图。二次电池913包括电路板900和二次电池913。在二次电池913上贴合有签条910。再者,如图13B所示,二次电池还包括端子951、端子952、天线914以及天线915。

[0314] 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。此外,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。

[0315] 电路912也可以设置在电路板900的背面。此外,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。此外,还可以使用平面天线、口径天线、行波天线、EH天线、磁场天线或介质天线等天线。或者,天线914或天线915也可以为平板状的导体。该平板状的导体也可以用作电场耦合用导体之一。换言之,也可以将天线914或天线915用作电容器所具有的两个导体中之一。由此,不但利用电磁、磁场,而且还可以利用电场交换电力。

[0316] 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。

[0317] 二次电池在天线914及天线915与二次电池913之间包括层916。层916例如具有可遮蔽来自二次电池913的电磁场的功能。作为层916,例如可以使用磁性体。

[0318] 二次电池的结构不局限于图13A及图13B所示的结构。

[0319] 例如,如图14A-1及图14A-2所示,也可以在图13A及图13B所示的二次电池913的对置的一对表面分别设置天线。图14A-1是示出上述一对表面中的一个表面一侧的外观图,图14A-2是示出上述一对表面中的另一个表面一侧的外观图。此外,与图13A和图13B所示的二次电池相同的部分可以适当地援用图13A和图13B所示的二次电池的说明。

[0320] 如图14A-1所示,在二次电池913的一对表面中的一个表面上夹着层916设置有天线914,如图14A-2所示,在二次电池913的一对表面中的另一个表面上夹着层917设置有天线918。层917例如具有可遮蔽来自二次电池913的电磁场的功能。作为层917,例如可以使用磁性体。

[0321] 通过采用上述结构,可以增大天线914和天线918双方的尺寸。天线918例如具有与外部设备进行数据通信的功能。作为天线918,例如可以使用具有能应用于天线914的形状的天线。作为利用天线918的二次电池与其他设备之间的通信方法,可以使用NFC等能够在二次电池与其他设备之间使用的响应方式等。

[0322] 或者,如图14B-1所示,也可以在图13A及图13B所示的二次电池913上设置显示装置920。显示装置920与端子911电连接。此外,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13A及图13B所示的二次电池相同的部分可以适当地援用图13A及图13B所示的二次电池的说明。

[0323] 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。

[0324] 或者,如图14B-2所示,也可以在图13A和图13B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13A和图13B所示的二次电池相同的部分可以适当地援用图13A和图13B所示的二次电池的说明。

[0325] 传感器921例如可以具有测量如下因素的功能:位移、位置、速度、加速度、角速度、转动数、距离、光、液、磁、温度、化学物质、声音、时间、硬度、电场、电流、电压、电力、辐射线、流量、湿度、斜率、振动、气味或红外线。通过设置传感器921,例如可以检测出示出设置有二次电池的环环境的数据(温度等),而将其储存在电路912中的存储器。

[0326] 再者,参照图15A及图15B以及图16对二次电池913的结构例子进行说明。

[0327] 图15A所示的二次电池913在框体930的内部包括设置有端子951和端子952的卷绕体950。卷绕体950在框体930的内部浸渗在电解液中。端子952与框体930接触,端子951由于有绝缘材料等而不与框体930接触。注意,为了方便起见,虽然在图15A中分离地图示框体

930,但是,实际上卷绕体950被框体930覆盖,端子951及端子952延伸在框体930的外侧。作为框体930,可以使用金属材料(例如铝等)或树脂材料。

[0328] 此外,如图15B所示,也可以使用多个材料形成图15A所示的框体930。例如,在图15B所示的二次电池913中,框体930a和框体930b是贴合在一起的,在由框体930a及框体930b围绕的区域中设置有卷绕体950。

[0329] 作为框体930a,可以使用有机树脂等绝缘材料。尤其是,通过将有机树脂等的材料用于形成天线的面,可以抑制由于二次电池913造成的电场屏蔽。此外,如果由于框体930a造成的电场屏蔽小,则也可以在框体930a的内部设置天线914或天线915等天线。作为框体930b,例如可以使用金属材料。

[0330] 再者,图16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。此外,也可以进一步层叠多个负极931、正极932和隔离体933的叠层。

[0331] 负极931通过端子951及端子952中的一方与图13A及图13B所示的端子911连接。正极932通过端子951及端子952中的另一方与图13A及图13B所示的端子911连接。

[0332] 通过将上述实施方式所说明的正极活性物质用于正极932,可以实现高容量且循环特性优异的二次电池913。

[0333] [层压型二次电池]

接着,参照图17A至图23B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。

[0334] 参照图17A至图17C说明层压型二次电池980。层压型二次电池980包括图17A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16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。

[0335] 此外,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。

[0336] 如图17B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17C所示的层压型二次电池980。卷绕体993包括导线电极997和导线电极998,并使薄膜981和具有凹部的薄膜982所形成的空间浸渗在电解液中。

[0337] 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。

[0338] 此外,在图17B和图17C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。

[0339] 通过将上述实施方式所说明的正极活性物质用于正极995,可以实现高容量且循环特性优异的层压型二次电池980。

[0340] 虽然在图17A至图17C中示出在成为外包装体的薄膜所形成的空间中包括卷绕体的层压型二次电池980的例子,但是也可以采用如图18A及图18B所示那样在成为外包装体的薄膜所形成的空间中包括长方形的多个正极、隔离体及负极的二次电池。

[0341] 图18A所示的层压型电池500包括:包含正极集流体501及正极活性物质层502的正极503;包含负极集流体504及负极活性物质层505的负极506;隔离体507;电解液508;以及外包装体509。在设置于外包装体509内的正极503与负极506之间设置有隔离体507。此外,在外包装体509内充满了电解液508。作为电解液508,可以使用实施方式2所示的电解液。

[0342] 在图18A所示的层压型电池500中,正极集流体501及负极集流体504还用作与外部电接触的端子。因此,也可以配置为正极集流体501及负极集流体504的一部分露出到外包装体509的外侧。此外,使用导线电极对该导线电极与正极集流体501或负极集流体504进行超声波焊接来使导线电极露出到外包装体509的外侧,而不使正极集流体501及负极集流体504露出到外包装体509的外侧。

[0343] 在层压型电池500中,作为外包装体509,例如可以使用如下三层结构的叠层薄膜: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。

[0344] 此外,图18B示出层压型电池500的截面结构的一个例子。为了简化起见,图18A示出包括两个集流体的例子,但是实际上电池包括多个电极层。

[0345] 图18B中的一个例子包括16个电极层。此外,即使包括16个电极层,电池500也具有柔性。图18B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。此外,图18B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。

[0346] 在此,图19及图20示出层压型电池500的外观图的一个例子。在图19及图20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。

[0347] 图21A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。此外,正极503具有正极集流体501的一部分露出的区域(以下,称为极耳区域)。负极506具有负极集流体504,负极活性物质层505形成在负极集流体504的表面。此外,负极506具有负极集流体504的一部分露出的区域,即极耳区域。正极及负极所具有的极耳区域的面积或形状不局限于图21A所示的例子。

[0348] [层压型二次电池的制造方法]

在此,参照图21B及图21C对在图19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。

[0349] 首先,层叠负极506、隔离体507和正极503。图21B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。

[0350] 接着,在外包装体509上配置负极506、隔离体507及正极503。

[0351] 下面,如图21C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)。

[0352] 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体气氛下导入电解液508。最后,使导入口接合。如此,可以制造层压型电池500。

[0353] 通过将上述实施方式所说明的正极活性物质用于正极503,可以实现高容量且循环特性优异的层压型二次电池500。

[0354] [可弯曲的二次电池]

接着,参照图22A、图22B1及图22B2、图22C及图22D以及图23A及图23B对可弯曲的二次电池的例子进行说明。

[0355] 图22A示出可弯曲的电池50的俯视示意图。图22B1、图22B2、图22C分别是沿着图22A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50包括外包装体51、容纳于外包装体51内部的正极11a及负极11b。与正极11a电连接的导线12a以及与负极11b电连接的导线12b延伸在外包装体51的外侧。此外,在由外包装体51围绕的区域中除了正极11a及负极11b以外还密封有电解液(未图示)。

[0356] 参照图23A及图23B说明电池50所包括的正极11a及负极11b。图23A是说明正极11a、负极11b及隔离体14的叠层顺序的立体图。图23B是除了正极11a及负极11b以外还示出导线12a及导线12b的立体图。

[0357] 如图23A所示,电池50包括多个长方形正极11a、多个长方形负极11b以及多个隔离体14。正极11a及负极11b分别包括突出的极耳部分以及极耳以外的部分。在正极11a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11b的一个面的极耳以外的部分形成有负极活性物质层。

[0358] 以正极11a的没有形成正极活性物质层的面互相接触且负极11b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11a及负极11b。

[0359] 此外,正极11a的形成有正极活性物质层的面与负极11b的形成有负极活性物质层的面之间设置有隔离体14。为方便起见,在图23A中以虚线表示隔离体14。

[0360] 如图23B所示,多个正极11a与导线12a在接合部15a中电连接。此外,多个负极11b与导线12b在接合部215b中电连接。

[0361] 接着,参照图22B1、图22B2、图22C、图22D说明外包装体51。

[0362] 外包装体51具有薄膜形状,以夹着正极11a及负极11b的方式被对折。外包装体51包括折叠部分61、一对密封部62及密封部63。一对密封部62以夹着正极11a及负极11b的方式设置并也可以称为侧部密封。此外,密封部63包括与导线12a及导线12b重叠的部分并也可以称为顶部密封。

[0363] 外包装体51优选具有在与正极11a及负极11b重叠的部分交替配置棱线71及谷底线72的波形形状。此外,外包装体51的密封部62及密封部63优选为平坦。

[0364] 图22B1是在与棱线71重叠的部分截断的截面,图22B2是在与谷底线72重叠的部分截断的截面。图22B1、图22B2都对应于电池50以及正极11a和负极11b的宽度方向的截面。

[0365] 这里,负极11b的宽度方向的端部与密封部62之间的距离为距离La。当使电池50弯曲等变形时,如后面所述,正极11a及负极11b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51与正极11a及负极11b强烈地摩擦,而造成外包装体51损坏。尤其是,在外包装体51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50的体积增大。

[0366] 此外,优选的是,层叠的正极11a及负极11b的总厚度越大,负极11b的端部与密封部62之间的距离La越长。

[0367] 更具体而言,在层叠的正极11a、负极11b和隔离体214的总厚度为厚度t时,距离La为厚度t的0.8倍以上且3.0倍以下,优选为0.9倍以上且2.5倍以下,更优选为1.0倍以上且2.0倍以下。通过使距离La在上述范围内,可以实现小巧且对弯曲具有高可靠性的电池。

[0368] 此外,当一对密封部62之间的距离为距离Lb时,优选的是距离Lb比负极11b的宽度Wb充分大。由此,在使电池50反复弯曲等变形时,由于即使正极11a及负极11b与外包装体51接触,正极11a及负极11b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11a及负极11b与外包装体51摩擦。

[0369] 例如,一对密封部62之间的距离Lb与负极11b的宽度Wb之差为正极11a及负极11b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。

[0370] 换言之,距离Lb、宽度Wb及厚度t优选满足如下算式2。

[0371] [算式2]

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

[0372] 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。

[0373] 此外,图22C是包括导线12a的截面,对应于电池50、正极11a及负极11b的长度方向的截面。如图22C所示,优选在折叠部分61中在正极11a及负极11b的长度方向的端部与外包装体51之间包括空间73。

[0374] 图22D示出使电池50弯曲时的截面示意图。图22D相当于沿着图22A中的截断线B1-B2的截面。

[0375] 当电池50弯曲时,位于弯曲部外侧的外包装体51的一部分变形为延伸,位于弯曲部内侧的外包装体51的其它一部分变形为收缩。更具体而言,外包装体51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51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51变形,可以缓和因弯曲施加到外包装体51的应力,由此构成外包装体51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50弯曲而不损伤外包装体51。

[0376] 此外,如图22D所示,当使电池50弯曲时,正极11a及负极11b分别相对错开。此时,由于多个层叠的正极11a及负极11b在密封部63一侧的端部由固定构件17固定,因此,它们以离折叠部分61越近其错开量越大的方式错开。由此,可以缓和施加到正极11a及负极11b的应力,并且,正极11a及负极11b本身不一定需要具有可伸缩性。其结果是,可以使电池50弯曲而不损伤正极11a及负极11b。

[0377] 此外,由于在正极11a及负极11b的端部与外包装体51之间包括空间73,所以在弯曲时位于内侧的正极11a及负极11b的端部可以以不与外包装体51接触的方式相对错开。

[0378] 图22A、图22B1及图22B2、图22C及图22D以及图23A及图23B所例示的电池50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11a和负极11b的破损等并且电池特性也不容易劣化的电池。通过将上述实施方式所说明的正极活性物质用于电池50所包括的正极11a,可以实现高容量且循环特性优异的电池。

[0379] (实施方式4)

在本实施方式中,说明将本发明的一个实施方式的二次电池安装在电子设备的例子。

[0380] 首先,图24A至图24G示出将实施方式3的一部分所说明的可弯曲的二次电池安装在电子设备的例子。作为应用可弯曲的二次电池的电子设备,例如可以举出电视装置(也称为电视或电视接收机)、用于计算机等的显示器、数码相机、数码摄像机、数码相框、移动电话机(也称为移动电话、移动电话装置)、便携式游戏机、便携式信息终端、声音再现装置、弹珠机等大型游戏机等。

[0381] 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。

[0382] 图24A示出移动电话机的一个例子。移动电话机7400除了组装在框体7401中的显示部7402之外还具备操作按钮7403、外部连接端口7404、扬声器7405、麦克风7406等。此外,移动电话机7400具有二次电池7407。通过将本发明的一个实施方式的二次电池用作上述二次电池7407,可以提供轻量且使用寿命长的移动电话机。

[0383] 图24B示出使移动电话机7400弯曲的状态。在因外部的力量使移动电话机7400变形而使其整体弯曲时,设置在其内部的二次电池7407也被弯曲。图24C示出此时被弯曲的二次电池7407的状态。二次电池7407是薄型蓄电池。二次电池7407在弯曲状态下被固定。二次电池7407具有与集流体7409电连接的导线电极7408。例如,集流体7409是铜箔,使其一部分与钎合金化,提高与接触于集流体的活性物质层的密接性,使得二次电池7407在被弯曲的状态下的可靠性得到提高。

[0384] 图24D示出手镯型显示装置的一个例子。便携式显示装置7100具备框体7101、显示部7102、操作按钮7103及二次电池7104。此外,图24E示出被弯曲的二次电池7104。当将弯曲的二次电池7104戴上使用者的胳膊时,二次电池7104的框体变形,使得二次电池7104的一部分或全部的曲率发生变化。以等价圆半径的值表示曲线的任一点的弯曲程度的值是曲率半径,并且将曲率半径的倒数称为曲率。具体而言,框体或二次电池7104的主表面的一部分或全部在曲率半径为40mm以上且150mm以下的范围变形。只要二次电池7104的主表面中的曲率半径在40mm以上且150mm以下的范围内,就可以保持高可靠性。通过将本发明的一个实施方式的二次电池用作上述二次电池7104,可以提供轻量且使用寿命长的便携式显示装置。

[0385] 图24F是手表型便携式信息终端的一个例子。便携式信息终端7200包括框体7201、显示部7202、带子7203、带扣7204、操作按钮7205、输入输出端子7206等。

[0386] 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。

[0387] 显示部7202的显示面是弯曲的,能够沿着弯曲的显示面进行显示。此外,显示部7202具备触摸传感器,可以用手指或触屏笔等触摸屏幕来进行操作。例如,通过触摸显示于显示部7202的图标7207,可以启动应用程序。

[0388] 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。

[0389] 此外,便携式信息终端7200可以执行被通信标准化的近距离无线通信。例如,通过与可无线通信的耳麦通信,可以进行免提通话。

[0390] 此外,便携式信息终端7200具备输入输出端子7206,可以通过连接器直接向其他信息终端发送数据或从其他信息终端接收数据。此外,也可以通过输入输出端子7206进行充电。此外,充电工作也可以利用无线供电进行,而不利用输入输出端子7206。

[0391] 便携式信息终端7200的显示部7202包括本发明的一个实施方式的二次电池。通过使用本发明的一个实施方式的二次电池,可以提供轻量且使用寿命长的便携式信息终端。例如,可以将弯曲状态的图24E所示的二次电池7104组装在框体7201的内部,或者,将二次电池7104以能够弯曲的状态组装在带子7203的内部。

[0392] 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。

[0393] 图24G示出袖章型显示装置的一个例子。显示装置7300具备显示部7304以及本发明的一个实施方式的二次电池。显示装置7300也可以在显示部7304具备触摸传感器,并被用作便携式信息终端。

[0394] 显示部7304的显示面是弯曲的,能够沿着弯曲的显示面进行显示。此外,显示装置7300可以利用被通信标准化的近距离无线通信等改变显示情况。

[0395] 显示装置7300具备输入输出端子,可以通过连接器直接向其他信息终端发送数据或从其他信息终端接收数据。此外,也可以通过输入输出端子进行充电。此外,充电工作也可以利用无线供电进行,而不利用输入输出端子。

[0396] 通过将本发明的一个实施方式的二次电池用作显示装置7300所包括的二次电池,可以提供轻量且使用寿命长的显示装置。

[0397] 此外,参照图24H、图25A至图25C及图26说明将上述实施方式所示的循环特性优异的二次电池安装在电子设备的例子。

[0398] 通过将本发明的一个实施方式的二次电池用作日用电子设备的二次电池,可以提供轻量且使用寿命长的产品。例如,作为日用电子设备,可以举出电动牙刷、电动剃须刀、电动美容器等。这些产品中的二次电池被期待为了便于使用者容易握持而具有棒状形状且为小型、轻量、大容量。

[0399] 图24H是被称为烟液容纳式吸烟装置(电子烟)的装置的立体图。在图24H中,电子烟7500包括:包括加热元件的雾化器7501;对雾化器供电的二次电池7504;包括液体供应容器及传感器等的烟弹7502。为了提高安全性,也可以将防止二次电池7504的过充电及过放电的保护电路电连接到二次电池7504。图24H所示的二次电池7504包括用来与充电器连接的外部端子。在取拿时,二次电池7504位于顶端部,因此优选其总长度较短且重量较轻。由于本发明的一个实施方式的二次电池为高容量且循环特性优异,所以可以提供在长期间能

够长时间使用的小型轻量的电子烟7500。

[0400] 接着,图25A和图25B示出能够进行对折的平板终端的一个例子。图25A和图25B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、具有显示部9631a及显示部9631b的显示部9631、显示模式切换开关9626、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25A示出打开平板终端9600的状态,图25B示出合上平板终端9600的状态。

[0401] 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。

[0402] 在显示部9631a中,可以将其一部分用作触摸屏的区域,并且可以通过触摸所显示的操作键来输入数据。此外,作为一个例子,显示部9631a的一半只具有显示的功能,而另一半具有触摸屏的功能,但是不局限于该结构。可以采用显示部9631a的整个区域具有触摸屏的功能的结构。例如,可以使显示部9631a的整个面显示键盘按钮来将其用作触摸屏,并且将显示部9631b用于显示画面。

[0403] 此外,在显示部9631b中,也可以与显示部9631a同样地将显示部9631b的一部分用作触摸屏的区域9632b。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9639的位置上,可以在显示部9631b上显示键盘按钮。

[0404] 此外,也可以对触摸屏的区域9632a和触摸屏的区域9632b同时进行触摸输入。

[0405] 另外,显示模式切换开关9626能够切换竖屏显示或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。根据通过平板型终端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。平板型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。

[0406] 此外,图25A示出显示部9631a的显示面积与显示部9631b的显示面积相同的例子,但是不局限于此,可以使其中一个的尺寸和另一个的尺寸不同,也可以使它们的显示品质有差异。例如可以采用显示部9631a和显示部9631b中的一个与另一个相比可以进行高精细的显示的结构。

[0407] 图25B是平板终端被对折的状态,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使用本发明的一个实施方式的二次电池。

[0408] 此外,如上所述,平板终端9600能够对折,因此不使用时可以以彼此重叠的方式折叠框体9630a及框体9630b。通过折叠框体9630a及框体9630b,可以保护显示部9631a和显示部9631b,而可以提高平板终端9600的耐久性。此外,由于使用本发明的一个实施方式的二次电池的蓄电体9635为高容量且循环特性优异,所以可以提供在长期间能够长时间使用的平板终端9600。

[0409] 此外,图25A和图25B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。

[0410] 通过利用安装在平板终端的表面的太阳能电池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,可以高效地对蓄电体9635进行充电。通过作为蓄电体9635使用锂离子电池,有可以实现小型化等的优点。

[0411] 此外,参照图25C所示的方框图而对图25B所示的充放电控制电路9634的结构和工作进行说明。图25C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25B所示的充放电控制电路9634。

[0412] 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。此外,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。

[0413] 注意,作为发电单元的一个例子示出太阳能电池9633,但是不局限于此,也可以使用压电元件或热电转换元件(珀耳帖元件)等其他发电单元进行蓄电体9635的充电。例如,也可以使用以无线(非接触)的方式能够收发电力来进行充电的非接触电力传输模块或组合其他充电方法进行充电。

[0414] 图26示出其他电子设备的例子。在图26中,显示装置8000是使用根据本发明的一个实施方式的二次电池8004的电子设备的一个例子。具体地说,显示装置8000相当于电视广播接收用显示装置,包括框体8001、显示部8002、扬声器部8003及二次电池8004等。根据本发明的一个实施方式的二次电池8004设置在框体8001的内部。显示装置8000既可以接收来自商业电源的电力供应,又可以使用蓄积在二次电池8004中的电力。因此,即使当由于停电等不能接收来自商业电源的电力供应时,通过将根据本发明的一个实施方式的二次电池8004用作不间断电源,也可以利用显示装置8000。

[0415] 作为显示部8002,可以使用半导体显示装置诸如液晶显示装置、在每个像素中具备有机EL元件等发光元件的发光装置、电泳显示装置、数字微镜装置(DMD)、等离子体显示面板(PDP)及场致发射显示器(FED)等。

[0416] 此外,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。

[0417] 在图26中,安镶型照明装置8100是使用根据本发明的一个实施方式的二次电池8103的电子设备的一个例子。具体地说,照明装置8100包括框体8101、光源8102及二次电池8103等。虽然在图26中例示出二次电池8103设置在安镶有框体8101及光源8102的天花板8104的内部的情况,但是二次电池8103也可以设置在框体8101的内部。照明装置8100既可以接收来自商业电源的电力供应,又可以使用蓄积在二次电池8103中的电力。因此,即使当由于停电等不能接收来自商业电源的电力供应时,通过将根据本发明的一个实施方式的二次电池8103用作不间断电源,也可以利用照明装置8100。

[0418] 此外,虽然在图26中例示出设置在天花板8104的安镶型照明装置8100,但是根据本发明的一个实施方式的二次电池可以用于设置在天花板8104以外的例如侧壁8105、地板8106或窗户8107等的安镶型照明装置,也可以用于台式照明装置等。

[0419] 此外,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。

[0420] 在图26中,具有室内机8200及室外机8204的空调器是使用根据本发明的一个实施方式的二次电池8203的电子设备的例子。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26中例示出二次电池8203设置在室内机8200中的情况,但是二次电池8203也可以设置在室外机8204中。或者,也可以在室内机8200和室外机8204的双方中设置有二次电池8203。空调器可以接收来自商业电源的电力供应,也可以使用蓄积在二次电池8203中的电力。尤其是,当在室内机8200和室外机8204的双方中设置有二次电池8203时,即使当由于停电等不能接收来自商业电源的电力供应时,通过将根据本发明的一个实施方式的二次电池8203用作不间断电源,也可以利用空调器。

[0421] 此外,虽然在图26中例示由室内机和室外机构成的分体式空调器,但是也可以将根据本发明的一个实施方式的二次电池用于在一个框体中具有室内机的功能和室外机的功能的一体式空调器。

[0422] 在图26中,电冷藏冷冻箱8300是使用根据本发明的一个实施方式的二次电池8304的电子设备的例子。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26中,二次电池8304设置在框体8301的内部。电冷藏冷冻箱8300可以接收来自商业电源的电力供应,也可以使用蓄积在二次电池8304中的电力。因此,即使当由于停电等不能接收来自商业电源的电力供应时,通过将根据本发明的一个实施方式的二次电池8304用作不间断电源,也可以利用电冷藏冷冻箱8300。

[0423] 上述电子设备中,微波炉等高频加热装置、电饭煲等的电子设备在短时间内需要高电力。因此,通过将根据本发明的一个实施方式的蓄电装置用作辅助商业电源不能充分供应的电力的辅助电源,在使用电子设备时可以防止商业电源的总开关跳闸。

[0424] 此外,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。

[0425] 通过采用本发明的一个实施方式,可以提高二次电池的循环特性并提高可靠性。此外,通过采用本发明的一个实施方式,可以实现高容量的二次电池而可以提高二次电池的特性,而可以使二次电池本身小型化及轻量化。因此,通过将本发明的一个实施方式的二次电池安装在本实施方式所说明的电子设备,可以提供使用寿命更长且更轻量的电子设备。本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0426] (实施方式5)

在本实施方式中,示出将本发明的一个实施方式的二次电池安装在车辆的例子。

[0427] 当将二次电池安装在车辆时,可以实现混合动力汽车(HEV)、电动汽车(EV)或插电式混合动力汽车(PHEV)等新一代清洁能源汽车。

[0428] 在图27A至图27C中,例示出使用本发明的一个实施方式的二次电池的车辆。图27A

所示的汽车8400是作为用来行驶的动力源使用电发动机的电动汽车。或者,汽车8400是作为用来行驶的动力源能够适当地使用电发动机或引擎的混合动力汽车。通过使用本发明的一个实施方式的二次电池,可以实现行驶距离长的车辆。此外,汽车8400具备二次电池。作为二次电池,可以将图12C及图12D所示的小型二次电池模块排列在车内的地板部分而使用。此外,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。

[0429] 此外,二次电池可以将电力供应到汽车8400所具有的速度表、转速计等显示装置。此外,二次电池可以将电力供应到汽车8400所具有的导航系统等半导体装置。

[0430] 在图27B所示的汽车8500中,可以通过利用插电方式或非接触供电方式等从外部的充电设备接收电力,来对汽车8500所具有的二次电池进行充电。图27B示出从地上设置型的充电装置8021通过电缆8022对安装在汽车8500中的二次电池8024和8025进行充电的情况。当进行充电时,作为充电方法或连接器的规格等,可以根据CHAdemo(注册商标)或联合充电系统“Combined Charging System”等的规定的方式而适当地进行。作为充电装置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AC/DC转换器等转换装置将交流电力转换成直流电力来进行充电。

[0431] 此外,虽然未图示,但是也可以将受电装置安装在车辆中并从地上的送电装置非接触地供应电力来进行充电。当利用非接触供电方式时,通过在公路或外壁中组装送电装置,不但停车中而且行驶中也可以进行充电。此外,也可以利用该非接触供电方式,在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。

[0432] 图27C是使用本发明的一个实施方式的二次电池的两轮车的例子。图27C所示的小型摩托车8600包括二次电池8602、后视镜8601及方向灯8603。二次电池8602可以对方向灯8603供电。

[0433] 此外,在图27C所示的小型摩托车8600中,可以将二次电池8602收纳在座位下收纳箱8604中。即使座位下收纳箱8604为小型,也可以将二次电池8602收纳在座位下收纳箱8604中。二次电池8602是可拆卸的,因此在充电时将二次电池8602搬到室内,对其进行充电,行驶之前将二次电池8602收纳即可。

[0434] 通过采用本发明的一个实施方式,可以提高二次电池的循环特性及容量。由此,可以使二次电池本身小型轻量化。此外,如果可以使二次电池本身小型轻量化,就有助于实现车辆的轻量化,从而可以延长行驶距离。此外,可以将安装在车辆中的二次电池用作车辆之外的电力供应源。此时,例如可以避免在电力需求高峰时使用商业电源。如果可以避免在电力需求高峰时使用商业电源,就有助于节省能量以及二氧化碳排放量的减少。此外,如果循环特性优异,就可以长期间使用二次电池,从而可以降低钴等稀有金属的使用量。

[0435] 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]

[0436] 在本实施例中,形成本发明的一个实施方式的正极活性物质,并说明对该正极活性物质进行了STEM观察的结果、对TEM图像进行了快速傅里叶变换的结果以及进行了能量

分散型X射线分析(EDX)的结果。此外,说明对包含该正极活性物质的二次电池的特性进行了评价的结果。

[0437] [正极活性物质的形成]

《样品01》

在本实施例中,形成作为样品01的正极活性物质,该正极活性物质包含作为包含在第一区域中的锂和第一过渡金属的复合氧化物的钴酸锂、作为包含在第二区域中的第二过渡金属的钛酸锂以及作为包含在第三区域中的主族元素的氧化物的氧化镁。

[0438] 在本实施例中,使用钴酸锂粒子(日本化学工业公司制造,商品名:C-20F)作为起始材料。由此在本实施例中省略实施方式1所说明的步骤12及步骤13。上述钴酸锂粒子是具有20 μm 左右的粒径并在通过XPS可以分析的区域中包含氟、镁、钙、钠、硅、硫、磷的钴酸锂粒子。

[0439] 接着,作为步骤14,通过溶胶-凝胶法使用包含钛的材料覆盖包含镁及氟的钴酸锂粒子。具体而言,将TTIP溶解于异丙醇而制造TTIP的异丙醇溶液。然后,将钴酸锂粒子混合在该溶液中,该混合以使TTIP与包含镁及氟的钴酸锂的比例成为0.01ml/g的方式进行。

[0440] 在湿度90%RH下以25 $^{\circ}\text{C}$,使用磁力搅拌器对上述混合液进行4小时的搅拌。通过该处理,使气氛中的水与TTIP起加水分解及缩聚反应,由此在包含镁及氟的钴酸锂粒子的表面形成包含钛的层。

[0441] 对上述被处理的混合液进行过滤,收集残渣。作为过滤用的滤器使用桐山滤纸(No.4)。

[0442] 在真空中,以70 $^{\circ}\text{C}$ 对所收集的残渣进行干燥1小时。

[0443] 接着,对被包含钛的材料覆盖的钴酸锂粒子进行加热。该加热使用弗炉以如下条件进行:干燥空气的流量为10L/min;温度为800 $^{\circ}\text{C}$ (升温为200 $^{\circ}\text{C}$ /小时);保持时间为2小时。干燥空气的露点优选为-109 $^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0444] 接着,将所加热的粒子冷却到室温。从保持温度至室温的降温时间为10小时以上且15小时以下。然后,进行研碎处理。研碎处理通过筛选来进行,且使用孔径为53 μm 的筛子。

[0445] 最后收集所冷却的粒子而得到样品01的正极活性物质。

[0446] 《样品02》

作为对比例子,样品02通过对不被包含钛的材料覆盖的包含镁及氟的钴酸锂粒子进行加热而形成。

[0447] 作为包含镁及氟的钴酸锂粒子,使用日本化学工业公司(商品名:C-20F)制造的钴酸锂粒子。

[0448] 对包含镁及氟的钴酸锂粒子进行加热。该加热以如下条件进行:温度为800 $^{\circ}\text{C}$ (升温为200 $^{\circ}\text{C}$ /小时);保持时间为2小时;氧的流量为10L/min。

[0449] 将所加热的粒子与样品01同样冷却并筛选,以得到样品02的正极活性物质。

[0450] 样品02可以被认为是在其内部包含钴酸锂并在其表层部具有包含镁的区域的正极活性物质。

[0451] 《样品03》

作为对比例子,样品03通过在使用溶胶-凝胶法将包含钛的区域形成在不包含镁的钴酸锂粒子中之后对该钴酸锂粒子进行加热而形成。

[0452] 作为钴酸锂粒子,使用日本化学工业公司(商品名:C-10N)制造的钴酸锂粒子。在该钴酸锂粒子中,通过XPS没有检测出镁而检测出1at%左右的氟。

[0453] 与样品01同样,使用溶胶-凝胶法将包含钛的区域形成在钴酸锂粒子中,并对该钴酸锂粒子进行干燥、加热、冷却、筛选。将所得到的钴酸锂粒子用作样品03的正极活性物质。

[0454] 样品03可以被认为是在其内部包含钴酸锂并在其表层部具有包含钛的区域的正极活性物质。

[0455] 《样品04》

作为对比例子,样品04使用不被加热的钴酸锂粒子。

[0456] 作为钴酸锂粒子,使用日本化学工业公司(商品名:C-10N)制造的粒子。

[0457] 样品04是没有包覆层的正极活性物质。

[0458] 《样品05》

作为对比例子,样品05使用不被加热的包含镁及氟的钴酸锂粒子。

[0459] 作为包含镁及氟的钴酸锂粒子,使用日本化学工业公司(商品名:C-20F)制造的钴酸锂粒子。也就是说,样品05与样品01的起始材料相同。

[0460] 表1示出样品01至样品05的条件。

[0461] [表1]

	条件
样品01	LiCoO ₂ +Mg+F、被包含钛的材料覆盖、有加热
样品02	LiCoO ₂ +Mg+F、有加热
样品03	LiCoO ₂ 、被包含钛的材料覆盖、有加热
样品04	LiCoO ₂ 、无加热
样品05	LiCoO ₂ +Mg+F、无加热

[0462] [STEM]

对得到的样品01的正极活性物质使用电子显微镜(日本电子株式会社制造的JEM-ARM200F)在加速电压为200kV的条件下进行了观察。图28示出得到的电子显微镜图像。如图28所示,正极活性物质被认为包括三个不同的区域,即第一区域101、第二区域102以及第三区域103。第三区域103被认为是比第一区域101和第二区域102明亮的区域。此外,第一区域101和第二区域102的晶体取向部分一致,而第二区域102和第三区域103的晶体取向部分一致。

[0463] [STEM-FET]

图29A1示出图28的STEM图像中的区域103FFT的快速傅里叶变换(FFT)的图像。在图29A2中,以十字表示图29A1的中心点O,并圈出亮点A、B以及C。与此同样,图29B1示出区域102FFT的FFT图像。在图29B2中,以十字表示图29B1的中心点O,并圈出亮点A、B以及C。此外,图29C1示出区域101FFT的FFT图像。在图29C2中,以十字表示图29C1的中心点O,并圈出亮点A、B以及C。

[0464] 在图29A2中,亮点A与中心点O之间的距离d为0.256nm,亮点B与中心点O之间的距离d为0.241nm,并且亮点C与中心点O之间的距离d为0.209nm。此外,∠COA为121°,∠COB为52°,并且∠AOB为69°。由此可知,区域103FFT包含氧化镁(MgO、立方晶)。

[0465] 与此同样,在图29B2中,亮点A与中心点O之间的距离d为0.238nm,亮点B与中心点O

之间的距离 d 为0.225nm,并且亮点C与中心点O之间的距离 d 为0.198nm。此外, $\angle COA$ 为 123° , $\angle COB$ 为 52° ,并且 $\angle AOB$ 为 71° 。由此可知,区域102FFT包含钛酸锂($LiTiO_2$ 、立方晶)。

[0466] 在图29C2中,亮点A与中心点O之间的距离 d 为0.240nm,亮点B与中心点O之间的距离 d 为0.235nm,并且亮点C与中心点O之间的距离 d 为0.196nm。此外, $\angle COA$ 为 126° , $\angle COB$ 为 52° ,并且 $\angle AOB$ 为 74° 。由此可知,区域101FFT包含钴酸锂($LiCoO_2$ 、三角晶)。

[0467] [EDX]

图30A1、图30A2、图30B1、图30B2、图30C1以及图30C2示出样品01的正极活性物质的高角度环形暗场扫描透射电子显微技术(HAADF-STEM)图像及使用EDX的元素分布图。图30A1示出HAADF-STEM图像,图30A2示出氧原子的元素分布图,图30B1示出钴原子的元素分布图,图30B2示出氟原子的元素分布图,图30C1示出钛原子的元素分布图,并且图30C2示出镁原子的元素分布图。在图30A2、图30B1、图30B2、图30C1、图30C2、图31A2、图31B1、图31B2、图31C1以及图31C2的EDX元素分布图中,以白色表示元素个数为检测下限以下,元素个数越多白色区域越接近黑色。

[0468] 由图30A2及图30B1可知,氧原子及钴原子分布在整个正极活性物质粒子中。与此相反,由图30B2、图30C1、图30C2可知,氟原子、钛原子以及镁原子偏析在离正极活性物质的表面较近的区域中。

[0469] 图31A1、图31A2、图31B1、图31B2、图31C1以及图31C2示出样品05的对比例的正极活性物质的HAADF-STEM图像及使用EDX的元素分布图。图31A1示出HAADF-STEM图像,图31A2示出氧原子的元素分布图,图31B1示出钴原子的元素分布图,图31B2示出氟原子的元素分布图,图31C1示出钛原子的元素分布图,并且图31C2示出镁原子的元素分布图。

[0470] 由图31B2及图31C2可知,即使在不被加热的样品05中,镁及氟也在一定程度上偏析在表面附近。

[0471] [EDX线状分析]

图32示出对样品01的正极活性物质的表面附近的截面进行了TEM-EDX线分析的结果。图32是示出在连接样品01的正极活性物质的外部与正极活性物质的内部的线上检测出的数据的图,并且距离0nm示出正极活性物质的外部,而距离14nm示出粒子的内部。EDX的分析区域易于扩大,由此有时检测出不仅在电子束照射区域的中心而且还在其周围的元素。

[0472] 由图32可知,在样品01的正极活性物质的表面附近存在着镁及钛的峰值,镁的分布与钛的分布相比离表面更近。还可知:镁的峰值与钛的峰值相比离表面更近;钴与氧从正极活性物质粒子的最外表面存在着。

[0473] 如图32所示,几乎检测不出氟,这被认为是因为利用EDX检测出作为轻元素的氟很难的缘故。

[0474] 由上述STEM图像、FFT图像、利用EDX的元素分布图以及EDX线分析可知,样品01是本发明的一个实施方式的正极活性物质,该正极活性物质包括包含钴酸锂的第一区域、包含锂、钛、钴以及氧的第二区域以及包含镁和氧的第三区域。由此可知,在样品01中,第二区域的一部分与第三区域的一部分重叠。

[0475] 在图32中,氧检出量以4nm以上的距离稳定。于是,在本实施例中,求出稳定的区域中的氧检出量的平均值 O_{ave} ,以将测量值最接近平均值 O_{ave} 的50%,即 $0.5O_{ave}$ 的测量点的距离 x 假设为正极活性物质粒子的表面。

[0476] 在本实施例中,在距离4nm以上且14nm以下的范围的氧检出量的平均值 O_{ave} 为674.2。测量值最接近674.2的50%,即337.1的测量点的x轴表示距离1.71nm。由此,在本实施例中,将图32中的距离1.71nm假设为正极活性物质粒子的表面。

[0477] 当在图32中正极活性物质粒子的表面为距离1.71nm的情况下,镁的峰值和钛的峰值分别存在于离正极活性物质粒子的表面有0.72nm和1.00nm处。

[0478] 镁的浓度为峰值的1/5以上,直到距离4.42nm,即离正极活性物质粒子的表面有2.71nm处。在距离4.57nm以上,即离正极活性物质粒子的表面有2.86nm以上深处,镁的测量值小于峰值的1/5。由此可知,在样品01中形成有第三区域,直到离表面有2.71nm(深度方向)处。

[0479] 此外,从距离2.14nm直到距离3.42nm,钛的浓度为峰值的1/2以上。也就是说,从正极活性物质粒子的表面直到深度0.43nm以上且1.71nm以下处形成有第二区域。

[0480] 以下说明对使用如上所述那样形成的样品01至样品05的正极活性物质制成的二次电池的充放电特性的评价结果。

[0481] [二次电池的制造]

使用如上所述那样形成的样品01至样品05的正极活性物质制成CR2032(直径:20mm,高度:3.2mm)的硬币型二次电池。

[0482] 作为正极,使用通过如下方式制造的正极:将以上述制造的正极活性物质(LCO):乙炔黑(AB):聚偏氟乙烯(PVDF)为95:2.5:2.5的重量比混合它们而成的浆料涂敷在集流体上。

[0483] 作为对电极使用锂金属。

[0484] 作为电解液所包含的电解质,使用1mol/L的六氟磷酸锂($LiPF_6$)。作为电解液,使用将体积比为3:7的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)以及2wt%的碳酸亚乙烯酯(VC)混合而成的电解液。

[0485] 正极罐及负极罐由不锈钢(SUS)形成。

[0486] [充放电特性的评价]

接着,进行了如上所述那样形成的样品01至样品05的二次电池的充放电特性的评价。测定温度为25℃。在如下条件下分别进行了20循环的充电和放电:4.6V(CCCV,0.5C,0.01C的截止电流)和2.5V(CC,0.5C)。这里,将1C设定为137mA/g,即正极活性物质单位重量的电流值。

[0487] 图33是示出使用样品01的正极活性物质的二次电池的充放电特性的图。图33示出具有足够宽的平坦区域的优越的充放电特性。20循环的充放电的结果大致重叠,呈现优越的充放电特性。

[0488] 图34是示出对比例的样品05的二次电池的充放电特性的图。虽然在初期循环中呈现优越的充放电特性,但是如图34中的箭头所示那样,随着循环的增加,充放电容量减少。

[0489] [循环特性的评价]

《充电4.4V》

对以4.4V充电的样品01及样品05的二次电池的循环特性进行了评价。测量温度为25℃。以4.4V(CCCV,0.5C,0.01C的截止电流)和2.5V(CC,0.5C)分别进行了充电和放电。

[0490] 图35示出以4.4V充电的二次电池的循环特性。在图35中,实线和虚线分别表示包

含样品01和样品05的正极活性物质的二次电池。如图35所示,在包含样品01的二次电池中,即使在进行了50循环充放电之后也得到99.5%的能量密度保持率,呈现极为优越的循环特性。在包含样品05的二次电池中,进行了50循环之后的能量密度保持率为94.3%。

[0491] 《充电4.6V》

对以4.6V充电的样品01至样品04的二次电池的循环特性进行了评价。测量温度为25℃。以4.6V(CCCV,0.5C,0.01C的截止电流)和2.5V(CC,0.5C)分别进行了充电和放电。

[0492] 图36示出以4.6V充电的循环特性。如图36所示,在包含作为本发明的一个实施方式的正极活性物质的样品01的二次电池中,即使在以4.6V的高电压进行了50循环充放电之后也得到94.1%的能量密度保持率,呈现极为优越的循环特性。另一方面,包含作为对比例子的样品02至样品04的正极活性物质的二次电池差于样品01,例如,在样品04中,进行了50循环充放电之后的能量密度保持率为33.2%。

[0493] 由此可知,具有本发明的一个实施方式的结构的正极活性物质在以高于4.4V的电压进行充放电时发挥显著的效果。

[实施例2]

[0494] 在本实施例中,形成本发明的一个实施方式的正极活性物质,并说明进行了与实施例1不同的分析的结果。此外,说明对包含该正极活性物质的二次电池的特性在与实施例1不同的条件下进行了评价的结果。

[0495] 在本实施例中,形成正极活性物质,该正极活性物质包含作为包含在第一区域中的锂和第一过渡金属的复合氧化物的钴酸锂、作为包含在第二区域中的第二过渡金属的钛酸锂以及作为包含在第三区域中的主族元素的氧化物的氧化镁。

[0496] [正极活性物质的形成、二次电池的制造]

《样品06及样品07》

在本实施例中,使用钴酸锂粒子(日本化学工业公司制造,商品名:C-20F)作为起始材料。

[0497] 接着,作为步骤14,通过溶胶-凝胶法使用钛氧化物覆盖钴酸锂粒子并进行了干燥。除了以使TTIP与钴酸锂的比例成为0.004ml/g的方式混合以外,步骤14与实施例1同样。将被钛氧化物覆盖且没有加热的钴酸锂粒子称为样品06。

[0498] 接着,对作为样品06的被钛氧化物覆盖的钴酸锂粒子进行加热。该加热使用弗炉在氧气氛及800℃的温度下以如下条件进行:保持时间为2小时;氧的流量为10L/min。

[0499] 然后,与实施例1同样,冷却并收集粒子,以得到正极活性物质。将被加热的正极活性物质称为样品07。

[0500] [TEM-EDX]

对于样品06及样品07,尤其是产生在粒子中的裂缝及其附近,进行了TEM-EDX分析。

[0501] 首先,图37A、图37B1、图37B2、图37C1、图37C2、图37D1、图37D2、图37E1、图37E2、图38A、图38B1、图38B2、图38C1、图38C2、图38D1、图38D2、图38E1以及图38E2示出钛的TEM-EDX面分析的结果。

[0502] 图37A、图37B1、图37B2、图37C1、图37C2、图37D1、图37D2、图37E1以及图37E2示出加热之前的样品06的TEM-EDX分析结果。图37A是示出粒子表面和裂缝部的截面TEM图像。图

37B1和图37B2分别示出在图37A中以1圈出的包含粒子表面的区域的HAADF-STEM图像和Ti分布图。同样,图37C1和图37C2分别示出在图37A中以2圈出的裂缝部中离表面有大约20nm深的区域的HAADF-STEM图像和Ti分布图。图37D1和图37D2分别示出在图37A中以3圈出的裂缝部中离表面有大约500nm深的区域的HAADF-STEM图像和Ti分布图。图37E1和图37E2分别示出在图37A中以4圈出的裂缝部中离表面有大约1000nm深的区域的HAADF-STEM图像和Ti分布图。此外,在图37A、图37B1、图37B2、图37C1、图37C2、图37D1、图37D2、图37E1、图37E2、图38A、图38B1、图38B2、图38C1、图38C2、图38D1、图38D2、图38E1、图38E2、图39A、图39B1、图39B2、图39C1、图39C2、图39D1、图39D2、图39E1、图39E2、图40A、图40B1、图40B2、图40C1、图40C2、图40D1、图40D2、图40E1以及图40E2的EDX元素分布图中,以白色表示元素个数为检测下限以下,元素个数越多白色区域越接近黑色。

[0503] 图38A、图38B1、图38B2、图38C1、图38C2、图38D1、图38D2、图38E1以及图38E2示出加热之后的样品07的TEM-EDX分析结果。图38A是示出粒子表面和裂缝部的截面TEM图像。图38B1和图38B2分别示出在图38A中以1圈出的包含粒子表面的区域的HAADF-STEM图像和Ti分布图。同样,图38C1和图38C2分别示出在图38A中以2圈出的裂缝部中离表面有大约20nm深的区域的HAADF-STEM图像和Ti分布图。图38D1和图38D2分别示出在图38A中以3圈出的裂缝部中离表面有大约500nm深的区域的HAADF-STEM图像和Ti分布图。图38E1和图38E2分别示出在图38A中以4圈出的裂缝部中离表面有大约1000nm深的区域的HAADF-STEM图像和Ti分布图。

[0504] 如图37A、图37B1、图37B2、图37C1、图37C2、图37D1、图37D2、图37E1、图37E2、图38A、图38B1、图38B2、图38C1、图38C2、图38D1、图38D2、图38E1以及图38E2所示,在加热之前的样品06中,观察到偏析在粒子表面的钛,而观察不到偏析在裂缝部的钛。另一方面,在加热之后的样品07中,观察到偏析在粒子表面和裂缝部双方的钛。由此可知,因加热而使钛偏析在裂缝部的表面。

[0505] 接着,图39A、图39B1、图39B2、图39C1、图39C2、图39D1、图39D2、图39E1、图39E2、图40A、图40B1、图40B2、图40C1、图40C2、图40D1、图40D2、图40E1以及图40E2示出镁的TEM-EDX面分析的结果。

[0506] 图39A是与图37A相同的样品06的截面TEM图像。图39B1、图39C1、图39D1以及图39E1是与图37B1、图37C1、图37D1以及图37E1相同的HAADF-STEM图像。图39B2示出与图39B1相同的区域的Mg分布图。图39C2示出与图39C1相同的区域的Mg分布图。图39D2示出与图39D1相同的区域的Mg分布图。图39E2示出与图39E1相同的区域的Mg分布图。

[0507] 图40A是与图38A相同的样品07的截面TEM图像。图40B1、图40C1、图40D1以及图40E1是与图38B1、图38C1、图38D1以及图38E1相同的HAADF-STEM图像。图40B2示出与图40B1相同的区域的Mg分布图。图40C2示出与图40C1相同的区域的Mg分布图。图40D2示出与图40D1相同的区域的Mg分布图。图40E2示出与图40E1相同的区域的Mg分布图。

[0508] 如图39A、图39B1、图39B2、图39C1、图39C2、图39D1、图39D2、图39E1、图39E2、图40A、图40B1、图40B2、图40C1、图40C2、图40D1、图40D2、图40E1以及图40E2所示,在加热之前的样品06中,观察不到偏析在粒子表面或裂缝部的镁。另一方面,在加热之后的样品07中,观察到偏析在粒子表面和裂缝部双方的镁。

[0509] 接着,为了进行钛及镁的定量化,对在图37A中以1至6圈出的区域及在图38A中以1

至6圈出的区域进行了EDX点分析。在各区域中,测量了2点。

[0510] 图41A和图41B以钛与钴的原子比示出EDX点分析的结果。图41A示出加热之前的样品06的结果。图41A中的检出点1至6相当于在图37A中以1至6圈出的区域。图41B示出加热之后的样品07的结果。图41B中的检出点1至6相当于在图38A中以1至6圈出的区域。

[0511] 如图41A和图41B所示,在样品06的裂缝部中,各测量点的Ti/Co为0.01以下。另一方面,在样品07的裂缝部中,多个点的钛量增加,并还有Ti/Co为0.05以上的测量点。此外,样品07的粒子表面的Ti/Co在0.10与0.18之间。

[0512] 接着,图42A和图42B以镁与钴的原子比示出EDX点分析的结果。检出点与图41A和图41B相同。

[0513] 如图42A和图42B所示,在样品06的粒子表面和裂缝部中,Mg/Co为0.03以下。另一方面,在样品07的粒子表面和裂缝部中,多个点的镁量增加。此外,粒子表面的Mg/Co在0.15与0.50之间,且裂缝部中的Mg/Co在0与0.22之间。

[0514] 接着,使用加热后的样品07的正极活性物质制成CR2032的硬币型二次电池。作为正极,使用通过如下方式制造的正极:以样品02的正极活性物质(LCO):AB:聚偏氟乙烯(PVDF)为95:3:2的重量比混合它们而成的浆料涂敷在正极集流体上。作为正极集流体,使用厚度为20 μm 的铝箔。包含正极活性物质、AB以及PVDF的正极活性物质层的担持量为7.6g/ cm^2 。

[0515] 作为对电极使用锂金属。

[0516] 使用通过如下方法形成的电解液:将1mol/L的六氟磷酸锂(LiPF_6)溶解于将体积比为3:7的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)混合而成的溶液中,并将2wt%的碳酸亚乙烯酯(VC)加入该溶液中。

[0517] [初期特性、充放电率特性]

以下测定了使用如上所述那样形成的样品07的正极活性物质的二次电池的初期特性及充放电率特性。

[0518] 在初期特性的测定中,在CCCV,0.2C,4.6V,0.05C的截止电流的条件下进行了充电,并在CC,0.2C,3.0V的截止电压的条件下进行了放电。这里,将1C设定为160mA/g,即正极活性物质单位重量的电流值。测定温度为25 $^{\circ}\text{C}$ 。表2示出初期特性的测定结果。

[0519] [表2]

初期充电容量	初期放电容量	初期充放电效率
[mAh/g]	[mAh/g]	[%]
221.2	217.5	98.3

[0520] 在测定初期特性之后测定了充放电率特性。以按照如下顺序改变放电率的方式进行了测定:0.2C充电/0.2C放电;0.2C充电/0.5C放电;0.2C充电/1.0C放电;0.2C充电/2.0C放电;0.2C充电/3.0C放电;0.2C充电/4.0C放电;以及0.2C充电/5.0C放电。注意,除了放电率以外的条件与初期特性的测定相同。测定温度为25 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0521] 表3示出初期特性及充放电率特性的测定结果。此外,图43示出充放电率的放电曲

线。

[0522] [表3]

充放电率 [C]	放电容量 [mAh/g]	放电容量保持 [%]
0.2	218.2	100.0
0.5	215.8	98.9
1.0	213.1	97.7
2.0	207.9	95.3
3.0	204.0	93.5
4.0	198.8	91.1
5.0	184.3	84.5

[0523] [温度特性]

接着,在除了将正极活性物质层的担持量设定为 $8.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 以外的条件与用来评价充放电率的单元相同的条件下制成单元,以测定温度特性。在 25°C ,CCCV, 0.2C , 4.6V , 0.05C 的截止电流的条件下进行了充电。依次在 25°C , 0°C , -10°C , -20°C , 45°C 的温度下并在CC, 0.2C , 3.0V 的截止电压的条件下进行了放电。图44示出温度特性的测定结果。

[0524] [循环特性]

接着,在与用来测定温度特性的单元相同的条件下制成单元,以测定循环特性。在循环特性的测定中,在CCCV, 1.0C , 4.55V , 0.05C 的截止电流的条件下进行了充电,并在CC, 1.0C , 3.0V 的截止电压的条件下进行了放电。循环特性的测定温度为 45°C ,进行了100循环的测定。进行了100循环之后的放电容量保持率为86%。图45是示出所测定的循环特性的放电容量保持率的图。

[0525] 由测定结果可知,样品07的正极活性物质的比表面积为 $0.13\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0526] 此外,从样品07的正极活性物质的粒径分布的测定结果可知,平均粒径为 $21.5\mu\text{m}$,10%D为 $13.1\mu\text{m}$,50%D为 $22.0\mu\text{m}$,并且90%D为 $34.4\mu\text{m}$ 。

[0527] 样品07的正极活性物质的紧堆密度为 $2.21\text{g}/\text{cm}^3$ 。使用MULTI TESTER MT-1000(由SEISHIN ENTERPRISE Co.,Ltd制造)测量了紧堆密度。

[0528] 由此可知,作为本发明的一个实施方式的样品07的正极活性物质呈现优越的初期充放电容量、充放电率特性以及循环特性。尤其是,初期充放电容量高达98%以上,副反应得到抑制。此外,即使在 2C 的高放电率下也具有优越容量,即以 0.2C 为参考的96.1%。

[实施例3]

[0529] 在本实施例中,通过改变起始材料的Li与第一过渡金属的比例,形成在其表层部包括包含钛和镁的区域的正极活性物质,并示出特性的评价结果。

[0530] [正极活性物质的形成]

在本实施例中,准备使用钴作为第一过渡金属的样品11至样品17、样品21至样品

28以及样品31至样品40的正极活性物质。以下示出各样品的形成方法及条件。

[0531] 《样品11至17》

首先,对作为起始材料的锂源、钴源、镁源以及氟源分别进行称量。在本实施例中,作为锂源、钴源、镁源以及氟源,分别使用碳酸锂、氧化钴、氧化镁以及氟化锂。

[0532] 此时,对样品11的起始材料以Li与Co的比例为1.00的方式进行了称量。对样品12的起始材料以Li与Co的比例为1.03的方式进行了称量。对样品13的起始材料以Li与Co的比例为1.05的方式进行了称量。对样品14的起始材料以Li与Co的比例为1.06的方式进行了称量。对样品15的起始材料以Li与Co的比例为1.07的方式进行了称量。对样品16的起始材料以Li与Co的比例为1.08的方式进行了称量。对样品17的起始材料以Li与Co的比例为1.13的方式进行了称量。

[0533] 此外,对样品11至17的起始材料以在将包含在起始材料中的钴的原子个数设定为1时镁的原子个数为0.01且氟的原子个数为0.02的方式进行了称量。

[0534] 接着,使用球磨机分别混合被进行了称量的各样品的起始材料。

[0535] 接着,焙烧混合了的起始材料。该焙烧在1000℃的温度下以如下条件进行了10小时:升温为200℃/小时;干燥空气的流量为10L/min。

[0536] 经上述工序,合成包含锂、钴、氟以及镁的复合氧化物的粒子。

[0537] 接着,将TTIP以正极活性物质单位重量的TTIP为0.01ml/g的方式加入2-丙醇中并进行混合,以形成四异丙醇钛的2-丙醇溶液。

[0538] 将包含锂、钴、氟以及镁的复合氧化物的粒子加入TTIP的2-丙醇溶液中并进行混合。

[0539] 在湿度90%RH下以25℃,使用磁力搅拌器对上述混合液进行4小时的搅拌。通过该处理,使气氛中的水与TTIP起加水分解及缩聚反应,由此在包含镁及氟的钴酸锂粒子的表面形成包含钛的层。

[0540] 对上述被处理的混合液进行过滤,收集残渣。作为过滤用的滤器使用桐山滤纸(No.4)。

[0541] 在真空中,以70℃对所收集的残渣进行干燥1小时。

[0542] 对被进行了干燥的粒子加热。该加热在氧气氛下以如下条件进行:温度为800℃(升温为200℃/小时);保持时间为2小时。

[0543] 对所加热的粒子冷却并进行研碎处理。研碎处理通过筛选来进行,且使用孔径为53μm的筛子。

[0544] 被进行了研碎处理的粒子用作样品11至样品17的正极活性物质。

[0545] 《样品21至27》

样品21至27的起始材料与样品11至16相同。此时,对样品21的起始材料以Li与Co的比例为1.00的方式进行了称量。对样品22的起始材料以Li与Co的比例为1.03的方式进行了称量。对样品23的起始材料以Li与Co的比例为1.05的方式进行了称量。对样品24的起始材料以Li与Co的比例为1.06的方式进行了称量。对样品25的起始材料以Li与Co的比例为1.07的方式进行了称量。对样品26的起始材料以Li与Co的比例为1.08的方式进行了称量。对样品27的起始材料以Li与Co的比例为1.13的方式进行了称量。

[0546] 样品21至27在除了将2-丙醇溶液中的TTIP的浓度设定为正极活性物质每单位重

量的0.02ml/g以外的条件与样品11至17相同的条件下形成。

[0547] 《样品28》

样品28的起始材料的Li与Co的比例及TTIP量与样品23的起始材料的Li与Co的比例及TTIP量相同。就是说,在样品28中,对起始材料以Li与Co的比例为1.05的方式进行了称量,且正极活性物质单位重量的TTIP为0.02ml/g。

[0548] 注意,在样品28中,在混合了起始材料之后,在950℃的温度下进行焙烧。

[0549] 样品28在除了焙烧温度以外的条件与样品23相同的条件下形成。

[0550] 样品11至17及样品21至28可以被认为是在内部包含钴酸锂并在表层部具有包含钛及镁的区域的正极活性物质。

[0551] 《样品31至40》

作为对比例子,样品31至40以不包括包含钛的区域的方式形成。

[0552] 对样品31的起始材料以Li与Co的比例为1.00的方式进行了称量。对样品32的起始材料以Li与Co的比例为1.01的方式进行了称量。对样品33的起始材料以Li与Co的比例为1.02的方式进行了称量。对样品34的起始材料以Li与Co的比例为1.03的方式进行了称量。对样品35的起始材料以Li与Co的比例为1.035的方式进行了称量。对样品36的起始材料以Li与Co的比例为1.04的方式进行了称量。对样品37的起始材料以Li与Co的比例为1.051的方式进行了称量。对样品38的起始材料以Li与Co的比例为1.061的方式进行了称量。对样品39的起始材料以Li与Co的比例为1.081的方式进行了称量。对样品40的起始材料以Li与Co的比例为1.130的方式进行了称量。

[0553] 此外,对样品31至40的起始材料以在将包含在起始材料中的钴的原子个数设定为1时镁的原子个数为0.01且氟的原子个数为0.02的方式进行了称量。

[0554] 接着,使用球磨机分别混合被进行了称量的各样品的起始材料。

[0555] 接着,焙烧混合了的起始材料。该焙烧在1000℃的温度下以如下条件进行了10小时:升温为200℃/小时;干燥空气的流量为10L/min。

[0556] 经上述工序,合成包含锂、钴、氟以及镁的复合氧化物的粒子。

[0557] 将合成的粒子冷却之后进行加热。该加热在氧气氛下以如下条件进行:温度为800℃(升温为200℃/小时);保持时间为2小时。

[0558] 对所加热的粒子冷却并进行研碎处理。研碎处理通过筛选来进行,且使用孔径为53μm的筛子。

[0559] 被进行了研碎处理的粒子用作样品31至样品40的正极活性物质。

[0560] 表4示出样品11至样品17、样品21至样品28以及样品31至样品40的形成条件。

[0561] [表4]

	Li/Co	TTIP	焙烧温度
样品 11	1.00		
样品 12	1.03		
样品 13	1.05		
样品 14	1.06	0.01ml/g	1000℃
样品 15	1.07		
样品 16	1.08		
样品 17	1.13		
样品 21	1.00		
样品 22	1.03		
样品 23	1.05		
样品 24	1.06	0.02ml/g	1000℃
样品 25	1.07		
样品 26	1.08		
样品 27	1.13		
样品 28	1.05	0.02ml/g	950℃
样品 31	1.00		
样品 32	1.01		
样品 33	1.02		
样品 34	1.03	—	1000℃
样品 35	1.035		
样品 36	1.04		
样品 37	1.051		
样品 38	1.061		
样品 39	1.081		
样品 40	1.130		

[0562] [XPS]

对样品11至样品17、样品21至样品28以及样品31至样品40的正极活性物质进行了XPS分析。表5示出样品11至样品17的XPS分析的结果,表6示出样品21至样品28的XPS分析的结果,并且表7示出样品31至样品40的XPS分析的结果。表5至表7示出钴浓度为1的情况下的

各元素浓度的相对值。

[0563] [表5]

		钴浓度为1的情况下的相对值										
	Li/Co	Li	Co	O	C	F	Mg	Ti	Si	Ca	Na	S
样品11	1.00	0.82	1.00	2.87	0.25	0.37	0.57	0.15	0.00	0.04	0.27	0.01
样品12	1.03	0.69	1.00	2.84	0.93	0.63	0.63	0.14	0.00	0.05	0.04	0.00
样品13	1.05	0.96	1.00	3.22	0.66	0.47	0.61	0.14	0.00	0.03	0.09	0.03
样品14	1.06	1.04	1.00	3.13	0.34	0.77	0.77	0.15	0.00	0.05	0.34	0.04
样品15	1.07	0.84	1.00	3.42	0.58	0.60	0.23	0.18	0.00	0.08	0.27	0.00
样品16	1.08	1.08	1.00	3.10	0.66	0.59	0.04	0.16	0.00	0.03	0.16	0.02
样品17	1.13	1.29	1.00	3.70	0.83	0.87	0.00	0.19	0.00	0.04	0.20	0.02

[0564] [表6]

		钴浓度为1的情况下的相对值										
	Li/Co	Li	Co	O	C	F	Mg	Ti	Si	Ca	Na	S
样品21	1.00	1.08	1.00	3.23	0.47	0.45	0.49	0.20	0.00	0.06	0.35	0.01
样品22	1.03	0.73	1.00	3.05	1.06	0.70	0.59	0.17	0.00	0.03	0.09	0.00
样品23	1.05	1.19	1.00	3.40	0.73	0.48	0.58	0.23	0.00	0.05	0.10	0.04
样品24	1.06	1.10	1.00	3.44	0.33	0.92	0.91	0.25	0.00	0.05	0.30	0.04
样品25	1.07	1.05	1.00	4.26	0.74	0.20	0.25	0.29	0.00	0.07	0.30	0.02
样品26	1.08	1.12	1.00	3.32	0.74	0.52	0.14	0.21	0.00	0.05	0.15	0.00
样品27	1.13	1.49	1.00	3.80	0.60	0.41	0.00	0.12	0.00	0.00	0.16	0.02
样品28	1.05	0.99	1.00	3.11	0.72	0.86	0.56	0.18	0.00	0.05	0.12	0.02

[0565] [表7]

		钴浓度为1的情况下的相对值							
	Li/Co	Li	Co	O	C	F	Mg	Ca	Na
样品31	1.00	0.51	1.00	2.45	0.69	0.08	0.27	0.03	0.08
样品32	1.01	0.67	1.00	2.65	0.77	0.08	0.28	0.03	0.08
样品33	1.02	0.53	1.00	2.51	0.66	0.09	0.27	0.02	0.06
样品34	1.03	0.79	1.00	2.93	0.92	0.09	0.35	0.04	0.14
样品35	1.04	0.65	1.00	2.33	0.48	0.11	0.32	0.03	0.11
样品36	1.04	0.69	1.00	2.73	0.56	0.11	0.38	0.05	0.16
样品37	1.05	0.67	1.00	3.04	0.64	0.09	0.35	0.04	0.21
样品38	1.06	0.83	1.00	2.65	1.03	0.29	0.10	0.05	0.11
样品39	1.08	0.80	1.00	2.79	1.04	0.26	0.03	0.08	0.10
样品40	1.13	0.77	1.00	2.72	0.22	0.99	0.00	0.01	0.26

[0566] 图46A和图46B是从表5至表7的分析结果中抽出镁的相对值和钛的相对值的图。图46A是示出Li与Co的比例-镁的相对值的图。图46B是示出Li与Co的比例-钛的相对值的图。

[0567] 由图46A中的样品31至样品40可知,在没有包含钛的包覆层的情况下,Li与Co的比例为1.00以上且1.05以下的样品中的镁浓度高。这是因为包含在起始材料中的镁因加热而在能够以XPS检测出元素浓度的程度上偏析的缘故。与此相反,Li与Co的比例为1.06以上的样品中的镁浓度低,由此可知,当锂量太多时,不容易发生镁的偏析。

[0568] 由图46A中的样品11至样品16及样品21至样品26可知,与表层部没有包含钛的区

域时相比,表层部具有包含钛的区域时的能够以XPS检测出元素浓度的程度上的镁浓度高。

[0569] 再者,在Li与Co的比例为1.06的情况下,不包括包含钛的区域的样品中的能够以XPS检测出元素浓度的程度上的镁浓度低,而包括包含钛的区域的样品中的能够以XPS检测出元素浓度的程度上的镁浓度高。也就是说,通过在表层部形成包含钛的区域,即使在Li与Co的比例高时也十分容易发生镁的偏析。

[0570] 注意,即使包括包含钛的区域,Li与Co的比例为1.07时的镁浓度也低于Li与Co的比例为1.06时的镁浓度。此外,还可知:即使包括包含钛的区域,也在Li与Co的比例为1.08以上时不容易发生镁的偏析。

[0571] [循环特性的评价]

《能量密度保持率》

接着,使用样品11至样品14、样品16、样品21至样品24以及样品26的正极活性物质与实施例1同样地进行了循环特性的评价。

[0572] 二次电池的形状、正极中的正极活性物质、导电助剂以及粘合剂的材料及混合比、对电极、电解液、外包装体以及循环特性测试的条件等与实施例1相同。

[0573] 图47A是示出使用以正极活性物质单位重量的TTIP为0.01ml/g的方式制成的样品11至14的正极活性物质的二次电池的以4.6V充电时的能量密度保持率及充放电循环次数的图。图47B是示出使用以正极活性物质单位重量的TTIP为0.02ml/g的方式制成的样品21至24及样品26的正极活性物质的二次电池的以4.6V充电时的能量密度保持率及充放电循环次数的图。

[0574] 由图47A可知,在TTIP为0.01ml/g的情况下,样品11至14,即Li与Co的比例为1.00以上且1.06以下的正极活性物质呈现优越的循环特性。尤其是,样品11及样品12,即Li与Co的比例为1.00以上且1.03以下的正极活性物质呈现极为优越的循环特性。与此相反,在Li与Co的比例为1.08的样品16中,在较早的阶段上能量密度保持率减少。

[0575] 由图47B可知,在TTIP为0.02ml/g的情况下,样品21至24,即Li与Co的比例为1.00以上且1.06以下的正极活性物质呈现优越的循环特性。尤其是,样品23及样品24,即Li与Co的比例为1.05以上且1.06以下的正极活性物质呈现极为优越的循环特性。

[0576] 图48是示出在样品11至15中呈现最优越的循环特性的样品11与在样品21至25中呈现最优越的循环特性的样品23之间的比较的图。

[0577] 由图48可知,样品11和样品23都呈现极为优越的循环特性,尤其是,TTIP为0.02ml/g的样品23呈现更优越的循环特性。

[0578] 《放电容量保持率》

接着,图49示出样品21至样品26以及样品28的循环特性之一的放电容量保持率的评价结果。

[0579] 样品21至样品26的二次电池的形状、正极中的正极活性物质、导电助剂以及粘合剂的材料及混合比、对电极、电解液、外包装体以及循环特性测试的条件等与实施例1相同。

[0580] 使用样品28的二次电池在除了使用PVDF作为粘合剂并以正极活性物质(LCO):AB:PVDF为95:3:2的重量比混合以外的条件与使用样品21至样品26的二次电池相同的条件下形成,并且对其进行了评价。

[0581] 由图49可知,样品21至样品24以及样品28呈现优越的循环特性。尤其是,样品28呈

现极为优越的循环特性。在样品28中,进行了50循环之后的放电容量保持率为85%以上。

[0582] 与此相反,在Li与Co的比例为1.07及1.08的样品25及样品26中,在较早的阶段上放电容量保持率减少。

[0583] 由上述结果可知,在正极活性物质单位重量的TTIP为0.02ml/g的情况下,Li与Co的比例优选在1.00以上且小于1.07的范围。还可知:Li与Co的比例在1.05以上且1.06以下的范围的样品呈现极为优越的循环特性。

[0584] 图50A至图50C示出使用在图49中呈现极为优越的循环特性的样品28、样品24以及在较早的阶段上产生劣化的样品25的二次电池的充放电曲线。

[0585] 图50A至图50C分别示出使用样品28、样品24以及样品25的二次电池的充放电曲线。各曲线示出50循环充放电的结果的重叠。如曲线中的箭头所示,充放电容量从第1循环向第50循环减少。

[0586] 如图50A和图50B所示,作为本发明的一个实施方式的正极活性物质的样品28及样品24具有高充放电容量及优越的充放电特性。此外,与图50C的样品25相比,图50A和图50B中的样品28及样品24的充放电容量的减少大幅度地得到抑制。

[0587] [实施例4]

在本实施例中,说明对在实施例2中形成的样品24的正极活性物质进行了SEM观察结果及SEM-EDX分析结果。

[0588] 样品24以Li与Co的比例为1.06且正极活性物质单位重量的TTIP为0.02ml/g的方式形成。图51A示出样品24的SEM图像。图51B和图51C示出图51A中的一部分的放大图像。

[0589] 如图51A至图51C所示,在正极活性物质的表层部存在着多个凸状区域。

[0590] 接着,图52A-1、图52A-2、图52B-1、图52B-2、图52C-1以及图52C-2示出对样品24的正极活性物质进行了SEM-EDX分析的结果。图52A-1示出正极活性物质的表层部的SEM图像,图52A-2示出钛的分布图,图52B-1示出镁的分布图,图52B-2示出氧的分布图,图52C-1示出铝的分布图,并且图52C-2示出钴的分布图。此外,在图52A-2、图52B-1、图52B-2、图52C-1以及图52C-2的EDX元素分布图中,以黑色表示元素个数为检测下限以下,元素个数越多黑色区域越接近白色。

[0591] 图52A-1、图52A-2、图52B-1中的同一区域由虚线围绕。当比较由虚线围绕的区域时,可知在正极活性物质的表层部的凸状区域中分布有钛及镁。

[0592] 由此可知,样品24是在第三区域103上包括包含钛及镁的凸状第四区域104的正极活性物质。

[0593] 如实施例2所示,样品24是呈现极为优越的循环特性的样品之一。因此,即使在正极活性物质的表层部设置有第四区域或者当设置有第四区域时,可以得到呈现优越的循环特性的正极活性物质。

[0594] 由上述实施例1至实施例3的结果可知,通过在表层部形成包含钛的区域,得到呈现优越的循环特性的正极活性物质。还可知:当增加Li与Co的比例以增加正极活性物质的粒径时,循环特性有可能劣化,但是,通过在表层部形成包含钛的区域,可以扩大能够得到优越的循环特性的Li与Co的比例的范围。此外,即使在正极活性物质的表层部设置有包含钛及镁的第四区域,也可以得到优越的循环特性。

[实施例5]

[0595] 在本实施例中,示出被氧化石墨烯覆盖的正极活性物质的制造方法的一个例子,并说明对使用该方法制成的正极活性物质的电子显微镜观察结果。

[0596] 如图53中的工序流程图所示,在正极活性物质上形成包覆膜的工序包括如下步骤:氧化石墨烯的称量(S11);氧化石墨烯和纯水的混合及搅拌(S12);pH的控制(S13);活性物质的加入(S14);悬浮液的完成(S15);使用喷雾干燥设备的悬浮液的喷射(S16);以及容器中的粒子收集(S17)。

[0597] 注意,虽然在(S12)中使用纯水作为分散介质,但是对分散介质没有特别的限制,也可以使用乙醇等。此外,在(S14)中,活性物质是正极活性物质。

[0598] 图54是喷雾干燥设备280的示意图。喷雾干燥设备280包括处理室281和喷嘴282。将悬浮液284通过管子283供应到喷嘴282。将悬浮液284从喷嘴282以喷雾状供应到处理室281,并在处理室281中进行干燥。此外,也可以使用加热机285加热喷嘴282。这里,也可以使用加热机285加热处理室281中的离喷嘴282近的区域,例如,图54中的由双点划线围绕的区域。

[0599] 在使用包含正极活性物质和氧化石墨烯的悬浮液作为悬浮液284的情况下,将被氧化石墨烯覆盖的正极活性物质的粉末通过处理室281收集到容器286。

[0600] 通过箭头288所示的路径,也可以使用抽气机等对处理室281中的空气进行抽气。

[0601] 以下示出形成包覆膜的形成条件。

[0602] 首先,通过将氧化石墨烯分散在溶剂中,形成悬浮液。

[0603] 在纯水中,氧化石墨烯具有高分散性,但是纯水有可能与后面加入的活性物质起反应,使得Li溶解或者活性物质被损伤到改变其表面结构的程度。由此,将氧化石墨烯以乙醇与纯水的比例为4:6的方式分散在溶液中。

[0604] 在如下条件下进行搅拌以将氧化石墨烯分散在溶液中:使用磁力搅拌器及超声波产生器;转速为750rpm;超声波照射时间为2分钟。

[0605] 然后,滴加LiOH水溶液,以将pH调节为pH7(25℃)。

[0606] 加入正极活性物质(在本实施例中,由日本化学工业公司制造的钴酸锂粒子(商品名:C-20F)),并使用磁力搅拌器及超声波产生器在如下条件下进行搅拌:转速为750rpm;超声波照射时间为1分钟。通过上述步骤,准备了悬浮液。上述由日本化学工业公司制造的钴酸锂粒子(商品名:C-20F)至少包含氟、镁、钙、钠、硅、硫以及磷并具有大约20 μ m的粒径。

[0607] 接着,使用喷雾干燥设备的喷嘴(喷嘴径为20 μ m)均匀地喷射悬浮液,以得到粉末。作为喷雾干燥设备的暖气温度,入口温度为160℃,出口温度为40℃,并且N₂气体流量为10L/min。

[0608] 图55示出所得到的粉末的截面TEM图像。此外,图56示出所得到的粉末的SEM图像。当作为对比例子使用自转公转搅拌机混合与被喷射了的正极活性物质相同的正极活性物质(由日本化学工业公司制造的C-20F)和氧化石墨烯时,包覆不充分。图57示出对比例子的SEM图像。

[0609] 由此可知,与图57相比,在图56中包覆膜均匀地形成在粉末的表面。

[0610] 图58A和图58B示出使用喷雾干燥设备用氧化石墨烯进行了包覆并包含石墨烯化合物作为导电助剂的活性物质层200的截面结构例子。

[0611] 图58A是活性物质层200的纵向截面图。活性物质层200包括被氧化石墨烯覆盖的

粒状正极活性物质100、用作导电助剂的石墨烯化合物201以及粘合剂(未图示)。在此,作为石墨烯化合物201,例如可以使用石墨烯或多层石墨烯。此外,石墨烯化合物201优选具有片状。石墨烯化合物201可以以多个多层石墨烯或(和)多个单层石墨烯部分地重叠的方式形成一个片状。

[0612] 在活性物质层200的纵向截面中,如图58B所示,被包覆膜105覆盖的正极活性物质100与石墨烯化合物201接触。多个石墨烯化合物201以部分与被包覆膜105覆盖的正极活性物质100接触并贴合于相邻的正极活性物质100的包覆膜105的方式形成,使得多个石墨烯化合物201接触于各正极活性物质100。

[0613] 石墨烯化合物201和包覆膜105都由碳类材料形成,由此可以形成优越的导电路径。

[0614] 包覆膜105具有保护正极活性物质100的晶体结构以不使其接触于电解液的效果及形成优越的导电路径的效果。

符号说明

[0615] 11a:正极,11b:负极,12a:导线,12b:导线,14:隔离体,15a:接合部,15b:接合部,17:固定构件,50:二次电池,51:外包装体,61:折叠部分,62:密封部,63:密封部,71:棱线,72:谷底线,73:空间,100:正极活性物质,101:第一区域,101p:晶面,102:第二区域,102p:晶面,103:第三区域,103p:晶面,104:第四区域,105:包覆膜,106:裂缝部,110:粒子,111:区域,112:包含钛的层,114:氧化钴层,120:粒子,121:区域,122:包含钛的层,124:氧化钴层,125:包含钛酸锂的层,200:活性物质层,201:石墨烯化合物,214:隔离体,280:喷雾干燥设备,281:处理器,282:喷嘴,283:管子,284:悬浮液,285:加热机,286:容器,288:箭头,300:硬币型二次电池,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:层压型二次电池,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:圆柱状二次电池,601:正极盖,602:电池罐,603:正极端子,604:正极,605:隔离体,606:负极,607:负极端子,608:绝缘板,609:绝缘板,611:PTC元件,612:安全阀机构,613:导电板,614:导电板,615:模块,616:导线,617:温度控制装置,900:电路板,910:签条,911:端子,912:电路,913:二次电池,914:天线,915:天线,916:层,917:层,918:天线,920:显示装置,921:传感器,922:端子,930:框体,930a:框体,930b:框体,931:负极,932:正极,933:隔离体,950:卷绕体,951:端子,952:端子,980:层压型二次电池,981:薄膜,982:薄膜,993:卷绕体,994:负极,995:正极,996:隔离体,997:导线电极,998:导线电极,7100:便携式显示装置,7101:框体,7102:显示部,7103:操作按钮,7104:二次电池,7200:便携式信息终端,7201:框体,7202:显示部,7203:带子,7204:带扣,7205:操作按钮,7206:输入输出端子,7207:图标,7300:显示装置,7304:显示部,7400:移动电话机,7401:框体,7402:显示部,7403:操作按钮,7404:外部连接端口,7405:扬声器,7406:麦克风,7407:二次电池,7408:导线电极,7409:集流体,7500:电子烟,7501:雾化器,7502:烟弹,7504:二次电池,8000:显示装置,8001:框体,8002:显示部,8003:扬声器部,8004:二次电池,8021:地上设置型的充电装置,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:座位下收纳箱,9600:平板终端,9625:省电模式切换开关,9626:显示模式切换开关,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,9631a:显示部,9631b: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。

本申请基于2016年7月6日提交到日本专利局的日本专利申请No.2016-133997、2016年7月5日提交到日本专利局的日本专利申请No.2016-133143、2017年1月11日提交到日本专利局的日本专利申请No.2017-002831、2017年2月22日提交到日本专利局的日本专利申请No.2017-030693、2017年4月21日提交到日本专利局的日本专利申请No.2017-084321以及2017年6月19日提交到日本专利局的日本专利申请No.2017-119272,通过引用将其完整内容并入在此。

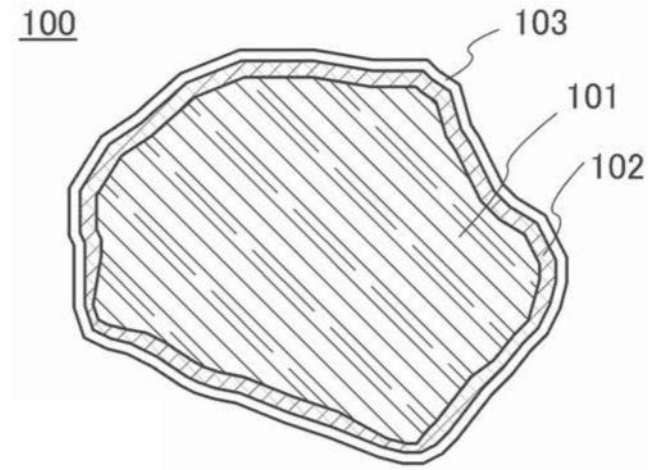


图1A

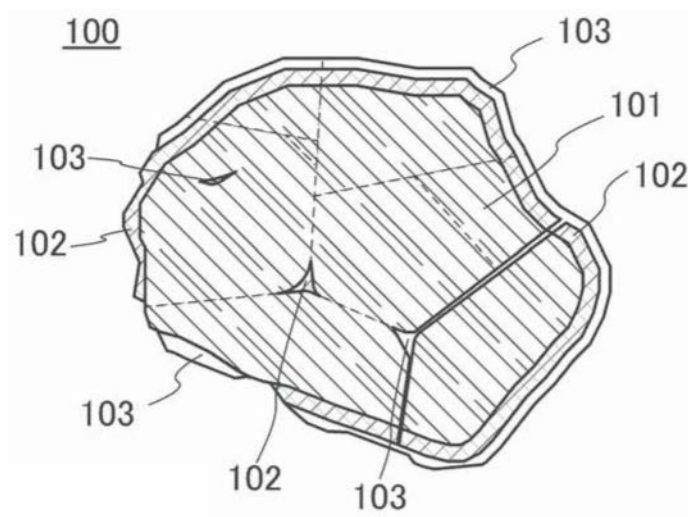


图1B

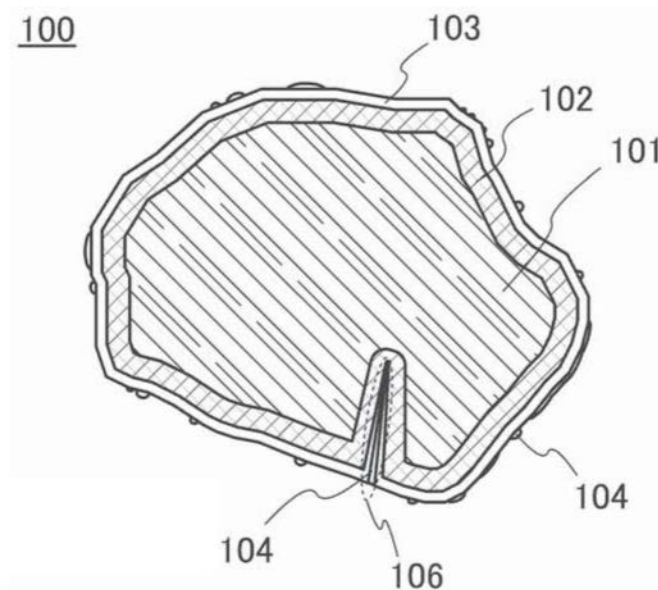


图1C

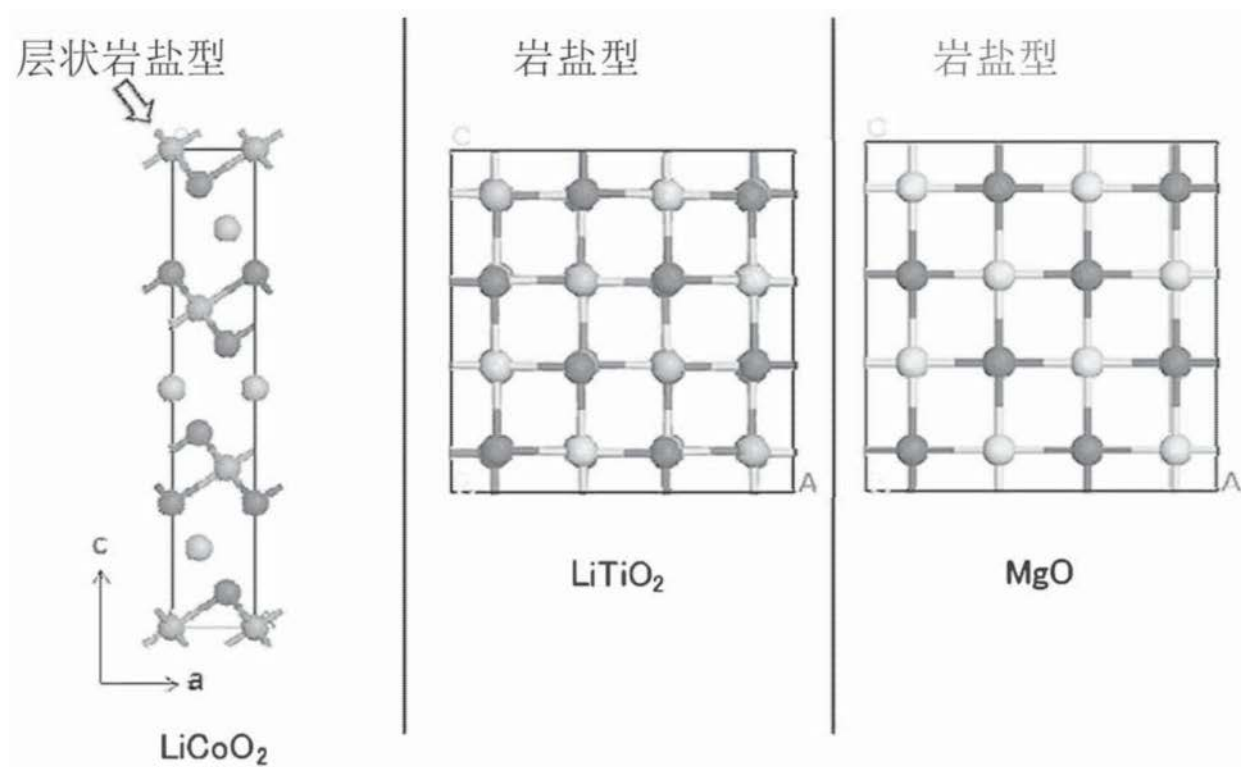


图2A

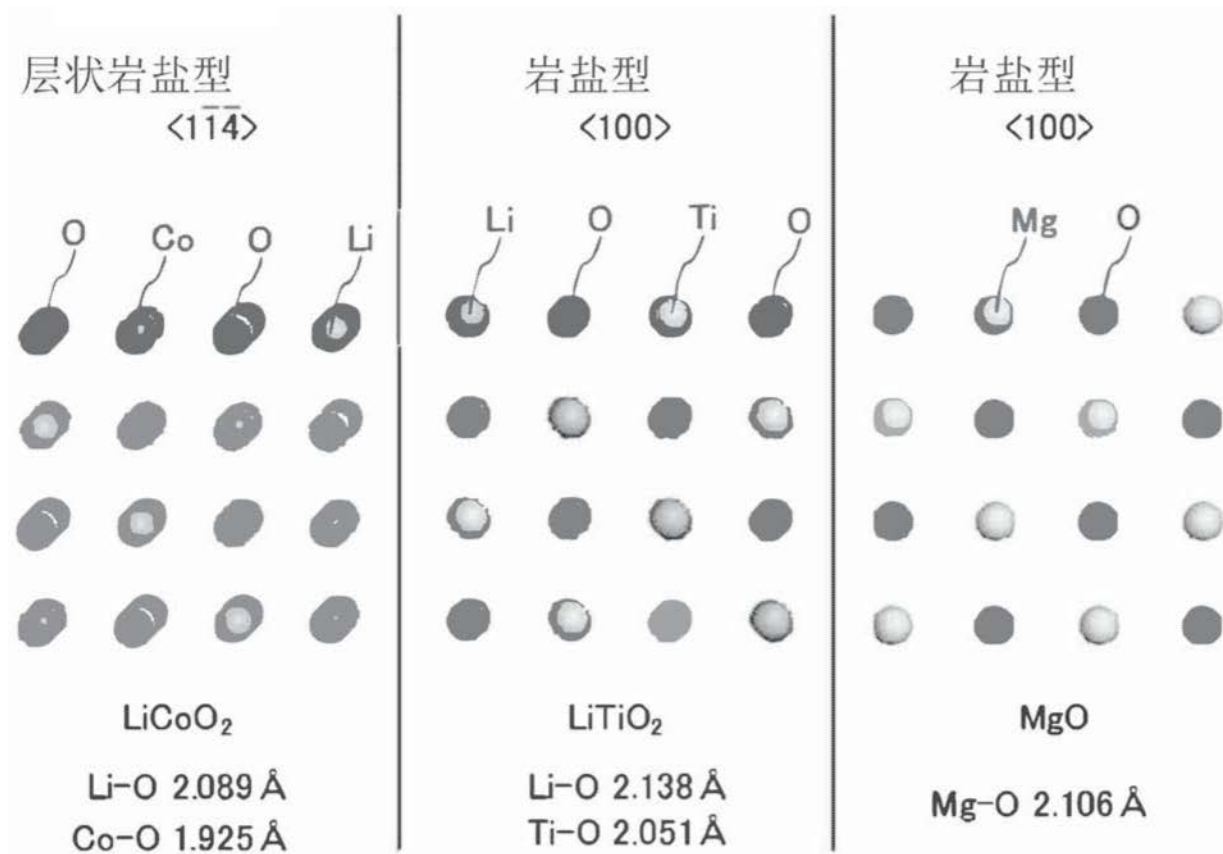


图2B

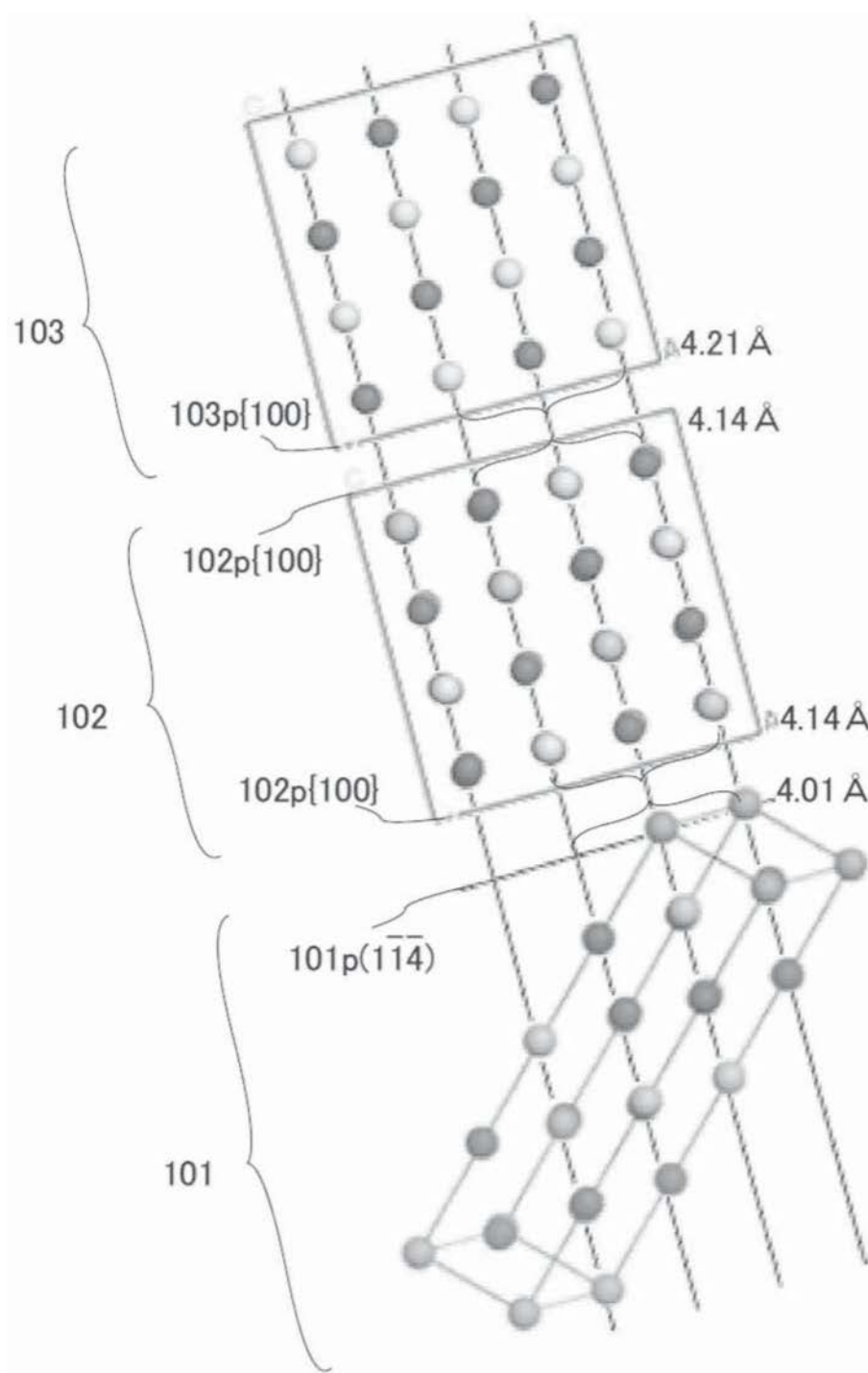


图3

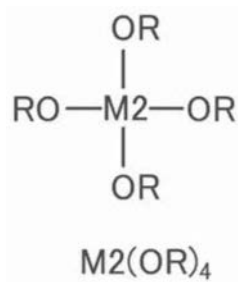


图4A-1

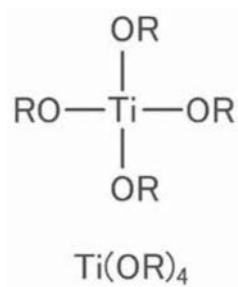


图4A-2

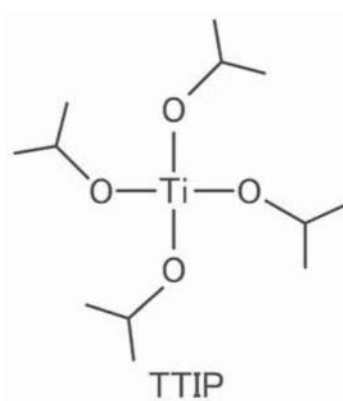


图4A-3

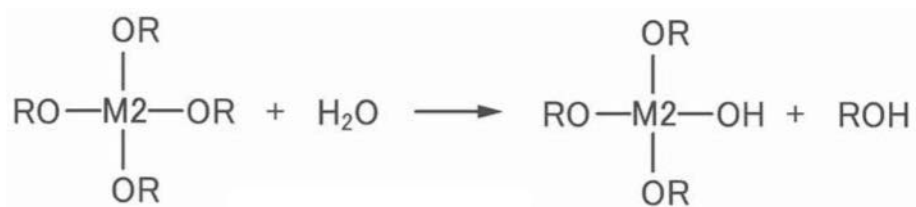


图4B

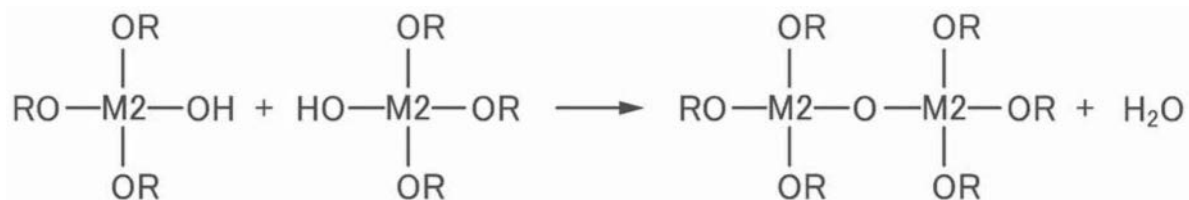


图4C

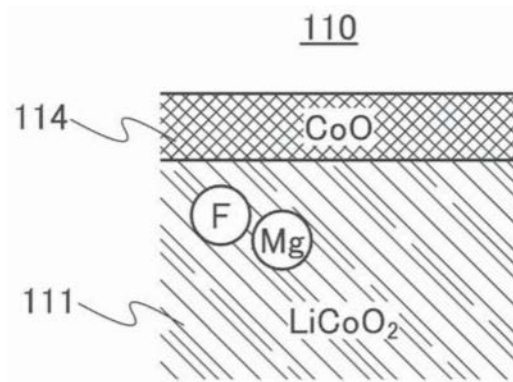
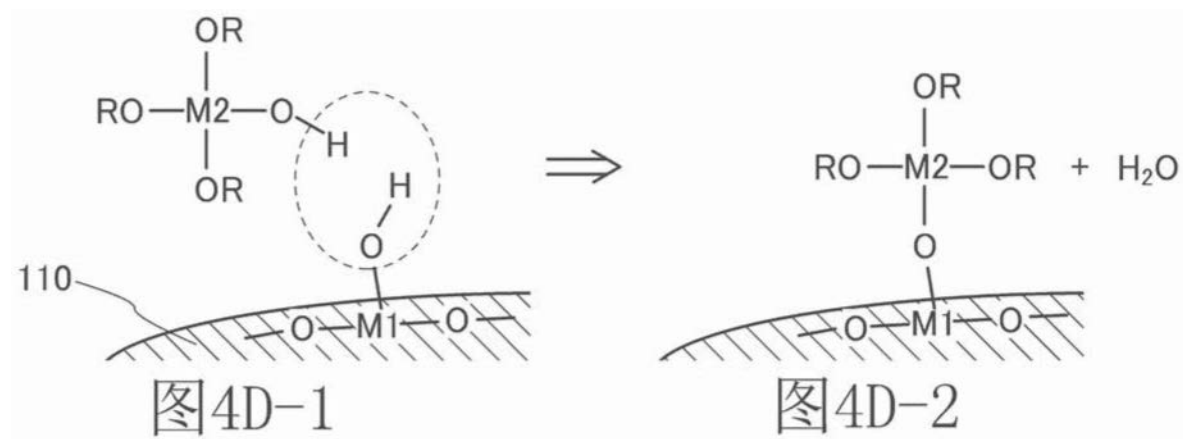


图5A

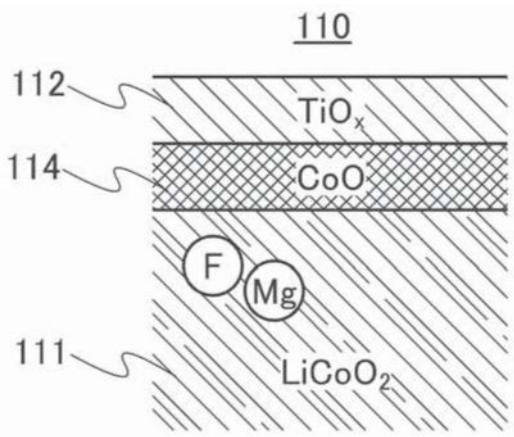


图5B

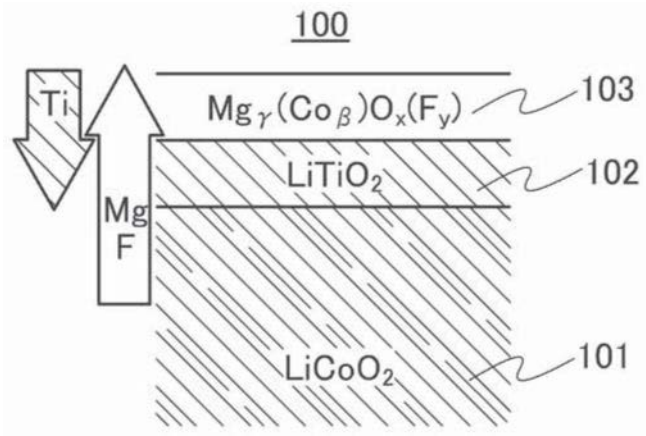


图5C

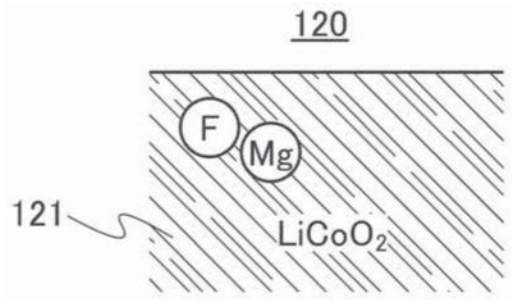


图6A

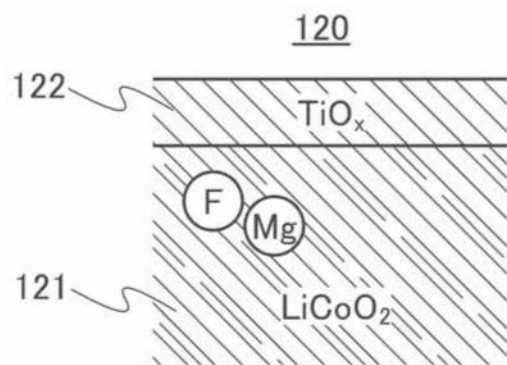


图6B

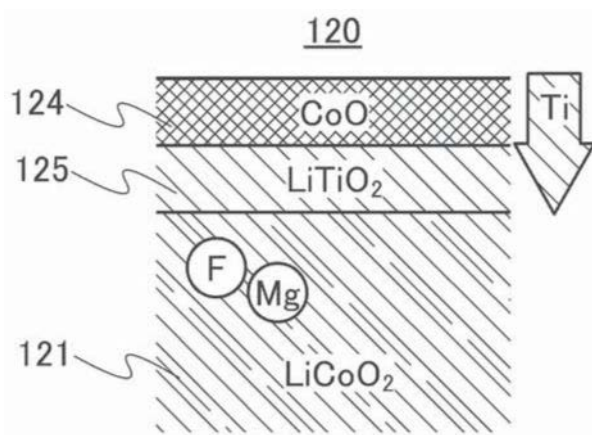


图6C

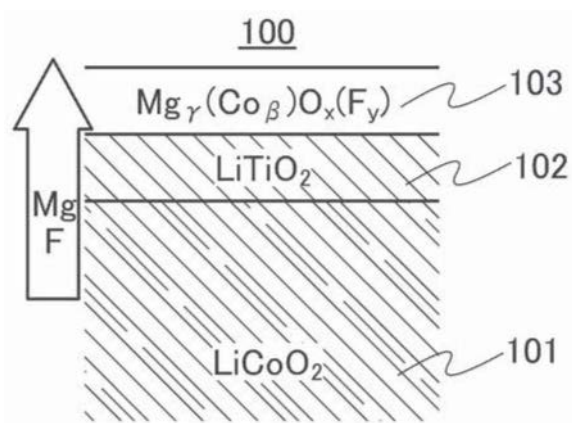


图6D

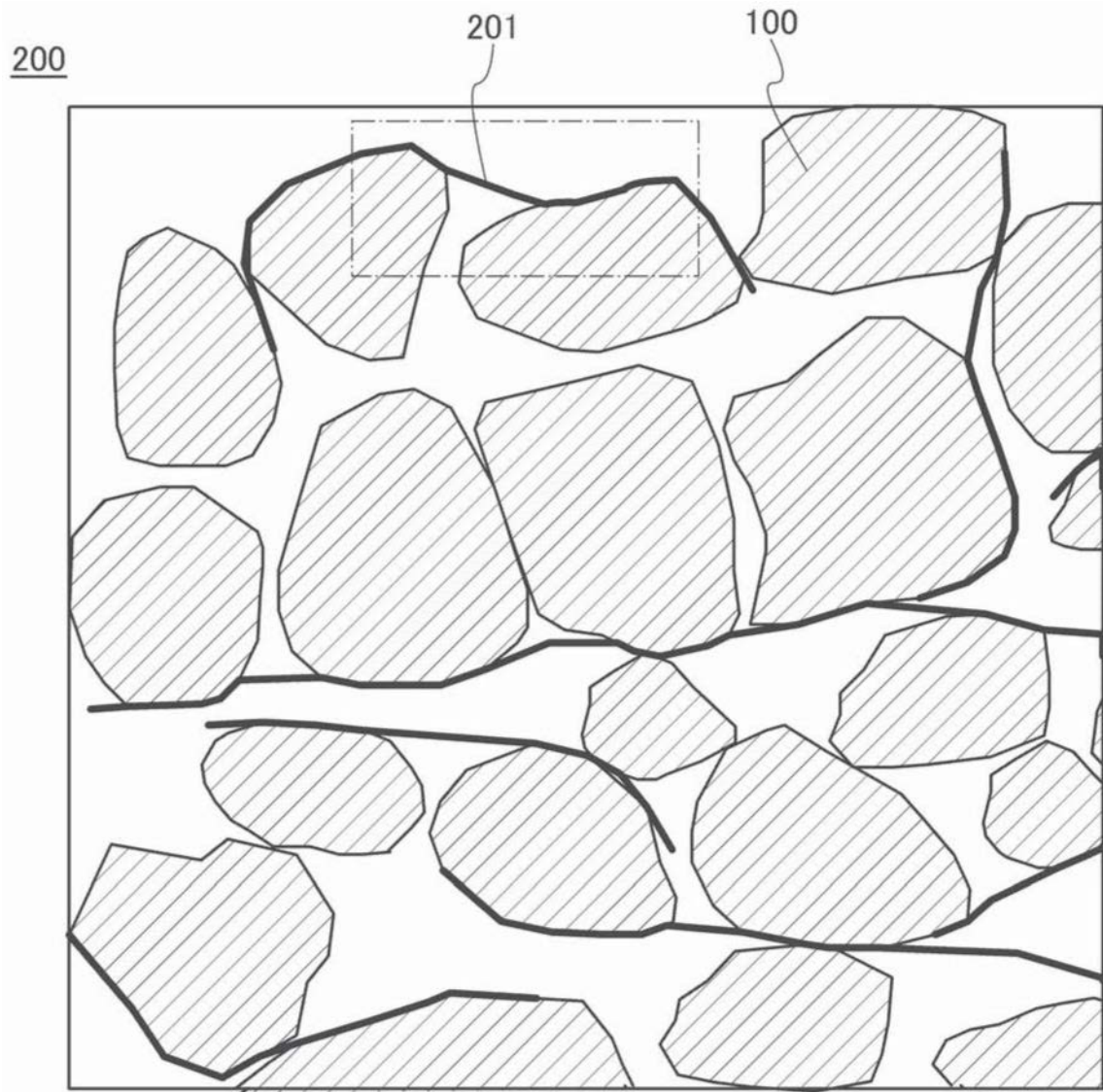


图7A

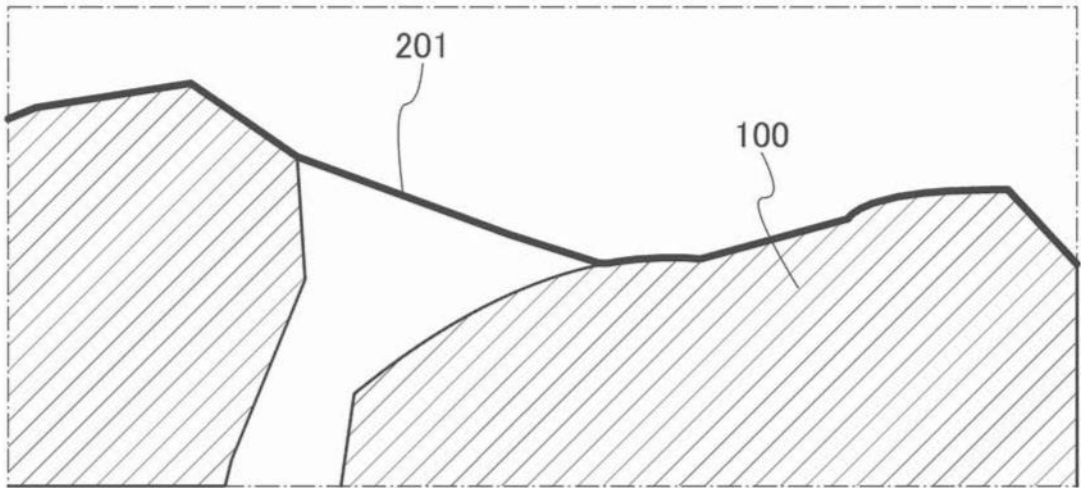


图7B

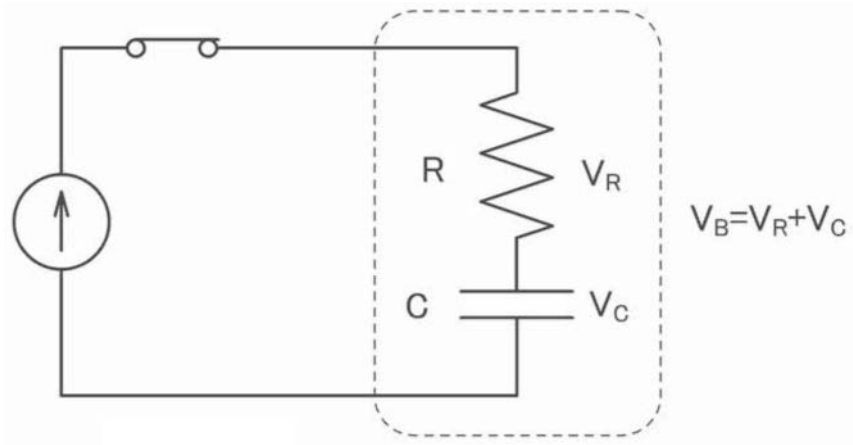


图8A

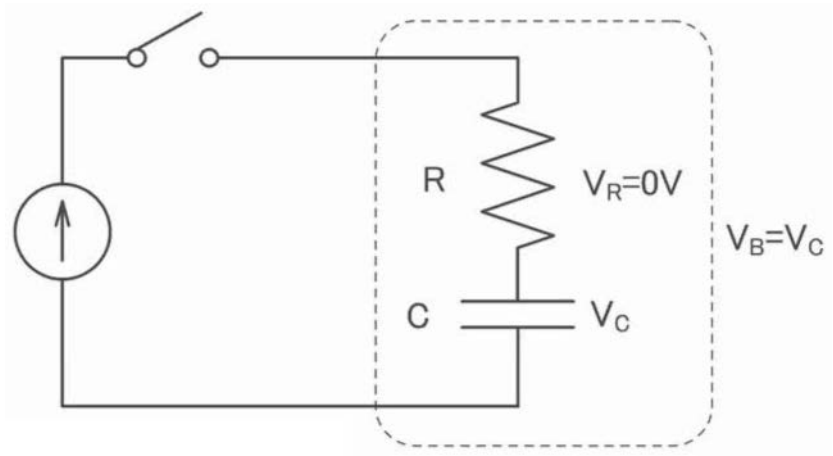


图8B

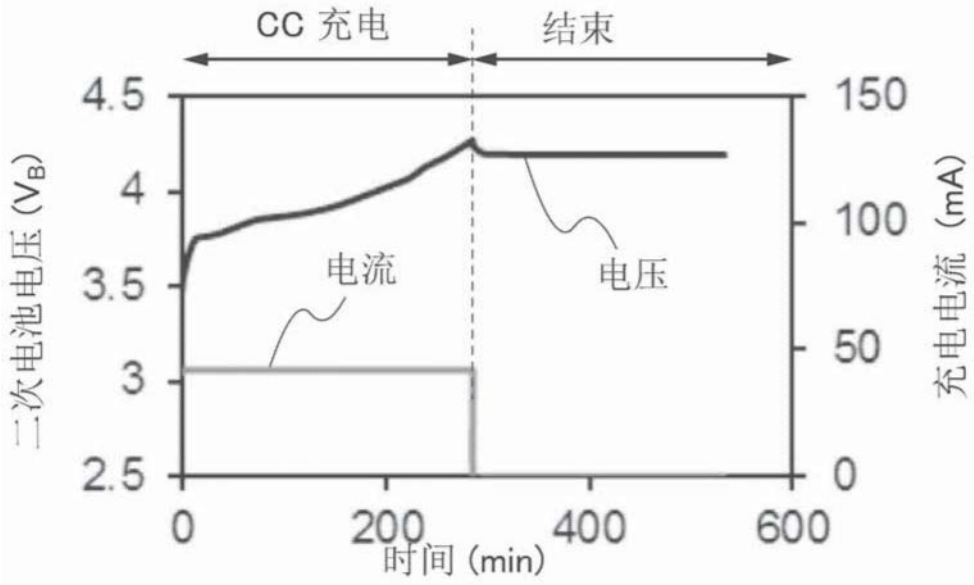


图8C

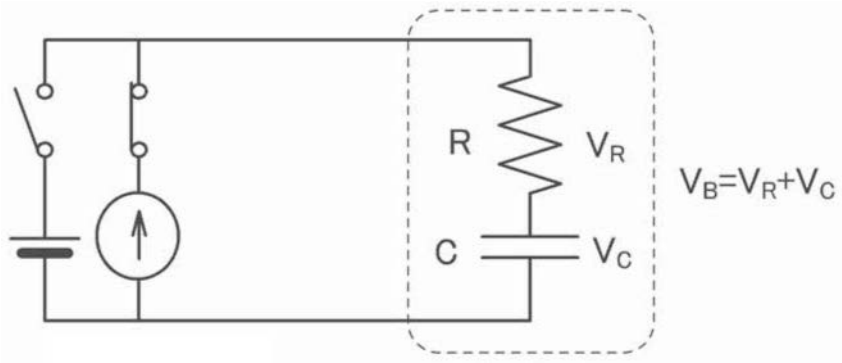


图9A

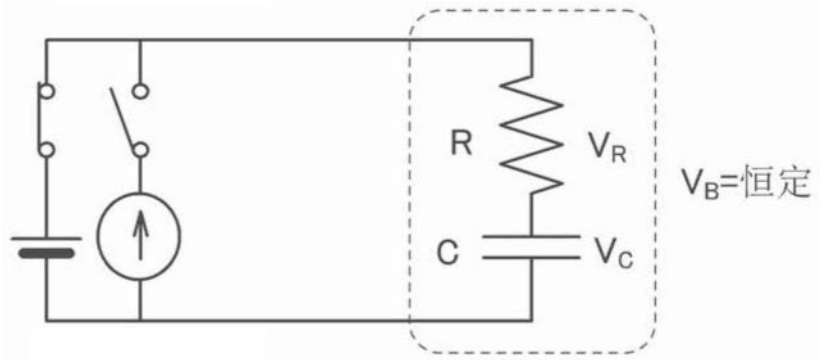


图9B

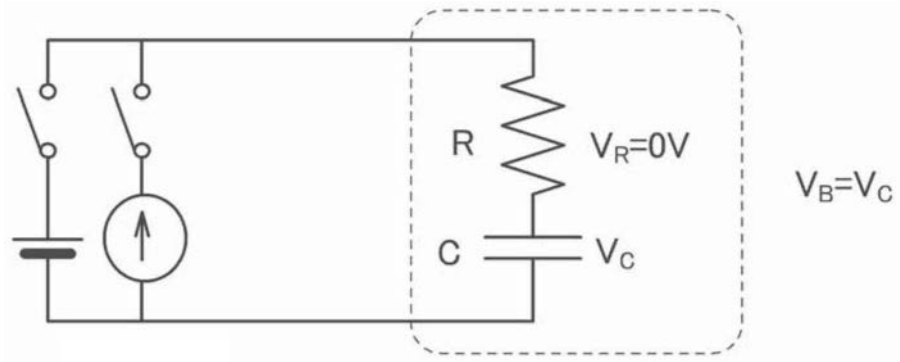


图9C

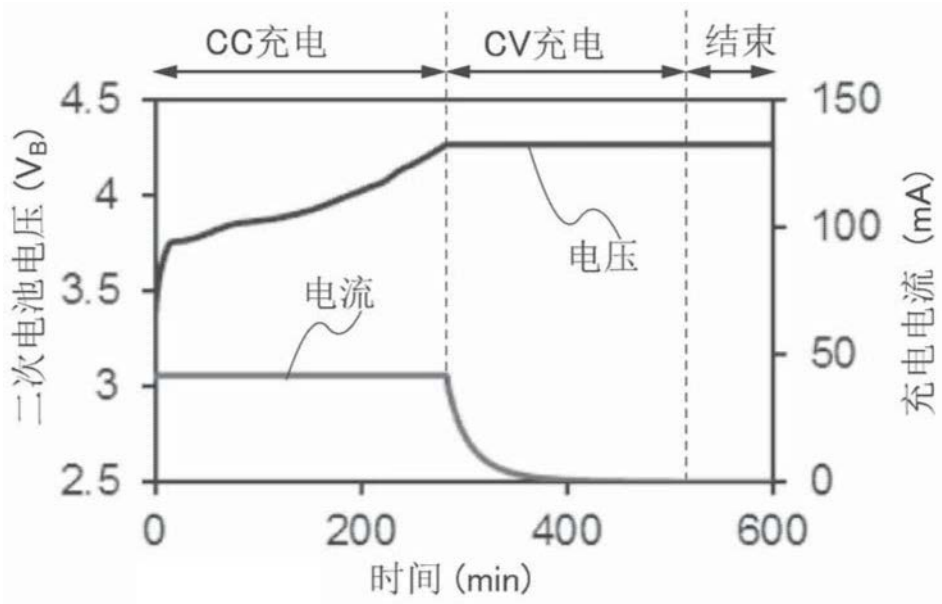


图9D

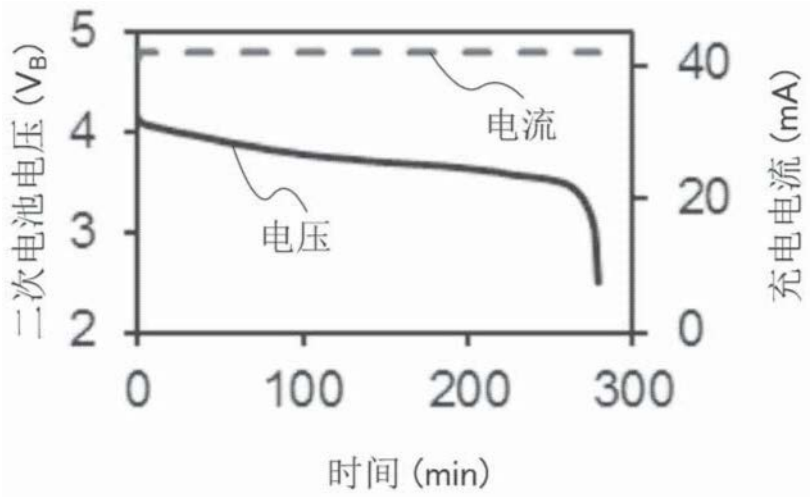


图10

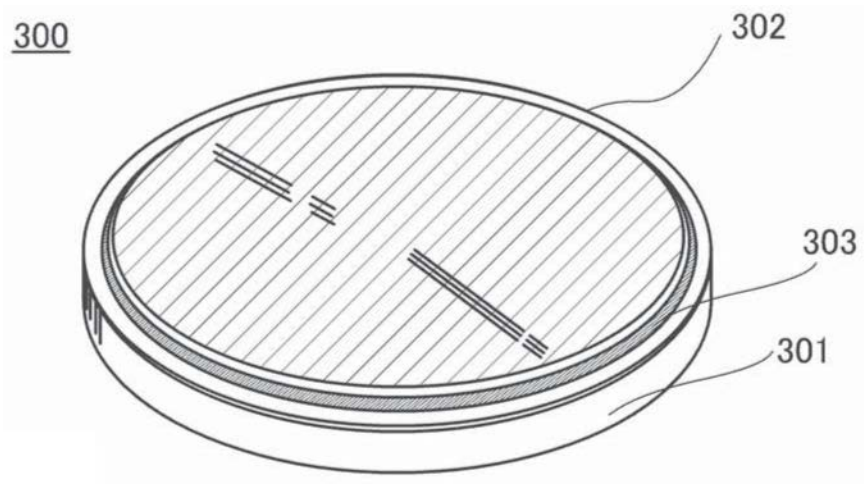


图11A

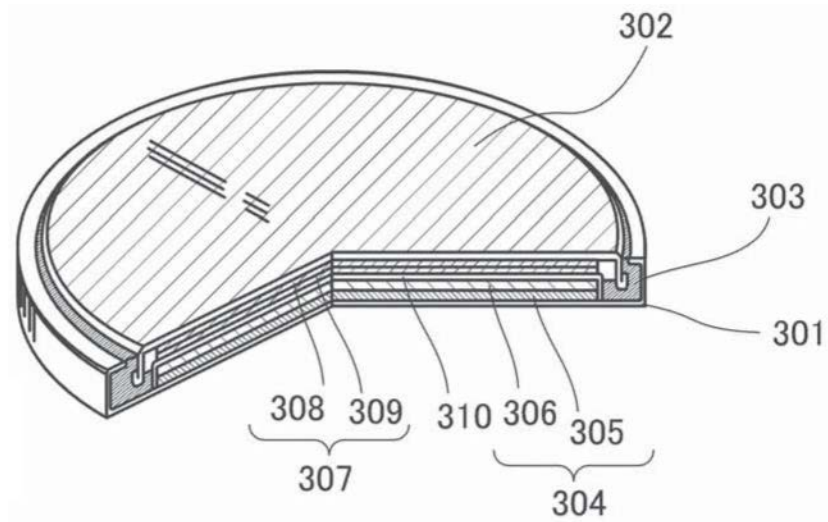


图11B

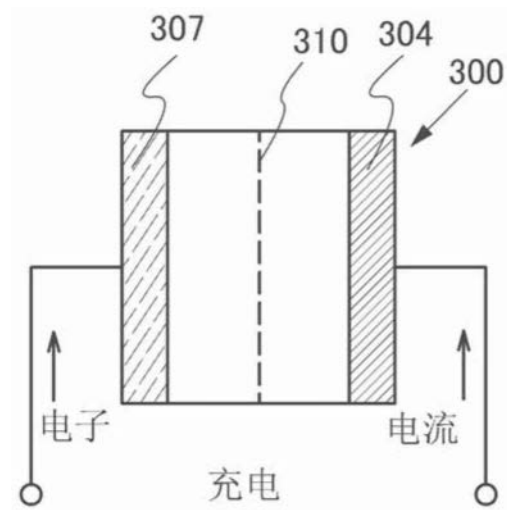


图11C

600



图12A

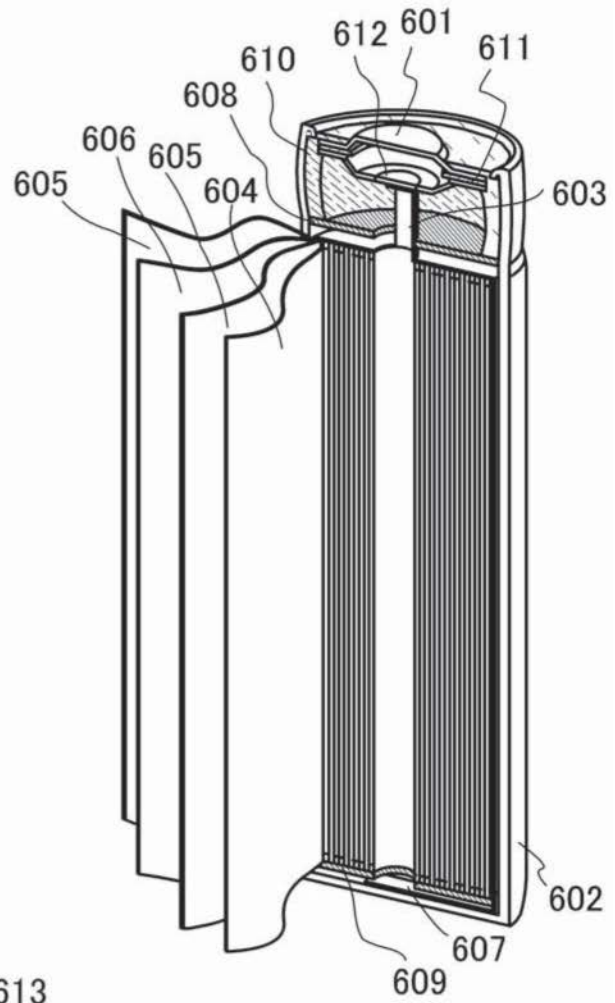


图12B

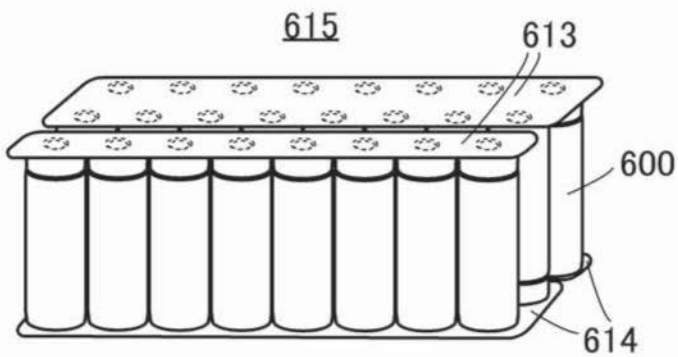


图12C

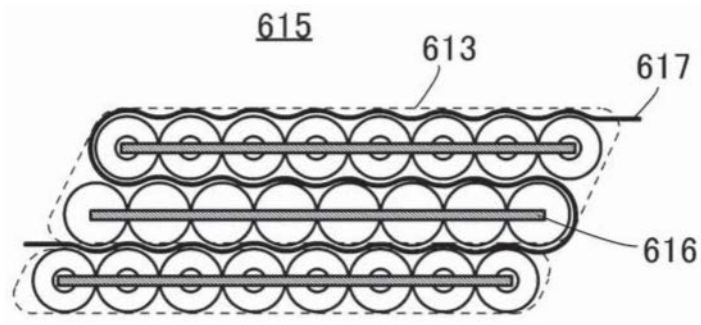


图12D

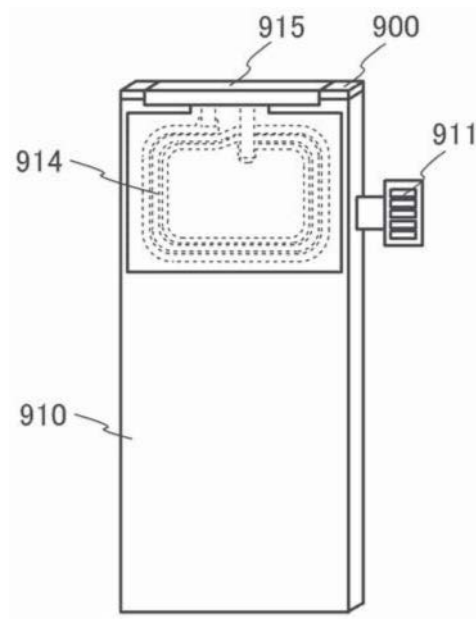


图13A

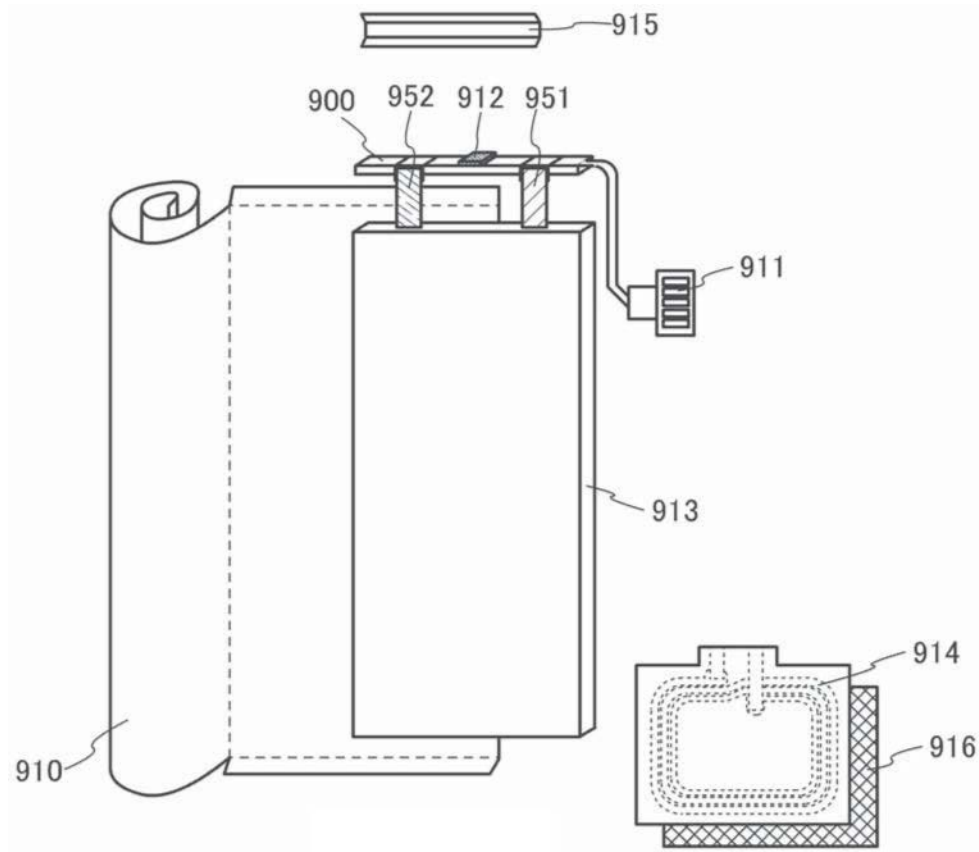


图13B

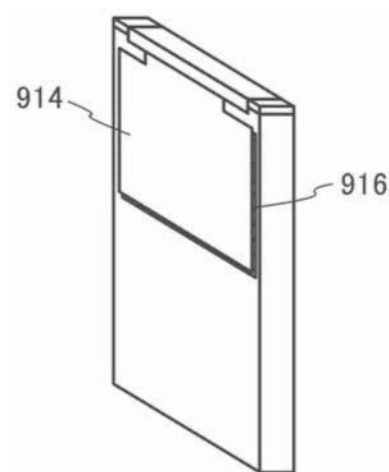


图14A-1

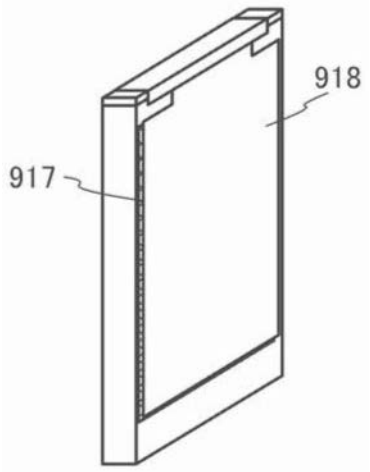


图14A-2

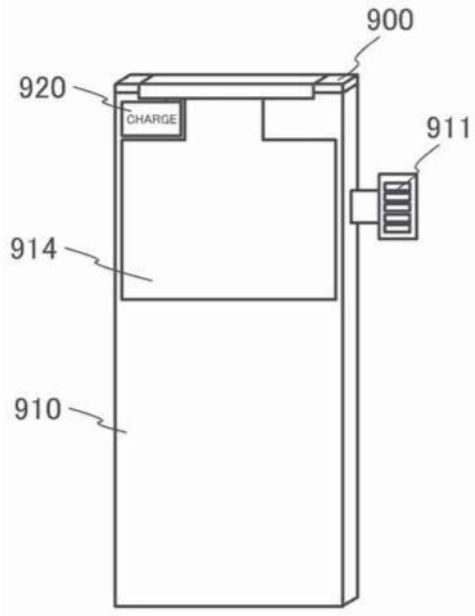


图14B-1

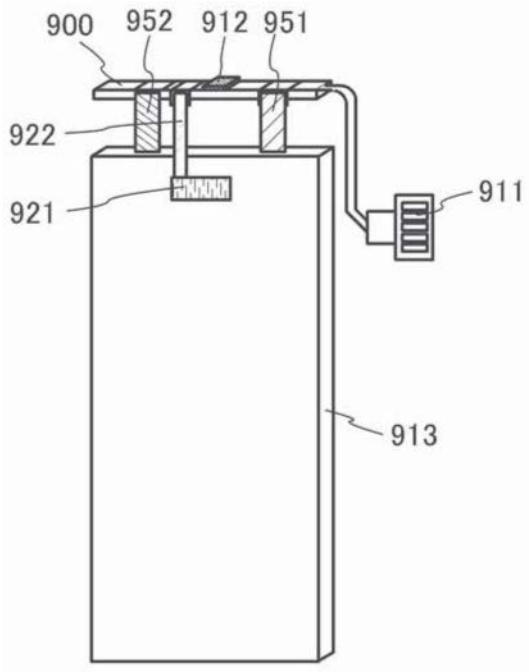
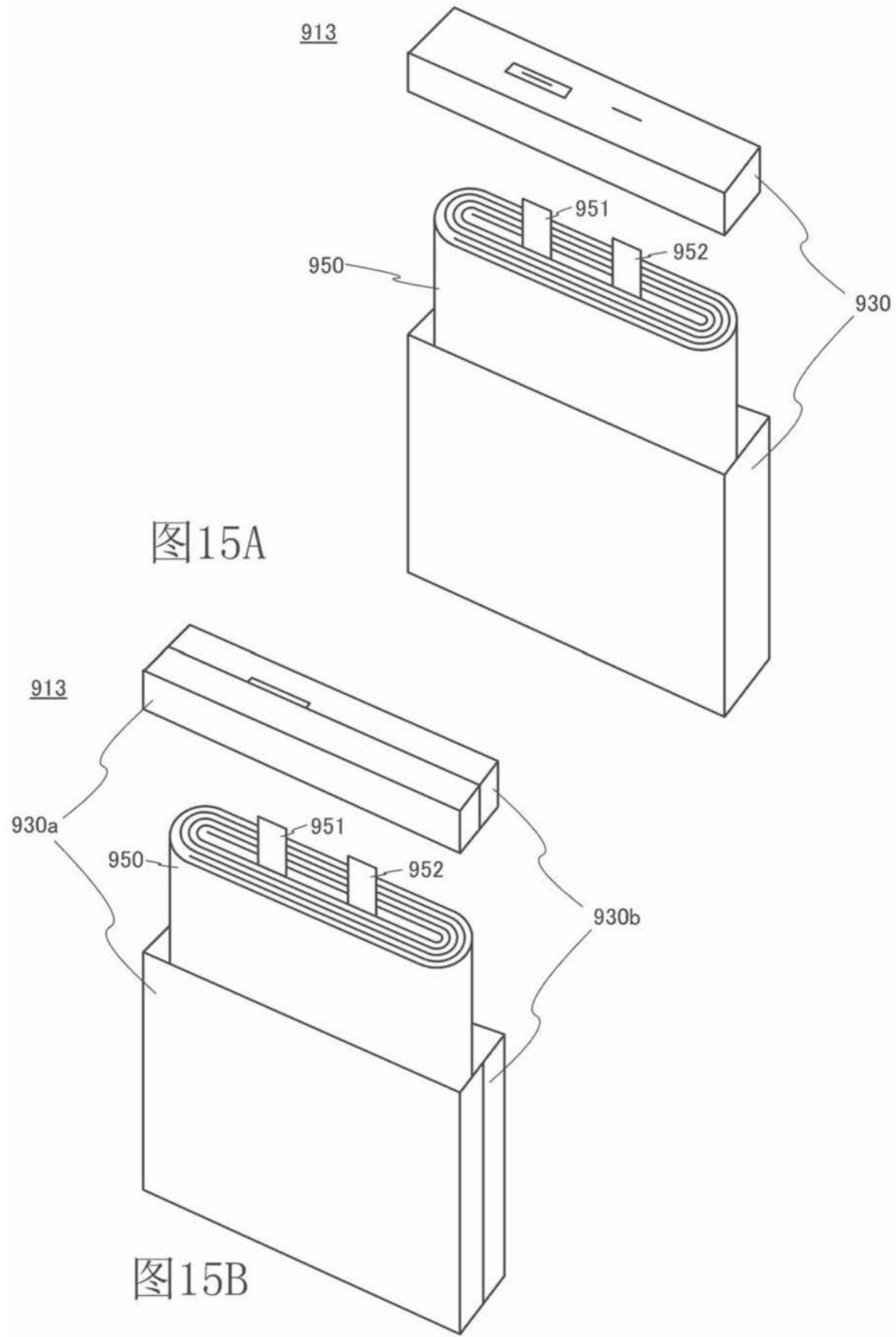


图14B-2



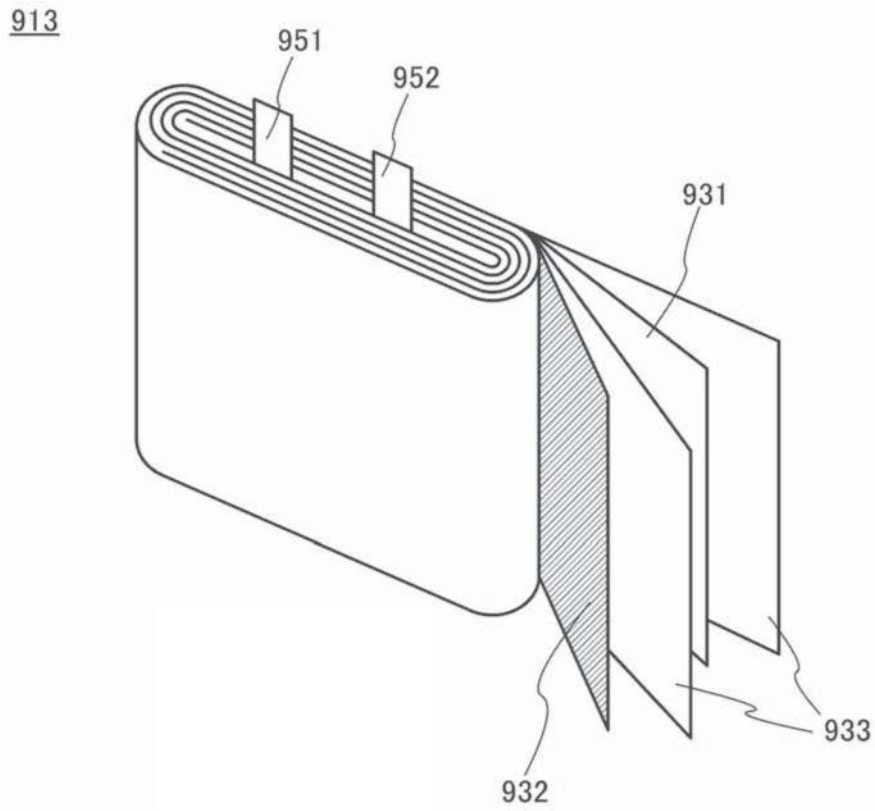


图16

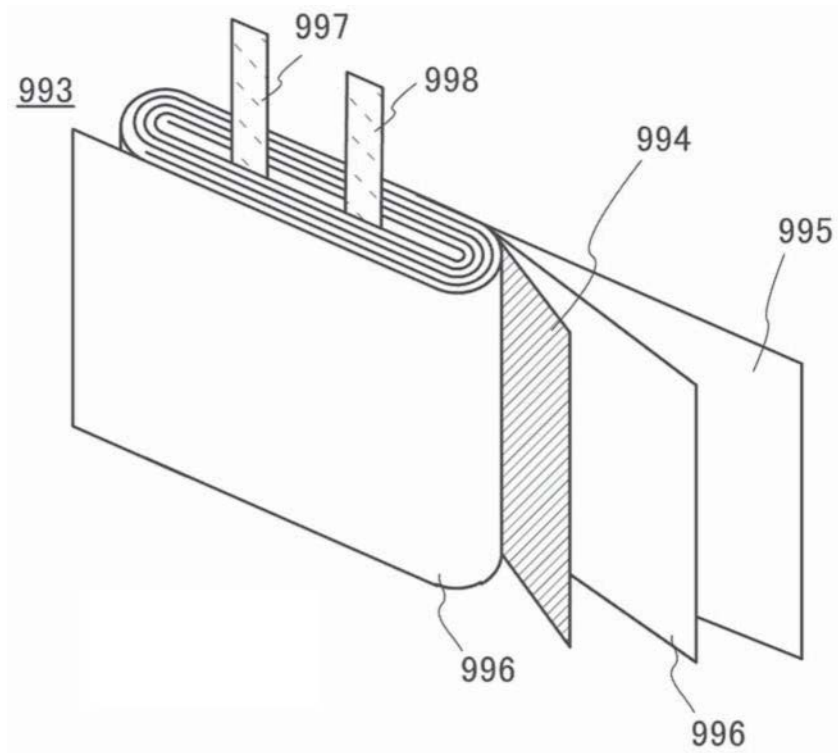


图17A

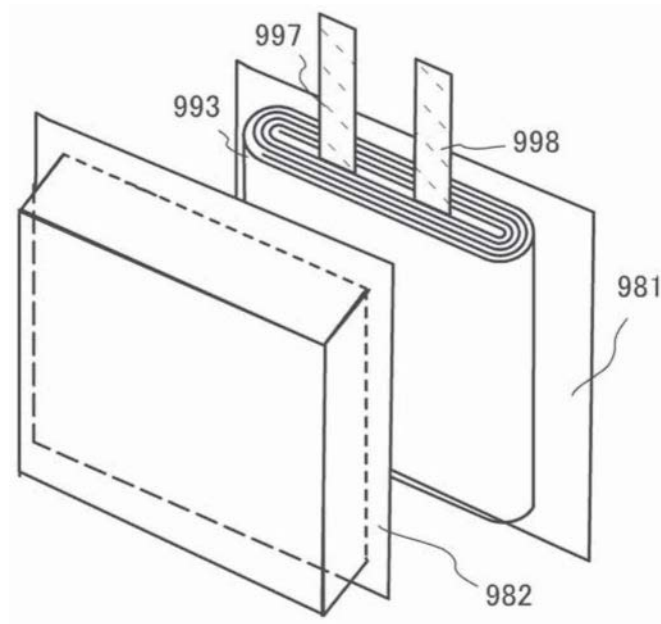


图17B

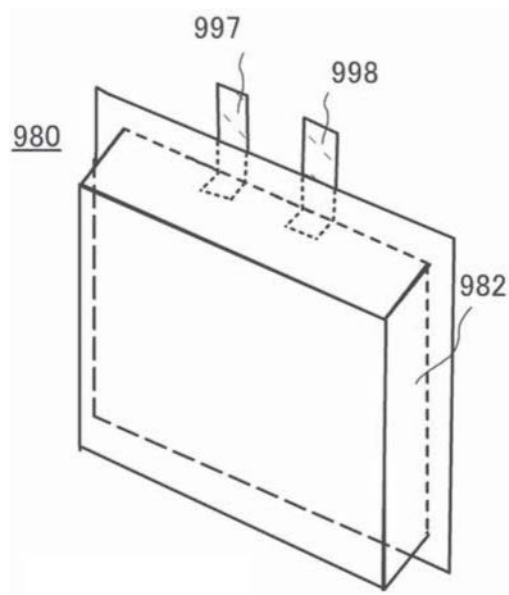


图17C

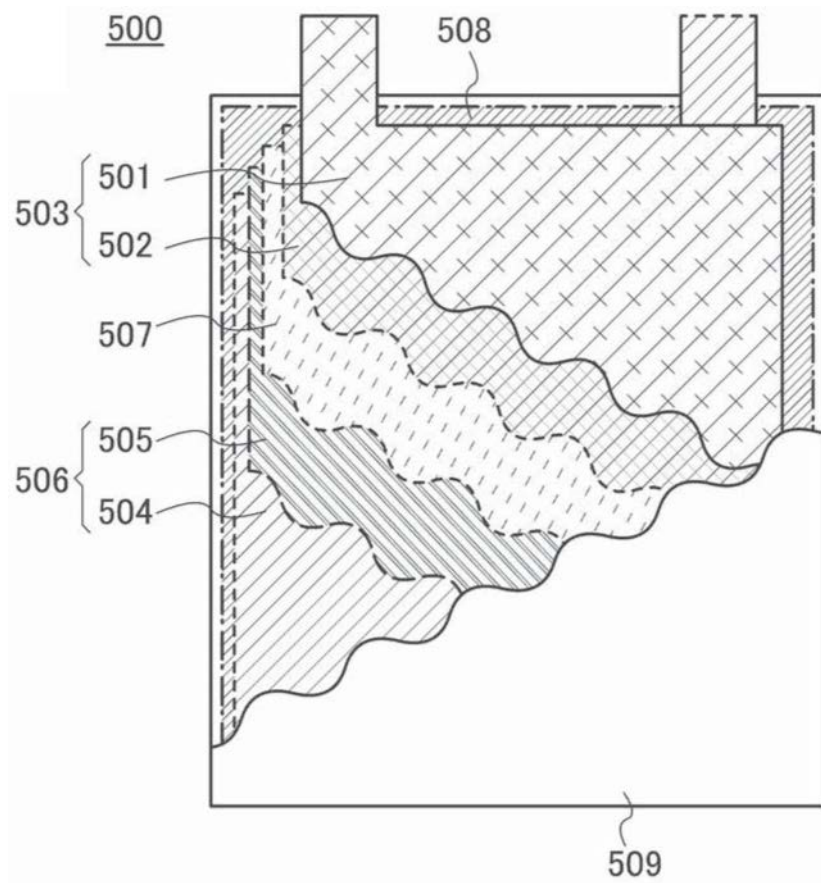


图18A

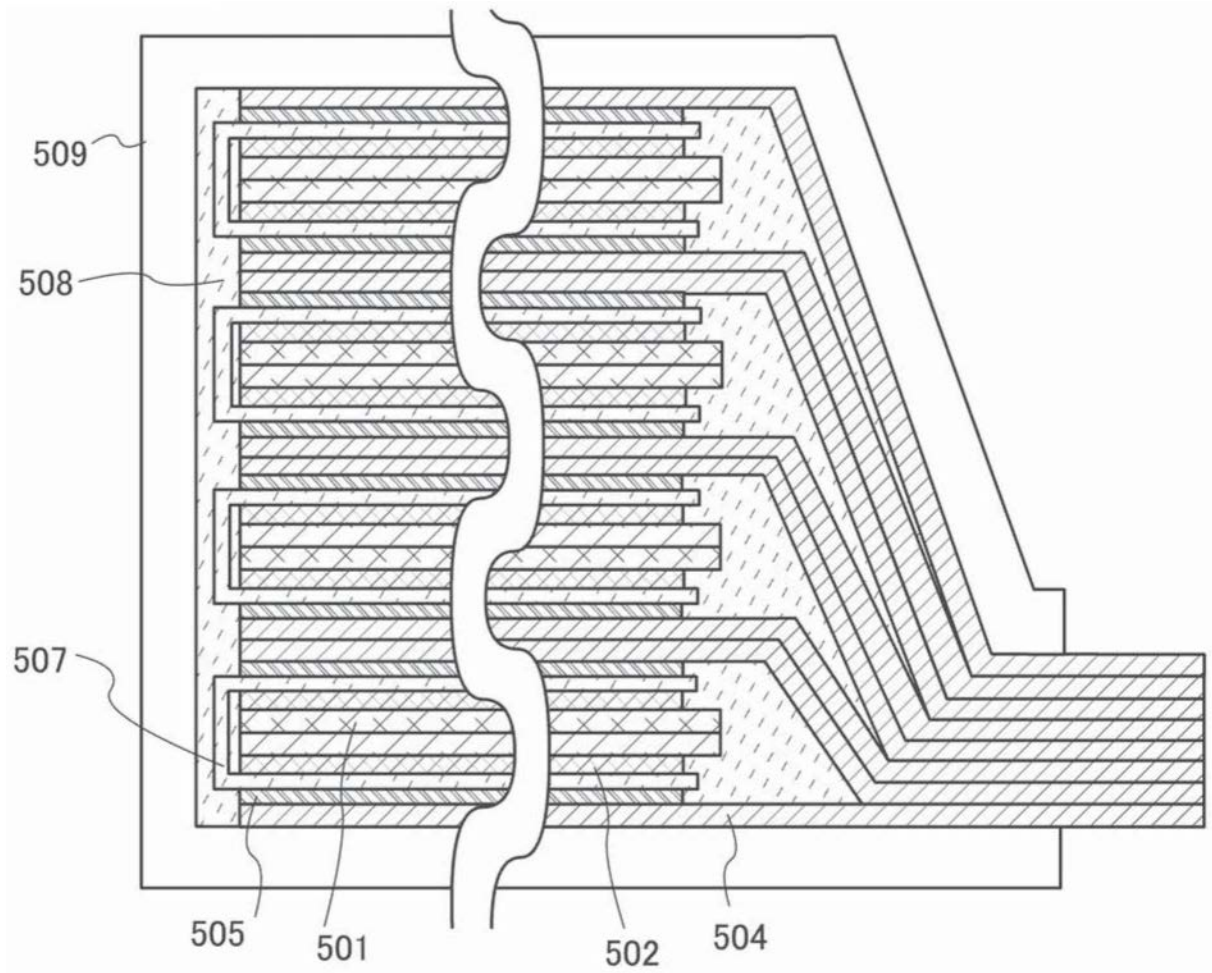


图18B

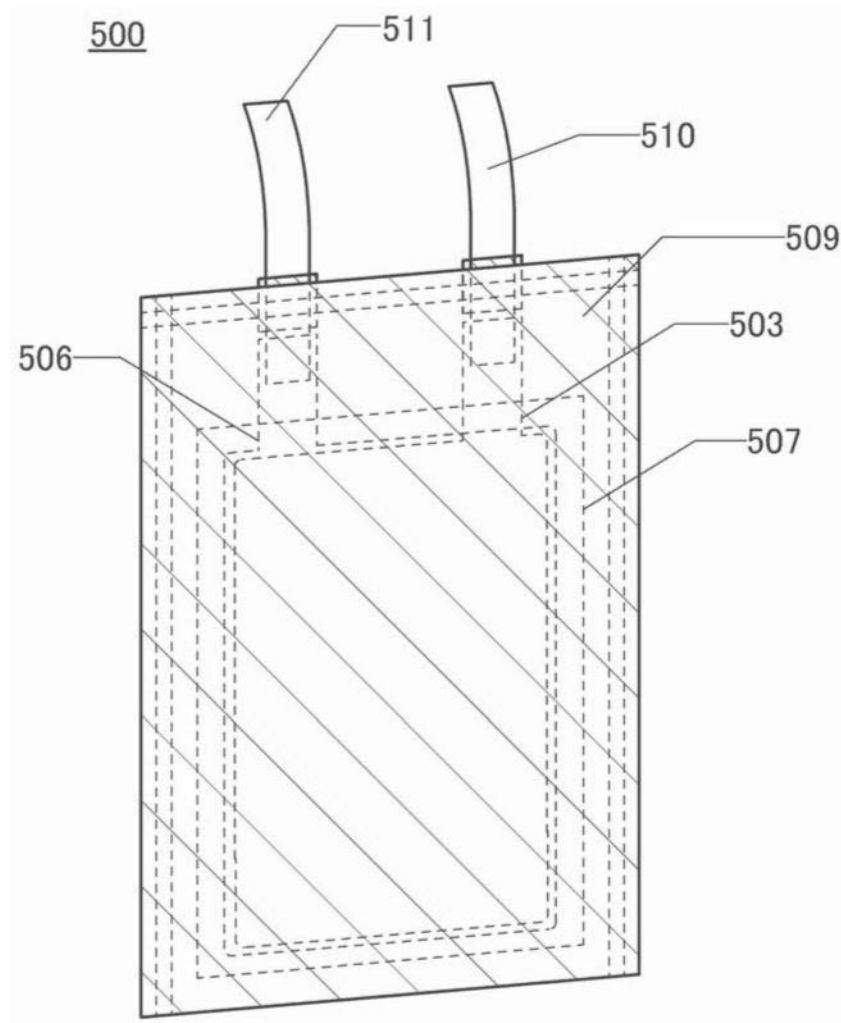


图19

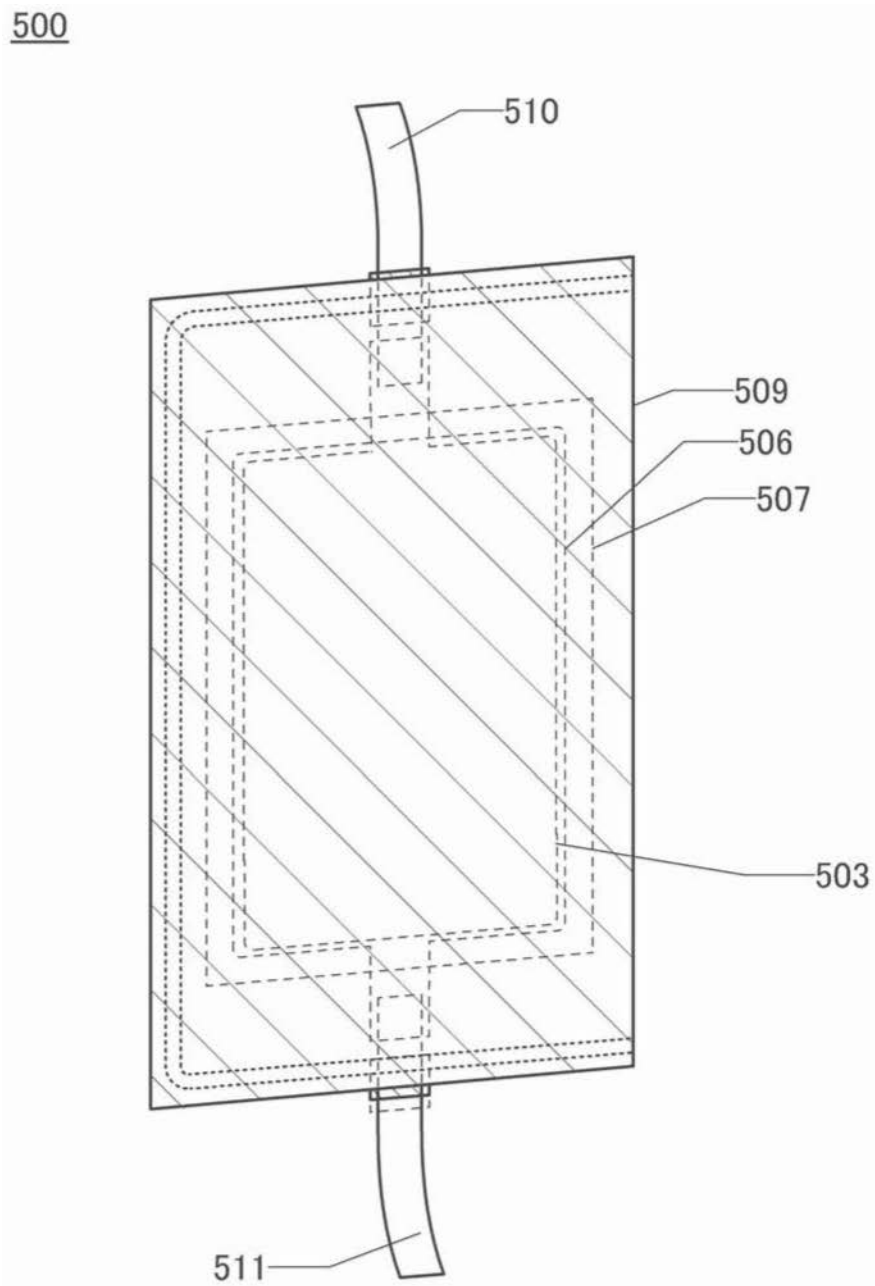


图20

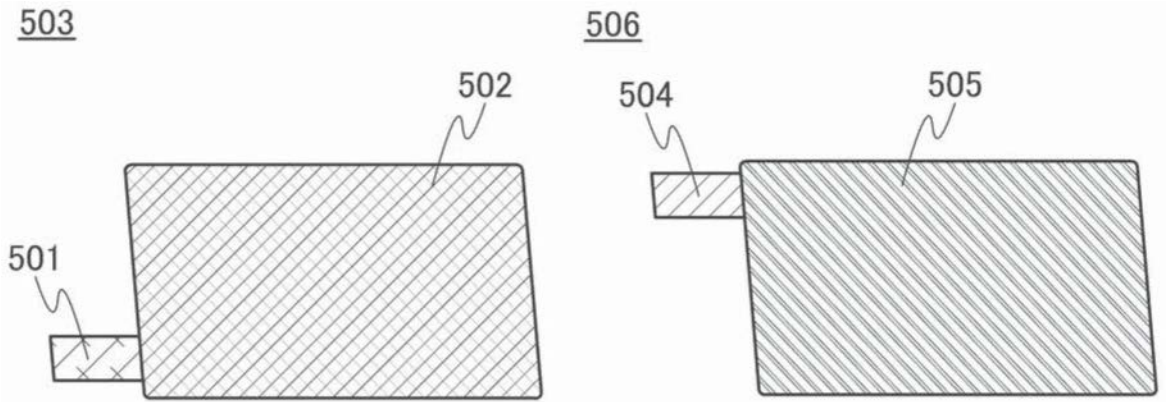


图21A

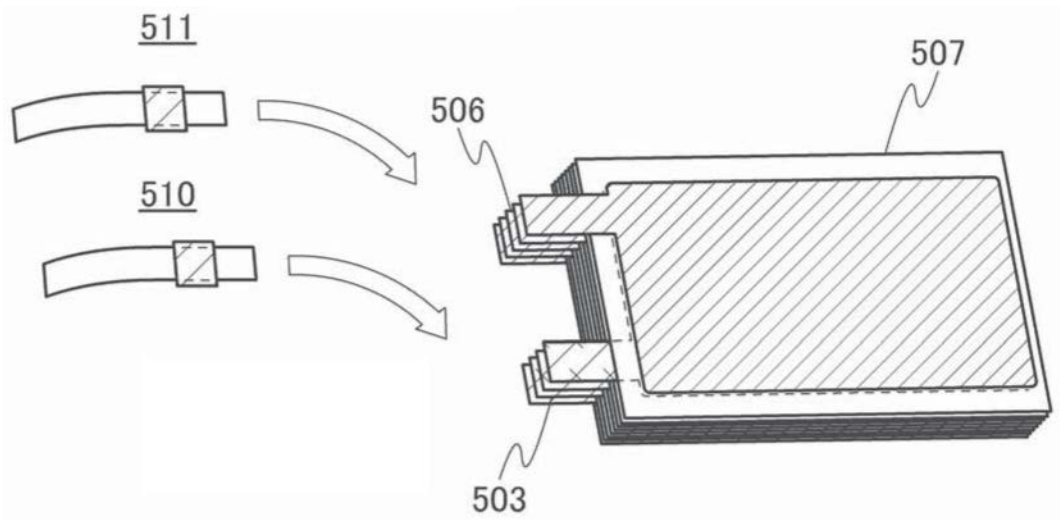


图21B

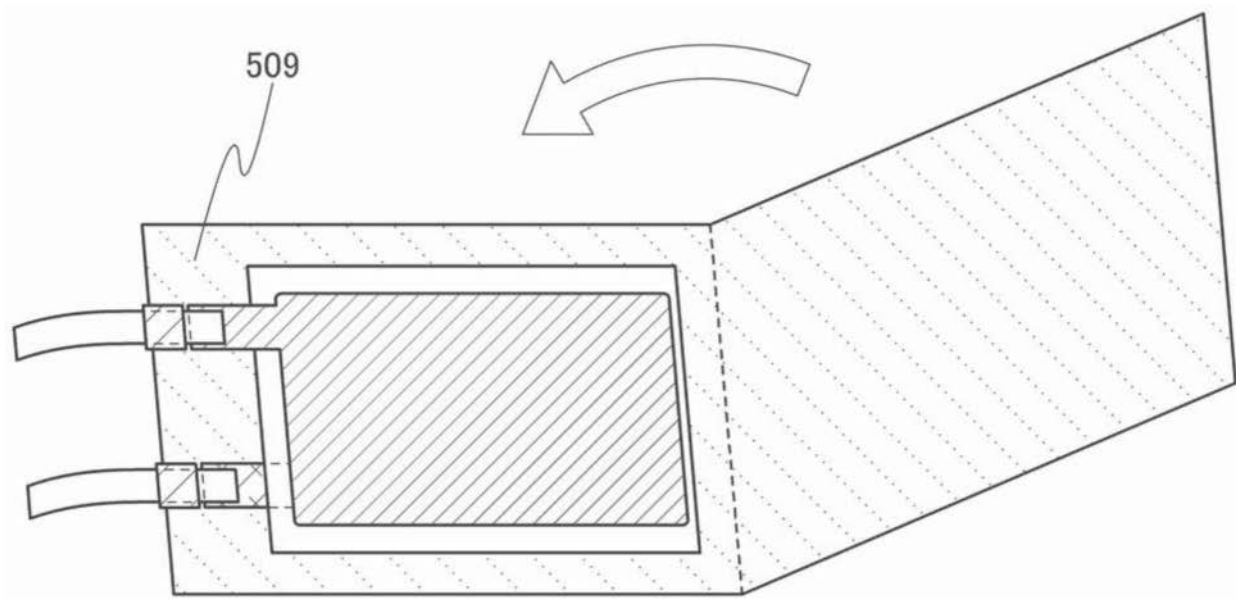


图21C

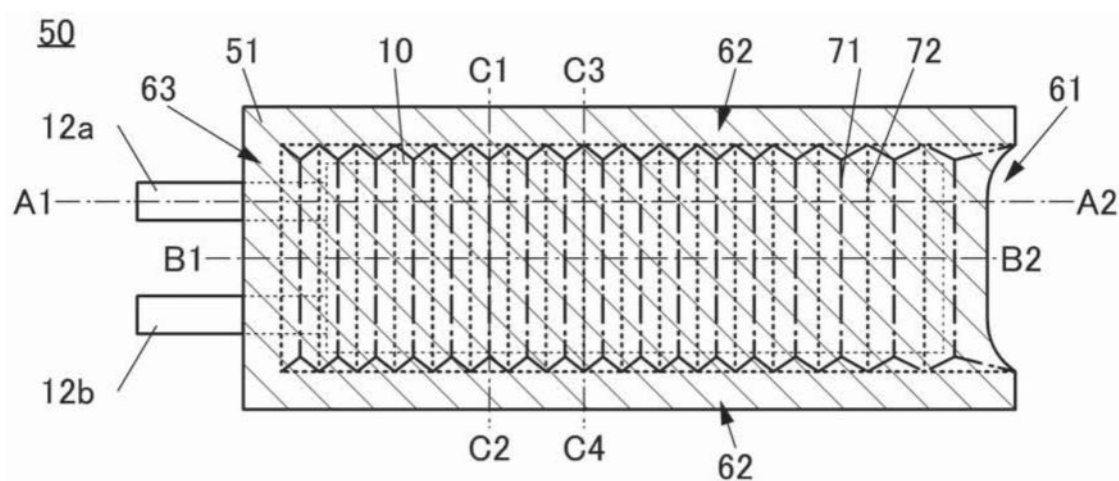


图22A

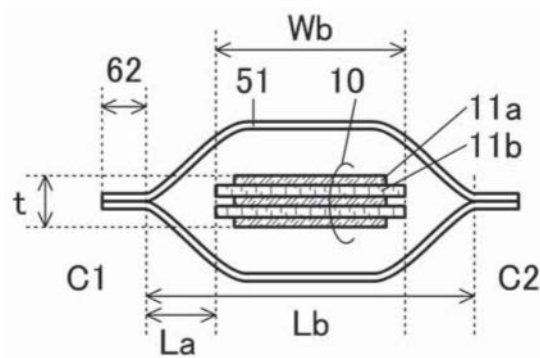


图22B1

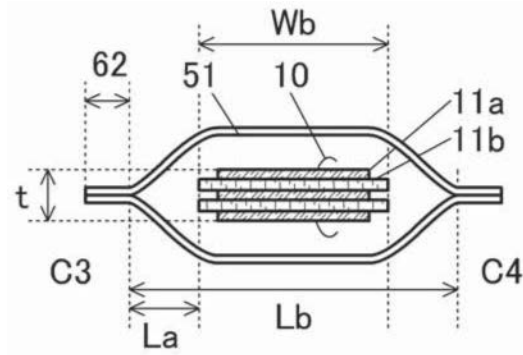


图22B2

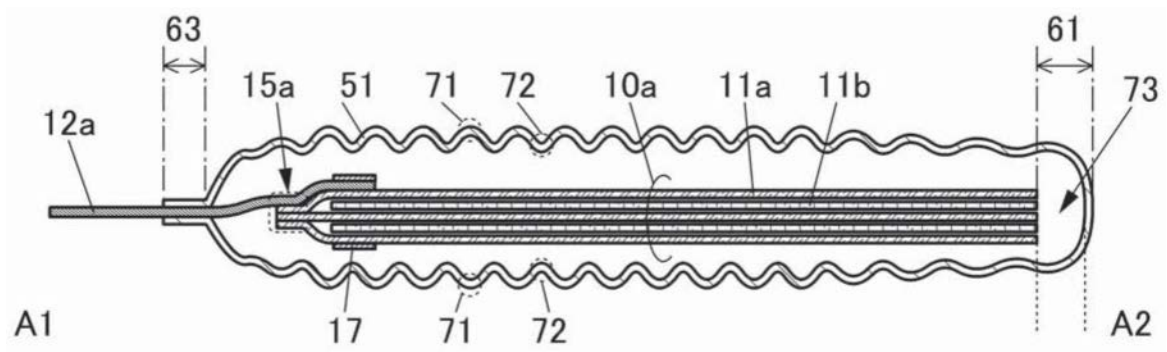


图22C

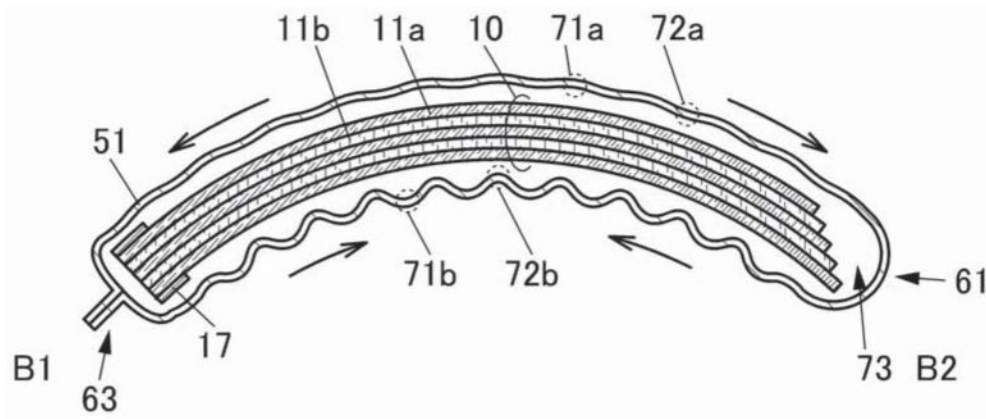


图22D

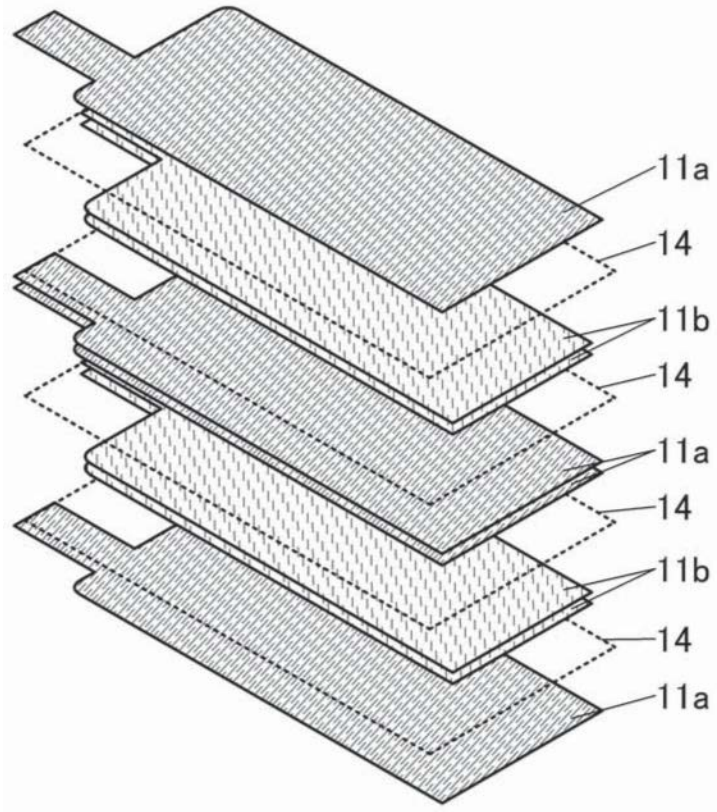


图23A

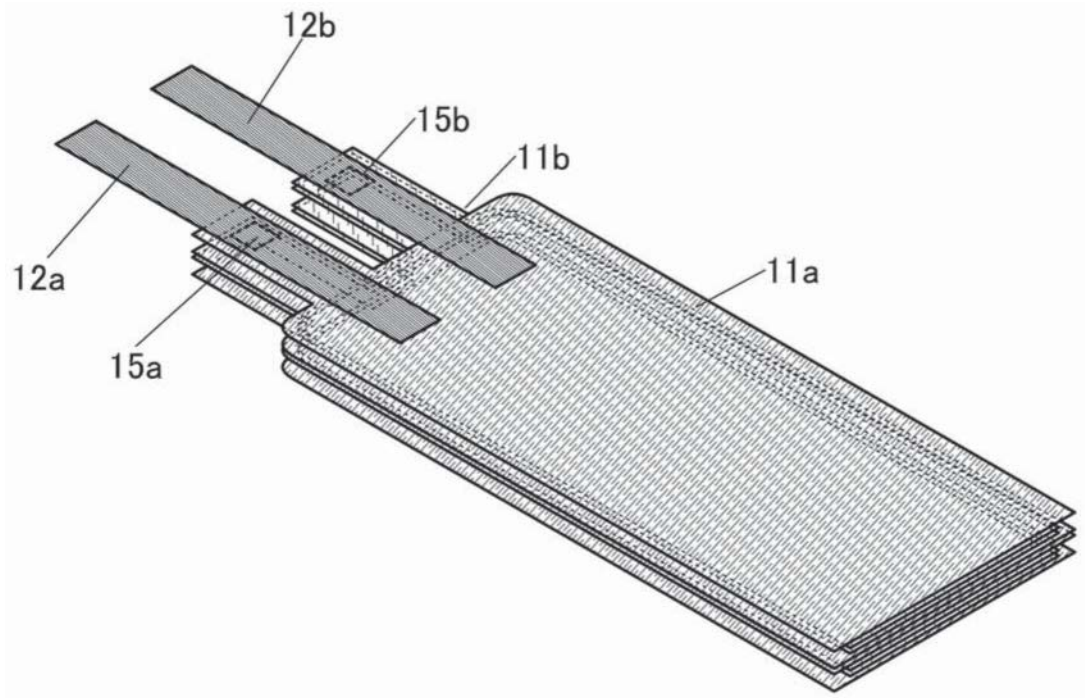


图23B

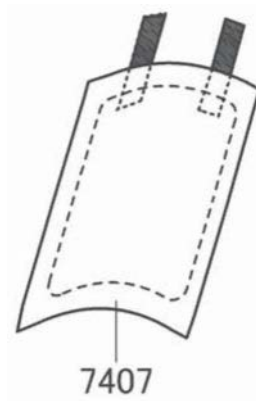
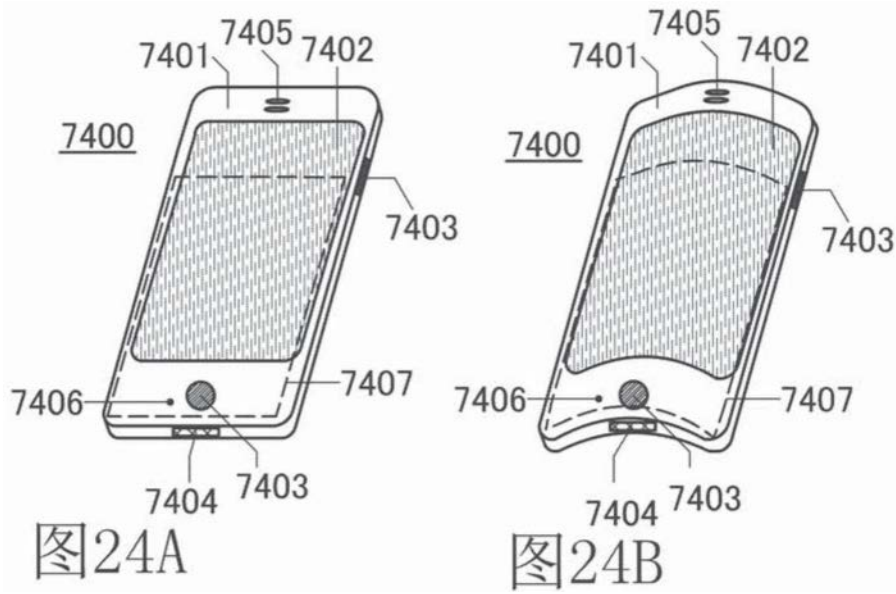


图24C

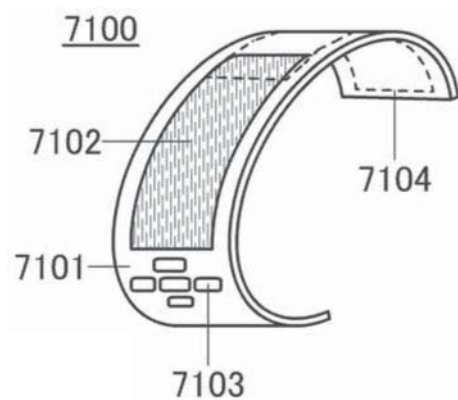


图24D

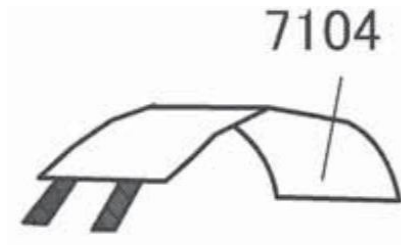


图24E

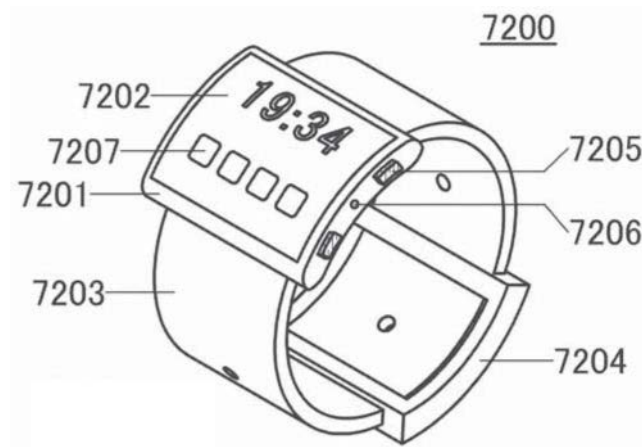


图24F

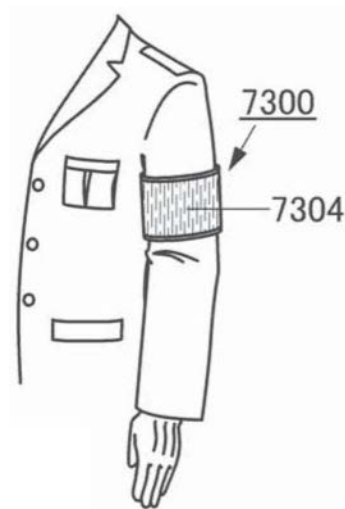


图24G

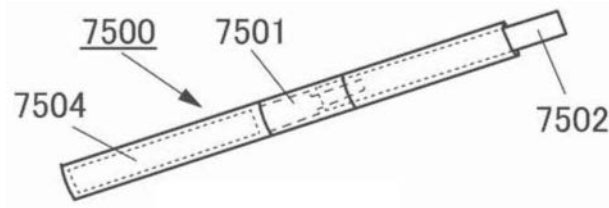


图24H

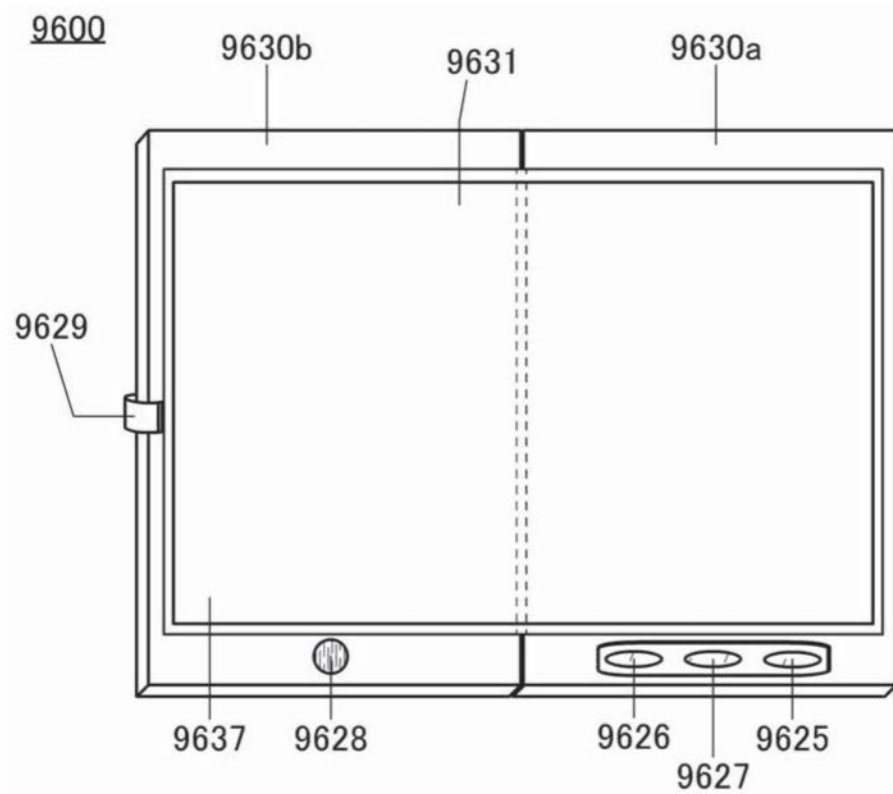


图25A

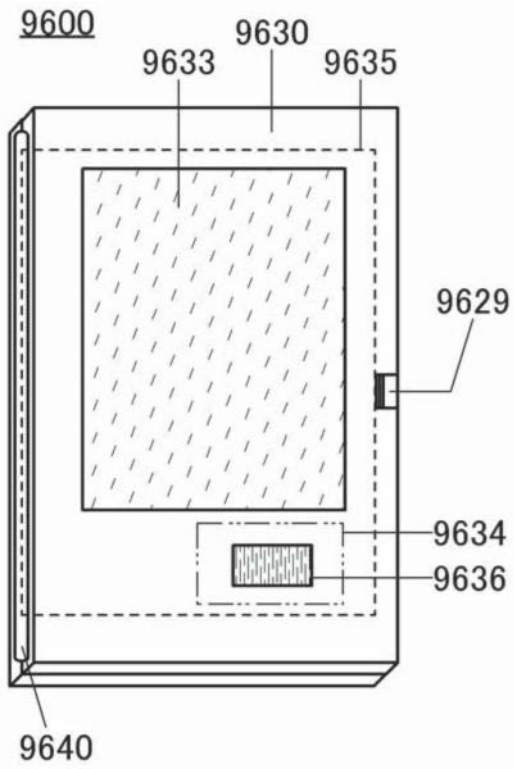


图25B

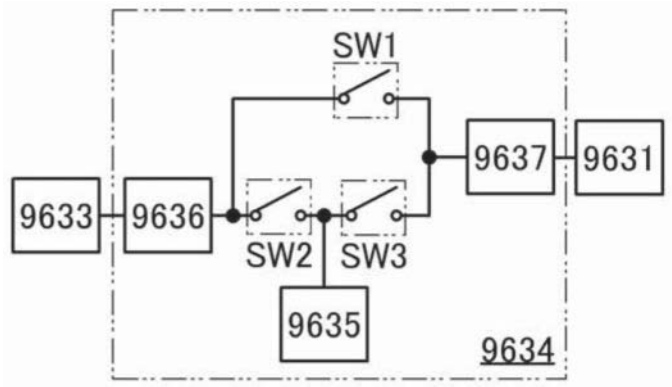


图25C

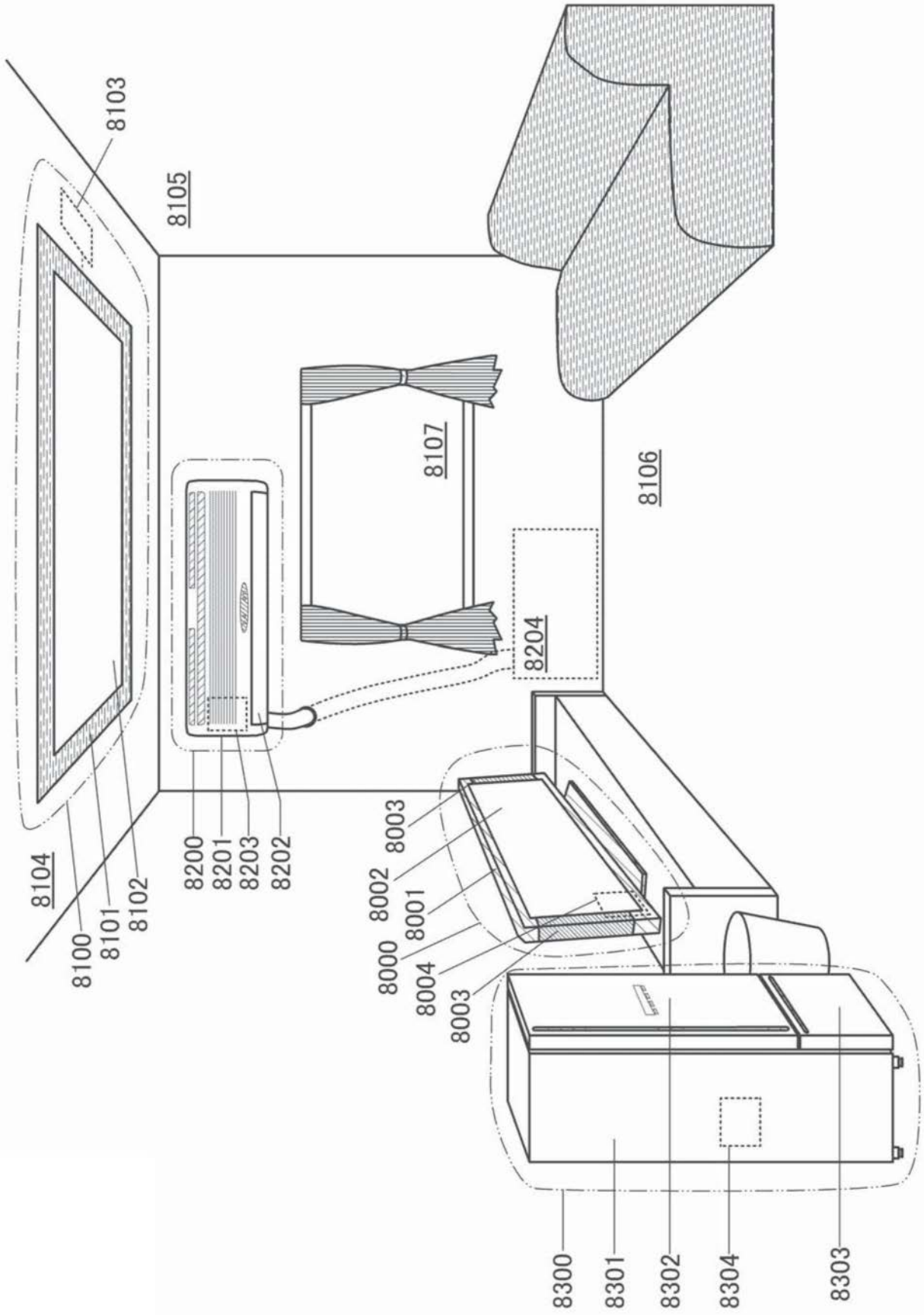


图26

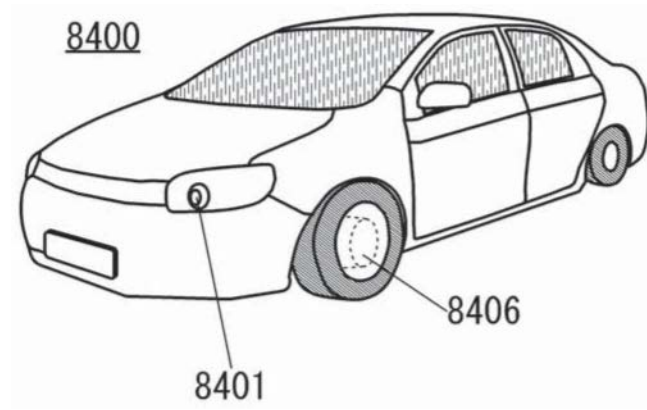


图27A

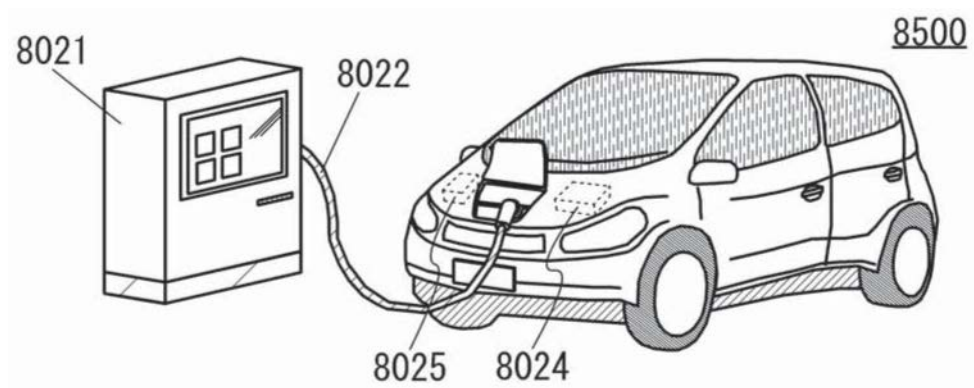


图27B

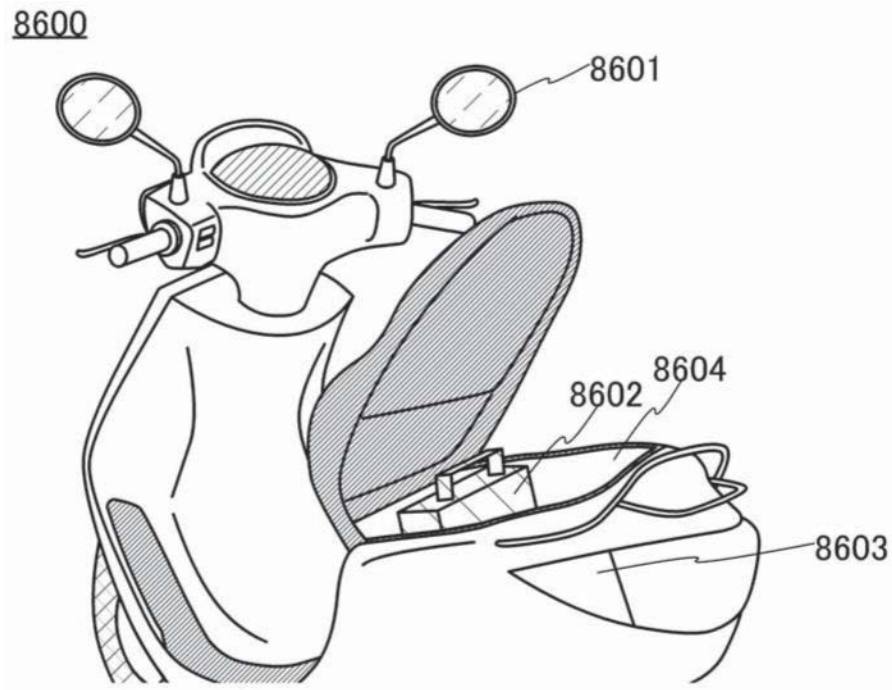


图27C

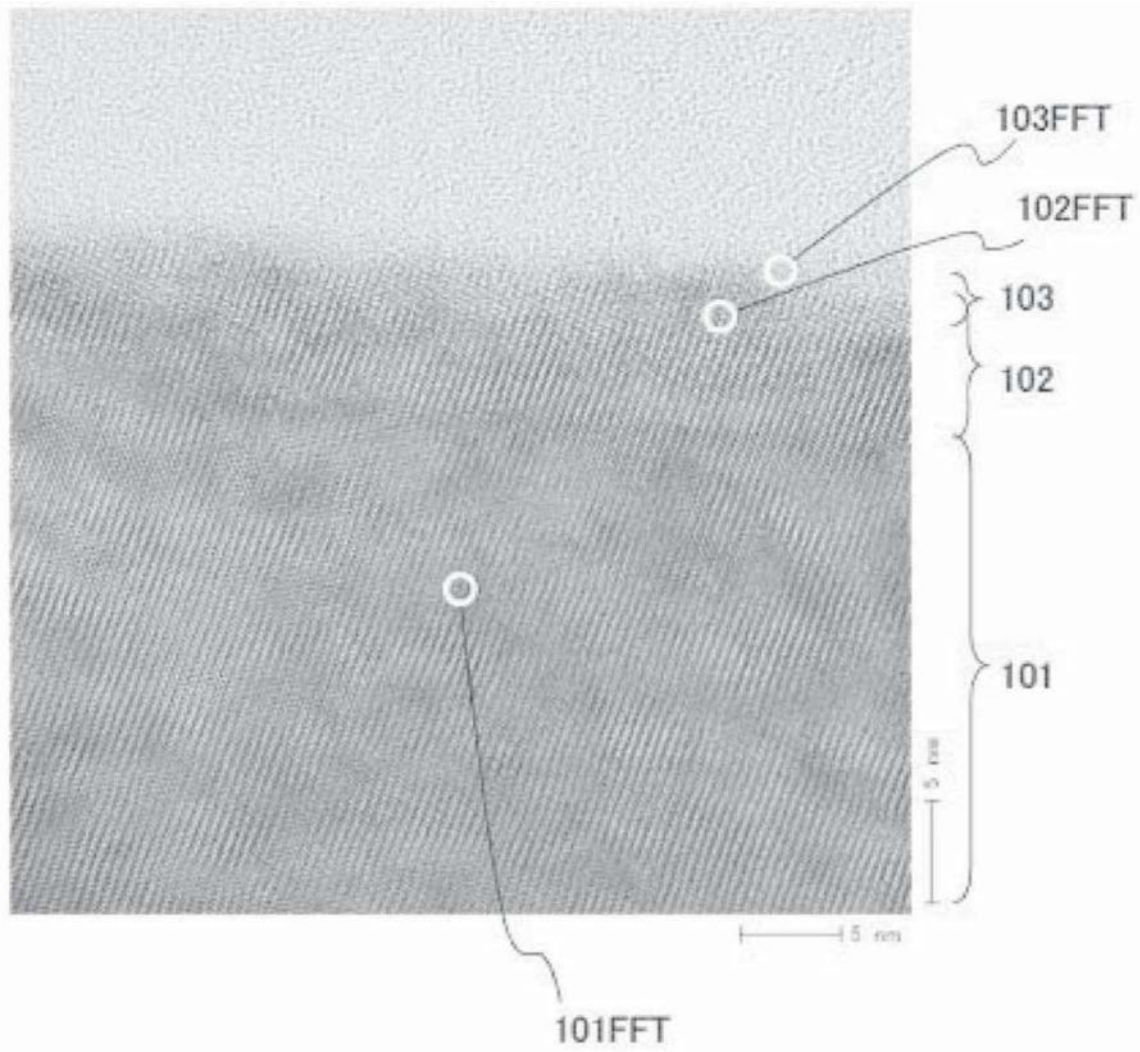


图28



图29A1



图29A2

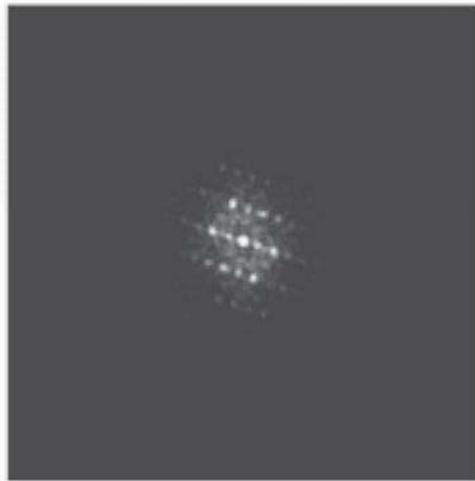


图29B1



图29B2



图29C1



图29C2

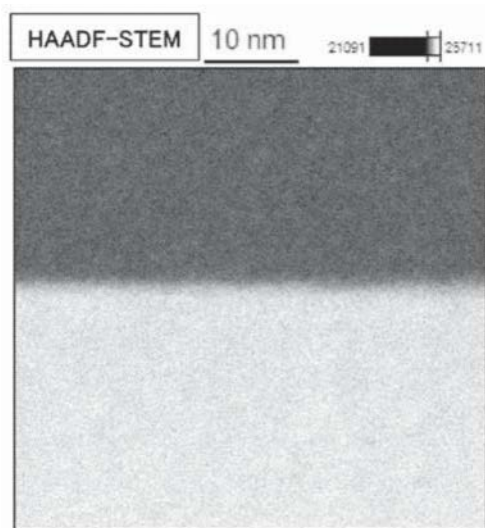


图30A1

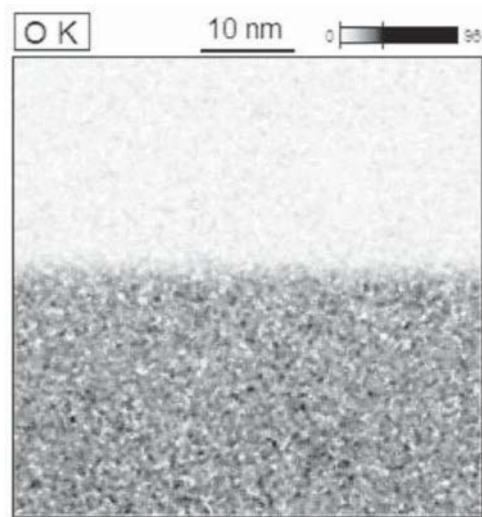


图30A2

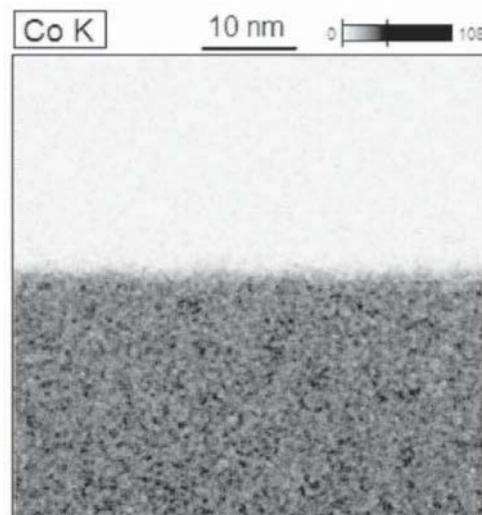


图30B1

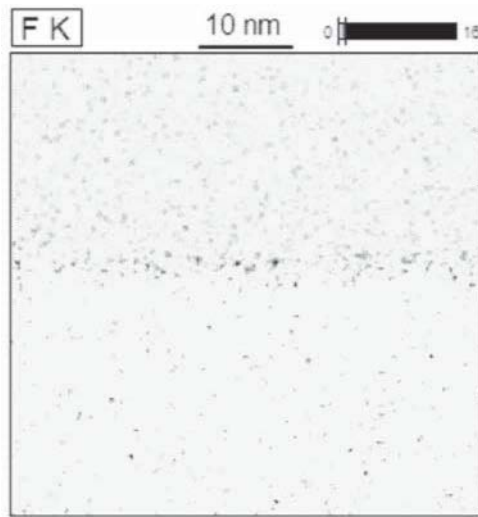


图30B2

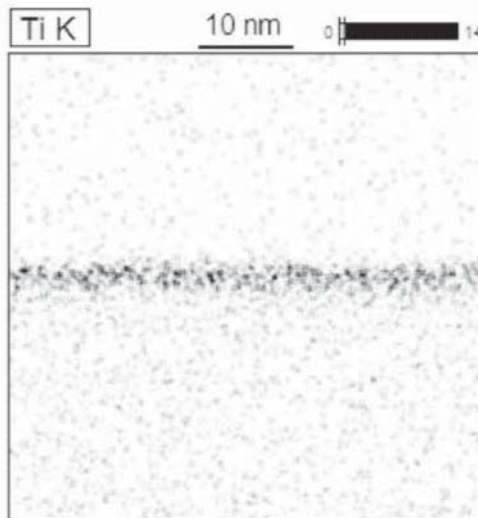


图30C1

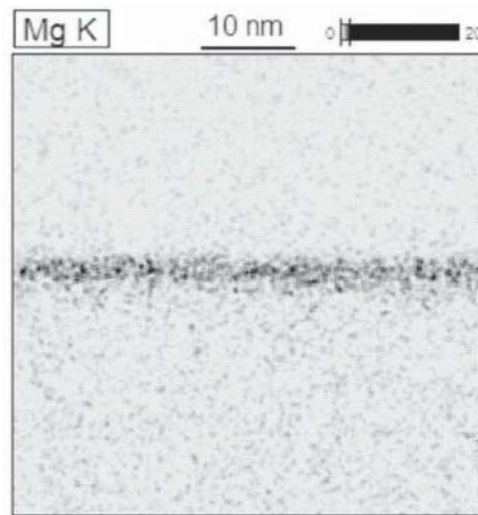


图30C2

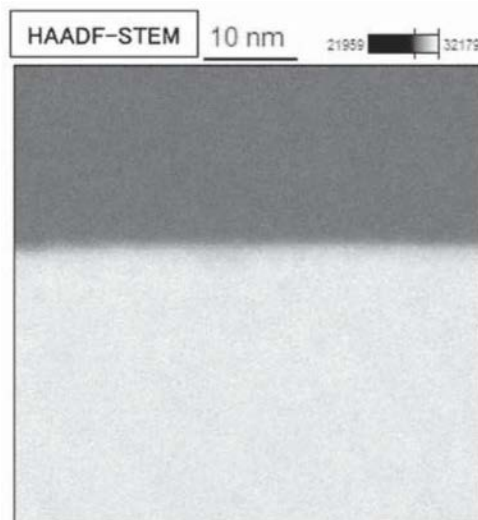


图31A1

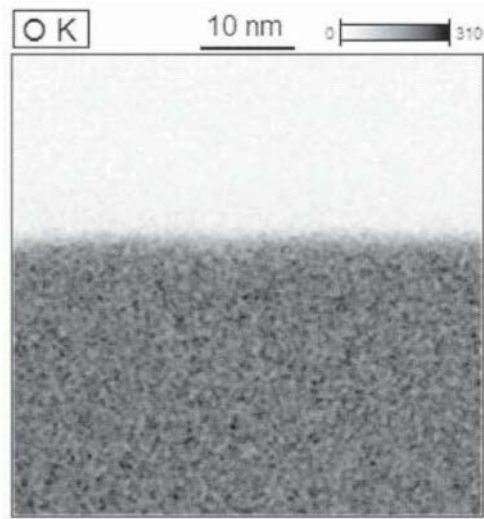


图31A2

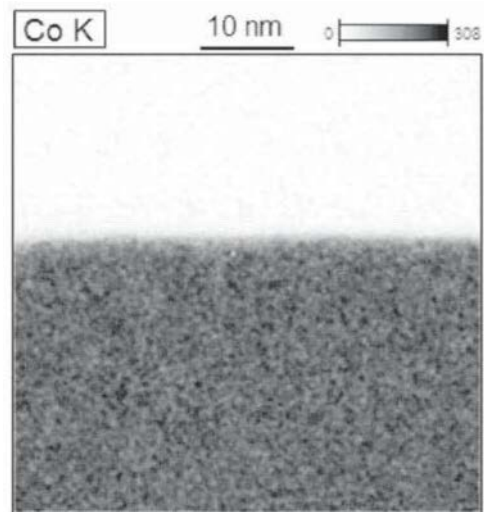


图31B1

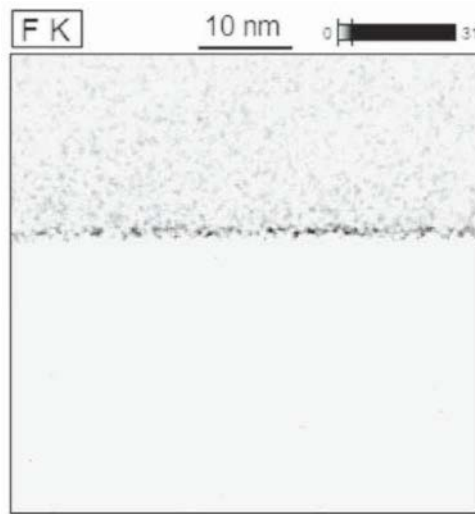


图31B2

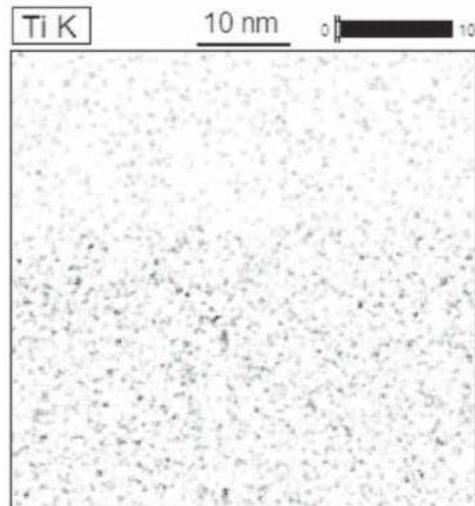


图31C1

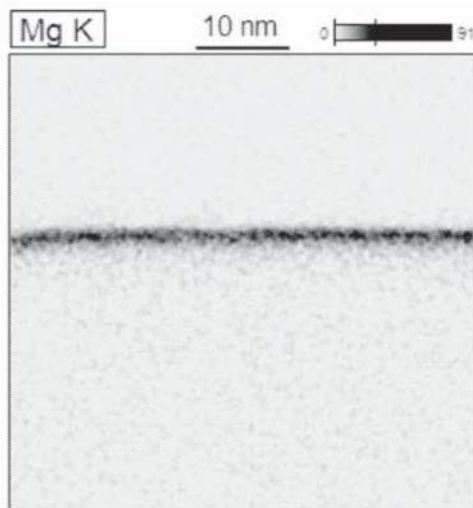


图31C2

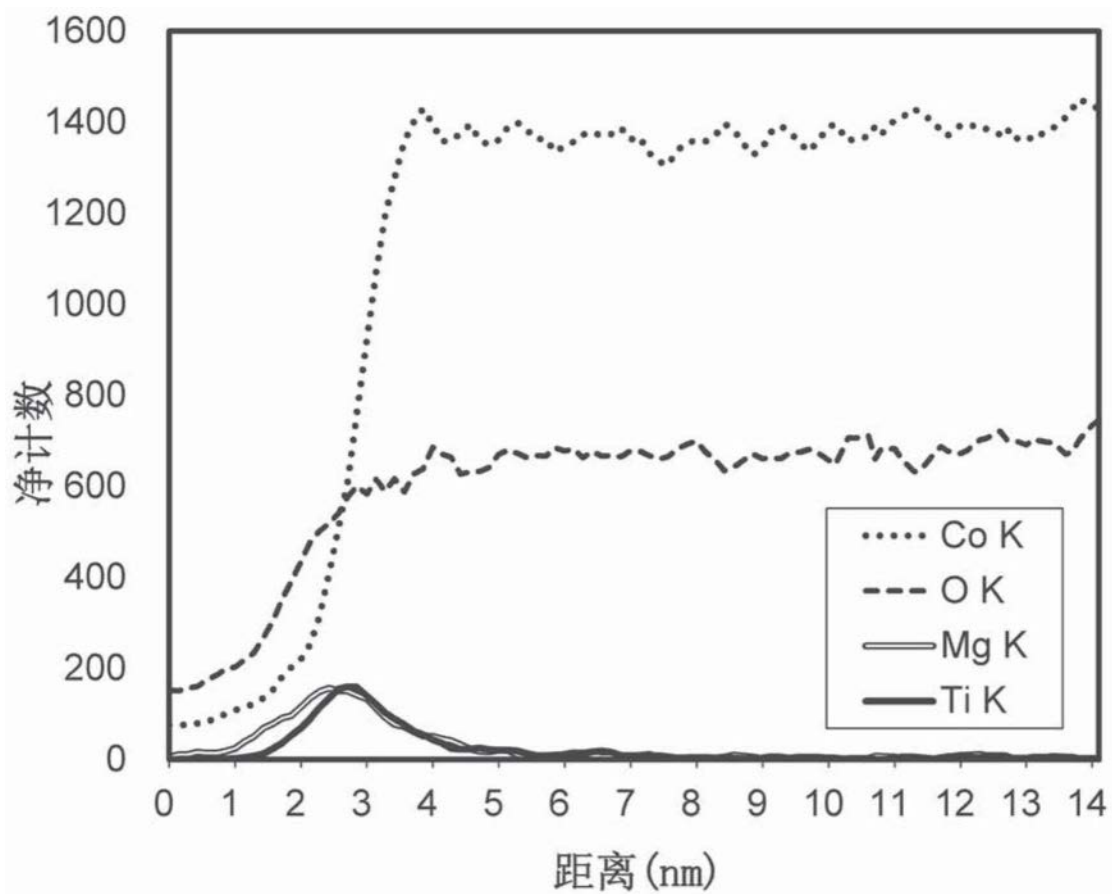


图32

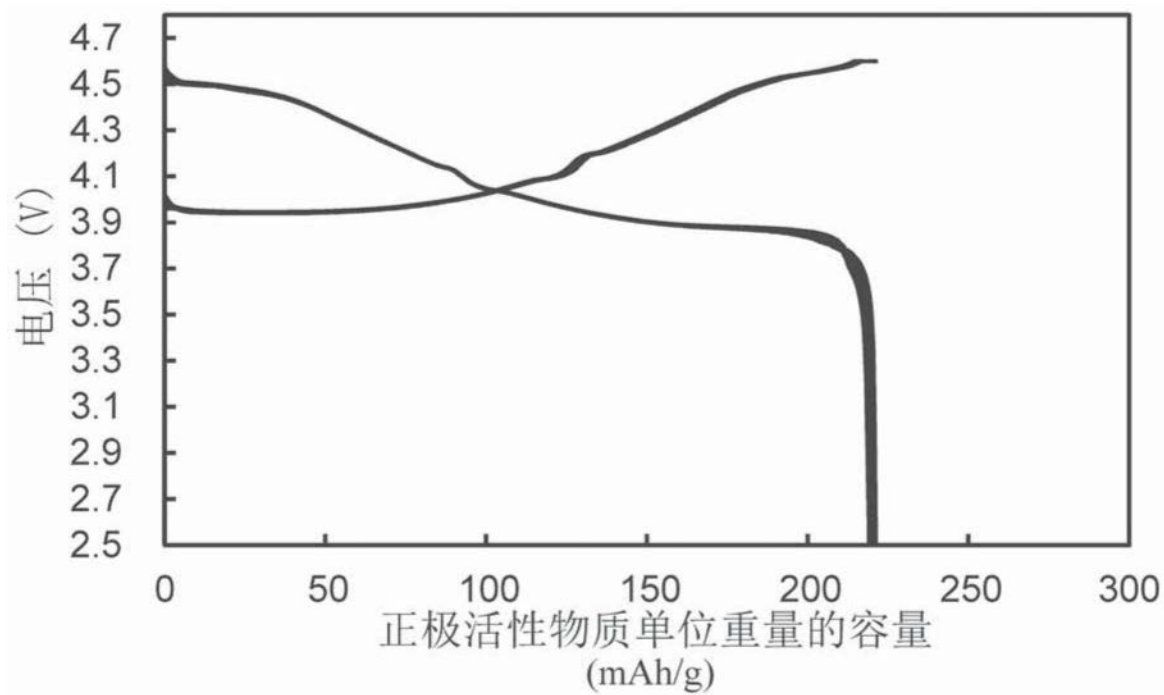


图33

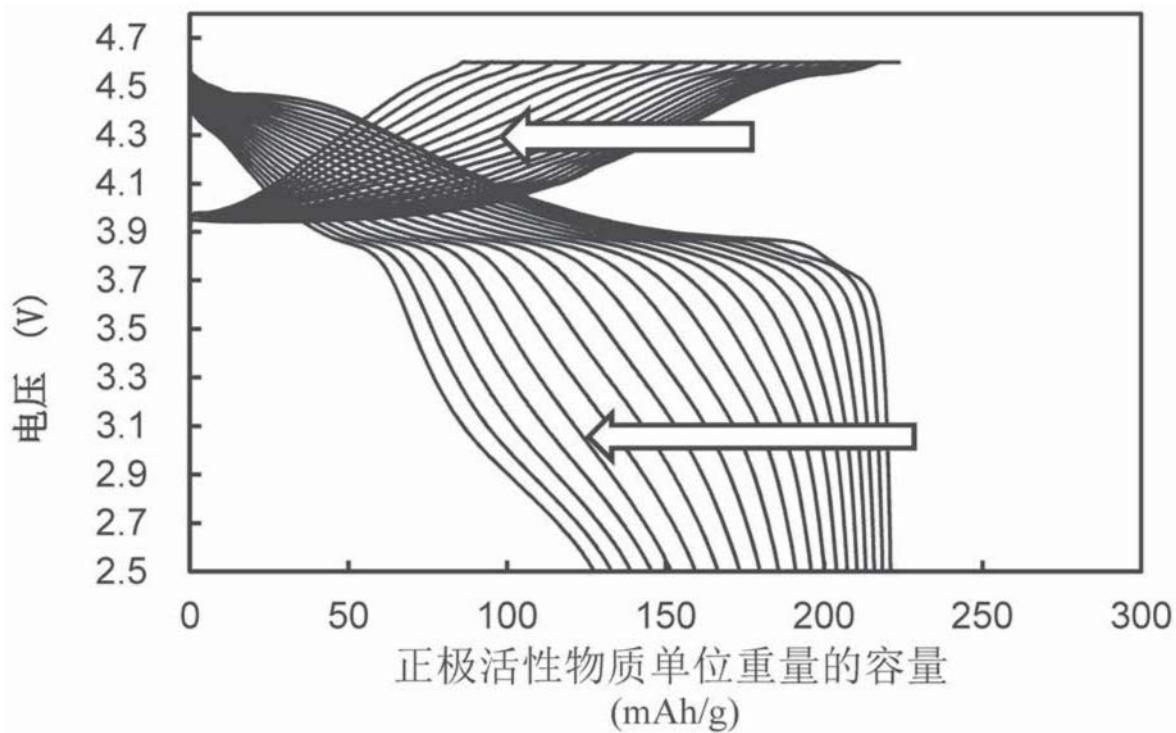


图34

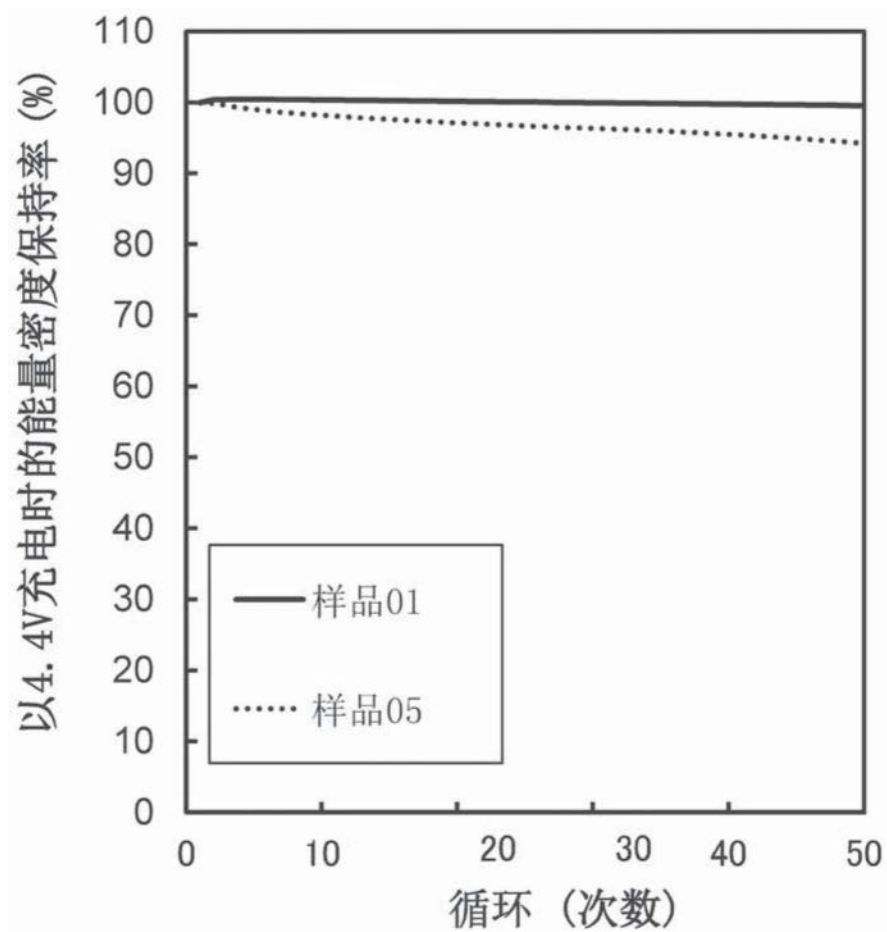


图35

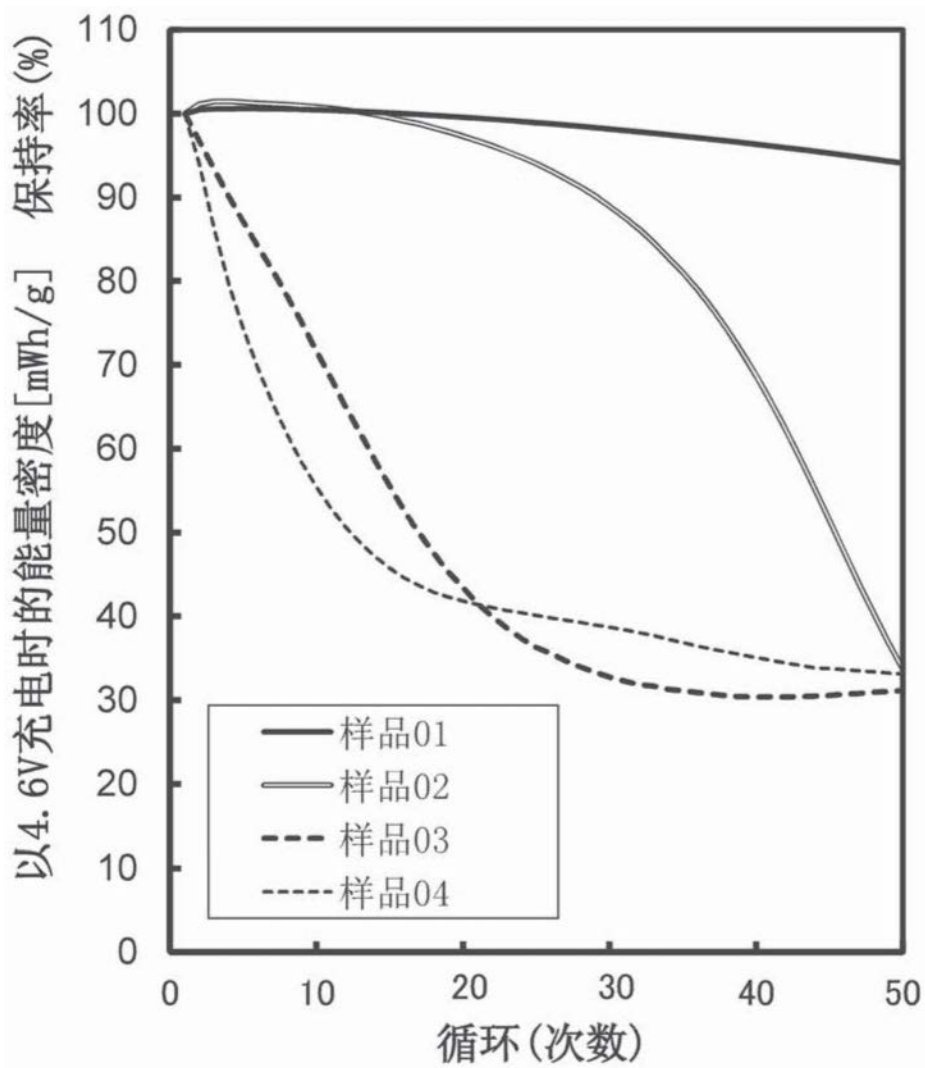


图36

Ti加热之前（样品06）

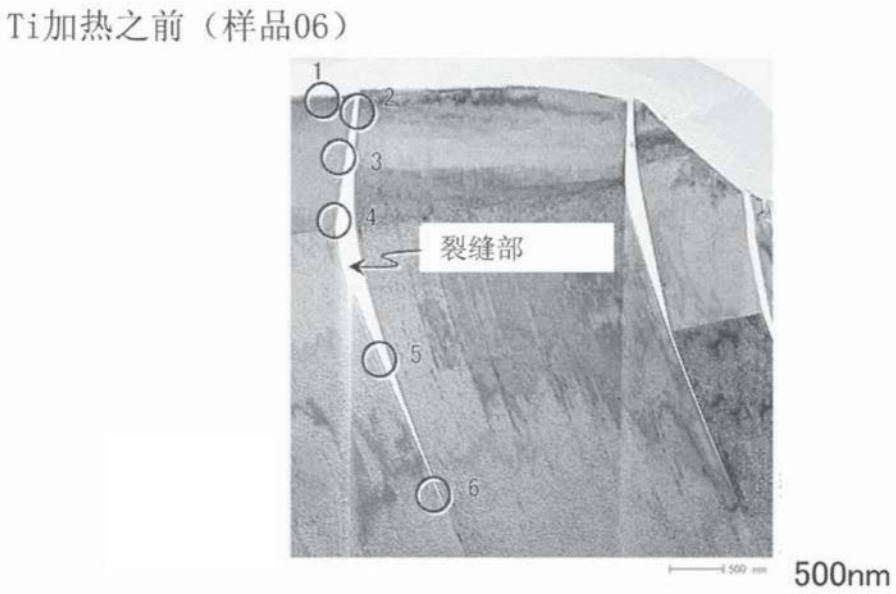


图37A

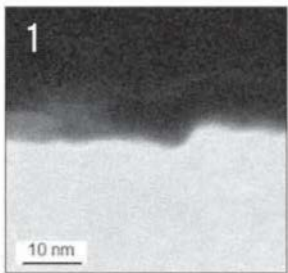


图37B1

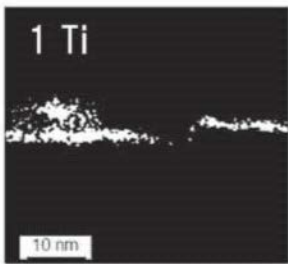


图37B2

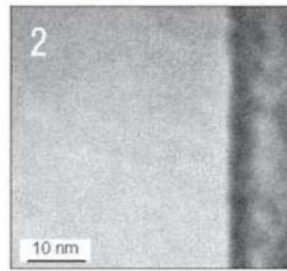


图37C1

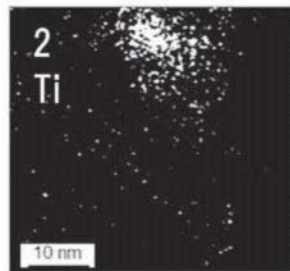


图37C2

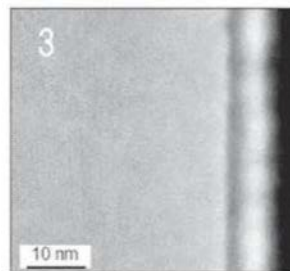


图37D1

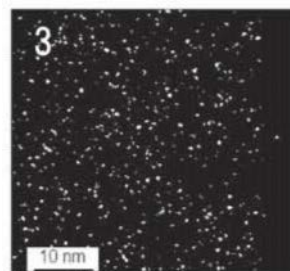


图37D2

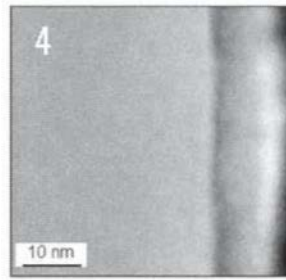


图37E1

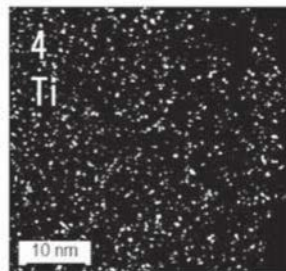


图37E2

Ti加热之后（样品07）

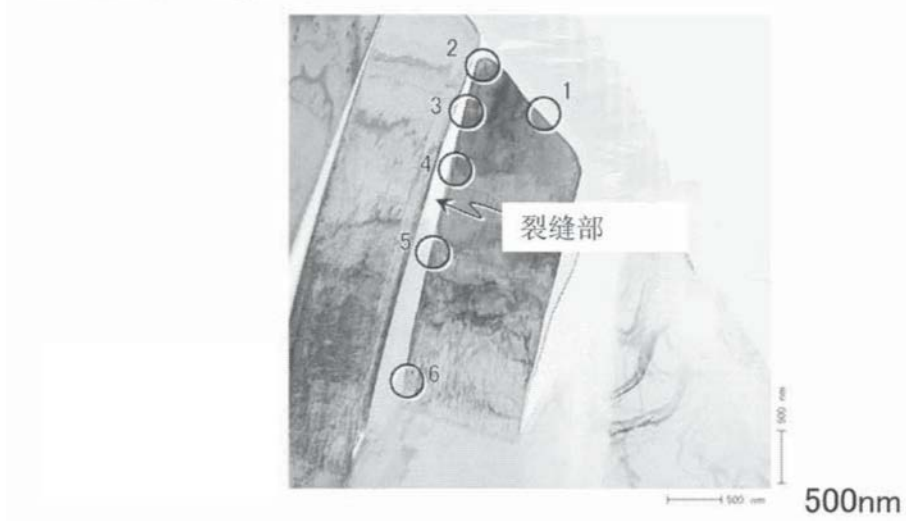


图38A

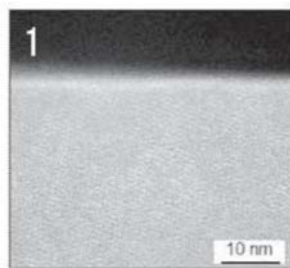


图38B1

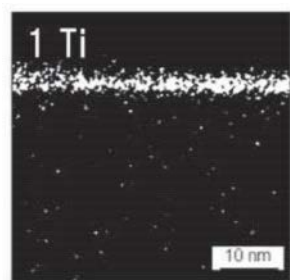


图38B2

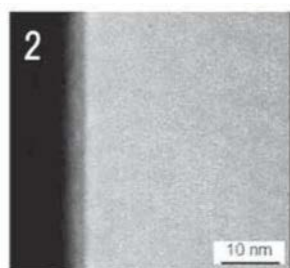


图38C1

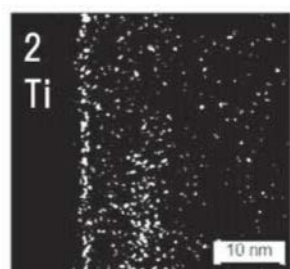


图38C2

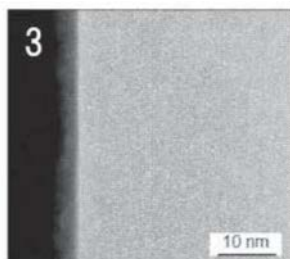


图38D1

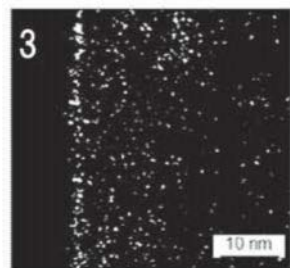


图38D2

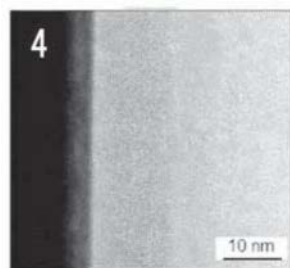


图38E1

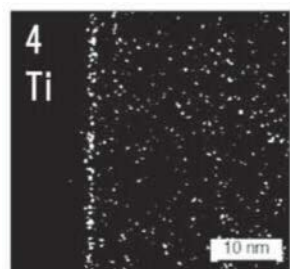


图38E2

Mg加热之前（样品06）

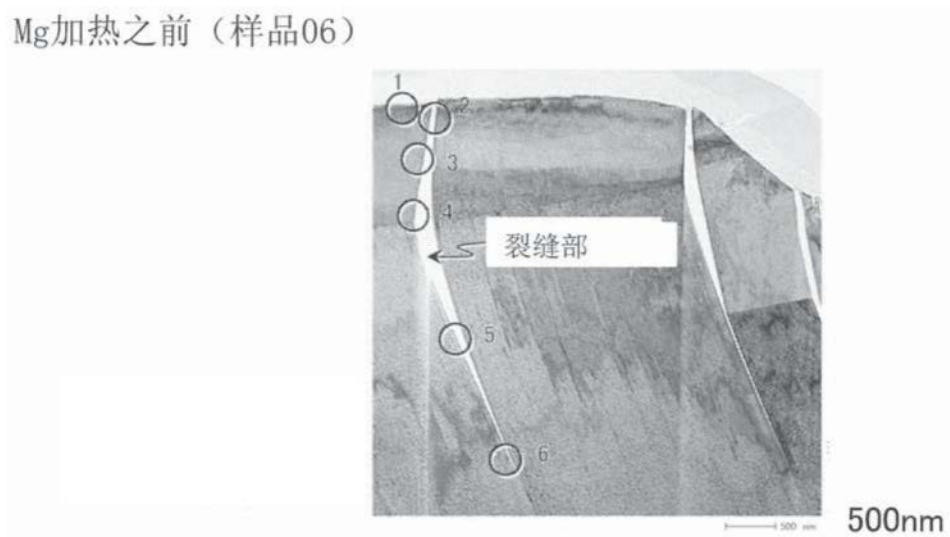


图39A

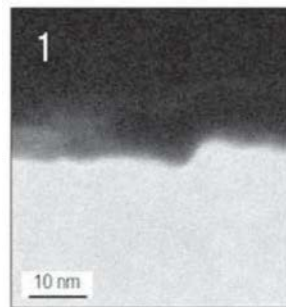


图39B1

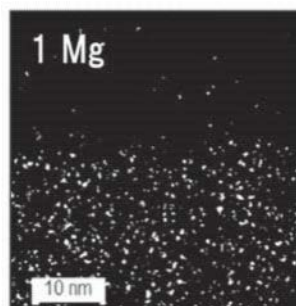


图39B2

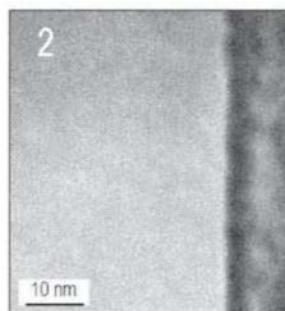


图39C1

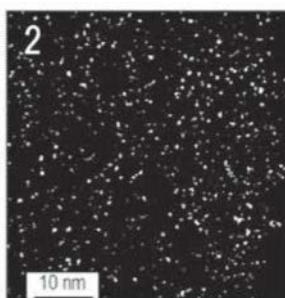


图39C2

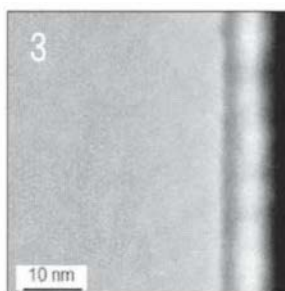


图39D1

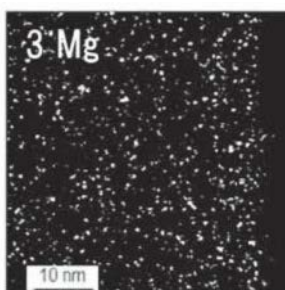


图39D2

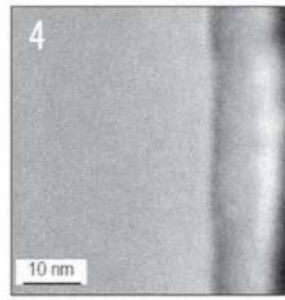


图39E1

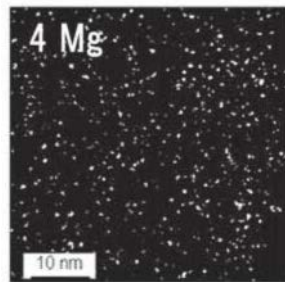


图39E2

Mg加热之后（样品07）

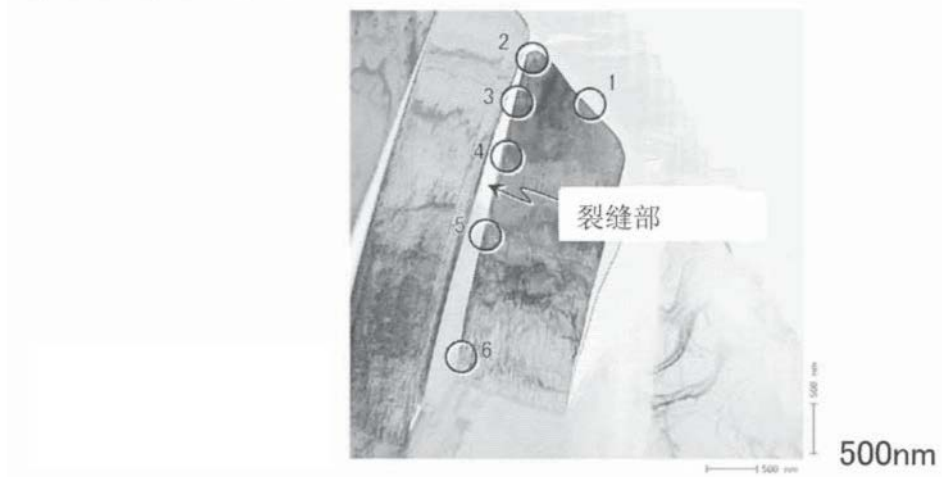


图40A

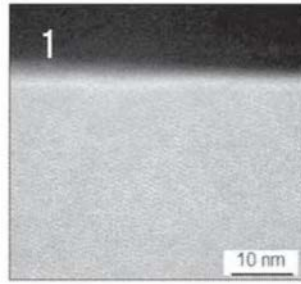


图40B1

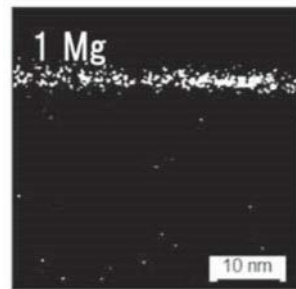


图40B2

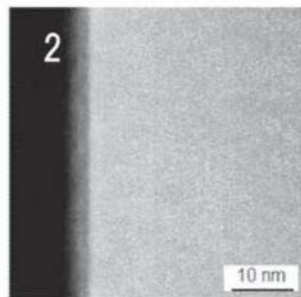


图40C1

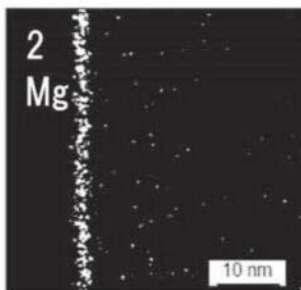


图40C2

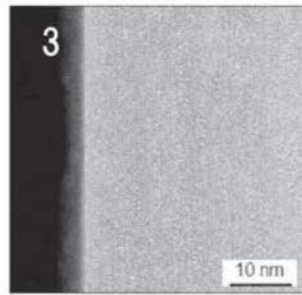


图40D1

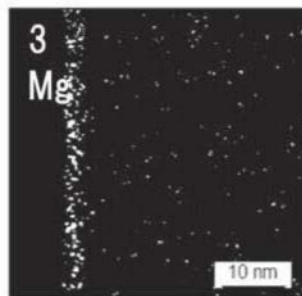


图40D2

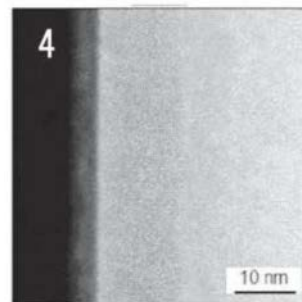


图40E1

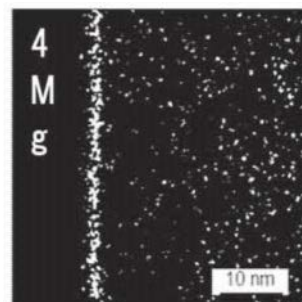


图40E2

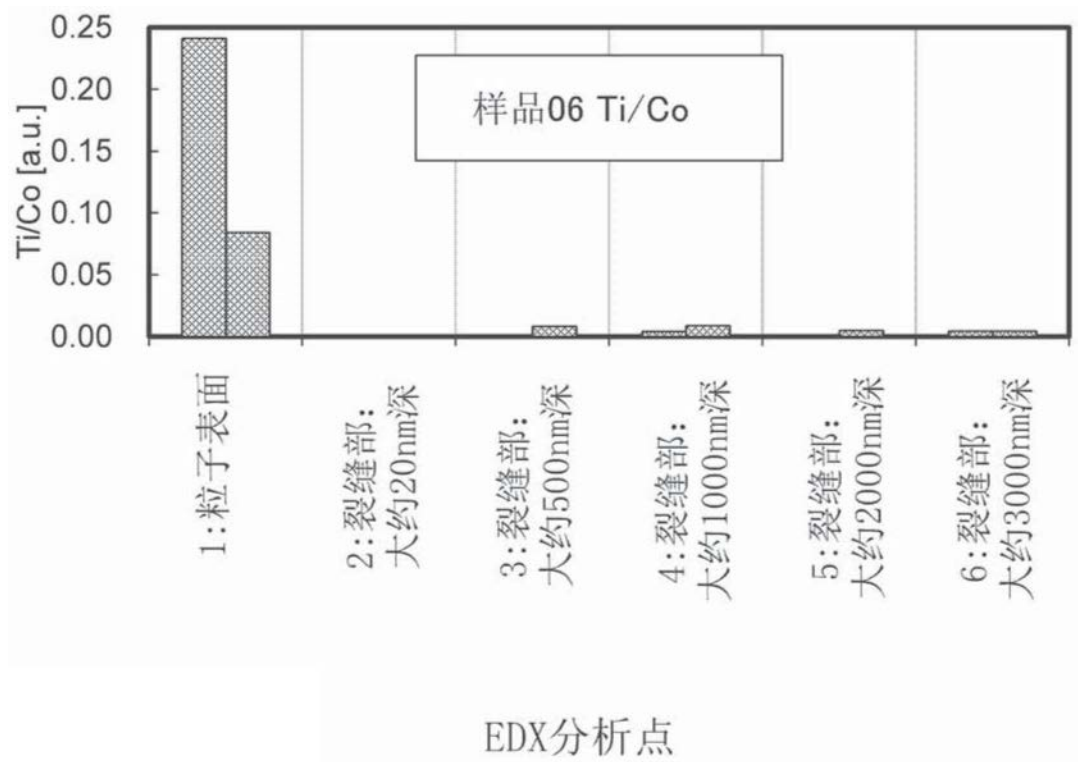


图41A

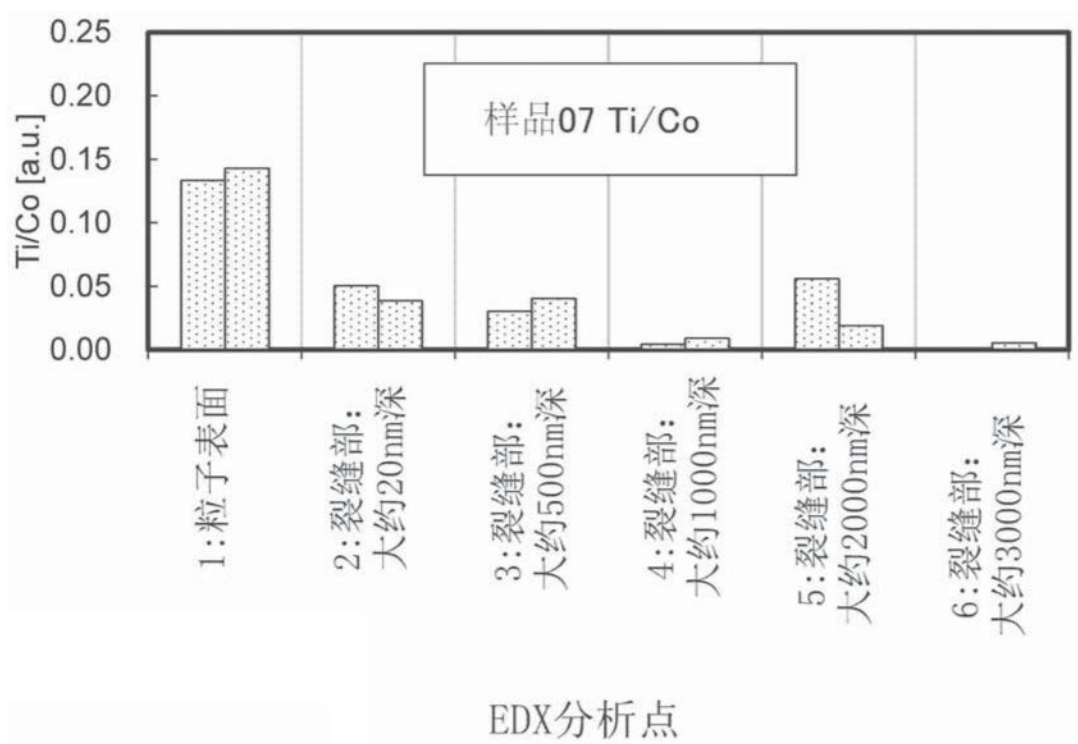


图41B

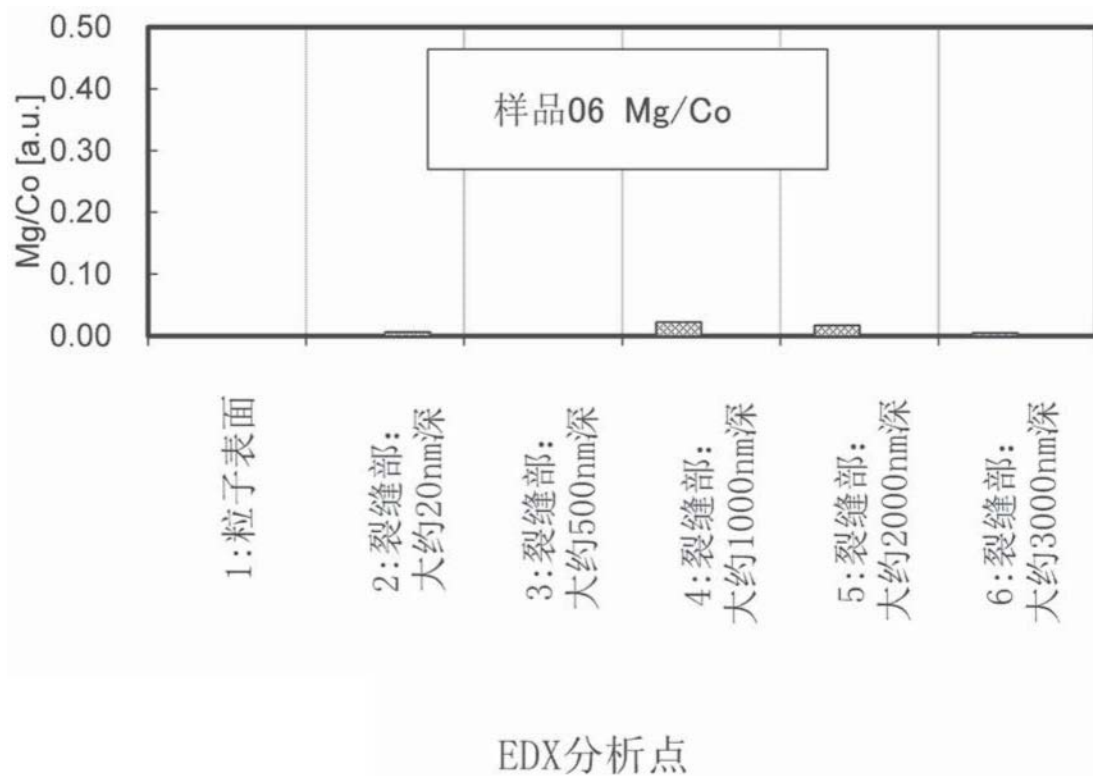


图42A

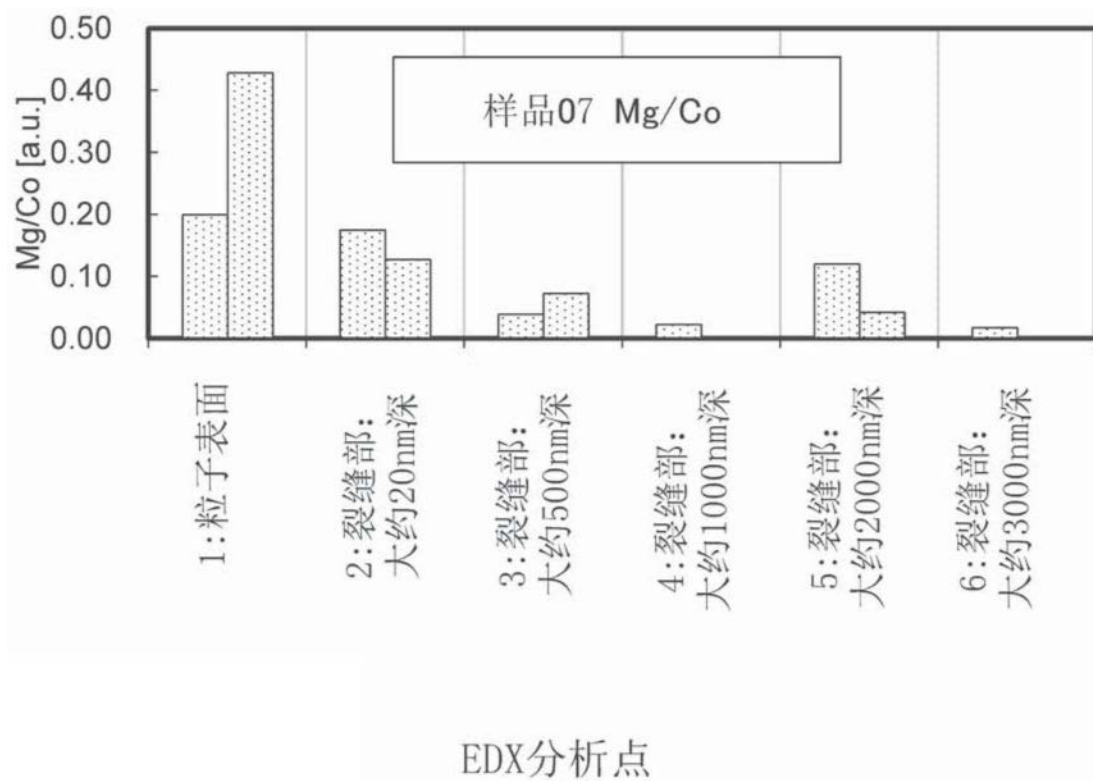


图42B

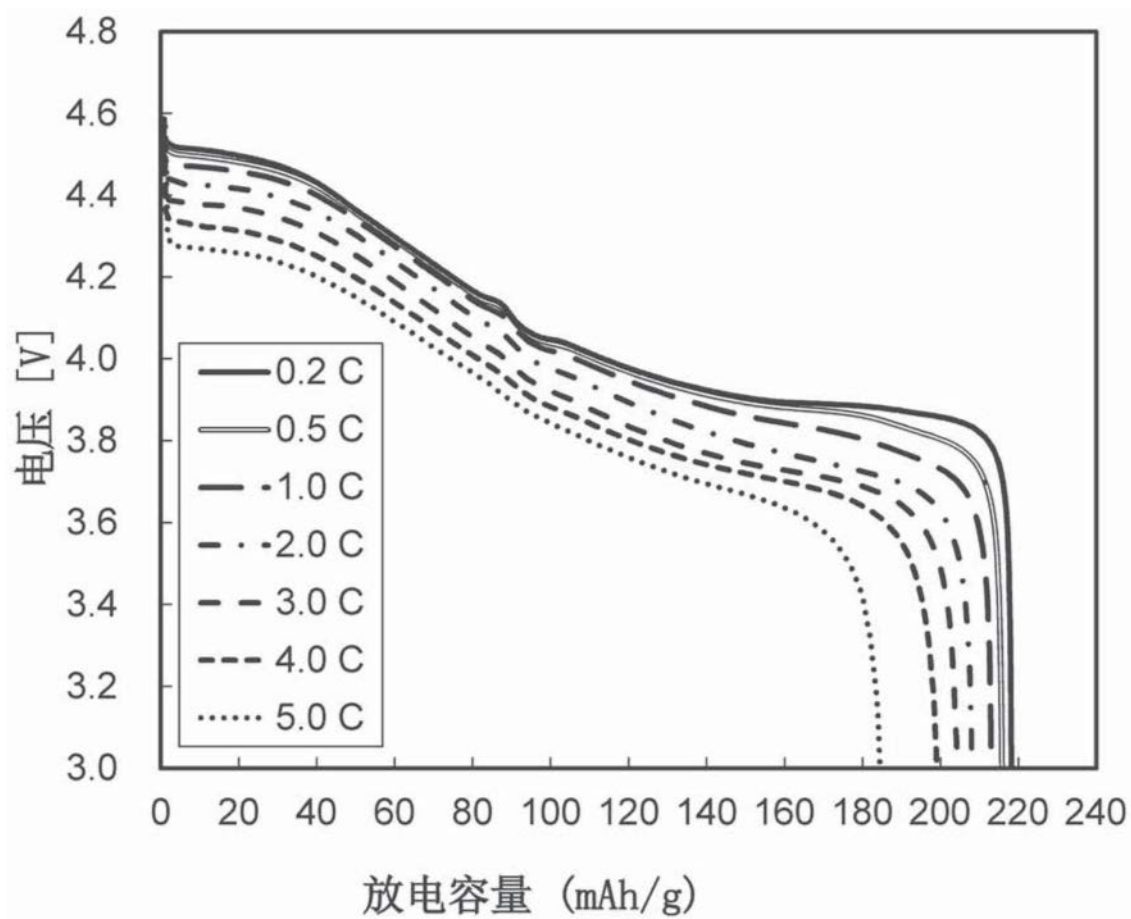


图43

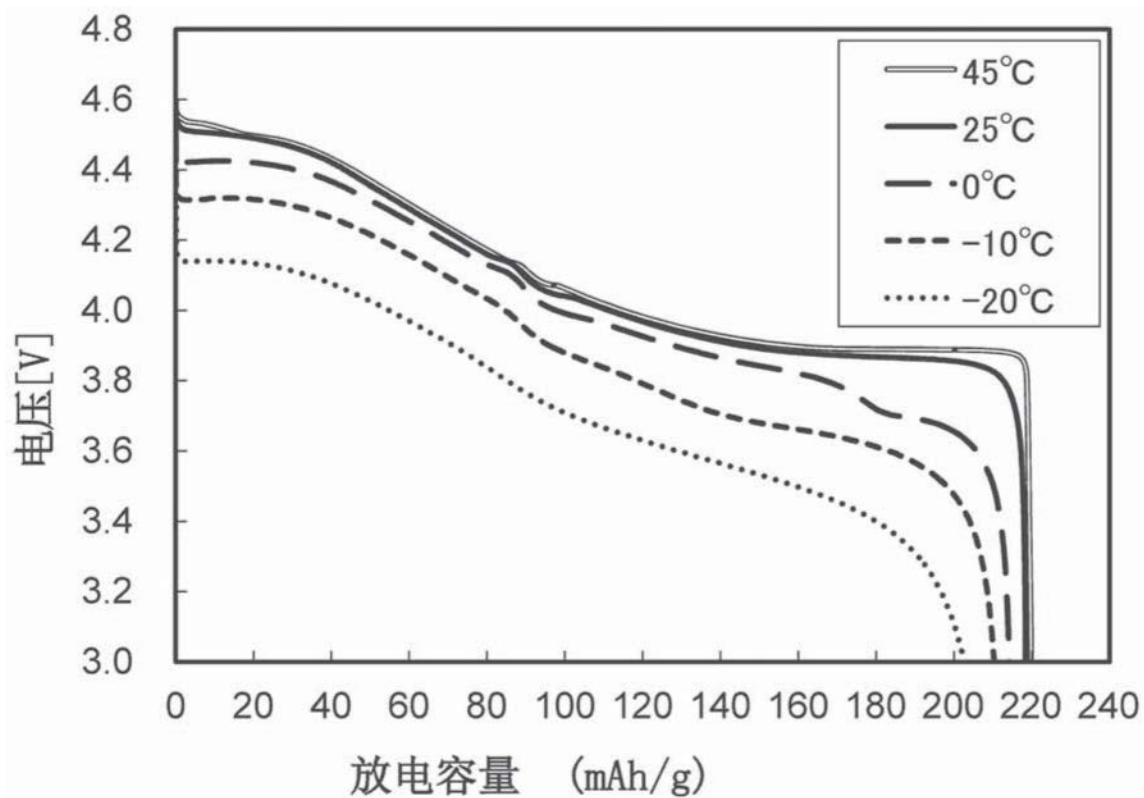


图44

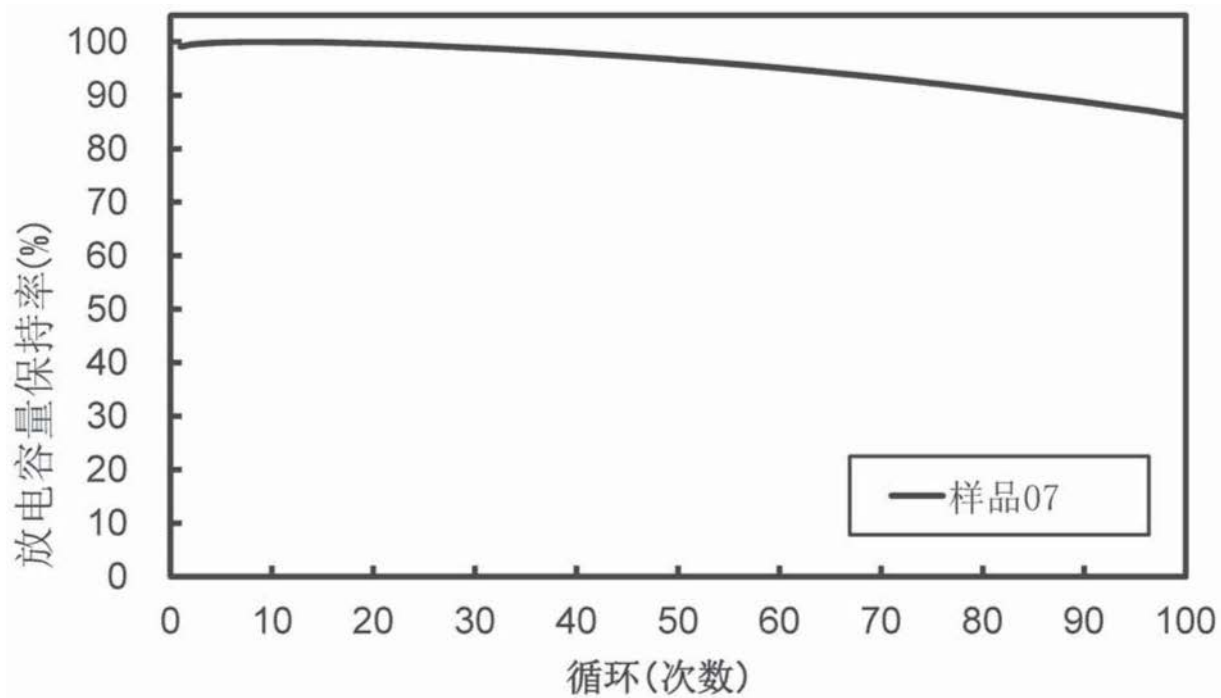


图45

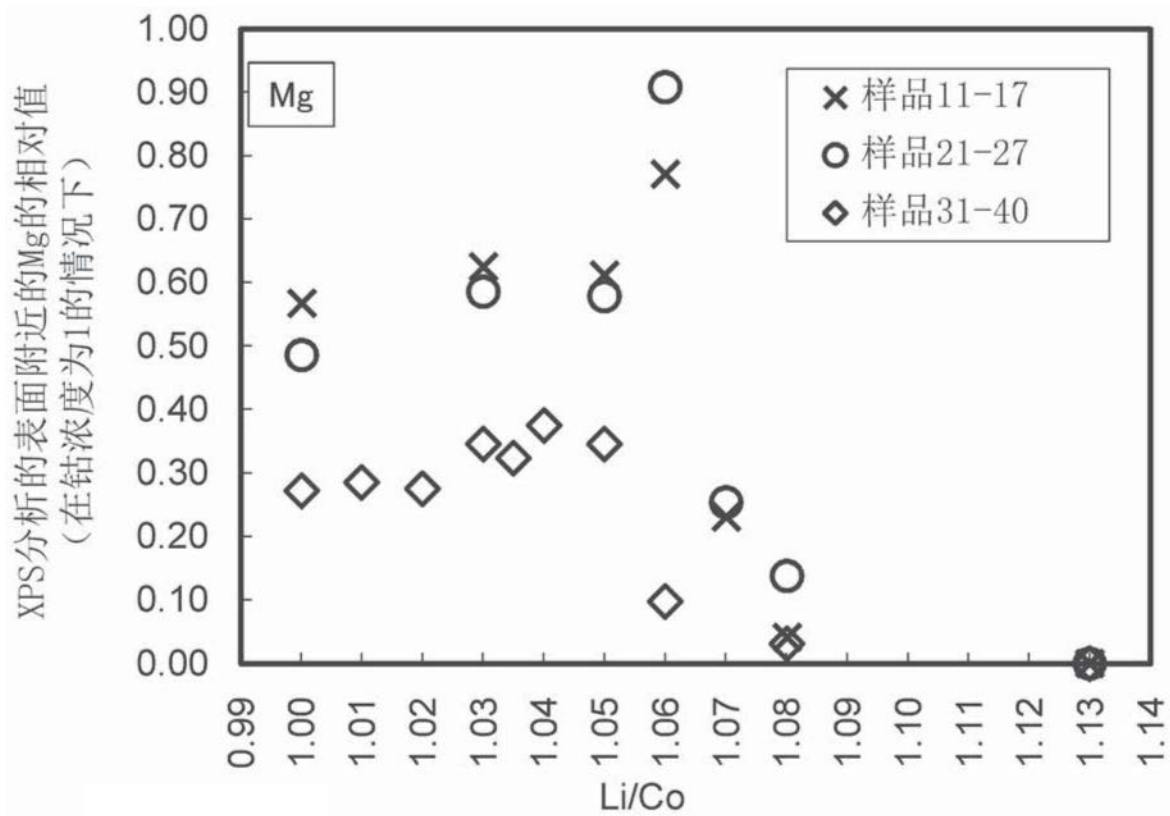


图46A

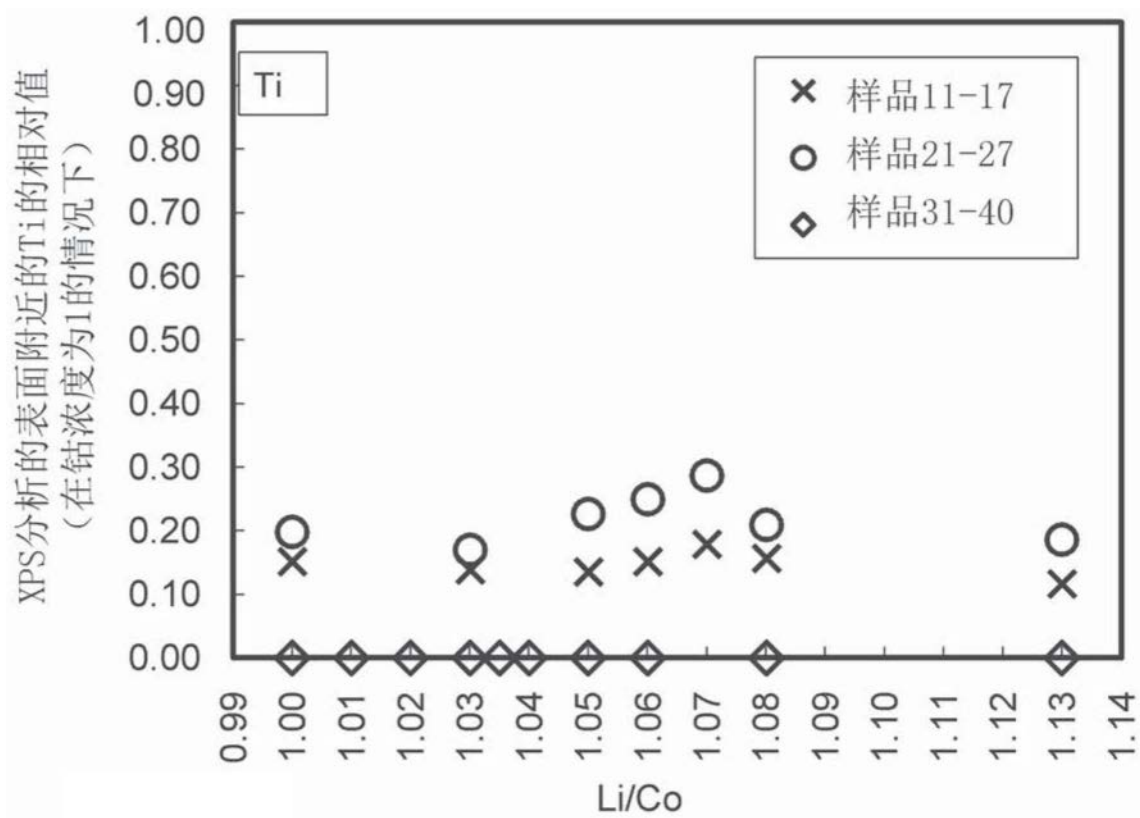


图46B

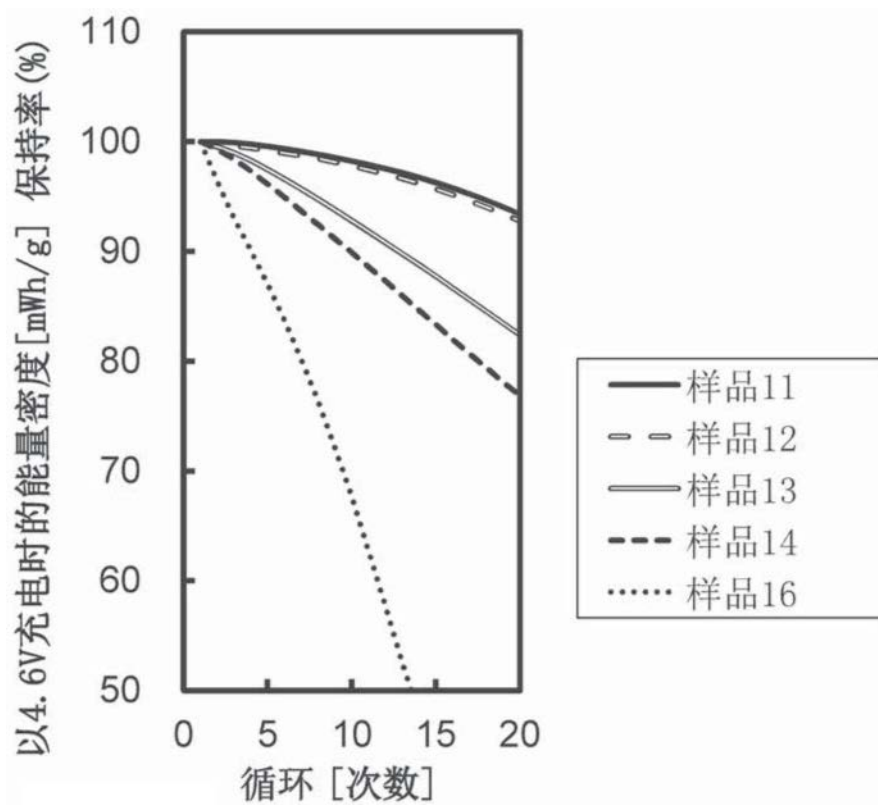


图47A

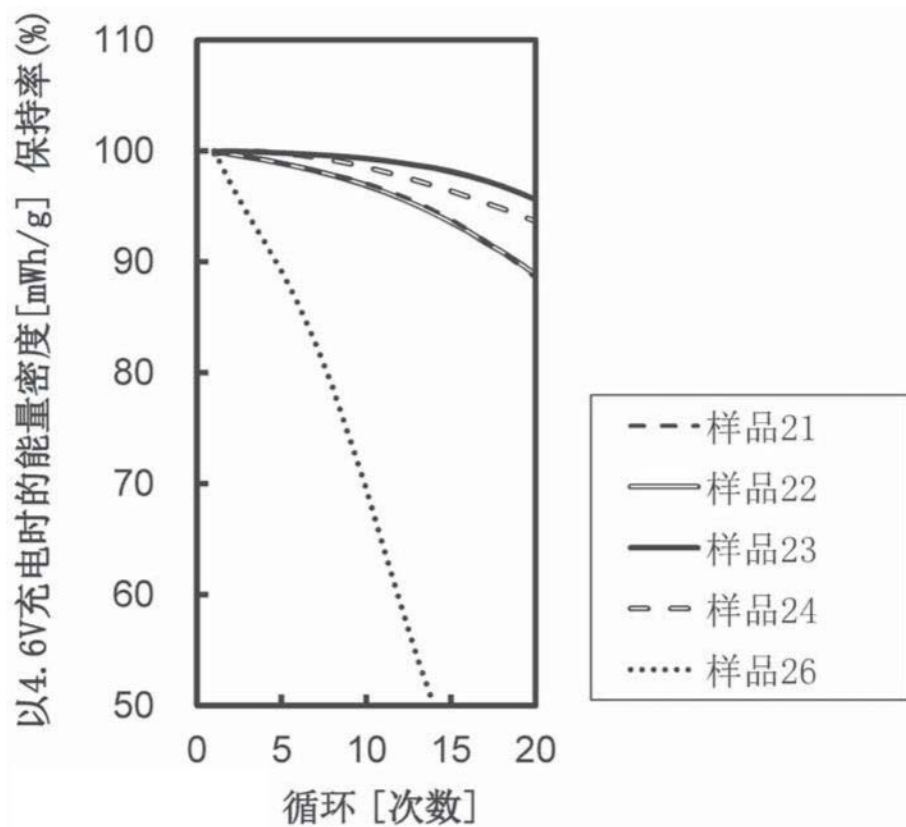


图47B

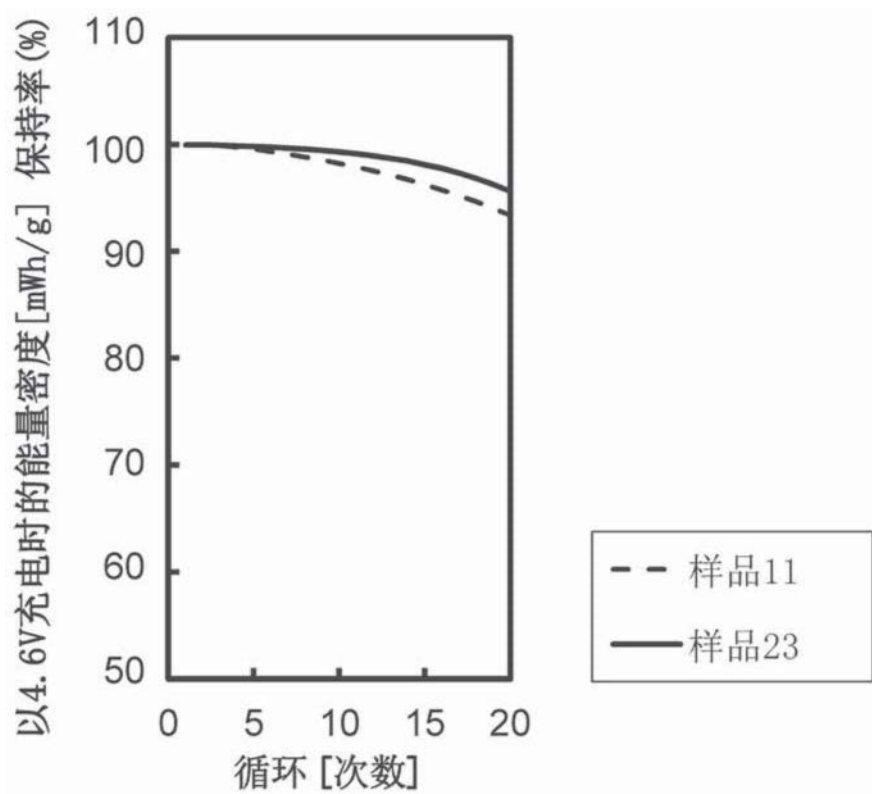


图48

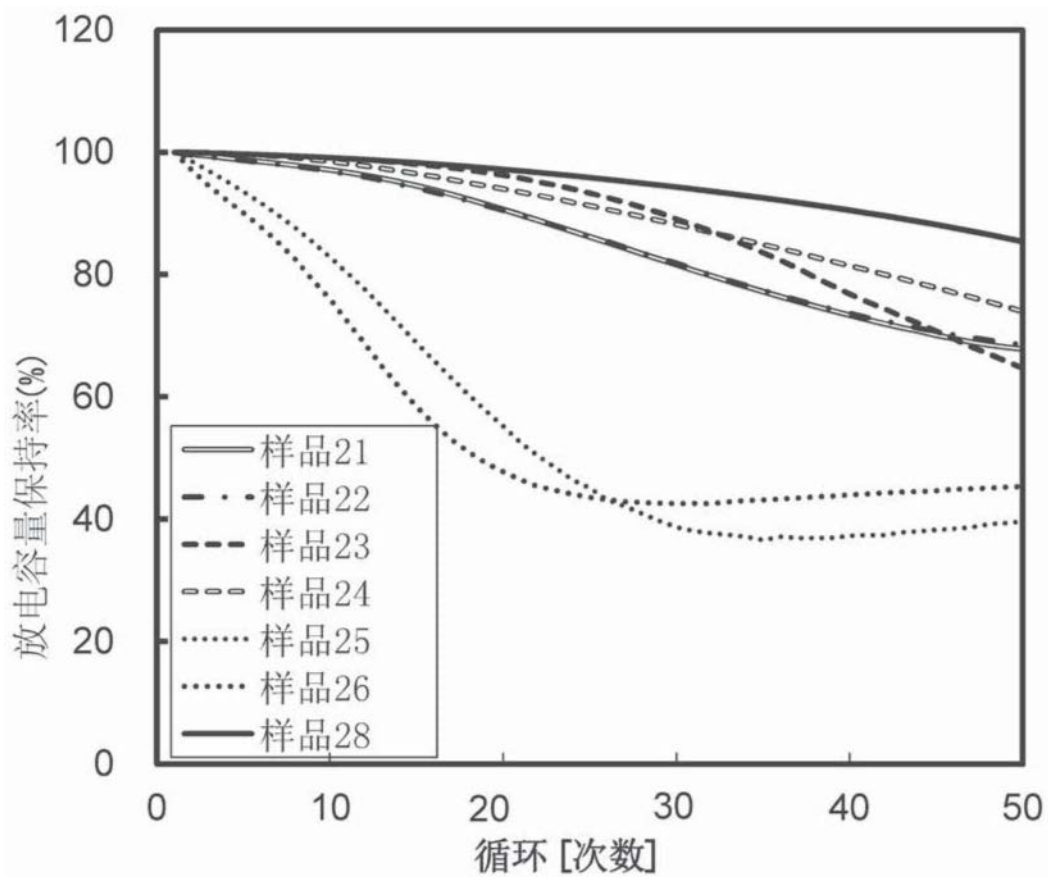


图49

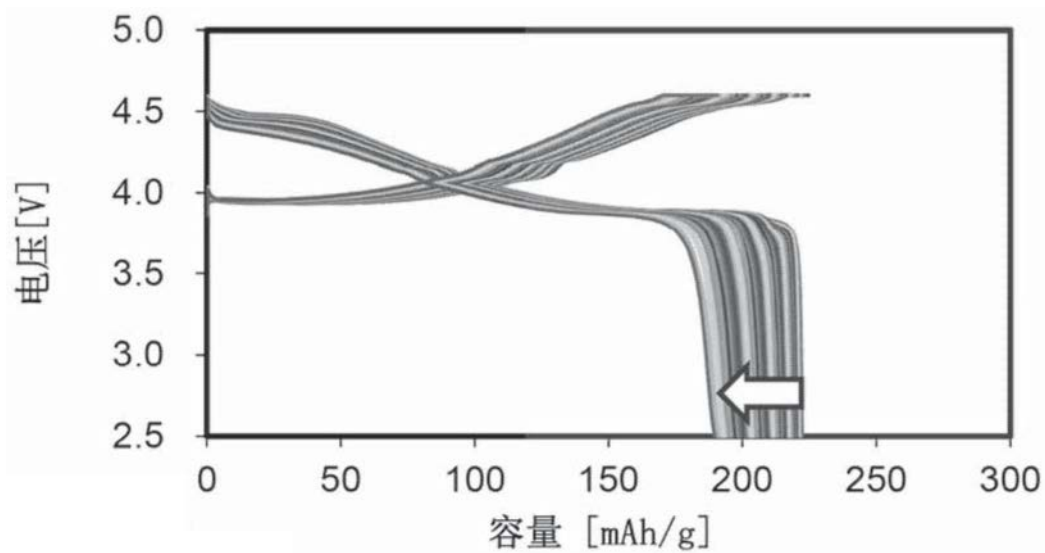


图50A

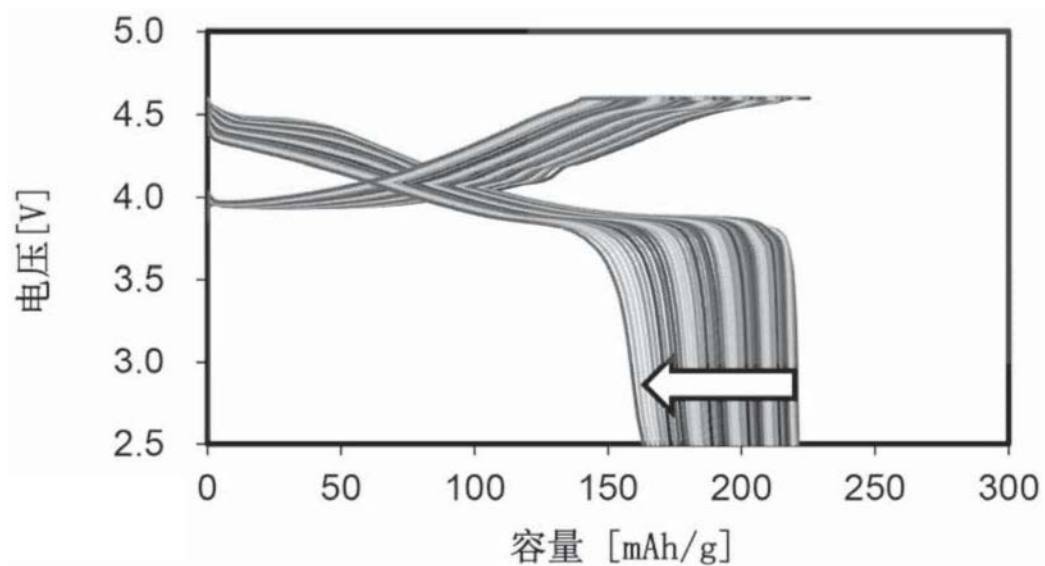


图50B

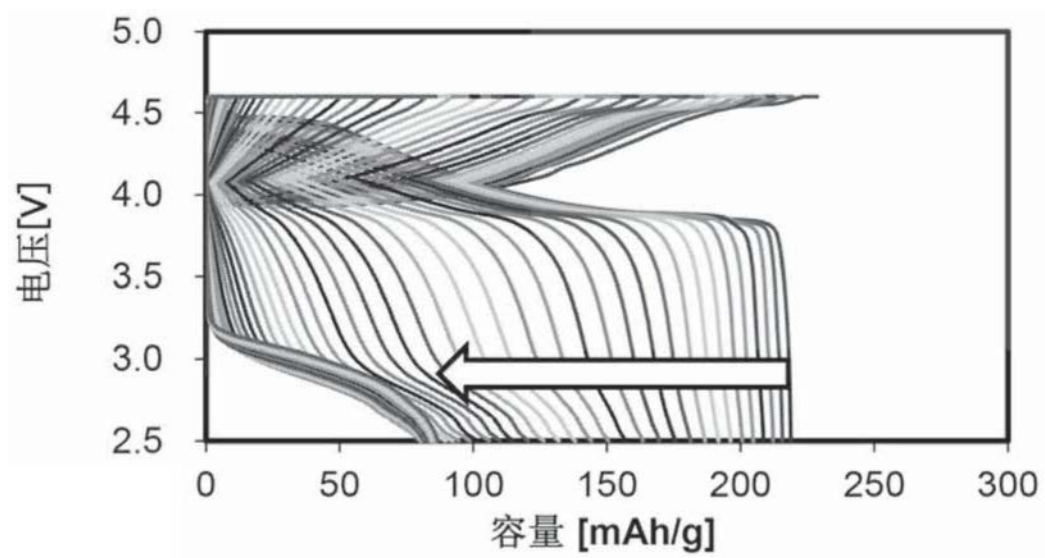


图50C

图51A

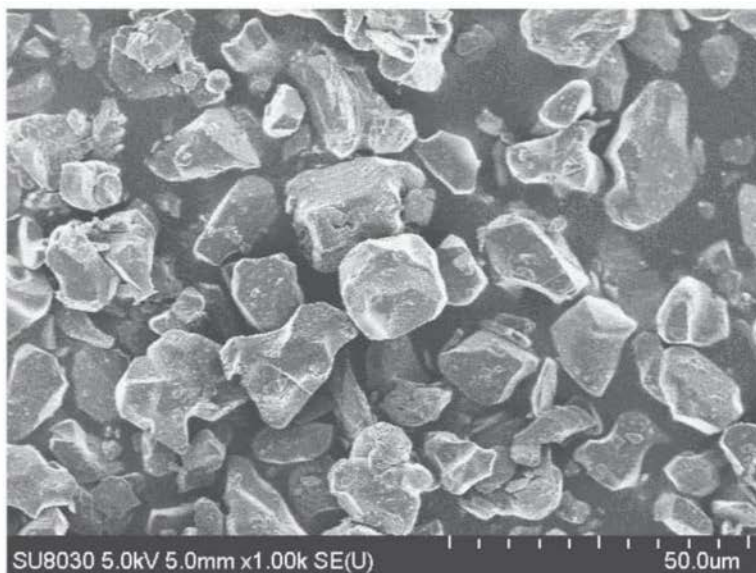


图51B

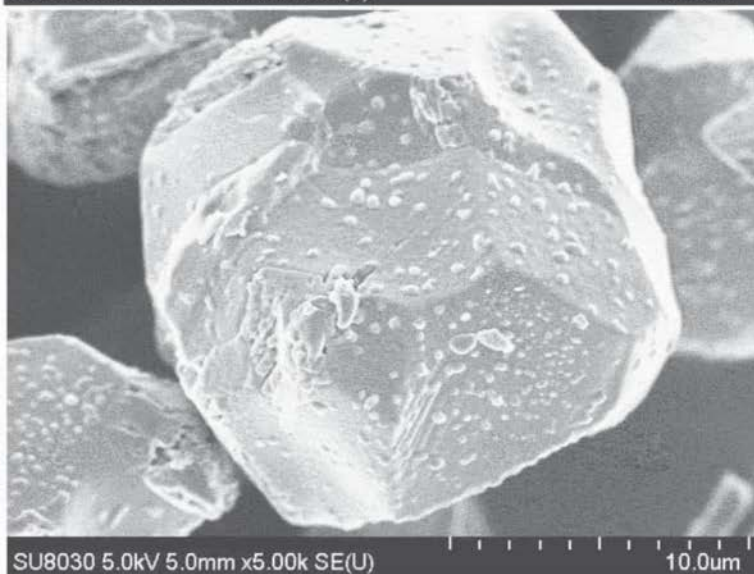
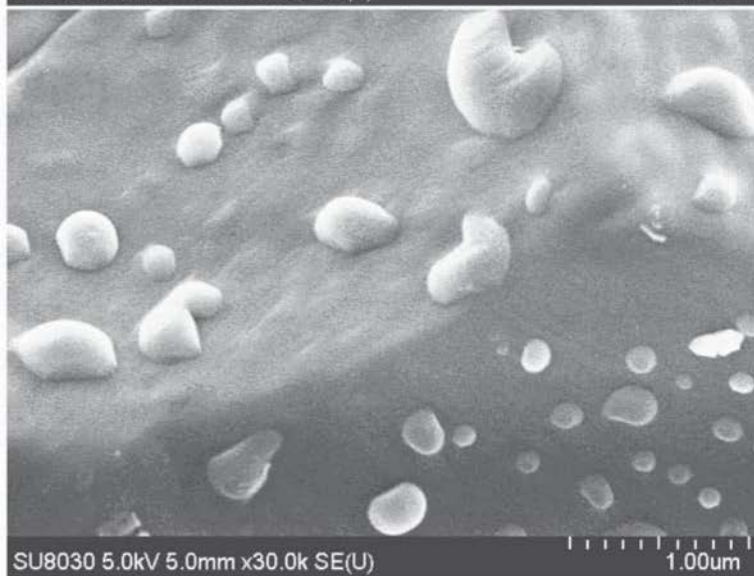


图51C



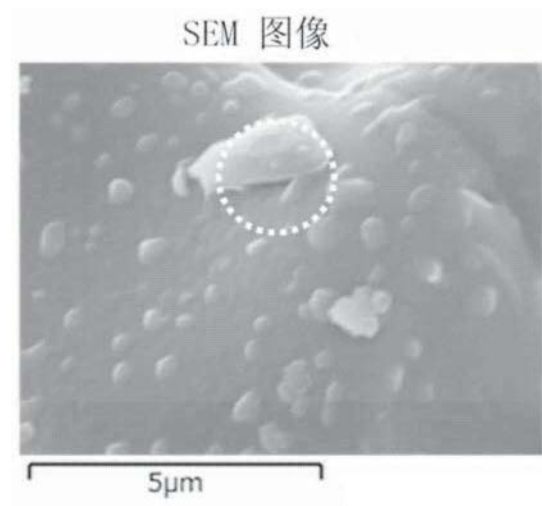


图52A-1

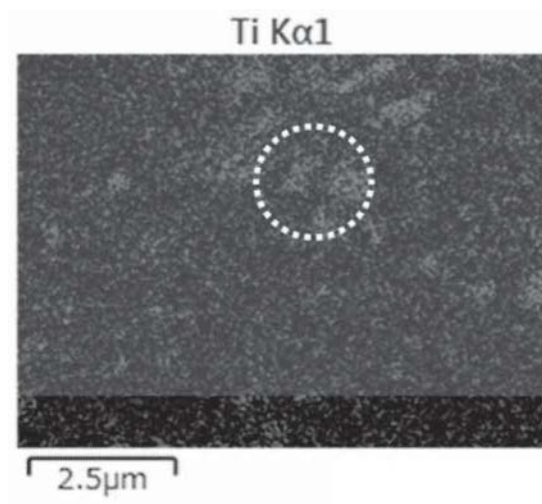


图52A-2

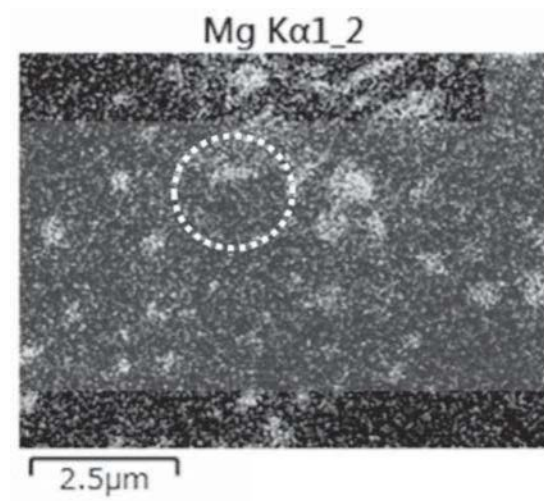


图52B-1

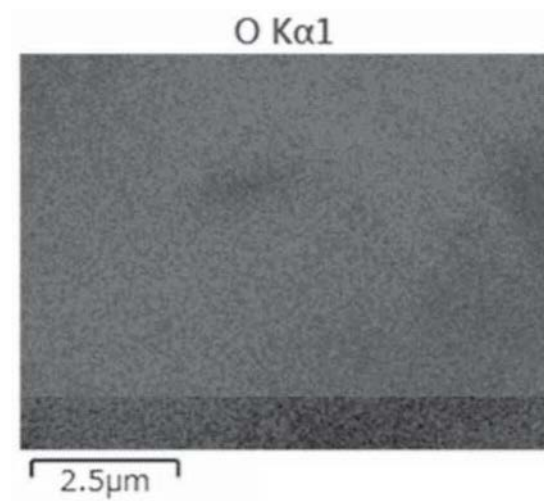


图52B-2

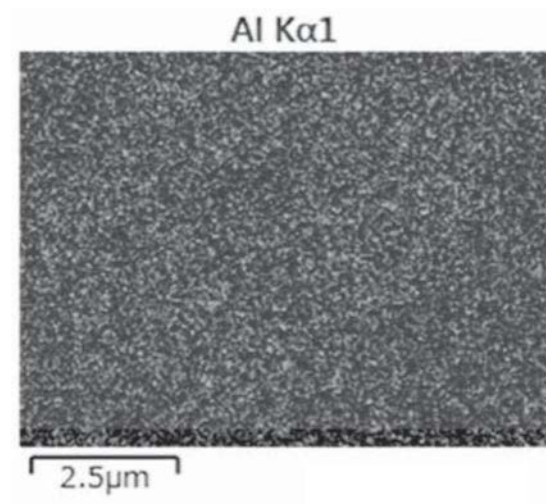


图52C-1

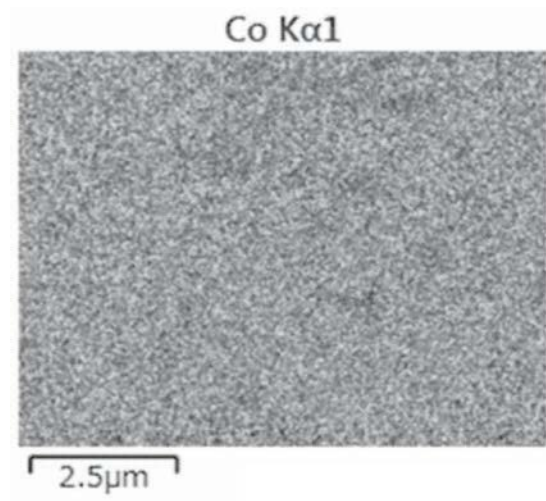


图52C-2

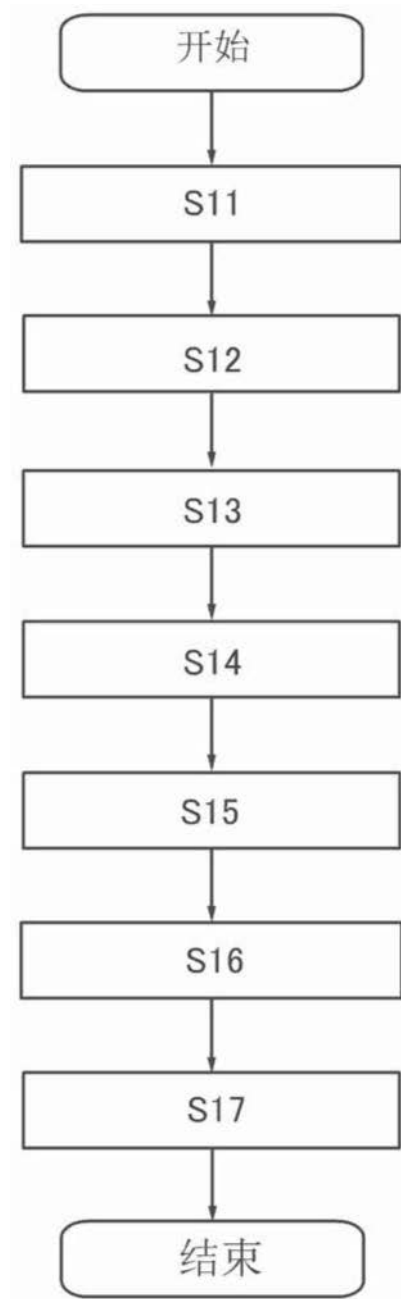


图53

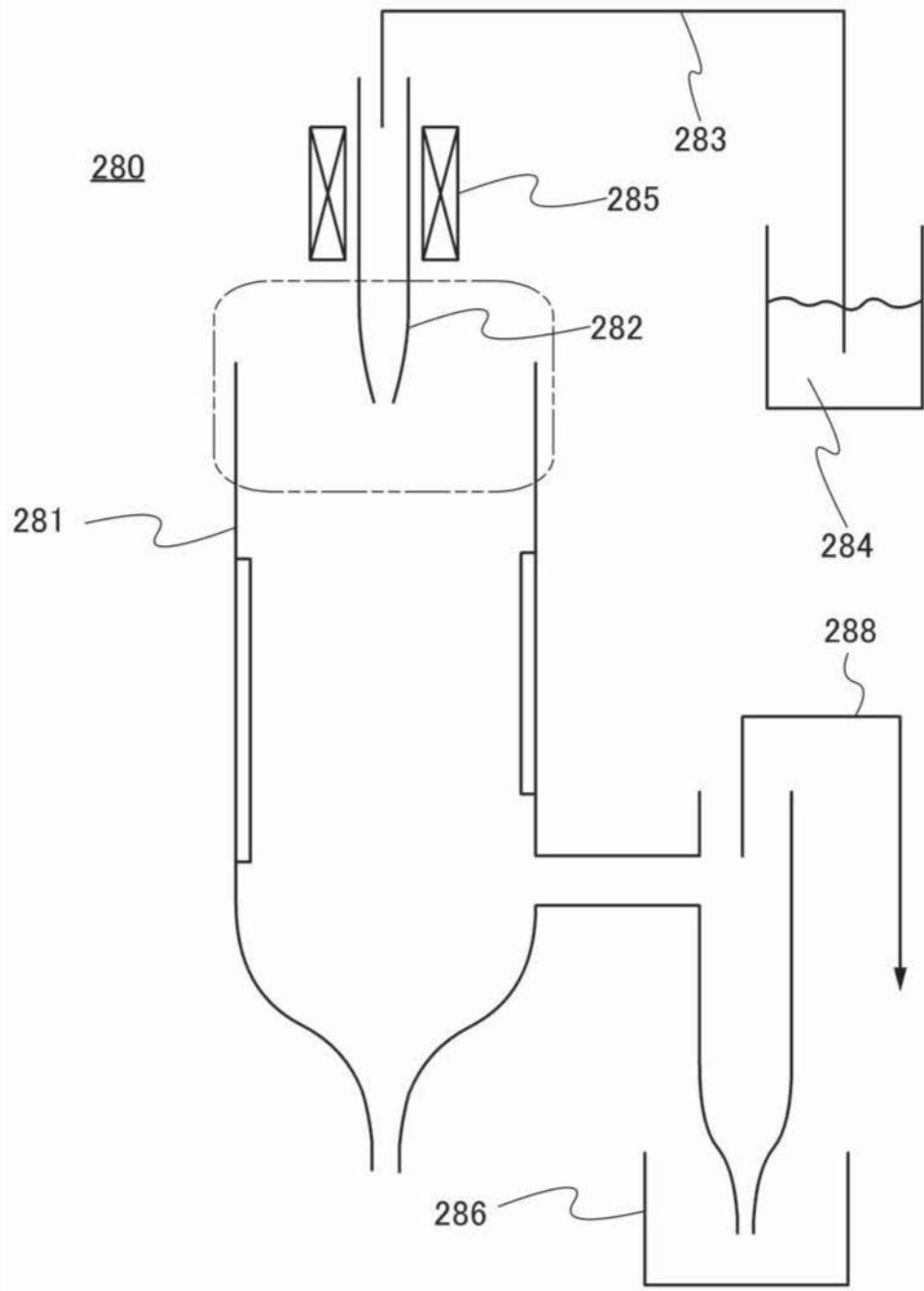


图54

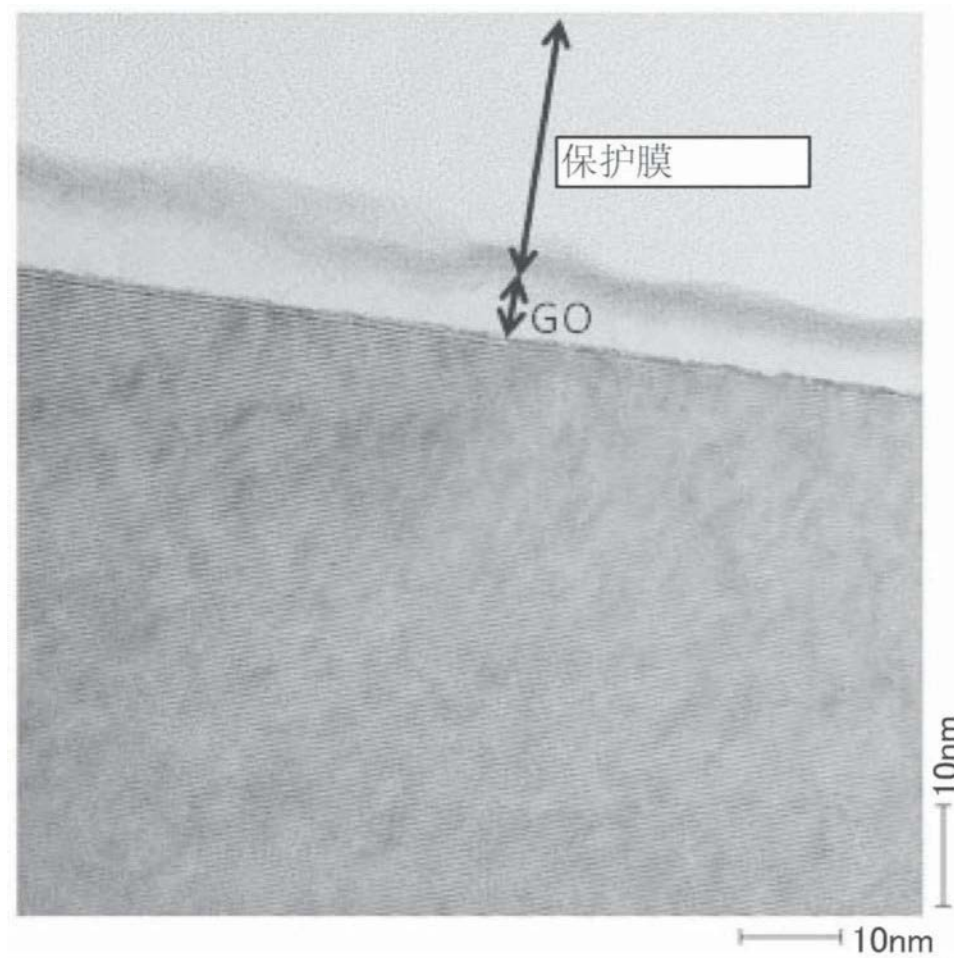


图55

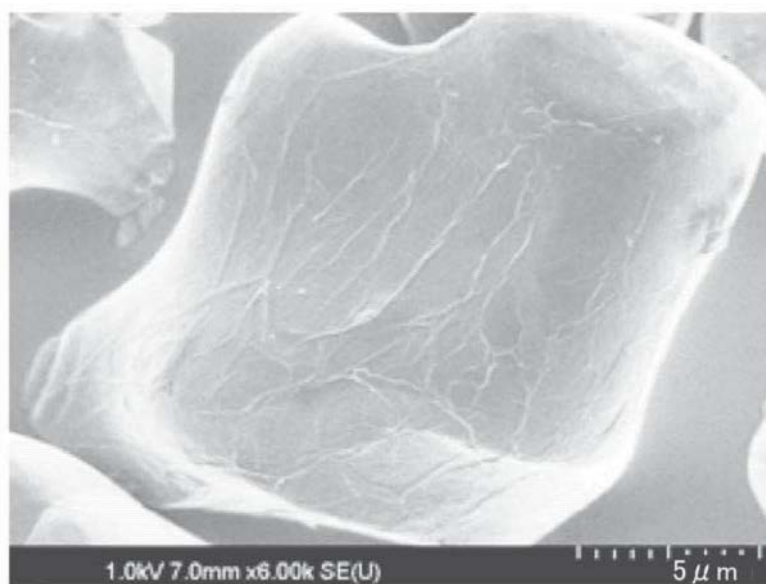


图56

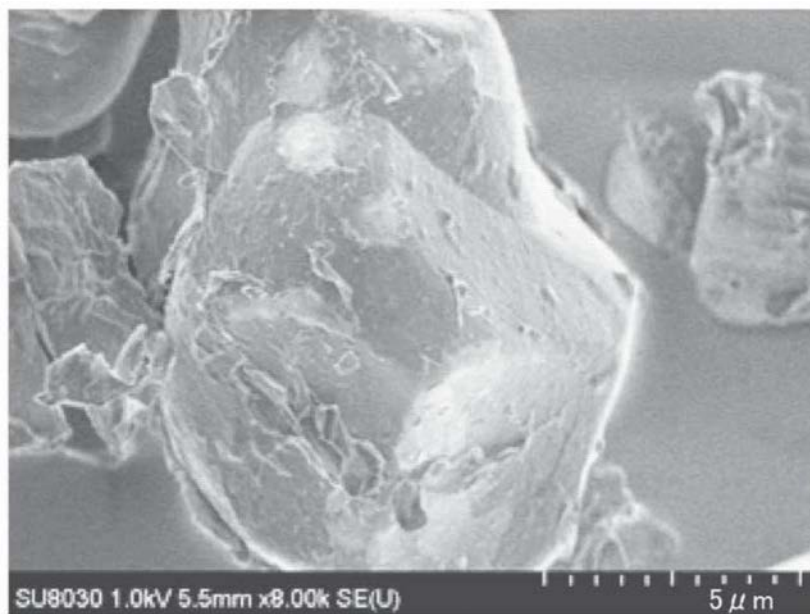


图57

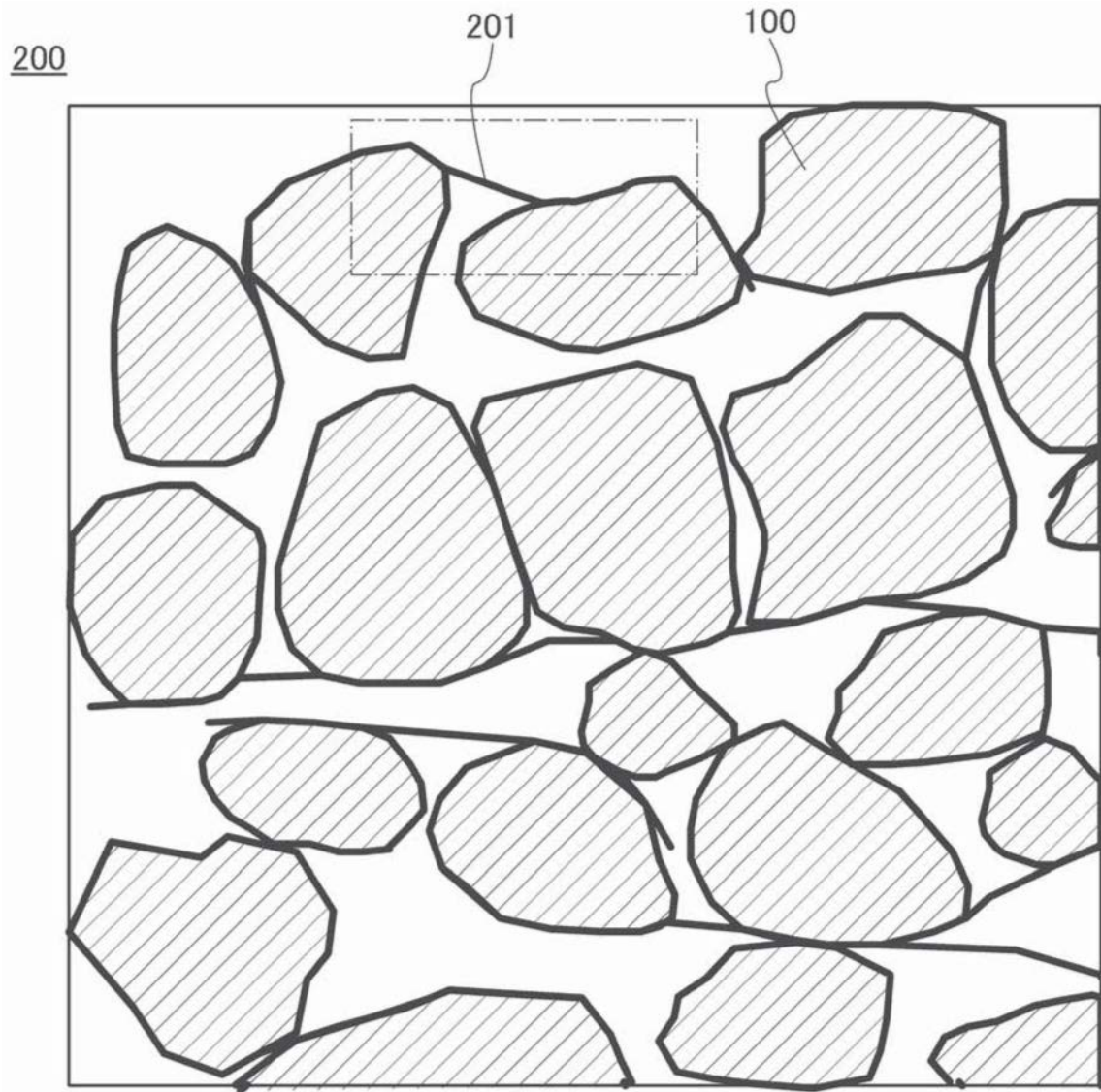


图58A

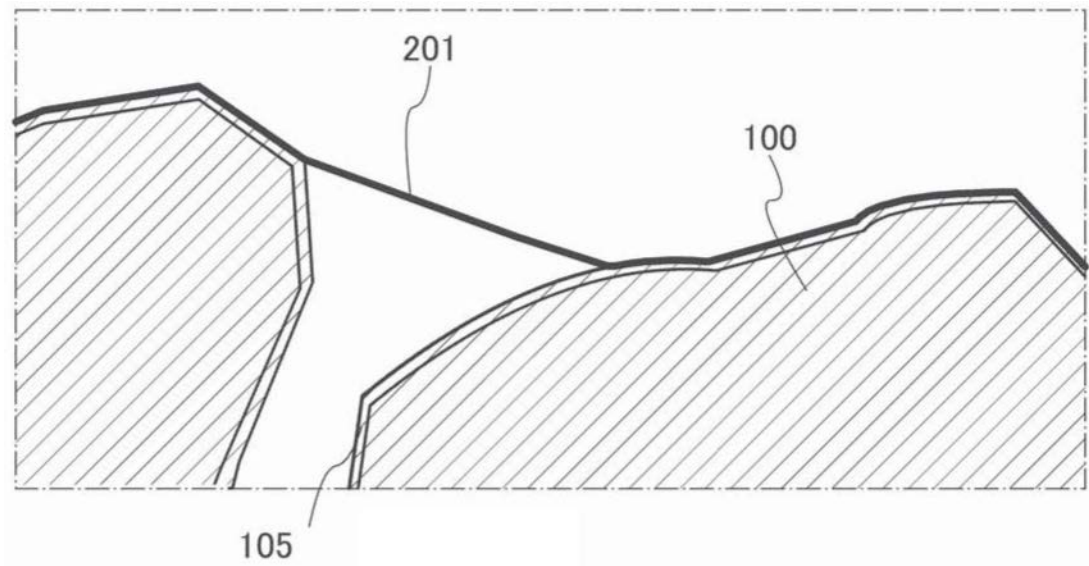


图58B