



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118402105 A

(43) 申请公布日 2024. 07. 26

(21) 申请号 202280083138.5

(22) 申请日 2022.12.16

(30) 优先权数据

2021-215434 2021.12.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2022/062346 2022.12.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/126750 JA 2023.07.06

(71) 申请人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川县

(72) 发明人 栗城和贵 斋藤圣矢 落合辉明

秋元健吾

(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 熊风 宋俊寅

(51) Int.Cl.

H01M 10/052 (2006.01)

H01G 11/06 (2006.01)

H01G 11/30 (2006.01)

H01G 11/70 (2006.01)

H01G 11/78 (2006.01)

H01G 11/86 (2006.01)

H01M 4/134 (2006.01)

H01M 4/1395 (2006.01)

H01M 4/40 (2006.01)

H01M 4/505 (2006.01)

H01M 4/525 (2006.01)

H01M 4/66 (2006.01)

H01M 50/105 (2006.01)

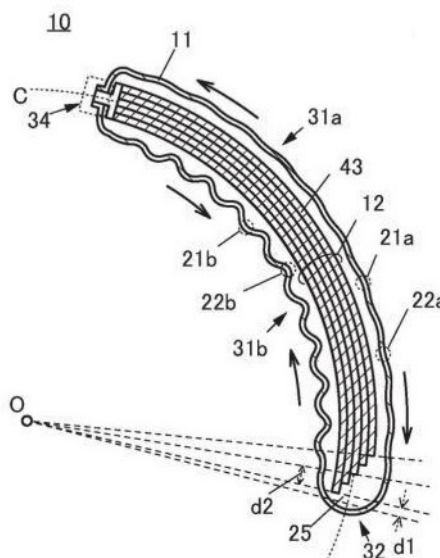
权利要求书1页 说明书26页 附图22页

(54) 发明名称

二次电池及电子设备

(57) 摘要

由于充电或放电时的弯曲导致正极或负极的相对错位,由此导致分布不均匀和电位偏差。作为负极不使用石墨而使用锂金属膜。通过蒸镀法或溅射法在负极集流体的一个面上沉积锂金属膜并以两个负极集流体的没有进行沉积的面彼此接触的方式构成叠层体。



1. 一种包括正极集流体、隔离体以及负极集流体的叠层体被外包装体围绕的二次电池,包括:

可弯曲的弯曲部,

其中,所述正极集流体上包括正极活性物质层,

所述负极集流体上包括负极活性物质层,

并且,所述负极活性物质层包括锂膜。

2. 根据权利要求1所述的二次电池,

其中所述负极活性物质层通过蒸镀法或溅射法形成。

3. 根据权利要求1所述的二次电池,

其中所述外包装体是经压花加工而具有相交的槽或平行的槽的薄膜。

4. 根据权利要求1所述的二次电池,

其中所述叠层体包括第一负极集流体以及与所述第一负极集流体接触的第二负极集流体的叠层。

5. 根据权利要求1所述的二次电池,

其中所述锂膜的厚度为100nm以上且10 $\mu$ m以下。

6. 根据权利要求1所述的二次电池,

其中所述正极活性物质层包含中值粒径为10 $\mu$ m以下的钴酸锂。

7. 根据权利要求1所述的二次电池,

其中所述正极活性物质层包括包含镍、钴以及锰的正极活性物质的粒子。

8. 一种电子设备,包括权利要求1所述的二次电池。

## 二次电池及电子设备

### 技术领域

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

[0002] 另外,本发明的一个方式涉及一种包括二次电池及电池控制电路的蓄电系统。另外,本发明的一个方式涉及一种包括蓄电系统的电子设备及车辆。

[0003] 注意,在本说明书中,蓄电装置是指具有蓄电功能的所有元件以及装置。例如,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。

[0004] 注意,在本说明书中,电子设备是指具有蓄电装置的所有装置,具有蓄电装置的电光装置、具有蓄电装置的信息终端装置等都是电子设备。

### 背景技术

[0005] 近年来,以锂离子二次电池、锂离子电容器或空气电池为代表的各种蓄电装置的研究开发日益火热。尤其是,随着以移动电话、智能手机、平板电脑或笔记本个人计算机为代表的便携式信息终端、便携式音乐播放器、数码相机、医疗设备、新一代清洁能源汽车(混合动力汽车(HV)、电动汽车(EV)或插电式混合动力汽车(PHV))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,作为能够充电的能量供应源,成为现代信息化社会的必需品。

[0006] 专利文献1公开了可弯曲二次电池。

[先行技术文献]

[专利文献]

[0007] [专利文献1]日本专利申请公开第2015-130650号公报

### 发明内容

发明所要解决的技术问题

[0008] 近年来,对使用者携带的电子设备或使用者穿戴的电子设备的开发非常活跃。

[0009] 使用者携带的电子设备或使用者穿戴的电子设备将作为蓄电装置的一个例子的一次电池或二次电池用作电源而工作。对使用者携带的电子设备期待可长时间利用,因此可以使用大容量的二次电池。但是当将大容量的二次电池内置于电子设备时,因为大容量的二次电池体积较大,所以有重量及体积大的问题。于是,对能够内置于携带的电子设备的的小型或薄型且大容量的二次电池进行了开发。

[0010] 此外,一些随身携带的电子设备具有可折叠的结构以实现小型化。大多数情况下,在可折叠的电子设备中,以以铰链部为代表的折叠区域为边界包括多个框体。

[0011] 在现有技术中,由于在以铰链部为代表的折叠区域中不能配置二次电池,在对可折叠器件与不可折叠器件进行比较时,即使使用相同大小的电子设备,可内置的二次电池的容量也不同。在现有技术中,可对折的可折叠器件以折叠区域为边界,将一个或多个不可弯曲的二次电池分别内置在一个或多个框体中。在一个框体中仅配置一个不可弯曲的二次电池的情况下,难以增大二次电池的容量。此外,在将多个不可弯曲的二次电池分别内置在多个框体中的情况下,部件个数增加,例如,当内置用来控制多个二次电池间的平衡的控制电路或连接电路时,难以实现小型化。

[0012] 于是,本发明的一个方式的目的之一是提供一种适用于可折叠或可弯曲的电子设备的可弯曲二次电池。

[0013] 此外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种充放电循环特性良好的锂离子二次电池及其制造方法。此外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种安全性或可靠性高的二次电池及其制造方法。

[0014] 注意,这些目的的记载不妨碍其他目的的存在。注意,本发明的一个方式并不需要实现所有上述目的。注意,可以从说明书、附图、权利要求书的记载中抽取上述目的以外的目的。

#### 解决技术问题的手段

[0015] 在可折叠电子设备中,使用者可以在折叠状态下进行二次电池的充电并在展开状态下使用该电子设备来进行二次电池的放电。因此,假设将可弯曲二次电池安装在可折叠电子设备,提供一种至少可以在弯曲状态下进行充电的二次电池。

[0016] 采用如下结构以形成可弯曲电池:使用经过压花加工的外包薄膜,使叠层体在其内部滑动。优选的是,使用进行了单面涂敷的集流体并以没有进行涂敷的集流体的表面彼此接触的方式层叠,由此可以形成弯曲时叠层体更易滑动的结构。

[0017] 此外,可反复弯曲的电池有如下问题:由于采用使片状的集流体滑动的结构,电极间整体发生错位,正极活性物质和负极活性物质的相对位置发生错位。

[0018] 图17A是示出简化二次电池110的结构的一部分的截面示意图。图17A示出层压型二次电池的截面示意图,电极143的叠层体112容纳在外包装体111中。图17A示出如下二次电池110:作为负极活性物质使用石墨并使用双面涂敷的负极集流体及双面涂敷的正极集流体。在作为负极活性物质使用石墨的情况下,在充放电时发生锂离子的嵌入或脱离,由此发生应力变化。参照图17B说明正极活性物质层118a与负极活性物质层119a错位引起的问题之一。如图17B所示,负极在制造时就被设计为比正极的面积大。图17B是使用双面涂敷的集流体的例子。注意,为了简化起见,未示出正极活性物层118b和负极活性物质层119b中的正极活性物质粒子和石墨粒子。在锂离子二次电池充放电的过程中,如图17C中的箭头所示,锂离子在正极与负极间直线移动。此外,双面涂敷的负极集流体166与双面涂敷的正极集流体164之间包括隔离体65。

[0019] 图17B示出现有二次电池的示意截面图。使用以石墨代表为的负极活性物质释放锂离子,锂离子直线移动到具有层状结构的正极活性物质。另外,当使二次电池110弯曲时,电极整体滑动,滑动界面形成在隔离体65与正极(图中的正极活性物层118a)之间。另外,有时滑动界面形成在隔离体65与负极(负极活性物层119a)之间。注意,在使用双面涂敷的集流体的二次电池110弯曲时,正极滑动,在其滑动部分中,释放的锂离子不会移动到原来的

位置(容纳于石墨的锂离子脱离的位置),或者释放的锂离子移动到不同的位置。图17C及图17D示出更详细的模型图,图17C示出滑动前充电时的锂离子的移动位置的对应关系,图17D示出滑动后放电时的锂离子的移动位置的对应关系。理想情况下,优选在充电和放电时锂离子都以最短距离在正极所在的位置与负极所在的位置之间来回直线移动。如图17C所示,锂离子从正极活性物质1(P1)移动到负极活性物质1(N1)、从正极活性物质2(P2)移动到负极活性物质2(N2)并从正极活性物质3(P3)移动到、负极活性物质3(N3)。然而,由于充电或放电时的弯曲导致正极或负极错位,其结果是,锂离子的嵌入量或脱离量产生不均匀和电位偏差。例如,如图17D所示,由于弯曲,正极活性物质和负极活性物质的相对位置滑动,当锂离子从负极活性物质1(N1)移动到正极活性物质2(P2)、从负极活性物质2(N2)移动到正极活性物质3(P3)并从负极活性物质3(N3)移动到正极活性物质4(P4)时,有时锂离子可能无法移动到正极1。

[0020] 为了解决这种问题,作为负极不使用石墨而使用锂金属膜。作为负极使用锂金属膜时,由于负极的电位(吸留锂离子的电位)总是在0V附近,所以不产生电位偏差。此外,作为负极使用锂金属膜时,即使放电时的锂吸留量产生偏差,通过释放原来的锂,可以稳定地进行充放电。此外,与使用石墨的二次电池相比,正极和负极的电位差上升约0.1V,由此,能量密度变高。

[0021] 此外,在作为负极使用石墨的二次电池的情况下,通过锂离子嵌入石墨层间或从石墨层间脱离来进行充放电,但是在作为负极使用锂金属膜时,会有金属锂析出。另外,在作为负极使用锂金属膜时锂离子的量较多,因此放电时嵌入正极活性物质的锂离子量容易变得均匀。因此,即使因充电中的弯曲或放电中的弯曲使集流体滑动,只要是锂金属膜,几乎不产生电位偏差。另外,在使用石墨时,由于锂离子的嵌入和脱离时产生应力并发生体积膨胀,导致劣化进展。另一方面,在作为负极使用锂金属膜时会产生析出,因此产生的应力较少。

[0022] 通过蒸镀法或溅射法在负极集流体的一个面上沉积锂金属膜,以两个负极集流体的没有进行沉积的面彼此接触的方式构成叠层体。

[0023] 此外,为了防止正极及负极间的短路,优选在正极和负极之间设置隔离体。

[0024] 本说明书中所公开的发明是一种包括正极集流体、隔离体以及负极集流体的叠层体被外包装体围绕的二次电池,该二次电池包括可弯曲的弯曲部,负极集流体上包括负极活性物质层,负极活性物质层包括锂膜。另外,为了提高可靠性,优选减少二次电池被弯曲的部分,与使其整体弯曲的情况相比,优选的是具有部分弯曲的弯曲部。此外,弯曲部不局限于一个,也可以设置多个。为了减少二次电池的弯曲部分,利用框体或铰链使二次电池仅在特定部分(弯曲部)弯曲。

[0025] 作为负极活性物质层的锂膜的厚度范围为100nm以上且10 $\mu$ m以下。此外,由于作为负极不使用导电助剂及粘合剂,可以比使用石墨的情况更薄。在作为负极使用石墨并使用导电助剂及粘合剂形成负极活性物质层的情况下,在集流体的一个表面上以100 $\mu$ m左右的厚度形成锂膜。

[0026] 此外,在上述各结构中,负极活性物质层是通过蒸镀法或溅射法形成的锂金属薄膜。

[0027] 此外,在上述各结构中,叠层体包括第一负极集流体以及与第一负极集流体接触

的第二负极集流体的叠层。第一负极集流体与第二负极集流体重叠且其一部分通过超声波焊接而被固定,该部分还与引线电极的一部分也重叠而固定而分别被导通。

[0028] 此外,在上述各结构中,用于正极活性物质层的正极活性物质材料没有特别的限制。作为正极活性物质材料,不局限于以锂钴氧化物为代表的由 $\text{LiM}_x\text{O}_y$  ( $x>0$ 且 $y>0$ ),更具体而言,例如由 $y=2$ 且 $0.8<x<1.2$ 表示的锂复合氧化物,本发明的一个方式还可以应用于由 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0<x<1$ )表示的NiCo类、由 $\text{LiM}_x\text{O}_y$ 表示的锂复合氧化物诸如由 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0<x<1$ )表示的NiMn类等。此外,还可以应用于由 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $x>0, y>0, 0.8<x+y+z<1.2$ )表示的NiCoMn类(也记作NCM)。具体而言,例如优选满足 $0.1x<y<8x$ 且 $0.1x<z<8x$ 。作为一个例子, $x$ 、 $y$ 及 $z$ 优选满足 $x:y:z=1:1:1$ 或其附近的值。或者,作为一个例子, $x$ 、 $y$ 及 $z$ 优选满足 $x:y:z=5:2:3$ 或其附近的值。或者,作为一个例子, $x$ 、 $y$ 及 $z$ 优选满足 $x:y:z=8:1:1$ 或其附近的值。或者,作为一个例子, $x$ 、 $y$ 及 $z$ 优选满足 $x:y:z=6:2:2$ 或其附近的值。或者,作为一个例子, $x$ 、 $y$ 及 $z$ 优选满足 $x:y:z=1:4:1$ 或其附近的值。

[0029] 因为NCM的不可逆容量较大,所以与作为负极使用石墨的情况相比,作为负极使用锂金属更有用。

[0030] 此外,还可以应用于具有层状岩盐型晶体结构的锂复合氧化物诸如 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMeO}_2$  (Me为Co、Ni、Mn)等。

#### 发明效果

[0031] 根据本发明的一个方式可以提供一种最适合可折叠电子设备的二次电池。

[0032] 注意,这些效果的记载不妨碍其他效果的存在。注意,本发明的一个方式并不需要具有所有上述效果。另外,说明书、附图以及权利要求书等的记载中显然存在上述效果以外的效果,可以从说明书、附图以及权利要求书等的记载中获得上述效果以外的效果。

#### 附图简要说明

[0033] 图1A是使二次电池弯曲时的二次电池的结构例子,图1B是放大使该二次电池弯曲时的一部分的模型图,图1C是二次电池的平面图。

图2A是使二次电池弯曲之前的二次电池的结构例子,图2B是放大使在双面使用蒸镀锂膜的集流体的二次电池弯曲时的一部分的模型图。

图3A是使二次电池弯曲之前的结构例子,图3B是使二次电池弯曲之后的结构例子,图3C是使二次电池弯曲时的模型图。

图4是示出与负极侧引线电极13a连接的叠层体的一部分的截面结构。

图5是示出与正极侧引线电极13b连接的叠层体的一部分的截面结构。

图6A至图6D是说明正极活性物质的制造方法的图。

图7是说明正极活性物质的制造方法的图。

图8A至图8C是说明正极活性物质的制造方法的图。

图9是示出正极活性物质的制造流程的一个例子的图。

图10是示出反应池的截面图。

图11A及图11B是说明薄膜的加工方法的图。

图12A至图12D是说明二次电池的制造方法的图。

图13A是电子设备的立体图的一个例子,图13B是示出电子设备的截面的一部分的示意图。

图14A是电子设备的立体图的一个例子,图14B是示出电子设备的截面的一部分的示意图。

图15A是示出本发明的一个方式的电子设备的一个例子的外观图,图15B是从其他方向看时的外观图,图15C是示出内置于电子设备中的二次电池的外观的一个例子的图。

图16A及图16B是示出太空设备的一个例子的图。

图17A是作为负极活性物质使用石墨的二次电池的比较结构例子,图17B是放大使作为负极活性物质使用石墨的二次电池弯曲时的一部分的比较模型图,图17C及图17D是示出详细的对应关系的模型图。

#### 实施发明的方式

[0034] 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。

[0035] 在本说明书中,以密勒指数表示结晶面和取向。在本说明书中,由于专利申请中的符号限定,有时对数字前附上- (负数符号) 来表示结晶面和取向,代替对数字附上上标横线。另外,以“[ ]”表示示出结晶内的取向的个别方位,以“ $\langle \rangle$ ”表示示出所有等价晶向的集合方位,以“( )”表示示出结晶面的个别面,以“{ }”表示具有等价对称性的集合面。

[0036] 在本说明书中,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)在空间上不均匀地分布的现象。

[0037] 在本说明书中,活性物质的粒子的表层部是指从表面至10nm左右的区域。另外,因裂纹(或裂缝)形成的面也可以称为表面。将比表层部深的区域称为内部。

[0038] 在本说明书中,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。另外,也可以包括阳离子或阴离子的空位缺陷。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而成的结构。

[0039] 另外,在本说明书中,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。另外,也可以包括阳离子或阴离子的空位。

[0040] 另外,在本说明书中,包含锂和过渡金属的复合氧化物所具有的03'型晶体结构(也称为拟尖晶石型晶体结构)是指空间群R-3m,即:虽然不是尖晶石型晶体结构,但是钴或镁的离子占氧6配位位置,阳离子的排列与尖晶石型具有相似的对称性的晶体结构。另外,有时03'型晶体结构存在轻元素(锂)占氧4配位位置的情况,在该情况下离子的排列也具有与尖晶石型相似的对称性。

[0041] 另外,虽然03'型晶体结构在层间无规律地含有锂,但是也可以具有与CdCl<sub>2</sub>型晶体结构类似的晶体结构。该与CdCl<sub>2</sub>型类似的晶体结构近似于使镍酸锂充电至充电深度0.94(Li<sub>0.06</sub>NiO<sub>2</sub>)的晶体结构,但是纯钴酸锂或含有大量钴的层状岩盐型的正极活性物质通常不具有这样的晶体结构。

[0042] 层状岩盐型结晶及岩盐型结晶的阴离子具有立方最紧密堆积结构(面心立方格子结构)。可以推测03'型结晶中的阴离子也具有立方最紧密堆积结构。当这些结晶接触时,存在阴离子所构成的立方最紧密堆积结构的取向一致的结晶面。层状岩盐型结晶及03'型结

晶的空间群为R-3m,即与岩盐型结晶的空间群Fm-3m(一般的岩盐型结晶的空间群)及Fd-3m(具有最简单的对称性的岩盐型结晶的空间群)不同,因此层状岩盐型结晶及03'型结晶与岩盐型结晶的满足上述条件的结晶面的密勒指数不同。在本说明书中,有时在层状岩盐型结晶、03'型结晶及岩盐型结晶中,阴离子所构成的立方最紧密堆积结构的取向一致是指结晶取向大致一致。

[0043] 二次电池例如包括正极及负极。作为构成正极的材料可以举出正极活性物质。例如,正极活性物质是进行贡献于充放电的容量的反应的物质。另外,正极活性物质也可以在其一部分包括不贡献于充放电的容量的物质。

[0044] 在本说明书中,本发明的一个方式的正极活性物质有时记为正极材料或用于二次电池的正极材料。另外,在本说明书中,本发明的一个方式的正极活性物质优选包含化合物。另外,在本说明书中,本发明的一个方式的正极活性物质优选包括组成物。另外,在本说明书中,本发明的一个方式的正极活性物质优选包括复合体。

[0045] (实施方式1)

在本实施方式中,说明本发明的一个方式的二次电池的一个例子。

[0046] 图1A是使二次电池10弯曲时的截面示意图,图1B是放大使二次电池10弯曲时的叠层体12的端部的一部分的模型图。此外,图1C是使二次电池弯曲之前的二次电池10的平面图。

[0047] 图2A是使二次电池10弯曲之前的截面示意图。如图2A所示,在外包装体11的内部,在叠层体12的折叠部分32一侧的端部与外包装体11的位于折叠部分32一侧的内侧的表面之间存在有空间25(也称为间隙、空隙)。这里,如图2A所示,空间25的平行于接合部33的延伸方向的方向上(从接合部34向折叠部分32的方向)的长度为距离d0。距离d0也可以称为叠层体12的折叠部分32一侧的端部与外包装体11的位于折叠部分32内侧的表面之间的距离。

[0048] 图1A是以点O为中心使二次电池10弯曲为圆弧形时的截面示意图。这里,以部分31a位于外侧且部分31b位于内侧的方式使二次电池10弯曲。外包装体11具有薄膜形状并以夹着叠层体12的方式对折。叠层体12至少包括多个电极43。

[0049] 如图1A所示,位于外侧的部分31a以波的波振幅小且波周期大的方式变形。从截面看时,波也可以被称为槽。就是说,位于外侧的部分31a的棱线21a彼此之间的间隔及谷底线22a彼此之间的间隔变宽。另一方面,位于内侧的部分31b以波的波振幅大且波周期小的方式变形。就是说,位于内侧的部分31b的弯曲后的棱线21b彼此之间的间隔及弯曲后的谷底线22b彼此之间的间隔变窄。如此,通过使部分31a及部分31b变形,可以缓和施加到外包装体11的应力,由此可以使二次电池10弯曲而不损伤外包装体11。

[0050] 如图1A所示,叠层体12以各多个电极43的位置分别相对错开的方式变形。由此,缓和施加到叠层体12的应力,可以使二次电池10弯曲而不损伤叠层体12。通过使电极43的厚度相对于弯曲的曲率半径充分小,可以使施加到每个电极43本身的应力小。

[0051] 此外,参照图3A、图3B及图3C说明中性面C及曲率半径。在图3A中,将二次电池10的中性面记作中性面C。注意,图3A仅在方向上与图2A不同,其他部分都相同。这里,中性面C与叠层体12所包括的多个电极43中的位于中央的电极43的中性面一致。在图3B中,由于使二次电池10弯曲,所以中性面是具有曲面。叠层体12所包括的比中性面C靠近外侧的电极43在使二次电池10弯曲时其端部向接合部34一侧错开。

[0052] 当使图3A所示的二次电池10弯曲时,二次电池10呈图3B的状态,比中性面C靠近内侧的电极43的端部向折叠部分32一侧错开。注意,图3B与图1A相同。这里,位于最内侧的电极43的折叠部分32一侧的端部与外包装体11的内侧的表面的距离从距离d0缩短为距离d1。这里,将包括与中性面C一致的中性面的电极43与位于最内侧的电极43的相对错开量记作距离d2。距离d1等于从距离d0减去距离d2而得的值。

[0053] 这里,当弯曲前的距离d0比弯曲后的相对错开量的距离d2小时,叠层体12的比中性面C靠近内侧的电极43会接触于外包装体11的内侧的表面。由此,以下考虑距离d0所需的长度。

[0054] 以下参照图3C进行说明。在图3C中,以短划线示出对应于中性面C的曲线,以实线示出对应于叠层体12的最内侧的面的曲线作为曲线B。

[0055] 曲线C是半径 $r_0$ 的圆弧,曲线B是半径 $r_1$ 的圆弧。半径 $r_0$ 与半径 $r_1$ 之差为 $t$ 。这里, $t$ 等于叠层体12的厚度的一半。此外,曲线C及曲线B的圆弧的长度相等。假设曲线C的圆弧角度为 $\theta$ ,曲线B的圆弧角度为 $\theta + \Delta\theta$ 。

[0056] 根据上述关系,当计算为相对于曲线C的端部的曲线B的错开量的距离d2时,算式为如下。

[0057] [算式1]

$$\begin{aligned} d2 &= r_1 \times \Delta\theta \\ &= t \times \theta \end{aligned}$$

[0058] 这表示距离d2可以使用叠层体12的厚度及弯曲角度估算出,而不依赖于叠层体12的长度或弯曲的曲率半径。

[0059] 如上所述,通过使空间25的距离d0为距离d2以上,可以防止在使二次电池10弯曲时叠层体12与外包装体11接触。因此,在将叠层体12的厚度为 $2t$ 的二次电池10以最大角度为角度 $\theta$ 的方式弯曲而使用的情况下,将空间25中的叠层体12与外包装体11的内侧的表面的距离d0设定为 $t \times \theta$ 以上即可。

[0060] 例如,当使电池弯曲30度而使用时,将空间25的距离d0设定为 $\pi t/6$ 以上的值。同样地,当使电池弯曲60度而使用时,将距离d0设定为 $\pi t/3$ 以上的值,当使电池弯曲90度而使用时,将距离d0设定为 $\pi t/2$ 以上的值,当使电池弯曲180度而使用时,将距离d0设定为 $\pi t$ 以上的值。另外, $\pi$ 是圆周率。

[0061] 例如,在二次电池10不用于卷绕用途的情况下,将二次电池10的最大弯曲角度假设为180度。因此,在上述用途的情况下,只要将距离d0设为 $\pi t$ 以上的长度,优选设为比 $\pi t$ 长,就可以将二次电池10用于任何设备。例如,在对折使用二次电池10的情况下,将二次电池10弯曲为V字状或U字状而安装于各种电子设备中。

[0062] 当以环绕圆柱物体一周的方式卷绕二次电池10时,将空间25的距离d0设为 $2\pi t$ 以上的值,因此可以使二次电池10弯曲360度。此外,当以超过一周卷绕时,根据该情况,将空间25的距离d0设定为适当的值即可。当使二次电池10变形为波纹状时,根据二次电池10的弯曲部分的方向及角度以及弯曲部分的数量,将空间25的距离d0设定为适当的值。

[0063] 图1B示出放大使二次电池10弯曲时的叠层体12的端部的一部分的模型图,并示出二次电池10被弯曲或拉伸时,沿白色箭头所示的方向滑动的情况。此外,虽然图1B中为了易于理解示出隔离体65与负极活性物质层19a之间设置有空间,但实际上它们互相接触。此

外,虽然示出隔离体65与正极活性物质层18之间设置有空间,但实际上它们互相接触。

[0064] 在图1B所示的负极集流体66a中,作为负极活性物质层19a使用通过蒸镀法或溅射法形成的锂金属薄膜。此外,图1B中还示出如下情况:相邻的负极集流体66b也设置有负极活性物质层19b,负极集流体66a与负极集流体66b滑动,隔离体65与正极活性物质层18滑动,正极集流体64a与正极集流体64b滑动。

[0065] 在图1C中,二次电池10包括外包装体11、位于由外包装体11围绕的区域的叠层体12、与叠层体12电连接并延伸到外包装体11的外侧的引线电极13a及引线电极13b。在由外包装体11围绕的区域中,除了叠层体12以外还包含电解质。

[0066] 在图1C中,外包装体11包括夹着叠层体的一对部分31、折叠部分32、一对接合部33、接合部34。一对接合部33是大致垂直于折叠部分32的方向上延伸的带状部分,该一对接合部33设置在部分31的两侧。接合部34是与引线电极13a和引线电极13b重叠的带状部分。部分31也可以说是由折叠部分32、一对接合部33及接合部34围绕的区域。这里,在图1A示出接合部34夹持引线电极13a及引线电极13b的一部分的例子。

[0067] 在图1C中,至少外包装体11的部分31的表面在一对接合部33的延伸方向上具有波峰和波谷反复的波形形状。换言之,部分31具有峰线21及谷底线22交替出现的波形形状。在图1C中,以点划线示出峰线21的顶部,以短划线示出谷底线22的谷底部。

[0068] 在从平面看时,在图1C的外包装体11中,接合部33的延伸方向的长度比平行于接合部33的延伸方向的方向上的接合部34、部分31及折叠部分32的总长度长。如图1C所示,相对于连接一对接合部33的折叠部分32一侧的端部的线,折叠部分32的位于接合部34一侧的部分离接合部34有距离L1。

[0069] 此外,图2B示出使使用在双面上蒸镀锂膜的集流体的二次电池10弯曲时的截面示意图。图2B与图1B的不同之处仅在于叠层体12的结构,相同部分使用与图1相同的符号。与图1B不同,图2B示出对一个正极集流体64a进行双面涂敷的例子,即一个面上设置有正极活性物质层18,在另一个面上也设置有正极活性物质层18。此外,在一个负极集流体66a的双面蒸镀锂膜,即分别设置有负极活性物质层19a和负极活性物质层19b。如图2B所示的弯曲状态下,负极活性物质层19a与隔离体65或者正极活性物质18与隔离体65滑动。

[0070] 在图2B中,作为负极活性物质层,使用通过蒸镀法或溅射法形成的锂金属薄膜。即便在双面上设置锂金属薄膜的情况下,即便在因充电中的弯曲或放电中的弯曲产生正极或负极的相对位置的错开的情况下,也能够抑制电位偏差。

[0071] 叠层体12至少具有交替层叠正极及负极的结构。叠层体12也可以称为电极叠层体。此外,也可以在正极与负极之间包括隔离体。这里,叠层体12中的叠层数越多,二次电池10的容量越大。在图1B及图2B中,为了便于说明仅示出叠层体12的一部分而不示出其全部。后面将参照图4及图5说明叠层体12的详细内容。

[0072] 在此,叠层体12的厚度例如为以正极集流体 $15\mu\text{m}$ 、正极活性物质层 $80\mu\text{m}$ 、隔离体 $20\mu\text{m}$ 、负极集流体 $8\mu\text{m}$ 、锂膜 $100\text{nm}$ 为一组的总厚度 $123\mu\text{m}$ 的叠层,当叠层数为2时,叠层体12的厚度为 $246\mu\text{m}$ 。因此,叠层体12的厚度例如为 $200\mu\text{m}$ 以上且 $9\text{mm}$ 以下,优选为 $400\mu\text{m}$ 以上且 $3\text{mm}$ 以下,更优选为 $500\mu\text{m}$ 以上且 $2\text{mm}$ 以下,典型的是 $1.5\text{mm}$ 左右。

[0073] 图4示出图1A中的叠层体12的一部分,其是沿着图1C中的虚线A1A2截断时的截面的一部分。此外,在图4中,与图1B相同的部分使用相同的符号表示。图4使用四个负极集流

体66a、66b、66c及66d。在图4中,引线电极13a和负极集流体66a、66b、66c及66d被超声波焊接固定。

[0074] 此外,图5示出叠层体12的其他一部分,使用有四个正极集流体64a、64b、64c及64d。在图5中,引线电极13b和正极集流体64a、64b、64c及64d被超声波焊接固定。

[0075] 在使二次电池弯曲时,如图4及图5所示,被引线电极13a或引线电极13b固定的部分几乎没有产生位置的错开。在使二次电池弯曲时产生正极集流体64a、64b、64c及64d的相对位置的错开。

[0076] [制造方法例子]

以下,对二次电池10的制造方法的一个例子进行说明。首先,说明可用于二次电池10的负极的制造方法。

[0077] 在作为负极使用的集流体上通过蒸镀法或溅射法沉积锂金属膜。集流体可以使用金、铂、铝、钛、铜、镁、铁、钴、镍、锌、锗、铟、银或钯的金属及它们的合金。

[0078] 此外,锂金属膜可以在集流体上利用金属掩模形成。另外,可以使用抗蚀剂掩模并通过干蚀刻选择性地去除,由此对导电膜进行图案化。由于锂金属膜与氧、氮或水分起反应,所以沉积锂金属膜之后在氩气氛下进行锂金属膜的传送,将其与隔离体及正极重叠,接合引线电极并且由外包装体进行密封。正极包含正极集流体和正极活性物质层,正极活性物质将在后面进行说明。

[0079] 此外,参照图6A至图6D说明可用于二次电池10的正极的正极活性物质的制造方法。

[0080] <正极活性物质的制造方法的例子1>

首先,作为步骤S10,准备用作起始材料的钴酸锂。作为起始材料的钴酸锂,可以使用粒径(严格地说,中值粒径)为 $10\mu\text{m}$ 以下(优选为 $8\mu\text{m}$ 以下)的钴酸锂。注意,在本说明书等中,在没有特别说明的情况下,假设粒度分布为左右对称时,中值粒径是指D50。D50是指采用利用激光衍射散射法的粒度分布计(岛津公司制作的SALD-2200)算出的二次粒子的累积分布为50%时的粒径。粒子尺寸的测定不局限于激光衍射式粒度分布测定,也可以通过SEM或TEM(Transmission Electron Microscope:透射电子显微镜)等的分析测定粒子截面的长径。另外,作为通过SEM或TEM等的分析测定D50的方法,例如,测定20个以上的粒子并制作出累计粒子量曲线,将其累计量占50%时的粒径定义为D50。作为中值粒径为 $10\mu\text{m}$ 以下的钴酸锂,既可以使用已知或公用(简言之,市售)的钴酸锂,也可以使用通过图6B所示的步骤S11至步骤S14制造的钴酸锂。作为中值粒径为 $10\mu\text{m}$ 以下的市售的钴酸锂的典型例子,可以举出日本化学工业公司制造的钴酸锂(商品名为“C-5H”)。日本化学工业公司制造的钴酸锂(商品名为“C-5H”)的中值粒径大约为 $7\mu\text{m}$ 。另外,以下说明经过步骤S11至步骤S14得到中值粒径为 $10\mu\text{m}$ 以下的钴酸锂的制造方法。

[0081] <步骤S11>

在图6B所示的步骤S11中,作为起始材料的锂及过渡金属的材料,分别准备锂源(Li源)及钴源(Co源)。

[0082] 作为锂源优选使用包含锂的化合物,例如可以使用碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂或氟化锂等。锂源的纯度优选高,例如优选使用纯度为99.99%以上的材料。

[0083] 作为钴源优选使用包含钴的化合物,例如可以使用氧化钴、氢氧化钴。钴源的纯度

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

[0084] 并且,钴源的结晶性优选高,例如优选具有单晶粒子。作为过渡金属源的结晶性的评价方法,可以举出:利用TEM(透射电子显微镜)图像、STEM(扫描透射电子显微镜)图像、HAADF-STEM(高角度环形暗场-扫描透射电子显微法)图像、ABF-STEM(环形明场扫描透射电子显微镜)图像的评价;或者利用X射线衍射(XRD)、电子衍射、中子衍射等的评价。上述评价结晶性的方法除了过渡金属源以外还可以评价其他结晶性。

[0085] <步骤S12>

接着,作为图6B所示的步骤S12,对锂源及钴源进行粉碎而混合来制造混合材料。粉碎及混合可以以干法或湿法进行。在通过湿法进行粉碎及混合时可以研碎得更小,所以为了作为起始材料得到中值粒径为10 $\mu$ m以下的钴酸锂,湿法是优选的。在以湿法进行粉碎及混合时,准备溶剂。作为溶剂,可以使用丙酮等酮、乙醇及异丙醇等醇、乙醚、二氧六环、乙腈、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等,优选使用不容易与锂发生反应的非质子性溶剂。在本实施方式中使用纯度为99.5%以上的脱水丙酮。优选的是,对水分含量抑制到10ppm以下且纯度为99.5%以上的脱水丙酮混合锂源及过渡金属源来进行研碎及混合。通过使用上述纯度的脱水丙酮,可以减少有可能混入的杂质。

[0086] 作为进行粉碎及混合等的方式,可以使用球磨机或砂磨机等。在使用球磨机时,作为粉碎介质优选使用氧化铝球或氧化锆球。氧化锆球的杂质的排出较少,所以是优选的。另外,在使用球磨机或砂磨机等的情况下,为了抑制来自介质的污染,圆周速度优选设定为100mm/s以上且2000mm/s以下。在本实施方式中,圆周速度优选设定为838mm/s(旋转数为400rpm,球磨机的直径为40mm)进行粉碎及混合。

[0087] <步骤S13>

接着,作为图6B所示的步骤S13,加热上述混合材料。加热温度优选以800 $^{\circ}$ C以上且1100 $^{\circ}$ C以下,更优选以900 $^{\circ}$ C以上且1000 $^{\circ}$ C以下,进一步优选以950 $^{\circ}$ C左右且1000 $^{\circ}$ C以下左右进行。在温度过低时,有锂源及过渡金属源的分解及熔化不充分的担忧。另一方面,在温度过高时,有可能发生如下原因而导致缺陷:锂从锂源蒸发;以及/或者钴过度地被还原。例如,钴从三价变为二价,引起氧缺陷。

[0088] 在加热时间过短时钴酸锂不合成,但是在加热时间过长时生产率降低。因此,加热时间可以为1小时以上且100小时以下,优选为2小时以上且20小时以下,更优选为2小时以上且10小时以下。

[0089] 虽然根据加热温度的所到达的温度而不同,但是升温速率优选为80 $^{\circ}$ C/h以上且250 $^{\circ}$ C/h以下。例如,在以1000 $^{\circ}$ C加热10小时的情况下,升温优选为200 $^{\circ}$ C/h。

[0090] 加热气氛优选在水分少的气氛下进行,例如在干燥空气下进行,例如优选在露点为-50 $^{\circ}$ C以下,更优选在露点为-80 $^{\circ}$ C以下的气氛下进行。在本实施方式中,在露点为-93 $^{\circ}$ C的气氛下进行加热。另外,为了抑制有可能混入到材料中的杂质,加热气氛中的CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>或H<sub>2</sub>的杂质浓度优选都为5ppb(parts per billion)以下。

[0091] 加热气氛优选为含氧气氛。例如,可以举出对反应室继续导入干燥空气的方法。在

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

[0092] 在作为加热气氛使用含氧气氛的情况下,也可以采用不流动的方法。例如,可以采用先对反应室进行减压而填充氧来防止该氧从反应室泄漏或者氧进入反应室的方法,将这个办法称为吹扫。例如,将反应室减压到-970hPa,然后直到50hPa为止继续填充氧即可。

[0093] 加热后可以自然冷却,从规定温度到室温的降温时间优选在10小时以上且50小时以下的范围内。注意,并不一定需要冷却到室温,冷却到下一个步骤允许的温度即可。

[0094] 在本工序的加热中,可以进行利用回转窑(rotary kiln)或辊道窑(roller hearth kiln)的加热。利用连续式或成批式(batch-type)的回转窑的加热可以一边进行搅拌一边进行加热。

[0095] 加热时使用的容器优选使用氧化铝坩埚或氧化铝鞘。氧化铝坩埚为几乎不会混入杂质的材质。在本实施方式中,使用纯度为99.9%的氧化铝鞘。另外,通过在盖上盖子之后对坩埚或鞘进行加热,可以防止材料的挥发,所以是优选的。

[0096] 加热结束后,也可以根据需要进行粉碎而还进行筛选。在回收加热后的材料时,也可以先从坩埚向研钵移动,然后回收加热后的材料。另外,该研钵优选使用氧化锆或玛瑙的研钵。另外,也可以在步骤S13以外的后述的加热工序中采用与步骤S13相同的加热条件。

[0097] <步骤S14>

通过上述工序,可以合成图6B所示的步骤S14所示的钴酸锂(LiCoO<sub>2</sub>)。步骤S14所示的钴酸锂(LiCoO<sub>2</sub>)是其结构中包含多个金属原子的氧化物,所以可以被称为复合氧化物。在本说明书中,“复合氧化物”是指在其结构中包括多个金属原子的氧化物。另外,也可以在步骤S13之后进行粉碎工序及分级工序来调整粒度分布,然后得到步骤S14所示的钴酸锂(LiCoO<sub>2</sub>)。

[0098] 如步骤S11至步骤S14所示,示出通过固相法制造复合氧化物的例子,但是也可以通过共沉淀法制造复合氧化物。另外,也可以通过水热法制造复合氧化物。

[0099] 经过步骤S11至步骤S14,可以得到钴酸锂,该钴酸锂是用来得到可用于在低温环境下也具有良好放电特性的锂离子电池的正极活性物质的起始材料。具体而言,作为起始材料的钴酸锂可以得到中值粒径为10μm以下的钴酸锂。

[0100] <步骤S15>

接着,作为图6A所示的步骤S15,加热作为起始材料的钴酸锂。步骤S15的加热是对钴酸锂进行的第一次的加热,所以在本说明书等中有时将其称为初始加热。另外,该加热也是以下所示的步骤S31之前进行的,所以有时称为预热处理或预处理。

[0101] 通过初始加热,锂从钴酸锂的表层部的一部分中脱离。另外,可以期待提高内部的结晶性的效果。另外,在步骤S11准备的锂源及/或钴源有时混入有杂质,但是通过进行初始加热可以减少作为起始材料的钴酸锂中的杂质。另外,提高内部的结晶性的效果例如是指缓和因步骤S14制造的钴酸锂的收缩差导致的歪斜、偏离的效果。

[0102] 经过初始加热,有使钴酸锂的表面平滑的效果。在本说明书等中,表面“平滑”是指:凹凸较少且复合氧化物整体带弧形,并且角部带弧形的状态。或者,附着于表面的异物较少的状态也被称为“平滑”。可认为异物是凹凸的原因,优选使异物不附着于表面上。

[0103] 注意,当进行该初始加热时,也可以不另行准备用作锂化合物源、添加元素A源或

熔剂的材料。

[0104] 在本工序的加热时间过短时不能得到充分效果,但是在加热时间过长时生产率降低。适当的加热时间的范围例如可以从在步骤S13中说明的加热条件选择而实施。另外,为了保持复合氧化物的晶体结构,步骤S15的加热温度优选低于步骤S13的温度。另外,为了保持复合氧化物的晶体结构,步骤S15的加热时间优选比步骤S13的加热时间短。例如,优选以700℃以上且1000℃以下(更优选为800℃以上且900℃以下)的温度加热1小时以上且20小时以下(更优选为1小时以上且5小时以下)。

[0105] 在钴酸锂中,经过步骤S13的加热而有时在钴酸锂的表面与内部间发生温度差。有时温度差导致收缩差。也可认为:由于表面与内部的流动性根据温度差不同,由此发生收缩差。因与收缩差有关的能量而在钴酸锂中发生内部应力之差。内部应力之差也被称为畸变,该能量有时被称为畸变能。可认为:内部应力经过步骤S15的初始加热被去除,换言之,畸变能经过步骤S15的初始加热被均匀化。在畸变能被均匀化时,钴酸锂的畸变缓和。因而,钴酸锂的表面变平滑。也可以说表面被改善。换言之,可认为:经过步骤S15,产生在钴酸锂中的收缩差缓和,从而可以使复合氧化物的表面变平滑。

[0106] 另外,收缩差有时导致钴酸锂中的微小偏离的产生,诸如结晶的偏离的产生。为了减少该偏离,优选进行步骤S15。经过步骤S15,可以使复合氧化物的偏离均匀化(缓和产生在复合氧化物中的结晶的偏离或者使晶粒对齐)。其结果是,复合氧化物的表面变平滑。

[0107] 通过将表面平滑的钴酸锂用作正极活性物质,作为二次电池进行充放电时的劣化变少,从而可以防止正极活性物质的破裂。

[0108] 另外,如上所述,在步骤S10中也可以使用预先合成的中值粒径为10μm以下的钴酸锂。在此情况下,可以省略步骤S11至步骤S13。通过对预先合成的钴酸锂进行步骤S15,可以得到表面平滑的钴酸锂。

[0109] 注意,步骤S15在本发明的一个方式中不是必须存在的结构,所以省略步骤S15的方式也包括在本发明的一个方式中。

[0110] <步骤S20>

接着,参照图6C及图6D说明作为A源准备添加元素A的步骤S20的详细内容。

[0111] <步骤S21>

图6C所示的步骤S20包括步骤S21至步骤S23。在步骤S21,准备添加元素A。作为添加元素A的具体例子,可以使用选自镁、氟、镍、铝、钛、锆、钒、铁、锰、铬、铌、砷、锌、硅、硫、磷和硼中的一个或两个以上。另外,也可以使用选自溴和铍中的一个或两个以上。图6C示出准备镁源(Mg源)及氟源(F源)时的例子。注意,在步骤S21,也可以除了添加元素A以外另行准备锂源。

[0112] 在作为添加元素A选择镁时,添加元素A源可以被称为镁源。作为镁源,可以使用氟化镁(MgF<sub>2</sub>)、氧化镁(MgO)、氢氧化镁(Mg(OH)<sub>2</sub>)或碳酸镁(MgCO<sub>3</sub>)。也可以使用多个镁源。

[0113] 在作为添加元素A选择氟时,添加元素A源可以被称为氟源。作为氟源,例如可以使用氟化锂(LiF)、氟化镁(MgF<sub>2</sub>)、氟化铝(AlF<sub>3</sub>)、氟化钛(TiF<sub>4</sub>)、氟化钴(CoF<sub>2</sub>、CoF<sub>3</sub>)、氟化镍(NiF<sub>2</sub>)、氟化锆(ZrF<sub>4</sub>)、氟化钒(VF<sub>5</sub>)、氟化锰、氟化铁、氟化铬、氟化铌、氟化锌(ZnF<sub>2</sub>)、氟化钙(CaF<sub>2</sub>)、氟化钠(NaF)、氟化钾(KF)、氟化钡(BaF<sub>2</sub>)、氟化铈(CeF<sub>3</sub>、CeF<sub>4</sub>)、氟化镧(LaF<sub>3</sub>)或六氟化铝钠(Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>)。其中,氟化锂的熔点较低,即848℃,并且在后述的加热工序中容易被熔

化,所以是优选的。

[0114] 氟化镁既可以用作氟源又可以用作镁源。另外,氟化锂也可以用作锂源。作为在步骤S21使用的其他锂源,可以举出碳酸锂。

[0115] 另外,氟源也可以为气体,在后述加热工序中将氟( $F_2$ )、氟化碳、氟化硫或氟化氧( $OF_2$ 、 $O_2F_2$ 、 $O_3F_2$ 、 $O_4F_2$ 、 $O_5F_2$ 、 $O_6F_2$ 、 $O_2F$ )混合在气氛中。也可以使用多个氟源。

[0116] 在本实施方式中,作为氟源准备氟化锂(LiF),作为氟源及镁源准备了氟化镁( $MgF_2$ )。当氟化锂和氟化镁以 $LiF:MgF_2=65:35$ (摩尔比)左右混合时,对降低熔点最有效。另外,当氟化锂的比率过大时,锂变得过多而可能导致循环特性恶化。为此,氟化锂和氟化镁的摩尔比优选为 $LiF:MgF_2=x:1$ ( $0 \leq x \leq 1.9$ ),更优选为 $LiF:MgF_2=x:1$ ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ),进一步优选为 $LiF:MgF_2=x:1$ ( $x=0.33$ 附近)。注意,当在本说明书中没有特别说明时,附近是指大于其值0.9倍且小于1.1倍的值。

[0117] <步骤S22>

接着,在图6C所示的步骤S22中,对镁源及氟源进行粉碎而混合。本工序可以从步骤S12中说明的粉碎及混合的条件选择而实施。

[0118] <步骤S23>

接着,在图6C所示的步骤S23中,回收上述粉碎并混合的材料来可以得到添加元素A源(A源)。步骤S23所示的添加元素A源包含多个起始材料,也可以被称为混合物。

[0119] 上述混合物的粒径的中值粒径优选为100nm以上且 $10\mu m$ 以下,更优选为300nm以上且 $5\mu m$ 以下。在作为添加元素A源使用一种材料的情况下的中值粒径也优选为100nm以上且 $10\mu m$ 以下,更优选为300nm以上且 $5\mu m$ 以下。

[0120] 当在步骤S22被微粉化的混合物(也包括添加元素为一种的情况)在后面的工序中与钴酸锂混合时,容易使混合物均匀地附着于钴酸锂的表面上。当钴酸锂的表面上均匀地附着有混合物时,容易在加热后使添加元素均匀地分布或扩散在复合氧化物的表层部中,所以是优选的。

[0121] <步骤S21>

使用图6D说明与图6C不同的工序。图6D所示的步骤S20包括步骤S21至步骤S23。

[0122] 在图6D所示的步骤S21,准备添加到钴酸锂中的四种添加元素A源。就是说,图6D的添加元素A源的种类与图6C不同。另外,也可以除了添加元素A源以外另行准备锂源。

[0123] 作为四种添加元素A源,准备镁源(Mg源)、氟源(F源)、镍源(Ni源)及铝源(Al源)。镁源及氟源可以从图6C所说明的化合物中选择。作为镍源,可以使用氧化镍、氢氧化镍。作为铝源,可以使用氧化铝或氢氧化铝。

[0124] <步骤S22及步骤S23>

接着,图6D所示的步骤S22及步骤S23与在图6C中说明的步骤S22及步骤S23同样。

[0125] <步骤S31>

接着,在图6A的步骤S31中,混合经过步骤S15(初始加热)钴酸锂及添加元素A源(Mg源)。在此,经过步骤S15的钴酸锂中的钴的原子数Co与添加元素A中的镁的原子数Mg之比优选为 $Co:Mg=100:y$ ( $0.1 \leq y \leq 6$ ),更优选为 $Co:Mg=100:y$ ( $0.3 \leq y \leq 3$ )。在对经过初始加热的钴酸锂加入添加元素A时,可以均匀地加入添加元素A。因此,优选的是,不是加入添加元素A之后进行初始加热(步骤15)的顺序,而是在初始加热(步骤15)之后加入添加元素A

的顺序。

[0126] 另外,在作为添加元素A选择镍时,优选以镍源中的镍的原子数为经过步骤S15的钴酸锂中的钴的原子数的0.05%以上且4%以下的方式进行步骤S51的混合。另外,在作为添加元素A选择铝时,优选以铝源中的铝的原子数为经过步骤S15的钴酸锂中的钴的原子数的0.05%以上且4%以下的方式进行步骤S51的混合。

[0127] 为了不损坏钴酸锂粒子的形状,步骤S31的混合优选在比步骤S12的粉碎-混合更温和的条件下进行。例如,优选采用与步骤S12的混合相比旋转数更少或时间更短的条件。另外,可以说与湿法相比干法是更为温和的条件。混合例如可以利用球磨机或砂磨机。当利用球磨机时,例如优选使用氧化锆球作为介质。

[0128] 在本实施方式中,使用利用直径1mm的氧化锆球的球磨机以150rpm通过干法进行混合1小时。另外,该混合在露点为-100℃以上且-10℃以下的干燥室进行。

[0129] <步骤S32>

接着,在图6A的步骤S32,回收上述混合了的材料而得到混合物903。在回收时,也可以根据需要在研碎之后进行筛选。

[0130] <步骤S33>

接着,在图6A所示的步骤S33,加热混合物903。步骤S33的加热温度优选在800℃以上且1100℃以下进行,更优选在800℃以上且950℃以下进行,进一步优选在850℃以上且900℃以下进行。另外,步骤S33的加热时间为1小时以上且100小时以下即可,优选为1小时以上且10小时以下。步骤S33的加热温度的下限值需要为钴酸锂与添加元素A源的反应进展的温度以上。反应进展的温度设定为发生钴酸锂与添加元素A源所包含的元素的相互扩散所产生的温度即可,也可以低于上述材料的熔化温度。以氧化物为例进行说明,从熔化温度 $T_m$ 的0.757倍(塔曼温度 $T_d$ )开始发生固相扩散,因此步骤S33中的加热温度设定为500℃以上即可。

[0131] 当然,在设定选自混合物903所包含的材料中的一个或两个以上被熔化的温度以上时,反应更容易进展。例如,在作为添加元素A源包含LiF及 $MgF_2$ 时,LiF与 $MgF_2$ 的共熔点为742℃附近,所以步骤S33的加热温度的下限值优选设定为742℃以上。

[0132] 另外,在差示扫描量热测量(DSC测量)中,在830℃附近观察到通过以 $LiCoO_2:LiF:MgF_2=100:0.33:1$ (摩尔比)的方式混合得到的混合物903的吸热峰。因此,加热温度的下限值更优选设定为830℃以上。

[0133] 加热温度越高反应越容易进展,加热时间缩短而生产率提高,所以是优选的。

[0134] 加热温度的上限值设定为低于钴酸锂的分解温度(1130℃)。在分解温度附近的温度下,有可能发生微小的钴酸锂的分解。因此,加热温度优选为1000℃以下,更优选为950℃以下,进一步优选为900℃以下。

[0135] 另外,在加热混合物903时,优选将起因于氟源的氟或氟化物的分压控制为适当的范围内。

[0136] 在本实施方式所说明的制造方法中,有时作为氟源的LiF等一部分材料被用作熔剂。通过上述功能,可以使加热温度降低到低于钴酸锂的分解温度,例如742℃以上且950℃以下,可以使镁等添加元素分布到表层部中,由此可以制造具有良好特性的正极活性物质。

[0137] 但是,LiF的气体状态的比重比氧轻,所以有可能LiF通过加热挥发,在LiF挥发时

混合物903中的LiF减少。此时, LiF的作为熔剂的功能降低。因此, 优选在抑制LiF的挥发的同时进行加热。另外, 即使作为氟源不使用LiF也有可能LiCoO<sub>2</sub>表面的Li与作为氟源的F起反应生成LiF而该LiF挥发。由此, 即使使用其熔点高于LiF的氟化物, 也同样地需要抑制挥发。

[0138] 于是, 优选在包含LiF的气氛下加热混合物903, 即在加热炉内的LiF的分压高的状态下加热混合物903。通过上述加热, 可以抑制混合物903中的LiF的挥发。

[0139] 本工序的加热优选以不使混合物903粘合在一起的方式进行。在进行加热时混合物903粘合在一起时, 该粒子与气氛中的氧接触的面积缩小, 并且添加元素(例如氟)扩散的路径被阻挡, 由此有可能添加元素(例如镁及氟)不容易分布在表层部中。

[0140] 另外, 在添加元素(例如氟)在表层部中均匀地分布时可以得到平滑且凹凸较少的正极活性物质。因此, 为了在本工序中保持经过步骤S15的加热的表面平滑的状态或者进一步变平滑, 优选不使混合物903粘合在一起。

[0141] 另外, 在利用回转窑进行加热的情况下, 优选控制窑(kiln)内的含氧气氛的流量进行加热。例如, 优选的是: 减少含氧气氛的流量; 首先对气氛进行吹扫而向窑内导入氧气氛, 然后不进行气氛流动。在使氧流动时有可能氟源被蒸发, 这是为了保持表面的平滑度不是优选的。

[0142] 在利用辊道窑进行加热的情况下, 例如通过对装有混合物903的容器盖上盖, 可以在含LiF气氛下加热混合物903。

[0143] <步骤S34>

接着, 在图6A所示的步骤S34, 回收加热了的材料而根据需要进行研碎来得到正极活性物质100。此时, 优选还对所回收的正极活性物质100进行筛选。通过上述工序, 可以制造中值粒径为12 $\mu$ m以下(优选为10.5 $\mu$ m以下, 更优选为8 $\mu$ m以下)的正极活性物质100(复合氧化物)。注意, 正极活性物质100包含添加元素A。

[0144] <正极活性物质的制造方法例子2>

参照图7至图8说明可作为本发明的一个方式利用的正极活性物质的制造方法的其他例子(正极活性物质的制造方法例子2)。在正极活性物质的制造方法例子2中, 添加元素的次数及混合方法与上述正极活性物质的制造方法的例子1不同, 但其他记载可以参照正极活性物质的制造方法的例子1中的记载。

[0145] 在图7中, 与图6A同样地进行步骤S10及步骤S15, 准备经过初始加热的钴酸锂。注意, 步骤S15在本发明的一个方式中不是必须存在的结构, 所以省略步骤S15的方式也包括在本发明的一个方式中。

[0146] <步骤S20a>

接着, 如步骤S20a所示, 准备第一添加元素A1源(A1源)。参照图8A说明步骤S20a的详细内容。

[0147] <步骤S21>

在图8A所示的步骤S21, 准备第一添加元素A1源(A1源)。作为A1源, 可以从在图6C所示的步骤S21说明的添加元素A中选择而使用。例如, 作为添加元素A1, 可以使用选自镁、氟及钙中的任一个或多个。图8A示出作为添加元素A1使用镁源(Mg源)及氟源(F源)时的例子。

[0148] 在图8A所示的步骤S21至步骤S23,可以通过与图6C所示的步骤S21至步骤S23同样的条件制造。其结果,可以在步骤S23得到添加元素A1源(A1源)。

[0149] 另外,图7所示的步骤S31至步骤S33可以通过与图6A所示的步骤S31至步骤S33同样的条件制造。

[0150] <步骤S34a>

接着,回收在步骤S33加热了的材料而得到包含添加元素A1的钴酸锂。在此,为了与经过步骤S15的钴酸锂(第一复合氧化物)进行区别,也将其称为第二复合氧化物。

[0151] <步骤S40>

在图7所示的步骤S40,准备第二添加元素A2源(A2源)。还参照图8B及图8C说明步骤S40。

[0152] <步骤S41>

在图8B所示的步骤S40,准备第二添加元素A2源(A2源)。作为A2源,可以从在图6C所示的步骤S20说明的添加元素A中选择而使用。例如,作为添加元素A2可以适合使用选自镍、钛、硼、锆和铝中的任一个或多个。图8B示出作为添加元素A2使用镍及铝时的例子。

[0153] 图8B所示的步骤S41至步骤S43可以通过与图6C所示的步骤S21至步骤S23同样的条件制造。其结果,可以在步骤S43得到添加元素A2源(A2源)。

[0154] 图8C所示的步骤S41至步骤S43是图8B的变形例子。在图8C所示的步骤S41,准备镍源(Ni源)及铝源(Al源),在步骤S42a分别独立地进行粉碎。其结果,在步骤S43准备多个第二添加元素A2源(A2源)。如此,图8C的步骤S40与图8B的步骤S40的不同之处在于在步骤S42a独立地粉碎添加元素。

[0155] <步骤S51至步骤S53>

接着,图7所示的步骤S51至步骤S53可以通过与图6A所示的步骤S31至步骤S34同样的条件制造。有关加热工序的步骤S53的条件优选与图7所示的步骤S33相比温度更低或/及时间更短。具体而言,加热温度优选为800℃以上且950℃以下,更优选为820℃以上且870℃以下,进一步优选为850℃±10℃。加热时间例如优选为0.5小时以上且8小时以下,更优选为1小时以上且5小时以下。

[0156] 注意,在作为添加元素A2选择镍时,优选以镍源中的镍的原子数为经过步骤S15的钴酸锂中的钴的原子数的0.05%以上且4%以下的方式进行步骤S51的混合。另外,在作为添加元素A2选择铝时,优选以铝源中的铝的原子数为经过步骤S15的钴酸锂中的钴的原子数的0.05%以上且4%以下的方式进行步骤S51的混合。

[0157] <步骤S54>

接着,在图7所示的步骤S54,回收加热了的材料而根据需要进行研碎来得到正极活性物质100。通过上述工序,可以制造中值粒径为12μm以下(优选为10.5μm以下,更优选为8μm以下)的正极活性物质100(复合氧化物)。此外,可以制造可用于在低温环境下也具有良好的放电特性的锂离子电池的正极活性物质100。正极活性物质100包含添加元素A1及添加元素A2。

[0158] 在上面说明的制造方法例子2中,如图7以及图9所示,将添加元素分成第一添加元素A1及第二添加元素A2分别导入到钴酸锂。通过分别导入添加元素,可以改变各添加元素沿深度方向的分布。例如,可以以表层部中的浓度高于内部的方式使第一添加元素分布,并

且可以以内部的浓度高于表层部的方式使第二添加元素分布。经过图6A及图6D的步骤制造的正极活性物质100一起加入多种添加元素A,所以具有可以以低成本制造的优点。另一方面,经过图7及图8制造的正极活性物质100分多个步骤加入多种添加元素A,因此制造成本相对变高,但是可以更准确地控制各添加元素A的深度方向的分布,所以是优选的。

#### [0159] (实施方式2)

虽然实施方式1示出用于固相法的正极活性物质的例子,但是在本实施方式中,使用图9说明将添加元素添加到利用共沉淀法得到的钴化合物而得的正极活性物质200A的制造方法的一个例子。注意,图9所示的流程图示出以线连接的步骤的顺序。该流程图不示出没有以线直接连接的步骤间的时序。在图9中,例如以相同的高度示出混合液901的制造和混合液902的制造,但是并不一定需要同时进行这些工序。

[0160] 在本实施方式中采用如下工艺,其中利用共沉淀法制造在一个粒子中Co、Ni、Mn存在的共沉淀前体,在将Li盐混合到共沉淀前体中之后,进行加热两次,然后添加铝。注意,不添加铝而将NCM用作正极活性物质时,可以将Li盐混合到共沉淀前体中之后进行两次加热来制造。

[0161] 如图9所示,作为水溶液890准备钴水溶液,作为水溶液892准备碱性溶液。混合水溶液890和水溶液893来准备混合液901。此外,混合水溶液892和水溶液894来准备混合液902。通过使这些混合液901、902起反应来制造钴化合物。有时将该反应记为中和反应、酸碱反应或共沉淀反应,有时将该钴化合物记为钴酸锂的前体。此外,也可以将通过进行图9中的用点划线围绕的处理而发生的反应称为共沉淀反应。

#### [0162] <钴水溶液>

作为钴水溶液,可以举出包含硫酸钴(例如 $\text{CoSO}_4$ 等)、氯化钴(例如 $\text{CoCl}_2$ 等)、硝酸钴(例如 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 等)、乙酸钴(例如 $\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4$ 等)、钴醇盐、有机钴配合物或它们的水合物等的水溶液。另外,也可以使用乙酸钴等钴的有机酸或它们的水合物。注意,在本说明书等中,有机酸除了乙酸以外还包括柠檬酸、草酸、甲酸或丁酸等。

[0163] 例如,可以使用将它们溶解于纯水而得的水溶液。钴水溶液呈酸性,所以可以被记为酸水溶液。此外,在正极活性物质的制造工序中,可以将钴水溶液记为钴源。

#### [0164] <碱溶液>

作为碱溶液,可以举出包含氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂或氨的水溶液。例如,可以使用将它们溶解于纯水的水溶液。另外,也可以是将选自氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化锂中的多种溶解于纯水的水溶液。

#### [0165] <反应条件>

当利用共沉淀法使水溶液890和水溶液892起反应时,将反应系统的pH调节为9.0以上且11.0以下,优选调节为9.8以上且10.3以下。例如在将水溶液892放入到反应池中并将水溶液890滴下到反应池中的情况下,优选将反应池的水溶液的pH维持在上述条件的范围内。另外,在先将水溶液890放入反应池中再滴下水溶液892的情况下也是同样的。水溶液890或水溶液892的滴下速度优选为0.1mL/分以上且0.8mL/分以下,由此易于控制pH条件。反应池至少包括反应容器等。

[0166] 在反应池中优选使用搅拌单元搅拌水溶液。搅拌单元包括搅拌器或搅拌翼等。可以设置两个以上且六个以下的搅拌翼,例如在采用四个搅拌翼时,该搅拌翼以在俯视时形

成十字形的方式配置即可。搅拌单元的转数优选为800rpm以上且1200rpm以下。

[0167] 反应池的温度被调整为50℃以上且90℃以下。水溶液892或水溶液890的滴下优选在变为该温度之后开始。

[0168] 另外,反应池优选具有惰性气氛。在为氮气气氛的情况下,优选以0.5L/分以上且2L/分以下的流量引入氮气体。

[0169] 另外,在反应池中优选配置回流冷却器。通过回流冷却器,可以从反应池释放氮气体,并且可以将水回到反应池中。

[0170] 通过上述反应,钴化合物沉淀在反应池中。为了回收该钴化合物进行过滤。在进行过滤时,优选的是,在用纯水清洗沉淀在反应池中的反应生成物之后添加沸点较低的有机溶剂(例如,丙酮),然后进行上述过滤。

[0171] 优选进一步使过滤后的钴化合物干燥。例如在60℃以上且90℃以下的真空下以0.5小时以上且3小时以下进行干燥。如此,可以得到钴化合物。

[0172] 通过上述反应得到的钴化合物包含氢氧化钴(例如 $\text{Co}(\text{OH})_2$ )。过滤后的氢氧化钴可以作为聚集了一次粒子的二次粒子来得到。注意,在本说明书中,一次粒子是指在利用SEM(扫描电子显微镜)等例如以5000倍进行观察时没有晶界的最小单位的粒子(块)。就是说,一次粒子是指被晶界围绕的最小单位的粒子。二次粒子是指聚集了上述一次粒子的粒子,且上述一次粒子的一部分共享上述晶界(一次粒子的外围等),不容易彼此分离(而彼此独立)。就是说,二次粒子有时具有晶界。

[0173] 接着,准备锂化合物。

[0174] <锂化合物>

作为锂化合物,可以举出氢氧化锂(例如 $\text{LiOH}$ 等)、碳酸锂(例如 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )或硝酸锂(例如 $\text{LiNO}_3$ 等)。尤其优选使用锂化合物中熔点较低的材料,诸如氢氧化锂(熔点462℃)等。因为镍的比率较高的正极活性物质与钴酸锂等相比容易发生阳离子混排,所以需要以低温进行第一加热。因此,优选使用熔点较低的材料。

[0175] 在本实施方式中,以所希望的分量分别进行称量,混合钴化合物和锂化合物来得到混合物904。混合使用研钵或搅拌混合机。

[0176] 接着,进行第一加热。作为进行第一加热的焙烧装置,可以使用电炉或回转窑。

[0177] 接着,为了解开二次粒子彼此凝固用研钵进行粉碎或研碎,然后回收被粉碎或研碎的混合物。再者,也可以使用筛子进行分级。本实施方式中,例如,使用纯度为99.9%的氧化铝(也称为矾土)的坩埚。另外,当在将该材料从坩埚转移到研钵之后回收加热结束了的材料时,材料中没有混入杂质,所以是优选的。另外,该研钵也优选由不容易释放杂质的材质形成。具体而言,优选使用纯度为90%以上、优选为99%以上的矾土研钵。

[0178] 接着,进行第二加热。作为进行第二加热的焙烧装置,可以使用电炉或回转窑。

[0179] 第二加热温度至少比第一加热温度高,优选高于700℃且为1050℃以下。另外,第二加热的时间优选为1小时以上且20小时以下。第二加热优选在氧气氛下进行,特别优选在供应氧的同时进行。例如,将炉的内部容积每1L设定为10L/分。另外,具体而言,优选在对放入混合物904的容器盖上盖的状态下进行加热。

[0180] 接着,为了解开二次粒子彼此凝固用研钵进行粉碎或研碎,然后回收被粉碎或研碎的混合物。再者,也可以使用筛子进行分级。

[0181] 并且,混合所得到的混合物905和化合物910。

[0182] <化合物910>

作为添加元素源,使用选自铝盐、镁盐和钙盐中的一种或多种。另外,作为化合物910使用选自氧化铝、氢氧化铝、氧化镁、氢氧化镁、碱性碳酸镁( $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、氧化钙、碳酸钙和氢氧化钙中的一种或多种。在本实施方式中,作为添加元素源使用铝,作为化合物910使用氢氧化铝( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )。作为用于添加元素源的化合物910的之量,根据锂化合物与钴化合物的组成,实施者优选以包含所希望的量的方式在0.5atm%以上且3atm以下的范围内进行称量并进行添加。

[0183] 然后,进行第三加热。第三加热温度至少比第一加热温度高,优选高于700°C且为1050°C以下。另外,第三加热的时间优选比第二加热短,为1小时以上且20小时以下。第三加热优选在氧气氛下进行,特别优选在供应氧的同时进行。例如,将炉的内部容积每1L设定为10L/分。另外,具体而言,优选在对放入混合物905的容器盖上盖的状态下进行加热。

[0184] 接着,为了解开二次粒子彼此凝固用研钵进行粉碎或研碎,然后回收进行粉碎或研碎的混合物。再者,也可以使用筛子进行分级。通过具有研碎工序,可以使正极活性物质200A的粒径及/或形状更均匀。

[0185] 通过上述工序可以制造正极活性物质200A。通过上述工序得到的正极活性物质200A是添加有Al的NCM,有时被称为NCMA。

[0186] 此外,虽然图9所示的流程示出与锂化合物混合之后添加为添加物的铝的例子,但是没有特别的限制,也可以利用共沉淀法添加添加物铝。在利用共沉淀法添加添加物铝时,可以使用硫酸铝、氯化铝、硝酸铝、或它们的水合物的水溶液。此外,在利用共沉淀法添加添加物的镁时,可以使用硫酸镁、氯化镁、硝酸镁或它们的水合物的水溶液。

[0187] 以下说明进行共沉淀法的共沉淀装置。

[0188] 图10所示的共沉淀法合成装置170包括反应池171,反应池171包括反应容器。该共沉淀法合成装置170的底部优选使用可分离式烧瓶,其顶部优选使用可分离式盖子。可分离式烧瓶可以是圆筒形或圆形。在采用圆筒形的情况下,可分离式烧瓶为平底。此外,可以使用可分离式盖子中的至少一个的引入口控制反应池171内的气氛。例如,该气氛优选包含氮。此时,优选在反应池171内使氮流过。此外,优选在反应池171内的水溶液192中鼓入氮。共沉淀法合成装置170也可以包括连接于可分离式盖子中的至少一个的引入口的回流冷却器,可以通过该回流冷却器排出反应池171内的气氛气体诸如氮,而将水回到反应池171中。排出起因于加热处理的热分解反应所产生的的气体所需的气流流过反应池171内的气氛内,即可。

[0189] 此外,使用图9及图10说明图9中的用点划线围绕的共沉淀法的步骤。

[0190] 首先在反应池171中放入水溶液894(螯合剂),接下来将混合液901和水溶液892(碱性溶液)滴下到反应池171。图3示出水溶液192的滴下已开始的状态。注意,水溶液894有时被记为预装液。预装液有时被记为调整液,而有时是指反应之前的水溶液,即初始状态的水溶液。

[0191] 对图10所示的共沉淀法合成装置170的其他结构进行说明。共沉淀法合成装置170包括搅拌部172、电动搅拌机173、温度计174、槽(tank)175、管176、泵177、槽180、管181、泵182、槽186、管187、泵188及控制装置190等。

[0192] 搅拌部172可以搅拌反应池171内的水溶液192,并作为用来使搅拌部172旋转的动力源具有搅拌电机173。搅拌部172具有桨叶型搅拌翼(记为桨叶翼),桨叶翼具有两个以上且六个以下的翼,该翼也可以具有40度以上且70度以下的倾斜。

[0193] 温度计174可以测量水溶液192的温度。反应池171的温度可以使用热电元件等进行控制以使水溶液192的温度为一定。作为热电元件,例如可以举出珀耳帖元件。虽然未图示,但是pH测量计也配置在反应池171内,可以测量水溶液192的pH。

[0194] 各槽可以贮留不同的原料水溶液。例如,各槽中可以填充混合液901及水溶液892。此外,也可以准备填充有用作预装液的水溶液894的槽。各槽中设置有泵,通过使用该泵,可以经过管将原料水溶液滴加到反应池171。由于各泵可以控制原料水溶液的滴加量,即输液量。此外,除了泵以外也可以对管176设置阀来控制原料水溶液的滴加量,即输液量。

[0195] 控制装置190电连接于搅拌电机173、温度计174、泵177、泵182及泵188,可以控制搅拌部172的转数、水溶液192的温度、各原料水溶液的滴加量等。

[0196] 搅拌部172的转数,具体地说桨叶翼的转数例如优选为800rpm以上且1200rpm以下。此外,优选在将水溶液192加热至50℃以上且90℃以下的状态下进行上述搅拌。此时,优选以一定速度将混合液901滴加到反应池171。当然,桨叶翼的转数不局限于一定,可以适当地进行调整。例如,可以根据反应池171内的液量改变转数。并且,混合液901等的滴下速度也可以进行调整。为了将反应池171的pH保持为一定,优选适当地调整上述滴加速度,即可。此外,也可以通过滴加混合液901并从所希望的pH值变动时滴加水溶液892来控制滴加速度。上述pH值为9.0以上且11.0以下的范围内,优选为9.8以上且10.3以下的范围内,即可。

[0197] 经过上述工序后在反应池171中沉淀反应生成物。反应生成物包含钴化合物。该反应可以被记为共沉淀,该工序有时被记为共沉淀工序。

[0198] 本实施方式可以与其他实施方式自由地组合。

[0199] (实施方式3)

参照图11、图12及图13说明可弯曲二次电池的制造例子。

[0200] 图11A及图11B是示出改变薄膜的外包装体方向进行两次压花形状的加工而得的交叉波形形状的一个例子的鸟瞰图。

[0201] 具体而言,在第一方向上对为薄膜的外包装体进行波形压花加工,然后在将第一方向旋转90度的第二方向上对外包装体进行波形压花加工,由此可以获得具有图11A及图11B所示的压花形状(可称为交叉波形形状)的薄膜61。注意,具有图11A所示的交叉波形形状的薄膜61示出在使用一个薄膜61制造二次电池时所用的外形,可以在虚线部对折使用。另外,图11B所示的具有交叉波形形状的多个薄膜(薄膜62、薄膜63)示出在使用两个薄膜(薄膜62、薄膜63)制造二次电池时所用的外形,可以重叠使用薄膜62及薄膜63。

[0202] 注意,图1C的外包装体是在第一方向上仅对外包装体进行一次波形压花加工而得的外包装体。

[0203] 如上所述,通过使用压花辊进行加工,可以使装置小型化。此外,由于能够对切割前的薄膜进行加工,所以实线优越的生产性。此外,薄膜加工的方法不局限于使用压花辊的加工;也可以通过在其表面形成有凹凸的一对压花板压在薄膜上,对薄膜进行加工。此时,压花板的一个也可以平坦,并也可以分多次进行加工。

[0204] 在上述二次电池的结构例子中,示出二次电池的一个面的外包装体与另一个面的

外包装体具有同样的压花形状的例子,但本发明的一个方式的二次电池的结构不局限于此。例如,可以采用二次电池的一个面的外包装体具有压花形状而另一个面的外包装体不具有压花形状的二次电池。此外,二次电池的一个面的外包装体与另一个面的外包装体也可以具有不同的压花形状。

[0205] [二次电池的制造方法例子]

以下,对作为二次电池10尤其使用二次电池的情况的制造方法的一个例子进行说明。注意,有时省略已说明的部分的说明。

[0206] 这里使用如下方法:在中央处折叠薄膜截面为波形形状的外包装体11并使两个端部重叠,使用粘合层密封三个边。

[0207] 图12A示出将加工为波形形状的外包装体11弯曲的状态的图。

[0208] 另外,如图12B所示,准备包括二次电池所包括的正极集流体72、隔离体73、负极集流体74的叠层。虽然未图示,但是该正极集流体72在其表面的一部分形成有正极活性物质层。另外,该负极集流体74在其表面的一部分形成有为负极活性物质层的锂金属膜。注意,为了便于说明,示出将一个包括设有正极活性物质层的正极集流体72、隔离体73及设有负极活性物质层的负极集流体74的叠层组合容纳在由外包装体(也称为外包装体薄膜)形成的空间内的例子,但是为了增大二次电池的容量,层叠多个组合,将其容纳在由外包装体形成的空间内。

[0209] 另外,准备两个图12C所示的具有密封层75的引线电极76。引线电极76也被称为导线端子或极耳,并且设置成用来将二次电池的正极或负极引出到外包装体的外侧。作为引线电极76,作为正极导线和负极导线分别使用铝和镀镍的铜。

[0210] 然后,通过超声波焊接使正极导线与正极集流体72的突出部电连接,通过超声波焊接等使负极导线与负极集流体74的突出部电连接。

[0211] 然后,为了保留用来放入电解液的一个边,使用上述方法对外包装体11的两个边进行热压合,由此形成接合部33。然后,在减压下或在惰性气氛下将所希望量的电解液滴加到袋状的外包装体11的内侧。最后,对未进行热压合的外包装体的边缘进行热压合来形成接合部34。在热压合中,设置在引线电极上的密封层75也熔化,而固定引线电极与外包装体11。

[0212] 通过上述步骤,可以制造图12D所示的二次电池10。

[0213] (实施方式4)

在本实施方式中,参照图13及图14对本发明的一个方式的电子设备进行说明。

[0214] 图13A所示的电子设备6500是可以用作智能手机的便携式信息终端设备。

[0215] 电子设备6500至少包括框体6501、显示部6502a、电源按钮6503、按钮6504、扬声器6505及麦克风6506等。显示部6502a具有触控面板功能。

[0216] 此外,电子设备6500可以在铰链部6519的部分弯曲。因此,显示部6502a的一部分(图13A所示的虚线部分)成为显示部6502a的弯曲部,该显示部6502a的弯曲部与第一电池6518a或第二电池6518b的弯曲部重叠。在第一电池6518a和第二电池6518b中的双方或一方为可弯曲电池时,可以利用铰链部6519将二次电池的弯曲控制在曲率半径为10mm以上且60mm以下的范围内。

[0217] 图13B是包括框体6501的麦克风6506一侧的端部的截面示意图。

[0218] 框体6501的显示面一侧设置有具有透光性的保护构件6510,被框体6501及保护构件6510包围的空间内设置有显示面板6511、光学构件6512、触控传感器面板6513、印刷电路板6517、第一电池6518a等。

[0219] 显示面板6511、光学构件6512及触控传感器面板6513使用粘合层(未图示)固定到保护构件6510。

[0220] 在显示部6502a的外侧的区域中,显示面板6511的一部分叠回,且该叠回部分连接有FPC6515。FPC6515安装有IC6516。FPC6515与设置于印刷电路板6517的端子连接。

[0221] 显示面板6511可以使用柔性显示器。作为柔性显示器,使用由多个具有柔性的薄膜构成并配置为矩阵状的多个发光元件。作为发光元件,优选使用以OLED(Organic Light Emitting Diode)或QLED(Quantum-dot Light Emitting Diode)为代表的EL元件(也称为EL器件)。作为EL元件所包含的发光物质,可以举出发射荧光的物质(荧光材料)、发射磷光的物质(磷光材料)、无机化合物(量子点材料)、呈现热活化延迟荧光的物质(热活性化延迟荧光(TADF)材料)。作为发光元件,也可以使用以微型LED(Micro LED)或小型LED(Mini LED)为代表的LED。对LED没有特别的限制,例如,可以采用具有量子阱结的微型LED、使用纳米柱的LED等。LED的发射光的区域的面积优选为 $1\text{mm}^2$ 以下,更优选为 $10000\mu\text{m}^2$ 以下,进一步优选为 $3000\mu\text{m}^2$ 以下,更进一步优选为 $700\mu\text{m}^2$ 以下。另外,该区域的面积优选为 $1\mu\text{m}^2$ 以上,更优选为 $10\mu\text{m}^2$ 以上,进一步优选为 $100\mu\text{m}^2$ 以上。注意,在本说明书中,有时将发射光的区域的面积为 $10000\mu\text{m}^2$ 以下的LED记载为微型LED。此外,有时将发射光的区域的面积大于 $10000\mu\text{m}^2$ 的LED记载为小型LED。例如,在具有柔性的衬底上以相等的间隔排列多个发光二极管芯片,由此构成一个像素区域。另外,也可以另行设置光学薄膜。例如,当作为用于显示部的发光二极管芯片采用发射紫外光的发光元件时,可以设置颜色转换层来实现全彩色显示。在发光方向上的光的路径上设置颜色转换层即可,在采用两个方向的发光方向时,以夹着发光二极管芯片的上下方式设置两个颜色转换层(或者颜色转换薄膜)。因为对准是重要的,所以颜色转换层(或者颜色转换薄膜)优选设置在具有柔性的衬底810与树脂之间。另外,也可以通过使用白色发光二极管芯片设置滤色片来实现全彩色显示。

[0222] 通过使用柔性显示器,可以有效地利用框体6501的内部空间,而可以实现非常轻量的电子设备。此外,由于显示面板6511极薄,所以可以在抑制电子设备的厚度的情况下安装大容量的第一电池6518a。

[0223] 再者,在电子设备6500中,为了使用大容量电池,在覆盖部6520的内部设置第二电池6518b,虽然未图示连接部分,但是使第一电池6518a与第二电池6518b电连接。

[0224] 此外,通过折叠显示面板6511的一部分以在像素部的背面设置与FPC6515的连接部,可以实现窄边框的电子设备。

[0225] 通过作为第一电池6518a和第二电池6518b中的一方或双方使用本发明的一个方式的可弯曲二次电池,可以获得使电子设备6500的一部分弯折来实现小型化的便携性高的电子设备6500。

[0226] 图14A是示出弯折图13A中的虚线部分的状态的立体图。电子设备6500可以对折,可以反复弯折显示部6502a及第二电池6518b。

[0227] 此外,在图14A中,在覆盖部6520因弯折而滑动的部分具有第二显示部6502b。即使在对折的状态下,使用者也可以通过看到第二显示部6502b确认简单的时刻显示或收到电

子邮件的联系显示。

[0228] 此外,图14B示意性地示出弯折电子设备6500的状态下的覆盖部的截面状态。为了简化起见,在图14B中未示出框体6501的内部。

[0229] 在图14B中,铰链部6519也可以被称为连结部,该铰链部6519可以采用各种方式而不局限于连结有多个柱状体的结构的例子。尤其是,优选具有能够使显示部6502a及第二电池6518b弯曲的机构。此外,铰链部6519决定显示部6502a及第二电池6518b的弯曲部的位置,这可能导致该部分的可靠性降低,通过将本实施方式1所示的二次电池用于第二电池6518b,可以防止可靠性降低。

[0230] 在覆盖部6520的内部示出一个第二电池6518b,也可以包括多个该第二电池6518b。此外,在覆盖部6520的内部也可以包括第二电池6518b的充电控制电路或无线充电电路。

[0231] 示出如下例子:覆盖部6520部分固定于框体6501,并且不固定于与铰链部6519重叠的部分以及通过弯折并滑动而与第二显示部6502b重叠的部分。

[0232] 此外,覆盖部6520并不一定需要固定于框体6501,也可以具有能够装卸的结构。当不需要大容量时,可以装卸覆盖部6520并采用第一电池6518a来使用电子设备6500。此外,只要对所装卸的第二电池6518b进行充电,在使第二电池6518b与第一电池6518a重新连接时就可以对第一电池6518a进行充电。因此,也可以将覆盖部6520用作移动电源。

[0233] 虽然图14A及图14B示出以显示部6502a的显示面在内侧的方式进行对折的例子,但是不局限于此,根据铰链部6519的结构,也可以采用能够以显示部6502a的显示面在外侧的方式进行对折的结构。本发明的一个方式的二次电池,通过作为负极使用锂金属膜,即使在对折状态下,即,即使在二次电池弯曲的状态下进行充放电,也可以降低电位的偏差。

[0234] 本发明的一个方式的二次电池对反复的变形具有高可靠性,所以可以适合用于这种能够折叠的(也称为折叠式)设备。

[0235] 本实施方式的至少一部分可以与本说明书所记载的其他实施方式适当地组合而实施。

[0236] (实施方式5)

实施方式4示出智能手机的例子,但没有特别的限制。使用图15说明本发明的一个方式的电子设备。

[0237] 图15A是至少作为一个构件安装本说明书所公开的二次电池而制造的折叠式个人计算机或平板电脑,并示出其外观的一个例子。

[0238] 在图15A中,设置有第一框体3001a、第二框体3001b以及第一框体3001a与第二框体3001b之间的铰链部3006,该铰链部3006在附图中的虚线的区域弯折,由此可以开闭。另外,以围绕显示部的周围的方式使用橡胶构件保护周边部3002。

[0239] 另外,周边部3002的橡胶构件具有开口,并具有显示部的开口及传感器部3005的开口。传感器部3005设置有包括透镜的光学系统及摄像元件,可以拍摄使用者的图像。作为摄像元件可以使用CCD相机或CMOS相机。此外,也可以与上述相机组合地使用红外线相机。由于随着被摄体的温度变高而红外线相机的输出电平会变高,因此可以检测或提取人或动物的生物。作为摄像元件可以设置距离图像传感器,该距离图像传感器也可以拍摄使用者并被用作生物识别用传感器。

[0240] 在使用者改变第一框体3001a与第二框体3001b的距离来进行开闭的情况下,在附图中的虚线部分弯折,因此在将显示部用作一个显示区域的情况下,显示部优选使用多个具有柔性的薄膜构成。注意,薄膜不局限于有机材料,例如也可以使用具有柔性的薄玻璃衬底。

[0241] 显示部使用多个具有柔性的薄膜构成,并使用配置为矩阵状的多个发光元件。

[0242] 作为发光元件,优选使用以OLED、QLED为代表的EL元件(也称为EL器件)。作为EL元件所包含的发光物质,可以举出发射荧光的物质(荧光材料)、发射磷光的物质(磷光材料)、无机化合物(量子点材料)、呈现热活化延迟荧光的物质(热活性化延迟荧光(TADF)材料)。作为发光元件,也可以使用以微型发光二极管(Micro LED)为代表的LED。

[0243] 显示部可以分为三个显示区域,包括与第一框体3001a重叠的显示区域3003a、与第二框体3001b重叠的显示区域3003b以及与铰链部3006重叠的显示区域3003c。

[0244] 另外,也可以使显示部具有触摸输入功能,图15A示出显示键盘显示按钮3004的例子。

[0245] 此外,在将受光元件用于触摸传感器的情况下,可以使用受光元件检测出对象物的触摸操作。

[0246] 此外,也可以在显示部中设置发光元件和受光元件的双方,可以使用受光元件拍摄图像。例如,受光元件可以被用作图像传感器。通过使用图像传感器的功能,可以取得基于以指纹、掌纹为代表的生物信息的数据。也就是说,可以在显示部中内置生物识别传感器。通过在显示部中内置生物识别传感器,与分别设置显示部和生物识别传感器的情况相比,可以减少电子设备的构件数量,由此可以实现电子设备的小型化及轻量化。在显示部中内置有生物识别传感器的情况下,也可以不设置图15A所示的传感器部3005。

[0247] 作为受光元件,例如,可以使用pn型或pin型光电二极管。受光元件被用作检测入射到受光元件的光并产生电荷的光电转换元件(也称为光电转换器件)。受光元件所产生的电荷量取决于入射到受光元件的光量。

[0248] 尤其是,作为受光元件,优选使用具有包含有机化合物的层的有机光电二极管。有机光电二极管容易实现薄型化、轻量化及大面积化且其形状及设计的自由度高,所以可以应用于各种各样的装置。

[0249] 图15A是从设置有显示部的一侧看时的外观图,图15B是从与图15A不同的视角看时的外观图。

[0250] 在图15B中,以虚线示出内置于第一框体3001a及第二框体3001b中的二次电池3007。

[0251] 通过在第一框体3001a和第二框体3001b的双方内置二次电池3007,可以设置大容量的二次电池。

[0252] 图15C示出内置的具有柔性的二次电池3007的外观的一个例子。在本实施方式中,使用至少其一部分(具体而言,由虚线表示的区域)为弯曲部的可弯曲的具有柔性的二次电池3007。二次电池3007的弯曲部与显示部的一部分的显示区域3003b重叠。

[0253] 作为具有柔性的二次电池3007,可以使用实施方式1所示的可弯曲的电池(作为负极使用锂金属膜并具有集电体滑动的结构)。本发明的一个方式的二次电池,作为负极使用锂金属膜,即使在对折状态下,即,即使在二次电池弯曲的状态下进行充放电,也可以降低

电位的偏差。具有柔性的二次电池3007按照图12所示的层压型二次电池的制造方法制造，并包括用来与二次电池的控制电路部电连接的极耳部3008、3009。

[0254] 此外，具有柔性的二次电池不局限于本实施方式所示的折叠式个人计算机或折叠式平板电脑，例如也可用于以混合动力汽车(HV)、电动汽车(EV)或插电式混合动力汽车(PHV)为代表的车辆用二次电池。此外，也可以将二次电池安装在农业机械、包括电动辅助自行车的电动自行车、摩托车、电动轮椅、电动卡丁车、船舶、潜水艇、飞机、火箭、人造卫星、太空探测器、行星探测器或宇宙飞船上。本发明的一个方式的二次电池不受位置限制，可以根据内置的空间设置弯曲二次电池。例如，在人造卫星的内部中，在太阳能电池板采用折叠结构时，在折叠部分可以使用实施方式1所示的可弯曲的电池。

[0255] 在图16A中，作为太空设备的一个例子示出人造卫星6800。人造卫星6800包括主体6801、太阳能电池板6802、天线6803以及二次电池6805。有时太阳能电池板被称为太阳能电池模块。

[0256] 在阳光照射到太阳能电池板6802时生成人造卫星6800进行工作所需的电力。然而，例如在阳光不照射到太阳能电池板的情况或者在照射到太阳能电池板的阳光量较少的情况下，所产生的电力量减少。因此，有可能不会产生人造卫星6800进行工作所需的电力。为了在所产生的电力较少的情况下也使人造卫星6800工作，优选在人造卫星6800中设置二次电池6805。

[0257] 人造卫星6800可以生成信号。该信号通过天线6803传送，例如地面上的接收机或其他人造卫星可以接收信号。通过接收人造卫星6800所传送的信号，例如可以测量接收该信号的接收机的位置。由此，人造卫星6800例如可以构成卫星定位系统。

[0258] 或者，人造卫星6800可以包括传感器。例如，通过包括可见光传感器，人造卫星6800可以具有检测地面上的物体反射的阳光的功能。或者，通过包括热红外线传感器，人造卫星6800可以具有检测从地表释放的热红外线的功能。由此，人造卫星6800例如可以被用作地球观测卫星。

[0259] 图16B作为太空设备的一个例子示出包括太阳帆(也称为光帆)的探测器6900。探测器6900包括主体6901、太阳帆6902及二次电池6905。当太阳所发出的光子照射到太阳帆6902的表面时，动量传达到太阳帆6902。由此，太阳帆6902的表面优选具有高反射率的薄膜，更优选面向太阳的方向。

[0260] 此外，在离开大气层之前，太阳帆6902处于折叠成较小的状态，在大气层外(宇宙空间)，如图16B所示，展开为大片状。因此，作为搭载于在太阳帆6902的二次电池6905，优选使用本发明的一个方式的可弯曲二次电池。

[0261] 本实施方式可以与其他实施方式自由地组合。

[符号说明]

[0262] 10:二次电池、11:外包装体、12:叠层体、13a:引线电极、13b:引线电极、18:正极活性物质层、19a:负极活性物质层、19b:负极活性物质层、21:棱线、22:谷底线、25:空间、31a:部分、31b:部分、31:部分、32:折叠部分、33:接合部、34:接合部、43:电极、61:薄膜、62:薄膜、63:薄膜、64a:正极集流体、64b:正极集流体、64c:正极集流体、64d:正极集流体、65:隔离体、66a:负极集流体、66b:负极集流体、66c:负极集流体、66d:负极集流体、72:正极集流体、73:隔离体、74:负极集流体、75:密封层、76:引线电极、100:正极活性物质、110:二次电

池、111:外包装体、112:叠层体、118a:正极活性物质层、118b:正极活性物质层、119a:负极活性物质层、119b:负极活性物质层、143:电极、164:正极集流体、166:负极集流体、170:共沉淀法合成装置、171:反应池、172:搅拌部、173:搅拌电机、175:槽、176:管、177:泵、180:槽、181:管、182:泵、186:槽、187:管、188:泵、190:控制装置、192:水溶液、200A:正极活性物质、810:衬底、890:水溶液、892:水溶液、893:水溶液、894:水溶液、901:混合液、902:混合液、903:混合物、904:混合物、905:混合物、3001a:第一框体、3001b:第二框体、3002:周边部、3003a:显示区域、3003b:显示区域、3003c:显示区域、3004:显示按钮、3005:传感器部、3006:铰链部、3007:二次电池、3008:极耳部、3009:极耳部、6500:电子设备、6501:框体、6502a:显示部、6502b:第二显示部、6503:电源按钮、6504:按钮、6505:扬声器、6506:麦克风、6510:保护构件、6511:显示面板、6512:光学构件、6513:触摸传感器面板、6515:FPC、6516:IC、6517:印刷电路板、6518a:第一电池、6518b:第二电池、6519:铰链部、6520:覆盖部、6800:人造卫星、6801:主体、6802:太阳能电池板、6803:天线、6805:二次电池、6900:探测器、6901:主体、6902:太阳帆、6905:二次电池

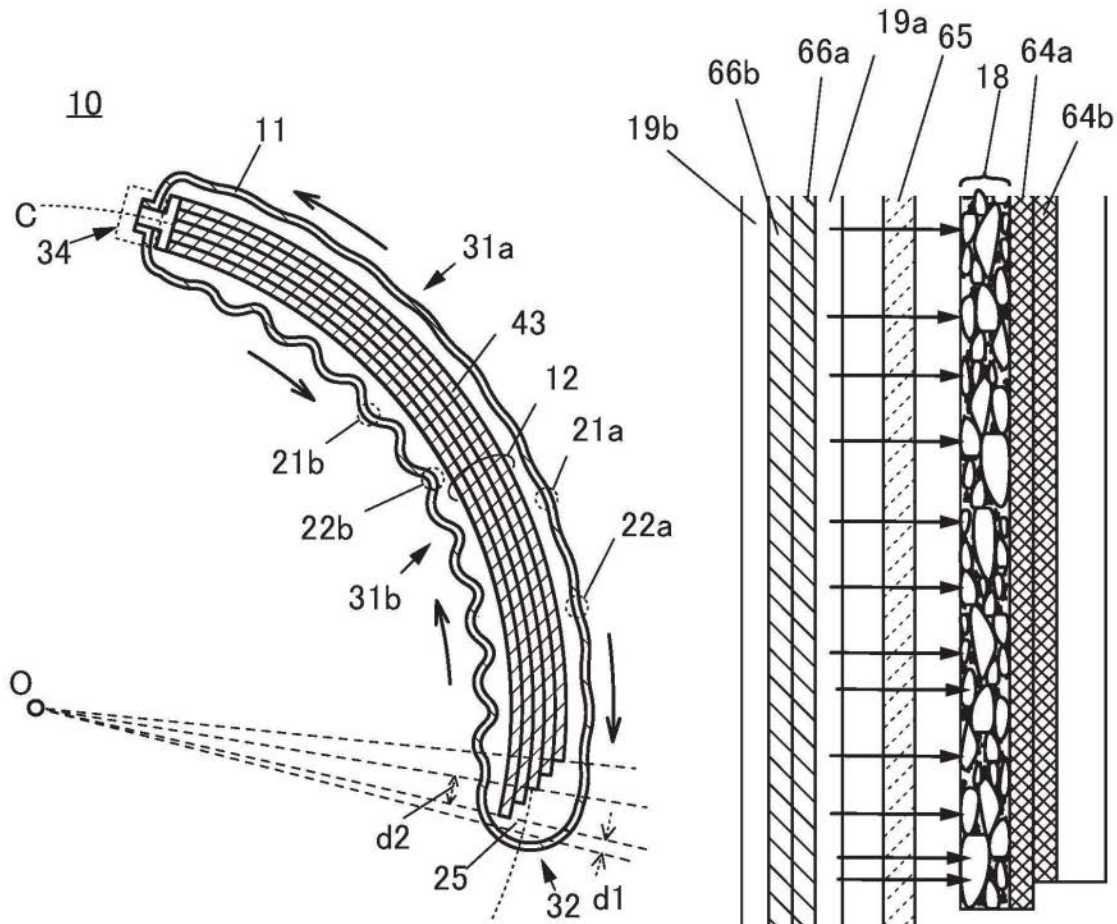


图1A

图1B

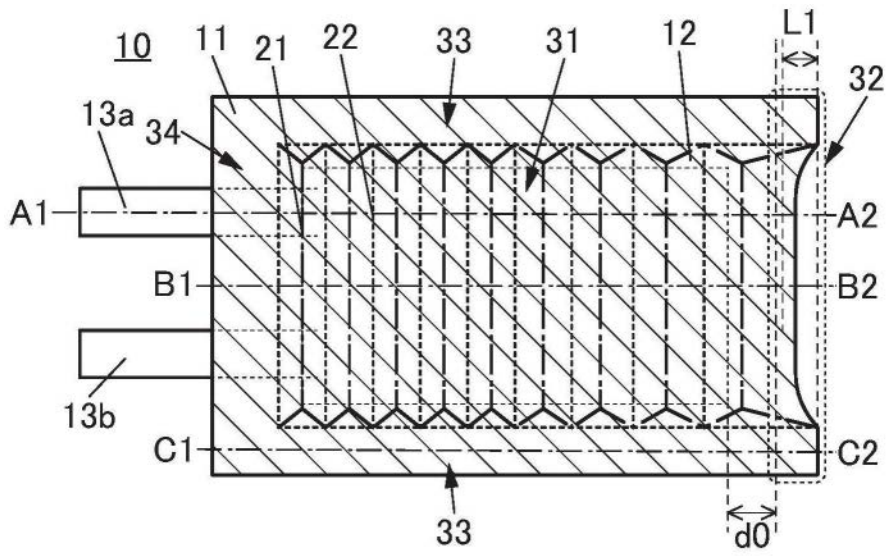


图1C

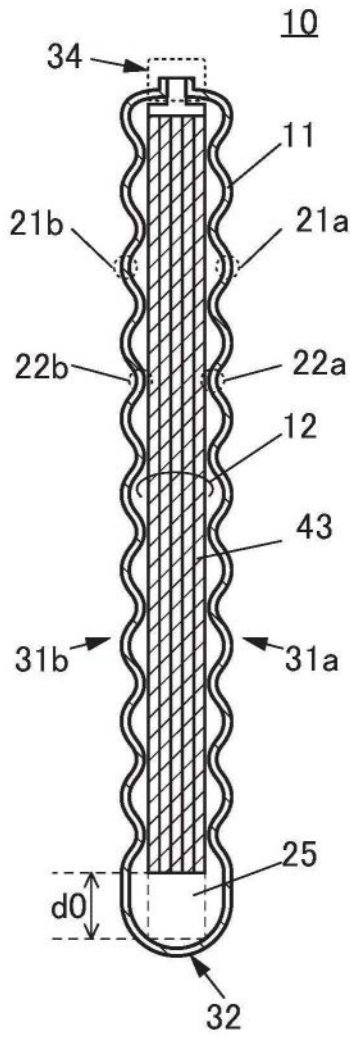


图2A

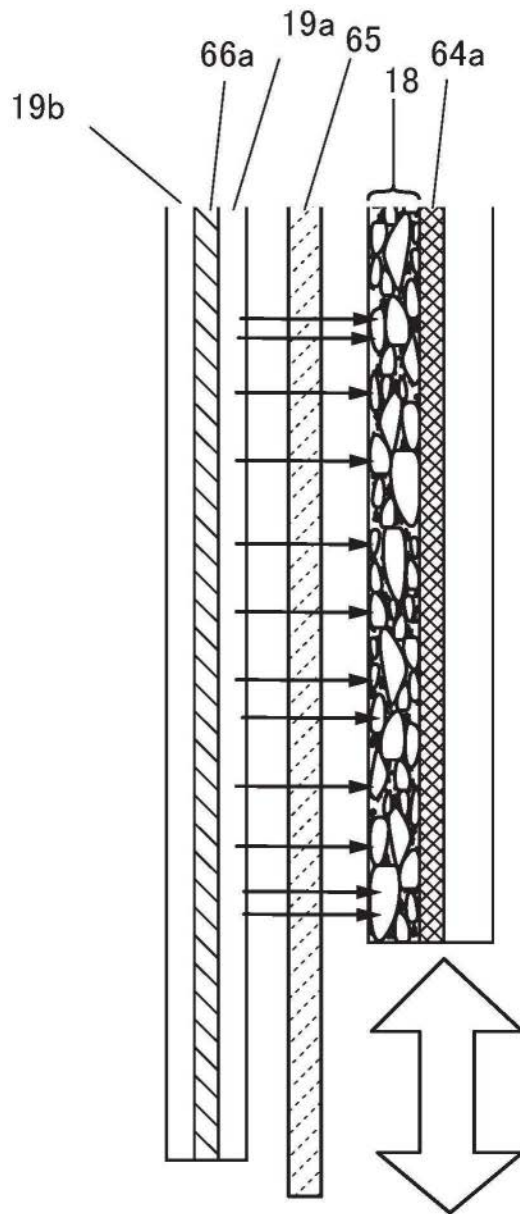


图2B

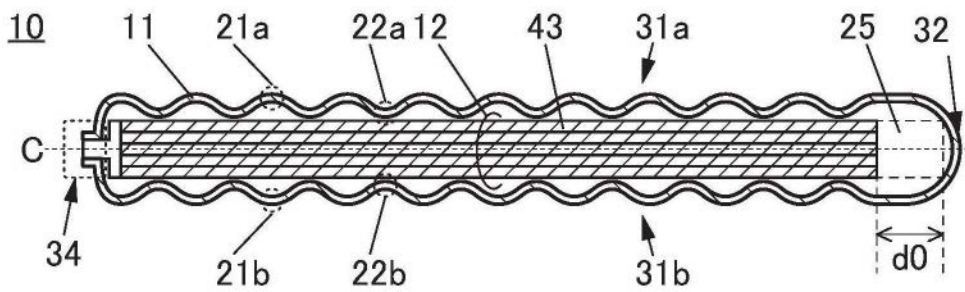


图3A

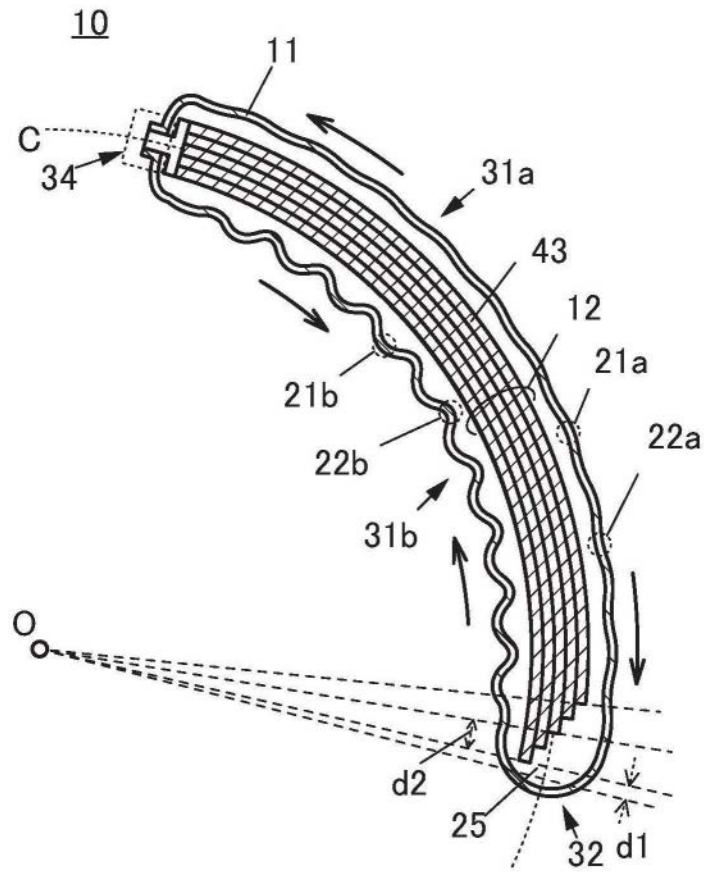


图3B

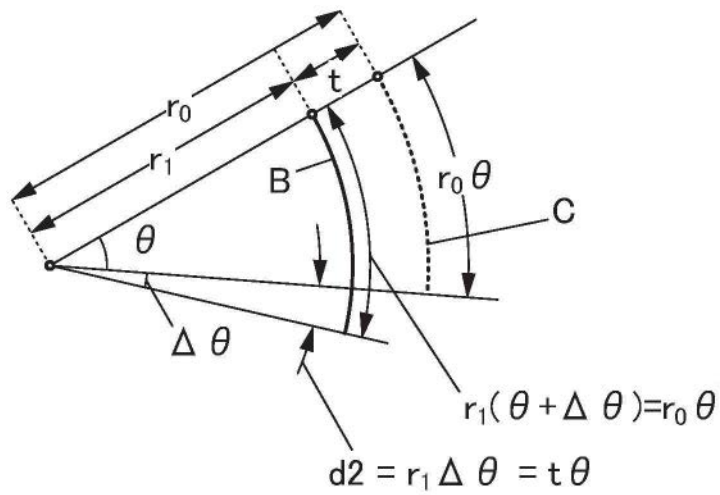


图3C

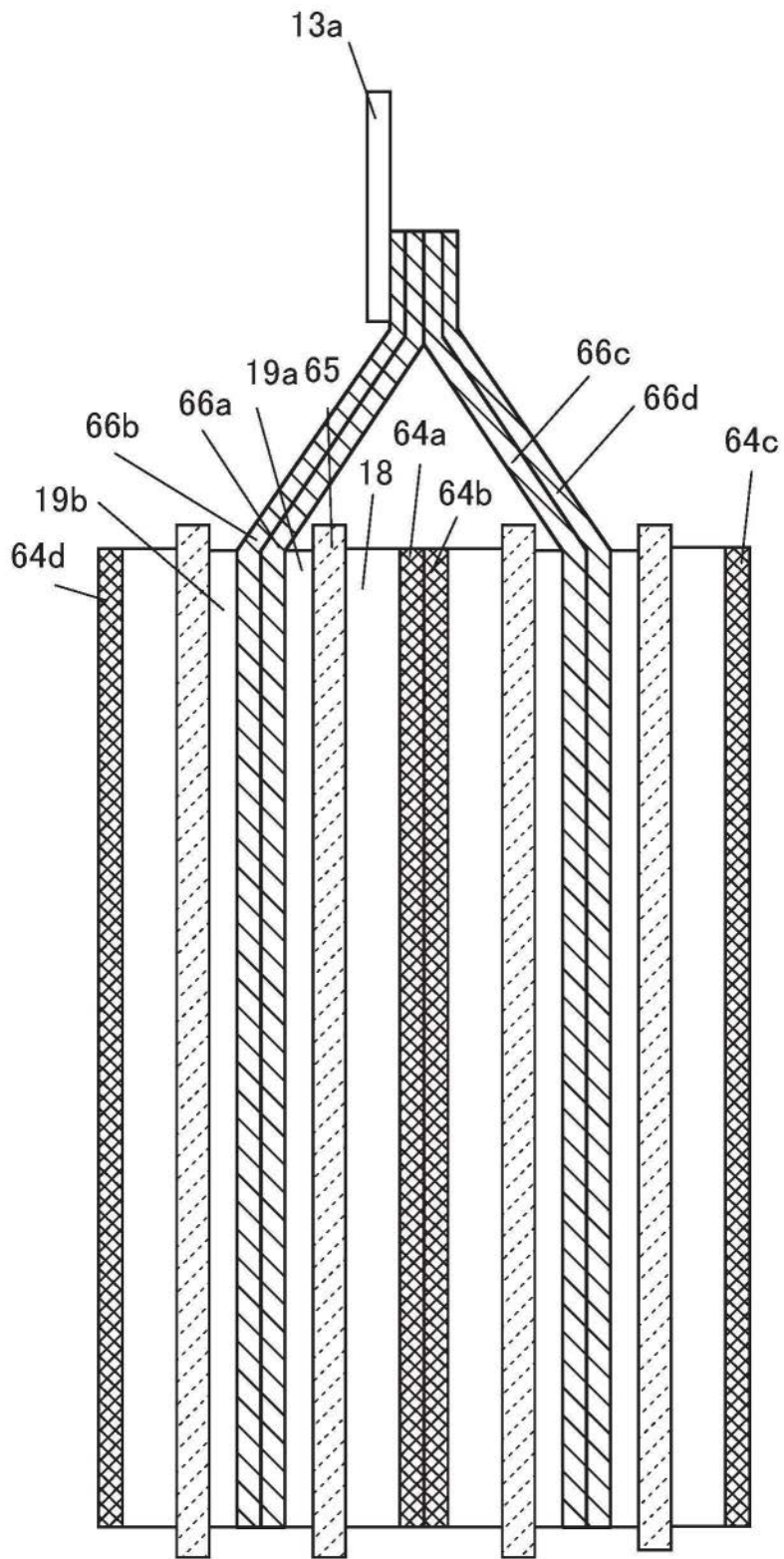


图4



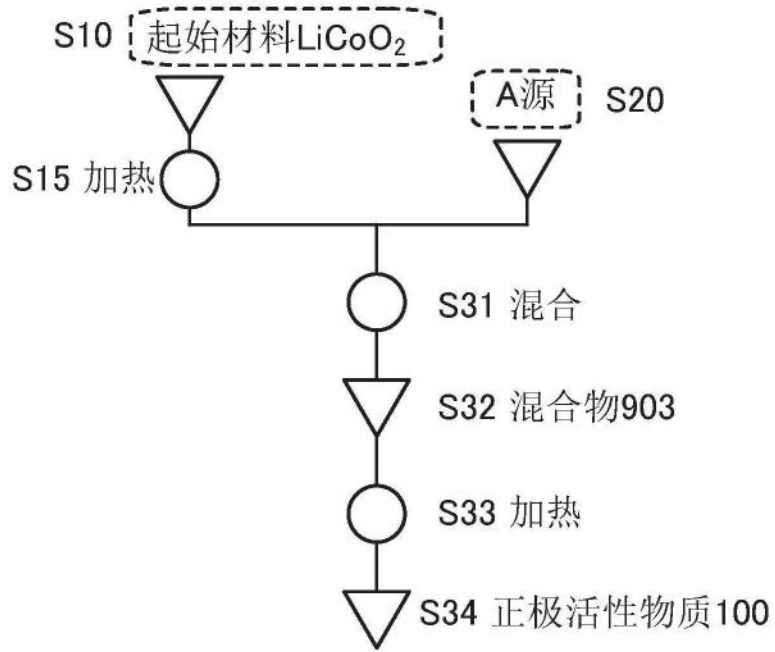


图6A

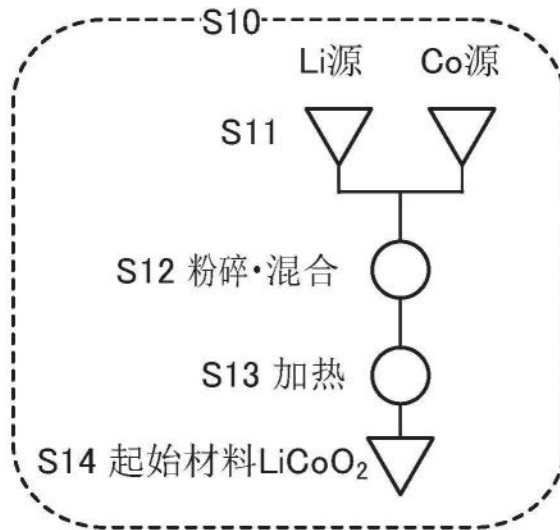


图6B

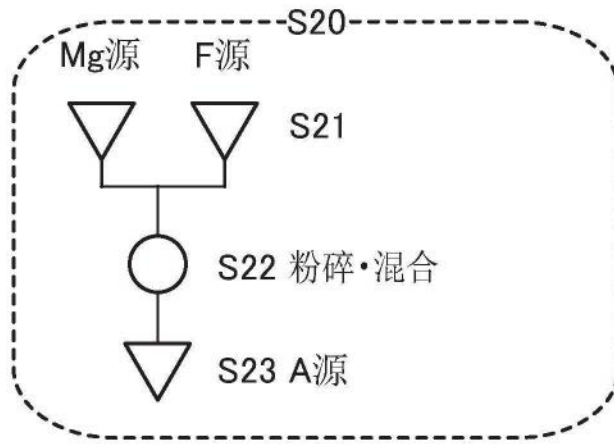


图6C

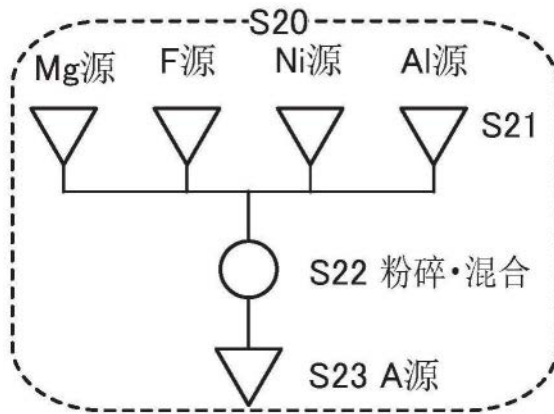


图6D

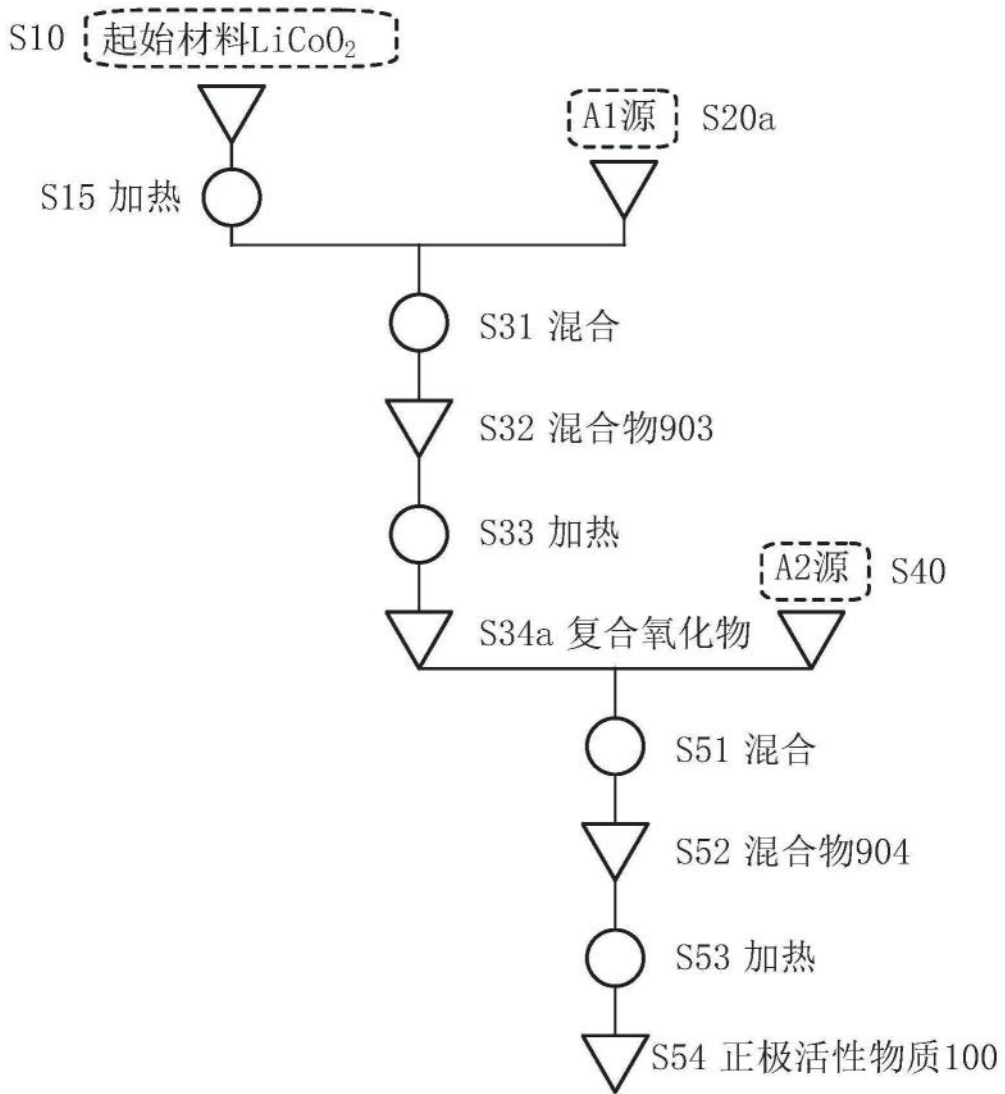


图7

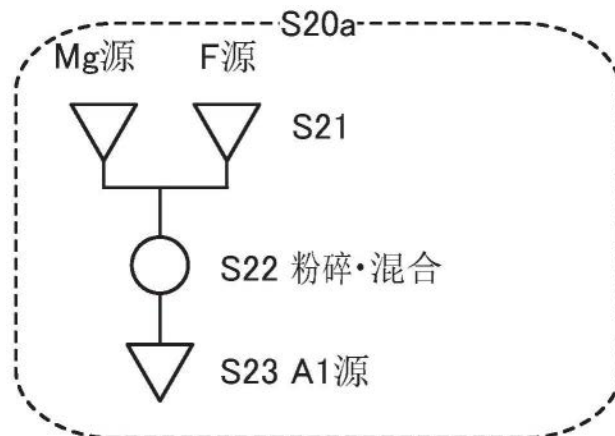


图8A

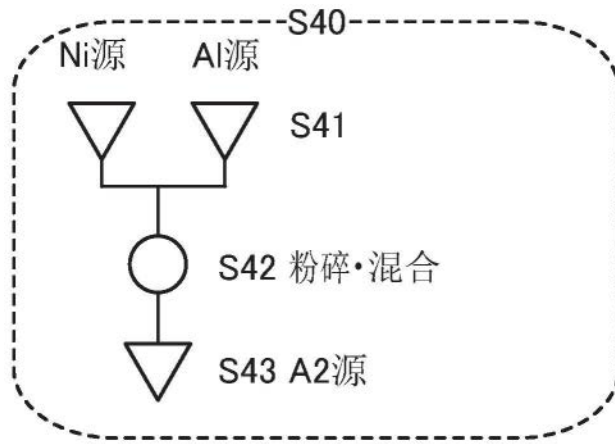


图8B

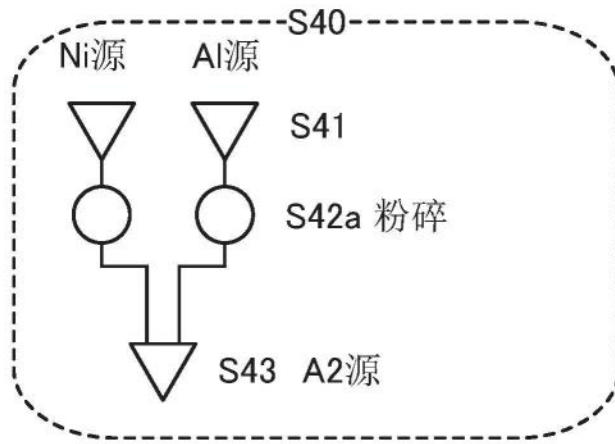


图8C

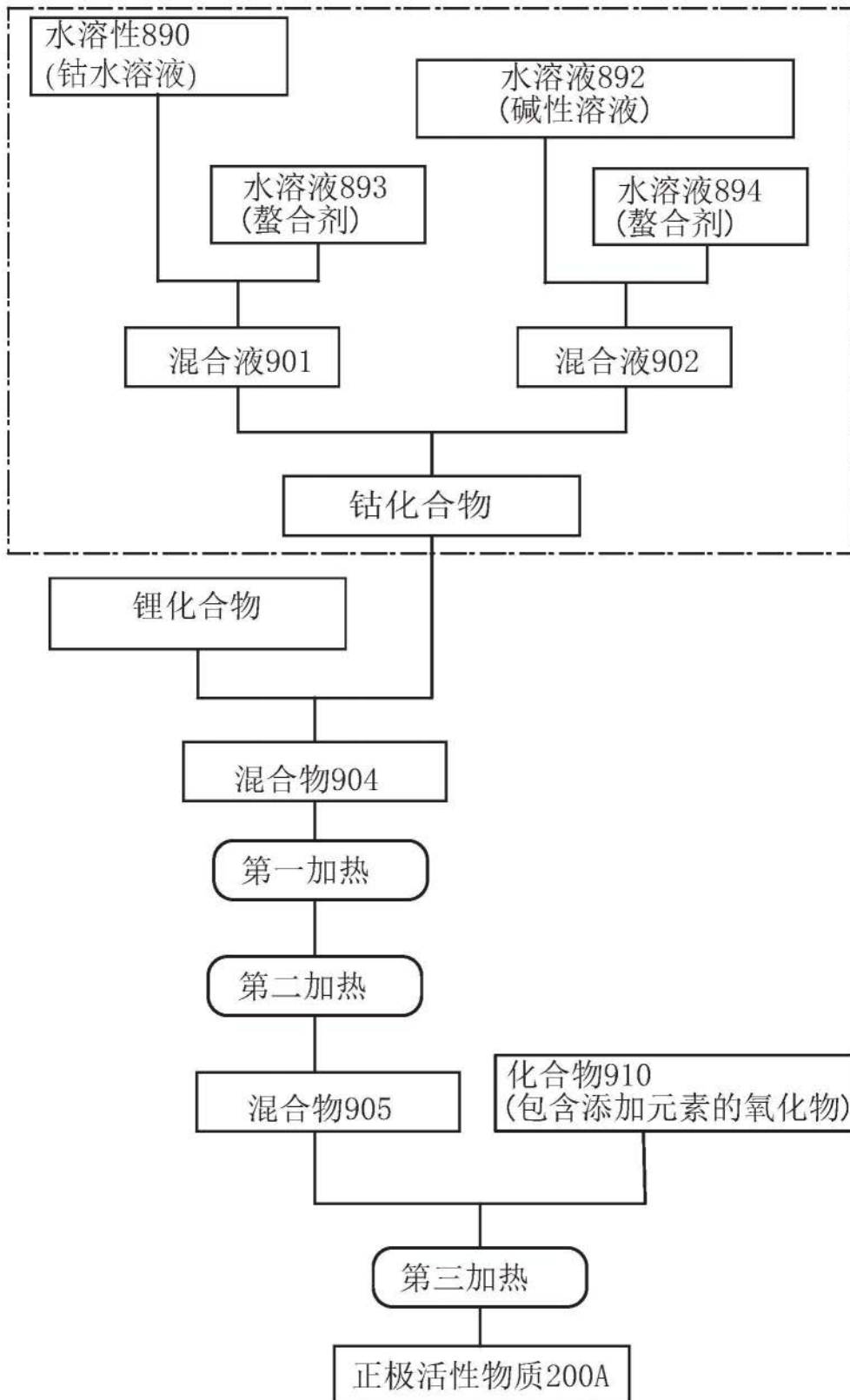


图9

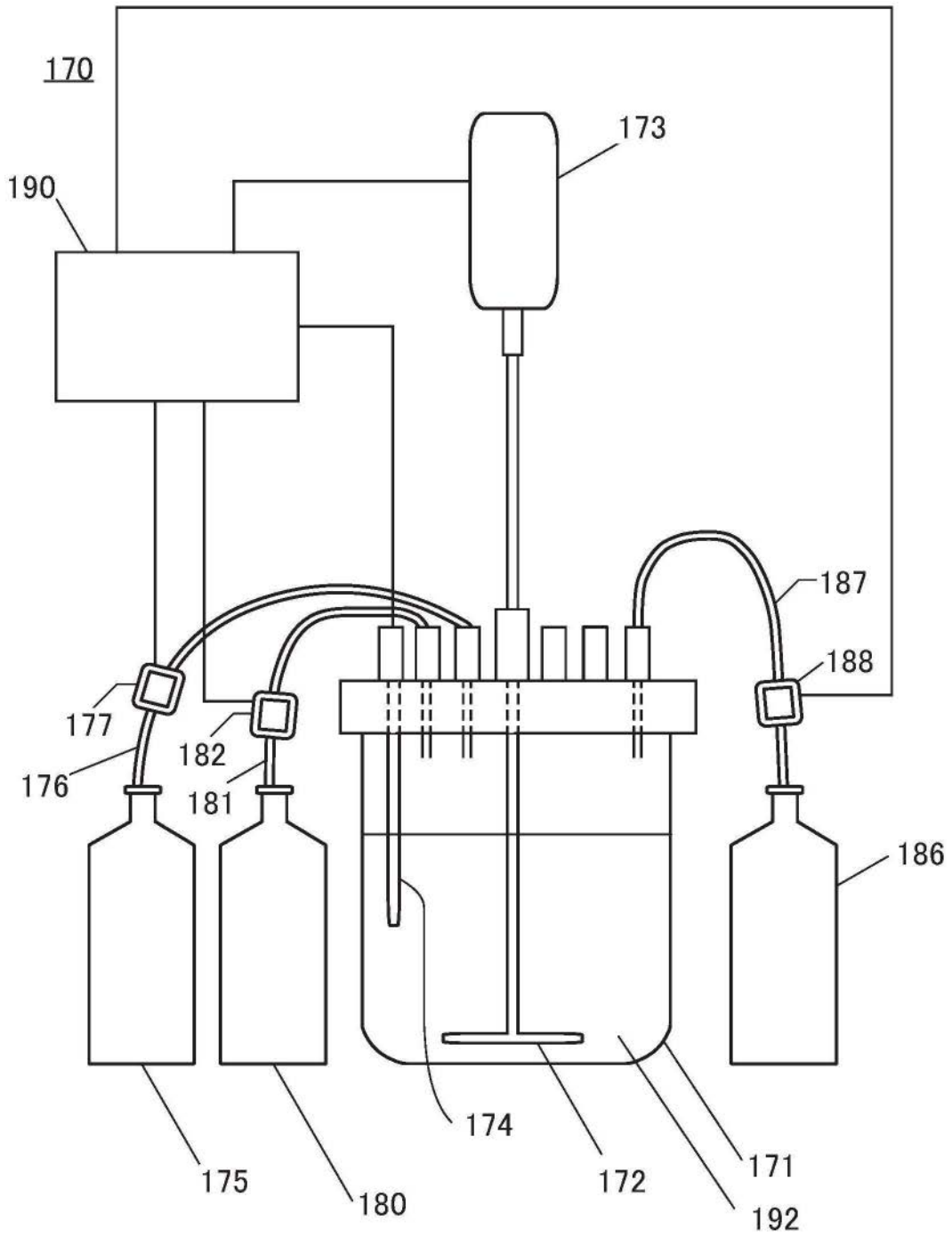


图10

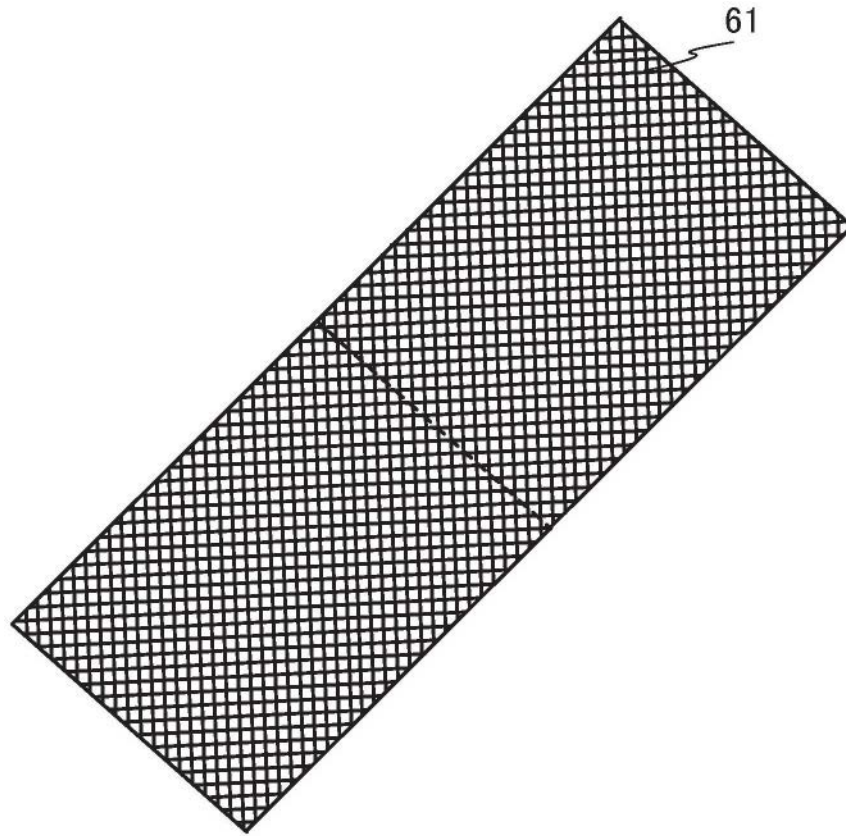


图11A

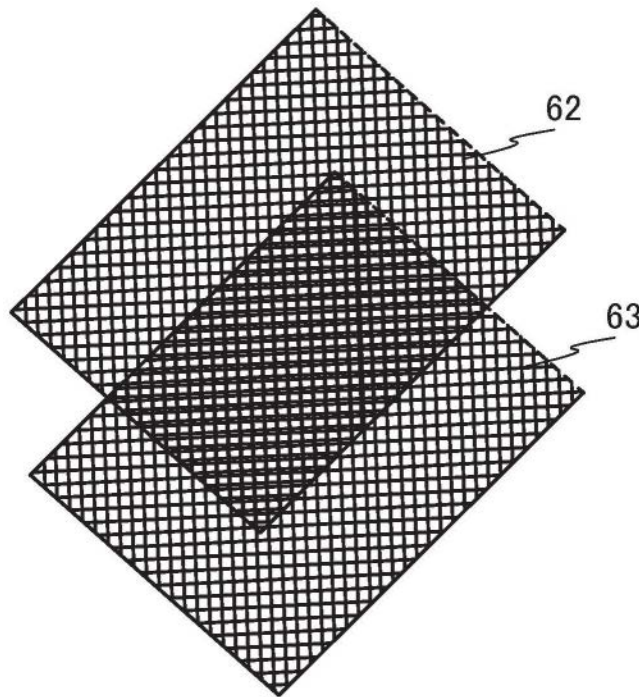


图11B

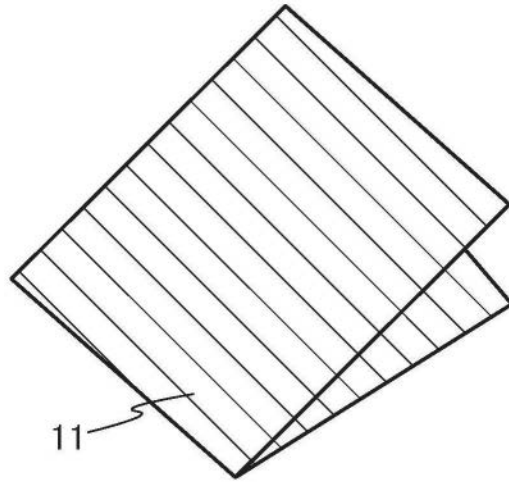


图12A

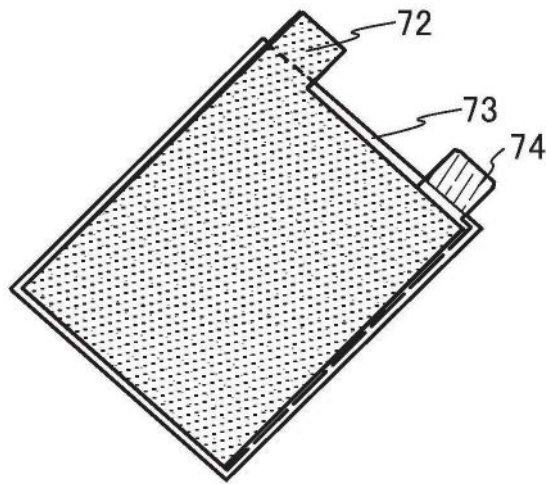


图12B

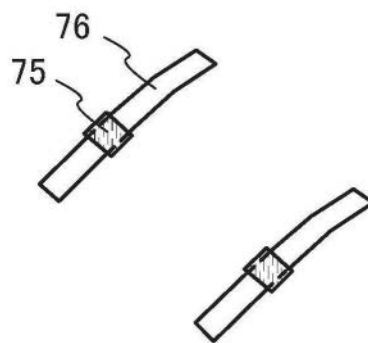


图12C

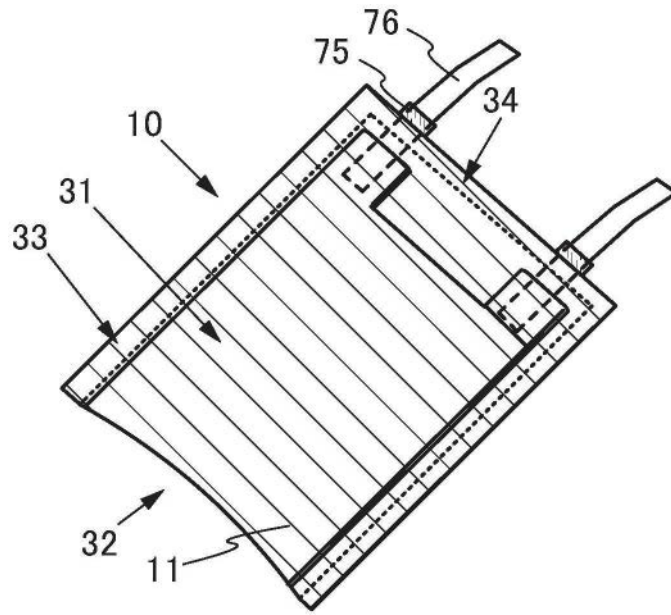


图12D

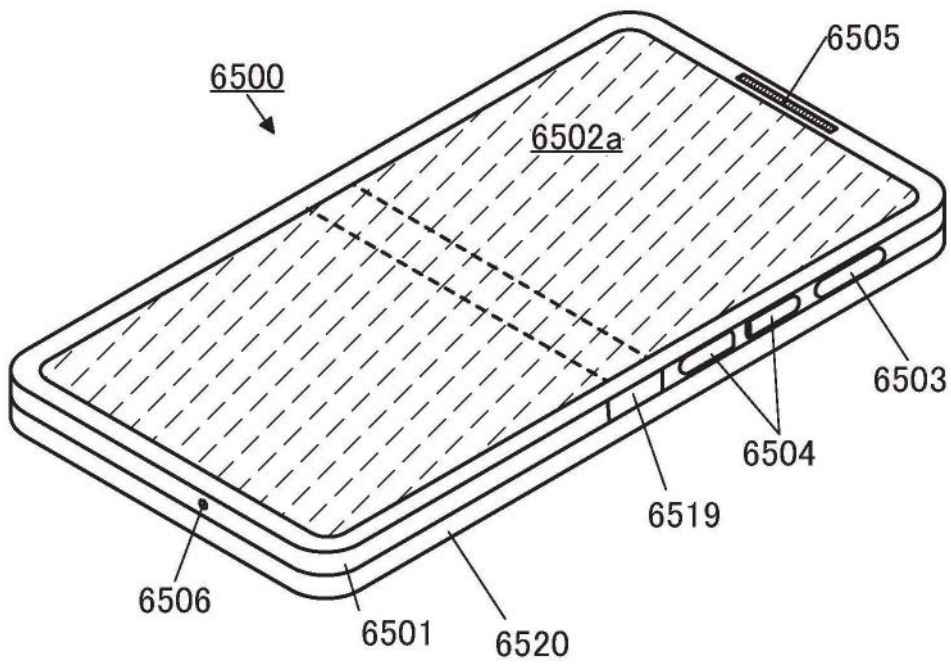


图13A

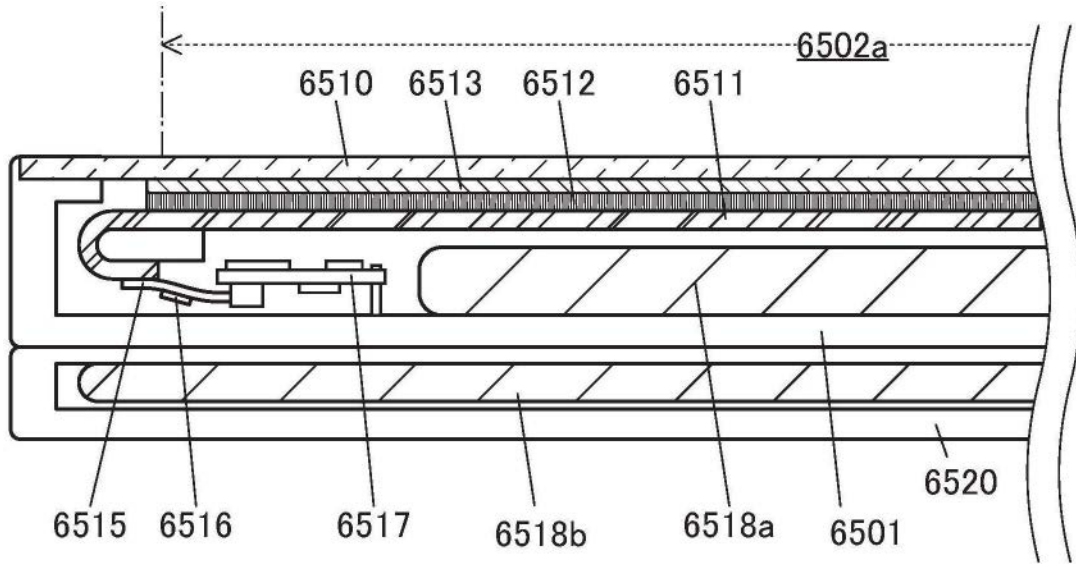


图13B

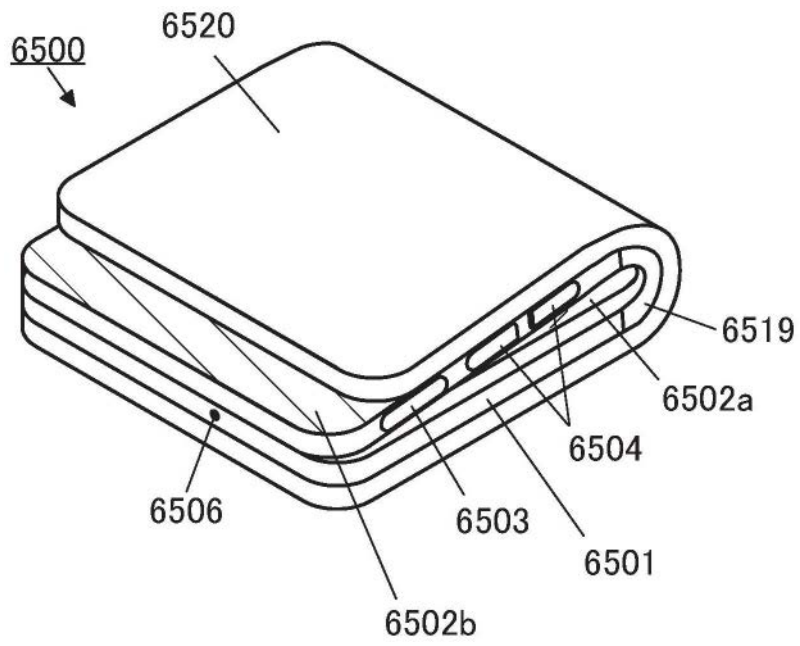


图14A

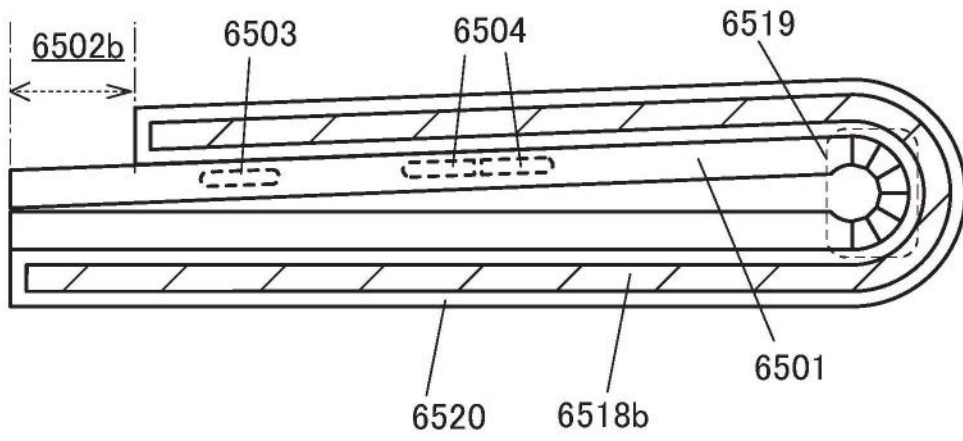


图14B

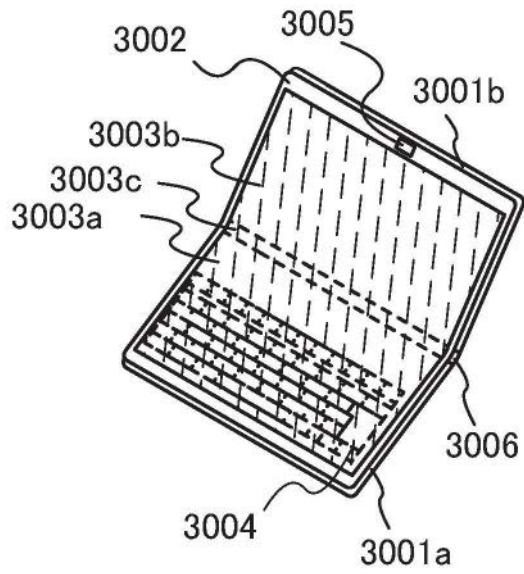


图15A

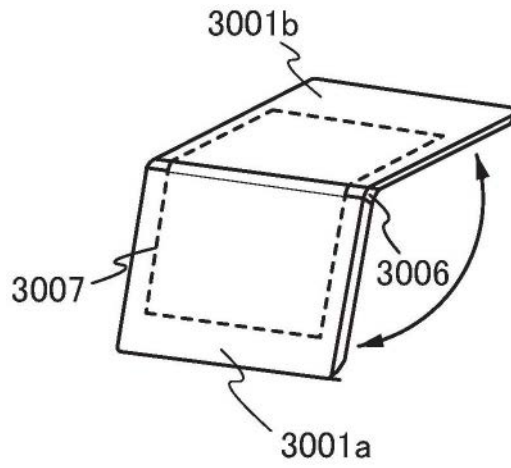


图15B

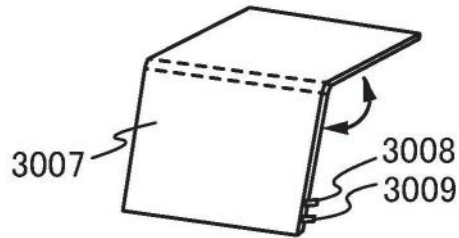


图15C

6800

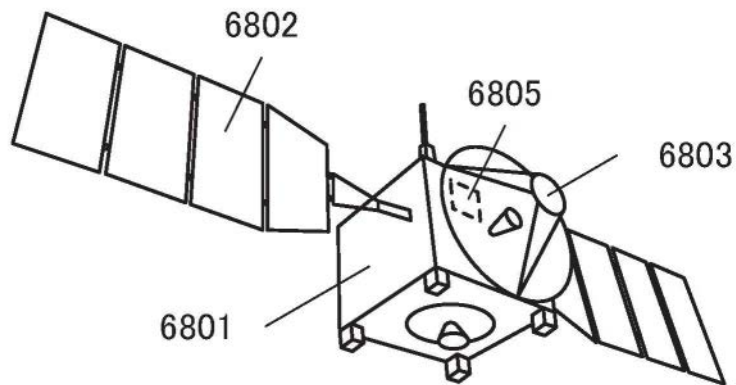


图16A

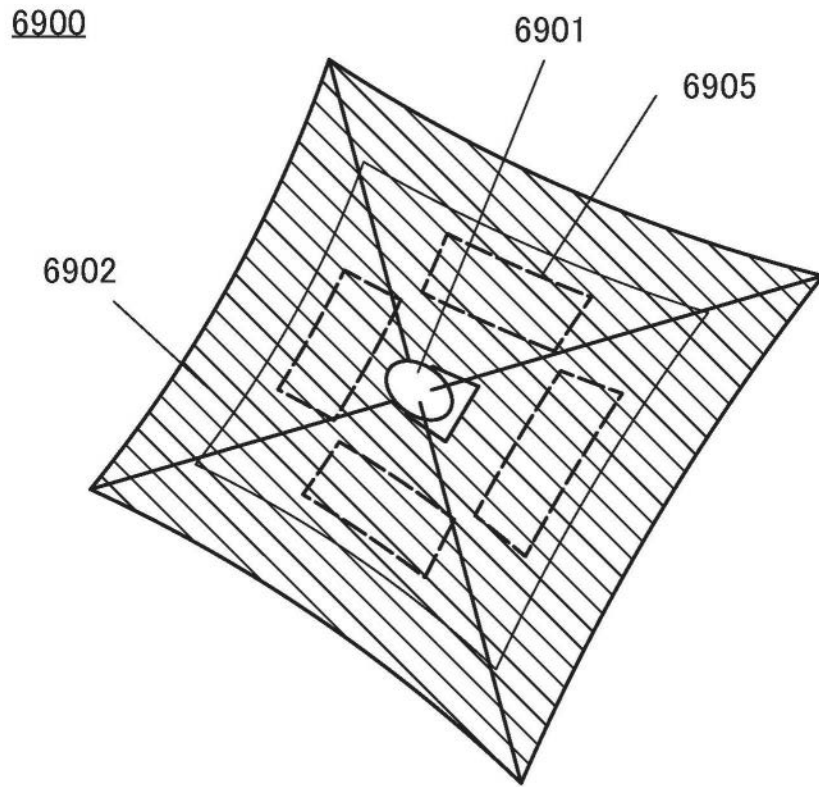


图16B

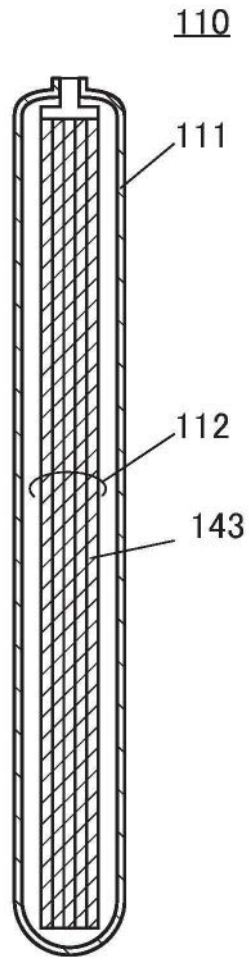


图17A

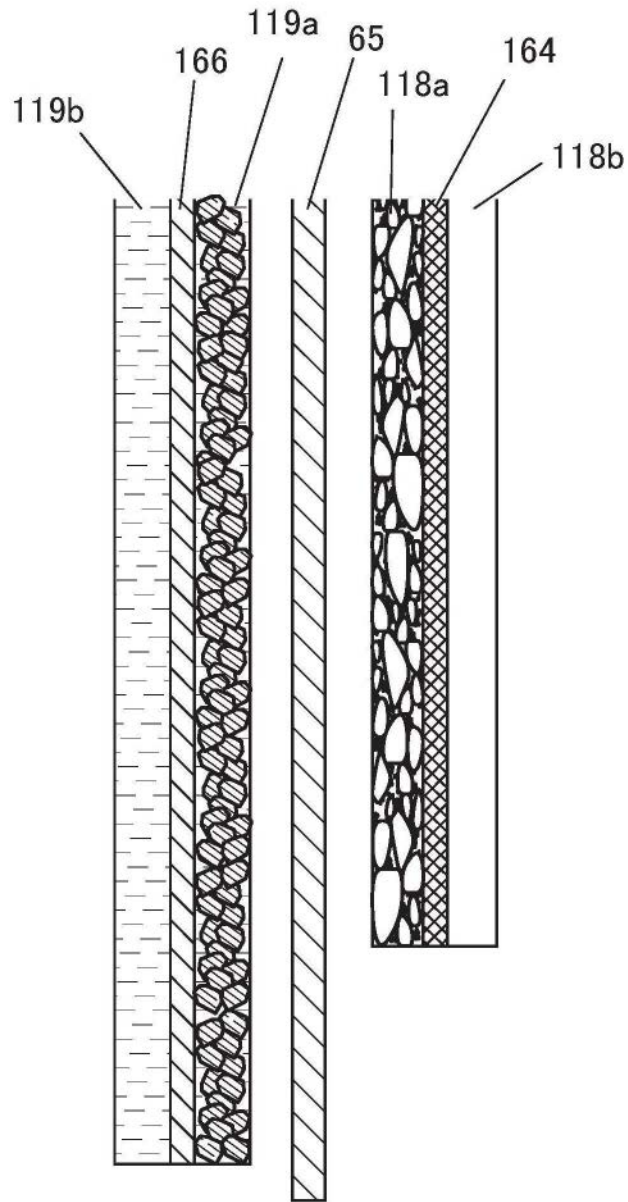


图17B

放电时

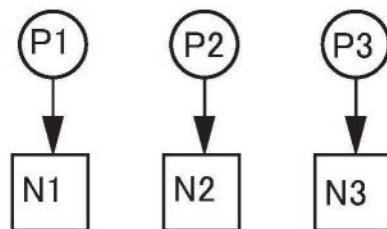


图17C

放电时

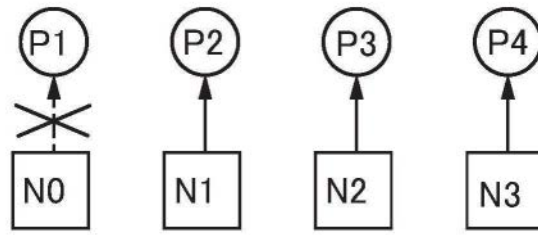


图17D