(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118335886 A
(43)申请公布日 2024.07.12

(21)申请号 202410589242.2

(22)申请日 2018.06.14

(30)优先权数据
2017-124100 2017.06.26 JP
2017-199061 2017.10.13 JP
2018-007052 2018.01.19 JP
2018-072924 2018.04.05 JP

(62)分案原申请数据
201880011201.8 2018.06.14

(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 高桥正弘 三上真弓 门马洋平 落合辉明 齐藤丞

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
专利代理师 葛臻翼

(51)Int.Cl.
H01M 4/04(2006.01)
H01M 4/36(2006.01)
H01M 4/38(2006.01)
H01M 4/48(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)

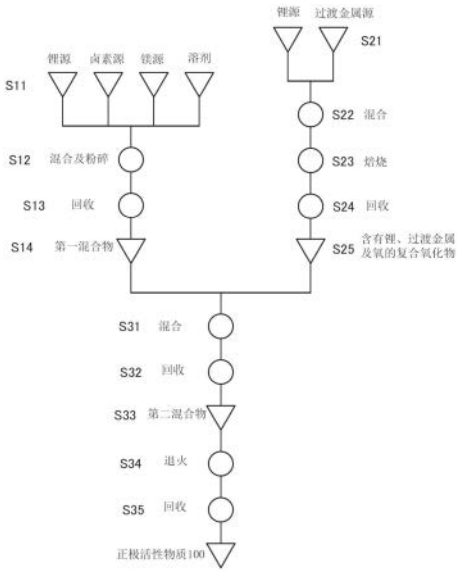
权利要求书1页 说明书53页 附图72页

(54)发明名称

正极活性物质的制造方法及二次电池

(57)摘要

一种正极活性物质在充电状态和放电状态间的结晶结构的变化很小。例如,与现有的正极活性物质相比,在放电状态时具有层状岩盐型结晶结构而在4.6V左右的高电压充电状态时具有拟尖晶石型结晶结构的正极活性物质通过充放电的结晶结构及体积变化小。为了形成在充电状态时具有拟尖晶石型结晶结构的正极活性物质,优选混合氟等卤素源及镁源与预先合成的含有锂、过渡金属和氧的复合氧化物的粒子,然后以适当的温度及时间对该混合物进行加热。



CN 118335886 A

1.一种正极活性物质的形成方法,包括如下步骤:

混合锂源、氟源和镁源形成第一混合物;

混合含有锂、过渡金属及氧的复合氧化物和所述第一混合物形成第二混合物;以及

加热所述第二混合物。

正极活性物质的制造方法及二次电池

技术领域

[0001] 本发明的一个实施方式涉及一种物品、方法或者制造方法。本发明涉及一种工序(process)、机器(machine)、产品(manufacture)或者组合物(composition of matter)。本发明的一个实施方式涉及一种半导体装置、显示装置、发光装置、蓄电装置、照明装置、电子设备或其制造方法。尤其是,本发明的一个实施方式涉及一种能够用于二次电池的正极活性物质、二次电池及具有二次电池的电子设备。

[0002] 注意,本说明书中的蓄电装置是指具有蓄电功能的所有元件和/或装置。例如,锂离子二次电池等蓄电池(也称为二次电池)、锂离子电容器及双电层电容器都包括在蓄电装置的范畴内。

[0003] 注意,本说明书中的电子设备是指具有蓄电装置的所有装置,具有蓄电装置的电光装置、具有蓄电装置的信息终端装置等都是电子设备。

背景技术

[0004] 近年来,对锂离子二次电池、锂离子电容器及空气电池等各种蓄电装置的研究开发日益火热。尤其是,随着移动电话、智能手机、平板电脑及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、新一代清洁能源汽车(混合动力汽车(HEV)、电动汽车(EV)、插电式混合动力汽车(PHEV)等)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,锂离子二次电池成为现代信息化社会的必需品。

[0005] 作为锂离子二次电池被要求的特性,例如可以举出:更高能量密度化、循环特性的提高、各种环境下的工作安全性及长期可靠性的提高。

[0006] 因此,已经检讨了以锂离子二次电池的循环特性及容量的提高为目的的正极活性物质的改良(专利文献1及专利文献2)。已经进行了正极活性物质的结晶结构的检讨(非专利文献1至3)。

[0007] X射线衍射(XRD)是用于分析正极活性物质的晶体结构的方法之一。通过使用非专利文献5中介绍的无机晶体结构数据库(ICSD:inorganic crystal structure database),可以分析XRD数据。

[参考文献]

[专利文献]

[0008] [专利文献1]日本专利申请公开第2002-216760号公报

[专利文献2]日本专利申请公开第2006-261132号公报

[非专利文献]

[0009] [非专利文献1]Toyoki Okumura et al,"Correlation of lithium ion distribution and X-ray absorption near-edge structure in O3-and O2-lithium cobalt oxides from first-principle calculation",Journal of Materials Chemistry,2012,22,p.17340-17348

[非专利文献2]Motohashi,T.et al,"Electronic phase diagram of the layered cobalt oxide system $LixCoO_2$(0.0≤x≤1.0)",Physical Review B,80(16);165114

[非专利文献3]Zhaohui Chen et al,"Staging Phase Transitions in $LixCoO_2$",Journal of The Electrochemical Society,2002,149(12)A1604-A1609

[非专利文献4]W.E.Counts et al,Journal of the American Ceramic Society,(1953)36[1]12-17.Fig.01471

[非专利文献5]Belsky,A.et al.,"New developments in the Inorganic Crystal Structure Database(ICSD):accessibility in support of materials research and design",Acta Cryst.,(2002),B58,364-369.

发明内容

[0010] 本发明的一个实施方式的目的是提供一种大容量的充放电循环特性优异的锂离子二次电池用正极活性物质及其制造方法。本发明的一个实施方式的其他目的是提供一种高生产率的正极活性物质的制造方法。本发明的一个实施方式的其他目的是提供一种正极活性物质,该正极活性物质在被包含在锂离子二次电池中时抑制由充放电循环引起的容量下降。本发明的一个实施方式的其他目的是提供一种大容量的二次电池。本发明的一个实施方式的其他目的是提供一种具有良好的充放电特性的二次电池。本发明的一个实施方式的其他目的是提供一种即使长时间保持高电压充电状态也可以抑制钴等过渡金属的溶解的正极活性物质。本发明的一个实施方式的其他目的是提供一种安全性高或可靠性高的二次电池。

[0011] 本发明的一个实施方式的其他目的是提供一种新颖的物质、新颖的活性物质粒子、新颖的蓄电装置或它们的制造方法。

[0012] 注意,这些目的的记载不妨碍其他目的的存在。在本发明的一个实施方式中,并不需要实现所有上述目的。可以从说明书、附图、权利要求书的记载中抽取上述目的以外的目的。

[0013] 为了达成上述目的,本发明的一个实施方式的正极活性物质在充电状态和放电状态间的结晶结构的变化很小。例如,与现有的正极活性物质相比,在放电状态时具有层状岩盐型结晶结构而在4.6V左右的高电压充电状态时具有拟尖晶石型结晶结构的正极活性物质通过充放电的结晶结构及体积变化小。

[0014] 为了形成在充电状态时具有拟尖晶石型结晶结构的正极活性物质,优选混合氟源、氯源等的卤素源以及镁源与预先合成的含有锂、过渡金属及氧的复合氧化物粒子,然后以适当的温度及时间对该混合物进行加热。

[0015] 对于层状岩盐型结晶结构来说卤素及镁是杂质。因此,通过先合成杂质少的复合氧化物粒子可以得到缺陷少的具有层状岩盐型结晶结构的粒子。然后,通过对该材料加入氟源、氯源等的卤素源以及镁源并以适当的温度及时间进行加热,可以形成缺陷少且在充电状态时具有拟尖晶石型结晶结构的正极活性物质。

[0016] 本发明的一个实施方式是一种正极活性物质的形成方法,包括如下工序:混合锂源、氟源、镁源来形成第一混合物;混合含有锂、过渡金属及氧的复合氧化物和第一混合物

来形成第二混合物;对第二混合物进行加热。

[0017] 当利用辉光放电质谱法进行分析时,优选在含有锂、过渡金属及氧的复合氧化物中锂、过渡金属及氧以外的元素的浓度为5000ppm wt以下。

[0018] 在上述方法中,第一混合物优选包含氟化锂(LiF)作为锂源及氟源。

[0019] 在上述方法中,第一混合物优选包含氟化镁(MgF_2)作为氟源及镁源,并且氟化锂(LiF)与氟化镁(MgF_2)的摩尔比优选为x:1($0.1\leqslant x\leqslant 0.5$)。

[0020] 在上述方法中,第二混合物中的含有锂、过渡金属及氧的复合氧化物中的过渡金属TM与第一混合物Mix1中的镁Mg_{Mix1}的原子个数比优选为1:y($0.001\leqslant y\leqslant 0.01$)。

[0021] 在上述方法中,第二混合物的加热工序中的加热温度优选为600℃以上且950℃以下。

[0022] 在上述方法中,第二混合物的加热工序中的加热时间优选为2小时以上,更优选为60小时以上。

[0023] 本发明的其他实施方式是包括具有以上述方法形成的正极活性物质的正极以及负极的二次电池。

[0024] 根据本发明的一个实施方式可以提供一种大容量且充放电循环特性优良的用于锂离子二次电池的正极活性物质及其制造方法。根据本发明的其他实施方式可以提供一种高生产性的正极活性物质的制造方法。根据本发明的其他实施方式可以提供一种正极活性物质,该正极活性物质在被包含在锂离子二次电池中时抑制由充放电循环引起的容量下降。根据本发明的其他实施方式可以提供一种大容量的二次电池。根据本发明的其他实施方式可以提供一种充放电特性优良的二次电池。根据本发明的其他实施方式可以提供一种即使长时间保持高电压充电状态也可以抑制钴等过渡金属的溶解的正极活性物质。根据本发明的其他实施方式可以提供一种安全性高或可靠性高的二次电池。可以提供一种新颖的物质、新颖的活性物质粒子、新颖的蓄电装置或它们的制造方法。

附图说明

[0025] 图1示出本发明的一个实施方式的正极活性物质的形成方法的例子;

图2示出本发明的一个实施方式的正极活性物质的形成方法的其他例子;

图3示出本发明的一个实施方式的正极活性物质的充电深度与结晶结构;

图4示出现有的正极活性物质的充电深度与结晶结构;

图5示出根据结晶结构算出的XRD图案;

图6A和图6B示出本发明的一个实施方式的正极活性物质的结晶结构与磁性;

图7A和图7B示出现有的正极活性物质的结晶结构与磁性;

图8A和图8B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9A至图9C示出二次电池的充电方法;

图10A至图10D示出二次电池的充电方法;

图11示出二次电池的放电方法;

图12A至图12C示出硬币型二次电池;

图13A至图13D示出圆筒型二次电池;

图14A和图14B示出二次电池的例子;

图15A1、图15A2、图15B1、图15B2示出二次电池的例子；

图16A和图16B示出二次电池的例子；

图17示出二次电池的例子；

图18A至图18C示出层压型二次电池；

图19A和图19B示出层压型二次电池；

图20是二次电池的外观；

图21是二次电池的外观；

图22A至图22C示出二次电池的制造方法；

图23A、图23B1、图23B2、图23C和图23D示出可弯曲的二次电池；

图24A和图24B示出可弯曲的二次电池；

图25A至图25H示出电子设备的例子；

图26A至图26C示出电子设备的例子；

图27示出电子设备的例子；

图28A至图28C示出车辆的例子；

图29是示出实施例1的LiF、MgF_2及第一混合物的粒度分布的图表；

图30A是示出实施例1的正极活性物质的XPS分析结果的图表,图30B1和图30B2示出粒子；

图31是示出实施例1的正极活性物质的XPS分析结果的图表；

图32A1、图32A2、图32B1、图32B2、图32C1、图32C2、图32D1和图32D2是实施例1的正极活性物质的SEM图像；

图33示出实施例1的正极活性物质的XRD图案；

图34示出实施例1的正极活性物质的XRD图案；

图35示出实施例1的正极活性物质的XRD图案；

图36示出实施例1的正极活性物质的XRD图案；

图37示出实施例1的正极活性物质的XRD图案；

图38A和图38B是示出使用实施例1的正极活性物质的二次电池的循环特性的图表；

图39A和图39B是示出使用实施例1的正极活性物质的二次电池的循环特性的图表；

图40A和图40B是示出使用实施例1的正极活性物质的二次电池的循环特性的图表；

图41A和图41B是示出使用实施例1的正极活性物质的二次电池的循环特性的图表；

图42A和图42B是示出使用实施例1的正极活性物质的二次电池的速率特性的图表；

图43A和图43B是示出使用实施例1的正极活性物质的二次电池的速率特性的图表；

图44是示出实施例1的样品1与样品15的充电容量和电压的图表；

图45A和图45B是示出实施例1的样品1与样品15的dQ/dVvsV的图表；

图46是示出实施例1的样品1的dQ/dVvsV的图表;
图47是示出实施例1的样品1的dQ/dVvsV的图表;
图48A和图48B是示出实施例1的样品1与样品4的放电容量与电压的图表;
图49A和图49B是示出实施例1的样品1与样品4的dQ/dVvsV的图表;
图50示出实施例2的样品21与样品22的XRD图案;
图51A和图51B示出实施例2的样品21与样品22的XRD图案;
图52示出实施例2的样品23与样品24的XRD图案;
图53示出实施例2的样品25与样品26的XRD图案;
图54A和图54B是示出充放电循环特性的图表;
图55A和图55B示出DSC评价的结果;
图56示出XRD图案;
图57示出XRD图案;
图58A和图58B示出充放电循环特性。

具体实施方式

[0026] 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的记载内容中。

[0027] 在本说明书等中,以密勒指数表示结晶面和取向。在结晶学上,在数字上附上横线来表示结晶面和取向。但是,在本说明书等中,由于专利申请中的符号限定,有时在数字前附上负数符号(-)来表示结晶面和取向,代替在数字上附上横线。另外,以“[]”表示示出结晶内的取向的个别方位,以“<>”表示示出所有等价晶向的集合方位,以“()”表示示出结晶面的个别面,以“{}”表示具有等价对称性的集合面。

[0028] 在本说明书等中,偏析是指在由多个元素(例如A、B、C)形成的固体中某个元素(例如B)在空间上不均匀地分布的现象。

[0029] 在本说明书等中,活性物质等的粒子的表层部是指从表面至深度10nm左右的区域。因裂缝形成的面也可以称为表面。将比表层部更深的区域称为内部。

[0030] 在本说明书等中,包含锂及过渡金属的复合氧化物的层状岩盐型结晶结构是指如下结晶结构:其中具有阳离子和阴离子交替排列的岩盐型离子排列,过渡金属和锂有规律地排列而形成二维平面,因此锂可以二维扩散。另外,也可以存在阳离子或阴离子的空位等缺陷。严格而言,在层状岩盐型结晶结构中,有时岩盐型结晶的晶格变形。

[0031] 在本说明书等中,岩盐型结晶结构是指其中阳离子和阴离子交替排列的结构。另外,也可以存在阳离子或阴离子的空位。

[0032] 在本说明书等中,包含锂和过渡金属的复合氧化物的拟尖晶石型结晶结构是指空间群R-3m,其不是尖晶石型结晶结构,但是钴、镁等的离子占氧6配位位置,阳离子的配列具有与尖晶石型相似的对称性的结晶结构。另外,有时在拟尖晶石型结晶结构中锂等的轻元素占氧4配位位置。在该情况下离子的配列也具有与尖晶石型相似的对称性。

[0033] 拟尖晶石型结晶结构可以被认为是在层间无规律地含有Li且与$CdCl_2$型结晶结构类似的结晶结构。该与$CdCl_2$型结晶结构类似的结晶结构近似于充电至充电深度0.94的镍

酸锂($Li_{0.06}NiO_2$)的结晶结构,但是已知纯钴酸锂或含有大量钴的层状岩盐型的正极活性物质通常不具有这样的结晶结构。

[0034] 层状岩盐型结晶的阴离子及岩盐型结晶的阴离子分别形成立方紧密堆积结构(面心立方格子结构)。可以推测拟尖晶石型结晶的阴离子也形成立方紧密堆积结构。当拟尖晶石型结晶与层状岩盐型结晶及岩盐型结晶接触时,存在阴离子所形成的立方紧密堆积结构的取向一致的结晶面。层状岩盐型结晶及拟尖晶石型结晶的空间群为R-3m,其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及拟尖晶石型结晶与岩盐型结晶的满足上述条件的结晶面的密勒指数不同。在本说明书中,有时在层状岩盐型结晶、拟尖晶石型结晶及岩盐型结晶中阴离子所形成的立方紧密堆积结构的取向一致的状态是指结晶取向大致一致的状态。

[0035] 可以根据透射电子显微镜(TEM)图像、扫描透射电子显微镜(STEM)图像、高角度环形暗场-扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)图像、环形明场扫描透射电子显微镜(ABF-STEM)图像等,判断是否两个区域的结晶取向大致一致。可以将X射线衍射(XRD)、电子衍射、中子衍射等用于判断。在TEM图像等中,阳离子和阴离子的排列被观察为明线和暗线的反复。当层状岩盐型结晶和岩盐型结晶的立方紧密堆积结构的取向对齐时,可以观察到层状岩盐型结晶中的明线和暗线的反复与岩盐型结晶中的明线和暗线的反复之间的角度为5度以下更优选为2.5度以下的状态。注意,在TEM图像等中,有时不能明确地观察到氧、氟等轻元素。但是,在此情况下,可以根据金属元素的排列判断取向的一致。

[0036] 在本说明书等中,正极活性物质的理论容量是指在正极活性物质中的能够嵌入和脱离的锂全部脱离时得到的电量。例如,$LiCoO_2$的理论容量为274mAh/g,$LiNiO_2$的理论容量为274mAh/g,$LiMn_2O_4$的理论容量为148mAh/g。

[0037] 在本说明书等中,在正极活性物质中的能嵌入和脱离的锂全部嵌入时得到的充电深度为0,在正极活性物质中的能嵌入和脱离的锂全部脱离时得到的充电深度为1。

[0038] 在本说明书等中,充电是指在电池内锂离子从正极移动到负极而在外部电路中电子从负极移动至正极。正极活性物质的充电是指锂离子的脱离。将充电深度为0.74以上且0.9以下、更具体地将充电深度为0.8以上且0.83以下的正极活性物质称为被高电压充电的正极活性物质。因此,例如,被充电至219.2mAh/g的$LiCoO_2$是被高电压充电的正极活性物质。另外,如下$LiCoO_2$也被称为被高电压充电的正极活性物质:在25℃的温度下以4.525V以上且4.65V以下(作为对电极使用锂的情况下)进行恒流充电,然后,以电流值变为0.01C或者变为恒流充电时的电流值的1/5至1/100的方式进行恒压充电的$LiCoO_2$。

[0039] 同样地,放电是指在电池内锂离子从负极移动到正极而在外部电路中电子从正极移动到负极。正极活性物质的放电是指锂离子的嵌入。将充电深度为0.06以下的正极活性物质或者从被高电压充电状态将充电容量的90%以上的容量放电的正极活性物质称为被充分放电的正极活性物质。例如,充电容量为219.2mAh/g的$LiCoO_2$是被高电压充电的正极活性物质,将充电容量的90%的197.3mAh/g以上放电之后的正极活性物质是被充分放电的正极活性物质。另外,将在25℃的温度下直到电池电压成为3V以下(作为对电极使用锂的情况下)进行恒流放电之后的$LiCoO_2$也称为被充分放电的正极活性物质。

[0040] 在本说明书等中,非平衡相变是指引起物理量非线性变化的现象。例如,在通过电容(Q)与电压(V)的微分(dQ/dV)得到的dQ/dV曲线的峰值附近可能出现非平衡相变,而使结

晶结构大幅改变。

[0041] (实施方式1)

[正极活性物质的形成方法]

首先,参照图1对本发明的一个实施方式的正极活性物质100的形成方法的例子进行说明。图2示出形成方法的其他具体例子。

[0042] <步骤S11>

如图1的步骤S11所示,作为第一混合物的材料准备氟源或氯源等卤素源及镁源。另外,优选还准备锂源。

[0043] 作为氟源,例如可以使用氟化锂、氟化镁等。其中,氟化锂的熔点较低为848℃,在后述的退火工序中容易熔化,所以是优选的。作为氯源,例如可以使用锂盐、镁盐等。作为镁源,例如可以使用氟化镁、氧化镁、氢氧化镁、碳酸镁等。作为锂源,例如可以使用氟化锂、碳酸锂等。也就是说,氟化锂可以用作锂源和氟源的双方。另外,氟化镁可以用作氟源和镁源的双方。

[0044] 在本实施方式中,作为氟源及锂源准备氟化锂(LiF),作为氟源及镁源准备氟化镁(MgF_2)(图2的步骤S11)。当氟化锂(LiF)和氟化镁(MgF_2)以65:35左右的摩尔比混合时,降低熔点的效果成为最高(非专利文献4)。当氟化锂的比率较多时,氟化锂变得过于多而可能导致循环特性恶化。为此,氟化锂(LiF)和氟化镁(MgF_2)的摩尔比优选为x:1($0\leq x\leq 1.9$),更优选为x:1($0.1\leq x\leq 0.5$),进一步优选为x:1($x=0.33$或其附近)。另外,在本说明书等中,“附近”是指大于其值0.9倍且小于其值1.1倍的值。

[0045] 当利用湿法进行接下来的混合及粉碎工序时,准备溶剂。作为溶剂,可以使用丙酮等酮、乙醇或异丙醇等醇、乙醚、二氧六环、乙腈、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等。优选使用不容易与锂发生反应的非质子性溶剂。在本实施方式中,使用丙酮(图2的步骤S11)。

[0046] <步骤S12>

接着,对上述第一混合物的材料进行混合及粉碎(图1及图2的步骤S12)。虽然该混合可以利用干法或湿法进行,但是湿法可以将该材料粉碎得更小,所以是优选的。混合例如可以使用球磨机、砂磨机等进行。当使用球磨机时,例如优选使用锆质球作为介质。优选充分地进行该混合及粉碎工序来使第一混合物微粉化。

[0047] <步骤S13、步骤S14>

对上述进行了混合、粉碎的材料进行回收(图1及图2的步骤S13)得到第一混合物(图1及图2的步骤S14)。

[0048] 第一混合物的平均粒子径(D50:也称为中值粒径)优选为600nm以上且20μm以下,更优选为1μm以上且10μm以下。在后面的工序中与含有锂、过渡金属及氧的复合氧化物混合时,被这样微粉化的第一混合物更易于均匀地附着于复合氧化物的粒子的表面。优选复合氧化物的粒子的表面均匀地附着有第一混合物,因为在加热后容易使复合氧化物粒子的表层部中含有卤素及镁。当表层部中存在不含卤素或镁的区域时,正极活性物质在充电状态下不容易具有后述的拟尖晶石型结晶结构。

[0049] <步骤S21>

接着,如图1的步骤S21所示,作为含有锂、过渡金属及氧的复合氧化物的材料,准备锂源及过渡金属源。

[0050] 作为锂源,例如可以使用碳酸锂、氟化锂等。

[0051] 作为过渡金属,可以使用钴、锰、镍中的至少一种。由于含有锂、过渡金属及氧的复合氧化物优选具有层状岩盐型结晶结构,所以钴、锰和镍优选以复合氧化物可以具有层状岩盐型结晶结构的比例混合。另外,在复合氧化物可以具有层状岩盐型结晶结构的范围内也可以将铝加入到过渡金属中。

[0052] 作为过渡金属源,可以使用上述过渡金属的氧化物、上述过渡金属的氢氧化物等。作为钴源,例如可以使用氧化钴、氢氧化钴等。作为锰源,可以使用氧化锰、氢氧化锰等。作为镍源,可以使用氧化镍、氢氧化镍等。作为铝源,可以使用氧化铝、氢氧化铝等。

[0053] <步骤S22>

接着,混合上述锂源及过渡金属源(图1的步骤S22)。混合可以利用干法或湿法进行。例如,还可以使用球磨机、砂磨机等进行混合。当利用球磨机时,例如优选使用锆质球作为介质。

[0054] <步骤S23>

接着,对通过上述方式混合的材料进行加热。为了与后面的加热工序进行区别,有时将该工序称为焙烧或第一加热。加热优选以800℃以上且低于1100℃的温度进行,更优选以900℃以上且1000℃以下的温度进行,进一步优选以950℃左右的温度进行。温度过低时可能导致起始材料分解及熔化不充分。另一方面,温度过高时可能导致过渡金属的过度还原,由于锂的蒸发等导致如钴具有两价等缺陷。

[0055] 加热时间优选为2小时以上且20小时以下。焙烧优选在干燥空气等水分少的气氛(例如,露点为-50℃以下,优选为-100℃以下的气氛)中进行。例如,优选以1000℃加热10小时,升温速率为200℃/h,干燥气氛的流量为10L/min。然后,可以将被加热的材料冷却至室温。例如,从规定温度到室温的降温时间优选为10小时以上且50小时以下。

[0056] 注意,在步骤S23中冷却不一定必须降至室温。只要能够进行步骤S24、S25及S31至S34,冷却至比室温高的温度也无妨。

[0057] <步骤S24、步骤S25>

回收通过上述方式焙烧的材料(图1的步骤S24)得到含有锂、过渡金属及氧的复合氧化物(图1的步骤S25)。具体而言,得到钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、钴的一部分被锰取代的钴酸锂或镍-锰-钴酸锂。

[0058] 另外,步骤S25中也可以使用预先合成的含有锂、过渡金属及氧的复合氧化物(参照图2)。此时,可以省略步骤S21至S24。

[0059] 当使用预先合成的含有锂、过渡金属及氧的复合氧化物时,优选使用杂质少的复合氧化物。在本说明书等中,作为含有锂、过渡金属及氧的复合氧化物以及正极活性物质的主要成分使用锂、钴、镍、锰、铝及氧,将上述主要成分以外的元素看作杂质。例如,当进行辉光放电质谱法时,总杂质浓度优选为10,000ppm wt以下,更优选为5,000ppm wt以下。尤其是,钛及砷等的过渡金属的总杂质浓度优选为3,000ppm wt以下,更优选为1,500ppm wt以下。

[0060] 例如,作为预先合成的钴酸锂,可以使用日本化学工业公司

(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO.,LTD.)制造的钴酸锂粒子(CELLSEED C-10N)。该钴酸锂的平均粒子径(D50)约为12μm,在利用辉光放电质谱法(GD-MS)的杂质分析

中,镁浓度及氟浓度为50ppm wt以下、钙浓度、铝浓度及硅浓度为100ppm wt以下、镍浓度为150ppm wt以下、硫浓度为500ppm wt以下、砷浓度为1,100ppm wt以下、除锂、钴及氧以外的元素的浓度为150ppm wt以下。

[0061] 或者,可以使用日本化学工业公司制造的钴酸锂粒子(CELLSEED C-5H)。该钴酸锂的平均粒子径(D50)约为6.5μm,利用GD-MS进行杂质分析时的除锂、钴及氧以外的元素的浓度为与C-10N相同左右或者更低。

[0062] 在本实施方式中,作为过渡金属使用钴,并且使用钴酸锂粒子(日本化学工业公司制造的CELLSEED C-10N)(参照图2)。

[0063] 在步骤S25中使用的含有锂、过渡金属及氧的复合氧化物优选具有缺陷及变形少的层状岩盐型结晶结构。为此,优选复合氧化物中的杂质少。当含有锂、过渡金属及氧的复合氧化物中含有较多杂质时,结晶结构很可能具有大量缺陷及变形。

[0064] <步骤S31>

接着,混合第一混合物和含有锂、过渡金属及氧的复合氧化物(图1及图2的步骤S31)。含有锂、过渡金属及氧的复合氧化物所包含的过渡金属TM与第一混合物Mix1所包含的镁Mg_{Mix1}的原子个数比优选为1:y(0.0005≤y≤0.03),更优选为1:y(0.001≤y≤0.01),进一步优选为1:0.005左右。

[0065] 为了不损坏复合氧化物的粒子,步骤S31的混合优选在比步骤S12的混合更温和的条件下进行。例如,优选在比步骤S12的混合的旋转数少或时间短的条件下进行。另外,与湿法相比干法是更为温和的条件。混合例如可以利用球磨机、砂磨机等进行。当使用球磨机时,例如优选使用锆质球作为介质。

[0066] <步骤S32、步骤S33>

回收通过上述方式混合的材料(图1及图2的步骤S32)得到第二混合物(图1及图2的步骤S33)。

[0067] 本实施方式中对将氟化锂及氟化镁的混合物添加至杂质少的钴酸锂的方法进行说明,但是本发明的一个实施方式不局限于此。可以使用将镁源及氟源添加到钴酸锂的起始材料后通过焙烧得到的混合物来代替步骤S33的第二混合物。在这种情况下,不需要分离步骤S11至S14以及步骤S21至S25而实现简便且生产率高的工序。

[0068] 或者,可以使用预先添加有镁及氟的钴酸锂。当使用添加有镁及氟的钴酸锂时,可以省略步骤S32之前的工序,所以可以实现工序的简化。

[0069] 再者,可以对预先添加有镁及氟的钴酸锂还添加镁源及氟源。

[0070] <步骤S34>

接着,加热第二混合物。为了与之前的加热工序区别,有时将该工序称为退火或第二加热。

[0071] 退火优选以适当的温度及时间进行。适当的温度及时间根据在步骤S25中得到的含有锂、过渡金属及氧的复合氧化物的粒子的大小及组成等条件不同。在粒子较小的情况下,有时优选在比粒子大时更低的温度或更短时间进行退火。

[0072] 例如,当步骤S25的粒子的平均粒子径(D50)为12μm左右时,退火例如优选在600℃以上且950℃以下的温度下进行。退火例如优选进行3小时以上,更优选为10小时以上,进一步优选为60小时以上。

[0073] 另一方面,当步骤S25的粒子的平均粒子径(D50)为5μm左右时,退火例如优选在600℃以上且950℃以下的温度下进行。退火例如优选进行1小时以上且10小时以下,更优选为2小时左右。

[0074] 退火后的降温时间例如优选为10小时以上且50小时以下。

[0075] 可以认为当对第二混合物进行退火时第一混合物中的熔点低的材料(例如,熔点为848℃的氟化锂)先熔化而分布在复合氧化物粒子的表层部中。接着,该熔化的材料使其他材料的熔点下降,可能产生其他的材料熔化。例如,氟化镁(熔点:1263℃)熔化而分布至复合氧化物粒子的表层部中。

[0076] 然后,分布在表层部中的第一混合物含有的元素可能在含有锂、过渡金属及氧的复合氧化物中形成固溶体。

[0077] 与复合氧化物粒子的内部相比包含在第一混合物中的元素在表层部及粒界附近扩散得更快。为此,表层部及粒界附近的镁及卤素的浓度高于复合氧化物粒子内部的镁及卤素的浓度。如后面所述,表层部及粒界附近的镁浓度越高,越可以有效地抑制结晶结构的变化。

[0078] <步骤S35>

回收通过上述方式进行退火后的材料得到本发明的一个实施方式的正极活性物质100。

[0079] 通过图1及图2所示的方法,可以得到高电压充电后具有缺陷少的拟尖晶石型结晶结构的正极活性物质。利用里特沃尔德分析进行分析时拟尖晶石型结晶结构为50%以上的正极活性物质具有优异的循环特性及速率特性。

[0080] 当正极活性物质包含镁及氟并且以适当的温度及时间进行退火而形成时,可以有效地形成高电压充电后具有拟尖晶石型结晶结构的正极活性物质。镁源及氟源也可以添加至复合氧化物的起始材料中。但是,当镁源及氟源的熔点高于焙烧温度时,添加至复合氧化物的起始材料中的镁源及氟源可能不熔化而导致扩散不充分。在这种情况下,层状岩盐型结晶结构有可能有很多缺陷或变形。由此,高电压充电后的拟尖晶石型结晶结构也可能具有缺陷或变形。

[0081] 因此,优选首先获得具有杂质少、缺陷和变形少的层状岩盐型结晶结构的复合氧化物。然后,优选在后面的工序中混合复合氧化物和镁源及氟源并进行退火以在复合氧化物的表层部中形成镁和氟的固溶体。通过该方法可以形成高电压充电后具有缺陷或变形少的拟尖晶石型结晶结构的正极活性物质。

[0082] 通过上述工序形成的正极活性物质100也可以被其他材料覆盖。另外,可以进行进一步加热。

[0083] 例如,可以将正极活性物质100和含有磷酸的化合物进行混合,并在混合后进行加热。当混合含有磷酸的化合物时,即使长时间保持高电压充电状态也可以抑制正极活性物质100中的钴等过渡金属的溶解。通过混合后进行加热,可以使磷酸更均匀地覆盖。

[0084] 作为含有磷酸的化合物,例如可以使用磷酸锂、磷酸二氢铵。混合例如可以利用固相法进行。加热例如可以以800℃以上进行2小时。

[0085] [正极活性物质的结构]

接着,参照图3及图4对能够利用上述方法形成的本发明的一个实施方式的正极活

性物质100及现有的正极活性物质进行说明,然后,说明这些物质的不同之处。在图3及图4中,对作为正极活性物质含有的过渡金属使用钴时的情况进行说明。注意,图4中说明的现有的正极活性物质是单纯的钴酸锂($LiCoO_2$),其中锂、钴、氧以外的元素既不添加到内部也不添加到表层部。

[0086] 〈现有的正极活性物质〉

如非专利文献1及2等所述,现有的正极活性物质之一的钴酸锂$LiCoO_2$的结晶结构根据充电深度改变。图4示出典型的钴酸锂的结晶结构。

[0087] 如图4所示,充电深度是0(放电状态)的钴酸锂包括具有空间群R-3m的结晶结构的区域,在单位晶胞中包括三个CoO_2层。由此有时该结晶结构被称为O3型结构。注意,CoO_2层具有六个氧配位到钴的八面体结构在平面上维持棱线共享的状态的结构。

[0088] 此外,充电深度是1的$LiCoO_2$具有空间群P-3m1的结晶结构且在单位晶胞中包括一个CoO_2层。由此有时该结晶结构被称为O1型结构。

[0089] 另外,充电深度是0.88左右的钴酸锂具有空间群R-3m的结晶结构。该结构也可以视为如P-3m1(O1)那样的CoO_2结构与如R-3m(O3)那样的$LiCoO_2$结构交替地层叠的结构。由此,有时该结晶结构被称为H1-3型结构。实际上,H1-3型结构的每个晶胞中的钴原子的数量为其他结构的每个晶胞中的钴原子的2倍。但是,在如图4等本说明书中,为了容易与其他结构进行比较,H1-3型结构的c轴为单位晶胞的1/2。

[0090] 当反复进行充电深度为0.88左右或更高的高电压的充电和放电时,钴酸锂的结晶结构在H1-3型结构和放电状态的R-3m(O3)的结构之间反复变化(即,非平衡相变)。

[0091] 但是,上述两种结晶结构的CoO_2层的偏离较大。如图4中以虚线及箭头所示,H1-3结晶结构中的CoO_2层明显偏离于R-3m(O3)结构。这样动态的结构变化会对结晶结构的稳定性带来不良影响。

[0092] 并且,体积差也较大。含有相同数量的钴原子的H1-3型结构和放电状态的O3型结构的体积差是3.5%以上。

[0093] 另外,H1-3型结构所具有的如P-3m1(O1)那样的CoO_2层连续排列的结构不稳定的可能性较高。

[0094] 由此,反复的高电压充放电逐渐崩塌钴酸锂的结晶结构。崩塌的结晶结构会引起循环特性的恶化。这是由于崩塌的结晶结构造成锂可稳定存在的位置减少,因此锂的嵌入及脱离变得困难的缘故。

[0095] 〈本发明的一个实施方式的正极活性物质〉

《内部》

相对于此,本发明的一个实施方式的正极活性物质100在被充分放电的状态及被高电压充电的状态下的结晶结构的变化及与相同数量的过渡金属原子相比的体积差小。

[0096] 图3示出正极活性物质100的充放电前及充放电后的结晶结构。正极活性物质100是包含锂、钴及氧的复合氧化物。优选的是,除了上述元素以外,正极活性物质100还包含镁以及氟或氯等卤素。

[0097] 图3的充电深度0(放电状态)的结晶结构是与图4相同的R-3m(O3)。另一方面,被充分充电且充电深度为0.88左右的本发明的一个实施方式的正极活性物质100包括与图4不同的结晶结构。在本说明书等中将上述空间群R-3m的结晶结构称为拟尖晶石型结晶结构。

虽然为了说明钴原子的对称性以及氧原子的对称性,在图3的拟尖晶石型结晶结构中省略锂,但是实际上在CoO_2层间存在有相对于钴的12原子%左右的锂。在O3型结构和拟尖晶石型结晶结构中,都优选在CoO_2层间即在锂位置存在有少量的镁。另外,在氧位置优选无规律地存在有少量的氟等卤素。

[0098] 在正极活性物质100中,与现有的$LiCoO_2$相比,高电压充电时大量锂脱离时的结晶结构的变化得到抑制。例如,如图3中虚线所示,在上述结晶结构中几乎没有CoO_2层的偏离。

[0099] 在正极活性物质100中,充电深度是0的O3型结构和充电深度是0.88的拟尖晶石型结晶结构的每个晶胞的体积差是2.5%以下,具体是2.2%以下。

[0100] 由此,结晶结构不容易因反复高电压充放电而崩塌。

[0101] 注意,在拟尖晶石型结晶结构的每个晶胞中,钴及氧的坐标分别可以以Co(0,0,0.5)、O(0,0,x)表示(在$0.20\leqslant x\leqslant 0.25$的范围内)。

[0102] 在CoO_2层间(即,锂位置)无规律地少量存在的镁可以抑制CoO_2层的偏离。由此通过利用CoO_2层之间的镁容易得到拟尖晶石型结晶结构。因此,优选的是,镁分布在正极活性物质100的粒子整体。为了使镁分布在粒子整体,优选在正极活性物质100的制造工序中进行加热处理。

[0103] 但是,过高的加热处理温度导致阳离子混排(cation mixing)而镁侵入钴位置的可能性增高。钴位置的镁不具有保持R-3m结构的效果。再者,在加热处理温度过高时,有时钴被还原而成为2价,或者有时锂蒸发。

[0104] 于是,优选在进行用来使镁分布在粒子整体的加热处理之前,对钴酸锂添加氟化合物等卤素化合物。通过添加卤素化合物,使钴酸锂的熔点下降。通过使熔点下降,可以在不容易发生阳离子混排的温度下容易地使镁分布到粒子整体。此外,氟化合物可能提高对因电解液分解而产生的氢氟酸的抗腐蚀性。

[0105] 注意,以上对正极活性物质100是包含锂、钴及氧的复合氧化物时的情况进行了说明,但是除了钴之外还可以含有镍。在这种情况下,相对于钴原子与镍原子的总和(Co+Ni)的镍原子(Ni)的比例Ni/(Co+Ni)优选小于0.1,更优选为0.075以下。

[0106] 当长时间保持高电压充电状态时,正极活性物质中的过渡金属溶解于电解液中,结晶结构可能会变形。但是,当以上述比例含有镍时,有时可以抑制正极活性物质100中的过渡金属溶解。

[0107] 通过添加镍充放电电压下降,因此,在相同容量的情况下,可以在较低的电压下进行充放电。由此,可以抑制过渡金属的溶解及电解液的分解。这里,充放电电压例如是指从充电深度0到预定充电深度的范围内的电压。

[0108] 《表层部》

镁优选在正极活性物质100的粒子整体分布,进一步优选地,粒子表层部的镁浓度高于粒子整体的平均。也就是说,通过XPS等测量的粒子表层部的镁浓度优选高于通过ICP-MS等测量的粒子整体的平均镁浓度。粒子表面都是一种结晶缺陷而且由于充电时表面的锂被抽出所以粒子表面的锂浓度比粒子内部的锂浓度低。因此,粒子表面趋于不稳定而结晶结构容易被破坏。表层部的镁浓度越高,可以越有效地抑制结晶结构的变化。另外,表层部的镁浓度高时,可期待提高对因电解液分解而产生的氢氟酸的抗腐蚀性。

[0109] 另外,优选的是,正极活性物质100的表层部中的氟等卤素的浓度高于粒子整体的平均浓度。当在与电解液接触的表层部中存在卤素时,可以有效地提高对氢氟酸的抗腐蚀性。

[0110] 如此,正极活性物质100的表层部优选具有与内部不同的组成,

即,镁及氟的浓度比内部的浓度高。该组合物优选具有在常温下稳定的结晶结构。由此,表层部也可以具有与内部不同的结晶结构。例如,正极活性物质100的表层部中的至少一部分可以具有岩盐型结晶结构。注意,在表层部具有与内部不同的结晶结构时,表层部和内部的结晶的取向优选大致一致。

[0111] 但是,在只有MgO或者只有MgO与CoO(II)形成固溶体的表层部中,很难发生锂的嵌入及脱离。由此表层部需要至少包含钴,在放电时还包含锂以具有锂的嵌入及脱离的路径。钴的浓度优选高于镁的浓度。

[0112] 《晶界》

正极活性物质100所包含的微量的镁或卤素可以无规律地存在于内部,但是优选这些元素的一部分在晶界偏析。

[0113] 换言之,正极活性物质100的结晶晶界及其附近的镁浓度优选高于内部的其他区域。优选结晶晶界及其附近的卤素浓度高于内部的其他区域。

[0114] 与粒子表面同样,结晶晶界也是面缺陷,由此趋于不稳定且在结晶结构中开始变化。由此,结晶晶界及其附近的镁浓度越高,可以越有效地抑制结晶结构的变化。

[0115] 即使沿着正极活性物质100的粒子的结晶晶界产生裂缝,结晶晶界及其附近的高浓度的镁及卤素也可以增加在因裂缝产生的表面附近的镁及卤素的浓度。因此包含裂缝的正极活性物质也可以具有对氢氟酸的高抗腐蚀性。

[0116] 注意,在本说明书等中,结晶晶界的附近是指从晶界至10nm左右的区域。

[0117] 《粒径》

在正极活性物质100的粒径过大时有如下问题:锂的扩散变难;在集流体上涂敷时,活性物质层的表面过粗等。另一方面,在正极活性物质100的粒径过小时有如下问题:在集流体上涂敷时不容易担持活性物质层;与电解液的反应过度等。因此,优选D50为1μm以上且100μm以下,更优选为2μm以上且40μm以下,进一步优选为5μm以上且30μm以下。

[0118] 〈分析方法〉

为了判断某一正极活性物质是否是在以高电压被充电时具有拟尖晶石型结晶结构的本发明的一个实施方式的正极活性物质100,可以对被高电压充电的正极通过XRD、电子衍射、中子衍射、电子自旋共振法(ESR)、核磁共振法(NMR)等进行分析。尤其是,XRD具有如下优点,所以是优选的:对正极活性物质中的钴等过渡金属的对称性可以以高分辨率进行分析;可以比较结晶性的高度;可以比较结晶的取向性;可以分析晶格的周期性畸变及晶粒尺寸;可以以足够的精度对仅通过将二次电池拆开而得到的正极进行测量。

[0119] 如上所述,本发明的一个实施方式的正极活性物质100在高电压充电状态与放电状态之间的结晶结构变化少。高电压充电状态与放电状态之间的变化大的结晶结构占50wt%以上的材料因为不能承受高电压充放电,所以不是优选的。有时只通过添加元素不能实现想要的结晶结构。例如,包含镁及氟的钴酸锂的正极活性物质在以高电压被充电的情况下有时具有60wt%以上的拟尖晶石型结晶结构,有时具有50wt%以上的H1-3型结构。

在规定的电压下,正极活性物质具有几乎100wt%的拟尖晶石型结晶结构,并且在比该规定的电压高的电压下,有时正极活性物质具有H1-3型结构。由此,为了判断某一正极活性物质是否是本发明的一个实施方式的正极活性物质100,需要例如通过XRD对结晶结构进行分析。

[0120] 但是,有时高电压充电状态或放电状态的正极活性物质在暴露于空气时结晶结构发生变化。例如,有时从拟尖晶石型结晶结构变为H1-3型结构。因此,所有样品优选在氩气氛等惰性气氛中处理。

[0121] 《充电方法》

用来判断某一复合氧化物是否是本发明的一个实施方式的正极活性物质100的高电压充电例如可以在作为对电极使用锂的CR2032型硬币电池(直径为20mm,高度为3.2mm)上进行。

[0122] 更具体而言,正极可以通过将混合有正极活性物质、导电助剂及粘合剂的浆料涂敷在由铝箔形成的正极集流体而形成。

[0123] 作为对电极可以使用锂金属。注意,当作为对电极使用锂金属以外的材料时,二次电池的电位不同于正极的电位。除非另有说明,否则本说明书等中的电压和电位是指正极的电位。

[0124] 作为电解液所包含的电解质,可以使用1mol/L的六氟磷酸锂($LiPF_6$)。作为电解液,可以使用将体积比为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)混合而成的溶液。

[0125] 作为隔离体可以使用厚度为25μm的聚丙烯。

[0126] 作为正极罐及负极罐可以使用不锈钢(SUS)。

[0127] 对在上述条件下形成的硬币电池以4.6V且0.5C进行恒流充电,然后直到电流值成为0.01C为止进行恒压充电。在此将1C设定为137mA/g,将温度设定为25℃。在以这种方式进行充电之后,在氩气氛的手套箱内将硬币电池拆开而取出正极,由此可以得到被高电压充电的正极活性物质。为了防止与外部环境中的成分起反应,优选在氩气氛下对所取出的正极活性物质进行密封,之后进行各种分析。例如,XRD可以对封入在氩气氛的密封容器内的正极活性物质进行。

[0128] 《XRD》

图5示出从拟尖晶石型结晶结构和H1-3型结构的模型算出的以CuKα1线表示的理想的粉末XRD图案。为了进行比较,图5还示出从充电深度为0的$LiCoO_2$(03)和充电深度为1的CoO_2(01)的结晶结构算出的理想的XRD图案。注意,$LiCoO_2$(03)及CoO_2(01)的图案通过从无机结晶结构数据库(Inorganic Crystal Structure Database:ICSD)(参照非专利文献5)获得的结晶结构信息使用Materials Studio(BIOVIA)的模块之一的Reflex Powder Diffraction而算出。2θ的范围为15°至75°,Step size为0.01,波长λ1为1.540562×10^{-10}m,λ2没有设定,使用single monochromator。H1-3型结构的图案根据非专利文献3所记载的结晶结构信息在上述条件下制成。拟尖晶石型结晶结构从本发明的一个实施方式的正极活性物质的XRD图案推测出,对该结晶结构利用TOPAS Version 3(Bruker公司制造的结晶结构分析软件)进行拟合,该拟尖晶石型结晶结构的XRD图案与其他结构同样地制出。

[0129] 如图5所示,拟尖晶石型结晶结构在2θ为19.30±0.20°(19.10°以上且19.50°以

下)处以及2θ为45.55±0.10°(45.45°以上且45.65°以下)处具有衍射峰值。更详细地说,拟尖晶石型结晶结构在2θ为19.30±0.10°(19.20°以上且19.40°以下)处以及2θ为45.55±0.05°(45.50°以上且45.60°以下)处具有尖锐的衍射峰值。但是,H1-3型结构及CoO_2(P-3m1、O1)在上述位置不具有峰值。由此,可以说在被高电压充电的状态下在2θ为19.30±0.20°处以及2θ为45.55±0.10°处的峰值是本发明的一个实施方式的正极活性物质100的特征。

[0130] 可以说,充电深度为0的结晶结构与被高电压充电时的结晶结构的通过XRD观察到的峰值的位置接近。更具体而言,这些结晶结构的主要衍射峰值中的两个以上、优选为三个以上的位置差优选为2θ=0.7以下、更优选为2θ=0.5以下。

[0131] 虽然本发明的一个实施方式的正极活性物质100被高电压充电时具有拟尖晶石型结晶结构,但是不需要所有粒子具有拟尖晶石型结晶结构。粒子的一部分也可以具有其他结晶结构或非晶结构。注意,在对XRD图案进行里特沃尔德分析时,拟尖晶石型结晶结构优选占正极活性物质的50wt%以上,更优选为60wt%以上,进一步优选为66wt%以上。拟尖晶石型结晶结构占50wt%以上,更优选为60wt%以上,进一步优选为66wt%以上的正极活性物质可以具有充分优良的循环特性。

[0132] 另外,即使在100次以上的充放电循环后,在里特沃尔德分析中拟尖晶石型结晶结构优选占35wt%以上,更优选为40wt%以上,进一步优选为43wt%以上。

[0133] 正极活性物质粒子的拟尖晶石型结晶结构的晶粒尺寸只减小到放电状态的$LiCoO_2$(O3)的1/10左右。由此,即使在与充放电之前的正极相同的XRD测定的条件下也可以在高电压充电之后确认到明显的拟尖晶石型结晶结构的峰值。另一方面,虽然单纯的$LiCoO_2$中的一部分可具有与拟尖晶石型结晶结构相似的结构,但是其晶粒尺寸小,其峰值宽且小。晶粒尺寸可以从XRD峰值的半宽值求出。

[0134] 优选能够根据XRD图案推定的放电状态的正极活性物质的粒子的层状岩盐型结晶结构中的c轴的晶格常数小。在锂的位置被异质元素(foreign element)取代或者钴进入氧4配位位置(位置A)等时c轴的晶格常数变大。因此,通过如下方式可以得到具有良好的循环特性的正极活性物质:形成具有异质元素取代及尖晶石型结晶结构的Co_3O_4等缺陷少的层状岩盐型结晶结构的复合氧化物;对该复合氧化物混合镁源及氟源;然后使镁插入锂的位置。

[0135] 放电状态的正极活性物质的结晶结构中的c轴的晶格常数在退火前优选为14.060×10^{-10}m以下,更优选为14.055×10^{-10}m以下,进一步优选为14.051×10^{-10}m以下。退火后的c轴的晶格常数优选为14.060×10^{-10}m以下。

[0136] 为了使c轴的晶格常数为上述范围内,优选杂质尽可能少。尤其是,优选钴、锰、镍以外的过渡金属的添加量尽可能少。具体而言,优选为3,000ppm wt以下,更优选为1,500ppm wt以下。另外,优选锂和钴、锰、镍之间的阳离子混合少。

[0137] 注意,从XRD图案可知的特征是正极活性物质的内部的结构的特征。在平均粒径(D50)为1μm至100μm左右的正极活性物质中,与内部比较起来表层部的体积可忽略不计,所以即使正极活性物质100的表层部具有与内部不同的结晶结构,也有在XRD图案体现不出的可能性。

[0138] 《ESR》

这里,参照图6A和图6B及图7A和图7B说明利用ESR判断拟尖晶石型结晶结构与其

他结晶结构的差异的情况。如图3及图6A所示,在拟尖晶石型结晶结构中,钴存在于氧六配位的位置。如图6B所示,在氧六配位的钴中,3d轨道分裂成e_g轨道及t_{2g}轨道,避开氧存在的方向而配置的t_{2g}轨道的能量低。存在于氧六配位的位置的钴的一部分是t_{2g}轨道都被填埋的反磁性Co^{3+}。存在于氧六配位的位置的钴的其他一部分也可以为顺磁性的Co^{2+}或Co^{4+}。虽然Co^{2+}和Co^{4+}都包括一个不成对电子所以不能利用ESR进行判断,但是顺磁性的钴可以根据周围的元素的化合价而成为Co^{2+}或Co^{4+}。

[0139] 根据现有文献,正极活性物质可以在被充电的状态下可以具有表层部不包含锂的尖晶石型结晶结构。此时,正极活性物质具有图7A所示的尖晶石型结晶结构的Co_3O_4。

[0140] 在以通式$A[B_2]O_4$表示尖晶石时,元素A存在于氧四配位的位置,元素B存在于氧六配位的位置。在本说明书等中,有时将氧四配位的位置称为位置A,并且将氧六配位的位置称为位置B。

[0141] 在尖晶石型结晶结构的Co_3O_4中,钴除了存在于氧六配位的位置B以外,还存在于氧四配位的位置A。如图7B所示,在氧四配位的钴中,e_g轨道的能量低于t_{2g}轨道的能量。由此氧四配位的Co^{2+}、Co^{3+}以及Co^{4+}都包括不成对电子,所以为顺磁性。由此当利用ESR等分析出是充分包含尖晶石型Co_3O_4的粒子时,一定会在氧四配位检测出来源于Co^{2+}、Co^{3+}或Co^{4+}的顺磁性钴的峰值。

[0142] 但是,在本发明的一个实施方式的正极活性物质100中,来源于氧四配位的顺磁性的钴的峰值少到无法确认。这意味着,与尖晶石型结晶结构不同,本说明书等中的拟尖晶石型结晶结构不含有能够利用ESR检测出的量的氧四配位的钴。也就是说,与现有的正极活性物质相比,本发明的一个实施方式的正极活性物质有时可以利用ESR等检测出的来源于尖晶石型Co_3O_4的峰值小,或者少到无法确认。具有尖晶石型结晶结构的Co_3O_4无助于充放电反应,所以具有尖晶石型结晶结构的Co_3O_4的量优选尽可能小。根据ESR分析结果,可以判断正极活性物质100与现有的正极活性物质不同。

[0143] 《XPS》

可以通过X射线光电子能谱(XPS)对从表面到2至8nm左右(一般是5nm左右)的深度的区域进行分析,由此可以定量地分析表层部的约一半区域中的各元素的浓度。通过进行窄扫描分析,可以分析元素的键合状态。XPS的测量精度在很多情况下是±1原子%左右。虽然根据元素,但是检测下限为1原子%左右。

[0144] 在进行正极活性物质100的XPS分析并且将钴浓度设定为1时,镁浓度的相对值优选为0.4以上且1.5以下,更优选为0.45以上且小于1.00。另外,氟等卤素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。

[0145] 另外,在利用XPS分析正极活性物质100时,优选示出氟与其他元素的键合能量的峰值为682eV以上且小于685eV,更优选为684.3eV左右。该键合能量与氟化锂的键合能量(685eV)以及氟化镁的键合能量(686eV)都不同。换言之,包含氟的正极活性物质100优选为氟化锂及氟化镁以外的键合状态。

[0146] 另外,在进行正极活性物质100的XPS分析时,优选示出镁与其他元素的键合能量的峰值为1302eV以上且小于1304eV,更优选为1303eV左右。该键合能量与氟化镁的键合能量(1305eV)不同且接近氧化镁的键合能量。换言之,包含镁的正极活性物质100优选为氟化镁以外的键合状态。

[0147] 《EDX》

在EDX测量中,有时将二维地扫描区域的测量称为EDX面分析。有时将从EDX的面分析抽出线性区域的数据,对正极活性物质粒子内的原子浓度分布进行测量的方法称为线分析。

[0148] 通过EDX面分析(例如元素映射),可以定量分析内部、表层部以及结晶晶界附近的镁及氟的浓度。另外,通过EDX线分析,可以分析镁及氟的浓度的峰值。

[0149] 在进行正极活性物质100的EDX线分析时,表层部的镁的浓度峰值优选出现在从正极活性物质100的表面到向中心的深度3nm的区域,更优选出现在到深度1nm的区域,进一步优选出现在到深度0.5nm的区域。

[0150] 正极活性物质100的氟分布优选与镁分布重叠。因此,在进行EDX线分析时,表层部的氟的浓度峰值优选出现在从正极活性物质100的表面到向中心的深度3nm的区域,更优选出现在到深度1nm的区域,进一步优选出现在到深度0.5nm的区域。

[0151] 在进行正极活性物质100的线分析或面分析时,结晶晶界附近的镁和钴的原子个数比(Mg/Co)优选为0.020以上且0.50以下。更优选为0.025以上且0.30以下。进一步优选为0.030以上且0.20以下。

[0152] 《dQ/dVvsV曲线》

当本发明的一个实施方式的正极活性物质100在以高电压充电后,例如,以0.2C以下的低速率进行放电时,在快要结束放电时出现特征性的电压变化。当从放电曲线算出的dQ/dVvsV曲线中至少有一个峰值位于3.5V至3.9V的范围内时,可以清楚地观察到这种变化。

[0153] (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。

[0154] [正极]

正极包括正极活性物质层及正极集流体。

[0155] <正极活性物质层>

正极活性物质层至少包含正极活性物质。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覆膜、导电助剂及粘合剂等其他物质。

[0156] 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。包括上述实施方式所说明的正极活性物质100的二次电池可以具有高容量及优异的循环特性。

[0157] 作为导电助剂的例子,可以举出碳材料、金属材料及导电性陶瓷材料。此外,作为导电助剂,也可以使用纤维材料。在活性物质层中导电助剂的含量优选为1wt%以上且10wt%以下,更优选为1wt%以上且5wt%以下。

[0158] 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粒子之间的导电路径。通过对活性物质层添加导电助剂,可以提高活性物质层的电导性。

[0159] 作为导电助剂的例子,可以举出天然石墨、中间相碳微球等人造石墨、碳纤维。作为碳纤维的例子,可以举出中间相沥青类碳纤维、各向同性沥青类碳纤维、碳纳米纤维及碳

纳米管。例如,可以通过气相生长法等形成碳纳米管。作为导电助剂的其他例子,可以举出碳黑(例如,乙炔黑(AB))、石墨(黑铅)粒子、石墨烯及富勒烯等碳材料。此外,可以使用铜、镍、铝、银、金等的金属粉末或金属纤维、导电性陶瓷材料等。

[0160] 另外,作为导电助剂也可以使用石墨烯化合物。

[0161] 石墨烯化合物有时具有高导电性这样的优良的电特性以及高柔软性和高机械强度这样的优良的物理特性。另外,石墨烯化合物具有平面形状。石墨烯化合物可以实现接触电阻低的面接触。此外,石墨烯化合物有时即使薄也具有非常高的导电性,因此可以在活性物质层中以少量高效率地形成导电路径。因此,优选将石墨烯化合物用作导电助剂,此时可以增大活性物质与导电助剂接触的面积。优选的是,通过利用喷雾干燥装置以覆盖活性物质的表面整体的方式形成被用作覆膜的导电助剂的石墨烯化合物,由此有时可以减少电阻。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RGO。在此,RGO例如是指还原氧化石墨烯(graphene oxide:GO)而得到的化合物。

[0162] 在使用粒径小(例如1μm以下)的活性物质时,活性物质的比表面积大,所以需要更多的活性物质粒子之间的导电路径。因此,导电助剂的量趋于变多,有担载的活性物质量相对减少的趋势。当担载的活性物质量减少时,二次电池的容量也减少。在这种情况下,因为不需要减少担载的活性物质量,所以特别优选使用即使是少量也可以高效地形成导电路径的石墨烯化合物作为导电助剂。

[0163] 以下,说明作为导电助剂包含石墨烯化合物的活性物质层200的截面结构例子。

[0164] 图8A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。石墨烯化合物201优选具有片状。石墨烯化合物201可以具有片状,该片状由部分重叠的多个多层石墨烯片和/或多个石墨烯片形成。

[0165] 图8B的活性物质层200的纵向截面示出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8B中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为具有相当于碳分子的单层或多层的厚度的薄膜。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与粒状正极活性物质100形成面接触。

[0166] 在此,多个石墨烯化合物彼此结合,而形成网状的石墨烯化合物薄片(以下称为石墨烯化合物网或石墨烯网)。覆盖活性物质的石墨烯网可以被用作使活性物质彼此结合的粘合剂。因此,可以减少粘合剂的量或不需要使用粘合剂。由此,可以增高电极体积或电极重量中活性物质所占的比例。也就是说,可以提高二次电池的容量。

[0167] 在此,优选的是,作为石墨烯化合物201使用氧化石墨烯,混合该氧化石墨烯和活性物质来形成将成为活性物质层200的层,然后进行还原。当在石墨烯化合物201的形成中使用极性溶剂中的分散性极高的氧化石墨烯时,石墨烯化合物201可以大致均匀地分散在活性物质层200中。使溶剂从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,由此形成三维导电路径。另外,氧化石墨烯的还原例如也可以通过加热处理或者使用还原剂进行。

[0168] 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。

[0169] 另外,也可以预先使用喷雾干燥装置以覆盖活性物质的表面整体的方式形成用作覆膜的导电助剂的石墨烯化合物,并且使用石墨烯化合物形成活性物质之间的导电路径。

[0170] 作为粘合剂,例如可以使用丁苯橡胶(SBR:styrene-butadiene rubber)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯橡胶(styrene-isoprene-styrene rubber)、丙烯腈-丁二烯橡胶(acrylonitrile-isoprene-styrene rubber)、丁二烯橡胶(butadiene rubber)、乙烯-丙烯-二烯共聚物(ethylene-propylene-diene copolymer)等橡胶材料。此外,作为粘合剂也可以使用氟橡胶。

[0171] 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。作为多糖类,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、二乙酰纤维素、再生纤维素等纤维素衍生物、淀粉。更优选组合使用这些水溶性高分子和上述橡胶材料。

[0172] 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。

[0173] 作为粘合剂,也可以组合使用上述材料中的多种。

[0174] 例如,也可以组合粘度调节功能特别高的材料与其它材料而使用。例如,橡胶材料等具有高粘结力、高弹性,但是在混合在溶剂中的情况下有时难以进行粘度调节。在这样的情况下,例如,优选将橡胶材料等与粘度调节功能特别高的材料混合。作为粘度调节功能特别高的材料,例如优选使用水溶性高分子。作为粘度调节功能特别好的水溶性高分子的例子是上述多糖类,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。

[0175] 注意,羧甲基纤维素等纤维素衍生物当转换成羧甲基纤维素的钠盐、铵盐等盐时溶解度得到提高,而容易发挥作为粘度调节剂的效果。由于溶解度增高,而在形成电极的浆料时,可以提高活性物质与其他构成要素的分散性。在本说明书中,用作电极的粘合剂的纤维素及纤维素衍生物包含它们的盐。

[0176] 水溶性高分子通过溶解于水具有稳定粘度,并可以使活性物质、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。此外,因为水溶性高分子具有官能团所以被期待容易稳定地附着于活性物质表面。羧甲基纤维素等纤维素衍生物大多具有羟基、羧基等官能团。因为具有官能团,所以高分子被期待互相作用而广泛地覆盖活性物质表面。

[0177] 当覆盖或接触活性物质表面的粘合剂形成膜时,还期待该膜被用作钝态膜而发挥抑制电解液的分解的效果。在此,钝态膜是不具有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。钝态膜优选在抑制导电性的同时能够传输锂离子。

[0178] <正极集流体>

正极集流体可以使用不锈钢、金、铂、铝、钛等金属或它们的合金等导电性高的材料形成。用于正极集流体的材料优选不因正极的电位而溶解。此外,正极集流体还可以使用添加有硅、钛、钕、钪、钼等提高耐热性的元素的铝合金形成。另外,也可以使用与硅起反应形成硅化物的金属元素。作为与硅起反应形成硅化物的金属元素的例子,有锆、钛、铪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、钴、镍。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5mm以上且30mm以下。

[0179] [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。

[0180] <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。

[0181] 作为负极活性物质,可以使用能够通过与锂的合金化反应和脱合金化反应进行充放电反应的元素。例如,可以使用包含硅、锡、镓、铝、锗、铅、锑、铋、银、锌、镉和铟等中的至少一个的材料。这种元素的容量比碳大。尤其是硅的理论容量大,为4200mAh/g。因此,优选将硅用于负极活性物质。另外,也可以使用含有这些元素的化合物。作为这种化合物的例子,可以举出SiO、Mg_2Si、Mg_2Ge、SnO、SnO_2、Mg_2Sn、SnS_2、V_2Sn_3、$FeSn_2$、$CoSn_2$、Ni_3Sn_2、Cu_6Sn_5、Ag_3Sn、Ag_3Sb、Ni_2MnSb、$CeSb_3$、$LaSn_3$、$La_3Co_2Sn_7$、$CoSb_3$、InSb和SbSn。在此,有时将能够通过与锂的合金化反应和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。

[0182] 在本说明书等中,SiO例如是指一氧化硅。此外,SiO也可以表示为SiO_x。在此,x优选具有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。

[0183] 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。

[0184] 作为石墨的例子,可以举出人造石墨及天然石墨。作为人造石墨的例子,可以举出中间相碳微球(MCMB)、焦炭基人造石墨(coke-based artificial graphite)、沥青基人造石墨(pitch-based artificial graphite)。作为人造石墨可以使用具有球状形状的球状石墨。例如,MCMB有时具有球状形状,所以是优选的。另外,MCMB比较容易减小其表面积,所以有时是优选的。作为天然石墨的例子,可以举出鳞片状石墨、球状化天然石墨。

[0185] 当锂离子被嵌入在石墨中时(锂-石墨层间化合物的形成时)石墨具有与锂金属相同程度的低电位(0.05V以上且0.3V以下vs.Li/Li^+)。由此,锂离子二次电池可以具有高工作电压。此外,石墨还有如下优点,所以是优选的: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。

[0186] 作为负极活性物质,可以使用氧化物诸如二氧化钛(TiO_2)、锂钛氧化物($Li_4Ti_5O_{12}$)、锂-石墨层间化合物(Li_xC_6)、五氧化铌(Nb_2O_5)、氧化钨(WO_2)、氧化钼(MoO_2)。

[0187] 另外,作为负极活性物质,可以使用包含锂和过渡金属的氮化物的具有Li_3N型结构的$Li_{3-x}M_xN$(M=Co、Ni或Cu)。例如,$Li_{2.6}Co_{0.4}N_3$示出较大的充放电容量(900mAh/g,1890mAh/cm^3),所以是优选的。

[0188] 优选使用包含锂和过渡金属的氮化物,此时在负极活性物质中含有锂离子,因此可以将该负极活性物质与用作正极活性物质的V_2O_5、Cr_3O_8等不包含锂离子的材料组合。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。

[0189] 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,可以使用氧化钴(CoO)、氧化镍(NiO)、氧化铁(FeO)等不与锂形成合金的过渡金属氧化物。作为引起转化反应的材料的例子,可以举出Fe_2O_3、CuO、Cu_2O、RuO_2、Cr_2O_3等氧化物、$CoS_{0.89}$、NiS、CuS等硫化物、Zn_3N_2、Cu_3N、Ge_3N_4等氮化物、NiP_2、FeP_2、CoP_3等磷化物、FeF_3、BiF_3等氟化物。

[0190] 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。

[0191] <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。

[0192] [电解液]

电解液包含溶剂及电解质。作为电解液的溶剂,优选使用非质子有机溶剂。例如,可以使用碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯、碳酸氯乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、γ-丁内酯、γ-戊内酯、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、1,3-二氧六环、1,4-二氧六环、乙二醇二甲醚(DME)、二甲亚砜、二乙醚、甲基二甘醇二甲醚(methyl diglyme)、乙腈、苯腈、四氢呋喃、环丁砜、磺内酯等中的一种,或者可以以任意组合及比率使用上述溶剂中的两种以上。

[0193] 另外,通过作为电解液的溶剂使用一种或多种不容易燃烧和挥发的离子液体(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。离子液体包含阳离子和阴离子,具体而言,包含有机阳离子和阴离子。作为用于电解液的有机阳离子的例子,可以举出季铵阳离子、叔锍阳离子及季鏻阳离子等脂肪族鎓阳离子以及咪唑鎓阳离子及吡啶鎓阳离子等芳香族阳离子。作为用于电解液的阴离子的例子,可以举出一价酰胺类阴离子、一价甲基化物类阴离子、氟磺酸阴离子、全氟烷基磺酸阴离子、四氟硼酸阴离子、全氟烷基硼酸阴离子、六氟磷酸阴离子及全氟烷基磷酸阴离子。

[0194] 作为溶解于上述溶剂中的电解质,可以使用$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiBF_4$、$LiAlCl_4$、LiSCN、LiBr、LiI、Li_2SO_4、$Li_2B_{10}Cl_{10}$、$Li_2B_{12}Cl_{12}$、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiC(C_2F_5SO_2)_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_4F_9SO_2)(CF_3SO_2)$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$等锂盐中的一种,或者可以以任意组合及比率使用上述锂盐中的两种以上。

[0195] 用于二次电池的电解液优选被高纯度化,并且其粒状的尘埃及电解液的构成元素以外的元素(以下,简称为杂质)的含量少。具体而言,相对于电解液的杂质重量比率为1%以下,优选为0.1%以下,更优选为0.01%以下。

[0196] 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。在溶剂整体中添加的材料的浓度例如为0.1wt%以上且5wt%以下。

[0197] 另外,也可以使用用电解液使聚合物溶胀而得到的聚合物凝胶电解质。

[0198] 当使用聚合物凝胶电解质时,针对漏液性的安全性得到提高。而且,可以实现二次电池的薄型化以及轻量化。

[0199] 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。

[0200] 作为聚合物的例子,可以举出聚氧化乙烯(PEO)等具有聚氧化烷烯结构的聚合物、PVDF、聚丙烯腈、以及包含这些的共聚物。例如,可以使用作为PVDF及六氟丙烯(HFP)的共聚物的PVDF-HFP。所形成的聚合物也可以是多孔的。

[0201] 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、包含聚氧化乙烯(PEO)类高分子材料等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,不需要设置隔离体及间隔物。另外,由于可以使电池整体固态化,所以没有漏液的担忧而显著提高电池的安全性。

[0202] [隔离体]

二次电池优选包括隔离体。作为隔离体,例如可以使用纸、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。优选将隔离体形成为袋状,而包围正极和负极中的一个。

[0203] 隔离体可以具有多层结构。例如,可以对聚丙烯、聚乙烯等有机材料薄膜涂敷陶瓷类材料、氟类材料、聚酰胺类材料或其混合物等。作为陶瓷类材料的例子,可以举出氧化铝粒子、氧化硅粒子。作为氟类材料的例子,可以举出PVDF、聚四氟乙烯。作为聚酰胺类材料的例子,可以使用尼龙、芳族聚酰胺(间位芳族聚酰胺、对位芳族聚酰胺)。

[0204] 当对隔离体涂敷陶瓷类材料时,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。此外,当对隔离体涂敷氟类材料时,易于使隔离体与电极密接,而可以提高输出特性。当对隔离体涂敷聚酰胺类材料(尤其是芳族聚酰胺)时,可以提高耐热性,由此可以提高二次电池的安全性。

[0205] 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,并对聚丙烯薄膜的与负极接触的面涂敷氟类材料。

[0206] 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。

[0207] [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或树脂材料。另外,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、聚酰胺等的材料形成的膜上设置铝、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。

[0208] [充放电方法]

二次电池例如可以如下述那样进行充放电。

[0209] 《CC充电》

首先,对充电方法之一的CC充电进行说明。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,并且在电压成为规定电压时停止充电的充电方法。如图9A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。

[0210] 在进行CC充电期间,如图9A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根据欧姆定律(V_R=R×I)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。

[0211] 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9B所示那样,开关关闭,电流I成为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。

[0212] 图9C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。在进行CC充电期间二次电池电压V_B上升,在停止CC充电之后二次电池电压V_B稍微降低。

[0213] 《CCCV充电》

接着,对与上述不同的充电方法的CCCV充电进行说明。CCCV充电是指进行CC充电而充电到规定电压,然后进行恒压(CV)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。

[0214] 在进行CC充电期间,如图10A所示那样,恒定电流电源的开关开启,恒定电压电源的开关关闭,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根据欧姆定律(V_R=R×I)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。

[0215] 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10B所示那样,恒定电压电源的开关开启,恒定电流电源的开关关闭,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根据欧姆定律(V_R=R×I)而变小。

[0216] 当流过二次电池的电流I成为规定电流,例如0.01C左右时,停止充电。当停止CCCV充电时,如图10C所示那样,所有开关关闭,电流I成为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。

[0217] 图10D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。二次电池电压V_B即使在停止CCCV充电之后也几乎不下降。

[0218] 《CC充电》

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使恒定电流从二次电池流出,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。

[0219] 图11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。二次电池电压V_B随着放电的进展而下降。

[0220] 接着,对放电率及充电率进行说明。放电率是指放电电流相对于电池容量的比率,并且由单位C表示。在额定容量X(Ah)的电池中,1C左右的电流是X A。以2X A的电流进行放电的情况表现为如下:以2C进行放电。以X/5A的电流进行放电的情况表现为如下:以0.2C进

行放电。同样地,以2X A的电流进行充电的情况表现为如下:以2C进行充电。以X/5A的电流进行充电的情况表现为如下:以0.2C进行充电。

[0221] (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的二次电池的形状的例子进行说明。作为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。

[0222] [硬币型二次电池]

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

[0223] 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包括正极集流体305和以与该正极集流体305接触的方式设置的正极活性物质层306。负极307包括负极集流体308和以与该负极集流体308接触的方式设置的负极活性物质层309。

[0224] 用于硬币型二次电池300的正极304及负极307都只在一个表面上形成有活性物质层。

[0225] 作为正极罐301及负极罐302,可以使用对电解液具有抗腐蚀性的镍、铝、钛等金属、它们的合金或者它们和其他金属的合金(例如,不锈钢)。另外,为了防止因电解液所引起的腐蚀,正极罐301及负极罐302优选被镍或铝等覆盖。正极罐301及负极罐302分别与正极304及负极307电连接。

[0226] 将负极307、正极304及隔离体310浸渗在电解质中。然后,如图12B所示,将正极罐301设置下方按顺序层叠正极304、隔离体310、负极307及负极罐302,并且夹着垫片303压合正极罐301和负极罐302。由此,可以制造硬币型二次电池300。

[0227] 当将上述实施方式所说明的正极活性物质用于正极304时,可以实现高容量且循环特性优异的硬币型二次电池300。

[0228] 在此,参照图12C说明在对二次电池进行充电时的电流。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,由于阳极及阴极根据充电或放电调换而在相应的一侧上发生氧化反应及还原反应,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,在进行充电、进行放电、供应反向脉冲电流以及供应充电电流时都将正极称为“正极”或“+极”,而将负极称为“负极”或“-极”。使用与氧化反应及还原反应有关的“阳极”及“阴极”的术语可能引起混乱,因为充电时和放电时的阳极与阴极是相反的。因此,在本说明书中,不使用“阳极”及“阴极”的术语。如果使用“阳极”及“阴极”的术语时,则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)。

[0229] 图12C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。

[0230] [圆筒型二次电池]

接着,参照图13A至图13D对圆筒型二次电池的例子进行说明。图13A示出圆筒型二次电池600的外观图。图13B是圆筒型二次电池600的示意截面图。如图13B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。

[0231] 在中空圆柱状的电池罐602的内侧设置有电池元件,在该电池元件中,带状的正极604和带状的负极606夹着隔离体605被卷绕。虽然未图示,但是电池元件以中心销为中心被卷绕。电池罐602的一端关闭且另一端开着。作为电池罐602可以使用对电解液具有抗腐蚀性的镍、铝、钛等金属、它们的合金或者它们和其他金属的合金(例如不锈钢)。另外,为了防止电解液所引起的腐蚀,电池罐602优选被镍或铝等覆盖。在电池罐602的内侧,正极、负极及隔离体被卷绕而成的电池元件设置在对置的一对绝缘板608和609之间。另外,在设置有电池元件的电池罐602的内部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非水电解液。

[0232] 因为圆筒型蓄电池的正极及负极被卷绕,从而活性物质优选形成在集流体的两个表面。正极端子(正极集电导线)603与正极604连接,而负极端子(负极集电导线)607与负极606连接。正极端子603及负极端子607都可以使用铝等金属材料形成。将正极端子603及负极端子607分别电阻焊接到安全阀机构612及电池罐602底。安全阀机构612与正极盖601通过正温度系数(positive temperature coefficient:PTC)元件611电连接。当电池的内压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。PTC元件611是在温度上升时其电阻增大的热敏感电阻器,并通过电阻的增大来限制电流量以防止异常发热。作为PTC元件,可以使用钛酸钡($BaTiO_3$)类半导体陶瓷等。

[0233] 另外,如图13C所示那样,也可以将多个二次电池600设置在导电板613和导电板614之间而形成模块615。多个二次电池600可以被并联连接、被串联连接或者被并联连接后再被串联连接。通过采用包括多个二次电池600的模块615,可以提取较大电力。

[0234] 图13D是模块615的俯视图。为了明确起见,以虚线表示导电板613。如图13D示出,模块615可以包括使多个二次电池600彼此电连接的导线616。可以以彼此重叠的方式在导线616上设置导电板。另外,也可以在多个二次电池600之间设置温度控制装置617。在二次电池600过热时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温度的影响。温度控制装置617所包括的热媒体优选具有绝缘性及不燃性。

[0235] 当将上述实施方式所说明的正极活性物质用于正极604时,可以实现高容量且循环特性优异的圆筒型二次电池600。

[0236] [二次电池的结构例子]

参照图14A和图14B、图15A1、图15A2、图15B1和图15B2、图16A和图16B、图17、图18A至图18C对二次电池的其他结构例子进行说明。

[0237] 图14A及图14B是二次电池的外观图。二次电池913通过电路板900与天线914及天线915连接。二次电池913贴合有签条910。再者,如图14B所示,二次电池913与端子951和端子952连接。

[0238] 电路板900包括端子911和电路912。端子911与端子951和952、天线914和915及电路912连接。另外,也可以设置多个端子911,该多个端子911被用作控制信号输入端子、电源端子等。

[0239] 电路912也可以设置在电路板900的背面。另外,天线914及915的形状不局限于线圈状,也可以为线状、板状。另外,还可以使用平面天线、口径天线、行波天线、EH天线、磁场

天线或介质天线等。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用作电容器的两个导体中之一。由此,不但利用电磁场或磁场,而且还可以利用电场交换电力。

[0240] 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。

[0241] 层916设置在天线914及915与二次电池913之间。层916例如具有遮蔽来自二次电池913的电磁场的功能。作为层916,例如可以使用磁性体。

[0242] 二次电池的结构不局限于图14A及图14B所示的结构。

[0243] 例如,如图15A1及图15A2所示,也可以在图14A及图14B所示的二次电池913的相对的两个表面分别设置天线。图15A1是示出上述相对的表面中的一个表面一侧的外观图,图15A2是示出上述相对的表面中的另一个表面一侧的外观图。与图14A和图14B所示的二次电池相同的部分可以适当地援用图14A和图14B所示的二次电池的说明。

[0244] 如图15A1所示,在二次电池913的相对的表面中的一个表面上夹着层916设置有天线914,如图15A2所示,在二次电池913的相对的表面中的另一个表面上夹着层917设置有天线918。层917例如具有遮蔽来自二次电池913的电磁场的功能。作为层917,例如可以使用磁性体。

[0245] 通过采用上述结构,可以增大天线914和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系统,可以使用近距离无线通讯(NFC)等能够在二次电池与其他设备之间使用的响应方式等。

[0246] 或者,如图15B1所示,图14A及图14B的二次电池913也可以设置有显示装置920。显示装置920与端子911电连接。另外,也可以在设置有显示装置920的部分不贴合有签条910。与图14A及图14B所示的二次电池相同的部分可以适当地援用图14A及图14B所示的二次电池的说明。

[0247] 显示装置920例如可以显示示出是否正在进行充电的图像、示出蓄电量的图像等。作为显示装置920,例如可以使用电子纸、液晶显示装置、电致发光(EL)显示装置等。例如,通过使用电子纸可以降低显示装置920的耗电量。

[0248] 或者,如图15B2所示,图14A和图14B所示的二次电池913也可以设置有传感器921。传感器921通过端子922与端子911电连接。与图14A和图14B所示的二次电池相同的部分可以适当地援用图14A和图14B所示的二次电池的说明。

[0249] 传感器921例如具有测量如下因素的功能:位移、位置、速度、加速度、角速度、转动数、距离、光、液、磁、温度、化学物质、声音、时间、硬度、电场、电流、电压、电力、辐射线、流量、湿度、斜率、振动、气味或红外线。通过设置传感器921,例如可以检测出示出设置有二次电池的环境的数据(例如,温度),而将其储存在电路912中的存储器。

[0250] 再者,参照图16A及图16B以及图17对二次电池913的结构例子进行说明。

[0251] 图16A所示的二次电池913在框体930的内部包括设置有端子951和952的卷绕体950。卷绕体950在框体930的内部浸渗在电解液中。端子952与框体930接触。绝缘体等防止端子951与框体930接触。注意,为了方便起见,在图16A中框体930分割为两个部分,但是,在实际上的结构中卷绕体950被框体930覆盖,端子951及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)或树脂材料。

[0252] 另外,如图16B所示,也可以使用多个材料形成图16A的框体930。例如,在图16B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。

[0253] 作为框体930a,可以使用有机树脂等绝缘材料。尤其是,当将有机树脂等的材料用于形成天线的面时,可以抑制由于二次电池913造成的电场屏蔽。当由于框体930a造成的电场屏蔽小时,也可以在框体930a的内部设置天线914及915等天线。作为框体930b,例如可以使用金属材料。

[0254] 图17示出卷绕体950的结构。卷绕体950包括负极931、正极932和隔离体933。卷绕体950是夹着隔离体933使负极931和正极932彼此重叠来形成叠层片,并且将该叠层片卷绕而得到的。另外,也可以层叠多个包括负极931、正极932和隔离体933的叠层。

[0255] 负极931通过端子951及952中的一方与图14A及图14B的端子911连接。正极932通过端子951及952中的另一方与图14A及图14B的端子911连接。

[0256] 当将上述实施方式所说明的正极活性物质用于正极932时,可以实现高容量且循环特性优异的二次电池913。

[0257] [层压型二次电池]

接着,参照图18A至图18C、图19A和图19B、图20、图21、图22A至图22C、图23A、图23B1、图23B2、图23C、图23D、图24A和图24B对层压型二次电池的例子进行说明。在层压型二次电池具有柔性并被用于至少一部分具有柔性的电子设备时,可以沿着电子设备的弯曲使二次电池弯曲。

[0258] 参照图18A至图18C说明层压型二次电池980。层压型二次电池980包括图18A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17所说明的卷绕体950同样,卷绕体993是夹着隔离体996使负极994和正极995互相重叠来形成叠层片,并且将该叠层片卷绕而得到的。

[0259] 另外,包括负极994、正极995以及隔离体996的叠层的个数可以根据所需的容量和元件体积适当地决定。负极994通过导线电极997和导线电极998中的一个与负极集流体(未图示)连接。正极995通过导线电极997和导线电极998中的另一个与正极集流体(未图示)连接。

[0260] 如图18B所示,在通过热压合等贴合被用作外包装体的薄膜981和具有凹部的薄膜982而形成的空间中容纳上述卷绕体993,由此可以形成图18C所示的二次电池980。卷绕体993包括导线电极997和导线电极998,并在薄膜981和具有凹部的薄膜982所围绕的空间内浸渗在电解液中。

[0261] 作为薄膜981和具有凹部的薄膜982例如可以使用铝等金属材料或树脂材料。当作为薄膜981及具有凹部的薄膜982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,而可以制造柔性蓄电池。

[0262] 虽然图18B和图18C示出使用两个薄膜形成空间的例子,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。

[0263] 当将上述实施方式所说明的正极活性物质用于正极995时,可以实现高容量且循环特性优异的二次电池980。

[0264] 在图18A至图18C中示出在被用作外包装体的薄膜所形成的空间中包括卷绕体的二次电池980的例子,但是如图19A及图19B所示那样,二次电池也可以具有在被用作外包装体的薄膜所形成的空间中包括长方形的多个正极、长方形的多个隔离体及长方形的多个负极。

[0265] 图19A所示的层压型二次电池500包括:包含正极集流体501及正极活性物质层502的正极503;包含负极集流体504及负极活性物质层505的负极506;隔离体507;电解液508;以及外包装体509。隔离体507在外包装体509内设置于正极503与负极506之间。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。

[0266] 在图19A所示的层压型二次电池500中,正极集流体501及负极集流体504还用作与外部电接触的端子。因此,也可以将正极集流体501及负极集流体504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,也可以通过超声波焊接使导线电极与正极集流体501或负极集流体504接合在一起,并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。

[0267] 在层压型二次电池500中,作为外包装体509,例如可以使用如下三层结构的层压薄膜:在由聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、离聚物、聚酰胺等的材料形成的膜上设置铝、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。

[0268] 图19B示出层压型二次电池500的截面结构的例子。虽然为了简化起见,图19A示出只包括两个集流体的例子,但是实际上如图19B所示那样电池包括多个电极层。

[0269] 图19B中的例子包括16个电极层。即使包括16个电极层,二次电池500也具有柔性。图19B示出具有8层的负极集流体504和8层的正极集流体501的总和16层的结构。另外,图19B示出负极的提取部的截面,8层的负极集流体504通过超声波焊接接合在一起。当然,电极层的个数不局限于16,可以更多或更少。在电极层的个数多的情况下,二次电池可以具有更多容量。另一方面,在电极层的个数少的情况下,二次电池可以实现薄型化及优良的柔性。

[0270] 图20及图21示出层压型二次电池500的外观图的例子。在图20及图21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。

[0271] 图22A示出正极503及负极506的外观图。正极503包括正极集流体501,正极活性物质层502形成在正极集流体501的表面。正极503具有正极集流体501的一部分露出的区域(以下,称为极耳区域(tab region))。负极506具有负极集流体504,负极活性物质层505形成在负极集流体504的表面。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及形状不局限于图22A所示的例子。

[0272] [层压型二次电池的制造方法]

在此,参照图22B及图22C对在图20中示出其外观的层压型二次电池的制造方法的例子进行说明。

[0273] 首先,层叠负极506、隔离体507和正极503。图22B示出包括负极506、隔离体507和正极503的叠层。在此示出的二次电池的例子包括5组负极和4组正极。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。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。

[0274] 接着,在外包装体509上配置负极506、隔离体507及正极503。

[0275] 下面,如图22C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。此时,为了后面注入电解液508,将外包装体509的一部分(或一个边)保持为未接合(以设置导入口)。

[0276] 接着,将电解液508(未图示)从外包装体509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,通过接合使导入口密封。如此,可以制造层压型二次电池500。

[0277] 当将上述实施方式所说明的正极活性物质用于正极503时,可以实现高容量且循环特性优异的二次电池500。

[0278] [可弯曲的二次电池]

接着,参照图23A、图23B1及图23B2、图23C及图23D以及图24A及图24B对可弯曲的二次电池的例子进行说明。

[0279] 图23A示出可弯曲的二次电池250的俯视示意图。图23B1、图23B2、图23C分别是沿着图23A中的截断线C1-C2、截断线C3-C4、截断线A1-A2的截面示意图。二次电池250包括外包装体251、容纳于外包装体251内部的正极211a及负极211b。与正极211a电连接的导线212a以及与负极211b电连接的导线212b延伸在外包装体251的外侧。此外,在由外包装体251围绕的区域中除了正极211a及负极211b以外还密封有电解液(未图示)。

[0280] 图24A及图24B示出二次电池250所包括的正极211a及负极211b。图24A是说明正极211a、负极211b及隔离体214的叠层顺序的立体图。图24B是除了正极211a及负极211b以外还示出导线212a及导线212b的立体图。

[0281] 如图24A所示,二次电池250包括多个长方形正极211a、多个长方形负极211b以及多个隔离体214。正极211a及负极211b都包括突出的极耳部分以及极耳以外的部分。在正极211a的一个面的极耳以外的部分形成有正极活性物质层,在负极211b的一个面的极耳以外的部分形成有负极活性物质层。

[0282] 以正极211a的没有形成正极活性物质层的面互相接触且负极211b的没有形成负极活性物质层的面互相接触的方式层叠正极211a及负极211b。

[0283] 另外,正极211a的形成有正极活性物质层的面与负极211b的形成有负极活性物质层的面之间设置有隔离体214。为方便起见,在图24A中以虚线表示隔离体214。

[0284] 另外,如图24B所示,多个正极211a与导线212a在接合部215a中电连接。多个负极211b与导线212b在接合部215b中电连接。

[0285] 接着,参照图23B1、图23B2、图23C、图23D说明外包装体251。

[0286] 外包装体251具有薄膜形状,以在外包装体251的对置部分之间夹着正极211a及负极211b的方式被对折。外包装体251包括折叠部分261、一对密封部262及密封部263。一对密封部262以夹着正极211a及负极211b的方式设置,由此也可以称为侧部密封。密封部263包括与导线212a及导线212b重叠的部分并也可以称为顶部密封。

[0287] 外包装体251的与正极211a及负极211b重叠的部分优选具有交替配置棱线271及谷底线272的波形形状。外包装体251的密封部262及密封部263优选为平坦。

[0288] 图23B1示出沿着与棱线271重叠的部分的截面。图23B2示出沿着与谷底线272重叠

的部分的截面。图23B1、图23B2对应于二次电池250、正极211a和负极211b的宽度方向的截面。

[0289] 这里,正极211a及负极211b的宽度方向的端部之间的距离,即正极211a及负极211b的端部与密封部262之间的距离记为距离La。当使二次电池250弯曲等变形时,如后面所述,正极211a及负极211b在长度方向上互相错开地变形。此时,如果距离La过短,则有可能外包装体251与正极211a及负极211b强烈地摩擦,而造成外包装体251损坏。尤其是,在外包装体251的金属薄膜露出时,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。但是,如果距离La过长,则会导致二次电池250的体积增大。

[0290] 优选的是,层叠的正极211a及负极211b的总厚度越大,正极及负极211a及211b与密封部262之间的距离La越长。

[0291] 具体而言,在层叠的正极211a、负极211b和隔离体214(未图示)的总厚度记为厚度t时,距离La优选为厚度t的0.8倍以上且3.0倍以下,更优选为0.9倍以上且2.5倍以下,进一步优选为1.0倍以上且2.0倍以下。当距离La在上述范围内时,可以实现小巧且对弯曲具有高可靠性的电池。

[0292] 此外,当一对密封部262之间的距离记为距离Lb时,优选的是距离Lb比正极211a及负极211b的宽度(在此,负极211b的宽度Wb)充分大。此时,即使在使二次电池250反复弯曲等变形时正极211a及负极211b与外包装体251接触,正极211a及负极211b的一部分的位置也可以在宽度方向上错开,所以可以有效地防止正极及负极211a及211b与外包装体251摩擦。

[0293] 例如,距离Lb(即,一对密封部262之间的距离)与负极211b的宽度Wb之差优选为正极211a及负极211b的厚度t的1.6倍以上且6.0倍以下,更优选为1.8倍以上且5.0倍以下,进一步优选为2.0倍以上且4.0倍以下。

[0294] 换言之,距离Lb、宽度Wb及厚度t优选满足如下算式1的关系。

[0295] [算式1]

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

[0296] 在该算式中,a为0.8以上且3.0以下,优选为0.9以上且2.5以下,更优选为1.0以上且2.0以下。

[0297] 图23C是包括导线212a的截面,对应于二次电池250、正极211a及负极211b的长度方向的截面。如图23C所示,优选在折叠部分261中在正极211a及负极211b的长度方向的端部与外包装体251之间设置有空间273。

[0298] 图23D是使电池250弯曲时的截面示意图。图23D相当于沿着图23A中的截断线B1-B2的截面。

[0299] 当二次电池250弯曲时,位于弯曲部外侧的外包装体251的一部分变形为延伸,位于弯曲部内侧的外包装体251的其它一部分变形为收缩。更具体而言,外包装体251的位于弯曲的外侧的部分以波的振幅小且波的周期大的方式变形。另一方面,外包装体251的位于弯曲的内侧的部分以波的振幅大且波的周期小的方式变形。当通过上述方式使外包装体251变形时,可以缓和因弯曲施加到外包装体251的应力,由此外包装体251的材料本身不一定需要具有可伸缩性。因此,可以以较小的力量使二次电池250弯曲而不损伤外包装体251。

[0300] 另外,如图23D所示,当使二次电池250弯曲时,正极211a及负极211b的位置分别相对错开。此时,层叠的正极211a及负极211b在密封部263一侧的端部由固定构件217固定。因此,多个正极211a及多个负极211b以离折叠部分261越近其错开量越大的方式错开。由此,可以缓和施加到正极211a及负极211b的应力,并且,正极211a及负极211b本身不一定需要具有可伸缩性。其结果是,可以使二次电池250弯曲而不损伤正极211a及负极211b。

[0301] 另外,由于在正极及负极211a及211b与外包装体251之间设置有空间273,所以在二次电池250弯曲时位于内侧的正极211a及负极211b可以以不与外包装体251接触的方式相对错开。

[0302] 在图23A、图23B1、图23B2、图23C及图23D以及图24A及图24B所示的二次电池250中,即使对二次电池250进行反复弯曲伸展也不容易发生外包装体、正极211a和负极211b的破损并且电池特性也不容易劣化。当将上述实施方式所说明的正极活性物质用于二次电池250所包括的正极211a时,可以实现循环特性优异的电池。

[0303] (实施方式4)

在本实施方式中,说明包括本发明的一个实施方式的二次电池的电子设备的例子。

[0304] 首先,图25A至图25G示出包括实施方式3所说明的可弯曲的二次电池的电子设备的例子。作为包括可弯曲的二次电池的电子设备的例子,可以举出电视装置(也称为电视或电视接收机)、计算机等的显示器、数码相机、数码摄像机、数码相框、移动电话机(也称为移动电话、移动电话装置)、便携式游戏机、便携式信息终端、声音再现装置、弹珠机等大型游戏机。

[0305] 此外,也可以将柔性二次电池沿着在房屋或高楼的内壁或外壁、汽车的内部装修或外部装修的曲面组装。

[0306] 图25A示出移动电话机的例子。移动电话机7400设置有组装在框体7401中的显示部7402、操作按钮7403、外部连接端口7404、扬声器7405、麦克风7406等。另外,移动电话机7400具有二次电池7407。当将本发明的一个实施方式的二次电池用作上述二次电池7407时,可以提供轻量且使用寿命长的移动电话机。

[0307] 图25B示出被弯曲的移动电话机7400。在因外部的力量使移动电话机7400整体弯曲时,包括在移动电话机7400内部的二次电池7407也被弯曲。图25C示出被弯曲的二次电池7407。二次电池7407是薄型蓄电池。二次电池7407在弯曲状态下被固定。此外,二次电池7407具有与集流体电连接的导线电极。例如,集电体是铜箔,使其一部分与镓合金化,提高集流体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。

[0308] 图25D示出手镯型显示装置的例子。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。图25E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。在此,某一点的曲率半径是指与该点处的曲线最接近的圆弧的半径。曲率半径的倒数为曲率。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。当二次电池7104的主表面中的曲率半径在40mm以上且150mm以下的范围内时,可以保持高可靠性。当将本发明的一个实施方式的二次电池

用作上述二次电池7104时,可以提供轻量且使用寿命长的便携式显示装置。

[0309] 图25F示出手表型便携式信息终端的例子。便携式信息终端7200包括框体7201、显示部7202、带子7203、带扣7204、操作按钮7205、输入输出端子7206等。

[0310] 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。

[0311] 显示部7202的显示面是弯曲的,能够在弯曲的显示面上显示图像。另外,显示部7202具备触摸传感器,可以用手指或触屏笔等触摸屏幕来进行操作。例如,通过触摸显示于显示部7202的图标7207,可以启动应用程序。

[0312] 通过利用操作按钮7205,可以进行时刻设定、电源开关、无线通信的开关、静音模式的设置及取消、省电模式的设置及取消等各种功能。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。

[0313] 便携式信息终端7200可以执行基于现有通信标准的通信方式的近距离无线通信。此时,例如可以进行便携式信息终端7200与可无线通信的耳麦之间的相互通信,因此可以进行免提通话。

[0314] 另外,便携式信息终端7200具备输入输出端子7206,可以通过连接器直接向其他信息终端发送数据或从其他信息终端接收数据。另外,也可以通过输入输出端子7206进行充电。另外,充电工作也可以利用无线供电进行,而不利用输入输出端子7206。

[0315] 便携式信息终端7200的显示部7202包括本发明的一个实施方式的二次电池。当使用本发明的一个实施方式的二次电池时,可以提供轻量且使用寿命长的便携式信息终端。例如,可以将弯曲状态的图25E所示的二次电池7104设置在框体7201的内部。或者,可以将二次电池7104以能够弯曲的状态设置在带子7203的内部。

[0316] 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。

[0317] 图25G示出袖章型显示装置的例子。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中具备触摸传感器,并被用作便携式信息终端。

[0318] 显示部7304的显示面是弯曲的,能够在弯曲的显示面上显示图像。显示装置7300可以利用基于现有通信标准的通信方式的近距离无线通信等改变显示状态。

[0319] 显示装置7300具备输入输出端子,可以通过连接器直接向其他信息终端发送数据或从其他信息终端接收数据。另外,也可以通过输入输出端子进行充电。另外,充电工作也可以利用无线供电进行,而不利用输入输出端子。

[0320] 当将本发明的一个实施方式的二次电池用作显示装置7300所包括的二次电池时,可以提供轻量且使用寿命长的显示装置。

[0321] 另外,参照图25H、图26A至图26C及图27说明包括上述实施方式所示的循环特性优异的二次电池的电子设备的例子。

[0322] 当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时,可以提供轻量且使用寿命长的产品。作为日用电子设备的例子,可以举出电动牙刷、电动剃须刀、电动美容器。作为这些产品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。

[0323] 图25H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25H中,电子烟7500包括:包括加热元件的雾化器(atomizer)

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(cartridge)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25H的二次电池7504包括用来与充电器连接的外部端子。在使用者取拿电子烟7500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。通过利用高容量且循环特性优异的本发明的一个实施方式的二次电池,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。

[0324] 接着,图26A和图26B示出能够进行对折的平板终端的例子。图26A和图26B所示的平板终端9600包括框体9630a、框体9630b、连接框体9630a和9630b的可动部9640、包括显示部9631a和显示部9631b的显示部9631、开关9625至9627、扣件9629以及操作开关9628。通过将柔性面板用于显示部9631,可以实现显示部更大的平板终端。图26A示出被打开的平板终端9600,图26B示出被合上的平板终端9600。

[0325] 平板终端9600在框体9630a及框体9630b的内部具备蓄电单元9635。蓄电单元9635穿过可动部9640设置在框体9630a及9630b。

[0326] 显示部9631的整体或一部分可以为触摸面板区域,并且可以通过触摸在上述区域上所显示的包含图标的图像、文字、输入框等来输入数据。例如,可以使框体9630a一侧的显示部9631a的整个面显示键盘并使框体9630b一侧的显示部9631b显示文字、图像等的数据。

[0327] 另外,可以使框体9630b一侧的显示部9631a显示键盘并使框体9630a一侧的显示部9631b显示文字、图像等的数据。此外,也可以通过使显示部9631显示触摸面板上的键盘显示切换按钮而使用手指或触屏笔等接触,在显示部9631上显示键盘。

[0328] 另外,可以同时对框体9630a一侧的显示部9631a的触摸面板区域和框体9630b一侧的显示部9631b的触摸面板区域进行触摸输入。

[0329] 开关9625至9627除了被用于操作平板终端9600的接口以外,还可以被用作可进行各种功能的切换的接口。例如,开关9625至9627中的至少一个可以具有切换平板终端9600的开启/关闭的功能。另外,例如,开关9625至9627中的至少一个可以具有:切换竖屏显示和横屏显示等显示的功能;以及切换单色显示和彩色显示的功能。另外,例如,开关9625至开关9627中的至少一个可以具有调节显示部9631的亮度的功能。根据通过平板终端9600所内置的光传感器所检测的使用平板终端9600时的外光量,可以控制显示部9631的亮度。注意,在平板终端中除了光传感器以外还可以内置有陀螺仪传感器或加速度传感器等检测倾斜度的传感器等的其他检测装置。

[0330] 在图26A中,框体9630a一侧的显示部9631a与框体9630b一侧的显示部9631b的显示面积基本相同,但是对显示部9631a及9631b的显示面积没有特别的限定,显示部也可以具有不同的显示面积或不同的显示质量。例如,显示部9631a和9631b中的一个可以显示比另一个更高清晰的图像。

[0331] 在图26B中,平板终端9600被对折。平板终端9600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。作为蓄电单元9635使用本发明的一个实施方式的二次电池。

[0332] 如上所述,平板终端9600能够对折,不使用时可以以彼此重叠的方式折叠框体

9630a及9630b。因此,可以保护显示部9631,而可以提高平板终端9600的耐久性。通过采用包括高容量且循环特性优异的本发明的一个实施方式的二次电池的蓄电单元9635,可以提供在长期间能够长时间使用的平板终端9600。

[0333] 图26A和图26B所示的平板终端9600还可以具有如下功能:显示各种各样的数据(例如,静态图像、动态图像、文字图像);将日历、日期或时刻等显示在显示部上;对显示在显示部上的数据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。

[0334] 安装在平板终端9600的表面上的太阳能电池9633将电力供应到触摸面板、显示部及图像信号处理部等。注意,太阳能电池9633可以设置在框体9630的一个表面或两个表面,可以高效地对蓄电单元9635进行充电。通过作为蓄电单元9635使用锂离子电池,有可以实现小型化等的优点。

[0335] 参照图26C的方框图对图26B所示的充放电控制电路9634的结构和工作进行说明。图26C示出太阳能电池9633、蓄电单元9635、DCDC转换器9636、转换器9637、开关SW1至SW3以及显示部9631,蓄电单元9635、DCDC转换器9636、转换器9637、开关SW1至SW3对应于图26B的充放电控制电路9634。

[0336] 首先,说明在利用外光使太阳能电池9633发电时的工作的例子。使用DCDC转换器9636对太阳能电池所产生的电力进行升压或降压以使它成为用来对蓄电单元9635进行充电的电压。当利用来自太阳能电池9633的电力使显示部9631工作时,使开关SW1导通,并且,利用转换器9637将该电力升压或降压到显示部9631所需要的电压。在不进行显示部9631中的显示时,使开关SW1断开且使开关SW2导通,由此可以对蓄电单元9635进行充电。

[0337] 注意,作为发电单元的例子示出太阳能电池9633,但是本发明的一个实施方式不局限于该例子。也可以使用压电元件(piezoelectric element)或热电转换元件(珀耳帖元件(Peltier element))等其他发电单元进行蓄电单元9635的充电。例如,也可以使用以无线(非接触)的方式收发电力的非接触电力传输模块或组合其他充电方法进行蓄电单元9635的充电。

[0338] 图27示出电子设备的其他例子。在图27中,显示装置8000是使用本发明的一个实施方式的二次电池8004的电子设备的例子。具体地说,显示装置8000相当于电视广播接收用显示装置,包括框体8001、显示部8002、扬声器部8003及二次电池8004等。本发明的一个实施方式的二次电池8004设置在框体8001的内部。显示装置8000可以接收来自商业电源的电力供应。或者,显示装置8000也可以使用蓄积在二次电池8004中的电力。因此,即使由于停电等不能接收来自商业电源的电力供应,通过将本发明的一个实施方式的二次电池8004用作不间断电源,也可以使显示装置8000工作。

[0339] 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:digital micromirror device)、等离子体显示面板(PDP:plasma display panel)或场致发射显示器(FED:field emission display)等。

[0340] 另外,除了电视广播接收用的显示装置之外,显示装置还包括所有显示信息用显示装置,例如个人计算机用显示装置及广告显示用显示装置等。

[0341] 在图27中,安镶型照明装置8100是使用本发明的一个实施方式的二次电池8103的

电子设备的例子。具体地说,照明装置8100包括框体8101、光源8102及二次电池8103等。虽然图27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可以接收来自商业电源的电力供应。或者,照明装置8100也可以使用蓄积在二次电池8103中的电力。因此,即使由于停电等不能接收来自商业电源的电力供应,通过将本发明的一个实施方式的二次电池8103用作不间断电源,也可以使照明装置8100工作。

[0342] 另外,虽然在图27中例示出设置在天花板8104的安镶型照明装置8100,但是本发明的一个实施方式的二次电池可以用于设置在天花板8104以外的例如侧壁8105、地板8106或窗户8107等的安镶型照明装置。此外,该二次电池也可以用于台式照明装置等。

[0343] 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。

[0344] 在图27中,具有室内机8200及室外机8204的空调器是使用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。虽然图27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。或者,空调器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,即使由于停电等不能接收来自商业电源的电力供应,通过将本发明的一个实施方式的二次电池8203用作不间断电源,也可以使空调器工作。

[0345] 另外,虽然在图27中例示包括室内机和室外机的分体式空调器,但是也可以将本发明的一个实施方式的二次电池用于在一个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。

[0346] 在图27中,电冷藏冷冻箱8300是使用本发明的一个实施方式的二次电池8304的电子设备的例子。具体地说,电冷藏冷冻箱8300包括框体8301、冷藏室门8302、冷冻室门8303及二次电池8304等。在图27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。或者,电冷藏冷冻箱8300也可以使用蓄积在二次电池8304中的电力。因此,即使由于停电等不能接收来自商业电源的电力供应,通过将本发明的一个实施方式的二次电池8304用作不间断电源,也可以使电冷藏冷冻箱8300工作。

[0347] 在上述电子设备中,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。通过将本发明的一个实施方式的二次电池用作用来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。

[0348] 另外,在不使用电子设备的时间段,尤其是在商业电源的供应源能够供应的电力总量中的实际使用的电力量的比率(将这种比率称为电力使用率)低的时间段中,可以将电力蓄积在二次电池中,由此可以在使用电子设备的时间段中降低电力使用率。例如,在为电冷藏冷冻箱8300时,在气温低且不进行冷藏室门8302及冷冻室门8303的开关的夜间,可以将电力蓄积在二次电池8304中。另一方面,在气温高且进行冷藏室门8302及冷冻室门8303的开关的白天,将二次电池8304用作辅助电源,由此可以抑制白天的电力使用率。

[0349] 根据本发明的一个实施方式,二次电池可以具有优异的循环特性及高可靠性。此

外,根据本发明的一个实施方式,可以实现高容量的二次电池而可以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用于本实施方式所说明的电子设备,可以提供使用寿命更长且更轻量的电子设备。本实施方式可以与其他实施方式适当地组合。

[0350] (实施方式5)

在本实施方式中,示出包括本发明的一个实施方式的二次电池的车辆的例子。

[0351] 通过将二次电池用于车辆,可以制造混合动力汽车(HEV)、电动汽车(EV)及插电式混合动力汽车(PHEV)等新一代清洁能源汽车。

[0352] 图28A至图28C示出包括本发明的一个实施方式的二次电池的车辆的例子。图28A所示的汽车8400是以电发动机的动力运转的电动汽车。或者,汽车8400是能够适当地使用电发动机或引擎驱动的混合动力汽车。通过使用本发明的一个实施方式的二次电池,可以制造行驶距离长的车辆。汽车8400具备二次电池。作为二次电池,可以将图13C及图13D所示的二次电池模块排列在车内的地板部分而使用。另外,可以将组合多个图16A和图16B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。

[0353] 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。

[0354] 图28B示出包括二次电池的汽车8500。当二次电池利用插电系统或非接触供电系统等通过外部的充电设备接收电力时可以进行汽车8500的充电。在图28B中,利用地上设置型的充电装置8021通过电缆8022对安装在汽车8500中的二次电池8024进行充电。当进行充电时,作为充电方法或连接器的规格等,可以适当地采用CHAdeMO(注册商标)或联合充电系统(Combined Charging System)等的规定的方式。充电装置8021也可以为设置在商业设施的充电站或家庭的电源。例如,通过利用插电技术从外部供应电力,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。

[0355] 另外,虽然未图示,但是车辆也可以包括受电装置,由此可以从地上的送电装置非接触地供应电力来进行充电。当利用非接触供电系统时,通过在公路或外壁中组装送电装置,不但停车中而且行驶中也可以进行充电。此外,也可以利用该非接触供电系统,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。

[0356] 图28C示出包括本发明的一个实施方式的二次电池的两轮车的例子。图28C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。

[0357] 此外,在图28C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,行驶之前将二次电池8602收纳。

[0358] 根据本发明的一个实施方式,二次电池可以具有优异的循环特性,并且可以提高二次电池的容量。由此,可以使二次电池本身小型轻量化。二次电池的小型轻量化有助于实

现车辆的轻量化,从而可以延长行驶距离。另外,可以将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。在电力需求高峰时的使用商业电源的避免有助于节省能量以及二氧化碳排放量的减少。此外,循环特性优异的二次电池可以长期间使用,从而可以降低钴等稀有金属的使用量。

[0359] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合。

[实施例1]

[0360] 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以及比较例的正极活性物质,并利用XPS、SEM及XRD对其特征进行了分析。此外,还对高电压充电下的循环特性进行了评价。

[0361] [正极活性物质的形成]

《样品1(Sample 1)》

作为样品1,以实施方式1的图2所示的形成方法形成了作为过渡金属含有钴的正极活性物质。首先,以LiF与MgF_2的摩尔比为1:3的方式进行称量,作为溶剂添加丙酮并以湿法进行混合及粉碎。混合及粉碎利用使用锆质球的球磨机进行,以150rpm进行1小时。然后,回收处理后的材料作为第一混合物(图2的步骤S11至S14)。

[0362] 图29示出混合前的LiF及MgF_2以及混合后的第一混合物的粒度分布。利用激光衍射式粒度分布测量装置(SALD-2200,日本岛津制作所制造)测量粒度分布。第一混合物的D50为3.561μm,模式直径为4.008μm。由图29及上述结果可以确认第一混合物被充分微粉化。

[0363] 在样品1中,作为预先合成的钴酸锂使用日本化学工业公司制造的CELLSEED C-10N(图2的步骤S25)。如实施方式1所述,CELLSEED C-10N是D50为12μm左右的杂质少的钴酸锂。

[0364] 接着,以相对于钴酸锂的分子量第一混合物所包含的镁的原子量为0.5原子%的方式进行第一混合物的称量并利用干法进行第一混合物与钴酸锂的混合。该混合利用使用锆质球的球磨机以150rpm进行1小时。然后,回收处理后的材料作为第二混合物(图2的步骤S31至S33)。

[0365] 接着,将第二混合物放入氧化铝坩埚,在氧气氛的马弗炉中以850℃进行退火60小时。退火时对氧化铝坩埚盖上盖。氧的流量为10L/min。升温速率为200℃/hr,降温时间为10小时以上。回收加热处理后的材料作为样品1的正极活性物质(图2的步骤S34及S35)。

[0366] 《样品2(Sample 2)》

将除了在图2的步骤S34进行2小时的退火之外以与样品1相同的方式形成的样品用作样品2(比较例)。

[0367] 《样品3(Sample 3)》

将除了在图2的步骤S34没进行退火之外以与样品1相同的方式形成的样品用作样品3(比较例)。

[0368] 《样品4(Sample 4)》

将没有进行处理(没有进行图2的步骤S31至S35)的钴酸锂(CELLSEED C-10N)用作样品4(比较例)。

[0369] 《样品5(Sample 5)》

在样品5中,作为预先合成的钴酸锂使用日本化学工业公司制造的CELLSEED C-5H(图2的步骤S25)。另外,在图2的步骤S34中以900℃进行退火2小时。除此以外可以采用与样品1相同的形成方法。

[0370] 《样品6(Sample 6)》

将没有进行处理(没有进行步骤S31至S35)的钴酸锂(CELLSEED C-5H)用作样品6(比较例)。

[0371] 《样品7(Sample 7)》

在样品7中,将镁源及氟源添加至钴酸锂的起始材料中并进行焙烧以合成含有镁和氟的钴酸锂。然后,进行退火。

[0372] 具体来说,作为锂源、钴源、镁源及氟源分别使用碳酸锂、氧化钴、氧化镁及氟化锂。以原子个数比为$LiCo_{0.99}Mg_{0.01}O_{1.98}F_{0.02}$的方式进行称量上述材料并使用球磨机进行混合。

[0373] 接着,将混合物放入氧化铝坩埚内并盖上盖,在干燥空气气氛的马弗炉中以950℃进行焙烧10小时。干燥空气的流量为10L/min。升温速率为200℃/hr,降温时间为10小时以上。回收加热处理后的材料作为含有镁和氟的钴酸锂。

[0374] 接着,将含有镁和氟的钴酸锂放入氧化铝坩埚内并盖上盖,在氧气氛的马弗炉中以800℃进行退火2小时。氧的流量为10L/min。升温速率为200℃/hr,降温时间为10小时以上。回收加热处理后的材料作为样品7。

[0375] 《样品8(Sample 8)》

将含有镁及氟的市售的钴酸锂(日本化学工业公司制造的CELLSEED C-20F)放入氧化铝坩埚内并盖上盖,在氧气氛的马弗炉中以800℃进行退火2小时。氧的流量为10L/min。升温速率为200℃/hr,降温时间为10小时以上。回收加热处理后的材料作为样品8。

[0376] 《样品9(Sample 9)》

将没有进行处理(没有进行步骤S31至S35)的含有镁及氟的钴酸锂(日本化学工业公司制造的CELLSEED C-20F)用作样品9(比较例)。

[0377] 《样品10(Sample 10)》

在样品10中,作为预先合成的钴酸锂使用西格玛奥德里奇(Sigmaw-Aldrich)有限公司制造的D50为11μm左右的钴酸锂(目录No.442704)(图2的步骤S25)。另外,图2的步骤S34中以850℃进行退火20小时。除此以外可以采用与样品1相同的形成方法。

[0378] 《样品11(Sample 11)》

将没有进行处理(没有进行步骤S31至S35)的钴酸锂(西格玛奥德里奇有限公司制造的No.442704)用作样品11(比较例)。

[0379] 《样品12(Sample 12)》

在样品12(比较例)中,作为预先合成的钴酸锂使用日本化学工业公司制造的CELLSEED C-5hV(D50为6μm左右)(图2的步骤S25)。该钴酸锂作为杂质含有5,100ppm wt左右的钛。另外,在图2的步骤S34中以800℃进行退火2小时。除此以外可以采用与样品1相同的形成方法。

[0380] 《样品13(Sample 13)》

样品13是除了图2的步骤S34中以850℃进行了60小时的退火之外其他都与样品12

以相同的方式形成。

[0381] 《样品14(Sample 14)》

在样品14中,将没有进行处理(没有进行步骤S31至S35)的钴酸锂(日本化学工业公司制造的CELLSEED C-5hV)用作样品14(比较例)。

[0382] 《样品15(Sample 15)》

在样品15(比较例)中,在预先合成的钴酸锂(日本化学工业公司制造的CELLSEED C-5H)的表面利用溶胶-凝胶法形成含有铝的层之后以500℃进行2小时的退火。

[0383] 具体而言,混合异丙醇铝和2-丙醇并添加钴酸锂(C-5H)。此时,将异丙醇铝的重量设定为钴酸锂的0.0092倍。在相对湿度为90%的恒温槽中搅拌该混合物8小时使气氛中的H_2O与异丙醇铝发生反应以在钴酸锂的表面形成含有铝的层。然后,通过过滤回收钴酸锂,以70℃进行1小时的减压干燥。

[0384] 将进行了干燥的其表面形成有包含铝的层的钴酸锂放入氧化铝坩埚内并盖上盖,进行退火。退火在500℃(升温速率为200℃/小时),保持时间为2小时,氧的流量为10L/min的条件下进行。然后,以10小时以上且15小时以下对钴酸锂进行冷却使其降至室温,回收其作为样品15。

[0385] 表1示出样品1至15的形成条件。

[0386] [表1]

	制造条件	
	添加物	退火
样品1	将Mg源和F源与 $LiCoO_2$ (12μm)混合	850℃, 60 小时
样品 2 (比较例)	将Mg源和F源与$LiCoO_2$ (12μm)混合	850℃, 2 小时
样品 3 (比较例)	将Mg源和F源与 $LiCoO_2$ (12μm)混合	不进行
样品 4 (比较例)	仅使用 $LiCoO_2$ (12μm)	不进行
样品 5	将Mg源和F源与 $LiCoO_2$ (5μm)混合	900℃, 2 小时
样品 6 (比较例)	仅使用 $LiCoO_2$ (5μm)	不进行
样品 7	对起始材料添加将Mg源和F源并进行烧焙	800℃, 2 小时
样品 8	仅使用含有Mg和F的 $LiCoO_2$ (20μm)	800℃, 2 小时
样品 9 (比较例)	仅使用含有Mg和F的 $LiCoO_2$ (20μm)	不进行
样品 10	将Mg源和F源与 $LiCoO_2$ (11μm)混合	850℃, 20 小时
样品 11 (比较例)	仅使用 $LiCoO_2$ (11μm)	不进行
样品 12 (比较例)	将Mg源和F源与 $LiCoO_2$ (6μm)混合	800℃, 2 小时
样品 13 (比较例)	将Mg源和F源与 $LiCoO_2$ (6μm)混合	850℃, 60 小时
样品 14 (比较例)	仅使用 $LiCoO_2$ (6μm)	不进行
样品 15 (比较例)	利用溶胶-凝胶法在$LiCoO_2$ (12μm)的表面形成含有铝的层	500℃, 2 小时

[0387] [XPS]

对通过上述方法形成的样品1至4的表面进行XPS分析。表2示出主要元素的浓度(原子%)。

[0388] [表2]

	Li	Co	O	Mg	F	C	Ca	Na	S	Si
样品1	11.1	11.2	44.7	5.7	5.0	14.2	2.2	3.3	2.1	0.5
样品2	13.5	14.5	47.5	0.6	5.4	16.1	1.4	0.0	1.0	0.0
样品3	15.1	15.0	48.7	0.2	2.6	16.5	0.4	0.5	1.0	0.0
样品4	14.9	15.7	52.0	0.0	1.0	15.1	0.5	0.0	0.8	0.0

[0389] 图30A是从表2抽出镁及氟的数据的图表。在没有添加氟化锂及氟化镁的样品4中,氟及镁的浓度低。在添加了被微粒子化的氟化锂及氟化镁但是没有进行退火的样品3中,氟及镁的浓度也不太高。可以认为这是由于如下缘故:当如图30B1所示地在不含有某元素的粒子1001上附着有以高浓度含有某元素的微粒子1002时,在XPS表面分析中,与图30B2所示的粒子1001具有大面积的含有某元素的区域1003的情况相比,难以从检测区域1010中检测某元素。

[0390] 在添加了氟化锂及氟化镁并进行了2小时的退火而得到的样品2中,氟浓度大幅增加。此外,在添加了氟化锂及氟化镁并进行了60小时的退火而得到的样品1中,镁浓度也大幅增加。

[0391] 根据样品1与样品2的比较结果,可以推测:进行退火时熔点低的氟化锂(熔点848℃)先熔化而分布在钴酸锂粒子的表层部;当进一步延长退火时间时,熔化的氟化锂使氟化镁(熔点1263℃)的熔点下降,氟化镁熔化而分布在钴酸锂粒子的表层部。

[0392] 接着,图31示出利用XPS的窄扫描分析(narrow scanning analysis)结果中的示出碳的键合状态的区域。没有进行退火的样品3中的CO_3键合的峰值高。相比之下,进行了2小时的退火的样品2中的CO_3键合减少,进行了60小时退火的样品1中的CO_3键合更少。由于钴酸锂表层部的CO_3键合很有可能是碳酸锂(Li_2Co_3),所以可认为通过进行退火可以抑制锂过剩,由此可以形成良好的钴酸锂。

[0393] [SEM观察]

接着,图32A1、图32A2、图32B1、图32B2、图32C1、图32C2、图32D1和图32D2示出样品1至4的SEM图像。图32A1是样品1的SEM图像,图32A2是其放大图。图32B1是样品2的SEM图像,图32B2是其放大图。图32C1是样品3的SEM图像,图32C2是其放大图。图32D1是样品4的SEM图像,图32D2是其放大图。

[0394] 在没有进行处理的钴酸锂的样品4中,其表面观察到很多凹凸。在样品3中,观察到其表面附着有被认为是氟化锂及氟化镁的微粒子。

[0395] 相比之下,进行了退火的样品2及样品1的表面比较光滑凹凸较少。比样品2进行了更长时间的退火的样品1的凹凸倾向于更少。

[0396] [二次电池的制造]

接着,使用通过上述方法形成的样品1、样品2、样品4至15制造CR2032型的硬币型二次电池(直径20mm高3.2mm)。

[0397] 作为正极,使用通过如下方式形成的正极:将以95:3:2的重量比混合通过上述方

法形成的正极活性物质、乙炔黑(AB)、聚偏氟乙烯(PVDF)而成的浆料涂敷在集流体上。

[0398] 作为对电极使用锂金属。

[0399] 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)混合而成的溶液。

[0400] 作为隔离体使用25μm厚的聚丙烯。

[0401] 正极罐及负极罐由不锈钢(SUS)形成。

[0402] 以210kN对使用样品7的二次电池的正极加压。不对使用其他样品的二次电池的正极加压。

[0403] [根据充电前的XRD算出晶格常数]

对使用样品1、样品4、样品5至12、样品14的充电前的正极进行利用CuKα1线的粉末XRD分析。XRD在大气中进行,为了保持平坦性将电极贴在玻璃板上。XRD装置设定为粉末样品用,样品的高度根据装置要求的测量面设定。

[0404] 对得到的XRD图案利用DIFFRAC.EVA(Bruker公司制造的XRD数据分析软件)进行背景去除和Kα2去除。由此,源于导电助剂、粘合剂及密封容器等的信号也被去除。

[0405] 然后,利用TOPAS算出晶格常数。此时,不对原子位置等进行优化,只对晶格常数进行拟合。表3示出GOF(good of fitness)、估算的晶粒大小、a轴及c轴的晶格常数。

[0406] [表3]

			晶粒	仅晶格常数可变	
	退火	GOF	大小 (Å)	a轴(Å)	c轴(Å)
样品 1	进行	1.20	801	2.816	14.054
样品 4 (比较例)	没进行	1.24	778	2.816	14.051
样品 5	进行	1.18	604	2.816	14.053
样品 6 (比较例)	没进行	1.16	625	2.816	14.050
样品 7	进行	1.26	277.6	2.816	14.056
样品 8	进行	1.23	873	2.816	14.053
样品 9 (比较例)	没进行	1.21	835	2.817	14.054
样品 10	进行	1.39	493.5	2.816	14.053
样品 11 (比较例)	没进行	1.32	602.5	2.816	14.052
样品 12 (比较例)	进行	1.22	214.2	2.816	14.065
样品 14 (比较例)	没进行	1.21	191.7	2.816	14.065

[0407] 作为杂质含有5,100ppm wt左右的钛的样品12及样品14倾向于具有比其他样品更大的c轴晶格常数。

[0408] [初次充电后的XRD结果]

以4.6V对使用样品1、2、7及9的二次电池进行CCCV充电。具体而言,以0.5C进行恒流充电直到电压变为4.6V,然后进行恒压充电直到电流值变为0.01C。注意,1C设定为137mA/g。接着,在氩气氛的手套箱内将充电状态的二次电池拆开而取出正极,以碳酸二甲

酯(DMC)洗涤正极而去除电解液。将正极封入氩气氛的密封容器中并进行XRD分析。

[0409] 图33示出以4.6V对使用样品1、2、7及9的二次电池进行充电后的正极的XRD图案。为了用于比较,还示出拟尖晶石型结晶结构与H1-3型结构的图案。

[0410] 由此可知以4.6V充电后的样品1及样品7具有拟尖晶石型结晶结构。此外,与起始材料中添加了镁源及氟源的样品7相比钴酸锂中混合了镁源及氟源而得的样品1的图案更尖,由此可以推测样品1的结晶性高。

[0411] 另外,可知退火不充分的样品2及没有进行退火的样品9在以4.6V充电后具有H1-3型结构。另外,样品2的图案具有比样品1的图案更宽的峰,由此可以推测样品2的结晶性低。

[0412] [各充电深度的初次充电后的XRD]

接着,以从4.5V至4.65V微小变化的电压对使用样品1及样品2的正极活性物质的二次电池进行充电并利用XRD对充电状态进行分析。

[0413] 图34示出以4.5V、4.525V、4.55V、4.575V、4.6V及4.65V对使用样品1的正极活性物质的正极进行一次CCCV充电后的XRD图案。为了用于比较,还示出拟尖晶石型结晶结构、H1-3型结构及充电深度为0.65的$Li_{0.35}CoO_2$的结晶结构(空间群R-3m、O3)的图案。

[0414] 图34表示样品1的正极活性物质在以4.5V及4.525V进行充电时具有$Li_{0.35}CoO_2$(O3)的结晶结构。

[0415] 此外,在以4.55V进行充电时观察到$Li_{0.35}CoO_2$(O3)的结晶结构与拟尖晶石型结晶结构双方的峰值,由此可以推测上述两种结晶结构共存于以4.55V进行充电时的样品1的正极活性物质中。

[0416] 在以4.575V进行充电时观察到拟尖晶石型结晶结构的峰值。

[0417] 另外,在以4.6V进行充电时观察到拟尖晶石型结晶结构的峰值以及微弱的H1-3型结构的峰值,由此可以推测上述两种结晶结构共存于以4.6V进行充电时的样品1的正极活性物质中。

[0418] 在以4.65V进行充电时主要观察到H1-3型结构的峰值。该峰值较宽,由此可以推测其结晶性下降。

[0419] 由此可知:在通过充分退火得到的样品1中,在充电电压为4.55V左右时,相从$Li_{0.35}CoO_2$(O3)的结晶结构变为拟尖晶石型结晶结构,直到充电电压为4.6V左右保持拟尖晶石型结晶结构。在充电电压变为4.65V左右时,相变为H1-3型结构。

[0420] 图35示出4.5V、4.55V、4.6V及4.65V对使用样品2的正极活性物质的正极进行一次CCCV充电后的XRD图案。为了用于比较,还示出拟尖晶石型结晶结构、H1-3型结构、$Li_{0.35}CoO_2$(O3)的结晶结构及CoO_2(O1)的结晶结构的图案。

[0421] 由图35可知,样品2的正极活性物质在以4.5V进行充电时与样品1同样地具有$Li_{0.35}CoO_2$(O3)的结晶结构。

[0422] 但是,以4.55V进行充电时与样品1不同,样品2中观察到了$Li_{0.35}CoO_2$(O3)的结晶结构和H1-3型结构双方的峰值。

[0423] 以4.6V进行充电时也与样品1不同,主要观察到H1-3型结构的峰值。

[0424] 在以4.65V进行充电时,观察到H1-3型结构及CoO_2(O1)的结晶结构的峰值。该峰值比较宽,由此可以推测结晶性大幅下降。

[0425] 如上所述,在退火不充分的样品2中,在充电电压为4.55V左右时,相就开始从

$Li_{0.35}CoO_2$(03)的结晶结构变为H1-3型结构了。

[0426] 如实施方式1所述,H1-3型结构具有CoO_2层从放电状态的结晶结构大幅偏移的结构且体积差也较大,由此可以认为反复变为H1-3型结构会破坏结晶结构。因此,当实际使用时,需要制定不使相变为H1-3型结构的充电电压上限。

[0427] 因此,在为像样品2那样的在充电电压4.55V左右相变为H1-3型结构的正极活性物质的情况下,充电电压上限设定为低于4.55V,例如为4.5V。

[0428] 在为样品1那样的在充电电压为4.6V时也可以保持拟尖晶石型结晶结构的正极活性物质的情况下,充电电压上限可以设定为4.6V。当充电电压得到提高时,可以提高正极活性物质单位重量的容量,由此二次电池的容量得到提高。

[0429] [10次充放电后(放电状态)的XRD结果]

接着,以高电压对使用样品1及样品2的二次电池进行10次充放电。具体而言,在CCCV充电(4.6V)后进行CC放电(2.5V),反复进行10次该充放电,然后拆开放电状态的二次电池取出正极并对正极进行XRD分析。

[0430] 图36示出使用样品1及样品2的二次电池进行10次充放电后的正极的XRD图案。为了用于比较,还示出钴酸锂的理想的结晶结构的图案。

[0431] 退火不十分以高电压充电时具有H1-3型结构的样品2的图案明显具有比充分退火以高电压充电时具有拟尖晶石型结晶结构的样品1的图案更宽的峰。由此可以推测样品2的结晶性比样品1低。

[0432] [100次充放电后(充电状态)的XRD结果]

接着,对使用样品1及样品2的二次电池进行充放电100次,其中进行CCCV充电(4.45V)后再进行CC放电(2.5V)。然后,以4.6V进行充电,拆开充电状态的二次电池取出正极并对正极进行XRD分析。

[0433] 图37示出进行100次对使用样品1及样品2的二次电池的充放电后以高电压进行充电的正极的XRD图案。为了用于比较,还示出拟尖晶石型结晶结构及H1-3型结构的图案。

[0434] 如图37所示,即使进行100次循环充放电后样品1的正极活性物质仍具有拟尖晶石型结晶结构。通过里特沃尔德分析可知拟尖晶石型结晶结构的比率为43.6wt%,H1-3型结构的比率为56.4wt%。

[0435] 另一方面,样品2的正极活性物质几乎都具有H1-3型结构。其峰值很宽,由此可以推测其结晶性大幅降低。

[0436] [循环特性]

图38A和图38B及图39A和图39B示出使用样品1、2、4、5、7、10、12及13的二次电池的循环特性评价结果。注意,在这里评价的二次电池中,正极活性物质层的担载量为7mg/cm^2以上且8mg/cm^2以下。

[0437] 图38A和图38B示出在25℃进行50次循环的CCCV充电(0.5C、4.6V、终止电流0.01C)及CC放电(0.5C、2.5V)的充放电的样品1、2、4、10、12及13的测量结果。图38A示出放电容量,图38B示出放电容量保持率。注意,在图38A和图38B中,1C是正极活性物质单位重量的电流值并设定为137mA/g。

[0438] 经过60小时退火以高电压充电后具有拟尖晶石型结晶结构的样品1呈现极好的循环特性。50次循环后的放电容量保持率为96.1%。

[0439] 另一方面,没有经过处理的样品4以及经过2小时退火以高电压充电后具有H1-3型结构的样品2大幅劣化。50次循环后的放电容量保持率都为60%以下。

[0440] 作为预先合成的钴酸锂使用西格玛奥德里奇有限公司制造的钴酸锂(No.442704)并在混合了镁源及氟源后进行退火而得的样品10呈现良好的循环特性。50次循环后的放电容量保持率为79.8%。

[0441] 使用作为杂质含有5,100ppm wt左右的钛的钴酸锂的样品12及样品13虽然也在混合钴酸锂与镁源及氟源后进行了退火但是劣化还是很大。退火时间短的样品12及退火时间长的样品13都得到一样的结果。

[0442] 图39A和图39B示出以45℃进行100次循环充放电的样品1、5及7的测量结果。图39A示出放电容量,图39B示出放电容量保持率。在图39A和图39B中,1C是正极活性物质单位重量的电流值并设定为160mA/g。作为测量条件,进行CCCV充电(1.0C、4.55V、终止电流0.05C)及CC放电(1.0C、3.0V)。

[0443] 在45℃进行测量时,样品1呈现极好的循环特性。100次循环后的放电容量保持率为93.3%。除了使用粒径小的钴酸锂并且退火时间为2小时之外与样品1同样形成的样品5也呈现极好的循环特性。

[0444] 再者,对起始材料添加镁源及氟源进行焙烧后进行退火而得的样品7也呈现良好的循环特性。

[0445] 图40A和图40B及图41A和图41B示出通过改变图38A和图38B及图39A和图39B中的正极活性物质层的担载量、电解液及充电电压得到的样品1及样品4的循环特性。

[0446] 在用于评价的所有二次电池中,正极活性物质层的担载量都设定为20mg/cm^{2}以上。另外,使用两种电解液:一种是碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)以3:7的体积比混合的电解液;另一种是对上一种电解液以2wt%添加了碳酸亚乙烯酯(VC)的电解液。充电电压设定为4.5V或4.6V。

[0447] 图40A和图40B示出使用以3:7的体积比混合EC和DEC的电解液的样品1和样品4的循环特性。图40A示出充电电压为4.5V时的循环特性,图40B示出充电电压为4.6V时的循环特性。

[0448] 图41A和图41B示出使用对体积比为EC:DEC=3:7的溶液以2wt%添加了碳酸亚乙烯酯(VC)的电解液的样品1和样品4的循环特性。图41A示出充电电压为4.5V时的循环特性,图41B示出充电电压为4.6V时的循环特性。

[0449] 由图40A和图40B及图41A和图41B可知,即使改变正极活性物质层的担载量、电解液及充电电压,样品1仍呈现极好的循环特性。

[0450] 从上述各种分析结果可知,在以4.6V的高电压进行充电时具有拟尖晶石型结晶结构的正极活性物质呈现极好的循环特性。此外,还可知为了使正极活性物质由于在高电压充电后具有拟尖晶石型结晶结构,使其含有镁及氟并以适当温度及时间进行退火是有效的。根据钴酸锂的粒子的大小或组成不同,适当的退火时间也不同。

[0451] 此外,虽然也可以对在起始材料中添加了镁及氟并进行焙烧而得的钴酸锂进行退火,但是发现对杂质少的钴酸锂添加镁及氟进行混合再进行退火的方法更为有效。

[0452] 另外,通过对晶格常数和循环特性进行比较可知,使用c轴的晶格常数为14.060×10^{-10}m以下的钴酸锂并混合钴酸锂与镁源及氟源再进行退火得到的正极活性物质更倾向于

呈现良好的循环特性。由此可知可以通过如下方法得到呈现良好的循环特性的正极活性物质:形成异质元素取代及尖晶石型结晶结构的Co_3O_4少的具有层状岩盐型结晶结构的复合氧化物;对复合氧化物混合镁源及氟源;然后使镁插入到锂的位置。

[0453] [速率特性]

接着,图42A和图42B及图43A和图43B示出使用呈现极好的循环特性的样品1以及使用没有混合镁源及氟源的作为比较例的样品4的二次电池的速率特性的评价结果。

[0454] 速率特性评价用的硬币电池除了正极活性物质层的担载量设定为20.8mg/cm^{2}以上且21.0mg/cm^{2}以下之外与上述XRD测量用硬币电池同样地形成。在初次充电时,上限电压为4.5V或4.6V,以0.2C、4.6V、截止电流(cutoff current)0.05C进行CCCV充电。首次CC放电以0.2C、截止电压3.0V进行。这里,1C是正极活性物质单位重量的电流值并设定为200mA/g。在第二次以后的充放电中,仅改变放电速率依次在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放电下进行测量。测量温度为25℃。

[0455] 图42A示出充电电压为4.5V时的样品1的各速率下的放电曲线,

图42B示出充电电压为4.6V时的样品1的各速率下的放电曲线。图43A示出充电电压为4.5V时的样品4的各速率下的放电曲线,图43B示出充电电压为4.6V时的样品4的各速率下的放电曲线。

[0456] 如图42A和图42B及图43A和图43B所示,与使用样品4的二次电池相比使用样品1的二次电池以高电压进行充电时呈现更好的速率特性,并且速率越高该倾向越明显。

[0457] 另外,当使用样品1的二次电池以0.2C等低速率放电时,在快要结束放电时出现特征性的电压变化。

[0458] [充电曲线及dQ/dVvsV曲线]

接着,示出使用本发明的一个实施方式的样品1的二次电池与使用在表面上形成含有铝的层之后以500℃进行2小时的退火而得的样品15的二次电池的充电曲线与dQ/dVvsV曲线的比较结果。

[0459] 图44示出在25℃下以10mAh/g将使用样品1及样品15的二次电池充电至4.9V后的充电曲线。实线示出样品1的充电曲线,虚线示出样品15的充电曲线。在此,对两个使用样品1的二次电池及两个使用样品15的二次电池进行测量。

[0460] 图45A和图45B示出表示由图44的数据求出的相对于充电容量的电压的变化量的dQ/dVvsV曲线。图45A示出样品1的dQ/dVvsV曲线,图45B示出样品15的dQ/dVvsV曲线。

[0461] 由图45A及图45B可知,在样品1和样品15中在电压为4.06V左右及4.18V左右时都观察到峰值,并且相对于电压的容量变化为非线形。在这两个峰值间,样品1和样品15可能具有充电深度0.5时的结晶结构(空间群P2/m)。在充电深度0.5的空间群P2/m中,锂如图4所示地排列。可以认为由于该锂的排列需要能量,所以相对于电压的容量变化为非线形。

[0462] 在样品15(比较例)中,在4.54V左右、4.61V左右时观察到较大的峰值。在这两个峰值间,样品15可能具有H1-3型结构。

[0463] 另一方面,在呈现极好的循环特性的样品1中,在4.55V左右观察到小的峰值,但是不清晰。在此,在图46及图47中示出由更详细的测量结果求出的dQ/dVvsV曲线。图47是图46的放大图。

[0464] 如图47所示,当详细测量时,在4.55V左右及4.63V左右时观察到峰值。在这两个峰

值间,样品1可能具有拟尖晶石型结晶结构。在4.63V左右与4.64V左右的峰值间,样品1可能具有H1-3型结构。

[0465] 如上所述,在样品1的dQ/dVvsV曲线中,有时部分峰值极宽或小。在此情况下,有可能共存有两个结晶结构。例如,有可能共存有O3相和拟尖晶石型相,或者共存有拟尖晶石型相和H1-3相。

[0466] [放电曲线及dQ/dVvsV曲线]

接着,示出使用本发明的一个实施方式的样品1和作为比较例的样品4的二次电池的放电曲线与dQ/dVvsV曲线的比较结果。

[0467] 图48A示出样品1的放电曲线,图48B示出样品4的放电曲线。图48A和图48B都示出以4.6V进行CCCV充电后进行放电而得到的放电曲线。作为放电,进行CC放电直到2.5V。放电速率为0.05C(1C=200mA/g)。

[0468] 如图48A所示,样品1中观察到快要结束放电时(图48A中以虚线围上的部分)的特征性的电压变化。该电压变化与图40A和图40B的低速率的放电时观察到的电压变化相同。

[0469] 图49A和图49B示出表示由图48A和图48B的数据求出的相对于容量的电压变化量的dQ/dVvsV曲线。图49A示出样品1的dQ/dVvsV曲线,图49B示出样品4的dQ/dVvsV曲线。为了清楚显示峰值,该图表仅示出电压为3.5V以上的区域的结果。

[0470] 由图49B可知,在没有混合镁源及氟源的样品4中,在4.37V左右和3.87V左右观察到两个较大的向下凸出的峰值,这明显地表示样品4的放电曲线有两个拐点。

[0471] 如图49A所示,在样品1中观察到更多的向下凸出的峰值。最大的峰值在3.9V左右。如图中的箭头所示,在3.5V至3.9V的范围内至少具有一个峰值。由箭头标出的峰值表示图48A中由虚线包围的部分的电压变化。

[0472] 如图40A和图40B、图48A和图48B及图49A和图49B所述,本发明的一个实施方式的样品1的正极活性物质在以高电压充电后,例如在0.2C以下的低速率放电时,在快要结束放电时出现特征性的电压变化。如果在3.5V至3.9V的范围内至少具有一个峰值,则可以在dQ/dVvsV曲线中明确地确认到该变化。

[实施例2]

[0473] 在本实施例中,形成作为过渡金属含有钴及镍的正极活性物质并利用XRD对其特征进行分析。

[0474] [正极活性物质的形成]

《样品21(Sample 21)》

作为样品21,利用实施方式1的图1所示的形成方法形成镍原子(Ni)与钴原子和镍原子的和(Co+Ni)的比率Ni/(Co+Ni)为0.01的正极活性物质。

[0475] 首先,与实施方式1的步骤S11至S14及实施例1同样地形成以1:3摩尔比混合有LiF与MgF_2的第一混合物。

[0476] 接着,如实施方式1的步骤S21及S22所示,以Li:Ni:Co=1:0.01:0.99的原子个数比(Ni/(Co+Ni)=0.01)的方式称量原料并混合。作为锂源、钴源、镍源分别使用碳酸锂、氧化钴、氢氧化镍。加入丙酮后利用湿法以300rpm进行20小时的混合。

[0477] 接着,如实施方式1的步骤S23至S25所示,在干燥空气气氛的马弗炉中以900℃进行10小时的焙烧后回收混合物,由此得到含有锂、钴、镍及氧的复合氧化物。干燥空气的流

量为10L/min。升温速率为200℃/hr,降温时间为10小时以上。

[0478] 接着,如实施方式1的步骤S31至S33所示,混合第一混合物及含有锂、钴、镍及氧的复合氧化物来得到第二混合物。以相对于钴及镍原子的总和的包含在第一混合物中的镁的原子重量为0.5原子%的方式混合第一混合物及复合氧化物。

[0479] 接着,如实施方式1的步骤S34及S35所示,将第二混合物在氧气氛的马弗炉中以850℃进行退火2小时后进行回收,由此得到正极活性物质。氧的流量为10L/min。升温速率为200℃/hr,降温时间为10小时以上。将通过上述步骤得到的正极活性物质用作样品21。

[0480] 《样品22(Sample 22)》

将除了在步骤S11中不加入LiF及MgF_2并在步骤S34中不进行退火之外与样品21同样形成的正极活性物质用作样品22(比较例)。

[0481] 《样品23(Sample 23)》

将除了在步骤S21中以Ni/(Co+Ni)=0.075的方式称量原料之外与样品21同样形成的正极活性物质用作样品23。

[0482] 《样品24(Sample 24)》

将除了在步骤S11中不加入LiF及MgF_2并在步骤S34中不进行退火之外与样品23同样形成的正极活性物质用作样品24(比较例)。

[0483] 《样品25(Sample 25)》

将除了在步骤S21中以Ni/(Co+Ni)=0.1的方式称量原料之外与样品21同样形成的正极活性物质用作样品25。

[0484] 《样品26(Sample 26)》

将除了在步骤S11中不加入LiF及MgF_2并在步骤S34中不进行退火之外与样品25同样形成的正极活性物质用作样品26(比较例)。

[0485] 表4示出样品21至26的形成条件。

[0486] [表4]

	制造条件		
	Ni/(Co+Ni)	添加	退火
样品 21	0.01	LiF : MgF_2 = 1 : 3	850 °C, 2 hrs
样品 22 (比较例)	0.01	不添加	不进行
样品 23	0.75	LiF : MgF_2 = 1 : 3	850 °C, 2 hrs
样品 24 (比较例)	0.75	不添加	不进行
样品 25	0.1	LiF : MgF_2 = 1 : 3	850 °C, 2 hrs
样品 26 (比较例)	0.1	不添加	不进行

[0487] [二次电池的形成]

接着,使用通过上述方法形成的样品21至26,与实施例1的电池同样地形成硬币型二次电池。

[0488] [初次充电后的XRD结果]

与实施例1同样地,对使用样品21至26的二次电池在4.6V下进行CCCV充电后取出正极,然后对正极进行XRD分析。

[0489] 图50及图51A和图51B示出在4.6V对使用样品21及样品22的二次电池进行充电后

的正极的XRD图案。图51A是图50的2θ为18°至20°的范围的扩大图。图51B是图50的2θ为43°至46°的范围的扩大图。为了用于比较,还示出拟尖晶石型结晶结构、H1-3型结构及充电深度0.65的$Li_{0.35}CoO_2$的结晶结构的图案。注意,在本实施例中其图案作为比较图案而算出的拟尖晶石型结晶结构、H1-3型结构及$Li_{0.35}CoO_2$的结晶结构都作为过渡金属仅含有钴而不含有镍。

[0490] 在添加镁源及氟源并进行退火而得的样品21中观察到拟尖晶石型结晶结构的峰值。另外,还观察到H1-3型结构、$Li_{0.35}CoO_2$的结晶结构的峰值。部分峰值与比较图案有偏差,这可能是由于镍的影响。

[0491] 另一方面,在没有添加镁源及氟源并没有进行退火的样品22中没有观察到拟尖晶石型结晶结构的峰值。但是,观察到H1-3型结构和$Li_{0.35}CoO_2$的结晶结构的峰值。

[0492] 图52示出在4.6V对使用样品23及样品24的二次电池进行充电后的正极的XRD图案。为了用于比较,还示出拟尖晶石型结晶结构、H1-3型结构及充电深度0.65的$Li_{0.35}CoO_2$的结晶结构的图案。

[0493] 在添加有镁源及氟源并进行退火而得的样品23中,观察到了拟尖晶石型结晶结构和H1-3型结构的峰值。拟尖晶石型结晶结构的峰值占优势。

[0494] 另一方面,在没有添加镁源及氟源并没有进行退火而得的样品24中,观察到H1-3型结构及$Li_{0.35}CoO_2$的结晶结构的峰值。由于噪声多且峰值变宽,由此可以推测结晶性下降。

[0495] 图53示出在4.6V对使用样品25及样品26的二次电池进行充电之后的正极的XRD图案。为了用于比较,还示出拟尖晶石型结晶结构、H1-3型结构及充电深度0.65的$Li_{0.35}CoO_2$的结晶结构的图案。

[0496] 在Ni/(Co+Ni)为0.1的样品25及样品26中,观察不到结晶结构的显著差异。此外,可以推测该结晶结构既不是拟尖晶石型结晶结构也不是H1-3型结构或$Li_{0.35}CoO_2$的结晶结构。

[0497] 由图50、图51A和图51B、图52、图53可知,在含有钴及镍作为主要过渡金属的含有锂、过渡金属及氧的正极活性物质中,Ni/

(Co+Ni)优选小于0.1,更优选为0.075以下。这是由于当Ni/

(Co+Ni)在上述范围内时通过添加镁源及氟源并进行退火而得的正极活性物质在4.6V充电状态时具有拟尖晶石型结晶结构的缘故。如之前的实施例所述,在4.6V充电状态下具有拟尖晶石型结晶结构的正极活性物质呈现良好的循环特性。

[实施例3]

[0498] 在本实施例中,形成使用本发明的一个实施方式的正极活性物质的二次电池并对其进行差示扫描量热测量(differential scanning calorimetry:DSC)及充电耐性测试。

[0499] 《样品27(Sample 27)》

磷酸锂利用锆质的研钵进行粉碎。

[0500] 对在上述实施例中形成的样品1混合使用研钵粉碎的磷酸锂。相对于1mol的样品1混合相当于0.04mol的磷酸锂。利用使用锆质球的球磨机以150rpm进行混合1小时。混合后以筛孔为300μmφ的筛子对混合物进行筛选。然后,将混合物放入氧化铝坩埚内盖上盖,在氧气氛中以850℃进行退火2小时。然后,以筛孔为53μmφ的筛子对混合物进行筛选得到样品27。

[0501] 《样品28(Sample 28)》

首先,进行磷酸锂的粉碎。利用使用锆质球的球磨机进行以400rpm进行粉碎60小时。粉碎后,以300μmφ的筛子对磷酸锂进行筛选。

[0502] 对在上述实施例中形成的样品1混合被粉碎的磷酸锂。相对于1mol的样品1混合相当于0.06mol的磷酸锂。利用使用锆质球的球磨机以150rpm进行混合1小时。混合后以筛孔为300μmφ的筛子对混合物进行筛选。然后,将混合物放入氧化铝坩埚内,盖上盖,在氧气氛中以750℃进行20小时的退火。然后,以筛孔为53μmφ的筛子对混合物进行筛选,由此得到样品28。

[0503] [二次电池的形成]

接着,使用通过上述方法形成的样品27及样品28以及前面的实施例所示的样品1形成CR2032型的硬币型二次电池。

[0504] 所使用的正极通过如下方法形成:将以95:3:2的重量比混合使用样品1、27或28的活性物质、AB及PVDF而得到的浆料涂敷到集流体。

[0505] 作为对电极使用锂金属。

[0506] 作为电解液中的电解质,可以使用1mol/L的六氟磷酸锂($LiPF_6$)。作为后述进行充放电特性评价的二次电池的电解液,使用碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)以3:7的体积比混合的溶液。作为后述进行循环特性评价的二次电池的电解液,使用碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)以3:7的体积比且碳酸亚乙烯酯(VC)以2wt%混合的溶液。

[0507] 作为隔离体使用25μm厚的聚丙烯。

[0508] 正极罐及负极罐可以由不锈钢(SUS)形成。

[0509] 对二次电池的正极以210kN/m进行加压后再以1467kN/m进行加压。在使用样品1的正极中,担载量约为21mg/cm^2,电极密度约为3.9g/cm^3。在使用样品28的正极中,担载量约为20mg/cm^2,电极密度约为3.7g/cm^3。

[0510] [充放电特性]

对使用样品1及样品28的二次电池进行CCCV充电(0.05C、4.5V或4.6V、终止电流0.005C)及CC放电(0.5C、2.5V)。表5示出初次循环的充电容量、放电容量及库仑效率。库仑效率是指以充电容量归一化放电容量并以百分率表示的值。如表5所示,可以得到良好的库仑效率。

[0511] [表5]

正极材料	充电容量 (mAh/g)	放电容量 (mAh/g)	库仑效率 (%)
样品 1, 4.5 V充电	199	197	98.7
样品 28, 4.5 V充电	188	186	98.7
样品 1, 4.6 V充电	231	227	98.3
样品 28, 4.6 V充电	219	215	98.1

[0512] [循环特性]

在25℃下对使用样品1及样品28的二次电池进行CCCV充电(0.05C、4.5V或4.6V、终止电流0.005C)及CC放电(0.05C、2.5V),对两次循环进行测量。

[0513] 然后,对使用样品1及样品28的二次电池反复进行CCCV充电(0.2C、4.5V或4.6V、终止电流0.02C)和CC放电(0.2C、2.5V),然后对循环特性进行评价。样品1在充电电压4.5V的条件下25次循环后的容量保持率为99.0%,在充电电压4.6V的条件下25次循环后的容量保持率为96.1%。样品28在充电电压4.5V的条件下25次循环后的容量保持率为99.0%,在充电电压4.6V的条件下25次循环后的容量保持率为97.8%。样品1在充电电压4.5V的条件下50次循环后的容量保持率为97.3%,在充电电压4.6V的条件下50次循环后的容量保持率为80.0%。样品28在充电电压4.5V的条件下50次循环后的容量保持率为96.6%,在充电电压4.6V的条件下50次循环后的容量保持率为93.5%。图54A示出在充电电压4.5V的条件下的放电容量推移,图54B示出在充电电压4.6V的条件下的放电容量推移。在各图表中,横轴表示次循环数,纵轴表示放电容量。在覆盖有磷酸锂的样品28中,充放电容量因磷酸锂的分量而减少,但是循环特性得到进一步提高。可以认为这是由于如下缘故:由于正极活性物质被磷酸锂覆盖,正极活性物质中的钴等金属离子的溶解得到抑制,而使电解液分解得到抑制。

[0514] [差示扫描量热测量]

在25℃下对使用样品1、27及28的二次电池进行CCCV充电(0.05C、4.5V或4.6V、终止电流0.005C)和CC放电(0.05C、2.5V),对两次循环进行测量。

[0515] 然后,对使用样品1、27及28的二次电池进行CCCV充电(0.05C、4.5V或4.6V、终止电流0.005C)。然后,在氩气氛的手套箱内将充电状态的二次电池拆开并取出正极,以碳酸二甲酯(DMC)洗涤正极而去除电解液。然后,将每个正极冲压成直径为3mmφ。

[0516] 对被冲压后的正极滴入1μL的电解液并将正极放入SUS制的密封容器中。作为电解液中的电解质使用1mol/L的六氟磷酸锂($LiPF_6$),作为电解液使用碳酸乙烯酯(EC)及碳酸二乙酯(DEC)以3:7的体积比混合而成的溶液。

[0517] 接着,进行DSC测量。作为测量,使用了理学公司制造的高感度差示扫描量热器Thermo plus EV02 DSC8231。测量条件如下:在室温至400℃的温度范围内,升温速率为5℃/min.。

[0518] 图55A和图55B示出DSC测量结果。在图表中,横轴表示温度(temperature),纵轴表示热流(heat flow)。图55A示出样品1与样品27的比较,图55B示出样品1与样品28的比较。

[0519] 由图55A可知,样品1在171℃及251℃附近观测到峰值,样品27中的峰值出现温度上升至188℃及252℃附近,并且表示发热量的面积强度下降。另外,由图55B可知,样品28中的峰值出现温度上升且面积强度下降。尤其是,在150℃至200℃的范围内面积强度明显下降。由此可知在正极活性物质的形成过程中通过混合正极活性物质与含有磷酸的化合物可以提高热稳定性。

[0520] [充电耐性测试]

在25℃下对使用样品1及样品28的二次电池进行CCCV充电(0.05C、4.5V或4.6V、终止电流0.005C)和CC放电(0.05C、2.5V),对2次循环进行测试。

[0521] 然后,在60℃进行CCCV充电(0.05C)。上限电压设定为4.55V或4.65V,进行测量直到二次电池的电压降低到低于通过从上限电压减去0.01V所得的值(例如,当上限电压为

4.55V时则为4.54V)为止。当二次电池的电压低于上限电压时,有可能发生短路等现象。在此,1C设定为200mA/g。

[0522] 表6示出各二次电池的测量时间。

[0523] [表6]

	充电电压	
	4.55 V	4.65 V
样品 1	29 hr	14 hr
样品 28	106 hr	218 hr

[0524] 在样品28中,二次电池的电压需要很长时间才能下降,这表明通过在正极活性物质的形成过程中混合正极活性物质与含有磷酸的化合物使充电耐性得到了提高。

[实施例4]

[0525] 在本实施例中,形成使用本发明的一个实施方式的正极活性物质的二次电池并利用原子吸收光谱法对金属的溶解进行评价。

[0526] [二次电池的形成]

首先,使用通过上述方法形成的样品27和上述实施例所示的样品1形成层压型二次电池。

[0527] 所使用的正极通过如下方法形成:将以95:3:2的重量比混合使用样品1及27的活性物质、AB及PVDF而得到的浆料涂敷到集流体的一个面上。

[0528] 所使用的负极通过如下方法形成:将以96:1:1:2的重量比混合使用石墨的活性物质、VGCF(注册商标)、CMC-Na和SBR并以纯水进行粘度调整而得到的浆料涂敷到集流体的一个面上并进行干燥使纯水挥发。作为集流体使用18μm厚的铜箔。负极的担载量约为14mg/cm^2。

[0529] 作为电解液中的电解质使用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)混合而成的溶液。

[0530] 作为隔离体使用25μm厚的聚丙烯。

[0531] 作为老化处理,对形成的二次电池进行多次低速率充放电而进行脱气。

[0532] 在进行老化处理后,对使用含有样品1或样品27的正极及含有石墨的负极形成的二次电池在25℃进行CCCV充电(0.05C、4.4V、终止电流0.005C)及CC放电(0.05C、2.5V)。在此,1C设定为200mA/g左右。

[0533] 然后,进行CCCV充电(0.05C、4.45V、终止电流0.005C)。然后,将二次电池在60℃下保管14天。

[0534] 然后,在25℃下进行CC放电(0.05C、2.5V)。在此,1C设定为200mA/g。

[0535] [利用原子吸收光谱法的测量]

接着,在氩气氛的手套箱内拆开二次电池取出负极并利用碳酸二甲酯(DMC)对负极进行洗涤而去除电解液。然后,去除集流体。然后,混合活性物质层的粉末,取出大约0.1mg粉末,然后利用原子吸收光谱法测量粉末。

[0536] 通过炉原子吸收光谱法测量钴的量。该测量使用了由Analytik Jena AG制造的连

续光源原子吸光分析装置ContrAA 600。在测量中,以2500℃使钴原子化并对其照射波长为235.8183nm的光。形成两个使用样品1的二次电池以及两个使用样品27的二次电池,对每个二次电池进行20次测量,算出其平均值。

[0537] 样品1中得到的钴的量为9722ppm,样品27中得到的钴的量为5971ppm。钴的量是以正极活性物质层中的钴的量归一化的值。具体而言,从得到的测量值算出二次电池的整个负极所包含的钴的量并以二次电池的整个正极所包含的钴的量归一化。样品27中的钴的量减少。这可能是因为通过在正极活性物质的形成过程中混合正极活性物质与含有磷酸的化合物,正极活性物质中的钴溶解得到抑制,由此负极上的钴析出量减少。

[实施例5]

[0538] 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利用XRD分析其特征。另外,对高电压充电时的循环特性进行评价。

[0539] 《样品51(Sample 51)》

将除了在图2的步骤S34进行8小时的退火之外以与实施例1所示的样品1相同的方式形成的样品用作样品51。

[0540] 《样品52(Sample 52)》

将除了在图2的步骤S34进行30小时的退火之外以与实施例1所示的样品1相同的方式形成的样品用作样品52。

[0541] [初次充电后的XRD结果]

与实施例1同样,形成使用样品51及样品52的二次电池并对其进行初次充电,在初次充电后利用XRD进行评价。

[0542] 图56示出对使用样品51及样品52的二次电池在4.6V进行充电后的正极的XRD图案。

[0543] 可知4.6V充电后的样品52具有拟尖晶石型结晶结构。另一方面,可知样品51具有H1-3型结构。由此可知,与退火时间为8小时的情况相比,在进行30小时的退火时可以获得优异的正极活性物质,这表明退火时间优选超过8小时。

[0544] [循环特性]

与实施例1同样地,对使用样品51及使用样品52的二次电池进行循环特性评价。

[0545] 在25℃进行CCCV充电(1C、4.6V、终止电流0.01C)和CC放电(0.5C、2.5V)来进行循环特性评价。在此,1C设定为137mA/g左右。作为进行40次循环充放电后的放电容量保持率,样品28为47.8%,样品29为98.4%,实施例1中形成的样品1为97.6%。

[0546] 接着,在45℃进行CCCV充电(1C、4.55V、终止电流0.05C)和CC放电(1C、3.0V)来进行循环特性评价。在此,1C设定为160mA/g左右。作为100次循环充放电后的放电容量保持率,样品51为39.4%,样品52为78.4%。

[0547] 样品52在25℃和45℃下都具有优异的循环特性。由此可知,在进行30小时的退火时可以得到优异的正极活性物质。

[实施例6]

[0548] 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利用XRD分析其特征。另外,对高电压充电时的循环特性进行评价。

[0549] 《样品61(Sample 61)》

将除了在图2的步骤S11中不添加MgF_2之外其他的条件都与实施例1所示的样品1同样地形成的样品用作样品61。以相对于钴酸锂的分子量在第一混合物中包含的锂的原子重量为1.17原子%的方式进行称量并利用干法混合第一混合物与钴酸锂。

[0550] 《样品62(Sample 62)》

将除了在图2的步骤S11中添加$Mg(OH)_2$代替LiF及MgF_2之外其他条件都与实施例1所示的样品1同样地形成的样品用作样品62。以相对于钴酸锂的分子量在第一混合物中包含的镁的原子重量为0.5原子%的方式进行称量并利用干法混合第一混合物与钴酸锂。

[0551] [初次充电后的XRD结果]

与实施例1同样地,形成使用样品61及样品62的二次电池,并对其进行初次充电,然后对初次充电后的XRD进行评价。

[0552] 图57示出在4.6V对使用样品61及样品62的二次电池进行充电后的正极的XRD图案。

[0553] 4.6V充电后的样品61和样品62都具有H1-3型结构而不是拟尖晶石型结晶结构。由此可知,在步骤S11中使用含有锂的化合物及含有氟的化合物时,可以得到优异的正极活性物质。

[0554] [循环特性]

与实施例1同样地,对使用样品61及样品62的二次电池进行循环特性评价。图58A示出25℃下以充电电压4.6V进行循环测量的结果,图58B示出45℃下以充电电压4.55V进行循环测量的结果。与实施例1所示的样品1相比,在样品61和样品62中,随着循环次数的增加,容量下降更为明显。这可能是因为在高电压充电后没有观察到拟尖晶石型结晶结构。

符号说明

[0555] 100:正极活性物质;1001:粒子;1002:微粒子;1003:区域;1010:检测区域。

本申请基于2017年6月26日由日本专利局受理的日本专利申请第2017-124100号、2017年10月13日由日本专利局受理的日本专利申请第2017-199061号、2018年1月19日由日本专利局受理的日本专利申请第2018-007052号以及2018年4月5日由日本专利局受理的日本专利申请第2018-072924号,其全部内容通过引用纳入本文。

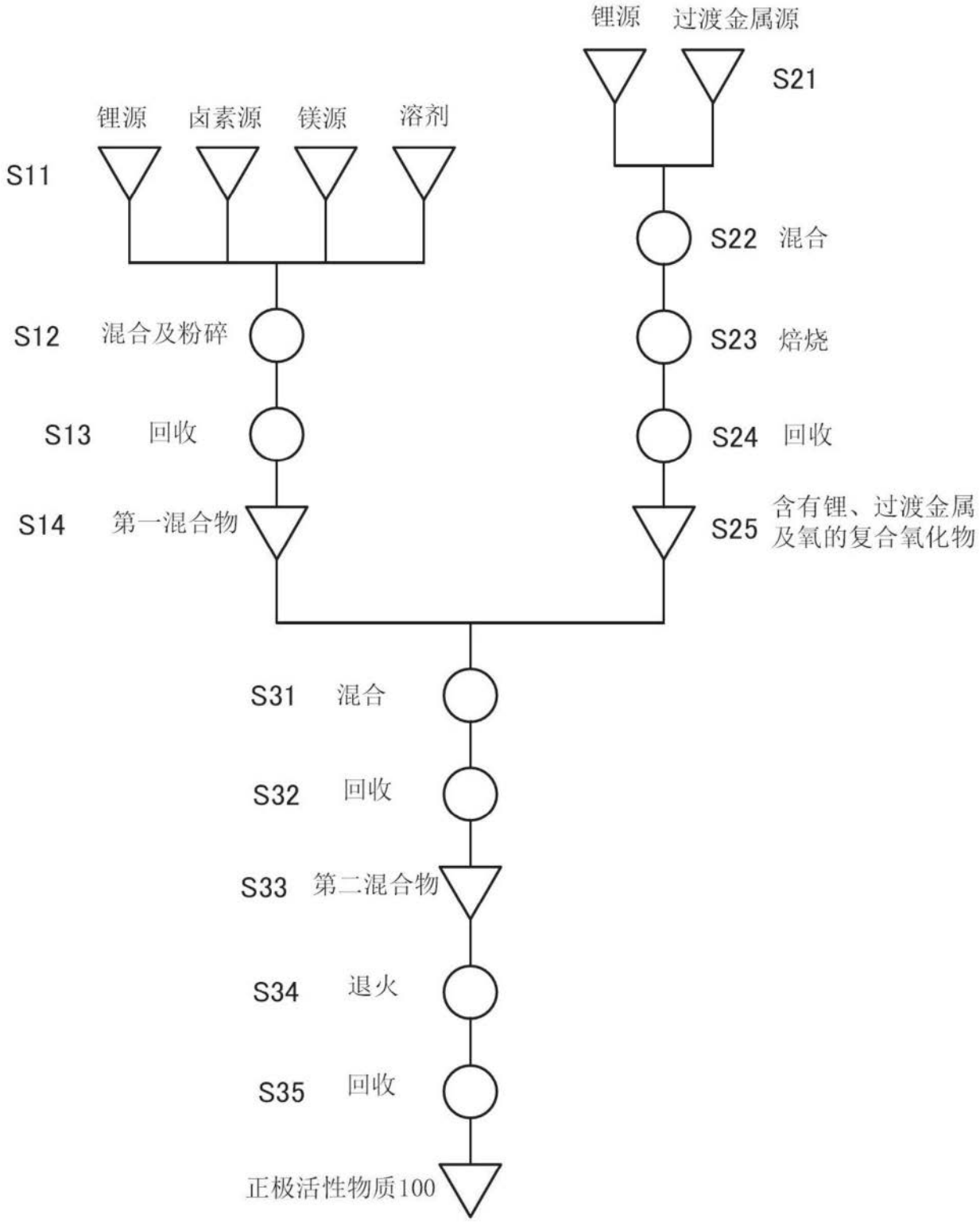

锂源
过渡金属源
S21
锂源
卤素源
镁源
溶剂
S11
S22 混合
S12 混合及粉碎
S23 焙烧
S13 回收
S24 回收
S14 第一混合物
S25 含有锂、过渡金属及氧的复合氧化物
S31 混合
S32 回收
S33 第二混合物
S34 退火
S35 回收
正极活性物质100

图1

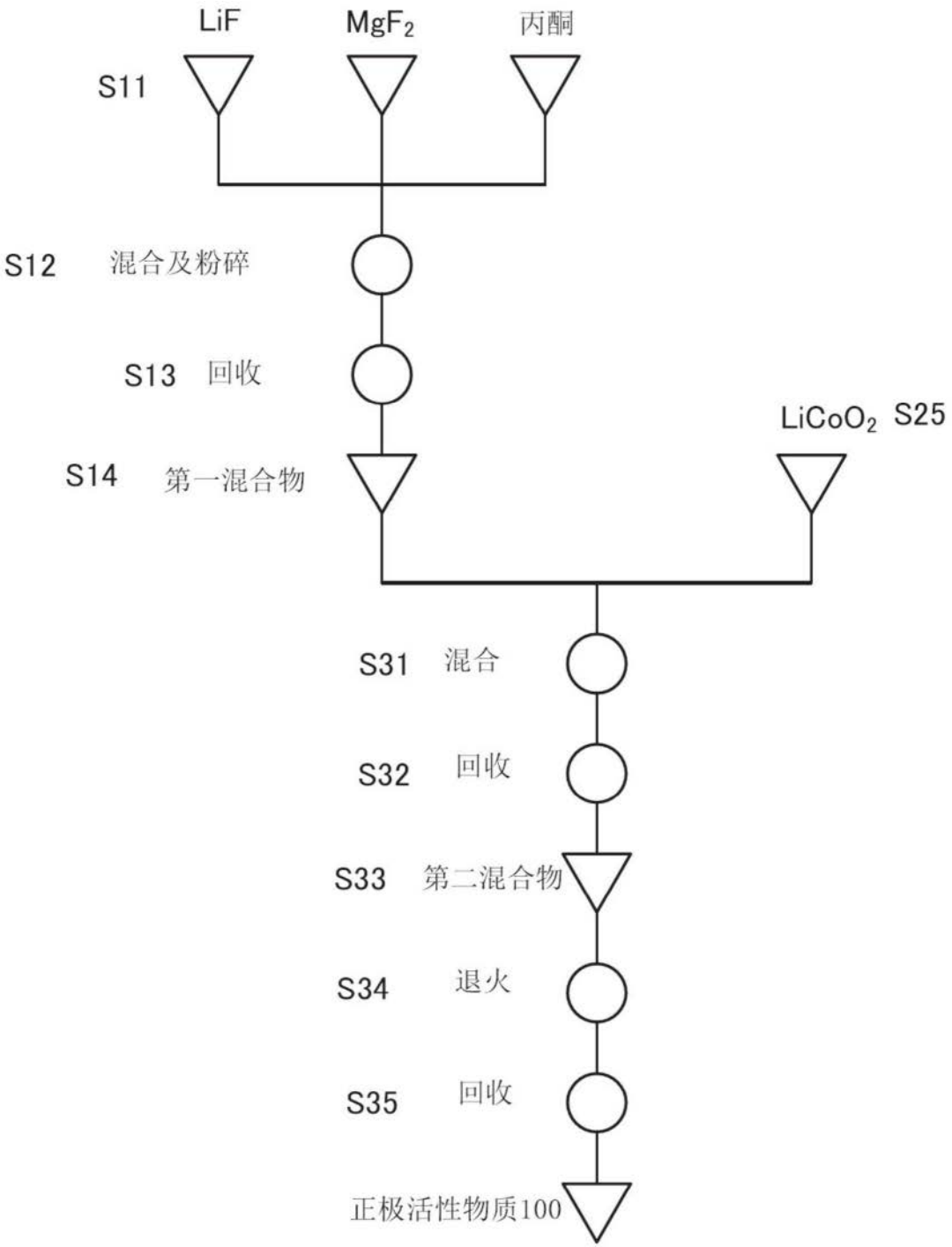

LiF
MgF_2
丙酮
S11
S12 混合及粉碎
S13 回收
$LiCoO_2$ S25
S14 第一混合物
S31 混合
S32 回收
S33 第二混合物
S34 退火
S35 回收
正极活性物质100

图2

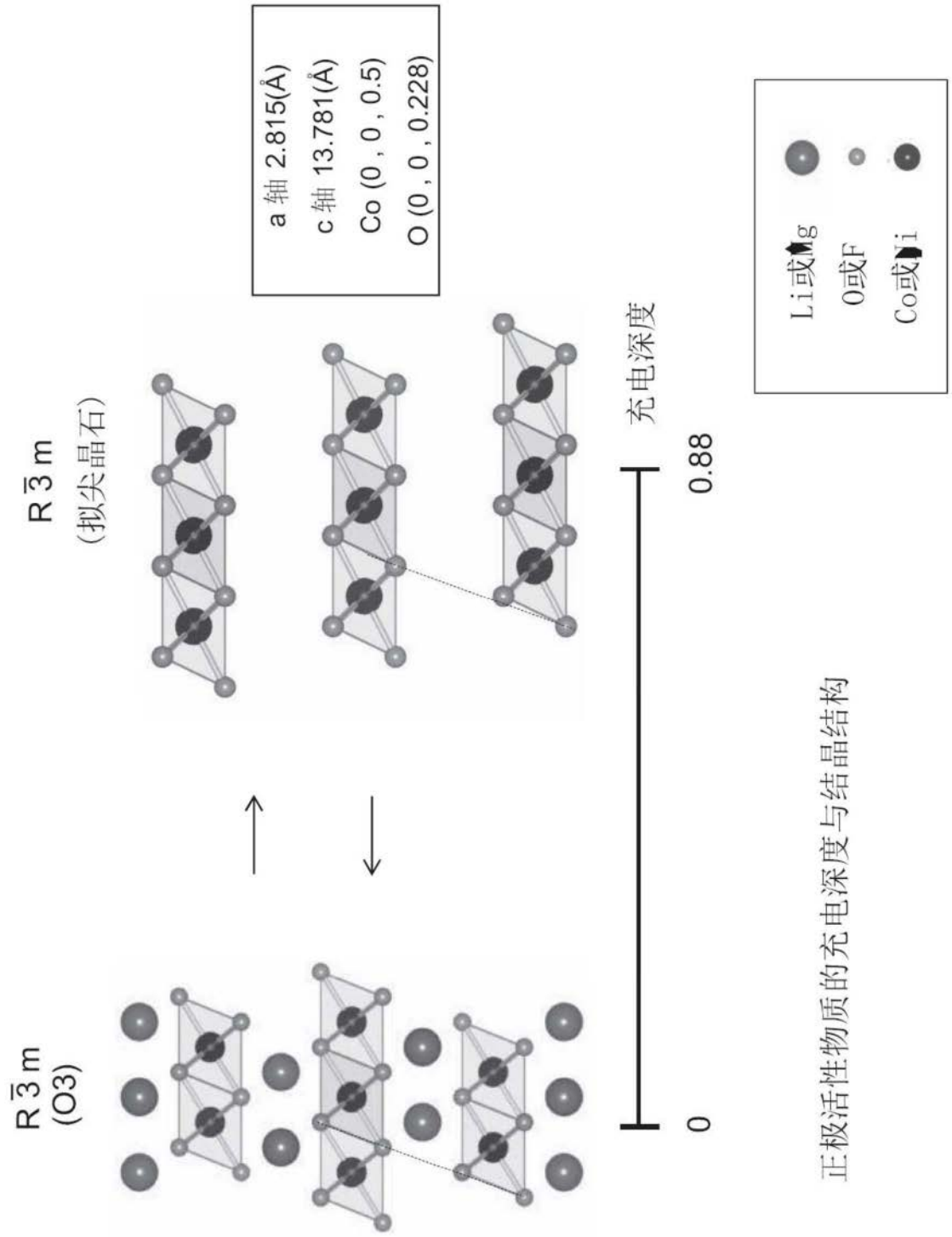

a 轴 2.815(Å)
c 轴 13.781(Å)
Co (0 , 0 , 0.5)
O (0 , 0 , 0.228)
R 3̄ m
(拟尖晶石)
R 3̄ m
(O3)
充电深度
0
0.88
Li或Mg
O或F
Co或Ni
正极活性物质的充电深度与结晶结构

图3

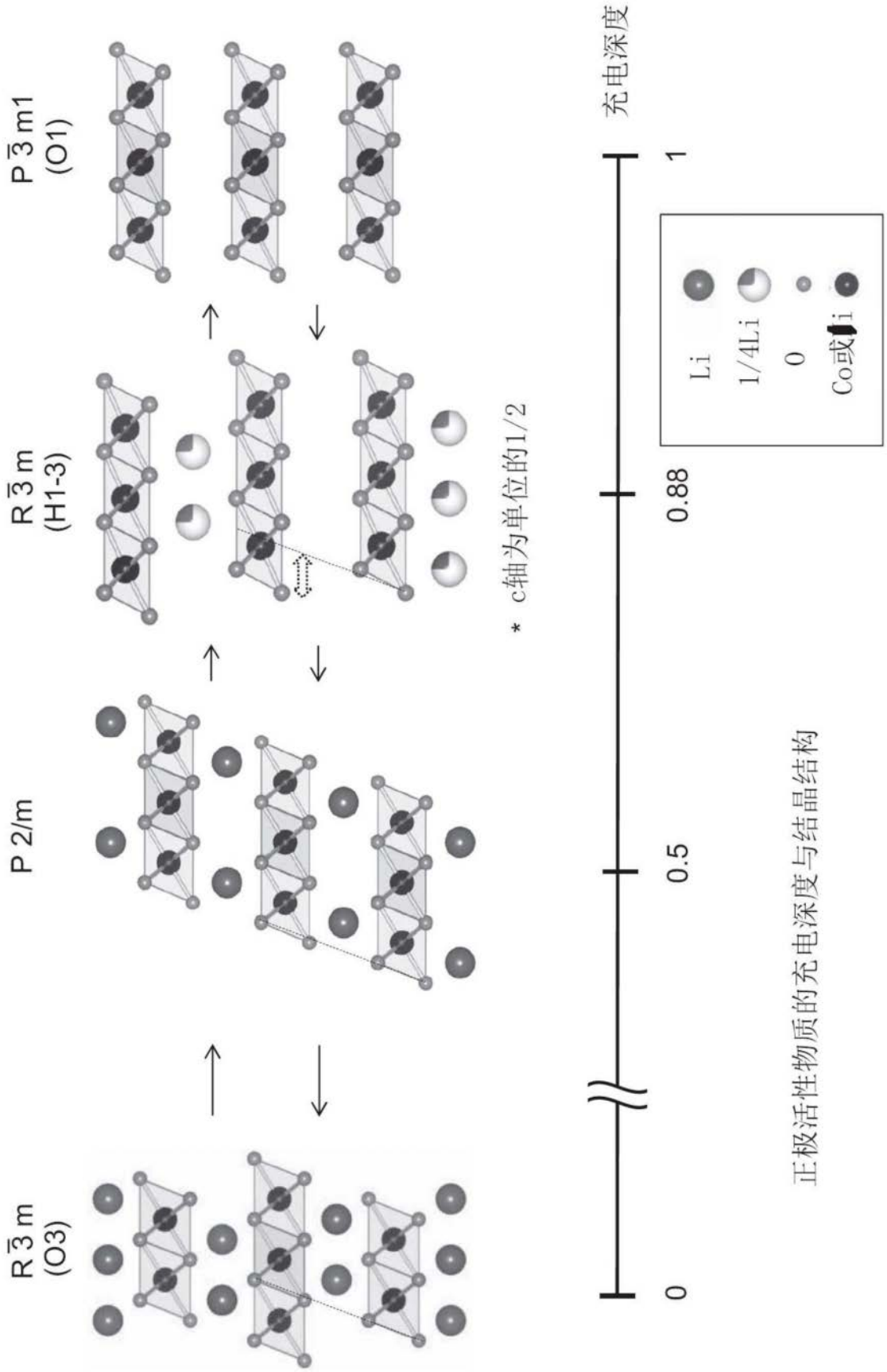

P $\bar{3}$m1
(O1)
R $\bar{3}$m
(H1-3)
P 2/m
R $\bar{3}$m
(O3)
* c轴为单位的1/2
充电深度
0
0.5
0.88
1
Li
1/4Li
0
Co或Ni
正极活性物质的充电深度与结晶结构

图4

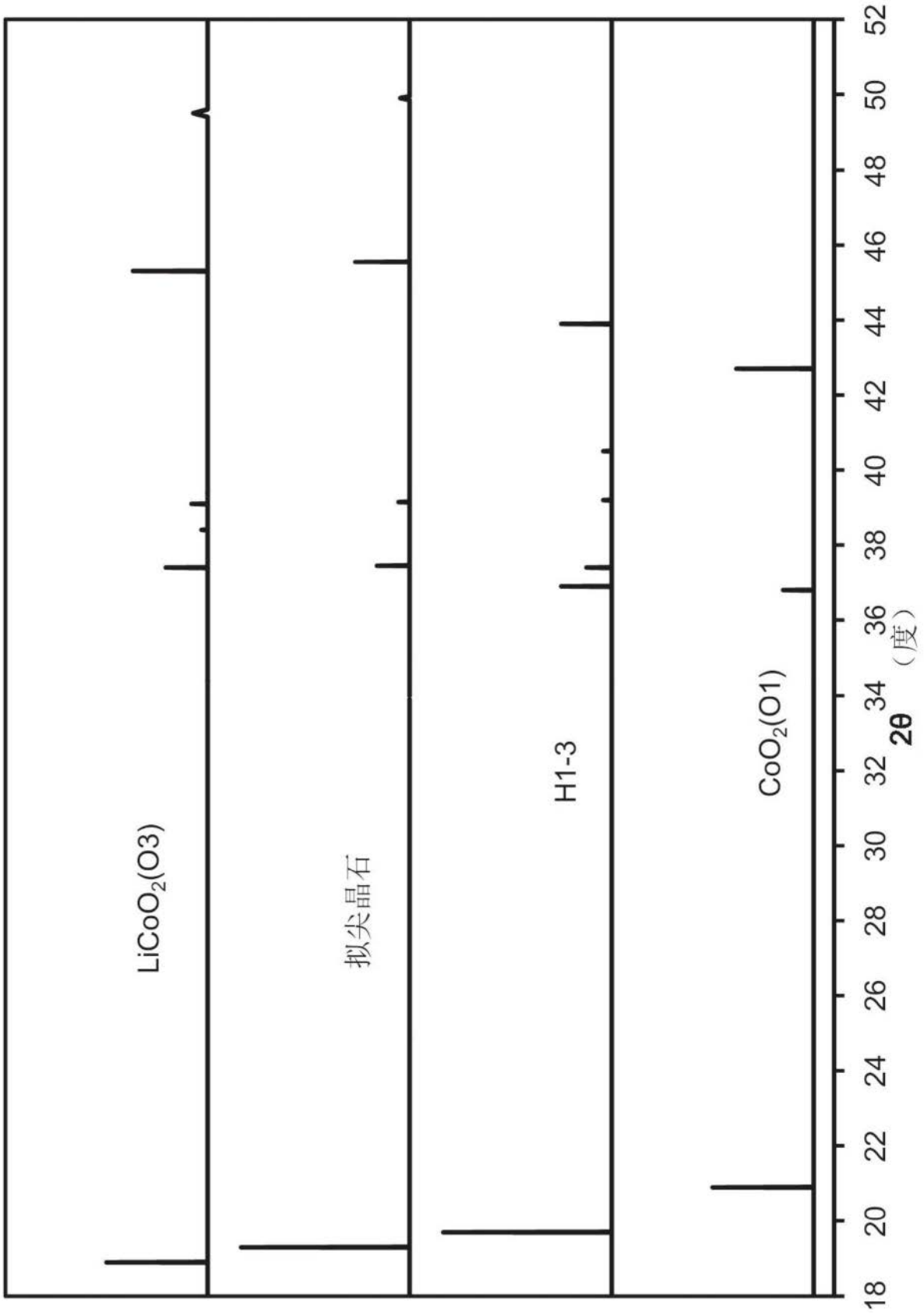

LiCoO2(O3)
拟尖晶石
H1-3
CoO2(O1)
18
20
22
24
26
28
30
32
34
36
38
40
42
44
46
48
50
52
2θ（度）

图5

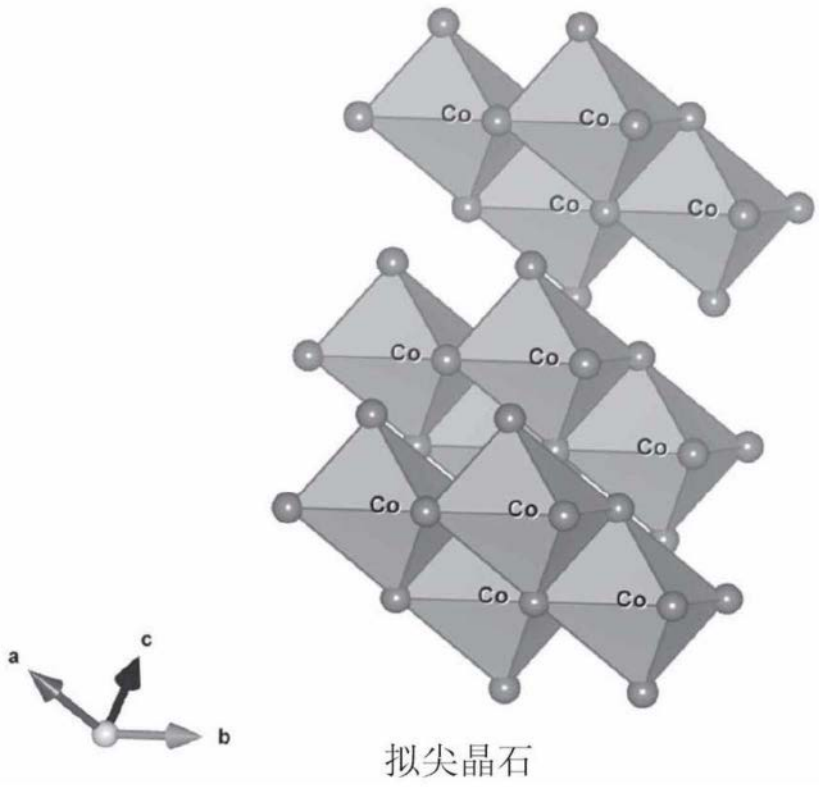


图6A

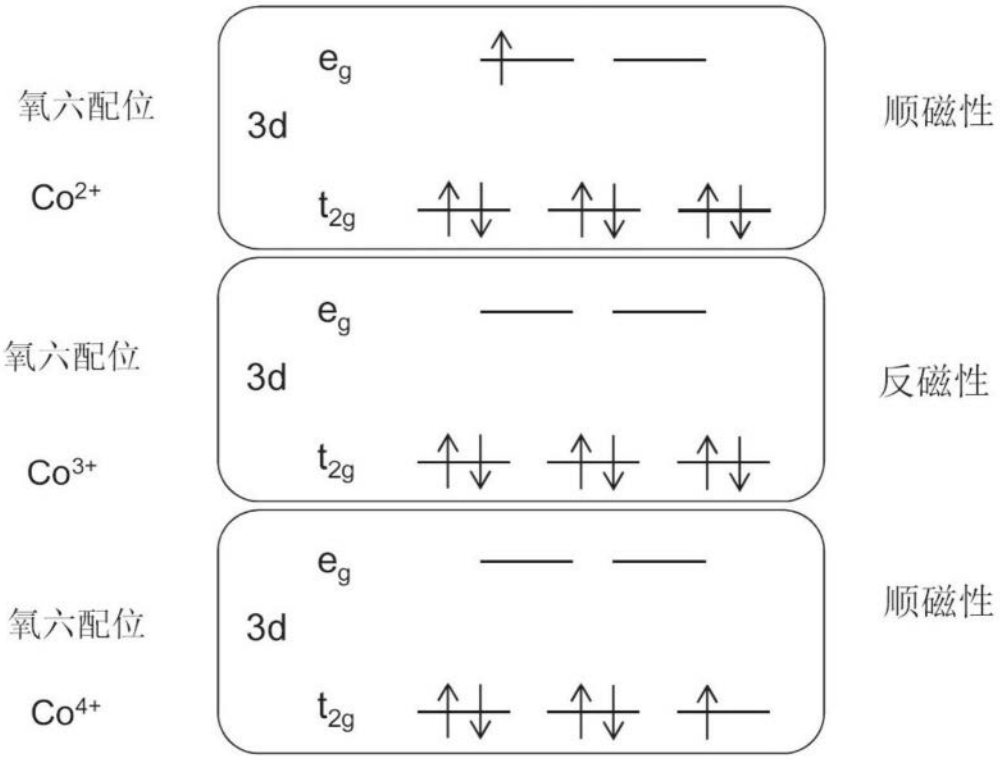
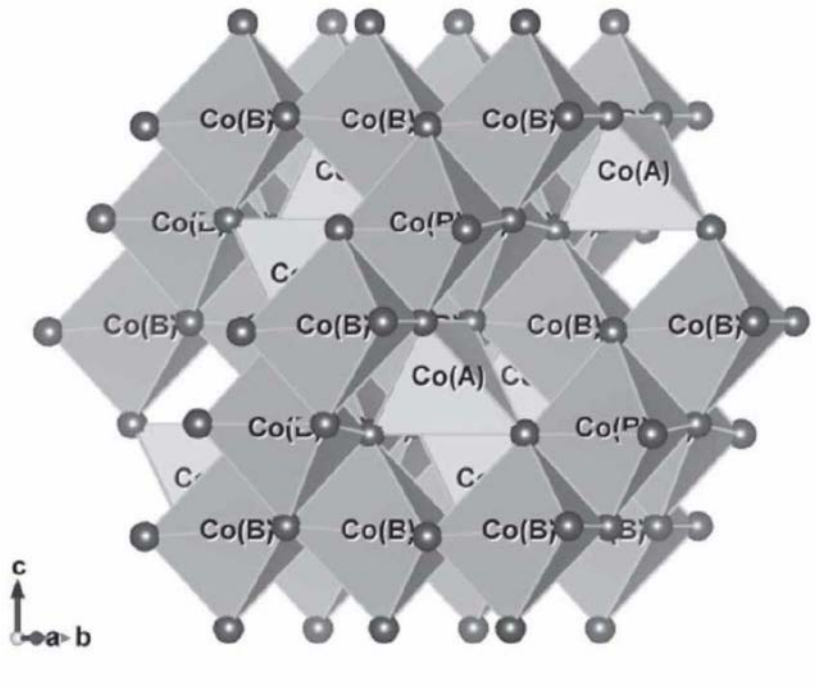

氧六配位
Co2+
eg
3d
t2g
顺磁性
氧六配位
Co3+
eg
3d
t2g
反磁性
氧六配位
Co4+
eg
3d
t2g
顺磁性

图6B



Co_3O_4 尖晶石

Co(A): 位置A，氧四配位

Co(B): 位置B，氧六配位

图7A

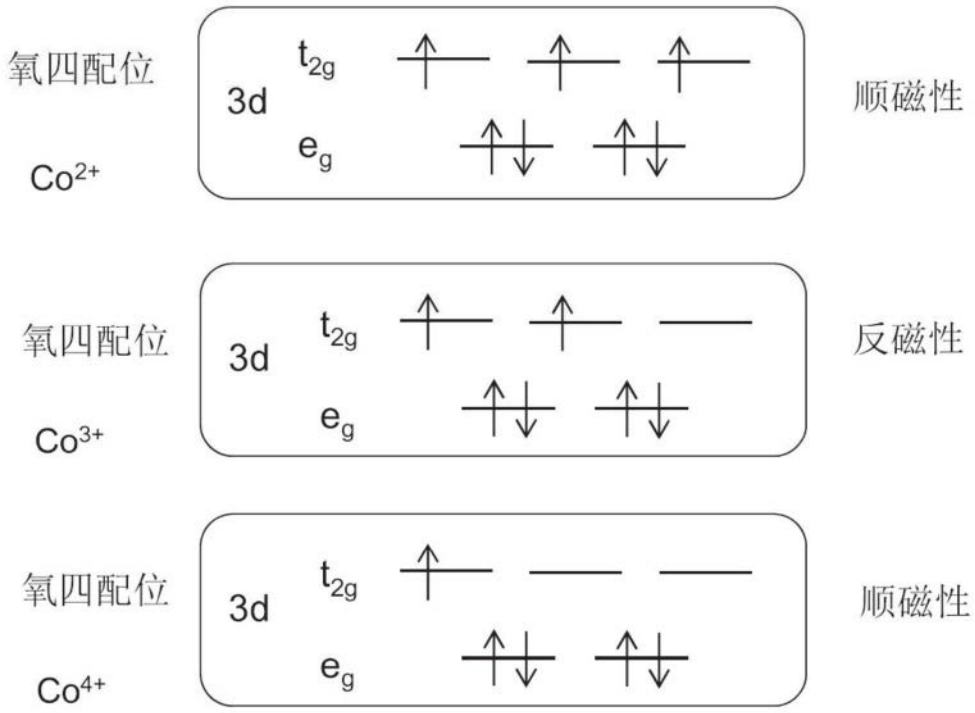

氧四配位
Co2+
3d
t2g
eg
顺磁性
氧四配位
Co3+
3d
t2g
eg
反磁性
氧四配位
Co4+
3d
t2g
eg
顺磁性

图7B

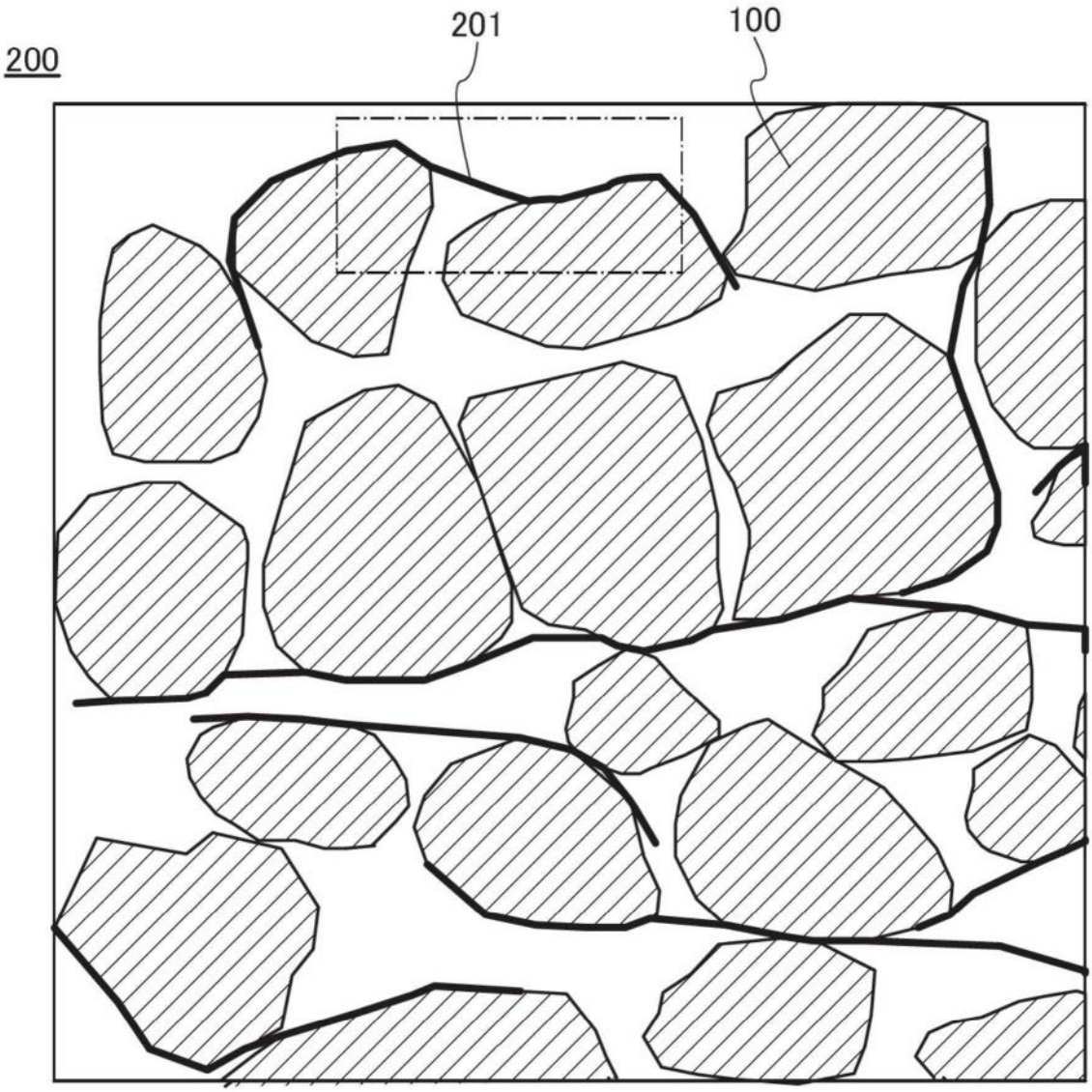


图8A

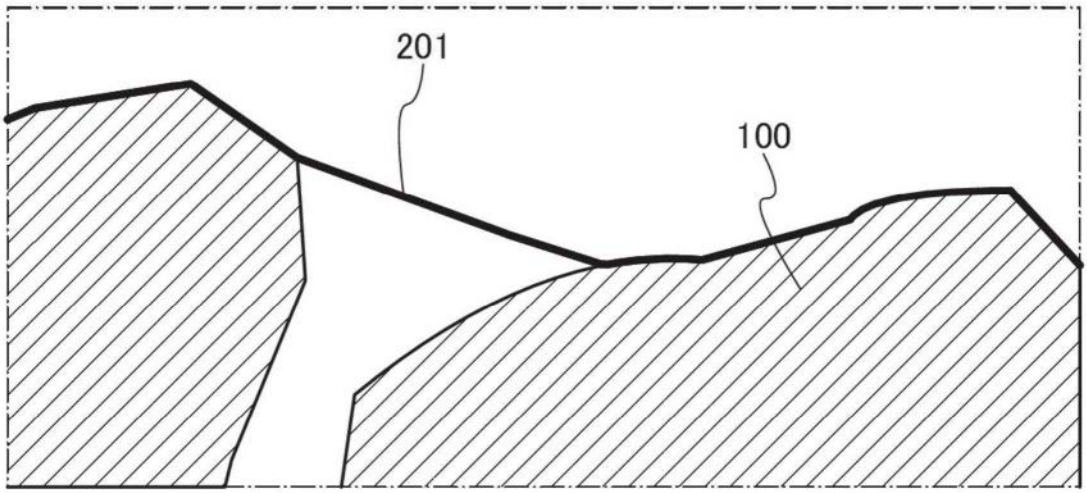


图8B

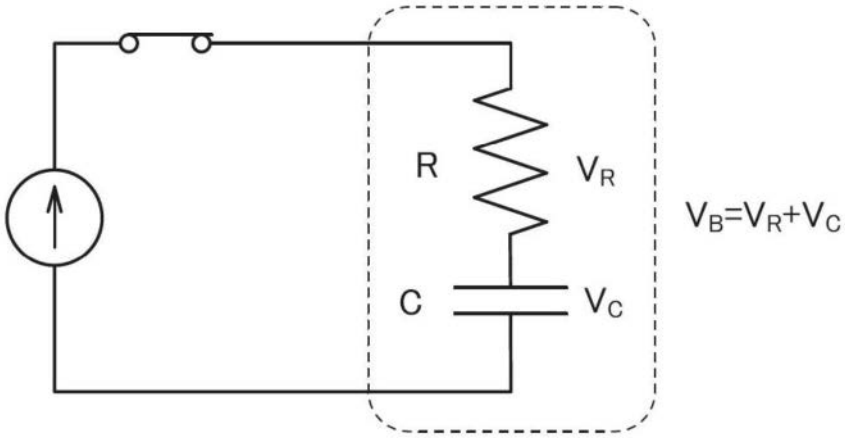


图9A

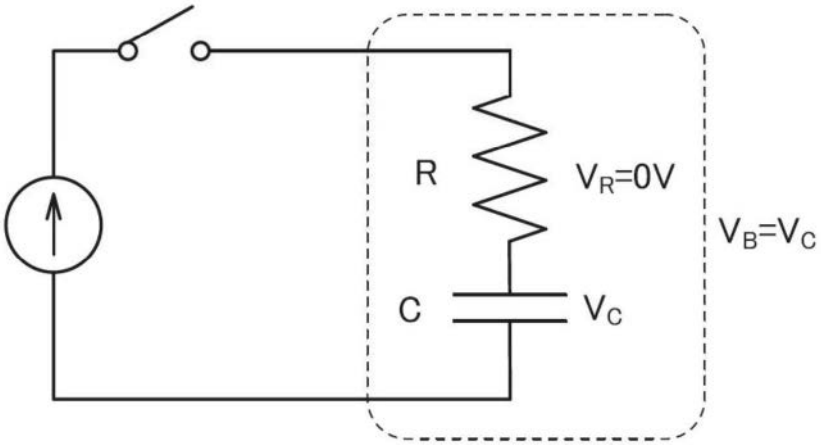


图9B

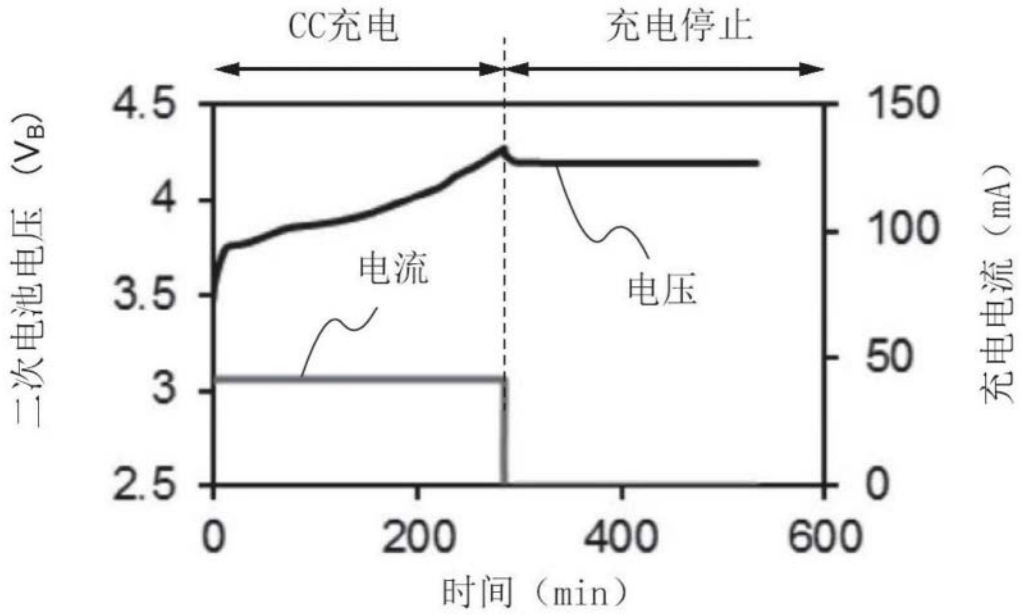


图9C

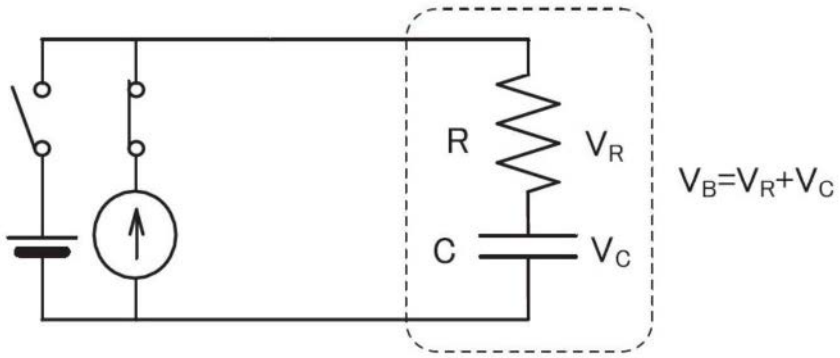


图10A

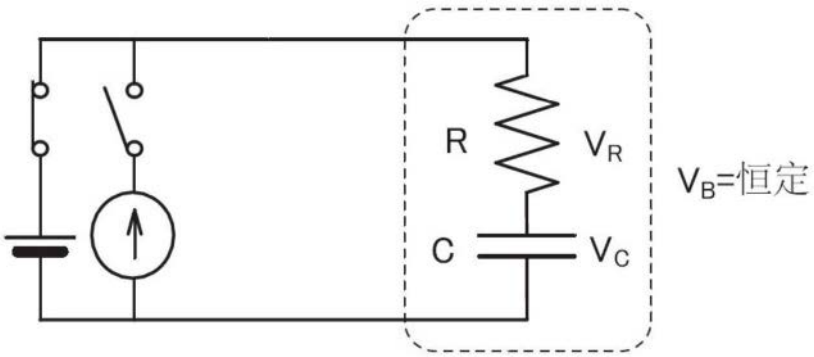


图10B

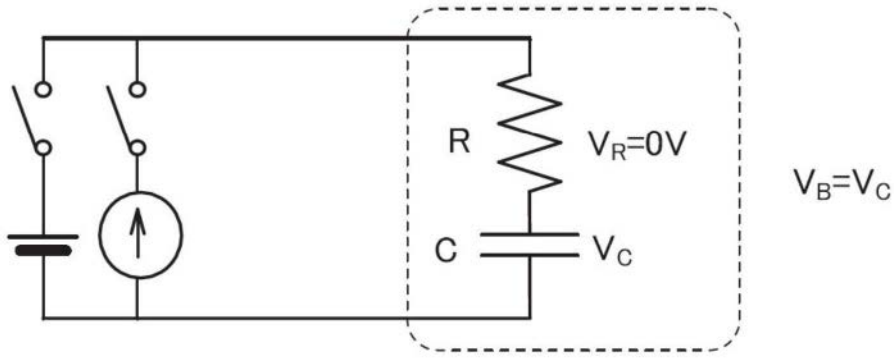

R
V_R=0V
C
V_C
V_B=V_C

图10C

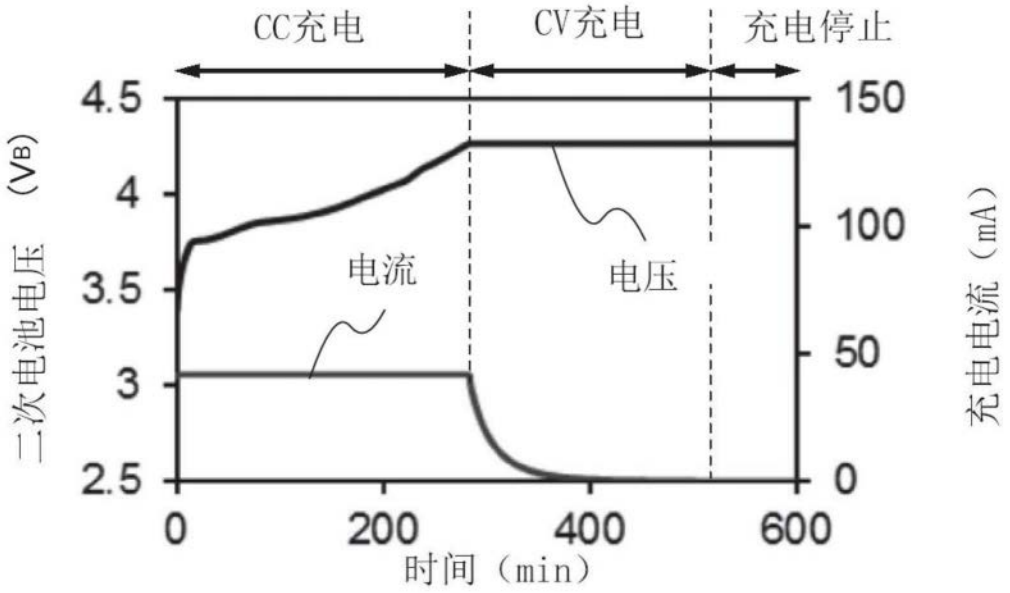

CC充电
CV充电
充电停止
4.5
4
3.5
3
2.5
150
100
50
0
0
200
400
600
电流
电压
二次电池电压（V_B）
充电电流（mA）
时间（min）

图10D

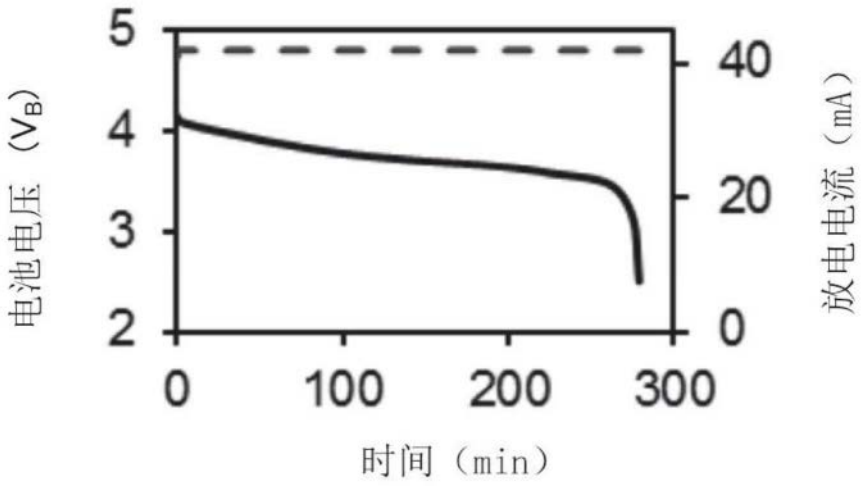


图11

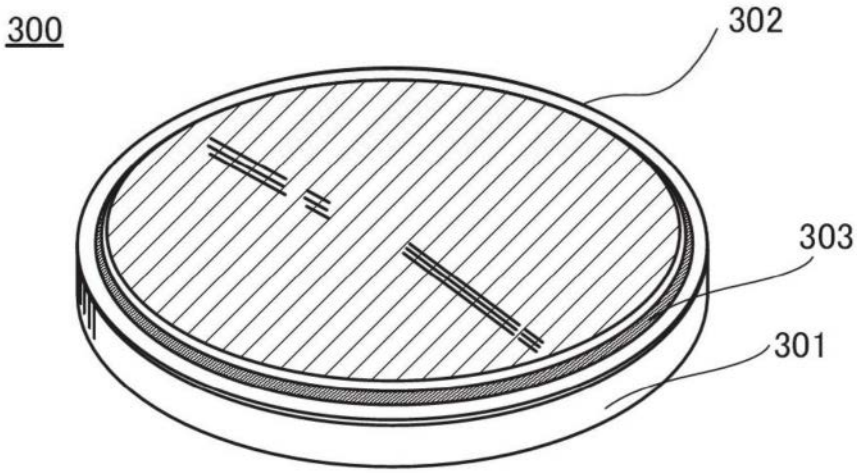


图12A

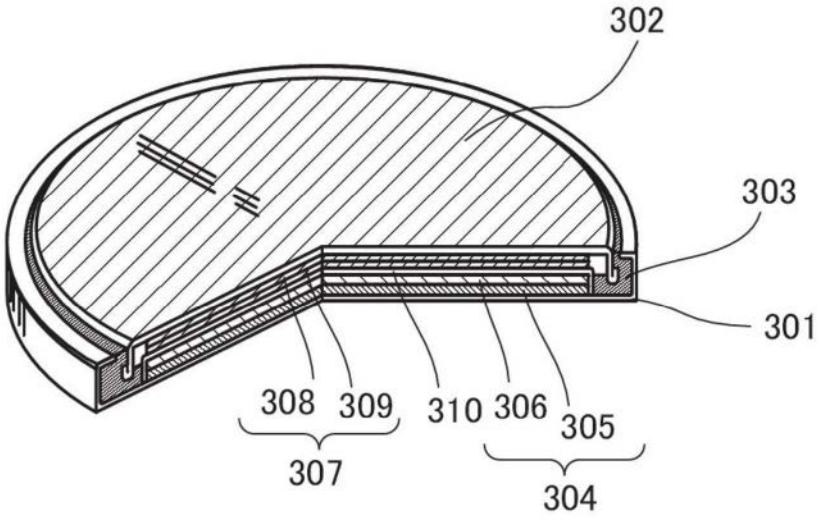


图12B

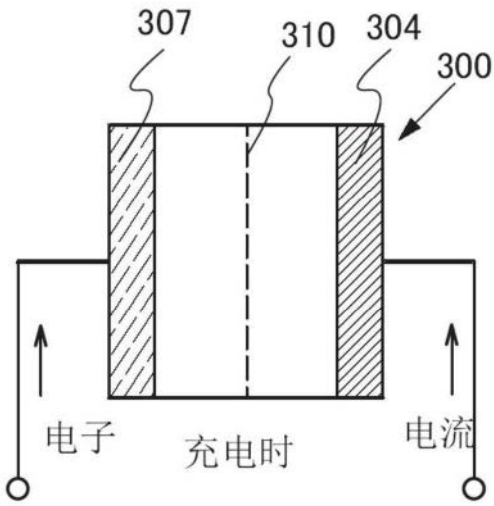


图12C



图13A

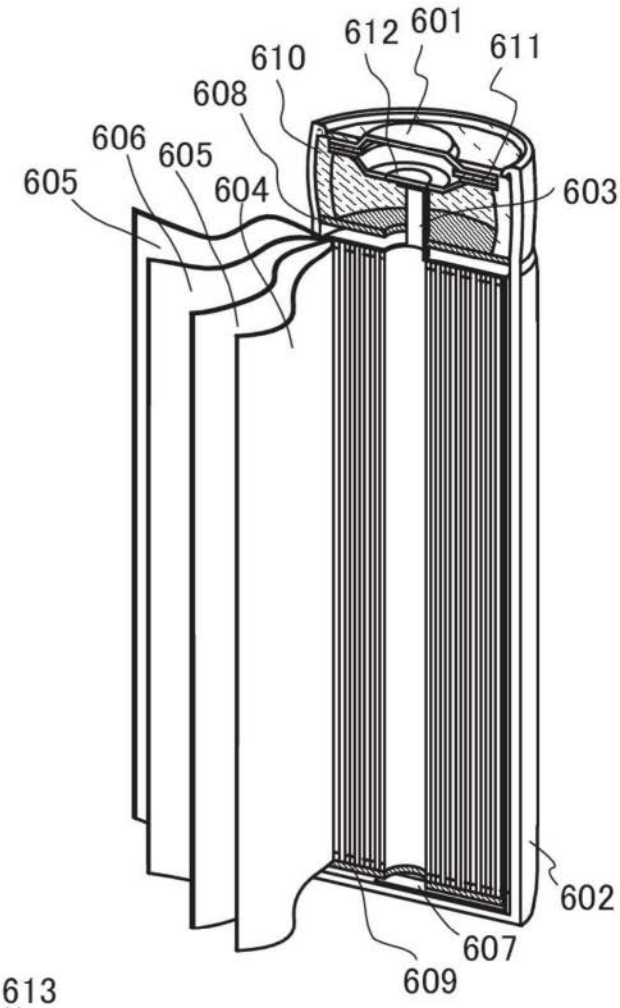


图13B

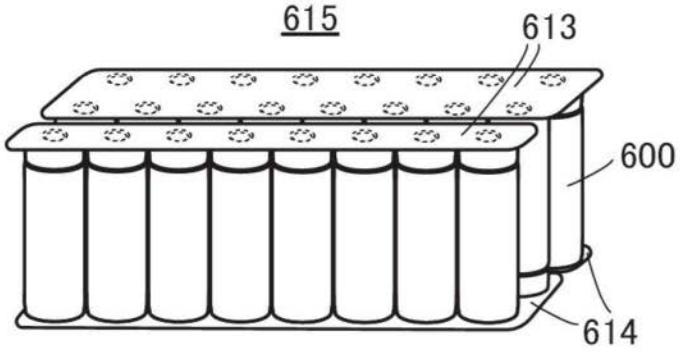


图13C

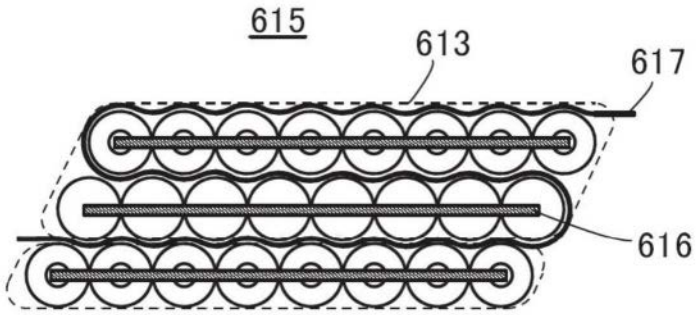


图13D

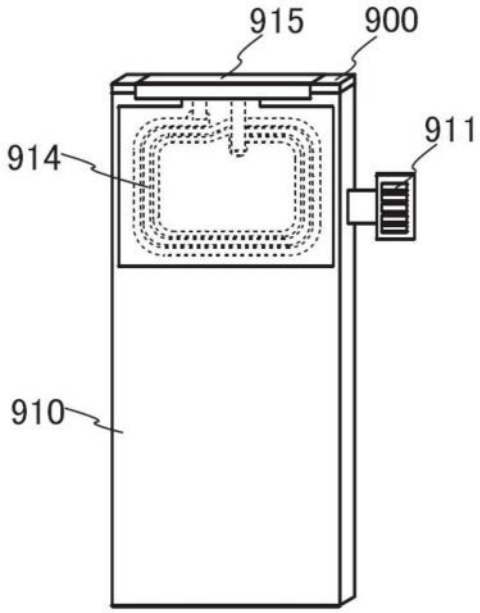


图14A

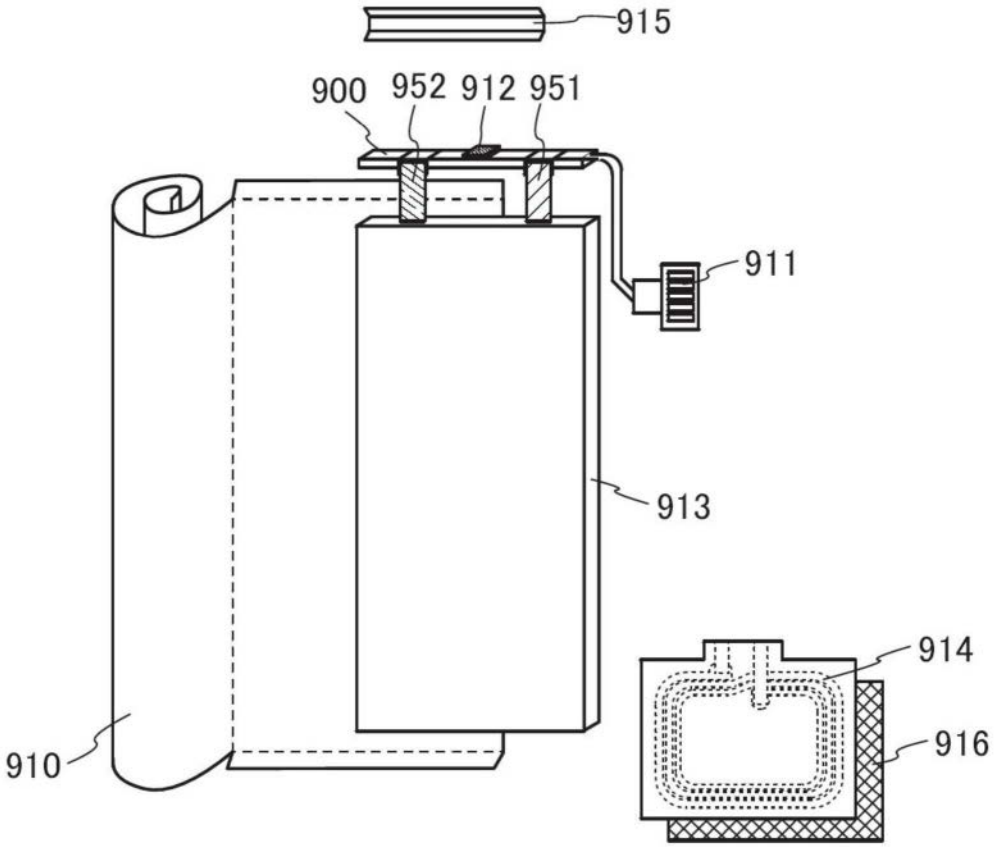


图14B

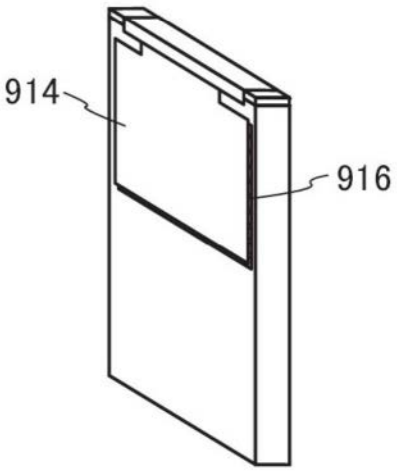


图15A1

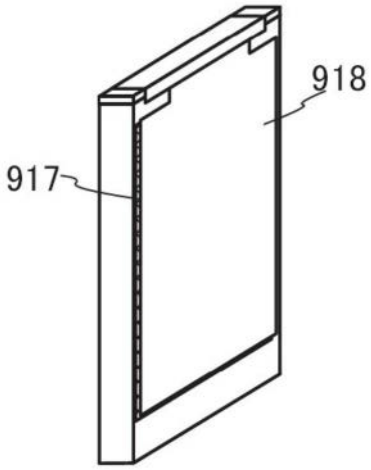


图15A2

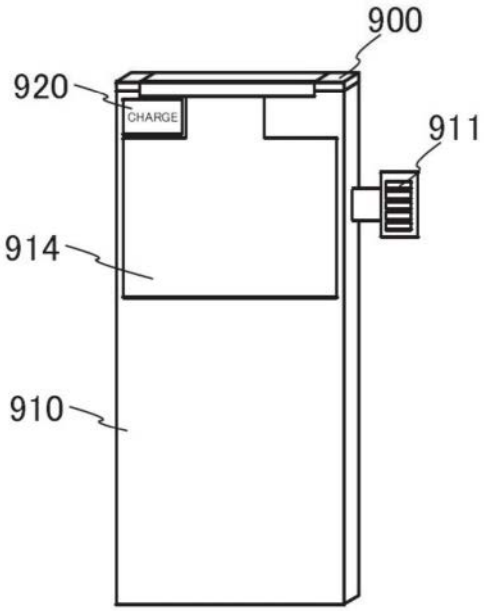


图15B1

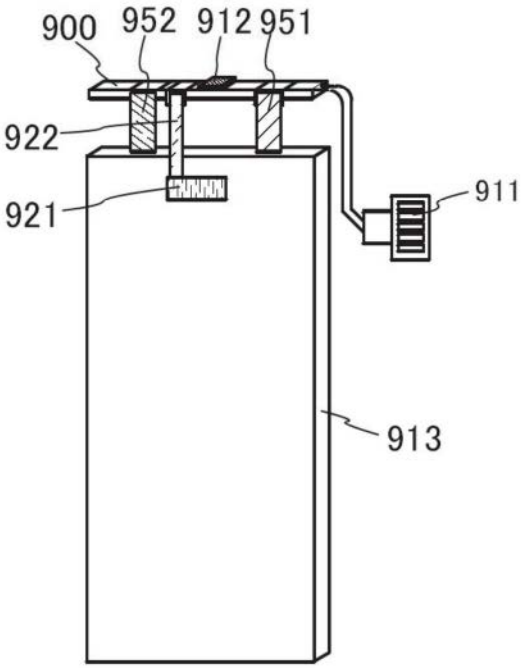


图15B2

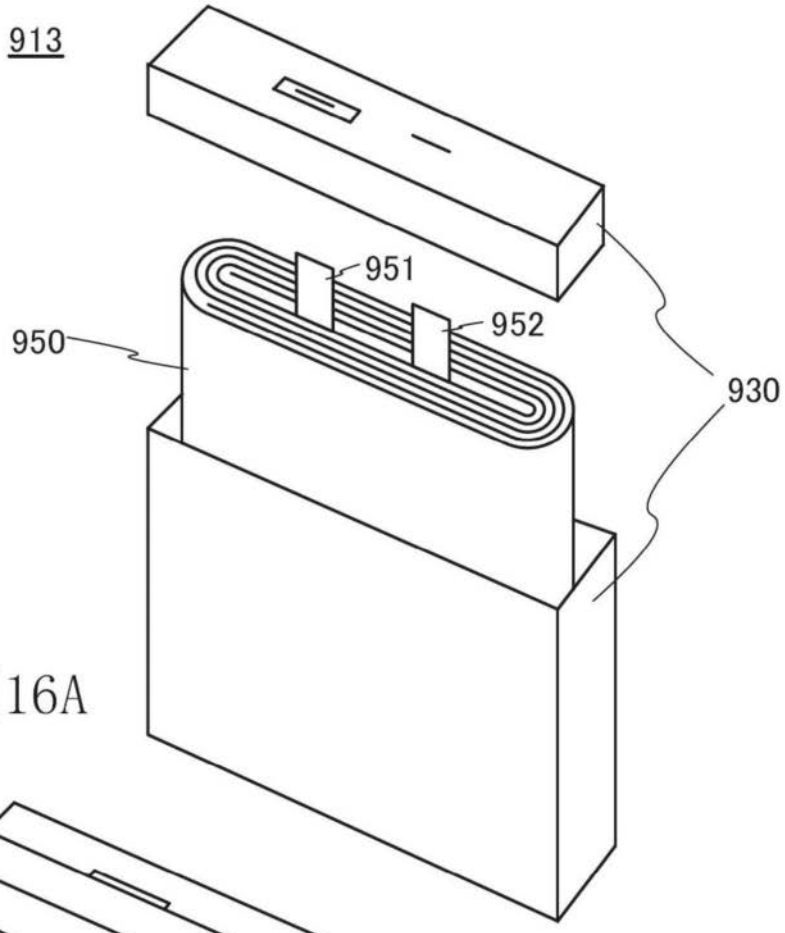


图16A

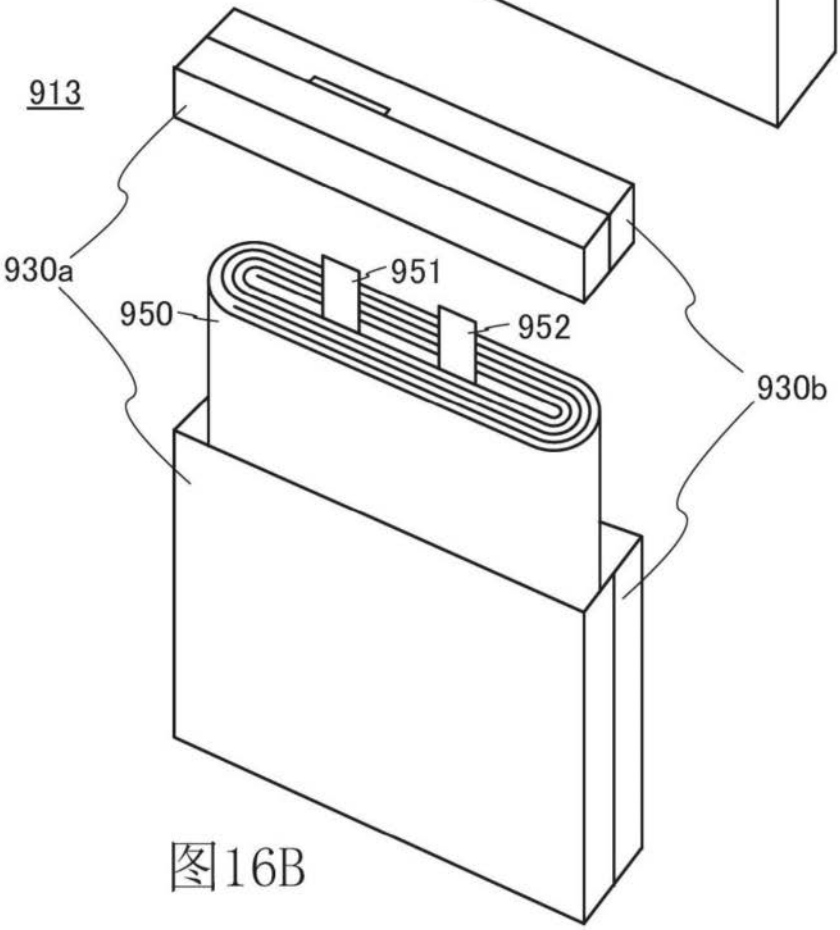


图16B

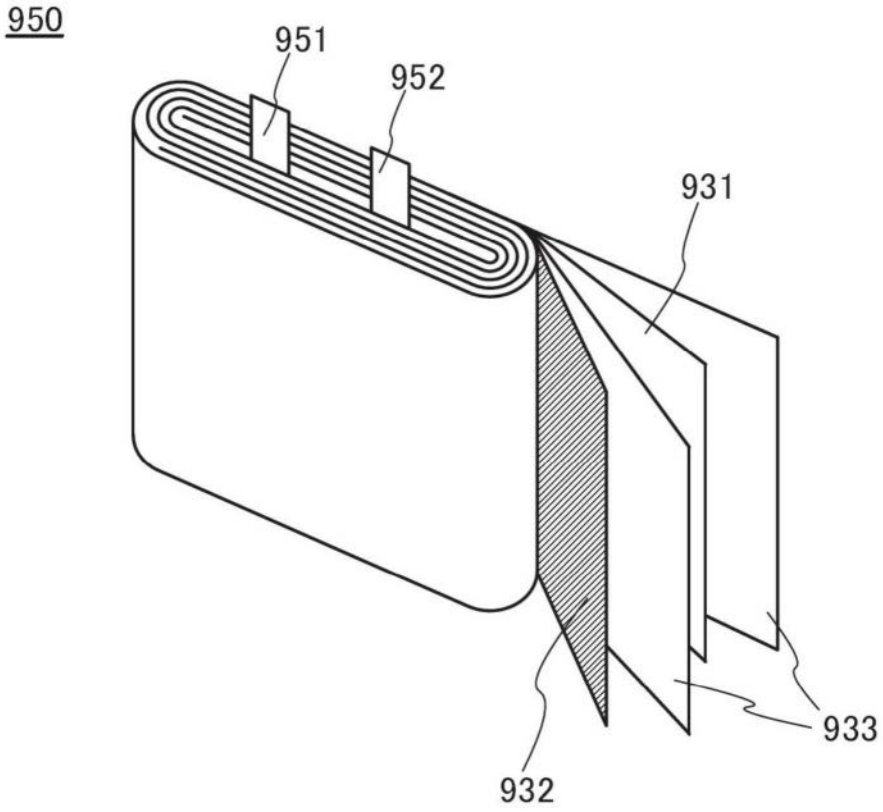


图17

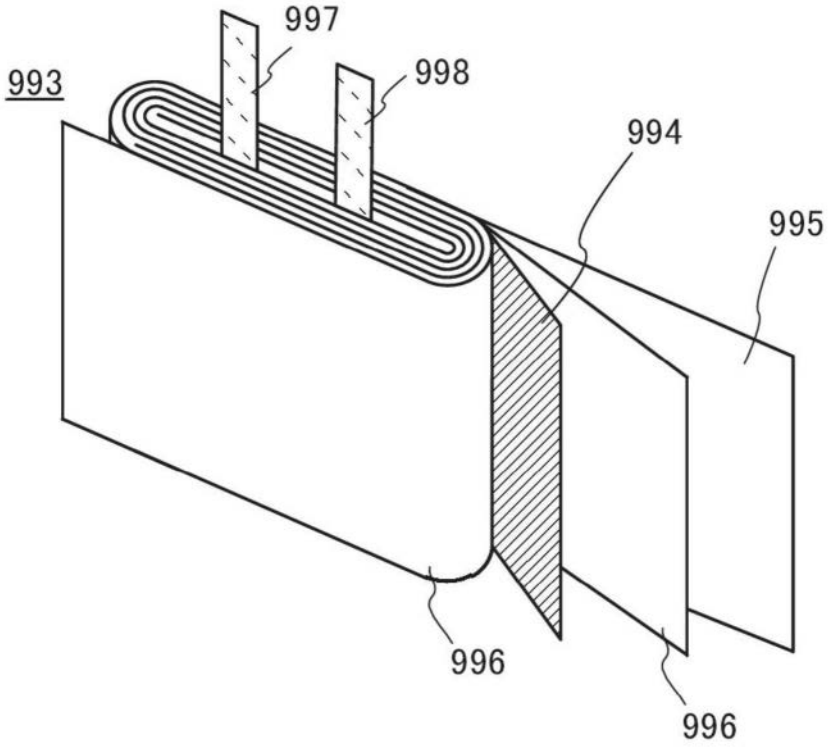


图18A

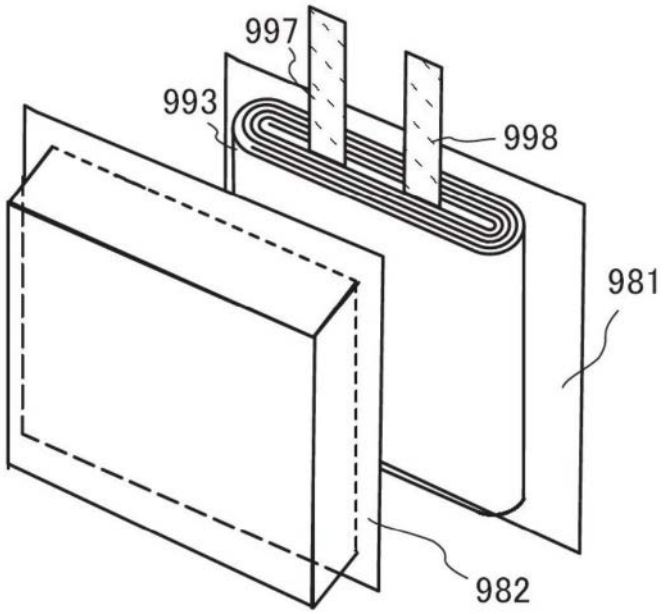


图18B

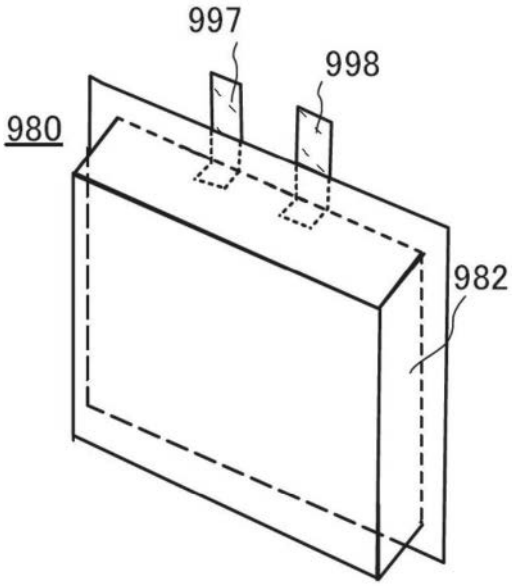


图18C

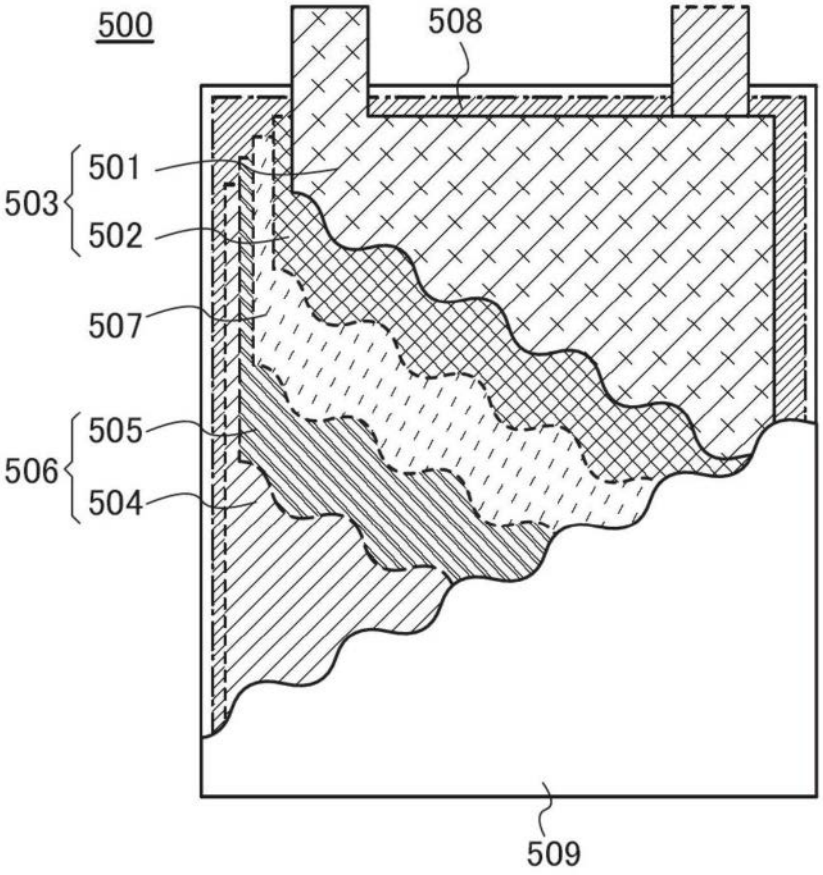


图19A

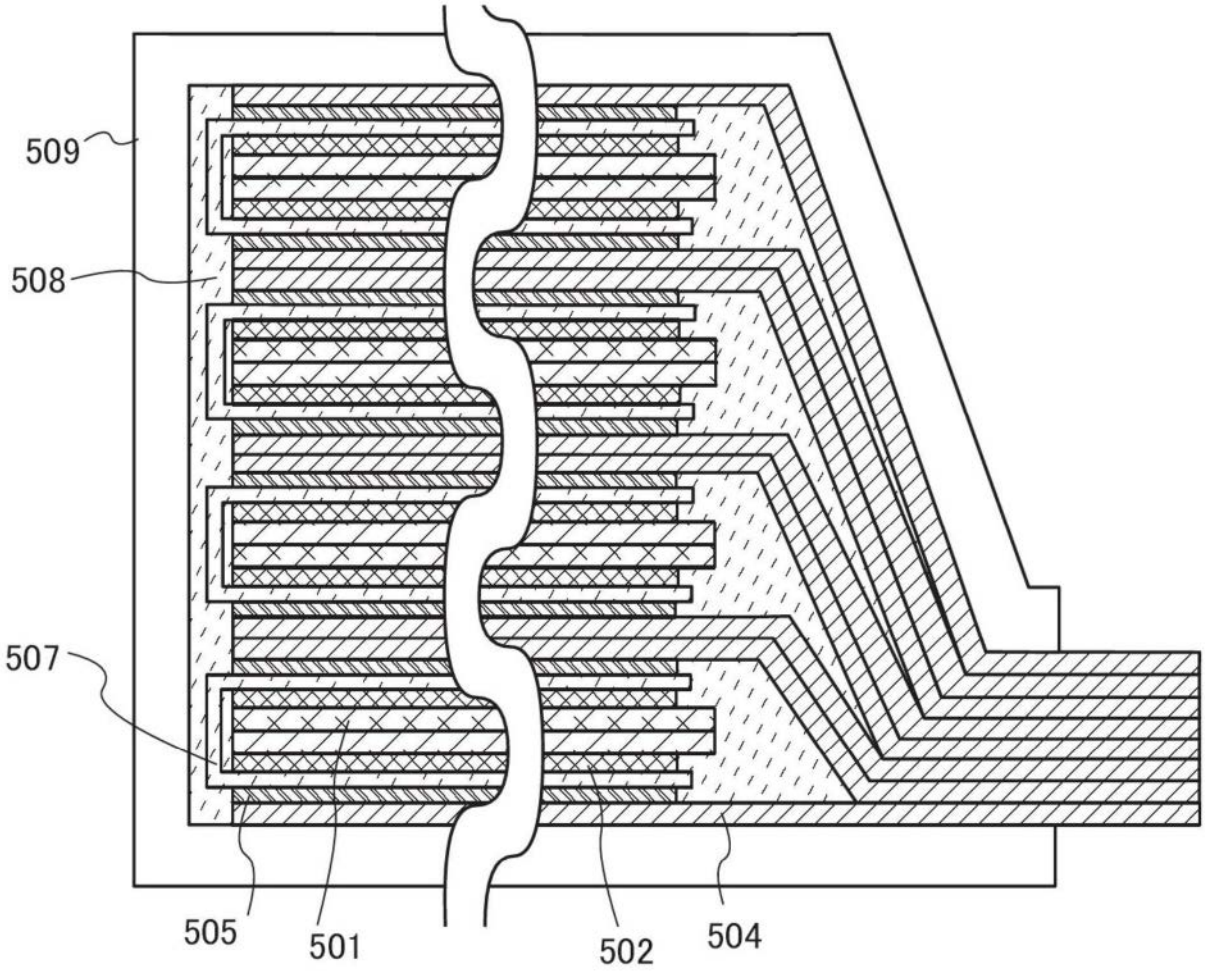


图19B

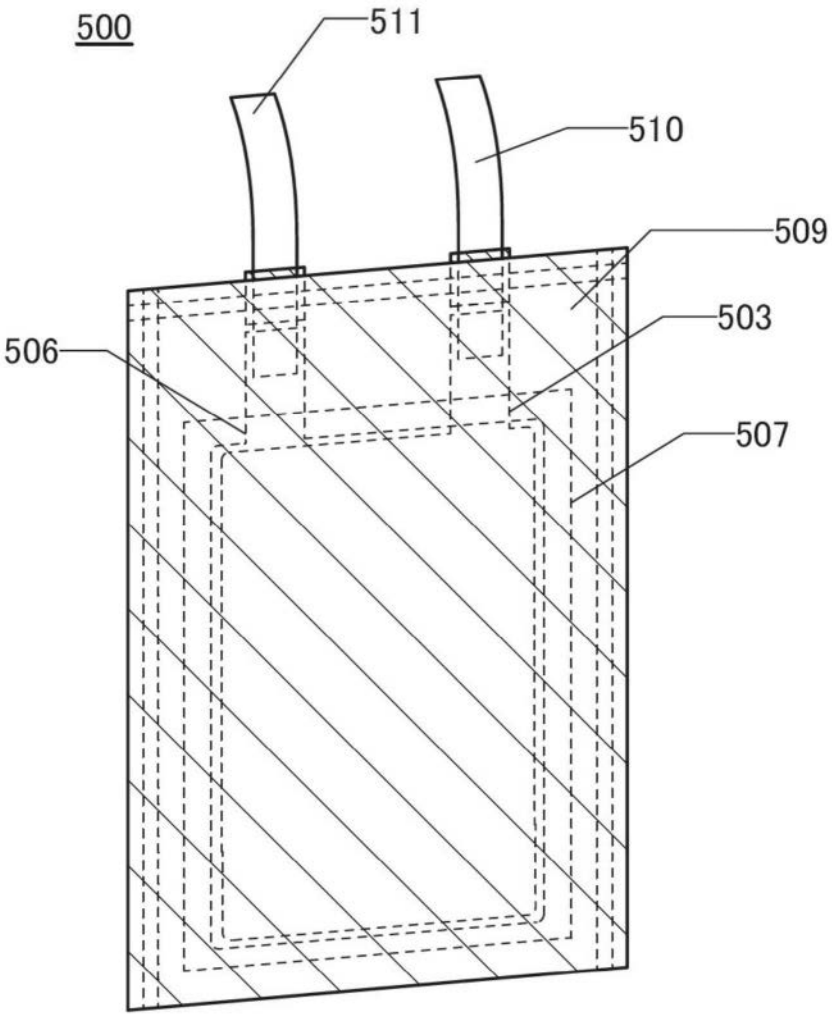


图20

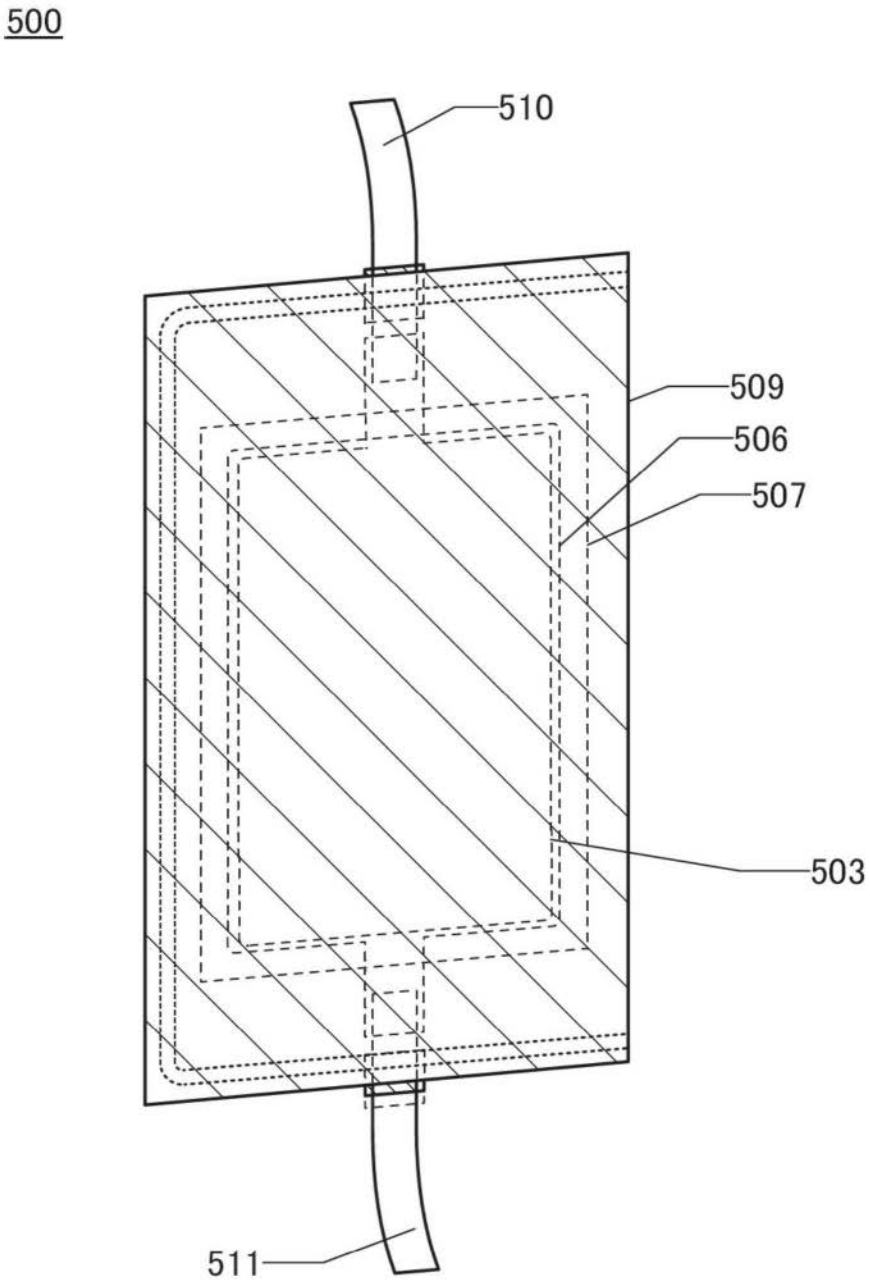


图21

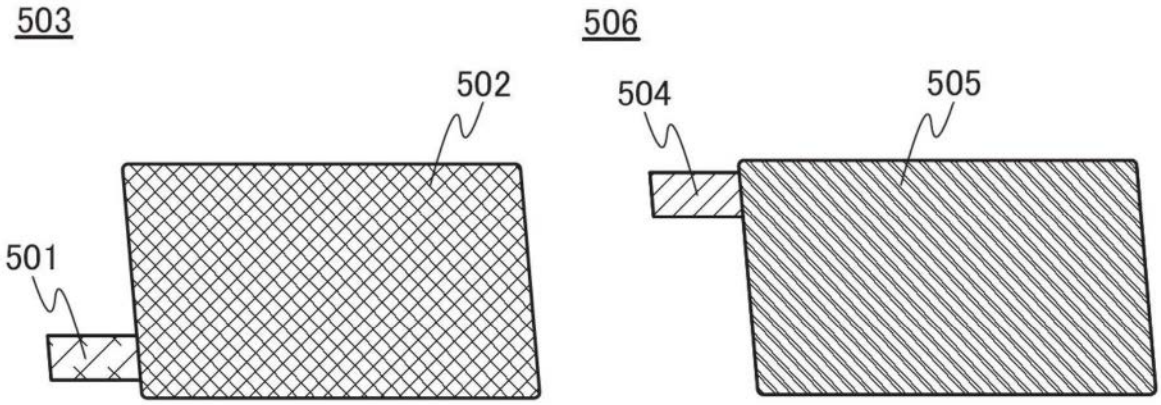


图22A

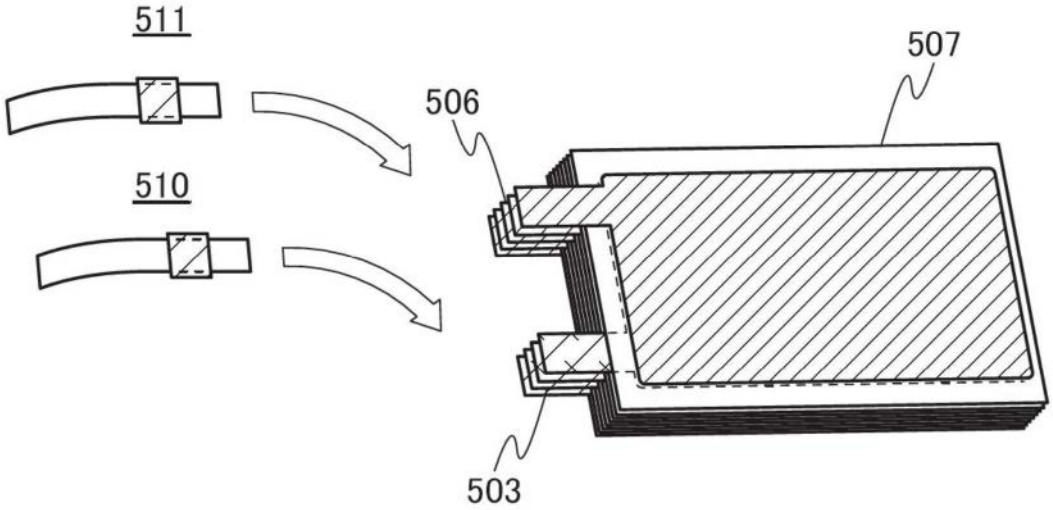


图22B

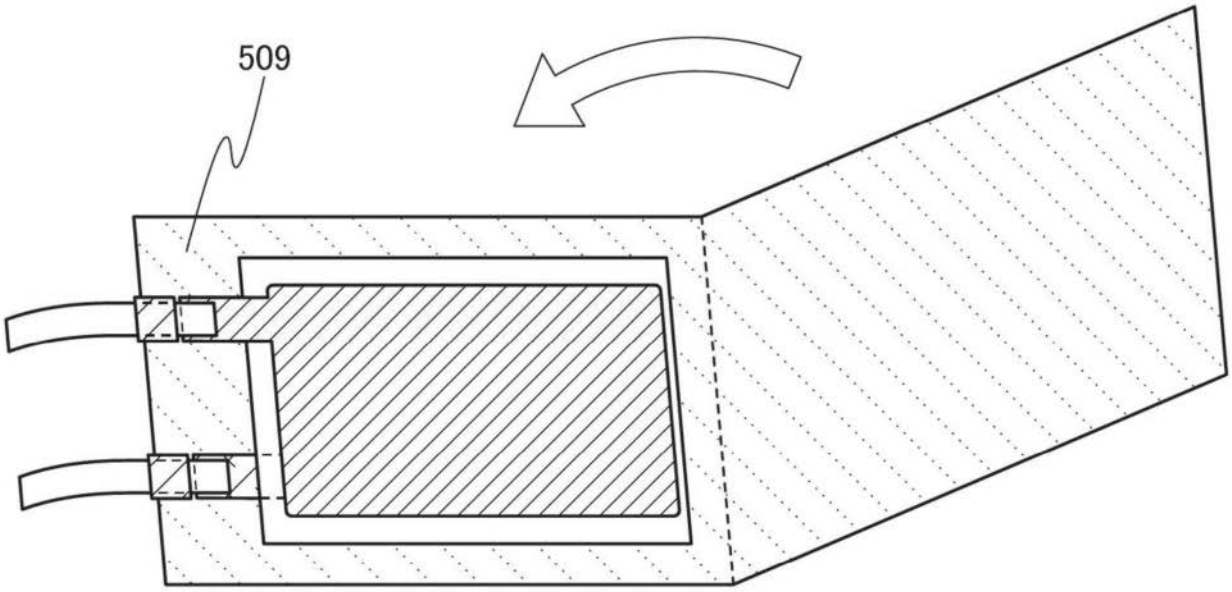


图22C

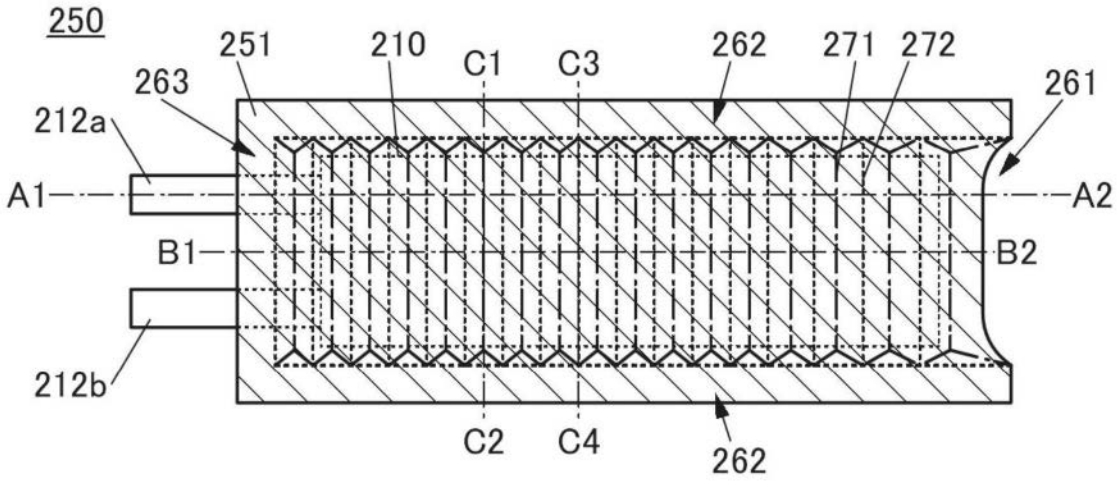


图23A

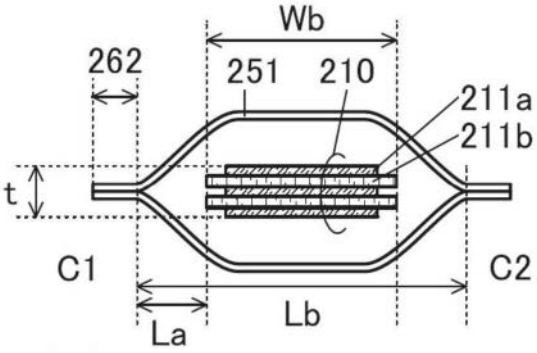


图23B1

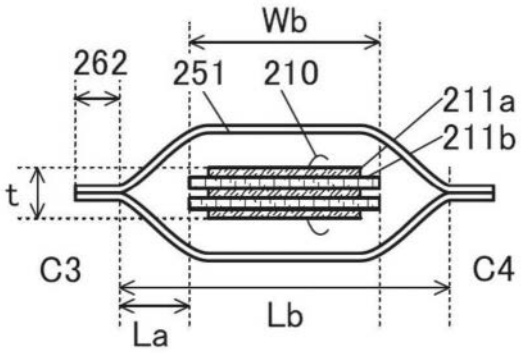


图23B2

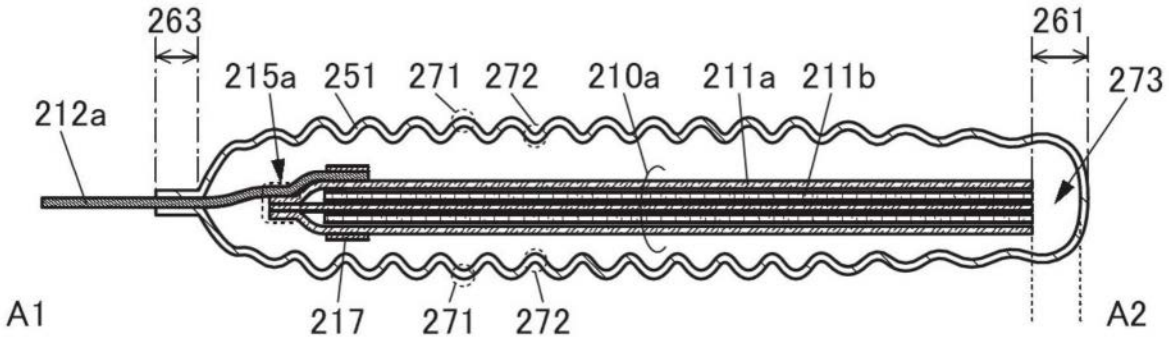


图23C

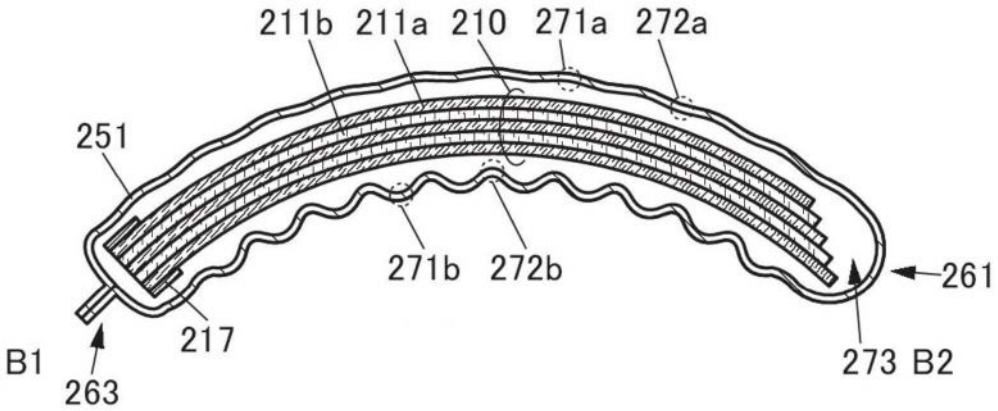


图23D

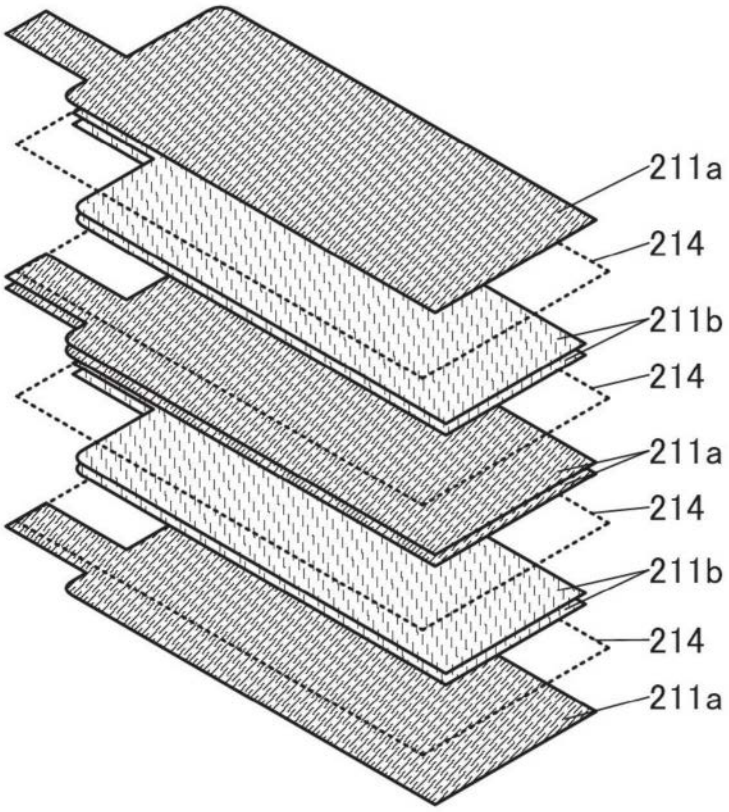

211a
214
211b
214
211a
214
211b
214
211a

图24A

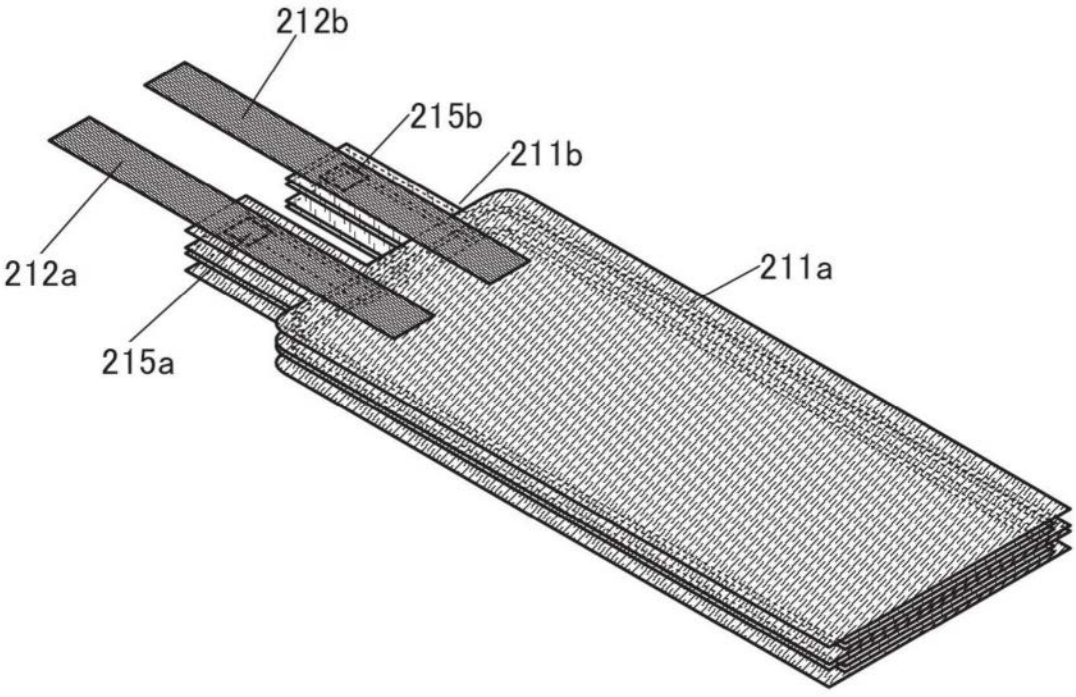

212b
215b
211b
212a
211a
215a

图24B

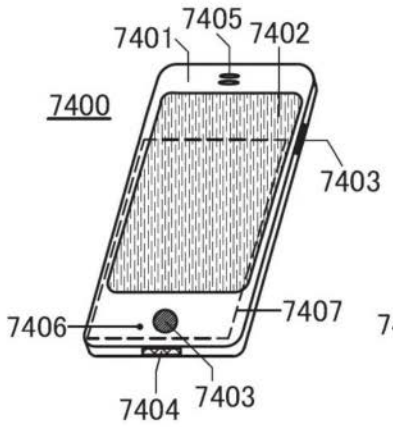


图25A

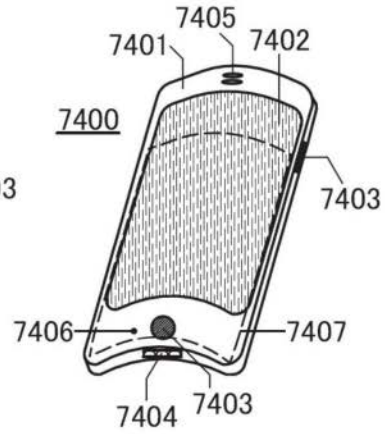


图25B

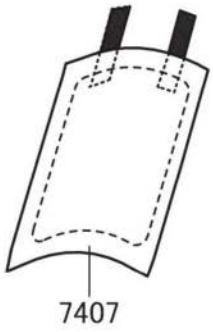


图25C

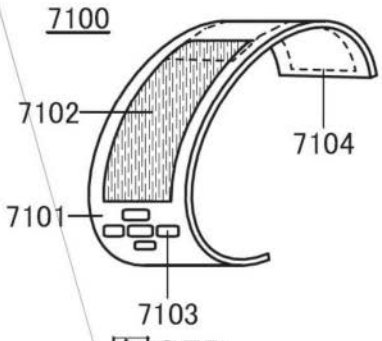


图25D

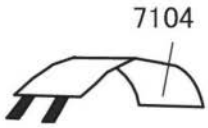


图25E

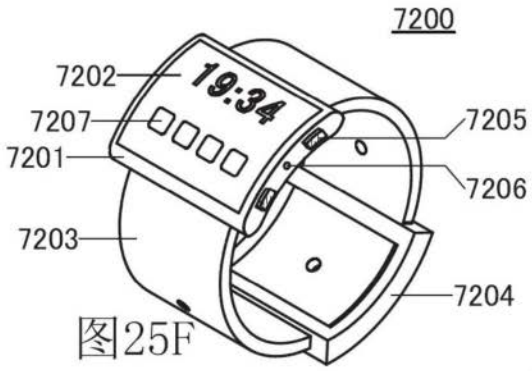


图25F

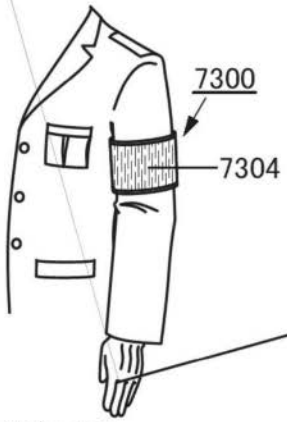


图25G

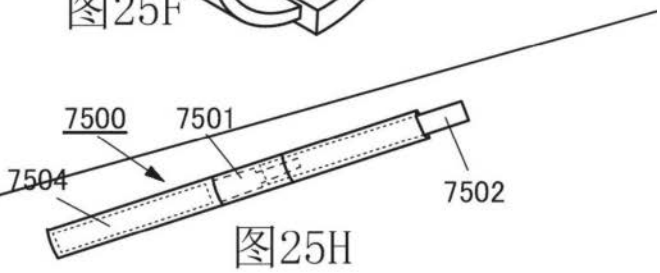


图25H

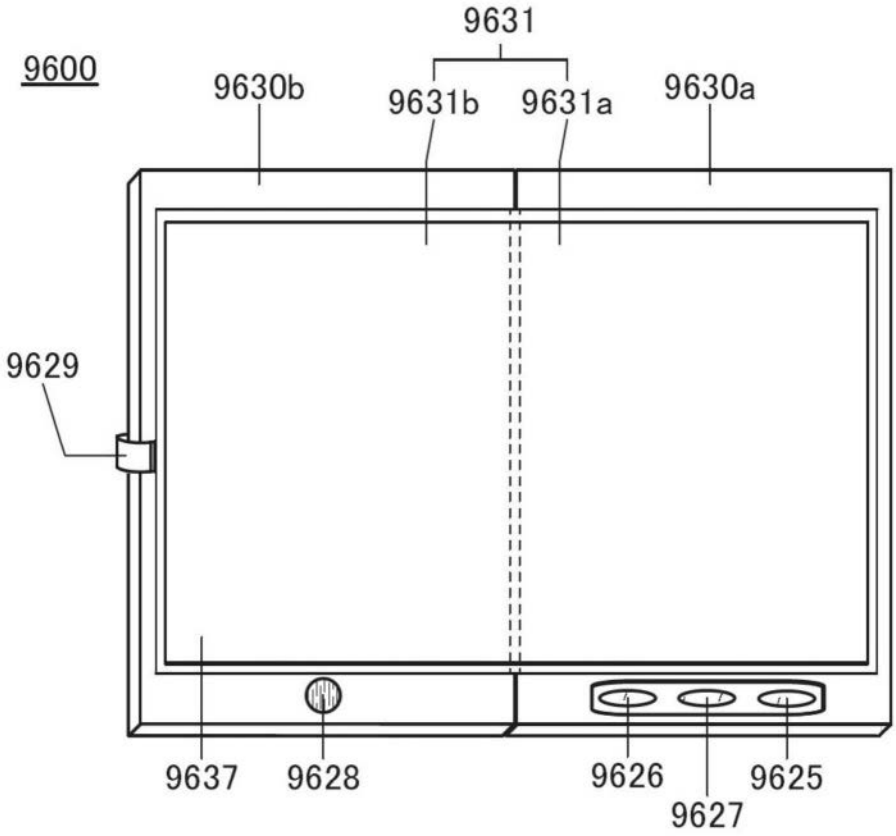

9631
9600
9630b
9631b
9631a
9630a
9629
9637
9628
9626
9625
9627

图26A

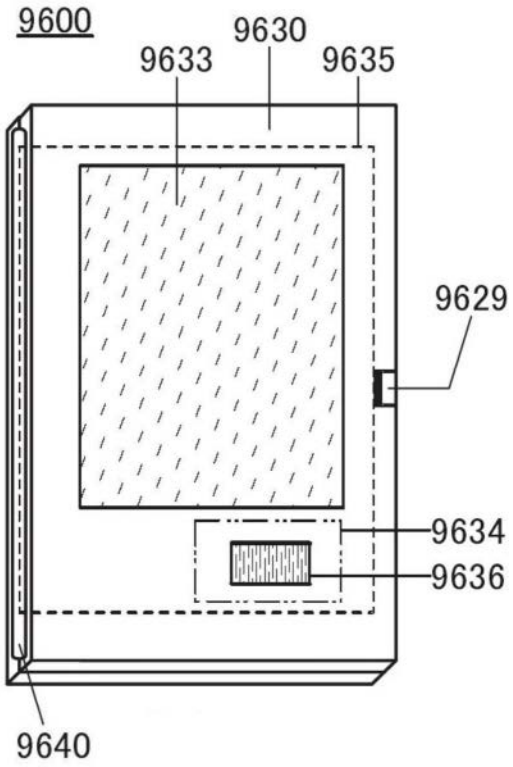

9600
9633
9630
9635
9629
9634
9636
9640

图26B

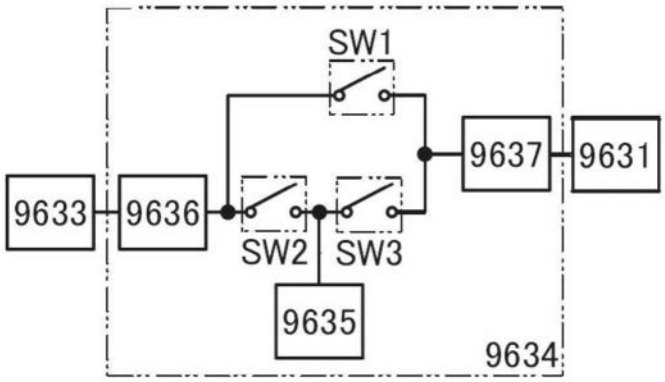

SW1
9637
9631
9633
9636
SW2
SW3
9635
9634

图26C

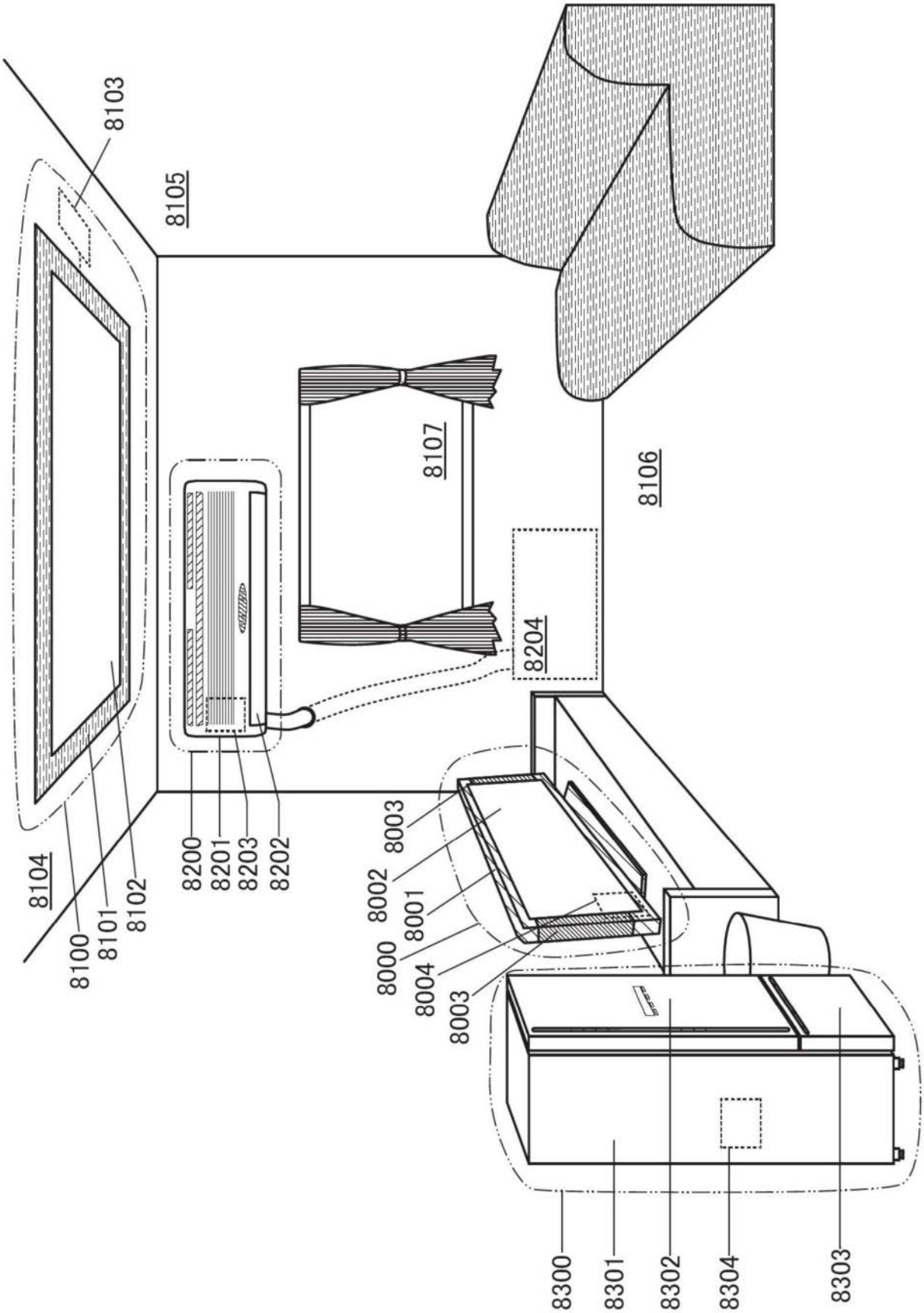

8103
8105
8107
8106
8204
8104
8100
8101
8102
8200
8201
8203
8202
8003
8002
8001
8000
8004
8003
8300
8301
8302
8304
8303

图27

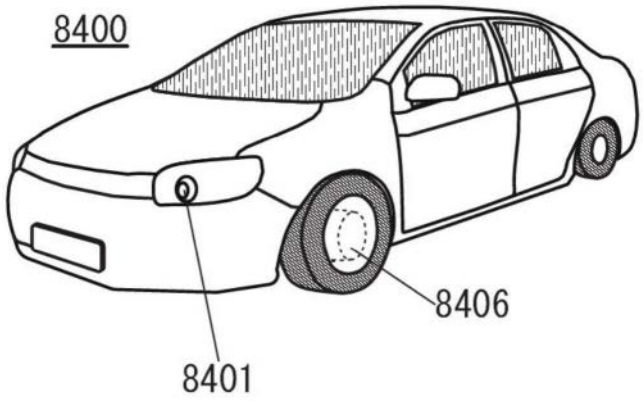


图28A

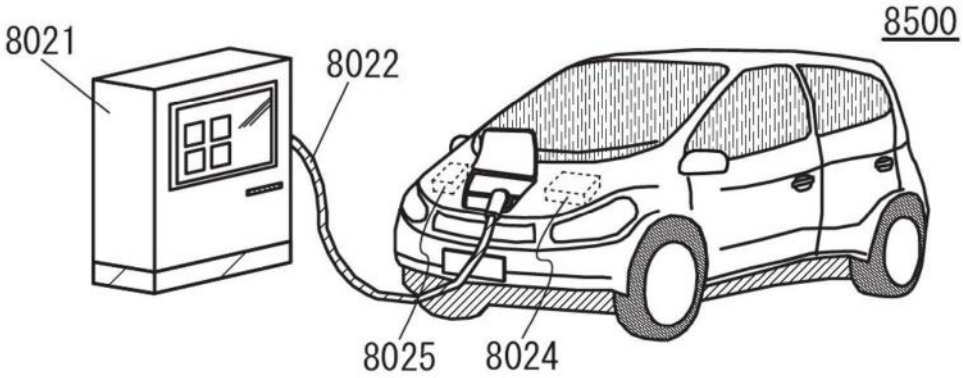


图28B

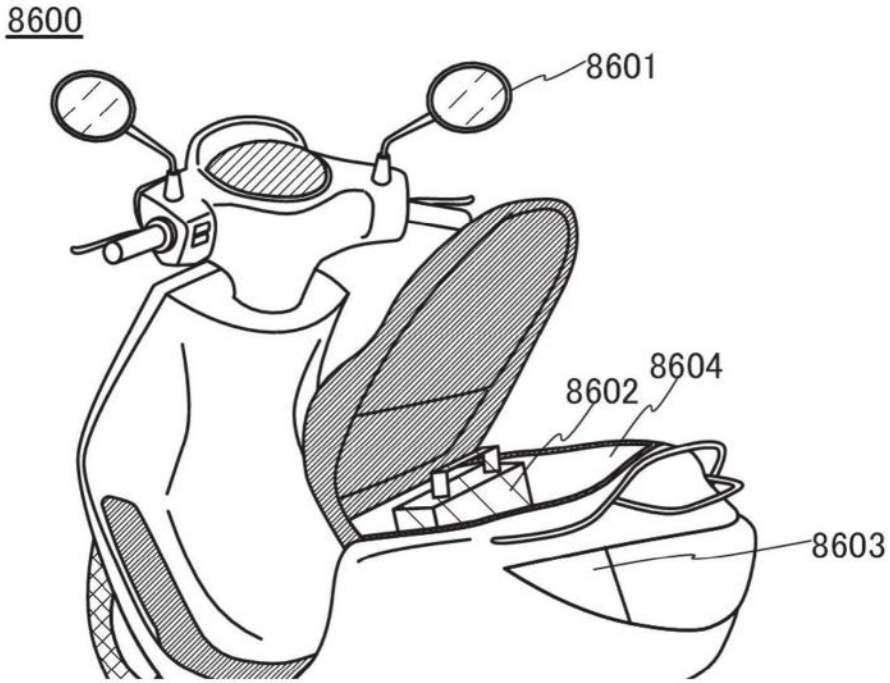

8600
8601
8602
8604
8603

图28C

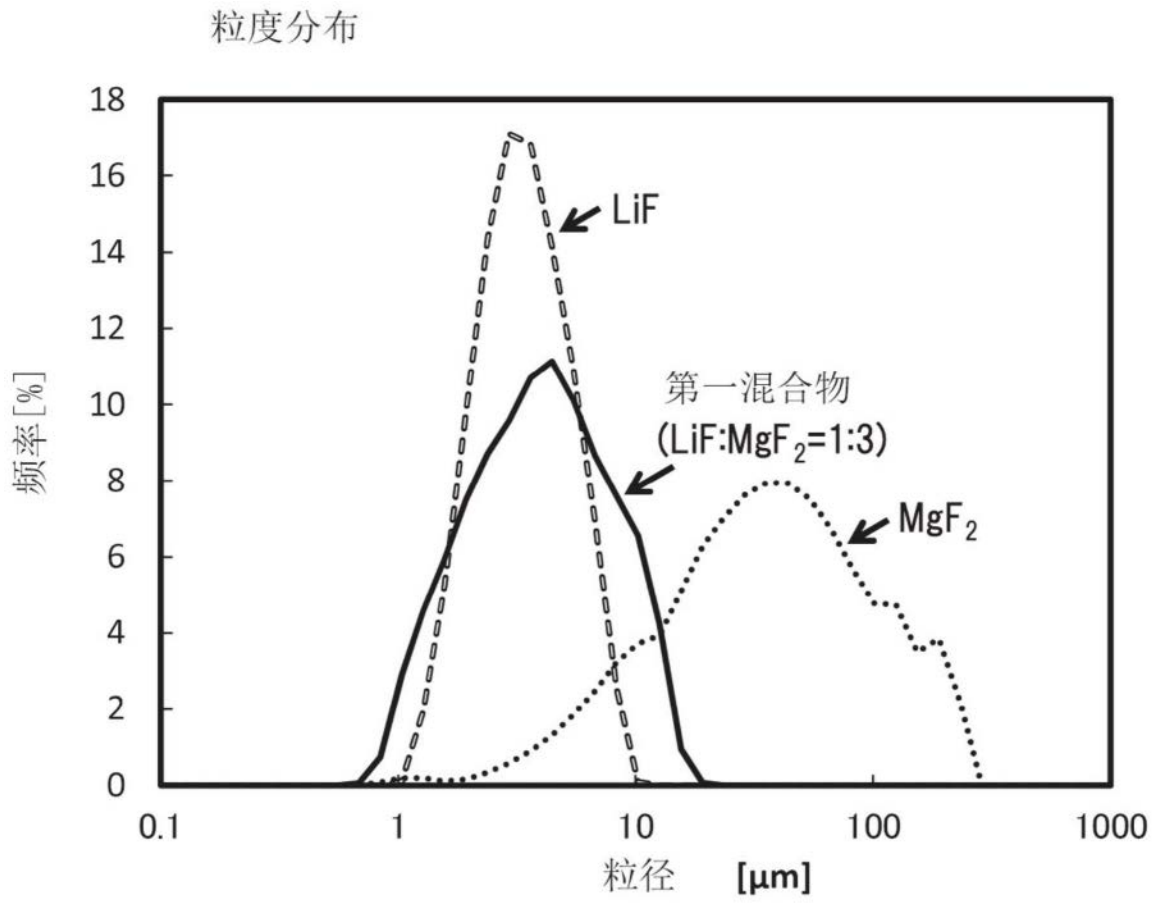

粒度分布
频率[%]
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
0.1
1
10
100
1000
粒径 [μm]
LiF
第一混合物
(LiF:MgF2=1:3)
MgF2

图29

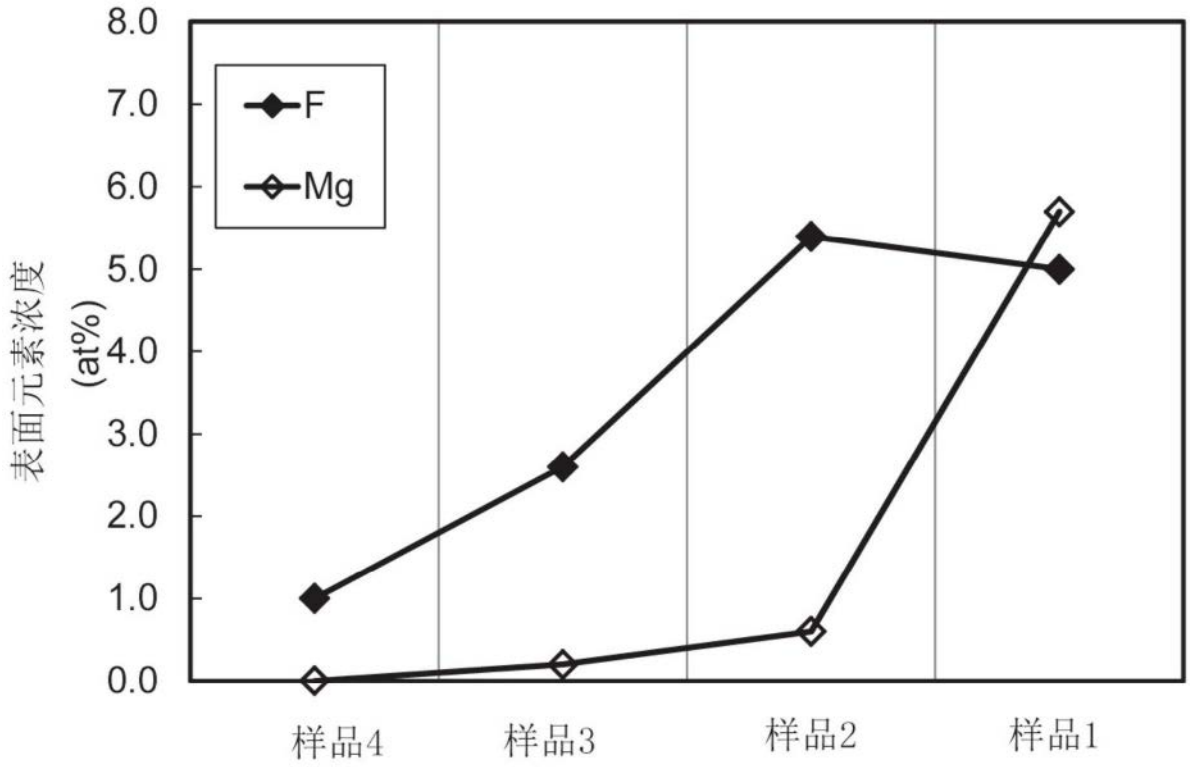


图30A

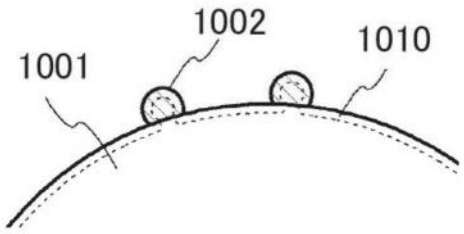


图30B1

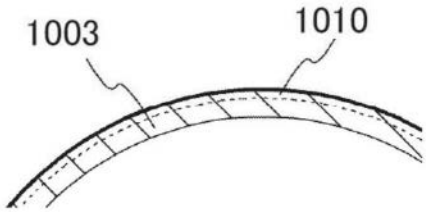


图30B2

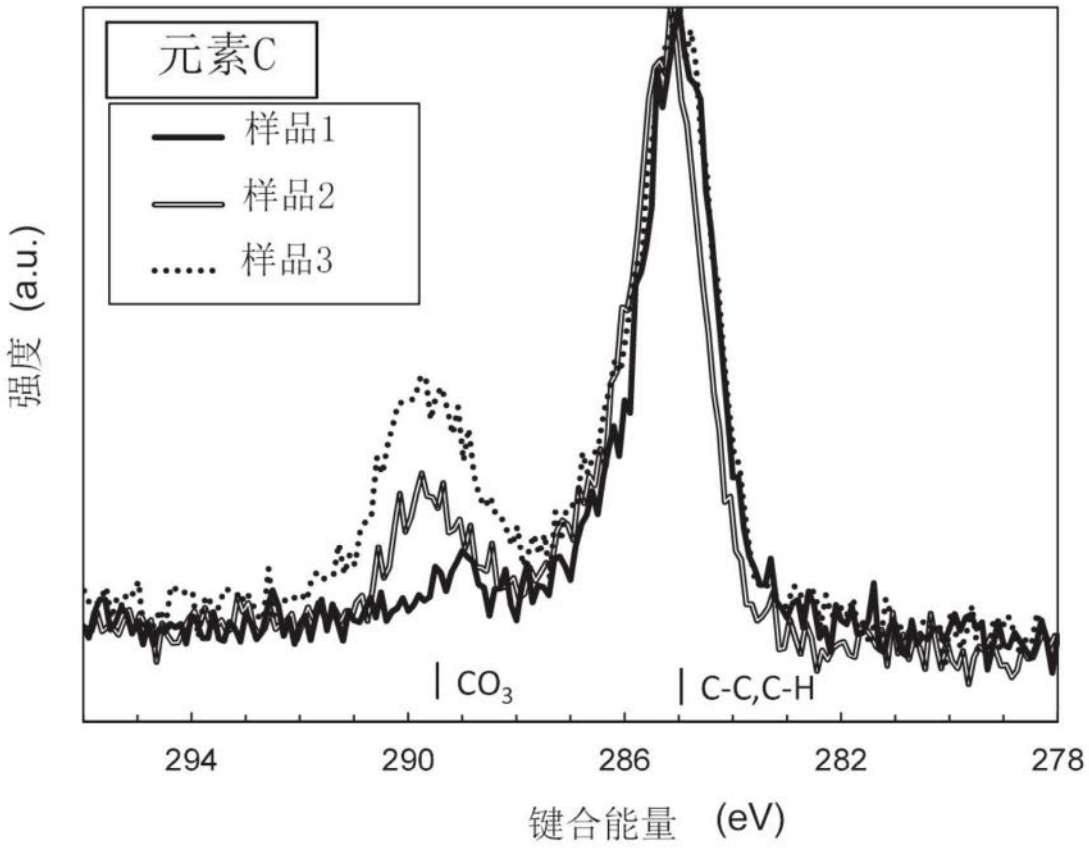

元素C
样品1
样品2
样品3
强度 (a.u.)
CO3
C-C,C-H
294
290
286
282
278
键合能量 (eV)

图31

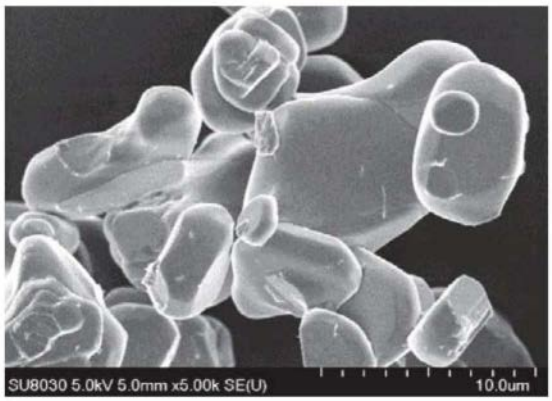

SU8030 5.0kV 5.0mm x5.00k SE(U)
10.0um

图32A1

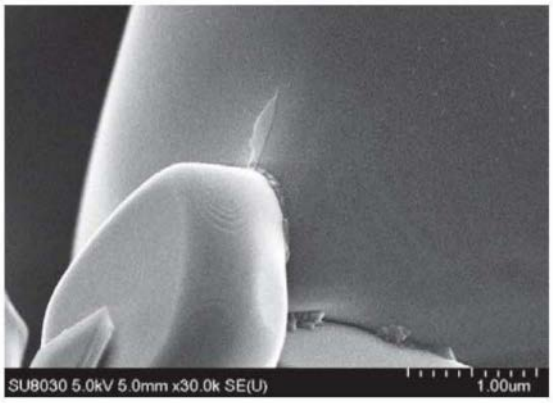


图32A2

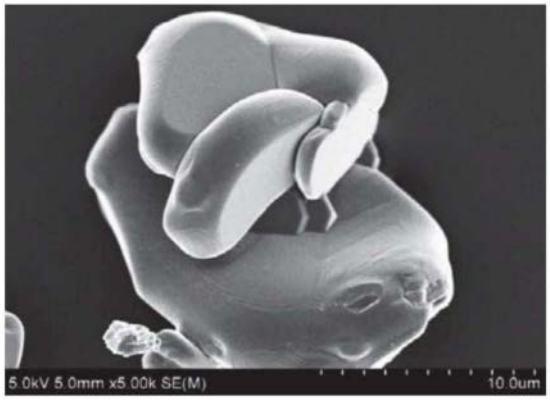


图32B1

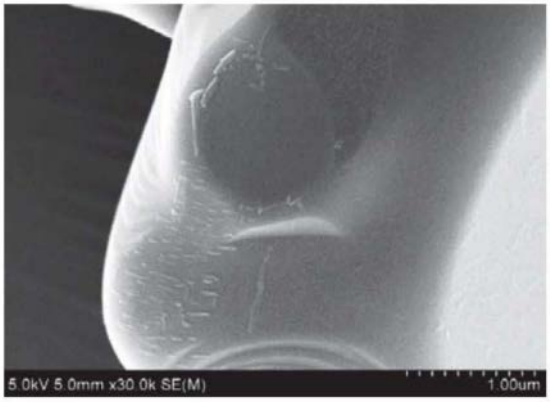


图32B2

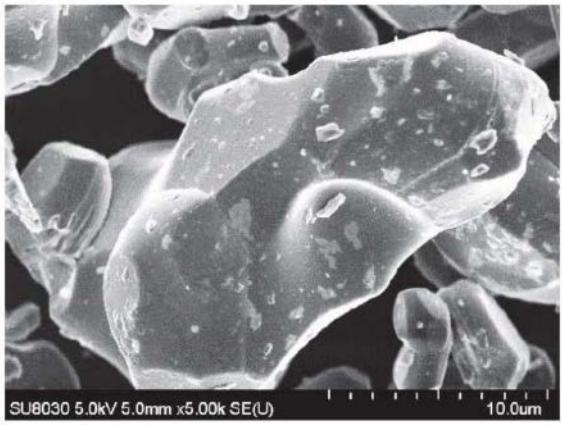


图32C1

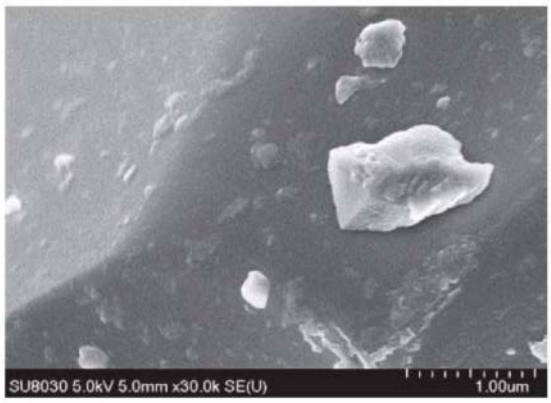


图32C2

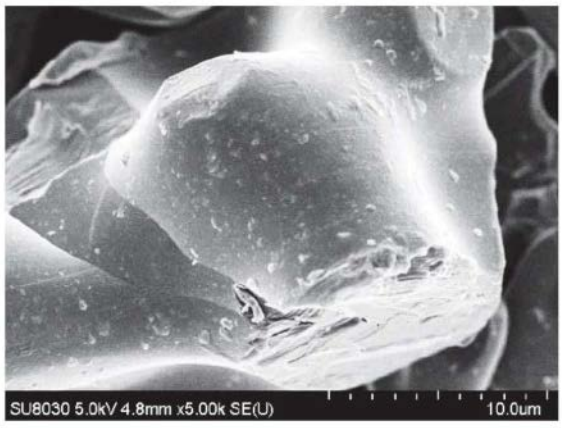


图32D1

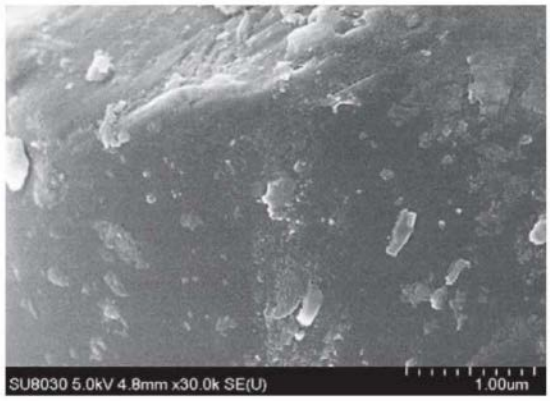


图32D2

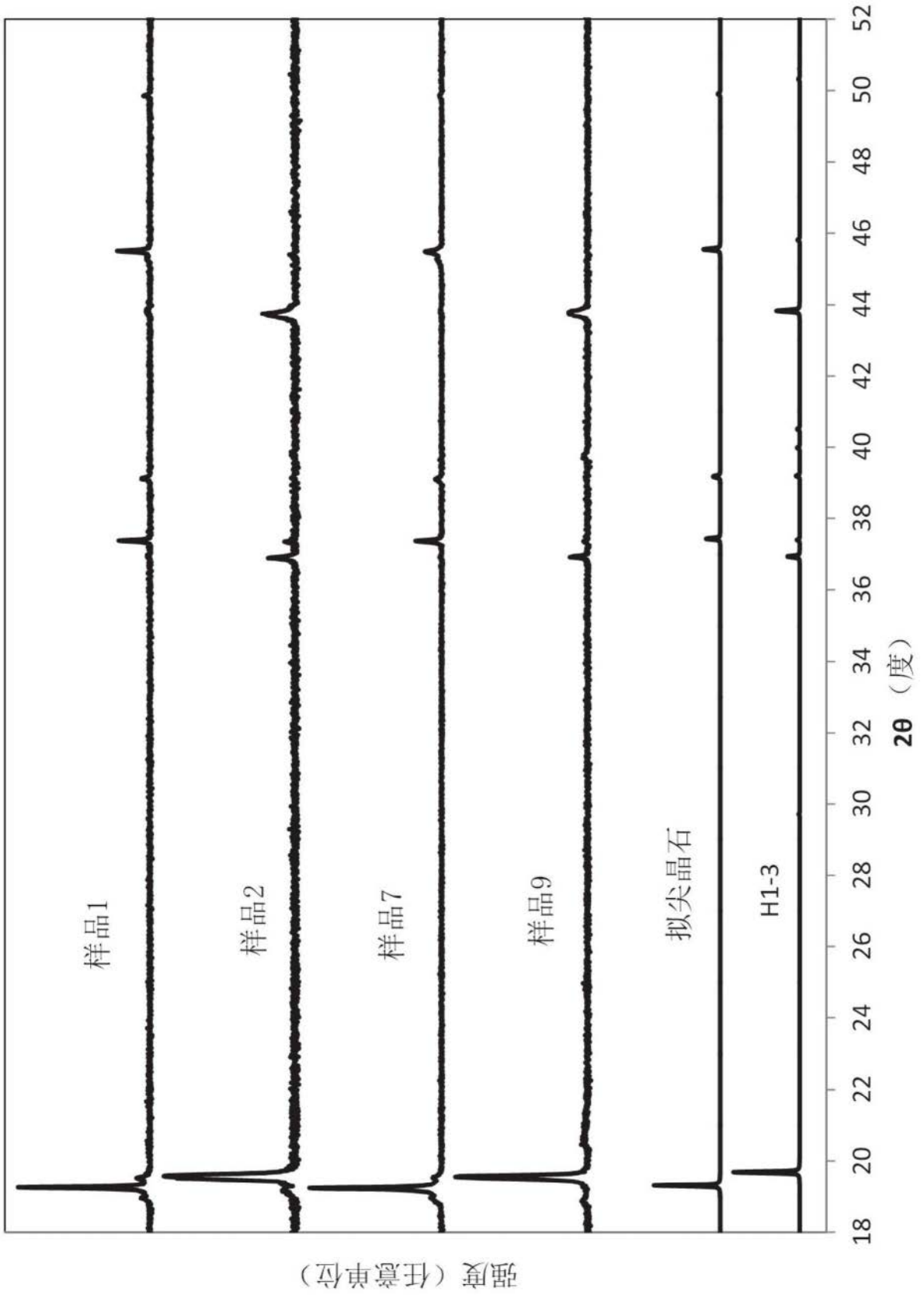

样品1
样品2
样品7
样品9
拟尖晶石
H1-3
18
20
22
24
26
28
30
32
34
36
38
40
42
44
46
48
50
52
2θ（度）
强度（任意单位）

图33

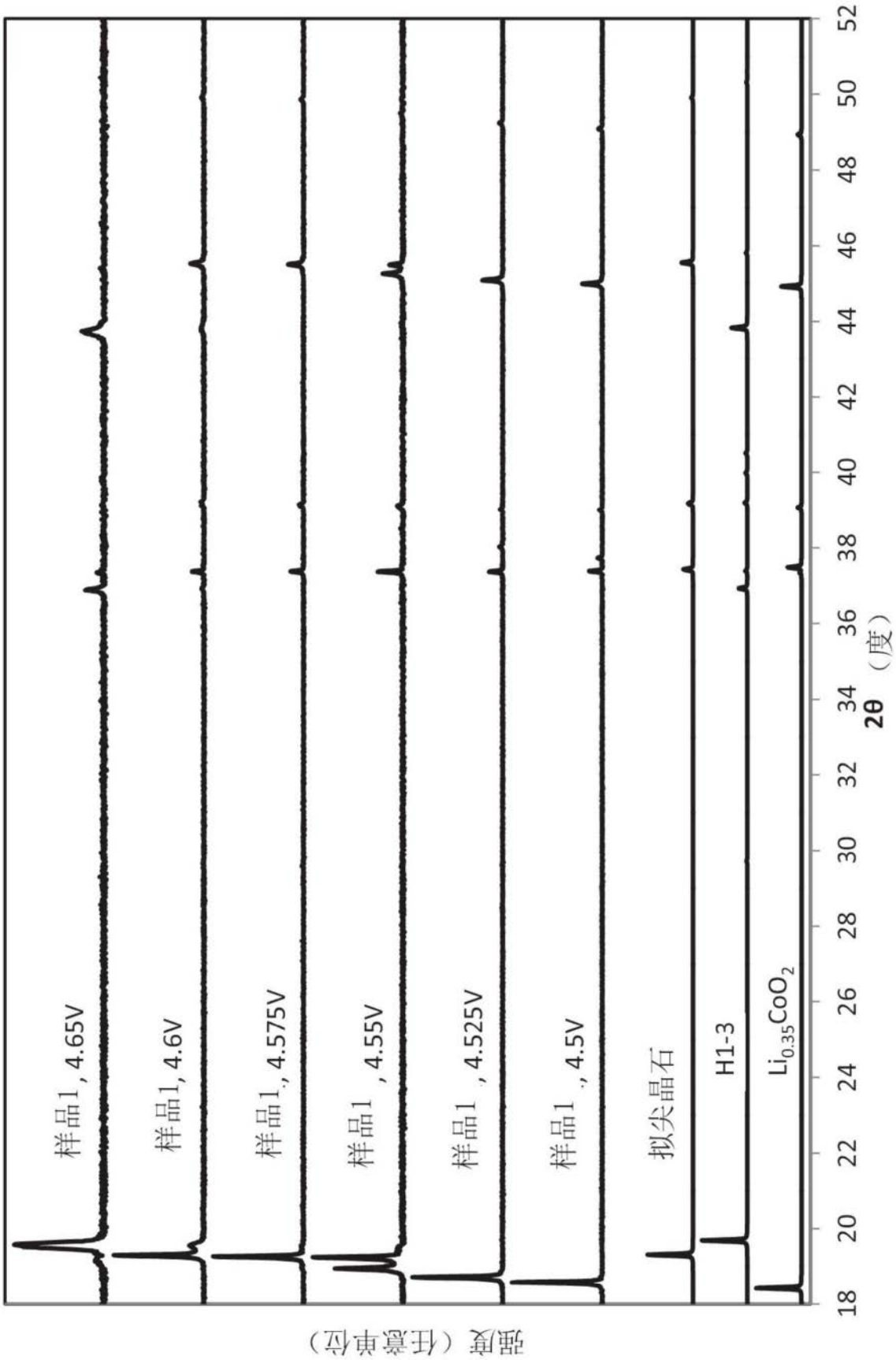

样品1，4.65V
样品1，4.6V
样品1，4.575V
样品1，4.55V
样品1，4.525V
样品1，4.5V
拟尖晶石
H1-3
$Li_{0.35}CoO_2$
18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52
2θ（度）
强度（任意单位）

图34

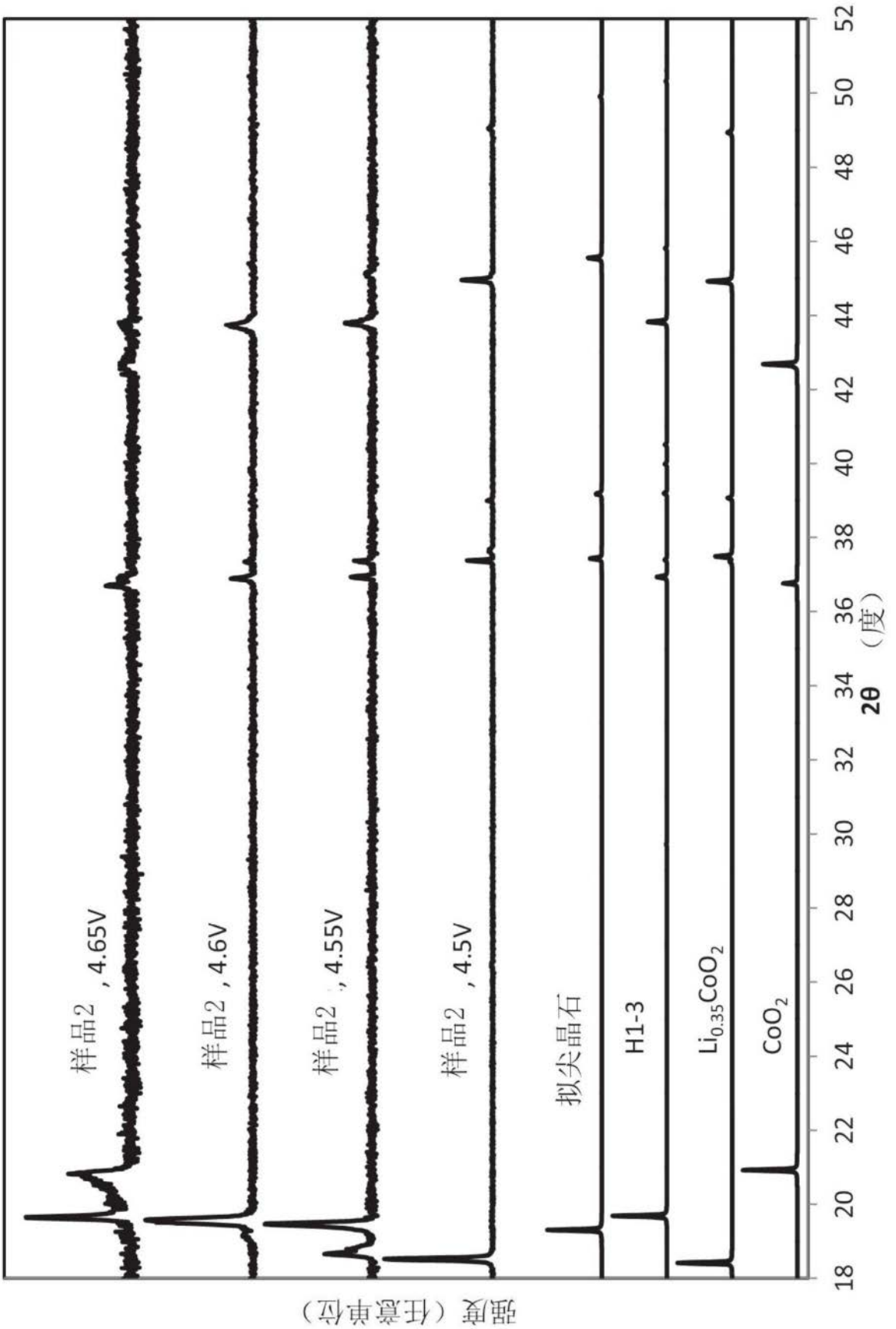

样品2，4.65V
样品2，4.6V
样品2，4.55V
样品2，4.5V
拟尖晶石
H1-3
$Li_{0.35}CoO_2$
CoO_2
18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52
2θ（度）
强度（任意单位）

图35

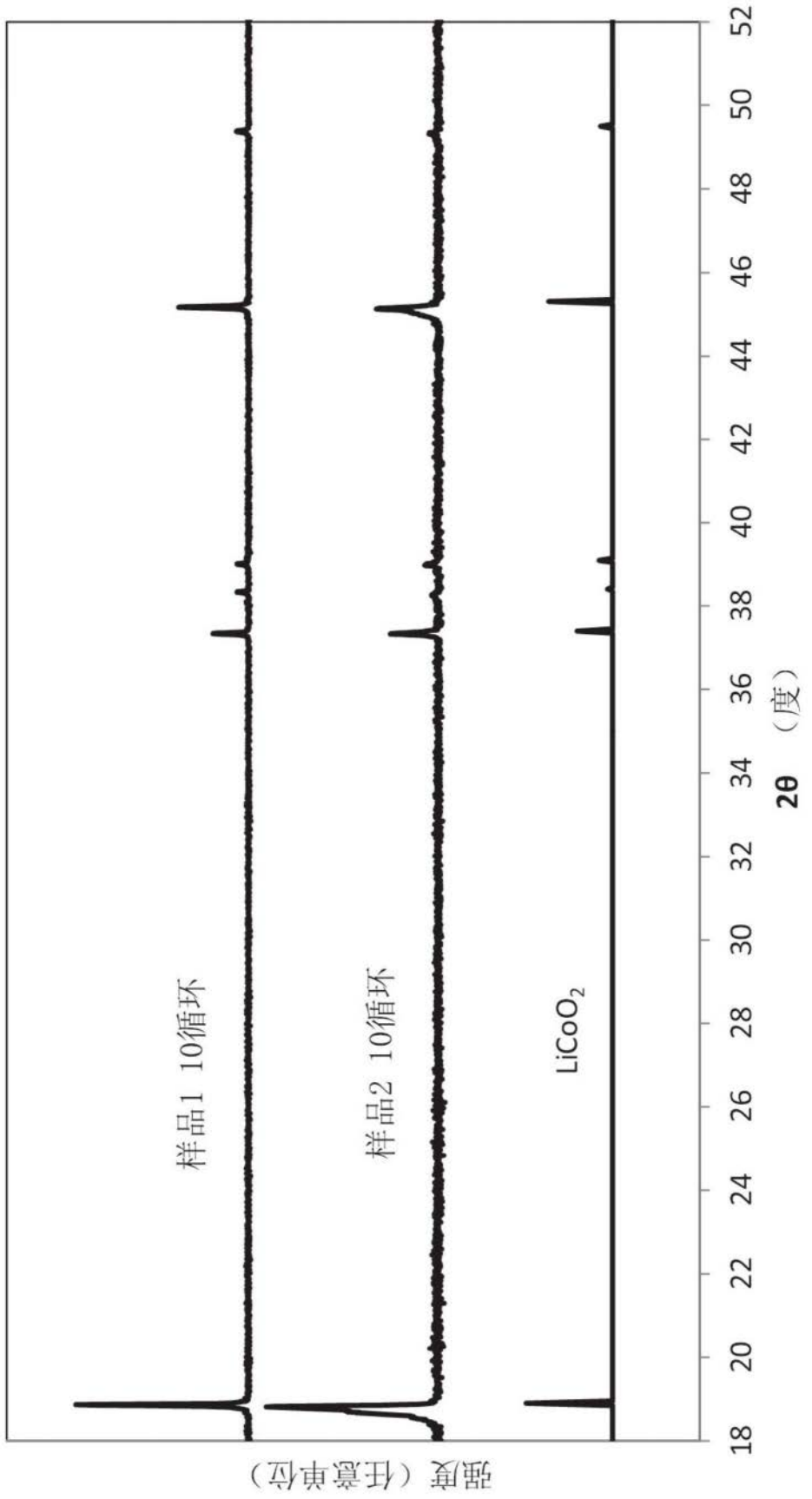

样品1 10循环
样品2 10循环
$LiCoO_2$
18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52
2θ（度）
强度（任意单位）

图36

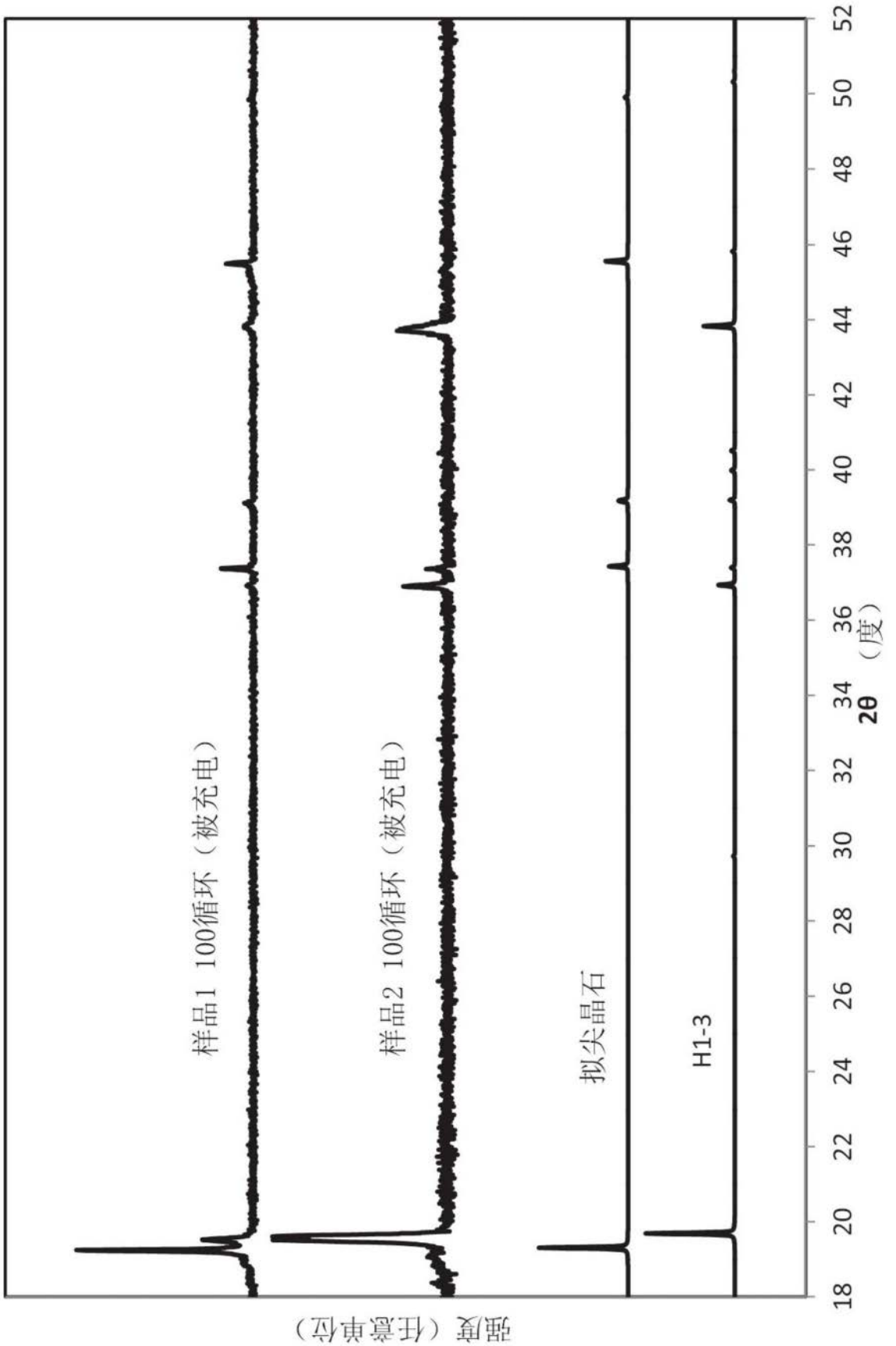

样品1 100循环（被充电）
样品2 100循环（被充电）
拟尖晶石
H1-3
18
20
22
24
26
28
30
32
34
36
38
40
42
44
46
48
50
52
2θ（度）
强度（任意单位）

图37

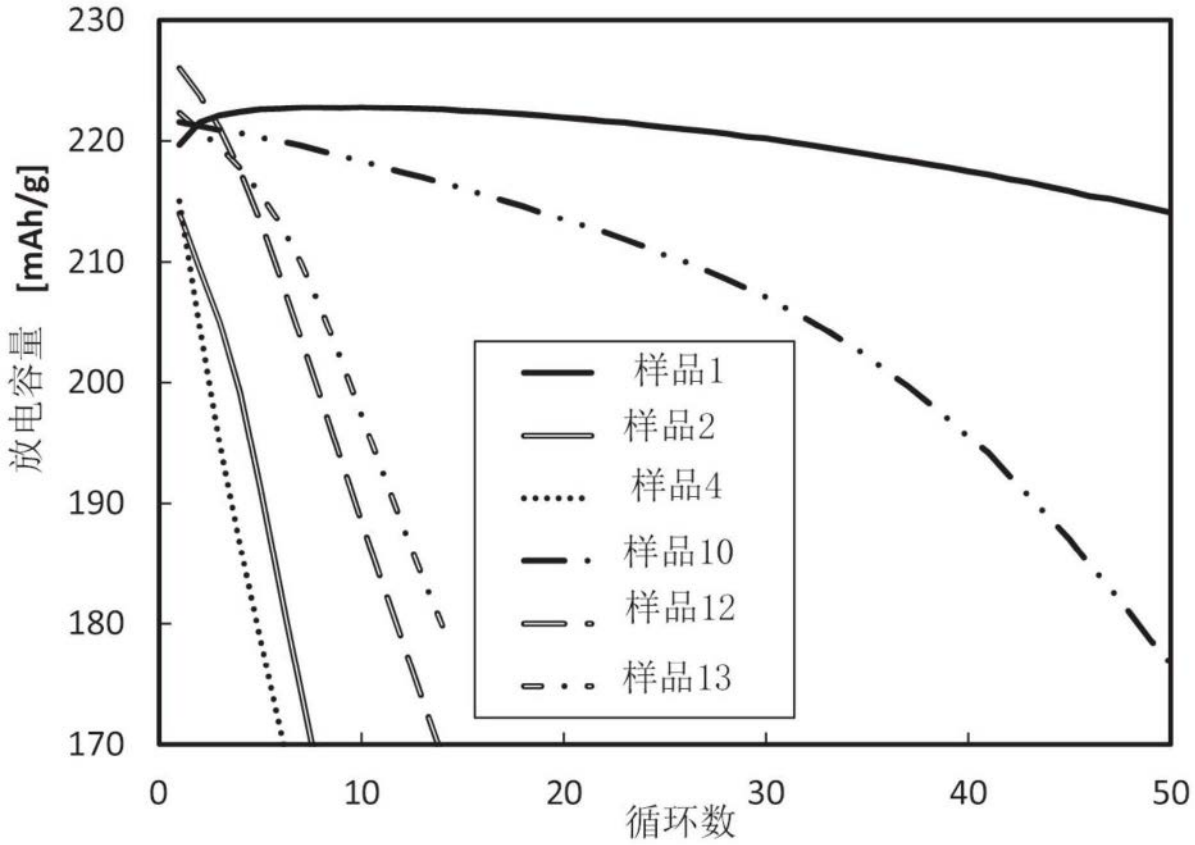

230
220
210
200
190
180
170
放电容量 [mAh/g]
0
10
20
30
40
50
循环数
样品1
样品2
样品4
样品10
样品12
样品13

图38A

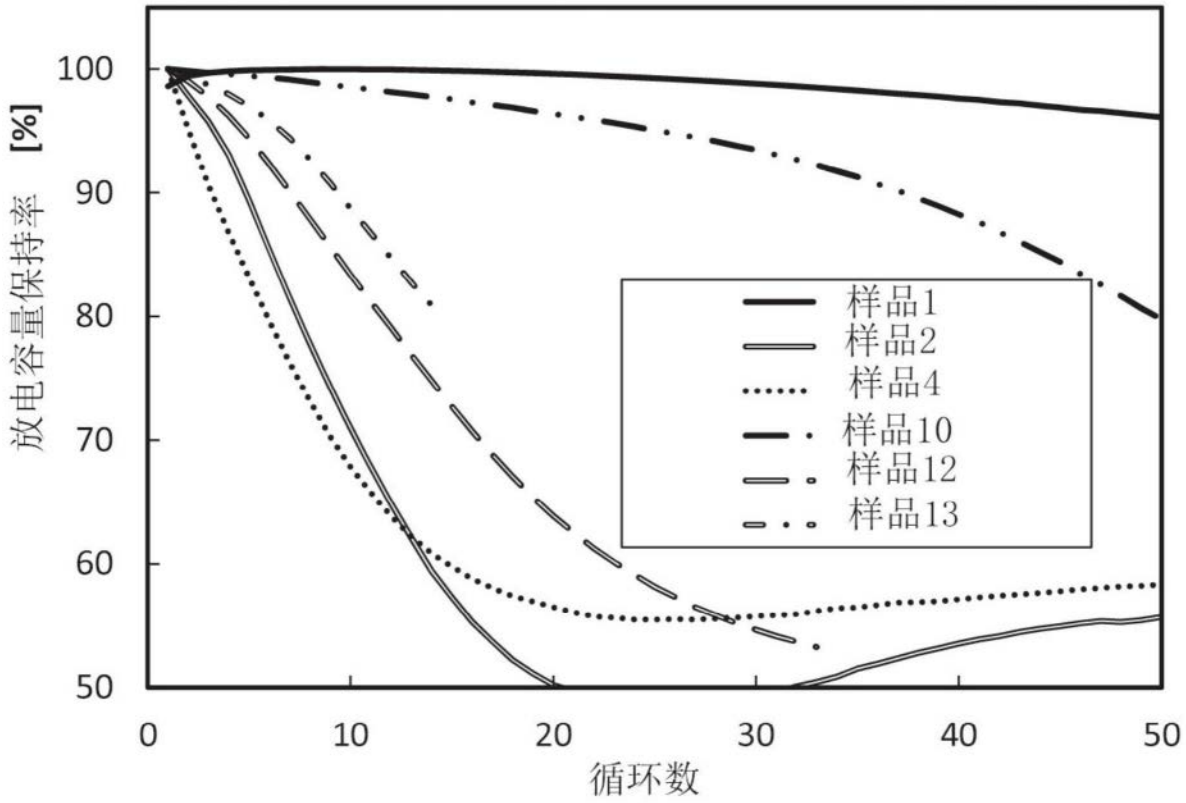

放电容量保持率 [%]
100
90
80
70
60
50
0
10
20
30
40
50
循环数
样品1
样品2
样品4
样品10
样品12
样品13

图38B

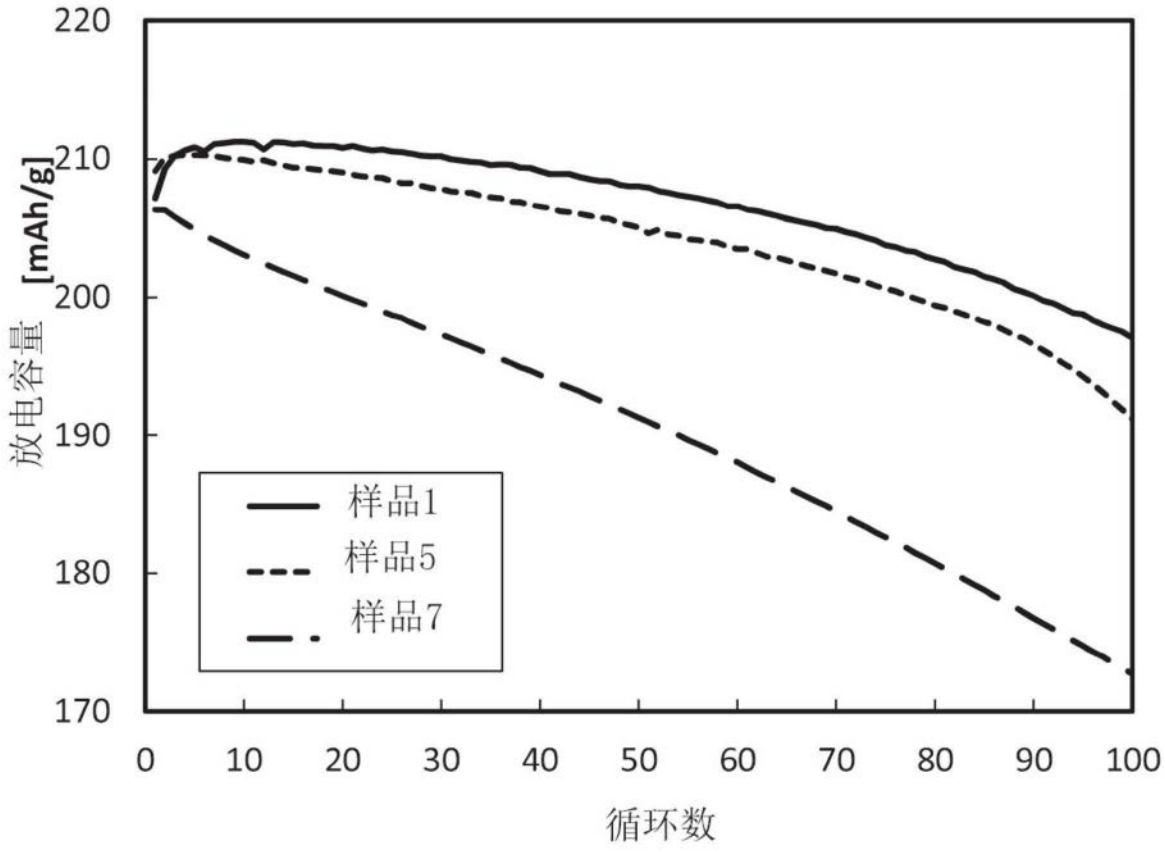

220
210
200
190
180
170
放电容量 [mAh/g]
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
循环数
样品1
样品5
样品7

图39A

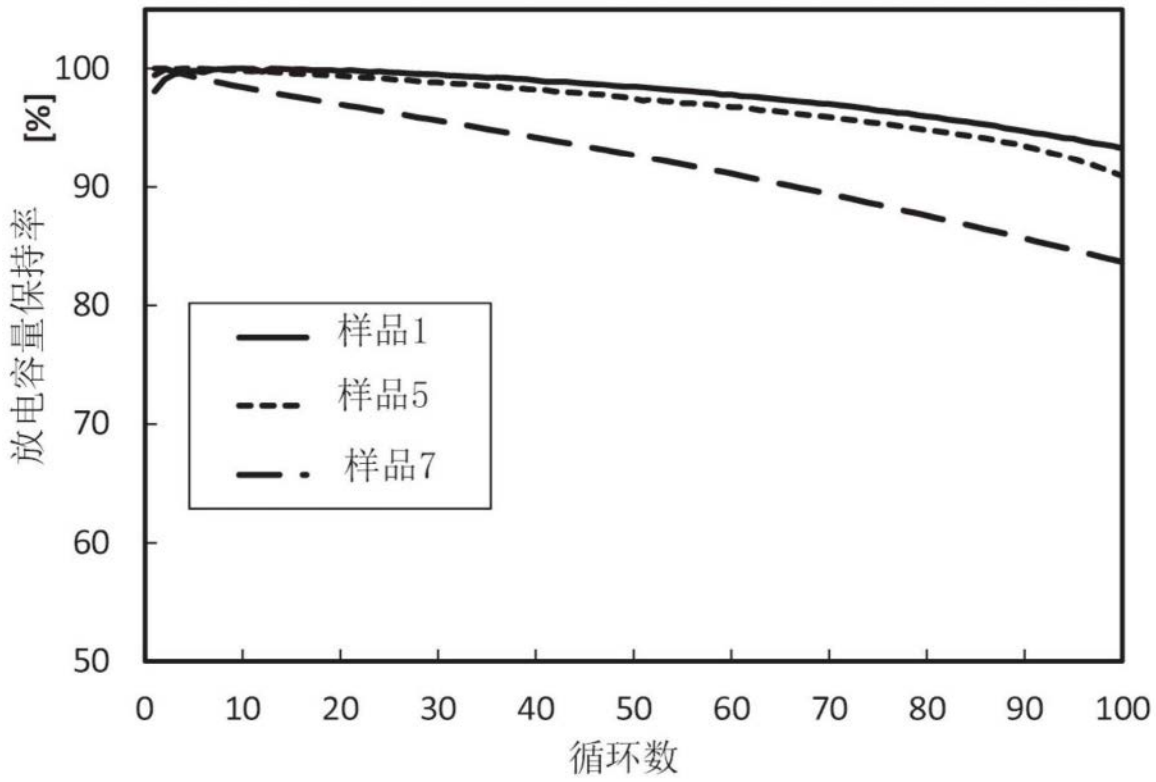

放电容量保持率 [%]
100
90
80
70
60
50
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
循环数
样品1
样品5
样品7

图39B

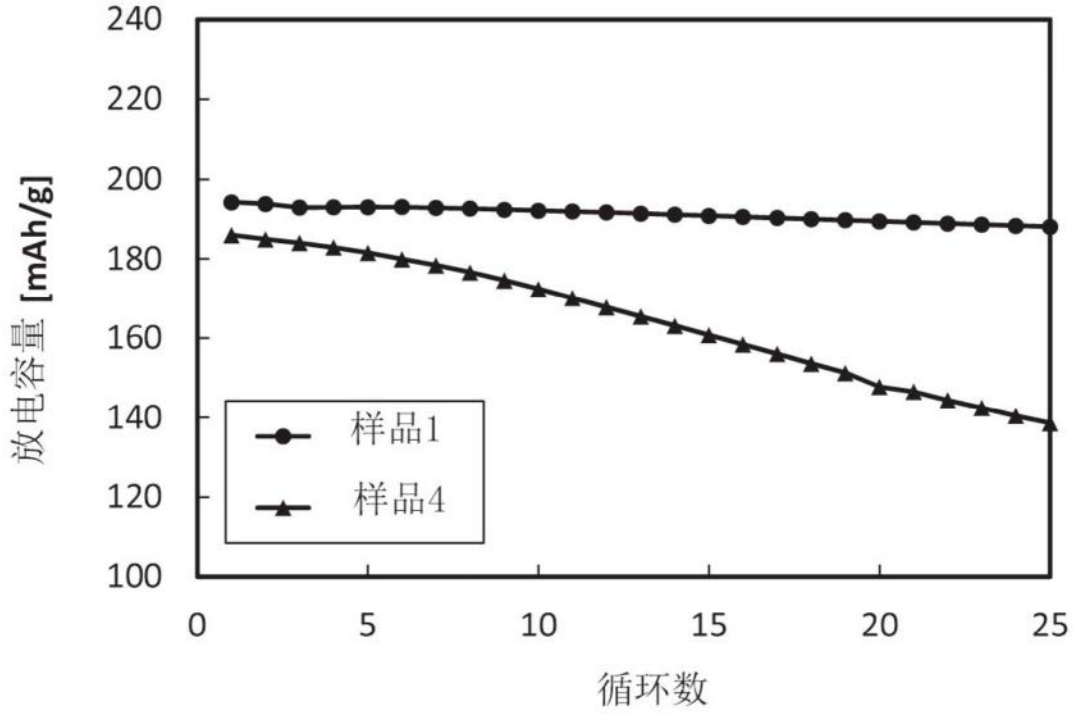

放电容量 [mAh/g]
240
220
200
180
160
140
120
100
0
5
10
15
20
25
循环数
样品1
样品4

图40A

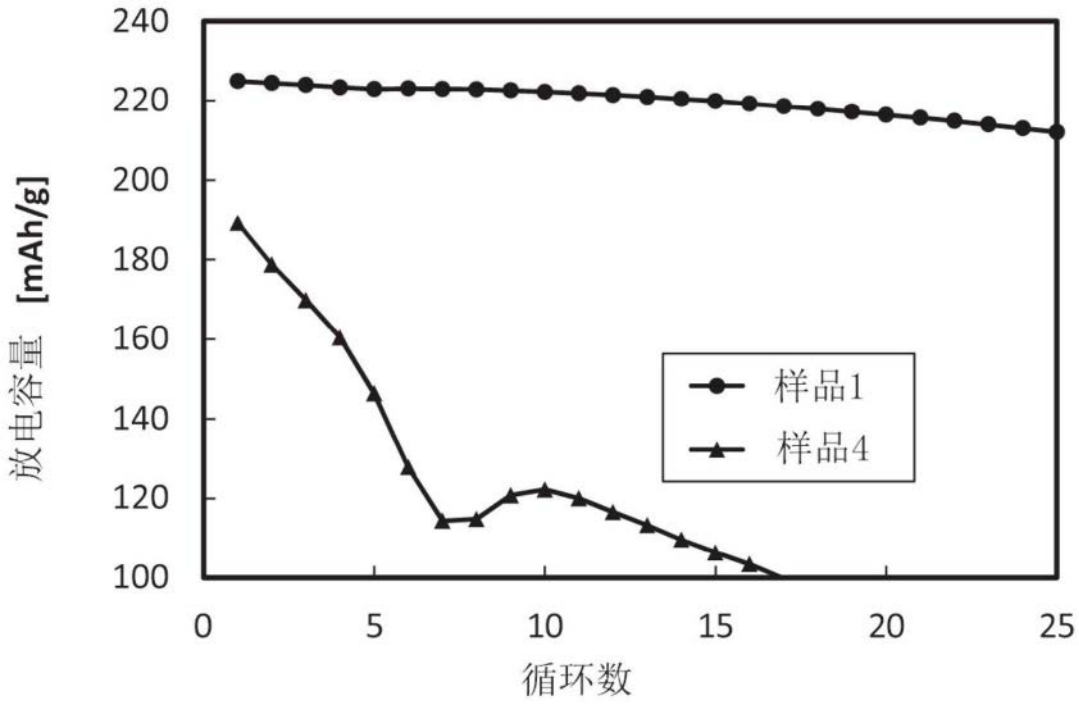

240
220
200
180
160
140
120
100
放电容量 [mAh/g]
0
5
10
15
20
25
循环数
样品1
样品4

图40B

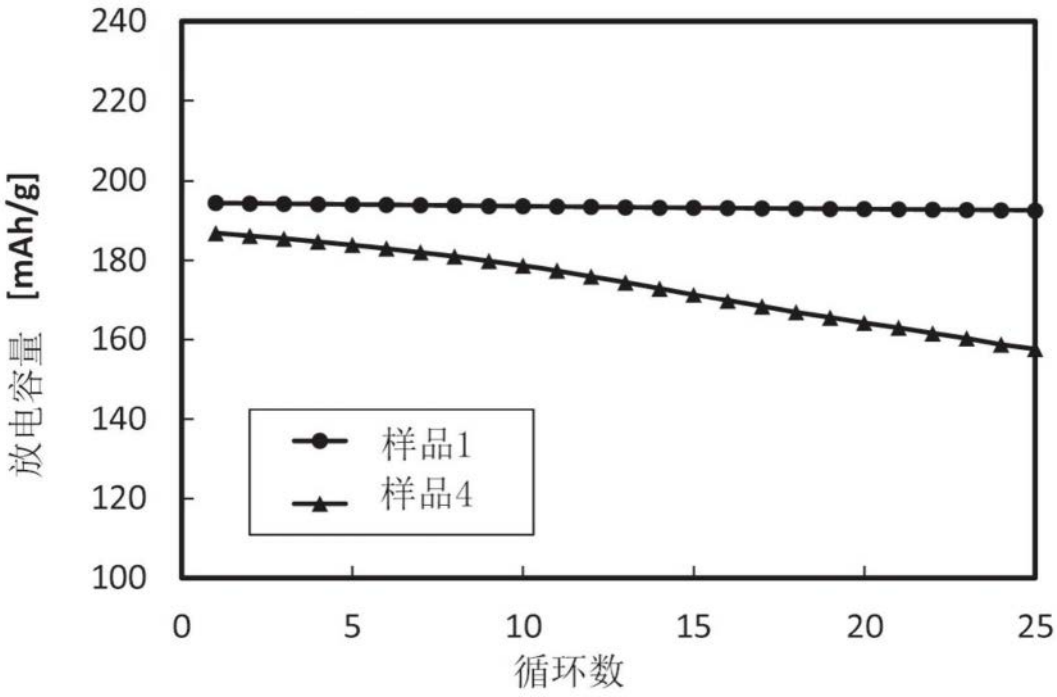

240
220
200
180
160
140
120
100
放电容量 [mAh/g]
0
5
10
15
20
25
循环数
样品1
样品4

图41A

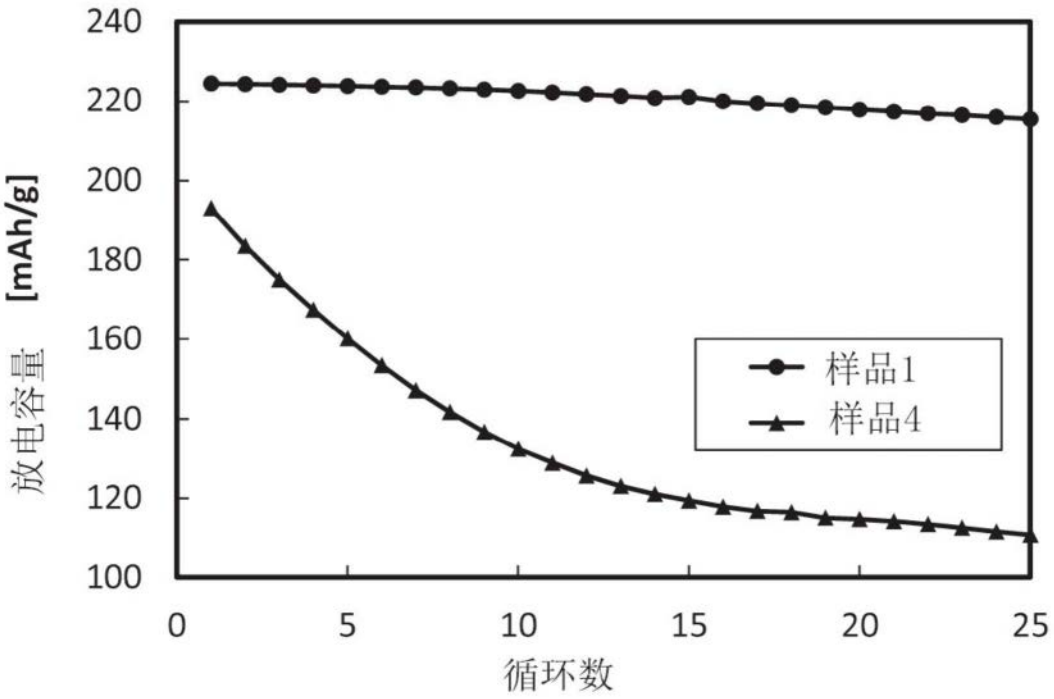

240
220
200
180
160
140
120
100
放电容量 [mAh/g]
0
5
10
15
20
25
循环数
样品1
样品4

图41B

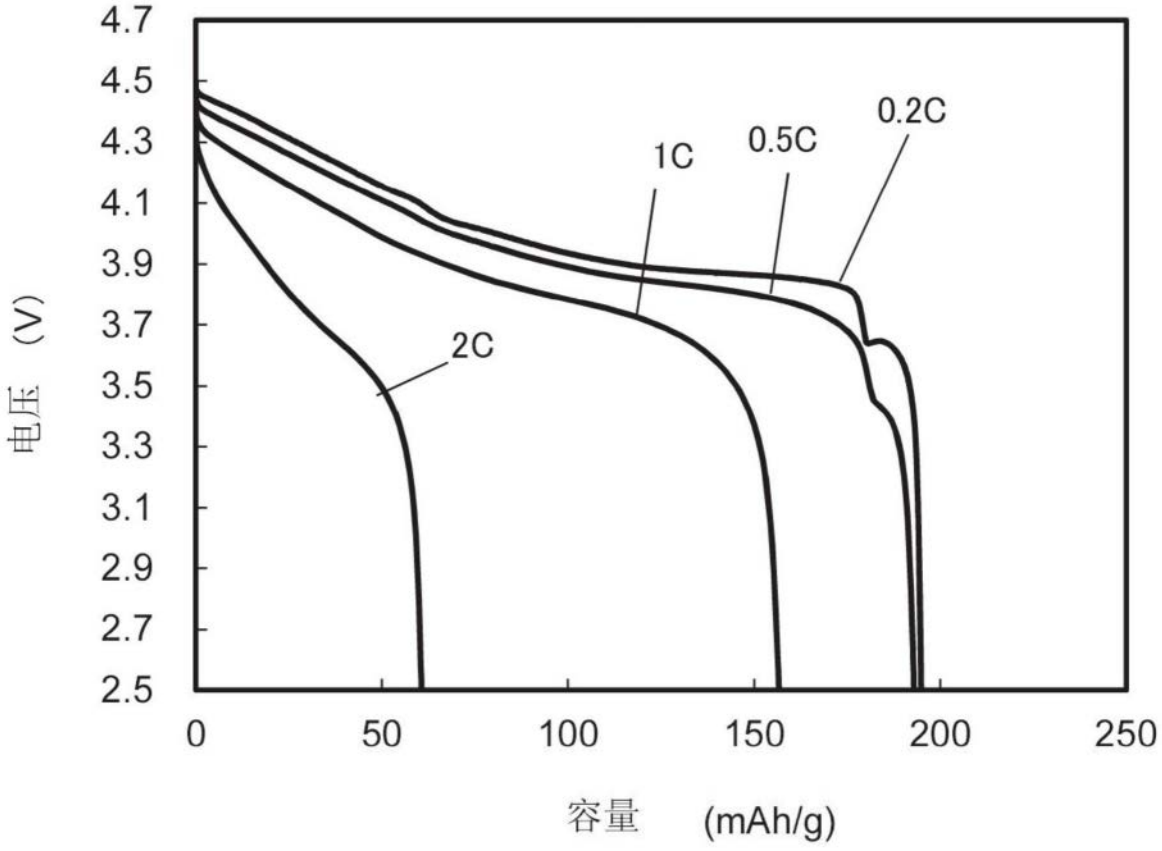

4.7
4.5
4.3
4.1
3.9
3.7
3.5
3.3
3.1
2.9
2.7
2.5
电压 (V)
0
50
100
150
200
250
容量 (mAh/g)
0.2C
0.5C
1C
2C

图42A

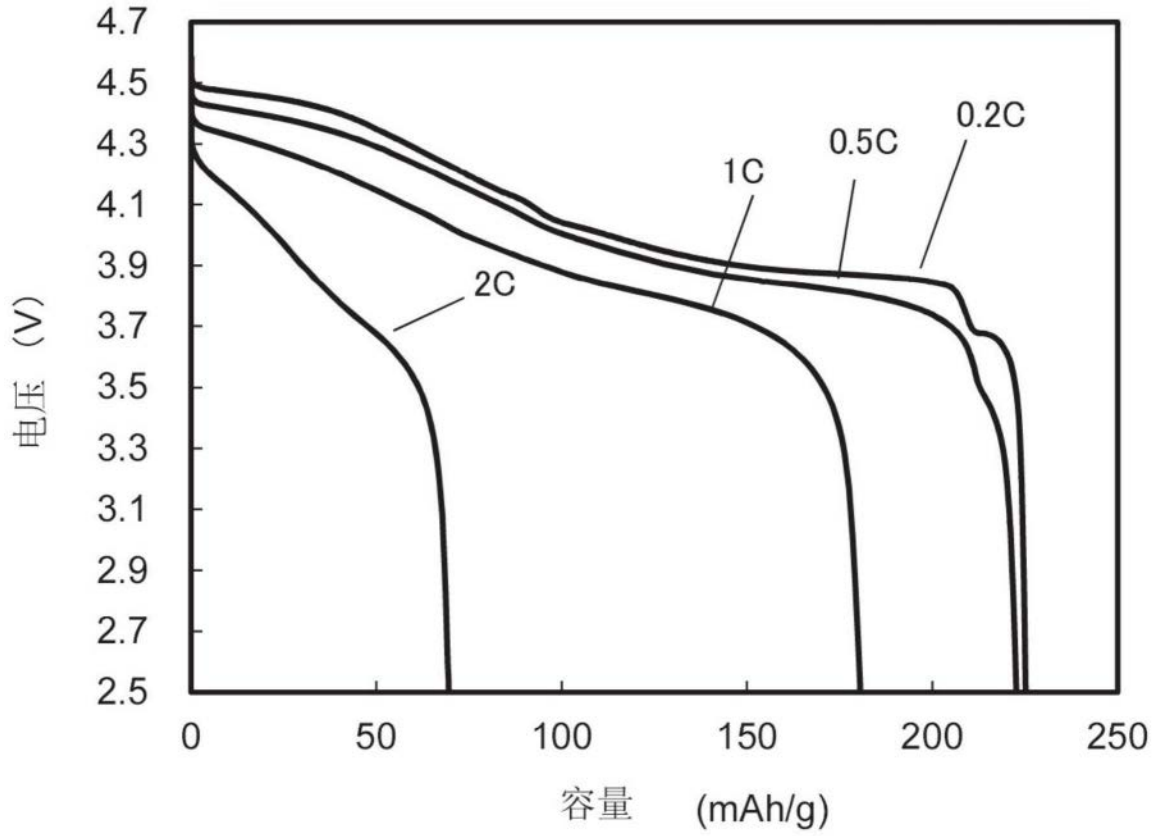

4.7
4.5
4.3
4.1
3.9
3.7
3.5
3.3
3.1
2.9
2.7
2.5
电压 (V)
0
50
100
150
200
250
容量 (mAh/g)
0.2C
0.5C
1C
2C

图42B

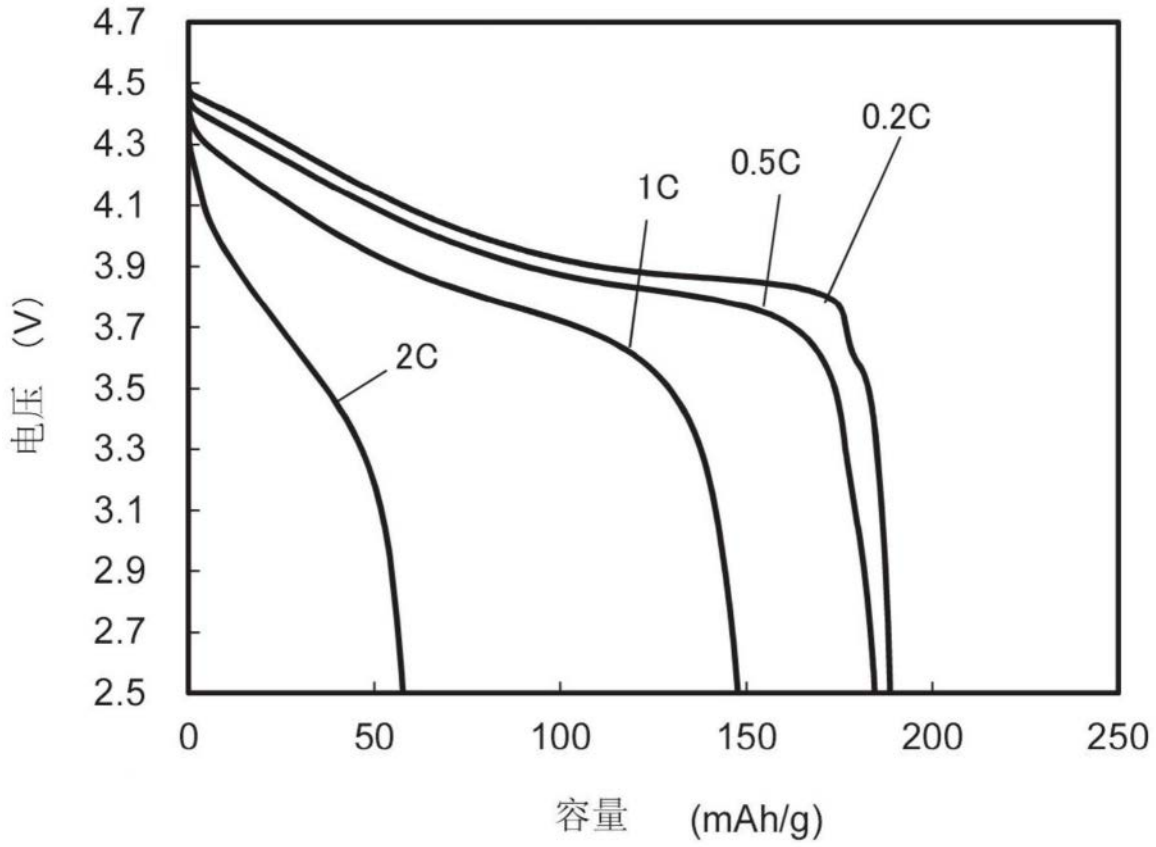

4.7
4.5
4.3
4.1
3.9
3.7
3.5
3.3
3.1
2.9
2.7
2.5
电压 (V)
0
50
100
150
200
250
容量 (mAh/g)
0.2C
0.5C
1C
2C

图43A

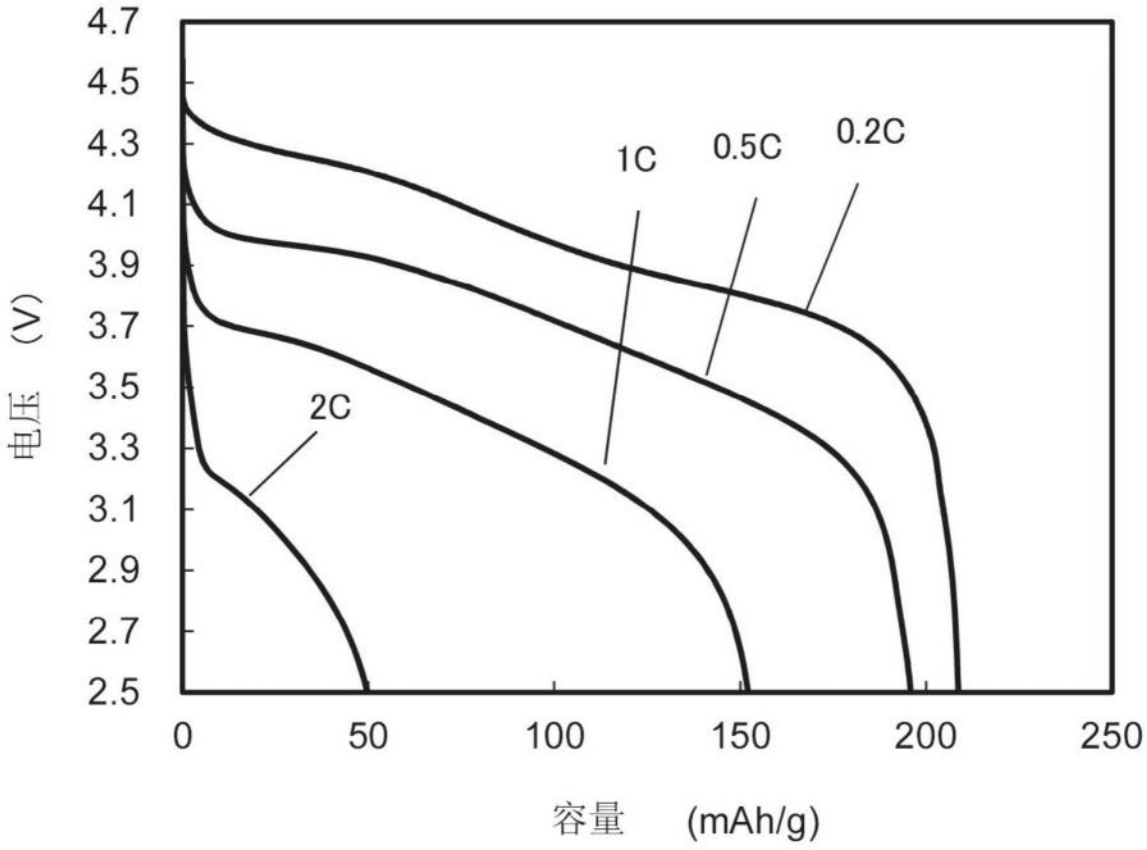

4.7
4.5
4.3
4.1
3.9
3.7
3.5
3.3
3.1
2.9
2.7
2.5
电压 (V)
1C
0.5C
0.2C
2C
0
50
100
150
200
250
容量 (mAh/g)

图43B

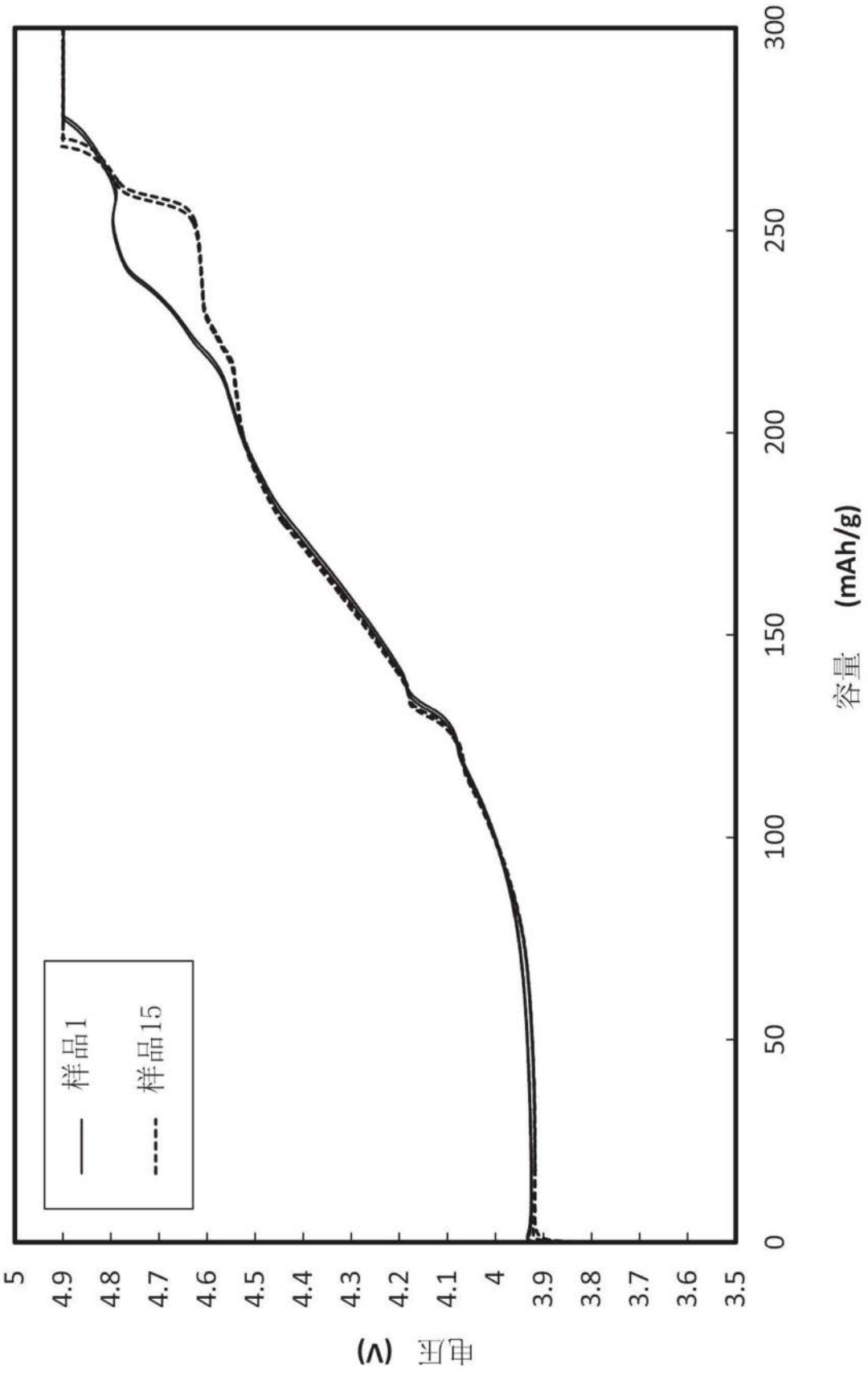

样品1
样品15
电压 (V)
容量 (mAh/g)
5
4.9
4.8
4.7
4.6
4.5
4.4
4.3
4.2
4.1
4
3.9
3.8
3.7
3.6
3.5
0
50
100
150
200
250
300

图44

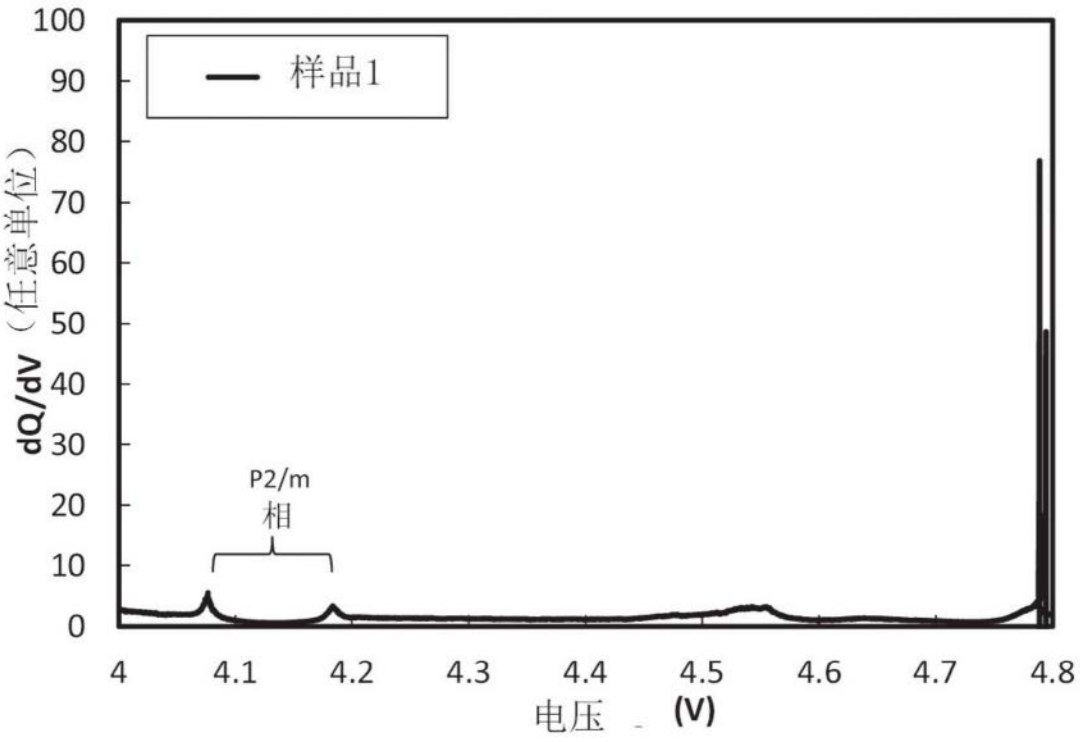


图45A

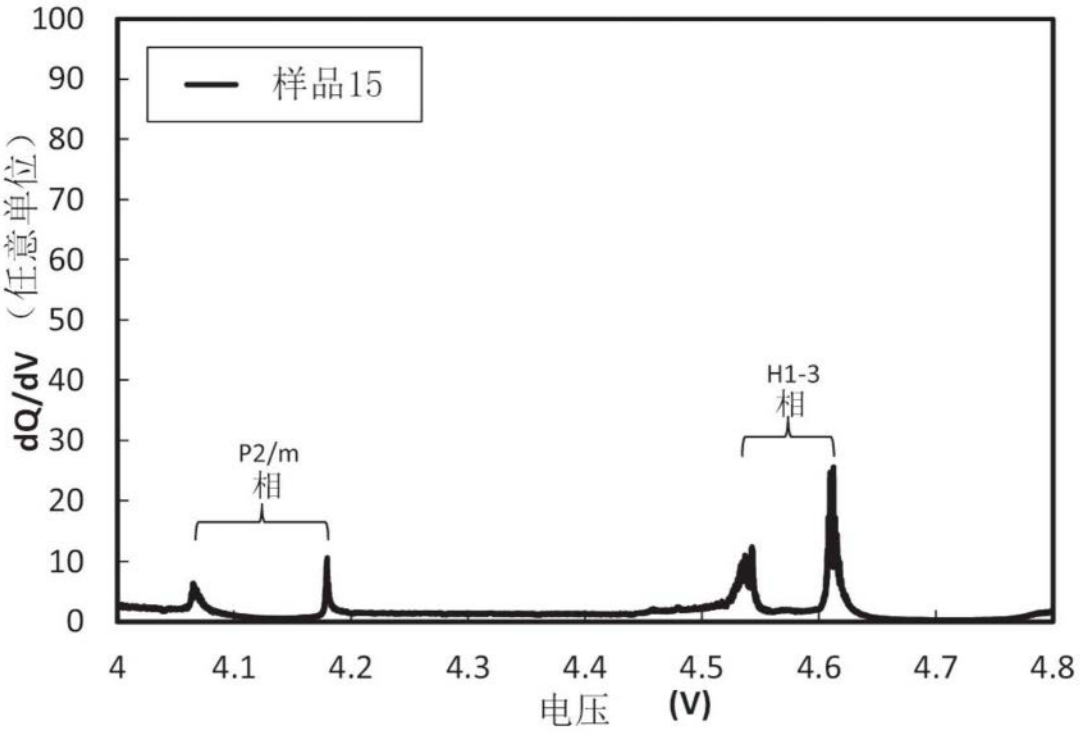


图45B

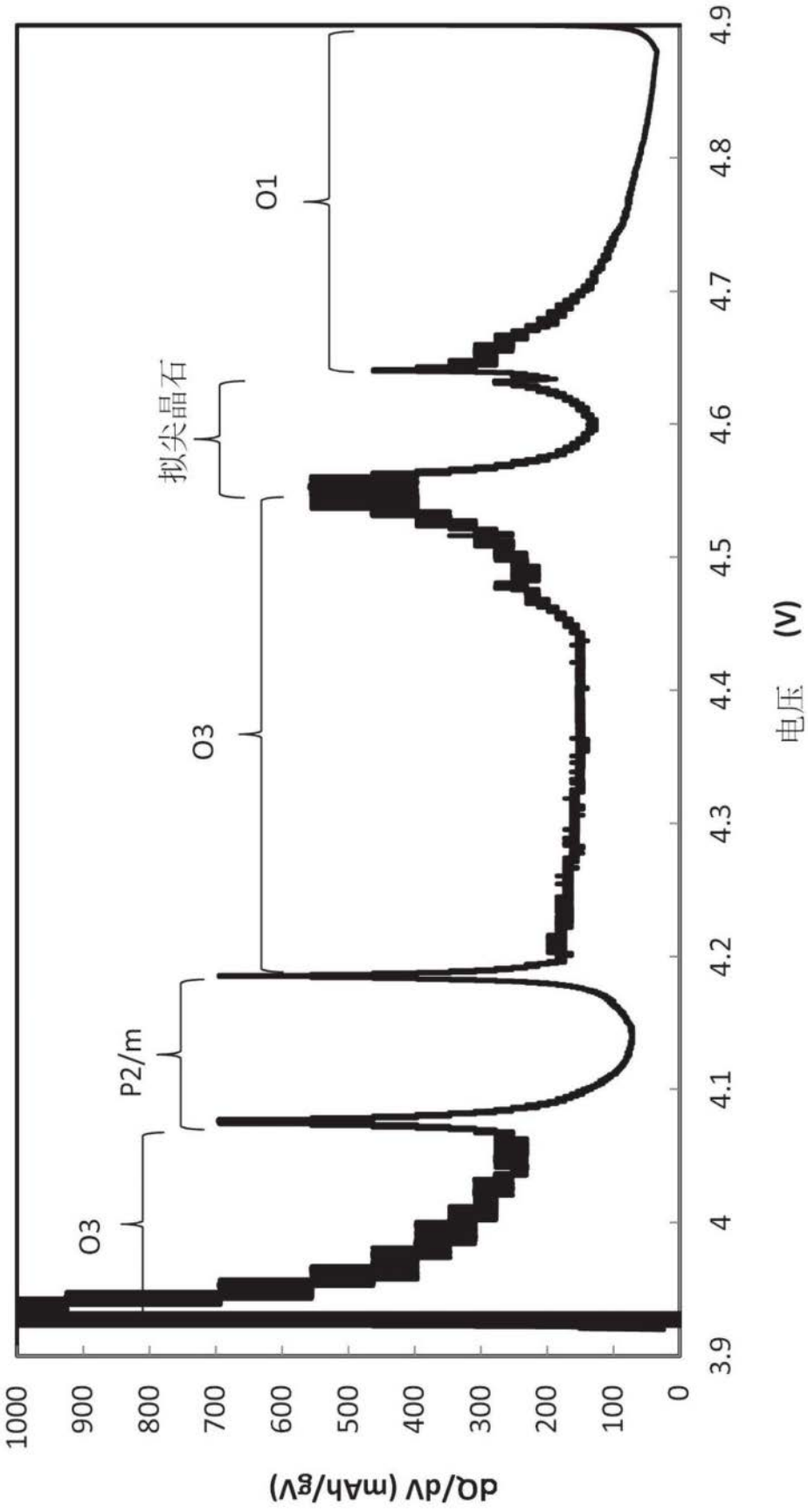

O3
P2/m
O3
拟尖晶石
O1
dQ/dV (mAh/gV)
电压 (V)
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
3.9
4
4.1
4.2
4.3
4.4
4.5
4.6
4.7
4.8
4.9

图46

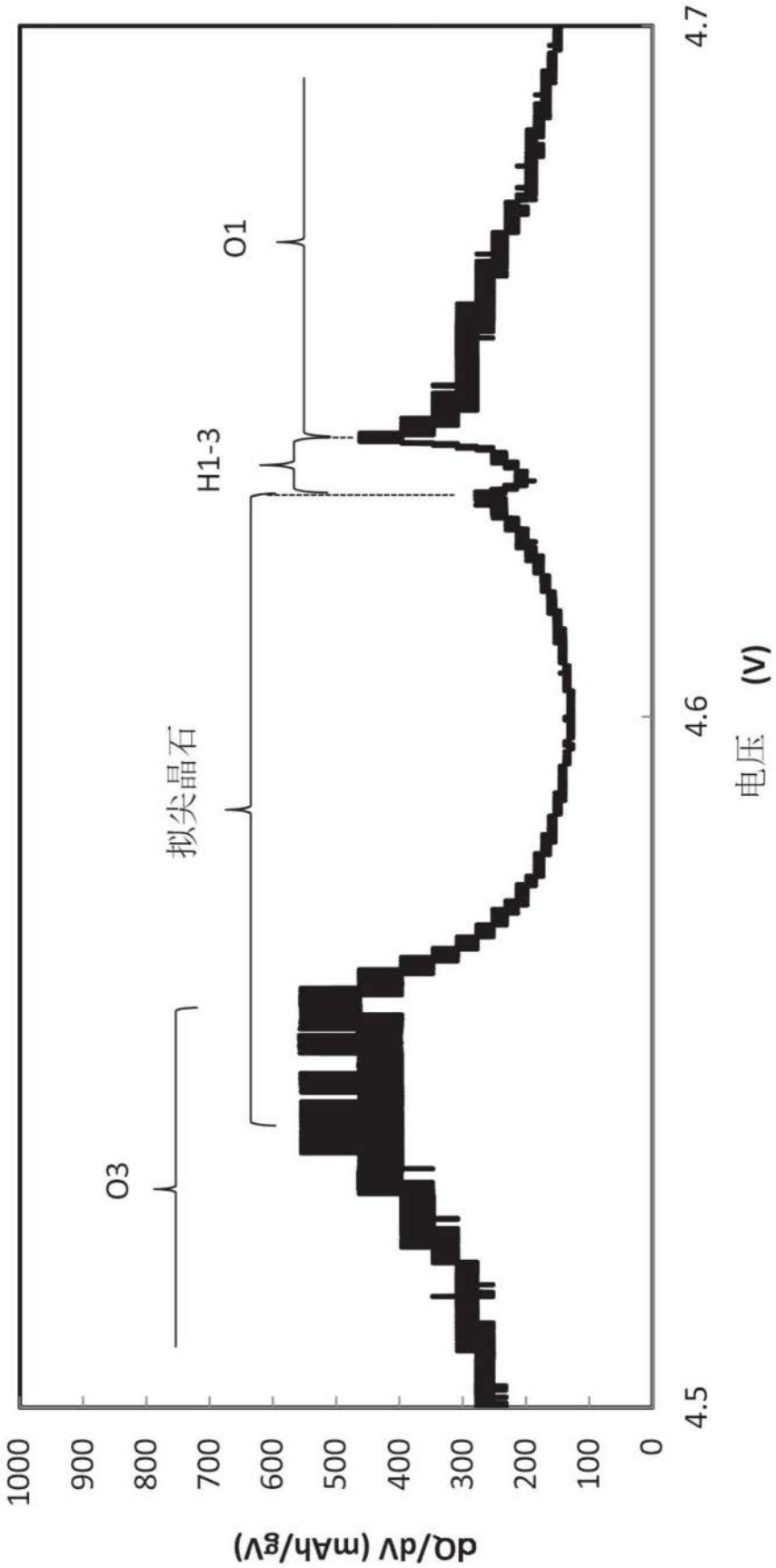

O3
拟尖晶石
H1-3
O1
dQ/dV (mAh/gV)
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
4.5
4.6
4.7
电压 (V)

图47

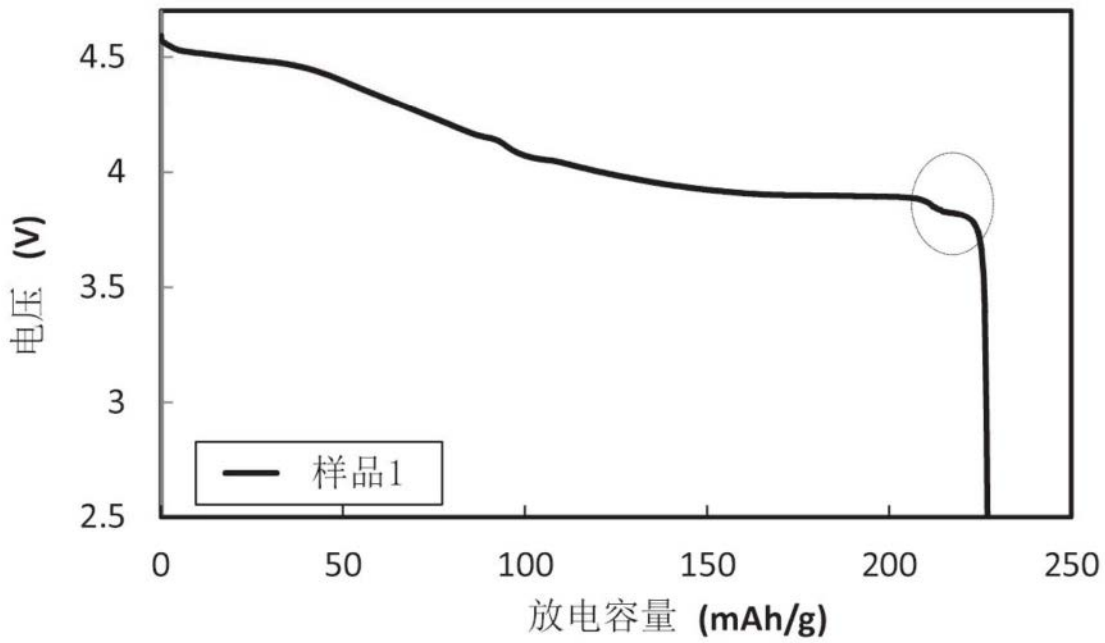

4.5
4
3.5
3
2.5
电压 (V)
样品1
0
50
100
150
200
250
放电容量 (mAh/g)

图48A

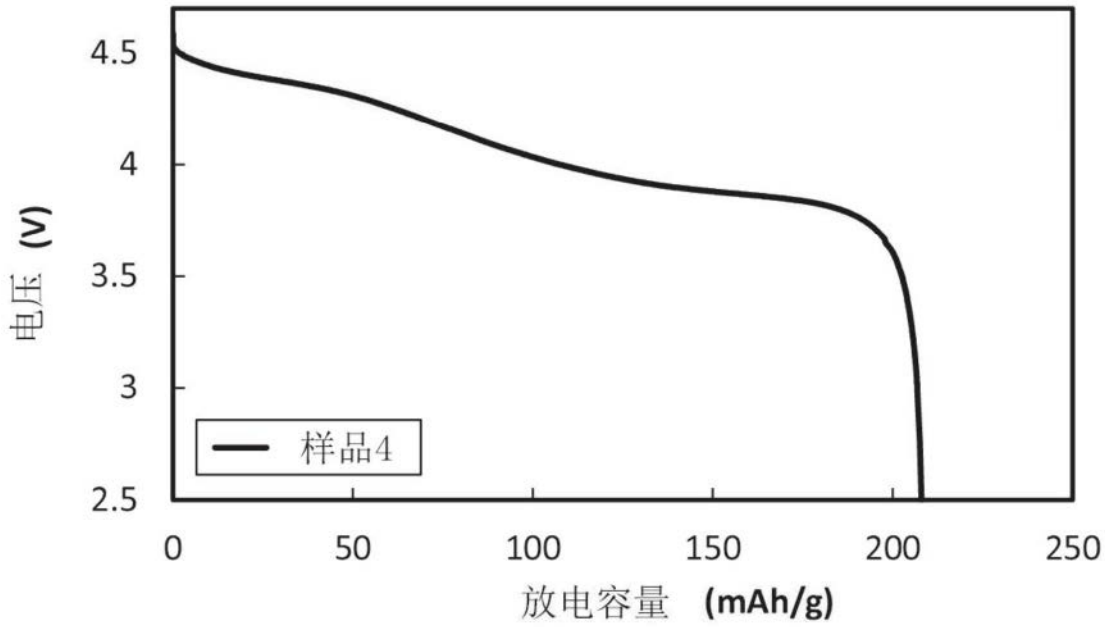

4.5
4
3.5
3
2.5
电压 (V)
样品4
0
50
100
150
200
250
放电容量 (mAh/g)

图48B

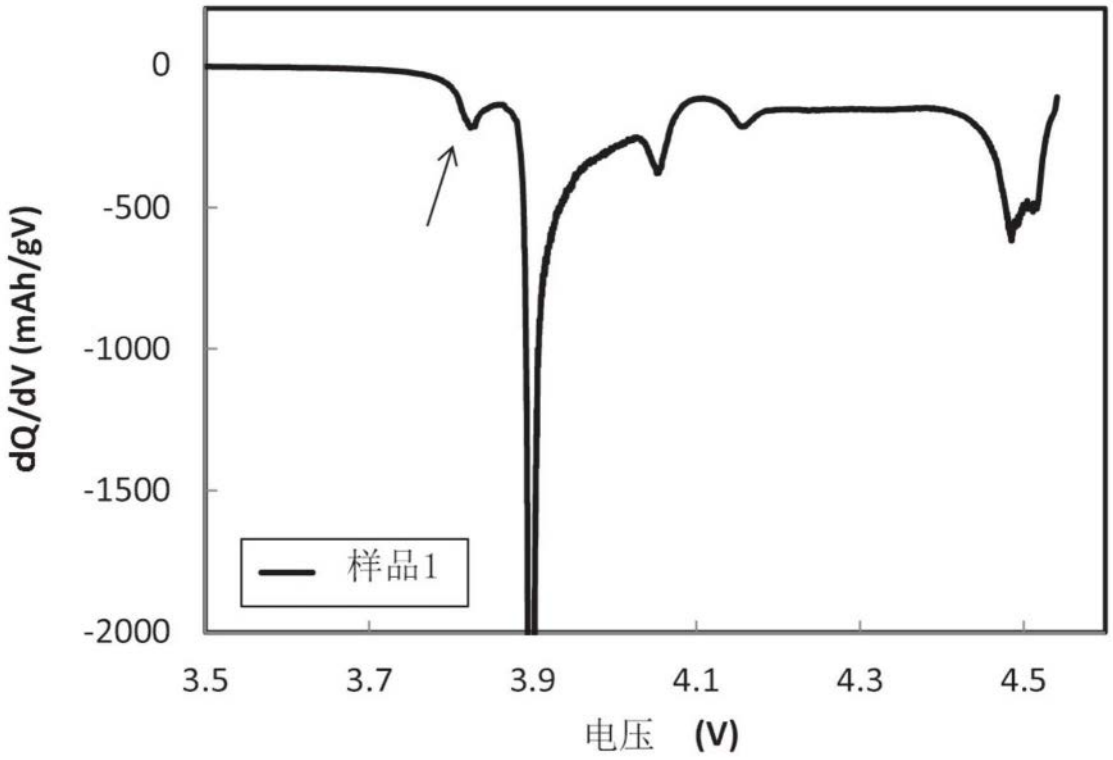

0
-500
-1000
-1500
-2000
dQ/dV (mAh/gV)
样品1
3.5
3.7
3.9
4.1
4.3
4.5
电压 (V)

图49A

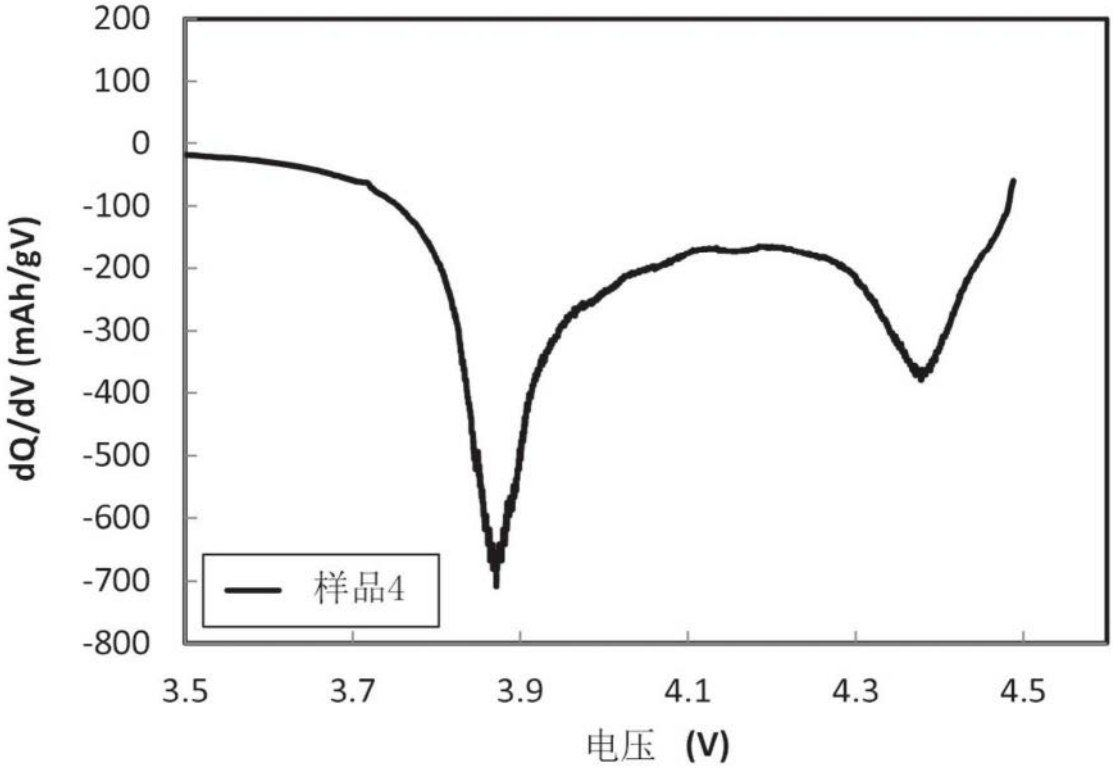

200
100
0
-100
-200
-300
-400
-500
-600
-700
-800
dQ/dV (mAh/gV)
样品4
3.5
3.7
3.9
4.1
4.3
4.5
电压 (V)

图49B

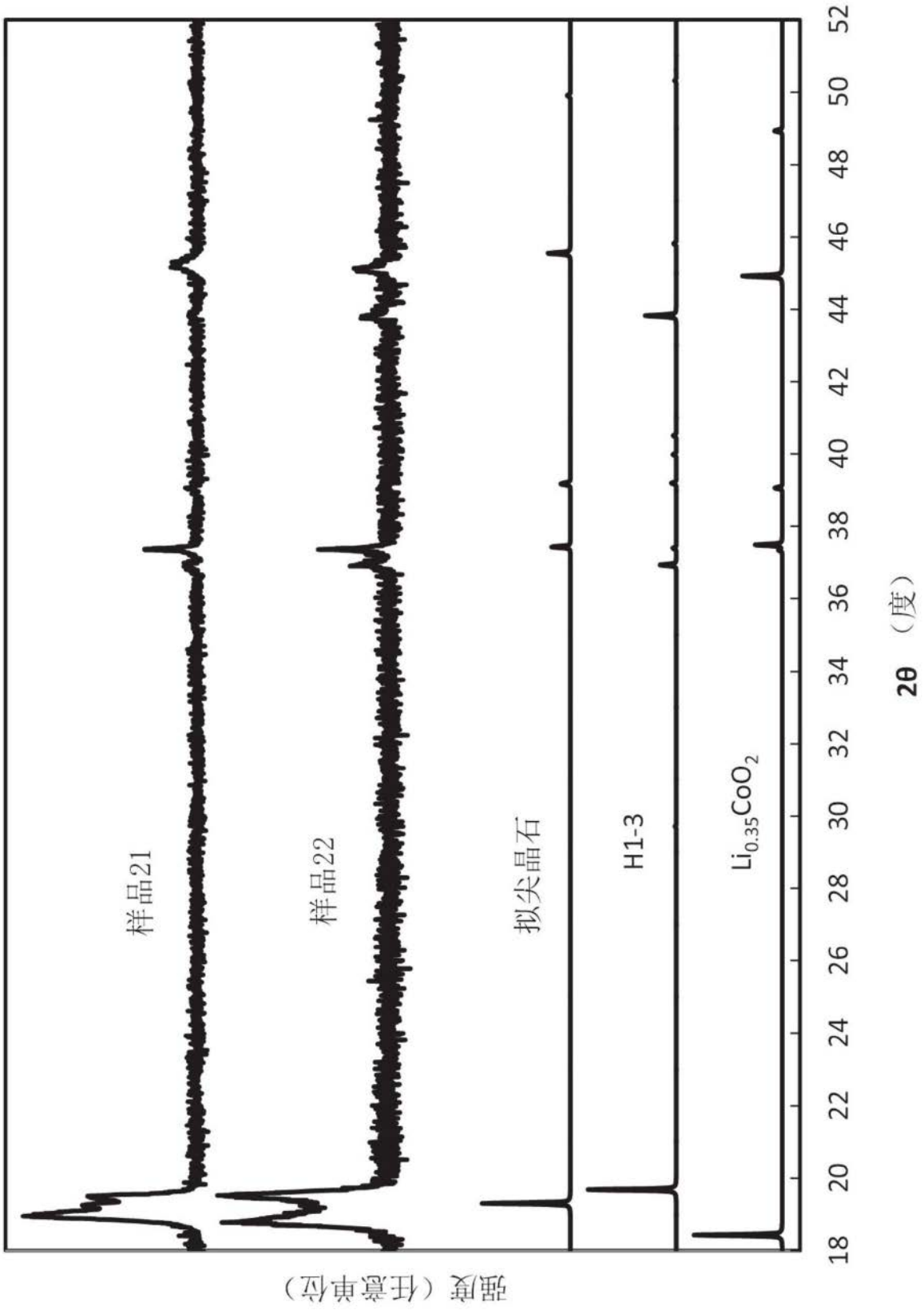

样品21
样品22
拟尖晶石
H1-3
$Li_{0.35}CoO_2$
18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52
2θ（度）
强度（任意单位）

图50

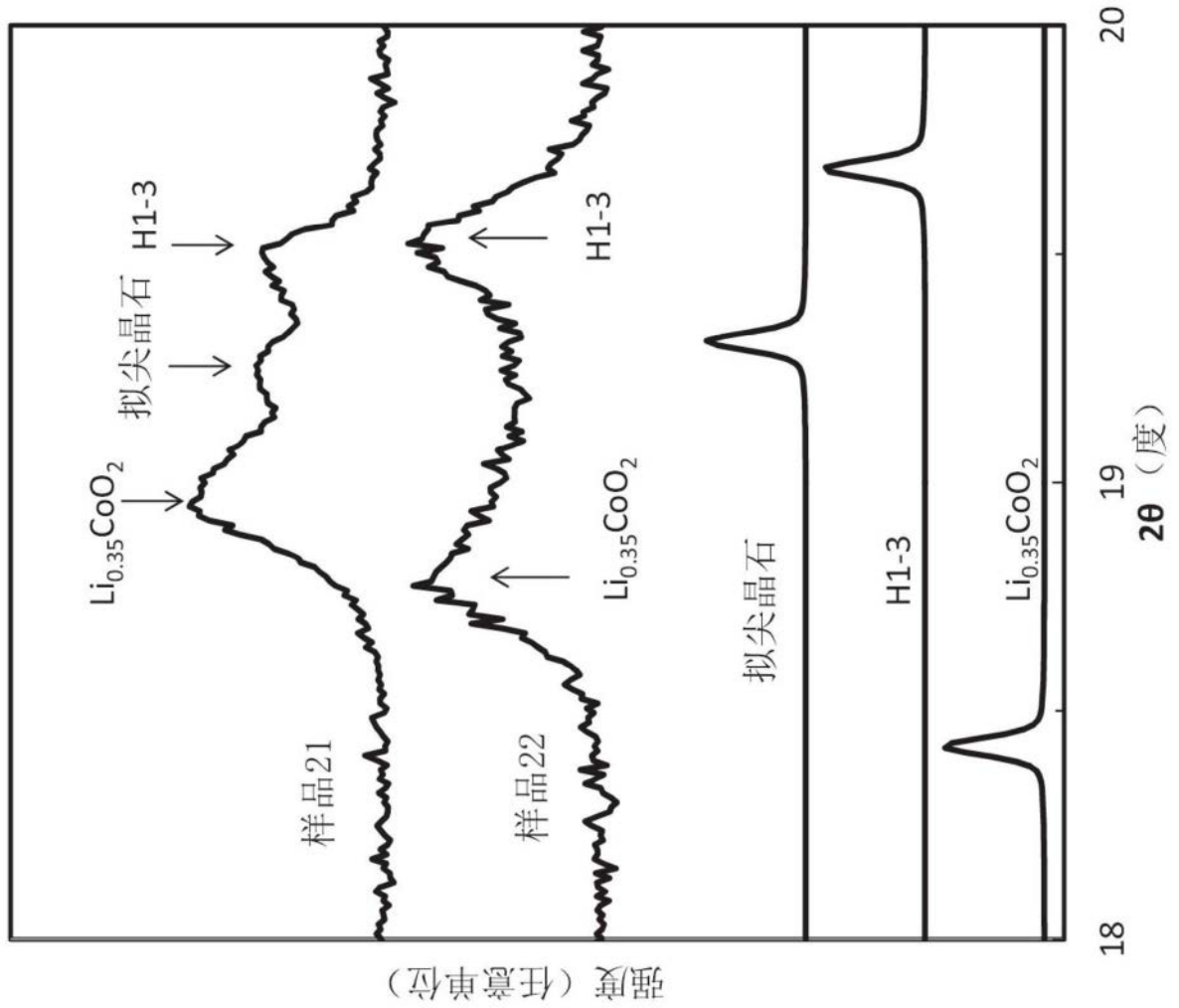

强度（任意单位）
样品21
样品22
$Li_{0.35}CoO_2$
拟尖晶石
H1-3
$Li_{0.35}CoO_2$
拟尖晶石
H1-3
$Li_{0.35}CoO_2$
H1-3
拟尖晶石
18
19
20
2θ（度）

图51A

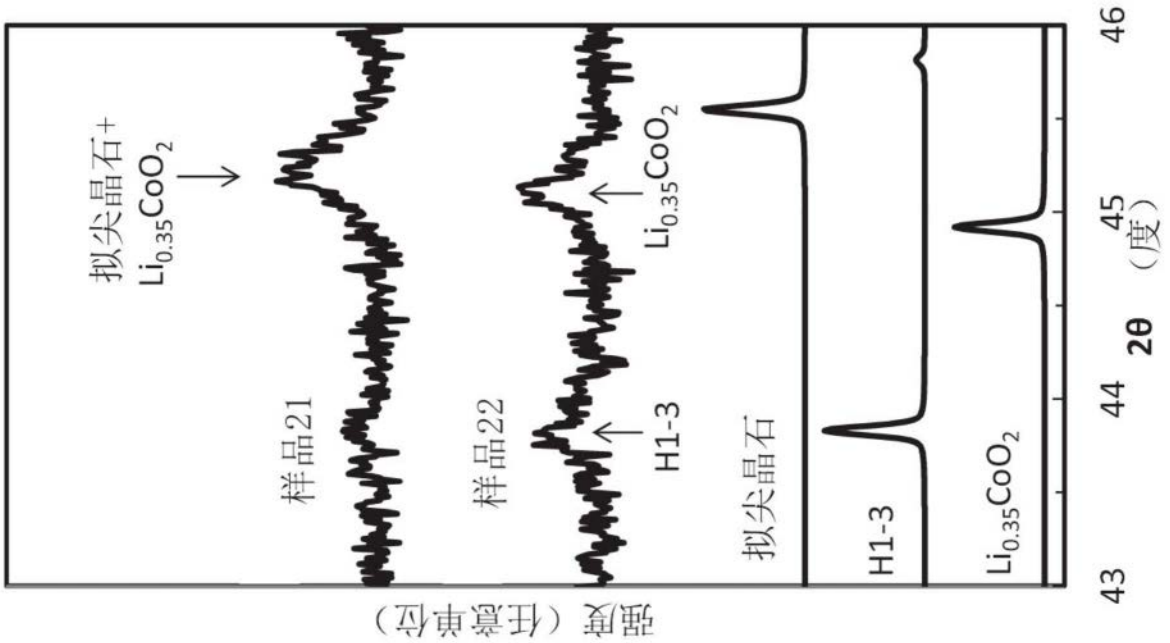

拟尖晶石+
$Li_{0.35}CoO_2$
样品21
样品22
H1-3
$Li_{0.35}CoO_2$
拟尖晶石
H1-3
$Li_{0.35}CoO_2$
强度（任意单位）
43
44
45
46
2θ（度）

图51B

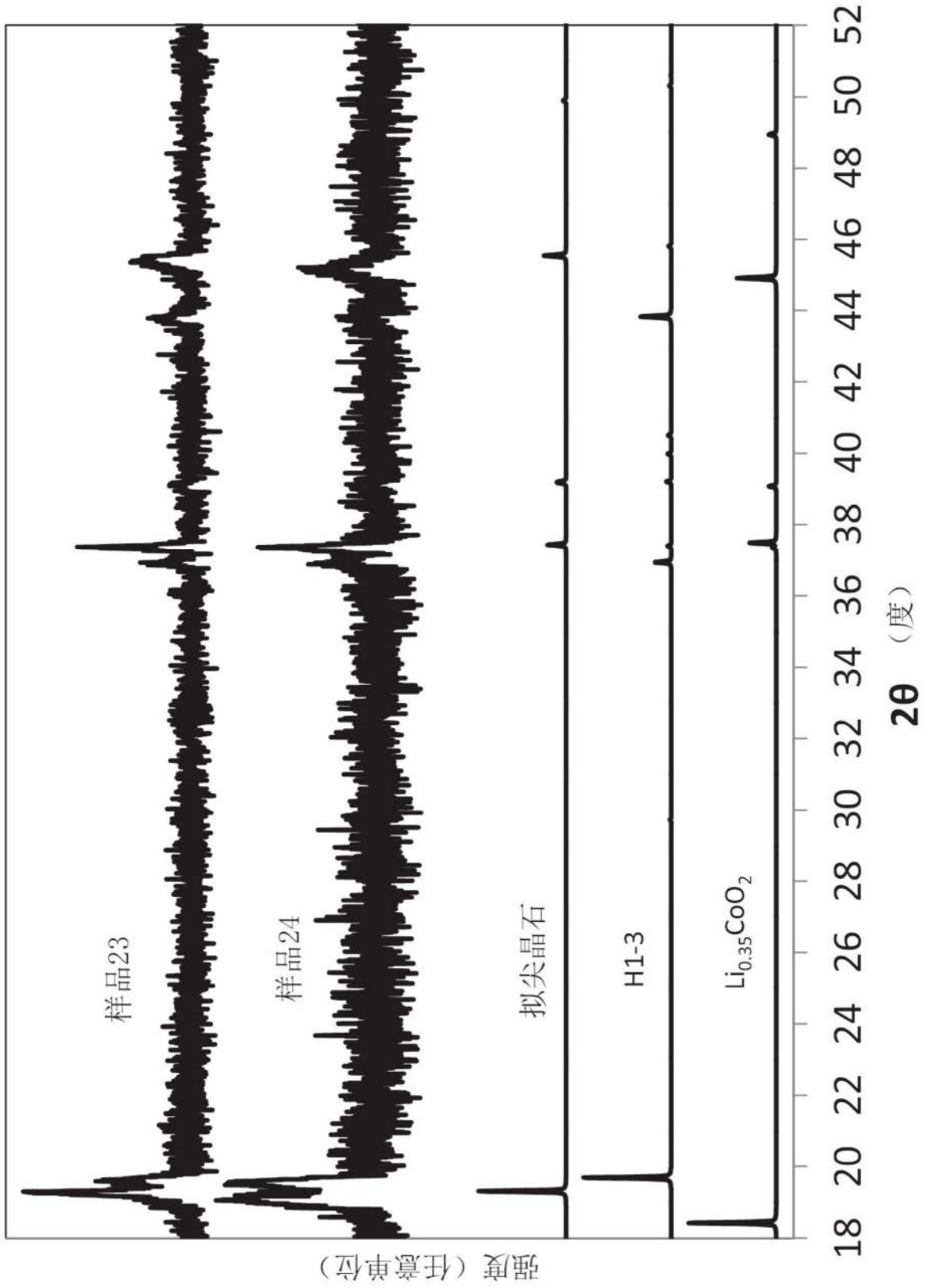

样品23
样品24
拟尖晶石
H1-3
$Li_{0.35}CoO_2$
18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52
2θ（度）
强度（任意单位）

图52

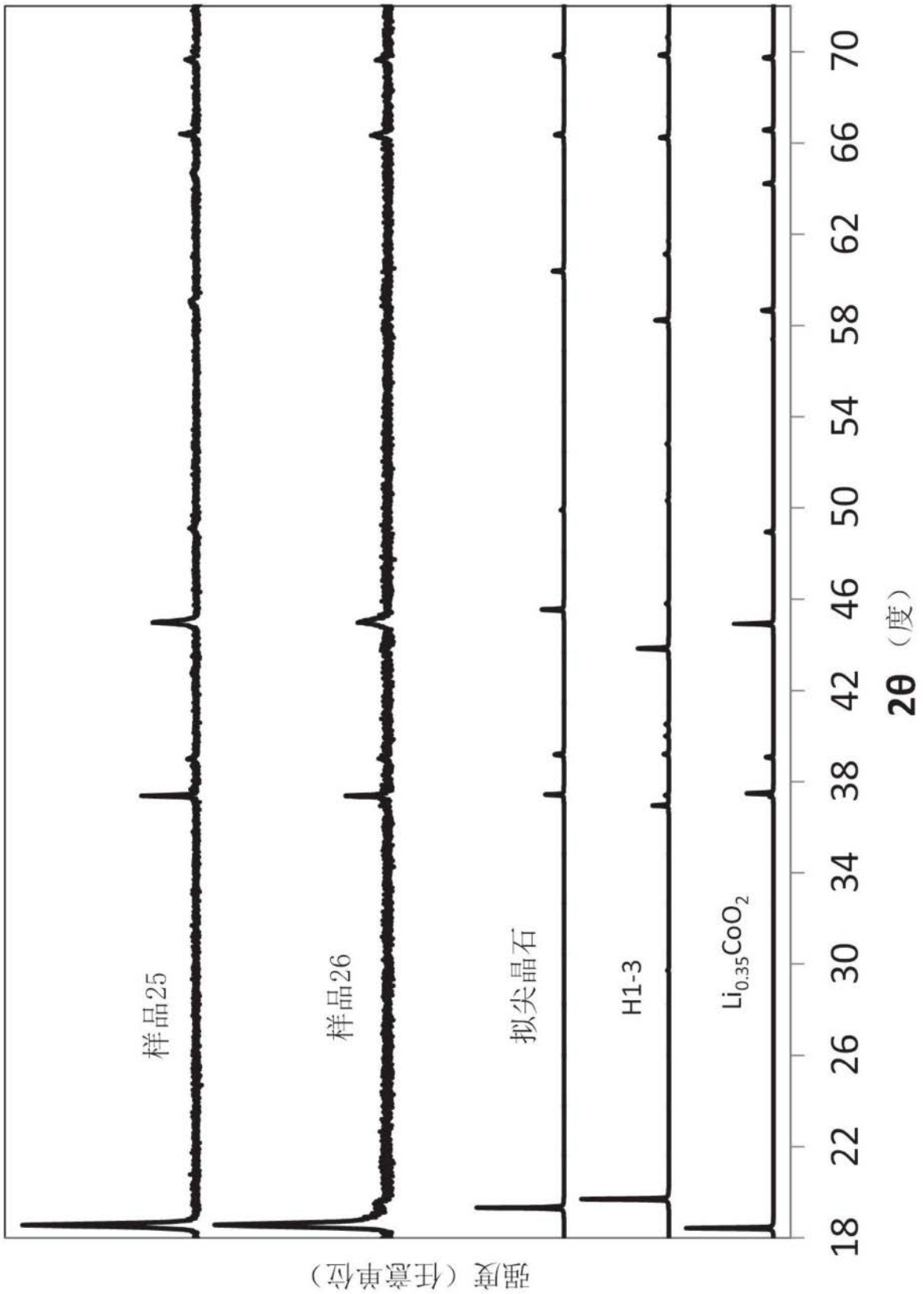

样品25
样品26
拟尖晶石
H1-3
$Li_{0.35}CoO_2$
18 22 26 30 34 38 42 46 50 54 58 62 66 70
2θ（度）
强度（任意单位）

图53

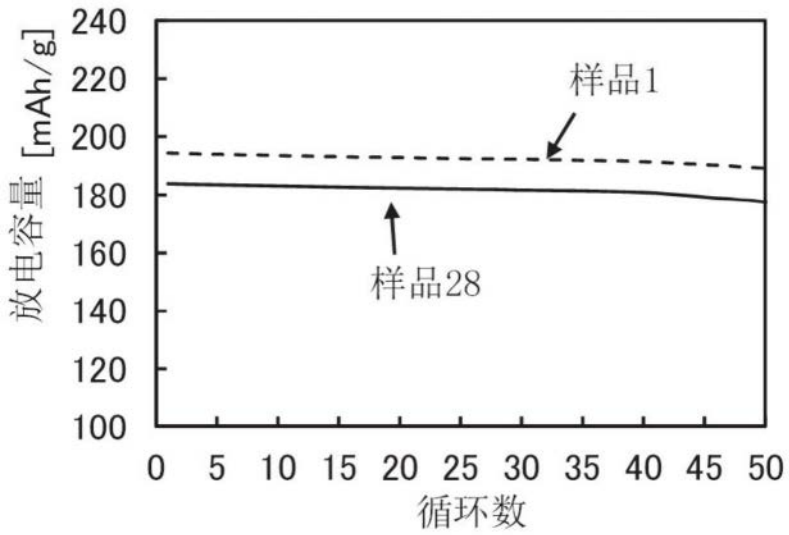

240
220
200
180
160
140
120
100
放电容量[mAh/g]
样品1
样品28
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50
循环数

图54A

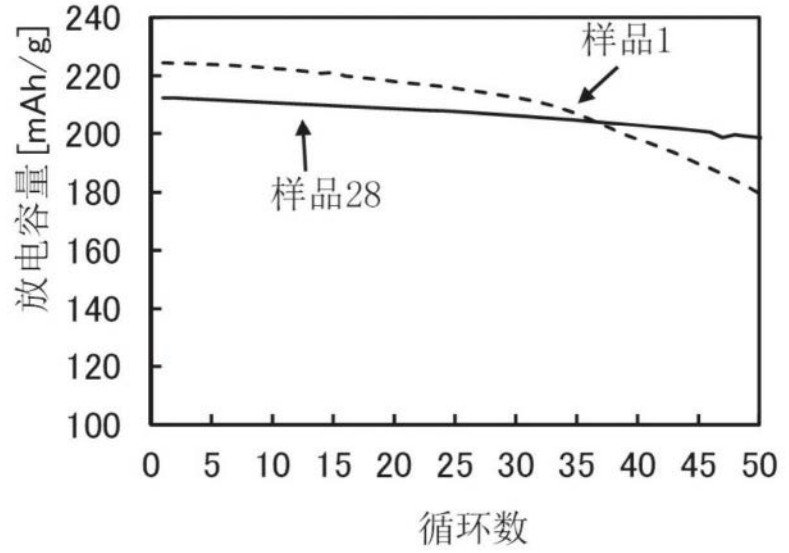

240
220
200
180
160
140
120
100
放电容量[mAh/g]
样品1
样品28
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50
循环数

图54B

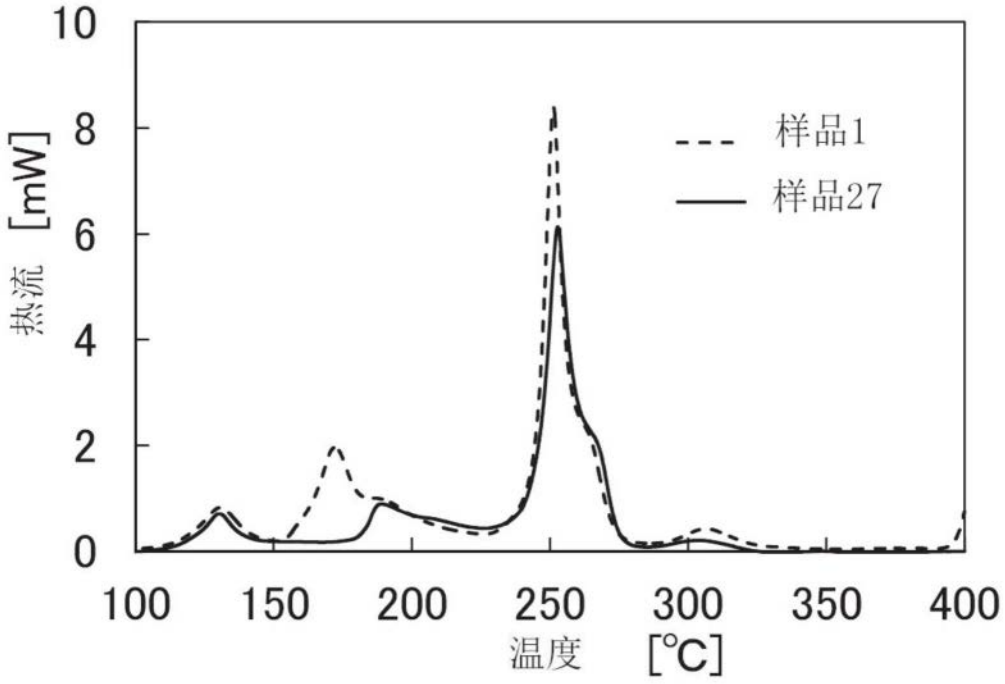

10
8
6
4
2
0
热流 [mW]
样品1
样品27
100
150
200
250
300
350
400
温度 [℃]

图55A

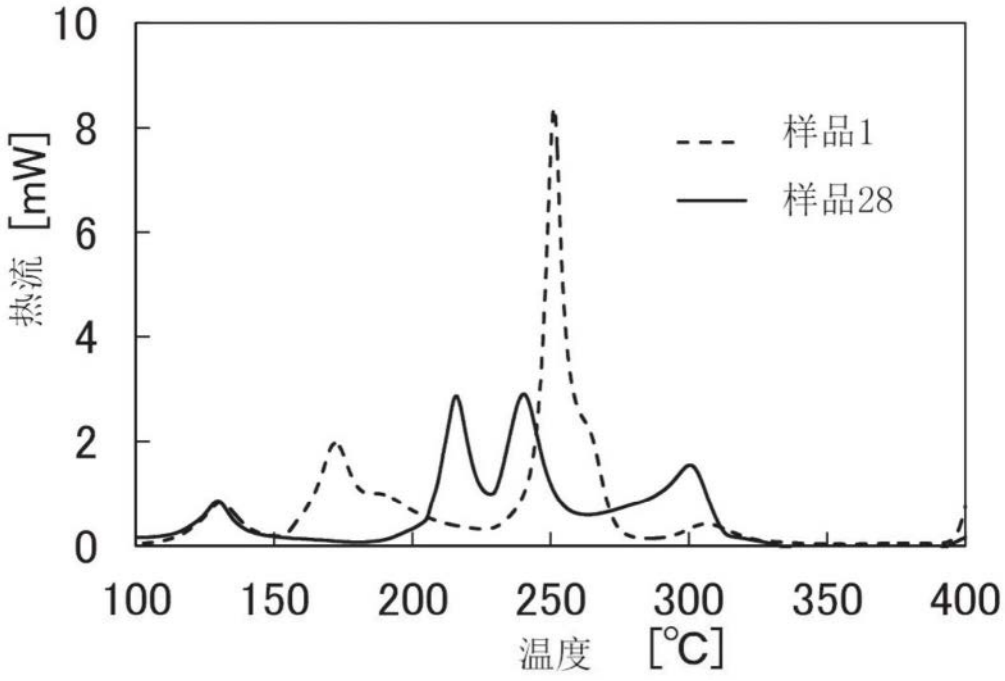

10
8
6
4
2
0
热流 [mW]
样品1
样品28
100
150
200
250
300
350
400
温度 [℃]

图55B

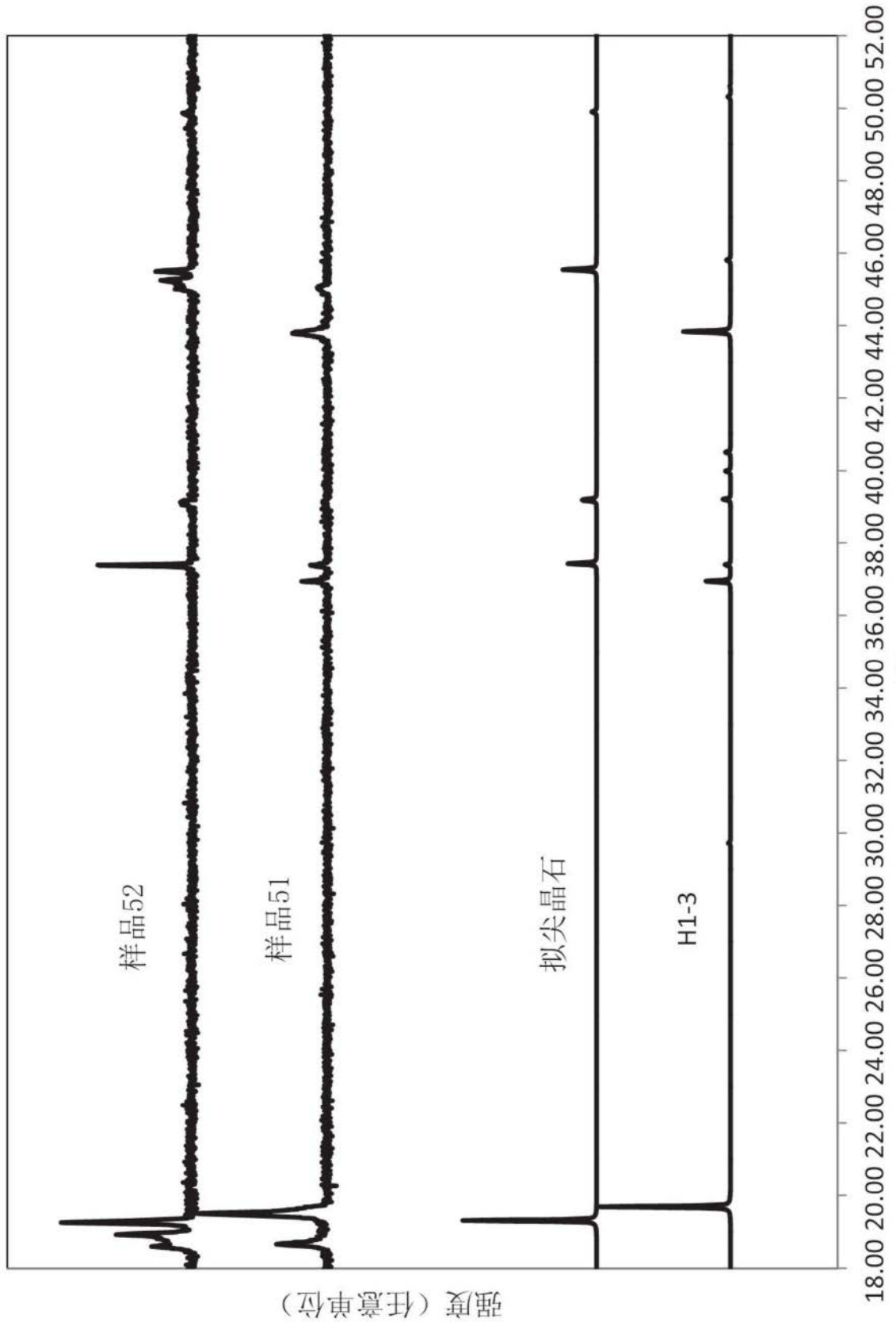

样品52
样品51
拟尖晶石
H1-3
18.00 20.00 22.00 24.00 26.00 28.00 30.00 32.00 34.00 36.00 38.00 40.00 42.00 44.00 46.00 48.00 50.00 52.00
2θ （度）
强度（任意单位）

图56

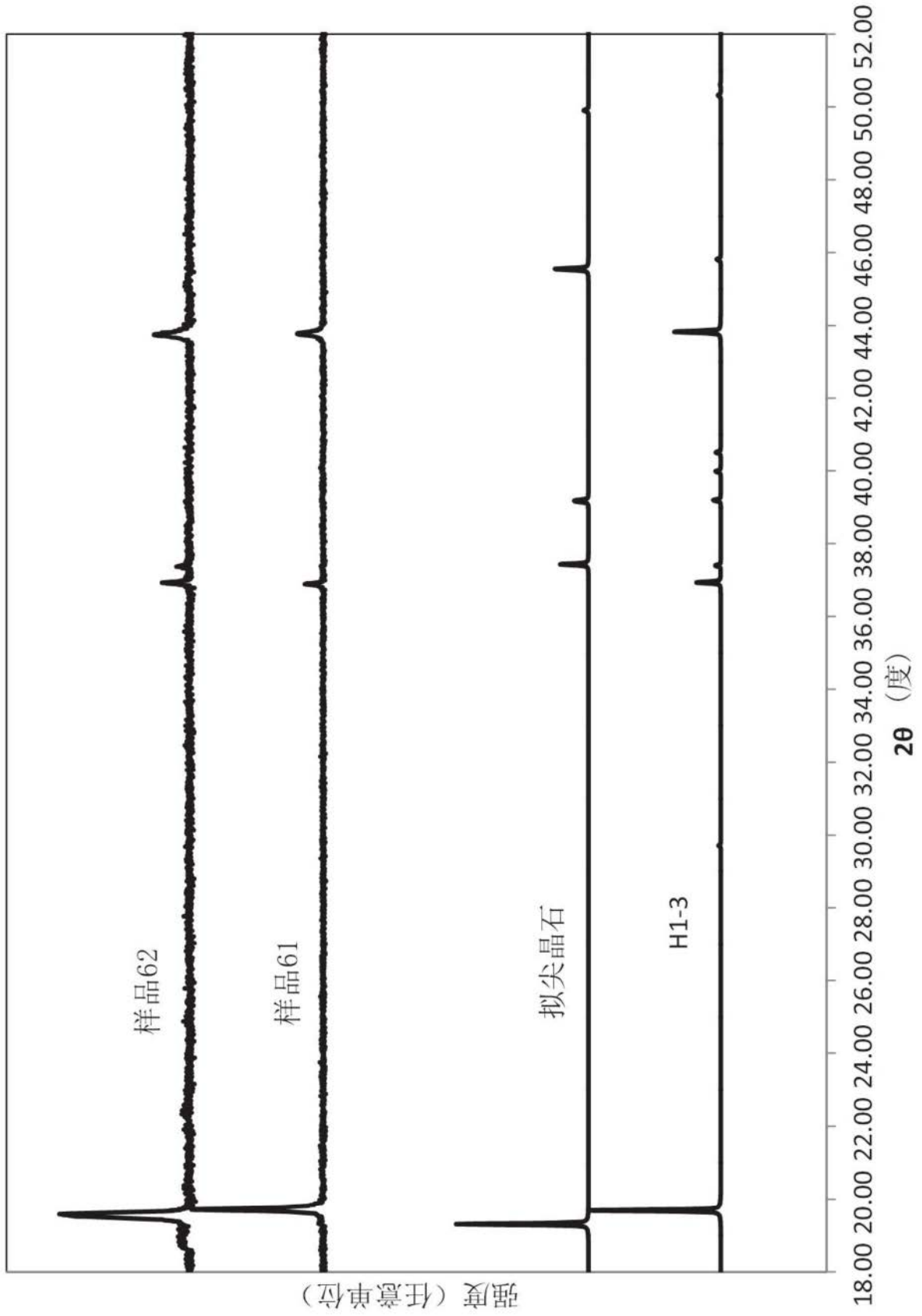

样品62
样品61
拟尖晶石
H1-3
18.00 20.00 22.00 24.00 26.00 28.00 30.00 32.00 34.00 36.00 38.00 40.00 42.00 44.00 46.00 48.00 50.00 52.00
2θ （度）
强度（任意单位）

图57

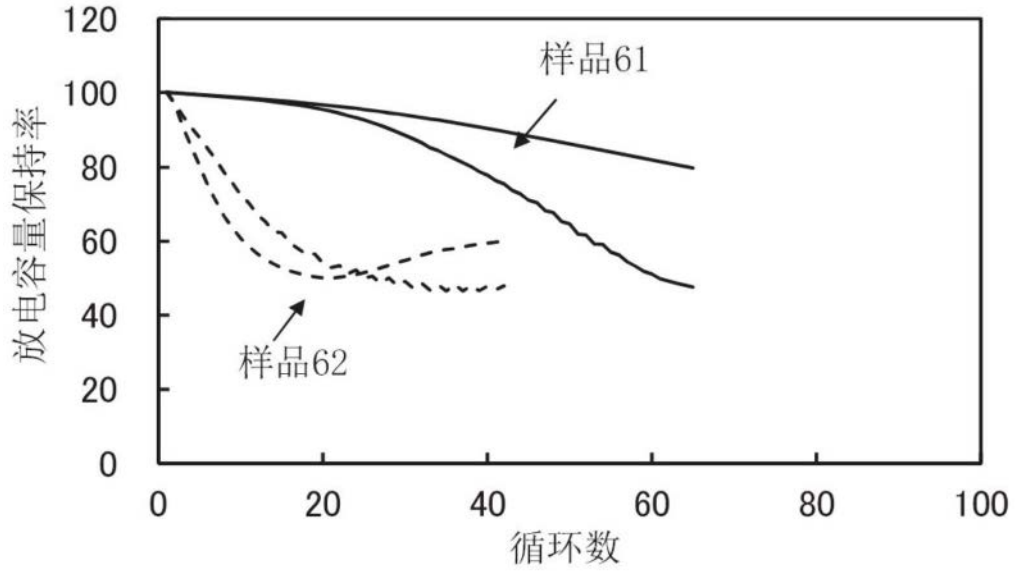

120
100
80
60
40
20
0
放电容量保持率
样品61
样品62
0
20
40
60
80
100
循环数

图58A

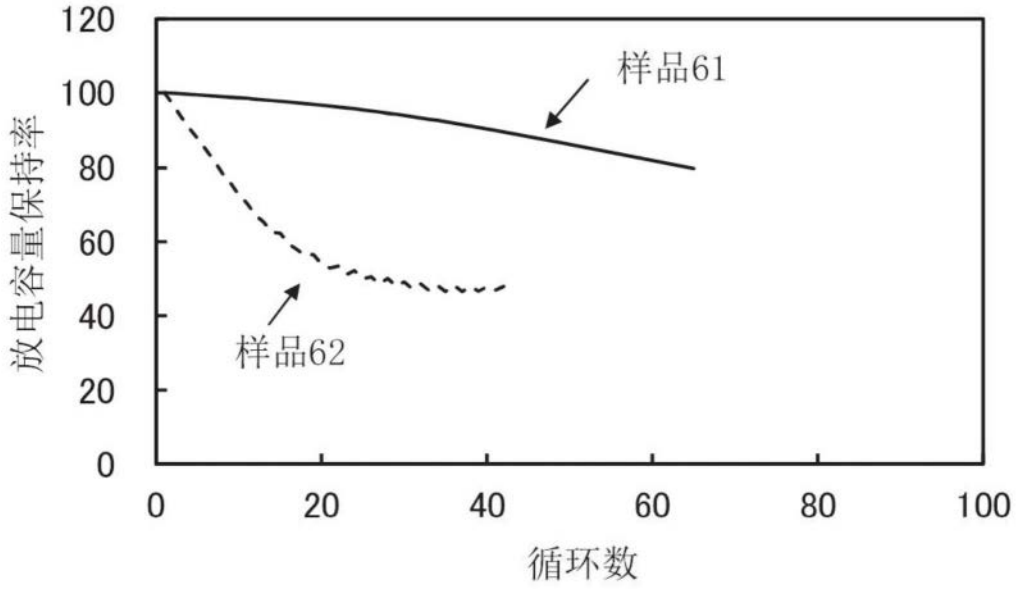

120
100
80
60
40
20
0
放电容量保持率
样品61
样品62
0
20
40
60
80
100
循环数

图58B