



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119072799 A

(43) 申请公布日 2024. 12. 03

(21) 申请号 202380035560.8

(22) 申请日 2023.04.12

(30) 优先权数据

2022-071918 2022.04.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2023/053724 2023.04.12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/209474 JA 2023.11.02

(71) 申请人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川县厚木市

(72) 发明人 齐藤丞 川月惇史 门马洋平

吉富修平 中西健太 挂端哲弥

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 童春媛 蔡晓茵

(51) Int.Cl.

H01M 4/525 (2006.01)

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 10/0568 (2006.01)

H01M 10/0569 (2006.01)

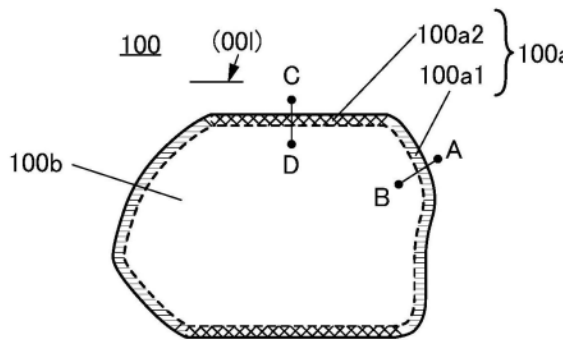
权利要求书2页 说明书70页 附图49页

(54) 发明名称

正极活性物质、锂离子电池、电子设备及车辆

(57) 摘要

提供一种在低温环境下也具有良好的充电特性及放电特性的锂离子电池。一种包含正极活性物质的锂离子电池,上述正极活性物质包含钴、氧、镁、铝及镍,正极活性物质的中值粒径为1 μm 以上且12 μm 以下,在表层部中包含镁及铝,表层部是距正极活性物质的表面50nm的区域,上述正极活性物质包括镁分布于比铝更靠近正极活性物质的表面一侧的区域。



1. 一种正极活性物质,包括:
钴;
氧;
镁;
铝;以及
镍;
其中,作为所述正极活性物质的粒径,中值粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $12\mu\text{m}$ 以下,
所述正极活性物质在表层部中包括所述镁及所述铝,
所述表层部为距所述正极活性物质的表面 50nm 以内的区域,
并且,在进行深度方向的EDX线分析时,所述正极活性物质包括所述镁分布于比所述铝更靠近正极活性物质的表面一侧的区域。
2. 根据权利要求1所述的正极活性物质,
其中所述正极活性物质具有属于空间群 $R-3m$ 的层状岩盐型晶体结构,
所述表层部包括平行于所述晶体结构的(001)面的表面的基区及在与所述(001)面交叉的方向上具有表面的端区,
并且在进行深度方向的EDX线分析时,所述正极活性物质在端区中包括所述镁的分布与所述镍的分布重叠的区域。
3. 根据权利要求2所述的正极活性物质,
其中所述基区实际上不包含所述镍。
4. 根据权利要求1所述的正极活性物质,
其中在对所述正极活性物质进行XPS分析时,相对于所述钴的原子数的所述镁的原子数(Mg/Co)为 0.400 以上且 1.500 以下,
并且相对于所述钴的原子数的所述镍的原子数(Ni/Co)为 0.050 以上且 0.150 以下。
5. 根据权利要求4所述的正极活性物质,
其中所述正极活性物质包含氟,
并且在对所述正极活性物质进行XPS分析时,相对于所述钴的原子数的所述氟的原子数(F/Co)为 0.100 以上且 1.000 以下。
6. 一种锂离子电池,包括:
包含权利要求1至5中任一项所记载的正极活性物质的正极;以及
电解质,
其中,所述电解质包含六氟磷酸锂、碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯及碳酸二甲酯。
7. 根据权利要求6所示的锂离子电池,
其中在所述电解质中的所述碳酸乙烯酯、所述碳酸甲乙酯及所述碳酸二甲酯的总含量的体积为 $100\text{vol}\%$ 时,所述碳酸乙烯酯、所述碳酸甲乙酯及所述碳酸二甲酯的体积比为 $x:y:100-x-y$ (注意, $5\leq x\leq 35$ 且 $0<y<65$)。
8. 根据权利要求7所述的锂离子电池,
其中相对于所述碳酸乙烯酯、所述碳酸甲乙酯及所述碳酸二甲酯的总含量的体积,所述电解质包含 0.5mol/L 以上且 1.5mol/L 以下的所述六氟磷酸锂。
9. 一种包括权利要求6所述的锂离子电池的电子设备。

10. 一种包括权利要求6所述的锂离子电池的车辆。

正极活性物质、锂离子电池、电子设备及车辆

技术领域

[0001] 本说明书等所公开的发明(以下在本说明书等中有时记作“本发明”)涉及一种蓄电装置、二次电池等。尤其涉及一种锂离子电池。

[0002] 另外,本发明涉及一种物体、方法或制造方法。另外,本发明涉及一种工序(process)、机器(machine)、产品(manufacture)或者组合物(composition of matter)。另外,本发明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、车辆或它们的制造方法。

背景技术

[0003] 近年来,锂离子电池、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,随着移动电话机、智能手机或笔记本式计算机等便携式信息终端、便携式音乐播放器、数码相机、医疗设备或者混合动力汽车(HV)、电动汽车(EV)或插电式混合动力汽车(PHV)等电动车辆等的半导体产业的发展,高输出、高能量密度的锂离子电池的需求量增大,作为可反复充电的能量供应源,锂离子电池成为现代信息化社会的必需品。

[0004] 锂离子电池的充电特性及/或放电特性根据电池的充电环境及/或电池的放电环境而变动。例如,已知锂离子电池的放电容量根据放电时的温度而变化。

[0005] 因此,需要即使在低温环境下也具有良好电池特性的锂离子电池(例如,参照专利文献1)。

[0006] 另外,作为图像处理软件,例如已知ImageJ(非专利文献1至非专利文献3)。通过使用该软件,例如可以分析正极活性物质的形状。

[先行技术文献]

[专利文献]

[0007] [专利文献1]日本专利申请公开第2015-026608号公报

[非专利文献]

[0008] [非专利文献1]Rasband,W.S.,ImageJ,U.S.National Institutes of Health,Bethesda,Maryland,USA,<http://rsb.info.nih.gov/ij/>,1997-2012.

[非专利文献2]Schneider,C.A.,Rasband,W.S.,Eliceiri,K.W.”NIH Image to ImageJ:25years of image analysis”.Nature Methods9,671-675,2012.

[非专利文献3]Abramoff,M.D.,Magelhaes,P.J.,Ram,S.J.”Image Processing with ImageJ”.Biophotonics International,volume11,issue 7,pp.36-42,2004.

发明内容

发明所要解决的技术问题

[0009] 专利文献1记载出通过使用专利文献1所记载的非水溶剂可以实现即使在低温环境下(例如0℃以下)也可以工作的锂离子电池。然而,即使是专利文献1所记载的锂离子电池,也很难说在低温环境下放电时其放电容量大,因此期待进一步的改善。

[0010] 另外,为了实现在低温环境下也能够工作的锂离子电池,不仅需要开发非水溶剂(电解质),还需要开发适用于低温环境下也能够工作的锂离子电池的正极及负极。更具体而言,正极被要求开发适用于低温环境下也能够工作的锂离子电池的正极活性物质。

[0011] 本发明的一个方式的目的之一是提供一种可用于低温环境下也具有良好的放电特性的锂离子电池的正极活性物质。具体而言,本发明的一个方式的目的之一是提供一种可用于即使在低温环境下进行放电也具有大放电容量及/或大放电能量密度的锂离子电池的正极活性物质。

[0012] 注意,在本说明书等中,“低温环境下”是指0℃以下。并且,在本说明书等中,当记载为“低温环境下”时,可以选择0℃以下的任意温度。例如,在本说明书等中,当记载为“低温环境下”时,可以选择0℃以下、-10℃以下、-20℃以下、-30℃以下、-40℃以下、-50℃以下、-60℃以下、-80℃以下及-100℃以下中的一个。

[0013] 另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种在低温环境下也具有良好的放电特性的锂离子电池。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种在低温环境下也具有良好的充电特性的锂离子电池。

[0014] 具体而言,本发明的一个方式的目的之一是提供一种如下锂离子电池:即使在低温环境下(例如为0℃以下、-10℃、-20℃以下,优选为-30℃以下,更优选为-40℃以下,进一步优选为-50℃以下,最优选为-60℃以下)放电,放电容量及/或放电能量密度也大。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种如下锂离子电池:相对于以25℃进行放电时的放电容量值,在低温环境下(例如0℃以下、-10℃、-20℃以下,优选为-30℃以下,更优选为-40℃以下,进一步优选为-50℃以下,最优选为-60℃以下)放电时的放电容量值的减少率少。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种如下锂离子电池:相对于以25℃进行放电时的放电能量密度值,在低温环境下(例如0℃以下、-10℃、-20℃以下,优选为-30℃以下,更优选为-40℃以下,进一步优选为-50℃以下,最优选为-60℃以下)放电时的放电能量密度值的减少率少。

[0015] 另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种充电电压高的二次电池。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种安全性或可靠性高的二次电池。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种劣化少的二次电池。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种长寿命的二次电池。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种新颖的二次电池。

[0016] 此外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种新颖的物质、活性物质、蓄电装置或它们的制造方法。

[0017] 注意,这些目的的记载不妨碍其他目的的存在。本发明的一个方式并不需要解决所有上述目的。另外,可以从本说明书、附图、权利要求书等的记载中抽取上述目的以外的目的。

解决技术问题的手段

[0018] 本发明的一个方式是一种包含钴、氧、镁、铝及镍的正极活性物质,作为正极活性物质的粒径,中值粒径为1 μm 以上且12 μm 以下,正极活性物质在表层部中包含镁及铝,表层部为距正极活性物质的表面50nm以内的区域,在进行深度方向的EDX线分析时,正极活性物质包括镁分布于比铝更靠近正极活性物质的表面一侧的区域。

[0019] 在上述结构中,优选的是,正极活性物质具有属于空间群R-3m的层状岩盐型晶体结构,表层部包括具有平行于晶体结构的(001)面的表面的基区(basal region)及在与(001)面交叉的方向上具有表面的端区(edge region),在进行深度方向的EDX线分析时,正极活性物质在端区中包括镁的分布与镍的分布重叠的区域。

[0020] 在上述结构中,有时基区实际上不包含镍。

[0021] 在上述任意结构中,优选的是,在对正极活性物质进行XPS分析时,相对于钴的原子数的镁的原子数(Mg/Co)为0.400以上且1.500以下,相对于钴的原子数的镍的原子数(Ni/Co)为0.050以上且0.150以下。

[0022] 在上述结构中,优选的是,正极活性物质包含氟,在对正极活性物质进行XPS分析时,相对于钴的原子数的氟的原子数(F/Co)为0.100以上且1.000以下。

[0023] 另外,本发明的一个方式是一种锂离子电池,该锂离子电池包括包含上述任意结构所述的正极活性物质的正极以及电解质,电解质包含六氟磷酸锂、碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯及碳酸二甲酯。

[0024] 在上述锂离子电池中,优选的是,在电解质中的碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯及碳酸二甲酯的总含量的体积为100vol%时,碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯及碳酸二甲酯的体积比为x:y:100-x-y(注意,5≤x≤35且0<y<65)。

[0025] 在上述锂离子电池中,优选的是,相对于碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯及碳酸二甲酯的总含量的体积,电解质包含0.5mol/L以上且1.5mol/L以下的六氟磷酸锂。

[0026] 另外,本发明的一个方式是一种包括上述锂离子电池的电子设备。

[0027] 另外,本发明的一个方式是一种包括上述锂离子电池的车辆。

发明效果

[0028] 根据本发明的一个方式,可以提供一种可用于低温环境下也具有良好的放电特性的锂离子电池的正极活性物质。具体而言,根据本发明的一个方式,可以提供一种可用于即便在低温环境下进行放电也具有大放电容量及/或大放电能量密度的锂离子电池的正极活性物质。

[0029] 另外,根据本发明的一个方式,可以提供一种如下锂离子电池:即使以低温环境下(例如为0℃以下、-10℃、-20℃以下,优选为-30℃以下,更优选为-40℃以下,进一步优选为-50℃以下,最优选为-60℃以下)的温度放电,放电容量及/或放电能量密度也大。另外,根据本发明的一个方式,可以提供一种如下锂离子电池:相对于以25℃进行放电时的放电容量值,在低温环境下(例如0℃以下、-10℃、-20℃以下,优选为-30℃以下,更优选为-40℃以下,进一步优选为-50℃以下,最优选为-60℃以下)放电时的放电容量值的减少率少。另外,根据本发明的一个方式,可以提供一种如下锂离子电池:相对于以25℃进行放电时的放电能量密度值,在低温环境下(例如0℃以下、-10℃、-20℃以下,优选为-30℃以下,更优选为-40℃以下,进一步优选为-50℃以下,最优选为-60℃以下)放电时的放电能量密度值的减少率少。

[0030] 另外,根据本发明的一个方式,可以提供一种充电电压高的二次电池。另外,根据本发明的一个方式,可以提供一种安全性或可靠性高的二次电池。另外,根据本发明的一个方式,可以提供一种劣化少的二次电池。另外,根据本发明的一个方式,可以提供一种长寿命的二次电池。另外,根据本发明的一个方式,可以提供一种新颖的二次电池。

[0031] 此外,根据本发明的一个方式,可以提供一种新颖的物质、活性物质、蓄电装置或它们的制造方法。

附图简要说明

[0032] 图1A是说明二次电池的内部结构的截面图,图1B是说明二次电池的正极及电解质的截面图。

图2A及图2B是说明正极活性物质的截面图。

图3A至图3F是说明正极活性物质的截面图。

图4是说明正极活性物质的晶体结构的图。

图5是说明现有的正极活性物质的晶体结构的图。

图6是示出从晶体结构计算的XRD图案的图。

图7是示出从晶体结构计算的XRD图案的图。

图8A至图8D是说明正极活性物质的制造方法的图。

图9是说明正极活性物质的制造方法的图。

图10A至图10C是说明正极活性物质的制造方法的图。

图11A至图11D是说明二次电池的正极的例子的截面图。

图12A是硬币型二次电池的分解立体图,图12B是硬币型二次电池的立体图,图12C是其截面立体图。

图13A示出圆筒型二次电池的例子。图13B示出圆筒型二次电池的例子。图13C示出多个圆筒型二次电池的例子。图13D示出包括多个圆筒型二次电池的蓄电系统的例子。

图14A及图14B是说明二次电池的例子,图14C是示出二次电池的内部的样子的图。

图15A至图15C是说明二次电池的例子,图15D是说明二次电池的例子的图。

图16A及图16B是示出二次电池的外观的图。

图17A至图17C是说明二次电池的制造方法的图。

图18A至图18C是示出电池组的结构例子的图。

图19A是示出本发明的一个方式的电池组的立体图,图19B是电池组的方框图,图19C是包括电池组的车辆的方框图。

图20A至图20D是说明运输车辆的一个例子的图。图20E是说明人造卫星的一个例子的图。

图21A及图21B是说明本发明的一个方式的蓄电装置的图。

图22A是示出电动自行车的图,图22B是示出电动自行车的二次电池的图,图22C是说明小型摩托车的图。

图23A至图23D是说明电子设备的一个例子的图。

图24A示出可穿戴设备的例子,图24B示出手表型设备的立体图,图24C是说明手表型设备的侧面的图。

图25A及图25B是示出在实施例1中说明的钴酸锂的粒度分布的图表。

图26A及图26B是样品的SEM图像。

图27A至图27C是说明对正极活性物质的平滑度进行定量化的一个方法的图。

图28A至图28C是说明对正极活性物质的平滑度进行定量化的一个方法的图。

图29A及图29B是示出在实施例2中说明的分温度充放电测试1的放电曲线的图表。

图30是示出在实施例2中说明的分温度充放电测试2的放电曲线的图表。

图31是示出在实施例2中说明的-40℃下的分速率放电容量测试的放电容量的图表。

图32A及图32B是示出在实施例3中说明的充放电循环测试的图表。

图33A及图33B是示出在实施例3中说明的充放电循环测试的图表。

图34A至图34C是示出在实施例3中说明的高电压充电状态的XRD分析的图表。

图35A及图35B是示出在实施例3中说明的STEM-EDX分析的图表。

图36A至图36C是示出在实施例3中说明的STEM-EDX分析的图表。

图37A至图37C是示出在实施例3中说明的STEM-EDX分析的图表。

实施发明的方式

[0033] 适当参照附图说明本实施方式。注意,本发明不限于以下描述。本领域技术人员易于理解的是本发明的模式和细节可在不背离本发明的精神和范围的情况下以各种方式改变。因此,在以下所示的实施方式中,表示本发明的相同组件的附图标记在不同附图中通用。

[0034] 注意,除非特别指出,下述各实施方式及各实施例可适当地与本说明书等记载的实施方式及实施例等组合而实施。

[0035] 在本说明书等中,“电子设备”是指具有蓄电装置的所有装置,具有蓄电装置的电光装置、具有蓄电装置的信息终端装置等都是电子设备。

[0036] 注意,在本说明书等中,“蓄电装置”是指具有蓄电功能的所有元件以及装置。例如,包括锂离子电池等蓄电装置(也称为“二次电池”)、锂离子电容器及双电层电容器等。

[0037] 另外,在本说明书等中,空间群使用国际符号(或Hermann-Mauguin记号)的Short notation表示。另外,使用密勒指数表示结晶面及晶向。在结晶学上,对数字附上上标横线来表示空间群、结晶面及晶向。表示结晶面的各面都以“()”表示。(负数符号)来表示空间群、结晶面及晶向,代替对数字附上上标横线。另外,以“[]”表示示出结晶内的取向的个别方位,以“<>”表示示出所有等价取向的集合方位,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。另外,一般来说,为了容易理解结构,以空间群R-3m表示的三方晶系以六方晶格的复合六方晶格表示,在本说明书等中,在没有特别的说明的情况下,空间群R-3m也以复合六方晶格表示。有时作为密勒指数除了(hk1)以外还使用(hki1)。在此,i为-(h+k)。

[0038] 此外,有时以h、k、i、l表示1以上的任意整数。例如,(001)包括(001)、(003)以及(006)。

[0039] 此外,晶体结构的空间群通过XRD、电子衍射、中子衍射等识别。因此,在本说明书等中,属于某种空间群或者是空间群意味着被识别为某种空间群。

[0040] 在本说明书等中,正极活性物质的理论容量是指正极活性物质中的能够插入脱离的锂全部脱离时的电量。例如,LiCoO₂的理论容量为274mAh/g,LiNiO₂的理论容量为275mAh/g,LiMn₂O₄的理论容量为148mAh/g。

[0041] 另外,可以以组成式中的 x ,例如以 Li_xCoO_2 中的 x (锂位置的Li的占有率)表示正极活性物质中残留的能够插入和脱离的锂量。在是二次电池中的正极活性物质的情况下, $x = (\text{理论容量} - \text{充电容量}) / \text{理论容量}$ 。例如,在对将 LiCoO_2 用于正极活性物质的二次电池进行充电至 219.2mAh/g 时,可以说 $\text{Li}_{0.2}\text{CoO}_2$ 或者 $x = 0.2$ 。 Li_xCoO_2 中的 x 较小的状态例如是指 $x \leq 0.24$,当考虑用作二次电池的正极活性物质时的实际范围时,例如是指 $0.1 < x \leq 0.24$ 。

[0042] 在钴酸锂大致满足化学计量比时,为 LiCoO_2 且 $x = 1$ 。另外,放电结束的二次电池中的钴酸锂也可以说是 LiCoO_2 且 $x = 1$ 。另外,一般来说,使用 LiCoO_2 的锂离子电池的放电电压在达到 2.5V 之前急剧下降。因此,在本说明书等中,例如以 100mA/g 以下的电流达到电压为 2.5V (对电极为锂)的状态被看作放电结束的状态, $x = 1$ 。因此,例如为了得到 $x = 0.2$ 时的钴酸锂,从放电结束的状态进行 219.2mAh/g 的充电即可。

[0043] 用于算出 Li_xCoO_2 中的 x 的充电容量及/或放电容量优选以没有短路及/或电解质的分解影响或者短路及/或电解质的分解影响少的条件测量。例如,发生可能是短路的电压的急剧变化的二次电池的数据优选不被用于 x 的算出。

[0044] 此外,当阴离子的配置大致接近立方最紧密堆积时,可以将其视为立方最紧密堆积。立方最紧密堆积的阴离子配置是指如下状态:在填充在第一层中的阴离子的空隙上配置有第二层的阴离子,并且在第二层的阴离子的空隙正上而不在第一层的阴离子正上配置有第三层的阴离子。因此,阴离子也可以不严格地为立方晶格。此外,实际上结晶都具有缺陷,所以分析结果也可以不基于理论。例如,也可以在电子衍射图案或透射电子显微镜(TEM)图像等的快速傅里叶变换(FFT)图案中与理论上的位置略微不同的位置上出现斑点。例如,在与理论上的位置之间的方位之差为 5° 以下或 2.5° 以下时可以说具有立方最紧密堆积结构。

[0045] 另外,在本说明书等中,“包含锂及过渡金属的复合氧化物所具有的层状岩盐型晶体结构”是指如下晶体结构:具有阳离子和阴离子交替排列的岩盐型离子排列,过渡金属和锂有规律地排列而形成二维平面,因此其中锂可以二维扩散。另外,也可以包括阳离子或阴离子的空位等缺陷。严格而言,层状岩盐型晶体结构有时为岩盐型晶体的晶格变形而成的结构。

[0046] 在本说明书等中,“岩盐型晶体结构”是指其中阳离子和阴离子交替排列的结构。另外,也可以包括阳离子或阴离子的空位。

[0047] 在本说明书等中,“均质”是指在包含多个元素(例如A、B、C)的固体中某个元素(例如A)在特定区域中具有相同特征而分布的现象。具体而言,特定区域间的元素浓度可以实质上相同。例如,特定区域的元素浓度之差在 10% 以内即可。特定区域例如可以为表层部、表面、凸部、凹部、内部等。

[0048] 在本说明书等中,“偏析”是指在包含多个元素(例如A、B、C)的固体中某个元素(例如B)在空间上不均匀地分布的现象。或者,是指某个元素的浓度与其他元素的浓度不同。偏析与不均匀地分布、析出、不均匀、偏差及混合有浓度高的区域或浓度低的区域等同义。

[0049] 在本说明书等中,活性物质等的粒子的“表层部”例如是指从表面向内部 50nm 以内,更优选为 35nm 以内,进一步优选为 20nm 以内,最优选为 10nm 以内的区域。此外,因裂口或裂缝而产生的面可以被看作表面。此外,在本说明书等中,有时将比表层部更深的区域称为“内部”。另外,本说明书等中,“晶界”例如是指如下部分:粒子粘合在一起的部分;粒子内部

(包括中央部) 结晶取向发生变化的部分; 包含较多缺陷的部分; 结晶结构杂乱的部分; 等。另外, 晶界也可以说是面缺陷的一种。另外, “晶界附近” 是指距晶界20nm以内、优选为10nm以内的区域。在本说明书等中, “粒子” 不局限于球形(截面形状为圆形), 各粒子的截面形状也可以为椭圆形、长方形、梯形、三角形、角部呈弧形的四角形、非对称的形状等, 并且各粒子也可以为无定形。

[0050] 另外, 在以下实施方式等说明正极活性物质的单个粒子的特征时, 并不需要所有粒子都具有该特征。例如, 只要无规律地选择的三个以上的正极活性物质粒子中的50%以上, 优选为70%以上, 更优选为90%以上具有该特征, 就可以说具有充分提高正极活性物质及包括正极活性物质的二次电池的特性的效果。

[0051] (实施方式1)

在本实施方式中, 说明在低温环境下也具有良好的充电特性及放电特性的锂离子电池。

[0052] [锂离子电池]

本发明的一个方式的锂离子电池包括正极、负极及电解质。当电解质包含电解液时, 在正极与负极之间包括隔离体。此外, 也可以包括覆盖正极、负极及电解质的周围的至少一部分的外包装体。

[0053] 在本实施方式中, 聚焦于锂离子电池的结构而进行说明, 该结构是为了实现即使在低温环境下(例如0℃以下、-10℃、-20℃以下, 优选为-30℃以下, 更优选为-40℃以下, 进一步优选为-50℃以下, 最优选为-60℃以下) 也具有良好的放电特性的锂离子电池及/或即使在低温环境下也具有良好的充电特性的锂离子电池所需要的结构。具体而言, 以包含在正极中的正极活性物质以及电解质为中心进行说明。在实施方式2中说明锂离子电池所包含的正极活性物质的制造方法, 在实施方式3中说明本发明的一个方式的锂离子电池的其他结构的详细内容。

[0054] 图1A是说明锂离子电池10的内部结构的截面示意图。锂离子电池10包括正极11、负极12及隔离体13。正极11包括正极集流体21及正极集流体21上的正极活性物质层22, 负极12包括负极集流体31及负极活性物质层32。如图所示, 正极活性物质层22与负极活性物质层32隔着隔离体13相对。另外, 虽然在图1A中未图示, 但是锂离子电池10在正极活性物质层22所包括的空隙、隔离体13所包括的空隙及负极活性物质层32所包括的空隙中包含电解质。

[0055] 注意, 虽然图1A示出一个正极11、一个负极12及一个隔离体13, 但是本发明的一个方式的锂离子电池不局限于该结构。可以采用包括两个正极11、两个负极12及两个隔离体13的结构, 也可以层叠两个以上的正极11、两个以上的负极12及两个以上的隔离体13。此外, 也可以采用卷绕型结构而不采用图1A所示的叠层型结构。

[0056] 图1B是图1A中的以虚线围绕的部分A的放大图。

[0057] 正极活性物质层22包括正极活性物质100及导电材料41。另外, 虽然未图示, 但是也可以除了正极活性物质100及导电材料41以外还包括粘合剂。

[0058] 另外, 如图所示, 优选正极活性物质层22所包括的空隙被电解质51填满。例如, 优选正极活性物质层22所包括的空隙的60%以上被电解质51填满, 更优选空隙的70%以上被填满, 更优选空隙的80%以上被填满, 更优选空隙的90%以上被填满, 更优选空隙的95%以

上被填满,最优选空隙的99%以上被填满。注意,正极活性物质层22所包括的空隙是指正极活性物质层22中的固体成分(正极活性物质、导电材料等)以外的区域。

[0059] 另外,虽然省略详细说明,但是与上述正极活性物质层22的说明同样,优选负极活性物质层32所包括的空隙也被电解质51填满。例如,优选负极活性物质层32所包括的空隙的60%以上被电解质51填满,更优选空隙的70%以上被填满,更优选空隙的80%以上被填满,更优选空隙的90%以上被填满,更优选空隙的95%以上被填满,最优选空隙的99%以上被填满。注意,负极活性物质层32所包括的空隙是指负极活性物质层32中的固体成分(负极活性物质、导电材料等)以外的区域。

[0060] 如此,通过使正极活性物质层22及负极活性物质层32内部各处被电解质51填满,可以扩大正极活性物质及负极活性物质与电解质接触的区域。就是说,可以实现低温环境下的充电特性及放电特性良好的锂离子电池。

[0061] 另外,在低温环境的充电中,使锂离子从正极活性物质脱离时的势垒有变高的倾向。就是说,可以说充电环境的温度越低,使锂离子从正极活性物质脱离所需的过电压越大。也就是说,在低温环境的充电中,正极活性物质有可能暴露于高电压(相对于锂电位的高电位)。换言之,在低温环境的充电中,在正极活性物质不暴露于高电压的情况下,充电容量有可能下降。

[0062] 因此,作为在低温环境下也具有优异的充电特性及放电特性的锂离子电池所包含的正极活性物质,优选使用能够承受高电压且在低温环境的充电中可得到高充电容量的正极活性物质。

[0063] 另外,作为在低温环境下也具有优异的充电特性及放电特性的锂离子电池所包含的电解质,优选使用在低温环境下(例如,0℃、-10℃、-20℃,优选为-30℃,更优选为-40℃,进一步优选为-50℃,最优选为-60℃)进行充电及/或放电(充放电)时锂离子传导性也优异的材料。

[0064] 以下详细说明作为在低温环境下也具有优异的充电特性及放电特性的锂离子电池优选的正极活性物质及电解质。

[0065] [正极]

正极包括正极活性物质层及正极集流体。正极活性物质层包含正极活性物质,也可以还包含导电材料和粘合剂中的至少一方。

[0066] <正极活性物质>

正极活性物质具有伴随充放电吸收锂离子及释放锂离子的功能。作为本发明的一个方式使用的正极活性物质,可以使用即使在高充电电压(以下也记为“高充电电压”)下伴随低温环境下的充电及/或放电的劣化少的材料(或者电阻增加少的材料)。具体而言,可以使用后述粒径(准确来说,中值粒径(D50))为12 μm 以下(优选为10.5 μm 以下,更优选为8 μm 以下)的正极活性物质(复合氧化物)。该正极活性物质包含添加元素X、添加元素Y和添加元素Z中的任一个或多个。将在<含有元素>中对添加元素X、添加元素Y及添加元素Z进行详细说明。

[0067] 在正极活性物质的粒径过小时,有时不容易进行制造正极时的涂敷。另外,在正极活性物质的粒径过小时,有可能导致表面积过大而正极活性物质表面与电解质过度反应。或者,在正极活性物质的粒径过小时,需要混合大量用作粒子间的导电路径的导电材料,这

可能导致容量下降。因此,正极活性物质的粒径(中值粒径(D50))优选为 $1\mu\text{m}$ 以上。另外,作为正极活性物质的粒径,即使是最小粒子,其粒径也优选为 100nm 以上。另外,在正极活性物质的粒径大于后述的活性物质层的厚度的情况下,不能提高活性物质层的粒子密度,所以即使是最大粒子,其粒径也优选为 $50\mu\text{m}$ 以下。

[0068] 粒径可以通过利用激光衍射及散射法的粒度分布仪等进行测量。D50是指在粒度分布测量结果中粒度分布曲线的累积量占50%时的粒径。粒子尺寸的测量不局限于激光衍射式粒度分布测量,也可以通过SEM(Scanning Electron Microscope:扫描型电子显微镜)或TEM(Transmission Electron Microscope:透射电子显微镜)等的分析测量粒子截面的长径。另外,作为通过SEM或TEM等的分析测量D50的方法,例如,测量20个以上的粒子并制作出累计粒子量曲线,将其累计量占50%时的粒径定义为D50。

[0069] 在本说明书等中,在没有特别的说明的情况下,“充电电压”以锂金属的电位为基准表示。在本说明书等中,“高充电电压”例如是指 4.5V 以上的充电电压,优选为 4.55V 以上,更优选为 4.6V 以上、 4.65V 以上或 4.7V 以上的高电压充电,由此 Li_xCoO_2 中的 x 较小的状态,例如 $0.1 < x \leq 0.24$ 。另外,正极活性物质只要是即使使用高充电电压其伴随充放电的劣化也少的材料,就可以使用粒径及/或组成不同的两种以上的材料。在本说明书等中,“组成不同”不仅包括材料所包含的元素的不同的情况,而且还包括虽然材料所包含的元素的不同的结构相同但是所包含的元素的不同的比例不同的情况。

[0070] 注意,如上所述,在本说明书等中,在以负极是锂金属为基准时,“高充电电压”是指电位为 4.5V 以上,但是在以负极是碳材料(例如石墨)时,将电位为 4.4V 以上称为“高充电电压”。具体而言,在作为负极使用锂金属的半电池的情况下,将 4.5V 以上的充电电压称为高充电电压,而在作为负极使用碳材料(例如石墨)的全电池的情况下,将 4.4V 以上的充电电压称为高充电电压。

[0071] 即使在高充电电压下,通过将伴随低温环境下(例如 0°C 、 -10°C 、 -20°C ,优选为 -30°C ,更优选为 -40°C ,进一步优选为 -50°C ,最优选为 -60°C)下的充放电的劣化少的材料(或者电阻增加少的材料)用作正极活性物质,可以实现即使在低温环境下的温度下放电容量也大的锂离子电池。另外,可以实现低温环境下(例如 0°C 、 -10°C 、 -20°C ,优选为 -30°C ,更优选为 -40°C ,进一步优选为 -50°C ,最优选为 -60°C)下的放电容量的值与 20°C 下的放电容量的值相比为50%以上(优选为60%以上,更优选为70%以上,进一步优选为80%以上,最优选为90%以上)的锂离子电池。注意,上述数值是在低温环境下进行充电及放电的双方时的数值,低温环境下的充电及放电和 20°C 下的充电及放电的测量条件除了温度(以下在本说明书等中有时被称为“充放电温度”)以外相同。

[0072] 更具体而言,相对于在 20°C 下进行充电及放电时的放电容量,在 0°C 下进行充电及放电时的放电容量优选为85%以上,更优选为90%以上,进一步优选为95%以上,更进一步优选为98%以上。另外,相对于在 20°C 下进行充电及放电时的放电容量,在 -10°C 下进行充电及放电时的放电容量优选为80%以上,更优选为85%以上,进一步优选为90%以上,更进一步优选为95%以上。另外,相对于在 20°C 下进行充电及放电时的放电容量,在 -20°C 下进行充电及放电时的放电容量优选为75%以上,更优选为80%以上,进一步优选为85%以上,更进一步优选为90%以上。另外,相对于在 20°C 下进行充电及放电时的放电容量,在 -30°C 下进行充电及放电时的放电容量优选为70%以上,更优选为75%以上,进一步优选为80%

以上,更进一步优选为85%以上。另外,相对于在20°C下进行充电及放电时的放电容量,在-40°C下进行充电及放电时的放电容量优选为60%以上,更优选为65%以上,进一步优选为70%以上,更进一步优选为75%以上。另外,作为上述放电的条件,例如可以以0.1C(注意,1C=200mA/g)的电流速率进行放电。

[0073] 另外,可以实现低温环境下(例如0°C、-10°C、-20°C,优选为-30°C,更优选为-40°C,进一步优选为-50°C,最优选为-60°C)下的放电能量密度大的锂离子电池。另外,可以实现低温环境下(例如0°C、-10°C、-20°C,优选为-30°C,更优选为-40°C,进一步优选为-50°C,最优选为-60°C)下的放电能量密度的值与20°C下的放电能量密度的值相比为50%以上(优选为60%以上,更优选为70%以上,进一步优选为80%以上,最优选为90%以上)的锂离子电池。另外,低温环境下的充电及放电与20°C下的充电及放电除了温度以外的测量条件相同。

[0074] 本说明书等所记载的充电时或放电时的温度是指锂离子电池的温度。在各种温度下的电池特性的测量中,例如可以以如下方法进行测量:使用在所希望的温度下稳定的恒温槽,在将测量对象的电池(例如测试用电池或半电池)设置在该恒温槽内后,直到测试电池的温度与恒温槽的温度成为相同程度为止经过充分的时间(例如1小时以上)而开始测量,但是不局限于该方法。

[0075] 参照图2及图3说明高充电电压下的充电以及放电的反复所引起的劣化少的正极活性物质100。

[0076] 图2A及图2B是本发明的一个方式的正极活性物质100的截面图。图3A至图3C示出放大图2B中的A-B附近的图。另外,图3D至图3F示出放大图2B中的C-D附近的图。

[0077] 如图2A所示,正极活性物质100包括表层部100a及内部100b。在上述附图中以虚线表示表层部100a与内部100b的边界。

[0078] 正极活性物质100的表层部100a例如是指从表面向内部50nm以内,优选为从表面向内部35nm以内,更优选为从表面向内部20nm以内,最优选为从表面沿垂直或大致垂直的方向向内部10nm以内的区域。大致垂直是指80°以上且100°以下。因裂纹及/或裂缝而产生的面也可以称作表面。表层部100a与表面附近、表面附近区域或壳同义。

[0079] 另外,正极活性物质中的比表层部100a更深的区域被称为内部100b。内部100b与内部区域或核同义。

[0080] 另外,在正极活性物质100具有空间群R-3m的层状岩盐型晶体结构的情况下,如图2B所示,表层部100a包括端区100a1及基区100a2。注意,在图2A及图2B中,附上(001)的直线表示(001)面。在此,端区100a1具有在与(001)面交叉的方向上露出的表面,将从该表面向内部50nm以内,更优选从该表面向内部35nm以内,进一步优选从该表面向内部20nm以内,最优选从该表面向内部垂直或大致垂直的10nm以内的区域称为端区100a1。注意,在此,“交叉”是指第一面((001)面的垂线与第二面(正极活性物质100的表面)的法线所形成的角度为10度以上且90度以下,更优选为30度以上且90度以下。

[0081] 另外,基区100a2具有平行于(001)面的表面,将从该表面向内部50nm以内,更优选从该表面向内部35nm以内,进一步优选从该表面向内部20nm以内,最优选从该表面向内部垂直或大致垂直的10nm以内的区域称为基区100a2。注意,在此,“平行”是指第一面((001)面的垂线与第二面(正极活性物质100的表面)的法线所形成的角度为0度以上且小于10度,

优选为0度以上且5度以下,更优选为0度以上且2.5度以下。

[0082] 另外,正极活性物质100的表面是指包括上述表层部100a及内部100b的复合氧化物的表面。因此,正极活性物质100不包括:附着有氧化铝(Al_2O_3)等不包含贡献于充放电的锂位置的金属氧化物的物质;在制造正极活性物质之后化学吸附的碳酸盐、羟基等。另外,被附着的金属氧化物例如是指其结晶取向与内部100b的晶体结构不同的金属氧化物。

[0083] 可以利用TEM(Transmission Electron Microscope:透射电子显微镜)图像、STEM(Scanning Transmission Electron Microscope:扫描透射电子显微镜)图像、HAADF-STEM(High-angle Annular Dark Field Scanning TEM:高角度环形暗场)图像、ABF-STEM(Annular Bright-Field Scanning Transmission Electron Microscope:环形明场扫描透射电子显微镜)图像、电子衍射图案等判断两个区域的结晶取向是否大致一致。此外,也可以通过TEM图像的FFT图案及STEM图像等的FFT图案进行判断。另外,可以将X射线衍射(XRD:X-ray Diffraction)、中子衍射等用作判断依据。

[0084] 另外,也不包括附着于正极活性物质100的电解质、电解质的分解物、有机溶剂、粘合剂、导电剂或来源于它们的化合物。

[0085] 正极活性物质100是锂能够插入和脱离的包含过渡金属及氧的化合物,所以将存在有随着锂的插入和脱离而被氧化还原的过渡金属M(例如,Co、Ni、Mn、Fe等)及氧的区域与不存在有过渡金属M及氧的区域的界面称为正极活性物质的表面。另外,也可以将因滑动及/或裂缝而产生的面也称为正极活性物质的表面。在分析正极活性物质时有时用保护膜覆盖表面,但是保护膜不包括在正极活性物质中。作为保护膜,有时使用碳、金属、氧化物、树脂等的单层膜或多层膜。

[0086] <含有元素>

正极活性物质100包含锂、钴、氧及添加元素。或者,正极活性物质100可以包含添加有添加元素的钴酸锂(LiCoO_2)。注意,本发明的一个方式的正极活性物质100具有后述的晶体结构即可。因此,钴酸锂的组成不是严格地限定于 $\text{Li}:\text{Co}:\text{O}=1:1:2$ 。

[0087] 为了在锂离子的插入和脱离中也使电荷保持为中性,锂离子二次电池的正极活性物质优选包含可以被氧化还原的过渡金属。优选的是,本发明的一个方式的正极活性物质100作为进行氧化还原反应的过渡金属主要使用钴。除了钴以外还可以使用选自镍及锰中的一个或两个。在正极活性物质100所包含的过渡金属中钴优选占75atomic%以上,优选占90atomic%以上,更优选占95atomic%以上,此时有很多优点诸如:可以较容易地进行合成:容易处理:具有良好的循环特性;等。

[0088] 另外,与镍酸锂(LiNiO_2)等镍占过渡金属的过半的复合氧化物相比,在正极活性物质100的过渡金属中钴占75atomic%以上,优选占90atomic%以上,更优选占95atomic%以上时, Li_xCoO_2 中的x较小时的稳定性更良好。这是因为钴受到的因姜-泰勒效应而产生的歪斜的影响比镍更小。过渡金属化合物中的姜-泰勒效应强度根据过渡金属的d轨道的电子的数量而不同。镍酸锂等八面体配位的低自旋镍(III)占过渡金属的过半的层状岩盐型复合氧化物受到的姜-泰勒效应的影响很大,由镍和氧的八面体构成的层容易发生歪斜。因此,在充放电循环中晶体结构崩塌的担忧增大。另外,镍离子比钴离子较大且近于锂离子的大小。由此,在镍酸锂等镍占过渡金属的过半的层状岩盐型复合氧化物中,有容易发生镍和锂的阳离子混排的问题。

[0089] 作为正极活性物质100所包含的添加元素,优选使用选自镁、氟、镍、铝、钛、锆、钒、铁、锰、铬、铌、砷、锌、硅、硫、磷、硼、钡、溴和铍中的一个或两个以上。另外,添加元素中的过渡金属的总和优选小于25atomic%,更优选小于10atomic%,进一步优选小于5atomic%。

[0090] 也就是说,作为正极活性物质100,可以使用包含镁的钴酸锂、包含镁及铝的钴酸锂、包含镁、铝及钛的钴酸锂、包含镁及镍的钴酸锂、包含镁、铝及镍的钴酸锂、包含镁及氟的钴酸锂、包含镁、氟及钛的钴酸锂、包含镁、氟及铝的钴酸锂、包含镁、氟、钛及铝的钴酸锂、包含镁、氟及镍的钴酸锂以及包含镁、氟、镍及铝的钴酸锂等中的任一个或多个。

[0091] 另外,也可以说可以作为正极活性物质100将包含钴、氧及镁的正极活性物质、包含钴、氧、镁及铝的正极活性物质、包含钴、氧、镁、铝及钛的正极活性物质、包含钴、氧、镁及镍的正极活性物质、包含钴、氧、镁、铝及镍的正极活性物质、包含钴、氧、镁及氟的正极活性物质、包含钴、氧、镁、氟及钛的正极活性物质、包含钴、氧、镁、氟及铝的正极活性物质、包含钴、氧、镁、氟、钛及铝的正极活性物质、包含钴、氧、镁、氟及镍的正极活性物质以及包含钴、氧、镁、氟、镍及铝的正极活性物质等中的任一个或多个用于锂离子电池。

[0092] 添加元素优选固溶于正极活性物质100。例如在进行STEM-EDX的线分析时,添加元素的检测量增加的深度优选位于比过渡金属M的检测量增加的深度更深,即正极活性物质100的内部一侧。

[0093] 如下所述,由于上述添加元素而正极活性物质100的晶体结构进一步稳定。注意,在本说明书等中,添加元素与混合物、原料的一部分同义。

[0094] 作为添加元素,并不需要包含镁、氟、镍、铝、钛、锆、钒、铁、锰、铬、铌、砷、锌、硅、硫、磷、硼、钡、溴或铍。

[0095] 例如,通过制造实质上不包含锰的正极活性物质100,可以提高上述优点诸如合成较容易,容易进行处理,具有良好的循环特性等。含在正极活性物质100中的锰的重量例如优选为600ppm以下,更优选为100ppm以下。

[0096] 表层部100a是在充电时锂离子最初脱离的区域,也是其锂浓度比内部100b容易降低的区域。另外,也可以说在表层部100a所包含的正极活性物质100的粒子表面的原子中一部分键合被切断。因此,表层部100a容易成为不稳定且晶体结构劣化容易开始的区域。另一方面,只要可以使表层部100a充分稳定,在 Li_xCoO_2 中的x较小比如x为0.24以下的情况下也可以使内部100b的由钴和氧的八面体构成的层状结构不容易崩塌。并且,可以抑制内部100b的由钴和氧的八面体构成的层的偏离。

[0097] 为了使表层部100a具有稳定组成及晶体结构,表层部100a优选包含添加元素,更优选包含多个添加元素。另外,表层部100a的选自添加元素中的一个或两个以上的浓度优选高于内部100b。另外,选自正极活性物质100所包含的添加元素中的一个或两个以上优选具有浓度梯度。另外,更优选的是,在正极活性物质100中按添加元素其分布不同。例如,更优选的是,按添加元素浓度峰的距离表面的深度不同。在此,浓度峰是指表层部100a或距离表面50nm以下的范围的浓度的极大值。

[0098] 说明添加元素的分布。图3A至图3C是放大图2B中的A-B附近的图,是说明正极活性物质100的端区100a1的图。另外,图3D至图3F是放大图2B中的C-D附近的图,是说明正极活性物质100的基区100a2的图。

[0099] 例如,如图3A及图3D中以渐变表示,添加元素的一部分诸如镁、氟、钛、硅、磷、硼、

钙等优选具有从内部100b向表面提高的浓度梯度。将具有这样浓度梯度的添加元素称为添加元素X。

[0100] 如图3B及图3E中以阴影表示,优选的是,其他添加元素诸如铝、锰等具有浓度梯度且在比图3A及图3D所示的添加元素X更深的区域具有浓度峰。浓度峰既可以存在于表层部100a中,又可以存在于比表层部100a更深的区域。例如,优选从表面向内部5nm以上且30nm以下的区域具有峰。将具有这样浓度梯度的添加元素称为添加元素Y。

[0101] 如图3C及图3F中以阴影的有无及阴影的浓度所示,有时其他添加元素诸如镍、钡等虽然明确地存在于端区100a1中,但是实际上不存在于基区100a2中。注意,在此,“明确存在”是指在正极活性物质100的截面STEM-EDX分析中检测出该元素的特性X射线能谱的情况。

[0102] 此外,“实质上不存在”是指在正极活性物质100的截面STEM-EDX分析中检测不出该元素的特性X射线能谱的情况。在此情况下,也称为在STEM-EDX的分析中该元素为检测下限以下。将具有上述分布的添加元素称为添加元素Z。

[0103] 作为添加元素X的一种的镁为二价的,在层状岩盐型晶体结构中,镁离子与层状岩盐型晶体结构中的钴位置相比存在于锂位置是更稳定的,由此容易进入锂位置。在镁以适当的浓度存在于表层部100a的锂位置时,可以容易保持层状岩盐型晶体结构。这是因为存在于锂位置的镁被用作 CoO_2 层之间的支撑物。另外,在存在有镁时,例如在 Li_xCoO_2 中的x为0.24以下的状态下可以抑制镁周围的氧的脱离。另外,可以期待在存在有镁时正极活性物质100密度得到提高。此外,表层部100a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。

[0104] 若镁具有适当的浓度,则对伴随充放电的锂的插入及脱离没有负面影响,所以可以受到上述优点。然而,过剩镁有可能对锂的插入及脱离有负面影响。并且,有时贡献于晶体结构稳定化的效果变小。这是因为镁不但进入锂位置而且还进入钴位置的缘故。并且,也有如下担忧:不取代于锂位置或钴位置的过多的镁化合物(例如,氧化物或氟化物等)偏析在正极活性物质表面上等而成为二次电池的电阻成分。另外,正极活性物质的镁浓度的增高有时使得正极活性物质的放电容量变少。这是因为过剩镁进入锂位置而贡献于充放电的锂量减少。

[0105] 因此,优选在正极活性物质100整体中包含适量的镁。例如,镁的原子数优选为钴的原子数的0.001倍以上且0.1倍以下,更优选大于0.01倍且小于0.04倍,进一步优选为0.02倍左右。在此,在正极活性物质100整体中的镁量例如既可以为利用GD-MS、ICP-MS等对正极活性物质100的所有元素进行分析的值,又可以为根据正极活性物质100的制造过程中的原料的配合值的值。

[0106] 另外,添加元素Y之一的铝有可能存在于层状岩盐型晶体结构中的钴位置。铝为三价典型元素且价数不变化,所以在充放电中铝周围的锂不容易移动。因此,铝及其周围的锂被用作柱子而抑制晶体结构的变化。另外,铝具有抑制周围钴的溶出而提高连续充电耐性的效果。另外,Al-O键比Co-O键强,所以可以抑制铝周围的氧脱离。通过上述效果,热稳定性得到提高。因此,在作为添加元素包含铝时可以提高将正极活性物质100用于二次电池时的安全性。另外,可以实现反复进行充放电也不容易导致晶体结构崩塌的正极活性物质100。

[0107] 另一方面,在铝量过多时有可能对锂的插入及脱离带来负面影响。

[0108] 因此,优选在正极活性物质100整体中包含适量的铝。例如,正极活性物质100整体中的铝的原子数优选为钴的原子数的0.05%以上且4%以下,更优选为0.1%以上且2%以下,进一步优选为0.3%以上且1.5%以下。或者,优选为0.05%以上且2%以下。或者,优选为0.1%以上且4%以下。这里所示的正极活性物质100整体中的量例如既可为使用GD-MS、ICP-MS等对正极活性物质100整体进行了元素分析的值又可为根据正极活性物质100的制造过程中的原料混合的值而得到的。

[0109] 另外,添加元素Z之一的镍有可能存在于钴位置或锂位置。在镍存在于钴位置时,与钴相比氧化还原电位降低而放电容量增加,所以是优选的。

[0110] 另外,在镍存在于锂位置时,由钴和氧的八面体构成的层状结构的偏离得到抑制。另外,通过充放电而发生的体积变化也得到抑制。另外,弹性模量提高,即变硬。这是因为存在于锂位置的镍也被用作 CoO_2 层之间的支撑物。因此,可以期待尤其在 45°C 以上的高温下进行充电的状态下晶体结构更稳定,所以是优选的。

[0111] 另一方面,在镍量过多时姜-泰勒效应带来的歪斜的影响增大,所以不是优选的。另外,在镍量过多时有时对锂的插入及脱离带来负面影响。

[0112] 因此,优选在正极活性物质100整体中包含适量的镍。例如,正极活性物质100所包含的镍的原子数优选超过钴的原子数的0%且为7.5%以下,更优选为0.05%以上且4%以下,进一步优选为0.1%以上且2%以下,更进一步优选为0.2%以上且1%以下。或者,优选超过0%且为4%以下。或者,优选超过0%且为2%以下。或者,优选为0.05%以上且7.5%以下。或者,优选为0.05%以上且2%以下。或者,优选为0.1%以上且7.5%以下。或者,优选为0.1%以上且4%以下。这里所示的镍量例如既可为使用GD-MS、ICP-MS等对正极活性物质整体进行了元素分析的值又可为根据正极活性物质的制造过程中的原料混合的值而得到的。

[0113] 另外,添加元素X之一的氟是一价的阴离子,在表层部100a中氧的一部分被取代为氟时,锂脱离能量减少。这是因为伴随着锂脱离的钴离子的化合价变化根据氟的有无不同,例如在不包含氟的情况下从三价变化为四价,在包含氟的情况下从二价变化为三价,并且氧化还原电位不同。因此,在正极活性物质100的表层部100a中氧的一部分被取代为氟时,可以说顺利地发生氟附近的锂离子的脱离及插入。所以,在将正极活性物质100用于二次电池时可以提高充放电特性、大电流特性等。另外,通过在包括与电解液接触的部分的表面的表层部100a中存在有氟,可以有效地提高对氢氟酸的抗腐蚀性。另外,如下面实施方式所示,在氟化锂等氟化物的熔点低于其他添加元素源的熔点时,可被用作降低其他添加元素源的熔点的熔剂(也被称为助溶剂)。

[0114] 另外,可知添加元素X之一的钛氧化物具有超亲水性。因此,通过制造在表层部100a中包含钛氧化物的正极活性物质100,有时对极性高的溶剂具有良好的润湿性。在制造二次电池时正极活性物质100与极性较高的电解液的界面的接触良好,而有时可以抑制内部电阻的上升。

[0115] 另外,如图3A及图3C所示,在表层部100a同时包含镁和镍时,有可能二价镍更稳定地存在于二价的镁附近。因此,在 Li_xCoO_2 中的x较小的状态下也镁的溶出得到抑制。由此,镁和镍贡献于表层部100a的稳定化。

[0116] 另外,在同时包含添加元素X、添加元素Y及添加元素Z等分布不同的添加元素时,可以使更宽区域的晶体结构稳定化,所以是优选的。例如,在正极活性物质100同时包含添

加元素X之一的镁、添加元素Y之一的铝及添加元素Z之一的镍时,与只包括添加元素X、添加元素Y和添加元素Z中的任一个或任两个的情况相比,可以使更宽区域的晶体结构稳定化。如此,在正极活性物质100同时包含添加元素X、添加元素Y和添加元素Z的情况下,镁等添加元素X及镍等添加元素Z可以使表面充分稳定化,所以在表面中并不需要铝等添加元素Y。反而,铝优选广泛地分布于更深区域。在距离表面1nm以上且25nm以下的深度的区域中优选连续地检测出铝。在广泛地分布于距离表面0nm以上且50nm以下的深度的区域,优选为距离表面1nm以上且50nm以内的深度的区域时,可以使更宽区域的晶体结构稳定化,所以是优选的。

[0117] 另外,如图3C及图3F所示,在端区100a1中包含较多的添加元素Z(也称为优先包含、选择性包含等)时,在锂离子电池的充电及放电时锂离子进出正极活性物质100的端区100a1的晶体结构的稳定性得到提高,所以是优选的。另外,在添加元素Z具有上述分布的情况下,例如在正极活性物质100为钴酸锂时,可以尽量抑制加入添加元素Z所导致的放电电压的下降或放电容量的下降等影响,所以是优选的。

[0118] 在如上所述那样包含多个添加元素时,各添加元素起到增效作用而贡献于表层部100a进一步稳定化。尤其是,在包含镁、镍及铝时实现稳定组成及晶体结构的效果高,所以是优选的。其中,在正极活性物质100的表层部100a中,优选具有镁分布在比铝更靠近表面一侧的区域。此外,最优选的是,除了上述镁及铝分布的区域以外,还在正极活性物质100的表层部100a中的端区100a1中具有镍分布和镁分布重叠的区域。

[0119] <晶体结构>

<Li_xCoO₂中的x为1的情况>

优选的是,本发明的一个方式的正极活性物质100在处于放电状态,即在Li_xCoO₂中的x=1的情况下具有属于空间群R-3m的层状岩盐型晶体结构。层状岩盐型复合氧化物的放电容量高且具有二维性的锂离子的扩散路径,适于锂离子的插入/脱离反应,作为二次电池的正极活性物质很优良。因此,尤其是占正极活性物质100的体积的大部分的内部100b优选具有层状岩盐型晶体结构。

[0120] 另一方面,本发明的一个方式的正极活性物质100的表层部100a优选即使因充电而从正极活性物质100脱离锂也加强内部100b的由过渡金属M和氧的八面体构成的层状结构免得该层状结构崩塌。或者,表层部100a优选被用作正极活性物质100的阻挡膜。或者,正极活性物质100的外周部的表层部100a优选加强正极活性物质100。在此,加强是指抑制氧的脱离等正极活性物质100的表层部100a及内部100b的结构变化及/或者抑制电解质在正极活性物质100表面被氧化分解。

[0121] 因此,表层部100a优选具有与内部100b不同的晶体结构。另外,表层部100a的室温(25℃)下的组成及晶体结构优选比内部100b稳定。例如,本发明的一个方式的正极活性物质100的表层部100a的至少一部分优选具有岩盐型晶体结构。或者,表层部100a优选具有层状岩盐型晶体结构和岩盐型晶体结构的双方。或者,表层部100a优选呈层状岩盐型和岩盐型晶体结构的双方的特征。

[0122] 另外,添加元素A的一部分,尤其是镁、镍及铝的表层部100a中的浓度优选高于内部100b中的浓度,但是它们优选还在内部100b无规律且少量地存在。在镁及铝以适当的浓度存在于内部100b的锂位置时,与上述同样地具有容易保持层状岩盐型晶体结构等效果。

另外,在镍以适当的浓度存在于内部100b时,与上述同样,由过渡金属M和氧的八面体构成的层状结构的偏离得到抑制。另外,在同时包含镁和镍的情况下,二价镁也有可能更稳定地存在于二价镍附近,所以可以期待抑制镁的溶出的增效作用。

[0123] 另外,优选起因于上述添加元素A的浓度梯度而晶体结构从内部100b向表面连续地变化。或者,优选的是,表层部100a和内部100b的结晶取向大致一致。

[0124] 例如,优选的是,晶体结构从呈层状岩盐型的内部100b向呈岩盐型或者具有岩盐型和层状岩盐型的双方特征的表面及表层部100a连续地变化。或者,优选的是,呈岩盐型或者具有岩盐型和层状岩盐型的双方的特征的表层部100a与呈层状岩盐型的内部100b的结晶的取向大致一致。

[0125] 另外,在本说明书等中,包含锂及钴等过渡金属M的复合氧化物所具有的属于空间群R-3m的层状岩盐型晶体结构是指如下晶体结构:具有阳离子和阴离子交替排列的岩盐型离子排列,过渡金属M和锂有规律地排列而形成二维平面,因此其中锂可以二维扩散。另外,也可以包括阳离子或阴离子的空位等缺陷。严格而言,层状岩盐型晶体结构有时为岩盐型结晶的晶格变形而成的结构。

[0126] 另外,岩盐型晶体结构具有空间群Fm-3m等立方晶系晶体结构,其中阳离子及阴离子交替排列。另外,也可以包括阳离子或阴离子的空位。

[0127] 另外,可以利用电子衍射、TEM图像、截面STEM图像等判断是否具有层状岩盐型晶体结构和岩盐型晶体结构的双方的特征。

[0128] 岩盐型晶体结构的阳离子的位置没有区别,但是在层状岩盐型晶体结构中,有两种阳离子的位置,一种为锂占据大部分的位置而另一种为过渡金属M占据的位置。岩盐型和层状岩盐型都具有阳离子的二维平面和阴离子的二维平面交替地排列的叠层结构。在对于形成上述二维平面的结晶面的电子衍射图像的亮点中,在以中心的斑点(透过斑点)为原点000时,离中心斑点最近的亮点例如为:理想状态的岩盐型晶体结构的(111)面的亮点或者理想状态的层状岩盐型晶体结构的(003)面的亮点。例如,在比较岩盐型MgO及层状岩盐型LiCoO₂的电子衍射图像时,LiCoO₂的(003)面的亮点被观察在MgO的(111)面的亮点的距离的一半左右的距离的位置。因此,例如在分析区域中包括岩盐型MgO、层状岩盐型LiCoO₂的两个相的情况下,在电子衍射图像中存在有较强亮度的亮点、较弱亮度的亮点交替地排列的面方位。岩盐型与层状岩盐型共通的亮点的亮度高,只在层状岩盐型中发生的亮点低。

[0129] 另外,在截面STEM图像等中,在从垂直于c轴的方向观察层状岩盐型晶体结构时,交替地观察到较高亮度的层和较低亮度的层。岩盐型的阳离子的位置没有区别,所以不观察到上述特征。在采用呈岩盐型和层状岩盐型的双方的特征的晶体结构时,在从特定晶体取向观察时,在截面STEM图像等中交替地观察到较高亮度层和较低亮度的层,并且在更低亮度的层,即锂层的一部分存在有其原子序数大于锂的金属。

[0130] 层状岩盐型结晶及岩盐型结晶的阴离子分别形成立方最紧密堆积结构(面心立方格子结构)。可认为后述的03'型结晶的阴离子也形成立方最紧密堆积结构。由此,当层状岩盐型结晶与岩盐型结晶接触时,存在阴离子所构成的立方最紧密堆积结构的取向一致的结晶面。

[0131] 另外,可以如下那样地说明。立方晶的晶体结构的{111}面上的阴离子具有三角晶格。层状岩盐型具有属于空间群R-3m的菱形结构,但是为了易于理解结构,通常以复合六方

晶格表现,层状岩盐型的(0001)面具有六方晶格。立方晶的{111}面的三角晶格具有与层状岩盐型的(0001)面的六方晶格同样的原子排列。两者的晶格具有整合性的状态可以说是立方最紧密堆积结构的取向一致的状态。

[0132] 注意,层状岩盐型结晶及03'型结晶的空间群为R-3m,与岩盐型结晶的空间群Fm-3m(一般的岩盐型结晶的空间群)不同,所以满足上述条件的结晶面的密勒指数在层状岩盐型结晶及03'型结晶与岩盐型结晶之间不同。在本说明书中,有时在层状岩盐型结晶、03'型以及岩盐型结晶中阴离子所形成的立方最紧密堆积结构的取向一致的状态是指结晶取向大致一致的状态。

[0133] <Li_xCoO₂中的x较小的状态>

本发明的一个方式的正极活性物质100因为在放电状态下具有上述添加元素A的分布及/或晶体结构而Li_xCoO₂中的x较小的状态下的晶体结构与现有的正极活性物质不同。注意,在此x较小是指0.1<x≤0.24的情况。

[0134] 使用图4至图7对现有的正极活性物质和本发明的一个方式的正极活性物质100进行比较来说明伴随着Li_xCoO₂中的x的变化的晶体结构的变化。

[0135] 图5示出现有的正极活性物质的晶体结构的变化。图5所示的现有的正极活性物质是并不包含添加元素A的钴酸锂(LiCoO₂)。

[0136] 在图5中,附上R-3m 03表示Li_xCoO₂中的x=1的钴酸锂所具有的晶体结构。在该晶体结构中,锂占据八面体(Octahedral)位置且在晶胞中包括三个CoO₂层。因此,有时该晶体结构被称为03型结构。注意,CoO₂层是指钴配位于六个氧的八面体结构在一个平面上以棱线共享的状态连续的结构。有时该结构被称为由钴和氧的八面体构成的层。

[0137] 另外,已知:现有的钴酸锂在x=0.5左右时的锂的对称性提高而具有单斜晶系的属于空间群P2/m的晶体结构。在该结构中,晶胞包括一个CoO₂层。因此,有时被称为01型结构或单斜晶01型结构。

[0138] x=0时的正极活性物质具有三方晶系的属于空间群P-3m1的晶体结构,并且晶胞也包括一个CoO₂层。由此有时该晶体结构被称为01型结构或三方晶01型结构。另外,有时将三方晶系变换为复合六方晶格而称为六方晶01型。

[0139] 另外,x=0.12左右时的现有的钴酸锂具有属于空间群R-3m的晶体结构。也可以说该结构是如三方晶01型结构那样的CoO₂结构与如属于R-3m 03那样的LiCoO₂结构交替地层叠的结构。由此,有时该晶体结构被称为H1-3型结构。另外,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2倍。但是,在如图5等本说明书中,为了容易与其他晶体结构进行比较,H1-3型结构的c轴为晶胞的1/2。

[0140] 作为H1-3型结构的一个例子,晶胞中的钴和氧的坐标可以由Co(0,0,0.42150±0.00016)、O1(0,0,0.27671±0.00045)、O2(0,0,0.11535±0.00045)表示。O1和O2都是氧原子。例如通过XRD图案进行里特沃尔德分析可以判断使用哪个晶胞表示正极活性物质所具有的晶体结构。此时,采用GOF(goodness of fit:拟合优度)值小的晶胞即可。

[0141] 当反复进行Li_xCoO₂中的x为0.24以下的充电和放电时,现有的钴酸锂的晶体结构在H1-3型结构和放电状态下的属于R-3m 03的结构之间反复变化(即,非平衡相变)。

[0142] 但是,上述两种晶体结构的CoO₂层的偏离较大。如图5中以点线及箭头所示,在H1-3型结构中,CoO₂层大幅度地偏离于放电状态下的属于R-3m 03的结构。这样动态的结构变

化会对晶体结构的稳定性带来不良影响。

[0143] 并且,上述两种晶体结构的体积差也较大。在按相同数量下的钴原子进行比较时,H1-3型结构和放电状态下的R-3m O3型结构的体积差超过3.5%,典型地是3.9%以上。

[0144] 除了上述以外,H1-3型结构所具有的如属于三方晶O1型那样的 CoO_2 层连续的结构不稳定的可能性较高。

[0145] 因此,在反复进行x成为0.24以下的充电以及放电时现有的钴酸锂的晶体结构崩塌。晶体结构的崩塌会引起循环特性的恶化。这是由于晶体结构崩塌造成锂可稳定存在的位置减少,且锂的插入及脱离变得困难的缘故。

[0146] 另一方面,在图4所示的本发明的一个方式的正极活性物质100中, Li_xCoO_2 中的x为1的放电状态和x为0.24以下的状态之间的晶体结构的变化比现有的正极活性物质更少。更具体而言,可以减少x为1的状态和x为0.24以下的状态之间的 CoO_2 层的偏离。另外,可以减少按每个钴原子进行比较时的体积变化。因此,本发明的一个方式的正极活性物质100即使反复进行x成为0.24以下的充电以及放电也不容易导致晶体结构崩塌而可以实现良好的循环特性。另外,本发明的一个方式的正极活性物质100在 Li_xCoO_2 中的x为0.24以下的状态下可具有比现有的正极活性物质更稳定的晶体结构。因此,本发明的一个方式的正极活性物质100在保持 Li_xCoO_2 中的x为0.24以下的状态的情况下不容易发生短路。在此情况下,二次电池的安全性进一步提高,所以是优选的。

[0147] 图4示出在 Li_xCoO_2 中的x为1及0.2左右的各情况下正极活性物质100的内部100b所具有的晶体结构。内部100b占正极活性物质100的体积的大部分且对充放电带来很大影响的部分,所以可以说是 CoO_2 层的偏离及体积的变化带来的影响最大的部分。

[0148] 正极活性物质100在x=1时具有与现有的钴酸锂相同的R-3m O3型结构。

[0149] 然而,在现有的钴酸锂具有H1-3型结构的x为0.24以下,例如为0.2左右或0.12左右的情况下,正极活性物质100具有与上述结构不同的结构的结晶。

[0150] x=0.2左右时的本发明的一个方式的正极活性物质100具有属于三方晶系的属于空间群R-3m的晶体结构。该结构的 CoO_2 层的对称性与O3相同。因此,将该晶体结构称为O3'型结构。在图4中附上R-3mO3'表示该晶体结构。

[0151] O3'型结构的晶胞中的钴及氧的坐标分别可以以 $\text{Co}(0,0,0.5)$ 、 $\text{O}(0,0,x)$ ($0.20 \leq x \leq 0.25$)表示。另外,晶胞的晶格常数为如下:a轴优选为 $2.797 \leq a \leq 2.837 (\times 10^{-1} \text{nm})$,更优选为 $2.807 \leq a \leq 2.827 (\times 10^{-1} \text{nm})$,典型的是 $a = 2.817 (\times 10^{-1} \text{nm})$ 。c轴优选为 $13.681 \leq c \leq 13.881 (\times 10^{-1} \text{nm})$,更优选为 $13.751 \leq c \leq 13.811$,典型的是 $c = 13.781 (\times 10^{-1} \text{nm})$ 。

[0152] 在O3'型结构中,钴、镍、镁等的离子都占配位于六个氧的位置。另外,有时锂等轻元素占配位于四个氧的位置。

[0153] 如图4中以点线表示,放电状态下的R-3m(O3)及O3'型结构之间的 CoO_2 层几乎没有偏离。

[0154] 另外,放电状态下的R-3m(O3)型结构和O3'型结构的按相同数量下的钴原子的体积之差为2.5%以下,更详细地为2.2%以下,典型的是1.8%。

[0155] 如此,在本发明的一个方式的正极活性物质100中,在 Li_xCoO_2 中的x较小时,即较多锂被脱离时的晶体结构的变化与现有的正极活性物质相比得到抑制。另外,按相同数量下的钴原子进行比较时的体积的变化也得到抑制。因此,正极活性物质100的晶体结构即使反

复进行x成为0.24以下的充电及放电也不容易崩塌。因此,正极活性物质100的由充放电循环引起的充放电容量的下降得到抑制。另外,可以稳定地使用与现有的正极活性物质相比更多量的锂,所以正极活性物质100的单位重量及单位体积的放电容量较大。因此,通过使用正极活性物质100,可以制造单位重量及单位体积的放电容量较高的二次电池。

[0156] 另外,确认到正极活性物质100在 Li_xCoO_2 中的x为0.15以上且0.24以下时有时具有03'型结构,并且可认为在x超过0.24且为0.27以下的情况下也具有03'型结构。但是,晶体结构除了 Li_xCoO_2 中的x以外还受到充放电循环次数、充放电电流、温度、电解质等的影响,所以并不局限于上述的x的范围。

[0157] 因此,正极活性物质100在 Li_xCoO_2 中的x超过0.1且为0.24以下时,正极活性物质100的内部100b的整体不需要都具有03'型结构。另外,也可以具有其他晶体结构或者部分具有非晶。

[0158] 正极活性物质100有时在进一步提高充电电压才观察到H1-3型结构。另外,如上所述,晶体结构受到充放电循环次数、充放电电流、温度、电解质等的影响,所以在充电电压更低的情况下,例如即使在以25°C且充电电压为4.5V以上且低于4.6V的条件下,本发明的一个方式的正极活性物质100有时也具有03'型结构。

[0159] 另外,在图4的03'型结构中,锂以相等的概率存在于所有锂位置,但是本发明的一个方式的正极活性物质100不局限于此。也可以集中地存在于一部分的锂位置。例如,也可以具有像图5所示的单斜晶O1型结构($\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$)那样的对称性。锂的分布例如可以通过中子衍射分析。

[0160] 另外,虽然03'型结构在层间无规律地含有锂,但是也可以具有与 CdCl_2 型晶体结构类似的晶体结构。该与 CdCl_2 型晶体结构类似的晶体结构近似于使镍酸锂充电至成为 $\text{Li}_{0.06}\text{NiO}_2$ 的晶体结构,但是纯钴酸锂或含有大量钴的层状岩盐型的正极活性物质通常不具有 CdCl_2 型晶体结构。

[0161] 此外,添加元素A的浓度梯度优选在正极活性物质100的表层部100a的多个区域具有相同梯度。换言之,来源于添加元素A的加强要素优选在表层部100a均质地存在。即便表层部100a的一部分被加强,若存在没有被加强的部分,则应力有可能集中在该部分。当应力集中在正极活性物质100的一部分中时,有可能从该部分发生裂缝等缺陷,由此导致正极活性物质的崩塌及放电容量的下降。

[0162] 注意,并不需要在正极活性物质100的表层部100a中的添加元素A都具有相同的浓度梯度。

[0163] 在此,C-D附近具有属于R-3m的层状岩盐型晶体结构,表面为(001)取向。(001)取向的表面的添加元素A的分布也可以与其他表面不同。例如,与(001)取向以外的表面相比,(001)取向的表面及其表层部100a中的选自添加元素X和添加元素Y中的一个或两个以上的浓度峰的分布也可以限定于距离表面更近的部分中。或者,与其他取向相比,(001)取向的表面及其表层部100a中的选自添加元素X和添加元素Y中的一个或两个以上浓度也可以更低。或者,在(001)取向的表面及其表层部100a中,选自添加元素X和添加元素Y中的一个或两个以上的元素也可以为检测下限以下。

[0164] 在属于R-3m的层状岩盐型晶体结构中,阳离子与(001)面平行地排列。可以说这是由 CoO_2 层及锂层与(001)面平行且交替地层叠的结构。因此,锂离子的扩散路径也与(001)

面平行。

[0165] CoO_2 层较稳定,所以在正极活性物质100的表面为(001)取向时较稳定。锂离子的充放电中的主要扩散路径不露出在(001)面上。

[0166] 另一方面,在(001)取向以外的表面上,锂离子的扩散路径被露出。因此,(001)取向以外的表面及表层部100a是为了保持锂离子的扩散路径很重要的区域,并且是锂离子首先脱离的区域,所以趋于不稳定。因此,为了保持正极活性物质100整体的晶体结构,加强(001)取向以外的表面及表层部100a是非常重要的。

[0167] 因此,在本发明的其他方式的正极活性物质100中,很重要的是,(001)以外的面及其表层部100a中的添加元素A的分布为如图3A及图3C所示那样的分布。另一方面,在(001)面及其表层部100a中,如上所述添加元素A的浓度较可以低,也可以不包含添加元素A。

[0168] 在后面实施方式所示的在制造纯度较高的 LiCoO_2 之后混合添加元素A而进行加热的制造方法中,添加元素A主要经过锂离子的扩散路径扩散。因此,容易使(001)以外的面及其表层部100a中的添加元素A的分布设定为优选的范围内。

[0169] <晶界>

优选的是,本发明的其他方式的正极活性物质100的添加元素A除了上述那样的分布以外,其至少一部分不均匀地分布于晶界及其附近。

[0170] 另外,在本说明书等中,不均匀地分布是指在任意区域中的元素的浓度与其他区域不同。不均匀地分布与偏析、析出、不均一、偏差及混合有浓度高的区域或浓度低的区域等同义。

[0171] 例如,正极活性物质100的晶界及其附近的镁浓度优选高于内部100b的其他区域。另外,优选晶界及其附近的氟浓度高于内部100b的其他区域。另外,晶界及其附近的镍浓度也优选高于内部100b的其他区域。另外,晶界及其附近的铝浓度优选高于内部100b的其他区域。

[0172] 晶界是面缺陷之一种。因此,与表面同样趋于不稳定且容易开始晶体结构的变化。因此,晶界及其附近的添加元素A浓度越高,可以越高效地抑制晶体结构的变化。

[0173] 另外,在晶界及其附近的镁及氟浓度高时,即使在沿着本发明的其他方式的正极活性物质100的晶界产生裂缝的情况下,也在因裂缝而产生的表面附近镁及氟浓度变高。因此也可以提高裂缝产生之后的正极活性物质的对氢氟酸的抗腐蚀性。

[0174] <分析方法>

为了判断某一正极活性物质是否是在 Li_xCoO_2 中的x较小时呈 $\text{O}3'$ 型结构的本发明的其他方式的正极活性物质100,可以将包含 Li_xCoO_2 中的x较小的正极活性物质的正极通过使用XRD、电子衍射、中子衍射、电子自旋共振法(ESR:Electron Spin Resonance)、核磁共振法(NMR)等分析进行判断。

[0175] 尤其是,XRD具有如下优点,所以是优选的:对正极活性物质所具有的钴等过渡金属的对称性可以以高分辨率进行分析;可以比较结晶性的高度与结晶的取向性;可以分析晶格的周期性畸变及晶粒尺寸;在直接测量通过将二次电池拆开而得到的正极时也可以获得足够的精度等。通过XRD,尤其是粉体XRD,可以获得反映了占正极活性物质100的体积的大部分的正极活性物质100内部100b的晶体结构的衍射峰。

[0176] 在通过粉末XRD分析晶粒尺寸时,优选除外加压等对取向带来的影响而进行测量。例如,优选从拆开二次电池而得的正极取出正极活性物质作为粉末样品来进行测量。

[0177] 如上所述,本发明的一个方式的正极活性物质100的特征是:在 Li_xCoO_2 中的x为1时和0.24以下时的晶体结构的变化较少。在以高电压进行充电时,晶体结构的变化较大的晶体结构占50%以上的材料不能耐受高电压的充电及放电的反复,所以不是优选的。

[0178] 注意,有时只靠加入添加元素不能具有03'型结构。例如,即使在包含镁及氟的钴酸锂或包含镁及铝的钴酸锂等同一条件下,根据添加元素的浓度及分布在 Li_xCoO_2 中的x为0.24以下时也有时03'型结构占60%以上或者有时H1-3型结构占50%以上。

[0179] 另外,在x为0.1以下等过小的情况或在充电电压超过4.9V的条件下,在本发明的一个方式的正极活性物质100中也产生H1-3型或三方晶01型结构。因此,为了判断是否是本发明的一个方式的正极活性物质100,需要XRD等晶体结构的分析以及充电容量或充电电压等的信息。

[0180] 但是,有时x较小的状态下的正极活性物质在暴露于空气时晶体结构发生变化。例如,有时从03'型结构变为H1-3型结构。因此,在分析晶体结构时使用的所有样品都优选在氩气氛等惰性气氛中处理。

[0181] 另外,通过利用XPS、能量分散型X射线分析法(EDX:Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)、电子探针显微分析法(EPMA:Electron Probe Microanalysis)等进行分析而可以判断正极活性物质所包含的添加元素的分布是否处于上述那样的状态。

[0182] 另外,表层部100a、晶界等的晶体结构可以对正极活性物质100的截面进行电子衍射等来分析。

[0183] <<充电方法>>

作为用来判断复合氧化物是否是本发明的一个方式的正极活性物质100的充电,例如可以制造对电极锂的硬币电池(CR2032型,直径为20mm,高度为3.2mm)并对其进行充电。

[0184] 更具体而言,作为正极可以使用将正极活性物质、导电材料及粘合剂混合而成的浆料涂敷在铝箔的正极集流体而成的正极。

[0185] 作为对电极可以使用锂金属。注意,作为对电极使用锂金属以外的材料时的正极的电位与二次电池不同。在没有特别说明时,本说明书等中的电压及电位是正极的电位。

[0186] 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,可以使用将EC:DEC=3:7(体积比)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。

[0187] 作为隔离体可以使用厚度为25 μm 的聚丙烯多孔薄膜。

[0188] 正极罐及负极罐可以由不锈钢(SUS)形成。

[0189] 对上述条件制造的硬币电池以任意电压(例如,4.5V、4.55V、4.6V、4.65V、4.7V、4.75V或4.8V)进行充电。只要可以以任意电压和充分时间进行充电,就充电方法没有限制。例如,在以CCCV进行充电时,CC充电中的电流可以设定为20mA/g以上且100mA/g以下。CV充电可以进行直到2mA/g以上且10mA/g以下为止。为了观测正极活性物质的相变,以上述较小电流值进行充电是优选的。温度设定为25 $^{\circ}\text{C}$ 或45 $^{\circ}\text{C}$ 。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,由此可以得到任意充电容量的正极活性物质。在

之后进行各种分析时,为了防止与外部成分起反应,优选在氩气氛下进行密封。例如,XRD可以在封入于氩气氛的密封容器的条件下进行。此时,密封容器需要被紧紧地密封,在测量时也需要保持氩气氛。另外,优选在充电完后立刻取出正极进行分析。具体而言,优选在充电完后1小时以内进行,更优选在充电完后30分钟以内进行分析。再者,从氩气氛的手套箱取出正极到开始XRD分析为止的时间优选为5分钟以内,更优选为2分钟以内。

[0190] 另外,在分析进行多次充放电后的充电状态的晶体结构时,该多次充放电的条件也可以与上述充电条件不同。例如,充电可以以电流值20mA/g以上且100mA/g以下进行恒流充电至任意电压(例如,4.6V、4.65V、4.7V、4.75V或4.8V),然后以电流值2mA/g以上且10mA/g以下进行恒压充电,放电可以以20mA/g以上且100mA/g以下进行恒流放电至2.5V。

[0191] 另外,在分析进行多次充放电后的放电状态下的晶体结构时,例如也可以以电流值20mA/g以上且100mA/g以下进行恒流放电至2.5V。

[0192] <XRD>

XRD测量的装置及条件没有限制。例如,可以以如下装置及条件进行测量。

XRD装置:Bruker AXS公司制造的D8 ADVANCE

X射线源:CuK α_1 射线

输出:40KV、40mA

狭缝宽度:Div.Slit、0.5°

检测器:LynxEye

扫描方式:2 θ / θ 连续扫描

测量范围(2 θ):15°以上且90°以下(100分钟)

步骤宽度(2 θ):设定为0.01°

计数时间:1秒/步骤

样品载物台旋转:15rpm

[0193] 在测量样品为粉末样品时,可以通过如下方法安装样品:放在玻璃的样品支架中;或者将样品撒在涂敷有润滑脂的硅非反射板上;等。在测量样品为正极时,可以通过将正极用双面胶带贴合在衬底上而将正极活性物质层根据装置所要求的测量面安装。

[0194] 图6及图7示出从03'型结构及H1-3型结构的模型算出的通过CuK α_1 射线得到的理想的粉末XRD图案。另外,为了进行比较,还示出从Li_xCoO₂中的x为1的LiCoO₂ 03和x为0的三方晶01的晶体结构算出的理想的XRD图案。LiCoO₂ (03)及CoO₂ (01)的图案根据从ICSD(Inorganic Crystal Structure Database:无机晶体结构数据库)获得的晶体结构信息使用Materials Studio(BIOVIA)的模块之一的Reflex Powder Diffraction而制成。2 θ 的范围设定为15°至75°,Step size=0.01,波长 $\lambda_1=1.540562 \times 10^{-10}$ m, λ_2 没有设定,Monochromator设定为single。H1-3型结构的XRD图案根据图5所示的H1-3型结构的信息以及与上述同样的方法制成。03'型结构的XRD图案通过如下方法制出:从本发明的一个方式的正极活性物质的XRD图案推测出晶体结构并利用TOPAS ver.3(Bruker公司制造的晶体结构分析软件)进行拟合,与其他结构同样地制出XRD图案。

[0195] 如图6所示,在03'型结构中,在2 θ 为 $19.25 \pm 0.12^\circ$ (19.13° 以上且 19.37° 以下)处以及2 θ 为 $45.47 \pm 0.10^\circ$ (45.37° 以上且 45.57° 以下)处出现衍射峰。

[0196] 但是,如图7所示,在H1-3型结构及三方晶01型结构中,峰不出现在上述位置上。由

此,可以说在 Li_xCoO_2 中的 x 较小的状态下在 $2\theta=19.25\pm 0.12^\circ$ (19.13° 以上且 19.37° 以下)以及 $2\theta=45.47\pm 0.10^\circ$ (45.37° 以上且 45.57° 以下)处出现衍射峰是本发明的一个方式的正极活性物质100的特征。

[0197] 这也可以表明: $x=1$ 时的晶体结构中出现XRD的衍射峰的位置和 $x\leq 0.24$ 时的晶体结构中出现XRD的衍射峰的位置接近;更具体而言,关于 $x=1$ 时的晶体结构和 $x\leq 0.24$ 时的晶体结构各自的主要衍射峰中的 2θ 为 42° 以上且 46° 以下处出现的峰, 2θ 之差为 0.7° 以下,优选为 0.5° 以下。

[0198] 另外,本发明的一个方式的正极活性物质100在 Li_xCoO_2 中的 x 较小时具有 $03'$ 型结构,但是不需要整体都具有 $03'$ 型结构。既可以具有其他晶体结构,也可以部分具有非晶。注意,在对XRD图案进行里特沃尔德分析时, $03'$ 型结构优选为50%以上,更优选为60%以上,进一步优选为66%以上。在 $03'$ 型结构为50%以上,更优选为60%以上,进一步优选为66%以上时,可以实现循环特性充分优良的正极活性物质。

[0199] 此外,从测量开始经过100次以上的充放电循环通过里特沃尔德分析的 $03'$ 型结构优选为35%以上,更优选为40%以上,进一步优选为43%以上。

[0200] 另外,XRD图案中的衍射峰的尖锐度表示结晶性的高度。因此,充电后的各衍射峰优选尖锐,即半宽优选窄。相同结晶相的峰的半宽根据XRD的测量条件及/或 2θ 的值而不同。在采用上述测量条件时,例如,观察在 2θ 为 43° 以上且 46° 以下的峰的半宽优选为 0.2° 以下,更优选为 0.15° 以下,进一步优选为 0.12° 以下。注意,并不需要所有峰都满足上述条件。只要一部分峰满足上述条件,就可以说其结晶相的结晶性较高。上述较高结晶性充分贡献于充电后的晶体结构的稳定化。

[0201] 此外,正极活性物质100所具有的 $03'$ 型结构的晶粒尺寸只减小到放电状态下的 LiCoO_2 (03)的 $1/20$ 左右。由此,即使在与充放电之前的正极相同的XRD测量的条件下也可以在 Li_xCoO_2 中的 x 较小时确认到明显的 $03'$ 型结构的峰。另一方面,即使现有的 LiCoO_2 中的一部分可具有与 $03'$ 型结构相似的结构,晶粒尺寸也会变小,其峰也会变宽且小。晶粒尺寸可以从XRD峰的半宽求出。

[0202] <XPS>

X射线光电子能谱(XPS)在分析无机氧化物且作为X射线源使用单色化铝 $K\alpha$ 线时可以进行距离表面2nm至8nm左右(一般是5nm以下)的深度范围的分析,所以可以定量地分析表层部100a的深度方向的约一半区域中的各元素的浓度。另外,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 $\pm 1\text{atomic}\%$ 左右,虽然取决于元素,但是检测下限为 $1\text{atomic}\%$ 左右。

[0203] 在本发明的一个方式的正极活性物质100中,选自添加元素中的一个或两个以上在表层部100a的浓度优选高于在内部100b的浓度。就是说,选自添加元素中的一个或两个以上在表层部100a的浓度优选高于在正极活性物质100整体的平均浓度。因此,例如可以说选自添加元素中的一个或两个以上通过XPS等测量的在表层部100a的浓度优选高于通过ICP-MS(感应耦合等离子体质谱)或GD-MS(辉光放电质谱法分析)等测量的在正极活性物质100整体的平均浓度。例如,通过XPS等测量的表层部100a的至少一部分的镁的浓度优选高于正极活性物质100整体的镁浓度。另外,表层部100a的至少一部分的镍的浓度优选高于正极活性物质100整体的镍浓度。另外,表层部100a的至少一部分的铝的浓度优选高于正极活

性物质100整体的铝浓度。另外,表层部100a的至少一部分的氟的浓度优选高于正极活性物质100整体的氟浓度。

[0204] 注意,本发明的一个方式的正极活性物质100的表面及表层部100a不包含制造正极活性物质100之后化学吸附的碳酸盐、羟基等。另外,也不包含附着于正极活性物质100的表面上的电解液、粘合剂、导电材料或来源于它们的化合物。因此,在对正极活性物质所包含的元素进行定量化时,也可以进行如下校正,即去除有可能通过XPS等表面分析检测出的碳、氢、过剩氧、过剩氟等。例如,XPS可以通过分析辨认键合种类,也可以进行去除来源于粘合剂的C-F键的校正。

[0205] 另外,也可以在各种分析之前对正极活性物质及正极活性物质层等的样品进行洗涤等,来去除附着于正极活性物质的表面上的电解液、粘合剂、导电材料或来源于它们的化合物。此时,有时锂溶解于用于洗涤的溶剂等,但是添加元素不容易溶解出,所以对添加元素的原子数比没有影响。

[0206] 另外,添加元素的浓度也可以用与钴之比进行比较。通过利用与钴之比,可以减少制造正极活性物质后化学吸附的碳酸盐等的影响而进行比较,所以是优选的。例如,XPS的分析而得的镁与钴的原子数的比Mg/Co优选为0.400以上,更优选为0.500以上,更优选为0.600以上,更优选为0.700以上,更优选为0.800以上,更优选为0.900以上,更优选为1.000以上。另外,Mg/Co优选为2.000以下,优选为1.500以下,优选为1.400以下,优选为1.300以下,或者优选为1.200以下。

[0207] 另外,例如,通过XPS分析得到的镍与钴的原子数的比Ni/Co优选为0.05以上,更优选为0.06以上,更优选为0.07以上,更优选为0.08以上,更优选为0.09以上。此外,Ni/Co优选为0.200以下,优选为0.150以下,优选为0.140以下,优选为0.130以下,优选为0.120以下,或者优选为0.110以下。

[0208] 此外,例如,通过XPS分析得到的氟与钴的原子数的比F/Co优选为0.100以上,更优选为0.200以上,更优选为0.300以上,更优选为0.400以上,更优选为0.500以上,更优选为0.600以上,更优选为0.700以上。另外,F/Co优选为1.500以下,优选为1.200以下,优选为1.100以下,优选为1.000以下,优选为0.900以下。

[0209] 也可以说,上述范围意味着上述添加元素不是附着于正极活性物质100表面的较窄范围而是以优选的浓度在正极活性物质100的表层部100a中广泛地分布。换言之,正极活性物质100的XPS分析的结果在上述范围中表示即使反复进行x成为0.24以下的充电和放电,晶体结构也不容易崩塌,可以实现优异的循环特性。

[0210] 当进行XPS分析时,例如作为X射线源使用单色化铝K α 线。此外,例如,提取角为45°。例如,可以以如下装置及条件进行测量。

测量装置:PHI公司制造的QuanteraII

X射线源:单色化铝K α (1486.6eV)

检测区域:100 $\mu\text{m}\phi$

检测深度:4nm至5nm左右(提取角为45°)

测量光谱:宽扫描,各检测元素的窄扫描

[0211] 此外,在利用XPS分析本发明的一个方式的正极活性物质100时,优选示出氟与其他元素的键合能量的峰为682eV以上且小于685eV,更优选为684.3eV左右。该值与氟化锂的

键合能量的685eV以及氟化镁的键合能量的686eV都不同。换言之,在本发明的一个方式的正极活性物质100包含氟时,优选为氟化锂及氟化镁以外的键合。

[0212] 此外,在利用XPS分析本发明的一个方式的正极活性物质100时,优选示出镁与其他元素的键合能量的峰为1302eV以上且小于1304eV,更优选为1303eV左右。该值与氟化镁的键合能量的1305eV不同,接近于氧化镁的键合能量的值。换言之,在本发明的一个方式的正极活性物质100包含镁时,优选为氟化镁以外的键合。

[0213] <EDX>

正极活性物质100所包含的选自添加元素中的一个或两个优选具有浓度梯度。另外,正极活性物质100更优选根据添加元素浓度峰的距离表面的深度不同。添加元素的浓度梯度例如通过FIB等使正极活性物质100的截面露出而对该截面利用EDX、EPMA等进行分析来可以评价。

[0214] 在EDX测量中,将在区域内边扫描边进行测量以进行二维评价的方法称为EDX面分析。另外,将以线状扫描并进行测量而对正极活性物质内的原子浓度分布进行评价的方法称为EDX线分析。有时将从EDX的面分析抽出线状区域的数据的方法称为EDX线分析。此外,将不扫描地进行测量的方法称为EDX点分析。

[0215] 通过EDX面分析(例如元素映射),可以定量地分析正极活性物质100的表层部100a、内部100b及晶界附近等的添加元素浓度。另外,通过EDX线分析,可以分析添加元素的浓度分布及最大值。另外,如STEM-EDX那样的使样品薄片化的分析中,可以分析从特定区域中的正极活性物质表面向中心的深度方向上的浓度分布而不受到纵深方向上的分布的影响,所以是优选的。

[0216] 因此,在对本发明的一个方式的正极活性物质100进行EDX面分析或EDX点分析时,各添加元素,尤其是添加元素X在表层部100a的浓度优选高于在内部100b的浓度。

[0217] STEM-EDX线分析等中的正极活性物质的表面是指来源于钴的特性X射线成为内部的检测量的平均值 M_{AVE} 和背景的平均值 M_{BG} 之总和的50%的点或者来源于氧的特性X射线成为内部的检测量的平均值 O_{AVE} 和背景的平均值 O_{BG} 之总和的50%的点。另外,可认为在上述钴和氧各自的内部和背景之总和的50%的点互不相同的情况起因于附着于表面上的包含氧的金属氧化物、碳酸盐等的影响,所以可以采用上述钴内部的检测量的平均值 M_{AVE} 和背景的平均值 M_{BG} 之总和50%的点。

[0218] 上述钴的背景的平均值 M_{BG} 例如可以通过使避免钴的检测量开始增加的部分附近的外部,即2nm以上,优选为3nm以上的范围平均化来求出。另外,内部的检测量的平均值 M_{AVE} 可以通过在钴及氧的计数饱和且稳定的区域如从钴的检测量开始增加的区域到30nm以上的深度部分,优选为到50nm以上的部分使2nm以上,优选为3nm以上的范围平均化来求出。氧的背景的平均值 O_{BG} 及氧内部的检测量的平均值 O_{AVE} 也可以同样地求出。

[0219] 另外,截面STEM(扫描型透射电子显微镜)图像等中的正极活性物质100的表面是指:观察到来源于正极活性物质的晶体结构的图像的区域和观察不到该图像的区域边界,并且是指确认到来源于在构成正极活性物质的金属元素中原子序数大于锂的金属元素的原子核的原子列的区域的最外一侧。STEM图像等中的表面也可以还参照空间分辨率更高的分析来判断。

[0220] STEM-EDX线分析中的峰是指以各元素的特性X射线的强度为纵轴且以分析位置为

横轴的图表中的极大值,也可以是指检测强度或各元素的特性X射线的最大值。作为STEM-EDX线分析中的噪声,考虑到空间分辨率(R)以下,例如R/2以下的半宽的测量值等。

[0221] 例如,在对作为添加元素包含镁的正极活性物质100进行EDX面分析或EDX点分析时,表层部100a的镁浓度优选高于内部100b的镁浓度。另外,在进行EDX线分析时,表层部100a的镁浓度峰优选出现在从正极活性物质100的表面向中心的深度3nm的范围内,更优选出现在深度1nm的范围内,进一步优选出现在深度0.5nm的范围内。或者,优选距表面±1nm以内。另外,镁的浓度优选在从峰顶(peak top)到1nm的深度的点减少到峰浓度的60%以下。另外,优选在从峰顶到2nm的深度的点减少到峰浓度的30%以下。在此说明的浓度峰是浓度的极大值。另外,由于EDX线分析中的空间分辨率的影响,镁浓度峰的存在位置有时作为从表面向内部的深度取负值。

[0222] 另外,在包含镁及氟作为添加元素的正极活性物质100中,氟的分布优选重叠于镁的分布。例如,氟浓度峰和镁浓度峰的深度方向的差优选为10nm以内,更优选为3nm以内,进一步优选为1nm以内。

[0223] 另外,在进行EDX线分析时,表层部100a的氟浓度峰优选出现在从正极活性物质100的表面向中心的深度3nm的范围内,更优选出现在深度1nm的范围内,进一步优选出现在深度0.5nm的范围内。或者,优选距表面±1nm以内。另外,氟浓度峰优选比镁的浓度峰稍微靠近表面一侧,此时对氟的耐性得到提高,所以是优选的。例如,氟浓度峰优选比镁的浓度峰靠近表面一侧0.5nm以上,更优选比镁的浓度峰靠近表面一侧1.5nm以上。

[0224] 另外,在作为添加元素包含镍的正极活性物质100中,表层部100a的镍浓度峰优选出现在从正极活性物质100的表面向中心的深度3nm的范围内,更优选出现在深度1nm的范围内,进一步优选出现在深度0.5nm的范围内。或者,优选距表面±1nm以内。另外,在包含镁及镍的正极活性物质100中,镍的分布优选重叠于镁的分布。例如,镍浓度峰和镁浓度峰的深度方向的差优选为10nm以内,更优选为3nm以内,进一步优选为1nm以内。

[0225] 另外,在正极活性物质100包含铝作为添加元素时,在进行EDX线分析时,与表层部100a的铝浓度峰相比,镁、镍或氟的浓度峰靠近表面。例如,铝浓度峰优选出现在从正极活性物质100的表面向中心的深度0.5nm以上且50nm以下的范围内,更优选出现在深度3nm以上且30nm以下的范围内。

[0226] 另外,在对正极活性物质100进行EDX线分析、面分析或点分析时,镁浓度峰中的镁Mg与钴Co的原子数之比(Mg/Co)优选为0.05以上且0.6以下,更优选为0.1以上且0.4以下。铝浓度峰中的铝Al与钴Co的原子数之比(Al/Co)优选为0.01以上且0.6以下,更优选为0.05以上且0.45以下。镍浓度峰中的镍Ni与钴Co的原子数之比(Ni/Co)优选为0以上且0.2以下,更优选为0.01以上且0.1以下,更优选为0.05以上且0.1以下。氟浓度峰中的氟F与钴Co的原子数之比(F/Co)优选为0以上且1.6以下,更优选为0.1以上且1.4以下。

[0227] 另外,晶界例如是指:正极活性物质100的粒子粘合在一起的部分;在正极活性物质100内部的晶体取向变化的部分,例如STEM图像等中的明线和暗线的反复不连续的部分、包含多个结晶缺陷的部分、晶体结构杂乱的部分等。另外,结晶缺陷是指通过截面TEM(透射电子显微镜)、截面STEM图像等可观察的缺陷,即其他原子进入晶格间的结构、空洞等。晶界可以说是面缺陷之一种。另外,晶界附近是指从晶界到10nm以内的区域。

[0228] 当对正极活性物质100进行线分析或面分析时,晶界附近的添加元素A与钴Co的原

子数之比(A/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。或者,优选为0.020以上且0.30以下。或者,优选为0.020以上且0.20以下。或者,优选为0.025以上且0.50以下。或者,优选为0.025以上且0.20以下。或者,优选为0.030以上且0.50以下。或者,优选为0.030以上且0.30以下。

[0229] 例如,在添加元素为镁时,当对正极活性物质100进行线分析或面分析时,晶界附近的镁与钴的原子数之比(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。或者,优选为0.020以上且0.30以下。或者,优选为0.020以上且0.20以下。或者,优选为0.025以上且0.50以下。或者,优选为0.025以上且0.20以下。或者,优选为0.030以上且0.50以下。或者,优选为0.030以上且0.30以下。另外,在正极活性物质100的多个部分例如三个以上的部分处于上述范围时,可以说添加元素不是附着于正极活性物质100表面的较窄范围而是以适当的浓度在正极活性物质100的表层部100a中广泛地分布。

[0230] <拉曼分光法>

如上所述,本发明的一个方式的正极活性物质100的表层部100a的至少一部分优选具有岩盐型晶体结构。因此,优选在通过拉曼分光法分析正极活性物质100及包括正极活性物质100的正极时,除了层状岩盐型晶体结构以外还观察到岩盐型晶体结构等立方晶系的晶体结构。在后述的STEM图像及纳米束电子衍射图案中,除非在观察时的深度方向上以一定程度的频率存在有取代于锂位置的钴及存在于氧四配位位置的钴,否则不能在STEM图像及纳米束电子衍射图案中检测出亮点。另一方面,拉曼分光法是检测Co-O等键的振动模式的分析,所以有时在所对应的Co-O键的存在量较少的情况下也观察到对应的振动模式的波数的峰。并且,拉曼分光法可以测量表层部的面积数 μm^2 、深度 $1\mu\text{m}$ 左右的范围,所以可以以高灵敏度检测Co-O键只存在于粒子表面上的状态。

[0231] 例如,在激光波长为532nm时,在层状岩盐型的 LiCoO_2 中在 470cm^{-1} 至 490cm^{-1} 、 580cm^{-1} 至 600cm^{-1} 处观察到峰(振动模式: E_g 、 A_{1g})。另一方面,在立方晶系 CoO_x ($0<x<1$) (岩盐型 Co_{1-y}O ($0<y<1$)或尖晶石型 Co_3O_4)中,在 665cm^{-1} 至 685cm^{-1} 处观察到峰(振动模式: A_{1g})。

[0232] 因此,在将 470cm^{-1} 至 490cm^{-1} 的范围中的峰、 580cm^{-1} 至 600cm^{-1} 的范围中的峰和 665cm^{-1} 至 685cm^{-1} 的范围中的峰的积分强度分别记为I1、I2和I3时,I3/I2优选为1%以上且10%以下,更优选为3%以上且9%以下。

[0233] 当在上述范围内观察到岩盐型等立方晶系晶体结构时,可以说在正极活性物质100的表层部100a中以合适范围具有岩盐型晶体结构。

[0234] <纳米束电子衍射图案>

与拉曼分光法同样,优选从纳米束电子衍射图像也观察到层状岩盐型晶体结构和岩盐型晶体结构的特征。注意,在STEM图像及纳米束电子衍射图案中,鉴于上述灵敏度的不同,优选在表层部100a,尤其在最表面(例如,从表面到1nm的深度)上的岩盐型晶体结构的特征不太明显。这是因为与最表面被岩盐型晶体结构覆盖的情况相比,在保持层状岩盐型晶体结构且锂层存在有镁等添加元素的情况下进一步可以确保锂的扩散路径且使晶体结构稳定化的功能更强。

[0235] 因此,例如在取得距离表面1nm以下的深度的区域的纳米束电子衍射图案和3nm以上且10nm以下的深度的区域的纳米束电子衍射图案时,由此可计算出的晶格常数之差越小

越好。

[0236] 例如,距离表面1nm以下的深度的测量部分和3nm以上且10nm以下的深度的测量部分算出的晶格常数之差优选为:a轴为 $0.1(\times 10^{-1}\text{nm})$ 以下且c轴为 $1.0(\times 10^{-1}\text{nm})$ 以下。另外,更优选的是,a轴为 $0.03(\times 10^{-1}\text{nm})$ 以下且c轴为 $0.6(\times 10^{-1}\text{nm})$ 以下。另外,进一步优选的是,a轴为 $0.04(\times 10^{-1}\text{nm})$ 以下且c轴为 $0.3(\times 10^{-1}\text{nm})$ 以下。

[0237] <电解质>

作为电解液的一个方式,可以使用包含溶剂及溶解于电解质的电解液。作为电解液的溶剂,优选使用非质子有机溶剂,例如可以使用碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯、碳酸氯乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、1,3-二氧六环、1,4-二氧六环、乙二醇二甲醚(DME)、二甲亚砜、二乙醚、甲基二甘醇二甲醚(methyl diglyme)、乙腈、苯腈、四氢呋喃、环丁砜、磺内酯等中的一种,或者可以以任意组合及比率使用上述中的两种以上。

[0238] 通过作为电解液的溶剂使用一种或多种具有阻燃性及难挥发性的离子液体(室温熔融盐),即使因蓄电装置的内部短路或过充电等而使内部温度上升也可以防止蓄电装置的破裂及起火等。离子液体由阳离子和阴离子构成,包含有机阳离子和阴离子。作为用于电解液的有机阳离子,可以举出季铵阳离子、叔铯阳离子及季磷阳离子等脂肪族鎓阳离子或咪唑鎓阳离子及吡啶鎓阳离子等芳香族阳离子。此外,作为用于电解液的阴离子可以举出一价酰胺类阴离子、一价甲基化物类阴离子、氟磺酸阴离子、全氟烷基磺酸阴离子、四氟硼酸阴离子、全氟烷基硼酸阴离子、六氟磷酸阴离子或全氟烷基磷酸阴离子等。

[0239] 此外,作为溶解于上述溶剂的电解质,例如可以以任意组合及比率使用 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、双乙二酸硼酸锂($\text{Li}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$,简称:LiBOB)等锂盐中的一种或两种以上。

[0240] 此外,也可以对电解液添加碳酸亚乙烯酯、丙磺酸内酯(PS)、叔丁基苯(TBB)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、双乙二酸硼酸锂(LiBOB)或丁二腈、己二腈等二腈化合物等添加剂。将添加剂的浓度可以设定为例如在电解质被溶解的溶剂整体中占有0.1wt%以上且5wt%以下。

[0241] 此外,也可以使用用电解液使聚合物溶胀了的聚合物凝胶电解质。

[0242] 此外,通过使用聚合物凝胶电解质,针对漏液性的安全性得到提高。而且,可以实现二次电池的薄型化以及轻量化。

[0243] 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。作为被凝胶化的聚合物,例如,可以使用聚氧化乙烯(PEO)等具有聚氧化烷烯结构的聚合物、PVDF及聚丙烯腈等、以及包含这些的共聚物等。例如,可以使用作为PVDF及六氟丙烯(HFP)的共聚物的PVDF-HFP。此外,所形成的聚合物也可以具有多孔形状。

[0244] <电解质的例子1>

作为本发明的一个方式使用的电解质可以使用如下材料:即使在低温环境(例如 0°C 、 -10°C 、 -20°C ,优选为 -30°C ,更优选为 -40°C ,进一步优选为 -50°C ,最优选为 -60°C)下进行充电及/或放电(充放电)也具有有良好的锂离子传导性。

[0245] 以下说明电解质的一个例子。注意,作为一个例子,本实施方式所说明的电解质是锂盐溶解于有机溶剂中而成的电解质,也可以称为电解液,但是电解质不局限于在常温下为液体的液体电解质(电解液),也可以使用固体电解质。或者,也可以使用包含在常温下为液体的液体电解质和在常温下为固体的固体电解质的双方的电解质(半固体电解质)。

[0246] 作为在本实施方式中说明的有机溶剂一个例子,当包含碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)时,在上述碳酸乙烯酯、上述碳酸甲乙酯及上述碳酸二甲酯的全含量为100vol%的状态下可以使用上述碳酸乙烯酯、上述碳酸甲乙酯及上述碳酸二甲酯的体积比为 $x:y:100-x-y$ (注意, $5 \leq x \leq 35$ 且 $0 < y < 65$)的混合有机溶剂。更具体而言,可以使用以 $EC:EMC:DMC=30:35:35$ (体积比)包含EC、EMC及DMC的有机溶剂。注意,上述体积比也可以为有机溶剂的混合前的体积比,混合有机溶剂时的外部空气也可以为室温(典型的是25℃)。有机溶剂所包含的化合物的比例例如可以通过核磁共振法(NMR)、气相色谱法(GC/MS)、高效液相色谱法(HPLC)等分析。

[0247] EC是环状碳酸酯,因为具有高相对介电常数,所以具有促进锂盐的解离的效果。另一方面,EC具有高粘度和高凝固点(熔点)38℃,因此当作为有机溶剂只使用EC时,很难在低温环境下使用。于是,作为本发明的一种方式具体说明的有机溶剂不只包含EC,还包含EMC及DMC。EMC是链状碳酸酯,具有降低电解液的粘度的效果,并且其凝固点为-54℃。此外,DMC也是链状碳酸酯,具有降低电解液的粘度的效果,并且其凝固点为-43℃。以具有上述物性的EC、EMC及DMC这三个有机溶剂的总含量为100vol%且体积比为 $x:y:100-x-y$ (注意, $5 \leq x \leq 35$, $0 < y < 65$)的方式混合有机溶剂,使用上述有机溶剂制造的电解质具有凝固点为-40℃以下的特征。

[0248] 用于锂离子电池的一般的电解质的最低凝固点为-20℃左右,因此难以制造能够以-40℃进行充放电的电池。在本实施方式中作为一个例子说明的电解质的凝固点为-40℃以下,由此可以实现在-40℃的极低温环境下也能够进行充放电的锂离子电池。

[0249] 此外,作为溶解于上述溶剂中的电解质,可以使用锂盐。例如可以以任意的组合及比率使用 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiSCN$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $Li_2B_{10}Cl_{10}$ 、 $Li_2B_{12}Cl_{12}$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiC(C_2F_5SO_2)_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_4F_9SO_2)(CF_3SO_2)$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 和双乙二酸硼酸锂(LiBOB)中的至少一种的锂盐。溶解于上述溶剂的电解质相对于上述溶剂的体积可以为0.5mol/L以上且1.5mol/L以下,优选为0.7mol/L以上且1.3mol/L以下,更优选为0.8mol/L以上且1.2mol/L以下。作为具体使用例子,相对于上述溶剂的体积的 $LiPF_6$ 可以为0.5mol/L以上且1.5mol/L以下,优选为0.7mol/L以上且1.3mol/L以下,更优选为0.8mol/L以上且1.2mol/L以下。

[0250] 另外,作为电解液,优选的是,粒状的尘埃或除了电解液的构成元素以外的元素(以下,简单地称为“杂质”)的含量少且被高度纯化。具体而言,杂质在电解液的重量中所占的比率优选为1%以下,更优选为0.1%以下,进一步优选为0.01%以下。

[0251] 此外,为了提高安全性等目的而在电极(活性物质层)与电解液的界面形成覆膜(Solid Electrolyte Interphase Film(固体电解质界面)),也可以对电解液加入碳酸亚乙烯酯(VC)、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)或者丁二腈或己二腈的二腈化合物的添加剂。将添加剂的浓度可以设定为例如在溶剂整体中占有0.1wt%以上且5wt%以下。

[0252] <电解质的例子2>

作为本发明的一个方式的电解质的有机溶剂,优选包含选自氟代环状碳酸酯及氟代链状碳酸酯中的两种以上。例如,本实施方式所说明的有机溶剂优选包含氟代碳酸乙烯酯(FEC)及3,3,3-三氟丙酸甲酯(MTFP)。下面说明其理由。

[0253] <FEC及MTFP>

FEC是环状碳酸酯之一,因为具有高相对介电常数,所以用于有机溶剂时产生促进锂盐的解离的效果。并且,FEC具有呈现吸电子性的取代基,因此通过库仑力与锂离子容易键合。具体而言,可以说FEC的溶剂化能比不具有呈现吸电子性的取代基的碳酸乙烯酯(简称为“EC”)小,因此与锂离子容易生成溶剂化。再者,FEC的HOMO被认为深,在HOMO深时不容易氧化而耐氧化性得到提高。另一方面,FEC的粘度高,当作为有机溶剂只使用FEC时,在冰点以下难以使用。于是,作为本发明的一个方式具体说明的有机溶剂不只包含FEC,还包含MTFP。MTFP是链状碳酸酯之一,具有降低或保持电解质的粘度的效果。当然,MTFP的溶剂化能也比不具有呈现吸电子性的取代基的丙酸甲酯(简称为“MP”)小,因此也可以有时与锂离子生成溶剂化。

[0254] 优选以具有这样的物性的FEC及MTFP这上述两个有机溶剂的全含量为100vol%,以体积比为 $x:100-x$ (注意, $5 \leq x \leq 30$,优选为 $10 \leq x \leq 20$)的方式进行混合而使用。优选以有机溶剂中的MTFP比FEC多的方式进行混合。注意,上述体积比也可以为有机溶剂的混合前所测量的体积比,另外混合该有机溶剂时的外部空气也可以为室温(典型的是 25°C)。混合有FEC及MTFP的有机溶剂呈现能够作为锂离子电池工作的粘性,即使在冰点以下也维持适当的粘性,所以是优选的。

[0255] 用于锂离子电池的一般的有机溶剂在 -20°C 左右凝固,因此难以制造能够在 -40°C 、优选在 -50°C 下进行充放电的锂离子电池。但是,本实施方式中作为一个例子说明的有机溶剂可以实现凝固点为 -40°C 以下,优选为 -50°C 以下,从而可以实现在冰点以下的环境下也能够进行充放电的锂离子电池。其结果是,可以实现能够在至少包括冰点以下的较广温度范围内进行充放电的锂离子电池。

[0256] 在上述说明中以FEC为代表进行说明,但是可以说:作为氟代环状碳酸酯所说明的任何有机化合物都具有促进锂盐的解离的效果;溶剂化能小而与锂离子容易生成溶剂化;粘度高,并且在只使用该有机化合物时难以在冰点以下使用。另外,虽然在上述说明中以MTFP为代表进行说明,但是可以说作为氟代链状碳酸酯所说明的任何有机化合物都具有降低或维持本发明的一个方式的电解质的粘度的效果。因此,只要本发明的一个方式的有机溶剂包含氟代环状碳酸酯和氟代链状碳酸酯,就可以提供能够在至少包括冰点以下的较广温度范围内进行充放电的锂离子电池。

[0257] 在电解质的例子2中,作为锂盐可以使用电解质的例子1所记载的材料。另外,作为添加剂也可以使用电解质的例子1所记载的材料。

[0258] 上面说明了可用于本发明的一个方式的锂离子电池的电解质的一个例子,但是可用于本发明的一个方式的锂离子电池的电解质不局限于该例子。只要是在低温环境下进行充放电时锂离子传导性也优异的材料,也可以使用其他材料。

[0259] 本发明的一个方式的锂离子电池至少包含上述正极活性物质及电解质,因此可以实现在低温环境下也具有良好放电特性的锂离子电池及/或在低温环境下也具有良好

充电特性的锂离子电池。更具体而言,在至少包含上述正极活性物质及电解质且将锂金属用作负极而制造测试用电池时,可以实现如下锂离子电池:相对于以20°C对测试用电池进行充电及放电时的放电容量,以-40°C对测试用电池进行充电及放电时的放电容量为70%以上。另外,作为上述放电的条件,例如可以以0.1C(注意,1C=200mA/g)的电流速率进行放电。在本说明书等中,T°C(T为任意温度(°C))环境下能够实现与20°C环境下的放电容量相比为50%以上的放电容量时,记载为该锂离子电池能够在T°C下工作。

[0260] 本实施方式的内容可以与其他实施方式的内容自由地组合。

[0261] (实施方式2)

在本实施方式中,参照图8至图10说明可用于在低温环境下也具有良好的放电特性的锂离子电池的正极活性物质的制造方法。

[0262] <正极活性物质的制造方法例子1>

参照图8A至图8D说明可用于本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法的一个例子(正极活性物质的制造方法例子1)。注意,在<正极活性物质的制造方法例子1>中,将在实施方式1中作为添加元素X、添加元素Y及添加元素Z说明的添加元素统称为添加元素A。

[0263] 首先,作为步骤S10,准备用作起始材料的钴酸锂。作为起始材料的钴酸锂,可以使用粒径(严格地说,中值粒径(D50))为10 μm 以下(优选为8 μm 以下)的钴酸锂。作为中值粒径(D50)为10 μm 以下的钴酸锂,既可以使用已知或公用(简言之,市售)的钴酸锂,也可以使用通过图8B所示的步骤S11至步骤S14制造的钴酸锂。作为中值粒径(D50)为10 μm 以下的市售的钴酸锂的典型例子,可以举出日本化学工业公司制造的钴酸锂(商品名为“CELLSEED C-5H”)。日本化学工业公司制造的钴酸锂(商品名为“CELLSEED C-5H”)的中值粒径(D50)大约为7 μm 。另外,以下说明经过步骤S11至步骤S14得到中值粒径(D50)为10 μm 以下的钴酸锂的制造方法。

[0264] <步骤S11>

在图8B所示的步骤S11中,作为起始材料的锂及过渡金属的材料,分别准备锂源(Li源)及钴源(Co源)。

[0265] 作为锂源优选使用包含锂的化合物,例如可以使用碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂或氟化锂等。锂源的纯度优选高,例如优选使用纯度为99.99%以上的材料。

[0266] 作为钴源优选使用包含钴的化合物,例如可以使用四氧化三钴、氢氧化钴等。钴源的纯度优选高,例如优选使用纯度为3N(99.9%)以上,优选为4N(99.99%)以上,更优选为4N5(99.995%)以上,进一步优选为5N(99.999%)以上的材料。通过使用高纯度的材料,可以控制正极活性物质中的杂质。其结果,二次电池的容量得到提高,二次电池的可靠性得到提高。

[0267] 并且,钴源的结晶性优选高,例如优选具有单晶粒子。作为过渡金属源的结晶性的评价方法,可以举出:利用TEM(透射电子显微镜)图像、STEM(扫描透射电子显微镜)图像、HAADF-STEM(高角度环形暗场-扫描透射电子显微法)图像、ABF-STEM(环形明场扫描透射电子显微镜)图像等的评价;或者利用X射线衍射(XRD)、电子衍射、中子衍射等的评价。上述评价结晶性的方法除了过渡金属源以外还可以评价其他结晶性。

[0268] <步骤S12>

接着,作为图8B所示的步骤S12,对锂源及钴源进行粉碎而混合来制造混合材料。

粉碎及混合可以以干法或湿法进行。在通过湿法进行粉碎及混合时可以研碎得更小,所以为了作为起始材料得到中值粒径(D50)为 $10\mu\text{m}$ 以下的钴酸锂,湿法是优选的。在以湿法进行粉碎及混合时,准备溶剂。作为溶剂,可以使用丙酮等酮、乙醇及异丙醇等醇、乙醚、二氧六环、乙腈、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等,优选使用不容易与锂发生反应的非质子性溶剂。在本实施方式中使用纯度为99.5%以上的脱水丙酮。优选的是,对水分含量抑制到10ppm以下且纯度为99.5%以上的脱水丙酮混合锂源及过渡金属源来进行粉碎及混合。通过使用上述纯度的脱水丙酮,可以减少有可能混入的杂质。

[0269] 作为进行粉碎及混合等的方式,可以使用球磨机或砂磨机等。在使用球磨机时,作为粉碎介质优选使用氧化铝球或氧化锆球。氧化锆球的杂质的排出较少,所以是优选的。另外,在使用球磨机或砂磨机等的情况下,为了抑制来自介质的污染,圆周速度优选设定为 100mm/s 以上且 2000mm/s 以下。

[0270] <步骤S13>

接着,作为图8B所示的步骤S13,加热上述混合材料。加热温度优选为 800°C 以上且 1100°C 以下,更优选为 900°C 以上且 1000°C 以下,进一步优选为 950°C 左右且 1000°C 以下左右。在温度过低时,有锂源及过渡金属源的分解及熔化不充分的担忧。另一方面,在温度过高时,有可能发生如下原因而导致缺陷:锂从锂源蒸发;以及/或者钴过度地被还原;等。例如,钴从三价变为二价,引起氧缺陷等。

[0271] 在加热时间过短时钴酸锂不合成,但是在加热时间过长时生产率降低。因此,加热时间可以为1小时以上且100小时以下,优选为2小时以上且20小时以下,更优选为2小时以上且10小时以下。

[0272] 虽然根据加热温度的所到达的温度而不同,但是升温速率优选为 80°C/h 以上且 250°C/h 以下。例如,在以 1000°C 加热10小时的情况下,升温速率优选为 200°C/h 。

[0273] 加热优选在干燥空气等水较少的气氛下进行,例如优选在露点为 -50°C 以下,更优选在露点为 -80°C 以下的气氛下进行。在本实施方式中,在露点为 -93°C 的气氛下进行加热。另外,为了抑制有可能混入到材料中的杂质,加热气氛中的 CH_4 、 CO 、 CO_2 及 H_2 等的杂质浓度优选都为5ppb(parts per billion)以下。

[0274] 加热气氛优选为含氧气氛。例如,可以举出对反应室继续导入干燥空气的方法。在此情况下,干燥空气的流量优选为 10L/min 。将向反应室继续导入氧而使氧流过反应室内的方法称为“流动”。

[0275] 在作为加热气氛使用含氧气氛的情况下,也可以采用不流动的方法。例如,可以采用先对反应室进行减压而填充氧来防止该氧进出反应室的方法,将这个办法称为吹扫。例如,将反应室减压到 -970hPa ,然后直到 50hPa 为止继续填充氧即可。

[0276] 加热后可以自然冷却,从规定温度到室温的降温时间优选在10小时以上且50小时以下的范围内。注意,并不一定需要冷却到室温,冷却到下一个步骤允许的温度即可。

[0277] 在本工序的加热中,可以进行利用回转窑(rotary kiln)或辊道窑(roller hearth kiln)的加热。利用连续式或成批式(batch-type)的回转窑的加热可以一边进行搅拌一边进行加热。

[0278] 加热时使用的容器优选使用氧化铝坩埚或氧化铝匣钵。氧化铝坩埚为几乎不会混入杂质的材质。在本实施方式中,使用纯度为99.9%的氧化铝匣钵。另外,通过在盖上盖子

之后对坩埚或匣钵进行加热,可以防止材料的挥发,所以是优选的。

[0279] 加热结束后,也可以根据需要进行研碎而还进行筛选。在回收加热后的材料时,也可以先从坩埚向研钵移动,然后回收加热后的材料。另外,该研钵优选使用氧化锆或玛瑙的研钵。另外,也可以在步骤S13以外的后述的加热工序中采用与步骤S13相同的加热条件。

[0280] <步骤S14>

通过上述工序,可以合成图8B所示的步骤S14所示的钴酸锂(LiCoO₂)。步骤S14所示的钴酸锂(LiCoO₂)是其结构中包含多个金属元素的氧化物,所以可以被称为复合氧化物。在本说明书等中,“复合氧化物”是指在其结构中包含多个金属元素的氧化物。另外,也可以在步骤S13之后进行研碎工序及分级工序来调整粒度分布,然后得到步骤S14所示的钴酸锂(LiCoO₂)。

[0281] 如步骤S11至步骤S14所示,示出通过固相法制造复合氧化物的例子,但是也可以通过共沉淀法制造复合氧化物。另外,也可以通过水热法制造复合氧化物。

[0282] 经过步骤S11至步骤S14,可以得到钴酸锂,该钴酸锂是用来得到可用于在低温环境下也具有良好的放电特性的锂离子电池的正极活性物质的起始材料。具体而言,作为起始材料的钴酸锂可以得到中值粒径为10μm以下的钴酸锂。

[0283] <步骤S15>

接着,作为图8A所示的步骤S15,加热作为起始材料的钴酸锂。步骤S15的加热是对钴酸锂进行的第一次的加热,所以在本说明书等中有时将其称为初始加热。另外,该加热也是以下所示的步骤S31之前进行的,所以有时称为预热处理或预处理。

[0284] 由于初始加热而非意图地残留在钴酸锂表面的锂化合物等脱离。另外,可以期待提高内部的结晶性的效果。另外,在步骤S11等准备的锂源及/或钴源有时混入有杂质,但是通过进行初始加热可以减少作为起始材料的钴酸锂中的杂质。另外,提高内部的结晶性的效果例如是指缓和起因于在步骤S14制造的钴酸锂的收缩差等而发生的歪斜、偏离等的效果。

[0285] 经过初始加热,有使钴酸锂的表面平滑的效果。另外,经过初始加热,也有缓和钴酸锂所具有的裂缝、结晶缺陷等的效果。在本说明书等中,表面“平滑”是指:凹凸较少且复合氧化物整体带弧形,并且角部带弧形的状态。或者,附着于表面的异物较少的状态也被称为“平滑”。可认为异物是凹凸的原因,优选使异物不附着于表面上。

[0286] 注意,当进行该初始加热时,也可以不另行准备用作锂化合物源、添加元素源或熔剂的材料。

[0287] 在本工序的加热时间过短时不能得到充分效果,但是在加热时间过长时生产率降低。适当的加热时间的范围例如可以从在步骤S13中说明的加热条件选择而实施。另外,为了保持复合氧化物的晶体结构,步骤S15的加热温度优选低于步骤S13的温度。另外,为了保持复合氧化物的晶体结构,步骤S15的加热时间优选比步骤S13的加热时间短。例如,优选以700℃以上且1000℃以下(更优选为800℃以上且900℃以下)的温度加热1小时以上且20小时以下(更优选为1小时以上且5小时以下)。

[0288] 在钴酸锂中,经过步骤S13的加热而有时在钴酸锂的表面与内部间发生温度差。有时温度差导致收缩差。也可认为:由于表面与内部的流动性根据温度差不同,由此发生收缩差。因与收缩差有关的能量而在钴酸锂中发生内部应力之差。内部应力之差也被称为畸变,

该能量有时被称为畸变能。可认为:内部应力经过步骤S15的初始加热被去除,换言之,畸变能经过步骤S15的初始加热被均匀化。在畸变能被均匀化时,钴酸锂的畸变缓和。因而,钴酸锂的表面变平滑。也可以说表面被改善。换言之,可认为:经过步骤S15,产生在钴酸锂中的收缩差缓和,从而可以使复合氧化物的表面变平滑。

[0289] 另外,收缩差有时导致钴酸锂中的微小偏离的产生,诸如结晶的偏离的产生。为了减少该偏离,优选进行步骤S15。经过步骤S15,可以使复合氧化物的偏离均匀化(缓和产生在复合氧化物中的结晶等的偏离或者进行晶粒的排列)。其结果是,复合氧化物的表面有可能变平滑。

[0290] 通过将表面平滑的钴酸锂用作正极活性物质,作为二次电池进行充放电时的劣化变少,从而可以防止正极活性物质的破裂。

[0291] 另外,如上所述,在步骤S10中也可以使用预先合成的中值粒径为10 μm 以下的钴酸锂。在此情况下,可以省略步骤S11至步骤S13。通过对预先合成的钴酸锂进行步骤S15,可以得到表面平滑的钴酸锂。

[0292] 注意,步骤S15在本发明的一个方式中不是必须存在的结构,所以省略步骤S15的方式也包括在本发明的一个方式中。

[0293] <步骤S20>

接着,参照图8C及图8D说明作为A源准备添加元素A的步骤S20的详细内容。

[0294] <步骤S21>

图8C所示的步骤S20包括步骤S21至步骤S23。在步骤S21,准备添加元素A。作为添加元素A的具体例子,可以使用选自镁、氟、镍、铝、钛、锆、钒、铁、锰、铬、铌、砷、锌、硅、硫、磷和硼中的一个或两个以上。另外,也可以使用选自溴和铍中的一个或两个以上。图8C示出准备镁源(Mg源)及氟源(F源)时的例子。注意,在步骤S21,也可以除了添加元素A以外另行准备锂源。

[0295] 在作为添加元素A选择镁时,添加元素A源可以被称为镁源。作为镁源,可以使用氟化镁(MgF_2)、氧化镁(MgO)、氢氧化镁($\text{Mg}(\text{OH})_2$)或碳酸镁(MgCO_3)等。也可以使用多个镁源。

[0296] 在作为添加元素A选择氟时,添加元素A源可以被称为氟源。作为氟源,例如可以使用氟化锂(LiF)、氟化镁(MgF_2)、氟化铝(AlF_3)、氟化钛(TiF_4)、氟化钴(CoF_2 、 CoF_3)、氟化镍(NiF_2)、氟化锆(ZrF_4)、氟化钒(VF_5)、氟化锰、氟化铁、氟化铬、氟化铌、氟化锌(ZnF_2)、氟化钙(CaF_2)、氟化钠(NaF)、氟化钾(KF)、氟化钡(BaF_2)、氟化铈(CeF_3 、 CeF_4)、氟化镧(LaF_3)或六氟化铝钠(Na_3AlF_6)等。其中,氟化锂的熔点较低,即848 $^\circ\text{C}$,并且在后述的加热工序中容易被熔化,所以是优选的。

[0297] 氟化镁既可以用作氟源又可以用作镁源。另外,氟化锂也可以用作锂源。作为在步骤S21使用的其他锂源,可以举出碳酸锂。

[0298] 另外,氟源也可以为气体,在后述加热工序中将氟(F_2)、氟化碳、氟化硫或氟化氧(OF_2 、 O_2F_2 、 O_3F_2 、 O_4F_2 、 O_5F_2 、 O_6F_2 、 O_2F)等混合在气氛中。也可以使用多个氟源。

[0299] 在本实施方式中,作为氟源准备氟化锂(LiF),作为氟源及镁源准备了氟化镁(MgF_2)。当氟化锂和氟化镁以 $\text{LiF}:\text{MgF}_2=65:35$ (摩尔比)左右混合时,对降低熔点最有效。另外,当氟化锂的比率过大时,锂变得过多而可能导致循环特性恶化。为此,氟化锂和氟化镁的摩尔比优选为 $\text{LiF}:\text{MgF}_2=x:1$ ($0\leq x\leq 1.9$),更优选为 $\text{LiF}:\text{MgF}_2=x:1$ ($0.1\leq x\leq 0.5$),进一

步优选为 $\text{LiF}:\text{MgF}_2 = x:1$ ($x=0.33$ 或其附近)。注意,当在本说明书等中没有特别说明时,某值或其附近是指大于该值0.9倍且小于1.1倍的值。

[0300] <步骤S22>

接着,在图8C所示的步骤S22中,对镁源及氟源进行粉碎而混合。本工序可以从步骤S12中说明的粉碎及混合的条件选择而实施。

[0301] <步骤S23>

接着,在图8C所示的步骤S23中,回收上述粉碎并混合的材料来可以得到添加元素A源(A源)。步骤S23所示的添加元素A源包含多个起始材料,也可以被称为混合物。

[0302] 上述混合物的粒径的中值粒径(D50)优选为100nm以上且10 μm 以下,更优选为300nm以上且5 μm 以下。在作为添加元素A源使用一种材料的情况下的中值粒径(D50)也优选为100nm以上且10 μm 以下,更优选为300nm以上且5 μm 以下。

[0303] 当在步骤S22被微粉化的混合物(也包括添加元素为一种的情况)在后面的工序中与钴酸锂混合时,容易使混合物均匀地附着于钴酸锂的表面上。当钴酸锂的表面上均匀地附着有混合物时,容易在加热后使添加元素均匀地分布或扩散在复合氧化物的表层部100a中,所以是优选的。

[0304] <步骤S21>

使用图8D说明与图8C不同的工序。图8D所示的步骤S20包括步骤S21至步骤S23。

[0305] 在图8D所示的步骤S21,准备添加到钴酸锂中的四种添加元素A源。就是说,图8D的添加元素A源的种类与图8C不同。另外,也可以除了添加元素A源以外另行准备锂源。

[0306] 作为四种添加元素A源,准备镁源(Mg源)、氟源(F源)、镍源(Ni源)及铝源(Al源)。镁源及氟源可以从图8C所说明的化合物等中选择。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。

[0307] <步骤S22>及<步骤S23>

接着,图8D所示的步骤S22及步骤S23与在图8C中说明的步骤S22及步骤S23同样。

[0308] <步骤S31>

接着,在图8A的步骤S31中,混合经过步骤S15(初始加热)钴酸锂及添加元素A源(A源)。在此,经过步骤S15的钴酸锂中的钴的原子数Co与添加元素A中的镁的原子数Mg之比优选为 $\text{Co}:\text{Mg} = 100:y$ ($0.1 \leq y \leq 6$),更优选为 $\text{Co}:\text{Mg} = 100:y$ ($0.3 \leq y \leq 3$)。在对经过初始加热的钴酸锂加入添加元素A时,可以均匀地加入添加元素A。因此,优选的是,不是加入添加元素A之后进行初始加热(步骤S15)的顺序,而是在初始加热(步骤S15)之后加入添加元素A的顺序。

[0309] 另外,在作为添加元素A选择镍时,优选以镍源中的镍的原子数为经过步骤S15的钴酸锂中的钴的原子数的0.05%以上且4%以下的方式进行步骤S31的混合。另外,在作为添加元素A选择铝时,优选以铝源中的铝的原子数为经过步骤S15的钴酸锂中的钴的原子数的0.05%以上且4%以下的方式进行步骤S31的混合。

[0310] 为了不损坏钴酸锂粒子的形状,步骤S31的混合优选在比步骤S12的粉碎-混合更温和的条件下进行。例如,优选采用与步骤S12的混合相比旋转数更少或时间更短的条件。另外,可以说与湿法相比干法是更为温和的条件。混合例如可以利用球磨机、砂磨机等。当利用球磨机时,例如优选使用氧化锆球作为介质。

[0311] 在本实施方式中,使用利用直径1mm的氧化锆球的球磨机以150rpm通过干法进行混合1小时。另外,该混合在露点为-100℃以上且-10℃以下的干燥室进行。

[0312] <步骤S32>

接着,在图8A的步骤S32,回收上述混合了的材料而得到混合物903。在回收时,也可以根据需要在研碎之后进行筛选。

[0313] <步骤S33>

接着,在图8A所示的步骤S33,加热混合物903。步骤S33的加热优选在800℃以上且1100℃以下进行,更优选在800℃以上且950℃以下进行,进一步优选在850℃以上且900℃以下进行。另外,步骤S33的加热时间为1小时以上且100小时以下即可,优选为1小时以上且10小时以下。步骤S33的加热温度的下限值需要为钴酸锂与添加元素A源的反应进展的温度以上。反应进展的温度设定为发生钴酸锂与添加元素A源所包含的元素的相互扩散所产生的温度即可,也可以低于上述材料的熔化温度。以氧化物为例进行说明,从熔化温度 T_m 的0.757倍(塔曼温度 T_D)开始发生固相扩散,因此步骤S33中的加热温度设定为500℃以上即可。

[0314] 当然,在设定选自混合物903所包含的材料中的一个或两个以上被熔化的温度以上时,反应更容易进展。例如,在作为添加元素A源包含LiF及 MgF_2 时,LiF与 MgF_2 的共熔点为742℃附近,所以步骤S33的加热温度的下限值优选设定为742℃以上。

[0315] 另外,在差示扫描量热测量(DSC测量)中,在830℃附近观察到通过以 $LiCoO_2:LiF:MgF_2=100:0.33:1$ (摩尔比)的方式混合得到的混合物903的吸热峰。因此,加热温度的下限值更优选设定为830℃以上。

[0316] 加热温度越高反应越容易进展,加热时间缩短而生产率提高,所以是优选的。

[0317] 加热温度的上限值设定为低于钴酸锂的分解温度(1130℃)。在分解温度附近的温度下,有可能发生微小的钴酸锂的分解。因此,加热温度优选为1000℃以下,更优选为950℃以下,进一步优选为900℃以下。

[0318] 另外,在加热混合物903时,优选将起因于氟源等的氟或氟化物的分压控制为适当的范围内。

[0319] 在本实施方式所说明的制造方法中,有时作为氟源的LiF等一部分材料被用作熔剂。通过上述功能,可以使加热温度降低到低于钴酸锂的分解温度,例如742℃以上且950℃以下,可以使镁等添加元素分布到表层部中,由此可以制造具有良好特性的正极活性物质。

[0320] 但是,LiF的气体状态的比重比氧轻,所以有可能LiF通过加热挥发或升华,在LiF挥发或升华时混合物903中的LiF减少。此时,LiF的作为熔剂的功能降低。因此,优选在抑制LiF的挥发的同时进行加热。另外,即使作为氟源等不使用LiF也有可能 $LiCoO_2$ 表面的Li与作为氟源的F起反应生成LiF而该LiF挥发。由此,即使使用其熔点高于LiF的氟化物,也同样地需要抑制挥发。

[0321] 于是,优选在包含LiF的气氛下加热混合物903,即在加热炉内的LiF的分压高的状态下加热混合物903。通过上述加热,可以抑制混合物903中的LiF的挥发。

[0322] 本工序的加热优选以不使混合物903的粒子粘合在一起的方式进行。在进行加热时混合物903的粒子粘合在一起时,该粒子与气氛中的氧接触的面积缩小,并且添加元素(例如氟)扩散的路径被阻挡,由此有可能添加元素(例如镁及氟)不容易分布在表层部中。

[0323] 另外,在添加元素(例如氟)在表层部中均匀地分布时可以得到平滑且凹凸较少的正极活性物质。因此,为了在本工序中保持经过步骤S15的加热的表面平滑的状态或者进一步变平滑,优选不使混合物903的粒子粘合在一起。

[0324] 另外,在利用回转窑进行加热的情况下,优选控制窑(kiln)内的含氧气氛的流量进行加热。例如,优选的是:减少含氧气氛的流量;首先对气氛进行吹扫而向窑内导入氧气氛,然后不进行气氛流动;等。在使氧流动时有可能氟源被蒸发,这是为了保持表面的平滑度不是优选的。

[0325] 在利用辊道窑进行加热的情况下,例如通过对装有混合物903的容器盖上盖,可以在含LiF气氛下加热混合物903。

[0326] <步骤S34>

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

[0327] <正极活性物质的制造方法例子2>

参照图9及图10说明可作为本发明的一个方式利用的正极活性物质的制造方法的其他例子(正极活性物质的制造方法例子2)。在正极活性物质的制造方法例子2中,添加添加元素的次数及混合方法与上述正极活性物质的制造方法的例子1不同,但其他记载可以参照正极活性物质的制造方法的例子1中的记载。注意,在<正极活性物质的制造方法例子2>中,将在实施方式1中说明的添加元素X表示为添加元素A1。另外,将在实施方式1中说明的添加元素Y及添加元素Z统称为添加元素A2。

[0328] 在图9中,与图8A同样地进行步骤S10及步骤S15,准备经过初始加热的钴酸锂。注意,步骤S15在本发明的一个方式中不是必须存在的结构,所以省略步骤S15的方式也包括在本发明的一个方式中。

[0329] <步骤S20a>

接着,如步骤S20a所示,准备第一添加元素A1源(A1源)。参照图10A说明步骤S20a的详细内容。

[0330] <步骤S21>

在图10A所示的步骤S21,准备第一添加元素A1源(A1源)。作为A1源,可以从在图8C所示的步骤S21说明的添加元素A中选择而使用。例如,作为添加元素A1,可以使用选自镁、氟及钙中的任一个或多个。图10A示出作为添加元素A1使用镁源(Mg源)及氟源(F源)时的例子。

[0331] 在图10A所示的步骤S21至步骤S23,可以通过与图8C所示的步骤S21至步骤S23同样的条件进行制造。其结果,可以在步骤S23得到添加元素A1源(A1源)。

[0332] 另外,图9所示的步骤S31至S33可以通过与图8A所示的步骤S31至S33同样的条件制造。

[0333] <步骤S34a>

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

[0334] <步骤S40>

在图9所示的步骤S40,准备第二添加元素A2源(A2源)。还参照图10B及图10C说明步骤S40。

[0335] <步骤S41>

在图10B所示的步骤S40,准备第二添加元素A2源(A2源)。作为A2源,可以从在图8C所示的步骤S20说明的添加元素A中选择而使用。例如,作为添加元素A2可以适合使用选自镍、钛、硼、锆和铝中的任一个或多个。图10B示出作为添加元素A2使用镍源(Ni源)及铝源(A1源)时的例子。

[0336] 图10B所示的步骤S41至步骤S43可以通过与图8C所示的步骤S21至步骤S23同样的条件进行。其结果,可以在步骤S43得到添加元素A2源(A2源)。

[0337] 图10C所示的步骤S41至步骤S43是图10B的变形例子。在图10C所示的步骤S41,准备镍源(Ni源)及铝源(A1源),在步骤S42a分别独立地进行粉碎。其结果,在步骤S43准备多个第二添加元素A2源(A2源)。如此,图10C的步骤S40与图10B的步骤S40的不同之处在于在步骤S42a独立地粉碎添加元素源。

[0338] <步骤S51至步骤S53>

接着,图9所示的步骤S51至步骤S53可以通过与图8A所示的步骤S31至步骤S34同样的条件进行。有关加热工序的步骤S53的条件优选与图9所示的步骤S33相比温度更低或/及时间更短。具体而言,加热优选为800℃以上且950℃以下,更优选为820℃以上且870℃以下,进一步优选为850℃±10℃。加热时间例如优选为0.5小时以上且8小时以下,更优选为1小时以上且5小时以下。

[0339] 注意,在作为添加元素A2选择镍时,优选以镍源中的镍的原子数为经过步骤S15的钴酸锂中的钴的原子数的0.05%以上且4%以下的方式进行步骤S51的混合。另外,在作为添加元素A2选择铝时,优选以铝源中的铝的原子数为经过步骤S15的钴酸锂中的钴的原子数的0.05%以上且4%以下的方式进行步骤S51的混合。

[0340] <步骤S54>

接着,在图9所示的步骤S54,回收加热了的材料而根据需要进行研碎来得到正极活性物质100。通过上述工序,可以制造中值粒径为12μm以下(优选为10.5μm以下,更优选为8μm以下)的正极活性物质100(复合氧化物)。此外,可以制造可用于在低温环境下也具有良好的放电特性的锂离子电池的正极活性物质100。正极活性物质100包含添加元素A1及添加元素A2。

[0341] 在上面说明的制造方法例子2中,如图9以及图10所示,将添加元素分成第一添加元素A1及第二添加元素A2分别导入到钴酸锂。通过分别导入添加元素,可以改变各添加元素沿深度方向的分布。例如,可以以表层部中的浓度高于内部的方式使第一添加元素分布,并且可以以内部的浓度高于表层部的方式使第二添加元素分布。经过图8A及图8D的步骤制造的正极活性物质100一起加入多种添加元素A源,所以具有可以以低成本制造的优点。另一方面,经过图9及图10的步骤制造的正极活性物质100分多个步骤加入多种添加元素A源,因此制造成本相对变高,但是可以更准确地控制各添加元素A的深度方向的分布,所以是优选的。

[0342] 本实施方式可以与其他实施方式自由地组合而使用。

[0343] (实施方式3)

在本实施方式中,对构成锂离子电池的要素进行说明。

[0344] [正极]

正极包括正极活性物质层及正极集流体。正极活性物质层包含正极活性物质,也可以还包含导电材料和粘合剂中的至少一方。作为正极活性物质也可以使用实施方式1所说明的物质。

[0345] 图11A示出正极的截面的示意图的一个例子。

[0346] 正极集流体21例如可以使用金属箔。正极可以通过在金属箔上涂敷浆料并进行干燥而形成。另外,也可以在干燥之后进行压制。在正极中,正极集流体21上形成有活性物质层。

[0347] 浆料是用来在正极集流体21上形成活性物质层的材料液,包含活性物质、粘合剂及溶剂,优选还混合有导电材料。浆料有时也被称为电极用浆料或活性物质浆料,有时在形成正极活性物质层时使用正极用浆料,有时在形成负极活性物质层时被称为负极用浆料。

[0348] 正极活性物质100具有伴随充放电吸收锂离子的功能及释放锂离子的功能。作为用于本发明的一个方式的正极活性物质100,即使使用高充电电压其伴随充放电的劣化也少的材料。在本说明书等中,在没有特别的说明的情况下,充电电压以锂金属的电位为基准表示。

[0349] 作为用于本发明的一个方式的正极活性物质100,只要是即使使用高充电电压其伴随充放电的劣化也少的材料,就可以使用任何材料,可以使用实施方式1或实施方式2所说明的材料。另外,正极活性物质100只要是即使使用高充电电压其伴随充放电的劣化也少的材料,就可以使用粒径不同的两种以上的材料。

[0350] 图11A至图11D示出图1B所示的正极活性物质层的变形例子。

[0351] 图11A示出作为导电材料的一个例子的碳黑43及位于正极活性物质100的粒子之间的空隙部所包含的电解质51,该电解质51除了正极活性物质100以外还包括第二正极活性物质110。

[0352] 为了固定金属箔等正极集流体21及活性物质,二次电池的正极也可以混合有粘合剂(树脂)。粘合剂也被称为粘结剂。粘合剂是高分子材料,在包含多量粘合剂时,正极中的活性物质的比率降低而二次电池的放电容量降低。因此,优选将粘合剂的量混合到最小限度。

[0353] 图11A示出正极活性物质100的形状为球形的例子,但是对该形状没有特别的限制。正极活性物质100的截面形状例如也可以为椭圆形、长方形、梯形、三角形、角部呈弧形的多角形、非对称的形状。例如,图11B示出正极活性物质100具有角部呈弧形的多角形形状的例子。

[0354] 另外,在图11B的正极中,作为用作导电材料的碳材料使用石墨烯42。在图11B中,正极集流体21上形成有包含正极活性物质100、石墨烯42、碳黑43的正极活性物质层。

[0355] 注意,在混合石墨烯42和碳黑43得到电极浆料的工序中,优选的是,混合的碳黑的重量为石墨烯的1.5倍以上且20倍以下,优选为2倍以上且9.5倍以下。

[0356] 在将石墨烯42和碳黑43的混合设定在上述范围内的情况下,调整浆料时,碳黑43的分散稳定性优异,不容易产生聚集部。此外,在将石墨烯42和碳黑43的混合设定在上述范

围内的情况下,与只将碳黑43用于导电材料的正极相比可以实现高电极密度。通过提高电极密度,可以增大单位重量的容量。具体而言,通过重量测量的正极活性物质层的密度可以为3.5g/cc以上。

[0357] 与只将石墨烯用于导电材料的正极相比,电极密度低,但第一碳材料(石墨烯)和第二碳材料(乙炔黑)的混合在上述范围内,由此可以相应快速充电。因此,在用于车载二次电池时这是特别有效的。

[0358] 在图11C中,示出使用碳纤维44代替石墨烯的正极的例子。图11C示出与图11B不同的例子。通过使用碳纤维44,可以防止碳黑43的聚集,而可以提高分散性。

[0359] 注意,在图11C中,不由正极活性物质100、碳纤维44、碳黑43填埋的区域是指空隙或粘合剂。

[0360] 图11D示出其他正极的例子。图11C示出使用碳纤维44代替石墨烯42的例子。通过使用石墨烯42及碳纤维44的双方,可以防止碳黑43等碳黑的聚集,因此可以提高分散性。

[0361] 注意,在图11D中,不由正极活性物质100、碳纤维44、石墨烯42、碳黑43填埋的区域是指空隙或粘合剂。

[0362] 二次电池可以通过如下步骤制造:将利用图11A至图11D中的任一正极,在正极上层叠隔离体,并且在隔离体上层叠有负极的叠层体放在容器(外包装体、金属罐等)等而在容器中填充电解液。

[0363] <粘合剂>

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

[0364] 此外,作为粘合剂例如优选使用水溶性高分子。作为水溶性高分子,例如也可以使用多糖类等。作为多糖类,可以使用羧甲基纤维素(CMC)、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰纤维素、再生纤维素等纤维素衍生物、淀粉等。更优选并用这些水溶性高分子和上述橡胶材料。

[0365] 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)、聚环氧乙烷(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)、乙烯丙烯二烯聚合物、聚乙酸乙烯酯、硝酸纤维素等材料。

[0366] 作为粘合剂,也可以组合使用上述材料中的多种。

[0367] 例如,也可以将粘度调节效果特别好的材料与其它材料组合使用。例如,虽然橡胶材料等具有高粘结力及高弹性,但是在混合在溶剂中的情况下有时难以进行粘度调节。在这样的情况下,例如,优选与粘度调节效果特别好的材料混合。作为粘度调节效果特别好的材料,例如可以使用水溶性高分子。此外,作为粘度调节功能特别良好的水溶性高分子,可以使用上述多糖类,例如可以使用羧甲基纤维素(CMC)、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基纤维素及二乙酰纤维素、再生纤维素等纤维素衍生物或淀粉。

[0368] 注意,羧甲基纤维素等纤维素衍生物例如通过转换成羧甲基纤维素的钠盐、铵盐等盐,溶解度得到提高,而容易发挥作为粘度调节剂的效果。由于溶解度增高,而在形成电

极的浆料时,可以提高活性物质或其他构成要素的分散性。在本说明书等中,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。

[0369] 通过将水溶性高分子溶解于水使其粘度稳定,可以使活性物质及作为粘合剂组合的其他材料,例如丁苯橡胶等稳定地分散在水溶液中。因为水溶性高分子具有官能团所以被期待容易稳定地附着于活性物质表面。羧甲基纤维素等纤维素衍生物大多例如具有羟基或羧基等官能团,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。

[0370] 当覆盖或接触活性物质表面的粘合剂形成膜时,还期待被用作钝态膜而发挥抑制电解液的分解的效果。在此,“钝态膜”是不具有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抑制在电池反应电位下电解液分解。更优选的是,钝态膜在抑制导电性的同时能够传输锂离子。

[0371] <导电材料>

导电材料也被称为导电赋予剂或导电助剂,使用碳材料。通过将导电材料附着到多个活性物质间,多个活性物质彼此电连接而导电性提高。注意,“附着”不是指活性物质与导电材料在物理上密接而是指包括如下情况的概念:在发生共价键的情况;由范德华力键合的情况;导电材料覆盖活性物质的表面的一部分的情况;导电材料插入活性物质的表面凹凸中的情况;互不接触也电连接的情况等。

[0372] 正极活性物质层、负极活性物质层等活性物质层优选包含导电材料。

[0373] 作为导电材料,例如可以使用乙炔黑及炉法炭黑等碳黑、人造石墨及天然石墨等石墨、碳纳米纤维及碳纳米管等碳纤维和石墨烯化合物中的任一种或两种以上。

[0374] 作为碳纤维,例如可以使用中间相沥青类碳纤维、各向同性沥青类碳纤维等。此外,作为碳纤维,可以使用碳纳米纤维或碳纳米管等。例如,可以通过气相生长等制造碳纳米管。

[0375] 本说明书等中的石墨烯化合物包括石墨烯、多层石墨烯、多石墨烯(multigraphene)、氧化石墨烯、多层氧化石墨烯、多氧化石墨烯、被还原的氧化石墨烯、被还原的多层氧化石墨烯、被还原的多氧化石墨烯、石墨烯量子点等。石墨烯化合物是指含有碳且具有平板状、片状等形状的具有由碳原子组成的六元环所形成的二维结构的化合物。另外,可以将由碳原子组成的六元环所形成的二维结构称为碳片。石墨烯化合物也可以具有官能团。此外,石墨烯化合物优选具有弯曲的形状。此外,石墨烯化合物也可以蜷成碳纳米纤维那样。

[0376] 在活性物质层总量中导电材料所占的含量优选为1wt%以上且10wt%以下,更优选为1wt%以上且5wt%以下。

[0377] 不同于与活性物质形成点接触的碳黑等粒状导电材料,石墨烯化合物能够形成接触电阻低的面接触,所以可以以比一般的导电材料少的量提高粒状活性物质与石墨烯化合物的导电性。因此,能够增加活性物质层中的活性物质所占的比率。由此,可以增加电池的放电容量。

[0378] 碳黑、石墨等的粒子状的含碳化合物或碳纳米管等纤维状的含碳化合物容易进入微小空间。微小空间例如是指多个活性物质间的区域等。通过组合容易进入微小空间的含碳化合物及能够对多个粒子赋予导电性的石墨烯等的片状的含碳化合物而使用,可以提高

电极的密度且形成良好导电路径。通过本发明的一个方式的制造方法得到的电池可以具有高容量密度及稳定性,所以作为车载电池很有效。

[0379] <正极集流体>

作为正极集流体,可以使用不锈钢、金、铂、铝、钛等金属及它们的合金等导电性高的材料。此外,用于正极集流体的材料优选不因正极的电位而溶出。此外,可以使用添加有硅、钛、钨、钽、钼等的提高耐热性的元素的铝合金。此外,也可以使用与硅起反应形成硅化物的金属元素。作为与硅起反应形成硅化物的金属元素,有锆、钛、钪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、钴、镍等。作为集流体可以适当地使用箔状、板状、片状、网状、冲孔金属网状、拉制金属网状等形状。集流体的厚度优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。

[0380] [负极]

负极包括负极活性物质层及负极集流体。另外,负极活性物质层也可以包含负极活性物质且还包括导电材料及粘合剂。

[0381] <负极活性物质>

作为负极活性物质,例如可以使用合金类材料或碳类材料等。

[0382] 作为负极活性物质,可以使用能够通过和锂的合金化/脱合金化反应进行充放电反应的元素。例如,可以使用包含选自硅、锡、镓、铝、锗、铅、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高,尤其是硅的理论容量高,为 4200mAh/g 。因此,优选将硅用于负极活性物质。此外,也可以使用含有这些元素的化合物。例如可以举出 SiO 、 Mg_2Si 、 Mg_2Ge 、 SnO 、 SnO_2 、 Mg_2Sn 、 SnS_2 、 V_2Sn_3 、 FeSn_2 、 CoSn_2 、 Ni_3Sn_2 、 Cu_6Sn_5 、 Ag_3Sn 、 Ag_3Sb 、 Ni_2MnSb 、 CeSb_3 、 LaSn_3 、 $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$ 、 CoSb_3 、 InSb 和 SbSn 等。在此,有时将能够通过和锂的合金化/脱合金化反应进行充放电反应的元素及包含该元素的化合物等称为合金类材料。

[0383] 在本说明书等中,“ SiO ”例如是指一氧化硅。或者 SiO 也可以表示为 SiO_x 。这里,x优选表示1或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。

[0384] 作为碳材料,可以使用石墨、易石墨化碳(软碳)、难石墨化碳(硬碳)、碳纤维(碳纳米管)、石墨烯、碳黑等。

[0385] 作为石墨,可以举出人造石墨或天然石墨等。作为人造石墨例如可以举出中间相碳微球(MCMB)、焦炭基人造石墨(coke-based artificial graphite)、沥青基人造石墨(pitch-based artificial graphite)等。在此,作为人造石墨可以使用具有球状形状的球状石墨。例如,MCMB有时具有球状形状,所以是优选的。此外,MCMB比较容易减小其表面积,所以有时是优选的。作为天然石墨,例如可以举出鳞片状石墨、球状天然石墨等。

[0386] 当锂离子被插入在石墨中时(锂-石墨层间化合物的生成时)石墨示出与锂金属相同程度的低电位(0.05V 以上且 0.3V 以下vs. Li/Li^+)。由此,使用石墨的锂离子电池可以示出高工作电压。石墨还有如下优点:单位体积的容量较大;体积膨胀比较小;较便宜;与锂金属相比安全性高等,所以是优选的。

[0387] 此外,作为负极活性物质,可以使用氧化物诸如二氧化钛(TiO_2)、锂钛氧化物($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、锂-石墨层间化合物(Li_xC_6)、五氧化铌(Nb_2O_5)、二氧化钨(WO_2)、二氧化钼(MoO_2)等。

[0388] 此外,作为负极活性物质,可以使用包含锂和过渡金属的氮化物的具有 Li_3N 型结构的 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ($\text{M}=\text{Co},\text{Ni},\text{Cu}$)。例如, $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}_3$ 示出较大的充放电容量(900mAh/g , 1890mAh/g)。

cm³), 所以是优选的。

[0389] 当使用包含锂和过渡金属的氮化物时, 在负极活性物质中含有锂离子, 因此可以与用作正极活性物质的V₂O₅、Cr₃O₈等不包含锂离子的材料组合, 所以是优选的。注意, 当将含有锂离子的材料用作正极活性物质时, 通过预先使包含在正极活性物质中的锂离子脱离, 作为负极活性物质, 也可以使用包含锂和过渡金属的氮化物。

[0390] 此外, 也可以将引起转化反应的材料用于负极活性物质。例如, 将氧化钴 (CoO)、氧化镍 (NiO)、氧化铁 (FeO) 等不与锂形成合金的过渡金属氧化物用于负极活性物质。作为引起转化反应的材料, 还可以举出Fe₂O₃、CuO、Cu₂O、RuO₂、Cr₂O₃等氧化物、CoS_{0.89}、NiS、CuS等硫化物、Zn₃N₂、Cu₃N、Ge₃N₄等氮化物、NiP₂、FeP₂、CoP₃等磷化物、FeF₃、BiF₃等氟化合物。

[0391] 另外, 作为负极的其他方式, 也可以是电池制造结束时不包含负极活性物质的负极。作为不包含负极活性物质的负极, 例如可以采用如下负极, 该负极在形成电池制造结束时仅包含负极集流体, 因电池的充电从正极活性物质脱离的锂离子在负极集流体上以锂金属的方式析出, 由此形成负极活性物质层。使用该负极的电池有时被称作无负极 (无阳极) 电池等。

[0392] 在使用不包含负极活性物质的负极时, 在负极集流体上也可以包括用来使锂的析出均匀化的膜。作为用来使锂的析出均匀化的膜, 例如可以使用具有锂离子传导性的固体电解质。作为固体电解质, 可以使用硫化物类固体电解质、氧化物类固体电解质以及高分子类固体电解质等。其中, 高分子类固体电解质的膜比较容易均匀地形成在负极集流体上, 所以适用于用来使锂的析出均匀化的膜。另外, 作为用来使锂的析出均匀化的膜, 例如可以使用与锂形成合金的金属膜。作为与锂形成合金的金属膜, 例如可以使用镁金属膜。由于锂和镁在较宽的组成范围内形成固溶体, 所以适合用于使锂均匀析出的膜。

[0393] 另外, 在使用不包含负极活性物质的负极时, 可以使用具有凹凸的负极集流体。在使用具有凹凸的负极集流体时, 负极集流体的凹部为容易析出负极集流体所包含的锂的空洞, 由此可以抑制锂析出时其形状变成树枝晶状。

[0394] 作为负极活性物质层可包含的导电材料及粘合剂, 可以使用与正极活性物质层可包含的导电材料及粘合剂同样的材料。

[0395] <负极集流体>

作为负极集流体, 除了与正极集流体同样的材料之外, 也可以使用铜箔、铜浆等。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。

[0396] [电解质]

作为电解质, 可以适当地采用在实施方式1中所说明的膜。

[0397] [隔离体]

当电解质包含电解液时, 在正极与负极之间配置隔离体。作为隔离体, 例如可以使用如下材料: 由纸等具有纤维素的纤维、无纺布、玻璃纤维、陶瓷或使用尼龙 (聚酰胺)、维尼纶 (聚乙烯醇类纤维)、聚酯、丙烯酸树脂、聚烯烃、聚氨酯的合成纤维等形成的材料。优选将隔离体加工为袋状, 并以包围正极和负极中的任一个的方式配置。

[0398] 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, 例如可以使用氧化铝粒子、氧化硅粒子等。作为氟类材料, 例如可以使用PVDF、聚四氟乙烯等。作为聚酰胺类材料,

例如可以使用尼龙、芳族聚酰胺(间位芳族聚酰胺、对位芳族聚酰胺)等。

[0399] 通过涂敷陶瓷类材料抗氧化性得到提高,由此可以抑制高电压充电时隔离体劣化,从而可以提高二次电池的可靠性。通过涂敷氟类材料易于使隔离体与电极密接,而可以提高输出特性。通过涂敷聚酰胺类材料(尤其是芳族聚酰胺)提高耐热性得到提高,由此可以提高二次电池的安全性。

[0400] 例如,也可以对聚丙烯薄膜的两面涂敷氧化铝与芳族聚酰胺的混合材料。或者,也可以对聚丙烯薄膜的与正极接触的面涂敷氧化铝与芳族聚酰胺的混合材料而对与负极接触的面涂敷氟类材料。

[0401] 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。

[0402] [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。此外,也可以使用薄膜状的外包装体。作为薄膜,例如可以使用如下三层结构的薄膜:在由聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、离聚物、聚酰胺等的材料构成的膜上设置铝、不锈钢、铜、镍等的柔性优良的金属薄膜,在该金属薄膜上还可以设置聚酰胺类树脂、聚酯类树脂等的绝缘性合成树脂膜作为外包装体的外表面。

[0403] 本实施方式可以与其他实施方式组合而使用。

[0404] (实施方式4)

在本实施方式中,说明包括通过上述实施方式所说明的制造方法制造的正极的二次电池的形狀的例子。

[0405] [硬币型二次电池]

说明硬币型二次电池的一个例子。图12A是硬币型(单层扁平型)二次电池的分解立体图,图12B是其外观图,图12C是其截面图。硬币型二次电池主要用于小型电子设备。

[0406] 为了容易理解构件的重叠关系(上下关系及位置关系),图12A采用示意图。因此,图12A不是与图12B完全一致的图。

[0407] 在图12A中,层叠正极304、隔离体310、负极307、间隔物322、垫圈312。并且,用负极罐302、正极罐301及垫片密封上述构件。注意,在图12A中没有示出用来密封的垫片。间隔物322、垫圈312被用于在压合正极罐301及负极罐302时保护内部或者固定罐内的位置。间隔物322及垫圈312使用不锈钢或绝缘材料。

[0408] 将在正极集流体305上形成正极活性物质层306的叠层结构记作正极304。

[0409] 图12B是所制造的硬币型二次电池的立体图。

[0410] 在硬币型二次电池300中,兼用作正极端子的正极罐301和兼用作负极端子的负极罐302由使用聚丙烯等形成的垫片303被绝缘并密封。正极304由正极集流体305和以与此接触的方式设置的正极活性物质层306形成。另外,负极307由负极集流体308和以与此接触的方式设置的负极活性物质层309形成。另外,负极307不局限于叠层结构,也可以使用锂金属箔或锂及铝的合金箔。

[0411] 在用于硬币型二次电池300的正极304及负极307中,活性物质层可以分别形成在正极及负极的一个表面。

[0412] 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、它们的合金以及它们和其他金属的合金(例如不锈钢等)。另外,为了防止因电解液等而引起的腐蚀,正极罐301和负极罐302优选被镍、铝等覆盖。正极罐301与正极304电连接,并且负极罐302与负极307电连接。

[0413] 通过将这些负极307、正极304及隔离体310浸渗在电解液中,如图12C所示,将正极罐301设置下方按顺序层叠正极304、隔离体310、负极307及负极罐302,并且夹着垫片303压合正极罐301和负极罐302来制造硬币型二次电池300。

[0414] 通过采用上述结构,可以制造放电容量高且循环特性良好的硬币型二次电池300。

[0415] [圆筒型二次电池]

接着,参照图13A对圆筒型二次电池的例子进行说明。如图13A所示,圆筒型二次电池616的顶面包括正极盖(电池盖)601,其侧面及底面包括电池罐(外装罐)602。上述正极盖601与电池罐(外装罐)602通过垫片(绝缘垫片)610绝缘。

[0416] 图13B是示意性地示出圆筒型二次电池的截面的图。图13B所示的圆筒型的二次电池在顶面具有正极盖(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。

[0417] 在中空圆柱状电池罐602的内侧设置有电池元件,在该电池元件中,带状的正极604和带状的负极606夹着隔离体605被卷绕。虽然未图示,但是电池元件以中心轴为中心被卷绕。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、它们的合金以及它们和其他金属的合金(例如不锈钢等)。此外,为了防止电解液所引起的腐蚀,电池罐602优选被镍、铝等覆盖。在电池罐602的内侧,正极、负极及隔离体被卷绕的电池元件由对置的一对绝缘板608和绝缘板609夹着。另外,在设置有电池元件的电池罐602的内部中注入有非水电解液(未图示)。作为非水电解液,可以使用与硬币型二次电池相同的电解液。

[0418] 因为用于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。

[0419] 通过将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极604,可以制造高容量、放电容量高且循环特性良好的圆筒型的二次电池616。

[0420] 正极604与正极端子(正极集流导线)603连接,而负极606与负极端子(负极集流导线)607连接。正极端子603及负极端子607都可以使用铝等金属材料。将正极端子603电阻焊接到安全阀机构613,而将负极端子607电阻焊接到电池罐602底。安全阀机构613与正极盖601通过PTC(Positive Temperature Coefficient:正温度系数)元件611电连接。当电池的内压上升到超过指定的阈值时,安全阀机构613切断正极盖601与正极604的电连接。另外,PTC元件611是在温度上升时其电阻增大的热敏感电阻元件,并通过电阻的增大来限制电流以防止异常发热。作为PTC元件,可以使用钛酸钡(BaTiO_3)类半导体陶瓷等。

[0421] 图13C示出蓄电系统615的一个例子。蓄电系统615包括多个二次电池616。每个二次电池的正极接触于由绝缘体625分离的导体624而该正极彼此电连接。导体624通过布线623与控制电路620电连接。此外,每个二次电池的负极通过布线626与控制电路620电连接。作为控制电路620,可以使用进行充放电等的充放电控制电路或防止过充电或/及过放电的保护电路等。

[0422] 图13D示出蓄电系统615的一个例子。蓄电系统615包括多个二次电池616,多个二

次电池616夹在导电板628和导电板614之间。多个二次电池616通过布线627与导电板628及导电板614电连接。多个二次电池616可以被并联连接或者被串联连接,也可以在并联连接后再串联连接。通过构成包括多个二次电池616的蓄电系统615,可以获取大电力。

[0423] 另外,多个二次电池616也可以被并联连接后再被串联连接。

[0424] 另外,也可以在多个二次电池616之间包括温度控制装置。在二次电池616过热时可以通过温度控制装置冷却,在二次电池616过冷时可以通过温度控制装置加热。因此,蓄电系统615的性能不容易受到外部气温的影响。

[0425] 另外,在图13D中,蓄电系统615通过布线621及布线622与控制电路620电连接。布线621通过导电板628与多个二次电池616的正极电连接,布线622通过导电板614与多个二次电池616的负极电连接。

[0426] [二次电池的其他结构例子]

使用图14以及图15说明二次电池的结构例子。

[0427] 图14A所示的二次电池913在框体930的内部包括设置有端子951和端子952的卷绕体950。卷绕体950在框体930的内部浸渗在电解液中。端子952与框体930接触,由于绝缘材防止端子951与框体930接触。注意,为了方便起见,虽然在图14A中分离地图示框体930,但是,在实际上卷绕体950被框体930覆盖,端子951及端子952延伸在框体930的外侧。作为框体930,可以使用金属材料(例如铝等)或树脂材料。

[0428] 另外,如图14B所示,也可以使用多个材料形成图14A所示的框体930。例如,在图14B所示的二次电池913中,贴合有框体930a和框体930b,在由框体930a及框体930b围绕的区域中设置有卷绕体950。

[0429] 作为框体930a,可以使用有机树脂等绝缘材料。尤其是,通过将有机树脂等的材料用于形成天线的面,可以抑制由于二次电池913的电场的屏蔽。另外,如果由于框体930a造成的电场屏蔽小,则也可以在框体930a的内部设置天线。作为框体930b,例如可以使用金属材料。

[0430] 再者,图14C示出卷绕体950的结构。卷绕体950包括负极931、正极932和隔离体933。卷绕体950是夹着隔离体933使负极931和正极932彼此重叠来形成叠层片,并且将该叠层片卷绕而形成的。另外,也可以还层叠多个负极931、正极932和隔离体933的叠层。

[0431] 另外,也可以使用图15所示那样的包括卷绕体950a的二次电池913。图15A所示的卷绕体950a包括负极931、正极932、隔离体933。负极931包括负极活性物质层931a。正极932包括正极活性物质层932a。

[0432] 通过将可以在实施方式1、2中获得的正极活性物质100用于正极932,可以制造高容量、放电容量高且循环特性良好的二次电池913。

[0433] 隔离体933的宽度大于负极活性物质层931a及正极活性物质层932a,并且隔离体933以与负极活性物质层931a及正极活性物质层932a重叠的方式被卷绕。另外,从安全性的观点来看,优选负极活性物质层931a的宽度大于正极活性物质层932a。另外,上述形状的卷绕体950a的安全性及生产率良好,所以是优选的。

[0434] 如图15B所示,负极931通过超声波接合、焊接或压合与端子951电连接。端子951与端子911a电连接。另外,正极932通过超声波接合、焊接或压合与端子952电连接。端子952与端子911b电连接。

[0435] 如图15C所示,卷绕体950a及电解液被框体930覆盖而成为二次电池913。框体930优选设置有安全阀、过电流保护元件等。安全阀是为了防止电池破裂框体930的内部由指定内压被开放的阀。

[0436] 如图15B所示,二次电池913也可以包括多个卷绕体950a。通过使用多个卷绕体950a,可以实现放电容量更大的二次电池913。关于图15A及图15B所示的二次电池913的其他构成要素,可以参照图14A至图14C所示的二次电池913的记载。

[0437] <层压型二次电池>

接着,图16A及图16B是示出层压型二次电池的一个例子的外观图。图16A及图16B都示出正极503、负极506、隔离体507、外包装体509、正极导线电极510及负极导线电极511。

[0438] 图17A是正极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的表面上。另外,正极503具有正极集流体501部分地被露出的区域(以下,称为极耳区域)。负极506包括负极集流体504,负极活性物质层505形成在负极集流体504的表面上。另外,负极506具有负极集流体504部分地露出的区域,即极耳区域。正极及负极所具有的极耳区域的面积或形状不局限于图17A所示的例子。

[0439] <层压型二次电池的制造方法>

在此,参照图17B及图17C对在图16A中示出其外观的层压型二次电池的制造方法的一个例子进行说明。

[0440] 首先,层叠负极506、隔离体507和正极503。图17B示出层叠有的负极506、隔离体507和正极503。在此,示出使用5组负极和4组正极的例子。另外,也可以说是由负极、隔离体、正极构成的叠层体。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,例如可以利用超音波焊接等。与此同样,使负极506的极耳区域彼此接合,并且使负极导线电极511与最表面的负极的极耳区域接合。

[0441] 接着,在外包装体509上配置负极506、隔离体507及正极503。

[0442] 下面,如图17C所示,使外包装体509沿着以虚线表示的部分折叠。然后,使外包装体509的外周部接合。作为接合,例如可以使用热压合等。此时,为了后面注入电解液,在外包装体509的一部分(或一个边)设置不接合的区域(以下,称为导入口)。

[0443] 接着,将电解液从设置在外包装体509中的导入口导入到外包装体509的内侧。优选在减压气氛下或惰性气体气氛下导入电解液。最后,使导入口接合。如此,可以制造层压型二次电池500。

[0444] 通过将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极503,可以制造高容量、放电容量高且循环特性良好的二次电池500。

[0445] [电池组的例子]

使用图18说明可以利用天线进行无线充电的本发明的一个方式的二次电池组的例子。

[0446] 图18A是示出二次电池组531的外观的图,该二次电池组具有厚度薄的长方体形状(也可以说较厚平板形状)。图18B是说明二次电池组531的结构的图。二次电池组531包括电路板540、二次电池513。二次电池513贴合有签条529。电路板540由密封带515固定。另外,二次电池组531包括天线517。

[0447] 二次电池513的内部既可以具有包括卷绕体的结构,又可以具有包括叠层体的结

构。

[0448] 如图18B所示,在二次电池组531中,例如在电路板540上设置有控制电路590。另外,电路板540与端子514电连接。另外,电路板540与天线517、二次电池513的正极导线和负极导线中的一方551、正极导线和负极导线中的另一方552电连接。

[0449] 另外,如图18C所示那样,也可以包括设置在电路板540上的电路系统590a以及通过端子514与电路板540电连接的电路系统590b。

[0450] 另外,天线517的形状不局限于线圈状,例如可以为线状、板状。另外,还可以使用平面天线、口径天线、行波天线、EH天线、磁场天线或介质天线等天线。或者,天线517也可以为平板状的导体。该平板状的导体也可以用作电场耦合用的导体之一。换言之,也可以将天线517用作电容器所具有的两个导体中之一。由此,不但利用电磁、磁场,而且还可以利用电场交换电力。

[0451] 二次电池组531在天线517和二次电池513之间包括层519。层519例如具有可以遮蔽来自二次电池513的电磁场的功能。作为层519,例如可以使用磁性体。

[0452] 本实施方式可以与其他实施方式组合而使用。

[0453] (实施方式5)

在本实施方式中,示出安装有本发明的一个方式的二次电池的车辆的例子。

[0454] 作为车辆,典型地可以将二次电池用于汽车。作为汽车,可以举出混合动力汽车(HV)、电动汽车(EV)或插电式混合动力汽车(也称为PHEV或PHV)等新一代清洁能源汽车,并且作为汽车所安装的电源之一可以使用二次电池。车辆不局限于汽车。例如,作为车辆,可以举出电车、单轨铁路、船、潜水艇(深潜器、无人潜水艇)、飞行物(直升飞机、无人驾驶飞机(无人机)、飞机、火箭、人造卫星)、电动自行车、电动摩托车等,可以对这些车辆应用包括本发明的一个方式的二次电池。

[0455] 在电动汽车中,设置有作为主驱动用的二次电池第一电池1301a、1301b以及对启动发动机1304的反相器1312供应电力的第二电池1311。第二电池1311也被称为转动曲轴用电池(cranking battery,也被称为启动用蓄电池)。第二电池1311为高输出即可,并不需要具有高容量。另外,第二电池1311的容量小于第一电池1301a、1301b。

[0456] 第一电池1301a的内部结构既可以采用图14C或图15A所示的卷绕型,又可以采用图16A或图16B所示的叠层型。

[0457] 在本实施方式中,示出并联连接第一电池1301a及1301b的例子,但是也可以并联连接三个以上的电池。另外,只要可以在第一电池1301a储存充分电力,就可以不设置第一电池1301b。通过由多个二次电池构成电池组,可以取出较大电力。多个二次电池既可以并联连接,又可以串联连接,也可以在并联连接后再串联连接。有时将多个二次电池称为组电池。

[0458] 为了切断来自多个二次电池的电力,车载二次电池包括可以不使用工具就切断高电压的充电用插头或断路器,其被设置于第一电池1301a。

[0459] 此外,第一电池1301a、1301b的电力主要被用来使发动机1304旋转,还通过DCDC电路1306将电力供应到42V系列车载构件(电动助力转向系统1307、加热器1308、除雾器1309等)。在后轮包括后置发动机1317的情况下第一电池1301a被用来使后置发动机1317旋转。

[0460] 此外,第二电池1311通过DCDC电路1310对14V系列车载构件(音响1313、电动车窗

1314、灯类1315等)供应电力。

[0461] 接着,使用图19A说明第一电池1301a。

[0462] 图19A示出将九个角型二次电池1300用作一个电池组1415的例子。另外,使九个角型二次电池1300串联连接而将一方电极使用由绝缘体构成的固定部1413固定而另一方电极使用由绝缘体构成的固定部1414固定。在本实施方式中,示出使用固定部1413、1414固定的例子,但是也可以收纳于电池收纳箱(也被称为框体)。假设车辆从外部(路面等)受到振动或摇动等,所以优选使用固定部1413、1414及电池收纳箱等固定多个二次电池。另外,一方电极通过布线1421电连接到控制电路部1320。另外,另一方电极通过布线1422电连接到控制电路部1320。

[0463] 另外,控制电路部1320也可以使用包含利用氧化物半导体的晶体管的存储电路。有时将包含利用氧化物半导体的晶体管的存储电路的充电控制电路或者电池控制系统称为BTOS(Battery operating system:电池操作系统或Battery oxide semiconductor:电池氧化物半导体)。

[0464] 优选使用被用作氧化物半导体的金属氧化物。例如,作为金属氧化物优选使用In-M-Zn氧化物(元素M为选自铝、镓、铋、铜、钒、铍、硼、钛、铁、镍、锗、铅、钼、镧、铈、钨和镁等中的一种或多种)等金属氧化物。尤其是,能够应用于金属氧化物的In-M-Zn氧化物优选为CAAC-OS(C-Axis Aligned Crystal Oxide Semiconductor)或CAC-OS(Cloud-Aligned Composite Oxide Semiconductor)。另外,作为金属氧化物也可以使用In-Ga氧化物、In-Zn氧化物。CAAC-OS是包括多个结晶区域的氧化物半导体,该多个结晶区域的c轴取向于特定的方向。另外,特定的方向是指CAAC-OS膜的厚度方向、CAAC-OS膜的被形成面的法线方向、或者CAAC-OS膜的表面的法线方向。另外,结晶区域是具有原子排列的周期性的区域。注意,在将原子排列看作品格排列时结晶区域也是晶格排列一致的区域。

[0465] 另外,“CAC-OS”是指其材料分开为第一区域与第二区域而成为马赛克状且该第一区域分布于膜中的结构(下面也称为云状)。就是说,CAC-OS是指具有该第一区域和该第二区域混合的结构的复合金属氧化物。注意,有时很难观察到上述第一区域和上述第二区域的明确的边界。

[0466] 例如,在In-Ga-Zn氧化物的CAC-OS中,根据通过能量分散型X射线分析法(EDX:Energy Dispersive X-ray spectroscopy)取得的EDX映射图像,可确认到具有以In为主要成分的区域(第一区域)及以Ga为主要成分的区域(第二区域)不均匀地分布而混合的结构。

[0467] 在将CAC-OS用于晶体管的情况下,通过起因于第一区域的导电性和起因于第二区域的绝缘性的互补作用,可以使CAC-OS具有开关功能(控制开启/关闭的功能)。换言之,在CAC-OS的材料的一部分中具有导电性的功能且在另一部分中具有绝缘性的功能,在材料的整体中具有半导体的功能。通过使导电性的功能和绝缘性的功能分离,可以最大限度地提高各功能。因此,通过将CAC-OS用于晶体管,可以实现高通态电流(I_{on})、高场效应迁移率(μ)及良好的开关工作。

[0468] 氧化物半导体具有各种结构及各种特性。本发明的一个方式的氧化物半导体也可以包括非晶氧化物半导体、多晶氧化物半导体、a-likeOS、CAC-OS、nc-OS、CAAC-OS中的两种以上。

[0469] 此外,控制电路部1320优选使用包含氧化物半导体的晶体管,因为该晶体管能够

在高温环境下使用。为了使工序简化,控制电路部1320也可以使用单极性晶体管形成。在半导体层中包含氧化物半导体的晶体管的工作周围温度的范围比单晶Si晶体管大,即为-40℃以上且150℃以下,二次电池过热时的特性变化比单晶Si晶体管小。包含氧化物半导体的晶体管的关态电流在150℃下也为测定下限以下,但是单晶Si晶体管的关态电流特性的温度依赖性很大。例如,在150℃下单晶Si晶体管的关态电流增大,电流的开关比没有变得充分大。控制电路部1320可以提高安全性。另外,通过与将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极的二次电池组合,可以得到安全性的协同效应。将在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极的二次电池及控制电路部1320对减少起因于二次电池的火灾等的事故有很大的贡献。

[0470] 使用包含利用氧化物半导体的晶体管的存储电路的控制电路部1320也可以被用作对于微短路等不稳定性的原因的二次电池的自动控制装置。作为解决二次电池的不稳定性的原因的功能,可以举出过充电的防止、过电流的防止、充电时的过热的控制、组电池中的单元平衡、过放电的防止、容量计、根据温度的充电电压及电流量的自动控制、根据劣化度的充电电流量控制、微短路的异常举动的检测、关于微短路的异常的预测等,控制电路部1320具有上述中的至少一个功能。另外,可以实现二次电池的自动控制装置的超小型化。

[0471] 另外,“微短路”是指二次电池内部的极小的短路,不是由于二次电池的正极和负极之间发生短路而不能进行充放电的状态,而是在极小的短路部分中短路电流稍微流过的现象。由于即使为较短且极小的部分也产生很大的电压变化,所以该异常电压值会影响到之后的推测。

[0472] 发生微短路的原因之一被认为是由于多次进行充放电,发生正极活性物质的不均匀分布,在正极的一部分与负极的一部分发生局部性电流集中,而使隔离体的一部分不起作用,或者,因副反应而发生副反应物,导致发生微短路。

[0473] 此外,控制电路部1320除了微短路之外还检测出二次电池的端子电压,而管理二次电池的充放电状态。例如,为了防止过充电而可以在几乎同时使充电电路的输出晶体管和遮断用开关的双方变为关闭状态。

[0474] 接着,图19B示出图19A所示的电池组1415的方框图的一个例子。

[0475] 控制电路部1320包括:至少包括防止过充电的开关及防止过放电的开关的开关部1324;控制开关部1324的控制电路1322;以及第一电池1301a的电压测定部。在控制电路部1320中,设定所使用的二次电池的上限电压及下限电压而控制从外部流过的电流上限或流至外部的输出电流的上限等。二次电池的下限电压以上且上限电压以下的范围是推荐使用的电压范围。在电压处于该范围之外时开关部1324起作用而用作保护电路。另外,控制电路部1320控制开关部1324而防止过放电及/或过充电,所以也可以被称为保护电路。例如,在控制电路1322检测出会成为过充电的电压时,通过使开关部1324的开关处于关闭状态来遮蔽电流。另外,也可以通过在充放电路径中设置PTC元件而设定根据温度的上升遮蔽电流的功能。另外,控制电路部1320包括外部端子1325(+IN)、外部端子1326(-IN)。

[0476] 开关部1324可以组合n沟道型晶体管或p沟道型晶体管而构成。除了包括利用单晶硅的Si晶体管的开关以外,例如也可以使用Ge(锗)、SiGe(硅锗)、GaAs(砷化镓)、GaAlAs(镓铝砷)、InP(磷化铟)、SiC(碳化硅)、ZnSe(硒化锌)、GaN(氮化镓)、GaO_x(氧化镓;x为大于0的实数)等的功率晶体管构成开关部1324。另外,使用OS晶体管的存储元件可以通过层叠在使

用Si晶体管的电路上等而可以自由地配置,所以容易实现集成化。另外,OS晶体管可以利用与Si晶体管同样的制造装置制造,因此可以以低成本制造。就是说,通过在开关部1324上层叠使用OS晶体管的控制电路部1320而集成化,可以使开关部1324及控制电路部1320集成在一个芯片中。可以减小控制电路部1320所占的体积,所以可以实现小型化。

[0477] 第一电池1301a、1301b主要对42V系列(高电压系列HV)车载设备供应电力,而第二电池1311对14V系列(低电压系列LV)车载设备供应电力。第二电池1311在很多情况下因成本上有利而采用铅蓄电池。但是铅蓄电池有与锂离子电池相比自放电大,且因称为硫酸化的现象容易劣化的缺点。虽然在作为第二电池1311使用锂离子电池时有无需维修的优点,但是在长期间,例如三年以上的使用时,可能发生在制造时难以辨别的异常。特别是,为了防止发生在启动反相器的第二电池1311无法工作时,即使第一电池1301a、1301b具有剩余容量也不能启动发动机的情况,在第二电池1311是铅蓄电池时,从第一电池对第二电池供应电力来以一直维持充满电状态的方式进行充电。

[0478] 本实施方式示出第一电池1301a和第二电池1311的双方使用锂离子电池的一个例子(图19C)。第二电池1311也可以使用铅蓄电池、全固体电池或双电层电容器。

[0479] 此外,轮胎1316的旋转所引起的再生能量通过变速器1305发送给发动机1304,并从发动机控制器1303、电池控制器1302通过控制电路部1321充电到第二电池1311。另外,从电池控制器1302通过控制电路部1320充电到第一电池1301a。另外,从电池控制器1302通过控制电路部1320充电到第一电池1301b。为了高效地充电再生能量,优选的是,第一电池1301a、1301b能够进行高速充电。

[0480] 电池控制器1302可以设定第一电池1301a、1301b的充电电压及充电电流等。电池控制器1302根据所使用的二次电池的充电特性设定充电条件而进行高速充电。

[0481] 另外,虽然未图示,但是在使电动汽车与外部的充电器连接时,充电器的插座或充电器的连接电缆与电池控制器1302电连接。从外部的充电器供应的电力通过电池控制器1302充电到第一电池1301a、1301b。另外,有的充电器设置有控制电路而不使用电池控制器1302的功能,但是为了防止过充电,优选通过控制电路部1320对第一电池1301a、1301b进行充电。另外,有时充电器的插座或充电器的连接电缆设置有控制电路。控制电路部1320有时被称为ECU(Electronic Control Unit:电子控制单元)。ECU与设置在电动车辆中的CAN(Controller Area Network:控制器域网)连接。CAN是作为车内LAN使用的串行通信标准之一。另外,ECU包括微型计算机。另外,ECU使用CPU或GPU。

[0482] 作为设置在充电站等中的外部充电器,有100V插座-200V插座或三相200V且50kW的插座等。另外,也可以通过非接触供电方式等从外部的充电设备被供应电力而进行充电。

[0483] 在进行高速充电时,为了在短时间内进行充电,被期待可以耐受以高电压的充电的二次电池。

[0484] 另外,在作为导电材料使用石墨烯且即使使电极层的厚度厚提高负载量也可以抑制容量下降而保持高容量时,成为协同效应而可以实现大幅度地提高电特性的二次电池。尤其是,对用于车辆的二次电池很有效,不增加相对于车辆总重量的二次电池的比率的重量而可以实现行驶距离较长,具体而言每一次充电能行驶的距离为500km以上的车辆。

[0485] 尤其是,上述本实施方式的二次电池通过使用实施方式1、2等所说明的正极活性物质100可以提高二次电池的工作电压,从而可以随着充电电压的增加提高可使用的容量。

另外,通过将实施方式1、2等所说明的正极活性物质100用于正极,可以提供循环特性良好的车辆用二次电池。

[0486] 接着,说明将作为本发明的一个方式的二次电池安装于车辆,典型的是运输车辆的例子。

[0487] 另外,当将图13D、图15C、图19A中的任一个所示的二次电池安装于车辆中时,可以实现混合动力汽车(HV)、电动汽车(EV)或插电式混合动力汽车(PHV)等新一代清洁能源汽车。此外,也可以将二次电池安装在农业机械、包括电动辅助自行车的电动自行车、摩托车、电动轮椅、电动卡丁车、船舶、潜水艇、飞机、火箭、人造卫星、太空探测器、行星探测器或宇宙飞船。本发明的一个方式的二次电池可以为高容量的二次电池。因此,本发明的一个方式的二次电池适合于小型化及轻量化,可以适合用于运输车辆。

[0488] 图20A至图20D示出使用本发明的一个方式的运输车辆。图20A所示的汽车2001是作为行驶的动力源使用电动机的电动汽车。或者,汽车2001是作为用来行驶的动力源能够适当地选择电发动机及引擎而使用的混合动力汽车。在将二次电池安装在车辆中时,可以将实施方式4所示的二次电池的例子设置在一个或多个部分。图20A所示的汽车2001包括电池组2200,电池组包括连接多个二次电池的二次电池模块。另外,优选还包括与二次电池模块电连接的充电控制装置。

[0489] 另外,在汽车2001中,可以通过利用插电方式或非接触供电方式等从外部的充电设备供应电力,来对汽车2001所具有的二次电池进行充电。当进行充电时,作为充电方法或连接器的规格等,根据CHAdeMO(在日本注册的商标)或联合充电系统“Combined Charging System”等的规定的方式而适当地进行,即可。作为充电装置,也可以使用设置在商业设施的充电站或家庭的电源。例如,通过利用插电技术从外部供应电力,可以对安装在汽车2001中的蓄电装置进行充电。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。

[0490] 另外,虽然未图示,但是也可以将受电装置安装在车辆中并从地上的送电装置非接触地供应电力来进行充电。当利用非接触供电方式时,通过在公路或外壁中组装送电装置,不但停车中而且行驶中也可以进行充电。此外,也可以利用该非接触供电方式,在两台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式的供电。

[0491] 在图20B中,作为运输车辆的一个例子示出包括由电气进行控制的发动机的大型运输车2002。运输车2002的二次电池模块例如为:将标称电压为3.0V以上且5.0V以下的四个二次电池作为电池单元而将48个单元串联连接的最大电压为170V的二次电池模块。除了构成二次电池模块的二次电池的数量等不同,电池组2201具有与图20A同样的功能,所以省略说明。

[0492] 在图20C中,作为一个例子示出包括由电气进行控制的发动机的大型运输车辆2003。运输车辆2003的二次电池模块例如为如下电池:将标称电压为3.0V以上且5.0V以下的100个以上的二次电池串联连接的最大电压为600V的二次电池模块。因此,需要特性不均匀较小的二次电池。通过使用将实施方式1、2等所说明的正极活性物质100用于正极的二次电池,可以制造具有稳定的电池特性的二次电池,从成品率的观点来看可以以低成本进行

大量生产。另外,除了构成二次电池模块的二次电池的数量等不同,电池组2202具有与图23A同样的功能,所以省略说明。

[0493] 在图20D中,作为一个例子示出搭载有燃烧燃料的发动机的航空载具2004。图20D所示的航空载具2004包括起降用车轮,所以可以说航空载具2004是运输车辆的一种,在航空载具2004中连接多个二次电池构成二次电池模块且包括具有二次电池模块及充电控制装置的电池组2203。

[0494] 航空载具2004的二次电池模块例如具有使八个4V二次电池串联连接且其最大电压为32V。除了构成电池组2203的二次电池模块的二次电池的数量等以外,具有与图20A同样的功能,所以省略说明。

[0495] 图20E作为一个例子示出使用二次电池2204的人工卫星2005。由于人工卫星2005在极低温的宇宙空间使用,因此优选包括低温耐性良好的本发明的一个方式的二次电池2204。另外,二次电池2204优选以被保温部材覆盖的状态安装在人工卫星2005的内部。

[0496] 本实施方式可以与其他实施方式组合而使用。

[0497] (实施方式6)

在本实施方式中,使用图21A及图21B说明将本发明的一个方式的二次电池安装于建筑物中的例子。

[0498] 图21A所示的房屋包括具有本发明的一个方式的二次电池模块的蓄电装置2612和太阳能电池板2610。蓄电装置2612通过布线2611等与太阳能电池板2610电连接。此外,蓄电装置2612可以与地上设置型充电装置2604电连接。由太阳能电池板2610获得的电力可以被充电到蓄电装置2612中。此外,存储在蓄电装置2612中的电力可以通过充电装置2604被充电到车辆2603所包括的二次电池中。蓄电装置2612优选设置在地板下空间部中。通过设置在地板下空间部中,可以有效地利用地板上空间。或者,蓄电装置2612也可以设置在地板上。

[0499] 储存在蓄电装置2612中的电力也可以供应到房屋中的其他电子设备。因此,即使当由于停电等不能接收来自商业电源的电力供应时,通过将本发明的一个方式的蓄电装置2612用作不间断电源,也可以利用电子设备。

[0500] 图21B示出本发明的一个方式的蓄电装置的一个例子。如图21B所示,在建筑物799的地板下空间部796中设置有根据本发明的一个方式的蓄电装置791。另外,也可以在蓄电装置791中设置实施方式5所说明的控制电路,通过在蓄电装置791中使用将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极的二次电池,可以得到安全性的协同效应。将实施方式5中说明的控制电路及实施方式1、2等中说明的正极活性物质100用于正极的二次电池对减少起因于包括二次电池的蓄电装置791的火灾等的事故有很大的贡献。

[0501] 在蓄电装置791中设置有控制装置790,该控制装置790通过布线与配电盘703、蓄电控制器705(也称为控制装置)、显示器706以及路由器709电连接。

[0502] 将电力从商业用电源701通过引入线安装部710供应到配电盘703。另外,将来自蓄电装置791的电力和来自商业用电源701的电力都供应到配电盘703,该配电盘703将被供应的电力通过插座(未图示)供应到一般负载707及蓄电负载708。

[0503] 作为一般负载707,例如,可以举出电视或个人计算机等电器,并且作为蓄电负载708,例如,可以举出微波炉、冰箱、空调器等电器。

[0504] 蓄电控制器705具有测量部711、预测部712以及计划部713。测量部711具有测量一天(如0点至24点)中的一般负载707及蓄电负载708的耗电量的功能。另外,测量部711还可以具有测量蓄电装置791的电力量及从商业用电源701供应的电力量的功能。另外,预测部712具有根据一天中的一般负载707及蓄电负载708的耗电量而预测一天将被一般负载707及蓄电负载708消耗的需要电量的功能。另外,计划部713具有根据由预测部712预测的需要电量而决定蓄电装置791的充放电计划的功能。

[0505] 通过测量部711所测量的一般负载707及蓄电负载708所消耗的电力量可以使用显示器706确认。另外,也可以通过路由器709利用电视机或个人计算机等的电器确认。再者,还可以通过路由器709利用智能手机或平板终端等便携式电子终端确认。另外,还可以利用显示器706、电器或便携式电子终端确认由预测部712预测的各时段(或每一个小时)的需要电量等。

[0506] 本实施方式可以与其他实施方式组合而使用。

[0507] (实施方式7)

在本实施方式中,作为安装有二次电池的车辆的例子,示出对二轮车、自行车安装本发明的一个方式的锂离子电池的例子。

[0508] 图22A示出使用本发明的一个方式的蓄电装置的电动自行车的例子。图22A所示的电动自行车8700可以使用本发明的一个方式的蓄电装置。例如,本发明的一个方式的蓄电装置包括多个蓄电池、以及保护电路。

[0509] 电动自行车8700包括蓄电装置8702。蓄电装置8702对辅助驾驶者的发动机供应电力。另外,蓄电装置8702是可携带的,图22B示出从自行车取出的蓄电装置8702。蓄电装置8702内置有多个本发明的一个方式的蓄电装置所包括的蓄电池8701,可以由显示部8703显示剩余电量等。另外,蓄电装置8702包括实施方式5所示的能够进行二次电池的充电控制或异常检测的控制电路8704。控制电路8704与蓄电池8701的正极及负极电连接。另外,通过与将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极的二次电池组合,可以获得安全性的协同效应。将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极的二次电池及控制电路8704对减少起因于二次电池的火灾等的事故有很大的贡献。

[0510] 图22C是使用本发明的一个方式的蓄电装置的二轮车的例子。图22C所示的小型摩托车8600包括蓄电装置8602、侧后视镜8601及方向灯8603。蓄电装置8602可以对方向灯8603供应电力。另外,安装有将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极的多个二次电池的蓄电装置8602可以为大容量,可以贡献于小型化。

[0511] 此外,在图22C所示的小型摩托车8600中,可以将蓄电装置8602容纳在座下收纳部8604中。即使座下收纳部8604为小型,也可以将该蓄电装置8602容纳在座下收纳部8604中。

[0512] 本实施方式可以与其他实施方式组合而使用。

[0513] (实施方式8)

在本实施方式中,说明将本发明的一个方式的二次电池安装在电子设备的例子。作为安装有二次电池的电子设备,例如可以举出电视装置(也称为电视或电视接收机)、用于计算机等的显示器、数码相机、数码摄像机、数码相框、移动电话机(也称为移动电话、移动电话装置)、便携式游戏机、便携式信息终端、声音再现装置、弹珠机等大型游戏机等。作为便携式信息终端,可以举出笔记本型个人计算机、平板型终端、电子书终端、移动电话机

等。

[0514] 图23A示出移动电话机的一个例子。移动电话机2100除了安装在框体2101的显示部2102之外还具备操作按钮2103、外部连接端口2104、扬声器2105、麦克风2106等。此外,移动电话机2100包括二次电池2107。通过包括将实施方式1、2等所说明的正极活性物质100用于正极的二次电池2107,可以实现高容量,可以实现能够应付框体的小型化所需的节省的空间节省的结构。

[0515] 移动电话机2100可以执行移动电话、电子邮件、文章的阅读及编写、音乐播放、网络通讯、电脑游戏等各种应用程序。

[0516] 操作按钮2103除了时刻设定之外,还可以具有电源开关、无线通讯的开关、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,通过利用组装在移动电话机2100中的操作系统,可以自由地设定操作按钮2103的功能。

[0517] 另外,移动电话机2100可以执行被通信标准化的近距离无线通讯。例如,通过与可无线通讯的耳麦通信,可以进行免提通话。

[0518] 另外,移动电话机2100具备外部连接端口2104,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,也可以通过外部连接端口2104进行充电。此外,充电工作也可以利用无线供电进行,而不利用外部连接端口2104。

[0519] 移动电话机2100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、压力传感器或加速度传感器等。

[0520] 图23B示出包括多个旋翼2302的无人航空载具2300。无人航空载具2300也被称为无人机。无人航空载具2300包括本发明的一个方式的二次电池2301、相机2303及天线(未图示)。无人航空载具2300可以通过天线远程操作。将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极的二次电池是高能量密度且安全性高,所以在长期间可以长时间安全使用,所以作为安装在无人航空载具2300的二次电池很合适。

[0521] 图23C示出机器人的一个例子。图23C所示的机器人6400包括二次电池6409、照度传感器6401、麦克风6402、上部照相机6403、扬声器6404、显示部6405、下部照相机6406、障碍物传感器6407、移动机构6408、运算装置等。

[0522] 麦克风6402具有检测使用者的声音及周围的声音等的功能。另外,扬声器6404具有发出声音的功能。机器人6400可以通过麦克风6402及扬声器6404与使用者交流。

[0523] 显示部6405具有显示各种信息的功能。机器人6400可以将使用者所需的信息显示在显示部6405上。显示部6405也可以安装有触摸面板。另外,显示部6405可以是可拆卸的信息终端,通过将其设置在机器人6400的固定位置上,可以进行充电及数据的收发。

[0524] 上部照相机6403及下部照相机6406具有对机器人6400的周围环境进行拍摄的功能。另外,障碍物传感器6407可以利用移动机构6408检测机器人6400前进时的前进方向是否存在障碍物。机器人6400可以利用上部照相机6403、下部照相机6406及障碍物传感器6407确认周围环境而安全地移动。

[0525] 机器人6400的内部备有根据本发明的一个方式的二次电池6409及半导体装置或电子构件。将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极的二次电池是高能量密度且安全性高,所以在长期间可以长时间安全使用,所以作为安装在机器人6400的二次电池6409很合适。

[0526] 图23D示出扫地机器人的一个例子。扫地机器人6300包括配置在框体6301表面的显示部6302、配置在侧面的多个照相机6303、刷子6304、操作按钮6305、二次电池6306、各种传感器等。虽然没有图示,扫地机器人6300还有轮子、吸口等。扫地机器人6300可以自走并可以探知垃圾6310并将垃圾吸入设置在下面的吸口中。

[0527] 扫地机器人6300可以通过分析照相机6303拍摄的图像来判断是否有墙壁、家具或台阶等障碍物。另外,当通过图像分析发现电线等可能会与刷子6304缠在一起的物体时,可以停止刷子6304的转动。扫地机器人6300的内部区域备有根据本发明的一个方式的二次电池6306及半导体装置或电子构件。将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极的二次电池是高能量密度且安全性高,所以可在长期间以长时间安全使用,所以作为安装在扫地机器人6300的二次电池6306很合适。

[0528] 图24A示出可穿戴设备的例子。可穿戴设备的电源使用二次电池。另外,为了提高使用者在生活中或户外使用时的防溅、防水或防尘性能,使用者不仅希望可穿戴设备能够进行用于连接的连接部分露出的有线充电,还希望能够进行无线充电。

[0529] 例如,可以将本发明的一个方式的二次电池安装于图24A所示的眼镜型设备4000上。眼镜型设备4000包括镜框4000a和显示部4000b。通过在具有弯曲的镜框4000a的镜腿部安装二次电池,可以实现轻量且重量平衡性好的连续使用时间长的眼镜型设备4000。将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极的二次电池具有高能量密度,可以实现能够应付框体的小型化所需的节省空间的结构。

[0530] 另外,可以将本发明的一个方式的二次电池安装在耳麦型设备4001上。耳麦型设备4001至少包括麦克风部4001a、柔性管4001b和耳机部4001c。另外,可以在柔性管4001b内或耳机部4001c内设置二次电池。将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极的二次电池具有高能量密度,可以实现能够应付框体的小型化所需的节省空间的结构。

[0531] 另外,可以将本发明的一个方式的二次电池安装在能直接安在身上的设备4002上。另外,可以将二次电池4002b设置在设备4002的薄型框体4002a中。将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极的二次电池具有高能量密度,可以实现能够应付框体的小型化所需的节省空间的结构。

[0532] 另外,可以将本发明的一个方式的二次电池安装在能够安到衣服上的设备4003。另外,可以将二次电池4003b设置在设备4003的薄型框体4003a中。将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极的二次电池具有高能量密度,可以实现能够应付框体的小型化所需的节省空间的结构。

[0533] 另外,可以将本发明的一个方式的二次电池安装在腰带型设备4006上。腰带型设备4006包括腰带部4006a及无线供电受电部4006b,可以将二次电池安装在腰带部4006a的内部区域。将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极的二次电池具有高能量密度,可以实现能够应付框体的小型化所需的节省空间的结构。

[0534] 另外,可以将本发明的一个方式的二次电池安装在手表型设备4005上。手表型设备4005包括显示部4005a及表带部4005b,可以将二次电池设置在显示部4005a或表带部4005b上。将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极的二次电池具有高能量密度,可以实现能够应付框体的小型化所需的节省空间的结构。

[0535] 显示部4005a除了能够显示时间之外还可以显示电子邮件或电话来电等各种信息。

[0536] 另外,由于手表型设备4005为直接缠在手腕上可穿戴设备,所以也可以安装有测量使用者的脉搏、血压等的传感器。由此,可以储存使用者的运动量及与健康有关的数据而进行健康管理。

[0537] 图24B是示出从手腕上取下的手表型设备4005的立体图。

[0538] 另外,图24C是侧面图。图24C示出内部区域内置有二次电池913的情况。二次电池913是实施方式4所示的二次电池。二次电池913设置在与显示部4005a重叠的位置,手表型设备4005可以实现高密度和高容量,小型且轻量。

[0539] 手表型设备4005需要为小型且轻量,所以通过将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于二次电池913的正极,可以实现高能量密度且小型的二次电池913。

[0540] 本实施方式可以与其他实施方式组合而使用。

[实施例1]

[0541] <样品1的制造方法>

在本实施例中,说明根据实施方式1的说明及图9至图10等可以得到中值粒径为12 μm 以下的正极活性物质100(样品1)。

[0542] 作为图9的步骤S10所示的起始材料的钴酸锂(LiCoO_2),准备不包含添加元素的市售的钴酸锂(日本化学工业公司制造,CELLSEED C-5H)。在下述本说明书等中简单记作“C-5H”。C-5H的中值粒径约为7.0 μm ,满足中值粒径为10 μm 以下的条件。

[0543] 接着,作为步骤S15的加热,将C-5H放入匣钵(容器)中,盖上盖子,然后在马弗炉中以850 $^{\circ}\text{C}$ 加热2小时。在马弗炉内的气氛成为氧气氛后没有进行流动(O_2 吹扫)。另外,在将C-5H放入匣钵中时,以粉体的高度(也称为体积(bulkiness))在匣钵中为10mm以下且平坦的方式放入。

[0544] 接着,根据图10A所示的步骤S20a制造添加元素A1源。首先,作为F源准备氟化锂(LiF),作为Mg源准备氟化镁(MgF_2)。以 $\text{LiF}:\text{MgF}_2$ 的比例为1:3(摩尔比)的方式称量 LiF 和 MgF_2 。接着,在脱水丙酮中混合 LiF 及 MgF_2 ,以500rpm的旋转速度搅拌20小时。混合使用球磨机,作为粉碎介质使用氧化锆球。将脱水丙酮20mL、氧化锆球(1mm ϕ)22g和总和为9g左右的Mg源(MgF_2)及F源(LiF)放入容器容量为45mL的混合用球磨机中进行混合。然后,使用筛孔尺寸为300 μm 的筛子进行筛选,由此得到添加元素A1。

[0545] 接着,根据图9所示的步骤S31混合通过步骤S15的加热得到的钴酸锂(初始加热后的钴酸锂)和通过步骤S20a得到的添加元素A1源。具体而言,以相对于钴酸锂中的钴的原子数的镁的原子数为1原子%的方式进行称量,然后以干法混合初始加热后的钴酸锂及添加元素A1源。此时,以150rpm的旋转速度搅拌1小时。然后,使用筛孔尺寸为300 μm 的筛子进行筛选,由此得到混合物903(步骤S32)。

[0546] 接着,作为步骤S33,加热混合物903。加热条件为900 $^{\circ}\text{C}$ 、5小时。在加热时,对装有混合物903的匣钵盖上盖子。使匣钵内的气氛为包含氧的气氛,遮蔽该氧的进出(吹扫)。通过加热得到包含Mg及F的复合氧化物(包含Mg及F的钴酸锂)(步骤S34a)。

[0547] 接着,根据图10C所示的步骤S40制造添加元素A2源。首先,作为Ni源准备氢氧化镍($\text{Ni}(\text{OH})_2$),作为A1源准备氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)。接着,在脱水丙酮中以500rpm的旋转速度将

氢氧化镍及氢氧化铝分别搅拌20小时。混合使用球磨机,作为粉碎介质使用氧化锆球。将脱水丙酮20mL、氧化锆球(1mm ϕ)22g和总和为10g左右的氢氧化镍及氢氧化铝分别放入不同的容器容量为45mL的混合用球磨机中进行混合。然后,使用筛孔尺寸为300 μ m的筛子分别进行筛选,由此得到添加元素A2源。

[0548] 接着,作为步骤S51,以干法混合包含Mg及F的复合氧化物和添加元素A2源。具体而言,以150rpm的旋转速度搅拌1小时来进行混合。以添加元素A2源中的氢氧化镍及氢氧化铝相对于钴酸锂中的钴的原子数分别为0.5原子%的方式设定混合比。混合使用球磨机,作为粉碎介质使用氧化锆球。将氧化锆球(1mm ϕ)22g、总和为7.5g左右的Ni源、Al源以及通过步骤S34得到的复合氧化物(包含Mg及F的钴酸锂)放入容器容量为45mL的混合用球磨机中进行混合。最后,使用300 μ m的筛子进行筛选,由此得到混合物904(步骤S52)。

[0549] 接着,作为步骤S53,加热混合物904。加热条件为850 $^{\circ}$ C、2小时。在加热时,对装有混合物904的匣钵盖上盖子,在马弗炉内进行加热。在马弗炉内的气氛成为氧气氛后没有进行流动(O₂吹扫)。通过加热,得到包含Mg、F、Ni及Al的钴酸锂(复合氧化物)(步骤S54)。由此得到正极活性物质的样品1。

[0550] <样品2的制造方法>

以与样品1不同的条件制造样品2。作为样品2的制造方法,在步骤S33将加热混合物903时的加热条件设定为900 $^{\circ}$ C、20小时,并且在步骤S53将加热混合物904时的加热条件设定为850 $^{\circ}$ C、10小时。除了上述加热温度以外,使用与样品1相同的方法制造。由此得到正极活性物质的样品2。

[0551] <比较样品1>

作为比较样品1,准备不包含添加元素的市售的钴酸锂(日本化学工业公司制造,CELLSEED C-5H)。

[0552] <粒度分布测量>

图25A示出样品1的粒度分布测量结果,图25B示出样品2的粒度分布测量结果。在图25A及图25B中,以实线示出样品1及样品2的测量数据,以点线示出比较样品1的测量数据。

[0553] 样品1的中值粒径(D50)大约为9.7 μ m,样品2的中值粒径(D50)大约为9.5 μ m。由此可以确认样品1及样品2的中值粒径(D50)都满足12 μ m以下(10.5 μ m以下)。比较样品1的中值粒径(D50)大约为7.0 μ m。另外,中值粒径(D50)例如可以通过利用SEM(扫描电子显微镜)或TEM的观察或者利用激光衍射·散射法的粒度分布仪等进行测量。在本实施例中,使用岛津制作所制造的激光衍射式粒度分布测量仪SALD-2200进行测量。

[0554] <离子色谱>

利用离子色谱分析样品1及比较样品1所包含的元素。作为离子色谱装置,使用赛默飞世尔科技公司制造的离子色谱系统Dionex ICS-2100。

[0555] 说明分析的预处理。准备250mg的样品1及2ml的0.05M的H₂SO₄水溶液,将其放入带盖的玻璃容器中进行混合,由此得到第一混合溶液。另外,作为混合,施加超声波1小时。然后,在常温环境下将该容器静置12小时以上。然后,将过滤第一混合溶液而得到的滤液1ml和纯水9ml进行混合,由此得到第二混合溶液。如此,结束样品1的预处理。另外,比较样品1也以与样品1相同的方法进行预处理。

[0556] 接着,使用通过上述预处理得到的第二混合溶液进行离子色谱。在离子色谱中,进行阴离子分析及阳离子分析。

[0557] 以下示出阴离子分析的条件。使用Dionex IonPac AG20 (2×50mm)、Dionex IonPac AS20 (2×250mm)的柱以35℃进行阴离子分析。作为溶解液使用KOH水溶液,将流量设定为0.44ml/min。以KOH水溶液的浓度逐渐变浓的方式进行梯度测量。作为检测器,使用电导检测器。在制作校正曲线时,使用日本关东化学公司制造的阴离子混合标准液。

[0558] 以下示出阳离子分析的条件。使用Dionex IonPac CG16 (3×50mm)、Dionex IonPac CS16 (3×250mm)的柱以30℃进行阳离子分析。作为溶解液使用甲磺酸(MSA)水溶液,将流量设定为0.36ml/min。在MSA水溶液的浓度为一定的情况下进行等度测量。作为检测器,使用电导检测器。在制作校正曲线时,使用日本关东化学公司制造的阳离子混合标准液。

[0559] 表1示出离子色谱的结果。表中所示的数值表示相对于样品重量(样品1或比较样品1)的各元素的重量ppm。

[0560] [表1]

样品名	阴离子(重量ppm)		阳离子(重量ppm)			
	F	Cl	Li	Mg	Co	Ni
样品1	933.2	33.6	2997.6	632.0	9700.9	246.5
比较样品1	2.2	4.2	3191.2	8.9	9487.6	0.0

[0561] <凸部的算出>

作为样品1及比较样品1的粒子表面的平滑性的评价,算出存在于粒子表面的凸部的数量。以下示出详细内容。

[0562] 对样品1及比较样品1的粒子进行SEM观察。SEM观察的条件为加速电压5kV且倍率5000倍,得到包括各样品的粒子表面的SEM图像。图26A示出样品1的表面SEM图像,图26B示出样品2的表面SEM图像。根据表面SEM图像的比较可知,样品1的平滑性高于样品2。

[0563] 参照图27及图28说明凸部的算出方法。图27A示出任意的SEM图像。并且,对上述SEM图像的不用图像分析的标签部分进行裁剪。作为裁剪,可以使用已知的图像处理软件,例如可以使用商品名为imageJ的软件。以下说明使用imageJ时的步骤。

[0564] 如图27A所示,在多个正极活性物质聚集,即多个正极活性物质相邻或密接的情况下,抽出正极活性物质的边界。在抽出边界时,优选的是,利用imageJ的Find Edges功能抽出图像内的亮度变化大的部分,利用Gaussian Blur功能($\sigma=2.0$)进行图像的噪声处理,然后利用Threshold功能(Otsu算法)进行二值化。图27B示出抽出边界部的图像。

[0565] 另外,如图27A所示,在确认到聚集的正极活性物质的情况下,优选指定靠前的正极活性物质的边界。例如,在指定靠前的正极活性物质时,优选的是,利用imageJ的Enhance Contrast(Saturated pixels=0.35%)功能增大图像的对比度,利用Gaussian Blur功能($\sigma=2.0$)进行图像的噪声处理,然后利用Threshold功能(Minimum算法)进行二值化,由此抽出靠前的正极活性物质的边界。图27C示出抽出靠前的正极活性物质的图像。

[0566] 利用ImageJ的Add Image功能将通过上述步骤得到的图27B的透过度设定为50%,并使其与图27C重叠。然后,利用imageJ的Threshold功能(Otsu算法)进行二值化,由此可以

得到将背景与粒子内部分离的如图28A那样的图像。

[0567] 使用ImageJ并利用Analyze particle功能指定图28A中的面积,即图像上的面积为 $0.8\mu\text{m}^2$ 以上的粒子(图28B),并数出其数量。该粒子相当于正极活性物质。虽然选择了粒子的面积为 $0.8\mu\text{m}^2$ 以上的粒子,但是该粒子对应于中值粒径(D50)为 $1\mu\text{m}$ 以上的粒子,可以说选择了与粒度分布测量没有不一致的面积。

[0568] 接着,利用ImageJ的Analyze particle功能指定被指定的粒子,即存在于正极活性物质表面的 $0.25\mu\text{m}^2$ 以下的微粒子,并算出其数量。此时,图像上10pixel以下的物体作为噪声被排除。图28C示出去除噪声的图像。该微粒相当于凸部。

[0569] 通过这样算出存在于正极活性物质表面的 $0.25\mu\text{m}^2$ 以下的微粒子,可以评价是否是具有平滑区域的正极活性物质。

[0570] 通过上述步骤算出样品1的表面SEM图像中的凸部等,相对于43个正极活性物质,微粒子为77个(77处)。通过相同的步骤算出比较样品1的表面SEM图像中的凸部等,相对于36个正极活性物质,微粒子为248个(248处)。可知本实施例的样品1为每个正极活性物质中的微粒为两个以下且具有平滑区域的正极活性物质。

[实施例2]

[0571] 在本实施例中,制造将实施例1中制造的样品1及样品2用作正极活性物质的硬币型半电池。另外,使用所制造的半电池进行分温度充放电测试及分速率放电容量测量。

[0572] <半电池的制造1>

作为正极活性物质准备样品1,作为导电材料准备乙炔黑(AB),作为粘结剂准备聚偏氟乙烯(PVDF)。准备预先以5%的重量比溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中的PVDF。接着,以正极活性物质:AB:PVDF=95:3:2(重量比)的方式进行混合来制造浆料,将该浆料涂敷在铝的正极集流体上。作为浆料的溶剂,使用NMP。

[0573] 接着,在将浆料涂敷在正极集流体上之后,使溶剂挥发,由此在正极集流体上形成正极活性物质层。

[0574] 然后,为了提高上述正极集流体上的正极活性物质层的密度,利用辊压机进行压制处理。作为压制处理的条件,线压为 210kN/m 。辊压机的上部辊及下部辊都为 120°C 。

[0575] 经上述工序,得到正极。正极的活性物质负载量约为 $7\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0576] 用于半电池的电解液包含有机溶剂。作为有机溶剂,使用如下有机溶剂:包含碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)以及碳酸二甲酯(DMC),当EC、EMC及DMC的总含量为100vol%时,EC、EMC及DMC的体积比为 $x:y:100-x-y$ (注意, $5\leq x\leq 35$ 且 $0<y<65$)。更具体而言,准备以EC:EMC:DMC=30:35:35(体积比)包含EC、EMC及DMC的有机溶剂。将以 1mol/L 的比例溶解于该有机溶剂中的六氟磷酸锂(LiPF_6)用作电解液。以下在本说明书等中,将该电解液记作“电解液A”。

[0577] 用于锂离子电池的一般的电解液在 -20°C 左右凝固,因此难以制造能够在 -40°C 下进行充放电的电池。本实施例中使用的电解液的凝固点为 -40°C 以下,这是为了实现在 -40°C 的极低温环境下也能够进行充放电的锂离子电池所需的必要条件之一。

[0578] 隔离体使用聚丙烯多孔薄膜。另外,作为负极(对电极)使用锂金属。

[0579] 使用上述材料制造作为正极活性物质包括样品1的半电池1。

[0580] 另外,通过与半电池1同样的制造方法制造作为正极活性物质包含样品2的半电池

2。

[0581] 另外,为了进行多种测量,作为半电池1及半电池2分别准备多个以相同条件制造的半电池。

[0582] <半电池的老化>

作为半电池1及半电池2的老化,在25℃下反复进行充电和放电三次。以如下方式进行充电:以0.1C(1C=200mA/g)的充电电流进行恒流充电直到电压达到4.60V,然后以4.60V进行恒压充电直到充电电流成为0.01C以下。另外,放电时的条件为以0.1C的放电速率进行恒流放电直到达到2.5V(截止电压)。注意,0.1C的电流可以说是正极活性物质的单位重量20mA/g的电流,0.01C的电流可以说是正极活性物质的单位重量2mA/g的电流。

[0583] <分温度充放电测试1>

作为分温度充放电测试1,使用上述进行过老化处理的半电池1及半电池2进行低温环境下的充电容量及放电容量的测量。作为测量,依次测量0℃环境下的充放电、25℃环境下的充放电、-20℃环境下的充放电、25℃环境下的充放电、-40℃环境下的充放电及25℃环境下的充放电,以测量各温度环境下的充放电特性。

[0584] 作为充放电条件,在所有温度条件下都以0.1C的充电电流进行恒流充电直到电压达到4.60V,然后以4.60V进行恒压充电直到电流成为0.01C以下。放电时的条件为以0.1C的放电速率进行恒流放电直到达到2.5V(截止电压)。

[0585] 图29A是示出半电池1的充放电特性的图,图29B是示出半电池2的充放电特性的图。

[0586] 在图29A及图29B所示的各温度条件下的充放电曲线中,点线示出充放电时的温度为25℃的结果,虚线示出充放电时的温度为-20℃的结果,实线示出充放电时的温度为-40℃的结果。

[0587] 关于图29A及图29B所示的半电池1及半电池2的充放电特性,表2示出各温度条件下的放电容量。注意,为了容易理解,图29A及图29B没有示出0℃环境下的充放电曲线。另外,在表2中,第三列及第五列所记载的数值是以25℃环境下的放电容量为100%而归一化的数值。

[0588] [表2]

温度	样品1		样品2	
	放电容量 [mAh/g]	放电容量比率 [%]	放电容量 [mAh/g]	放电容量比率 [%]
25℃	214.8	100.0	212.1	100.0
0℃	211.3	98.4	209.0	98.6
-20℃	205.0	95.4	203.7	96.0
-40℃	172.6	80.3	172.5	81.3

[0589] 另外,根据图29A、图29B及表2的结果可知,具备半电池1及半电池2,即具备通过实施方式1等所记载的制造方法得到的正极活性物质的锂离子电池至少可以在-40℃以上且25℃以下的温度范围内进行充电工作及放电工作。

[0590] 另外,如图29A、图29B及表2所示,样品1及样品2即便在充电温度及放电温度为-40℃的条件下也可以得到170mAh/g以上的非常高的放电容量。从另一个角度来看,得到-40℃

下的充放电的放电容量为25℃下的充放电的放电容量的80%以上的优异结果。由此可知,实现并得到了如下结果:充电温度及放电温度为-40℃时的放电容量为170mAh/g以上,-40℃下的放电的放电容量为25℃下的放电的放电容量的80%以上。

[0591] <分温度充放电测试2>

作为分温度充放电测试2,使用上述进行过老化处理的半电池1(不同于用于分温度充放电测试1的半电池)更详细地进行低温环境下的充电容量及放电容量的测量。作为测量,依次测量20℃环境下的充放电、-40℃环境下的充放电、-30℃环境下的充放电、-20℃环境下的充放电、-10℃环境下的充放电及0℃环境下的充放电,以测量各温度环境下的充电容量及放电容量。

[0592] 在各温度环境下,以0.1C的充电电流进行恒流充电直到电压达到4.60V,然后以4.60V进行恒压充电直到充电电流成为0.01C以下。另外,放电时的条件为以0.1C的放电速率进行恒流放电直到达到2.5V(截止电压)。注意,0.1C的电流可以说是正极活性物质的单位重量20mA/g的电流,0.01C的电流可以说是正极活性物质的单位重量2mA/g的电流。

[0593] 表3示出测量结果。在表3中,第一列示出温度条件,第二列示出正极活性物质的单位重量的充电容量,第三列示出正极活性物质的单位重量的放电容量,第四列示出半电池1的放电容量。另外,第五列以放电容量比率(%)示出20℃下的放电容量为100%时的各温度环境下的放电容量。另外,图30示出各温度环境下的放电曲线。

[0594] [表3]

温度	充电容量 [mAh/g]	放电容量 [mAh/g]	放电容量 [mAh]	放电容量比率 [%]
20℃	219.0	216.6	1.75	100.0
-40℃	181.3	167.3	1.35	77.2
-30℃	185.3	190.9	1.54	88.1
-20℃	201.7	204.1	1.65	94.2
-10℃	209.3	210.0	1.69	96.9
0℃	213.3	213.1	1.72	98.4

[0595] 作为低温环境下的充放电测量结果,当本发明的一个方式的二次电池的半电池1在20℃环境下的充电及放电中测量的放电容量值为100%时,得到如下良好的结果。在-40℃环境下的充电及放电中测量的放电容量值为77.2%,是超过75%的良好的结果。另外,在-30℃环境下的充电及放电中测量的放电容量值为88.1%,是超过85%的良好的结果。另外,在-20℃环境下的充电及放电中测量的放电容量值为94.2%,是超过90%的良好的结果。另外,在-10℃环境下的充电及放电中测量的放电容量值为96.9%,是超过95%的良好的结果。另外,在0℃环境下的充电及放电中测量的放电容量值为98.1%,是超过98%的良好的结果。

[0596] <分速率放电容量测量>

在使用上述进行过老化处理的半电池1(不同于用于分温度充放电测试1及2的半电池)进行的分速率(也称为分放电电流值、分放电速度等)放电容量测量中,在六种放电条件下进行-40℃环境下的充电容量及放电容量的测量。作为六种放电条件,使放电电流值不同,依次以0.02C、0.1C、0.2C、0.3C、0.5C及1C进行各放电条件下的测量。在各放电条件下的

放电之前,在共通的充电条件下进行充电。注意,0.02C的电流可以说是正极活性物质的单位重量4mA/g的电流,0.1C的电流可以说是正极活性物质的单位重量20mA/g的电流,0.2C的电流可以说是正极活性物质的单位重量40mA/g的电流,0.3C的电流可以说是正极活性物质的单位重量60mA/g的电流,0.5C的电流可以说是正极活性物质的单位重量100mA/g的电流,1C的电流可以说是正极活性物质的单位重量200mA/g的电流。

[0597] 作为充电,以0.1C的充电电流进行恒流充电直到电压达到4.60V,然后以4.60V进行恒压充电直到充电电流成为0.01C以下。另外,放电时的条件为以上述六种放电电流条件进行恒流放电直到达到2.5V(截止电压)。

[0598] 表4示出测量结果。在表4中,第一列示出放电电流条件,第二列示出正极活性物质的单位重量的充电容量,第三列示出正极活性物质的单位重量的放电容量,第四列示出半电池1的放电容量。另外,第五列以放电容量比率(%)示出0.1C下的放电容量为100%时的各放电电流条件下的放电容量。另外,图31示出各放电速率下的放电容量的图表。

[0599] [表4]

放电速率[C]	充电容量 [mAh/g]	放电容量 [mAh/g]	放电容量 [mAh]	放电容量比率 [%]
0.02	173.2	167.6	1.40	109.7
0.1	170.5	152.7	1.27	100.0
0.2	150.4	126.4	1.05	82.7
0.3	125.2	111.0	0.92	72.7
0.5	111.2	87.5	0.73	57.3
1	88.2	28.8	0.24	18.8

[0600] 作为-40℃环境下的充放电测量的结果,当本发明的一个方式的二次电池的半电池1在0.1C的放电电流条件下测量的放电容量值为100%时,得到如下良好的结果。在0.2C的放电电流条件下测量的放电容量值为82.7%,是超过80%的良好的结果。另外,在0.3C的放电电流条件下测量的放电容量值为72.7%,是超过70%的良好的结果。另外,在0.5C的放电电流条件下测量的放电容量值为57.3%,是超过50%的良好的结果。另外,在1C的放电电流条件下半电池1也可以放电,其放电容量值为18.8%。也就是说,可以说本发明的一个方式的二次电池在-40℃的低温环境下具有高放电特性。

[0601] 另外,在上述-40℃环境下的充放电测量中,可知在0.02C的放电电流条件下充放电效率(相对于充电容量的放电容量的比率)也良好。

[0602] 另外,如上述实施例所示,可知具备通过实施方式2等所记载的制造方法得到的正极活性物质的锂离子电池至少可以在-40℃以上且20℃以下的温度范围内进行充电工作及放电工作。另外,可知通过还具备实施方式1所记载的电解质,可以在-40℃以上且20℃以下的温度范围内进行非常优异的充电工作及放电工作。

[实施例3]

[0603] 在本实施例中,制造将实施例1中制造的样品1、样品2及比较样品1用作正极活性物质的硬币型半电池。另外,使用所制造的半电池进行充放电循环测试。

[0604] <半电池的制造2>

作为用于充放电循环测试的半电池,将样品1用作正极活性物质,由此制造半电池

1B。作为电解液使用对以EC:DEC=3:7的体积比混合碳酸乙烯酯(EC)及碳酸二乙酯(DEC)的混合物添加用作添加剂的2wt%的碳酸亚乙烯酯(VC)的电解液来代替在实施例1中使用的电解液A,电解液所包含的电解质使用1mol/L的六氟磷酸锂(LiPF₆)。在下述本说明书等中,将该电解液记作“电解液B”。电解液以外的半电池的制造方法与实施例1的<半电池的制造1>所说明的方法相同。

[0605] 另外,通过与半电池1B同样的制造方法制造作为正极活性物质包含样品2的半电池2B。

[0606] 另外,通过与半电池1B同样的制造方法制造作为正极活性物质包括比较样品1的比较电池。

[0607] 另外,为了进行多种测量,作为半电池1B、半电池2B及比较电池分别准备多个以相同条件制造的半电池。

[0608] <充放电循环特性>

图32A及图32B示出半电池1B、半电池2B及比较电池的充放电循环特性。作为充电以0.5C进行恒流充电直到达到4.60V,然后进行恒压充电直到电流值成为0.05C。另外,作为放电以0.5C进行恒流放电直到达到2.5V。在此,1C=200mA/g。将温度设为25℃或45℃的两个条件。如此,反复进行充电和放电50次。图32A示出温度为25℃环境下的充放电循环测试结果,图32B示出温度为45℃环境下的充放电循环测试结果。

[0609] 如图32A及图32B所示,可确认到包括样品1的半电池1B及包括样品2的半电池2B在4.6V的高电压条件下且在25℃及45℃下都呈现良好的充放电循环特性。尤其是,包括样品1的半电池1B在任何条件下都呈现优异的充放电循环特性。

[0610] 另外,图33A及图33B示出半电池1B及半电池2B在更高电压下的充放电循环特性。作为充电以0.5C进行恒流充电直到达到4.65V或4.70V,然后进行恒压充电直到电流值成为0.05C。另外,作为放电以0.5C进行恒流放电直到达到2.5V。在此,1C=200mA/g。将温度设为25℃。如此,反复进行充电和放电50次。图33A示出充电为4.65V的条件下的充放电循环测试结果,图33B示出充电为4.70V的条件下的充放电循环测试结果。

[0611] 如图33A及图33B所示,与包括样品2的半电池2B相比,包括样品1的半电池1B呈现优异的充放电循环特性。

[0612] 在图32A所示的4.60V条件下,包括样品1的半电池1B及包括样品2的半电池2B都具有良好的充放电循环特性。但是,在图33A所示的4.65V条件及图33B所示的4.70V条件下,包括样品1的半电池1B与包括样品2的半电池2B的充放电循环特性不同,可知样品1优于样品2。

[实施例4]

[0613] 在本实施例中,为了调查样品1及样品2的充放电循环特性优异的原因,尤其是样品1的充放电循环特性优异的原因,进行XPS分析、高电压充电状态下的XRD分析及STEM-EDX分析。

[0614] <高电压充电状态下的XRD分析>

进行用来调查高电压充电状态下的样品1的晶体结构的实验。

[0615] 首先,使用在实施例3中制造的半电池1B(不同于用于充放电循环测试的半电池)进行充电及放电。作为充电以0.2C进行恒流充电直到达到4.50V,然后直到电流值成为

0.05C为止进行恒压充电。另外,作为放电以0.2C进行恒流放电直到达到3.0V。注意,与其他测试同样,1C为200mA/g。

[0616] 接着,进行高电压充电状态下的XRD分析前的充电。作为充电以0.2C进行恒流充电直到达到4.60V,然后进行恒压充电直到电流值成为0.02C。

[0617] 然后,在上述充电结束后1小时内拆开半电池1B。在拆开时,为了以被高电压充电的状态取出包括样品1的正极,使用绝缘工具以不发生短路的方式慎重地拆开。另外,在拆开时使用露点及氧浓度得到管理的充满氩的手套箱。手套箱的露点优选为-70℃以下,氧浓度优选为5ppm以下。另外,在从上述充电经过长时间的情况下,正极活性物质的晶体结构有可能因自放电而发生变化,因此优选尽快拆开半电池并进行分析。

[0618] 将通过拆开半电池1B而得到的上述样品1设置于上述手套箱内可密封的XRD测量用载物台,由此得到与氩一起密封于XRD测量用载物台的样品1。

[0619] 然后,在15分钟内开始XRD测量。XRD装置及条件如下。

XRD装置:Bruker AXS公司制造的D8 ADVANCE

X射线源:CuK α_1 射线

输出:40kV、40mA

发射角:Div.Slit、0.5°

检测器:LynxEye

扫描方式:2 θ / θ 连续扫描

测量范围(2 θ):15°以上且75°以下(100分钟)

步骤宽度(2 θ):设定为0.01°

计数时间:1秒/步骤

样品载物台旋转:15rpm

[0620] 图34A至图34C示出在上述条件下测量的高电压充电状态下的样品1的XRD测量数据。图34A至图34C还示出O3'结构的参考数据(O3')、H1-3结构的参考数据(H1-3)及CoO₂的参考数据(CoO₂)。

[0621] 图34A示出XRD测量中的2 θ 为15°以上且75°以下的范围。另外,在图34B及图34C中,以放大图34A的一部分而部分改变样品1的测量数据的纵轴的放大率的方式示出。

[0622] 在图34A至图34C所示的高电压充电状态的XRD分析结果中,以4.6V的高电压条件(其他充电条件参照上述记载)进行充电的样品1在2 θ =19.25±0.12°(19.13°以上且19.37°以下)的范围内的2 θ =19.30°处具有衍射峰,并且在2 θ =45.47±0.10°(45.37°以上且45.57°以下)的范围内的2 θ =45.52°处具有衍射峰。换言之,可确认到具有O3'结构。因此,可以认为:包括样品1的半电池1B在4.60V、4.65V及4.70V下都具有良好的循环特性,其主要原因是在高电压充电状态下样品1具有O3'结构。

[0623] <XPS分析>

接着,对样品1、样品2及比较样品1进行XPS分析。

[0624] XPS的测量条件如下所示。

测量装置:PHI公司制造的QuanteraII

X射线源:单色化Al K α (1486.6eV)

检测区域:100 μ m ϕ

检测深度:4nm至5nm左右(提取角为45°)

测量光谱:宽扫描,各检测元素的窄扫描

[0625] 通过分析上述XPS测量结果,得到表5所示的XPS分析结果。表5以%表示各样品中的Li、Co、Ni、Al、O、Mg、F、C、Ca、Na、S、Cl及Ti的总原子数为100%时的各元素的原子数。注意,对分析后的数值进行四舍五入以在表中示出,虽然有时表5所记载的总计量为100.1%或99.9%,但是该XPS分析采用总原子数为100.0%的计算。

[0626] [表5]

	Li	Co	Ni	Al	O	Mg	F
样品1	9.3	13.1	1.3	0.5	44.2	14.3	10.4
样品2	11.1	18.7	0.9	0	54	7.4	0.4
比较样品1	16.9	20.5	0	0	50.9	0	0.3
	C	Ca	Na	S	Cl	Ti	合计
样品1	3.2	0.5	1.9	1	0.4	0	100.0
样品2	5.3	1.3	0.6	0	0	0.2	100.1
比较样品1	9.6	0.4	1.4	0	0	0	99.9

[0627] 当对样品1及样品2与比较样品1进行比较时,在样品1及样品2中检测出较多的Mg及Ni,检测出较少的Li及Co。可认为该结果表示样品1及样品2中形成有实施方式1所说明的表层部100a。

[0628] 在对样品1与样品2进行比较时,在样品1中检测出较多的Ni、Mg及F,检测出较少的Li及Co。

[0629] 样品1与样品2的制造条件的不同之处在于:样品2的混合A1源后的加热时间及混合A2源后的加热时间都更长。在此,从表5的F来看,与样品2相比,样品1的F的原子数明显多。换言之,与在样品1的表面检测出的F的原子数相比,在样品2的表面检测出的F的原子数显著少。

[0630] 作为假设,可认为相对于中值粒径(D50)为12 μm 以下(优选为10.5 μm 以下,更优选为8 μm 以下)的钴酸锂,在样品2的制造条件中的混合A1源后的加热时间及混合A2源后的加热时间长的情况下,F从所制造的正极活性物质的表层部减少。并且,可认为在该表层部中F的原子数减少时,使Ni及Mg留在该表层部的作用减少,导致Ni及Mg从正极活性物质的表层部扩散到内部。

[0631] 根据表5所示的XPS分析结果,计算出相对于Co的原子数的Ni的原子数(Ni/Co)、相对于Co的原子数的Mg的原子数(Mg/Co)及相对于Co的原子数的F的原子数(F/Co),由此得到表6所示的结果。

[0632] [表6]

	Ni/Co	Mg/Co	F/Co
样品1	0.099	1.092	0.794
样品2	0.048	0.396	0.021
比较样品1	0.000	0.000	0.015

[0633] 在样品1中,相对于Co的原子数的Ni的原子数 (Ni/Co) 为0.099,相对于Co的原子数的Mg的原子数 (Mg/Co) 为1.092,并且相对于Co的原子数的F的原子数 (F/Co) 为0.794。另外,在样品2中,相对于Co的原子数的Ni的原子数 (Ni/Co) 为0.048,相对于Co的原子数的Mg的原子数 (Mg/Co) 为0.396,相对于Co的原子数的F的原子数 (F/Co) 为0.021。

[0634] 换言之,在样品1的XPS分析中,相对于Co的原子数的Ni的原子数 (Ni/Co) 为0.090以上,相对于Co的原子数的Mg的原子数 (Mg/Co) 为1.000以上,相对于Co的原子数的F的原子数 (F/Co) 为0.700以上。另外,在包含过多的Ni、Mg及F的情况下,例如在包含超过上述样品1所检测出的量的2倍的量时,正极活性物质的可充放电的容量减少。

[0635] 由上述结果可以说,在中值粒径 (D50) 为12 μm 以下 (优选为10.5 μm 以下,更优选为8 μm 以下) 的钴酸锂的XPS分析中,相对于Co的原子数的Ni的原子数 (Ni/Co) 优选为0.05以上,更优选为0.06以上,进一步优选为0.07以上,为0.08以上,更进一步优选为0.09以上。另外,可以说Ni/Co优选为0.200以下,优选为0.150以下,优选为0.140以下,优选为0.130以下,优选为0.120以下,或者优选为0.110以下。

[0636] 另外,可以说在中值粒径 (D50) 为12 μm 以下 (优选为10.5 μm 以下,更优选为8 μm 以下) 的钴酸锂的XPS分析中,相对于Co的原子数的Mg的原子数 (Mg/Co) 优选为0.400以上,更优选为0.500以上,更优选为0.600以上,更优选为0.700以上,更优选为0.800以上,更优选为0.900以上,更优选为1.000以上。另外,可以说Mg/Co优选为2.000以下,优选为1.500以下,优选为1.400以下,优选为1.300以下,或者优选为1.200以下。

[0637] 另外,可以说在中值粒径 (D50) 为12 μm 以下 (优选为10.5 μm 以下,更优选为8 μm 以下) 的钴酸锂的XPS分析中,相对于Co的原子数的F的原子数 (F/Co) 优选为0.100以上,更优选为0.200以上,更优选为0.300以上,更优选为0.400以上,更优选为0.500以上,更优选为0.600以上,更优选为0.700以上。另外,可以说F/Co优选为1.500以下,优选为1.200以下,优选为1.100以下,优选为1.000以下,优选为0.900以下。

[0638] 可认为在样品1具有上述特征时能够进行高电压充电,不仅在-40 $^{\circ}\text{C}$ 环境下的充放电特性良好,而且在25 $^{\circ}\text{C}$ 及45 $^{\circ}\text{C}$ 的中温环境下也能够呈现充放电的反复所导致的劣化少的特别优异的电池特性。

[0639] <STEM-EDX分析>

接着,对样品1进行STEM-EDX线分析。

[0640] 作为进行分析之前的预处理,通过FIB法 (微型采样法) 使样品1薄片化。

[0641] STEM及EDX使用下述装置及条件。

<<STEM观察>>

扫描透射电子显微镜:日立高新技术公司制造的HD-2700

观察条件加速电压:200kV

倍率精度:±3%

<<EDX>>

分析方法:能量分散型X射线分析法(EDX)

扫描透射电子显微镜:日立高新技术公司制造的HD-2700

加速电压:200kV

束径:约0.2nmφ

元素分析装置:安装两个Octane T Ultra W(也称为设置两个)

X射线检测器:Si漂移检测器

能量分辨率:约130eV

X射线提取角:25°

立体角:2sr

输入像素数:512×400

[0642] 图35A、图36A、图36B及图36C示出样品1的基区((001)取向的面)的STEM-EDX线分析的特性X射线检测强度的图表。另外,图35B、图37A、图37B及图37C示出样品1的端区(不是(001)取向的面)的STEM-EDX线分析的特性X射线检测强度的图表。注意,作为图35A至图37C所示的特性X射线检测强度的图表中的各测量点的数据,进行平滑处理以采用与相邻的四个点合计的五个点的平均值。注意,由于测定点的间隔大约为0.2nm,所以也可以说上述五个点的平均为大约0.8nm的区域的平均值。

[0643] 图36A、图36B及图36C是放大图35A的纵轴的图表,图36A示出钴及镁的特性X射线检测强度的图表,图36B示出钴及铝的特性X射线检测强度的图表,图36C示出钴及镍的特性X射线检测强度的图表。在样品1的基区的能量光谱中,观察不到来源于镍的特性X射线的峰。换言之,可以说样品1的基区实际上不包含镍。因此,可以认为图36C所示的镍的图表不来源于镍的特性X射线而来源于在能量光谱上与镍接近的钴的特性X射线。

[0644] 从图35A的图表推测表面为距离44.3nm的点。具体而言,避开钴检测量开始增加的周边的区域为图35A中的距离10nm至20nm。另外,钴的计数稳定的区域为距离94nm至98nm。从钴的特性X射线检测强度的图表对 M_{AVE} 与 M_{BG} 之和的50%的点进行计算,得到276.8Counts,求出回归直线并估计表面为44.3nm。

[0645] 在图36A、图36B及图36C中,以上述估计的表面位置为基准,将粒子内部方向设定为正方向,添加元素的峰位置分别是Mg为-0.3nm且Al为3.9nm。另外,峰位置的添加元素的检测强度与钴的计数稳定的区域的钴的检测强度的平均值之比在基区((001)取向的面)为Mg/Co=0.05,Al/Co=0.06。另外,镁的分布的半宽为2.6nm。

[0646] 图37A、图37B及图37C是放大图35B的纵轴的图表,图37A示出钴及镁的特性X射线检测强度的图表,图37B示出钴及铝的特性X射线检测强度的图表,图37C示出钴及镍的特性X射线检测强度的图表。另外,在样品1的端区的能量光谱中,明显地观察到来源于镍的特性X射线的峰。

[0647] 从图35B的特性X射线检测强度的图表推测出表面为距离50.5nm的点。具体而言,避开钴检测量开始增加的周边的区域为图35B中的距离10nm至20nm。另外,钴的计数稳定的区域为距离97nm至100nm。从钴的特性X射线检测强度的图表对 M_{AVE} 与 M_{BG} 之和的50%的点进

行计算,得到610.2Counts,求出回归直线并估计表面为50.5nm。

[0648] 在图37A、图37B及图37C中,以上述估计的表面位置为基准,将粒子内部方向设定为正方向,添加元素的峰位置分别是Mg为-0.9nm,Al为4.9nm,Ni为1.9nm。另外,关于峰位置的添加元素的检测强度与钴的计数稳定的区域的钴的检测强度的平均值之比,在端区(不是(001)取向的面)强度比为Mg/Co=0.11、Al/Co=0.05、Ni/Co=0.05。另外,镁的分布的半宽为4.5nm,镍的分布的半宽为8.1nm。

[0649] 如上所述,在样品1中,在基区及端区都确认到包括镁分布在比铝更靠近正极活性物质的表面一侧的区域。另外,确认到在端区包括镁及镍分布在比铝更靠近正极活性物质的表面一侧的区域。另外,确认到在端区镁的峰位置与镍的峰位置接近,镁的分布包括与镍的分布重叠的区域。

[符号说明]

[0650] 10:锂离子电池、11:正极、12:负极、13:隔离体、21:正极集流体、22:正极活性物质层、31:负极集流体、32:负极活性物质层、41:导电材料、42:石墨烯、43:碳黑、44:碳纤维、51:电解质、100a:表层部、100b:内部、100:正极活性物质、110:第二正极活性物质、300:二次电池、301:正极罐、302:负极罐、303:垫片、304:正极、305:正极集流体、306:正极活性物质层、307:负极、308:负极集流体、309:负极活性物质层、310:隔离体、312:垫圈、322:间隔物、500:二次电池、501:正极集流体、502:正极活性物质层、503:正极、504:负极集流体、505:负极活性物质层、506:负极、507:隔离体、509:外包装体、510:正极导线电极、511:负极导线电极、513:二次电池、514:端子、515:密封带、517:天线、519:层、529:签条、531:二次电池组、540:电路板、552:另一方、590a:电路系统、590b:电路系统、590:控制电路、601:正极盖、602:电池罐、603:正极端子、604:正极、605:隔离体、606:负极、607:负极端子、608:绝缘板、609:绝缘板、611:PTC元件、613:安全阀机构、614:导电板、615:蓄电系统、616:二次电池、620:控制电路、621:布线、622:布线、623:布线、624:导电体、625:绝缘体、626:布线、627:布线、628:导电板、701:商业用电源、703:配电盘、705:蓄电控制器、706:显示器、707:一般负载、708:蓄电负载、709:路由器、710:引入线安装部、711:测量部、712:预测部、713:计划部、790:控制装置、791:蓄电装置、796:地板下空间部、799:建筑物、903:混合物、904:混合物、911a:端子、911b:端子、913:二次电池、930a:框体、930b:框体、930:框体、931a:负极活性物质层、931:负极、932a:正极活性物质层、932:正极、933:隔离体、950a:卷绕体、950:卷绕体、951:端子、952:端子、1300:角型二次电池、1301a:第一电池、1301b:第一电池、1302:电池控制器、1303:发动机控制器、1304:发动机、1305:变速器、1306:DCDC电路、1307:电动助力转向系统、1308:加热器、1309:加热器、1310:DCDC电路、1311:第二电池、1312:反相器、1313:音响、1314:电动车窗、1315:灯类、1316:轮胎、1317:后置发动机、1320:控制电路部、1321:控制电路部、1322:控制电路、1324:开关部、1413:固定部、1414:固定部、1415:电池组、1421:布线、1422:布线、2001:汽车、2002:运输车、2003:运输车辆、2004:航空载具、2005:人造卫星、2100:移动电话机、2101:框体、2102:显示部、2103:操作按钮、2104:外部连接端口、2105:扬声器、2106:麦克风、2107:二次电池、2200:电池组、2201:电池组、2202:电池组、2203:电池组、2204:二次电池、2300:无人航空载具、2301:二次电池、2302:旋翼、2303:照相机、2603:车辆、2604:充电装置、2610:太阳能电池板、2611:布线、2612:蓄电装置、4000a:框架、4000b:显示部、4000:眼镜型设备、4001a:麦克风部、4001b:柔性管、4001c:

耳机部、4001:耳麦型设备、4002a:框体、4002b:二次电池、4002:设备、4003a:框体、4003b:二次电池、4003:设备、4005a:显示部、4005b:腰带部、4005:手表型设备、4006a:腰带部、4006b:无线供电受电部、4006:腰带型设备、6300:扫地机器人、6301:框体、6302:显示部、6303:照相机、6304:刷子、6305:操作按钮、6306:二次电池、6310:垃圾、6400:机器人、6401:照度传感器、6402:麦克风、6403:上部照相机、6404:扬声器、6405:显示部、6406:下部照相机、6407:障碍物传感器、6408:移动机构、6409:二次电池、8600:小型摩托车、8601:后视镜、8602:蓄电装置、8603:方向灯、8604:座位下收纳箱、8700:电动自行车、8701:蓄电池、8702:蓄电装置、8703:显示部、8704:控制电路

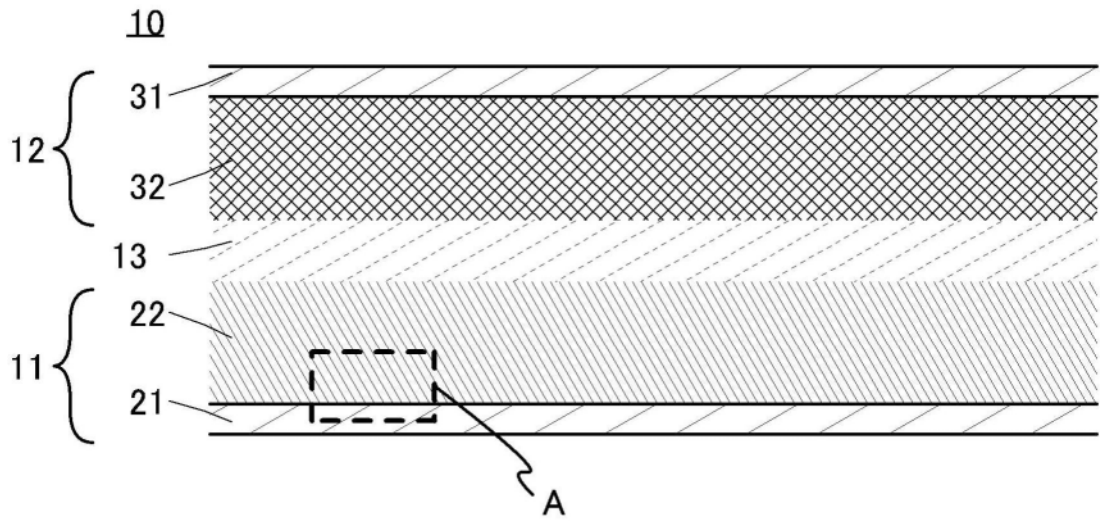


图1A

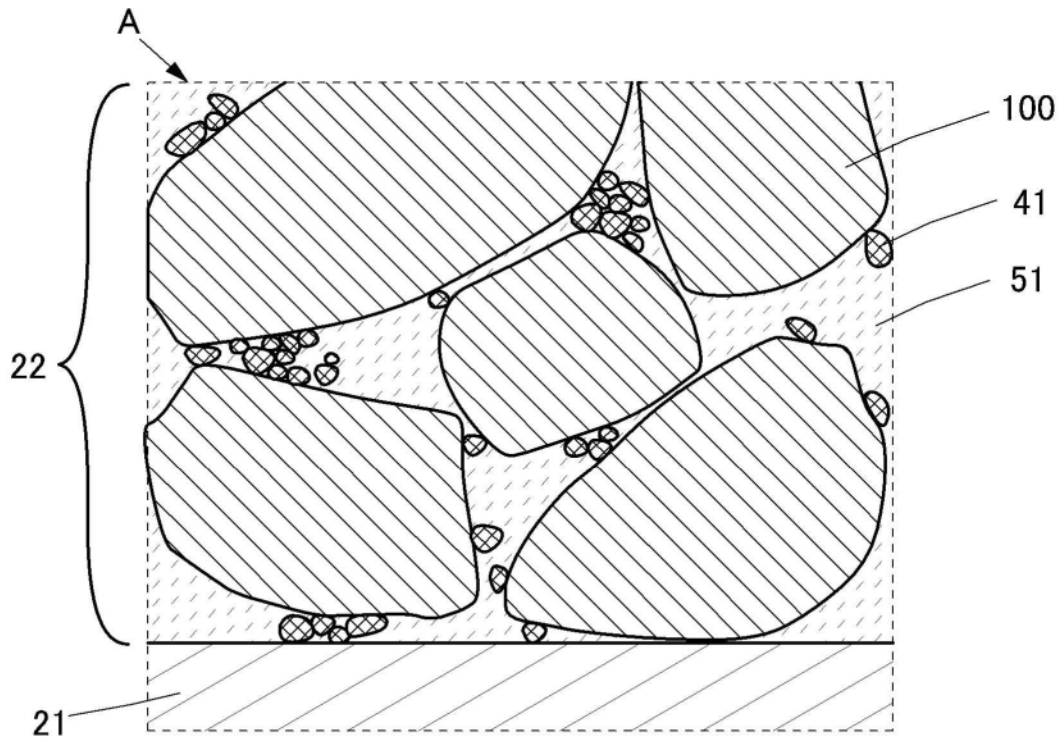


图1B

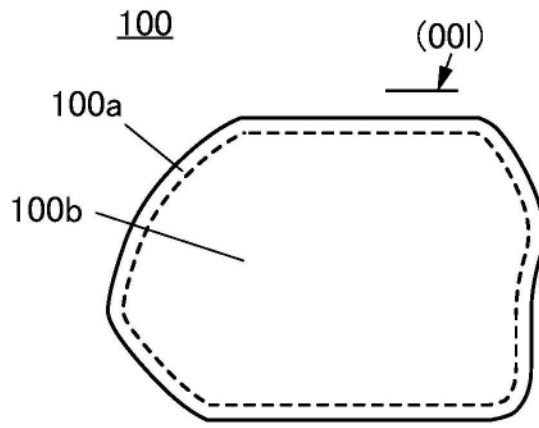


图2A

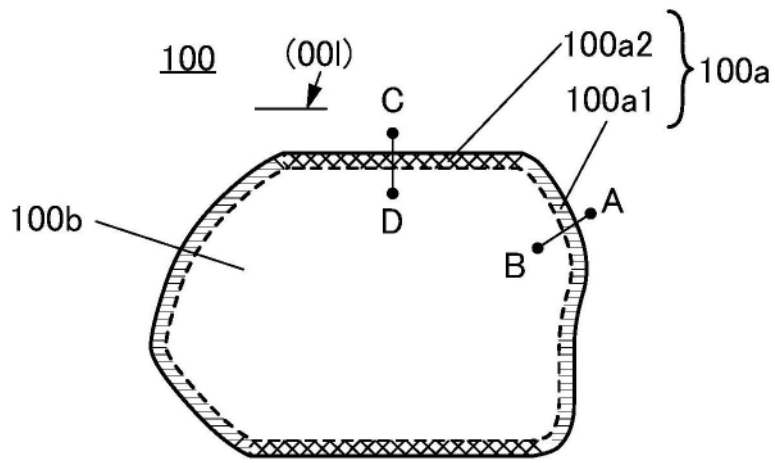


图2B

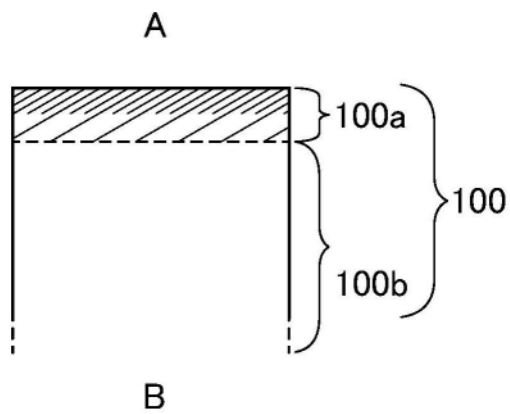


图3A

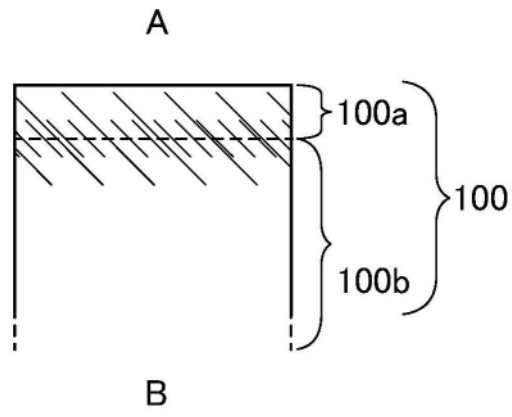


图3B

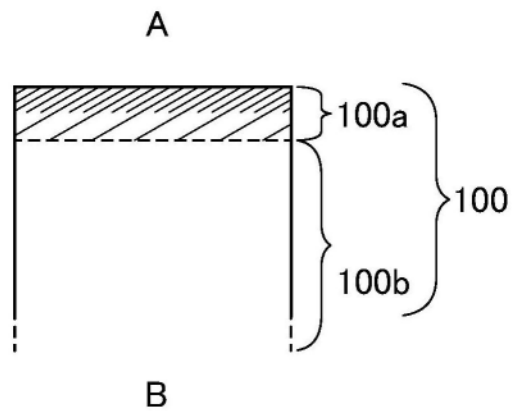


图3C

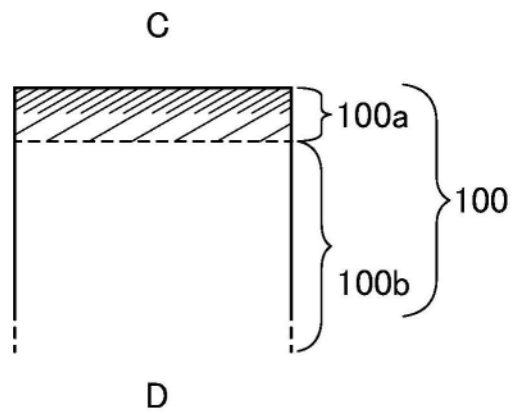


图3D

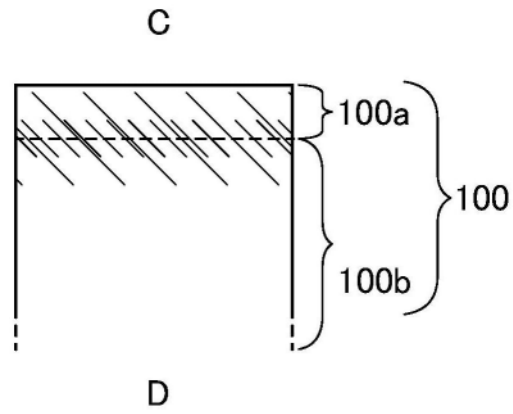


图3E

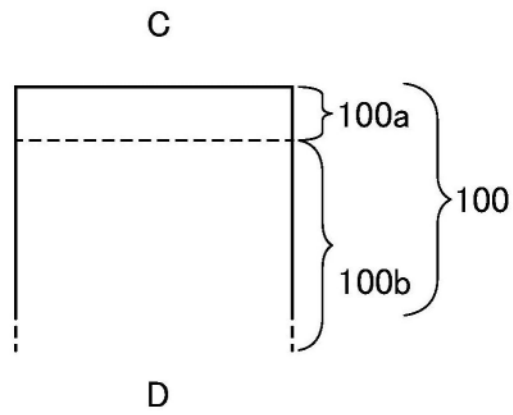


图3F

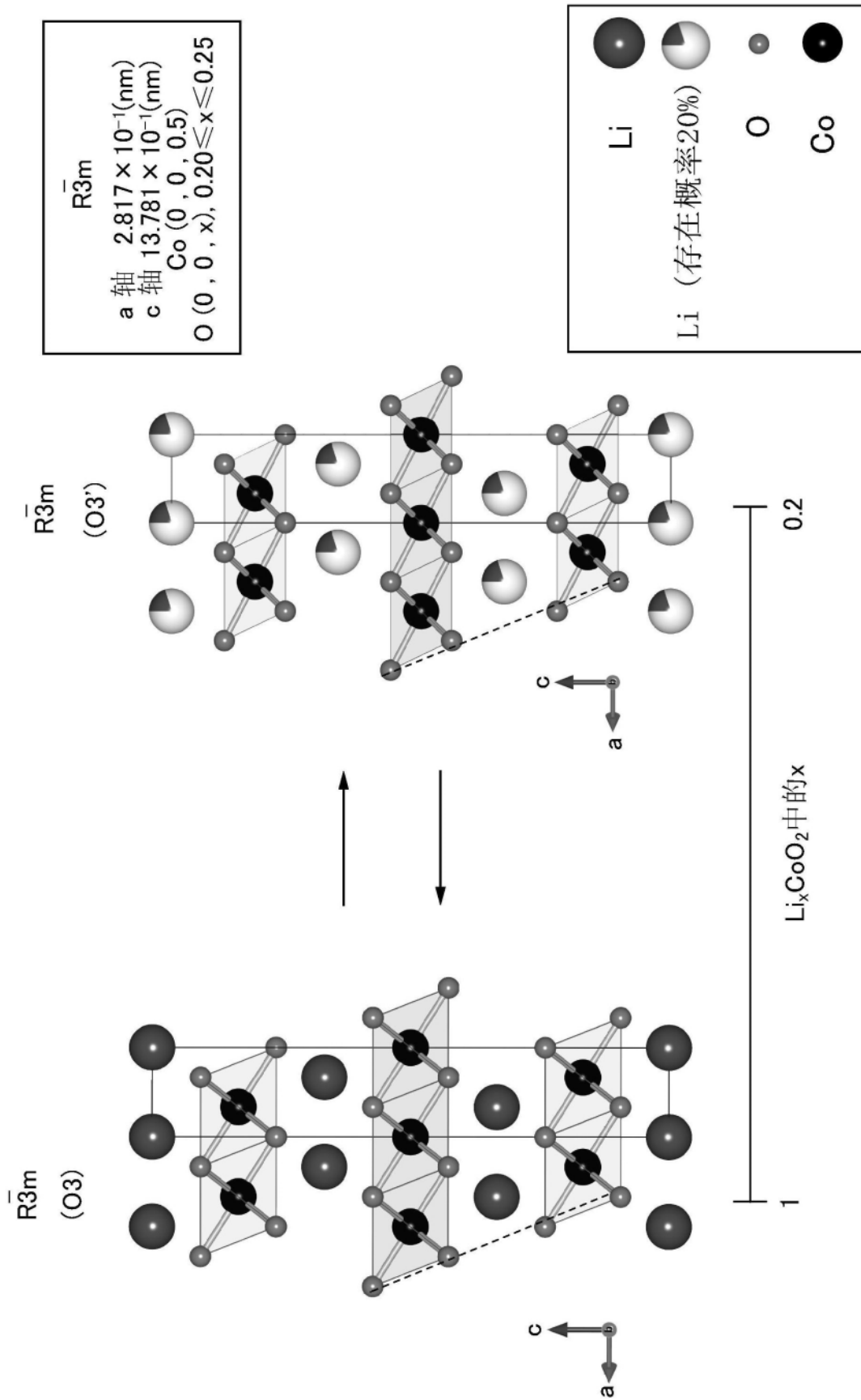


图4

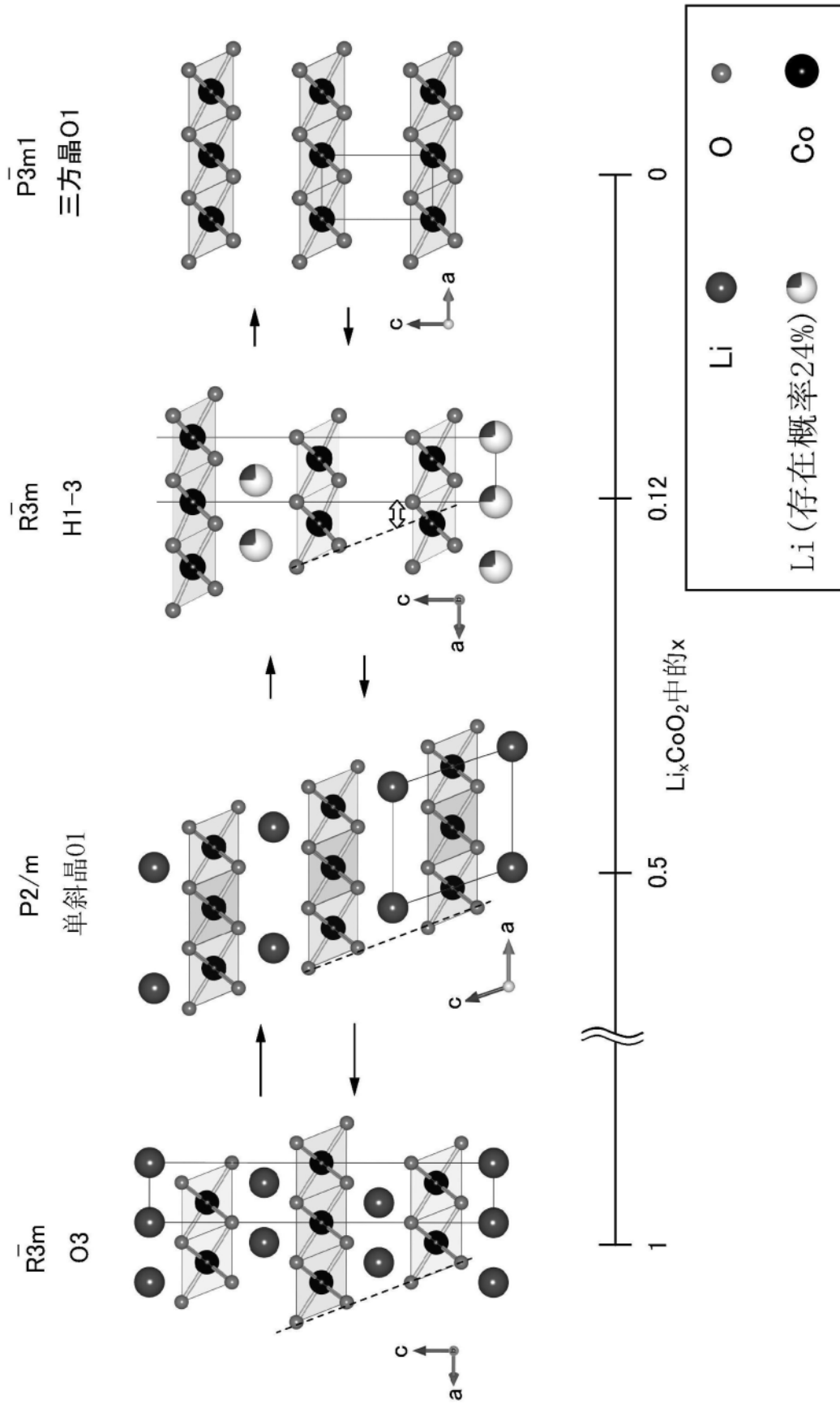


图5

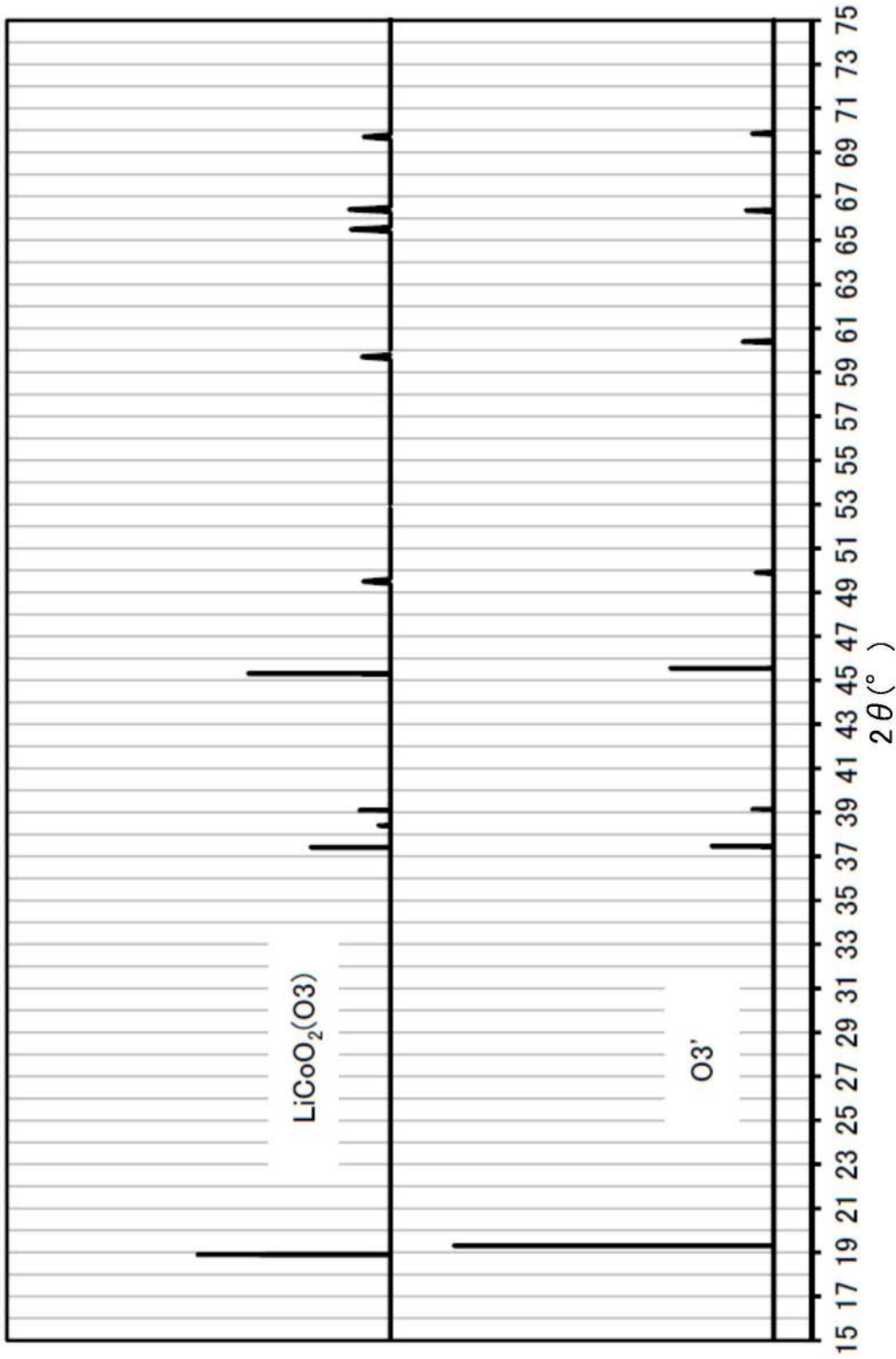


图6

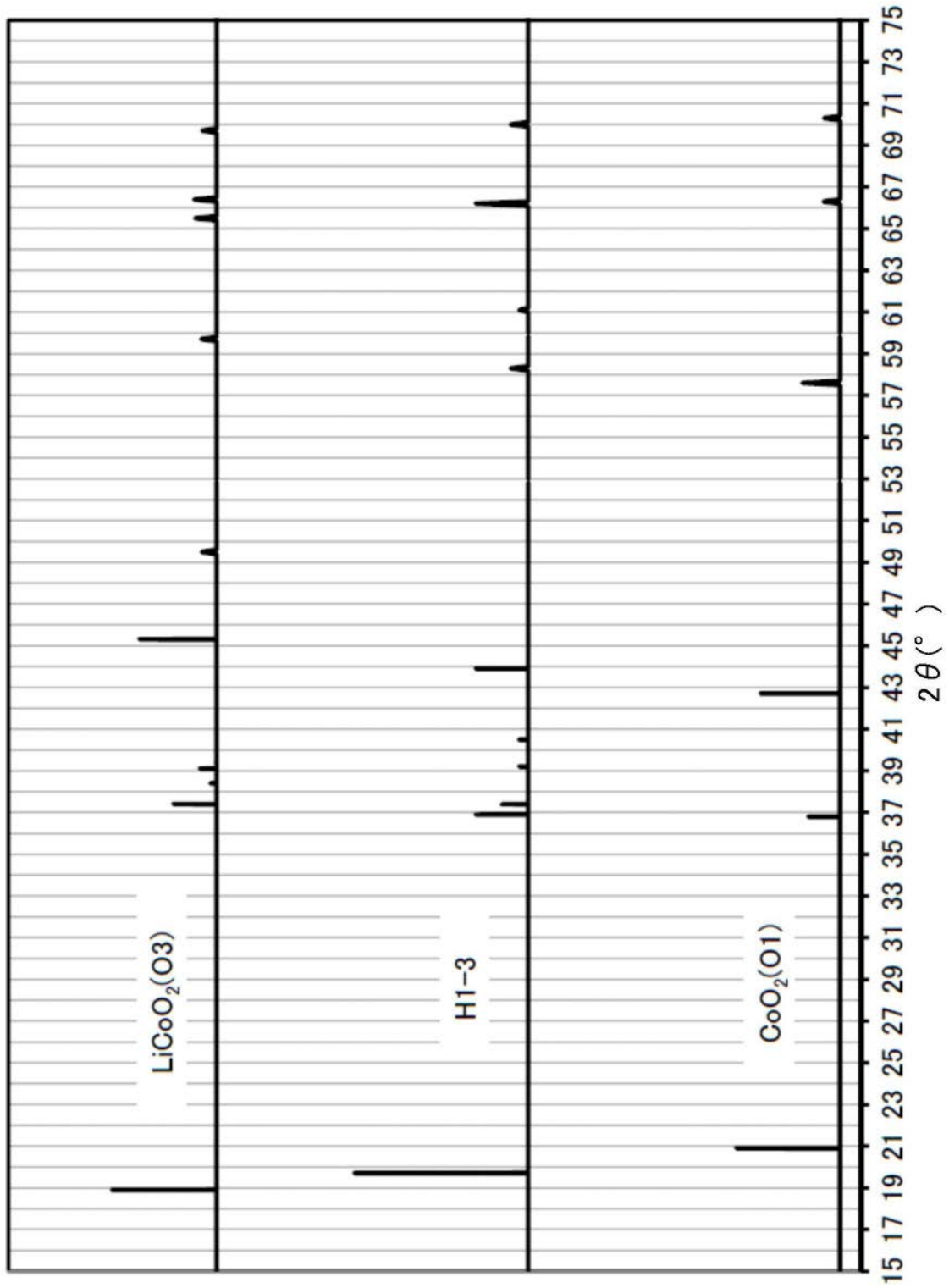


图7

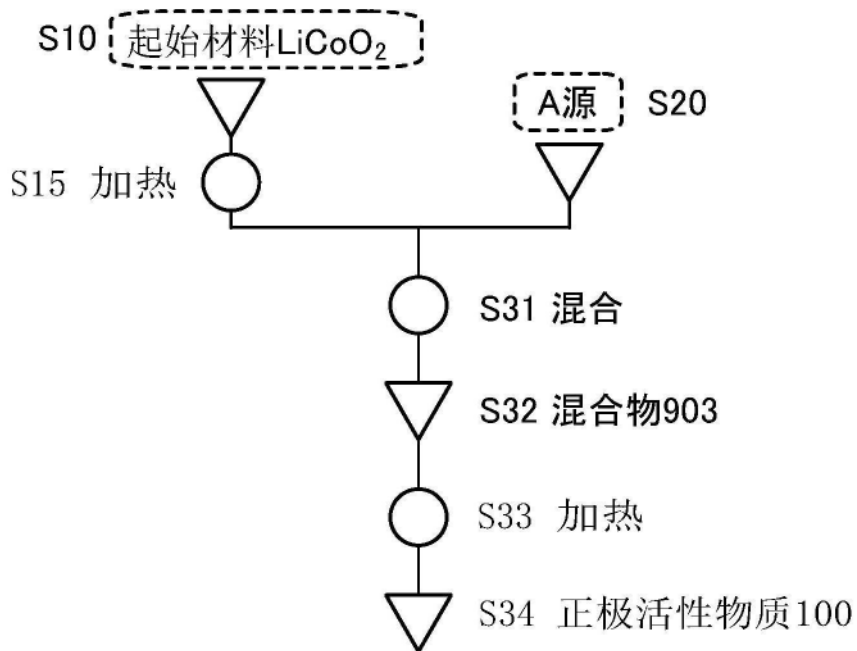


图8A

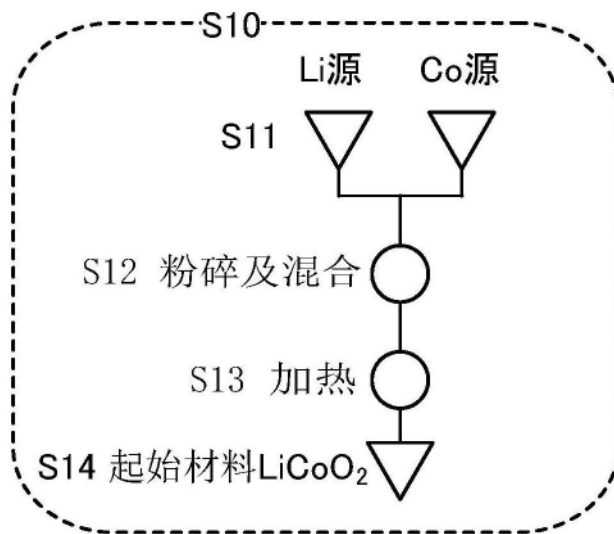


图8B

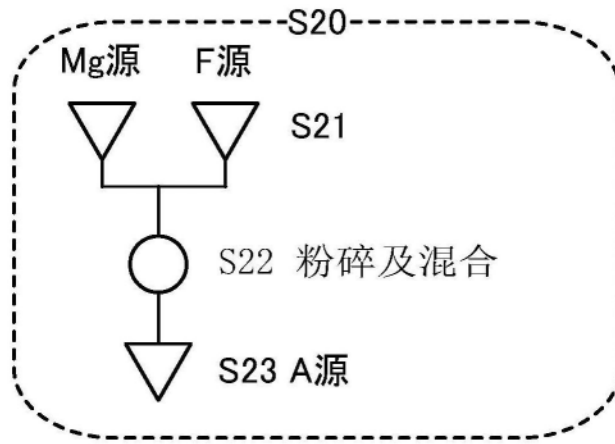


图8C

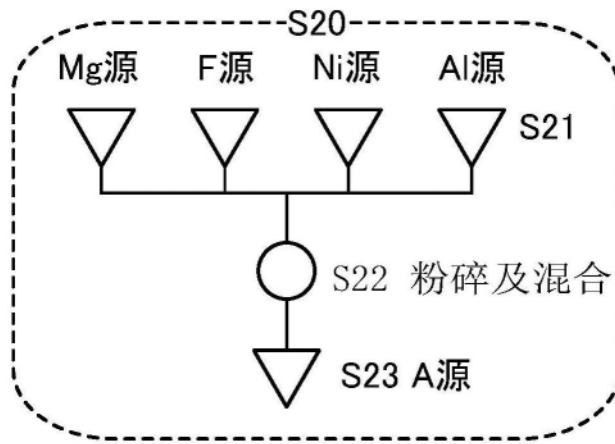


图8D

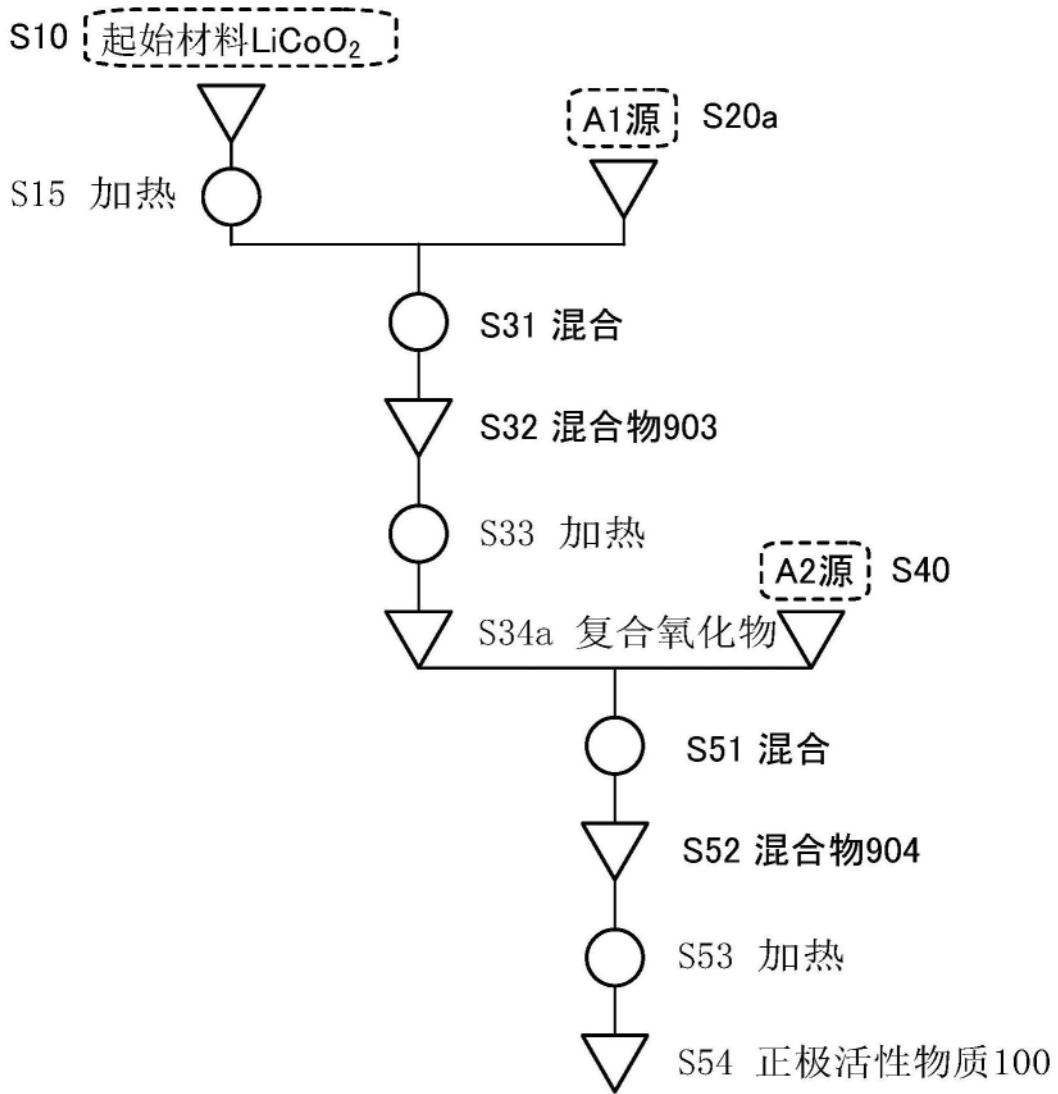


图9

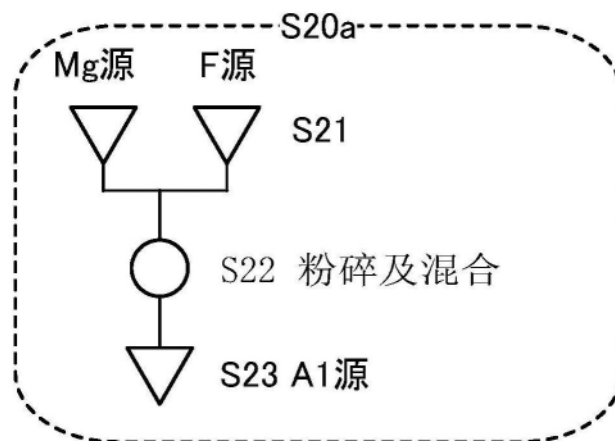


图10A

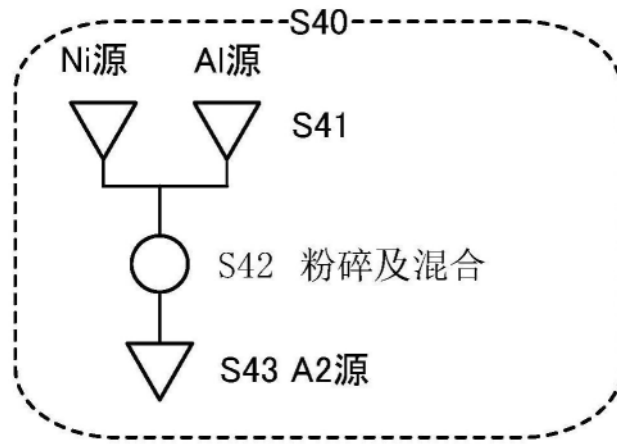


图10B

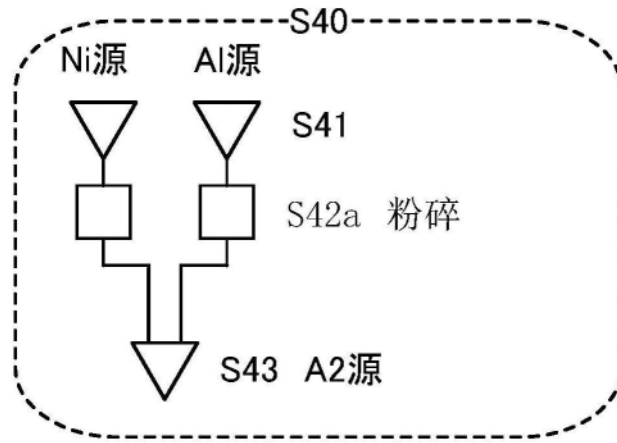


图10C

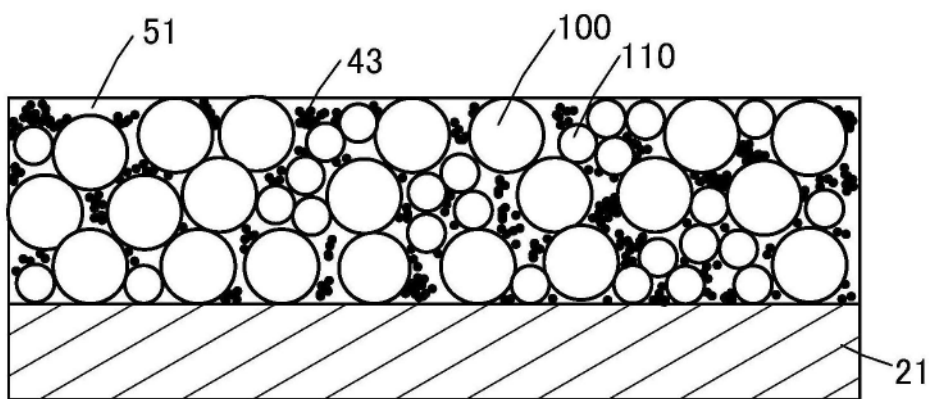


图11A

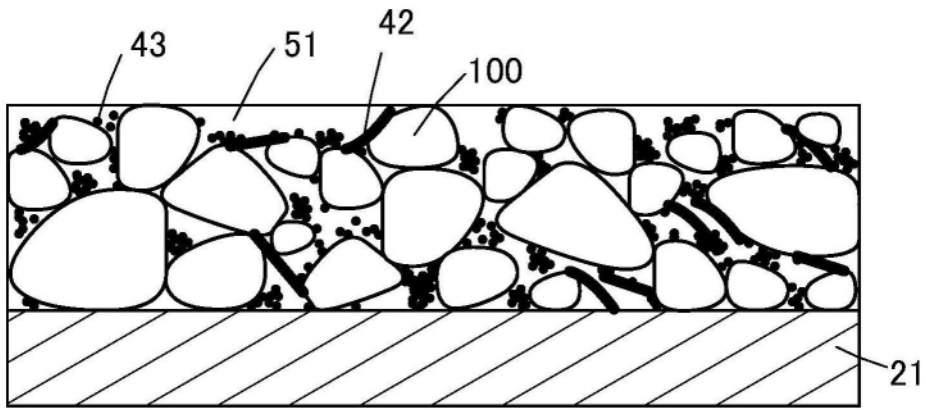


图11B

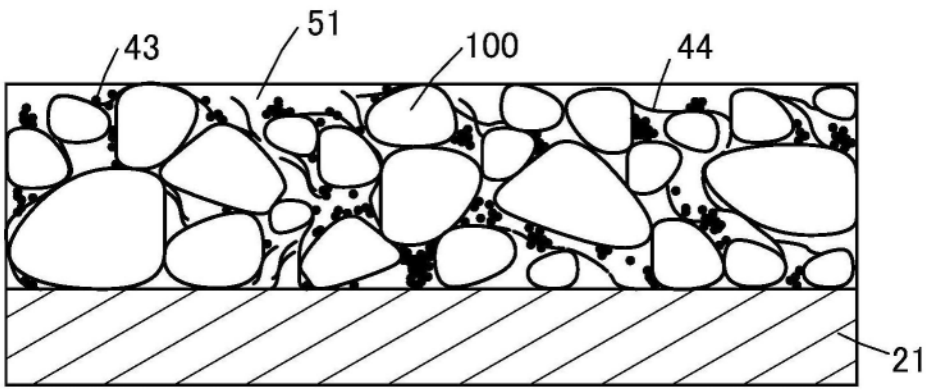


图11C

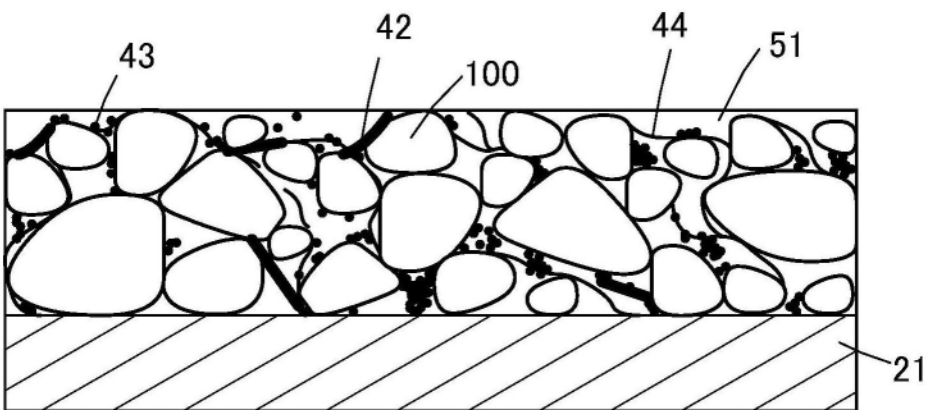


图11D

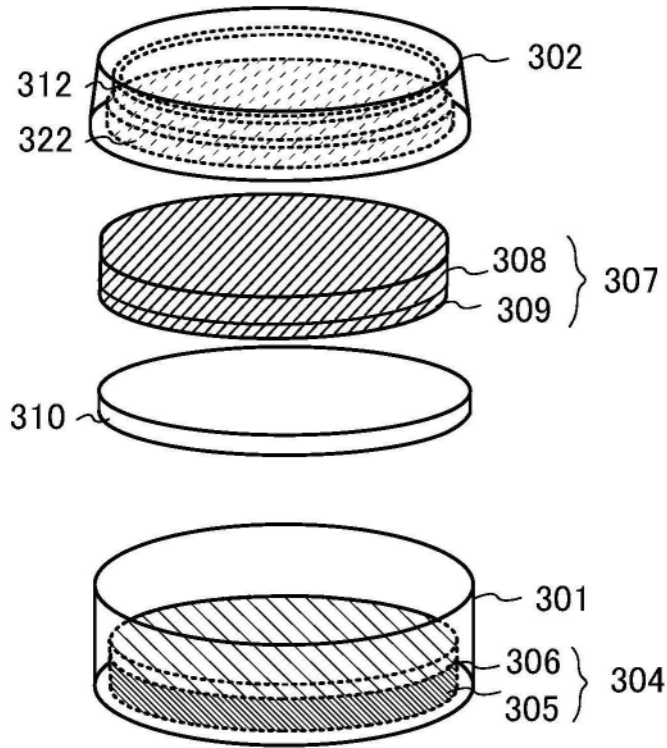


图12A

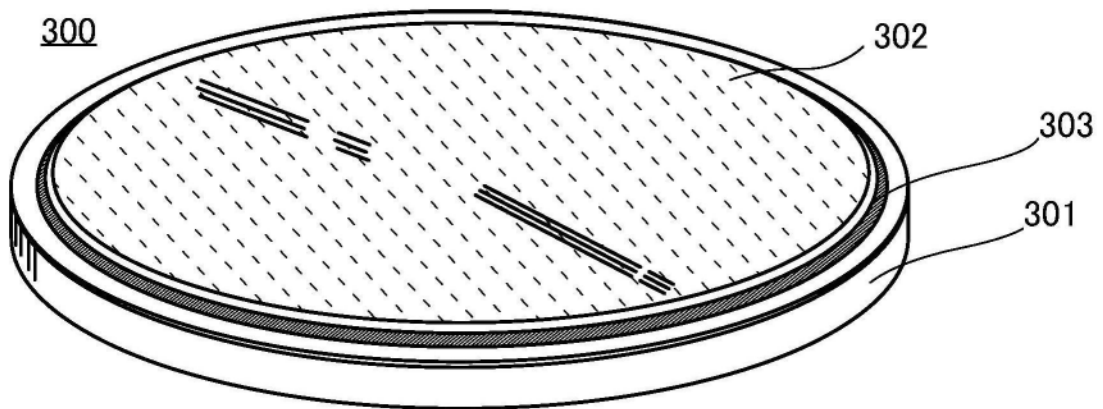


图12B

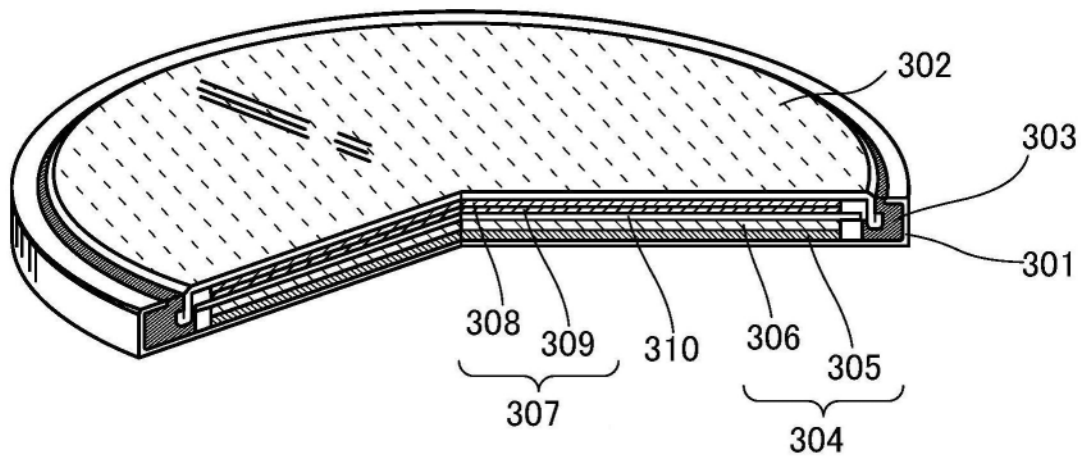


图12C

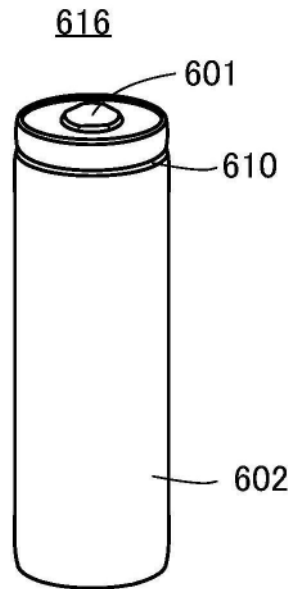


图13A

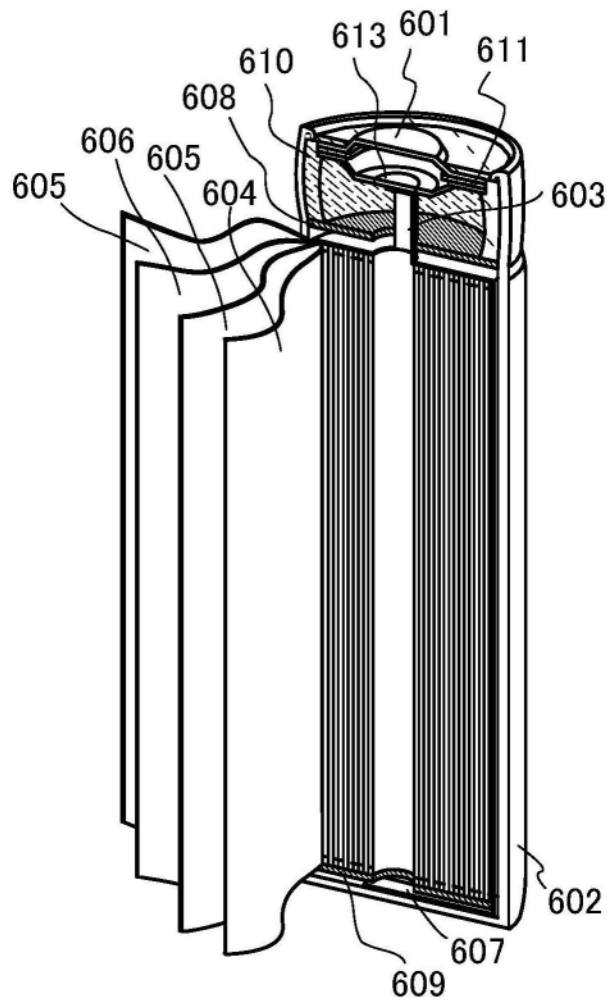


图13B

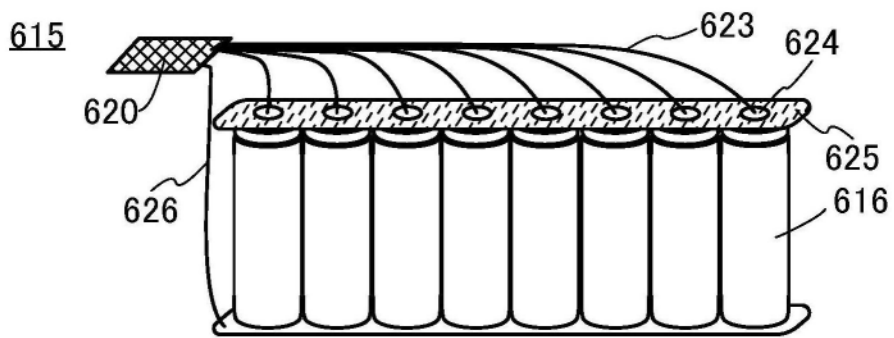


图13C

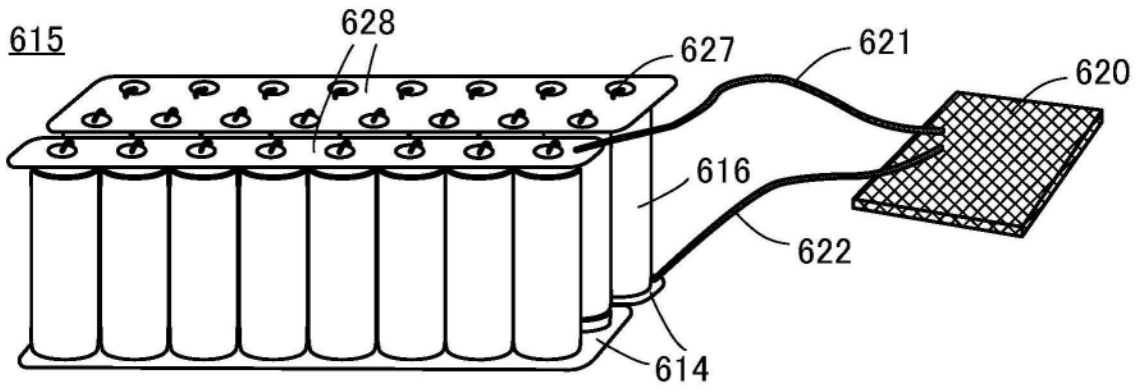


图13D

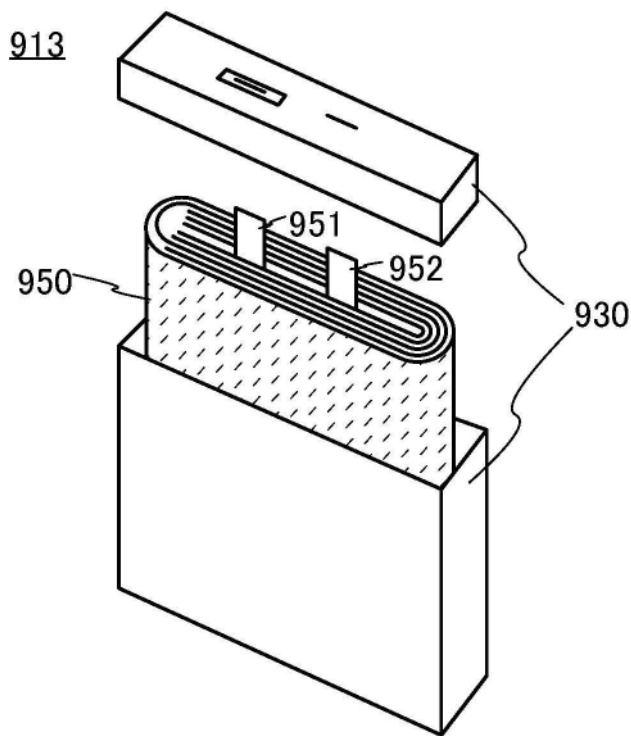


图14A

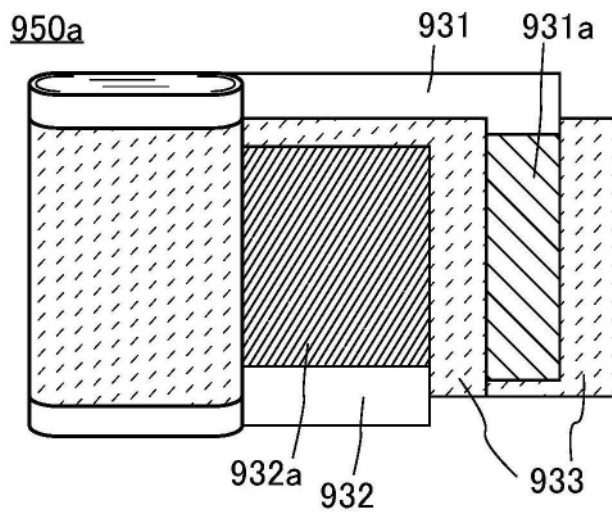
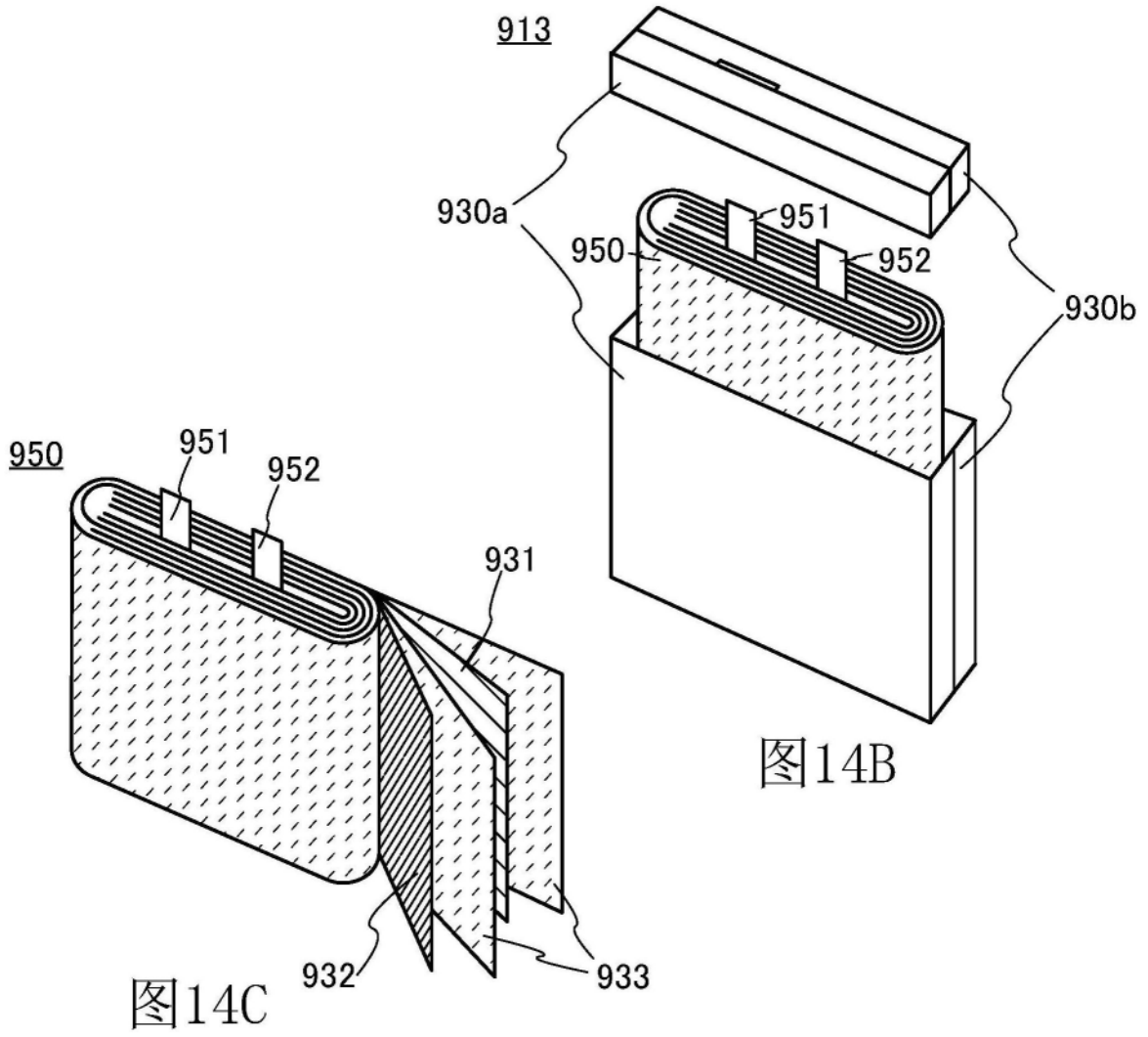


图15A

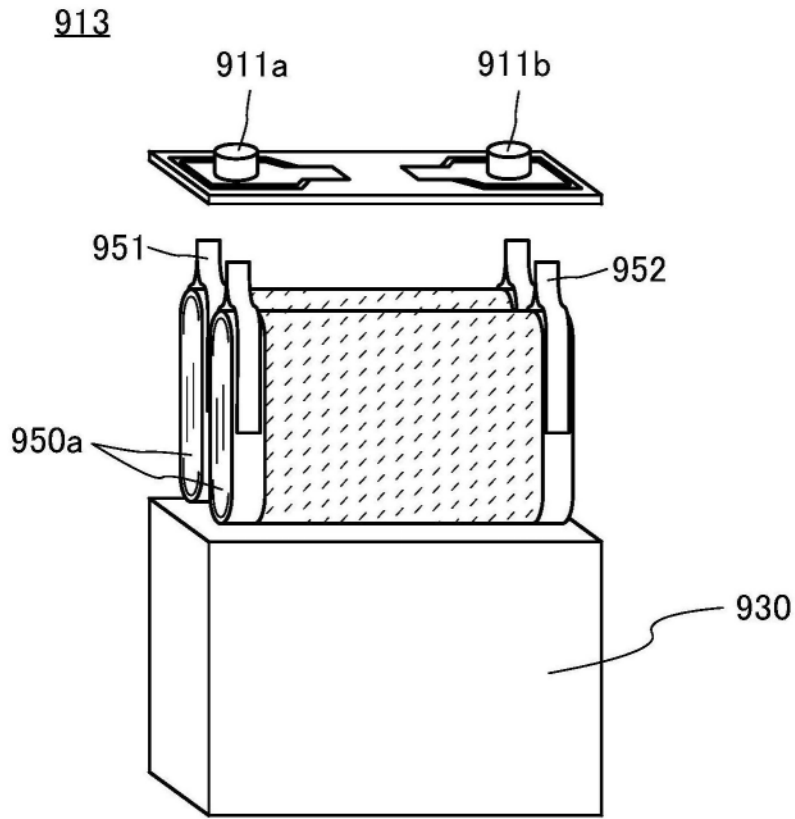


图15B

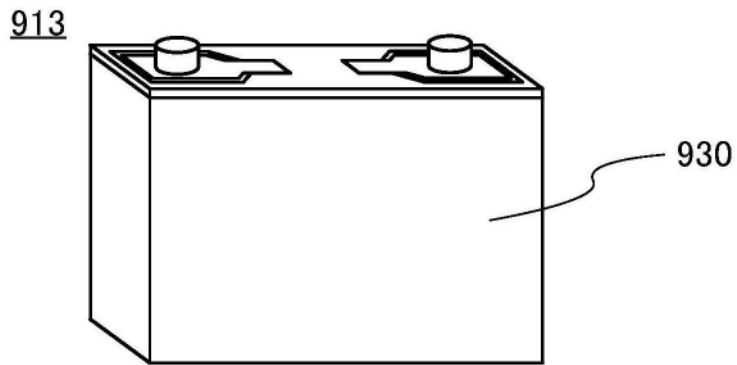


图15C

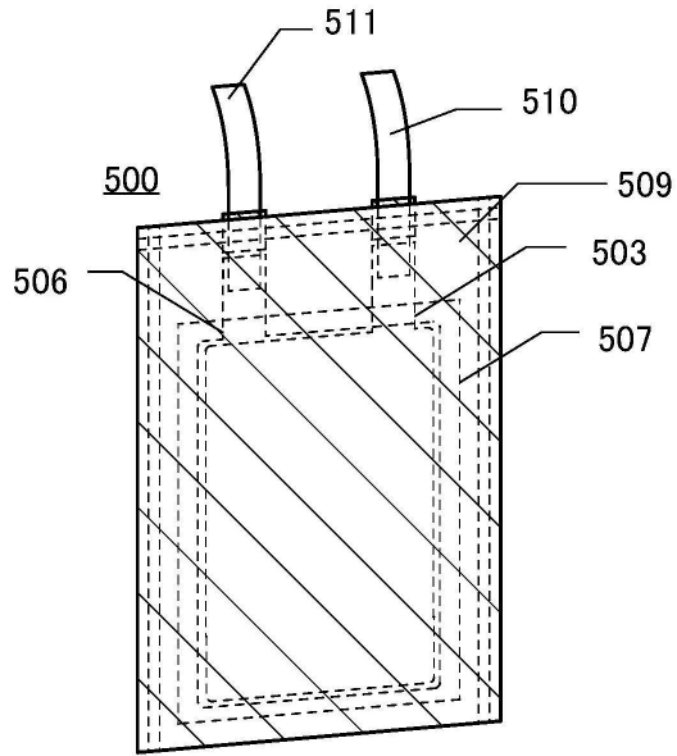


图16A

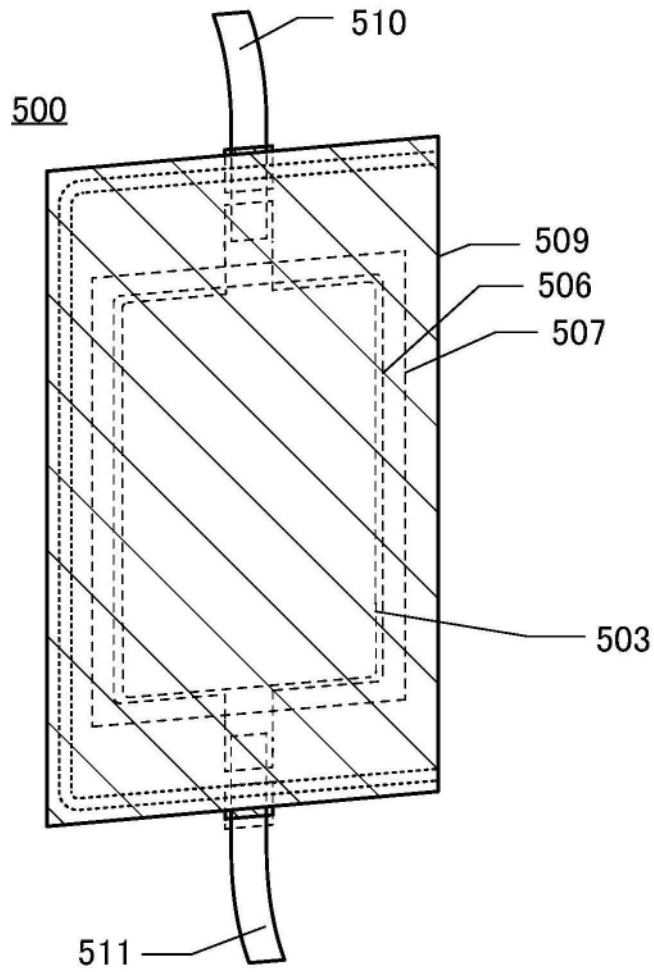


图16B

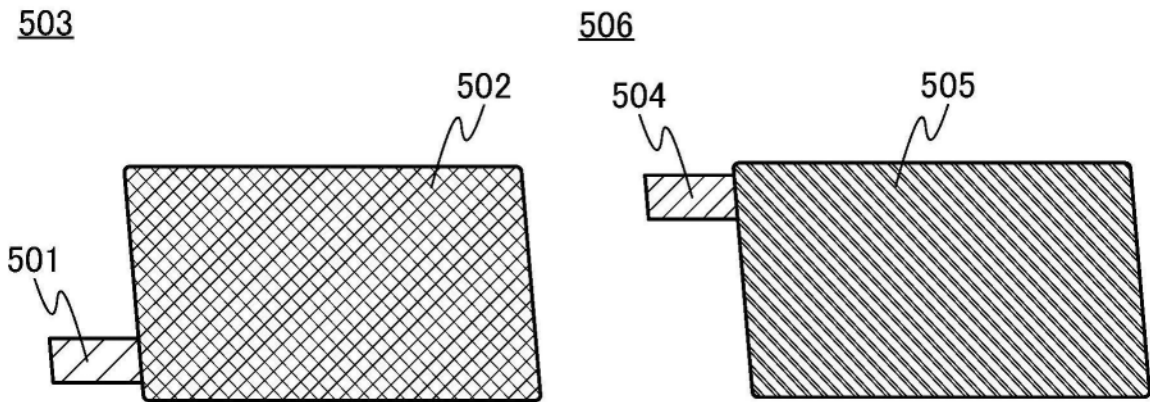


图17A

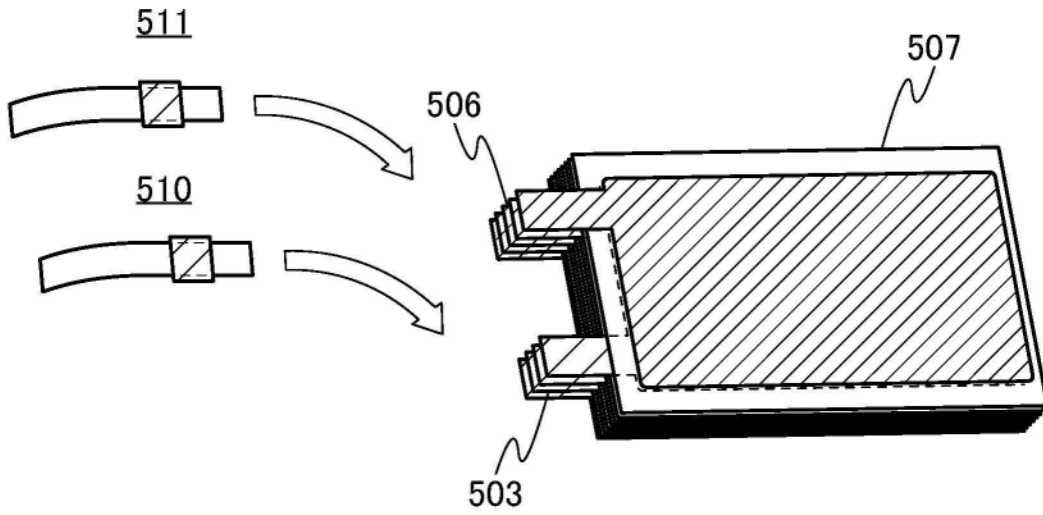


图17B

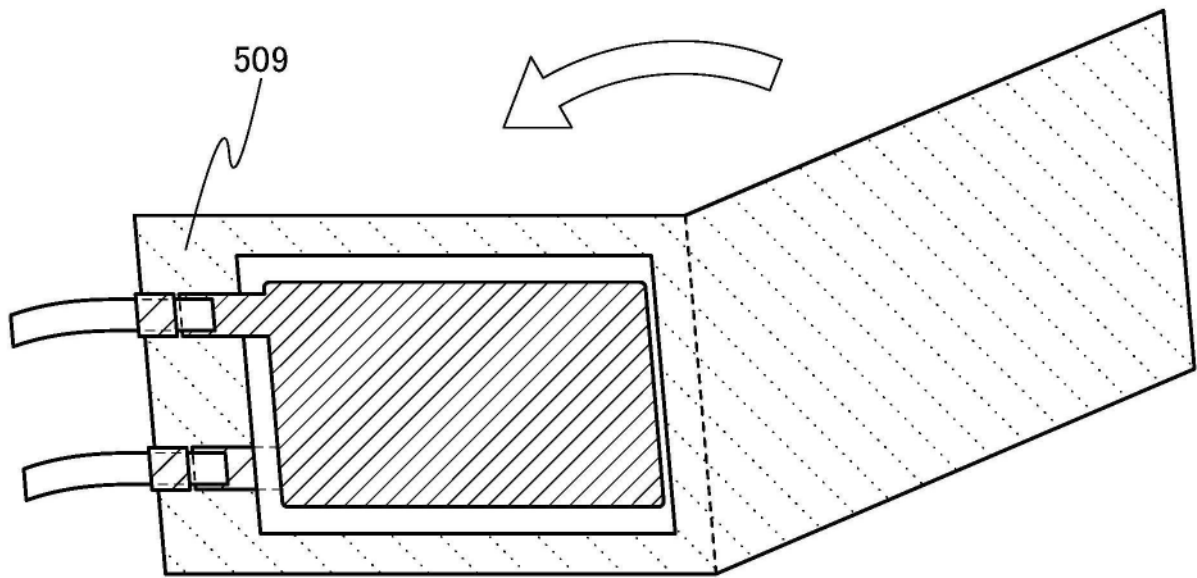


图17C

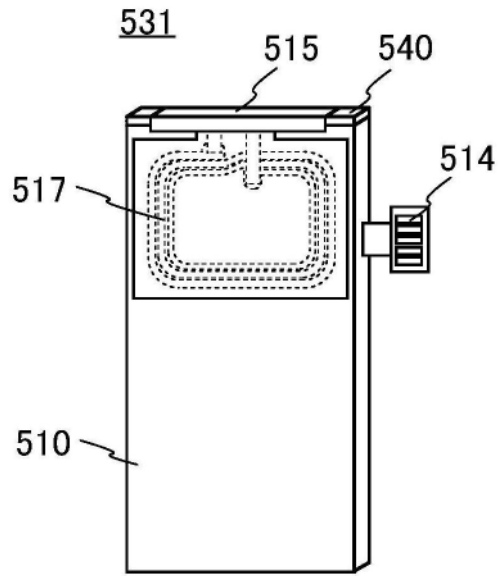


图18A

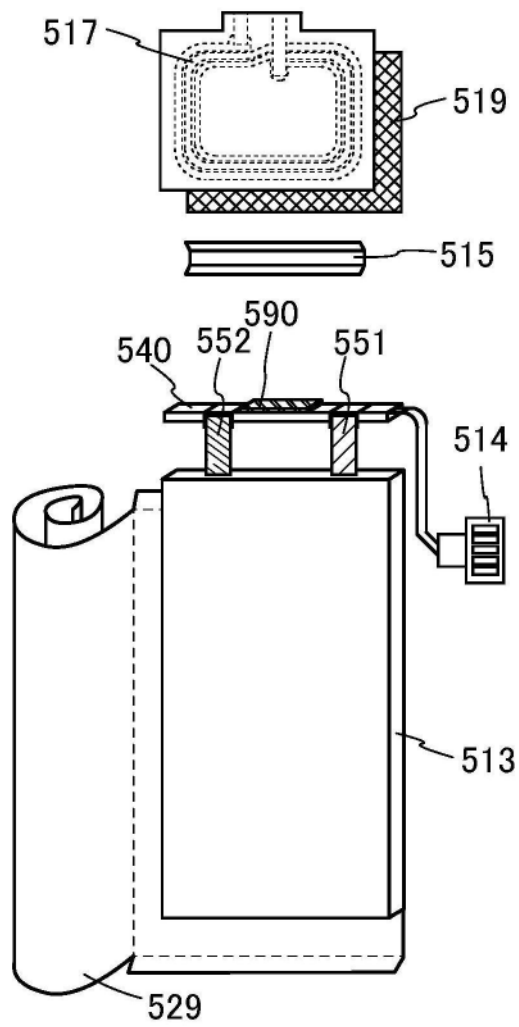


图18B

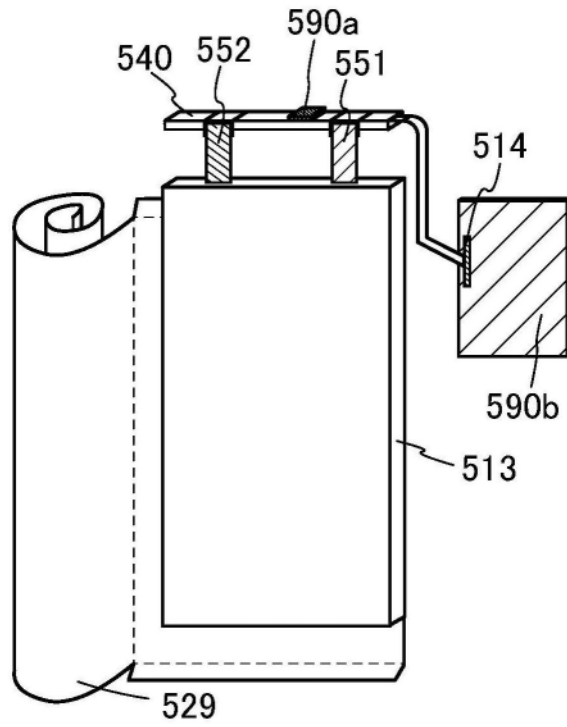
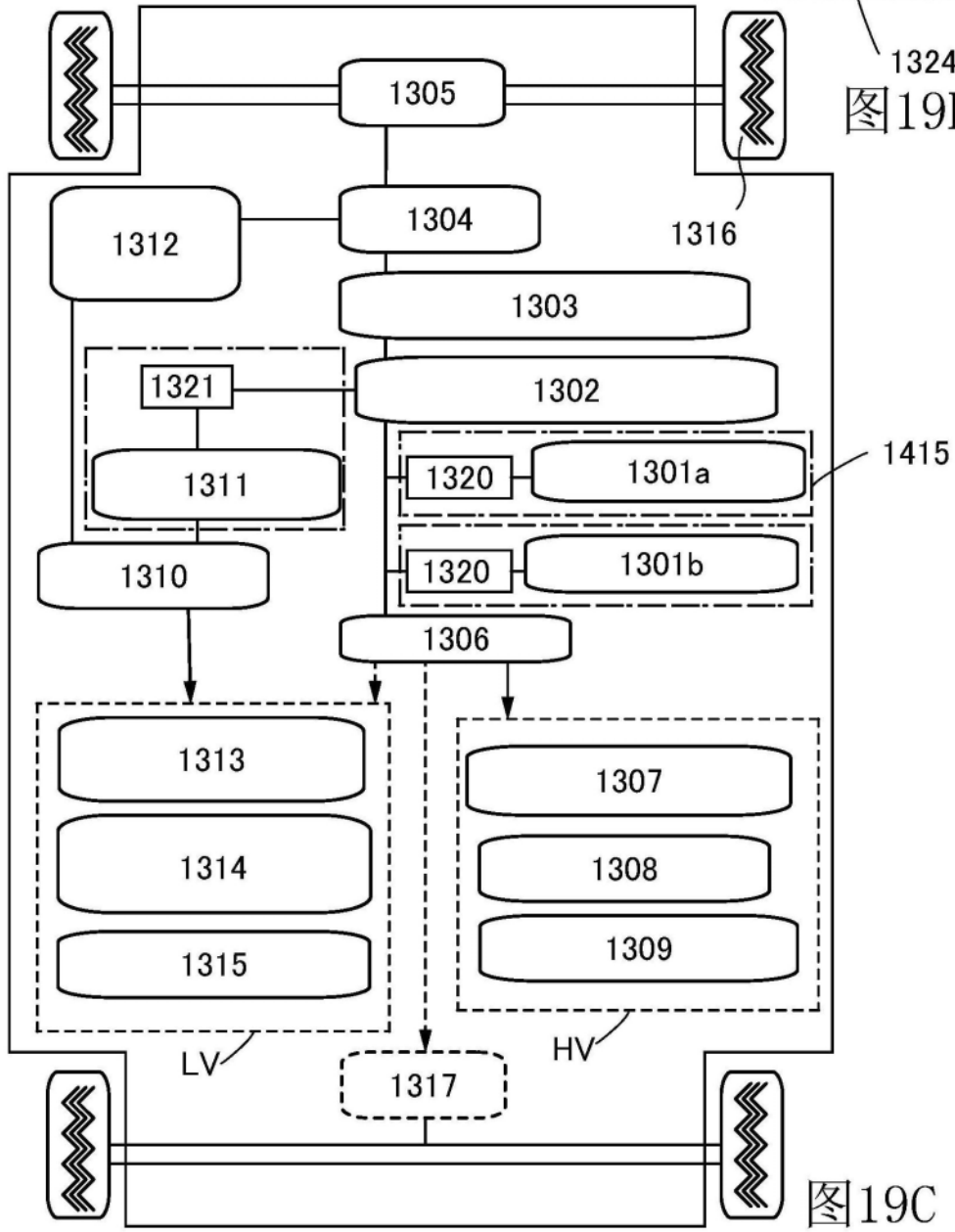
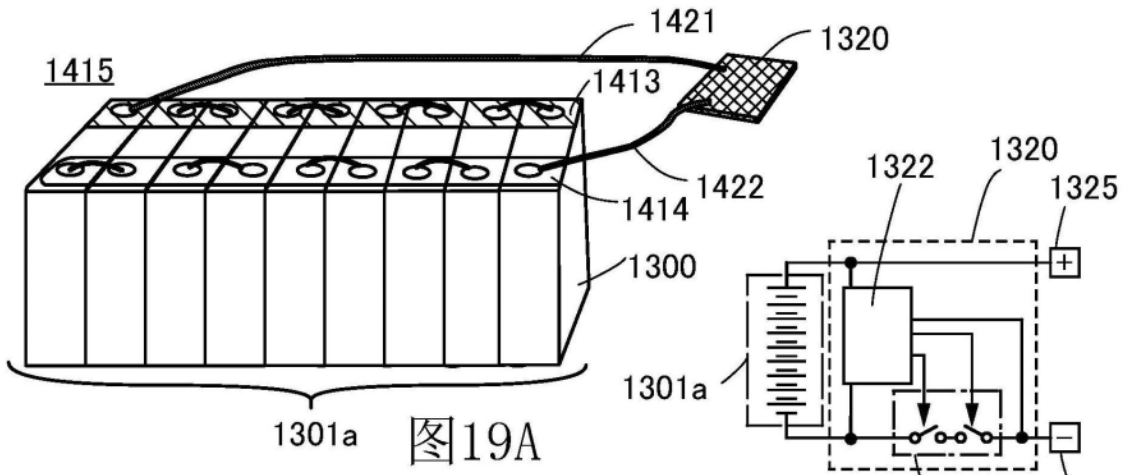


图18C



2001

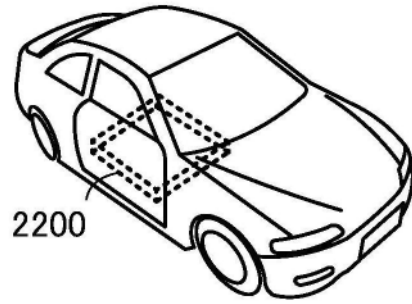


图20A

2002

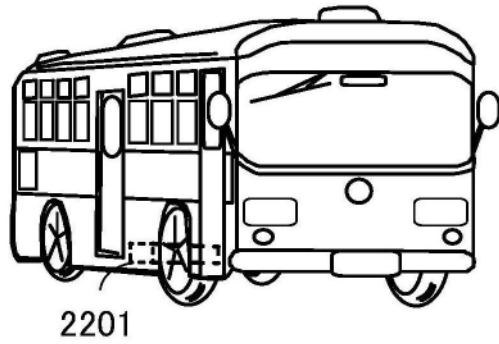


图20B

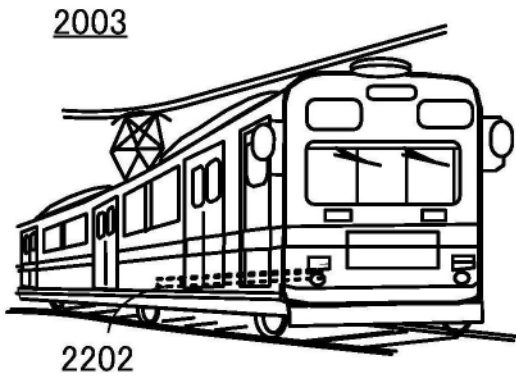


图20C

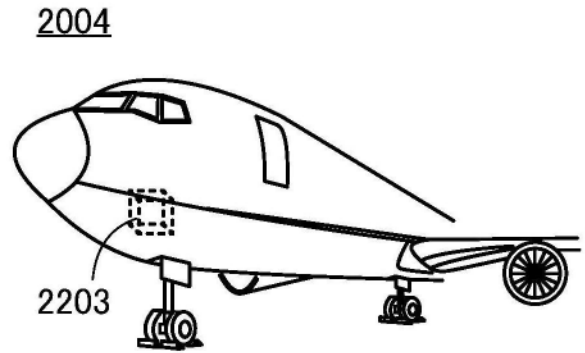


图20D

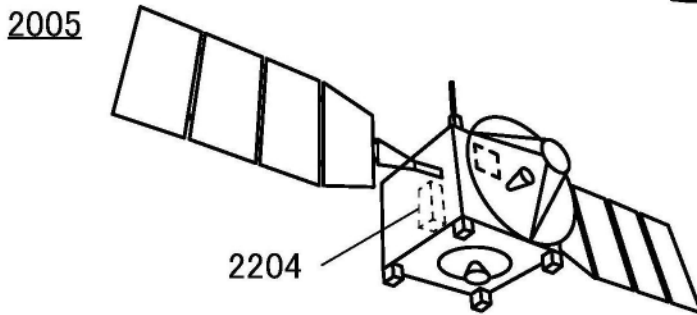


图20E

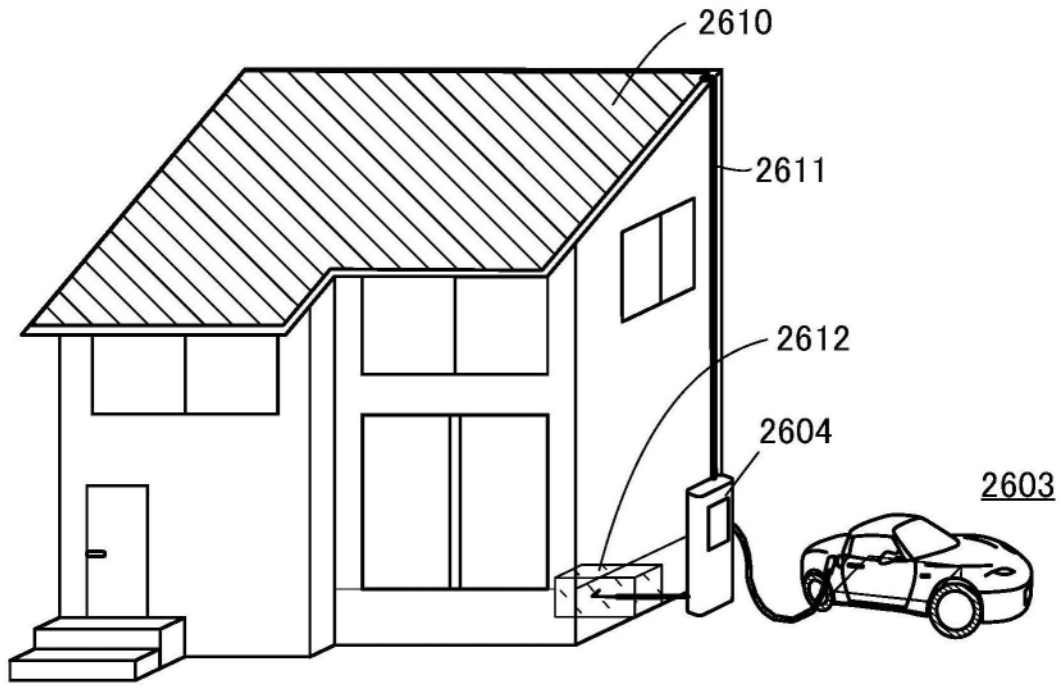


图21A

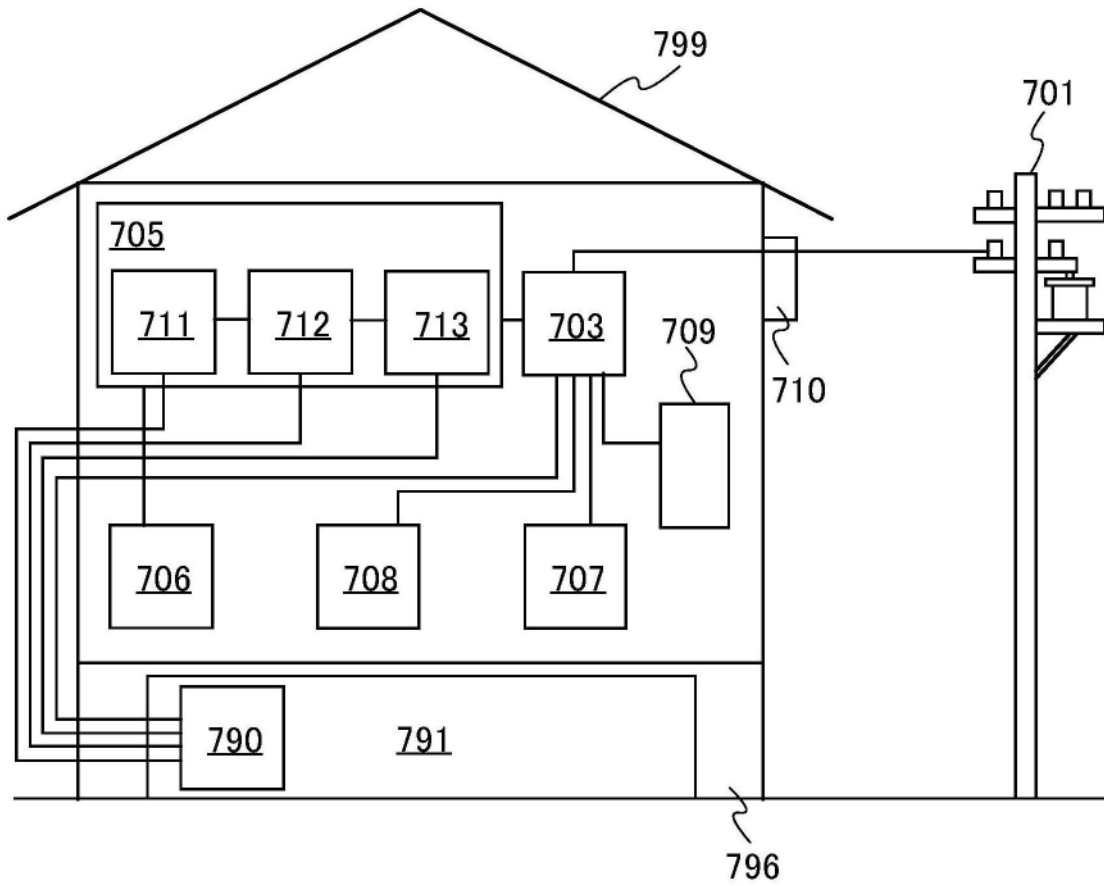


图21B

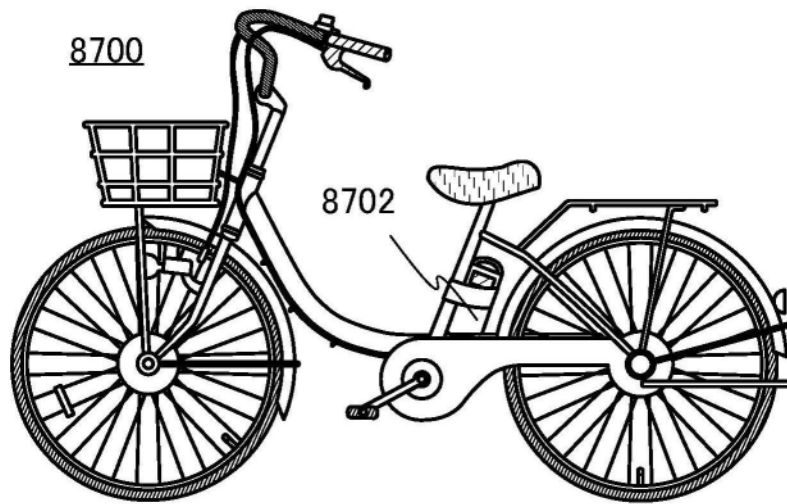


图22A

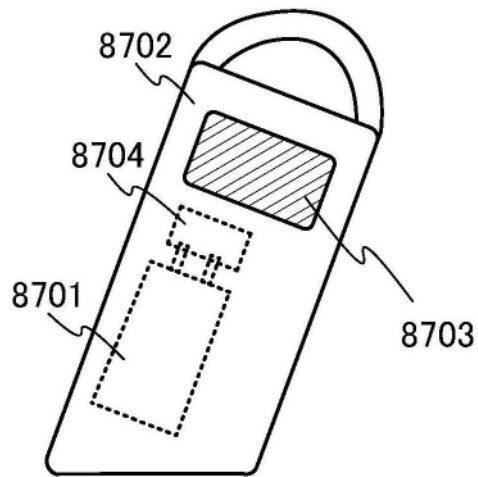


图22B

8600

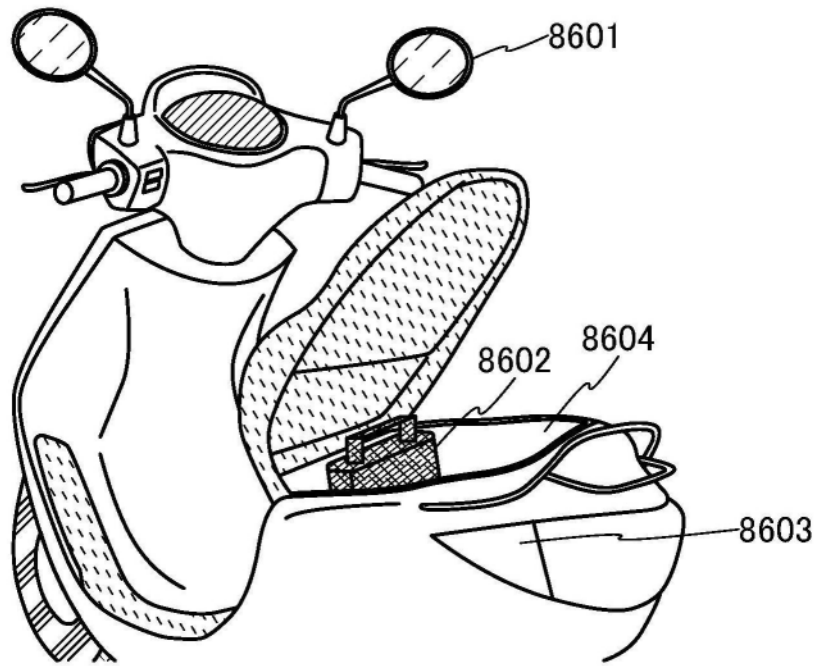


图22C

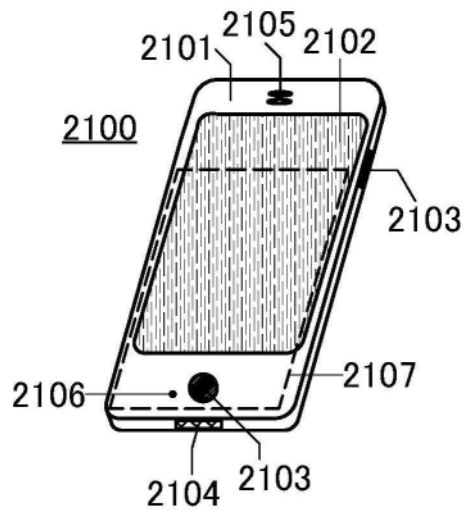


图23A

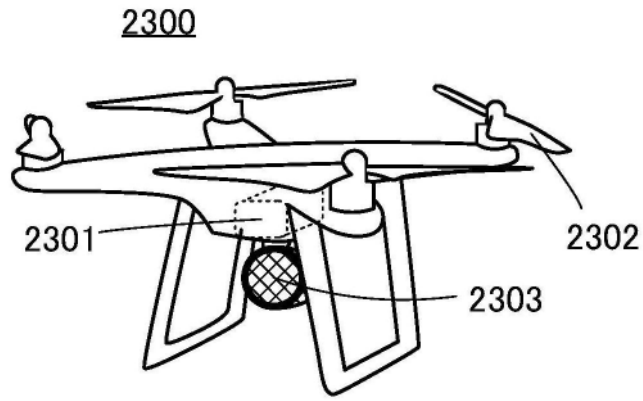


图23B

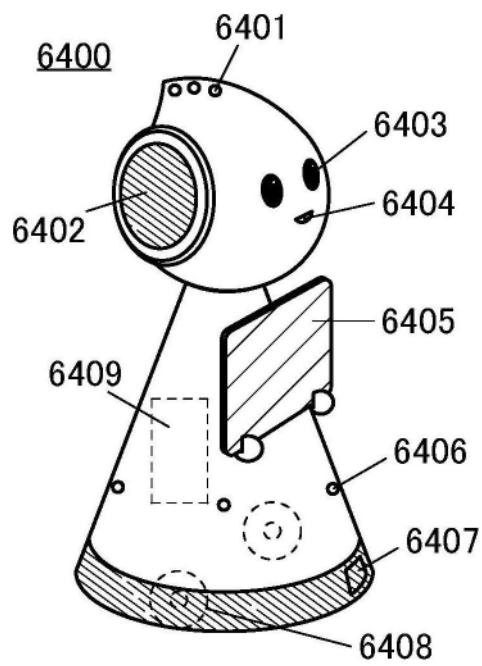


图23C

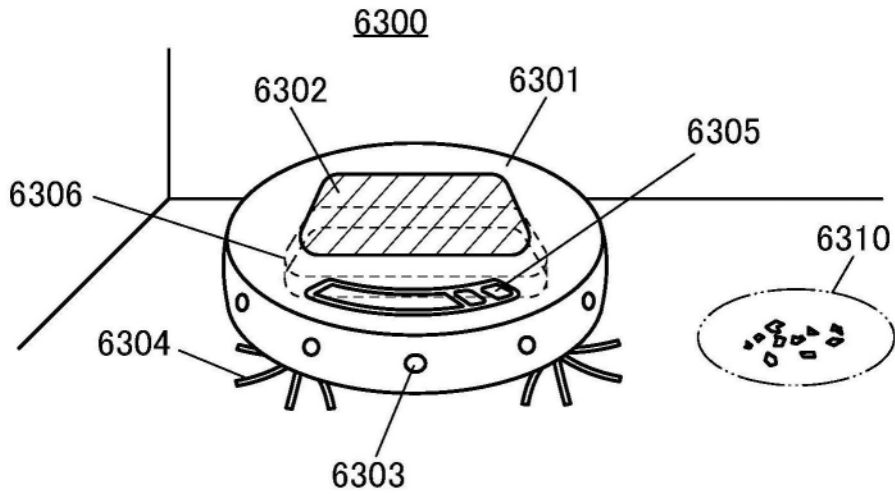


图23D

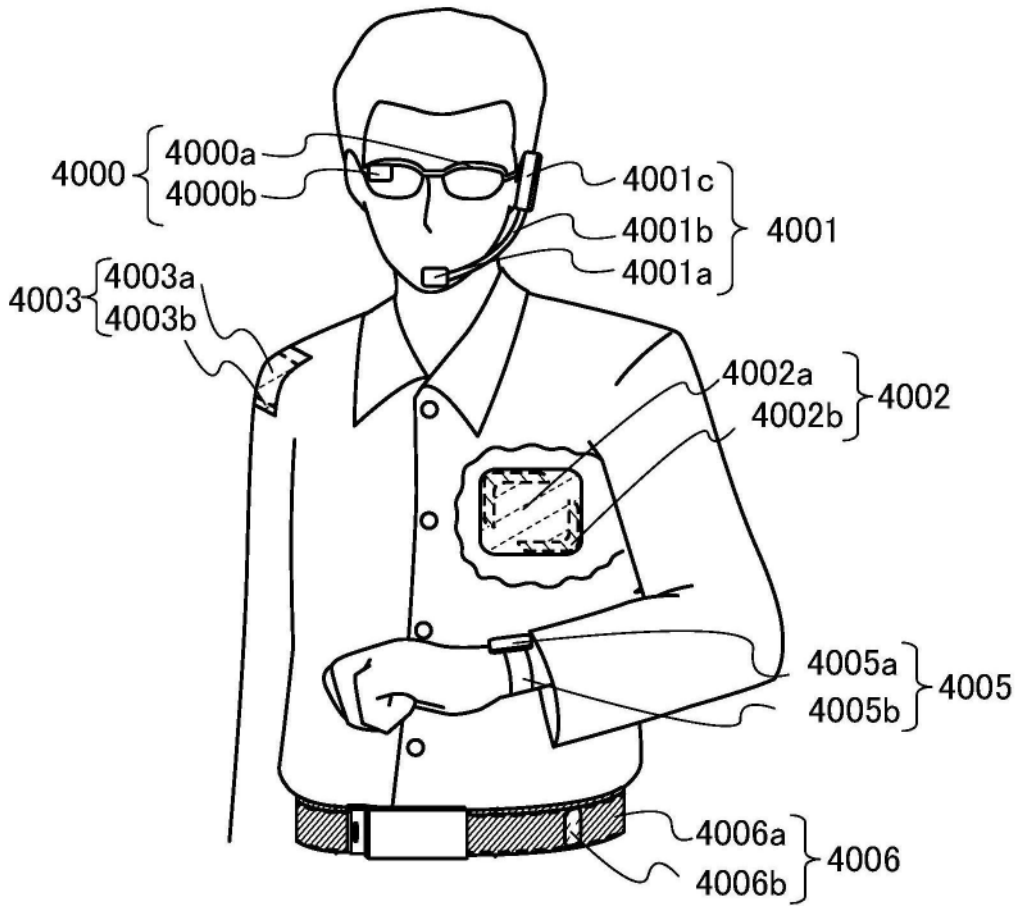


图24A

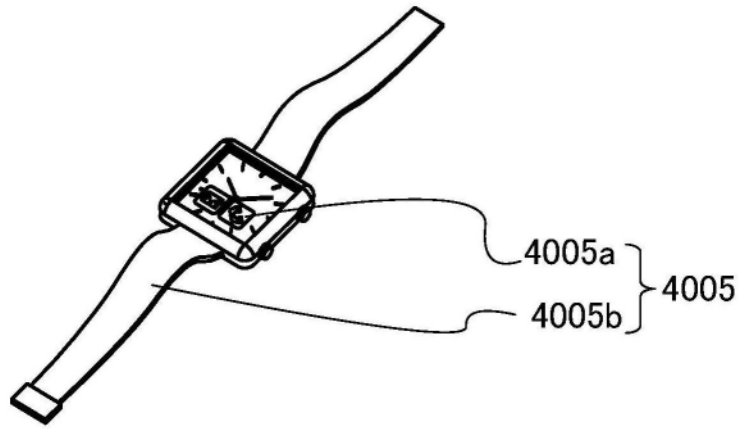


图24B

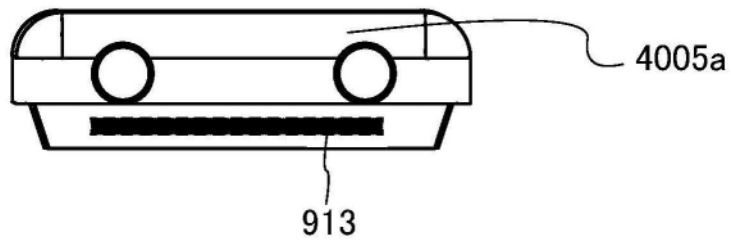


图24C

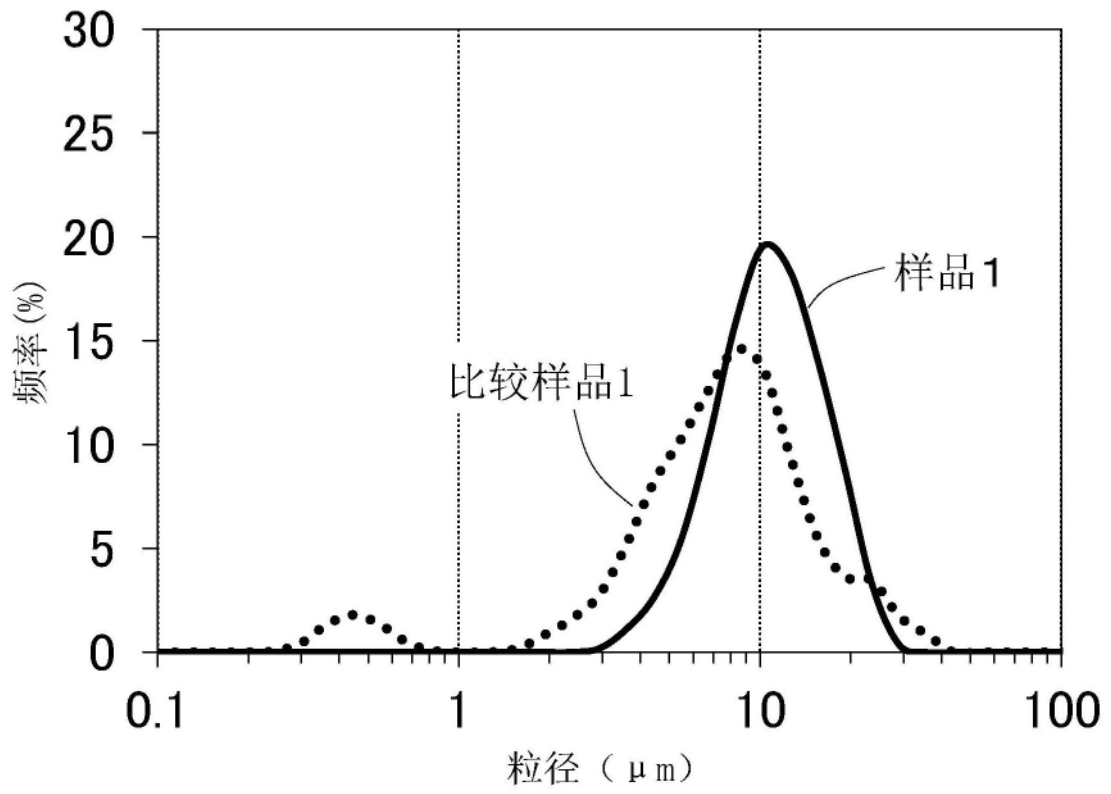


图25A

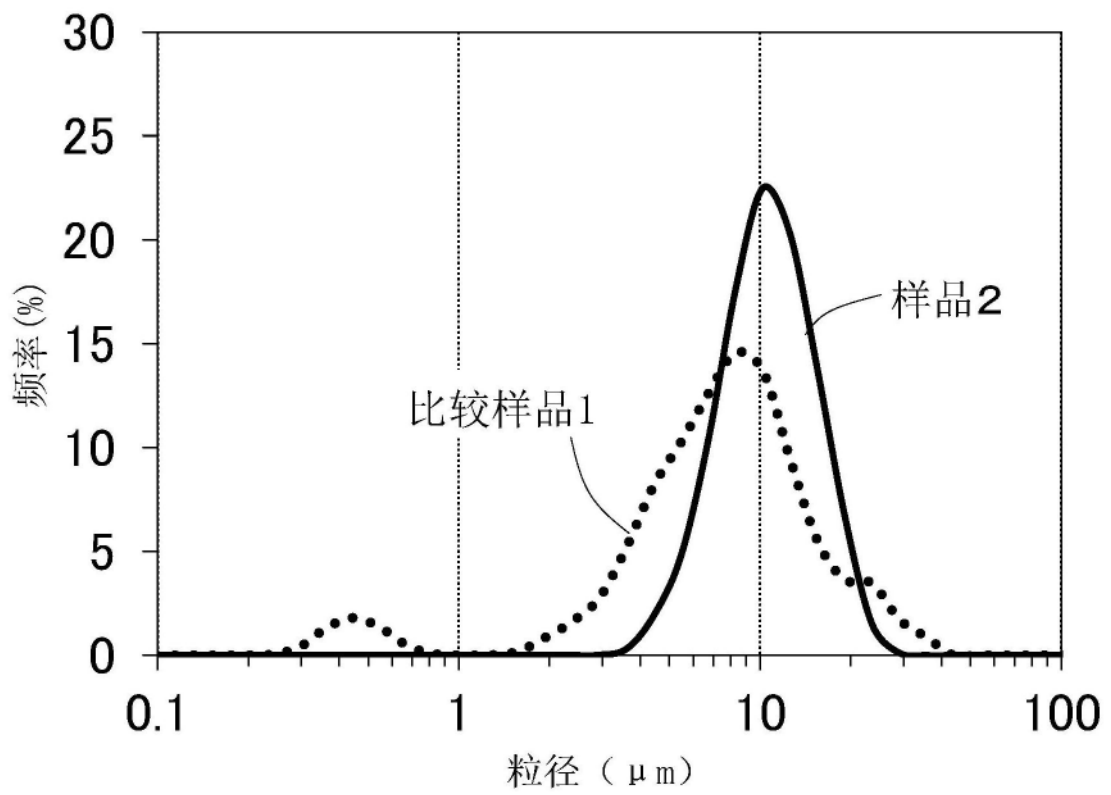


图25B

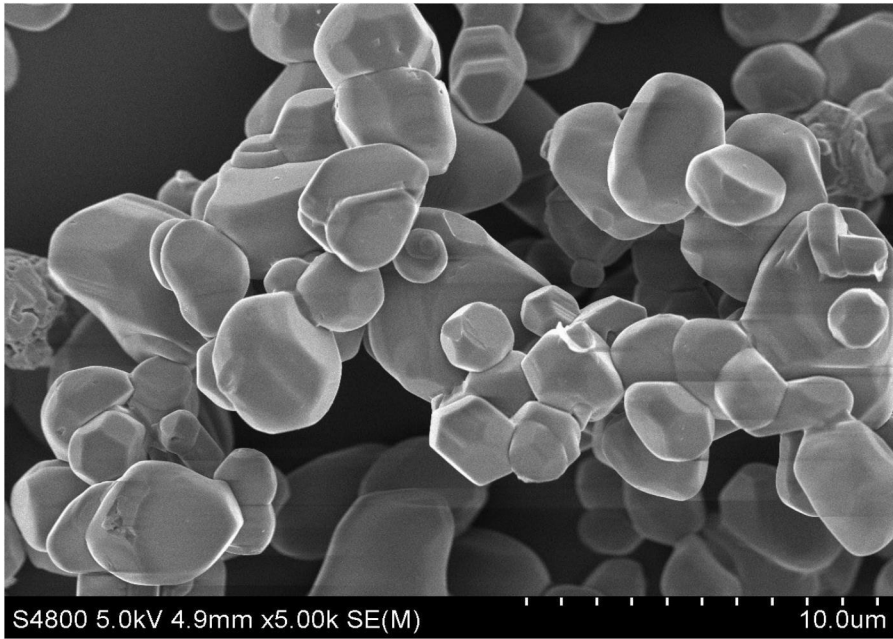


图26A

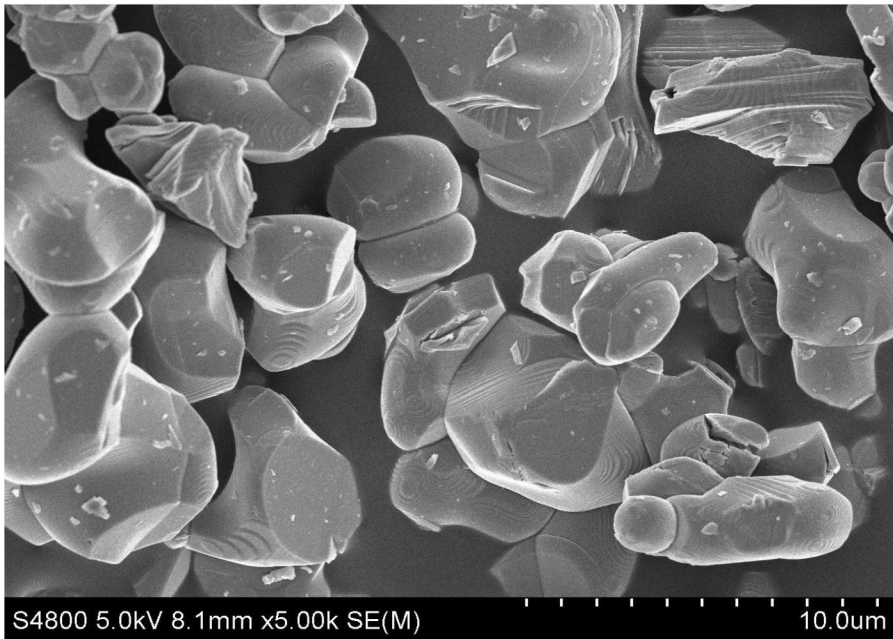


图26B

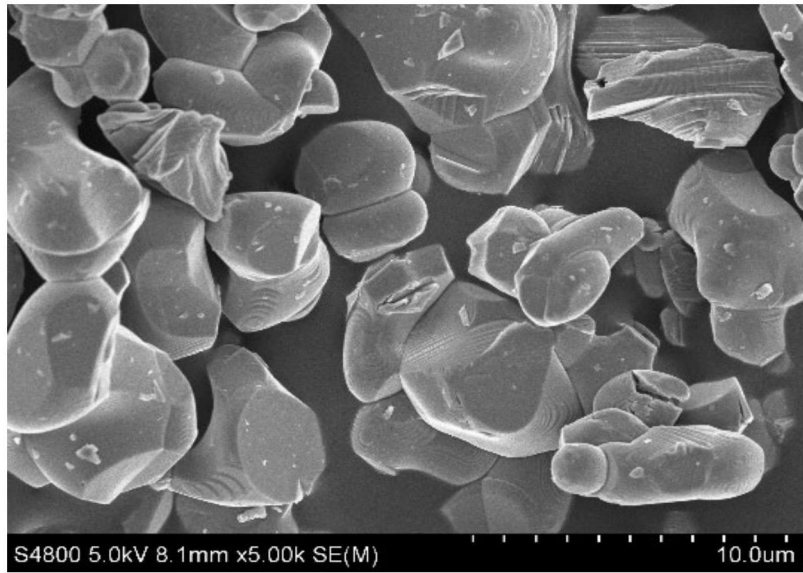


图27A



图27B



图27C



图28A



图28B

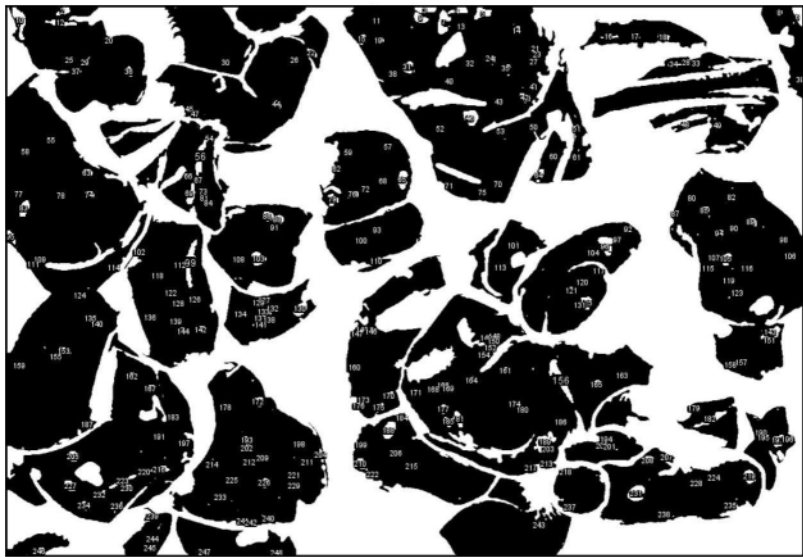


图28C

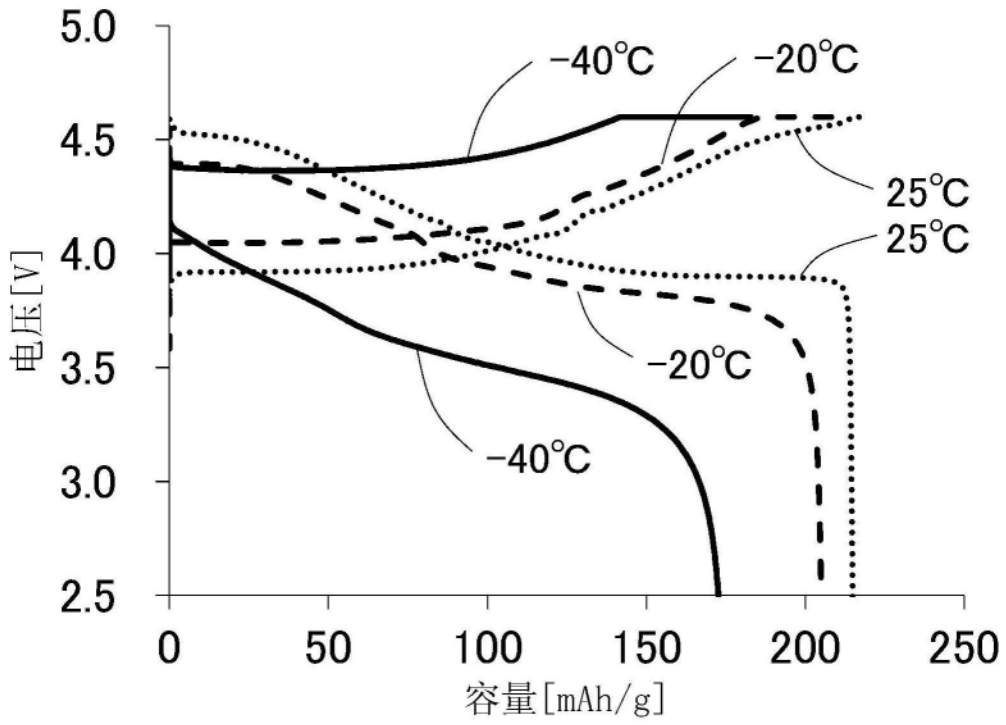


图29A

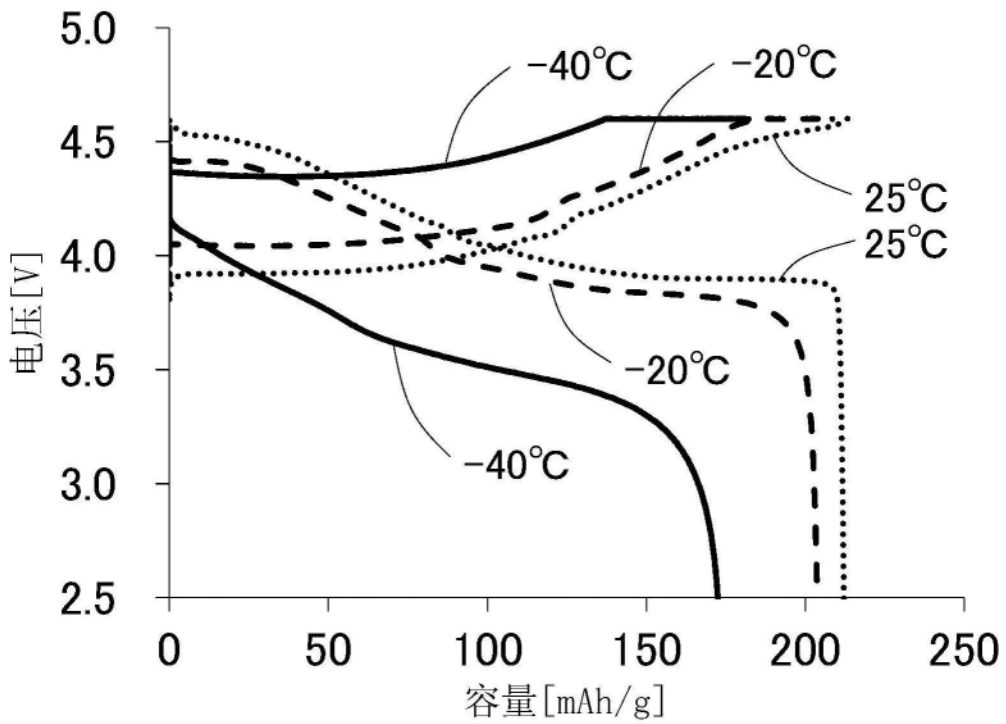


图29B

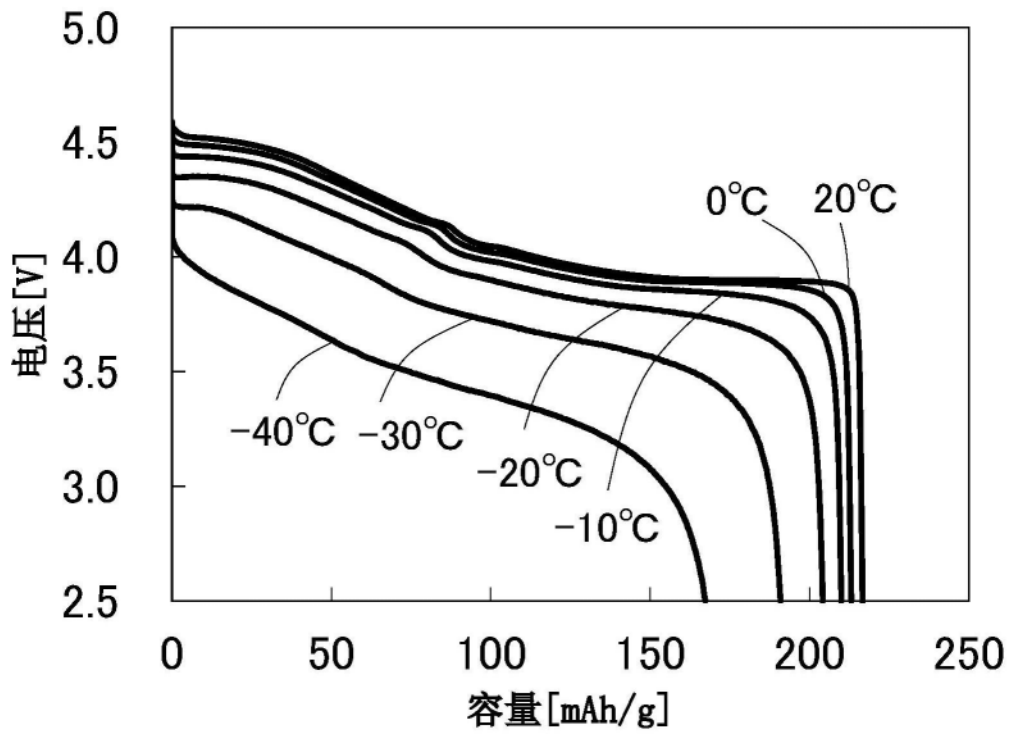


图30

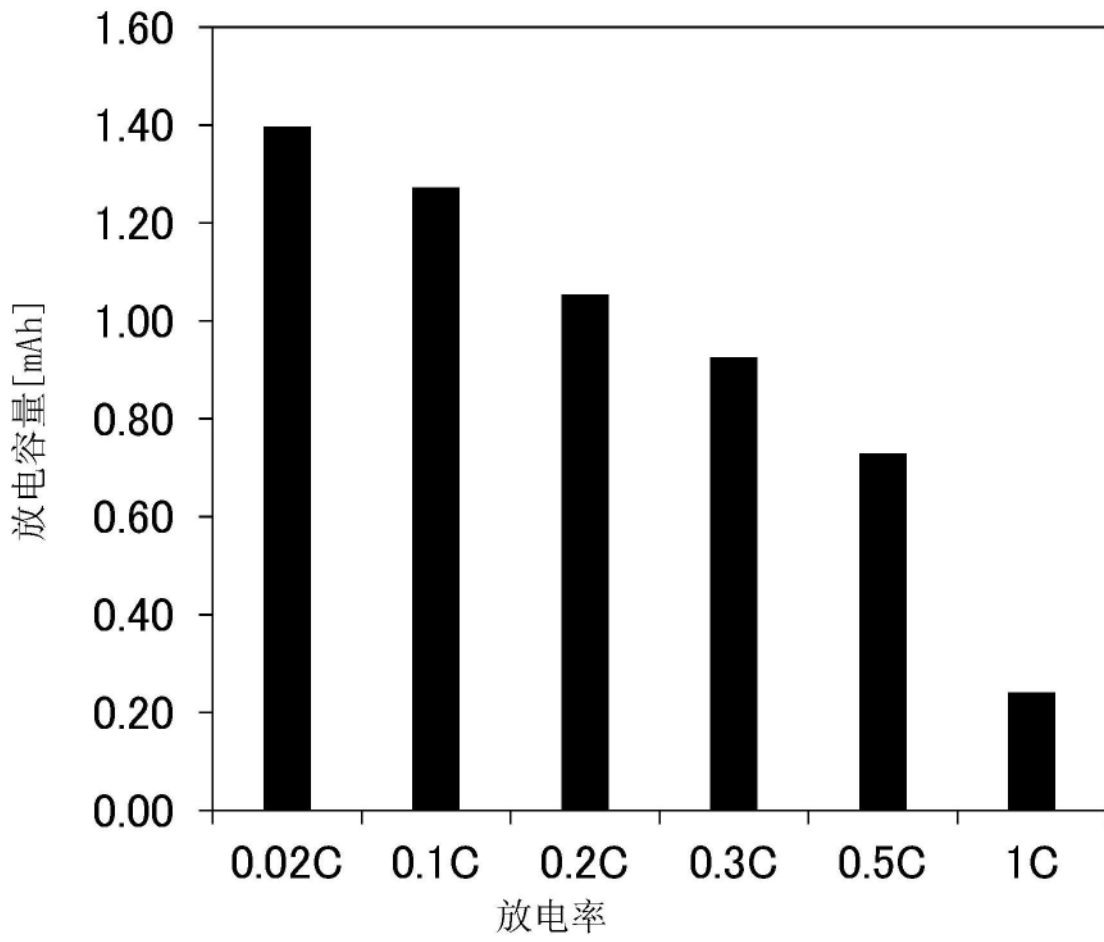


图31

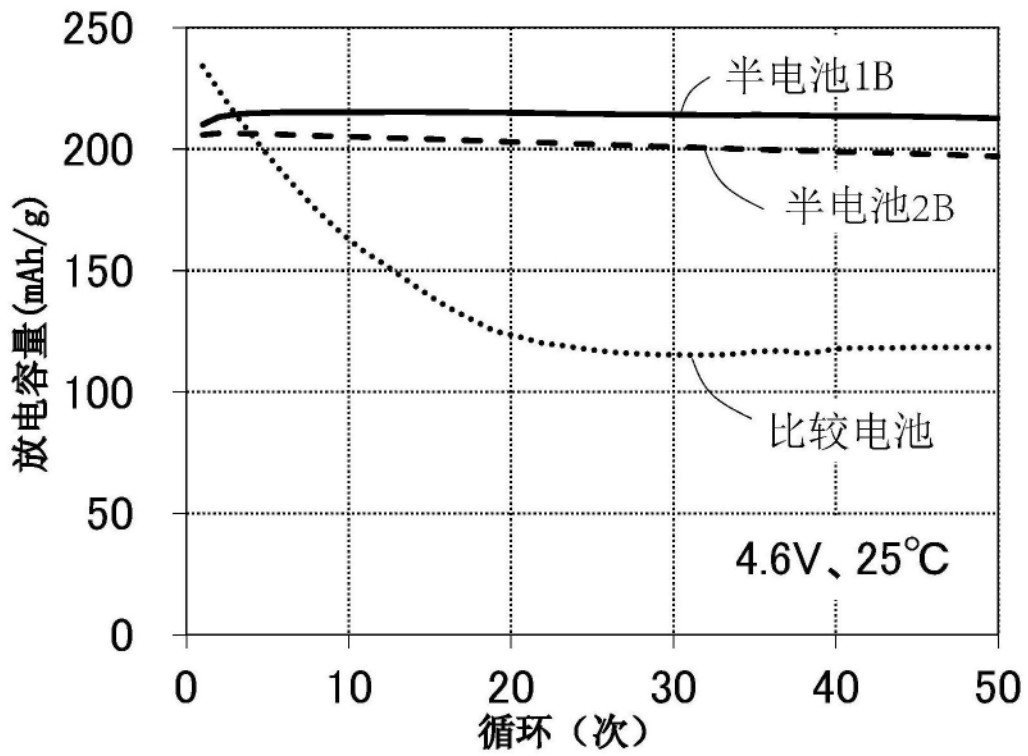


图32A

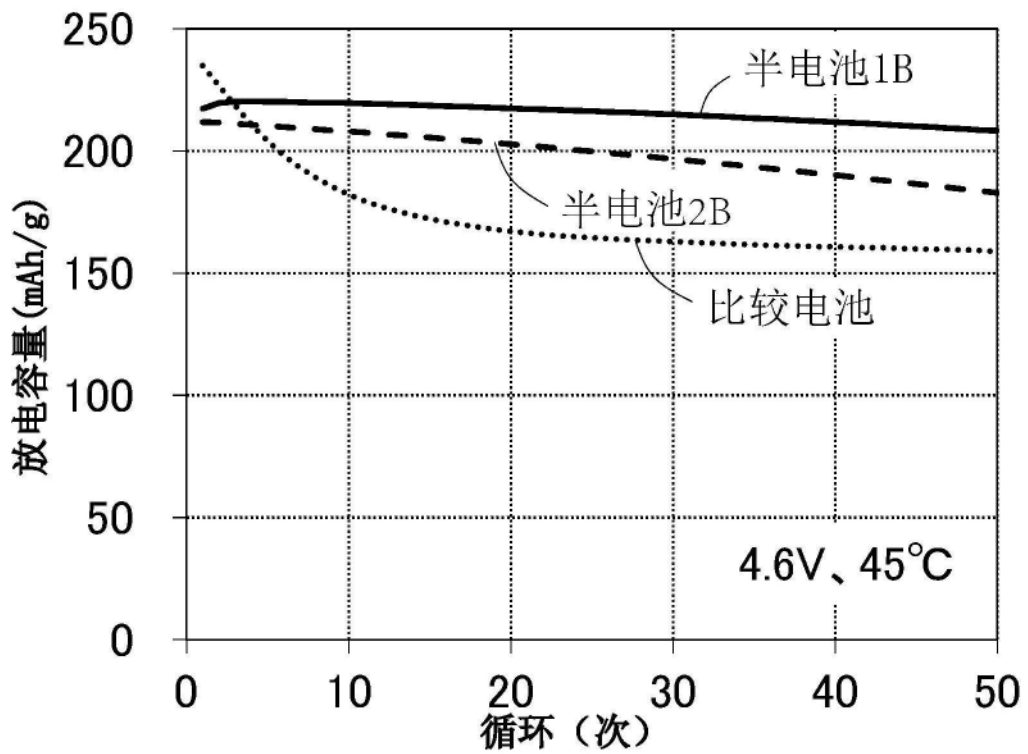


图32B

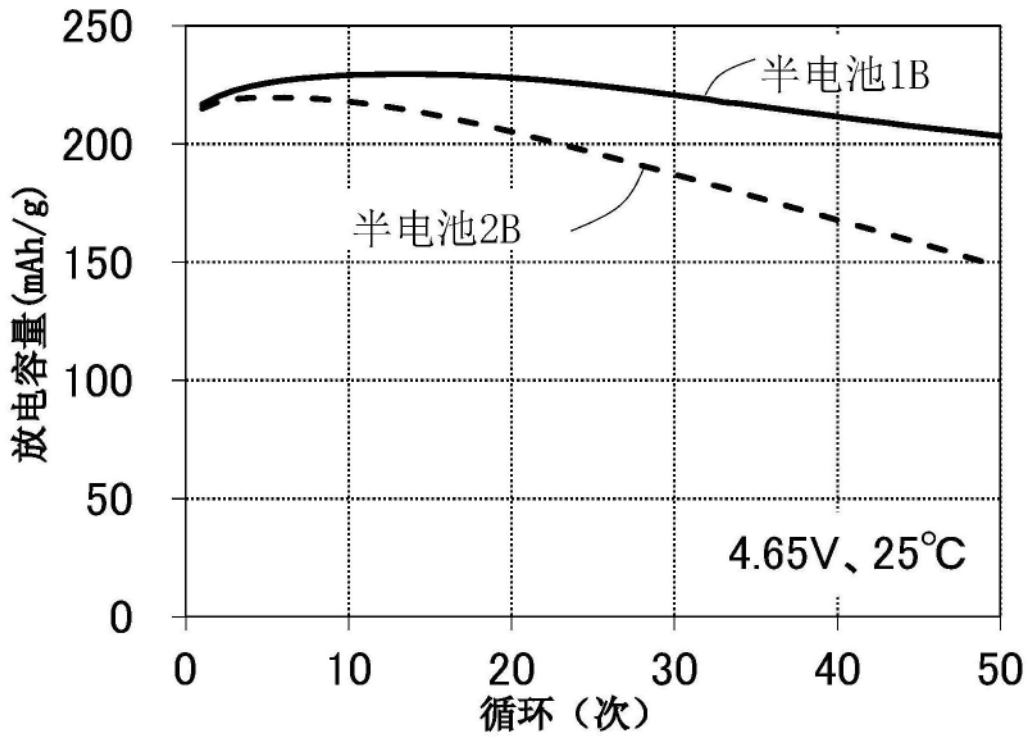


图33A

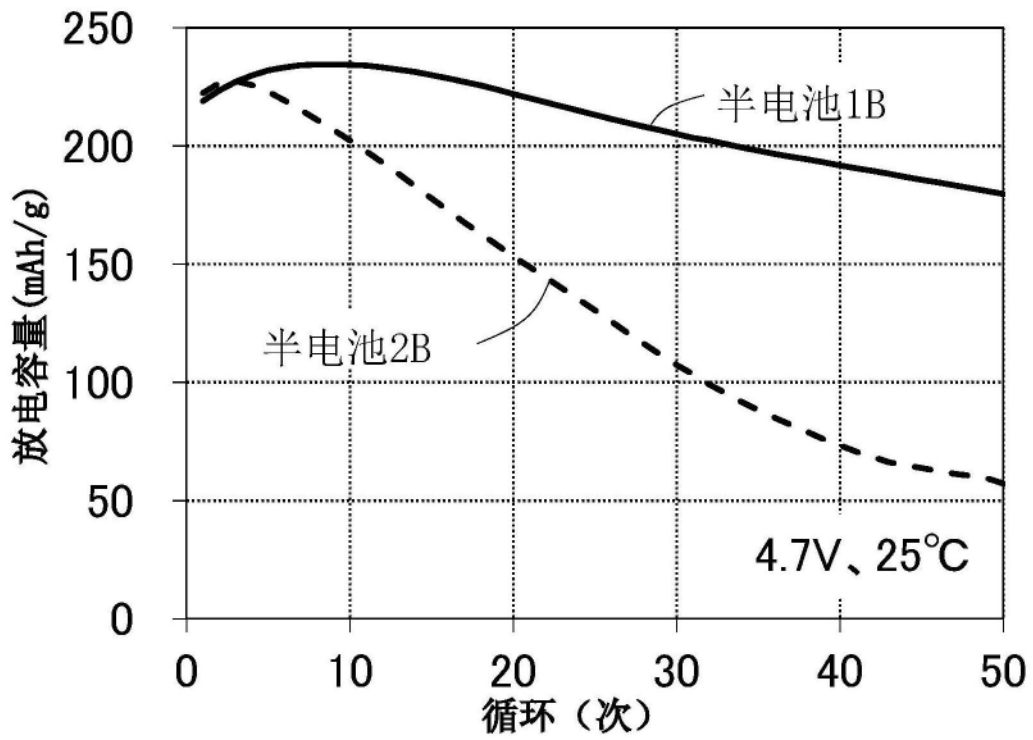


图33B

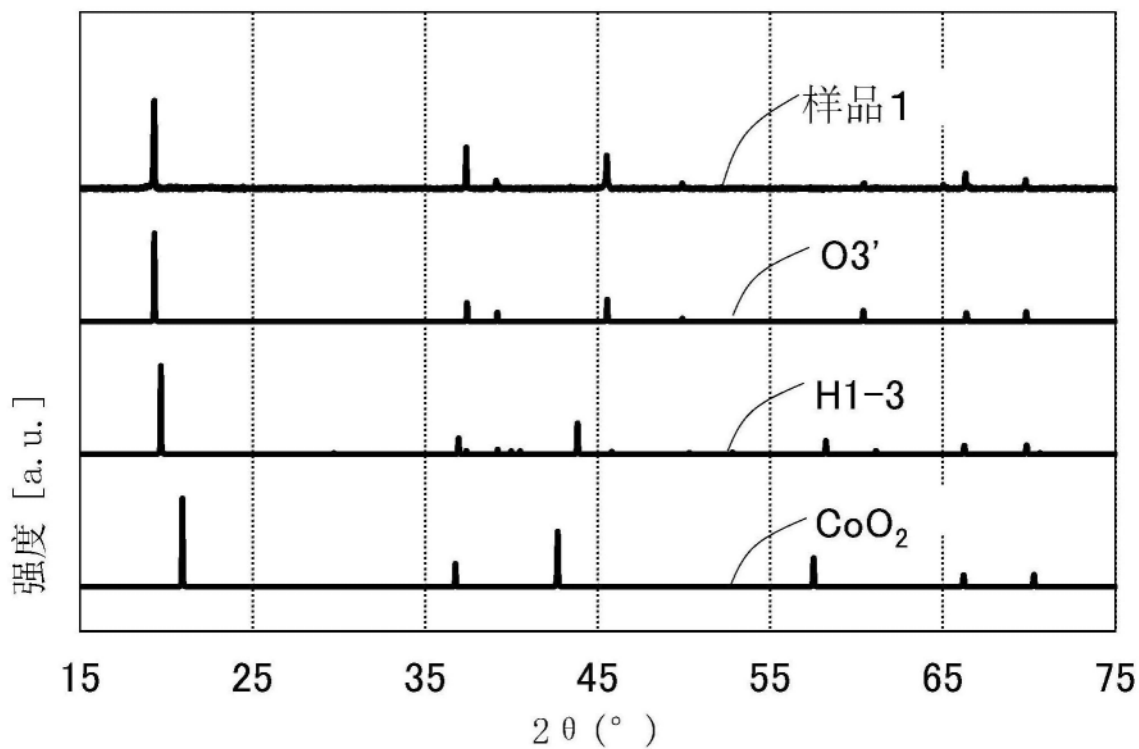


图34A

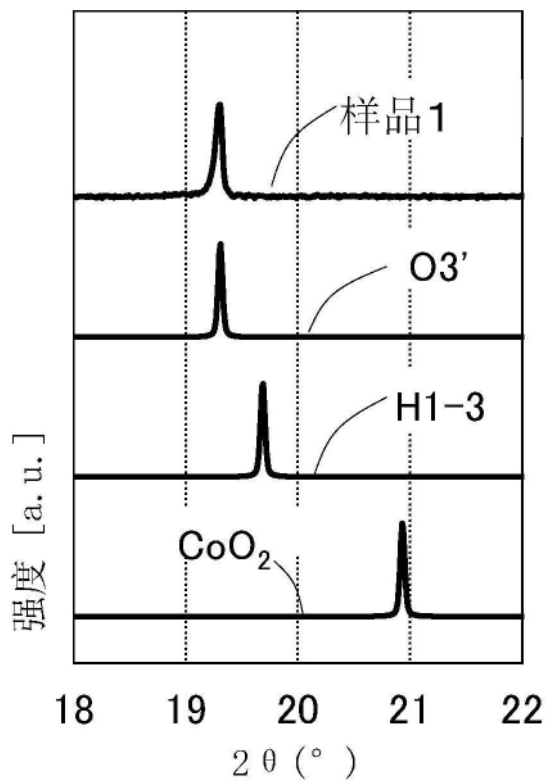


图34B

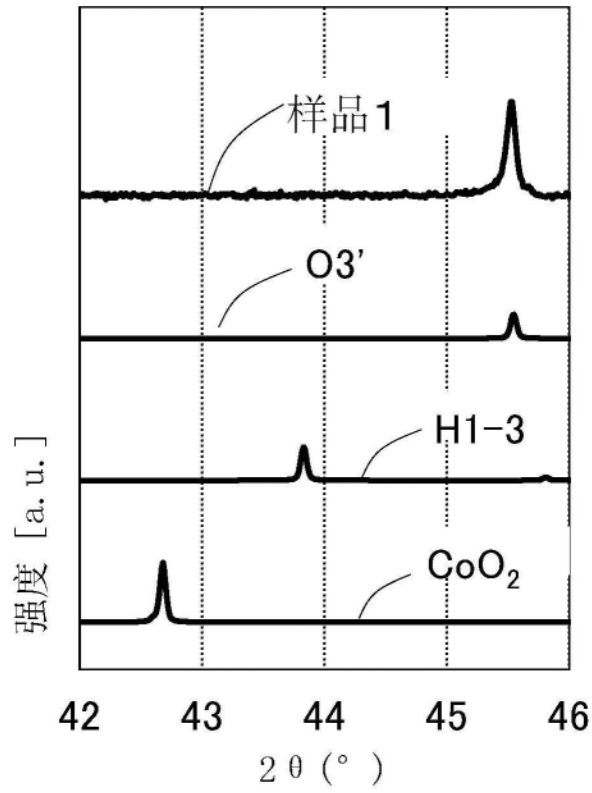


图34C

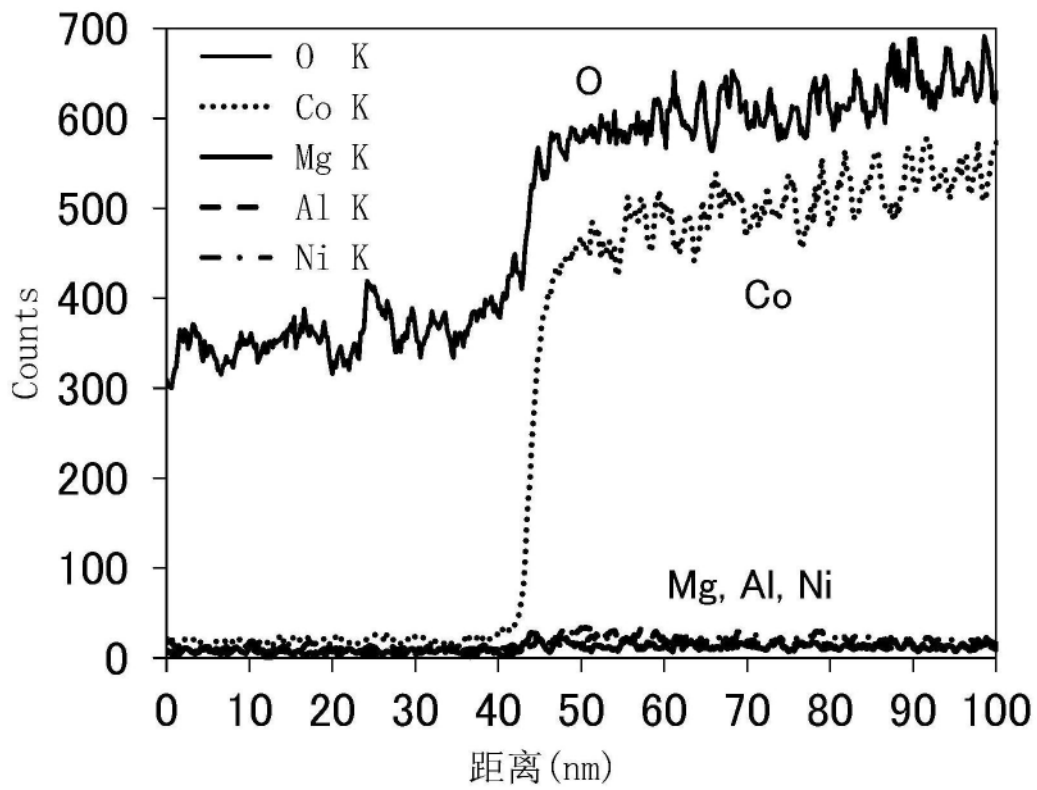


图35A

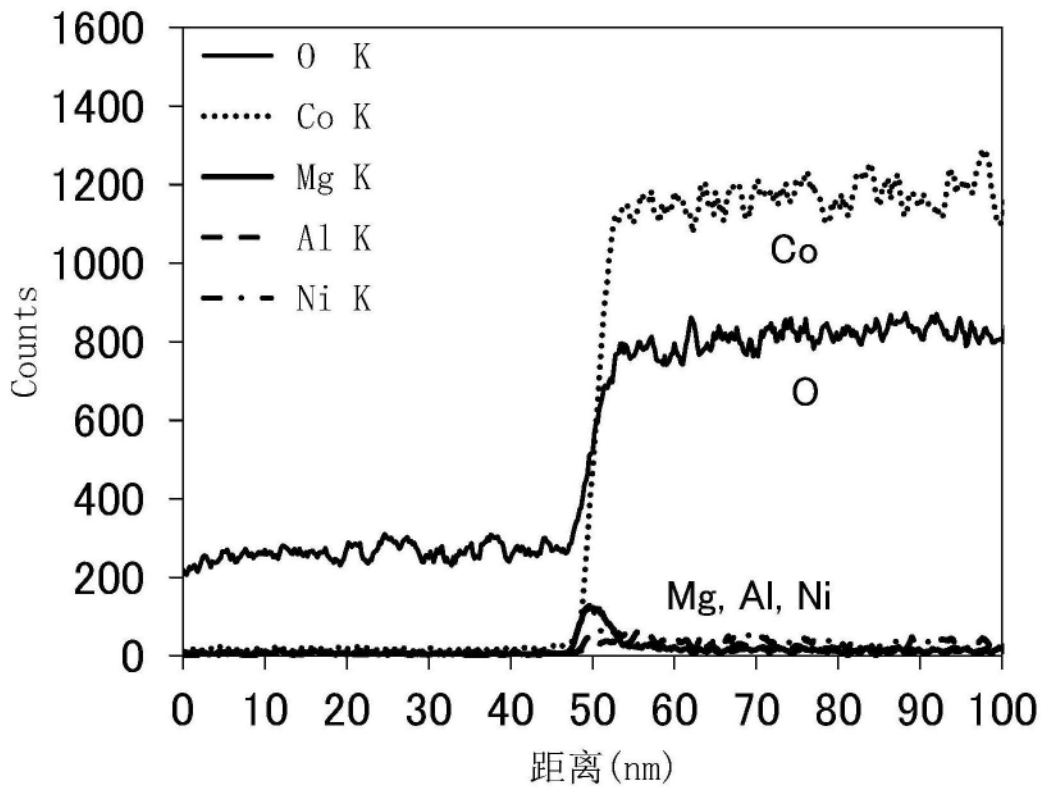


图35B

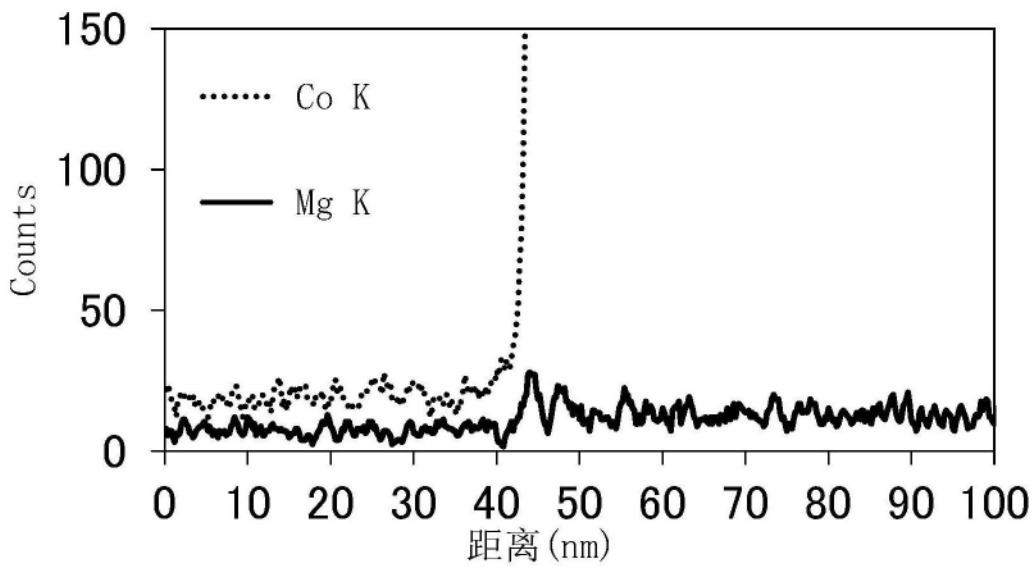


图36A

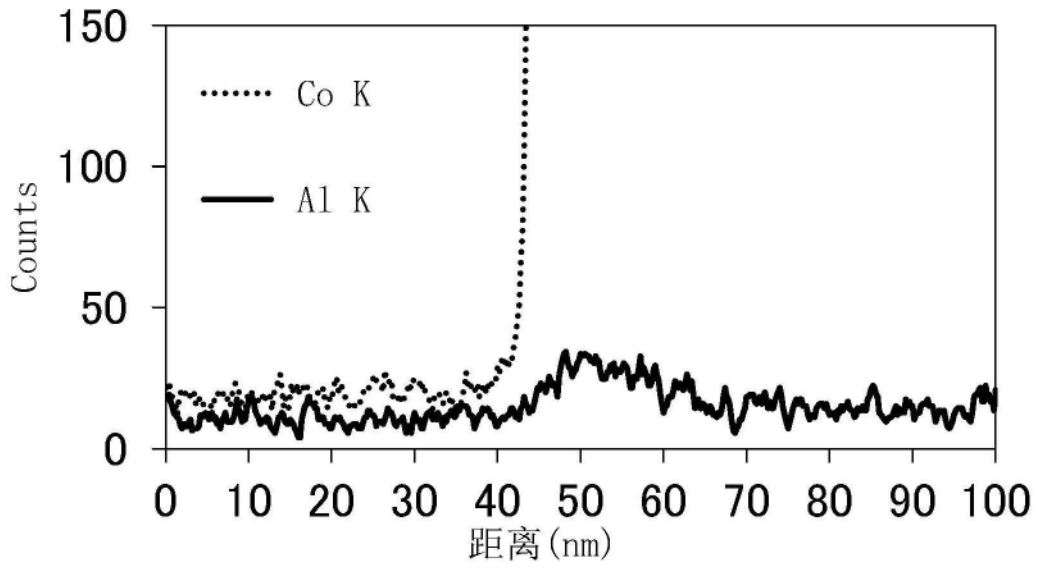


图36B

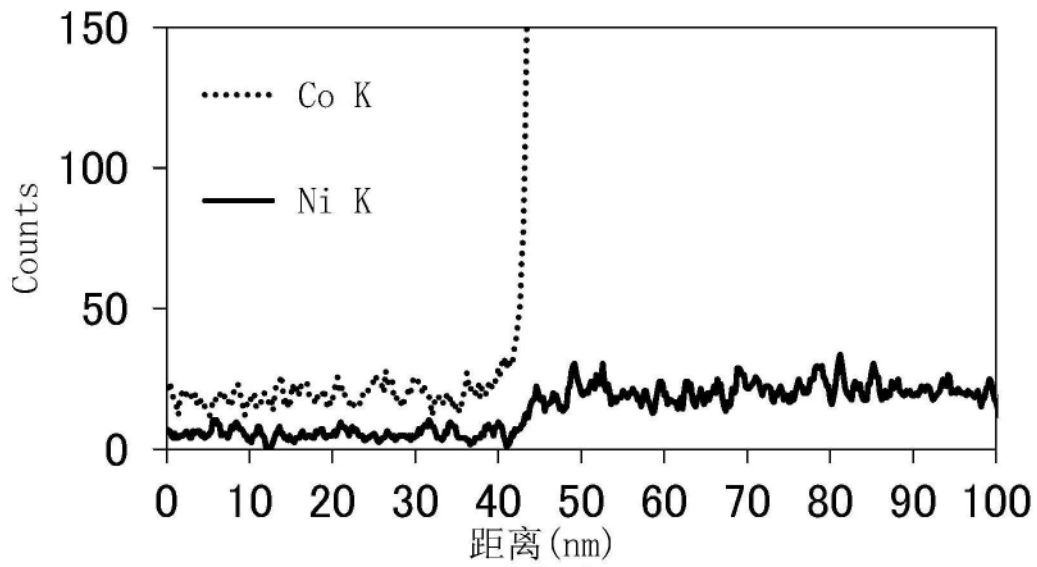


图36C

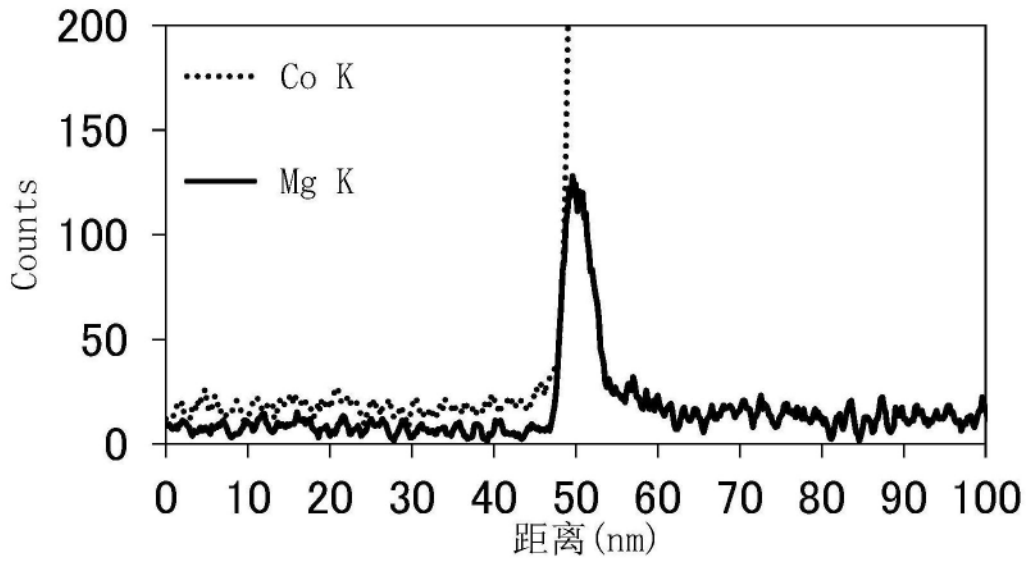


图37A

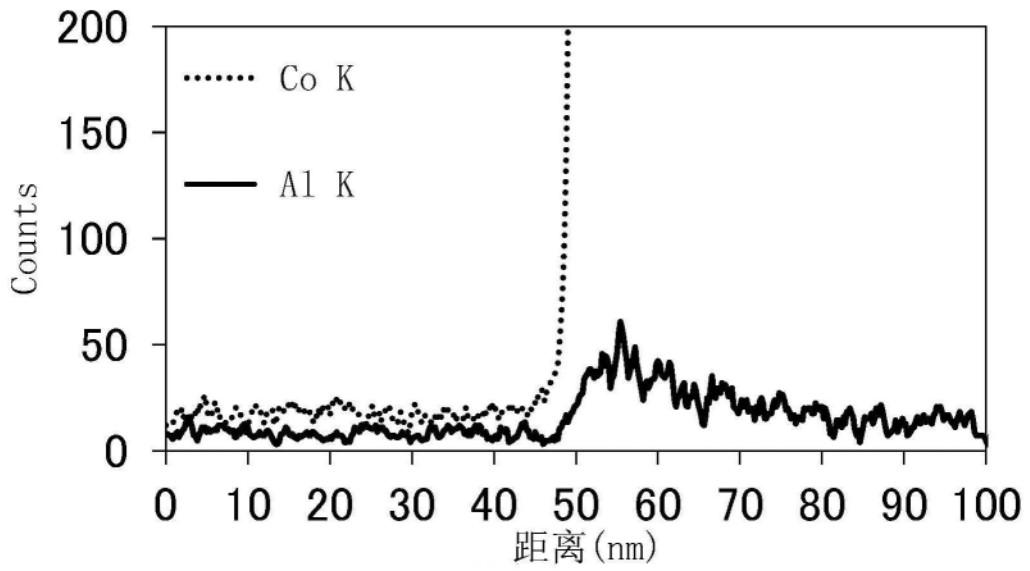


图37B

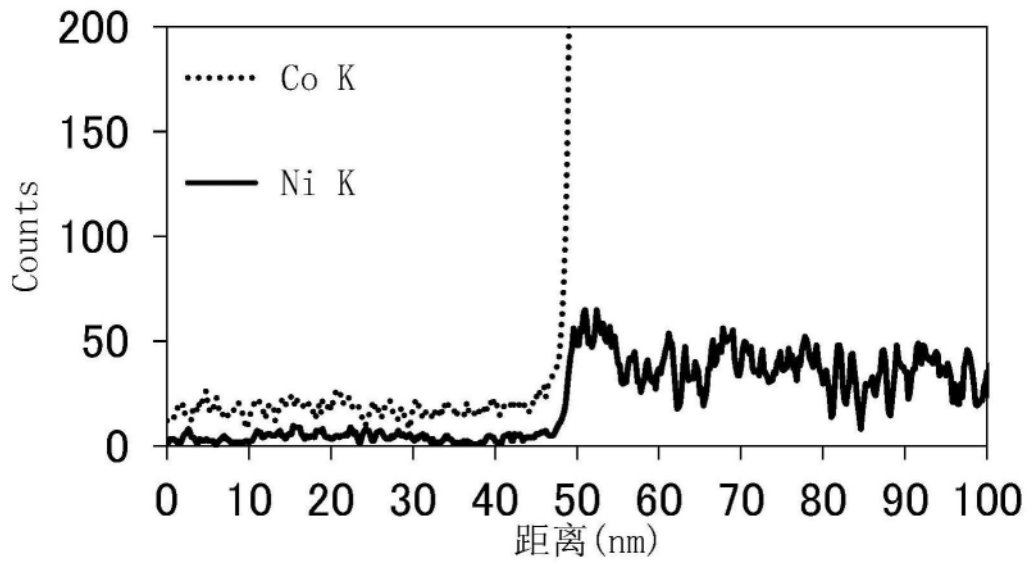


图37C