



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119318054 A

(43) 申请公布日 2025. 01. 14

(21) 申请号 202380045088.6

(22) 申请日 2023.06.16

(30) 优先权数据

2022-104268 2022.06.29 JP

2022-110196 2022.07.08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2023/056238 2023.06.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/003663 JA 2024.01.04

(71) 申请人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本

(72) 发明人 山崎舜平 神保安弘 和田理人

比嘉麻子

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所

有限公司 11038

专利代理师 金春实

(51) Int.Cl.

H01M 10/0587 (2006.01)

H01G 11/26 (2006.01)

H01G 11/46 (2006.01)

H01G 11/70 (2006.01)

H01G 11/74 (2006.01)

H01M 4/13 (2006.01)

H01M 4/131 (2006.01)

H01M 4/525 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 50/533 (2006.01)

H01M 50/538 (2006.01)

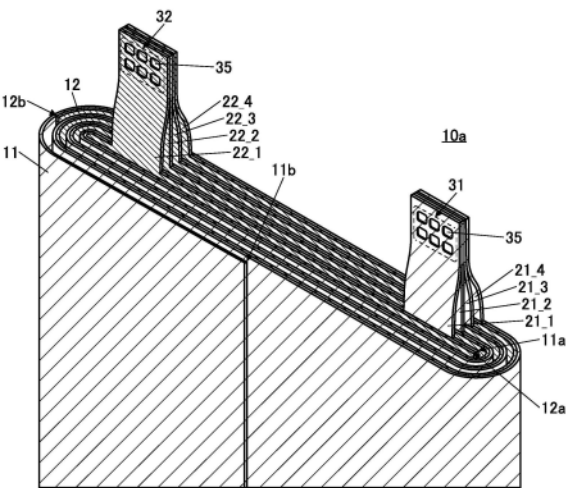
权利要求书2页 说明书59页 附图32页

(54) 发明名称

二次电池

(57) 摘要

提供一种同时实现高安全性及充放电时间的缩短的二次电池。该二次电池为卷绕型二次电池,正极的正极集流体包括第一极耳及第二极耳,负极的负极集流体包括第三极耳及第四极耳。第一极耳位于比第二极耳更接近卷绕中心的部分,第三极耳位于比第四极耳更接近卷绕中心的部分。第一极耳与第二极耳在第一接合部接合,第三极耳与第四极耳在第二接合部接合。正极活性物质包括第一区域及位于正极活性物质的表面一侧的第二区域。第一区域包含锂、钴及氧。第二区域包含锂、钴、镁及氧。



1. 一种包括正极及负极的卷绕型二次电池，
其中，所述正极包括正极集流体及正极活性物质，
所述正极集流体包括第一极耳及第二极耳，
所述负极包括负极集流体及负极活性物质，
所述负极集流体包括第三极耳及第四极耳，
所述第一极耳位于比所述第二极耳更接近卷绕中心的部分，
所述第三极耳位于比所述第四极耳更接近卷绕中心的部分，
所述第一极耳与所述第二极耳在第一接合部接合，
所述第三极耳与所述第四极耳在第二接合部接合，
所述正极活性物质包括第一区域及位于所述正极活性物质的表面一侧的第二区域，
所述第一区域包含锂、钴及氧，
并且，所述第二区域包含锂、钴、镁及氧。
2. 一种包括正极及负极的卷绕型二次电池，
其中，所述正极包括正极集流体及正极活性物质，
所述正极集流体包括第一极耳、第二极耳及第五极耳，
所述负极包括负极集流体及负极活性物质，
所述负极集流体包括第三极耳、第四极耳及第六极耳，
从离卷绕中心近的一侧依次为所述第一极耳、所述第二极耳及所述第五极耳且在第一接合部接合，
从离卷绕中心近的一侧依次为所述第三极耳、所述第四极耳及所述第六极耳且在第二接合部接合，
在所述第一接合部中，所述第一极耳及所述第五极耳以夹持所述第二极耳的方式设置，
在所述第二接合部中，所述第三极耳及所述第六极耳以夹持所述第四极耳的方式设置，
所述正极活性物质包括第一区域及位于所述正极活性物质的表面一侧的第二区域，
所述第一区域包含锂、钴及氧，
并且，所述第二区域包含锂、钴、镁及氧。
3. 一种包括正极及负极的卷绕型二次电池，
其中，所述正极包括正极集流体及正极活性物质，
所述正极集流体包括第一极耳、第二极耳及第五极耳，
所述负极包括负极集流体及负极活性物质，
所述负极集流体包括第三极耳、第四极耳及第六极耳，
从离卷绕中心近的一侧依次为所述第一极耳、所述第二极耳及所述第五极耳且在第一接合部接合，
从离卷绕中心近的一侧依次为所述第三极耳、所述第四极耳及所述第六极耳且在第二接合部接合，
在所述第一接合部中，所述第二极耳及所述第五极耳以夹持所述第一极耳的方式设置，

在所述第二接合部中,所述第四极耳及所述第六极耳以夹持所述第三极耳的方式设置,

所述正极活性物质包括第一区域及位于所述正极活性物质的表面一侧的第二区域,所述第一区域包含锂、钴及氧,

并且,所述第二区域包含锂、钴、镁及氧。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的二次电池,

其中所述第二区域的厚度为2nm以上且5nm以下。

5.根据权利要求1至3中任一项所述的二次电池,

其中所述第二区域还包含镍。

6.根据权利要求1至3中任一项所述的二次电池,

其中所述第二区域还包含氟。

7.根据权利要求1至3中任一项所述的二次电池,

其中所述第一区域还包含铝。

8.根据权利要求1至3中任一项所述的二次电池,

其中所述第二区域位于距离所述正极活性物质的表面5nm的范围内。

9.根据权利要求1至3中任一项所述的二次电池,

其中在温度为15℃以上且30℃以下,所述正极活性物质的粉体的体积电阻率在64MPa的压力下为 $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

10.根据权利要求1至3中任一项所述的二次电池,

其中在温度为15℃以上且30℃以下,所述正极活性物质的粉体的体积电阻率在13MPa的压力下为 $2.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

11.根据权利要求1至3中任一项所述的二次电池,

其中在温度为15℃以上且30℃以下,所述正极活性物质的粉体的体积电阻率在64MPa的压力下为 $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,并且在13MPa的压力下为 $2.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

二次电池

技术领域

[0001] 本发明的一个方式涉及一种二次电池。本发明的一个方式涉及一种锂离子二次电池。本发明的一个方式涉及一种包括二次电池的电子设备。

[0002] 注意,本发明的一个方式不局限于上述技术领域。作为本发明书等所公开的本发明的一个方式的技术领域的一个例子,可以举出半导体装置、显示装置、发光装置、蓄电装置、存储装置、电子设置、照明装置、输入装置、输入输出装置以及其驱动方法或其制造方法。半导体装置是指能够通过利用半导体特性而工作的所有装置。

背景技术

[0003] 近年来,对锂离子二次电池、锂离子电容器、空气电池及全固态电池等各种蓄电池的研究日益火热。随着半导体产业的发展,对高输出、大容量的锂离子二次电池的需求剧增,作为可充电的能量供应源,成为现代信息化社会的必需品。

[0004] 尤其是,对用于便携式电子设备的单位重量的放电容量大且循环特性良好的锂离子二次电池的需求很大。因此,正在积极地对锂离子二次电池的正极所包含的正极活性物质进行改良(例如参照专利文献1至专利文献4、非专利文献1至非专利文献4)。

[0005] 已知在锂离子二次电池中,在充电中温度升高时,经过几个状态而进入热失控(非专利文献6)。对锂离子二次电池的可靠性及安全性也进行了各种各样的研究及开发。例如非专利文献7中有关于正极活性物质和电解液的热稳定性的记载。

[0006] 另外,随着锂离子二次电池的高容量化,作为新的课题可以举出充放电所需要的时间也增大等。因此,需要能够高速进行充放电的二次电池。

[0007] [先行技术文献]

[0008] [专利文献]

[0009] [专利文献1]日本专利申请公开第2019-179758号公报

[0010] [专利文献2]W02020/026078号小册子

[0011] [专利文献3]日本专利申请公开第2020-140954号公报

[0012] [专利文献4]日本专利申请公开第2019-129009号公报

[0013] [非专利文献]

[0014] [非专利文献1]Toyoki Okumura et al,“Correlation of lithium ion distribution and X-ray absorption near-edge structure in 03-and 02-lithiumcobalt oxides from first-principle calculation”,Journal of Materials Chemistry,2012,22,p.17340-17348

[0015] [非专利文献2]T.Motohashi,T.et al,“Electronic phase diagram of the layered cobalt oxide system Li_xCoO_2 ($0.0 \leq x \leq 1.0$)”,Physical Review B,80(16); 165114

[0016] [非专利文献3]Zhaohui Chen et al,“Staging Phase Transitions in Li_xCoO_2 ”,Journal of The Electrochemical Society,2002,149(12)A1604-A1609

[0017] [非专利文献4]G.G.Amatucci et.al.,“CoO₂,The End Member of the Lix CoO₂ Solid Solution”J.Electrochem.Soc.143(3)1114(1996) .

[0018] [非专利文献5]A.Belsky,A.et al.,“New developments in the Inorganic Crystal Structure Database(ICSD):accessibility in support of materials research and design”,Acta Cryst.,(2002)B58 364-369.

[0019] [非专利文献6]江田信夫“2-4発熱のメカニズム”[データに学ぶLiイオン電池の充放電技術](<<从数据中学习锂离子电池的充放电技术>>2-4发热机理)日本CQ出版社2020年4月4日发行P.68-72

[0020] [非专利文献7]北野真也等GSYuasaテクニカルレポート第2巻第2号(GSYuasa技术报告第二卷第二号)2015年12月P18-24

[0021] [非专利文献8]Shannon et al.,Acta Cryst.Section A,(1976)32751.

发明内容

[0022] 发明所要解决的技术问题

[0023] 本发明的一个方式的目的之一是提供一种安全性高的二次电池。本发明的一个方式的目的之一是提供一种能够高速充放电的二次电池。本发明的一个方式的目的之一是提供一种能够同时实现高安全性及充放电时间的缩短的二次电池。本发明的一个方式的目的之一是提供一种高容量的二次电池。

[0024] 注意,这些目的的记载不妨碍其他目的的存在。注意,本发明的一个方式并不需要实现所有上述目的。另外,可以从说明书、附图、权利要求书等的记载抽出上述以外的目的。

[0025] 解决技术问题的手段

[0026] 本发明的一个方式是一种包括正极及负极的卷绕型二次电池。正极包括正极集流体及正极活性物质。正极集流体包括第一极耳及第二极耳。负极包括负极集流体及负极活性物质。负极集流体包括第三极耳及第四极耳。第一极耳位于比第二极耳更接近卷绕中心的部分。第三极耳位于比第四极耳更接近卷绕中心的部分。第一极耳与第二极耳在第一接合部接合,第三极耳与第四极耳在第二接合部接合。正极活性物质包括第一区域及位于正极活性物质的表面一侧的第二区域。第一区域包含锂、钴及氧。第二区域包含锂、钴、镁及氧。

[0027] 本发明的另一个方式是一种包括正极及负极的卷绕型二次电池。正极包括正极集流体及正极活性物质。正极集流体包括第一极耳、第二极耳及第五极耳。负极包括负极集流体及负极活性物质。负极集流体包括第三极耳、第四极耳及第六极耳。从离卷绕中心近的一侧依次为第一极耳、第二极耳及第五极耳且在第一接合部接合。从离卷绕中心近的一侧依次为第三极耳、第四极耳及第六极耳且在第二接合部接合。在第一接合部中,第一极耳及第五极耳以夹持第二极耳的方式设置,在第二接合部中,第三极耳及第六极耳以夹持第四极耳的方式设置。正极活性物质包括第一区域及位于正极活性物质的表面一侧的第二区域。第一区域包含锂、钴及氧。第二区域包含锂、钴、镁及氧。

[0028] 本发明的另一个方式是一种包括正极及负极的卷绕型二次电池。正极包括正极集流体及正极活性物质。正极集流体包括第一极耳、第二极耳及第五极耳。负极包括负极集流体及负极活性物质。负极集流体包括第三极耳、第四极耳及第六极耳。从离卷绕中心近的一

侧依次为第一极耳、第二极耳及第五极耳且在第一接合部接合。从离卷绕中心近的一侧依次为第三极耳、第四极耳及第六极耳且在第二接合部接合。在第一接合部中,第二极耳及第五极耳以夹持第一极耳的方式设置。在第二接合部中,第四极耳及第六极耳以夹持第三极耳的方式设置。正极活性物质包括第一区域及位于正极活性物质的表面一侧的第二区域。第一区域包含锂、钴及氧。第二区域包含锂、钴、镁及氧。

[0029] 另外,在上述任意结构中,第二区域的厚度优选为2nm以上且5nm以下。

[0030] 另外,在上述任意结构中,第二区域优选还包含镍。

[0031] 另外,在上述任意结构中,第二区域优选还包含氟。

[0032] 另外,在上述任意结构中,第一区域优选还包含铝。

[0033] 另外,在上述任意结构中,第二区域优选位于距离正极活性物质的表面5nm的范围内。

[0034] 另外,在上述任意结构中,优选的是,在温度为15℃以上且30℃以下,正极活性物质的粉体的体积电阻率在64MPa的压力下为 $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

[0035] 另外,在上述任意结构中,优选的是,在温度为15℃以上且30℃以下,正极活性物质的粉体的体积电阻率在13MPa的压力下为 $2.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

[0036] 另外,在上述任意结构中,优选的是,在温度为15℃以上且30℃以下,正极活性物质的粉体的体积电阻率在64MPa的压力下为 $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,并且在13MPa的压力下为 $2.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

[0037] 发明效果

[0038] 根据本发明的一个方式可以提供一种安全性高的二次电池。另外,根据本发明的一个方式可以提供一种能够高速充放电的二次电池。另外,根据本发明的一个方式可以提供一种能够同时实现高安全性及充放电时间的缩短的二次电池。另外,根据本发明的一个方式可以提供一种高容量的二次电池。

[0039] 注意,这些效果的记载不妨碍其他效果的存在。此外,本发明的一个方式并不需要具有所有上述效果。另外,可以从说明书、附图、权利要求书等的记载抽出上述以外的效果。

附图说明

[0040] 图1是示出二次电池的结构例子的图。

[0041] 图2A及图2B是示出二次电池的结构例子的图。

[0042] 图3是示出二次电池的结构例子的图。

[0043] 图4是示出二次电池的结构例子的图。

[0044] 图5是示出二次电池的结构例子的图。

[0045] 图6是示出二次电池的结构例子的图。

[0046] 图7A及图7B是示出正极活性物质的结构例子的图。

[0047] 图8A及图8B是示出二次电池的内部温度的图表。

[0048] 图9A及图9B是说明针刺测试的图。

[0049] 图10A至图10F是示出正极活性物质的结构例子的图。

[0050] 图11是示出正极活性物质的结构例子的图。

[0051] 图12是示出正极活性物质的结构例子的图。

- [0052] 图13是结晶的TEM图像的例子。
- [0053] 图14A是STEM图像的例子,图14B及图14C是FFT图案的例子。
- [0054] 图15是XRD图案。
- [0055] 图16是XRD图案。
- [0056] 图17A及图17B是XRD图案。
- [0057] 图18A至图18C是示出晶格常数的图表。
- [0058] 图19是示出正极活性物质的结构例子的图。
- [0059] 图20A至图20C是说明正极活性物质的制造方法的图。
- [0060] 图21A至图21C是说明正极活性物质的制造方法的图。
- [0061] 图22是说明正极活性物质的制造方法的图。
- [0062] 图23A至图23C是说明正极活性物质的制造方法的图。
- [0063] 图24是说明加热炉及加热方法的图。
- [0064] 图25A至图25D是示出电子设备的结构例子的图。
- [0065] 图26A至图26C是示出电子设备的结构例子的图。
- [0066] 图27A至图27C是示出车辆的结构例子的图。
- [0067] 图28A至图28C是测量装置的结构例子。
- [0068] 图29是根据实施例的体积电阻率的测量结果。
- [0069] 图30是根据实施例的体积电阻率的测量结果。

具体实施方式

[0070] 以下,参照附图对实施方式进行说明。但是,实施方式可以以多个不同方式来实施,所属技术领域的普通技术人员可以很容易地理解一个事实,就是其方式和详细内容可以被变换为各种各样的形式而不脱离本发明的宗旨及其范围。因此,本发明不应该被解释为仅限定在以下所示的实施方式所记载的内容中。

[0071] 注意,在以下说明的发明的结构中,在不同的附图之间共同使用相同的附图标记来表示相同的部分或具有相同功能的部分,而省略其重复说明。此外,当表示具有相同功能的部分时有时使用相同的阴影线,而不特别附加附图标记。

[0072] 注意,在本说明书所说明的各个附图中,有时为了明确起见,夸大表示各构成要素的大小、层的厚度、区域。因此,本发明并不局限于附图中的尺寸。

[0073] 在本说明书等中使用的“第一”、“第二”等序数词是为了避免构成要素的混淆而附记的,而不是为了在数目方面上进行限定的。

[0074] 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,使用密勒指数表示晶面及晶向。表示晶面的各面都以“()”表示。但是,在本说明书等中,由于专利申请中的符号限定,有时对数字前附上- (负数符号)来表示空间群、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“<>”表示示出所有等价晶向的集合方位,以“()”表示示出晶面的个别面,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

(hkil)。在此,i为-(h+k)。

[0075] 注意,在本说明书等中,粒子不局限于球形(截面形状为圆),可以举出各粒子的截面形状为椭圆形、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不定形。

[0076] 此外,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和脱离的锂全部脱离时的电量。例如, LiCoO_2 的理论容量为274mAh/g, LiNiO_2 的理论容量为274mAh/g, LiMn_2O_4 的理论容量为148mAh/g。

[0077] 另外,由组成式中的x,例如 Li_xCoO_2 中的x表示正极活性物质中残留的能够插入和脱离的锂量。在锂离子二次电池的正极活性物质中,可以成立 $x = (\text{理论容量} - \text{充电容量}) / \text{理论容量}$ 。例如,在对将 LiCoO_2 用于正极活性物质的锂离子二次电池充电至219.2mAh/g时,可以说该正极活性物质为 $\text{Li}_{0.2}\text{CoO}_2$ 或者说 $x = 0.2$ 。在 Li_xCoO_2 中的x较小时,例如意味着 $0.1 < x \leq 0.24$ 。

[0078] 在被用于正极之前的适当地合成的钴酸锂大致满足化学计量比的情况下,该钴酸锂的组成式为 LiCoO_2 且 $x = 1$ 。另外,放电结束的锂离子二次电池中的钴酸锂的组成式也可以说是 LiCoO_2 且 $x = 1$ 。在此,“放电结束”例如是指100mA/g以下的电流下电压成为3.0V或2.5V以下的状态。

[0079] 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/或电解液等的分解影响或者短路及/或电解液的分解影响少的条件进行测量。例如,发生看作短路的容量急剧地变化的锂离子二次电池的数据不能被用于x的算出。

[0080] 另外,锂离子二次电池的空间群通过XRD、电子衍射、中子衍射等识别。因此,可以说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。

[0081] 另外,在将阴离子如ABCABC那样三个层彼此偏离而层叠时,将该结构称为立方最紧密堆积结构。因此,阴离子不必须形成为立方晶格。另外,实际上结晶都具有缺陷,所以分析结果并不一定与理论一致。例如,也可以在电子衍射图像或TEM(Transmission Electron Microscope:透射电子显微镜)图像等的FFT(Fast Fourier Transform:快速傅里叶变换)图案中与理论上的位置稍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为5度以下或2.5度以下时可以说具有立方最紧密堆积结构。

[0082] 某个元素的分布是指当通过可在空间上连续分析的分析方法分析时以高于背景噪声的水平连续检测出该元素的区域。

[0083] 另外,有时将加入有添加元素的正极活性物质记作复合氧化物、正极材料、锂离子二次电池用正极材料等。另外,本发明的一个方式的正极活性物质优选包括化合物、组成物和复合体中的任一个以上。

[0084] 另外,在以下实施方式等说明正极活性物质的每个粒子的特征时,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锂离子二次电池的特性的效果。

[0085] 另外,锂离子二次电池的内部短路及外部短路除了引起锂离子二次电池的充电工作和放电工作中的至少一方的不良以外还会引起发热及起火。因此,为了实现安全的锂离子二次电池,优选在高充电电压下也抑制内部短路及外部短路。本发明的一个方式的正极

活性物质即使在高充电电压下内部短路也得到抑制。因此,可以制造同时实现大放电容量和高安全性的锂离子二次电池。锂离子二次电池的内部短路是指在电池内部正极和负极接触的现象。另外,锂离子二次电池的外部短路是假设错误使用的,是指在电池外部正极和负极接触的现象。

[0086] 注意,在没有特别的说明的情况下,说明处于劣化之前的状态的锂离子二次电池所包括的材料(正极活性物质、负极活性物质、电解质、隔离体等)。另外,如下情况不被称为劣化:因制造锂离子二次电池的阶段中的老化处理及预烧(burn-in)处理而放电容量下降的情况。例如,如下情况可以被称为劣化之前的状态:在由单电池或组电池构成的锂离子二次电池的额定容量的97%以上的放电容量的情况。在采用用于便携式设备的锂离子二次电池时,额定容量依据JIS C 8711:2019。在采用上述以外的锂离子二次电池时,不局限于上述JIS规格,依据电动车辆推进用、工业用等各JIS、IEC规格等。

[0087] 在本说明书等中,有时将锂离子二次电池所包括的材料的劣化之前的状态称为初始物品或初始状态且将劣化之后的状态(放电容量小于锂离子二次电池的额定容量的97%的状态)称为在使用的物品或在使用的状态或者使用过的物品或使用过的状态。

[0088] 在本说明书等中,锂离子二次电池是指作为载体离子使用锂离子的电池,但是本发明的载体离子不局限于锂离子。例如,作为本发明的载体离子可以使用碱金属离子或碱土金属离子,具体而言可以使用钠离子等。此时,可以将锂离子称为钠离子等来理解本发明。此外,在对载体离子没有任何限制时,有时记为二次电池。

[0089] (实施方式1)

[0090] 在本实施方式中,说明本发明的一个方式的二次电池的结构例子。

[0091] [二次电池的结构例子]

[0092] 图1示出本发明的一个方式的二次电池10的示意图。二次电池10包括卷绕层叠有正极11、负极12及两个隔离体13的叠层体的卷绕体。就是说,二次电池10是卷绕型二次电池。

[0093] 二次电池10被容纳在外包装体(未图示)中,在溶解有包含载体离子的盐的电解液被注入之后被密封。作为电解液所包含的载体离子,典型地可以使用锂离子。将包含该锂离子的二次电池称为锂离子二次电池。

[0094] 从轻量化的观点来看,外包装体优选为薄膜状,可以将包括薄膜状外包装体的二次电池称为层压型二次电池。此外,从冷却功能优异的观点来看,作为外包装体也可以使用导热性良好的高分子与金属的叠层薄膜。具体而言,作为高分子和金属优选分别使用聚丙烯和铝,也可以还在外包装体的外侧设置尼龙等。此外,作为外包装体也可以采用金属罐,在使用圆形罐盒时,电池被称为硬币型二次电池。

[0095] 正极11包括正极集流体,其两个表面涂敷有包含正极活性物质的正极组成物。另外,负极12包括负极集流体,其两个表面涂敷有包含负极活性物质的负极组成物。隔离体13设置在正极11与负极12之间,并具有防止它们电短路的功能。

[0096] 如图1所示,正极11优选位于负极12的外侧。另外,正极11的一个面优选位于卷绕体的最表面。此时,正极11的卷绕体的最表面的一部分或全部优选没有涂敷正极组成物。在此,作为正极集流体及负极集流体可以典型地分别使用铝箔及铜箔。此时,在作为外包装体使用铝箔与树脂薄膜的叠层体的情况下,有可能树脂薄膜的一部分缺失而导致外包装体的

铝箔与卷绕体接触。此时,不同种类的金属彼此接触时有时会发生腐蚀,因此用于外包装体的金属及位于卷绕体的最表面的金属优选使用相同种类的金属(在此为铝)。

[0097] 另外,负极12的宽度优选大于正极11。再者,隔离体13的宽度优选大于负极12及正极11。由此,正极11以隔着隔离体13由负极12包围的方式设置,所以可以防止正极11与负极12之间的内部短路。

[0098] 正极11包括两个以上的极耳21。并且,负极12包括两个以上的极耳22。极耳21是正极集流体的一部分,极耳22是负极集流体的一部分。极耳21及极耳22包含彼此不同的金属。

[0099] 多个极耳21都是设置在正极11的正极集流体中的突出部。在正极集流体中,以经过卷绕工序成为卷绕体时彼此重叠的方式设置有多个极耳21。同样地,在负极12的负极集流体中,以经过卷绕工序成为卷绕体时彼此重叠的方式设置有多个极耳22。

[0100] 多个极耳21的全部重叠的部分被捆绑而接合。将包括多个极耳21被捆绑而接合的部分的区域称为接合部31。另外,同样地,多个极耳22的全部重叠的部分也被捆绑而接合,并将该接合的部分称为接合部32。作为接合方法,例如可以使用超声波接合。如图1所示,接合部31及接合部32优选包括多个接合痕迹。由此,可以实现高机械强度及低电阻。

[0101] 注意,虽然在此未图示,但是导线也可以连接于各多个极耳21、各多个极耳22。例如,与正极11连接的导线既可以与多个极耳21在相同的接合部31接合,也可以在不同于接合部31的位置与多个极耳21接合。与负极12连接的导线也是同样的。

[0102] 在此,重要的是,在制造图1所示的二次电池时的卷绕工序中,以与现有的卷绕型二次电池相比极高的精度缠绕包括正极11、负极12及隔离体13的叠层体,以避免多个极耳21及多个极耳22的位置偏离。例如,即使缠绕时的张力仅稍微偏离,也有可能導致极耳21与极耳22接触。

[0103] 如此,在设置多个极耳21、极耳22时,与包括一个极耳21及一个极耳22的二次电池相比设置有多条电流路径,因此二次电池的内部电阻下降,容易实现充放电的高速化。并且,可以抑制充放电时的电流集中,从而可以防止局部变为高温,由此不仅可以实现高安全性还可以抑制劣化。

[0104] 在此,作为正极11所包含的正极活性物质,优选使用在比中心部更接近表面的区域或者包括表面的表层部中具有高电阻区域的本发明的一个方式的正极活性物质。通过使用这种正极活性物质,即使正极11与负极12短路,也可以减少流过正极活性物质的电流,从而可以抑制起火或冒烟等,所以是优选的。就是说,包含这种正极活性物质的本发明的一个方式的二次电池可以实现即使发生内部短路或外部短路也不容易燃烧或不燃烧的二次电池。

[0105] 通过采用这种结构,可以实现同时实现高安全性及充放电时间的缩短的二次电池10。另外,由于安全性高且能够高速充放电,所以能够进一步实现高容量化。例如,在将多个电池(二次电池)一起用作一个模块的情况下,可以增大一个电池的容量,因此可以减少每个模块的电池个数,不仅有减少构件个数带来的成本优势,还可以实现模块的轻量化。

[0106] 接着,说明二次电池10所包括的极耳的结构的具体例子。

[0107] 图2A是接合极耳之前的阶段的二次电池10a的立体示意图。另外,图2B是图2A的包括极耳22及极耳21的部分的放大图。注意,在图2A及图2B中为了易于理解正极11与负极12的位置及形状而没有示出隔离体13,但是实际上隔离体13设置在正极11与负极12之间。

[0108] 如图2B所示,在此示出正极11包括四个极耳(极耳21_1至极耳21_4)且负极12也包括四个极耳(极耳22_1至极耳22_4)时的例子。注意,极耳的数量不局限于此,只要各为两个以上即可。

[0109] 在图2B中,以箭头示出正极11的两个端部(端部11a、端部11b)及负极12的两个端部(端部12a、端部12b)。端部11a及端部12a都是位于卷绕中心一侧的端部,端部11b及端部12b是位于卷绕的外侧的端部。在此,卷绕中心也可以表示为螺旋的中央,在此可以为包括端部11a及端部12a的区域。注意,在此例示的二次电池是扁平形状而不是圆筒形,因此卷绕体的截面不是简单的涡轮形状。

[0110] 在正极11中,从端部11a向端部11b依次设置有极耳21_1、极耳21_2、极耳21_3、极耳21_4这四个极耳。并且,四个极耳从离卷绕中心近的一侧依次排列为极耳21_1、极耳21_2、极耳21_3、极耳21_4。

[0111] 同样地,在负极12中,从端部12a向端部12b依次设置有极耳22_1、极耳22_2、极耳22_3、极耳22_4这四个极耳。并且,四个极耳从离卷绕中心近的一侧依次排列为极耳22_1、极耳22_2、极耳22_3、极耳22_4。

[0112] 图3示出接合后的二次电池10a的放大图。正极11的极耳21_1至21_4在接合部31接合。另外,负极12的极耳22_1至22_4在接合部32接合。接合部31包括正极11的所有极耳重叠的部分,接合部32包括负极的所有极耳重叠的部分。接合部31及接合部32各自设置有多组接合痕迹35。

[0113] 在图3中,极耳21_2位于极耳21_1与极耳21_3之间,极耳21_3位于极耳21_2与极耳21_4之间。同样地,极耳22_2位于极耳22_1与极耳22_3之间,极耳22_3位于极耳22_2与极耳22_4之间。

[0114] 图3所示的结构为正极11及负极12都每圈配置有一个极耳的例子。因此,以卷绕体的中央为基准并只在其单侧设置极耳,所以可以减薄接合部31及接合部32的厚度。

[0115] 图4示出二次电池10b的正极11及负极12都每半圈配置有一个极耳的例子。

[0116] 正极11包括七个极耳(极耳21_1至21_7),负极12也包括七个极耳(极耳22_1至22_7)。

[0117] 在正极11中,从端部11a向端部11b沿着卷绕方向以极耳21_1至极耳21_7的顺序设置有七个极耳。此外,极耳21_1位于极耳21_2与极耳21_3之间。另外,从极耳21_6向极耳21_7以极耳21_4、极耳21_2、极耳21_1、极耳21_3、极耳21_5、极耳21_7的顺序层叠有七个极耳。就是说,以极耳21_1为中心存在层叠偶数极耳的部分及层叠奇数极耳的部分。

[0118] 负极12与正极11同样,也从端部12a向端部12b沿着卷绕方向依次设置有极耳22_1至极耳22_7。此外,极耳22_1位于极耳22_2与极耳22_3之间。另外,从极耳22_6向极耳22_7以极耳22_4、极耳22_2、极耳22_1、极耳22_3、极耳22_5、极耳22_7的顺序层叠有七个极耳。

[0119] 与二次电池10a相比,二次电池10b中配置极耳的间隔窄,所以不仅可以更有效地降低内部电阻,还可以更有效地抑制发热。

[0120] 图5所示的二次电池10c与图3所示的二次电池10a的主要不同之处在于负极12所包括的多个极耳的位置不同。

[0121] 负极12所包括的极耳22_2至22_4以夹持卷绕体的中央的方式设置在卷绕体的正极11所包括的极耳的相反一侧。通过采用这种结构,可以增加正极11所包括的极耳与负极

12所包括的极耳之间的物理距离,由此可以有效地抑制因它们接触而发生的外部短路。

[0122] 注意,上面例示的结构中的极耳的数量、极耳的位置、极耳的配置方法等只是一个例子,可以根据用途采用各种各样的结构。

[0123] [极耳]

[0124] 图6示出正极11和负极12的叠层体从卷绕前的状态到卷绕后的状态的推移情况。在图6中,从左上至右下按时间顺序示出六个状态。

[0125] 注意,虽然在图6中省略,但是叠层体包括两个隔离体以使正极11与负极12绝缘。此时,也可以采用如下结构:作为卷绕前的叠层体依次层叠第一隔离体、正极11、第二隔离体、负极12,并且由两个隔离体夹持正极11。此时,也可以采用如下结构:使用将叠层体的长边方向上较长的一个隔离体对折而成的隔离体来代替两个隔离体,以该隔离体的折痕位于正极11的端部11a一侧的方式夹持正极11。

[0126] 另外,也可以采用如下结构:作为卷绕前的叠层体依次层叠正极11、第一隔离体、负极12、第二隔离体,并且由两个隔离体夹持负极12。此时,也可以采用如下结构:与上述同样,使用较长的隔离体以折痕位于负极的端部12a一侧的方式夹持负极12。

[0127] 在卷绕前的状态(图6左上的状态)下,正极11从端部11a向端部11b包括五个极耳(极耳21_1至极耳21_5)。负极12从端部12a向端部12b包括五个极耳(极耳22_1至极耳22_5)。

[0128] 叠层体所包括的10个极耳从端部11a(端部12a)一侧依次排列为极耳22_1、极耳21_1、极耳21_2、极耳22_2、极耳22_3、极耳21_3、极耳21_4、极耳22_4、极耳22_5、极耳21_5。

[0129] 两个相邻的极耳以离卷绕中央越近其间隔越小且越向卷绕外侧其间隔越大的方式配置。例如,在将极耳21_1和极耳21_2的距离设定为X1且将极耳21_3和极耳21_4的距离设定为X2时,X2大于X1。同样地,在将极耳22_2和极耳22_3的距离设定为Y1且将极耳22_4和极耳22_5的距离设定为Y2时,Y2大于Y1。

[0130] 在缠绕叠层体时,重要的是,以正极11所包括的极耳彼此重叠且负极12所包括的极耳彼此重叠的方式调整缠绕的条件。例如,在调整正极11、负极12及两个隔离体各自的张力的同时缠绕。由此,在卷绕工序结束时,可以得到正极11所包括的所有极耳彼此重叠且负极12所包括的所有极耳彼此重叠的卷绕体。然后,也可以使用阻燃性胶带(例如聚酰亚胺胶带)固定该卷绕体以保持该状态。

[0131] [各构成要素]

[0132] {正极}

[0133] 图7A示出用于二次电池10等的正极11的截面图的一个例子。正极11在正极集流体501上包括正极活性物质层502。正极活性物质层502包含正极活性物质561、正极活性物质562、导电材料553、导电材料554及电解液530。正极活性物质层502还包含粘合剂(未图示)。二次电池也可以采用包含导电材料553和导电材料554中的任一方的结构。

[0134] 为了提高填充密度,优选包含中值粒径(D50)不同的正极活性物质。在此示出至少包含正极活性物质561以及中值粒径(D50)比正极活性物质561小的正极活性物质562的例子。

[0135] 正极活性物质561的中值粒径(D50)为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下,优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。正极活性物质562的中值粒径(D50)优选为正极活性物质561的中值粒径(D50)的 $1/6$

以上且1/10以下。当对正极活性物质561和正极活性物质562混在一起的活性物质进行粒度分布测量时,确认到极大值不同的两个峰。当然,也可以确认到两个以上的峰。注意,即使不包含正极活性物质562也可以提高填充密度。

[0136] 正极活性物质561和正极活性物质562优选都包括壳。包括壳的正极活性物质可以提高绝缘性,不容易进入热失控。在图7A中对表层部和内部的边界附上虚线,但是边界不一定如图7A那样地明确。正极活性物质不局限于图7A,例如正极活性物质561和正极活性物质562中的任一方也可以包括壳。

[0137] 正极活性物质561的活性物质材料与正极活性物质562的活性物质材料既可相同又可不同。相同的活性物质材料包括活性物质的主要原料相同的材料,既可有添加元素等又可没有添加元素等。不同的活性物质材料包括活性物质的主要原料不同的材料。

[0138] 正极活性物质561及正极活性物质562优选包含添加元素,尤其优选添加元素包含在壳中。包含在壳中的添加元素既可以集中地分布,又可以稀疏地分布于内部。集中地分布是指添加元素不均匀地分布或者集中地存在。因此,有时将添加元素的浓度从内部向壳变高的状态称为添加元素集中地分布于壳。集中地分布也可以被记为偏析或析出。

[0139] 正极活性物质561及正极活性物质562被称为正极活性物质粒子。正极活性物质的形状可以为粒子状以外的各种形状。例如,图7A示出正极活性物质为球状且其截面为圆形时的例子。另外,图7B示出截面不是圆形时的例子。

[0140] 图7A及图7B所示的正极活性物质561及正极活性物质562为一次粒子时的例子,但是也可以为二次粒子。在本说明书中,一次粒子是指在利用SEM(扫描电子显微镜)等例如以5000的放大倍率进行观察时没有晶界的最小单位的粒子(块)。就是说,一次粒子是最小单位的粒子。此外,二次粒子是指上述一次粒子以共享上述晶界(一次粒子的外围等)的一部分的方式聚集而成的粒子(与其他粒子独立的粒子)。就是说,二次粒子具有晶界。二次粒子的表层部也可以是二次粒子整体的表层部。此外,二次粒子的表层部也可以是构成二次粒子的一次粒子的表层部。

[0141] 另外,也可以将上述正极活性物质和其他正极活性物质混合而使用。

[0142] 作为其他正极活性物质,例如有具有橄榄石型晶体结构、层状岩盐型晶体结构或尖晶石型晶体结构的复合氧化物等。例如,可以举出 LiFePO_4 、 LiFeO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 等化合物。

[0143] 另外,作为其他正极活性物质,优选混合 LiMn_2O_4 等含有锰的具有尖晶石型晶体结构的含锂材料与镍酸锂(LiNiO_2 或 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) ($\text{M} = \text{Co}, \text{Al}$ 等))。通过采用该结构可以提高二次电池的特性。

[0144] 另外,作为其他正极活性物质,可以使用能够以组成式 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{O}_d$ 表示的锂锰复合氧化物。在此,元素M优选使用从锂、锰之外的金属元素选择的金属元素或硅、磷,更优选使用镍。另外,在对锂锰复合氧化物的粒子整体进行测量时,优选放电时满足 $0 < a/(b+c) < 2$ 、 $c > 0$ 且 $0.26 \leq (b+c)/d < 0.5$ 。锂锰复合氧化物的粒子整体的金属、硅、磷等的组成例如可以利用ICP-MS(感应耦合等离子体质谱)测量。另外,锂锰复合氧化物的粒子整体的氧的组成,例如可以利用EDX(能量分散型X射线分析)进行测量。另外,还可以与ICP-MS分析一起利用融合气体分析、XAFS(X射线吸收精细结构)分析的化合价评价来算出。注意,锂锰复合氧化物是指至少包含锂和锰的氧化物,还可以包含选自铬、钴、铝、镍、铁、镁、钼、锌、铟、镓、铜、钛、

铋、硅和磷等所组成的组中的一个或两个以上元素。

[0145] {导电材料}

[0146] 导电材料起到辅助活性物质和集流体之间的电流路径或者多个活性物质间的电流路径的作用。为了起到这样的作用,导电材料优选包含电阻比活性物质低的材料。导电材料根据其作用有时被称为导电助剂或导电赋予剂。

[0147] 导电材料典型地使用碳材料或金属材料。例如,作为粒状的导电材料有碳黑(炉法炭黑、乙炔黑、石墨等)。具有比正极活性物质小的粒径的碳黑较多。此外,导电材料也可以为纤维状。例如,作为纤维状的导电材料有碳纳米管(CNT)、VGCF(注册商标)。另外,导电材料也可以为薄片状,例如有多层石墨烯。在正极的截面中,有时薄片状的导电助剂被观察为线状。

[0148] 粒状的导电材料可以进入正极活性物质等的间隙且容易聚集。因此,粒状的导电材料可以辅助配置在其附近的正极活性物质间的导电路径。虽然具有折弯区域,但纤维状的导电材料比正极活性物质大。因此,纤维状的导电材料除了相邻的正极活性物质间以外还可以辅助分离的正极活性物质间的导电路径。如此,优选混合的导电材料的形状为两种以上。

[0149] 图7A及图7B示出正极活性物质层502作为导电材料554包含薄片状的石墨烯或石墨烯化合物的例子。此外,作为导电材料553,例如可以使用碳黑。在图7A及图7B中,示意性地以粗线示出导电材料554,但是实际上导电材料554是具有单层或多层的碳分子的厚度的极薄的膜。由于多个石墨烯或石墨烯化合物以覆盖多个正极活性物质的一部分的方式或者以贴合于多个正极活性物质的表面的方式形成。由此,即使少量也可以高效地形成导电路径,所以可以降低内部电阻。

[0150] {粘合剂}

[0151] 粘合剂被用作粘结剂,不覆盖活性物质表面而确保粉末状态的活性物质的粘合。考虑活性物质的膨胀,粘合剂优选呈现充分的柔性,优选应对活性物质的状态变化。粘合剂还需要呈现与电解液的相容性。并且,在二次电池中发生剧烈的氧化反应及还原反应,因此需要相对于该反应不发生劣化或反应性低的粘合剂。

[0152] 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。

[0153] 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和淀粉等中的一个以上。更优选并用这些水溶性高分子和上述橡胶材料。

[0154] 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。

[0155] {正极集流体}

[0156] 作为正极集流体,可以使用不锈钢、金、铂、铜、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、钹、钷、钼等的提高耐热性的元素的铝合金。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。

[0157] {负极}

[0158] 负极包括负极活性物质层及负极集流体。负极活性物质层也可以包含导电材料及粘合剂。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。

[0159] 作为负极活性物质,可以使用能够通过与锂的合金化/脱合金化反应进行充放电反应的元素。例如,可以使用包含选自硅、锡、镓、铝、锗、铅、铋、银、锌、镉和铟等中的一个或两个以上的材料。这种元素的充放电容量比碳大,尤其是硅的理论容量大,为 4200mAh/g 。因此,优选将硅用于负极活性物质。此外,也可以使用含有这些元素的化合物。例如可以举出 SiO 、 Mg_2Si 、 Mg_2Ge 、 SnO 、 SnO_2 、 Mg_2Sn 、 SnS_2 、 V_2Sn_3 、 FeSn_2 、 CoSn_2 、 Ni_3Sn_2 、 Cu_6Sn_5 、 Ag_3Sn 、 Ag_3Sb 、 Ni_2MnSb 、 CeSb_3 、 LaSn_3 、 $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$ 、 CoSb_3 、 InSb 和 SbSn 等。有时将能够通过与锂的合金化/脱合金化反应进行充放电反应的元素及包含该元素的化合物等称为合金类材料。

[0160] 作为碳类材料,可以使用石墨、易石墨化碳(软碳)、难石墨化碳(硬碳)、碳纳米管、石墨烯、碳黑等。

[0161] 此外,作为负极活性物质,可以使用氧化物诸如二氧化钛(TiO_2)、锂钛氧化物($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、锂-石墨层间化合物(Li_xC_6)、五氧化铌(Nb_2O_5)、氧化钨(WO_2)、氧化钼(MoO_2)等。

[0162] 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 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ($\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Cu)。例如, $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}_3$ 示出较大的充放电容量(900mAh/g , 1890mAh/cm^3),所以是优选的。

[0163] 当作为负极活性物质使用包含锂和过渡金属的氮化物时,在负极活性物质中含有锂离子,因此可以将该负极活性物质与用作正极活性物质的 V_2O_5 、 Cr_3O_8 等不包含锂离子的材料组合,所以是优选的。注意,当将含有锂离子的材料用作正极活性物质时,通过预先使包含在正极活性物质中的锂离子脱离,作为负极活性物质,也可以使用包含锂和过渡金属的氮化物。

[0164] 此外,也可以将引起转化反应的材料用于负极活性物质。例如,将氧化钴(CoO)、氧化镍(NiO)、氧化铁(FeO)等不与锂形成合金的过渡金属氧化物用于负极活性物质。作为引起转化反应的材料,还可以举出 Fe_2O_3 、 CuO 、 Cu_2O 、 RuO_2 、 Cr_2O_3 等氧化物、 $\text{CoS}_{0.89}$ 、 NiS 、 CuS 等硫化物、 Zn_3N_2 、 Cu_3N 、 Ge_3N_4 等氮化物、 NiP_2 、 FeP_2 、 CoP_3 等磷化物、 FeF_3 、 BiF_3 等氟化合物。

[0165] 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。

[0166] {负极集流体}

[0167] 作为负极集流体,可以使用与正极集流体同样的材料。此外,作为负极集流体,优选使用不与锂等载体离子合金化的材料。

[0168] {电解液}

[0169] 电解液包含溶剂及锂盐。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。

[0170] 此外,作为电解液,可以使用包含氟代环状碳酸酯或氟代链状碳酸酯的混合有机溶剂。氟代环状碳酸酯及氟代链状碳酸酯都具有呈现吸电子性的取代基,因此锂离子的溶剂化能变低,所以是优选的。

[0171] 作为氟代环状碳酸酯,可以使用氟代碳酸乙烯酯(氟代碳酸乙烯酯、FEC、F1EC)、二氟代碳酸乙烯酯(DFEC、F2EC)、三氟代碳酸乙烯酯(F3EC)或四氟代碳酸乙烯酯(F4EC)等。另外,作为DFEC可以举出顺-4,5、反-4,5等异构体。任何氟代环状碳酸酯都具有呈现吸电子性的取代基,因此被认为锂离子的溶剂化能低。另外,作为氟代链状碳酸酯,例如可以使用3,3,3-三氟丙酸甲酯(MTFP)等。

[0172] 此外,通过作为电解液的溶剂使用一种或多种具有阻燃性及难挥发性的离子液体(室温熔融盐),即使因二次电池的内部短路或过充电等而使内部温度上升也可以防止二次电池的破裂及/或起火等。离子液体由阳离子和阴离子构成,包含有机阳离子和阴离子。作为用于电解液的有机阳离子,可以举出季铵阳离子、叔铈阳离子及季磷阳离子等脂肪族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。

[0173] {电解质}

[0174] 作为溶解于上述溶剂中的锂盐(也称为电解质),例如可以使用 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等锂盐中的一种,或者可以以任意组合及比率使用上述中的两种以上。将溶剂中锂盐设定为0.5mol/L以上且3.0mol/L以下即可。当使用氟化物的 LiPF_6 、 LiBF_4 等时,锂离子二次电池的安全性得到提高。

[0175] 此外,可以使用包含硫化物类或氧化物类等的无机材料的固体电解质、包含PEO(聚氧化乙烯)类的高分子材料的固体电解质等代替电解液。当使用固体电解质时,不需要设置隔离体及/或间隔物。此外,由于可以使电池整体固态化,所以没有漏液的担忧而显著提高安全性。

[0176] {隔离体}

[0177] 作为隔离体,例如可以使用如下材料:纸、无纺布、玻璃纤维、陶瓷或包含尼龙(聚酰胺)、维尼纶(聚乙烯醇类纤维)、聚酯、丙烯酸树脂、聚烯烃、聚氨酯的合成纤维等。

[0178] 另外,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。

[0179] {外包装体}

[0180] 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 and 树脂材料中的至少一个。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。

[0181] 以上是关于二次电池的构成要素的说明。

[0182] [二次电池的热失控]

[0183] 关于二次电池发生热失控的原理,图8A示出引用非专利文献6的第69页[图2-11]所示的图表而修改其一部分的图。上述那样的二次电池例如在充电中温度(具体而言,内部温度)升高时,经过几个状态而进入热失控。图8A是相对于时间的二次电池的温度的图表,例如在二次电池的温度达到100℃及其附近时,(1)发生负极的SEI(Solid Electrolyte Interphase:固体电解质界面)的破坏和发热。此外,在二次电池的温度超过100℃时,(2)发生负极(在使用石墨时,负极为 C_6Li)引起的电解液的还原和发热,(3)发生正极引起的电解液的氧化和发热。并且,在二次电池的温度达到180℃或其附近时,(4)发生电解液的热分解,(5)发生来自正极的氧释放和正极的热分解(该热分解包括正极活性物质的结构变化)。然后,在二次电池的温度超过200℃时,(6)发生负极分解,最后(7)正极和负极直接接触。经过上述状态,尤其经过(5)的状态、(6)的状态或(7)的状态,二次电池进入热失控。

[0184] 此外,可认为:为了避免进入热失控,优选的是,抑制二次电池的温度上升,构成二次电池的构件(负极、正极、电解液等)在高温下稳定。

[0185] [针刺测试]

[0186] 接着,参照图9A及图9B等说明针刺测试。针刺测试是一种测试,其中使二次电池500处于完全充电(States Of Charge:等于SOC100%的状态),用满足选自2mm以上且10mm以下的规定直径的钢针1003以规定速度刺穿二次电池。针刺速度例如可以为1mm/s以上且20mm/s以下。图9A是示出用钢针1003刺穿二次电池500的状态的截面图。二次电池500具有正极503、隔离体508、负极506及电解液530容纳在外包装体531中的结构。正极503包括正极集流体501以及形成在正极集流体501的两个表面上的正极活性物质层502,负极506包括负极集流体504以及形成在负极集流体504的两个表面上的负极活性物质层505。此外,图9B示出钢针1003及正极集流体501的放大图,还示出正极活性物质层502所包含的正极活性物质561及导电材料553。

[0187] 如图9A及图9B所示,在钢针1003贯穿正极503和负极506时,发生内部短路。由此,钢针1003的电位与负极的电位变相等,电子(e^-)经过钢针1003等如箭头所示地流到正极503,在内部短路部分及其附近产生焦耳热。此外,由于内部短路从负极506脱离的载体离子,典型的是锂离子(Li^+)如白色箭头那样释放到电解液。在此,在电解液530中的阴离子不足的情况下,在锂离子从负极506脱离到电解液530时,不保持电解液530的电中性,因此电解液530开始分解以便保持电中性。这是电化学反应之一,被称为负极所引起的电解液的还原反应。

[0188] 有时由于焦耳热二次电池500的温度上升。此时,在作为正极活性物质使用钴酸锂时,钴酸锂的晶体结构发生变化,有时还发生发热。

[0189] 由于流到正极503的电子(e^-)而在充电状态下的钴酸锂中四价Co被还原而变为三

价或两价,由于该还原反应而钴酸锂释放氧。此外,电解液530因该氧的氧化反应被分解。这是电化学反应之一,被称为正极所引起的电解液的氧化反应。向正极活性物质561等的电流的流速根据该正极活性物质的绝缘性不同,也被认为电流的流速给上述电化学反应带来影响。

[0190] 在发生二次电池的内部短路时,温度被认为如图8B所示的图表那样变化。图8B是引用非专利文献6的第70页[图2-12]所示的图表而修改其一部分的图,是相对于时间的二次电池的温度(具体而言,内部温度)的图表。在(P0)发生内部短路时,随着时间二次电池的温度升高。如(P1)所示,当焦耳热引起的发热持续到二次电池的温度成为100℃附近时会超过二次电池的基准温度(T_s),该基准温度为不进入热失控的极限温度。此时,在(P2)发生负极(使用石墨时负极为 C_6Li)引起的电解液的还原和发热,在(P3)发生正极引起的电解液的氧化和发热,在(P4)发生电解液的热分解引起的发热。然后,二次电池进入热失控,并且发生起火或冒烟等。

[0191] 此外,可认为:为了避免在针刺测试中发生冒烟、发热等,重要的是,抑制二次电池的温度上升,构成二次电池的构件(负极、正极、电解液等)在高温下稳定。具体而言,正极活性物质优选具有稳定结构,即使被暴露于高温也不释放氧。或者,正极活性物质优选具有向该活性物质的电流的流速平稳的结构。本发明的一个方式的正极活性物质100可以同时具有上述稳定结构以及使电流的速度平稳的结构,对此将在后面进行说明。

[0192] [正极活性物质]

[0193] 接着,说明本发明的一个方式的正极活性物质100。作为正极活性物质100,使用可以使载体离子(典型的是锂离子(Li^+))嵌入和脱离的包含过渡金属及氧的化合物即可。作为过渡金属可以使用选自钴(Co)、镍(Ni)、锰(Mn)和铁(Fe)等中的一个或两个以上。例如,作为将Co用作过渡金属的化合物,可以将钴酸锂用于正极活性物质100。以下例示的正极活性物质100可以用于上述二次电池的正极。

[0194] 本发明的一个方式的正极活性物质100优选包括绝缘性区域或者高电阻区域。可以说具备该区域的正极活性物质100具有电流不容易急剧流过的结构。注意,有时将该区域称为第一区域以便与其他区域区别。上述区域优选从截面看时以1nm以上且20nm以下、优选为2nm以上且10nm以下、更优选为2nm以上且5nm以下等较小的宽度存在,可以将上述数值称为第一区域的从截面看时的厚度或宽度。在本说明书等中,有时将该宽度较小的区域称为“壳”。作为截面,例如可以使用截面STEM图像。

[0195] 壳优选包括在正极活性物质100的表层部中。在这样的包括壳的正极活性物质100中,即使进行针刺测试,也可以减少流入正极活性物质的电流,而可以抑制起火或冒烟等,所以是优选的。为了减少流入正极活性物质的电流,壳优选位于正极活性物质100的表层部的外侧或表面一侧。

[0196] 壳优选包含添加到正极活性物质100的添加元素。作为添加元素,可以举出镁、氟、镍、铝,除此以外还可以举出钛、锆、钒、铁、锰、铬、铌、砷、锌、硅、硫、磷、硼、溴及铍等。镁是对壳来说合适的元素之一,氟被认为是将镁添加到正极活性物质100的情况下合适的元素之一。另外,添加元素也可以包含在表层部中。具体而言,可以使正极活性物质100的晶体结构稳定。

[0197] 使用镁说明壳的结构。在正极活性物质100的表层部中,镁在从截面看时优选存在

于1nm以上且20nm以下的宽度窄的区域,更优选存在于2nm以上且10nm以下的宽度窄的区域,进一步优选存在于2nm以上且5nm以下的宽度窄的区域,将该宽度窄的区域称为壳。壳优选还包含钴,由此可以在通过该壳进行锂离子(Li^+)的嵌入和脱离的同时减缓内部短路所引起的电流的流速。换言之,正极活性物质100的表层部包括第一区域及第二区域,优选至少第一区域包含镁,第二区域可以不包含镁。再者,第一区域优选位于第二区域的接近正极活性物质100的外侧或表面一侧。另外,可以认为第一区域和第二区域通过包含钴,可以进行锂离子(Li^+)的嵌入和脱离。

[0198] 上述壳既可以以充分覆盖正极活性物质100整体的方式设置,又可以以正极活性物质100的指定区域变厚的方式设置。例如,可以沿着层状岩盐型的钴酸锂的(001)面以外的面以厚度厚的方式设置该壳。

[0199] 注意,仅在针刺测试中不起火的情况下,可以对正极活性物质100上的壳的位置没有任何限制,只要在可以使锂离子(Li^+)嵌入和脱离的同时可以减缓内部短路所引起的电流流速,镁就可以存在于表层部整体。

[0200] 优选将包含选自上述添加元素中的一个或两个以上的钴酸锂用于正极活性物质100。添加元素具有使正极活性物质100进一步稳定化的功能,因此可以抑制来自钴酸锂的氧释放,由此可以提高热稳定性。具体而言,在作为正极活性物质100使用包含Mg的钴酸锂时,晶体结构变稳定,氧释放得到抑制且热稳定性提高。并且,在作为正极活性物质100使用包含Mg的钴酸锂时,可以提高绝缘性而不容易进入热失控。除了Mg以外,还可以包含F作为添加元素,来自(001)面以外的面的氧释放得到抑制,可以提高热稳定性,从而得到不容易进入热失控的结构。

[0201] 研究添加元素的浓度。例如,作为添加元素的Mg在钴酸锂的表层部为0.5原子%(记载为at%)以上且30at%以下,优选为1.5at%以上且10at%以下。上述Mg浓度可以利用EDX的线分析等识别。当Mg以高浓度存在于表层部整体时绝缘性较高,因此在充放电循环测试等中难以得到优选的电池特性。另一方面,当Mg以适当的浓度存在于表层部,尤其是存在于如壳那样的适当的区域时,可以使钴酸锂稳定,在上述针刺测试等中可以抑制发热、冒烟,所以是优选的。并且,当Mg以适当的浓度存在于表层部时,期待提高钴酸锂的硬度。

[0202] 研究添加元素的存在位置。Mg等优选以高浓度存在于表层部。另外,假设与表层部相比Mg以高浓度存在于内部时,有放电容量下降的担忧。因此,例如Mg优选至少在表层部或壳中。就是说,Mg优选与其他添加元素相比位于表面一侧。

[0203] 图10A是本发明的一个方式的正极活性物质100的截面图。如图10A所示,本发明的一个方式的正极活性物质100优选包括壳100s。壳100s优选以宽度窄的方式存在。再者,壳100s的宽度优选在能够进行锂的嵌入和脱离的面即(001)面以外的面比(001)面宽。换言之,通过在(001)面以外的面设置壳100s,有时可以抑制氧从(001)面以外的面脱离。

[0204] 另外,在本说明书等中,有时将(001)面及(003)面等统称为(001)面。注意,在本说明书等中有时将(001)面称为C面、基面等。另外,在钴酸锂中锂具有二维扩散路径。也就是说,可以说锂的扩散路径沿着该基面存在。在本说明书等中,有时将锂的扩散路径露出的面即锂嵌入和脱离的面,具体而言为(001)面以外的面称为边缘面。

[0205] 另外,在本发明的一个方式的正极活性物质100中,在作为添加元素还包含Ni时,优选的是,在锂能够嵌入和脱离的面,即(001)以外的面包含Mg的区域与包含Ni的区域重

叠、连结或连接。换言之,优选Ni也存在于壳中。通过采用该结构,可以抑制氧从正极活性物质脱离或可以抑制正极活性物质的结构变化。

[0206] 图10B至图10D示出放大图10A中的附上四角形的区域B的概念图。在此,作为正极活性物质100示出包含Mg的钴酸锂的例子。如图10B所示,优选在壳中添加元素之一的Mg与氧键合。并且,壳优选包含Co,Co优选与氧键合。被认为:由于图10B所示的壳,在可以使锂离子(Li^+)嵌入和脱离的同时可以抑制内部短路所引起的急速的电流流入。

[0207] 接着,作为正极活性物质100示出包含Mg、F的钴酸锂的例子。如图10C所示,添加元素之一的F也可以不存在于壳中,优选吸附于正极活性物质100的表面。已知氟具有高电负性,容易与其生成稳定的化合物的元素种类较多。在电池内部,正极活性物质100浸渍在电解液中,在氟吸附于正极活性物质的表面时,可以与氟附近的电解液等起反应,即使发生内部短路也可以抑制电解液的热分解等。

[0208] 此外,如图10D所示,在作为正极活性物质100的包含Mg、F的钴酸锂中,氟化合物100f也可以吸附于正极活性物质100的表面。已知氟具有高电负性,容易与其生成稳定的化合物的元素种类较多。正极活性物质100浸渍在电解液中,在氟化合物100f吸附于正极活性物质的表面时,可以与氟化合物100f附近的电解液等起反应,即使发生内部短路也可以抑制电解液的热分解等。

[0209] 上述吸附包括化学吸附或物理吸附。化学吸附是指因添加元素中的至少一个与正极活性物质100的表面之间的化学反应而形成化学键,物理吸附是指利用在添加元素中的至少一个与正极活性物质100的表面之间作用的分子间力(范德华力)的吸附。

[0210] 此外,虽然未图示,但是正极活性物质100也可以包含固溶的氟,例如氟也可以取代于钴酸锂的氧的一部分。固溶的氟只要存在于钴酸锂的表层部即可,也可以存在于壳中。当充分的氟存在于正极活性物质100中时,吸附于表面的氟以及取代于氧的一部分的氟同时存在。

[0211] 图10E及图10F是用虚线示出表层部100a与块体100b的边界正极活性物质的例子。如此,表层部与内部被区分,表层部包括表面。在本说明书等中,正极活性物质100的表层部是指从表面向内部在垂直或大致垂直于表面的方向上20nm以内的区域或50nm以内的区域。表层部与表面附近、表面附近区域同义。另外,垂直或大致垂直具体而言是指距表面 80° 以上且 100° 以下的范围。另外,比正极活性物质的表层部更深的区域被称为内部。内部与块体或核同义。

[0212] 图10F是还用点划线示出晶界101的例子。具有以层状岩盐型为代表的层状晶体结构的结晶具有容易沿着平行于层的面(在此为基面)产生劈开的特征。因此晶界101容易以平行于基面的方式形成。另外,图10F中形成有裂缝,示出以填埋该裂缝的方式形成的埋入部102。在正极活性物质100中的形成有裂缝的部分,劈开面(也就是平行于基面的面)容易露出。

[0213] 正极活性物质100也可以在表层部整体包含镁,例如钴酸锂的表层部中的镁比内部多即可。包含镁的钴酸锂具有在以高电压充电时结晶结构不容易崩塌的特征。

[0214] 正极活性物质100也可以包含镍。镍有时存在于钴酸锂的内部。在氟及镁存在于钴酸锂内部时,有时正极活性物质的放电容量下降,但是即使镍存在于钴酸锂内部,也不容易发生放电容量的下降。因此,内部含有镍的钴酸锂可以发挥在以高电压充电时晶体结构不

容易崩塌而不降低放电容量的效果。

[0215] 通过抑制晶体结构的崩塌,氧不容易从正极活性物质释放,具体而言,不容易从钴酸锂释放。因此,当将包含氟等添加元素的钴酸锂用于锂离子二次电池的正极时,即使内部短路也可以抑制发热,因此发挥不容易进入热失控的效果。

[0216] 钴酸锂由锂层(有时记为锂位置)和氧原子的八面体构成。氧原子的八面体可以说是钴配位于六个氧的八面体结构,有时记为 CoO_2 层。钴酸锂的锂层形成平面,锂离子可以根据充放电在该平面上移动。附图中的(001)表示钴酸锂的(001)面。 LiCoO_2 属于空间群R-3m。

[0217] 关于用于锂离子二次电池的氟化物的例子,作为锂盐有 LiPF_6 、 LiBF_4 等,作为粘合剂有聚偏氟乙烯(PVDF)等,对此后面进行说明。来自这些氟化物的氟也可以吸附于正极活性物质100的表面。

[0218] [正极活性物质的表面]

[0219] 正极活性物质100的表面是指包括上述表层部100a及块体100b的复合氧化物的表面。可以从截面看时确认到这样的表面。因此,正极活性物质100的表面不包括:附着有如氧化铝(Al_2O_3)那样不包含贡献于充放电的锂位点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及羟基等。另外,附着的金属氧化物例如是指其晶体取向与块体100b的晶体取向不同的金属氧化物。

[0220] 正极活性物质100是锂能够嵌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嵌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过渡金属M及氧的区域的界面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。

[0221] 因此,STEM-EDX线分析等中的正极活性物质的表面是指上述过渡金属M的检测量的值相等于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%的点以及氧的检测量的值相等于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,可认为在上述过渡金属M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,所以可以采用上述过渡金属M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。另外,在使用包含多种过渡金属M的正极活性物质时,可以使用块体100b中的计数最多的元素的 M_{AVE} 及 M_{BG} 求出表面。

[0222] 上述过渡金属M的背景的平均值 M_{BG} 例如可以避开过渡金属M的检测量开始增加的部分附近而通过对该部分的外侧2nm以上、优选为3nm以上的范围进行平均化来求出。另外,内部的检测量的平均值 M_{AVE} 可以通过在过渡金属M及氧的计数饱和且稳定的区域如从过渡金属M的检测量开始增加的区域到30nm以上的深度部分,优选为到超过50nm的深度的部分使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} 及氧的内部的检测量的平均值 O_{AVE} 也可以同样地求出。

[0223] 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。或者,正极活性物质100的表面是指:在STEM图像中的从表面向块体(bulk)的亮度的分布划的切线与深度方向的轴的交点。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。

[0224] 另外,STEM-EDX的空间分辨率为1nm左右。因此,添加元素分布的最大值有可能发生1nm左右的偏离。例如,在添加元素分布的最大值位于上面算出的表面的外侧的情况下,只要最大值与表面之差小于1nm就可以视为误差。

[0225] 另外,STEM-EDX线分析中的峰是指各元素分布中的检测强度或各元素的特征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。

[0226] 通过以相同条件对相同部分进行多次扫描,可以减少噪声的影响。例如,可以将进行六次扫描的累计值作为各元素的分布。扫描次数不局限于六次,也可以进行六次以上而将其平均作为各元素的分布。

[0227] STEM-EDX线分析例如可以通过如下步骤进行。首先,对正极活性物质的表面上蒸镀保护膜。例如,可以利用离子溅射装置(日立高新技术公司制造的MC1000)的蒸镀碳。

[0228] 接着,使正极活性物质薄片化来制造STEM截面样品。例如,可以通过FIB-SEM装置(日立高新技术公司制造的XVision200TBS)进行薄片化加工。此时,使用MPS(微探针系统)拾取,最后加工的条件例如可以为加速电压10kV。

[0229] STEM-EDX线分析例如使用STEM装置(日立高新技术公司制造的HD-2700),作为EDX检测器可以使用EDAX公司制造的Octane TULtra W(设置有两个)。在进行EDX线分析时,STEM装置的发射电流设定为 $6\mu\text{A}$ 以上且 $10\mu\text{A}$ 以下,测量薄片化了的样品的深度浅且凹凸少的部分。倍率例如为15万倍左右。EDX线分析的条件为如下:有漂移校正;线宽度为42nm;间距为0.2nm;帧数为六次以上。

[0230] 另外,晶界101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内部的结晶取向变化的部分,即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的TEM(透射电子显微镜)图像或截面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101可以说是面缺陷之一。另外,晶界101附近是指从晶界101起10nm以内的区域。

[0231] [含有元素]

[0232] 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 $\text{Li}:\text{Co}:\text{O}=1:1:2$ 。

[0233] 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至少一个或两个。

[0234] 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。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。

[0235] 虽已说明正极活性物质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、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%。

[0236] 就是说,正极活性物质100可以包含添加有镁及氟的钴酸锂、添加有镁、氟及钛的钴酸锂、添加有镁、氟及铝的钴酸锂、添加有镁、氟及镍的钴酸锂、添加有镁、氟、镍及铝的钴酸锂等。

[0237] 添加元素也可以固溶于正极活性物质100,例如优选固溶于正极活性物质100的表面。因此,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。

[0238] 另外,在本说明书等中,通过STEM-EDX的线分析中某个元素的检测量增加的深度是指可以连续得到一种测量值的深度,该测量值是在强度及空间分辨率等的观点来看可以被判断为不是噪声的。

[0239] 如下所述,这些上述添加元素可以使正极活性物质100的晶体结构进一步稳定,从而可以抑制内部短路所引起的起火等。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。

[0240] 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、溴或铍。

[0241] 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。

[0242] [晶体结构]

[0243] $\{Li_xCoO_2\}$ 中的x为1的情况

[0244] 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_xCoO_2 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的体积的大部分的块体100b优选具有层状岩盐型晶体结构。在图11中,R-3m O3表示层状岩盐型晶体结构。

[0245] 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优选即使因充电而锂从正极活性物质100大量脱离也加强块体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,加强是指抑制以氧脱离为首的正极活性物质100的表层部100a及块体100b的结构变化和抑制电解质在正极活性物质100表面被氧化分解中的至少一方。

[0246] 因此,表层部100a优选具有与块体100b不同的组成及晶体结构。另外,表层部100a的室温(25℃)下的组成及晶体结构优选比块体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。

[0247] 表层部100a是在充电时锂离子最初脱离的区域,也是其锂浓度比块体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块体100b的由过渡金属M和氧的八面体构成的层状结构不容易崩塌。并且,可以抑制块体100b的由过渡金属M和氧的八面体构成的层的偏离。

[0248] 在正极活性物质100的块体100b中位错等缺陷的密度优选低。此外,正极活性物质100的利用XRD测量的晶粒尺寸优选大。换言之,块体100b的结晶性优选高。此外,正极活性物质100的表面优选平滑。这些特征是支持在二次电池中使用时的正极活性物质100的可靠性的重要要素。在正极活性物质的可靠性较高时,可以提高二次电池的充电电压的上限,可以实现一种充放电容量大的二次电池。

[0249] 块体100b的位错例如可以利用TEM观察。当位错等缺陷的密度充分低时,有时在观察样品的特定 $1\mu\text{m}^2$ 中观察不到位错等缺陷。位错是晶体缺陷之一,与点缺陷不同。

[0250] 利用XRD测量的晶粒尺寸例如优选为300nm以上。晶粒尺寸越大,如后面说明那样,在 Li_xCoO_2 中的 x 较小的状态下越容易保持 $\text{O}3'$ 型结构,沿 c 轴长的缩小容易得到抑制。

[0251] 被认为利用TEM观察的位错等缺陷越少,利用XRD测量的晶粒尺寸越大。

[0252] 算出晶粒尺寸时使用的XRD的衍射图案优选在只有正极活性物质的状态下取得,但是也可以在除了正极活性物质以外还包含集流体、粘合剂及导电材料等的正极的状态下取得。注意,在正极状态中,正极活性物质的粒子有可能受到制造工序中的加压等的影响而以该正极活性物质的粒子的晶面在一个方向上一致的方式取向。当取向程度较大时,有可能不能准确地计算出晶粒尺寸,因此更优选的是通过如下方法取得XRD的衍射图案:从正极取出正极活性物质层,利用溶剂等在某种程度上去除正极活性物质层中的粘合剂等,将其填充到样品支架等中。此外,还有如下方法:将润滑脂涂敷在硅非反射板上,使正极活性物质的粉体样品附着于硅非反射板。

[0253] 在晶粒尺寸的计算中,例如可以使用:在利用Bruker D8ADVANCE、作为X射线源使用 $\text{CuK}\alpha$ 、 2θ 为 15° 以上且 90° 以下、increment为0.005、检测器为LYNXEYE XE-T的条件下取得的衍射图案;以及ICSD coll.code.172909作为钴酸锂的文献值。可以作为晶体结构分析软件使用DIFFRAC.TOPAS ver.6来进行分析,例如可以采用如下设定。

[0254] Emission Profile:CuK α 5.lam

[0255] Background:Chebychev polynomial,5次

[0256] Instrument

[0257] Primary radius:280mm

[0258] Secondary radius:280mm

[0259] Linear PSD

[0260] 2Th angular range:2.9
[0261] FDS angle:0.3
[0262] Full Axial Convolution
[0263] Filament length:12mm
[0264] Sample length:15mm
[0265] Receiving Slit length:12mm
[0266] Primary Sollers:2.5
[0267] Secondary Sollers:2.5
[0268] Corrections
[0269] Specimen displacement:Refine
[0270] LP Factor:0

[0271] 优选将通过上述方法算出的微晶尺寸的LVol-IB的值用作微晶尺寸。注意,在算出的Preferred Orientation低于0.8时,样品内过多的粒子取向相同,因此该样品有时不适合用于晶粒尺寸的计算。

[0272] {关于添加元素的分布}

[0273] 以放电状态为例说明正极活性物质100的添加元素的分布。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块体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中根据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以下的范围的检测量的极大值。

[0274] 例如,添加元素的一部分诸如镁、氟、镍、钛、硅、磷、硼、钙等优选具有从块体100b向表面变高的浓度梯度。将具有这样浓度梯度的元素称为添加元素X。

[0275] 优选的是,其他添加元素诸如铝、锰等具有浓度梯度且在较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,优选在从表面垂直或大致垂直5nm以上且30nm以下的区域具有峰。将具有这样浓度梯度的元素称为添加元素Y。

[0276] 作为添加元素X的一一种的镁为二价的,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过渡金属M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CoO₂层之间的支撑物。另外,在存在有镁时,例如在Li_xCoO₂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。

[0277] 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过渡金属M位置的缘故。并且,也有如下担忧:不取代于锂位置或过渡金属M位置的不需要的镁化合物(例如氧化物、

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。

[0278] 因此,优选在正极活性物质100整体中包含适量的镁。例如,在本发明的一个方式的正极活性物质100中,相对于过渡金属M之总和的镁比(Mg/Co)优选为0.25%以上且5%以下,更优选为0.5%以上且2%以下,进一步优选为1%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。

[0279] 另外,添加元素X之一的镍有可能存在于过渡金属M位置或锂位置。在镍存在于过渡金属M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。

[0280] 另外,在镍存在于锂位置时,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,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℃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。

[0281] 另一方面,在镍量过多时有可能姜-泰勒效应带来的畸变的影响增大。另外,在镍量过多时有时对锂的插入及脱离带来负面影响。

[0282] 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。

[0283] 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过渡金属M位置。铝为三价典型元素且化合价不变,所以在充放电中铝周围的锂不容易迁移。因此,铝及其周围的锂有可能被用作柱子而抑制晶体结构的变化。另外,铝具有抑制周围过渡金属M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Y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。

[0284] 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。

[0285] 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。

[0286] 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,可以在将正极活性物质100用于二次电池时充放电特性、电流特性等提高。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,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)。

[0287] 另外,可知添加元素X之一的钛的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。

[0288] 另外,通过将添加元素X之一的磷包括在表层部100a中,可以在维持 Li_xCoO_2 中的x较小的状态的情况下有时可以抑制短路,所以是优选的。例如,优选作为包含磷及氧的化合物存在于表层部100a。

[0289] 在正极活性物质100包含磷的情况下,通过电解质的分解而产生的氟化氢与磷起反应而有可能可以降低电解质中的氟化氢浓度,所以是优选的。

[0290] 在电解质含有 LiPF_6 的情况下,有时因加水分解而产生氟化氢。此外,有时因用作正极的构成要素的聚偏氟乙烯(PVDF)和碱起反应而产生氟化氢。通过降低电解质中的氟化氢浓度,可以抑制集流体的腐蚀及/或覆膜的剥离。此外,有时还可以抑制由PVDF的凝胶化及/或不溶解性导致的粘合性的降低。

[0291] 当正极活性物质100除了镁以外还含有磷时,其在 Li_xCoO_2 中的x较小的状态下的稳定性极高,所以是优选的。在正极活性物质100包含磷时,磷的原子数优选为钴的原子数的1%以上且20%以下,更优选为2%以上且10%以下,进一步优选为3%以上且8%以下。或者,优选为1%以上且10%以下。或者,优选为1%以上且8%以下。或者,优选为2%以上且20%以下。或者,优选为2%以上且8%以下。或者,优选为3%以上且20%以下。或者,优选为3%以上且10%以下。另外,镁的原子数优选为钴的原子数的0.1%以上且10%以下,更优选为0.5%以上且5%以下,进一步优选为0.7%以上且4%以下。或者,优选为0.1%以上且5%以下。或者,优选为0.1%以上且4%以下。或者,优选为0.5%以上且10%以下。或者,优选为0.5%以上且4%以下。或者,优选为0.7%以上且10%以下。或者,优选为0.7%以上且5%以下。这里所示的磷及镁的浓度例如既可为使用GC-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。

[0292] 另外,在正极活性物质100具有裂缝时,当在裂缝为表面的正极活性物质的内部诸如埋入部102中存在有磷,更具体而言例如存在有包含磷和氧的化合物时,有可能裂缝的扩展被抑制。

[0293] 另外,在表层部100a同时包含镁和镍时,有可能二价镁更稳定地存在于二价镍附近。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。

[0294] 另外,在同时使用添加元素X和添加元素Y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,正极活性物质100在同时包含添加元素X的一

部分的镁及镍和添加元素Y之一的铝时,与只包括添加元素X和添加元素Y中的一方的情况相比,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和添加元素Y的情况下,镁等添加元素X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,例如距离表面5nm以上且50nm以内的深度的区域,此时可以使更宽区域的晶体结构稳定化。

[0295] 在如上所述那样地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。

[0296] 注意,在表层部100a只有添加元素和氧的化合物时锂不容易插入和脱离,所以不是优选的。例如,表层部100a只有MgO、固溶有MgO和NiO(II)的结构及/或固溶有MgO及CoO(II)的结构不是优选的。因此,表层部100a需要至少包含钴,在放电状态下也包含锂,并且具有锂的插入和脱离的路径。

[0297] 为了充分确保锂的插入和脱离的路径,表层部100a的钴浓度优选高于镁浓度。例如,镁的原子数Mg与钴的原子数Co之比Mg/Co优选为0.62以下。另外,表层部100a的钴浓度优选高于镍浓度。另外,表层部100a的钴浓度优选高于铝浓度。另外,表层部100a的钴浓度优选高于氟浓度。

[0298] 另外,在镍过多时有可能锂的扩散被阻挡,所以表层部100a的镁浓度优选高于镍浓度。例如,镍的原子数优选为镁的原子数的1/6以下。

[0299] 另外,添加元素的一部分,尤其是镁、镍及铝的表层部100a中的浓度优选高于块体100b中的浓度,但是它们优选还在块体100b无规律且少量地存在。在镁及铝以适当的浓度存在于块体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块体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。

[0300] 另外,优选起因于上述添加元素的浓度梯度而晶体结构从块体100b向表面连续地变化。或者,优选的是,表层部100a和块体100b的晶体取向大致一致。

[0301] 例如,优选的是,晶体结构从呈层状岩盐型的块体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与呈层状岩盐型的块体100b的取向大致一致。

[0302] 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晶体的晶格变形而成的结构。

[0303] 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。

[0304] 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。

[0305] 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:理想状态的岩盐型结晶结构的(111)面的亮点或者理想状态的层状岩盐型结晶结构的(003)面的亮点。例如,当比较岩盐型MgO和层状岩盐型LiCoO₂的电子衍射图像时,在MgO的(111)面的亮点间的距离的一半左右的距离处观察到LiCoO₂的(003)面的亮点。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。

[0306] 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。

[0307] 层状岩盐型晶体及岩盐型晶体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,当层状岩盐型晶体与岩盐型晶体接触时,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。

[0308] 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。

[0309] 注意,层状岩盐型晶体及03'型晶体的空间群为R-3m,与岩盐型晶体的空间群Fm-3m(一般的岩盐型晶体的空间群)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晶体及03'型晶体与岩盐型晶体之间不同。在本说明书中,有时在层状岩盐型晶体、03'型以及岩盐型晶体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的取向大致一致的状态、处于拓扑衍生(topotaxy)或处于面衍生(epitaxy)。

[0310] 拓扑衍生是指结晶的取向大致一致的具有三维的结构上的相似性或者在结晶学上具有相同的取向的状态。此外,面衍生(epitaxy)是指二维界面的结构上的相似性。

[0311] 通过利用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、eHCI-TEM(enhanced Hollow-Cone Illumination-TEM:改良空心锥照明透射电子显微镜)图像、电子衍射图案、TEM图像及STEM图像等的FFT图案等,可以判断出两个区域的晶体的取向大致一致。另外,可以将X射线衍射(XRD:X-ray Diffraction)、电子衍射、中子衍射等用作判断依据。

[0312] 图13示出层状岩盐型结晶LRS与岩盐型结晶RS的取向大致一致的TEM图像的例子。TEM图像、STEM图像、HAADF-STEM图像、ABF-STEM图像等可以得到反映了晶体结构的图像。

[0313] 例如,可以从TEM的高分辨率图像等获得来源于结晶面的对比度。由于电子束的衍射及干涉,例如在电子束入射到垂直于层状岩盐型复合六方晶格的c轴时,可以获得来源于(0003)面的对比度高的带(明亮带状线)及昏暗带(昏暗带状线)的反复。因此,在TEM图像中观察到明线和暗线的反复,在明线间(例如,图13中的LRS和LLRS间)的角度为0度以上且5度以下或0度以上且2.5度以下时,可以判断为结晶面大致一致,即结晶的取向大致一致。同样地,在暗线间的角度为5度以下或2.5度以下时,也可以判断为结晶的取向大致一致。注意,一般而言,很难明确区别“完全一致”和“大致一致”。因此,在本说明书中,“一致”包括完全一致的情况(例如,明线间的角度为0度的情况)以及大致一致的情况的双方。

[0314] 另外,在HAADF-STEM图像中,获得与原子序数成比的对比度,元素的原子序数越大,观察为越亮。例如,在使用属于空间群 $R-3m$ 的层状岩盐型的钴酸锂时,钴(原子序数为27)的原子序数最大,所以电子束在钴原子的位置更强地散射,从而钴原子的排列观察为明线或高亮度的点的排列。因此,当在垂直于c轴的方向观察层状岩盐型晶体结构的钴酸锂时,在垂直于c轴的方向上以明线或较高亮度的点的排列观察钴原子的排列,以暗线或亮度较低的区域观察锂原子、氧原子的排列。在作为钴酸锂的添加元素包含氟(原子序数为9)及镁(原子序数为12)时也是同样的。

[0315] 因此,在HAADF-STEM图像中,在晶体结构不同的两个区域观察到明线和暗线的反复,在明线间的角度为5度以下或2.5度以下时可以判断原子排列大致一致,即晶体取向大致一致。同样地,在暗线间的角度为5度以下或2.5度以下时,也可以判断为结晶的取向大致一致。

[0316] 另外,在ABF-STEM中,原子序数越小元素观察为越亮,但是与HAADF-STEM同样可以获得对应于原子序数的对比度,所以可以与HAADF-STEM图像同样地判断晶体的取向。

[0317] 图14A示出层状岩盐型结晶LRS与岩盐型结晶RS的取向大致一致的STEM图像的例子。图14B示出岩盐型结晶RS的区域的FFT,图14C示出层状岩盐型结晶LRS的区域的FFT。图14B及图14C的左侧示出组成JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standard:粉末衍射标准联合委员会)的卡片号码及从该号码计算出的d值及角度。右侧示出实测值。附上0的斑点是指零级衍射,在该半点的中心位置附上X。

[0318] 在图14B中附上A的斑点来源于立方晶的11-1反射。在图14C中附上A的斑点来源于层状岩盐型的0003反射。从图14B及图14C可知立方晶的11-1反射的方位与层状岩盐型的0003反射的方位大致一致。也就是说,可知经过图14B的A0的直线与经过图14C的A0的直线大致平行。在此说明的“大致一致”及“大致平行”是指角度为0度以上且5度以下或0度以上且2.5度以下的情况。

[0319] 如上所述,有时在FFT及电子衍射中,层状岩盐型结晶与岩盐型结晶的取向大致一致,并且层状岩盐型的<0003>方位与岩盐型的<11-1>方位大致一致。此时,它们的倒格点优选为斑点状,即不与其他倒格点连续。倒格点为斑点状且不与其他倒格点连续意味着结晶性高。

[0320] 另外,如上所述,在立方晶的11-1反射的方位与层状岩盐型的0003反射的方位大致一致时,根据电子束的入射方位有时在与层状岩盐型的0003反射的方位不同的倒易空间

上观察到不是来源于层状岩盐型的0003反射的斑点。例如,在图14C中附上B的斑点来源于层状岩盐型的10-14反射。该斑点有时在与来源于层状岩盐型的0003反射的倒格点(图14C的A)之间方位之差为 52° 以上且 56° 以下(即, $\angle AOB$ 为 52° 以上且 56° 以下)且 d 为 0.19nm 以上且 0.21nm 以下的地点观察。注意,上述指数只是一个例子而已,并不需要与该指数一致。例如,也可以采用各自中的等价的倒格点。

[0321] 同样地,有时在与观察到立方晶的11-1反射的方位不同的倒易空间上观察到不是来源于立方晶的11-1反射的斑点。例如,在图14B中附上B的斑点来源于立方晶的200反射。有时在与来源于立方晶的11-1的反射(图14B的A)之间方位之差为 54° 以上且 56° 以下(即, $\angle AOB$ 为 54° 以上且 56° 以下)的地点观察衍射斑点。注意,上述指数只是一个例子而已,并不需要与该指数一致。例如,也可以采用各自中的等价的倒格点。

[0322] 注意,当要判断晶体的取向的一致时,优选进行薄片化以便易于观察层状岩盐型的(0003)面。因此在TEM等中优选利用FIB等对观察样品进行薄片化加工,使得电子束以 $[1-210]$ 入射。已知钴酸锂等层状岩盐型的正极活性物质在(0003)面及与其等价的面以及(10-14)面及与其等价的面容易呈现为晶面。因此,通过利用SEM等仔细观察正极活性物质的形状时,可以对观察样品进行薄片化以便易于观察(0003)面。

[0323] $\{\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中的 x 较小的状态}

[0324] 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的分布及晶体结构而 Li_xCoO_2 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 $0.1 < x \leq 0.24$ 的情况。

[0325] 以下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_xCoO_2 中的 x 的变化的晶体结构的变化。

[0326] 图12示出现有的正极活性物质的晶体结构的变化。图12所示的现有的正极活性物质是并不包含添加元素的钴酸锂(LiCoO_2)。非专利文献1至非专利文献4等说明并不包含添加元素的钴酸锂的晶体结构的变化。

[0327] 在图12中,附上 $R-3m\ 03$ 表示 Li_xCoO_2 中的 $x=1$ 的钴酸锂所具有的晶体结构。在该晶体结构中,晶胞中包括三个 CoO_2 层,锂位于 CoO_2 层间。另外,锂占据六个配位氧的八面体(Octahedral)位置。因此,有时该晶体结构被称为03型结构。注意, CoO_2 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。 $R-3m\ 03$ 可以用 $\text{Li}(0,0,0)\text{Co}(0,0,0.5)\text{O}(0,0,0.23951)$ 表示晶胞中的锂、钴及氧的坐标。

[0328] 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 $P2_1/m$ 的晶体结构。在该结构中,晶胞包括一个 CoO_2 层。因此,有时被称为01型结构或单斜晶01型结构。

[0329] $x=0$ 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 CoO_2 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。

[0330] 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 CoO_2 结构与如属于 $R-3m\ 03$ 那样的 LiCoO_2 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。注意,实际上的锂的嵌入和脱离会发

生不均匀,所以在实验上从 $x=0.25$ 左右起观察到H1-3型晶体结构。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12等本说明书中,为了容易与其他结晶结构进行比较,H1-3型结晶结构的c轴为晶胞的 $1/2$ 。

[0331] 作为H1-3型结构的一个例子,如非专利文献3所示那样,晶胞中的钴和氧的坐标可以由Co(0,0,0.42150 $\pm$ 0.00016)、O1(0,0,0.27671 $\pm$ 0.00045)、O2(0,0,0.11535 $\pm$ 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。

[0332] 当反复进行 Li_xCoO_2 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 O3的结构之间反复变化(即,非平衡相变)。

[0333] 但是,上述两种晶体结构的 CoO_2 层的偏离较大。如图12中以虚线及箭头所示,在H1-3型晶体结构中, CoO_2 层大幅度地偏离于放电状态下的属于R-3m O3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。

[0334] 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。

[0335] 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。

[0336] 因此,在反复进行 x 成为0.24以下的充电和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,且锂的嵌入及脱离变得困难的缘故。

[0337] 图11示出本发明的一个方式的正极活性物质100的晶体结构。在此并列示出 Li_xCoO_2 中的 x 为1及0.2左右时的正极活性物质100的块体100b所具有的晶体结构。块体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。

[0338] 在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以下的充电和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。

[0339] 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。然而,在现有的钴酸锂具有H1-3型晶体结构的 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。

[0340] $x=0.2$ 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11附上R-3m O3'表示该晶体结构。

[0341] 03' 型结构的晶胞中的钴及氧的坐标分别可以以 $\text{Co}(0,0,0.5)$ 、 $\text{O}(0,0,x)$ 且在 $0.20 \leq x \leq 0.25$ 的范围内表示。另外,晶胞的晶格常数为如下: a 轴优选为 $0.2797\text{nm} \leq a \leq 0.2837\text{nm}$,更优选为 $0.2807\text{nm} \leq a \leq 0.2827\text{nm}$,典型的是 $a=0.2817\text{nm}$ 。 c 轴优选为 $1.3681\text{nm} \leq c \leq 1.3881\text{nm}$,更优选为 $1.3751\text{nm} \leq c \leq 1.3811\text{nm}$,典型的是 $c=1.3781\text{nm}$ 。

[0342] 在03' 型结构中,钴、镍、镁等的离子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。

[0343] 如图11中以虚线表示,放电状态下的R-3m(03)型晶体结构与03' 型晶体结构之间的 CoO_2 层几乎没有偏离。

[0344] 另外,放电状态下的R-3m(03)型结构和03' 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%。

[0345] 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以下的充电和放电也不容易崩塌。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。

[0346] 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。

[0347] 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的块体100b的整体不需要都具有03' 型结构。

[0348] 另外,也可以具有其他晶体结构或者部分具有非晶。

[0349] 另外,为了实现 Li_xCoO_2 中的 x 较小的状态,一般来说需要以高充电电压进行充电。因此,可以将 Li_xCoO_2 中的 x 较小的状态换称为以高充电电压进行充电的状态。例如,在以锂金属的电位为基准4.6V以上的电压在25℃的环境下进行CC/CV充电时,在现有的正极活性物质中呈现H1-3型结构。因此,可以说以锂金属的电位为基准4.6V以上的充电电压是高充电电压。另外,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。

[0350] 因此,也可以说:本发明的一个方式的正极活性物质100例如在以25℃且4.6V以上的高充电电压进行充电时也可以保持具有R-3m 03的对称性的晶体结构,所以是优选的。另外,也可以说:例如在以25℃、4.65V以上且4.7V以下的更高充电电压进行充电时可具有03' 型结构,所以是优选的。

[0351] 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℃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。

[0352] 另外,例如在作为二次电池的负极活性物质使用石墨时,该二次电池的电压比上

述电压低出石墨的电位与锂金属的电位之差。石墨的电位为以锂金属的电位为基准0.05V至0.2V左右。因此,作为负极活物质使用石墨的二次电池具有与从上述电压减去石墨的电位而得的电压的情况同样的晶体结构。

[0353] 另外,在图11的03'型晶体结构中,锂以相等的概率存在于所有锂位置,但是本发明不局限于此。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12所示的单斜晶01型晶体结构($\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$)那样的对称性。锂的分布例如可以通过中子衍射分析。

[0354] 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。

[0355] 此外,添加元素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,来源于添加元素的阻挡膜优选在表层部100a均质地存在。即便在表层部100a的一部分具有加强,若存在没有加强的部分,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破裂及放电容量下降。

[0356] [晶界]

[0357] 优选的是,本发明的一个方式的正极活性物质100的添加元素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101及其附近。

[0358] 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。

[0359] 例如,正极活性物质100的晶界101及其附近的镁浓度优选高于块体100b的其他区域。另外,优选晶界101及其附近的氟浓度高于块体100b的其他区域。另外,晶界101及其附近的镍浓度也优选高于块体100b的其他区域。另外,晶界101及其附近的铝浓度也优选高于块体100b的其他区域。

[0360] 晶界101是面缺陷之一种。因此,与粒子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101及其附近的添加元素浓度越高,可以越高效地抑制晶体结构的变化。

[0361] 另外,在晶界101及其附近的镁及氟浓度高时,即使在沿着本发明的一个方式的正极活性物质100的晶界101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。

[0362] [粒径]

[0363] 在本发明的一个方式的正极活性物质100的粒径过大时有如下问题:锂的扩散变难;在集流体上涂敷时,活性物质层的表面过粗等。另一方面,在正极活性物质100的粒径过小时有如下问题:与电解液的反应过度等。因此,中值粒径(D50)优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $40\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。或者,优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $40\mu\text{m}$ 以下。或者,优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。或者,优选为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。或者,优选为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。或者,优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。或者,优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $40\mu\text{m}$ 以下。

[0364] 另外,通过混合粒径不同的粒子且将其用于正极,可以增大电极密度,可以实现一

种能量密度高的二次电池,所以是优选的。粒径相对小的正极活性物质100被期待具有高充放电倍率特性。使用粒径相对大的正极活性物质100被期待具有高充放电循环特性并可以保持大放电容量。

[0365] 另外,当混合中值粒径(D50)不同的粒子且将其用于正极时,在考虑锂从正极活性物质的表面依次脱离的现象时,粒径相对小的正极活性物质100的 Li_xCoO_2 中的x变小的速度比粒径相对大的正极活性物质100快。因此,当对混合粒径不同的粒子而成的正极活性物质进行粉末XRD测量时,有时检测出03'型结构和单斜晶01(15)型结构的双方。

[0366] [分析方法]

[0367] {晶体结构的评价}

[0368] 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03'型结构及/或单斜晶01(15)型结构的本发明的一个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)、核磁共振法(NMR)等分析进行判断。

[0369] 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的块体100b的晶体结构的衍射峰。

[0370] 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。

[0371] 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%以上的材料无法承受高电压充电和放电的反复,所以不是优选的。

[0372] 注意,有时只靠加入添加元素不能具有03'型结构或单斜晶01(15)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'型结构及/或单斜晶01(15)型结构占60%以上或者有时H1-3型结构占50%以上。

[0373] 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。

[0374] 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'型结构及单斜晶01(15)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。

[0375] 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某个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。

[0376] 另外,表层部100a、晶界101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。

[0377] {粉体电阻测量}

[0378] 本发明的一个方式的正极活性物质100在高充电电压下也具有稳定的晶体结构。充电状态下的正极活性物质的晶体结构稳定,所以可以抑制由于反复进行充放电而充放电容量降低。作为具有上述优良特性的正极活性物质100的特征,可以举出在XRD中当 Li_xCoO_2 中的x较小时具有03'型及/或单斜晶01(15)型晶体结构(将在{XRD}后述)。另外,可以举出在对正极活性物质100进行STEM-EDX分析时存在添加元素X及添加元素Y的优选的存在分布((将在{EDX}后述)。另外,本发明的一个方式的正极活性物质100在粉体体积电阻率上也具有特征。

[0379] 作为本发明的一个方式的正极活性物质100的特征,正极活性物质100的压力64MPa下的粉体体积电阻率优选为 $1.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,更优选为 $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,进一步优选为 $1.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。另外,在压力为64MPa时,优选为 $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,更优选为 $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,进一步优选为 $1.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[0380] 具有上述体积电阻率的正极活性物质100在高电压下也具有稳定的晶体结构,可以将其用作表示良好地形成了表层部100a的指标,该表层部100a对正极活性物质在充电状态下的晶体结构稳定来说十分重要。换言之,表层部100a优选具有高电阻。

[0381] 但是,在高电阻区域从正极活性物质100的表面向内部较厚地存在时,电池反应有可能被阻挡。因此,更优选只有表层部100a的表面附近的薄区域具有高电阻。就是说,在表层部100a中,高电阻区域优选从表面向内部较薄地存在。例如,表层部100a中的Mg以高浓度存在的区域会成为高电阻区域。因此,Mg优选位于表层部100a。

[0382] 说明本发明的一个方式的正极活性物质100的粉体体积电阻率的测量方法。

[0383] 为了测量粉体的体积电阻率,优选设置包括用于电阻测量的端子的机械部分和用于对作为测量对象的粉体施加压力的机构。作为包括用于电阻测量的端子和用于对作为测量对象的粉体(样品)施加压力的机构的测量装置,例如,可以使用三菱化学分析技术公司制造的MCP-PD51。作为电阻计可以使用Loresta-GP或Hiresta-GP。Loresta-GP可以用于利用四探针法的低电阻样品的测量,Hiresta-UP可以用于利用二探针法的高电阻样品的测量。注意,作为测量环境优选采用干燥室等稳定的环境,但是也可以采用一般的实验室环境。作为干燥室环境,例如优选的是温度为20℃以上且25℃以下且露点为-40℃以下的环境。作为一般的实验室环境,也可以为温度为15℃以上且30℃以下且湿度为30%以上且70%以下的环境。

[0384] 说明使用上述测量装置的粉体体积电阻率的测量。首先,将粉体样品放置在测量部。测量部具有粉体样品与用于电阻测量的端子接触的结构,并具有可对粉体样品施加压力的结构。另外,测量部还具有测量粉体样品的厚度的结构。具体而言,上述测量部具有圆筒状空间,粉体样品被放置在该空间内。

[0385] 在粉体的厚度电阻率的测量中,在对粉体施加压力的状态下进行粉体的电阻测量以及粉体的厚度测量。可以在多种条件下对粉体施加压力。例如,在13MPa、25MPa、38MPa、51MPa及64MPa的各压力条件进行粉体的电阻、粉体的厚度的测量。根据测量的粉体的电阻和粉体的厚度的值可以计算出粉体体积电阻率。

[0386] 说明体积电阻率的计算方法。当通过利用Hiresta-UP的二探针法进行测量时,粉体的电阻乘以对粉体加压的电极的面积再除以粉体的厚度,由此求得体积电阻率。另外,当

通过利用Loresta-GP的四端子法进行测量时,粉体的电阻乘以校正系数再除以粉体的厚度,由此求得体积电阻率。校正系数是根据样品形状、尺寸及测量位置而变化的值,可以利用内置于Loresta-GP中的运算软件求得。

[0387] 当进行以上的测量时,本发明的一个方式的正极活性物质100的64MPa的压力下的粉体体积电阻率优选为 $1.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,更优选为 $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,进一步优选为 $1.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。另外,在压力为64MPa时,优选为 $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,更优选为 $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,进一步优选为 $1.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。包含呈现这样的体积电阻率的正极活性物质100的电池在高电压条件下的充放电循环测试中呈现优选的循环特性。另外,可以实现一种在针刺测试等内部短路测试中不容易起火的电池。

[0388] {充电方法}

[0389] 作为用来判断某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,例如可以制造将锂金属用于对电极的硬币电池(CR2032型,直径为20mm,高度为3.2mm)并对其进行充电。

[0390] 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。

[0391] 如上所述,可以将锂金属用于对电极,但是也可以使用锂金属以外的材料。当使用锂金属以外的材料时,二次电池的电压与正极的电压不同。在没有特别说明时,本说明书等中的电压及电压是正极的电压。

[0392] 作为电解液所包含的锂盐,使用1mol/L的六氟磷酸锂(LiPF_6)。作为电解液,可以使用将体积比为EC:DEC=3:7的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)以及2wt%的碳酸亚乙烯酯(VC)混合而成的溶液。

[0393] 作为隔离体可以使用厚度为25 μm 的聚丙烯多孔薄膜。

[0394] 正极罐及负极罐可以由不锈钢(SUS)形成。

[0395] 对以上所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。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。难以以0℃以下进行XRD测量,因此将温度设定为25℃。注意,25℃的温度只是例子而已。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。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。

[0396] 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。

[0397] 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。

[0398] {XRD}

[0399] 只要有适当的调节和校准,就对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。

[0400] XRD装置:Bruker AXS公司制造的D8 ADVANCE

[0401] X线: $\text{CuK}\alpha_1$

[0402] 输出:40kV、40mA

[0403] 发射角:Div.Slit, 0.5°

[0404] 检测器:LynxEye

[0405] 扫描方式:2 θ / θ 连续扫描

[0406] 测量范围(2 θ): 15° 以上且 90° 以下

[0407] 步骤宽度(2 θ):设定为 0.01°

[0408] 计数时间:1秒/步骤

[0409] 样品载物台旋转:15rpm

[0410] 作为用于调节及校准的标准样品例如可以使用NIST(美国国家标准与技术研究院)的标准烧结氧化铝板SRM 1976等。

[0411] 在测量样品为粉末时,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。

[0412] 特征X射线的单色化既可以使用滤光片等进行,又可以在得到XRD图案之后利用XRD数据分析软件进行。例如可以利用DEFFRAC.EVA(Bruker公司制造的XRD数据分析软件)去掉通过 $\text{CuK}\alpha_2$ 射线的峰,只提取通过 $\text{CuK}\alpha_1$ 射线的峰。另外,也可以利用该软件进行背景去除等。

[0413] 在本说明书等中,在提到某个衍射峰的2 θ 的值时是指在拟合计算模型之后的XRD图案中出现该衍射峰的峰顶的2 θ 的值。对于拟合的晶体结构分析软件没有特别的限制,例如可以使用TOPASver.3(Bruker公司制造的晶体结构分析软件)。

[0414] 图15示出作为X射线使用 $\text{CuK}\alpha_1$ 时的03型结构、03'型结构及单斜晶01(15)型结构的衍射分布。图16还示出从H1-3型结构的模型算出的通过 $\text{CuK}\alpha_1$ 射线得到的理想的粉末XRD图案以及从 $x=0$ 的三方晶01型结构算出的通过 $\text{CuK}\alpha_1$ 射线得到的理想的XRD图案。图17A及图17B示出所有的上述XRD图案。注意,在附图中,2 θ 的范围为 18° 以上且 21° 以下,并且2 θ 的范围为 42° 以上且 46° 以下。 LiCoO_2 (03)及 CoO_2 (01)的图案通过从ICSD(Inorganic Crystal Structure Database:无机晶体结构数据库)(参照非专利文献5)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。此时,2 θ 的范围设定为 15° 至 75° ,Step size= 0.01 ,波长 $\lambda=1.54\times 10^{-10}\text{m}$,Monochromator设定为single。H1-3型结构的图案参照非专利文献3所记载的晶体结构信息同样地制成。03'型结构及单斜晶01(15)型结构的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100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。

[0415] 如图15、图17A及图17B所示,在03'型结构中,在2 θ 为 $19.25\pm 0.12^\circ$ (19.13° 以上且

小于 19.37°)处以及 2θ 为 $45.47 \pm 0.10^\circ$ (45.37° 以上且小于 45.57°)处出现衍射峰。

[0416] 另外,在单斜晶01 (15)型结构中,在 2θ 为 $19.47 \pm 0.10^\circ$ (19.37° 以上且 19.57° 以下)处以及 2θ 为 $45.62 \pm 0.05^\circ$ (45.57° 以上且 45.67° 以下)处出现衍射峰。

[0417] 但是,如图16、图17A及图17B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 19.13° 以上且小于 19.37° 处及/或 19.37° 以上且 19.57° 以下处以及 45.37° 以上且小于 45.57° 处及/或 45.57° 以上且 45.67° 以下处出现峰是本发明的一个方式的正极活性物质100的特征。

[0418] 可以说, $x=1$ 的晶体结构和 $x \leq 0.24$ 的晶体结构的通过XRD观察到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。

[0419] 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'型结构及/或单斜晶01 (15)型结构,但是不需要所有粒子具有03'型结构及/或单斜晶01 (15)型结构。另外,也可以具有其他晶体结构或者部分具有非晶。注意,在对XRD图案进行里特沃尔德分析时,03'型结构及/或单斜晶01 (15)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'型结构及/或单斜晶01 (15)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。

[0420] 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'型结构及/或单斜晶01 (15)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。

[0421] 另外,在同样地进行里特沃尔德分析时,H1-3型结构及01型结构优选为50%以下。或者,优选为34%以下。或者,更优选为实质上观测不到该结构。

[0422] 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(例如半峰全宽)优选窄。相同结晶相的峰的半宽根据XRD的测量条件及 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° 以下的峰的半峰全宽优选为 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。

[0423] 此外,正极活性物质100所具有的03'型结构及单斜晶01 (15)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'型结构及/或单斜晶01 (15)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'型结构及/或单斜晶01 (15)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。

[0424] 如上所述,本发明的一个方式的正极活性物质100中的姜-泰勒效应的影响优选小。只要在姜-泰勒效应的影响小的范围内就可以除了钴以外还包含镍、锰等过渡金属作为添加元素。

[0425] 通过进行XRD分析,考察推测为正极活性物质中的姜-泰勒效应的影响小的镍及锰的比例及晶格常数的范围。

[0426] 图18示出在本发明的一个方式的正极活性物质100具有层状岩盐型晶体结构并含有钴及镍时利用XRD算出 a 轴及 c 轴的晶格常数的结果。图18A、图18B分别示出 a 轴、 c 轴的结

果。用于这些算出的XRD图案是正极活性物质合成之后的粉体且是被组装在正极之前的。横轴的镍浓度表示以钴和镍的原子数的总和为100%时的镍浓度。

[0427] 图18C示出其晶格常数的结果示出于图18A和图18B中的正极活性物质的a轴的晶格常数除以c轴的晶格常数的值(a轴/c轴)。

[0428] 从图18C可知,在镍浓度5%和7.5%之间a轴/c轴显著地变化,在镍浓度为7.5%时,a轴的歪斜变大。该畸变可能起因于三价镍的姜-泰勒畸变。在镍浓度低于7.5%时,可以得到姜-泰勒畸变小的优异的正极活性物质。

[0429] 此外,上述镍浓度的范围不一定应用于表层部100a。也就是说,表层部100a的镍浓度可以高于上述浓度。

[0430] 总之,当考察晶格常数的优选范围时,可知:在本发明的一个方式的正极活性物质中,能够利用XRD图案推测的没有充放电的状态或放电状态下的正极活性物质100所具有的层状岩盐型晶体结构中的a轴的晶格常数优选大于 $2.814 \times 10^{-10}\text{m}$ 且小于 $2.817 \times 10^{-10}\text{m}$,并且c轴的晶格常数优选大于 $14.05 \times 10^{-10}\text{m}$ 且小于 $14.07 \times 10^{-10}\text{m}$ 。没有充放电的状态例如可以是指二次电池的正极制成之前的粉体的状态。

[0431] 或者,没有充放电的状态或放电状态下的正极活性物质100所具有的层状岩盐型晶体结构中的a轴的晶格常数除以c轴的晶格常数的值(a轴/c轴)优选大于0.20000且小于0.20049。

[0432] 或者,在没有充放电的状态或放电状态下的正极活性物质100所具有的层状岩盐型晶体结构中,当进行XRD分析时,有时观察到 2θ 为 18.50° 以上且 19.30° 以下处的第一峰,并观察到 2θ 为 38.00° 以上且 38.80° 以下处的第二峰。

[0433] {XPS}

[0434] X射线光电子能谱(XPS)在分析无机氧化物且作为X射线使用单色化铝 $K\alpha$ 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。

[0435] 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的浓度优选高于在块体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,优选通过XPS等测量的表层部100a的至少一部分的镁的浓度高于正极活性物质100整体的平均镁浓度。另外,优选表层部100a的至少一部分的镍的浓度高于正极活性物质100整体的平均镍浓度。另外,优选表层部100a的至少一部分的铝的浓度高于正极活性物质100整体的平均铝浓度。另外,优选表层部100a的至少一部分的氟浓度高于正极活性物质100整体的平均氟浓度。

[0436] 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。

[0437] 另外,也可以在进行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。

[0438] 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,通过XPS的分析而得的镁与钴的原子数的比Mg/Co优选为0.4以上且1.5以下。另一方面,ICP-MS的分析而得的Mg/Co优选为0.001以上且0.06以下。

[0439] 同样地,为了充分确保锂的插入和脱离的路径,正极活性物质100的表层部100a中的锂及钴的浓度优选高于各添加元素的浓度。这可以说表层部100a的锂及钴的浓度优选高于通过XPS等测量的表层部100a所包含的选自添加元素中的一个或两个以上的各添加元素的浓度。例如,通过XPS等测量的表层部100a的至少一部分的钴的浓度优选高于通过XPS等测量的表层部100a的至少一部分的镁的浓度。同样地,锂的浓度优选高于镁的浓度。另外,钴的浓度优选高于镍的浓度。同样地,锂的浓度优选高于镍的浓度。另外,钴的浓度优选高于铝的浓度。同样地,锂的浓度优选高于铝的浓度。另外,钴的浓度优选高于氟的浓度。同样地,锂的浓度优选高于氟的浓度。

[0440] 另外,铝等添加元素Y更优选在较深的区域,例如距离表面的深度为5nm以上且50nm以内的区域中广泛地分布。因此,在利用ICP-MS、GD-MS等的正极活性物质100整体的分析中检测出铝等添加元素Y,但是更优选的是,在XPS等中铝等添加元素Y的浓度为检测下限以下。

[0441] 再者,在对本发明的一个方式的正极活性物质100进行XPS分析时,相对于钴的原子数的镁的原子数优选为0.4倍以上且1.2倍以下,更优选为0.65倍以上且1.0倍以下。另外,相对于钴的原子数的镍的原子数优选为0.15倍以下,更优选为0.03倍以上且0.13倍以下。另外,相对于钴的原子数的铝的原子数优选为0.12倍以下,更优选为0.09倍以下。另外,相对于钴的原子数的氟的原子数优选为0.3倍以上且0.9倍以下,更优选为0.1倍以上且1.1倍以下。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。

[0442] 当进行XPS分析时,例如作为X射线使用单色化铝K α 射线。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。

[0443] 测量装置:PHI公司制造的QuanteraII

[0444] X射线:单色化铝K α (1486.6eV)

[0445] 检测区域:100 $\mu\text{m}\phi$

[0446] 检测深度:4nm至5nm左右(提取角为45°)

[0447] 测量光谱:宽扫描,各检测元素的窄扫描

[0448] 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。

[0449] 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。

[0450] {EDX}

[0451] 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(Focused Ion Beam:聚焦离子束)等使正极活性物质100的截面露出而对该截面利用能量色散型X射线分析法(EDX:Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)、EPMA(电子探针显微分析法)等进行分析来可以评价。

[0452] 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线分析。此外,将不扫描地进行测量的方法称为点分析。

[0453] 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、块体100b及晶界101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。

[0454] 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的浓度优选高于在块体100b的浓度。

[0455] 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的镁浓度优选高于块体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。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。

[0456] 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。

[0457] 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。另外,氟浓度峰优选比镁的浓度峰稍微接近表面一侧,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接近表面一侧0.5nm以上,更优选比镁的浓度峰接近表面一侧1.5nm以上。

[0458] 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。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。

[0459] 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、镍或氟的浓度峰接近表面。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5nm以上且50nm以下的范围内。

[0460] 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0.05以上且0.6以下,更优选为0.1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。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。

[0461] 从EDX线分析结果,正极活性物质100的表面例如可推测为如下。在正极活性物质100的块体100b均匀地存在的元素,例如氧或钴的量成为块体100b的检测量的1/2的点是表面。

[0462] 正极活性物质100是复合氧化物,所以可以使用氧的检测量推测表面。具体而言,首先从块体100b的氧的检测量稳定的区域求出氧浓度的平均值 O_{ave} 。此时,当在可以判断明显位于表面之外的区域中检测出起因于化学吸附或背景的氧 O_{bg} 时,从测量值减去 O_{bg} 来求出氧浓度的平均值 O_{ave} 。可以推测该平均值 O_{ave} 的1/2的值,即呈现最接近 $1/2O_{ave}$ 的测量值的测量点是正极活性物质的表面。

[0463] 另外,也可以利用钴的检测量与上述同样地推测表面。或者,也可以利用多个过渡金属的检测量的总和同样地进行推测。钴等过渡金属的检测量不容易受到化学吸附的影响,这一点对表面的推测很合适。

[0464] 当对正极活性物质100进行线分析或面分析时,晶界101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。

[0465] 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101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。

[0466] {EPMA}

[0467] EPMA也可以进行元素的定量化。在面分析中,可以分析各元素的分布。

[0468] 与EDX的分析结果同样,在对本发明的一个方式的正极活性物质100的截面进行EPMA面分析时,选自添加元素中的一个或两个以上优选具有浓度梯度。另外,更优选根据添

加元素而浓度峰的距离表面的深度不同。各添加元素的浓度峰的优选的范围也与EDX分析相同。

[0469] 注意,在EPMA中,分析距离表面 $1\mu\text{m}$ 左右的深度的区域。因此,有时各元素的定量值与利用其他分析法测得的测量结果不同。例如,在利用EPMA分析正极活性物质100的表面时,有时存在于表层部100a中的各添加元素的浓度低于通过XPS测得的结果。

[0470] {拉曼分光法}

[0471] 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。

[0472] 例如,在激光波长为 532nm 时,在层状岩盐型晶体结构的 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 ($0 < x < 1$) (岩盐型晶体结构 Co_{1-y}O ($0 < y < 1$) 或尖晶石型晶体结构 Co_3O_4) 中,在 665cm^{-1} 至 685cm^{-1} 处观察到峰(振动模式: A_{1g})。

[0473] 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 I_1 、 I_2 和 I_3 时, I_3/I_2 优选为1%以上且10%以下,更优选为3%以上且9%以下。

[0474] 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。

[0475] {纳米束电子衍射图案}

[0476] 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。

[0477] 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。

[0478] 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 0.01nm 以下且c轴为 0.1nm 以下。另外,更优选的是,a轴为 0.005nm 以下且c轴为 0.06nm 以下。另外,进一步优选的是,a轴为 0.004nm 以下且c轴为 0.03nm 以下。

[0479] [追加特征]

[0480] 正极活性物质100有时具有凹部、裂缝、凹陷部、V字形截面等。它们是缺陷的一种，在反复进行充放电时有时因它们而发生钴的溶出、晶体结构的崩塌、正极活性物质100的破裂、氧的脱离等。但是，在以埋入它们的方式存在图10F所示那样的埋入部102时，可以抑制钴的溶解等。因此，可以实现可靠性及循环特性得到提高的正极活性物质100。

[0481] 如上所述，在正极活性物质100包含过剩添加元素时，有对锂的嵌入及脱离有负面影响的忧虑。另外，也有在将正极活性物质100用于二次电池时内部电阻上升、充放电容量下降等的忧虑。另一方面，在添加元素不足时，添加元素不分布在表层部100a整体，有可能得不到充分的抑制晶体结构的劣化的效果。如此，虽然正极活性物质100中的添加元素需要具有适当的浓度，但是不容易调整其浓度。

[0482] 于是，在正极活性物质100具有添加元素集中地分布的区域时，过剩添加元素的原子的一部分从正极活性物质100的块体100b去除，可以在块体100b实现合适的添加元素浓度。由此，可以抑制制造二次电池时的内部电阻上升、充放电容量下降等。可以抑制二次电池的内部电阻的上升是尤其在以大电流的充放电，例如以400mA/g以上的充放电中极为优选的特性。

[0483] 另外，在具有添加元素集中地分布的区域的正极活性物质100中，在制造工序中可以混合有一定程度的过剩添加元素。因此，生产自由度变大，所以是优选的。

[0484] 另外，也可以正极活性物质100的表面的至少一部分附着有覆盖部。图19示出附着有覆盖部104的正极活性物质100的例子。在图19中，覆盖部104覆盖表层部100a地设置。注意，当正极活性物质100的表面形成有凹凸部、裂缝或图10F所示的埋入部102时，覆盖部104也可以以覆盖该凹凸、裂缝或埋入部102的方式设置。

[0485] 例如，覆盖部104优选通过随着充放电而锂盐及有机电解液等的分解物沉积来形成。尤其是，在反复进行 Li_xCoO_2 中的x成为0.24以下的充电时，通过在正极活性物质100的表面上具有来源于有机电解液的覆盖部，可以期待充放电循环特性提高。这是因为有如下理由：抑制正极活性物质表面的阻抗的上升；或者抑制钴的溶出；等。覆盖部104例如优选包含碳、氧及氟。另外，在作为电解液使用LiBOB及/或SUN（辛二腈，Suberonitrile）的情况等下容易得到高品质的覆盖部。因此，包含选自硼、氮、硫及氟中的至少一个或两个以上的覆盖部104有时为高品质的覆盖部，所以是优选的。另外，覆盖部104也可以不覆盖正极活性物质100整体。例如，覆盖正极活性物质100的表面的50%以上即可，优选覆盖70%以上，更优选覆盖90%以上。在没有覆盖部的部分，氟也可以吸附于正极活性物质100的表面。

[0486] 本实施方式的至少一部分可以与本说明书所记载的其他实施方式适当地组合而实施。

[0487] （实施方式2）

[0488] 在本实施方式中，说明本发明的一个方式的正极活性物质100的制造方法的例子。

[0489] 为了制造如上述实施方式中说明那样的正极活性物质100，添加元素的添加方法是重要的。并且，块体100b的结晶性良好也是重要的。

[0490] 作为正极活性物质100的制造工序有一种方法，其中合成钴酸锂，然后混合添加元素源来进行加热处理。此外，也可以使用与钴源、锂源一起混合添加元素源来合成包含添加元素的钴酸锂的方法。此外，当不仅混合钴酸锂和添加元素源而且进行加热时，添加元素可以固溶于钴酸锂，所以是优选的。并且，为了使添加元素分布得好，优选进行充分的加热。由

此,混合添加元素源后的加热处理很重要。有时将混合添加元素源后的加热处理称为焙烧或退火。

[0491] 但是,在加热温度过高时,发生阳离子混排(cation mixing)而镁等添加元素进入钴位点的可能性增高。存在于钴位点的镁不具有在 Li_xCoO_2 中的 x 较小时保持属于R-3m层状岩盐型晶体结构的效果。再者,在加热处理温度过高时,还有产生钴被还原而成为二价、锂蒸发等不利影响的担忧。

[0492] 于是,优选与添加元素源一起或者作为添加元素源混合被用作熔剂的材料。熔剂是指其熔点比钴酸锂低的物质,该物质具有作为熔剂的功能。作为熔剂,例如氟化锂等氟化合物是优选的。在添加熔剂时,发生添加元素源与钴酸锂的熔点下降。通过进行熔点下降,可以在不容易发生阳离子混排的温度下容易使添加元素良好地分布。

[0493] (初始加热)

[0494] 另外,更优选的是,在合成钴酸锂之后且混合添加元素之前也进行加热。有时将该加热称为初始加热。

[0495] 通过进行初始加热,由于从钴酸锂的表层部100a的一部分脱离锂,所以添加元素的分布更良好。

[0496] 更具体地说,可认为通过以下机理而通过初始加热容易使各添加元素的分布不同。首先,通过初始加热而从表层部100a的一部分脱离锂。接着,混合包括锂缺乏的表层部100a的钴酸锂和镍源、铝源、镁源等添加元素源而进行加热。添加元素中的镁是二价的典型元素,镍是过渡金属但容易成为二价的离子。因此,在表层部100a的一部分形成包含 Mg^{2+} 及 Ni^{2+} 以及因锂缺乏而被还原的 Co^{2+} 的岩盐型的相。注意,该相形成在表层部100a的一部分,所以有时在STEM等电子显微镜及电子衍射图案中不能明显地确认该相。

[0497] 添加元素中的镍在钴酸锂的表层部100a为层状岩盐型的情况下容易被固溶而扩散到块体100b,但是在表层部100a的一部分为岩盐型的情况下易于留在表层部100a中。因此,通过进行初始加热可以使镍等二价的添加元素容易残留在表层部100a中。该初始加热的效果尤其在正极活性物质100的(001)取向以外的表面及其表层部100a中很大。

[0498] 另外,与层状岩盐型相比,在这些岩盐型中,金属Me与氧的键合距离(Me-O距离)趋于变长。

[0499] 例如,岩盐型 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ 中的Me-O距离为0.209nm,岩盐型 MgO 中的Me-O距离为0.211nm。另外,如果表层部100a的一部分中形成尖晶石型的相,则尖晶石型 NiAl_2O_4 的Me-O距离为0.20125nm,尖晶石型 MgAl_2O_4 的Me-O距离为0.202nm。Me-O距离都超过0.2nm。

[0500] 另一方面,层状岩盐型中的锂以外的金属与氧的键合距离比上述距离短。例如,层状岩盐型 LiAlO_2 中的Al-O距离为0.1905nm(Li-O距离为0.211nm)。另外,层状岩盐型 LiCoO_2 中的Co-O距离为0.19224nm(Li-O距离为0.20916nm)。

[0501] 另外,根据Shannon离子半径(参照非专利文献8),六配位的铝的离子半径为0.0535nm,六配位的氧的离子半径为0.14nm,它们的总和为0.1935nm。

[0502] 由此,可认为:与岩盐型相比,铝在层状岩盐型的锂以外的位点更稳定地存在。因此,与表层部100a中的具有岩盐型相的接近于表面的区域相比,铝更容易分布于具有层状岩盐的更深区域及/或块体100b。

[0503] 另外,通过初始加热,还可以期待如下效果:块体100b的层状岩盐型晶体结构的结

晶性得到提高。

[0504] 因此,尤其是,为了制造在 Li_xCoO_2 中的 x 例如为0.15以上且0.17以下时具有单斜晶01 (15) 型结构的正极活性物质100,优选进行该初始加热。

[0505] 但是,并不一定需要进行初始加热。通过在其他加热工序中控制气氛、温度、时间等,有时可以制造在 Li_xCoO_2 中的 x 较小时具有03' 型结构及/或单斜晶01 (15) 型结构的正极活性物质100。

[0506] [正极活性物质的制造方法1]

[0507] 接着,参照图20A至图20C说明经过初始加热的正极活性物质100的制造方法1。

[0508] <步骤S11>

[0509] 在图20A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)。

[0510] 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。

[0511] 作为钴源优选使用包含钴的化合物,例如可以使用钴氧化物(典型的是四氧化三钴)、钴氢氧化物(典型的是氢氧化钴)等。

[0512] 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且/或者二次电池的可靠性得到提高。

[0513] 并且,钴源的结晶性优选高,例如优选具有单晶粒子。作为钴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钴源以外还可以用于其他结晶性的评价。

[0514] <步骤S12>

[0515] 接着,作为图20A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。湿法可以研碎得更小,所以是优选的。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钴源来进行研碎及混合。通过使用上述纯度的脱水丙酮,可以减少有可能混入的杂质。

[0516] 作为进行粉碎及混合的单元,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质球或氧化锆球。氧化锆球的杂质的排出较少,所以是优选的。另外,在使用球磨机或砂磨机等的情况下,为了抑制来自介质的污染,圆周速度优选设定为100mm/s以上且2000mm/s以下。在本实施方式中,圆周速度优选设定为838mm/s(旋转数为400rpm,球磨机的直径为40mm)进行粉碎及混合。

[0517] <步骤S13>

[0518] 接着,作为图20A所示的步骤S13,加热上述混合材料。加热优选以800℃以上且

1100℃以下,更优选以900℃以上且1000℃以下,进一步优选以950℃左右进行。在温度过低时,有锂源及钴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。

[0519] 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。例如,加热时间优选为1小时以上且100小时以下,更优选为2小时以上且20小时以下。

[0520] 虽然根据加热温度的所达到温度而不同,但是升温速率优选为80℃/h以上且250℃/h以下。例如,在以1000℃加热10小时的情况下,升温速率优选为200℃/h。

[0521] 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℃以下,更优选在露点为-80℃以下的气氛下进行。在本实施方式中,在露点为-93℃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CH₄、CO、CO₂及H₂等的杂质浓度优选都为5ppb(parts per billion)以下。

[0522] 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”。

[0523] 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(也被称为“进行吹扫”)来防止该氧进出反应室的方法。例如,将反应室减压到-970hPa,然后直到50hPa为止继续填充氧即可。

[0524] 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,例如,优选为80℃/h以上且250℃/h以下,更优选为180℃/h以上且210℃/h以下。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。

[0525] 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。

[0526] 加热时使用的坩埚优选使用氧化铝坩埚。氧化铝坩埚使用不容易释放杂质的材质。在本实施方式中,使用纯度为99.9%的氧化铝坩埚。优选对坩埚盖上盖子进行加热。由此,可以防止材料的挥发或升华。作为盖上盖子,只要在本步骤的升温至降温中可以防止材料的挥发或升华即可,不一定必须利用盖子密封坩埚。例如,如上所述,也可以通过将氧填充到反应室内,不使坩埚密封来进行本步骤。

[0527] 另外,与新的坩埚相比,作为坩埚优选使用半新的坩埚。在本说明书等中,新的坩埚是指将包含锂、过渡金属M及/或添加元素的材料放入而加热的工序为两次以下的坩埚。另外,半新的坩埚是指经过将包含锂、过渡金属M及/或添加元素的材料放入而加热的工序三次以上的坩埚。这是因为:在使用新的坩埚时,有在加热时氟化锂等材料的一部分被匣钵吸收或者扩散、移动且/或附着到匣钵的担忧。由此,在由于上述理由材料的一部分损失时,尤其是正极活性物质的表层部的元素分布不在优选范围的可能性增加。另一方面,在半新的坩埚中该可能性很低。

[0528] 加热结束后,也可以根据需要进行粉碎而还进行筛选。在回收加热后的材料时,也可以先从坩埚向研钵移动,然后回收加热后的材料。另外,该研钵优选使用氧化铝的研钵。氧化铝的研钵不容易释放杂质。具体而言,使用纯度为90%以上,优选为99%以上的氧化铝

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。

[0529] <步骤S14>

[0530] 通过上述工序,可以合成图20A的步骤S14所示的钴酸锂(LiCoO_2)。当作为钴酸锂的粒径使用中值粒径(D50)时,为了得到中值粒径(D50)相对小的正极活性物质100,优选进行钴酸锂的粉碎。

[0531] 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。

[0532] <步骤S15>

[0533] 接着,作为图20A所示的步骤S15,加热钴酸锂。该加热是对钴酸锂进行的第一次的加热,所以有时将步骤S15的加热称为初始加热。或者,该加热是以下所示的步骤S20之前进行的,所以有时被称为预热处理或预处理。在本步骤中使用的坩埚及/或盖子等与在步骤S13中使用的同样。虽然通过初始加热可期待如下效果,但是在得到本发明的一个方式的正极活性物质时初始加热不是必须的。

[0534] 如上所述,通过初始加热,从钴酸锂的表层部100a的一部分脱离锂。另外,可以期待提高块体100b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。通过进行初始加热可以减少在步骤S14完成的钴酸锂中的杂质。

[0535] 经过初始加热,还有使钴酸锂的表面平滑的效果。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。另外,附着于表面上的异物较少的状态被称为“平滑”。可认为异物是凹凸的原因,优选不附着于表面上。

[0536] 在上述初始加热中,也可以不准备锂源。或者,也可以不准备添加元素源。或者,也可以不准备被用作熔剂的材料。

[0537] 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。例如,可以从在步骤S13中说明的加热条件选择而实施。补充说明该加热条件:为了保持复合氧化物的晶体结构,本工序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,本工序的加热时间优选比步骤S13的加热时间短。例如,优选以 700°C 以上且 1000°C 以下的温度加热2小时以上且20小时以下。

[0538] 另外,提高块体100b的结晶性的效果例如是指缓和起因于在步骤S13制造的钴酸锂的收缩差等而发生的歪斜、偏离等的效果。

[0539] 在钴酸锂中,通过步骤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:内部应力通过步骤S15的初始加热被去除,换言之,畸变能通过步骤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,钴酸锂的表面有可能变平滑。也可以说表面被改善。换言之,可认为:通过步骤S15产生在钴酸锂中的收缩差缓和,从而复合氧化物的表面变平滑。

[0540] 另外,收缩差有时导致上述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,优选进行本工序。通过本工序,有可能使上述复合氧化物的偏离均匀化。在偏离被均匀化时,复合氧化物的表面有可能变平滑。也可以说结晶粒子被排列。换言之,可认为:通过步骤S15,缓和产生在复合氧化物中的结晶等的偏离,从而复合氧化物的表面

变平滑。

[0541] 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。

[0542] 另外,在步骤S14中也可以使用预先合成的钴酸锂。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。

[0543] <步骤S20>

[0544] 接着,如步骤S20所示,优选对经过初始加热的钴酸锂加入添加元素A。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,优选先进行初始加热然后加入添加元素A。使用图20B及图20C说明加入添加元素A的步骤。

[0545] <步骤S21>

[0546] 在图20B所示的步骤S21,准备添加到钴酸锂的添加元素A源(A源)。除了添加元素A源以外,还可以准备锂源。

[0547] 作为添加元素A,可以使用上述实施方式所说明的添加元素诸如添加元素X及添加元素Y。具体而言,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。

[0548] 在作为添加元素选择镁时,添加元素源可以被称为镁源。作为该镁源,可以使用氟化镁、氧化镁、氢氧化镁或碳酸镁等。另外,也可以使用多个上述镁源。

[0549] 在作为添加元素选择氟时,添加元素源可以被称为氟源。作为该氟源,例如可以使用氟化锂(LiF)、氟化镁(MgF₂)、氟化铝(AlF₃)、氟化钛(TiF₄)、氟化钴(CoF₂、CoF₃)、氟化镍(NiF₂)、氟化锆(ZrF₄)、氟化钒(VF₅)、氟化锰、氟化铁、氟化铬、氟化铌、氟化锌(ZnF₂)、氟化钙(CaF₂)、氟化钠(NaF)、氟化钾(KF)、氟化钡(BaF₂)、氟化铈(CeF₃、CeF₄)、氟化镧(LaF₃)或六氟化铝钠(Na₃AlF₆)等。其中,氟化锂的熔点较低,即848℃,并且在后述的加热工序中容易被熔化,所以是优选的。

[0550] 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,有碳酸锂。

[0551] 此外,氟源也可以为气体,在后述加热工序中将氟(F₂)、氟化碳、氟化硫或氟化氧(OF₂、O₂F₂、O₃F₂、O₄F₂、O₅F₂、O₆F₂、O₂F)等混合在气氛中。另外,也可以使用多个上述氟源。

[0552] 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(MgF₂)。当氟化锂和氟化镁以LiF:MgF₂=65:35(摩尔比)左右混合时,对降低熔点最有效。另一方面,当氟化锂较多时,锂变得过于多而可能导致循环特性恶化。因此,氟化锂和氟化镁的摩尔比优选为LiF:MgF₂=x:1(0≤x≤1.9),更优选为LiF:MgF₂=x:1(0.1≤x≤0.5),进一步优选为LiF:MgF₂=x:1(x=0.33附近)。另外,在本说明书等中,附近是指大于其值0.9倍且小于1.1倍的值。

[0553] <步骤S22>

[0554] 接着,在图20B所示的步骤S22,对镁源及氟源进行粉碎及混合。本工序可以从步骤S12中说明的粉碎及混合的条件中选择而实施。

[0555] <步骤S23>

[0556] 接着,在图20B所示的步骤S23,可以回收上述粉碎而混合的材料来得到添加元素A源(A源)。步骤S23所示的添加元素A源包含多个起始材料,可以被称为混合物。

[0557] 上述混合物的粒径的中值粒径(D50)优选为600nm以上且10 μ m以下,更优选为1 μ m以上且5 μ m以下。在作为添加元素源使用一种材料的情况下的中值粒径(D50)也优选为600nm以上且10 μ m以下,更优选为1 μ m以上且5 μ m以下。

[0558] 在使用上述被微粉化的混合物(包括添加元素为一种的情况)时,在后面工序中与钴酸锂混合时容易将混合物均匀地附着于钴酸锂的粒子的表面上。在混合物均匀地附着于钴酸锂的粒子表面上时,在加热后容易使添加元素均匀地分布或扩散在钴酸锂的表层部100a中,所以是优选的。

[0559] <步骤S21>

[0560] 使用图20C说明与图20B不同的工序。在图20C所示的步骤S21,准备添加到钴酸锂中的四种添加元素源。就是说,图20C的添加元素源的种类与图20B不同。除了添加元素源以外,还可以准备锂源。

[0561] 作为四种添加元素源,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20B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。

[0562] <步骤S22及步骤S23>

[0563] 图20C所示的步骤S22及步骤S23与图20B中说明的步骤同样。

[0564] <步骤S31>

[0565] 接着,在图20A的步骤S31中,混合钴酸锂及添加元素源A源(A源)。钴酸锂中的钴的原子数Co与添加元素A源中的镁的原子数Mg之比优选为Co:Mg=100:y(0.1 $\leq$ y $\leq$ 6),更优选为M:Mg=100:y(0.3 $\leq$ y $\leq$ 3)。

[0566] 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的混合更温和的条件下进行。例如,优选在比步骤S12的混合的旋转数少或时间短的条件下进行。另外,可以说与湿法相比干法是更为温和的条件。在混合中,例如可以使用球磨机、砂磨机等。当利用球磨机时,例如优选使用氧化锆球作为介质。

[0567] 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 $^{\circ}$ C以上且-10 $^{\circ}$ C以下的干燥室进行。

[0568] <步骤S32>

[0569] 接着,在图20A的步骤S32中,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。

[0570] 注意,在图20A至图20C中说明在经过初始加热之后加入添加元素的制造方法,但是本发明不局限于上述方法。添加元素既可以在其他时序添加,又可以分成多次添加。另外,也可以根据添加元素改变时序。

[0571] 例如,如图21A至图21C所示,也可以在步骤S11的阶段,即复合氧化物的起始材料的阶段将添加元素添加到锂源及钴源。图21A示出将镁源添加到锂源及钴源的流程。图21B示出将镁源及铝源添加到锂源及钴源的流程。图21C示出将镁源及镍源添加到锂源及钴源的流程。图21A至图21C所示的添加元素源只是例子而已。

[0572] 步骤S12后在步骤S13可以得到包含添加元素的钴酸锂。可以根据添加元素的添加时序控制添加元素的分布。如图21A至图21C那样地添加的添加元素被期待位于正极活性物质100的内部。在图21A至图21C所示的流程中,不需要分开步骤S11至步骤S14的工序和步骤

S21至步骤S23的工序,因此可以说上述方法是简单且生产率高的方法。当然,即使在图21A至图21C所示的流程中也可以在步骤S20中添加新的添加元素。

[0573] 另外,也可以使用预先添加有添加元素的一部分的钴酸锂。例如,在使用添加有镁及氟的钴酸锂时,可以省略步骤S11至步骤S14及步骤S20的一部分工序。可以说上述方法是简单且生产率高的方法。

[0574] 另外,也可以对预先添加有镁及氟的钴酸锂进行步骤S15的加热,然后如步骤S20那样添加镁源及氟源或者镁源、氟源、镍源及铝源。

[0575] <步骤S33>

[0576] 接着,在图20A所示的步骤S33中,加热混合物903。可以从在步骤S13说明的加热条件选择而实施。加热时间优选为2小时以上。此时,为了提高加热气氛的氧分压,炉内压力也可以大于大气压。这是因为:当加热气氛的氧分压不足时,钴等被还原,钴酸锂等有可能不能保持层状岩盐型晶体结构。

[0577] 在此,补充说明加热温度。步骤S33的加热温度的下限值需要为钴酸锂与添加元素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源所包含的元素的相互扩散的温度即可,也可以低于上述材料的熔化温度。以氧化物为例进行说明,已知从熔化温度 T_m 的0.757倍(塔曼温度 T_d)发生固相扩散。由此,步骤S33中的加热温度设定为650℃以上即可。

[0578] 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。

[0579] 另外,以 $LiCoO_2:LiF:MgF_2=100:0.33:1$ (摩尔比)的方式混合而得到的混合物903在差示扫描量热测量(DSC测量)中在830℃附近观测到吸热峰。因此,加热温度的下限值更优选设定为830℃以上。

[0580] 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。

[0581] 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,更优选为1000℃以下,进一步优选为950℃以下,更进一步优选为900℃以下。

[0582] 总之,作为步骤S33的加热温度,优选为650℃以上且1130℃以下,更优选为650℃以上且1000℃以下,进一步优选为650℃以上且950℃以下,更进一步优选为650℃以上且900℃以下。另外,优选为742℃以上且1130℃以下,更优选为742℃以上且1000℃以下,进一步优选为742℃以上且950℃以下,更进一步优选为742℃以上且900℃以下。另外,优选为800℃以上且1100℃以下,优选为830℃以上且1130℃以下,进一步优选为830℃以上且1000℃以下,更进一步优选为830℃以上且950℃以下,还进一步优选为830℃以上且900℃以下。另外,步骤S33的加热温度优选低于步骤S13的加热温度。

[0583] 在此,使用图24说明在本步骤S33中使用的加热炉的一个例子。

[0584] 图24所示的加热炉220包括加热炉内空间202、热板204、压力计221、加热器部206及热绝缘体208。更优选对相当于坩埚或匣钵的容器216盖上盖子218进行加热。通过采用该结构,可以使由容器216及盖子218构成的空间219内的气氛为包含氟化物的气氛。通过在加热中盖上盖子以使空间219内的被气体化的氟化物的浓度保持一定或者防止该氟化物的浓

度降低,可以将氟及镁包含在粒子表面附近。空间219的容积小于加热炉内空间202,所以在少量氟化物挥发时,可以使空间219内的气氛为包含氟化物的气氛。就是说,可以使反应系统为包含氟化物的气氛而防止包含在混合物903中的氟化物的量大幅度地减少。因此,可以高效地生成 LiMO_2 。另外,通过使用盖子218,可以在包含氟化物的气氛下简单且廉价地对混合物903进行加热。

[0585] 此外,在加热炉内空间202中进行加热之前进行使加热炉内空间202的气氛为含氧气氛的工序以及将装有混合物903的容器216设置在加热炉内空间202中的工序。通过采用该工序的顺序,可以在包含氧及氟化物的气氛下对混合物903进行加热。例如,在加热中使气体流动(流动)。可以将气体从加热炉内空间202的底面导入而排出到顶面。另外,在加热中,也可以使加热炉内空间202密封来成为封闭空间以防止气体运送到外部(吹扫)。

[0586] 对使加热炉内空间202的气氛为含氧气氛的方法没有限制,例如可以举出:排出加热炉内空间202的空气,然后引入氧气体或干燥空气等含氧气体的方法;以一定时间使氧气体或干燥空气等含氧气体流过的方法。其中优选在排出加热炉内空间202的空气之后引入氧气体(氧置换)。另外,也可以将加热炉内空间202的空气看作含氧气氛。

[0587] 另外,也可以使附着于容器216及盖子218的内壁的氟化物等因加热而再飞,附着于混合物903。

[0588] 对加热加热炉220的工序没有限制。可以使用设置在加热炉220中的加热机构进行加热。

[0589] 此外,对将混合物903放入容器216中时的方法没有特别的限制,但是如图24所示,优选的是,混合物903的顶面对于容器216的底面平坦,即以混合物903的顶面的高度均匀的方式配置混合物903。

[0590] 上述步骤S31的加热优选在用压力计221控制炉内压力的情况下进行。炉内优选处于大气压状态或加压状态。例如,被认为:当被暴露于加压状态时,钴酸锂的表面熔化(melt)。也就是说,与 LiF 和 MgF_2 一起被加热的钴酸锂的表面通过加压有可能被熔化。

[0591] 上述步骤S33的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,例如降温速度(以下也称为冷却速度)优选为 $80^\circ\text{C}/\text{h}$ 以上且 $250^\circ\text{C}/\text{h}$ 以下,更优选为 $180^\circ\text{C}/\text{h}$ 以上且 $210^\circ\text{C}/\text{h}$ 以下。本步骤S33的冷却速度优选比步骤S13快。将冷却速度快称为急冷。通过在上述熔化后进行急冷,可以适当地制造壳。具体而言,可以制造宽度小的壳。注意,作为降温结束时的温度,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。

[0592] 另外,在加热混合物903时,优选将起因于氟源等的氟或氟化合物的分压控制为适当的范围内。也可以通过对在本步骤中使用的坩埚盖上盖子且进行加热,来控制分压。如以上说明那样,由盖子可以防止材料的挥发或升华。因此,只要在本步骤的升温至降温中可以防止材料的挥发或升华即可,不一定必须利用盖子密封坩埚。例如,也可以通过将氧填充到放置坩埚的反应室内,不使坩埚密封来进行本步骤。适当地包含氟或氟化合物的正极活性物质即使发生内部短路也可以防止发热及冒烟,所以是优选的。

[0593] 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°C 以上且 950°C 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。

[0594] 但是,气态的LiF的比重比氧轻,所以有可能LiF通过加热挥发,在LiF挥发时混合物903中的LiF减少。此时,LiF的作为熔剂的功能降低。因此,需要抑制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LiCoO₂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的氟化合物,也同样地需要抑制挥发。

[0595] 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。为了抑制LiF的挥发,优选对坩埚盖上盖子。

[0596] 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。为了促进与气氛中的氧的反应,也可以不使用盖子使坩埚密封。

[0597] 另外,可认为在添加元素(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粒子粘合在一起。

[0598] 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。

[0599] 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的容器盖上盖子,可以在含LiF气氛下加热混合物903。与对坩埚盖上盖子的情况同样。

[0600] 补充说明加热时间。加热时间根据加热温度、步骤S14的钴酸锂的大小、组成等的条件变化。在钴酸锂较小时,有时更优选以与钴酸锂较大的情况相比低温度或者短时间进行加热。

[0601] 在图20A的步骤S14的钴酸锂的中值粒径(D50)为12 μ m左右时,加热温度例如优选设定为650℃以上且950℃以下。加热时间例如优选设定为3小时以上且60小时以下,更优选设定为10小时以上且30小时以下,进一步优选设定为20小时左右。另外,加热后的降温时间例如优选设定为10小时以上且50小时以下。

[0602] 另一方面,在步骤S14的钴酸锂的中值粒径(D50)为5 μ m左右时,加热温度例如优选设定为650℃以上且950℃以下。加热时间例如优选设定为1小时以上且10小时以下,更优选设定为5小时左右。另外,加热后的降温时间例如优选设定为10小时以上且50小时以下。

[0603] <步骤S34>

[0604] 接着,在图20A所示的步骤S34中,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,优选还对所回收的粒子进行筛选。通过上述工序,可以制造本发明的一个方式的正极活性物质100。本发明的一个方式的正极活性物质的表面平滑。

[0605] [正极活性物质的制造方法2]

[0606] 接着,使用图22至图23C说明本发明的一个方式的与正极活性物质的制造方法1不同的正极活性物质的制造方法2。正极活性物质的制造方法2与制造方法1不同之处主要在于加入添加元素的次数及混合方法。其他记载可以参照制造方法1的记载。

[0607] 在图22中,与图20A同样地进行步骤S11至步骤S15,准备经过初始加热的钴酸锂。

[0608] <步骤S20a>

[0609] 接着,如步骤S20a所示,优选对经过初始加热的钴酸锂加入添加元素A1。

[0610] <步骤S21>

[0611] 在图23A所示的步骤S21中,准备第一添加元素源。作为第一添加元素源,可以从图20B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可以适合使用选自镁、氟和钙中的任一个或多个。图23A示出作为第一添加元素源使用镁源(Mg源)及氟源(F源)的情况。

[0612] 图23A所示的步骤S21至步骤S23可以与图20B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S23中得到添加元素源(A1源)。

[0613] 另外,图22所示的步骤S31至步骤S33可以通过与图20A所示的步骤S31至步骤S33同样的工序进行。

[0614] <步骤S34a>

[0615] 接着,回收在步骤S33加热了的材料而制造包含添加元素A1的钴酸锂。为了与步骤S14的复合氧化物区别,该复合氧化物也被称为第二复合氧化物。

[0616] <步骤S40>

[0617] 在图22所示的步骤S40,加入添加元素源A2。参照图23B及图23C进行说明。

[0618] <步骤S41>

[0619] 在图23B所示的步骤S41,准备第二添加元素源。作为第二添加元素源,可以在图20B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A2可以适合使用选自镍、钛、硼、锆和铝中的任一个或多个。图23B示出作为第二添加元素源使用镍(Ni源)及铝源(A1源)的情况。

[0620] 图23B所示的步骤S41至步骤S43可以与图20B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中得到添加元素源(A2源)。

[0621] 另外,图23C示出使用图23B说明的步骤的变形例子。在图23C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源(A2源)。图23C的步骤与图23B不同之处在于在步骤S42a分别独立地粉碎添加元素。

[0622] <步骤S51至步骤S53>

[0623] 接着,图22所示的步骤S51至步骤S53可以在与图20A所示的步骤S31至步骤S34同样的条件下进行。此外,与加热工序有关的步骤S53的条件可以为如下:加热温度低于步骤S33且加热时间比步骤S33短。通过上述工序,在步骤S54可以制造本发明的一个方式的正极活性物质100。本发明的一个方式的正极活性物质的表面平滑。

[0624] 如图22至图23C所示,在制造方法2中,通过将添加元素分成添加元素A1及添加元素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的深度方向的分布。例如,可以以表层部中的浓度高于内部的方式使添加元素A1分布,并且可以以内部的浓度高于表层部的方式使添加元素A2分布。

[0625] 经过本实施方式所示的初始加热,可以得到表面平滑的正极活性物质。

[0626] 本实施方式所示的初始加热对钴酸锂进行。因此,初始加热优选采用如下条件:加热温度低于用来得到钴酸锂的加热温度且加热时间比用来得到钴酸锂的加热时间短。对钴

酸锂加入添加元素的工序优选在初始加热后进行。该添加工序可以分成两次以上进行。通过上述工序顺序,可以保持通过初始加热得到的表面的平滑度,所以是优选的。

[0627] 表面平滑的正极活性物质100的抗加压等所造成的物理损坏的强度有可能比表面不平滑的正极活性物质高。例如,在针刺测试等伴随着加压的测试中正极活性物质100不容易损坏,其结果安全性有可能得到提高。

[0628] 本实施方式的至少一部分可以与本说明书所记载的其他实施方式适当地组合而实施。

[0629] (实施方式3)

[0630] 在本实施方式中,参照图25A至图25C对使用上述实施方式中说明的二次电池的电子设备的例子进行说明。

[0631] 图25A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。

[0632] 例如,可以将本发明的一个方式的二次电池安装于图25A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。通过使用本发明的一个方式的二次电池,可以实现框体的小型化所需的节省化。

[0633] 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内及/或耳机部4001c内设置二次电池。通过使用本发明的一个方式的二次电池,可以实现框体的小型化所需的节省化。

[0634] 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。通过使用本发明的一个方式的二次电池,可以实现框体的小型化所需的节省化。

[0635] 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。通过使用本发明的一个方式的二次电池,可以实现框体的小型化所需的节省化。

[0636] 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。通过使用本发明的一个方式的二次电池,可以实现框体的小型化所需的节省化。

[0637] 另外,可以将本发明的一个方式的二次电池安装在腕表型设备4005上。腕表型设备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。通过使用本发明的一个方式的二次电池,可以实现框体的小型化所需的节省化。

[0638] 显示部4005a除了能够显示时刻之外还可以显示电子邮件及电话来电等各种信息。

[0639] 另外,由于腕表型设备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。

[0640] 图25B示出从手腕上取下的腕表型设备4005的立体图。

[0641] 另外,图25C示出侧面图。图25C示出内部内置有二次电池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,小型且轻量。

[0642] 图25D示出无线耳机的例子。在此,示出包括一对的主体4100a及主体4100b的无线耳机,但是主体并不需要为一对。

[0643] 主体4100a及主体4100b包括驱动器单元4101、天线4102、二次电池4103。另外,也可以包括显示部4104。另外,优选包括安装有无线用IC等的电路的基板及充电用端子等。另外,也可以包括麦克风。

[0644] 收纳盒4110包括二次电池4111。另外,优选包括安装有无线用IC、充电控制IC等的电路的基板、充电用端子。另外,也可以包括显示部、按钮等。

[0645] 主体4100a及主体4100b可以以无线与智能手机等的其他电子设备通信。因此,可以在主体4100a及主体4100b再现从其他电子设备接收的声音数据等。另外,在主体4100a及主体4100b包括麦克风时,可以将通过麦克风取得的声音传送到其他电子设备而由该电子设备处理,然后将该声音数据传送到主体4100a及主体4100b而再现。由此,例如可以被用作翻译机。

[0646] 另外,可以从收纳盒4110所包括的二次电池4111充电到主体4100a所包括的二次电池4103。作为二次电池4111及二次电池4103,可以使用上述实施方式的硬币型二次电池、圆筒形二次电池等。将可以在实施方式1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,通过将正极活性物质100用于二次电池4103及二次电池4111,可以实现能够应付无线耳机的小型化所需的节省空间的结构。

[0647] 图26A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、配置在侧面的多个摄像头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可以自动行走,检测垃圾6310,可以从设置在下面的吸口吸入垃圾。

[0648] 例如,扫地机器人6300可以通过分析摄像头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。通过将根据本发明的一个方式的二次电池6306用于扫地机器人6300,可以使扫地机器人6300成为驱动时间长且可靠性高的电子设备。

[0649] 图26B示出机器人的一个例子。图26B所示的机器人6400包括二次电池6409、照度传感器6401、麦克风6402、上部摄像头6403、扬声器6404、显示部6405、下部摄像头6406、障碍物传感器6407、移动机构6408、运算装置等。

[0650] 麦克风6402具有感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。

[0651] 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。

[0652] 上部摄像头6403及下部摄像头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可以利用上部摄像头6403、下部摄像头6406及障碍物传感器6407确认周围环境而安全地移动。

[0653] 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。通过将根据本发明的一个方式的二次电池用于机器人6400,可以使机器人6400成为驱动时间长且可靠性高的电子设备。

[0654] 图26C示出飞行体的一个例子。图26C所示的飞行体6500包括螺旋桨6501、照相机6502及二次电池6503等,并具有自主飞行功能。

[0655] 例如,照相机6502拍摄的图像数据被储存至电子构件6504。电子构件6504能够通过分析图像数据来判断移动时是否有障碍物等。另外,可以利用电子构件6504从二次电池6503的蓄电容量的变化推测电池的剩余电量。飞行体6500的内部备有根据本发明的一个方式的二次电池6503。通过将根据本发明的一个方式的二次电池用于飞行体6500,可以使飞行体6500成为驱动时间长且可靠性高的电子设备。

[0656] 本实施方式的至少一部分可以与本说明书所记载的其他实施方式适当地组合而实施。

[0657] (实施方式4)

[0658] 在本实施方式中,示出将本发明的一个方式的二次电池安装在车辆的例子。

[0659] 当将二次电池安装在车辆时,可以实现混合动力汽车(HV)、电动汽车(EV)或插电式混合动力汽车(PHV)等新一代清洁能源汽车。

[0660] 图27示出使用本发明的一个方式的二次电池的车辆。图27A所示的汽车8400是作为用来行驶的动力源使用电发动机的电动汽车。或者,汽车8400是作为用来行驶的动力源能够适当地选择电发动机或引擎而使用的混合动力汽车。通过使用本发明的一个方式,可以实现行驶距离长的车辆。此外,汽车8400具备二次电池。作为二次电池,可以将图25C及图25D所示的二次电池模块排列在车内的地板部分而使用。此外,可以将组合多个图26所示的二次电池而成的电池组设置在车内的地板部分。二次电池不但驱动电发动机8406,而且还可以将电力供应到车头灯8401及室内灯(未图示)等发光装置。

[0661] 此外,二次电池可以将电力供应到汽车8400所具有的速度表、转速计等显示装置。此外,二次电池可以将电力供应到汽车8400所具有的导航系统等半导体装置。

[0662] 在图27B所示的汽车8500中,可以通过利用插电方式及/或非接触供电方式等从外部的充电设备接收电力,来对汽车8500所具有的二次电池进行充电。图27B示出从地上设置型的充电装置8021通过电缆8022对安装在汽车8500中的二次电池8024进行充电的情况。当进行充电时,作为充电方法及连接器的规格等,可以根据CHAdemo(注册商标)或联合充电系统“Combined Charging System”等的规定的方式而适当地进行。作为充电装置8021,也可以使用设置在商业设施的充电站或家庭的电源。例如,通过利用插电技术从外部供应电力,可以对安装在汽车8500中的二次电池8024进行充电。可以通过AC/DC转换器等转换装置将交流电力转换成直流电力来进行充电。

[0663] 此外,虽然未图示,但是也可以将受电装置安装在车辆中并从地上的送电装置非接触地供应电力来进行充电。当利用非接触供电方式时,通过在公路及/或外壁中组装送电装置,不但停车中而且行驶中也可以进行充电。此外,也可以利用该非接触供电方式,在车辆之间进行电力的发送及接收。再者,还可以在车辆的外部设置太阳能电池,在停车时及/

或行驶时进行二次电池的充电。可以利用电磁感应方式及/或磁场共振方式实现这样的非接触供电。

[0664] 图27C是使用本发明的一个方式的二次电池的两轮车的例子。图27C所示的小型摩托车8600包括二次电池8602、后视镜8601及方向灯8603。二次电池8602可以对方向灯8603供电。

[0665] 此外,在图27C所示的小型摩托车8600中,可以将二次电池8602收纳在座位下收纳箱8604中。即使座位下收纳箱8604为小型,也可以将二次电池8602收纳在座位下收纳箱8604中。二次电池8602是可拆卸的,因此在充电时将二次电池8602搬到室内,对其进行充电,行驶之前将二次电池8602收纳即可。

[0666] 通过采用本发明的一个方式,可以使二次电池的循环特性优异且可以提高放电容量。由此,可以使二次电池本身小型轻量化。此外,如果可以使二次电池本身小型轻量化,就有助于实现车辆的轻量化,从而可以延长行驶距离。此外,可以将安装在车辆中的二次电池用作车辆之外的电力供应源。此时,例如可以避免在电力需求高峰时使用商业电源。如果可以避免在电力需求高峰时使用商业电源,就有助于节省能量以及二氧化碳排放量的减少。此外,如果循环特性优异,就可以长期间使用二次电池,从而可以降低钴等稀有金属的使用量。

[0667] 本实施方式的至少一部分可以与本说明书所记载的其他实施方式适当地组合而实施。

[0668] [实施例1]

[0669] 在本实施例中,制造本发明的一个方式的正极活性物质并对进行粉体电阻测量的结果进行说明。

[0670] [样品的制造]

[0671] 在本实施例中根据图22及图23所示的制造方法制造正极活性物质。

[0672] 作为图22的步骤S14的 LiCoO_2 ,准备包含钴作为过渡金属M且不包含添加元素的市售的钴酸锂(日本化学工业公司制造的CELLSEED C-10N)。在本实施例中,不进行步骤S15的初始加热。

[0673] 根据图23A所示的步骤S21,作为F源准备 LiF 且作为Mg源准备 MgF_2 。以 LiF 与 MgF_2 的摩尔比为 $\text{LiF}:\text{MgF}_2=1:3$ 的方式进行称量,作为溶剂加入脱水丙酮,以湿法进行粉碎及混合,将其用作A1源。

[0674] 接着,根据图22的步骤S31及步骤S32添加A1源来得到混合物903。作为步骤S31,以A1源中的镁的原子数为钴酸锂中的钴的原子数的0.5%的方式进行称量,以干法与钴酸锂混合。

[0675] 接着,作为图22的步骤S33加热混合物903。加热条件为 850°C 以及60小时。在加热时,对装有混合物903的坩埚盖上盖子。使用利用氧化铝形成的坩埚及盖子。以使坩埚中处于含氧气氛的方式对加热中使用的炉中以 $10\text{L}/\text{min}$ 的流量供应氧(流动)。通过加热作为包含镁及氟的钴酸锂得到样品1-1(步骤S34a)。在本实施例中,不添加A2源。

[0676] 另外,制造A1源的混合比例与样品1-1不同的样品1-2及样品1-3。

[0677] 作为样品1-2,以A1源中的镁的原子数为钴酸锂中的钴的原子数的1.0%的方式进行称量而混合。

[0678] 另外,作为样品1-3,以A1源中的镁的原子数为钴酸锂中的钴的原子数的6.0%的方式进行称量而混合。

[0679] 作为比较例子,与上述样品另行制造样品2。作为样品2,使用钴酸锂(日本化学工业公司制造的CELLSEED C-10N),不进行加热处理等处理。

[0680] [粉体电阻测量]

[0681] 对所制造的样品的粉体体积电阻率进行测量。作为粉体体积电阻率的测量方法,使用在实施方式1的{粉体电阻测量}中说明的方法。作为测量装置,使用三菱化学分析技术公司制造的MCP-PD51,作为电阻计使用Loresta-GP或Hiresta-UP。作为电阻计,因为在样品之间以高精度可以测量的范围互不相同,所以根据样品的电阻率选择并使用最合适的电阻计。此外,测量在一般的实验室环境(就是说,15℃以上且30℃以下的温度环境)下进行。

[0682] 图28A是能够测量粉体体积电阻率的测量装置的示意图。另外,图28B示出四探针法的概念图,图28C示出二端子法的概念图。

[0683] 作为各样品的粉体体积电阻率的测量,将粉体设置在测量部中,在13MPa、25MPa、38MPa、51MPa及64MPa的压力条件下对粉体电阻、粉体体积进行测量,由此得到各样品的粉体体积电阻率。图29示出其结果。

[0684] 如图29所示,可知在本发明的一个方式的包含镁及氟的正极活性物质(样品1-1、1-2及1-3)中,A1源的混合量越多粉体电阻越大。被认为因为镁等位于壳中所以提高正极活性物质的粉体电阻。

[0685] 正极活性物质的粉体电阻越高,在发生内部短路等时电流越不容易流过活性物质,由此可以使活性物质的还原反应速率变慢。因此,可推测正极活性物质的粉体电阻越高,在发生内部短路时越不容易发生来自正极活性物质的氧的释放及电解液的分解等,由此二次电池的热失控得到抑制,因此起火及冒烟的危险性得到降低。由此,使用本发明的一个方式的正极活性物质的二次电池可以说是安全性优异的二次电池。此外,是否容易发生于内部短路的热失控、起火及冒烟可以通过上述针刺测试等进行评价。

[0686] 另外,在本发明的一个方式的二次电池中,由于正极及负极都包括多个极耳,所以与现有的二次电池相比二次电池的内部电阻得到降低。因此,即使作为正极活性物质使用粉体电阻高的材料,也可以尽量抑制对充放电时间的影响。因此,可以实现充放电容易高速化、安全性优异且劣化得到抑制的二次电池。

[0687] [实施例2]

[0688] 在本实施例中,在不同于上述实施例1的条件下制造正极活性物质并对进行粉体电阻测量的结果进行说明。

[0689] [样品的制造]

[0690] 在本实施例中根据图22及图23所示的制造方法制造正极活性物质。

[0691] 作为图22的步骤S14的LiCoO₂,准备钴酸锂(日本化学工业公司制造的CELLSEED C-10N)。作为步骤S15的初始加热,将钴酸锂放入坩锅中,盖上盖子,在马弗炉中以850℃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(O₂吹扫)。

[0692] 根据图23A所示的步骤S21,作为F源准备LiF且作为Mg源准备MgF₂。以LiF:MgF₂为1:3(摩尔比)的方式称量MgF₂。接着,对脱水丙酮混合LiF及MgF₂,以400rpm的旋转速度搅拌12小时来制造添加元素源(A1源)。混合使用球磨机,作为粉碎介质使用氧化锆球。混合用球磨

机的容器的容量为45mL,将脱水丙酮20mL、氧化锆球(1mm ϕ)22g和总和为9g左右的F源及Mg源一起混合。然后使用300 μ m的筛子进行筛选,得到A1源。

[0693] 接着,作为步骤S31,以A1源为钴的1mol%的方式进行称量,以干法与初始加热后的钴酸锂混合。此时,以比获取A1源时的搅拌更缓和的条件进行搅拌,即以150rpm的旋转速度搅拌1小时。最后,使用300 μ m的筛子进行筛选,得到粒径一致的混合物903(步骤S32)。

[0694] 接着,作为步骤S33,加热混合物903。加热条件为900℃且20小时。在加热时,对装有混合物903的坩埚盖上盖子。使坩埚内的气氛为包含氧的气氛,遮蔽该氧的进入和排出(吹扫)。通过加热得到包含Mg及F的复合氧化物(步骤S34a)。

[0695] 接着,作为步骤S51,混合复合氧化物和添加元素源(A2源)。根据图23C所示的步骤S41,作为镍源准备经过粉碎工序的氢氧化镍且作为铝源准备经过粉碎工序的氢氧化铝。以氢氧化镍及氢氧化铝为钴酸锂的0.5mol%的方式进行称量,以干法与复合氧化物混合。此时,以150rpm的旋转速度搅拌1小时。混合使用球磨机,作为粉碎介质使用氧化锆球。混合用球磨机的容器的容量为45mL,将氧化锆球(1mm ϕ)22g和总和为7.5g左右的复合氧化物、镍源及铝源一起混合。这是比获取A1源时的搅拌更缓和的条件。最后,使用300 μ m的筛子进行筛选,得到粒径一致的混合物904(步骤S52)。

[0696] 最后,作为步骤S53,加热混合物904。加热以850℃且10小时的条件进行。在加热时,对装有混合物904的坩埚盖上盖子。使坩埚内的气氛为包含氧的气氛,遮蔽该氧的进入和排出(吹扫)。通过加热得到包含Mg、F、Ni及Al的钴酸锂(步骤S54)。

[0697] 上述经过步骤S15的初始加热的LiCoO₂为样品3-1。

[0698] 另外,在上述步骤S34a得到的复合氧化物为样品3-2。

[0699] 另外,在上述步骤S54得到的正极活性物质为样品3-3。

[0700] [粉体电阻测量]

[0701] 对样品3-1、3-2、3-3的粉体体积电阻率进行测量。测量条件与实施例1相同。此外,测量在一般的实验室环境(即15℃以上且30℃以下的温度环境)下进行。

[0702] 图30示出测量结果。图30还示出实施例1中的样品2。如图30所示,体积电阻率从低至高依次为样品2、样品3-1、样品3-3、样品3-2。再者,在样品3-1与样品3-2及样品3-3之间,体积电阻率的值有两位数以上的较大差异。样品3-1只进行初始加热,而样品3-2及样品3-3都包含Mg及F。

[0703] 根据图30,在压力为64MPa时,体积电阻率优选为 $5.0 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,更优选为 $1.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,更优选为 $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,更优选为 $5.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,更优选为 $1.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

[0704] 另外,根据图30,在压力为13MPa时,体积电阻率优选为 $2.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,更优选为 $2.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,更优选为 $5.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,更优选为 $1.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,更优选为 $2.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

[0705] 另外,在低压力条件下,与高压力条件相比有体积电阻率高的倾向。因此,压力为64MPa以及13Mpa时的体积电阻率分别优选为 $1.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上以及 $2.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。另外,压力为64MPa以及13Mpa时的体积电阻率分别优选为 $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上以及 $2.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 。并且,可以说压力为64MPa以及13Mpa时的体积电阻率分别优选为 $5.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上以及 $1.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

[0706] 如此,本发明的一个方式的正极活性物质通过包括高电阻的壳部分,粉体体积电阻率得到提高。通过使用上述正极活性物质,可以抑制内部短路所引起的热失控,从而可以实现安全性高的二次电池。

[0707] [符号说明]

[0708] 10a:二次电池、10b:二次电池、10c:二次电池、10:二次电池、11a:端部、11b:端部、11:正极、12a:端部、12b:端部、12:负极、13:隔离体、21_1:极耳、21_2:极耳、21_3:极耳、21_4:极耳、21_5:极耳、21_6:极耳、21_7:极耳、21:极耳、22_1:极耳、22_2:极耳、22_3:极耳、22_4:极耳、22_5:极耳、22_6:极耳、22_7:极耳、22:极耳、31:接合部、32:接合部、35:接合痕迹、100a:表层部、100b:块体、100f:氟化合物、100s:壳、100:正极活性物质、101:晶界、102:埋入部、103:凹凸部、104:覆盖部

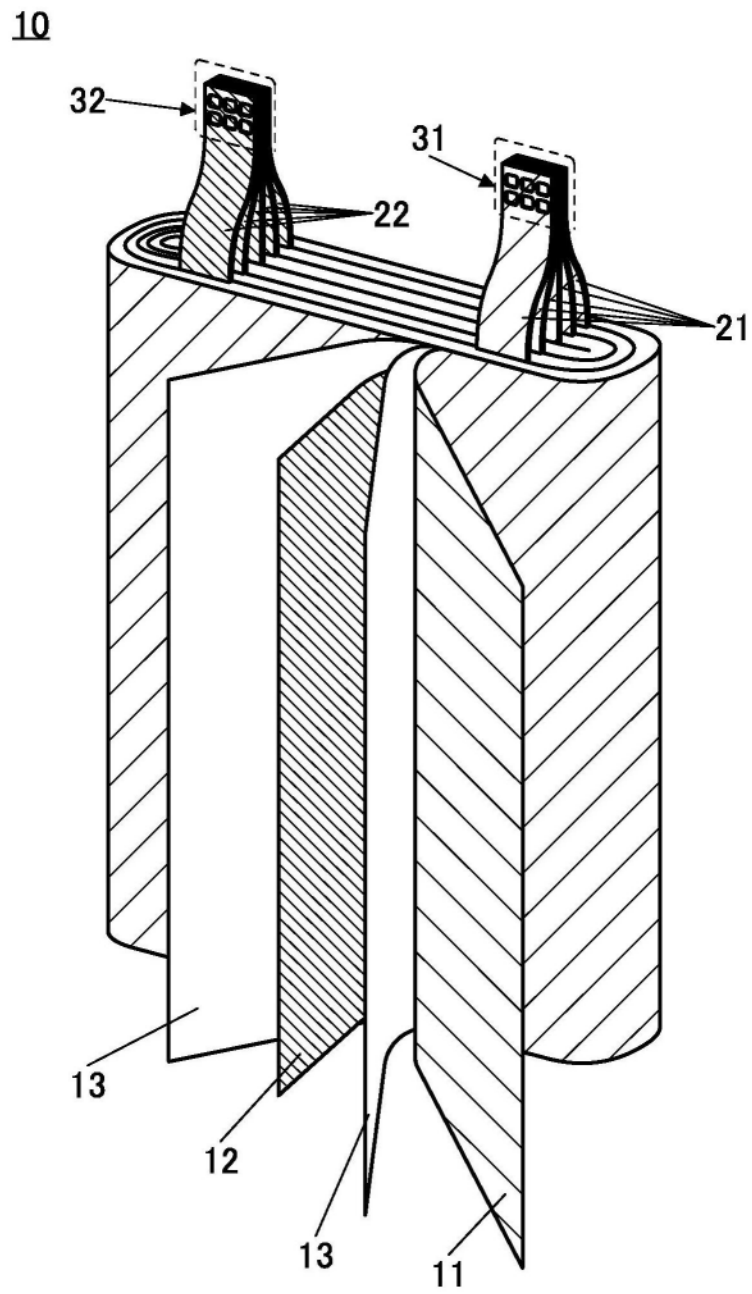
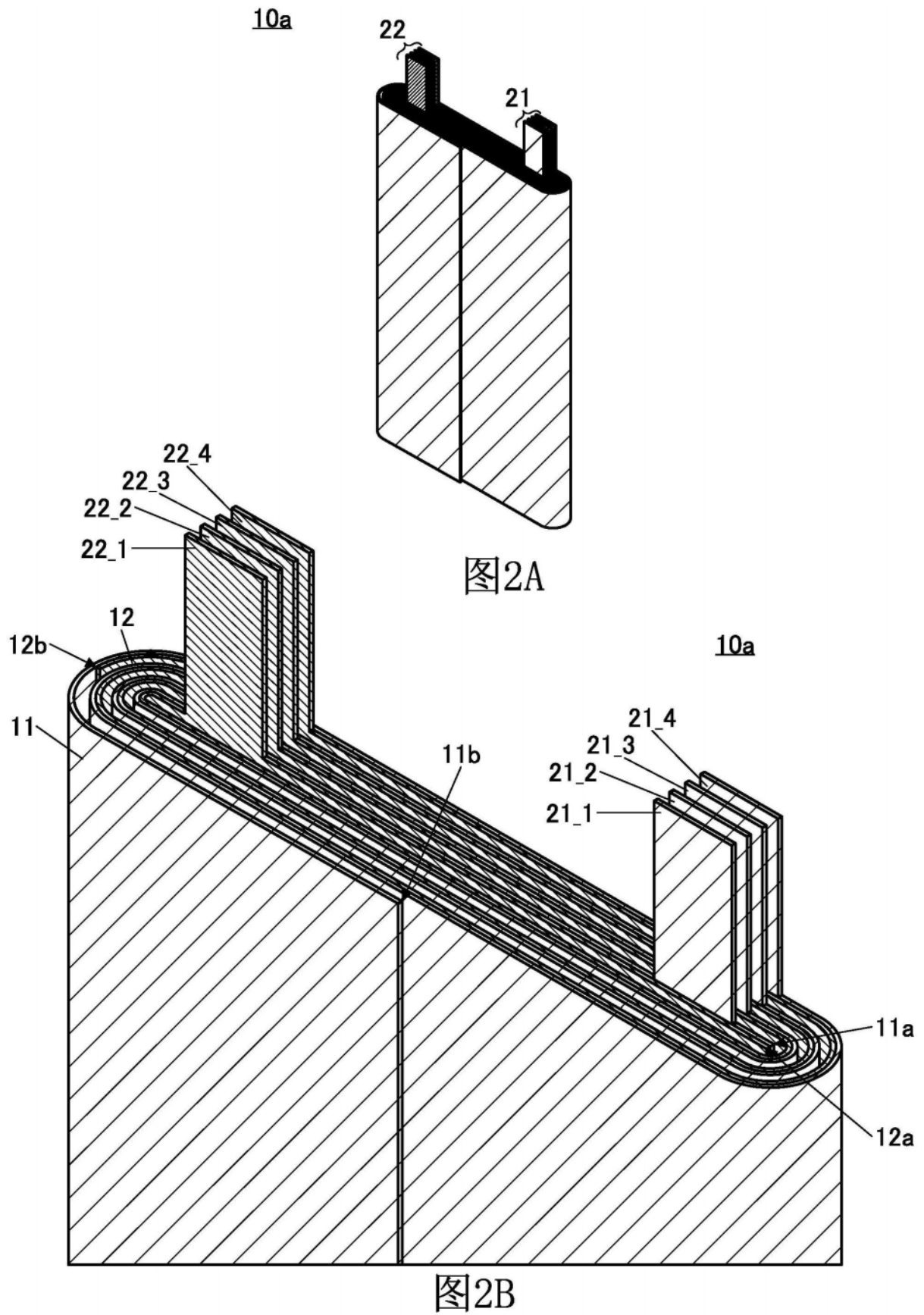


图1



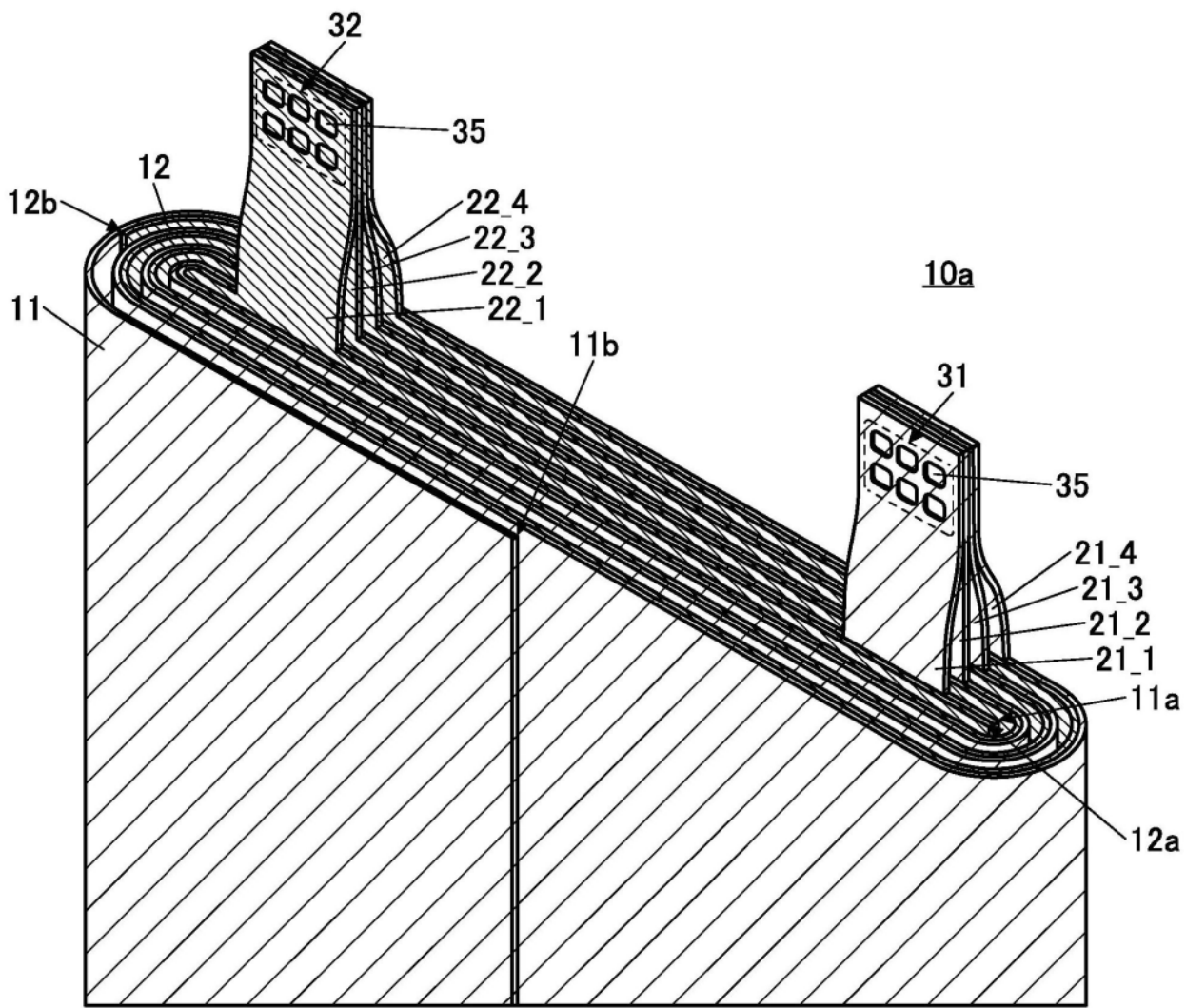


图3

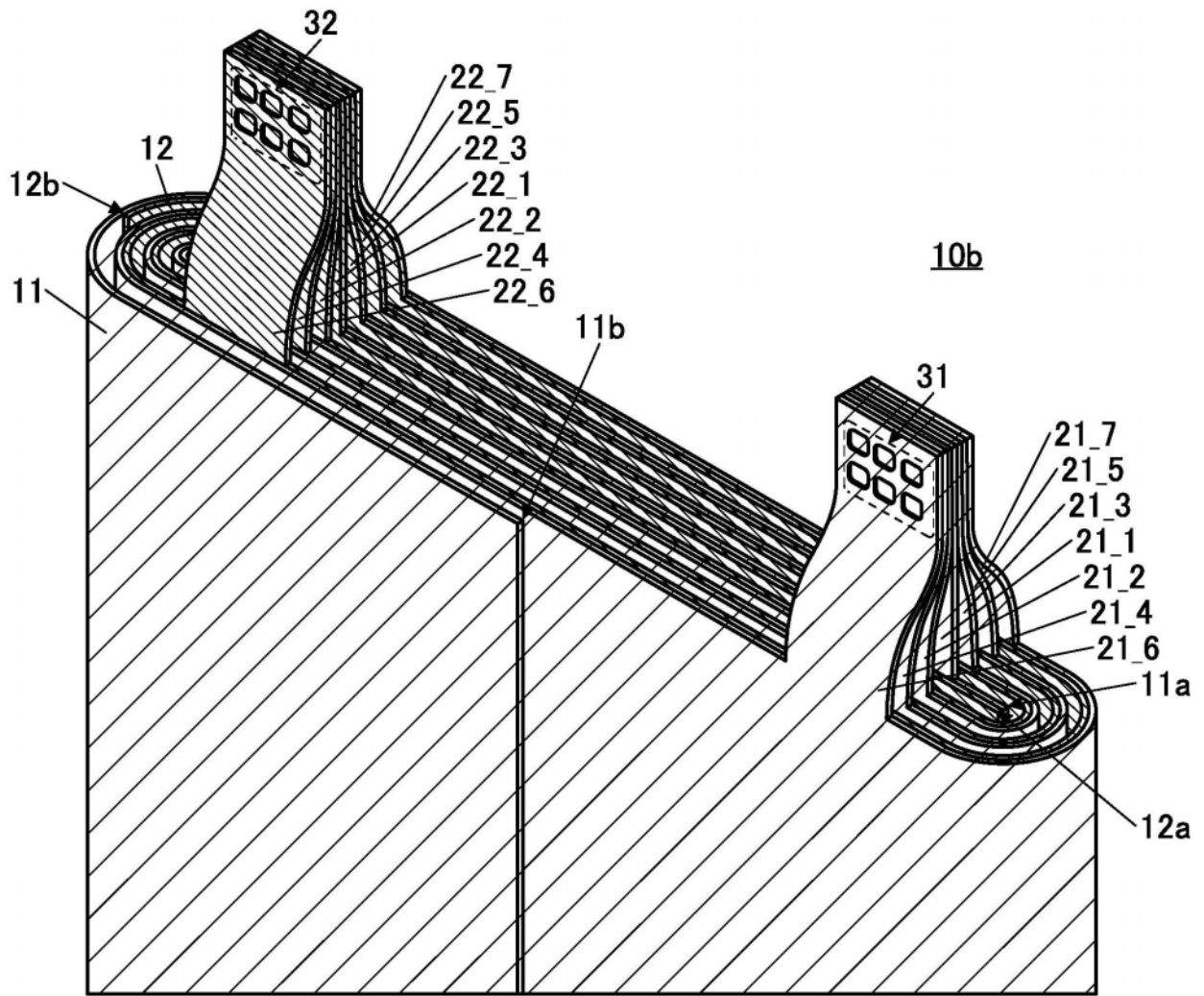


图4

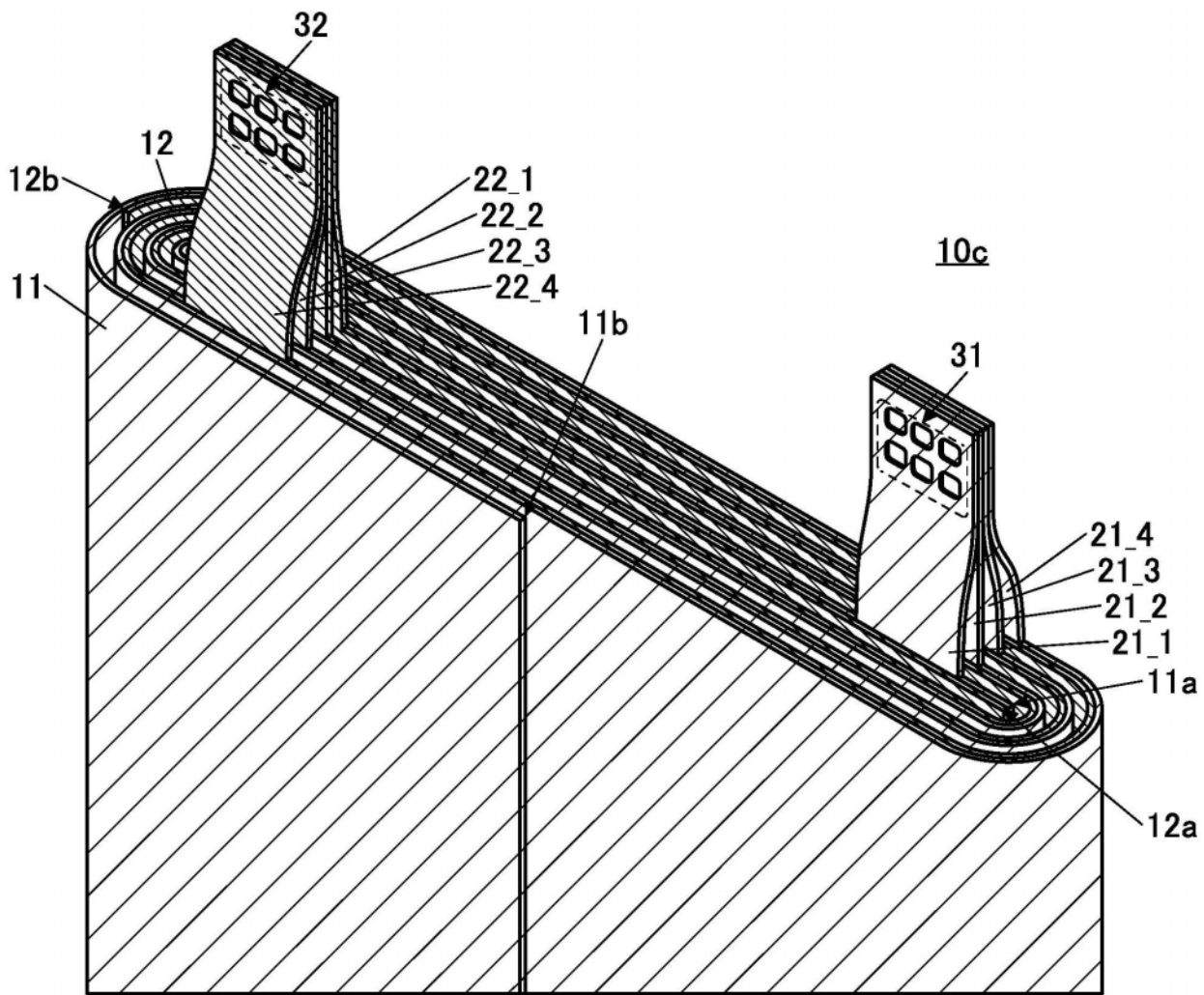


图5

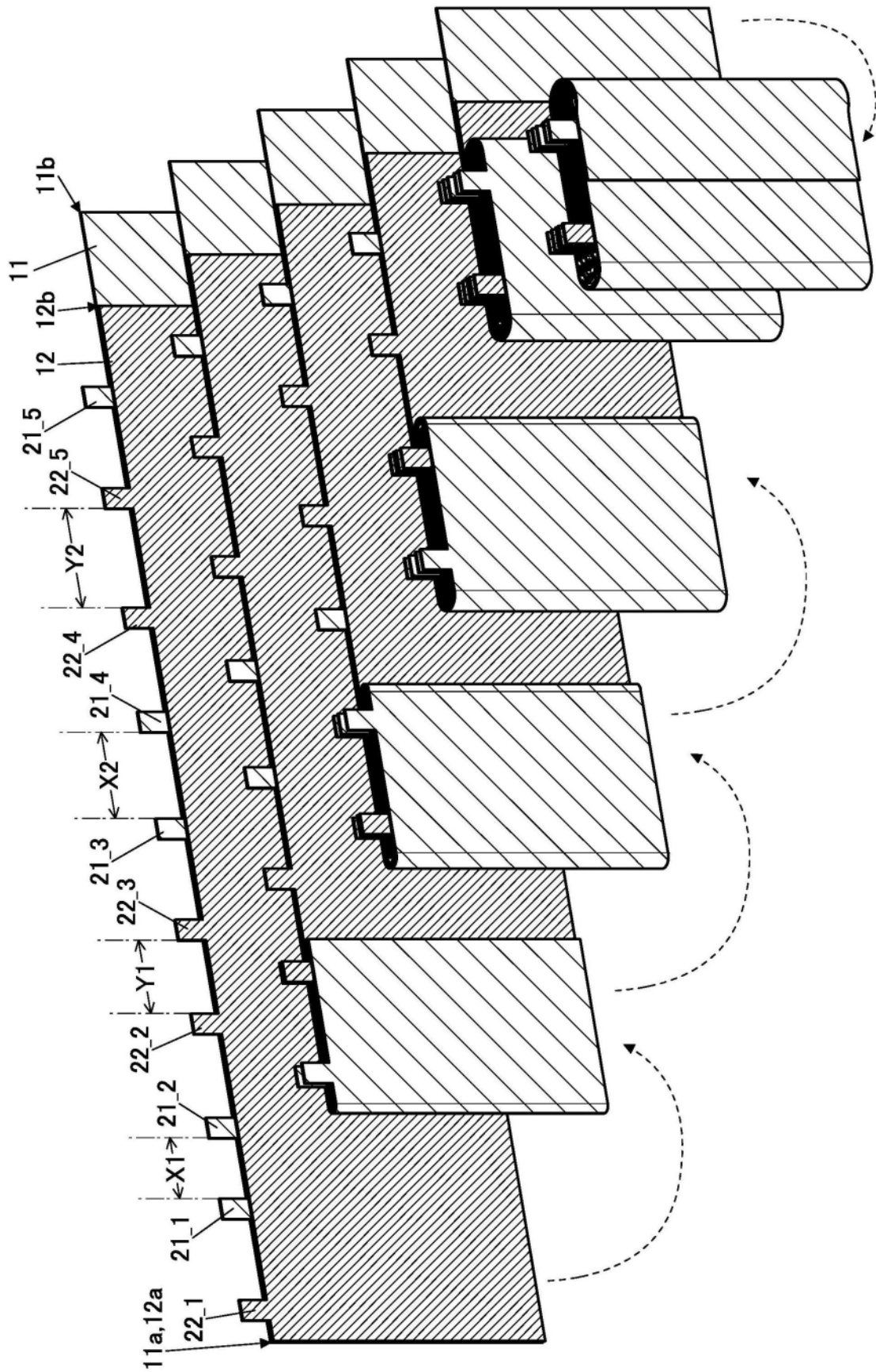


图6

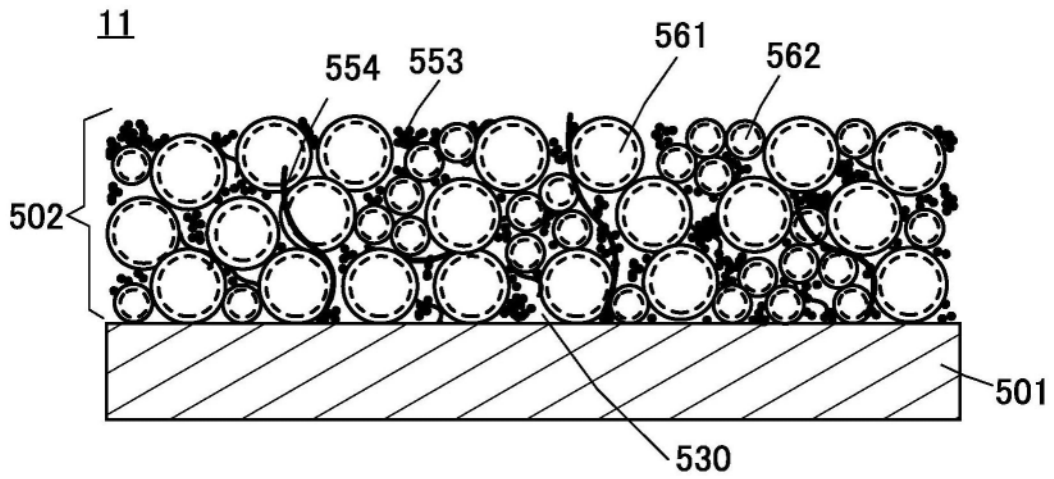


图7A

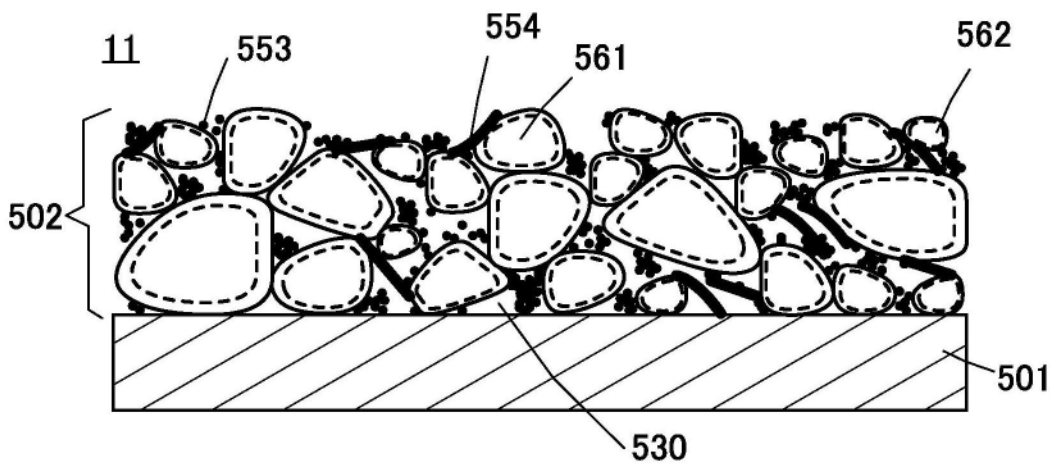


图7B

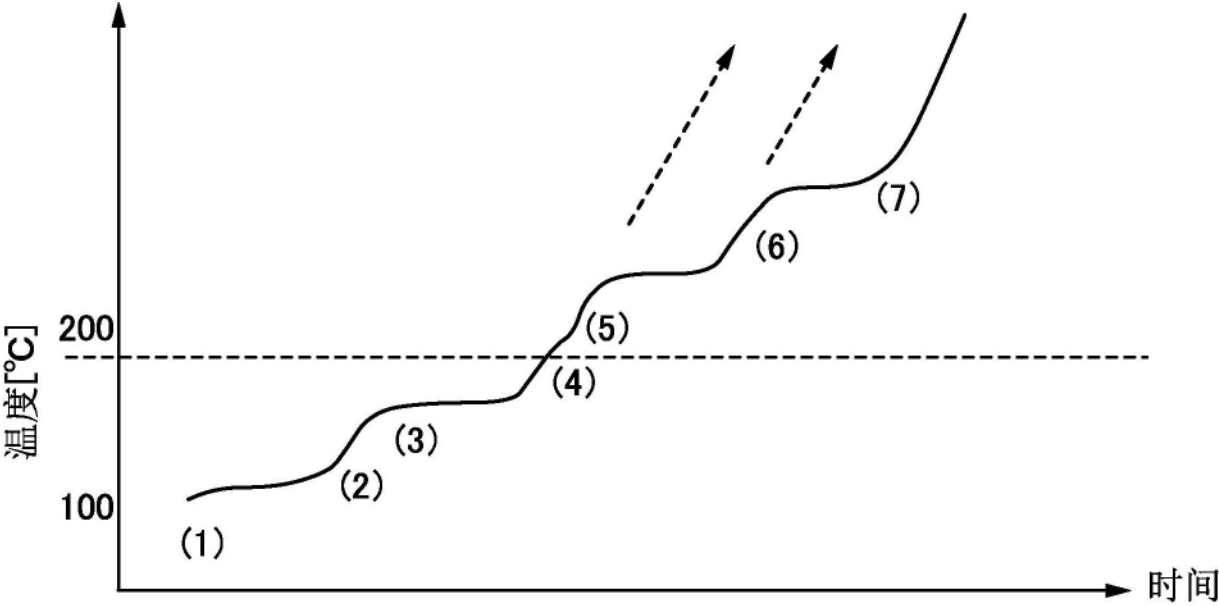


图8A

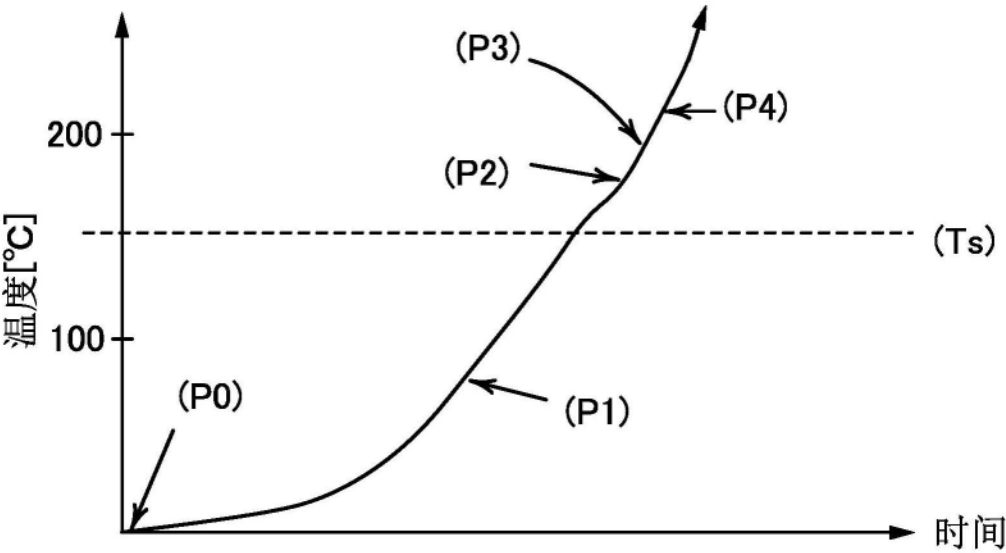


图8B

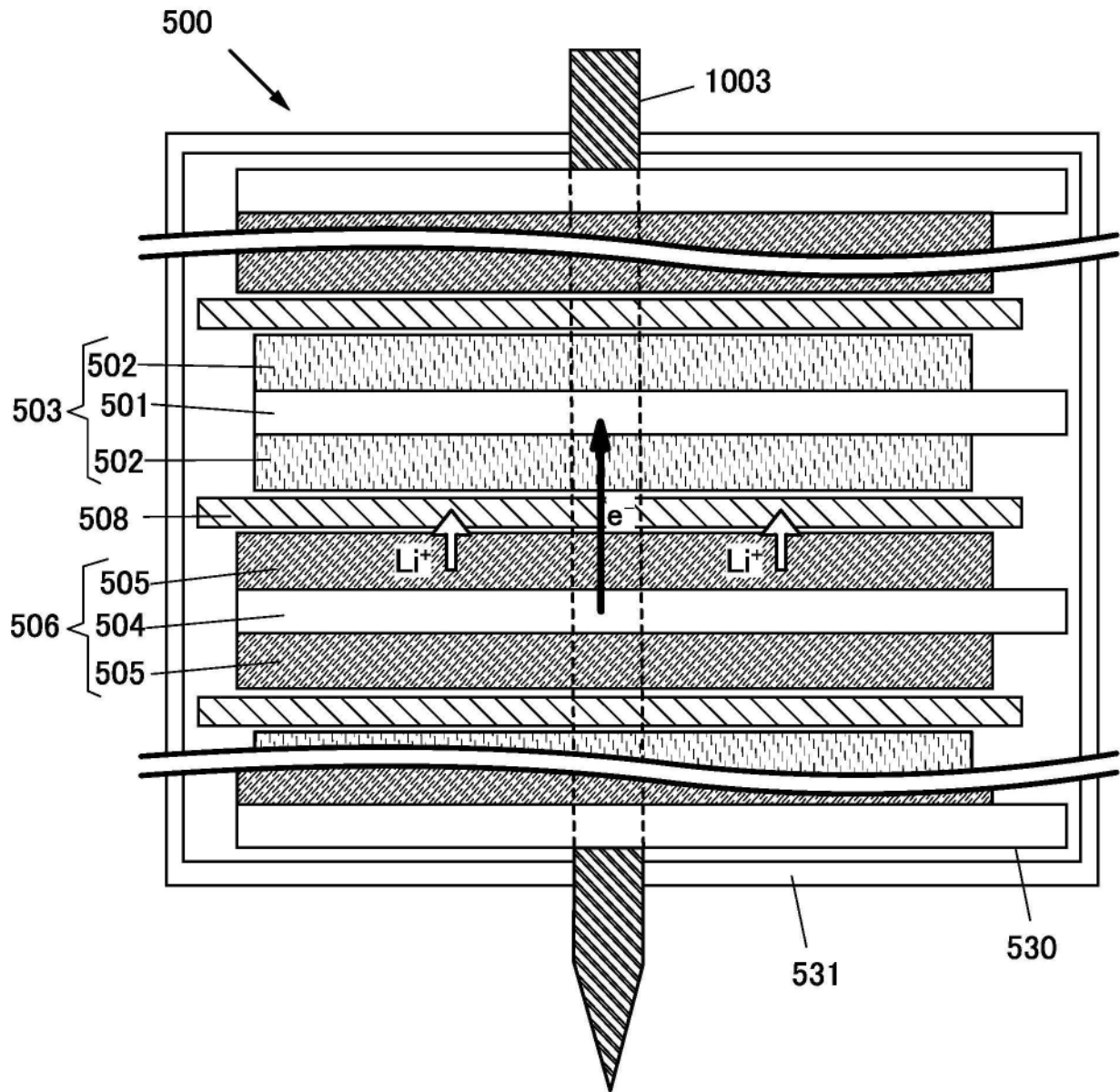


图9A

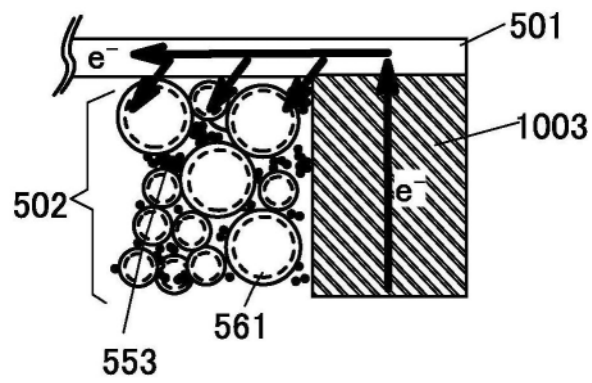


图9B

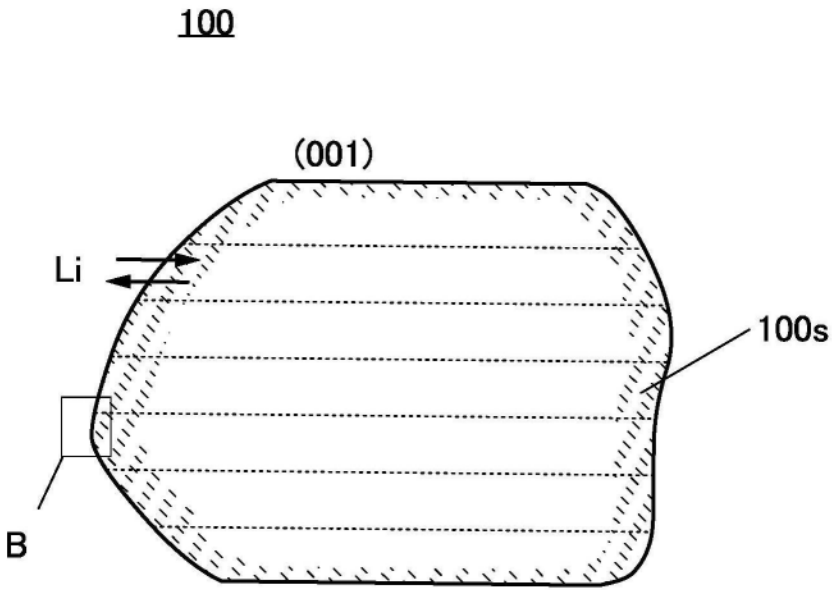


图10A

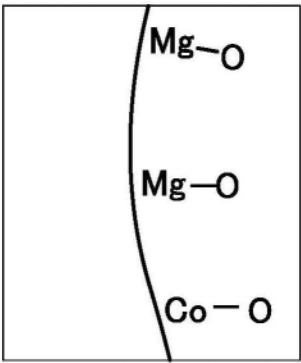


图10B

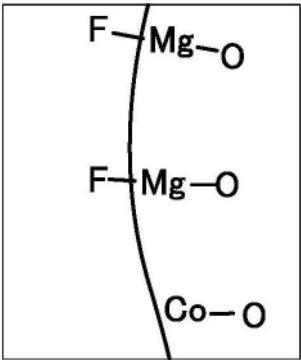


图10C

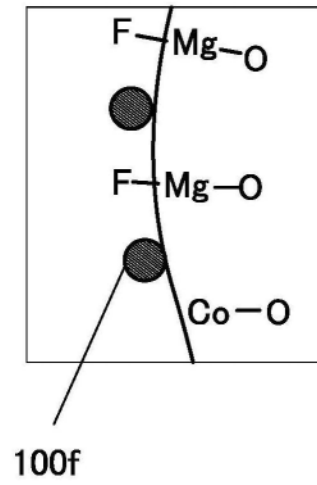


图10D

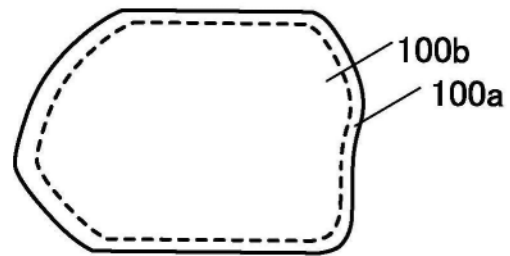


图10E

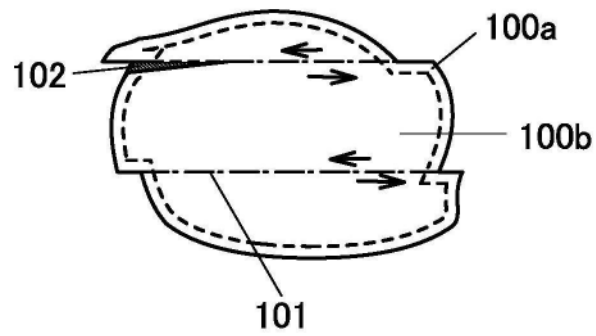


图10F

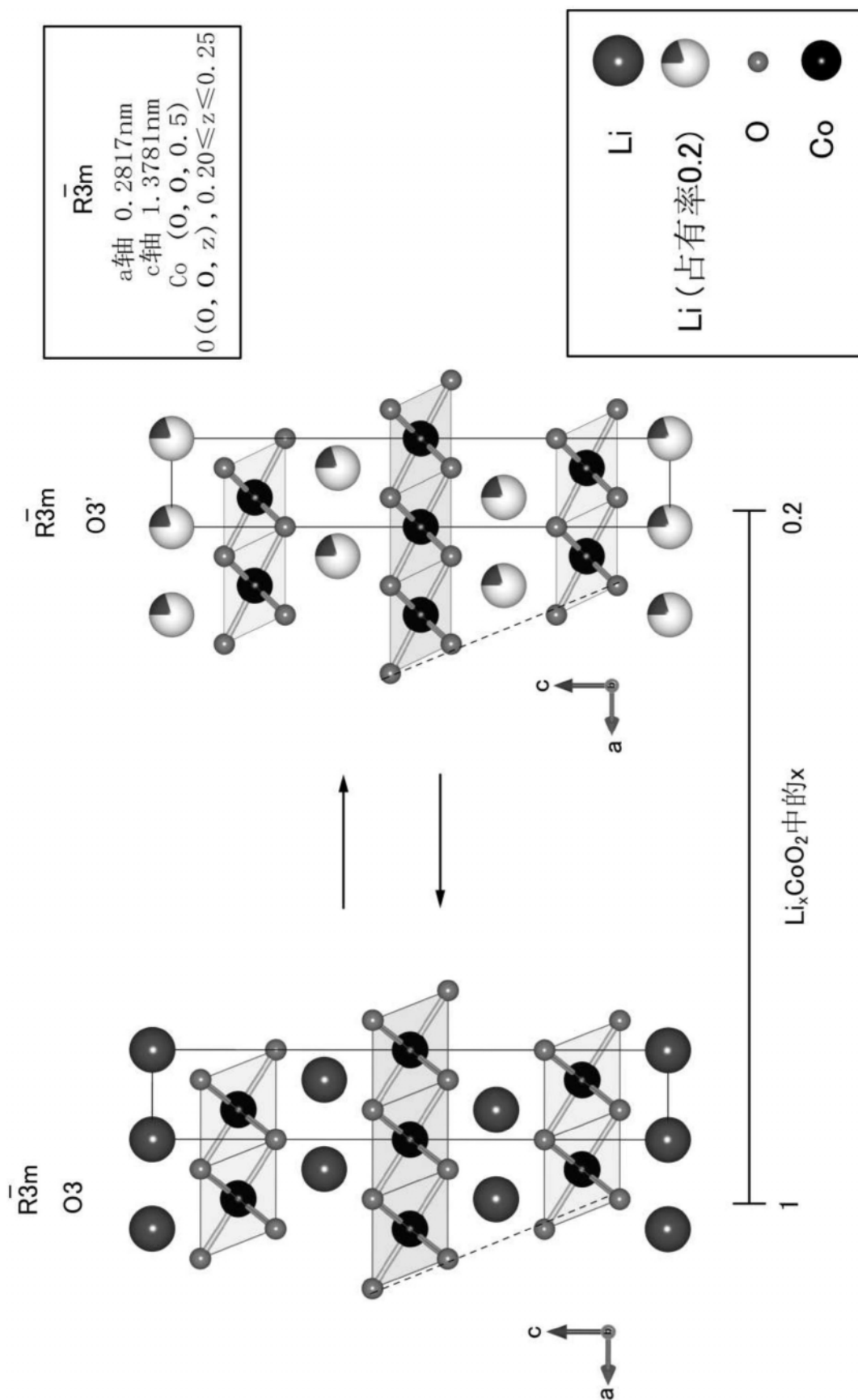


图11

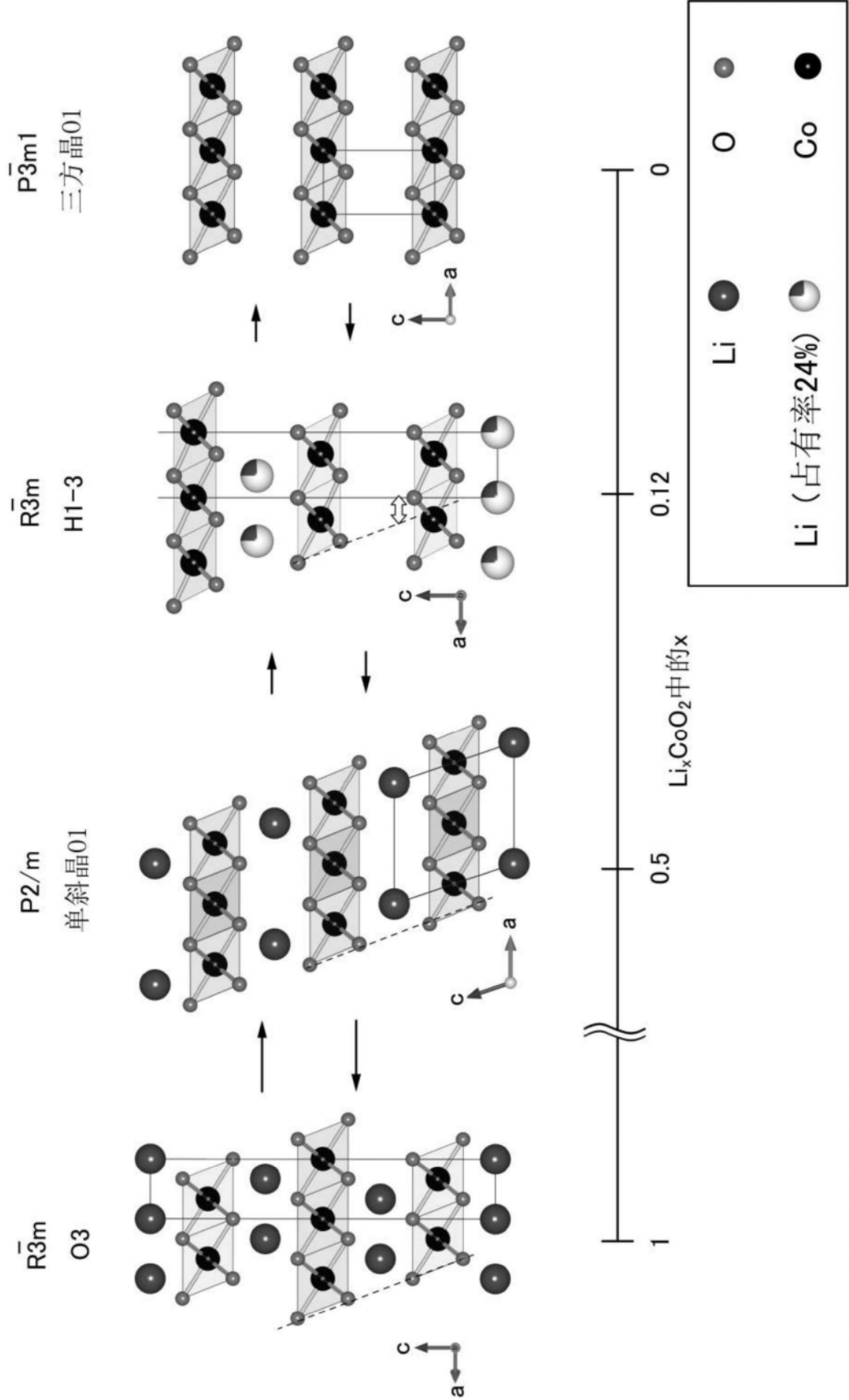


图12

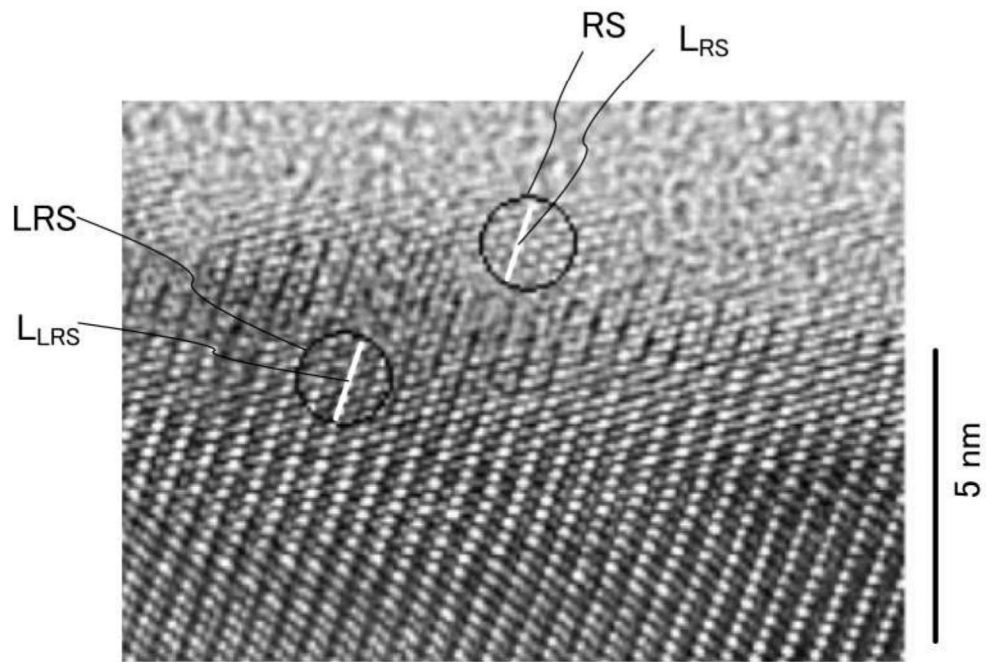


图13

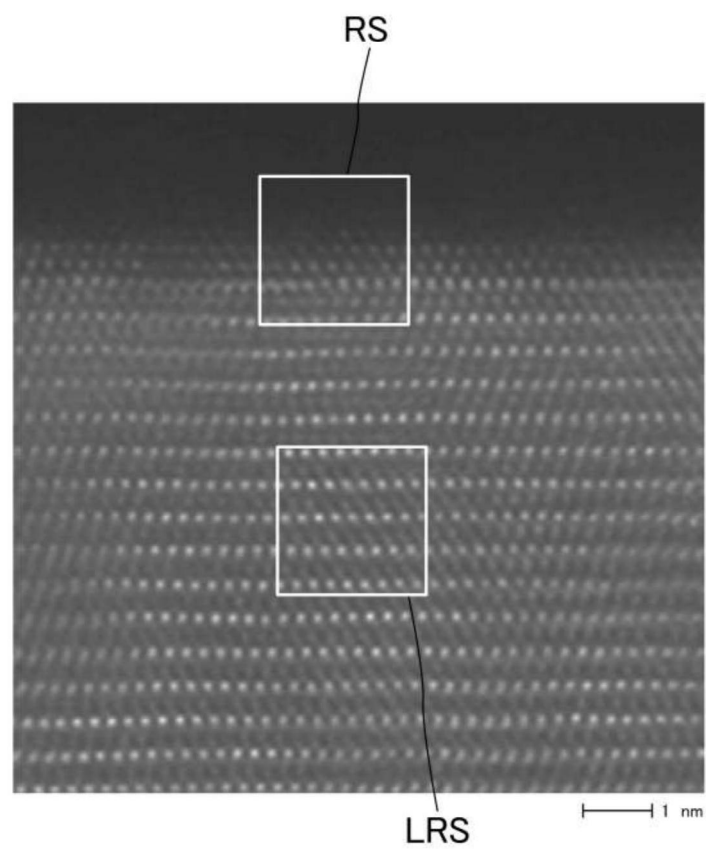
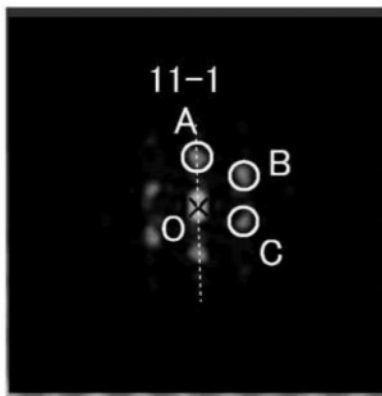


图14A

CoO(48-1719)

OA:(1 1 -1) $\Rightarrow$ d=0.25nm
 OB:(2 0 0) $\Rightarrow$ d=0.21nm
 OC:(1 -1 1) $\Rightarrow$ d=0.25nm
 $\angle$ AOB=54.7°
 $\angle$ BOC=54.8°
 $\angle$ AOC=109.5°
 $\Rightarrow$ [0 1 1]入射

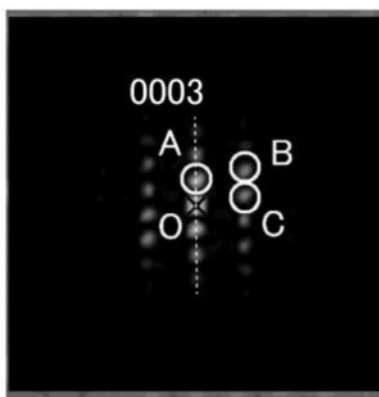


dOA=0.24nm
 dOB=0.21nm
 dOC=0.25nm
 $\angle$ AOB=55.0°
 $\angle$ BOC=54.3°
 $\angle$ AOC=109.3°

图14B

LiCoO₂(50-0653)

OA:(0 0 0 3) $\Rightarrow$ d=0.47nm
 OB:(1 0 -1 4) $\Rightarrow$ d=0.20nm
 OC:(1 0 -1 1) $\Rightarrow$ d=0.24nm
 $\angle$ AOB=55.2°
 $\angle$ BOC=24.9°
 $\angle$ AOC=80.1°
 $\Rightarrow$ [1 -2 1 0]入射



dOA=0.28nm
 dOB=0.20nm
 dOC=0.25nm
 $\angle$ AOB=53.5°
 $\angle$ BOC=24.0°
 $\angle$ AOC=77.5°

图14C

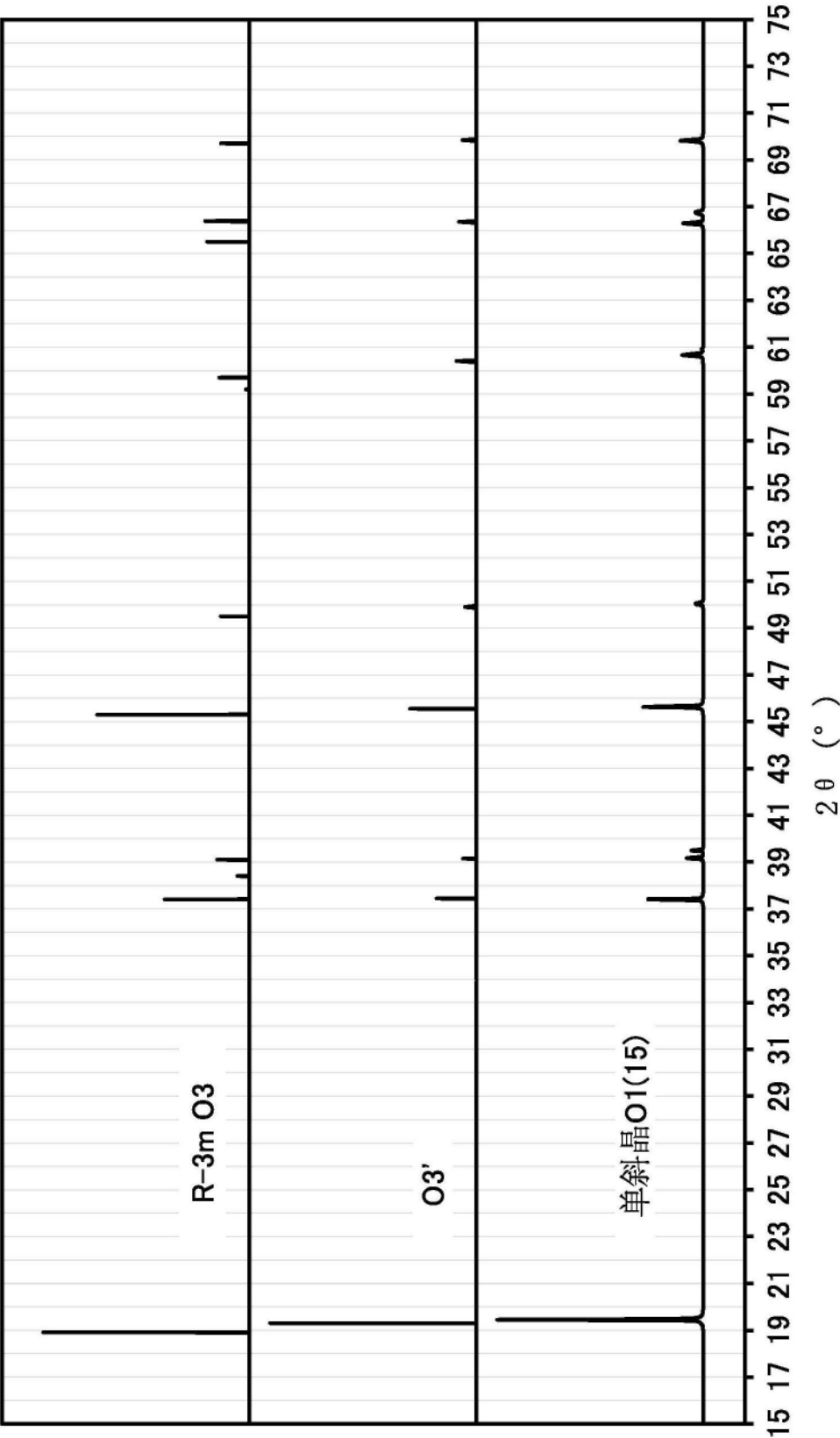


图15

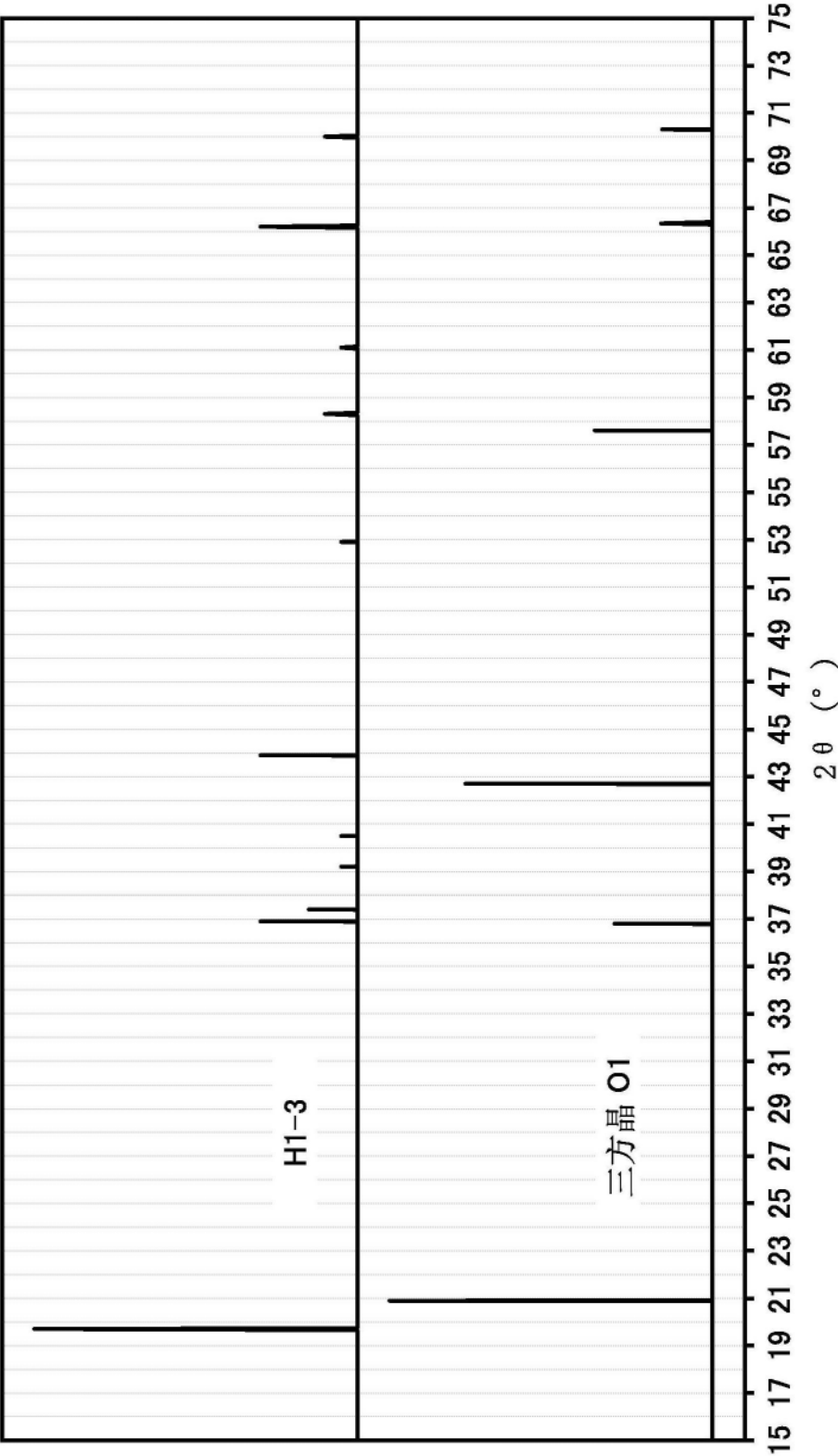


图16

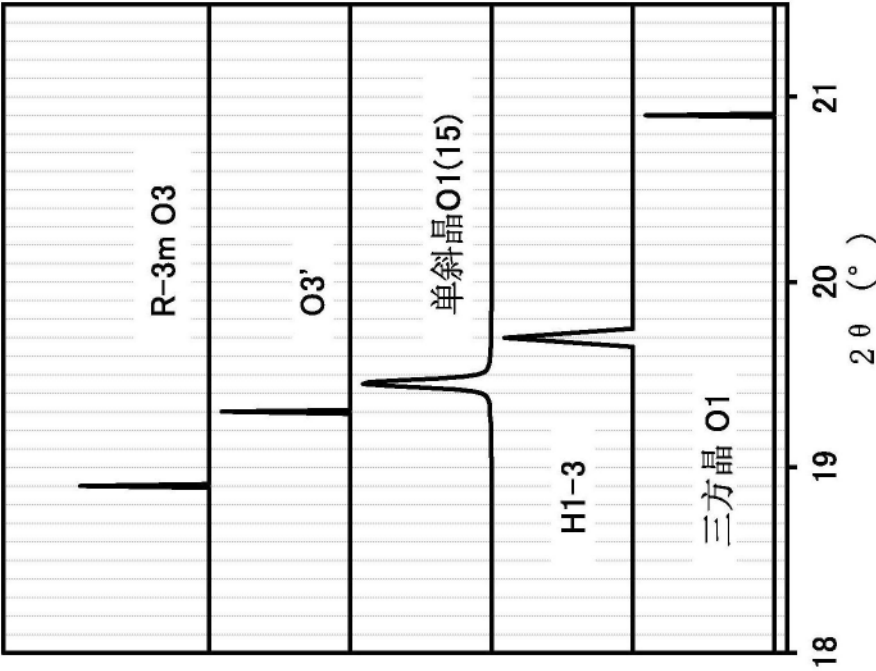


图17A

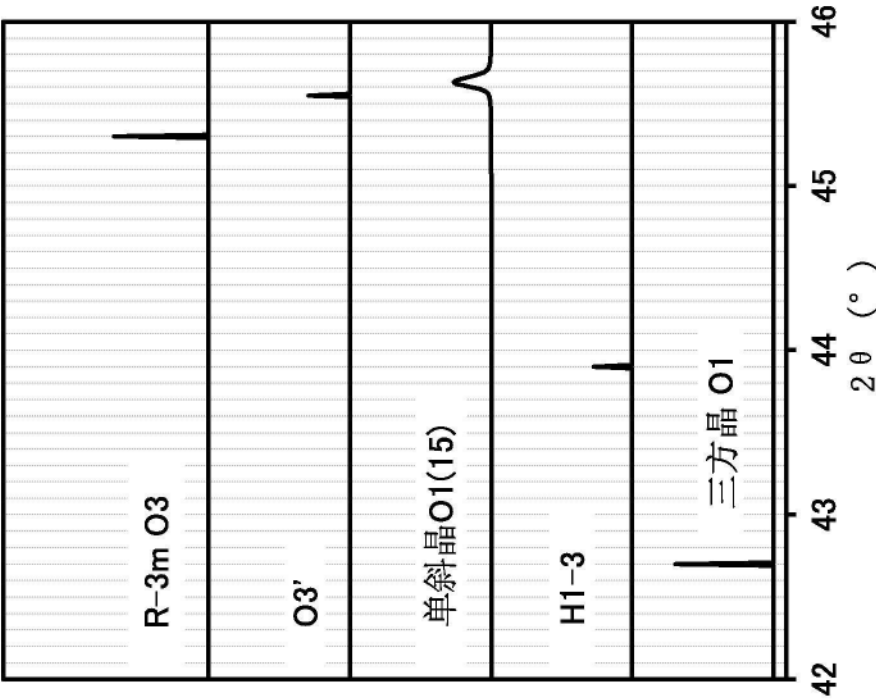


图17B

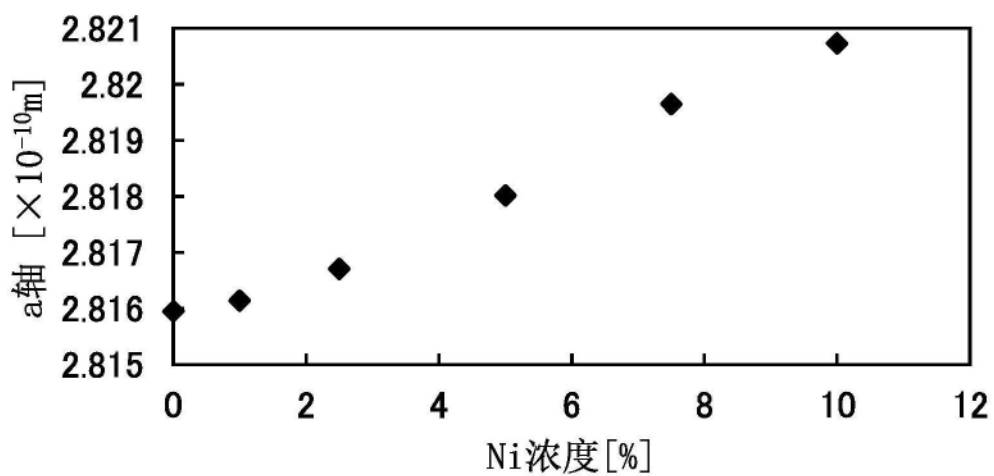


图18A

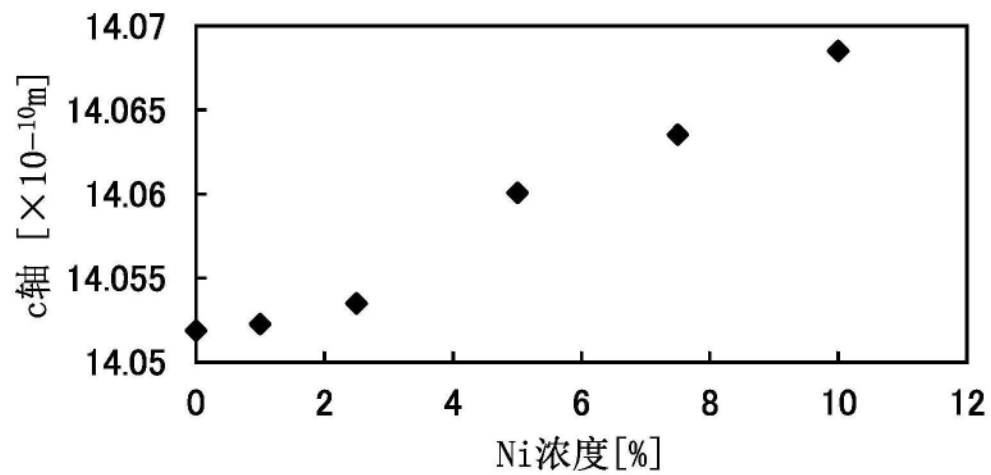


图18B

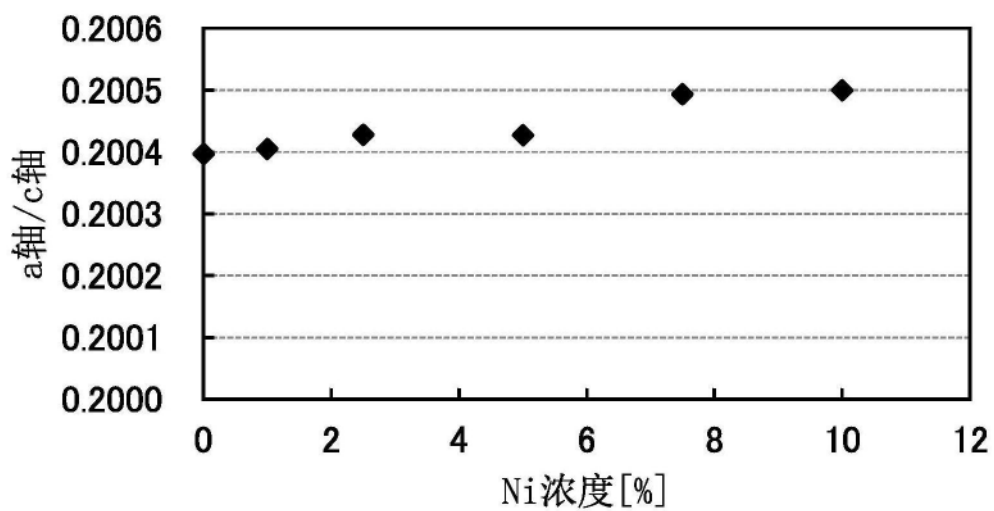


图18C

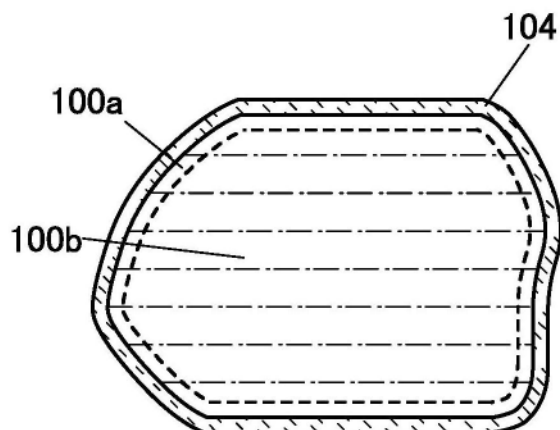
100

图19

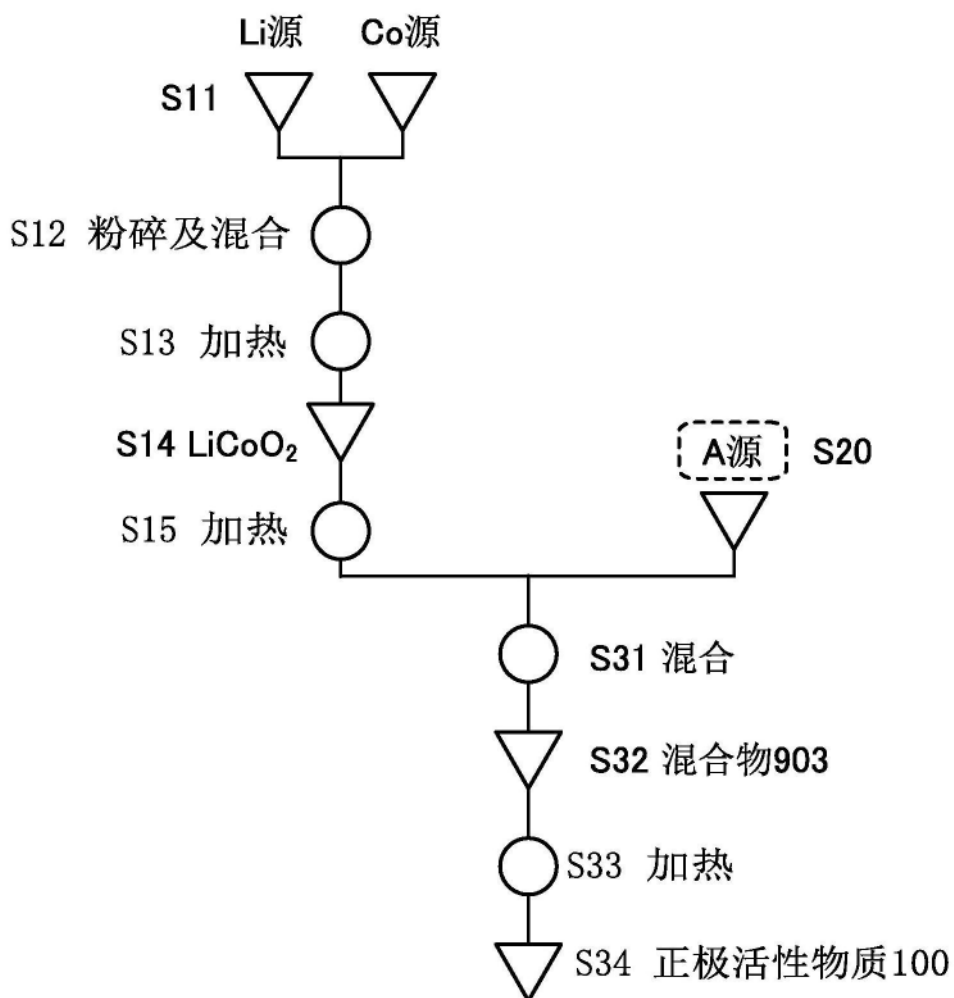


图20A

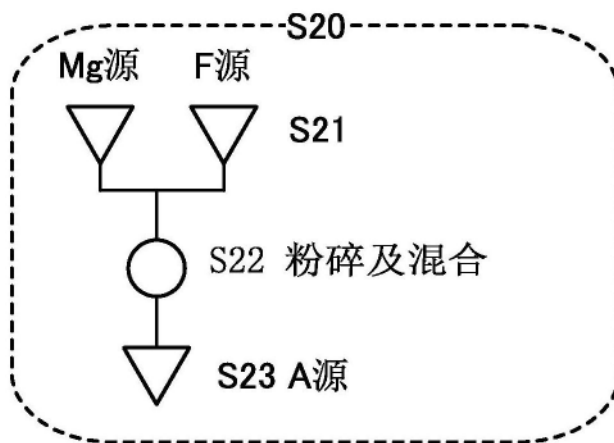


图20B

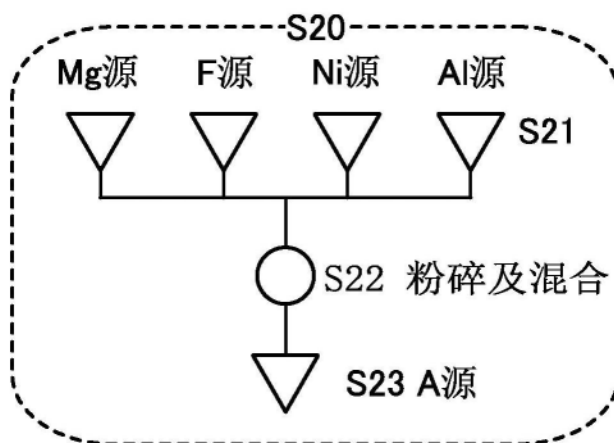


图20C

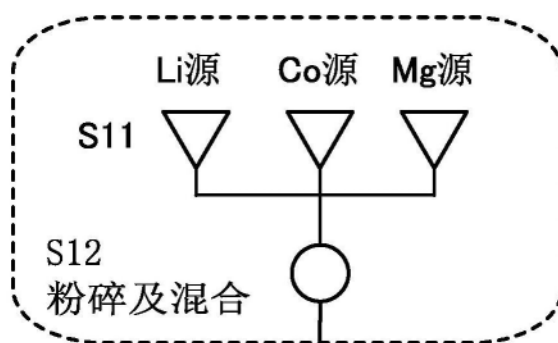


图21A

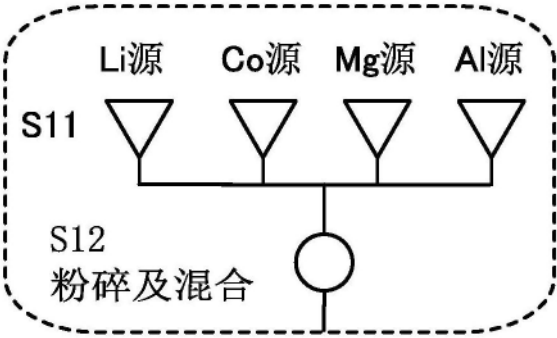


图21B

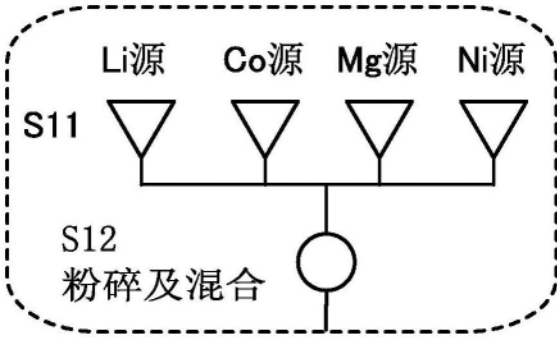


图21C

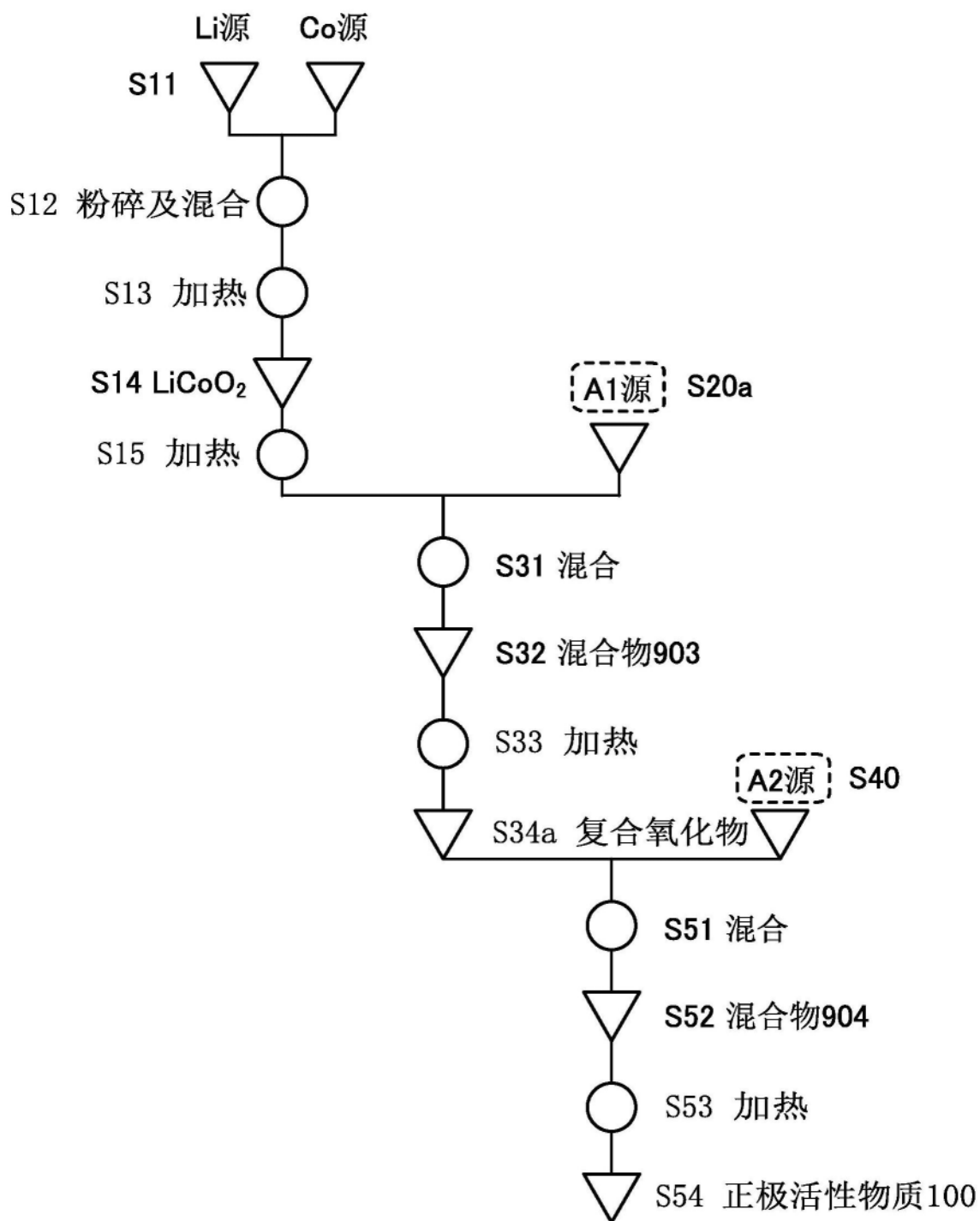


图22

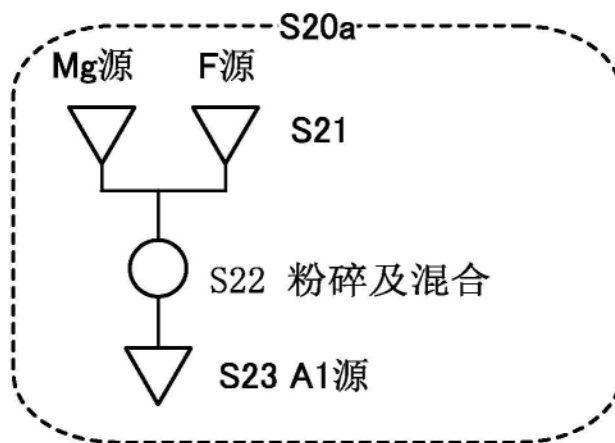


图23A

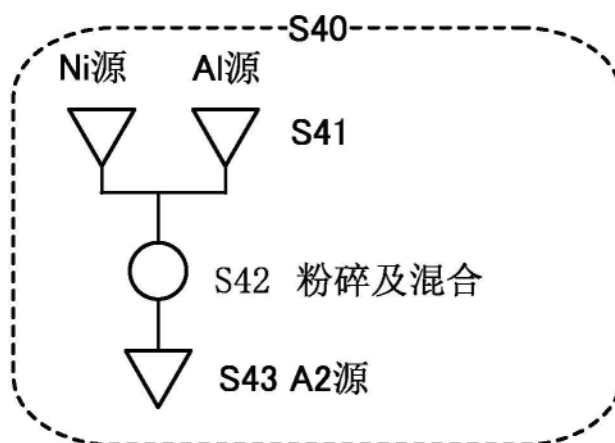


图23B

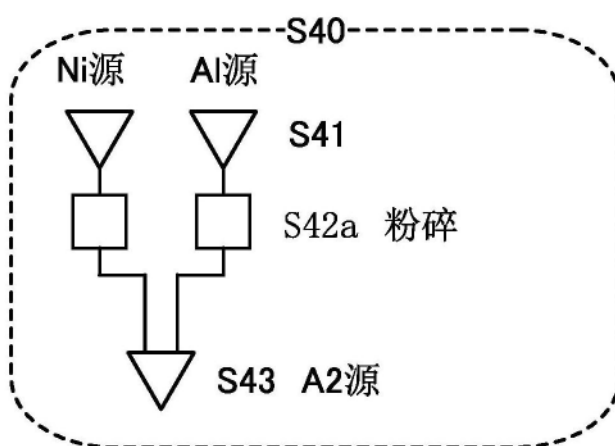


图23C

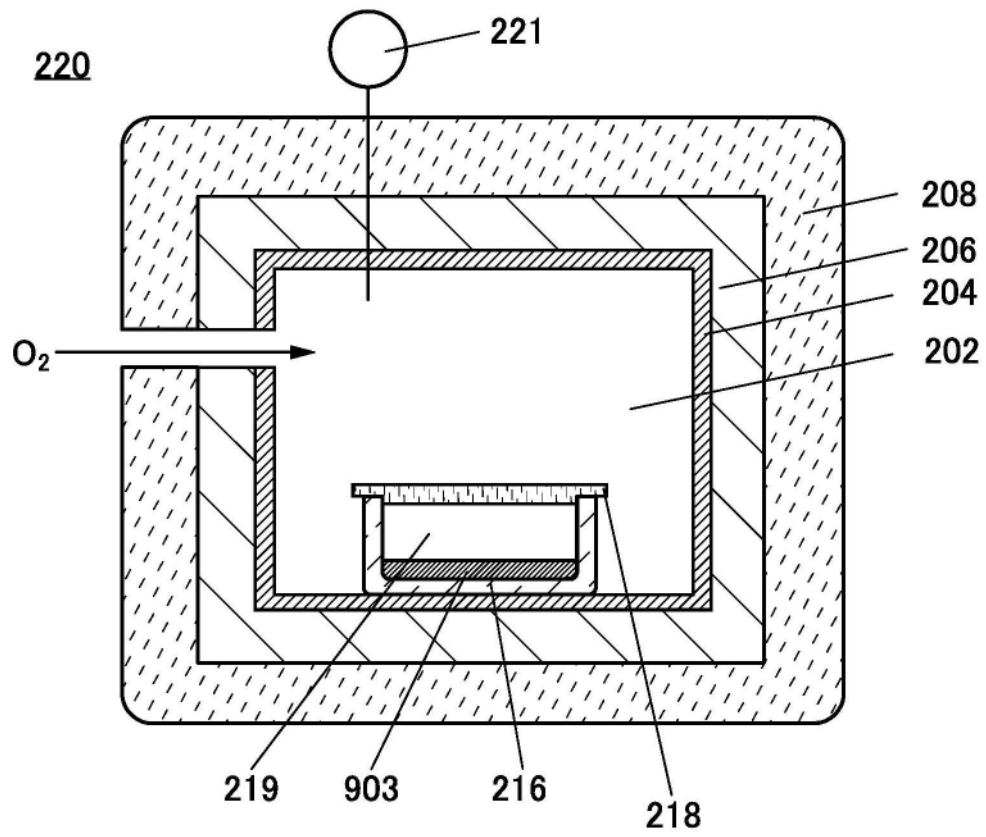


图24

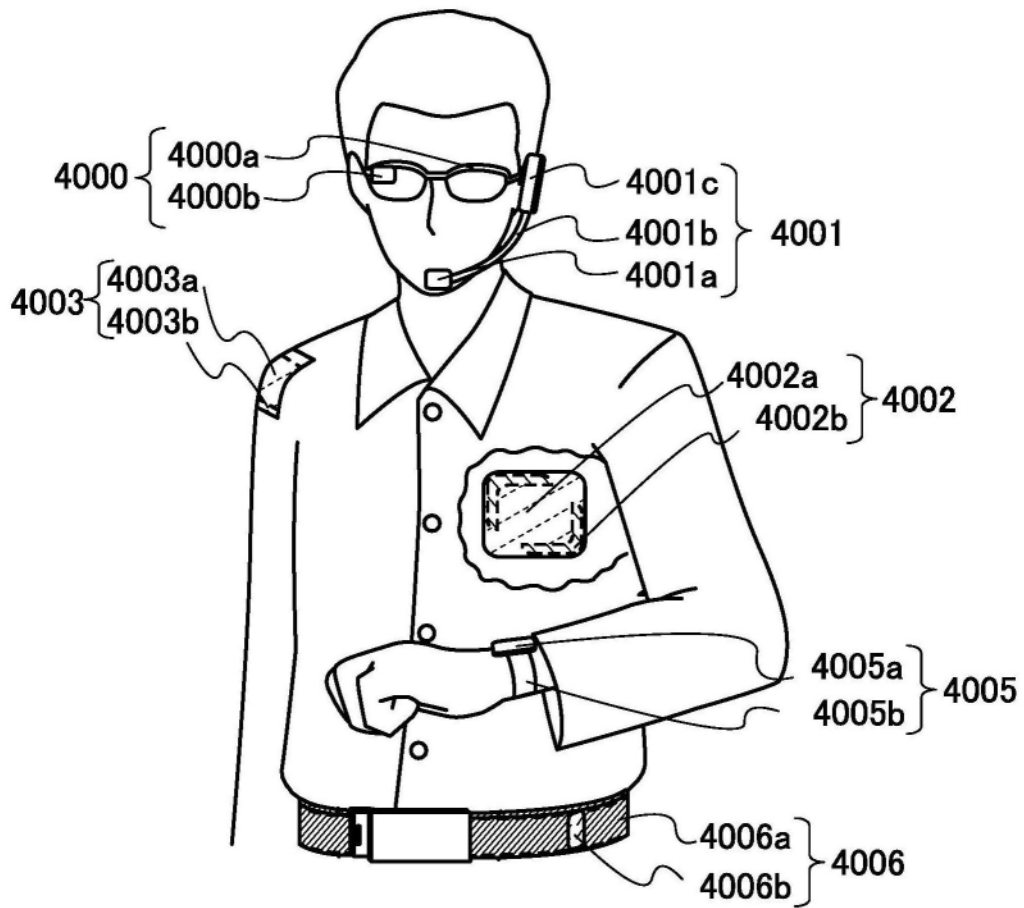


图25A

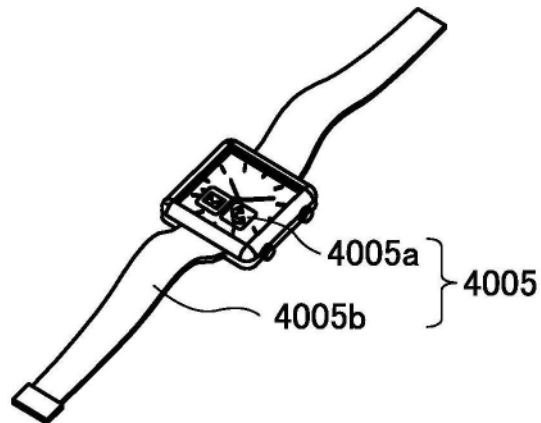


图25B

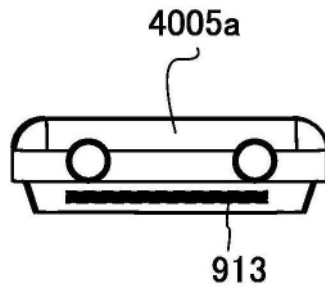


图25C

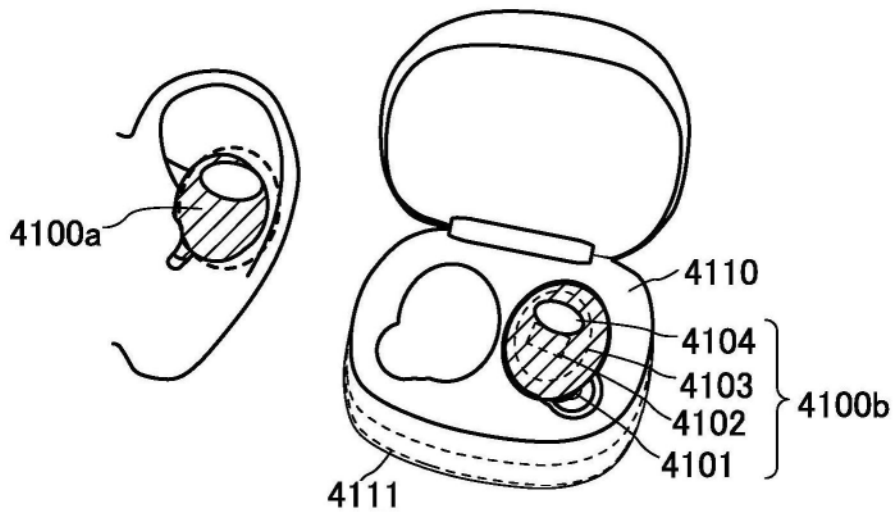


图25D

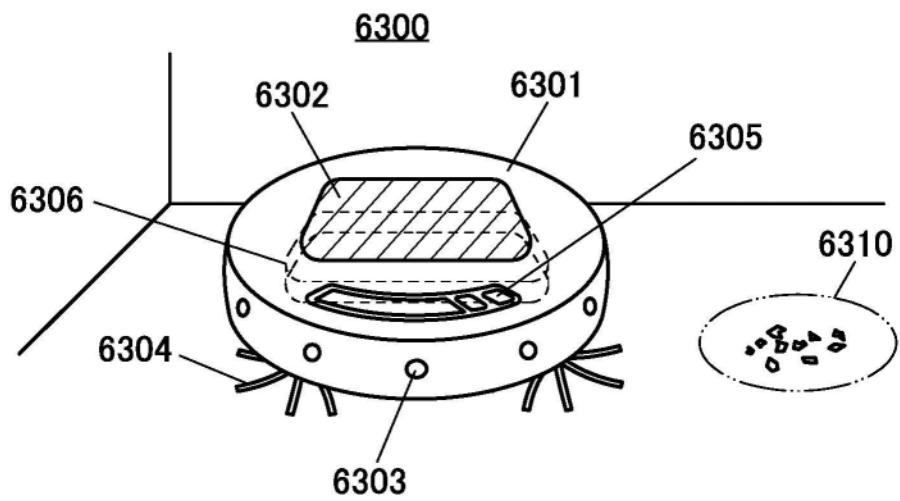


图26A

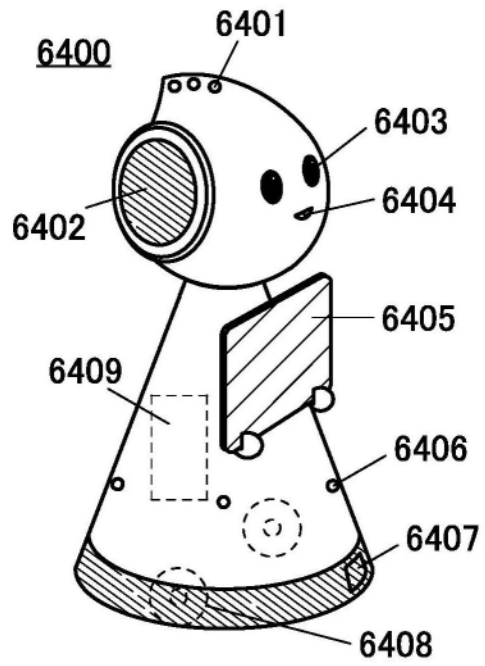


图26B

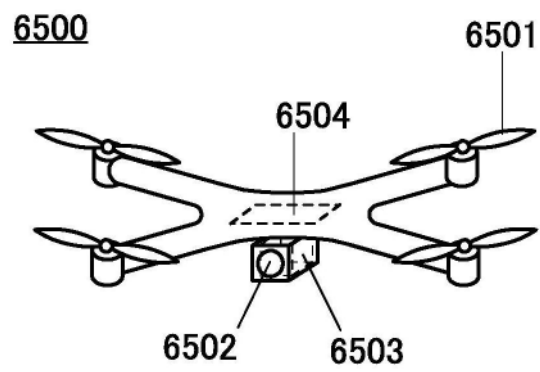


图26C

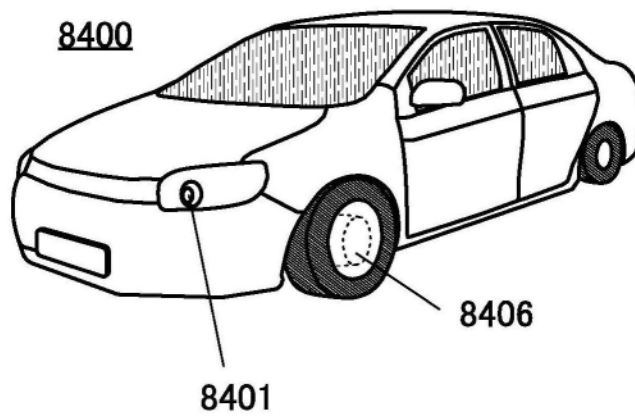


图27A

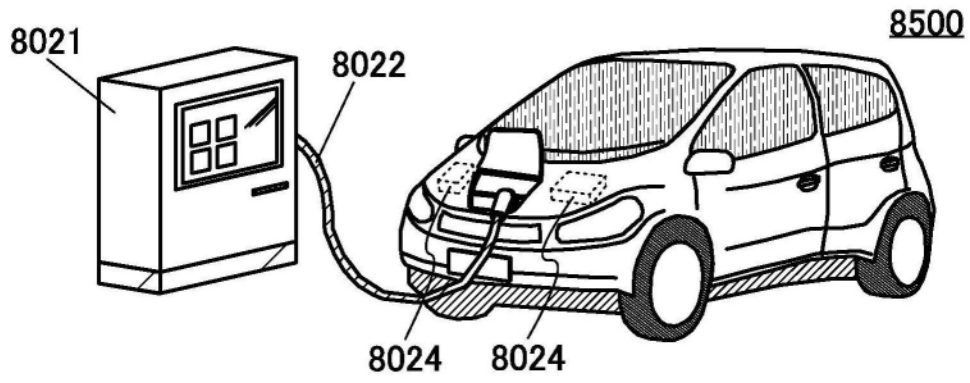


图27B

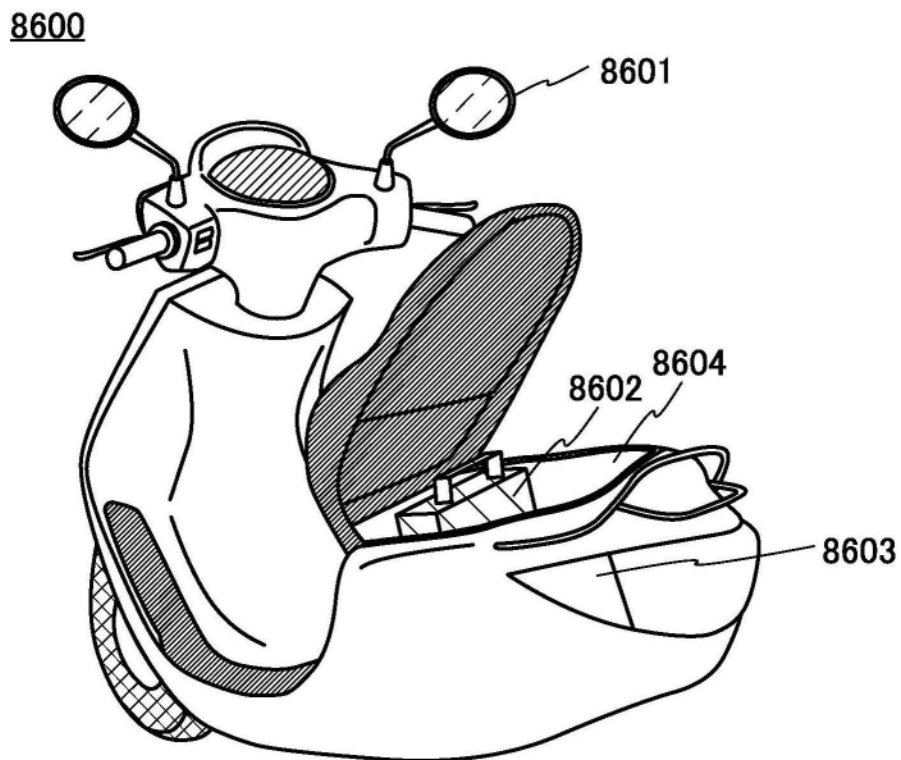


图27C

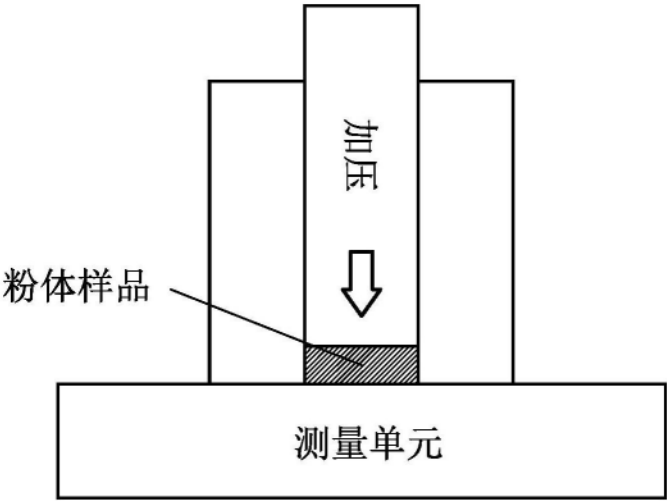


图28A

四探针法

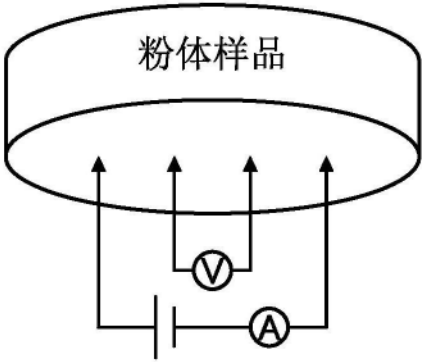


图28B

二端子法

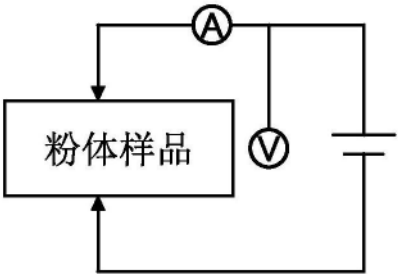


图28C

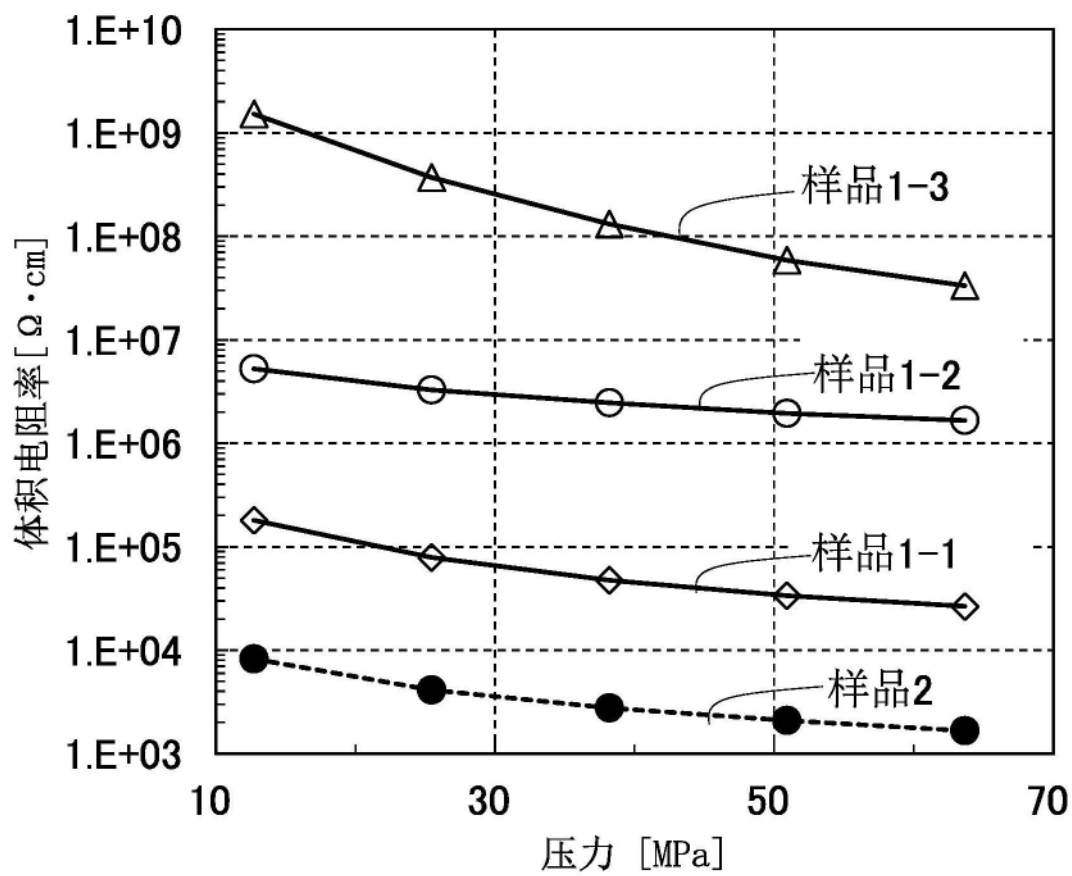


图29

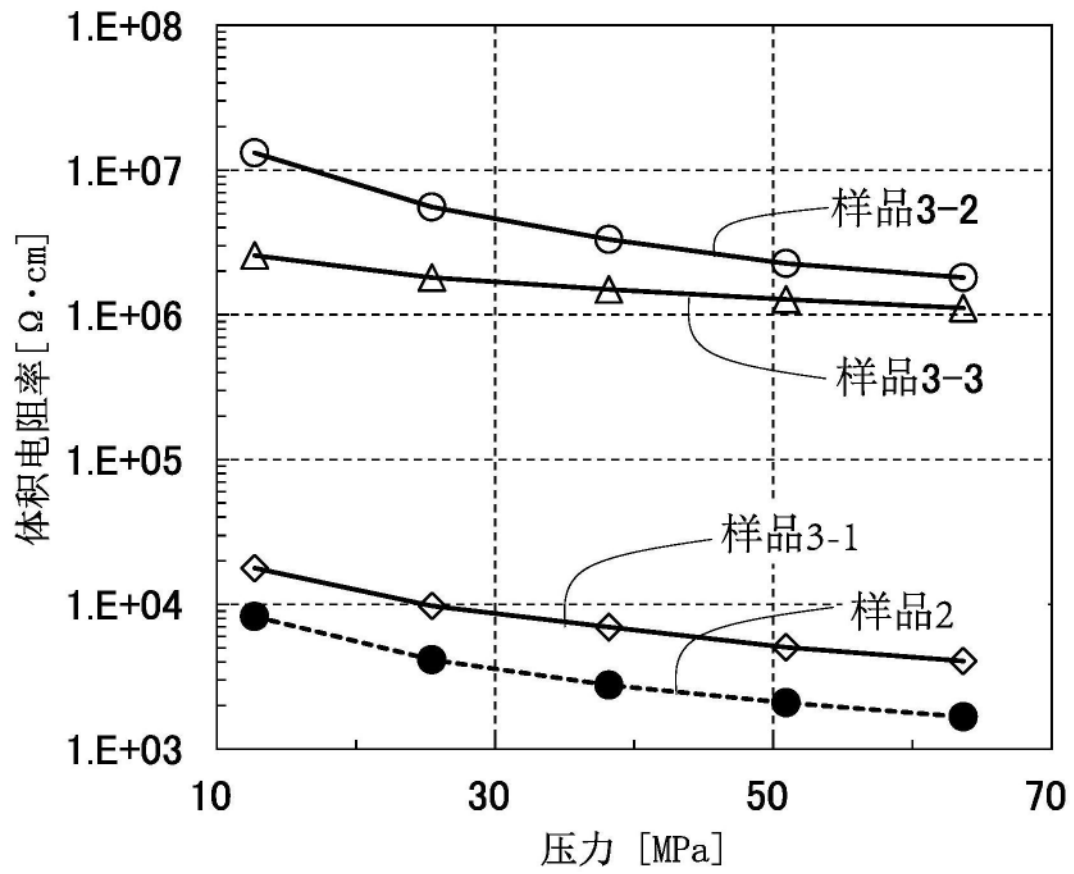


图30