(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117795731 A
(43)申请公布日 2024.03.29

(21)申请号 202280054033.7
(22)申请日 2022.07.26
(30)优先权数据
2021-130258 2021.08.06 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.02.02
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2022/056865 2022.07.26
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/012579 JA 2023.02.09
(71)申请人 株式会社半导体能源研究所
地址 日本神奈川
(72)发明人 岛田知弥 门马洋平 吉富修平 田中文子 栗城和贵
(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 刘强
(51)Int.Cl.
H01M 10/0569(2010.01)
H01M 4/131(2010.01)
H01M 4/133(2010.01)
H01M 4/525(2010.01)
H01M 4/587(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)

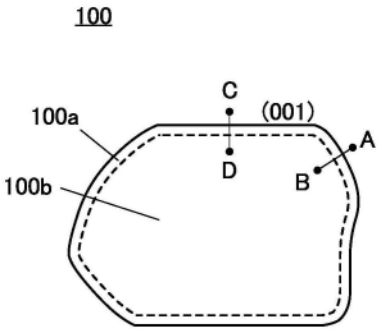
权利要求书2页 说明书67页 附图48页

(54)发明名称

锂离子电池

(57)摘要

提供一种在冰点以下也具有良好的放电特性的锂离子电池。在25℃环境下直到成为4.5V的电压为止以0.1C(注意,1C＝200mA/g)的充电速率对包括包含正极活性物质的正极、电解质及包含碳材料的负极活性物质的负极的锂离子电池进行恒流充电,直到电流值成为0.01C为止以4.5V进行恒压充电,然后在-40℃环境下直到成为2.5V的电压为止以0.1C的放电速率进行恒流放电,由此求出的放电容量的值与通过下述步骤求出的放电容量的值相比为50%以上,即在25℃环境下直到成为4.5V的电压为止以0.1C(注意,1C＝200mA/g)的充电速率对上述锂离子电池进行恒流充电,直到电流值成为0.01C为止以4.5V进行恒压充电,然后在25℃环境下直到成为2.5V的电压为止以0.1C的放电速率进行恒流放电。



CN 117795731 A

1.一种锂离子电池,包括:

包含正极活性物质的正极;

电解质;以及

包含碳材料的负极活性物质的负极,

其中,所述电解质包含碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯及碳酸二甲酯,在所述碳酸乙烯酯、所述碳酸甲乙酯及所述碳酸二甲酯的总含量为100vol%时,所述碳酸乙烯酯、所述碳酸甲乙酯及所述碳酸二甲酯的体积比为x:y:100-x-y(注意,5≤x≤35且0<y<65),

并且,在25℃环境下直到成为4.5V的电压为止以0.1C(注意,1C=200mA/g)的充电速率对所述锂离子电池进行恒流充电,直到电流值成为0.01C为止以4.5V进行恒压充电,然后在-40℃环境下直到成为2.5V的电压为止以0.1C的放电速率进行恒流放电,由此求出的放电容量的值与通过下述步骤求出的放电容量的值相比为50%以上,即在25℃环境下直到成为4.5V的电压为止以0.1C(注意,1C=200mA/g)的充电速率对所述锂离子电池进行恒流充电,直到电流值成为0.01C为止以4.5V进行恒压充电,然后在25℃环境下直到成为2.5V的电压为止以0.1C的放电速率进行恒流放电。

2.根据权利要求1所述的锂离子电池,

其中所述碳材料为石墨。

3.一种锂离子电池,包括:

包含正极活性物质的正极;

电解质;以及

负极,

其中,至少在-40℃以上且25℃以下的温度范围内可以工作。

4.一种锂离子电池,包括:

包含正极活性物质的正极;

电解质;以及

负极,

其中,将所述正极活性物质用作正极,

使用包含碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯及碳酸二甲酯且在所述碳酸乙烯酯、所述碳酸甲乙酯及所述碳酸二甲酯的总含量为100vol%时所述碳酸乙烯酯、所述碳酸甲乙酯及所述碳酸二甲酯的体积比为x:y:100-x-y(注意,5≤x≤35且0<y<65)的电解质,

将锂金属用作负极,由此得到测试用电池,

并且,在25℃环境下直到成为4.6V的电压为止以0.1C(注意,1C=200mA/g)的充电速率对所述测试用电池进行恒流充电,直到电流值成为0.01C为止以4.6V进行恒压充电,然后在-40℃环境下直到成为2.5V的电压为止以0.1C的放电速率进行恒流放电,由此求出的放电容量的值与通过下述步骤求出的放电容量的值相比为50%以上,即在25℃环境下直到成为4.6V的电压为止以0.1C(注意,1C=200mA/g)的充电速率对所述测试用电池进行恒流充电,直到电流值成为0.01C为止以4.6V进行恒压充电,然后在25℃环境下直到成为2.5V的电压为止以0.1C的放电速率进行恒流放电。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的锂离子电池,

其中所述正极活性物质包含由Li_xCoO_2(注意,0<x≤1)表示的钴酸锂,

在所述Li_xCoO_2中的x为1时,具有属于空间群R-3m的层状岩盐型晶体结构,

并且在所述Li_xCoO_2中的x大于0.1且为0.24以下的充电状态下,具有空间群P2/m、晶格常数a＝4.88±0.01(×10^{-1}nm)、晶格常数b＝2.82±0.01(×10^{-1}nm)、晶格常数c＝4.84±0.01(×10^{-1}nm)、α＝90°、β＝109.58±0.01°、γ＝90°的晶体结构。

6.根据权利要求1至4中任一项所述的锂离子电池,

其中所述正极活性物质包含由Li_xCoO_2(注意,0<x≤1)表示的钴酸锂,

在所述Li_xCoO_2中的x为1时,具有属于空间群R-3m的层状岩盐型晶体结构,

并且当在所述Li_xCoO_2中的x大于0.1且为0.24以下的充电状态下通过粉末X线射线衍射进行分析时,衍射图案至少在2θ＝19.37°以上且19.57°以下和2θ＝45.57°以上且45.67°以下处具有峰。

锂离子电池

技术领域

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

[0002] 另外,本发明涉及一种物体、方法或制造方法。另外,本发明涉及一种工序(process)、机器(machine)、产品(manufacture)或者组合物(composition of matter)。另外,本发明涉及一种半导体装置、显示装置、发光装置、蓄电装置、照明装置、电子设备或它们的制造方法。

背景技术

[0003] 近年来,锂离子电池、锂离子电容器及空气电池等各种蓄电装置的研究开发日益火热。尤其是,随着移动电话机、智能手机或笔记本式计算机等便携式信息终端、便携式音乐播放机、数码相机、医疗设备或者混合动力汽车(HV)、电动汽车(EV)或插电式混合动力汽车(PHV)等清洁能源汽车等的半导体产业的发展,高输出、高能量密度的锂离子电池的需求量增大,作为可反复充电的能量供应源,锂离子电池成为现代信息化社会的必需品。

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

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

[先行技术文献]

[专利文献]

[0006] [专利文献1]日本专利申请公开第2015-026608

[非专利文献]

[0007] [非专利文献1]Zhaohui Chen et al,“Staging Phase Transitions in Li_xCoO_2”,Journal of The Electrochemical Society,2002,149(12)A1604-A1609

发明内容

发明所要解决的技术问题

[0008] 专利文献1记载出通过使用专利文献1所记载的非水溶剂可以实现即使在低温环境下也可以工作的锂离子电池。然而,在申请本发明的阶段,即使是专利文献1所记载的锂离子电池,也很难说在0℃以下(也称为“冰点以下”)的温度下放电时其放电容量大,因此期待进一步的改善。

[0009] 本发明的一个方式的目的之一是提供一种在冰点以下也具有良好的放电特性的锂离子电池。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种在冰点以下也具有良好的充电特性的锂离子电池。

[0010] 具体而言,本发明的一个方式的目的之一是提供一种即使在冰点以下(例如0℃以下,-20℃以下,优选为-30℃以下,更优选为-40℃以下,进一步优选为-50℃以下,最优选

为-60℃以下)的温度下放电,放电容量及/或放电能量密度也大的锂离子电池。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种即使在冰点以下(例如0℃以下,-20℃以下,优选为-30℃以下,更优选为-40℃以下,进一步优选为-50℃以下,最优选为-60℃以下)的温度下放电,与以25℃进行放电时的放电容量及/或放电能量密度的值相比减少率也少的锂离子电池。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种即使在冰点以下(例如0℃以下,-20℃以下,优选为-30℃以下,更优选为-40℃以下,进一步优选为-50℃以下,最优选为-60℃以下)的温度下充电,充电容量也大的锂离子电池。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种即使在冰点以下(例如0℃以下,-20℃以下,优选为-30℃以下,更优选为-40℃以下,进一步优选为-50℃以下,最优选为-60℃以下)的温度下充电,与以25℃进行充电时的充电容量的值相比减少率也少的锂离子电池。

[0011] 另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种充电电压高的二次电池。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种安全性或可靠性高的二次电池。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种劣化少的二次电池。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种长寿命的二次电池。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种新颖的二次电池。

[0012] 此外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种新颖的物质、活性物质、蓄电装置或它们的制造方法。

[0013] 注意,这些目的的记载不妨碍其他目的的存在。本发明的一个方式并不需要解决所有上述目的。另外,可以从本说明书、附图、权利要求书等的记载中抽取上述目的以外的目的。

解决技术问题的手段

[0014] 为了解决上述目的等,本发明的一个方式具有以下结构。

[0015] 本发明的一个方式是一种锂离子电池,包括:包含正极活性物质的正极;电解质;以及包含碳材料的负极活性物质的负极。上述电解质包含碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯及碳酸二甲酯,在上述碳酸乙烯酯、上述碳酸甲乙酯及上述碳酸二甲酯的总含量为100vol%时,上述碳酸乙烯酯、上述碳酸甲乙酯及上述碳酸二甲酯的体积比为x:y:100-x-y(注意,$5 \leqslant x \leqslant 35$且$0<y<65$)。在25℃环境下直到成为4.5V的电压为止以0.1C(注意,1C=200mA/g)的充电速率对上述锂离子电池进行恒流充电,直到电流值成为0.01C为止以4.5V进行恒压充电,然后在-40℃环境下直到成为2.5V的电压为止以0.1C的放电速率进行恒流放电,由此求出的放电容量的值与通过下述步骤求出的放电容量的值相比为50%以上,即在25℃环境下直到成为4.5V的电压为止以0.1C(注意,1C=200mA/g)的充电速率对上述锂离子电池进行恒流充电,直到电流值成为0.01C为止以4.5V进行恒压充电,然后在25℃环境下直到成为2.5V的电压为止以0.1C的放电速率进行恒流放电。

[0016] 另外,在本发明的一个方式中,上述碳材料为石墨。

[0017] 另外,本发明的一个方式是一种锂离子电池,包括:包含正极活性物质的正极;电解质;以及负极,并且至少在-40℃以上且25℃以下的温度范围内可以工作。

[0018] 另外,本发明的一个方式是一种锂离子电池,包括:包含正极活性物质的正极;电解质;以及负极。将上述正极活性物质用作正极,使用包含碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯及碳酸二甲酯且在上述碳酸乙烯酯、上述碳酸甲乙酯及上述碳酸二甲酯的总含量为100vol%时上

述碳酸乙烯酯、上述碳酸甲乙酯及上述碳酸二甲酯的体积比为x:y:100-x-y(注意,5≤x≤35且0<y<65)的电解质,将锂金属用作负极,由此得到测试用电池,此时在25℃下直到成为4.6V的电压为止以0.1C(注意,1C=200mA/g)的充电速率对上述测试用电池进行恒流充电,直到电流值成为0.01C为止以4.6V进行恒压充电,然后在-40℃下直到成为2.5V的电压为止以0.1C的放电速率进行恒流放电,由此求出的放电容量的值与通过下述步骤求出的放电容量的值相比为50%以上,即在25℃下直到成为4.6V的电压为止以0.1C(注意,1C=200mA/g)的充电速率对上述测试用电池进行恒流充电,直到电流值成为0.01C为止以4.6V进行恒压充电,然后在25℃下直到成为2.5V的电压为止以0.1C的放电速率进行恒流放电。

[0019] 另外,在本发明的一个方式中,上述正极活性物质包含由Li_xCoO_2(注意,0<x≤1)表示的钴酸锂,在上述Li_xCoO_2中的x为1时,具有属于空间群R-3m的层状岩盐型晶体结构,在上述Li_xCoO_2中的x大于0.1且为0.24以下的充电状态下,具有空间群P2/m、晶格常数a=4.88±0.01(×10^{-1}nm)、晶格常数b=2.82±0.01(×10^{-1}nm)、晶格常数c=4.84±0.01(×10^{-1}nm)、α=90°、β=109.58±0.01°、γ=90°的晶体结构。

[0020] 另外,在本发明的一个方式中,上述正极活性物质包含由Li_xCoO_2(注意,0<x≤1)表示的钴酸锂,在上述Li_xCoO_2中的x为1时,具有属于空间群R-3m的层状岩盐型晶体结构,当在上述Li_xCoO_2中的x大于0.1且为0.24以下的充电状态下通过粉末X射线衍射进行分析时,衍射图案至少在2θ=19.37°以上且19.57°以下和2θ=45.57°以上且45.67°以下处具有峰。

发明效果

[0021] 根据本发明的一个方式,可以提供一种即使在冰点以下(例如0℃以下,-20℃以下,优选为-30℃以下,更优选为-40℃以下,进一步优选为-50℃以下,最优选为-60℃以下)的温度下放电,放电容量及/或放电能量密度也大的锂离子电池。另外,根据本发明的一个方式,可以提供一种即使在冰点以下(例如0℃以下,-20℃以下,优选为-30℃以下,更优选为-40℃以下,进一步优选为-50℃以下,最优选为-60℃以下)的温度下放电,与以25℃进行放电时的放电容量及/或放电能量密度的值相比减少率也少的锂离子电池。另外,根据本发明的一个方式,可以提供一种即使在冰点以下(例如0℃以下,-20℃以下,优选为-30℃以下,更优选为-40℃以下,进一步优选为-50℃以下,最优选为-60℃以下)的温度下充电,充电容量也大的锂离子电池。另外,根据本发明的一个方式,可以提供一种即使在冰点以下(例如0℃以下,-20℃以下,优选为-30℃以下,更优选为-40℃以下,进一步优选为-50℃以下,最优选为-60℃以下)的温度下充电,与以25℃进行充电时的充电容量的值相比减少率也少的锂离子电池。

[0022] 另外,根据本发明的一个方式,可以提供一种充电电压高的二次电池。另外,根据本发明的一个方式,可以提供一种安全性或可靠性高的二次电池。另外,根据本发明的一个方式,可以提供一种劣化少的二次电池。另外,根据本发明的一个方式,可以提供一种长寿命的二次电池。另外,根据本发明的一个方式,可以提供一种新颖的二次电池。

[0023] 此外,根据本发明的一个方式,可以提供一种新颖的物质、活性物质、蓄电装置或它们的制造方法。

附图简要说明

[0024] 图1A1及图1A2是正极活性物质的截面图,图1B1及图1B2是正极活性物质的截面图的一部分。

图2是晶体取向大致一致的TEM图像的例子。

图3A是晶体取向大致一致的STEM图像的例子。图3B示出岩盐型结晶RS的区域的FFT图案,图3C示出层状岩盐型结晶LRS的区域的FFT图案。

图4是说明正极活性物质的晶体结构的图。

图5是说明现有的正极活性物质的晶体结构的图。

图6A1及图6A2是正极活性物质的截面图的一部分。图6B1至图6C示出对钴酸锂的结晶面和镁分布进行计算的结果。

图7A及图7B是正极活性物质的截面图,图7C1及图7C2是正极活性物质的截面图的一部分。

图8是示出从晶体结构算出的XRD图案的图。

图9是示出从晶体结构算出的XRD图案的图。

图10A及图10B是示出从晶体结构算出的XRD图案的图。

图11A至图11C示出从XRD算出的晶格常数。

图12A至图12C示出从XRD算出的晶格常数。

图13A及图13B是正极活性物质的截面图。

图14是正极活性物质的截面图。

图15A至图15C是说明正极活性物质的制造方法的图。

图16是说明正极活性物质的制造方法的图。

图17A至图17C是说明正极活性物质的制造方法的图。

图18A至图18D是说明二次电池的正极的例子的截面图。

图19A是硬币型二次电池的分解立体图,图19B是硬币型二次电池的立体图,图19C是其截面立体图。

图20A示出圆筒型二次电池的例子。图20B示出圆筒型二次电池的例子。图20C示出多个圆筒型二次电池的例子。图20D示出包括多个圆筒型二次电池的蓄电系统的例子。

图21A及图21B是说明二次电池的例子的图,图21C是示出二次电池的内部的样子的图。

图22A至图22C是说明二次电池的例子的图。

图23A及图23B是示出二次电池的外观的图。

图24A至图24C是说明二次电池的制造方法的图。

图25A示出电池组的结构例子,图25B示出电池组的结构例子,图25C示出电池组的结构例子。

图26A是示出本发明的一个方式的电池组的立体图,图26B是电池组的方框图,图26C是包括发动机的车辆的方框图。

图27A至图27D是说明运输车辆的一个例子的图。图27E是说明人造卫星的一个例子的图。

图28A及图28B是说明本发明的一个方式的蓄电装置的图。

图29A是示出电动自行车的图,图29B是示出电动自行车的二次电池的图,图29C是说明电动摩托车的图。

图30A至图30D是说明电子设备的一个例子的图。

图31A示出可穿戴设备的例子,图31B示出手表型设备的立体图,图31C是说明手表型设备的侧面的图。

图32是示出实施例1所说明的相对于放电时的各温度的二次电池的放电容量的图表。

图33是示出实施例1所说明的相对于充电时的各温度的二次电池的充电容量的图表。

图34A及图34B是示出实施例1所说明的相对于各温度的二次电池的放电曲线的图表。

图35A及图35B是示出实施例1所说明的相对于各温度的二次电池的放电曲线的图表。

图36A及图36B是示出实施例2所说明的二次电池的循环特性的图表。

实施发明的方式

[0025] 适当参照附图说明本实施方式。注意,本发明不限于以下描述。本领域技术人员易于理解的是本发明的模式和细节可在不背离本发明的精神和范围的情况下以各种方式改变。因此,在以下所示的实施方式中,表示本发明的相同组件的附图标记在不同附图中通用。

[0026] 注意,除非特别指出,下述各实施方式及各实施例可适当地与本说明书等记载的实施方式及实施例等组合而实施。

[0027] 在本说明书等中,“电子设备”是指具有蓄电装置的所有装置,具有蓄电装置的电光装置、具有蓄电装置的信息终端装置等都是电子设备。

[0028] 注意,在本说明书等中,“蓄电装置”是指具有蓄电功能的所有元件以及装置。例如,包括锂离子电池等蓄电装置(也称为“二次电池”)、锂离子电容器及双电层电容器等。

[0029] 另外,在本说明书等中,空间群使用国际符号(或Hermann-Mauguin记号)的Short notation表示。另外,使用密勒指数表示结晶面及晶向。在结晶学上,对数字附上上标横线来表示空间群、结晶面及晶向。表示结晶面的各面都以“()”表示。(负数符号)来表示空间群、结晶面及晶向,代替对数字附上上标横线。另外,以“[]”表示示出结晶内的取向的个别方位,以“<>”表示示出所有等价取向的集合方位,以“()”表示示出结晶面的个别面,以“{}”表示具有等价对称性的集合面。另外,一般来说,为了容易理解结构,以空间群R-3m表示的三方晶系以六方晶格的复合六方晶格表示,有时作为密勒指数除了(hkl)以外还使用(hkil)。在此,i为-(h+k)。

[0030] 在本说明书等中,正极活性物质的理论容量是指正极活性物质中的能够嵌入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275mAh/g,$LiMn_2O_4$的理论容量为148mAh/g。

[0031] 另外,例如,可以以Li_xCoO_2中的x(锂位置的Li的占有率)表示正极活性物质中残留的能够插入和脱离的锂量。在是二次电池中的正极活性物质的情况下,x=充电容量/理论容量。例如,在对将$LiCoO_2$用于正极活性物质的二次电池进行充电至219.2mAh/g时,可以说$Li_{0.2}CoO_2$或者x=0.2。Li_xCoO_2中的x较小的状态例如是指$x\leq0.24$,当考虑用于锂离子电池时的实际范围时,例如是指$0.1<x\leq0.24$。

[0032] 在钴酸锂大致满足化学计量比时,为$LiCoO_2$且x=1。另外,放电结束的二次电池中

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

[0033] 用于算出Li_xCoO_2中的x的充电容量及/或放电容量优选以没有短路及/或电解质的分解影响或者短路及/或电解质的分解影响少的条件测量。例如,发生可能是短路的容量的急剧变化的二次电池的数据优选不被用于x的算出。

[0034] 此外,晶体结构的空间群通过XRD、电子衍射、中子衍射等识别。因此,在本说明书等中,属于某种空间群或者是空间群意味着被识别为某种空间群。

[0035] 另外,将阴离子如ABCABC那样三个层彼此偏离而层叠的结构称为“立方最紧密堆积结构”。因此,阴离子也可以不严格地为立方晶格。同时,实际上结晶都具有缺陷,所以分析结果也可以不基于理论。例如,也可以在电子衍射图案或TEM图像等的FFT(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之差为5°以下或2.5°以下以下时可以说具有立方最紧密堆积结构。

[0036] 另外,在本说明书等中,“包含锂及过渡金属的复合氧化物所具有的层状岩盐型晶体结构”是指如下晶体结构:具有阳离子和阴离子交替排列的岩盐型离子排列,过渡金属和锂有规律地排列而形成二维平面,因此其中锂可以二维扩散。另外,也可以包括阳离子或阴离子的空位等缺陷。严格而言,层状岩盐型晶体结构有时为岩盐型晶体的晶格变形而成的结构。

[0037] 在本说明书等中,“岩盐型晶体结构”是指其中阳离子和阴离子交替排列的结构。另外,也可以包括阳离子或阴离子的空位。

[0038] 在本说明书等中,“均质”是指在包含多个元素(例如A、B、C)的固体中某个元素(例如A)在特定区域中具有相同特征而分布的现象。具体而言,特定区域间的元素浓度可以实质上相同。例如,特定区域的元素浓度之差在10％以内即可。特定区域例如可以为表层部、表面、凸部、凹部、内部等。

[0039] 在本说明书等中,“偏析”是指在包含多个元素(例如A、B、C)的固体中某个元素(例如B)在空间上不均匀地分布的现象。或者,是指某个元素的浓度与其他元素的浓度不同。偏析与不均匀地分布、析出、不均匀、偏差及混合有浓度高的区域或浓度低的区域等同义。

[0040] 在本说明书等中,活性物质等的粒子的“表层部”例如是指从表面向内部50nm以内,更优选为35nm以内,进一步优选为20nm以内,最优选为10nm以内的区域。此外,因裂口或裂缝而产生的面可以被看作表面。此外,在本说明书等中,有时将比表层部更深的区域称为“内部”。另外,本说明书等中,“晶界”例如是指如下部分:粒子粘合在一起的部分;粒子内部(包括中央部)结晶取向发生变化的部分;包含较多缺陷的部分;结晶结构杂乱的部分;等。另外,晶界也可以说是面缺陷的一种。另外,“晶界附近”是指距晶界20nm以内、优选为10nm以内的区域。在本说明书等中,“粒子”不局限于球形(截面形状为圆形),各粒子的截面形状也可以为椭圆形、长方形、梯形、三角形、角部呈弧形的四角形、非对称的形状等,并且各粒子也可以为无定形。

[0041] (实施方式1)

[锂离子电池]

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

[0042] 在本实施方式中,聚焦于锂离子电池的结构而进行说明,该结构是为了实现即使在冰点以下(例如0℃以下、-20℃以下,优选为-30℃以下,更优选为-40℃以下,进一步优选为-50℃以下,最优选为-60℃以下)也具有良好的放电特性的锂离子电池及/或即使在冰点以下也具有良好的充电特性的锂离子电池所需要的结构。具体而言,以包含在正极中的正极活性物质及电解质为中心进行说明。将在实施方式3中说明锂离子电池所包含的正极活性物质及电解质以外的结构的详细内容。

[0043] [正极]

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

[0044] <正极活性物质>

正极活性物质具有随着充放电提取锂离子及/或释放锂离子的功能。作为本发明的一个方式使用的正极活性物质,即使在高充电电压(以下也记为"高充电电压")下也可以使用伴随在冰点以下的温度条件下的充电及/或放电(以下也称为"充放电")的劣化少的材料(或者电阻增加少的材料)。在本说明书等中,在没有特别的说明的情况下,"充电电压"以锂金属的电位为基准表示。在本说明书等中,"高充电电压"例如是指4.6V以上的充电电压,优选为4.65V以上、4.7V以上、4.75V以上或4.8V以上。另外,正极活性物质只要是即使使用高充电电压其伴随充放电的劣化也少的材料,就可以使用粒径及/或组成不同的两种以上的材料。在本说明书等中,"组成不同"不仅包括材料所包含的元素的结构不同的情况,而且还包括虽然材料所包含的元素的结构相同但是所包含的元素的比例不同的情况。

[0045] 注意,如上所述,在本说明书等中,在以负极是锂金属为基准时,"高充电电压"是指电位为4.6V以上,但是在以负极是碳材料(例如石墨)时,将电位为4.5V以上称为"高充电电压"。具体而言,在作为负极使用锂金属的半电池的情况下,将4.6V以上的充电电压称为高充电电压,而在作为负极使用碳材料(例如石墨)的全电池的情况下,将4.5V以上的充电电压称为高充电电压。

[0046] 即使在高充电电压下,通过将伴随冰点以下的任意温度(例如0℃、-20℃,优选为-30℃,更优选为-40℃,进一步优选为-50℃,最优选为-60℃)下的充放电的劣化少的材料(或者电阻增加少的材料)用作正极活性物质,可以实现即使在冰点以下的温度下充电容量及/或放电容量也大的锂离子电池。另外,可以实现冰点以下的任意温度(例如0℃、-20℃,优选为-30℃,更优选为-40℃,进一步优选为-50℃,最优选为-60℃)下的充电容量及/或放电容量的值与25℃下的充电容量及/或放电容量的值相比为50%以上(优选为60%以上,更优选为70%以上,最优选为80%以上)的锂离子电池。注意,除了放电时的温度(以下在本说明书等中有时称为"放电温度")以外,冰点以下的任意温度下的放电容量的值与25℃下的放电容量的值的测量条件相同。

[0047] 另外,可以实现冰点以下的任意温度(例如0℃、-20℃,优选为-30℃,更优选为-40℃,进一步优选为-50℃,最优选为-60℃)下的放电能量密度大的锂离子电池。另外,可以实现冰点以下的任意温度(例如0℃、-20℃,优选为-30℃,更优选为-40℃,进一步优选为-50

℃,最优选为-60℃)下的放电能量密度的值与25℃下的放电能量密度的值相比为50%以上(优选为60%以上,更优选为70%以上,最优选为80%以上)的锂离子电池。另外,除了放电时的温度以外,冰点以下的任意温度下的放电能量密度的值与25℃下的放电能量密度的值的测量条件相同。

[0048] 另外,可以实现冰点以下的任意温度(例如0℃、-20℃,优选为-30℃,更优选为-40℃,进一步优选为-50℃,最优选为-60℃)下的充电容量的值与25℃下的充电容量的值相比为50%以上(优选为60%以上,更优选为70%以上,最优选为80%以上)的锂离子电池。另外,除了充电时的温度以外,冰点以下的任意温度下的充电容量的值与25℃下的充电容量的值的测量条件相同。

[0049] 本说明书等所记载的充电时或放电时的温度是指锂离子电池的温度。在各种温度下的电池特性的测量中,例如可以以如下方法进行测量:使用在所希望的温度下稳定的恒温槽,在将测量对象的电池(例如测试用电池或半电池)设置在该恒温槽内后,直到测试电池的温度与恒温槽的温度成为相同程度为止经过充分的时间(例如1小时以上)而开始测量,但是不局限于该方法。

[0050] <电解质>

作为本发明的一个方式使用的电解质可以使用如下材料:即使是冰点以下的任意温度(例如0℃、-20℃,优选为-30℃,更优选为-40℃,进一步优选为-50℃,最优选为-60℃)下的充放电,冰点以下的任意温度(例如0℃、-20℃,优选为-30℃,更优选为-40℃,进一步优选为-50℃,最优选为-60℃)下的锂离子传导性也良好。

[0051] 以下说明电解质的一个例子。注意,作为一个例子,本实施方式所说明的电解质是电解质(锂盐)溶解于有机溶剂中而成的电解质,也可以称为电解液,但是电解质不局限于在常温下为液体的液体电解质(电解液),也可以使用固体电解质。或者,也可以使用包含常温下为液体的液体电解质和常温下为固体的液体电解质的双方的电解质(半固体电解质)。

[0052] 作为一个例子本实施方式所说明的有机溶剂包括碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)及碳酸二甲酯(DMC),在上述碳酸乙烯酯、上述碳酸甲乙酯及上述碳酸二甲酯的总含量为100vol%时,可以使用上述碳酸乙烯酯、上述碳酸甲乙酯及上述碳酸二甲酯的体积比为x:y:100-x-y(注意,5≤x≤35且0<y<65)的有机溶剂。更具体而言,可以使用以EC:EMC:DMC=30:35:35(体积比)包含EC、EMC及DMC的有机溶剂。注意,上述体积比也可以为电解液的混合前的体积比,混合电解液时的外部空气也可以为室温(典型的是25℃)。

[0053] EC是环状碳酸酯,因为具有高相对介电常数,所以具有促进锂盐的解离的效果。另一方面,EC具有高粘度和高凝固点(熔点)38℃,因此当作为有机溶剂只使用EC时,很难在低温环境下使用。于是,作为本发明的一个方式具体说明的有机溶剂不只包含EC,还包含EMC及DMC。EMC是链状碳酸酯,具有降低电解液的粘度的效果,并且其凝固点为-54℃。另外,DMC也是链状碳酸酯,具有降低电解液的粘度的效果。以具有上述物性的EC、EMC及DMC这三个有机溶剂的总含量为100vol%且体积比为x:y:100-x-y(注意,5≤x≤35,0<y<65)的方式混合有机溶剂,使用上述有机溶剂制造的电解质具有凝固点为-40℃以下的特征。

[0054] 用于锂离子电池的一般的电解质的最低凝固点为-20℃左右,因此难以制造能够以-40℃进行充放电的电池。在本实施方式中作为一个例子说明的电解质的凝固点为-40℃以下,由此可以实现在-40℃的极低温环境下也能够进行充放电的锂离子电池。

[0055] 此外,作为溶解于上述溶剂中的电解质,可以使用锂盐。例如可以以任意的组合及比率使用$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiBF_4$、$LiAlCl_4$、LiSCN、LiBr、LiI、Li_2SO_4、$Li_2B_{10}Cl_{10}$、$Li_2B_{12}Cl_{12}$、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiC(C_2F_5SO_2)_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_4F_9SO_2)(CF_3SO_2)$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$和双乙二酸硼酸锂(LiBOB)中的至少一种的锂盐。

[0056] 另外,作为电解液,优选的是使用粒状的尘埃或除了电解液的构成元素以外的元素(以下,简单地称为“杂质”)的含量少且被高度纯化。具体而言,杂质在电解液的重量中所占的比率优选为1%以下,更优选为0.1%以下,进一步优选为0.01%以下。

[0057] 此外,为了提高安全性等目的而在电极(活性物质层)与电解液的界面形成覆膜(Solid Electrolyte Interphase(固体电解质界面)膜),也可以对电解液加入碳酸亚乙烯酯(VC)、丙磺酸内酯(PS)、叔丁基苯(TBB)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、双乙二酸硼酸锂(LiBOB)或者丁二腈或己二腈的二腈化合物的添加剂。例如可以将添加剂的浓度设定为溶剂的0.1wt%以上且5wt%以下。

[0058] 上面说明了可用于本发明的一个方式的锂离子电池的电解质的一个例子,但是可用于本发明的一个方式的锂离子电池的电解质不局限于该例子。只要是在冰点以下(例如-20℃,优选为-40℃)进行充放电时锂离子传导性也优异的材料,也可以使用其他材料。

[0059] 本发明的一个方式的锂离子电池至少包含上述正极活性物质及电解质,因此可以实现在冰点以下也具有良好的放电特性的锂离子电池及/或在冰点以下也具有良好的充电特性的锂离子电池。更具体而言,在作为测试用电池至少包含上述正极活性物质及电解质且将锂金属用作负极时,可以实现如下锂离子电池,其中在25℃环境下直到成为4.6V的电压为止以0.1C或0.2C(注意,1C=200mA/g)的充电速率对测试用电池进行恒流充电,然后在-40℃环境下直到成为2.5V的电压为止以0.1C的放电速率进行恒流放电,由此求出的放电容量的值与通过下述步骤求出的放电容量的值相比为50%以上,即在25℃环境下直到成为4.6V的电压为止以0.1C或0.2C(注意,1C=200mA/g的充电速率对上述测试用电池进行恒流充电,然后在25℃环境下直到成为2.5V的电压为止以0.1C的放电速率进行恒流放电。在本说明书等中,当在T℃(T为任意温度(℃))环境下能够实现与25℃环境下的放电容量相比为50%以上的的放电容量时,记载为该锂离子电池能够在T℃下工作。

[0060] (实施方式2)

在本实施方式中,参照图1至图14说明可用于本发明的一个方式的锂离子电池的正极活性物质(以下有时称为“可用于本发明的一个方式的正极活性物质”)及其制造方法。另外,如实施方式1所述,作为可用于本发明的一个方式的锂离子电池的正极活性物质,只要是即使使用高充电电压其伴随充放电的劣化也少的材料,就可以使用任何材料。因此,可用于本说明书等所公开的锂离子电池的正极活性物质不需要被限定为本实施方式等所说明的具体材料,也可以使用在本专利申请时作为即使使用高充电电压(例如4.6V以上)其伴随充放电的劣化也少而已知的材料。

[0061] 以下,说明可用于本发明的一个方式的正极活性物质的一个例子。

[0062] 在本实施方式中,参照图1至图14说明可用于本发明的一个方式的正极活性物质100。

[0063] 图1A1及图1A2是本发明的一个方式的正极活性物质100的截面图。图1B1及图1B2示出图1A1中的A-B附近的放大图。

[0064] 如图1A1、图1B1、图1B2所示,正极活性物质100包括表层部100a及内部100b。在上述附图中以划线表示表层部100a与内部100b的边界。另外,在图1A2中以点划线表示晶界101的一部分。

[0065] 在本说明书等中,正极活性物质100的表层部100a例如是指从表面向内部50nm以内,优选为从表面向内部35nm以内,更优选为从表面向内部20nm以内,最优选为从表面向内部10nm以内的区域。在本说明书等中,因裂纹及/或裂缝而产生的面也可以被称为表面。表层部100a与表面附近、表面附近区域或壳同义。

[0066] 另外,正极活性物质中的比表层部100a更深的区域被称为内部100b。内部100b与内部区域或核同义。

[0067] 另外,正极活性物质100的表面是指具有表层部100a、内部100b及凸部103等的复合氧化物的表面。因此,正极活性物质100不包含制造后化学吸附的碳酸盐、羟基等。另外,也不包括附着于正极活性物质100的电解质、粘合剂、导电剂或来源于它们的化合物。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的表面是指观察到电子束的耦合图像的区域和观察不到耦合图像的区域的边界,并且是指确认到来源于原子序数大于锂的金属元素的原子核的亮点的区域的最外一侧。截面STEM图像等中的表面也可以还根据空间分辨率更高的分析,例如电子能量损失谱(Electron Energy Loss Spectroscopy,EELS)等的分析结果判断。

[0068] 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透射电子显微镜(TEM)图像、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(void)等。晶界101可以说是面缺陷之一种。另外,晶界101附近是指离晶界101为20nm以内(优选为15nm以内,更优选为10nm以内)的区域。

[0069] <包含元素>

正极活性物质100包含锂、钴、氧及添加元素。或者,正极活性物质100也可以为作为添加元素加入有钴酸锂($LiCoO_2$)的物质。注意,在本实施方式中说明的正极活性物质100具有后面说明的晶体结构即可。因此,钴酸锂的组成不严格地限定于Li:Co:O=1:1:2。

[0070] 为了在锂离子的插入和脱离中也使电荷保持为中性,锂离子电池的正极活性物质需要包含可以被氧化还原的过渡金属。本发明的一个方式的锂离子电池的正极活性物质100优选包含钴作为进行氧化还原反应的过渡金属。注意,也可以除了钴以外还包含镍和锰中的至少一方。优选的是,在正极活性物质100所包含的过渡金属中钴占75atomic%以上,优选占90atomic%以上,更优选占95atomic%以上,因为此时有如下优点:可以较容易地进行合成;容易处理;具有良好的循环特性;等。

[0071] 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较小时的稳定性更加良好。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。因此,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(cation mixing)的问题。

[0072] 作为正极活性物质100所包含的添加元素,优选使用选自镁、氟、镍、铝、钛、锆、钒、铁、锰、铬、铌、砷、锌、硅、硫、磷、硼、溴和铍中的一个或两个以上。注意,在作为添加元素使用一个或两个以上的过渡金属的情况下,过渡金属(使用两个以上的过渡金属时,其总和)优选小于25原子%,更优选小于10原子%,进一步优选小于5原子%。

[0073] 作为正极活性物质100的具体例子,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。

[0074] 如下所述,由于包含上述添加元素,所以具有使正极活性物质100的晶体结构进一步稳定的效果。注意,在本说明书等中,添加元素也可以为混合物或原料的一部分。

[0075] 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。

[0076] 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。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。注意,在本说明书等中,“实质上不包括”是指在使用分析单元进行测量时为检测下限以下,或者即使检测结果包括检测下限左右,也不会影响到作用效果的有无的范围。

[0077] <<Li_xCoO_2中的x为1的情况>>

优选的是,可用于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,适于锂离子的嵌入和脱离反应,作为二次电池的正极活性物质很良好。因此,尤其是占正极活性物质100的体积的大部分的内部100b优选具有层状岩盐型晶体结构。在图4中,R-3m(O3)表示层状岩盐型晶体结构。

[0078] 另一方面,可用于本发明的一个方式的正极活性物质100的表层部100a优选加强内部100b的由钴和氧的八面体构成的层状结构以便即使因充电而从正极活性物质100脱离锂也避免该层状结构崩塌。或者,表层部100a优选被用作正极活性物质100的阻挡膜。或者,正极活性物质100的外周部的表层部100a优选加强正极活性物质100。在此,加强是指抑制氧的脱离等正极活性物质100的表层部100a及内部100b的结构变化及/或者抑制电解质在正极活性物质100表面被氧化分解。

[0079] 因此,表层部100a优选具有与内部100b不同的晶体结构。另外,表层部100a的室温(25℃)下的组成及晶体结构优选比内部100b稳定。例如,可用于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。

[0080] 表层部100a是在充电时锂离子最初脱离的区域,也是其锂浓度比内部100b容易降低的区域。另外,也可以说在表层部100a所包含的正极活性物质100的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较小例如x为0.24以下的情况下也可以使内部100b的由钴和氧的八面体构成的层状结构不容易崩塌。并且,可以抑制内部100b的由钴和氧的八面体构成的层的偏离。

[0081] 为了使表层部100a具有稳定组成及晶体结构,表层部100a优选包含添加元素,更优选包含多个添加元素。另外,表层部100a的选自添加元素中的一个或两个以上的浓度优选高于内部100b。另外,选自正极活性物质100所包含的添加元素中的一个或两个以上优选具有浓度梯度。另外,更优选的是,在正极活性物质100中按添加元素其分布不同。例如,更优选的是,按添加元素浓度峰的距离表面的深度不同。在此,浓度峰是指表层部100a或距离表面50nm以下的范围的浓度的极大值。

[0082] 例如,如图1B1中以渐变表示,作为添加元素的一部分,镁、氟、镍、钛、硅、磷、硼、钙等优选具有从内部100b向表面提高的浓度梯度。在本说明书等中,将这些添加元素称为添加元素X。

[0083] 如图1B2中以阴影表示,优选的是,其他添加元素诸如铝、锰等具有浓度梯度以及/或者在比添加元素X更深的区域具有浓度峰。浓度峰既可以存在于表层部100a中,又可以存在于比表层部100a更深的区域。例如,优选在从表面向内部5nm以上且50nm以下的区域具有峰。在本说明书等中,将这些添加元素称为添加元素Y。

[0084] 例如,作为添加元素X之一的镁为二价,在层状岩盐型晶体结构中,镁离子与层状岩盐型晶体结构中的钴位置相比存在于锂位置是更稳定的,由此容易进入锂位置。在镁以适当的浓度存在于表层部100a的锂位置时,可以容易保持层状岩盐型晶体结构。这是因为存在于锂位置的镁被用作CoO_2层之间的支撑物。另外,在存在有镁时,例如在Li_xCoO_2中的x为0.24以下的状态下可以抑制镁周围的氧的脱离。另外,可以期待在存在有镁时正极活性物质100密度得到提高。此外,表层部100a的镁浓度高时,可期待提高对因电解液分解而产生的氢氟酸的抗腐蚀性。

[0085] 若镁具有适当的浓度,则对伴随充放电的锂的嵌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嵌入及脱离有负面影响。并且,有时贡献于晶体结构稳定化的效果变小。这是因为镁不但进入锂位置而且还进入钴位置的缘故。并且,也有如下担忧:不取代于锂位置或钴位置的不需要的镁化合物(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。

[0086] 因此,优选在正极活性物质100整体中包含适量的镁。例如,镁的原子个数优选为钴的原子个数的0.001倍以上且0.1倍以下,更优选大于0.01倍且小于0.04倍,进一步优选为0.02倍左右。在此,在正极活性物质100整体中的镁量例如既可以为利用GD-MS(辉光放电质谱法分析)、ICP-MS(感应耦合等离子体质谱)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。

[0087] 另外,添加元素X之一的镍有可能存在于钴位置或锂位置。在镍存在于钴位置时,与钴相比氧化还原电位降低而使放电容量增加,所以是优选的。

[0088] 另外,在镍存在于锂位置时,由钴和氧的八面体构成的层状结构的偏离得到抑制。另外,通过充放电而发生的体积变化也得到抑制。另外,弹性模量提高,即变硬。这是因为存

在于锂位置的镍也被用作CoO_2层之间的支撑物。尤其是,可以期待例如在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。

[0089] 另一方面,在镍量过多时姜-泰勒效应带来的歪斜的影响增大,所以不是优选的。另外,在镍量过多时有时对锂的插入及脱离带来负面影响。

[0090] 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%且低于7.5%,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%以上且低于7.5%。或者,优选为0.05%以上且2%以下。或者,优选为0.1%以上且低于7.5%。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。

[0091] 另外,添加元素Y之一的铝有可能存在于层状岩盐型晶体结构中的钴位置。铝为三价典型元素且价数不变化,所以在充放电中铝周围的锂不容易移动。因此,铝及其周围的锂被用作支撑物而抑制晶体结构的变化。另外,铝具有抑制周围的钴的溶出而提高连续充电耐性的效果。另外,Al-O键比Co-O键强,所以可以抑制铝周围的氧脱离。通过上述效果,热稳定性得到提高。因此,在作为添加元素包含铝时可以提高将正极活性物质100用于二次电池时的安全性。另外,可以实现反复进行充放电也不容易导致晶体结构崩塌的正极活性物质100。另外,铝优选存在于比最表面稍深的位置(具体而言,在比添加元素X的浓度峰更深的区域具有铝的浓度峰)。或者,优选的是,在确认到添加元素X的存在的比深于最表面的区域更深的区域中确认到铝的存在且存在于比最表面最深的区域。这是因为如下缘故:在铝被锂位置取代时,存在于铝被取代的锂位置附近的锂也被固定,所以在铝位于最表面时,与添加元素X相比,锂的扩散路径有可能被阻挡。

[0092] 另一方面,在铝量过多时有可能对锂的嵌入及脱离带来负面影响。

[0093] 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整体进行元素分析而得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。

[0094] 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,如下面实施方式所示,在氟化锂等氟化物的熔点低于其他添加元素源的熔点时,可被用作降低其他添加元素源的熔点的熔剂(也被称为助溶剂)。

[0095] 另外,已知添加元素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。

[0096] 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。

[0097] 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。

[0098] 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104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。

[0099] 另外,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。

[0100] 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。

[0101] 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。

[0102] 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、镍等添加元素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。

[0103] 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。

[0104] 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,优选的是,表层部100a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。

[0105] 另外,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。

[0106] 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。

[0107] 另外,添加元素的一部分,尤其是镁、镍及铝的表层部100a中的浓度优选高于内部100b中的浓度,但是它们优选还在内部100b无规律且少量地存在。在镁及铝以适当的浓度存在于内部100b的锂位置时,与上述同样地具有容易保持层状岩盐型晶体结构等效果。另外,在镍以适当的浓度存在于内部100b时,与上述同样,由钴和氧的八面体构成的层状结构的偏离会得到抑制。另外,在同时使用镁和镍的情况下,与上述同样地可以期待抑制镁的溶出的增效作用。

[0108] 另外,优选起因于上述添加元素的浓度梯度而晶体结构从内部100b向表面连续地变化。或者,优选的是,表层部100a和内部100b的晶体取向大致一致。或者,优选的是,表层部100a和内部100b处于拓扑衍生(topotaxy)。

[0109] 在本说明书等中,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。

[0110] 当表层部100a和内部100b处于拓扑衍生时,可以减少晶体结构的畸变及/或原子排列的错开。由此,可以抑制凹坑的原因。另外,在本说明书等中,凹坑是指正极活性物质中的缺陷扩大形成的洞。

[0111] 例如,优选的是,晶体结构从呈层状岩盐型的内部100b向呈岩盐型或者具有岩盐型和层状岩盐型的双方特征的表面及表层部100a连续地变化。或者,优选的是,呈岩盐型或者具有岩盐型和层状岩盐型的双方的特征的表层部100a与呈层状岩盐型的内部100b的结晶的取向大致一致。

[0112] 另外,在本说明书等中,包含锂及钴等过渡金属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,过渡金属和锂有规律地排列而形成二维平面,因此其中锂可以二维扩散。另外,也可以包括阳离子或阴离子的空位等缺陷。严格而言,层状岩盐型晶体结构有时为岩盐型结晶的晶格变形而成的结构。

[0113] 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。

[0114] 另外,可以利用电子衍射图案、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。

[0115] 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。在对应于形成上述二维平面的结晶面的电子衍射图案的亮点中,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表示理想状态的岩盐型晶体结构的(111)面的亮点或者表示层状岩盐型晶体结构的(003)面的亮点。例如,在比较岩盐型MgO和层状岩盐型$LiCoO_2$的电子衍射图案时,$LiCoO_2$的(003)面的亮点被观察在MgO的(111)面的亮点间的距离的一半左右的距离的位置。因此,例如在分析区域中包括岩盐型MgO和层状岩盐型$LiCoO_2$的两个相的情况下,在电子衍射图案中存在有亮度较高的亮点、亮度较低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的亮度低。

[0116] 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,交替地观察到以较高亮度被观察的层和以较低亮度被观察的层。在岩盐型晶体结构中阳离子的位置没有区别,所以观察不到上述特征。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以较高亮度被观察的层和以较低亮度被观察的层,并且在亮度更低的层,即锂层的一部分存在有其原子序数大于锂的金属。

[0117] 层状岩盐型结晶及岩盐型结晶的阴离子分别形成立方最紧密堆积结构(面心立方格子结构)。可认为后述的O3'型结晶及单斜晶O1(15)结晶的阴离子也形成立方最紧密堆积结构。由此,当层状岩盐型结晶与岩盐型结晶接触时,存在阴离子所构成的立方最紧密堆积结构的取向一致的结晶面。

[0118] 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。层状岩盐型属于空间群R-3m并具有菱形结构,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。

[0119] 注意,层状岩盐型结晶及O3'型结晶的空间群为R-3m,与岩盐型结晶的空间群Fm-3m(一般的岩盐型结晶的空间群)不同,所以满足上述条件的结晶面的密勒指数在层状岩盐型结晶及O3'型结晶与岩盐型结晶之间不同。在本说明书等中,有时将在层状岩盐型结晶、O3'型以及岩盐型结晶中阴离子所形成的立方最紧密堆积结构的取向一致的状态称为结晶的取向大致一致。

[0120] 可以利用TEM(Transmission Electron Microscope:透射电子显微镜)图像、STEM(Scanning Transmission Electron Microscope:扫描透射电子显微镜)图像、HAADF-STEM(High-angle Annular Dark Field Scanning TEM:高角度环形暗场)图像、ABF-STEM(Annular Bright-Field Scanning Transmission Electron Microscope:环形明场扫描透射电子显微镜)图像、电子衍射图案、TEM图像及STEM图像等的FFT图案等判断两个区域的结晶的取向是否大致一致。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。

[0121] 图2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。

在TEM图像、STEM图像、HAADF-STEM图像、ABF-STEM图像等中可以得到反映了晶体结构的图像。

[0122] 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2中的L_{RS}和L_{LRS}间)的角度为5°以下或2.5°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°以下或2.5°以下时,也可以判断为结晶的取向大致一致。

[0123] 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亮度较高的点的排列。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亮度较高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。

[0124] 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°以下或2.5°以下时可以判断为原子排列大致一致,即结晶的取向大致一致。同样地,在暗线间的角度为5°以下或2.5°以下时,也可以判断为结晶的取向大致一致。

[0125] 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图像同样地判断结晶的取向。

[0126] 图3A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3B示出岩盐型结晶RS的区域的FFT图案,图3C示出层状岩盐型结晶LRS的区域的FFT图案。图3B及图3C的左侧示出组成、JCPDS的卡片号码及之后要计算的d值及角度。右侧示出实测值。附上O的斑点是指零级衍射。

[0127] 在图3B中附上A的斑点来源于立方晶的11-1反射。在图3C中附上A的斑点来源于层状岩盐型的0003反射。从图3B及图3C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。就是说,可知经过图3B的AO的直线与经过图3C的AO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5°以下或2.5°以下的情况。

[0128] 如上所述,有时在FFT图案及电子衍射图案中,在层状岩盐型结晶与岩盐型结晶的取向大致一致时,有时层状岩盐型的<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。

[0129] 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3C中附上B的斑点来源于层状岩盐型的1014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3C的A)之间方位之差为52°以上且56°以下(即,∠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0003或1014中的等价的倒格点。

[0130] 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3B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3B的A)之间方位之差为54°以上且56°以下(即,∠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11-1或200中的等价的倒格点。

[0131] 注意,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结晶面。因此,在利用SEM(Scanning Electron Microscope:扫描型电子显微镜)等仔细地观察正极活性物质的形状时,例如在TEM等中电子束以[12-10]入射的方式利用FIB(Focused Ion Beam:聚焦离子束)等对观察样品进行薄片化加工,以便易于观察(0003)面。在要判断结晶的取向的一致时,优选进行薄片化以便易于观察层状岩盐型的(0003)面。

[0132] <<Li_xCoO_2中的x较小的状态>>

可用于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/或晶体结构而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,在本说明书等中,“x较小”是指$0.1<x\leq0.24$的情况。

[0133] 使用图4至图8对现有的正极活性物质和可用于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。

[0134] 图5示出现有的正极活性物质的晶体结构的变化。图5所示的现有的正极活性物质是并不包含添加元素的钴酸锂($LiCoO_2$)。注意,在本说明书等中,“不包含添加元素”是指在使用分析单元进行测量时为检测下限以下,或者即使检测结果包括检测下限左右,也不会影响到作用效果的有无的范围。

[0135] 在图5中,附上R-3m(O3)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,锂占据八面体(Octahedral)位置且在晶胞中包括三个CoO_2层。因此,有时该晶体结构被称为O3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方向上维持棱线共享的状态的结构。有时该结构被称为由钴和氧的八面体构成的层。

[0136] 另外,已知:现有的钴酸锂在$x=0.5$左右时的锂的对称性提高而具有单斜晶系的属于空间群P2/m的晶体结构。在该结构中,晶胞包括一个CoO_2层。因此,有时被称为O1型结构或单斜晶O1型结构。

[0137] $x=0$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O1型结构或三方晶O1型结构。另外,有时将三方晶变换为复合六方晶格而称为六方晶O1型。

[0138] 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O1型结构那样的CoO_2结构与如属于R-3m(O3)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。另外,实际上,H1-3型结构的每个晶胞中的钴原子的数量为其他结构的2倍。但是,在如图5等本说明书等中,为了容易与其他晶体结构进行比较,H1-3型结构的c轴为晶胞的1/2。

[0139] 作为H1-3型结构的一个例子,晶胞中的钴和氧的坐标可以由Co(0,0,0.42150±0.00016)、O1(0,0,0.27671±0.00045)、O2(0,0,0.11535±0.00045)表示。O1和O2都是氧原

子。例如通过进行XRD图案的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。

[0140] 当反复进行Li_xCoO_2中的x为0.12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R-3m O3的结构之间反复变化(即,非平衡相变)。

[0141] 但是,上述两种晶体结构的CoO_2层的偏离较大。如图5中以虚线及箭头所示,在H1-3型结构中,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。

[0142] 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。

[0143] 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。

[0144] 因此,在反复进行x成为0.12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。注意,不仅在反复进行x成为0.12以下的充电和放电的情况下,实际上在x为0.24以下的情况下也发生很多晶体结构的崩塌,导致循环特性的恶化。因此,在实用上,现有的钴酸锂在x大于0.24的范围内反复进行充放电。

[0145] 另一方面,在图4所示的可用于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,可用于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,可孙玉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,可用于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,由此,锂离子电池的安全性得到提高。

[0146] 图4示出在Li_xCoO_2中的x为1、0.2左右及0.15左右的各情况下正极活性物质100的内部100b所具有的晶体结构。内部100b占正极活性物质100的体积的大部分且是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。

[0147] 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。

[0148] 另一方面,在x=0.24以下,例如在0.2左右及0.15左右时,正极活性物质100具有与现有的钴酸锂的H1-3型结构不同的晶体结构。

[0149] 具体而言,x=0.2左右时的正极活性物质100具有属于三方晶系的属于空间群R-3m的晶体结构。该结构的CoO_2层的对称性与O3相同。因此,将该晶体结构称为O3'型结构。在图4中附上R-3m(O3)表示该晶体结构。

[0150] O3'型结构的晶胞中的钴及氧的坐标分别可以以Co(0,0,0.5)、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$2.797\leq a\leq 2.837$($\times 10^{-1}$nm),更优选为$2.807\leq a\leq 2.827$($\times 10^{-1}$nm),典型的是$a=2.817$($\times 10^{-1}$nm)。c轴优选为$13.68\leq c\leq 13.88$($\times 10^{-1}$nm),更优选为$13.75\leq c\leq 13.81$,典型的是$c=13.78$($\times 10^{-1}$nm)。

[0151] 另外,x=0.15左右时的可用于本发明的一个方式的正极活性物质100具有单斜晶

系的属于空间群P2/m的晶体结构。在该结构的晶胞中存在有一个CoO_2层。另外,此时存在于正极活性物质100中的锂量为放电状态下的15atomic%左右。因此,在本说明书等中,将该晶体结构称为“单斜晶O1(15)型结构”。在图4中附上P2/m单斜晶O1(15)表示该晶体结构。

[0152] 在单斜晶O1(15)型结构中,晶胞的钴和氧的坐标可以表示为如下:

Co1(0.5,0,0.5)、

Co2(0,0.5,0.5)、

$O1(X_{01},0,Z_{01})$、

$0.23\leqslant X_{01}\leqslant 0.24$、$0.61\leqslant Z_{01}\leqslant 0.65$、

$O2(X_{02},0.5,Z_{02})$、

$0.75\leqslant X_{02}\leqslant 0.78$、$0.68\leqslant Z_{02}\leqslant 0.71$。

另外,晶胞的晶格常数为如下:

$a=4.880\pm 0.05(\times 10^{-1}nm)$、

$b=2.817\pm 0.05(\times 10^{-1}nm)$、

$c=4.839\pm 0.05(\times 10^{-1}nm)$、

$\alpha=90°$、

$\beta=109.6\pm 0.1°$、

$\gamma=90°$。

[0153] 注意,该晶体结构在允许一定误差时也拟合于空间群R-3m。此时的晶胞中的钴及氧的坐标可以表示为如下:

Co(0,0,0.5)、

$O(0,0,Z_O)$、

$0.21\leqslant Z_O\leqslant 0.23$。

另外,晶胞的晶格常数为如下:

$a=2.817\pm 0.02(\times 10^{-1}nm)$、

$c=13.68\pm 0.1(\times 10^{-1}nm)$。

[0154] 在O3’型结构及单斜晶O1(15)型结构各自中,钴、镍、镁等的离子都占配位于六个氧的位置。另外,有时锂等轻元素占配位于四个氧的位置。

[0155] 如图4中以虚线表示,放电状态下的R-3m(O3)型结构、O3’型结构及单斜晶O1(15)型结构之间的CoO_2层几乎没有偏离。

[0156] 另外,放电状态下的R-3m(O3)型结构和O3’型结构的按相同数量下的钴原子的体积之差为2.5%以下,更详细地为2.2%以下,典型的是1.8%。

[0157] 另外,放电状态下的R-3m(O3)型结构和单斜晶O1(15)型结构的按相同数量下的钴原子的体积之差为3.3%以下,更详细地为3.0%以下,典型的为2.5%。

[0158] 表1示出放电状态下的R-3m(O3)型结构和O3’型结构、单斜晶O1(15)型结构、H1-3型结构及三方晶O1型结构的每一个钴原子的体积之差。关于用于算出表1的各晶体结构的晶格常数,放电状态下的R-3m(O3)、三方晶O1及H1-3型可以参照文献值(ICSD coll.code.172909及88721)以及非专利文献1。O3’型结构、单斜晶O1(15)型结构可以从XRD的实验值算出。

[0159] [表1]

晶体结构	晶格常数				晶胞的体积（Å^3）	每一个Co的体积（Å^3）	体积变化率（%）
	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)			
R-3m O3 ($LiCoO_2$)	2.8156	2.8156	14.0542	90	96.49	32.16	-
O3'	2.818	2.818	13.78	90	94.76	31.59	1.8
单斜晶01(15)	4.881	2.817	4.839	109.6	62.69	31.35	2.5
H1-3	2.82	2.82	26.92	90	185.4	30.90	3.9
三方晶01 ($CoO_{1.92}$)	2.8048	2.8048	4.2509	90	28.96	28.96	10.0

[0160] 如此,在可用于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,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。

[0161] 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O3'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O3'型结构。另外,确认到:Li_xCoO_2中的x超过0.1且为0.2以下,典型的是x为0.15以上且0.17以下时有时具有单斜晶01(15)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。

[0162] 因此,正极活性物质100在Li_xCoO_2中的x超过0.1且为0.24以下时也可以只具有O3'型结构,只具有单斜晶01(15)型结构或者具有双方的结构。另外,正极活性物质100的内部100b的粒子整体不需要都具有O3'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。

[0163] 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(恒流/恒压)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。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。

[0164] 因此,也可以说:可用于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(O3)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O3'型结构,所以是优选的。另外,也可以说:例如在以25℃、超过4.7V且为4.8V以下的进一步高充电电压进行充电时可具有单斜晶01(15)型结构,所以是优选的。

[0165] 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,可用于本发明的一个方式的正极活性物质100有时也具有O3'型结构。同样地,以25℃且充电电压4.65V以上且4.7V以下进行充电时有时具有单斜晶O1(15)型结构。

[0166] 另外,例如在作为二次电池的负极活性物质使用石墨时,上述二次电池的电压降低相当于石墨的电位。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。

[0167] 另外,在图4的O3'型结构及单斜晶O1(15)型结构中,锂以相等的概率存在于所有锂位置,但是不局限于此。此外,也可以集中地存在于一部分的锂位置。例如,也可以具有像图5所示的单斜晶O1型结构($Li_{0.5}CoO_2$)那样的对称性。锂的分布例如可以通过中子衍射分析。

[0168] 另外,虽然O3'型结构及单斜晶O1(15)型结构在层间无规律地含有锂,但是也可以具有与$CdCl_2$型结构类似的晶体结构。该与$CdCl_2$型结构类似的晶体结构近似于使镍酸锂充电至成为$Li_{0.06}NiO_2$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$CdCl_2$型结构。

[0169] 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的一部分阻挡膜存在,若存在没有阻挡膜的部分,则应力有可能集中在该部分。当应力集中在正极活性物质100的一部分中时,有可能从该部分发生裂缝等缺陷,由此导致正极活性物质的破裂及放电容量的下降。

[0170] 注意,并不需要在正极活性物质100的表层部100a中的添加元素都具有相同的浓度梯度。图6A1及图6A2示出放大图1A1中的C-D附近的图。图6A1及图6A2分别示出图1A1的C-D附近的添加元素X及添加元素Y的分布的例子。

[0171] 在此,C-D附近具有属于R-3m的层状岩盐型晶体结构,表面为(001)取向。(001)取向的表面的添加元素的分布也可以与其他表面不同。例如,与(001)取向以外的表面相比,(001)取向的表面及其表层部100a中的选自添加元素X和添加元素Y中的一个或两个以上的浓度峰的分布也可以限定于距离表面更近的部分中。或者,与(001)取向以外的表面相比,(001)取向的表面及其表层部100a中的选自添加元素X和添加元素Y中的一个或两个以上浓度也可以更低。或者,在(001)取向的表面及其表层部100a中,选自添加元素X和添加元素Y中的一个或两个以上的浓度也可以为检测下限以下。

[0172] 在属于R-3m的层状岩盐型晶体结构中,阳离子与(001)面平行地排列。可以说这是由CoO_2层及锂层与(001)面平行且交替地层叠的结构。因此,锂离子的扩散路径也与(001)面平行。

[0173] CoO_2层较稳定,所以在正极活性物质100的表面为(001)取向时较稳定。锂离子的充放电中的主要扩散路径不露出在(001)面上。

[0174] 另一方面,在(001)取向以外的表面上,锂离子的扩散路径被露出。因此,(001)取向以外的表面及表层部100a是为了保持锂离子的扩散路径很重要的区域,并且是锂离子首先脱离的区域,所以趋于不稳定。因此,为了保持正极活性物质100整体的晶体结构,加强(001)取向以外的表面及表层部100a是非常重要的。

[0175] 因此,在本发明的其他一个方式的正极活性物质100中,(001)取向以外的表面及其表层部100a中的添加元素的分布优选为如图1B1及图1B2所示那样的分布。另一方面,在(001)取向的表面及其表层部100a中,如上所述添加元素的浓度较可以低,也可以不包含添加元素。

[0176] 在后面实施方式所示的在制造纯度较高的$LiCoO_2$之后混合添加元素而进行加热的制造方法中,添加元素主要经过锂离子的扩散路径扩散。因此,容易使(001)取向以外的表面及其表层部100a中的添加元素的分布设定为优选的范围内。

[0177] 使用图6B1至图6C说明对在制造$LiCoO_2$之后混合添加元素而进行加热时的添加元素的分布进行计算的结果。

[0178] 图6B1示出对(104)取向的表面及其表层部100a进行计算的结果。计算利用经典分子动力学法。系的下部配置$LiCoO_2$(LCO)且系的上部配置LiF及MgF_2作为镁源、锂源及氟源。系综为NVT(正则系综:canonical ensemble),初始结构的密度为1.8g/cm^3,系的温度为2000K,经过时间为100psec,势能以LCO晶体结构最优化,其他原子与UFF(Universal Force Field)组合,系的原子数约为1万,系的电荷为中性。为了明确起见,摘要示出Co原子及Mg原子。

[0179] 同样地,图6B2及图6B3分别示出直到200psec、1200psec为止进行计算的结果。

[0180] 通过上述计算,可观察到通过如下过程扩散镁的情况。(1)由于加热锂从LCO脱离。(2)镁进入LCO的锂层中而扩散到内部。(3)来源于LiF的锂进入LCO的锂层中而填补在(1)脱离的锂。

[0181] 从经过100psec的图6B1明确可知,镁原子扩散到LCO中的状态。在镁原子沿着钴的排列扩散,在经过1200psec的图6B3中,在系的上部准备的镁原子几乎都被LCO吸收。

[0182] 图6C示出除了设定为(001)取向以外其他与图6B1同样地计算的结果。从图6C可知,镁原子残留在LCO的表面上。

[0183] 如上所述,通过先制造纯度高的$LiCoO_2$,然后混合添加元素而加热的制造方法,可以使(001)取向以外的表面及其表层部100a的添加元素的分布比(001)面更合适。

[0184] 另外,在后述的经过初始加热的制造方法中,可以期待因初始加热而非意图性地残留在$LiCoO_2$的表面的锂化合物等脱离。因此,更容易将镁等添加元素以高浓度分布在表层部中。

[0185] 另外,正极活性物质100的表面优选为平滑且凹凸较少,但是并不需要正极活性物质100中的表面整体都是平滑且凹凸较少。在具有属于R-3m的层状岩盐型晶体结构的复合氧化物中,在锂排列的面等与(001)面平行的面上易于发生滑动。在此,滑动也可以被称为叠层缺陷,是指$LiCoO_2$通过压制而沿着晶格条纹方向(ab面方向)变形的状态。变形包括晶格条纹在前后方向上彼此偏离的情况。在晶格条纹在前后方向上偏离时,在与晶格条纹垂直的方向(c轴方向)的粒子表面上产生台阶。例如,如图7A所示,在存在有(001)面时,通过经过压制等工序,有时如图7B中以箭头所示那样在与(001)面平行的方向上发生滑动而变形。

[0186] 在此情况下,在因滑动而重新产生的表面及其表层部100a中,有时添加元素不存在或者为检测下限以下。图7B中的E-F示出因滑动而重新产生的表面及其表层部100a的例子。图7C1及图7C2是放大E-F附近的图。与图1B1、图1B2、图6A1及图6A2不同,在图7C1及图

7C2中没有添加元素X及添加元素Y的分布。

[0187] 但是,滑动容易在与(001)面平行的方向上发生,所以重新产生的表面及其表层部100a容易成为(001)取向。此时,锂离子的扩散路径不被露出且较稳定,所以在添加元素不存在或为检测下限以下的情况下也几乎没有问题。

[0188] 如上所述,在其组成为$LiCoO_2$且其晶体结构为属于R-3m的层状岩盐型复合氧化物中,钴原子与(001)面平行地排列。另外,在HAADF-STEM图像中,$LiCoO_2$中的原子序数最大的钴的亮度最高。因此,在HAADF-STEM图像中,亮度较高的原子的排列可以看作钴原子的排列。另外,也可以将上述亮度较高的排列的反复与结晶条纹、晶格条纹同义。

[0189] <<晶界>>

优选的是,可用于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。

[0190] 例如,正极活性物质100的晶界101及其附近(例如,以晶界101为中心的数nm的区域的范围内)的镁浓度优选高于内部100b的其他区域。另外,晶界101及其附近的氟浓度也优选高于内部100b的其他区域。另外,晶界101及其附近的镍浓度也优选高于内部100b的其他区域。另外,晶界101及其附近的铝浓度也优选高于内部100b的其他区域。

[0191] 晶界101是面缺陷之一,因此与表面同样趋于不稳定且容易开始晶体结构的变化。于是,通过提高晶界101及其附近的添加元素的浓度,可以更高效地抑制上述晶体结构的变化。

[0192] 另外,在晶界101及其附近的镁及氟浓度高时,即使在沿着可用于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。

[0193] <粒径>

在可用于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:在集流体上涂敷时不容易担持活性物质层;与电解质(电解液)的反应过度等。因此,优选中值粒径(D50)为1μm以上且100μm以下,更优选为2μm以上且40μm以下,进一步优选为5μm以上且30μm以下。或者,优选为1μm以上且40μm以下。或者,优选为1μm以上且30μm以下。或者,优选为2μm以上且100μm以下。或者,优选为2μm以上且30μm以下。或者,优选为5μm以上且100μm以下。或者,优选为5μm以上且40μm以下。

[0194] <分析方法>

为了判断某一正极活性物质是否是在Li_xCoO_2中的x较小时呈O3'型结构及/或单斜晶O1(15)型结构的可用于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:Electron Spin Resonance)、核磁共振法(NMR)等分析进行判断。

[0195] 尤其是,XRD具有如下优点,所以是优选的:对正极活性物质所具有的钴等过渡金属的对称性可以以高分辨率进行分析;可以比较结晶性的高度与结晶的取向性;可以分析晶格的周期性畸变及晶粒尺寸;在直接测量通过将二次电池拆开而得到的正极时也可以获得足够的精度等。通过XRD,尤其是粉体XRD,可以获得反映了占正极活性物质100的体积的大部分的正极活性物质100内部100b的晶体结构的衍射峰。

[0196] 如上所述,可用于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(例如,4.6V)进行充电时,晶体结构的变化较大的晶体结构占50%以上的材料不能耐受高电压的充放电,所以不是优选的。

[0197] 注意,有时只靠加入添加元素不能具有O3'型结构或单斜晶O1(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O3'型结构及/或单斜晶O1(15)型结构占60%以上或者有时H1-3型结构占50%以上。

[0198] 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,在可用于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O1型结构。因此,为了判断是否是可用于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。

[0199] 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O3'型结构及单斜晶O1(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。

[0200] 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。

[0201] 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。

[0202] <<充电方法>>

作为用来判断某复合氧化物是否是可用于本发明的一个方式的正极活性物质100的充电,例如可以举出制造对电极(此时为负极)锂金属的硬币电池(CR2032型,直径为20mm,高度为3.2mm)并对其进行充电的方法。注意,以下说明的充电方法是用来确认可用于本发明的一个方式的正极活性物质100的物性的条件。因此,关于正极活性物质以外的结构,以下说明的电解质等与本发明的一个方式的锂离子电池的结构不同。

[0203] 更具体而言,作为正极的一个例子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。

[0204] 作为负极(对电极)的一个例子可以使用锂金属。注意,作为对电极使用锂金属以外的材料时的正极的电位与二次电池不同。在没有特别说明时,本说明书等中的电压及电位是以锂金属为对电机时的正极的电位。

[0205] 作为电解质的一个例子,可以使用将1mol/L的六氟磷酸锂($LiPF_6$)溶解于如下有机溶剂中的物质,该有机溶剂是混合体积比为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)而成的。

[0206] 作为隔离体的一个例子可以使用厚度为25μm的聚丙烯多孔薄膜。

[0207] 作为正极罐及负极罐的一个例子可以由不锈钢(SUS)形成。

[0208] 对以上述条件制造的硬币电池以电流值10mA/g(在1C=200mA/g时,相当于0.05C)直到成为任意电压(例如4.5V、4.55V、4.6V、4.65V、4.7V、4.75V或4.8V)为止进行恒流充电(也称为CC充电)。为了观测正极活性物质的相变,以上述较小电流值进行充电是优选的。温度设定为25℃或45℃。在以上述条件进行充电之后,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分以内进行分析。

[0209] 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100mA/g进行恒流充电至任意电压(例如,4.6V、4.65V、4.7V、4.75V或4.8V),直到电流值成为10mA/g为止进行恒压充电,放电可以以100mA/g进行恒流放电至2.5V。

[0210] 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100mA/g进行恒流放电至2.5V。

[0211] <<XRD>>

XRD测量的装置及条件没有限制。例如,可以以如下装置及条件进行测量。

XRD装置:Bruker AXS公司制造的D8 ADVANCE

X射线源:CuKα_1射线

输出:40kV、40mA

狭缝宽度:Div.Slit、0.5°

检测器:LynxEye

扫描方式:2θ/θ连续扫描

测量范围(2θ):15°以上且90°以下

步骤宽度(2θ):设定为0.01°

计数时间:1秒/步骤

样品载物台旋转:15rpm

[0212] 在测量样品为粉末样品时,可以通过如下方法安装样品:放在玻璃的样品支架中;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。

[0213] 图8、图9、图10A及图10B示出从O3'型结构、单斜晶O1(15)型结构及H1-3型结构的模型算出的通过CuKα_1射线得到的理想的粉末XRD图案。另外,为了进行比较,还示出从Li_xCoO_2中的x为1的$LiCoO_2$ O3和x为0的三方晶O1的晶体结构算出的理想的XRD图案。图10A及图10B示出O3'型结构、单斜晶O1(15)型结构及H1-3型结构的XRD图案,图10A示出放大2θ的范围为18°以上且21°以下的区域,图10B示出放大2θ的范围为42°以上且46°以下的区域。$LiCoO_2$(O3)及CoO_2(O1)的图案通过从ICSD(Inorganic Crystal Structure Database:无机晶体结构数据库)获得的晶体结构信息使用Materials Studio(BIOVIA)的模块之一的Reflex Powder Diffraction而制成。2θ的范围设定为15°至75°,Step size=0.01,波长λ1=1.540562×10^{-10}m,λ2没有设定,Monochromator设定为single。H1-3型结构的图案参照非专利文献1所记载的晶体结构信息同样地制成。O3'型结构及单斜晶O1(15)型结构的图案通过如下方法制出:从可用于本发明的一个方式的正极活性物质的XRD图案推测出晶体结构并利用TOPAS ver.3(Bruker公司制造的晶体结构分析软件)进行拟合,与其他结构同样地制出XRD图案。

[0214] 如图8、图10A及图10B所示,在O3'型结构中,在2θ为19.25±0.12°(19.13°以上且

小于19.37°)处以及2θ为45.47±0.10°(45.37°以上且小于45.57°)处出现衍射峰。

[0215] 另外,在单斜晶O1(15)型结构中,在2θ为19.47±0.10°(19.37°以上且19.57°以下)处以及2θ为45.62±0.05°(45.57°以上且45.67°以下)处出现衍射峰。

[0216] 另一方面,如图9、图10A及图10B所示,在H1-3型结构及三方晶O1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°以下处出现峰是可用于本发明的一个方式的正极活性物质100的特征。

[0217] 这也可以表明:x=1时的晶体结构中出现XRD的衍射峰的位置和x≤0.24时的晶体结构中出现XRD的衍射峰的位置接近;更具体而言,关于x=1时的晶体结构和x≤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。

[0218] 另外,可用于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O3'型结构及/或单斜晶O1(15)型结构,但是不需要所有粒子具有O3'型结构及/或单斜晶O1(15)型结构。既可以具有其他晶体结构,也可以部分具有非晶。注意,在对XRD图案进行里特沃尔德分析时,O3'型结构及/或单斜晶O1(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O3'型结构及/或单斜晶O1(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。

[0219] 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O3'型结构及/或单斜晶O1(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。

[0220] 另外,XRD图案中的衍射峰的尖锐度表示结晶性的高度。因此,充电后的各衍射峰优选尖锐,即半宽优选窄。相同结晶相的峰的半宽根据XRD的测量条件或2θ的值而不同。在采用上述测量条件时,例如,观察在2θ为43°以上且46°以下的峰的半宽优选为0.2°以下,更优选为0.15°以下,进一步优选为0.12°以下。注意,并不需要所有峰都满足上述条件。只要一部分峰满足上述条件,就可以说其结晶相的结晶性较高。由此,贡献于充电后的晶体结构的稳定化。

[0221] 此外,正极活性物质100所具有的O3'型结构及单斜晶O1(15)型结构的晶粒尺寸只减小到放电状态下的$LiCoO_2$(O3)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O3'型结构及单斜晶O1(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O3'型结构及单斜晶O1(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。

[0222] 如上所述,可用于本发明的一个方式的正极活性物质100优选不容易受到姜-泰勒效应的影响。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。

[0223] 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。

[0224] 图11示出在可用于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11A示出a轴的结果,而图11B示出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%时的镍的浓度。正极活

性物质除了不使用铝源以外根据图15A及图15C的制造方法制造。

[0225] 图12示出在可用于本发明的一个方式的正极活性物质具有层状岩盐型晶体结构并含有钴及锰时利用XRD估算a轴及c轴的晶格常数的结果。图12A示出a轴的结果,而图12B示出c轴的结果。图12所示的晶格常数是进行正极活性物质的合成后的粉体且组装于正极之前通过XRD估算出的。横轴的锰浓度表示以钴和锰的原子数的总和为100％时的锰的浓度。正极活性物质除了使用锰源代替镍源且不使用铝源以外根据图15A及图15C的制造方法制造。

[0226] 图11C示出其晶格常数的结果示出于图11A和图11B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)。图12C示出其晶格常数的结果示出于图12A和图12B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)。

[0227] 从图11C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。该歪斜可能起因于姜-泰勒歪斜。镍浓度低于7.5％时,可以得到姜-泰勒歪斜小的优异的正极活性物质。

[0228] 接着,从图12A可知,在锰浓度为5％以上时,晶格常数的变化样子改变,不根据Vegard定律。因此,在锰浓度为5％以上时,晶体结构改变。因此,锰浓度例如优选为4％以下。

[0229] 此外,上述镍浓度及锰浓度的范围不一定应用于表层部100a。也就是说,表层部100a的镍浓度及锰浓度可以高于上述浓度。

[0230] 总之,当考察晶格常数的优选范围时,可知:在可用于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含有的层状岩盐型晶体结构中的a轴的晶格常数优选大于2.814×10^{-10}m且小于2.817×10^{-10}m,并且c轴的晶格常数优选大于14.05×10^{-10}m且小于14.07×10^{-10}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。

[0231] 或者,没有充放电的状态或放电状态下的正极活性物质100含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。

[0232] 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含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。

[0233] <<XPS>>

X射线光电子能谱(XPS)在分析无机氧化物且作为X射线源使用单色化铝Kα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±1atomic％左右,虽然取决于元素,但是检测下限为1atomic％左右。

[0234] 在可用于本发明的一个方式的正极活性物质100中,选自添加元素中的一个或两个以上在表层部100a的浓度优选高于在内部100b的浓度。就是说,选自添加元素中的一个或两个以上在表层部100a的浓度优选高于在正极活性物质100整体的平均的添加元素浓度。因此,例如可以说选自添加元素中的一个或两个以上通过XPS等测量的在表层部100a的浓度优选高于通过ICP-MS(感应耦合等离子体质谱)或GD-MS(辉光放电质谱法分析)等测量

的在正极活性物质100整体的平均浓度。例如,通过XPS等测量的表层部100a的至少一部分的镁的浓度优选高于正极活性物质100整体的镁浓度。另外,表层部100a的至少一部分的镍的浓度优选高于正极活性物质100整体的镍浓度。另外,表层部100a的至少一部分的铝的浓度优选高于正极活性物质100整体的铝浓度。另外,表层部100a的至少一部分的氟的浓度优选高于正极活性物质100整体的氟浓度。

[0235] 注意,可用于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。

[0236] 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。

[0237] 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,对正极活性物质的表面或表层部进行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,对正极活性物质的整体进行ICP-MS的分析而得的Mg/Co优选为0.001以上且0.06以下。

[0238] 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。

[0239] 另外,铝等添加元素Y更优选在较深区域,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。

[0240] 再者,在对可用于本发明的一个方式的正极活性物质100的表面或表层部进行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。

[0241] 当进行XPS分析时,例如作为X射线源使用单色化铝Kα线。此外,例如,提取角为

45°。例如,可以以如下装置及条件进行测量。

测量装置:PHI公司制造的QuanteraII

X射线源:单色化铝Kα(1486.6eV)

检测区域:100μmφ

检测深度:4nm至5nm左右(提取角为45°)

测量光谱:宽扫描,各检测元素的窄扫描

[0242] 此外,在利用XPS分析可用于本发明的一个方式的正极活性物质100的表面或表层部时,优选示出氟与其他元素的键合能量的峰为682eV以上且小于685eV,更优选为684.3eV左右。该值与氟化锂的键合能量的685eV以及氟化镁的键合能量的686eV都不同。换言之,在可用于本发明的一个方式的正极活性物质100包含氟时,优选为氟化锂及氟化镁以外的键合。

[0243] 此外,在利用XPS分析可用于本发明的一个方式的正极活性物质100的表面或表层部时,优选示出镁与其他元素的键合能量的峰为1302eV以上且小于1304eV,更优选为1303eV左右。该值与氟化镁的键合能量的1305eV不同,接近于氧化镁的键合能量的值。换言之,在可用于本发明的一个方式的正极活性物质100包含镁时,优选为氟化镁以外的键合。

[0244] <<EDX>>

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

[0245] 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。

[0246] 通过EDX面分析(例如元素映射),可以定量地分析正极活性物质100的表层部100a、内部100b及晶界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。

[0247] 因此,在对可用于本发明的一个方式的正极活性物质100进行EDX面分析或EDX点分析时,各添加元素,尤其是添加元素X在表层部100a的浓度优选高于在内部100b的浓度。

[0248] 例如,在对作为添加元素包含镁的正极活性物质100进行EDX面分析或EDX点分析时,表层部100a的镁浓度优选高于内部100b的镁浓度。另外,在进行EDX线分析时,表层部100a的镁浓度峰优选出现在从正极活性物质100的表面向中心的深度3nm的范围内,更优选出现在深度1nm的范围内,进一步优选出现在深度0.5nm的范围内。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。

[0249] 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。

[0250] 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靠近表面一侧,此时对氟的耐性得到提高,所以是优选的。例如,氟浓度峰优选比镁的浓度峰靠近表面一侧0.5nm以上,更优选比镁的浓度峰靠近表面一侧1.5nm以上。

[0251] 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。

[0252] 另外,在正极活性物质100包含铝作为添加元素时,在进行EDX线分析时,与表层部100a的铝浓度峰相比,镁、镍或氟的浓度峰靠近表面。例如,铝浓度峰优选出现在从正极活性物质100的表面向中心的深度0.5nm以上且50nm以下的范围内,更优选出现在深度5nm以上且50nm以下的范围内。

[0253] 另外,在对正极活性物质100的表面或表层部进行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。

[0254] 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的内部100b均匀地存在的元素,例如氧或钴的量成为内部100b的检测量的1/2的点是表面。

[0255] 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,首先从内部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,当在可以明显的判断出表面之外的区域中检测出起因于化学吸附或背景的氧$O_{background}$时,从测量值减去$O_{background}$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。

[0256] 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。

[0257] 当对正极活性物质100的表面或表层部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。注意,在本说明书中,在没有特别的说明的情况下可以自由地组合上述上限值和下限值。

[0258] 例如,在添加元素为镁时,在对正极活性物质100的表面或表层部进行线分析或面分析时,晶界101附近的镁与钴的原子个数比(Mg/Co)优选为0.020以上且0.50以下,更优选为0.025以上且0.30以下,进一步优选为0.030以上且0.20以下。

[0259] <<EPMA>>

EPMA也可以进行元素的定量化。在表面分析中,可以分析各元素的分布。

[0260] 与EDX的分析结果同样,在对可用于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。

[0261] 注意,在EPMA中,分析距离表面1μm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。

[0262] <<充电曲线、相对于电压V的dQ/dV曲线>>

可用于本发明的一个方式的正极活性物质100在进行充电时有时具有特有的电压的变化。电压的变化可以从充电曲线中的容量(Q)与电压(V)的微分(dQ/dV)得到的dQ/dVvsV曲线读取。例如,可知:dQ/dVvsV曲线的峰附近发生非平衡的相变,晶体结构有很大的变化。在本说明书等中,非平衡的相变是指发生物理量非线性变化的现象。

[0263] 可用于本发明的一个方式的正极活性物质100有时在dQ/dVvsV曲线的4.55V附近具有宽峰。4.55V附近的峰反映从O3型结构相变为O3'型结构时的电压的变化。因此,该峰较宽意味着:与峰尖锐的情况相比,锂被抽出时需要的能量的变化少,即晶体结构的变化少。CoO_2层的偏离及体积的变化的影响少,所以上述变化优选少。

[0264] 更具体而言,在将在充电曲线的dQ/dVvsV曲线的4.5V以上且4.6V以下处出现的最大值记为第一峰时,第一峰的半宽为0.10V以上时可以说充分宽,所以是优选的。在本说明书等中,第一峰的半宽设定为如下:在将在4.3V以上且4.5V以下处出现的dQ/dV值的最小值作为第一最小值时,将第一峰和第一最小值的平均值$HWHM_1$与在出现在4.6V以上且4.8V以下处的dQ/dV值的最小值为第二最小值时的第一峰和第二最小值的平均值$HWHM_2$之差。

[0265] 取得dQ/dVvsV曲线时的充电例如可以为如下:以10mA/g进行恒流充电至4.9V。另外,在取得初次充电中的dQ/dV时,优选的是,在测量之前以100mA/g进行放电至2.5V,然后开始上述充电。

[0266] 例如,充电时的数据读取间隔可以设定为如下:1秒间隔;或者每次发生1mV的电压变动都读取电压及电流。将电流值与时间的累计值设为充电容量。

[0267] 将上述充电容量的数据中的第n个数据与第n+1个数据之差设为容量的变化dQ的第n个值。同样地,将上述电压数据中的第n个数据与第n+1个数据之差设为电压的变化dV的第n个值。

[0268] 注意,在使用上述数据时微小噪声的影响较大,所以也可以从任意区间数的移动平均计算dQ/dV,来算出电压与充电容量之差。区间数例如可以设为500。

[0269] 具体而言,算出第n个至第n+500个dQ的平均值,同样地算出第n个至第n+500个dV的平均值。可以将dQ(500个dQ的平均)/dV(500个dV的平均)作为dQ/dV。dQ/dVvsV图表中的横轴的电压也可以同样地使用区间数500的移动平均值。注意,在利用上述区间数500的移动平均值的情况下,第501个数据以后的数据受到的噪声的影响很大,所以优选不使用于dQ/dVvsV图表。

[0270] 另外,在分析进行多次充放电后的dQ/dVvsV曲线时,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100mA/g进行恒流充电至任意电压(例如4.6V、4.65V、4.7V、4.75V或4.8V),以电流值成为10mA/g为止进行恒压充电,放电可以以100mA/g进行恒流放电至2.5V。

[0271] 另外,在4.55V附近从O3型结构相变为O3'型结构,此时在O3型结构中Li_xCoO_2中的x为0.3左右。x为0.3左右时的O3型结构与图5所说明的x为1的O3型结构相同的对称性,但是CoO_2层间的距离稍微不同。在本说明书等中区别x的大小不同的O3型结构时,将x为1的O3型结构称为O3(2θ为18.85),将x为0.3左右的O3型结构称为O3(2θ为18.57)。这是因为在XRD测量中在2θ为19°处附近出现的峰的位置对应于CoO_2层间的距离。

[0272] <<放电曲线和dQ/dVvsV曲线>>

当可用于本发明的一个方式的正极活性物质100在以高电压充电后,例如,以40mA/g以下的低电流进行放电时,在快要结束放电时出现特征性的电压变化。当从放电曲线算出的dQ/dVvsV曲线中至少有一个峰位于比出现于3.9V左右的峰低的电压至3.5V的范围内时,可以清楚地观察到这种变化。

[0273] <<ESR>>

在可用于本发明的一个方式的正极活性物质100中,优选包含钴且包含镍及镁作为添加元素。其结果,优选一部分Co^{3+}被Ni^{3+}取代且一部分Li^+被Mg^{2+}取代。随着Li^+被Mg^{2+}取代,有时该Ni^{3+}被还原而成为Ni^{2+}。另外,随着一部分Li^+被Mg^{2+}取代,有时Mg^{2+}附近的Co^{3+}被还原而成为Co^{2+}。另外,随着一部分Co^{3+}被Mg^{2+}取代,有时Mg^{2+}附近的Co^{3+}被氧化而成为Co^{4+}。

[0274] 因此,正极活性物质100优选包含Ni^{2+}、Ni^{3+}、Co^{2+}和Co^{4+}中的任一个以上。另外,正极活性物质100的单位重量的起因于Ni^{2+}、Ni^{3+}、Co^{2+}和Co^{4+}中的任一个以上的自旋密度优选为2.0×10^{17}spins/g以上且1.0×10^{21}spins/g以下。通过正极活性物质100具有上述自旋密度,尤其在充电状态下晶体结构稳定,这是优选的。注意,在镁浓度过高的情况下,有时起因于Ni^{2+}、Ni^{3+}、Co^{2+}和Co^{4+}中的任一个以上的自旋密度降低。

[0275] 例如,通过使用ESR等可以分析正极活性物质中的自旋密度。

[0276] <<表面粗糙度及比表面积>>

可用于本发明的一个方式的正极活性物质100优选为表面平滑且凹凸少。表面平滑且凹凸少表示后述的熔剂的效果充分发挥且添加元素源和钴酸锂的表面被熔化(固溶)。因此,这是表示表层部100a中的添加元素的分布良好的一个要素。

[0277] 例如,可以参照正极活性物质100的截面SEM图像或截面TEM图像、正极活性物质100的比表面积等判断表面是否平滑且凹凸少。

[0278] 例如,如下所示,可以根据正极活性物质100的截面SEM图像量化表面平滑度。

[0279] 首先,通过FIB等对正极活性物质100进行加工来使其截面露出。此时,优选使用保护膜、保护剂等覆盖正极活性物质100。接着,拍摄保护膜等与正极活性物质100的界面的SEM图像。对该SEM图像利用图像处理软件进行噪声处理。例如,在进行高斯模糊(Gaussian Blur)(σ=2)之后进行二值化。并且,利用图像处理软件进行界面抽出。再者,用自动选择工具等选择保护膜等与正极活性物质100的界面线,将数据抽出到表计算软件等。使用表计算软件等的功能如下所述那样求出均方根(RMS)表面粗糙度,即根据回归曲线(二次回归)进行校正,从倾斜校正后数据求出粗糙度算出用参数,由此算出标准偏差。此外,该表面粗糙度是至少在正极活性物质粒子外周400nm的表面粗糙度。

[0280] 在本实施方式的正极活性物质100的粒子表面,作为粗糙度的指标的均方根(RMS)表面粗糙度优选小于3nm,更优选小于1nm,进一步优选小于0.5nm。

[0281] 注意,对进行噪声处理、界面抽出等的图像处理软件没有特别的限制,例如可以使用“ImageJ”。此外,对表计算软件等也没有特别的限制,例如可以使用Microsoft Office Excel。

[0282] 例如,也可以根据利用恒容气体吸附法测量的实际上的比表面积S_R与理想的比表面积S_i的比例量化正极活性物质100的表面平滑度。

[0283] 理想的比表面积S_i在所有正极活性物质的粒子的直径与D50相同,重量也相同且其形状是理想的球形的假定上进行计算来求出。

[0284] 中值粒径D50可以通过利用激光衍射及散射法的粒度分布仪等进行测量。比表面积例如可以通过利用恒容气体吸附法的比表面积测量装置等进行测量。

[0285] 在可用于本发明的一个方式的正极活性物质100中,优选从中值粒径D50求出的理想的比表面积S_i与实际上的比表面积S_R的比例S_R/S_i为2.1以下。

[0286] 或者,通过以下方法也可以根据正极活性物质100的截面SEM图像量化表面平滑度。

[0287] 首先,取得正极活性物质100的表面SEM图像。此时,作为观察预处理,也可以进行导电性覆膜。观察面优选与电子束垂直。在比较多个样品时,测量条件及观察面积设定为相同。

[0288] 接着,利用图像处理软件(例如,“ImageJ”)取得例如将上述SEM图像转换为8位的图像(被称为灰度级图像)。灰度级图像包括亮度(亮度的信息)。例如,在8位的灰度级图像中,亮度可以以2的8次方=256灰度表示。昏暗部分的灰度数低,明亮部分的灰度数高。可以与灰度数相关联量化亮度变化。将该数值称为灰度值。通过取得灰度值,可以评价正极活性物质的凹凸作为数值。

[0289] 另外,也可以以直方图表示对象区域的亮度变化。直方图以立体的方式表示对象区域中的灰度分布,也被称为亮度直方图。通过取得亮度直方图,可以在视觉上清楚的方式评价正极活性物质的凹凸。

[0290] 可用于本发明的一个方式的正极活性物质100的上述灰度值的最大值与最小值之差优选为120以下,更优选为115以下,进一步优选为70以上且115以下。另外,灰度值的标准偏差优选为11以下,更优选为8以下,进一步优选为4以上且8以下。

[0291] <其他特征>

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解、晶体结构的崩塌、正极活性物质100的破裂、氧的脱离等。于是,通过设置图1A2所示的包含添加元素的埋入部102,可以抑制钴的溶出等。因此,可以制造可靠性及循环特性良好的正极活性物质100。

[0292] 另外,作为添加元素集中地分布的区域,正极活性物质100也可以包括凸部103。

[0293] 如上所述,在正极活性物质100中的添加元素过多时,有对锂的嵌入及脱离有负面影响的忧虑。此外,也有在制造二次电池时内部电阻上升或者充放电容量降低等的忧虑。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。

[0294] 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的内部100b去除,可以在内部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。

[0295] 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。

[0296] 此外,正极活性物质100也可以在表面的至少一部分具有覆膜。图13A及图13B示出具有覆膜104的正极活性物质100的例子。

[0297] 例如,覆膜104优选为:随着充放电而电解液的分解物沉积,由此形成的膜。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电解液的覆膜,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。覆膜104例如优选包含碳、氧及氟。此外,在作为电解液的一部分使用LiBOB及/或SUN(辛二腈,Suberonitrile)的情况等下容易得到高品质的覆膜。因此,包含选自硼、氮、硫及氟中的至少一个或两个以上的覆膜104有时为高品质的覆膜,所以是优选的。另外,覆膜104也可以不覆盖正极活性物质100整体。

[0298] 另外,在以4.5V以上进行充电的条件下或者在45℃以上等高温环境下进行充放电时,在正极活性物质中有时产生从表面向内部加深而进展的进展性缺陷。在正极活性物质中缺陷进行而形成孔的现象也可以被称为点蚀(Pitting Corrosion),在本说明书等中,在该现象中产生的孔也被称为凹坑。

[0299] 图14是示出具有凹坑的正极活性物质51的截面示意图。另外,还示出与阳离子排列平行的结晶面55。图14是截面图,所以以孔表示凹坑54及凹坑58,但是它们的开口形状不是圆形而是有深度的像槽那样的形状。另外,与凹部52不同,凹坑54及凹坑58容易与锂离子的排列平行地产生。

[0300] 另外,符号53及56表示正极活性物质51中存在有添加元素的表层部。在产生凹坑的表层部中,添加元素少于表层部53及56或者添加元素为检测下限以下,可认为用作阻挡膜的功能减少。另外,可认为:钴酸锂的晶体结构在产生凹坑附近崩塌而成为与层状岩盐型晶体结构不同的晶体结构。在晶体结构崩塌时作为载体离子的锂离子的扩散及释放被阻挡,所以可认为凹坑是循环特性劣化的原因。

[0301] 凹坑有可能因点缺陷而产生。可认为:反复进行充放电而正极活性物质所具有的点缺陷变化,由于周围的电解质等在化学上或电化学上侵蚀或者材质劣化而发生凹坑。该劣化不是在正极活性物质的表面均匀地发生而是局部性且集中地发生。

[0302] 另外,如图14的裂缝57那样,有时由于充放电的正极活性物质的膨胀及收缩而产生裂缝(也被称为裂口)等缺陷。在本说明书中,裂缝与凹坑不同。刚正极活性物质的制造完后存在有裂缝而不存在有凹坑。凹坑例如可以说是:通过在4.5V以上的高电压条件或高温(45℃以上)下进行充放电,几个层中的钴及氧被去除,由此形成的孔,也可以说是钴被溶解的部分。裂缝例如是指通过被施加物理上的压力而产生的新的面或者因晶界101而产生的裂口。有时由于随着充放电而发生的正极活性物质的膨胀及收缩,产生裂缝。另外,有时从

裂缝及/或正极活性物质内部的空洞产生凹坑。

[0303] <正极活性物质的制造方法例子1>

参照图15A至图15C说明可用于本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法的一个例子(正极活性物质的制造方法例子1)。注意,在此说明的制造方法是具有在本实施方式中说明的特征的正极活性物质100的制造方法的一个例子。

[0304] <步骤S11>

在图15A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)。

[0305] 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。

[0306] 作为钴源优选使用包含钴的化合物,例如可以使用氧化钴、氢氧化钴等。钴源的纯度优选高,例如优选使用纯度为3N(99.9%)以上,优选为4N(99.99%)以上,更优选为4N5(99.995%)以上,进一步优选为5N(99.999%)以上的材料。通过使用高纯度的材料,可以控制正极活性物质中的杂质。其结果,二次电池的容量得到提高且/或者二次电池的可靠性得到提高。

[0307] 并且,钴源的结晶性优选高,例如优选具有单晶粒子。作为过渡金属源的结晶性的评价方法,可以举出:利用TEM(透射电子显微镜)图像、STEM(扫描透射电子显微镜)图像、HAADF-STEM(高角度环形暗场-扫描透射电子显微镜)图像、ABF-STEM(环形明场扫描透射电子显微镜)图像等的判断;或者利用X射线衍射(XRD)、电子衍射、中子衍射等的判断。上述评价结晶性的方法除了过渡金属源以外还可以评价其他结晶性。

[0308] <步骤S12>

接着,作为图15A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,但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,使用将锂源及过渡金属源混合到水分的含量抑制到10ppm以下的纯度为99.5%以上的脱水丙酮而进行粉碎及混合。通过使用上述纯度的脱水丙酮,可以减少有可能混入的杂质。

[0309] 作为进行混合等的单元,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。

[0310] <步骤S13>

接着,作为图15A所示的步骤S13,加热上述的混合材料。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℃左右且1000℃以下进行。在温度过低时,有锂源及过渡金属源的分解及熔化不充分的担忧。另一方面,在温度过高时,有可能发生如下原因而导致缺陷:锂从锂源蒸发;以及/或者钴过度地被还原;等。例如,钴从三价变为二价,引起氧缺陷等。

[0311] 在加热时间过短时钴酸锂不合成,但是在加热时间过长时生产率降低。因此,加热时间优选为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。

[0312] 虽然根据加热温度的所到达的温度而不同,但是升温速率优选为80℃/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。

[0313] 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CH_4、CO、CO_2及H_2等的杂质浓度优选都为5ppb(parts per billion)以下。

[0314] 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”。

[0315] 在作为加热气氛使用含氧气氛的情况下,也可以采用不流动的方法。例如,可以采用先对反应室进行减压而填充氧来防止该氧从反应室泄漏或者氧进入反应室的方法,将这个方法称为吹扫。例如,将反应室减压到-970hPa,然后直到50hPa为止继续填充氧即可。

[0316] 加热后可以自然冷却,从规定温度到室温的降温时间优选在10小时以上且50小时以下的范围内。注意,并不一定需要冷却到室温,冷却到下一个步骤允许的温度即可。

[0317] 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。

[0318] 加热时使用的坩埚优选使用氧化铝制坩埚。氧化铝制坩埚为不容易混入杂质的材质。在本实施方式中,使用纯度为99.9%的氧化铝的坩埚。另外,通过在盖上盖子之后对坩埚进行加热,可以防止材料的挥发,所以是优选的。

[0319] 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。氧化铝的研钵不混入杂质。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。

[0320] <步骤S14>

通过上述工序,可以合成图15A所示的步骤S14所示的钴酸锂($LiCoO_2$)。

[0321] 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。

[0322] <步骤S15>

接着,作为图15A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,所以可以将步骤S15的加热称为初始加热。另外。该加热也是以下所示的步骤S20之前进行的,有时称为预热处理或预处理。

[0323] 由于初始加热而非意图地残留在钴酸锂表面的锂化合物脱离。另外,可以期待提高内部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。另外,提高内部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。

[0324] 另外,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:凹凸较少且钴酸锂整体带弧形,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也被称为“平滑”。可认为异物是凹凸的原因,优选使异物不附着于表面上。

[0325] 注意,当进行该初始加热时,不需要另行准备用作锂化合物源、添加元素源或熔剂的材料。

[0326] 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。另外,为了保持复合氧化物的晶体结构,步骤S15的加热温度优选低于步骤S13的温度。另外,为了保持复合氧化物的晶体结构,步骤S15的加热时间优选短于步骤S13的时间。例如,优选以700℃以上且1000℃以下的温度加热2小时以上且20小时以下。

[0327] 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。

[0328] 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,优选进行步骤S15的加热。通过步骤S15,可以使上述复合氧化物的偏离均匀化(缓和产生在复合氧化物中的结晶等的偏离或者进行晶粒的排列)。其结果是,复合氧化物的表面有可能变平滑。

[0329] 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。

[0330] 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。

[0331] <步骤S20>

接着,如步骤S20至步骤S33所示,优选对经过初始加热的钴酸锂作为A源加入添加元素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,优选的是,不是加入添加元素A之后进行初始加热(步骤S15)的顺序,而是在初始加热(步骤S15)之后加入添加元素A的顺序。接着,参照图15B及图15C说明作为A源准备添加元素A的步骤S20的详细内容。

[0332] <步骤S21>

图15B所示的步骤S20包括步骤S21至步骤S23。在步骤S21,准备添加元素A。作为添加元素A,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以上。图15B示出准备镁源及氟源时的例子。注意,在步骤S21,也可以除了添加元素A以外另行准备锂源。

[0333] 在作为添加元素A选择镁时,添加元素源可以被称为镁源。作为镁源,可以使用氟化镁、氧化镁、氢氧化镁或碳酸镁等。也可以使用多个镁源。

[0334] 在作为添加元素A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(MgF_2)、氟化铝(AlF_3)、氟化钛(TiF_4)、氟化钴(CoF_2、CoF_3)、氟化镍(NiF_2)、氟化锆(ZrF_4)、氟化钒(VF_5)、氟化锰、氟化铁、氟化铬、氟化铌、氟化锌(ZnF_2)、氟化钙(CaF_2)、氟化钠(NaF)、氟化钾(KF)、氟化钡(BaF_2)、氟化铈(CeF_3、CeF_4)、氟化镧(LaF_3)或六氟化铝钠(Na_3AlF_6)等。其中,氟化锂的熔点较低,即848℃,并且在后述的加热工序中容易被熔化,所以是优选的。

[0335] 氟化镁既可以用作氟源又可以用作镁源。另外,氟化锂也可以用作锂源。作为在步骤S21使用的其他锂源,可以举出碳酸锂。

[0336] 另外,氟源也可以为气体,在后述加热工序中将氟(F_2)、氟化碳、氟化硫或氟化氧(OF_2、O_2F_2、O_3F_2、O_4F_2、O_5F_2、O_6F_2、O_2F)等混合在气氛中。也可以使用多个氟源。

[0337] 在本实施方式中,作为氟源准备氟化锂(LiF),作为氟源及镁源准备了氟化镁(MgF_2)。当氟化锂和氟化镁以$LiF:MgF_2=65:35$(摩尔比)左右混合时,对降低熔点最有效。当氟化锂较多时,锂变得过于多而可能导致循环特性恶化。为此,氟化锂和氟化镁的摩尔比优选为$LiF:MgF_2=x:1$($0\leqslant x\leqslant 1.9$),更优选为$LiF:MgF_2=x:1$($0.1\leqslant x\leqslant 0.5$),进一步优选为$LiF:MgF_2=x:1$($x=0.33$附近)。注意,当在本说明书等中没有特别说明时,附近是指大于其值0.9倍且小于1.1倍的值。

[0338] <步骤S22>

接着,在图15B所示的步骤S22,对镁源及氟源进行粉碎而混合。本工序可以从步骤S12中说明的粉碎及混合的条件选择而实施。

[0339] 在此,也可以根据需要在步骤S22之后进行加热工序。加热工序可以从在步骤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,加热温度优选为800℃以上且1100℃以下。

[0340] <步骤S23>

接着,在图15B所示的步骤S23,回收上述粉碎而混合的材料来可以得到添加元素源(A源)。步骤S23所示的添加元素源(A源)包含多个起始材料,也可以被称为混合物。

[0341] 上述混合物的粒径的D50(中值粒径)优选为600nm以上且20μm以下,更优选为1μm以上且10μm以下。作为添加元素源使用一种材料的情况下的D50(中位直径)也优选为600nm以上且20μm以下,更优选为1μm以上且10μm以下。

[0342] 当上述被微粉化的混合物(也包括添加元素为一种的情况)在后面的工序中与钴酸锂混合时,容易使混合物均匀地附着于钴酸锂的表面上。当钴酸锂的表面上均匀地附着有混合物时,容易在加热后使添加元素均匀地分布或扩散在复合氧化物的表层部100a中,所以是优选的。

[0343] <步骤S21>

使用图15C说明与图15B不同的工序。图15C所示的步骤S20包括步骤S21至步骤S23。

[0344] 在图15C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15C的添加元素源的种类与图15B不同。另外,也可以除了添加元素源以外另行准备锂源。

[0345] 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15B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。

[0346] <步骤S22及步骤S23>

接着,图15C所示的步骤S22及步骤S23与图15B中说明的步骤同样。

[0347] <步骤S31>

接着,在图15A的步骤S31中,混合钴酸锂及添加元素源(A源)。钴酸锂中的钴的原子数Co与添加元素源(A源)中的镁的原子数Mg之比优选为Co:Mg=100:y(0.1≤y≤6),更优选为M:Mg=100:y(0.3≤y≤3)。

[0348] 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,优选采用与步骤S12的混合相比旋转数更少或时间更短的条件。另外,可以说与湿法相比干法是更为温和的条件。混合例如可以利用球磨机、砂磨机等。当利用球磨机时,例如优选使用氧化锆球作为介质。

[0349] 在本实施方式中,使用利用直径1mm的氧化锆球的球磨机以150rpm通过干法进行混合1小时。另外,该混合在露点为-100℃以上且-10℃以下的干燥室进行。

[0350] <步骤S32>

接着,在图15A的步骤S32,回收上述混合了的材料而得到混合物903。在回收时,也可以根据需要在研碎之后进行筛选。

[0351] 注意,在图15A至图15C中说明只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,也可以根据元素改变时序。

[0352] 例如,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钴源添加到锂源及过渡金属源。另外,可以通过之后的步骤S13中得到添加有添加元素的钴酸锂。在此情况下,不需要分成步骤S11至步骤S14的工序和步骤S21至步骤S23的工序。可以说上述方法是简单且生产率高的方法。

[0353] 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。

[0354] 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。

[0355] <步骤S33>

接着,在图15A所示的步骤S33,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。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,从熔化温度T_m的0.757倍(塔曼温度T_d)发生固相扩散。因此,步骤S33中的加热温度设定为500℃以上即可。

[0356] 注意,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。

[0357] 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℃附近观察到吸热峰。因此,加热温度的下限值更优选设定为830℃以上。

[0358] 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。

[0359] 加热温度的上限值设定为低于钴酸锂的分解温度(1130℃)。在分解温度附近的温度下,有可能发生微小的钴酸锂的分解。因此,加热温度优选为1000℃以下,更优选为950℃以下,进一步优选为900℃以下。

[0360] 总之,作为步骤S33的加热温度,优选为500℃以上且1130℃以下,更优选为500℃以上且1000℃以下,进一步优选为500℃以上且950℃以下,更进一步优选为500℃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,该加热温度为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的加热温度优选高于步骤S13的加热温度。

[0361] 另外,在加热混合物903时,优选将起因于氟源等的氟或氟化物的分压控制为适当的范围内。

[0362] 在本实施方式所说明的制造方法中,有时作为氟源的LiF等一部分材料被用作熔剂。通过上述功能,可以使加热温度降低到低于钴酸锂的分解温度,例如742℃以上且950℃以下,可以使镁等添加元素分布到表层部中,由此可以制造具有良好特性的正极活性物质。

[0363] 但是,LiF的气体状态的比重比氧轻,所以有可能LiF通过加热被挥发,在LiF被挥发时混合物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$LiCoO_2$表面的Li与作为氟源的F起反应生成LiF而该LiF被挥发。由此,即使使用其熔点高于LiF的氟化物,也同样地需要抑制挥发。

[0364] 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。

[0365] 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。

[0366] 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。

[0367] 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。

[0368] 在利用辊道窑进行加热的情况下,例如通过对装有混合物903的容器盖上盖,可以在含LiF气氛下加热混合物903。

[0369] 在图15A的步骤S14的钴酸锂的中值粒径(D50)为12μm左右时,加热温度例如优选设定为600℃以上且950℃以下。加热时间例如优选设定为3小时以上,更优选设定为10小时

以上,进一步优选设定为60小时以上。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。

[0370] 另外,在步骤S14的钴酸锂的中值粒径(D50)为5μm左右时,加热温度例如优选设定为600℃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2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。

[0371] <步骤S34>

接着,在图15A所示的步骤S34,回收加热了的材料,根据需要进行研碎,而得到正极活性物质100。此时,优选还对所回收的正极活性物质100进行筛选。通过上述工序,可以制造具有在本实施方式说明的特征的正极活性物质100。

[0372] <正极活性物质的制造方法例子2>

参照图16至图17说明可用于本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法的其他例子(正极活性物质的制造方法例子2)。在正极活性物质的制造方法例子2中,加入添加元素的次数及混合方法与上述正极活性物质的制造方法例子1不同,但其他记载可以参照正极活性物质的制造方法例子1中的记载。

[0373] 在图16中,与图15A同样地进行步骤S11至步骤S15,准备经过初始加热的钴酸锂。

[0374] <步骤S20a>

接着,如步骤S20a至步骤S33所示,优选对经过初始加热的钴酸锂加入添加元素A1。步骤S20a是准备用来加入添加元素A1的第一添加元素源(A1源)的步骤,参照图17A进行说明。

[0375] <步骤S21>

在图17A所示的步骤S21至步骤S23,准备第一添加元素源(A1源)。作为添加元素A1,可以从在图15B所示的步骤S21说明的添加元素A中选择而使用。例如,作为添加元素A1,可以使用选自镁、氟及钙中的任一个或多个。图17A示出作为A1源通过粉碎及混合而使用镁源(Mg源)及氟源(F源)的例子。

[0376] 图17A所示的步骤S21至步骤S23可以通过与图15B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得到第一添加元素源(A1源)。

[0377] 另外,图16所示的步骤S31至步骤S33可以通过与图15A所示的步骤S31至步骤S33同样的条件进行。

[0378] <步骤S34a>

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。在此,为了与步骤S14的复合氧化物(第一复合氧化物)进行区别,也将其称为第二复合氧化物。

[0379] <步骤S40>

在图16所示的步骤S40至步骤S53,对第二复合氧化物加入添加元素A2。步骤S40是准备用来加入添加元素A2的第二添加元素源(A2源)的步骤,参照图17B及图17C进行说明。

[0380] <步骤S41>

在图17B所示的步骤S41至步骤S43,准备第二添加元素源(A2源)。作为添加元素A2,可以从在图15B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17B例示出作为A2源通过粉碎及混合而使用镍源及铝源的情况。

[0381] 图17B所示的步骤S41至步骤S43可以通过与图15B所示的步骤S21至步骤S23同样的条件制造。其结果,可以在步骤S43得到第二添加元素源(A2源)。

[0382] 图17C所示的步骤S41至步骤S43是图17B的变形例子。在图17C所示的步骤S41准备镍源(Ni源)及铝源(Al源),在步骤S42a分别独立地进行粉碎。其结果,在步骤S43准备多个第二添加元素源(A2源)。图17C的步骤与图17B不同之处在于:在步骤S42a分别独立地粉碎添加元素。

[0383] <步骤S51至步骤S53>

接着,图16所示的步骤S51至步骤S53可以通过与图15A所示的步骤S31至步骤S33同样的条件进行。有关加热工序的步骤S53的条件如下:与步骤S33相比温度更低且时间更短。

[0384] <步骤S54>

接着,在图16所示的步骤S54,回收加热了的材料而根据需要进行研碎来得到正极活性物质100。通过上述工序,可以制造具有在本实施方式说明的特征的正极活性物质100。

[0385] 如图16以及图17所示,在制造方法2中,将添加元素分成第一添加元素A1及第二添加元素A2分别导入到钴酸锂。通过分别导入添加元素,可以改变各添加元素沿深度方向的分布。例如,可以以表层部中的浓度高于内部的方式使第一添加元素分布,并且可以以内部的浓度高于表层部的方式使第二添加元素分布。

[0386] (实施方式3)

在本实施方式中,说明锂离子电池所包括的正极活性物质及电解质以外的结构。

[0387] [正极]

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

[0388] 图18A示出正极的截面的示意图的一个例子。

[0389] 集流体550例如可以使用金属箔。正极可以通过在金属箔上涂敷浆料并进行干燥而形成。另外,也可以在干燥之后进行压制。在正极中,集流体550上形成有活性物质层。

[0390] 浆料是用来在集流体550上形成活性物质层的材料液,包含活性物质、粘合剂及溶剂,优选还混合有导电助剂。浆料有时也被称为电极用浆料或活性物质浆料,有时在形成正极活性物质层时使用正极用浆料,有时在形成负极活性物质层时被称为负极用浆料。

[0391] 正极活性物质561具有伴随充放电吸收锂离子及/或释放锂离子的功能。作为用于本发明的一个方式的正极活性物质561,即使使用高充电电压其伴随充放电的劣化也少的材料。在本说明书等中,在没有特别的说明的情况下,充电电压以锂金属的电位为基准表示。在本说明书等中,高充电电压例如是指4.6V以上的充电电压,优选为4.65V以上,更优选为4.7V以上,进一步优选为4.75V以上,最优选为4.8V以上。

[0392] 作为用于本发明的一个方式的正极活性物质561,只要是即使使用高充电电压其伴随充放电的劣化也少的材料,就可以使用任何材料,可以使用实施方式1或实施方式2所说明的材料。另外,正极活性物质561只要是即使使用高充电电压其伴随充放电的劣化也少的材料,就可以使用粒径不同的两种以上的材料。

[0393] 导电助剂也被称为导电赋予剂或导电材料,在很多情况下可以使用碳材料。通过

将导电助剂附着到多个活性物质间,多个活性物质彼此电连接而导电性提高。注意,在本说明书等中,“附着”不是指活性物质与导电助剂在物理上密接而是指包括如下情况的概念:在发生共价键的情况;由范德华力键合的情况;导电材料覆盖活性物质的表面的一部分的情况;导电材料嵌入活性物质的表面凹凸中的情况;互不接触也电连接的情况等。

[0394] 作为可以用作导电助剂的碳材料的具体例子,可以举出碳黑(炉法炭黑、乙炔黑、石墨等)。

[0395] 图18A中作为导电助剂示出碳黑553。

[0396] 为了固定金属箔等集流体550及活性物质,二次电池的正极也可以混合有粘合剂(树脂)。粘合剂也被称为粘结剂。粘合剂是高分子材料,在包含多量粘合剂时,正极中的活性物质的比率降低而二次电池的放电容量降低。因此,优选将粘合剂的量混合到最小限度。图18A中,不由正极活性物质561、第二活性物质562、碳黑553填埋的区域是指空隙或粘合剂。

[0397] 图18A示出正极活性物质561的形状为球形的例子,但是对该形状没有特别的限制。正极活性物质561的截面形状例如也可以为椭圆形、长方形、梯形、三角形、角部呈孤形的多角形、非对称的形状。例如,图18B示出正极活性物质561具有角部呈弧形的多角形形状的例子。

[0398] 另外,在图18B的正极中,作为用作导电助剂的碳材料使用石墨烯554。在图18B中,集流体550上形成有包含正极活性物质561、石墨烯554、碳黑553的正极活性物质层。

[0399] 注意,在混合石墨烯554和碳黑553得到电极浆料的工序中,优选的是,混合的碳黑的重量为石墨烯的1.5倍以上且20倍以下,优选为2倍以上且9.5倍以下。

[0400] 在将石墨烯554和碳黑553的混合设定在上述范围内的情况下,调整浆料时,碳黑553的分散稳定性优异,不容易产生聚集部。此外,在将石墨烯554和碳黑553的混合设定在上述范围内的情况下,与只将碳黑553用于导电助剂的正极相比可以实现高电极密度。通过提高电极密度,可以增大单位重量的容量。具体而言,通过重量测量的正极活性物质层的密度可以为3.5g/cc以上。

[0401] 与只将石墨烯用于导电助剂的正极相比,电极密度低,但第一碳材料(石墨烯)和第二碳材料(乙炔黑)的混合在上述范围内,由此可以相应快速充电。因此,在用于车载二次电池时这是特别有效的。

[0402] 在图18C中,示出使用碳纤维555代替石墨烯的正极的例子。图18C示出与图18B不同的例子。通过使用碳纤维555,可以防止碳黑553的聚集,而可以提高分散性。

[0403] 注意,在图18C中,不由正极活性物质561、碳纤维555、碳黑553填埋的区域是指空隙或粘合剂。

[0404] 图18D示出其他正极的例子。图18D示出使用碳纤维555代替石墨烯554的例子。通过使用石墨烯554及碳纤维555,可以防止碳黑553等碳黑的聚集,因此可以提高分散性。

[0405] 注意,在图18D中,不由正极活性物质561、碳纤维555、石墨烯554、碳黑553填埋的区域是指空隙或粘合剂。

[0406] 二次电池可以通过如下步骤制造:将利用图18A至图18D中的任一正极,在正极上层叠隔离体,并且在隔离体上层叠有负极的叠层体放在容器(外包装体、金属罐等)等而在容器中填充电解液。

[0407] <粘合剂>

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

[0408] 此外,作为粘合剂例如优选使用水溶性高分子。作为水溶性高分子,例如也可以使用多糖类等。作为多糖类,可以使用羧甲基纤维素(CMC)、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰纤维素、再生纤维素等纤维素衍生物、淀粉等。更优选并用这些水溶性高分子和上述橡胶材料。

[0409] 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。

[0410] 作为粘合剂,也可以组合使用上述材料中的多种。

[0411] 例如,也可以将粘度调节效果特别好的材料与其它材料组合使用。例如,虽然橡胶材料等具有高粘结力及高弹性,但是在混合在溶剂中的情况下有时难以进行粘度调节。在这样的情况下,例如,优选与粘度调节效果特别好的材料混合。作为粘度调节效果特别好的材料,例如可以使用水溶性高分子。此外,作为粘度调节功能特别良好的水溶性高分子,可以使用上述多糖类,例如可以使用羧甲基纤维素(CMC)、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基纤维素及二乙酰纤维素、再生纤维素等纤维素衍生物或淀粉。

[0412] 注意,羧甲基纤维素等纤维素衍生物例如通过转换成羧甲基纤维素的钠盐、铵盐等盐,溶解度得到提高,而容易发挥作为粘度调节剂的效果。由于溶解度增高,而在形成电极的浆料时,可以提高活性物质或其他构成要素的分散性。在本说明书等中,用作电极的粘合剂的纤维素及纤维素衍生物包含它们的盐。

[0413] 通过将水溶性高分子溶解于水使其粘度稳定,可以使活性物质及作为粘合剂组合的其他材料,例如丁苯橡胶等稳定地分散在水溶液中。因为水溶性高分子具有官能团所以被期待容易稳定地附着于活性物质表面。羧甲基纤维素等纤维素衍生物大多例如具有羟基或羧基等官能团,因为具有官能团,所以高分子被期待互相作用而广泛地覆盖活性物质表面。

[0414] 当覆盖或接触活性物质表面的粘合剂形成膜时,还期待被用作钝态膜而发挥抑制电解液的分解的效果。在此,“钝态膜”是不具有导电性或导电性极低的膜,例如在钝态膜形成在活性物质表面时抑制在电池反应电位下电解液分解。更优选的是,钝态膜在抑制导电性的同时能够传输锂离子。

[0415] <正极集流体>

作为正极集流体,可以使用不锈钢、金、铂、铝、钛等金属及它们的合金等导电性高的材料。此外,用于正极集流体的材料优选不因正极的电位而溶出。此外,可以使用添加有硅、钛、钕、钪、钼等的提高耐热性的元素的铝合金。此外,也可以使用与硅起反应形成硅化物的金属元素。作为与硅起反应形成硅化物的金属元素,有锆、钛、铪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、钴、镍等。作为正极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。正极集流体的厚度优选为5μm以上且30μm以下。

[0416] [负极]

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

[0417] <负极活性物质>

作为负极活性物质,例如可以使用合金类材料或碳类材料等。

[0418] 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、锑、铋、银、锌、镉和铟等中的至少一个的材料。这种元素的容量比碳高,尤其是硅的理论容量高,为4200mAh/g。因此,优选将硅用于负极活性物质。此外,也可以使用含有这些元素的化合物。例如可以举出SiO、Mg_2Si、Mg_2Ge、SnO、SnO_2、Mg_2Sn、SnS_2、V_2Sn_3、$FeSn_2$、$CoSn_2$、Ni_3Sn_2、Cu_6Sn_5、Ag_3Sn、Ag_3Sb、Ni_2MnSb、$CeSb_3$、$LaSn_3$、$La_3Co_2Sn_7$、$CoSb_3$、InSb和SbSn等。在此,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。

[0419] 在本说明书等中,“SiO”例如是指一氧化硅。或者SiO也可以表示为SiO_x。这里,x优选表示1或1附近的值。例如x优选为0.2以上且1.5以下,更优选为0.3以上且1.2以下。

[0420] 作为碳材料,可以使用石墨、易石墨化碳(软碳)、难石墨化碳(硬碳)、碳纤维(碳纳米管)、石墨烯、碳黑等。

[0421] 作为石墨,可以举出人造石墨或天然石墨等。作为人造石墨例如可以举出中间相碳微球(MCMB)、焦炭基人造石墨(coke-based artificial graphite)、沥青基人造石墨(pitch-based artificial graphite)等。在此,作为人造石墨可以使用具有球状形状的球状石墨。例如,MCMB有时具有球状形状,所以是优选的。此外,MCMB比较容易减小其表面积,所以有时是优选的。作为天然石墨,例如可以举出鳞片状石墨、球状化天然石墨等。

[0422] 当锂离子被嵌入在石墨中时(锂-石墨层间化合物的生成时)石墨示出与锂金属相同程度的低电位(0.05V以上且0.3V以下vs.Li/Li^+)。由此,使用石墨的锂离子电池可以示出高工作电压。石墨还有如下优点:单位体积的容量较大;体积膨胀比较小;较便宜;与锂金属相比安全性高等,所以是优选的。

[0423] 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($Li_4Ti_5O_{12}$)、锂-石墨层间化合物(Li_xC_6)、五氧化铌(Nb_2O_5)、二氧化钨(WO_2)、二氧化钼(MoO_2)等。

[0424] 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$Li_{3-x}M_xN$(M=Co、Ni、Cu)。例如,$Li_{2.6}Co_{0.4}N_3$示出较大的充放电容量(900mAh/g,1890mAh/cm^3),所以是优选的。

[0425] 当使用包含锂和过渡金属的氮化物时,在负极活性物质中含有锂离子,因此可以与用作正极活性物质的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。

[0426] 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、$CoS_{0.89}$、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。

[0427] 作为负极活性物质层可包含的导电助剂及粘合剂,可以使用与正极活性物质层可包含的导电助剂及粘合剂同样的材料。

[0428] <负极集流体>

作为负极集流体,除了与正极集流体同样的材料之外,也可以使用铜箔、铜奖等。此外,作为负极集流体,优选使用不与锂等载体离子合金化的材料。

[0429] [电解质]

作为电解质,可以适当地采用在实施方式1中所说明的膜。

[0430] [隔离体]

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

[0431] 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。

[0432] 通过涂敷陶瓷类材料抗氧化性得到提高,由此可以抑制高电压充电和放电时隔离体劣化,从而可以提高二次电池的可靠性。通过涂敷氟类材料易于使隔离体与电极密接,而可以提高输出特性。通过涂敷聚酰胺类材料(尤其是芳族聚酰胺)提高耐热性得到提高,由此可以提高二次电池的安全性。

[0433] 例如,也可以对聚丙烯薄膜的两面涂敷氧化铝与芳族聚酰胺的混合材料。或者,也可以对聚丙烯薄膜的与正极接触的面涂敷氧化铝与芳族聚酰胺的混合材料而对与负极接触的面涂敷氟类材料。

[0434] 通过采用多层结构的隔离体即使隔离体的总厚度较小也可以确保二次电池的安全性,因此可以增大二次电池的单位体积的容量。

[0435] [外包装体]

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

[0436] (实施方式4)

在本实施方式中,说明包括通过上述实施方式所说明的制造方法制造的正极或负极的二次电池的各种形状的例子。

[0437] [硬币型二次电池]

说明硬币型二次电池的一个例子。图19A是硬币型(单层扁平型)二次电池的分解立体图,图19B是其外观图,图19C是其截面图。硬币型二次电池主要用于小型电子设备。

[0438] 为了容易理解构件的重叠关系(上下关系及位置关系),图19A采用示意图。因此,

图19A不是与图19B完全一致的图。

[0439] 在图19A中,层叠正极304、隔离体310、负极307、间隔物322、垫圈312。并且,用负极罐302及正极罐301密封上述构件。注意,在图19A中没有示出用来密封的垫片。间隔物322、垫圈312被用于在压合正极罐301及负极罐302时保护内部或者固定罐内的位置。间隔物322及垫圈312使用不锈钢或绝缘材料。

[0440] 将在正极集流体305上形成正极活性物质层306的叠层结构记作正极304。

[0441] 为了防止正极及负极的短路,以覆盖正极304的顶面的方式配置隔离体310。隔离体310的面积大于正极304的面积。

[0442] 图19B是所制造的硬币型二次电池的立体图。

[0443] 在硬币型二次电池300中,兼用作正极端子的正极罐301和兼用作负极端子的负极罐302由使用聚丙烯等形成的垫片303被绝缘并密封。正极304由正极集流体305和以与此接触的方式设置的正极活性物质层306形成。另外,负极307由负极集流体308和以与此接触的方式设置的负极活性物质层309形成。另外,负极307不局限于叠层结构,也可以使用锂金属箔或锂及铝的合金箔。

[0444] 在用于硬币型二次电池300的正极304及负极307中,活性物质层可以分别形成在正极及负极的一个表面。

[0445] 作为正极罐301及负极罐302,可以使用对电解液具有抗腐蚀性的镍、铝、钛等金属、它们的合金以及它们和其他金属的合金(例如不锈钢等)。另外,为了防止因电解液等而引起的腐蚀,正极罐301和负极罐302优选被镍、铝等覆盖。正极罐301与正极304电连接,并且负极罐302与负极307电连接。

[0446] 通过将这些负极307、正极304及隔离体310浸渗在电解液中,如图19C所示,将正极罐301设置下方按顺序层叠正极304、隔离体310、负极307及负极罐302,并且夹着垫片303压合正极罐301和负极罐302来制造硬币型二次电池300。

[0447] 通过采用上述结构,可以制造高容量、放电容量高且循环特性良好的硬币型二次电池300。

[0448] [圆筒型二次电池]

接着,参照图20A对圆筒型二次电池的例子进行说明。如图20A所示,圆筒型二次电池616的顶面包括正极盖(电池盖)601,其侧面及底面包括电池罐(外装罐)602。上述正极盖601与电池罐(外装罐)602通过垫片(绝缘垫片)610绝缘。

[0449] 图20B是示意性地示出圆筒型二次电池的截面的图。图20B所示的圆筒型的二次电池在顶面具有正极盖(电池盖)601,并在侧面及底面具有电池罐(外装罐)602。上述正极盖601与电池罐(外装罐)602通过垫片(绝缘垫片)610绝缘。

[0450] 在中空圆柱状电池罐602的内侧设置有电池元件,在该电池元件中,带状的正极604和带状的负极606夹着隔离体605被卷绕。虽然未图示,但是电池元件以中心轴为中心被卷绕。电池罐602的一端关闭且另一端开着。作为电池罐602可以使用对电解液具有抗腐蚀性的镍、铝、钛等金属、它们的合金以及它们和其他金属的合金(例如不锈钢等)。此外,为了防止电解液所引起的腐蚀,电池罐602优选被镍、铝等覆盖。在电池罐602的内侧,正极、负极及隔离体被卷绕的电池元件由对置的一对绝缘板608和绝缘板609夹着。另外,在设置有电池元件的电池罐602的内部中注入有非水电解液(未图示)。作为非水电解液,可以使用与硬

币型二次电池相同的电解液。

[0451] 因为用于圆筒型蓄电池的正极及负极被卷绕,从而活性物质优选形成在集流体的两个表面。

[0452] 通过将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极604,可以制造高容量、放电容量高且循环特性良好的圆筒型的二次电池616。

[0453] 正极604与正极端子(正极集流导线)603连接,而负极606与负极端子(负极集流导线)607连接。正极端子603及负极端子607都可以使用铝等金属材料。将正极端子603电阻焊接到安全阀机构613,而将负极端子607电阻焊接到电池罐602底。安全阀机构613与正极盖601通过PTC(Positive Temperature Coefficient:正温度系数)元件611电连接。当电池的内压上升到超过指定的阈值时,安全阀机构613切断正极盖601与正极604的电连接。另外,PTC元件611是在温度上升时其电阻增大的热敏感电阻元件,并通过电阻的增大来限制电流量以防止异常发热。作为PTC元件,可以使用钛酸钡($BaTiO_3$)类半导体陶瓷等。

[0454] 图20C示出蓄电系统615的一个例子。蓄电系统615包括多个二次电池616。每个二次电池的正极接触于由绝缘体625分离的导电体624而该正极彼此电连接。导电体624通过布线623与控制电路620电连接。此外,每个二次电池的负极通过布线626与控制电路620电连接。作为控制电路620,可以使用进行充放电等的充放电控制电路或防止过充电或/及过放电的保护电路等。

[0455] 图20D示出蓄电系统615的一个例子。蓄电系统615包括多个二次电池616,多个二次电池616夹在导电板628和导电板614之间。多个二次电池616通过布线627与导电板628及导电板614电连接。多个二次电池616可以被并联连接或者被串联连接,也可以在并联连接后再串联连接。通过构成包括多个二次电池616的蓄电系统615,可以获取大电力。

[0456] 另外,多个二次电池616也可以被并联连接后再被串联连接。

[0457] 另外,也可以在多个二次电池616之间包括温度控制装置。在二次电池616过热时可以通过温度控制装置冷却,在二次电池616过冷时可以通过温度控制装置加热。因此,蓄电系统615的性能不容易受到外部气温的影响。

[0458] 另外,在图20D中,蓄电系统615通过布线621及布线622与控制电路620电连接。布线621通过导电板628与多个二次电池616的正极电连接,布线622通过导电板614与多个二次电池616的负极电连接。

[0459] [二次电池的其他结构例子]

使用图21以及图22说明二次电池的结构例子。

[0460] 图21A所示的二次电池913在框体930的内部包括设置有端子951和端子952的卷绕体950。卷绕体950在框体930的内部浸渗在电解液中。端子952与框体930接触,由于绝缘材防止端子951与框体930接触。注意,为了方便起见,虽然在图21A中分离地图示框体930,但是,在实际上卷绕体950被框体930覆盖,端子951及端子952延伸在框体930的外侧。作为框体930,可以使用金属材料(例如铝等)或树脂材料。

[0461] 另外,如图21B所示,也可以使用多个材料形成图21A所示的框体930。例如,在图21B所示的二次电池913中,贴合有框体930a和框体930b,在由框体930a及框体930b围绕的区域中设置有卷绕体950。

[0462] 作为框体930a,可以使用有机树脂等绝缘材料。尤其是,通过将有机树脂等的材料

用于形成天线的面,可以抑制由于二次电池913的电场的屏蔽。另外,如果由于框体930a造成的电场屏蔽小,则也可以在框体930a的内部设置天线。作为框体930b,例如可以使用金属材料。

[0463] 再者,图21C示出卷绕体950的结构。卷绕体950包括负极931、正极932和隔离体933。卷绕体950是夹着隔离体933使负极931和正极932彼此重叠来形成叠层片,并且将该叠层片卷绕而形成的。另外,也可以还层叠多个负极931、正极932和隔离体933的叠层。

[0464] 另外,也可以使用图22所示那样的包括卷绕体950a的二次电池913。图22A所示的卷绕体950a包括负极931、正极932、隔离体933。负极931包括负极活性物质层931a。正极932包括正极活性物质层932a。

[0465] 通过将可以在实施方式1、2中获得的正极活性物质100用于正极932,可以制造高容量、放电容量高且循环特性良好的二次电池913。

[0466] 隔离体933的宽度大于负极活性物质层931a及正极活性物质层932a,并且隔离体933以与负极活性物质层931a及正极活性物质层932a重叠的方式被卷绕。另外,从安全性的观点来看,优选负极活性物质层931a的宽度大于正极活性物质层932a。另外,上述形状的卷绕体950a的安全性及生产率良好,所以是优选的。

[0467] 如图22B所示,负极931通过超声波接合、焊接或压合与端子951电连接。端子951与端子911a电连接。另外,正极932通过超声波接合、焊接或压合与端子952电连接。端子952与端子911b电连接。

[0468] 如图22C所示,卷绕体950a及电解液被框体930覆盖而成为二次电池913。框体930优选设置有安全阀、过电流保护元件等。安全阀是为了防止电池破裂框体930的内部由指定内压被开放的阀。

[0469] 如图22B所示,二次电池913也可以包括多个卷绕体950a。通过使用多个卷绕体950a,可以实现放电容量更大的二次电池913。关于图22A及图22B所示的二次电池913的其他构成要素,可以参照图21A至图21C所示的二次电池913的记载。

[0470] <层压型二次电池>

接着,图23A及图23B是示出层压型二次电池的一个例子的外观图。图23A及图23B都示出正极503、负极506、隔离体507、外包装体509、正极导线电极510及负极导线电极511。

[0471] 图24A是正极503及负极506的外观图。正极503包括正极集流体501,正极活性物质层502形成在正极集流体501的表面上。另外,正极503具有正极集流体501部分地被露出的区域(以下,称为极耳区域)。负极506包括负极集流体504,负极活性物质层505形成在负极集流体504的表面上。另外,负极506具有负极集流体504部分地露出的区域,即极耳区域。正极及负极所具有的极耳区域的面积或形状不局限于图24A所示的例子。

[0472] <层压型二次电池的制造方法>

在此,参照图24B及图24C对在图23A中示出其外观的层压型二次电池的制造方法的一个例子进行说明。

[0473] 首先,层叠负极506、隔离体507和正极503。图24B示出层叠有的负极506、隔离体507和正极503。在此,示出使用5组负极和4组正极的例子。另外,也可以说是由负极、隔离体、正极构成的叠层体。接着,使正极503的极耳区域彼此接合,并且使正极导线电极510与最表面的正极的极耳区域接合。作为接合,例如可以利用超音波焊接等。与此同样,使负极

506的极耳区域彼此接合,并且使负极导线电极511与最表面的负极的极耳区域接合。

[0474] 接着,在外包装体509上配置负极506、隔离体507及正极503。

[0475] 下面,如图24C所示,使外包装体509沿着以虚线表示的部分折叠。然后,使外包装体509的外周部接合。作为接合,例如可以使用热压合等。此时,为了后面注入电解液,设置不与外包装体509的一部分(或一个边)接合的区域(以下,称为导入口)。

[0476] 接着,将电解液从设置在外包装体509中的导入口导入到外包装体509的内侧。优选在减压气氛下或惰性气体气氛下导入电解液。最后,使导入口接合。如此,可以制造层压型二次电池500。

[0477] 通过将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极503,可以制造高容量、放电容量高且循环特性良好的二次电池500。

[0478] [电池组的例子]

使用图25说明可以利用天线进行无线充电的本发明的一个方式的二次电池组的例子。

[0479] 图25A是示出二次电池组531的外观的图,该二次电池组具有厚度薄的长方体形状(也可以说较厚平板形状)。图25B是说明二次电池组531的结构的图。二次电池组531包括电路板540、二次电池513。二次电池513贴合有签条529。电路板540由密封带515固定。另外,二次电池组531包括天线517。

[0480] 二次电池513的内部既可以具有包括卷绕体的结构,又可以具有包括叠层体的结构。

[0481] 如图25B所示,在二次电池组531中,例如在电路板540上设置有控制电路590。另外,电路板540与端子514电连接。另外,电路板540与天线517、二次电池513的正极导线和负极导线中的一方551、正极导线和负极导线中的另一方552电连接。

[0482] 另外,如图25C所示那样,也可以包括设置在电路板540上的电路系统590a以及通过端子514与电路板540电连接的电路系统590b。

[0483] 另外,天线517的形状不局限于线圈状,例如可以为线状、板状。另外,还可以使用平面天线、口径天线、行波天线、EH天线、磁场天线或介质天线等天线。或者,天线517也可以为平板状的导体。该平板状的导体也可以用作电场耦合用的导体之一。换言之,也可以将天线517用作电容器所具有的两个导体中之一。由此,不但利用电磁、磁场,而且还可以利用电场交换电力。

[0484] 二次电池组531在天线517和二次电池513之间包括层519。层519例如具有可以遮蔽来自二次电池513的电磁场的功能。作为层519,例如可以使用磁性体。

[0485] (实施方式5)

在本实施方式中,说明与图20D所示的圆筒型二次电池不同的例子。图26C示出用于电动汽车(EV)的例子。

[0486] 在电动汽车中,设置有作为主驱动用的二次电池第一电池1301a、1301b以及对启动发动机1304的反相器1312供应电力的第二电池1311。第二电池1311也被称为转动曲轴用电池(cranking battery,也被称为启动用蓄电池)。第二电池1311为高输出即可,并不需要具有高容量。另外,第二电池1311的容量小于第一电池1301a、1301b。

[0487] 第一电池1301a的内部结构既可以采用图21C或图22A所示的卷绕型,又可以采用

图23A或图23B所示的叠层型。另外,第一电池1301a也可以使用实施方式6的全固体电池。通过作为第一电池1301a使用实施方式6的全固体电池,可以实现高容量,安全性提高而可以实现小型化及轻量化。

[0488] 在本实施方式中,示出并联连接第一电池1301a及1301b的例子,但是也可以并联连接三个以上的电池。另外,只要可以在第一电池1301a储存充分电力,就可以不设置第一电池1301b。通过由多个二次电池构成电池组,可以取出较大电力。多个二次电池既可以并联连接,又可以串联连接,也可以在并联连接后再串联连接。有时将多个二次电池称为组电池。

[0489] 为了切断来自多个二次电池的电力,车载二次电池包括可以不使用工具就切断高电压的充电用插头或断路器,其被设置于第一电池1301a。

[0490] 此外,第一电池1301a、1301b的电力主要被用来使发动机1304旋转,还通过DCDC电路1306将电力供应到42V系列车载构件(电动助力转向系统1307、加热器1308、除雾器1309等)。在后轮包括后置发动机1317的情况下第一电池1301a被用来使后置发动机1317旋转。

[0491] 此外,第二电池1311通过DCDC电路1310对14V系列车载构件(音响1313、电动车窗1314、灯类1315等)供应电力。

[0492] 接着,使用图26A说明第一电池1301a。

[0493] 图26A示出将九个角型二次电池1300用作一个电池组1415的例子。另外,使九个角型二次电池1300串联连接而将一方电极使用由绝缘体构成的固定部1413固定而另一方电极使用由绝缘体构成的固定部1414固定。在本实施方式中,示出使用固定部1413、1414固定的例子,但是也可以收纳于电池收纳箱(也被称为框体)。假设车辆从外部(路面等)受到振动或摇动等,所以优选使用固定部1413、1414、电池收纳箱等固定多个二次电池。另外,一方电极通过布线1421电连接到控制电路部1320。另外,另一方电极通过布线1422电连接到控制电路部1320。

[0494] 另外,控制电路部1320也可以使用包含利用氧化物半导体的晶体管的存储电路。有时将包含利用氧化物半导体的晶体管的存储电路的充电控制电路或者电池控制系统称为BTOS(Battery operating system:电池操作系统或Battery oxide semiconductor:电池氧化物半导体)。

[0495] 优选使用被用作氧化物半导体的金属氧化物。例如,作为氧化物优选使用In-M-Zn氧化物(元素M为选自铝、镓、钇、铜、钒、铍、硼、钛、铁、镍、锗、锆、钼、镧、铈、钕、铪、钽、钨和镁等中的一种或多种)等金属氧化物。尤其是,能够应用于氧化物的In-M-Zn氧化物优选为CAAC-OS(C-Axis Aligned Crystal Oxide Semiconductor)或CAC-OS(Cloud-Aligned Composite Oxide Semiconductor)。另外,作为氧化物也可以使用In-Ga氧化物、In-Zn氧化物。CAAC-OS是包括多个结晶区域的氧化物半导体,该多个结晶区域的c轴取向于特定的方向。另外,特定的方向是指CAAC-OS膜的厚度方向、CAAC-OS膜的被形成面的法线方向、或者CAAC-OS膜的表面的法线方向。另外,结晶区域是具有原子排列的周期性的区域。注意,在将原子排列看作晶格排列时结晶区域也是晶格排列一致的区域。

[0496] 另外,“CAC-OS”是指其材料分开为第一区域与第二区域而成为马赛克状且该第一区域分布于膜中的结构(下面也称为云状)。就是说,CAC-OS是指具有该第一区域和该第二区域混合的结构的复合金属氧化物。注意,有时很难观察到上述第一区域和上述第二区域

的明确的边界。

[0497] 例如,在In-Ga-Zn氧化物的CAC-OS中,根据通过能量分散型X射线分析法(EDX:Energy Dispersive X-ray spectroscopy)取得的EDX映射图像,可确认到具有以In为主要成分的区域(第一区域)及以Ga为主要成分的区域(第二区域)不均匀地分布而混合的结构。

[0498] 在将CAC-OS用于晶体管的情况下,通过起因于第一区域的导电性和起因于第二区域的绝缘性的互补作用,可以使CAC-OS具有开关功能(控制开启/关闭的功能)。换言之,在CAC-OS的材料的一部分中具有导电性的功能且在另一部分中具有绝缘性的功能,在材料的整体中具有半导体的功能。通过使导电性的功能和绝缘性的功能分离,可以最大限度地提高各功能。因此,通过将CAC-OS用于晶体管,可以实现高通态电流(I_{on})、高场效应迁移率(μ)及良好的开关工作。

[0499] 氧化物半导体具有各种结构及各种特性。本发明的一个方式的氧化物半导体也可以包括非晶氧化物半导体、多晶氧化物半导体、a-likeOS、CAC-OS、nc-OS、CAAC-OS中的两种以上。

[0500] 此外,控制电路部1320优选使用包含氧化物半导体的晶体管,因为该晶体管能够在高温环境下使用。为了使工序简化,控制电路部1320也可以使用单极性晶体管形成。在半导体层中包含氧化物半导体的晶体管的工作周围温度的范围比单晶Si晶体管大,即为-40℃以上且150℃以下,二次电池过热时的特性变化比单晶Si晶体管小。包含氧化物半导体的晶体管的关态电流在150℃下也为测定下限以下,但是单晶Si晶体管的关态电流特性的温度依赖性很大。例如,在150℃下单晶Si晶体管的关态电流增大,电流的开关比没有变得充分大。控制电路部1320可以提高安全性。另外,通过与将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极的二次电池组合,可以得到安全性的协同效应。将在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极的二次电池及控制电路部1320对减少起因于二次电池的火灾等的事故有很大的贡献。

[0501] 使用包含利用氧化物半导体的晶体管的存储电路的控制电路部1320也可以被用作对于微短路等不稳定性的原因的二次电池的自动控制装置。作为解决二次电池的不稳定性的原因的功能,可以举出过充电的防止、过电流的防止、充电时的过热的控制、组电池中的单元平衡、过放电的防止、容量计、根据温度的充电电压及电流量的自动控制、根据劣化度的充电电流量控制、微短路的异常举动的检测、关于微短路的异常的预测等,控制电路部1320具有上述中的至少一个功能。另外,可以实现二次电池的自动控制装置的超小型化。

[0502] 另外,“微短路”是指二次电池内部的极小的短路,不是由于二次电池的正极和负极之间发生短路而不能进行充放电的状态,而是在极小的短路部分中短路电流稍微流过的现象。由于即使为较短且极小的部分也产生很大的电压变化,所以该异常电压值会影响到之后的推测。

[0503] 发生微短路的原因之一被认为是由于多次进行充放电,发生正极活性物质的不均匀分布,在正极的一部分与负极的一部分发生局部性电流集中,而使隔离体的一部分不起作用,或者,因副反应而发生副反应物,导致发生微短路。

[0504] 此外,控制电路部1320除了微短路之外还检测出二次电池的端子电压,而管理二次电池的充放电状态。例如,为了防止过充电而可以在几乎同时使充电电路的输出晶体管和遮断用开关的双方变为关闭状态。

[0505] 接着,图26B示出图26A所示的电池组1415的方框图的一个例子。

[0506] 控制电路部1320包括:至少包括防止过充电的开关及防止过放电的开关的开关部1324:控制开关部1324的控制电路1322;以及第一电池1301a的电压测定部。在控制电路部1320中,设定所使用的二次电池的上限电压及下限电压而控制从外部流过的电流上限或流至外部的输出电流的上限等。二次电池的下限电压以上且上限电压以下的范围是推荐使用的电压范围。在电压处于该范围之外时开关部1324起作用而用作保护电路。另外,控制电路部1320控制开关部1324而防止过放电及/或过充电,所以也可以被称为保护电路。例如,在控制电路1322检测出会成为过充电的电压时,通过使开关部1324的开关处于关闭状态来遮蔽电流。另外,也可以通过在充放电路径中设置PTC元件而设定根据温度的上升遮蔽电流的功能。另外,控制电路部1320包括外部端子1325(+IN)、外部端子1326(-IN)。

[0507] 开关部1324可以组合n沟道型晶体管或p沟道型晶体管而构成。除了包括利用单晶硅的Si晶体管的开关以外,例如也可以使用Ge(锗)、SiGe(硅锗)、GaAs(砷化镓)、GaAlAs(镓铝砷)、InP(磷化铟)、SiC(碳化硅)、ZnSe(硒化锌)、GaN(氮化镓)、GaOx(氧化镓;x为大于0的实数)等的功率晶体管构成开关部1324。另外,使用OS晶体管的存储元件可以通过层叠在使用Si晶体管的电路上等而可以自由地配置,所以容易实现集成化。另外,OS晶体管可以利用与Si晶体管同样的制造装置制造,因此可以以低成本制造。就是说,通过在开关部1324上层叠使用OS晶体管的控制电路部1320而集成化,可以使开关部1324及控制电路部1320集成在一个芯片中。可以减小控制电路部1320所占的体积,所以可以实现小型化。

[0508] 第一电池1301a、1301b主要对42V系列(高电压系列)车载设备供应电力,而第二电池1311对14V系列(低电压系列)车载设备供应电力。第二电池1311在很多情况下因成本上有利而采用铅蓄电池。但是铅蓄电池有与锂离子电池相比自放电大,且因称为硫酸化的现象容易劣化的缺点。虽然在作为第二电池1311使用锂离子电池时有无需维修的优点,但是在长期间,例如三年以上的使用时,可能发生在制造时难以辨别的异常。特别是,为了防止发生在启动反相器的第二电池1311无法工作时,即使第一电池1301a、1301b具有剩余容量也不能启动发动机的情况,在第二电池1311是铅蓄电池时,从第一电池对第二电池供应电力来以一直维持充满电状态的方式进行充电。

[0509] 本实施方式示出第一电池1301a和第二电池1311的双方使用锂离子电池的一个例子。第二电池1311也可以使用铅蓄电池、全固体电池或双电层电容器。例如,也可以使用实施方式6的全固体电池。通过作为第二电池1311使用实施方式6的全固体电池,可以实现高容量,从而可以实现小型化及轻量化。

[0510] 此外,轮胎1316的旋转所引起的再生能量通过变速器1305发送给发动机1304,并从发动机控制器1303、电池控制器1302通过控制电路部1321充电到第二电池1311。另外,从电池控制器1302通过控制电路部1320充电到第一电池1301a。另外,从电池控制器1302通过控制电路部1320充电到第一电池1301b。为了高效地充电再生能量,优选的是,第一电池1301a、1301b能够进行高速充电。

[0511] 电池控制器1302可以设定第一电池1301a、1301b的充电电压及充电电流等。电池控制器1302根据所使用的二次电池的充电特性设定充电条件而进行高速充电。

[0512] 另外,虽然未图示,但是在与外部的充电器连接时,充电器的插座或充电器的连接电缆与电池控制器1302电连接。从外部的充电器供应的电力通过电池控制器1302充电到第

一电池1301a、1301b。另外,有的充电器设置有控制电路而不使用电池控制器1302的功能,但是为了防止过充电,优选通过控制电路部1320对第一电池1301a、1301b进行充电。另外,有时连接电缆或充电器的连接电缆设置有控制电路。控制电路部1320有时被称为ECU(Electronic Control Unit:电子控制单元)。ECU与设置在电动车辆中的CAN(Controller Area Network:控制器域网)连接。CAN是作为车内LAN使用的串行通信标准之一。另外,ECU包括微型计算机。另外,ECU使用CPU或GPU。

[0513] 作为设置在充电站等中的外部充电器,有100V插座-200V插座或三相200V且50kW的插座等。另外,也可以通过非接触供电方式等从外部的充电设备被供应电力而进行充电。

[0514] 在进行高速充电时,为了在短时间内进行充电,被期待可以耐受以高电压的充电的二次电池。

[0515] 另外,在作为导电助剂使用石墨烯且即使使电极层的厚度厚提高负载量也可以抑制容量下降而保持高容量时,成为协同效应而可以实现大幅度地提高电特性的二次电池。尤其是,对用于车辆的二次电池很有效,不增加相对于车辆总重量的二次电池的重量的比率而可以实现行驶距离较长,具体而言每一次充电能行驶的距离为500km以上的车辆。

[0516] 尤其是,上述本实施方式的二次电池通过使用实施方式1、2等所说明的正极活性物质100可以提高二次电池的工作电压,从而可以随着充电电压的增加提高可使用的容量。另外,通过将实施方式1、2等所说明的正极活性物质100用于正极,可以提供循环特性良好的车辆用二次电池。

[0517] 接着,说明将作为本发明的一个方式的二次电池安装于车辆,典型的是运输车辆的例子。

[0518] 另外,当将图20D、图22C、图26A中的任一个所示的二次电池安装于车辆中时,可以实现混合动力汽车(HV)、电动汽车(EV)或插电式混合动力汽车(PHV)等新一代清洁能源汽车。此外,也可以将二次电池安装在农业机械、包括电动辅助自行车的电动自行车、摩托车、电动轮椅、电动卡丁车、船舶、潜水艇、飞机、火箭、人造卫星、太空探测器、行星探测器或宇宙飞船。本发明的一个方式的二次电池可以为高容量的二次电池。因此,本发明的一个方式的二次电池适合于小型化及轻量化,可以适合用于运输车辆。

[0519] 图27A至图27D示出使用本发明的一个方式的运输车辆。图27A所示的汽车2001是作为行驶的动力源使用电动机的电动汽车。或者,汽车2001是作为用来行驶的动力源能够适当地选择电发动机及引擎而使用的混合动力汽车。在将二次电池安装在车辆中时,可以将实施方式4所示的二次电池的例子设置在一个或多个部分。图27A所示的汽车2001包括电池组2200,电池组包括连接多个二次电池的二次电池模块。另外,优选还包括与二次电池模块电连接的充电控制装置。

[0520] 另外,在汽车2001中,可以通过利用插电方式或非接触供电方式等从外部的充电设备供应电力,来对汽车2001所具有的二次电池进行充电。当进行充电时,作为充电方法或连接器的规格等,根据CHAdeMO(在日本注册的商标)或联合充电系统“Combined Charging System”等的规定的方式而适当地进行,即可。作为二次电池,也可以使用设置在商业设施的充电站或家庭的电源。例如,通过利用插电技术从外部供应电力,可以对安装在汽车2001中的蓄电装置进行充电。可以通过AC/DC转换器等转换装置将交流电力转换成直流电力来进行充电。

[0521] 另外,虽然未图示,但是也可以将受电装置安装在车辆中并从地上的送电装置非接触地供应电力来进行充电。当利用非接触供电方式时,通过在公路或外壁中组装送电装置,不但停车中而且行驶中也可以进行充电。此外,也可以利用该非接触供电方式,在两台车辆之间进行电力的发送及接收。再者,还可以在车辆的外部设置太阳能电池,在停车时或行驶时进行二次电池的充电。可以利用电磁感应方式或磁场共振方式实现这样的非接触式的供电。

[0522] 在图27B中,作为运输车辆的一个例子示出包括由电气进行控制的发动机的大型运输车2002。运输车2002的二次电池模块例如为:将标称电压为3.0V以上且5.0V以下的四个二次电池作为电池单元而将48个单元串联连接的最大电压为170V的二次电池模块。除了构成二次电池模块的二次电池的数量等不同,电池组2201具有与图27A同样的功能,所以省略说明。

[0523] 在图27C中,作为一个例子示出包括由电气进行控制的发动机的大型运输车辆2003。运输车辆2003的二次电池模块例如为如下电池:将标称电压为3.0V以上且5.0V以下的100个以上的二次电池串联连接的最大电压为600V的二次电池模块。因此,需要特性不均匀较小的二次电池。通过使用将实施方式1、2等所说明的正极活性物质100用于正极的二次电池,可以制造具有稳定的电池特性的二次电池,从成品率的观点来看可以以低成本进行大量生产。另外,除了构成二次电池模块的二次电池的数量等不同,电池组2202具有与图16A同样的功能,所以省略说明。

[0524] 在图27D中,作为一个例子示出搭载有燃烧燃料的发动机的航空载具2004。图27D所示的航空载具2004包括起降用车轮,所以可以说航空载具2004是运输车辆的一种,在航空载具2004中连接多个二次电池构成二次电池模块且包括具有二次电池模块及充电控制装置的电池组2203。

[0525] 航空载具2004的二次电池模块例如具有使八个4V二次电池串联连接且其最大电压为32V。除了构成电池组2203的二次电池模块的二次电池的数量等以外,具有与图27A同样的功能,所以省略说明。

[0526] 图27E作为一个例子示出使用二次电池2204的人工卫星2005。由于人工卫星2005在极低温的宇宙空间使用,因此优选包括低温耐性良好的本发明的一个方式的二次电池2204。另外,二次电池2204优选以被保温部材覆盖的状态安装在人工卫星2005的内部。

[0527] (实施方式6)

在本实施方式中,使用图28A及图28B说明将本发明的一个方式的二次电池安装于建筑物中的例子。

[0528] 图28A所示的房屋包括具有本发明的一个方式的二次电池模块的蓄电装置2612和太阳能电池板2610。蓄电装置2612通过布线2611等与太阳能电池板2610电连接。此外,蓄电装置2612可以与地上设置型充电装置2604电连接。由太阳能电池板2610获得的电力可以被充电到蓄电装置2612中。此外,存储在蓄电装置2612中的电力可以通过充电装置2604被充电到车辆2603所包括的二次电池中。蓄电装置2612优选设置在地板下空间部中。通过设置在地板下空间部中,可以有效地利用地板上空间。或者,蓄电装置2612也可以设置在地板上。

[0529] 储存在蓄电装置2612中的电力也可以供应到房屋中的其他电子设备。因此,即使

当由于停电等不能接收来自商业电源的电力供应时,通过将本发明的一个方式的蓄电装置2612用作不间断电源,也可以利用电子设备。

[0530] 图28B示出本发明的一个方式的蓄电装置的一个例子。如图28B所示,在建筑物799的地板下空间部796中设置有根据本发明的一个方式的蓄电装置791。另外,也可以在蓄电装置791中设置实施方式7所说明的控制电路,通过在蓄电装置791中使用将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极的二次电池,可以得到安全性的协同效应。将实施方式7中说明的控制电路及实施方式1、2等中说明的正极活性物质100用于正极的二次电池对减少起因于包括二次电池的蓄电装置791的火灾等的事故有很大的贡献。

[0531] 在蓄电装置791中设置有控制装置790,该控制装置790通过布线与配电盘703、蓄电控制器705(也称为控制装置)、显示器706以及路由器709电连接。

[0532] 将电力从商业用电源701通过引入线安装部710供应到配电盘703。另外,将来自蓄电装置791的电力和来自商业用电源701的电力都供应到配电盘703,该配电盘703将被供应的电力通过插座(未图示)供应到一般负载707及蓄电负载708。

[0533] 作为一般负载707,例如,可以举出电视或个人计算机等电子设备,并且作为蓄电负载708,例如,可以举出微波炉、冰箱、空调器等电子设备。

[0534] 蓄电控制器705具有测量部711、预测部712以及计划部713。测量部711具有测量一天(如0点至24点)中的一般负载707及蓄电负载708的耗电量的功能。另外,测量部711还可以具有测量蓄电装置791的电力量及从商业用电源701供应的电力量的功能。另外,预测部712具有根据一天中的一般负载707及蓄电负载708的耗电量而预测下一天将被一般负载707及蓄电负载708消耗的需要电量的功能。另外,计划部713具有根据由预测部712预测的需要电量而决定蓄电装置791的充放电计划的功能。

[0535] 通过测量部711所测量的一般负载707及蓄电负载708所消耗的电力量可以使用显示器706确认。另外,也可以通过路由器709利用电视机或个人计算机等的电子设备确认。再者,还可以通过路由器709利用智能手机或平板终端等便携式电子终端确认。另外,还可以利用显示器706、电子设备或便携式电子终端确认由预测部712预测的各时段(或每一个小时)的需要电量等。

[0536] (实施方式7)

在本实施方式中,示出将本发明的一个方式的蓄电装置安装在两轮车、自行车的例子。

[0537] 图29A示出使用本发明的一个方式的蓄电装置的电动自行车的例子。图29A所示的电动自行车8700可以使用本发明的一个方式的蓄电装置。例如,本发明的一个方式的蓄电装置包括多个蓄电池、以及保护电路。

[0538] 电动自行车8700包括蓄电装置8702。蓄电装置8702对辅助驾驶者的发动机供应电力。另外,蓄电装置8702是可携带的,图29B示出从自行车取出的蓄电装置8702。蓄电装置8702内置有多个本发明的一个方式的蓄电装置所包括的蓄电池8701,可以由显示部8703显示剩余电量等。另外,蓄电装置8702包括实施方式7所示的能够进行二次电池的充电控制或异常检测的控制电路8704。控制电路8704与蓄电池8701的正极及负极电连接。另外,通过与将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极的二次电池组合,可以获得安全性的协同效应。将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极的二次电池

及控制电路8704对减少起因于二次电池的火灾等的事故有很大的贡献。

[0539] 图29C是使用本发明的一个方式的蓄电装置的二轮车的例子。图29C所示的小型摩托车8600包括蓄电装置8602、侧后视镜8601及方向灯8603。蓄电装置8602可以对方向灯8603供应电力。另外,安装有将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极的多个二次电池的蓄电装置8602可以为高容量,可以贡献于小型化。

[0540] 此外,在图29C所示的小型摩托车8600中,可以将蓄电装置8602容纳在座下收纳部8604中。即使座下收纳部8604为小型,也可以将该蓄电装置8602收纳在座下收纳部8604中。

[0541] (实施方式8)

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

[0542] 图30A示出移动电话机的一个例子。移动电话机2100除了安装在框体2101的显示部2102之外还具备操作按钮2103、外部连接端口2104、扬声器2105、麦克风2106等。此外,移动电话机2100包括二次电池2107。通过包括将实施方式1、2等所说明的正极活性物质100用于正极的二次电池2107,可以实现高容量,可以实现能够应付框体的小型化所需的空间节省的结构。

[0543] 移动电话机2100可以执行移动电话、电子邮件、文章的阅读及编写、音乐播放、网络通讯、电脑游戏等各种应用程序。

[0544] 操作按钮2103除了时刻设定之外,还可以具有电源开关、无线通讯的开关、静音模式的设置及取消、省电模式的设置及取消等各种功能。例如,通过利用组装在移动电话机2100中的操作系统,可以自由地设定操作按钮2103的功能。

[0545] 另外,移动电话机2100可以执行被通信标准化的近距离无线通讯。例如,通过与可无线通讯的耳麦通信,可以进行免提通话。

[0546] 另外,移动电话机2100具备外部连接端口2104,可以通过连接器直接向其他信息终端发送数据或从其他信息终端接收数据。另外,也可以通过外部连接端口2104进行充电。此外,充电工作也可以利用无线供电进行,而不利用外部连接端口2104。

[0547] 移动电话机2100优选包括传感器。作为传感器例如优选安装指纹传感器、脉搏传感器、体温传感器等人体传感器、触摸传感器、压力传感器或加速度传感器等。

[0548] 图30B示出包括多个旋翼2302的无人航空载具2300。无人航空载具2300也被称为无人机。无人航空载具2300包括本发明的一个方式的二次电池2301、相机2303及天线(未图示)。无人航空载具2300可以通过天线远程操作。将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极的二次电池是高能量密度且安全性高,所以在长期间可以长时间安全使用,所以作为安装在无人航空载具2300的二次电池很合适。

[0549] 图30C示出机器人的一个例子。图30C所示的机器人6400包括二次电池6409、照度传感器6401、麦克风6402、上部照相机6403、扬声器6404、显示部6405、下部照相机6406、障碍物传感器6407、移动机构6408、运算装置等。

[0550] 麦克风6402具有检测使用者的声音及周围的声音等的功能。另外,扬声器6404具有发出声音的功能。机器人6400可以通过麦克风6402及扬声器6404与使用者交流。

[0551] 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。

[0552] 上部照相机6403及下部照相机6406具有对机器人6400的周围环境进行拍摄的功能。另外,障碍物传感器6407可以利用移动机构6408检测机器人6400前进时的前进方向是否存在障碍物。机器人6400可以利用上部照相机6403、下部照相机6406及障碍物传感器6407确认周围环境而安全地移动。

[0553] 机器人6400的内部备有根据本发明的一个方式的二次电池6409及半导体装置或电子构件。将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极的二次电池是高能量密度且安全性高,所以在长期间可以长时间安全使用,所以作为安装在机器人6400的二次电池6409很合适。

[0554] 图30D示出扫地机器人的一个例子。扫地机器人6300包括配置在框体6301表面的显示部6302、配置在侧面的多个照相机6303、刷子6304、操作按钮6305、二次电池6306、各种传感器等。虽然没有图示,扫地机器人6300还有轮子、吸口等。扫地机器人6300可以自走并可以探知垃圾6310并将垃圾吸入设置在下面的吸口中。

[0555] 扫地机器人6300可以通过分析照相机6303拍摄的图像来判断是否有墙壁、家具或台阶等障碍物。另外,当通过图像分析发现电线等可能会与刷子6304缠在一起的物体时,可以停止刷子6304的转动。扫地机器人6300的内部区域备有根据本发明的一个方式的二次电池6306及半导体装置或电子构件。将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极的二次电池是高能量密度且安全性高,所以可在长期间以长时间安全使用,所以作为安装在扫地机器人6300的二次电池6306很合适。

[0556] 图31A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器部分露出的有线充电,还希望能够进行无线充电。

[0557] 例如,可以将本发明的一个方式的二次电池安装于图31A所示的眼镜型设备4000上。眼镜型设备4000包括镜框4000a和显示部4000b。通过在具有弯曲的镜框4000a的镜腿部安装二次电池,可以实现轻量且重量平衡性好的连续使用时间长的眼镜型设备4000。将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极的二次电池具有高能量密度,可以实现能够应付框体的小型化所需的空间节省的结构。

[0558] 另外,可以将本发明的一个方式的二次电池安装在耳麦型设备4001上。耳麦型设备4001至少包括麦克风部4001a、柔性管4001b和耳机部4001c。另外,可以在柔性管4001b内或耳机部4001c内设置二次电池。将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极的二次电池具有高能量密度,可以实现能够应付框体的小型化所需的空间节省的结构。

[0559] 另外,可以将本发明的一个方式的二次电池安装在能直接安在身上的设备4002上。另外,可以将二次电池4002b设置在设备4002的薄型框体4002a中。将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极的二次电池具有高能量密度,可以实现能够应付框

体的小型化所需的空间节省的结构。

[0560] 另外,可以将本发明的一个方式的二次电池安装在能够安到衣服上的设备4003。另外,可以将二次电池4003b设置在设备4003的薄型框体4003a中。将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极的二次电池具有高能量密度,可以实现能够应付框体的小型化所需的空间节省的结构。

[0561] 另外,可以将本发明的一个方式的二次电池安装在腰带型设备4006上。腰带型设备4006包括腰带部4006a及无线供电受电部4006b,可以将二次电池安装在腰带部4006a的内部区域。将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极的二次电池具有高能量密度,可以实现能够应付框体的小型化所需的空间节省的结构。

[0562] 另外,可以将本发明的一个方式的二次电池安装在手表型设备4005上。手表型设备4005包括显示部4005a及表带部4005b,可以将二次电池设置在显示部4005a或腰带部4005b上。将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于正极的二次电池具有高能量密度,可以实现能够应付框体的小型化所需的空间节省的结构。

[0563] 显示部4005a除了能够显示时间之外还可以显示电子邮件或电话来电等各种信息。

[0564] 另外,由于手表型设备4005为直接缠在手腕上可穿戴设备,所以也可以安装有测量使用者的脉搏、血压等的传感器。由此,可以储存使用者的运动量及与健康有关的数据而进行健康管理。

[0565] 图31B是示出从手腕上取下的手表型设备4005的立体图。

[0566] 另外,图31C是侧面图。图31C示出内部区域内置有二次电池913的情况。二次电池913是实施方式4所示的二次电池。二次电池913设置在与显示部4005a重叠的位置,可以实现高密度和高容量,小型且轻量。

[0567] 手表型设备4005需要为小型且轻量,所以通过将可以在实施方式1、2等中获得的正极活性物质100用于二次电池913的正极,可以实现高能量密度且小型的二次电池913。

[实施例1]

[0568] 在本实施例中,示出制造在实施方式等中说明的锂离子电池并取得电池特性的结果。

[0569] <正极活性物质的制造>

说明用于锂离子电池的正极活性物质。首先,参照图16至图17所示的制造方法详细说明正极活性物质的制造工序。注意,在本实施例中使用的正极活性物质的制造方法是根据在实施方式2中具体说明的正极活性物质的制造方法的方法。

[0570] 作为图16的步骤S14的钴酸锂($LiCoO_2$),准备不包含添加元素的市售的钴酸锂(日本化学工业公司制造的CELLSEED C-10N)。作为步骤S15的加热,将上述钴酸锂放在坩埚中,盖上盖子,然后在马弗炉中以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(O_2吹扫)。确认初始加热后的回收量,可知重量稍微减少。有可能由于杂质从钴酸锂去除而重量减少。

[0571] 接着,根据图17A及图17B所示的步骤S21及步骤S41,分成两次添加Mg与F以及Ni与Al作为添加元素。首先,根据图17A所示的步骤S21,作为F源准备LiF且作为Mg源准备MgF_2。以LiF:MgF_2为1:3(摩尔比)的方式进行称量。接着,对脱水丙酮混合LiF及MgF_2,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。将脱水丙酮20mL、氧化锆球(1mmφ)22g和总和为9g左右的F源及Mg源放在容器容量为45mL的混合用球磨机中来进行混合。然后使用300μm的筛子进行筛选,得到粒径一致的A1源。

[0572] 接着,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1原子%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150rpm的旋转速度搅拌1小时。这是比获取A1源时的搅拌更缓和的条件。最后,使用300μm的筛子进行筛选,得到粒径一致的混合物903(步骤S32)。

[0573] 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。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)。

[0574] 接着,作为步骤S51,混合复合氧化物及添加元素源(A2源)。根据图17B所示的步骤S41,作为Ni源准备氢氧化镍且作为Al源准备铝氢氧化物。以镍氢氧化物所包含的镍的原子数为复合氧化物所包含的钴的原子数的0.5at.%且铝氢氧化物所包含的铝的原子数为复合氧化物所包含的钴的原子数的0.5at.%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。将氧化锆球(1mmφ)22g及总和为7.5g左右的Ni源及Al源放在容量45mL的混合用球磨机中来进行混合。这是比获取A1源时的搅拌更缓和的条件。最后,使用筛孔为300μm的筛子进行筛选,得到粒径一致的混合物904(步骤S52)。

[0575] 接着,作为步骤S53,加热混合物904。加热条件为850℃且10小时。在加热时,对装有混合物904的坩埚盖上盖。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)。将通过上述步骤得到的正极活性物质(复合氧化物)记为样品1-1。注意,在本实施例中得到的样品1-1的正极活性物质是根据在实施方式2中具体说明的正极活性物质100的制造方法而制造的,所制造的正极活性物质100也具有在实施方式2中具体说明的正极活性物质100的特征。

[0576] <半电池1>

接着,制造用来评价在冰点以下也具有良好的放电特性及/或充电特性的锂离子电池的半电池(半电池1)。以下说明半电池的制造条件。

[0577] 作为正极活性物质准备上述样品1-1,作为导电材料准备乙炔黑(AB),作为粘结剂准备聚偏氟乙烯(PVDF)。准备预先以5%的重量比溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中的PVDF。接着,以正极活性物质:AB:PVDF=95:3:2(重量比)的方式进行混合来制造浆料,将该浆料涂敷在铝的集流体上。作为浆料的溶剂,使用NMP。

[0578] 在将浆料涂敷在正极集流体上之后,使溶剂挥发,然后使用辊压装置进行压制处理。作为压制处理的条件,上辊及下辊的温度都为120℃,压力(线压)为210kN·m。经上述工序,得到正极。正极的活性物质负载量约为7mg/cm^2。

[0579] 用于半电池1的电解液包含有机溶剂。作为有机溶剂,使用包含碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)及碳酸二甲酯(DMC)且在将EC、EMC及DMC的总含量设定为100vol%时EC、EMC及DMC的体积比为x:y:100-x-y(注意,5≤x≤35,0<y<65)的有机溶剂。更具体而言,准备以EC:EMC:DMC=30:35:35(体积比)包含EC、EMC及DMC的有机溶剂。将以1mol/L的比例溶解

于该有机溶剂中的六氟磷酸锂(LiPF6)用作电解液。以下,将该电解液称为电解液A。

[0580] 用于锂离子电池的一般的电解液的最低凝固点为-20℃左右,因此难以制造能够以-40℃进行充放电的电池。在本实施例中使用的电解液的凝固点为-40℃以下,所以该电解液是可以实现在-40℃的极低温环境下也能够进行充放电的锂离子电池的必要条件之一。

[0581] 隔离体使用聚丙烯多孔薄膜。另外,作为负极(对电极)使用锂金属。使用它们制造硬币型半电池(半电池1)。注意,可以将半电池1称为测试用电池。

[0582] <半电池2>

接着,作为比较例,制造用来评价在冰点以下具有标准的放电特性及/或充电特性的锂离子电池的半电池(半电池2)。注意,与半电池1同样,半电池2可以被称为测试用电池。半电池2除了电解液不同以外以与半电池1同样的条件制造,因此在此说明用于半电池2的电解液。

[0583] 用于半电池2的电解液包含有机溶剂。作为有机溶剂,使用包含碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)且以EC:DEC=3:7(体积比)混合EC和DEC的溶剂。对该有机溶剂以1mol/L的比例溶解六氟磷酸锂($LiPF_6$),并且作为电解液使用作为添加剂加入有2wt%的碳酸亚乙烯酯(VC)而成的溶液。使用该电解液等制造硬币型半电池(半电池2)。以下,将该电解液称为电解液B。

[0584] <放电容量的温度特性>

接着,使用所制造的半电池1及半电池2测量充电容量及放电容量。另外,半电池1及半电池2的测量条件相同。

[0585] 使用半电池1及半电池2在多个温度条件的每一个下测量放电容量。放电时的温度为25℃、0℃、-20℃、-40℃的四个条件,在各温度下的放电测试之前,在25℃下以同一条件进行充电。在充电中,直到充电电压成为4.60V为止以0.2C(1C=200mA/g)的充电电流进行恒流充电,接着直到充电电流成为0.02C以下为止以4.60V进行恒压充电。放电时的条件为如下:温度以外的条件都相同,直到成为2.5V(截止电压)为止以0.1C(注意,1C=200mA/g)的放电速率进行恒流放电。另外,充电时的条件都相同,在25℃环境下直到成为4.6V的电压为止以0.2C(注意,1C=200mA/g)的充电速率进行恒流充电。另外,本说明书的实施例所记载的充电时或放电时的温度设定为将半电池放置一定时间后的恒温槽的温度。

[0586] 图32示出放电时的各温度下的放电容量。如图32所示,在-20℃的条件下,半电池1及半电池2都具有高放电容量,与25℃的条件相比也具有同等的放电容量。另一方面,可知在-40℃的条件下,半电池1及半电池2的放电容量有显著的差异。具体而言,在-40℃的条件下的半电池2的放电容量大约为50mAh/g,与25℃的条件相比只有大约25%的放电容量,而在-40℃的条件下的半电池1的放电容量大约为170mAh/g,与25℃的条件相比至少有70%以上的放电容量。如此,可知包含实施方式1等所记载的正极活性物质及电解质的锂离子电池即使在-20℃或-40℃的极低温环境下也具有良好的放电容量。具体而言,证明实现了如下锂离子电池,在25℃下直到成为4.6V的电压为止以0.2C(注意,1C=200mA/g)的充电速率进行恒流充电,直到电流值成为0.02C为止以4.6V进行恒压充电,然后在-40℃下直到成为2.5V的电压为止以0.1C的放电速率进行恒流放电,由此求出的放电容量的值与通过下述步骤求出的放电容量的值相比至少为50%以上(或70%以上),即在25℃环境下直到成为4.6V

的电压为止以0.2C的充电速率对上述锂离子电池进行恒流充电,直到电流值成为0.02C为止以4.6V进行恒压充电,然后在25℃下直到成为2.5V的电压为止以0.1C的放电速率进行恒流放电。

[0587] 另外,由图32的结果可知,包含实施方式1等所记载的正极活性物质及电解质的锂离子电池至少在-40℃以上且25℃以下的温度范围内可以工作。另外,可知包含实施方式1等所记载的正极活性物质及电解质的锂离子电池在-40℃的条件下实现100mAh/g以上(具体而言,约为170mAh/g)的放电容量。

[0588] <充电容量的温度特性>

使用半电池1及半电池2在多个温度条件的每一个下测量充电容量。首先,为了使各样品的充电前的状态均匀,在充电开始前以25℃、直到成为2.5V为止以0.2C进行恒流放电的充电时的温度为25℃、0℃、-20℃、-40℃的四个条件。充电时的条件为如下:除了温度以外都相同,直到成为4.6V为止以0.1C(注意,1C=200mA/g)的充电速率进行恒流充电。

[0589] 图33示出充电时的相对于各温度的充电容量。图33中的充电温度是指充电时的温度。如图33所示,在-20℃的条件下的半电池1的充电容量大约为175mAh/g,与25℃的条件下的放电容量相比有大于80%的充电容量。在-40℃的条件下的半电池1的充电容量大约为120mAh/g,与25℃的条件下的充电容量相比有大约60%的充电容量。另一方面,作为比较例的半电池2在-20℃下的充电容量及在-40℃下的充电容量都大致为0mAh/g。不能获得充电容量的原因可以推测为:用于半电池2的电解液的凝固点高,-20℃及-40℃下的电解液的粘度或正极活性物质的块体(bulk)电阻高,锂离子的传导率非常低。如此,证明了至少包含实施方式1等所记载的正极活性物质及电解质的锂离子电池即使在-20℃或-40℃的极低温环境下也示出与25℃的条件下的充电容量相比没有相差很多的程度的充电容量。具体而言,证明了可实现如下锂离子电池,在25℃下直到成为2.5V的电压为止以0.1C的放电速率进行恒流放电,然后在-40℃下直到成为4.6V的电压为止以0.1C(注意,1C=200mA/g)的充电速率进行恒流充电,由此求出的充电容量的值与通过下述步骤求出的充电容量的值相比为50%以上(或60%以上),即在25℃下直到成为2.5V的电压为止以0.1C的放电速率进行恒流放电,然后在25℃下直到成为4.6V的电压为止以0.1C的充电速率进行恒流充电。

[实施例2]

[0590] 在本实施例中,说明改变正极活性物质和充电电压时的放电容量。

[0591] 作为测量放电容量的样品,准备四个样品(样品21-1、样品21-2、样品22-1、样品22-2)。每个样品的担载量都大约为7mg/cm^2。注意,样品21-2、样品22-1、样品22-2是比较例。

[0592] 样品21-1使用在实施例1中制造的半电池1(即作为正极活性物质包含含有Mg、F、Ni及Al的钴酸锂且作为电解质包含电解液A的半电池1)。首先进行熟成,然后评价低温特性。作为熟成的条件,进行如下一系列操作两次:在25℃下直到充电电压成为4.6V为止以电流值0.1C(注意,1C=200mA/g)进行恒流充电,直到电流值成为0.01C为止进行恒压充电,然后以25℃、截止电压2.5V、0.1C进行恒流放电。另外,低温特性的评价在如下条件下进行:在25℃下直到充电电压成为4.6V为止以电流值0.1C(注意,1C=200mA/g)进行恒流充电,直到电流值成为0.01C为止以4.6V进行恒压充电,然后以截止电压2.5V、0.1C进行恒流放电。放电时的温度在25℃、0℃、-20℃、-40℃的四个条件下进行测量。

[0593] 样品21-2使用在实施例1中制造的半电池2(即作为正极活性物质包含含有Mg、F、Ni及Al的钴酸锂且作为电解质包含电解液A的半电池1),具有与样品21-1相同的结构。首先进行熟成,然后评价低温特性。作为熟成的条件,进行如下一系列操作两次:在25℃下直到充电电压成为4.3V为止以电流值0.1C(注意,1C=200mA/g)进行恒流充电,直到电流值成为0.01C为止进行恒压充电,然后以25℃、截止电压2.5V、0.1C进行恒流放电。低温特性的评价在如下条件下进行:在25℃下直到充电电压成为4.3V为止以电流值0.1C进行恒流充电,直到电流值成为10mA/g为止以4.3V进行恒压充电,然后以2.5V、0.1C进行恒流放电。放电时的温度在25℃、0℃、-20℃、-40℃的四个条件下进行测量。也就是说,关于除了进行低温特性的评价的充电电压值以外的条件,样品21-1与样品21-2相同。

[0594] 样品22-1是与样品21-1相比改变用于半电池的正极活性物质的样品,样品22-1的正极活性物质是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)。首先进行熟成,然后评价低温特性。作为熟成的条件,进行如下一系列操作两次:在25℃下直到充电电压成为4.3V为止以电流值0.1C(注意,1C=200mA/g)进行恒流充电,直到电流值成为0.01C为止进行恒压充电,然后以25℃、截止电压2.5V、0.1C进行恒流放电。低温特性的评价在如下条件下进行:在25℃下直到充电电压成为4.6V为止以电流值0.1C(注意,1C=200mA/g)进行恒流充电,直到电流值成为0.01C为止以4.6V进行恒压充电,然后以截止电压2.5V、0.1C进行恒流放电。放电时的温度在25℃、-40℃的两个条件下进行测量。

[0595] 关于除了充电电压的值以外的条件,样品22-2与样品22-1相同。也可以说与样品21-2相比样品22-2只改变用于半电池的正极活性物质。具体而言,样品22-2的正极活性物质是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)。首先进行熟成,然后评价低温特性。熟成条件与样品22-1相同。低温特性的评价在如下条件下进行:在25℃下直到充电电压成为4.3V为止以电流值0.1C(注意,1C=200mA/g)进行恒流充电,直到电流值成为0.01C为止以4.3V进行恒压充电,然后以截止电压2.5V、0.1C进行恒流放电。放电时的温度在25℃、0℃、-20℃、-40℃的四个条件下进行测量。

[0596] 图34及图35示出放电时的各温度下的各样品的放电曲线。详细地说,图34A示出样品21-1的放电曲线,图34B示出样品21-2的放电曲线,图35A示出样品22-1的放电曲线,图35B示出样品22-2的放电曲线。另外,在图34、图35的各放电曲线中,点线示出放电时的温度为25℃的结果,点划线示出放电时的温度为0℃的结果,虚线示出放电时的温度为-20℃的结果,实线示出放电时的温度为-40℃的结果。另外,表2示出放电时的各温度下的放电容量、平均放电电压、放电能量密度的测量结果。表3示出放电时的各温度下的放电容量、平均放电电压、放电能量密度的值除以放电时的温度为25℃时的值而被归一化的放电容量、平均放电电压、放电能量密度的比(单位:%)。表2中的放电容量(单位:mAh/g)是按正极活性物质的重量算出的值。表2中的放电能量密度(单位:mWh/g)是放电容量乘平均放电电压(单位:V)而算出的值。另外,表2、表3中的“-”表示未取得。

[0597] [表2]

	样品名称	样品21-1（实施例）	样品21-2（比较例）	样品22-1（比较例）	样品22-2（比较例）
	正极活性物质	包含Mg、F、Ni及Al的LCO	包含Mg、F、Ni及Al的LCO	C-10N	C-10N
	充电电压	4.6V	4.3V	4.6V	4.3V
放电容量[mAh/g]	25℃	217.3	157.6	221.3	161.4
	0℃	213.4	152.5	-	154.7
	-20℃	200.1	132.2	-	144.1
	-40℃	151.4	52.8	23.2	94.7
平均放电电压[V]	25℃	4.08	3.91	4.07	3.96
	0℃	3.98	3.71	-	3.85
	-20℃	3.70	3.33	-	3.52
	-40℃	3.16	2.86	2.67	3.01
放电能量密度[mWh/g]	25℃	887.5	616.5	900.5	639.1
	0℃	849.8	566.3	-	595.4
	-20℃	741.0	440.0	-	506.7
	-40℃	477.9	151.2	62.0	284.9

[0598] [表3]

	样品名称	样品21-1（实施例）	样品21-2（比较例）	样品22-1（比较例）	样品22-2（比较例）
	正极活性物质	包含Mg、F、Ni及Al的LCO	包含Mg、F、Ni及Al的LCO	C-10N	C-10N
	充电电压	4.6V	4.3V	4.6V	4.3V
25℃归一化放电容量比[%]	25℃	100.0	100.0	100.0	100.0
	0℃	98.2	96.8	-	95.8
	-20℃	92.1	83.9	-	89.3
	-40℃	69.7	33.5	10.5	58.7
25℃归一化平均放电电压比[%]	25℃	100.00	100.00	100.00	100.00
	0℃	97.50	94.94	-	97.20
	-20℃	90.65	85.05	-	88.80
	-40℃	77.28	73.17	65.52	76.00
25℃归一化放电能量密度比[%]	25℃	100.0	100.0	100.0	100.0
	0℃	95.8	91.9	-	93.2
	-20℃	83.5	71.4	-	79.3
	-40℃	53.9	24.5	6.9	44.6

[0599] 如图34、图35、表2及表3所示，样品21-1即使放电温度为-20℃也可以得到200mAh/g左右的极高的放电容量。从其他观点可知，-20℃的放电时的放电容量与25℃的放电时的放电容量相比约为90％。在放电温度为-40℃时，得到大约150mAh/g的放电容量。从其他观点可知，在放电温度为-40℃时得到大约480mWh/g的高放电能量密度。从其他观点可知，-40℃的放电时的放电能量密度与25℃的放电时的放电能量密度相比约为50％。从其他观点可知，-40℃的放电时的放电容量与25℃的放电时的放电容量相比约为70％。如上所述，得到实现了如下内容的结果：本实施例中的锂离子电池在放电温度为-20℃时放电容量为200mAh/g以上，在-20℃的放电时的放电容量与25℃的放电时的放电容量相比为90％以上，在放电温度为-40℃时放电容量为150mAh/g以上，在-40℃的放电时的放电容量与25℃的放

电时的放电容量相比约为70％以上,在放电温度为-40℃时放电能量密度约为475mAh/g以上,在-40℃的放电时的放电能量密度与25℃的放电时的放电能量密度相比为50％以上。

[0600] 另一方面,在充电电压为4.3V的样品21-2中得到如下结果,虽然使用具有与样品21-1相同的结构的半电池,但是在冰点以下(尤其是-20℃、-40℃)的放电时的放电容量较低。尤其是,可知在-40℃的放电时的放电容量与25℃的放电时的放电容量相比只有大约30％左右。

[0601] 另外,只有正极活性物质与样品21-1不同的样品22-1在-40℃的放电时的放电容量非常低。由该结果可推测,在对用于样品22-1的正极活性物质的不包含添加元素的市售的钴酸锂以高电压充电时,发生钴酸锂的表层部或内部的结构变化或者因电解液的分解而产生电阻高的覆膜,因此其放电容量非常低。

[0602] 另外,只有充电电压的条件与样品22-1不同的样品22-2在-40℃的放电时的放电容量大约为95mAh/g,与样品22-1相比可以说其放电容量大。但是,与本发明的一个方式的样品21-1相比,只得到大约60％的放电容量。另外,在-40℃的放电时也只得到大约285mAh/g的放电能量密度。

[0603] 由上述结果可知,本发明的一个方式的样品21-1通过至少包括即使使用高充电电压在冰点以下的温度条件下伴随充放电的劣化也少的材料的正极活性物质以及即使在冰点以下进行充放电也具有良好的锂离子传导性的材料的电解质的双方,可以得到在冰点以下(-40℃)也具有良好的放电特性的锂离子电池。

[实施例3]

[0604] 在本实施例中,说明在实施例1或实施例2中说明的锂离子电池的循环特性。

[0605] 作为测量循环特性的样品,准备四个样品(样品31-1、样品31-2、样品32-1、样品32-2)。每个样品的担载量都大约为7mg/cm^2。注意,样品32-1、样品32-2是比较例。

[0606] 样品31-1、样品31-2是具有与实施例2所说明的样品21-1、样品21-2相同的结构的半电池,作为正极活性物质包含含有Mg、F、Ni及Al的钴酸锂,作为电解质包含电解液A。另一方面,作为比较例的样品32-1、样品32-2是具有与实施例2所说明的样品22-1、样品22-2相同的结构的半电池,作为正极活性物质包含不包含添加元素的市售的钴酸锂,作为电解质包含电解液A。

[0607] <循环特性的测量条件>

样品31-1及样品32-1的循环特性的测量条件相同。具体而言,测量如下情况的放电容量:在25℃下直到成为4.6V的电压为止以0.5C(注意,1C＝200mA/g)的充电速率进行恒流充电,直到成为0.05C为止以4.6V进行恒压充电,并且在25℃下直到电压成为2.5V为止以0.5C进行恒流放电。图36A示出将上述充电和放电反复进行50循环而得到的循环次数与放电容量的关系。在图36A中,以实线表示样品31-1,以点线表示样品32-1。

[0608] 样品31-2及样品32-2的循环特性的测量条件相同。具体而言,测量如下情况的放电容量:在25℃下直到成为4.3V的电压为止以0.5C(注意,1C＝200mA/g)的充电速率进行恒流充电,直到成为0.05C为止以4.3V进行恒压充电,并且在25℃下直到成为2.5V的电压为止以0.5C进行恒流放电。图36B示出将上述充电和放电反复进行50循环而得到的循环次数与放电容量的关系。在图36B中,以实线表示样品31-1,以点线表示样品32-1。

[0609] 如图36B所示,在4.3V充电条件下评价循环特性的样品31-2的第50次循环的放电

容量的值与第1次循环至第50次循环的放电容量中的最大放电容量的值相比几乎没有变化。具体而言,在以(50循环后的放电容量/最大放电容量)×100(单位:%)计算放电容量保持率时,样品31-2的放电容量保持率为99.1%,这是劣化非常少的结果。另一方面,样品32-2的放电容量保持率为88.4%,其劣化为样品31-2的10倍以上。

[0610] 如图36A所示,在以4.6V充电的条件评价循环特性时,本实施例的样品(样品31-1)与比较例的样品(样品32-1)的差异更明显。具体而言,样品31-1的放电容量保持率为97.5%,即使第50次循环的放电容量也达到200mAh/g以上。另一方面,样品32-1的放电容量保持率为35.5%,其劣化为样品31-1的25倍以上。如此可知:至少包括能够用于本发明的一个方式的锂离子电池的正极活性物质和即使在冰点以下进行充放电也具有良好的锂离子传导性的材料的电解质(电解液A)的双方的锂离子电池的放电容量及循环特性都良好。

[符号说明]

[0611] 100:正极活性物质,100a:表层部,100b:内部,101:晶界,102:埋入部,103:凸部,104:膜形成区域

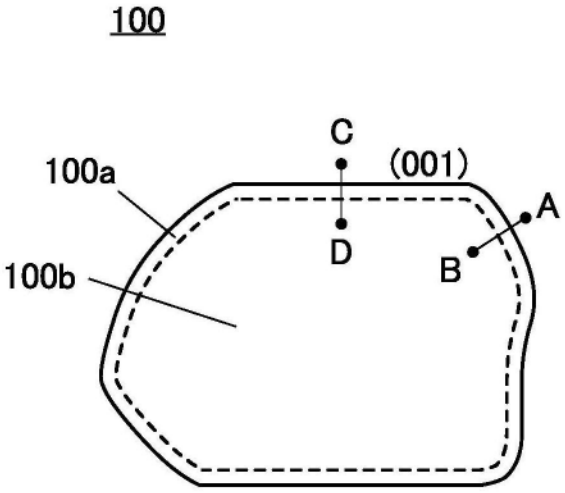


图1A1

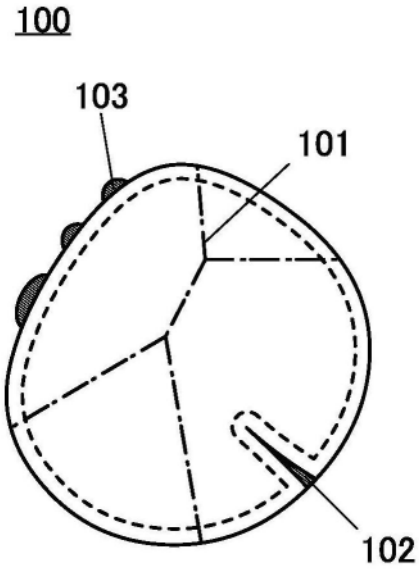


图1A2

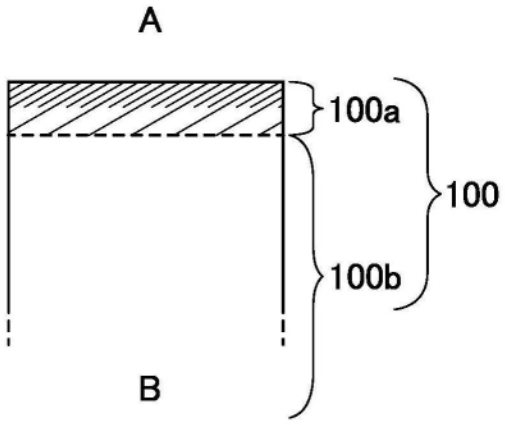


图1B1

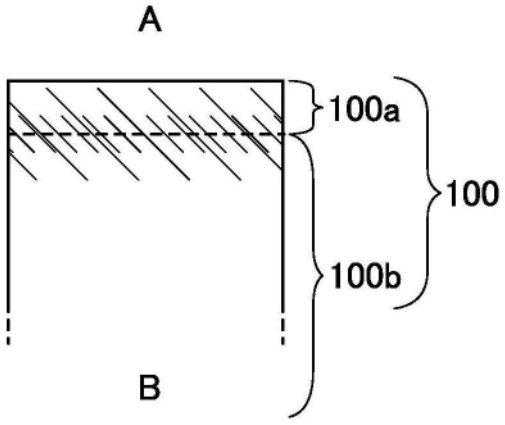


图1B2

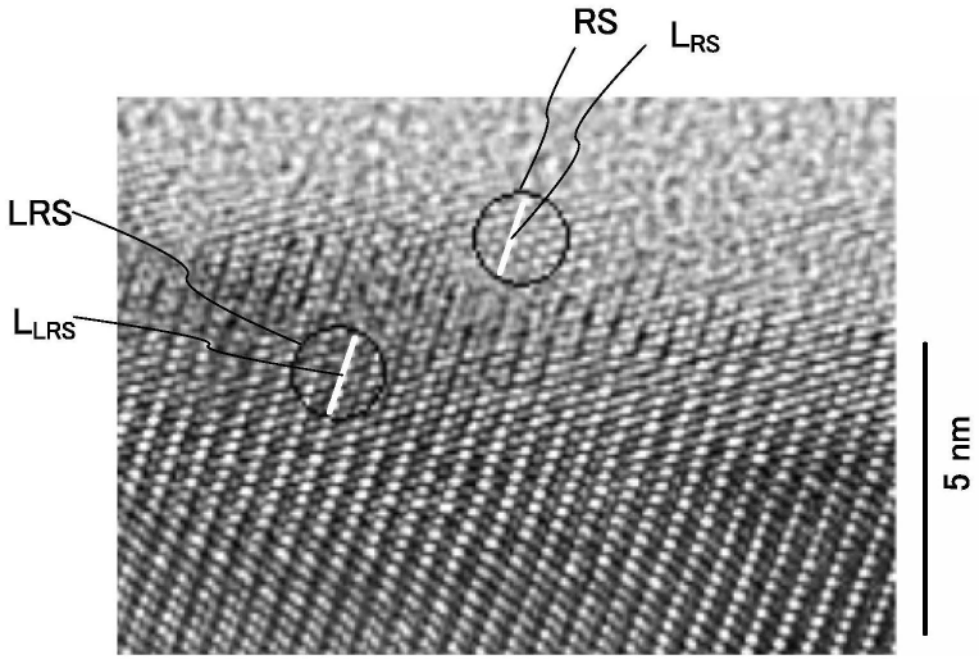


图2

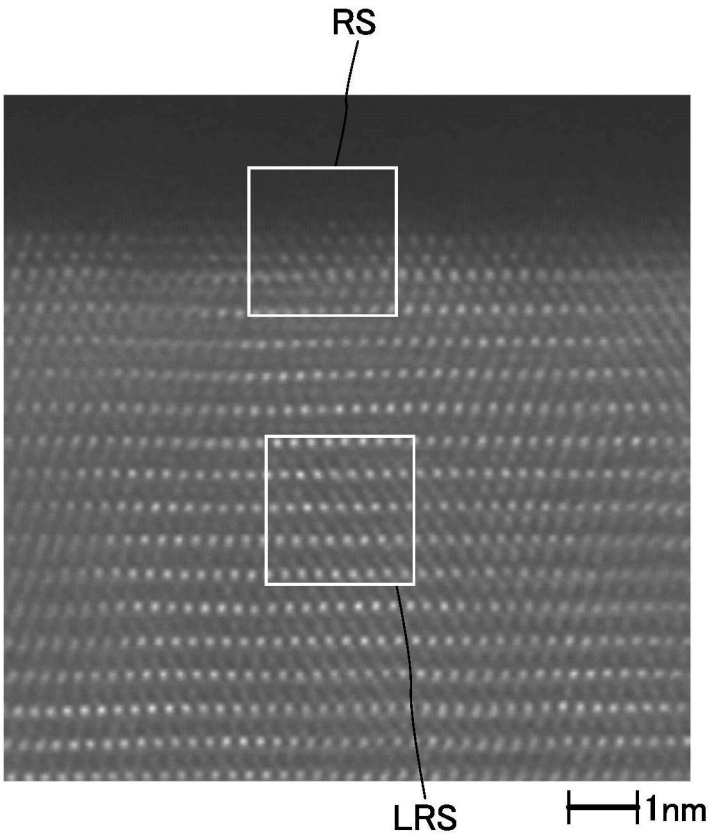
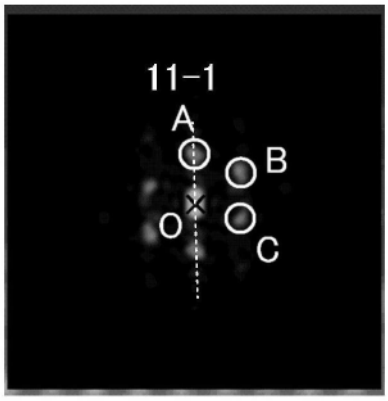


图3A

CoO(48-1719)

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

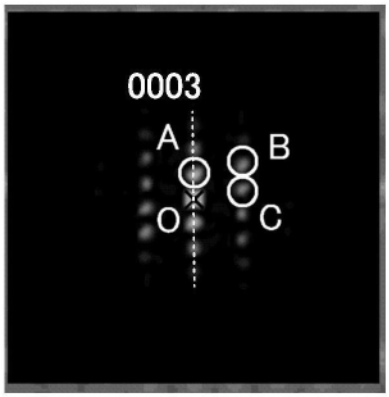


dOA=0.24nm
dOB=0.21nm
dOC=0.25nm
∠AOB=55.0°
∠BOC=54.3°
∠AOC=109.3°

图3B

$LiCoO_2$(50-0653)

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



dOA=0.28nm
dOB=0.20nm
dOC=0.25nm
∠AOB=53.5°
∠BOC=24.0°
∠AOC=77.5°

图3C

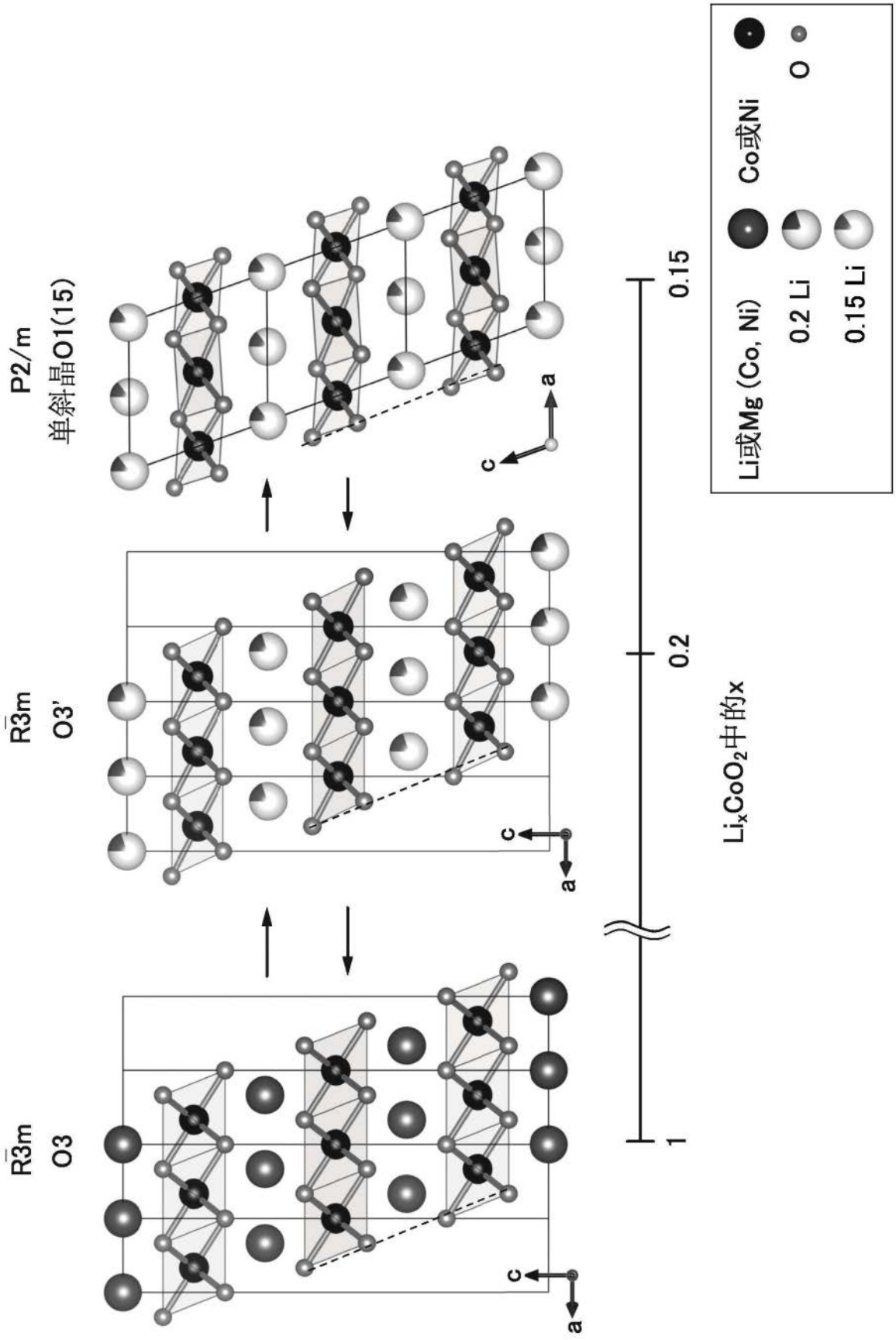

P2/m
单斜晶O1(15)
R3̄m
O3'
R3̄m
O3
c
a
1
0.2
0.15
Li_xCoO_2中的x
Li或Mg (Co, Ni)
Co或Ni
O
0.2 Li
0.15 Li

图4

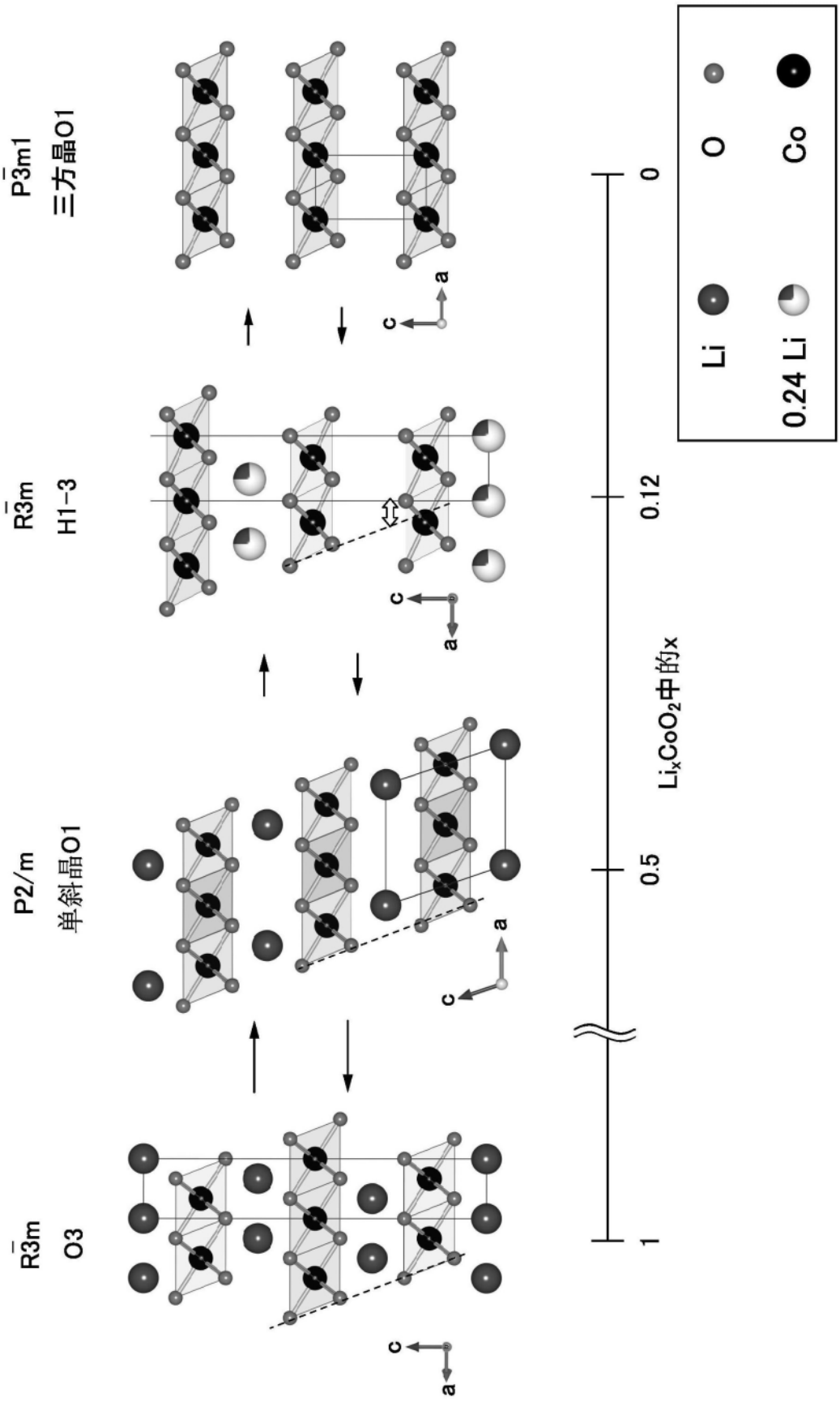

P3̄m1
三方晶O1
R3̄m
H1-3
P2/m
单斜晶O1
R3̄m
O3
c
a
Li
O
Co
0.24 Li
0
0.12
0.5
1
LixCoO2中的x

图5

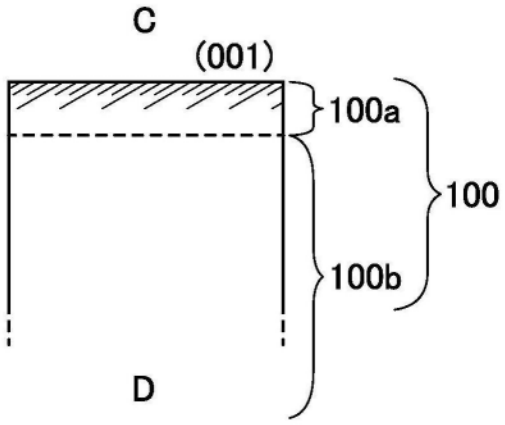


图6A1

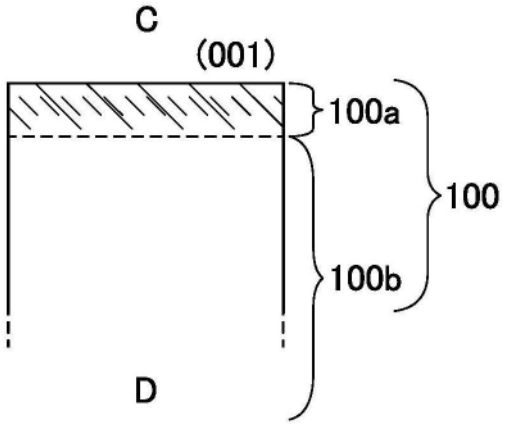


图6A2

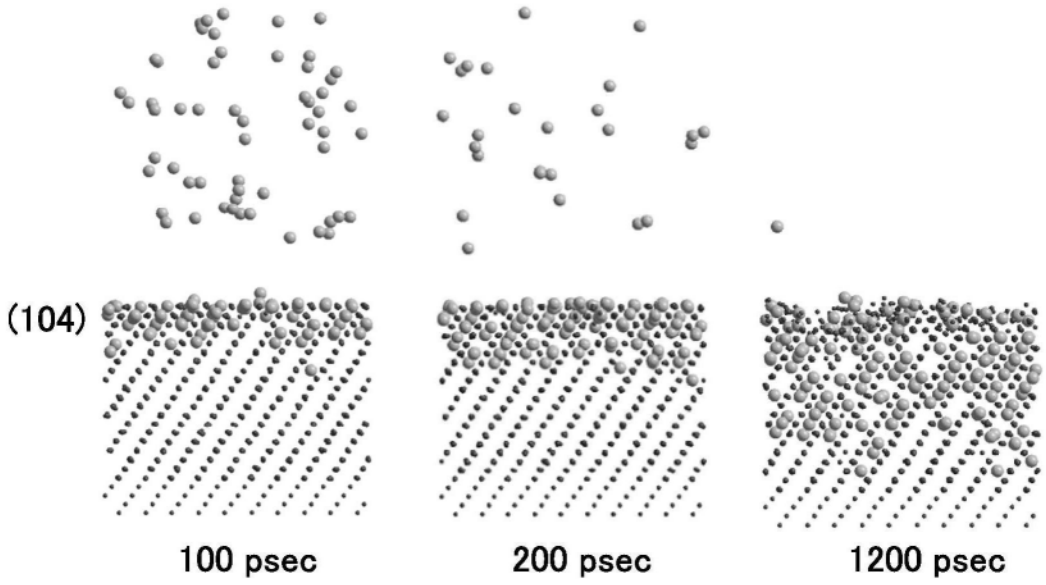


图6B1 图6B2 图6B3

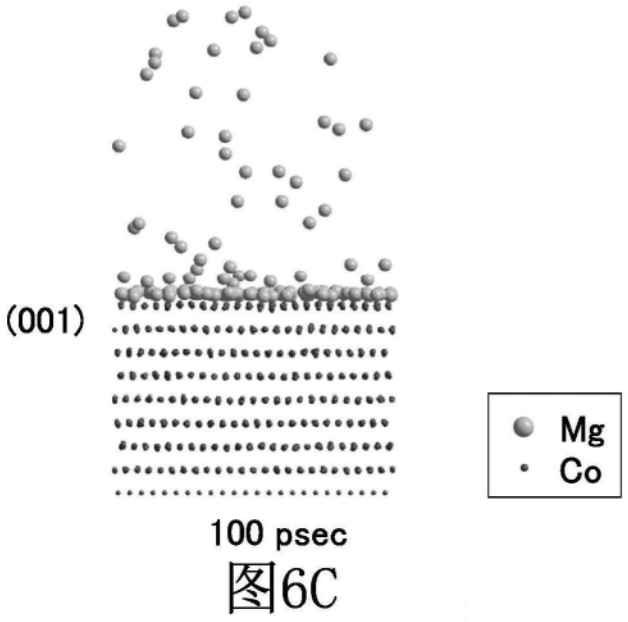


图6C

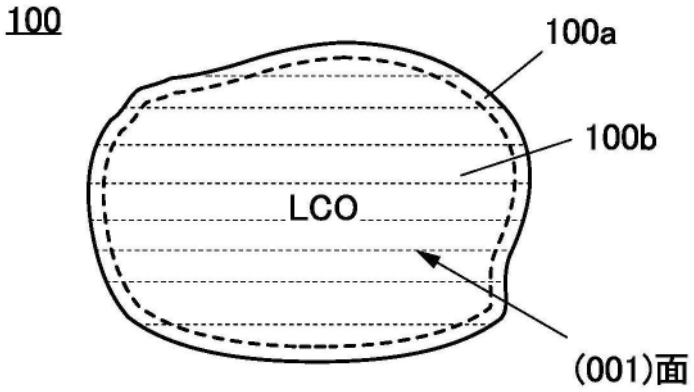


图7A

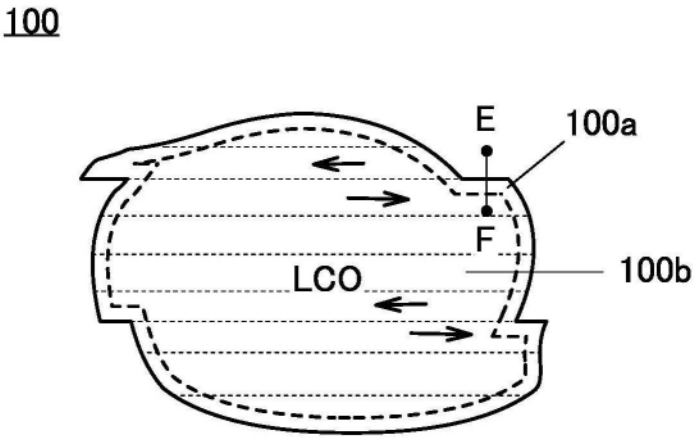


图7B

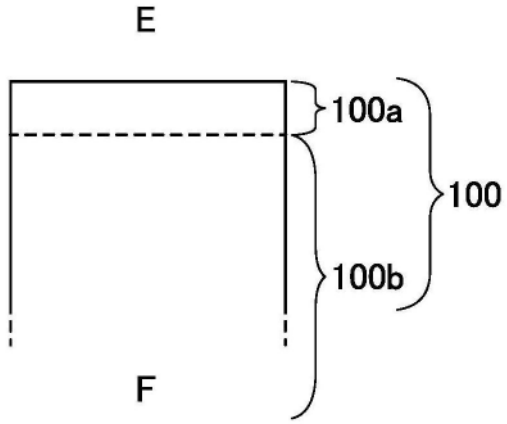


图7C1

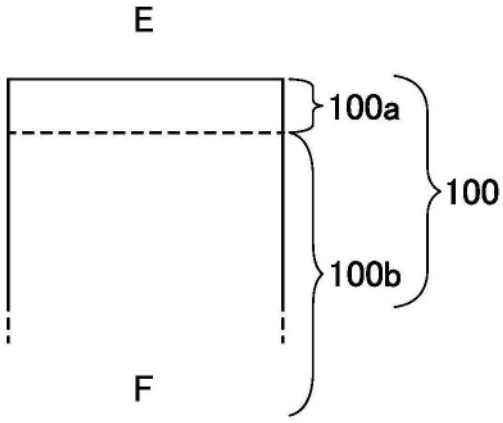


图7C2

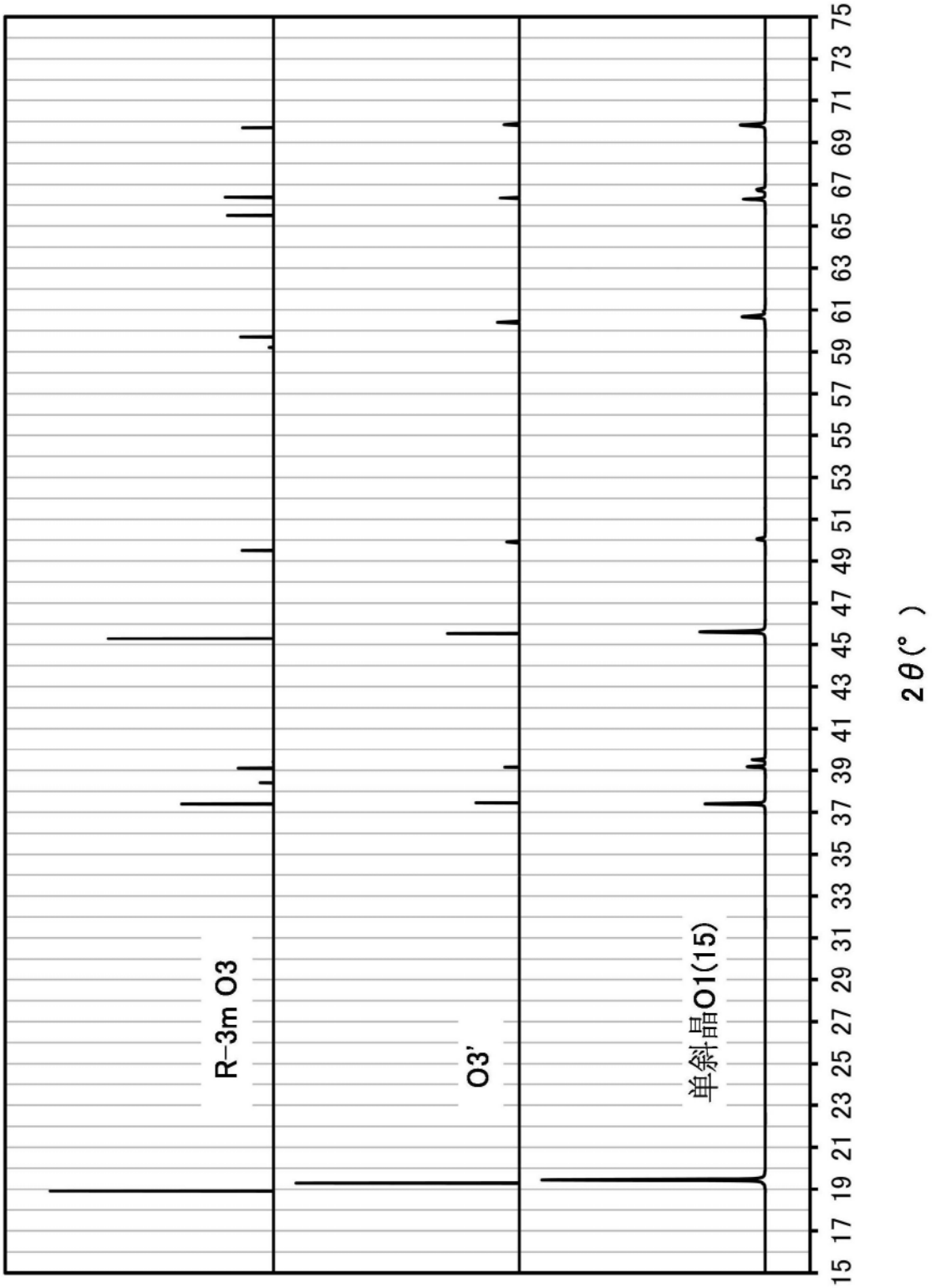

R-3m O3
O3'
单斜晶O1(15)
15 17 19 21 23 25 27 29 31 33 35 37 39 41 43 45 47 49 51 53 55 57 59 61 63 65 67 69 71 73 75
2θ(°)

图8

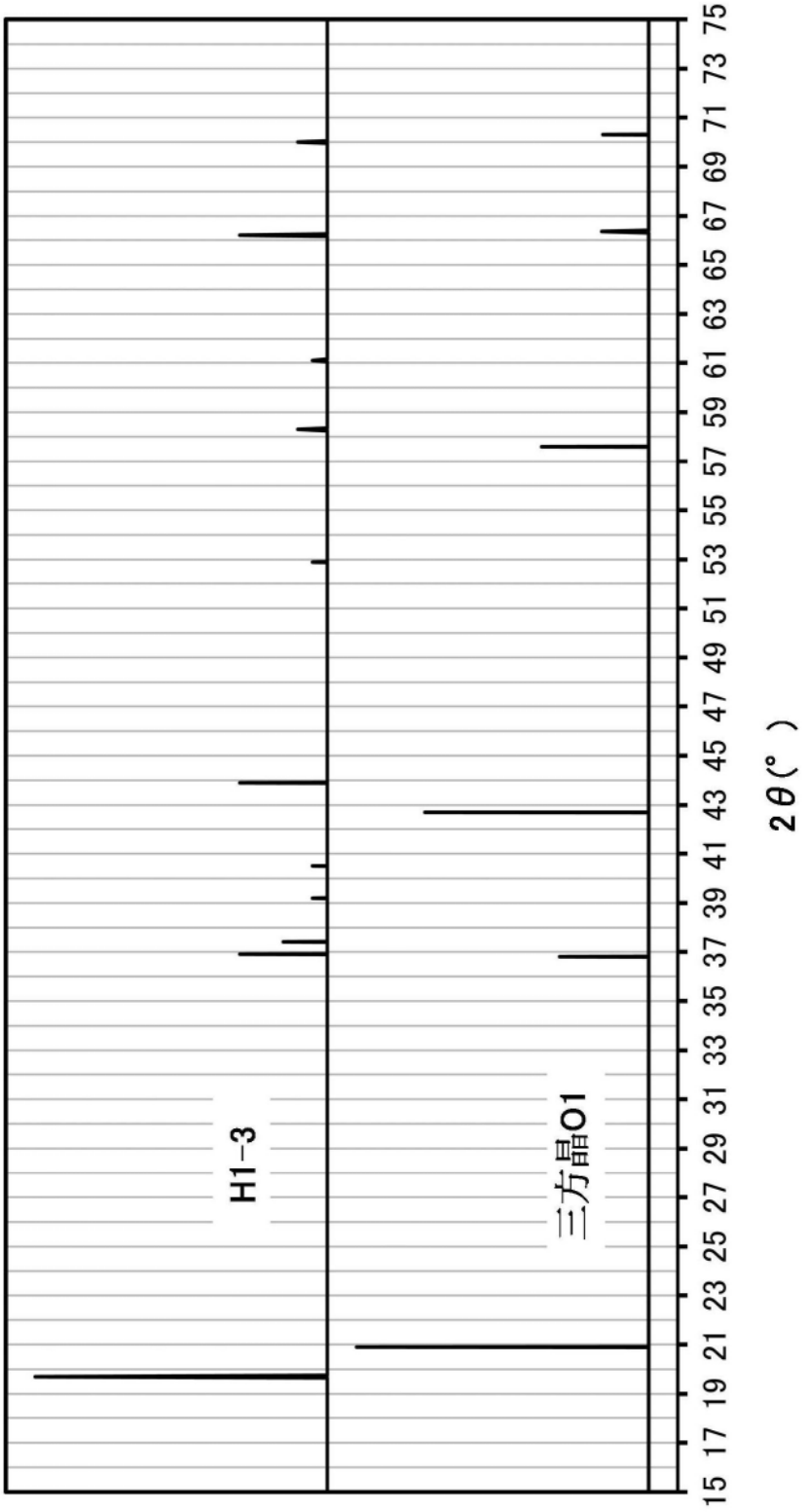

H1-3
三方晶O1
15 17 19 21 23 25 27 29 31 33 35 37 39 41 43 45 47 49 51 53 55 57 59 61 63 65 67 69 71 73 75
2θ(°)

图9

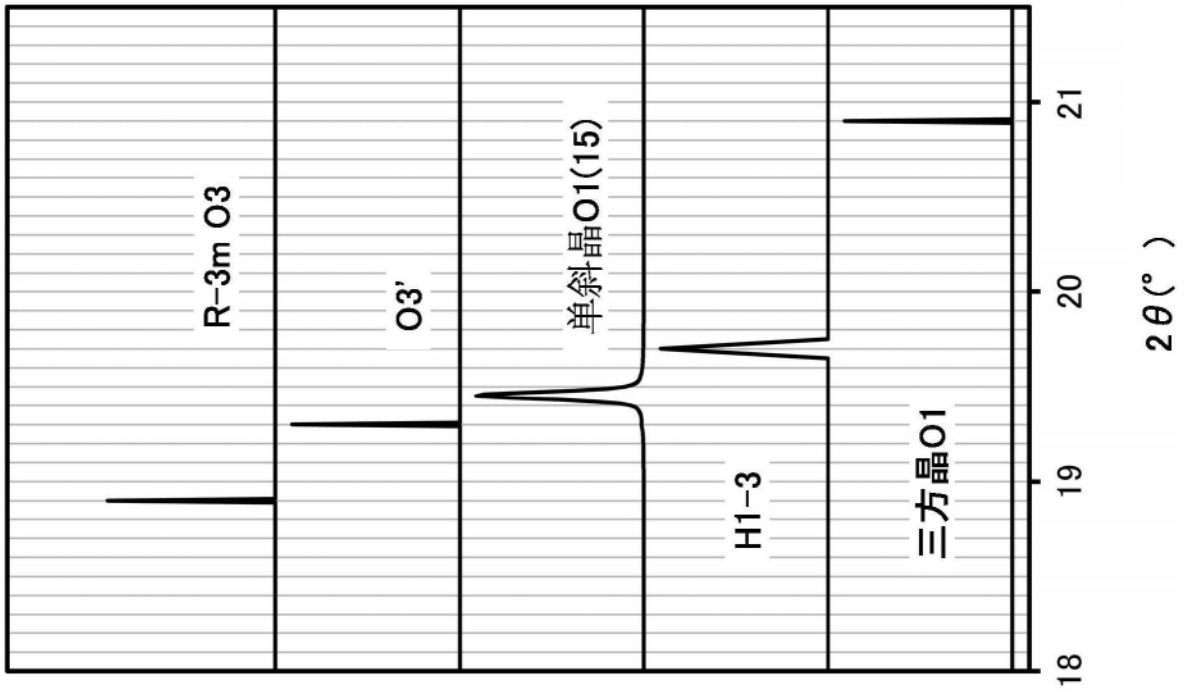

R-3m O3
O3'
单斜晶O1(15)
H1-3
三方晶O1
18
19
20
21
2θ(°)

图10A

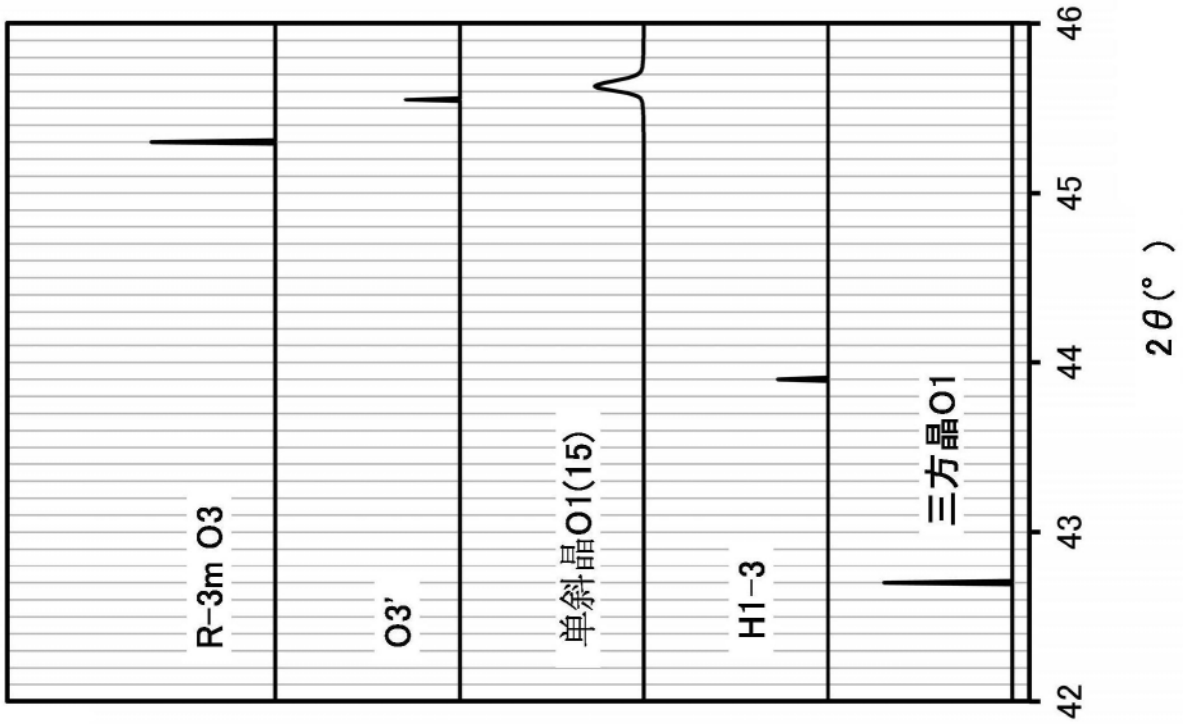

R-3m O3
O3'
单斜晶O1(15)
H1-3
三方晶O1
42
43
44
45
46
2θ(°)

图10B

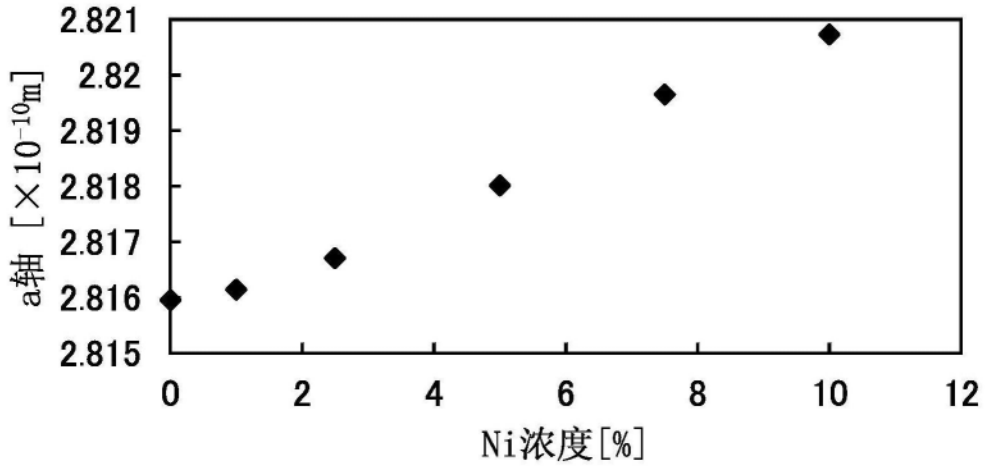

2.821
2.82
2.819
2.818
2.817
2.816
2.815
a轴 [×10⁻¹⁰m]
0
2
4
6
8
10
12
Ni浓度[%]

图11A

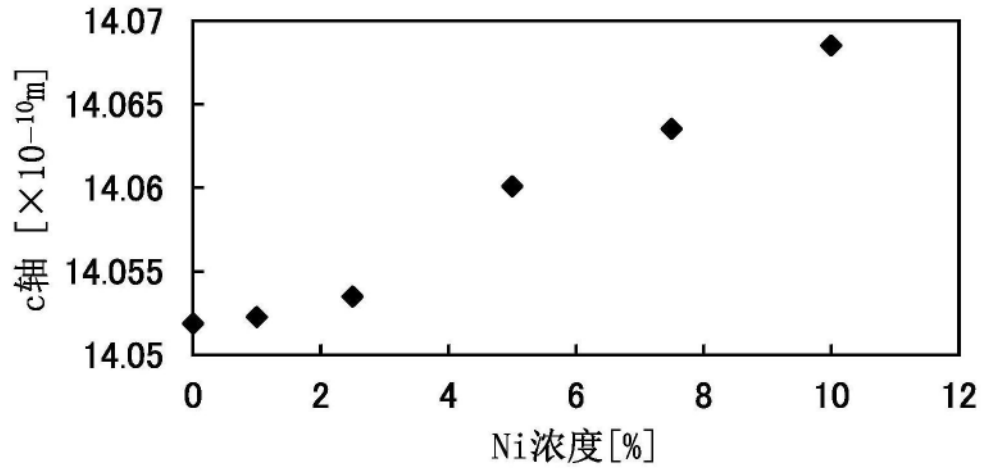

14.07
14.065
14.06
14.055
14.05
c轴 [×10⁻¹⁰m]
0
2
4
6
8
10
12
Ni浓度[%]

图11B

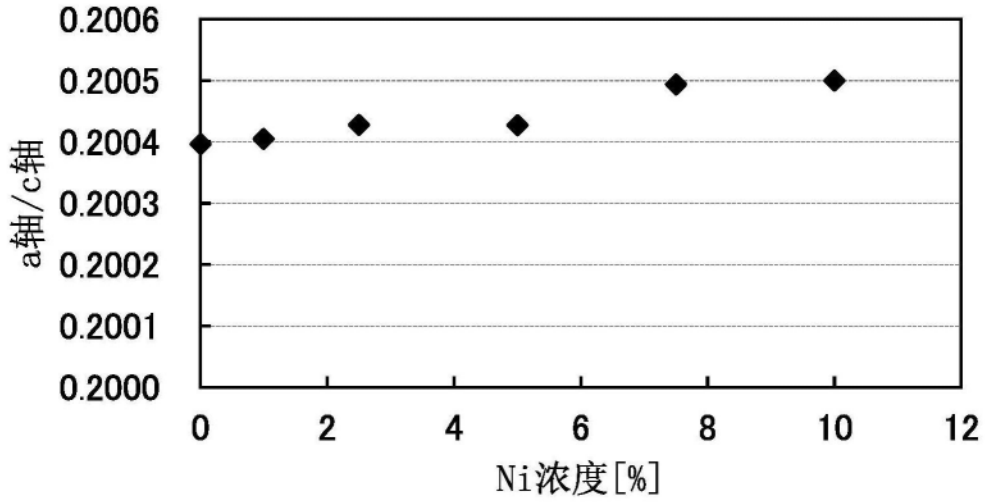

0.2006
0.2005
0.2004
0.2003
0.2002
0.2001
0.2000
a轴/c轴
0
2
4
6
8
10
12
Ni浓度[%]

图11C

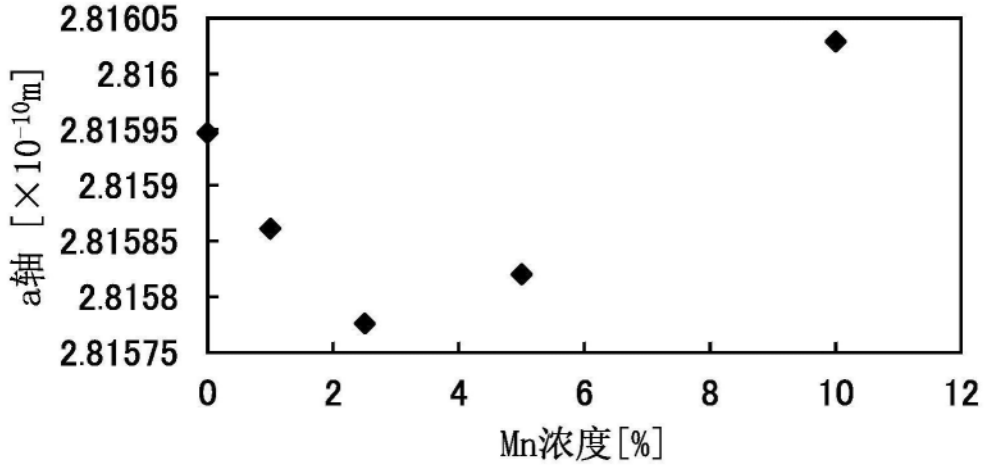

2.81605
2.816
2.81595
2.8159
2.81585
2.8158
2.81575
a轴 [×10⁻¹⁰m]
0
2
4
6
8
10
12
Mn浓度[%]

图12A

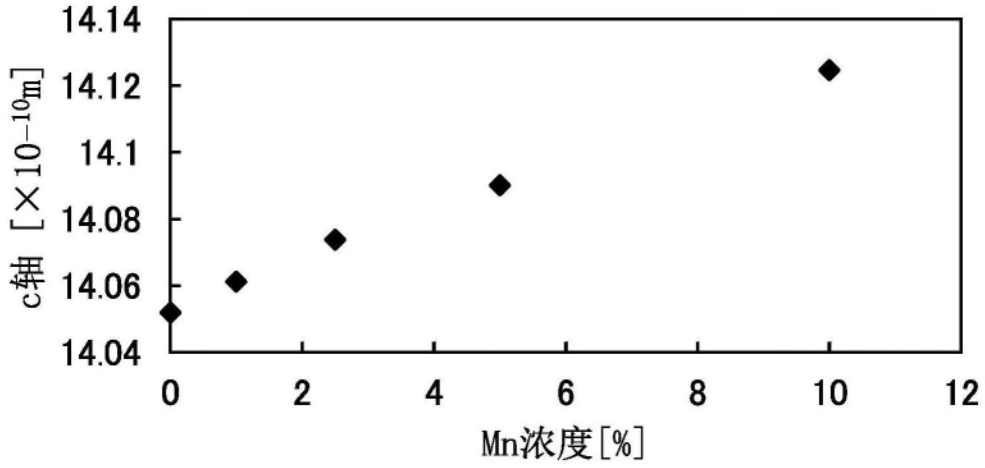


图12B

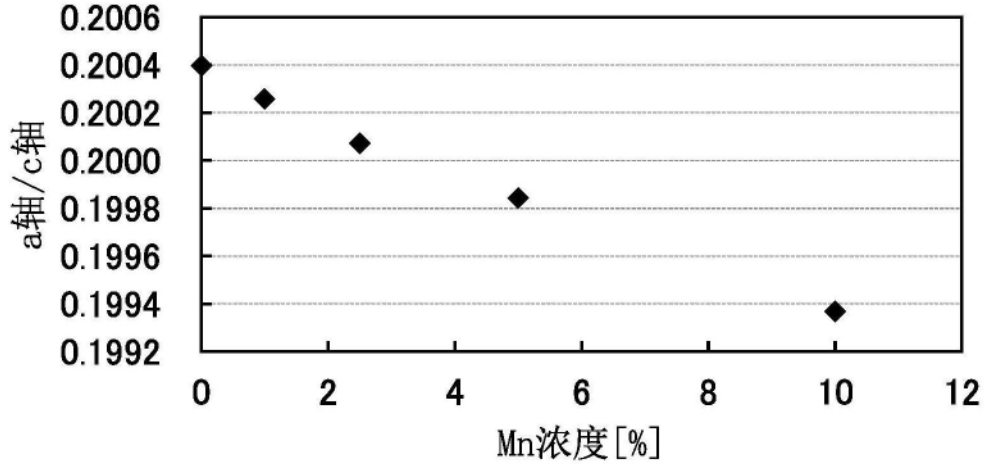


图12C

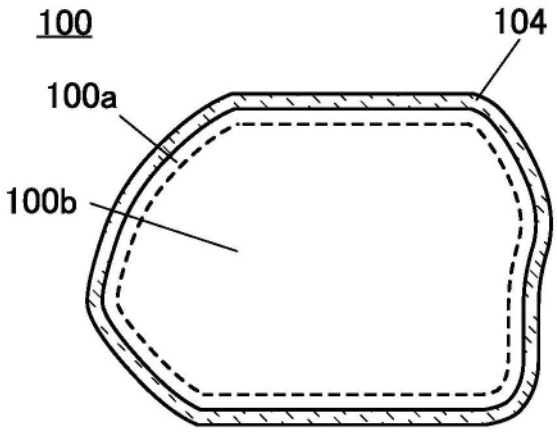


图13A

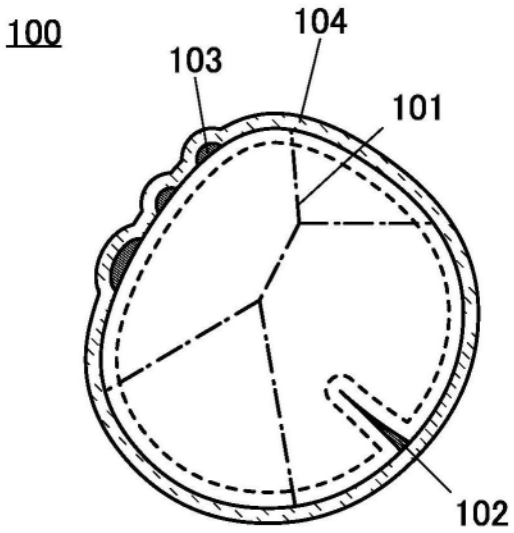


图13B

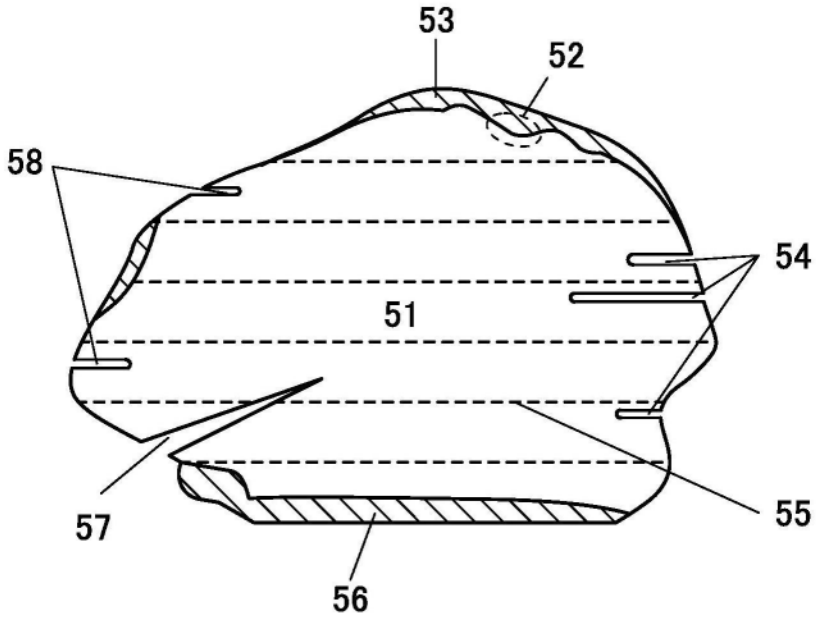


图14

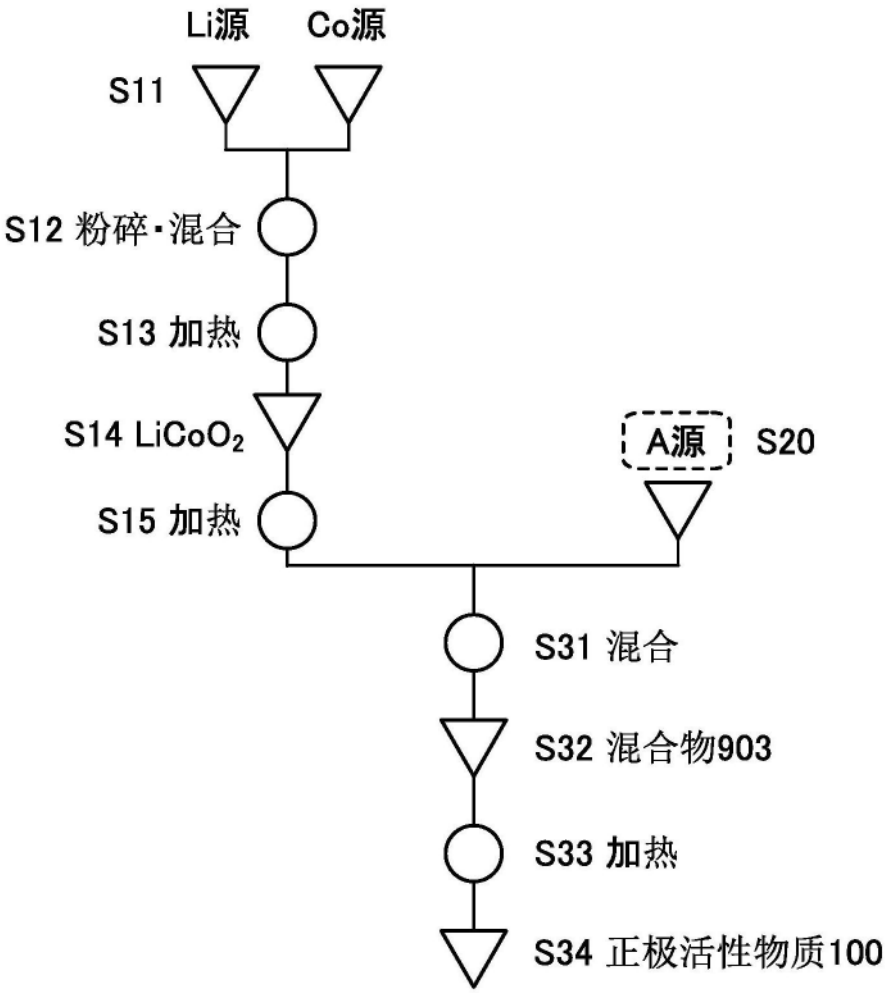

Li源
Co源
S11
S12 粉碎·混合
S13 加热
S14 $LiCoO_2$
S15 加热
A源
S20
S31 混合
S32 混合物903
S33 加热
S34 正极活性物质100

图15A

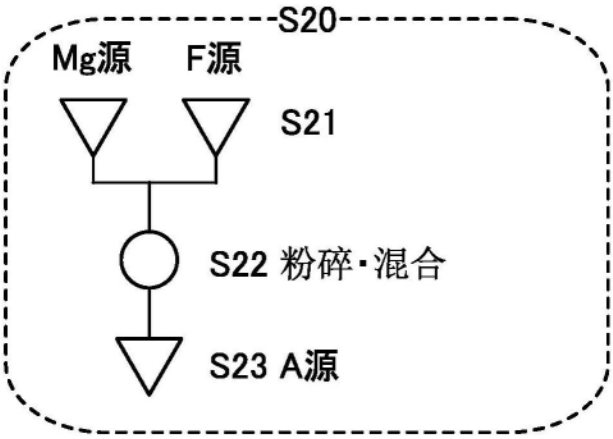

S20
Mg源
F源
S21
S22 粉碎·混合
S23 A源

图15B

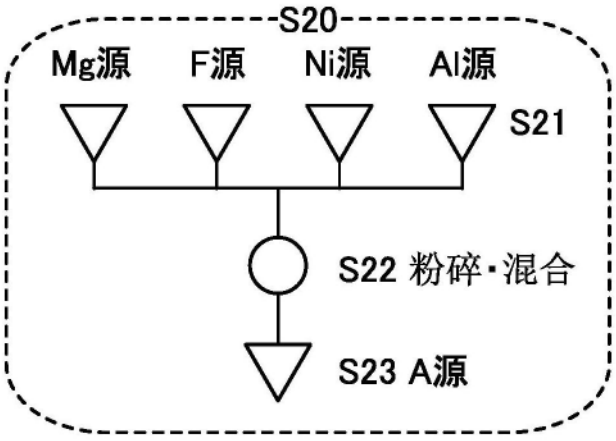


图15C

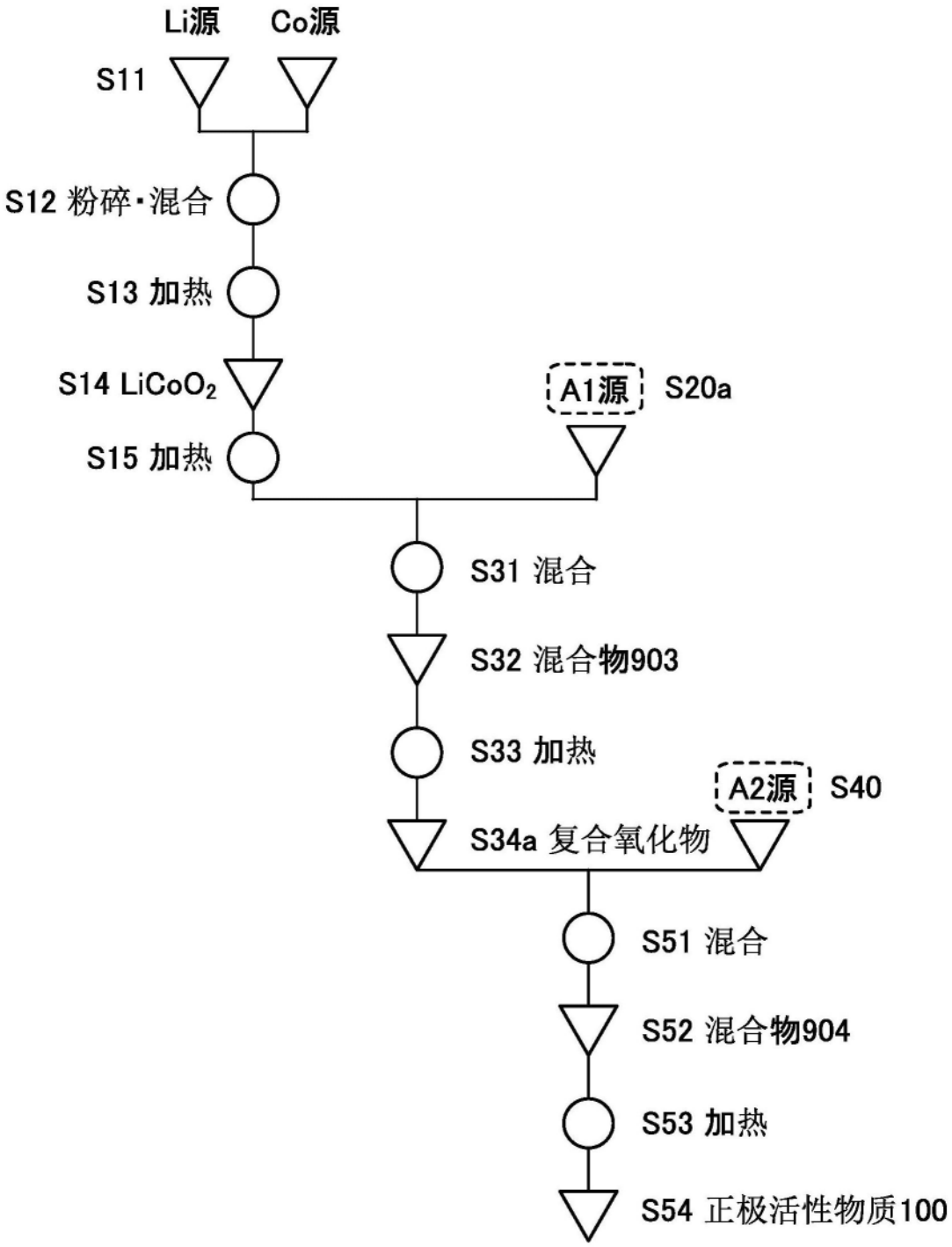

Li源
Co源
S11
S12 粉碎·混合
S13 加热
S14 $LiCoO_2$
S15 加热
A1源
S20a
S31 混合
S32 混合物903
S33 加热
A2源
S40
S34a 复合氧化物
S51 混合
S52 混合物904
S53 加热
S54 正极活性物质100

图16

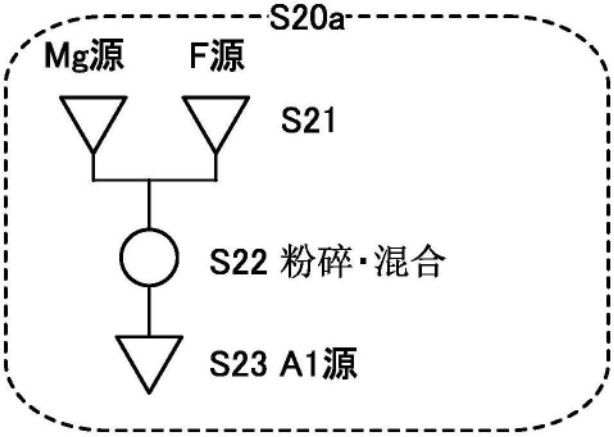


图17A

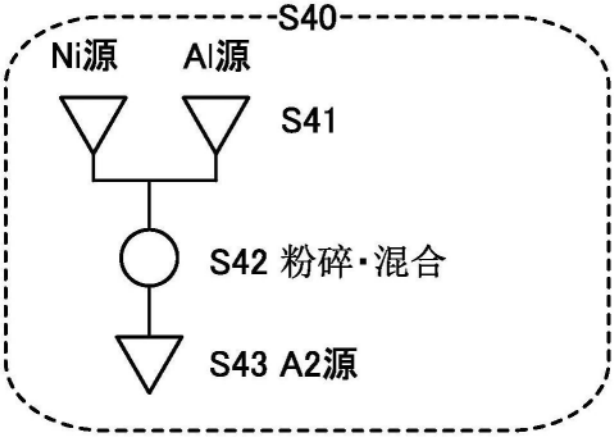


图17B

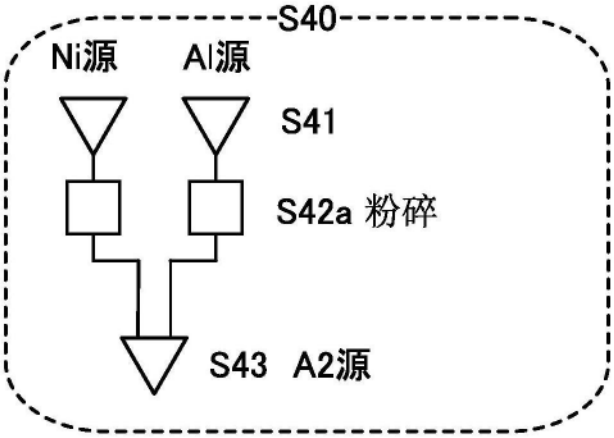


图17C

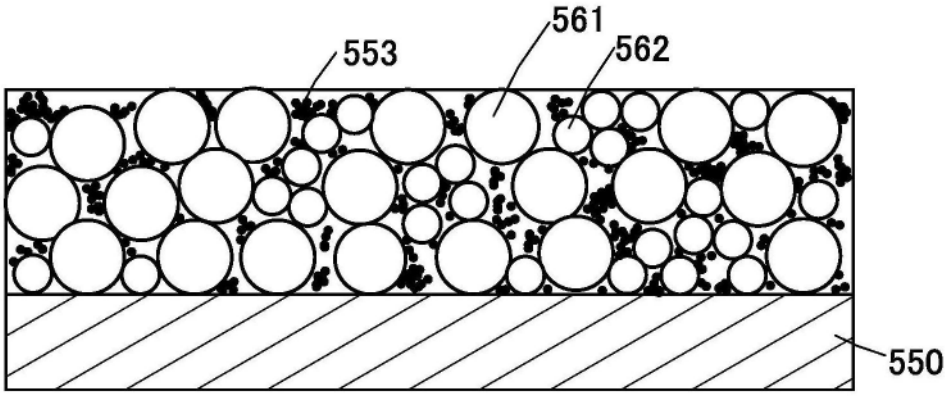


图18A

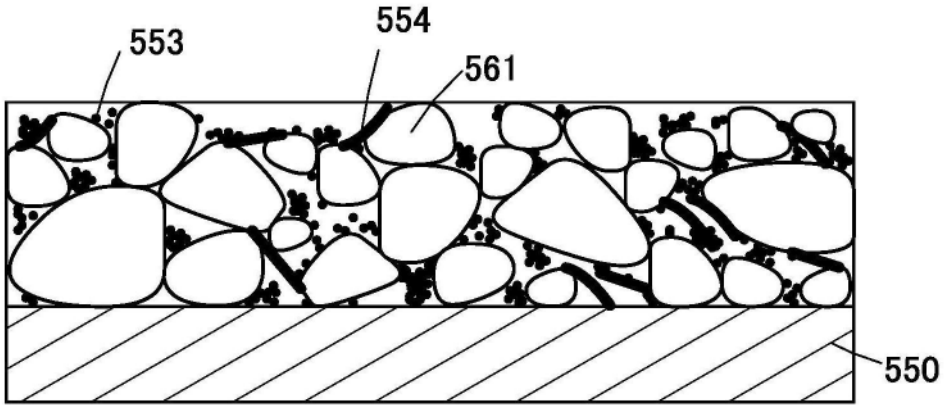


图18B

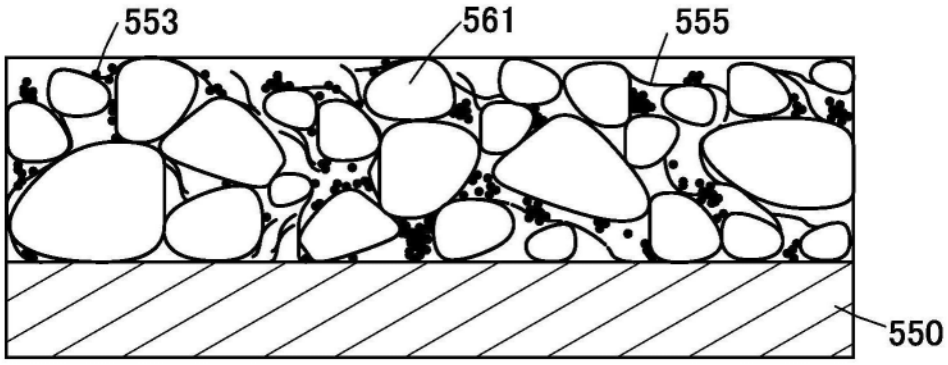


图18C

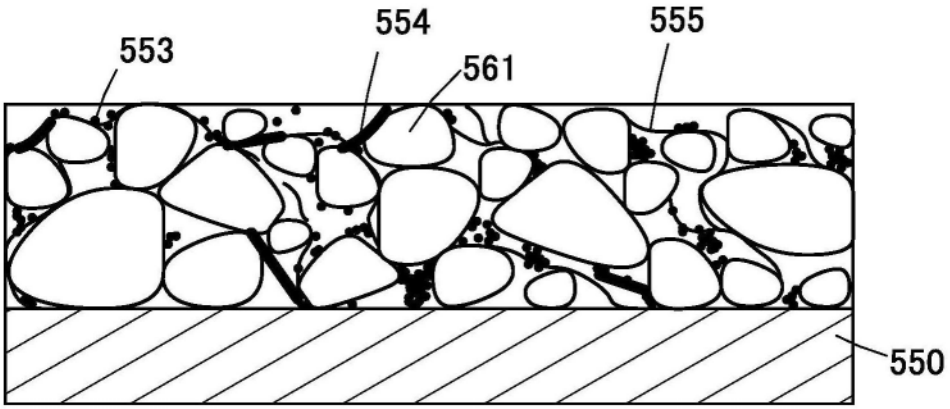


图18D

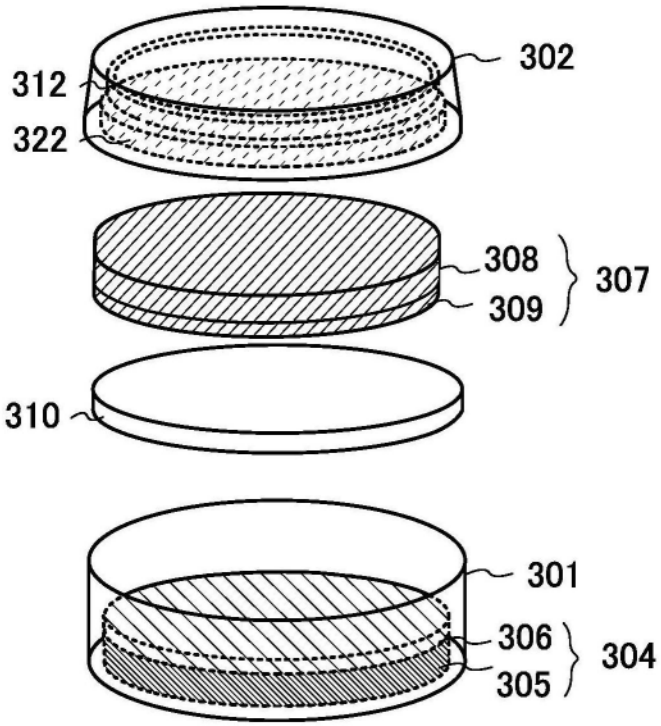


图19A

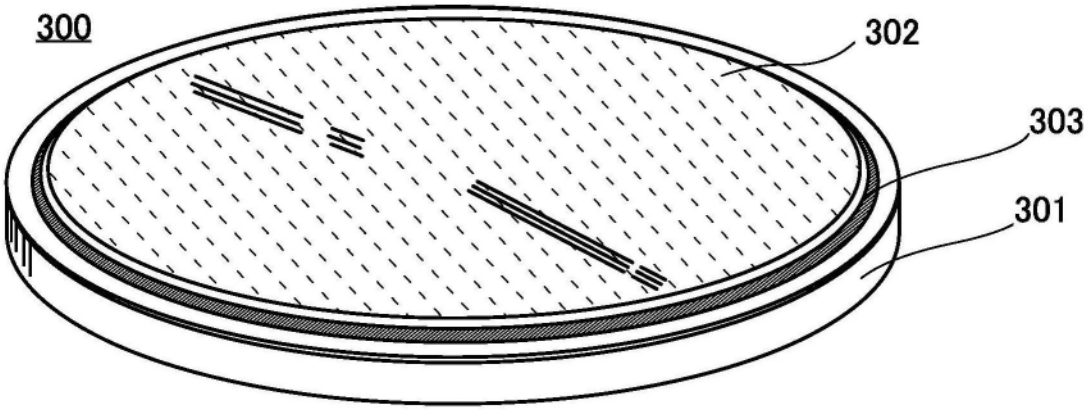


图19B

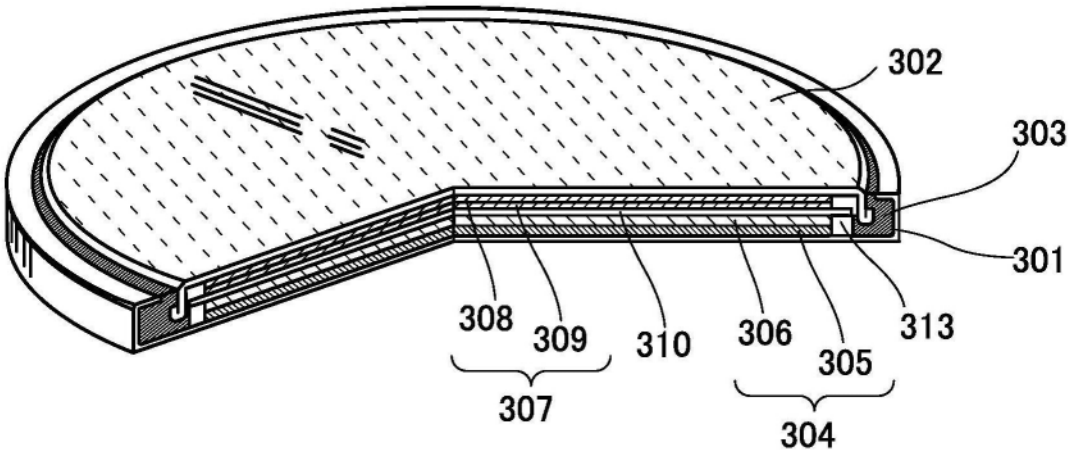


图19C

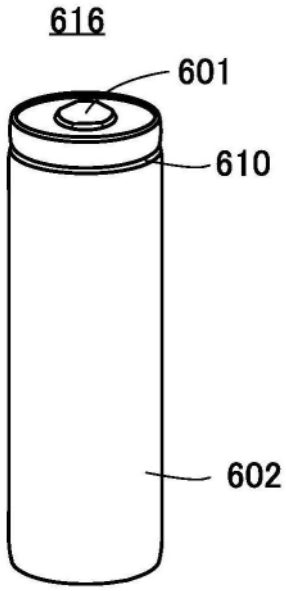

616
601
610
602

图20A

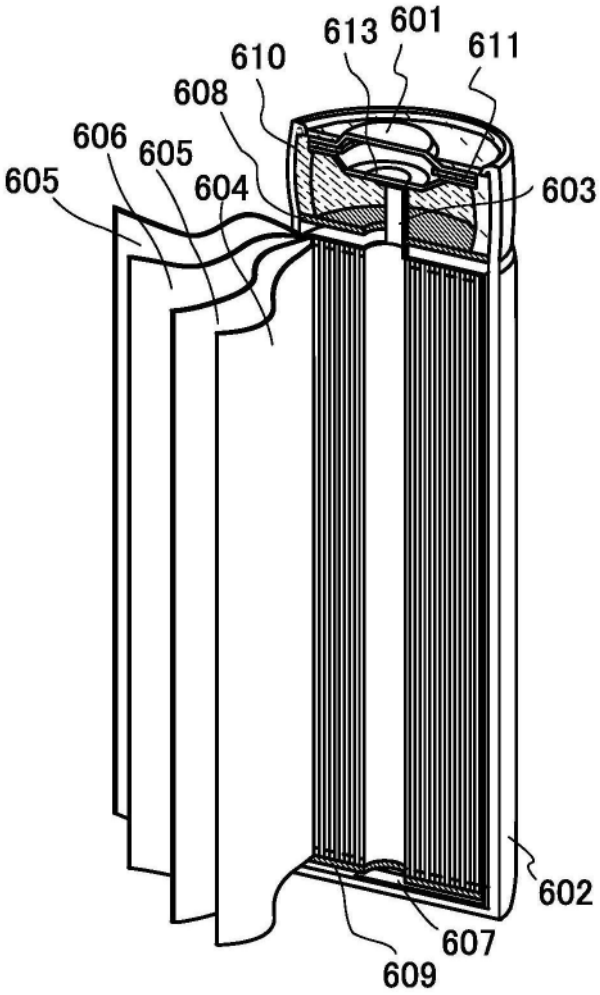

613
601
611
610
608
606
605
605
604
603
602
607
609

图20B

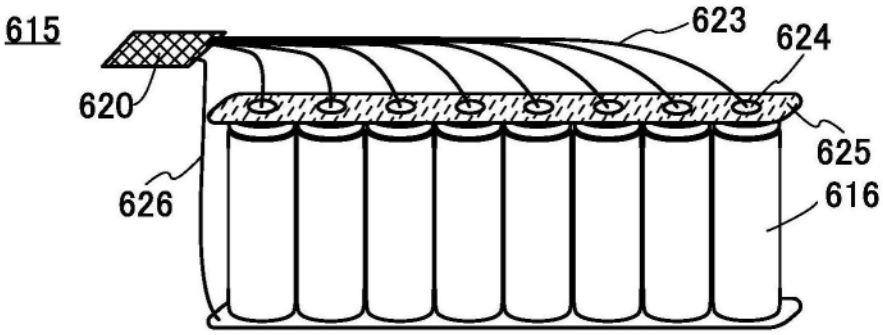


图20C

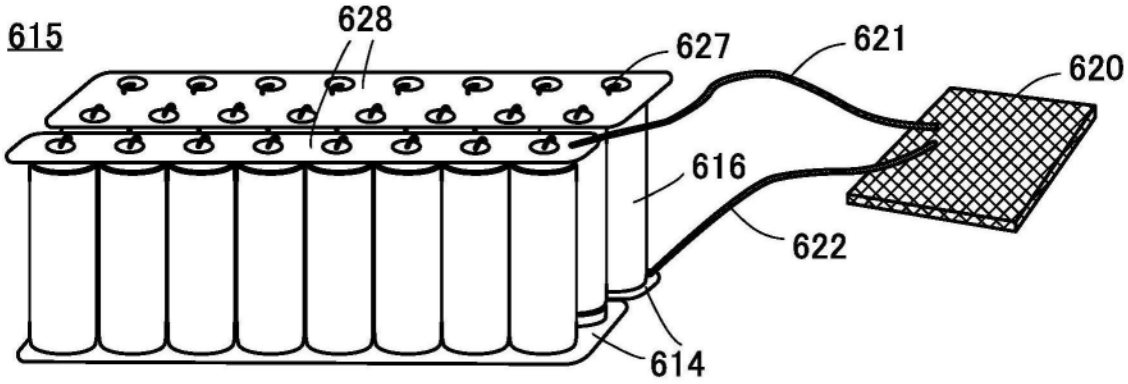


图20D

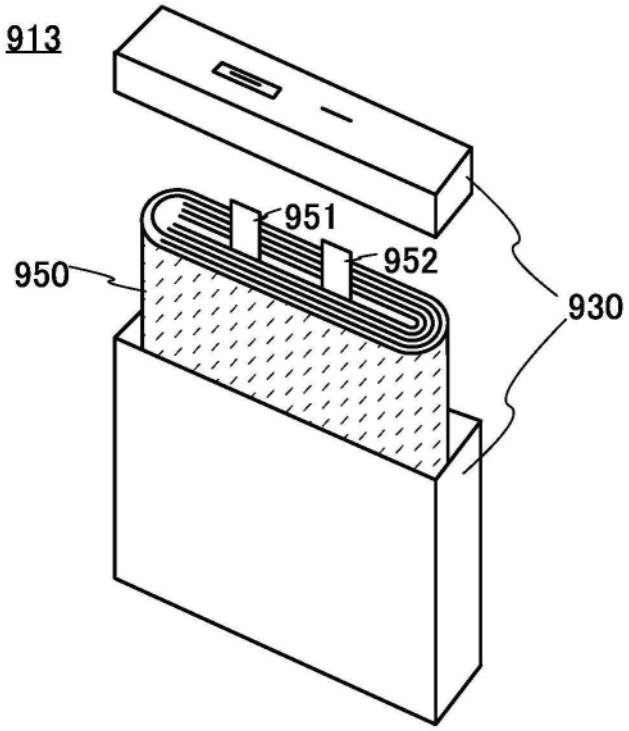


图21A

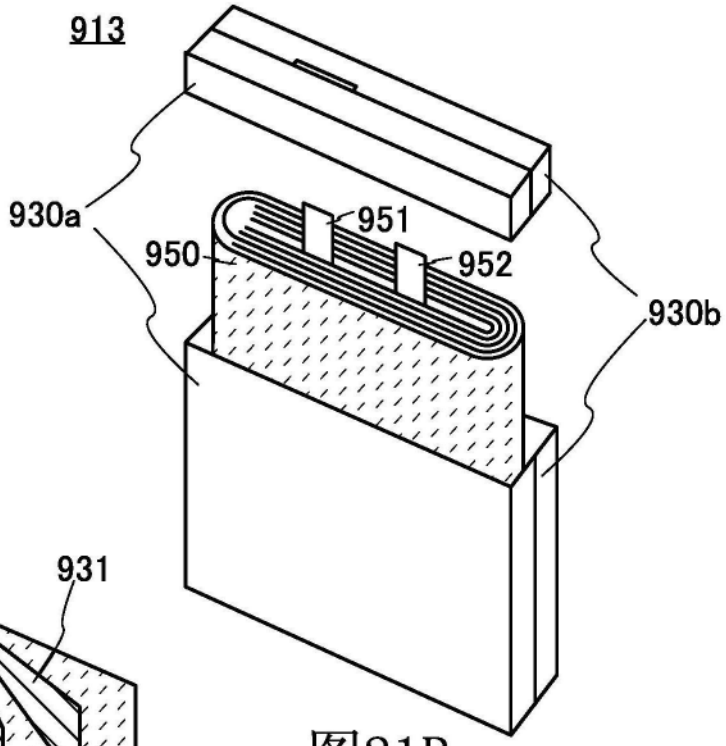


图21B

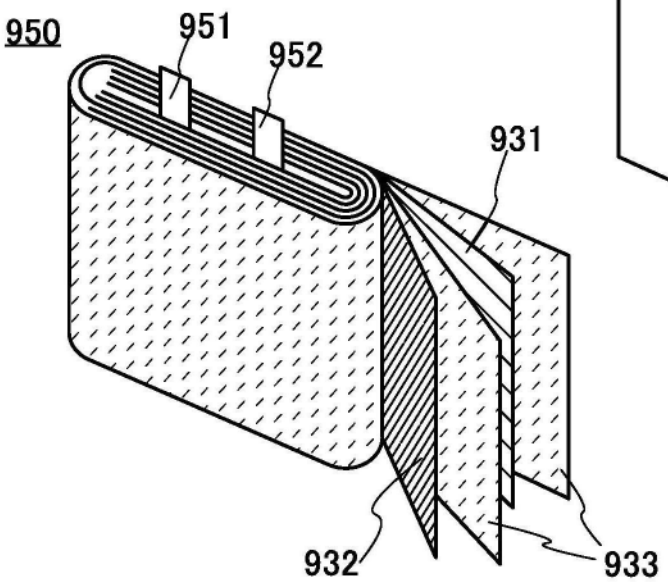


图21C

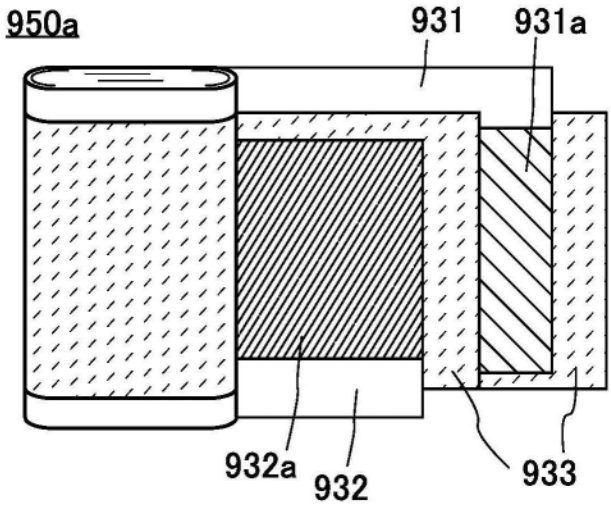


图22A

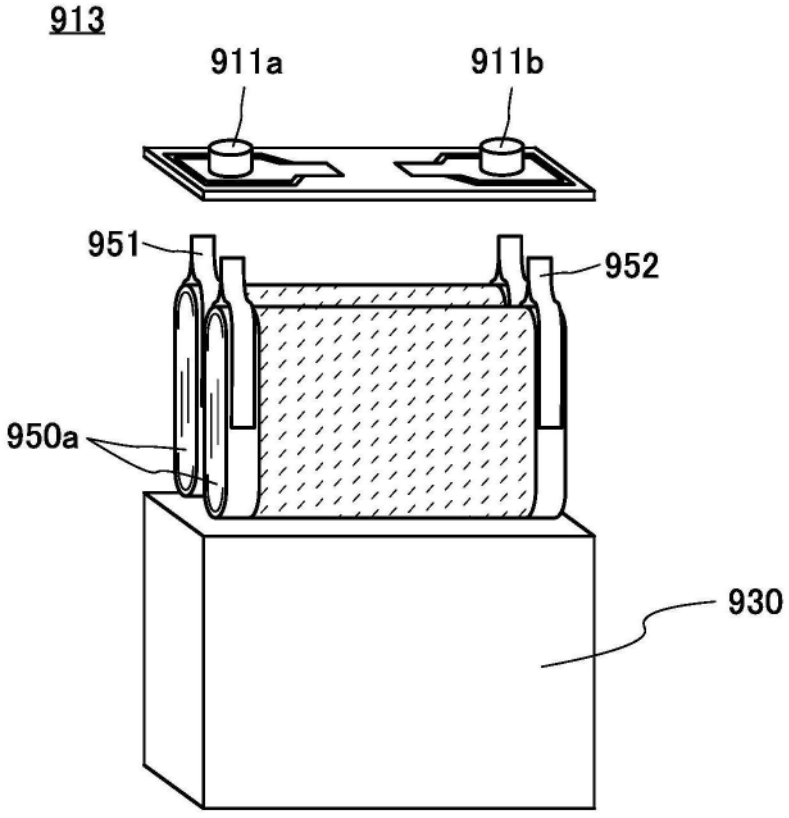


图22B

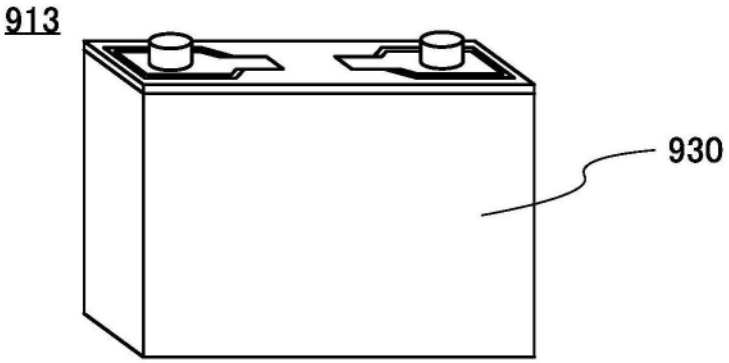


图22C

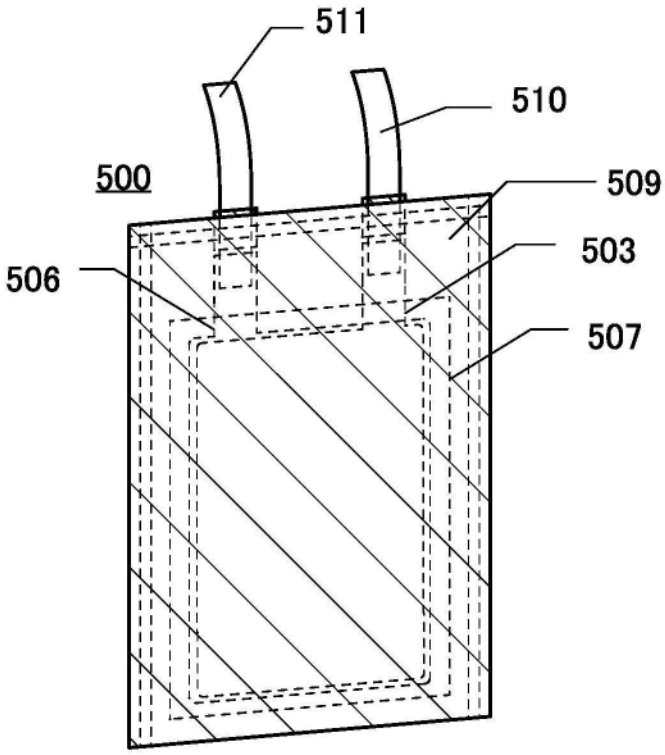


图23A

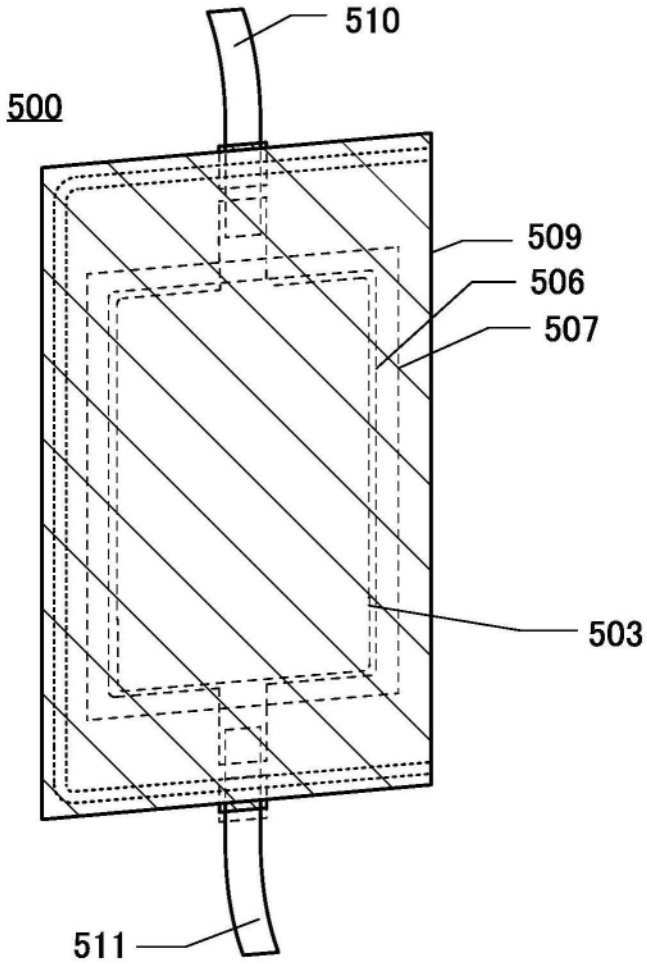


图23B

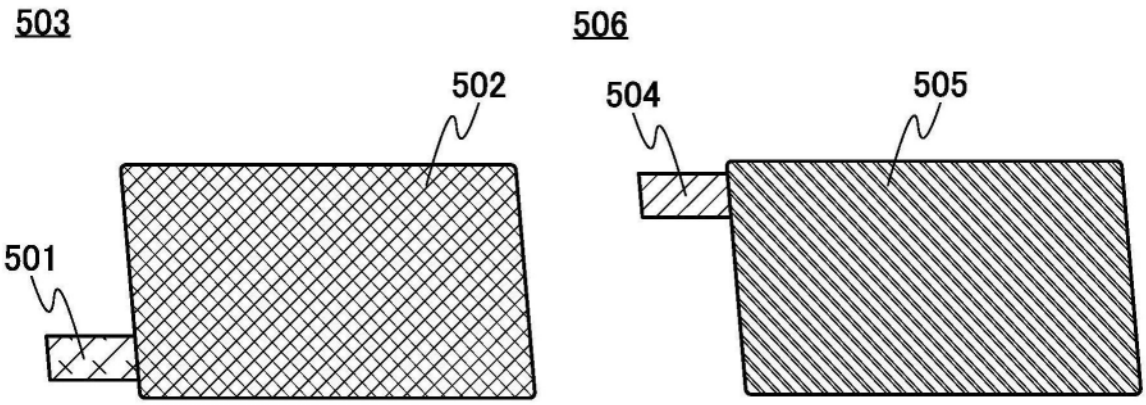


图24A

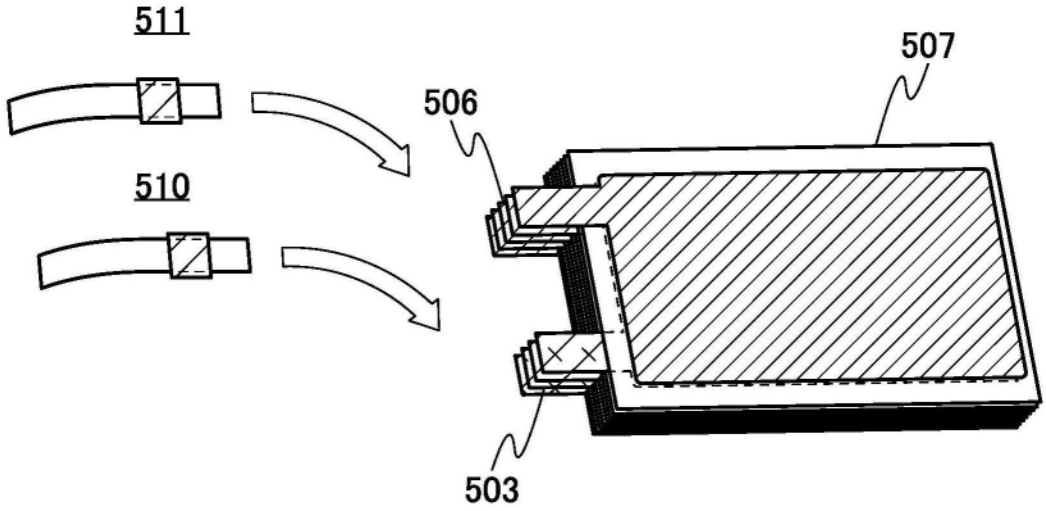


图24B

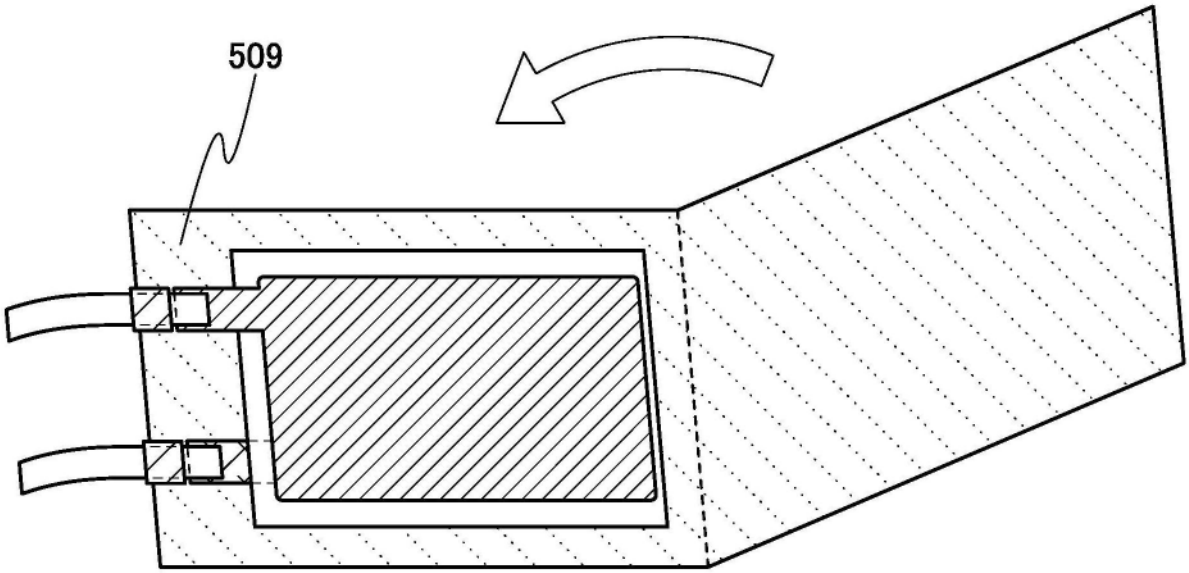


图24C

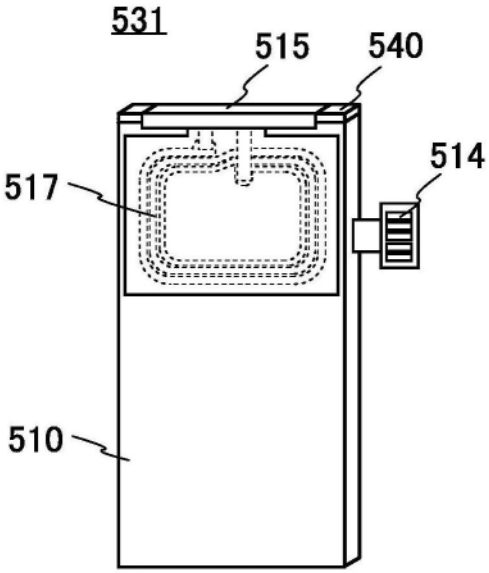


图25A

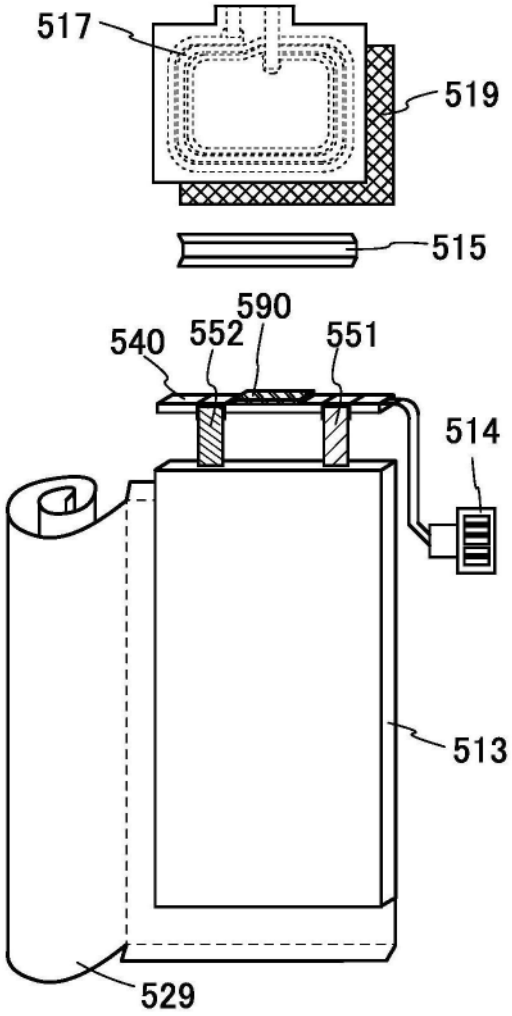


图25B

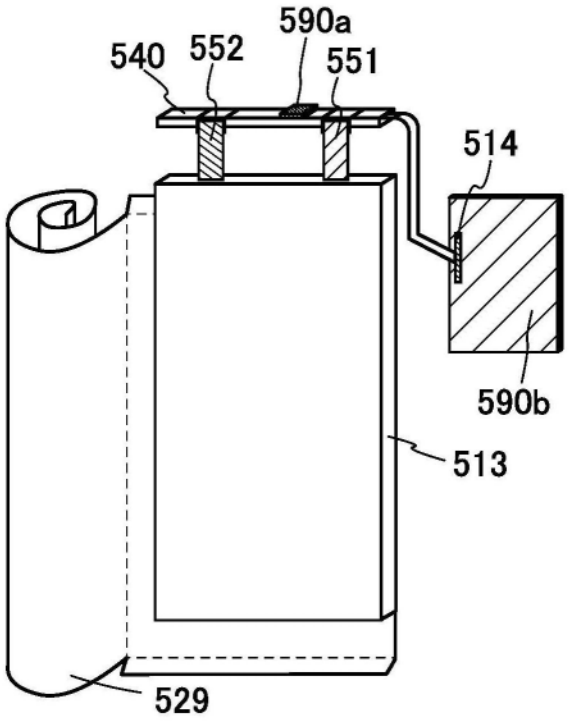


图25C

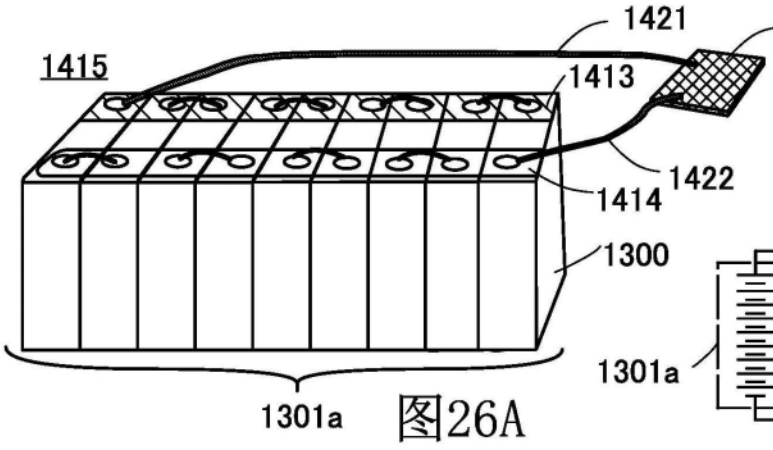


图26A

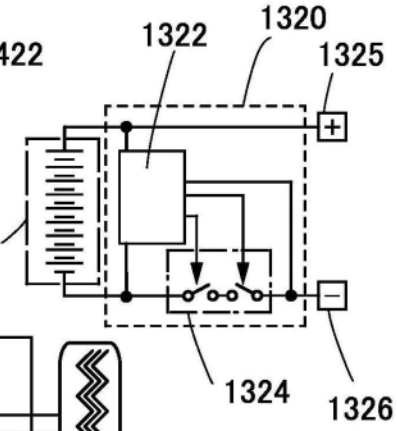


图26B

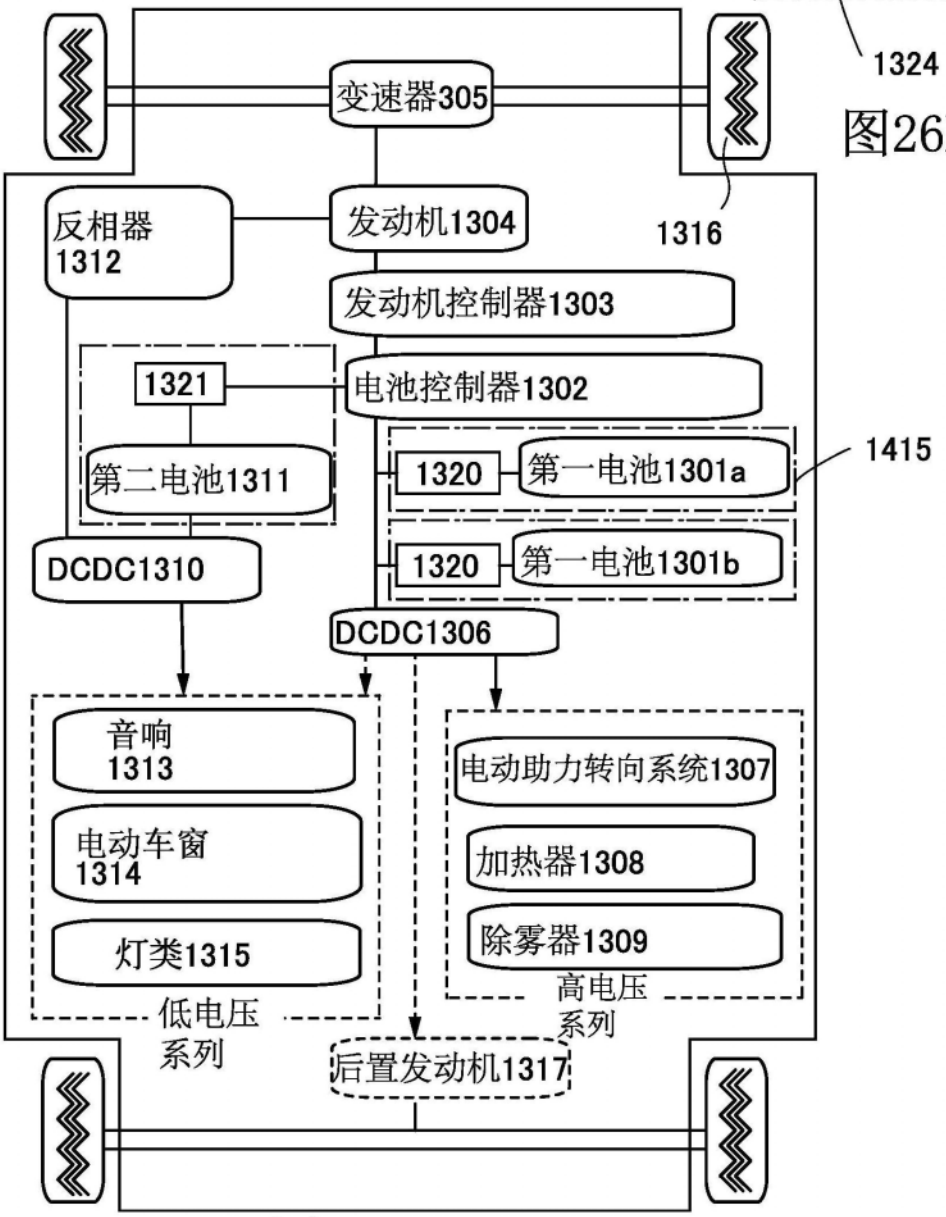


图26C

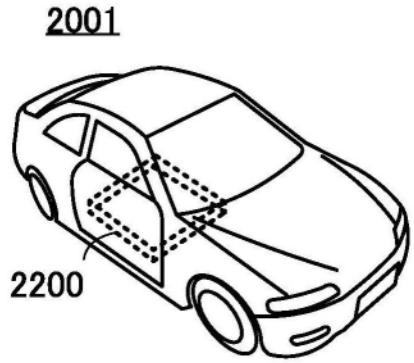


图27A

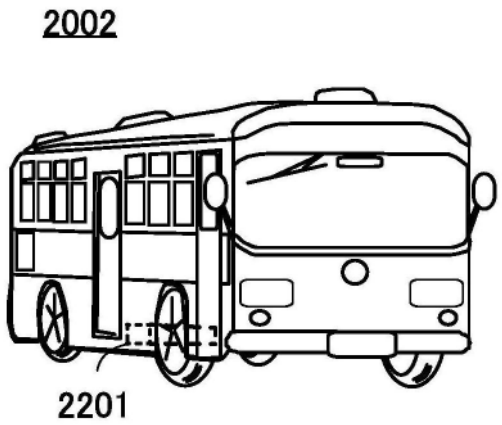


图27B

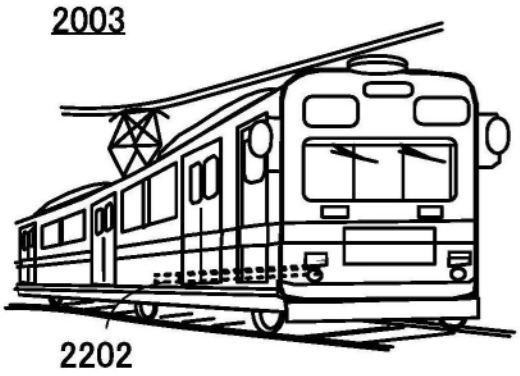


图27C

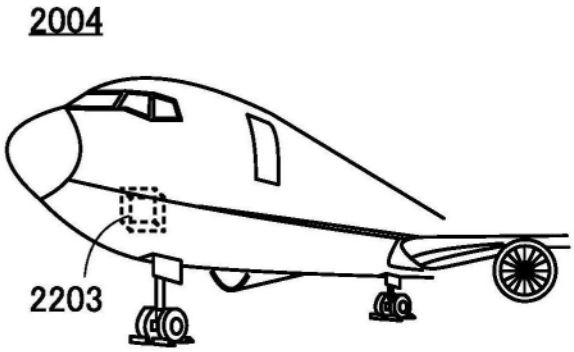


图27D

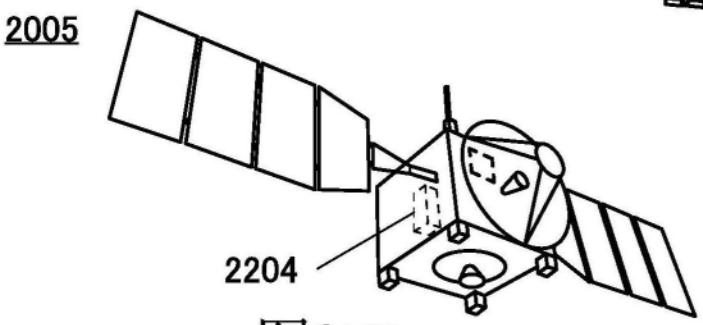


图27E

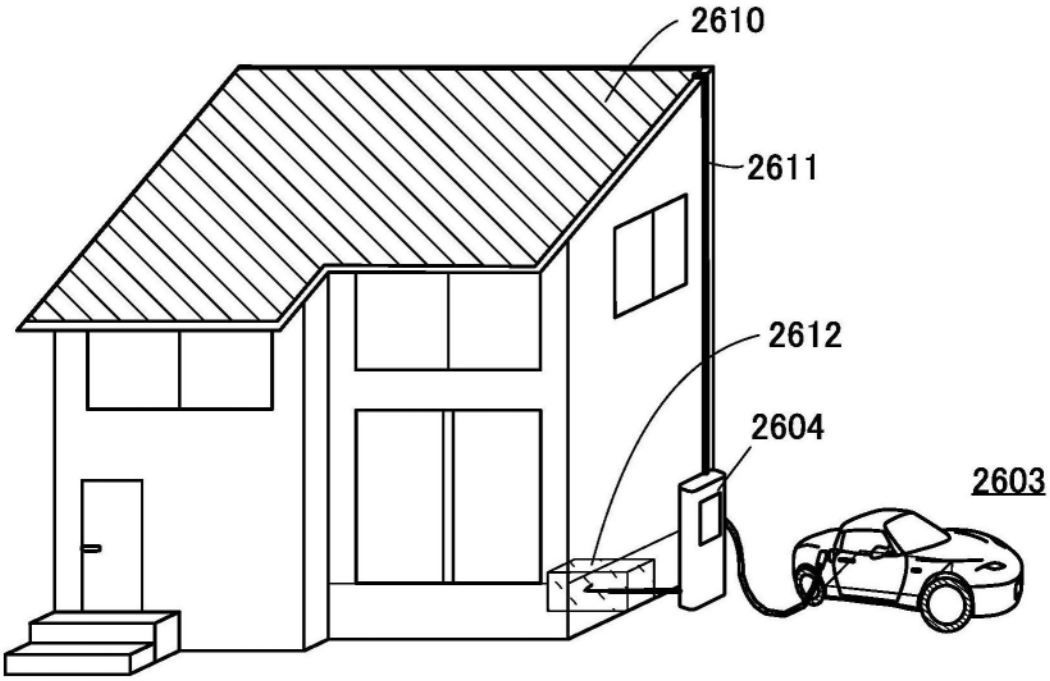

2610
2611
2612
2604
2603

图28A

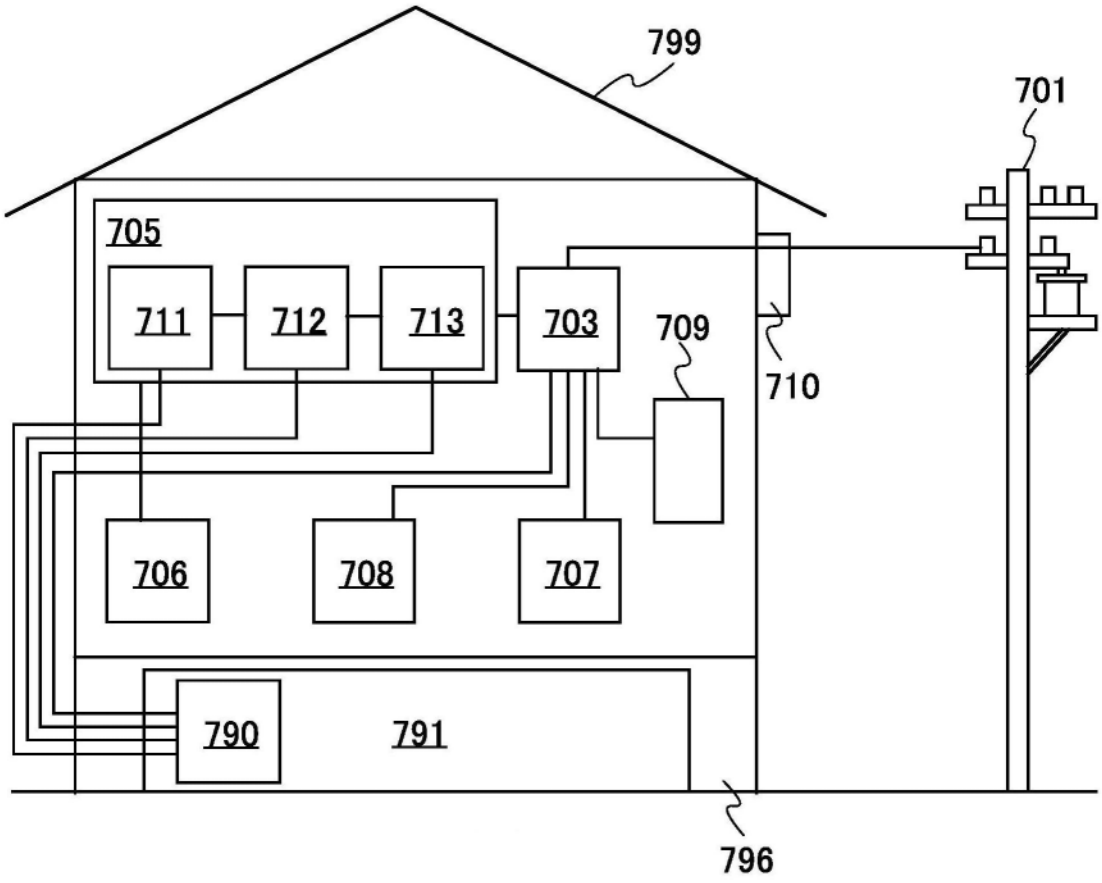

799
701
705
711
712
713
703
709
710
706
708
707
790
791
796

图28B

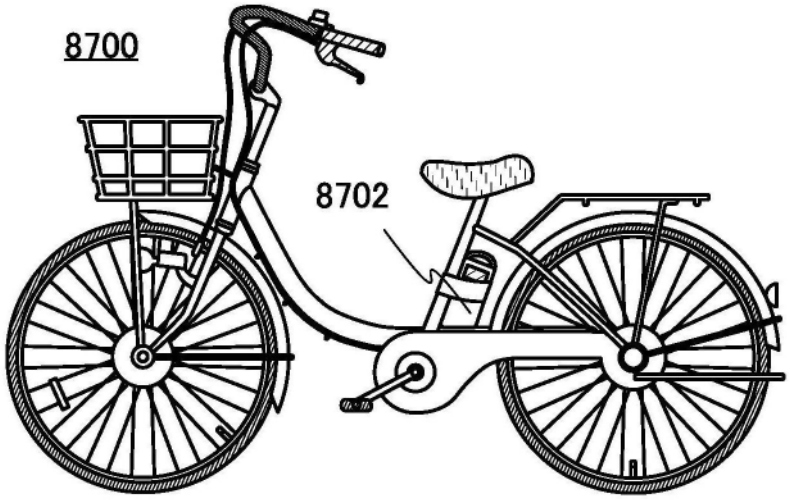


图29A

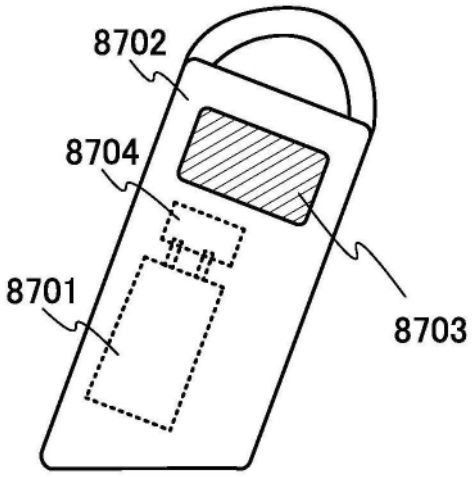


图29B

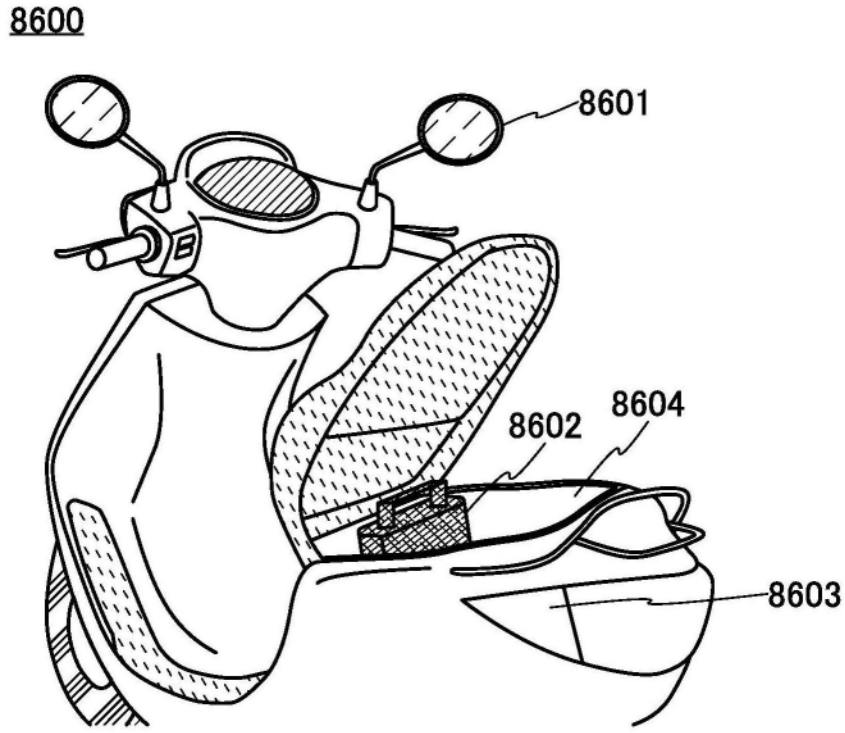

8600
8601
8602
8604
8603

图29C

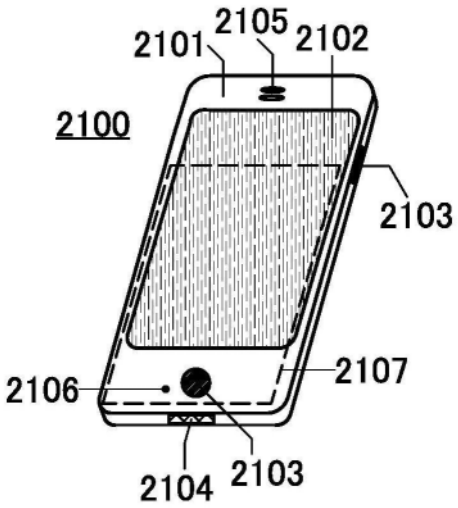

2101
2105
2102
2100
2103
2107
2106
2104
2103

图30A

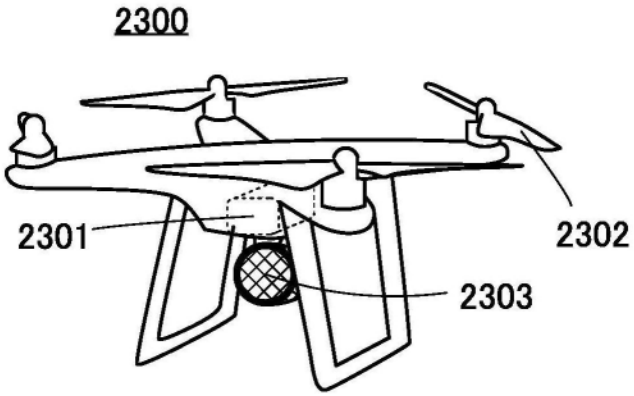

2300
2301
2302
2303

图30B

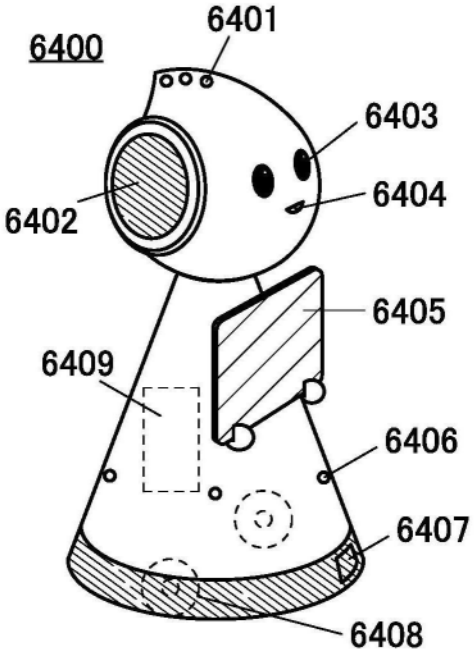

6400
6401
6402
6403
6404
6405
6406
6407
6408
6409

图30C

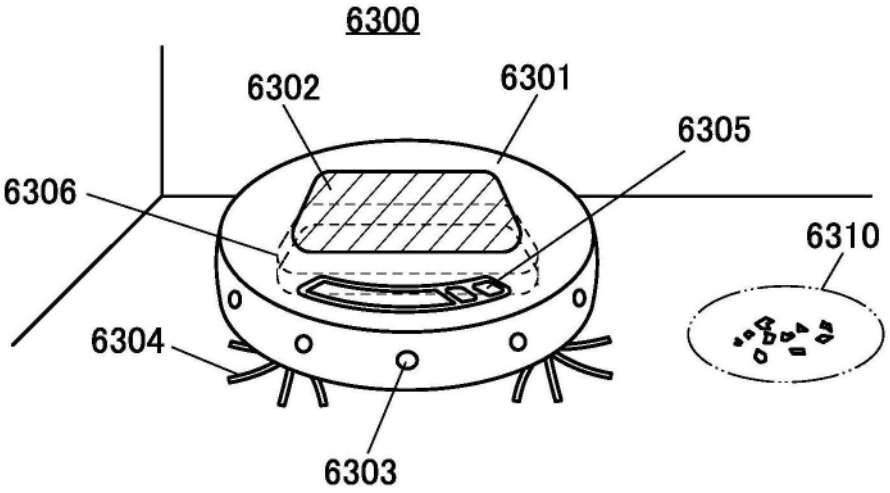

6300
6302
6301
6305
6306
6310
6304
6303

图30D

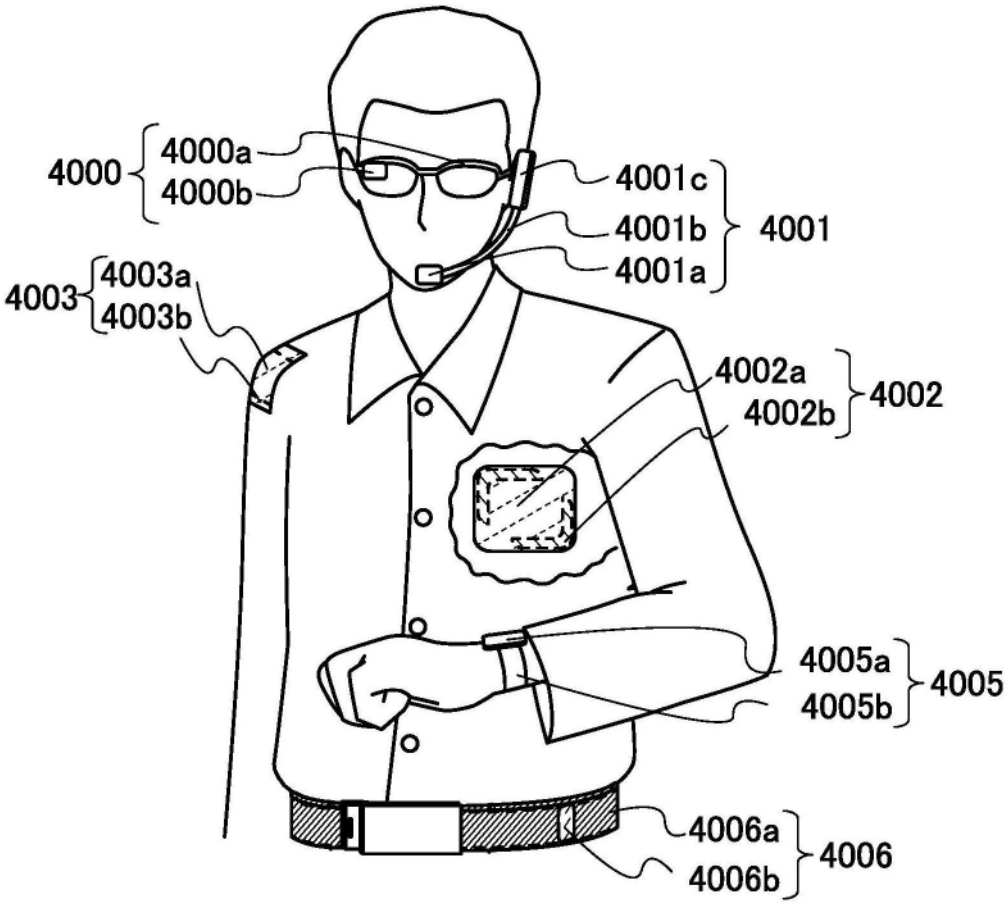

4000
4000a
4000b
4001c
4001b
4001a
4001
4003
4003a
4003b
4002a
4002b
4002
4005a
4005b
4005
4006a
4006b
4006

图31A

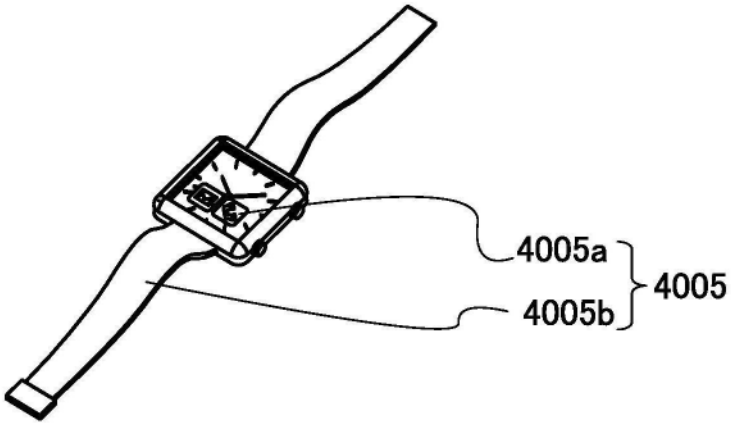


图31B

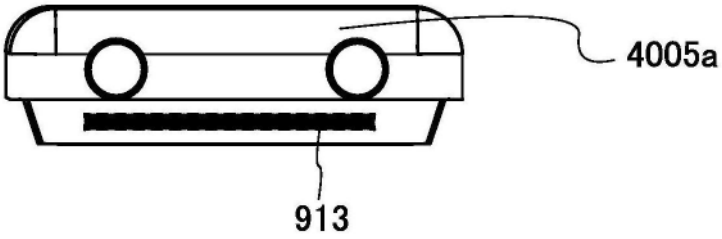


图31C

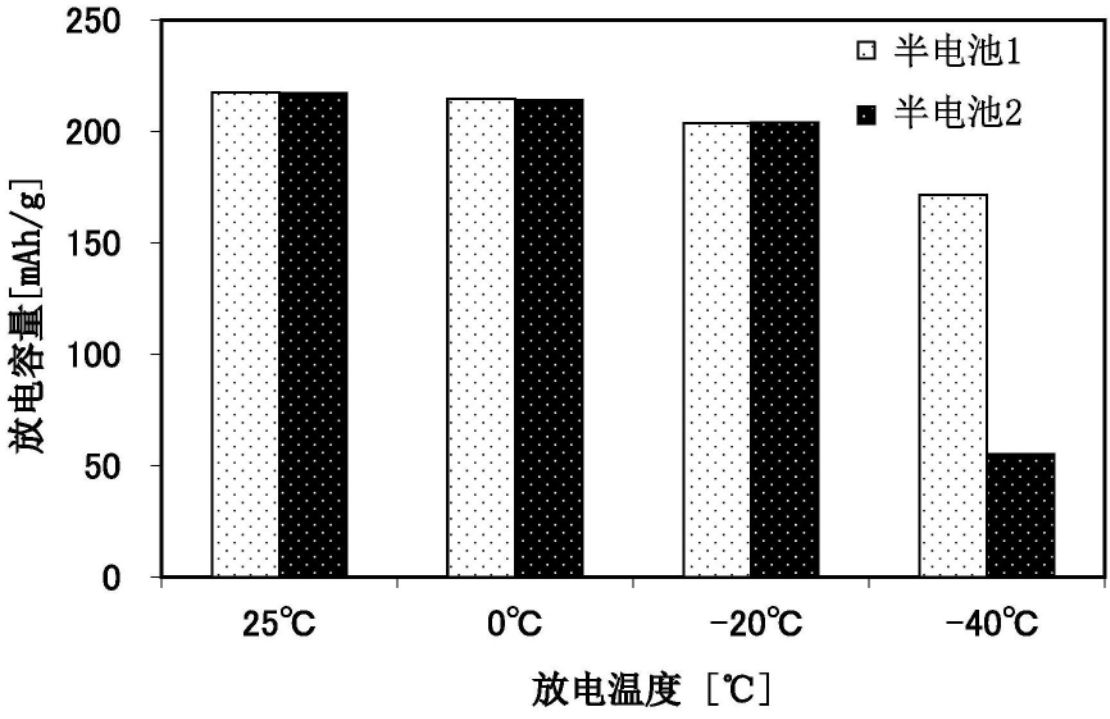


图32

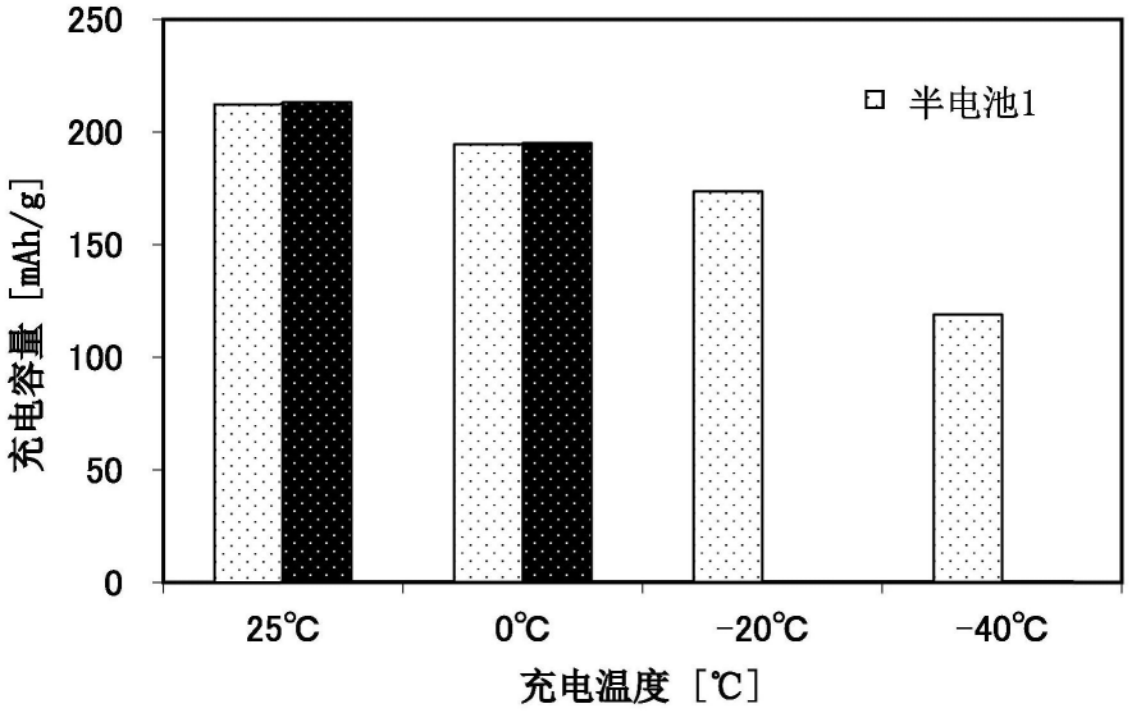

250
200
150
100
50
0
充电容量 [mAh/g]
半电池1
25℃
0℃
-20℃
-40℃
充电温度 [℃]

图33

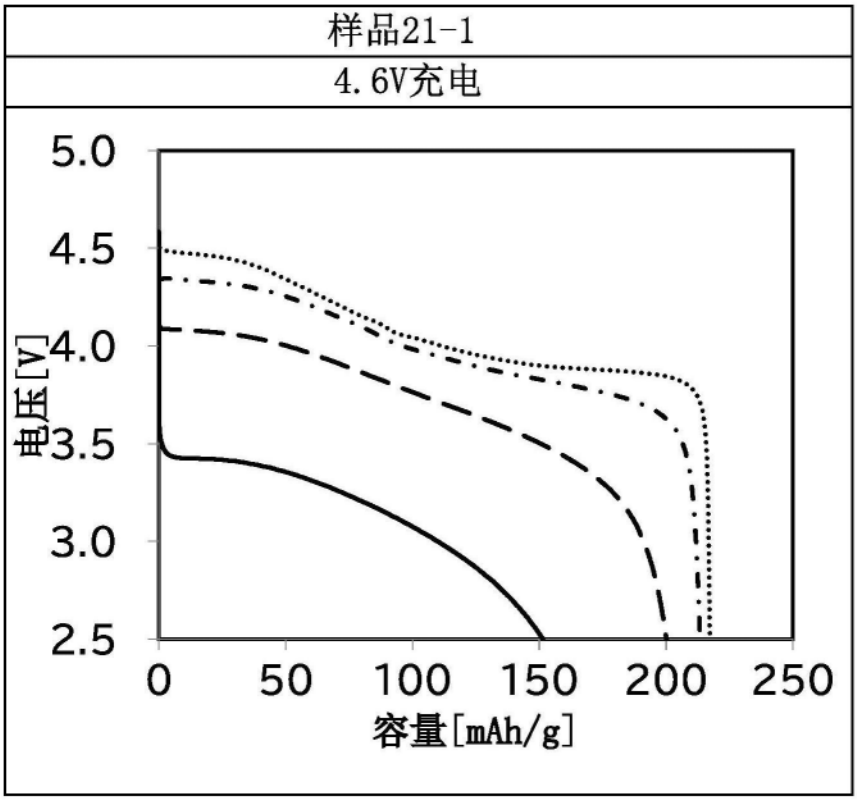

样品21-1
4.6V充电
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
电压[V]
0
50
100
150
200
250
容量[mAh/g]

图34A

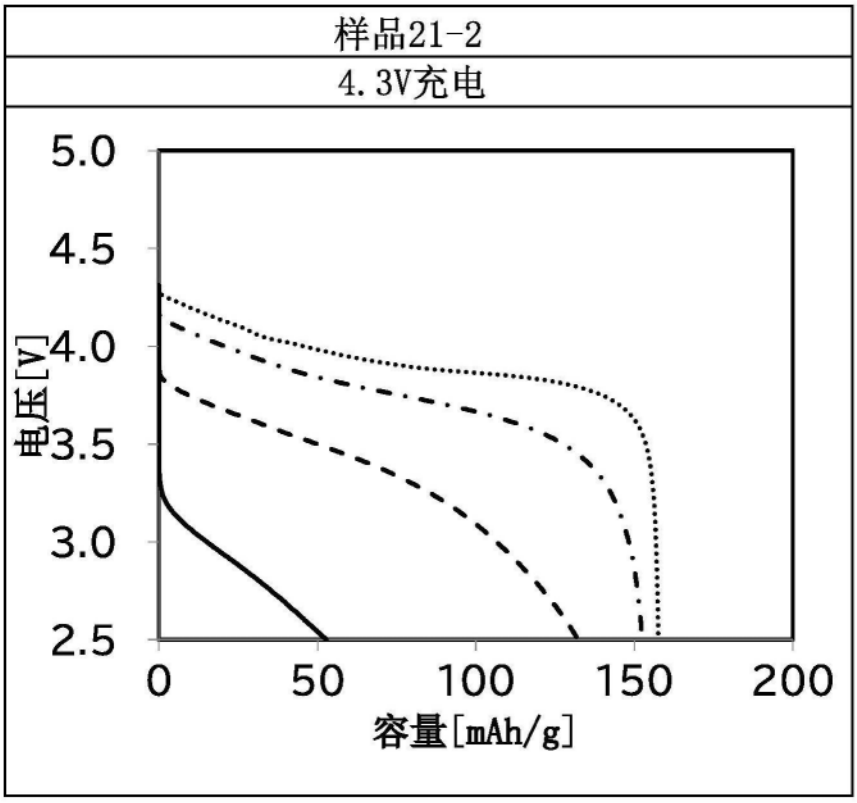


图34B

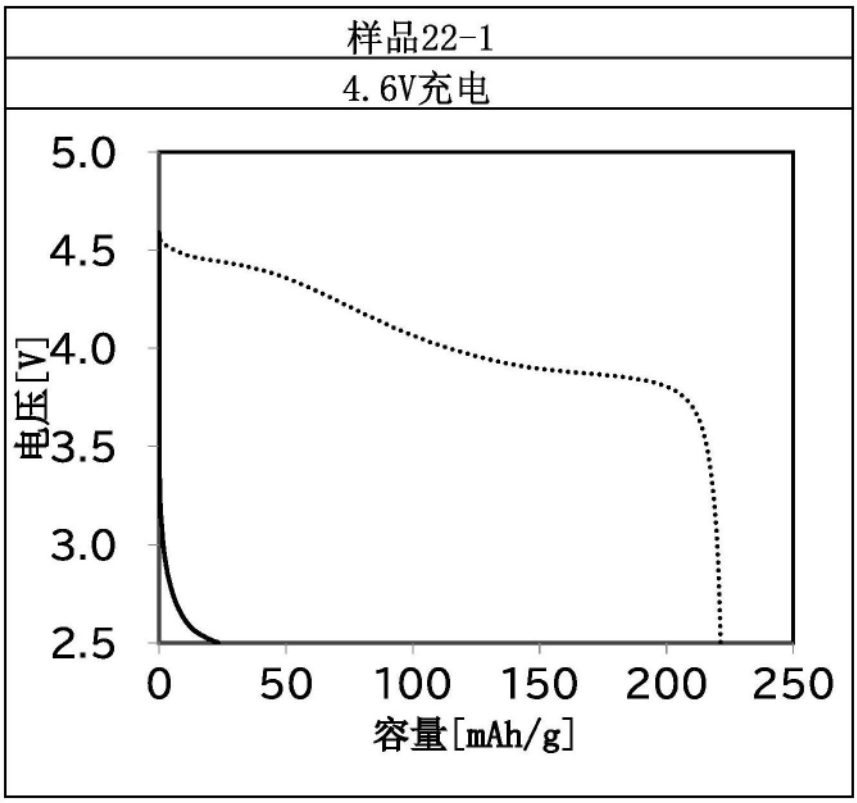


图35A

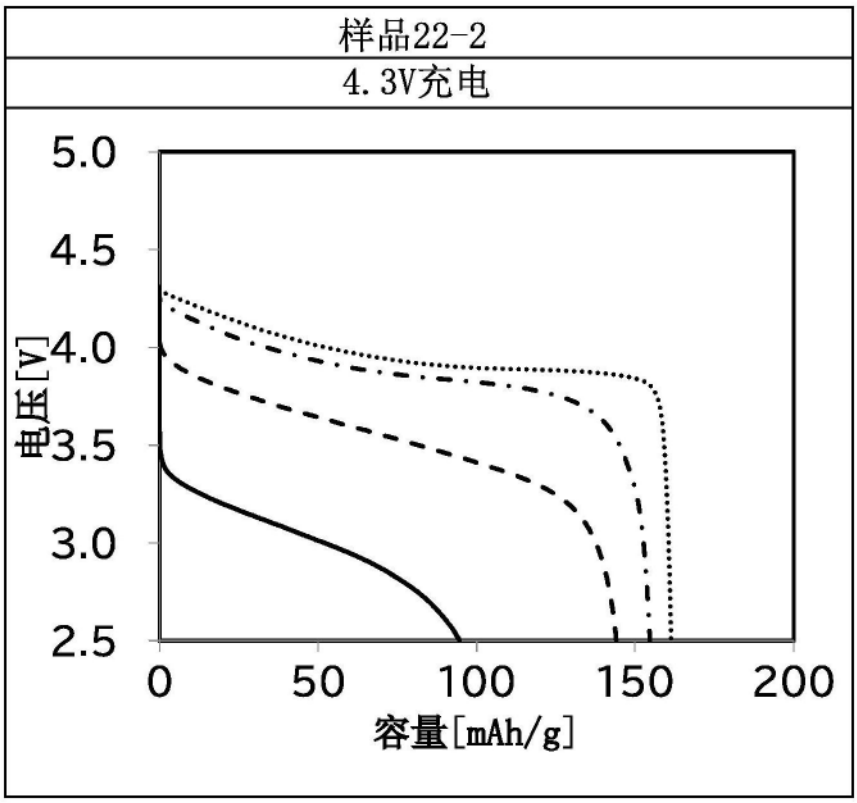

样品22-2
4.3V充电
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
电压[V]
0
50
100
150
200
容量[mAh/g]

图35B

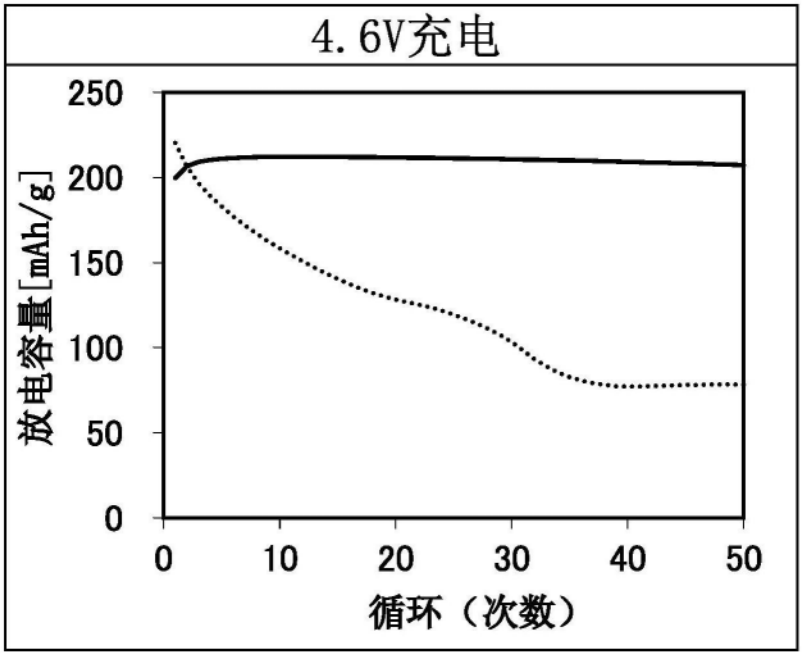

4.6V充电
250
200
150
100
50
0
放电容量[mAh/g]
0
10
20
30
40
50
循环（次数）

图36A

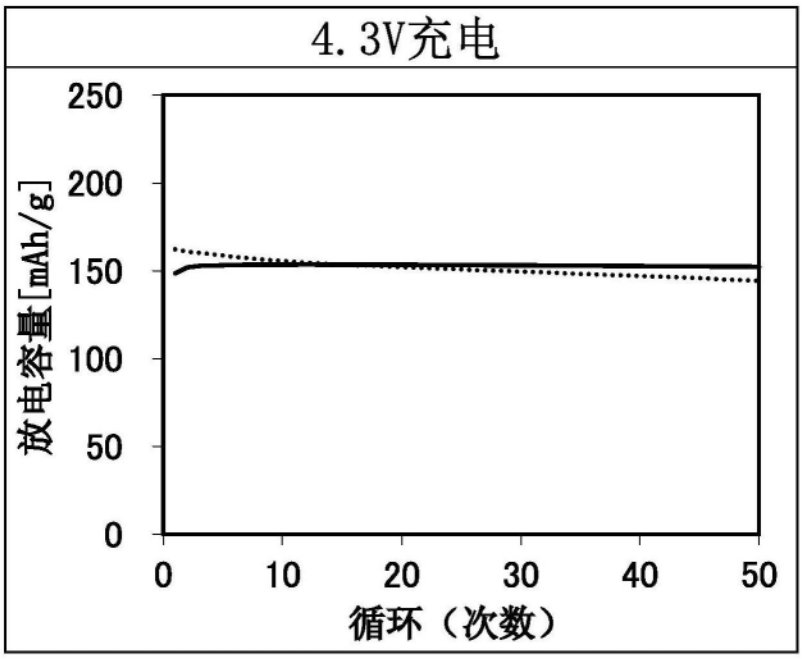


图36B