



(10) 申请公布号 CN 116234776 A

(43) 申请公布日 2023. 06. 06

(21) 申请号 202180070532.0

川月惇史

(22) 申请日 2021.10.13

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

(30) 优先权数据

专利代理师 刘强

2020-179194 2020.10.26 JP

2020-186852 2020.11.09 JP

2020-191054 2020.11.17 JP

(51) Int.Cl.

C01G 51/00 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.04.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2021/059382 2021.10.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/090844 JA 2022.05.05

(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 山崎舜平 掛端哲弥 吉富修平

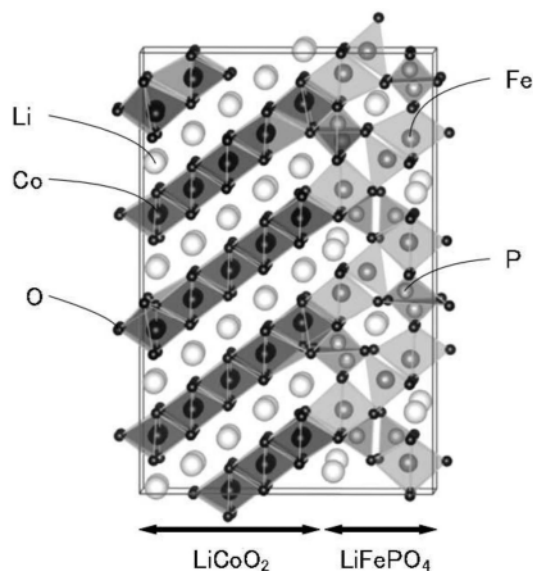
权利要求书2页 说明书93页 附图87页

(54) 发明名称

正极活性物质的制造方法、正极、二次电池、
电子设备、蓄电系统及车辆

(57) 摘要

提供一种在高电位状态或高温状态下稳定的正极以及安全性高的二次电池。本发明的一个方式是一种正极,包含第一材料及第二材料,第一材料的表面的至少一部分具有被第二材料覆盖的区域,第一材料包含含有镁、氟、铝及镍的钴酸锂,第二材料是具有橄榄石型晶体结构的复合氧化物(包含选自Fe、Ni、Co和Mn中的一个以上)。



1. 一种正极, 包含第一材料以及覆盖所述第一材料的表面的至少一部分的第二材料, 其中, 所述第一材料包含由 LiM1O_2 (M1是选自Fe、Ni、Co、Mn和Al中的一个以上) 表示的第一复合氧化物,

并且, 所述第二材料包含由 LiM2PO_4 (M2是选自Fe、Ni、Co和Mn中的一个以上) 表示的第二复合氧化物。

2. 一种正极, 包含第一材料以及覆盖所述第一材料的表面的至少一部分的第二材料, 其中, 所述第一材料包含含有镁、氟、铝及镍的钴酸锂,

并且, 所述第二材料包含由 LiM2PO_4 (M2是选自Fe、Ni、Co和Mn中的一个以上) 表示的第二复合氧化物。

3. 一种正极, 包含第一材料以及覆盖所述第一材料的表面的至少一部分的第二材料, 其中, 所述第一材料包含含有镁、氟、铝及镍的钴酸锂,

所述钴酸锂在表层部具有所述镁、所述氟或所述铝的浓度最大的区域,

并且, 所述第二材料包含由 LiM2PO_4 (M2是选自Fe、Ni、Co和Mn中的一个以上) 表示的第二复合氧化物。

4. 一种正极, 包含第一材料以及覆盖所述第一材料的表面的至少一部分的第二材料,

其中, 所述第一材料包含由 LiM1O_2 (M1是选自Fe、Ni、Co、Mn和Al中的一个以上) 表示的第一复合氧化物,

并且, 所述第二材料包含氧化铝。

5. 一种正极, 包含第一材料以及覆盖所述第一材料的表面的至少一部分的第二材料, 其中, 所述第一材料包含含有镁、氟、铝及镍的钴酸锂,

并且, 所述第二材料包含氧化铝。

6. 一种正极, 包含第一材料以及覆盖所述第一材料的表面的至少一部分的第二材料, 其中, 所述第一材料包含含有镁、氟、铝及镍的钴酸锂,

所述钴酸锂在表层部具有所述镁、所述氟或所述铝的浓度最大的区域,

并且, 所述第二材料包含氧化铝。

7. 一种正极, 包含第一材料及第二材料,

其中, 所述第一材料包含由 LiM1O_2 (M1是选自Fe、Ni、Co、Mn和Al中的一个以上) 表示的第一复合氧化物,

并且, 所述第二材料包含由 LiM2PO_4 (M2是选自Fe、Ni、Co和Mn中的一个以上) 表示的第二复合氧化物。

8. 一种包括权利要求1至7中任一项所述的正极的二次电池。

9. 一种包括权利要求8所述的二次电池的车辆。

10. 一种包括权利要求8所述的二次电池的蓄电系统。

11. 一种包括权利要求8所述的二次电池的电子设备。

12. 一种包含第一材料及第二材料的正极活性物质的制造方法, 包括:

由所述第二材料覆盖所述第一材料的表面的至少一部分而形成复合体的第一步骤; 以及

加热所述复合体的第二步骤,

其中, 所述第一材料包含含有镁、氟、铝及镍的钴酸锂,

所述第二材料包含由 LiM_2PO_4 (M_2 是选自Fe、Ni、Co和Mn中的一个以上)表示的第二复合氧化物,

并且,所述加热在含氧气氛下进行。

13. 一种包含第一材料及第二材料的正极活性物质的制造方法,包括:

由所述第二材料覆盖所述第一材料的表面的至少一部分而形成复合体的第一步骤;以及

加热所述复合体的第二步骤,

其中,所述第一材料包含含有镁、氟、铝及镍的钴酸锂,

所述第二材料包含氧化铝,

并且,所述加热在含氧气氛下进行。

14. 根据权利要求12或13所述的正极活性物质的制造方法,

其中所述加热以 450°C 以上且 800°C 以下的温度进行。

正极活性物质的制造方法、正极、二次电池、电子设备、蓄电系统及车辆

技术领域

[0001] 本发明的一个方式涉及一种正极活性物质的制造方法。另外,本发明的一个方式涉及一种正极的制造方法。另外,本发明的一个方式涉及一种二次电池的制造方法。另外,本发明的一个方式涉及一种包括二次电池的便携式信息终端、蓄电系统、车辆等。

[0002] 本发明的一个方式涉及一种物品、方法或者制造方法。另外,本发明涉及一种工序(process)、机器(machine)、产品(manufacture)或者组合物(composition of matter)。本发明的一个方式涉及一种半导体装置、显示装置、发光装置、蓄电装置、照明装置、电子设备或它们的制造方法。另外,本发明的一个方式特别涉及一种正极活性物质的制造方法或正极活性物质。另外,本发明的一个方式特别涉及一种正极的制造方法或正极。另外,本发明的一个方式特别涉及一种二次电池的制造方法或二次电池。

[0003] 注意,在本说明书中,半导体装置是指能够通过利用半导体特性而工作的所有装置,因此电光装置、半导体电路以及电子设备都是半导体装置。

[0004] 注意,在本说明书中,电子设备是指包含正极活性物质、二次电池或蓄电装置的所有装置,包含正极活性物质、正极、二次电池或蓄电装置的电光装置、包括蓄电装置的信息终端装置等都是电子设备。

[0005] 需要说明的是,在本说明书中,蓄电装置是指具有蓄电功能的所有元件以及装置。例如,锂离子二次电池等蓄电装置(也称为二次电池)、锂离子电容及双电层电容等都包括在蓄电装置的范畴内。

背景技术

[0006] 近年来,对锂离子二次电池、锂离子电容及空气电池等各种蓄电装置的研究开发日益火热。尤其是,伴随移动电话、智能手机、笔记本型个人计算机等便携式信息终端、便携式音乐播放机、数码相机、医疗设备、家庭用蓄电系统、工业用蓄电系统、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等的半导体产业的发展,高输出、高能量密度的锂离子二次电池的需求量剧增,作为能够反复充电的能量供应源,成为现代信息化社会的必需品。

[0007] 其中,钴酸锂、镍-钴-锰酸锂等具有层状岩盐结构的复合氧化物被广泛地使用。这些材料具有高容量、高放电电压等作为蓄电装置用的活性物质材料很有用的特性,为了实现高容量,在充电时正极被施加相对于锂高的电位。在这种高电位状态下,有时因多量锂的脱离而晶体结构的稳定性降低导致充放电循环的劣化变大。在这种背景下,为了实现高容量且稳定性高的二次电池,二次电池的正极所包含的正极活性物质的改良日益火热(例如,专利文献1至专利文献3)。

[先行技术文献]

[专利文献]

[0008] [专利文献1]日本专利申请公开第2018-088400号公报

[专利文献2]国际专利申请公开第2018/203168号小册子

[专利文献3]日本专利申请公开第2020-140954号公报

[非专利文献]

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

[非专利文献2]Motohashi, T. et al, "Electronic phase diagram of the layered cobalt oxide system Li_xCoO_2 ($0.0 \leq x \leq 1.0$)", Physical Review B, 80(16), 2009, 165114

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

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

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

发明内容

发明所要解决的技术问题

[0010] 如上述专利文献1至3所示,正极活性物质的改良日益火热,但是锂离子二次电池及用于锂离子二次电池的正极活性物质在充放电容量、循环特性、可靠性、安全性或成本等各种方面还有改善的余地。

[0011] 于是,本发明的一个方式的目的之一是提供一种在高电位状态及/或高温状态下稳定的正极活性物质的制造方法。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种反复进行充放电晶体结构也不容易崩塌的正极活性物质的制造方法。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种充放电循环特性良好的正极活性物质的制造方法。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种充放电容量较高的正极活性物质的制造方法。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种可靠性或安全性高的二次电池。

[0012] 另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种在高电位状态及/或高温状态下稳定的正极的制造方法。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种充放电循环特性良好的正极的制造方法。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种充放电容量较高的正极的制造方法。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种可靠性或安全性高的二次电池。

[0013] 另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种新颖物质、活性物质粒子、电极、二次电池、蓄电装置或它们的制造方法。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种具有选自高纯度化、高性能化和高可靠性中的任一个或多个特性的二次电池的制造方法或二次电池。

[0014] 注意,这些目的的记载并不妨碍其他目的的存在。注意,本发明的一个方式并不需

要实现所有上述目的。注意,可以从说明书、附图、权利要求书的记载中抽取上述目的以外的目的。

解决技术问题的手段

[0015] 作为包含正极活性物质的复合体的方式,优选采用由第二材料覆盖用作正极活性物质的粒子状的第一材料的粒子表面的至少一部分的结构,更优选采用由第二材料覆盖粒子状的第一材料的粒子表面的几乎整体的结构。在此,覆盖几乎整体的状态是指该粒子状的第一材料不直接与电解质接触的状态。

[0016] 在由第二材料覆盖第一材料的粒子表面的至少一部分,优选覆盖几乎整体的状态下,第一材料直接与电解质接触的区域减少,从而可以抑制在高电压充电状态下过渡金属元素及/或氧从第一材料脱离。因此,可以抑制因充放电的反复而发生的容量下降。另外,在作为第二材料使用高电压充电状态下晶体结构也稳定的材料时,使用本发明的一个方式的复合体的二次电池可以得到如下效果:高温下的稳定性得到提高;耐火性得到提高;等。

[0017] 另外,通过作为第一材料使用高电压充电状态下的稳定性良好的材料,可以进一步提高上述复合体的高电压充电下的耐久性及其稳定性。另外,可以进一步提高使用上述复合体的二次电池的耐热性及/或耐火性。

[0018] 作为第一材料,例如优选使用高电压充电状态下的稳定性良好的钴酸锂及/或高电压充电状态下的稳定性良好的被金属氧化物覆盖的复合氧化物。作为高电压充电状态下的稳定性良好的钴酸锂,例如可以使用添加有镁及氟的钴酸锂、添加有镁、氟、铝及镍的钴酸锂等。另外,作为高电压充电状态下的稳定性良好的被金属氧化物覆盖的复合氧化物,优选使用由氧化铝覆盖镍-钴-锰酸锂的二次粒子的被金属氧化物覆盖的复合氧化物等。镍-钴-锰酸锂的原子数比可以为镍:钴:锰=8:1:1、镍:钴:锰=9:0.5:0.5等。

[0019] 另外,在进行后述的初始加热的情况下,添加有镁、氟、铝及镍的钴酸锂具有非常良好的高电压下的充放电的重复特性,所以是作为第一材料尤其优选的材料。

[0020] 作为覆盖第一材料的粒子表面的至少一部分,优选覆盖几乎整体的第二材料,可以使用氧化物和 LiM_2PO_4 (M_2 是选自Fe、Ni、Co和Mn中的一个以上)中的一方或双方。作为氧化物,例如有氧化铝、氧化锆、氧化钪及氧化铌等。另外,作为 LiM_2PO_4 (M_2 为选自Fe、Ni、Co和Mn中的一个以上),例如有 LiFePO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiFe}_a\text{Ni}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ ($a+b$ 为1以下, $0<a<1$, $0<b<1$)、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Co}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_c\text{Co}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ ($c+d+e$ 为1以下, $0<c<1$, $0<d<1$, $0<e<1$)、 $\text{LiFe}_f\text{Ni}_g\text{Co}_h\text{Mn}_i\text{PO}_4$ ($f+g+h+i$ 为1以下, $0<f<1$, $0<g<1$, $0<h<1$, $0<i<1$)等。

[0021] 另外,作为本发明的正极,也可以具有由石墨烯化合物覆盖复合体的表面的至少一部分的结构。优选的是,具有由石墨烯化合物覆盖复合体的粒子表面及/或包含复合体的聚集体的80%以上的结构。

[0022] 本发明的一个方式是一种正极,包含第一材料以及覆盖第一材料的表面的至少一部分的第二材料,其中,第一材料包含由 LiM_1O_2 (M_1 是选自Fe、Ni、Co、Mn和Al中的一个以上)表示的第一复合氧化物,并且,第二材料包含由 LiM_2PO_4 (M_2 是选自Fe、Ni、Co和Mn中的一个以上)表示的第二复合氧化物。

[0023] 另外,本发明的一个方式是一种正极,包含第一材料以及覆盖第一材料的表面的至少一部分的第二材料,其中,第一材料包含含有镁、氟、铝及镍的钴酸锂,并且,第二材料

包含由 LiM_2PO_4 (M_2 是选自Fe、Ni、Co和Mn中的一个以上)表示的第二复合氧化物。

[0024] 另外,本发明的一个方式是一种正极,包含第一材料以及覆盖第一材料的表面的至少一部分的第二材料,其中,第一材料包含含有镁、氟、铝及镍的钴酸锂,钴酸锂在表层部具有镁、氟或铝的浓度最大的区域,并且,第二材料包含由 LiM_2PO_4 (M_2 是选自Fe、Ni、Co和Mn中的一个以上)表示的第二复合氧化物。

[0025] 另外,本发明的一个方式是一种正极,包含第一材料以及覆盖第一材料的表面的至少一部分的第二材料,其中,第一材料包含由 LiM_1O_2 (M_1 是选自Fe、Ni、Co、Mn和Al中的一个以上)表示的第一复合氧化物,并且,第二材料包含氧化铝。

[0026] 另外,本发明的一个方式是一种正极,包含第一材料以及覆盖第一材料的表面的至少一部分的第二材料,其中,第一材料包含含有镁、氟、铝及镍的钴酸锂,并且,第二材料包含氧化铝。

[0027] 另外,本发明的一个方式是一种正极,包含第一材料以及覆盖第一材料的表面的至少一部分的第二材料,其中,第一材料包含含有镁、氟、铝及镍的钴酸锂,钴酸锂在表层部具有镁、氟或铝的浓度最大的区域,并且,第二材料包含氧化铝。

[0028] 另外,本发明的一个方式是一种正极,包含第一材料及第二材料,其中,第一材料包含由 LiM_1O_2 (M_1 是选自Fe、Ni、Co、Mn和Al中的一个以上)表示的第一复合氧化物,并且,第二材料包含由 LiM_2PO_4 (M_2 是选自Fe、Ni、Co和Mn中的一个以上)表示的第二复合氧化物。

[0029] 本发明的一个方式是一种包括上述中的任一个所述的正极的二次电池。

[0030] 本发明的一个方式是一种包括上述二次电池的车辆。

[0031] 本发明的一个方式是一种包括上述二次电池的蓄电系统。

[0032] 本发明的一个方式是一种包括上述二次电池的电子设备。

[0033] 另外,本发明的一个方式是一种包含第一材料及第二材料的正极活性物质的制造方法,包括:由第二材料覆盖第一材料的表面的至少一部分而形成复合体的第一步骤;以及加热复合体的第二步骤,其中,第一材料包含含有镁、氟、铝及镍的钴酸锂,第二材料包含由 LiM_2PO_4 (M_2 是选自Fe、Ni、Co和Mn中的一个以上)表示的第二复合氧化物,并且,加热在含氧气氛下进行。

[0034] 另外,本发明的一个方式是一种包含第一材料及第二材料的正极活性物质的制造方法,包括:由第二材料覆盖第一材料的表面的至少一部分而形成复合体的第一步骤;以及加热复合体的第二步骤,其中,第一材料包含含有镁、氟、铝及镍的钴酸锂,第二材料包含氧化铝,并且,加热在含氧气氛下进行。

[0035] 在上述本发明的一个方式中的任一个中,优选的是,加热以 450°C 以上且 800°C 以下的温度进行。

发明效果

[0036] 根据本发明的一个方式可以提供一种在高电位状态及/或高温状态下稳定的正极活性物质的制造方法。另外,根据本发明的一个方式可以提供一种反复进行充放电晶体结构也不容易崩塌的正极活性物质的制造方法。另外,根据本发明的一个方式可以提供一种充放电循环特性良好的正极活性物质的制造方法。另外,根据本发明的一个方式可以提供一种充放电容量较高的正极活性物质的制造方法。另外,根据本发明的一个方式可以提供一种可靠性或安全性高的二次电池。

[0037] 另外,根据本发明的一个方式可以提供一种新颖物质、活性物质粒子、二次电池、蓄电装置或它们的制造方法。另外,根据本发明的一个方式可以提供一种具有选自高纯度化、高性能化和高可靠性中的任一个或多个特性的二次电池的制造方法或二次电池。

[0038] 注意,这些效果的记载并不妨碍其他效果的存在。注意,本发明的一个方式并不需要具有所有上述效果。注意,可以从说明书、附图、权利要求书等的记载得知并抽出上述以外的效果。

附图简要说明

[0039] 图1A至图1C是说明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的图。

图2A及图2B是关于本发明的一个方式的正极活性物质的一个例子的计算的图。

图3A至图3C是关于本发明的一个方式的正极活性物质的一个例子的计算的图。

图4是关于本发明的一个方式的正极活性物质的一个例子的计算的图。

图5A及图5B是关于本发明的一个方式的正极活性物质的一个例子的计算的图。

图6A及图6B是说明本发明的一个方式的正极的制造方法的一个例子的图。

图7A及图7B是说明本发明的一个方式的正极的制造方法的一个例子的图。

图8是说明本发明的一个方式的正极的制造方法的一个例子的图。

图9是说明本发明的一个方式的正极的制造方法的一个例子的图。

图10A及图10B是说明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的图。

图11A至图11C是说明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的图。

图12是说明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的图。

图13A至图13C是说明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的图。

图14A至图14C是说明正极活性物质的制造方法的图。

图15是说明正极活性物质的制造方法的图。

图16A至图16C是说明正极活性物质的制造方法的图。

图17A是本发明的一个方式的正极活性物质的俯视图,图17B是本发明的一个方式的正极活性物质的截面图。

图18是说明本发明的一个方式的正极活性物质的Li的占有率及晶体结构的图。

图19是从晶体结构算出的XRD图案。

图20是说明比较例子的正极活性物质的Li的占有率及晶体结构的图。

图21是从晶体结构算出的XRD图案。

图22A至图22C是从XRD算出的晶格常数。

图23A至图23C是从XRD算出的晶格常数。

图24是充电容量与电压的图表。

图25A是本发明的一个方式的二次电池的 dQ/dV 的图表。图25B是本发明的一个方式的二次电池的 dQ/dV 的图表。图25C是比较例子的二次电池的 dQ/dV 的图表。

图26是正极活性物质的截面示意图。

图27A及图27B是正极的SEM图像。

图28A是示出三维信息的正面图,图28B是其一部分的放大图,图28C是其截面图,图28D是示出三维信息的侧面图,图28E是其一部分的放大图,图28F是其截面图。

图29A至图29C是正极的SEM图像。

图30A至图30C是正极的SEM图像。

图31A及图31B是正极的STEM图像。

图32A至图32C是正极的EDX分析结果。

图33A及图33B是正极活性物质层的截面TEM图像。

图34A至图34C是正极活性物质层的纳米束电子衍射图像。

图35A至图35C是示出晶体结构的一个例子的图。

图36A是按压后的粒子的截面STEM照片,图36B及图36C是截面示意图。

图37是说明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的图。

图38是说明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的图。

图39A至图39E是说明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的图。

图40是说明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的图。

图41是说明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的图。

图42是说明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的图。

图43是说明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的图。

图44是说明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的图。

图45是说明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的图。

图46是说明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的图。

图47是说明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的图。

图48A及图48B是正极活性物质的截面图。

图49A至图49C是说明正极活性物质内的浓度分布的图。

图50是说明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的图。

图51是说明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的图。

图52是说明本发明的一个方式的正极的一个例子的图。

图53A是硬币型二次电池的分解立体图,图53B是硬币型二次电池的立体图,图53C是其截面立体图。

图54A示出圆筒型二次电池的例子。图54B示出圆筒型二次电池的例子。图54C示出多个圆筒型的二次电池的例子。图54D示出包括多个圆筒型二次电池的蓄电系统的例子。

图55A及图55B是说明二次电池的例子,图55C是示出二次电池的内部的情况的图。

图56A至图56C是说明二次电池的例子。

图57A及图57B是示出二次电池的外观的图。

图58A至图58C是说明二次电池的制造方法的图。

图59A至图59C是示出电池组的结构例子的图。

图60A及图60B是说明二次电池的例子。

图61A至图61C是说明二次电池的例子的图。

图62A及图62B是说明二次电池的例子的图。

图63A是示出本发明的一个方式的电池组的立体图,图63B是电池组的方框图,图63C是包括发动机的车辆的方框图。

图64A至图64D是说明运输车辆的一个例子的图。

图65A及图65B是说明根据本发明的一个方式的蓄电装置的图。

图66A是示出电动汽车的图,图66B是示出电动自行车的二次电池的图,图66C是说明电动摩托车的图。

图67A至图67D是说明电子设备的一个例子的图。

图68A示出可穿戴设备的例子,图68B示出手表型设备的立体图,图68C是说明手表型设备的侧面的图。图68D是说明无线耳机的例子的图。

图69A至图69C是正极活性物质的表面SEM图像。

图70A及图70B是示出循环特性的图表。

实施发明的方式

[0040] 下面,参照附图对本发明的实施方式进行详细说明。注意,本发明不局限于以下说明,所属技术领域的普通技术人员可以很容易地理解一个事实就是其方式和详细内容可以被变换为各种形式。此外,本发明不应该被解释为仅限定在下面的实施方式所记载的内容中。

[0041] 二次电池例如包括正极及负极。作为构成正极的材料可以举出正极活性物质。例如,正极活性物质是进行贡献于充放电的容量的反应的物质。另外,正极活性物质也可以在其一部分包含不贡献于充放电的容量的物质。

[0042] 在本说明书等中,本发明的一个方式的正极活性物质有时记为正极材料、用于二次电池的正极材料或复合氧化物等。另外,在本说明书等中,本发明的一个方式的正极活性物质优选包含化合物。另外,在本说明书等中,本发明的一个方式的正极活性物质优选包括组成物。另外,在本说明书等中,本发明的一个方式的正极活性物质优选包括包含正极活性物质的复合体。

[0043] 另外,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、锥形、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。

[0044] 在测量粒子径时,例如可以进行激光衍射式粒度分布测量,并且可以以D50的数值进行比较。在此,D50是在粒度分布测量结果的累计粒子量曲线中其累积量占50%时的粒子径,即中值。测量粒子的尺寸的方法不局限于激光衍射式粒度分布测量,在激光衍射式粒度分布测量的测量下限以下的情况下,也可以通过SEM(Scanning Electron Microscope:扫描电子显微镜)或TEM(Transmission Electron Microscope:透射电子显微镜)等的分析测量粒子截面的长径。

[0045] 在本说明书等中,以密勒指数表示结晶面和取向。以“()”表示示出结晶面的个别面。在结晶学上,对数字附上上标横线来表示结晶面、取向及空间群,但是在本说明书等中,由于专利申请中的符号限制,有时对数字前附上- (负数符号)来表示结晶面、取向和空间群,代替对数字附上上标横线。

[0046] 此外,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。

[0047] 另外,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,也可以在晶体结构的一部分包括阳离子或阴离子的空位。

[0048] 另外,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, LiFePO_4 的理论容量为170mAh/g、 LiCoO_2 的理论容量为274mAh/g、 LiNiO_2 的理论容量为274mAh/g、 LiMn_2O_4 的理论容量为148mAh/g。

[0049] 在本说明书等中,以组成式中的 x ,例如 Li_xCoO_2 中的 x 或 Li_xMO_2 中的 x 表示正极活性物质中残留的可以嵌入脱离的锂量。在本说明书中,可以适当地将 Li_xCoO_2 替换为 Li_xMO_2 。在二次电池的正极活性物质中, $x = (\text{理论容量} - \text{充电容量}) / \text{理论容量}$ 。例如,在对将 LiCoO_2 用于正极活性物质的二次电池进行充电至219.2mAh/g时,可以说二次电池是 $\text{Li}_{0.2}\text{CoO}_2$ 或者说 $x = 0.2$ 。 Li_xCoO_2 中的 x 较小例如意味着 $0.1 < x \leq 0.24$ 的情况。

[0050] 在被用于正极之前的适当地合成的钴酸锂大致满足化学计量比的情况下,该钴酸锂为 LiCoO_2 且锂位置的Li的占有率 $x = 1$ 。另外,放电结束的二次电池也可以说是 LiCoO_2 且 $x = 1$ 。在此,“放电结束”例如是指放电电流为100mA/g且电压为2.5V(vs Li/Li^+)以下的状态。

[0051] 另外,在本说明书等中,作为本发明的一个方式的使用正极及正极活性物质的二次电池,虽然有时示出作为负极使用锂金属的例子,但是本发明的一个方式的二次电池不局限于此。负极也可以使用其他的材料,例如,可以使用石墨、钛酸锂等。本发明的一个方式的正极及正极活性物质的性质如即使反复充放电晶体结构也不容易崩塌而可以得到良好的循环特性等不受到负极材料的限制。另外,在本发明的一个方式的二次电池中,例如示出以充电电压4.6V等较高的电压对作为对电极的锂进行充放电的例子,但是也可以以更低的电压进行充放电。在以更低的电压进行充放电的情况下,可以被期待与本说明书等所示的情况相比进一步提高循环特性。

[0052] 另外,在本说明书等中,“窑(kiln)”是指加热被处理物的装置。例如,也可以用“炉”、“窑炉”、“加热装置”等语句代替窑。

[0053] (实施方式1)

在本实施方式中,说明本发明的一个方式的包含正极活性物质的复合体、复合体的制造方法以及正极的制造方法。

[0054] 图1A至图1C是示出包含正极活性物质的复合体的制造方法的图。另外,图2A至图5B是关于包含正极活性物质的复合体的计算的图。另外,图6A至图9是示出正极的制造方法的图。

[0055] 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含有用作正极活性物质的第一材料及覆盖第一材料的至少一部分的第二材料的复合体,还可以包含导电剂及粘合剂。另外,有时将包含正极活性物质的复合体简单地称为正极活性物质。

[0056] 包含正极活性物质的复合体通过至少使用第一材料及第二材料的后述的复合处

理而得到。作为复合处理,例如可以进行如机械化学法、机械融合法及球磨法等利用机械能的复合处理、如共沉淀法、水热法以及溶胶-凝胶法等利用液相反应的复合处理以及如 Barrel-Sputtering法、ALD(Atomic Layer Deposition:原子层沉积)法、蒸镀法以及CVD (Chemical Vapor Deposition:化学气相沉积)法等利用气相反应的复合处理中的任何一个以上。此外,优选在进行复合处理之后进行加热处理。另外,在本说明书中,复合处理也被称为表面覆膜处理或覆膜处理。

[0057] 当在复合处理之后进行加热处理时,可以期待如下效果:覆盖第一材料的至少一部分的第二材料烧结或者溶解并扩散,从而第一材料与电解质直接接触的部分减少。另一方面,在复合处理后的加热处理的温度过高时,有可能发生:因第二材料所包含的元素过度扩散到第一材料的内部而第一材料的能够进行充放电的容量降低;以及第二材料的作为覆盖层的效果有可能减少。因此,当在复合处理后进行加热处理时,需要适当地设定加热温度、加热时间及加热气氛。

[0058] 在复合体的制造方法1中,示出利用机械能进行第一材料100x和第二材料100y的复合处理时的制造方法。注意,本发明不应该被解释为仅限定在下面所记载的内容中。

[0059] [复合体的制造方法1]

使用图1A至图1C说明本发明的一个方式的包含正极活性物质的复合体的制造方法的一个例子。

[0060] 在图1A的步骤S101准备第一材料100x,在步骤S102准备第二材料100y。

[0061] 作为第一材料100x,可以使用对通过后面的实施方式3所示的制造方法制造的由 LiM_2O_2 (M_1 是选自Fe、Ni、Co、Mn、Al中的一个以上)表示的复合氧化物添加添加元素X的材料如添加有镁及氟的钴酸锂、添加有镁、氟、铝及镍的钴酸锂。尤其是,作为添加有镁、氟、铝及镍的钴酸锂,优选使用实施方式3所示的进行初始加热的钴酸锂。作为第一材料100x的其他一个例子,可以使用镍-钴-锰酸锂。在此,镍-钴-锰酸锂中的过渡金属的比例优选采用高镍比例,例如优选使用原子数比为镍:钴:锰=8:1:1、镍:钴:锰=9:0.5:0.5的材料。并且,也可以使用镍-钴-锰酸锂的二次粒子被氧化铝覆盖的被金属氧化物覆盖的复合氧化物。在此,被金属氧化物覆盖的复合氧化物的覆盖层(氧化铝)的厚度优选薄,例如为1nm以上且200nm以下,更优选为1nm以上且100nm以下。另外,作为上述的镍-钴-锰酸锂,优选包含添加有钙的镍-钴-锰酸锂。

[0062] 作为第二材料100y,可以使用 LiM_2PO_4 (M_2 是选自Fe、Ni、Co和Mn中的一个以上)。或者,作为第二材料100y可以使用氧化物。作为氧化物,例如有氧化铝、氧化锆、氧化钪及氧化铌等。作为 LiM_2PO_4 ,可以使用上述材料如 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiFe}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ ($a+b$ 为1以下, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$)、 $\text{LiFe}_a\text{Ni}_b\text{PO}_4$ ($a+b$ 为1以下, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$)。另外,第二材料100y的粒子表面也可以包括碳覆盖层。

[0063] 另外,在作为第二材料100y使用用作正极活性物质的材料时,作为第一材料100x及第二材料100y的组合,可以根据二次电池所需的特性选择充放电曲线中不容易产生台阶的组合或者可以选择在所希望的充电率下充放电曲线中产生台阶的组合。

[0064] 接着,作为步骤S103,进行上述的第一材料100x和第二材料100y的复合处理。在利用机械能进行复合处理时,可以通过机械化学法进行复合处理。另外,也可以通过机械融合法进行处理。

[0065] 另外,作为步骤S103,当使用球磨机时例如优选使用氧化锆球作为介质。在以混合为目的的情况下,作为球磨机处理优选进行干法处理。在进行湿法球磨机处理时,可以使用丙酮。在进行湿法球磨机处理时,优选使用水分的含量为100ppm以下,优选为10ppm以下的脱水丙酮。

[0066] 通过步骤S103的复合处理,可以制造由第二材料100y覆盖粒子状的第一材料100x的粒子表面的至少一部分,优选覆盖几乎整体的状态。

[0067] 通过上述工序,可以制造图1A所示的本发明的一个方式的包含正极活性物质的复合体100z(步骤S104)。另外,有时将在此得到的包含正极活性物质的复合体100z简单地称为正极活性物质。

[0068] 在图1B所示的制造方法中,到步骤S103与图1A所示的制造方法同样,在步骤S103之后,作为步骤S104进行加热处理。步骤S104的加热条件优选为如下:在含氧气氛下以400℃以上且950℃以下,优选以450℃以上且800℃以下的温度进行1小时以上且60小时以下,优选进行2小时以上且20小时以下。

[0069] 通过上述工序,可以制造图1B所示的本发明的一个方式的包含正极活性物质的复合体100z(步骤S105)。另外,有时将在此得到的包含正极活性物质的复合体100z简单地称为正极活性物质。

[0070] 另外,在复合处理中,为了得到良好覆盖状态,第二材料100y的粒子径与第一材料100x的粒子径的比例(第二材料100y的粒子径/第一材料100x)优选为1/100以上且1/50以下,更优选为1/200以上且1/100以下。在调整第二材料100y的粒子径时,也可以通过图1C所示的方法进行微粒化处理。

[0071] [关于复合体的计算1]

作为包含正极活性物质的复合体的一个例子的计算,使用密度泛函法(DFT: Density Functional Theory)对 LiCoO_2 与 LiFePO_4 键合的结构及 LiCoO_2 与 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 或 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PO}_4$ 键合的结构进行最优化而进行评价。表1示出主要计算条件,图2A及图2B示出用于计算的模型的初始状态。

[0072] [表1]

软件	VASP	
泛函数	GGA+U (DFT-D2)	
赝势	PAW	
截止能量 (eV)	600	
U势	Mn	4.64
	Fe	4.90
	Co	4.91
	Ni	5.26
原子数	Li 52个, Co 40个, Fe 6个, Fe、Mn或Ni 6个, P 12个, O 128个	
k-points	1×1×1	
计算对象	使晶格及原子位置最优化	

[0073] 在图2A中,作为用于计算的模型的初始状态示出LiCoO₂与LiFePO₄键合的结构。另外,图2B示出LiCoO₂与LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄或LiFe_{0.5}Ni_{0.5}PO₄键合的结构。算出上述结构的模型中在抽出Li之前和之后的电位差(相当于充电时的电位差)。在图3A、图3B及图3C中作为理论容量与充电电压的图表示出计算结果。

[0074] 作为图3A、图3B及图3C所示的计算结果,确认到充电电压按LiFePO₄<LiMnPO₄<LiNiPO₄的顺序增加的倾向。另外,还确认到如下倾向:与LiFePO₄相比,将LiFePO₄中的部分Fe调换为Mn时的充电电压较大,将LiFePO₄中的部分Fe调换为Ni时的充电电压更大。

[0075] [关于复合体的计算2]

在第一材料100x的粒子表面被第二材料100y覆盖的复合体中,通过第一原理计算验证第一材料100x与第二材料100y界面的晶格畸变。

[0076] 在此,对第一材料100x为LiNi_{8/10}Co_{1/10}Mn_{1/10}O₂(Ni:Co:Mn=8:1:1)且第二材料100y为LiFePO₄的结构(以下,称为NCM-LFP接合)进行计算。采用在将LiFePO₄的(001)面接合于LiNi_{8/10}Co_{1/10}Mn_{1/10}O₂的(104)面的结构。粒子中的摩尔比大致为LiNi_{8/10}Co_{1/10}Mn_{1/10}O₂:LiFePO₄=9:1。

[0077] 另外,还分别验证只有LiNi_{8/10}Co_{1/10}Mn_{1/10}O₂粒子的结构(以下,称为只有NCM的结构)及只有LiFePO₄粒子的结构(以下,称为只有LFP的结构)。

[0078] 另外,还验证不接合LiNi_{8/10}Co_{1/10}Mn_{1/10}O₂粒子与LiFePO₄粒子而混合的情况(以下,称为NCM-LFP混合)。混合粒子中的摩尔比大致为LiNi_{8/10}Co_{1/10}Mn_{1/10}O₂:LiFePO₄=9:1。

[0079] 首先,使用密度泛函法(DFT)进行最优化计算。表2示出主要计算条件。另外,在NCM-LFP接合中,用于计算的原子数为如下:Li为116个,Ni为82个,Co为11个,Mn为11个,Fe为12个,P为12个,O为256个。在只有NCM的情况下,Li为60个,Ni为48个,Co为6个,Mn为6个,O为120个。在只有LFP的结构中,Li为32个,Fe为32个,P为32个,O为128个。

[0080] [表2]

软件	VASP	
泛函数	GGA+U (DFT-D2)	
赝势	PAW	
截止能量 (eV)	600	
U势	Mn	4.64
	Fe	4.90
	Co	4.91
	Ni	5.26
k-points	1×1×1	
计算对象	使晶格及原子位置最优化	

[0081] 图4示出进行最优化计算后的接合界面的状态。如图4中的区域991所示,确认到如下状态:由于在接合界面的附近与 LiFePO_4 接合, $\text{LiNi}_{8/10}\text{Co}_{1/10}\text{Mn}_{1/10}\text{O}_2$ 的结构畸变。

[0082] 接着,算出进行最优化的结构的抽出锂原子之前和之后的电位差(相当于充电时的电位差)。另外,关于NCM-LFP混合,将只有NCM的结构的电位差乘以只有LFP的结构的电位差。

[0083] 图5A示出通过计算算出的理论容量与充电电压的关系。另外,图5B示出放大图5A的图表的一部分的图。

[0084] 在将 LiFePO_4 接合于 $\text{LiNi}_{8/10}\text{Co}_{1/10}\text{Mn}_{1/10}\text{O}_2$ (Ni:Co:Mn=8:1:1)的表面的结构中,相对于容量的充电电压的变化呈直线。这可能是因为:如图4所示 $\text{LiNi}_{8/10}\text{Co}_{1/10}\text{Mn}_{1/10}\text{O}_2$ 的结构畸变,从而镍原子与钴原子的相互作用减弱。

[0085] [正极活性物质]

作为第一材料100x,可以使用具有层状岩盐型晶体结构的由 $\text{LiM}_{10}\text{O}_2$ (M1是选自Fe、Ni、Co、Mn、Al中的一个以上)表示的复合氧化物。另外,作为第一材料100x,可以使用对由 $\text{LiM}_{10}\text{O}_2$ 表示的复合氧化物添加添加元素X的材料。作为第一材料100x所包含的添加元素X,优选使用选自镍、钴、镁、钙、氯、氟、铝、锰、钛、锆、钇、钒、铁、铬、铌、钽、钨、硅、硫、磷、硼和砷中的一个以上。这些元素有时使第一材料100x所具有的晶体结构进一步稳定化。就是说,第一材料100x可以包含添加有镁及氟的钴酸锂、添加有镁、氟、铝及镍的钴酸锂、添加有镁、氟及钛的钴酸锂、添加有镁及氟的镍-钴酸锂、添加有镁及氟的钴-铝酸锂、镍-钴-铝酸锂、添加有镁及氟的镍-钴-铝酸锂、添加有镁及氟的镍-钴-锰酸锂等。另外,镍-钴-锰酸锂中的过渡金属的比例可以采用高镍比例,例如可以使用原子数比为镍:钴:锰=8:1:1、镍:钴:锰=9:0.5:0.5的材料。另外,作为上述的镍-钴-锰酸锂,优选包含添加有钙的镍-钴-锰酸锂。

[0086] 另外,作为第一材料100x,也可以使用由 LiM1O_2 (M1是选自Fe、Ni、Co、Mn和Al中的一个以上)表示的复合氧化物的二次粒子被金属氧化物覆盖的材料。作为金属氧化物,可以使用选自Al、Ti、Nb、Zr、La和Li中的一个以上的金属的氧化物。例如,作为第一材料100x可以使用一种被金属氧化物覆盖的复合氧化物,其中由 LiM1O_2 (M1是选自Fe、Ni、Co、Mn和Al中的一个以上)表示的复合氧化物的二次粒子被氧化铝覆盖。例如,可以使用一种被金属氧化

物覆盖的复合氧化物,其中原子数比为镍:钴:锰=8:1:1或镍:钴:锰=9:0.5:0.5的镍-钴-锰酸锂的二次粒子被氧化铝覆盖。在此,覆盖层的厚度优选薄,例如为1nm以上且200nm以下,更优选为1nm以上且100nm以下。另外,作为上述的镍-钴-锰酸锂,优选包含添加有钙的镍-钴-锰酸锂。

[0087] 作为第一材料100x的制造方法,可以使用后面的实施方式3及4所示的制造方法。

[0088] 作为第二材料100y,可以使用氧化物和具有橄榄石型晶体结构的 LiM_2PO_4 (M2是选自Fe、Ni、Co和Mn中的一个以上)中的一个以上(也称为具有橄榄石型晶体结构的复合氧化物(包含选自Fe、Ni、Co和Mn中的一个以上))。作为氧化物,例如有氧化铝、氧化锆、氧化钪及氧化铌等。另外,作为 LiM_2PO_4 ,例如有 LiFePO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiFe}_a\text{Ni}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ ($a+b$ 为1以下, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$)、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Co}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_c\text{Co}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ ($c+d+e$ 为1以下, $0 < c < 1$, $0 < d < 1$, $0 < e < 1$)、 $\text{LiFe}_f\text{Ni}_g\text{Co}_h\text{Mn}_i\text{PO}_4$ ($f+g+h+i$ 为1以下, $0 < f < 1$, $0 < g < 1$, $0 < h < 1$, $0 < i < 1$)等。另外,第二材料100y的粒子表面也可以包括碳覆盖层。作为具有橄榄石型晶体结构的 LiM_2PO_4 (M2是选自Fe、Ni、Co和Mn中的一个以上)的制造方法,可以使用后面的实施方式5所示的制造方法。

[0089] [复合体]

在本实施方式中,在上述的复合体的制造方法1中示出复合体的制造方法的例子,其中由第二材料100y覆盖用作正极活性物质的粒子状的第一材料100x的粒子表面的至少一部分。作为包含正极活性物质的复合体的优选的方式,采用由第二材料100y覆盖粒子状的第一材料100x的粒子表面的至少一部分的结构,更优选采用由第二材料100y覆盖粒子状的第一材料100x的粒子表面的几乎整体。在此,覆盖几乎整体的状态是指该粒子状的第一材料100x不直接与电解质接触的状态。

[0090] 在由第二材料100y覆盖用作正极活性物质的粒子状的第一材料100x的粒子表面的至少一部分,优选覆盖几乎整体的状态下,第一材料100x直接与电解质接触的区域减少。因此,可以抑制在高电压充电状态下过渡金属元素及/或氧从第一材料100x脱离,所以可以抑制因充放电的反复而发生的容量下降。另外,通过被在高电压充电状态下晶体结构也稳定的第二材料100y覆盖,使用本发明的一个方式的包含正极活性物质的复合体的二次电池可以得到如下效果:高温下的稳定性得到提高;耐火性得到提高;等。

[0091] 尤其是,通过作为第一材料100x使用高电压充电状态下的稳定性良好的材料,可以进一步提高上述复合体的高电压充电下的耐久性及稳定性。另外,可以进一步提高使用上述复合体的二次电池的耐热性及/或耐火性。

[0092] 作为高电压充电状态下的稳定性良好的材料,优选使用添加有镁及氟的钴酸锂或者添加有镁、氟、铝及镍的钴酸锂。另外,作为高电压充电状态下的稳定性良好的材料,优选使用由氧化铝覆盖镍-钴-锰酸锂的二次粒子的被金属氧化物覆盖的复合氧化物等。镍-钴-锰酸锂的原子数比可以为镍:钴:锰=8:1:1、镍:钴:锰=9:0.5:0.5等。

[0093] 在进行后述的初始加热的情况下,添加有镁、氟、铝及镍的钴酸锂具有非常良好的高电压下的充放电的重复特性,所以是作为第一材料100x尤其优选的材料。

[0094] 作为覆盖用作正极活性物质的粒子状的第一材料100x的粒子表面的至少一部分,优选覆盖几乎整体的第二材料,可以使用氧化物和 LiM_2PO_4 (M2是选自Fe、Ni、Co和Mn中的一个以上)中的一个以上。作为氧化物,例如有氧化铝、氧化锆、氧化钪及氧化铌等。另外,作为

LiM_2PO_4 (M_2 是选自Fe、Ni、Co和Mn中的一个以上), 例如有 LiFePO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiFe}_a\text{Ni}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ ($a+b$ 为1以下, $0 < a < 1, 0 < b < 1$)、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Co}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_c\text{Co}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ ($c+d+e$ 为1以下, $0 < c < 1, 0 < d < 1, 0 < e < 1$)、 $\text{LiFe}_f\text{Ni}_g\text{Co}_h\text{Mn}_i\text{PO}_4$ ($f+g+h+i$ 为1以下, $0 < f < 1, 0 < g < 1, 0 < h < 1, 0 < i < 1$)等。

[0095] 另外, 在由第二材料100y覆盖用作正极活性物质的粒子状的第一材料100x的粒子表面的几乎整体的状态下, 有可能得到与仅混合第一材料100x及第二材料100y的情况不同的充放电特性。

[0096] 另外, 作为本发明的正极, 也可以具有由石墨烯化合物覆盖包含正极活性物质的复合体的表面的至少一部分的结构。优选的是, 具有由石墨烯化合物覆盖包含正极活性物质的复合体的粒子表面及/或包含复合体的聚集体的80%以上的结构。关于石墨烯化合物将在后面进行说明。

[0097] [正极的制造方法1]

使用图6A及图6B说明本发明的一个方式的正极的制造方法的一个例子。

[0098] 作为图6A的步骤S101准备粘合剂110, 作为步骤S102准备分散介质120。

[0099] 作为粘合剂110, 例如可以使用聚苯乙烯、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、硝酸纤维素等材料中的一种或两种以上。

[0100] 聚酰亚胺具有在热方面、机械方面以及化学方面非常优良的稳定性质。此外, 在使用聚酰亚胺作为粘合剂的情况下, 引起脱水反应及环化(亚胺化)反应。这些反应例如可以通过加热处理而引起。如果在本发明的一个方式的电极中使用具有含有氧的官能团的石墨烯作为石墨烯化合物, 并使用聚酰亚胺作为粘合剂, 就可以通过该加热处理而使石墨烯化合物还原, 从而可以简化工序。此外, 因为具有高耐热性, 所以例如可以以200℃以上的加热温度进行加热处理。通过以200℃以上的加热温度进行加热处理, 可以充分引起石墨烯化合物的还原反应, 从而进一步提高电极的导电性。

[0101] 可以使用作为包含氟的高分子材料的氟聚合物, 具体地说, 聚偏二氟乙烯(PVDF)等。PVDF为熔点在134℃以上且169℃以下的范围内的树脂, 热稳定性优良。

[0102] 此外, 作为粘合剂可以使用丁苯橡胶(SBR: styrene-butadiene rubber)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯橡胶(styrene-isoprene-styrene rubber)、丙烯腈-丁二烯橡胶、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。

[0103] 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、二乙酸纤维素、再生纤维素等纤维素衍生物或者淀粉等。更优选并用这些水溶性高分子和上述橡胶材料。

[0104] 作为粘合剂, 也可以组合使用上述材料中的多种。

[0105] 作为分散介质120, 例如可以使用水、甲醇、乙醇、丙酮、四氢呋喃(THF)、二甲基甲酰胺(DMF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)和二甲亚砜(DMSO)中的任一种或两种以上的混合液。

[0106] 作为粘合剂110和分散介质120,优选使用聚偏二氟乙烯(PVDF)和N-甲基吡咯烷酮(NMP)的组合。

[0107] 接着,作为步骤S103,混合粘合剂110及分散介质120而得到步骤S104的粘合剂混合物1001。作为混合的方法,例如可以使用螺旋式混合装置(propeller mixer)、行星旋转式混合装置或薄膜旋转式混合装置等。粘合剂混合物1001优选处于粘合剂110良好地分散在分散介质120中的状态。

[0108] 作为图6B的步骤S111准备粘合剂混合物1001,作为步骤S112准备导电剂1002。为了在后面的步骤对混合物进行干稠混炼,在步骤S111准备的粘合剂混合物1001的量少于为形成正极活性物质层所需的整体量,由此可以得到适合于干稠混炼的混合量。在此情况下,优选在干稠混炼后的步骤添加粘合剂混合物1001的不足量。注意,干稠混炼是指以高粘度进行的混炼。

[0109] 作为导电剂1002,例如可以使用乙炔黑及炉法炭黑等碳黑、人造石墨及天然石墨等石墨、碳纳米纤维及碳纳米管等碳纤维和石墨烯化合物中的任一种或两种以上。

[0110] 本说明书等中的石墨烯化合物包括石墨烯、多层石墨烯、多石墨烯(multigraphene)、氧化石墨烯、多层氧化石墨烯、多氧化石墨烯、被还原的氧化石墨烯、被还原的多层氧化石墨烯、被还原的多氧化石墨烯、石墨烯量子点等。石墨烯化合物是指含有碳且具有平板状、片状等形状的具有使用碳六元环形成的二维结构的化合物。另外,也可以将使用碳六元环形成的二维结构称为碳片。石墨烯化合物也可以具有含有氧的官能团。此外,石墨烯化合物优选具有弯曲的形状。此外,石墨烯化合物也可以蜷成碳纳米纤维那样。

[0111] 在本说明书等中,氧化石墨烯例如是指含有碳和氧的具有片状形状的包括官能团,尤其是环氧基、羧基或羟基的石墨烯化合物。

[0112] 在本说明书等中,被还原的氧化石墨烯例如含有碳和氧具有片状形状且具有使用碳六元环形成的二维结构。另外,也可以称为碳片。一层被还原的氧化石墨烯就可以发挥作用,但是也可以采用叠层结构。被还原的氧化石墨烯优选具有碳的浓度大于80atomic%且氧的浓度为2atomic%以上且15atomic%以下的部分。通过具有该碳浓度及氧浓度,少量的被还原氧化石墨烯也可以具有导电性高的导电剂的功能。另外,优选被还原的氧化石墨烯的拉曼光谱的G带与D带的强度比G/D为1以上。具有该强度比的被还原的氧化石墨烯即便是少量,也可以具有导电性高的导电剂的功能。

[0113] 有时可以通过使氧化石墨烯还原而在石墨烯化合物中设置孔。

[0114] 另外,也可以使用以氟终结石墨烯的端部的材料。

[0115] 在活性物质层的纵截面中,片状的石墨烯化合物大致均匀地分散在活性物质层的内部区域。由于多个石墨烯化合物以覆盖多个粒状活性物质的一部分的方式或者以贴在多个粒状活性物质的表面上的方式形成,所以多个石墨烯化合物与多个粒状活性物质形成面接触。

[0116] 在此,通过使多个石墨烯化合物彼此结合,可以形成网状的石墨烯化合物薄片(以下称为石墨烯化合物网或石墨烯网)。当石墨烯网覆盖活性物质时,石墨烯网可以被用作使活性物质彼此结合的粘合剂。因此,可以减少粘合剂的量或不使用粘合剂,由此可以增高电极体积及电极重量中活性物质所占的比率。也就是说,可以提高二次电池的充放电容量。

[0117] 在此,优选的是,作为石墨烯化合物使用氧化石墨烯,混合该氧化石墨烯和活性物

质来形成将成为活性物质层的层,然后进行还原。就是说,完成后的活性物质层优选包含被还原的氧化石墨烯。通过在石墨烯化合物的形成中使用极性溶剂中的分散性极高的氧化石墨烯,石墨烯化合物可以大致均匀地分散在活性物质层的内部区域。使溶剂从包含均匀分散的氧化石墨烯的分散介质中挥发而去除,且使氧化石墨烯还原,因此残留在活性物质层中的石墨烯化合物相互部分重叠,以形成面接触的方式分散,由此可以形成三维导电路径。另外,氧化石墨烯的还原例如也可以通过热处理或者使用还原剂进行。

[0118] 此外,通过预先使用喷雾干燥装置以覆盖活性物质的表面整体的方式形成用作覆膜的导电剂的石墨烯化合物而使用石墨烯化合物电连接活性物质彼此之间,由此可以形成导电路径。

[0119] 另外,也可以除了石墨烯化合物以外还混合形成石墨烯化合物时使用的材料而将其用于活性物质层。例如,也可以将用作形成石墨烯化合物时的催化剂的粒子与石墨烯化合物混合。作为形成石墨烯化合物时的催化剂,例如可以举出包含氧化硅(SiO_2 、 SiO_x ($x < 2$))、氧化铝、铁、镍、钇、铈、铂、铜、锆等的粒子。该粒子的D50优选为 $1\mu\text{m}$ 以下,更优选为 100nm 以下。

[0120] 石墨烯化合物优选在碳片的一部分有孔。在石墨烯化合物中,通过在碳片的一部分有锂离子等载体离子能够通过的孔,容易在被石墨烯化合物覆盖的活性物质表面进行载体离子的嵌入脱离,由此可以提高二次电池的倍率特性。设置在碳片的一部分的孔有时被称为空孔、缺陷或空隙。

[0121] 接着,在步骤S113混合粘合剂混合物1001及导电剂1002而得到步骤S121的混合物1010。作为混合的方法,例如可以使用螺旋式混合装置、行星旋转式混合装置或薄膜旋转式混合装置等。

[0122] 接着,在图6B的步骤S122准备包含正极活性物质的复合体100z。

[0123] 接着,在步骤S123,混合混合物1010及包含正极活性物质的复合体100z而得到步骤S131的混合物1020。作为混合的方法,例如可以使用螺旋式混合装置、行星旋转式混合装置或薄膜旋转式混合装置等。在步骤S123的混合中适当地调整粘度时,可以通过干稠混炼使正极活性物质等粉体的凝集散开。

[0124] 接着,在步骤S132,准备粘合剂混合物1001且在步骤S133准备分散介质1003。当在步骤S111准备少于为形成正极活性物质层所需的整体量的粘合剂混合物1001时,可以在步骤S132添加粘合剂混合物1001的不足量。当在步骤S111准备为形成正极活性物质层所需的粘合剂混合物1001的总量时,无需在步骤S132准备粘合剂混合物1001。作为分散介质1003,可以使用与图6A的步骤S102同样的分散介质。优选以粘度适合于后面步骤中的涂敷的方式调整所准备的分散介质1003的量。

[0125] 接着,在步骤S134,混合步骤S131的混合物1020及分散介质1003以及在步骤S132准备的粘合剂混合物1001而得到步骤S135的混合物1030。混合物1030有时被称为正极浆料。

[0126] 接着,在步骤S136,将混合物1030涂敷到集流体。作为集流体,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。作为用于集流体的材料也可以使用实施方式6所示的材料。作为步骤S136中的涂敷方法可以使用狭缝(slot die)方式、凹版(gravure)方式、刮刀(blade)方式

以及组合它们的方式等。此外,涂布也可以使用连续涂敷机等进行。接着步骤S136,在步骤S137使涂敷在集流体的混合物1030干燥。作为干燥方法,例如可以使用加热板、干燥炉、循环干燥炉及真空干燥炉等的成批式(batch-type)以及将热风干燥及红外线干燥等组合于连续涂敷机的连续式等。

[0127] 通过上述工序,可以制造本发明的一个方式的正极2000(步骤S140)。

[0128] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0129] (实施方式2)

在本实施方式中,对本发明的一个方式的正极的制造方法进行说明。

[0130] 正极包括正极活性物质层及正极集流体。正极活性物质层也可以包含用作正极活性物质的第一材料100x及第二材料100y,并且还可以包含导电剂及粘合剂。

[0131] 作为可用于第一材料100x的材料,可以使用上述材料以及实施方式3及实施方式4所示的材料。另外,作为可用于第二材料100y的材料,可以使用上述材料及实施方式5所示的材料。

[0132] 在本实施方式中,在正极的制造方法2、正极的制造方法3及正极的制造方法4中示出包含第一材料100x及第二材料100y的正极的制造方法的一个例子。作为正极的优选的方式,优选的是,第一材料100x及第二材料100y良好地分散在正极活性物质层中且具有良好的导电网络。例如,优选的是,在第一材料100x及第二材料100y中,接触于电子传导性较低的一方正极活性物质的导电剂的量优选多于接触于另一方正极活性物质的导电剂的量。在此,可以将接触于正极活性物质的导电剂的量看作导电剂的向正极活性物质的粒子表面的覆盖率,例如可以通过表面SEM观察、截面SEM观察或截面TEM观察等测量。

[0133] 在本发明的一个方式的正极中,在混合第一材料100x及第二材料100y时作为第一材料100x使用上述 LiM1O_2 (M1是选自Fe、Ni、Co、Mn和Al中的一个以上)且作为第二材料100y使用上述 LiM2PO_4 (M2是选自Fe、Ni、Co和Mn中的一个以上)的情况下,高温下的稳定性高且高电压充电状态下的晶体结构也稳定的第二材料100y的混合比例越高,使用本发明的一个方式的正极的二次电池的耐火性及耐热性越高。另外,在如第一材料100x:第二材料100y为7:3、8:2、9:1那样混合比例中的第二材料100y的比例降低情况下,使用本发明的一个方式的正极的二次电池也有可能具有耐火性。

[0134] 在正极的制造方法2中,示出具有混合第一材料100x、第二材料100y以及导电剂及粘合剂的混合物的制造步骤的正极的制造方法例子。另外,在正极的制造方法3中,示出具有混合第一材料100x及第二材料100y的第一制造步骤以及混合在第一步骤得到的混合物以及导电剂及粘合剂的混合物的第二制造步骤的正极的制造方法例子。另外,在正极的制造方法4中,示出具有混合第二材料100y以及导电剂及粘合剂的混合物的第一制造步骤以及混合在第一步骤得到的混合物及第一材料100x的第二制造步骤的正极的制造方法例子。注意,本发明不应该被解释为仅限定在下面所记载的内容中。

[0135] [正极的制造方法2]

使用图7A及图7B说明本发明的一个方式的正极的制造方法的一个例子。

[0136] 作为图7A的步骤S101准备粘合剂110,作为步骤S102准备分散介质120。作为粘合剂110及分散介质120,可以使用实施方式1所示的材料。

[0137] 接着,作为步骤S103,混合粘合剂110及分散介质120而得到步骤S104的粘合剂混

合物1001。作为混合的方法,例如可以使用螺旋式混合装置、行星旋转式混合装置或薄膜旋转式混合装置等。粘合剂混合物1001优选处于粘合剂110良好地分散在分散介质120中的状态。

[0138] 作为图7B的步骤S111准备粘合剂混合物1001,作为步骤S112准备导电剂1002。为了在后面的步骤对混合物进行干稠混炼,在步骤S111准备的粘合剂混合物1001的量少于为形成正极活性物质层所需的整体量,由此可以得到适合于干稠混炼的混合量。在此情况下,优选在干稠混炼后的步骤添加粘合剂混合物1001的不足量。注意,干稠混炼是指以高粘度进行的混炼。

[0139] 作为导电剂1002,例如可以使用乙炔黑及炉法炭黑等碳黑、人造石墨及天然石墨等石墨、碳纳米纤维及碳纳米管等碳纤维和石墨烯化合物中的任一种或两种以上。

[0140] 接着,在步骤S113混合粘合剂混合物1001及导电剂1002而得到步骤S121的混合物1010。作为混合的方法,例如可以使用螺旋式混合装置、行星旋转式混合装置或薄膜旋转式混合装置等。

[0141] 在图7B的步骤S122准备第一材料100x,在步骤S123准备第二材料100y。

[0142] 第一材料100x及第二材料100y都可以使用实施方式1所示的材料。

[0143] 另外,作为第一材料100x及第二材料100y的组合,根据二次电池所需的特性可以选择充放电曲线中不容易产生凹凸的组合或者可以选择所希望的充电率的充放电曲线中产生凹凸的组合。

[0144] 接着,在步骤S124,混合混合物1010、第一材料100x及第二材料100y而得到步骤S131的混合物1020。作为混合的方法,例如可以使用螺旋式混合装置、行星旋转式混合装置或薄膜旋转式混合装置等。在步骤S124的混合中适当地调整粘度时,可以通过干稠混炼解开正极活性物质等粉体的凝集。

[0145] 接着,在步骤S132,准备粘合剂混合物1001且在步骤S133准备分散介质1003。当在步骤S111准备少于为形成正极活性物质层所需的整体量的粘合剂混合物1001时,可以在步骤S132添加粘合剂混合物1001的不足量。当在步骤S111准备为形成正极活性物质层所需的粘合剂混合物1001的总量时,无需在步骤S132准备粘合剂混合物1001。作为分散介质1003,可以使用与图7A的步骤S102同样的分散介质。优选以粘度适合于后面步骤中的涂敷的方式调整所准备的分散介质1003的量。

[0146] 接着,在步骤S134,混合步骤S131的混合物1020、在步骤S132准备的粘合剂混合物1001以及在步骤S133准备的分散介质1003而得到步骤S135的混合物1030。混合物1030有时被称为正极浆料。

[0147] 接着,在步骤S136,将混合物1030涂敷到集流体。作为集流体,可以使用实施方式1所示的材料。另外,步骤S136中的涂敷及步骤S137中的干燥可以通过与图6所示的步骤S136及步骤S137同样的方法进行。

[0148] 通过上述工序,可以制造本发明的一个方式的正极2000(步骤S140)。

[0149] [正极的制造方法3]

使用图8说明本发明的一个方式的正极的制造方法的其他一个例子。

[0150] 作为图8的步骤S111准备粘合剂混合物1001,作为步骤S112准备导电剂1002。作为粘合剂混合物1001,可以使用图7A所示的粘合剂混合物1001。为了在后面的步骤对混合物

进行干稠混炼,在步骤S111准备的粘合剂混合物1001的量少于为形成正极活性物质层所需的整体量,由此可以得到适合于干稠混炼的混合量。在此情况下,优选在干稠混炼后的步骤添加粘合剂混合物1001的不足量。注意,干稠混炼是指以高粘度进行的混炼。

[0151] 作为导电剂1002,例如可以使用乙炔黑及炉法炭黑等碳黑、人造石墨及天然石墨等石墨、碳纳米纤维及碳纳米管等碳纤维和石墨烯化合物中的任一种或两种以上。

[0152] 接着,在步骤S113混合粘合剂混合物1001及导电剂1002而得到步骤S121的混合物1010。作为混合的方法,例如可以使用螺旋式混合装置、行星旋转式混合装置或薄膜旋转式混合装置等。

[0153] 在图8的步骤S131准备第一材料100x,在步骤S132准备第二材料100y。

[0154] 第一材料100x及第二材料100y都可以使用实施方式1所示的材料。

[0155] 另外,作为第一材料100x及第二材料100y的组合,根据二次电池所需的特性可以选择充放电曲线中不容易产生凹凸的组合或者可以选择所希望的充电率的充放电曲线中产生凹凸的组合。

[0156] 接着,在步骤S133,混合第一材料100x及第二材料100y而得到步骤S141的混合物1100。作为混合的方法,例如可以使用球磨机、螺旋式混合装置、行星旋转式混合装置或薄膜旋转式混合装置等。

[0157] 接着,在步骤S142,混合步骤S121的混合物1010以及步骤S141的混合物1100而得到步骤S151的混合物1020。作为混合的方法,例如可以使用螺旋式混合装置、行星旋转式混合装置或薄膜旋转式混合装置等。在步骤S142的混合中适当地调整粘度时,可以通过干稠混炼解开正极活性物质等粉体的凝集。

[0158] 接着,在步骤S152,准备粘合剂混合物1001且在步骤S153准备分散介质1003。当在步骤S111准备少于为形成正极活性物质层所需的整体量的粘合剂混合物1001时,可以在步骤S152添加粘合剂混合物1001的不足量。当在步骤S111准备为形成正极活性物质层所需的粘合剂混合物1001的总量时,无需在步骤S152准备粘合剂混合物1001。作为分散介质1003,可以使用与图7A的步骤S102同样的分散介质。优选以粘度适合于后面步骤中的涂敷的方式调整所准备的分散介质1003的量。

[0159] 接着,在步骤S154,混合步骤S151的混合物1020、在步骤S152准备的粘合剂混合物1001以及在步骤S153准备的分散介质1003而得到步骤S155的混合物1030。混合物1030有时被称为正极浆料。

[0160] 接着,在步骤S156,将混合物1030涂敷到集流体。作为集流体,可以使用实施方式1所示的材料。另外,步骤S156中的涂敷及步骤S157中的干燥可以通过与图6所示的步骤S136及步骤S137同样的方法进行。

[0161] 通过上述工序,可以制造本发明的一个方式的正极2000(步骤S160)。

[0162] [正极的制造方法4]

使用图9说明本发明的一个方式的正极的制造方法的其他一个例子。

[0163] 作为图9的步骤S111准备粘合剂混合物1001,作为步骤S112准备导电剂1002。作为粘合剂混合物1001,可以使用图7A所示的粘合剂混合物1001。为了在后面的步骤对混合物进行干稠混炼,在步骤S111准备的粘合剂混合物1001的量少于为形成正极活性物质层所需的整体量,可以实现适合于干稠混炼的混合量。在此情况下,优选在干稠混炼后的步骤添加

粘合剂混合物1001的不足量。注意,干稠混炼是指以高粘度进行的混炼。

[0164] 作为导电剂1002,例如可以使用乙炔黑及炉法炭黑等碳黑、人造石墨及天然石墨等石墨、碳纳米纤维及碳纳米管等碳纤维和石墨烯化合物中的任一种或两种以上。

[0165] 接着,在步骤S113混合粘合剂混合物1001及导电剂1002而得到步骤S121的混合物1010。作为混合的方法,例如可以使用螺旋式混合装置、行星旋转式混合装置或薄膜旋转式混合装置等。

[0166] 接着,在图9的步骤S122,准备第二材料100y。

[0167] 作为第二材料100y,可以使用通过后面的实施方式5所示的制造方法制造的具有橄榄石型晶体结构的 LiM_2PO_4 (M_2 是选自Fe、Ni、Co和Mn中的一个以上)。作为 LiM_2PO_4 ,可以使用上述材料如 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiFe}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ ($a+b$ 为1以下, $0<a<1$, $0<b<1$)、 $\text{LiFe}_a\text{Ni}_b\text{PO}_4$ ($a+b$ 为1以下, $0<a<1$, $0<b<1$)。另外,第二材料100y的粒子表面也可以包括碳覆盖层。

[0168] 接着,在步骤S123,混合混合物1010及第二材料100y而得到步骤S131的混合物1021。作为混合的方法,例如可以使用螺旋式混合装置、行星旋转式混合装置或薄膜旋转式混合装置等。在步骤S123的混合中适当地调整粘度时,可以通过干稠混炼解开正极活性物质等粉体的凝集。

[0169] 当在包含第一材料100x及第二材料100y的正极的制造工序中第二材料100y的电子传导性低于第一材料100x时,优选在混合第一材料100x的步骤之前混合第二材料100y及导电剂。由此,可以得到接触于第二材料100y的导电剂的量多于接触于第一材料100x的导电剂的量的结构。

[0170] 接着,在步骤S132,准备第一材料100x。

[0171] 第一材料100x及第二材料100y都可以使用实施方式1所示的材料。

[0172] 另外,作为第一材料100x及第二材料100y的组合,根据二次电池所需的特性可以选择充放电曲线中不容易产生凹凸的组合或者可以选择所希望的充电率的充放电曲线中产生凹凸的组合。

[0173] 接着,在步骤S142,混合混合物1021及第一材料100x而得到步骤S151的混合物1022。作为混合的方法,例如可以使用螺旋式混合装置、行星旋转式混合装置或薄膜旋转式混合装置等。在步骤S142的混合中适当地调整粘度时,可以通过干稠混炼解开正极活性物质等粉体的凝集。

[0174] 接着,在步骤S152,准备粘合剂混合物1001且在步骤S153准备分散介质1003。当在步骤S111准备少于为形成正极活性物质层所需的整体量的量的粘合剂混合物1001时,可以在步骤S152添加粘合剂混合物1001的不足量。当在步骤S111准备为形成正极活性物质层所需的粘合剂混合物1001的总量时,无需在步骤S152准备粘合剂混合物1001。作为分散介质1003,可以使用与图7A的步骤S102同样的分散介质。作为分散介质1003的量,优选以粘度适合于后面步骤中的涂敷的方式调整所准备的量。

[0175] 接着,在步骤S154,混合步骤S151的混合物1022、在步骤S152准备的粘合剂混合物1001及在步骤S153准备的分散介质1003而得到步骤S155的混合物1030。混合物1030有时被称为正极浆料。

[0176] 接着,在步骤S156,将混合物1030涂敷到集流体。作为集流体,可以使用实施方式1所示的材料。另外,步骤S156的涂敷及步骤S157的干燥可以通过与图6所示的步骤S136及步

骤S137同样的方法进行。

[0177] 通过上述工序,可以制造本发明的一个方式的正极2000(步骤S160)。

[0178] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0179] (实施方式3)

在本实施方式中,使用图10A至图16C说明本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法的例子。另外,使用图17A至图25C说明本发明的一个方式的正极活性物质。

[0180] [正极活性物质的制造方法1]

使用图10A及图10B说明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。

[0181] <步骤S11>

在图10A的步骤S11,作为锂、过渡金属的材料准备锂源及过渡金属源。另外,在附图中将过渡金属源记作M1源。

[0182] 作为锂源,例如可以使用碳酸锂、氟化锂等。

[0183] 作为过渡金属源,例如可以使用锰、钴、镍中的至少一种。例如,作为过渡金属源,只使用钴,只使用镍,使用钴及锰的两种,使用钴及镍的两种或者使用钴、锰、镍的三种。

[0184] 注意,作为合成时使用的过渡金属源,优选使用高纯度材料。具体而言,该材料的纯度为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。通过使用高纯度材料,可以提高二次电池的容量及/或二次电池的可靠性。

[0185] 此外,此时的过渡金属源的结晶性优选高。例如,过渡金属源优选具有单晶粒。过渡金属源的结晶性例如可以通过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)图像等评价。此外,过渡金属源的结晶性也可以通过X射线衍射(XRD)、电子衍射、中子衍射等评价。注意,上述结晶性评价不仅可以用于过渡金属源的结晶性评价而且还可以用于一次粒子或二次粒子的结晶性评价。

[0186] 另外,在使用有可能形成层状岩盐型复合氧化物的金属的情况下,钴、锰和镍的混合比例优选在可以具有层状岩盐型晶体结构的范围内。此外,也可以在能够形成层状岩盐型晶体结构的范围内将添加元素X添加到这些过渡金属中。图10B示出添加添加元素X的工序的一个例子。在步骤S11准备锂源、过渡金属源及添加元素X源,然后进行步骤S12,即可。

[0187] 作为添加元素X源,可以使用选自镍、钴、镁、钙、氯、氟、铝、锰、钛、锆、钇、铁、铬、铌、钽、钪、锌、硅、硫、磷、硼和砷中的一个以上。另外,作为添加元素X源,除了上述元素以外还可以使用溴及铍。注意,溴及铍是对生物具有毒性的元素,所以优选使用上述添加元素X源。

[0188] 另外,作为过渡金属源,可以使用作为过渡金属所示出的上述金属的氧化物、氢氧化物等。作为钴源,例如可以使用氧化钴、氢氧化钴等。

[0189] 作为锰源,可以使用氧化锰、氢氧化锰等。作为镍源,可以使用氧化镍、氢氧化镍等。作为铝源,可以使用氧化铝、氢氧化铝等。

[0190] <步骤S12>

接着,在步骤S12,研碎并混合上述锂源及过渡金属源。研碎及混合可以以干法或

湿法进行。尤其优选的是,使用将水分的含量抑制到10ppm以下的纯度为99.5%以上的脱水丙酮而进行研碎。注意,在本说明书等中,研碎也可以换称为粉碎。此外,混合例如可以使用球磨机或砂磨机等。当使用球磨机时,例如优选使用氧化锆球作为介质。另外,在使用球磨机或砂磨机等时,为了抑制来自介质或材料的污染,圆周速度优选设定为100mm/s以上且2000mm/s以下。注意,在步骤S12,圆周速度设定为838mm/s(旋转数为400rpm,球磨机容器的直径为40mm)而实施。另外,通过在研碎及混合中使用上述脱水丙酮,可以减少有可能混入材料中的杂质。

[0191] <步骤S13>

接着,作为步骤S13,加热在上面混合的材料。本工序的加热温度优选为800℃以上且低于1100℃,更优选为900℃以上且1000℃以下,进一步优选为950℃左右。在温度过低时,有锂源及过渡金属源的分解及熔化不充分的担忧。另一方面,在温度过高时,有可能因如下原因导致缺陷:锂从锂源蒸发;以及/或者用作过渡金属源的金属过度地被还原;等。例如,有时在作为过渡金属使用钴的情况下,会发生钴变为二价的缺陷。

[0192] 加热时间例如可以为1小时以上且100小时以下,优选为2小时以上且20小时以下。加热优选在干燥空气等水较少的气氛下(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℃的气氛中进行加热。另外,当在CH₄、CO、CO₂及H₂的杂质浓度分别为5ppb(parts per billion)以下的气氛中进行加热时,可以抑制有可能混入材料中的杂质,所以是优选的。

[0193] 另外,例如,在以1000℃加热10小时的情况下,升温优选为200℃/h,干燥空气的流量优选为10L/min。然后,可以将被加热的材料冷却至室温。例如,从规定温度到室温的降温时间优选为10小时以上且50小时以下。但是,步骤S13的冷却不一定必须降至室温。

[0194] 另外,步骤S13的加热时使用的坩埚或匣钵优选包含用矾土(氧化铝)制造的材料、用莫来石-堇青石制造的材料、用氧化镁制造的材料、用氧化锆制造的材料等耐热性高的材料。矾土坩埚的材质是杂质不混入的材质,所以是优选的。在本实施方式中,优选使用纯度为99.9%的矾土坩埚。优选对坩埚或匣钵盖上盖进行加热。由此,可以防止材料的挥发。

[0195] 另外,在回收步骤S13的加热结束的材料时,在先从坩埚移动到研钵然后回收时杂质不混入在材料中,所以是优选的。另外,该研钵也优选使用杂质不混入的材质的研钵。具体而言,优选使用纯度为90%以上,优选为99%以上的矾土研钵。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相同的条件。

[0196] <步骤S14>

通过上述工序,在图10A中可以制造本发明的一个方式的正极活性物质100A,在图10B中可以制造正极活性物质100B(步骤S14)。正极活性物质100A及正极活性物质100B可以用作实施方式1及实施方式2所示的第一材料100x。

[0197] [正极活性物质的制造方法2]

接着,使用图11A、图11B及图11C说明本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法的其他一个例子。

[0198] 在图11A中,与图10A同样地进行步骤S11至S14,准备包含锂、过渡金属及氧的复合氧化物(LiM1O₂)。

[0199] 另外,作为步骤S14也可以使用预先合成了的复合氧化物。此时,可以省略步骤S11

至步骤S13。此外,在准备预先合成的复合氧化物时,优选使用高纯度材料。该材料的纯度为99.5%以上,优选为99.9%以上,更优选为99.99%以上。

[0200] <步骤S20>

作为图11A的步骤S20,准备添加元素X源。作为添加元素X源,可以使用上述的材料。此外,作为添加元素X也可以使用多个元素。使用图11B及图11C说明作为添加元素X使用多个元素的情况。

[0201] <步骤S21>

在图11B的步骤S21,准备镁源(Mg源)及氟源(F源)。此外,也可以与镁源及氟源一起准备锂源。

[0202] 作为镁源,例如可以使用氟化镁、氧化镁、氢氧化镁、碳酸镁等。

[0203] 作为氟源,例如可以使用氟化锂(LiF)、氟化镁(MgF_2)、氟化铝(AlF_3)、氟化钛(TiF_4)、氟化钴(CoF_2 、 CoF_3)、氟化镍(NiF_2)、氟化锆(ZrF_4)、氟化钒(VF_5)、氟化锰、氟化铁、氟化铬、氟化铈、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)、氟化镧(LaF_3)、六氟化铝钠(Na_3AlF_6)等。另外,氟源不局限于固体,例如也可以使用氟(F_2)、氟化碳、氟化硫、氟化氧(OF_2 、 O_2F_2 、 O_3F_2 、 O_4F_2 、 O_2F)等而在后述的加热工序中混合在气氛中。此外,也可以混合多个氟源而使用。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。

[0204] 作为锂源,例如可以使用氟化锂、碳酸锂。也就是说,氟化锂既可以用作锂源也可以用作氟源。另外,氟化镁既可以用作氟源也可以用作镁源。

[0205] 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氟化镁 MgF_2 。当氟化锂LiF和氟化镁 MgF_2 以 $LiF:MgF_2=65:35$ (摩尔比)左右混合时,对降低熔点最有效(非专利文献4)。另一方面,当氟化锂较多时,锂变得过于多而可能导致循环特性恶化。为此,氟化锂LiF和氟化镁 MgF_2 的摩尔比优选为 $LiF:MgF_2=x:1$ ($0 \leq x \leq 1.9$),更优选为 $LiF:MgF_2=x:1$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$),进一步优选为 $LiF:MgF_2=x:1$ ($x=0.33$ 附近)。另外,在本说明书等中,附近是指大于其值0.9倍且小于1.1倍的值。

[0206] 在利用湿法进行混合及研碎工序时,还准备溶剂。作为溶剂,可以使用丙酮等酮、乙醇及异丙醇等醇、乙醚、二氧六环、乙腈、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等。优选使用不容易与锂发生反应的非质子性溶剂。在本实施方式中使用纯度为99.5%以上的脱水丙酮。

[0207] <步骤S22>

接着,在图11B的步骤S22,混合并研碎上述材料。混合可以利用干法或湿法进行,湿法可以将该材料粉研碎更小,所以是优选的。在混合中,例如可以使用球磨机或砂磨机等。当使用球磨机时,例如优选使用氧化锆球作为介质。球磨机或砂磨机等条件与步骤S12同样即可。

[0208] <步骤S23>

接着,在步骤S23,回收上述研碎、混合的材料得到添加元素X源。另外,由于由多个材料形成,所以步骤S23所示的添加元素X源也可以被称为混合物。

[0209] 例如上述混合物的D50(中位直径)优选为600nm以上且20μm以下,更优选为1μm以上且10μm以下。通过采用被这样微粉化的混合物,在后面的工序中与含有锂、过渡金属及氧的复合氧化物混合时,更易于将混合物均匀地附着于复合氧化物的粒子的表面上。当复合

氧化物的粒子的表面均匀地附着有混合物时,加热后可以使复合氧化物粒子的表面附近都含有卤素及镁,所以是优选的。当表面附近存在不含卤素及镁的区域时,有可能在充电状态下不容易成为后述的O3'型晶体结构。

[0210] 另外,说明在图11B的步骤S21混合两种材料的方法,但是不局限于此。例如,如图11C所示,也可以混合四种材料(镁源(Mg源)、氟源(F源)、镍源(Ni源)及铝源(Al源))而准备添加元素X源。或者,也可以使用单个材料,即一种材料而准备添加元素X源。此外,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。

[0211] <步骤S31>

然后,在图11A的步骤S31,混合在步骤S14得到的 $\text{LiM}_{10}\text{O}_2$ 和添加元素X源。包含锂、过渡金属及氧的复合氧化物中的过渡金属的原子数M与添加元素X所包含的镁的原子数Mg的比例优选为 $M:Mg=100:y$ ($0.1 \leq y \leq 6$),更优选为 $M:Mg=100:y$ ($0.3 \leq y \leq 3$)。

[0212] 为了不损坏复合氧化物粒子,步骤S31的混合优选在比步骤S12的混合更稳定的条件下进行。例如,优选在比步骤S12的混合的旋转数少或时间短的条件下进行。此外,与湿法相比,干法更稳定的条件。在混合中,例如可以使用球磨机、砂磨机等。当使用球磨机时,例如优选使用氧化锆球作为介质。

[0213] 在此,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°C 以上且 -10°C 以下的干燥室进行。

[0214] <步骤S32>

接着,在图11A的步骤S32,回收上述混合了的材料而得到混合物903。

[0215] 注意,虽然本实施方式中对将氟化锂及氟化镁的混合物添加至杂质少的钴酸锂的方法进行说明,但是本发明的一个方式不局限于此,也可以使用将镁源及氟源添加到钴酸锂的起始材料后通过加热得到的混合物来代替步骤S32的混合物903。在这种情况下,不需要分离步骤S11至步骤S14的工序和步骤S21至步骤S23的工序,所以更为简便且生产率高。

[0216] 或者,也可以使用预先添加有镁及氟的钴酸锂。通过使用添加有镁及氟的钴酸锂,可以省略直到步骤S32的工序,所以更为简便。

[0217] 另外,可以对预先添加有镁及氟的钴酸锂添加镁源及氟源。

[0218] <步骤S33>

然后,在步骤S33,在含氧气氛中加热混合物903。该加热优选以不使混合物903的粒子粘合在一起的方式进行。

[0219] 当在加热期间混合物903的粒子粘合在一起时,有可能使后述的优选分布于表面附近的添加元素的分布恶化。另外,当粒子粘合在一起时,有可能在优选为平滑且凹凸少的粒子的表面增加凹凸并增加裂纹及/或裂缝等缺陷。这可能是因为在混合物903粘合在一起时,与气氛中的氧接触的面积变小并且添加元素的扩散路径受到阻挡而引起影响。

[0220] 此外,在步骤S33的加热中,也可以进行利用回转窑(rotary kiln)的加热。利用连续式或成批式的回转窑的加热可以在进行搅拌的同时进行加热。此外,在步骤S33的加热中,也可以进行辊道窑(roller hearth kiln)的加热。

[0221] 步骤S33的加热温度优选为 $\text{LiM}_{10}\text{O}_2$ 与添加元素X源的反应进展的温度以上。在此,反应进展的温度是发生 $\text{LiM}_{10}\text{O}_2$ 与添加元素X源所包含的元素的相互扩散的温度即可。因此,有时可以进一步降低上述材料的熔化温度。例如,氧化物从熔化温度 T_m 的0.757倍(塔曼温

度 T_d)发生固相扩散。由此,步骤S33中的加热温度例如设定为500℃以上即可。

[0222] 注意,在是混合物903的至少一部分被熔化的温度以上的情况下反应容易进展,所以是优选的。例如,在作为添加元素X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的加热温度优选设定为742℃以上。

[0223] 另外,以 $LiCoO_2:LiF:MgF_2=100:0.33:1$ (摩尔比)的方式混合的混合物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,加热温度更优选为830℃以上。

[0224] 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。

[0225] 注意,加热温度需要为 $LiM10_2$ 的分解温度(在是 $LiCoO_2$ 时为1130℃)以下。在分解温度附近的温度下,有可能发生微量的 $LiM10_2$ 的分解。因此,步骤S33的加热温度优选为1130℃以下,更优选为1000℃以下,进一步优选为950℃以下,更进一步优选为900℃以下。

[0226] 因此,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,优选为830℃以上且1130℃以下,更优选为830℃以上且1000℃以下,进一步优选为830℃以上且950℃以下,更进一步优选为830℃以上且900℃以下。

[0227] 另外,在加热混合物903时,优选将气氛中的氟或氟化物的分压控制为适当的范围内。

[0228] 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 $LiM10_2$ 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面附近,由此可以制造具有良好特性的正极活性物质。

[0229] 然而,LiF的气体状态下的比重比氧轻,所以气体状态的LiF容易从加热用容器的上部脱离。因此,当因加热而LiF挥发时混合物903中的LiF减少。此时,LiF的作为熔剂的功能降低。因此,需要抑制LiF的挥发的同时进行加热。另外,即使作为氟源等不使用LiF也有可能 $LiM10_2$ 表面的Li与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。

[0230] 于是,优选在含LiF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。

[0231] 另外,在利用回转窑进行加热的情况下,优选控制窑内的含氧气氛的流量对混合物903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。

[0232] 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。

[0233] 加热优选以适当的时间进行。加热时间根据加热温度、步骤S14的 $LiM10_2$ 的粒子的尺寸、组成等的条件变化。在粒子较小的情况下,有时优选在比粒子大时更低的温度或更短时间进行加热。

[0234] 例如,当图11A的步骤S14的复合氧化物的平均粒子径(D50)为12 μm 左右时,加热温度例如优选为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。

[0235] 当步骤S14的复合氧化物的平均粒径(D50)为5 μ m左右时,加热温度例如优选为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。

[0236] <步骤S34>

接着,回收加热了的材料而制造正极活性物质100C。此时,优选还对所回收的粒子进行筛选。通过上述工序,可以制造本发明的一个方式的正极活性物质100C(步骤S34)。正极活性物质100C可以用作实施方式1及实施方式2所示的第一材料100x。

[0237] [正极活性物质的制造方法3]

接着,使用图12以及图13A、图13B及图13C说明本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法的其他一个例子。

[0238] 在图12中,与图10A同样地进行步骤S11至S14,准备包含锂、过渡金属及氧的复合氧化物(LiM1O₂)。

[0239] 另外,作为步骤S14也可以使用预先合成了的包含锂、过渡金属及氧的复合氧化物。此时,可以省略步骤S11至步骤S13。

[0240] <步骤S20a>

作为图12的步骤S20a,准备添加元素X1源。作为添加元素X1源,可以从上述添加元素X中选择而使用。例如,作为添加元素X1可以适合使用选自镁、氟和钙中的任一个或多个。在本实施方式中,图13A示出作为添加元素X1使用镁及氟的结构例子。关于图13A所示的步骤S20a中的步骤S21及步骤S22,可以通过与图11B所示的步骤S21及步骤S22同样的工序而制造。

[0241] 图13A所示的步骤S23是通过回收在图13A所示的步骤S22进行研碎及混合的材料而制造添加元素X1源的工序。

[0242] 另外,关于图12所示的步骤S31至S33,可以通过与图11所示的步骤S31至S33同样的工序制造。

[0243] <步骤S34a>

接着,回收在步骤S33加热的材料而制造复合氧化物。

[0244] <步骤S40>

作为图12的步骤S40,准备添加元素X2源。作为添加元素X2源,可以从上述添加元素X中选择而使用。例如,作为添加元素X2可以适合使用选自镍、钛、硼、锆和铝中的任一个或多个。在本实施方式中,图13B示出作为添加元素X2使用镍及铝的结构例子。关于图13B所示的步骤S40中的步骤S41及步骤S42,可以通过与图11B所示的步骤S21及步骤S22同样的工序而制造。

[0245] 图13B所示的步骤S43是通过回收在图13B所示的步骤S42进行研碎及混合的材料而制造添加元素X2源的工序。

[0246] 另外,图13C所示的步骤S40是图13B所示的步骤S40的变形例子。在图13C中,步骤S40是如下工序:准备镍源及铝源(步骤S41)分别独立地进行研碎(步骤S42a),来准备多个添加元素X2源(步骤S43)。

[0247] <步骤S51至步骤S53>

接着,图12的步骤S51是混合在步骤S34a制造的复合氧化物及在步骤S40制造的添加元素X2源的工序。另外,作为图12的步骤S51,可以通过与图11A所示的步骤S31同样的工序进行处理。另外,作为图12的步骤S52,可以通过与图11A所示的步骤S32同样的工序进行处理。另外,在图12的步骤S52制造的材料为混合物904。混合物904为除了混合物903的材料以外还包含在步骤S40添加的添加元素X2源的材料。另外,作为图12的步骤S53,可以通过与图11A所示的步骤S33同样的工序进行处理。

[0248] <步骤S54>

接着,回收加热了的材料而制造正极活性物质100D。此时,优选还对所回收的粒子进行筛选。通过上述工序,可以制造本发明的一个方式的正极活性物质100D(步骤S54)。正极活性物质100D可以用作实施方式1及实施方式2所示的第一材料100x。

[0249] 如图12以及图13A至图13C所示,通过分别进行导入过渡金属的工序和导入添加元素X1及添加元素X2的工序,有时可以改变各元素的深度方向的分布。例如,可以使表面附近的添加元素的浓度高于粒子的内部。另外,以过渡金属的原子数为基准,可以使相对于该基准的表面附近的添加元素的原子数比进一步高于相对于该基准的内部的添加元素的原子数比。

[0250] [正极活性物质的制造方法4]

<步骤S11>

在图14A所示的步骤S11,作为起始材料的锂及过渡金属的材料,分别准备锂源(Li源)及过渡金属源(M源)。

[0251] 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。

[0252] 过渡金属可以选自周期表第4族至第13族所记载的元素中,例如使用锰、钴和镍中的一种以上。作为过渡金属,只使用钴,只使用镍,使用钴及锰的两种,使用钴及镍的两种或者使用钴、锰、镍的三种。在只使用钴的情况下所得到的正极活性物质包含钴酸锂(LCO),在使用钴、锰及镍的三种的情况下所得到的正极活性物质包含镍-钴-锰酸锂(NCM)。

[0253] 作为过渡金属源,优选使用包含上述过渡金属的化合物,例如可以使用在上面作为过渡金属示出的金属的氧化物或金属的氢氧化物等。作为钴源,例如可以使用氧化钴、氢氧化钴等。作为锰源,可以使用氧化锰、氢氧化锰等。作为镍源,可以使用氧化镍、氢氧化镍等。作为铝源,可以使用氧化铝、氢氧化铝等。

[0254] 过渡金属源的纯度优选高,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。

[0255] 并且,过渡金属源的结晶性优选高,例如优选具有单晶粒子。

[0256] 另外,在使用两种以上的过渡金属源时,优选以可具有层状岩盐型晶体结构的比例(混合比例)准备该两种以上的过渡金属源。

[0257] <步骤S12>

接着,作为图14A所示的步骤S12,对锂源及过渡金属源进行粉碎而混合来制造混合材料。粉碎及混合可以以干法或湿法进行。湿法可以研碎得更小,所以是优选的。在以湿

法进行粉碎及混合时,准备溶剂。作为溶剂,可以使用丙酮等酮、乙醇及异丙醇等醇、乙醚、二氧六环、乙腈、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等。优选使用不容易与锂发生反应的非质子性溶剂。在本实施方式中使用纯度为99.5%以上的脱水丙酮。优选的是,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研碎。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。

[0258] 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,球磨机容器的直径为40mm)而实施。

[0259] <步骤S13>

接着,作为图14A所示的步骤S13,加热上述混合的材料。加热温度优选为800℃以上且1100℃以下,更优选为900℃以上且1000℃以下,进一步优选为950℃左右。在温度过低时,有锂源及过渡金属源的分解及熔化不充分的担忧。另一方面,在温度过高时,有可能因如下原因导致缺陷:锂从锂源蒸发;以及/或者用作过渡金属源的金属过度地被还原;等。作为该缺陷,例如有时在作为过渡金属使用钴的情况下,钴过度地被还原而从三价变为二价,引起氧缺陷等。

[0260] 加热时间可以为1小时以上且100小时以下,优选为2小时以上且20小时以下。

[0261] 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,升温优选为200℃/h。

[0262] 加热优选在干燥空气等水较少的气氛下进行,例如优选在露点为-50℃以下,更优选在露点为-80℃以下的气氛下进行。在本实施方式中,在露点为-93℃的气氛下进行加热。另外,为了抑制有可能混入到材料中的杂质,加热气氛中的CH₄、CO、CO₂及H₂等的杂质浓度优选都为5ppb(parts per billion)以下。

[0263] 作为加热气氛,优选使用含氧气氛。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”。

[0264] 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,将这个方称为吹扫。例如,对反应室减压到-970hPa,然后直到50hPa为止继续填充氧即可。

[0265] 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。

[0266] 在本工序的加热中,可以进行利用回转窑或辊道窑的加热。利用连续式或成批式的回转窑的加热可以在进行搅拌的同时进行。

[0267] 另外,加热时使用的坩埚或匣钵优选包含用矾土(氧化铝)制造的材料、用莫来石-堇青石制造的材料或者用氧化镁制造的材料、用氧化锆制造的材料等耐热性高的材料。矾土坩埚的材质是杂质不混入的材质,所以是优选的。在本实施方式中,使用纯度为99.9%的矾土坩埚。优选对坩埚或匣钵盖上盖进行加热。由此,可以防止材料的挥发。

[0268] 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,该研钵优选使用矾土研钵。矾土研钵的材质为杂质不混入的材质。具体而言,优选使用纯度为90%以上,优选为99%以上的矾土研钵。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。

[0269] <步骤S14>

通过上述工序,可以在图14A所示的步骤S14得到包含过渡金属的复合氧化物(LiM1O_2)。复合氧化物具有以 LiM1O_2 表示的锂复合氧化物的晶体结构即可,其组成并不是严密地限定于 $\text{Li:M1:O}=1:1:2$ 。在作为过渡金属使用钴时将该复合氧化物称为含有钴的复合氧化物,以 LiCoO_2 表示。组成并不是严密地限定于 $\text{Li:Co:O}=1:1:2$ 。

[0270] 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。

[0271] <步骤S15>

接着,作为图14A所示的步骤S15,加热上述复合氧化物。该加热是对复合氧化物进行的初始加热,所以有时将步骤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。

[0272] 通过初始加热而有时从步骤S14的锂复合氧化物的一部分脱离锂。另外,可以期待提高锂复合氧化物的结晶性的效果。另外,在步骤S11等准备的锂源及/或过渡金属M1混入有杂质,所以可以通过初始加热减少步骤S14的锂复合氧化物中的上述杂质。

[0273] 通过初始加热后,复合氧化物的表面变平滑。表面平滑是指:凹凸较少且整体带弧形,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,优选不附着于表面上。当在通过扫描透射电子显微镜(STEM)观察的截面上根据测量数据量化表面凹凸信息时,平滑的活性物质可以至少具有10nm以下,优选低于3nm的表面粗糙度。

[0274] 初始加热是指在完成复合氧化物的状态之后进行的加热,通过为了使表面平滑进行初始加热,可以减少充放电后的劣化。在为了使表面平滑进行初始加热时,可以不准备锂源。

[0275] 或者,在为了使表面平滑进行初始加热时,可以不准备添加元素源。

[0276] 或者,在为了使表面平滑进行初始加热时,可以不准备助溶剂。

[0277] 有时在步骤S11等中准备的锂源及过渡金属源混入有杂质。通过初始加热可以减少在步骤S14中完成的复合氧化物中的杂质。

[0278] 作为本工序的加热条件,采用上述复合氧化物的表面变平滑的条件即可。例如,可以从在步骤S13中说明的加热条件选择而实施。补充说明该加热条件:为了保持复合氧化物的晶体结构,本工序的加热温度优选低于步骤S13的温度。另外,为了保持复合氧化物的晶体结构,本工序的加热时间优选比步骤S13的加热时间短。例如,优选以700℃以上且1000℃以下的温度加热2小时以上且20小时以下。

[0279] 有时通过步骤S13的加热,上述复合氧化物的表面与内部之间发生温度差。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复合氧化物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,复合氧化物的畸变缓和。因此,有时通过步骤S15,复合氧化物的表面变平滑。也可以说表面被改善。换言之,可认为:通过步骤S15发生在复合氧化物中的收缩差缓和,从而复合氧化物的表面变平滑。

[0280] 另外,收缩差有时导致上述复合氧化物中的微小偏离的产生诸如晶体的偏离的产生。为了减少该偏离,优选进行本工序。通过本工序,可以使上述复合氧化物的偏离均匀化。在偏离被均匀化时,复合氧化物的表面有可能变平滑。也可以说晶粒被排列。换言之,可认为:通过步骤S15,缓和产生在复合氧化物中的晶体等的偏离,从而复合氧化物的表面变平滑。

[0281] 通过将表面平滑的复合氧化物用作正极活性物质,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。

[0282] 当在复合氧化物的一个截面上根据测量数据量化表面的凹凸信息时,可以说复合氧化物的表面平滑的状态是至少具有10nm以下,优选低于3nm的表面粗糙度的状态。上述一个截面例如为通过扫描透射电子显微镜(STEM)观察时取得的截面。

[0283] 另外,作为步骤S14也可以使用预先合成了的包含锂、过渡金属及氧的复合氧化物。此时,可以省略步骤S11至步骤S13。通过对预先合成的复合氧化物进行步骤S15,可以得到表面平滑的复合氧化物。

[0284] 可认为有时通过初始加热而复合氧化物的锂减少。由于锂减少,所以有可能下一个步骤S20等所说明的添加元素容易进入复合氧化物中。

[0285] <步骤S20>

另外,也可以在可具有层状岩盐型晶体结构的范围内对表面平滑的复合氧化物添加添加元素X。在对表面平滑的复合氧化物添加添加元素X时,可以均匀地添加添加元素X。因此,优选先进行初始加热然后添加添加元素X。使用图14B及图14C说明添加添加元素X的步骤。

[0286] <步骤S21>

在图14B所示的步骤S21,准备Mg源及F源作为添加到复合氧化物的添加元素源(X源)。除了添加元素源以外,还可以准备锂源。

[0287] 作为添加元素X,可以使用选自镍、钴、镁、钙、氯、氟、铝、锰、钛、锆、钇、钒、铁、铬、铌、钽、钪、铍、硅、硫、磷、硼和砷中的一个或两个以上。另外,作为添加元素X可以使用选自溴和铍中的一个或多个。注意,溴及铍是对生物具有毒性的元素,所以优选使用上述添加元素。

[0288] 在作为添加元素X选择镁时,添加元素源可以被称为镁源。作为该镁源,可以使用氟化镁、氧化镁、氢氧化镁或碳酸镁等。另外,也可以使用多个上述镁源。

[0289] 在作为添加元素X选择氟时,添加元素源可以被称为氟源。作为该氟源,例如可以使用氟化锂(LiF)、氟化镁(MgF₂)、氟化铝(AlF₃)、氟化钛(TiF₄)、氟化钴(CoF₂、CoF₃)、氟化镍(NiF₂)、氟化锆(ZrF₄)、氟化钒(VF₅)、氟化锰、氟化铁、氟化铬、氟化铌、氟化锌(ZnF₂)、氟化钙(CaF₂)、氟化钠(NaF)、氟化钾(KF)、氟化钡(BaF₂)、氟化铈(CeF₃)、氟化镧(LaF₃)或六氟化铝钠(Na₃AlF₆)等。其中,氟化锂的熔点较低,即848℃,并且在后述的加热工序中容易被熔化,所以是优选的。

[0290] 氟化镁既可以用作氟源又可以用作镁源。另外,氟化锂可以作为锂源使用。作为在

步骤S21使用的其他锂源,有碳酸锂。

[0291] 此外,氟源也可以为气体,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_2F)等,在后述加热工序中混合在气氛中。另外,也可以使用多个上述氟源。

[0292] 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(参照非专利文献4)。另一方面,当氟化锂较多时,锂变得过于多而可能导致循环特性恶化。为此,氟化锂和氟化镁的摩尔比优选为 $LiF:MgF_2=x:1$ ($0 \leq x \leq 1.9$),更优选为 $LiF:MgF_2=x:1$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$),进一步优选为 $LiF:MgF_2=x:1$ ($x=0.33$ 附近)。另外,附近是指大于其值0.9倍且小于1.1倍的值。

[0293] <步骤S22>

接着,在图14B所示的步骤S22,对镁源及氟源进行粉碎而混合。本工序可以从在步骤S12说明的粉碎及混合的条件选择而实施。

[0294] 另外,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°C 以上且 1100°C 以下。

[0295] <步骤S23>

接着,在图14B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(X源)。另外,步骤S23所示的添加元素源包含多个起始材料,可以被称为混合物。

[0296] 上述混合物的粒径的D50(中位直径)优选为600nm以上且 $20\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 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 $20\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下。

[0297] 在使用上述被微粉化的混合物(包括添加元素为一种的情况)时,在后面工序中与复合氧化物混合时容易将混合物均匀地附着于复合氧化物的粒子的表面上。在混合物均匀地附着于复合氧化物的表面上时,在加热后容易使添加元素均匀地分布或扩散在复合氧化物的表层部中,所以是优选的。添加元素分布的区域也可以被称为表层部。当在表层部中存在有不包含添加元素的区域时,有可能在充电状态下不容易成为后述的03'型晶体结构。注意,使用氟进行说明,但是也可以使用氯代替氟,可以被称为卤素作为包含上述元素的物质。

[0298] <步骤S21>

使用图14C说明与图14B不同的工序。在图14C所示的步骤S21,准备添加到复合氧化物的四种添加元素源。就是说,图14C的添加元素源的种类与图14B不同。除了添加元素源以外,还可以准备锂源。

[0299] 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14B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。

[0300] <步骤S22及步骤S23>

接着,图14C所示的步骤S22及步骤S23与图14B中说明的步骤同样。

[0301] <步骤S31>

接着,在图14A的步骤S31,混合复合氧化物及添加元素源(X源)。包含锂、过渡金属

及氧的复合氧化物中的过渡金属的原子数M与添加元素X所包含的镁的原子数Mg的比例优选为M:Mg=100:y ($0.1 \leq y \leq 6$), 更优选为M:Mg=100:y ($0.3 \leq y \leq 3$)。

[0302] 为了不损坏复合氧化物, 步骤S31的混合优选在比步骤S12的混合更稳定的条件下进行。例如, 优选在比步骤S12的混合的旋转数少或时间短的条件下进行。此外, 与湿法相比, 干法 is 更稳定的条件。在混合中, 例如可以使用球磨机、砂磨机等。当使用球磨机时, 例如优选使用氧化锆球作为介质。

[0303] 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。

[0304] <步骤S32>

接着, 在图14A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, 也可以根据需要在进行研碎之后进行筛选。

[0305] 注意, 在本实施方式中, 将用作氟源的氟化锂及用作镁源的氟化镁添加到通过初始加热后的复合氧化物的方法。但是, 本发明不局限于上述方法。可以在步骤S11的阶段, 即复合氧化物的起始材料的阶段将镁源及氟源等添加到锂源及过渡金属源。另外, 可以通过之后的步骤S13中进行加热来得到添加有镁及氟的LiM10₂。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。

[0306] 另外, 也可以使用预先添加有镁及氟的钴酸锂。在使用添加有镁及氟的钴酸锂时, 可以省略步骤S11至步骤S32及步骤S20的工序。可以说上述方法是简单且生产率高的方法。

[0307] 或者, 也可以根据图14B的步骤S20对预先添加有镁及氟的钴酸锂还添加镁源及氟源或者也可以根据图14C的步骤S20还添加镁源、氟源、镍源及铝源。

[0308] <步骤S33>

接着, 在图14A所示的步骤S33, 加热混合物903。加热可以从在步骤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。

[0309] 在此, 补充说明加热温度。步骤S33的加热温度的下限值需要为复合氧化物(LiM10₂)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LiM10₂与添加元素源所包含的元素的相互扩散的温度即可, 也可以低于上述材料的熔化温度。以氧化物为例进行说明, 已知从熔化温度T_m的0.757倍(塔曼温度T_d)发生固相扩散。由此, 步骤S33的加热温度设定为500℃以上即可。

[0310] 当然, 在设定混合物903的至少一部分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MgF₂时, LiF与MgF₂的共熔点为742℃附近。因此, 步骤S33的加热温度的下限值优选为742℃以上。

[0311] 另外, 以LiCoO₂:LiF:MgF₂=100:0.33:1(摩尔比)的方式混合而得的混合物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为830℃以上。

[0312] 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。

[0313] 加热温度的上限值设定为低于LiM10₂的分解温度(LiCoO₂的分解温度为1130℃)。另外, 在分解温度附近的温度下, 有可能发生微量的LiM10₂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。

[0314] 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,优选为800℃以上且1100℃以下或者830℃以上且1130℃以下,更优选为830℃以上且1000℃以下,进一步优选为830℃以上且950℃以下,更进一步优选为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。

[0315] 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。

[0316] 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复合氧化物(LiM10₂)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。

[0317] 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LiM10₂表面的Li与氟源的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。

[0318] 于是,优选在含LiF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。

[0319] 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。

[0320] 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,优选不使粒子粘合在一起。

[0321] 另外,在利用回转窑进行加热的情况下,优选控制窑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。

[0322] 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。

[0323] 补充说明加热时间。加热时间根据加热温度、步骤S14的LiM10₂的粒子的尺寸、组成等的条件变化。在LiM10₂的尺寸较小的情况下,有时更优选以与LiM10₂的尺寸较大的情况相比低温度或短时间进行加热。

[0324] 当图14A步骤S14的复合氧化物(LiM10₂)的中位直径(D50)为12μm左右时,加热温度例如优选为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。

[0325] 另一方面,当步骤S14的复合氧化物(LiM1O_2)的中位直径(D50)为 $5\mu\text{m}$ 左右时,加热温度例如优选为 600°C 以上且 950°C 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。

[0326] <步骤S34>

接着,在图14A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100E。此时,优选还对所回收的粒子进行筛选。通过上述工序,可以制造本发明的一个方式的正极活性物质100E。本发明的一个方式的正极活性物质的表面平滑。正极活性物质100E可以用作实施方式1及实施方式2所示的第一材料100x。

[0327] [正极活性物质的制造方法5]

接着,说明本发明的一个实施方式的与正极活性物质的制造方法2不同的方法。

[0328] 在图15中,与图14A同样地进行步骤S11至S15,准备表面平滑的复合氧化物(LiM1O_2)。

[0329] <步骤S20a>

如上所述,可以在可具有层状岩盐型晶体结构的范围内对复合氧化物添加添加元素X,在本制造方法2中,还参照图16A说明分两次以上添加添加元素的步骤。

[0330] <步骤S21>

图16A示出步骤S20a的详细内容。在步骤S21,作为第一添加元素源(X1源)准备Mg源及F源。作为X1源,可以从在图14B所示的步骤S21说明的添加元素X中选择而使用。例如,作为添加元素X1可以适合使用选自镁、氟和钙中的任一个或多个。图16A示出作为第一添加元素源(X1源)使用镁源(Mg源)及氟源(F源)的情况。

[0331] 关于图16A所示的步骤S21至步骤S23,可以通过与图14B所示的步骤S21至步骤S23同样的条件制造。其结果,可以在步骤S23得到第一添加元素源(X1源)。将第一添加元素源(X1源)作为图15所示的步骤S20a的X1源。

[0332] 另外,关于图15所示的步骤S31至S33,可以通过与图14A所示的步骤S31至S33同样的工序制造。

[0333] <步骤S34a>

接着,回收在图15所示的步骤S33加热的材料而制造包含添加元素X1的复合氧化物。为了与步骤S14的复合氧化物区别,该复合氧化物也被称为第二复合氧化物。

[0334] <步骤S40>

在图15所示的步骤S40,添加第二添加元素源(X2源)。还参照图16B及图16C说明步骤S40的详细内容。

[0335] <步骤S41>

在图16B所示的步骤S41,作为第二添加元素源(X2源)准备Ni源及Al源。作为X2源,可以从在图14B所示的步骤S21说明的添加元素X中选择而使用。例如,作为添加元素X2可以适合使用选自镍、钛、硼、锆和铝中的任一个或多个。图16B示出作为第二添加元素源(X2源)使用镍源及铝源的情况。

[0336] 关于图16B所示的步骤S41至步骤S43,可以通过与图14B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(X2源)。

[0337] 另外,图16C示出使用图16B说明的步骤的变形例子。在图16C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(X2源)。图16C的步骤与图16B不同之处在于:在步骤S42a分别独立地粉碎添加元素。

[0338] <步骤S51至步骤S53>

接着,图15所示的步骤S51至步骤S53可以通过与图14A所示的步骤S31至步骤S33同样的条件制造。与加热工序有关的步骤S53的条件可以为如下:加热温度低于步骤S33且加热时间比步骤S33短。通过上述工序,在步骤S53可以制造本发明的一个方式的正极活性物质100F。本发明的一个方式的正极活性物质的表面平滑。正极活性物质100F可以用作实施方式1及实施方式2所示的第一材料100x。

[0339] 如图15及图16所示,在制造方法2中,通过将添加元素分成第一添加元素X1及第二添加元素X2分别导入到复合氧化物。通过分别导入第一添加元素X1及第二添加元素X2,可以改变向各添加元素的深度方向的分布。例如,可以以表层部中的浓度高于内部的方式使第一添加元素分布,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。

[0340] 经过本实施方式所示的初始加热,可以得到表面平滑的正极活性物质。

[0341] 本实施方式所示的初始加热对复合氧化物进行。因此,初始加热优选采用如下条件:加热温度低于用来得到复合氧化物的加热温度且加热时间比用来得到复合氧化物的加热时间短。在对复合氧化物添加添加元素时,优选在初始加热后进行添加工序。该添加工序可以分成两次以上进行。通过上述工序顺序,可以保持通过初始加热得到的表面的平滑度,所以是优选的。在复合氧化物包含钴作为过渡金属时,该复合氧化物可以被称为包含钴的复合氧化物。

[0342] 另外,正极活性物质100F有时表示为包含锂、过渡金属及氧的复合氧化物(LiM1O_2)。注意,本发明的一个方式的正极活性物质具有以 LiM1O_2 表示的锂复合氧化物的晶体结构即可,其组成并不是严密地限定于 $\text{Li:M1:O}=1:1:2$ 。

[0343] 如此,在本发明的一个方式中,作为合成时使用的过渡金属源使用高纯度的材料,并且在合成时通过杂质的混入少的工序制造正极活性物质。通过这种正极活性物质的制造方法得到的正极活性物质具有低杂质浓度,换言之,是高纯度化的材料。此外,通过这种正极活性物质的制造方法得到的正极活性物质是具有高结晶性的材料。另外,通过本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法得到的正极活性物质可以提高二次电池的容量及/或二次电池的可靠性。

[0344] [正极活性物质的结构]

使用图17至图25说明本发明的一个方式的正极活性物质。

[0345] 图17A是本发明的一个方式的正极活性物质100的顶面示意图。图17B是沿图17A中的A-B的截面示意图。

[0346] <含有元素及分布>

正极活性物质100包含锂、过渡金属、氧及添加元素。作为添加元素,优选使用与正极活性物质100所包含的过渡金属不同的元素。就是说,可以说正极活性物质100是对以 LiM1O_2 表示的复合氧化物添加M1以外的元素的物质。

[0347] 作为正极活性物质100所包含的过渡金属,优选使用有可能与锂一起形成属于空

间群R-3m的层状岩盐型复合氧化物的金属。例如,可以使用锰、钴和镍中的至少一个。就是说,作为正极活性物质100所包含的过渡金属,可以仅使用钴或镍,也可以使用钴及锰或钴及镍的两种,又可以使用钴、锰及镍的三种。就是说,正极活性物质100可以包含如钴酸锂、镍酸锂、钴的一部分被锰取代的钴酸锂、钴的一部分被镍取代的钴酸锂、镍-锰-钴酸锂等包含锂和过渡金属的复合氧化物。当作为过渡金属包含钴及镍时,在高电压的充电状态下晶体结构有时变得更稳定,所以是优选的。

[0348] 作为正极活性物质100所包含的添加元素X,优选使用选自镍、钴、镁、钙、氯、氟、铝、锰、钛、锆、钇、钒、铁、铬、铌、钽、钨、硅、硫、磷、硼和砷中的一个以上。这些添加元素有时使正极活性物质100所具有的晶体结构进一步稳定化。就是说,正极活性物质100可以包含添加有镁及氟的钴酸锂、添加有镁、氟及钛的钴酸锂、添加有镁及氟的镍-钴酸锂、添加有镁及氟的钴-铝酸锂、镍-钴-铝酸锂、添加有镁及氟的镍-钴-铝酸锂、添加有镁及氟的镍-锰-钴酸锂等。另外,在本说明书等中,也可以将添加元素X换称为混合物、原料的一部分等。

[0349] 如图17B所示,正极活性物质100包括表层部100a及内部100b。例如,表层部100a的添加元素的浓度优选高于内部100b。另外,如图17B中以渐变所示,添加元素优选具有从内部向表面变高的浓度梯度。在本说明书等中,表层部100a是指正极活性物质100的从表面至深度10nm左右的区域。因裂纹及/或裂缝而产生的面也可以被称为表面。另外,将正极活性物质100中比表层部100a深的区域称为内部100b。

[0350] 在本发明的一个方式的正极活性物质100中,添加元素浓度高的表层部100a,即粒子的外周部被加强,由此,即使在充电时锂从正极活性物质100脱离,由钴和氧的八面体形成的层状结构也不会崩塌。

[0351] 另外,作为添加元素的浓度梯度,优选存在于正极活性物质100的表层部100a整体,更优选均质地存在。这是因为:即便表层部100a的一部分强度被加强,若存在没有被加强的部分,则应力有可能集中在该部分,所以不是优选的。当应力集中在粒子的一部分时,有可能从该部分产生裂缝等缺陷,由此导致正极活性物质的破坏及充放电容量的下降。

[0352] 镁为二价的,在层状岩盐型晶体结构中,镁与存在于过渡金属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。另外,镁与氧的键合力很强,所以可以抑制镁周围的氧的脱离。若镁具有适当的浓度,则不给伴随充放电的锂的嵌入和脱离带来负面影响,所以是优选的。然而,过剩镁有可能给锂的嵌入和脱离带来负面影响。

[0353] 铝为三价的,有可能存在于层状岩盐型晶体结构中的过渡金属位置。铝可以抑制周围的钴的溶出。另外,铝与氧的键合力很强,所以可以抑制铝周围的氧的脱离。因此,在作为添加元素包含铝时,可以制造即使反复进行充放电晶体结构也不容易崩塌的正极活性物质100。

[0354] 另外,氟是一价的阴离子,在表层部100a中氧的一部分被氟取代时,锂脱离能量减少。这是因为:伴随着锂脱离,钴离子的化合价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中氧的一部分被氟取代时,可以说顺利地发生氟附近的锂离子的脱离及嵌入。由此,在用于二次电池时可以提高充放电特性、倍率特性等,所以是优选的。

[0355] 可知钛氧化物具有超亲水性。因此,通过制造在表层部100a中包含钛氧化物的正

极活性物质100,有可能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可能可以抑制电阻的上升。另外,在本说明书等中,电解液对应于液体状的电解质。

[0356] 一般来说,随着二次电池的充电电压上升,正极的电压也上升。本发明的一个方式的正极活性物质在高电压下也具有稳定的晶体结构。充电状态下的正极活性物质的晶体结构稳定,所以可以抑制由于反复进行充放电而容量降低。

[0357] 另外,二次电池的短路除了引起二次电池的充电工作及/或放电工作中的不良以外还会引起发热及发火。为了实现安全的二次电池,优选在高充电电压下也抑制短路电流。本发明的一个方式的正极活性物质100在高充电电压下也抑制短路电流。因此,可以制造同时实现高容量和安全性的二次电池。

[0358] 使用本发明的一个方式的正极活性物质100的二次电池优选实现高容量、优良的充放电循环特性及安全性。

[0359] 例如,通过利用能量色散X射线光谱法(EDX:Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)可以评价添加元素的浓度梯度。在EDX测量中,有时将边扫描区域内边进行测量且对区域内进行二维评价的方法称为EDX面分析。另外,有时将从EDX的面分析抽出线状区域的数据,对正极活性物质内的原子浓度的分布进行评价的方法称为线分析。

[0360] 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及晶粒间界附近等的添加元素的浓度。另外,通过EDX线分析,可以分析添加元素的浓度峰。

[0361] 在对正极活性物质100进行EDX线分析时,表层部100a的镁的浓度峰优选出现在从正极活性物质100的表面向中心直到深度3nm的范围内,更优选出现在到深度1nm的范围内,进一步优选出现在到深度0.5nm的范围内。

[0362] 另外,正极活性物质100的氟分布优选与镁分布重叠。因此,在进行EDX线分析时,表层部100a的氟的浓度峰优选出现在从正极活性物质100的表面向中心直到深度3nm的范围内,更优选出现在到深度1nm的范围内,进一步优选出现在到深度0.5nm的范围内。

[0363] 注意,也可以所有添加元素不具有相同浓度分布。例如,正极活性物质100优选在作为添加元素包含铝时具有与镁及氟略微不同的分布。例如,在进行EDX线分析时,优选在表层部100a中的镁的浓度峰比铝的浓度峰靠近表面。例如,铝的浓度峰优选出现在从正极活性物质100的表面向中心直到深度0.5nm以上且20nm以下的范围内,更优选出现在到深度1nm以上且5nm以下的范围内。

[0364] 当对正极活性物质100进行线分析或面分析时,晶粒间界附近的添加元素I与过渡金属的比(I/M)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。例如,在添加元素为镁且过渡金属为钴时,镁与钴的原子数比(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。

[0365] 如上所述,在正极活性物质100包含过多添加元素时,有可能对锂的嵌入和脱离带来负面影响。另外,在制造二次电池时,有可能导致电阻的上升、容量的下降等。另一方面,在添加元素不足够时,添加元素不分布在表层部100a整体,有可能得不到充分的保持晶体结构的效果。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。

[0366] 因此,例如正极活性物质100也可以具有过剩添加元素偏在的区域。由于存在有这些区域,可以从其他区域去除过剩添加元素且在正极活性物质100的内部及表面附近的大部分中设定适合的添加元素浓度。通过使正极活性物质100的内部及表面附近的大部分中的添加元素浓度合适,可以抑制制造二次电池时的电阻上升、容量下降等。二次电池的电阻上升的抑制是对高倍率的充放电来说是极为优选的特性。

[0367] 另外,在具有过剩添加元素偏在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。

[0368] 另外,在本说明书等中,偏在是指某个元素的浓度在区域A和区域B之间不同的状态。此外,也可以说是偏析、析出、不均匀、偏差、浓度高或浓度低等。

[0369] <晶体结构>

钴酸锂(LiCoO_2)等具有层状岩盐型晶体结构的材料的放电容量高,已被认为是优异的二次电池的正极活性物质。作为具有层状岩盐型晶体结构的材料,例如可以举出以 $\text{LiM}_{10}\text{O}_2$ 表示的复合氧化物。

[0370] 过渡金属化合物的姜-泰勒效应的大小被认为是根据过渡金属的d轨道的电子个数而改变的。

[0371] 含有镍的复合氧化物有时因姜-泰勒效应而容易发生畸变。由此,在 LiNiO_2 以高电压充放电的情况下,有发生起因于畸变的晶体结构崩塌的忧虑。被认为 LiCoO_2 的姜-泰勒效应的影响小,有时高电压下的耐充放电性更优异,所以是优选的。

[0372] 参照图18至图21说明正极活性物质。在图18至图21中,说明使用钴作为正极活性物质含有的过渡金属的情况。

[0373] 《 Li_xCoO_2 中的x为1的情况》

优选的是,本发明的一个方式的正极活性物质100在处于放电状态,即在 Li_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优良。因此,尤其是占正极活性物质100的体积的大部分的内部100b优选具有层状岩盐型晶体结构。

[0374] 在图18中,对层状岩盐型晶体结构附上空间群R-3m及03。03是来源于如下状态的名称: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。另外,该晶体结构有时被称为03型晶体结构。注意, CoO_2 层是指钴和六个配位氧形成的八面体结构在平面方向上维持棱线共享的状态的结构。 CoO_2 层有时被称为由钴和氧的八面体构成的层。

[0375] 《 Li_xCoO_2 中的x较小的状态》

本发明的一个方式的正极活性物质100与现有的正极活性物质不同之处在于: Li_xCoO_2 中的x较小的状态下的晶体结构。注意,在此x较小是指 $0.1 < x \leq 0.24$ 的情况。图18示出 $x=0.2$ 的晶体结构。

[0376] 对现有的正极活性物质和本发明的一个方式的正极活性物质100进行比较来说明伴随着 Li_xCoO_2 中的x的变化的晶体结构的变化。

[0377] <现有的正极活性物质>

图20示出现有的正极活性物质的晶体结构的变化。图20所示的现有的正极活性物质是没添加有卤素及镁的添加元素的钴酸锂(LiCoO_2 、 LiCo)。作为图20所示的钴酸锂,如非专利文献1及非专利文献3等所述,晶体结构发生变化。

[0378] 在图20中,附上 $R-3m$ 03示出 Li_xCoO_2 中的 $x=1$ 的钴酸锂所具有的晶体结构。 $x=1$ 对应于二次电池的放电状态。接着,附上 $P2/m$ 单斜晶01示出 $x=0.5$ 的钴酸锂所具有的晶体结构。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。由此有时该晶体结构被称为01型或单斜晶01型。

[0379] 另外,附上 $P-3m1$ 三方晶01示出 Li_xCoO_2 中的 $x=0$ 时的钴酸锂所具有的晶体结构。现有的钴酸锂在 $x=0$ 时具有三方晶系的属于空间群 $P-3m1$ 的晶体结构。在该结构中,晶胞包括一个 CoO_2 层。由此有时该晶体结构被称为01型或三方晶01型。另外,有时将三方晶变换为复合六方晶格而将该晶体结构称为六方晶01型。

[0380] 另外,附上 $R-3m$ H1-3示出 Li_xCoO_2 中的 $x=0.12$ 左右时的钴酸锂所具有的晶体结构。现有的钴酸锂在 $x=0.12$ 左右时具有属于空间群 $R-3m$ 的晶体结构。也可以说该结构是如三方晶01型那样的 CoO_2 结构与如属于 $R-3m$ 03那样的 LiCoO_2 结构交替地层叠的结构。因此,该晶体结构有时被称为H1-3型晶体结构。注意,实际上的锂的嵌入脱离会发生不均匀,所以在实验上从 $x=0.25$ 左右起观察到H1-3型晶体结构。另外,实际上,H1-3型晶体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20等本说明书中,为了容易与其他晶体结构进行比较,H1-3型晶体结构的 c 轴为晶胞的 $1/2$ 。

[0381] 作为H1-3型晶体结构的一个例子,如非专利文献2所记载那样,晶胞中的钴和氧的坐标可以由 $\text{Co}(0,0,0.42150 \pm 0.00016)$ 、 $01(0,0,0.27671 \pm 0.00045)$ 、 $02(0,0,0.11535 \pm 0.00045)$ 表示。 01 和 02 都是氧原子。例如根据XRD的里特沃尔德解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。

[0382] 当反复进行 Li_xCoO_2 中的 x 为0.24以下的充电和放电时,现有的钴酸锂的晶体结构在H1-3型晶体结构和放电状态下的属于 $R-3m$ 03的结构之间反复变化(即,非平衡相变)。

[0383] 但是,上述两种晶体结构的 CoO_2 层的偏离较大。如图20中以虚线及箭头所示,在H1-3型晶体结构中, CoO_2 层大幅度地偏离于 $R-3m$ 03。这样动态的结构变化会对晶体结构稳定性带来不良影响。

[0384] 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型晶体结构和放电状态下的 $R-3m$ 03型晶体结构的体积差超过3.5%,典型地是3.9%以上。

[0385] 除了上述以外,H1-3型晶体结构所具有的如属于三方晶01型那样的 CoO_2 层间没有锂且 CoO_2 层连续的结构不稳定的可能性较高。

[0386] 因此,在反复进行 x 成为0.24以下的充放电时现有的钴酸锂的晶体结构崩塌。晶体结构的崩塌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,且锂的嵌入脱离变得困难的缘故。

[0387] <本发明的一个方式的正极活性物质>

在图18所示的本发明的一个方式的正极活性物质100中, Li_xCoO_2 中的 x 为1的放电

状态和 x 为0.24以下,例如 $x=0.2$ 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0.2的状态之间的 CoO_2 层的偏离。另外,可以减少按每个钴原子进行比较时的体积变化。因此,本发明的一个方式的正极活性物质100即使反复进行 x 成为0.24以下的充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。

[0388] 另外,本发明的一个方式的正极活性物质100在 Li_xCoO_2 中的 x 为0.24以下的状态下可具有比现有的正极活性物质更稳定的晶体结构。因此,本发明的一个方式的正极活性物质100在保持 Li_xCoO_2 中的 x 为0.24以下的状态的情况下不容易发生短路,并且二次电池的安全性进一步提高,所以是优选的。

[0389] 图18示出 Li_xCoO_2 中的 x 为1以及0.2左右时的钴酸锂的晶体结构。本发明的一个方式的正极活性物质是包含钴酸锂、作为过渡金属的钴及氧的复合氧化物。优选的是,除了上述以外作为添加元素还包含镁。此外,优选作为添加元素包含氟、氯等卤素。

[0390] 本发明的一个方式的钴酸锂在 $x=1$ 时具有与现有的钴酸锂同样的 $R-3m\ 03$ 的晶体结构。并且,本发明的一个方式的钴酸锂在现有的钴酸锂具有 $H1-3$ 型晶体结构的 x 为0.24以下,例如为0.2左右时具有与现有的钴酸锂不同的晶体结构。

[0391] $x=0.2$ 左右时的本发明的一个方式的钴酸锂具有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 03 相同。因此,将该晶体结构称为 $03'$ 型结构。另外,在图18中,对 $x=0.2$ 左右时的晶体结构附上 $R-3m\ 03'$ 。

[0392] $03'$ 型晶体结构的晶胞中的钴及氧的坐标可以以 $\text{Co}(0,0,0.5)$ 、 $\text{O}(0,0,x)$ 且在 $0.20 \leq x \leq 0.25$ 的范围内表示。

[0393] 如图18中以虚线表示,放电状态下的 $R-3m\ 03$ 型晶体结构、 $03'$ 型晶体结构之间的 CoO_2 层几乎没有偏离。

[0394] 另外,放电状态下的 $R-3m\ 03$ 型晶体结构、 $03'$ 型晶体结构的按相同数量下的钴原子的体积之差很小,为2.5%以下,更详细地为2.2%以下,典型的是1.8%。

[0395] 如此,在正极活性物质100中,在 Li_xCoO_2 中的 x 较小时,即较多锂被脱离时的晶体结构的变化与现有的正极活性物质相比得到抑制。另外,按相同数量下的钴原子进行比较时的体积的变化也得到抑制。因此,正极活性物质100的晶体结构即使反复进行 x 成为0.24以下的充电和放电也不容易崩塌。因此,正极活性物质100的充放电循环中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高。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。

[0396] 另外,确认到正极活性物质100在 Li_xCoO_2 中的 x 为0.15以上且0.24以下时有时具有 $03'$ 型晶体结构,并且可认为在 x 超过0.24且为0.27以下的情况下也具有 $03'$ 型晶体结构。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,所以有时无无论上述的 x 的范围如何都具有 $03'$ 型晶体结构。

[0397] 另外,正极活性物质100在 Li_xCoO_2 中的 x 超过0.1且为0.24以下时,正极活性物质100的内部也可以不都是 $03'$ 型晶体结构。既可以包括其他晶体结构,又可以一部分为非晶。

[0398] 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℃的环境下进行充电时,在现有的正极活性物质中呈现H1-3型晶体结构。因此,可以说以锂金属的电位为基准高充电电压是4.6V以上的充电电压。另外,在本说明书等中,在没有特别的说明的情况下,充电电压以锂金属的电位为基准表示。

[0399] 在以高充电电压对正极活性物质100进行充电时,可以保持具有R-3m 03的对称性的晶体结构,所以可以说是优选的。作为高充电电压,例如可以举出在25℃下为4.6V以上的电压。另外,作为更高充电电压,例如可以举出在25℃下为4.65V以上且4.7V以下的电压。

[0400] 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型晶体。另外,如上所述,晶体结构受到充放电循环次数、充放电电流、电解质等的影响,所以在充电电压更低的情况下,例如即使在以25℃且充电电压为4.5V以上且低于4.6V的条件下,本发明的一个方式的正极活性物质100有时也可具有03'型晶体结构。

[0401] 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在从上述电压减去石墨的电位而得的电压的情况下具有同样的晶体结构。

[0402] 另外,在图18的03'中,锂以相等的概率存在于所有锂位置,但是本发明不局限于此。既可以集中地存在于一部分的锂位置,也可以具有像图20所示的单斜晶01 ($\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$) 那样的对称性。锂的分布例如可以通过中子衍射分析。

[0403] 另外,虽然03'型晶体结构在 CoO_2 层间无规律地含有锂,但是也可以具有与 CdCl_2 型晶体结构类似的晶体结构。该与 CdCl_2 型类似的晶体结构近似于使镍酸锂充电至成为 $\text{Li}_{0.06}\text{NiO}_2$ 的晶体结构,但是纯钴酸锂或含有大量钴的层状岩盐型的正极活性物质通常不具有 CdCl_2 型晶体结构。

[0404] 在 CoO_2 层间,即锂位置无规律地少量存在的镁等添加元素具有在以高电压充电时抑制 CoO_2 层的偏离的效果。由此当在 CoO_2 层间存在镁时容易成为03'型晶体结构。因此,镁分布于本发明的一个方式的正极活性物质100的至少表层部中,优选还分布于正极活性物质100整体。此外,为了使镁分布在正极活性物质100整体,优选在本发明的一个方式的正极活性物质100的制造工序中进行加热处理。

[0405] 但是,在加热处理的温度过高时,发生阳离子混排(cation mixing)而镁等添加元素进入钴位置的可能性增高。存在于钴位置的镁不具有在高电压充电时保持R-3m的结构的效果。再者,在加热处理温度过高时,还有产生钴被还原而成为二价、锂蒸发等不利影响的担忧。

[0406] 于是,优选的是,在进行用来使镁分布在正极活性物质100整体的加热处理之前,对钴酸锂添加氟化合物等卤素化合物。通过添加卤素化合物,使钴酸锂的熔点下降。通过使熔点下降,可以在不容易发生阳离子混排的温度下容易地使镁分布到正极活性物质100。在还存在着氟化合物时可以期待提高对因电解液分解而产生的氢氟酸的抗腐蚀性。

[0407] 注意,镁浓度高于所希望的值时,有时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。本发明的一个方式的正极活性物质含有的镁的原子数优选为钴等的过渡金属的原子数的0.001倍以上且0.1倍以下,更优选大于0.01倍且小于0.04倍,进一步优选为0.02倍左右。这里所示的镁的浓度例如既可为使用ICP-MS等对正

极活性物质100的粒子整体进行了元素分析而得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。

[0408] 例如,优选对钴酸锂添加作为钴以外的金属(以下称为金属Z)的选自镍、铝、锰、钛、钒和铬中的一种以上的金属,特别优选添加镍和铝中的一种以上。锰、钛、钒及铬有时稳定而易于成为四价,有时非常有助于结构稳定化。通过添加金属Z,有时在以高电压进行充电的状态下晶体结构更稳定。在此,优选将金属Z以不大改变钴酸锂的结晶性的浓度添加到本发明的一个方式的正极活性物质。例如,该金属Z的添加量优选为不引起上述姜-泰勒效应等的程度。

[0409] 镍、锰等过渡金属及铝优选存在于钴位置,但是其一部分也可以存在于锂位置。此外,镁优选存在于锂位置。氧的一部分也可以被氟取代。

[0410] 本发明的一个方式的正极活性物质的镁浓度的增高有时使得正极活性物质的容量降低。这主要可能是因为例如镁进入锂位置使得有助于充放电的锂量减少的缘故。此外,过剩的镁有时产生无助于充放电的镁化合物。本发明的一个方式的正极活性物质除了镁以外还含有镍作为金属Z,由此有时可以提高单位重量及单位体积的容量。此外,本发明的一个方式的正极活性物质除了镁以外还含有铝作为金属Z,由此有时可以提高单位重量及单位体积的容量。此外,本发明的一个方式的正极活性物质除了镁以外还含有镍及铝,由此有时可以提高单位重量及单位体积的容量。

[0411] 以下,检讨本发明的一个方式的正极活性物质含有的镁、金属Z等的元素的浓度。

[0412] 当本发明的一个方式的正极活性物质除了元素X以外还含有镁时,其高电压的充电状态下的稳定性极高。在元素X为磷的情况下,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,再者,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。这里所示的磷及镁的浓度例如既可为使用ICP-MS等对正极活性物质的粒子整体进行了元素分析而得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。

[0413] 本发明的一个方式的正极活性物质含有的镍的原子数优选为钴的原子数的10%以下,更优选为原子数的7.5%以下,进一步优选为0.05%以上且4%以下,尤其优选为0.1%以上且2%以下。这里所示的镍的浓度例如既可为使用ICP-MS等对正极活性物质的粒子整体进行了元素分析而得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。

[0414] 当长时间保持高电压充电状态时,正极活性物质中的过渡金属溶出到电解液中,晶体结构可能会崩塌。但是,通过上述比率含有镍,有时可以抑制正极活性物质100中的过渡金属溶出。

[0415] 本发明的一个方式的正极活性物质含有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。这里所示的铝的浓度例如既可为使用ICP-MS等对正极活性物质的粒子整体进行了元素分析而得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。

[0416] 本发明的一个方式的正极活性物质优选含有元素X,并优选使用磷作为元素X。此外,本发明的一个方式的正极活性物质更优选含有包含磷及氧的复合氧化物。

[0417] 本发明的一个方式的正极活性物质含有包含元素X的复合氧化物,由此有时在保持高电压充电状态的情况下也不易发生短路。

[0418] 在本发明的一个方式的正极活性物质含有磷作为元素X的情况下,有可能因电解液的分解而产生的氟化氢和磷起反应,使得电解液中的氟化氢的浓度下降。

[0419] 在电解液含有 LiPF_6 作为锂盐的情况下,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PVDF和碱起反应而产生氟化氢。通过降低电解液中的氟化氢浓度,有时可以抑制集流体的腐蚀及/或覆膜的剥离。此外,有时还可以抑制由PVDF的凝胶化及/或不溶解性导致的粘合性的降低。

[0420] 在正极活性物质含有裂缝的情况下,有时其内部存在着磷,更具体而言,例如存在着包含磷及氧的复合氧化物,使得裂缝的进展得到抑制。

[0421] 注意,从在图18中由箭头表示的氧原子明显看出,03型晶体结构与03'型晶体结构的氧原子的对称性稍微不同。具体而言,03型晶体结构中的氧原子沿着由虚线排列,03'型晶体结构中的氧原子严密地说不排列。这是因为:在03'型晶体结构中,随着锂的减少而四价的钴增加,姜-泰勒歪斜变大, CoO_6 的八面体结构发生歪斜。此外,还受到随着锂的减少而 CoO_2 层的各氧的排斥变强的影响。

[0422] 《表层部100a》

镁优选在本发明的一个方式的正极活性物质100的粒子整体上分布,但是除此之外,表层部100a的镁浓度优选高于粒子整体的平均。例如,通过XPS等测量的表层部100a的镁浓度优选高于通过ICP-MS等测量的粒子整体的镁的平均浓度。

[0423] 此外,在本发明的一个方式的正极活性物质100包含钴以外的元素,例如,选自镍、铝、锰、铁和铬中的一种以上的金属的情况下,该金属的粒子表面附近的浓度优选高于粒子整体的平均。例如,通过XPS等测量的表层部100a中的钴以外的元素的浓度优选高于通过ICP-MS等测量的粒子整体的该元素的平均浓度。

[0424] 正极活性物质的表层部都是晶体缺陷而且由于充电时表面的锂被抽出所以表层部的锂浓度趋于比内部的锂浓度低。因此,正极活性物质的表层部趋于不稳定而晶体结构容易崩塌。在表层部100a的镁浓度高时,可以更有效地抑制晶体结构的变化。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。

[0425] 此外,优选的是,本发明的一个方式的正极活性物质100的表层部100a中的氟等卤素的浓度也高于正极活性物质100整体的平均。通过在与电解液接触的区域表层部100a中存在有卤素,可以有效地提高对氢氟酸的抗腐蚀性。

[0426] 如此,优选的是:本发明的一个方式的正极活性物质100的表层部100a优选具有与内部100b不同的组成,即镁及氟等添加元素的浓度比内部100b高。作为该组成优选采用在常温下稳定的晶体结构。由此,表层部100a也可以具有与内部100b不同的晶体结构。例如,本发明的一个方式的正极活性物质100的表层部100a的至少一部分也可以具有岩盐型晶体结构。注意,在表层部100a具有与内部100b不同的晶体结构时,表层部100a和内部100b的晶体取向优选大致对齐。

[0427] 层状岩盐型晶体及岩盐型晶体的阴离子分别形成立方密排结构(面心立方晶格结构)。可以推测03'型晶体中的阴离子也形成立方密排结构。当这些晶体接触时,存在阴离子所构成的立方密排结构的取向对齐的晶面。注意,层状岩盐型晶体及03'型晶体的空间群为

R-3m,即与岩盐型晶体的空间群Fm-3m(一般的岩盐型晶体的空间群)及Fd-3m(具有最简单的对称性的岩盐型晶体的空间群)不同,因此层状岩盐型晶体及O3'型晶体与岩盐型晶体的满足上述条件的结晶面的密勒指数不同。在本说明书中,有时在层状岩盐型晶体、O3'型晶体及岩盐型晶体中,阴离子所构成的立方密排结构的取向对齐是指晶体取向大致对齐。

[0428] 可以根据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,判断两个区域的晶体取向大致对齐。另外,可以将X射线衍射(XRD)、电子衍射、中子衍射等用作判断依据。当晶体取向大致对齐时,在TEM图像等中可以观察到阳离子和阴离子以直线状交替排列的列的方向上的差异为5度以下,更优选为2.5度以下。注意,在TEM图像等中,有时不能明确地观察到氧、氟等轻元素,在此情况下,可以根据金属元素的排列判断取向的对齐。

[0429] 但是,在表层部100a只有MgO或者只有MgO与CoO(II)固溶的结构时,很难发生锂的嵌入脱离。由此表层部100a需要至少包含钴,在放电时还包含锂以具有锂的嵌入脱离的路径。另外,钴的浓度优选高于镁的浓度。

[0430] 此外,元素X优选位于本发明的一个方式的正极活性物质100的表层部100a。例如,本发明的一个方式的正极活性物质100也可以被含有元素X的覆膜(阻挡层)覆盖。

[0431] 《晶界》

本发明的一个方式的正极活性物质100所包含的添加元素X可以无规律且少量地存在于内部,但是更优选的是,其一部分在晶界偏析。

[0432] 换言之,本发明的一个方式的正极活性物质100的晶界及其附近的添加元素X的浓度优选高于内部的其他区域。

[0433] 与粒子表面同样,晶界也是面缺陷。由此,容易不稳定而晶体结构容易开始变化。因此,晶界及其附近的添加元素X浓度越高,可以越高效地抑制晶体结构的变化。

[0434] 此外,在晶界及其附近的添加元素X的浓度高时,即使在沿着本发明的一个方式的正极活性物质100的晶界产生裂缝的情况下,也在因裂缝产生的表面附近添加元素X的浓度变高。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。

[0435] 注意,在本说明书等中,晶粒间界的附近是指从晶界至10nm左右的范围的区域。

[0436] 《粒径》

在本发明的一个方式的正极活性物质100的粒径过大时有如下问题:锂的扩散变难;或者在集流体上涂敷时,活性物质层的表面过粗等。另一方面,在正极活性物质的粒径过小时有如下问题:在集流体上涂敷时不容易担载活性物质层;与电解液的反应过度等。因此,优选平均粒径(D50:中位直径)为1 μ m以上且100 μ m以下,更优选为2 μ m以上且40 μ m以下,进一步优选为5 μ m以上且30 μ m以下。

[0437] <分析方法>

为了判断某一正极活性物质是否是在被高电压充电时示出O3'型晶体结构的本发明的一个方式的正极活性物质100,可以将被高电压充电的正极通过使用XRD、电子衍射、中子衍射、电子自旋共振法(ESR)、核磁共振法(NMR)等解析进行判断。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解析;可以比较结晶性的高度与晶体的取向性;可以对晶格的周期性畸变及微晶

(crystallite) 尺寸进行解析;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。

[0438] 如上所述,本发明的一个方式的正极活性物质100具有如下特征:高电压充电状态与放电状态之间的晶体结构变化少。高电压充电时与放电时之间的变化大的晶体结构占50wt%以上的材料因为不能承受高电压充放电,所以不是优选的。注意,有时只通过添加添加元素不能实现想要的晶体结构。例如,作为包含镁及氟的钴酸锂的正极活性物质,在以高电压进行充电的状态下,有时03'型晶体结构占60wt%以上,有时H1-3型晶体结构占50wt%以上。此外,在使用规定的电压时03'型晶体结构几乎占100wt%,并且在进一步增高该规定的电压时有时产生H1-3型晶体结构。由此,在判断是否是本发明的一个方式的正极活性物质100时,需要进行XRD等的对晶体结构的解析。

[0439] 但是,有时高电压充电状态或放电状态的正极活性物质遇空气晶体结构发生变化。例如,有时从03'型晶体结构变为H1-3型晶体结构。因此,所有样品优选都在氩气氛等惰性气氛下处理。

[0440] 《充电方法》

作为用来判断某复合氧化物是否是本发明的一个方式的正极活性物质100的高电压充电,例如可以制造作为对电极使用锂的硬币电池(CR2032型,直径为20mm,高度为3.2mm)并对其进行充电。

[0441] 更具体而言,作为正极可以使用将正极活性物质及导电剂混合而成的浆料涂敷在铝箔的正极集流体而成的正极。

[0442] 作为对电极可以使用锂金属。注意,在作为对电极使用锂金属以外的材料时,二次电池的电位与正极的电位不同。在没有特别说明时,本说明书等中的电压及电位是正极的电位。

[0443] 作为电解液所包含的电解质,使用1mol/L的六氟磷酸锂(LiPF_6)。作为电解液,可以使用将体积比为EC:DEC=3:7的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)以及2wt%的碳酸亚乙烯酯(VC)混合而成的电解液。

[0444] 作为隔离体可以使用厚度为25 μm 的聚丙烯。

[0445] 正极罐及负极罐可以由不锈钢(SUS)形成。

[0446] 对在上述条件下制造的硬币电池以4.6V且0.5C进行恒流充电,然后直到电流值成为0.01C为止继续恒压充电。注意,这里将1C设定为200mA/g。将温度设定为25 $^{\circ}\text{C}$ 。通过如上所述那样充电之后在氩气氛的手套箱内将硬币电池拆开而取出正极,由此可以得到被高电压充电的正极活性物质。在之后进行各种分析时,为了抑制与外部成分起反应,优选在氩气氛下进行密封。例如,XRD可以在封入在氩气氛的密封容器的条件下进行。

[0447] 《XRD》

图19及图21示出从03'型晶体结构及H1-3型晶体结构的模型算出的通过CuK α 1射线得到的理想的粉体XRD图案。另外,为了进行比较,还示出从 Li_xCoO_2 中的 $x=1$ 的 LiCoO_2 03及H1-3型以及 $x=0$ 的三方晶01的晶体结构算出的理想的XRD图案。 LiCoO_2 03及 CoO_2 01的图案通过从ICSD(Inorganic Crystal Structure Database:无机晶体结构数据库)(参照非专利文献5)获得的晶体结构信息使用Materials Studio(BIOVIA)的模块之一的Reflex Powder Diffraction而算出。 2θ 的范围设定为15 $^{\circ}$ 至75 $^{\circ}$,Step size=0.01,波长 $\lambda_1=$

$1.540562 \times 10^{-10} \text{m}$, $\lambda 2$ 没有设定, Monochromator设定为single. H1-3型晶体结构的图案参照非专利文献3所记载的晶体结构信息同样地制成。03'型晶体结构的图案通过如下方法制出:从本发明的一个方式的正极活性物质的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解析软件)进行拟合,与其他结构同样地制出XRD图案。

[0448] 如图19所示,在03'型晶体结构中,衍射峰在 $2\theta = 19.30 \pm 0.20^\circ$ (19.10° 以上且 19.50° 以下)处以及 $2\theta = 45.55 \pm 0.10^\circ$ (45.45° 以上且 45.65° 以下)处出现。更详细地说,在 $2\theta = 19.30 \pm 0.10^\circ$ (19.20° 以上且 19.40° 以下)处以及 $2\theta = 45.55 \pm 0.05^\circ$ (45.50° 以上且 45.60° 以下)处出现尖锐的衍射峰。但是,如图21所示,H1-3型晶体结构及 CoO_2 01在上述位置不出现峰。由此,可以说在被高电压充电的状态下在 $2\theta = 19.30 \pm 0.20^\circ$ 处以及 $2\theta = 45.55 \pm 0.10^\circ$ 处出现峰是本发明的一个方式的正极活性物质100的特征。

[0449] 这可以说 $x=1$ 时和 $x \leq 0.24$ 时的XRD的衍射峰出现的位置很近。更具体而言,可以说两者的主要衍射峰中的两个以上、优选为三个以上的出现位置之差为 $2\theta = 0.7$ 以下、更优选为 $2\theta = 0.5$ 以下。

[0450] 另外,本发明的一个方式的正极活性物质100在 Li_xCoO_2 中的 x 较小时具有03'型晶体结构,但是正极活性物质100也可以不都是03'型晶体结构。既可以包括其他晶体结构,又可以一部分为非晶。注意,在对XRD图案进行里特沃尔德解析时,03'型晶体结构优选占50wt%以上,更优选占60wt%以上,进一步优选占66wt%以上。在03'型晶体结构占50wt%以上,更优选占60wt%以上,进一步优选占66wt%以上时,可以实现循环特性充分优良的正极活性物质。

[0451] 此外,即使从循环测量的开始经过100个循环以上的充放电,进行里特沃尔德解析时03'型晶体结构也优选占35wt%以上,更优选占40wt%以上,进一步优选占43wt%以上。

[0452] 此外,正极活性物质所具有的03'型晶体结构的微晶尺寸只减小到放电状态的 LiCoO_2 03的1/10左右。由此,即使在与充放电之前的正极相同的XRD测量的条件下也可以在 Li_xCoO_2 中的 x 较小时确认到明显的03'型晶体结构的峰。另一方面,即使单纯的 LiCoO_2 中的一部分可具有与03'型晶体结构相似的结构,微晶尺寸也会变小,其峰也会变宽且小。微晶尺寸可以从XRD峰的半宽求出。

[0453] 如上所述,本发明的一个方式的正极活性物质优选不容易受到姜-泰勒效应的影响。本发明的一个方式的正极活性物质优选具有层状岩盐型晶体结构,并主要含有钴作为过渡金属。此外,本发明的一个方式的正极活性物质也可以在姜-泰勒效应的影响小的范围内除钴以外还含有上述金属Z。

[0454] 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晶格常数的范围。

[0455] 图22示出在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镍时利用XRD估算a轴及c轴的晶格常数的结果。正极活性物质经后述步骤S11至步骤S34而制成,并且在步骤S21至少使用镍源。图22A、图22B分别示出a轴、c轴的结果。另外,图22A、图22B示出相对于经步骤S11至步骤S34而得到的正极活性物质的粉体的结果。就是说,示出相对于组装于正极之前的正极活性物质的结果。横轴的镍浓度(%)表示以钴和镍的原子数的总和为100%时的镍浓度比(比率)。镍的浓度比(比率)可以使用钴源及镍源求出。

[0456] 图23示出在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

钴及镁时利用XRD图案估算a轴及c轴的晶格常数的结果。正极活性物质经后述步骤S11至步骤S34而制成,并且在步骤S21至少使用镁源。图23A、图23B分别示出a轴、c轴的结果。另外,图23A、图23B示出相对于经步骤S11至步骤S34而得到的正极活性物质的粉体的结果。就是说,示出相对于组装于正极之前的正极活性物质的结果。横轴的镁浓度(%)表示以钴和镁的原子数的总和为100%时的镁浓度比(比率)。镁的浓度比(比率)可以使用钴源及镁源求出。

[0457] 图22C示出其晶格常数的结果示出于图22A和图22B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23C示出其晶格常数的结果示出于图23A和图23B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)。

[0458] 由图22C可知,在横轴的镍浓度为5%和7.5%之间,a轴/c轴显著地变化,a轴的畸变变大。该畸变可能是姜-泰勒畸变。镍浓度低于7.5%时,可以得到姜-泰勒畸变小优异的的正极活性物质。

[0459] 接着,由图23A可知,锰浓度为5%以上时,晶格常数的变化举动改变,不根据Vegard定律。因此,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。

[0460] 此外,上述镍浓度及锰浓度的范围不一定应用于粒子表层部100a。也就是说,粒子表层部100a的镍浓度及锰浓度有时也可以高于上述浓度。

[0461] 总之,当考察晶格常数的优选范围时,可知:在本发明的一个方式的正极活性物质中,能够利用XRD图案推测的没有充放电的状态或放电状态下的正极活性物质的粒子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 $2.814 \times 10^{-10}\text{m}$ 且小于 $2.817 \times 10^{-10}\text{m}$,并且c轴的晶格常数优选大于 $14.05 \times 10^{-10}\text{m}$ 且小于 $14.07 \times 10^{-10}\text{m}$ 。没有充放电的状态例如也可以是指二次电池的正极制成之前的粉体的状态。

[0462] 或者,没有充放电的状态或放电状态下的正极活性物质的粒子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。

[0463] 或者,在没有充放电的状态或放电状态下的正极活性物质的粒子所具有的层状岩盐型晶体结构中,当进行XRD分析时,有时在 2θ 为 18.50° 以上且 19.30° 以下处观察到第一峰,并在 2θ 为 38.00° 以上且 38.80° 以下处观察到第二峰。

[0464] 在粉体XRD图案中出现的峰反映了正极活性物质100的内部100b的晶体结构,该内部100b占正极活性物质100的体积的大部分。表层部100a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。

[0465] 《XPS》

X射线光电子能谱(XPS)可以对从表面到深度为2nm以上且8nm以下(通常5nm左右)的区域进行分析,所以可以定量地分析表层部100a的约一半区域中的各元素的浓度。此外,通过进行窄扫描分析,可以分析元素的键合状态。XPS的定量精度在很多情况下是 ± 1 原子%左右,虽然根据元素,但是检测下限为1原子%左右。

[0466] 在对本发明的一个方式的正极活性物质100进行XPS分析时,添加元素的原子数优选为过渡金属的原子数的1.6倍以上且6.0倍以下,更优选为1.8倍以上且小于4.0倍。在添加元素为镁且过渡金属为钴时,镁的原子数优选为钴的原子数的1.6倍以上且6.0倍以下,更优选为1.8倍以上且小于4.0倍。此外,氟等卤素的原子数优选为过渡金属的原子数的0.2

倍以上且6.0倍以下,更优选为1.2倍以上且4.0倍以下。

[0467] 当进行XPS分析时,例如作为X射线源可以使用单色化铝。此外,例如,提取角可以为45°。

[0468] 此外,在对本发明的一个方式的正极活性物质100进行XPS分析时,示出氟与其他元素的键能的峰优选为682eV以上且小于685eV,更优选为684.3eV左右。该值与氟化锂的键能的685eV以及氟化镁的键能的686eV都不同。换言之,在本发明的一个方式的正极活性物质100包含氟时,优选为氟化锂及氟化镁以外的键合。

[0469] 此外,在对本发明的一个方式的正极活性物质100进行XPS分析时,示出镁与其他元素的键能的峰优选为1302eV以上且小于1304eV,更优选为1303eV左右。该值与氟化镁的键能的1305eV不同,接近于氧化镁的键能的值。换言之,在本发明的一个方式的正极活性物质100包含镁时,优选为氟化镁以外的键合。

[0470] 作为表层部100a中的存在量优选多的添加元素如镁及铝等,通过XPS等测量的浓度优选高于通过ICP-MS(电感耦合等离子体质谱法)或GD-MS(辉光放电质谱法)等测量的浓度。

[0471] 在通过加工其截面露出而对截面使用TEM-EDX进行分析时,镁或铝的表层部100a的浓度优选高于内部100b的浓度。加工例如可以利用FIB(Focused Ion Beam:聚焦离子束)进行。

[0472] 优选的是,在进行XPS(X射线光电子能谱)的分析时镁的原子数为钴的原子数的0.4倍以上且1.5倍以下。此外,在进行ICP-MS的分析时镁的原子数的比Mg/Co优选为0.001以上且0.06以下。

[0473] 另一方面,过渡金属所包含的镍优选分布在正极活性物质100整体,而不偏在于表层部100a中。但是,在存在上述过剩添加元素偏在的区域的情况下,不局限于此。

[0474] 《充电曲线及dQ/dV曲线》

可认为:在通过容量(Q)与电压(V)的微分(dQ/dV)得到的dQ/dV曲线的峰附近出现非平衡相变,而使晶体结构大幅改变。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。

[0475] 图24示出使用本发明的一个方式的正极活性物质的二次电池及使用比较例子的正极活性物质的二次电池的充电曲线。

[0476] 图24的本发明的正极活性物质1是通过图14A及图14B所示的制造方法制造的。具体而言,是作为步骤S14的LiM10₂使用钴酸锂(日本化学工业公司制造的C-10N)且混合LiF及MgF₂进行加热而成的。使用该正极活性物质与进行XRD测量时同样地制造半电池进行充电。

[0477] 图24的本发明的正极活性物质2是通过图14A及图14C所示的制造方法制造的。具体而言,是作为步骤S14的LiM10₂使用钴酸锂(日本化学工业公司制造的C-10N)且混合LiF、MgF₂、Ni(OH)₂及Al(OH)₃进行加热而成的。使用该正极活性物质与进行XRD测量时同样地制造半电池进行充电。

[0478] 图24的比较例子的正极活性物质是通过在钴酸锂(日本化学工业公司制造的C-5H)的表面上通过溶胶-凝胶法形成含有铝的层之后以500℃进行2小时的加热而成的。使用该正极活性物质与进行XRD测量时同样地制造半电池进行充电。

[0479] 图24示出以25℃且10mA/g对上述半电池进行充电到4.9V时的充电曲线。在正极活性物质1及比较例子中 $n=2$,在正极活性物质2中 $n=1$ 。

[0480] 图25A至图25C示出从图24的数据求出的表示相对于充电容量的电压的变化量的 dQ/dV 曲线。图25A、图25B、图25C分别示出使用本发明的一个方式的正极活性物质1的半电池的 dQ/dV 曲线、使用本发明的一个方式的正极活性物质2的半电池的 dQ/dV 曲线、使用比较例子的正极活性物质的半电池的 dQ/dV 曲线。

[0481] 由图25A至图25C可知,在本发明的一个方式和比较例子中在电压为4.06V左右及4.18V左右时都观察到峰,并且相对于电压的容量变化为非线形。可认为,这两个峰之间的晶体结构为 Li_xCoO_2 中的 x 为0.5时的晶体结构(空间群 $P2_1/m$)。如图20所示,在 Li_xCoO_2 中的 x 为0.5的空间群 $P2_1/m$ 中锂排列。可认为,由于能量用于该锂的排列,所以相对于电压的容量变化呈非线性。

[0482] 另外,在图25C的比较例子中,在电压为4.54V左右、4.61V左右时观察到较大的峰。可认为,这两个峰间的晶体结构为H1-3相型晶体结构。

[0483] 另一方面,在呈现极其良好的循环特性的图25A及图25B的本发明的一个方式的二次电池中,在电压为4.55V左右时观察到小峰,但是该峰不明显。并且,在正极活性物质2中,超过4.7V也观察不到下一个峰,从此可知可保持 $03'$ 结构。如此,在使用本发明的一个方式的正极活性物质的二次电池的 dQ/dV 曲线中,有时在25℃下部分峰极其宽或者小。在此情况下,有可能共存有两个晶体结构。例如,有可能共存有 03 和 $03'$ 这两个相,或者共存有 $03'$ 和H1-3这两个相等。

[0484] 《放电曲线及 dQ/dV 曲线》

此外,本发明的一个方式的正极活性物质在以高电压充电后,例如,以0.2C以下的低倍率进行放电时,在快要结束放电时出现特征性的电压变化。当从放电曲线算出的 dQ/dV 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。

[0485] 《表面粗糙度及比表面积》

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。表面平滑且凹凸少是表示表层部100a中的添加元素的分布良好的一个要素。

[0486] 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。

[0487] 例如,如下所示,可以根据正极活性物质100的截面SEM图像使表示表面平滑度的数值化。

[0488] 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) ($\sigma=2$)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magic hand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表面粗糙度(RMS),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。

[0489] 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粗糙度(RMS:均方根表面粗糙度)优选小于3nm,更优选小于1nm,进一步优选小于0.5nm。

[0490] 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。

[0491] 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 A_R 与理想的比表面积 A_i 的比例求出表示正极活性物质100的表面平滑度的数值。

[0492] 理想的比表面积 A_i 在所有粒子的直径与D50相同,重量也相同且其形状是理想的球形的假定上计算来求出。

[0493] 中位直径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。

[0494] 在本发明的一个方式的正极活性物质100中,优选从中位直径D50求出的理想的比表面积 A_i 与实际上的比表面积 A_R 的比例 A_R/A_i 为2以下。

[0495] [正极活性物质的缺陷]

图26至图36示出有可能在正极活性物质中产生的缺陷的例子。可以期待本发明的一个方式的正极活性物质具有抑制该缺陷的产生的效果。

[0496] 有时由于在4.5V以上的高电压条件或高温(45℃以上)下进行充放电而在正极活性物质中产生凹坑那样的渐进性的缺陷。另外,有时因充放电导致的正极活性物质的膨胀及收缩而产生裂缝那样的裂口状缺陷。图26示出正极活性物质51的截面示意图。在正极活性物质51中,以孔表示凹坑54、58,但是开口形状不是圆形而是有深度的形状。正极活性物质51有时还具有裂缝57。正极活性物质51具有结晶面55,有时还具有凹部52。阻挡层53、56优选覆盖正极活性物质51,也可以被分开。另外,阻挡层53覆盖凹部52。

[0497] 作为锂离子二次电池的正极活性物质典型地可以举出LCO或NCM,也可以说是包含多个金属元素(钴、镍等)的合金。多个正极活性物质中的至少一个具有缺陷,有时该缺陷在充放电前后发生变化。正极活性物质在被用于二次电池时由于围绕该正极活性物质的环境物质(电解液等)在化学上或电化学上被侵蚀或者其材质劣化。该劣化不是在正极活性物质的表面上均匀地发生而是局部性且集中地发生,随着反复进行二次电池的充放电,例如从表面向内部的较深区域产生缺陷。

[0498] 在正极活性物质中缺陷进展而形成孔的现象也可以被称为点蚀(Pitting Corrosion)。

[0499] 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,几个层中的钴或氧被去除,由此钴溶出的部分。因此,刚正极活性物质的制造完后不存在有凹坑。裂缝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而产生的裂口。有时由于随着充放电而发生的粒子的膨胀及收缩,产生裂缝。另外,有时从裂缝或粒子内的空洞产生凹坑。

[0500] <二次电池的拆开>

进行充放电测试50个循环。第50次循环的放电容量降低到低于第1次循环的40%。进行二次电池的拆开而取出正极。拆开在氩气氛下进行。拆开后用DMC洗涤,然后挥发溶剂。

观察如下正极：进行充放电测试50个循环的正极；以及组装于二次电池之前正极，即刚制造完后的正极。

[0501] <SEM观察>

通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察正极。图27A示出50个循环后的二次电池的正极的SEM图像。图27B示出组装于二次电池之前的正极的SEM图像。利用日立高新技术公司制造的扫描电子显微镜装置SU8030进行SEM观察。

[0502] 接着，利用FIB对正极活性物质进行截面加工，通过SEM观察正极活性物质的截面。通过反复进行利用FIB的截面加工和SEM观察，可以得到如图28A或图28D所示的结构三维信息。另外，在FIB加工及SEM观察中使用日立高新技术公司制造的XVision210B。

[0503] 图28B是放大图28A的三维信息的正面的一部分的图，图28C示出将其切成圆片的截面。另外，使图28A的三维信息旋转的侧面的三维信息相当于图28D。图28E是放大图28D的一部分的图，图28F示出将其切成圆片的截面。如图28F所示，凹坑不是孔而是具有宽度的槽，也可以说是裂开部分。

[0504] 图29A示出50个循环后的二次电池的正极的顶面的SEM图像。图29B是图29A中的虚线部分的截面图。另外，图29C是图29B中的以四角形的方框围绕的部分的放大图。图29C示出凹坑90a、90b、90c。

[0505] 图30A示出组装于二次电池之前的正极的顶面的SEM图像。图30B是图30A中的虚线部分的截面图。另外，图30C是图30B中的以四角形的方框围绕的部分的放大图。图30C示出裂缝91b。

[0506] 如上所述，在观察50个循环后的正极时观察到凹坑及裂缝。

[0507] <STEM观察>

接着，通过扫描透射电子显微镜 (STEM) 观察50个循环后的二次电池的正极的截面。通过FIB加工进行截面观察的样品。

[0508] <EDX分析>

通过能量色散X射线光谱法 (EDX:Energy Dispersive X-ray spectroscopy) 评价50个循环后的二次电池的正极。

[0509] 图31A示出正极的截面STEM图像。图31B是图31A中的以四角形的方框围绕的部分的放大图。

[0510] 图32A至图32C示出图31B所示的区域中的EDX面分析 (mapping) 图像。图32A、图32B、图32C分别示出镁、铝、钴的EDX面分析图像。在进行EDX分析时使用日立高新技术公司制造的HD-2700。加速电压为200kV。从EDX面分析图像可知：镁及铝存在于正极活性物质的粒子的表层部的至少一部分。

[0511] <纳米束电子衍射>

接着，使用纳米束电子衍射分析钴酸锂的晶界及其附近的晶体结构。

[0512] 图33A是50个循环后的劣化的钴酸锂的截面TEM图像。图33B是图33A中以黑色线围绕的部分的放大图。在图33B中以星号NBED1、星号NBED2、星号NBED3表示使用纳米束电子衍射分析的部分。

[0513] 图34A示出星号NBED1的部分的纳米束电子衍射图案。将透射光记作0且将衍射斑点的一部分记作DIFF1-1、DIFF1-2、DIFF1-3，示出于附图中。在对星号NBED1的部分进行解

析时,算出:D1FF1-1的面间隔为0.475nm,D1FF1-2的面间隔为0.199nm,D1FF1-3的面间隔为0.238nm。此外,面角度为 $\angle 102=55^\circ$ 、 $\angle 103=80^\circ$ 、 $\angle 203=24^\circ$ 。此时,电子束入射方向为[0-10],根据面间隔和面角度,D1FF1-1为层状岩盐型晶体的10-2,同样地D1FF1-2为10-5,同样地D1FF1-3为00-3,被认为具有LiCoO₂的晶体结构。

[0514] 图34B示出星号NBED2的部分的纳米束电子衍射图案。将透射光记作0且将衍射斑点的一部分记作D1FF2-1、D1FF2-2、D1FF2-3,示出于附图中。在对星号NBED2的部分进行解析时,算出:D1FF2-1的面间隔为0.468nm,D1FF2-2的面间隔为0.398nm,D1FF2-3的面间隔为0.472nm。此外,面角度为 $\angle 102=54^\circ$ 、 $\angle 103=110^\circ$ 、 $\angle 203=56^\circ$ 。根据面间隔和面角度,D1FF2-1、D1FF2-2、D1FF2-3为尖晶石型晶体,被认为具有Co₃O₄的晶体结构或LiCo₂O₄的晶体结构。

[0515] 图34C示出星号NBED3的部分的纳米束电子衍射图案。将透射光记作0且将衍射斑点的一部分记作D1FF3-1、D1FF3-2、D1FF3-3,示出于附图中。在对星号NBED1的部分进行解析时,算出:D1FF3-1的面间隔为0.241nm,D1FF3-2的面间隔为0.210nm,D1FF3-3的面间隔为0.246nm。此外,面角度为 $\angle 102=55^\circ$ 、 $\angle 103=110^\circ$ 、 $\angle 203=55^\circ$ 。根据面间隔和面角度,D1FF3-1、D1FF3-2、D1FF3-3为岩盐型晶体,被认为具有CoO的晶体结构。

[0516] 图35A示出层状岩盐型结构的LiCoO₂的晶体结构。图35B示出尖晶石型的LiCo₂O₄的晶体结构。图35C示出岩盐型的CoO的晶体结构。

[0517] <滑动>

图36A是对集流体涂敷将成为正极活性物质层的浆料进行按压之后的正极活性物质层的一部分的截面STEM照片。观察到因按压而在垂直于晶格条纹的方向(c轴方向)的粒子表面上产生台阶且沿着晶格条纹方向(ab面方向)上变形的痕迹。

[0518] 图36B是按压之前的粒子的截面示意图。在按压之前的粒子中,垂直于晶格条纹的方向的粒子表面上较均匀地存在有阻挡层。

[0519] 另外,图36C是按压后的粒子的截面示意图。因按压工序而在晶格条纹方向(ab面方向)上发生偏离。阻挡层也同样地具有多个台阶而不均匀。关于ab面方向上的偏离,粒子中的与观察到凹凸的面相反一侧的粒子表面上也产生同样形状的凹凸,在粒子的一部分中在ab面方向上发生偏离。

[0520] 图36C所示的多个台阶在粒子表面上观察成条状图案。将如此因按压而发生偏离的粒子表面的台阶观察到的粒子表面的条状图案称为滑动(叠层缺陷)。因这种粒子的滑动而阻挡层也不均匀,所以有可能从该部分开始劣化。由此,优选的是,正极活性物质的滑动少或者防止滑动。

[0521] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0522] (实施方式4)

在本实施方式中,使用图37至图47说明本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法的例子。

[0523] [正极活性物质的制造方法1]

使用图37说明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。

[0524] 首先,作为图37中的步骤S21,准备过渡金属M1源800。

[0525] 作为过渡金属M1,例如可以使用锰、钴和镍中的至少一个。例如,作为过渡金属M1,

只使用钴,只使用镍,使用钴及锰的两种,使用钴及镍的两种或者使用钴、锰、镍的三种。过渡金属M1源作为包含过渡金属M1的水溶液准备。

[0526] 作为用作过渡金属M1源800的包含钴的水溶液,可以使用硫酸钴水溶液或硝酸钴水溶液等,作为包含镍的水溶液,可以使用硫酸镍水溶液或硝酸镍水溶液等,作为包含锰的水溶液,可以使用硫酸锰水溶液或硝酸锰水溶液等。

[0527] 注意,作为合成时使用的过渡金属M1源800,优选使用高纯度材料。具体而言,在使用含有过渡金属M1的水溶液的情况下,制成水溶液时的溶质材料的纯度为2N(99%)以上,优选为3N(99.9%)以上,更优选为4N(99.99%)以上,作为水优选使用电阻率为 $1\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上,更优选为 $10\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上,进一步优选为 $15\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上的杂质少的纯水。通过使用高纯度材料,可以提高二次电池的容量及/或二次电池的可靠性。

[0528] 另外,在使用有可能形成层状岩盐型复合氧化物的金属的情况下,钴、锰和镍的混合比例优选在可以具有层状岩盐型晶体结构的范围内。

[0529] 接着,作为步骤S31,混合上述过渡金属M1源800而获得步骤S32的混合物811。

[0530] 接着,作为步骤S33准备水溶液A812,作为步骤S34准备水溶液B813。

[0531] 作为水溶液A812,可以使用包含选自甘氨酸、噁星、1-亚硝基-2-萘酚和2-巯基苯并噻唑等螯合剂中的至少一个的水溶液和氨水中的任一个或多个混合液。

[0532] 作为水溶液B813,可以使用氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液和氢氧化锂水溶液中的任一个或多个混合液。

[0533] 接着,作为步骤S35,混合上述步骤S32的混合物811、水溶液A812、水溶液B813。

[0534] 作为步骤S35的混合的方法,可以使用对放在反应容器中的水溶液A812滴加步骤S32的混合物811及水溶液B813的混合方法。为了使反应容器内的混合溶液的pH保持在规定的范围内,优选的是,除了以一定速度滴加步骤S32的混合物811以外,还适当地滴加水溶液B813。在步骤S35的混合中,反应容器内的溶液优选使用搅拌叶片或搅拌器搅拌,反应容器内的溶液、步骤S32的混合物811、水溶液A812及水溶液B813优选通过 N_2 鼓泡去除溶解氧。在步骤S35的混合中,反应容器内的pH优选为9以上且11以下,更优选为10.0以上且10.5以下。在步骤S35的混合中,反应容器内的溶液的温度优选为 40°C 以上且 80°C 以下,更优选为 50°C 以上且 70°C 以下。

[0535] 作为步骤S35的混合的方法,可以使用对放在反应容器中的步骤S32的混合物811滴加水溶液A812及水溶液B813的混合方法。为了使反应容器内的水溶液A812的溶质离子浓度及羟基浓度保持在规定的范围内,优选调整水溶液A812及水溶液B813的滴加速度。在步骤S35的混合中,反应容器内的溶液优选使用搅拌叶片或搅拌器搅拌,反应容器内的溶液、步骤S32的混合物811、水溶液A812及水溶液B813优选通过 N_2 鼓泡去除溶解氧。在步骤S35的混合中,反应容器内的溶液的温度优选为 40°C 以上且 80°C 以下,更优选为 50°C 以上且 70°C 以下。

[0536] 另外,说明在步骤S35的混合的方法中不使用水溶液A812的情况。对放在反应容器中的步骤S32的混合物811滴加一定量的水溶液B813。在步骤S35的混合中,反应容器内的溶液优选使用搅拌叶片或搅拌器搅拌,反应容器内的溶液、步骤S32的混合物811及水溶液B813优选通过 N_2 鼓泡去除溶解氧。在步骤S35的混合中,反应容器内的溶液的温度优选为 40°C 以上且 80°C 以下,更优选为 50°C 以上且 70°C 以下。

[0537] 或者,说明在步骤S35的混合的方法中除了步骤S32的混合物811、水溶液A812及水溶液B813以外还使用纯水的情况。为了使反应容器内的混合溶液的pH保持在规定范围内,除了以一定速度滴加步骤S32的混合物811及水溶液A812以外,还可以对放在反应容器中的纯水适当地滴加水溶液B813。在步骤S35的混合中,反应容器内的溶液优选使用搅拌叶片或搅拌器搅拌,反应容器内的溶液、步骤S32的混合物811、水溶液A812及水溶液B813优选通过 N_2 鼓泡去除溶解氧。在步骤S35的混合中,反应容器内的pH优选为9以上且11以下,更优选为10.0以上且10.5以下。在步骤S35的混合中,反应容器内的溶液的温度优选为40℃以上且80℃以下,更优选为50℃以上且70℃以下。

[0538] 接着,作为步骤S36,使通过步骤S35的混合形成的含有包含过渡金属M1的氢氧化物的溶液过滤而用水进行洗涤。用于洗涤的水优选使用其电阻率优选为 $1M\Omega \cdot cm$ 以上,更优选为 $10M\Omega \cdot cm$ 以上,进一步优选为 $15M\Omega \cdot cm$ 以上的杂质少的纯水。通过将杂质少的纯水用于洗涤,可以去除包含过渡金属M1的氢氧化物中的杂质,可以获得高纯度的包含过渡金属M1的氢氧化物作为反应前体。

[0539] 接着,在步骤S36通过使洗涤后的包含过渡金属M1的氢氧化物干燥而回收,来获得步骤S41的混合物821。

[0540] 接着,作为步骤S42准备锂化合物803,作为步骤S51混合步骤S41的混合物821及锂化合物803。混合后,在步骤S52回收来获得步骤S53的混合物831。混合可以利用干法或湿法进行。在混合中,例如可以使用球磨机、砂磨机等。当使用球磨机时,例如优选使用氧化锆球作为介质。另外,在使用球磨机或砂磨机等时,为了抑制来自介质或材料的污染,圆周速度优选设定为100mm/s以上且2000mm/s以下。注意,在步骤S42,将圆周速度设定为838mm/s(旋转数为400rpm,球磨机容器的直径为40mm)而实施。

[0541] 作为锂化合物803,例如可以使用氢氧化锂、碳酸锂、硝酸锂等。

[0542] 注意,作为合成时使用的锂化合物803,优选使用高纯度材料。具体而言,该材料的纯度为4N(99.99%)以上,优选为4N5UP(99.995%)以上,更优选为5N(99.999%)以上。通过使用高纯度材料,可以提高二次电池的容量及/或二次电池的可靠性。

[0543] 接着,作为步骤S54,加热步骤S53的混合物831。加热温度优选为700℃以上且低于1100℃,更优选为800℃以上且1000℃以下,进一步优选为800℃以上且950℃以下。

[0544] 加热时间例如可以为1小时以上且100小时以下,优选为2小时以上且20小时以下。加热优选在氧或干燥空气等水较少的含氧气氛下(例如优选在露点为-50℃以下,更优选在露点为-80℃以下)进行。在本实施方式中,在露点为-93℃的气氛中进行加热。另外,当在 CH_4 、CO、 CO_2 及 H_2 的杂质浓度分别为5ppb(parts per billion)以下的气氛中进行加热时,可以抑制有可能混入材料中的杂质,所以是优选的。

[0545] 另外,例如,在以850℃加热10小时的情况下,升温优选为200℃/h,干燥气氛的流量优选为10L/min。然后,可以将被加热的材料冷却至室温。例如,从规定温度到室温的降温时间优选为10小时以上且50小时以下。但是,步骤S54的冷却不一定必须降至室温。

[0546] 另外,步骤S54的加热时使用的坩埚或匣钵优选包含用矾土(氧化铝)制造的材料、用莫来石-堇青石制造的材料、用氧化镁制造的材料、用氧化锆制造的材料等耐热性高的材料。矾土坩埚的材质是杂质不混入的材质,所以是优选的。在本实施方式中,使用纯度为99.9%的矾土坩埚。优选对坩埚或匣钵盖上盖进行加热。由此,可以防止材料的挥发。

[0547] 另外,在回收步骤S54的加热结束的材料时,在先从坩埚移动到研钵然后回收时杂质不混入在材料中,所以是优选的。另外,该研钵也优选使用杂质不混入的材质的研钵。具体而言,优选使用纯度为90wt%以上,优选为99wt%以上的矾土研钵。

[0548] 接着,在步骤S55回收上述焙烧的材料而得到步骤S56的正极活性物质100G。正极活性物质100G可以用作实施方式1及实施方式2所示的第一材料100x。

[0549] [正极活性物质的制造方法2]

参照图38及图39A至图39E说明本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法的其他一个例子。

[0550] 图38的步骤S21至步骤S55可以与图37所示的方法同样地进行。

[0551] 接着,在步骤S62,准备添加元素X源833。

[0552] 作为添加元素X源,可以使用选自镍、钴、镁、钙、氯、氟、溴、铝、锰、钛、锆、钇、钒、铁、铬、铌、钽、钨、锌、硅、硫、磷、硼和砷中的一个以上。作为步骤S62的添加元素X源833,可以使用含有添加元素X的水溶液、含有添加元素X的醇盐和含有添加元素X的固体化合物中任一个以上。例如,作为图38的步骤S62的添加元素X源833,如图39A及图39B中的S62a或S62b所示,也可以准备一个以上的包含添加元素X的固体化合物而进行研碎及混合,来作为步骤S62的添加元素X源833使用。在使用一个以上的包含添加元素X的固体化合物时,也可以在研碎后进行混合、在混合后进行研碎或者不进行研碎,来作为步骤S62的添加元素X源833使用。

[0553] 注意,作为合成时使用的过渡金属X源,优选使用高纯度材料。具体而言,该材料的纯度为2N(99%)以上,优选为3N(99.9%)以上,更优选为4N(99.99%)以上。通过使用高纯度材料,可以提高二次电池的容量及/或二次电池的可靠性。

[0554] 在利用湿法进行混合及研碎工序时,还准备溶剂。作为溶剂,可以使用丙酮等酮、乙醇及异丙醇等醇、乙醚、二氧六环、乙腈、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等。优选使用不容易与锂发生反应的非质子性溶剂。在本实施方式中使用纯度为99.5%以上的脱水丙酮。

[0555] 接着,在步骤S71混合步骤S61的混合物832及步骤S62的添加元素X源833。混合后,在步骤S72回收来获得步骤S73的混合物841。混合可以利用干法或湿法进行。在混合中,例如可以使用球磨机、砂磨机等。当使用球磨机时,例如优选使用氧化锆球作为介质。另外,在使用球磨机或砂磨机等时,为了抑制来自介质或材料的污染,圆周速度优选设定为100mm/s以上且2000mm/s以下。注意,在步骤S71,将圆周速度设定为838mm/s(旋转数为400rpm,球磨机容器的直径为40mm)而实施。

[0556] 接着,作为步骤S74,加热步骤S73的混合物841。步骤S74的加热温度优选为500℃以上且1100℃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。

[0557] 此外,在步骤S74的加热中,也可以进行利用辊道窑的加热。在以辊道窑进行加热处理时,也可以利用具有盖子的耐热容器处理混合物841。

[0558] 加热时间例如可以为1小时以上且100小时以下,优选为2小时以上且20小时以下。加热优选在氧或干燥空气等水较少的含氧气氛下(例如优选在露点为-50℃以下,更优选在露点为-80℃以下)进行。在本实施方式中,在露点为-93℃的气氛中进行加热。另外,当在CH₄、CO、CO₂及H₂的杂质浓度分别为5ppb(parts per billion)以下的气氛中进行加热时,可

以抑制有可能混入材料中的杂质,所以是优选的。

[0559] 另外,例如,在以850℃加热10小时的情况下,升温优选为200℃/h,干燥气氛的流量优选为10L/min。然后,可以将被加热的材料冷却至室温。例如,从规定温度到室温的降温时间优选为10小时以上且50小时以下。但是,步骤S74的冷却不一定必须降至室温。

[0560] 接着,在步骤S75回收上述焙烧的材料而得到步骤S81的混合物842。可以将步骤S81得到的混合物842用作正极活性物质100。另外,也可以在图39C所示的步骤S81以后的工序中使用在步骤S81得到的混合物842。

[0561] 接着,说明图39C所示的步骤S81以后的工序。在步骤S82,准备添加元素X源843。

[0562] 作为在步骤S82添加的添加元素X,可以从上述添加元素X中选择而使用。作为步骤S82的添加元素X源843,可以使用含有添加元素X的水溶液、含有添加元素X的醇盐和含有添加元素X的固体化合物中任一个以上。例如,作为图39C的步骤S82的添加元素X源843,如图39D及图39E中的S82a或S82b所示,也可以准备一个以上的包含添加元素X的固体化合物而进行研碎及混合,来作为步骤S82的添加元素X源843使用。在使用一个以上的包含添加元素X的固体化合物时,也可以在研碎后进行混合、在混合后进行研碎或者不进行研碎,来作为步骤S82的添加元素X源843使用。

[0563] 注意,作为合成时使用的过渡金属X源,优选使用高纯度材料。具体而言,该材料的纯度为2N(99%)以上,优选为3N(99.9%)以上,更优选为4N(99.99%)以上。通过使用高纯度材料,可以提高二次电池的容量及/或二次电池的可靠性。

[0564] 接着,在步骤S91混合步骤S81的混合物842及步骤S82的添加元素X源843。混合后,在步骤S92回收来获得步骤S93的混合物851。混合可以利用干法或湿法进行。在混合中,例如可以使用球磨机、砂磨机等。当使用球磨机时,例如优选使用氧化锆球作为介质。另外,在使用球磨机或砂磨机等时,为了抑制来自介质或材料的污染,圆周速度优选设定为100mm/s以上且2000mm/s以下。在步骤S91,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℃至-10℃的干燥室进行。

[0565] 接着,作为步骤S94,加热步骤S93的混合物851。步骤S94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。

[0566] 加热时间例如可以为1小时以上且100小时以下,优选为2小时以上且20小时以下。加热优选在氧或干燥空气等水较少的含氧气氛下(例如优选在露点为-50℃以下,更优选在露点为-80℃以下)进行。在本实施方式中,在露点为-93℃的气氛中进行加热。另外,当在CH₄、CO、CO₂及H₂的杂质浓度分别为5ppb(parts per billion)以下的气氛中进行加热时,可以抑制有可能混入材料中的杂质,所以是优选的。

[0567] 另外,例如,在以850℃加热10小时的情况下,升温优选为200℃/h,干燥气氛的流量优选为10L/min。然后,可以将被加热的材料冷却至室温。例如,从规定温度到室温的降温时间优选为10小时以上且50小时以下。但是,步骤S74的冷却不一定必须降至室温。

[0568] 注意,步骤S94的冷却不一定必须降至室温。只要能够进行后面的工序,也可以冷却至比室温高的温度。

[0569] 接着,在步骤S95回收上述焙烧的材料而得到步骤S101的正极活性物质100H。正极活性物质100H可以用作实施方式1及实施方式2所示的第一材料100x。

[0570] [正极活性物质的制造方法3]

参照图40及图41说明本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法的其他一个例子。

[0571] 在图40的步骤S21a、步骤S21b、步骤S21c,准备过渡金属M1源800。在本实施方式中,说明作为过渡金属M1源800使用镍源800a、钴源800b及锰源800c的三种的情况。

[0572] 作为镍源800a的含有镍的水溶液,可以使用硫酸镍水溶液或硝酸镍水溶液等。作为钴源800b的含有钴的水溶液,可以使用硫酸钴水溶液或硝酸钴水溶液等。作为锰源800c的含有锰的水溶液,可以使用硫酸锰水溶液或硝酸锰水溶液等。

[0573] 注意,作为合成时使用的过渡金属M1源800,优选使用高纯度材料。具体而言,在使用含有过渡金属M1的水溶液的情况下,制成水溶液时的溶质材料的纯度为2N(99%)以上,优选为3N(99.9%)以上,更优选为4N(99.99%)以上,作为水优选使用电阻率为 $1\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上,更优选为 $10\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上,进一步优选为 $15\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上的杂质少的纯水。通过使用高纯度材料,可以提高二次电池的容量及/或二次电池的可靠性。

[0574] 另外,在使用有可能形成层状岩盐型复合氧化物的金属的情况下,钴、锰和镍的混合比例优选在可以具有层状岩盐型晶体结构的范围内。

[0575] 接着,作为步骤S31混合上述的镍源800a、钴源800b及锰源800c而得到步骤S32的混合物811。

[0576] 接着,作为步骤S33准备水溶液A812,作为步骤S34准备水溶液B813。

[0577]

作为水溶液A812,可以使用包含选自甘氨酸、噁星、1-亚硝基-2-萘酚和2-巯基苯并噻唑等螯合剂中的至少一个的水溶液和氨水中的任一个或多个混合液。

[0578] 作为水溶液B813,可以使用氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液和氢氧化锂水溶液中的任一个或多个混合液。

[0579] 接着,作为步骤S35,混合上述步骤S32的混合物811、水溶液A812、水溶液B813。

[0580] 图40的步骤S35至步骤S55可以与图37所示的方法同样地进行。

[0581] 接着,在步骤S63及步骤S64,作为添加元素X源准备镁源834及氟源835。接着,作为步骤S65,研碎并混合镁源834及氟源835,而得到步骤S66的混合物836。

[0582] 作为镁源834,例如可以使用氟化镁、氧化镁、氢氧化镁、碳酸镁等。

[0583] 作为氟源835,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、氟化铈、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_2)、氟化镧(LaF_3)、六氟化铝钠(Na_3AlF_6)等。另外,氟源不局限于固体,例如可以使用氟(F_2)、氟化碳、氟化硫、氟化氧(OF_2 、 O_2F_2 、 O_3F_2 、 O_4F_2 、 O_2F)等而在后述的加热工序中混合在气氛中。此外,也可以混合多个氟源。其中,氟化锂的熔点较低,即 848°C ,并且在后述的退火工序中容易被熔化,所以是优选的。

[0584] 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氟化镁 MgF_2 。当氟化锂 LiF 和氟化镁 MgF_2 以 $\text{LiF}:\text{MgF}_2=65:35$ (摩尔比)左右混合时,对降低熔点最有效。另一方面,当氟化锂较多时,锂变得过于多而可能导致循环特性恶化。为此,氟化锂 LiF 和氟化镁 MgF_2 的摩尔比优选为 $\text{LiF}:\text{MgF}_2=x:1$ ($0\leq x\leq 1.9$),更优选为 $\text{LiF}:\text{MgF}_2=x:1$ ($0.1\leq x\leq 0.5$),

进一步优选为 $\text{LiF}:\text{MgF}_2 = x:1$ ($x=0.33$ 附近)。另外,在本说明书等中,附近是指大于其值0.9倍且小于1.1倍的值。

[0585] 在利用湿法进行步骤S65的研碎及混合工序时,还准备溶剂。作为溶剂,可以使用丙酮等酮、乙醇及异丙醇等醇、乙醚、二氧六环、乙腈、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等。优选使用不容易与锂发生反应的非质子性溶剂。在本实施方式中使用纯度为99.5%以上的脱水丙酮。

[0586] 注意,作为合成时使用的镁源及氟源,优选使用高纯度材料。具体而言,该材料的纯度为4N(99.99%)以上,优选为4N5UP(99.995%)以上,更优选为5N(99.999%)以上。通过使用高纯度材料,可以提高二次电池的容量及/或二次电池的可靠性。

[0587] 接着,作为步骤S71混合步骤S61的混合物832及步骤S66的混合物836。混合后,在步骤S72回收来获得步骤S73的混合物841。混合可以利用干法或湿法进行。在混合中,例如可以使用球磨机、砂磨机等。当使用球磨机时,例如优选使用氧化锆球作为介质。另外,在使用球磨机或砂磨机等时,为了抑制来自介质或材料的污染,圆周速度优选设定为100mm/s以上且2000mm/s以下。注意,在步骤S71,将圆周速度设定为838mm/s(旋转数为400rpm,球磨机容器的直径为40mm)而实施。

[0588] 接着,作为步骤S74,加热步骤S73的混合物841。步骤S74的加热温度优选为500℃以上且1100℃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。

[0589] 此外,在步骤S74的加热中,也可以进行利用辊道窑的加热。在以辊道窑进行加热处理时,也可以利用具有盖子的耐热容器处理混合物841。

[0590] 加热时间例如可以为1小时以上且100小时以下,优选为2小时以上且20小时以下。加热优选在氧或干燥空气等水较少的含氧气氛下(例如优选在露点为-50℃以下,更优选在露点为-80℃以下)进行。在本实施方式中,在露点为-93℃的气氛中进行加热。另外,当在 CH_4 、CO、 CO_2 及 H_2 的杂质浓度分别为5ppb(parts per billion)以下的气氛中进行加热时,可以抑制有可能混入材料中的杂质,所以是优选的。

[0591] 另外,例如,在以850℃加热10小时的情况下,升温优选为200℃/h,干燥气氛的流量优选为10L/min。然后,可以将被加热的材料冷却至室温。例如,从规定温度到室温的降温时间优选为10小时以上且50小时以下。但是,步骤S74的冷却不一定必须降至室温。

[0592] 接着,在步骤S75回收上述焙烧的材料而得到步骤S81的混合物842。可以将步骤S81得到的混合物842用作正极活性物质100。另外,也可以在图41所示的步骤S81以后的工序中使用在步骤S81得到的混合物842。

[0593] 接着,说明图41所示的步骤S81以后的工序。在步骤S83及步骤S84,作为添加元素X源准备镍源845及铝源846。在步骤S85及步骤S86研碎镍源845及铝源846,在步骤S87进行混合,而得到步骤S88的混合物847。

[0594] 作为镍源,可以使用氧化镍、氢氧化镍等。

[0595] 作为铝源,可以使用氧化铝、氢氧化铝等。

[0596] 注意,作为合成时使用的镍源及铝源,优选使用高纯度材料。具体而言,该材料的纯度为4N(99.99%)以上,优选为4N5UP(99.995%)以上,更优选为5N(99.999%)以上。通过使用高纯度材料,可以提高二次电池的容量及/或二次电池的可靠性。

[0597] 接着,在步骤S91混合步骤S81的混合物842及步骤S88的混合物847。混合后,在步骤S92回收来获得步骤S93的混合物851。混合可以利用干法或湿法进行。在混合中,例如可以使用球磨机、砂磨机等。当使用球磨机时,例如优选使用氧化锆球作为介质。另外,在使用球磨机或砂磨机等时,为了抑制来自介质或材料的污染,圆周速度优选设定为100mm/s以上且2000mm/s以下。在步骤S91,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℃至-10℃的干燥室进行。

[0598] 接着,作为步骤S94,加热步骤S93的混合物851。步骤S94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。

[0599] 加热时间例如可以为1小时以上且100小时以下,优选为2小时以上且20小时以下。加热优选在氧或干燥空气等水较少的含氧气氛下(例如优选在露点为-50℃以下,更优选在露点为-80℃以下)进行。在本实施方式中,在露点为-93℃的气氛中进行加热。另外,当在CH₄、CO、CO₂及H₂的杂质浓度分别为5ppb(parts per billion)以下的气氛中进行加热时,可以抑制有可能混入材料中的杂质,所以是优选的。

[0600] 另外,例如,在以850℃加热10小时的情况下,升温优选为200℃/h,干燥气氛的流量优选为10L/min。然后,可以将被加热的材料冷却至室温。例如,从规定温度到室温的降温时间优选为10小时以上且50小时以下。但是,步骤S74的冷却不一定必须降至室温。

[0601] 接着,在步骤S95回收上述焙烧的材料而得到步骤S101的正极活性物质100J。正极活性物质100J可以用作实施方式1及实施方式2所示的第一材料100x。

[0602] [正极活性物质的制造方法4]

参照图42说明本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法的其他一个例子。

[0603] 作为图42的步骤S21准备过渡金属M1源800,作为步骤S22准备添加元素X源801。

[0604] 作为过渡金属M1,例如可以使用锰、钴和镍中的至少一个。例如,作为过渡金属M1,只使用钴,只使用镍,使用钴及锰的两种,使用钴及镍的两种或者使用钴、锰、镍的三种。过渡金属M1源作为包含过渡金属M1的水溶液准备。

[0605] 作为用作过渡金属M1源800的包含钴的水溶液,可以使用硫酸钴水溶液或硝酸钴水溶液等,作为包含镍的水溶液,可以使用硫酸镍水溶液或硝酸镍水溶液等,作为包含锰的水溶液,可以使用硫酸锰水溶液或硝酸锰水溶液等。

[0606] 注意,作为合成时使用的过渡金属M1源800,优选使用高纯度材料。具体而言,在使用含有过渡金属M1的水溶液的情况下,制成水溶液时的溶质材料的纯度为2N(99%)以上,优选为3N(99.9%)以上,更优选为4N(99.99%)以上,作为水优选使用电阻率为1MΩ·cm以上,更优选为10MΩ·cm以上,进一步优选为15MΩ·cm以上的杂质少的纯水。通过使用高纯度材料,可以提高二次电池的容量及/或二次电池的可靠性。

[0607] 作为添加元素X源801,可以使用选自镍、钴、镁、钙、氯、氟、溴、铝、锰、钛、锆、钇、钒、铁、铬、铌、钽、钨、钨、硅、硫、磷、硼和砷中的一个以上。作为添加元素X源801,可以使用含有添加元素X的水溶液、含有添加元素X的醇盐和含有添加元素X的固体化合物中任一个以上。作为步骤S22的添加元素X源801,优选准备包含添加元素X的水溶液。

[0608] 注意,作为合成时使用的添加元素X源801,优选使用高纯度材料。具体而言,该材料的纯度为2N(99%)以上,优选为3N(99.9%)以上,更优选为4N(99.99%)以上。通过使用

高纯度材料,可以提高二次电池的容量及/或二次电池的可靠性。

[0609] 接着,作为步骤S31,混合上述过渡金属M1源及添加元素X源而获得步骤S32的混合物811。

[0610] 接着,作为步骤S33准备水溶液A812,作为步骤S34准备水溶液B813。

[0611] 作为水溶液A812,可以使用包含选自甘氨酸、噁星、1-亚硝基-2-萘酚和2-巯基苯并噻唑等螯合剂中的至少一个的水溶液和氨水中的任一个或多个混合液。

[0612] 作为水溶液B813,可以使用氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液和氢氧化锂水溶液中的任一个或多个混合液。

[0613] 接着,作为步骤S35,混合上述步骤S32的混合物811、水溶液A812、水溶液B813。

[0614] 图42的步骤S35至步骤S54可以与图37所示的方法同样地进行。

[0615] 接着,在步骤S55回收上述焙烧的材料而得到步骤S56的正极活性物质100K。正极活性物质100K可以用作实施方式1及实施方式2所示的第一材料100x。

[0616] [正极活性物质的制造方法5]

参照图43说明本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法的其他一个例子。

[0617] 图43的步骤S21至步骤S41可以与图37所示的方法同样地进行。

[0618] 接着,作为步骤S42准备锂化合物803,作为步骤S43准备添加元素X源801。作为步骤S51,混合步骤S41的混合物821、锂化合物803及添加元素X源801。

[0619] 图43的步骤S51至步骤S54可以与图37所示的方法同样地进行。

[0620] 接着,在步骤S55回收上述焙烧的材料而得到步骤S56的正极活性物质100L。正极活性物质100L可以用作实施方式1及实施方式2所示的第一材料100x。

[0621] [正极活性物质的制造方法6]

参照图44说明本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法的其他一个例子。

[0622] 图44的步骤S21至步骤S74可以与图38所示的方法同样地进行。

[0623] 接着,在步骤S75回收上述焙烧的材料而得到步骤S76的正极活性物质100M。正极活性物质100M可以用作实施方式1及实施方式2所示的第一材料100x。

[0624] [正极活性物质的制造方法7]

参照图45说明本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法的其他一个例子。

[0625] 图45的步骤S21至步骤S41可以与图42所示的方法同样地进行。另外,图45的步骤S42至步骤S54可以与图43所示的方法同样地进行。

[0626] 接着,在步骤S55回收上述焙烧的材料而得到步骤S56的正极活性物质100N。正极活性物质100N可以用作实施方式1及实施方式2所示的第一材料100x。

[0627] [正极活性物质的制造方法8]

参照图46说明本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法的其他一个例子。

[0628] 图46的步骤S21至步骤S54可以与图43所示的方法同样地进行。另外,图46的步骤S55至步骤S74可以与图38所示的方法同样地进行。

[0629] 接着,在步骤S75回收上述焙烧的材料而得到步骤S76的正极活性物质100P。正极活性物质100P可以用作实施方式1及实施方式2所示的第一材料100x。

[0630] [正极活性物质的制造方法9]

参照图47说明本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法的其他一个例子。

[0631] 图47的步骤S21至步骤S54可以与图45所示的方法同样地进行。另外,图47的步骤S55至步骤S74可以与图38所示的方法同样地进行。

[0632] 接着,在步骤S75回收上述焙烧的材料而得到步骤S76的正极活性物质100Q。正极活性物质100Q可以用作实施方式1及实施方式2所示的第一材料100x。

[0633] 如图38至图47所示,通过分别进行导入过渡金属M1的工序和导入添加元素X的多个工序,有时可以改变各元素的深度方向的分布。例如,可以使表面附近的添加元素的浓度高于粒子的内部。另外,以过渡金属M1的原子数为基准,可以使相对于该基准的表面附近的添加元素的原子数比进一步高于相对于该基准的内部的添加元素的原子数比。

[0634] 另外,正极活性物质100有时表示为包含锂、过渡金属M1及氧的复合氧化物(LiM1O_2)。注意,本发明的一个方式的正极活性物质具有以 LiM1O_2 表示的锂复合氧化物的晶体结构即可,其组成并不是严密地限定于 $\text{Li:M1:O}=1:1:2$ 。

[0635] 另外,在本发明的一个方式中,作为合成时使用的过渡金属M1源使用高纯度的材料且在合成时通过杂质的混入少的工序制造正极活性物质。此外,通过采用彻底排除过渡金属M1源中及合成时的杂质混入且控制所希望的添加元素(添加元素X、添加元素X1或添加元素X2)而导入到正极活性物质中的制造方法,可以得到杂质浓度低的区域及导入添加元素的区域得到控制的正极活性物质。此外,本实施方式所示的正极活性物质是具有高结晶性的材料。另外,通过本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法得到的正极活性物质可以提高二次电池的容量及/或二次电池的可靠性。

[0636] [正极活性物质的结构]

使用图48A至图49C说明本发明的一个方式的正极活性物质。

[0637] 图48A是正极活性物质100的截面图。正极活性物质100包含多个一次粒子101。多个一次粒子101的至少一部分粘合在一起而形成二次粒子102。图48B是二次粒子102的放大图。正极活性物质100也可以包括空隙105。注意,图48A及图48B所示的一次粒子101及二次粒子102的形状是一个例子,不局限于此。

[0638] 在本说明书等中,一次粒子是指SEM图像、TEM图像、STEM图像等显微镜图像中观察到具有明确边界的固体的最小单位。另外,二次粒子是指多个一次粒子烧结、粘合或聚集在一起的粒子。另外,也对此时的多个一次粒子间的键合力没有限制。键合力可以为共价键、离子键、疏水相互作用、范德华力、其他分子间相互作用中的任意个,也可以产生多个键合力。另外,在简单地称为“粒子”时,包含一次粒子及二次粒子。

[0639] <含有元素>

正极活性物质100包含锂、过渡金属M1、氧及添加元素。

[0640] 可以说正极活性物质100是对以 LiM1O_2 表示的复合氧化物添加多个添加元素的物质。注意,本发明的一个方式的正极活性物质可以具有以 LiM1O_2 表示的锂复合氧化物的晶体结构,其组成并不是严密地限定于 $\text{Li:M1:O}=1:1:2$ 。

[0641] 作为正极活性物质100所包含的过渡金属M1,优选使用有可能与锂一起形成属于空间群R-3m的层状岩盐型复合氧化物的金属。例如,可以使用锰、钴和镍中的至少一个。就是说,作为正极活性物质100所包含的过渡金属,可以仅使用钴或镍,也可以使用钴及锰或钴及镍的两种,又可以使用钴、锰及镍的三种。就是说,正极活性物质100可以包含如钴酸锂、镍酸锂、钴的一部分被锰取代的钴酸锂、钴的一部分被镍取代的钴酸锂、镍-锰-钴酸锂

等包含锂和过渡金属M1的复合氧化物。

[0642] 尤其是,在作为在正极活性物质100所包含的过渡金属M1使用75原子%以上,优选为90原子%以上,更优选为95原子%以上的钴时,具有很多优点,例如:合成较容易;容易进行处理;具有良好的循环特性等。

[0643] 另一方面,在作为正极活性物质100所包含的过渡金属M1使用33原子%以上,优选为60原子%以上,更优选为80原子%以上的镍时,有时与钴的含量较多的情况相比原料更廉价,并且有时单位重量的充放电容量提高,所以是优选的。

[0644] 另外,在过渡金属M1除了钴以外在其一部分还包含镍时,有时由钴及氧的八面体构成的层状结构的偏离被抑制。由此,尤其是在高温充电状态下,晶体结构有时更稳定,因此是优选的。这可认为是因为镍容易扩散到钴酸锂中的内部,并有可能在放电时存在于钴位置而在充电时发生阳离子混排来位于锂位置的缘故。在充电时存在于锂位置的镍起到支撑由钴及氧的八面体构成的层状结构的作用,有助于实现晶体结构的稳定化。

[0645] 注意,作为过渡金属M1不一定需要包含锰。此外,不一定需要包含镍。此外,不一定需要包含钴。

[0646] 作为添加元素,优选使用镁、氟、铝、钛、锆、钇、钒、铁、铬、铌、钽、钪、锌、硅、硫、磷、硼和砷中的至少一个。

[0647] 尤其是,优选对正极活性物质100添加磷,由此可以提高连续充电耐性而实现安全性高的二次电池。

[0648] 此外,因为锰、钛、钒及铬是稳定而易于成为四价的材料,所以通过将材料用于正极活性物质100的过渡金属M1有时可以提高对于结构稳定性的贡献。

[0649] 如下所述,这些添加元素有时使正极活性物质100所具有的晶体结构进一步稳定化。就是说,正极活性物质100可以包含添加有镁及氟的钴酸锂、添加有镁及氟的镍-钴酸锂、添加有镁及氟的钴-铝酸锂、镍-钴-铝酸锂、添加有镁及氟的镍-钴-铝酸锂、添加有镁及氟的镍-锰-钴酸锂等。另外,在本说明书等中,也可以将添加元素换称为混合物、原料的一部分、杂质等。

[0650] 另外,优选的是,在正极活性物质100中添加元素以不大改变以 LiM1O_2 表示的复合氧化物的结晶性的浓度添加。例如,添加量优选为不引起上述姜-泰勒效应等的程度。

[0651] 作为添加元素,不一定需要包含镁、氟、铝、钛、锆、钇、钒、铁、铬、铌、钽、钪、锌、硅、硫、磷、硼和砷。

[0652] <元素的分布>

另外,在正极活性物质100中,添加元素中的至少一个优选具有浓度梯度。

[0653] 例如,优选的是,一次粒子101包括表层部101a及内部101b,表层部101a的添加元素的浓度高于内部101b。在图48A及图48B所示的正极活性物质的截面图中,以渐变表示一次粒子101中的添加元素的浓度。渐变的颜色浓度深,即近于黑色意味着添加元素的浓度高,渐变的颜色浓度浅,即近于白色意味着添加元素的浓度低。

[0654] 另外,一次粒子间的界面103及界面103附近的添加元素浓度优选高于一次粒子101的内部101b。在本说明书等中,界面103附近是指从界面103至10nm左右的区域。

[0655] 图49A示出图48B所示的正极活性物质100的点划线A-B间的添加元素的浓度分布的一个例子。在图49A中,横轴表示图48B中的点划线A-B间的距离且纵轴表示添加元素浓

度。

[0656] 与一次粒子101相比,在界面103及界面103的附近有添加元素浓度高的区域。注意,添加元素的浓度分布的形状不局限于图49A所示的形状。

[0657] 再者,在包含多个添加元素时,优选根据添加元素而浓度的峰位置不同。

[0658] 例如,作为优选具有如图48A、图48B及图49B那样从内部101b向表面提高的浓度梯度的添加元素,例如可以举出镁、氟及钛。

[0659] 另外,如图49C所示,其他部分添加元素优选在比如图49B那样分布的添加元素更接近于内部101b的区域中具有正极活性物质100中的浓度峰。作为优选这样分布的添加元素,例如可以举出铝。浓度峰既可以存在于表层部中,又可以存在于比表层部更深的区域中。例如,优选在从表面离开5nm以上且30nm以下的区域具有浓度峰。

[0660] 另外,如图49B所示,镁等部分添加元素优选具有从内部101b向表面提高的浓度梯度,除此之外,优选少量地分布于一次粒子101整体。例如,通过XPS等测量的表层部101a的镁浓度优选高于通过ICP-MS等测量的粒子整体的镁的平均浓度。

[0661] 此外,在本发明的一个方式的正极活性物质100包含钴以外的元素,例如,选自镍、铝、锰、铁和铬中的一种以上的金属的情况下,该金属的一次粒子101的表面附近的浓度优选高于粒子整体的平均。例如,通过XPS等测量的表层部101a中的钴以外的元素的浓度优选高于通过ICP-MS等测量的粒子整体中的该元素的平均浓度。

[0662] 与结晶内部不同,粒子表面都处于键合切断的状态而且由于充电时表面的锂被抽出所以粒子表面的锂浓度比粒子内部101b的锂浓度低。因此,粒子表面趋于不稳定而晶体结构容易崩塌。在表层部101a的添加元素浓度高时,可以更有效地抑制晶体结构的变化。此外,在表层部101a的添加元素浓度高时,可期待提高对因电解液分解而产生的氢氟酸的抗腐蚀性。

[0663] 如此,优选的是:本发明的一个方式的正极活性物质100的表层部101a的添加元素浓度比内部101b高;具有与内部101b不同的组成。作为该组成优选采用在室温(25℃)下稳定的晶体结构。由此,表层部101a也可以具有与内部101b不同的晶体结构。例如,本发明的一个方式的正极活性物质100的表层部101a的至少一部分可以具有岩盐型晶体结构。注意,在表层部101a具有与内部101b不同的晶体结构时,表层部101a和内部101b的晶体取向优选大致对齐。

[0664] 但是,在表层部101a只有添加元素及氧诸如只有MgO或者只有MgO与CoO(II)固溶的结构时,很难发生锂的嵌入脱离。由此表层部101a需要至少包含过渡金属M1,在放电时还包含锂以具有锂的嵌入脱离的路径。另外,过渡金属M1的浓度优选高于各添加元素的浓度。

[0665] 注意,本发明的一个方式的正极活性物质100不局限于此,也可以包含不具有浓度梯度的添加元素。

[0666] 另外,过渡金属M1,尤其是钴及镍优选均匀地固溶于正极活性物质100整体。

[0667] 另外,正极活性物质100所包含的过渡金属M1的一部分,例如锰也可以具有从内部101b向表面变浓的浓度梯度。

[0668] 在添加元素如上述那样地分布时,即使经过充放电也可以减少正极活性物质100的劣化。换言之,可以抑制二次电池的劣化。另外,可以实现安全性高的二次电池。

[0669] 一般来说,随着二次电池被反复充放电会出现二次电池所包含的正极活性物质中

的钴及锰等过渡金属M1溶出到电解液中、氧脱离、晶体结构变得不稳定等副反应而导致正极活性物质劣化进展。当正极活性物质劣化时,有时会导致二次电池的容量下降等劣化进展。注意,在本说明书等中,有时将正极活性物质的过渡金属M1溶出到电解液中、氧脱离、晶体结构变得不稳定等正极活性物质发生化学、结构变化的现象称为正极活性物质的劣化。在本说明书等中,有时也将二次电池的容量下降称为二次电池的劣化。

[0670] 从正极活性物质溶出的金属被还原析出在负极上,有时会妨碍负极的电极反应。当负极上析出有金属时,有时会导致容量下降等劣化进展。

[0671] 正极活性物质的晶格因伴随充放电的锂嵌入、脱离而发生膨胀、收缩,有时发生晶格的体积变化及歪斜。晶格的体积变化及歪斜导致正极活性物质破裂,有时导致容量下降等劣化进展。另外,正极活性物质的破裂有时从一次粒子间的界面103发生。

[0672] 当二次电池内部变为高温氧从正极活性物质中脱离时,有可能导致二次电池的安全性受损。另外,由于氧的脱离,正极活性物质的晶体结构发生变化,有时会导致容量下降等劣化进展。注意,因伴随充放电的锂嵌入、脱离,有时氧从正极活性物质中脱离。

[0673] 于是,在正极活性物质100中,优选的是,在表层部101a或界面103包含与以 $\text{LiM}_{10}\text{O}_2$ 表示的锂复合氧化物相比在化学上、结构上稳定的添加元素或化合物(例如,添加元素的氧化物)。因此,正极活性物质100在化学上、结构上稳定而可以抑制随着充放电的结构变化、体积变化及歪斜。也就是说,正极活性物质100的晶体结构变得更稳定,即使反复进行充放电也可以抑制晶体结构改变。此外,可以抑制正极活性物质100破裂。也就是说,可以抑制容量下降等劣化,所以是优选的。当充电电压高、充电时正极存在的锂量越来越少时,晶体结构不稳定而容易发生劣化。通过使用本发明的一个方式的正极活性物质100,可以使晶体结构更为稳定,因此可以抑制容量下降等劣化,所以是尤其优选的。

[0674] 由于本发明的一个方式的正极活性物质100的晶体结构稳定,所以可以抑制过渡金属M1从正极活性物质溶出。也就是说,可以抑制容量下降等劣化,所以是优选的。

[0675] 另外,在本发明的一个方式的正极活性物质100沿着一次粒子101间的界面103破裂时,破裂后的一次粒子101的表面有添加元素的化合物。也就是说,在破裂后的正极活性物质100中也可以抑制副反应,从而可以降低正极活性物质100的劣化。换言之,可以抑制二次电池的劣化。

[0676] <分析方法>

《粒径》

在本发明的一个方式的正极活性物质100的粒径过大时有如下问题:锂的扩散变难;在集流体上涂敷时,活性物质层的表面过粗等。另一方面,在正极活性物质的粒径过小时有如下问题:在集流体上涂敷时不容易担载活性物质层;与电解液的反应过度等。

[0677] 因此,包含一次粒子101及二次粒子102的正极活性物质100通过利用激光衍射及散射法的粒度分布仪测得的平均粒径(D50;也称为中位直径)优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $40\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。或者,优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $40\mu\text{m}$ 以下。或者,优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。或者,优选为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。或者,优选为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。或者,优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。或者,优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $40\mu\text{m}$ 以下。

[0678] 另外,也可以混合具有两个以上的不同粒径的正极活性物质100而使用。换言之,

也可以使用在利用激光衍射及散射法测量粒度分布时出现多个峰的正极活性物质100。此时,通过采用粉体堆积密度很大的混合比例,可以提高二次电池的单位体积的容量,所以是优选的。

[0679] 正极活性物质100中的一次粒子101的尺寸例如可以从正极活性物质100的XRD图案的半宽求出。一次粒子101优选为50nm以上且200nm以下。

[0680] 在对本发明的一个方式的正极活性物质100进行XPS分析时,添加元素的原子数优选为过渡金属M1的原子数的1.6倍以上且6.0倍以下,更优选为1.8倍以上且小于4.0倍。在添加元素为镁且过渡金属M1为钴时,镁的原子数优选为钴的原子数的1.6倍以上且6.0倍以下,更优选为1.8倍以上且小于4.0倍。此外,氟等卤素的原子数优选为过渡金属M1的原子数的0.2倍以上且6.0倍以下,更优选为1.2倍以上且4.0倍以下。

[0681] 当进行XPS分析时,例如作为X射线源可以使用单色化铝。输出例如可以设定为1486.6eV。此外,例如,提取角可以设定为45°。在该测量条件下可以对上述从表面到深度为2nm以上且8nm以下(通常5nm左右)的区域进行分析。

[0682] 此外,在对本发明的一个方式的正极活性物质100进行XPS分析时,示出氟与其他元素的键能的峰优选为682eV以上且小于685eV,更优选为684.3eV左右。该值与氟化锂的键能的685eV以及氟化镁的键能的686eV都不同。换言之,在本发明的一个方式的正极活性物质100包含氟时,优选为氟化锂及氟化镁以外的键合。

[0683] 此外,在对本发明的一个方式的正极活性物质100进行XPS分析时,示出镁与其他元素的键能的峰优选为1302eV以上且小于1304eV,更优选为1303eV左右。该值与氟化镁的键能的1305eV不同,接近于氧化镁的键能的值。换言之,在本发明的一个方式的正极活性物质100包含镁时,优选为氟化镁以外的键合。

[0684] 作为表层部101a中的存在量优选多的添加元素如镁、铝及钛等,通过XPS等测量的浓度优选高于通过ICP-MS(电感耦合等离子体质谱法)或GD-MS(辉光放电质谱法)等测量的浓度。

[0685] 在通过加工其截面露出而对截面使用TEM-EDX进行分析时,镁、铝及钛等的表层部101a的浓度优选高于内部101b的浓度。例如,在TEM-EDX分析中,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。加工例如可以利用FIB(聚焦离子束)装置进行。

[0686] 优选的是,在进行XPS(X射线光电子能谱)的分析时镁的原子数为钴的原子数的0.4倍以上且1.5倍以下。另一方面,在进行ICP-MS的分析时镁的原子数的比Mg/Co优选为0.001以上且0.06以下。

[0687] 另一方面,过渡金属M1所包含的镍优选分布在正极活性物质100整体,而不偏在于表层部101a中。

[0688] 《EPMA》

EPMA(电子探针显微分析法)可以对元素进行定量化。在表面分析中,可以分析各元素的分布。

[0689] 在EPMA中,分析从表面到1 μ m左右的深度的区域。因此,有时各元素的浓度与利用其他分析法测得的测量结果不同。例如,在分析正极活性物质100的表面时,存在于表层部中的添加元素的浓度有时低于通过XPS测得的结果。另外,存在于表层部中的添加元素的浓

度有时高于通过ICP-MS的结果或正极活性物质的制造过程中的原料混合的值。

[0690] 在对本发明的一个方式的正极活性物质100的截面进行EPMA面分析时,添加元素优选具有如下浓度梯度,即添加元素的浓度从内部向表层部提高。更详细地说,如图49B所示,镁、氟、钛优选具有从内部向表面提高的浓度梯度。另外,如图49C所示,铝优选在上述元素的浓度的峰更深的区域具有浓度的峰。铝浓度的峰既可以存在于表层部中,又可以存在于比表层部深的区域。

[0691] 注意,本发明的一个方式的正极活性物质的表面及表层部不包含制造正极活性物质之后化学吸附的碳酸、羟基等。此外,也不包含附着于正极活性物质的表面上的电解液、粘合剂、导电剂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及EPMA等表面分析检测出的碳、氢、过剩氧、过剩氟等。例如,XPS可以通过解析辨认键合种类,也可以进行去除来源于粘合剂的C-F键的校正。

[0692] 另外,也可以在各种分析之前对正极活性物质及正极活性物质层等的样品进行洗涤等,来去除附着于正极活性物质的表面上的电解液、粘合剂、导电剂或来源于它们的化合物。此时,锂有时溶解于用于洗涤的溶剂等,但是过渡金属M1及添加元素不容易溶解出,所以对过渡金属M1及添加元素的原子数比没有影响。

[0693] 本发明的一个方式的正极活性物质100所包含的一次粒子101优选为表面平滑且凹凸少。表面平滑且凹凸少是表示表层部101a中的添加元素的分布良好的一个要素。

[0694] 例如,可以参照正极活性物质100的截面SEM图像或截面TEM图像等判断一次粒子101的表面是否平滑且凹凸少。例如,如实施方式3所示,可以使表面的平滑度数值化。

[0695] 本实施方式所示的内容可以与其他实施方式所示的内容组合使用。

[0696] (实施方式5)

在本实施方式中,对本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法进行说明。

[0697] [正极活性物质的制造方法1]

本发明的一个方式的正极活性物质优选使用液相法更优选的是利用水热法制造。

[0698] 参照图50说明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。

[0699] 在步骤S21a,准备锂化合物803。另外,在步骤S21b,准备磷化合物804。

[0700] 在此,作为正极活性物质150优选得到的复合氧化物的锂、过渡金属M2及磷的原子数比为 $x:y:z$ 。为了得到 LiM_2PO_4 ,例如可以设定为 $x:y:z=1:1:1$ 。正极活性物质150可以用作实施方式1及实施方式2所示的第二材料100y。

[0701] 作为锂化合物的典型例子,可以举出氯化锂(LiCl)、醋酸锂(CH_3COOLi)、草酸锂($(\text{COOLi})_2$)、碳酸锂(Li_2CO_3)、单水氢氧化锂($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)等。

[0702] 作为磷化合物的典型例子,可以举出邻磷酸(H_3PO_4)等磷酸、磷酸氢二铵($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)等磷酸氢铵等。

[0703] 接着,在步骤S21c准备溶剂805。作为溶剂805优选使用水。另外,作为溶剂805也可以使用水和其他液体的混合液。例如,可以混合水和醇。在此,有时锂化合物803及磷化合物804或者锂化合物803和磷化合物804的反应生成物相对于水的溶解度和相对于醇的溶解度不同。通过使用醇,有时形成的粒子的粒径更小。另外,通过使用沸点比水低的醇,在后述步骤S53,有时易于提高压力。

[0704] 另外,当作为溶剂805使用水时,优选使用电阻率为 $1\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上、更优选电阻率为 $10\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上、进一步优选电阻率为 $15\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上的杂质少的纯水。通过使用高纯度材料,可以提高二次电池的容量及/或二次电池的可靠性。

[0705] 接着,作为步骤S31,混合锂化合物803、磷化合物804及溶剂805,由此得到步骤S32的混合物811。步骤S31的混合可以在大气、惰性气体等气氛下进行。作为惰性气体例如可以使用氮。这里作为一个例子,在大气气氛下混合步骤S21a准备的锂化合物803、步骤S21b准备的磷化合物804及步骤S21c准备的溶剂805。例如,对步骤S21c准备的溶剂805加入步骤S21a准备的锂化合物803及步骤S21b准备的磷化合物804,由此形成步骤S32的混合物811。

[0706] 在步骤S32的混合物811中,有时锂化合物803、磷化合物804及该锂化合物与该磷化合物的反应生成物沉淀在溶液中,但是其一部分溶解于溶剂而不沉淀,即,以离子的形态存在于溶液内。在此,当混合物811的pH低时,有时该反应生成物等易于溶解于溶剂,当混合物811的pH高时,有时该反应生成物等容易沉淀。

[0707] 另外,也可以准备 Li_3PO_4 、 Li_2HPO_4 、 LiH_2PO_4 等包含磷和锂的化合物并将其添加到溶剂来形成步骤S32的混合物811,来代替混合锂化合物803及磷化合物804形成步骤S32的混合物811的步骤。

[0708] 这里,当步骤S32的混合物811为水溶液时,混合物811的pH由混合物811中的盐的种类及解离度决定。因此,混合物811的pH根据用作原料的锂化合物803及磷化合物804变化。例如,当作为锂化合物803使用氯化锂作为磷化合物804使用邻磷酸时,步骤S32的混合物811具有强酸性。另外,例如,当作为锂化合物803使用单水氢氧化锂时,步骤S32的混合物811易于具有碱性。

[0709] 接着,在步骤S33准备溶液P812。接着,在步骤S35,混合步骤S32的混合物811和步骤S33准备的溶液P812来形成步骤S41的混合物821。在此,可以通过调节添加的溶液P812的量或浓度来调整得到的步骤S41的混合物821及后面得到的步骤S52的混合物831的pH。在步骤S35,例如,可以边测量步骤S32的混合物811的pH边滴加溶液P812。作为溶液P812,根据步骤S32的混合物811的pH使用碱性溶液或酸性溶液。在此,通过使用弱碱性溶液或弱酸性溶液,有时容易进行pH的调节。例如,碱性溶液的pH可以为8以上且12以下。此外,酸性溶液的pH可以为2以上且6以下。作为碱性溶液,例如可以使用氨水。优选以后述步骤S52的混合物831为酸性或中性的方式决定溶液P812的pH及混合量。

[0710] 接着,在步骤S42,准备过渡金属M2源822。作为过渡金属M2源822,可以使用铁(II)化合物、锰(II)化合物、钴(II)化合物和镍(II)化合物(以下,称作M(II)化合物)中的一个以上。

[0711] 另外,作为合成时使用的过渡金属M2源优选使用高纯度材料。具体而言,该材料的纯度为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。通过采用高纯度材料,可以提高二次电池的容量及/或二次电池的可靠性。

[0712] 另外,优选此时的过渡金属M2源的结晶性高。例如,过渡金属源优选具有单晶粒。

[0713] 作为铁(II)化合物的典型例子,可以举出氯化铁四水合物($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硫酸铁七水合物($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、醋酸铁($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)等。

[0714] 作为锰(II)化合物的典型例子,可以举出氯化锰四水合物($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硫酸锰

一水合物($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、醋酸锰四水合物($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)等。

[0715] 作为钴(II)化合物的典型例子,可以举出氯化钴六水合物($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸钴七水合物($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、醋酸钴四水合物($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)等。

[0716] 作为镍(II)化合物的典型例子,可以举出氯化镍六水合物($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸镍六水合物($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、醋酸镍四水合物($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)等。

[0717] 另外,在步骤S42,也可以作为过渡金属M2源822准备上述化合物的水溶液。当准备上述化合物的水溶液时,所使用的水优选为电阻率为 $1\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上、更优选的是电阻率为 $10\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上、进一步优选的是电阻率为 $15\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上的杂质少的纯水。

[0718] 接着,作为步骤S51,混合步骤S41的混合物821和过渡金属M2源822,由此得到步骤S52的混合物831。

[0719] 这里在步骤S51,可以通过添加溶剂来降低步骤S52的混合物831的浓度。例如,在步骤S51,通过混合步骤S41的混合物821、过渡金属M2源822及溶剂,可以制造出步骤S52的混合物831。

[0720] 接着,在步骤S53,将步骤S52的混合物831放入高压釜等耐热耐压容器中之后,以 100°C 以上且 350°C 以下、优选为高于 100°C 且低于 200°C 的温度及 0.11MPa 以上且 100MPa 以下、优选为 0.11MPa 以上且 2MPa 以下的压力进行0.5小时以上且24小时以下、优选为1小时以上且10小时以下、更优选为1小时以上且小于5小时的加热,然后进行冷却。接着,在步骤S54,对耐热耐压容器内的溶液进行过滤并用水洗涤。接着,在步骤S55,经过干燥之后进行回收,由此得到步骤S56的正极活性物质150A。正极活性物质150A可以用作实施方式1及实施方式2所示的第二材料100y。

[0721] 在步骤S54,作为水优选使用电阻率为 $1\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上、更优选电阻率为 $10\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上、进一步优选电阻率为 $15\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上的杂质少的纯水。通过使用高纯度的纯水进行洗涤可以得到高纯度的正极活性物质150A,由此可以提高二次电池的容量及/或二次电池的可靠性。

[0722] [正极活性物质的制造方法2]

参照图51说明本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法的其他一个例子。

[0723] 在步骤S21a,准备包含锂的溶液806。另外,在步骤S21b,准备包含磷的溶液807。

[0724] 包含锂的溶液806可以通过将锂化合物溶解于溶剂而制造。作为锂化合物,可以使用单水氢氧化锂($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、氯化锂(LiCl)、碳酸锂(Li_2CO_3)、醋酸锂(CH_3COOLi)和草酸锂($(\text{COOLi})_2$)中的任一个以上。作为溶解锂化合物的溶剂,有水。当作为溶剂使用水时,优选使用电阻率为 $1\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上、更优选电阻率为 $10\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上、进一步优选电阻率为 $15\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上的杂质少的纯水。通过使用高纯度材料,可以提高二次电池的容量及/或二次电池的可靠性。

[0725] 包含磷的溶液807可以通过将磷化合物溶解于溶剂而制造。作为磷化合物,可以使用邻磷酸(H_3PO_4)等的磷酸和磷酸氢二铵($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)或磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)等磷酸氢铵中的任一个以上。作为溶解磷化合物的溶剂,有水。当作为溶剂使用水时,优选使用电阻率为 $1\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上、更优选电阻率为 $10\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上、进一步优选电阻率为 $15\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上的杂质少的纯水。通过使用高纯度材料,可以提高二次电池的容量及/或二次电池的可靠性。

[0726] 接着,作为步骤S31,混合包含磷的溶液806及包含磷的溶液807而得到步骤S32的

混合物811。步骤S31的混合可以在大气、惰性气体等气氛下进行。作为惰性气体例如可以使用氮。这里作为一个例子,在大气气氛下混合步骤S21a准备的包含磷的溶液806及步骤S21b准备的包含磷的溶液807。

[0727] 另外,也可以准备 Li_3PO_4 、 Li_2HPO_4 、 LiH_2PO_4 等包含磷和锂的化合物并将其添加到溶剂来形成步骤S32的混合物811,来代替混合包含锂的溶液806及包含磷的溶液807形成步骤S32的混合物811。

[0728] 接着,在步骤S33准备包含过渡金属M2的溶液813。

[0729] 包含过渡金属M2的溶液813通过将过渡金属M2化合物溶解于溶剂而制造。作为过渡金属M2化合物,可以使用铁(II)化合物、锰(II)化合物、钴(II)化合物和镍(II)化合物(以下,称作M(II)化合物)中的一个以上。作为溶解过渡金属M2化合物的溶剂,有水。当作为溶剂使用水时,优选使用电阻率为 $1\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上、更优选电阻率为 $10\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上、进一步优选电阻率为 $15\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上的杂质少的纯水。通过使用高纯度材料,可以提高二次电池的容量及/或二次电池的可靠性。

[0730] 另外,作为合成时使用的过渡金属M2化合物优选使用高纯度材料。具体而言,该材料的纯度为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。通过采用高纯度材料,可以提高二次电池的容量及/或二次电池的可靠性。

[0731] 另外,优选此时的过渡金属M2化合物的结晶性高。例如,过渡金属化合物优选具有单晶粒。过渡金属化合物的结晶性评价例如可以根据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)图像等判断。另外,过渡金属M2化合物的结晶性评价还可以根据X射线衍射(XRD)、电子衍射、中子衍射等判断。另外,上述结晶性评价不仅适用于过渡金属M2化合物,也适用于一次粒子或二次粒子的结晶性评价。

[0732] 作为铁(II)化合物的典型例子,可以举出氯化铁四水合物($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硫酸铁七水合物($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、醋酸铁($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)等。

[0733] 作为锰(II)化合物的典型例子,可以举出氯化锰四水合物($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硫酸锰一水合物($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、醋酸锰四水合物($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)等。

[0734] 作为钴(II)化合物的典型例子,可以举出氯化钴六水合物($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸钴七水合物($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、醋酸钴四水合物($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)等。

[0735] 作为镍(II)化合物的典型例子,可以举出氯化镍六水合物($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸镍六水合物($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、醋酸镍四水合物($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)等。

[0736] 接着,作为步骤S35,混合步骤S32的混合物811及包含过渡金属M2的溶液813,由此得到步骤S41的混合物823。

[0737] 在此,作为正极活性物质150优选得到的复合氧化物的锂、过渡金属M2及磷的原子数比为 $x:y:z$ 。为了得到 LiM_2PO_4 ,例如可以设定为 $x:y:z=1:1:1$ 。正极活性物质150可以用作实施方式1及实施方式2所示的第二材料100y。

[0738] 作为步骤S35的混合的方法,对放在容器中的步骤S32的混合物811一点点地滴加包含过渡金属M2的溶液813,由此可以制造步骤S41的混合物823。在混合中,容器内的溶液及用于混合的溶液优选被搅拌,并且优选通过 N_2 鼓泡去除溶解氧。

[0739] 作为步骤S35的混合的方法,对放在容器中的包含过渡金属M2的溶液813一点点地滴加步骤S32的混合物811,由此可以制造步骤S41的混合物823。在混合中,容器内的溶液及用于混合的溶液优选被搅拌,并且优选通过 N_2 鼓泡去除溶解氧。

[0740] 这里在步骤S35,可以通过添加溶剂来调节步骤S41的混合物823的浓度。例如,在步骤S35,通过混合步骤S32的混合物811、包含过渡金属M2的溶液813及溶剂,可以制造出步骤S41的混合物823。另外,当作为溶剂使用水时,优选使用电阻率为 $1M\Omega \cdot cm$ 以上、更优选电阻率为 $10M\Omega \cdot cm$ 以上、进一步优选电阻率为 $15M\Omega \cdot cm$ 以上的杂质少的纯水。

[0741] 接着,在步骤S53,将步骤S41的混合物823放入高压釜等耐热耐压容器中之后,以 $100^\circ C$ 以上且 $350^\circ C$ 以下、优选为高于 $100^\circ C$ 且低于 $200^\circ C$ 的温度及 $0.11MPa$ 以上且 $100MPa$ 以下、优选为 $0.11MPa$ 以上且 $2MPa$ 以下的压力进行0.5小时以上且24小时以下、优选为1小时以上且10小时以下、更优选为1小时以上且小于5小时的加热,然后进行冷却。接着,在步骤S54,对耐热耐压容器内的溶液进行过滤并用水洗涤。接着,在步骤S55,经过干燥之后进行回收,由此得到步骤S56的正极活性物质150B。正极活性物质150B可以用作实施方式1及实施方式2所示的第二材料100y。

[0742] 在步骤S54,作为水优选使用电阻率为 $1M\Omega \cdot cm$ 以上、更优选电阻率为 $10M\Omega \cdot cm$ 以上、进一步优选电阻率为 $15M\Omega \cdot cm$ 以上的杂质少的纯水。通过使用高纯度的纯水进行洗涤可以得到高纯度的正极活性物质150B,由此可以提高二次电池的容量及/或二次电池的可靠性。

[0743] 如上所述,作为正极活性物质150(正极活性物质150A、正极活性物质150B)优选得到如 LiM_2PO_4 (M为Fe(II)、Ni(II)、Co(II)、Mn(II)中的一个以上)等。根据M(II)化合物的种类,可能得到 $LiFePO_4$ 、 $LiNiPO_4$ 、 $LiCoPO_4$ 、 $LiMnPO_4$ 、 $LiFe_aNi_bPO_4$ 、 $LiFe_aCo_bPO_4$ 、 $LiFe_aMn_bPO_4$ 、 $LiNi_aCo_bPO_4$ 、 $LiNi_aMn_bPO_4$ (a+b为1以下, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$)、 $LiFe_cNi_dCo_ePO_4$ 、 $LiFe_cNi_dMn_ePO_4$ 、 $LiNi_cCo_dMn_ePO_4$ (c+d+e为1以下, $0 < c < 1$, $0 < d < 1$, $0 < e < 1$)、 $LiFe_fNi_gCo_hMn_iPO_4$ (f+g+h+i为1以下, $0 < f < 1$, $0 < g < 1$, $0 < h < 1$, $0 < i < 1$)等。另外,通过本实施方式得到的复合氧化物有时为单晶粒。

[0744] 通过对正极活性物质150(正极活性物质150A、正极活性物质150B)进行如XRD或电子衍射等晶体解析可以特定其晶体结构。通过对正极活性物质150进行晶体解析,有时得到属于空间群Pnma的晶体结构。在此,具有橄榄石型晶体结构的 LiM_2PO_4 例如属于空间群Pnma。

[0745] 如上所述,在本发明的一个方式中,作为合成时使用的原料使用高纯度材料,并且在合成时,利用杂质混入少的工序制造正极活性物质。通过这种正极活性物质的制造方法得到的正极活性物质具有低杂质浓度,换言之,是高纯度化的材料。此外,通过这种正极活性物质的制造方法得到的正极活性物质是具有高结晶性的材料。另外,通过本发明的一个方式的正极活性物质的制造方法得到的正极活性物质可以提高二次电池的容量及/或二次电池的可靠性。

[0746] 本实施方式可以与其他实施方式组合而使用。

[0747] (实施方式6)

在本实施方式中,说明包含本发明的一个方式的正极活性物质的锂离子二次电池。二次电池至少包含外包装体、集流体、活性物质(正极活性物质或负极活性物质)、导电剂及粘合剂。另外,还包含溶解有锂盐等的电解液。在使用利用电解液的二次电池时,设置

正极、负极以及正极与负极间的隔离体。

[0748] [正极]

正极包含正极活性物质层及正极集流体。正极活性物质层优选包含实施方式1所示的包含正极活性物质的复合体100z,也可以还包含粘合剂、导电剂等。

[0749] 图52示出正极截面的示意图的一个例子。

[0750] 集流体550是金属箔,通过在金属箔上涂敷浆料进行干燥,来形成正极。有时在干燥后还进行按压。在正极中,集流体550上形成有活性物质层。

[0751] 浆料是用来在集流体550上形成活性物质层的材料液,至少包含活性物质、粘合剂及溶剂,优选还混合有导电剂。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。

[0752] 导电剂也被称为导电赋予剂或导电助剂,使用碳材料。通过将导电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,“附着”不是指活性物质与导电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;导电剂覆盖活性物质的表面的一部分的情况;导电剂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。

[0753] 作为用于导电剂的碳材料,典型地可以举出碳黑(炉法炭黑、乙炔黑、石墨等)。

[0754] 在图52中,作为导电剂示出乙炔黑553、石墨烯化合物554以及碳纳米管555。另外,在图52中,活性物质561相当于实施方式1所示的第一材料100x或复合体100z。

[0755] 为了使金属箔等集流体550及活性物质粘合在一起,二次电池的正极混合有粘合剂(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。于是,混合最小限度的量的粘合剂。

[0756] 因为具有在电气上、机械上或化学上具有非常良好的特性,所以石墨烯化合物554是被期待应用于利用石墨烯的电场效应晶体管或太阳能电池等各种技术领域的碳材料。

[0757] 石墨烯化合物554有时具有高导电性这样的优良的电特性以及高柔性和高机械强度这样的优良的物理特性。另外,石墨烯化合物554具有片状形状。石墨烯化合物554有时具有弯曲面,可以实现接触电阻低的面接触。石墨烯化合物554有时即使薄也具有非常高的导电性,因此可以在活性物质层中以少量高效率地形成导电路径。因此,通过将石墨烯化合物554用作导电剂,可以增加活性物质和导电剂的接触面积。注意,石墨烯化合物554优选缠绕(cling)活性物质561的至少一部分。另外,石墨烯化合物554优选覆盖活性物质561的至少一部分上。另外,石墨烯化合物554的形状优选与活性物质561的形状的至少一部分一致。该活性物质的形状是指如单个活性物质粒子所具有的凹凸或者由多个活性物质粒子形成的凹凸。石墨烯化合物554优选围绕活性物质561的至少一部分。另外,石墨烯或石墨烯化合物554也可以有孔。

[0758] 注意,在图52中,不由活性物质561、石墨烯化合物554、乙炔黑553及碳纳米管555填埋的区域是指空隙或粘合剂。空隙是在使电解液渗入时需要的,但是过多时电极密度降低,过少时电解液不渗入,并且在完成二次电池之后残留空隙时能量密度降低。

[0759] 注意,作为导电剂并不需要包含乙炔黑553、石墨烯化合物554以及碳纳米管555的三个。包含至少一种导电剂即可。

[0760] 通过将可以在实施方式1中获得的复合体100z用于正极,可以得到高能量密度且

具有良好输出特性的二次电池。

[0761] 二次电池可以通过如下步骤制造：将利用图52的正极，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。

[0762] 另外，在上面示出利用电解液的二次电池的例子，但是不局限于此。

[0763] 例如，也可以使用实施方式1所示的复合体100z制造半固态电池或全固态电池。

[0764] 在本说明书等中，半固态电池是指电解质层、正极、负极中的至少一个包含半固体材料的电池。在此，半固体不意味着固体材料的比率为50%。半固体意味着具有体积变化小等固体的性质，并且其一部分具有柔性等的接近于液体的性质。在具有上述性质时，可以使用单个材料或多个材料。例如，也可以使用将液体的材料浸湿于具有多孔形状的固体材料的材料。

[0765] 另外，在本说明书等中，聚合物电解质二次电池是指在正极与负极间的电解质层包含聚合物的二次电池。聚合物电解质二次电池包括干（或本征）聚合物电解质电池及聚合物凝胶电解质电池。另外，也可以将聚合物电解质二次电池称为半固态电池。

[0766] 在使用实施方式1所示的复合体100z制造半固态电池时，半固态电池成为充放电容量较高的二次电池。另外，可以成为充放电电压高的半固态电池。另外，可以实现安全性或可靠性高的半固态电池。

[0767] 另外，也可以将在实施方式1中说明的复合体100z和其他正极活性物质混合而使用。

[0768] 作为其他正极活性物质，例如有具有橄榄石型晶体结构、层状岩盐型晶体结构或尖晶石型晶体结构的复合氧化物等。例如，可以举出 LiFePO_4 、 LiFeO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 等化合物。

[0769] 另外，作为其他正极活性物质，优选对 LiMn_2O_4 等含有锰的具有尖晶石型晶体结构的含锂材料中混合镍酸锂（ LiNiO_2 或 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ （ $0 < x < 1$ ）（ $\text{M} = \text{Co}$ 、 Al 等））。通过采用该结构可以提高二次电池的特性。

[0770] 另外，作为其他正极活性物质，可以使用能够以组成式 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{O}_d$ 表示的锂锰复合氧化物。在此，元素M优选使用从锂、锰之外的金属元素选择的金属元素或硅、磷，更优选使用镍。另外，在对锂锰复合氧化物的粒子整体进行测量时，优选放电时满足 $0 < a/(b+c) < 2$ 、 $c > 0$ 且 $0.26 \leq (b+c)/d < 0.5$ 。注意，关于锂锰复合氧化物的粒子整体的金属、硅、磷等组成，例如可以利用ICP-MS（电感耦合等离子体质谱仪）进行测量。另外，锂锰复合氧化物的粒子整体的氧的组成例如可以利用EDX（能量色散X射线分析法）进行测量。另外，锂锰复合氧化物的粒子整体的氧的组成还可以与ICPMS分析一起利用融合气体分析（fusion gas analysis）、XAFS（X射线吸收精细结构）分析的化合价评价来算出。另外，锂锰复合氧化物是指至少包含锂和锰的氧化物，还可以包含选自自由铬、钴、铝、镍、铁、镁、钼、锌、铟、镓、铜、钛、铌、硅和磷等所组成的组中的至少一种元素。

[0771] <正极集流体>

作为集流体，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、钼、钨、钽等的提高耐热性的元素的铝合金。此外，也可以使用与硅起反应形成硅化物的

金属元素。作为与硅起反应形成硅化物的金属元素,有锆、钛、钪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、钴、镍等。作为集流体可以适当地使用箔状、板状、片状、网状、冲孔金属网状、拉制金属网状等形状。集流体的厚度优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。

[0772] [负极]

负极包含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含导电剂及粘合剂。

[0773] <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以及它们的混合物等。

[0774] 作为负极活性物质,可以使用能够通过与锂的合金化/脱合金化反应进行充放电反应的元素。例如,可以使用包含选自硅、锡、镓、铝、锗、铅、铋、银、锌、镉和铟等中的至少一个的材料。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。另外,也可以使用含有这些元素的化合物。例如可以举出 SiO 、 Mg_2Si 、 Mg_2Ge 、 SnO 、 SnO_2 、 Mg_2Sn 、 SnS_2 、 V_2Sn_3 、 FeSn_2 、 CoSn_2 、 Ni_3Sn_2 、 Cu_6Sn_5 、 Ag_3Sn 、 Ag_3Sb 、 Ni_2MnSb 、 CeSb_3 、 LaSn_3 、 $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$ 、 CoSb_3 、 InSb 和 SbSn 等。有时将能够通过与锂的合金化/脱合金化反应进行充放电反应的元素及包含该元素的化合物等称为合金类材料。

[0775] 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。

[0776] 作为碳类材料,可以使用石墨、易石墨化碳(软碳)、难石墨化碳(硬碳)、碳纳米管、石墨烯、碳黑等。

[0777] 作为石墨,可以举出人造石墨及天然石墨等。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。另外,MCMB比较容易减小其表面积,所以有时是优选的。作为天然石墨,例如可以使用鳞片状石墨、球状天然石墨等。

[0778] 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,使用石墨的锂离子二次电池可以示出高工作电压。石墨还有如下优点:单位体积的容量较高;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。

[0779] 此外,作为负极活性物质,可以使用二氧化钛(TiO_2)、锂钛氧化物($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、锂-石墨层间化合物(Li_xC_6)、五氧化铌(Nb_2O_5)、氧化钨(WO_2)、氧化钼(MoO_2)等氧化物。

[0780] 另外,作为负极活性物质,可以使用包含锂和过渡金属的氮化物的具有 Li_3N 型结构的 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ($\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Cu)。例如, $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}_3$ 示出较高的充放电容量(900mAh/g , 1890mAh/cm^3),所以是优选的。

[0781] 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,即使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。

[0782] 此外,也可以将引起转化反应的材料用作负极活性物质。例如,将氧化钴(CoO)、氧化镍(NiO)、氧化铁(FeO)等不与锂形成合金的过渡金属氧化物用于负极活性物质。作为引

起转化反应的材料,还可以举出 Fe_2O_3 、 CuO 、 Cu_2O 、 RuO_2 、 Cr_2O_3 等氧化物、 $\text{CoS}_{0.89}$ 、 NiS 、 CuS 等硫化物、 Zn_3N_2 、 Cu_3N 、 Ge_3N_4 等氮化物、 NiP_2 、 FeP_2 、 CoP_3 等磷化物、 FeF_3 、 BiF_3 等氟化物。

[0783] 作为负极活性物质层可包含的导电剂及粘合剂,可以使用与正极活性物质层可包含的导电剂及粘合剂同样的材料。

[0784] <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。

[0785] [隔离体]

在正极与负极间配置隔离体。作为隔离体,例如可以使用如下材料:纸等具有纤维素的纤维、无纺布、玻璃纤维、陶瓷或包含尼龙(聚酰胺)、维尼纶(聚乙烯醇类纤维)、聚酯、丙烯酸树脂、聚烯烃、聚氨酯的合成纤维等。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。

[0786] 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。

[0787] 通过涂敷陶瓷类材料可以提高抗氧化性,由此可以抑制高电压充放电时隔离体劣化,从而可以提高二次电池的可靠性。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,可以提高耐热性,由此可以提高二次电池的安全性。

[0788] 例如,可以对聚丙烯薄膜的两面涂敷氧化铝与芳族聚酰胺的混合材料。或者,也可以对聚丙烯薄膜的与正极接触的面涂敷氧化铝与芳族聚酰胺的混合材料而对与负极接触的面涂敷氟类材料。

[0789] 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,因此可以提高二次电池的单位体积的容量。

[0790] [电解质]

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

[0791] 通过作为电解液的溶剂使用一种或多种具有阻燃性及难挥发性的离子液体(常温熔融盐),即使因蓄电装置的内部短路或过充电等而使内部温度上升也可以防止蓄电装置的破裂及起火等。离子液体由阳离子和阴离子构成,包含有机阳离子和阴离子。作为用于电解液的有机阳离子,可以举出季铵阳离子、叔铈阳离子及季磷阳离子等脂肪族鎓阳离子、咪唑鎓阳离子及吡啶鎓阳离子等芳香族阳离子。此外,作为用于电解液的阴离子可以举出一价酰胺类阴离子、一价甲基化物类阴离子、氟磺酸阴离子、全氟烷基磺酸阴离子、四氟硼酸

盐阴离子、全氟烷基硼酸盐阴离子、六氟磷酸盐阴离子或全氟烷基磷酸盐阴离子等。

[0792] 此外,作为溶解于上述溶剂的电解质,例如可以使用 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、双乙二酸硼酸锂($\text{Li}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$,简称: LiBOB)等锂盐中的一种,或者可以以任意组合及比例使用上述中的两种以上。

[0793] 作为用于蓄电装置的电解液,优选使用粒状的尘埃或电解液的构成元素以外的元素(以下,简单地称为“杂质”)的含量少的高纯度化的电解液。具体而言,杂质相对于电解液的重量比为1%以下,优选为0.1%以下,更优选为0.01%以下。

[0794] 此外,也可以对电解液添加碳酸亚乙烯酯、丙磺酸内酯(PS)、叔丁基苯(TBB)、碳酸氟乙烯酯(FEC)、双乙二酸硼酸锂(LiBOB)或丁二腈、己二腈等二腈化合物等添加剂。将添加剂的浓度可以设定为例如在电解质溶解的溶剂整体中占有0.1wt%以上且5wt%以下。

[0795] 另外,也可以使用使聚合物以电解液溶胀了的聚合物凝胶电解质。

[0796] 当使用聚合物凝胶电解质时,针对漏液性等的安全性得到提高。并且,能够实现二次电池的薄型化及轻量化。

[0797] 作为被凝胶化的聚合物,可以使用硅酮凝胶、丙烯酸凝胶、丙烯腈凝胶、聚氧化乙烯类凝胶、聚氧化丙烯类凝胶、氟类聚合物凝胶等。例如,可以使用聚环氧乙烷(PEO)等具有聚氧化烷烯结构的聚合物、PVDF及聚丙烯腈、以及包含这些的共聚物等。例如,可以使用PVDF和六氟丙烯(HFP)的共聚物的PVDF-HFP。此外,所形成的聚合物也可以具有多孔形状。

[0798] 此外,可以使用具有硫化物类或氧化物类等的无机材料的固体电解质或者具有PEO(聚环氧乙烷)类的高分子材料的固体电解质作为电解液。当使用固体电解质时,不需要设置隔离体或间隔物。另外,由于可以使电池整体固态化,所以没有漏液的担忧而显著提高安全性。

[0799] 因此,在实施方式1中获得的复合体100z可以被应用于全固态电池。通过将该正极浆料或电极应用于全固态电池,可以获得安全性高且特性良好的全固态电池。

[0800] [外包装体]

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

[0801] 本实施方式所示的内容可以与其他实施方式所示的内容组合。

[0802] (实施方式7)

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。

[0803] [硬币型二次电池]

说明硬币型二次电池的一个例子。图53A是硬币型(单层扁平型)二次电池的分解立体图,图53B是其外观图,图53C是其截面图。硬币型二次电池主要用于小型电子设备。在本说明书等中,硬币型电池包括扣式电池。

[0804] 为了容易理解构件的重叠关系(上下关系及位置关系),图53A采用示意图。因此,图53A不是与图53B完全一致的图。

[0805] 在图53A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53A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。

[0806] 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。

[0807] 为了防止正极及负极的短路,以覆盖正极304的侧面及顶面的方式配置隔离体310及环状绝缘体313。隔离体310的平面面积大于正极304的面积。

[0808] 图53B是所制造的硬币型二次电池的立体图。

[0809] 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。

[0810] 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一个表面。

[0811] 作为正极罐301及负极罐302,可以使用对电解质具有抗腐蚀性的镍、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,为了防止因电解质等而引起的腐蚀,正极罐301和负极罐302优选被镍及铝等覆盖。正极罐301与正极304电连接,并且负极罐302与负极307电连接。

[0812] 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53C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。

[0813] 通过采用上述结构的二次电池,可以制造容量高、充放电容量高且循环特性良好的硬币型二次电池300。另外,在采用负极307与正极304间的二次电池时也可以不需要设置隔离体310。

[0814] [圆筒型二次电池]

参照图54A对圆筒型二次电池的例子进行说明。如图54A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。

[0815] 图54B是示意性地示出圆筒型二次电池的截面的图。图54B所示的圆筒型的二次电池在顶面具有正极盖(电池盖)601,并在侧面及底面具有电池罐(外装罐)602。上述正极盖与电池罐(外装罐)602通过垫片(绝缘垫片)610绝缘。

[0816] 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优选被镍及铝等覆盖。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、609夹着。另外,在设置有电池元件的电池罐602的内部注入有非水电解液(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。

[0817] 因为用于圆筒型蓄电池的正极及负极被卷绕,所以活性物质优选形成在集流体的两个面。注意,图54A至图54D示出圆筒的高度大于圆筒的直径的二次电池616,但是不局限于此。另外,也可以使用圆筒的直径大于圆筒的高度的二次电池。通过采用上述结构,例如可以实现二次电池的小型化。

[0818] 通过将可以在实施方式1中获得的复合体100z用于正极604,可以制造容量高、充放电容量高且循环特性良好的圆筒型的二次电池616。

[0819] 正极604与正极端子(正极集电导线)603连接,而负极606与负极端子(负极集电导线)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(thermally sensitive resistor),并通过电阻的增大来限制电流以防止异常发热。作为PTC元件,可以使用钛酸钡(BaTiO_3)类半导体陶瓷等。

[0820] 图54C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,可以使用防止过充电或过放电的保护电路等。

[0821] 图54D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、被串联连接或者被并联连接后再被串联连接。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。

[0822] 另外,多个二次电池616也可以被并联连接后再被串联连接。

[0823] 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。

[0824] 另外,在图54D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。

[0825] [二次电池的其他结构例子]

使用图55及图56说明二次电池的结构例子。

[0826] 图55A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55A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。

[0827] 另外,如图55B所示,也可以使用多个材料形成图55A所示的框体930。例如,在图55B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。

[0828] 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。

[0829] 再者,图55C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。

[0830] 另外,也可以使用图56A至图56C所示那样的包括卷绕体950a的二次电池913。图56A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。

[0831] 通过将可以在实施方式1中获得的复合体100z用于正极932,可以制造容量高、充放电容量高且循环特性良好的二次电池913。

[0832] 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,负极活性物质层931a的宽度优选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。

[0833] 如图56B所示,负极931与端子951电连接。端子951与端子911a电连接。另外,正极932与端子952电连接。端子952与端子911b电连接。

[0834] 如图56C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。

[0835] 如图56B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,可以实现充放电容量更高的二次电池913。关于图56A及图56B所示的二次电池913的其他构成要素,可以参照图55A至图55C所示的二次电池913的记载。

[0836] <层压型二次电池>

接着,图57A及图57B是示出层压型二次电池的一个例子的外观图。图57A及图57B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。

[0837] 图58A是正极503及负极506的外观图。正极503包含正极集流体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包含负极集流体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及形状不局限于图58A所示的例子。

[0838] <层压型二次电池的制造方法>

在此,参照图58B及图58C对在图57A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。

[0839] 首先,层叠负极506、隔离体507和正极503。图58B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。这也可以称为由负极、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,例如可以利用超声波焊接等。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。

[0840] 接着,在外包装体509上配置负极506、隔离体507及正极503。

[0841] 下面,如图58C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,为了后面可以注入电解液,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)。

[0842] 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。

[0843] 通过将可以在实施方式1中获得的复合体100z用于正极503,可以制造容量高、充放电容量高且循环特性良好的二次电池500。

[0844] [电池组的例子]

使用图59A至图59C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。

[0845] 图59A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59B是说明二次电池组531的结构图。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。

[0846] 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。

[0847] 如图59B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。

[0848] 或者,如图59C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。

[0849] 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、孔径天线、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。

[0850] 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,例如可以使用磁体。

[0851] 本实施方式的内容可以与其他实施方式的内容自由地组合。

[0852] (实施方式8)

在本实施方式中,示出使用可以在实施方式1中获得的复合体100z制造全固态电池的例子。

[0853] 如图60A所示,本发明的一个方式的二次电池400包括正极410、固体电解质层420

及负极430。

[0854] 正极410包含正极集流体413及正极活性物质层414。正极活性物质层414包含正极活性物质411及固体电解质421。正极活性物质411使用可以在实施方式1中获得的复合体100z。正极活性物质层414也可以包含导电剂及粘合剂。

[0855] 固体电解质层420包含固体电解质421。固体电解质层420位于正极410与负极430之间,既不包含正极活性物质411也不包含负极活性物质431。

[0856] 负极430包含负极集流体433及负极活性物质层434。负极活性物质层434包含负极活性物质431及固体电解质421。另外,负极活性物质层434也可以包含导电剂及粘合剂。注意,当作为负极活性物质431使用金属锂时不需要使用粒子,所以如图60B所示,可以形成不包含固体电解质421的负极430。当对负极430使用金属锂时,可以提高二次电池400的能量密度,所以是优选的。

[0857] 作为固体电解质层420所包含的固体电解质421,例如,可以采用硫化物类固体电解质、氧化物类固体电解质、卤化物类固体电解质等。

[0858] 硫化物类固体电解质包括thio-LISICON类($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 等)、硫化物玻璃($70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$ 、 $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$ 等)、硫化物结晶玻璃($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 等)。硫化物类固体电解质具有如下优点:包含具有高传导性的材料;能够以低温合成;相对来说比较柔软,因此即便经过充放电也容易保持导电路径;等等。

[0859] 氧化物类固体电解质包含具有钙钛矿型晶体结构的材料($\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 等)、具有NASICON型晶体结构的材料($\text{Li}_{1-y}\text{Al}_y\text{Ti}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ 等)、具有石榴石型晶体结构的材料($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 等)、具有LISICON型晶体结构的材料($\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 等)、LLZO($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$)、氧化物玻璃(Li_3PO_4 - Li_4SiO_4 、 $50\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 50\text{Li}_3\text{BO}_3$ 等)、氧化物结晶玻璃($\text{Li}_{1.07}\text{Al}_{0.69}\text{Ti}_{1.46}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 等)。氧化物类固体电解质的优点是在大气中稳定。

[0860] 卤化物类固体电解质包括 LiAlCl_4 、 Li_3InBr_6 、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 等。另外,也可以将以这些卤化物类固体电解质充填多孔氧化铝或多孔二氧化硅的细孔而成的复合材料用作固体电解质。

[0861] 另外,也可以混合不同的固体电解质而使用。

[0862] 其中,具有NASICON型晶体结构的 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) (以下记作LATP)包含用于本发明的一个方式的二次电池400的正极活性物质可包含的元素的铝和钛,因此可以期待循环特性的提高的增效作用,所以是优选的。此外,还可以期待工序减少以提高生产率。注意,在本说明书等中,NASICON型晶体结构是指由 $\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ (M:过渡金属、X:S、P、As、Mo、W等)表示的化合物,具有 MO_6 八面体和 XO_4 四面体共有顶点以三维排列的结构。

[0863] [外包装体和二次电池的形状]

本发明的一个方式的二次电池400的外包装体可以采用各种材料及形状,优选具有对正极、固体电解质层及负极进行加压的功能。

[0864] 例如图61示出用来评价全固态电池的材料的单元的一个例子。

[0865] 图61A是评价用单元的截面示意图,评价用单元包括下部构件761、上部构件762和用来固定它们的固定螺丝或蝶形螺母764,通过旋转按压螺丝763压住电极用板753来固定评价用材料。由不锈钢材料构成的下部构件761与上部构件762之间设置有绝缘体766。此

外,上部构件762与按压螺丝763之间设置有用于密封的O形圈765。

[0866] 评价用材料被放置在电极用板751上,周围由绝缘管752包围,并且上方被电极用板753压着。图61B示出放大了该评价用材料附近的立体图。

[0867] 作为评价材料示出层叠有正极750a、固体电解质层750b及负极750c的例子,图61C示出其截面图。注意,图61A至图61C中的相同部分使用相同符号表示。

[0868] 可以将与正极750a电连接的电极用板751及下部构件761看作正极端子。可以将与负极750c电连接的电极用板753及上部构件762看作负极端子。另外,可以通过电极用板751及电极用板753按压着评价材料来测量电阻等。

[0869] 另外,本发明的一个方式的二次电池的外包装体优选采用气密性高的封装。例如,可以采用陶瓷封装或树脂封装。另外,对外包装体进行密封时,优选在防止大气进入的密封气氛下如手套箱内进行。

[0870] 图62A是示出具有与图61不同的外包装体及形状的本发明的一个方式的二次电池的立体图。图62A的二次电池包括外部电极771、772并由具有多个封装构件的外包装体密封。

[0871] 图62B示出沿着图62A中的点划线切断的截面的一个例子。包括正极750a、固体电解质层750b及负极750c的叠层体被平板上设置有电极层773a的封装构件770a、框状的封装构件770b、平板上设置有电极层773b的封装构件770c包围而被密封。封装构件770a、770b、770c可以采用绝缘材料,例如树脂材料及陶瓷。

[0872] 外部电极771通过电极层773a与正极750a电连接,用作正极端子。另外,外部电极772通过电极层773b与负极750c电连接,用作负极端子。

[0873] 通过使用可以在实施方式1中获得的复合体100z,可以实现高能量密度且具有良好输出特性的全固体二次电池。

[0874] 本实施方式的内容可以与其他实施方式的内容适当地组合。

[0875] (实施方式9)

本实施方式是与圆筒型二次电池的图54D不同的例子。使用图63C说明适用于电动汽车(EV)的例子。

[0876] 在电动汽车中,作为主驱动用的二次电池设置有第一电池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,也被称为起动机电池)。第二电池1311为高输出即可,并不一定需要具有高容量,第二电池1311的容量低于第一电池1301a、1301b。

[0877] 第一电池1301a的内部结构既可以采用图55A或图56C所示的卷绕型,又可以采用图57A或图57B所示的叠层型。另外,第一电池1301a也可以使用实施方式8的全固态电池。通过作为第一电池1301a使用实施方式8的全固态电池,可以实现高容量,安全性提高而可以实现小型化及轻量化。

[0878] 在本实施方式中,示出并联连接第一电池1301a及1301b这两个电池的例子,但是也可以并列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。通过构成包括多个二次电池的电池组,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。

[0879] 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维护插接器或断路器,其被设置于第一电池1301a。

[0880] 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。

[0881] 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。

[0882] 另外,使用图63A说明第一电池1301a。

[0883] 图63A示出将九个角型二次电池1300用作一个电池组1415的例子。另外,使九个角型二次电池1300串联连接而将一方电极使用由绝缘体构成的固定部1413固定而另一方电极使用由绝缘体构成的固定部1414固定。在本实施方式中,示出使用固定部1413、1414固定的例子,但是也可以收纳于电池收纳箱(也被称为框体)。假设车辆从外部(路面等)受到振动或摇动等,所以优选使用固定部1413、1414及电池收容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。

[0884] 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。有时将包括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)。

[0885] 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、铋、铜、钒、铍、硼、钛、铁、镍、铬、锆、钼、镉、铈、钕、钆、钽、钨和镁中的一种或多种)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。再者,CAAC-OS具有在a-b面方向上多个结晶区域连接的区域,有时该区域具有畸变。另外,畸变是指在多个结晶区域连接的区域中,晶格排列一致的区域和其他晶格排列一致的区域之间的晶格排列的方向变化的部分。换言之,CAAC-OS是指c轴取向并在a-b面方向上没有明显的取向的氧化物半导体。另外,CAC-OS例如是指包含在金属氧化物中的元素不均匀地分布的构成,其中包含不均匀地分布的元素的材料的尺寸为0.5nm以上且10nm以下,优选为1nm以上且3nm以下或近似的尺寸。注意,在下面也将在金属氧化物中一个或多个金属元素不均匀地分布且包含该金属元素的区域混合的状态称为马赛克状或补丁(patch)状,该区域的尺寸为0.5nm以上且10nm以下,优选为1nm以上且3nm以下或近似的尺寸。

[0886] 再者,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。

[0887] 在此,将相对于构成In-Ga-Zn氧化物的CAC-OS的金属元素的In、Ga及Zn的原子数比的每一个记为[In]、[Ga]及[Zn]。例如,在In-Ga-Zn氧化物的CAC-OS中,第一区域是其[In]大于CAC-OS膜的组成中的[In]的区域。另外,第二区域是其[Ga]大于CAC-OS膜的组成中的[Ga]的区域。另外,例如,第一区域是其[In]大于第二区域中的[In]且其[Ga]小于第二区域中的[Ga]的区域。另外,第二区域是其[Ga]大于第一区域中的[Ga]且其[In]小于第一区域中的[In]的区域。

[0888] 具体而言,上述第一区域是以铟氧化物或铟锌氧化物等为主要成分的区域。另外,上述第二区域是以镓氧化物或镓锌氧化物等为主要成分的区域。换言之,可以将上述第一区域称为以In为主要成分的区域。另外,可以将上述第二区域称为以Ga为主要成分的区域。

[0889] 注意,有时观察不到上述第一区域和上述第二区域的明确的边界。

[0890] 例如,在In-Ga-Zn氧化物的CAC-OS中,根据通过能量色散X射线光谱法(EDX: Energy Dispersive X-ray spectroscopy)取得的EDX面分析图像,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。

[0891] 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。

[0892] 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-like OS、CAC-OS、nc-OS、CAAC-OS中的两种以上。

[0893] 此外,控制电路部1320优选使用利用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大,即为-40℃以上且150℃以下,二次电池加热时的特性变化比单晶小。包含氧化物半导体的晶体管的关态电流(off-state current)不依赖于温度在150℃下也为测量下限以下,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中获得的复合体100z用于正极的二次电池组合,可以得到安全性的增效作用。

[0894] 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导致不稳定性的原因的二次电池的自动控制装置。作为解决导致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。

[0895] 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。由于即使时间较短且为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。

[0896] 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。

[0897] 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。

[0898] 另外,图63B示出图63A所示的电池组1415的方框图的一个例子。

[0899] 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的电压测量部。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及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)。

[0900] 开关部1324可以组合n沟道型晶体管及p沟道型晶体管而构成。除了包括利用单晶硅的Si晶体管的开关以外,例如也可以使用Ge(锗)、SiGe(硅锗)、GaAs(砷化镓)、GaAlAs(镓铝砷)、InP(磷化铟)、SiC(碳化硅)、ZnSe(硒化锌)、GaN(氮化镓)、GaO_x(氧化镓;x为大于0的实数)等的功率晶体管构成开关部1324。另外,使用OS晶体管的存储元件可以通过层叠在使用Si晶体管的电路上等而可以自由地配置,所以容易实现集成化。另外,OS晶体管可以利用与Si晶体管同样的制造装置制造,因此可以以低成本制造。就是说,通过在开关部1324上层叠使用OS晶体管的控制电路部1320,以集成在一个芯片中。可以减小控制电路部1320所占的体积,所以可以实现小型化。

[0901] 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。

[0902] 本实施方式示出第一电池1301a和第二电池1311的双方使用锂离子二次电池的一个例子。第二电池1311也可以使用铅蓄电池、全固态电池或双电层电容。例如,也可以使用实施方式8的全固态电池。通过作为第二电池1311使用实施方式8的全固态电池,可以实现高容量,从而可以实现小型化及轻量化。

[0903] 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及电池控制器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。

[0904] 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可以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。

[0905] 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。此外,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。

[0906] 作为设置在充电站等中的外部充电器,有100V插座、200V插座、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。

[0907] 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。

[0908] 另外,上述本实施方式的二次电池使用可以在实施方式1中获得的复合体100z。另外,在作为导电剂使用石墨烯时,即使使电极层的厚度厚提高担载量也可以得到抑制容量下降以及保持高容量的增效作用,由此可以实现大幅度地提高电特性的二次电池。尤其是,对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。

[0909] 尤其是,上述本实施方式的二次电池通过使用实施方式1所说明的复合体100z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所说明的复合体100z用于正极,可以提供循环特性良好的车辆用二次电池。

[0910] 接着,作为将本发明的一个方式的二次电池安装于移动体的例子,说明安装于车辆,典型的是运输车辆的例子。

[0911] 另外,在将图54D、图56C、图63A中的任一个所示的二次电池安装于车辆时可以实现混合动力汽车(HV)、电动汽车(EV)或插电式混合动力汽车(PHV)等新一代清洁能源汽车。此外,也可以将二次电池安装在农业机械、包括电动助力自行车的电动自行车、摩托车、电动轮椅、电动卡丁车、小型或大型船舶、潜水艇、固定翼机及旋转翼机等飞机、火箭、人造卫星、太空探测器、行星探测器、宇宙飞船等移动体中。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,可以适合用于移动体。

[0912] 图64A至图64D示出使用本发明的一个方式的运输车辆。图64A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7所示的二次电池的例子设置在一个或多个部分。图64A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。

[0913] 另外,在汽车2001中,可以通过利用插电方式及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,作为充电方法及连接器的规格等,根据CHAdemo(注册商标)或联合充电系统“Combined Charging System”

等的规定的方式而适当地进行,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ACDC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。

[0914] 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、磁共振方式实现这样的非接触式的供电。

[0915] 在图64B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64A同样的功能,所以省略说明。

[0916] 在图64C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。通过使用将实施方式1所说明的复合体100z用于正极的二次电池,可以制造倍率特性及充放电循环特性良好的二次电池,从而可以贡献于运输车辆2003的高性能化及长寿命化。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64A同样的功能,所以省略说明。

[0917] 在图64D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64D所示的航空载具2004包括起降用车轮,所以可以说航是运输车辆的一种,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。

[0918] 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不同,航空载具2004具有与图64A同样的功能,所以省略说明。

[0919] 本实施方式的内容可以与其他实施方式的内容适当地组合。

[0920] (实施方式10)

在本实施方式中,使用图65A及图65B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。

[0921] 图65A所示的房屋包括具有本发明的一个方式的二次电池的蓄电装置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也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下空间。或者,蓄电装置2612也可以设置在地板上。

[0922] 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,通过将根据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。

[0923] 图65B示出本发明的一个方式的蓄电装置的一个例子。如图65B所示,在建筑物799的地板下空间部796中设置有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9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中获得的复合体100z用于正极的二次电池,可以实现长寿命蓄电装置791。

[0924] 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。

[0925] 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。

[0926] 作为一般负载707,例如,可以举出电视及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。

[0927] 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的电量及从商业用电源701供应的电量的功能。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。

[0928] 通过测量部711所测量的一般负载707及蓄电负载708的耗电量可以使用显示器706确认。另外,也可以通过路由器709利用电视及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、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。

[0929] 本实施方式的内容可以与其他实施方式的内容适当地组合。

[0930] (实施方式11)

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、自行车中的例子。

[0931] 另外,图66A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66A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。

[0932] 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66B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9示出其一个例子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,也可以在控制电路8704中设置图62A及图62B所示的小型固体二次电池。通过将图62A及图62B所示的小型固体二次电池设置在控制电路8704中,可以供应电力以便长期间地保持控制电路8704所包括的存储电路的数据。另外,通过与将可以在实施方式1中获得的复合体100z用于正极的二次电池组合,可以获得安全性的增效作用。将可以在实施方式1中获得

的复合体100z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。

[0933] 另外,图66C是使用本发明的一个方式的蓄电装置的二轮车的例子。图66C所示的踏板车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中获得的复合体100z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。

[0934] 此外,在图66C所示的踏板车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,也可以将蓄电装置8602容纳在座下收纳部8604中。

[0935] 本实施方式的内容可以与其他实施方式的内容适当地组合。

[0936] (实施方式12)

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中的例子。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。

[0937] 图67A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中的显示部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所说明的复合体100z用于正极的二次电池2107,可以实现高容量,可以实现能够应付框体的小型化所需的节省空间的结构。

[0938] 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、网络通信、电脑游戏等各种应用程序。

[0939] 操作按钮2103除了时刻设定之外,还可以具有电源开关、无线通信的开关、静音模式的设置及取消、省电模式的设置及取消等各种功能。例如,通过利用组装在移动电话机2100中的操作系统,可以自由地设定操作按钮2103的功能。

[0940] 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信。例如,通过与可无线通信的耳麦通信,可以进行免提通话。

[0941] 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。

[0942] 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、加速度传感器等。

[0943] 图67B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、照相机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中获得的复合体100z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中的二次电池很合适。

[0944] 图67C示出机器人的一个例子。图67C所示的机器人6400包括二次电池6409、照度

传感器6401、麦克风6402、上部摄像头6403、扬声器6404、显示部6405、下部摄像头6406、障碍物传感器6407、移动机构6408、运算装置等。

[0945] 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。

[0946] 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。

[0947] 上部摄像头6403及下部摄像头6406具有对机器人6400的周围环境进行拍摄的功能。另外，障碍物传感器6407可以利用移动机构6408检测机器人6400前进时的前进方向是否存在障碍物。机器人6400可以利用上部摄像头6403、下部摄像头6406及障碍物传感器6407确认周围环境而安全地移动。

[0948] 机器人6400的内部区域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中获得的复合体100z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中的二次电池6409很合适。

[0949] 图67D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顶面的显示部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并从设置在下面的吸口吸入垃圾。

[0950] 例如，扫地机器人6300可以通过对照相机6303拍摄的图像进行解析来判断是否有墙壁、家具或台阶等障碍物。另外，当通过图像解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中获得的复合体100z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，因此作为安装在扫地机器人6300中的二次电池6306很合适。

[0951] 图68A示出可穿戴设备的例子。可穿戴设备的电源使用二次电池。另外，为了提高使用者在生活中或户外使用时的防溅、防水或防尘性能，使用者不仅希望可穿戴设备能够进行用于连接的连接部分露出的有线充电，还希望能够进行无线充电。

[0952] 例如，可以将本发明的一个方式的二次电池安装于图68A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中获得的复合体100z用于正极的二次电池具有高能量密度，可以实现能够应付框体的小型化所需的节省空间的结构。

[0953] 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中。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中获得的复合体100z用于正极的二次电池具有高能量密度，可以实现能够应付框体的小型化所需的节省空间的结构。

[0954] 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中。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

中获得的复合体100z用于正极的二次电池具有高能量密度,可以实现能够应付框体的小型化所需的节省空间的结构。

[0955] 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中。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中获得的复合体100z用于正极的二次电池具有高能量密度,可以实现能够应付框体的小型化所需的节省空间的结构。

[0956] 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中。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中获得的复合体100z用于正极的二次电池具有高能量密度,可以实现能够应付框体的小型化所需的节省空间的结构。

[0957] 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中。手表型设备4005包括显示部4005a及表带部4005b,可以将二次电池设置在显示部4005a或表带部4005b。将可以在实施方式1中获得的复合体100z用于正极的二次电池具有高能量密度,可以实现能够应付框体的小型化所需的节省空间的结构。

[0958] 显示部4005a除了能够显示时间之外还可以显示电子邮件及电话来电等各种信息。

[0959] 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。

[0960] 图68B是示出从手腕上取下的手表型设备4005的立体图。

[0961] 另外,图68C是侧面图。图68C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7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。

[0962] 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中获得的复合体100z用于二次电池913的正极,可以实现高密度且小型的二次电池913。

[0963] 图68D示出无线耳机的例子。在此,示出包括一对的主体4100a及主体4100b的无线耳机,但是主体并不一定需要为一对。

[0964] 主体4100a及4100b包括驱动器单元4101、天线4102、二次电池4103。另外,也可以包括显示部4104。另外,优选包括安装有无线用IC等的电路的衬底及充电用端子等。另外,也可以包括麦克风。

[0965] 收纳盒4110包括二次电池4111。另外,优选包括安装有无线用IC、充电控制IC等的电路的衬底、充电用端子。另外,也可以包括显示部、按钮等。

[0966] 主体4100a及4100b可以以无线与智能手机等的其他电子设备通信。因此,可以在主体4100a及4100b再现从其他电子设备接收的声音数据等。另外,在主体4100a及4100b包括麦克风时,可以将通过麦克风取得的声音传送到其他电子设备而由该电子设备处理,然后将该声音数据传送到主体4100a及4100b而再现。由此,例如可以被用作翻译机。

[0967] 另外,可以从收纳盒4110所包括的二次电池4111充电到主体4100a所包括的二次电池4103。作为二次电池4111及二次电池4103,可以使用上述实施方式的硬币型二次电池、圆筒形二次电池等。将可以在实施方式1中获得的复合体100z用于正极的二次电池具有高

能量密度,通过将其用于二次电池4103及二次电池4111,可以实现能够应付无线耳机的小型化所需的节省空间的结构。

[0968] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[实施例]

[0969] 在本实施例中,制造本发明的一个方式的包含正极活性物质的复合体100z且分析其特征。

[0970] <第一材料的制造>

说明参照图15、图16A及图16B所示的制造方法在本实施例中制造的第一材料的样品。

[0971] 作为图15的步骤S14的 LiM1O_2 ,准备包含钴作为过渡金属M1且不包含添加元素的市售的钴酸锂(日本化学工业公司制造的CELLSEED C-10N)。作为步骤S15的加热,将上述钴酸锂放在坩埚中,盖上盖,在马弗炉中以 850°C 加热2小时。在使马弗炉内的气氛为氧气氛后不进行流动(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。

[0972] 根据图15、图16A及图16B所示的制造流程,分别添加Mg、F、Ni、Al作为添加元素。根据图16A所示的步骤S21,作为F源准备LiF且作为Mg源准备 MgF_2 。以 $\text{LiF}:\text{MgF}_2$ 为1:3(摩尔比)的方式进行称量。接着,对丙酮(超脱水)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 X_A 。然后,使用 $300\mu\text{m}$ 的筛子进行筛选,得到粒径一致的添加元素源 X_A 。

[0973] 接着,以添加元素源 X_A 为过渡金属M1的1at%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。这是比得到添加元素源 X_A 时的搅拌更温和的条件。最后,使用 $300\mu\text{m}$ 的筛子进行筛选,得到粒径一致的混合物A。

[0974] 接着,加热混合物A。加热条件为 900°C 且20小时。在加热时,对装有混合物A的坩埚盖上盖。使坩埚内的气氛为含氧气氛,遮蔽该氧的进入和排出(吹扫)。通过加热得到含有Mg及F的钴酸锂(复合氧化物A)。

[0975] 接着,对复合氧化物A添加添加元素源 X_B 。根据图16B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。以氢氧化镍为过渡金属M1的0.5at%且氢氧化铝为过渡金属M1的0.5at%的方式进行称量,以干法与复合氧化物A混合。此时,以150rpm的旋转速度搅拌1小时。这是比得到添加元素源 X_A 时的搅拌更温和的条件。最后,使用 $300\mu\text{m}$ 的筛子进行筛选,得到粒径一致的混合物B。

[0976] 接着,加热混合物B。加热条件为 850°C 且10小时。在加热时,对装有混合物B的坩埚盖上盖。使坩埚内的气氛为含氧气氛,遮蔽该氧的进入和排出(吹扫)。通过加热得到含有Mg、F、Ni及Al的钴酸锂。将通过上述步骤得到的正极活性物质(复合氧化物B)记为样品A。

[0977] <复合体的制造>

说明参照图1A及图1B所示的制造方法在本实施例中制造的包含正极活性物质的复合体的样品。

[0978] 作为图1A的步骤S101的第一材料,准备上述样品A。作为步骤S102的第二材料,准备氧化铝(Aldrich公司制造,平均粒径为50nm以下)。作为步骤S103的复合处理,使用细川密克朗公司制造的picobond处理样品A及氧化铝。相对于样品A的氧化铝的量为1at%。复合

处理的条件为如下：旋翼旋转数为3500rpm；处理时间为10分钟。回收复合处理后的包含正极活性物质的复合体而将其记为样品B。注意，在本实施例中，在步骤S103的复合处理中使用高能量负荷型粒子设计机(high energy load-type particle design machine) (NOB)，但是制造方法没有特别的限制，也可以使用机械融合法(AMS)。

[0979] 作为图1B的步骤S104，加热通过与样品B相同的方法制造的包含正极活性物质的复合体。在加热处理中，将包含正极活性物质的复合体放入坩埚中，加热条件为650℃且2小时。在加热时，对装有混合物A的坩埚盖上盖。炉内的气氛为含氧气氛，以5L/min的流动控制该氧的供应。将加热后回收的包含正极活性物质的复合体记为样品C。

[0980] 除了将加热温度设定为850℃以外通过与图1B的步骤S104相同的制造方法处理包含正极活性物质的复合体，将该复合体记为样品D。

[0981] <SEM>

图69A至图69C示出SEM(Scanning Electron Microscope)观察的结果。在本实施例的SEM观察中，使用日立高新技术公司制造的扫描电子显微镜装置S4800，观察条件为加速电压5kV、倍率为2万倍。

[0982] 图69A、图69B、图69C分别示出样品B、样品C、样品D的粒子表面的SEM观察结果。在图69A所示的在复合处理后不进行加热的样品B中，观察到由于复合处理 Al_2O_3 附着于钴酸锂的表面上状态。在图69B所示的在复合处理后以650℃加热的样品C中，观察到附着于钴酸锂的表面上 Al_2O_3 有可能被溶解并扩散在钴酸锂的表面上状态。在图69C所示的在复合处理后以850℃加热的样品中，钴酸锂的表面比样品B及样品C更平滑，可认为 Al_2O_3 中的Al有可能扩散到钴酸锂内部。

[0983] <正极的制造>

参照图6A及图6B所示的制造方法使用样品B、样品C及样品D制造正极B、正极C及正极D。作为粘合剂使用PVDF，作为分散介质使用NMP，作为导电剂使用乙炔黑。混合比为LC0：AB：PVDF=95：3：2(wt%)。

[0984] <循环测试>

接着，说明循环测试。在循环测试中，制造使用上述正极B、正极C及正极D的半电池而进行测量。

[0985] 作为用于半电池的电解液，准备对以EC：DEC=3：7(体积比)混合碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合物添加用作添加材料的2wt%的碳酸亚乙烯酯(VC)的电解液。电解液所包含的电解质使用1mol/L的六氟磷酸锂(LiPF_6)。

[0986] 作为用于半电池的隔离体使用聚丙烯。用于半电池的对电极准备锂金属。通过上述步骤形成硬币型半电池，测量循环特性。

[0987] 对循环条件的放电倍率及充电倍率进行说明。放电倍率是指放电时的电流相对于电池容量的比率，并且由单位C表示。在额定容量X(Ah)的电池中，相当于1C的电流是X(A)。在以2X(A)的电流放电的情况下，可以说以2C放电，并且在以X/5(A)的电流放电的情况下，可以说以0.2C放电。此外，充电倍率也是同样的，在以2X(A)的电流充电的情况下，可以说以2C充电，并且在以X/5(A)的电流充电的情况下，可以说以0.2C充电。

[0988] 对所制造的半电池以充电倍率及放电倍率0.5C(1C=200mA/g)、充放电电压4.7V且测量温度45℃的条件进行充放电30个循环。图70A及图70B示出循环测试的结果。确认到

样品C的循环特性比样品B及样品D更良好。在比较图70B所示的放电容量保持率的特性时,可知:与在复合处理后不进行加热的样品B相比,在复合处理后进行加热的样品C及样品D的循环特性更良好。在比较样品C及样品D的结果时,可知:与以850℃加热的样品D相比,以650℃加热的样品C的循环特性更良好。从该结果可知:关于复合处理后的加热,存在包括650℃的优选温度范围。

[符号说明]

[0989] 100:正极活性物质、100a:表层部、100b:内部、100x:第一材料、100y:第二材料、100z:复合体、101:一次粒子、101a:表层部、101b:内部、102:二次粒子、103:界面、105:空隙、110:粘合剂、120:分散介质、150:正极活性物质、550:集流体、553:乙炔黑、554:石墨烯化合物、555:碳纳米管、561:活性物质、800:过渡金属M1源、800a:镍源、800b:钴源、800c:锰源、801:添加元素X源、803:锂化合物、804:磷化合物、805:溶剂、806:包含锂的溶液、807:包含磷的溶液、811:混合物、813:包含过渡金属M2的溶液、821:混合物、822:过渡金属M2源、823:混合物、831:混合物、832:混合物、833:添加元素X源、834:镁源、835:氟源、841:混合物、842:混合物、843:添加元素X源、845:镍源、846:铝源、847:混合物、851:混合物、863:混合物、903:混合物、904:混合物、1001:粘合剂混合物、1002:导电剂、1003:分散介质、1010:混合物、1020:混合物、1021:混合物、1022:混合物、1030:混合物、1100:混合物

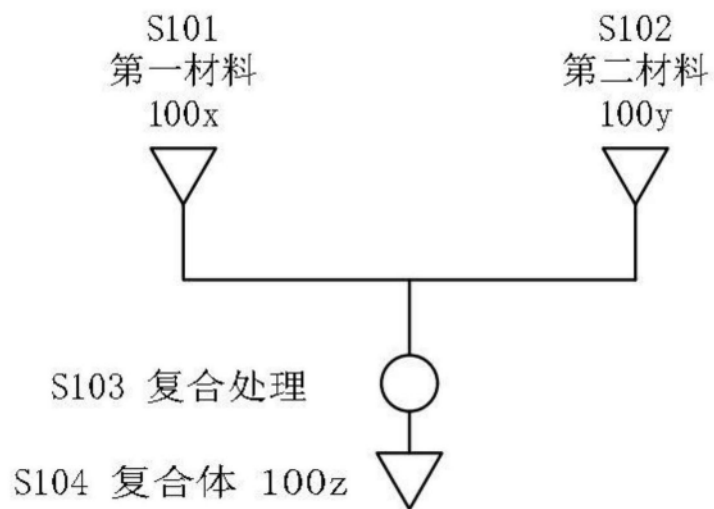


图1A

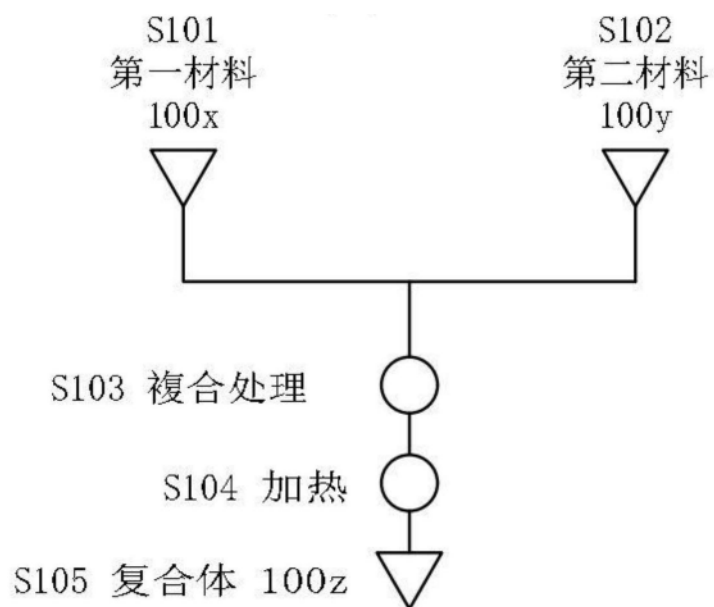


图1B

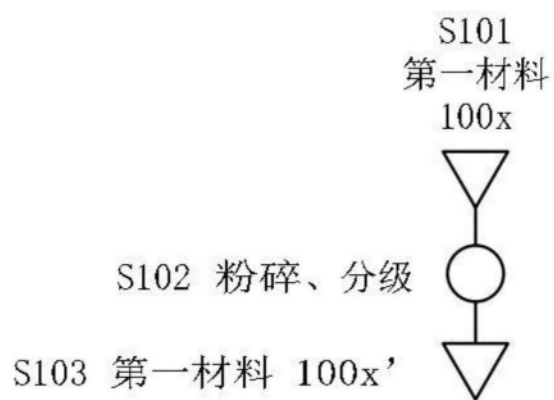


图1C

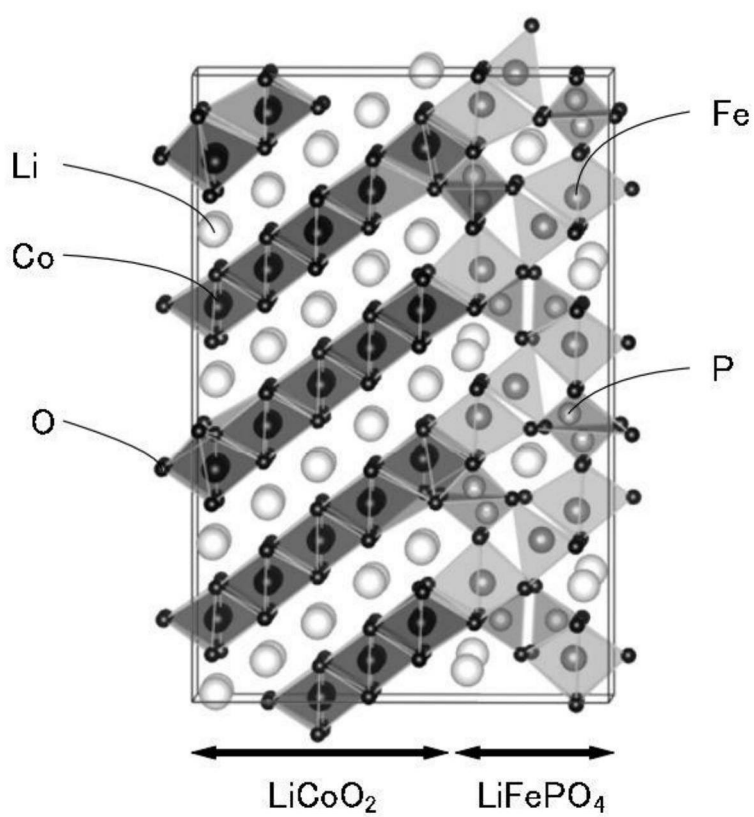


图2A

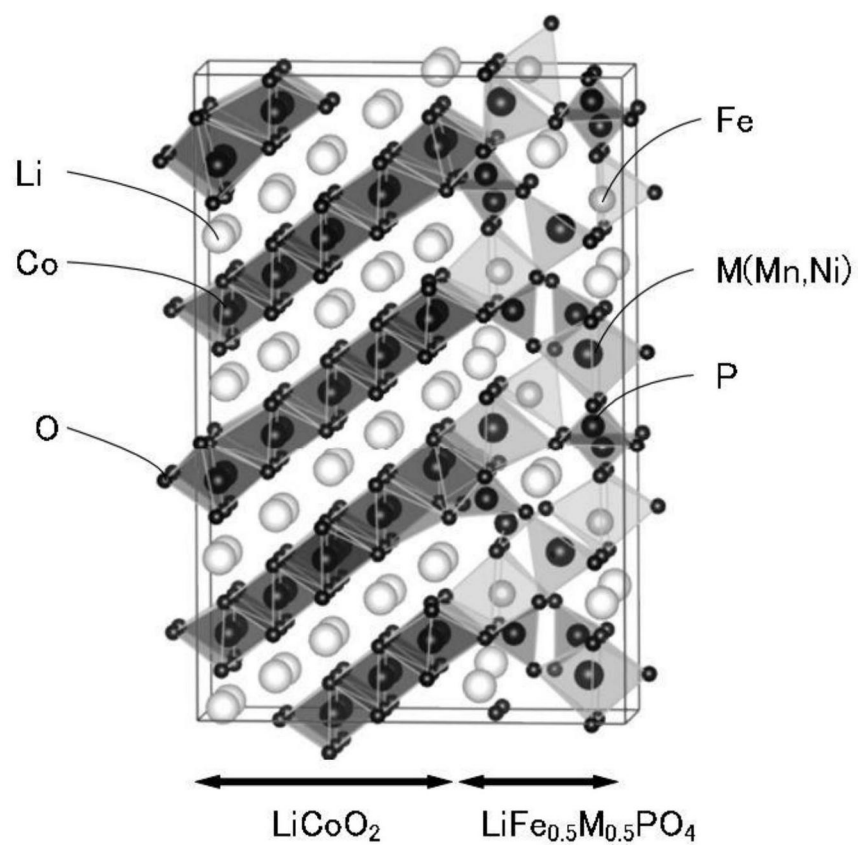


图2B

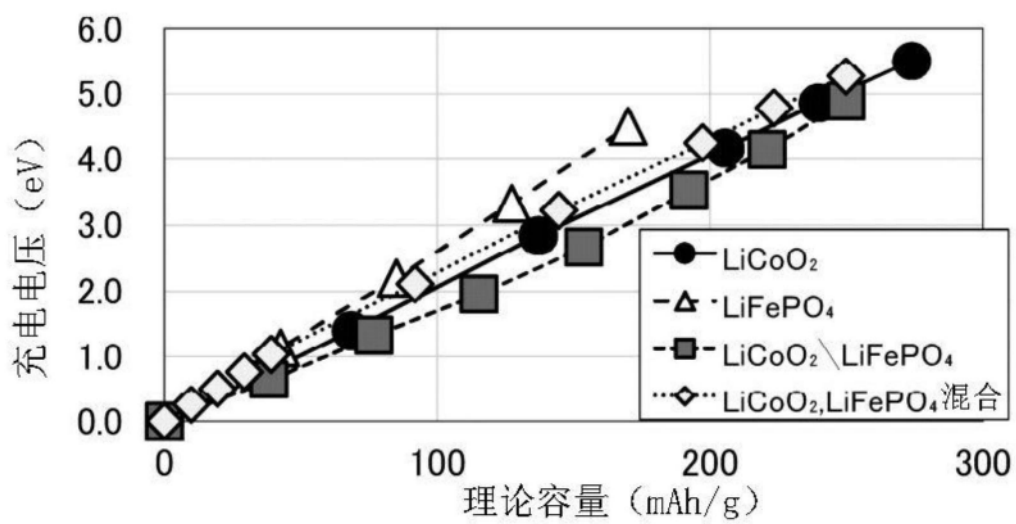


图3A

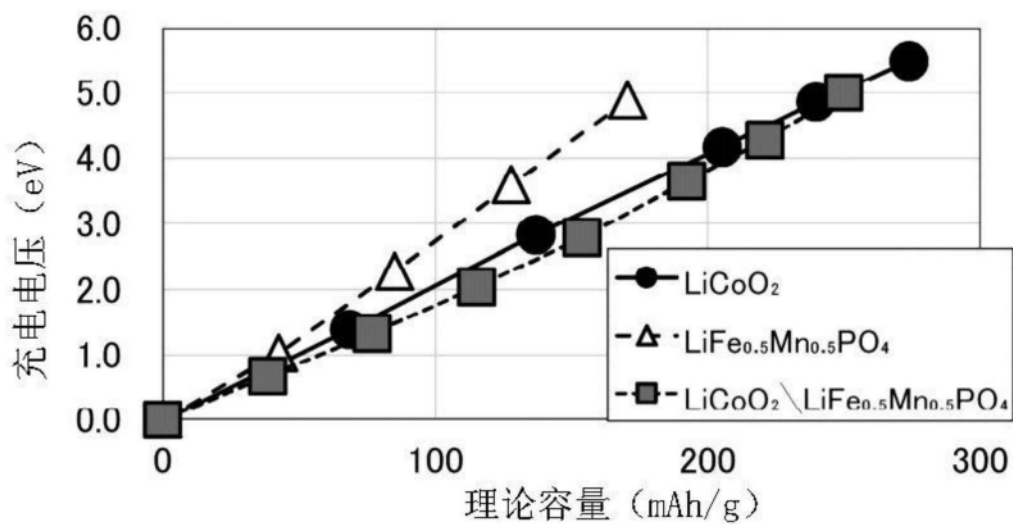


图3B

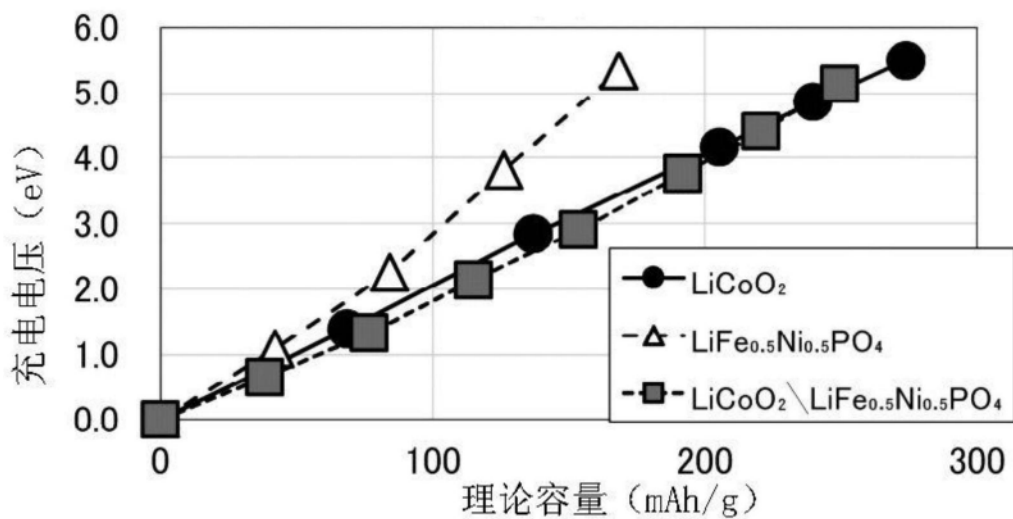


图3C

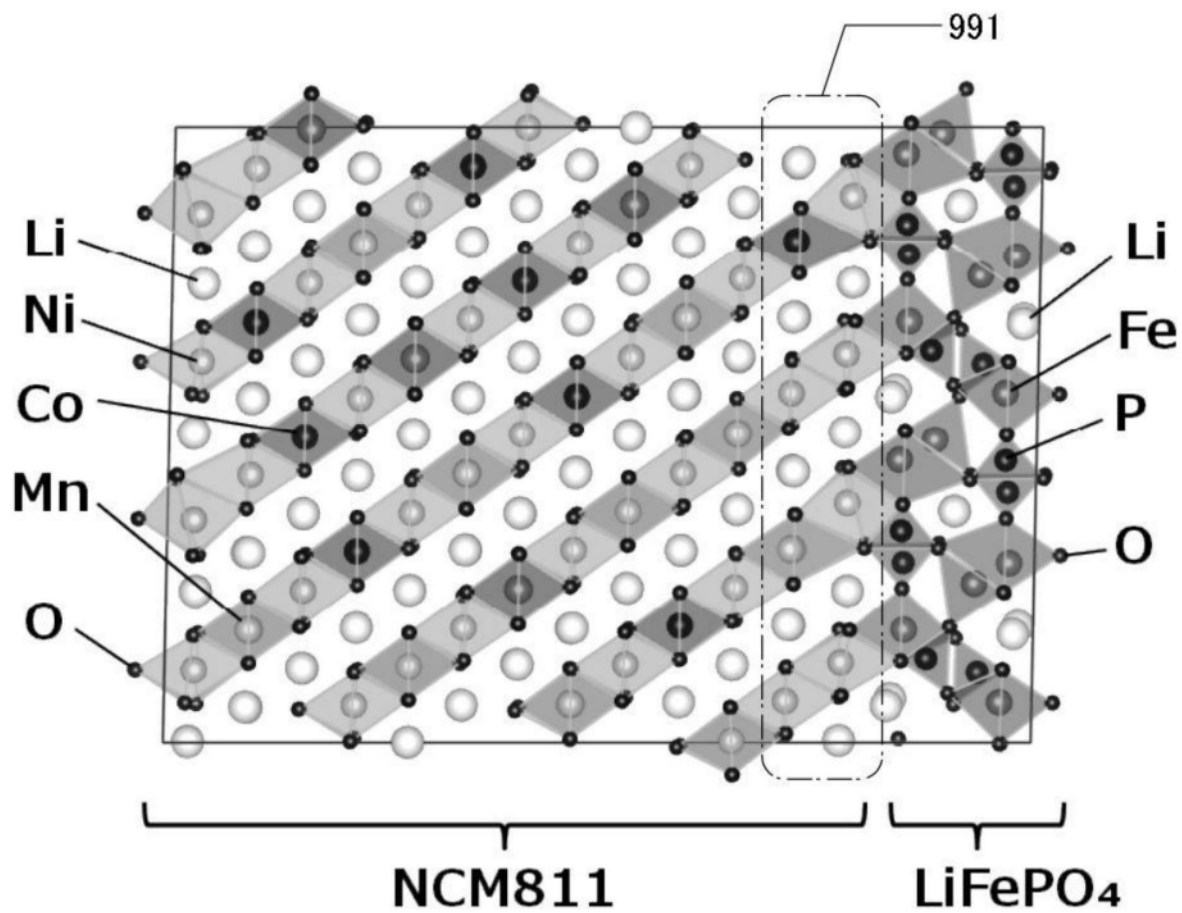


图4

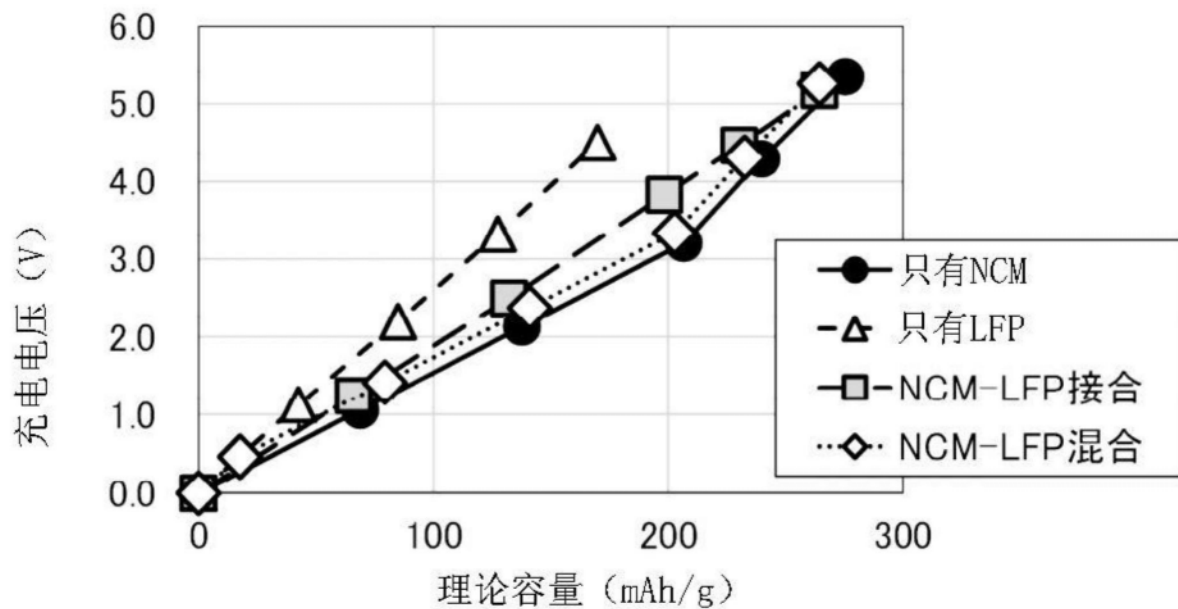


图5A

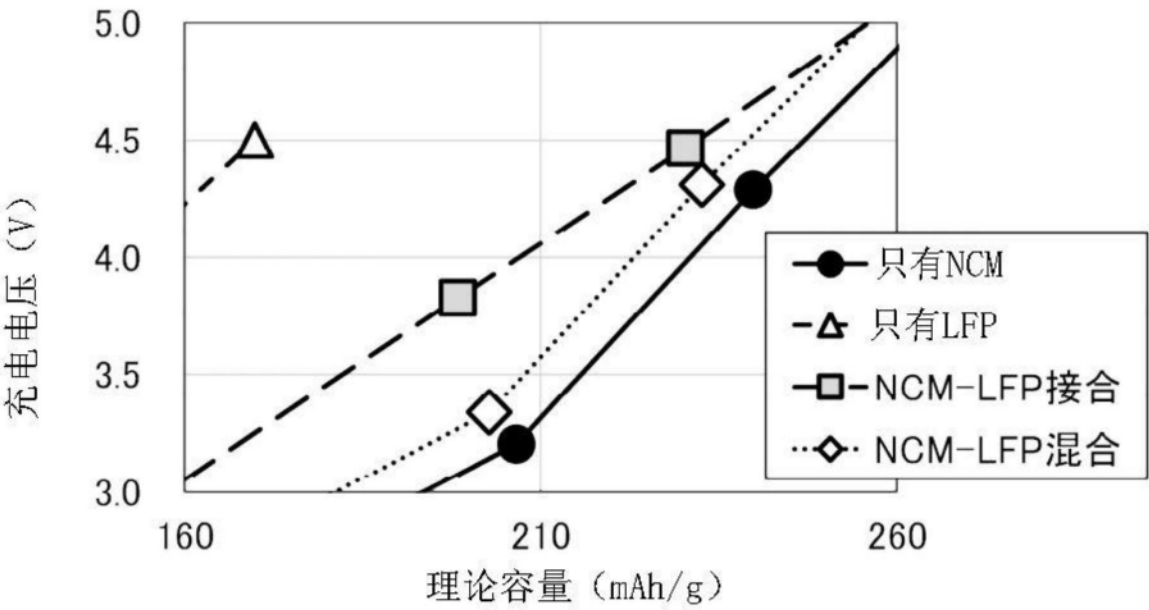


图5B

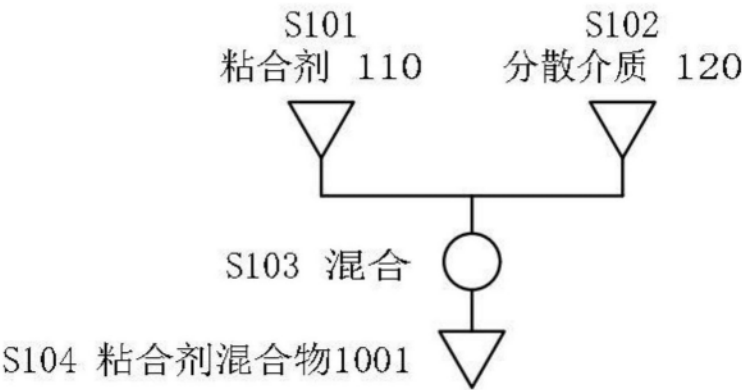


图6A

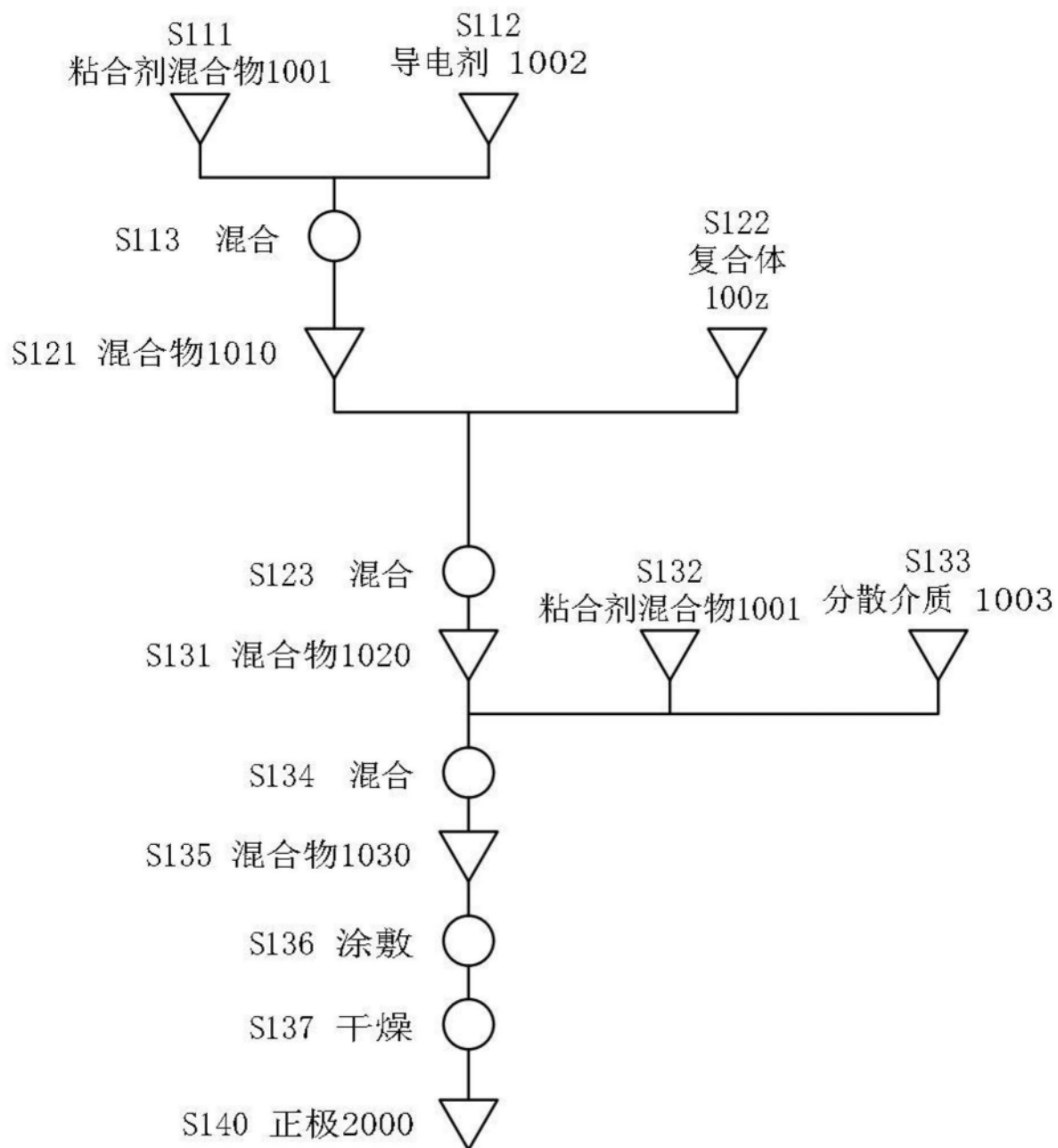


图6B

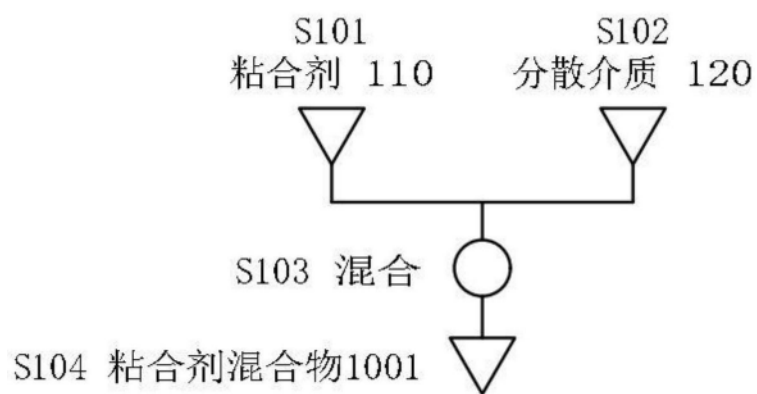


图7A

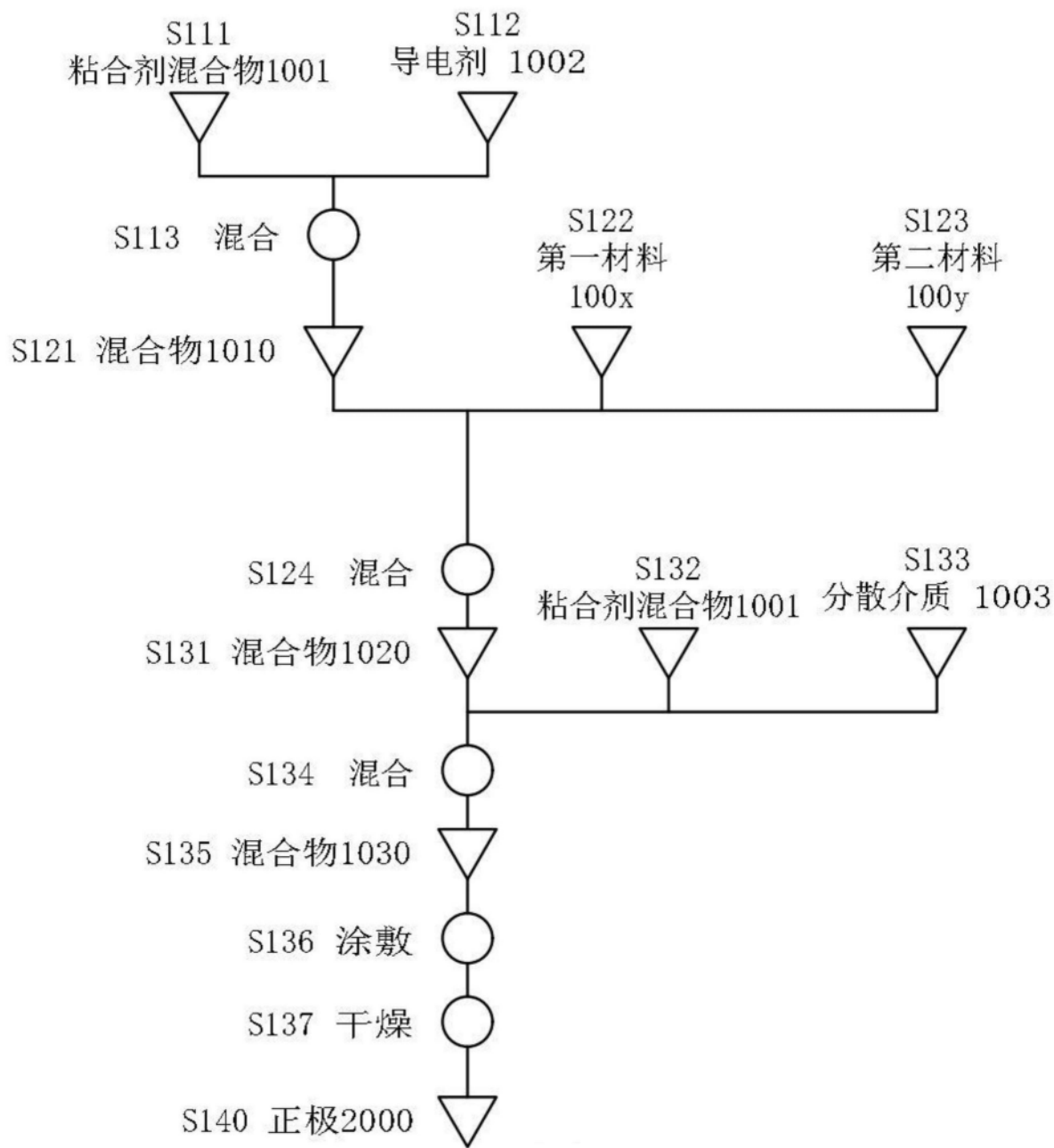


图7B

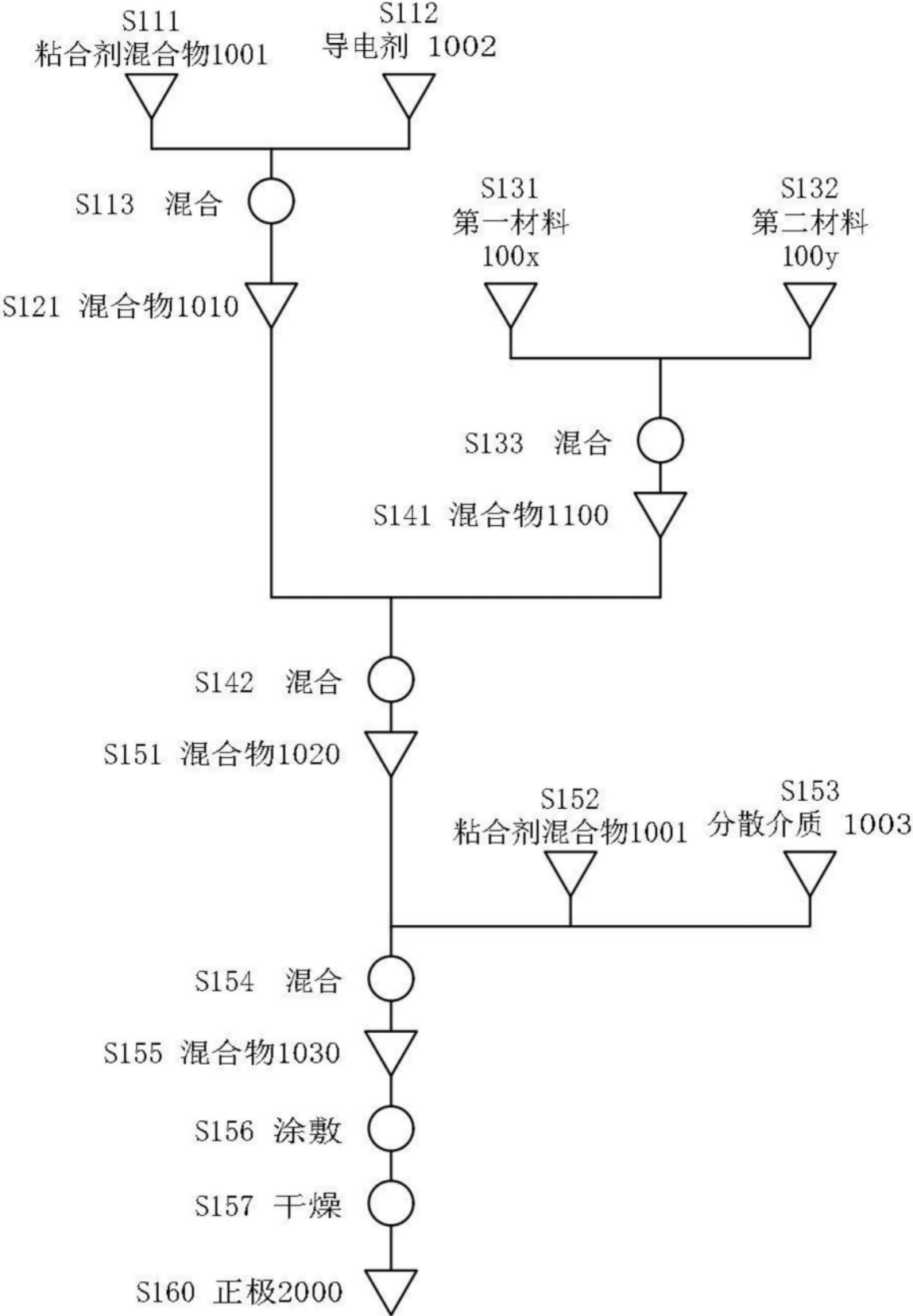


图8

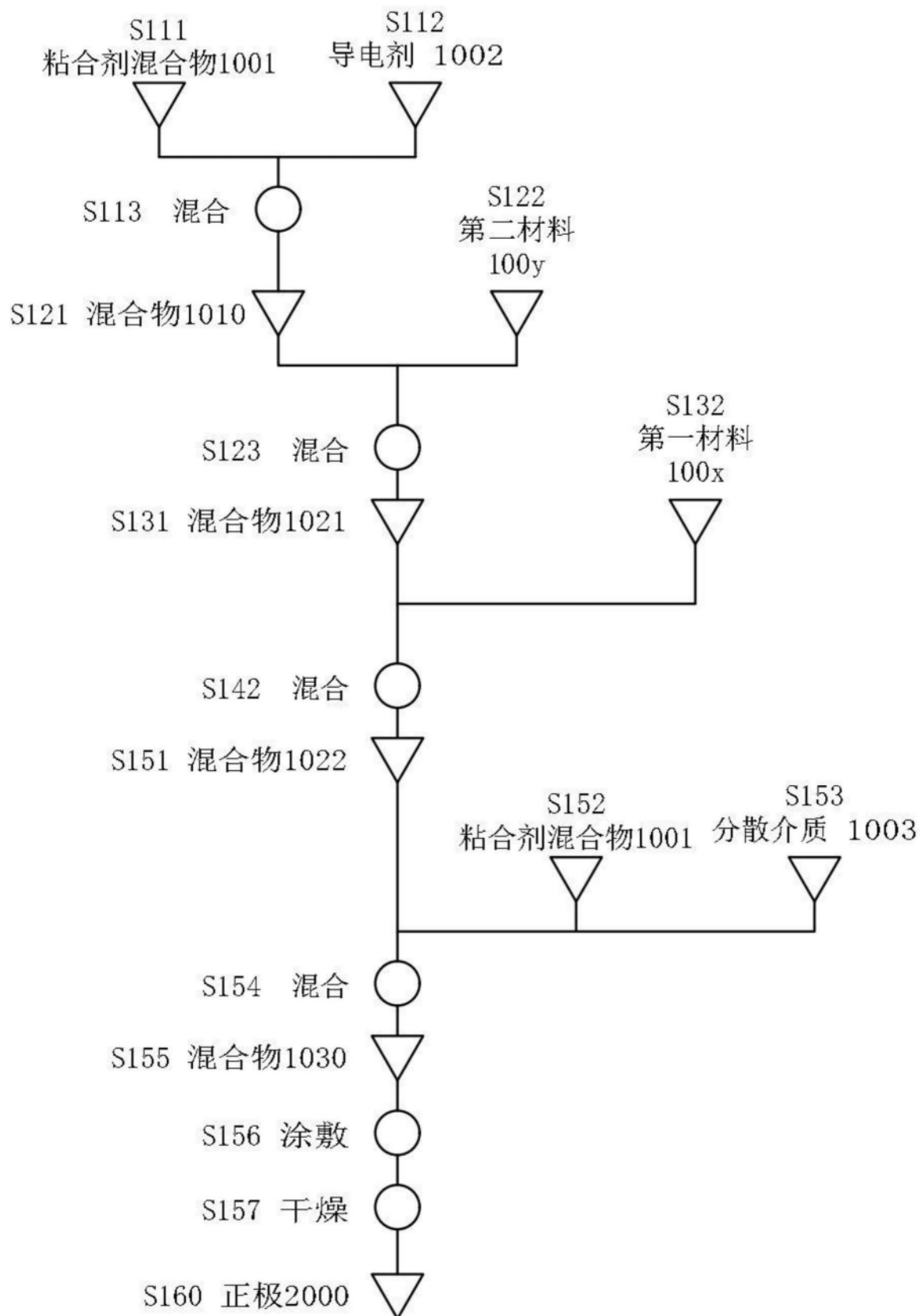


图9

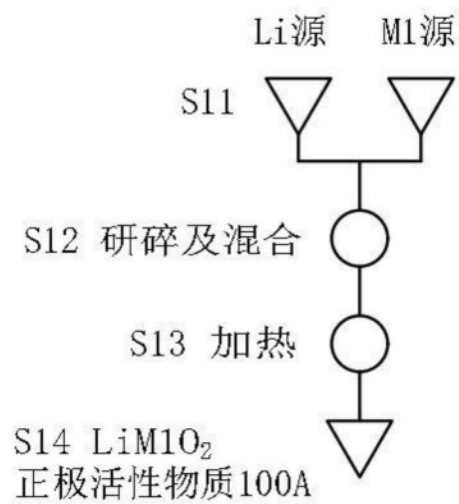


图10A

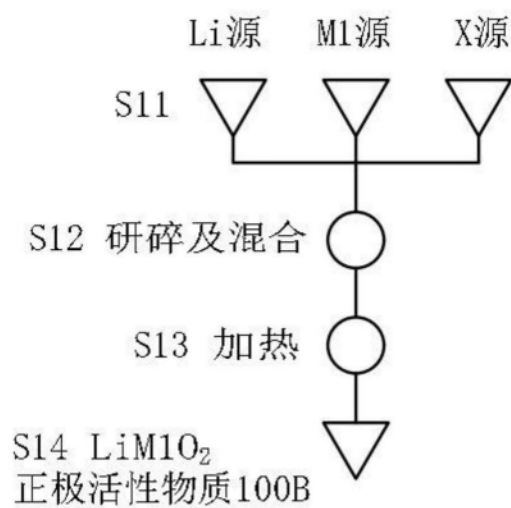


图10B

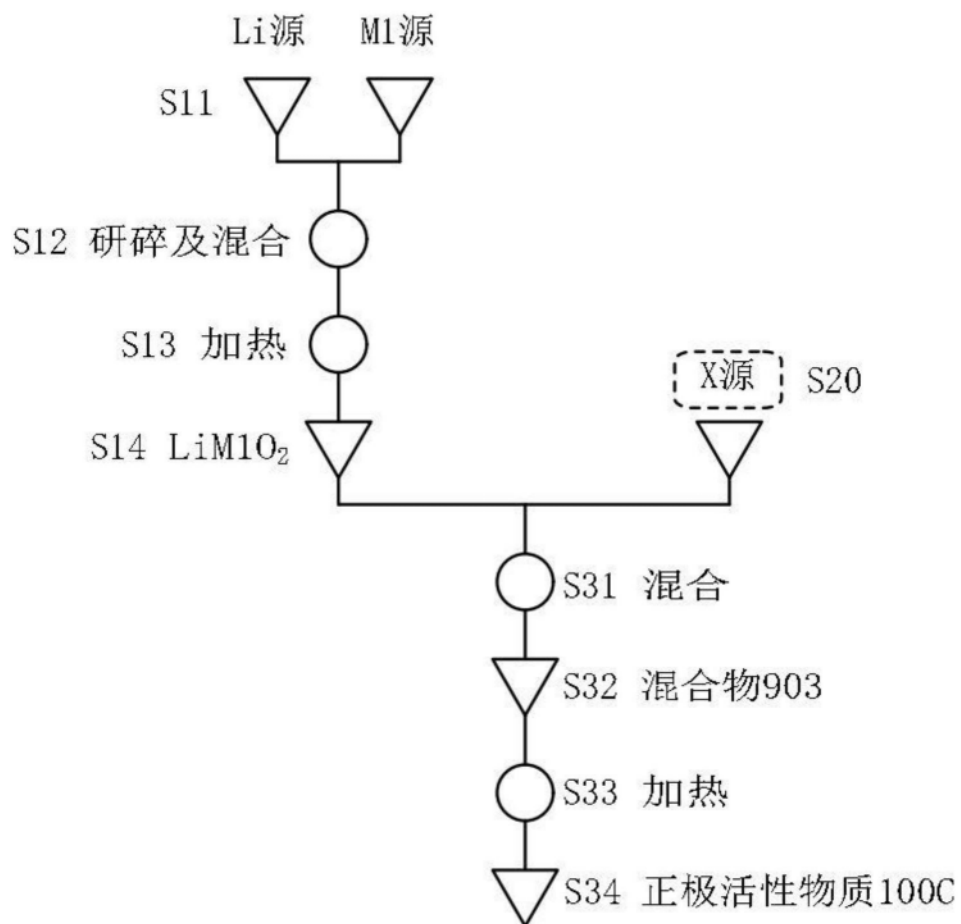


图11A

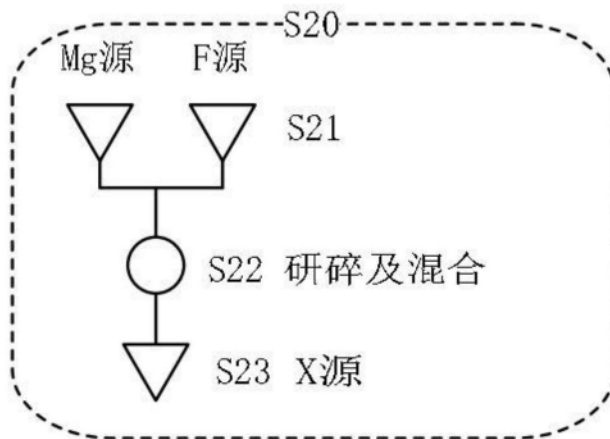


图11B

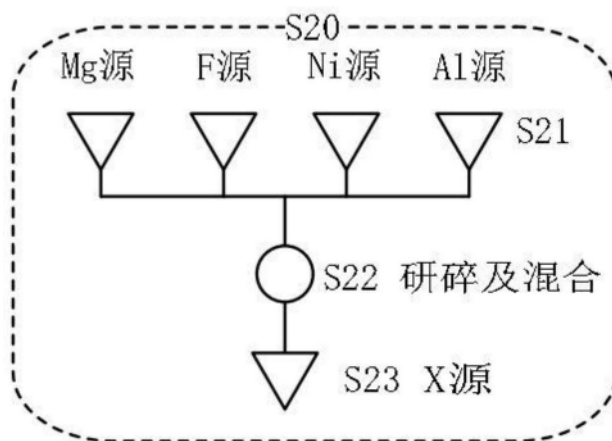


图11C

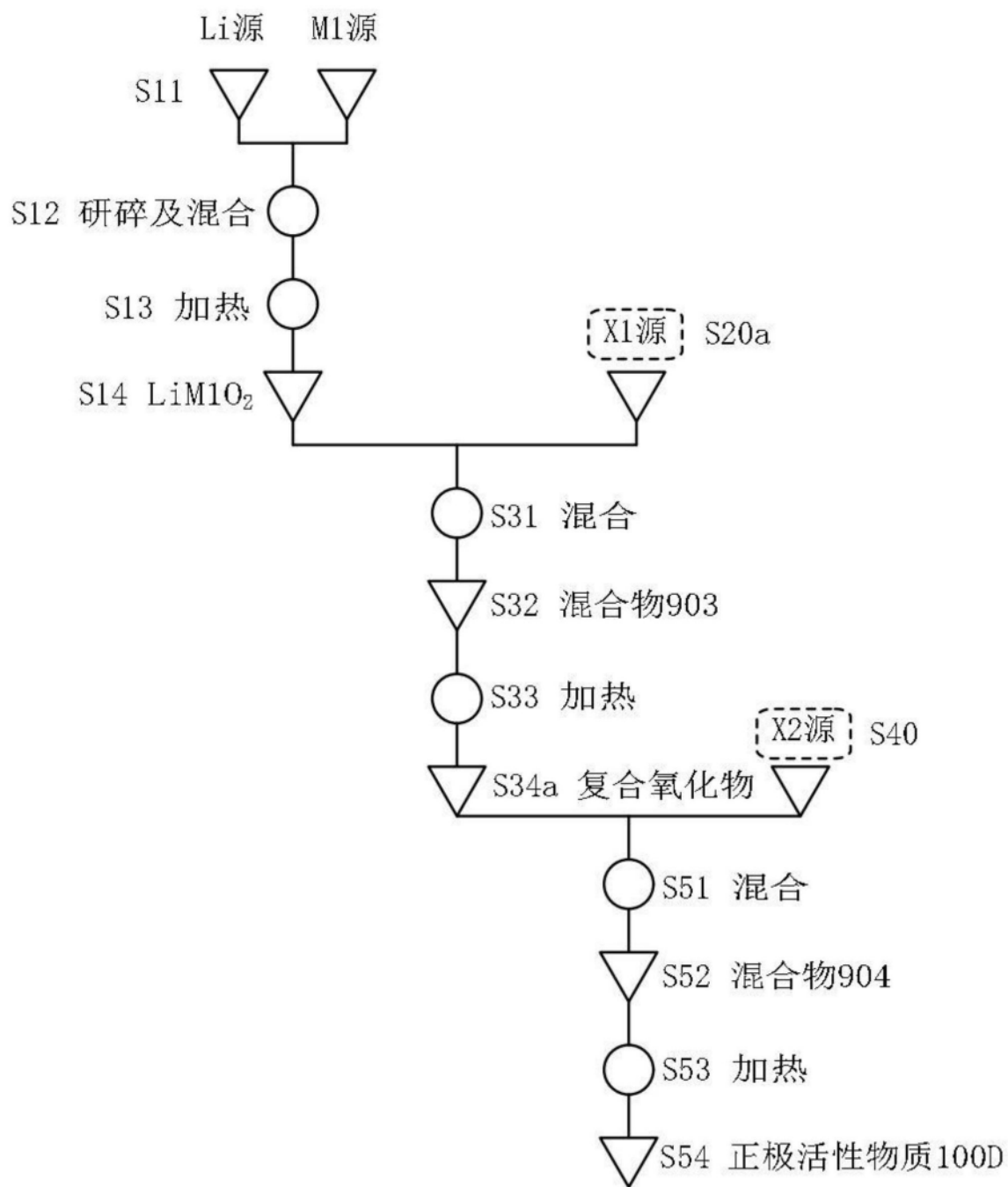


图12

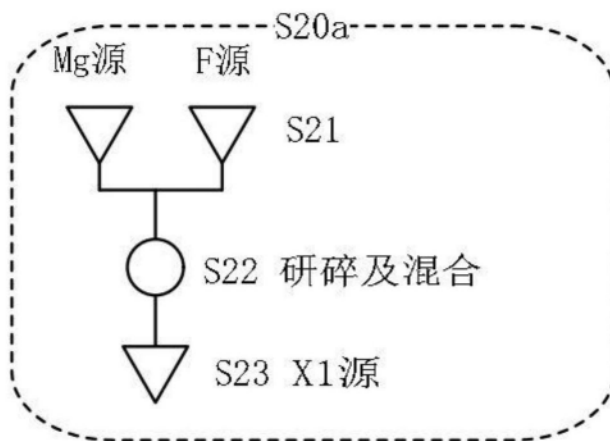


图13A

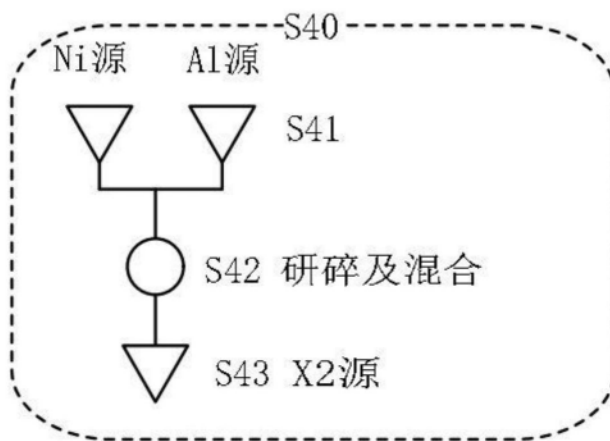


图13B

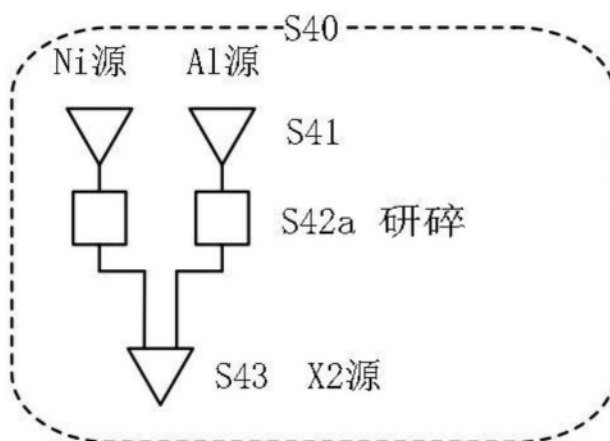


图13C

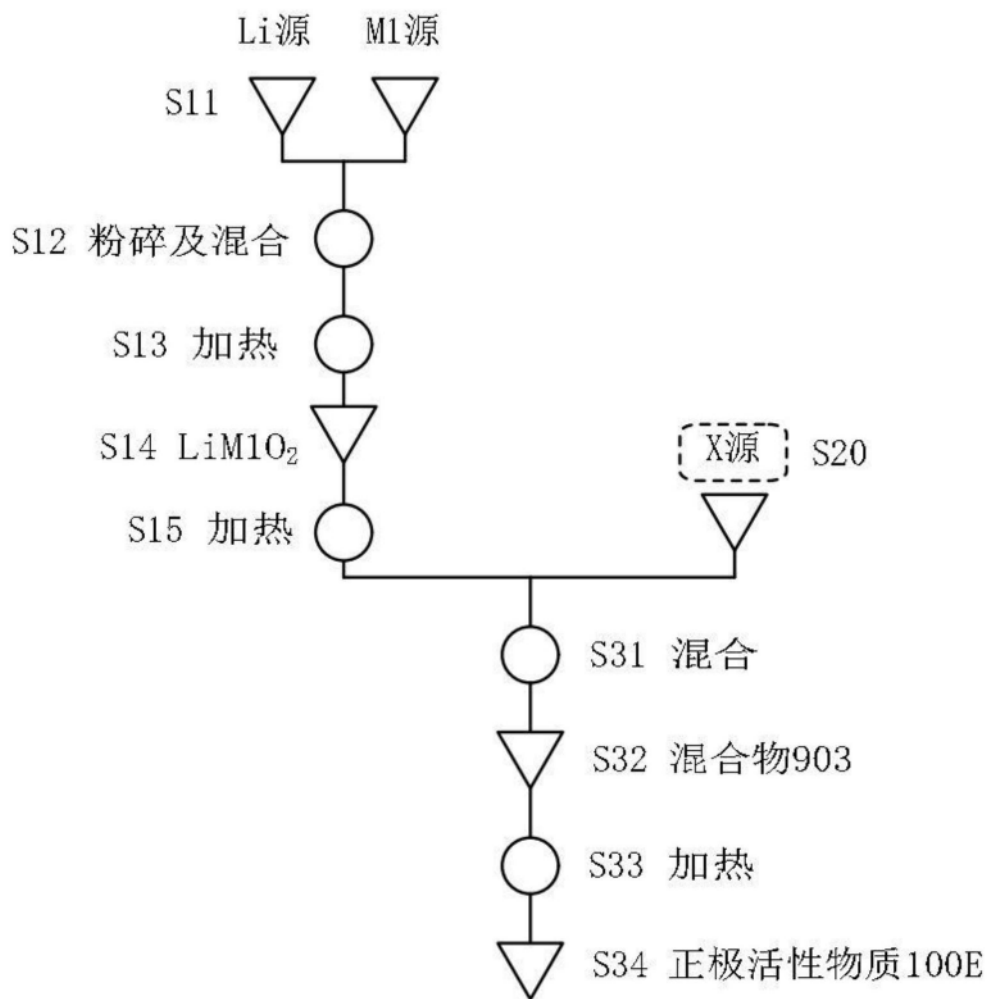


图14A

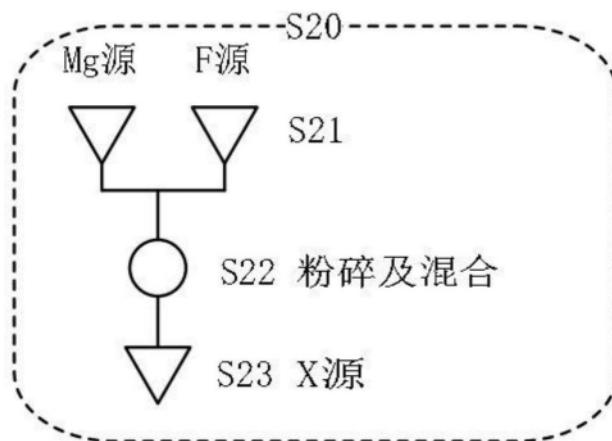


图14B

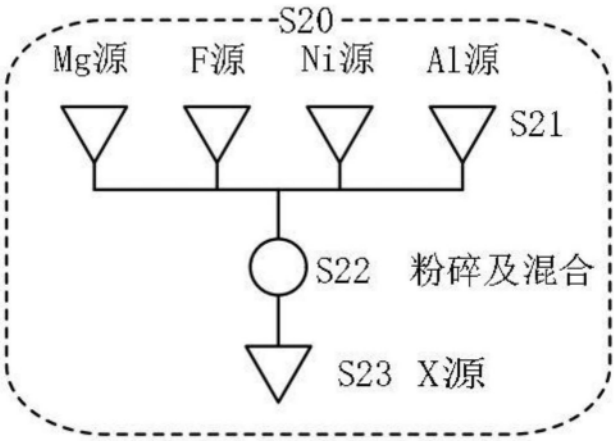


图14C

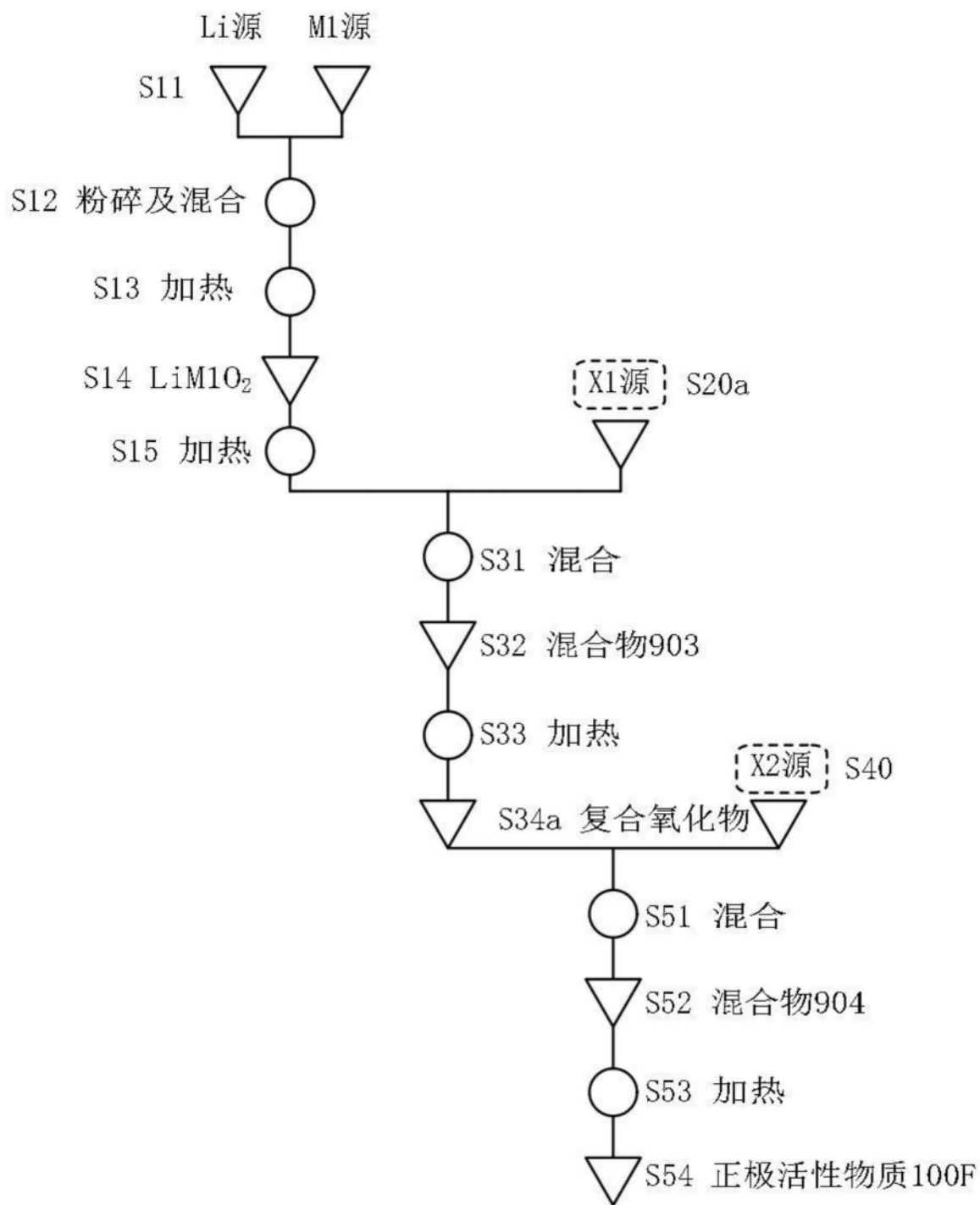


图15

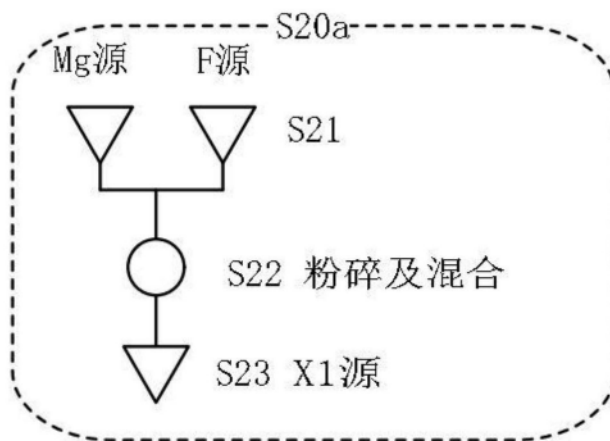


图16A

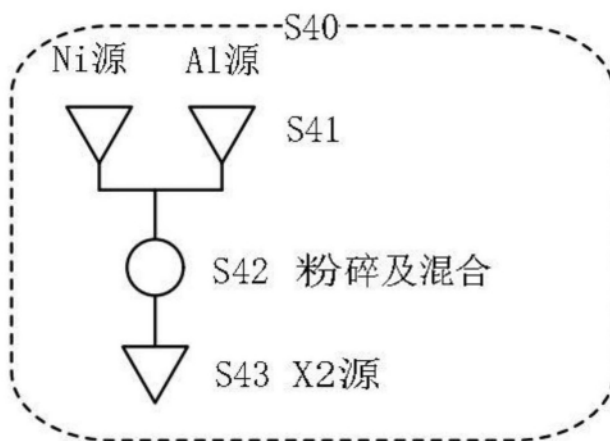


图16B

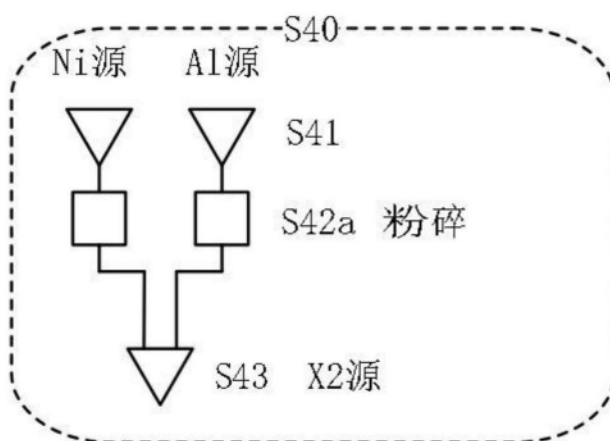


图16C

100

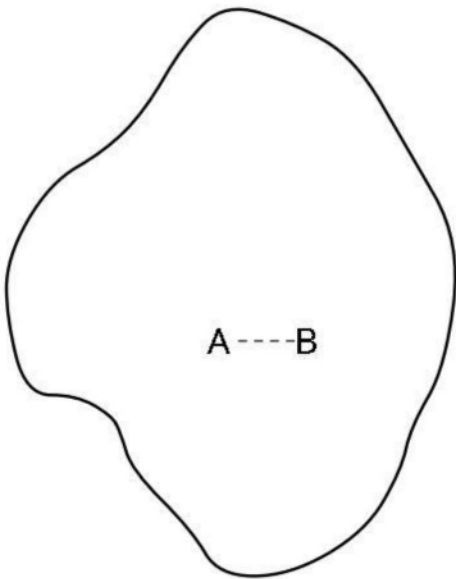


图17A



图17B

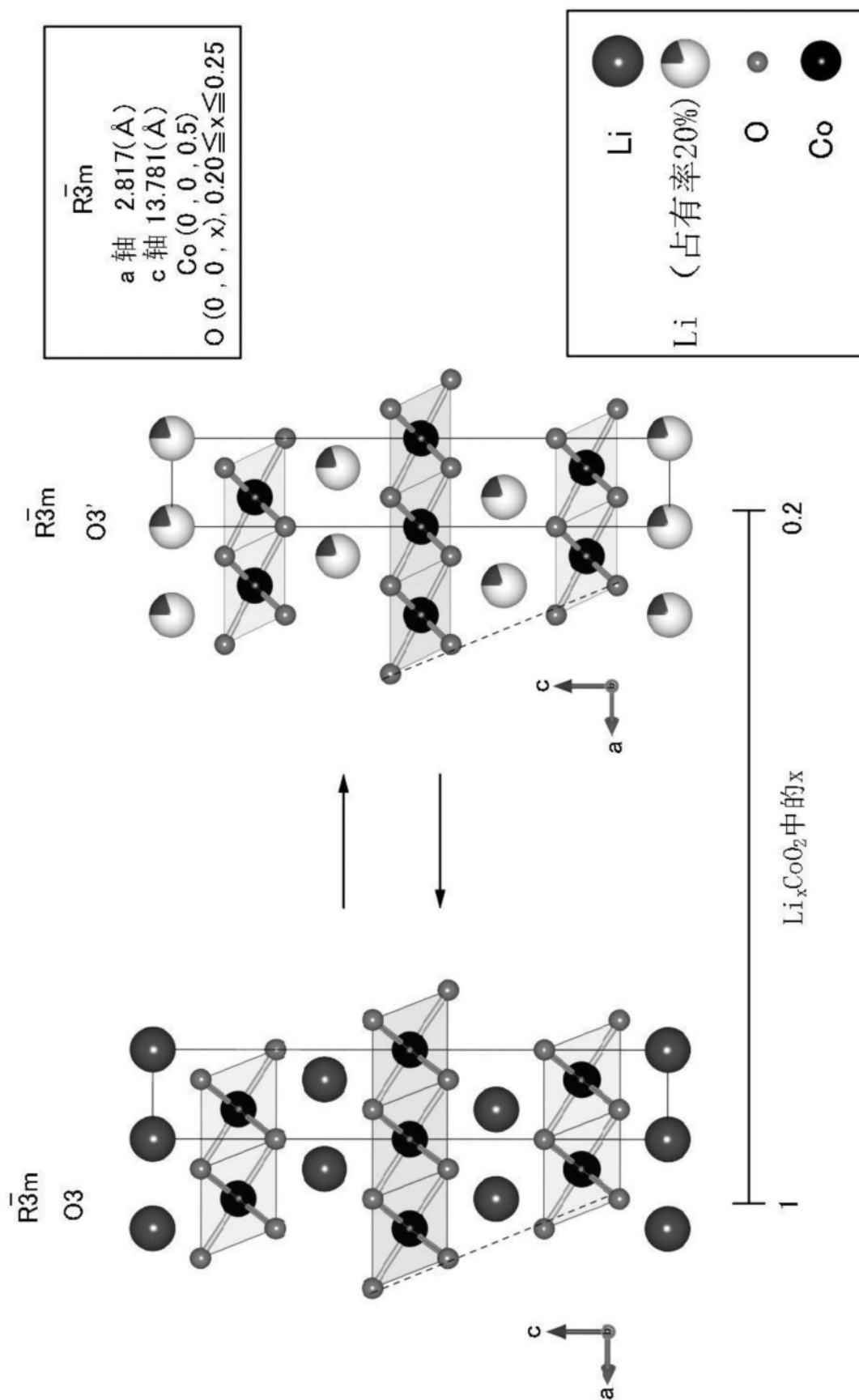


图18

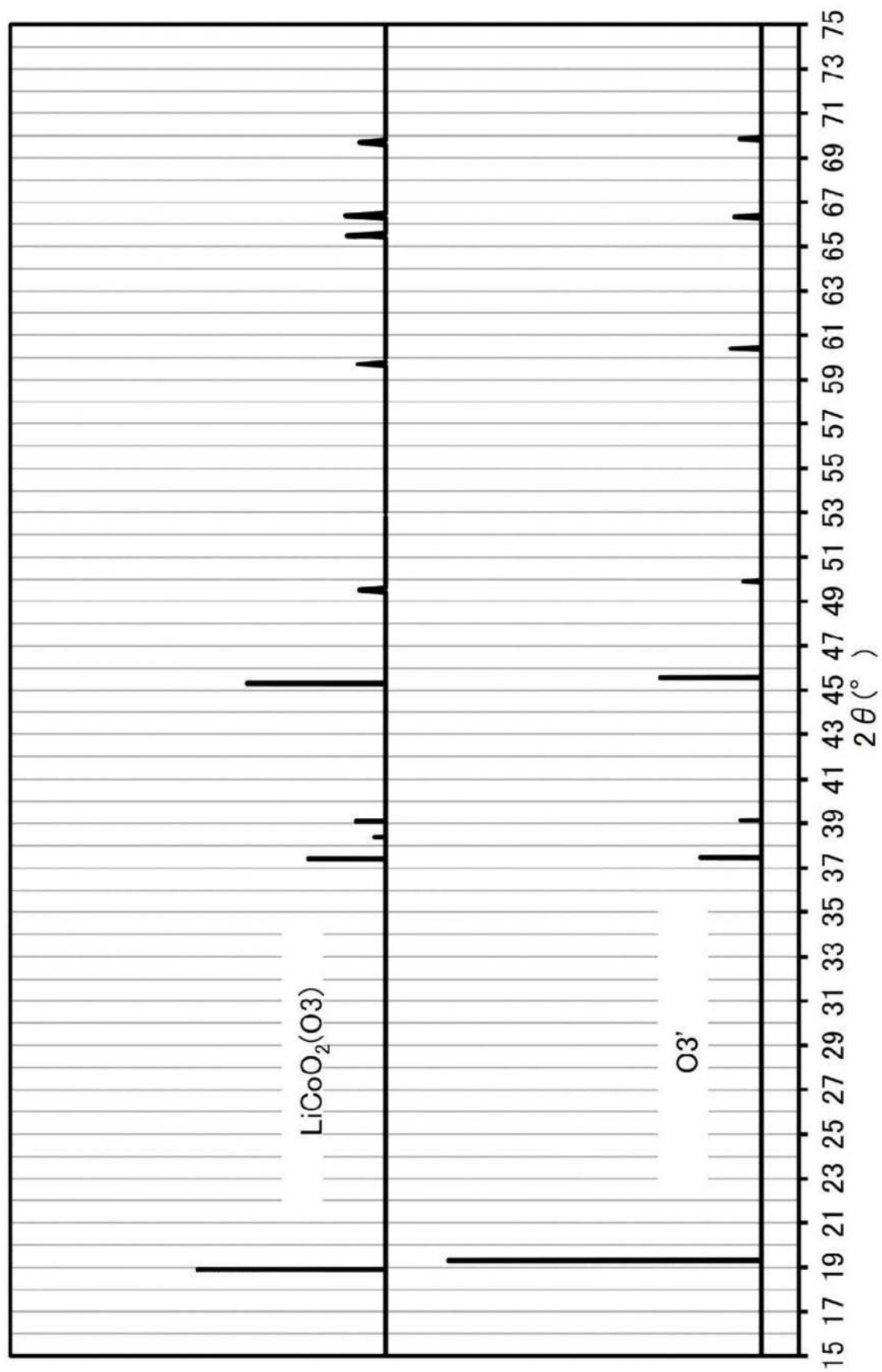


图19

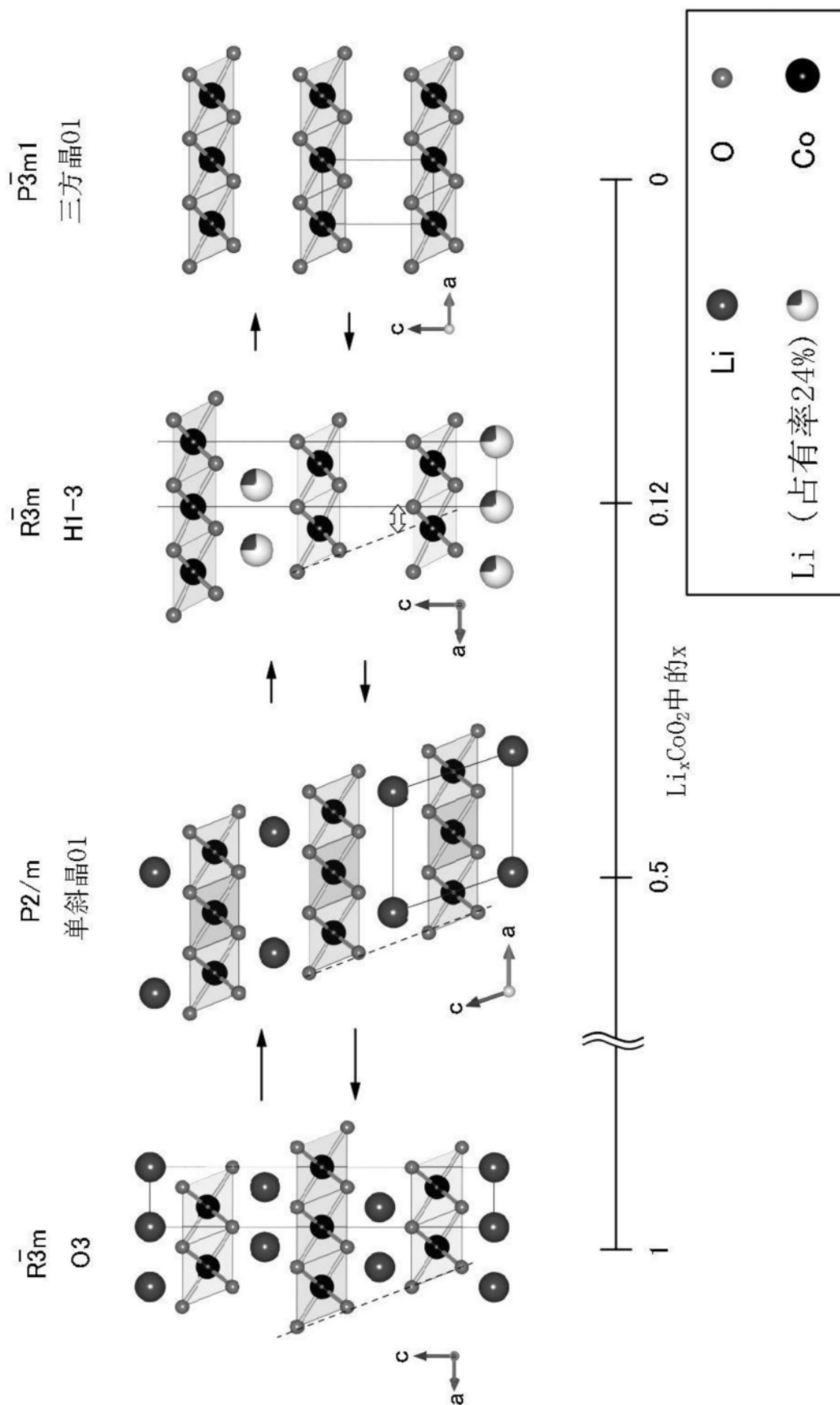


图20

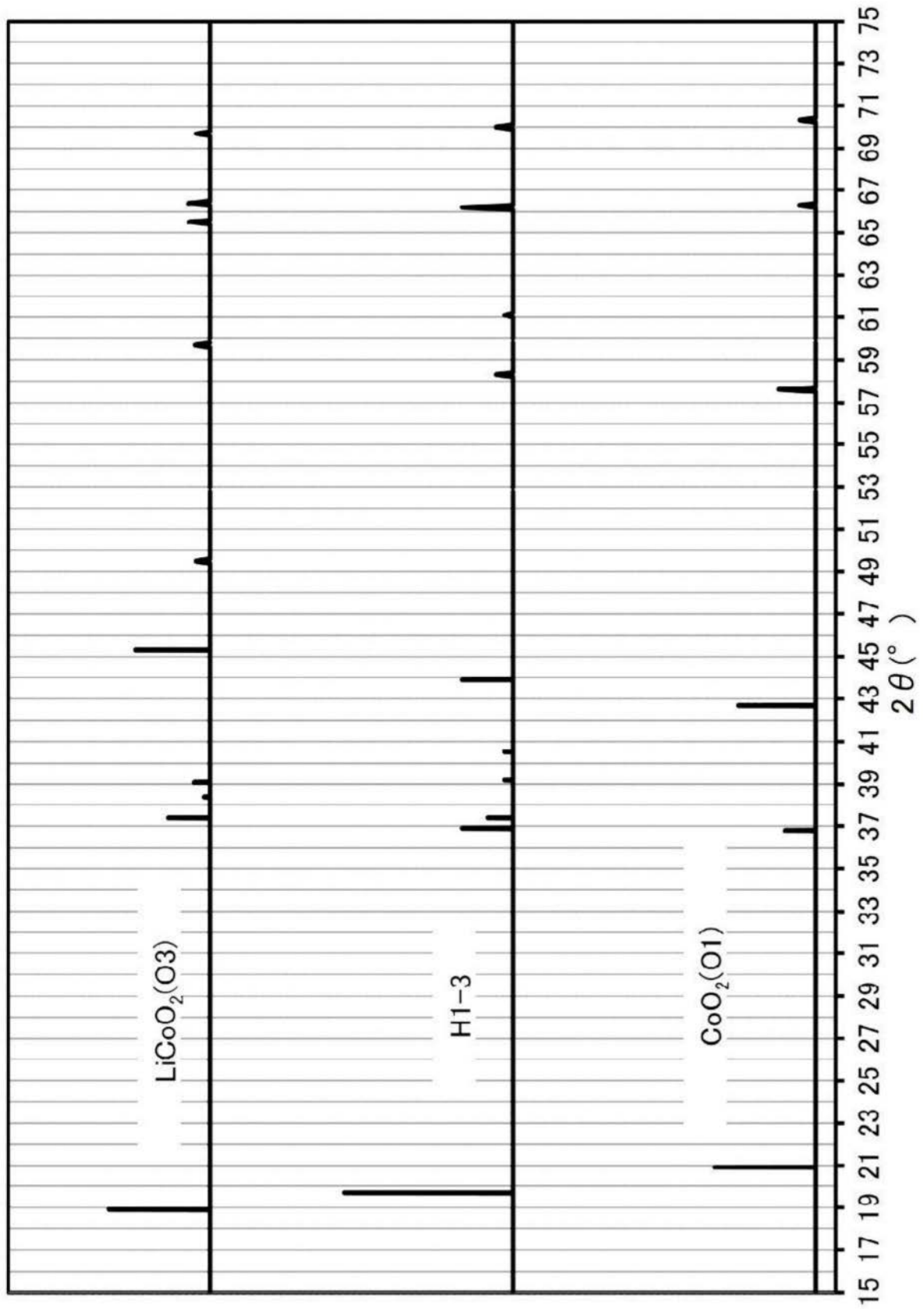


图21

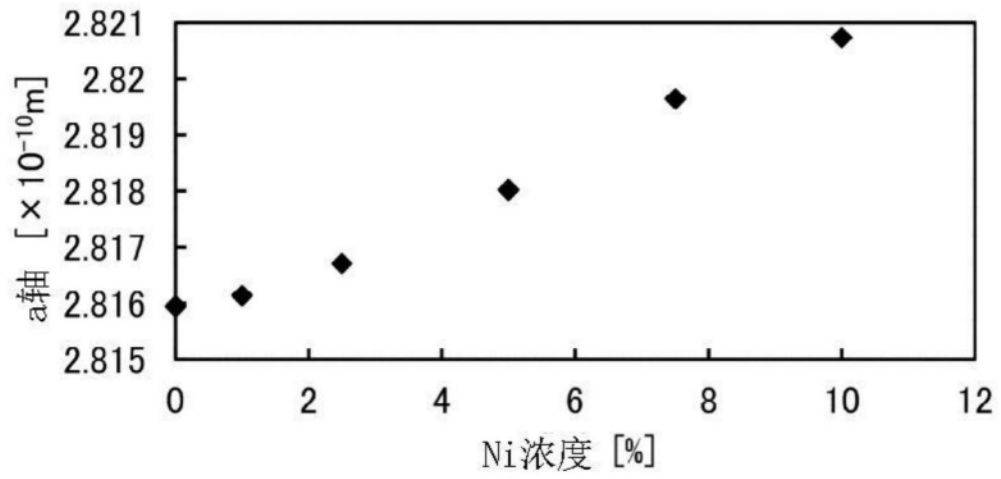


图22A

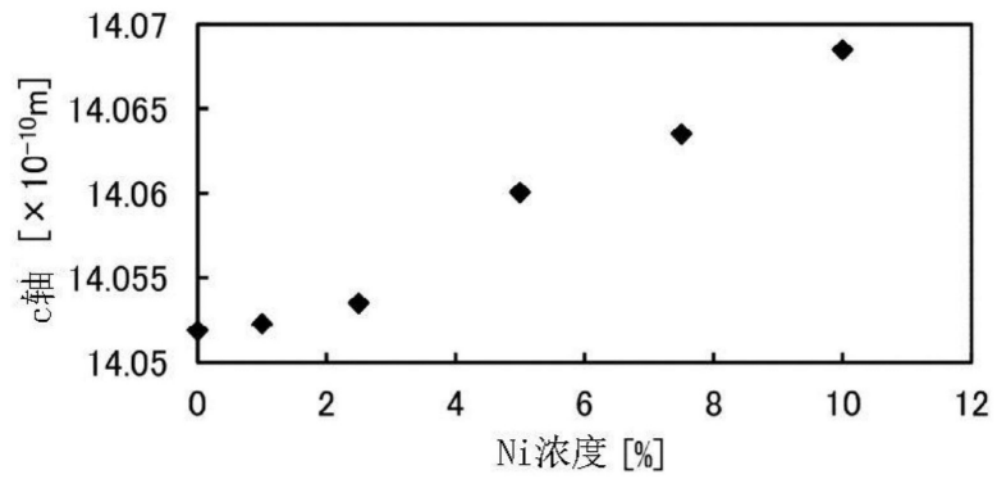


图22B

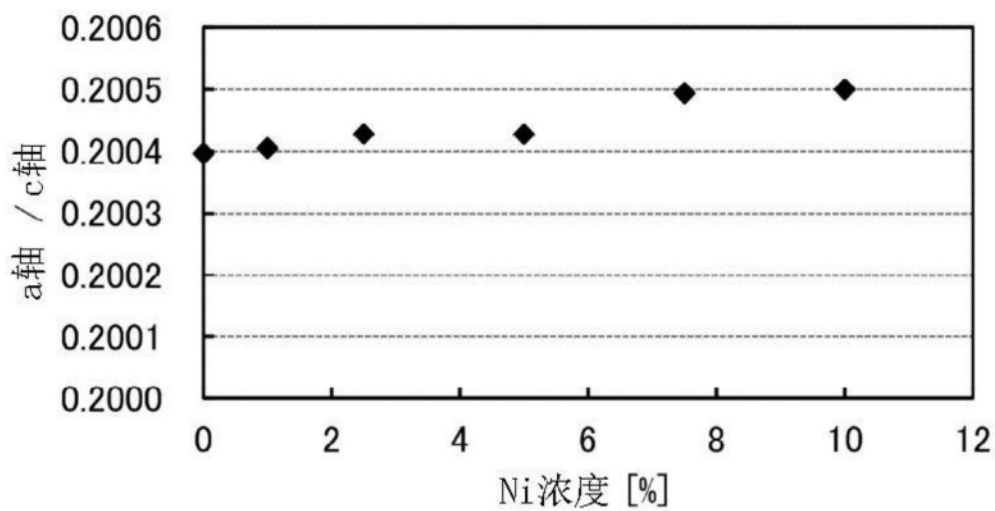


图22C

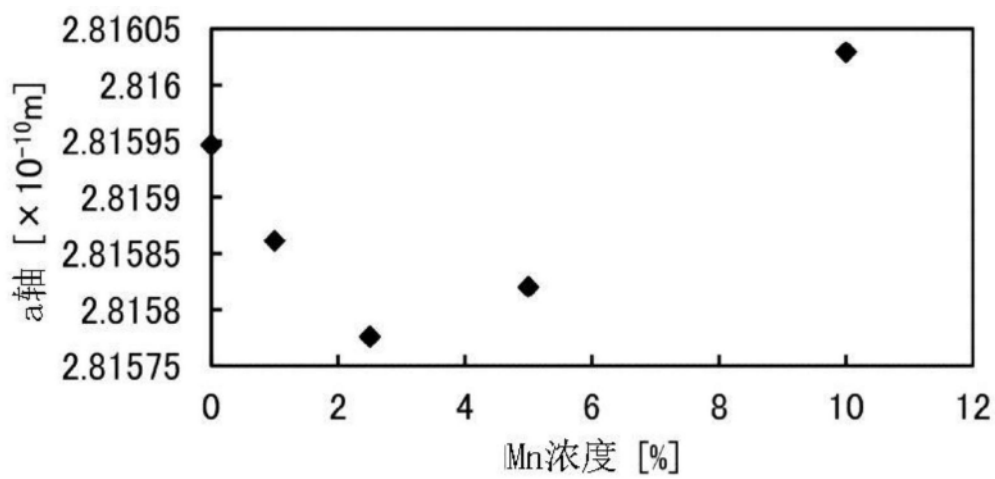


图23A

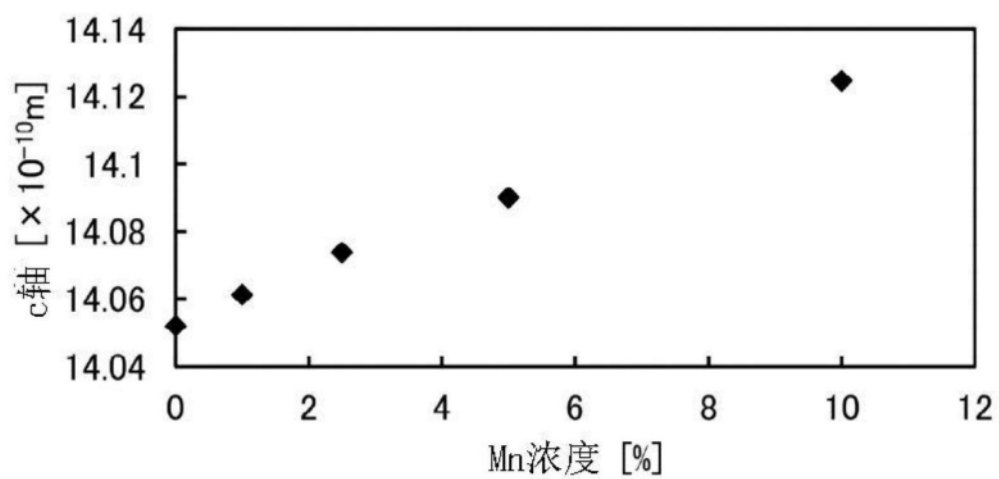


图23B

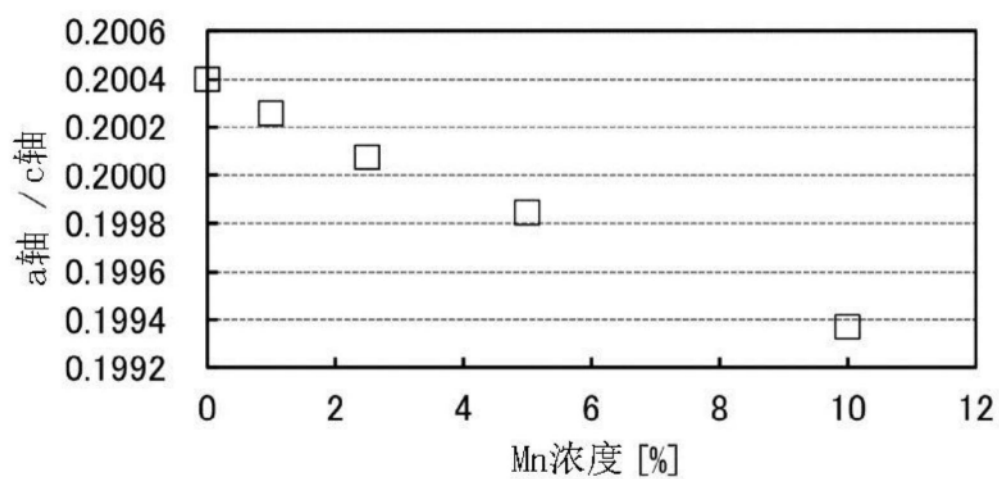


图23C

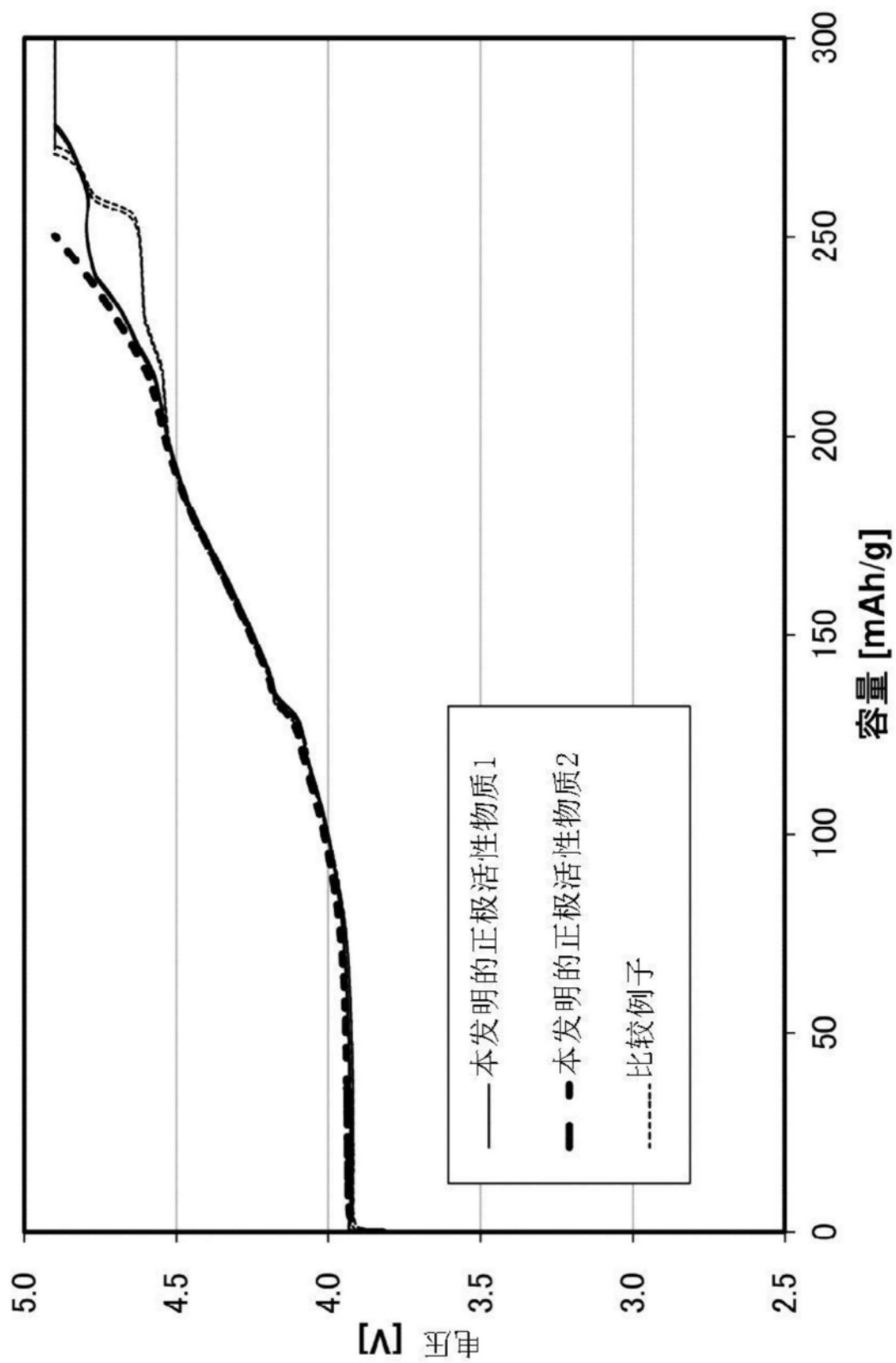


图24

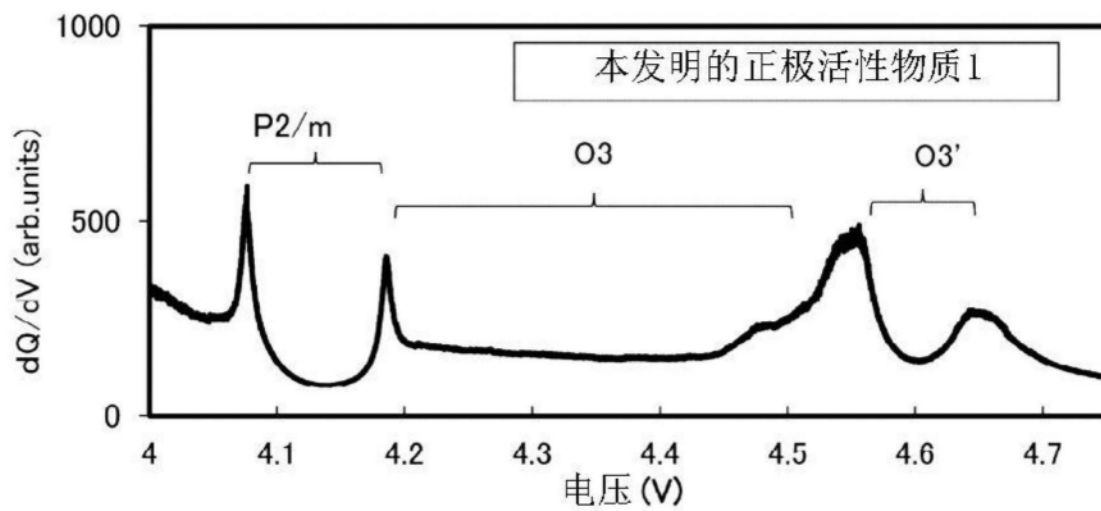


图25A

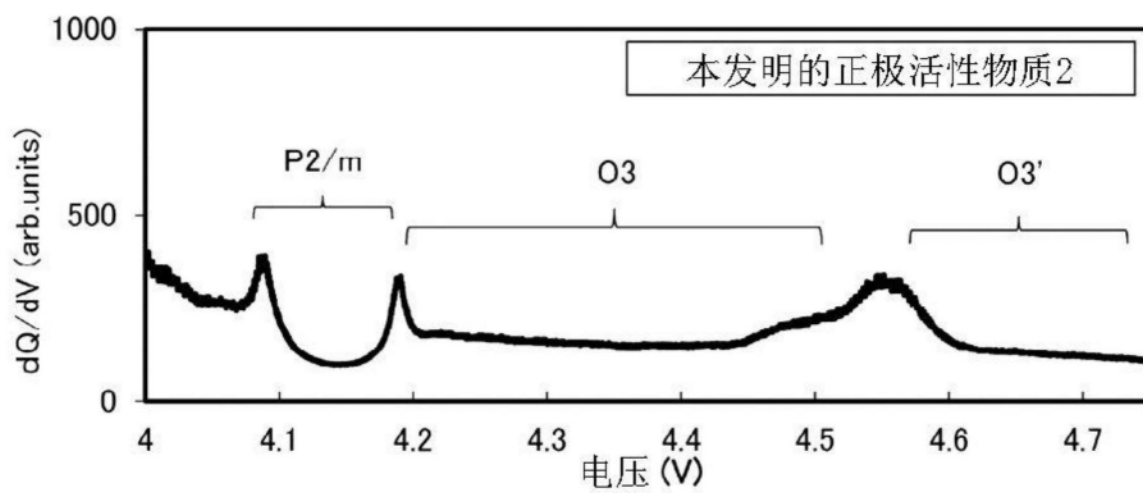


图25B

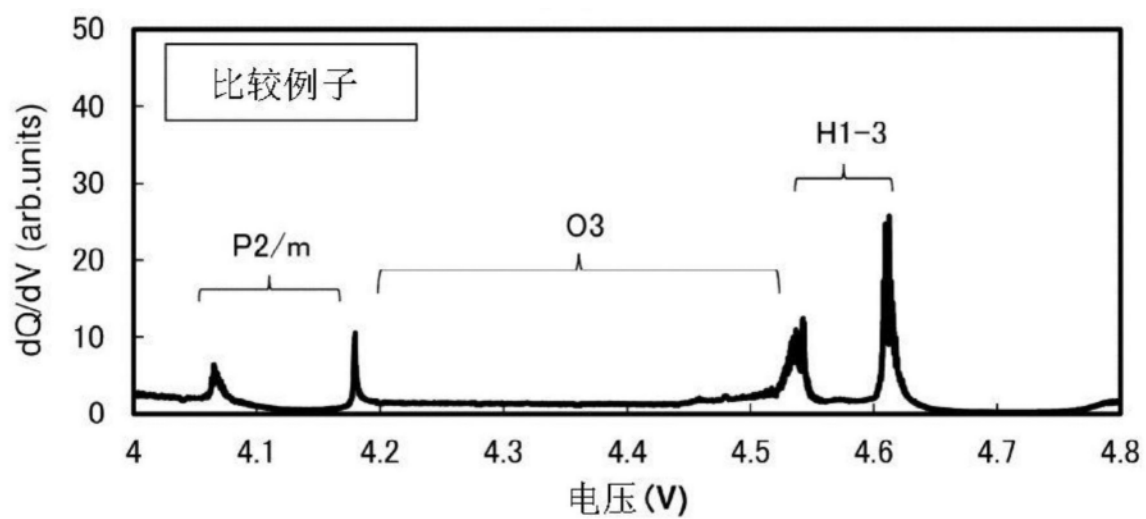


图25C

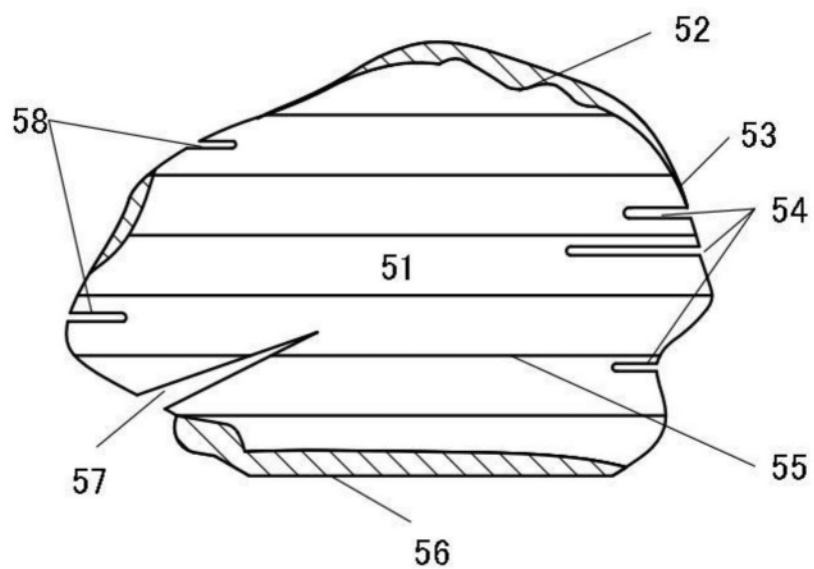


图26

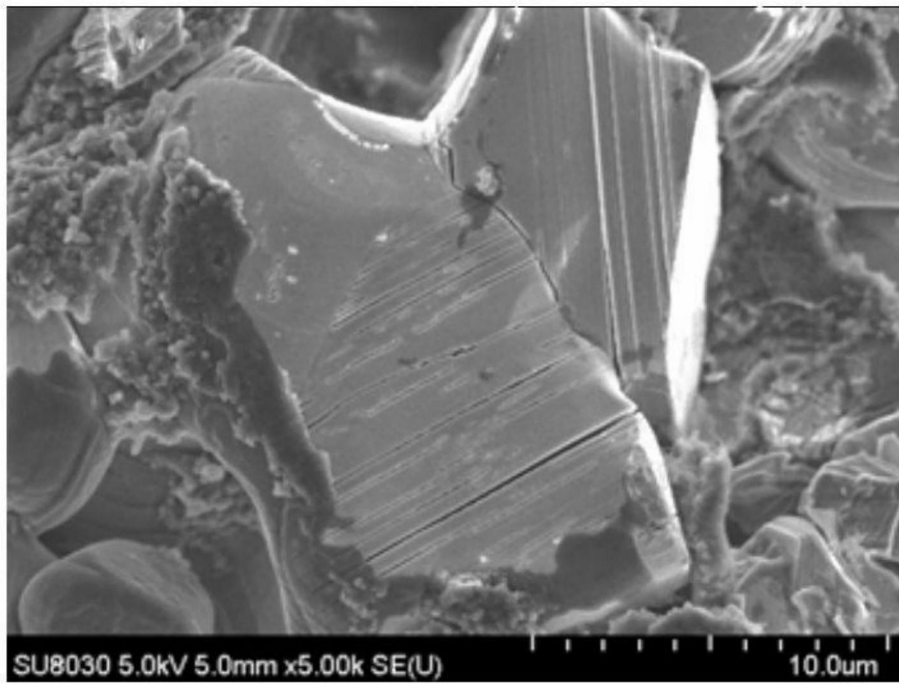


图27A

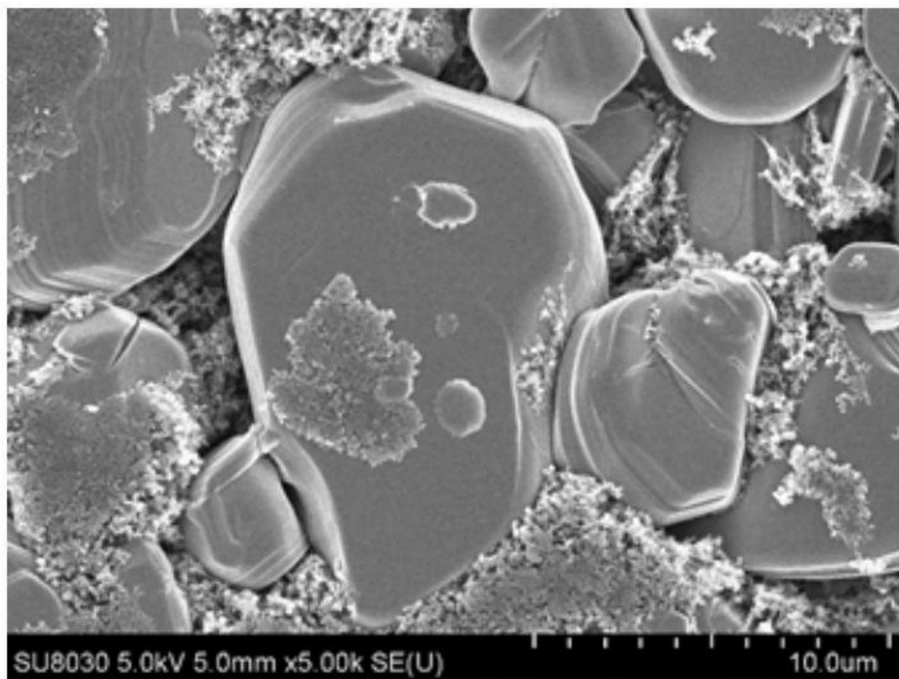
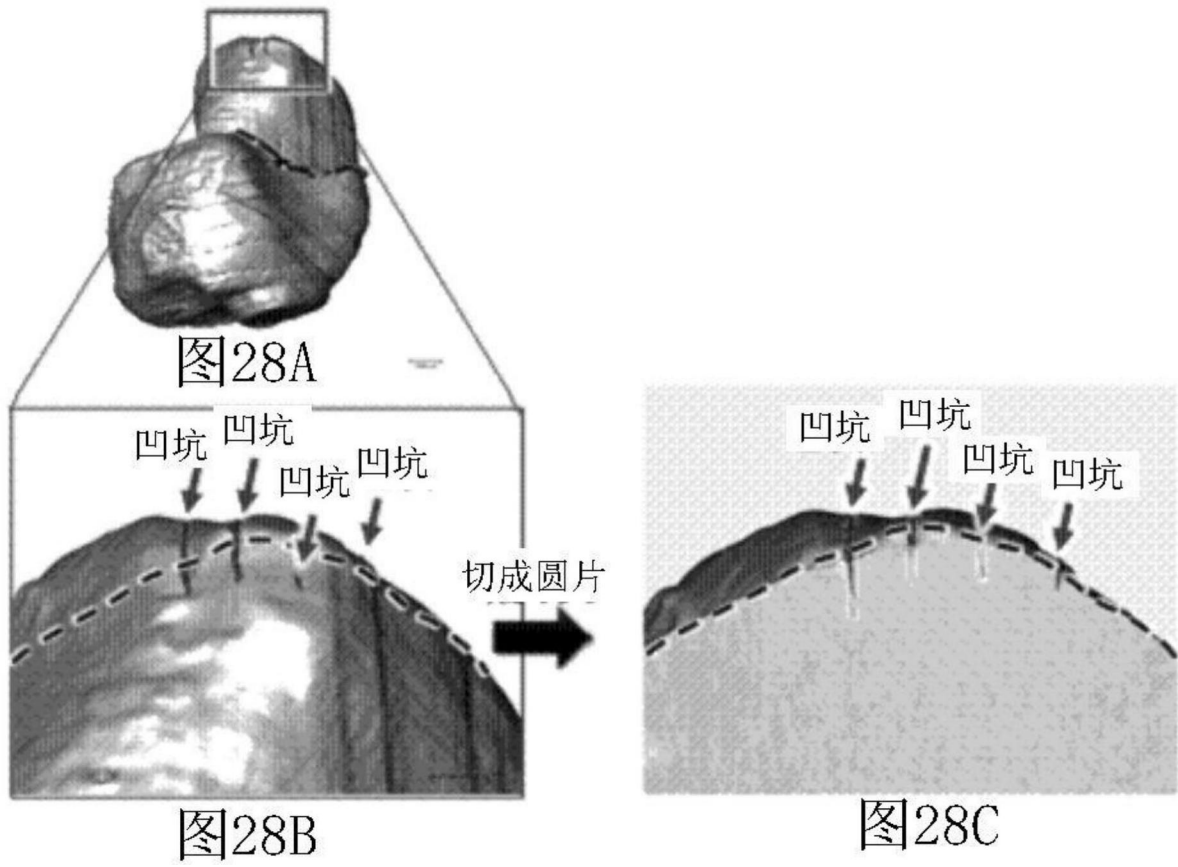


图27B



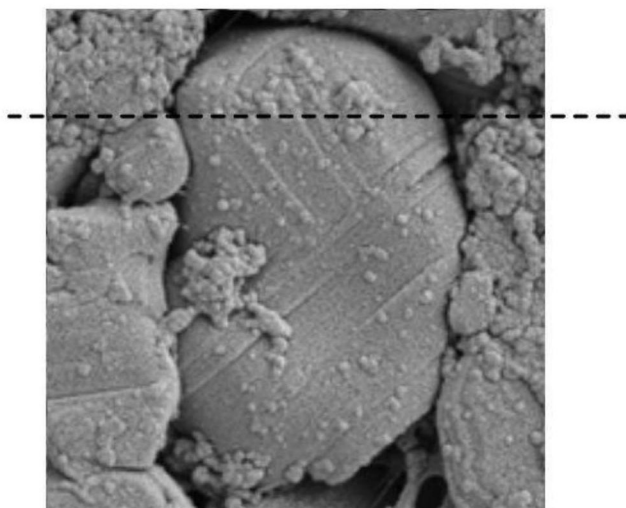
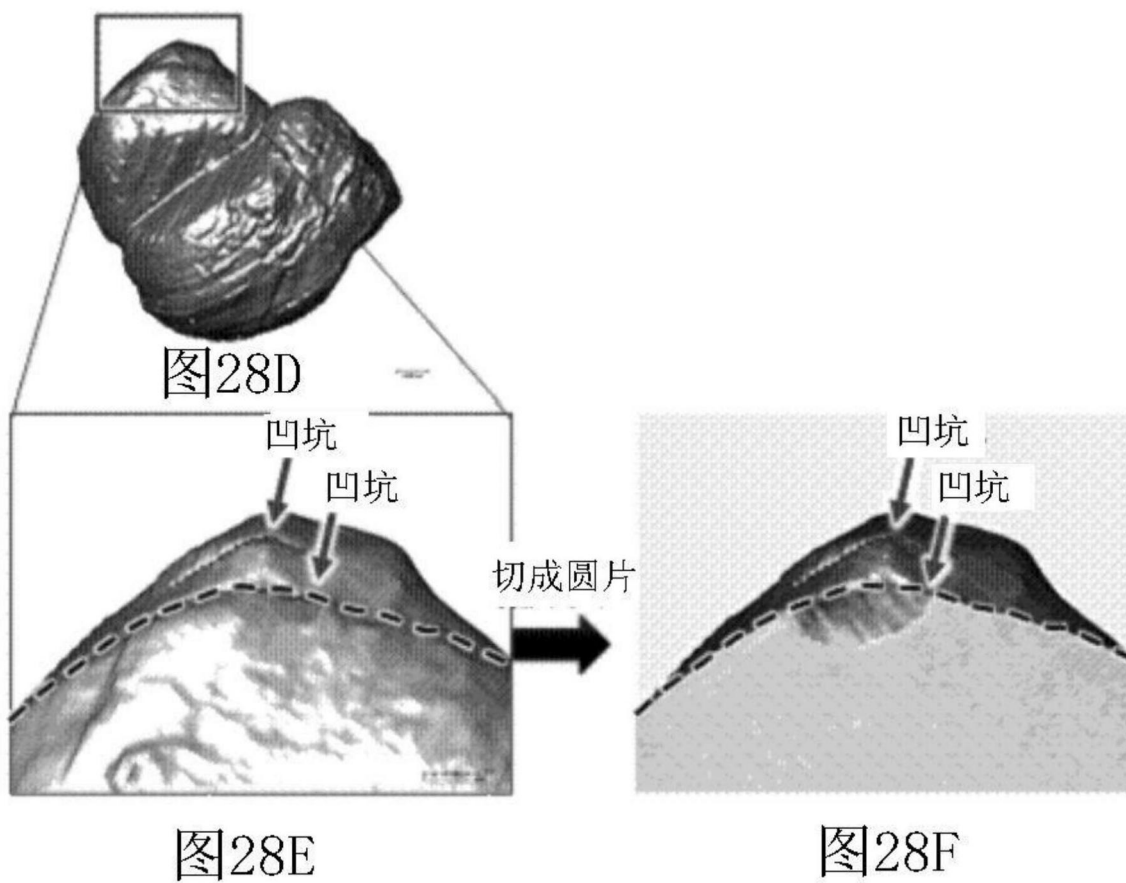


图29A

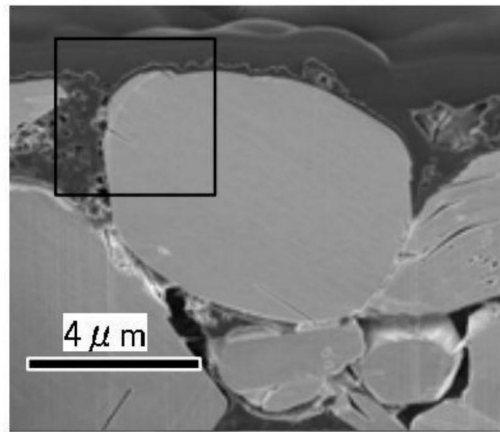


图29B

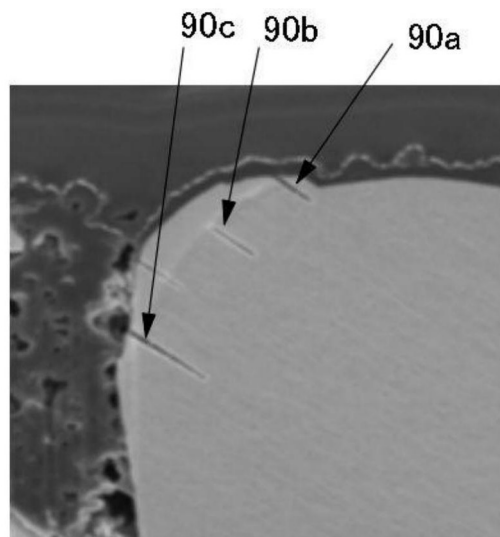


图29C

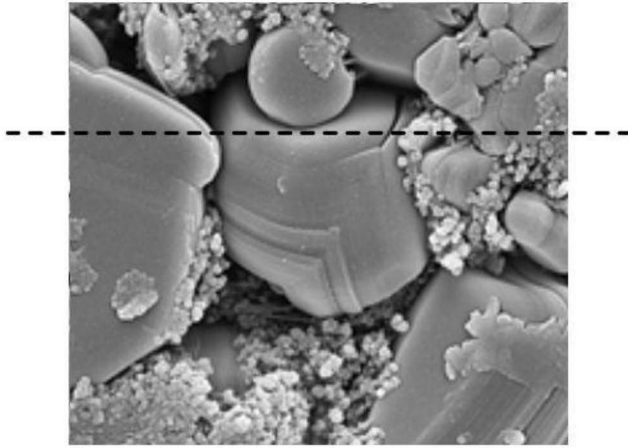


图30A

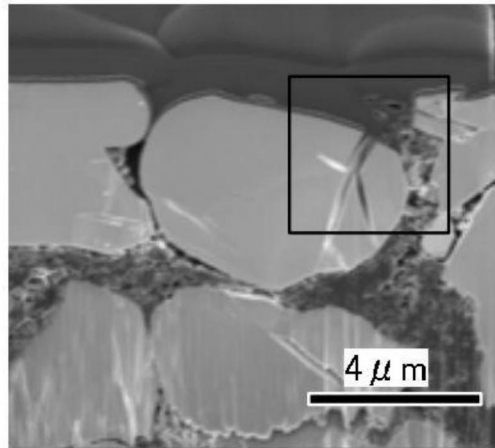


图30B

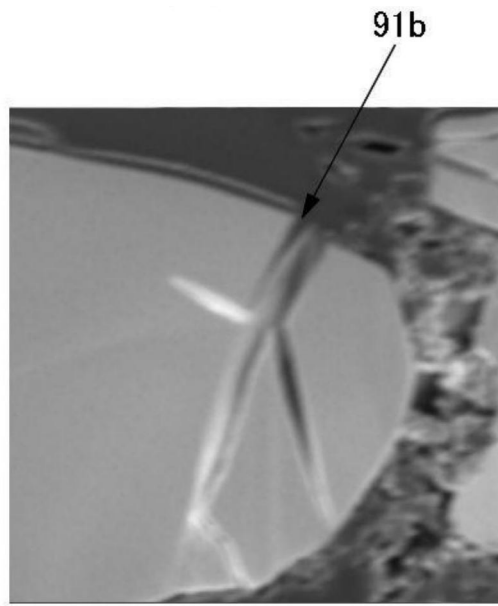


图30C

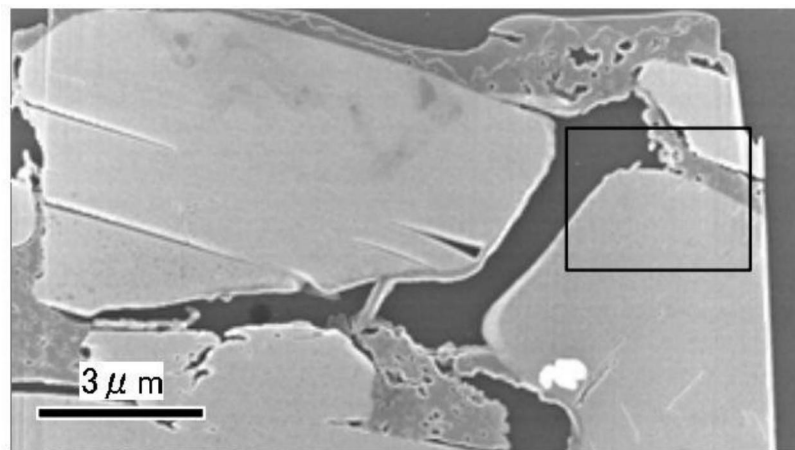


图31A

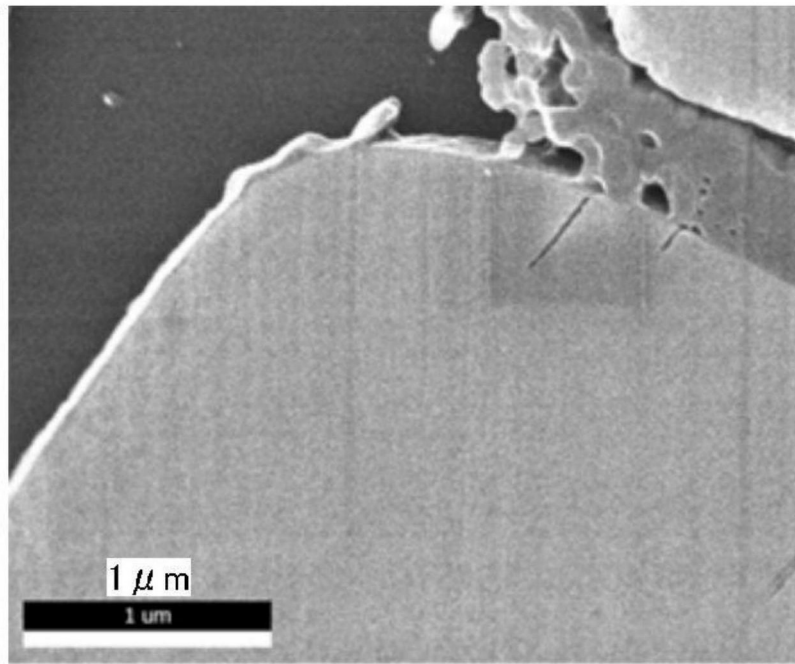


图31B

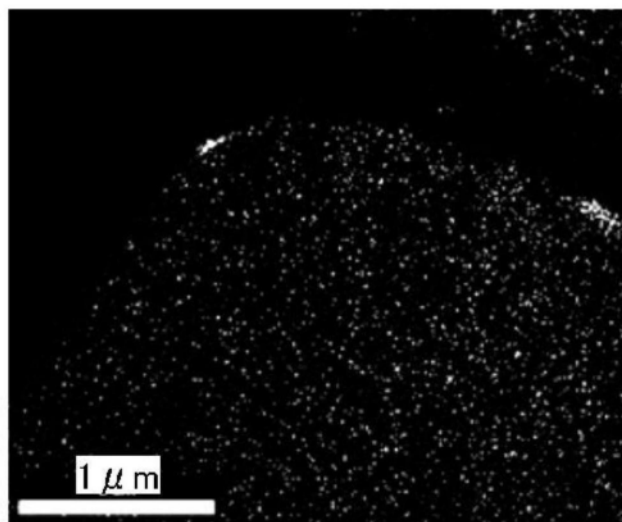


图32A

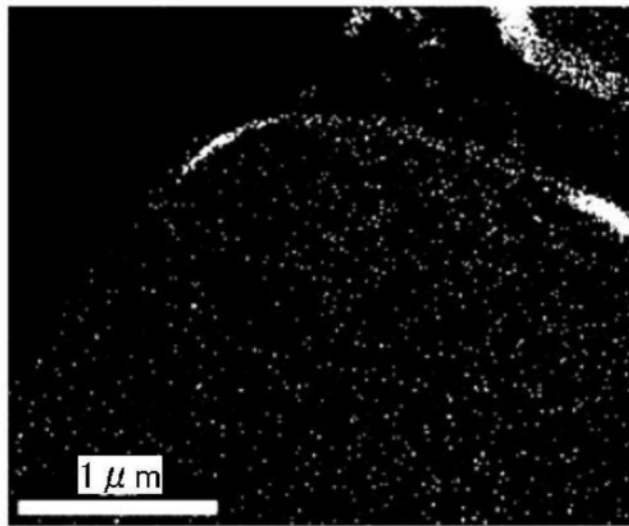


图32B

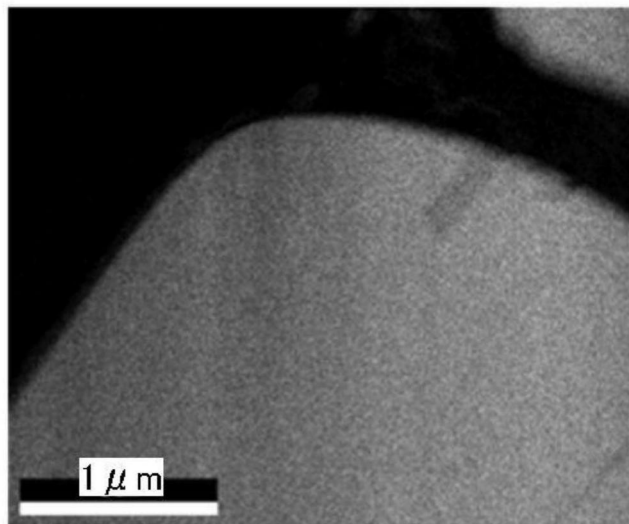


图32C

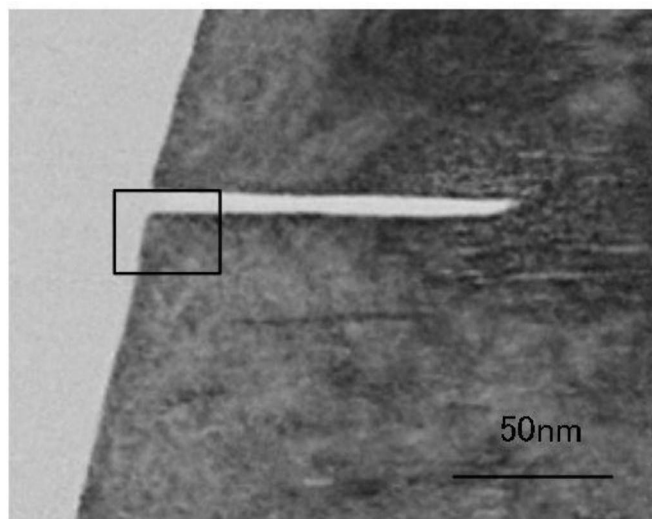


图33A

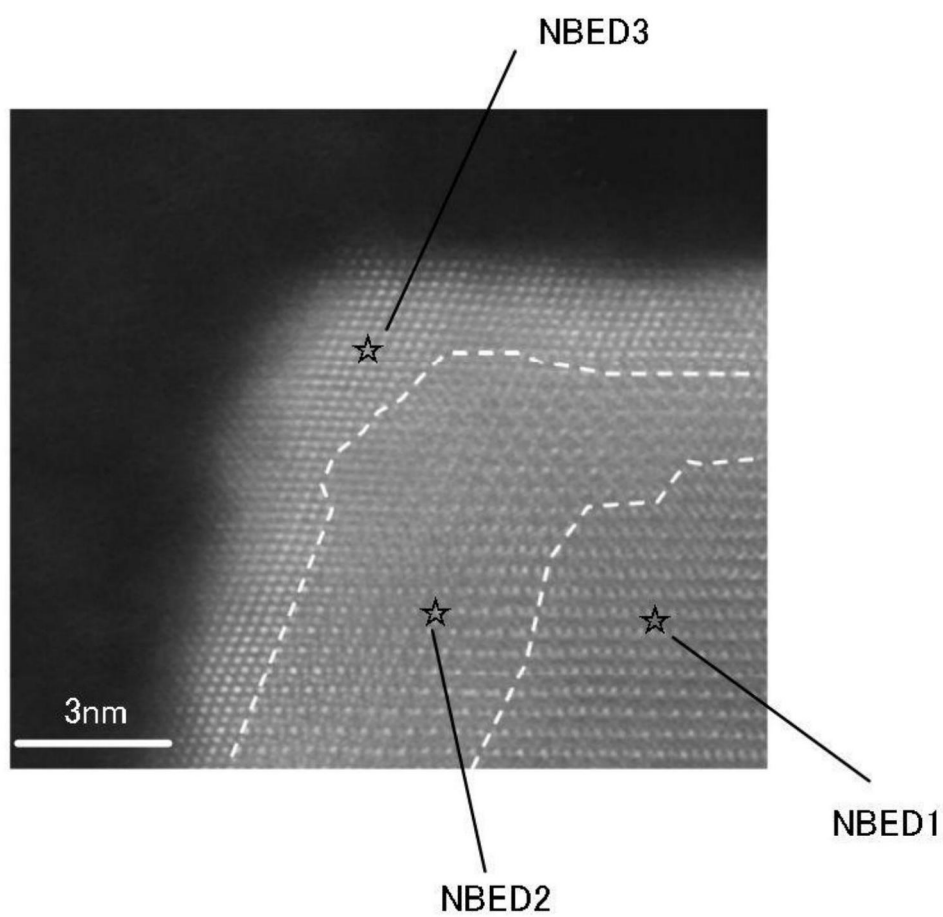


图33B

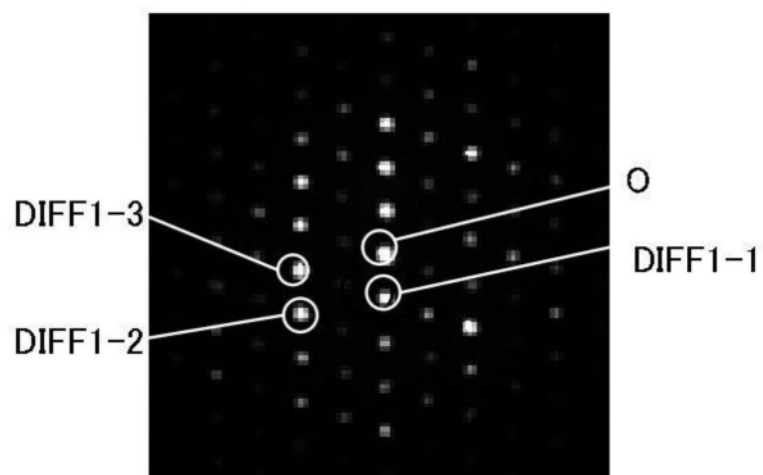


图34A

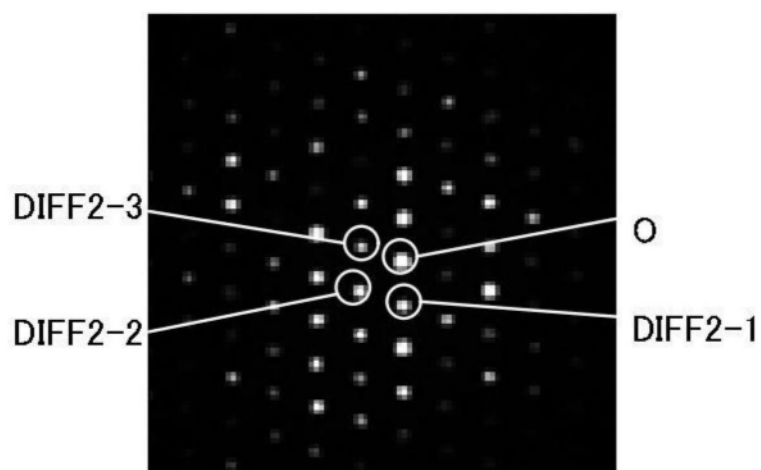


图34B

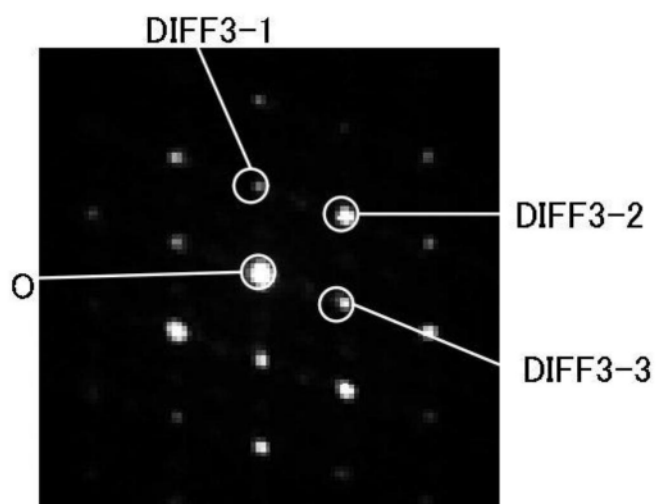


图34C

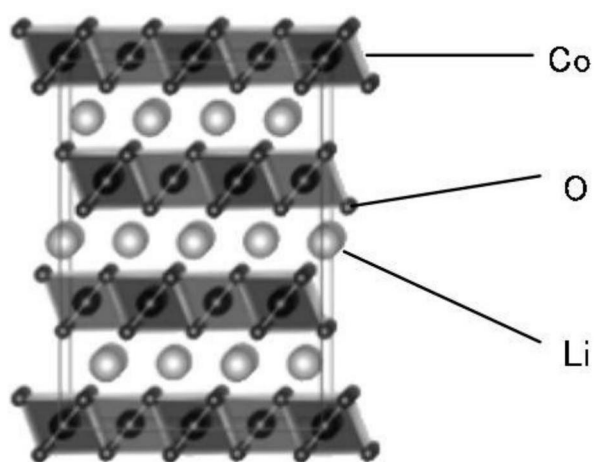


图35A

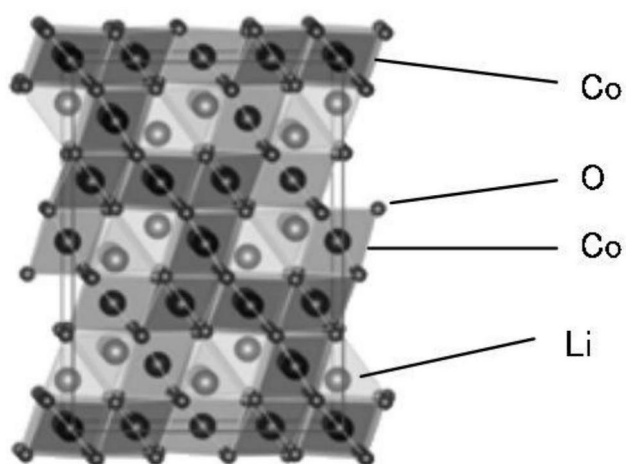


图35B

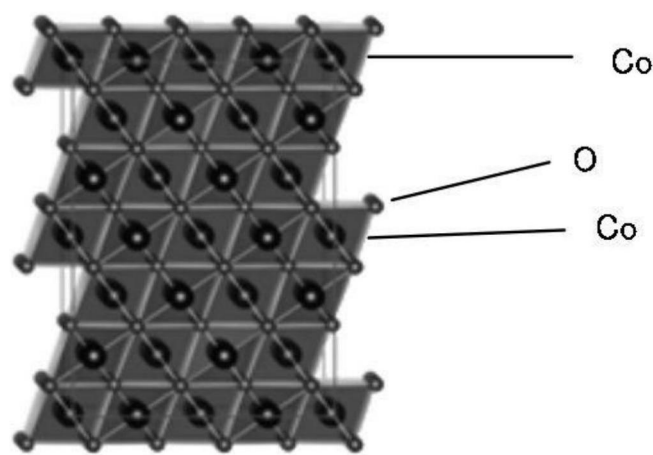


图35C

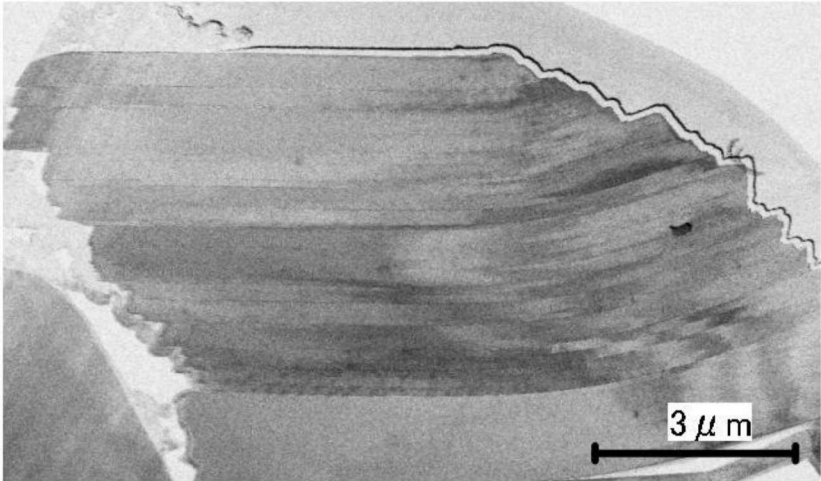


图36A

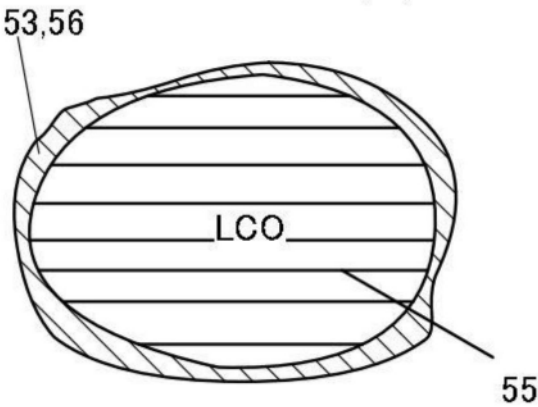


图36B

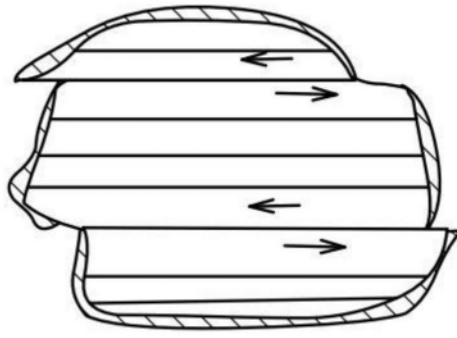


图36C

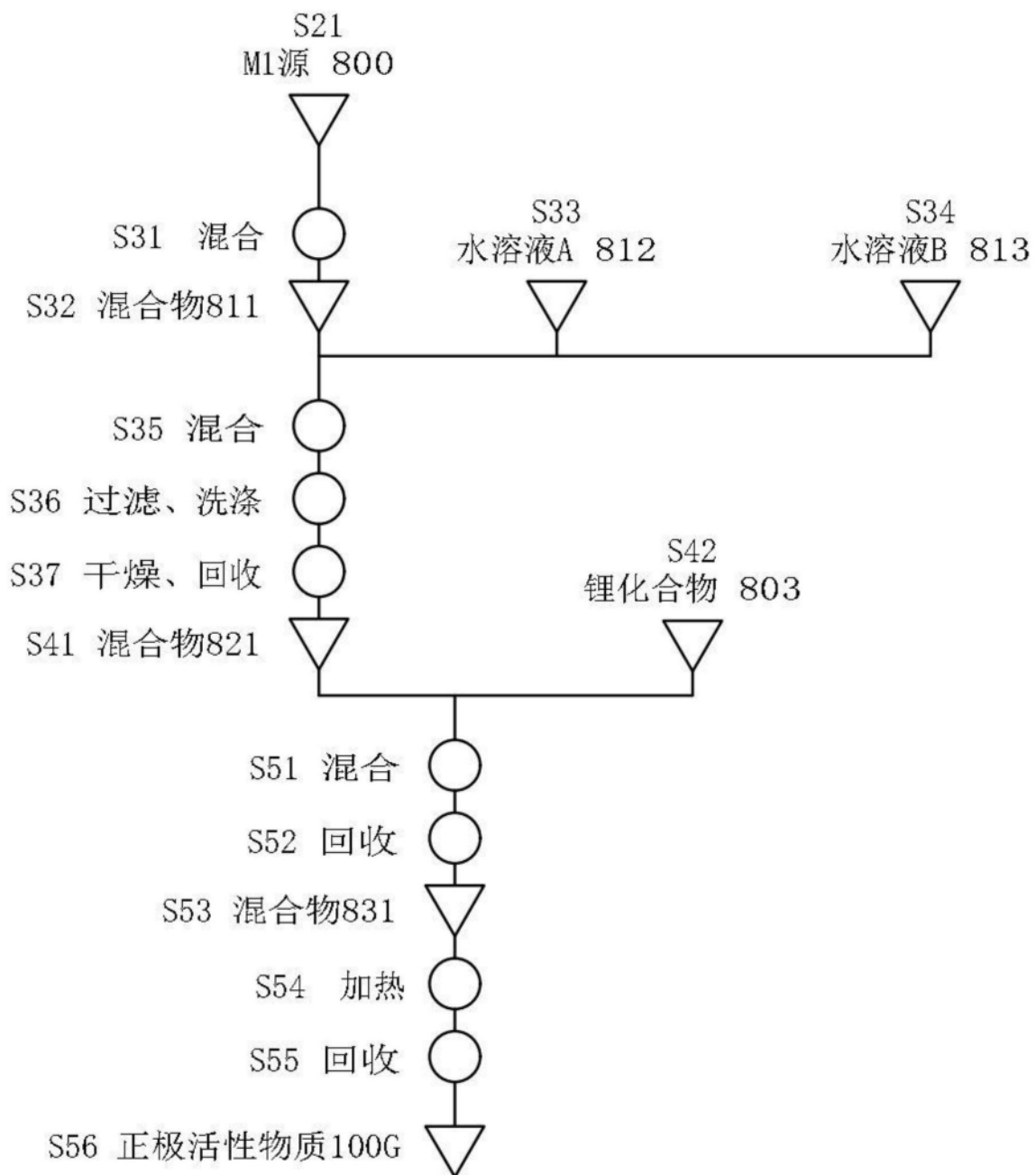


图37

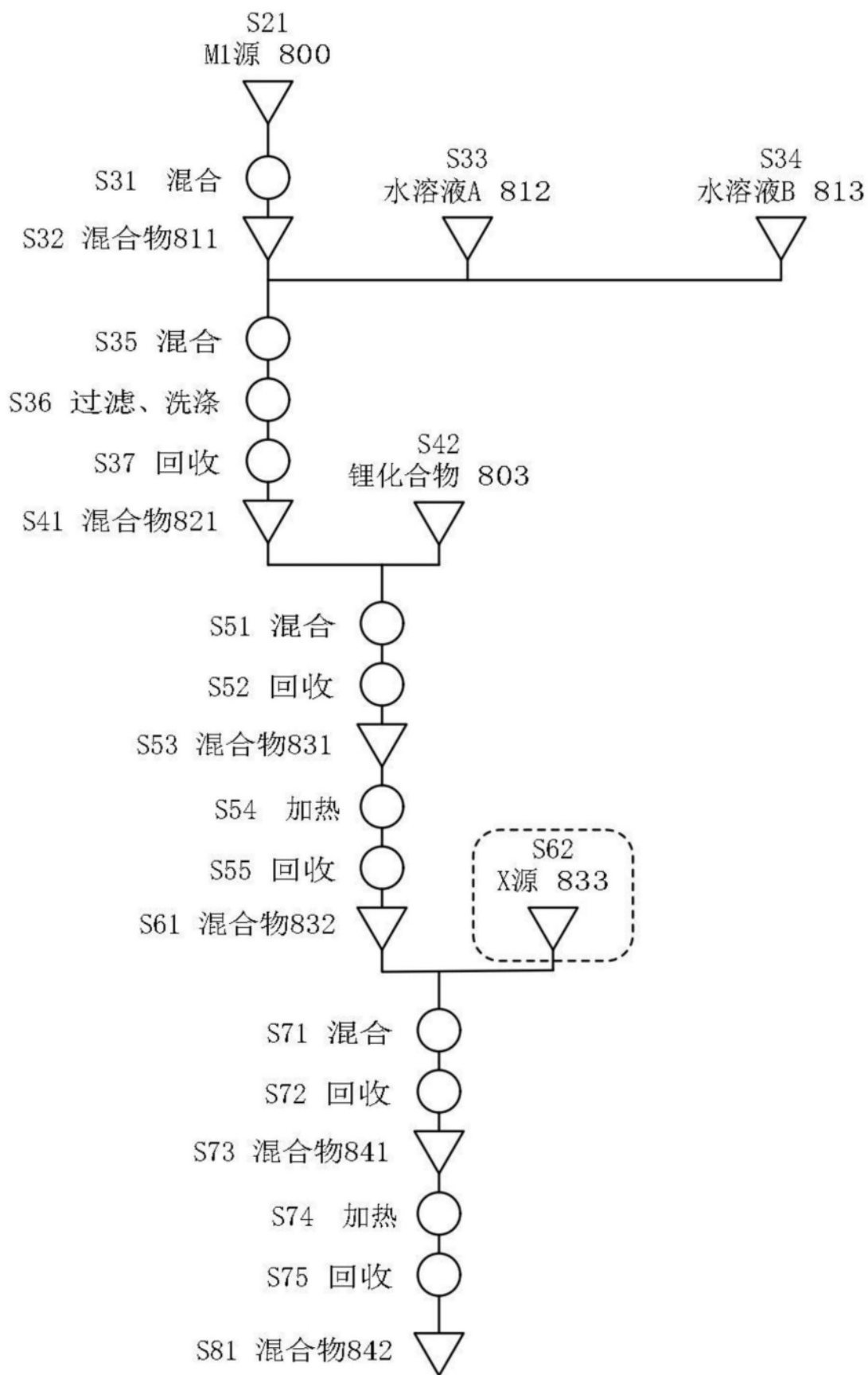


图38

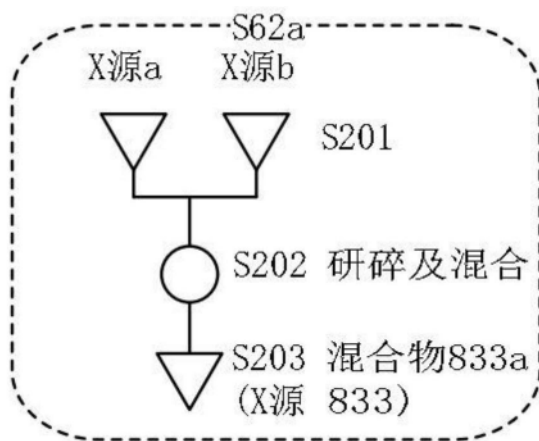


图39A

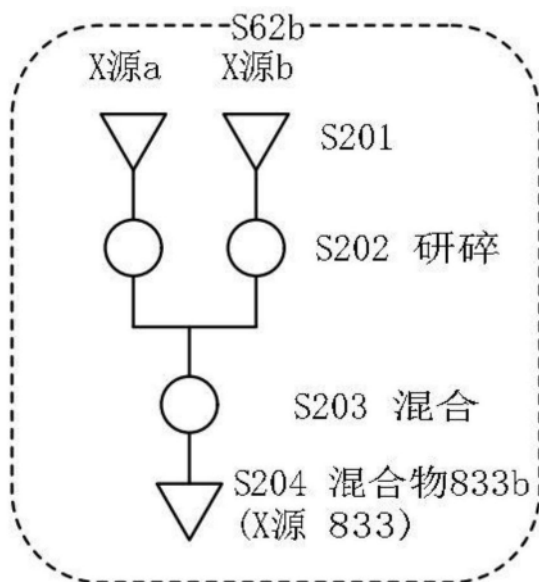


图39B

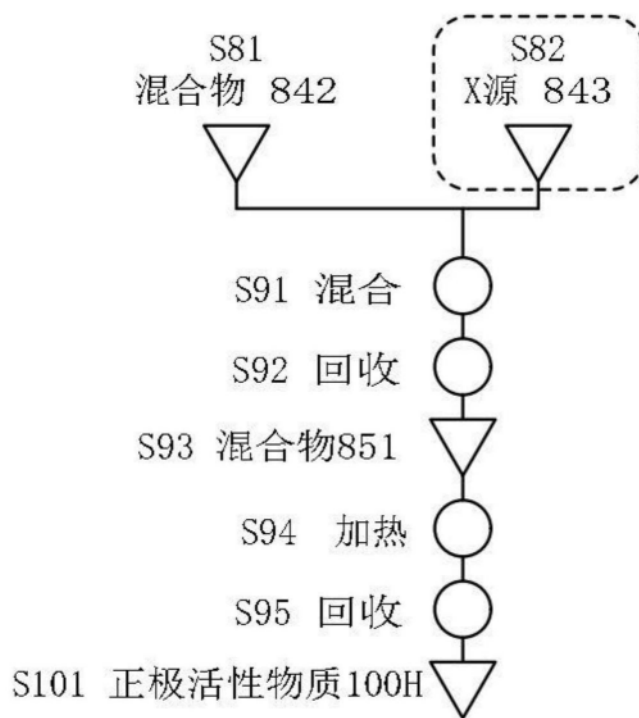


图39C

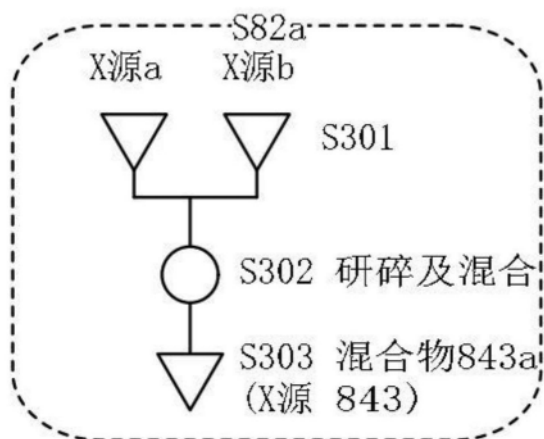


图39D

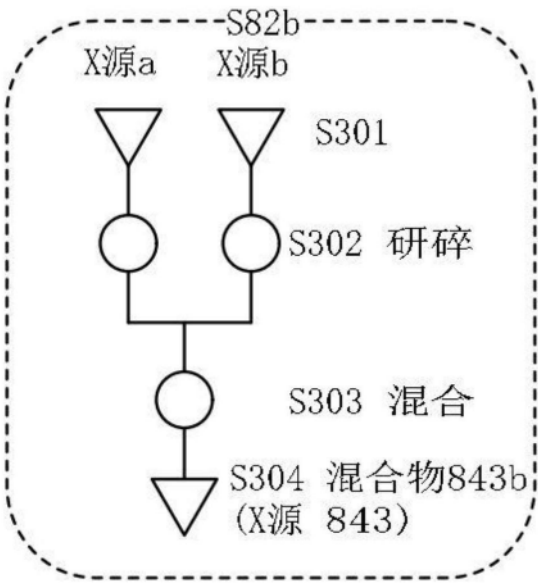


图39E

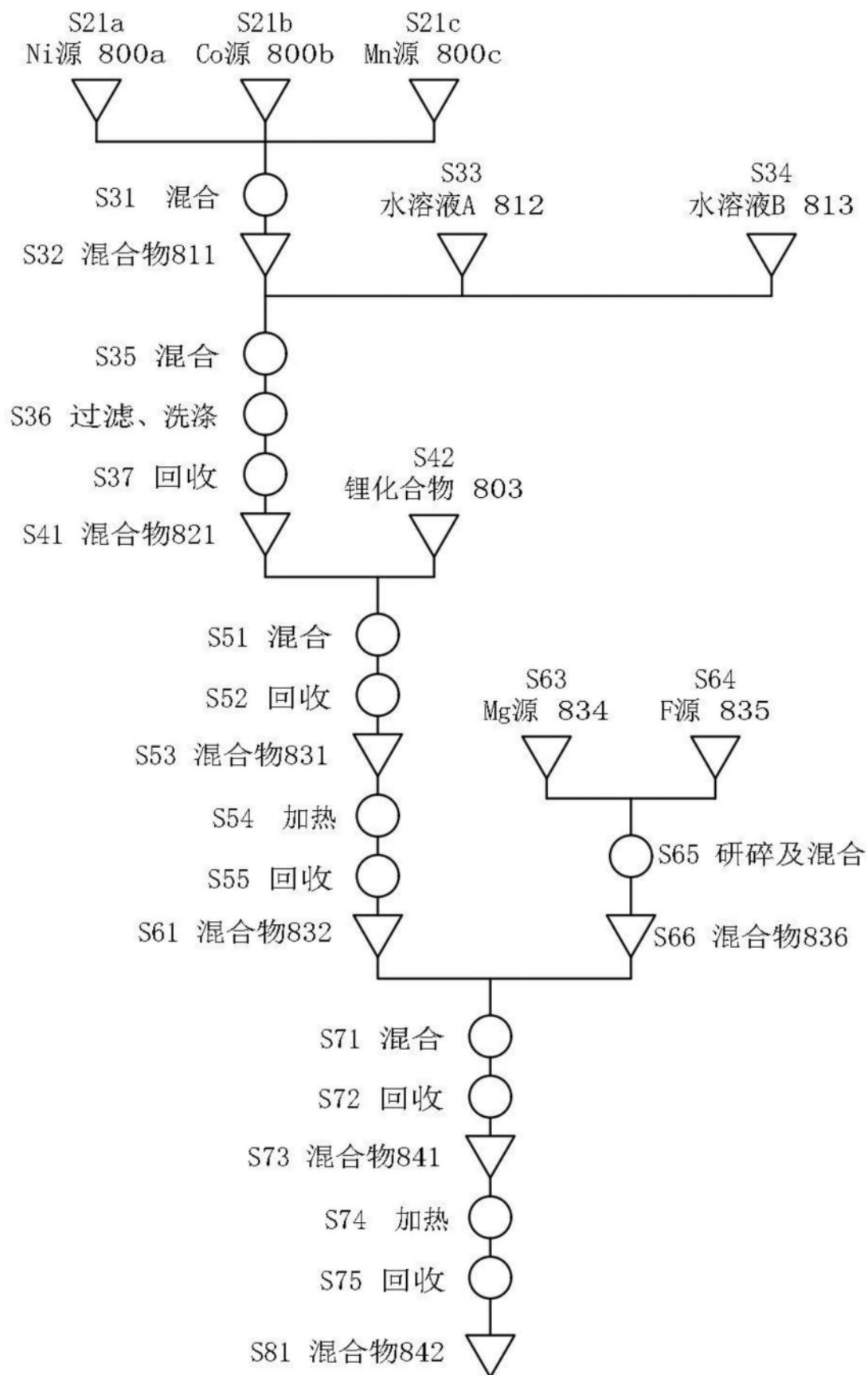


图40

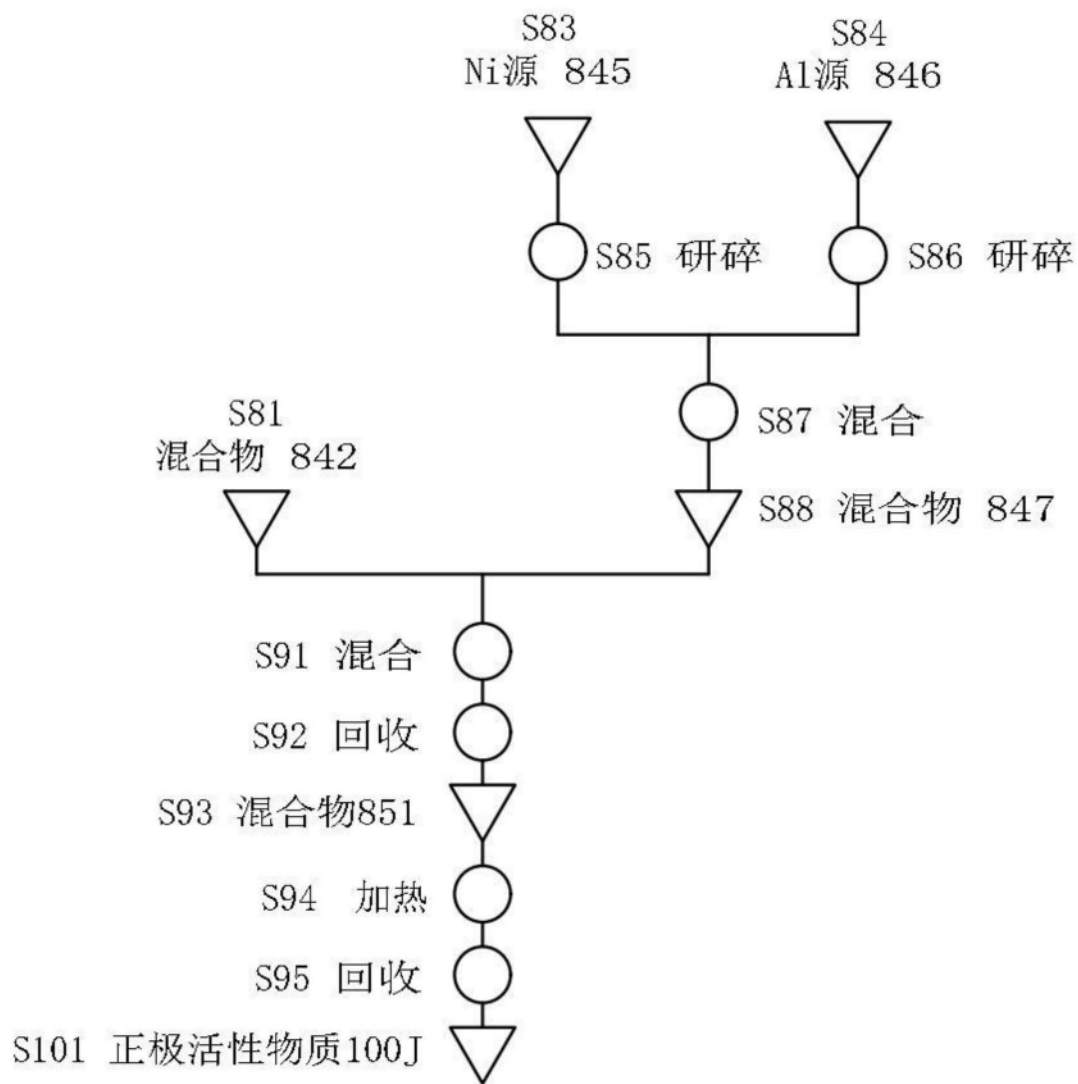


图41

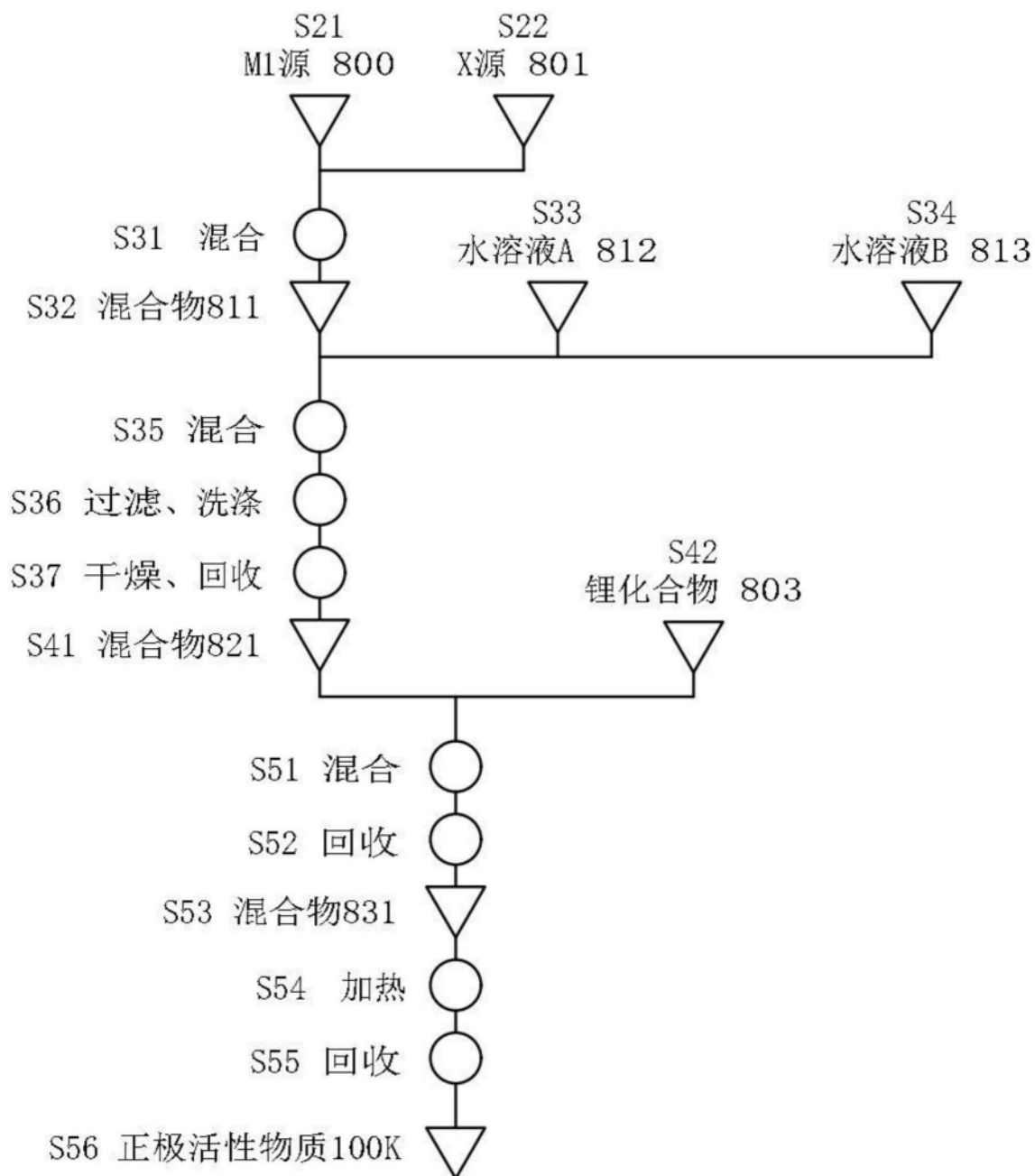


图42

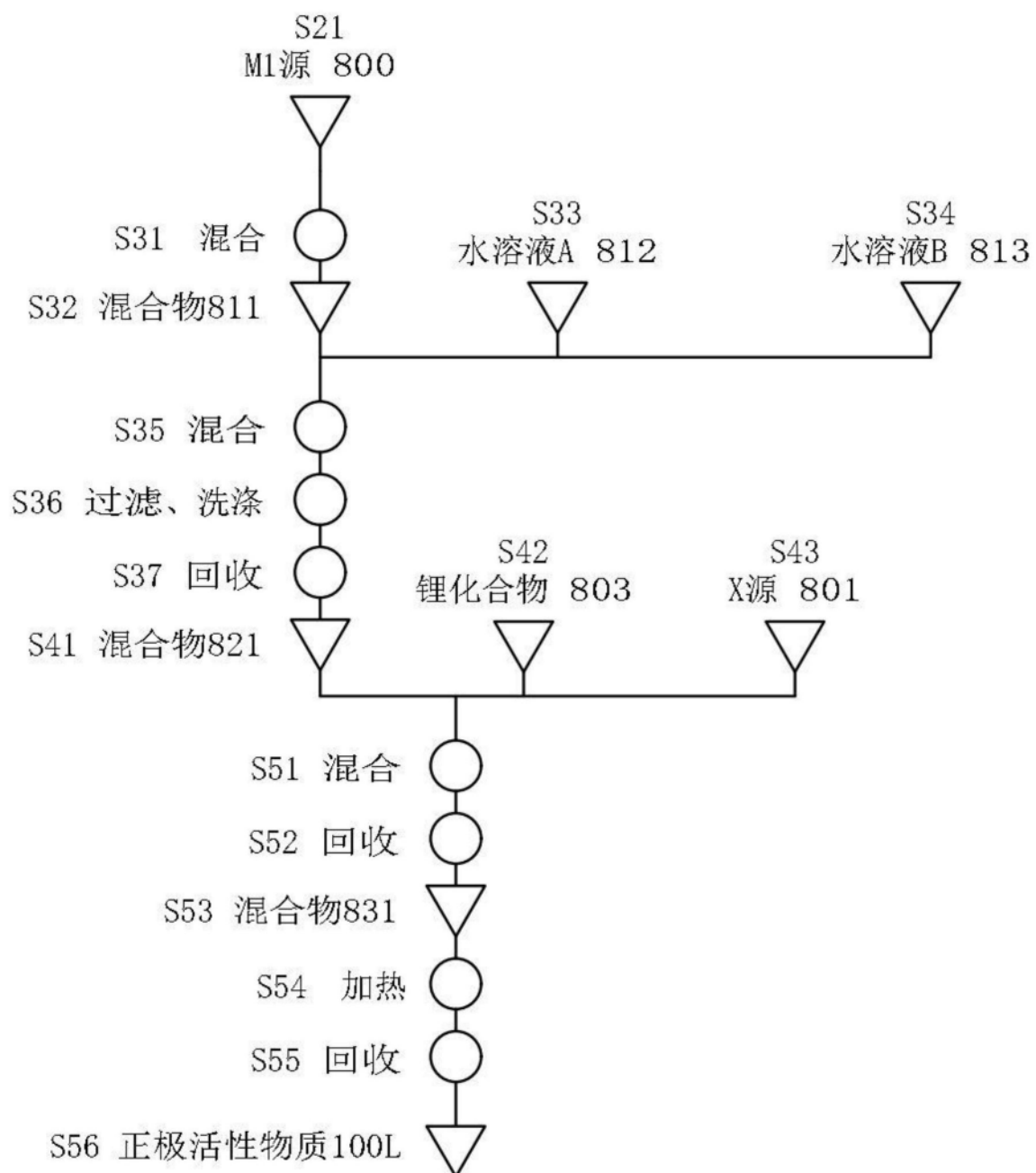


图43

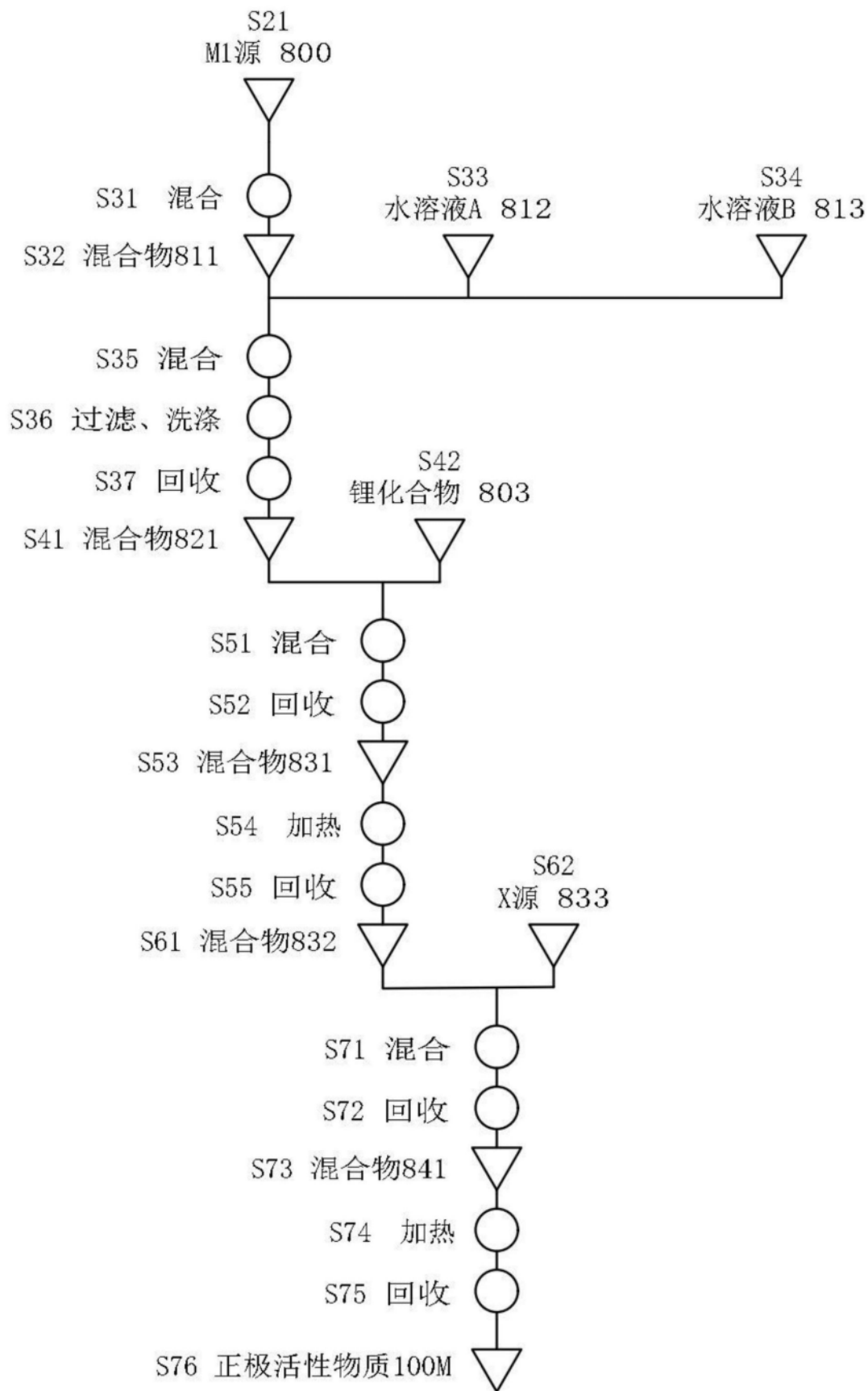


图44

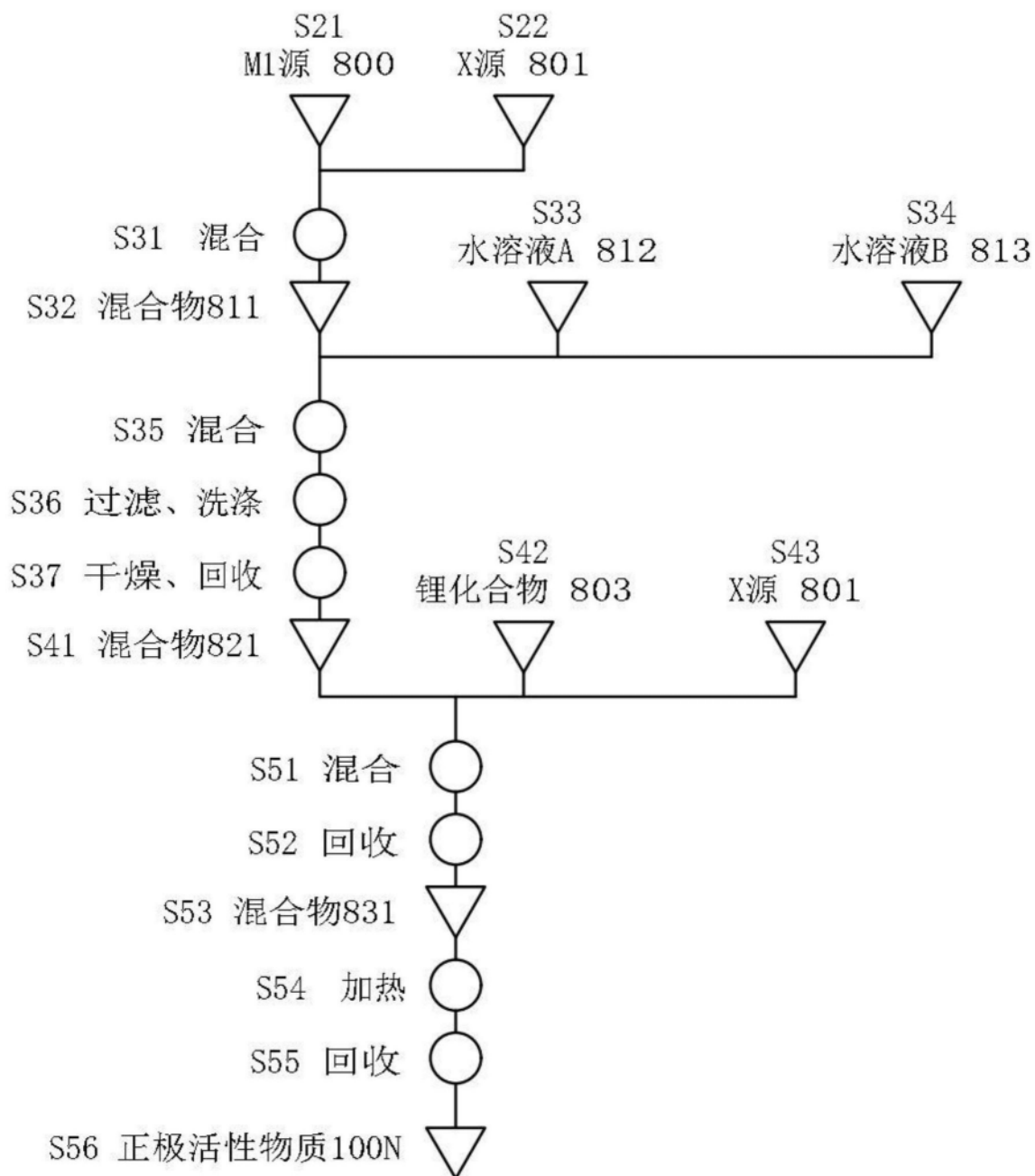


图45

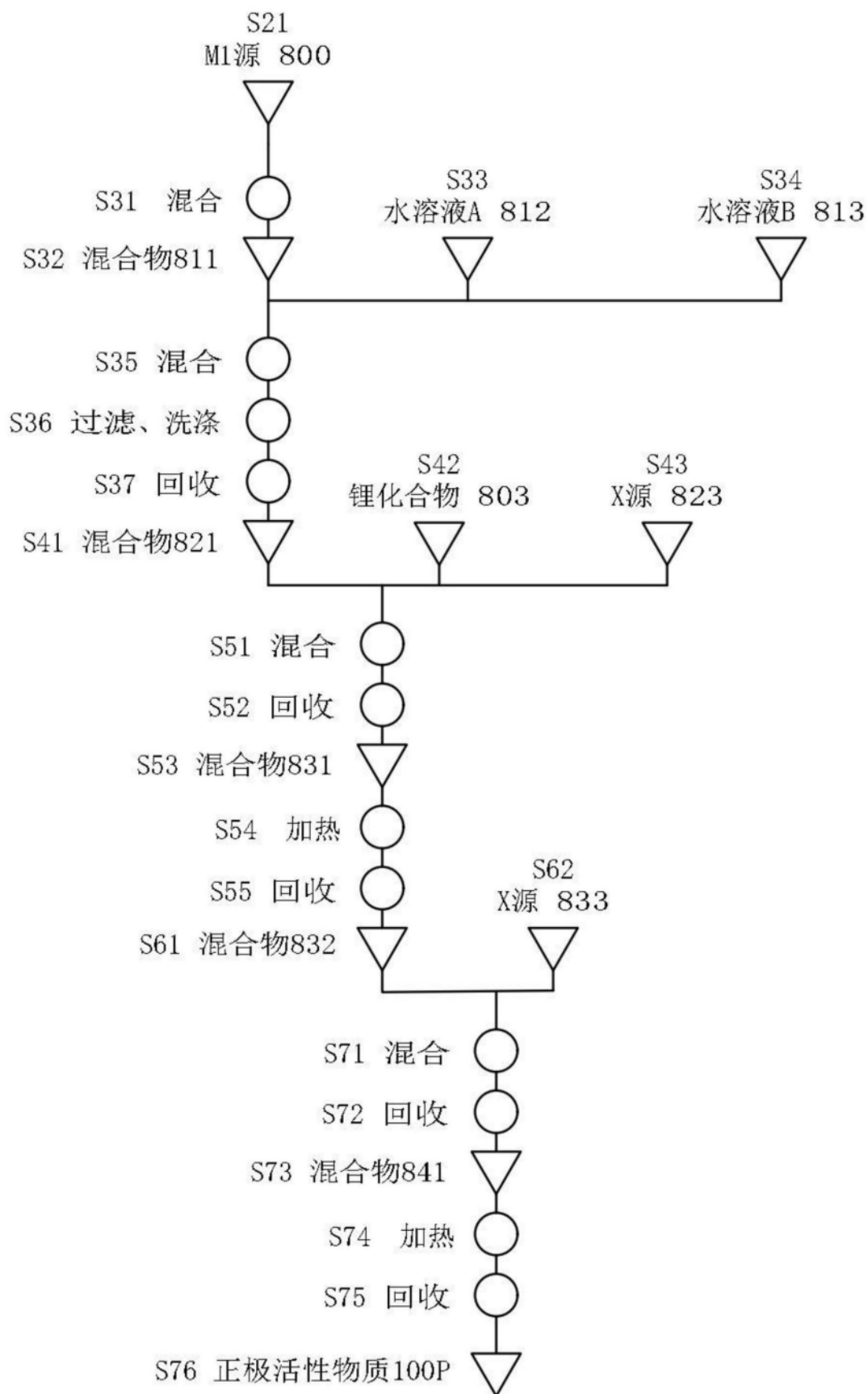


图46

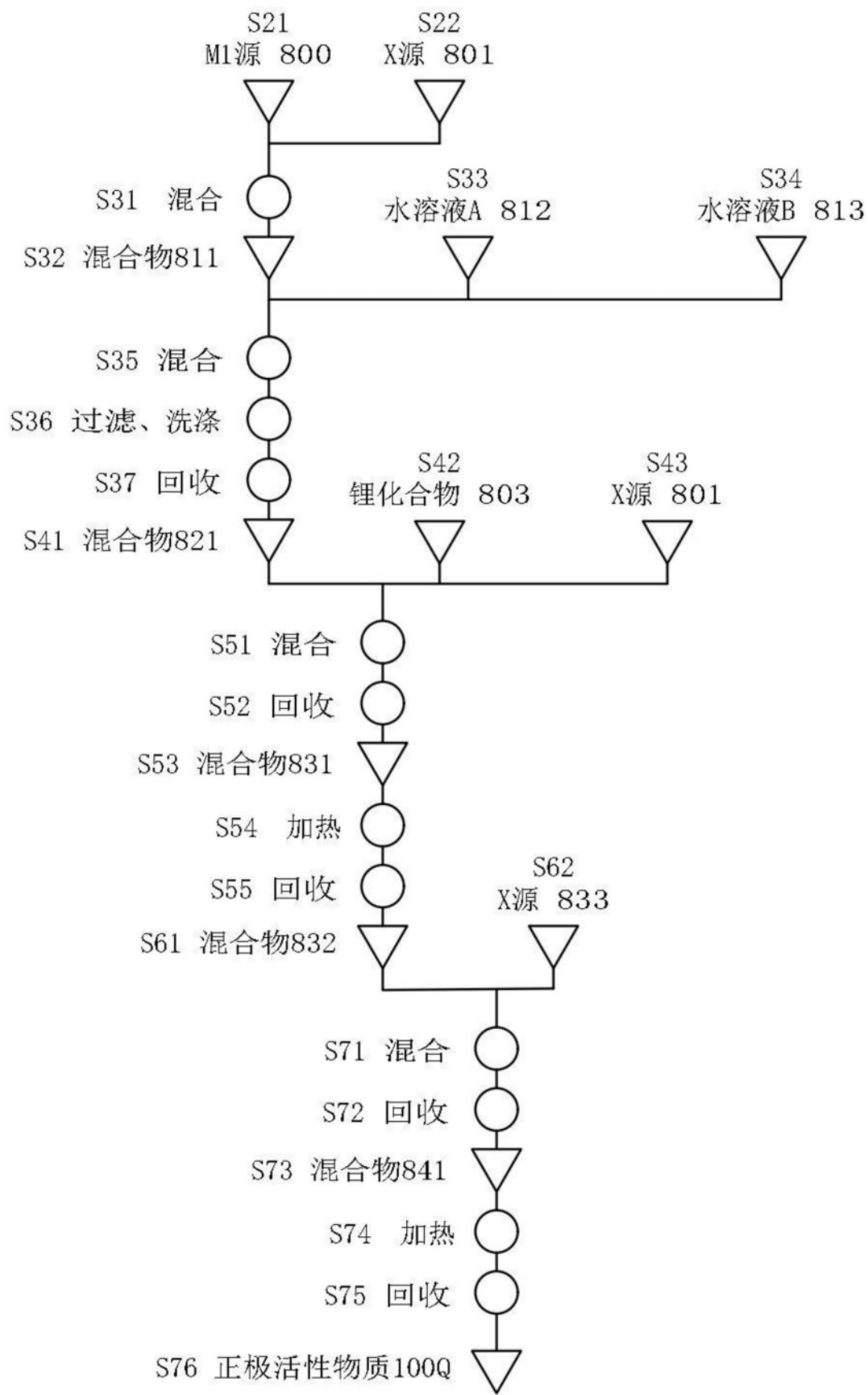


图47

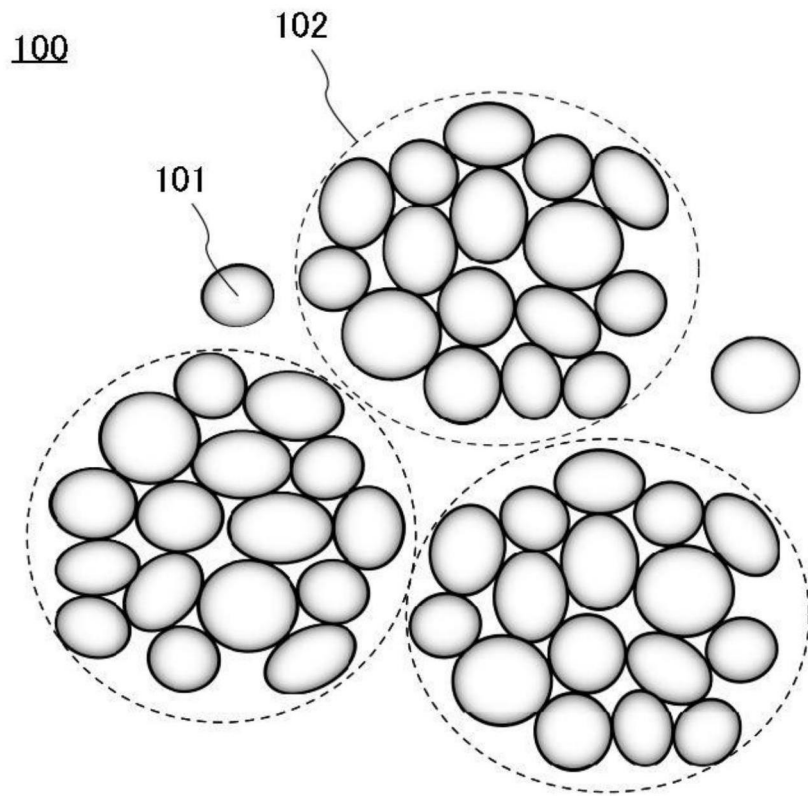


图48A

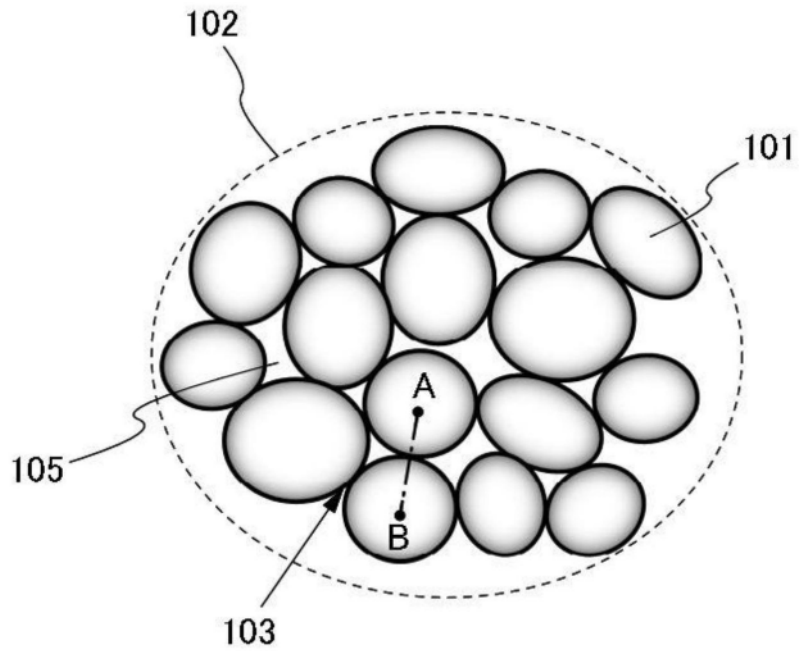


图48B

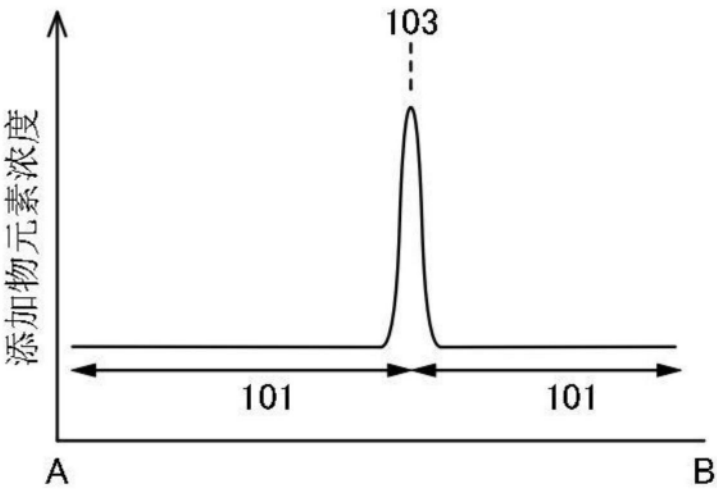


图49A

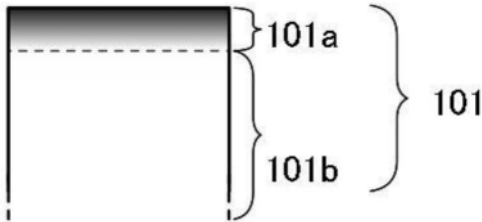


图49B

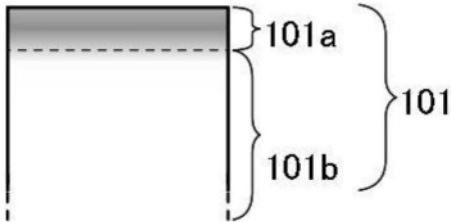


图49C

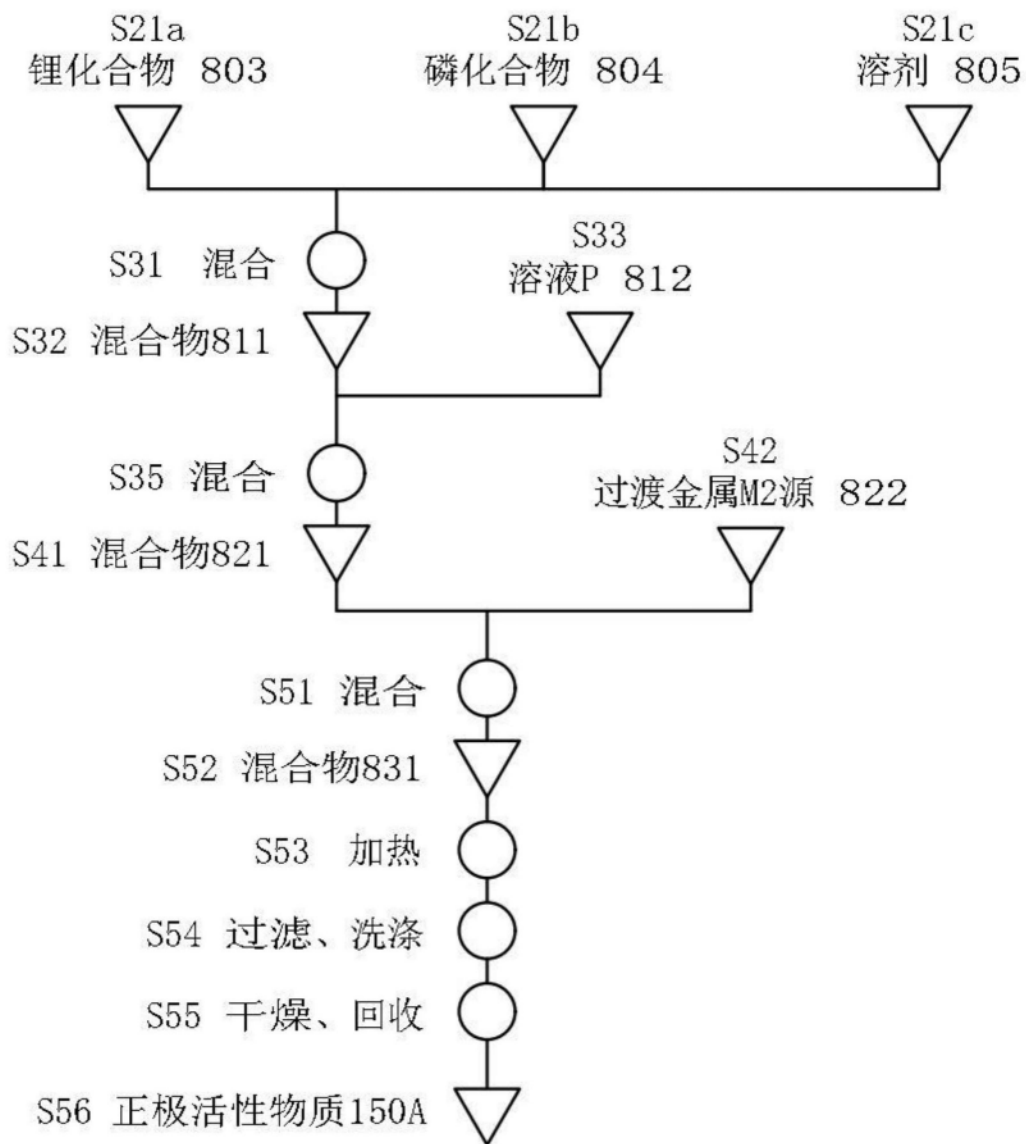


图50

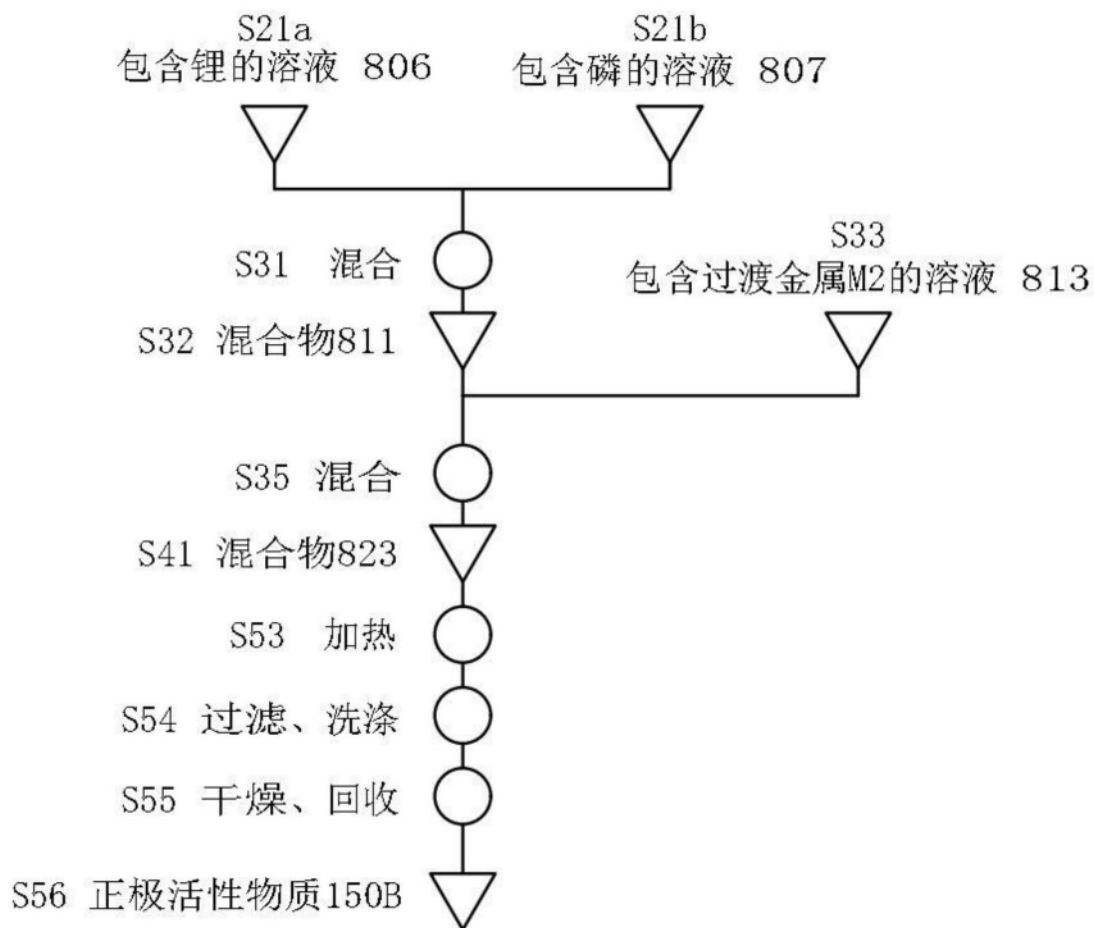


图51

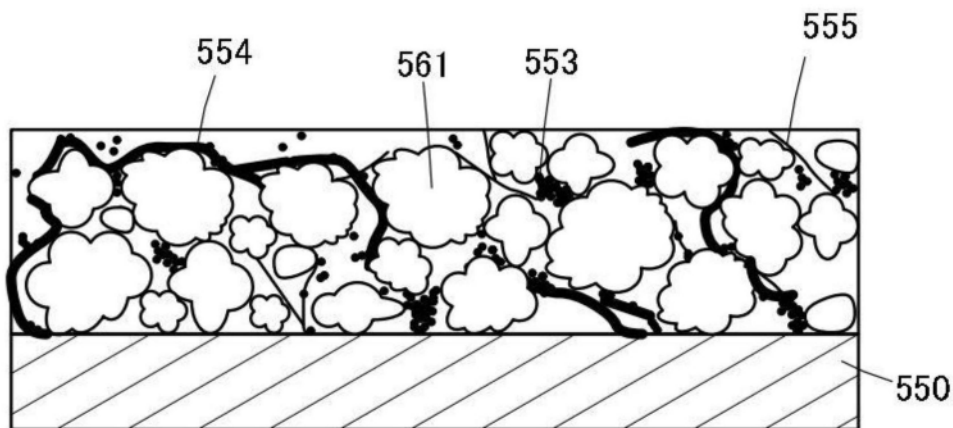


图52

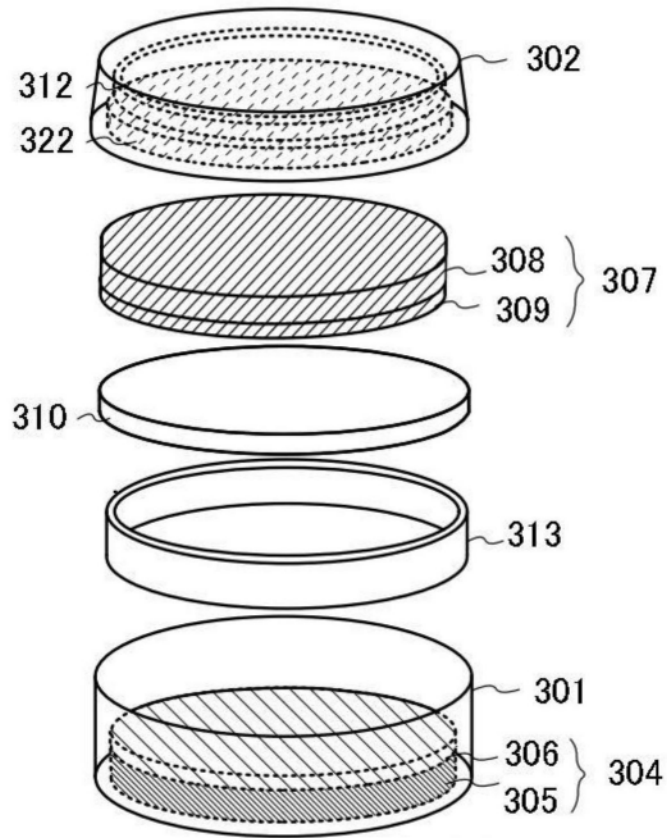


图53A

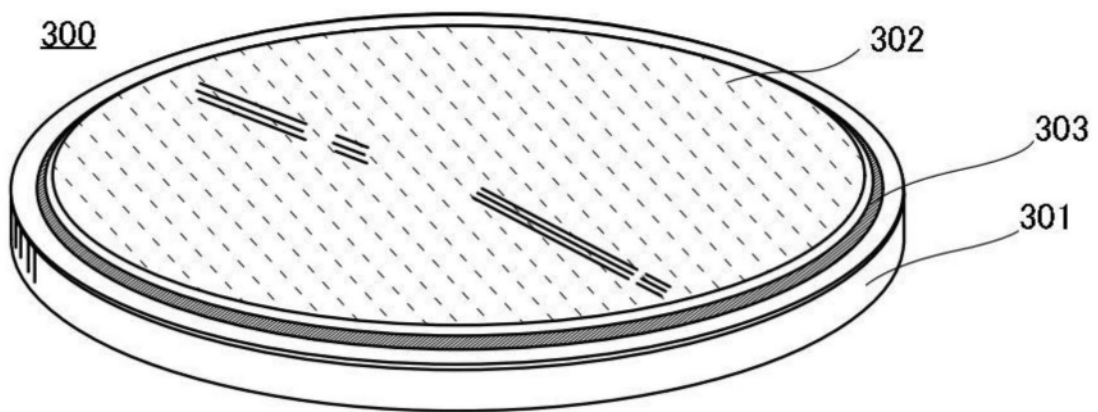


图53B

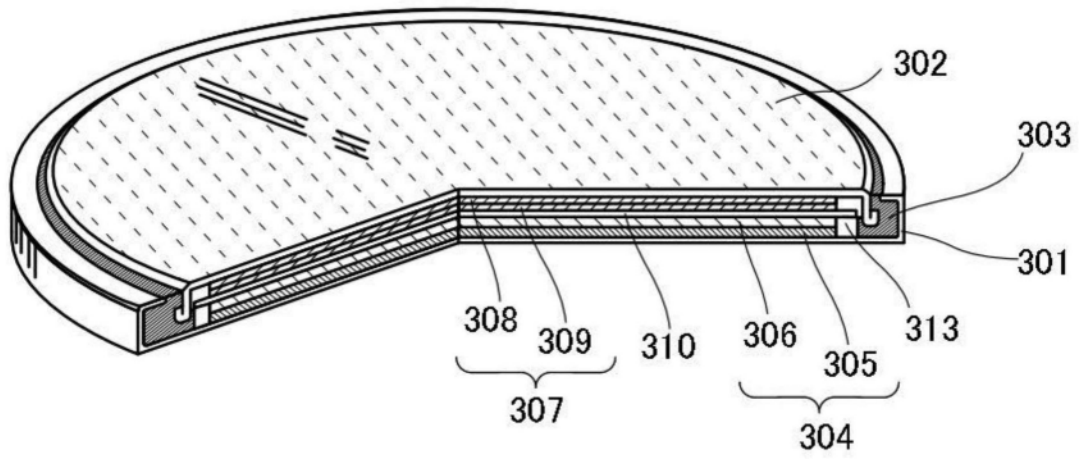


图53C

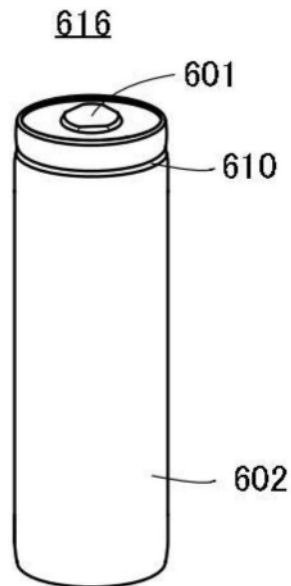


图54A

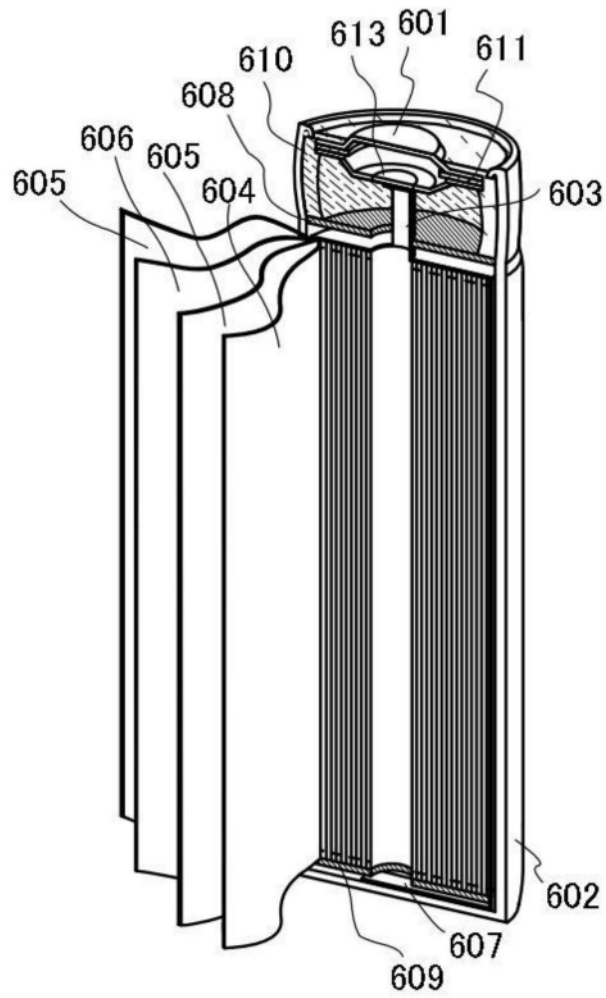


图54B

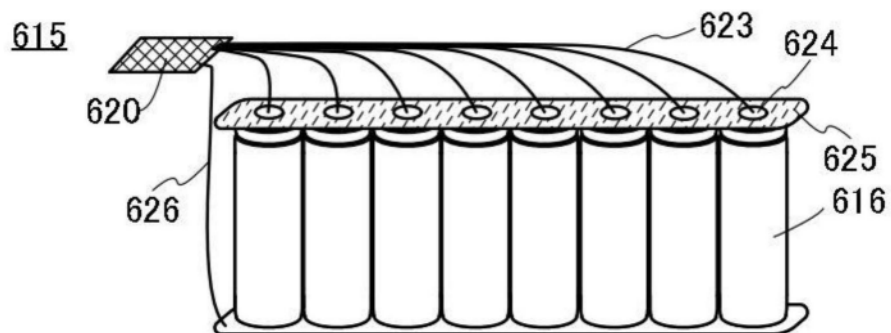


图54C

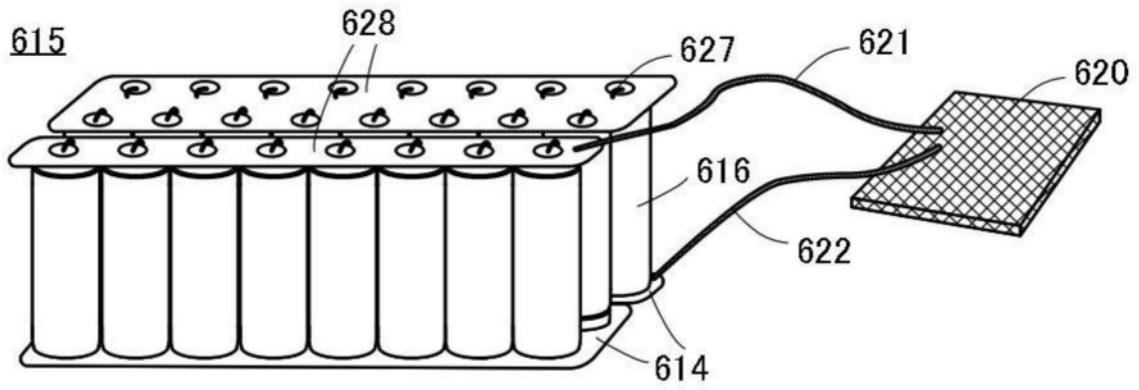


图54D

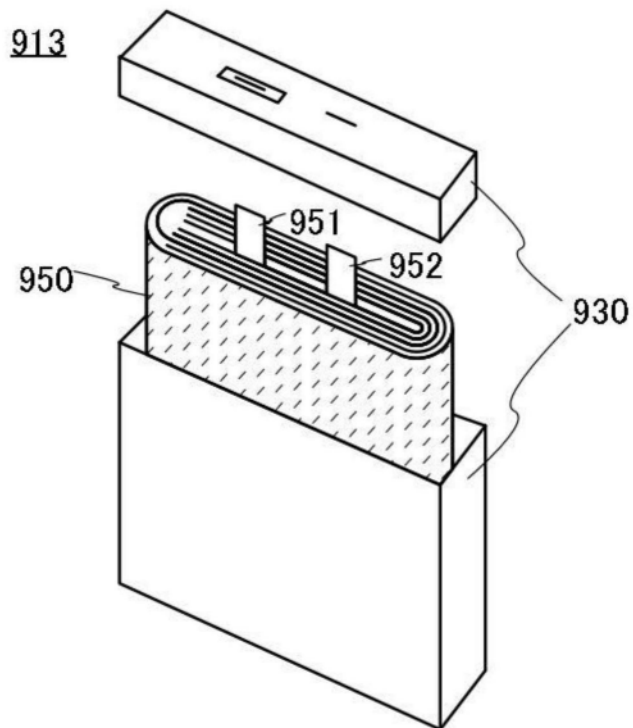
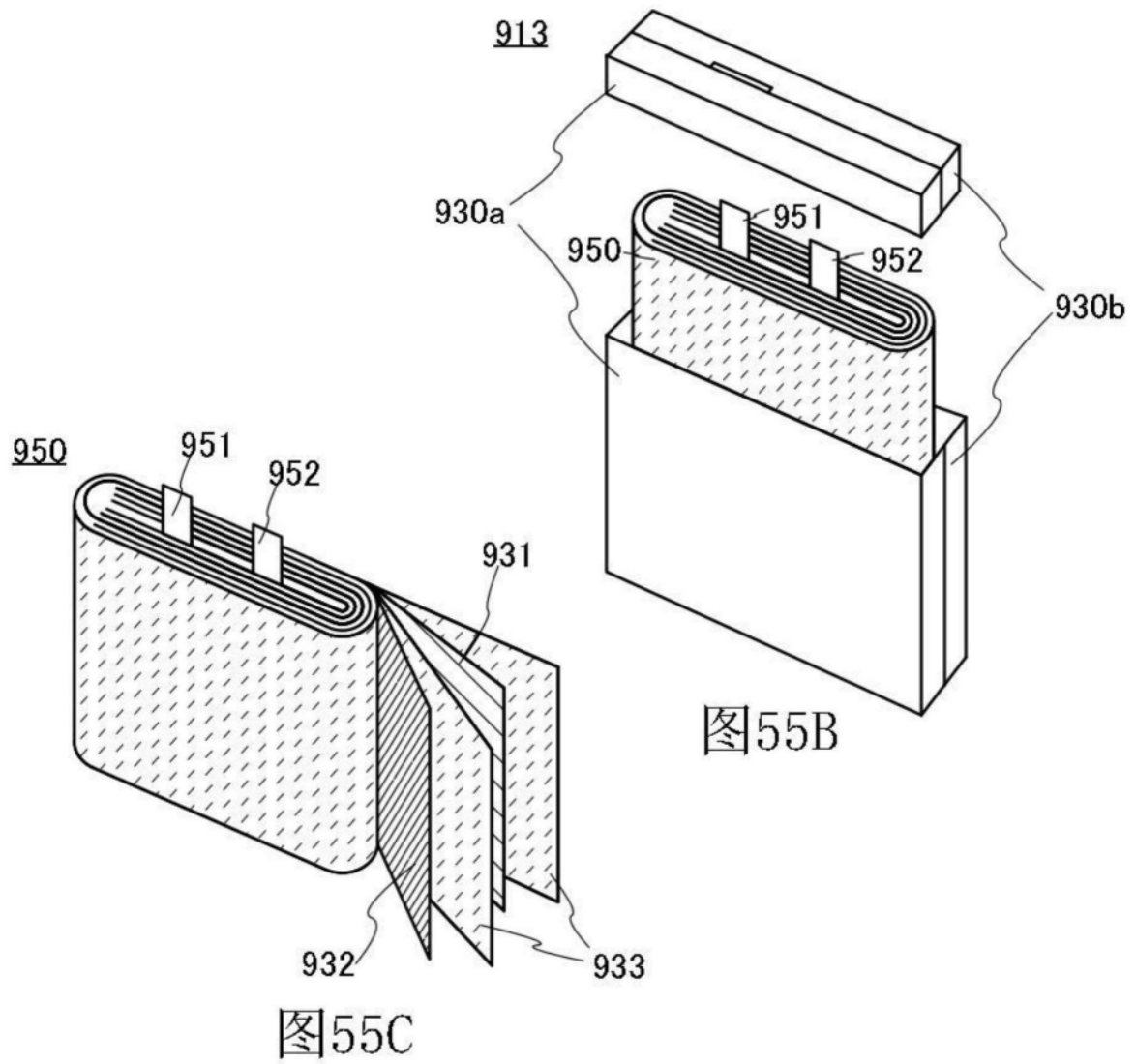


图55A



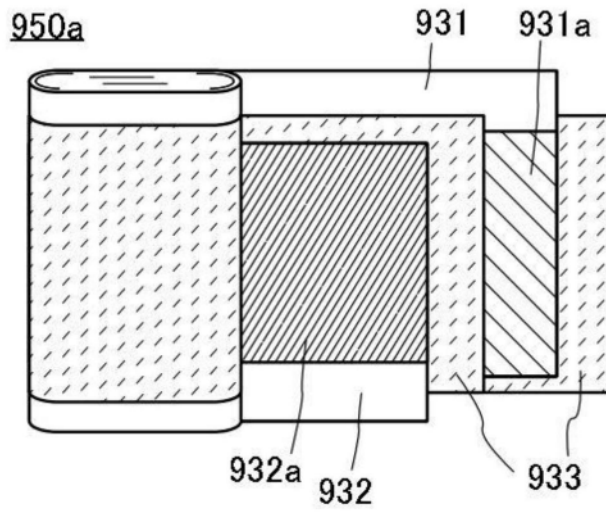


图56A

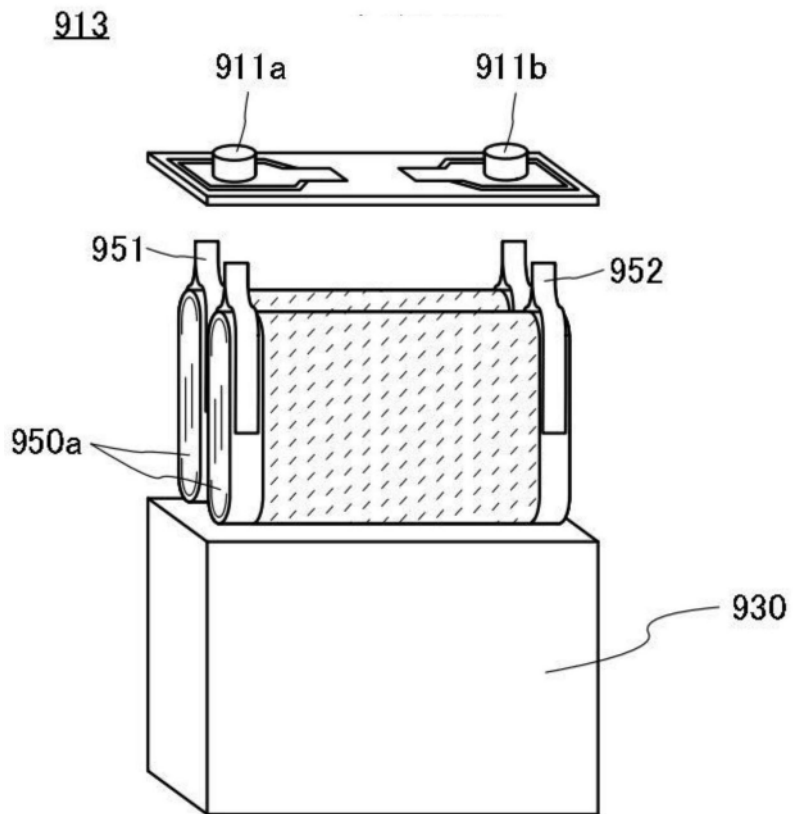


图56B

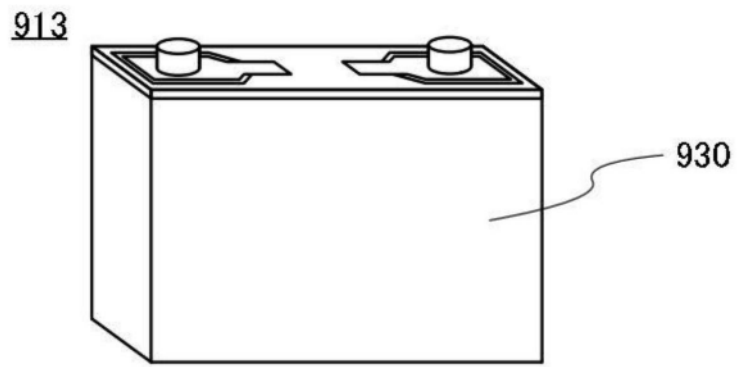


图56C

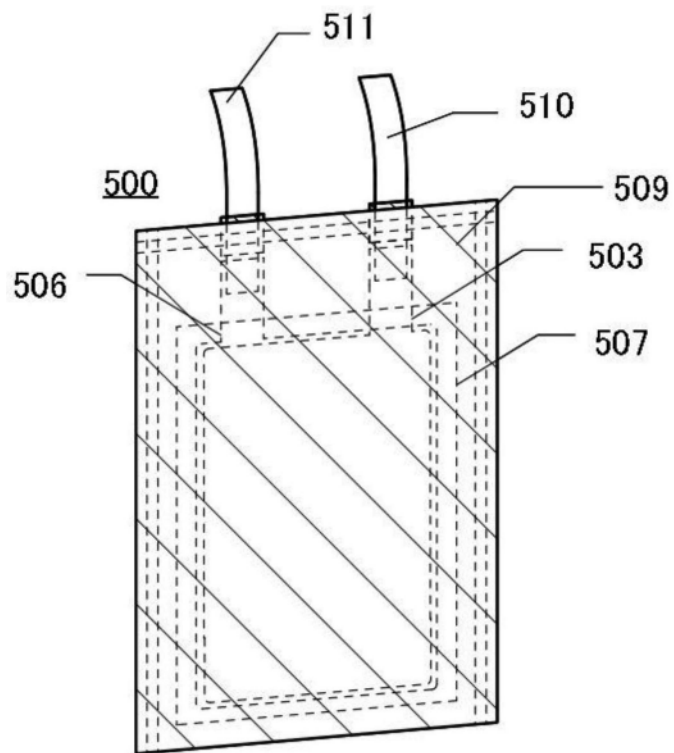


图57A

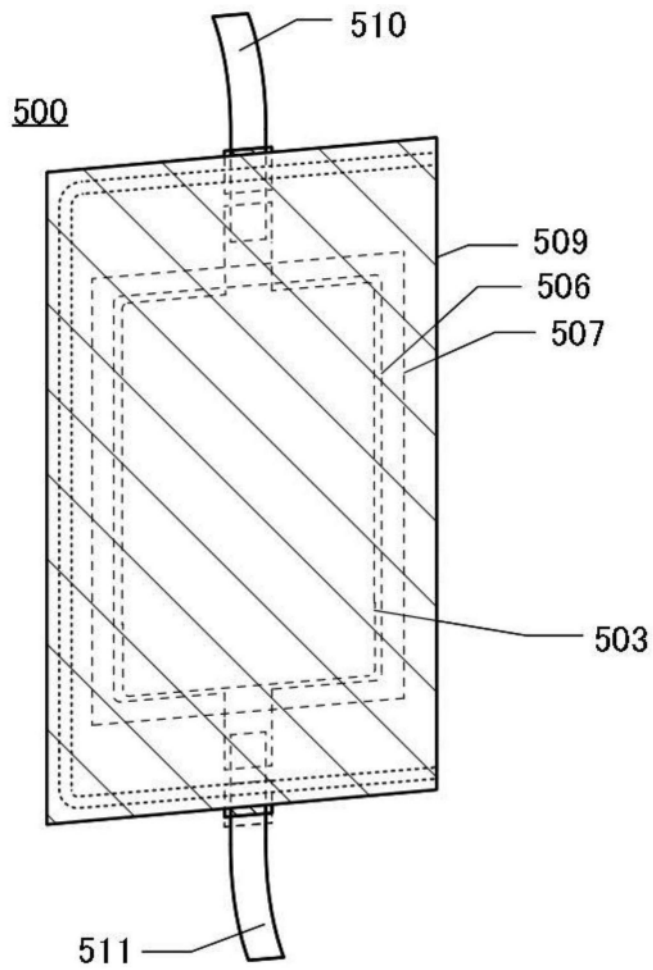


图57B

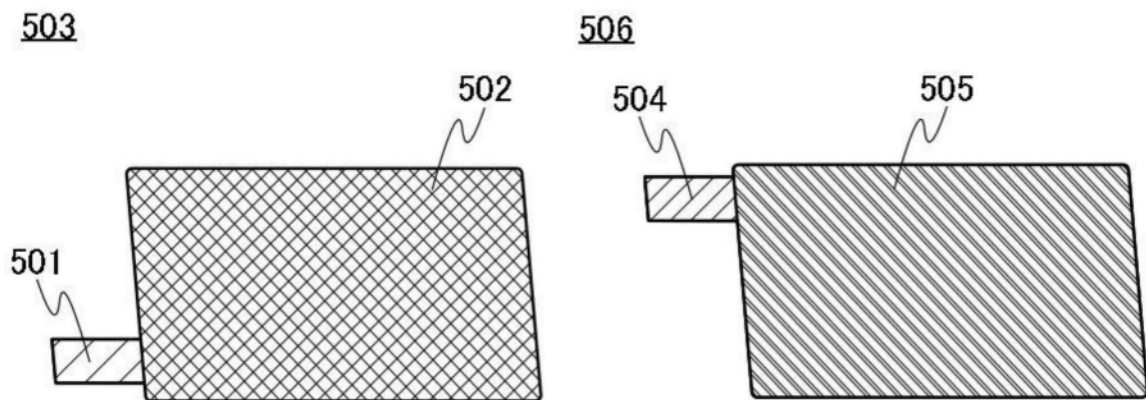


图58A

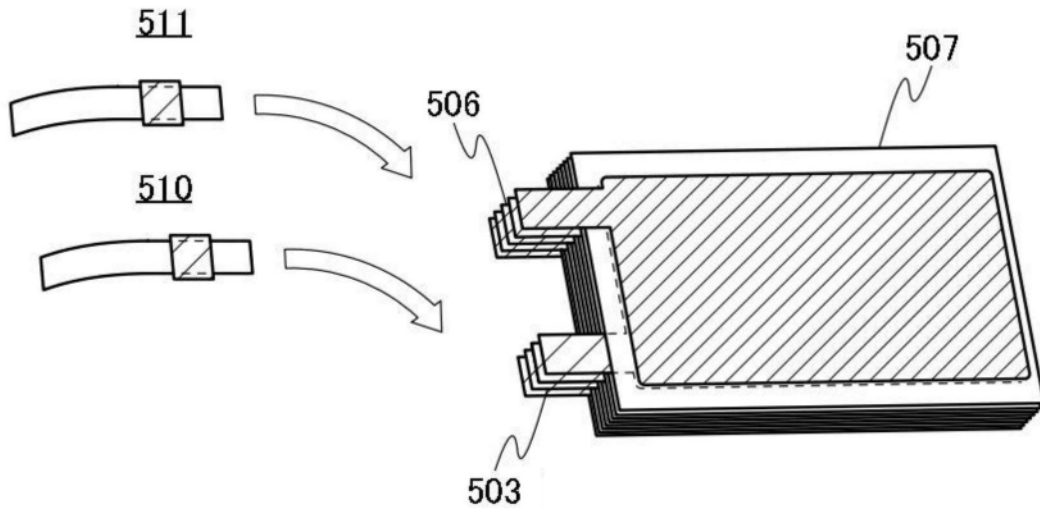


图58B

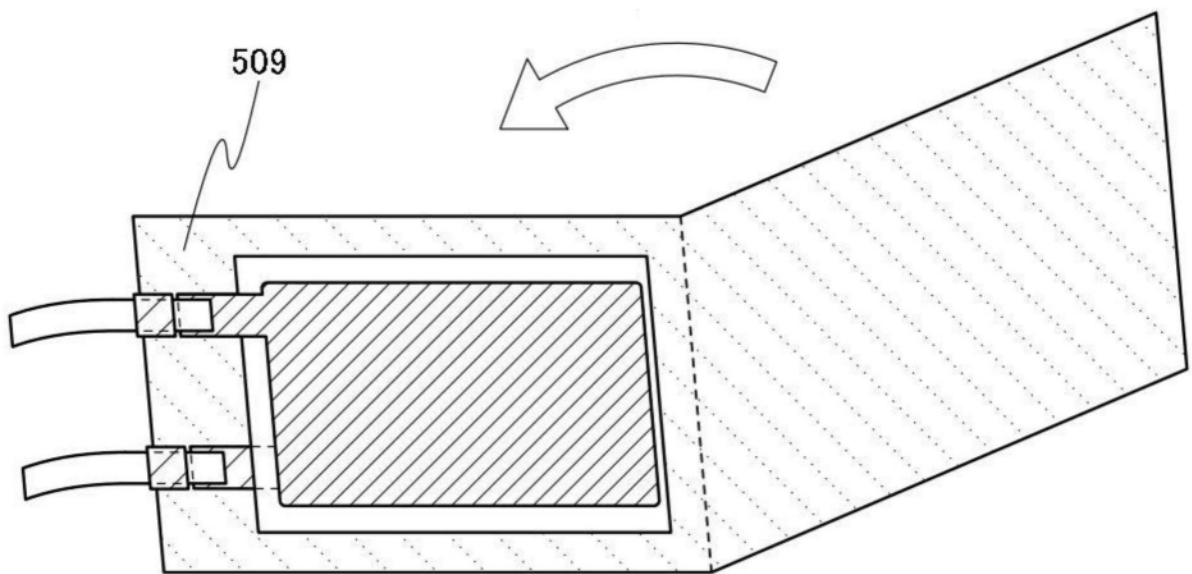


图58C

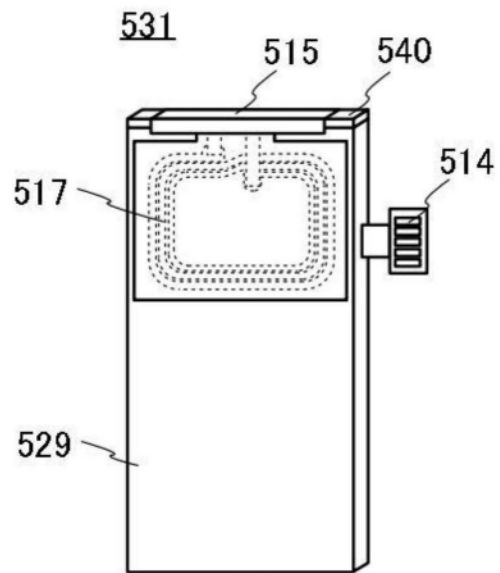


图59A

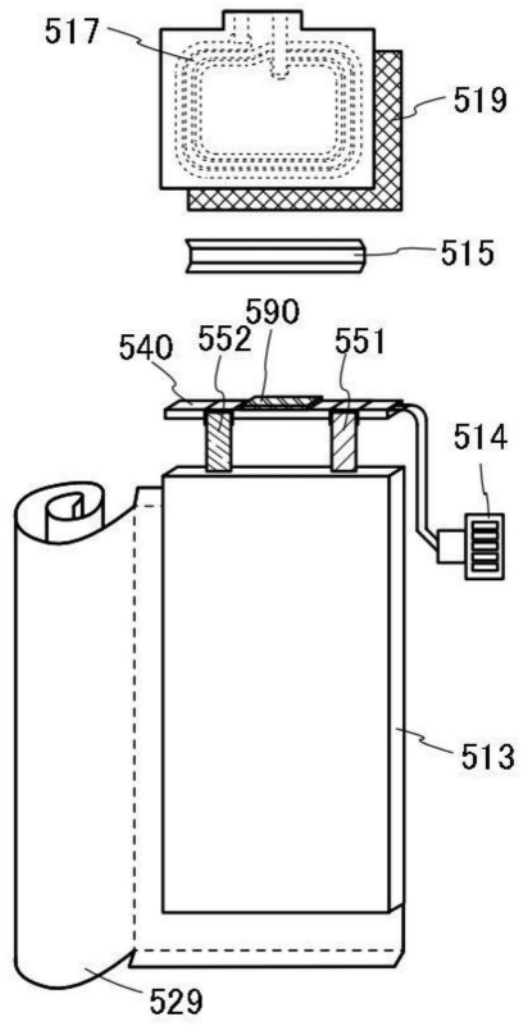


图59B

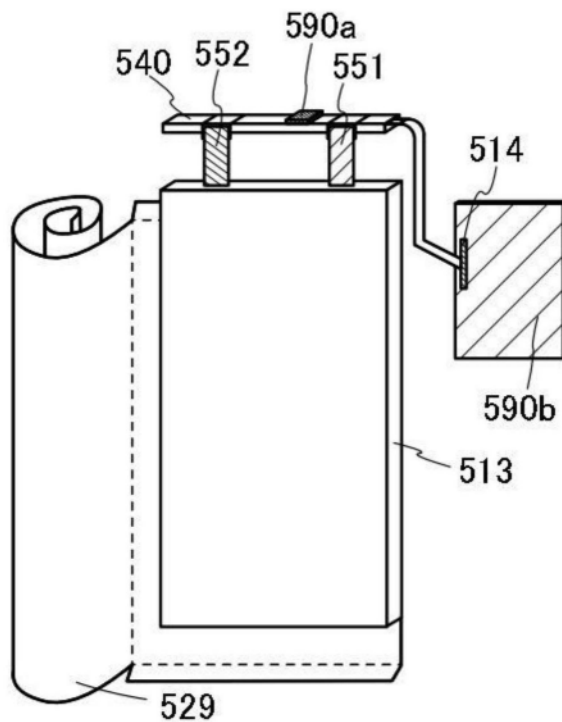


图59C

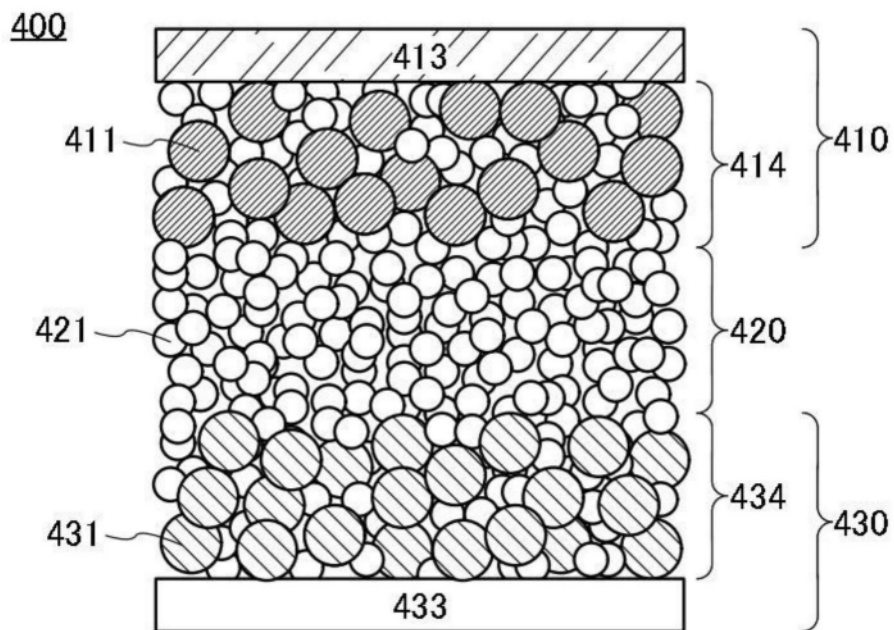


图60A

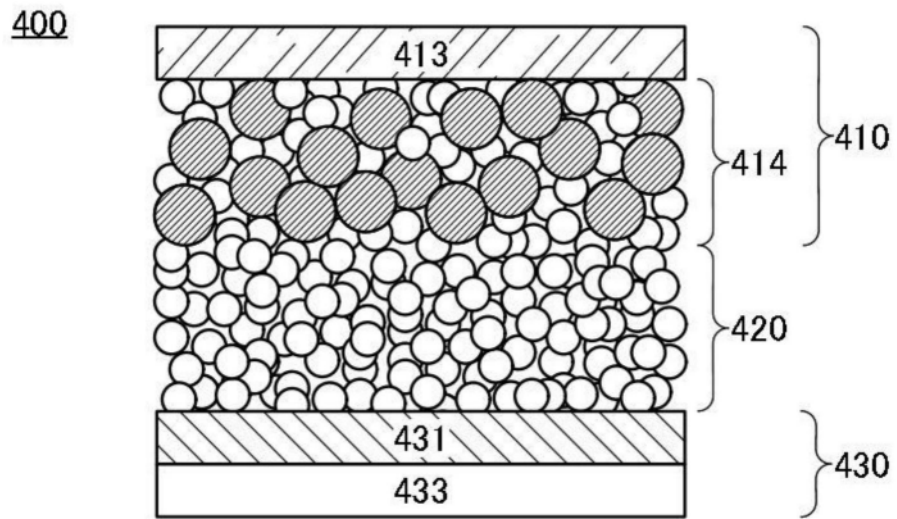


图60B

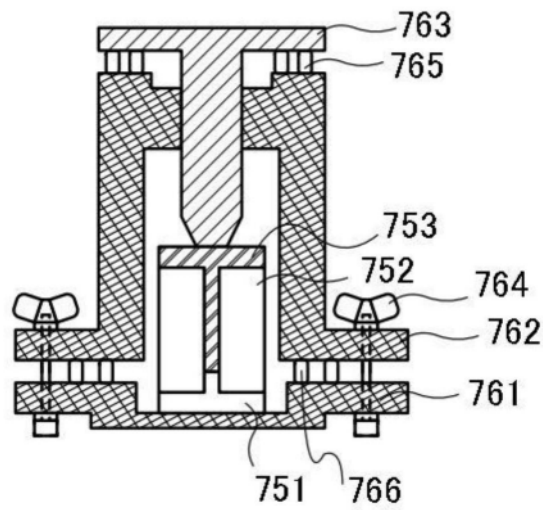


图61A

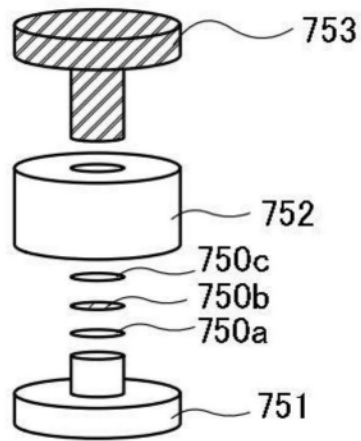


图61B

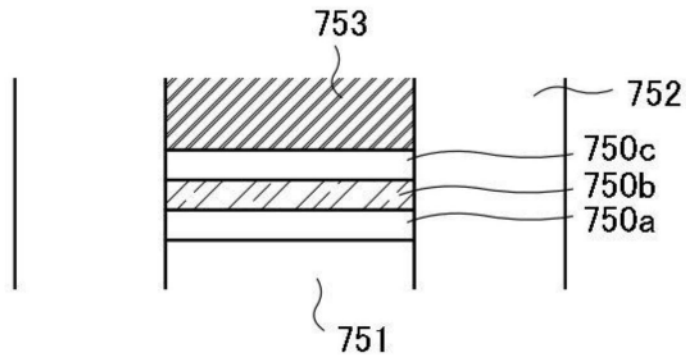


图61C

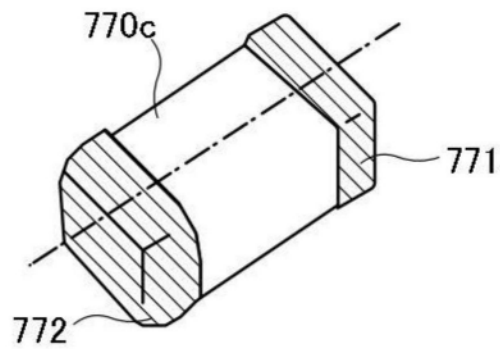


图62A

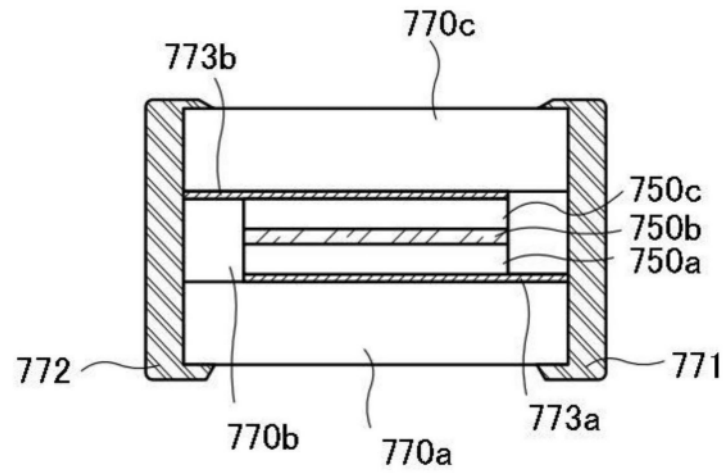
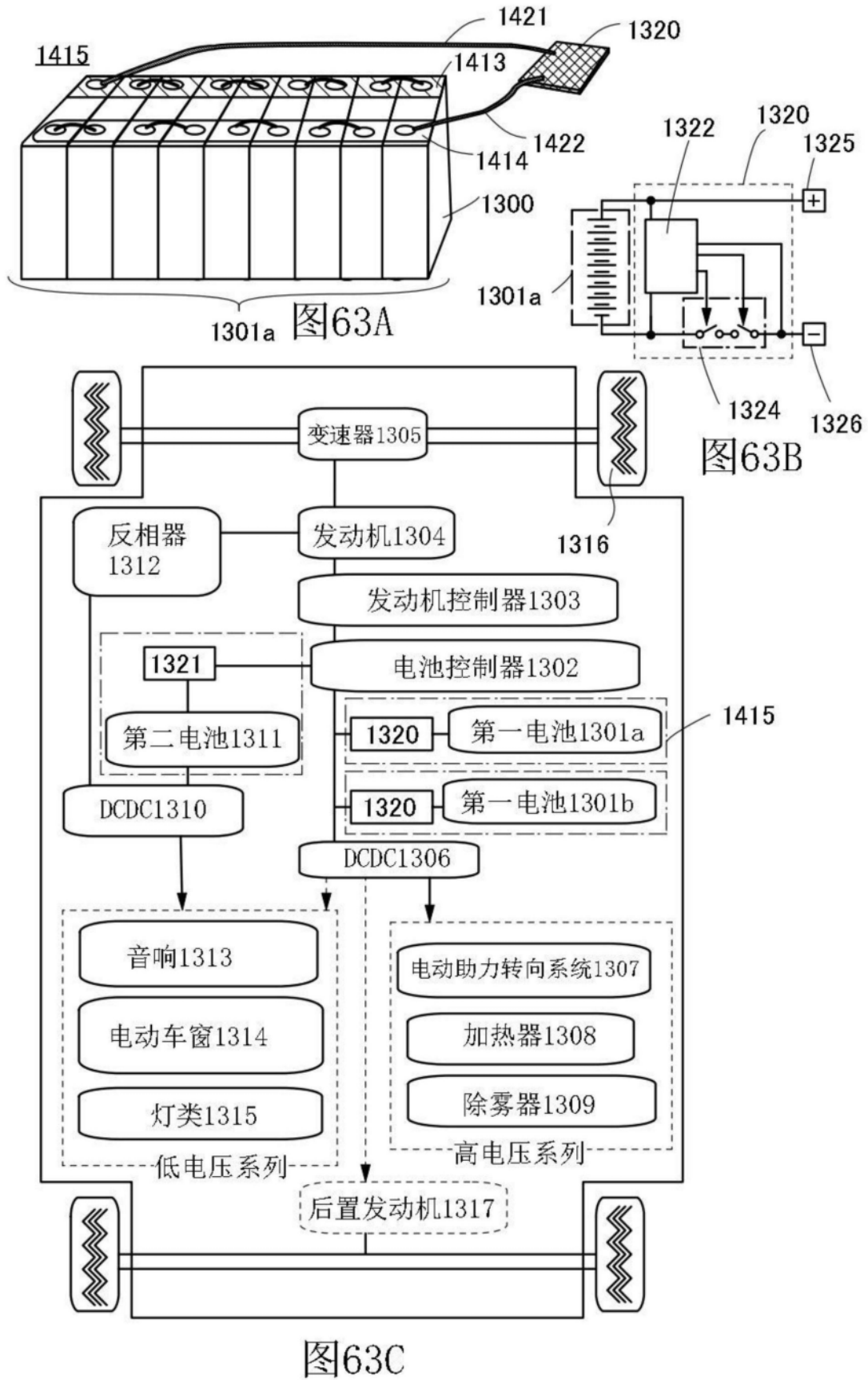


图62B



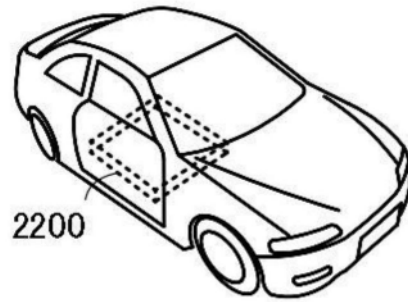
2001

图64A

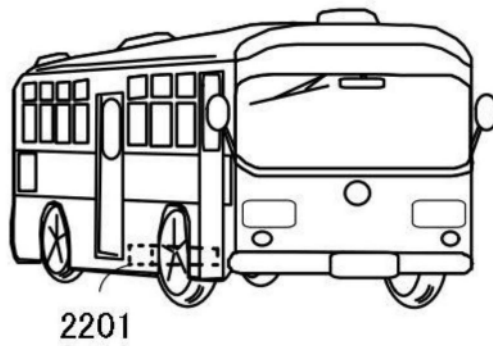
2002

图64B

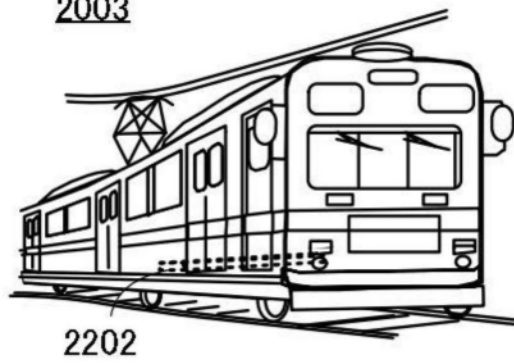
2003

图64C

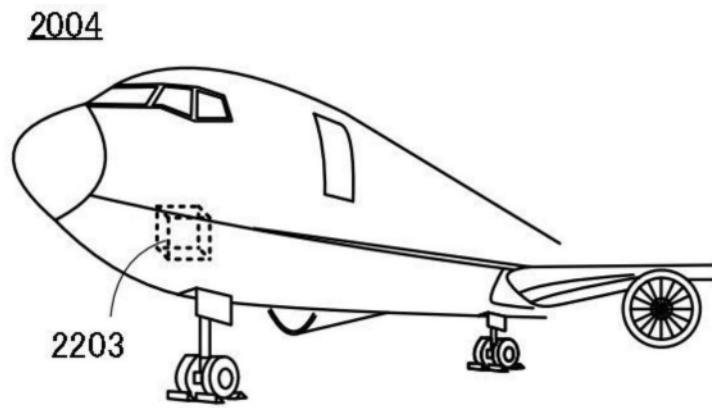


图64D

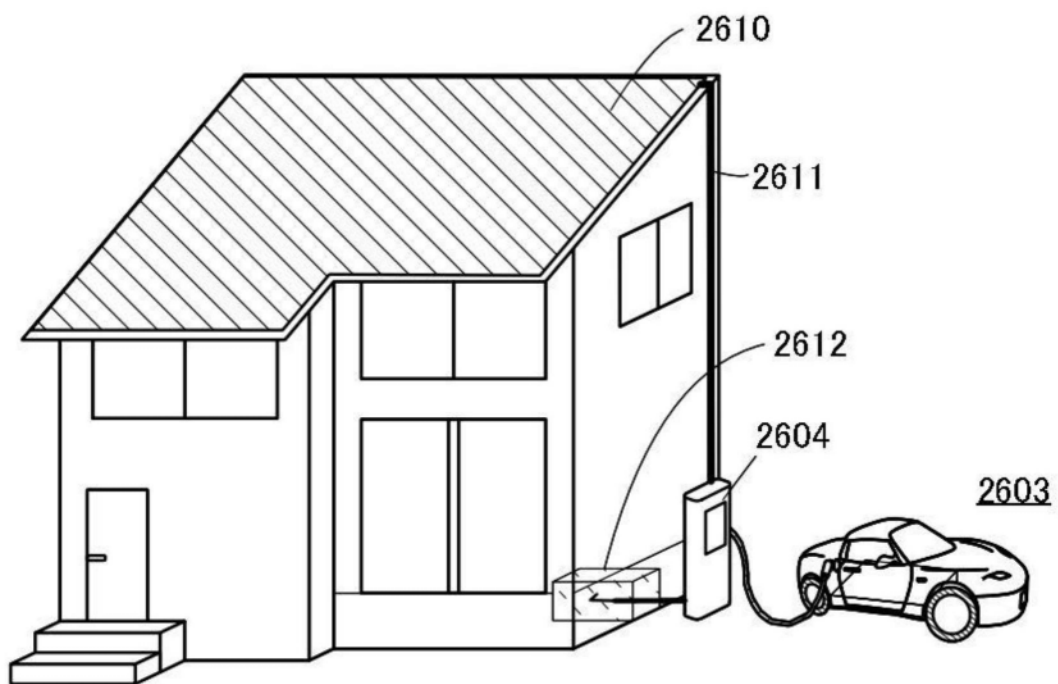


图65A

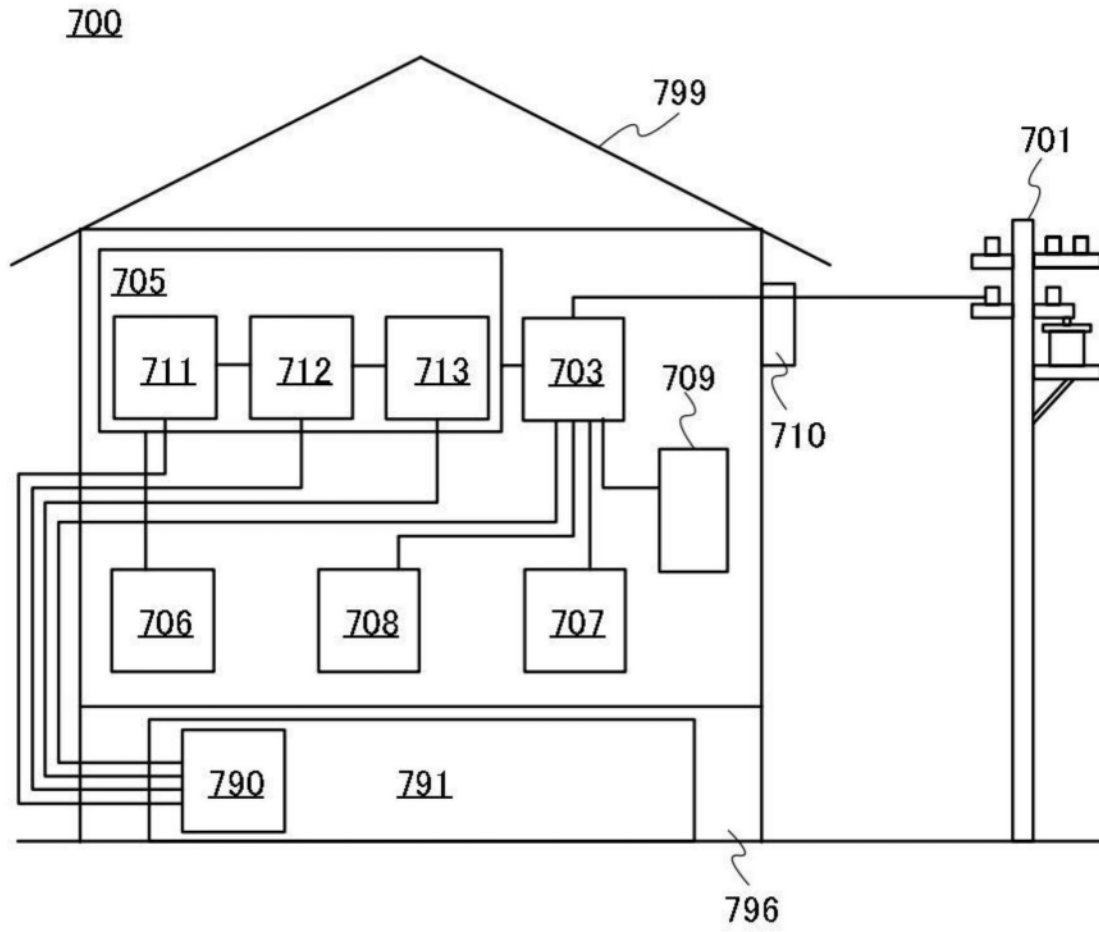


图65B

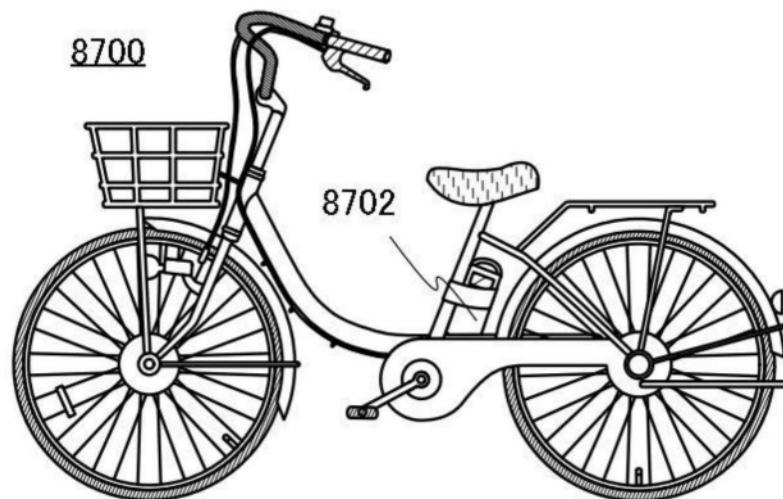


图66A

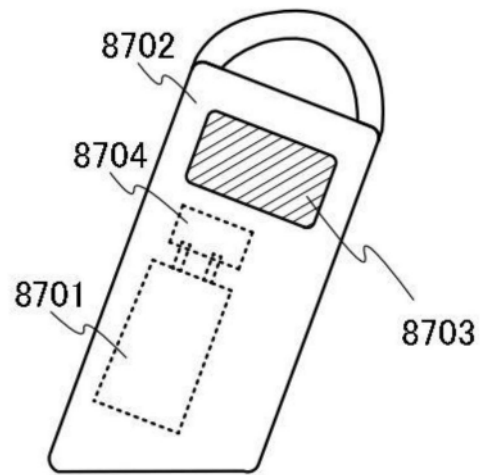


图66B

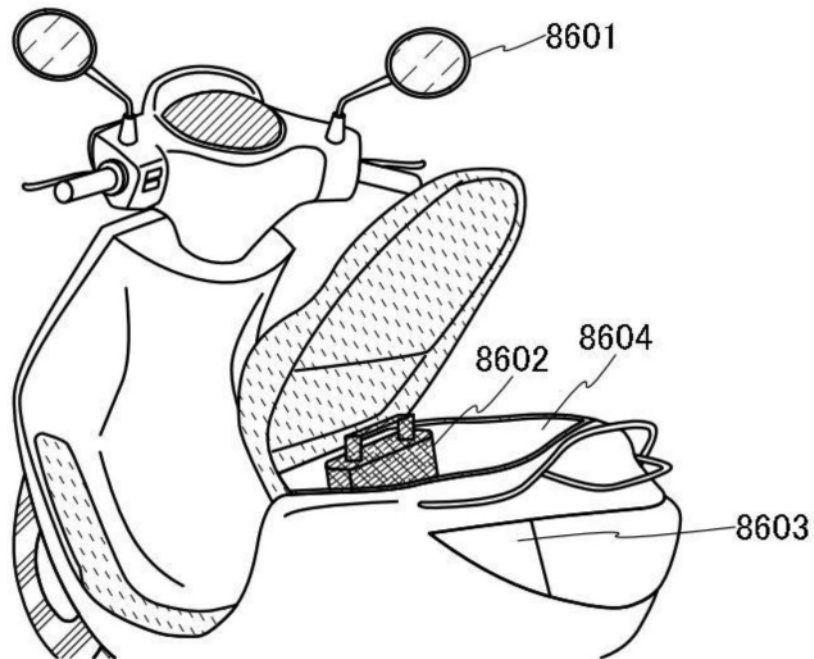
8600

图66C

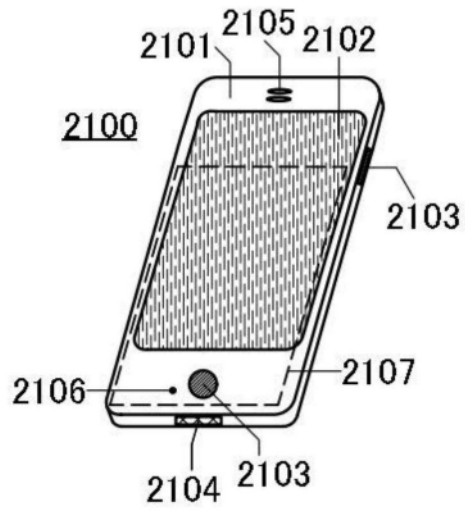


图67A

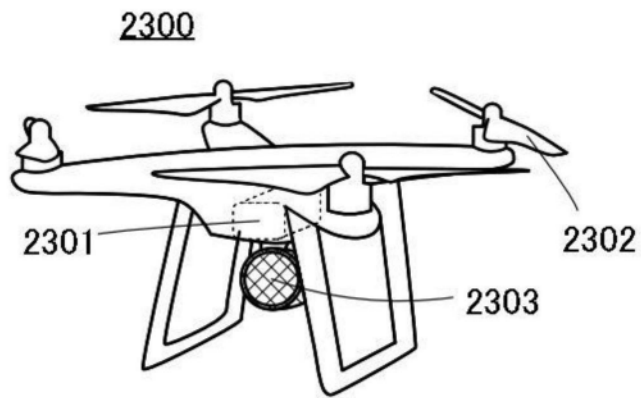


图67B

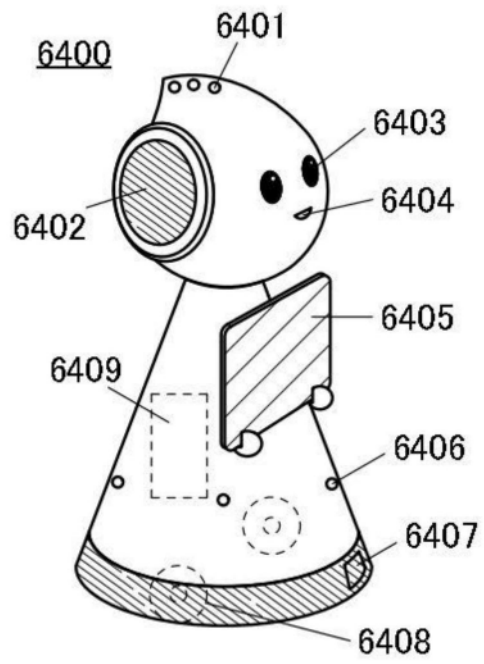


图67C

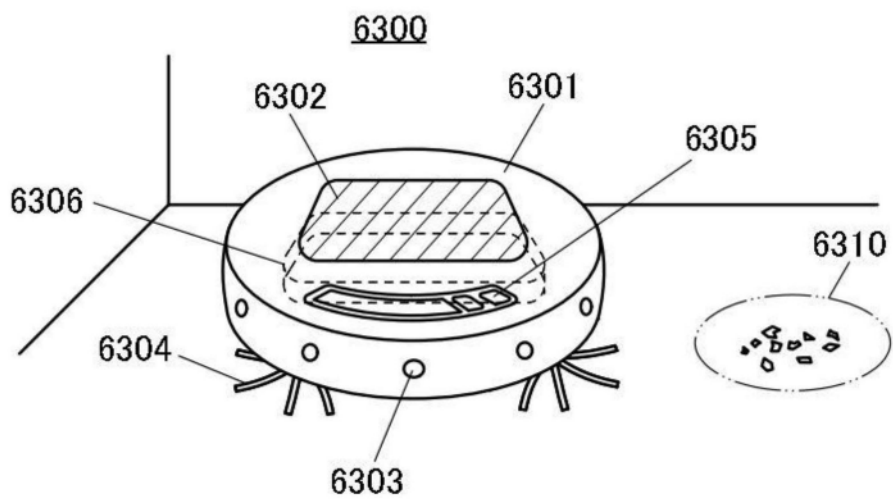


图67D

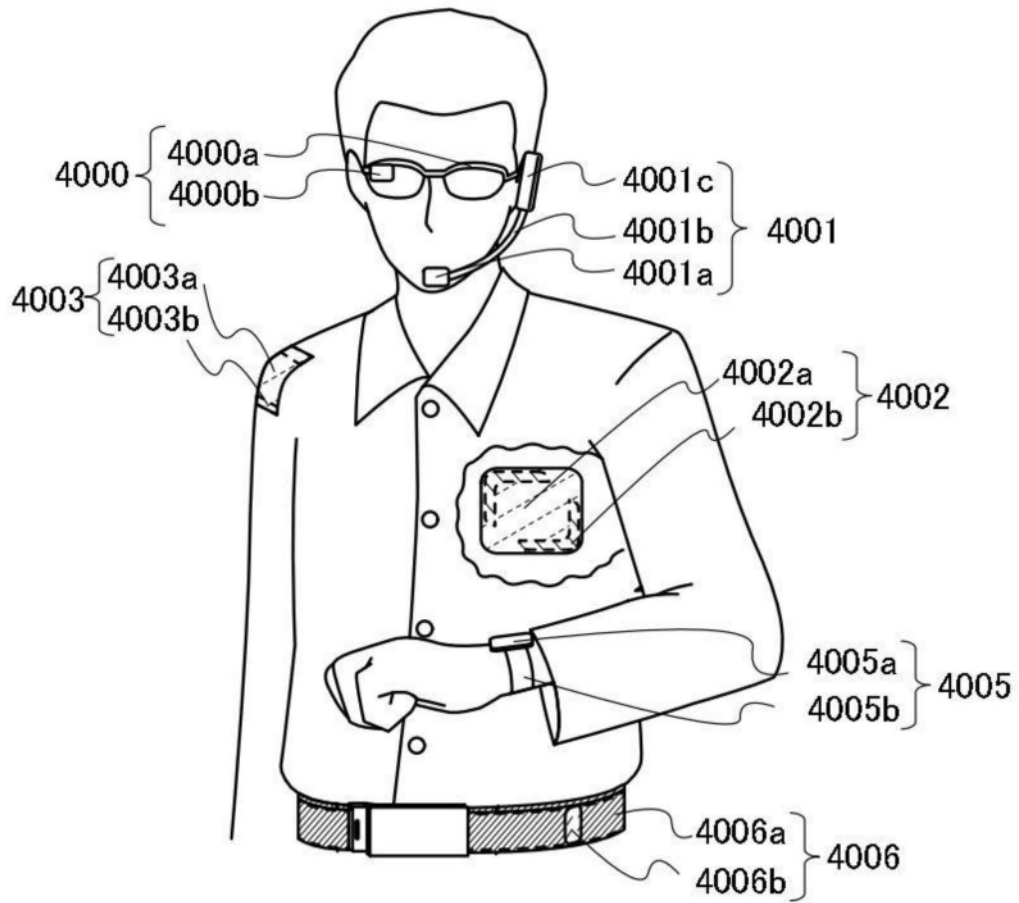


图68A

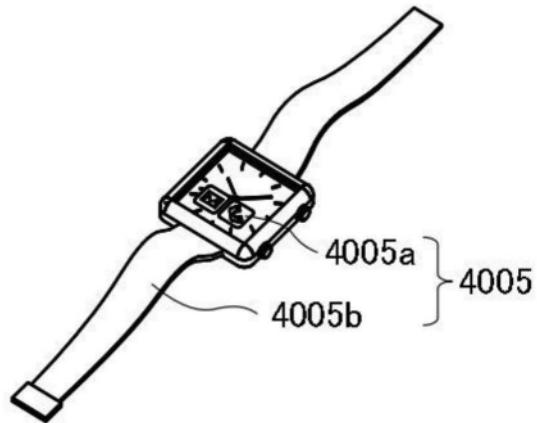


图68B

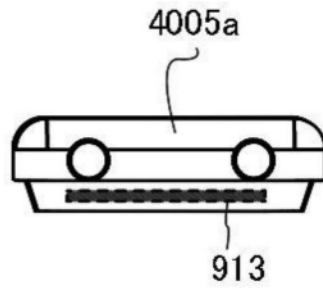


图68C

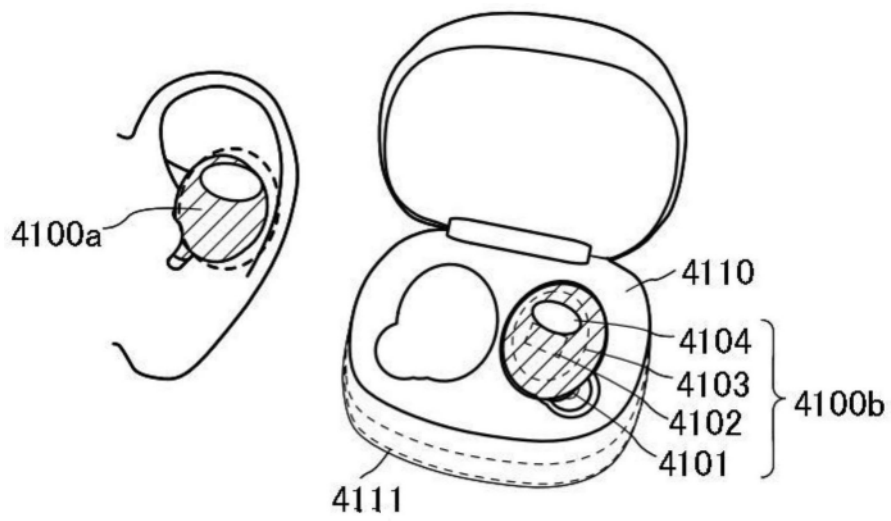


图68D

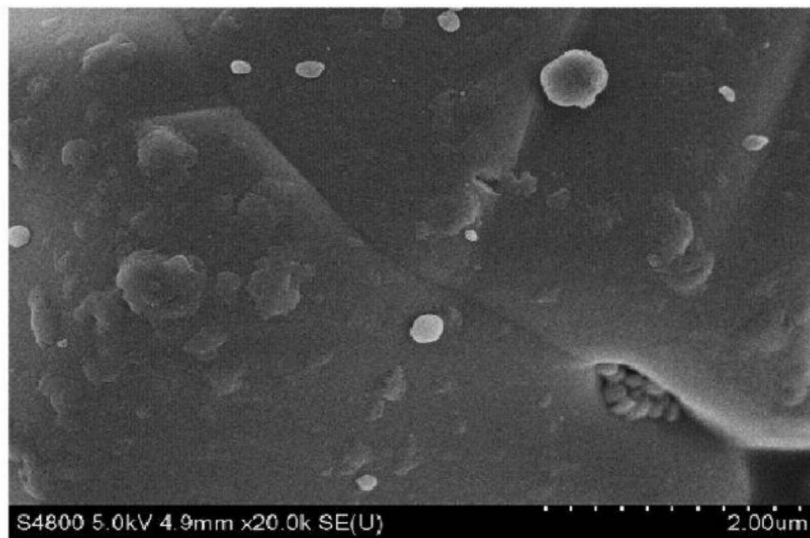


图69A

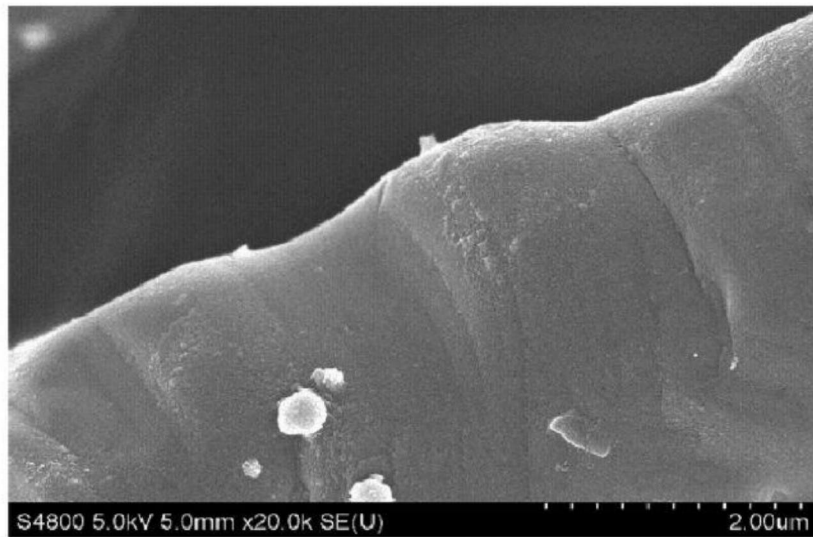


图69B

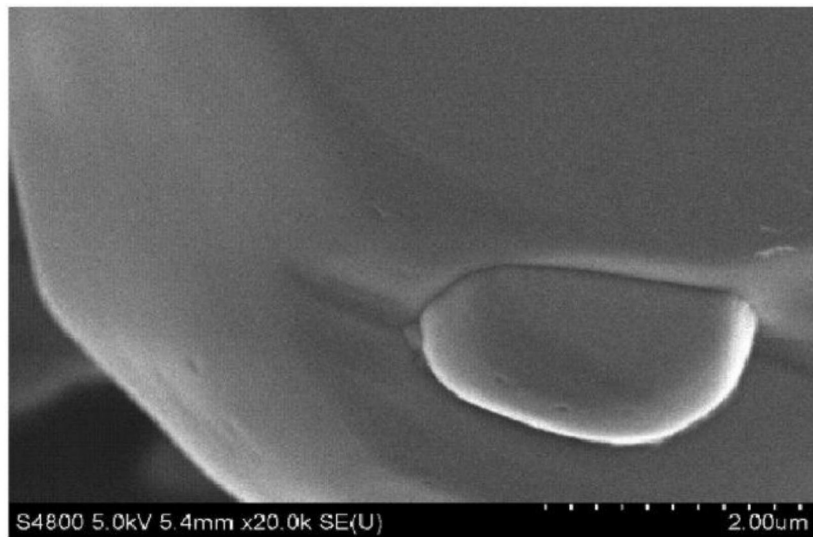


图69C

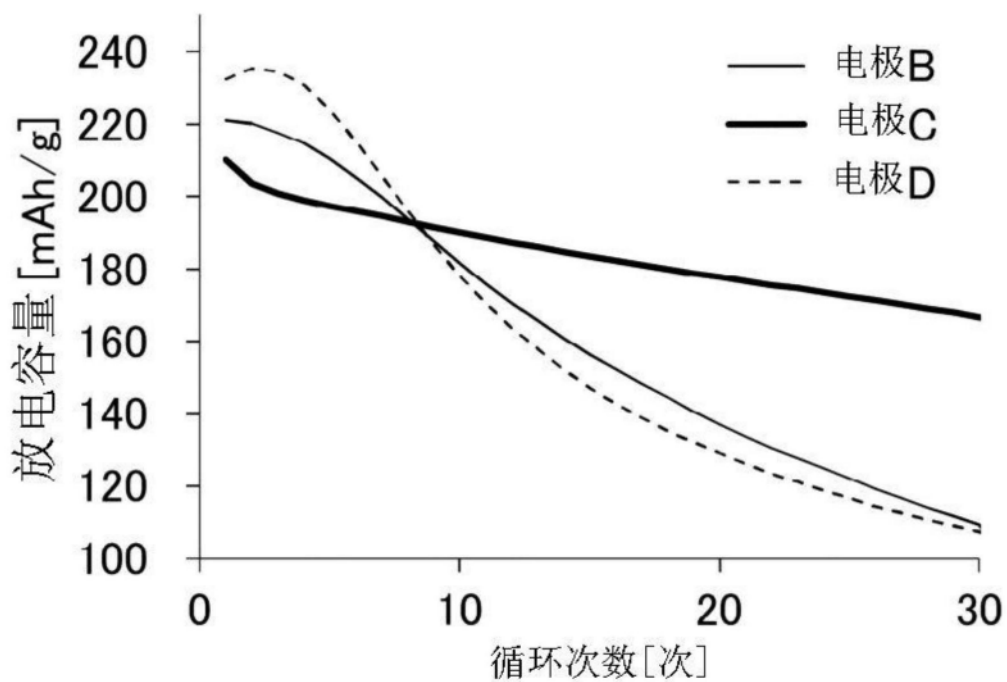


图70A

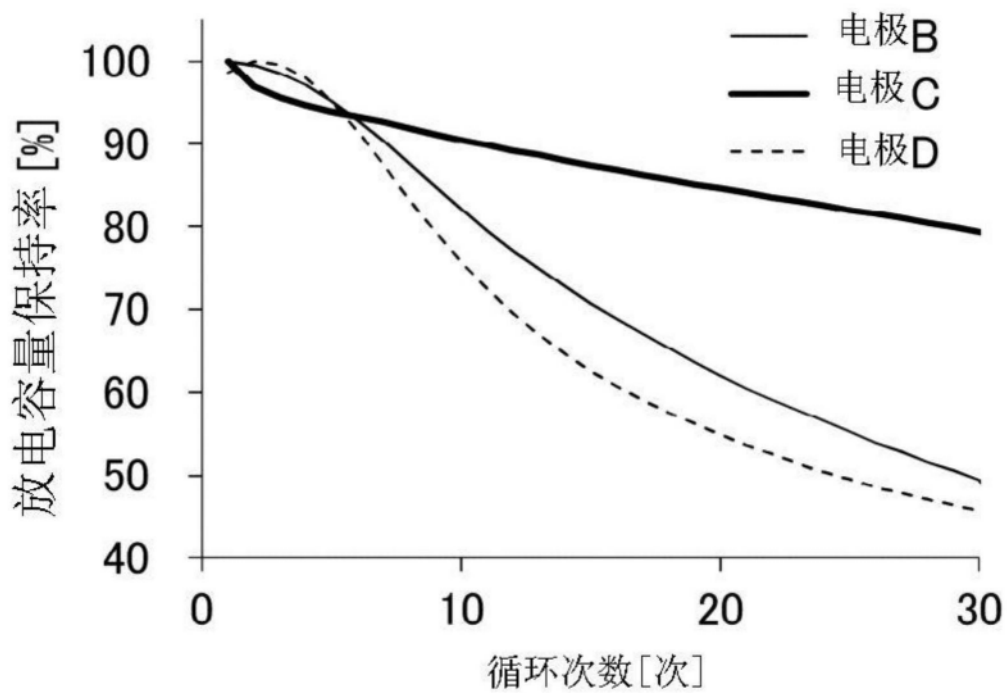


图70B