



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I868085 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：108141320

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 11 月 14 日

(51)Int. Cl. : **H01M4/525 (2010.01)****H01M10/052 (2010.01)**

(30)優先權：2018/11/21 日本

2018-218362

(71)申請人：日商半導體能源研究所股份有限公司 (日本) SEMICONDUCTOR ENERGY
LABORATORY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：三上真弓 MIKAMI, MAYUMI (JP) ; 門馬洋平 MOMMA, YOHEI (JP) ; 落合輝明
OCHIAI, TERUAKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 2000-012022A

US 2017/0062807A1

審查人員：林偉

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：46 共 169 頁

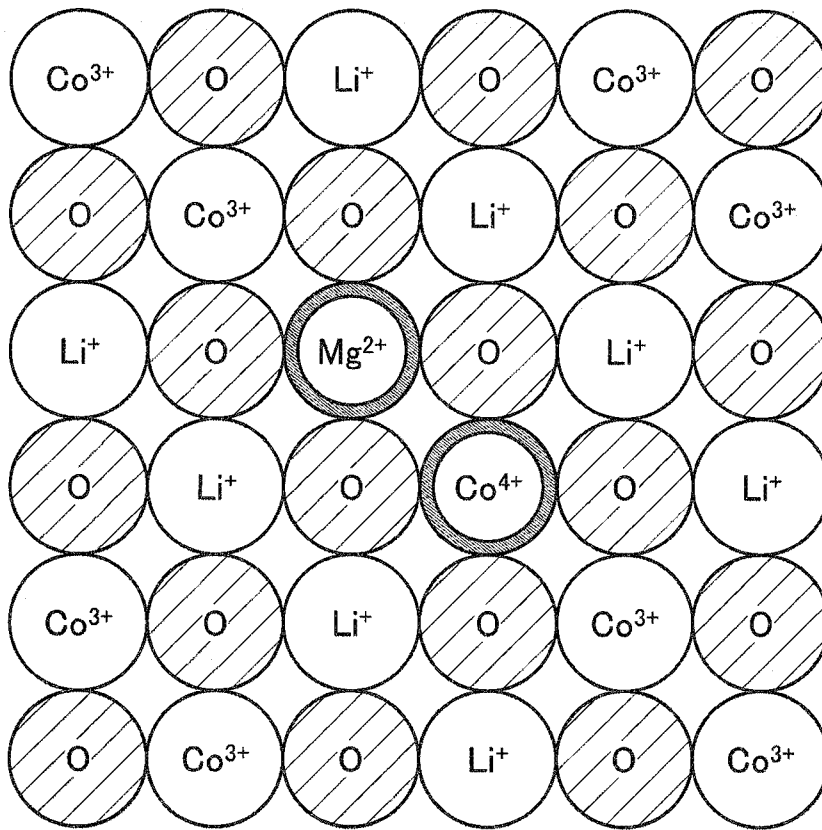
(54)名稱

正極活性物質及二次電池

(57)摘要

提供一種大容量且充放電循環特性優良的用於鋰離子二次電池的正極活性物質。一種正極活性物質，其包含鋰、鈷及氧。其中起因於 2 價的鈷離子及 4 價的鈷離子的自旋密度為指定範圍內。在正極活性物質中，較佳為還包含鎂。以相對於鈷的濃度表示適當的鎂的濃度。另外，正極活性物質較佳為還包含氟。

指定代表圖：



【圖 1B】



I868085

【發明摘要】

【中文發明名稱】

正極活性物質及二次電池

【中文】

提供一種大容量且充放電循環特性優良的用於鋰離子二次電池的正極活性物質。一種正極活性物質，其包含鋰、鈷及氧。其中起因於2價的鈷離子及4價的鈷離子的自旋密度為指定範圍內。在正極活性物質中，較佳為還包含鎂。以相對於鈷的濃度表示適當的鎂的濃度。另外，正極活性物質較佳為還包含氟。

【指定代表圖】第(1B)圖。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

正極活性物質及二次電池

【技術領域】

【0001】本發明的一個實施方式係關於一種物品、方法或者製造方法。另外，本發明係關於一種製程(process)、機器(machine)、產品(manufacture)或者組合物(composition of matter)。本發明的一個實施方式係關於一種半導體裝置、顯示裝置、發光裝置、蓄電裝置、照明設備或電子裝置及其製造方法。所公開的發明尤其涉及一種有關能夠用於二次電池的正極活性物質、二次電池及具有二次電池的電子裝置。

【0002】需要說明的是，在本說明書中，蓄電裝置是指具有蓄電功能的所有元件以及裝置。例如，鋰離子二次電池等蓄電池(也稱為二次電池)、鋰離子電容器及雙電層電容器等都包括在蓄電裝置的範疇內。

【0003】在本說明書等中，電子裝置是指具有蓄電裝置的所有裝置，具有蓄電裝置的電光裝置、具有蓄電裝置的資訊終端裝置等都是電子裝置。

【先前技術】

【0004】近年來，對鋰離子二次電池、鋰離子電容器及空氣電池等各種蓄電裝置的研究開發日益火熱。尤其

是，隨著行動電話、智慧手機、平板電腦或膝上型個人電腦等可攜式資訊終端、可攜式音樂播放機、數位相機、醫療設備、新一代清潔能源汽車(混合動力汽車(HEV)、電動汽車(EV)或插電式混合動力汽車(PHEV)等)等的半導體產業的發展，高輸出、高能量密度的鋰離子二次電池的需求量劇增。另外，作為能夠充電的能量供應源，鋰離子二次電池成為現代資訊化社會的必需品。

【0005】作為目前鋰離子二次電池被要求的特性，可以舉出：更高能量密度化、循環特性的提高、各種工作環境下的安全性及長期可靠性的提高等。

【0006】因此，檢討以鋰離子二次電池的循環特性的提高及大容量化為目的的正極活性物質的改良(專利文獻1及專利文獻2)。另外，已經進行了有關正極活性物質的結晶結構的研究(非專利文獻1至非專利文獻3)。

【0007】X射線繞射法(XRD：X-ray Diffraction)是用於分析正極活性物質的晶體結構的方法之一。藉由使用非專利文獻5所示的無機晶體結構資料庫(ICSD：Inorganic Crystal Structure Database)，可以分析XRD資料。

【0008】[專利文獻1]日本專利申請公開第2002-216760號公報

[專利文獻2]日本專利申請公開第2006-261132號公報

【0009】[非專利文獻1]Toyoki Okumura et al，"Correlation of lithium ion distribution and X-ray absorption near-edge structure in O3-and O2-lithium cobalt oxides from first-

principle calculation”, Journal of Materials Chemistry, 2012, 22, p.17340-17348

[非專利文獻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) ; 165114

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

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

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

【發明內容】

【0010】本發明的一個實施方式的目的是之一提供一種大容量且充放電循環特性優異的鋰離子二次電池用正極活性物質及其製造方法。或者，本發明的一個實施方式的目的是之一提供一種高生產率的正極活性物質的製造方法。或者，本發明的一個實施方式的目的是之一提供一種正極活性物質，在將該正極活性物質用于鋰離子二次電池中時抑制由充放電循環引起的容量下降。或者，本發明的一個實施方式的目的是之一提供一種大容量的二次電池。

或者，本發明的一個實施方式的目的是之一是提供一種具有良好的充放電特性的二次電池。或者，本發明的一個實施方式的目的是之一是提供一種即使長時間保持高電壓充電狀態也可以抑制鈷等過渡金屬的溶解的正極活性物質。或者，本發明的一個實施方式的目的是之一是提供一種安全性或可靠性高的二次電池。

【0011】另外，本發明的一個實施方式的目的是之一是提供一種新穎的物質、活性物質粒子、蓄電裝置或它們的製造方法。

【0012】注意，這些目的的記載不妨礙其他目的的存在。本發明的一個實施方式並不需要實現所有上述目的。另外，可以從說明書、圖式、申請專利範圍的記載中抽取上述目的以外的目的。

解決技術問題的手段

【0013】本發明的一個實施方式是一種正極活性物質，包含鋰、鈷及氧，其中起因於2價的鈷離子及4價的鈷離子的自旋密度為 2.0×10^{17} spins/g以上且 1.0×10^{18} spins/g以下。

【0014】上述正極活性物質較佳為還包含鎂。相對於鈷的鎂濃度較佳為0.1atomic%以上且6.0atomic%以下。

【0015】上述正極活性物質較佳為還包含氟。

【0016】在上述正極活性物質中，較佳的是，a axis (a軸)的晶格常數為 2.8155×10^{-10} m以上且 2.8175×10^{-10} m，

並且 c axis(c軸)的晶格常數為 $14.045 \times 10^{-10} \text{m}$ 以上且 $14.065 \times 10^{-10} \text{m}$ 以下。

【0017】本發明的一個實施方式是包括具有上述正極活性物質的正極及負極的二次電池。

發明效果

【0018】根據本發明的一個實施方式可以提供一種大容量且充放電循環特性優良的用於鋰離子二次電池的正極活性物質及其製造方法。另外，根據本發明的一個實施方式可以提供一種高生產性的正極活性物質的製造方法。另外，根據本發明的一個實施方式可以提供一種藉由被用於鋰離子二次電池而抑制充放電循環中的容量減少的正極活性物質。另外，根據本發明的一個實施方式可以提供一種大容量二次電池。另外，根據本發明的一個實施方式可以提供一種充放電特性優良的二次電池。另外，根據本發明的一個實施方式可以提供一種即使長時間保持高電壓充電狀態也可以抑制鈷等過渡金屬的溶解的正極活性物質。另外，根據本發明的一個實施方式可以提供一種安全性或可靠性高的二次電池。根據本發明的一個實施方式可以提供一種新穎的物質、活性物質粒子、蓄電裝置或它們的製造方法。

【圖式簡單說明】

【0019】在圖式中：

[圖 1A]和[圖 1B]是說明正極活性物質的結構的示意

圖。

[圖 2A]和[圖 2B]是說明正極活性物質的結構的示意圖。

[圖 3]是說明本發明的一個實施方式的正極活性物質的充電深度與結晶結構的圖。

[圖 4]是說明習知的正極活性物質的充電深度與結晶結構的圖。

[圖 5]是根據結晶結構算出的XRD圖案。

[圖 6A]是說明本發明的一個實施方式的正極活性物質的結晶結構的圖。[圖 6B]是說明本發明的一個實施方式的正極活性物質的磁性的圖。

[圖 7A]是說明習知的正極活性物質的結晶結構的圖。圖 7B是說明習知的正極活性物質的磁性的圖。

[圖 8]是說明本發明的一個實施方式的正極活性物質的製造方法的一個例子的圖。

[圖 9]是說明本發明的一個實施方式的正極活性物質的製造方法的一個例子的圖。

[圖 10]是說明本發明的一個實施方式的正極活性物質的製造方法的一個例子的圖。

[圖 11A]和[圖 11B]是作為導電添加劑使用石墨烯化合物時的活性物質層的剖面圖。

[圖 12A]、[圖 12B]、[圖 12C]是說明二次電池的充電方法的圖。

[圖 13A]、[圖 13B]、[圖 13C]、[圖 13D]是說明二次電

池的充電方法的圖。

[圖 14]是說明二次電池的放電方法的圖。

[圖 15A]、[圖 15B]、[圖 15C]是說明硬幣型二次電池的圖。

[圖 16A]、[圖 16B]、[圖 16C]、[圖 16D]是說明圓筒型二次電池的圖。

[圖 17A]和[圖 17B]是說明二次電池的例子的圖。

[圖 18A1]、[圖 18A2]、[圖 18B1]、[圖 18B2]是說明二次電池的例子的圖。

[圖 19A]和[圖 19B]是說明二次電池的例子的圖。

[圖 20]是說明二次電池的例子的圖。

[圖 21A]、[圖 21B]、[圖 21C]是說明層壓型二次電池的圖。

[圖 22A]和[圖 22B]是說明層壓型二次電池的圖。

[圖 23]是示出二次電池的外觀的圖。

[圖 24]是示出二次電池的外觀的圖。

[圖 25A]、[圖 25B]、[圖 25C]是用來說明二次電池的製造方法的圖。

[圖 26A]、[圖 26B1]、[圖 26B2]、[圖 26C]、[圖 26D]是說明可彎曲的二次電池的圖。

[圖 27A]和[圖 27B]是說明可彎曲的二次電池的圖。

[圖 28A]、[圖 28B]、[圖 28C]、[圖 28D]、[圖 28E]、[圖 28F]、[圖 28G]、[圖 28H]是說明電子裝置的一個例子的圖。

[圖 29A]、[圖 29B]、[圖 29C]是說明電子裝置的一個例

子的圖。

[圖 30]是說明電子裝置的一個例子的圖。

[圖 31A]、[圖 31B]、[圖 31C]是說明車輛的一個例子的圖。

[圖 32]是示出ESR測定結果的圖。

[圖 33]是示出ESR測定結果的圖。

[圖 34A]和[圖 34B]是示出自旋密度的圖。

[圖 35A]和[圖 35B]是示出鎂的添加量與自旋密度的關係的圖。

[圖 36]是示出XRD測定結果的圖。

[圖 37A]和[圖 37B]是示出XRD測定結果的圖。

[圖 38]是示出XRD測定結果的圖。

[圖 39A]和[圖 39B]是示出晶格常數的圖。

[圖 40A]和[圖 40B]是示出循環特性的圖。

[圖 41A]和[圖 41B]是示出循環特性的圖。

[圖 42A]和[圖 42B]是示出連續充電特性的圖。

[圖 43A]和[圖 43B]是示出ESR測定結果的圖。

[圖 44A]和[圖 44B]是示出自旋密度的圖。

[圖 45A]和[圖 45B]是示出鎂的添加量與自旋密度的關係的圖。

[圖 46A]和[圖 46B]是示出循環特性的圖。

【實施方式】

【0020】下面，參照圖式對本發明的實施方式進行詳

細說明。注意，本發明不侷限於以下說明，所屬技術領域的通常知識者可以很容易地理解一個事實就是其方式和詳細內容可以被變換為各種形式。此外，本發明不應該被解釋為僅限定在下面的實施方式所記載的內容中。

【0021】在本說明書等中，以密勒指數表示結晶面和配向。在結晶學上，對數字附上上標橫線來表示結晶面和配向。但是，在本說明書等中，由於專利申請中的符號限定，有時對數位前附上-(負數符號)來表示結晶面和配向，代替對數字附上上標橫線。另外，以“[]”表示示出結晶內的配向的個別方位，以“< >”表示示出所有等價晶向的集合方位，以“()”表示示出結晶面的個別面，以“{ }”表示具有等價對稱性的集合面。

【0022】在本說明書等中，偏析是指在包含多個元素(例如 A、B、C)的固體中某個元素(例如，B)在空間上不均勻地分佈的現象。

【0023】在本說明書等中，活性物質等的粒子的表層部是指從表面至10nm左右的區域。另外，因裂口或裂縫形成的面也可以稱為表面。將比粒子表層部更深的區域稱為粒子內部。

【0024】在本說明書等中，包含鋰及過渡金屬的複合氧化物所具有的層狀岩鹽型結晶結構是指如下結晶結構：具有陽離子和陰離子交替排列的岩鹽型離子排列，過渡金屬和鋰有規律地排列而形成二維平面，其中鋰可以二維擴散。另外，也可以包括陽離子或陰離子的空位等缺陷。嚴

格而言，層狀岩鹽型結晶結構有時為岩鹽型結晶的晶格變形的結構。

【0025】在本說明書等中，岩鹽型結晶結構是指其中陽離子和陰離子交替排列的結構。另外，也可以包括陽離子或陰離子的空位。

【0026】在本說明書等中，包含鋰和過渡金屬的複合氧化物所具有的擬尖晶石型結晶結構是指空間群 $R-3m$ ，亦即：雖然不是尖晶石型結晶結構，但是鈷、鎂等的離子佔氧六配位位置，陽離子的配列與尖晶石型具有相似的對稱性的結晶結構。另外，有時擬尖晶石型結晶結構存在鋰等的輕元素佔氧四配位位置的情況，在該情況下離子的配列也具有與尖晶石型相似的對稱性。

【0027】另外，雖然擬尖晶石型結晶結構在層間無規律地含有鋰，但是也可以具有與 $CdCl_2$ 型結晶結構類似的結晶結構。該與 $CdCl_2$ 型類似的結晶結構近似於使鎳酸鋰充電至充電深度 0.94 ($Li_{0.06}NiO_2$) 的結晶結構，但是純鈷酸鋰或含有大量鈷的層狀岩鹽型的正極活性物質通常不具有這樣的結晶結構。

【0028】層狀岩鹽型結晶及岩鹽型結晶的陰離子分別形成立方最緊密堆積結構(面心立方格子結構)。可以推測擬尖晶石型結晶中的陰離子也具有立方最緊密堆積結構。當這些結晶接觸時，存在陰離子所構成的立方最緊密堆積結構的配向一致的結晶面。層狀岩鹽型結晶及擬尖晶石型結晶的空間群為 $R-3m$ ，亦即與岩鹽型結晶的空間群 $Fm-3m$

(一般的岩鹽型結晶的空間群)及Fd-3m(具有最簡單的對稱性的岩鹽型結晶的空間群)不同，因此層狀岩鹽型結晶及擬尖晶石型結晶與岩鹽型結晶的滿足上述條件的結晶面的密勒指數不同。在本說明書中，有時在層狀岩鹽型結晶、擬尖晶石型結晶結構及岩鹽型結晶中，陰離子所構成的立方最緊密堆積結構的配向一致是指結晶定向大致一致。

【0029】可以根據穿透式電子顯微鏡(TEM：Transmission Electron Microscopy)影像、掃描穿透式電子顯微鏡(STEM：Scanning Transmission Electron Microscopy)影像、高角度環形暗場-掃描穿透式電子顯微鏡(HAADF-STEM：High-angle Annular Dark Field-STEM)影像、環形明場掃描穿透式電子顯微鏡(ABF-STEM：Annular bright field-STEM)影像等，判斷兩個區域的結晶定向大致一致。另外，可以將X射線繞射(XRD)、電子繞射、中子繞射等用作判斷依據。在TEM影像等中，陽離子和陰離子的排列被觀察為明線和暗線的反復。當在層狀岩鹽型結晶和岩鹽型結晶中，立方最緊密堆積結構的配向對齊時，可以觀察到明線和暗線的反復所形成的角度為5度以下，更佳為2.5度以下的樣子。注意，在TEM影像等中，有時不能明確地觀察到氧、氟等輕元素，在此情況下，可以根據金屬元素的排列判斷配向的一致。

【0030】在本說明書等中，正極活性物質的理論容量是指正極活性物質中的能夠嵌入和脫離的鋰全部脫離時的電量。例如， LiCoO_2 的理論容量為274mAh/g、 LiNiO_2 的

理論容量為 274mAh/g、 LiMn_2O_4 的理論容量為 148mAh/g。

【0031】在本說明書等中，將能嵌入和脫離的鋰全部嵌入時的充電深度記作 0，將正極活性物質中的能嵌入和脫離的鋰全部脫離時的充電深度記作 1。

【0032】在本說明書等中，充電是指在電池內使鋰離子從正極移動到負極而在外部電路中使電子從負極移動至正極。正極活性物質的充電是指鋰離子的脫離。另外，將充電深度為 0.74 以上且 0.9 以下、更具體地將充電深度為 0.8 以上且 0.83 以下的正極活性物質被稱為高電壓充電的正極活性物質。因此，例如，當 LiCoO_2 被充電至 219.2mAh/g 就可以說其是被高電壓充電的正極活性物質。另外，如下 LiCoO_2 也被為被高電壓充電的正極活性物質：在 25℃ 環境下，以充電電壓為 4.525V 以上且 4.65V 以下(對電極為鋰的情況下)進行定電流充電，然後，以電流值變為 0.01C 或者變為定電流充電時的電流值的 1/5 至 1/100 左右的方式進行定電壓充電的 LiCoO_2 。

【0033】同樣地，放電是指在電池內使鋰離子從負極移動到正極而在外部電路中使電子從正極移動到負極。正極活性物質的放電是指鋰離子的嵌入。另外，將充電深度為 0.06 以下的正極活性物質或者從已被高電壓充電狀態將充電容量的 90% 以上的容量放電的正極活性物質稱為已被充分放電的正極活性物質。例如，在 LiCoO_2 中充電容量為 219.2mAh/g 是指已被高電壓充電的狀態，從這狀態將充電容量的 90% 的 197.3mAh/g 以上放電之後的正極活性物質是

已被充分放電的正極活性物質。另外，將在 LiCoO_2 中，在 25°C 環境下直到電池電壓成為 3V 以下(對電極鋰時)進行定電流放電之後的正極活性物質也稱為已被充分放電的正極活性物質。

【0034】在本說明書等中，非平衡相變是指引起物理量非線性變化的現象。例如，在藉由電容(Q)與電壓(V)的微分(dQ/dV)得到的 dQ/dV 曲線的峰附近可能出現非平衡相變，而使結晶結構大幅改變。

【0035】

實施方式1

【0036】在本實施方式中，對本發明的一個實施方式的正極活性物質進行說明。

【0037】本發明的一個實施方式是包含鋰、鈷及氧的正極活性物質。本發明的一個實施方式的正極活性物質較佳為還包含鎂。由於包含鎂而結晶結構穩定，因此能夠抑制當反復進行充放電時結晶結構崩塌。此外，本發明的一個實施方式的正極活性物質在鈷酸鋰(LiCoO_2)中一部分的 Li^+ 被 Mg^{2+} 取代，由此其附近的 Co^{3+} 被還原而成為 Co^{2+} (參照圖1A及圖2A)。另外，一部分的 Co^{3+} 被 Mg^{2+} 取代，由此其附近的 Co^{3+} 被氧化而成為 Co^{4+} (參照圖1B及圖2A)。因此，本發明的一個實施方式的正極活性物質包含 Co^{2+} 及 Co^{4+} 中的一個或兩個。另外，正極活性物質的單位重量的起因於 Co^{2+} 及 Co^{4+} 的自旋密度較佳為 2.0×10^{17} spins/g以上且 1.0×10^{18} spins/g以下。藉由正極活性物質具

有上述自旋密度，尤其在充電狀態下結晶結構穩定，這是較佳的。注意，圖2A是說明不包含鎂的正極活性物質的結構的示意圖，圖1A及圖1B是說明本發明的一個實施方式的包含鎂的正極活性物質的結構的示意圖。另外，在鎂添加量過多的情況下，有時起因於 Co^{2+} 及 Co^{4+} 的自旋密度降低(參照圖2B)。另外，藉由將本發明的一個實施方式的正極活性物質用於二次電池，可以實現具有優異的循環特性及速率特性的二次電池。

【0038】正極活性物質中的鎂濃度較佳為相對於鈷原子的0.1atomic%以上且6.0atomic%以下，更佳為0.5atomic%以上且5.0atomic%以下，進一步較佳為1.0atomic%以上且4.0atomic%以下。注意，上述鎂濃度是指正極活性物質的粒子整體的平均值。

【0039】例如，藉由使用電子自旋共振法(ESR：Electron Spin Resonance)等可以分析正極活性物質中的自旋密度。另外，例如，藉由使用感應耦合電漿質譜分析法(ICP-MS：Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)等可以分析正極活性物質的粒子整體的鎂濃度的平均值。

【0040】本發明的一個實施方式的正極活性物質較佳為還包含氟。藉由包含氟，可以提高對因電解質的分解而產生的氫氟酸的抗腐蝕性。例如，藉由使用X射線光電子能譜(XPS：X-ray Photoelectron Spectroscopy)等測定正極活性物質的成分。此外，例如，感應耦合電漿質譜分析法(ICP-MS)等可以分析正極活性物質的粒子整體的氟濃度的

平均值。

【0041】本發明的一個實施方式的正極活性物質的a軸的晶格常數較佳為 $2.8155 \times 10^{-10} \text{m}$ 以上且 $2.8175 \times 10^{-10} \text{m}$ 且c軸的晶格常數較佳為 $14.045 \times 10^{-10} \text{m}$ 以上且 $14.065 \times 10^{-10} \text{m}$ 以下。

【0042】

[正極活性物質的結構]

參照圖3及圖4對本發明的一個實施方式的正極活性物質100及習知的正極活性物質及其不同之處進行說明。在圖3及圖4中，對作為正極活性物質含有的過渡金屬使用鈷時的情況進行說明。圖3示出本發明的一個實施方式的正極活性物質100。圖4示出習知的正極活性物質。注意，圖4中說明的習知的正極活性物質是單純的鈷酸鋰(LiCoO_2)，其中沒有對其內部添加鋰、鈷、氧以外的元素並且沒有在正極活性物質的粒子表層部進行塗佈鋰、鈷、氧以外的元素。

【0043】

<習知的正極活性物質>

作為習知的正極活性物質之一的鈷酸鋰 LiCoO_2 ，如非專利文獻1及非專利文獻2等所述，結晶結構根據充電深度改變。圖4示出典型的鈷酸鋰的結晶結構。

【0044】如圖4所示，充電深度是0(放電狀態)的鈷酸鋰包括具有空間群R-3m的結晶結構的區域，在單位晶胞中包括三個 CoO_2 層。由此有時該結晶結構被稱為O3型結

晶結構。注意， CoO_2 層是指鈷和六個配位氧形成的八面體結構在一個平面上維持稜線共用的狀態的結構。

【0045】在充電深度是1時，具有空間群 $P-3m1$ 的結晶結構，並且單位晶胞包括一個 CoO_2 層。由此有時該結晶結構被稱為O1型結晶結構。

【0046】在充電深度是0.88左右時，鈷酸鋰具有空間群 $R-3m$ 的結晶結構，也可以說該結構是如 $P-3m1(O1)$ 那樣的 CoO_2 結構與如 $R-3m(O3)$ 那樣的 LiCoO_2 結構交替地層疊的結構。由此，有時該結晶結構被稱為H1-3型結晶結構。實際上，H1-3型結晶結構的每個晶胞中的鈷原子的數量為其他結構的2倍。但是，在如圖4等本說明書中，為了容易與其他結構進行比較，以單位晶胞的 $1/2$ 的方式表示H1-3型結晶結構中的 c 軸。

【0047】當反復進行充電深度為0.88左右或更高的高電壓的充電和放電時，鈷酸鋰的結晶結構在H1-3型結晶結構和放電狀態的 $R-3m(O3)$ 的結構之間反復變化(亦即，非平衡相變)。

【0048】但是，上述兩種結晶結構的 CoO_2 層的偏離較大。如圖4中以虛線及雙箭頭所示，在H1-3結晶結構中， CoO_2 層明顯偏離於 $R-3m(O3)$ 。這樣動態的結構變化會對結晶結構的穩定性帶來不良影響。

【0049】並且，H1-3型結晶結構與O3型結晶結構的體積差也較大。在按每相同數量的鈷原子進行比較時，H1-3型結晶結構和放電狀態的O3型結晶結構的體積差是

3.5%以上。

【0050】除了上述以外，H1-3型結晶結構所具有的如P-3m1(O1)那樣的CoO₂層連續的結構不穩定的可能性較高。

【0051】由此，當反復進行高電壓充放電時，鈷酸鋰的結晶結構會崩塌。而結晶結構的崩塌會引起循環特性的惡化。這是由於結晶結構崩塌造成鋰可穩定存在的位置減少，因此鋰的嵌入及脫離變得困難的緣故。

【0052】

<本發明的一個實施方式的正極活性物質>

<粒子內部>

本發明的一個實施方式的正極活性物質100在被充分放電的狀態及被高電壓充電的狀態(充電深度為0.8以上且0.83以下)下的結晶結構的變化及與相同數量的過渡金屬原子相比的體積差小。

【0053】圖3示出正極活性物質100的充放電前後的結晶結構。本發明的一個實施方式的正極活性物質100是包含鋰及鈷的複合氧化物。較佳的是，除了上述以外還包含鎂。另外，較佳為還包含氟、氯等鹵素。

【0054】圖3所示的充電深度0(放電狀態)的結晶結構是與圖4相同的R-3m(O3)。另一方面，在被充分充電的充電深度為0.88左右時，本發明的一個實施方式的正極活性物質100包括與圖4不同的結晶結構。在本說明說中將上述空間群R-3m的結晶結構稱為擬尖晶石型結晶結構。另

外，為了說明鈷原子的對稱性以及氧原子的對稱性，在圖3所示的擬尖晶石型結晶結構的圖中省略鋰的表示，但是實際上在 CoO_2 層間存在有相對於鈷的12atomic%左右的鋰。另外，在O3型結晶結構和擬尖晶石型結晶結構中，都較佳為在 CoO_2 層間，亦即在鋰位置存在有少量的鎂。另外，還在氧位置較佳為無規律地存在有氟等鹵素。

【0055】在正極活性物質100中，與習知的 LiCoO_2 相比，高電壓充電時大量鋰脫離時的結晶結構的變化得到抑制。例如，如圖3中虛線所示，在上述結晶結構中幾乎沒有 CoO_2 層的偏離。

【0056】在正極活性物質100中，充電深度是0的O3型結晶結構和充電深度是0.88的擬尖晶石型結晶結構的每個晶胞的體積差是2.5%以下，具體是2.2%以下。

【0057】由此，正極活性物質100即使以高電壓反復充放電，結晶結構也不容易崩塌。

【0058】擬尖晶石型結晶結構的每個晶胞中的鈷及氧的座標分別可以以 $\text{Co}(0,0,0.5)$ 、 $\text{O}(0,0,x)(0.20 \leq x \leq 0.25)$ 表示。

【0059】在 CoO_2 層間(亦即，鋰位置)無規律地少量存在的鎂具有抑制 CoO_2 層的偏離的效果。由此當在 CoO_2 層間存在鎂時容易得到擬尖晶石型結晶結構。另外，較佳的是，鎂分佈在整個正極活性物質100的粒子。為了使鎂分佈在整個粒子，較佳為在正極活性物質100的製程中進行加熱處理。

【0060】但是，在加熱處理的溫度過高時，發生陽離子混排(cation mixing)而鎂侵入鈷位置的可能性增高。當鎂存在於鈷位置時，有時降低保持R-3m的效果。再者，在加熱處理溫度過高時，還有產生層狀岩鹽型的結構不穩定、鋰蒸發等不利影響的擔憂。

【0061】於是，較佳為在進行用來使鎂分佈在整個粒子的加熱處理之前，對鈷酸鋰添加氟化合物等鹵素化合物。藉由添加鹵素化合物，使鈷酸鋰的熔點下降。藉由使熔點下降，可以在不容易發生陽離子混排的溫度下容易地使鎂分佈到粒子整體。在此，由於因電解質分解而產生的氫氟酸，有時正極活性物質被腐蝕。本發明的一個實施方式的正極活性物質100因為包含氟，所以能夠提高對因電解液分解而產生的氫氟酸的抗腐蝕性。

【0062】注意，在本說明書等中，電解質是指具有導電性的物質。電解質不侷限於液體，也可以為凝膠或固體。有時將液體的電解質稱為電解液，並且電解液可以藉由將溶質溶解於溶劑中而製造。此外，有時將固體的電解質稱為固體電解質。

【0063】注意，以上對正極活性物質100是包含鋰、鈷及氧的複合氧化物時的情況進行了說明，但是除了鈷之外還可以含有鎳。在這種情況下，鈷與鎳的原子數的和(Co+Ni)中的鎳的原子數(Ni)所佔的比例 $Ni/(Co+Ni)$ 較佳為小於0.1，更佳為0.075以下。

【0064】當長時間保持高電壓充電狀態時，正極活性

物質中的過渡金屬溶解於電解液中，結晶結構可能會變形。但是，藉由以上述比例含有鎳，有時可以抑制正極活性物質100中的過渡金屬溶解。

【0065】藉由添加鎳充放電電壓下降，因此，在相同容量的情況下，可以在較低的電壓下進行充放電。由此，可以抑制過渡金屬的溶解及電解液的分解。這裡，充放電電壓例如是指從充電深度0到預定充電深度的範圍內的電壓。

【0066】

<粒子表層部>

鎂較佳為在正極活性物質100的粒子整體中分佈，但是除此之外，粒子表層部的鎂濃度較佳為高於粒子整體的平均。粒子表層部的鎂濃度例如藉由X射線光電子能譜(XPS)等可以測定。例如，粒子整體的平均的鎂濃度藉由感應耦合電漿質譜分析法(ICP-MS)、輝光放電質譜法(GDMS: Glow Discharge Mass Spectrometry)等可以測定。粒子表面都是結晶缺陷而且由於充電時粒子表面的鋰被脫離所以表面的鋰濃度比粒子內部的鋰濃度低。因此，粒子表面趨於不穩定而結晶結構容易被破壞。在粒子表層部的鎂濃度高時，可以更有效地抑制結晶結構的變化。另外，粒子表層部的鎂濃度高時，可期待提高對因電解液分解而產生的氫氟酸的抗腐蝕性。

【0067】較佳的是，正極活性物質100的粒子表層部中的氟等鹵素的濃度高於粒子整體的平均。藉由在與電解

液接觸的區域的粒子表層部中存在的鹵素，可以有效地提高對氫氟酸的抗腐蝕性。

【0068】如此，較佳的是：正極活性物質100的粒子表層部的鎂及氟的濃度比粒子內部高；具有與粒子內部不同的組成。作為粒子表層部的組成較佳為採用在常溫下穩定的結晶結構。由此，粒子表層部也可以具有與粒子內部不同的結晶結構。例如，正極活性物質100的粒子表層部中的至少一部分可以具有岩鹽型結晶結構。注意，在粒子表層部具有與粒子內部不同的結晶結構時，粒子表層部和粒子內部的結晶的配向較佳為大致一致。

【0069】但是，在粒子表層部只有MgO或者只有MgO與CoO(II)固溶的結構時，很難發生鋰的嵌入及脫離。由此粒子表層部需要至少包含鈷，在放電時還包含鋰以具有鋰的嵌入及脫離的路徑。另外，鈷的濃度較佳為高於鎂的濃度。

【0070】

<晶界>

正極活性物質100所包含的鎂或鹵素可以無規律且少量地存在於粒子內部，但是更佳的是，其一部分在晶界偏析。

【0071】換言之，正極活性物質100的晶界及其附近的鎂濃度較佳為高於粒子內部的其他區域。另外，較佳為晶界及其附近的鹵素濃度高於內部的其他區域。

【0072】與粒子表面同樣，晶界也是面缺陷。由此，

晶界容易不穩定而結晶結構容易開始變化。由此，在晶界及其附近的鎂濃度高時，可以更有效地抑制結晶結構的變化。

【0073】另外，在晶界及其附近的鎂及鹵素濃度高時，即使在沿著正極活性物質100的粒子的晶界產生裂縫的情況下，也在因裂縫產生的表面附近鎂及鹵素濃度變高。因此也可以提高裂縫產生之後的正極活性物質的對氫氟酸的抗腐蝕性。

【0074】注意，在本說明書等中，晶界的附近是指從晶界至10nm左右的範圍的區域。

【0075】

<粒徑>

在正極活性物質100的粒徑過大時有如下問題：鋰的擴散變難；在集電器上塗佈時，活性物質層的表面過粗等。另一方面，在正極活性物質100的粒徑過小時有如下問題：在集電器上塗佈時不容易擔持活性物質層；與電解液的反應過度等。因此，較佳為平均粒子徑(D50)為1 μ m以上且100 μ m以下，更佳為2 μ m以上且40 μ m以下，進一步較佳為5 μ m以上且30 μ m以下。

【0076】另外，在本說明書等中，平均粒子徑(D50)是指以體積為基準時累計50%的粒徑。有時將平均粒徑(D50)稱為中值粒徑。

【0077】

<分析方法>

為了判斷某一正極活性物質是否是在以高電壓被充電時示出擬尖晶石型結晶結構的本發明的一個實施方式的正極活性物質 100，可以將以高電壓被充電的正極藉由使用 XRD、電子繞射、中子繞射、電子自旋共振法 (ESR：Electron Spin Resonance)、核磁共振法 (NMR：Nuclear Magnetic Resonance) 及磁化測定等分析進行判斷。尤其是，XRD 具有如下優點，所以是較佳的：對正極活性物質所具有的鈷等過渡金屬的對稱性可以以高解析度進行分析；可以比較結晶性的高度與結晶的配向性；可以分析晶格的週期性畸變及晶粒尺寸；在直接測量藉由將二次電池拆開而得到的正極時也可以獲得足夠的精度等。

【0078】如上所述，本發明的一個實施方式的正極活性物質 100 的特徵是：高電壓充電狀態與放電狀態之間的結晶結構變化少。高電壓充電時與放電時之間的變化大的結晶結構佔 50wt% 以上的材料因為不能承受高電壓充放電，所以不是較佳的。注意，有時只藉由添加元素不能實現想要的結晶結構。例如，作為包含鎂及氟的鈷酸鋰的正極活性物質，在以高電壓進行充電的狀態下，有時具有 60wt% 以上的擬尖晶石型結晶結構，有時具有 50wt% 以上的 H1-3 型結晶結構。另外，在使用規定的電壓時擬尖晶石型結晶結構幾乎成為 100wt%，並且在進一步增高該規定的電壓時有時產生 H1-3 型結晶結構。由此，在判斷是否是本發明的一個實施方式的正極活性物質 100 時，需要進行 XRD 等的對結晶結構的分析。

【0079】但是，有時高電壓充電狀態或放電狀態的正極活性物質遇空氣結晶結構發生變化。例如，有時從擬尖晶石型結晶結構變為H1-3型結晶結構。因此，所有樣本較佳為在氬氛圍等惰性氛圍中處理。

【0080】

<充電方法>

作為用來判斷某複合氧化物是否是本發明的一個實施方式的正極活性物質100的高電壓充電，例如可以製造作為對電極使用鋰的硬幣電池(CR2032型、直徑為20mm，高度為3.2mm)並對其進行充電。

【0081】更明確而言，作為正極可以使用將正極活性物質、導電添加劑及黏合劑混合而成的漿料塗佈在鋁箔的正極集電器而成的正極。

【0082】作為對電極可以使用鋰金屬。注意，作為對電極使用鋰金屬以外的材料時的正極的電位與二次電池不同。在沒有特別說明時，本說明書等中的電壓及電位是正極的電位。

【0083】作為電解液所包含的電解質，使用1mol/L的六氟磷酸鋰(LiPF₆)。作為溶劑，可以使用將體積比為3：7的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)以及2wt%的碳酸仲乙烯酯(VC)混合而成的電解液。

【0084】作為隔離體可以使用厚度為25μm的聚丙烯。

【0085】正極罐及負極罐可以由不鏽鋼(SUS)形成。

【0086】對在上述條件下製造的硬幣電池以4.6V且0.5C進行定電流充電，然後直到電流值成為0.01C為止繼續定電壓充電。在此將1C設定為137mA/g。將溫度設定為25℃。藉由如上所述那樣充電之後在氬氛圍的手套箱內將硬幣電池拆開而取出正極，由此可以得到被高電壓充電的正極活性物質。在之後進行各種分析時，為了防止與外部成分起反應，較佳為在氬氛圍下進行密封。例如，XRD可以在封入在氬氛圍的密封容器的條件下進行。

【0087】

<XRD>

圖5示出從擬尖晶石型結晶結構和H1-3型結晶結構的模型算出的以CuK α 1線表示的理想的粉末XRD圖案。另外，為了進行比較，一併示出從充電深度為0的LiCoO₂(O3)和充電深度為1的CoO₂(O1)的結晶結構算出的理想的XRD圖案。LiCoO₂(O3)及CoO₂(O1)的圖案藉由從ICSD(Inorganic Crystal Structure Database：無機結晶結構資料庫)(參照非專利文獻5)獲得的結晶結構資訊使用Materials Studio(BIOVIA)的模組之一的Reflex Powder Diffraction而算出。2 θ 的範圍設定為15°至75°，Step size=0.01，波長 $\lambda_1=1.540562\times 10^{-10}\text{m}$ ， λ_2 沒有設定，Monochromator設定為single。H1-3型結晶結構的圖案參照非專利文獻3所記載的結晶結構資訊同樣地製成。擬尖晶石型結晶結構的圖案藉由如下方法制出：從本發明的一個實施方式的正極活性物質的XRD圖案推測出結晶結構並利

用 TOPAS ver.3(Bruker公司製造的結晶結構分析軟體)進行擬合，與其他結構同樣地制出XRD圖案。

【0088】如圖5所示，在擬尖晶石型結晶結構中，繞射峰在 2θ 為 $19.30\pm 0.20^\circ$ (19.10° 以上且 19.50° 以下)處以及 2θ 為 $45.55\pm 0.10^\circ$ (45.45° 以上且 45.65° 以下)處出現。更詳細地說，在 2θ 為 $19.30\pm 0.10^\circ$ (19.20° 以上且 19.40° 以下)處以及 2θ 為 $45.55\pm 0.05^\circ$ (45.50° 以上且 45.60° 以下)處出現尖銳的繞射峰。但是，H1-3型結晶結構及 $\text{CoO}_2(\text{P-}3\text{m1、O1})$ 在上述位置不出現峰值。由此，可以說在被高電壓充電的狀態下在 2θ 為 $19.28\pm 0.60^\circ$ 處以及 2θ 為 $45.55\pm 0.20^\circ$ 處出現峰值是本發明的一個實施方式的正極活性物質100的特徵。

【0089】可以說，充電深度為0的結晶結構與高電壓充電時的結晶結構的藉由XRD觀察到的繞射峰值的位置接近。更明確而言，可以說兩者的主要繞射峰值中的兩個以上、較佳為三個以上的位置差為 $2\theta=0.7$ 以下、更佳為 $2\theta=0.5$ 以下。

【0090】注意，本發明的一個實施方式的正極活性物質100被高電壓充電時具有擬尖晶石型結晶結構，但是不需要所有粒子為擬尖晶石型結晶結構。既可以具有其他結晶結構，一部分也可以為非晶。注意，在對XRD圖案進行裏特沃爾德分析時，擬尖晶石型結晶結構較佳為50wt%以上，更佳為60wt%以上，進一步較佳為66wt%以上。在擬尖晶石型結晶結構為50wt%以上，更佳為60wt%以上，進一步較佳為66wt%以上時，可以實現循環特性充分優良的

正極活性物質。

【0091】從測定開始經過100次以上的充放電循環藉由裏特沃爾德分析的擬尖晶石型結晶結構較佳為35wt%以上，更佳為40wt%以上，進一步較佳為43wt%以上。

【0092】正極活性物質的粒子所具有的擬尖晶石型結晶結構的晶粒尺寸只減小到放電狀態的 $\text{LiCoO}_2(\text{O}_3)$ 的1/10左右。由此，即使在與充放電之前的正極相同的XRD測定的條件下也可以在高電壓充電之後確認到明顯的擬尖晶石型結晶結構的峰。另一方面，即使單純的 LiCoO_2 中的一部分可具有與擬尖晶石型結晶結構相似的結構，晶粒尺寸也會變小，其峰也會變寬且小。晶粒尺寸可以從XRD峰值的半寬值求出。

【0093】較佳為能夠根據XRD圖案推定的放電狀態的正極活性物質的粒子所具有的層狀岩鹽型結晶結構中的c軸的晶格常數小。在鋰的位置被異質元素 (foreign element) 取代或者鈷進入氧四配位位置(A位置)等時c軸的晶格常數變大。因此，首先製造具有異質元素取代及尖晶石型結晶結構的 Co_3O_4 少(亦即，缺陷少)的層狀岩鹽型結晶結構的複合氧化物，然後對其混合鎂源及氟源使鎂插入鋰的位置，由此可以製造具有良好的循環特性的正極活性物質。

【0094】放電狀態的正極活性物質的結晶結構中的a軸的晶格常數較佳為 $2.8155 \times 10^{-10}\text{m}$ 以上且 $2.8175 \times 10^{-10}\text{m}$ ，並且c軸的晶格常數較佳為 $14.045 \times 10^{-10}\text{m}$ 以上且 $14.065 \times 10^{-10}\text{m}$ 以下。

【0095】為了使c軸的晶格常數為上述範圍內，較佳為雜質少，尤其是較佳為鈷、錳、鎳以外的過渡金屬的添加少。明確而言，較佳為3000ppm(wt)以下，更佳為1500ppm(wt)以下。另外，較佳為鋰和鈷、錳、鎳的陽離子混合少。

【0096】從XRD圖案可知關於正極活性物質的內部的結構的特徵。在平均粒徑(D50)為1 μ m至100 μ m左右的正極活性物質中，與內部比較起來粒子表層部的體積非常小，所以即使正極活性物質100的粒子表層部具有與粒子內部不同的結晶結構，也有在XRD圖案體現不出的可能性。

【0097】

<ESR>

這裡，參照圖6及圖7說明利用ESR判斷擬尖晶石型結晶結構與其他結晶結構的差異的情況。如圖3及圖6A所示，鈷存在於氧六配位的位置。如圖6B所示，在氧六配位的鈷中，3d軌域分裂成 e_g 軌域及 t_{2g} 軌域。在氧六配位的鈷中，與氧存在的方向而配置的軌域的 e_g 軌域相比，避開氧存在的方向而配置的 t_{2g} 軌域的能量低，而 t_{2g} 軌域處於基態。存在於氧六配位的位置的鈷的一部分是 Co^{3+} ，處於基態的 Co^{3+} 是 t_{2g} 軌域都被填埋的反磁性 Co^{3+} (自旋量子數 $S=0$)。存在於氧六配位的位置的鈷的其他一部分也可以為 Co^{2+} 或 Co^{4+} ，處於基態的 Co^{2+} 或 Co^{4+} 是順磁性(自旋量子數 $S=1/2$)。上述順磁性 Co^{2+} 或 Co^{4+} 的鈷都包括一個(自旋量子數 $S=1/2$)不成對電子，所以不能利用ESR進行判斷。

【0098】另一方面，有記載說習知的正極活性物質中有一部分在被充電的狀態下可以具有粒子表層部不包含鋰的尖晶石型結晶結構。此時，具有圖7A所示的尖晶石型結晶結構的 Co_3O_4 。

【0099】在以通式 $\text{A}[\text{B}_2]\text{O}_4$ 表示尖晶石時，元素A為氧四配位，元素B為氧六配位。於是，在本說明書等中，有時將氧四配位的位置稱為A位置，並且將氧六配位的位置稱為B位置。

【0100】在尖晶石型結晶結構的 Co_3O_4 中，鈷除了氧六配位的B位置以外，還存在於氧四配位的A位置。如圖7B所示，在氧四配位的鈷的3d軌域分裂而成的 e_g 軌域和 t_{2g} 軌域中， e_g 軌域的能量低而 e_g 軌域處於基態。由此當氧四配位的 Co^{2+} 、 Co^{3+} 以及 Co^{4+} 處於基態時都包括不成對電子且為順磁性。由此當利用ESR等分析出是充分包含尖晶石型 Co_3O_4 的粒子時，一定會檢測出起因於氧四配位的順磁性 Co^{2+} (自旋量子數 $S=3/2$)、 Co^{3+} (自旋量子數 $S=1$)或 Co^{4+} (自旋量子數 $S=1/2$)的信號。

【0101】但是，本發明的一個實施方式的正極活性物質100的起因於氧四配位的順磁性鈷的信號少到無法確認。因此，本說明書等中的擬尖晶石型結晶結構與尖晶石型結晶結構不同，其不含有能夠利用ESR檢測出的量的氧四配位的鈷。因此，與習知的正極活性物質相比，本發明的一個實施方式的正極活性物質100有時可以利用ESR等檢測出的起因於尖晶石型 Co_3O_4 的信號小，或者少到無法

確認。由於尖晶石型 Co_3O_4 無助於充放電反應，所以尖晶石型 Co_3O_4 越少越好。如此，藉由 ESR 分析可以判斷正極活性物質 100 與習知的正極活性物質不同。

【0102】本發明的一個實施方式的正極活性物質包含 Co^{2+} 及 Co^{4+} 中的一個或兩個。此外，本發明的一個實施方式的正極活性物質的起因於 Co^{2+} 及 Co^{4+} 的自旋密度較佳為 $2.0 \times 10^{17} \text{spins/g}$ 以上且 $1.0 \times 10^{18} \text{spins/g}$ 以下，更佳為 $2.5 \times 10^{17} \text{spins/g}$ 以上且 $9.5 \times 10^{17} \text{spins/g}$ 以下，進一步較佳為 $3.0 \times 10^{17} \text{spins/g}$ 以上且 $9.0 \times 10^{17} \text{spins/g}$ 以下，更進一步較佳為 $3.5 \times 10^{17} \text{spins/g}$ 以上且 $8.5 \times 10^{17} \text{spins/g}$ 以下。例如，正極活性物質的自旋密度藉由利用 ESR 分析可以評價。此外，起因於 Co^{2+} 及 Co^{4+} 的 ESR 信號的 g 值被觀察到 2.15 附近。上述自旋密度是指藉由利用室溫的 ESR 分析而得到的值，為正極活性物質的單位重量的自旋次數。藉由 ESR 分析而得到的自旋次數除以用於 ESR 分析的樣本的重量而可以算出上述自旋密度。

【0103】本發明的一個實施方式的正極活性物質的起因於 Co^{2+} 及 Co^{4+} 的自旋密度較佳為 $3.3 \times 10^{-5} \text{spins/Co 原子}$ 以上且 $1.6 \times 10^{-4} \text{spins/Co 原子}$ 以下，更佳為 $4.1 \times 10^{-5} \text{spins/Co 原子}$ 以上且 $1.5 \times 10^{-4} \text{spins/Co 原子}$ 以下，進一步較佳為 $4.9 \times 10^{-5} \text{spins/Co 原子}$ 以上且 $1.5 \times 10^{-4} \text{spins/Co 原子}$ 以下，更進一步較佳為 $5.7 \times 10^{-5} \text{spins/Co 原子}$ 以上且 $1.4 \times 10^{-4} \text{spins/Co 原子}$ 以下。上述自旋密度是指藉由利用室溫的 ESR 分析而得到的值，為正極活性物質的每個鈷原子的自

旋次數。藉由利用ESR分析而得到的自旋次數除以用於ESR分析的正極活性物質中的鈷原子個數而可以算出上述的自旋密度。例如，在為鈷酸鋰的情況下，將其組成設定為 LiCoO_2 ，並且根據其分子量97.87及用於ESR分析的正極活性物質的重量可以算出正極活性物質中的鈷原子個數。

【0104】具有上述自旋密度的正極活性物質的結晶結構穩定，可以抑制在反復充放電時結晶結構崩塌。另外，藉由將本發明的一個實施方式的正極活性物質用於二次電池，可以實現具有優異的循環特性及速率特性的二次電池。另外，具有上述自旋密度的正極活性物質在充電狀態下有時成為擬尖晶石型結晶結構。

【0105】

<XPS>

X射線光電子能譜(XPS)可以進行從表面到2nm至8nm左右(一般是5nm左右)的深度範圍的分析，所以可以定量地分析粒子表層部的約一半區域中的各元素的濃度。另外，藉由進行窄掃描分析，可以分析元素的鍵合狀態。XPS的測定精度在很多情況下是 $\pm 1\text{atomic}\%$ 左右，雖然根據元素，但是檢測下限為 $1\text{atomic}\%$ 左右。

【0106】在進行正極活性物質100的XPS分析時，鈷濃度為1時的鎂濃度的相對值較佳為0.4以上且1.5以下，更佳為0.45以上且小於1.00。另外，氟等鹵素濃度的相對值較佳為0.05以上且1.5以下，更佳為0.3以上且1.00以下。

【0107】另外，在利用XPS分析正極活性物質100

時，較佳為示出氟與其他元素的鍵合能量的峰值為 682eV 以上且小於 685eV ，更佳為 684.3eV 左右。該值與氟化鋰的鍵合能量的 685eV 以及氟化鎂的鍵合能量的 686eV 都不同。換言之，在正極活性物質 100 包含氟時，較佳為氟化鋰及氟化鎂以外的鍵合。

【0108】另外，在進行正極活性物質 100 的 XPS 分析時，較佳為示出鎂與其他元素的鍵合能量的峰值為 1302eV 以上且小於 1304eV ，更佳為 1303eV 左右。該值與氟化鎂的鍵合能量的 1305eV 不同且接近氧化鎂的鍵合能量。換言之，在正極活性物質 100 包含鎂時，較佳為氟化鎂以外的鍵合。

【0109】

<EDX>

例如，藉由利用能量色散型 X 射線分析法 (EDX: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 可以評價粒子內部、粒子表層部及晶界附近的各種元素的濃度。在 EDX 測定中，有時將邊掃描區域內邊進行測定且對區域內進行二維評價的方法稱為 EDX 面分析。另外，有時將從 EDX 的面分析抽出線狀區域的資料，對正極活性物質粒子內的原子濃度分佈進行評價的方法稱為線分析。

【0110】藉由 EDX 面分析 (例如元素影像)，可以定量分析粒子內部、粒子表層部以及晶界附近的鎂及氟的濃度。另外，藉由 EDX 射線分析，可以分析鎂及氟的濃度的峰值。

【0111】在進行正極活性物質100的EDX分析時，粒子表層部的鎂的濃度峰值較佳為出現在從正極活性物質100的表面到向中心的深度3nm的範圍內，更佳為出現在到深度1nm的範圍，進一步較佳為出現在到深度0.5nm的範圍。

【0112】正極活性物質100的氟分佈較佳為與鎂分佈重疊。因此，在進行EDX分析時，粒子表層部的氟的濃度峰值較佳為出現在從正極活性物質100的表面到向中心的深度3nm的範圍，更佳為出現在到深度1nm的範圍，進一步較佳為出現在到深度0.5nm的範圍。

【0113】在進行正極活性物質100的線分析或面分析時，晶界附近的鎂和鈷的原子個數比(Mg/Co)較佳為0.020以上且0.50以下。更佳為0.025以上且0.30以下。進一步較佳為0.030以上且0.20以下。

【0114】

<dQ/dV vs V 曲線>

本發明的一個實施方式的正極活性物質在以高電壓充電後，例如，以0.2C以下的低速率進行放電時，在快要結束放電時出現特徵性的電壓變化。當從放電曲線算出的dQ/dV vs V 曲線中至少有一個峰值位於3.5V至3.9V的範圍內時，可以清楚地觀察到該電壓變化。

【0115】

實施方式2

【0116】在本實施方式中，本發明的一個實施方式的

正極活性物質的製造方法的一個例子。

【0117】

[正極活性物質的製造方法1]

參照圖8及圖9，對本發明的一個實施方式的正極活性物質100的製造方法的一個例子進行說明。

【0118】

<步驟S11>

在步驟S11中，作為第一混合物的材料準備鹵素源及鎂源(圖8及圖9的步驟S11)。另外，較佳為還準備鋰源。此外，當利用濕式進行接下來的混合及粉碎製程時，準備溶劑。

【0119】 作為鎂源，例如可以使用氟化鎂、氧化鎂、水氧化鎂、碳酸鎂等。作為鋰源，例如可以使用氟化鋰、碳酸鋰。

【0120】 作為鹵素源，可以使用包含氟或氯等的材料。可以將包含鹵素及鎂的材料用作鹵素源及鎂源。另外，也可以將包含鹵素及鋰的材料用作鹵素源及鋰源。作為包含氟的鹵素源及鋰源，例如可以使用氟化鋰等。作為包含氟的鹵素源及鎂源，例如可以使用氟化鎂等。其中，氟化鋰的熔點較低為848℃，在後述的退火製程中容易熔化，所以較佳地用作鹵素源及鋰源。作為包含氯的鹵素源及鋰源，例如，可以使用氯化鋰。作為包含氯的鹵素源及鎂源，例如可以使用氯化鎂等。

【0121】 作為溶劑，可以使用丙酮等酮、乙醇及異丙

醇等醇、乙醚、二氧六環、乙腈、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等。較佳為使用不容易與鋰發生反應的非質子性溶劑，例如可以較佳地使用丙酮。

【0122】舉出作為鹵素源及鋰源使用氟化鋰(LiF)的例子及作為鹵素源及鎂源使用氟化鎂(MgF₂)的例子，具體地進行說明。當氟化鋰和氟化鎂以LiF：MgF₂=65：35(莫耳比)左右混合時，對降低熔點最有效(非專利文獻4)。當氟化鋰較多時，鋰變得過於多而可能導致循環特性惡化。為此，氟化鋰LiF和氟化鎂MgF₂的莫耳比較佳為LiF：MgF₂=x：1(0≤x≤1.9)，更佳為LiF：MgF₂=x：1(0.1≤x≤0.5)，進一步較佳為LiF：MgF₂=x：1(x=0.33附近)。另外，在本說明書等中，附近是指大於其值0.9倍且小於1.1倍的值。

【0123】

<步驟S12>

接著，在步驟S12中，混合步驟S11中準備的材料和溶劑並進行粉碎(圖8及圖9的步驟S12)。混合可以利用乾處理或濕處理進行，濕處理可以將該材料粉碎得更小，所以是較佳的。混合例如可以使用球磨機、砂磨機等。當使用球磨機時，例如較佳為使用氧化鋯球作為介質。較佳為充分地進行該混合及粉碎製程來使材料微粉化。

【0124】

<步驟S13、步驟S14>

對在步驟S12中進行了混合、粉碎的材料進行回收(圖8及圖9的步驟S13)得到第一混合物(圖8及圖9的步驟

S14)。

【0125】作為第一混合物的粒子徑，例如較佳為其平均粒子徑(D50)為600nm以上且20 μ m以下，更佳為1 μ m以上且10 μ m以下。藉由採用被這樣微粉化的第一混合物，在後面的製程中與含有鋰及過渡金屬的複合氧化物混合時，更易於第一混合物均勻地附著於複合氧化物的粒子的表面。當複合氧化物的粒子的表面均勻地附著有第一混合物時，藉由加熱處理可以使複合氧化物的粒子表層部中含有鹵素及鎂，所以是較佳的。當粒子表層部中存在不含鹵素及鎂的區域時，在充電狀態下不容易形成後述的擬尖晶石型結晶結構。

【0126】

<步驟 S21>

在步驟S21中，作為含有鋰及過渡金屬的複合氧化物的材料，準備鋰源及過渡金屬源(圖8的步驟S21)。

【0127】作為鋰源，例如可以使用碳酸鋰、氟化鋰等。

【0128】作為過渡金屬可以較佳地使用鈷。另外，也可以還包含鋁及鎳中的任一個或兩個。

【0129】作為過渡金屬源，可以使用上述過渡金屬的氧化物、氫氧化物等。作為鈷源，例如可以使用氧化鈷、氫氧化鈷等。作為錳源，可以使用氧化錳、氫氧化錳等。作為鎳源，可以使用氧化鎳、氫氧化鎳等。作為鋁源，可以使用氧化鋁、氫氧化鋁等。

【 0130】**<步驟 S22>**

接著，在步驟 S22 中混合步驟 S21 中準備的鋰源及過渡金屬源(圖 8 的步驟 S22)。混合可以利用乾處理法或濕處理進行。例如，還可以使用球磨機、砂磨機等進行混合。當利用球磨機時，例如較佳為使用氧化鋯球作為介質。

【 0131】**<步驟 S23>**

接著，在步驟 S23 中，對步驟 S22 中混合的材料進行加熱處理(圖 8 的步驟 S23)。為了與後面的加熱處理進行區別，有時也將該處理稱為焙燒或第一加熱處理。加熱處理較佳為以 800℃ 以上且低於 1100℃，更佳為以 900℃ 以上且 1000℃ 以下，進一步較佳為以 950℃ 左右進行。加熱處理的溫度過低時可能導致起始材料分解及熔化不充分。另一方面，加熱處理的溫度過高時可能導致過渡金屬的過度還原，由於鋰的蒸發等導致缺陷。

【 0132】 加熱處理的時間較佳為 2 小時以上且 20 小時以下。加熱處理的氛圍較佳為乾燥空氣等水分少(例如露點為 -50℃ 以下，較佳為 -100℃ 以下)。例如，可以以 1000℃ 加熱 10 小時，升溫速率可以為 200℃ /h。此外，乾燥氛圍的流量較佳為設定為由於加熱處理從材料脫離的氣體的分壓充分降低的流量。藉由將所脫離的氣體的分壓設定為充分降低的流量，可以促進因材料而發生的反應。

【 0133】 加熱處理後，可以將材料冷卻至室溫。例

如，從規定溫度到室溫的降溫時間較佳為10小時以上且50小時以下。但是，步驟S23中的冷卻不一定必須降至室溫。只要能夠進行後面的步驟S24、步驟S25及步驟S31至步驟S34的製程，冷卻至比室溫高的溫度也無妨。

【0134】

<步驟S24、步驟S25>

接著，回收步驟S23中焙燒的材料(圖8的步驟S24)得到含有鋰及過渡金屬的複合氧化物(圖8的步驟S25)。明確而言，得到鈷酸鋰、或包含鋁或鎳的鈷酸鋰。

【0135】另外，步驟S25中也可以使用預先合成的含有鋰及過渡金屬的複合氧化物(圖9的步驟S25)。此時，可以省略步驟S21至步驟S24。

【0136】當使用預先合成的含有鋰及過渡金屬的複合氧化物時，較佳為使用雜質少的複合氧化物。在本說明書等中，作為含有鋰及過渡金屬的複合氧化物以及正極活性物質，將鋰、鈷、鎳、鋁及氧看作其主要成分，將上述主要成分以外的元素看作雜質。例如，當利用輝光放電質譜法分析時，總雜質濃度較佳為10,000ppm(wt)以下，更佳為5000ppm(wt)以下。

【0137】例如，作為預先合成的鈷酸鋰，可以使用日本化學工業公司(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.)製造的鈷酸鋰粒子(商品名：CELLSEED C-10N)。該鈷酸鋰的平均粒子徑(D50)約為12 μ m，在利用輝光放電質譜法(GD-MS)的雜質分析中，鎂濃度及氟濃度為50ppm(wt)

以下、鈣濃度、鋁濃度及矽濃度為100ppm(wt)以下、鎳濃度為150ppm(wt)以下、硫濃度為500ppm(wt)以下、砷濃度為1100ppm(wt)以下、除鋰、鈷及氧以外的元素的濃度為150ppm(wt)以下。

【0138】作為預先合成的鈷酸鋰，可以使用日本化學工業公司製造的鈷酸鋰粒子(商品名：CELLSEED C-5H)。該鈷酸鋰的平均粒子徑(D50)約為6.5 μ m，利用GD-MS進行雜質分析時的除鋰、鈷及氧以外的元素的濃度與C-10N為相同左右或者更低。

【0139】步驟S25中的含有鋰及過渡金屬的複合氧化物較佳為具有缺陷及變形少的層狀岩鹽型結晶結構。為此，較佳為使用雜質少的複合氧化物。當含有鋰及過渡金屬的複合氧化物中含有較多雜質時，結晶結構很可能具有大量缺陷或變形。

【0140】

<步驟S31>

接著，在步驟S31中，混合步驟S14中得到的第一混合物和步驟S25中得到的含有鋰及過渡金屬的複合氧化物(圖8及圖9的步驟S31)。含有鋰及過渡金屬的複合氧化物中的過渡金屬TM與第一混合物Mix1中的鎂Mg_{Mix1}的原子個數比較佳為TM：Mg_{Mix1}=1：y(0.0005≤y≤0.03)，更佳為TM：Mg_{Mix1}=1：y(0.001≤y≤0.01)，進一步較佳為TM：Mg_{Mix1}=1：0.005左右。

【0141】為了不損壞複合氧化物的粒子，步驟S31的

混合較佳為在比步驟 S12 的混合更溫和的條件下進行。例如，較佳為在比步驟 S12 的混合的旋轉數少或時間短的條件下進行。另外，與濕處理相比干法是更為溫和的條件。混合例如可以利用球磨機、砂磨機等。當使用球磨機時，例如較佳為使用氧化鋨球作為介質。

【0142】

<步驟 S32、步驟 S33>

接著，回收步驟 S31 中混合的材料(圖 8 及圖 9 的步驟 S32)得到第二混合物(圖 8 及圖 9 的步驟 S33)。

【0143】 注意，雖然本實施方式中對將氟化鋰及氟化鎂的混合物添加至雜質少的鈷酸鋰的方法進行說明，但是本發明的一個實施方式不侷限於此，也可以使用將鎂源及氟源添加到鈷酸鋰的起始材料後藉由焙燒得到的混合物來代替步驟 S33 的第二混合物。在這種情況下，不需要分離步驟 S11 至步驟 S14 的製程和步驟 S21 至步驟 S25 的製程而更為簡便，生產率更高。

【0144】 或者，可以使用預先添加有鎂及氟的鈷酸鋰。使用添加有鎂及氟的鈷酸鋰可以省略到步驟 S32 為止的製程而更為簡便。

【0145】 再者，可以對預先添加有鎂及氟的鈷酸鋰添加鎂源及氟源。

【0146】

<步驟 S34>

接著，在步驟 S34 中，對步驟 S33 中得到的第二混合物

進行加熱處理(圖8及圖9的步驟S34)。為了與之前的加熱處理區別，有時也將該處理稱為退火或第二加熱處理。

【0147】退火較佳為以適當的溫度及時間進行。適當的溫度及時間根據步驟S25的含有鋰及過渡金屬的複合氧化物的粒子的大小及組成等條件不同。在粒子較小的情況下，有時較佳為在比粒子大時更低的溫度或更短時間進行退火。

【0148】例如，當步驟S25的粒子的平均粒子徑(D50)為12 μm 左右時，退火溫度例如較佳為600 $^{\circ}\text{C}$ 以上且950 $^{\circ}\text{C}$ 以下。退火時間例如較佳為3小時以上，更佳為10小時以上，進一步較佳為60小時以上。

【0149】當步驟S25的粒子的平均粒子徑(D50)為5 μm 左右時，退火溫度例如較佳為600 $^{\circ}\text{C}$ 以上且950 $^{\circ}\text{C}$ 以下。退火時間例如較佳為1小時以上且10小時以下，更佳為2小時左右。

【0150】退火後的降溫時間例如較佳為10小時以上且50小時以下。

【0151】可以認為當對第二混合物進行退火時第一混合物中的熔點低的材料(例如，氟化鋰，熔點848 $^{\circ}\text{C}$)先熔化而分佈在複合氧化物的粒子表層部中。接著，可以推測由於該熔化的材料的存在使其他材料的熔點下降，其他的材料熔化。例如，可以認為氟化鎂(熔點1263 $^{\circ}\text{C}$)熔化而分佈至複合氧化物的粒子表層部中。

【0152】然後，可以認為分佈在粒子表層部中的第一

混合物含有的元素在含有鋰及過渡金屬的複合氧化物中形成固溶體。

【0153】與複合氧化物的粒子內部相比包含在第一混合物中的元素在粒子表層部及結晶粒界附近擴散得更快。為此，粒子表層部及結晶粒界附近的鎂及鹵素的濃度高於複合氧化物的粒子內部的鎂及鹵素的濃度。如後面所述，粒子表層部及結晶粒界附近的鎂濃度越高，越可以有效地抑制結晶結構的變化。

【0154】

<步驟 S35>

接著，在步驟 S35 中，回收步驟 S34 的退火後的材料得到本發明的一個實施方式的正極活性物質 100。

【0155】當以圖 8 及圖 9 那樣的方法製造時，可以製造出以高電壓進行充電時具有缺陷少的擬尖晶石型結晶結構的正極活性物質 100。另外，藉由將本發明的一個實施方式的正極活性物質 100 用於二次電池，可以實現具有優異的循環特性及速率特性的二次電池。例如，在正極活性物質中擬尖晶石型結晶結構所佔的比率為 50% 以上，由此可以實現具有優異的循環特性及速率特性的二次電池。例如，藉由 XRD 測定中採用裏特沃爾德分析，可以確認在正極活性物質中所佔的擬尖晶石型結晶結構的比率。

【0156】為了製造出高電壓充電後具有擬尖晶石型結晶結構的正極活性物質，有效的製造方法是：使正極活性物質包含鎂及氟；以適當的溫度及時間進行退火。鎂源及

氟源也可以添加至複合氧化物的起始材料中。但是，當將鎂源及氟源添加至複合氧化物的起始材料中時，當鎂源及氟源的熔點高於焙燒溫度時，鎂源及氟源可能不熔化而導致擴散不充分。這會導致層狀岩鹽型結晶結構有可能有很多缺陷或變形。由此，高電壓充電後的擬尖晶石型結晶結構也可能存在缺陷或變形。

【0157】因此，較佳為首先獲得具有雜質少、缺陷或變形少的層狀岩鹽型結晶結構的複合氧化物。然後，較佳為在後面的製程中混合複合氧化物和鎂源及氟源並進行退火以在複合氧化物的粒子表層部中使鎂和氟固溶。藉由該方法可以製造高電壓充電後具有缺陷或變形少的擬尖晶石型結晶結構的正極活性物質。

【0158】另外，藉由上述製程製造的正極活性物質100也可以被其他材料覆蓋。另外，可以進行進一步加熱處理。

【0159】例如，可以將正極活性物質100和含有磷酸的化合物進行混合。另外，可以在混合後進行加熱處理。藉由混合含有磷酸的化合物，可以形成即使長時間保持高電壓充電狀態也可以抑制鈷等過渡金屬的溶解的正極活性物質100。另外，藉由混合後進行加熱處理，可以使磷酸更均勻地覆蓋。

【0160】作為含有磷酸的化合物，例如可以使用磷酸鋰、磷酸二氫銨等。作為混合，例如可以利用固相法進行。作為加熱，例如可以以800℃以上進行2小時。

【 0161】

[正極活性物質的製造方法2]

參照圖10對與上述的[正極活性物質的製造方法1]不同的正極活性物質100的製造方法進行說明。

【 0162】

<步驟 S41>

在步驟 S41中，準備作為混合物的材料的鋰源、過渡金屬源、鹵素源及鎂源(圖10的步驟 S41)。另外，當利用濕處理進行接下來的混合及粉碎製程時，準備溶劑。

【 0163】 關於鋰源、過渡金屬源、鹵素源、鎂源及溶劑可以參照上述[正極活性物質的製造方法1]的記載，省略其詳細說明。

【 0164】

<步驟 S42>

接著，在步驟 S42中，混合步驟 S41中準備的材料和溶劑並進行粉碎(圖10的步驟 S42)。關於混合及粉碎，可以參照上述[正極活性物質的製造方法1]的記載，省略其詳細說明。

【 0165】

<步驟 S43、步驟 S44>

對步驟 S42中進行了混合、粉碎的材料進行回收(圖10的步驟 S43)得到混合物(圖10的步驟 S44)。

【 0166】

<步驟 S45>

接著，在步驟 S45 中，對步驟 S44 中得到的混合物進行第一加熱處理(圖 10 的步驟 S45)。第一加熱處理較佳為以 800℃ 以上且小於 1100℃，更佳為以 900℃ 以上且 1000℃ 以下，進一步較佳為以 950℃ 左右進行。第一加熱處理的溫度過低時可能導致起始材料分解及熔化不充分。另一方面，第一加熱處理的溫度過高時可能導致過渡金屬的過度還原，由於鋰的蒸發等導致缺陷。

【0167】第一加熱處理的時間較佳為 2 小時以上且 20 小時以下。第一加熱處理的氛圍較佳為乾燥空氣等水分少(例如露點為 -50℃ 以下，較佳為 -100℃ 以下)。例如，以 1000℃ 加熱 10 小時，升溫速率為 200℃ /h，乾燥氛圍的流量較佳為設定為 10L/min。

【0168】第一加熱處理後，可以將材料冷卻至室溫。例如，從規定溫度到室溫的降溫時間較佳為 10 小時以上且 50 小時以下。但是，步驟 S45 中的冷卻不一定必須降至室溫。只要能夠進行後面的步驟 S46 及步驟 S47 的製程，冷卻至比室溫高的溫度也無妨。

【0169】

<步驟 S46>

接著，對步驟 S46 中焙燒了的混合物進行回收(圖 10 的步驟 S46)。

【0170】

<步驟 S47>

接著，在步驟 S47 中，對步驟 S46 中得到的第二混合物

進行加熱處理(圖10的步驟S47)。

【0171】第二加熱處理較佳為以適當的溫度及時間進行。適當的溫度及時間根據混合物的粒子的大小及組成等條件不同。在粒子較小的情況下，有時較佳為在比粒子大時更低的溫度或更短時間進行第二加熱處理。

【0172】例如，當混合物的粒子的平均粒子徑(D50)為12 μm 左右時，第二加熱處理的溫度例如較佳為600 $^{\circ}\text{C}$ 以上且950 $^{\circ}\text{C}$ 以下。第二加熱處理的時間例如較佳為3小時以上，更佳為10小時以上，進一步較佳為60小時以上。

【0173】當混合物的粒子的平均粒子徑(D50)為5 μm 左右時，第二加熱處理的溫度例如較佳為600 $^{\circ}\text{C}$ 以上且950 $^{\circ}\text{C}$ 以下。第二加熱處理的時間例如較佳為1小時以上且10小時以下，更佳為2小時左右。

【0174】第二加熱處理後的降溫時間例如較佳為10小時以上且50小時以下。

【0175】

<步驟S48>

接著，在步驟S48中，回收步驟S34的退火後的材料而得到本發明的一個實施方式的正極活性物質100。

【0176】以上是本發明的一個實施方式的正極活性物質100的製造方法。

【0177】

實施方式3

在本實施方式中，對可用於包括上述實施方式所說明

的正極活性物質 100 的二次電池的材料例子進行說明。
在本實施方式中，以正極、負極及電解液被外包裝體包圍的二次電池為例子進行說明。

【0178】

[正極]

正極包括正極活性物質層及正極集電器。

【0179】

<正極活性物質層>

正極活性物質層至少包含正極活性物質。此外，正極活性物質層除了正極活性物質以外，還可以包含活性物質表面的覆膜、導電添加劑或黏合劑等其他物質。

【0180】 作為正極活性物質，可以使用上述實施方式所說明的正極活性物質 100。藉由使用上述實施方式所說明的正極活性物質 100，可以實現高容量且循環特性優異的二次電池。

【0181】 作為導電添加劑，可以使用碳材料、金屬材料或導電性陶瓷材料等。此外，作為導電添加劑，也可以使用纖維狀的材料。在活性物質層總量中導電添加劑所佔的比率較佳為 1wt% 以上且 10wt% 以下，更佳為 1wt% 以上且 5wt% 以下。

【0182】 藉由利用導電添加劑，可以在活性物質層中形成導電網路。藉由利用導電添加劑，可以維持正極活性物質彼此之間的導電路徑。藉由對活性物質層添加導電添加劑，可以實現具有高電導性的活性物質層。

【0183】作為導電添加劑，例如可以使用天然石墨、中間相碳微球等人造石墨、碳纖維等。作為碳纖維，例如可以使用中間相瀝青類碳纖維、各向同性瀝青類碳纖維等碳纖維。作為碳纖維，可以使用碳奈米纖維或碳奈米管等。例如，可以藉由氣相生長法等製造碳奈米管。作為導電添加劑，例如可以使用碳黑(乙炔黑(AB)等)、石墨(黑鉛)粒子、石墨烯或富勒烯等碳材料。此外，例如可以使用銅、鎳、鋁、銀、金等的金屬粉末或金屬纖維、導電性陶瓷材料等。

【0184】作為導電添加劑也可以使用石墨烯化合物。

【0185】石墨烯化合物有時具有高導電性這樣的優良的電特性以及高柔軟性和高機械強度這樣的優良的物理特性。另外，石墨烯化合物具有平面形狀。石墨烯化合物可以形成接觸電阻低的面接觸。石墨烯化合物有時即使薄也具有非常高的導電性，因此可以在活性物質層中以少量高效率地形成導電路徑。因此，藉由將石墨烯化合物用作導電添加劑，可以增大活性物質與導電添加劑之間的接觸面積，所以是較佳的。較佳的是，藉由利用噴霧乾燥裝置，可以以覆蓋活性物質的表面整體的方式形成被用作覆膜的導電添加劑的石墨烯化合物。此外，可以減少電阻，所以是較佳的。在此，特別較佳的是，作為石墨烯化合物例如使用石墨烯、多層石墨烯或者RGO。在此，RGO例如是指還原氧化石墨烯(graphene oxide：GO)而得到的化合物。

【0186】在使用粒徑小的活性物質，例如使用粒徑為

1 μ m以下的活性物質時，活性物質的比表面積大，所以需要更多的連接活性物質彼此之間的導電路徑。因此，導電添加劑的量趨於變多，有活性物質的含量相對減少的趨勢。當活性物質的含量減少時，二次電池的容量也減少。在這種情況下，作為導電添加劑，因為不需要減少活性物質的含量，所以特別較佳為使用即使是少量也可以高效地形成導電路徑的石墨烯化合物。

【0187】以下，作為一個例子說明作為導電添加劑包含石墨烯化合物的活性物質層200的剖面結構例子。

【0188】圖11A是活性物質層200的縱向剖面圖。活性物質層200包括粒狀正極活性物質100、用作導電添加劑的石墨烯化合物201以及黏合劑(未圖示)。在此，作為石墨烯化合物201，例如可以使用石墨烯或多層石墨烯。此外，石墨烯化合物201較佳為具有片狀。石墨烯化合物201可以以多個多層石墨烯或(和)多個單層石墨烯部分地重疊的方式形成一個片狀。

【0189】在活性物質層200的縱向剖面中，如圖11B所示，片狀的石墨烯化合物201大致均勻地分散在活性物質層200的粒子內部。在圖11B中，雖然示意性地以粗線表示石墨烯化合物201，但實際上石墨烯化合物201為具有碳分子的單層或多層的厚度的薄膜。由於多個石墨烯化合物201以覆蓋多個粒狀正極活性物質100的一部分的方式或者以貼在多個粒狀正極活性物質100的表面的方式形成，所以石墨烯化合物201與正極活性物質100形成面接觸。

【0190】在此，藉由使多個石墨烯化合物彼此結合，可以形成網狀的石墨烯化合物薄片(以下稱為石墨烯化合物網或石墨烯網)。當石墨烯網覆蓋活性物質時，石墨烯網可以被用作使化合物彼此結合的黏合劑。因此，可以減少黏合劑的量或不使用黏合劑，由此可以增高電極體積或電極重量中活性物質所佔的比例。也就是說，可以提高二次電池的容量。

【0191】在此，較佳的是，作為石墨烯化合物201使用氧化石墨烯，混合該氧化石墨烯和活性物質來形成將成為活性物質層200的層，然後進行還原。藉由在石墨烯化合物201的形成中使用極性溶劑中的分散性極高的氧化石墨烯，石墨烯化合物201可以大致均勻地分散在活性物質層200的粒子內部。使溶劑從包含均勻分散的氧化石墨烯的分散介質中揮發而除去，且將氧化石墨烯還原，因此殘留在活性物質層200中的石墨烯化合物201相互部分重疊，以形成面接觸的方式分散，由此可以形成三維導電路徑。另外，氧化石墨烯的還原例如也可以藉由加熱處理或者使用還原劑進行。

【0192】因此，不同於與活性物質形成點接觸的乙炔黑等粒狀導電添加劑，石墨烯化合物201能夠形成接觸電阻低的面接觸，所以可以以比一般的導電添加劑少的石墨烯化合物201提高粒狀正極活性物質100與石墨烯化合物201之間的導電性。因此，可以增加活性物質層200中的正極活性物質100所佔的比率。由此，可以增加二次電池的

放電容量。

【0193】另外，藉由預先使用噴霧乾燥裝置，可以以覆蓋活性物質的表面整體的方式形成用作覆膜的導電添加劑的石墨烯化合物，並且由石墨烯化合物形成活性物質之間的導電路徑。

【0194】作為黏合劑較佳為例如使用苯乙烯丁二烯橡膠(SBR: styrene-butadiene rubber)、苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯橡膠(styrene-isoprene-styrene rubber)、丙烯腈-丁二烯橡膠(acrylonitrile-butadiene rubber)、丁二烯橡膠(butadiene rubber)、乙烯-丙烯-二烯共聚物(ethylene-propylene-diene copolymer)等橡膠材料。作為黏合劑也可以使用氟橡膠。

【0195】作為黏合劑例如較佳為使用水溶性高分子。作為水溶性高分子，例如可以使用多糖類等。作為多糖類，可以使用羧甲基纖維素(CMC)、甲基纖維素、乙基纖維素、羥丙基纖維素、二乙醯纖維素、再生纖維素等纖維素衍生物、澱粉等。更佳為並用這些水溶性高分子和上述橡膠材料。

【0196】作為黏合劑較佳為使用聚苯乙烯、聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯酸鈉、聚乙烯醇(PVA)、聚氧化乙烯(PEO)、聚環氧丙烷、聚醯亞胺、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚異丁烯、聚對苯二甲酸乙二醇酯、尼龍、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚丙烯腈(PAN)、三元乙丙聚合物、聚醋酸乙烯酯、硝酸纖維素等材料。

【0197】作為黏合劑，也可以組合使用上述材料中的多種。

【0198】例如，也可以組合黏度調節功能特別高的材料與其它材料而使用。例如，雖然橡膠材料等具有高黏結力、高彈性，但是在混合在溶劑中的情況下有時難以進行黏度調節。在這樣的情況下，例如，較佳為與黏度調節功能特別高的材料混合。作為黏度調節功能特別高的材料，例如可以使用水溶性高分子。此外，作為黏度調節功能特別好的水溶性高分子，可以使用上述多糖類，例如可以使用羧甲基纖維素(CMC)、甲基纖維素、乙基纖維素、羟丙基纖維素及二乙醯纖維素、再生纖維素等纖維素衍生物、澱粉。

【0199】注意，羧甲基纖維素等纖維素衍生物例如藉由轉換成羧甲基纖維素的鈉鹽、銨鹽等鹽，溶解度得到提高，而容易發揮作為黏度調節劑的效果。由於溶解度增高，而在形成電極的漿料時，可以提高活性物質與其他組件的分散性。在本說明書中，用作電極的黏合劑的纖維素及纖維素衍生物包含它們的鹽。

【0200】氟類樹脂具有優異的機械強度、高耐化學品性、高耐熱性等的優點。在氟類樹脂中，氟類樹脂之一的PVDF具有極為優異的特性、機械強度、良好的加工性及高耐熱性。

【0201】另一方面，在對活性物質層進行塗佈製程時製造的漿料變為鹼性時，PVDF有時被凝膠化。或者PVDF

有時具有不溶解性。由於黏合劑的凝膠化或不溶解性，有時導致集電器和活性物質層的黏合性的降低。藉由使用本發明的一個實施方式的正極活性物質，有時可以降低漿料的pH而抑制凝膠化或不溶解性，這是較佳的。

【0202】例如，正極活性物質層的厚度為 $10\mu\text{m}$ 以上且 $200\mu\text{m}$ 以下。或者， $50\mu\text{m}$ 以上且 $150\mu\text{m}$ 以下。例如，在正極活性物質含有具有鈷的層狀岩鹽型結晶結構的材料的情況下，正極活性物質層的擔載量為 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上且 $50\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下。或者， $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上且 $30\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下。例如，在正極活性物質含有具有鈷的層狀岩鹽型結晶結構的材料的情況下，正極活性物質層的密度為 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $4.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以下或者為 $3.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $4.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

【0203】

<正極集電器>

作為正極集電器，可以使用不鏽鋼、金、鉑、鋁、鈦等金屬及它們的合金等導電性高的材料。此外，用於正極集電器的材料較佳為不因正極的電位而溶解。此外，還可以使用添加有矽、鈦、鈹、釷、鉬等提高耐熱性的元素的鋁合金。另外，也可以使用與矽起反應形成矽化物的金屬元素形成。作為與矽起反應形成矽化物的金屬元素，有鋯、鈦、鉛、釩、鈮、鉭、鉻、鉬、鎢、鈷、鎳等。集電器可以適當地具有箔狀、板狀(片狀)、網狀、打孔金屬網狀、擴張金屬網狀等形狀。集電器的厚度較佳為 $5\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。

【 0204】**[負極]**

負極包括負極活性物質層及負極集電器。負極活性物質層也可以包含導電添加劑及黏合劑。

【 0205】**<負極活性物質>**

作為負極活性物質，例如可以使用合金類材料或碳類材料等。

【 0206】 作為負極活性物質，可以使用能夠藉由與鋰的合金化/脫合金化反應進行充放電反應的元素。例如，可以使用包含矽、錫、鎳、鋁、鎳、鉛、銻、銻、銀、鋅、鎳和銻等中的至少一個的材料。這種元素的容量比碳大，尤其是矽的理論容量大，為4200mAh/g。因此，較佳為將矽用於負極活性物質。另外，也可以使用含有這些元素的化合物。例如可以舉出SiO、Mg₂Si、Mg₂Ge、SnO、SnO₂、Mg₂Sn、SnS₂、V₂Sn₃、FeSn₂、CoSn₂、Ni₃Sn₂、Cu₆Sn₅、Ag₃Sn、Ag₃Sb、Ni₂MnSb、CeSb₃、LaSn₃、La₃Co₂Sn₇、CoSb₃、InSb和SbSn等。有時將能夠藉由與鋰的合金化/脫合金化反應進行充放電反應的元素及包含該元素的化合物等稱為合金類材料。

【 0207】 在本說明書等中，SiO例如是指一氧化矽。或者SiO也可以表示為SiO_x。在此，x較佳為表示1附近的值。例如x較佳為0.2以上且1.5以下，更佳為0.3以上且1.2以下。

【0208】作為碳類材料，可以使用石墨、易石墨化碳(軟碳)、難石墨化碳(硬碳)、碳奈米管、石墨烯、碳黑等。

【0209】作為石墨，可以舉出人造石墨或天然石墨等。作為人造石墨例如可以舉出中間相碳微球(MCMB)、焦炭基人造石墨(coke-based artificial graphite)、瀝青基人造石墨(pitch-based artificial graphite)等。在此，作為人造石墨可以使用具有球狀形狀的球狀石墨。例如，MCMB有時具有球狀形狀，所以是較佳的。另外，MCMB比較容易減小其表面積，所以有時是較佳的。作為天然石墨，例如可以舉出鱗片狀石墨、球狀化天然石墨等。

【0210】當鋰離子被嵌入在石墨中時(鋰-石墨層間化合物的生成時)石墨示出與鋰金屬相同程度的低電位(0.05V以上且0.3V以下 vs. Li/Li^+)。由此，鋰離子二次電池可以示出高工作電壓。石墨還有如下優點：每單位體積的容量較大；體積膨脹比較小；較便宜；與鋰金屬相比安全性高等，所以是較佳的。

【0211】作為負極活性物質，可以使用氧化物諸如二氧化鈦(TiO_2)、鋰鈦氧化物($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、鋰-石墨層間化合物(Li_xC_6)、五氧化二鈮(Nb_2O_5)、氧化鎢(WO_2)、氧化鉬(MoO_2)等。

【0212】作為負極活性物質，可以使用包含鋰和過渡金屬的氮化物的具有 Li_3N 型結構的 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ($\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Cu)。例如， $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}_3$ 示出較大的充放電容量(900mAh/g，

1890mAh/cm³)，所以是較佳的。

【0213】當作為負極活性物質使用包含鋰和過渡金屬的氮化物時，在負極活性物質中含有鋰離子，因此可以將該負極活性物質與用作正極活性物質的V₂O₅、Cr₃O₈等不包含鋰離子的材料組合，所以是較佳的。注意，當將含有鋰離子的材料用作正極活性物質時，藉由預先使包含在正極活性物質中的鋰離子脫離，作為負極活性物質，也可以使用包含鋰和過渡金屬的氮化物。

【0214】可以將引起轉化反應的材料用於負極活性物質。例如，將氧化鈷(CoO)、氧化鎳(NiO)、氧化鐵(FeO)等不與鋰形成合金的過渡金屬氧化物用於負極活性物質。作為引起轉化反應的材料，還可以舉出Fe₂O₃、CuO、Cu₂O、RuO₂、Cr₂O₃等氧化物、CoS_{0.89}、NiS、CuS等硫化物、Zn₃N₂、Cu₃N、Ge₃N₄等氮化物、NiP₂、FeP₂、CoP₃等磷化物、FeF₃、BiF₃等氟化物。

【0215】作為負極活性物質層可包含的導電添加劑及黏合劑，可以使用與正極活性物質層可包含的導電添加劑及黏合劑同樣的材料。

【0216】

<負極集電器>

作為負極集電器，可以使用與正極集電器同樣的材料。此外，作為負極集電器，較佳為使用不與鋰等載體離子合金化的材料。

【0217】

[電解液]

電解液包含溶劑及電解質。作為電解液的溶劑，較佳為使用非質子有機溶劑，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、碳酸仲乙烯酯、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、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、1,3-二氧六環、1,4-二氧六環、乙二醇二甲醚(DME)、二甲亞砜、二乙醚、甲基二甘醇二甲醚(methyl diglyme)、乙腈、苯腈、四氫呋喃、環丁砜、磺內酯等中的一種，或者可以以任意組合及比率使用上述中的兩種以上。

【0218】藉由作為電解液的溶劑使用一種或多種具有阻燃性及難揮發性的離子液體(室溫融鹽)，即使因二次電池的內部短路、過充電等而使內部溫度上升也可以防止二次電池的破裂或起火等。離子液體由陽離子和陰離子構成，包含有機陽離子和陰離子。作為用於電解液有機陽離子，可以舉出四級銨陽離子、三級鎢陽離子及四級鎢陽離子等脂肪族鎢陽離子或咪唑鎢陽離子及吡啶鎢陽離子等芳香族陽離子。此外，作為用於電解液的陰離子可以舉出一價鹽胺類陰離子、一價甲基化物類陰離子、氟磺酸陰離子、全氟烷基磺酸陰離子、四氟硼酸陰離子、全氟烷基硼酸陰離子、六氟磷酸陰離子或全氟烷基磷酸陰離子等。

【0219】作為溶解於上述溶劑中的電解質，例如可以使用 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、

LiBr、LiI、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等鋰鹽中的一種，或者可以以任意組合及比率使用上述中的兩種以上。

【0220】作為用於二次電池的電解液，較佳為使用粒狀的塵埃或電解液的構成元素以外的元素(以下，簡稱為“雜質”)的含量少的高度純化的電解液。明確而言，雜質在電解液的重量中所佔的比率為1%以下，較佳為0.1%以下，更佳為0.01%以下。

【0221】也可以對電解液添加碳酸伸乙烯酯、丙磺酸內酯(PS)、三級丁基苯(TBB)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、雙乙二酸硼酸鋰(LiBOB)或丁二腈、己二腈等二腈化合物等添加劑。將添加的材料濃度可以設定為例如在溶劑整體中佔0.1wt%以上且5wt%以下。

【0222】可以使用用電解液使聚合物溶脹了的聚合物凝膠電解質。

【0223】此外，藉由使用聚合物凝膠電解質，針對液體洩漏的安全性得到提高。而且，可以實現二次裝置的薄型化以及輕量化。

【0224】作為凝膠化的聚合物，可以使用矽酮凝膠、丙烯酸類膠、丙烯腈類凝膠、聚氧化乙烯類凝膠、聚氧化丙烯類凝膠、氟類聚合物凝膠等。

【0225】作為聚合物，例如，可以使用聚氧化乙烯(PEO)等具有聚氧化烷烯結構的聚合物、PVDF及聚丙烯腈

等、以及包含這些的共聚物等。例如，可以使用作為PVDF及六氟丙烯(HFP)的共聚物的PVDF-HFP。此外，所形成的聚合物也可以具有多孔形狀。

【0226】可以使用包含硫化物類或氧化物類等的無機材料的固體電解質、包含PEO(聚氧化乙烯)類等的高分子材料的固體電解質代替電解液。當使用固體電解質時，不需要設置隔離體或間隔物。另外，由於可以使電池整體固態化，所以沒有液體洩漏的擔憂而顯著提高安全性。

【0227】

[隔離體]

二次電池較佳為包括隔離體。作為隔離體，例如可以使用如下材料：紙、不織布、玻璃纖維、陶瓷或包含尼龍(聚醯胺)、維尼綸(聚乙烯醇類纖維)、聚酯、丙烯酸樹脂、聚烯烴、聚氨酯的合成纖維等。較佳為將隔離體加工為袋狀，並以包圍正極和負極中的任一個的方式配置。

【0228】隔離體可以具有多層結構。例如，可以對聚丙烯、聚乙烯等有機材料薄膜塗佈陶瓷類材料、氟類材料、聚醯胺類材料或其混合物。作為陶瓷類材料，例如可以使用氧化鋁粒子、氧化矽粒子等。作為氟類材料，例如可以使用PVDF、聚四氟乙烯等。作為聚醯胺類材料，例如可以使用尼龍、芳香族聚醯胺(間位芳香族聚醯胺、對位芳香族聚醯胺)等。

【0229】藉由塗佈陶瓷類材料可以提高抗氧化性，由此可以抑制高電壓充放電時隔離體劣化，從而可以提高二

次電池的可靠性。藉由塗佈氟類材料易於使隔離體與電極密接，而可以提高輸出特性。藉由塗佈聚醯胺類材料(尤其是芳香族聚醯胺)可以提高耐熱性，由此可以提高二次電池的安全性。

【0230】例如，可以對聚丙烯薄膜的兩面塗佈氧化鋁與芳香族聚醯胺的混合材料。或者，也可以對聚丙烯薄膜的與正極接觸的面塗佈氧化鋁與芳香族聚醯胺的混合材料而對與負極接觸的面塗佈氟類材料。

【0231】藉由採用多層結構的隔離體即使隔離體的總厚度較小也可以確保二次電池的安全性，因此可以增大二次電池的單位體積的容量。

【0232】

[外包裝體]

作為二次電池所包括的外包裝體例如可以使用鋁等金屬材料及樹脂材料等。另外，也可以使用薄膜狀的外包裝體。作為薄膜，例如可以使用如下三層結構的薄膜：在由聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、離子聚合物、聚醯胺等的材料構成的膜上設置鋁、不鏽鋼、銅、鎳等的撓性優良的金屬薄膜，在該金屬薄膜上還可以設置聚醯胺類樹脂、聚酯類樹脂等的絕緣性合成樹脂膜作為外包裝體的外表面。

【0233】

[充放電方法]

二次電池的充放電例如可以如下述那樣進行。

【0234】

<CC充電>

首先，作為充電方法的一個說明定電流(CC：Constant current)充電。CC充電是指在充電期間的整個期間中使恆定電流流過二次電池，並且在二次電池的電壓成為規定電壓時停止充電的充電方法。如圖12A所示那樣，將二次電池假設為內部電阻 R 與二次電池容量 C 的等效電路。在此情況下，二次電池電壓 V_B 是施加到內部電阻 R 的電壓 V_R 和施加到二次電池容量 C 的電壓 V_C 的總和。

【0235】在進行CC充電期間，如圖12A所示那樣，開關開啟，恆定電流 I 流過二次電池。在此期間，因為電流 I 恆定，所以施加到內部電阻 R 的電壓 V_R 根據 $V_R=R \times I$ 的歐姆定律而恆定。另一方面，施加到二次電池容量 C 的電壓 V_C 隨著時間推移而上升。因此，二次電池電壓 V_B 隨著時間推移而上升。

【0236】並且，當二次電池電壓 V_B 成為規定電壓，例如4.3V時，停止充電。當停止CC充電時，如圖12B所示那樣，開關關閉，成為電流 $I=0$ 。因此，施加到內部電阻 R 的電壓 V_R 成為0V。因此，二次電池電壓 V_B 下降。

【0237】圖12C示出進行CC充電期間及停止CC充電之後的二次電池電壓 V_B 與充電電流的例子。由圖12C可知，在進行CC充電期間上升的二次電池電壓 V_B 在停止CC充電之後稍微降低。

【0238】

<CCCV充電>

接著，對與上述不同的充電方法，亦即定電流定電壓 (CCCV：Constant Current Constant Voltage) 充電進行說明。CCCV 充電是指首先進行 CC 充電而充電到規定電壓，然後進行 CV (定電壓) 充電而充電到流過的電流變少，明確而言，充電到成為終止電流值的充電方法。

【0239】在進行 CC 充電期間，如圖 13A 所示那樣，恆定電流的開關開啟，恆定電壓的開關關閉，因此恆定的電流 I 流過二次電池。在此期間，因為電流 I 恆定，所以施加到內部電阻 R 的電壓 V_R 根據 $V_R = R \times I$ 的歐姆定律而恆定。另一方面，施加到二次電池容量 C 的電壓 V_C 隨著時間推移而上升。因此，二次電池電壓 V_B 隨著時間推移而上升。

【0240】並且，當二次電池電壓 V_B 成為規定電壓，例如 4.3V 時，從 CC 充電切換為 CV 充電。在進行 CV 充電期間，如圖 13B 所示那樣，恆定電流的開關開啟，恆定電壓的開關關閉，因此二次電池電壓 V_B 為恆定。另一方面，施加到二次電池容量 C 的電壓 V_C 隨著時間推移而上升。因為滿足 $V_B = V_R + V_C$ ，所以施加到內部電阻 R 的電壓 V_R 隨著時間推移而變小。隨著施加到內部電阻 R 的電壓 V_R 變小，流過二次電池的電流 I 根據 $V_R = R \times I$ 的歐姆定律而變小。

【0241】並且，當流過二次電池的電流 I 成為規定電流，例如相當於 0.01C 的電流時，停止充電。當停止 CCCV 充電時，如圖 13C 所示那樣，所有開關關閉，成為電流 $I=0$ 。因此，施加到內部電阻 R 的電壓 V_R 成為 0V。但是，因為藉由 CV 充電充分地降低了施加到內部電阻 R 的電壓

V_R ，所以即使內部電阻 R 的電壓不再下降，二次電池電壓 V_B 也幾乎不下降。

【0242】圖 13D 示出進行 CCCV 充電期間及停止 CCCV 充電之後的二次電池電壓 V_B 與充電電流的例子。由圖 13D 可知，二次電池電壓 V_B 即使在停止 CCCV 充電之後也幾乎不下降。

【0243】

<CC 放電>

接著，說明放電方法之一的 CC 放電。CC 放電是指在放電期間的整個期間中從二次電池放出恆定電流，並且在二次電池電壓 V_B 成為規定電壓，例如 2.5V 時，停止放電的放電方法。

【0244】圖 14 示出進行 CC 放電期間的二次電池電壓 V_B 與放電電流的例子。從圖 14 可知，二次電池電壓 V_B 隨著放電的進展而下降。

【0245】在此，對放電率及充電率進行說明。放電率是指放電時的電流相對於電池容量的比率，並且由單位 C 表示。在額定容量 $X[Ah]$ 的電池中，相當於 $1C$ 的電流是 $X[A]$ 。在以 $2X[A]$ 的電流放電的情況下，可以說以 $2C$ 放電，並且在以 $0.2X[A]$ 的電流放電的情況下，可以說以 $0.2C$ 放電。另外，充電率也是同樣的，在以 $2X[A]$ 的電流充電的情況下，可以說以 $2C$ 充電，並且在以 $0.2X[A]$ 的電流充電的情況下，可以說以 $0.2C$ 充電。

【0246】

實施方式4

在本實施方式中，對包括上述實施方式所說明的正極活性物質100的二次電池的形狀的例子進行說明。用於本實施方式所說明的二次電池的材料可以參照上述實施方式的記載。

【0247】

[硬幣型二次電池]

首先，說明硬幣型二次電池的一個例子。圖15A是硬幣型(單層扁平型)二次電池的外觀圖，圖15B是其剖面圖。

【0248】在硬幣型二次電池300中，兼用作正極端子的正極罐301和兼用作負極端子的負極罐302由使用聚丙烯等形成的墊片303絕緣並密封。正極304由正極集電器305和以與此接觸的方式設置的正極活性物質層306形成。負極307由負極集電器308和以與此接觸的方式設置的負極活性物質層309形成。

【0249】在用於硬幣型二次電池300的正極304及負極307分別包括的活性物質層可以只形成在正極和負極中的一個表面。

【0250】作為正極罐301及負極罐302，可以使用對電解液具有抗腐蝕性的鎳、鋁、鈦等金屬、它們的合金或者它們和其他金屬的合金(例如不鏽鋼等)。另外，為了防止因電解液所引起的腐蝕，正極罐301及負極罐302較佳為被鎳或鋁等覆蓋。正極罐301與正極304電連接，並且負極罐

302與負極307電連接。

【0251】藉由將這些負極307、正極304及隔離體310浸滲在電解質中，如圖15B所示，將正極罐301設置下方按順序層疊正極304、隔離體310、負極307及負極罐302，並且夾著墊片303壓合正極罐301和負極罐302來製造硬幣型二次電池300。

【0252】藉由將上述實施方式所說明的正極活性物質用於正極304，可以實現高容量且循環特性優異的硬幣型二次電池300。

【0253】在此，參照圖15C說明在對二次電池進行充電時電流如何流過。當將使用鋰的二次電池看作一個閉合電路時，鋰離子遷移的方向和電流流動的方向相同。注意，在使用鋰的二次電池中，由於陽極及陰極、氧化反應及還原反應根據充電或放電調換，所以將反應電位高的電極稱為正極，而將反應電位低的電極稱為負極。由此，在本說明書中，即使在充電、放電、供應反向脈衝電流以及供應充電電流時也將正極稱為“正極”或“+極”，而將負極稱為“負極”或“-極”。如果使用與氧化反應及還原反應有關的陽極及陰極的術語，則充電時和放電時的陽極與陰極是相反的，這有可能引起混亂。因此，在本說明書中，不使用陽極及陰極的術語。當使用陽極及陰極的術語時，明確表示是充電時還是放電時，並示出是對應正極(+極)還是負極(-極)。

【0254】圖15C所示的兩個端子與充電器連接，對二

次電池300進行充電。隨著二次電池300的充電的進展，電極之間的電位差增大。

【0255】

[圓筒型二次電池]

接著，參照圖16A至圖16D對圓筒型二次電池的例子進行說明。圖16A示出圓筒型二次電池600的外觀圖。圖16B是示意性地示出圓筒型二次電池600的剖面圖。如圖16B所示，圓筒型二次電池600在頂面具有正極蓋(電池蓋)601，並在側面及底面具有電池罐(外裝罐)602。上述正極蓋與電池罐(外裝罐)602藉由墊片(絕緣墊片)610絕緣。

【0256】在中空圓柱狀電池罐602的內側設置有電池元件，在該電池元件中，帶狀的正極604和帶狀的負極606夾著隔離體605被捲繞。雖然未圖示，但是電池元件以中心銷為中心被捲繞。電池罐602的一端關閉且另一端開著。作為電池罐602可以使用對電解液具有抗腐蝕性的鎳、鋁、鈦等金屬、它們的合金或者它們和其他金屬的合金(例如不鏽鋼等)。另外，為了防止電解液所引起的腐蝕，電池罐602較佳為被鎳或鋁等覆蓋。在電池罐602的內側，正極、負極及隔離體被捲繞而成的電池元件由對置的一對絕緣板608和絕緣板609夾著。另外，在設置有電池元件的電池罐602的內部中注入有非水電解液(未圖示)。作為非水電解液，可以使用與硬幣型二次電池相同的電解液。

【0257】因為用於圓筒型蓄電池的正極及負極被捲

繞，從而活性物質較佳為形成在集電器的兩個表面。正極604與正極端子(正極集電導線)603連接，而負極606與負極端子(負極集電導線)607連接。正極端子603及負極端子607都可以使用鋁等金屬材料。將正極端子603電阻銲接到安全閥機構612，而將負極端子607電阻銲接到電池罐602底。安全閥機構612與正極蓋601藉由PTC(Positive Temperature Coefficient：正溫度係數)元件611電連接。當電池的內壓上升到超過規定的臨界值時，安全閥機構612切斷正極蓋601與正極604的電連接。另外，PTC元件611是在溫度上升時其電阻增大的熱敏感電阻元件，並藉由電阻的增大來限制電流量以防止異常發熱。作為PTC元件，可以使用鈦酸鋇(BaTiO_3)類半導體陶瓷等。

【0258】另外，如圖16C所示那樣，也可以將多個二次電池600夾在導電板613和導電板614之間而構成模組615。多個二次電池600可以被並聯連接、被串聯連接或者被並聯連接後再被串聯連接。藉由構成包括多個二次電池600的模組615，可以提取較大電力。

【0259】圖16D是模組615的俯視圖。為了明確起見，以虛線表示導電板613。如圖16D示出，模組615可以包括使多個二次電池600電連接的導線616。可以以與導線616重疊的方式在導線616上設置導電板。另外，也可以在多個二次電池600之間包括溫度控制裝置617。在二次電池600過熱時可以藉由溫度控制裝置617冷卻，在二次電池600過冷時可以藉由溫度控制裝置617加熱。由此模組615

的性能不容易受到外部氣溫的影響。溫度控制裝置617所包括的熱媒體較佳為具有絕緣性及不燃性。

【0260】藉由將上述實施方式所說明的正極活性物質用於正極604，可以實現高容量且循環特性優異的圓筒型二次電池600。

【0261】

[二次電池的結構例]

參照圖17至圖21對二次電池的其他結構例子進行說明。

【0262】圖17A及圖17B是電池組的外觀圖。二次電池913藉由電路板900與天線914連接。在二次電池913上貼合有簽條910。電路板900被密封材料915固定於簽條910。再者，如圖17B所示，二次電池913與端子951和端子952連接。

【0263】電路板900包括端子911和電路912。端子911與端子951、端子952、天線914及電路912連接。另外，也可以設置多個端子911，將多個端子911分別用作控制信號輸入端子、電源端子等。

【0264】電路912也可以設置在電路板900的背面。另外，天線914的形狀不侷限於線圈狀，例如也可以為線狀、板狀。另外，還可以使用平面天線、口徑天線、行波天線、EH天線、磁場天線或介質天線等天線。或者，天線914也可以為平板狀的導體。該平板狀的導體也可以用作電場耦合用導體之一。換言之，也可以將天線914用作

電容器所具有的兩個導體中之一。由此，不但利用電磁、磁場，而且還可以利用電場交換電力。

【0265】電池組在天線914與二次電池913之間包括層916。層916例如具有可遮蔽來自二次電池913的電磁場的功能。作為層916，例如可以使用磁性體。

【0266】二次電池的結構不侷限於圖17所示的結構。

【0267】例如，如圖18A1及圖18A2所示，也可以在圖17A及圖17B所示的二次電池913的對置的一對表面分別設置天線。圖18A1是示出上述一對表面中的一個表面一側的外觀圖，圖18A2是示出上述一對表面中的另一個表面一側的外觀圖。另外，與圖17A和圖17B所示的二次電池相同的部分可以適當地援用圖17A和圖17B所示的二次電池的說明。

【0268】如圖18A1所示，在二次電池913的一對表面中的一個表面上夾著層916設置有天線914，如圖18A2所示，在二次電池913的一對表面中的另一個表面上夾著層917設置有天線918。層917例如具有可遮蔽來自二次電池913的電磁場的功能。作為層917，例如可以使用磁性體。

【0269】藉由採用上述結構，可以增大天線914和天線918兩者的尺寸。天線918例如具有與外部設備進行資料通訊的功能。作為天線918，例如可以使用具有能應用於天線914的形狀的天線。作為利用天線918的二次電池與其他設備之間的通訊方法，可以使用NFC(近距離無線通訊)等能夠在二次電池與其他設備之間使用的回應方式等。

【0270】或者，如圖18B1所示，也可以在圖17A及圖17B所示的二次電池913上設置顯示裝置920。顯示裝置920與端子911電連接。另外，也可以在設置有顯示裝置920的部分不貼合有簽條910。此外，與圖17A及圖17B所示的二次電池相同的部分可以適當地援用圖17A及圖17B所示的二次電池的說明。

【0271】在顯示裝置920上，例如可以顯示示出是否正在進行充電的影像、示出蓄電量的影像等。作為顯示裝置920，例如可以使用電子紙、液晶顯示裝置、電致發光(也稱為EL)顯示裝置等。例如，藉由使用電子紙可以降低顯示裝置920的耗電量。

【0272】或者，如圖18B2所示，也可以在圖17A和圖17B所示的二次電池913中設置感測器921。感測器921藉由端子922與端子911電連接。此外，與圖17A和圖17B所示的二次電池相同的部分可以適當地援用圖17A和圖17B所示的二次電池的說明。

【0273】感測器921例如可以具有測量如下因素的功能：位移、位置、速度、加速度、角速度、轉動數、距離、光、液、磁、溫度、化學物質、聲音、時間、硬度、電場、電流、電壓、電力、輻射線、流量、濕度、斜率、振動、氣味或紅外線。藉由設置感測器921，例如可以檢測出示出設置有二次電池的環境的資料(溫度等)，而將其儲存在電路912中的記憶體。

【0274】再者，參照圖19及圖20對二次電池913的結

構例子進行說明。

【0275】圖19A所示的二次電池913在外殼930的內部包括設置有端子951和端子952的捲繞體950。捲繞體950在外殼930的內部浸滲在電解液中。端子952與外殼930接觸，端子951由於有絕緣材料等而不與外殼930接觸。注意，為了方便起見，雖然在圖19A中分離地圖示外殼930，但是，實際上捲繞體950被外殼930覆蓋，端子951及端子952延伸在外殼930的外側。作為外殼930，可以使用金屬材料(例如鋁等)或樹脂材料。

【0276】另外，如圖19B所示，也可以使用多個材料形成圖19A所示的外殼930。例如，在圖19B所示的二次電池913中，外殼930a和外殼930b是貼合在一起的，在由外殼930a及外殼930b圍繞的區域中設置有捲繞體950。

【0277】作為外殼930a，可以使用有機樹脂等絕緣材料。尤其是，藉由將有機樹脂等的材料用於形成天線的面，可以抑制由於二次電池913造成的電場屏蔽。另外，如果由於外殼930a造成的電場屏蔽小，則也可以在外殼930a的內部設置天線914等天線。作為外殼930b，例如可以使用金屬材料。

【0278】再者，圖20示出捲繞體950的結構。捲繞體950包括負極931、正極932和隔離體933。捲繞體950是夾著隔離體933使負極931和正極932彼此重疊來形成疊層片，並且將該疊層片捲繞而形成的。另外，也可以進一步層疊多個負極931、正極932和隔離體933的疊層。

【0279】負極931藉由端子951及端子952中的一方與圖17所示的端子911連接。正極932藉由端子951及端子952中的另一方與圖17所示的端子911連接。

【0280】藉由將上述實施方式所說明的正極活性物質用於正極932，可以實現高容量且循環特性優異的二次電池913。

【0281】

[層壓型二次電池]

接著，參照圖21至圖27對層壓型二次電池的例子進行說明。在將具有撓性的層壓型二次電池安裝在至少一部分具有撓性的電子裝置時，可以沿著電子裝置的變形使二次電池彎曲。

【0282】參照圖21說明層壓型二次電池980。層壓型二次電池980包括圖21A所示的捲繞體993。捲繞體993包括負極994、正極995以及隔離體996。與圖20所說明的捲繞體950同樣，捲繞體993是夾著隔離體996使負極994和正極995互相重疊來形成疊層片，並且將該疊層片捲繞而形成的。

【0283】另外，由負極994、正極995以及隔離體996構成的疊層的疊層個數可以根據所需的容量和元件體積適當地設計。負極994藉由導線電極997和導線電極998中的一個與負極集電器(未圖示)連接，正極995藉由導線電極997和導線電極998中的另一個與正極集電器(未圖示)連接。

【0284】如圖21B所示，在藉由熱壓合等貼合將成為外包裝體的薄膜981和具有凹部的薄膜982而形成的空間中容納上述捲繞體993，由此可以製造圖21C所示的二次電池980。捲繞體993包括導線電極997和導線電極998，並使薄膜981和具有凹部的薄膜982所形成的空間浸滲在電解液中。

【0285】薄膜981和具有凹部的薄膜982例如由鋁等金屬材料或樹脂材料構成。當作為薄膜981及具有凹部的薄膜982的材料使用樹脂材料時，可以在從外部被施加力量時使薄膜981及具有凹部的薄膜982變形，而可以製造具有撓性的蓄電池。

【0286】在圖21B和圖21C中示出使用兩個薄膜的例子，但是也可以將一個薄膜彎折形成空間，並且在該空間中容納上述捲繞體993。

【0287】藉由將上述實施方式所說明的正極活性物質用於正極995，可以實現高容量且循環特性優異的二次電池980。

【0288】雖然在圖21中示出在成為外包裝體的薄膜所形成的空間中包括捲繞體的二次電池980的例子，但是也可以採用如圖22所示那樣在成為外包裝體的薄膜所形成的空間中包括長方形的多個正極、隔離體及負極的二次電池。

【0289】圖22A所示的層壓型二次電池500包括：包含正極集電器501及正極活性物質層502的正極503；包含負

極集電器 504 及負極活性物質層 505 的負極 506；隔離體 507；電解液 508；以及外包裝體 509。在設置於外包裝體 509 內的正極 503 與負極 506 之間設置有隔離體 507。此外，在外包裝體 509 內充滿了電解液 508。作為電解液 508，可以使用實施方式 2 所示的電解液。

【0290】在圖 22A 所示的層壓型二次電池 500 中，正極集電器 501 及負極集電器 504 還用作與外部電接觸的端子。因此，也可以配置為正極集電器 501 及負極集電器 504 的一部分露出到外包裝體 509 的外側。此外，使用導線電極對該導線電極與正極集電器 501 或負極集電器 504 進行超聲波鉚接來使導線電極露出到外包裝體 509 的外側，而不使正極集電器 501 及負極集電器 504 露出到外包裝體 509 的外側。

【0291】在層壓型二次電池 500 中，作為外包裝體 509，例如可以使用如下三層結構的層壓薄膜：在由聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、離子聚合物、聚醯胺等的材料構成的膜上設置鋁、不鏽鋼、銅、鎳等的高撓性的金屬薄膜，並且在該金屬薄膜上作為外包裝體的外表面設置聚醯胺類樹脂、聚酯類樹脂等的絕緣性合成樹脂薄膜。

【0292】另外，圖 22B 示出層壓型二次電池 500 的剖面結構的一個例子。為了簡化起見，圖 22A 示出包括兩個集電器的例子，但是實際上如圖 22B 所示那樣電池包括多個電極層。

【0293】圖 22B 中的一個例子包括 16 個電極層。另

外，即使包括 16 個電極層，二次電池 500 也具有撓性。圖 22B 示出具有 8 層的負極集電器 504 和 8 層的正極集電器 501 的總和 16 層的結構。另外，圖 22B 示出負極的提取部的剖面，對 8 層的負極集電器 504 進行超聲波銲接。當然，電極層的個數不侷限於 16，可以更多或更少。在電極層的個數多的情況下，可以製造具有更多容量的二次電池。此外，在電極層的個數少的情況下，可以製造實現薄型化且具有優良的撓性的二次電池。

【0294】在此，圖 23 及圖 24 示出層壓型二次電池 500 的外觀圖的一個例子。在圖 23 及圖 24 中包括：正極 503；負極 506；隔離體 507；外包裝體 509；正極導線電極 510；以及負極導線電極 511。

【0295】圖 25A 示出正極 503 及負極 506 的外觀圖。正極 503 包括正極集電器 501，正極活性物質層 502 形成在正極集電器 501 的表面。另外，正極 503 具有正極集電器 501 的一部分露出的區域(以下，稱為極耳區域(tab region))。負極 506 具有負極集電器 504，負極活性物質層 505 形成在負極集電器 504 的表面。此外，負極 506 具有負極集電器 504 的一部分露出的區域，亦即極耳區域。正極及負極所具有的極耳區域的面積或形狀不侷限於圖 25A 所示的例子。

【0296】

[層壓型二次電池的製造方法]

在此，參照圖 23 對在圖 25B 及圖 25C 中示出其外觀的

層壓型二次電池的製造方法的一個例子進行說明。

【0297】首先，層疊負極506、隔離體507和正極503。圖25B示出層疊的負極506、隔離體507和正極503。在此，示出使用5組負極和4組正極的例子。接著，使正極503的極耳區域彼此接合，並且使正極導線電極510與最表面的正極的極耳區域接合。作為接合，例如可以利用超聲波鉚接等。與此同樣，使負極506的極耳區域彼此接合，並且使負極導線電極511與最表面的負極的極耳區域接合。

【0298】接著，在外包裝體509上配置負極506、隔離體507及正極503。

【0299】下面，如圖25C所示，使外包裝體509沿著以虛線表示的部分折疊。然後，使外包裝體509的外周部接合。作為接合，例如可以使用熱壓合等。此時，為了後面注入電解液508，設置不與外包裝體509的一部分(或一個邊)接合的區域(以下，稱為導入口)。

【0300】接著，將電解液508(未圖示)從設置在外包裝體509中的導入口導入到外包裝體509的內側。較佳為在減壓氛圍下或惰性氣體氛圍下導入電解液508。最後，使導入口接合。如此，可以製造層壓型二次電池500。

【0301】藉由將上述實施方式所說明的正極活性物質用於正極503，可以實現高容量且循環特性優異的二次電池500。

【0302】

[可彎曲的二次電池]

接著，參照圖 26 及圖 27 對可彎曲的二次電池的例子進行說明。

【0303】圖 26A 示出可彎曲的二次電池 250 的俯視示意圖。圖 26B1、圖 26B2 及圖 26C 分別是沿著圖 26A 中的截斷線 C1-C2、截斷線 C3-C4、截斷線 A1-A2 的剖面示意圖。二次電池 250 包括外包裝體 251、容納於外包裝體 251 內部的電極疊層體 210。電極疊層體 210 至少具有層疊有正極 211a 及負極 211b 的結構。與正極 211a 電連接的導線 212a 以及與負極 211b 電連接的導線 212b 延伸在外包裝體 251 的外側。此外，在由外包裝體 251 圍繞的區域中除了正極 211a 及負極 211b 以外還密封有電解液(未圖示)。

【0304】參照圖 27 說明二次電池 250 所包括的正極 211a 及負極 211b。圖 27A 是說明正極 211a、負極 211b 及隔離體 214 的疊層順序的立體圖。圖 27B 是除了正極 211a 及負極 211b 以外還示出導線 212a 及導線 212b 的立體圖。

【0305】如圖 27A 所示，二次電池 250 包括多個長方形正極 211a、多個長方形負極 211b 以及多個隔離體 214。正極 211a 及負極 211b 分別包括突出的極耳部分以及極耳以外的部分。在正極 211a 的一個面的極耳以外的部分形成有正極活性物質層，在負極 211b 的一個面的極耳以外的部分形成有負極活性物質層。

【0306】以正極 211a 的沒有形成正極活性物質層的面互相接觸且負極 211b 的沒有形成負極活性物質層的面互相

接觸的方式層疊正極211a及負極211b。

【0307】另外，正極211a的形成有正極活性物質層的面與負極211b的形成有負極活性物質層的面之間設置有隔離體214。為方便起見，在圖27中以虛線表示隔離體214。

【0308】如圖27B所示，多個正極211a與導線212a在接合部215a中電連接。此外，多個負極211b與導線212b在接合部215b中電連接。

【0309】接著，參照圖26B1、圖26B2、圖26C、圖26D說明外包裝體251。

【0310】外包裝體251具有薄膜形狀，以夾著正極211a及負極211b的方式被對折。外包裝體251包括折疊部分261、一對密封部262及密封部263。一對密封部262以夾著正極211a及負極211b的方式設置並也可以稱為側部密封。此外，密封部263包括與導線212a及導線212b重疊的部分並也可以稱為頂部密封。

【0311】外包裝體251較佳為具有在與正極211a及負極211b重疊的部分交替配置稜線271及谷底線272的波形形狀。此外，外包裝體251的密封部262及密封部263較佳為平坦。

【0312】圖26B1是在與稜線271重疊的部分截斷的剖面，圖26B2是在與谷底線272重疊的部分截斷的剖面。圖26B1及圖26B2都對應於二次電池250以及正極211a和負極211b的寬度方向的剖面。

【0313】這裡，正極211a及負極211b的寬度方向的端

部，亦即正極211a及負極211b的端部與密封部262之間的距離為距離La。當使二次電池250彎曲等變形時，如後面所述，正極211a及負極211b在長度方向上互相錯開地變形。此時，在距離La過短時，則有可能外包裝體251與正極211a及負極211b強烈地摩擦，而造成外包裝體251損壞。尤其是，在外包裝體251的金屬薄膜露出時，該金屬薄膜有可能因電解液發生腐蝕。因此，較佳為將距離La儘可能地設定為長。另一方面，在距離La過長時，會導致二次電池250的體積增大。

【0314】較佳的是，層疊的正極211a及負極211b的總厚度越大，正極211a及負極211b與密封部262之間的距離La越長。

【0315】更明確而言，在層疊的正極211a、負極211b和未圖示的隔離體214的總厚度為厚度t時，距離La為厚度t的0.8倍以上且3.0倍以下，較佳為0.9倍以上且2.5倍以下，更佳為1.0倍以上且2.0倍以下。藉由使距離La在上述範圍內，可以實現小巧且對彎曲具有高可靠性的電池。

【0316】當一對密封部262之間的距離為距離Lb時，較佳的是距離Lb比正極211a及負極211b的寬度(在此，負極211b的寬度Wb)充分大。由此，在使二次電池250反復彎曲等變形時，由於即使正極211a及負極211b與外包裝體251接觸，正極211a及負極211b的一部分也可以在寬度方向上錯開，所以可以有效地防止正極211a及負極211b與外包裝體251摩擦。

【0317】例如，一對密封部262之間的距離 Lb 與負極211b的寬度 Wb 之差為正極211a及負極211b的厚度 t 的1.6倍以上且6.0倍以下，較佳為1.8倍以上且5.0倍以下，更佳為2.0倍以上且4.0倍以下。

【0318】換言之，距離 Lb 、寬度 Wb 及厚度 t 較佳為滿足如下公式1。

【0319】

[公式1]

$$\frac{Lb - Wb}{2t} \geq a$$

【0320】這裡， a 為0.8以上且3.0以下，較佳為0.9以上且2.5以下，更佳為1.0以上且2.0以下。

【0321】另外，圖26C是包括導線212a的剖面，對應於二次電池250、正極211a及負極211b的長度方向的剖面。如圖26C所示，較佳為在折疊部分261中在正極211a及負極211b的長度方向的端部與外包裝體251之間包括空間273。

【0322】圖26D示出使電池250彎曲時的剖面示意圖。圖26D相當於沿著圖26A中的截斷線B1-B2的剖面。

【0323】當二次電池250彎曲時，位於彎曲部外側的外包裝體251的一部分變形為延伸，位於彎曲部內側的外包裝體251的其它一部分變形為收縮。更明確而言，外包裝體251的位於彎曲的外側的部分以波的振幅小且波的週期大的方式變形。另一方面，外包裝體251的位於彎曲的內側的部分以波的振幅大且波的週期小的方式變形。藉由

上述方式使外包裝體 251 變形，可以緩和因彎曲施加到外包裝體 251 的應力，由此構成外包裝體 251 的材料本身不一定需要具有可伸縮性。其結果是，可以以較小的力量使二次電池 250 彎曲而不損傷外包裝體 251。

【0324】另外，如圖 26D 所示，當使二次電池 250 彎曲時，正極 211a 及負極 211b 分別相對錯開。此時，由於多個層疊的正極 211a 及負極 211b 在密封部 263 一側的端部由固定構件 217 固定，因此，它們以離折疊部分 261 越近其錯開量越大的方式錯開。由此，可以緩和施加到正極 211a 及負極 211b 的應力，並且，正極 211a 及負極 211b 本身不一定需要具有可伸縮性。其結果是，可以使二次電池 250 彎曲而不損傷正極 211a 及負極 211b。

【0325】另外，由於在正極 211a 及負極 211b 與外包裝體 251 之間包括空間 273，所以在彎曲時位於內側的正極 211a 及負極 211b 可以以不與外包裝體 251 接觸的方式相對錯開。

【0326】圖 26 及圖 27 所例示的二次電池 250 是即使反復彎曲伸展也不容易發生外包裝體的破損以及正極 211a 和負極 211b 的破損等並且電池特性也不容易劣化的電池。藉由將上述實施方式所說明的正極活性物質用於二次電池 250 所包括的正極 211a，可以實現高容量且循環特性優異的電池。

【0327】

實施方式 5

在本實施方式中，說明將本發明的一個實施方式的二次電池安裝在電子裝置的例子。

【0328】首先，圖28A至圖28G示出將實施方式4的一部分所說明的可彎曲的二次電池安裝在電子裝置的例子。作為應用可彎曲的二次電池的電子裝置，例如可以舉出電視機(也稱為電視或電視接收機)、用於電腦等的顯示器、數位相機、數位攝影機、數位相框、行動電話機(也稱為行動電話、行動電話裝置)、可攜式遊戲機、可攜式資訊終端、音頻再生裝置、彈珠機等大型遊戲機等。

【0329】可以將具有撓性的二次電池沿著在房屋及高樓的內壁或外壁、汽車的內部裝修或外部裝修的曲面組裝。

【0330】圖28A示出行動電話機的一個例子。行動電話機7400除了組裝在外殼7401中的顯示部7402之外還具備操作按鈕7403、外部連接埠7404、揚聲器7405、麥克風7406等。另外，行動電話機7400具有二次電池7407。藉由將本發明的一個實施方式的二次電池用作上述二次電池7407，可以提供輕量且使用壽命長的行動電話機。

【0331】圖28B示出使行動電話機7400彎曲的狀態。在因外部的力量使行動電話機7400變形而使其整體彎曲時，設置在其內部的二次電池7407也被彎曲。圖28C示出此時被彎曲的二次電池7407的狀態。二次電池7407是薄型蓄電池。二次電池7407在彎曲狀態下被固定。二次電池7407具有與集電器電連接的導線電極。例如，集電器是銅

箔，使其一部分與鎳合金化，提高與接觸於集電器的活性物質層的密接性，使得二次電池7407在被彎曲的狀態下的可靠性得到提高。

【0332】圖28D示出手鐲型顯示裝置的一個例子。可攜式顯示裝置7100具備外殼7101、顯示部7102、操作按鈕7103及二次電池7104。另外，圖28E示出被彎曲的二次電池7104。當將彎曲的二次電池7104戴上使用者的胳膊時，二次電池7104的外殼變形，使得二次電池7104的一部分或全部的曲率發生變化。以等價圓半徑的值表示曲線的任一點的彎曲程度的值是曲率半徑，並且將曲率半徑的倒數稱為曲率。明確而言，外殼或二次電池7104的主表面的一部分或全部在曲率半徑為40mm以上且150mm以下的範圍變形。只要二次電池7104的主表面中的曲率半徑在40mm以上且150mm以下的範圍內，就可以保持高可靠性。藉由將本發明的一個實施方式的二次電池用作上述二次電池7104，可以提供輕量且使用壽命長的可攜式顯示裝置。

【0333】圖28F是手錶型可攜式資訊終端的一個例子。可攜式資訊終端7200包括外殼7201、顯示部7202、帶子7203、帶扣7204、操作按鈕7205、輸入輸出端子7206等。

【0334】可攜式資訊終端7200可以執行行動電話、電子郵件、文章的閱讀及編寫、音樂播放、網路通訊、電腦遊戲等各種應用程式。

【0335】顯示部7202的顯示面是彎曲的，能夠沿著彎

曲的顯示面進行顯示。另外，顯示部 7202 具備觸控感測器，可以用手指或觸控筆等觸摸螢幕來進行操作。例如，藉由觸摸顯示於顯示部 7202 的圖示 7207，可以啟動應用程式。

【0336】操作按鈕 7205 除了時刻設定之外，還可以具有電源開關、無線通訊的開關、靜音模式的設置及取消、省電模式的設置及取消等各種功能。例如，藉由利用組裝在可攜式資訊終端 7200 中的作業系統，可以自由地設定操作按鈕 7205 的功能。

【0337】可攜式資訊終端 7200 可以執行被通訊標準化的近距離無線通訊。例如，藉由與可無線通訊的耳麥通訊，可以進行免提通話。

【0338】可攜式資訊終端 7200 具備輸入輸出端子 7206，可以藉由連接器直接向其他資訊終端發送資料或從其他資訊終端接收資料。另外，也可以藉由輸入輸出端子 7206 進行充電。另外，充電工作也可以利用無線供電進行，而不利用輸入輸出端子 7206。

【0339】可攜式資訊終端 7200 的顯示部 7202 包括本發明的一個實施方式的二次電池。藉由使用本發明的一個實施方式的二次電池，可以提供輕量且使用壽命長的可攜式資訊終端。例如，可以將彎曲狀態的圖 28E 所示的二次電池 7104 組裝在外殼 7201 的內部，或者，將二次電池 7104 以能夠彎曲的狀態組裝在帶子 7203 的內部。

【0340】可攜式資訊終端 7200 較佳為包括感測器。作

為感測器例如較佳為安裝指紋感測器、脈搏感測器、體溫感測器等人體感測器、觸控感測器、壓力感測器、加速度感測器等。

【0341】圖28G示出袖章型顯示裝置的一個例子。顯示裝置7300具備顯示部7304以及本發明的一個實施方式的二次電池。顯示裝置7300也可以在顯示部7304具備觸控感測器，並被用作可攜式資訊終端。

【0342】顯示部7304的顯示面是彎曲的，能夠沿著彎曲的顯示面進行顯示。另外，顯示裝置7300可以利用被通訊標準化的近距離無線通訊等改變顯示情況。

【0343】顯示裝置7300具備輸入輸出端子，可以藉由連接器直接向其他資訊終端發送資料或從其他資訊終端接收資料。另外，也可以藉由輸入輸出端子進行充電。另外，充電工作也可以利用無線供電進行，而不利用輸入輸出端子。

【0344】藉由將本發明的一個實施方式的二次電池用作顯示裝置7300所包括的二次電池，可以提供輕量且使用壽命長的顯示裝置。

【0345】參照圖28H、圖29及圖30說明將上述實施方式所示的循環特性優異的二次電池安裝在電子裝置的例子。

【0346】藉由將本發明的一個實施方式的二次電池用作日用電子裝置的二次電池，可以提供輕量且使用壽命長的產品。例如，作為日用電子裝置，可以舉出電動牙刷、

電動刮鬍刀、電動美容器等。這些產品中的二次電池被期待為了便於使用者容易握持而具有棒狀形狀且為小型、輕量、大容量。

【0347】圖28H是被稱為煙液容納式吸煙裝置(電子煙)的裝置的立體圖。在圖28H中，電子煙7500包括：包括加熱元件的霧化器(atomizer)7501；對霧化器供電的二次電池7504；包括液體供應容器及感測器等的煙彈(cartridge)7502。為了提高安全性，也可以將防止二次電池7504的過充電及過放電的保護電路電連接到二次電池7504。圖28H所示的二次電池7504包括用來與充電器連接的外部端子。在取拿時，二次電池7504位於頂端部，因此較佳為其總長度較短且重量較輕。由於本發明的一個實施方式的二次電池為高容量且循環特性優異，所以可以提供在長期間能夠長時間使用的小型輕量的電子煙7500。

【0348】接著，圖29A和圖29B示出能夠進行對折的平板終端的一個例子。圖29A和圖29B所示的平板終端9600包括外殼9630a、外殼9630b、連接外殼9630a和外殼9630b的可動部9640、包括顯示部9631a和顯示部9631b的顯示部9631、開關9625至開關9627、扣件9629以及操作開關9628。藉由將具有撓性的面板用於顯示部9631，可以實現顯示部更大的平板終端。圖29A示出打開平板終端9600的狀態，圖29B示出合上平板終端9600的狀態。

【0349】平板終端9600在外殼9630a及外殼9630b的內部具備蓄電體9635。蓄電體9635穿過可動部9640設置在外

殼 9630a 及外殼 9630b。

【0350】在顯示部 9631 中，可以將其整體或一部分用作觸控面板的區域，並且可以藉由接觸包含在上述區域上所顯示的圖示的影像、文字、輸入框等來輸入資料。例如，使外殼 9630a 一側的顯示部 9631a 的整個面顯示鍵盤並使外殼 9630b 一側的顯示部 9631b 顯示文字、影像等的資訊而使用。

【0351】使外殼 9630b 一側的顯示部 9631a 顯示鍵盤並使外殼 9630a 一側的顯示部 9631b 顯示文字、影像等的資訊而使用。此外，也可以藉由使顯示部 9631 顯示觸控面板上的鍵盤顯示切換按鈕而使用手指或觸控筆等接觸，在顯示部 9631 上顯示鍵盤。

【0352】可以同時對外殼 9630a 一側的顯示部 9631a 的觸控面板區域和外殼 9630b 一側的顯示部 9631b 的觸控面板區域進行觸摸輸入。

【0353】開關 9625 至開關 9627 除了被用於操作平板終端 9600 的介面以外，還可以被用作可進行各種功能的切換的介面。例如，開關 9625 至開關 9627 中的至少一個可以被用作切換平板終端 9600 的電源的開啟 / 關閉的開關。另外，例如，開關 9625 至開關 9627 中的至少一個可以具有：切換豎屏顯示和橫屏顯示等顯示的方向的功能；以及切換黑白顯示或彩色顯示等的功能。另外，例如，開關 9625 至開關 9627 中的至少一個可以具有調節顯示部 9631 的亮度的功能。另外，根據藉由平板終端 9600 所內置的光感測器所

檢測的使用時的外光的光量，可以使顯示部 9631 的亮度最佳化。注意，平板終端除了光感測器以外還可以內置陀螺儀和加速度感測器等檢測傾斜度的感測器等的其他檢測裝置。

【0354】另外，圖 29A 示出外殼 9630a 一側的顯示部 9631a 與外殼 9630b 一側的顯示部 9631b 的顯示面積基本相同的例子，但是對顯示部 9631a 及顯示部 9631b 的顯示面積沒有特別的限定，其中一方的大小可以與另一方的大小不同，顯示品質也可以不同。例如，顯示部 9631a 和 9631b 中的一個可以顯示比另一個更高清晰的影像。

【0355】圖 29B 是平板終端 9600 被對折的狀態，並且平板終端 9600 包括外殼 9630、太陽能電池 9633、具備 DCDC 轉換器 9636 的充放電控制電路 9634。作為蓄電體 9635 使用本發明的一個實施方式的二次電池。

【0356】此外，如上所述，平板終端 9600 能夠對折，因此不使用時可以以彼此重疊的方式折疊外殼 9630a 及外殼 9630b。藉由折疊外殼 9630a 及外殼 9630b，可以保護顯示部 9631，而可以提高平板終端 9600 的耐久性。此外，由於使用本發明的一個實施方式的二次電池的蓄電體 9635 為高容量且循環特性優異，所以可以提供在長期間能夠長時間使用的平板終端 9600。

【0357】圖 29A 和圖 29B 所示的平板終端 9600 還可以具有如下功能：顯示各種各樣的資訊(靜態影像、動態影像、文字影像等)；將日曆、日期或時刻等顯示在顯示部

上；對顯示在顯示部上的資訊進行觸摸輸入操作或編輯的觸摸輸入；藉由各種各樣的軟體(程式)控制處理等。

【0358】藉由利用安裝在平板終端9600的表面上上的太陽能電池9633，可以將電力供應到觸控面板、顯示部或影像信號處理部等。注意，太陽能電池9633可以設置在外殼9630的一個表面或兩個表面，可以高效地對蓄電體9635進行充電。藉由作為蓄電體9635使用鋰離子電池，有可以實現小型化等的優點。

【0359】另外，參照圖29C所示的方塊圖而對圖29B所示的充放電控制電路9634的結構和工作進行說明。圖29C示出太陽能電池9633、蓄電體9635、DCDC轉換器9636、轉換器9637、開關SW1至開關SW3以及顯示部9631，蓄電體9635、DCDC轉換器9636、轉換器9637、開關SW1至開關SW3對應圖29B所示的充放電控制電路9634。

【0360】首先，說明在利用外光使太陽能電池9633發電時的工作的例子。使用DCDC轉換器9636對太陽能電池所產生的電力進行升壓或降壓以使它成為用來對蓄電體9635進行充電的電壓。並且，當利用來自太陽能電池9633的電力使顯示部9631工作時使開關SW1導通，並且，利用轉換器9637將其升壓或降壓到顯示部9631所需要的電壓。另外，可以採用在不進行顯示部9631中的顯示時使開關SW1斷開且使開關SW2導通來對蓄電體9635進行充電的結構。

【0361】注意，作為發電單元的一個例子示出太陽能電池 9633，但是不侷限於此，也可以使用壓電元件 (piezoelectric element) 或熱電轉換元件 (珀耳帖元件 (Peltier element)) 等其他發電單元進行蓄電體 9635 的充電。例如，也可以使用以無線 (非接觸) 的方式能夠收發電力來進行充電的非接觸電力傳輸模組或組合其他充電方法進行充電。

【0362】圖 30 示出其他電子裝置的例子。在圖 30 中，顯示裝置 8000 是使用根據本發明的一個實施方式的二次電池 8004 的電子裝置的一個例子。明確地說，顯示裝置 8000 相當於電視廣播接收用顯示裝置，包括外殼 8001、顯示部 8002、揚聲器部 8003 及二次電池 8004 等。根據本發明的一個實施方式的二次電池 8004 設置在外殼 8001 的內部。顯示裝置 8000 既可以接收來自商業電源的電力供應，又可以使用蓄積在二次電池 8004 中的電力。因此，即使當由於停電等不能接收來自商業電源的電力供應時，藉由將根據本發明的一個實施方式的二次電池 8004 用作不斷電供應系統，也可以利用顯示裝置 8000。

【0363】作為顯示部 8002，可以使用半導體顯示裝置諸如液晶顯示裝置、在每個像素中具備有機 EL 元件等發光元件的發光裝置、電泳顯示裝置、DMD (數位微鏡裝置：Digital Micromirror Device)、PDP (電漿顯示面板：Plasma Display Panel) 及 FED (場致發射顯示器：Field Emission Display) 等。

【0364】另外，除了電視廣播接收用的顯示裝置之

外，顯示裝置還包括所有顯示資訊用顯示裝置，例如個人電腦用顯示裝置或廣告顯示用顯示裝置等。

【0365】在圖30中，安鑲型照明設備8100是使用根據本發明的一個實施方式的二次電池8103的電子裝置的一個例子。明確地說，照明設備8100包括外殼8101、光源8102及二次電池8103等。雖然在圖30中例示出二次電池8103設置在安鑲有外殼8101及光源8102的天花板8104的內部的情況，但是二次電池8103也可以設置在外殼8101的內部。照明設備8100既可以接收來自商業電源的電力供應，又可以使用蓄積在二次電池8103中的電力。因此，即使當由於停電等不能接收來自商業電源的電力供應時，藉由將根據本發明的一個實施方式的二次電池8103用作不斷電供應系統，也可以利用照明設備8100。

【0366】另外，雖然在圖30中例示出設置在天花板8104的安鑲型照明設備8100，但是根據本發明的一個實施方式的二次電池可以用於設置在天花板8104以外的例如側壁8105、地板8106或窗戶8107等的安鑲型照明設備，也可以用於臺式照明設備等。

【0367】作為光源8102，可以使用利用電力人工性地得到光的人工光源。明確地說，作為上述人工光源的例子，可以舉出白熾燈泡、螢光燈等放電燈以及LED或有機EL元件等發光元件。

【0368】在圖30中，具有室內機8200及室外機8204的空調器是使用根據本發明的一個實施方式的二次電池8203

的電子裝置的一個例子。明確地說，室內機8200包括外殼8201、出風口8202及二次電池8203等。雖然在圖30中例示出二次電池8203設置在室內機8200中的情況，但是二次電池8203也可以設置在室外機8204中。或者，也可以在室內機8200和室外機8204的兩者中設置有二次電池8203。空調器可以接收來自商業電源的電力供應，也可以使用蓄積在二次電池8203中的電力。尤其是，當在室內機8200和室外機8204的兩者中設置有二次電池8203時，即使當由於停電等不能接收來自商業電源的電力供應時，藉由將根據本發明的一個實施方式的二次電池8203用作不斷電供應系統，也可以利用空調器。

【0369】另外，雖然在圖30中例示由室內機和室外機構成的分體式空調器，但是也可以將根據本發明的一個實施方式的二次電池用於在一個外殼中具有室內機的功能和室外機的功能的一體式空調器。

【0370】在圖30中，電冷藏冷凍箱8300是使用根據本發明的一個實施方式的二次電池8304的電子裝置的一個例子。明確地說，電冷藏冷凍箱8300包括外殼8301、冷藏室門8302、冷凍室門8303及二次電池8304等。在圖30中，二次電池8304設置在外殼8301的內部。電冷藏冷凍箱8300可以接收來自商業電源的電力供應，也可以使用蓄積在二次電池8304中的電力。因此，即使當由於停電等不能接收來自商業電源的電力供應時，藉由將根據本發明的一個實施方式的二次電池8304用作不斷電供應系統，也可以利用電

冷藏冷凍箱8300。

【0371】上述電子裝置中，微波爐等高頻加熱裝置、電鍋等的電子裝置在短時間內需要高電力。因此，藉由將根據本發明的一個實施方式的蓄電裝置用作用來輔助商業電源不能充分供應的電力的輔助電源，在使用電子裝置時可以防止商業電源的總開關跳電。

【0372】在不使用電子裝置的時間段，尤其是在商業電源的供應源能夠供應的電力總量中的實際使用的電力量的比率(稱為電力使用率)低的時間段中，將電力蓄積在二次電池中，由此可以抑制在上述時間段以外的時間段中電力使用率增高。例如，在為電冷藏冷凍箱8300時，在氣溫低且不進行冷藏室門8302或冷凍室門8303的開關的夜間，將電力蓄積在二次電池8304中。並且，在氣溫高且進行冷藏室門8302或冷凍室門8303的開關的白天，將二次電池8304用作輔助電源，由此可以抑制白天的電力使用率。

【0373】藉由採用本發明的一個實施方式，可以提高二次電池的循環特性並提高可靠性。此外，藉由採用本發明的一個實施方式，可以實現高容量的二次電池而可以提高二次電池的特性，而可以使二次電池本身小型化及輕量化。因此，藉由將本發明的一個實施方式的二次電池安裝在本實施方式所說明的電子裝置，可以提供使用壽命更長且更輕量的電子裝置。本實施方式可以與其他實施方式適當地組合而實施。

【0374】

實施方式6

在本實施方式中，示出將本發明的一個實施方式的二次電池安裝在車輛的例子。

【0375】當將二次電池安裝在車輛時，可以實現混合動力汽車(HEV)、電動汽車(EV)或插電式混合動力汽車(PHEV)等新一代清潔能源汽車。

【0376】在圖31中，例示出使用本發明的一個實施方式的二次電池的車輛。圖31A所示的汽車8400是作為用來行駛的動力源使用電發動機的電動汽車。或者，汽車8400是作為用來行駛的動力源能夠適當地使用電發動機或引擎的混合動力汽車。藉由使用本發明的一個實施方式的二次電池，可以實現行駛距離長的車輛。另外，汽車8400具備二次電池。作為二次電池，可以將圖16C及圖16D所示的小型二次電池模組排列在車內的地板部分而使用。另外，可以將組合多個圖19所示的二次電池而成的電池組設置在車內的地板部分。二次電池不但驅動電發動機8406，而且還可以將電力供應到車頭燈8401或室內燈(未圖示)等發光裝置。

【0377】二次電池可以將電力供應到汽車8400所具有的速度表、轉速計等顯示裝置。此外，二次電池可以將電力供應到汽車8400所具有的導航系統等半導體裝置。

【0378】在圖31B所示的汽車8500中，可以藉由利用插電方式或非接觸供電方式等從外部的充電設備接收電力，來對汽車8500所具有的二次電池進行充電。圖31B示

出從地上設置型的充電裝置8021藉由電纜8022對安裝在汽車8500中的二次電池8024進行充電的情況。當進行充電時，作為充電方法或連接器的規格等，可以根據CHAdemo(註冊商標)或聯合充電系統“Combined Charging System”等的規定的方式而適當地進行。作為充電裝置8021，也可以使用設置在商業設施的充電站或家庭的電源。例如，藉由利用插電技術從外部供應電力，可以對安裝在汽車8500中的二次電池8024進行充電。可以藉由AC/DC轉換器等轉換裝置將交流電力轉換成直流電力來進行充電。

【0379】雖然未圖示，但是也可以將受電裝置安裝在車輛中並從地上的送電裝置非接觸地供應電力來進行充電。當利用非接觸供電方式時，藉由在公路或外壁中組裝送電裝置，不但停車中而且行駛中也可以進行充電。此外，也可以利用該非接觸供電方式，在車輛之間進行電力的發送及接收。再者，還可以在車輛的外部設置太陽能電池，在停車時或行駛時進行二次電池的充電。可以利用電磁感應方式或磁場共振方式實現這樣的非接觸供電。

【0380】圖31C是使用本發明的一個實施方式的二次電池的兩輪車的例子。圖31C所示的小型摩托車8600包括二次電池8602、後視鏡8601及方向燈8603。二次電池8602可以對方向燈8603供電。

【0381】在圖31C所示的小型摩托車8600中，可以將二次電池8602收納在座位下收納箱8604中。即使座位下收

納箱 8604 為小型，也可以將二次電池 8602 收納在座位下收納箱 8604 中。二次電池 8602 是可拆卸的，因此在充電時將二次電池 8602 搬到室內，對其進行充電，行駛之前將二次電池 8602 收納即可。

【0382】藉由採用本發明的一個實施方式，可以提高二次電池的循環特性及容量。由此，可以使二次電池本身小型輕量化。另外，如果可以使二次電池本身小型輕量化，就有助於實現車輛的輕量化，從而可以延長行駛距離。另外，可以將安裝在車輛中的二次電池用作車輛之外的電力供應源。此時，例如可以避免在電力需求高峰時使用商業電源。如果可以避免在電力需求高峰時使用商業電源，就有助於節省能量以及二氧化碳排放量的減少。此外，如果循環特性優異，就可以長期間使用二次電池，從而可以降低鈷等稀有金屬的使用量。

【0383】本實施方式可以與其他實施方式適當地組合而實施。

實施例 1

【0384】在本實施例中，作為本發明的一個實施方式的正極活性物質製造鈷酸鋰 (sample A1 至 sample A3)，進行 XRD 分析及 ESR 分析。作為比較例使用市售的鈷酸鋰 (sample A4)。另外，藉由使用這些鈷酸鋰製造二次電池，對高電壓充電時的循環特性及連續充電耐性進行評價。在此，使 sample A1 至 sample A3 所包含的鎂及鹵素的添加量

彼此不同。

【0385】

[正極活性物質的製造方法]

<sample A1>

作為起始材料使用包含鹵素源、鋰源、鎂源、以及含有鋰及過渡金屬的複合氧化物，製造 sample A1(參照圖9)。

【0386】 首先，稱量起始材料。作為鹵素源及鎂源使用氟化鎂(MgF_2)。作為鹵素源及鋰源使用氟化鋰(LiF)。

【0387】 接著，對含有鋰及過渡金屬的複合氧化物進行稱量。作為含有鋰及過渡金屬的複合氧化物使用鋰鈷酸(LiCoO_2)的日本化學工業公司製造的 CELLSEED C-10N。CELLSEED C-10N是D50為 $12\mu\text{m}$ 左右的雜質少的鈷酸鋰。

【0388】 明確而言，以 MgF_2 為 $0.47585\text{g}(7.6378\text{mmol})$ ， LiF 為 $0.06602\text{g}(2.54526\text{mmol})$ ，CELLSEED C-10N 為 $149.45813\text{g}(1527.109\text{mmol})$ 的方式進行稱量。這是相對於鈷原子數的鎂原子數為 $0.5\text{atomic\%}$ 的量。另外，這是相對於 MgF_2 的 LiF 的莫耳比為 0.33 的量。

【0389】 注意，在本說明書等中，鎂添加量是指起始材料中的相對於鈷原子數的鎂原子數的比率。

【0390】 接著，混合起始材料。在混合時使用濕式球磨機。明確而言，利用乾處理進行混合。利用使用氧化鋯球的球磨機以 150rpm 進行混合1小時。

【0391】 接著，對混合物進行加熱處理。將混合物放

入氧化鋁熔爐，在氧氛圍的馬弗爐中以 850℃ 進行處理 60 小時。加熱處理時對氧化鋁熔爐蓋上蓋。氧的流量設定為 10L/min。升溫以 200℃ /hr 進行，降溫進行了 10 小時以上。

【0392】接著，將被加熱的材料冷卻至室溫並回收而得到 sample A1。

【0393】

<sample A2>

在 sample A2 中，以 MgF_2 為 0.12553g(2.0149mmol)，LiF 為 0.01742g(0.67146mmol)，CELLSEED C-10N 為 9.85705g(100.716mmol) 的方式進行稱量。這是相對於鈷原子數的鎂原子數為 2.0atomic% 的量。另外，這是相對於 MgF_2 的 LiF 的莫耳比為 0.33 的量。關於其他製程可以參照 sample A1 的記載，省略詳細說明。

【0394】

<sample A3>

在 sample A3 中，以 MgF_2 為 0.36613g(5.8767mmol)、LiF 為 0.05080g(1.9583mmol)、CELLSEED C-10N 為 9.58307g(97.9163mmol) 的方式進行稱量。這是相對於鈷原子數的鎂原子數為 6.0atomic% 的量。另外，這是相對於 MgF_2 的 LiF 的莫耳比為 0.33 的量。關於其他製程可以參照 sample A1 的記載，省略詳細說明。

【0395】

<sample A4>

將不進行處理的市售的鈷酸鋰(CELLSEED C-10N)用

作 sample A4(比較例)。

【 0396】

[ESR分析]

接下來，對 sample A1至 sample A4進行 ESR分析。在 ESR分析中，9.15GHz的高頻電力(微波的功率)為 1mW，將磁場從 0mT掃描到 800mT，測定溫度為 300K(27℃ 左右)、200K(-73℃ 左右)、113K(-160℃ 左右)。關於在 ESR分析時使用的各樣本的重量，sample A1至 sample A4都為 0.005g。另外，藉由使用 Mn^{2+} 標記，進行磁場的校正及檢測靈敏度。在算出自旋次數時，作為標準樣本使用 TEMPOL(4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxy1)。

【 0397】圖 32示出 sample A1至 sample A4的 ESR測定結果。在圖 32中，橫軸表示磁場(Magnetic Field)，縱軸表示 ESR信號的強度(Intensity)。另外，信號強度表示微波的吸收量的一次微分的值。

【 0398】如圖 32所示，在每個樣本中，在 305mT ($g=2.15$)附近都觀察到尖銳的信號。305mT($g=2.15$)附近的信號起因於 Co^{2+} 及 Co^{4+} 。305mT($g=2.15$)附近的信號的線寬度 ΔH_{pp} 約為 4mT。在此，線寬度 ΔH_{pp} 是指信號的最大值和最小值的磁場之差。另外，在起因於 Co_3O_4 的 130mT ($g=5.1$)附近觀察不到信號。在 sample A1至 sample A4中，確認到不存在 Co_3O_4 或 Co_3O_4 極少。

【 0399】接著，將磁場從 200mT掃描到 400mT來進行 ESR分析。在 ESR分析中，測定溫度為 300K(27℃ 左右)、

200K(-73℃ 左右)、113K(-160℃ 左右)。

【 0400 】 圖 33 示出 sample A1 至 sample A4 的 ESR 測定結果。在圖 33 中，橫軸表示磁場 (Magnetic Field)，縱軸表示 ESR 信號的強度 (Intensity)。另外，信號強度表示微波的吸收量的一次微分的值。

【 0401 】 如圖 33 所示，在每個樣本中，在 305mT ($g=2.15$) 附近都觀察到尖銳的信號。表 1 示出根據 305mT ($g=2.15$) 附近的信號強度算出的自旋次數。表 1 還示出根據自旋次數算出的自旋密度 1 及自旋密度 2。表 1 所示的自旋密度 1 是自旋次數除以 ESR 分析中使用的樣本的重量 (0.005g) 的值。另外，表 1 所示的自旋密度 2 是以各樣本的組成為 LiCoO_2 且根據其分子量 97.87 算出各樣本中的鈷原子數，自旋次數除以該鈷原子數的值。圖 34A 示出 sample A1 至 sample A4 的自旋密度 1，圖 34B 示出自旋密度 2。在圖 34A 及圖 34B 中，橫軸表示樣本名稱，縱軸分別表示自旋密度 1 (Spin Density1) 及自旋密度 2 (Spin Density2)。

【 0402 】

[表 1]

	ESR 測定 溫度 [K]	自旋次數 [spins]	自旋密度 1 [spins/g]	自旋密度 2 [spins/Co 原子]
sample A4 (Mg : 0.0 atomic%)	300	7.1E+14	1.4E+17	2.3E-05
	200	8.1E+14	1.6E+17	2.6E-05
	113	8.2E+14	1.6E+17	2.7E-05
sample A1 (Mg : 0.5 atomic%)	300	1.4E+15	2.8E+17	4.6E-05
	200	2.3E+15	4.5E+17	7.3E-05
	113	3.3E+15	6.6E+17	1.1E-04
sample A2 (Mg : 2.0 atomic%)	300	2.4E+15	4.8E+17	7.8E-05
	200	3.8E+15	7.7E+17	1.2E-04
	113	6.5E+15	1.3E+18	2.1E-04
sample A3 (Mg : 6.0 atomic%)	300	1.1E+15	2.1E+17	3.5E-05
	200	1.5E+15	3.0E+17	4.9E-05
	113	2.3E+15	4.7E+17	7.6E-05

【 0403 】 如表 1 、 圖 34A 及 圖 34B 所示那樣，可以確認到根據居裡 - 外斯定律，本發明的一個實施方式的 sample A1 至 sample A3 的 ESR 分析的測定溫度越低自旋密度越高，並具有順磁性。另一方面，可以確認到被用作比較樣本的 sample A4 的自旋密度的測定溫度依賴性小，並示出與順磁性不同的舉動。

【 0404 】 圖 35A 示出以 300K(27℃ 左右)進行 ESR 分析的自旋密度 1 和相對於鈷的鎂添加量的相關。圖 35B 示出自旋密度 2 和相對於鈷的鎂添加量的相關。在圖 35A 及圖 35B 中，橫軸表示鎂添加量，縱軸分別表示自旋密度 1 及自旋

密度 2。

【0405】如圖 35A 及圖 35B 所示，確認到隨著鎂添加量的增加，起因於 Co^{2+} 及 Co^{4+} 的自旋密度增高。另外，在鎂添加量過多的情況下，有時起因於 Co^{2+} 及 Co^{4+} 的自旋密度降低。另外，在進行了鎂添加的 sample A1、A2、A3 中，比 $g=2.1$ 更低的磁場一側觀察到小信號，這表示存在有由於鎂的置換而發生的晶體場的各向異性。

【0406】如圖 35A 所示那樣，在沒有添加鎂的 sample A4 中，起因於正極活性物質的單位重量的 Co^{2+} 及 Co^{4+} 的自旋密度為 $1.4 \times 10^{17} \text{spins/g}$ 。相比之下，鎂添加量為 0.5 atomic% 的 sample A1 的自旋密度為 $2.8 \times 10^{17} \text{spins/g}$ ，鎂添加量為 2.0 atomic% 的 sample A2 的自旋密度為 $4.8 \times 10^{17} \text{spins/g}$ ，鎂添加量為 6.0 atomic% 的 sample A3 的自旋密度為 $2.1 \times 10^{17} \text{spins/g}$ ，並為 $2.0 \times 10^{17} \text{spins/g}$ 以上且 $1.0 \times 10^{18} \text{spins/g}$ 以下。

【0407】如圖 35B 所示那樣，在沒有添加鎂的 sample A4 中，起因於 Co 原子個數的 Co^{2+} 及 Co^{4+} 的自旋密度為 $2.3 \times 10^{-5} \text{spins/Co 原子}$ 。相比之下，鎂添加量為 0.5 atomic% 的 sample A1 的自旋密度為 $4.6 \times 10^{-5} \text{spins/Co 原子}$ ，鎂添加量為 2.0 atomic% 的 sample A2 的自旋密度為 $7.8 \times 10^{-5} \text{spins/Co 原子}$ ，鎂添加量為 6.0 atomic% 的 sample A3 的自旋密度為 $3.5 \times 10^{-5} \text{spins/Co 原子}$ ，並為 $3.3 \times 10^{-5} \text{spins/Co 原子}$ 以上且 $1.6 \times 10^{-4} \text{spins/Co 原子}$ 以下。

【0408】

[XRD分析]

接下來，對sample A1至sample A4進行XRD分析。在XRD分析中，作為X射線源使用波長為0.15418nm的CuK α 線。

【0409】圖36示出sample A1至sample A4的XRD測定結果。在此確認到sample A1至sample A4中觀察的XRD峰大致來源於LiCoO₂。

【0410】圖37A、圖37B及圖38示出放大圖36的圖表。在圖36、圖37A、圖37B及圖38中，橫軸表示回折角度 2θ ，縱軸表示繞射了的X射線的強度(Intensity)。

【0411】如圖37A、圖37B及圖38所示，確認到根據鎂添加量，XRD峰的位置不同。注意，在sample A3中，確認到在 $2\theta=37\text{deg}$ 附近有不來源於LiCoO₂的峰(參照圖38)。可以估計到如下可能性，當鎂添加量增多時，例如在兩個Mg²⁺分別置換為Li⁺及Co³⁺的情況下，LiCoO₂整體的化合價不變化，因此不引起磁性自旋。由此，當Mg濃度過高時，有可能不容易引起磁性自旋。

【0412】對圖36所示的XRD測定結果進行裏特沃爾德(Rietveld)分析，求得晶粒尺寸及晶格。在進行裏特沃爾德分析時使用Bruker公司的軟體(TOPAS)，作為空間群使用R-3m的結構。

【0413】表2示出利用裏特沃爾德分析而得到的sample A1至sample A4的各晶粒尺寸及晶格。另外，圖39A及圖39B示出晶格常數。在圖39A及圖39B中，橫軸表

示鎂添加量，縱軸分別表示晶格常數a及晶格常數c。

【 0414】

[表 2]

	GOF	晶粒尺寸 [nm]	晶格常數	
			a [$\times 10^{-10}$ m]	c [$\times 10^{-10}$ m]
sample A4 (Mg : 0.0 atomic%)	1.14	540	2.816465	14.04975
sample A1 (Mg : 0.5 atomic%)	1.10	869	2.816743	14.05464
sample A2 (Mg : 2.0 atomic%)	1.05	445	2.816717	14.05897
sample A3 (Mg : 6.0 atomic%)	1.18	591	2.817040	14.05754

【 0415】如表 2 所示，在 sample A1 至 sample A4 中，a 軸的晶格常數為 2.8155×10^{-10} m 以上且 2.8175×10^{-10} m，c 軸的晶格常數為 14.045×10^{-10} m 以上且 14.065×10^{-10} m 以下。此外，具有隨著鎂添加量的增加而晶格常數增大的趨向，然而樣本之間的晶格常數的差異小。

【 0416】接下來，使用 sample A1 至 sample A4 製造二次電池，然後對循環特性進行評價。

【 0417】

[二次電池的製造方法]

藉由將 sample A1 至 sample A4 用作正極材料來製造正極。

【 0418 】**[循環特性 1]**

接下來，對 sample A1至 sample A4的循環特性進行評價。正極的擔持量設定為 $20\text{mg}/\text{cm}^2$ ，充電的上限電壓設定為 4.5V 。

【 0419 】 首先，在 25°C 下進行 2 次 CCCV 充電 (速率 0.05C ， 4.5V ，終止電流 0.005C) 及 CC 放電 (0.05C ， 2.5V) 的循環測試。然後，在 25°C 反復進行 CCCV 充電 (速率 0.2C ， 4.5V ，終止電流 0.02C) 及 CC 放電 (0.2C ， 2.5V) 的充放電，對循環特性進行評價。

【 0420 】 圖 40A 及圖 40B 示出 sample A1 至 sample A4 的循環特性。在圖 40A 中，橫軸表示循環次數 (Cycle Number)，縱軸表示放電時的容量 (Capacity)。在圖 40B 中，橫軸表示循環次數 (Cycle Number)，縱軸表示放電時的容量保持率 (Capacity Retention Rate)。放電時的容量保持率是相對於放電時的容量的最大值的各循環中的容量的比率。

【 0421 】 如圖 40A 及圖 40B 所示那樣，可以確認到與沒有添加鎂的 sample A4 相比，添加鎂的 sample A1 至 sample A3 的循環特性良好。尤其是，可以確認到 sample A1 及 sample A2 的容量大且具有優異的循環特性。

【 0422 】**[循環特性 2]**

接下來，正極的擔持量設定為 $20\text{mg}/\text{cm}^2$ ，充電的上限

電壓設定為4.6V，對循環特性進行評價。

【0423】首先，在25℃下進行2次CCCV充電(速率0.05C，4.6V，終止電流0.005C)及CC放電(速率0.05C，2.5V)的循環測試。然後，在25℃反復進行CCCV充電(速率0.2C，4.6V，終止電流0.02C)及CC放電(速率0.2C，2.5V)的充放電，對循環特性進行評價。

【0424】圖41A及圖41B示出sample A1至sample A4的循環特性。

【0425】如圖41A及圖41B所示那樣，可以確認到與沒有添加鎂的sample A4相比，添加鎂的sample A1至sample A3的循環特性良好。尤其是，可以確認到sample A1及sample A2的容量大且具有優異的循環特性。

【0426】

[連續充電耐性]

接著，對使用所製造的各正極活性物質的每個二次電池進行連續充電耐性的評價。首先，在25℃下進行2次CCCV充電(速率0.05C，4.5V或4.6V，終止電流0.005C)及CC放電(速率0.05C，2.5V)的循環測試。

【0427】然後，在60℃進行CCCV充電(速率0.05C)。上限電壓設定為4.55V或4.65V，進行測定直到二次電池的電壓降低到低於藉由從上限電壓減去0.01V所得的值(當上限電壓為4.55V時則為4.54V)為止。當二次電池的電壓低於上限電壓時，例如有可能發生短路等現象。1C設定為200mA/g。

【0428】圖42A及圖42B示出連續充電耐性的評價結果。圖42A示出充電電壓設定為4.55V時的連續充電耐性的評價結果。圖42B示出充電電壓設定為4.65V時的連續充電耐性的評價結果。在圖42A及圖42B中，橫軸表示時間(Time)，縱軸表示電流值(Current)。

【0429】如圖42A及圖42B所示那樣，根據鎂添加量的增加，連續充電耐性增高。另外，可以確認到鎂添加量為6.0atomic%的sample A3的連續充電耐性低的趨向。

實施例2

【0430】在本實施例中，藉由與上述實施例1不同的製造方法製造本發明的一個實施方式的鈷酸鋰(sample B1)，並且進行ESR分析。作為比較例，製造不添加鎂的鈷酸鋰(sample B2)。此外，藉由使用這些鈷酸鋰製造二次電池，對高電壓充電時的循環特性進行評價。

【0431】

[正極活性物質的製造方法]

<sample B1>

藉由將鹵素源、鋰源、鎂源及鈷源用作起始材料製造sample B1(參照圖10)。

【0432】首先稱量起始材料。作為鋰源使用碳酸鋰(Li_2CO_3)，作為鈷源使用四氧化三鈷(Co_3O_4)，作為鎂源使用氧化鎂(MgO)，作為氟源使用氟化鋰(LiF)。

【0433】明確而言，以 Li_2CO_3 為3.1489g(42.62 mmol)，

Co_3O_4 為 6.7726g(28.13mmol)， MgO 為 0.0344g (0.85mmol)， LiF 為 0.0442g(1.70mmol)的方式進行稱量。這是相對於鈷原子數的鎂原子數為 1.0atomic%的量。注意，作為 Li_2CO_3 使用高度純化學研究所製造(目錄號碼：LIH06XB)。作為 MgO 使用高度純化學研究所製造(目錄號碼：MGO12PB)。作為 LiF 使用高度純化學研究所製造(LIH10XB)。

【0434】接著，混合各起始材料。在混合時使用濕式球磨機。明確而言，使用 3mm ϕ 的球及被用作溶劑的丙酮，以 300rpm 的旋轉數進行粉碎及混合 2 小時。

【0435】接著，對混合了的材料進行第一加熱處理。第一加熱處理在馬弗爐中以 200℃ /hr 的升溫速率從室溫升溫至 1000℃，以 1000℃ 加熱 10 小時。第一加熱處理的氛圍設定為乾燥空氣，其流量設定為 10L/min。

【0436】接著，將受到第一加熱處理的材料冷卻至室溫。在冷卻後，對材料進行研碎處理來減小材料的粒徑。在研碎處理時使用 53 μm 的絲網。

【0437】接著，對材料進行第二加熱處理。第二加熱處理在馬弗爐中以 200℃ /hr 的升溫速率從室溫升溫至 800℃，以 800℃ 加熱 2 小時。第二加熱處理的氛圍設定為乾燥空氣，其流量設定為 10L/min。

【0438】接著，將受到加熱處理的材料冷卻至室溫，然後回收而得到 sample B1。

【0439】

<sample B2>

藉由將鋰源及鈷源用作起始材料製造 sample B2。作為比較例的 sample B2 不使用鎂源及鹵素源。

【0440】首先稱量起始材料。作為鋰源使用碳酸鋰 (Li_2CO_3)，作為鈷源使用四氧化三鈷 (Co_3O_4)，作為鎂源使用氧化鎂 (MgO)，作為氟源使用氟化鋰 (LiF)。

【0441】明確而言，以 Li_2CO_3 為 3.1521g (42.66mmol)， Co_3O_4 為 6.8479g (28.44mmol) 的方式進行稱量。關於其他製程可以參照 sample B1 的記載，省略詳細說明。

【0442】

[ESR 分析]

接下來，對 sample B1 及 sample B2 進行 ESR 分析。在 ESR 分析中，9.15GHz 的高頻電力 (微波的功率) 為 1mW，將磁場從 0mT 掃描到 500mT，測定溫度為 300K (27℃ 左右)、200K (-73℃ 左右)、113K (-160℃ 左右)。在 ESR 分析時使用的樣本的 sample B1 的重量為 0.0044g，sample B2 的重量為 0.0045g。

【0443】圖 43A 示出 sample B1 及 sample B2 的 ESR 測定結果。另外，圖 43B 示出放大圖 43A 的圖。在圖 43A 及圖 43B 中，橫軸表示磁場 (Magnetic Field)，縱軸表示 ESR 信號的強度 (Intensity)。另外，信號強度表示微波的吸收量的一次微分的值。

【0444】如圖 43A 所示那樣，在沒有添加鎂的比較例的 sample B2 中，在 130mT ($g=5.1$) 附近觀察到較寬的峰。sample B2 示出被估計存在有氣四配位的 Co 的結果。

【 0445 】 如圖 43A 及圖 43B 所示，在每個樣本中，在 305mT(g=2.15)附近都觀察到尖銳的信號。305mT(g=2.15)附近的信號起因於 Co^{2+} 及 Co^{4+} 。表 3 示出根據 305mT(g=2.15)附近的信號強度算出的自旋次數。表 3 示出根據自旋次數算出的自旋密度 1 及自旋密度 2。表 1 所示的自旋密度 1 是自旋次數除以 ESR 分析中使用的樣本的重量(0.005g)的值。另外，表 3 所示的自旋密度 2 是以各樣本的組成爲 LiCoO_2 且根據其分子量 97.87 算出各樣本中的鈷原子數，自旋次數除以該鈷原子數的值。圖 44A 示出 sample B1 及 sample B2 的自旋密度 1，圖 44B 示出自旋密度 2。在圖 44A 及圖 44B 中，橫軸表示樣本名稱，縱軸分別表示自旋密度 1(Spin Density1) 及自旋密度 2(Spin Density2)。

【 0446 】

[表 3]

	ESR 測定 溫度 [K]	自旋次數 [spins]	自旋密度 1 [spins/g]	自旋密度 2 [spins/Co 原子]
sample B2 (Mg : 0.0 atomic%)	300	4.8E+14	1.1E+17	1.7E-05
	200	9.2E+14	2.0E+17	3.3E-05
	113	1.4E+15	3.1E+17	5.1E-05
sample B1 (Mg : 1.0 atomic%)	300	9.2E+14	2.1E+17	3.4E-05
	200	1.6E+15	3.6E+17	5.9E-05
	113	2.8E+15	6.3E+17	1.0E-04

【 0447 】 如表 3、圖 44A 及圖 44B 所示那樣，可以確認到根據居裡-外斯定律，本發明的一個實施方式的 sample

B1的ESR分析的測定溫度越低自旋密度越高，並具有順磁性。另一方面，被用作比較樣本的sample B2雖然具有順磁性，然而其自旋密度低。

【0448】圖45A示出以300K(27℃左右)進行ESR分析的自旋密度1和相對於鈷的鎂添加量的相關。圖45B示出自旋密度2和相對於鈷的鎂添加量的相關。在圖45A及圖45B中，橫軸表示鎂添加量，縱軸分別表示自旋密度1及自旋密度2。

【0449】如圖45A所示那樣，在沒有添加鎂的sample B2中，起因於正極活性物質的單位重量的 Co^{2+} 及 Co^{4+} 的自旋密度為 $1.1 \times 10^{17} \text{spins/g}$ 。相比之下，鎂添加量為1.0 atomic%的sample B1的自旋密度為 $2.1 \times 10^{17} \text{spins/g}$ ，並為 $2.0 \times 10^{17} \text{spins/g}$ 以上且 $1.0 \times 10^{18} \text{spins/g}$ 以下。

【0450】如圖45B所示那樣，在沒有添加鎂的sample B2中，起因於Co原子個數的 Co^{2+} 及 Co^{4+} 的自旋密度為 $1.7 \times 10^{-5} \text{spins/Co原子}$ 。相比之下，鎂添加量為1.0 atomic%的sample B1的自旋密度為 $3.4 \times 10^{-5} \text{spins/Co原子}$ ，並為 $3.3 \times 10^{-5} \text{spins/Co原子}$ 以上且 $1.6 \times 10^{-4} \text{spins/Co原子}$ 以下。

【0451】

[二次電池的製造方法]

藉由將sample B1及sample B2用作正極材料來製造正極。

【0452】

[循環特性]

接下來，對 sample B1及 sample B2的循環特性進行評價。將正極的擔持量設定為 $7\text{mg}/\text{cm}^2$ 左右，將充電的上限電壓設定為 4.6V 。

【0453】首先，在 25°C 下進行2次 CCCV 充電 (0.05C ， 4.6V ，終止電流 0.005C) 及 CC 放電 (0.05C ， 2.5V) 的循環測試。然後，在 25°C 反復進行 CCCV 充電 (0.2C ， 4.6V ，終止電流 0.02C) 及 CC 放電 (0.2C ， 2.5V) 的充放電，對循環特性進行評價。

【0454】圖 46A 及圖 46B 示出 sample A1 至 sample A4 的循環特性。在圖 46A 中，橫軸表示循環次數 (Cycle Number)，縱軸表示放電時的容量 (Capacity)。在圖 46B 中，橫軸表示循環次數 (Cycle Number)，縱軸表示放電時的容量保持率 (Capacity Retention Rate)。放電時的容量保持率是相對於放電時的容量的最大值的各循環中的容量的比率。

【0455】如圖 46A 及圖 46B 所示那樣，可以確認到與沒有添加鎂的 sample B2 相比，添加鎂的 sample B1 循環特性良好。

【符號說明】

【0456】

100:正極活性物質

200:活性物質層

201:石墨烯化合物

210:電極疊層體

211a:正極
 211b:負極
 212a:導線
 212b:導線
 214:隔離體
 215a:接合部
 215b:接合部
 217:固定構件
 250:二次電池
 251:外包裝體
 261:折疊部分
 262:密封部
 263:密封部
 271:稜線
 272:谷底線
 273:空間
 300:二次電池
 301:正極罐
 302:負極罐
 303:墊片
 304:正極
 305:正極集電器
 306:正極活性物質層
 307:負極

308:負極集電器
 309:負極活性物質層
 310:隔離體
 500:二次電池
 501:正極集電器
 502:正極活性物質層
 503:正極
 504:負極集電器
 505:負極活性物質層
 506:負極
 507:隔離體
 508:電解液
 509:外包裝體
 510:正極導線電極
 511:負極導線電極
 600:二次電池
 601:正極蓋
 602:電池罐
 603:正極端子
 604:正極
 605:隔離體
 606:負極
 607:負極端子
 608:絕緣板

609:絕緣板
611:PTC元件
612:安全閥機構
613:導電板
614:導電板
615:模組
616:導線
617:溫度控制裝置
900:電路板
910:簽條
911:端子
912:電路
913:二次電池
914:天線
915:密封材料
916:層
917:層
918:天線
920:顯示裝置
921:感測器
922:端子
930:外殼
930a:外殼
930b:外殼

931:負 極
932:正 極
933:隔 離 體
950:捲 繞 體
951:端 子
952:端 子
980:二 次 電 池
981:薄 膜
982:薄 膜
993:捲 繞 體
994:負 極
995:正 極
996:隔 離 體
997:導 線 電 極
998:導 線 電 極
7100:可 攜 式 顯 示 裝 置
7101:外 殼
7102:顯 示 部
7103:操 作 按 鈕
7104:二 次 電 池
7200:可 攜 式 資 訊 終 端
7201:外 殼
7202:顯 示 部
7203:導 線

7204:帶扣
7205:操作按鈕
7206:輸入輸出端子
7207:圖示
7300:顯示裝置
7304:顯示部
7400:行動電話機
7401:外殼
7402:顯示部
7403:操作按鈕
7404:外部連接埠
7405:揚聲器
7406:麥克風
7407:二次電池
7500:電子煙
7501:霧化器
7502:煙彈
7504:二次電池
8000:顯示裝置
8001:外殼
8002:顯示部
8003:揚聲器部
8004:二次電池
8021:充電裝置

8022:電 纜
8024:二 次 電 池
8100:照 明 設 備
8101:外 殼
8102:光 源
8103:二 次 電 池
8104:天 花 板
8105:側 壁
8106:地 板
8107:窗 戶
8200:室 內 機
8201:外 殼
8202:出 風 口
8203:二 次 電 池
8204:室 外 機
8300:電 冷 藏 冷 凍 箱
8301:外 殼
8302:冷 藏 室 門
8303:冷 凍 室 門
8304:二 次 電 池
8400:汽 車
8401:車 頭 燈
8406:電 發 動 機
8500:汽 車

8600:小型摩托車

8601:後視鏡

8602:二次電池

8603:方向燈

8604:座位下收納箱

9600:平板終端

9625:開關

9627:開關

9628:操作開關

9629:扣件

9630:外殼

9630a:外殼

9630b:外殼

9631:顯示部

9631a:顯示部

9631b:顯示部

9633:太陽能電池

9634:充放電控制電路

9635:蓄電體

9636:DCDC轉換器

9637:轉換器

9640:可動部

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種正極活性物質，包含：

具有鋰、鈷、氧、鎂、氟的正極活性物質粒子，

該正極活性物質在進行XPS分析時，示出氟與其他元素的鍵合能量的峰值為682eV以上且685eV以下，

其中起因於2價的鈷離子及4價的鈷離子的自旋密度為 2.0×10^{17} spins/g以上且 1.0×10^{18} spins/g以下。

【請求項2】一種正極活性物質，包含：

具有鋰、鈷、氧、鎂、氟的正極活性物質粒子，

該鎂的濃度，在該正極活性物質粒子表層部，比在該正極活性物質粒子內部更高，

該正極活性物質粒子表層部與該正極活性物質粒子內部的結晶定向大致一致，

其中起因於2價的鈷離子及4價的鈷離子的自旋密度為 2.0×10^{17} spins/g以上且 1.0×10^{18} spins/g以下。

【請求項3】根據請求項1或2之正極活性物質，

其中相對於該鈷的該鎂的濃度為0.1atomic%以上且6.0atomic%以下。

【請求項4】根據請求項1或2之正極活性物質，

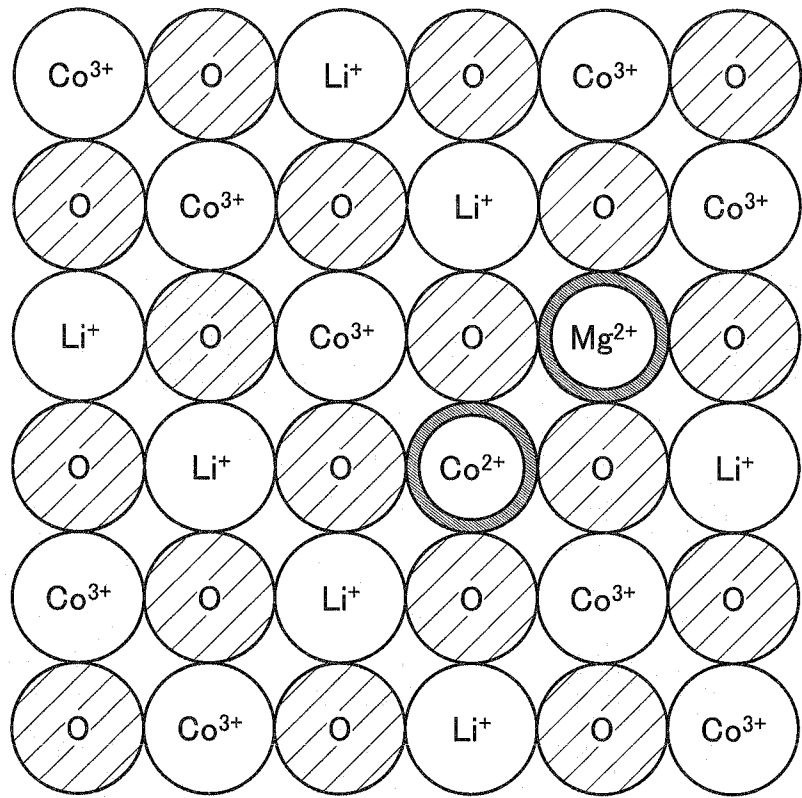
其中a軸的晶格常數為 2.8155×10^{-10} m以上且 2.8175×10^{-10} m以下，

並且c軸的晶格常數為 14.045×10^{-10} m以上且 14.065×10^{-10} m以下。

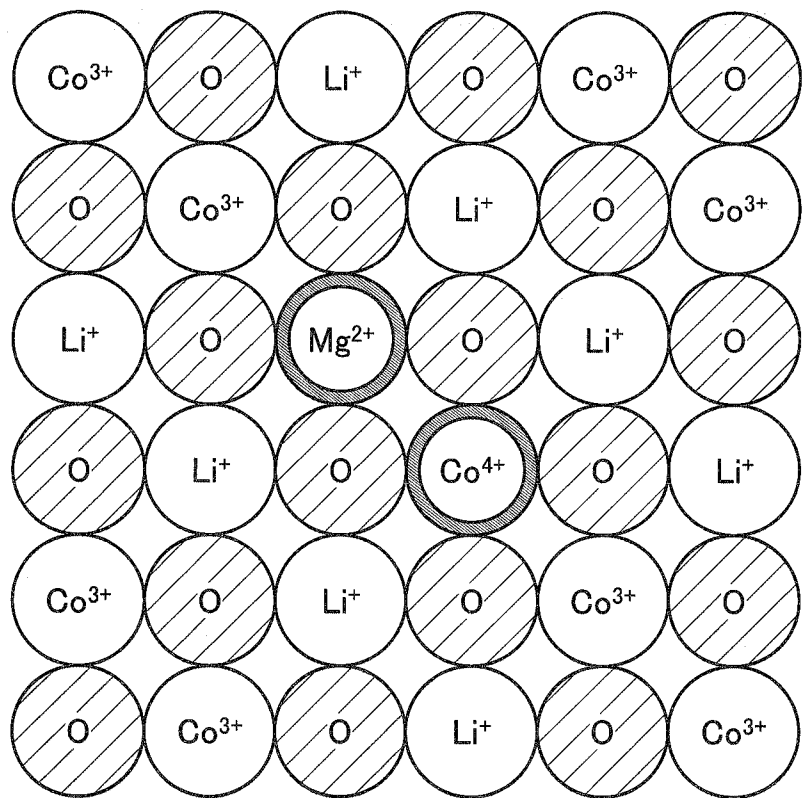
【請求項5】一種二次電池，包括：

具有請求項 1 至 3 中任一項之正極活性物質的正極；以及
負極。

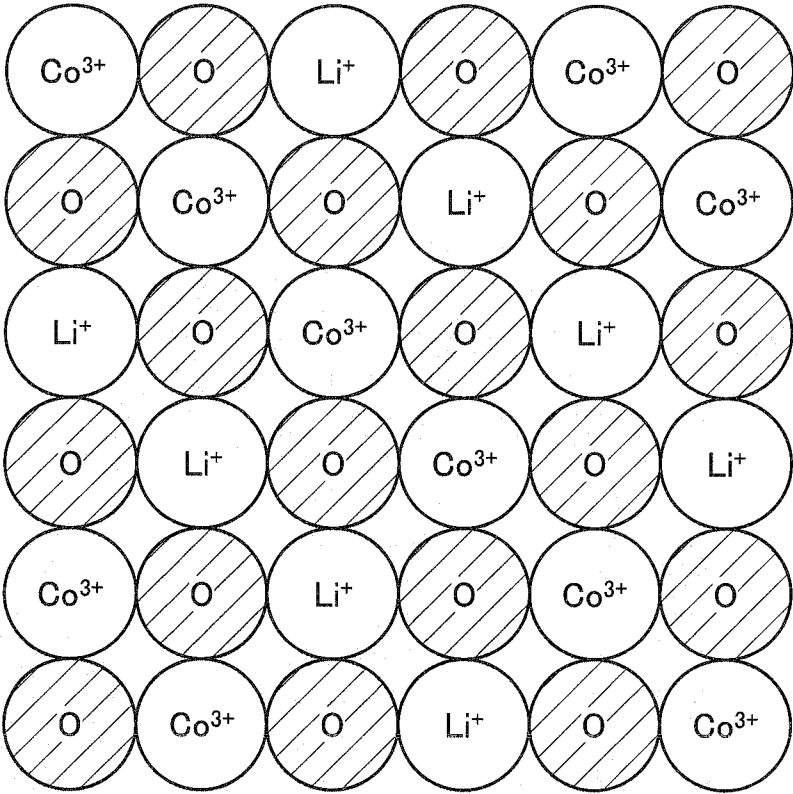
【發明圖式】



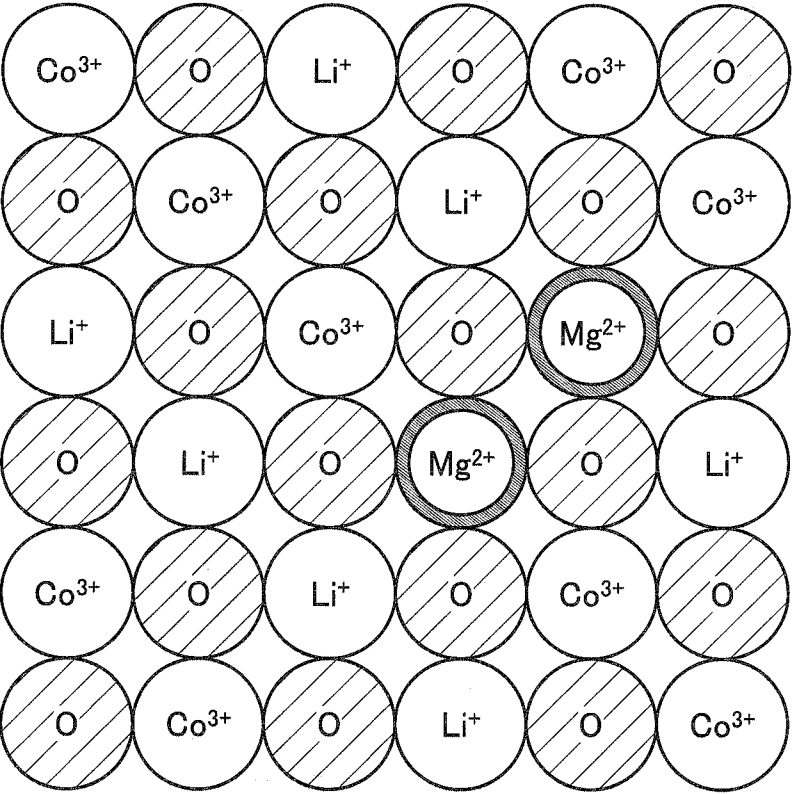
【圖 1A】



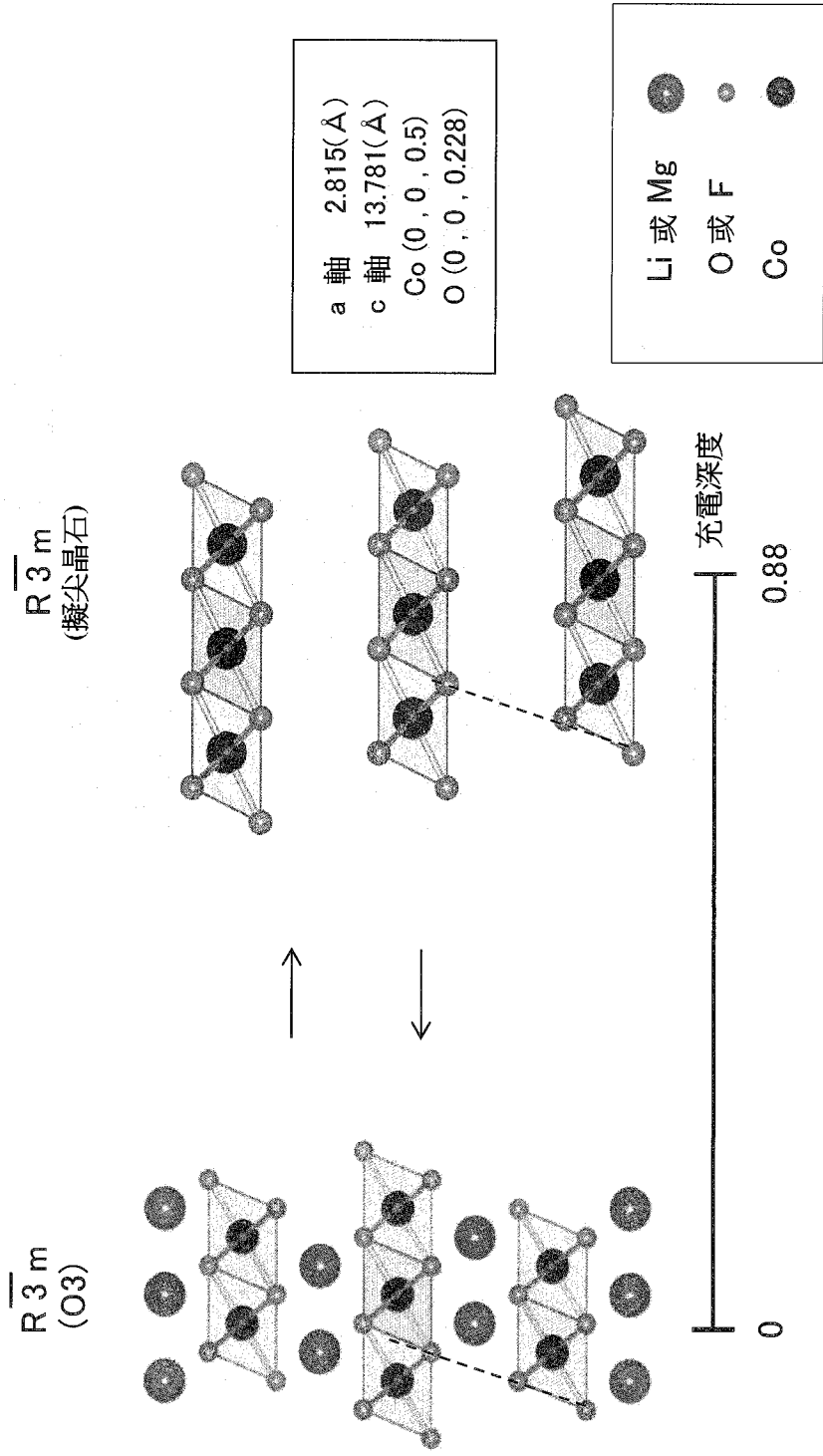
【圖 1B】



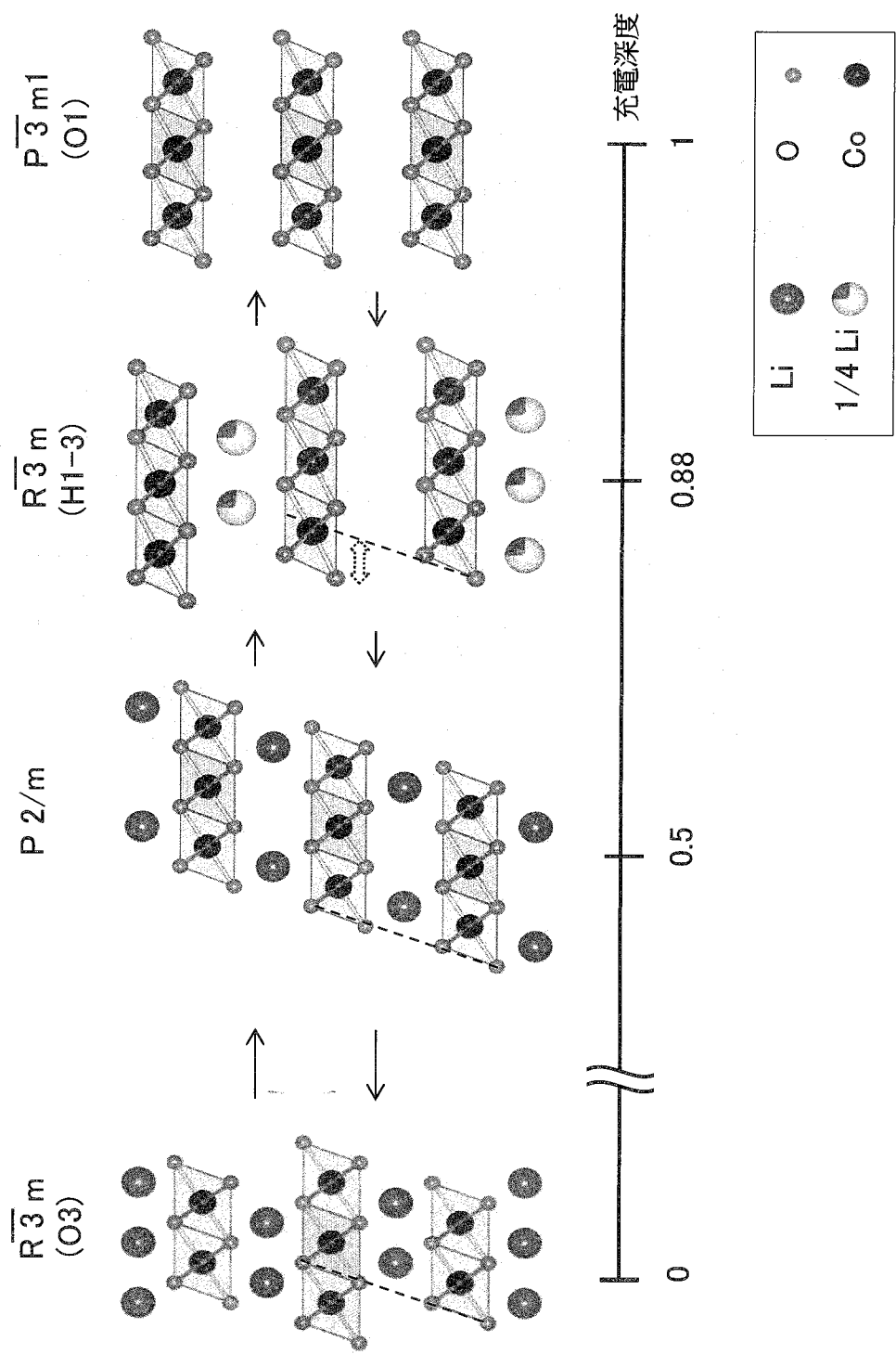
【圖 2A】



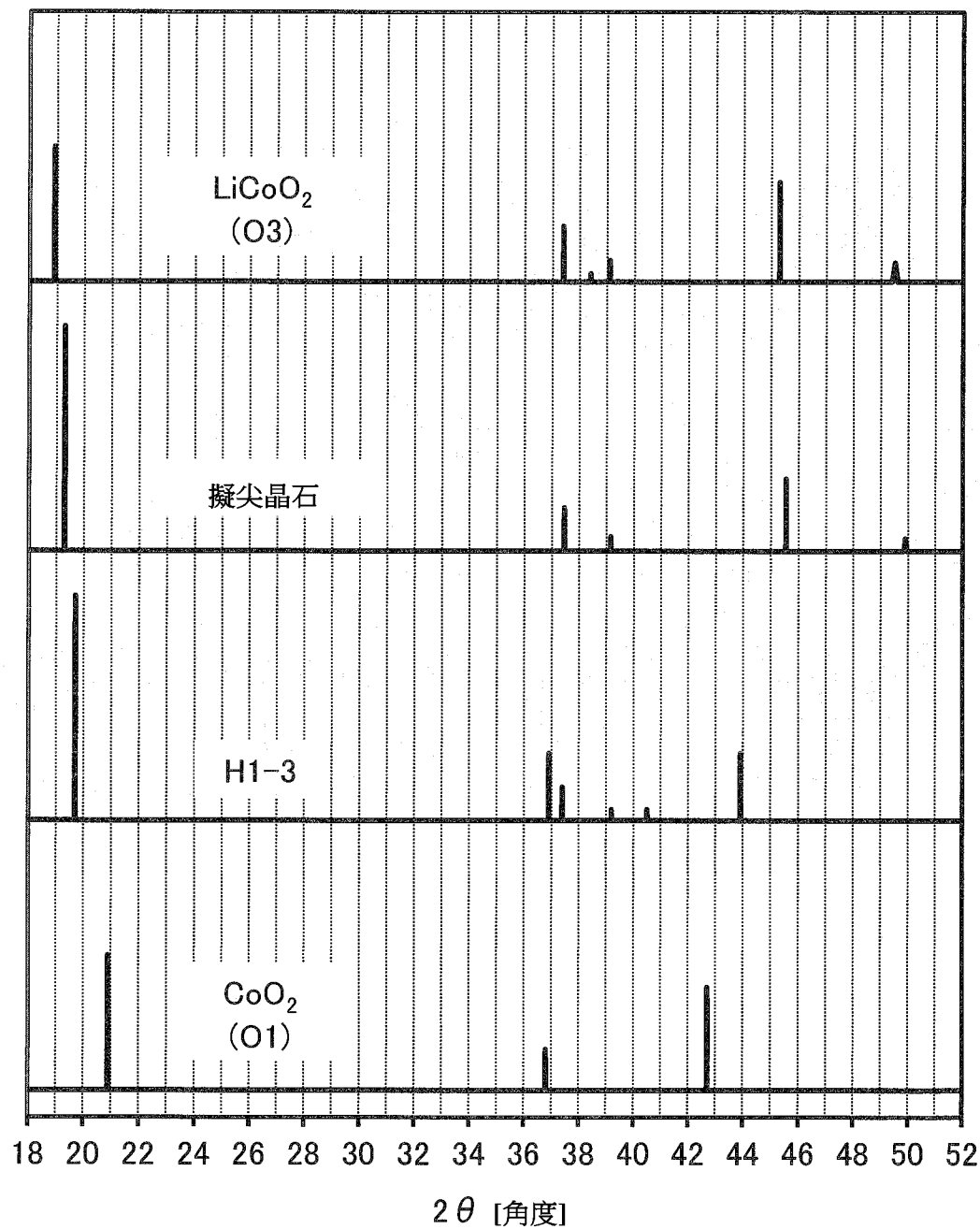
【圖 2B】



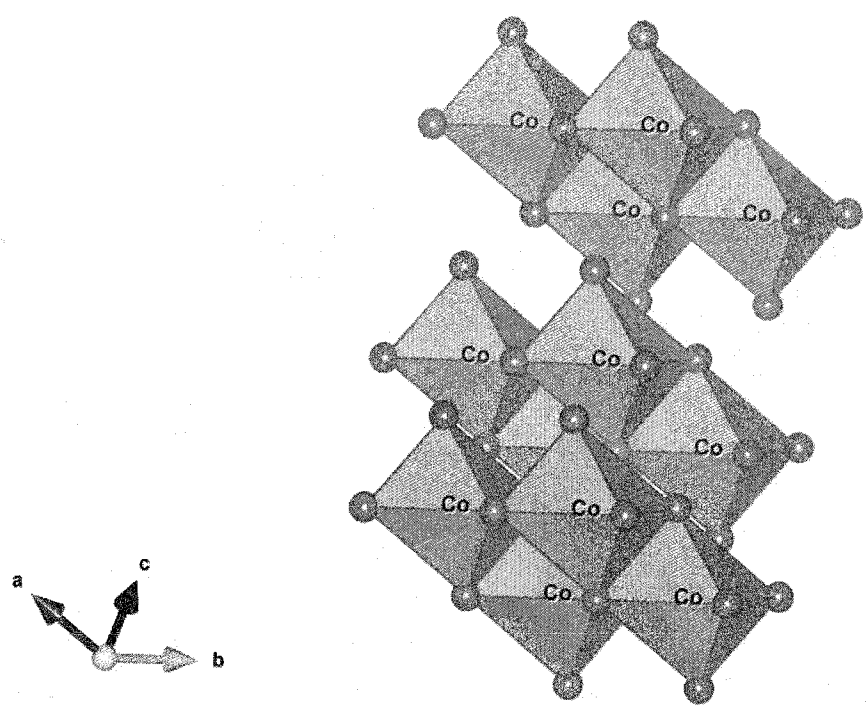
【圖 3】



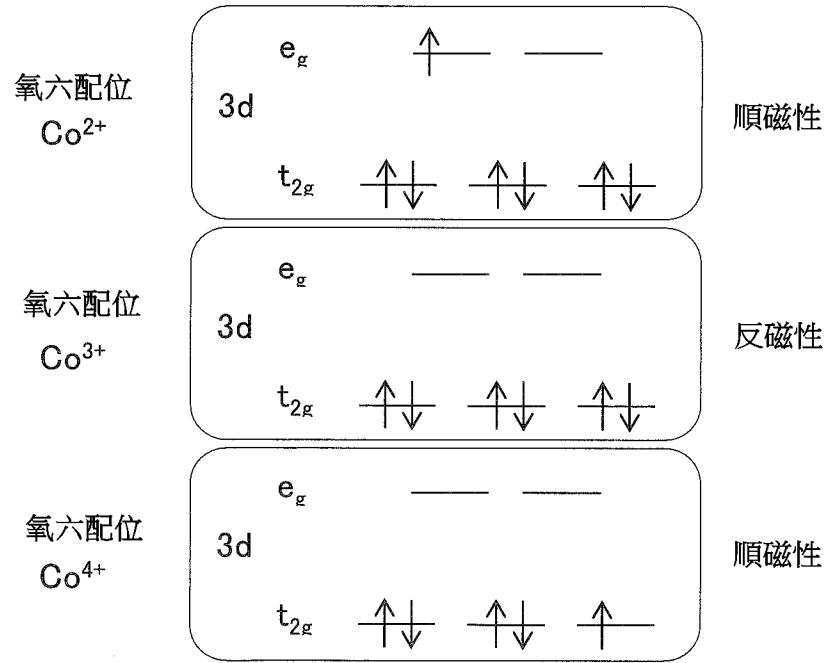
【圖 4】



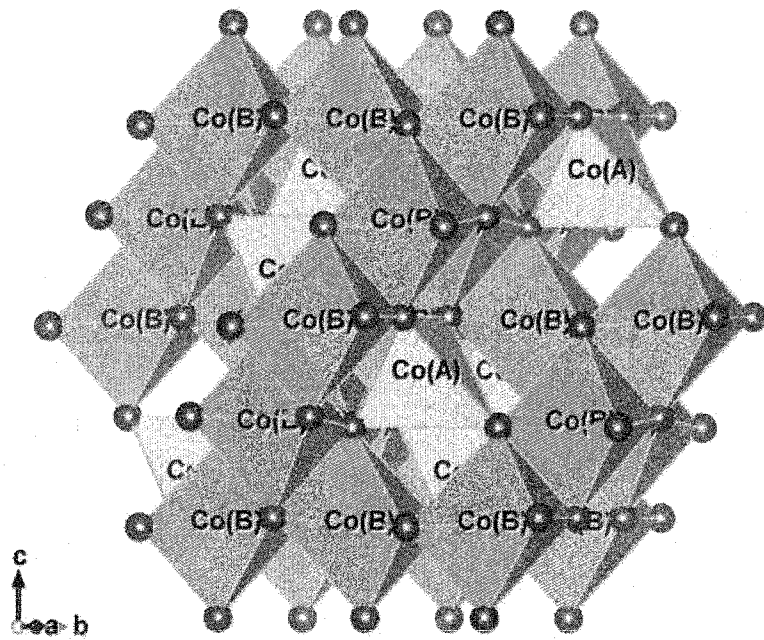
【圖 5】



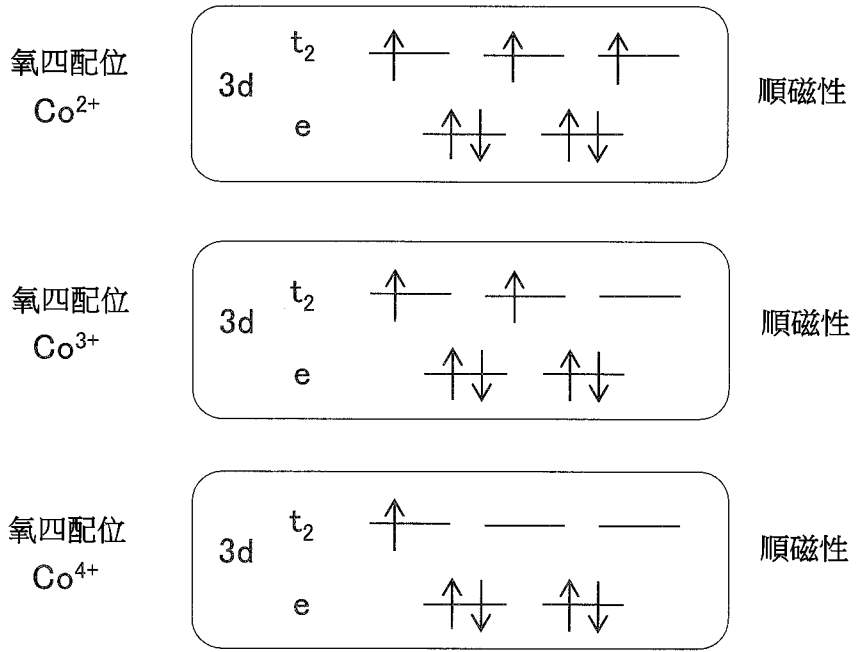
【圖 6A】



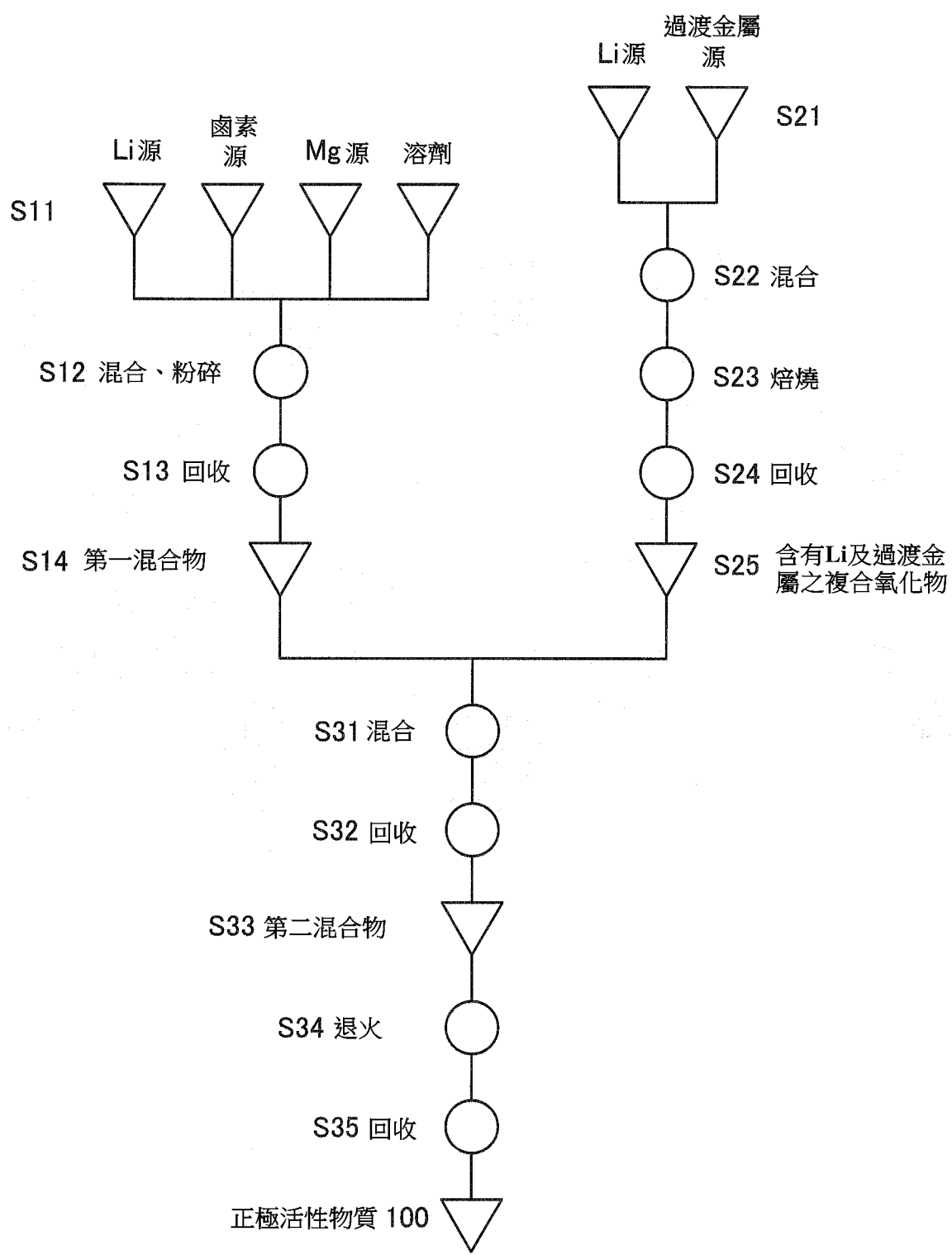
【圖 6B】



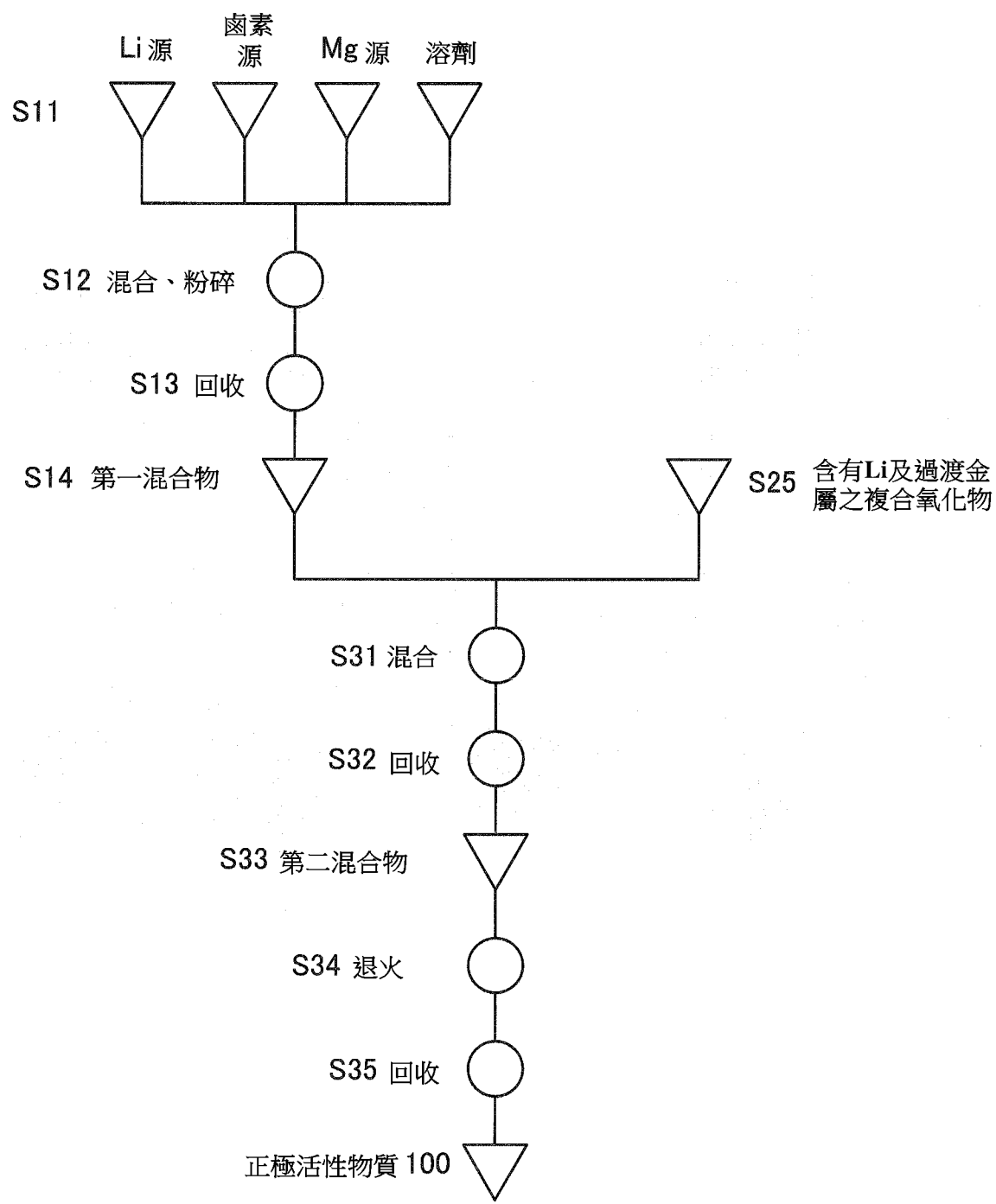
【圖 7A】



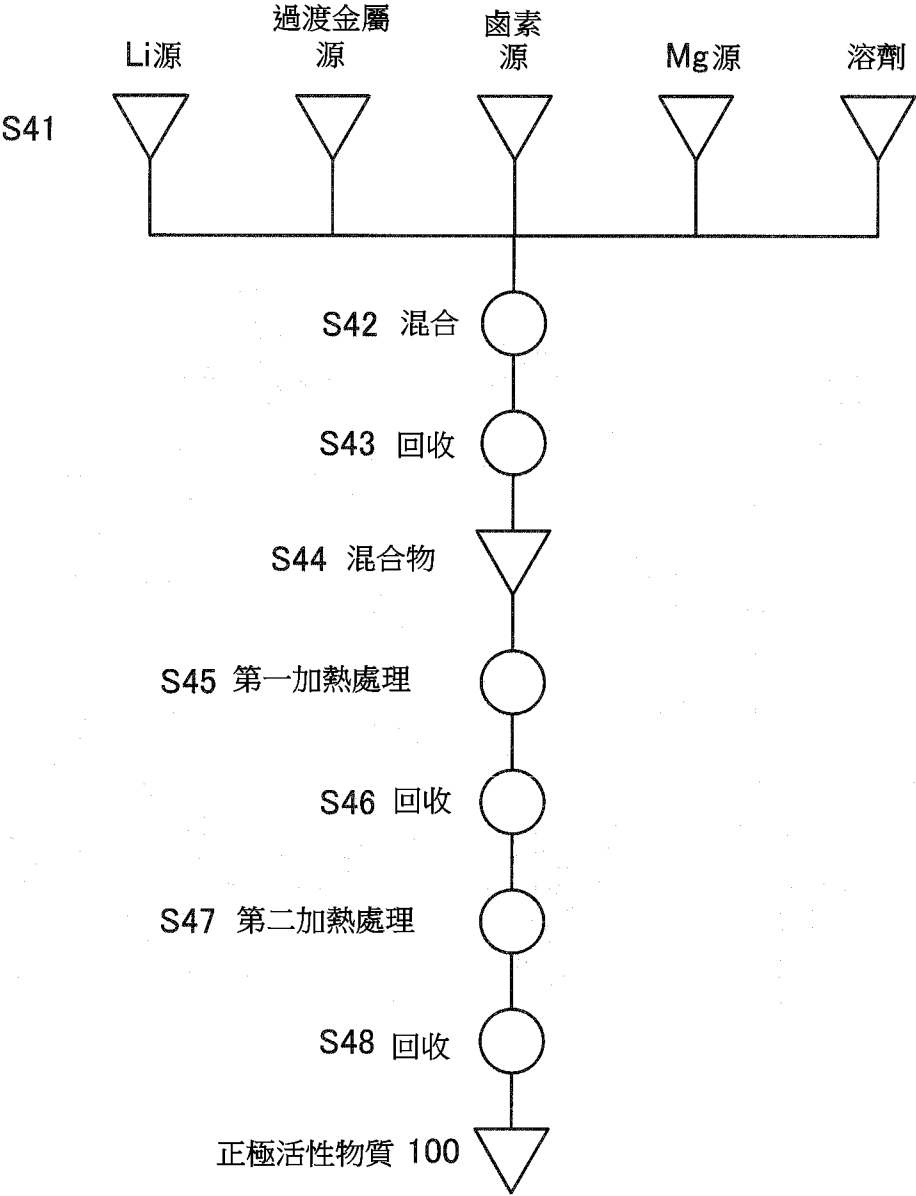
【圖 7B】



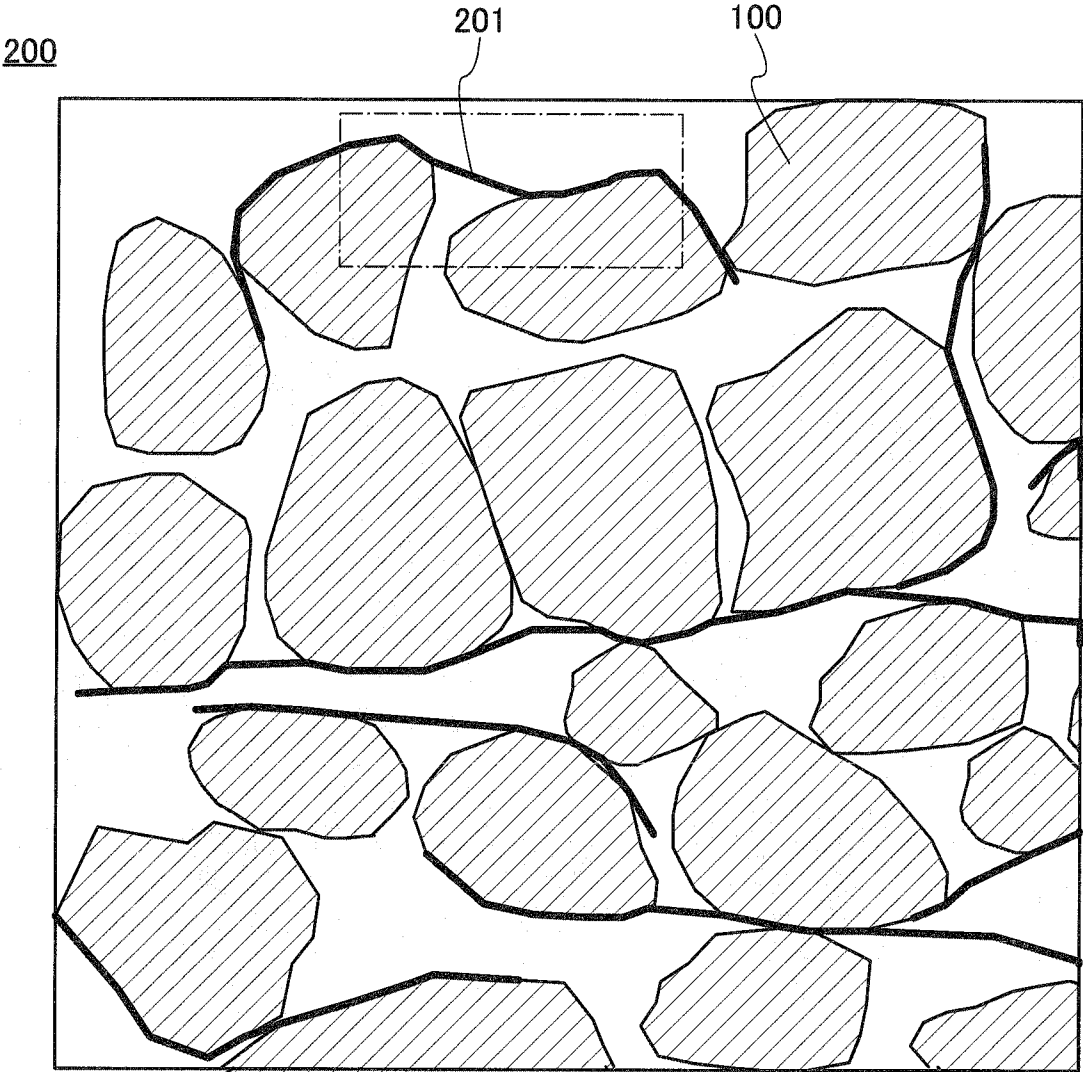
【圖 8】



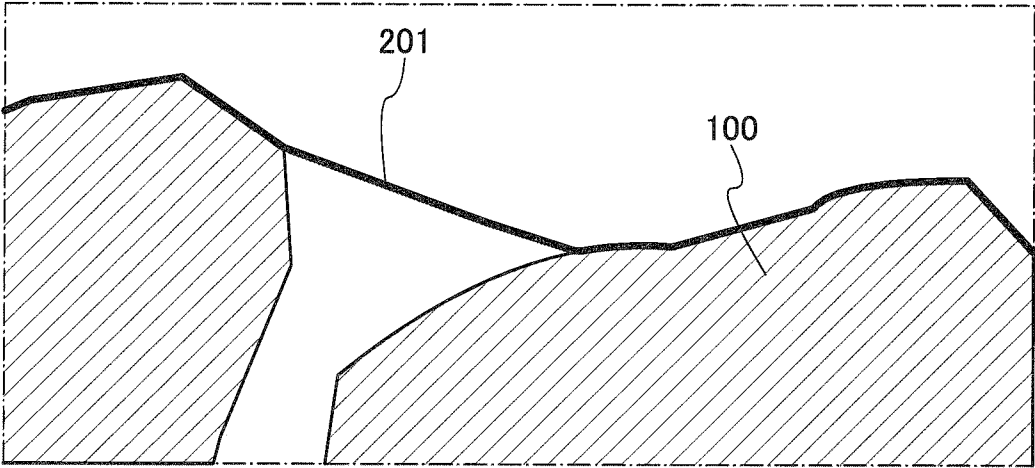
【圖 9】



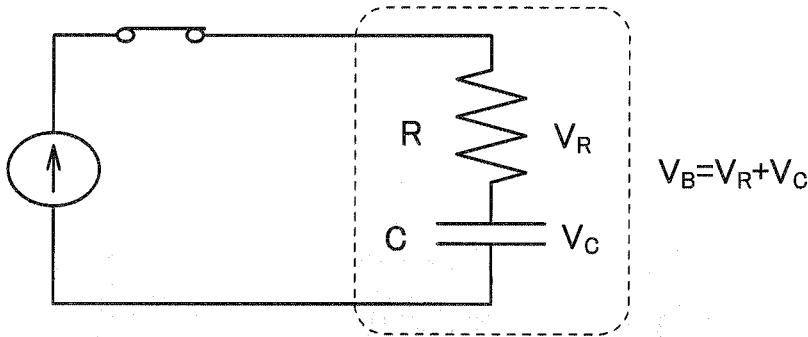
【圖 10】



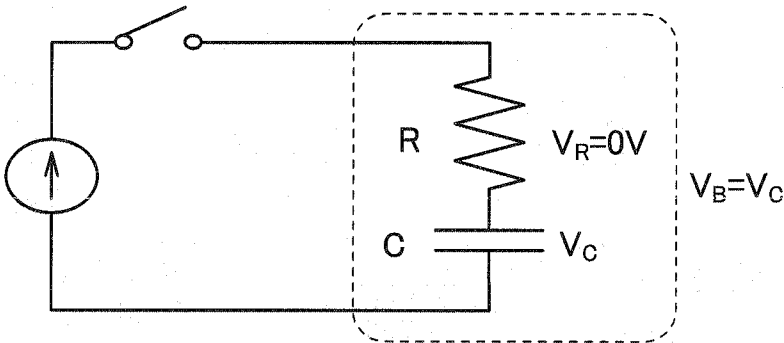
【圖 11A】



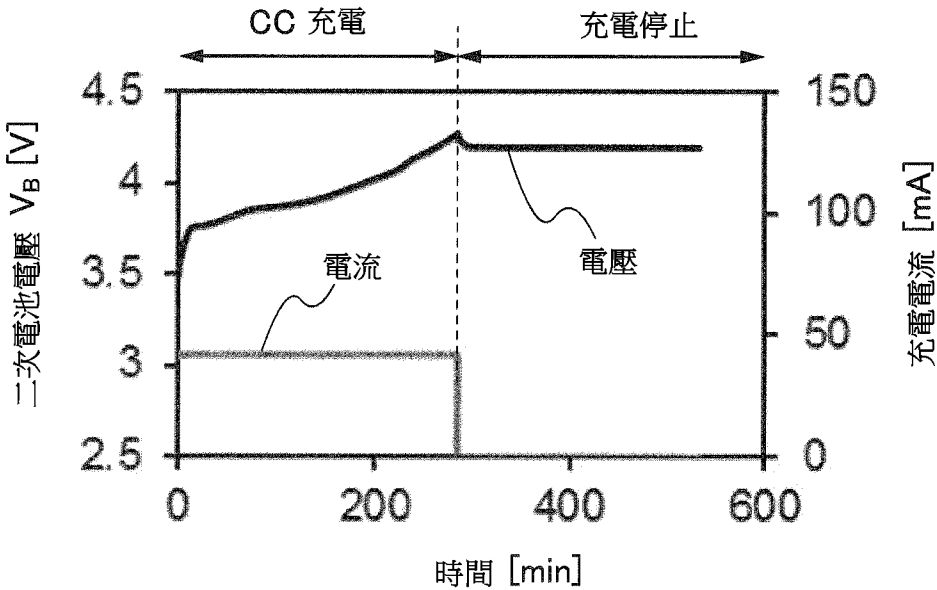
【圖 11B】



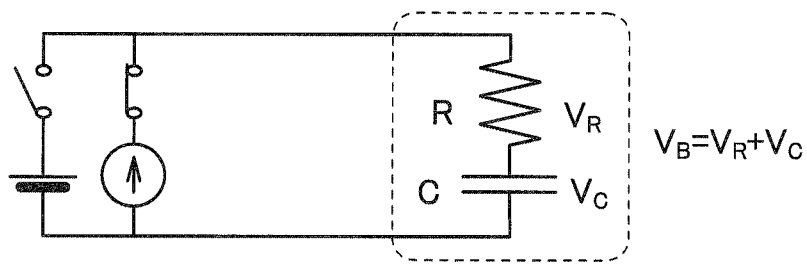
【圖 12A】



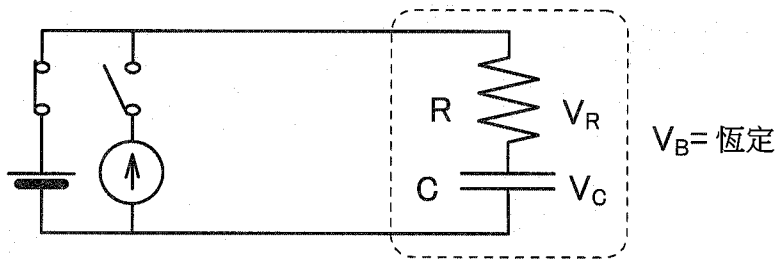
【圖 12B】



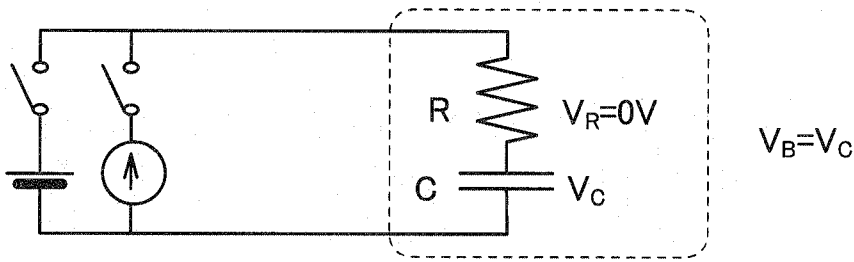
【圖 12C】



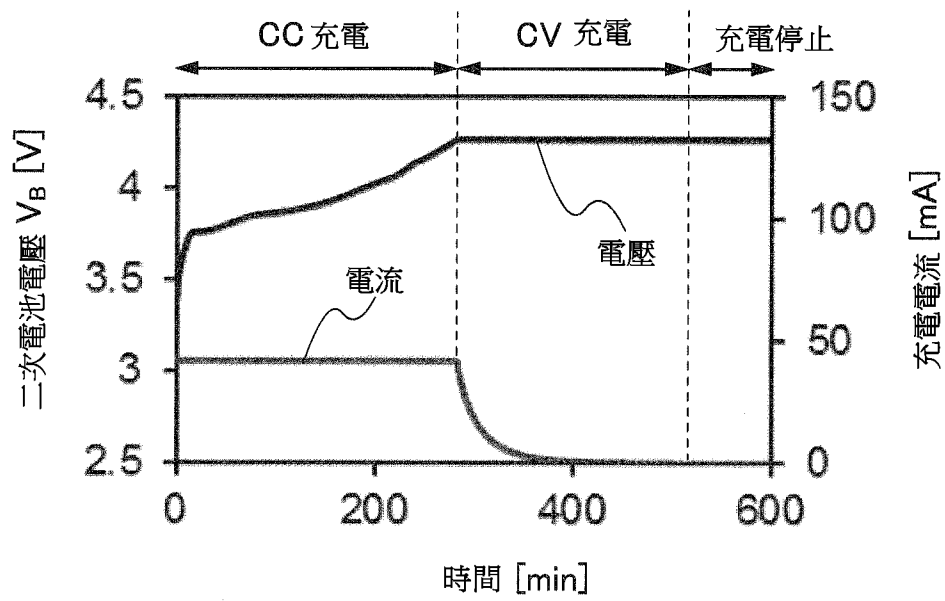
【圖 13A】



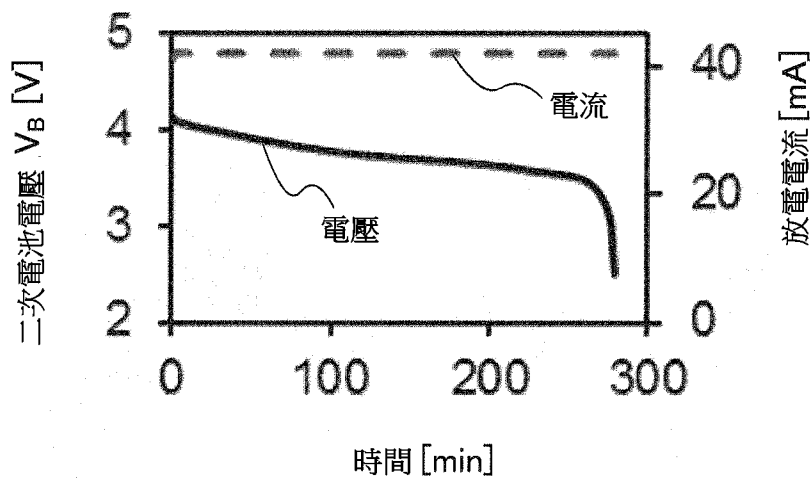
【圖 13B】



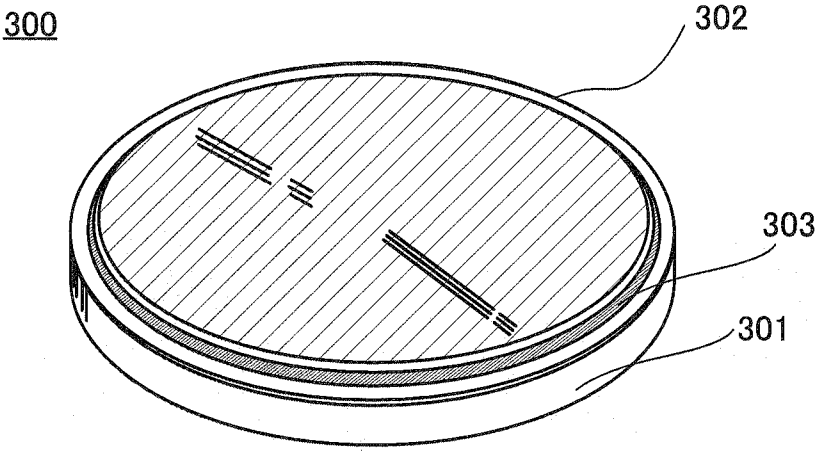
【圖 13C】



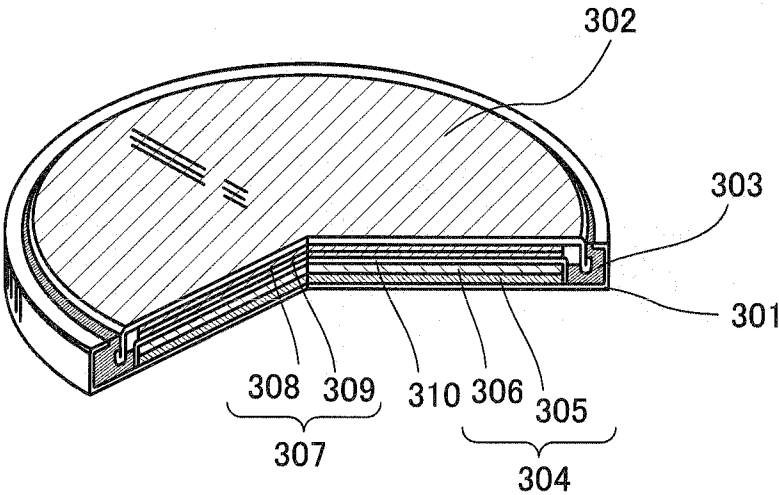
【圖 13D】



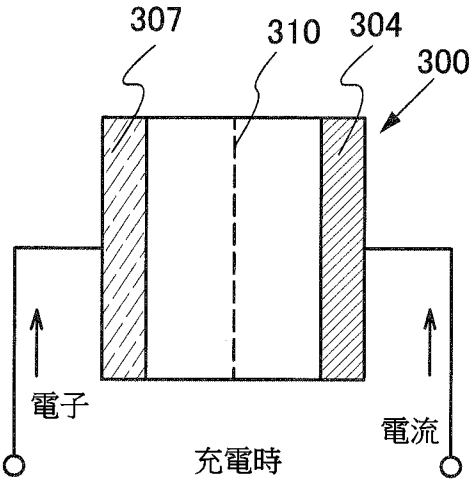
【圖 14】



【圖 15A】

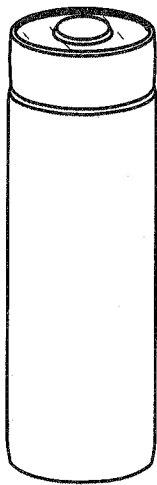


【圖 15B】

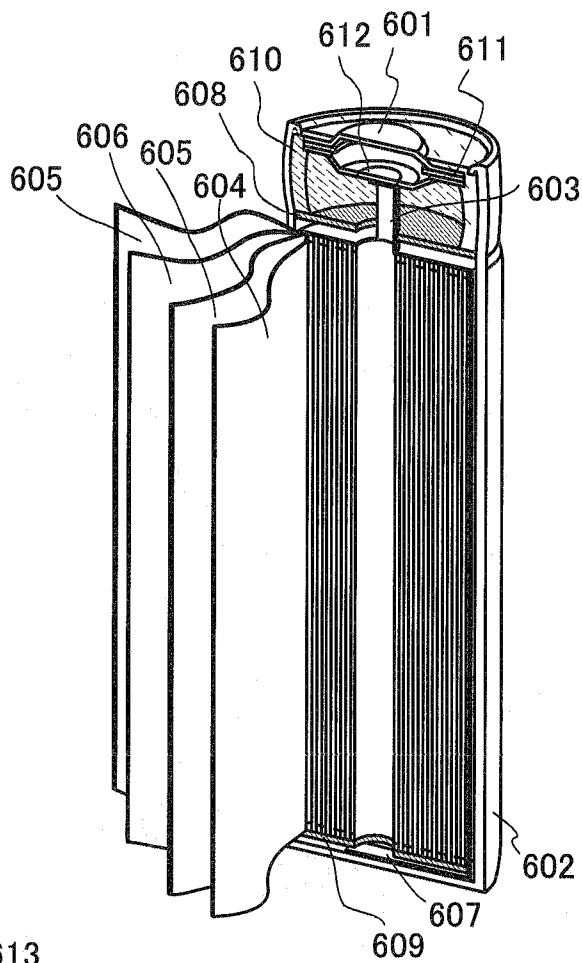


【圖 15C】

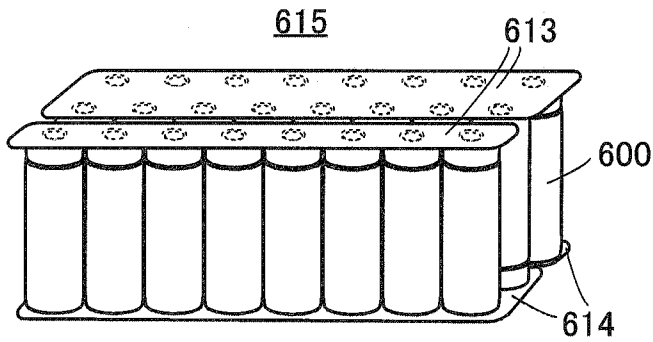
600



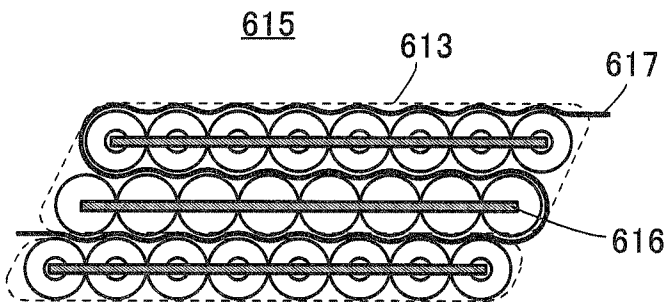
【圖 16A】



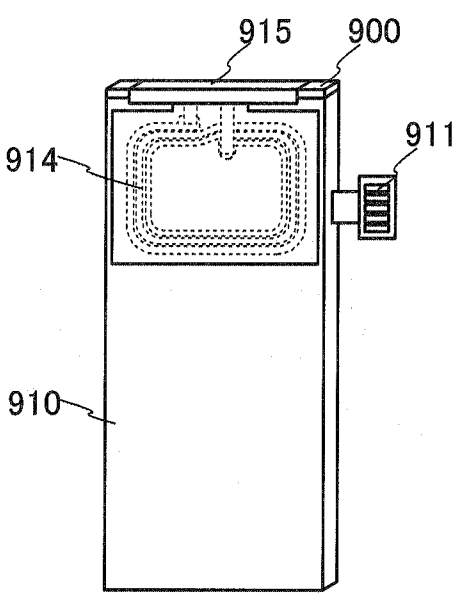
【圖 16B】



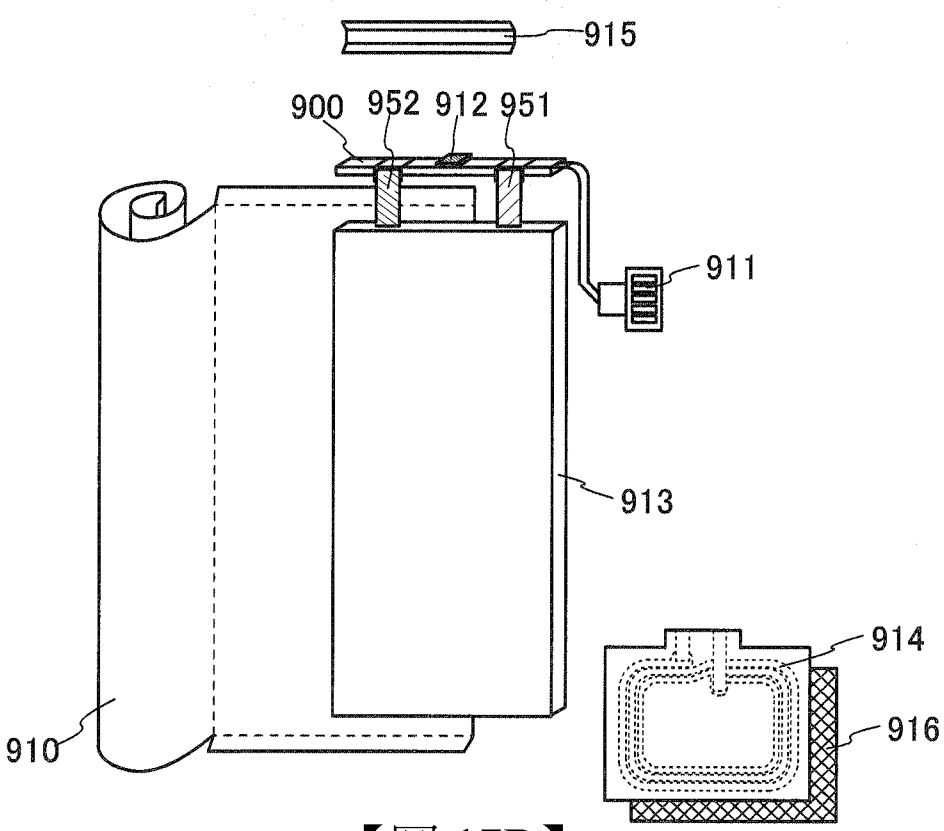
【圖 16C】



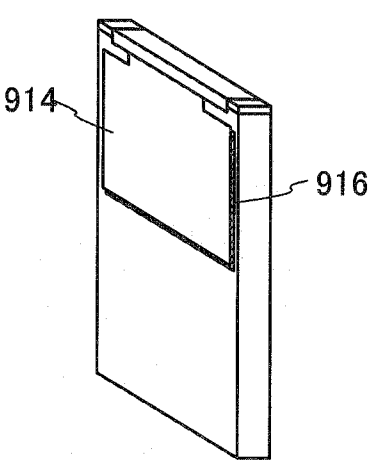
【圖 16D】



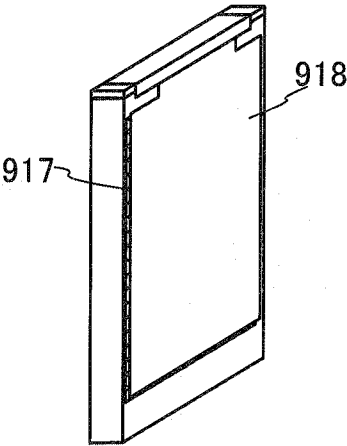
【圖 17A】



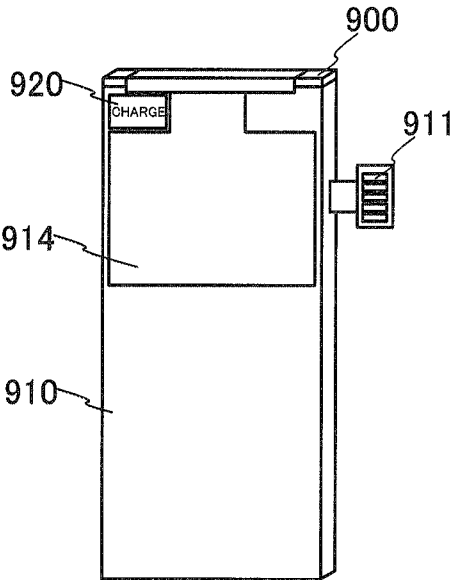
【圖 17B】



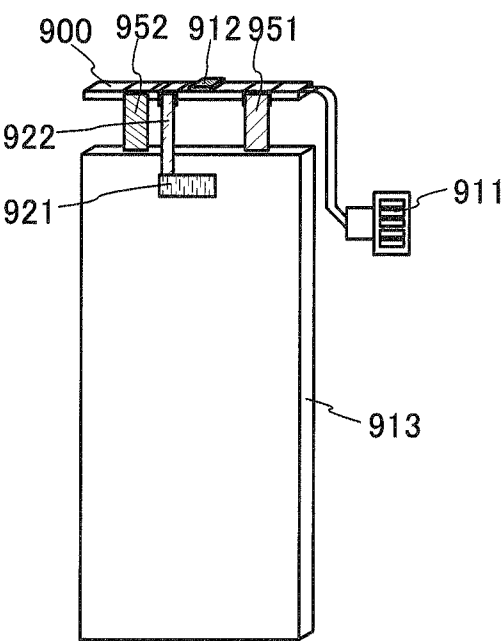
【圖 18A1】



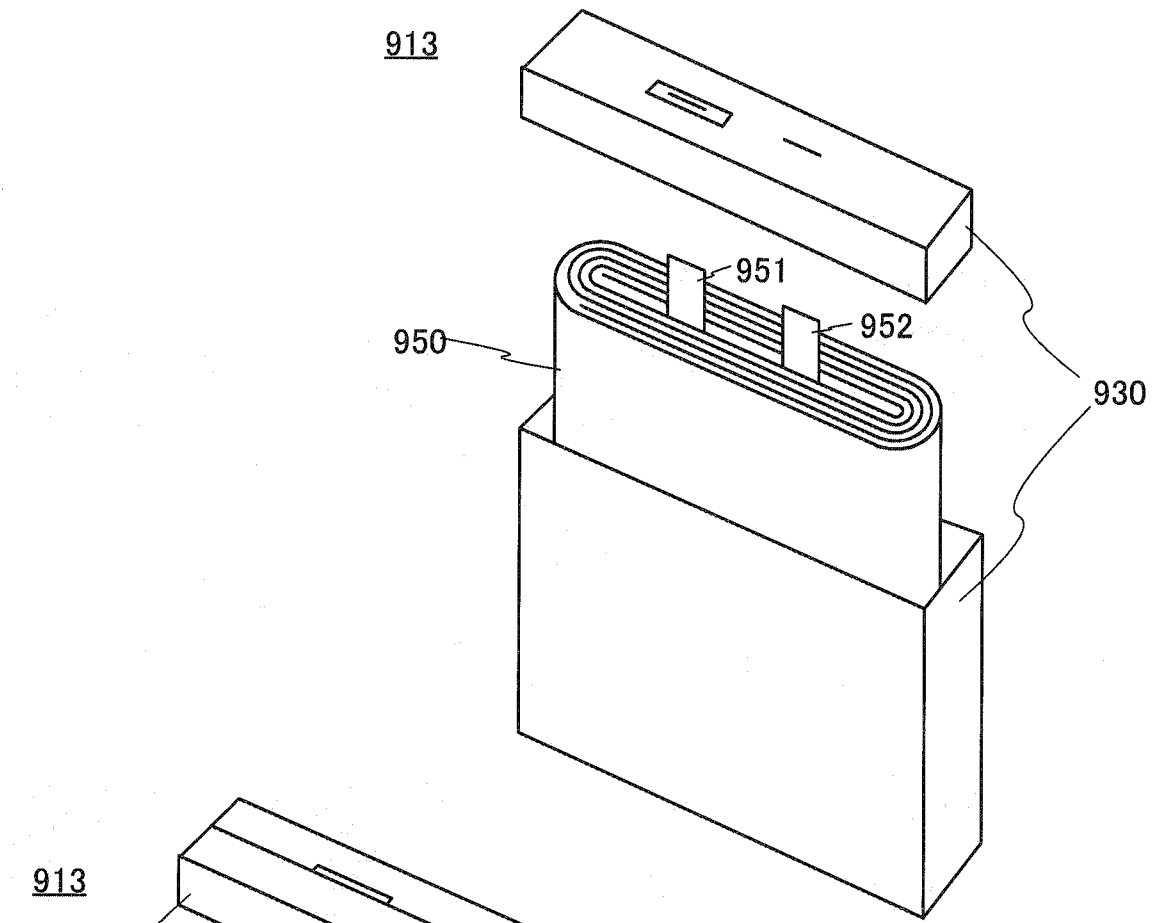
【圖 18A2】



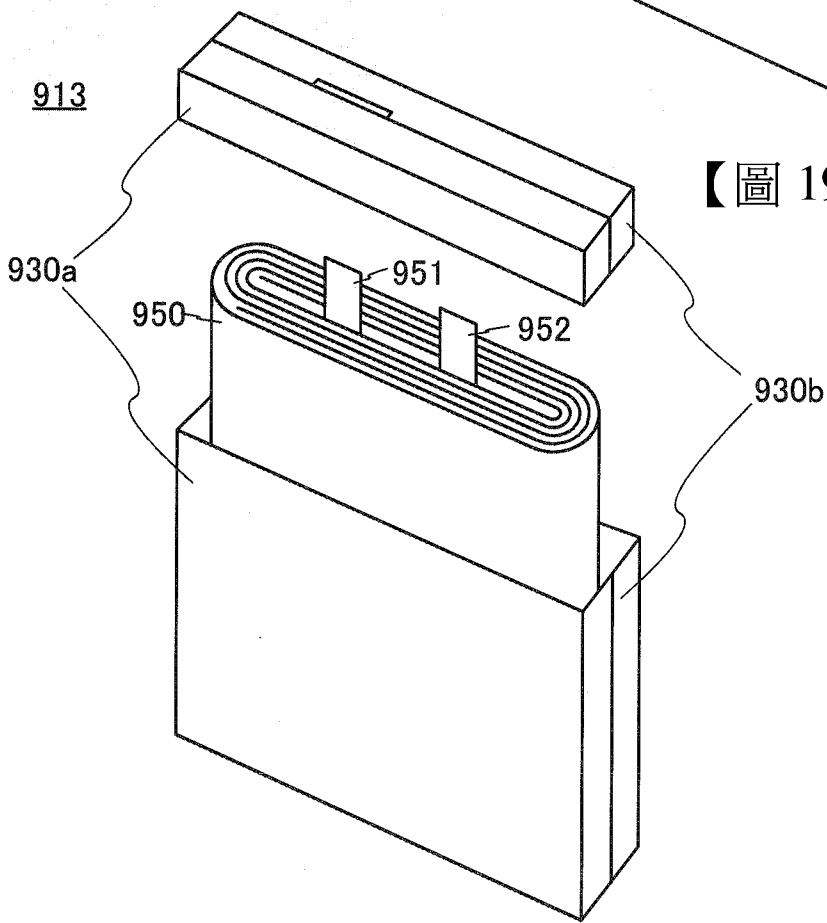
【圖 18B1】



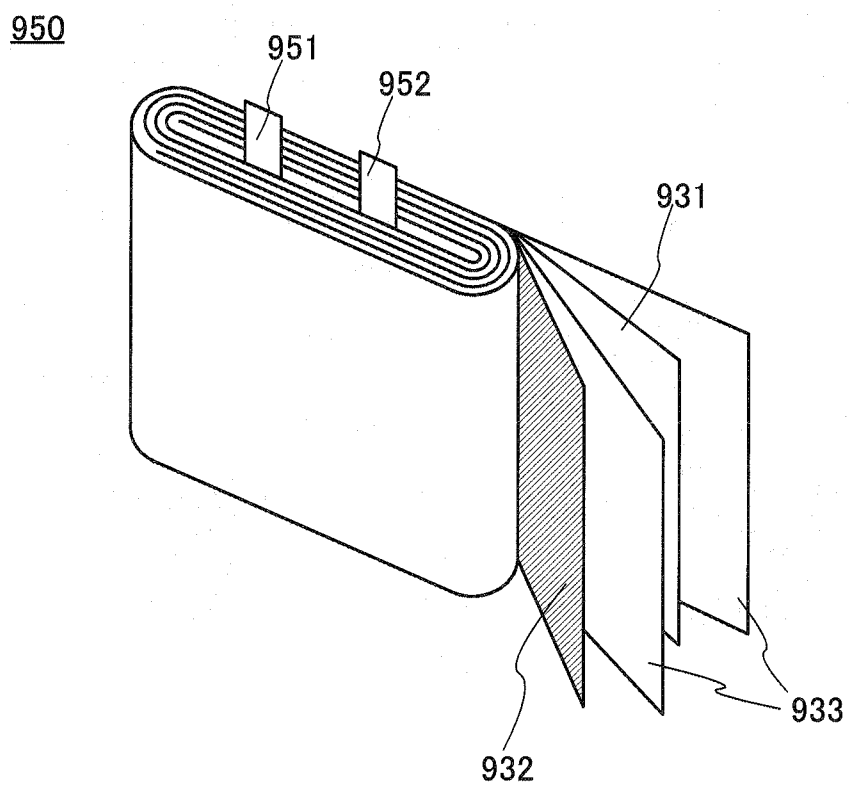
【圖 18B2】



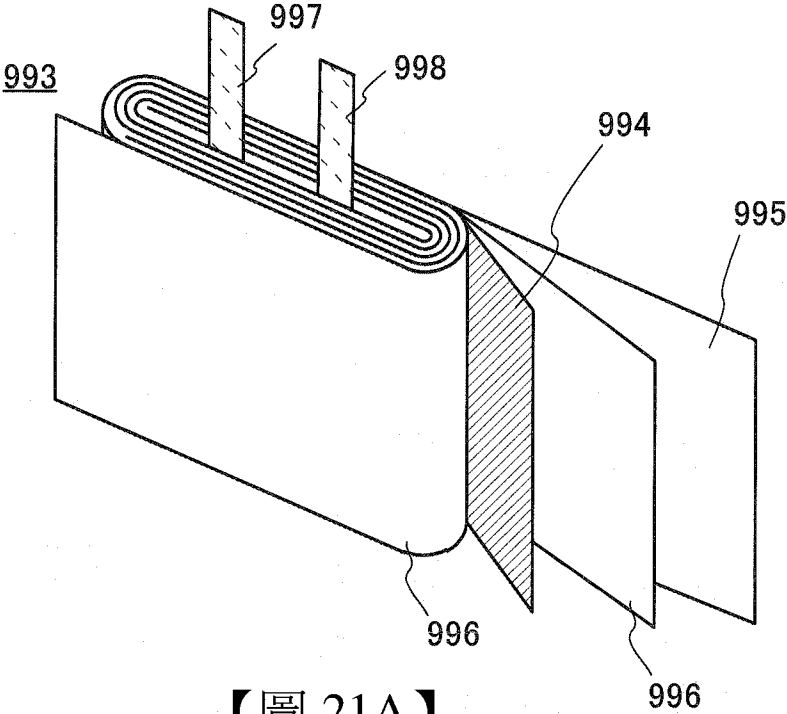
【圖 19A】



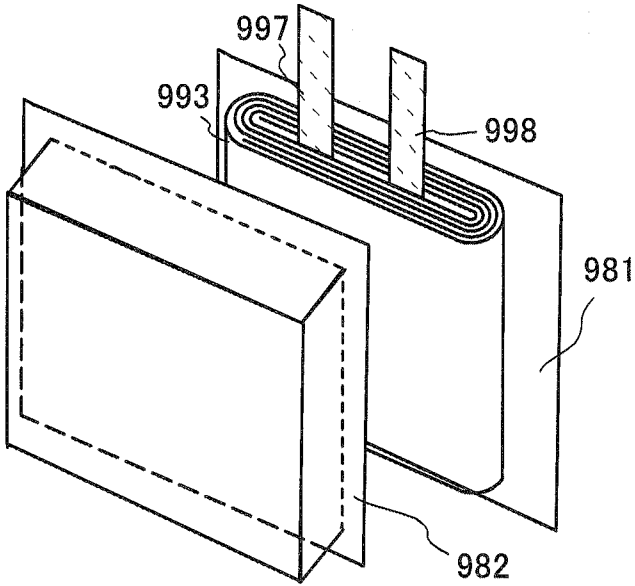
【圖 19B】



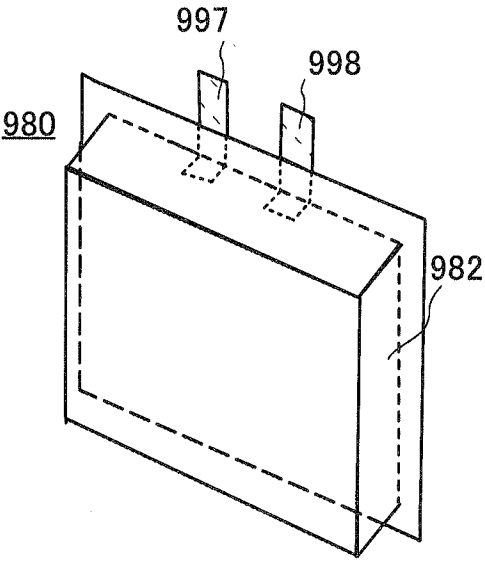
【圖 20】



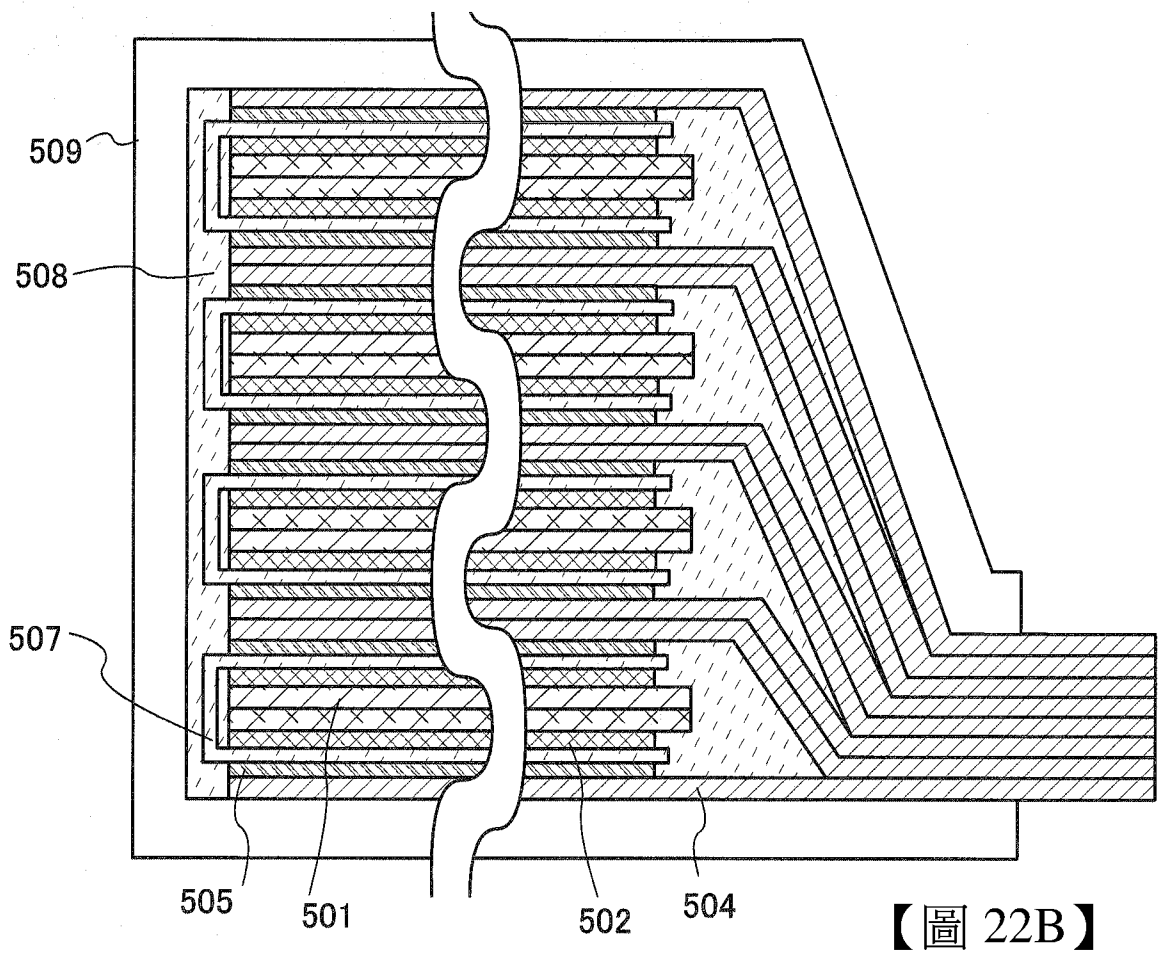
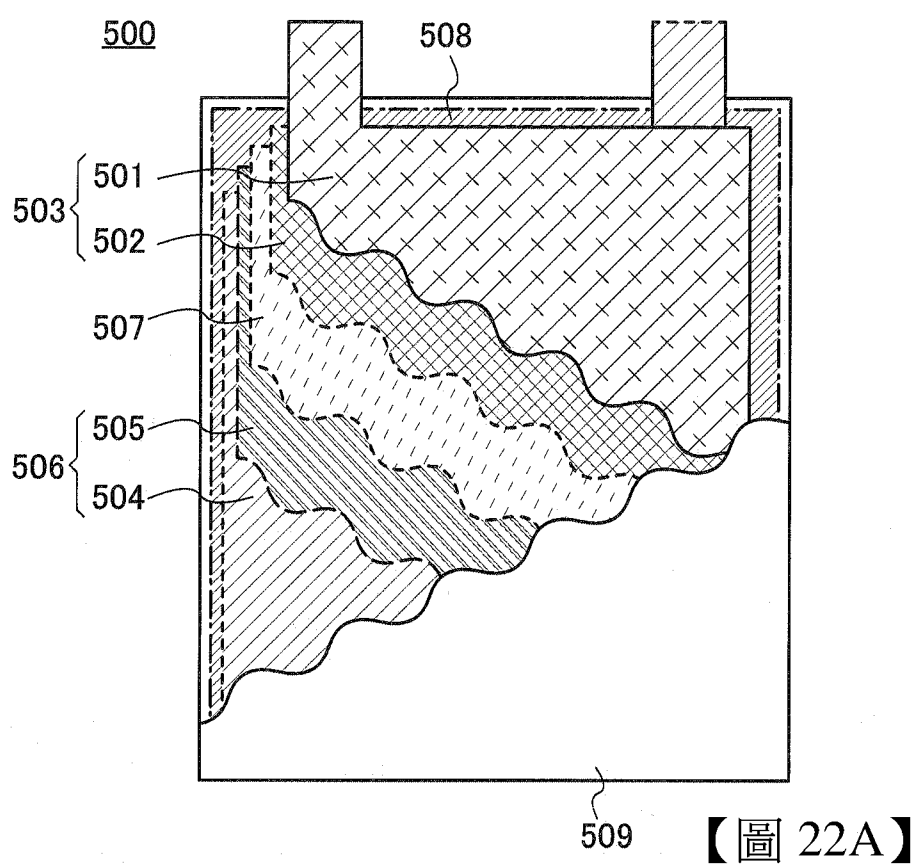
【圖 21A】

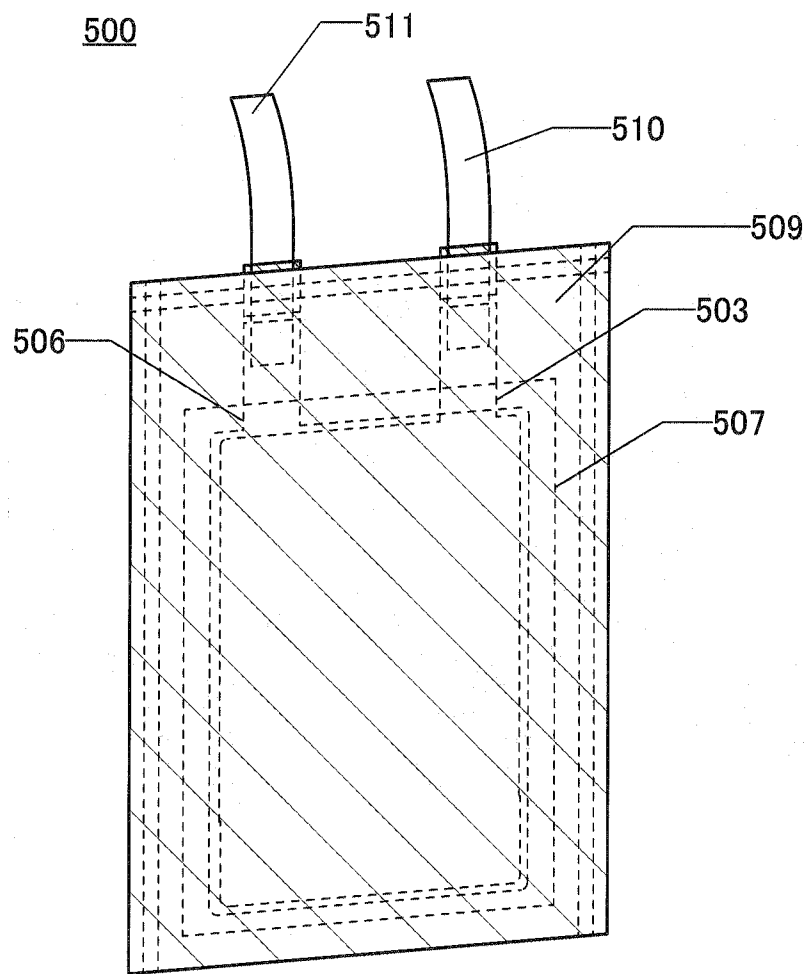


【圖 21B】



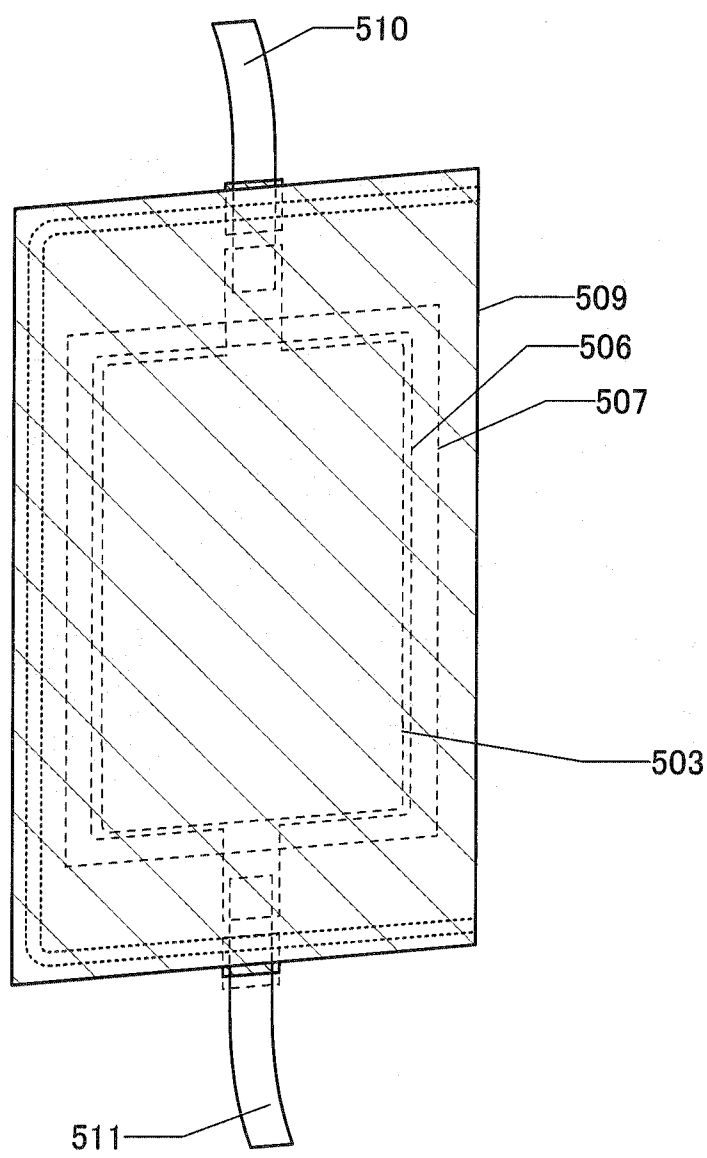
【圖 21C】



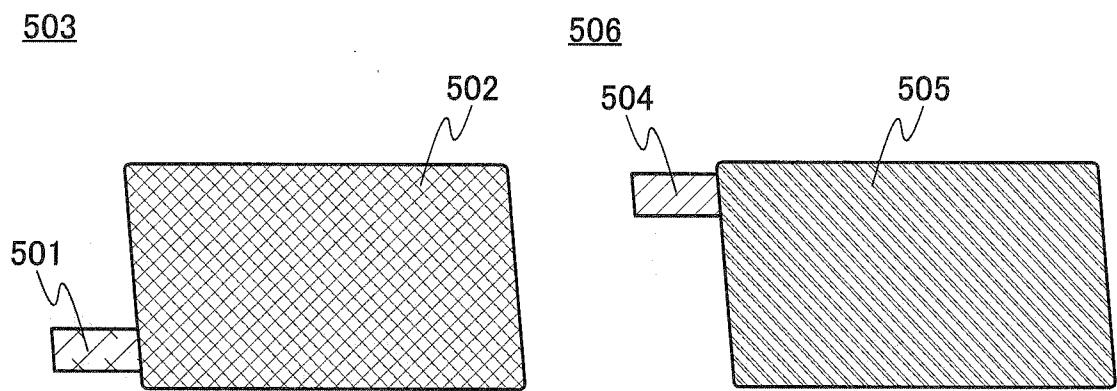


【圖 23】

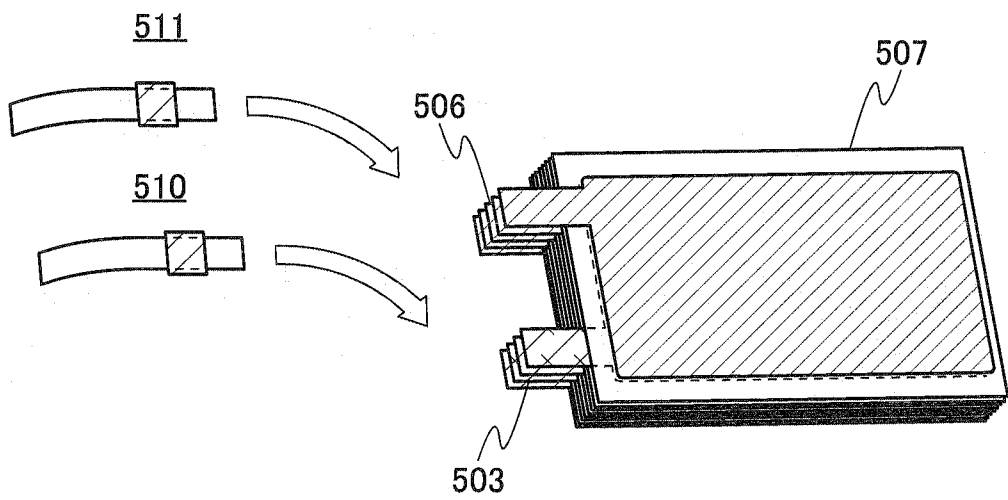
500



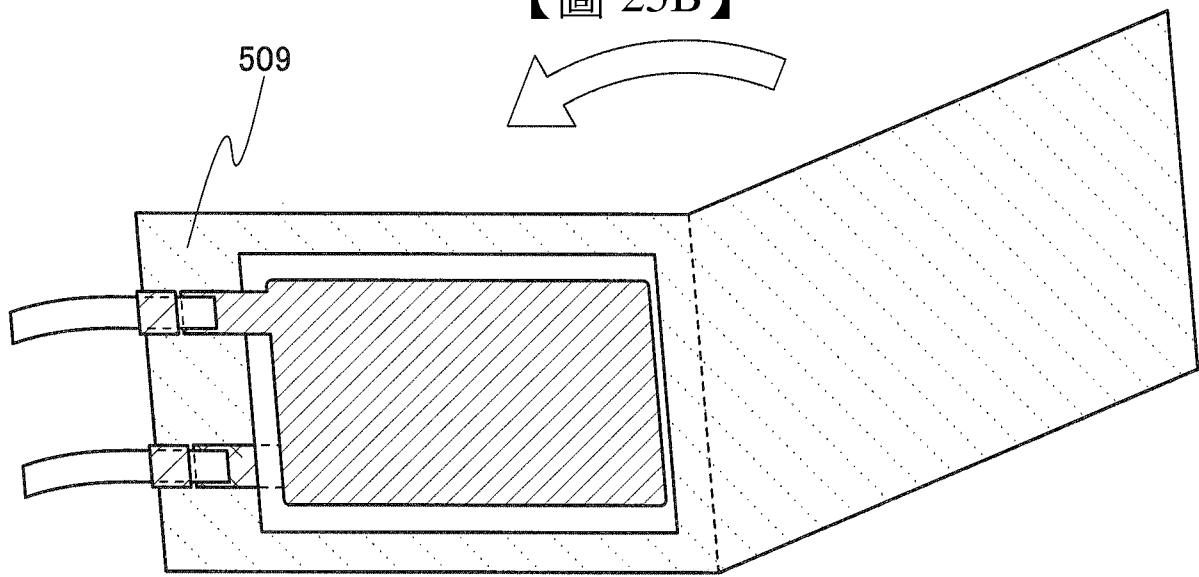
【圖 24】



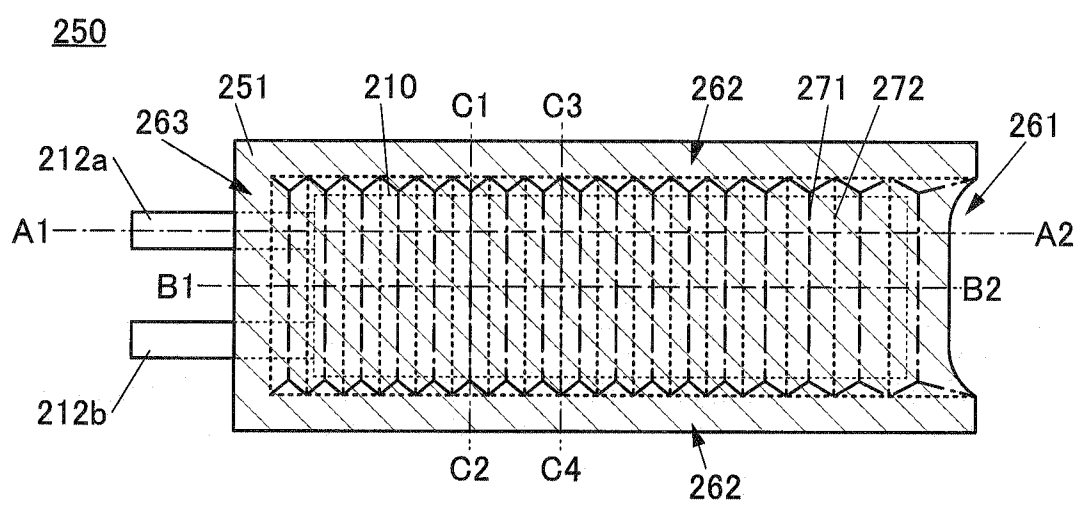
【圖 25A】



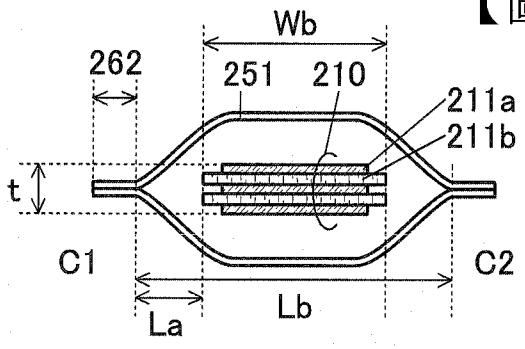
【圖 25B】



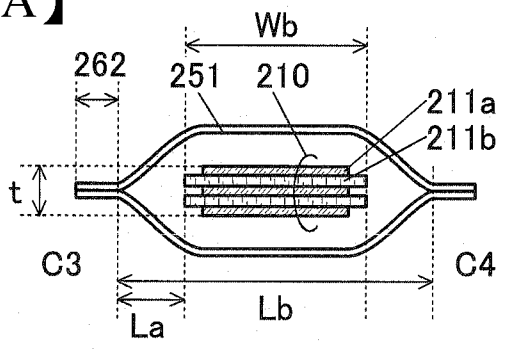
【圖 25C】



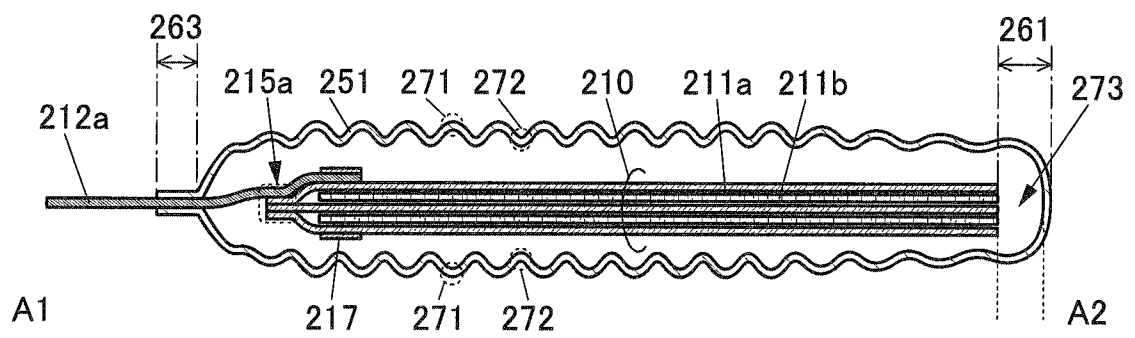
【圖 26A】



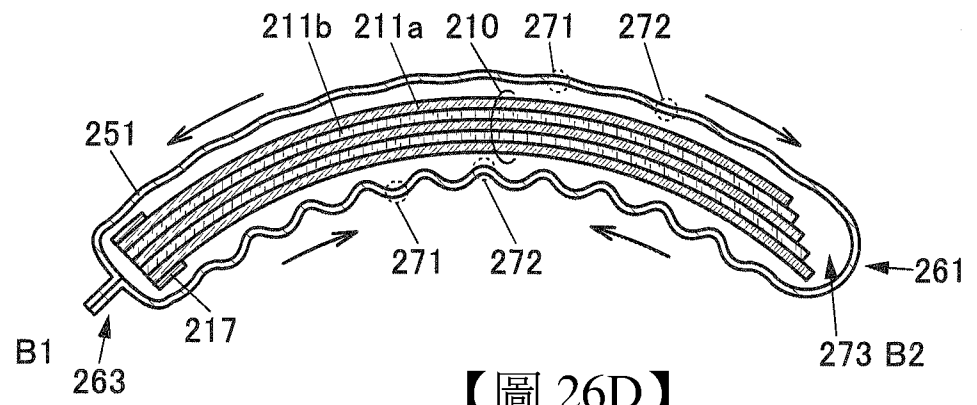
【圖 26B1】



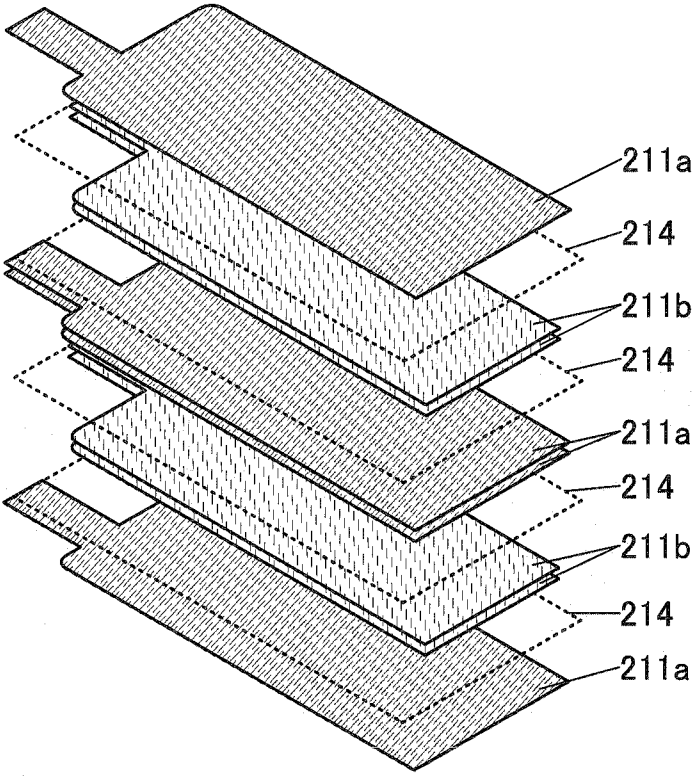
【圖 26B2】



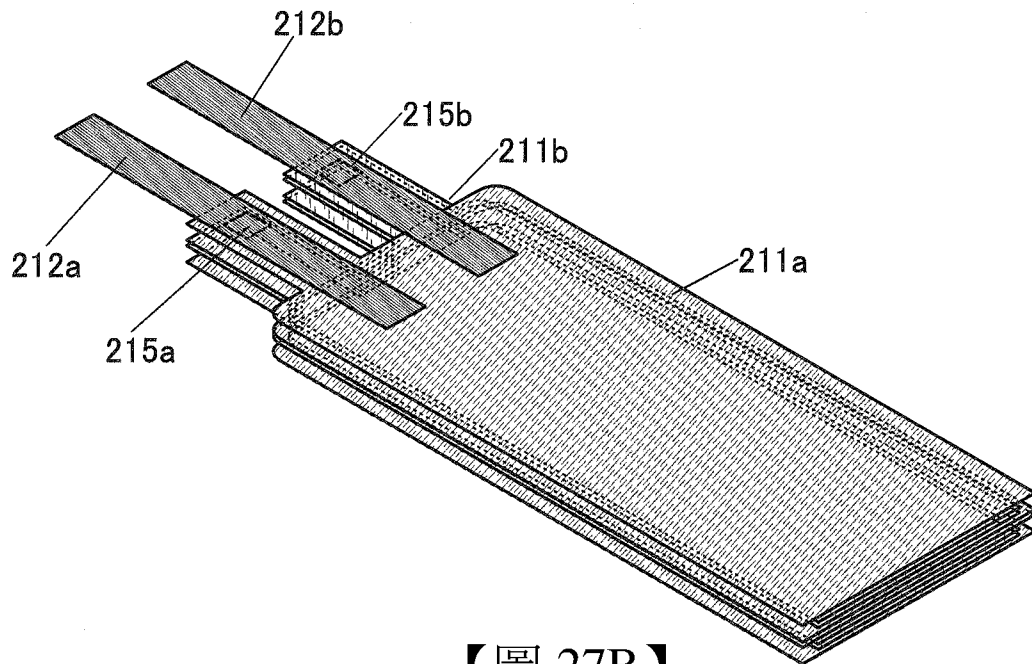
【圖 26C】



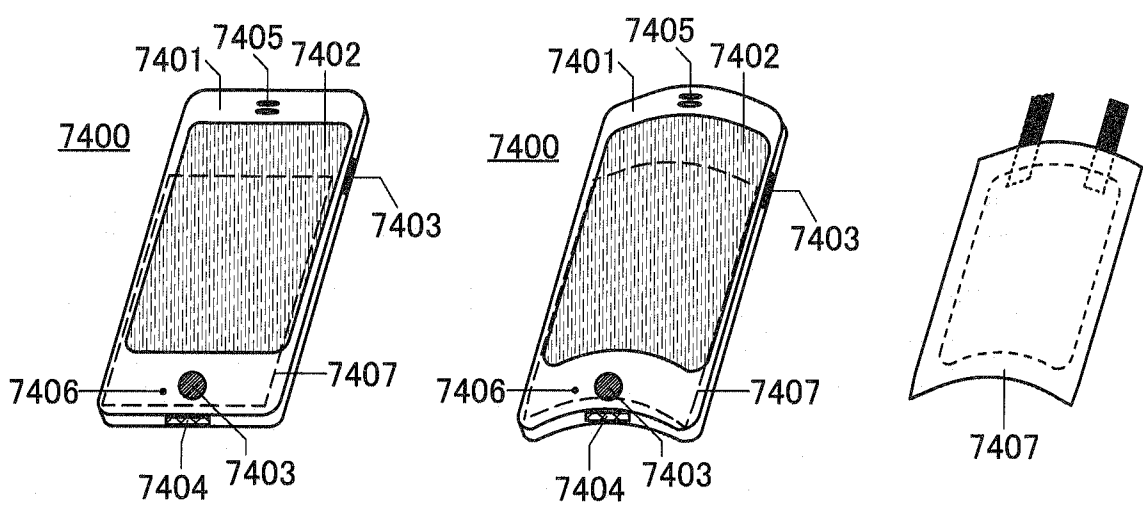
【圖 26D】



【圖 27A】



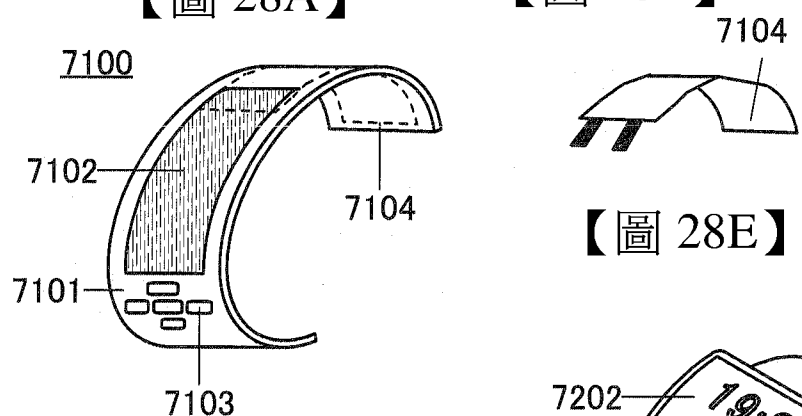
【圖 27B】



【圖 28A】

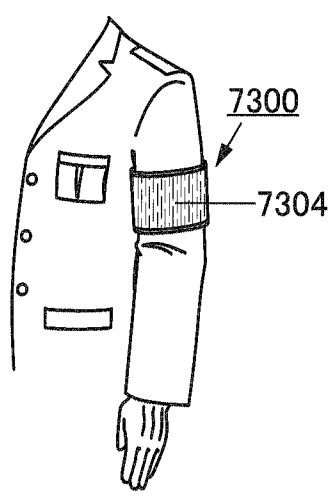
【圖 28B】

【圖 28C】

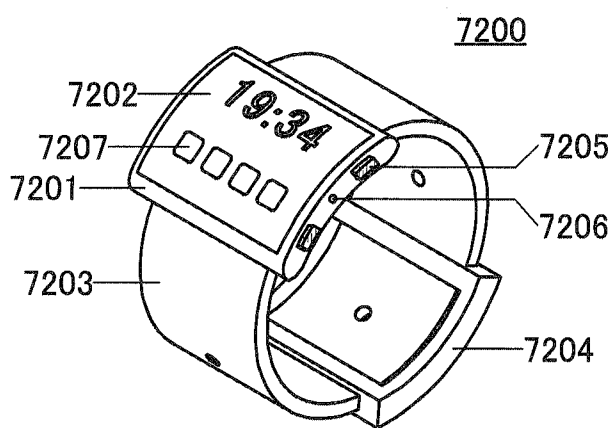


【圖 28D】

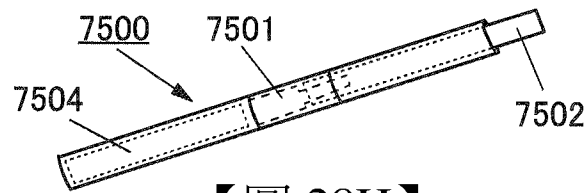
【圖 28E】



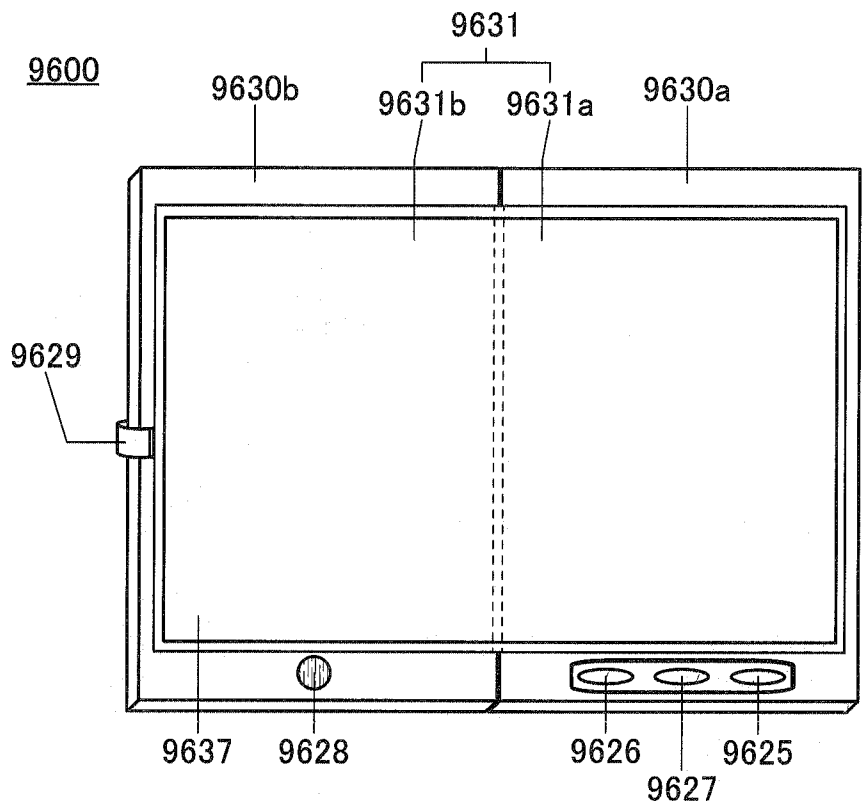
【圖 28G】



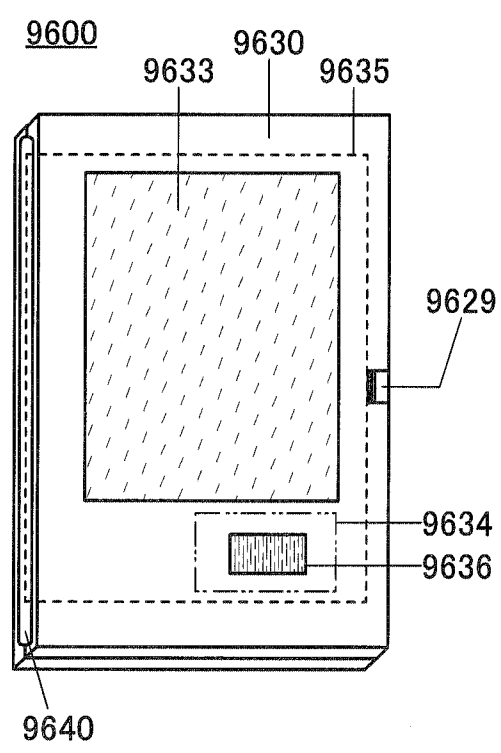
【圖 28F】



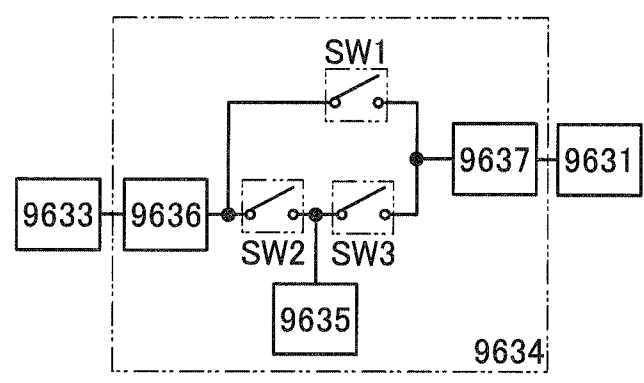
【圖 28H】



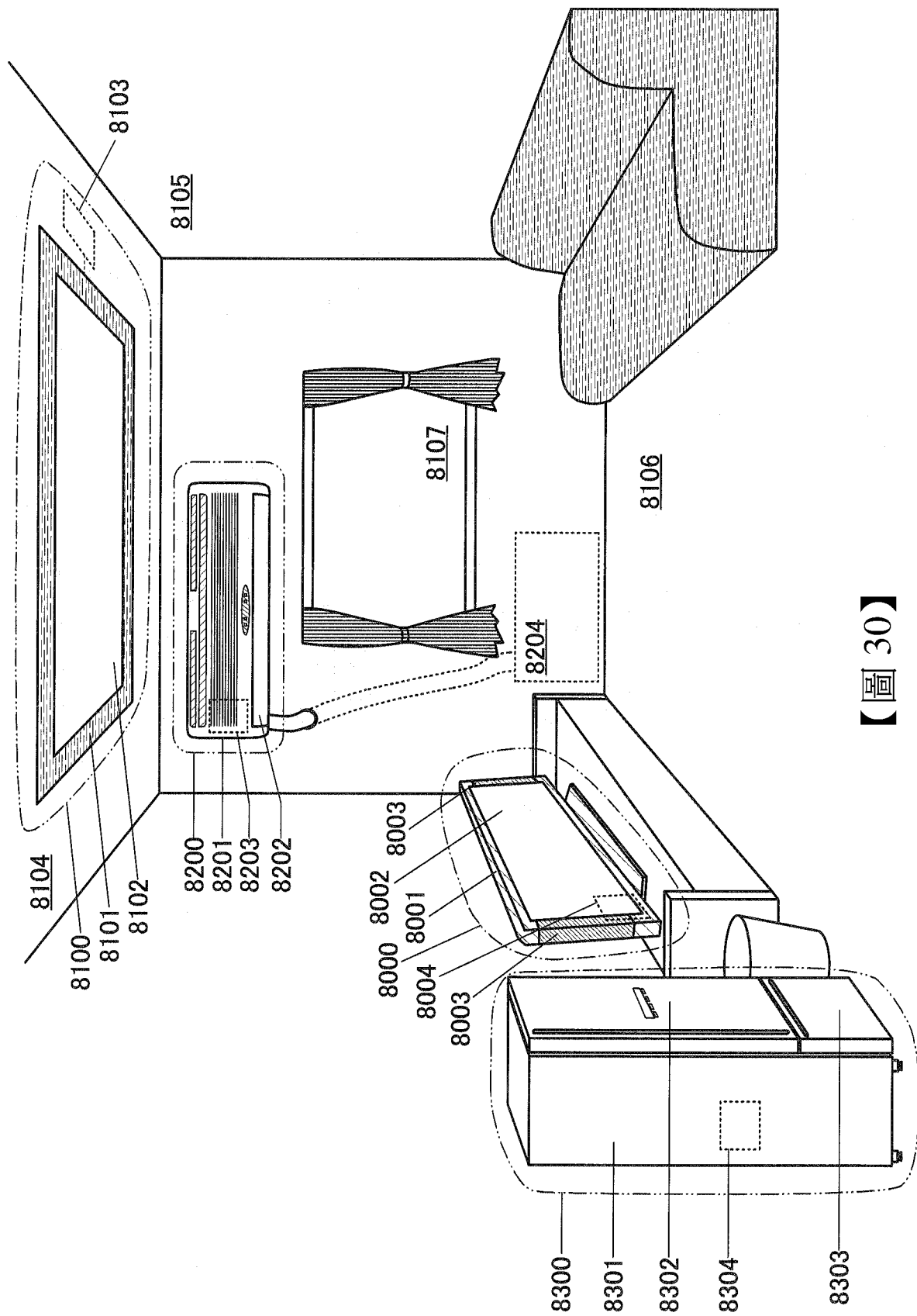
【圖 29A】



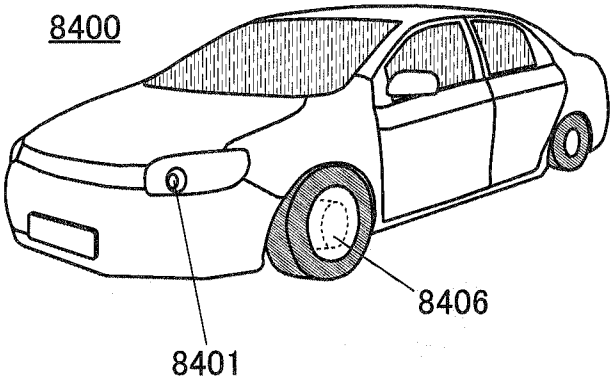
【圖 29B】



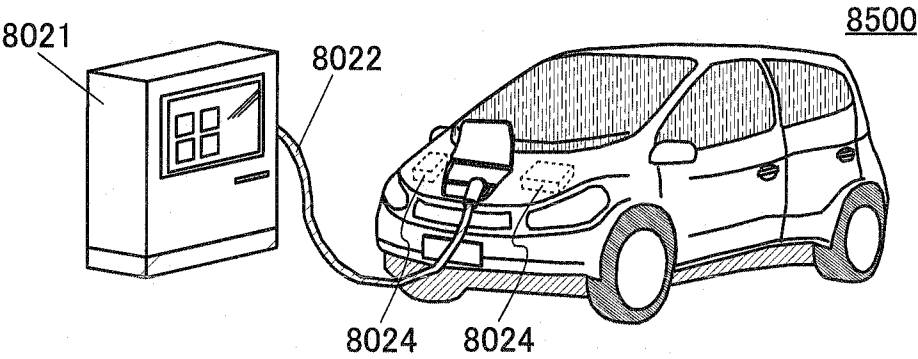
【圖 29C】



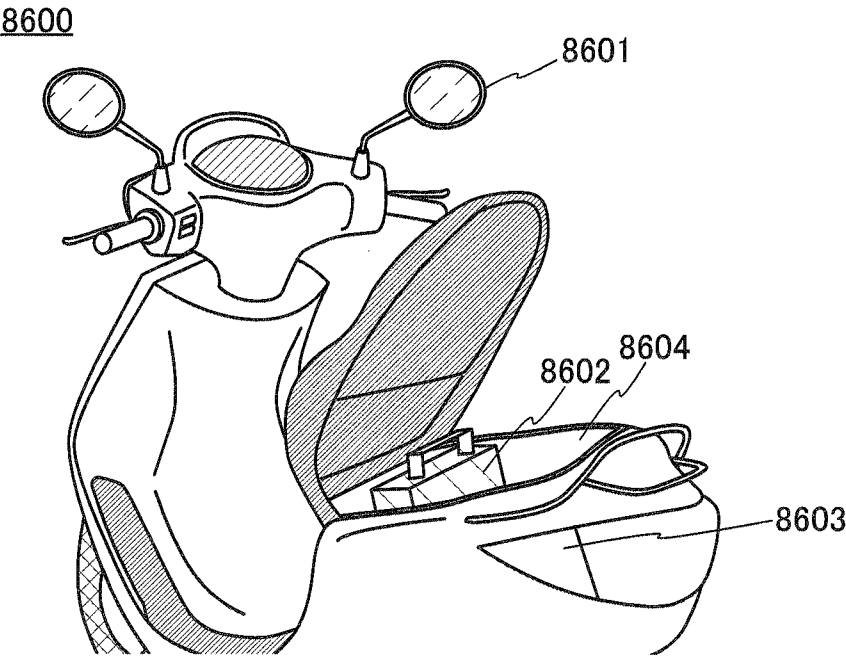
【圖 30】



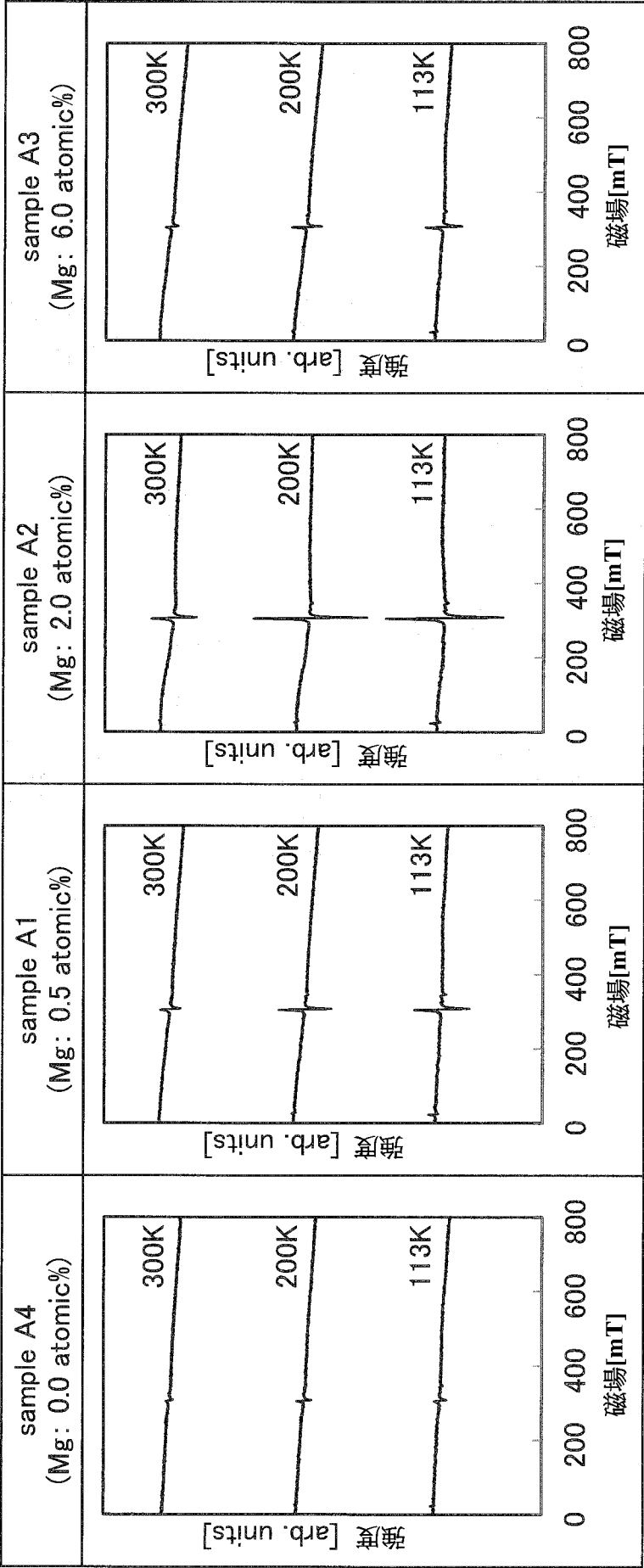
【圖 31A】



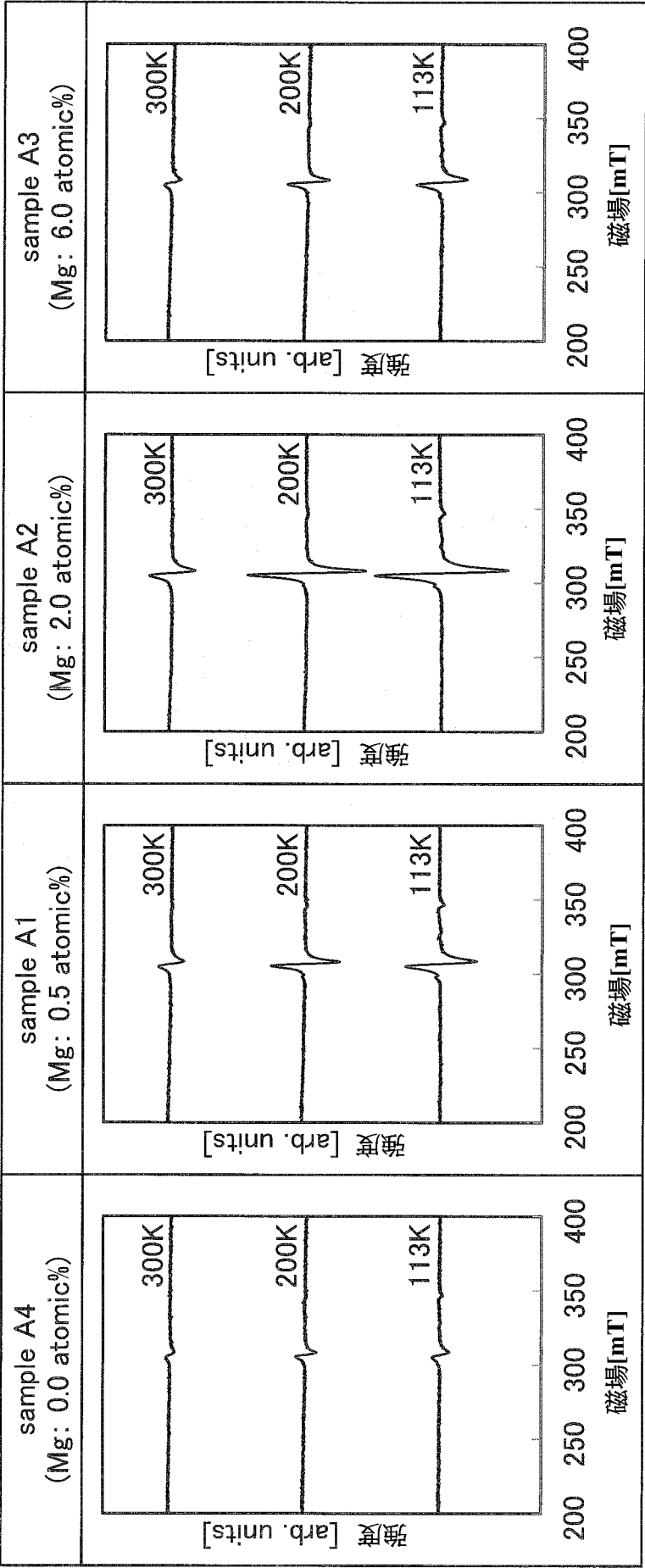
【圖 31B】



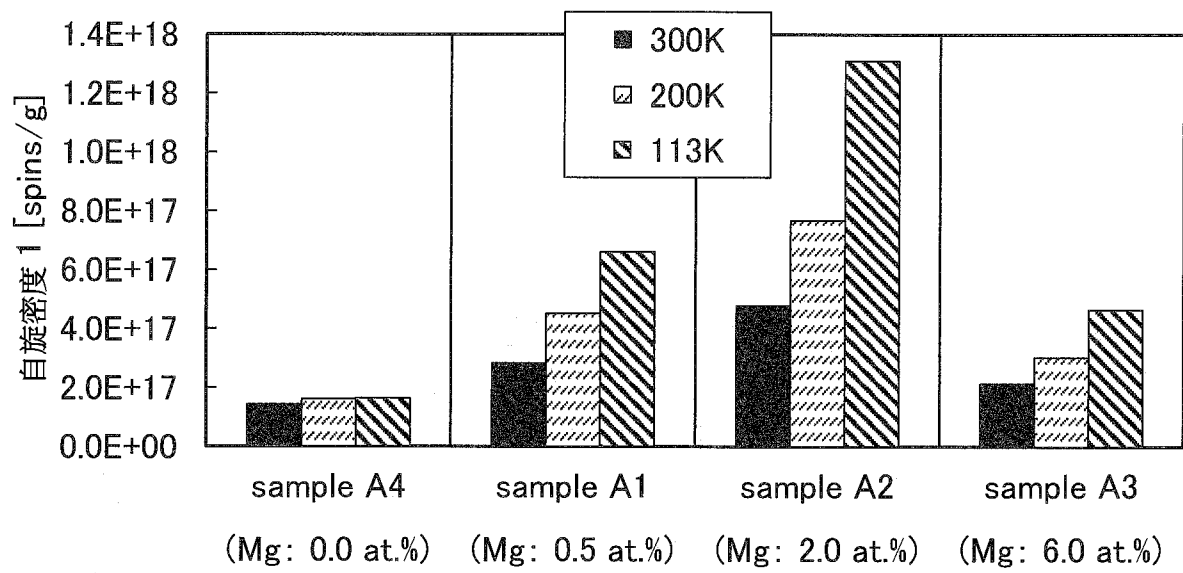
【圖 31C】



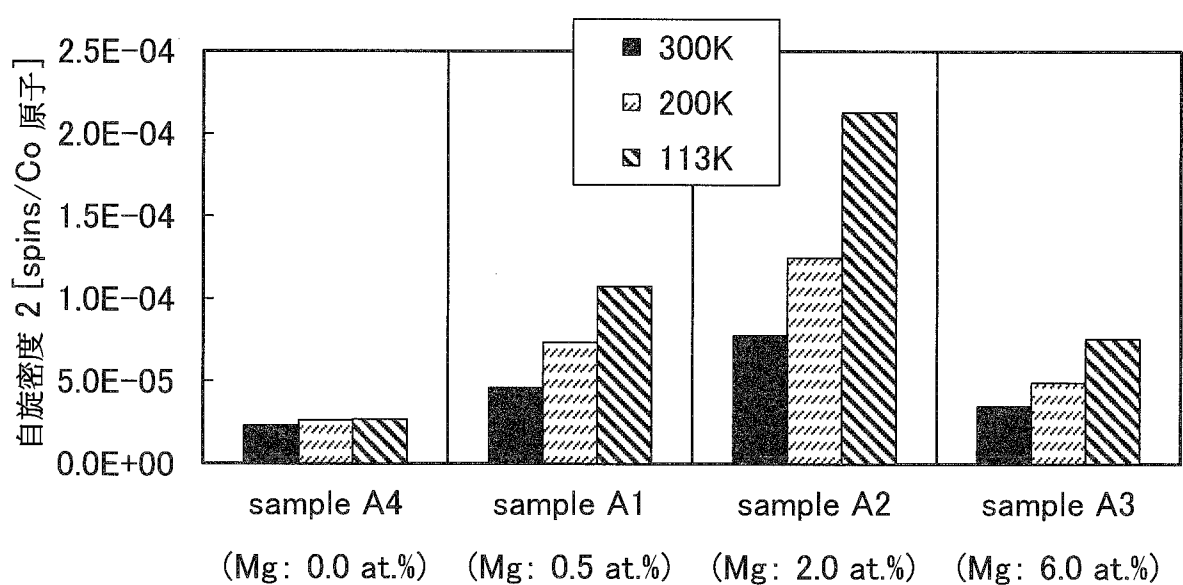
【圖 32】



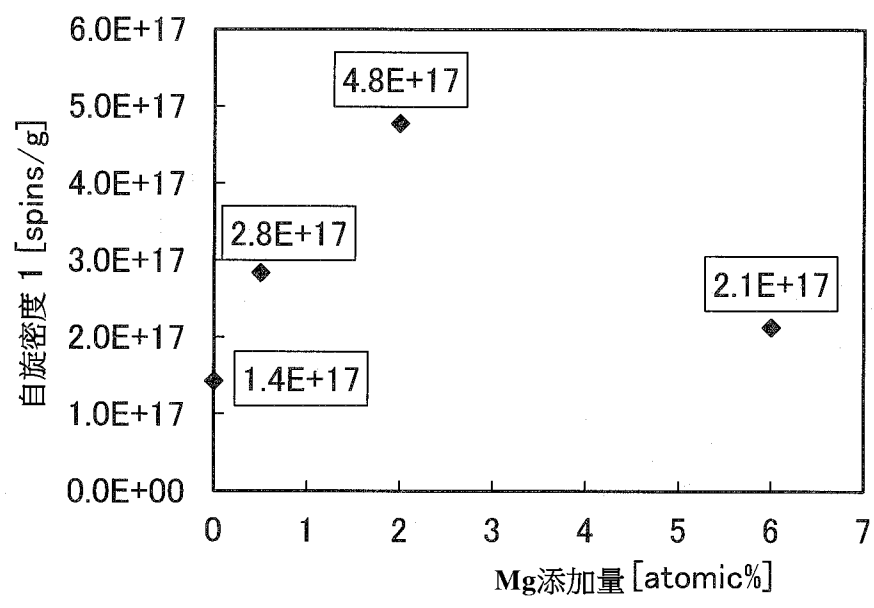
【圖 33】



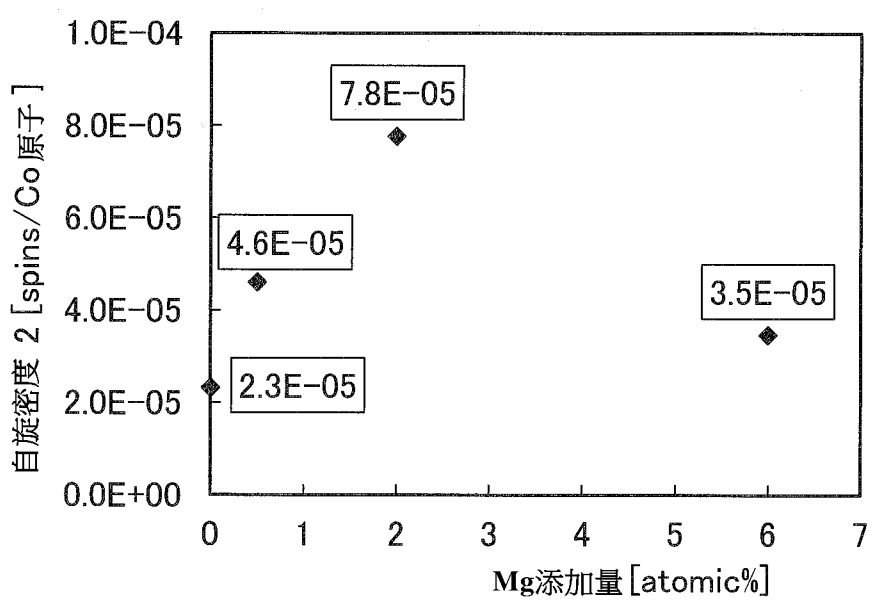
【圖 34A】



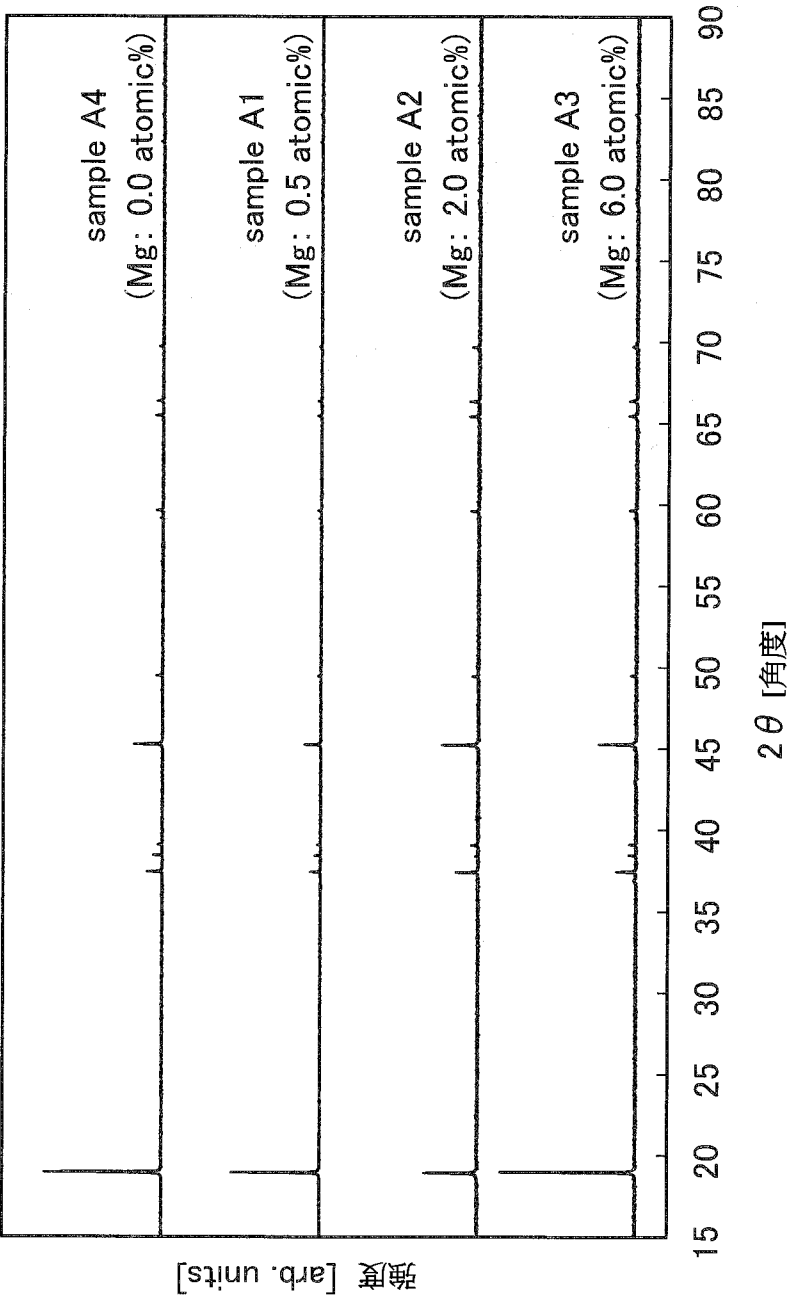
【圖 34B】



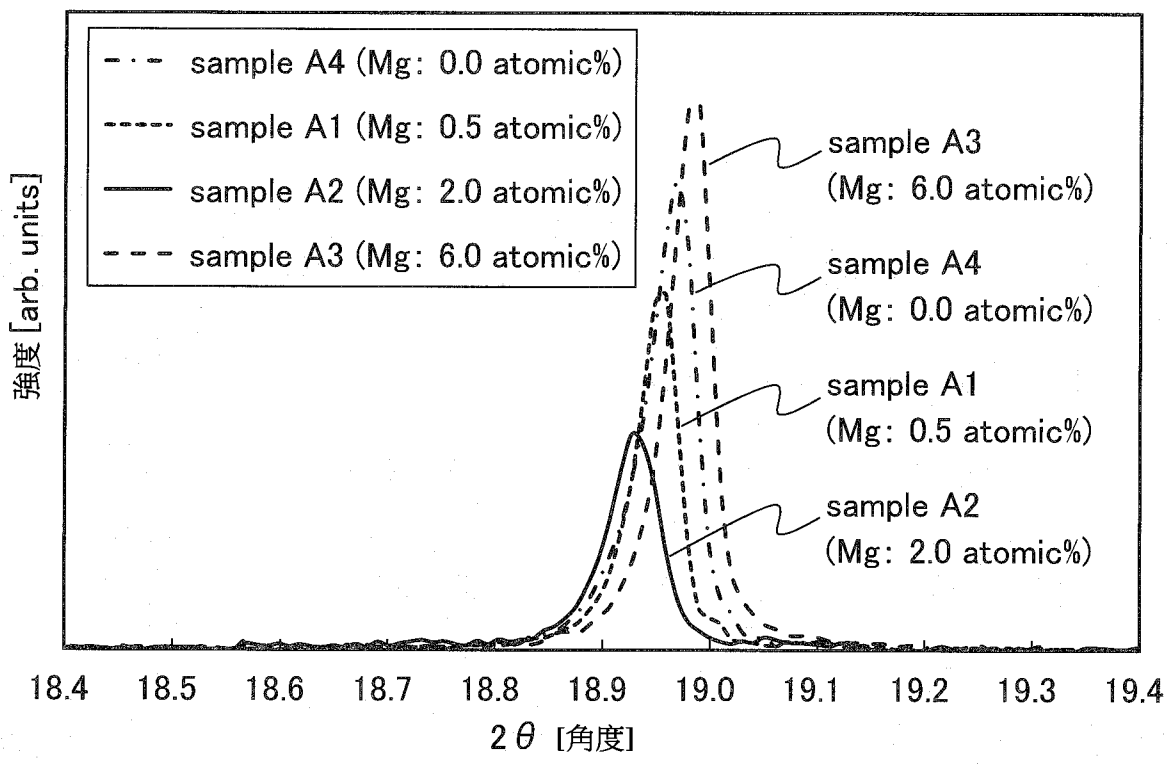
【圖 35A】



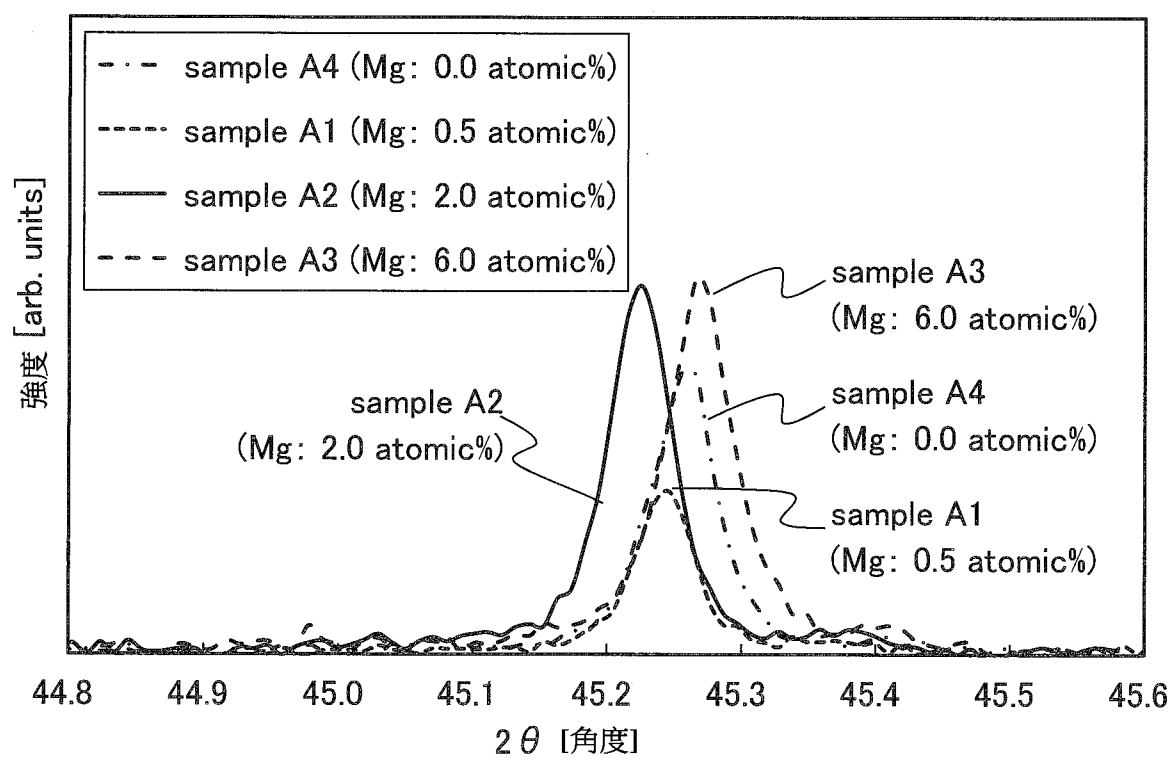
【圖 35B】



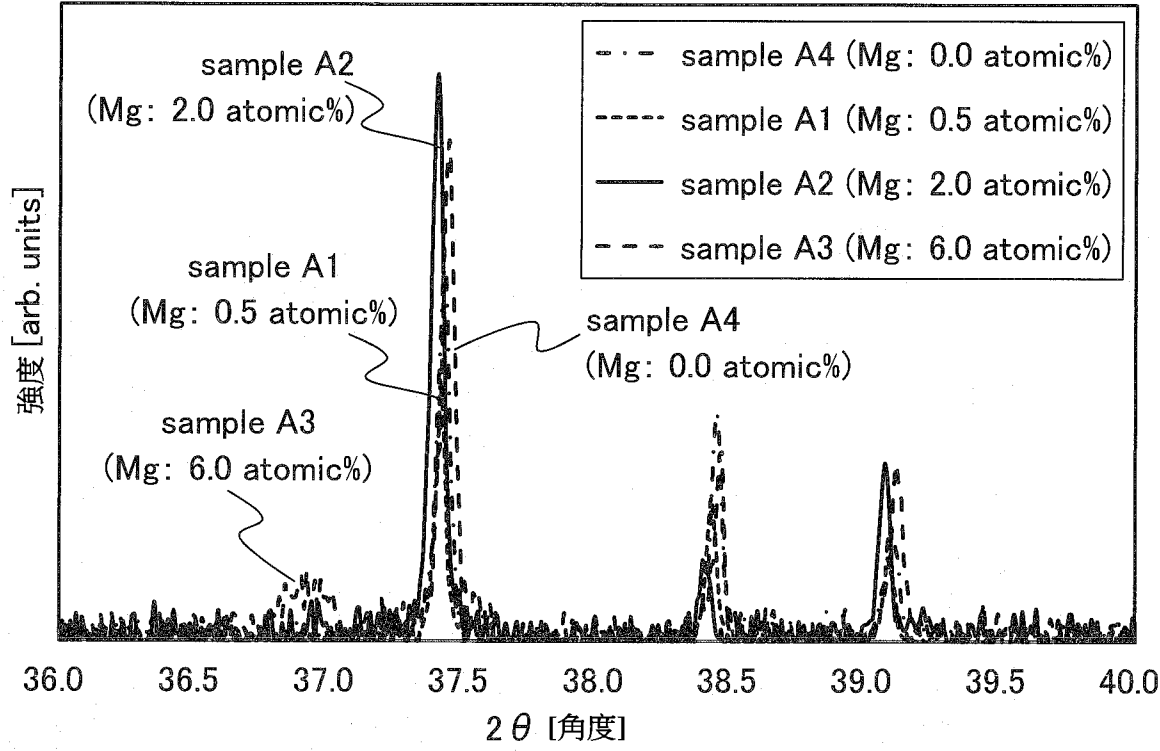
【圖 36】



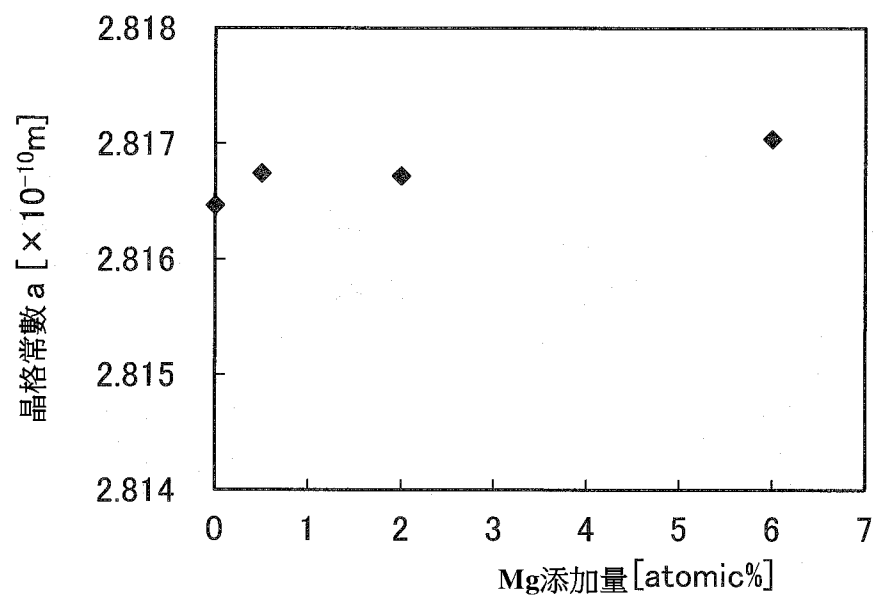
【圖 37A】



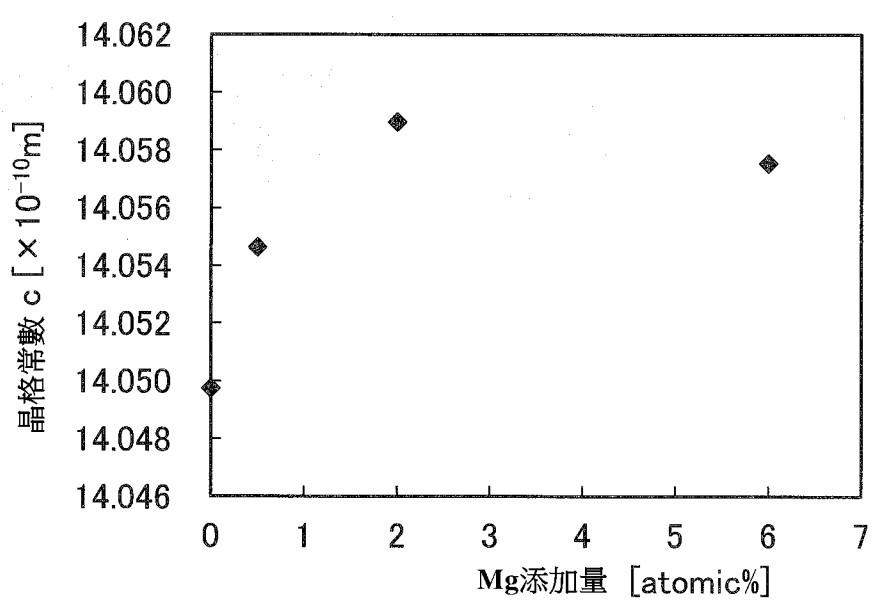
【圖 37B】



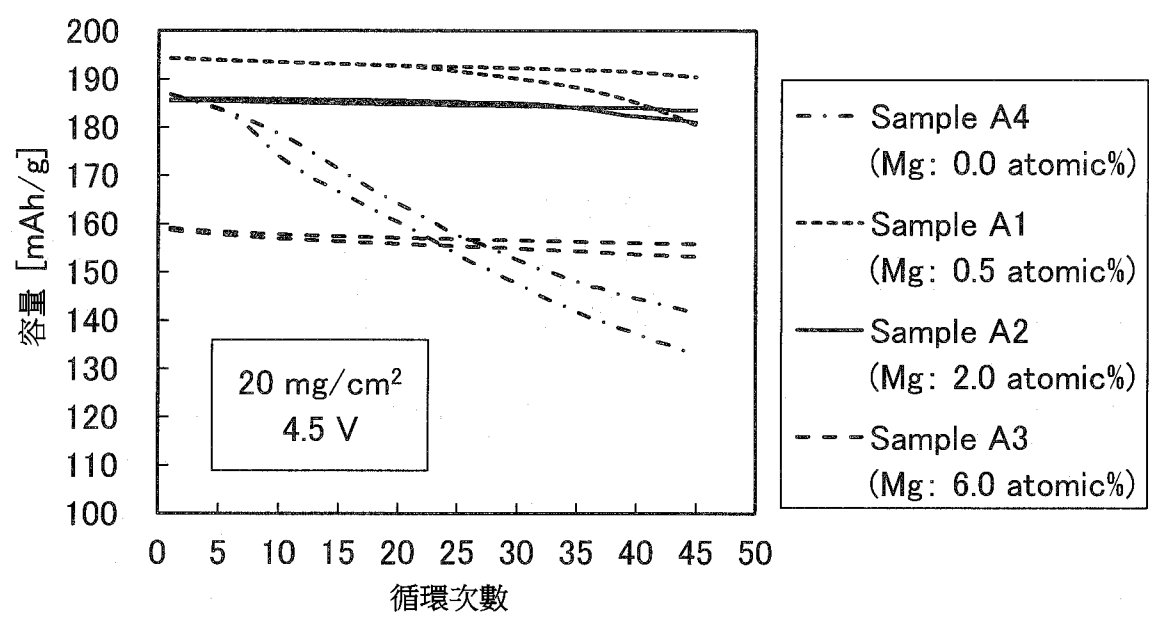
【圖 38】



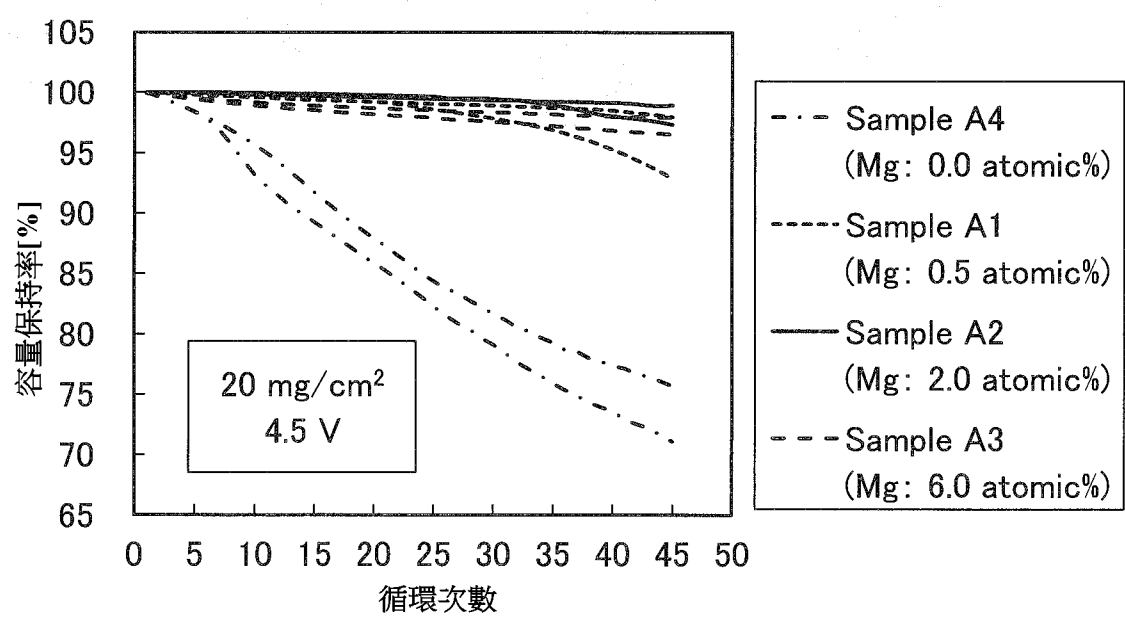
【圖 39A】



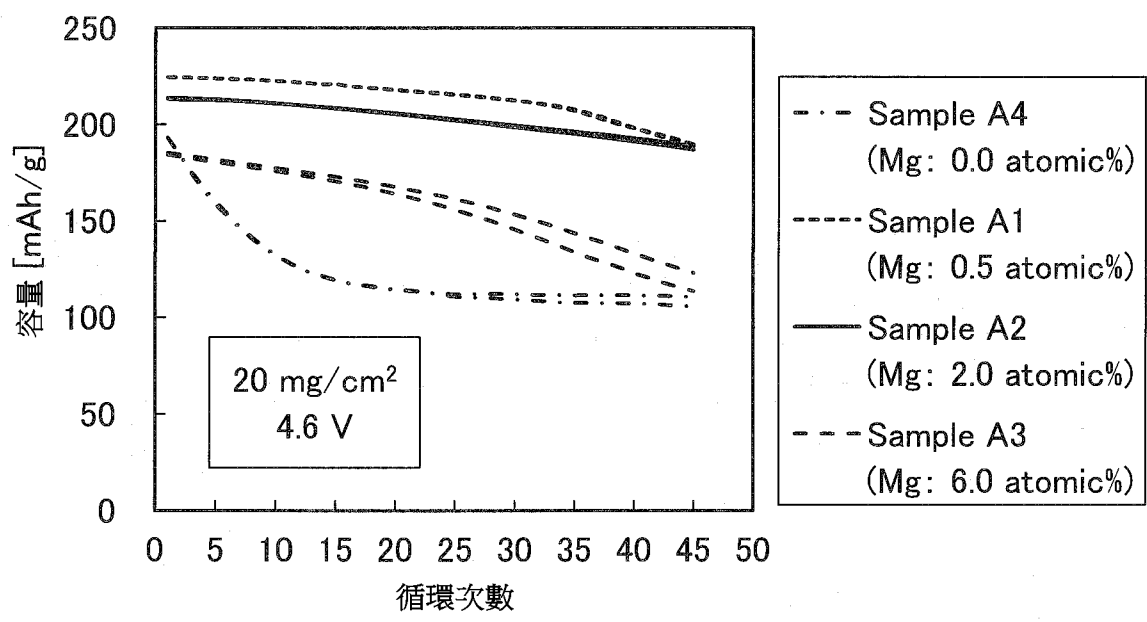
【圖 39B】



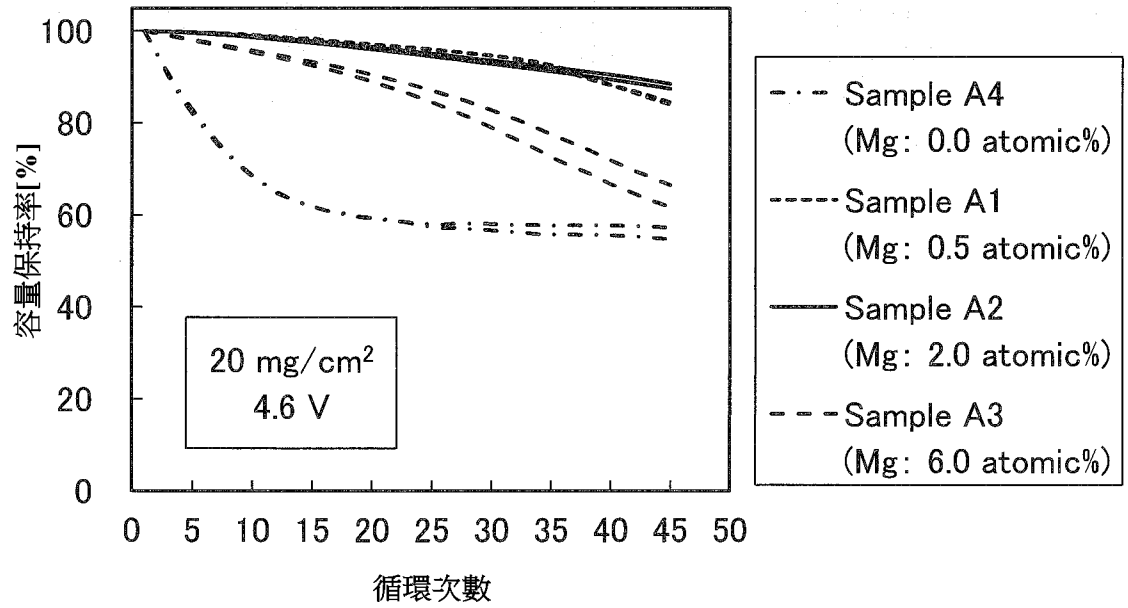
【圖 40A】



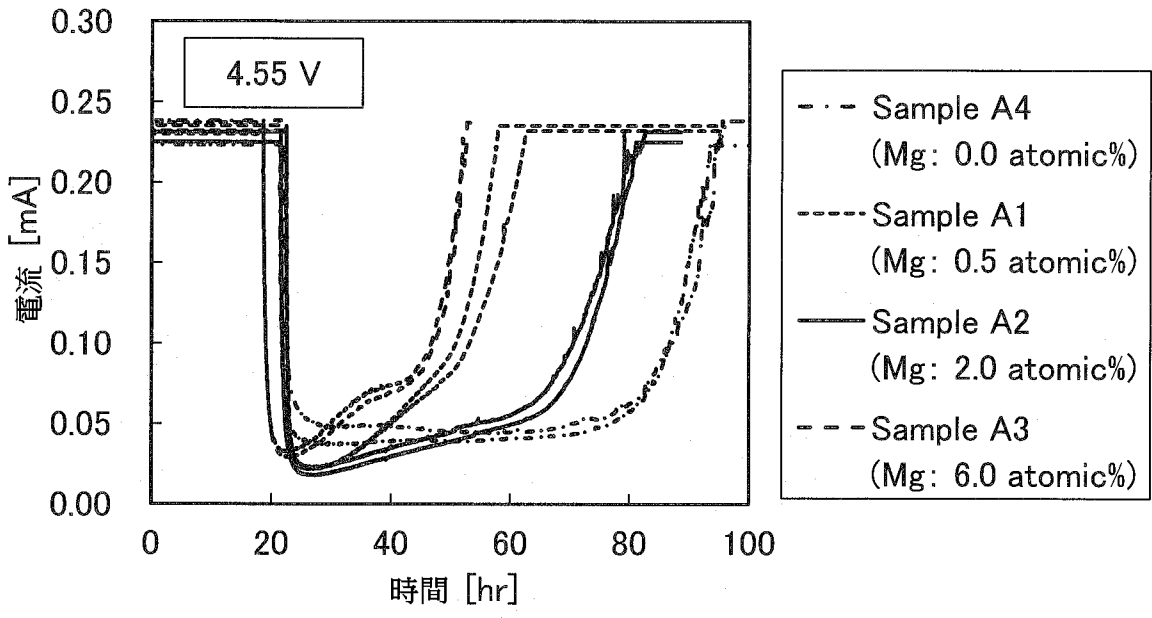
【圖 40B】



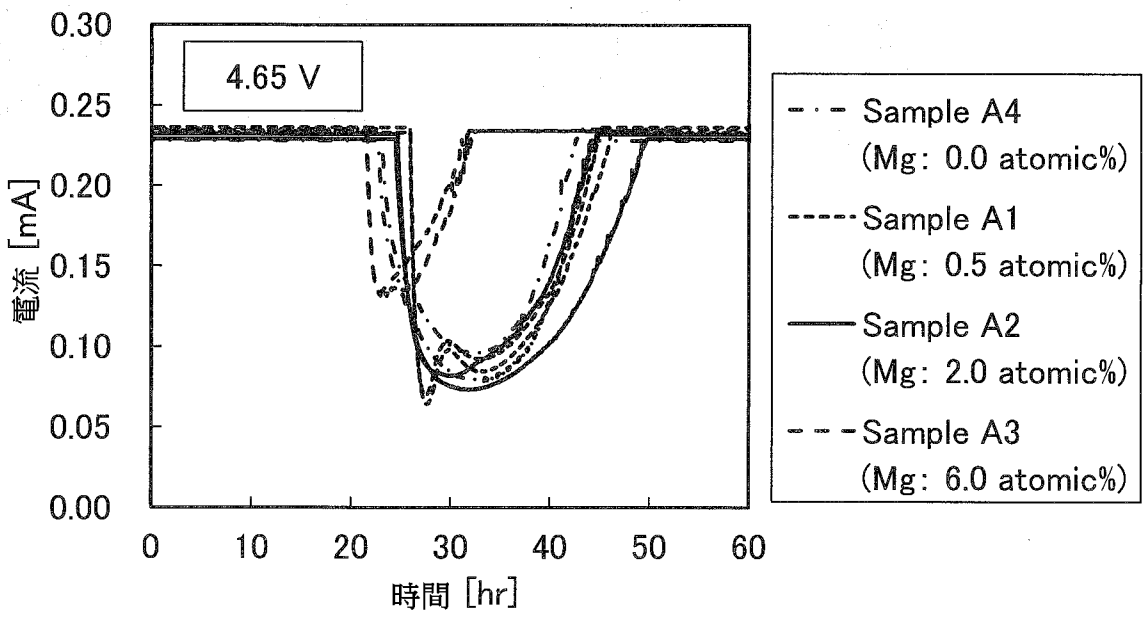
【圖 41A】



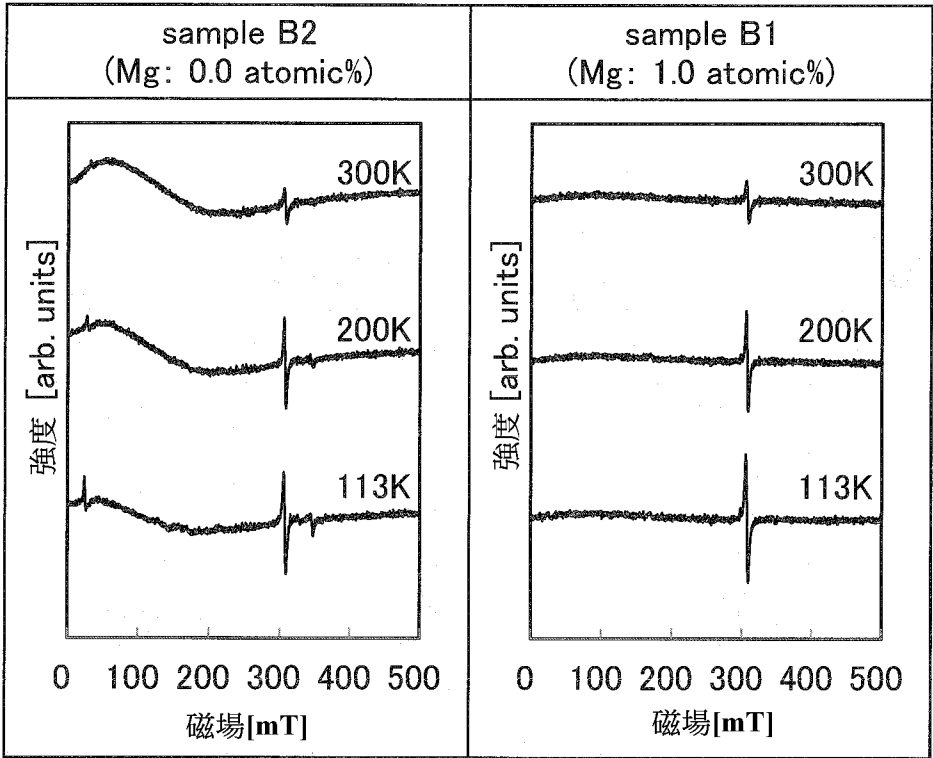
【圖 41B】



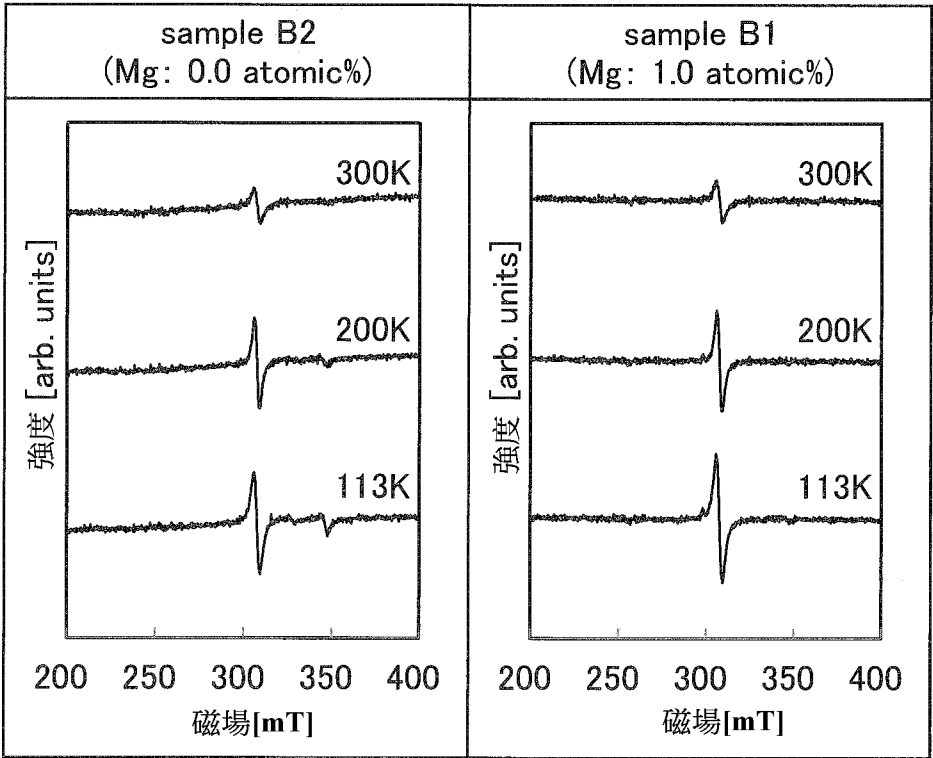
【圖 42A】



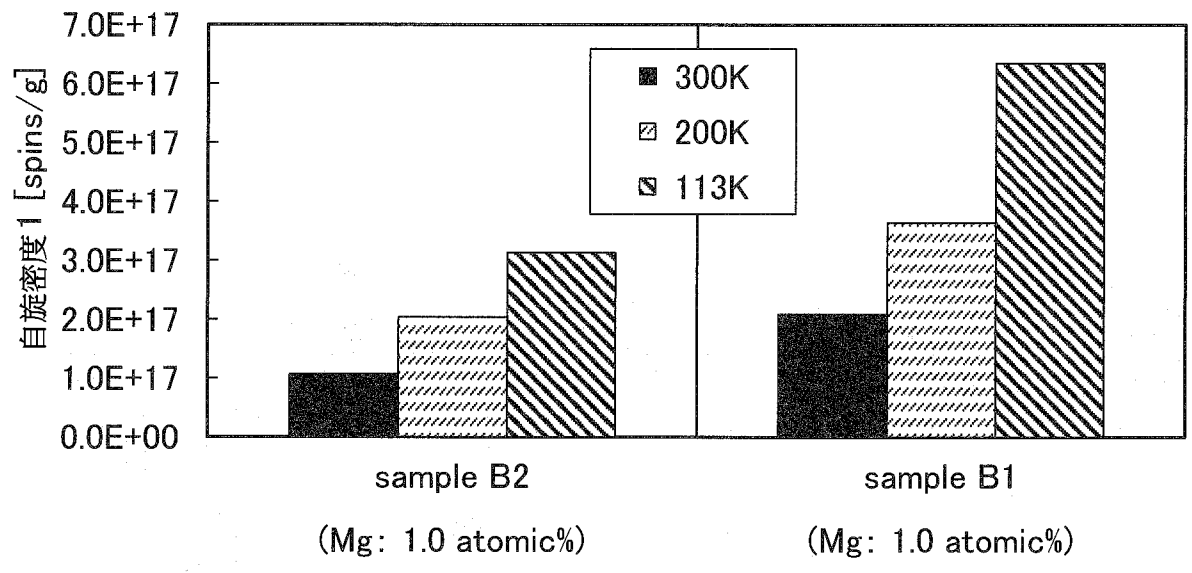
【圖 42B】



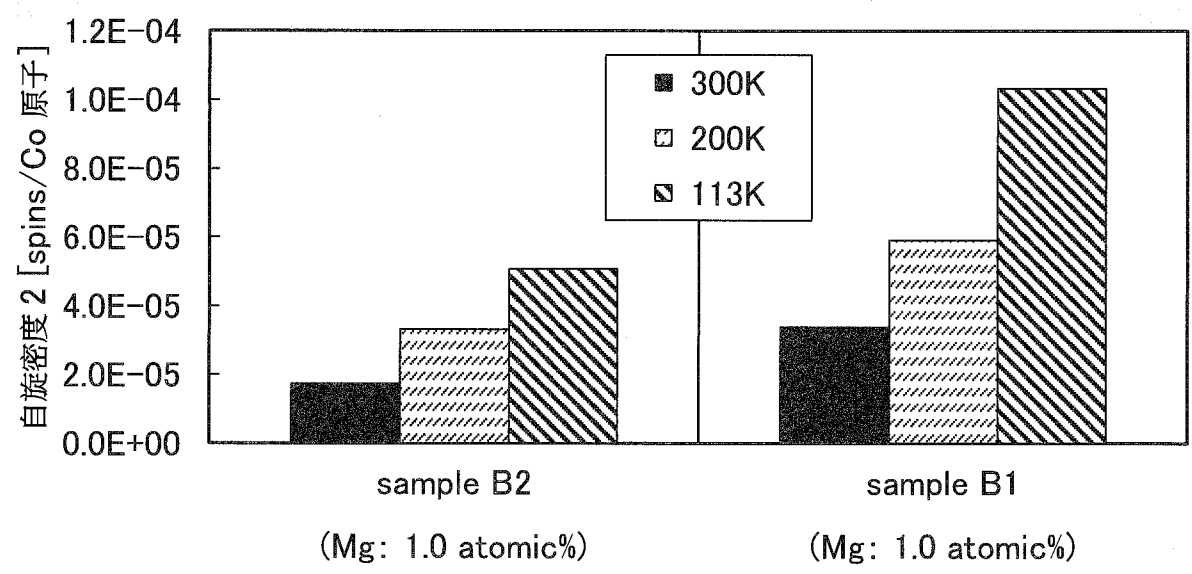
【圖 43A】



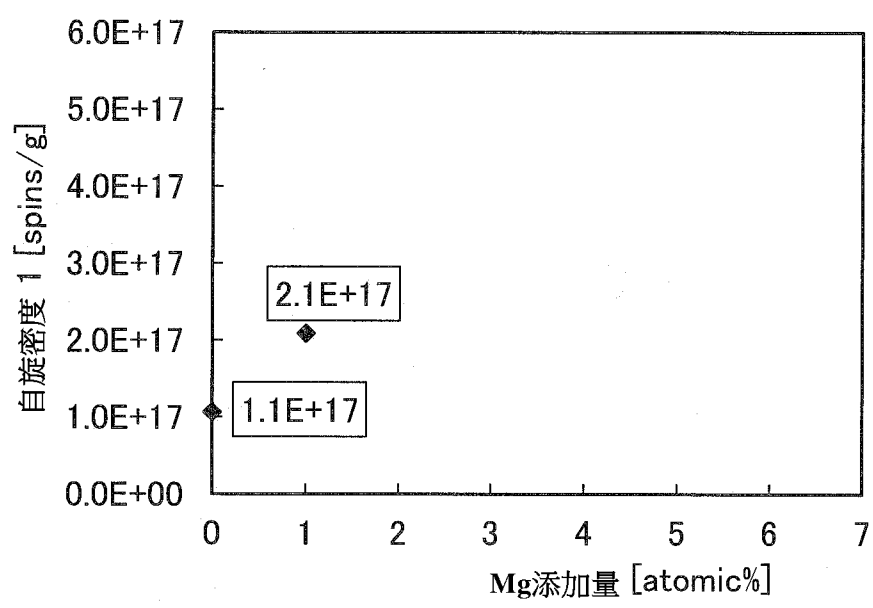
【圖 43B】



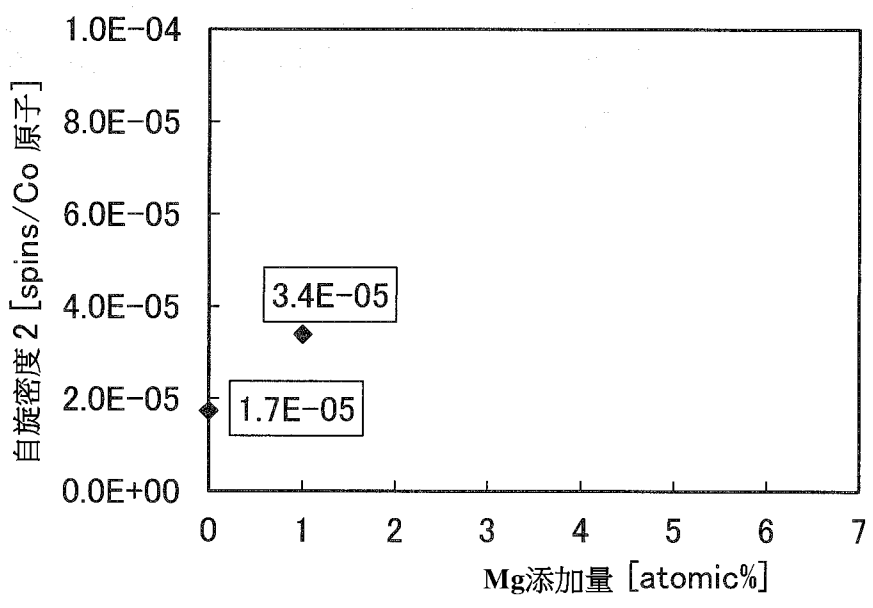
【圖 44A】



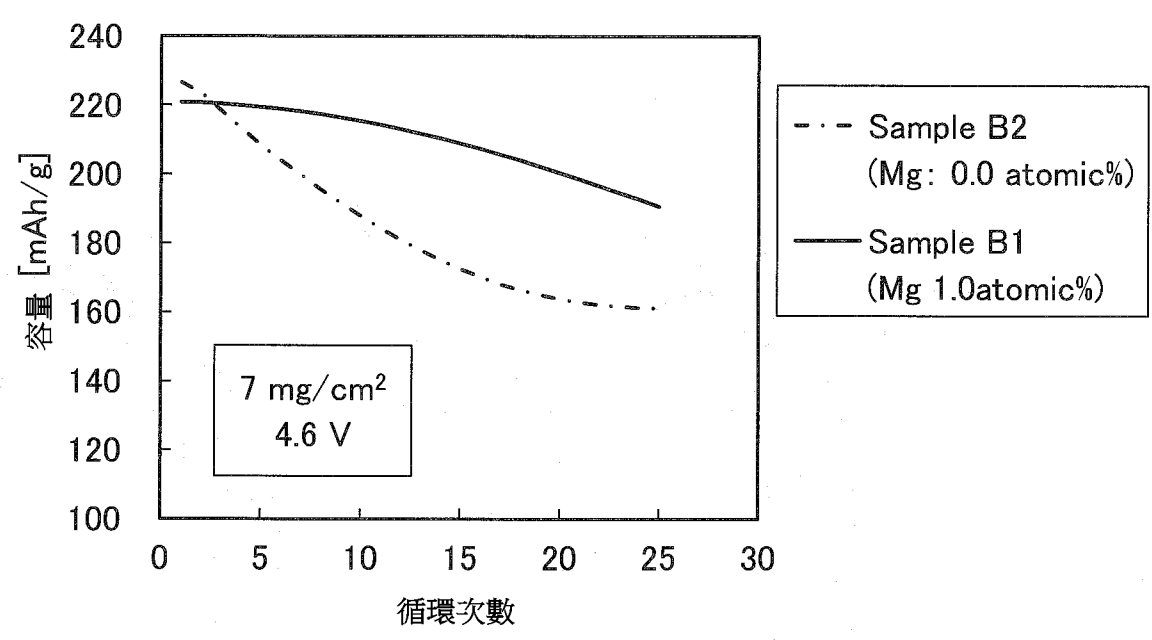
【圖 44B】



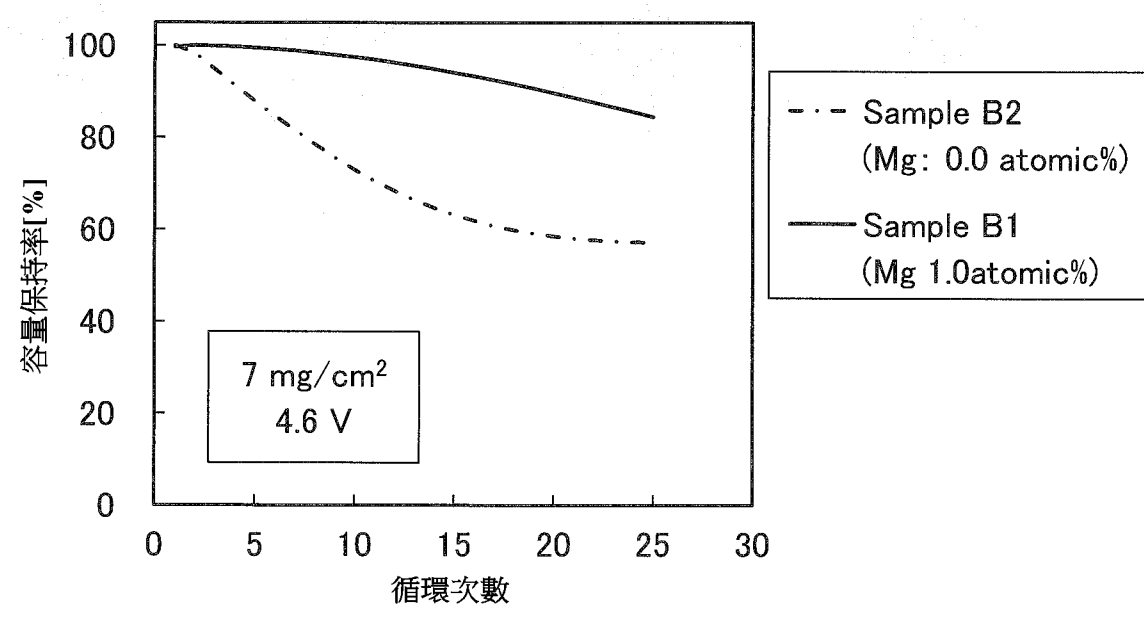
【圖 45A】



【圖 45B】



【圖 46A】



【圖 46B】