202304043

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202304043 A

(43)公開日： 中華民國 112 (2023) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：111103851 (22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 01 月 28 日

(51)Int. Cl.： *H01M4/525 (2010.01)* *H01M4/505 (2010.01)*
H01M10/0525(2010.01) *H01M4/1391 (2010.01)*
B60L50/64 (2019.01)

(30)優先權：2021/02/05 日本 2021-017119

(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：山崎舜平 YAMAZAKI, SHUNPEI (JP) ；吉谷友輔 YOSHITANI, YUSUKE (JP) ；平原誉士 HIRAHARA, TAKASHI (JP) ；鈴木邦彦 SUZUKI, KUNIHIKO (JP) ；安部寛太 ABE, KANTA (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：34 共 136 頁

(54)名稱

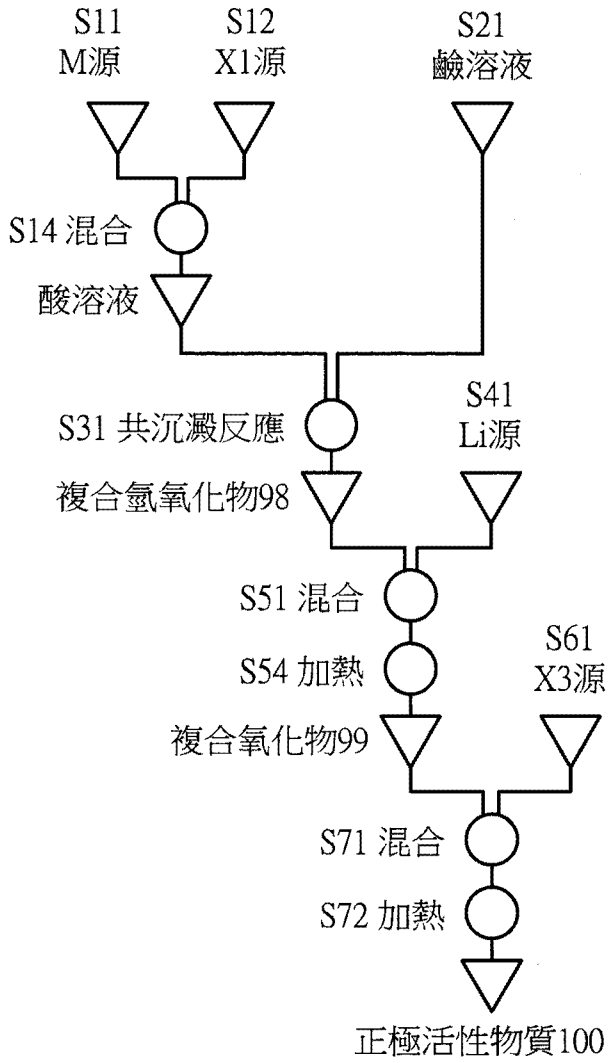
正極活性物質的製造方法、二次電池及車輛

(57)摘要

提供一種新穎的正極活性物質的製造方法。該製造方法包括如下步驟：混合包含鎳、鈷及錳的水溶液與包含第一添加元素的水溶液來製造酸溶液；使上述酸溶液與鹼溶液起反應來形成包含鎳、鈷、錳及第一添加元素的複合氫氧化物；混合複合氫氧化物與鋰源而進行第一加熱，來形成複合氧化物；以及混合複合氧化物與第二添加元素源而進行第二加熱，其中，第一添加元素為選自鎵、硼、鋁、銦、鎂和氟中的至少一個，並且，第二添加元素為選自鈣、鎵、硼、鋁、銦、鎂和氟中的至少一個。

A novel method for manufacturing a positive electrode active material is provided. In the method, an acid solution is formed by mixing an aqueous solution containing nickel, cobalt, and manganese with an aqueous solution containing a first additive element; a composite hydroxide containing nickel, cobalt, manganese, and the first additive element is formed by a reaction between the acid solution and an alkaline solution; the composite hydroxide and a lithium source are mixed and heated (first heating) to form a composite oxide; and the composite oxide and a second additive element source are mixed and heated (second heating). The first additive element is at least one of gallium, boron, aluminum, indium, magnesium, and fluorine, and the second additive element is at least one of calcium, gallium, boron, aluminum, indium, magnesium, and fluorine.

指定代表圖：



【圖 7】

符號簡單說明：

S11:步驟

S12:步驟

S14:步驟

S21:步驟

S31:步驟

S41:步驟

S51:步驟

S54:步驟

S61:步驟

S71:步驟

S72:步驟

98:複合氫氧化物

99:複合氧化物

100:正極活性物質

【發明摘要】

【中文發明名稱】

正極活性物質的製造方法、二次電池及車輛

【英文發明名稱】

METHOD FOR MANUFACTURING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, SECONDARY BATTERY, AND VEHICLE

【中文】

提供一種新穎的正極活性物質的製造方法。該製造方法包括如下步驟：混合包含鎳、鈷及錳的水溶液與包含第一添加元素的水溶液來製造酸溶液；使上述酸溶液與鹼溶液起反應來形成包含鎳、鈷、錳及第一添加元素的複合氫氧化物；混合複合氫氧化物與鋰源而進行第一加熱，來形成複合氧化物；以及混合複合氧化物與第二添加元素源而進行第二加熱，其中，第一添加元素為選自鎵、硼、鋁、銦、鎂和氟中的至少一個，並且，第二添加元素為選自鈣、鎵、硼、鋁、銦、鎂和氟中的至少一個。

【英文】

A novel method for manufacturing a positive electrode active material is provided. In the method, an acid solution is formed by mixing an aqueous solution containing nickel, cobalt, and manganese with an aqueous solution containing a first additive element; a composite hydroxide containing nickel, cobalt, manganese, and the first additive element is formed by a reaction between the acid solution and an alkaline solution; the composite hydroxide and a lithium source are mixed and heated (first heating) to form a composite oxide; and the composite oxide and a second additive element source are mixed and heated (second heating). The first additive element is at least one of gallium, boron, aluminum, indium, magnesium, and fluorine, and the second additive element is at least one of calcium, gallium, boron, aluminum, indium, magnesium, and fluorine.

【指定代表圖】圖7

【代表圖之符號簡單說明】

S11:步驟

S12:步驟

S14:步驟

S21:步驟

S31:步驟

S41:步驟

S51:步驟

S54:步驟

S61:步驟

S71:步驟

S72:步驟

98:複合氫氧化物

99:複合氧化物

100:正極活性物質

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

正極活性物質的製造方法、二次電池及車輛

【英文發明名稱】

METHOD FOR MANUFACTURING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, SECONDARY BATTERY, AND VEHICLE

【技術領域】

【0001】本發明的一個實施方式係關於一種物體、方法或製造方法。本發明的一個實施方式係關於一種製程(process)、機器(machine)、產品(manufacture)或組合物(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、電子裝置或它們的製造方法。尤其是，本發明的一個實施方式係關於一種鋰離子二次電池用正極活性物質及其製造方法。

【先前技術】

【0002】近年來，高輸出、高容量的鋰離子二次電池的需求量劇增，作為能夠反復使用的能量源成為現代資訊化社會中的必需品。

【0003】尤其是，用於能夠攜帶的電子裝置的鋰離子二次電池被需求較大的每單位重量的放電容量以及優異充

放電特性。為了實現上述需求，正在積極地進行鋰離子二次電池所包括的正極活性物質的改良。例如，專利文獻1公開了充放電特性優異的正極活性物質。

【0004】

[專利文獻1]日本專利申請公開第2017-107796號公報

【發明內容】

【0005】希望對鋰離子二次電池及其所使用的正極活性物質在容量、循環特性、充放電特性、可靠性、安全性或成本等各方面進行改善。

【0006】鑒於上述問題，本發明的一個實施方式的目的之一是提供一種劣化少的正極活性物質及其製造方法。另外，本發明的一個實施方式的目的之一是提供一種成本低的正極活性物質及其製造方法。另外，本發明的一個實施方式的目的之一是提供一種作為過渡金屬具有高比率的鎳的正極活性物質及其製造方法。另外，本發明的一個實施方式的目的之一是提供一種充放電特性優異的正極活性物質及其製造方法。另外，本發明的一個實施方式的目的之一是提供一種安全性高的二次電池及其製造方法。另外，本發明的一個實施方式的目的之一是提供一種新穎的正極活性物質的製造方法。

【0007】注意，上述目的的記載不妨礙其他目的的存在。並且，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。本發明的一個實施方式並不需

要實現所有上述目的，是實現至少任一個目的的。

【0008】為了解決上述問題，在本發明的一個實施方式中製造包含添加元素的正極活性物質。添加元素可以在製造將成為正極活性物質的前驅物的複合氫氧化物時添加。另外，也可以在混合前驅物和鋰源時添加。另外，也可以在製造包含鋰及過渡金屬的複合氧化物之後添加添加元素。另外，也可以在上述階段中的多個階段中添加添加元素。

【0009】本發明的一個實施方式是一種正極活性物質的製造方法，包括如下步驟：使包含鎳、鈷及錳的水溶液與鹼溶液起反應來形成包含鎳、鈷及錳的複合氫氧化物；以及混合複合氫氧化物、鋰源與第一添加元素源而進行加熱，其中，第一添加元素為選自鎵、硼、鋁、銦、鎂和氟中的至少一個。

【0010】在上述方法中，較佳的是，第一添加元素為鎵，並且第一添加元素源為氫氧化鎵、羥基氧化鎵或鎵的有機酸鹽。

【0011】另外，本發明的一個實施方式是一種正極活性物質的製造方法，包括如下步驟：使包含鎳、鈷及錳的水溶液與鹼溶液起反應來形成包含鎳、鈷及錳的複合氫氧化物；混合複合氫氧化物與鋰源而進行第一加熱，來形成複合氧化物；以及混合複合氧化物與第一添加元素源而進行第二加熱，其中，第一添加元素為選自鈣、鎵、硼、鋁、銦、鎂和氟中的至少一個。

【0012】在上述方法中，第二加熱較佳為在高於750℃且850℃以下的溫度下進行。

【0013】另外，在上述方法中，較佳的是，第一添加元素為鎵，並且包含第一添加元素的化合物為氫氧化鎵、羥基氧化鎵或鎵的有機酸鹽。

【0014】本發明的另一個實施方式是一種正極活性物質的製造方法，包括如下步驟：混合包含鎳、鈷及錳的水溶液與包含第一添加元素的水溶液來製造酸溶液；使酸溶液與鹼溶液起反應來形成包含鎳、鈷、錳及第一添加元素的複合氫氧化物；混合複合氫氧化物與鋰源而進行第一加熱，來形成複合氧化物；以及混合複合氧化物與第二添加元素源而進行第二加熱，其中，第一添加元素為選自鎵、硼、鋁、鋯、鎂和氟中的至少一個，並且，第二添加元素為選自鈣、鎵、硼、鋁、鋯、鎂和氟中的至少一個。

【0015】在上述方法中，第二加熱較佳為在高於750℃且850℃以下的溫度下進行。

【0016】另外，在上述方法中，第一添加元素為鎵，第一添加元素源為氫氧化鎵、羥基氧化鎵或鎵的有機酸鹽，第二添加元素為鈣，並且第二添加元素源為碳酸鈣或氟化鈣。

【0017】本發明的另一個實施方式是一種二次電池，包括以上述方法製造的正極活性物質。

【0018】本發明的另一個實施方式是一種車輛，包括具有以上述方法製造的正極活性物質的二次電池以及發動

機、制動器和控制電路中的至少一個。

【0019】根據本發明的一個實施方式可以提供一種劣化少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成本低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作為過渡金屬具有高比率的鎳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充放電特性優異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安全性高的二次電池及其製造方法。另外，根據本發明的一個實施方式可以提供一種新穎的正極活性物質的製造方法。

【0020】注意，這些效果的記載不妨礙其他效果的存在。注意，本發明的一個實施方式並不需要具有所有上述效果。另外，從說明書、圖式、申請專利範圍等的記載中可明顯看出上述效果以外的效果，可以從說明書、圖式、申請專利範圍等的記載中衍生上述效果以外的效果。

【圖式簡單說明】

【0021】

[圖1]是說明正極活性物質的製造方法的流程圖；

[圖2]是說明正極活性物質的製造方法的流程圖；

[圖3]是說明正極活性物質的製造方法的流程圖；

[圖4]是說明正極活性物質的製造方法的流程圖；

[圖5]是說明正極活性物質的製造方法的流程圖；

[圖6]是說明正極活性物質的製造方法的流程圖；

[圖7]是說明正極活性物質的製造方法的流程圖；

[圖8]是說明正極活性物質的製造方法的流程圖；

[圖9]是說明共沉澱法合成裝置的圖；

[圖10]是說明共沉澱法合成裝置的圖；

[圖11]是說明用於計算的模式的圖；

[圖12]是示出計算結果的圖表；

[圖13A]至[圖13D]是說明用於計算的模式的圖；

[圖14A]及[圖14B]是示出計算結果的圖；

[圖15A]是硬幣型二次電池的分解立體圖，[圖15B]是硬幣型二次電池的立體圖，[圖15C]是其剖面立體圖；

[圖16A]及[圖16B]是圓筒型二次電池的例子，[圖16C]是多個圓筒型二次電池的例子，[圖16D]是包括多個圓筒型二次電池的蓄電系統的例子；

[圖17A]及[圖17B]是說明二次電池的例子的圖，[圖17C]是示出二次電池的內部的圖；

[圖18A]至[圖18C]是說明二次電池的例子的圖；

[圖19A]及[圖19B]是示出二次電池的外觀的圖；

[圖20A]至[圖20C]是說明二次電池的製造方法的圖；

[圖21A]至[圖21C]是示出電池組的結構例子的圖；

[圖22A]及[圖22B]是說明二次電池的例子的圖；

[圖23A]至[圖23C]是說明二次電池的例子的圖；

[圖24A]及[圖24B]是說明二次電池的例子的圖；

[圖25A]是電池組的立體圖，[圖25B]是電池組的方塊

圖，[圖25C]是包括電池組及發動機的車輛的方塊圖；

[圖26A]至[圖26D]是說明運輸車輛的一個例子的圖；

[圖27A]及[圖27B]是說明蓄電裝置的圖；

[圖28A]是說明電動自行車的圖，[圖28B]是示出電動自行車的二次電池的圖，[圖28C]是說明電動摩托車的圖；

[圖29A]至[圖29D]是說明電子裝置的一個例子的圖；

[圖30A]示出可穿戴裝置的例子，[圖30B]是手錶型裝置的立體圖，[圖30C]是說明手錶型裝置的側面的圖，[圖30D]是說明無線耳機的例子的圖；

[圖31A]及[圖31B]是正極活性物質的SEM影像；

[圖32A]及[圖32B]是正極活性物質的SEM影像；

[圖33A]是充放電循環與放電容量的圖表，[圖33B]是充放電循環與放電容量保持率的圖表；

[圖34A]是充放電循環與放電容量的圖表，[圖34B]是充放電循環與放電容量保持率的圖表。

【實施方式】

【0022】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。

【0023】二次電池例如包括正極及負極。作為構成正

極的材料可以舉出正極活性物質。例如，正極活性物質是進行貢獻於充放電的容量的反應的物質。另外，正極活性物質也可以在其一部分包括不貢獻於充放電的容量的物質。

【0024】在本說明書等中，本發明的一個實施方式的正極活性物質有時記為正極材料、用於二次電池的正極材料或複合氧化物等。另外，在本說明書等中，本發明的一個實施方式的正極活性物質較佳為包含化合物。另外，在本說明書等中，本發明的一個實施方式的正極活性物質較佳為包括組成物。另外，在本說明書等中，本發明的一個實施方式的正極活性物質較佳為包括複合體。

【0025】在本說明書中，“裂縫”包括：在正極活性物質的製程中產生的裂縫；以及因該製程之後的加壓及充放電等而產生的裂縫。

【0026】在本說明書等中，活性物質等的粒子的“表層部”例如是指從表面向內部50nm以內，更佳為35nm以內，進一步較佳為20nm以內，最較佳為10nm以內的區域。因裂縫(也可以稱為裂口)而產生的面也可以被稱為“表面”。另外，將比表層部更深的區域稱為“內部”。此時，“活性物質等的粒子”可以是原始粒子或二次粒子。

【0027】在本說明書等中，粒子不侷限於球形(剖面形狀為圓形)，各粒子的剖面形狀也可以為橢圓形、長方形、梯形、三角形、角部呈弧形的四角形、非對稱的形狀等，並且各粒子也可以為無定形。

【0028】另外，在本說明書等中，某個數值A的附近的值是指0.9×A以上且1.1×A以下的值。

【0029】

實施方式1

在本實施方式中，參照圖1至圖8對本發明的一個實施方式的正極活性物質100的製造方法的例子進行說明。

【0030】注意，圖1至圖8所示的流程圖示出以線連接的步驟間的順序，不示出以線不直接連接的步驟間的時序。例如，在圖1中步驟S11及步驟S21記載於圖式中的相同高度位置上，但是並不需要同時進行上述步驟。

【0031】

[製造方法1]

首先，參照圖1及圖2說明在製造將成為正極活性物質100的前驅物的複合氫氧化物98時添加添加元素X1的方法。

【0032】

<步驟S11>

作為圖1及圖2的步驟S11，首先準備過渡金屬M源。

【0033】作為過渡金屬M，例如可以使用鎳、鈷和錳中的至少一種。例如，作為過渡金屬M使用：只鎳這一種；鈷及錳這兩種；鎳及鈷這兩種；或者鎳、鈷及錳這三種。

【0034】在使用鎳、鈷和錳中的至少一種的情況下，鎳、鈷和錳的混合比較佳為在可具有層狀岩鹽型結晶結構

的範圍內。

【0035】尤其是，在作為正極活性物質100所包含的過渡金屬M包含較多的鎳時，有時與鈷較多的情況相比原料變得便宜，並且有時增加每單位重量的充放電容量，所以是較佳的。例如，過渡金屬M中的鎳較佳為超過25原子%，更佳為60原子%以上，進一步較佳為80原子%以上。但是，在鎳所佔的比率過高時，有化學穩定性及耐熱性降低的擔憂。因此，過渡金屬M中的鎳較佳為95原子%以下。

【0036】在過渡金屬M包含鈷時，平均放電電壓高且鈷貢獻於層狀岩鹽型結構的穩定化而可以實現可靠性高的二次電池，所以是較佳的。但是，鈷的價格比鎳及錳昂貴且不穩定，所以在鈷所佔的比率過高時，有二次電池的製造成本增大的擔憂。因此，例如，過渡金屬M中的鈷較佳為2.5原子%以上且34原子%以下。

【0037】注意，作為過渡金屬M並不需要包含鈷。

【0038】在過渡金屬M包含錳時，耐熱性及化學穩定性提高，所以是較佳的。但是，在錳的比率過高時，有放電電壓及放電容量降低的傾向。因此，例如，過渡金屬M中的錳較佳為2.5原子%以上且34原子%以下。

【0039】注意，作為過渡金屬M並不需要包含錳。

【0040】過渡金屬M源作為包含過渡金屬M的水溶液準備。作為鎳源可以使用鎳鹽水溶液。作為鎳鹽例如可以使用硫酸鎳、氯化鎳、硝酸鎳或它們的水合物。另外，也

可以使用醋酸鎳等的鎳的有機酸鹽或者它們的水合物。另外，作為鎳源也可以使用鎳醇鹽或有機鎳錯合物的水溶液。注意，在本說明書等中，有機酸鹽是指醋酸、檸檬酸、草酸、甲酸、丁酸等有機酸和金屬的化合物。

【0041】同樣地，作為鈷源可以使用鈷鹽水溶液。作為鈷鹽例如可以使用硫酸鈷、氯化鈷、硝酸鈷或它們的水合物。另外，也可以使用醋酸鈷等的鈷的有機酸鹽或者它們的水合物。另外，作為鈷源可以使用鈷醇鹽或有機鈷錯合物的水溶液。

【0042】同樣地，作為錳源可以使用錳鹽水溶液。作為錳鹽例如可以使用硫酸錳、氯化錳、硝酸錳或它們的水合物。另外，也可以使用醋酸錳等的錳的有機酸鹽或它們的水合物。另外，作為錳源可以使用錳醇鹽或有機錳錯合物的水溶液。

【0043】在本實施方式中，作為過渡金屬M源準備將硫酸鎳、硫酸鈷及硫酸錳溶解於純水的水溶液。此時，鎳、鈷和錳的原子數比為Ni：Co：Mn=8：1：1或其附近。該水溶液為酸性。

【0044】

<步驟S12>

作為圖1及圖2的步驟S12，準備添加元素X1源。

【0045】作為添加元素X1，例如可以使用選自鎵、硼、鋁、銦、氟、鎂、鈦、釩、鋯、鈮、鑭和鉿中的至少一個。例如，作為添加元素X1使用：只鎵這一種；鎵及鋁

這兩種；或者鎵、硼及鋁這三種；等。

【0046】添加元素X1源也作為包含添加元素X1的水溶液準備。作為鎵源例如可以使用氫氧化鎵或鎵鹽水溶液。作為鎵鹽可以舉出硫酸鎵、醋酸鎵或硝酸鎵等。

【0047】作為硼源例如可以使用硼酸或硼酸鹽水溶液。

【0048】作為鋁源例如可以使用氫氧化鋁或鋁鹽水溶液。作為鋁鹽可以舉出硫酸鋁、醋酸鋁或硝酸鋁等。

【0049】作為銦源例如可以舉出氫氧化銦或銦鹽水溶液。作為銦鹽可以舉出硫酸銦、醋酸銦或硝酸銦等。

【0050】作為氟源例如可以使用氟化鎵、氟化硼、氟化鋁或氟化鎂的水溶液。

【0051】作為鎂源例如可以使用氫氧化鎂、碳酸鎂或氟化鎂的水溶液。

【0052】在本實施方式中，作為添加元素X1使用鎵，作為添加元素X1源準備將硫酸鎵溶解於純水的水溶液。

【0053】

<步驟S13>

另外，如圖2的步驟S13所示，也可以準備螯合劑。作為螯合劑，例如可以舉出甘氨酸、喔星、1-亞硝基-2-萘酚、2-巯基苯并噻唑或EDTA(乙烯二胺四醋酸)。另外，也可以使用選自甘氨酸、喔星、1-亞硝基-2-萘酚、2-巯基苯并噻唑和EDTA中的多種。將它們中的至少一個溶解於純水而用作螯合水溶液。螯合劑是形成螯合化合物的絡合

劑，是比一般絡合劑更佳的。當然，也可以使用絡合劑而不使用螯合劑，作為絡合劑可以使用氨水。

【0054】藉由使用螯合水溶液可以抑制不需的結晶核的產生並可以促進結晶成長，所以是較佳的。當不需的核的產生得到抑制時微粒子的生成得到抑制，所以可以得到粒度分佈優異的複合氫氧化物。另外，藉由使用螯合水溶液可以使酸鹼反應延遲，因反應逐漸地進行而可以得到幾乎呈球狀的二次粒子。甘氨酸具有在9.0以上且10.0以下及其附近的pH下將該pH值保持為一定的作用，藉由作為螯合水溶液使用甘氨酸水溶液，易於控制得到上述複合氫氧化物98時的反應池的pH，所以是較佳的。並且，甘氨酸水溶液的甘氨酸濃度較佳為0.05mol/L以上且0.5mol/L以下，更佳為0.1mol/L以上且0.2mol/L以下。

【0055】

<步驟S14>

接著，作為圖1的步驟S14，混合過渡金屬M源與添加元素X1源來製造酸溶液。如圖2所示，還可以混合螯合劑。

【0056】此時，在相對於過渡金屬M的添加元素X1的比例過少的情況下，不能充分得到抑制正極活性物質100的劣化的效果或者提高充放電特性的效果。另一方面，在添加元素X1的比例過多的情況下，會有正極活性物質100的充放電容量下降或者成本上升等缺點。因此，例如較佳為以相對於所有過渡金屬M與添加元素X1的總和的添加元

素X1的總和成為10原子%以下的方式進行混合。另外，更佳為以成為1原子%以上且4原子%以下的方式進行混合。就是說，在原子數比為(M+X1)：X1=1：A時較佳為A≤0.1，更佳為0.01≤A≤0.04。

【0057】在本實施方式中，以鎳、鈷、錳及鎵的原子數比在Ni：Co：Mn：Ga=80：10：(10-x)：x時成為1≤x≤4的方式進行混合。

【0058】

<步驟S21>

接著，作為圖1及圖2的步驟S21準備鹼溶液。作為鹼溶液，例如可以使用包含氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰或氨的水溶液。可以使用將它們溶解於純水的水溶液。另外，也可以是將選自氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰和氨中的多種溶解於純水的水溶液。

【0059】較佳為用於上述過渡金屬M源、添加元素X1源及鹼溶液的純水是電阻率為1MΩ・cm以上、更佳為10MΩ・cm以上、進一步較佳為15MΩ・cm以上的水。滿足該電阻率的水的純度較高，所含的雜質非常少。

【0060】

<步驟S22>

另外，如圖2的步驟S22所示，較佳為在反應池中準備水。該水可以是純水，但更佳的是螯合劑的水溶液。所以，該水可以說是螯合水溶液、反應池的預裝液或調整液。在是螯合水溶液的情況下，可以參照步驟S13的記

載。

【0061】

<步驟S31>

接著，作為圖1及圖2的步驟S31，混合酸溶液與鹼溶液而使它們起反應。該反應可以說是共沉澱反應、中和反應或酸鹼反應。

【0062】在步驟S31的共沉澱反應中，反應體系的pH較佳為9.0以上且11.0以下，更佳為9.8以上且10.3以下。

【0063】例如在將鹼溶液放入到反應池中並將酸溶液滴下到反應池中的情況下，較佳為將反應池的水溶液的pH維持在上述條件的範圍內。另外，在將鹼溶液滴下到放入了酸溶液的反應池中的情況下也是同樣的。當反應池的溶液為200mL以上且350mL以下時，酸溶液或鹼溶液的滴下速度較佳為0.01mL/分以上且1mL/分以下，更佳為0.1mL/分以上且0.8mL/分以下，由此易於控制pH條件。反應池包括反應容器等。

【0064】在反應池中使用攪拌單元攪拌水溶液，即可。攪拌單元包括攪拌器或攪拌翼等。攪拌翼可以設置兩個以上且六個以下，例如在採用四個攪拌翼時，該攪拌翼以在俯視時形成十字形的方式配置即可。攪拌單元的轉速為800rpm以上且1200rpm以下即可。

【0065】反應池的溫度較佳為調整為50℃以上且90℃以下。鹼溶液或酸溶液的滴下在變為該溫度之後開始，即可。

【0066】另外，反應池較佳為具有惰性氛圍。在此情況下，惰性氛圍可以使用氮或氬。在為氮氛圍的情況下，以0.5L/分以上且2L/分以下的流量引入氮氣體，即可。

【0067】另外，在反應池中配置回流冷卻器，即可。藉由回流冷卻器，可以從反應池釋放氮氣體，並且可以將水回到反應池中。

【0068】藉由上述共沉澱反應，包含過渡金屬M及添加元素X1的複合氫氧化物98沉澱。

【0069】

<步驟S32>

為了回收複合氫氧化物98，較佳為如圖2的步驟S32所示進行過濾。作為過濾較佳為採用吸引過濾。在進行過濾時，較佳的是，在用純水清洗沉澱在反應池中的反應生成物之後添加沸點較低的有機溶劑(例如，丙酮等)，然後進行上述過濾。

【0070】

<步驟S33>

如圖2的步驟S33所示，使過濾後的複合氫氧化物98乾燥，即可。例如在60℃以上且90℃以下的真空下以0.5小時以上且3小時以下進行乾燥。如此，可以得到複合氫氧化物98。

【0071】如此，可以得到包含過渡金屬M及添加元素X1的複合氫氧化物98。在本說明書等中，複合氫氧化物98是指多種金屬的氫氧化物。複合氫氧化物98可以說是正極

活性物質100的前驅物。

【0072】複合氫氧化物98可以作為聚集了原始粒子的二次粒子來得到。注意，在本說明書中，原始粒子是指在利用掃描電子顯微鏡(SEM)等例如以5000倍進行觀察時其內部沒有晶界的最小單位的粒子(塊)。就是說，原始粒子是指被二次粒子的晶界圍繞的最小單位的粒子。二次粒子是指聚集了上述原始粒子的粒子，且上述原始粒子的一部分共用上述二次粒子的晶界(原始粒子的週邊等)，不容易彼此分離(而彼此獨立)。就是說，二次粒子有時具有晶界。

【0073】

<步驟S41>

接著，作為圖1及圖2的步驟S41，準備鋰源。作為鋰源例如可以使用氫氧化鋰、碳酸鋰或硝酸鋰。尤其較佳為使用鋰化合物中熔點較低的材料，諸如氫氧化鋰(熔點462°C)等。因為鎳的比率較高的正極活性物質與鈷酸鋰等相比容易發生陽離子混排，所以在低溫下進行步驟S54等的加熱。因此，較佳為使用熔點較低的材料。

【0074】上述鋰源較佳為使用高純度材料。明確而言，該材料的純度為4N(99.99%)以上，較佳為4N5(99.995%)以上，更佳為5N(99.999%)以上。藉由使用高純度材料，可以提高二次電池的電池特性。

【0075】

<步驟S51>

接著，作為圖1及圖2的步驟S51，混合複合氫氧化物98與鋰源。混合可以藉由乾式或濕式進行。在混合中，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。另外，在使用球磨機或砂磨機等時，為了抑制來自介質或材料的污染(contamination)，圓周速度較佳為設定為100mm/秒以上且2000mm/秒以下。在混合的同時鈷化合物及鋰化合物有時被粉粹。

【0076】

<步驟S52至步驟S55>

接著，對複合氫氧化物98與鋰源的混合物進行加熱。加熱可以如圖1的步驟S54所示進行一次，但更佳為如圖2的步驟S52及步驟S54所示進行兩次。雖然未圖示，但也可以進行三次以上的加熱。

【0077】為了與其他加熱製程區別，在圖2中有時將步驟S52及步驟S54分別稱為第一加熱及第二加熱。

【0078】作為進行上述加熱的焙燒裝置，可以使用電爐或回轉窯。在進行加熱時使用的熔爐、匣缽、推板等容器較佳為由不容易釋放雜質的材質形成。例如，使用純度為99.9%的氧化鋁的熔爐，即可。在大量生產時，例如使用堇青石-莫來石(Al_2O_3・SiO_2・MgO)的匣缽，即可。另外，較佳為在對上述容器蓋上蓋的狀態下進行加熱。

【0079】當如圖2所示那樣進行步驟S52的加熱時，加熱溫度較佳為400℃以上且700℃以下。另外，步驟S52的加熱時間較佳為1小時以上且10小時以下。步驟S52的加熱

較佳為以比後面進行的步驟S54的加熱低的溫度及/或短的時間進行。

【0080】加熱氛圍較佳為含氧氛圍或所謂的乾燥空氣的水分少的含氧氛圍(例如露點為-50℃以下，較佳為-80℃以下)。

【0081】例如，在以850℃進行2小時的加熱時，升溫速度為150℃/時以上且250℃/時以下即可。另外，可構成乾燥氛圍的乾燥空氣的流量較佳為8L/分以上且15L/分以下。降溫時間在從規定溫度達到室溫為止較佳為10小時以上且50小時以下，降溫速度可以根據降溫時間等算出。

【0082】藉由步驟S52的加熱，可以期望複合氫氧化物98及鋰源中的氣體成分的釋放，藉由使用該複合氫氧化物98及鋰源，可以得到雜質少的複合氧化物。

【0083】另外，如圖2的步驟S53及步驟S55所示，較佳為在加熱後進行研碎製程。研碎例如可以使用研缽進行。再者，也可以使用篩子進行分級。藉由具有研碎製程，可以使正極活性物質100的粒徑及/或形狀更均勻。

【0084】圖1及圖2所示的步驟S54的加熱較佳為以高於700℃且1050℃以下的溫度進行，更佳為以800℃以上且1000℃以下的溫度進行，進一步較佳為以800℃以上且950℃以下的溫度進行。從經過本加熱處理製造正極活性物質100這觀點來看，至少以各原料融化的溫度進行加熱是重要的。

【0085】加熱時間例如可以為1小時以上且100小時以

下，較佳為2小時以上且20小時以下。

【0086】關於加熱氛圍、升溫速度、降溫時間等可以參照步驟S52的記載。

【0087】另外，當在將該材料從熔爐轉移到研缽之後回收加熱結束了的材料時，材料中沒有混入雜質，所以是較佳的。另外，該研缽也較佳為由不容易釋放雜質的材質形成，明確而言，使用純度為90%以上、較佳為99%以上的氧化鋁的研缽，即可。

【0088】藉由上述製程，可以製造正極活性物質100。

【0089】該正極活性物質100雜質很少，所以是較佳的。注意，在作為過渡金屬M源等起始材料使用硫化物時，有時從該正極活性物質100檢測出硫。可以使用GD-MS(輝光放電質譜法)、ICP-MS(電感耦合電漿質譜法)等進行正極活性物質100的所有粒子的元素分析來測量硫濃度。

【0090】

[製造方法2]

接著，參照圖3及圖4說明在混合複合氫氧化物98與鋰源時添加添加元素X2的方法。主要說明與圖1及圖2不同的製程，關於其他製程可以參照圖1及圖2的記載。

【0091】

<步驟S11至步驟S41>

除了不使用添加元素X1以外，以與圖1及圖2的步驟

S11至步驟S31同樣的製程得到包含過渡金屬M的複合氫氧化物98。另外，與圖1及圖2的步驟S41同樣地準備鋰源。

【0092】

<步驟S42>

接著，作為圖3及圖4的步驟S42，準備添加元素X2源。

【0093】作為添加元素X2，例如可以使用選自鎵、硼、鋁、銦、氟、鎂、鈦、釩、鋯、鈮、鑭和鉿中的至少一個。例如，作為添加元素X2使用：只鎵這一種；鎵及鋁這兩種；或者鎵、硼及鋁這三種；等。添加元素X2源並不需要是水溶液。

【0094】作為鎵源例如可以使用氧化鎵、羥基氧化鎵、氫氧化鎵或鎵鹽。作為鎵源可以舉出硫酸鎵、醋酸鎵或硝酸鎵等。另外，也可以使用鎵醇鹽。

【0095】作為硼源例如可以使用硼酸或硼酸鹽。

【0096】作為鋁源例如可以使用氧化鋁、氫氧化鋁或鋁鹽。作為鋁鹽可以舉出硫酸鋁、醋酸鋁或硝酸鋁等。另外，也可以使用鋁醇鹽。

【0097】作為銦源例如可以使用氧化銦、硫酸銦、醋酸銦或硝酸銦。另外，也可以使用銦醇鹽。

【0098】作為氟源例如可以使用氟化鎵、氟化硼、氟化鋁、氟化鎂。

【0099】作為鎂源例如可以使用氧化鎂、氫氧化鎂、碳酸鎂、氟化鎂。另外，也可以使用鎂醇鹽。

【0100】在本實施方式中，作為添加元素X2使用鎵，作為添加元素X2源準備羥基氧化鎵。

【0101】

<步驟S51至步驟S55>

然後，與圖1及圖2的步驟S51至步驟S55同樣地進行加熱等，而可以製造正極活性物質100。

【0102】

[製造方法3]

接著，參照圖5及圖6說明在製造包含鋰及過渡金屬M的複合氧化物99之後添加添加元素X3的方法。主要說明與圖1至圖4不同的製程，關於其他製程可以參照圖1至圖4的記載。

【0103】

<步驟S11至步驟S55>

以與圖3及圖4的步驟S11至步驟S33同樣的製程得到包含過渡金屬M的複合氫氧化物98。然後，以與圖1及圖2的步驟S41至步驟S54同樣的製程對複合氫氧化物98及鋰源進行加熱等。如圖2的步驟S55所示，更佳為在加熱後進行研碎。

【0104】如圖5及圖6所示，在本製造方法中，將經過上述製程製造的複合氧化物稱為複合氧化物99。

【0105】

<步驟S61>

接著，作為圖5及圖6的步驟S61，準備添加元素X3

源。

【0106】作為添加元素X3，例如可以使用選自鈣、鎵、硼、鋁、銦、氟、鎂、鈦、釔、鋯、鈮、鑭和鉿中的至少一個。例如，作為添加元素X3使用：只鈣這一種；只鎵這一種；只鋁這一種；鈣及鎵這兩種；鈣及鋁這兩種；或者鈣、鎵及鋁這三種；等。

【0107】作為添加元素X3源，較佳為使用不包含水的材料或者水比添加元素X1源少的材料，以免複合氧化物99與水起反應。

【0108】作為鈣源例如可以使用氧化鈣、氫氧化鈣或鈣鹽。作為鈣鹽可以舉出碳酸鈣、氟化鈣等。

【0109】作為鈦源例如可以使用氧化鈦或鈦鹽。作為鈦鹽可以舉出氟化鈦、硫酸鈦、醋酸鈦或硝酸鈦等。另外，也可以使用鈦醇鹽。

【0110】作為鋯源例如可以使用氧化鋯或鋯鹽。作為鋯鹽例如可以舉出氟化鋯、硫酸鋯、醋酸鋯或硝酸鋯等。另外，也可以使用鋯醇鹽。

【0111】作為鎵源、硼源、鋁源、銦源、氟源及鎂源，可以使用與添加元素X2同樣的材料。

【0112】

<步驟S71>

接著，作為圖5及圖6的步驟S71，混合複合氧化物99與添加元素X3源。該混合可以與步驟S51同樣地進行。

【0113】

<步驟S72>

接著，作為圖5及圖6的步驟S72，對複合氧化物99與添加元素X3源的混合物進行加熱。

【0114】步驟S72的加熱較佳為以700℃以上且低於1050℃的溫度進行，更佳為以750℃以上且850℃以下的溫度進行。加熱時間例如可以為1小時以上且100小時以下，較佳為2小時以上且10小時以下。步驟S72的加熱較佳為以比步驟S54的加熱低的溫度及/或短的時間進行。

【0115】關於加熱氛圍、升溫速度、降溫時間等其他條件可以參照步驟S54的記載。

【0116】

<步驟S73>

如圖6的步驟S73所示，較佳為在加熱後進行研碎製程。研碎可以與步驟S53及步驟S55同樣地進行。

【0117】藉由上述製程，可以製造正極活性物質100。

【0118】藉由如圖5及圖6的製造方法那樣在製造複合氧化物99之後混合添加元素X3源而進行加熱，有時可以改變正極活性物質100所包含的元素的深度方向的濃度分佈。例如，可以與正極活性物質100的內部相比提高表層部的添加元素X3的濃度。因此，可以提高有助於表層部的穩定化的添加元素的效果。

【0119】

[製造方法4]

在圖1至圖6中說明以一個階段添加添加元素的製造方法，但本發明的一個實施方式不侷限於此，可以適當地組合圖1至圖6的製程。參照圖7說明以兩個階段添加添加元素的方法，並且參照圖8說明以三個階段添加添加元素的方法。

【0120】在圖7的製造方法中，首先以與圖1的步驟S11至步驟S33同樣的製程得到包含過渡金屬M及添加元素X1的複合氫氧化物98。接著，以與圖5的步驟S41至步驟S73同樣的製程混合添加元素X3源而進行加熱，來得到正極活性物質100。

【0121】在圖8的製造方法中，首先以與圖2的步驟S11至步驟S33同樣的製程得到包含過渡金屬M及添加元素X1的複合氫氧化物98。接著，經過與圖4的步驟S41至步驟S55同樣的製程添加添加元素X2源，來得到包含過渡金屬M、添加元素X1及添加元素X2源的複合氧化物99。再者，經過圖6的步驟S61至步驟S73同樣的製程來得到正極活性物質100。

【0122】另外，雖然未圖示，但是可以作為添加元素以兩個階段分別添加添加元素X1源及添加元素X2源，也可以作為添加元素以兩個階段分別添加添加元素X2源及添加元素X3源。另外，也可以以與上述以外的製程添加添加元素。

【0123】如上所述，藉由分割引入多個添加元素的製程，有時可以改變各元素的深度方向的分佈。例如，可以

使表層部中的特定添加元素的濃度高於正極活性物質100的內部。另外，可以與內部相比，可以在表層部中進一步提高過渡金屬M的原子數與特定添加元素的原子數的比例。

【0124】本實施方式可以與其他實施方式組合使用。

【0125】

實施方式2

在本實施方式中，參照圖9及圖10說明在實施方式1中說明的可用於正極活性物質的製造的共沉澱法合成裝置。

【0126】圖9所示的共沉澱法合成裝置170包括反應池171，反應池171包括反應容器。該反應容器的底部較佳為使用可分離式燒瓶，其頂部較佳為使用可分離式蓋子。可分離式燒瓶可以是圓筒形或圓形。在採用圓筒形的情況下，可分離式燒瓶為平底。另外，可以使用可分離式蓋子中的至少一個的引入口控制反應池171內的氛圍。例如，該氛圍可以是惰性氛圍，例如較佳為包含氮。此時，較佳為使氮流過。另外，較佳為在反應池171內的水192中鼓入氮。共沉澱法合成裝置170也可以如圖10所示那樣至少包括連接於可分離式蓋子中的至少一個的引入口的回流冷卻器191，可以藉由該回流冷卻器191排出反應池171內氛圍氣體諸如氮，而將水回到反應池171中。排出起因於熱處理的熱分解反應所產生的氣體所需的量的氣流流過反應池171內的氛圍內，即可。

【0127】首先在反應池171中放入水192，接下來將酸

溶液及鹼溶液滴下到反應池171。注意，在反應池171中準備的水192有時被記為預裝液。預裝液有時被記為調整液，而有時是指反應之前的水溶液，亦即，初始狀態的水溶液。

【0128】對圖9及圖10所示的共沉澱法合成裝置170的其他結構進行說明。共沉澱法合成裝置170包括攪拌部172、電動攪拌機173、溫度計174、槽(tank)175、管176、泵177、槽180、管181、泵182、槽186、管187、泵188及控制裝置190等。

【0129】攪拌部172可以攪拌反應池171內的水192，並作為用來使攪拌部172旋轉的動力源具有電動攪拌機173。攪拌部172具有槳葉型攪拌翼(記為槳葉翼)，槳葉翼具有兩個以上且六個以下的翼，該翼也可以具有40度以上且70度以下的傾斜。

【0130】溫度計174可以測量水192的溫度。反應池171的溫度可以使用加熱器及冷卻用熱電元件等進行控制以使水192的溫度為一定。作為冷卻用熱電元件，例如可以舉出珀耳帖元件。雖然未圖示，但是pH測量計還配置在反應池171內，可以測量水192的pH。

【0131】各槽可以貯留不同的原料水溶液。例如，各槽中可以填充過渡金屬M源或酸溶液、以及鹼溶液。另外，也可以準備填充了被用作預裝液的水的槽。各槽中設置有泵，藉由使用該泵，可以經過管將原料水溶液滴下到反應池171。由於各泵可以控制原料水溶液的滴下量，亦

即，輸液量。另外，也可以在管176中設置閥代替泵而使用該閥控制原料水溶液的滴下量，亦即，輸液量。

【0132】控制裝置190電連接於電動攪拌機173、溫度計174、泵177、泵182及泵188，可以控制攪拌部172的轉數、水192的溫度、各原料水溶液的滴下量等。

【0133】攪拌部172的轉數，明確地說槳葉翼的轉數例如為800rpm以上且1200rpm以下即可。另外，在將水192的溫度保持為50℃以上且90℃以下的狀態下進行上述攪拌，即可。此時，以一定速度將酸溶液等滴下到反應池171，即可。當然，槳葉翼的轉數不侷限於一定，可以適當地進行調整。例如，轉數可以根據反應池171內的液量進行改變。並且，酸溶液等的滴下速度也可以進行調整。為了將反應池171的pH保持為一定，適當地調整上述滴下速度，即可。另外，也可以藉由滴下酸溶液等並從所希望的pH值變動時滴下鹼溶液來控制滴下速度。上述pH值為9.0以上且11.0以下的範圍內，較佳為9.8以上且10.3以下的範圍內，即可。

【0134】經過上述製程後在反應池171中沉澱反應生成物。反應生成物包含複合氫氧化物98。該反應可以被記為共沉澱，該製程有時被記為共沉澱製程。

【0135】本實施方式可以與其他實施方式組合使用。

【0136】

實施方式3

在本實施方式中，使用圖11至圖14B說明本發明的一

個實施方式的正極活性物質100。

【0137】正極活性物質100具有原始粒子聚集了的二次粒子。正極活性物質100也可以在內部具有空隙。

【0138】

<含有元素>

正極活性物質100包含鋰、過渡金屬M、氧、以及可用作添加元素X的材料中的至少一個。注意，在本說明書等中，添加元素X是添加元素X1、添加元素X2與添加元素X3的組合物。

【0139】正極活性物質100也可以被稱為對以$LiMO_2$表示的複合氧化物添加添加元素X的物質。注意，本發明的一個實施方式的正極活性物質具有以$LiMO_2$表示的鋰複合氧化物的結晶結構即可，其組成不嚴密地限定於Li：M：O=1：1：2。

【0140】關於正極活性物質100所包含的過渡金屬M及添加元素X以及其合適比率，可以參照實施方式1的記載。

【0141】

<元素的分佈>

在正極活性物質100中，添加元素X較佳為具有濃度梯度。尤其是，添加元素X3因為在製造複合氧化物99後被添加，所以容易具有濃度梯度。例如，較佳的是，正極活性物質100具有表層部及內部且表層部的添加元素X3的濃度比內部高。

【0142】與結晶內部不同，粒子表面都處於鍵合切斷的狀態而且由於充電時表面的鋰被抽出所以粒子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。於是，在與以$LiMO_2$表示的鋰複合氧化物相比在化學上及結構上穩定的添加元素X或化合物(例如，添加元素X的氧化物)包含在表層部中的情況下，可以進一步有效地抑制結晶結構變化。此外，在表層部的添加元素X3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。

【0143】注意，當化合物的表層部只包含添加元素X及氧時，鋰的嵌入/取出路徑有可能被堵塞。所以，表層部需要至少包含過渡金屬M，在放電時還包含鋰以具有鋰的嵌入及取出的路徑。另外，在表層部中過渡金屬M的濃度較佳為高於各添加元素X的濃度。

【0144】在添加元素X如上述那樣地分佈時，即使經過充放電也可以減少正極活性物質100的劣化。換言之，可以抑制二次電池的劣化。另外，可以實現安全性高的二次電池。

【0145】另外，過渡金屬M(尤其是鈷及鎳)較佳為均勻地固溶於正極活性物質100整體。

【0146】另外，本發明的一個實施方式的正極活性物質100也可以是包括覆蓋正極活性物質100的至少一部分的覆蓋層的正極活性物質複合體。作為覆蓋層，例如可以使用玻璃、氧化物和$LiM2PO_4$(M2為選自Fe、Ni、Co和Mn中

的一個以上)中的一個以上。

【0147】作為正極活性物質複合體的覆蓋層所具有的玻璃，可以使用具有非晶部的材料。作為具有非晶部的材料，例如可以使用選自包含SiO_2、SiO、Al_2O_3、TiO_2、Li_4SiO_4、Li_3PO_4、Li_2S、SiS_2、B_2S_3、GeS_4、AgI、Ag_2O、Li_2O、P_2O_5、B_2O_3和V_2O_5等中的一個以上的材料、$Li_7P_3S_{11}$或者$Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$(0<x<2、0<y<3)等。具有非晶部的材料可以在其整體為非晶的狀態或者其一部分被結晶化了的結晶化玻璃(也稱為玻璃陶瓷)的狀態下使用。玻璃較佳為具有鋰離子傳導性。具有鋰離子傳導性也可以說具有鋰離子擴散性及鋰離子滲透性。另外，玻璃的熔點較佳為800℃以下，更佳為500℃以下。另外，玻璃較佳為具有電子傳導性。另外，玻璃的軟化點較佳為800℃以下，例如可以使用Li_2O-B_2O_3-SiO_2類玻璃。

【0148】作為正極活性物質複合體的覆蓋層所包含的氧化物的例子，有氧化鋁、氧化鋯、氧化鈧及氧化鈮等。另外，作為正極活性物質複合體的覆蓋層所包含的$LiM2PO_4$(M2為選自Fe、Ni、Co和Mn中的一個以上)的例子，有$LiFePO_4$、$LiNiPO_4$、$LiCoPO_4$、$LiMnPO_4$、$LiFe_aNi_bPO_4$、$LiFe_aCo_bPO_4$、$LiFe_aMn_bPO_4$、$LiNi_aCo_bPO_4$、$LiNi_aMn_bPO_4$(a+b≤1、0<a<1且0<b<1)、$LiFe_cNi_dCo_ePO_4$、$LiFe_cNi_dMn_ePO_4$、$LiNi_cCo_dMn_ePO_4$(c+d+e≤1、0<c<1、0<d<1且0<e<1)、$LiFe_fNi_gCo_hMn_iPO_4$(f+g+h+i≤1、0<f<1、0<g<1、0<h<1且0<i<1)等。

【0149】在製造正極活性物質複合體的覆蓋層時，可以使用粒子複合處理。作為粒子複合處理，例如可以使用如機械化學法、機械融合法、球磨法等利用機械能的粒子複合處理、如共沉澱法、水熱法以及溶膠-凝膠法等利用液相反應的粒子複合處理以及如Barrel-Sputtering法、ALD(Atomic Layer Deposition)法、蒸鍍法以及CVD(Chemical Vapor Deposition)法等利用氣相反應的粒子複合處理中的任何一個以上。另外，作為利用機械能的粒子複合處理，例如可以使用細川密克朗粉體機械有限公司製造的Picobond。另外，較佳為在粒子複合處理中進行一次或多次的加熱處理。

【0150】

<各添加元素X的佔據鎳位置的容易性>

以下對計算添加元素X中的硼、鎂、鋁、鈣、鈦、鍶、釔、鋯、鈮、鑭及鉿是否能夠在以$LiMO_2$表示的層狀岩鹽型鋰複合氧化物的鎳位置穩定地存在的結果進行說明。為了用於對比，還示出鈷及錳的結果。

【0151】在本實施方式中，以作為過渡金屬M包含鎳、鈷及錳且鎳所佔的比率高的$LiMO_2$為模式，根據系整體的穩定能進行評價。

【0152】圖11示出用於計算的模式。算出了將在模式中央示出的取代個處110的鎳取代於其他金屬元素時的能量變化。能量穩定化的程度較大的金屬元素可以說是容易佔據鎳位置的元素。

【0153】表1示出計算條件。

【0154】

[表1]

軟體	VASP
泛函數	GGA+U (DFT-D2)
準位能	PAW
截止能量(eV)	600
原子數	Li 48個、Ni 35個、Co 6個、Mn 6個、O 96個、摻雜元素1個
k點（k-points）	1×1×1
計算對象	使格子及原子位置最佳化

【0155】圖12示出計算結果。圖式中的LS意味著低自旋。與未取代或者用鈷或錳取代的情況相比，在用硼、鋁、鈦、鎵、釩、鋯、鈮、鑭和鉿中的任一個取代的情況下更變得穩定。

【0156】

<添加元素X所帶來的抑制表面結構變化的效果>

接著，說明對作為添加元素X使用鎵、鋁、鎂及鈣時的抑制結構變化的效果進行計算的結果。

【0157】鎳所佔的比率較高的$LiMO_2$被認為，在反復進行充放電時容易發生鎳佔據鋰位置的陽離子混排，而其表面的結構變為NiO(氧化鎳)。氧化鎳對電池反應呈惰性。因此，為了抑制劣化，抑制$LiMO_2$表面的結構變為NiO是重要的。

【0158】在本實施方式中，以鎳轉移到鋰位置的取代之前的模式為始態開始計算。另外，假設鎳較多的$LiMO_2$而將$LiNiO_2$模式作為始態。圖13A示出該狀態。在此，所有鋰及鎳佔據八面體位置108。

【0159】接著始態，將鎳轉移到鋰層的四面體位置104的結構作為中間態。圖13B示出該狀態。

【0160】將該鎳佔據八面體位置108的結構作為終態。圖13C示出該狀態。

【0161】注意，四面體位置104是與四個氧原子離子鍵的位置，八面體位置108是與六個氧原子離子鍵的位置。

【0162】在本實施方式中，研究在將添加元素X取代於鎳位置時是否不容易發生從始態至中間態的結構變化。圖13D示出鎵取代於以虛線表示的鎳位置的例子。

【0163】表2示出計算條件。圖14A及圖14B示出作為計算結果得到的添加元素X為鎵時的始態及中間態的結構。

【0164】

[表2]

軟體	VASP	
泛函數	GGA+U (DFT-D2)	
準位能	PAW	
截止能量(eV)	600	
U勢	Ni	5.26
原子數	Li 1個、Ni 47個、O 96個、摻雜元素1個	
k點（k-points）	1×1×1	
計算對象	使格子及原子位置最佳化	

【0165】在圖14A的始態及圖14B的中間態的結構中，所佔據的鎵周圍沒有大的畸變，可知鎵穩定地佔據鎳位置。

【0166】接著，表3示出根據添加元素X的有無對比始態與中間態的能量差的結果。

【0167】

[表3]

	Ni (未取代)	Ca	Ga	Al	Mg
四面體的形成能量[eV]	1.20	1.65	1.88	1.91	1.92

【0168】從表3可知，與未取代的情況相比，在包含鈣、鎵、鋁及鎂等添加元素X的情況下鎳不容易與鋰取代。這效果在包含鎵時、包含鋁時及包含鎂時很顯著。

【0169】從此可知，藉由作為添加元素X包含鎵、鋁或鎂，陽離子混排有可能得到抑制，正極活性物質100的劣化有可能得到抑制，並且有可能提高容量保持率。

【0170】本實施方式可以與其他實施方式組合使用。

【0171】

實施方式4

在本實施方式中，說明包括藉由上述實施方式所說明的製造方法製造的正極活性物質的二次電池的各種形狀的例子。

【0172】

[硬幣型二次電池]

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)二次電池的分解透視圖，圖15B是其外觀圖，圖15C是其剖面圖。硬幣型二次電池主要用於小型電子裝置。在本說明書等中，硬幣型電池包括按鈕型電池。

【0173】為了容易理解構件的重疊關係(上下關係及位置關係)，圖15A採用示意圖。因此，圖15A不是與圖15B完全一致的圖。

【0174】在圖15A中，層疊正極304、隔離體310、負極307、間隔物322、墊圈312。並且，用負極罐302及正極罐301密封上述構件。注意，在圖15A中沒有示出用來密封的墊片。間隔物322、墊圈312被用於在壓合正極罐301及負極罐302時保護內部或者固定罐內的位置。間隔物322及墊圈312使用不鏽鋼或絕緣材料。

【0175】將在正極集電器305上形成正極活性物質層306的疊層結構記作正極304。

【0176】為了防止正極及負極的短路，以覆蓋正極

304的側面及頂面的方式配置隔離體310及環狀絕緣體313。隔離體310的面積大於正極304的面積。

【0177】圖15B是所製造的硬幣型二次電池的透視圖。

【0178】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被絕緣並密封。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。另外，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。另外，負極307不侷限於疊層結構，也可以使用鋰金屬箔或鋰及鋁的合金箔。

【0179】在用於硬幣型二次電池300的正極304及負極307中，活性物質層可以分別形成在正極及負極的一個表面。

【0180】作為正極罐301及負極罐302，可以使用對電解質具有抗腐蝕性的鎳、鋁、鈦等金屬、它們的合金以及它們和其他金屬的合金(例如不鏽鋼等)。另外，為了防止因電解質等而引起的腐蝕，正極罐301和負極罐302較佳為被鎳及鋁等覆蓋。正極罐301與正極304電連接，並且負極罐302與負極307電連接。

【0181】藉由將這些負極307、正極304及隔離體310浸滲在電解液中，如圖15C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。

【0182】藉由具有上述結構，可以製造高容量、高充放電容量且優異循環特性的硬幣型二次電池300。當製造在負極307與正極304之間包括固體電解質層的二次電池時，也可以不使用隔離體310。

【0183】

[圓筒型二次電池]

接著，參照圖16A對圓筒型二次電池的例子進行說明。如圖16A所示，圓筒型二次電池616的頂面包括正極蓋(電池蓋)601，其側面及底面包括電池罐(外裝罐)602。上述正極蓋601與電池罐(外裝罐)602藉由墊片(絕緣墊片)610絕緣。

【0184】圖16B是示意性地示出圓筒型二次電池的剖面的圖。圖16B所示的圓筒型的二次電池在頂面具有正極蓋(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601與電池罐(外裝罐)602藉由墊片(絕緣墊片)610絕緣。

【0185】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軸為中心被捲繞。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、它們的合金以及它們和其他金屬的合金(例如不鏽鋼等)。此外，為了防止電解液所引起的腐

蝕，電池罐602較佳為被鎳及鋁等覆蓋。在電池罐602的內側，正極、負極及隔離體被捲繞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。

【0186】因為用於圓筒型蓄電池的正極及負極被捲繞，所以較佳為活性物質形成在集電器的兩個面。注意，圖16A至圖16D示出圓筒的高度大於圓筒的直徑的二次電池616，但是不侷限於此。另外，也可以使用圓筒的直徑大於圓筒的高度的二次電池。藉由採用上述結構，例如可以實現二次電池的小型化。

【0187】藉由將可以在上述實施方式中獲得的正極活性物質100用於正極604，可以製造高容量、高充放電容量且優異循環特性的圓筒型的二次電池616。

【0188】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613，而將負極端子607電阻銲接到電池罐602底。安全閥機構613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指定的臨界值時，安全閥機構613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。

【0189】圖16C示出蓄電系統615的一個例子。蓄電系統615包括多個二次電池616。每個二次電池的正極接觸於由絕緣體625分離的導電體624而該正極彼此電連接。導電體624藉由佈線623與控制電路620電連接。此外，每個二次電池的負極藉由佈線626與控制電路620電連接。作為控制電路620，可以使用防止過充電或過放電的保護電路等。

【0190】圖16D示出蓄電系統615的一個例子。蓄電系統615包括多個二次電池616，多個二次電池616夾在導電板628和導電板614之間。多個二次電池616藉由佈線627與導電板628及導電板614電連接。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616的蓄電系統615，可以獲取大電力。

【0191】另外，多個二次電池616也可以被並聯連接後在被串聯連接。

【0192】另外，也可以在多個二次電池616之間包括溫度控制裝置。在二次電池616過熱時可以藉由溫度控制裝置冷卻，在二次電池616過冷時可以藉由溫度控制裝置加熱。因此，蓄電系統615的性能不容易受到外部氣溫的影響。

【0193】另外，在圖16D中，蓄電系統615藉由佈線

621及佈線622與控制電路620電連接。佈線621藉由導電板628與多個二次電池616的正極電連接，佈線622藉由導電板614與多個二次電池616的負極電連接。

【0194】

[二次電池的其他結構例子]

使用圖17A至圖17C以及圖18A至圖18C說明二次電池的結構例子。

【0195】圖17A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，由於絕緣材防止端子951與外殼930接觸。注意，為了方便起見，雖然在圖17A中分離地圖示外殼930，但是，在實際上捲繞體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。

【0196】另外，如圖17B所示，也可以使用多個材料形成圖17A所示的外殼930。例如，在圖17B所示的二次電池913中，貼合有外殼930a和外殼930b，在由外殼930a及外殼930b圍繞的區域中設置有捲繞體950。

【0197】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的電場的屏蔽。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。作為外殼930b，例如可以使用金屬材

料。

【0198】再者，圖17C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，也可以還層疊多個負極931、正極932和隔離體933的疊層。

【0199】另外，也可以使用圖18A至圖18C所示那樣的包括捲繞體950a的二次電池913。圖18A所示的捲繞體950a包括負極931、正極932、隔離體933。負極931包括負極活性物質層931a。正極932包括正極活性物質層932a。

【0200】藉由將可以在上述實施方式中獲得的正極活性物質100用於正極932，可以製造高容量、高充放電容量且優異循環特性的二次電池913。

【0201】隔離體933的寬度大於負極活性物質層931a及正極活性物質層932a，並且隔離體933以與負極活性物質層931a及正極活性物質層932a重疊的方式被捲繞。另外，從安全性的觀點來看，較佳為負極活性物質層931a的寬度大於正極活性物質層932a。另外，上述形狀的捲繞體950a的安全性及生產率良好，所以是較佳的。

【0202】如圖18B所示，負極931與端子951電連接。端子951與端子911a電連接。另外，正極932與端子952電連接。端子952與端子911b電連接。

【0203】如圖18C所示，捲繞體950a及電解液被外殼930覆蓋而成為二次電池913。外殼930較佳為設置有安全

閥、過電流保護元件等。安全閥是為了防止電池破裂外殼930的內部由指定內壓被開放的閥。

【0204】如圖18B所示，二次電池913也可以包括多個捲繞體950a。藉由使用多個捲繞體950a，可以實現充放電容量更大的二次電池913。關於圖18A及圖18B所示的二次電池913的其他組件，可以參照圖17A至圖17C所示的二次電池913的記載。

【0205】

<層壓型二次電池>

接著，圖19A及圖19B是示出層壓型二次電池的一個例子的外觀圖。圖19A及圖19B都示出正極503、負極506、隔離體507、外包裝體509、正極導線電極510及負極導線電極511。

【0206】圖20A是正極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的表面上。另外，正極503具有正極集電器501部分地被露出的區域(以下，稱為極耳區域)。負極506包括負極集電器504，負極活性物質層505形成在負極集電器504的表面上。另外，負極506具有負極集電器504部分地露出的區域，亦即，極耳區域。正極及負極所具有的極耳區域的面積及形狀不侷限於圖20A所示的例子。

【0207】

<層壓型二次電池的製造方法>

在此，參照圖20B及圖20C對在圖19A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。

【0208】首先，層疊負極506、隔離體507和正極503。圖20B示出層疊有的負極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。另外，也可以說是由負極、隔離體、正極構成的疊層體。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，例如可以利用超音波銲接等。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。

【0209】接著，在外包裝體509上配置負極506、隔離體507及正極503。

【0210】下面，如圖20C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)。

【0211】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。

【0212】藉由將可以在上述實施方式中獲得的正極活性物質100用於正極503，可以製造高容量、高充放電容量且優異循環特性的二次電池500。

【0213】

[電池組的例子]

使用圖21A至圖21C說明可以利用天線進行無線充電的本發明的一個實施方式的二次電池組的例子。

【0214】圖21A是示出二次電池組531的外觀的圖，該二次電池組具有厚度薄的長方體形狀(也可以說較厚平板形狀)。圖21B是說明二次電池組531的結構的圖。二次電池組531包括電路板540、二次電池513。二次電池513貼合有簽條529。電路板540由密封帶515固定。另外，二次電池組531包括天線517。

【0215】二次電池513的內部既可以具有包括捲繞體的結構，又可以具有包括疊層體的結構。

【0216】如圖21B所示，在二次電池組531中，例如在電路板540上設置有控制電路590。另外，電路板540與端子514電連接。另外，電路板540與天線517、二次電池513的正極導線和負極導線中的一方551、正極導線和負極導線中的另一方552電連接。

【0217】另外，如圖21C所示那樣，也可以包括設置在電路板540上的電路系統590a以及藉由端子514與電路板540電連接的電路系統590b。

【0218】另外，天線517的形狀不侷限於線圈狀，例如可以為線狀、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517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的導體之一。換言之，也可以將天線517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。

【0219】二次電池組531在天線517和二次電池513之間包括層519。層519例如具有可以遮蔽來自二次電池513的電磁場的功能。作為層519，例如可以使用磁性體。

【0220】

[正極]

正極包括正極活性物質層及正極集電器。正極活性物質層包含正極活性物質，也可以包含導電材料及黏合劑。正極活性物質藉由在上述實施方式中說明的形成方法形成。

【0221】另外，也可以將在上述實施方式中說明的正極活性物質和其他正極活性物質混合而使用。

【0222】作為其他正極活性物質，例如有具有橄欖石型晶體結構、層狀岩鹽型晶體結構或尖晶石型晶體結構的複合氧化物等。例如，可以舉出$LiFePO_4$、$LiFeO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$、V_2O_5、Cr_2O_5、MnO_2等化合物。

【0223】另外，作為其他正極活性物質，較佳為對$LiMn_2O_4$等含有錳的具有尖晶石型晶體結構的含鋰材料中混合鎳酸鋰($LiNiO_2$或$LiNi_{1-x}M_xO_2(0<x<1)$(M=Co、Al等))。藉由採用該結構可以提高二次電池的特性。

【0224】另外，作為其他正極活性物質，可以使用能夠以組成式$Li_aMn_bM_cO_d$表示的鋰錳複合氧化物。在此，元

素M較佳為使用從鋰、錳之外的金屬元素選擇的金屬元素或矽、磷，更佳為使用鎳。另外，在對鋰錳複合氧化物的粒子整體進行測量時，較佳為放電時滿足0<a/(b+c)<2、c>0且0.26≤(b+c)/d<0.5。鋰錳複合氧化物的粒子整體的金屬、矽、磷等的組成例如可以利用ICP-MS(感應耦合電漿質譜)測量。另外，鋰錳複合氧化物的粒子整體的氧的組成，例如可以利用EDX(能量色散型X射線分析)進行測量。另外，還可以與ICP-MS分析一起利用融合氣體分析(fusion gas analysis)、XAFS(X-ray Absorption Fine Structure：X射線吸收微細結構)分析的價數評價來算出。注意，鋰錳複合氧化物是指至少包含鋰和錳的氧化物，還可以包含選自鉻、鈷、鋁、鎳、鐵、鎂、鉬、鋅、銦、鎵、銅、鈦、鈮、矽和磷等中的至少一種元素。

【0225】

<導電材料>

導電材料也被稱為導電添加劑或導電賦予劑，使用碳材料。藉由將導電添加劑附著到多個活性物質間，多個活性物質彼此電連接而導電性提高。注意，“附著”不是指活性物質與導電添加劑在物理上密接而是指包括如下情況的概念：在發生共價鍵的情況；由凡得瓦力鍵合的情況；導電材料覆蓋活性物質的表面的一部分的情況；導電材料嵌入活性物質的表面凹凸中的情況；互不接觸也電連接的情況等。

【0226】作為用於導電材料的碳材料，典型地可以舉

出碳黑(爐法炭黑、乙炔黑、石墨等)。

【0227】另外，作為導電材料更佳為使用石墨烯或石墨烯化合物。

【0228】本說明書等中的石墨烯化合物包括多層石墨烯、多石墨烯(multi graphene)、氧化石墨烯、多層氧化石墨烯、多氧化石墨烯、被還原的氧化石墨烯、被還原的多層氧化石墨烯、被還原的多氧化石墨烯、石墨烯量子點等。石墨烯化合物是指含有碳且具有平板狀、片狀等形狀的具有由碳原子組成的六員環所形成的二維結構的化合物。另外，也可以將由碳原子組成的六員環所形成的二維結構稱為碳片。石墨烯化合物也可以具有官能基。此外，石墨烯化合物較佳為具有彎曲的形狀。此外，石墨烯化合物也可以蜷成碳奈米纖維那樣。

【0229】在本說明書等中，氧化石墨烯是指含有碳和氧的具有片狀形狀的包括官能基、尤其是環氧基、羧基或羥基的石墨烯化合物。

【0230】在本說明書等中，被還原的氧化石墨烯含有碳和氧具有片狀形狀且具有由碳原子組成的六員環所形成的二維結構。另外，也可以稱為碳片。一層被還原的氧化石墨烯就可以發揮作用，但是也可以採用疊層結構。被還原的氧化石墨烯較佳為具有碳的濃度大於80原子%且氧的濃度為2原子%以上且15原子%以下的部分。藉由具有該碳濃度及氧濃度，少量的被還原氧化石墨烯也可以具有導電性高的導電材料的功能。另外，較佳為被還原的氧化石墨

烯的拉曼光譜的G帶與D帶的強度比G/D為1以上。具有該強度比的被還原的氧化石墨烯，即便是少量，也可以具有導電性高的導電材料的功能。

【0231】石墨烯及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撓性和高機械強度這樣的優良的物理特性。另外，石墨烯及石墨烯化合物具有片狀形狀。石墨烯及石墨烯化合物有時具有彎曲面，可以實現接觸電阻低的面接觸。石墨烯及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。所以，藉由將石墨烯或石墨烯化合物用作導電材料，可以增大活性物質與導電材料的接觸面積。石墨烯或石墨烯化合物較佳為覆蓋活性物質的80%以上的面積。注意，較佳為石墨烯或石墨烯化合物纏繞(cling)活性物質粒子的至少一部分。較佳為石墨烯或石墨烯化合物覆蓋活性物質粒子的至少一部分。較佳為石墨烯或石墨烯化合物的形狀與活性物質粒子的形狀的至少一部分一致。該活性物質粒子的形狀是指如單個活性物質粒子所具有的凹凸或者由多個活性物質粒子形成的凹凸。較佳為石墨烯或石墨烯化合物圍繞活性物質粒子的至少一部分。另外，石墨烯或石墨烯化合物也可以有孔。

【0232】在使用粒徑小的活性物質粒子，例如使用粒徑為1μm以下的活性物質粒子時，活性物質粒子的比表面積大，所以需要更多的連接活性物質粒子彼此之間的導電路徑。在這種情況下，較佳為使用即便少量也能夠高效地

形成導電路徑的石墨烯或石墨烯化合物。

【0233】由於具有上述性質，所以作為需要進行急速充電及急速放電的二次電池將石墨烯化合物用作導電材料是尤其有效的。例如，兩輪或四輪的車載二次電池、無人機用二次電池等有時需要具有急速充電及急速放電特性。移動電子裝置等有時也需要具有急速充電特性。急速充電及急速放電也可以稱為高速率充電及高速率放電。例如，1C、2C或5C以上的充電及放電。

【0234】另外，也可以除了石墨烯或石墨烯化合物以外還混合形成石墨烯或石墨烯化合物時使用的材料而將其用於活性物質層200。例如，也可以將用作形成石墨烯或石墨烯化合物時的催化劑的粒子與石墨烯或石墨烯化合物混合。作為形成石墨烯或石墨烯化合物時的催化劑，例如可以舉出包含氧化矽(SiO_2、$SiO_x(x<2)$)、氧化鋁、鐵、鎳、釕、銥、鉑、銅、鍺等的粒子。該粒子的中值粒徑(D50)較佳為1μm以下，更佳為100nm以下。

【0235】

<黏合劑>

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、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。

【0236】此外，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，例如也可以使用多糖類等。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及澱粉等。更佳為並用這些水溶性高分子和上述橡膠材料。

【0237】或者，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)、聚環氧乙烷(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、聚對苯二甲酸乙二醇酯、尼龍、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、硝酸纖維素等材料。

【0238】作為黏合劑，也可以組合使用上述材料中的多種。

【0239】例如，也可以將黏度調節效果特別好的材料與其它材料組合使用。例如，雖然橡膠材料等具有高黏結力及高彈性，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，較佳為與黏度調節效果特別好的材料混合。作為黏度調節效果特別好的材料，例如可以使用水溶性高分子。此外，作為黏度調節功能特別良好的水溶性高分子，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、羥丙基纖維素及二乙醯纖維素、再生纖維素等纖維素衍生物

及澱粉。

【0240】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及銨鹽等鹽，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。

【0241】藉由將水溶性高分子溶解於水使其黏度穩定，可以使活性物質及作為黏合劑組合的其他材料，例如苯乙烯丁二烯橡膠等穩定地分散在水溶液中。因為水溶性高分子具有官能基所以被期待容易穩定地附著於活性物質表面。羧甲基纖維素等纖維素衍生物大多例如具有羥基及羧基等官能基。因為具有官能基，所以高分子被期待互相作用而廣泛地覆蓋活性物質表面。

【0242】當覆蓋或接觸活性物質表面的黏合劑形成膜時，還期待被用作鈍態膜而發揮抑制電解液的分解的效果。在此，鈍態膜是不具有電子傳導性或導電性極低的膜，例如在鈍態膜形成在活性物質表面時抑制在電池反應電位下電解液分解。更佳的是，鈍態膜在抑制導電性的同時能夠傳輸鋰離子。

【0243】

<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，作為正極集電器，可以使用添加有矽、鈦、釹、鈧、鉬等的提高耐熱性的元素的鋁合金。此外，也可以使用與矽起反應形成矽化物的金屬元素。作為與矽起反應形成矽化物的金屬元素，有鋯、鈦、鉿、釩、鈮、鉭、鉻、鉬、鎢、鈷、鎳等。作為正極集電器可以適當地使用箔狀、板狀、片狀、網狀、打孔金屬網狀、擴張金屬網狀等形狀。正極集電器的厚度較佳為5μm以上且30μm以下。

【0244】

[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材料及黏合劑。

【0245】作為負極活性物質，例如可以使用合金類材料或碳類材料以及它們的混合物等。

【0246】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、鎵、鋁、鍺、鉛、銻、鉍、銀、鋅、鎘和銦等中的至少一個的材料。這種元素的容量比碳高，尤其是矽的理論容量高，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、Mg_2Si、Mg_2Ge、SnO、SnO_2、Mg_2Sn、SnS_2、V_2Sn_3、$FeSn_2$、$CoSn_2$、Ni_3Sn_2、Cu_6Sn_5、Ag_3Sn、Ag_3Sb、Ni_2MnSb、$CeSb_3$、$LaSn_3$、$La_3Co_2Sn_7$、$CoSb_3$、InSb和SbSn等。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。

【0247】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或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。

【0248】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。

【0249】作為石墨，可以舉出人造石墨及天然石墨等。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，例如可以使用鱗片狀石墨、球狀化天然石墨等。

【0250】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，使用石墨的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。

【0251】此外，作為負極活性物質，可以使用二氧化

鈦(TiO_2)、鋰鈦氧化物($Li_4Ti_5O_{12}$)、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)等氧化物。

【0252】另外，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$Li_{3-x}M_xN$(M=Co、Ni、Cu)。例如，$Li_{2.6}Co_{0.4}N_3$示出較大的充放電容量(900mAh/g，1890mAh/cm^3)，所以是較佳的。

【0253】當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，因此可以與用作正極活性物質的V_2O_5、Cr_3O_8等不包含鋰離子的材料組合，所以是較佳的。注意，即使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嵌，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。

【0254】此外，也可以將引起轉化反應的材料用作負極活性物質。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Fe_2O_3、CuO、Cu_2O、RuO_2、Cr_2O_3等氧化物、$CoS_{0.89}$、NiS、CuS等硫化物、Zn_3N_2、Cu_3N、Ge_3N_4等氮化物、NiP_2、FeP_2、CoP_3等磷化物、FeF_3、BiF_3等氟化物。

【0255】作為負極活性物質層可包含的導電材料及黏合劑，可以使用與正極活性物質層可包含的導電材料及黏合劑同樣的材料。

【0256】另外，作為負極集電器，除了與正極集電器同樣的材料之外，也可以使用銅箔、銅獎等。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。

【0257】

[電解液]

作為電解質的一個實施方式，可以使用包含溶劑以及溶解於溶劑的電解質的電解液。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、碳酸伸乙烯酯、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)、二甲亞碸、二乙醚、甲基二甘醇二甲醚(methyl diglyme)、乙腈、苯腈、四氫呋喃、環丁碸、磺內酯等中的一種，或者可以以任意組合及比例使用上述中的兩種以上。

【0258】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)，即使因蓄電裝置的內部短路或過充電等而使內部溫度上升也可以防止蓄電裝置的破裂及起火等。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。作為用於電解液的有機陽離子，可以舉出四級銨陽離子、三級銕陽離子及四級鏻陽離子等脂肪族鎓陽離子或咪唑鎓陽離子及吡啶鎓陽離子等

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醯胺類陰離子、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、四氟硼酸鹽陰離子、全氟烷基硼酸鹽陰離子、六氟磷酸鹽陰離子或全氟烷基磷酸鹽陰離子等。

【0259】此外，作為溶解於上述溶劑的電解質，例如可以以任意組合及比例使用$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiBF_4$、$LiAlCl_4$、LiSCN、LiBr、LiI、Li_2SO_4、$Li_2B_{10}Cl_{10}$、$Li_2B_{12}Cl_{12}$、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiC(C_2F_5SO_2)_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_4F_9SO_2)(CF_3SO_2)$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、雙乙二酸硼酸鋰($Li(C_2O_4)_2$，簡稱：LiBOB)等鋰鹽中的一種或兩種以上。

【0260】作為用於蓄電裝置的電解液，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，簡單地稱為“雜質”)的含量少的高度純化的電解液。明確而言，雜質相對於電解液的重量比為1%以下，較佳為0.1%以下，更佳為0.01%以下。

【0261】此外，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)、碳酸氟乙烯酯(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。將添加劑的濃度設定為例如在溶解了電解質的溶劑中佔0.1wt%以上且5wt%以下，即可。

【0262】另外，也可以使用使聚合物以電解液溶脹了的聚合物凝膠電解質。

【0263】當使用聚合物凝膠電解質時，針對液體洩漏等的安全性得到提高。並且，能夠實現二次電池的薄型化及輕量化。

【0264】作為被凝膠化的聚合物，可以使用矽酮凝膠、丙烯酸膠、丙烯腈膠、聚氧化乙烯類膠、聚氧化丙烯類膠、氟類聚合物膠等。作為被凝膠化的聚合物，例如，可以使用聚氧化乙烯(PEO)等具有聚氧化烷烯結構的聚合物、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狀。

【0265】

[隔離體]

作為隔離體，例如可以使用如下材料：紙等具有纖維素的纖維、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。

【0266】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等。作為陶瓷類材料，例如可以使用氧化鋁粒子、氧化矽粒子等。作為陶瓷類材料也可以使用玻璃狀態的材料，但與用於電極的玻璃不同，該材料較佳為具有低電子傳導性。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。

【0267】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。

【0268】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。

【0269】本實施方式的內容可以與其他實施方式的內容自由地組合。

【0270】

實施方式5

在本實施方式中，示出使用可以在上述實施方式中獲得的正極活性物質100製造全固體電池的例子。

【0271】如圖22A所示，本發明的一個實施方式的二次電池400包括正極410、固體電解質層420及負極430。

【0272】正極410包括正極集電器413及正極活性物質層414。正極活性物質層414包括正極活性物質411及固體電解質421。正極活性物質411使用可以在上述實施方式中獲得的正極活性物質100。正極活性物質層414也可以包括導電材料及黏合劑。

【0273】固體電解質層420包括固體電解質421。固體電解質層420位於正極410與負極430之間，既不包括正極活性物質411也不包括負極活性物質431。

【0274】負極430包括負極集電器433及負極活性物質層434。負極活性物質層434包括負極活性物質431及固體電解質421。另外，負極活性物質層434也可以包括導電材料及黏合劑。注意，當對負極活性物質431使用金屬鋰時不需要使用粒子，所以如圖22B所示，可以形成不包括固體電解質421的負極430。當對負極430使用金屬鋰時，可以提高二次電池400的能量密度，所以是較佳的。

【0275】作為固體電解質層420所包括的固體電解質421，例如，可以採用硫化物類固體電解質、氧化物類固體電解質、鹵化物類固體電解質等。

【0276】作為硫化物類固體電解質，有thio-LISICON類($Li_{10}GeP_2S_{12}$、$Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$等)；硫化物玻璃($70Li_2S\cdot 30P_2S_5$、$30Li_2S\cdot 26B_2S_3\cdot 44LiI$、$63Li_2S\cdot 36SiS_2\cdot 1Li_3PO_4$、$57Li_2S\cdot 38SiS_2\cdot 5Li_4SiO_4$、$50Li_2S\cdot 50GeS_2$等)；硫化物晶化玻璃($Li_7P_3S_{11}$、$Li_{3.25}P_{0.95}S_4$等)。

【0277】氧化物類固體電解質包括具有鈣鈦礦型結晶結構的材料($La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$等)、具有NASICON型結晶結構的材料($Li_{1-Y}Al_YTi_{2-Y}(PO_4)_3$等)、具有石榴石型結晶結構的材料($Li_7La_3Zr_2O_{12}$等)、具有LISICON型結晶結構的材料($Li_{14}ZnGe_4O_{16}$等)、LLZO($Li_7La_3Zr_2O_{12}$)、氧化物玻璃($Li_3PO_4$-$Li_4SiO_4$、$50Li_4SiO_4\cdot 50Li_3BO_3$等)、氧化物結晶玻

璃($Li_{1.07}Al_{0.69}Ti_{1.46}(PO_4)_3$、$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$等)。氧化物類固體電解質的優點是在大氣中穩定。

【0278】鹵化物類固體電解質包括$LiAlCl_4$、Li_3InBr_6、LiF、LiCl、LiBr、LiI等。另外,也可以將以這些鹵化物類固體電解質充填多孔氧化鋁或多孔二氧化矽的細孔而成的複合材料用作固體電解質。

【0279】另外,也可以混合不同的固體電解質而使用。

【0280】其中,具有NASICON型結晶結構的$Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3(0<x<1)$(以下記作LATP)包含可以用於本發明的一個實施方式的二次電池400的正極活性物質的元素的鋁和鈦,因此可以期待對循環特性的提高具有相乘效果,所以是較佳的。此外,還可以期待製程減少以提高生產率。注意,在本說明書等中,NASICON型結晶結構是指由$M_2(XO_4)_3$(M:過渡金屬、X:S、P、As、Mo、W等)表示的化合物,具有MO_6八面體和XO_4四面體共有頂點以三維配列的結構。

【0281】

<外包裝體和二次電池的形狀>

本發明的一個實施方式的二次電池400的外包裝體可以採用各種材料及形狀,較佳的是對正極、固體電解質層及負極具有加壓功能的材料及形狀。

【0282】例如圖23A至圖23C示出用來評價全固態電池的材料的單元的一個例子。

【0283】圖23A是評價用單元的剖面示意圖，評價用單元包括下部構件761、上部構件762和用來固定它們的固定螺絲或蝶形螺母764，藉由旋轉按壓螺絲763壓住電極用板753來固定評價用材料。由不鏽鋼材料構成的下部構件761與上部構件762之間設置有絕緣體766。此外，上部構件762與按壓螺絲763之間設置有用於密封的O形環765。

【0284】評價用材料被放置在電極用板751上，周圍由絕緣管752包圍，並且上方被電極用板753壓著。圖23B是放大了該評價用材料附近的透視圖。

【0285】作為評價用材料示出層疊有正極750a、固體電解質層750b及負極750c的例子，圖23C示出其剖面圖。注意，圖23A至圖23C中的相同部分使用相同符號表示。

【0286】可以將與正極750a電連接的電極用板751及下部構件761看作正極端子。可以將與負極750c電連接的電極用板753及上部構件762看作負極端子。另外，可以藉由電極用板751及電極用板753按壓著評價材料來測定電阻等。

【0287】另外，本發明的一個實施方式的二次電池的外包裝體較佳為採用氣密性高的封裝。例如，可以採用陶瓷封裝或樹脂封裝。另外，對外包裝體進行密封時，較佳為在防止大氣進入的密封氛圍下如手套箱內進行。

【0288】圖24A是示出具有與圖23A至圖23C不同的外包裝體及形狀的本發明的一個實施方式的二次電池的透視圖。圖24A的二次電池包括外部電極771、772並由具有多

個封裝構件的外包裝體密封。

【0289】圖24B示出沿著圖24A中的點劃線切斷的剖面的一個例子。包括正極750a、固體電解質層750b及負極750c的疊層體被平板上設置有電極層773a的封裝構件770a、框狀的封裝構件770b、平板上設置有電極層773b的封裝構件770c包圍而被密封。封裝構件770a、770b、770c可以採用絕緣材料，例如樹脂材料及陶瓷。

【0290】外部電極771藉由電極層773a與正極750a電連接，用作正極端子。另外，外部電極772藉由電極層773b與負極750c電連接，用作負極端子。

【0291】藉由使用可以在上述實施方式中獲得的正極活性物質100，可以實現高能階密度且具有良好輸出特性的全固體二次電池。

【0292】本實施方式的內容可以與其他實施方式的內容適當地組合。

【0293】

實施方式6

本實施方式是與圖16D所示的圓筒型二次電池不同的二次電池的例子。使用圖25C示出將該二次電池用於電動汽車(EV)的例子。

【0294】在電動汽車中，設置有作為主驅動用的二次電池第一電池1301a、1301b以及對啟動發動機1304的反相器1312供應電力的第二電池1311。第二電池1311也被稱為轉動曲軸用電池(cranking battery)，也被稱為啟動用蓄電

池)。第二電池1311只要為高輸出即可，並不需要具有太大容量，而第二電池1311的容量小於第一電池1301a、1301b。

【0295】第一電池1301a的內部結構既可以採用圖17A或圖18C所示的捲繞型，又可以採用圖19A或圖19B所示的疊層型。另外，第一電池1301a也可以使用實施方式4的全固體電池。藉由作為第一電池1301a使用實施方式4的全固體電池，可以實現高容量，安全性提高而可以實現小型化及輕量化。

【0296】在本實施方式中，示出並聯連接第一電池1301a及1301b的例子，但是也可以並聯連接三個以上的電池。另外，只要可以在第一電池1301a儲存充分電力，就可以不設置第一電池1301b。藉由由多個二次電池構成電池組，可以取出較大電力。多個二次電池既可以並聯連接，又可以串聯連接，也可以在並聯連接後再串聯連接。有時將多個二次電池稱為組電池。

【0297】為了切斷來自多個二次電池的電力，車載二次電池包括可以不使用工具就切斷高電壓的充電用插頭或斷路器，其被設置於第一電池1301a。

【0298】此外，第一電池1301a、1301b的電力主要被用來使發動機1304旋轉，還藉由DCDC電路1306將電力供應到42V系列車載構件(電動助力轉向系統(Electric Power Steering)1307、加熱器1308、除霧器1309等)。在後輪包括後置發動機1317的情況下第一電池1301a被用來使後置

發動機1317旋轉。

【0299】此外，第二電池1311藉由DCDC電路1310對14V系列車載構件(音響1313、電動車窗1314、燈類1315等)供應電力。

【0300】另外，使用圖25A說明第一電池1301a。

【0301】圖25A示出將九個角型二次電池1300用作一個電池組1415的例子。另外，使九個角型二次電池1300串聯連接而將一方電極使用由絕緣體構成的固定部1413固定而另一方電極使用由絕緣體構成的固定部1414固定。在本實施方式中，示出使用固定部1413、1414固定的例子，但是也可以收納於電池收納箱(也被稱為外殼)。假設車輛從外部(路面等)受到振動或搖動等，所以較佳為使用固定部1413、1414及電池收容箱等固定多個二次電池。另外，一方電極藉由佈線1421電連接到控制電路部1320。另外，另一方電極藉由佈線1422電連接到控制電路部1320。

【0302】另外，控制電路部1320也可以使用包含利用氧化物半導體的電晶體的記憶體電路。有時將包含利用氧化物半導體的電晶體的記憶體電路的充電控制電路或者電池控制系統稱為BTOS(Battery operating system：電池作業系統或Battery oxide semiconductor：電池氧化物半導體)。

【0303】較佳為使用被用作氧化物半導體的金屬氧化物。例如，作為氧化物較佳為使用In-M-Zn氧化物(元素M為選自鋁、鎵、釔、銅、釩、鈹、硼、鈦、鐵、鎳、鍺、

鋯、鉬、鑭、鈰、釹、鈴、鉭、鎢和鎂等中的一種或多種)等金屬氧化物。尤其是，能夠應用於氧化物的In-M-Zn氧化物較佳為CAAC-OS(C-Axis Aligned Crystal Oxide Semiconductor)或CAC-OS(Cloud-Aligned Composite Oxide Semiconductor)。另外，作為氧化物也可以使用In-Ga氧化物、In-Zn氧化物。CAAC-OS是包括多個結晶區域的氧化物半導體，該多個結晶區域的c軸配向於特定的方向。另外，特定的方向是指CAAC-OS膜的厚度方向、CAAC-OS膜的被形成面的法線方向、或者CAAC-OS膜的表面的法線方向。另外，結晶區域是具有原子排列的週期性的區域。注意，在將原子排列看作晶格排列時結晶區域也是晶格排列一致的區域。再者，CAAC-OS具有在a-b面方向上多個結晶區域連接的區域，有時該區域具有畸變。另外，畸變是指在多個結晶區域連接的區域中，晶格排列一致的區域和其他晶格排列一致的區域之間的晶格排列的方向變化的部分。換言之，CAAC-OS是指c軸配向並在a-b面方向上沒有明顯的配向的氧化物半導體。另外，CAC-OS例如是指包含在金屬氧化物中的元素不均勻地分佈的構成，其中包含不均勻地分佈的元素的材料的尺寸為0.5nm以上且10nm以下，較佳為1nm以上且3nm以下或近似的尺寸。注意，在下面也將在金屬氧化物中一個或多個金屬元素不均勻地分佈且包含該金屬元素的區域混合的狀態稱為馬賽克狀或補丁(patch)狀，該區域的尺寸為0.5nm以上且10nm以下，較佳為1nm以上且3nm以下或近似的尺寸。

【0304】再者，CAC-OS是指其材料分開為第一區域與第二區域而成為馬賽克狀且該第一區域分佈於膜中的結構(下面也稱為雲狀)。就是說，CAC-OS是指具有該第一區域和該第二區域混合的結構的複合金屬氧化物。

【0305】在此，將相對於構成In-Ga-Zn氧化物的CAC-OS的金屬元素的In、Ga及Zn的原子數比的每一個記為[In]、[Ga]及[Zn]。例如，在In-Ga-Zn氧化物的CAC-OS中，第一區域是其[In]大於CAC-OS膜的組成中的[In]的區域。另外，第二區域是其[Ga]大於CAC-OS膜的組成中的[Ga]的區域。另外，例如，第一區域是其[In]大於第二區域中的[In]且其[Ga]小於第二區域中的[Ga]的區域。另外，第二區域是其[Ga]大於第一區域中的[Ga]且其[In]小於第一區域中的[In]的區域。

【0306】明確而言，上述第一區域是以銦氧化物或銦鋅氧化物等為主要成分的區域。另外，上述第二區域是以鎵氧化物或鎵鋅氧化物等為主要成分的區域。換言之，可以將上述第一區域稱為以In為主要成分的區域。另外，可以將上述第二區域稱為以Ga為主要成分的區域。

【0307】注意，有時觀察不到上述第一區域和上述第二區域的明確的邊界。

【0308】例如，在In-Ga-Zn氧化物的CAC-OS中，根據藉由能量色散型X射線分析法(EDX)取得的EDX面分析(mapping)影像，可確認到具有以In為主要成分的區域(第一區域)及以Ga為主要成分的區域(第二區域)不均勻地分

佈而混合的結構。

【0309】在將CAC-OS用於電晶體的情況下，藉由起因於第一區域的導電性和起因於第二區域的絕緣性的互補作用，可以使CAC-OS具有開關功能(控制導通/關閉的功能)。換言之，在CAC-OS的材料的一部分中具有導電性的功能且在另一部分中具有絕緣性的功能，在材料的整體中具有半導體的功能。藉由使導電性的功能和絕緣性的功能分離，可以最大限度地提高各功能。因此，藉由將CAC-OS用於電晶體，可以實現高通態電流(I_{on})、高場效移動率(μ)及良好的切換工作。

【0310】氧化物半導體具有各種結構及各種特性。本發明的一個實施方式的氧化物半導體也可以包括非晶氧化物半導體、多晶氧化物半導體、a-like OS、CAC-OS、nc-OS、CAAC-OS中的兩種以上。

【0311】此外，控制電路部1320較佳為使用包含氧化物半導體的電晶體，因為該電晶體能夠在高溫環境下使用。為了使製程簡化，控制電路部1320也可以使用單極電晶體形成。在半導體層中包含氧化物半導體的電晶體的工作周圍溫度的範圍比單晶Si大，亦即為-40℃以上且150℃以下，二次電池被加熱時的特性變化比單晶Si小。包含氧化物半導體的電晶體的關態電流在150℃下也為測定下限以下，但是單晶Si電晶體的關態電流特性的溫度依賴性很大。例如，在150℃下單晶Si電晶體的關態電流增大，電流的開關比沒有變得充分大。控制電路部1320可以提高安

全性。另外，藉由與將可以在上述實施方式中獲得的正極活性物質100用於正極的二次電池組合，可以得到安全性的相乘效果。

【0312】使用包含利用氧化物半導體的電晶體的記憶體電路的控制電路部1320也可以被用作對於微短路等導致不穩定性的原因的二次電池的自動控制裝置。作為解決導致不穩定性的原因的功能，可以舉出過充電的防止、過電流的防止、充電時的過熱的控制、組電池中的單元平衡、過放電的防止、容量計、根據溫度的充電電壓及電流量的自動控制、根據劣化度的充電電流量控制、微短路的異常舉動的檢測、關於微短路的異常的預測等，控制電路部1320具有上述中的至少一個功能。另外，可以實現二次電池的自動控制裝置的超小型化。

【0313】另外，微短路是指二次電池內部的極小的短路，不是由於二次電池的正極和負極之間發生短路而不能進行充放電的狀態，而是在極小的短路部分中短路電流稍微流過的現象。由於即使為較短且極小的部分也產生很大的電壓變化，所以該異常電壓值會影響到之後的二次電池的充放電狀態等的推測。

【0314】發生微短路的原因之一被認為是由於多次進行充放電，發生正極活性物質的不均勻分佈，在正極的一部分與負極的一部分發生局部性電流集中，而使隔離體的一部分不起作用，或者，因副反應而發生副反應物，導致發生微短路。

【0315】此外，控制電路部1320除了微短路之外還檢測出二次電池的端子電壓，而管理二次電池的充放電狀態。例如，為了防止過充電而可以在幾乎同時使充電電路的輸出電晶體和遮斷用開關的兩者變為關閉狀態。

【0316】另外，圖25B示出圖25A所示的電池組1415的方塊圖的一個例子。

【0317】控制電路部1320包括：至少包括防止過充電的開關及防止過放電的開關的開關部1324：控制開關部1324的控制電路1322；以及第一電池1301a的電壓測定部。在控制電路部1320中，設定所使用的二次電池的上限電壓及下限電壓而控制從外部流過的電流上限及流至外部的輸出電流的上限等。二次電池的下限電壓以上且上限電壓以下的範圍是推薦使用的電壓範圍。在電壓處於該範圍之外時開關部1324起作用而用作保護電路。另外，控制電路部1320控制開關部1324而防止過放電及過充電，所以也可以被稱為保護電路。例如，在控制電路1322檢測出會成為過充電的電壓時，藉由使開關部1324的開關處於關閉狀態來遮蔽電流。另外，也可以藉由在充放電路徑中設置PTC元件而設定根據溫度的上升遮蔽電流的功能。另外，控制電路部1320包括外部端子1325(+IN)、外部端子1326(-IN)。

【0318】開關部1324可以組合n通道型電晶體及p通道型電晶體而構成。除了包括利用單晶矽的Si電晶體的開關以外，例如也可以使用Ge(鍺)、SiGe(矽鍺)、GaAs(砷化

鎵)、GaAlAs(鎵鋁砷)、InP(磷化銦)、SiC(碳化矽)、ZnSe(硒化鋅)、GaN(氮化鎵)、GaO_x(氧化鎵；x為大於0的實數)等的功率電晶體構成開關部1324。另外，使用OS電晶體的記憶元件可以藉由層疊在使用Si電晶體的電路上等而可以自由地配置，所以容易實現集成化。另外，OS電晶體可以利用與Si電晶體同樣的製造裝置製造，因此可以以低成本製造。就是說，藉由在開關部1324上層疊使用OS電晶體的控制電路部1320而集成化，可以使開關部1324及控制電路部1320集成在一個晶片中。可以減小控制電路部1320所佔的體積，所以可以實現小型化。

【0319】第一電池1301a、1301b主要對42V系列(高電壓系列)車載設備供應電力，而第二電池1311對14V系列(低電壓系列)車載設備供應電力。

【0320】本實施方式示出第一電池1301a和第二電池1311的兩者使用鋰離子二次電池的一個例子。第二電池1311也可以使用鉛蓄電池、全固體電池或雙電層電容器。例如，也可以使用實施方式4的全固體電池。藉由作為第二電池1311使用實施方式4的全固體電池，可以實現高容量，從而可以實現小型化及輕量化。

【0321】此外，輪胎1316的旋轉所引起的再生能量藉由變速器1305發送給發動機1304，並從發動機控制器1303及電池控制器1302藉由控制電路部1321充電到第二電池1311。另外，從電池控制器1302藉由控制電路部1320充電到第一電池1301a。另外，從電池控制器1302藉由控制電

路部1320充電到第一電池1301b。為了高效地充電再生能量，較佳的是，第一電池1301a、1301b能夠進行高速充電。

【0322】電池控制器1302可以設定第一電池1301a、1301b的充電電壓及充電電流等。電池控制器1302根據所使用的二次電池的充電特性設定充電條件而進行高速充電。

【0323】另外，雖然未圖示，但是在使電動汽車與外部的充電器連接時，充電器的插座或充電器的連接電纜與電池控制器1302電連接。從外部的充電器供應的電力藉由電池控制器1302充電到第一電池1301a、1301b。另外，有的充電器設置有控制電路而不使用電池控制器1302的功能，但是為了防止過充電，較佳為藉由控制電路部1320對第一電池1301a、1301b進行充電。另外，有時充電器的插座或充電器的連接電纜設置有控制電路。控制電路部1320有時被稱為ECU(Electronic Control Unit：電子控制單元)。ECU與設置在電動車輛中的CAN(Controller Area Network：控制器域網)連接。CAN是作為車載LAN使用的串列通訊標準之一。另外，ECU包括微電腦。另外，ECU使用CPU或GPU。

【0324】作為設置在充電站等中的外部充電器，有100V插座、200V插座、三相200V插座(50kW)等。另外，也可以藉由非接觸供電方式等從外部的充電設備被供應電力而進行充電。

【0325】在進行高速充電時，為了在短時間內進行充電，被期待可以耐受以高電壓的充電的二次電池。

【0326】另外，上述本實施方式的二次電池使用可以在上述實施方式中獲得的正極活性物質100。另外，在作為導電材料使用石墨烯且即使使電極層的厚度厚提高負載量也可以抑制容量下降而保持高容量時，成為相乘效果而可以實現大幅度地提高電特性的二次電池。尤其是，對用於車輛的二次電池很有效，不增加相對於車輛總重量的二次電池的重量的比率而可以實現行駛距離較長，明確而言每一次充電能行駛的距離為500km以上的車輛。

【0327】尤其是，上述本實施方式的二次電池藉由使用上述實施方式所說明的正極活性物質100可以提高二次電池的工作電壓，從而可以隨著充電電壓的增加提高可使用的容量。另外，藉由將上述實施方式所說明的正極活性物質100用於正極，可以提供循環特性良好的車輛用二次電池。

【0328】接著，說明將作為本發明的一個實施方式的二次電池安裝於車輛，典型的是運輸車輛的例子。

【0329】另外，可以實現圖16D、圖18C、圖25A中的任一個所示的二次電池或蓄電裝置被安裝於車輛中的混合動力汽車(HV)、電動汽車(EV)或插電式混合動力汽車(PHV)等新一代清潔能源汽車。此外，也可以將二次電池安裝在農業機械、包括電動輔助自行車的電動自行車、摩托車、電動輪椅、電動搬運車、小型或大型船舶、潛水

艇、固定翼機及旋轉翼機等飛機、火箭、人造衛星、太空探測器、行星探測器、太空船等運輸車輛。本發明的一個實施方式的二次電池可以為高容量的二次電池。因此，本發明的一個實施方式的二次電池適合於小型化及輕量化，可以適合用於運輸車輛。

【0330】圖26A至圖26D示出運輸車輛作為使用本發明的一個實施方式的移動體的一個例子。圖26A所示的汽車2001是作為行駛的動力源使用電動機的電動汽車。或者，汽車2001是作為用來行駛的動力源能夠適當地選擇電發動機及引擎而使用的混合動力汽車。在將二次電池安裝在車輛中時，可以將實施方式3所示的二次電池的例子設置在一個或多個部分。圖26A所示的汽車2001包括電池組2200，電池組包括連接多個二次電池的二次電池模組。另外，較佳為還包括與二次電池模組電連接的充電控制裝置。

【0331】另外，在汽車2001中，可以藉由利用插電方式及非接觸供電方式等從外部的充電設備供應電力，來對汽車2001所具有的二次電池進行充電。當進行充電時，作為充電方法及連接器的規格等，根據CHAdeMO(在日本註冊的商標)或聯合充電系統“Combined Charging System”等的規定的方式而適當地進行，即可。作為充電裝置，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2001中的蓄電裝置進行充電。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。

【0332】另外，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，在兩台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、磁場共振方式實現這樣的非接觸式的供電。

【0333】在圖26B中，作為運輸車輛的一個例子示出包括由電氣進行控制的發動機的大型運輸車2002。運輸車2002的二次電池模組例如為：將標稱電壓為3.0V以上且5.0V以下的四個二次電池作為電池單元而將48個單元串聯連接的最大電壓為170V的二次電池模組。除了構成二次電池模組的二次電池的數量等不同，電池組2201具有與圖26A同樣的功能，所以省略說明。

【0334】在圖26C中，作為一個例子示出包括由電氣進行控制的發動機的大型運輸車輛2003。運輸車輛2003的二次電池模組例如為如下電池：將標稱電壓為3.0V以上且5.0V以下的100個以上的二次電池串聯連接的最大電壓為600V的二次電池模組。藉由使用將上述實施方式所說明的正極活性物質100用於正極的二次電池，可以製造頻率特性及充放電循環特性良好的二次電池，從而可以貢獻於運

輸車輛2003的高性能化及長壽命化。另外，除了構成二次電池模組的二次電池的數量等不同，電池組2202具有與圖26A同樣的功能，所以省略說明。

【0335】在圖26D中，作為一個例子示出搭載有燃燒燃料的發動機的航空載具2004。圖26D所示的航空載具2004包括起降用車輪，所以可以說航空載具2004是運輸車輛的一種，在航空載具2004中連接多個二次電池構成二次電池模組且包括具有二次電池模組及充電控制裝置的電池組2203。

【0336】航空載具2004的二次電池模組例如具有使八個4V二次電池串聯連接且其最大電壓為32V。除了構成電池組2203的二次電池模組的二次電池的數量等以外，具有與圖26A同樣的功能，所以省略說明。

【0337】本實施方式的內容可以與其他實施方式的內容適當地組合。

【0338】

實施方式7

在本實施方式中，使用圖27A及圖27B說明將本發明的一個實施方式的二次電池安裝於建築物中的例子。

【0339】圖27A所示的房屋包括具有本發明的一個實施方式的二次電池模組的蓄電裝置2612和太陽能電池板2610。蓄電裝置2612藉由佈線2611等與太陽能電池板2610電連接。此外，蓄電裝置2612可以與地上設置型充電裝置2604電連接。由太陽能電池板2610獲得的電力可以被充電

到蓄電裝置2612中。此外，存儲在蓄電裝置2612中的電力可以藉由充電裝置2604被充電到車輛2603所包括的二次電池中。蓄電裝置2612較佳為設置在地板下空間部中。藉由設置在地板下空間部中，可以有效地利用地板上空間。或者，蓄電裝置2612也可以設置在地板上。

【0340】儲存在蓄電裝置2612中的電力也可以供應到房屋中的其他電子裝置。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，藉由將本發明的一個實施方式的蓄電裝置2612用作不斷電供應系統，也可以利用電子裝置。

【0341】圖27B示出本發明的一個實施方式的蓄電裝置的一個例子。如圖27B所示，在建築物799的地板下空間部796中設置有根據本發明的一個實施方式的蓄電裝置791。另外，也可以在蓄電裝置791中設置實施方式5所說明的控制電路，藉由在蓄電裝置791中使用將可以在上述實施方式中獲得的正極活性物質100用於正極的二次電池，可以實現長壽命蓄電裝置791。

【0342】在蓄電裝置791中設置有控制裝置790，該控制裝置790藉由佈線與配電盤703、蓄電控制器705(也稱為控制裝置)、顯示器706以及路由器709電連接。

【0343】將電力從商業用電源701藉由引入線安裝部710供應到配電盤703。另外，將來自蓄電裝置791的電力和來自商業用電源701的電力都供應到配電盤703，該配電盤703將被供應的電力藉由插座(未圖示)供應到一般負載

707及蓄電負載708。

【0344】作為一般負載707，例如，可以舉出電視及個人電腦等電子裝置，並且作為蓄電負載708，例如，可以舉出微波爐、冰箱、空調器等電子裝置。

【0345】蓄電控制器705具有測量部711、預測部712以及計畫部713。測量部711具有測量一天(如0點至24點)中的一般負載707及蓄電負載708的耗電量的功能。另外，測量部711還可以具有測量蓄電裝置791的電力量及從商業用電源701供應的電力量的功能。另外，預測部712具有根據一天中的一般負載707及蓄電負載708的耗電量而預測下一天將被一般負載707及蓄電負載708消耗的需要電量的功能。另外，計畫部713具有根據由預測部712預測的需要電量而決定蓄電裝置791的充放電計畫的功能。

【0346】藉由測量部711所測量的一般負載707及蓄電負載708所消耗的電力量可以使用顯示器706確認。另外，也可以藉由路由器709利用電視機及個人電腦等的電子裝置確認。再者，還可以藉由路由器709利用智慧手機、平板終端等可攜式電子終端確認。另外，還可以利用顯示器706、電子裝置或可攜式電子終端確認由預測部712預測的各時段(或每一個小時)的需要電量等。

【0347】本實施方式的內容可以與其他實施方式的內容適當地組合。

【0348】

實施方式8

在本實施方式中，示出將本發明的一個實施方式的蓄電裝置安裝在兩輪車、自行車的例子。

【0349】圖28A示出使用本發明的一個實施方式的蓄電裝置的電動自行車的例子。圖28A所示的電動自行車8700可以使用本發明的一個實施方式的蓄電裝置。例如，本發明的一個實施方式的蓄電裝置包括多個蓄電池、以及保護電路。

【0350】電動自行車8700包括蓄電裝置8702。蓄電裝置8702對輔助駕駛者的發動機供應電力。另外，蓄電裝置8702是可攜帶的，圖28B示出從自行車取出的蓄電裝置8702。蓄電裝置8702內置有多個本發明的一個實施方式的蓄電裝置所包括的蓄電池8701，可以由顯示部8703顯示剩餘電量等。另外，蓄電裝置8702包括實施方式5所示的能夠進行二次電池的充電控制或異常檢測的控制電路8704。控制電路8704與蓄電池8701的正極及負極電連接。另外，也可以在控制電路8704中設置圖24A及圖24B所示的小型固體二次電池。藉由將圖24A及圖24B所示的小型固體二次電池設置在控制電路8704中，可以供應電力以便長期間地保持包括控制電路8704的記憶體電路的資料。另外，藉由與將可以在上述實施方式中獲得的正極活性物質100用於正極的二次電池組合，可以獲得安全性的相乘效果。將可以在上述實施方式中獲得的正極活性物質100用於正極的二次電池及控制電路8704對減少起因於二次電池的火災等的事故有很大的貢獻。

【0351】圖28C是使用本發明的一個實施方式的蓄電裝置的二輪車的例子。圖28C所示的電動摩托車8600包括蓄電裝置8602、側後視鏡8601及方向燈8603。蓄電裝置8602可以對方向燈8603供應電力。另外，安裝有將可以在上述實施方式中獲得的正極活性物質100用於正極的多個二次電池的蓄電裝置8602可以為高容量，可以貢獻於小型化。

【0352】此外，在圖28C所示的電動摩托車8600中，可以將蓄電裝置8602容納在座下收納部8604中。即使座下收納部8604為小型，也可以將該蓄電裝置8602收納在座下收納部8604中。

【0353】本實施方式的內容可以與其他實施方式的內容適當地組合。

【0354】

實施方式9

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。作為安裝有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。作為可攜式資訊終端，可以舉出膝上型個人電腦、平板型終端、電子書終端、行動電話機等。

【0355】圖29A示出行動電話機的一個例子。行動電

話機2100除了安裝在外殼2101的顯示部2102之外還具備操作按鈕2103、外部連接埠2104、揚聲器2105、麥克風2106等。此外，行動電話機2100包括二次電池2107。藉由包括將上述實施方式所說明的正極活性物質100用於正極的二次電池2107，可以實現高容量，可以實現能夠應付外殼的小型化所需的空間節省的結構。

【0356】行動電話機2100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。

【0357】操作按鈕2103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，藉由利用組裝在行動電話機2100中的作業系統，可以自由地設定操作按鈕2103的功能。

【0358】另外，行動電話機2100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。

【0359】另外，行動電話機2100具備外部連接埠2104，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，也可以藉由外部連接埠2104進行充電。此外，充電工作也可以利用無線供電進行，而不利用外部連接埠2104。

【0360】行動電話機2100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。

【0361】圖29B示出包括多個旋翼2302的無人航空載具2300。無人航空載具2300也被稱為無人機。無人航空載具2300包括本發明的一個實施方式的二次電池2301、相機2303及天線(未圖示)。無人航空載具2300可以藉由天線遠端操作。將可以在上述實施方式中獲得的正極活性物質100用於正極的二次電池是高能量密度且安全性高，所以在長期間可以長時間安全使用，所以作為安裝在無人航空載具2300的二次電池很合適。

【0362】圖29C示出機器人的一個例子。圖29C所示的機器人6400包括二次電池6409、照度感測器6401、麥克風6402、上部照相機6403、揚聲器6404、顯示部6405、下部照相機6406、障礙物感測器6407、移動機構6408、運算裝置等。

【0363】麥克風6402具有檢測使用者的聲音及周圍的聲音等的功能。另外，揚聲器6404具有發出聲音的功能。機器人6400可以藉由麥克風6402及揚聲器6404與使用者交流。

【0364】顯示部6405具有顯示各種資訊的功能。機器人6400可以將使用者所需的資訊顯示在顯示部6405上。顯示部6405也可以安裝有觸控面板。另外，顯示部6405可以是可拆卸的資訊終端，藉由將其設置在機器人6400的固定位置上，可以進行充電及資料的收發。

【0365】上部照相機6403及下部照相機6406具有對機器人6400的周圍環境進行拍攝的功能。另外，障礙物感測器6407可以利用移動機構6408檢測機器人6400前進時的前進方向是否存在障礙物。機器人6400可以利用上部照相機6403、下部照相機6406及障礙物感測器6407確認周圍環境而安全地移動。

【0366】機器人6400的內部備有根據本發明的一個實施方式的二次電池6409及半導體裝置或電子構件。將可以在上述實施方式中獲得的正極活性物質100用於正極的二次電池是高能量密度且安全性高，所以在長期間可以長時間安全使用，所以作為安裝在機器人6400的二次電池6409很合適。

【0367】圖29D示出掃地機器人的一個例子。掃地機器人6300包括配置在外殼6301表面的顯示部6302、配置在側面的多個照相機6303、刷子6304、操作按鈕6305、二次電池6306、各種感測器等。雖然沒有圖示，掃地機器人6300還有輪子、吸口等。掃地機器人6300可以自走並可以探知垃圾6310並將垃圾吸入設置在下面的吸口中。

【0368】例如，掃地機器人6300可以藉由分析照相機6303拍攝的影像來判斷是否有牆壁、家具或步階等障礙物。另外，當藉由影像分析發現電線等可能會與刷子6304纏在一起的物體時，可以停止刷子6304的轉動。掃地機器人6300的內部區域備有根據本發明的一個實施方式的二次電池6306及半導體裝置或電子構件。將可以在上述實施方

式中獲得的正極活性物質100用於正極的二次電池是高能量密度且安全性高，所以可在長期間以長時間安全使用，所以作為安裝在掃地機器人6300的二次電池6306很合適。

【0369】圖30A示出可穿戴裝置的例子。可穿戴裝置的電源使用二次電池。另外，為了提高使用者在生活中或戶外使用時的防濺、防水或防塵性能，使用者不僅希望可穿戴裝置能夠進行用於連接的連接器部分露出的有線充電，還希望能夠進行無線充電。

【0370】例如，可以將本發明的一個實施方式的二次電池安裝於圖30A所示的眼鏡型裝置4000上。眼鏡型裝置4000包括鏡框4000a和顯示部4000b。藉由在具有彎曲的鏡框4000a的鏡腿部安裝二次電池，可以實現輕量且重量平衡性好的連續使用時間長的眼鏡型裝置4000。將可以在上述實施方式中獲得的正極活性物質100用於正極的二次電池具有高能量密度，可以實現能夠應付外殼的小型化所需的空間節省的結構。

【0371】另外，可以將本發明的一個實施方式的二次電池安裝在耳麥型裝置4001上。耳麥型裝置4001至少包括麥克風部4001a、撓性管4001b和耳機部4001c。另外，可以在撓性管4001b內或耳機部4001c內設置二次電池。將可以在上述實施方式中獲得的正極活性物質100用於正極的二次電池具有高能量密度，可以實現能夠應付外殼的小型化所需的空間節省的結構。

【0372】另外，可以將本發明的一個實施方式的二次

電池安裝在能直接安在身上的設備4002上。另外，可以將二次電池4002b設置在設備4002的薄型外殼4002a中。將可以在上述實施方式中獲得的正極活性物質100用於正極的二次電池具有高能量密度，可以實現能夠應付外殼的小型化所需的空間節省的結構。

【0373】另外，可以將本發明的一個實施方式的二次電池安裝在能夠安到衣服上的設備4003。另外，可以將二次電池4003b設置在設備4003的薄型外殼4003a中。將可以在上述實施方式中獲得的正極活性物質100用於正極的二次電池具有高能量密度，可以實現能夠應付外殼的小型化所需的空間節省的結構。

【0374】另外，可以將本發明的一個實施方式的二次電池安裝在腰帶型裝置4006上。腰帶型裝置4006包括腰帶部4006a及無線供電受電部4006b，可以將二次電池安裝在腰帶部4006a的內部區域。將可以在上述實施方式中獲得的正極活性物質100用於正極的二次電池具有高能量密度，可以實現能夠應付外殼的小型化所需的空間節省的結構。

【0375】另外，可以將本發明的一個實施方式的二次電池安裝在手錶型裝置4005上。手錶型裝置4005包括顯示部4005a及錶帶部4005b，可以將二次電池設置在顯示部4005a或錶帶部4005b上。將可以在上述實施方式中獲得的正極活性物質100用於正極的二次電池具有高能量密度，可以實現能夠應付外殼的小型化所需的空間節省的結構。

【0376】顯示部4005a除了能夠顯示時間之外還可以顯示電子郵件及電話來電等各種資訊。

【0377】另外，由於手錶型裝置4005為直接纏在手腕上可穿戴裝置，所以也可以安裝有測量使用者的脈搏、血壓等的感測器。由此，可以儲存使用者的運動量及與健康有關的資料而進行健康管理。

【0378】圖30B是示出從手腕上取下的手錶型裝置4005的透視圖。

【0379】另外，圖30C是側面圖。圖30C示出內部區域內置有二次電池913的情況。二次電池913是實施方式3所示的二次電池。二次電池913設置在與顯示部4005a重疊的位置，可以實現高密度和高容量，小型且輕量。

【0380】手錶型裝置4005需要為小型且輕量，所以藉由將可以在上述實施方式中獲得的正極活性物質100用於二次電池913的正極，可以實現高能量密度且小型的二次電池913。

【0381】圖30D示出無線耳機的例子。在此，示出包括一對的主體4100a及主體4100b的無線耳機，但是主體並不需要為一對。

【0382】主體4100a及4100b包括驅動器單元4101、天線4102、二次電池4103。另外，也可以包括顯示部4104。另外，較佳為包括安裝有無線用IC等的電路的基板及充電用端子等。另外，也可以包括麥克風。

【0383】收納盒4110包括二次電池4111。另外，較佳

為包括安裝有無線用IC、充電控制IC等的電路的基板、充電用端子。另外，也可以包括顯示部、按鈕等。

【0384】主體4100a及4100b可以以無線與智慧手機等的其他電子裝置通訊。因此，可以在主體4100a及4100b再現從其他電子裝置接收的聲音資料等。另外，在主體4100a及4100b包括麥克風時，可以將藉由麥克風取得的聲音傳送到其他電子裝置而由該電子裝置處理，然後將該聲音資料傳送到主體4100a及4100b而再現。由此，例如可以被用作翻譯機。

【0385】另外，可以從收納盒4110所包括的二次電池4111充電到主體4100a所包括的二次電池4103。作為二次電池4111及二次電池4103，可以使用上述實施方式的硬幣型二次電池、圓筒形二次電池等。將可以在上述實施方式中獲得的正極活性物質100用於正極的二次電池具有高能量密度，藉由將正極活性物質100用於二次電池4103及二次電池4111，可以實現能夠應付無線耳機的小型化所需的空間節省的結構。

【0386】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

【0387】在本實施例中，製造本發明的一個實施方式的正極活性物質並評價其循環特性。

【0388】首先，參照圖1至圖8說明正極活性物質的製

造方法。

【0389】

<樣本1>

作為鎳源、鈷源及錳源分別使用硫酸鎳(II)、硫酸鈷(II)及硫酸錳(II)，以成為Ni：Co：Mn=8：1：1(莫耳比)的方式進行稱量而將其溶解於水，來得到2M的水溶液。對該水溶液添加0.075M的甘氨酸作為螯合劑，來製造酸溶液。

【0390】作為鹼溶液使用5M的氫氧化鈉水溶液。

【0391】作為預裝液使用0.075M的甘氨酸水溶液。使氮鼓入在預裝液中，氮流量為1L/分。

【0392】以1000rpm攪拌預裝液，同時滴下酸溶液。滴下量從0.40mL/分增至0.93mL/分。適當地滴下鹼溶液而將預裝液維持為pH10.3。另外，將預裝液的溫度維持為70℃。在上述共沉澱反應中使用OptiMax(梅特勒-托利多有限公司製造)。

【0393】用純水及丙酮過濾上述共沉澱反應而生成的沉澱物而使其乾燥，來得到複合氫氧化物。

【0394】作為鋰源使用氫氧化鋰一水合物，與上述所得的複合氫氧化物進行混合。在鎳、鈷和錳的總和為1時，鋰的混合比為1.01(莫耳比)。

【0395】在氧氛圍下的馬弗爐中使用氧化鋁的熔爐以500℃對上述混合物進行10小時加熱。氧流量為5L/分。將該混合物冷卻到室溫而進行研碎，來得到複合氧化物。

【0396】同樣地，以800℃對上述所得的複合氧化物進行10小時加熱。將這樣不使用添加元素來製造的比較例子作為樣本1。

【0397】

<樣本2>

在樣本2中，在步驟S12中添加鎵。明確而言，作為鎵源使用硫酸鎵(III)，以成為Ni：Co：Mn：Ga=80：10：9：1(莫耳比)的方式進行稱量而將其溶解於水來得到2M的水溶液，並添加甘氨酸來製造酸溶液。酸溶液的混合量從0.20mL/分增至0.47mL/分。其他步驟與樣本1同樣。也就是說，在添加鋰源而以500℃進行10小時加熱後以800℃進行10小時加熱。

【0398】

<樣本3>

在樣本3中，使用與樣本1相同的複合氫氧化物，而在步驟S41中添加鎵。明確而言，作為鎵源使用羥基氧化鎵，與鋰源及以與樣本1同樣的方法製造的複合氫氧化物進行混合。在鎳、鈷和錳的總和為1時，鎵的混合比為0.01(莫耳比)。其他步驟與樣本1同樣。也就是說，在添加鋰源及鎵源而以500℃進行10小時加熱後以800℃進行10小時加熱。

【0399】

<樣本4>

在樣本4中，使用與樣本1相同的複合氫氧化物，而在

步驟S61中添加鎵。明確而言，作為鎵源使用羥基氧化鎵，與以與樣本1同樣的方法製造的複合氧化物進行混合。在鎳、鈷和錳的總和為1時，鎵的混合比0.01(莫耳比)。明確而言，在添加鋰源而以500℃進行10小時加熱後以800℃進行10小時加熱。然後，還添加鎵源而以800℃進行2小時加熱。其他步驟與樣本1同樣。

【0400】

<樣本11>

樣本11與樣本1同樣地製造。

【0401】

<樣本12>

在樣本12中，在步驟S12中添加鋁。明確而言，作為鋁源使用硫酸鋁，以成為Ni：Co：Mn：Al=79：10：10：1(莫耳比)的方式進行稱量而將其溶解於水來得到2M的水溶液，並添加甘氨酸來製造酸溶液。酸溶液的滴下量為0.8L/分。其他步驟與樣本2同樣。

【0402】

<樣本13>

在樣本13中，使用與樣本11相同的複合氫氧化物，而在步驟S41中添加鋁。明確而言，作為鋁源使用氫氧化鋁，與鋰源及以與樣本1同樣的方法製造的複合氫氧化物進行混合。在鎳、鈷和錳的總和為1時，鋁的混合比為0.01(莫耳比)。其他步驟與樣本3同樣。

【0403】

<樣本14>

在樣本14中，使用與樣本11相同的複合氫氧化物，而在步驟S61中添加鋁。明確而言，作為鋁源使用氫氧化鋁，與以與樣本1同樣的方法製造的複合氧化物進行混合。在鎳、鈷和錳的總和為1時，鋁的混合比為0.01(莫耳比)。其他步驟與樣本4同樣。

【0404】表4示出樣本1至樣本4以及樣本11至樣本14的製造條件。

【0405】

[表4]

	添加元素	添加時序	最大放電容量 (mAh/g)
樣本1	無	-	219.5
樣本2	Ga	S12	214.5
樣本3	Ga	S42	213.9
樣本4	Ga	S61	210.5
樣本11	無	-	214.0
樣本12	Al	S12	216.5
樣本13	Al	S42	218.9
樣本14	Al	S61	217.2

【0406】

<SEM>

圖31A示出樣本1的SEM影像，圖31B示出樣本2的SEM影像，圖32A示出樣本3的SEM影像，圖32B示出樣本4的SEM影像。正極活性物質都是二次粒子。

【0407】

<循環特性>

使用上面製造的正極活性物質如下所述那樣組裝半電池。

【0408】作為導電材料準備乙炔黑(AB)，作為黏結劑準備聚偏二氟乙烯(PVDF)。以正極活性物質：AB：PVDF=95：3：2(重量比)的方式進行混合來製造漿料，將該漿料塗佈在鋁的集電器上。作為漿料的溶劑，使用NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)。

【0409】在將漿料塗佈到集電器之後，使溶劑揮發而進行按壓。經上述製程，得到正極。正極的活性物質負載量約為7mg/cm^2。

【0410】電解液使用對以EC：DEC＝3：7的體積比混合碳酸乙烯酯(EC)及碳酸二乙酯(DEC)的混合物添加用作添加劑的2wt%的碳酸伸乙烯酯(VC)的電解液，電解液所具有的電解質使用1mol/L的六氟磷酸鋰($LiPF_6$)。隔離體使用聚丙烯。

【0411】作為對電極準備鋰金屬，形成包括上述正極等的硬幣型半電池來測量充放電循環特性。

【0412】充電在CC/CV(100mA/g，4.5V，10mA/g cut)下進行，放電在CC(100mA/g，2.7V cut)下進行。在充電與放電間休止10分鐘。測量溫度都為45℃。

【0413】圖33A示出樣本1至樣本4的放電容量，圖33B示出上述樣本的放電容量保持率。另外，圖34A示出樣本11至樣本14的放電容量，圖34B示出上述樣本的放電

容量保持率。表4還示出上述樣本的最大放電容量。

【0414】如圖33A至圖34B所示，雖然是45℃這較高的測量溫度，但是樣本2至樣本4及樣本12至樣本14呈現優異循環特性。尤其是，在步驟S61中混合添加元素的樣本的放電容量保持率最優異。關於經過50個循環後的放電容量保持率，樣本4的為94.6%，樣本14的為94.0%。

【符號說明】

【0415】

98:複合氫氧化物

99:複合氧化物

100:正極活性物質

104:四面體位置

108:八面體位置

110:取代個處

170:共沉澱法合成裝置

171:反應池

172:攪拌部

173:電動攪拌機

174:溫度計

175:槽

176:管

177:泵

180:槽

181:管

182:泵

186:槽

187:管

188:泵

190:控制裝置

191:回流冷卻器

192:水

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種正極活性物質的製造方法，包括如下步驟：

使包含鎳、鈷及錳的水溶液與鹼溶液起反應來形成包含鎳、鈷及錳的複合氫氧化物；

混合該複合氫氧化物、鋰源與第一添加元素源來形成混合物；以及

加熱該混合物來形成複合氧化物，

其中，該第一添加元素源包含第一添加元素，

並且，該第一添加元素為鎵、硼、鋁、銦、鎂和氟中的至少一個。

【請求項2】如請求項1之正極活性物質的製造方法，

其中該第一添加元素為鎵，

並且該第一添加元素源為氫氧化鎵、羥基氧化鎵或鎵的有機酸鹽。

【請求項3】如請求項1之正極活性物質的製造方法，

其中該加熱該混合物的步驟在400℃以上且700℃以下的溫度下進行。

【請求項4】如請求項3之正極活性物質的製造方法，還包括如下步驟：

加熱該複合氧化物，

其中該加熱該複合氧化物的步驟在高於700℃且1050℃以下的溫度下進行。

【請求項5】一種二次電池，包括：

以如請求項1之方法製造的該正極活性物質。

【請求項6】一種車輛，包括：

如請求項5之二次電池；以及

發動機、制動器和控制電路中的至少一個。

【請求項7】一種正極活性物質的製造方法，包括如下步驟：

使包含鎳、鈷及錳的水溶液與鹼溶液起反應來形成包含鎳、鈷及錳的複合氫氧化物；

混合該複合氫氧化物與鋰源來形成第一混合物；

加熱該第一混合物來形成複合氧化物；

混合該複合氧化物與第一添加元素源來形成第二混合物；以及

加熱該第二混合物，

其中，該第一添加元素源包含第一添加元素，

並且，該第一添加元素為鈣、鎵、硼、鋁、鋯、鎂和氟中的至少一個。

【請求項8】如請求項7之正極活性物質的製造方法，

其中該加熱該第二混合物的步驟在高於750℃且850℃以下的溫度下進行。

【請求項9】如請求項7之正極活性物質的製造方法，

其中該加熱該第一混合物的步驟在400℃以上且700℃以下的溫度下進行，然後在高於700℃且1050℃以下的溫度下進行。

【請求項10】如請求項7之正極活性物質的製造方

法，

其中該第一添加元素為鎵，

並且包含該第一添加元素的化合物為氫氧化鎵、羥基氧化鎵或鎵的有機酸鹽。

【請求項11】一種二次電池，包括：

以如請求項7之方法製造的該正極活性物質。

【請求項12】一種車輛，包括：

如請求項11之二次電池；以及

發動機、制動器和控制電路中的至少一個。

【請求項13】一種正極活性物質的製造方法，包括如下步驟：

使包含鎳、鈷、錳及第一添加元素的水溶液與鹼溶液起反應來形成包含鎳、鈷、錳及該第一添加元素的複合氫氧化物；

混合該複合氫氧化物與鋰源來形成混合物；

加熱該混合物來形成複合氧化物；以及

加熱該複合氧化物，

其中，該第一添加元素為選自鈣、鎵、硼、鋁、鋇、鎂和氟中的至少一個。

【請求項14】如請求項13之正極活性物質的製造方法，

其中該加熱該混合物的步驟在400℃以上且700℃以下的溫度下進行，

並且該加熱該複合氧化物的步驟在高於700℃且1050

℃以下的溫度下進行。

【請求項15】一種二次電池，包括：

以如請求項13之方法製造的該正極活性物質。

【請求項16】一種車輛，包括：

如請求項15之二次電池；以及

發動機、制動器和控制電路中的至少一個。

【請求項17】一種正極活性物質的製造方法，包括如下步驟：

使包含鎳、鈷、錳及第一添加元素的水溶液與鹼溶液起反應來形成包含鎳、鈷、錳及該第一添加元素的複合氫氧化物；

混合該複合氫氧化物與鋰源來形成第一混合物；

加熱該第一混合物來形成複合氧化物；

混合該複合氧化物與第二添加元素源來形成第二混合物；以及

加熱該第二混合物，

其中，該第一添加元素為鎵、硼、鋁、銦、鎂和氟中的至少一個，

該第二添加元素源包含第二添加元素，

並且，該第二添加元素為鈣、鎵、硼、鋁、銦、鎂和氟中的至少一個。

【請求項18】如請求項17之正極活性物質的製造方法，

其中該加熱該第二混合物的步驟在高於750℃且850℃

以下的溫度下進行。

【請求項19】如請求項17之正極活性物質的製造方法，

其中該第一添加元素為鎵，

該第一添加元素源為氫氧化鎵、羥基氧化鎵或鎵的有機酸鹽，

該第二添加元素為鈣，

並且該第二添加元素源為碳酸鈣或氟化鈣。

【請求項20】如請求項17之正極活性物質的製造方法，

其中該第一添加元素為鋁，

並且該第二添加元素為鈣。

【請求項21】一種二次電池，包括：

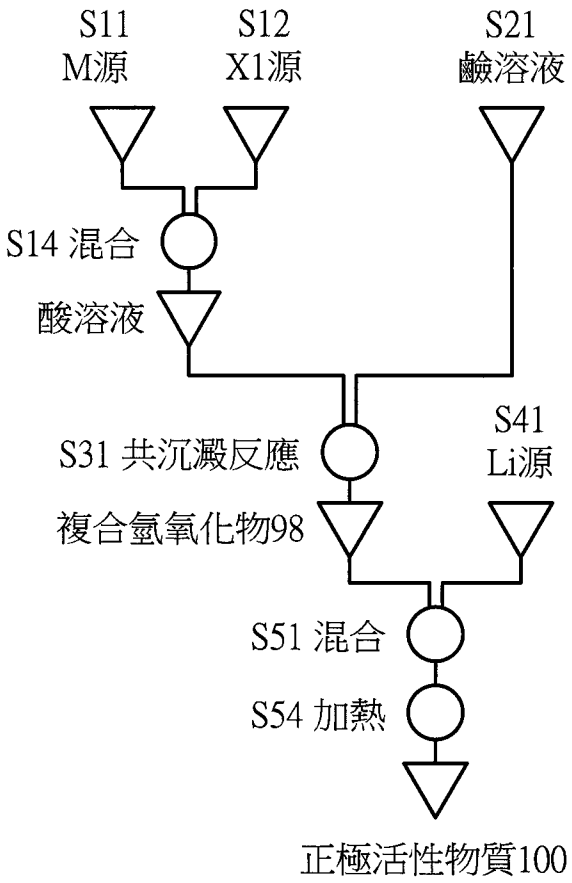
以如請求項17之方法製造的該正極活性物質。

【請求項22】一種車輛，包括：

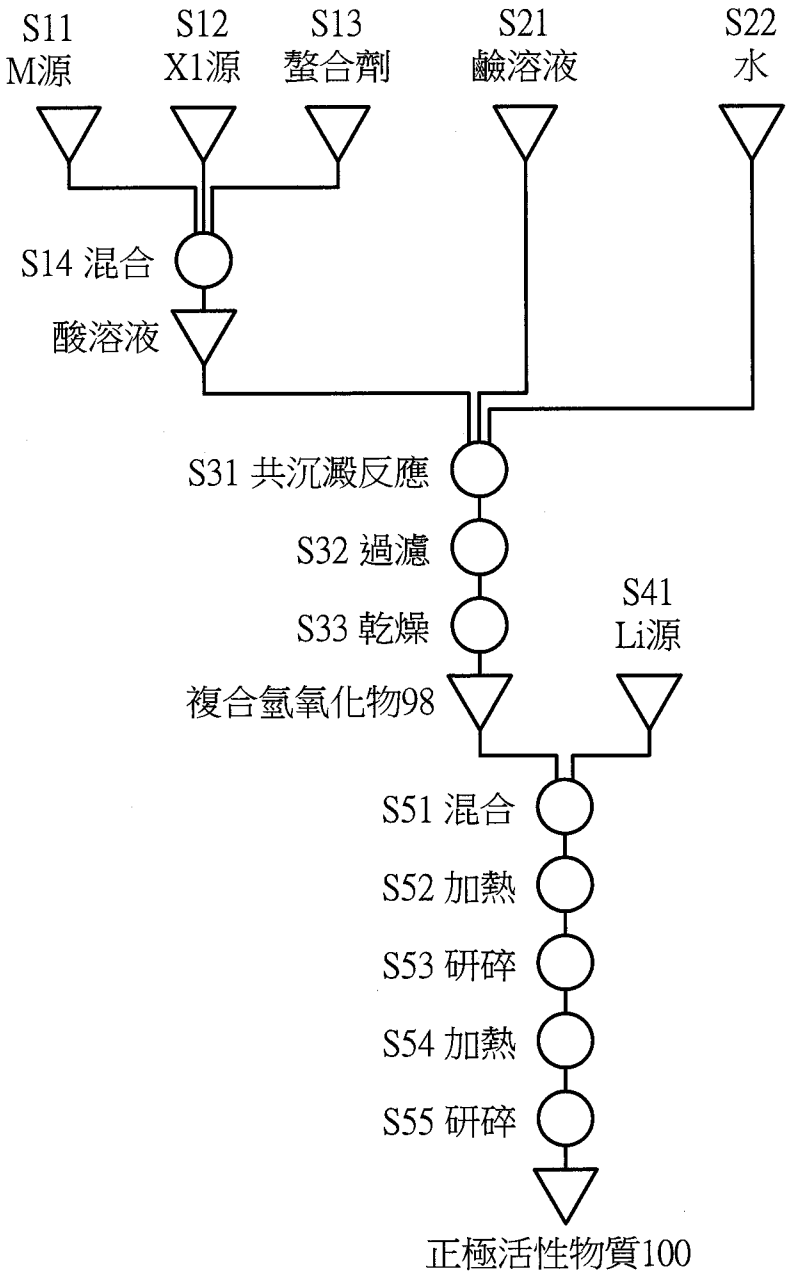
如請求項21之二次電池；以及

發動機、制動器和控制電路中的至少一個。

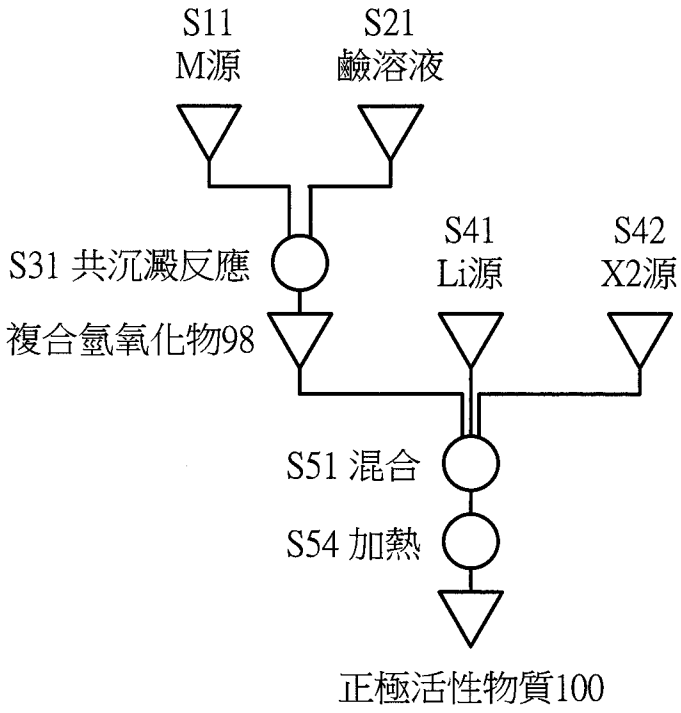
【發明圖式】


S11
M源
S12
X1源
S21
鹼溶液
S14 混合
酸溶液
S31 共沉澱反應
S41
Li源
複合氫氧化物98
S51 混合
S54 加熱
正極活性物質100

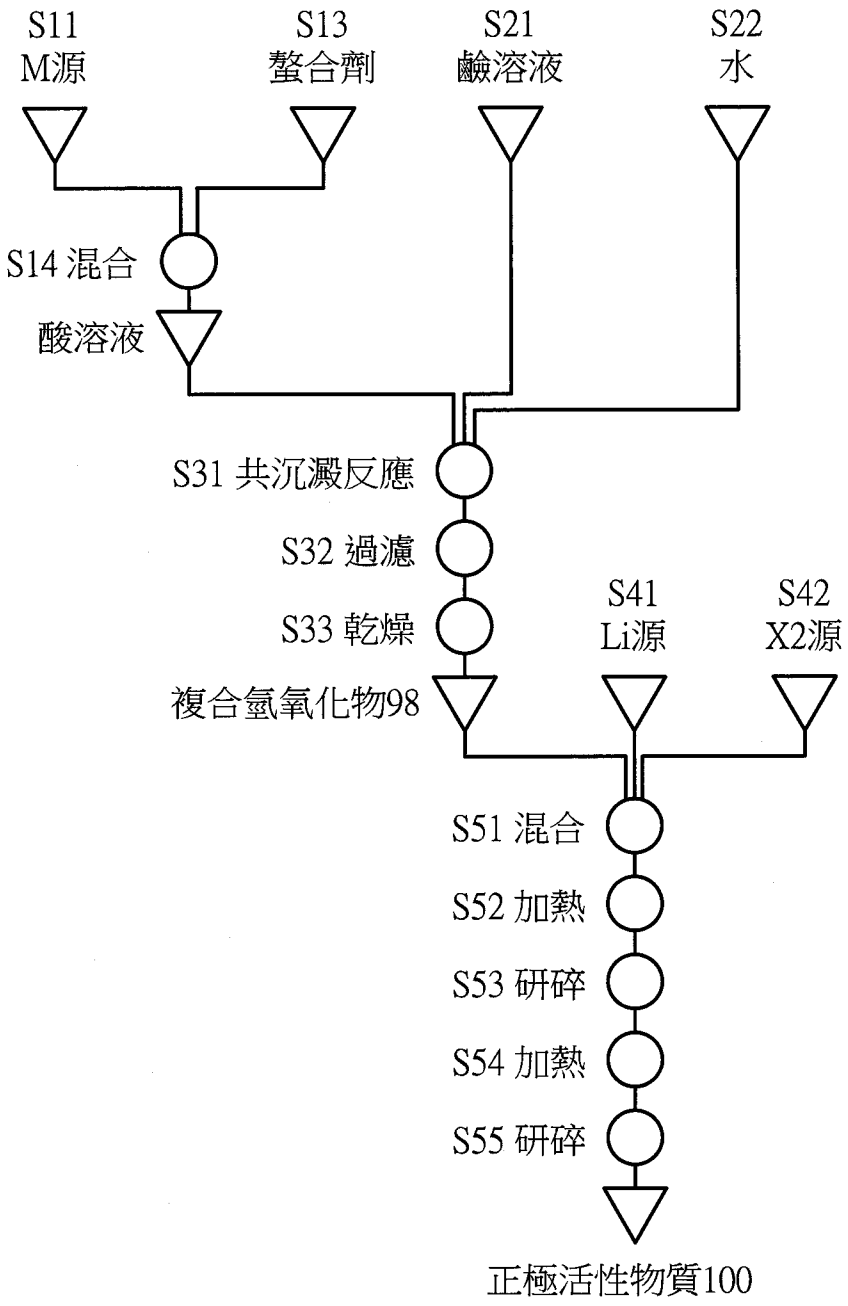
【圖 1】


S11
M源
S12
X1源
S13
螯合劑
S21
鹼溶液
S22
水
S14 混合
酸溶液
S31 共沉澱反應
S32 過濾
S33 乾燥
複合氫氧化物98
S41
Li源
S51 混合
S52 加熱
S53 研碎
S54 加熱
S55 研碎
正極活性物質100

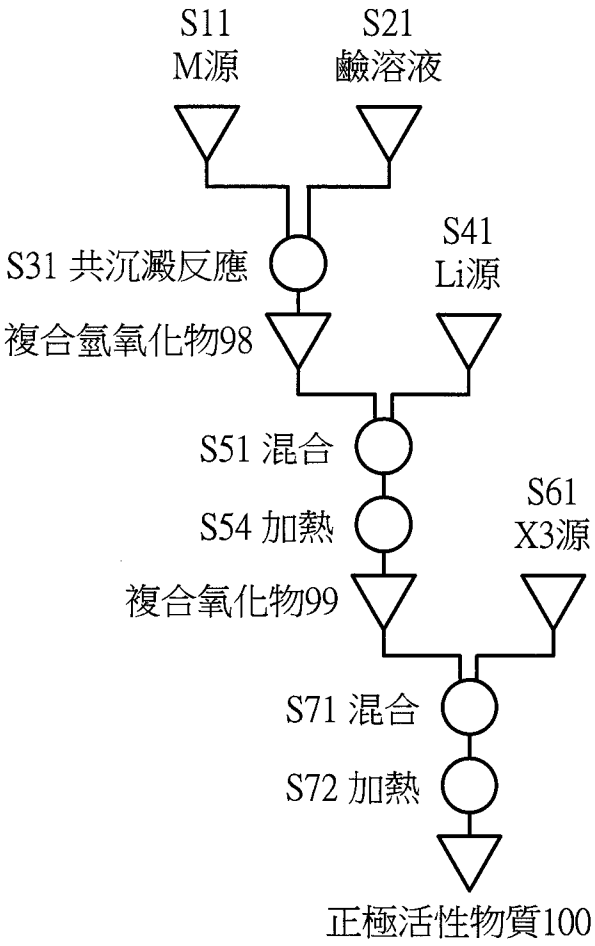
【圖 2】


S11
M源
S21
鹼溶液
S31 共沉澱反應
複合氫氧化物98
S41
Li源
S42
X2源
S51 混合
S54 加熱
正極活性物質100

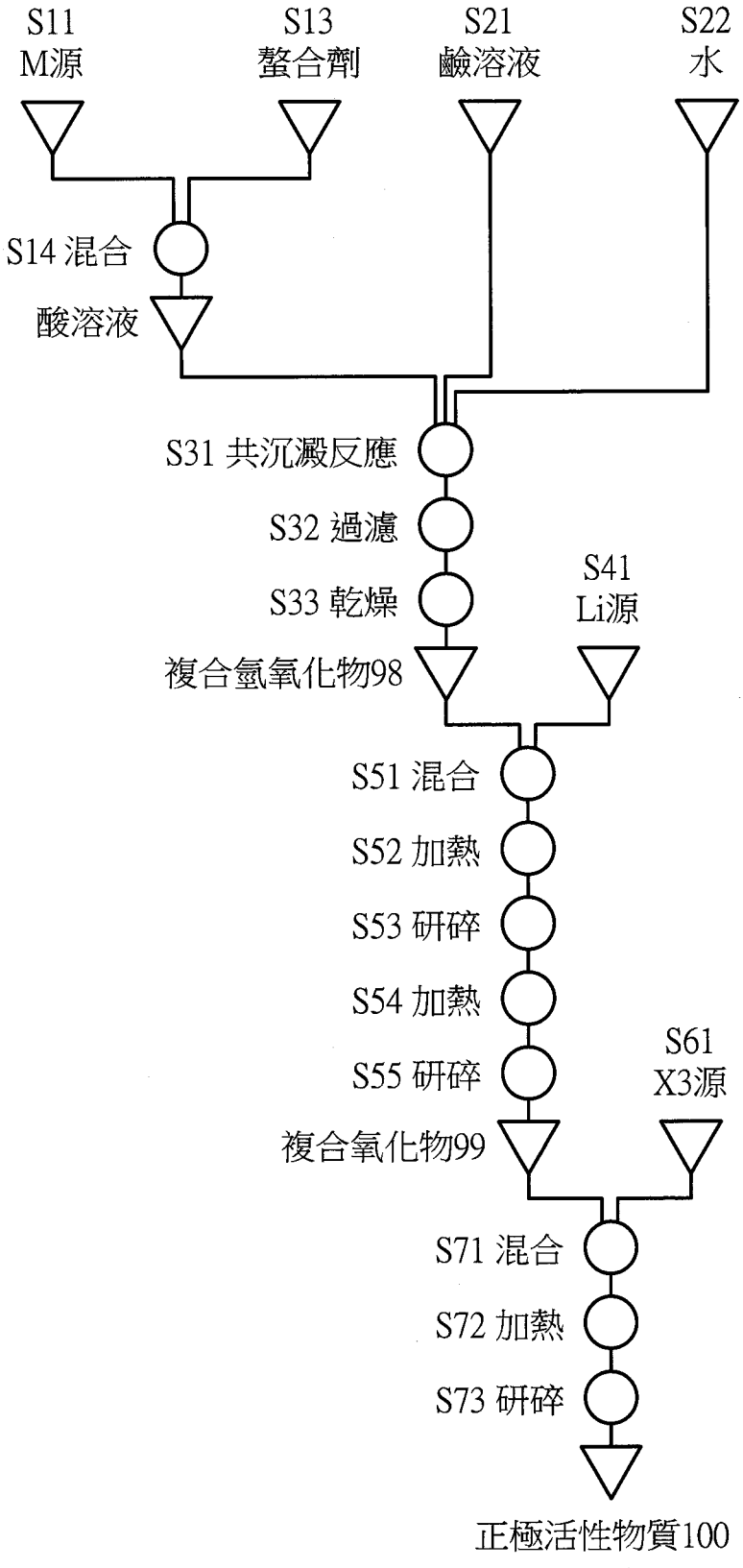
【圖 3】


S11
M源
S13
螯合劑
S21
鹼溶液
S22
水
S14 混合
酸溶液
S31 共沉澱反應
S32 過濾
S33 乾燥
複合氫氧化物98
S41
Li源
S42
X2源
S51 混合
S52 加熱
S53 研碎
S54 加熱
S55 研碎
正極活性物質100

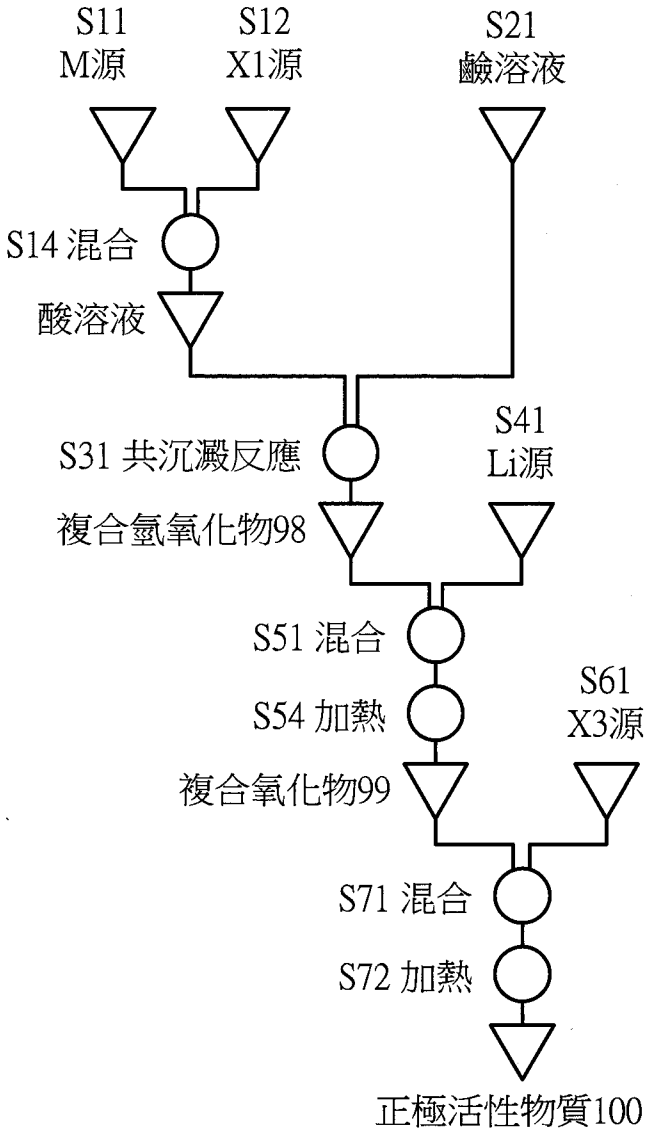
【圖 4】


S11
M源
S21
鹼溶液
S31 共沉澱反應
S41
Li源
複合氫氧化物98
S51 混合
S54 加熱
S61
X3源
複合氧化物99
S71 混合
S72 加熱
正極活性物質100

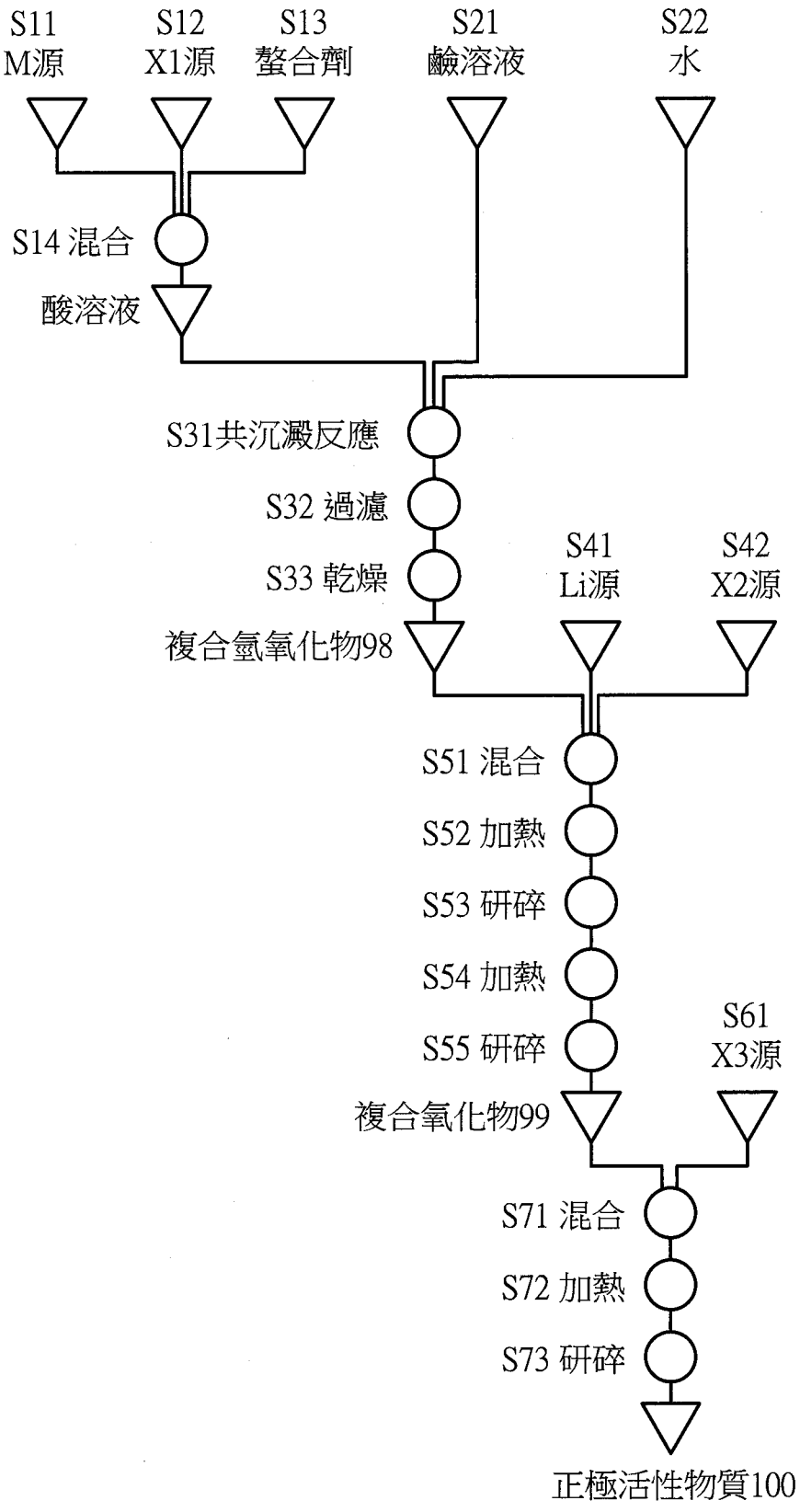
【圖 5】


S11
M源
S13
螯合劑
S21
鹼溶液
S22
水
S14 混合
酸溶液
S31 共沉澱反應
S32 過濾
S33 乾燥
複合氫氧化物98
S41
Li源
S51 混合
S52 加熱
S53 研碎
S54 加熱
S55 研碎
複合氧化物99
S61
X3源
S71 混合
S72 加熱
S73 研碎
正極活性物質100

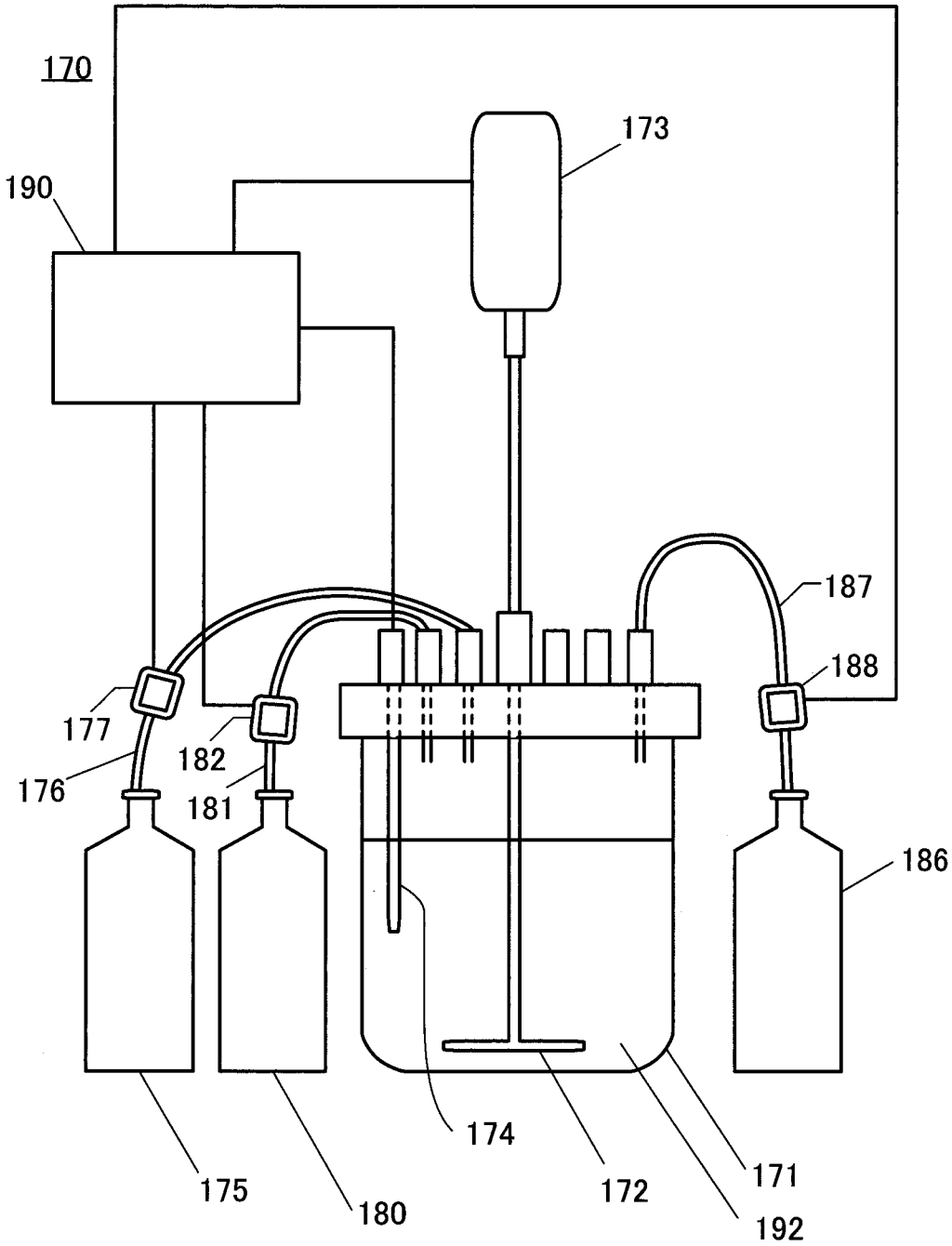
【圖 6】


S11
M源
S12
X1源
S21
鹼溶液
S14 混合
酸溶液
S31 共沉澱反應
S41
Li源
複合氫氧化物98
S51 混合
S54 加熱
S61
X3源
複合氧化物99
S71 混合
S72 加熱
正極活性物質100

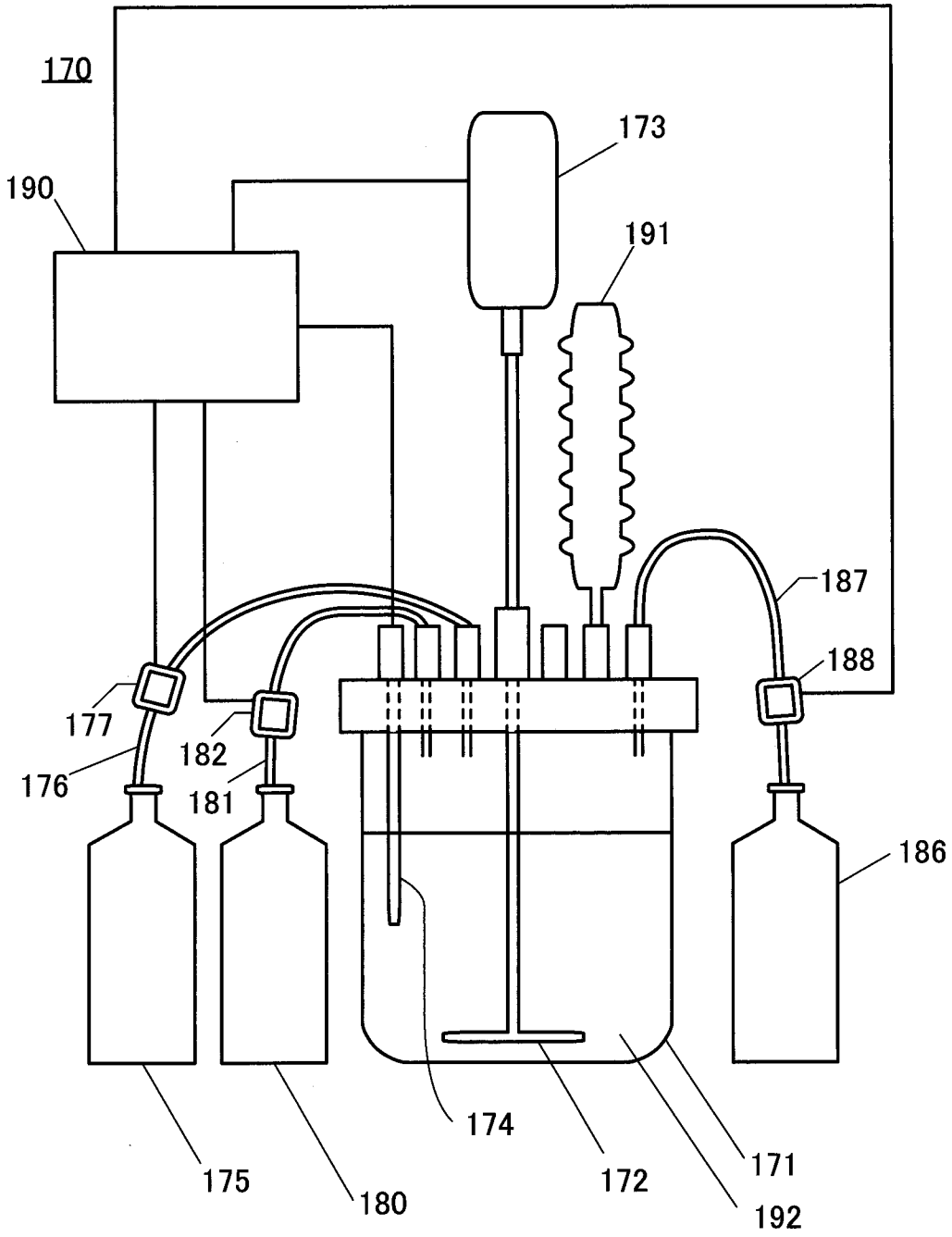
【圖 7】


S11
M源
S12
X1源
S13
螯合劑
S21
鹼溶液
S22
水
S14 混合
酸溶液
S31共沉澱反應
S32 過濾
S33 乾燥
複合氫氧化物98
S41
Li源
S42
X2源
S51 混合
S52 加熱
S53 研碎
S54 加熱
S55 研碎
S61
X3源
複合氧化物99
S71 混合
S72 加熱
S73 研碎
正極活性物質100

【圖 8】



【圖 9】


170
173
190
191
187
188
177
182
176
181
186
174
175
180
172
171
192

【圖 10】

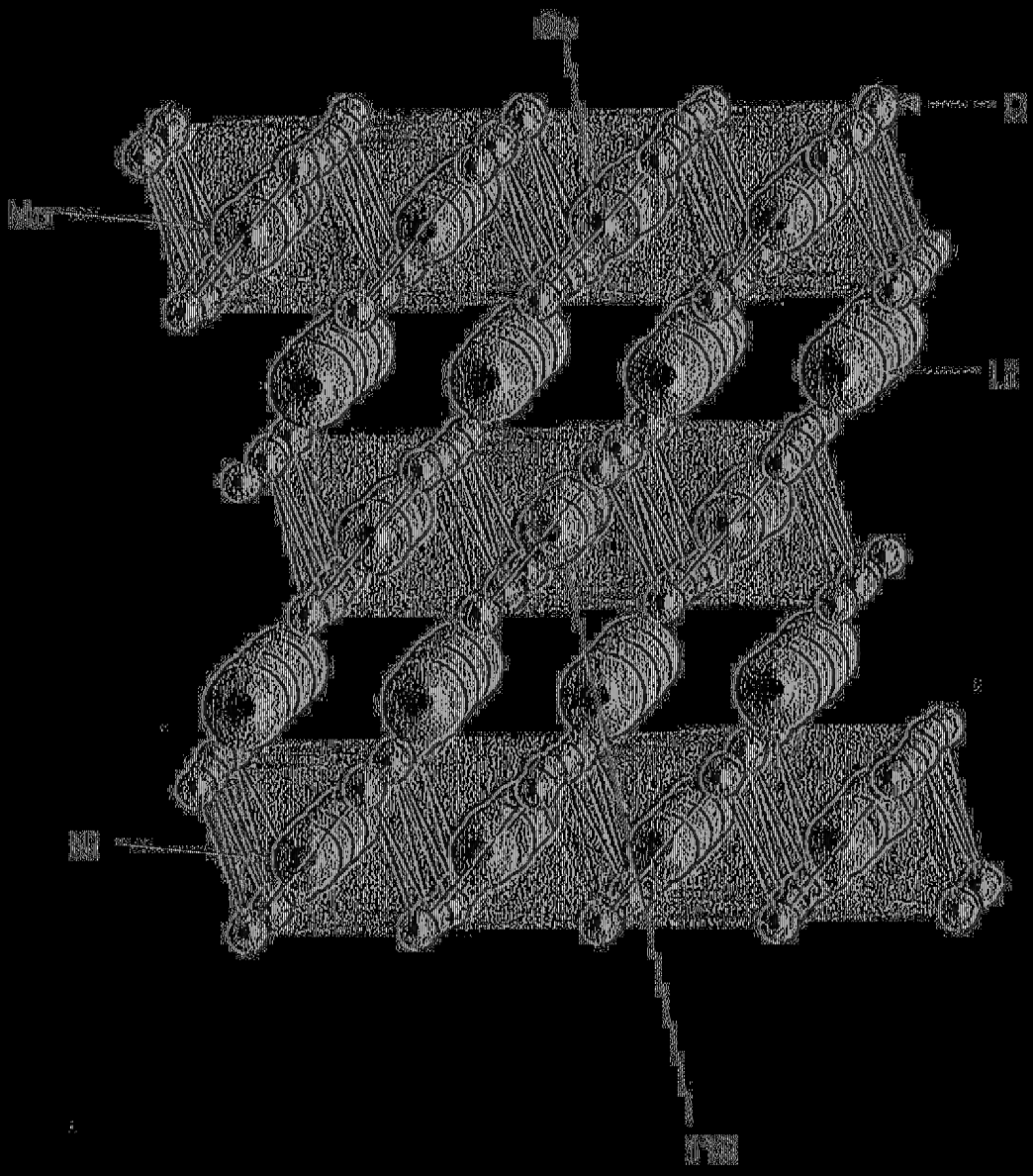
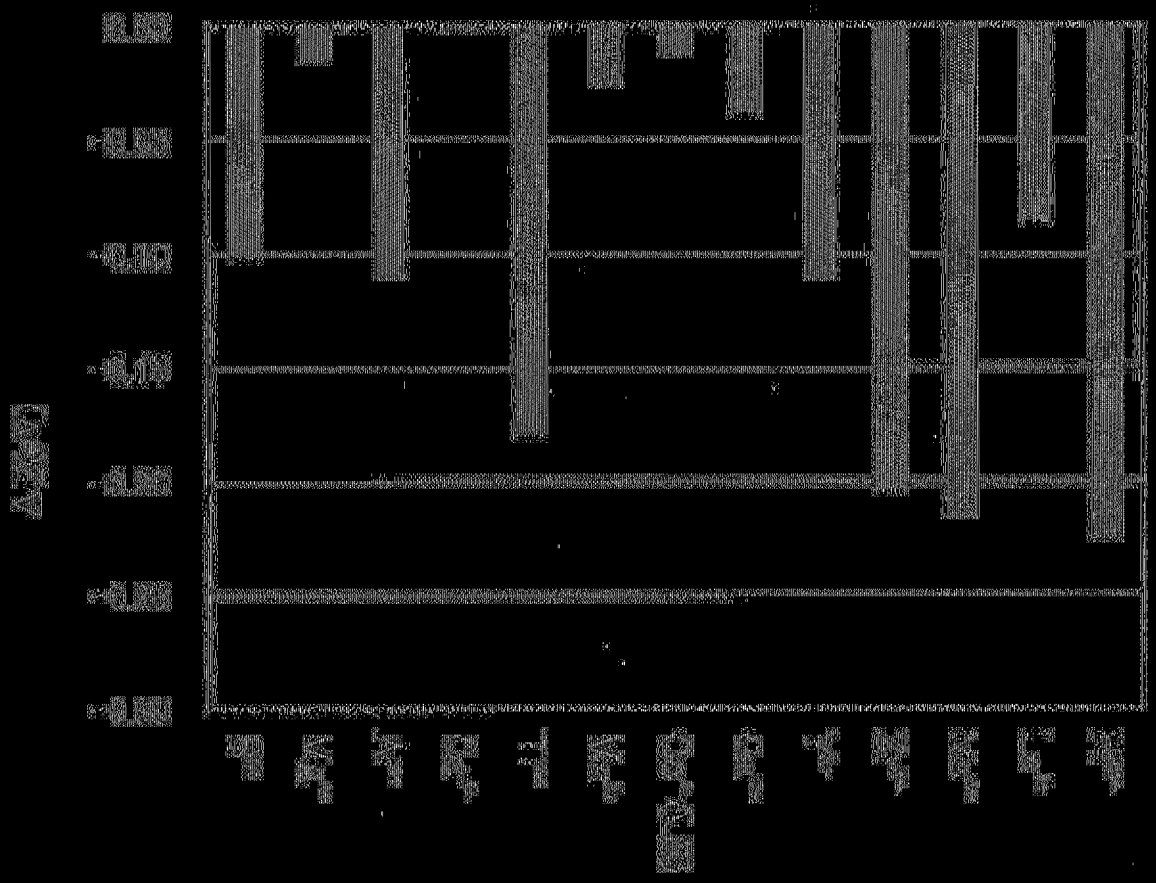


圖 11



圖(四 12)

(圖3C)
(圖3B)
(圖3D)
(圖3A)

圖 4B

圖 4A

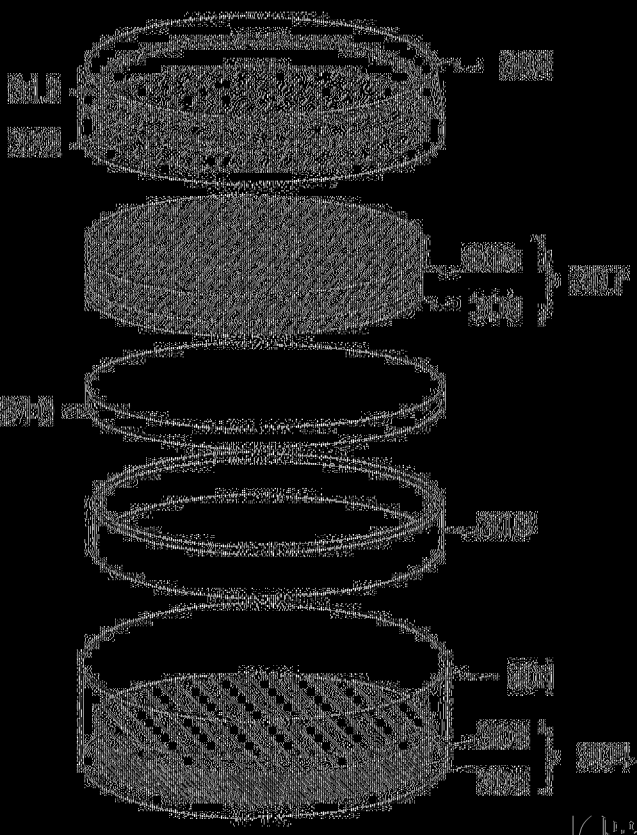


圖 15A

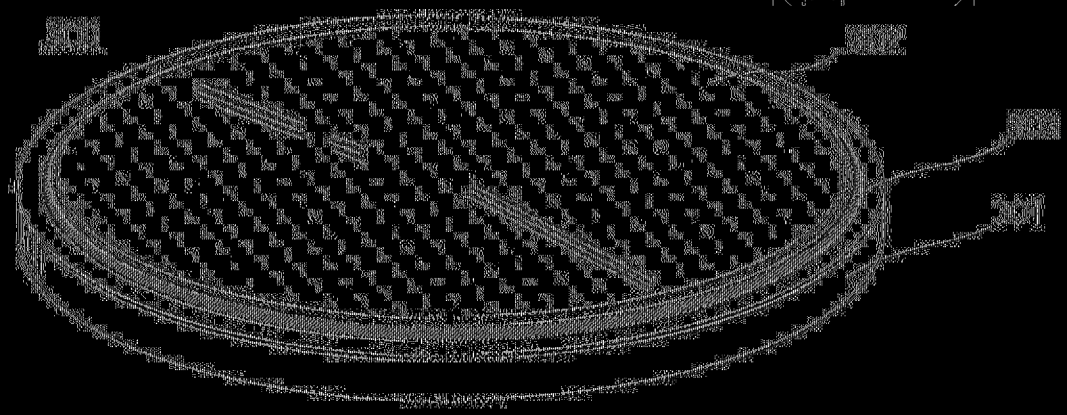


圖 15B

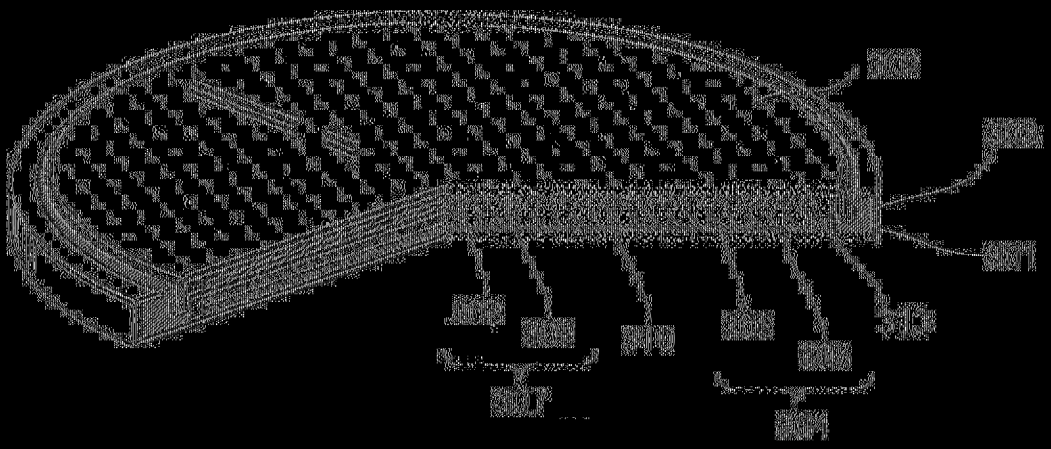


圖 15C

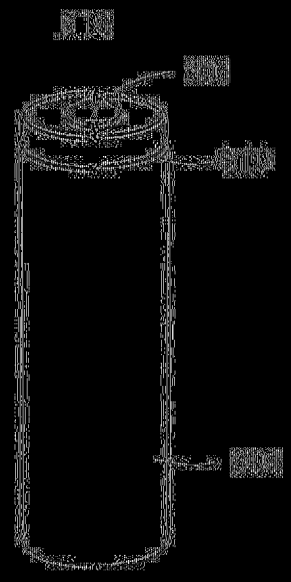


圖 16A

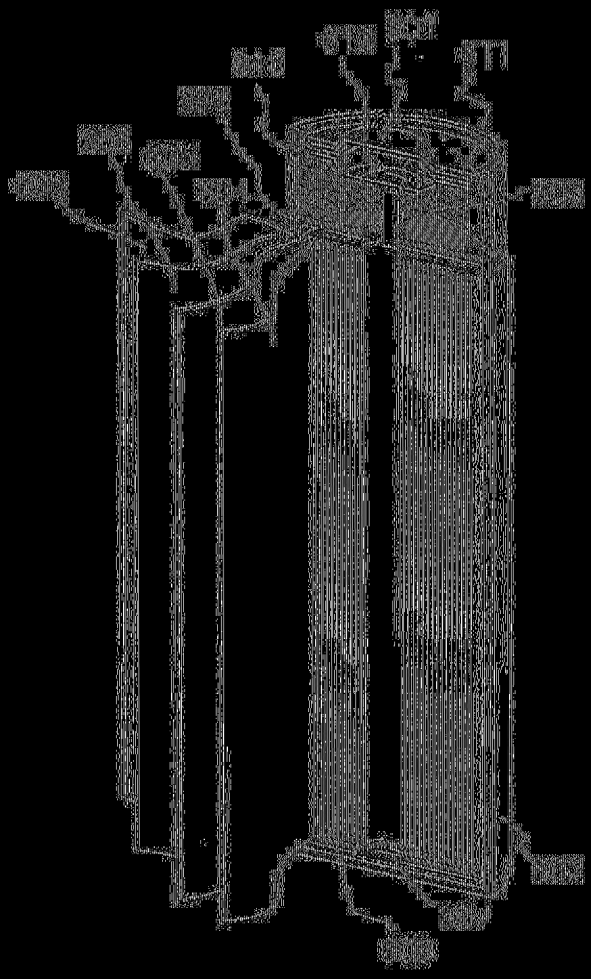


圖 16B

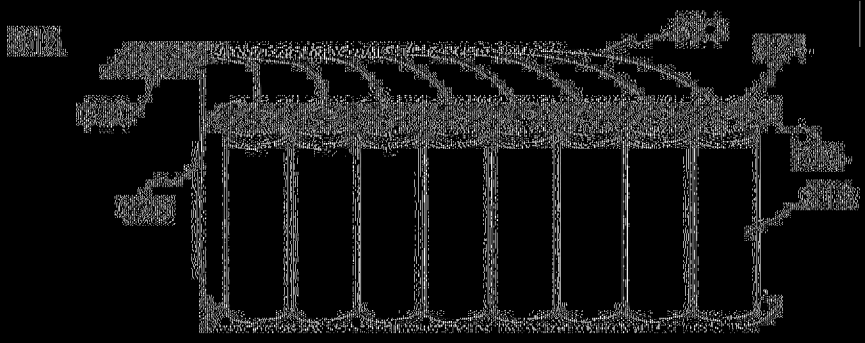


圖 16C

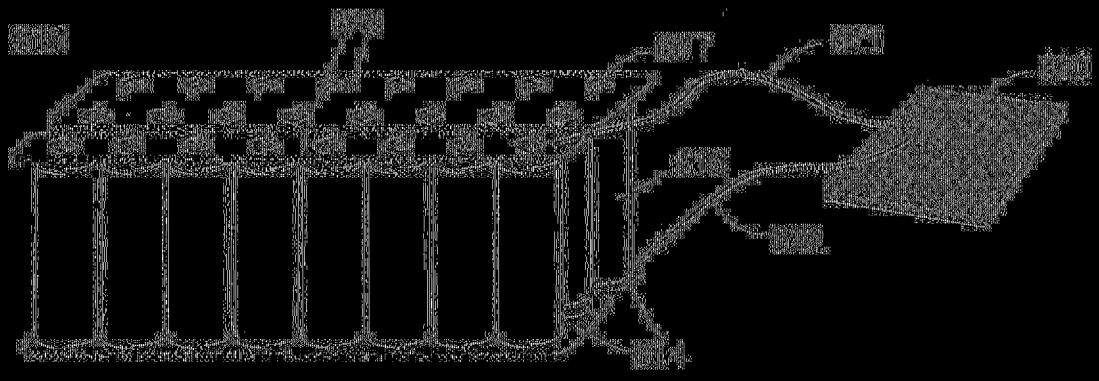
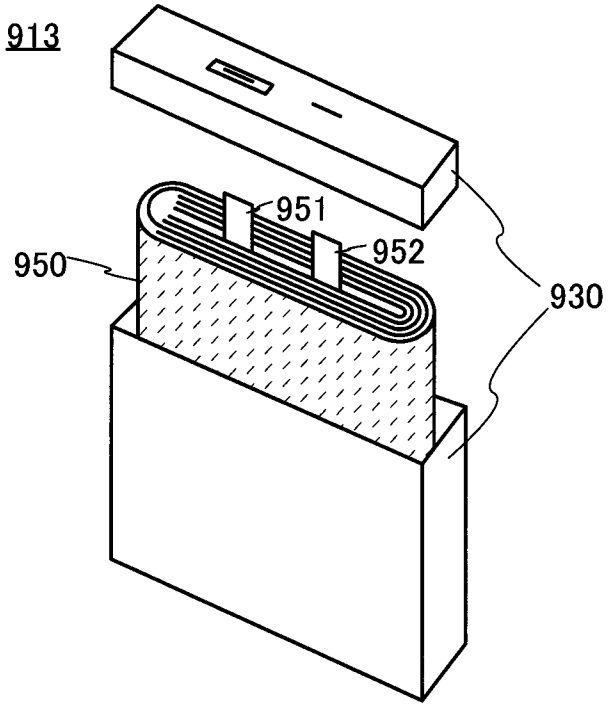
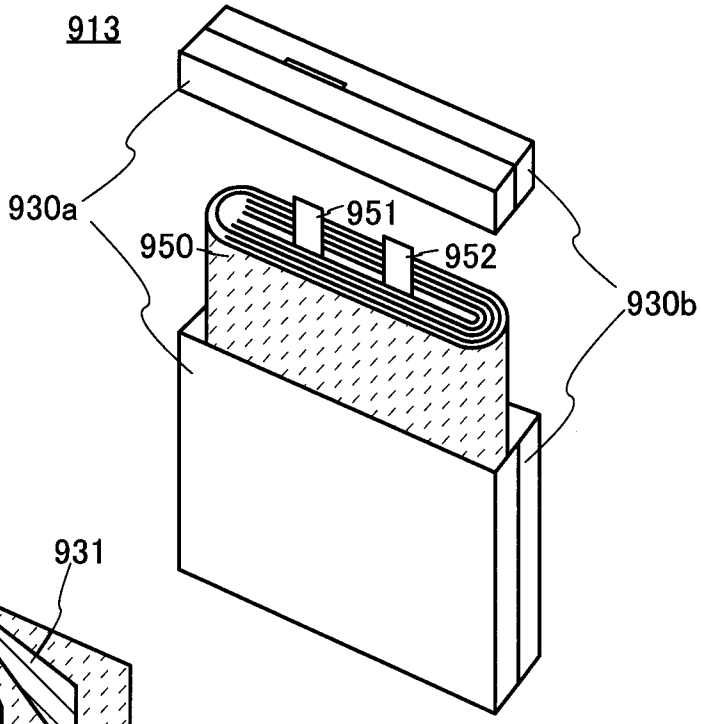


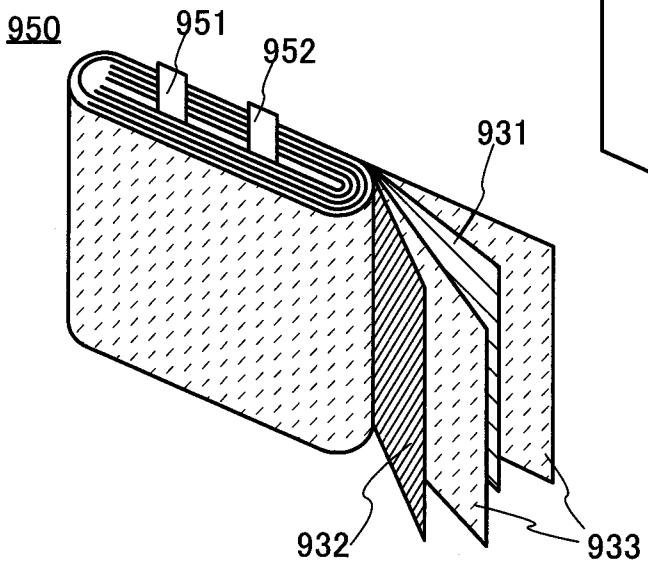
圖 16D



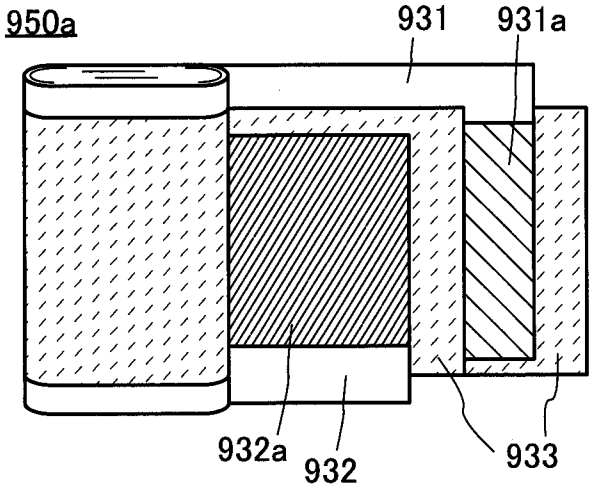
【圖 17A】



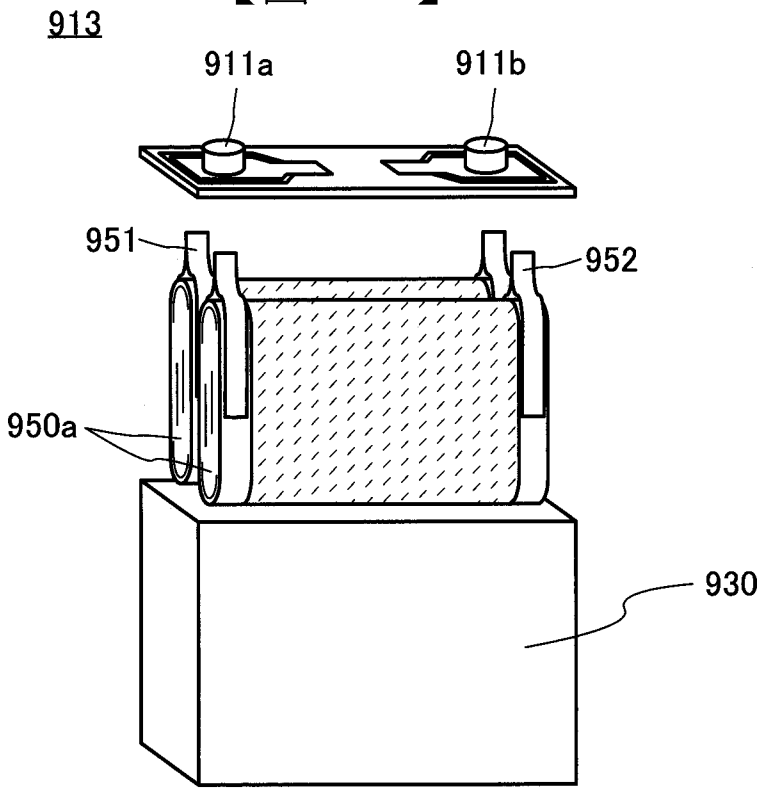
【圖 17B】



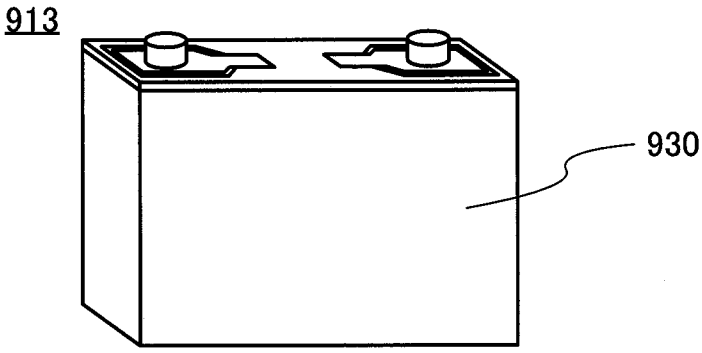
【圖 17C】



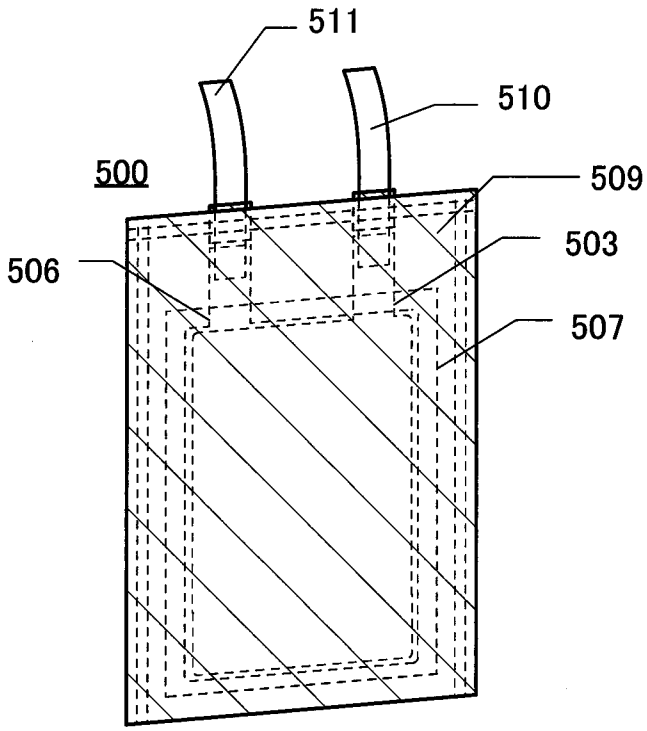
【圖 18A】



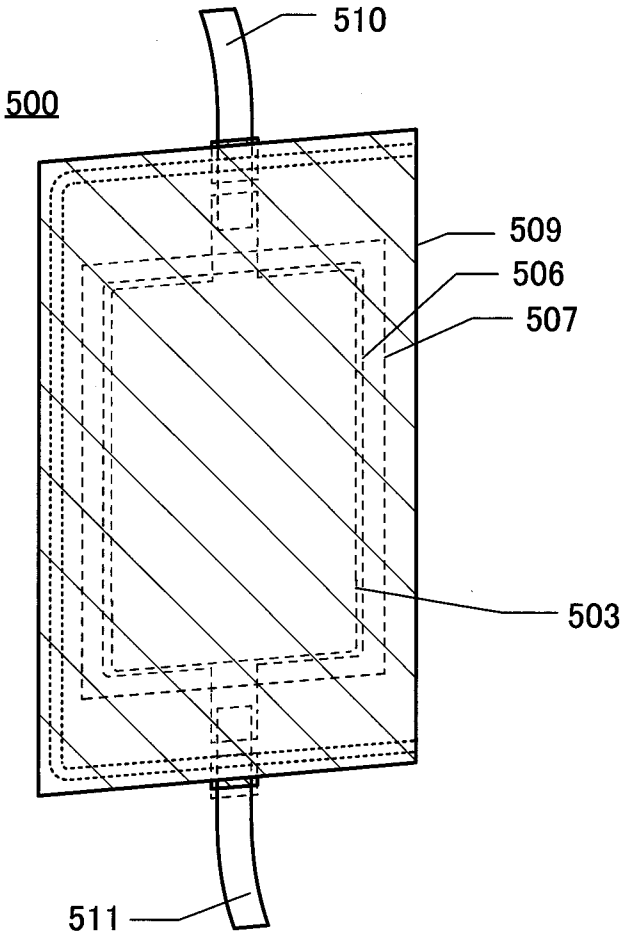
【圖 18B】



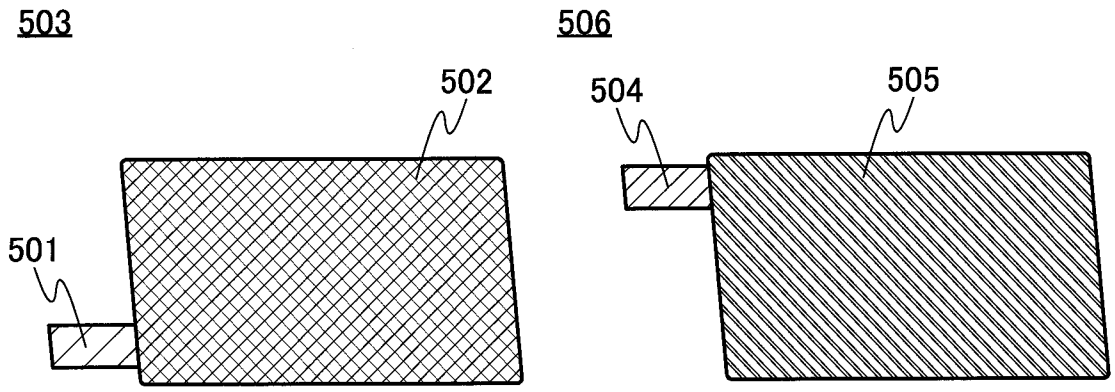
【圖 18C】



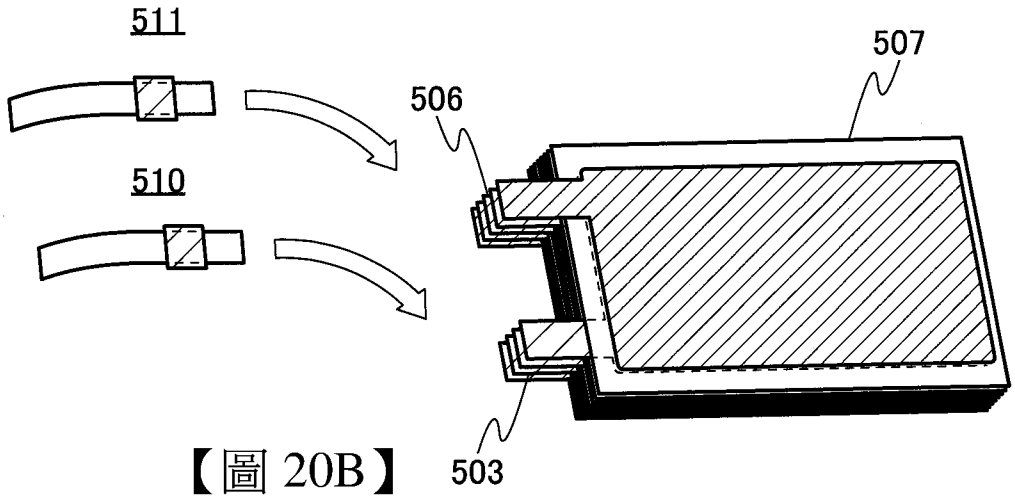
【圖 19A】



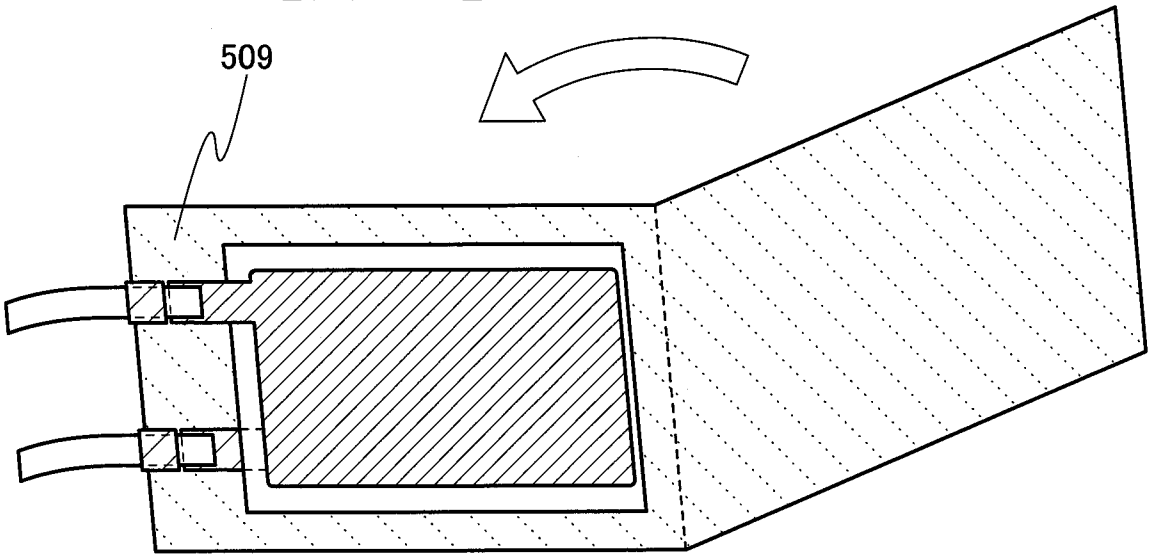
【圖 19B】



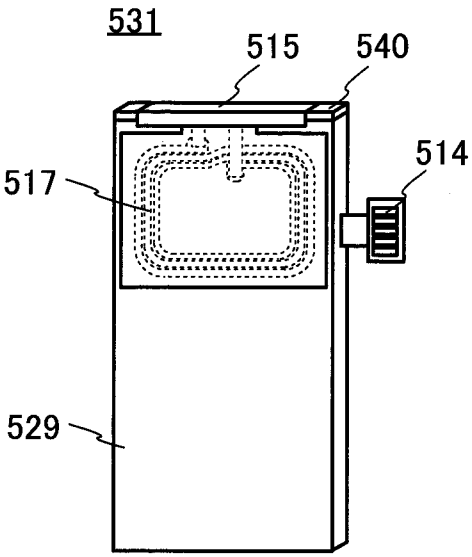
【圖 20A】



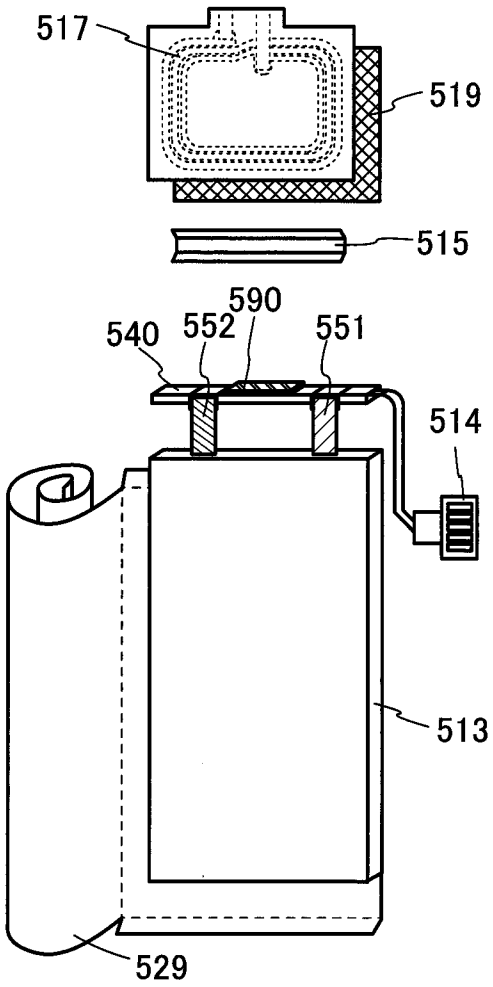
【圖 20B】



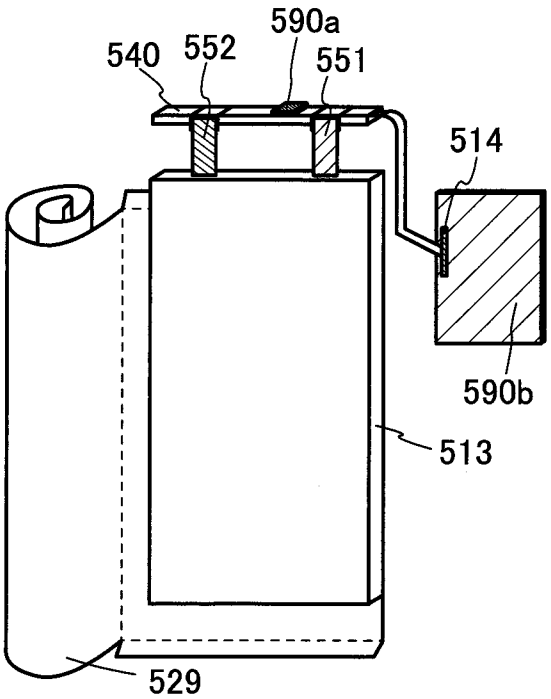
【圖 20C】



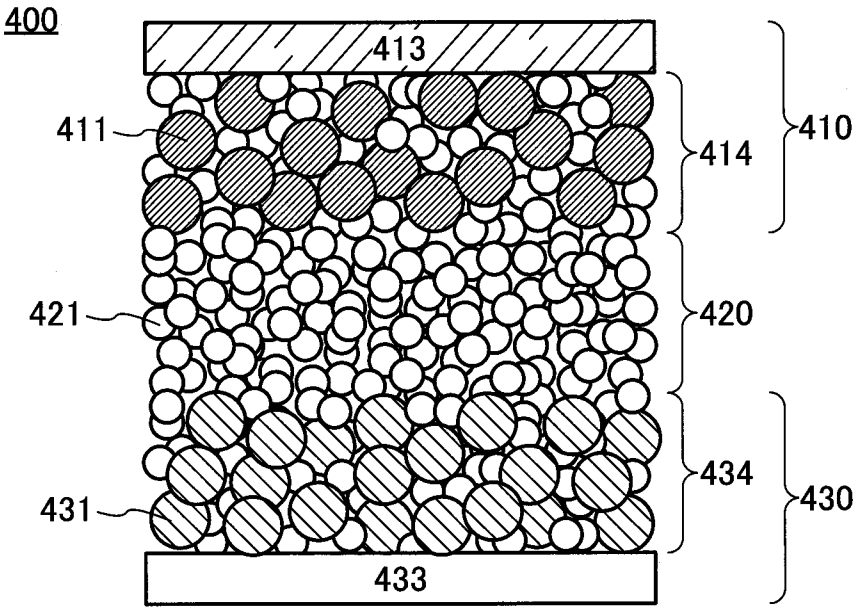
【圖 21A】



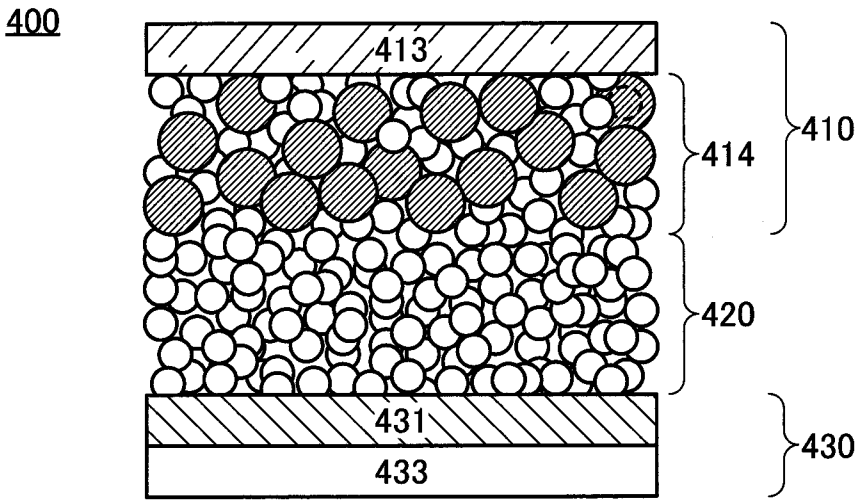
【圖 21B】



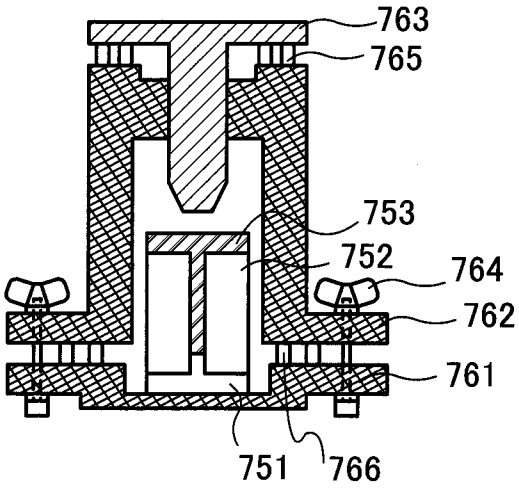
【圖 21C】


400
413
411
414
410
421
420
434
431
430
433

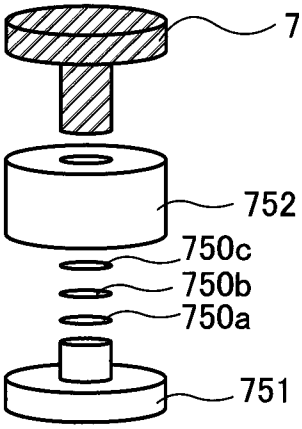
【圖 22A】


400
413
414
410
420
431
430
433

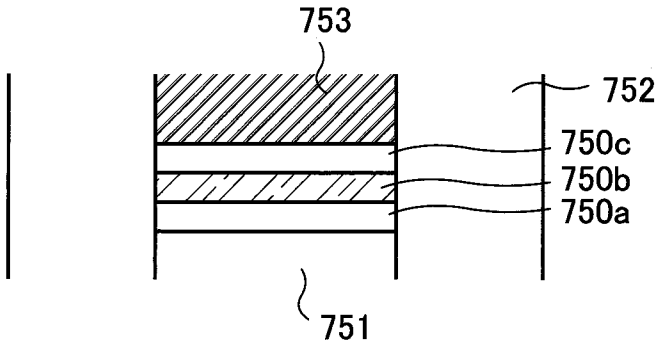
【圖 22B】



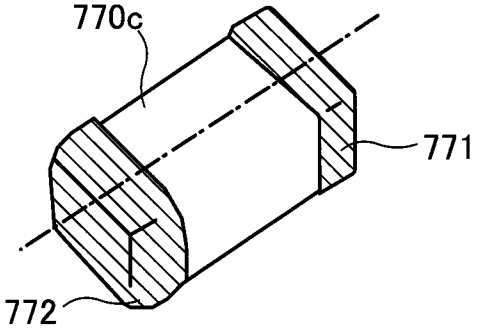
【圖 23A】



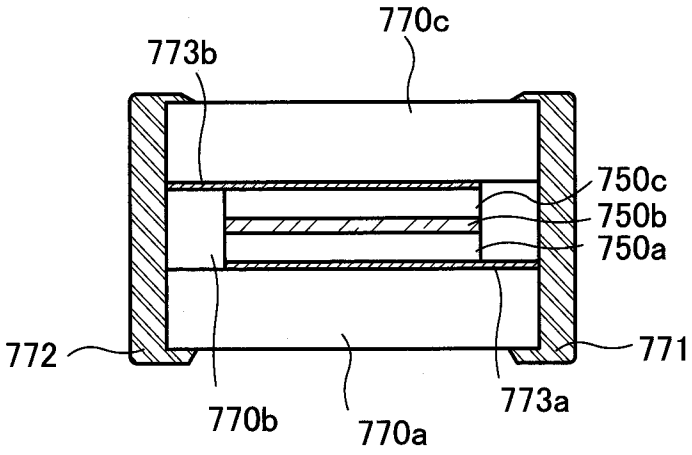
【圖 23B】



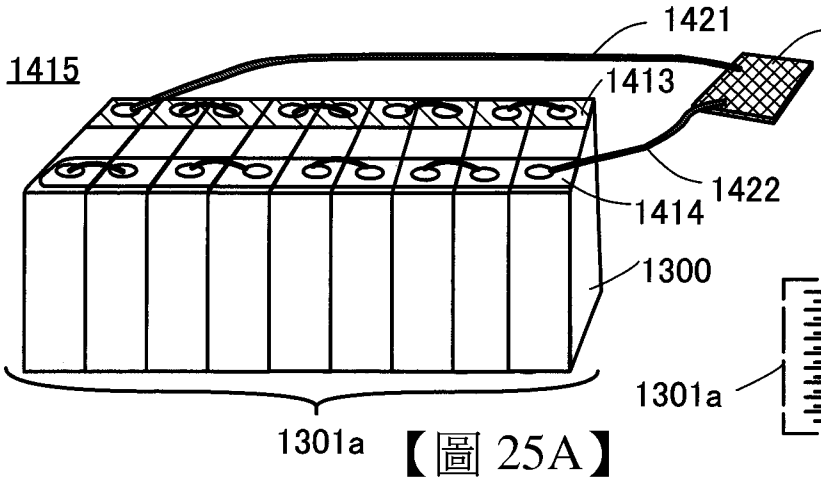
【圖 23C】



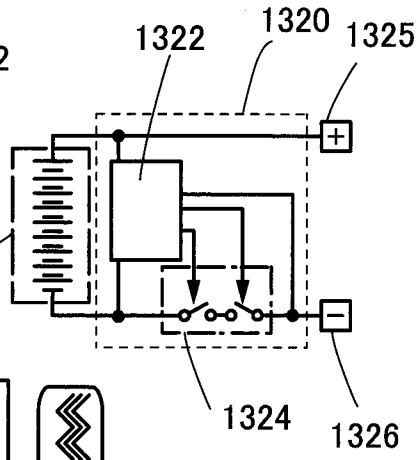
【圖 24A】



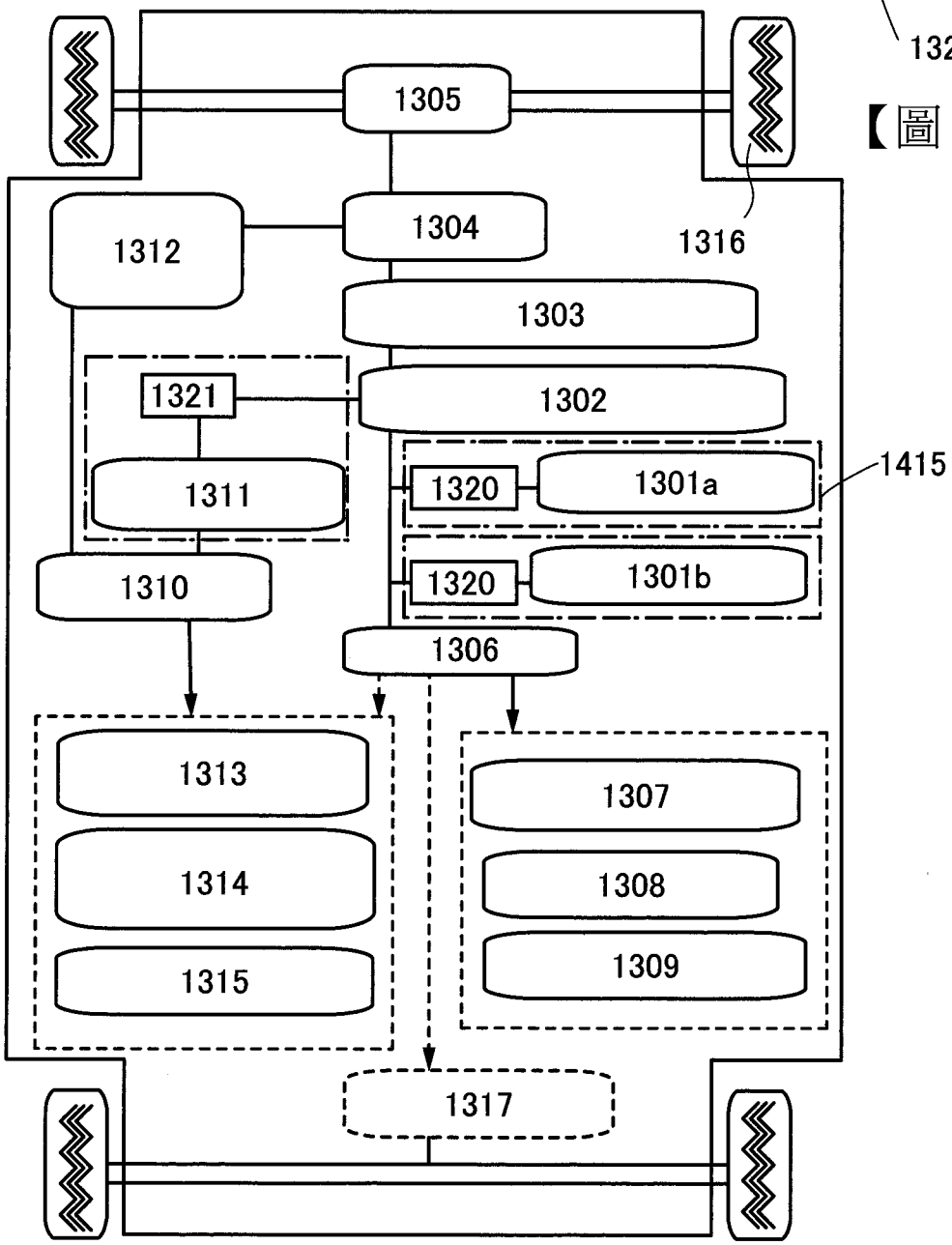
【圖 24B】



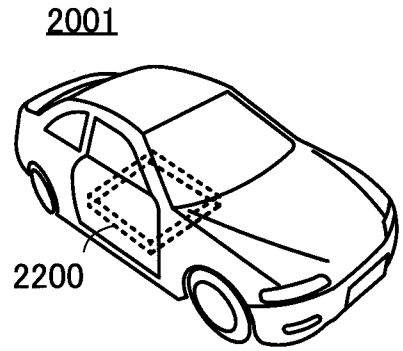
【圖 25A】



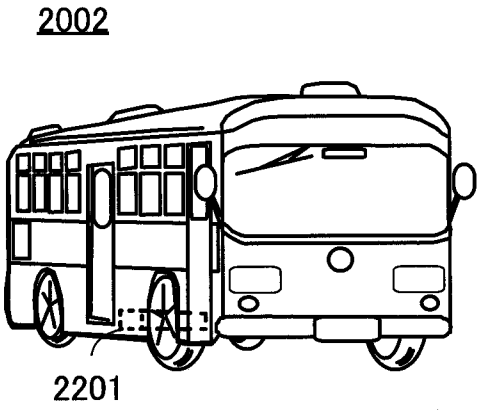
【圖 25B】



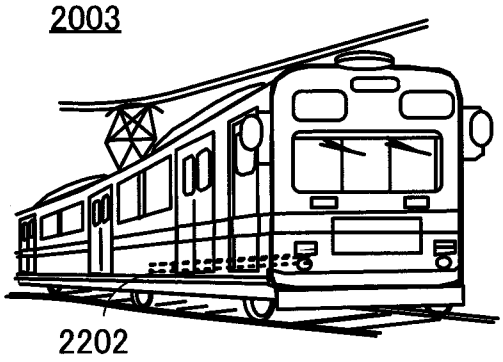
【圖 25C】



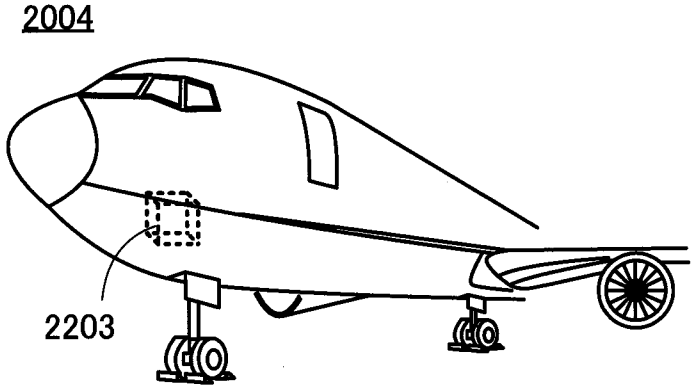
【圖 26A】



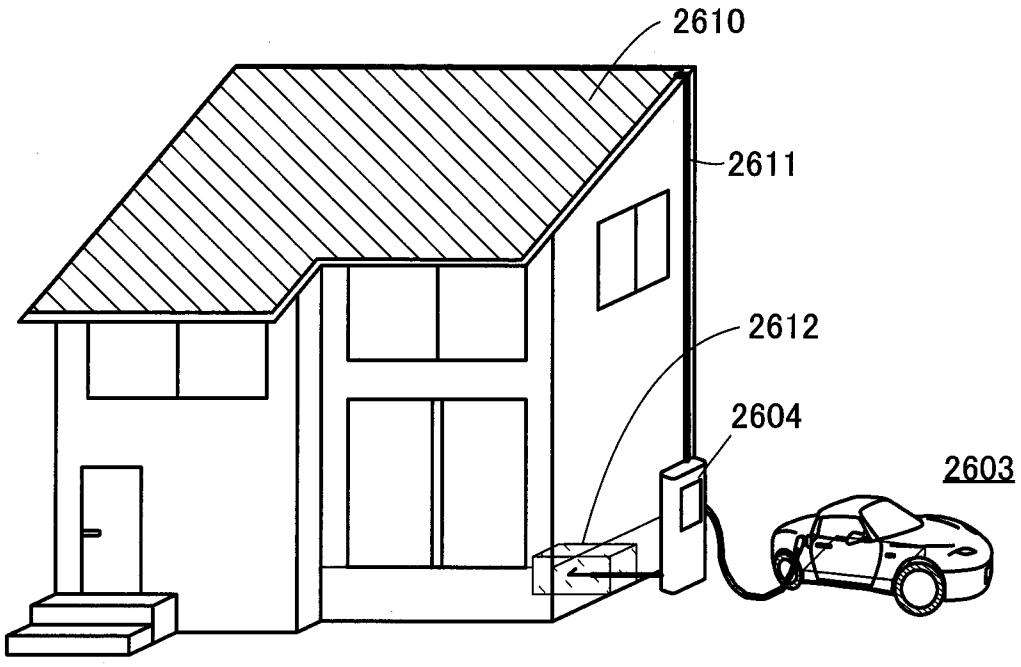
【圖 26B】



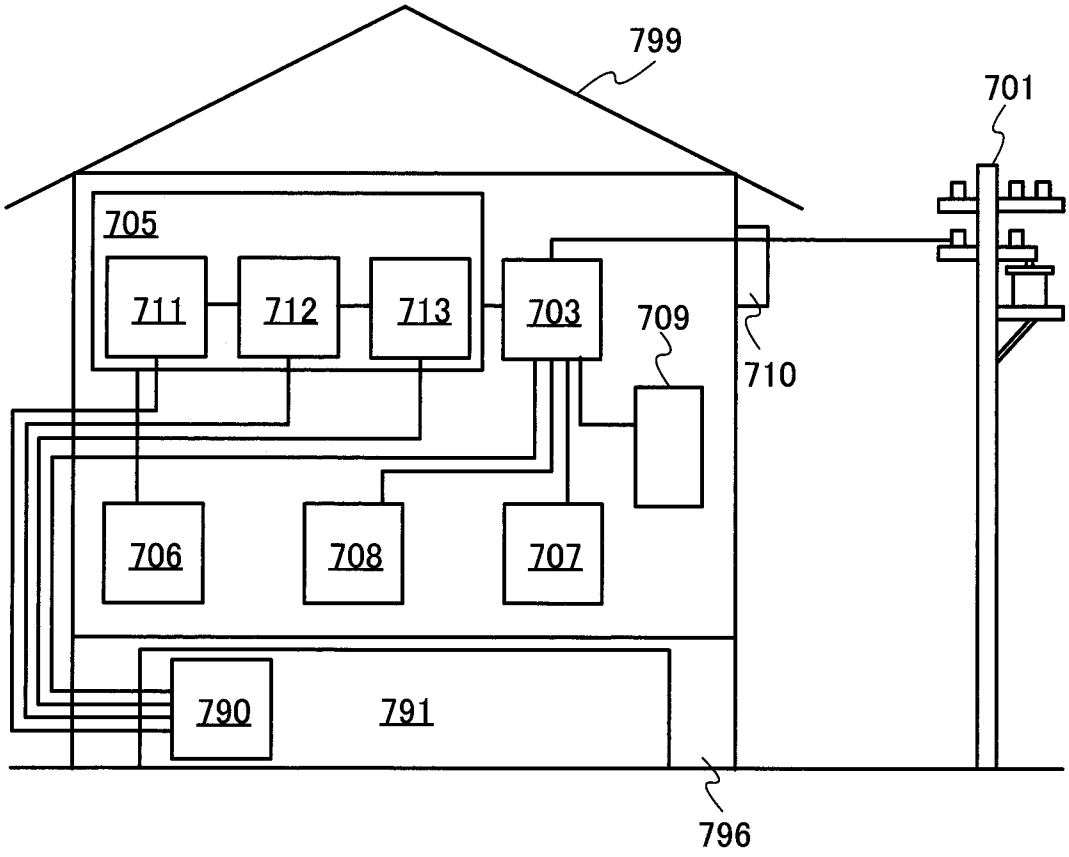
【圖 26C】



【圖 26D】


2610
2611
2612
2604
2603

【圖 27A】


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

【圖 27B】

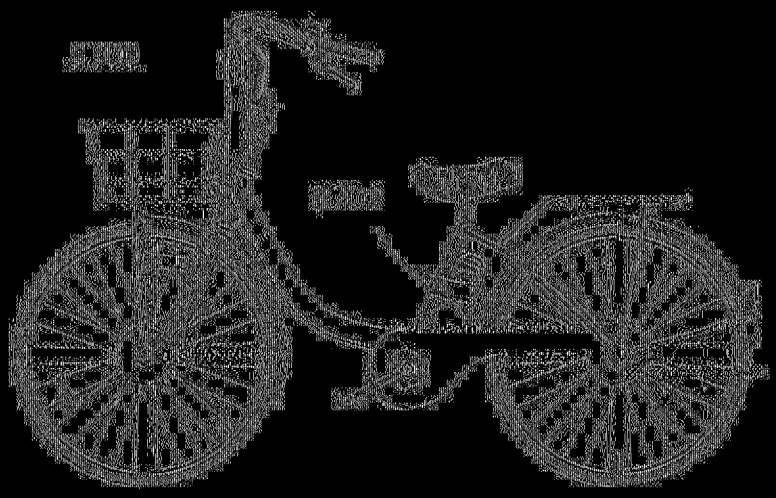


圖 28A

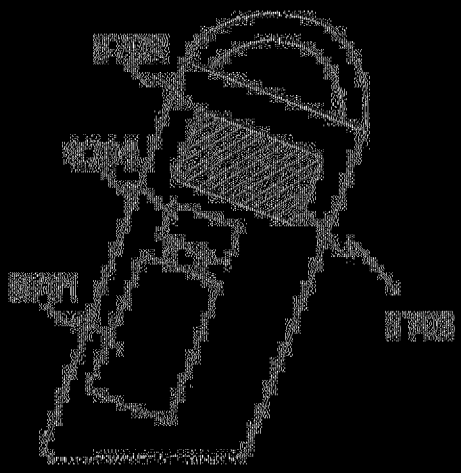


圖 28B

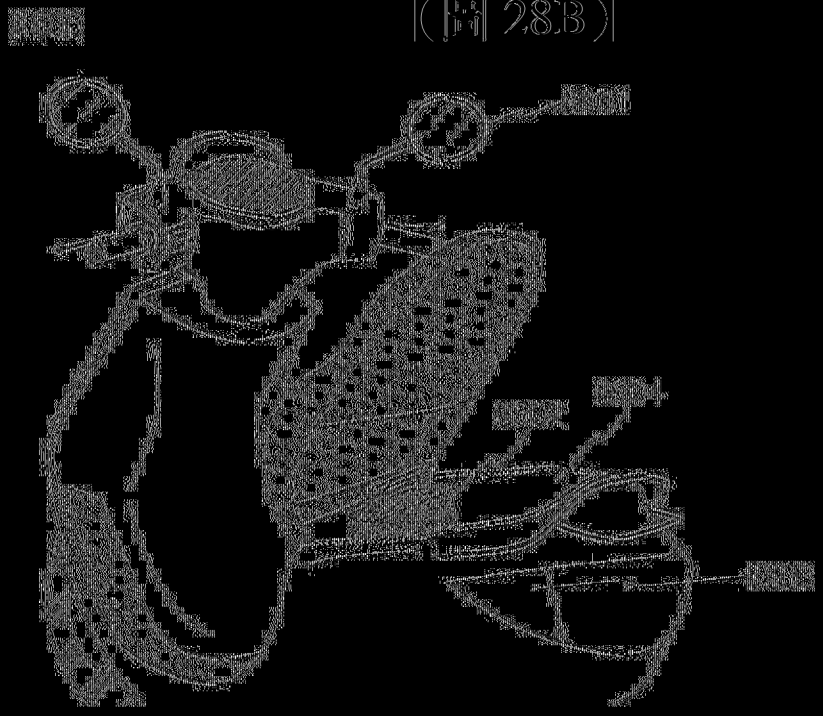
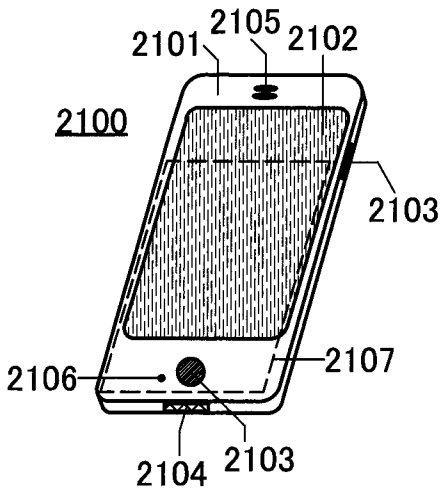
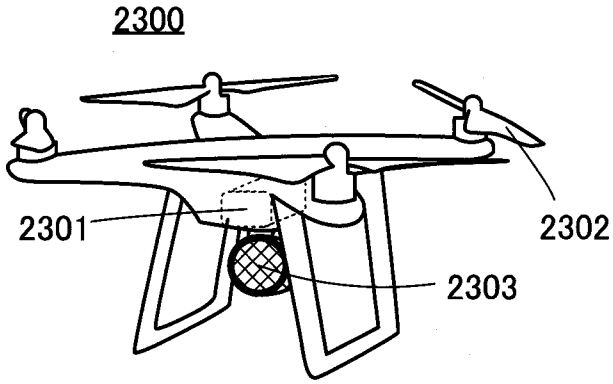


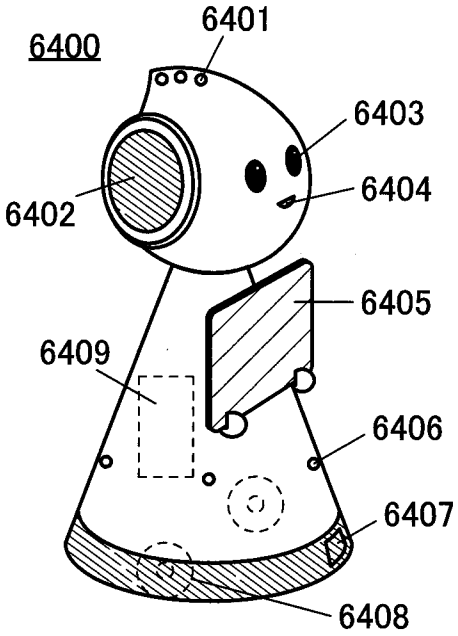
圖 28C



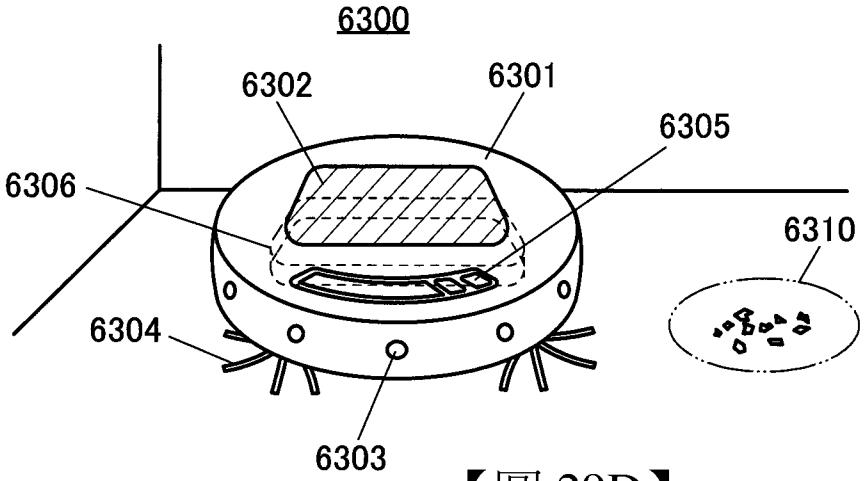
【圖 29A】



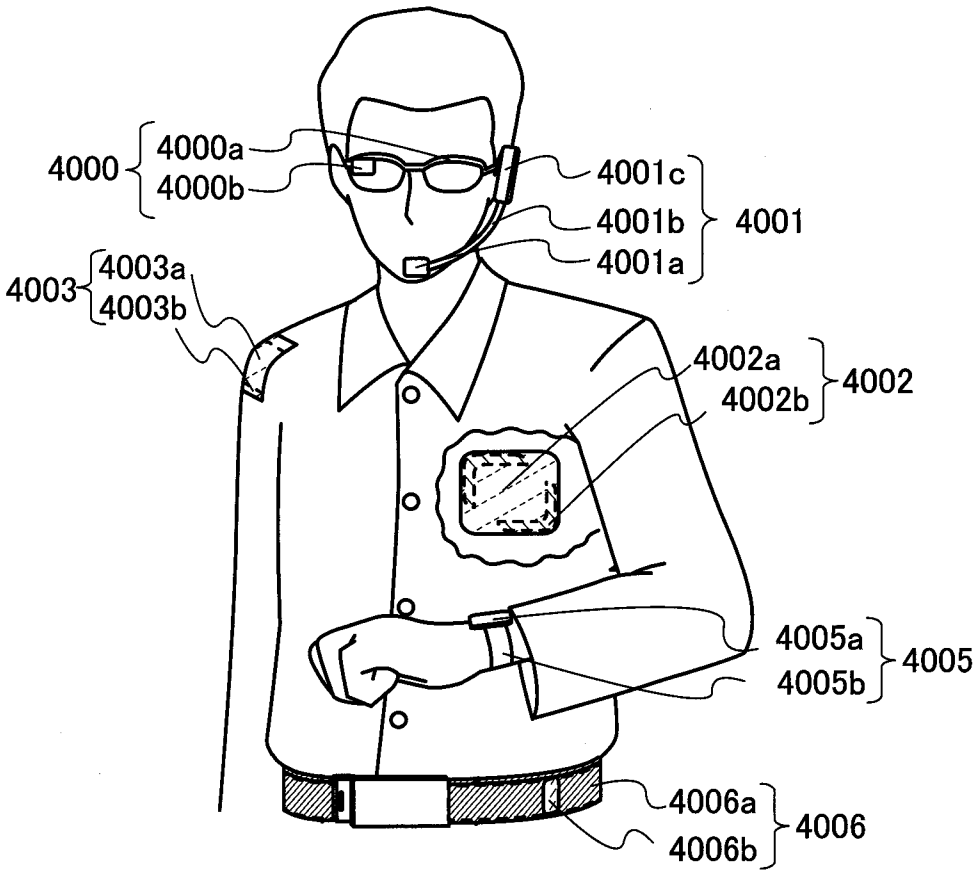
【圖 29B】



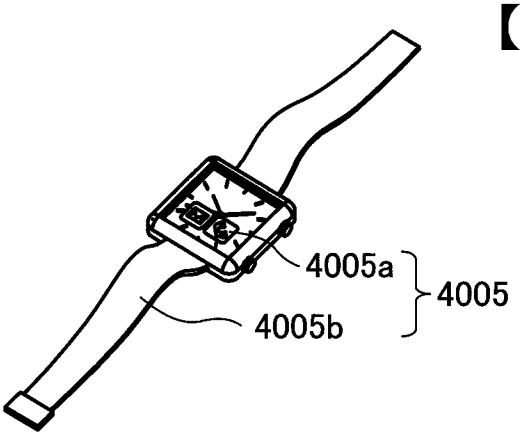
【圖 29C】



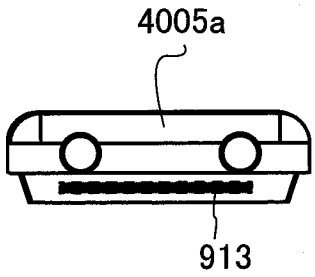
【圖 29D】



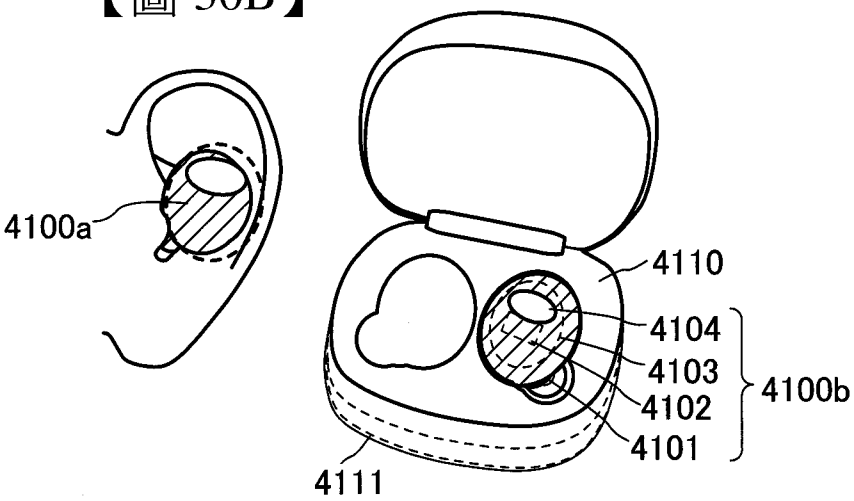
【圖 30A】



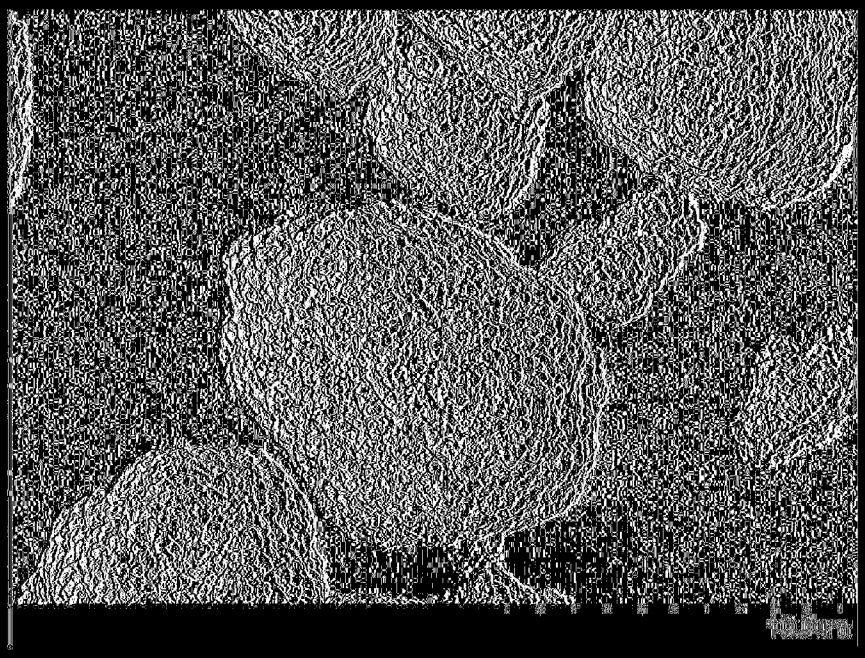
【圖 30B】



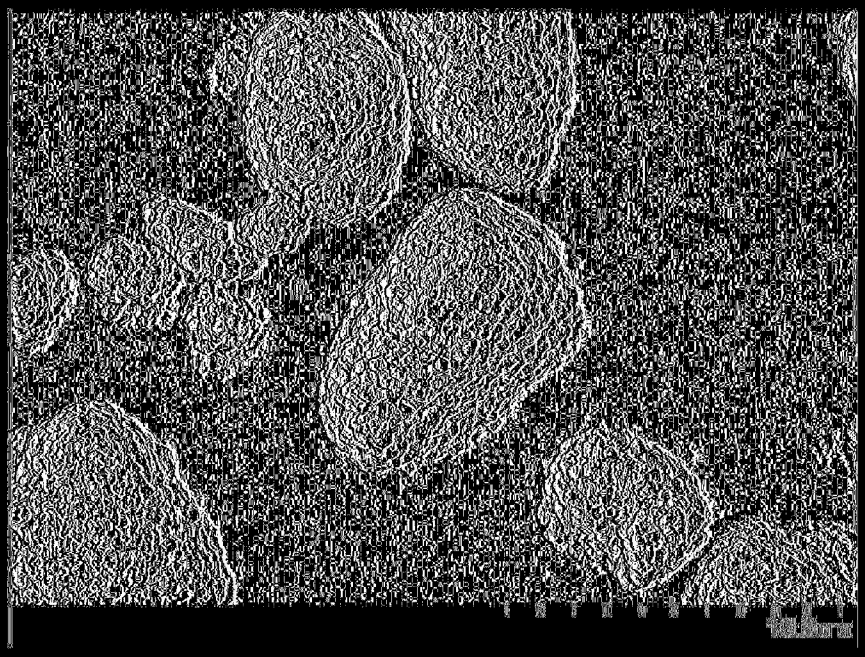
【圖 30C】



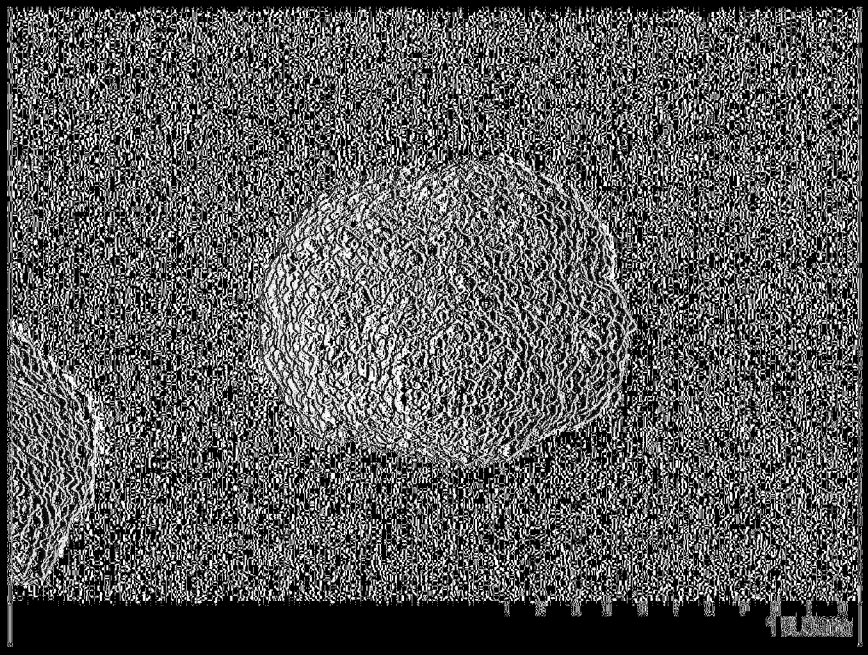
【圖 30D】



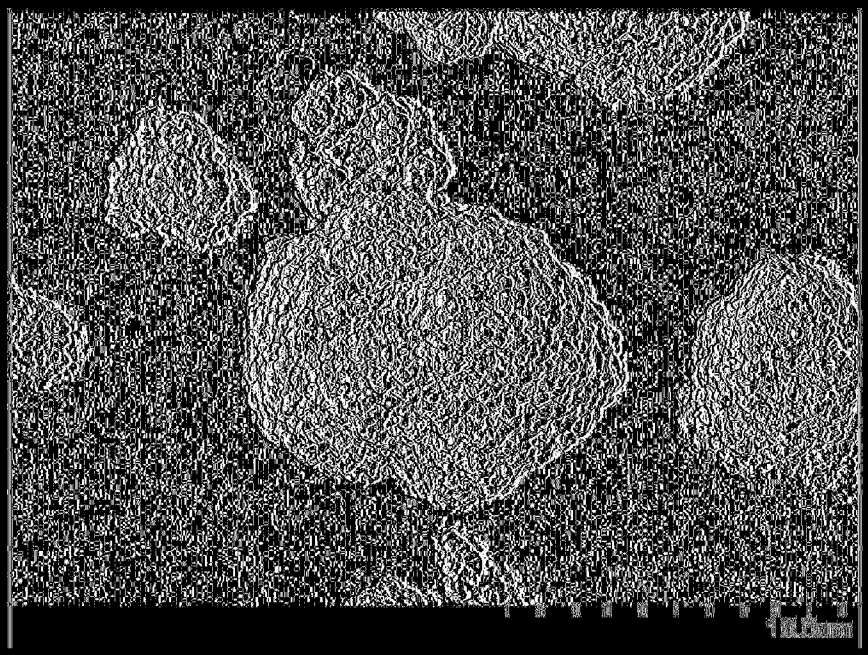
【圖 31A】



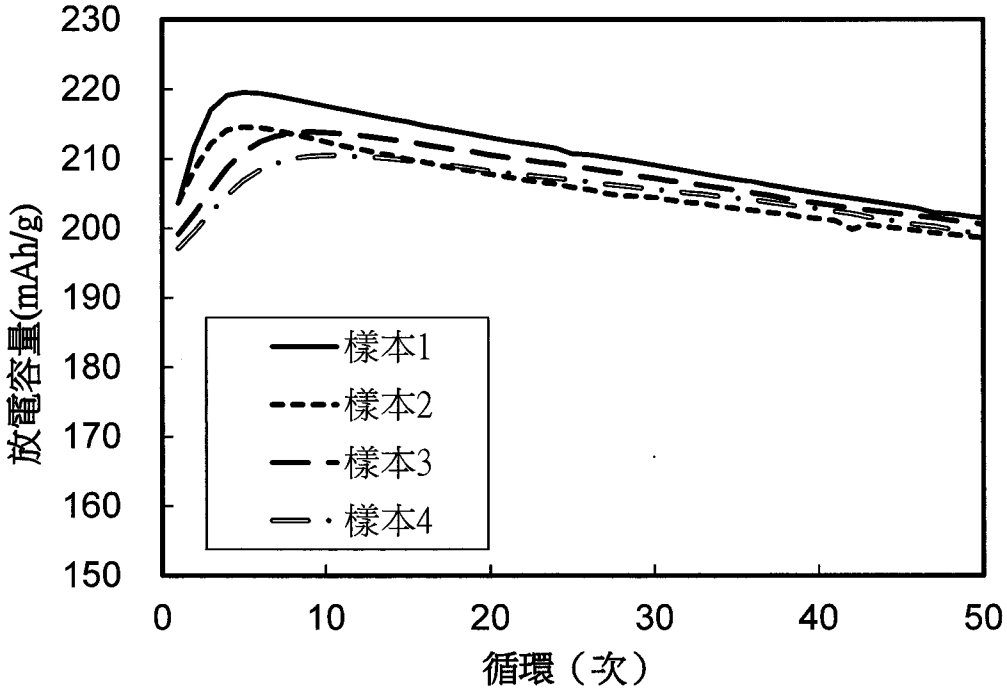
【圖 31B】



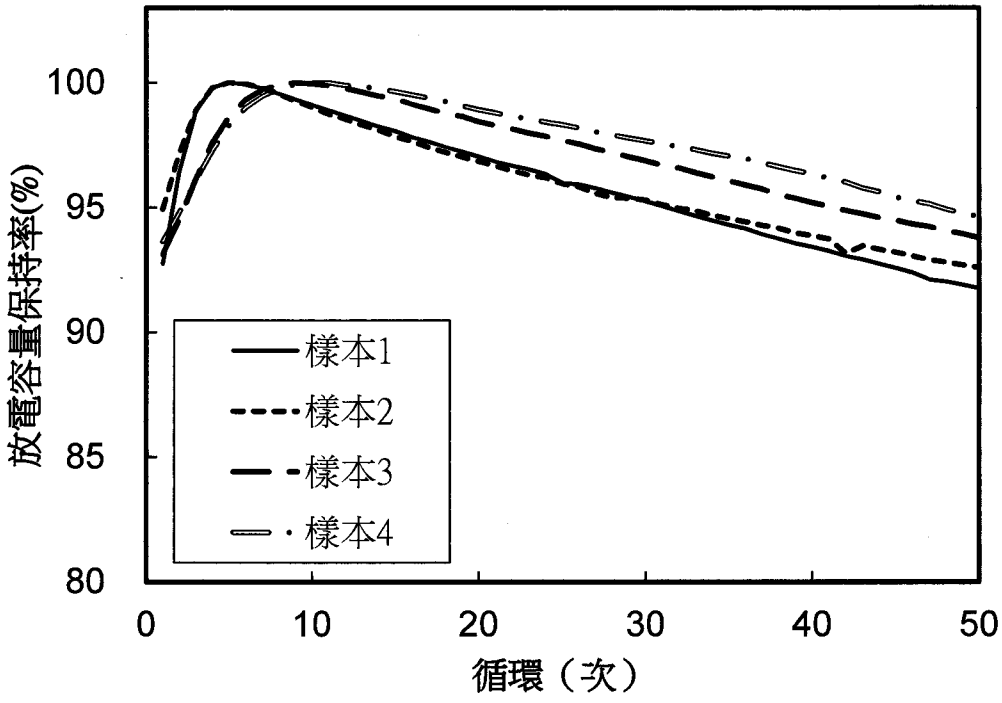
【圖 32A】



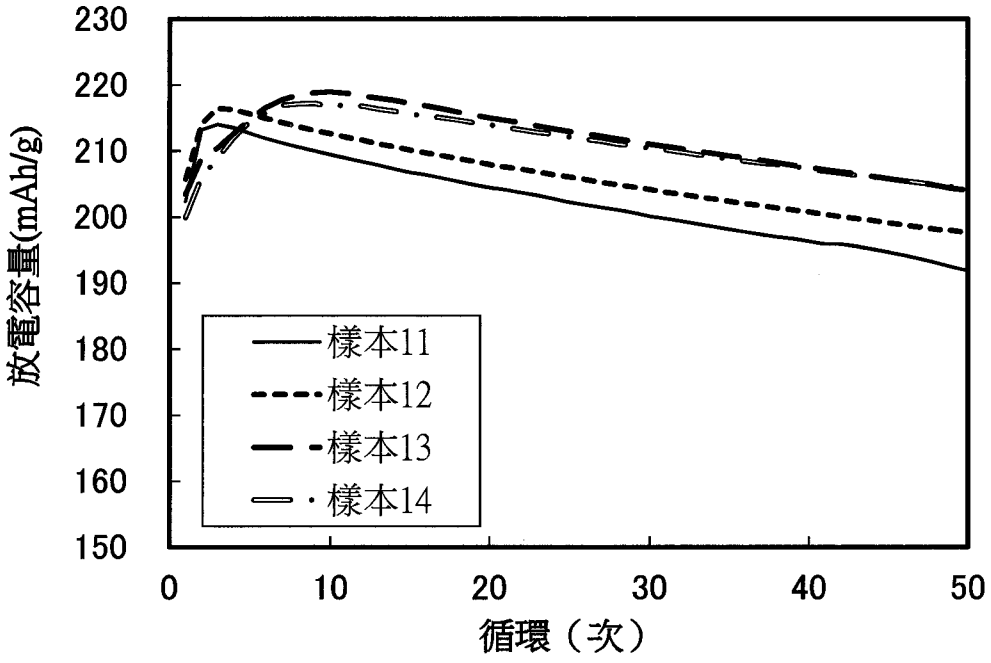
【圖 32B】


230
220
210
200
190
180
170
160
150
放電容量(mAh/g)
0
10
20
30
40
50
循環（次）
樣本1
樣本2
樣本3
樣本4

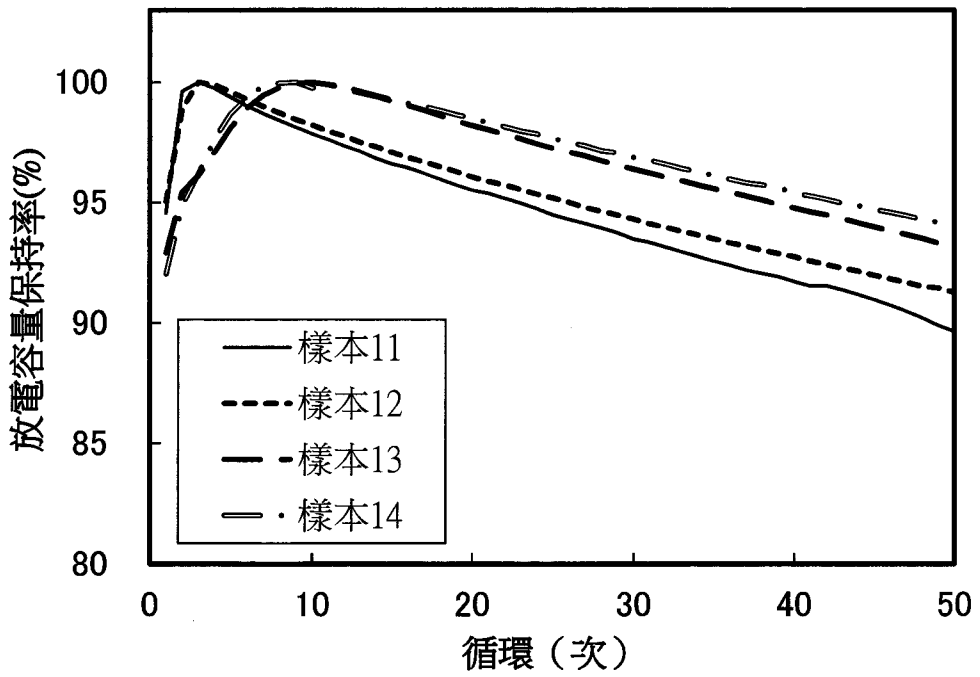
【圖 33A】


100
95
90
85
80
放電容量保持率(%)
0
10
20
30
40
50
循環（次）
樣本1
樣本2
樣本3
樣本4

【圖 33B】


230
220
210
200
190
180
170
160
150
放電容量(mAh/g)
0
10
20
30
40
50
循環（次）
樣本11
樣本12
樣本13
樣本14

【圖 34A】


100
95
90
85
80
放電容量保持率(%)
0
10
20
30
40
50
循環（次）
樣本11
樣本12
樣本13
樣本14

【圖 34B】