



(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 I861007 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：108126481

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 26 日

(51)Int. Cl. : C01G51/00 (2006.01)

H01M4/525 (2010.01)

(30)優先權：2018/08/03 日本

2018-146603

2018/08/22 日本

2018-155213

2018/10/17 日本

2018-195850

(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：門馬洋平 MOMMA, YOHEI (JP)；落合輝明 OCHIAI, TERUAKI (JP)；三上真弓
MIKAMI, MAYUMI (JP)；齋藤丞 SAITOU, JYO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

US 2003/0104279A1

審查人員：林倢

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：40 共 173 頁

(54)名稱

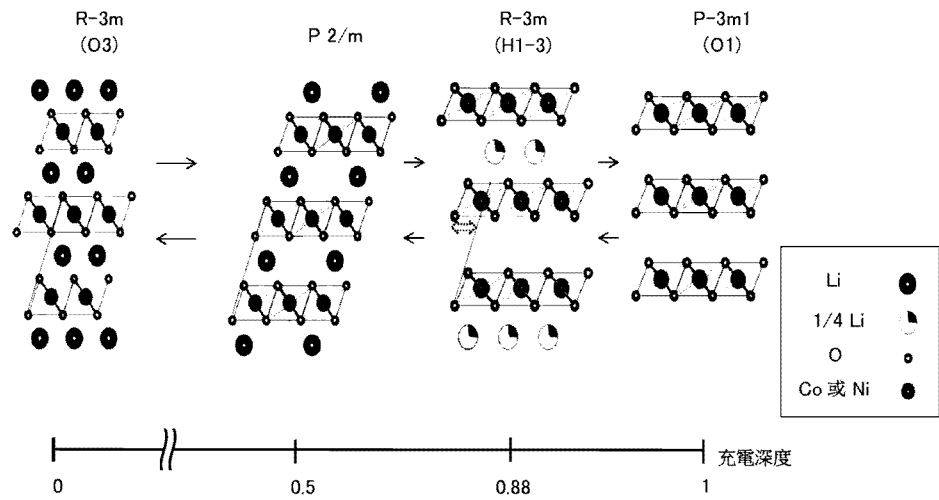
正極活性物質及正極活性物質的製造方法

(57)摘要

提供一種大容量的充放電循環特性優異的鋰離子二次電池用正極活性物質。一種正極活性物質，包含鋰、鈷、鎂、氧及氟，當對使用 CuK α 1 射線進行粉末 X 射線繞射而得到的圖案進行裏特沃爾德分析時，觀察到具有空間群 R-3m 的結晶結構，a 軸晶格常數大於 2.814×10^{-10} m 且小於 2.817×10^{-10} m，且 c 軸晶格常數大於 14.05×10^{-10} m 且小於 14.07×10^{-10} m，當被進行 X 射線光電子能譜分析時，鈷濃度為 1 時的鎂濃度的相對值為 1.6 以上且 6.0 以下。

指定代表圖：

符號簡單說明：
無



【圖 1】



I861007

【發明摘要】

【中文發明名稱】

正極活性物質及正極活性物質的製造方法

【中文】

提供一種大容量的充放電循環特性優異的鋰離子二次電池用正極活性物質。一種正極活性物質，包含鋰、鈷、鎂、氧及氟，當對使用 $\text{CuK}\alpha 1$ 射線進行粉末 X 射線繞射而得到的圖案進行裏特沃爾德分析時，觀察到具有空間群 $R\text{-}3\text{m}$ 的結晶結構， a 軸晶格常數大於 $2.814 \times 10^{-10}\text{m}$ 且小於 $2.817 \times 10^{-10}\text{m}$ ，且 c 軸晶格常數大於 $14.05 \times 10^{-10}\text{m}$ 且小於 $14.07 \times 10^{-10}\text{m}$ ，當被進行 X 射線光電子能譜分析時，鈷濃度為 1 時的鎂濃度的相對值為 1.6 以上且 6.0 以下。

【指定代表圖】第(1)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】

正極活性物質及正極活性物質的製造方法

【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。此外，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。尤其係關於一種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】注意，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】注意，在本說明書中，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，作為能夠充電的能量供應源，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，探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)。此外，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(XRD)是用於分析正極活性物質的結晶結構的方法之一。藉由使用非專利文獻5中介紹的無機結晶結構資料庫(ICSD：Inorganic Crystal Structure Database)，可以分析XRD資料。

【0008】專利文獻3揭示鎳類層狀氧化物中的楊-泰勒效應(Jahn-Teller effect)。

[專利文獻]

【0009】

[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

[專利文獻3] 日本專利申請公開第2017-188466號公報

[非專利文獻]

【0010】

[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】

【0011】 本發明的一個實施方式的目的是之一是提供一種大容量的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是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是提供一種正極活性物質，該正極活性物質在被包含在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是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。

【0012】 此外，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。

【0013】 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。此外，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。

【0014】 本發明的一個實施方式是包含鋰、鈷、鎂、氧及氟的正極活性物質，當對使用 $\text{CuK}\alpha 1$ 射線進行粉末 X

射線繞射而得到的圖案進行裏特沃爾德(Rietveld)分析時，觀察到具有空間群R-3m的結晶結構，其大於 $2.814 \times 10^{-10}\text{m}$ 且小於 $2.817 \times 10^{-10}\text{m}$ ，且c軸晶格常數大於 $14.05 \times 10^{-10}\text{m}$ 且小於 $14.07 \times 10^{-10}\text{m}$ ，當被進行X射線光電子能譜分析時，鈷濃度為1時的鎂濃度的相對值為1.6以上且6.0以下。

【0015】此外，本發明的一個實施方式是包含鋰、鈷、鎂、氧及氟的正極活性物質，在將該正極活性物質用於正極並將鋰金屬用於負極的鋰離子二次電池中，先在 25°C 的環境下直到電池電壓成為4.7V為止進行定電流充電，後直到電流值成為0.01C為止進行定電壓充電，然後當對正極使用CuK α 1射線進行粉末X射線繞射分析時，觀察到 2θ 為 19.10° 以上且 19.50° 以下的第一繞射峰及 2θ 為 45.50° 以上且 45.60° 以下的第二繞射峰。

【0016】此外，在上述任意結構中，在將該正極活性物質用於正極並將鋰金屬用於負極的鋰離子二次電池中，先在 25°C 的環境下直到電池電壓成為4.7V為止進行定電流充電，後直到電流值成為0.01C為止進行定電壓充電，然後當對正極使用CuK α 1射線進行粉末X射線繞射分析時，觀察到 2θ 為 19.10° 以上且 19.50° 以下的第一繞射峰及 2θ 為 45.50° 以上且 45.60° 以下的第二繞射峰。

【0017】此外，在上述任意結構中，當被進行X射線光電子能譜分析時，鈷濃度為1時的鎂濃度的相對值較佳為1.6以上且6.0以下。

【0018】此外，在上述任意結構中，較佳為含有鎳、鋁及磷。

【0019】此外，本發明的一個實施方式是正極活性物質的製造方法，該製造方法包括混合鋰源、氟源和鎂源形成第一混合物的第一步驟、混合含有鋰、鈷及氧的複合氧化物和第一混合物形成第二混合物的第二步驟、加熱第二混合物形成第三混合物的第三步驟、混合第三混合物和鋁源形成第四混合物的第四步驟以及加熱第四混合物形成第五混合物的第五步驟，第四步驟中的鋁源含有的鋁的原子個數為第三混合物含有的鈷的原子個數的0.001倍以上且0.02倍以下。

【0020】此外，在上述結構中，第一步驟中的鎂源含有的鎂的原子個數為第二步驟中的複合氧化物含有的鈷的原子個數的0.005倍以上且0.05倍以下。

【0021】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。此外，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。此外，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。此外，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。此外，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。此外，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。此外，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】

【0022】在圖式中：

圖1是說明正極活性物質的充電深度與結晶結構的圖；

圖2是說明正極活性物質的充電深度與結晶結構的圖；

圖3是從結晶結構算出的XRD圖案；

圖4A是從XRD算出的晶格常數，圖4B是從XRD算出的晶格常數，圖4C是從XRD算出的晶格常數；

圖5A是從XRD算出的晶格常數，圖5B是從XRD算出的晶格常數，圖5C是從XRD算出的晶格常數；

圖6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7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 10A 是使用石墨烯化合物作為導電添加劑時的活性物質層的剖面圖，圖 10B 是使用石墨烯化合物作為導電添加劑時的活性物質層的剖面圖；

圖 11A 是說明二次電池的充電方法的圖，圖 11B 是說明二次電池的充電方法的圖，圖 11C 是說明二次電池的充電方法的圖；

圖 12A 是說明二次電池的充電方法的圖，圖 12B 是說明二次電池的充電方法的圖，圖 12C 是說明二次電池的充電方法的圖；

圖 13A 是說明二次電池的充電方法的圖，圖 13B 是說明二次電池的放電方法的圖；

圖 14A 是說明硬幣型二次電池的圖，圖 14B 是說明硬幣型二次電池的圖，圖 14C 是說明充電時的電流和電子的圖；

圖 15A 是說明圓筒型二次電池的圖，圖 15B 是說明圓筒型二次電池的圖，圖 15C 是說明多個圓筒型二次電池的圖，圖 15D 是說明多個圓筒型二次電池的圖；

圖 16A 是說明電池組的例子的圖，圖 16B 是說明電池組的一個例子的圖；

圖 17A1 是說明二次電池的例子的圖，圖 17A2 是說明二次電池的例子的圖，圖 17B1 是說明二次電池的例子的圖，圖 17B2 是說明二次電池的例子的圖；

圖 18A 是說明二次電池的例子的圖，圖 18B 是說明二

次電池的例子的圖；

圖 19 是說明二次電池的例子的圖；

圖 20A 是說明層壓型二次電池的圖，圖 20B 是說明層壓型二次電池的圖，圖 20C 是說明層壓型二次電池的圖；

圖 21A 是說明層壓型二次電池的圖，圖 21B 是說明層壓型二次電池的圖；

圖 22 是示出二次電池的外觀的圖；

圖 23 是示出二次電池的外觀的圖；

圖 24A 是用來說明二次電池的製造方法的圖，圖 24B 是用來說明二次電池的製造方法的圖，圖 24C 是用來說明二次電池的製造方法的圖；

圖 25A 是說明可彎曲的二次電池的圖，圖 25B1 是說明可彎曲的二次電池的圖，圖 25B2 是說明可彎曲的二次電池的圖，圖 25C 是說明可彎曲的二次電池的圖，圖 25D 是說明可彎曲的二次電池的圖；

圖 26A 是說明可彎曲的二次電池的圖，圖 26B 是說明可彎曲的二次電池的圖；

圖 27A 是說明電子裝置的一個例子的圖，圖 27B 是說明電子裝置的一個例子的圖，圖 27C 是說明電子裝置的一個例子的圖，圖 27D 是說明電子裝置的一個例子的圖，圖 27E 是說明電子裝置的一個例子的圖，圖 27F 是說明電子裝置的一個例子的圖，圖 27G 是說明電子裝置的一個例子的圖，圖 27H 是說明電子裝置的一個例子的圖；

圖 28A 是說明電子裝置的一個例子的圖，圖 28B 是說

明電子裝置的一個例子的圖，圖28C是說明電子裝置的一個例子的圖；

圖29是說明電子裝置的一個例子的圖；

圖30A是說明車輛的一個例子的圖，圖30B是說明車輛的一個例子的圖，圖30C是說明車輛的一個例子的圖；

圖31A是示出二次電池的耐連續充電性的圖，圖31B是示出二次電池的耐連續充電性的圖；

圖32A是示出二次電池的耐連續充電性的圖，圖32B是示出二次電池的耐連續充電性的圖；

圖33A是示出二次電池的循環特性的圖，圖33B是示出二次電池的循環特性的圖；

圖34A是示出正極的XRD評價結果的圖，圖34B是示出正極的XRD評價結果的圖；

圖35A是示出正極的XRD評價結果的圖，圖35B是示出正極的XRD評價結果的圖；

圖36A是示出二次電池的耐連續充電性的圖，圖36B是示出二次電池的耐連續充電性的圖；

圖37是示出二次電池的循環特性的圖；

圖38A是示出二次電池的充放電曲線的圖，圖38B是示出二次電池的充放電曲線的圖，圖38C是示出二次電池的充放電曲線的圖；

圖39A是示出正極活性物質的TEM觀察結果的圖，圖39B是示出正極活性物質的EDX分析結果的圖；

圖40A是示出正極的XRD評價結果的圖，圖40B是示

出正極的XRD評價結果的圖。

【實施方式】

【0023】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。

【0024】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。此外，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。

【0025】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。

【0026】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。此外，因裂口或裂縫形成的面也可以稱為表面。將比表層部更深的區域稱為內部。

【0027】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，因此其中鋰可以二維擴散。此外，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。

【0028】此外，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。此外，也可以包括陽離子或陰離子的空位。

【0029】此外，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6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。此外，有時擬尖晶石型結晶結構存在鋰等的輕元素佔氧4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。

【0030】此外，雖然擬尖晶石型結晶結構在層間無規律地含有Li，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。

【0031】層狀岩鹽型結晶及岩鹽型結晶的陰離子分別形成立方最密堆積結構(面心立方晶格結構)。可以推測擬

尖晶石型結晶中的陰離子也具有立方最密堆積結構。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密堆積結構的配向一致是指結晶定向大致一致。

【0032】可以根據 TEM (穿透式電子顯微鏡) 影像、STEM (掃描穿透式電子顯微鏡) 影像、HAADF-STEM (高角度環形暗場-掃描穿透式電子顯微鏡) 影像、ABF-STEM (環形明場掃描穿透式電子顯微鏡) 影像等，判斷兩個區域的結晶定向大致一致。此外，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。

【0033】此外，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 。

【0034】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。

【0035】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。此外，有時將充電深度為0.7以上且0.9以下的正極活性物質稱為高電壓充電的正極活性物質。

【0036】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。此外，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。

【0037】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 曲線的峰值附近可能出現非平衡相變，而使結晶結構大幅改變。

【0038】

實施方式1

在本實施方式中，說明本發明的一個實施方式的正極

活性物質。

【0039】

[正極活性物質的結構]

鈷酸鋰(LiCoO_2)等具有層狀岩鹽型結晶結構的材料，放電容量高，已被認為是優異的二次電池的正極活性物質。作為具有層狀岩鹽型結晶結構的材料，例如可以舉出以 LiMO_2 表示的複合氧化物。作為元素M的一個例子，可以舉出選自Co及Ni中的一個以上。此外，作為元素M的一個例子，除了選自Co及Ni中的一個以上以外，還可以舉出選自Al及Mn中的一個以上。

【0040】過渡金屬氧化物的楊-泰勒效應的大小被認為是根據過渡金屬的d軌域的電子個數而改變的。

【0041】含有鎳的化合物有時因楊-泰勒效應而容易發生歪斜。由此，在 LiNiO_2 以高電壓充放電的情況下，有發生起因於歪斜的結晶結構崩塌的憂慮。 LiCoO_2 的楊-泰勒效應的負面影響小，有時高電壓下的耐充放電性更優異，所以是較佳的。

【0042】以下參照圖1及圖2說明正極活性物質。在圖1及圖2中，說明使用鈷作為正極活性物質含有的過渡金屬的情況。

【0043】

<正極活性物質1>

圖1所示的正極活性物質100C是在後述製造方法中沒添加有鹵素及鎂的鈷酸鋰(LiCoO_2)。作為圖1所示的鈷酸

鋰，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而改變。

【0044】如圖1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型結晶結構的單位晶胞中的鈷原子的數量為其他結構的2倍。但是，在如圖1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】作為H1-3型結晶結構的一個例子，如非專利文獻3所揭示那樣，單位晶胞中的鈷和氧的座標可以由 $\text{Co}(O、O、0.42150 \pm 0.00016)$ 、 $\text{O}_1(O、O、0.27671 \pm 0.00045)$ 、 $\text{O}_2(O、O、0.11535 \pm 0.00045)$ 表示。 O_1 和 O_2 都是氧原子。像這樣，以使用一個鈷和兩個氧的單位晶胞表示H1-3型結晶結構。另一方面，如下所述，較佳為以使用一

個鈷和一個氧的單位晶胞表示本發明的一個實施方式的擬尖晶石型結晶結構。這表示擬尖晶石型結晶結構與H1-3型結晶結構的不同之處在於鈷和氧的對稱性，擬尖晶石型結晶結構比起H1-3型結晶結構來從O3結構的變化小。例如，在對XRD圖案進行裏特沃爾德分析時的GOF(good of fitness：擬合優度)值儘量小的條件下選擇任一單位晶胞，以更合適地表示正極活性物質具有的結晶結構即可。

【0048】當反復進行其充電電壓相對於鋰金屬的氧化還原電位為4.6V以上的高電壓充電或其充電深度為0.8以上的深度深的充電和放電時，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)的結晶結構之間反復變化(亦即，非平衡相變)。

【0049】但是，上述兩種結晶結構的CoO₂層的偏離較大。如圖1中以虛線及箭頭所示，在H1-3結晶結構中，CoO₂層明顯偏離於R-3m(O3)。這樣動態的結構變化會對結晶結構穩定性帶來不良影響。

【0050】並且，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3.0%以上。

【0051】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。

【0052】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，且鋰的嵌入及脫離變得困難的緣故。

【0053】

<正極活性物質 2>

《內部》

本發明的一個實施方式的正極活性物質即使在高電壓下反復進行充放電也可以減少 CoO_2 層的偏離。再者，可以減少體積變化。因此，本發明的一個實施方式的正極活性物質可以實現優異的循環特性。此外，本發明的一個實施方式的正極活性物質在高電壓的充電狀態下也可以具有穩定的結晶結構。由此，有時本發明的一個實施方式的正極活性物質在保持高電壓的充電狀態時也不容易發生短路。在此情況下，穩定性進一步得到提高，所以是較佳的。

【0054】本發明的一個實施方式的正極活性物質在充分放電的狀態和以高電壓充電的狀態下的結晶結構的變化及按每相同數量的過渡金屬原子進行比較時的體積差小。

【0055】圖2示出正極活性物質100A的充放電前後的結晶結構。正極活性物質100A是包含鋰、鈷及氧的複合氧化物。較佳的是，除了上述以外還包含鎂。此外，較佳為包含氟、氯等鹵素。

【0056】圖2的充電深度0(放電狀態)的結晶結構是與圖1相同的R-3m(O3)。但是，正極活性物質100A在具有充分充電的充電深度時具有與H1-3型結晶結構不同的結晶結構。該結晶結構為空間群R-3m，而不是尖晶石型結晶結

構，但是鈷、鎂等的離子佔氧6配位位置，陽離子的配列具有與尖晶石型相似的對稱性。因此，在本說明說中將上述結晶結構稱為擬尖晶石型結晶結構。此外，為了說明鈷原子的對稱性以及氧原子的對稱性，在圖2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例如20atomic%以下的鋰。此外，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。此外，在氧位置較佳為無規律地存在有少量的氟等鹵素。

【0057】此外，在擬尖晶石型結晶結構中，有時鋰等的輕元素佔氧4配位位置，在此情況下離子的配列也具有與尖晶石型相似的對稱性。

【0058】此外，擬尖晶石型結晶結構雖然在層間無規律地含有Li，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($\text{Li}_{0.06}\text{NiO}_2$)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。

【0059】層狀岩鹽型結晶及岩鹽型結晶的陰離子分別形成立方最密堆積結構(面心立方晶格結構)。可以推測擬尖晶石型結晶中的陰離子也具有立方最密堆積結構。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密堆積結構的配向一致是指結晶定向大致一致。

【0060】在正極活性物質100A中，與正極活性物質100C相比，以高電壓充電使得大量鋰脫離時的結晶結構的變化得到抑制。例如，如圖2中虛線所示，在上述結晶結構中幾乎沒有CoO₂層的偏離。

【0061】更詳細地說，正極活性物質100A在充電電壓高的情況下也具有結構穩定性。例如，正極活性物質100A即使在正極活性物質100C變成H1-3型結晶結構的充電電壓，例如相對於鋰金屬的電位為4.6V左右的電壓下也包括能夠保持R-3m(O3)的結晶結構的充電電壓的區域，還在充電電壓更高的區域，例如相對於鋰金屬的電位為4.65V至4.7V左右的電壓下也包括能夠保持擬尖晶石型結晶結構的區域。當充電電壓進一步得到提高時，才會有觀察到H1-3型結晶的情況。例如，在使用石墨作為二次電池的負極活性物質的情況下，即使在4.3V以上且4.5V以下的二次電池的電壓下也包括能夠保持R-3m(O3)的結晶結構的充電電壓的區域，還在充電電壓更高的區域，例如相對於鋰金屬的電位為4.35V以上且4.55V以下的電壓下也包括能夠保持擬尖晶石型結晶結構的區域。

【0062】由此，即使以高電壓反復充放電，正極活性物質100A的結晶結構也不容易崩塌。

【0063】擬尖晶石型結晶結構的單位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。

【0064】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。因此，較佳的是，鎂分佈在正極活性物質100A的粒子整體。此外，為了使鎂分佈在粒子整體，較佳為在正極活性物質100A的製程中進行加熱處理。

【0065】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，不具有保持 $R-3m$ 的效果。再者，在加熱處理溫度過高時，還有產生鈷被還原而成為2價、鋰蒸發等不利影響的擔憂。

【0066】於是，較佳為在進行用來使鎂分佈在粒子整體的加熱處理之前，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。在還存在有氟化合物時可以期待提高對因電解液分解而產生的氫氟酸的抗腐蝕性。

【0067】注意，鎂濃度高達所希望的值以上時，有時結晶結構穩定化的效果變小。這是因為鎂不但進入鋰位置

而且還進入鈷位置的緣故。本發明的一個實施方式的正極活性物質含有的鎂的原子個數較佳為鈷的原子個數的0.001倍以上且0.1倍以下，更佳為大於0.01倍且小於0.04倍，進一步較佳為0.02倍左右。這裡所示的鎂的濃度例如既可為使用ICP-MS等對正極活性物質的粒子整體進行了元素分析的值又可為根據正極活性物質的製造過程中的原料混合的值而得到的。

【0068】例如，較佳為對鈷酸鋰添加作為鈷以外的金屬(以下稱為金屬Z)的選自鎳、鋁、錳、鈦、鈇及鉻中的一種以上的金屬，特別較佳為添加鎳及鋁中的一個以上。錳、鈦、鈇及鉻有時穩定而易於成為4價，有時非常有助於結構穩定化。藉由添加金屬Z，可以使本發明的一個實施方式的正極活性物質例如在高電壓的充電狀態下的結晶結構變得更穩定。在此，較佳為將金屬Z以不大改變鈷酸鋰的結晶性的濃度添加到本發明的一個實施方式的正極活性物質。例如，該金屬Z的添加量較佳為不引起上述楊-泰勒效應等的程度。

【0069】本發明的一個實施方式的正極活性物質的鎂濃度的增高有時使得正極活性物質的容量變少。這主要可能是因為例如鎂進入鋰位置使得有助於充放電的鋰量減少的緣故。此外，過剩的鎂有時產生無助於充放電的鎂化合物。本發明的一個實施方式的正極活性物質除了鎂以外還含有鎳作為金屬Z，由此有時可以提高每單位重量及體積的容量。此外，本發明的一個實施方式的正極活性物質除

了鎂以外還含有鋁作為金屬Z，由此有時可以提高每單位重量及體積的容量。此外，本發明的一個實施方式的正極活性物質除了鎂以外還含有鎳及鋁作為金屬Z，由此有時可以提高每單位重量及體積的容量。

【0070】以下以原子個數表示本發明的一個實施方式的正極活性物質含有的鎂、金屬Z等的元素的濃度。

【0071】本發明的一個實施方式的正極活性物質含有的鎳的原子個數較佳為鈷的原子個數的7.5%以下，更佳為0.05%以上且4%以下，進一步較佳為0.1%以上且2%以下。這裡所示的鎳的濃度例如既可為使用ICP-MS等對正極活性物質的粒子整體進行了元素分析的值又可為根據正極活性物質的製造過程中的原料混合的值而得到的。

【0072】本發明的一個實施方式的正極活性物質含有的鋁的原子個數較佳為鈷的原子個數的0.05%以上且4%以下，更佳為0.1%以上且2%以下。這裡所示的鋁的濃度例如既可為使用ICP-MS等對正極活性物質的粒子整體進行了元素分析的值又可為根據正極活性物質的製造過程中的原料混合的值而得到的。

【0073】本發明的一個實施方式的正極活性物質較佳為含有元素X，並較佳為使用磷作為元素X。此外，本發明的一個實施方式的正極活性物質更佳為含有包含磷及氧的化合物。

【0074】本發明的一個實施方式的正極活性物質含有包含元素X的化合物，由此有時在保持高電壓充電狀態的

情況下也不容易發生短路。

【0075】在本發明的一個實施方式的正極活性物質含有磷作為元素X的情況下，有可能因電解液的分解而產生的氟化氫和磷起反應，使得電解液中的氟化氫的濃度下降。

【0076】在電解液含有 LiPF_6 的情況下，有時因水解而產生氟化氫。此外，有時因用作正極的組件的PVDF和鹼起反應而產生氟化氫。藉由降低電解液中的氟化氫濃度，有時可以抑制集電器的腐蝕及膜剝離。此外，有時還可以抑制由PVDF的凝膠化或不溶解性導致的黏合性的降低。

【0077】當本發明的一個實施方式的正極活性物質除了元素X以外還含有鎂時，其在高電壓的充電狀態下的穩定性極高。在元素X為磷的情況下，磷的原子個數較佳為鈷的原子個數的1%以上且20%以下，更佳為2%以上且10%以下，進一步較佳為3%以上且8%以下，再者，鎂的原子個數較佳為鈷的原子個數的0.1%以上且10%以下，更佳為0.5%以上且5%以下，進一步較佳為0.7%以上且4%以下。這裡所示的磷及鎂的濃度例如既可為使用ICP-MS等對正極活性物質的粒子整體進行了元素分析的值又可為根據正極活性物質的製造過程中的原料混合的值而得到的。

【0078】在正極活性物質含有裂縫的情況下，有時其內部存在著磷，更明確而言，存在著包含磷及氧的化合物，使得裂縫的擴展得到抑制。

【 0079】**《 表層部 》**

鎂較佳為在正極活性物質 100A 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。例如，藉由 XPS 等測量的粒子表層部的鎂濃度較佳為高於藉由 ICP-MS 等測量的粒子整體的平均鎂濃度。

【 0080】 此外，在正極活性物質 100A 包含鈷以外的元素，例如，選自鎳、鋁、錳、鐵及鉻中的一種以上的金屬的情況下，粒子表層部的該金屬的濃度高於粒子整體的平均。例如，藉由 XPS 等測量的粒子表層部的鈷以外的元素的濃度較佳為高於藉由 ICP-MS 等測量的粒子整體的該元素的平均濃度。

【 0081】 粒子表面都是結晶缺陷而且由於充電時表面的鋰被抽出所以表面的鋰濃度比內部的鋰濃度低。因此，粒子表面趨於不穩定而結晶結構容易被破壞。在表層部的鎂濃度高時，可以更有效地抑制結晶結構的變化。此外，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。

【 0082】 此外，較佳的是，正極活性物質 100A 的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。

【 0083】 如此，較佳的是：正極活性物質 100A 的表層部的鎂及氟的濃度比內部高；具有與內部不同的組成。作

為該組成較佳為採用在常溫下穩定的結晶結構。由此，表層部也可以具有與內部不同的結晶結構。例如，正極活性物質100A的表層部中的至少一部分可以具有岩鹽型結晶結構。注意，在表層部具有與內部不同的結晶結構時，表層部和內部的結晶的配向較佳為大致一致。

【0084】但是，在表層部只有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。此外，鈷的濃度較佳為高於鎂的濃度。

【0085】此外，元素X較佳為位於正極活性物質100A的粒子的表面附近。例如，正極活性物質100A也可以被含有元素X的膜覆蓋。

【0086】

《晶界》

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

【0087】換言之，正極活性物質100A的晶界及其附近的鎂濃度較佳為高於內部的其他區域。此外，較佳為晶界及其附近的鹵素濃度高於內部的其他區域。

【0088】與粒子表面同樣，晶界也是面缺陷。由此，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。

【0089】此外，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100A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。

【0090】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。

【0091】

《粒徑》

在正極活性物質100A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100A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，較佳為平均粒徑(D50：中值粒徑)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。

【0092】

<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100A，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)、核磁共振法(NMR)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。

【0093】如上所述，本發明的一個實施方式的正極活性物質100A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，有時只藉由添加雜質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。此外，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100A時，需要進行XRD等的對結晶結構的分析。

【0094】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。

【0095】

《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100A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。

【0096】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。

【0097】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二次電池的電位與正極的電位不同。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。

【0098】作為電解液所包含的電解質，使用1mol/L的六氟磷酸鋰(LiPF₆)。作為電解液，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。

【0099】作為隔離體可以使用厚度為25μm的聚丙烯。

【0100】正極罐及負極罐可以由不鏽鋼(SUS)形成。

【0101】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。

【0102】

《XRD》

圖3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。此外，為了進行比較，還示出從充電深度為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。

【0103】如圖3所示，在擬尖晶石型結晶結構中，繞射峰值在2 θ 為 $19.30 \pm 0.20^\circ$ (19.10° 以上且 19.50° 以下)處以及2 θ 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2 θ 為 $19.30 \pm 0.10^\circ$ (19.20° 以上且 19.40° 以下)處以及2 θ 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值。但是，H1-3型結晶結構及CoO₂(P-3m1、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 $19.30\pm 0.20^\circ$ 處以及 2θ 為 $45.55\pm 0.10^\circ$ 處出現峰值是本發明的一個實施方式的正極活性物質100A的特徵。

【0104】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。

【0105】注意，本發明的一個實施方式的正極活性物質100A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。

【0106】此外，從測量開始經過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。

【0107】此外，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值。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，其峰值也會變寬且小。晶粒尺寸可以從XRD峰值的半寬值求出。

【0108】如上所述，本發明的一個實施方式的正極活性物質較佳為不容易受到楊-泰勒效應的影響。本發明的一個實施方式的正極活性物質較佳為具有層狀岩鹽型結晶結構，並主要含有鈷作為過渡金屬。此外，本發明的一個實施方式的正極活性物質可以在楊-泰勒效應的影響小的範圍內含有鈷以外的上述金屬Z。

【0109】藉由進行XRD分析，考察正極活性物質中的楊-泰勒效應的影響小的晶格常數的範圍。

【0110】圖4A和圖4B示出在本發明的一個實施方式的正極活性物質具有層狀岩鹽型結晶結構並含有鈷及鎳時利用XRD估算a軸及c軸的晶格常數的結果。圖4A示出a軸的結果，而圖4B示出c軸的結果。用來估算圖4A和圖4B所示的晶格常數的XRD的對象是正極活性物質合成之後的粉體且是被組裝在正極之前的。橫軸的鎳濃度表示以鈷和鎳的原子個數的總和為100%時的鎳的濃度。正極活性物質經後述步驟S21至步驟S25而製成，並且在步驟S21中使用鈷源及鎳源。鎳濃度表示在步驟S21中以鈷和鎳的原子個數的總和為100%時的鎳的濃度。

【0111】圖5A和圖5B示出在本發明的一個實施方式的正極活性物質具有層狀岩鹽型結晶結構並含有鈷及錳時

利用XRD估算a軸及c軸的晶格常數的結果。圖5A示出a軸的結果，而圖5B示出c軸的結果。用來估算圖5A和圖5B所示的晶格常數的XRD的對象是正極活性物質合成之後的粉體且是被組裝在正極之前的。橫軸的錳濃度表示以鈷和錳的原子個數的總和為100%時的錳的濃度。正極活性物質經後述步驟S21至步驟S25而製成，並且在步驟S21中使用鈷源及錳源。錳濃度表示在步驟S21中以鈷和錳的原子個數的總和為100%時的錳的濃度。

【0112】圖4C示出其晶格常數的結果示出於圖4A和圖4B中的正極活性物質的a軸的晶格常數除以c軸的晶格常數的值(a軸/c軸)。圖5C示出其晶格常數的結果示出於圖5A和圖5B中的正極活性物質的a軸的晶格常數除以c軸的晶格常數的值(a軸/c軸)。

【0113】由圖4C可知，鎳濃度為5%和7.5%時，a軸/c軸顯著地變化，a軸的歪斜變大。該歪斜可能是楊-泰勒歪斜。鎳濃度低於7.5%時，可以得到楊-泰勒歪斜小的優異的正極活性物質。

【0114】接著，由圖5A可知，錳濃度為5%以上時，晶格常數的變化樣子改變，不根據韋嘎定律。因此，錳濃度為5%以上時，結晶結構改變。因此，錳濃度例如較佳為4%以下。

【0115】此外，上述鎳濃度及錳濃度的範圍不一定應用於粒子表層部。也就是說，粒子表層部的鎳濃度及錳濃度有時可以高於上述濃度。

【0116】總之，當考察晶格常數的較佳為範圍時，可知：在本發明的一個實施方式的正極活性物質中，能夠利用XRD圖案推測的沒有充放電的狀態或放電狀態下的正極活性物質的粒子含有的層狀岩鹽型結晶結構中的a軸的晶格常數較佳為大於 $2.814 \times 10^{-10}\text{m}$ 且小於 $2.817 \times 10^{-10}\text{m}$ ，並且c軸的晶格常數較佳為大於 $14.05 \times 10^{-10}\text{m}$ 且小於 $14.07 \times 10^{-10}\text{m}$ 。沒有充放電的狀態例如可以是指二次電池的正極製成之前的粉體的狀態。

【0117】或者，沒有充放電的狀態或放電狀態下的正極活性物質的粒子含有的層狀岩鹽型結晶結構中的a軸的晶格常數除以c軸的晶格常數的值(a軸/c軸)較佳為大於0.20000且小於0.20049。

【0118】或者，在沒有充放電的狀態或放電狀態下的正極活性物質的粒子含有的層狀岩鹽型結晶結構中，當進行XRD分析時，有時觀察到 2θ 為 18.50° 以上且 19.30° 以下的第二峰，並觀察到 2θ 為 38.00° 以上且 38.80° 以下的第二峰。

【0119】

《XPS》

X射線光電子能譜(XPS)可以進行從表面到2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表層部的約一半區域中的各元素的濃度。此外，藉由進行窄掃描分析，可以分析元素的鍵合狀態。XPS的測量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1atomic%左右。

【0120】在進行正極活性物質100A的XPS分析時，鈦濃度為1時的鎂濃度的相對值較佳為1.6以上且6.0以下，更佳為1.8以上且小於4.0。此外，氟等鹵素濃度的相對值較佳為0.2以上且6.0以下，更佳為1.2以上且4.0以下。

【0121】當進行XPS分析時，作為X射線源使用單色化鋁。此外，例如，提取角為45°。

【0122】此外，在利用XPS分析正極活性物質100A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100A包含氟時，較佳為氟化鋰及氟化鎂以外的鍵合。

【0123】此外，在進行正極活性物質100A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100A包含鎂時，較佳為氟化鎂以外的鍵合。

【0124】

《EDX》

在EDX測量中，有時將邊掃描區域內邊進行測量且對區域內進行二維評價的方法稱為EDX面分析。此外，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。

【0125】藉由EDX面分析(例如元素影像)，可以定量分析內部、表層部以及晶界附近的鎂及氟的濃度。此外，藉由EDX射線分析，可以分析鎂及氟的濃度的峰值。

【0126】在進行正極活性物質100A的EDX分析時，表層部的鎂的濃度峰值較佳為出現在從正極活性物質100A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。

【0127】此外，正極活性物質100A的氟分佈較佳為與鎂分佈重疊。因此，在進行EDX分析時，表層部的氟的濃度峰值較佳為出現在從正極活性物質100A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。

【0128】

《dQ/dV vs V 曲線》

此外，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。

【0129】

[正極活性物質的製造方法1]

接著，參照圖6及圖7對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進行說明。圖8及圖9示出

更具體的製造方法的其他例子。

【0130】

<步驟 S11>

如圖 6 的步驟 S11 所示，首先作為混合物 902 的材料準備氟源、氯源等的鹵素源及鎂源。此外，較佳為還準備鋰源。

【0131】作為氟源，例如可以使用氟化鋰、氟化鎂等。其中，氟化鋰的熔點較低為 848°C ，在後述的退火製程中容易熔化，所以是較佳的。作為氯源，例如可以使用氯化鋰、氯化鎂等。作為鎂源，例如可以使用氟化鎂、氧化鎂、氫氧化鎂、碳酸鎂等。作為鋰源，例如可以使用氟化鋰、碳酸鋰。也就是說，氟化鋰既可以用作鋰源也可以用作氟源。此外，氟化鎂既可以用作氟源也可以用作鎂源。

【0132】在本實施方式中，作為氟源及鋰源準備氟化鋰 LiF ，作為氟源及鎂源準備了氟化鎂 MgF_2 (作為圖 6 的具體例子的圖 8 的步驟 S11)。當氟化鋰 LiF 和氟化鎂 MgF_2 以 $\text{LiF} : \text{MgF}_2 = 65 : 35$ (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 MgF_2 的莫耳比較佳為 $\text{LiF} : \text{MgF}_2 = x : 1$ ($0 \leq x \leq 1.9$)，更佳為 $\text{LiF} : \text{MgF}_2 = x : 1$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$)，進一步較佳為 $\text{LiF} : \text{MgF}_2 = x : 1$ ($x = 0.33$ 附近)。此外，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。

【0133】此外，當利用濕處理進行接下來的混合及粉碎製程時，準備溶劑。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。在本實施方式中，使用丙酮(參照圖8的步驟S11)。

【0134】

<步驟S12>

接著，對上述混合物902的材料進行混合及粉碎(圖6及圖8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混合物902微粉化。

【0135】

<步驟S13、步驟S14>

對上述進行了混合、粉碎的材料進行回收(圖6及圖8的步驟S13)得到混合物902(圖6及圖8的步驟S14)。

【0136】作為混合物902，例如較佳為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混合物902，在後面的製程中與含有鋰、過渡金屬及氧的複合氧化物混合時，更易於混合物902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混合物902時，加熱後可以使複合

氧化物粒子的表層部中含有鹵素及鎂，所以是較佳的。當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上述的擬尖晶石型結晶結構。

【0137】接著，經步驟S21至步驟S25，得到含有鋰、過渡金屬及氧的複合氧化物。

【0138】

<步驟S21>

首先，如圖6的步驟S21所示，作為含有鋰、過渡金屬及氧的複合氧化物的材料，準備鋰源及過渡金屬源。

【0139】作為鋰源，例如可以使用碳酸鋰、氟化鋰等。

【0140】作為過渡金屬，例如可以使用鈷、錳、鎳中的至少一種。

【0141】在使用具有層狀岩鹽型結晶結構的正極活性物質的情況下，材料的比例可以為可以具有層狀岩鹽型結晶結構的鈷、錳和鎳的混合比例。此外，在可以具有層狀岩鹽型結晶結構的範圍內也可以將鋁加入到過渡金屬中。

【0142】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。

【0143】

<步驟S22>

接著，混合上述鋰源及過渡金屬源(圖6的步驟S22)。混合可以利用乾處理或濕處理進行。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。

【0144】

<步驟S23>

接著，對上述混合的材料進行加熱。為了與後面的加熱製程進行區別，有時也將該製程稱為焙燒或第一加熱。加熱較佳為以 800°C 以上且低於 1100°C 的溫度進行，更佳為以 900°C 以上且 1000°C 以下的溫度進行，進一步較佳為 950°C 左右。溫度過低時可能導致起始材料分解及熔化不充分。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如鈷變為兩價等缺陷。

【0145】加熱時間較佳為2小時以上且20小時以下。焙燒較佳為在乾燥空氣等水分少的氛圍(例如露點為 -50°C 以下，較佳為 -100°C 以下)中進行。例如，較佳為以 1000°C 加熱10小時、升溫速率為 $200^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 、乾燥氛圍的流量為 $10\text{L}/\text{min}$ 。然後，可以將被加熱的材料冷卻至室溫。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。

【0146】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。

【0147】正極活性物質含有的金屬既可在上述步驟

S22及步驟S23中引入，又可在後述的步驟S41至步驟S46中引入該金屬的一部分。更明確地說，在步驟S22及步驟S23中引入金屬M1(M1為選自鈷、錳、鎳及鋁中的一個以上)，在步驟S41至步驟S46中引入金屬M2(M2例如為選自錳、鎳及鋁中的一個以上)。像這樣，藉由在不同的製程中引入金屬M1和金屬M2，有時可以改變每個金屬在深度方向上的輪廓。例如，可以使表層部的金屬M2的濃度高於粒子內部的金屬M2的濃度。此外，以金屬M1的原子個數為標準，相對於該標準的表層部的金屬M2的原子個數比高於內部的金屬M2的原子個數比。

【0148】在本發明的一個實施方式的正極活性物質中，較佳為選擇鈷作為金屬M1，並選擇鎳及鋁作為金屬M2。

【0149】

<步驟S24、步驟S25>

回收上述焙燒的材料(圖6的步驟S24)得到作為正極活性物質100C的含有鋰、過渡金屬及氧的複合氧化物(圖6的步驟S25)。明確而言，得到鈷酸鋰、錳酸鋰、鎳酸鋰、鈷的一部分被錳取代的鈷酸鋰或鎳-錳-鈷酸鋰。

【0150】此外，步驟S25中也可以使用預先合成的含有鋰、過渡金屬及氧的複合氧化物(參照圖8)。此時，可以省略步驟S21至步驟S24。

【0151】當使用預先合成的含有鋰、過渡金屬及氧的複合氧化物時，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、過渡金屬及氧的複合氧化物以及正極活性物質，將鋰、鈷、鎳、錳、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。尤其是較佳為鈦及砷等的過渡金屬的總雜質濃度為3000ppm wt以下，更佳為1500ppm wt以下。

【0152】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。

【0153】或者，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。

【0154】在本實施方式中，作為過渡金屬使用鈷，使用預先合成的鈷酸鋰粒子(日本化學工業公司製造的CELLSEED C-10N)(參照圖8)。

【0155】步驟S25中的含有鋰、過渡金屬及氧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、過渡金屬及氧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。

【0156】這裡，正極活性物質100C有時含有裂縫。裂縫例如產生在步驟S21至步驟S25中的任一個或多個。例如，裂縫產生在步驟S23的焙燒中。根據焙燒的溫度、焙燒的升溫或降溫速度等條件，所產生的裂縫的個數有時改變。此外，例如，裂縫產生在混合及粉碎等的步驟中。

【0157】

<步驟S31>

接著，混合混合物902和含有鋰、過渡金屬及氧的複合氧化物(圖6及圖8的步驟S31)。含有鋰、過渡金屬及氧的複合氧化物中的過渡金屬的原子個數TM與混合物902中的鎂MgMix1的原子個數比較佳為 $TM : MgMix1 = 1 : y$ ($0.005 \leq y \leq 0.05$)，更佳為 $TM : MgMix1 = 1 : y$ ($0.007 \leq y \leq 0.04$)，進一步較佳為 $TM : MgMix1 = 1 : 0.02$ 左右。

【0158】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。此外，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鋯球作為介質。

【 0159】**<步驟 S32、步驟 S33>**

回收上述混合的材料(圖 6 及圖 8 的步驟 S32)得到混合物 903(圖 6 及圖 8 的步驟 S33)。

【 0160】 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 的混合物 903。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。

【 0161】 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。

【 0162】 再者，可以對預先添加有鎂及氟的鈷酸鋰添加鎂源及氟源。

【 0163】**<步驟 S34>**

接著，加熱混合物 903。為了與之前的加熱製程區別，有時也將該製程稱為退火或第二加熱。

【 0164】 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、過渡金屬及氧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。

【0165】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。

【0166】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。

【0167】退火後的降溫時間例如較佳為10小時以上且50小時以下。

【0168】可以認為當對混合物903進行退火時混合物902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粒子的表層部中。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粒子的表層部中。

【0169】然後，可以認為分佈在表層部中的混合物902含有的元素在含有鋰、過渡金屬及氧的複合氧化物中形成固溶體。

【0170】與複合氧化物粒子的內部相比包含在混合物902中的元素在表層部及晶界附近擴散得更快。為此，表層部及晶界附近的鎂及鹵素的濃度高於複合氧化物粒子內部的鎂及鹵素的濃度。如後面所述，表層部及晶界附近的

鎂濃度越高，越可以有效地抑制結晶結構的變化。

【0171】

<步驟 S35、步驟 S36>

回收上述退火後的材料(圖 6 及圖 8 的步驟 S35)得到正極活性物質 100A_1(圖 6 及圖 8 的步驟 S36)。

【0172】

[正極活性物質的製造方法 2]

對於步驟 S36 中得到的正極活性物質 100A_1，還可以進行另一處理。在此，進行用來添加金屬 Z 的處理。藉由在步驟 S25 後進行該處理，有時可以使正極活性物質的粒子表層部的金屬 Z 的濃度高於粒子內部的金屬 Z 的濃度，所以這是較佳的。

【0173】 例如，可以在步驟 S31 中與混合物 902 等一起混合含有金屬 Z 的材料來進行用來添加金屬 Z 的處理。在此情況下，可以減少步驟個數來簡化製程，所以這是較佳的。

【0174】 或者，如下所述那樣，可以在步驟 S31 至步驟 S35 後進行金屬 Z 的添加處理。在此情況下，例如有時可以抑制由鎂與金屬 Z 形成化合物。

【0175】 經後述步驟 S41 至步驟 S53，對本發明的一個實施方式的正極活性物質添加金屬 Z。為了添加金屬 Z，例如可以使用溶膠-凝膠法等液相法、固相法、濺射法、蒸鍍法、CVD(化學氣相沉積)法、PLD(脈衝雷射沉積)法等。作為上述金屬 M2 的添加處理，例如可以採用後述的

金屬Z的添加處理。

【0176】

<步驟 S41>

如圖7所示，首先，在步驟S41中，準備金屬源。此外，在使用溶膠-凝膠法的情況下，準備用於溶膠-凝膠法的溶劑。作為金屬源，可以使用金屬醇鹽、金屬氫氧化物、金屬氧化物等。在金屬Z為鋁的情況下，例如以鈷酸鋰含有的鈷的原子個數為1時的金屬源含有的鋁的濃度為0.001倍以上且0.02倍以下即可。在金屬Z為鎳的情況下，例如以鈷酸鋰含有的鈷的原子個數為1時的金屬源含有的鎳的濃度為0.001倍以上且0.02倍以下即可。在金屬Z為鋁及鎳的情況下，例如以鈷酸鋰含有的鈷的原子個數為1時的金屬源含有的鋁的濃度為0.001倍以上且0.02倍以下，以及金屬源含有的鎳的濃度為0.001倍以上且0.02倍以下即可。

【0177】在此，作為一個例子，示出使用溶膠-凝膠法，其中使用異丙醇鋁作為金屬源並使用異丙醇作為溶劑的例子(圖9的步驟S41)。

【0178】

<步驟 S42>

接著，將鋁醇鹽溶解於醇，還混合鈷酸鋰粒子(圖7及圖9的步驟S42)。

【0179】根據鈷酸鋰的粒徑，所需要的金屬醇鹽的量不同。例如在使用異丙醇鋁且鈷酸鋰的粒徑(D50)為20 μ m

左右時，以鈷酸鋰含有的鈷的原子個數為1時的異丙醇鋁含有的鋁的濃度較佳為0.001倍以上且0.02倍以下。

【0180】接著，在包含水蒸氣的氛圍下對金屬醇鹽的醇溶液和鈷酸鋰的混合液進行攪拌。例如，可以使用磁力攪拌器進行攪拌。攪拌時間是氛圍中的水與金屬醇鹽起水解及縮聚反應所需要的充分的時間即可，例如，可以在濕度90%RH(Relative Humidity：相對濕度)下以25℃攪拌4小時。此外，也可以在濕度及溫度沒有得到控制的氛圍下，例如通風室內的大氣氛圍下進行攪拌。在此情況下，攪拌時間較佳為更長，例如在室溫下進行12小時以上的攪拌即可。

【0181】藉由使氛圍中的水蒸氣與金屬醇鹽起反應，與添加液體的水的情況相比可以更緩慢地進行溶膠-凝膠反應。此外，藉由在常溫下使金屬醇鹽與水起反應，例如與以超過溶劑的醇的沸點的溫度進行加熱的情況相比可以更緩慢地進行溶膠-凝膠反應。藉由緩慢地進行溶膠-凝膠反應，可以形成厚度均勻且優質的覆蓋層。

【0182】

<步驟S43及步驟S44>

從上述處理結束的混合液回收沉澱物(圖7及圖9的步驟S43)。作為回收方法，可以採用過濾、離心分離、蒸發而乾燥固化等。沉澱物可以用與使金屬醇鹽溶解的溶劑相同的醇進行洗滌。此外，在採用蒸發而乾燥固化的情況下，也可以在本步驟中不進行溶劑和沉澱物的分離，例如

在下一個步驟(步驟S44)的乾燥步驟中回收沉澱物即可。

【0183】接著，使所回收的殘渣乾燥，得到混合物904(圖7及圖9的步驟S44)。例如，在80℃進行1小時以上且4小時以下的真空或通風乾燥處理。

【0184】

<步驟S45>

接著，焙燒所得到的混合物904(圖7及圖9的步驟S45)。

【0185】作為焙燒時間，規定溫度範圍內的保持時間較佳為1小時以上且50小時以下，更佳為2小時以上且20小時以下。焙燒時間過短時，有時形成在表層部的含有金屬Z的化合物的結晶性低，金屬Z的擴散不夠，或者有機物殘留在表面。但是，加熱時間過長時，有金屬Z過擴散而使表層部及晶界附近的濃度降低的擔憂。生產率也降低。

【0186】規定溫度較佳為500℃以上且1200℃以下，更佳為700℃以上且920℃以下，進一步較佳為800℃以上且900℃以下。規定溫度過低時，有時形成在表層部的含有金屬Z的化合物的結晶性低，金屬Z的擴散不夠，或者有機物殘留在表面。

【0187】焙燒也較佳為在包含氧的氛圍下進行。在氧分壓低的情況下，需要儘量降低焙燒溫度，以避免Co的還原。

【0188】在本實施方式中，在如下條件下進行加熱：規定溫度為850℃；保持時間為2小時；升溫速度為200℃

/h；氧的流量為10L/min。

【0189】藉由將焙燒後的冷卻時間設定為長，容易使結晶結構穩定化，所以是較佳的。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。在此，步驟S45的焙燒溫度較佳為低於步驟S34的焙燒溫度。

【0190】

<步驟S46及步驟S47>

接著，回收冷卻後的粒子(圖7及圖9的步驟S46)。並且，較佳為對粒子進行篩選。藉由上述製程，可以製造本發明的一個實施方式的正極活性物質100A_2(圖7及圖9的步驟S47)。

【0191】此外，步驟S47之後，也可以反復進行步驟S41至步驟S46的處理。反復次數既可以為一次又可以為兩次以上。

【0192】此外，多次進行處理時使用的金屬源的種類既可以相同又可以不同。在使用不同金屬源時，例如可以在第一次處理中使用鋁源且在第二次處理中使用鎳源。

【0193】

<步驟S51>

接著，準備含有元素X的化合物作為第一原料901(圖7及圖9的步驟S51)。

【0194】在步驟S51中，也可以粉碎第一原料901。粉碎例如可以利用球磨機、砂磨機等。可以對粉碎後得到的粉體使用篩子進行分級。

【0195】第一原料901是含有元素X的化合物，可以使用磷作為元素X。此外，第一原料901較佳為含有元素X和氧的鍵合的化合物。

【0196】作為第一原料901，例如可以使用磷酸化合物。作為磷酸化合物，可以使用含有元素D的磷酸化合物。元素D為選自鋰、鈉、鉀、鎂、鋅、鈷、鐵、錳及鋁中的一個以上的元素。除了元素D以外，磷酸化合物還可以含有氫。此外，作為磷酸化合物，可以使用含有磷酸銨及元素D的銨鹽。

【0197】作為磷酸化合物，可以舉出磷酸鋰、磷酸鈉、磷酸鉀、磷酸鎂、磷酸鋅、磷酸鋁、磷酸銨、磷酸二氫鋰、磷酸一氫鎂、磷酸鈷鋰等。作為正極活性物質，特別較佳為使用磷酸鋰、磷酸鎂。

【0198】在本實施方式中，使用磷酸鋰作為第一原料901(圖7及圖9的步驟S51)。

【0199】

<步驟S52>

接著，混合步驟S51中得到的第一原料901和步驟S47中得到的正極活性物質100A_2(圖7及圖9的步驟S52)。較佳為相對於1mol的步驟S47中得到的正極活性物質100A_2混合0.01mol以上且0.1mol以下，更佳為0.02mol以上且0.08mol以下的第一原料901。混合例如可以利用球磨機、砂磨機等。可以對混合後得到的粉體使用篩子進行分級。

【0200】

<步驟 S53>

接著，對上述混合後的材料進行加熱(圖7及圖9的步驟 S53)。在正極活性物質的製造中，也可以不進行該步驟。在進行加熱的情況下，加熱較佳為以 300℃ 以上且低於 1200℃ 的溫度進行，更佳為以 550℃ 以上且 950℃ 以下的溫度進行，進一步較佳為 750℃ 左右。溫度過低時可能導致起始材料分解及熔化不充分。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。

【0201】藉由加熱，有時產生正極活性物質 100A_2 與第一原料 901 的反應物。

【0202】加熱時間較佳為 2 小時以上且 60 小時以下。焙燒較佳為在乾燥空氣等水分少的氛圍(例如露點為 -50℃ 以下，較佳為 -100℃ 以下)中進行。例如，較佳為以 1000℃ 加熱 10 小時、升溫速率為 200℃ /h、乾燥氛圍的流量為 10L/min。然後，可以將被加熱的材料冷卻至室溫。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。

【0203】但是，步驟 S53 中的冷卻不一定必須降至室溫。只要能夠進行後面的步驟 S54 的製程，也可以冷卻至比室溫高的溫度。

【0204】

<步驟 S54>

回收上述焙燒後的材料(圖7及圖9的步驟 S54)，得到含有元素 D 的正極活性物質 100A_3。

【0205】正極活性物質100A_1、正極活性物質100A_2及正極活性物質100A_3可以參照圖2等所示的正極活性物質100A相關的記載。

【0206】

實施方式2

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。

【0207】

[正極]

正極包括正極活性物質層及正極集電器。

【0208】

<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。

【0209】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。

【0210】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。

【0211】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。

【0212】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。

【0213】此外，作為導電添加劑也可以使用石墨烯化合物。

【0214】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。此外，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。

【0215】在使用粒徑小的活性物質，例如使用粒徑為 $1\mu\text{m}$ 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。

【0216】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。

【0217】圖10A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。

【0218】在活性物質層200的縱向剖面中，如圖10B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的內部。在圖10B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，所以彼此形成面接觸。

【0219】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。

【0220】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中。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。此外，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。

【0221】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。

【0222】此外，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。

【0223】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-isoprene-styrene 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。

【0224】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、羟丙基纖維素、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。

【0225】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。

【0226】作為黏合劑，也可以組合使用上述材料中的多種。

【0227】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、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、澱粉。

【0228】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。

【0229】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、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、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。

【0230】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，鈍態膜是不具有導電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可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。

【0231】

<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、釹、釷、鉬等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形成。作為與矽起反應形成矽化物的金屬元素，有鋳、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。

【0232】

[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。

【0233】

<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。

【0234】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。此外，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 、 $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$ 、 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。

【0235】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。

【0236】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。

【0237】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。此外，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。

【0238】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。

【0239】此外，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)、五氧化二鉬 (Nb_2O_5)、氧化鎢 (WO_2)、氧化鉬 (MoO_2) 等。

【0240】此外，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 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ($\text{M}=\text{Co}$ 、 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/cm^3)，所以是較佳的。

【0241】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 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，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。

【0242】此外，也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 Fe_2O_3 、 CuO 、 Cu_2O 、 RuO_2 、 Cr_2O_3 等氧化物、 $\text{CoS}_{0.89}$ 、 NiS 、 CuS 等硫化物、 Zn_3N_2 、 Cu_3N 、 Ge_3N_4 等氮化物、 NiP_2 、 FeP_2 、 CoP_3 等磷化物、 FeF_3 、 BiF_3 等氟化物。

【0243】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。

【0244】

<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。

【0245】

[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。

【0246】此外，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。

【0247】此外，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。

【0248】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。

【0249】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)、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。

【0250】此外，也可以使用用電解液使聚合物溶脹了的聚合物凝膠電解質。

【0251】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。

【0252】作為凝膠化的聚合物，可以使用矽酮凝膠、丙烯酸類酸膠、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。

【0253】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。

【0254】此外，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。此外，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。

【0255】

[隔離體]

此外，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。

【0256】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、芳族聚醯胺(間位芳族聚醯胺、對位芳族聚醯胺)等。

【0257】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。

【0258】例如，可以對聚丙烯薄膜的兩面塗佈氧化鋁與芳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族聚醯胺的混合材料而對與負極接觸的面塗佈氟類材料。

【0259】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。

【0260】

[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。此外，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。

【0261】

[充放電方法]

二次電池的充放電例如可以如下述那樣進行。

【0262】

《CC充電》

首先，作為充電方法的一個說明CC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11A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。

【0263】在進行CC充電期間，如圖11A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。

【0264】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11B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。

【0265】圖 11C 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 11C 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。

【0266】

《CCCV 充電》

接著，對與上述不同的充電方法，亦即，CCCV 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。

【0267】在進行 CC 充電期間，如圖 12A 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。

【0268】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 12B 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。

【0269】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 12C 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。

【0270】圖 13A 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 13A 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。

【0271】

《CC 充電》

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。

【0272】圖 13B 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 13B 可知，二次電池電壓 V_B 隨著放電的進展而下降。

【0273】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 $X/5(A)$ 的電流放電的情況下，可以說以 $0.2C$ 放電。此外，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 $X/5(A)$ 的電流充電的情況下，可以說以 $0.2C$ 充電。

【0274】

實施方式3

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。

【0275】

[硬幣型二次電池]

首先，說明硬幣型二次電池的一個例子。圖 14A 是硬幣型(單層扁平型)二次電池的外觀圖，圖 14B 是其剖面圖。

【0276】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。

【0277】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。

【0278】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)。此外，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。

【0279】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14B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。

【0280】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。

【0281】在此，參照圖14C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)。

【0282】圖14C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。

【0283】

[圓筒型二次電池]

接著，參照圖15A至圖15D對圓筒型二次電池的例子進行說明。圖15A示出圓筒型二次電池600的外觀圖。圖15B是示意性地示出圓筒型二次電池600的剖面圖。如圖15B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。

【0284】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)。此外，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。此外，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。

【0285】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。此外，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。

【0286】此外，如圖 15C 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。

【0287】圖 15D 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15D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。此外，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。

【0288】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。

【0289】

[二次電池的結構例子]

參照圖16A至圖20C對二次電池的其他結構例子進行說明。

【0290】圖16A及圖16B是電池組的外觀圖。電池組包括電路板900和二次電池913。在二次電池913上貼合有簽條910。再者，如圖16B所示，二次電池913包括端子951和端子952。

【0291】電路板900包括電路912。端子911藉由電路板900與端子951、端子952、天線914及電路912連接。此外，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。

【0292】電路912也可以設置在電路板900的背面。此

外，天線 914 的形狀不侷限於線圈狀，例如也可以為線狀、板狀。此外，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。

【0293】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。

【0294】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。

【0295】二次電池的結構不侷限於圖 16A 及圖 16B 所示的結構。

【0296】例如，如圖 17A1 及圖 17A2 所示，也可以在圖 16A 及圖 16B 所示的二次電池 913 的對置的一對表面分別設置天線。圖 17A1 是示出上述一對表面中的一個表面一側的外觀圖，圖 17A2 是示出上述一對表面中的另一個表面一側的外觀圖。此外，與圖 16A 和圖 16B 所示的二次電池相同的部分可以適當地援用圖 16A 和圖 16B 所示的二次電池的說明。

【0297】如圖 17A1 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 17A2 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。

【0298】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。

【0299】或者，如圖17B1所示，也可以在圖16A及圖16B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。此外，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16A及圖16B所示的二次電池相同的部分可以適當地援用圖16A及圖16B所示的二次電池的說明。

【0300】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。

【0301】或者，如圖17B2所示，也可以在圖16A和圖16B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16A和圖16B所示的二次電池相同的部分可以適當地援用圖16A和圖16B所示的二次電池的說明。

【0302】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。

【0303】再者，參照圖18A及圖18B以及圖19對二次電池913的結構例子進行說明。

【0304】圖18A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18A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。

【0305】此外，如圖18B所示，也可以使用多個材料形成圖18A所示的外殼930。例如，在圖18B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。

【0306】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造成的電場遮罩。此外，如果由於外殼930a造成的電場遮罩小，則也可以在外殼

930a的內部設置天線914或天線918等天線。作為外殼930b，例如可以使用金屬材料。

【0307】再者，圖19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。此外，也可以進一步層疊多個負極931、正極932和隔離體933的疊層。

【0308】負極931藉由端子951及端子952中的一方與圖16A及圖16B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16A及圖16B所示的端子911連接。

【0309】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。

【0310】

[層壓型二次電池]

接著，參照圖20A至圖26B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。

【0311】參照圖20A至圖20C說明層壓型二次電池980。層壓型二次電池980包括圖20A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19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。

【0312】此外，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。

【0313】如圖 20B 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 20C 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。

【0314】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。

【0315】此外，在圖 20B 和圖 20C 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。

【0316】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。

【0317】雖然在圖 20B 及圖 20C 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 21A 及圖 21B 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。

【0318】圖 21A 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。

【0319】在圖 21A 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 進行超聲波銲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。

【0320】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。

【0321】此外，圖21B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21A示出包括兩個集電器的例子，但是實際上如圖21B所示那樣電池包括多個電極層。

【0322】圖21B中的一個例子包括16個電極層。此外，即使包括16個電極層，二次電池500也具有撓性。圖21B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。此外，圖21B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。

【0323】在此，圖22及圖23示出層壓型二次電池500的外觀圖的一個例子。在圖22及圖23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。

【0324】圖24A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。此外，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24A所示的例子。

【0325】

[層壓型二次電池的製造方法]

在此，參照圖24B及圖24C對在圖22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。

【0326】首先，層疊負極506、隔離體507和正極503。圖24B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。

【0327】接著，在外包裝體509上配置負極506、隔離體507及正極503。

【0328】下面，如圖24C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)。

【0329】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。

【0330】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。

【0331】

[可彎曲的二次電池]

接著，參照圖25A、圖25B1及圖25B2、圖25C及圖25D以及圖26A及圖26B對可彎曲的二次電池的例子進行說明。

【0332】圖25A示出可彎曲的二次電池250的俯視示意圖。圖25B1、圖25B2、圖25C分別是沿著圖25A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內部的正極211a及負極211b。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)。

【0333】參照圖26A及圖26B說明二次電池250所包括的正極211a及負極211b。圖26A是說明正極211a、負極211b及隔離體214的疊層順序的立體圖。圖26B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。

【0334】如圖26A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。

【0335】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。

【0336】此外，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26A中以虛線表示隔離體214。

【0337】如圖26B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。

【0338】接著，參照圖25B1、圖25B2、圖25C、圖25D說明外包裝體251。

【0339】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。

【0340】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。

【0341】圖25B1是在與稜線271重疊的部分截斷的剖面，圖25B2是在與谷底線272重疊的部分截斷的剖面。圖25B1、圖25B2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。

【0342】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。

【0343】此外，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。

【0344】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。

【0345】此外，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。

【0346】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。

【0347】換言之，距離 Lb、寬度 Wb 及厚度 t 較佳為滿足如下公式 1。

【0348】

[公式 1]

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

【0349】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。

【0350】此外，圖 25C 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25C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。

【0351】圖25D示出使電池250彎曲時的剖面示意圖。圖25D相當於沿著圖25A中的截斷線B1-B2的剖面。

【0352】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。

【0353】此外，如圖25D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。

【0354】此外，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。

【0355】圖 25A、圖 25B1 及圖 25B2、圖 25C 及圖 25D 以及圖 26A 及圖 26B 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。

【0356】

實施方式 4

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。

【0357】首先，圖 27A 至圖 27G 示出將實施方式 3 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。

【0358】此外，也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。

【0359】圖27A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。此外，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。

【0360】圖27B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27C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。

【0361】圖27D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。此外，圖27E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。

【0362】圖27F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。

【0363】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。

【0364】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。此外，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。

【0365】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。

【0366】此外，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。

【0367】此外，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。此外，也可以藉由輸入輸出端子7206進行充電。此外，充電工作也可以利用無線供電進行，而不利用輸入輸出端子7206。

【0368】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27E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。

【0369】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。

【0370】圖27G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。

【0371】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。此外，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。

【0372】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。此外，也可以藉由輸入輸出端子進行充電。此外，充電工作也可以利用無線供電進行，而不利用輸入輸出端子。

【0373】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。

【0374】此外，參照圖27H、圖28A至圖28C及圖29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。

【0375】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。

【0376】圖27H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27H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27H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。

【0377】接著，圖28A和圖28B示出能夠進行對折的平板終端的一個例子。圖28A和圖28B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28A示出打開平板終端9600的狀態，圖28B示出合上平板終端9600的狀態。

【0378】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。

【0379】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。

【0380】此外，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。

【0381】此外，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。

【0382】此外，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。此外，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。此外，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。此外，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。

【0383】此外，圖28A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。

【0384】圖28B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。

【0385】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。

【0386】此外，圖28A和圖28B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。

【0387】藉由利用安裝在平板終端9600的表面上太陽能電池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。

【0388】此外，參照圖28C所示的方塊圖而對圖28B所示的充放電控制電路9634的結構和工作進行說明。圖28C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 28B 所示的充放電控制電路 9634。

【0389】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。此外，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。

【0390】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。

【0391】圖 29 示出其他電子裝置的例子。在圖 29 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。

【0392】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。

【0393】此外，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。

【0394】在圖29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29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。

【0395】此外，雖然在圖29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。

【0396】此外，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。

【0397】在圖29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29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。

【0398】此外，雖然在圖29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。

【0399】在圖29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29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。

【0400】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。

【0401】此外，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。

【0402】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。

【0403】

實施方式5

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。

【0404】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。

【0405】在圖30A至圖30C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30A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。此外，汽車 8400 具備二次電池。作為二次電池，可以將圖 15C 及圖 15D 所示的小型的二次電池模組排列在車內的地板部分而使用。此外，可以將組合多個圖 18A 和圖 18B 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。

【0406】此外，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。

【0407】在圖 30B 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 30B 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。

【0408】此外，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。

【0409】圖30C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30C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。

【0410】此外，在圖30C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。

【0411】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。此外，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。此外，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。

【0412】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

【0413】在本實施例中，製造含有鎂、氟及磷的正極活性物質，並製造使用該正極活性物質的正極的二次電池，以評價二次電池的耐連續充電性及循環特性。

【0414】

<正極活性物質的製造>

參照圖 8 及圖 9 的流程製造正極活性物質。注意，沒有進行步驟 S42 至步驟 S47。

【0415】首先，製造含有鎂及氟的混合物 902 (圖 8 所示的步驟 S11 至步驟 S14)。在 LiF 與 MgF_2 的莫耳比為 $\text{LiF} : \text{MgF}_2 = 1 : 3$ 的條件下稱量，加入丙酮作為溶劑，以濕處理進行混合及粉碎。混合及粉碎利用使用氧化鋯球的球磨機進行，以 150rpm 進行 1 小時。回收處理後的材料得到混合物 902。

【0416】接著，準備含有鈷的正極活性物質 (步驟 S25)。這裡，作為預先合成的鈷酸鋰使用日本化學工業公

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。

【0417】接著，混合混合物 902 和鈷酸鋰(步驟 S31)。相對於鈷酸鋰含有的鈷的原子量分別設定混合物 902 含有的鎂的原子量的條件。在該條件為約 0.5%、1.0%、2.0%、3.0% 及 6.0% 的情況下進行稱量。製成的各正極活性物質的鎂的原子量示出於後述的表 1 及表 2 中。混合以乾處理進行。利用使用氧化鋯球的球磨機以 150rpm 進行了 1 小時的混合。

【0418】接著，回收處理後的材料得到混合物 903(步驟 S32 及步驟 S33)。

【0419】接著，將混合物 903 放入氧化鋁熔爐，在氧氛圍的馬弗爐中以 850°C 進行退火 60 小時(步驟 S34)。退火時對氧化鋁熔爐蓋上蓋。氧的流量設定為 $10\text{L}/\text{min}$ 。升溫以 $200^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 進行，降溫進行了 10 小時以上。回收加熱處理後的材料(步驟 S35)，篩選來得到分別設定了鎂添加量的條件的正極活性物質(圖 8 所示的正極活性物質 100A_1)(步驟 S36)。以下將鎂濃度為 0.5%、1.0%、2.0%、3.0% 及 6.0% 的正極活性物質 100A_1 分別稱為樣本 11、樣本 12、樣本 13、樣本 14 及樣本 15。在後述的正極製造中，使用本步驟中得到的正極活性物質 100A_1 和本步驟後進行了後述步驟 S51 至步驟 S54 得到的正極活性物質的兩者。

【0420】然後，沒有進行圖 9 所示的步驟 S42 至步驟 S47 的金屬添加，進入步驟 S51。

【0421】接著，準備磷酸鋰(步驟S51)。然後，混合磷酸鋰和正極活性物質100A_1(步驟S52)。相對於1mol的正極活性物質100A_1混合相當於0.06mol的磷酸鋰。利用使用氧化鋯球的球磨機以150rpm進行了1小時的混合。混合後以篩孔為 $300\mu\text{m}$ ϕ 的篩子進行篩選。然後，將得到的混合物放入氧化鋁熔爐內，蓋上蓋，在氧氛圍中以 750°C 進行20小時的退火(步驟S53)。然後，以篩孔為 $53\mu\text{m}$ ϕ 的篩子進行篩選來回收粉體(步驟S54)。經上述製程，得到被添加含有磷的化合物且鎂添加量的條件分別被設定的正極活性物質(以下將鎂濃度為0.5%、1.0%、2.0%、3.0%及6.0%的正極活性物質分別稱為樣本21、樣本22、樣本23、樣本24及樣本25)。

【0422】

<二次電池的製造>

使用上述得到的各正極活性物質製造各正極。各正極藉由如下方法形成：以正極活性物質：AB：PVDF=95：3：2(重量比)的方式混合正極活性物質、AB及PVDF得到漿料，將該漿料塗佈到集電器。作為漿料的溶劑，使用NMP。

【0423】在將漿料塗佈到集電器之後，使溶劑揮發。然後，對二次電池的正極以 210kN/m 進行加壓後再以 1467kN/m 進行加壓。經上述製程，得到正極。正極的擔載量約為 20mg/cm^2 。

【0424】使用所形成的正極製造CR2032型(直徑20mm

高3.2mm)的硬幣型二次電池。

【0425】作為對電極使用鋰金屬。

【0426】作為電解液所包含的電解質，使用1mol/L的六氟磷酸鋰(LiPF_6)。作為電解液，使用以碳酸乙烯酯(EC)：碳酸二乙酯(DEC)=3：7(體積比)的方式混合EC及DEC而得到的電解液。此外，作為被進行循環特性的評價的二次電池，對電解液添加了2wt%的碳酸伸乙烯酯(VC)。

【0427】作為隔離體使用25 μm 厚的聚丙烯。

【0428】正極罐及負極罐由不鏽鋼(SUS)形成。

【0429】

<耐連續充電性>

接著，對使用所形成的各正極活性物質的各二次電池進行了耐連續充電性測試。首先，在25℃的環境下反復進行2次CCCV充電(0.05C、4.5V或4.6V、終止電流0.005C)和CC放電(0.05C、2.5V)的循環測試。

【0430】然後，在60℃的環境下進行CCCV充電(0.05C)。上限電壓設定為4.55V或4.65V，進行測試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(例如，當上限電壓為4.55V時則為低於4.54V的值)為止。當二次電池的電壓低於上限電壓時，有可能發生短路等現象。1C設定為200mA/g。

【0431】表1及表2示出各二次電池的測試時間。表1是使用在步驟S36中得到的正極活性物質的結果，表2是使

用經步驟 S51至步驟 S54形成的正極活性物質，即添加有磷化合物的正極活性物質的結果。

【 0432】

[表 1]

充電電壓	Mg 濃度 [%]	時間 [hrs]
4.55V	0.5	35.8
	0.5	40.6
	2.0	59.9
	2.0	61.3
	6.0	34.2
	6.0	33.5
4.65V	0.5	20.5
	0.5	19.5
	2.0	20.4
	2.0	25.9
	6.0	11.2
	6.0	10.8

【 0433】

[表 2]

	Mg 濃度 [%]	時間 [hrs]
4.55V	0.5	106.5
	0.5	105.7
	1.0	75.5
	1.0	74.7
	2.0	124.1
	2.0	142.9
	3.0	75.4
	3.0	77.6
	6.0	119.5
	6.0	119.7
4.65V	0.5	217.8
	1.0	262.7
	1.0	266.3
	2.0	511.5
	2.0	430.9
	3.0	231.5
	3.0	250.1
	6.0	237.4
	6.0	267.9

【 0434 】 圖 31A和圖 31B分別示出使用在步驟 S36中得到的正極活性物質的結果的充電電壓為4.55V時的時間-電流特性和充電電壓為4.65V時的時間-電流特性。

【 0435 】 圖 32A和圖 32B分別示出使用經步驟 S51至步驟 S54形成的正極活性物質，即添加有磷化合物的正極活性物質的結果的充電電壓為4.55V時的時間-電流特性和充電電壓為4.65V時的時間-電流特性。

【 0436 】 由此可知，藉由添加磷化合物，直到發生電

壓下降的時間變長，使得耐連續充電性得到提高。再者，在鎂的添加量為2%的條件下，耐連續充電性顯著得到提高。

【0437】

<循環特性>

接著，對使用所形成的各正極活性物質的各二次電池進行了循環測試。首先，在25℃的環境下進行2次CCCV充電(0.05C、4.6V、終止電流0.005C)和CC放電(0.05C、2.5V)的循環測試。然後，在25℃的環境下反復進行CCCV充電(0.2C、4.6V、終止電流0.02C)和CC放電(0.2C、2.5V)的循環測試。

【0438】在圖33A和圖33B中，橫軸表示循環，而縱軸表示放電容量。圖33A是使用在步驟S36中得到的正極活性物質的結果，圖33B是使用經步驟S51至步驟S54形成的正極活性物質，即添加有磷化合物的正極活性物質的結果。

【0439】著眼於相對於循環次數的容量的減少率，觀察不到根據各鎂添加濃度的顯著的差別。另一方面，鎂的添加濃度越高，初期容量的下降越顯著。這是因為磷化合物佔活性物質重量的比例增高，鈷的比例相對減小，使得有助於充放電反應的物質的比例減小的緣故。

實施例2

【0440】在本實施例中，製造含有鎂、氟、鈷及鈷以

外的金屬等的正極活性物質，並製造使用該正極活性物質的正極的二次電池，以評價二次電池的充電後的正極的XRD、二次電池的耐連續充電性及二次電池的循環特性。

【0441】

<正極活性物質的製造>

參照圖8及圖9的流程製造作為正極活性物質的樣本30至樣本35。注意，沒有進行步驟S51至步驟S54。

【0442】首先，作為樣本30至樣本35，製造含有鎂及氟的混合物902(步驟S11至步驟S14)。在LiF與MgF₂的莫耳比為LiF：MgF₂=1：3的條件下稱量，加入丙酮作為溶劑，以濕處理進行混合及粉碎。混合及粉碎利用使用氧化鋯球的球磨機進行，以150rpm進行1小時。回收處理後的材料得到混合物902。

【0443】接著，作為樣本30至樣本35，準備作為含有鈷的正極活性物質的日本化學工業公司製造的CELLSEED C-10N(步驟S25)。

【0444】接著，作為樣本30至樣本35，混合混合物902和鈷酸鋰(步驟S31)。在混合物902含有的鎂的原子量相對於鈷酸鋰含有的鈷的原子量為2.0%的條件下進行稱量。混合以乾處理進行。利用使用氧化鋯球的球磨機以150rpm進行了1小時的混合。

【0445】接著，作為樣本30至樣本35，回收處理後的材料得到混合物903(步驟S32及步驟S33)。

【0446】接著，作為樣本30至樣本35，將混合物903

放入氧化鋁熔爐，在氧氛圍的馬弗爐中以850℃進行退火60小時(步驟S34)。退火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。回收加熱處理後的材料，篩選(步驟S35)來得到正極活性物質100A_1(步驟S36)。

【0447】接著，作為樣本31至樣本35，進行了步驟S41至步驟S46的處理。注意，作為樣本30，沒進行步驟S41至步驟S46的金屬源的添加處理。首先，作為樣本31至樣本35，經步驟S41混合正極活性物質100A_1和金屬源。此外，根據情況混合溶劑。

【0448】

《鋁的添加》

作為樣本31及樣本32，在正極活性物質100A_1上使用溶膠-凝膠法形成包含鋁的覆蓋層。使用異丙醇鋁作為原料並使用2-異丙醇作為溶劑。樣本31中在相對於鈷及鋁的原子量的總和的鋁的原子量為0.1%的條件下進行處理，而樣本32中在相對於鈷及鋁的原子量的總和的鋁的原子量為0.5%的條件下進行處理。然後，將得到的混合物放入氧化鋁熔爐內，蓋上蓋，在氧氛圍中以850℃進行2小時的退火(步驟S45)。然後，以篩孔為53 μ m ϕ 的篩子進行篩選來回收粉體(步驟S46)，得到作為正極活性物質的樣本31及樣本32。

【0449】

《鎳的添加》

作為樣本 33 及樣本 34，混合作為金屬源的氫氧化鎳及正極活性物質 100A_1。樣本 33 中在相對於鈷及鎳的原子量的總和的鎳的原子量為 0.1% 的條件下進行混合，而樣本 34 中在相對於鈷及鎳的原子量的總和的鎳的原子量為 0.5% 的條件下進行混合。利用使用氧化鋯球的球磨機以 150rpm 進行了 1 小時的混合。混合後以篩孔為 $300\mu\text{m}$ ϕ 的篩子進行篩選。然後，將得到的混合物放入氧化鋁熔爐內，蓋上蓋，在氧氛圍中以 850°C 進行 2 小時的退火(步驟 S45)。然後，以篩孔為 $53\mu\text{m}$ ϕ 的篩子進行篩選來回收粉體(步驟 S46)，得到作為正極活性物質的樣本 33 及樣本 34。

【 0450】

《 鋁及鎳的添加 》

作為樣本 35，使用球磨機混合作為金屬源的氫氧化鎳及正極活性物質 100A_1，然後使用溶膠-凝膠法形成包含鋁的覆蓋層。使用異丙醇鋁作為金屬源並使用 2-異丙醇作為溶劑。在鎳及鋁的原子量相對於鈷、鎳及鋁的原子量的總和分別為 0.5% 的條件下進行混合。然後，將得到的混合物放入氧化鋁熔爐內，蓋上蓋，在氧氛圍中以 850°C 進行 2 小時的退火(步驟 S45)。然後，以篩孔為 $53\mu\text{m}$ ϕ 的篩子進行篩選來回收粉體(步驟 S46)，得到作為正極活性物質的樣本 35。

【 0451】

< 二次電池的製造 >

使用上述得到的樣本 30 至樣本 35 作為正極活性物質製

造各正極。各正極藉由如下方法形成：以正極活性物質：AB：PVDF=95：3：2(重量比)的方式混合正極活性物質、AB及PVDF得到漿料，將該漿料塗佈到集電器。作為漿料的溶劑，使用NMP。

【0452】在將漿料塗佈到集電器之後，使溶劑揮發。然後，以210kN/m進行加壓後再以1467kN/m進行加壓。經上述製程，得到正極。正極的擔載量約為 $20\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

【0453】使用所形成的正極製造CR2032型(直徑20mm高3.2mm)的硬幣型二次電池。

【0454】作為對電極使用鋰金屬。

【0455】作為電解液所包含的電解質，使用1mol/L的六氟磷酸鋰(LiPF_6)。作為電解液，使用以碳酸乙烯酯(EC)：碳酸二乙酯(DEC)=3：7(體積比)的方式混合EC及DEC而得到的電解液。此外，作為被進行循環特性的評價的二次電池，對電解液添加了2wt%的碳酸伸乙烯酯(VC)。

【0456】作為隔離體使用25 μm 厚的聚丙烯。

【0457】正極罐及負極罐由不鏽鋼(SUS)形成。

【0458】

<正極的XRD>

首先，在充放電之前進行了正極的XRD分析。圖34A和圖34B示出充放電之前的正極的XRD。在 2θ 為 18.89° 以及 2θ 為 38.85° 時顯著地觀察到峰。在圖34A和圖34B中，橫軸示出 2θ ，縱軸示出強度。

【 0459 】**<充電後的正極的 XRD>**

接著，以分別選擇 4.55V、4.6V、4.65V 及 4.7V 中的一個條件對製成的各二次電池進行 CCCV 充電。明確而言，在 25℃ 的環境下以 0.2C 進行定電流充電直到成為各電壓，然後進行定電壓充電直到電流值變為 0.02C。注意，這裡 1C 設定為 191mA/g。接著，在氬氛圍的手套箱內將充電狀態的二次電池拆開而取出正極，以 DMC(碳酸二甲酯)洗滌去除電解液。然後，將其封入氬氛圍的密封容器中進行 XRD 分析。

【 0460 】 圖 35A 和 圖 35B 示出樣本 35 的對應於各充電電壓條件的 XRD。在圖 35A 和 圖 35B 中，橫軸表示 2θ ，而縱軸表示強度。

【 0461 】 圖 35A 示出在 2θ 為 18° 至 20° 的範圍內觀察到的峰。在充電電壓為 4.55V 的條件下觀察到的峰被認為是起因於 O3 型結晶結構的。隨著充電電壓的增高，峰位置漂移到高角度一側。在充電電壓為 4.65V 的條件下，不但觀察到 18.9° 附近的峰而且還觀察到 19.2° 附近的峰，這意味著具有 O3 型結晶結構和擬尖晶石型結晶結構的兩個結晶結構的兩相混合的狀態。在充電電壓為 4.7V 的條件下觀察到的 19.3° 附近的峰被認為是起因於擬尖晶石型結晶結構的。

【 0462 】 圖 35B 示出在 2θ 為 40° 至 50° 的範圍內觀察到的峰。隨著充電電壓的增高，在充電電壓高達 4.7V 時觀察到 43.9° 附近的起因於 H1-3 型結晶結構的微小的峰。

【0463】總之，本發明的一個實施方式的正極活性物質在充電電壓高達4.65V時產生從O3型結晶結構變成擬尖晶石型結晶結構的區域，再加上，在充電電壓高達4.7V時雖然部分有H1-3型結晶結構但主要具有擬尖晶石型結晶結構，由此可知，本發明的一個實施方式的正極活性物質在高充電電壓下也具有高穩定性。

【0464】

<耐連續充電性>

接著，對二次電池進行了耐連續充電性測試。首先，在25℃的環境下對使用樣本30至樣本35作為正極活性物質的二次電池反復進行2次CCCV充電(0.05C、4.5V或4.6V、終止電流0.005C)和CC放電(0.05C、2.5V)的循環測試。

【0465】然後，在60℃的環境下進行CCCV充電(0.05C)。上限電壓設定為4.55V或4.65V，進行測試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(例如，當上限電壓為4.55V時則為低於4.54V的值)為止。當二次電池的電壓低於上限電壓時，有可能發生短路等現象。1C設定為200mA/g。

【0466】表3示出各二次電池的測試時間。注意，在各條件下分別製造了兩個二次電池。表3示出兩個結果的平均值。

【0467】

[表 3]

	充電電壓	Al 濃度 [%]	Ni 濃度 [%]	時間 [hrs]
樣本30	4.55V	-	-	60.6
樣本31		0.1	-	76.0
樣本32		0.5	-	81.1
樣本33		-	0.1	58.4
樣本34		-	0.5	59.2
樣本35		0.5	0.5	73.4
樣本30	4.65V	-	-	23.1
樣本31		0.1	-	32.0
樣本32		0.5	-	38.4
樣本33		-	0.1	23.6
樣本34		-	0.5	25.2
樣本35		0.5	0.5	33.0

【 0468 】 圖 36A和圖 36B分別示出使用樣本 30、樣本 32、樣本 34及樣本 35的結果的充電電壓為 4.55V時的時間-電流特性和充電電壓為 4.65V時的時間-電流特性。

【 0469 】 由此可知，藉由添加鋁，直到發生電壓下降的時間變長，使得耐連續充電性得到提高。此外，與只添加鎳的情況相比，在添加鎳及鋁的情況下，耐連續充電性顯著得到提高。

【 0470 】

<循環特性>

接著，對使用樣本 30、樣本 32、樣本 34及樣本 35的二次電池進行了循環測試。首先，在 25℃ 的環境下進行 2次 CCCV 充電 (0.05C、4.6V、終止電流 0.005C)和 CC 放電 (0.05C、2.5V)的循環測試。然後，在 25℃ 的環境下反復進

行 CCCV 充電 (0.2C、4.6V、終止電流 0.02C) 和 CC 放電 (0.2C、2.5V) 的循環測試。

【0471】圖 37 示出循環特性的結果。在圖 37 中，橫軸表示循環，而縱軸表示放電容量。圖 38A 示出樣本 32 的初次充放電曲線，圖 38B 示出樣本 34 的初次充放電曲線，圖 38C 示出樣本 35 的初次充放電曲線。借助於鎳的添加，初期容量得到提高(樣本 34)。此外，借助於鎳及鋁的添加，伴隨循環的容量減少得到抑制，尤其是在添加了鎳及鋁的條件(樣本 35)下，得到了更好的結果。

實施例 3

【0472】在本實施例中，藉由直流電阻測量進行了正極的評價。

【0473】

<二次電池的製造>

使用實施例 1 所示的樣本 11 作為正極活性物質製造各正極。各正極藉由如下方法形成：以正極活性物質：碳黑：PVDF=90：5：5(重量比)的方式混合正極活性物質、碳黑及 PVDF 得到漿料，將該漿料塗佈到集電器。作為漿料的溶劑，使用 NMP。

【0474】在將漿料塗佈到集電器之後，使溶劑揮發。然後，以 210kN/m 進行加壓後再以 1467kN/m 進行加壓。經上述製程，得到正極。正極的擔載量約為 20mg/cm²。

【0475】使用所形成的正極製造 CR2032 型(直徑 20mm

高3.2mm)的硬幣型二次電池。

【0476】作為對電極使用鋰金屬。

【0477】作為電解液所包含的電解質，使用1mol/L的六氟磷酸鋰(LiPF_6)。作為電解液，使用以碳酸乙烯酯(EC)：碳酸二乙酯(DEC)=3：7(體積比)的方式混合EC及DEC而得到的電解液。此外，作為被進行循環特性的評價的二次電池，對電解液添加了2wt%的碳酸伸乙烯酯(VC)。

【0478】作為隔離體使用25 μm 厚的聚丙烯。

【0479】正極罐及負極罐由不鏽鋼(SUS)形成。

【0480】

<充放電循環測試>

在進行充放電循環測試之前及進行了50次的充放電循環測試之後測量直流電阻。充放電循環測試可以參照實施例1所示的條件。

【0481】

<直流電阻測量>

接著，使用製成的二次電池進行了直流電阻測量。測量設備使用由日本北斗電工株式會社製造的HJ1001SM8A型電化學測量系統。

【0482】首先，在25℃的環境下進行CCCV充電直到4.5V為止之後停止20分鐘。接著，進行CC放電直到3.0V為止之後停止20分鐘。以測得的放電容量為準分別設定SOC條件進行了直流電阻測量。

【 0483 】 首先，在 25℃ 的環境下進行 CCCV 充電直到 4.5V 為止。接著，進行放電，在 SOC 為 70%、20% 及 10% 的三個狀態下分別進行了直流電阻測量。

【 0484 】 在各 SOC 下，放電容量到達規定的 SOC 之後使電流流過了一定時間，求出直流電阻。表 4 示出得到的直流電阻。

【 0485 】

[表 4]

	SOC70%下的 直流電阻 [Ω]	SOC20%下的 直流電阻 [Ω]	SOC10%下的 直流電阻 [Ω]
充放電循環測試之前	69.4	75.1	84.3
進行了50次的循環測試之後	89.0	106.6	121.1

【 0486 】 由此可知 SOC 越小，直流電阻越大。還可知在進行循環測試之後直流電阻增加到大約 1.3 倍至 1.4 倍。

實施例 4

【 0487 】 在本實施例中，對本發明的一個實施方式的正極活性物質含有的粒子進行剖面 TEM-EDX 分析。

【 0488 】 利用 FIB(Focused Ion Beam System：聚焦離子束加工觀察裝置)將各樣品加工成薄片，然後觀察 TEM 圖像。圖 39A 示出在實施例 2 中製成的樣本 35 的剖面 TEM 影像。

【 0489 】

<TEM-EDX分析>

對在圖 39A 中由虛線圍繞的部分進行了 TEM-EDX 分析。從粒子表面向內部進行了線狀的分析。線大致垂直於表面。圖 39B 示出 EDX 射線分析的結果。該結果表明：在表面附近，鋁的濃度相對高，而鈷的濃度相對低。此外，鎂的濃度也在表面附近上升。由此可知，在正極活性物質含有的粒子中，鋁、鎂等在粒子表面有助於結構穩定化。

實施例 5

【0490】在本實施例中，製造包括使用本發明的一個實施方式的正極活性物質的正極的二次電池，分析了該二次電池的充電後的正極的 XRD。

【0491】使用在實施例 2 中形成的樣本 30 及樣本 35 分別製造正極，使用各正極分別製造二次電池。正極及二次電池的製造使用實施例 2 所示的製造方法。

【0492】

<充電後的正極的 XRD>

接著，以選擇 4.6V 或 4.65V 的任一個條件對製成的各二次電池分別進行 CCCV 充電。明確而言，在 45℃ 的環境下以 0.2C 直到成為各電壓為止進行定電流充電，然後直到電流值變為 0.02C 為止進行定電壓充電。注意，這裡將 1C 設定為 191mA/g。接著，在氬氛圍的手套箱內將充電狀態的二次電池拆開而取出正極，以碳酸二甲酯 (DMC) 洗滌去除電解液。然後，將其封入氬氛圍的密封容器中進行 XRD

分析。

【0493】圖40A和圖40B示出XRD的結果。在高充電電壓下，樣本30中不但觀察到表示H1-3型結晶結構的峰而且還顯著地觀察到 20.9° 附近及 36.8° 附近的峰。 20.9° 附近及 36.8° 附近的峰起因於 CoO_2 ，鋰脫離，從而成為結晶結構崩塌的不穩定狀態。與此相反，樣本35中觀察到擬尖晶石型結晶結構，其在高充電電壓下也穩定。

【符號說明】

【0494】

100：正極活性物質

100A：正極活性物質

100A_1：正極活性物質

100A_2：正極活性物質

100A_3：正極活性物質

100C：正極活性物質

200：活性物質層

201：石墨烯化合物

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
901：原料
902：混合物
903：混合物
904：混合物
910：簽條
911：端子
912：電路
913：二次電池
914：天線
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：帶子
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：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】

【第1項】

一種正極活性物質，包括：

鋰、鈷、鎂、鋁、氧及氟，

其中，當對使用 $\text{CuK}\alpha 1$ 射線進行粉末 X 射線繞射而得到的圖案進行裏特沃爾德分析時，觀察到空間群為 R-3m 的結晶結構，a 軸晶格常數大於 $2.814 \times 10^{-10} \text{m}$ 且小於 $2.817 \times 10^{-10} \text{m}$ ，且 c 軸晶格常數大於 $14.05 \times 10^{-10} \text{m}$ 且小於 $14.07 \times 10^{-10} \text{m}$ ，

並且，當被進行 X 射線光電子能譜分析時，鈷濃度為 1 時的鎂濃度的相對值為 1.6 以上且 6.0 以下。

【第2項】

根據申請專利範圍第 1 項之正極活性物質，

其中在將該正極活性物質用於正極並將鋰金屬用於負極的鋰離子二次電池中，

先在 25°C 的環境下直到電池電壓成為 4.7V 為止進行定電流充電，後直到電流值成為 0.02C 為止進行定電壓充電，然後當對該正極使用 $\text{CuK}\alpha 1$ 射線進行粉末 X 射線繞射分析時，觀察到 2θ 為 19.10° 以上且 19.50° 以下的第二繞射峰及 2θ 為 45.50° 以上且 45.60° 以下的第二繞射峰。

【第3項】

一種正極活性物質，包括：

鋰、鈷、鎂、鋁、氧及氟，

其中，在將該正極活性物質用於正極並將鋰金屬用於

負極的鋰離子二次電池中，

先在 25℃ 的環境下直到電池電壓成為 4.7V 為止進行定電流充電，後直到電流值成為 0.02C 為止進行定電壓充電，然後當對該正極使用 CuK α 1 射線進行粉末 X 射線繞射分析時，觀察到 2 θ 為 19.10° 以上且 19.50° 以下的第一繞射峰及 2 θ 為 45.50° 以上且 45.60° 以下的第二繞射峰。

【第 4 項】

根據申請專利範圍第 3 項之正極活性物質，

其中當被進行 X 射線光電子能譜分析時，鈷濃度為 1 時的鎂濃度的相對值為 1.6 以上且 6.0 以下。

【第 5 項】

根據申請專利範圍第 1 或 3 項之正極活性物質，其進一步含有鎳及磷。

【第 6 項】

根據申請專利範圍第 1 或 3 項之正極活性物質，其進一步含有鎳。

【第 7 項】

一種正極活性物質的製造方法，包括以下步驟：

混合鋰源、氟源和鎂源形成第一混合物的第一步驟；

混合含有鋰、鈷及氧的複合氧化物和該第一混合物形成第二混合物的第二步驟；

加熱該第二混合物形成第三混合物的第三步驟；

混合該第三混合物和鋁源形成第四混合物的第四步驟；以及，

加熱該第四混合物形成第五混合物的第五步驟，

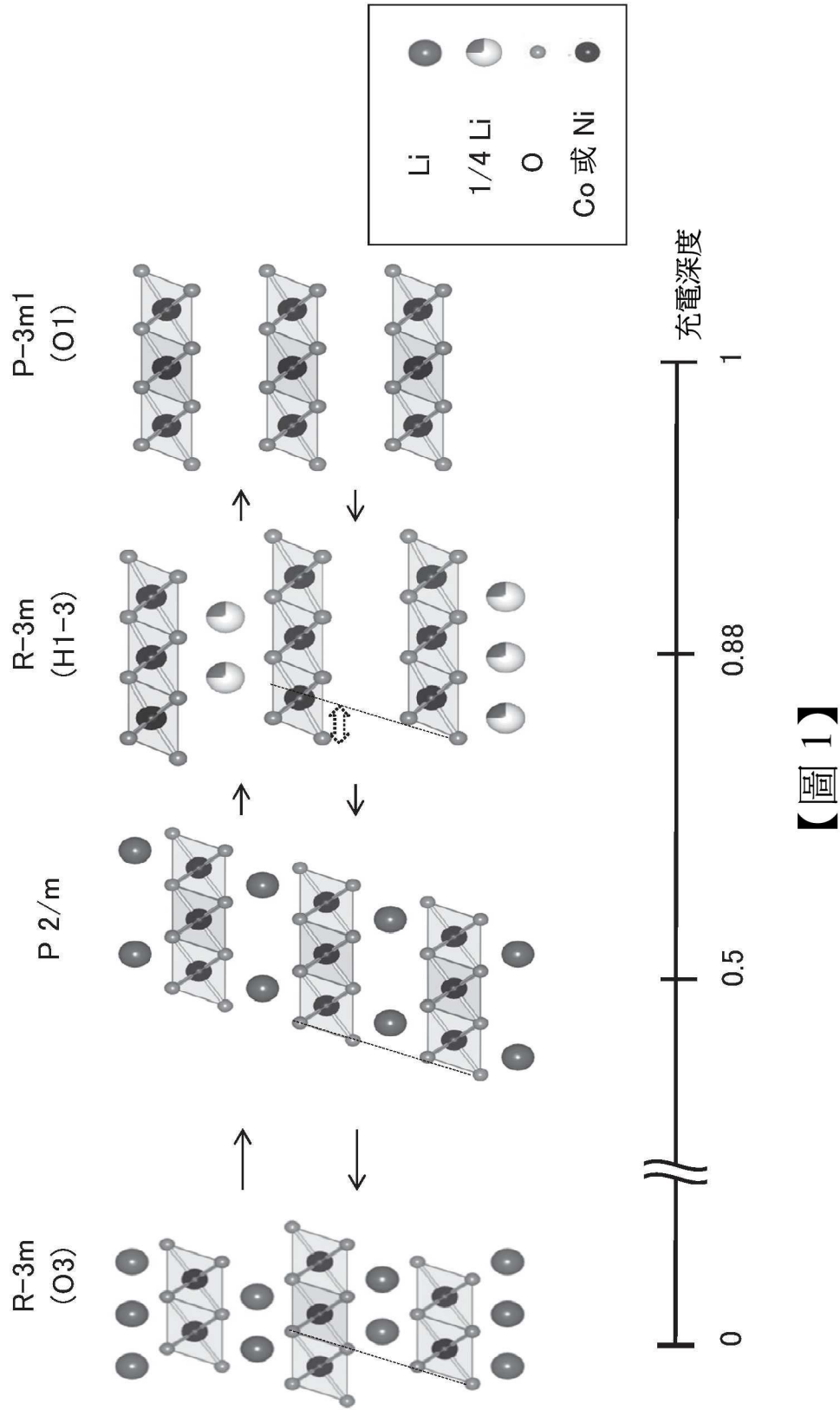
其中，該第四步驟中的該鋁源含有的鋁的原子個數為該第三混合物含有的鈷的原子個數的 0.001 倍以上且 0.02 倍以下。

【第 8 項】

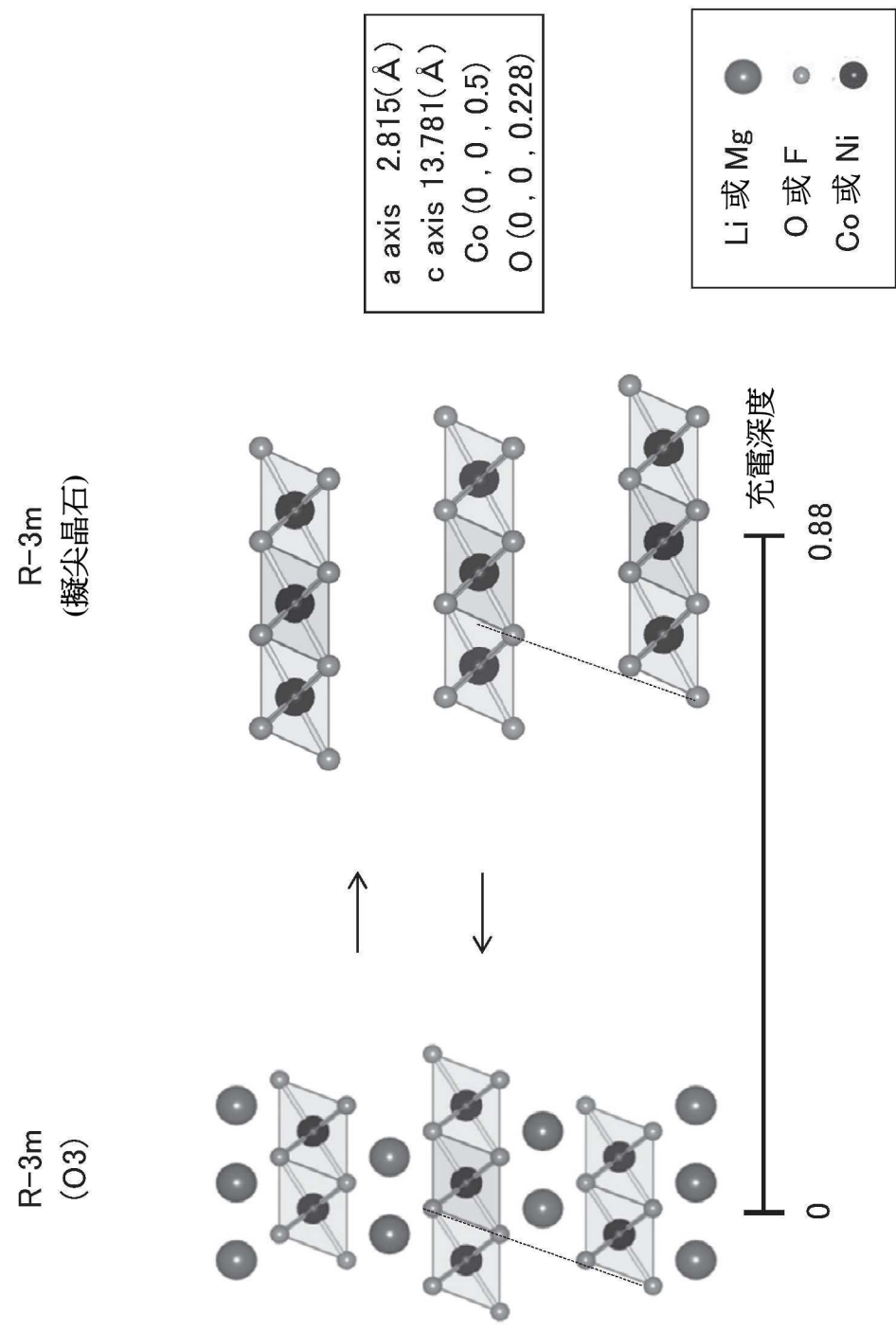
根據申請專利範圍第 7 項之正極活性物質的製造方法，

其中該第一步驟中的該鎂源含有的鎂的原子個數為該第二步驟中的該複合氧化物含有的鈷的原子個數的 0.005 倍以上且 0.05 倍以下。

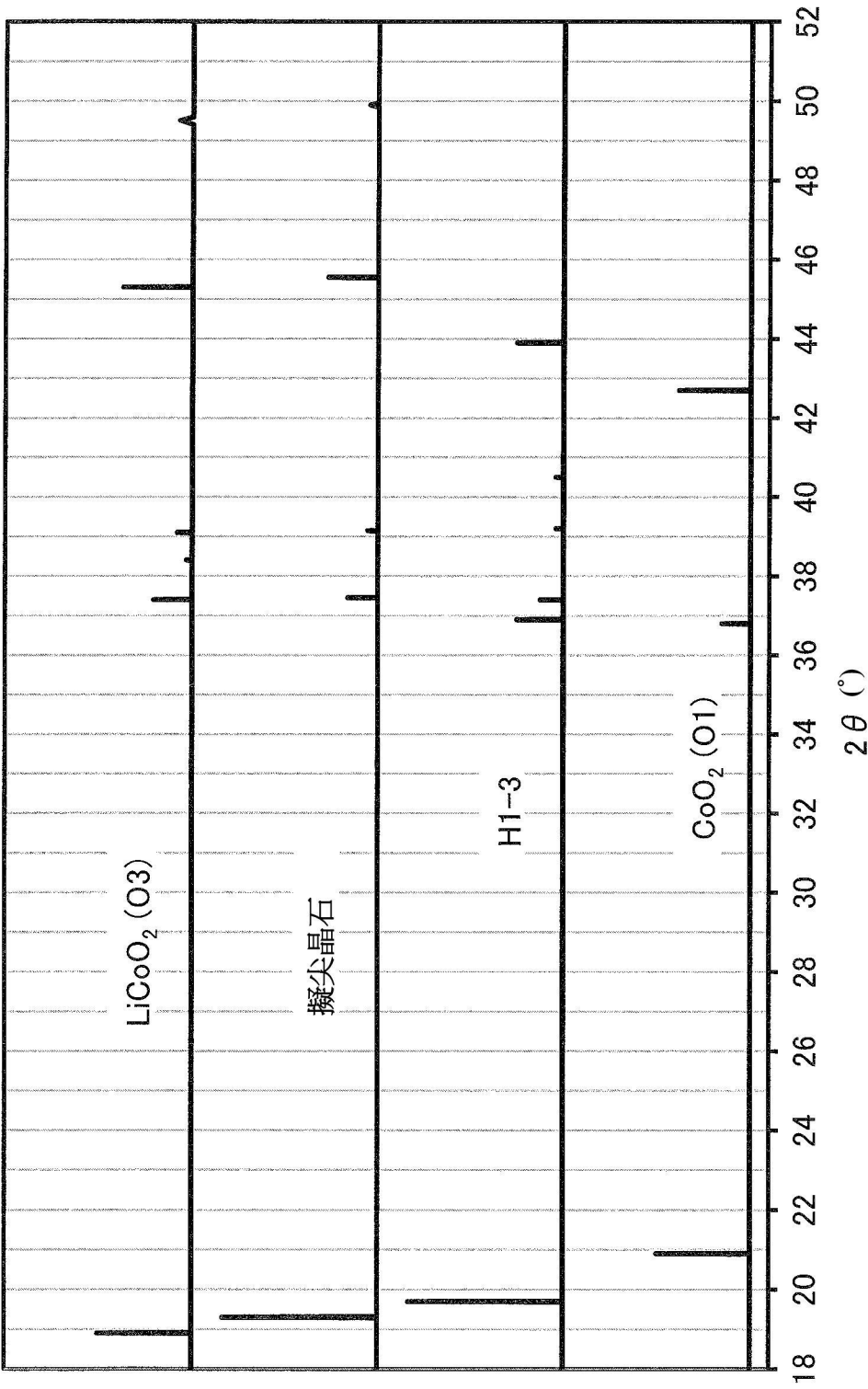
【發明圖式】



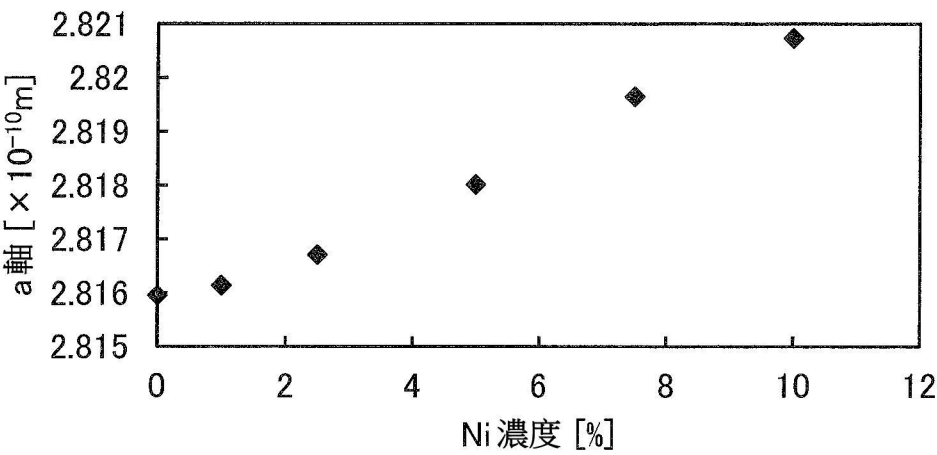
【圖 1】



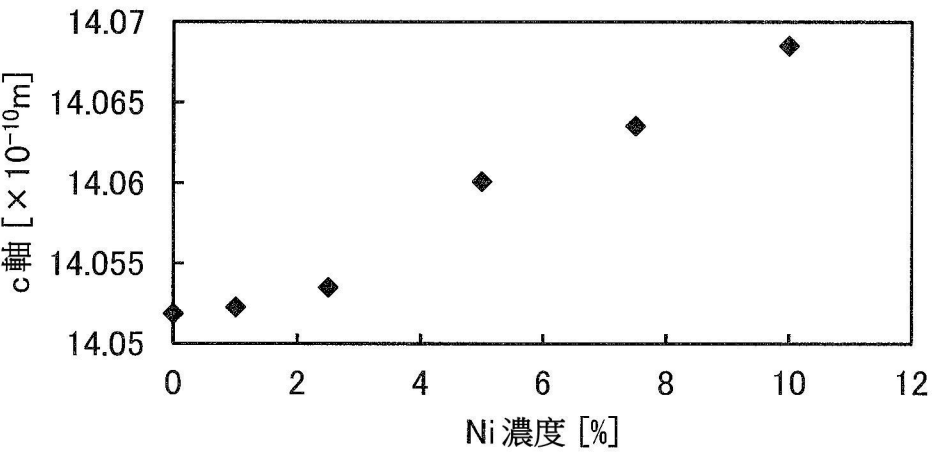
【圖 2】



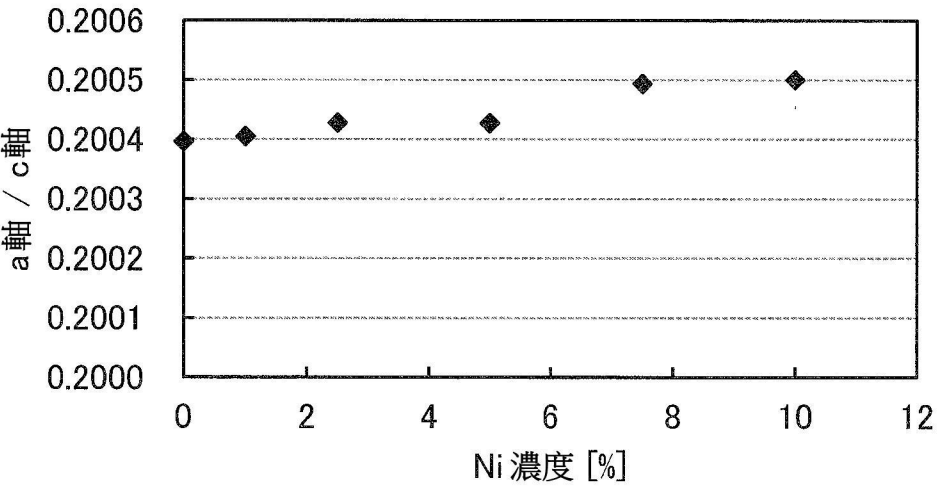
【圖 3】



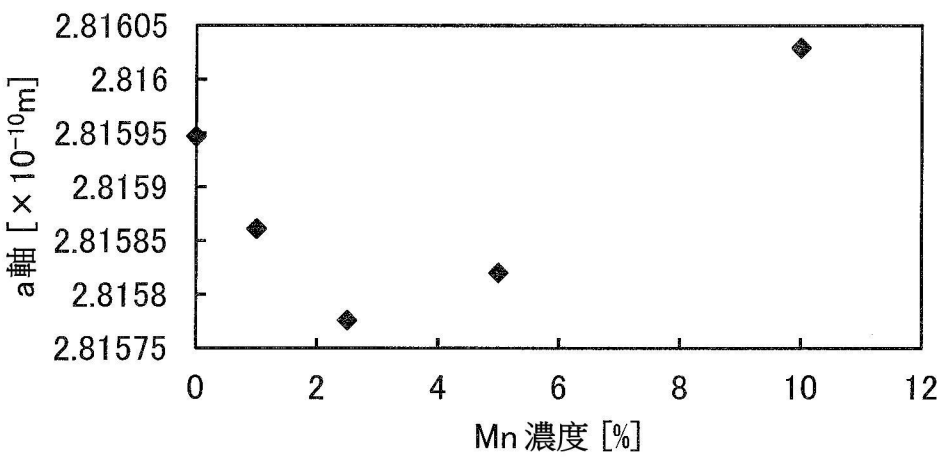
【圖 4A】



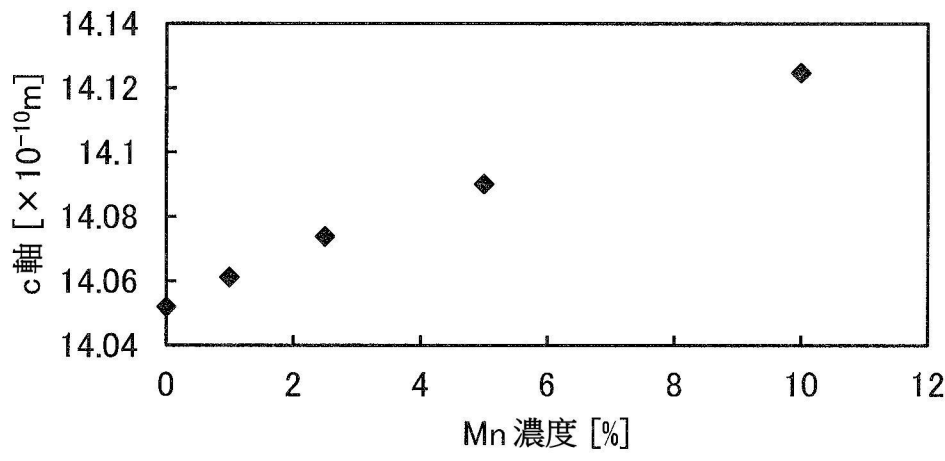
【圖 4B】



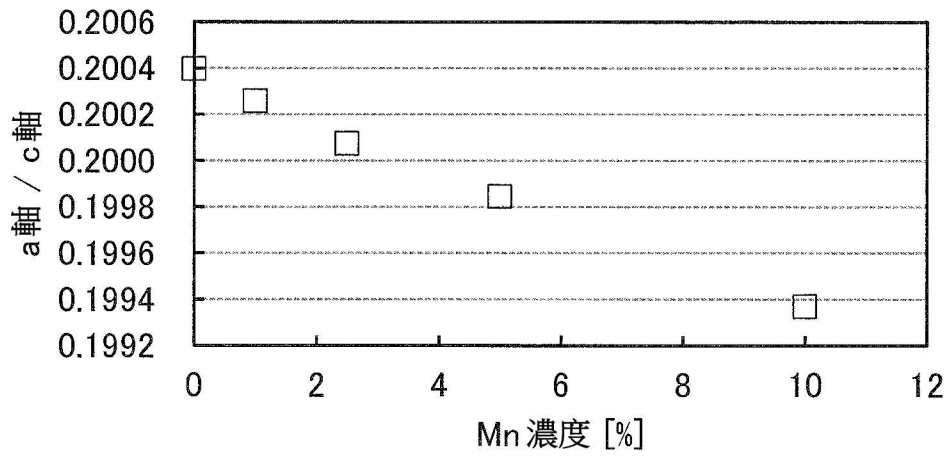
【圖 4C】



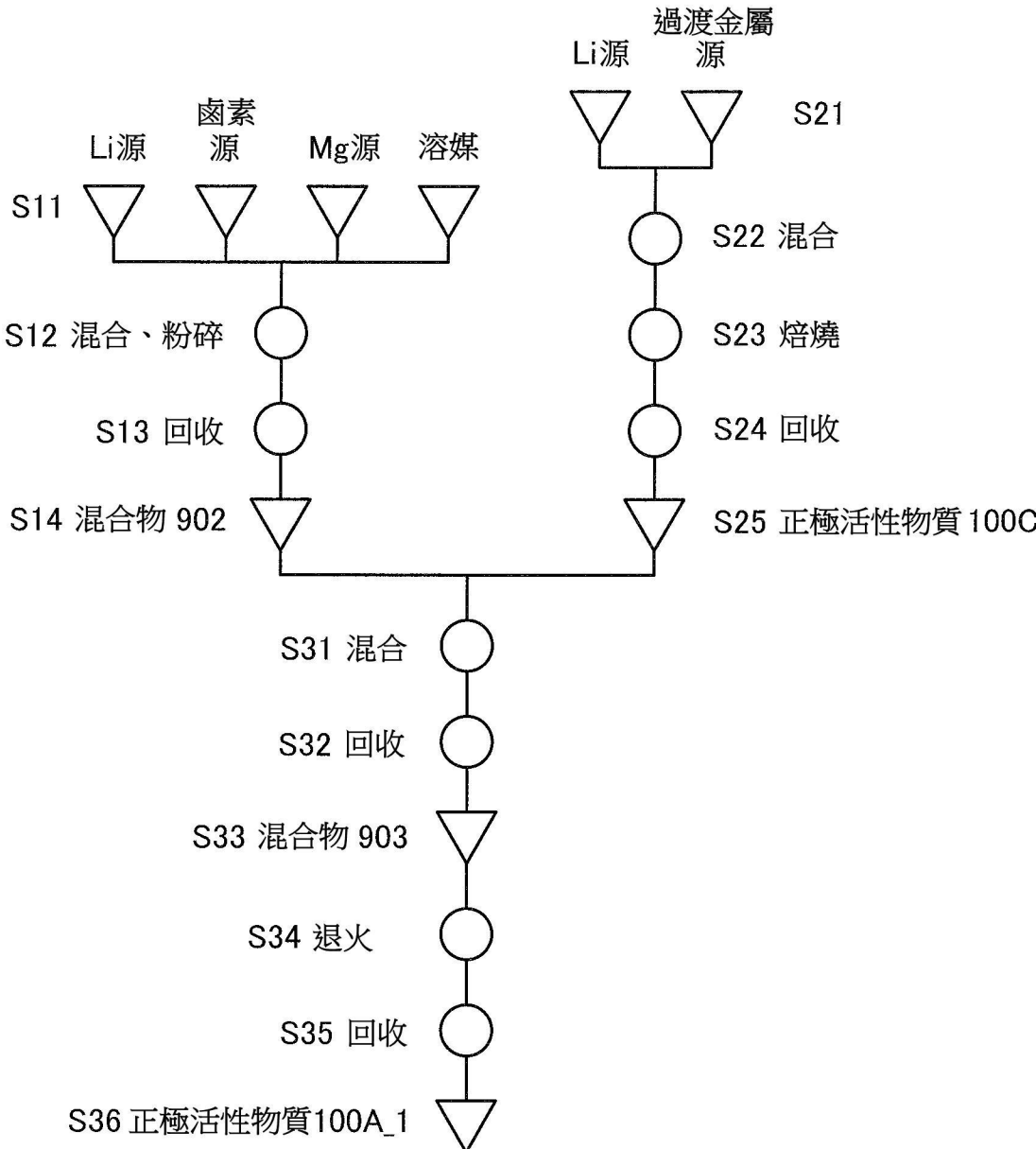
【圖 5A】



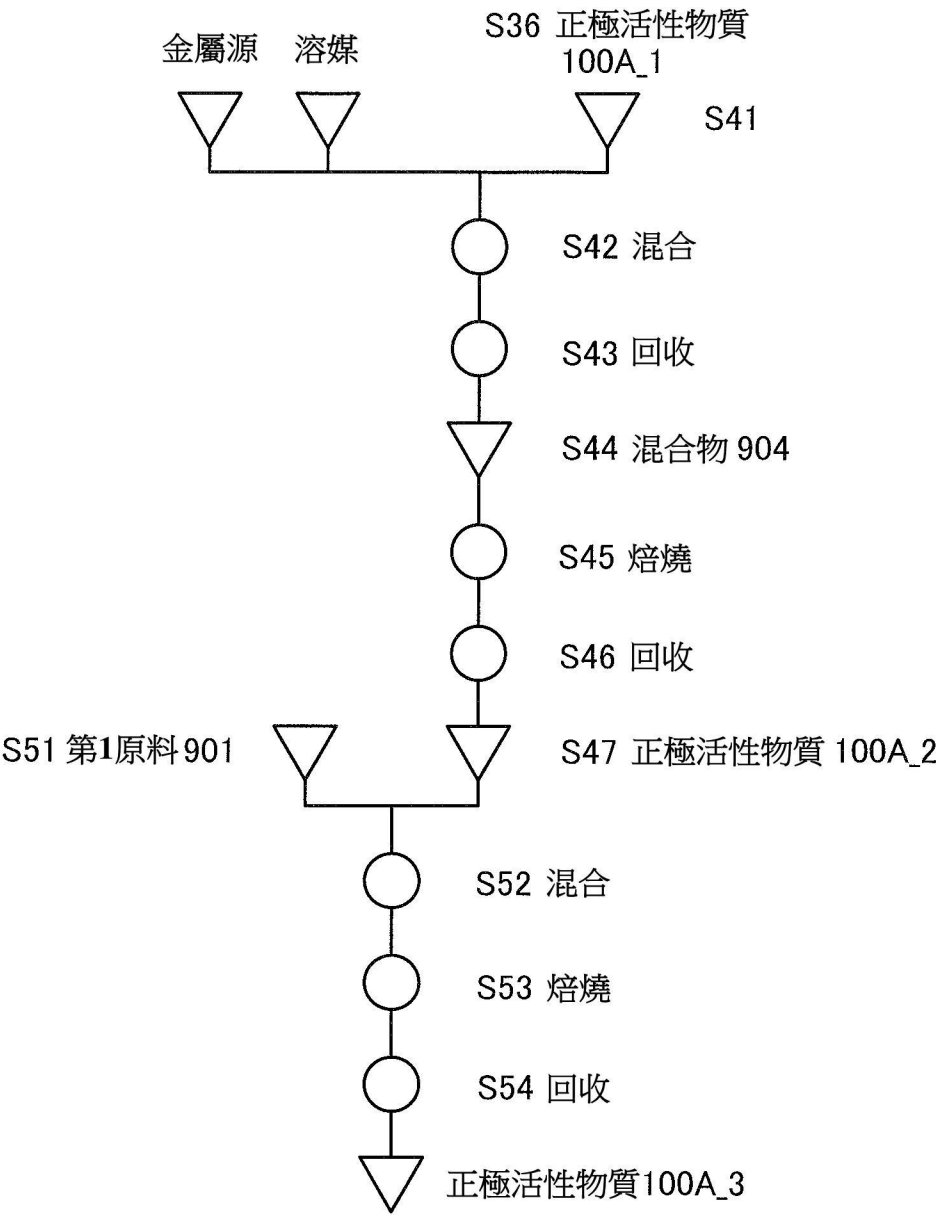
【圖 5B】



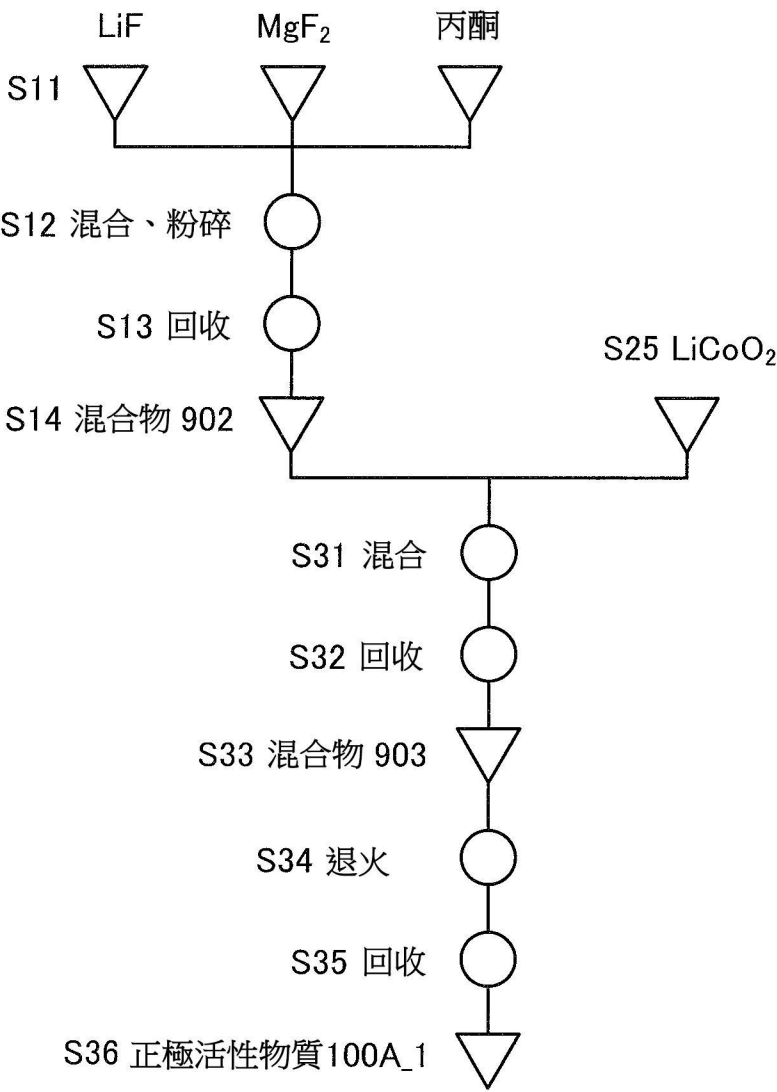
【圖 5C】



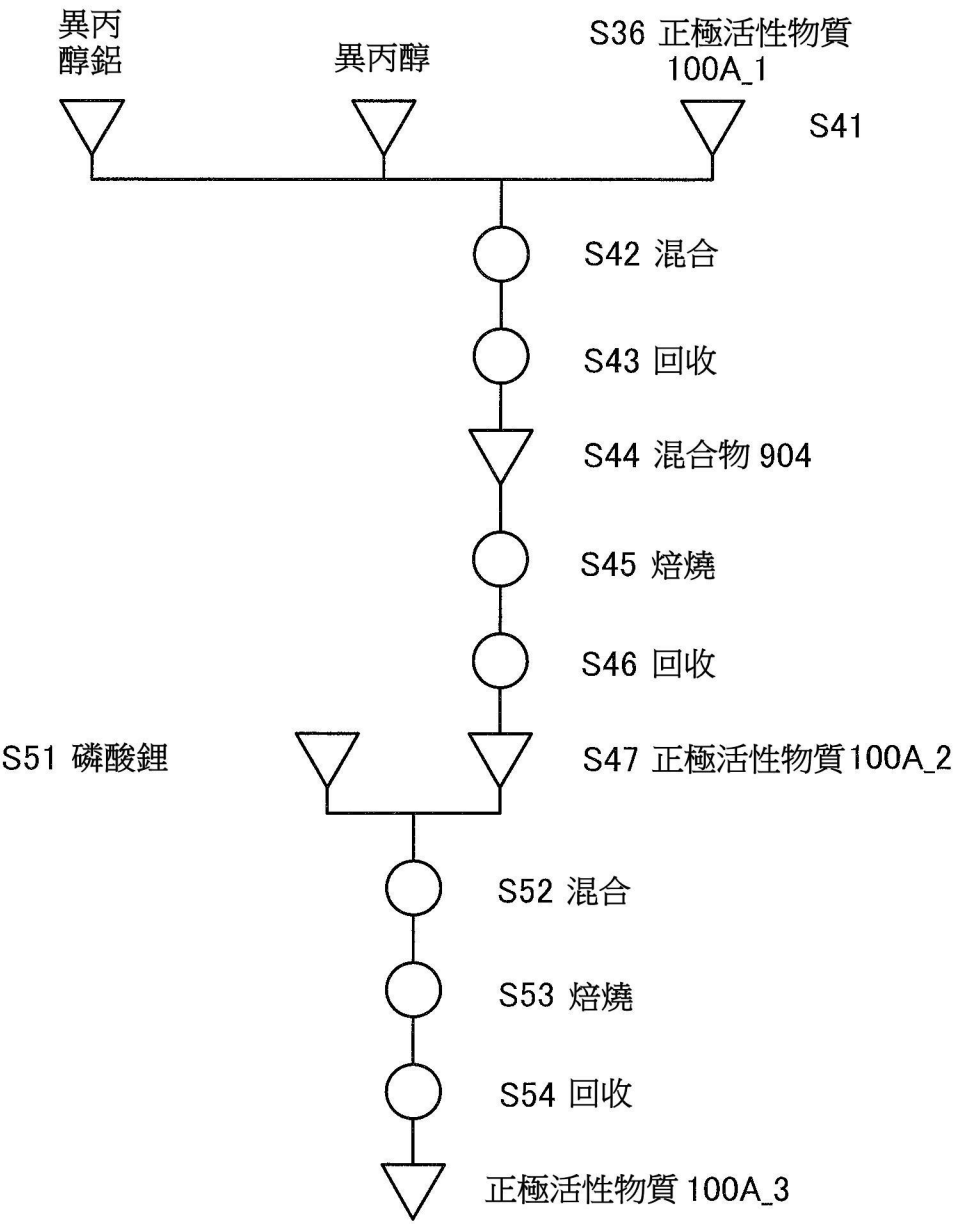
【圖 6】



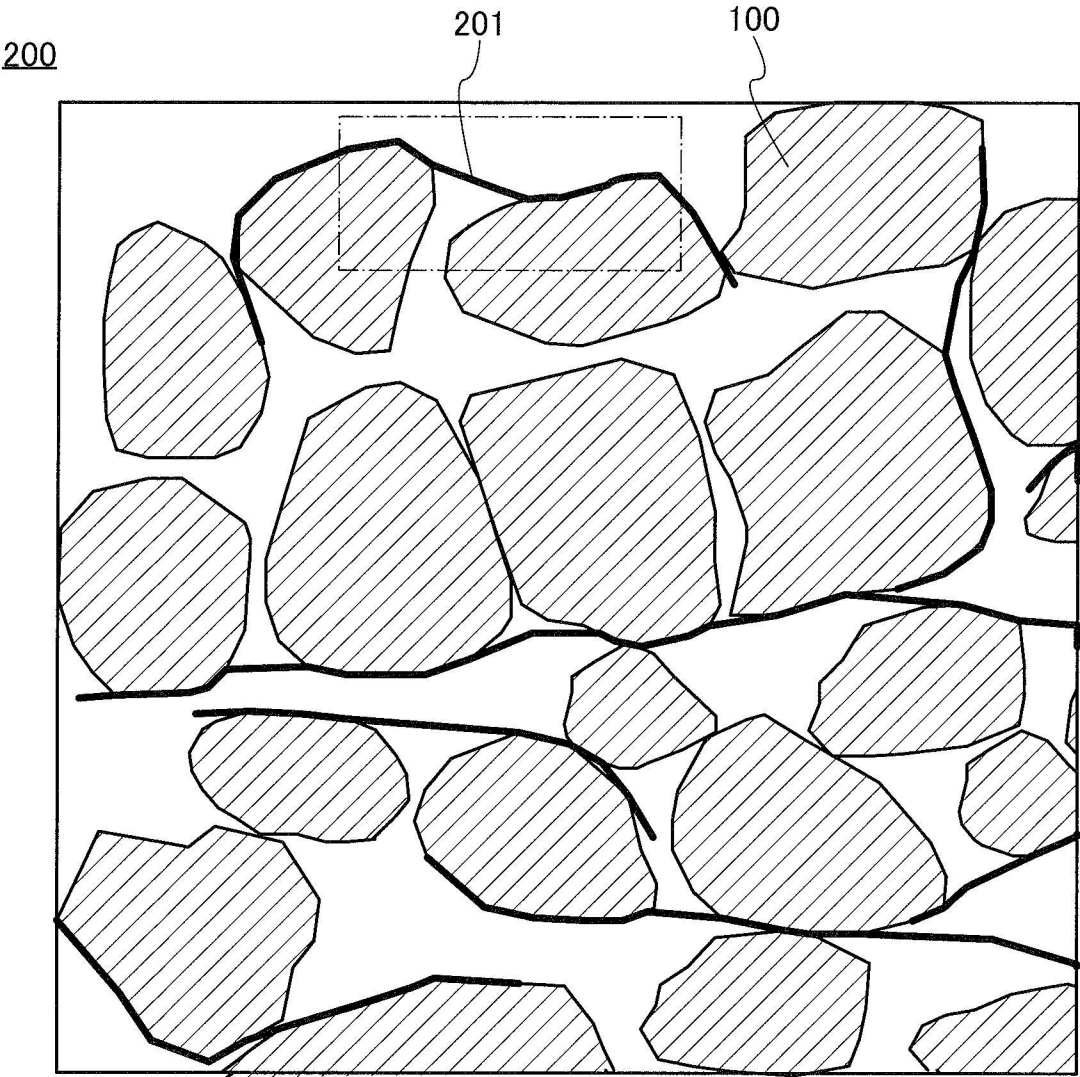
【圖 7】



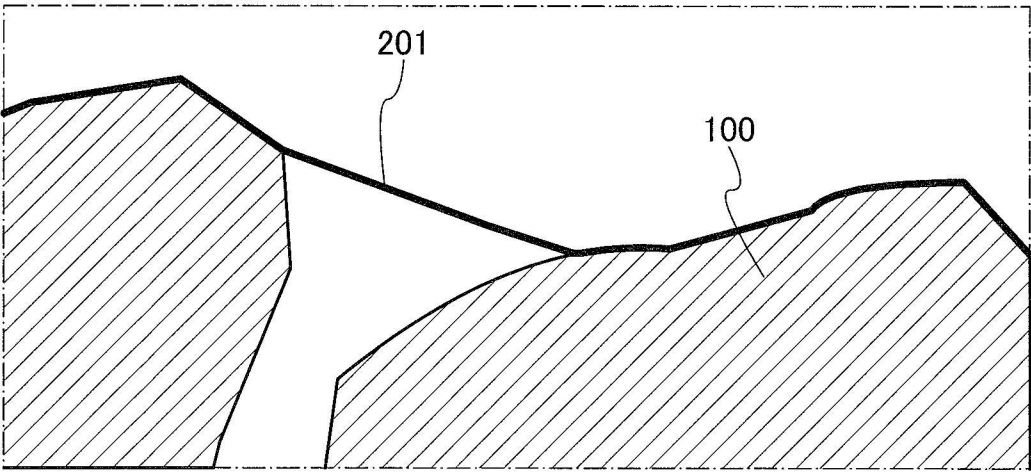
【圖 8】



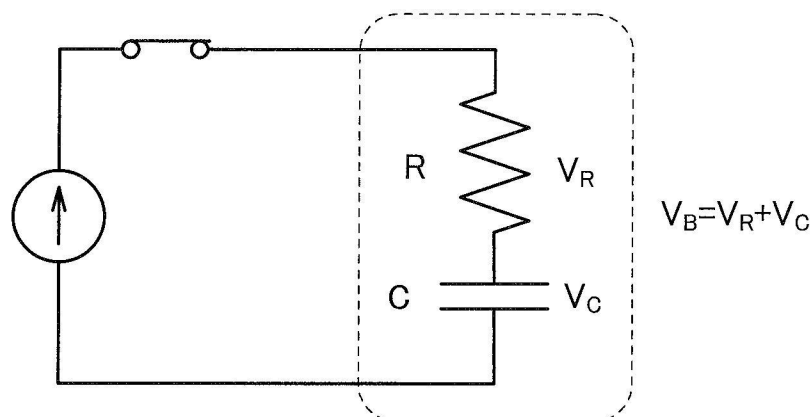
【圖 9】



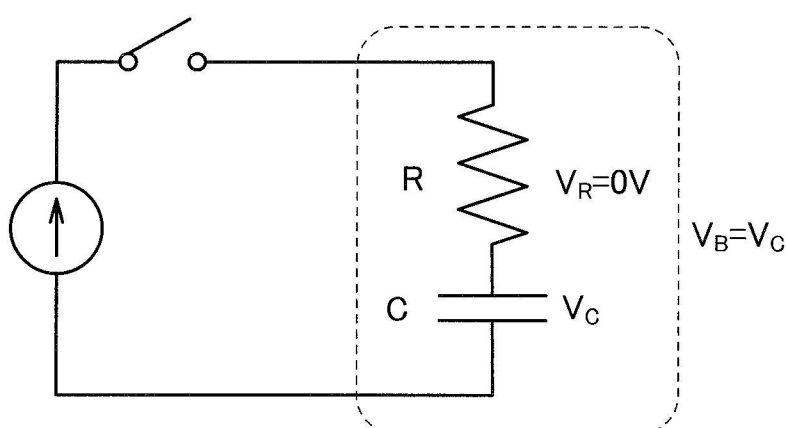
【圖 10A】



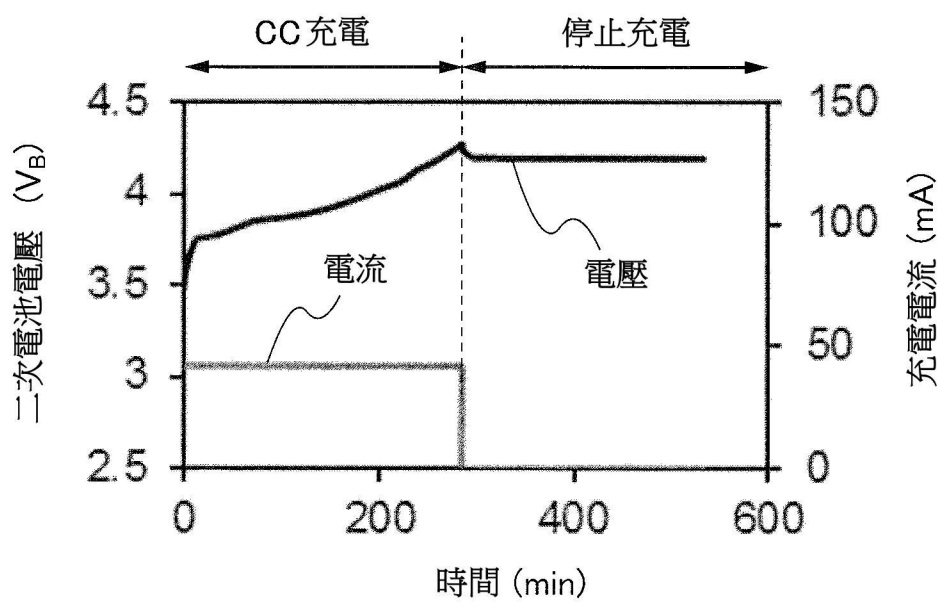
【圖 10B】



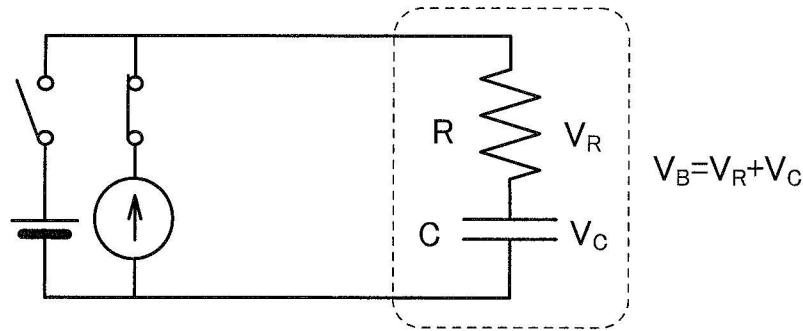
【圖 11A】



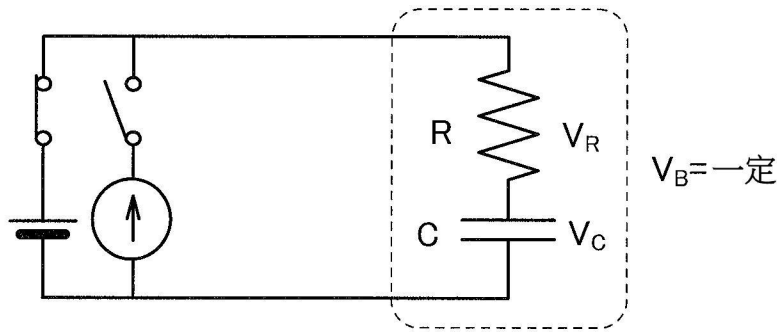
【圖 11B】



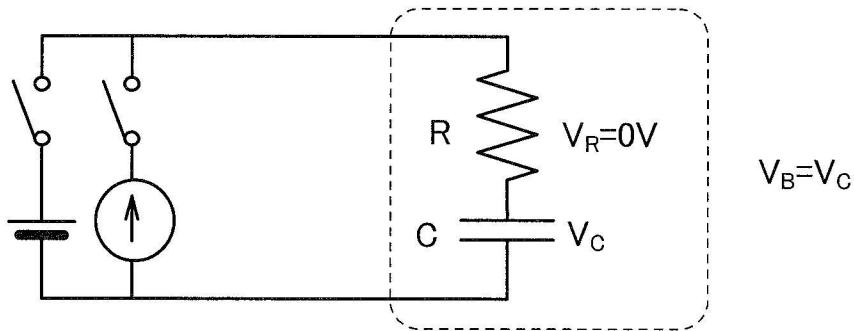
【圖 11C】



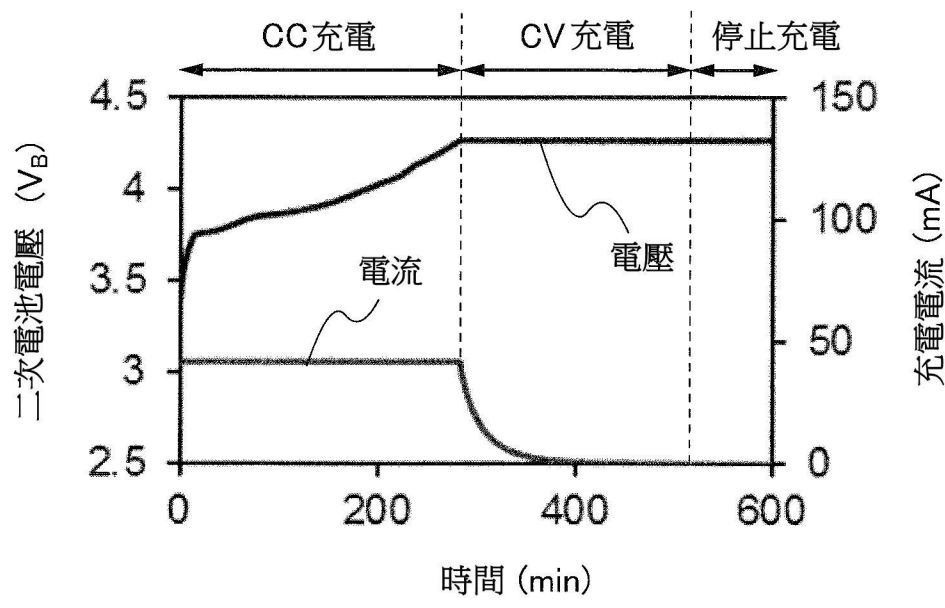
【圖 12A】



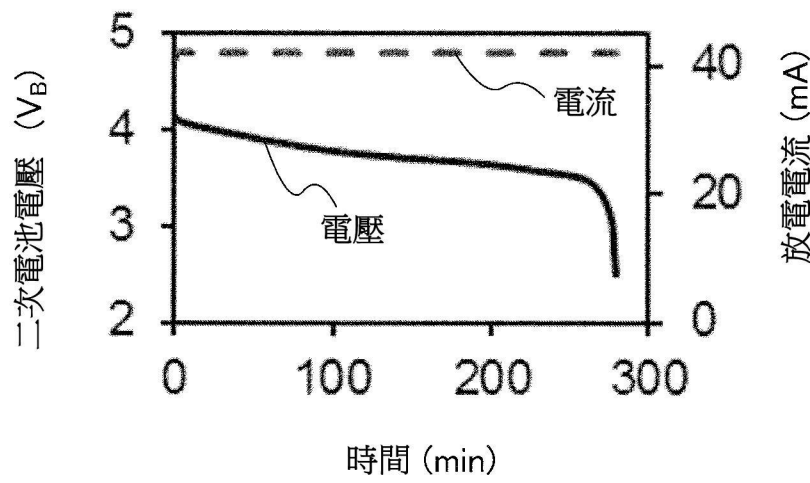
【圖 12B】



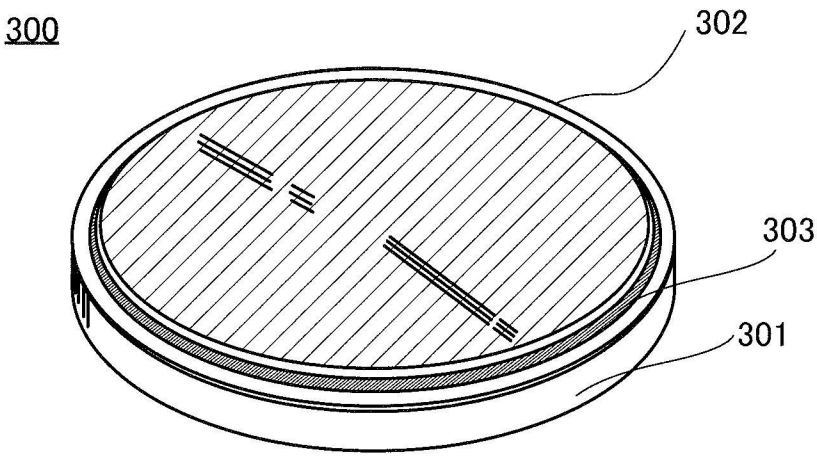
【圖 12C】



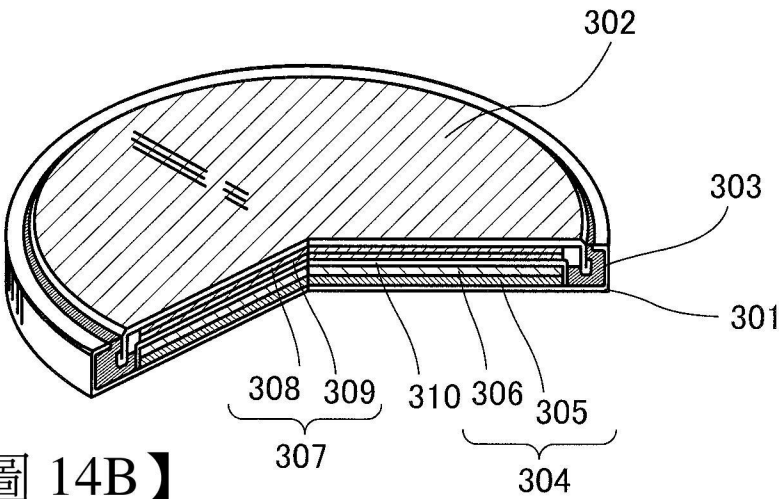
【圖 13A】



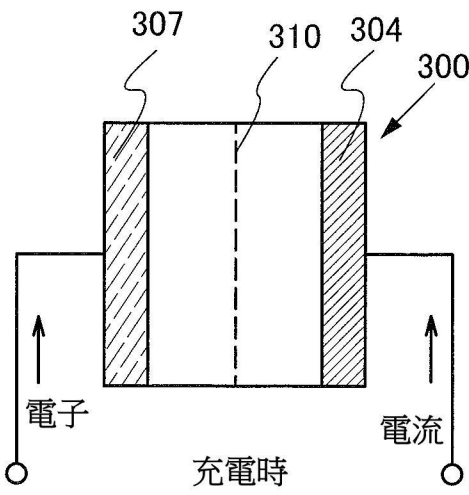
【圖 13B】



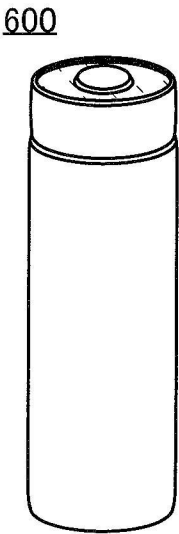
【圖 14A】



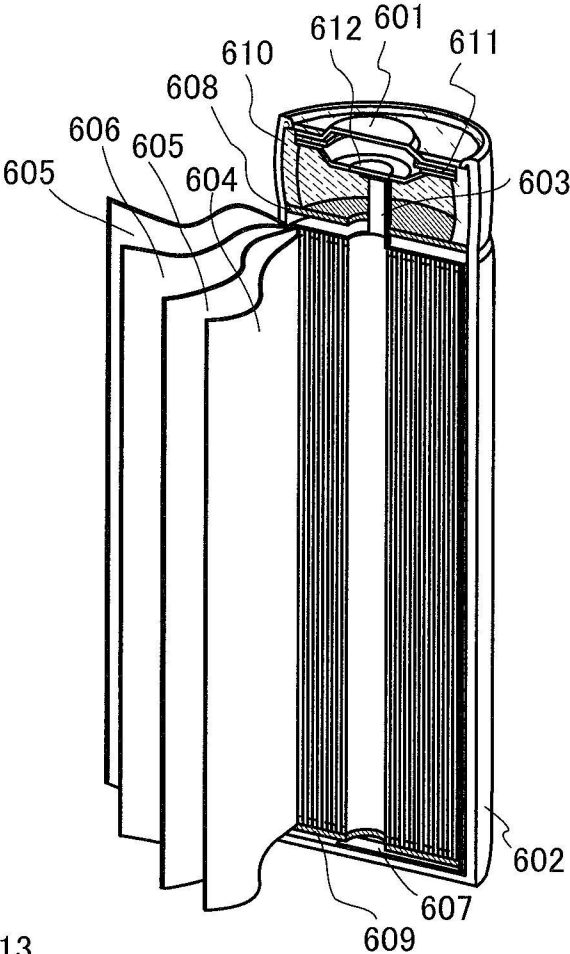
【圖 14B】



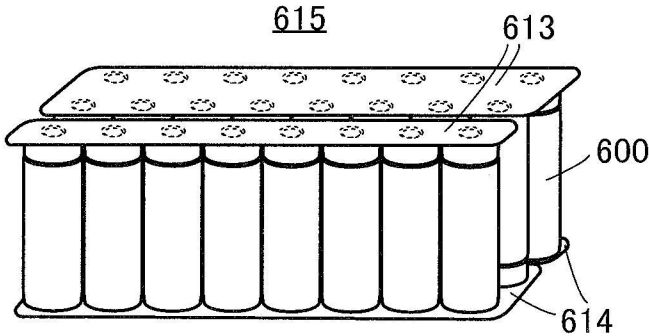
【圖 14C】



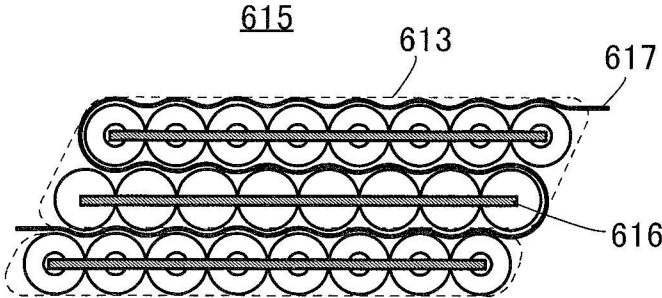
【圖 15A】



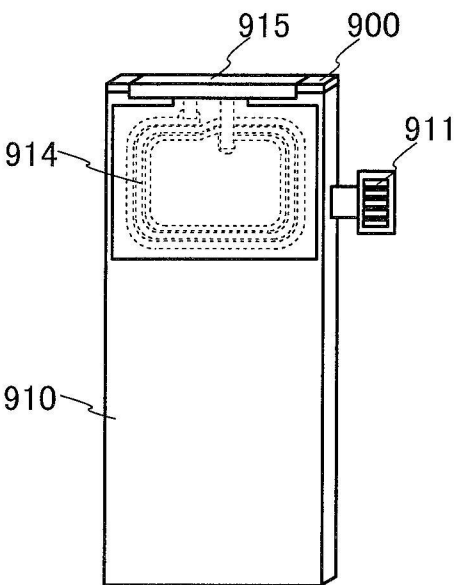
【圖 15B】



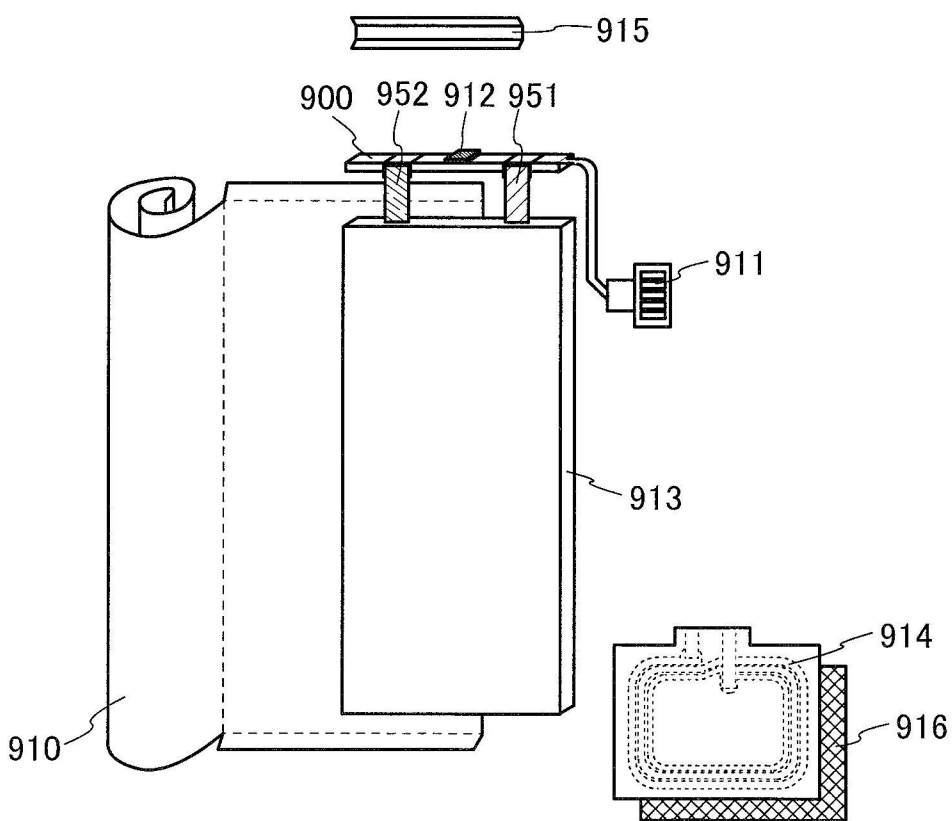
【圖 15C】



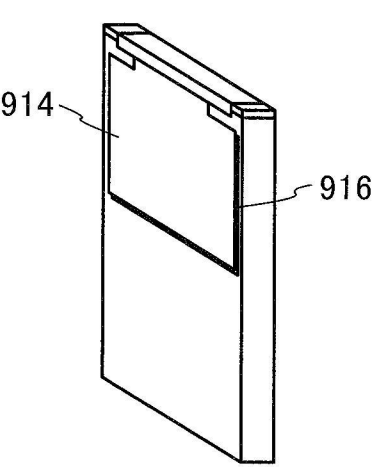
【圖 15D】



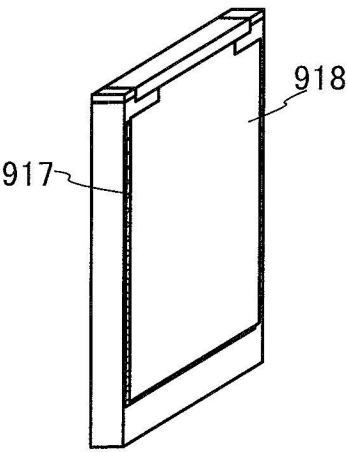
【圖 16A】



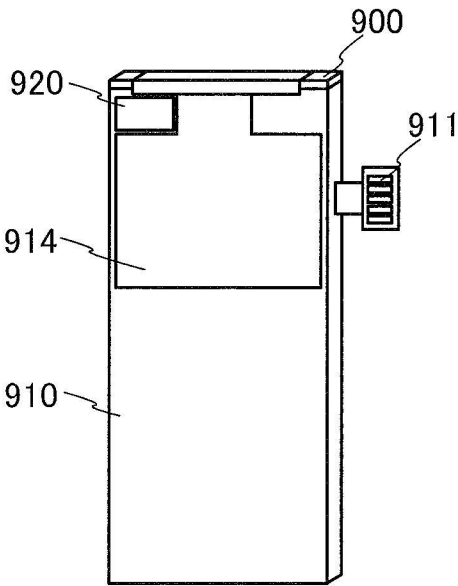
【圖 16B】



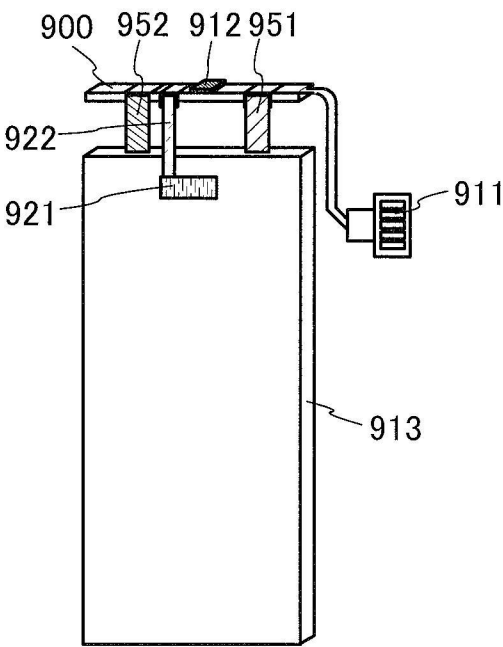
【圖 17A1】



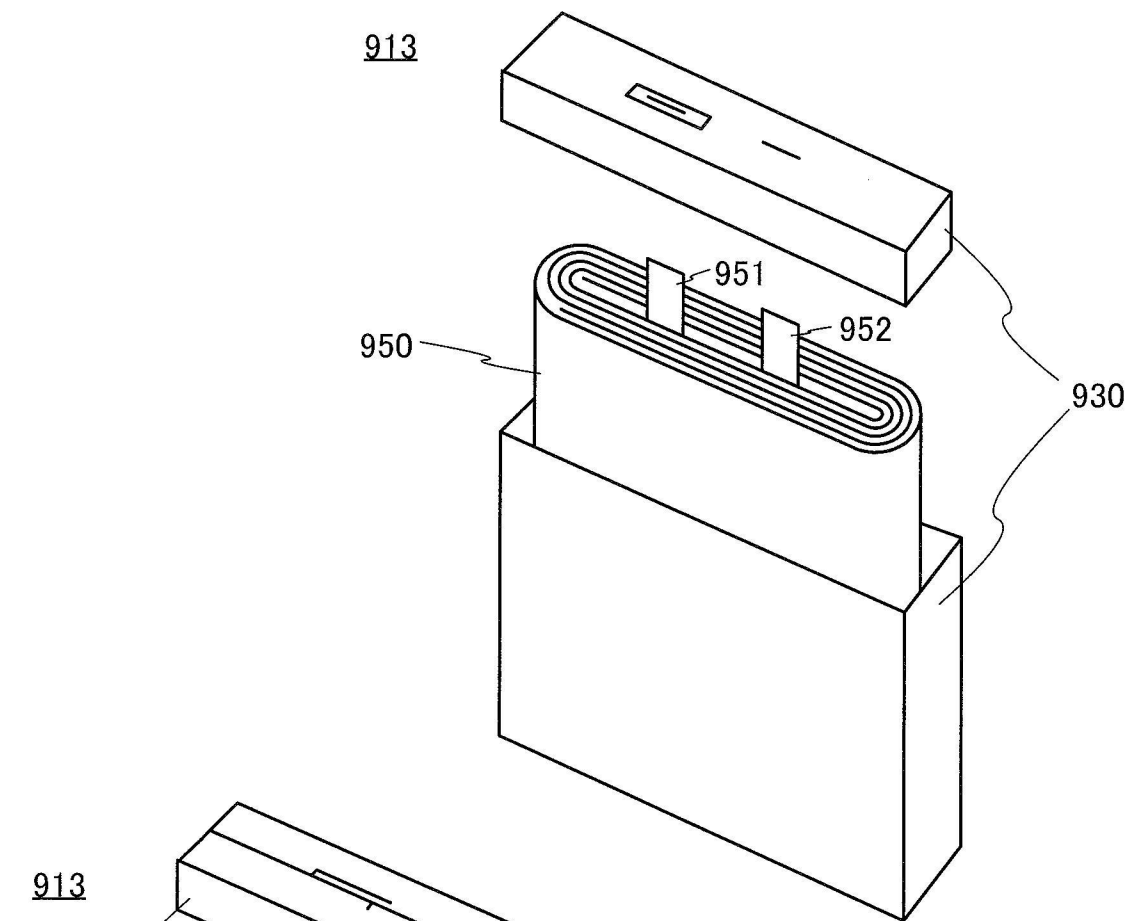
【圖 17A2】



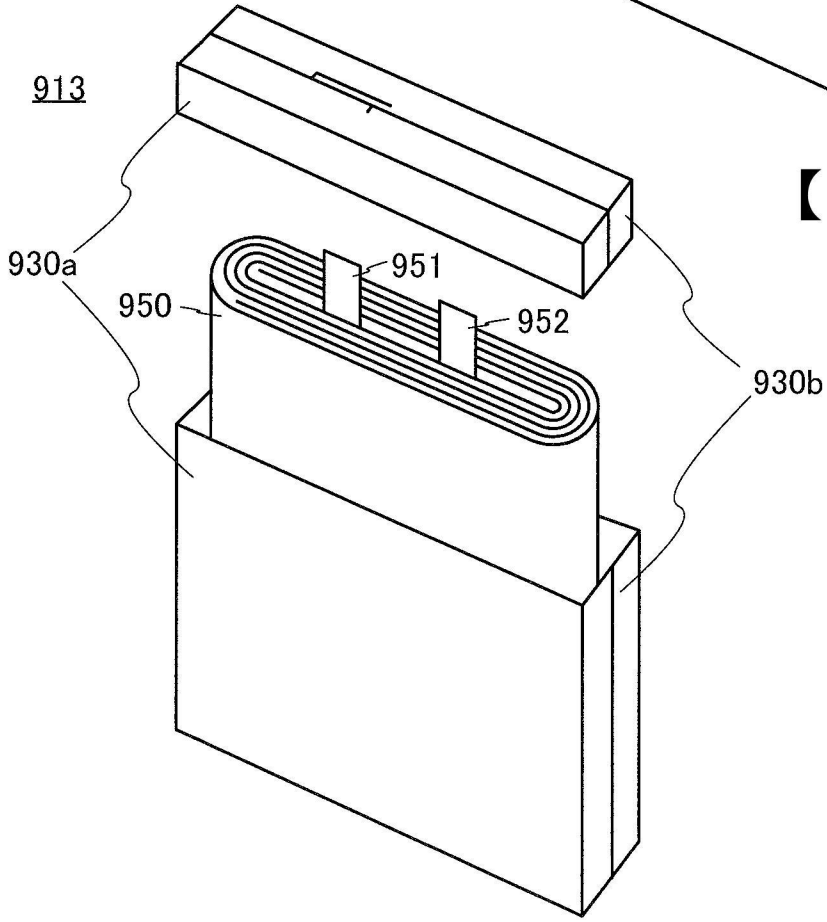
【圖 17B1】



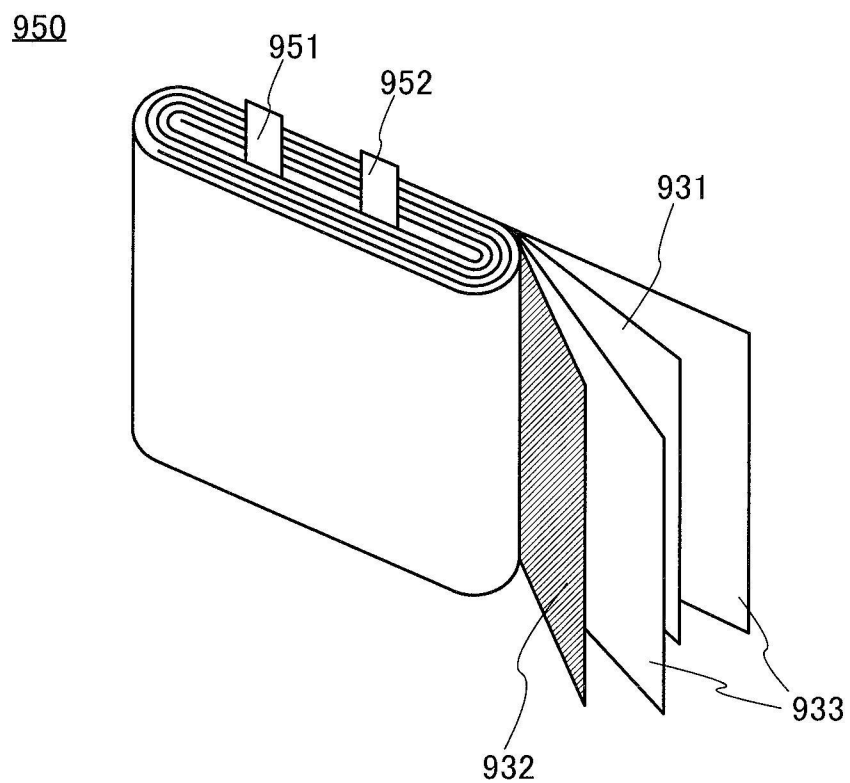
【圖 17B2】



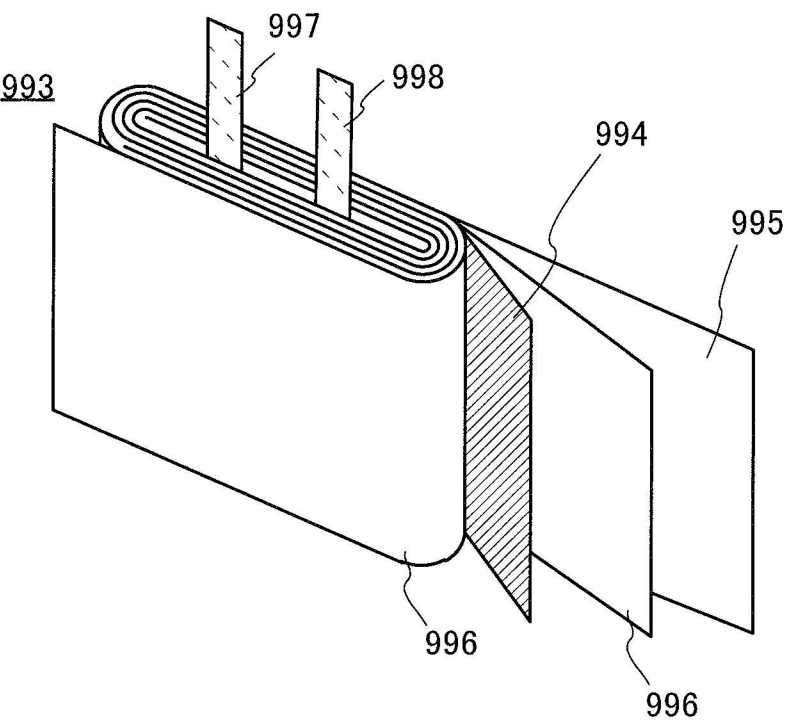
【圖 18A】



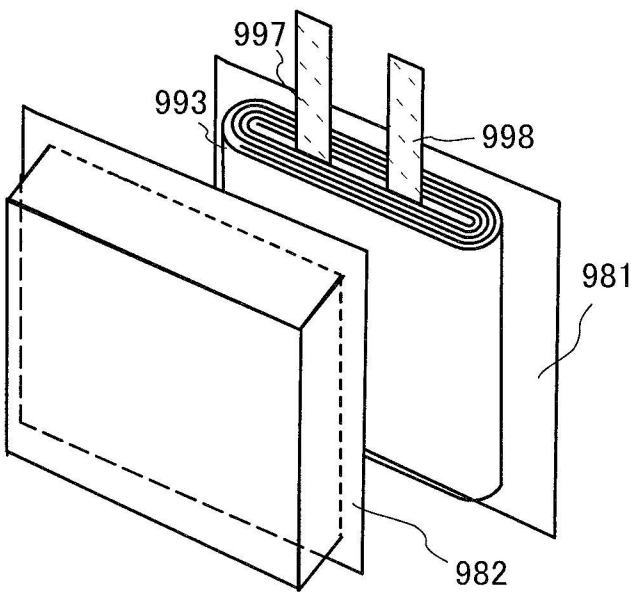
【圖 18B】



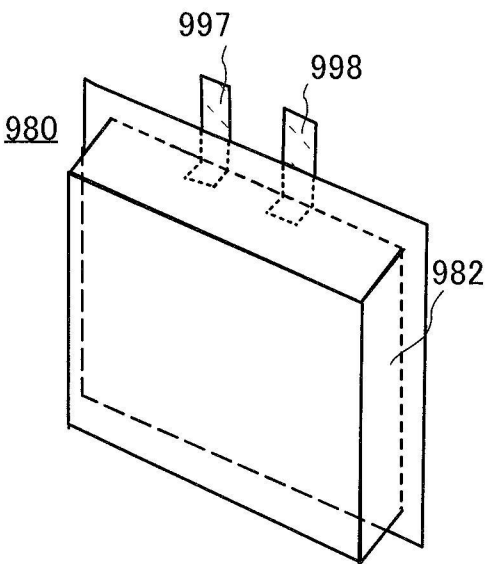
【圖 19】



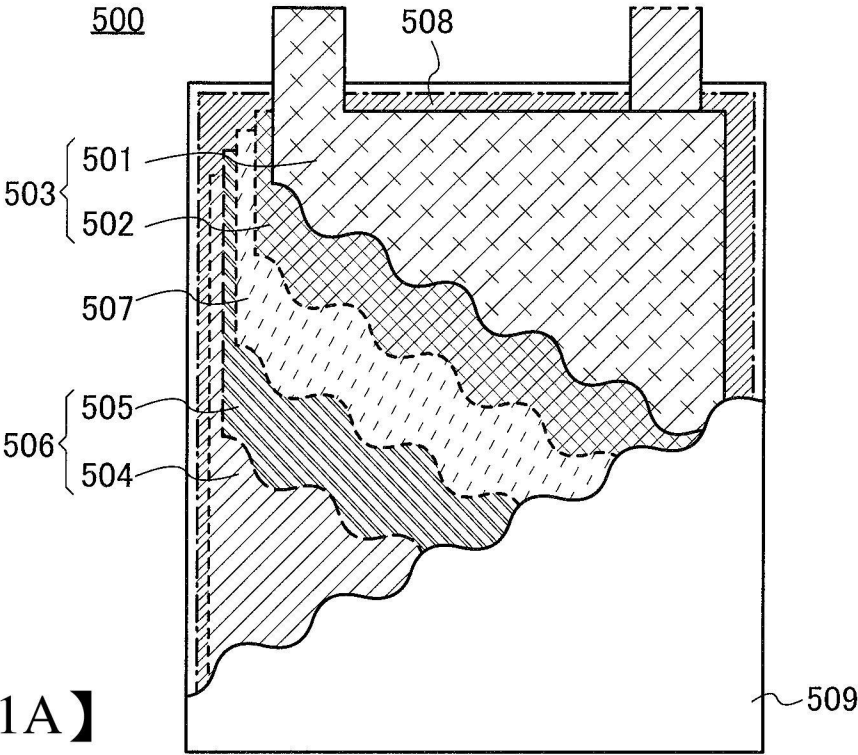
【圖 20A】



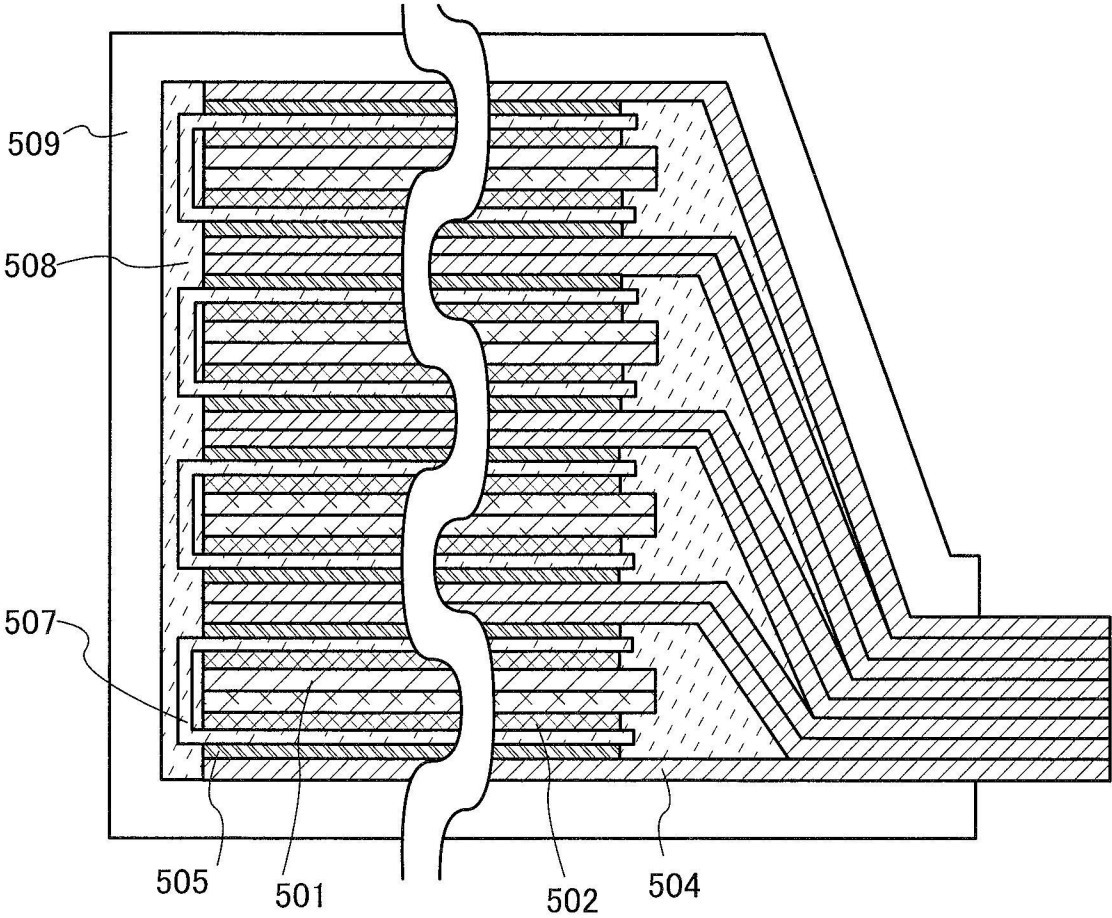
【圖 20B】



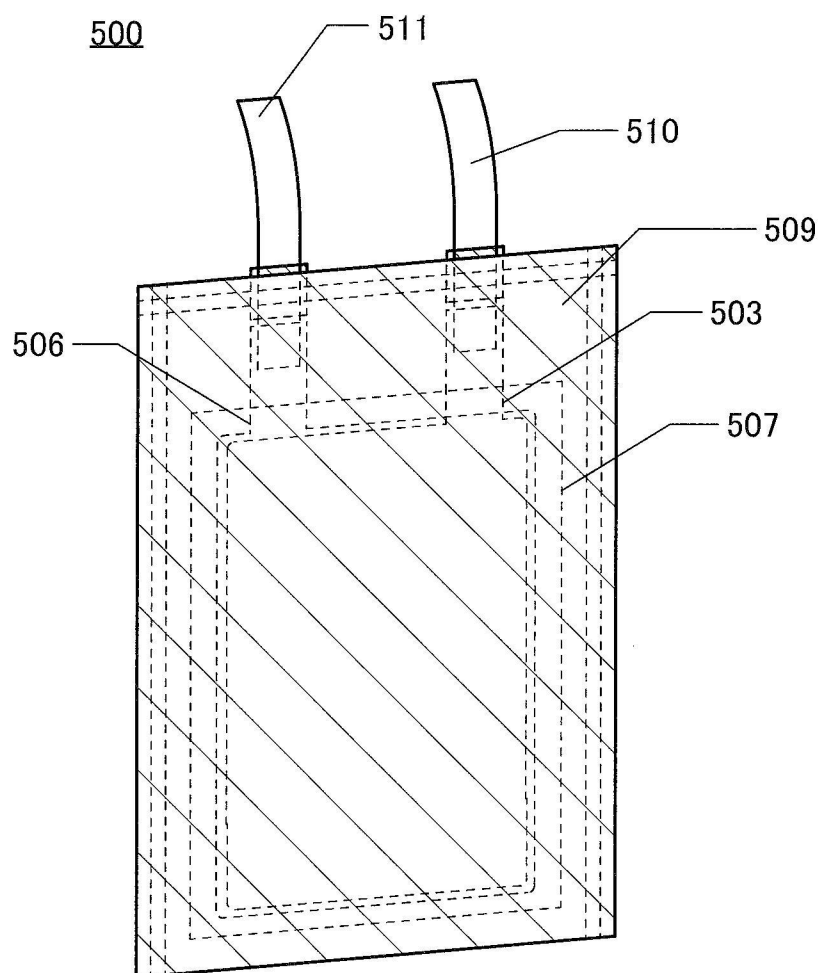
【圖 20C】



【圖 21A】

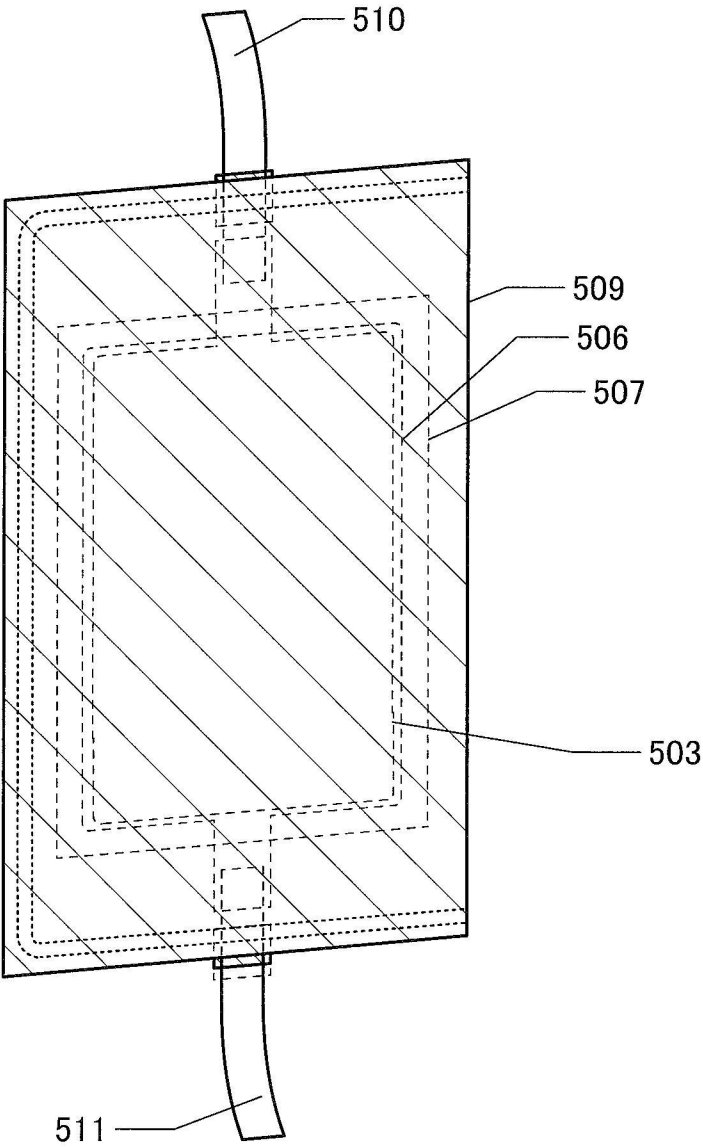


【圖 21B】

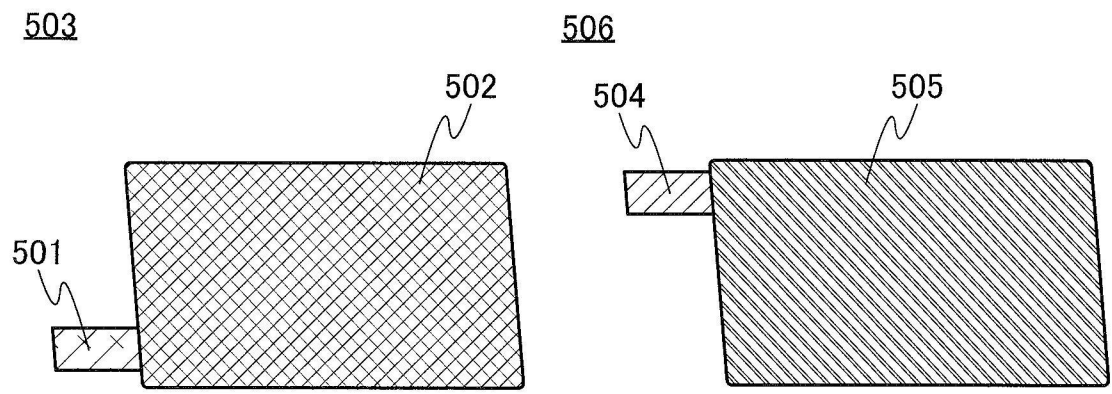


【圖 22】

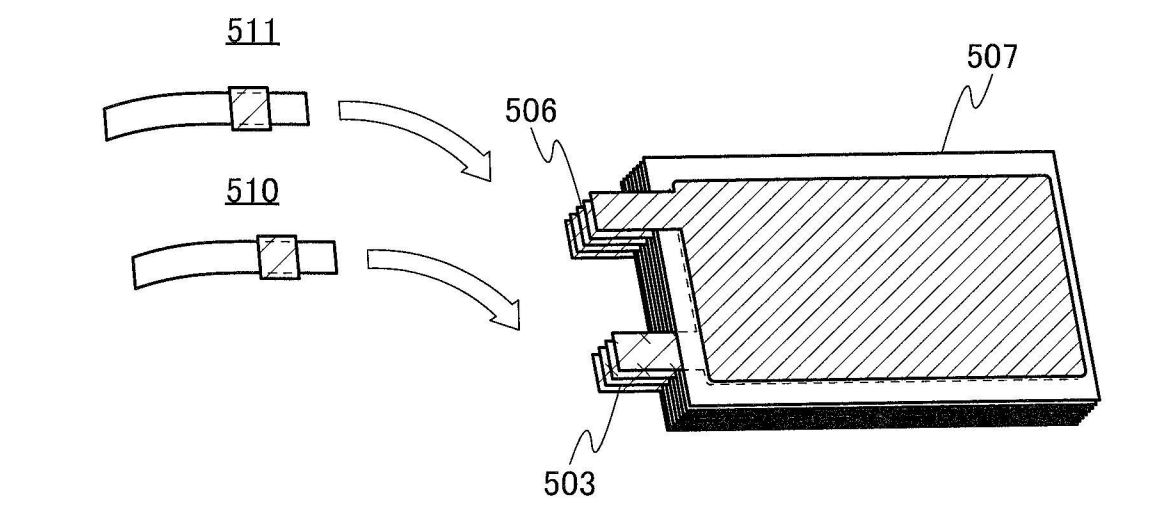
500



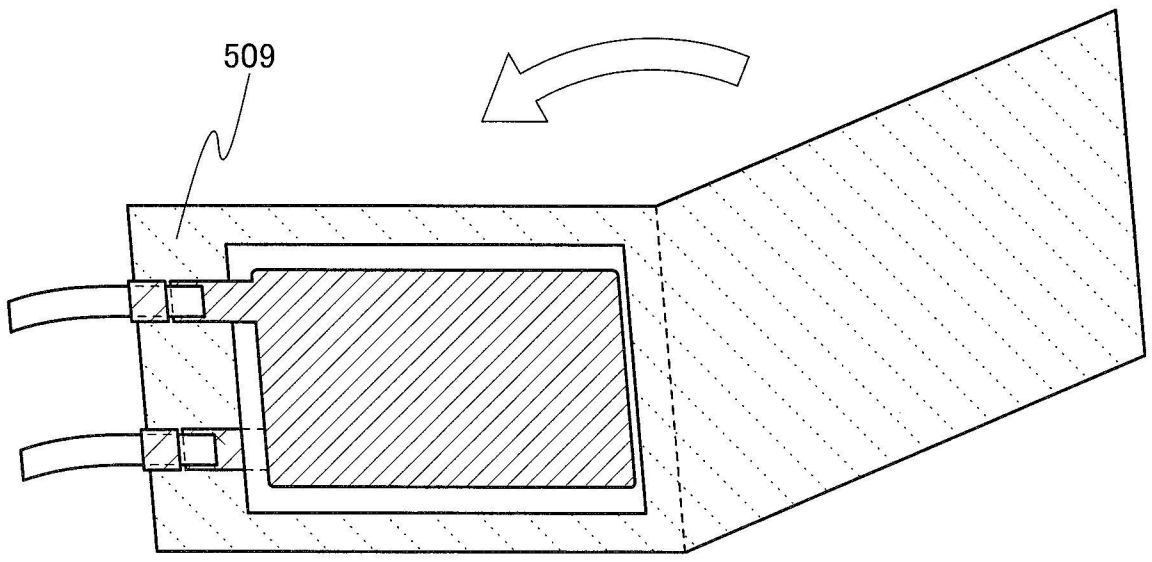
【圖 23】



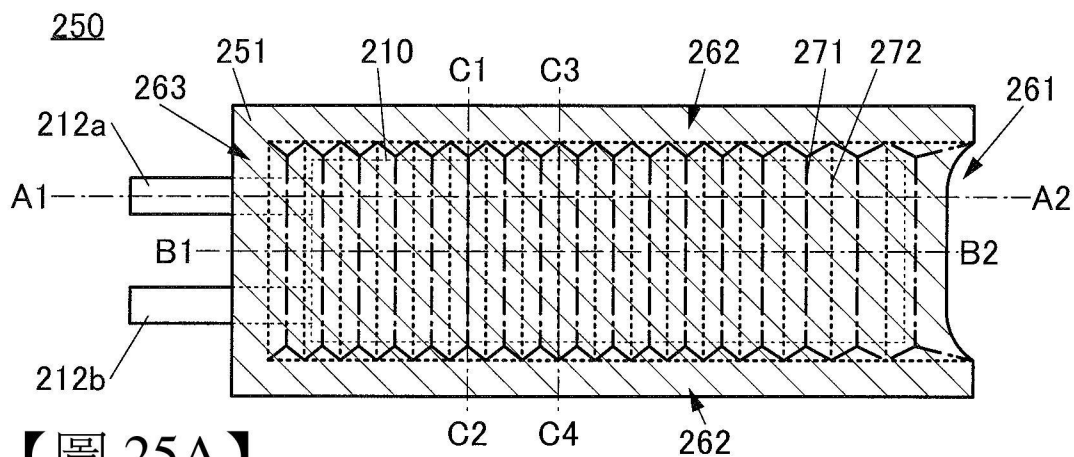
【圖 24A】



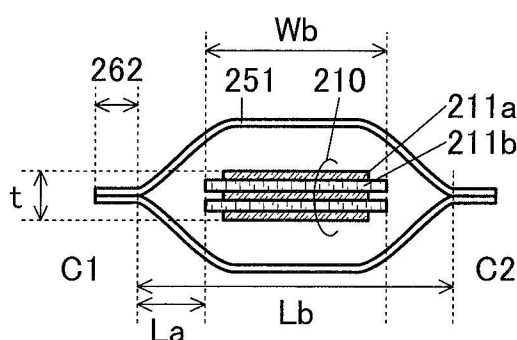
【圖 24B】



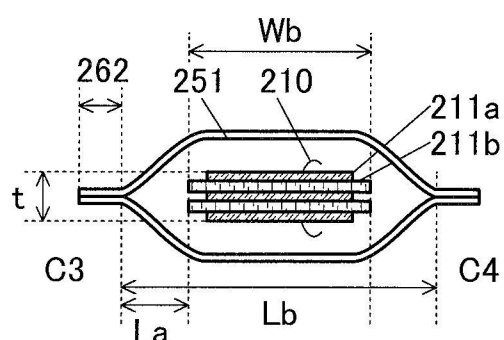
【圖 24C】



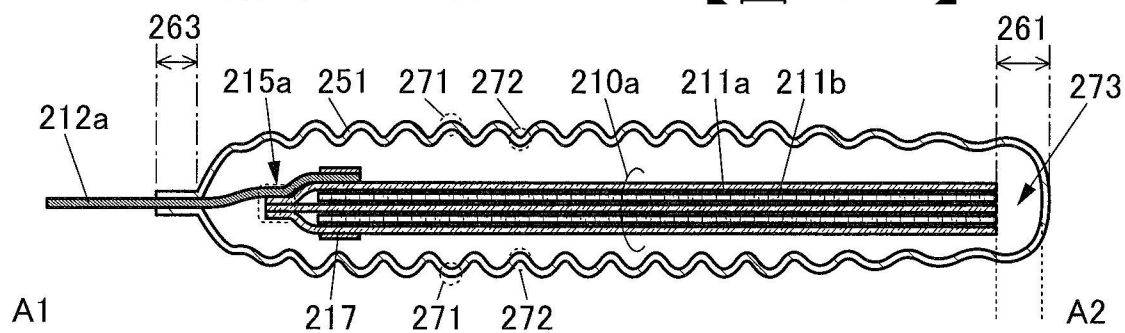
【圖 25A】



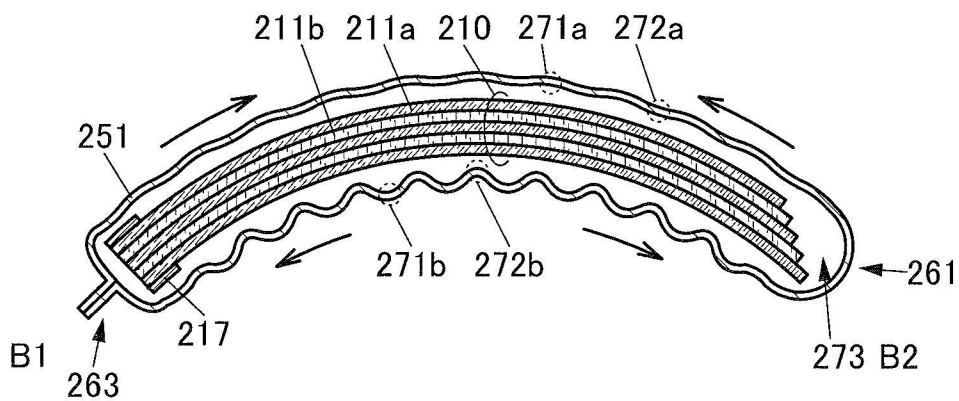
【圖 25B1】



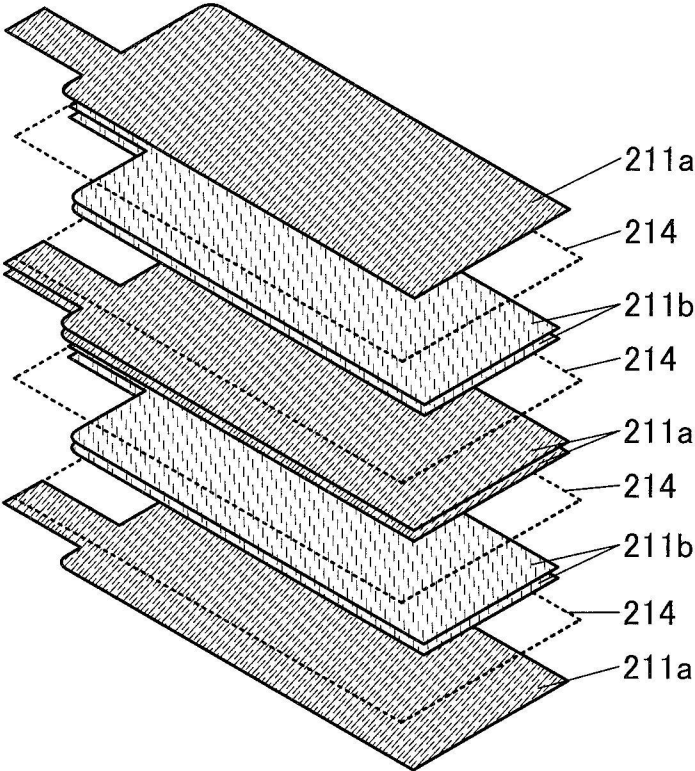
【圖 25B2】



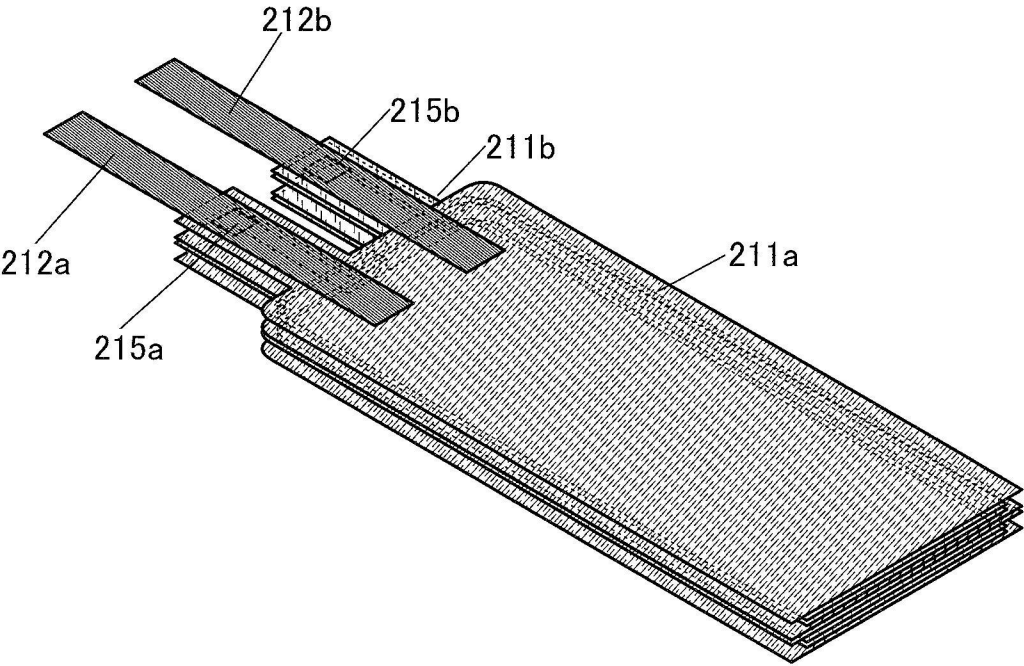
【圖 25C】



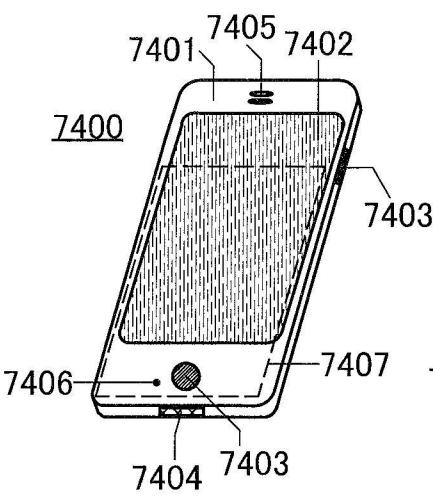
【圖 25D】



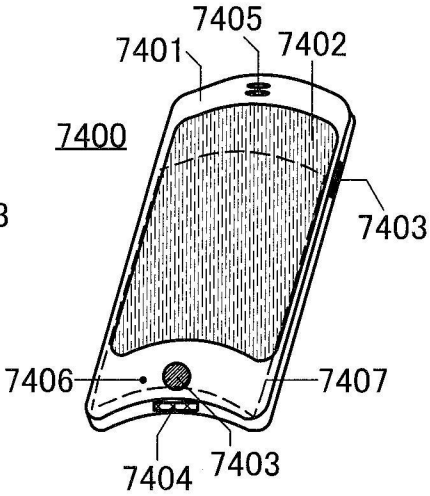
【圖 26A】



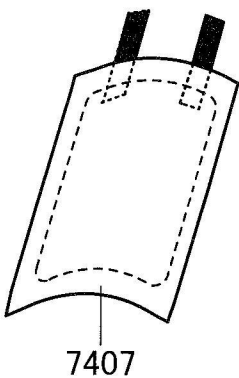
【圖 26B】



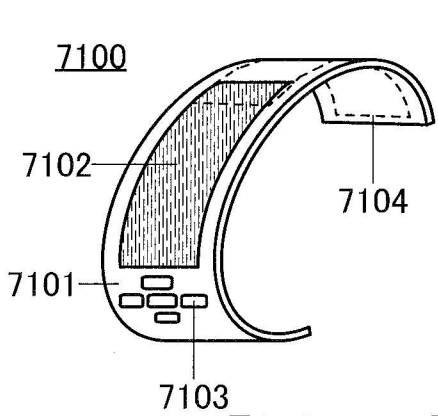
【圖 27A】



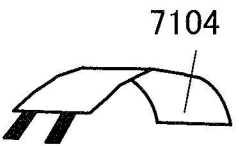
【圖 27B】



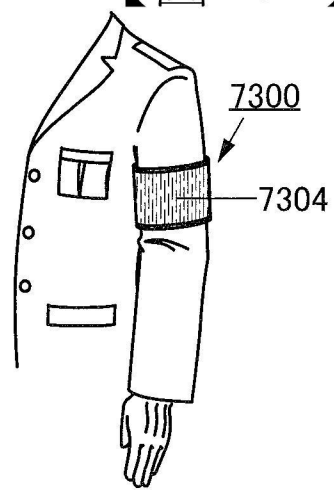
【圖 27C】



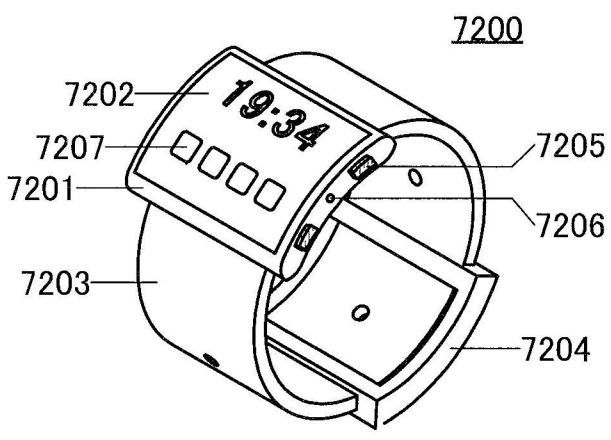
【圖 27D】



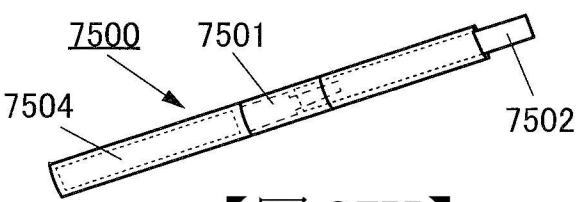
【圖 27E】



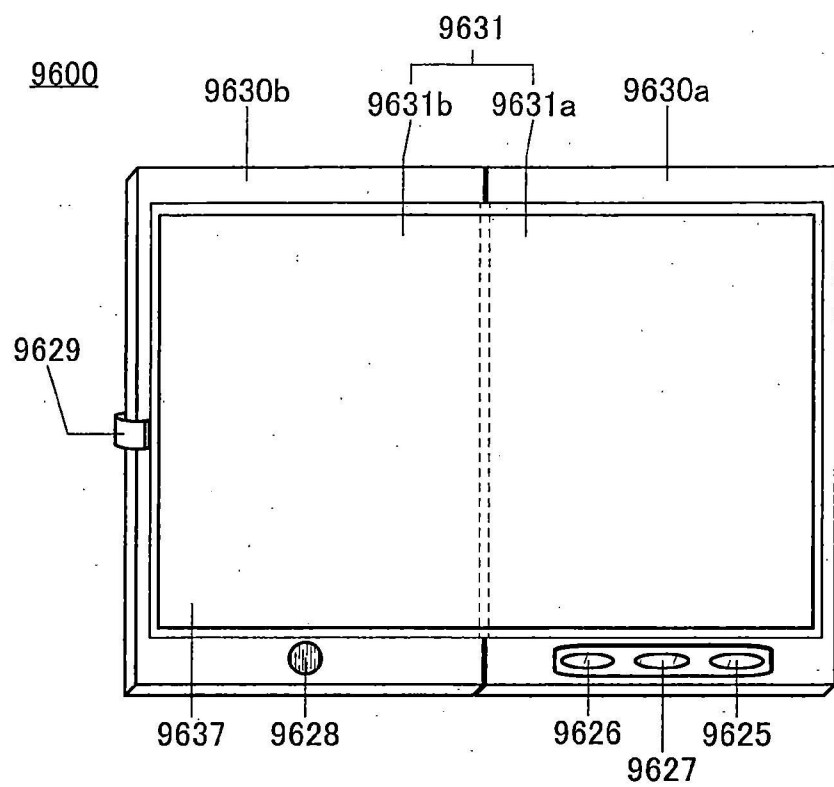
【圖 27G】



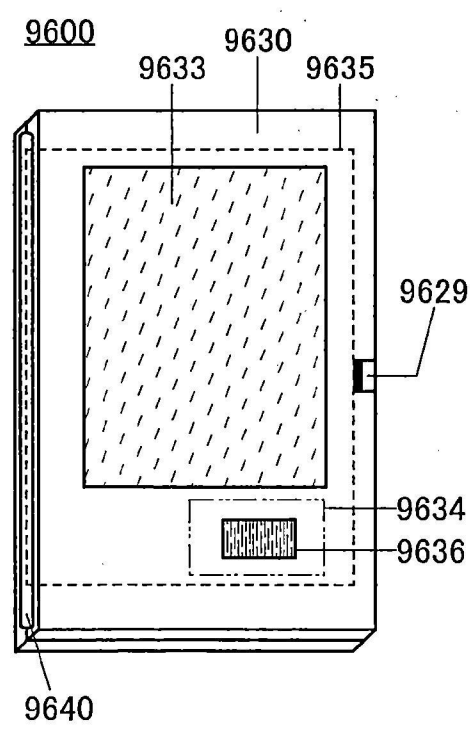
【圖 27F】



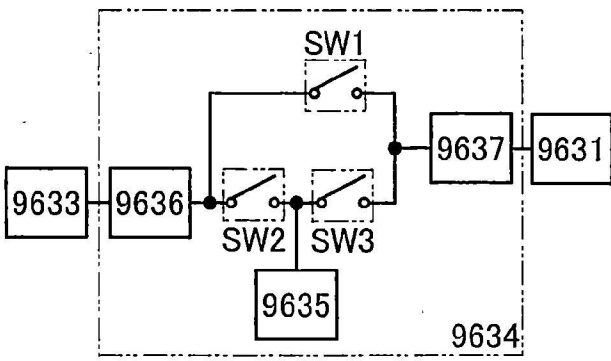
【圖 27H】



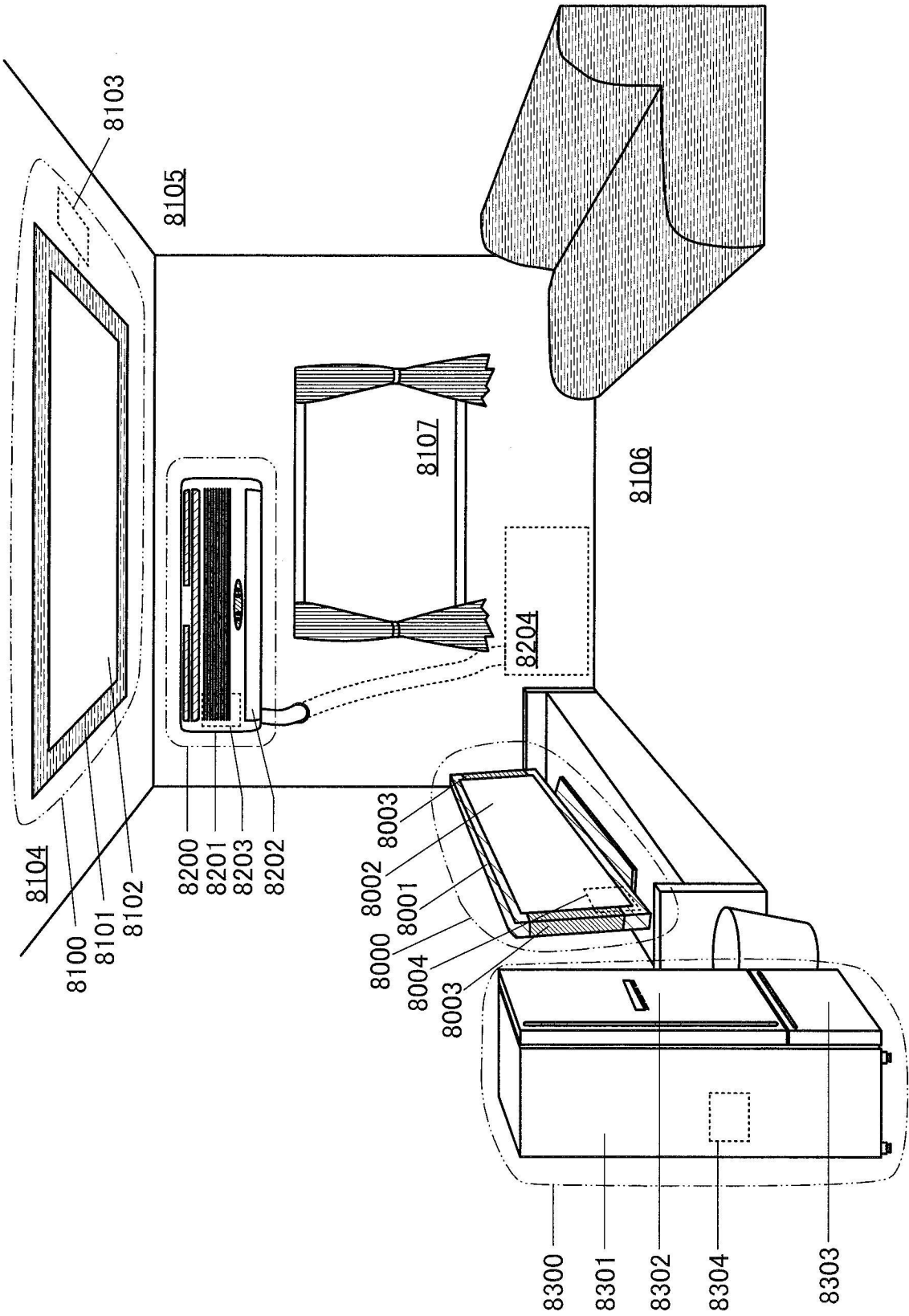
【圖 28A】



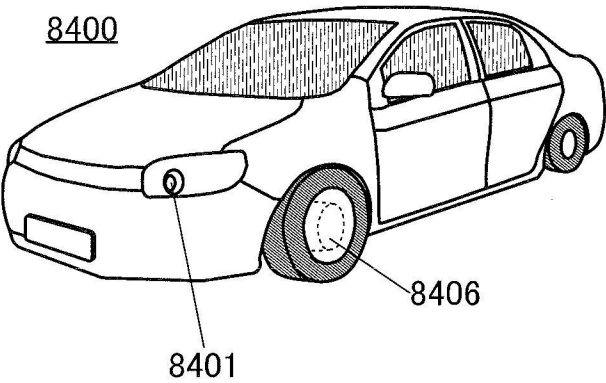
【圖 28B】



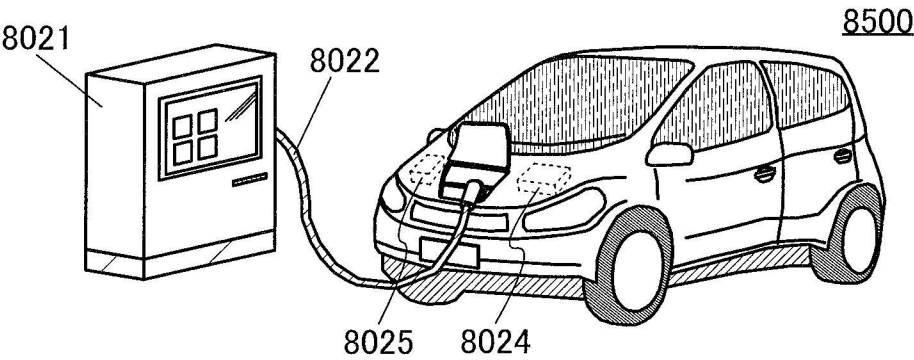
【圖 28C】



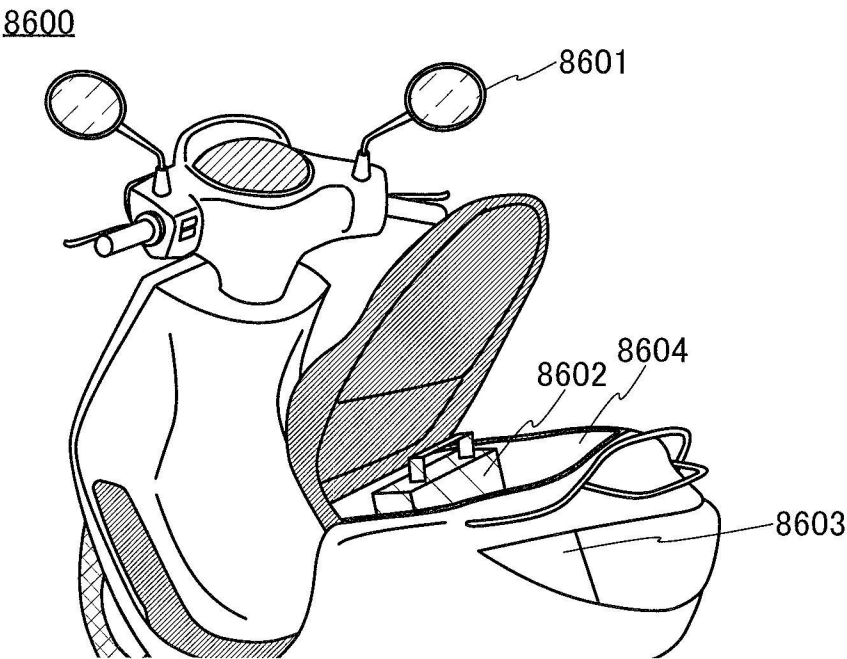
【圖 29】



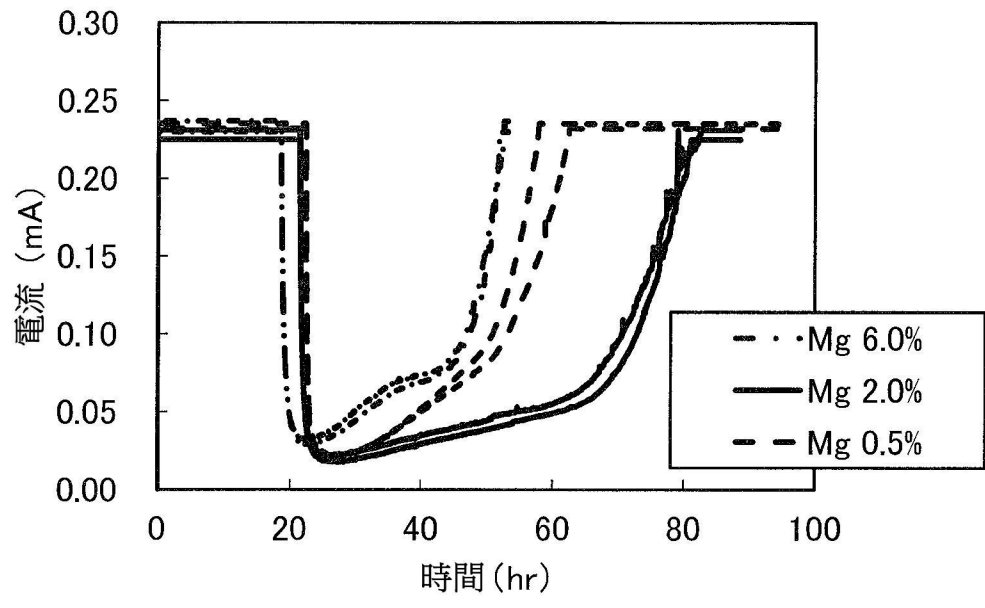
【圖 30A】



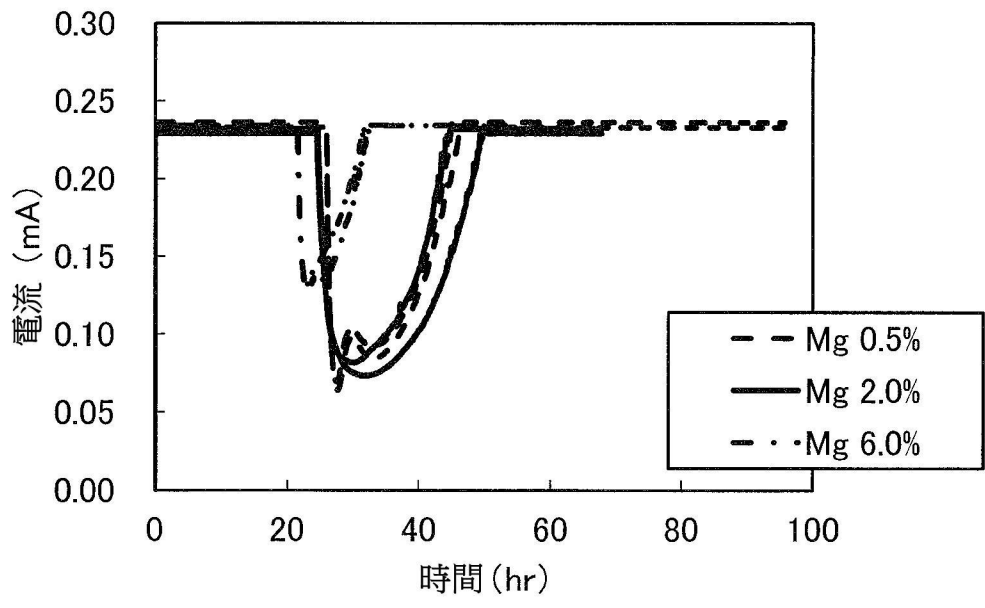
【圖 30B】



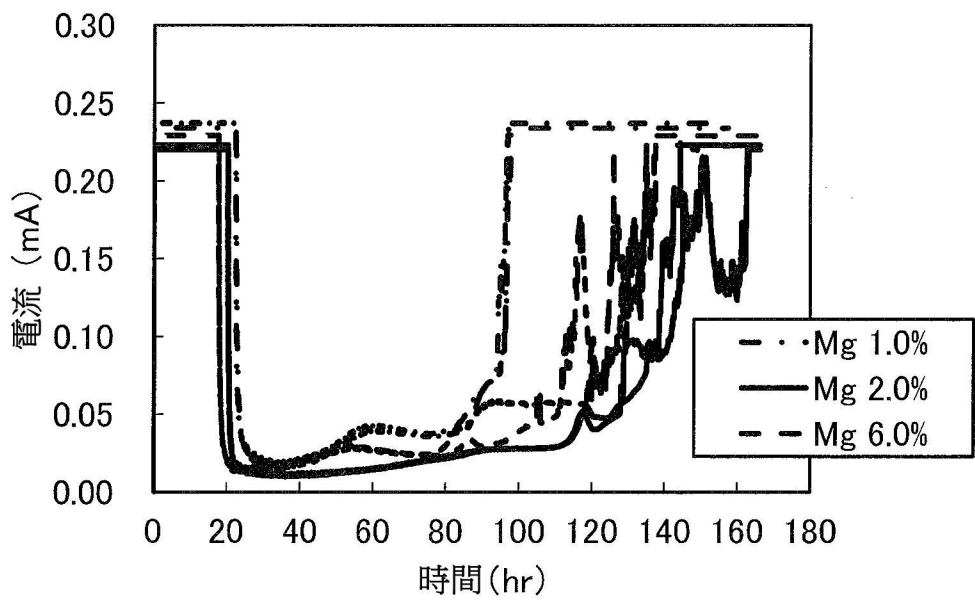
【圖 30C】



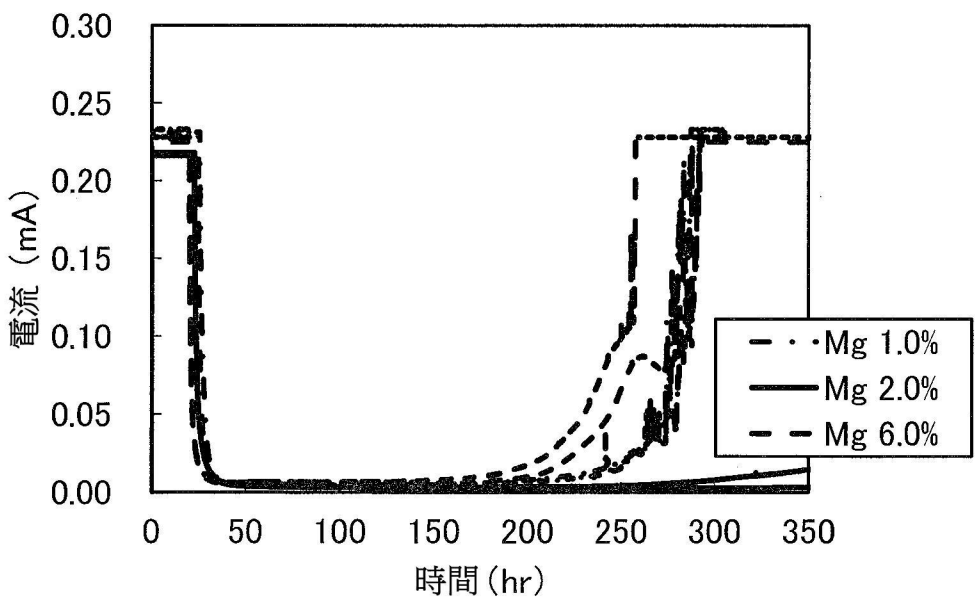
【圖 31A】



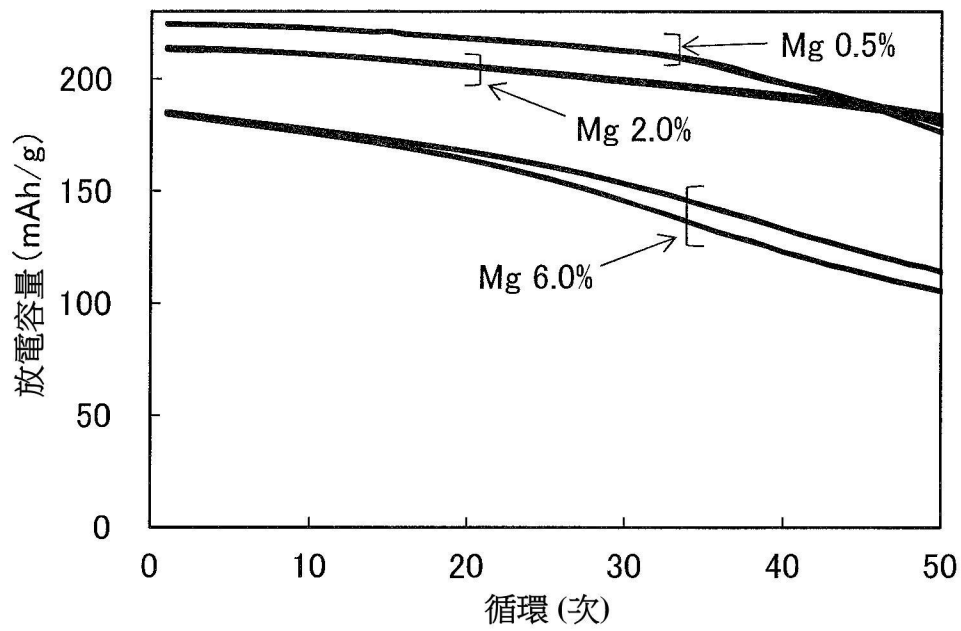
【圖 31B】



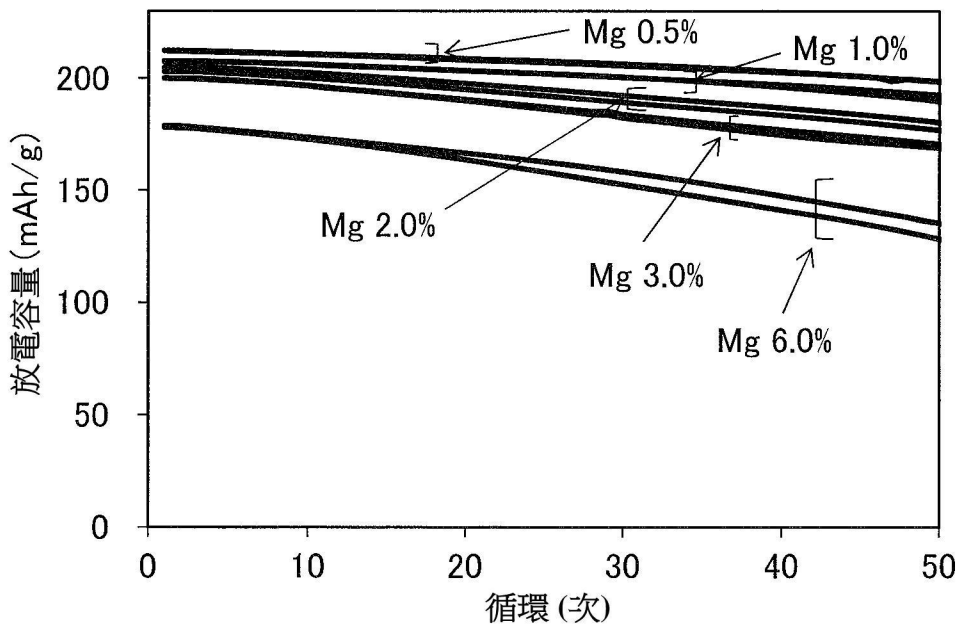
【圖 32A】



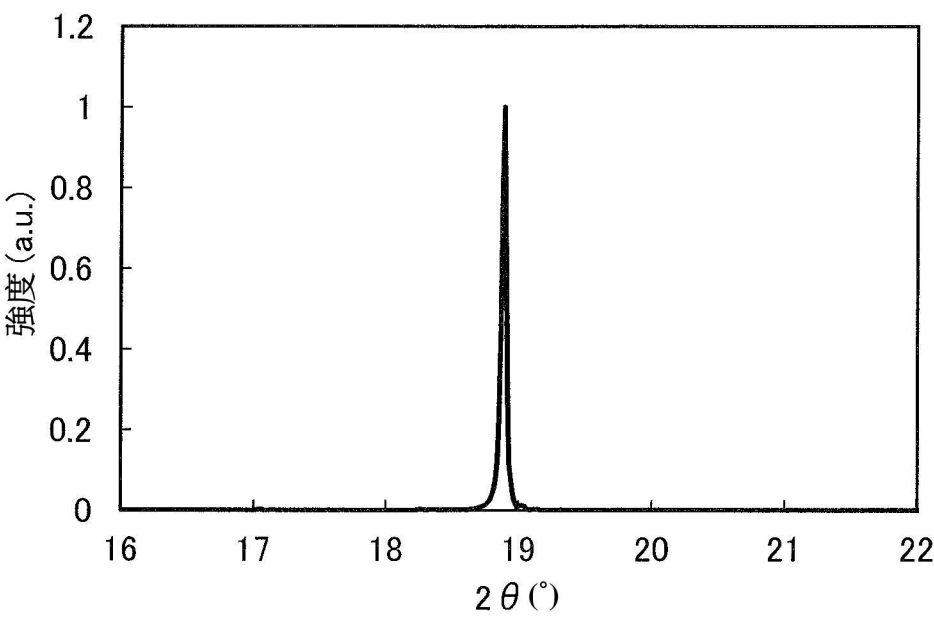
【圖 32B】



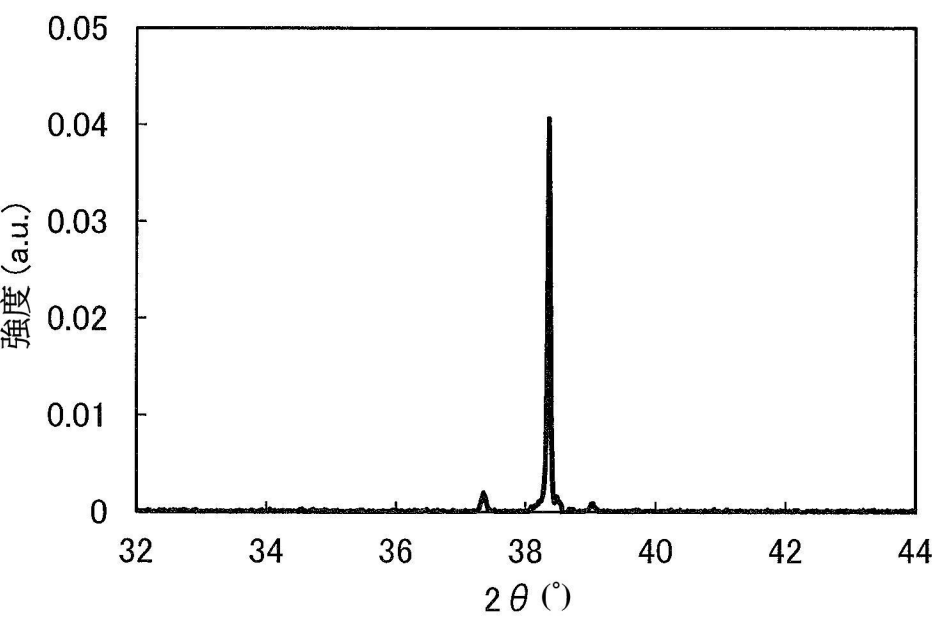
【圖 33A】



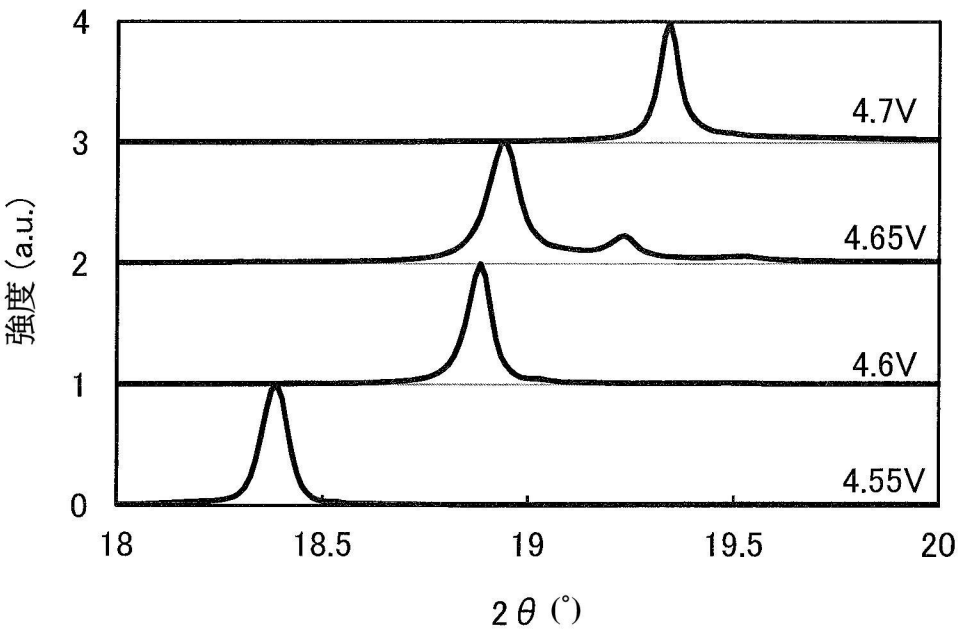
【圖 33B】



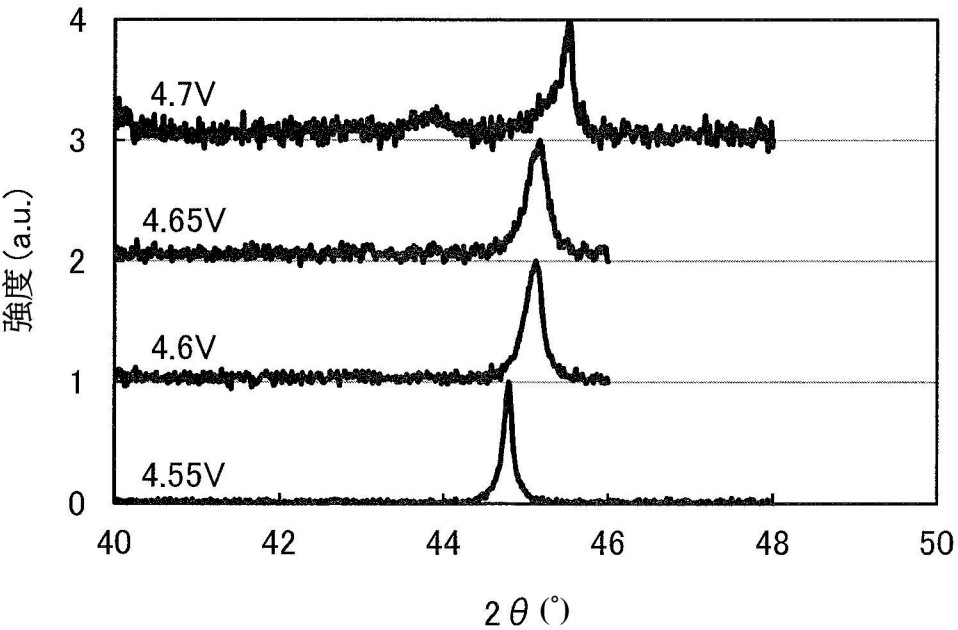
【圖 34A】



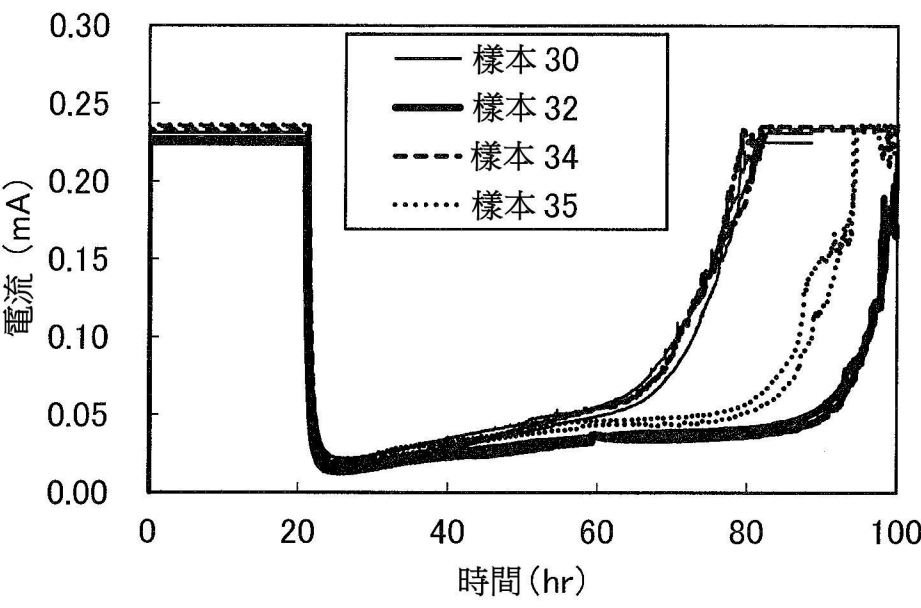
【圖 34B】



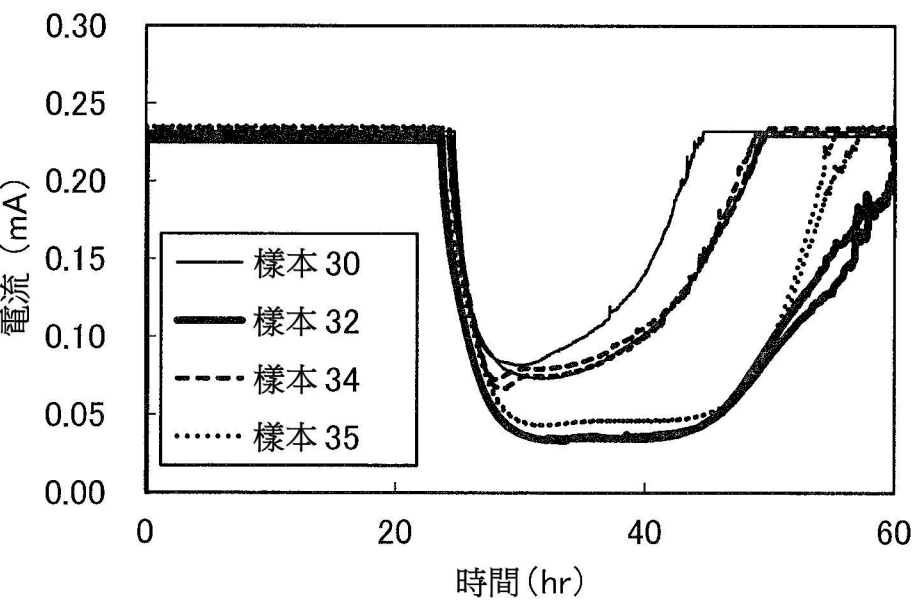
【圖 35A】



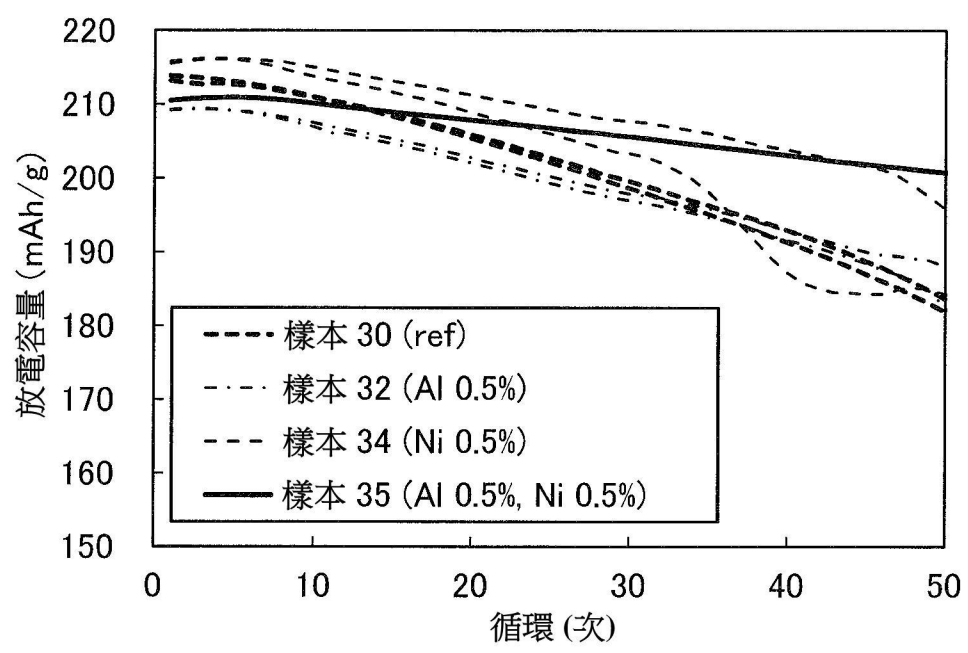
【圖 35B】



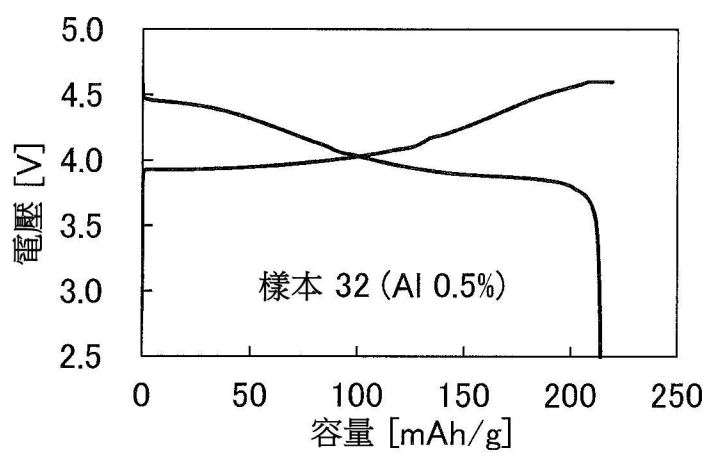
【圖 36A】



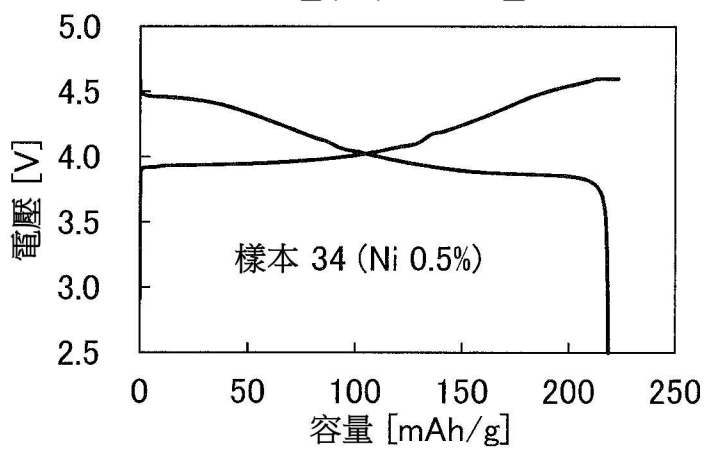
【圖 36B】



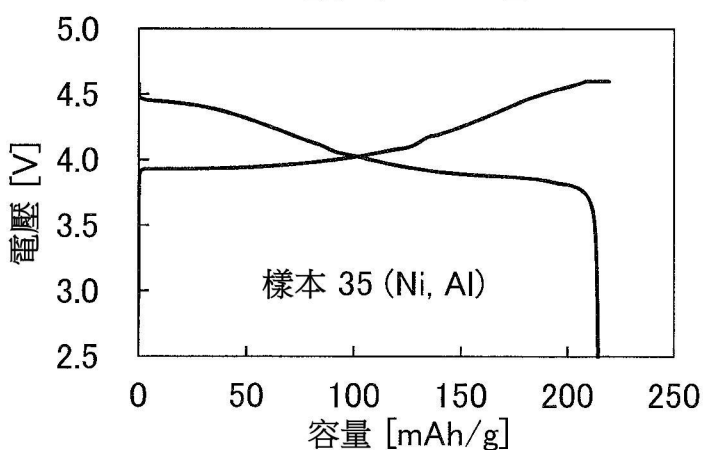
【圖 37】



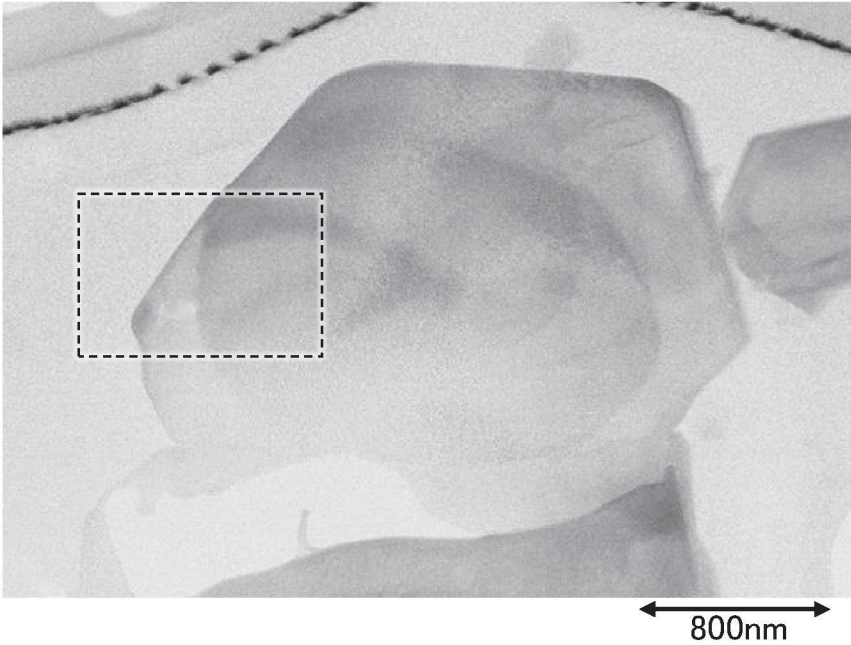
【圖 38A】



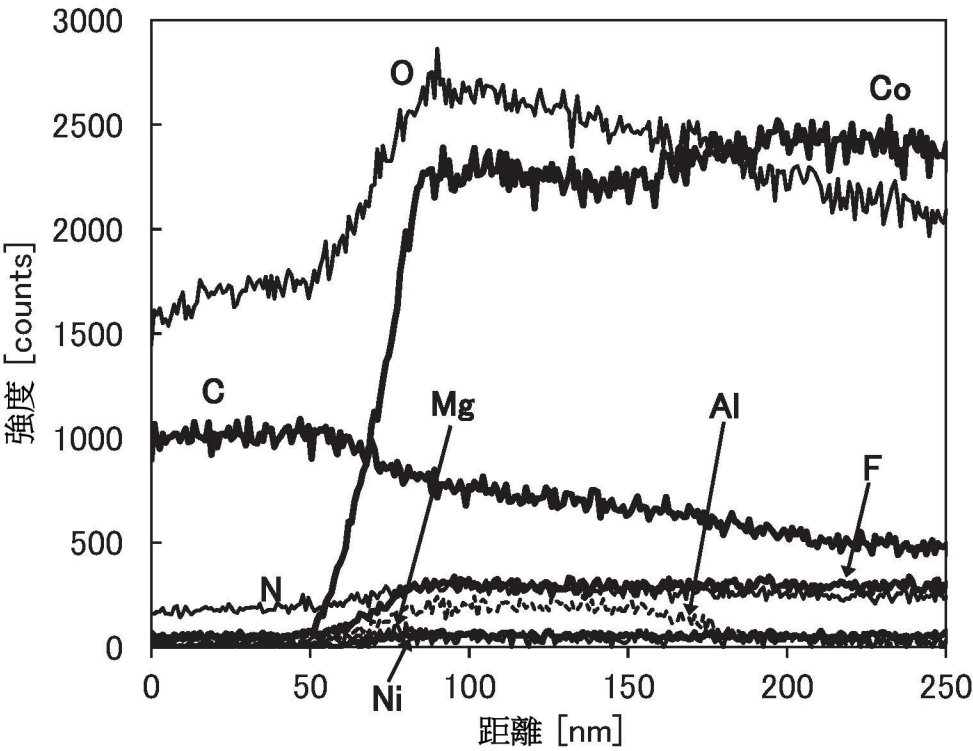
【圖 38B】



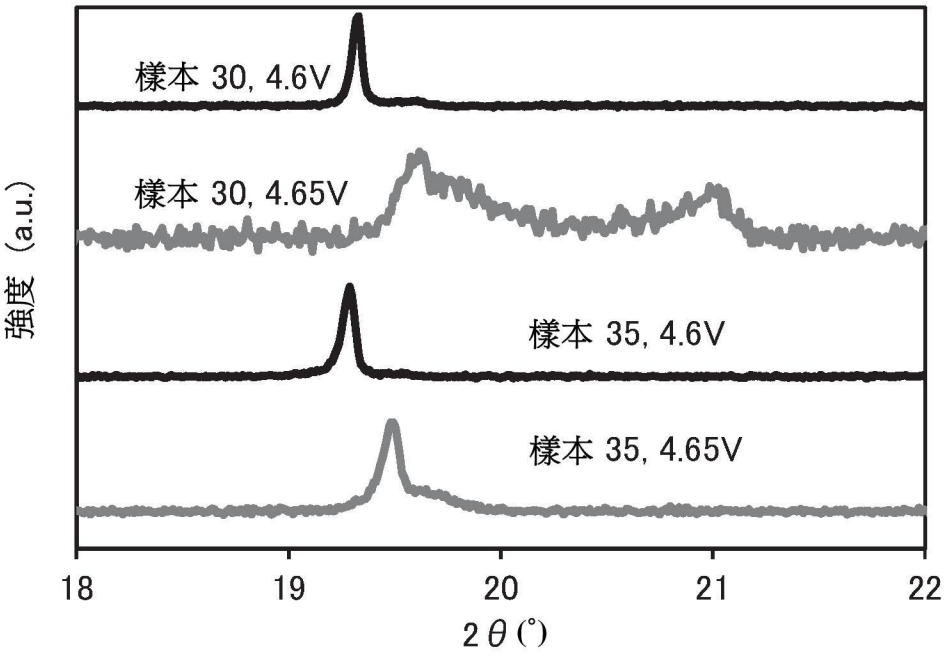
【圖 38C】



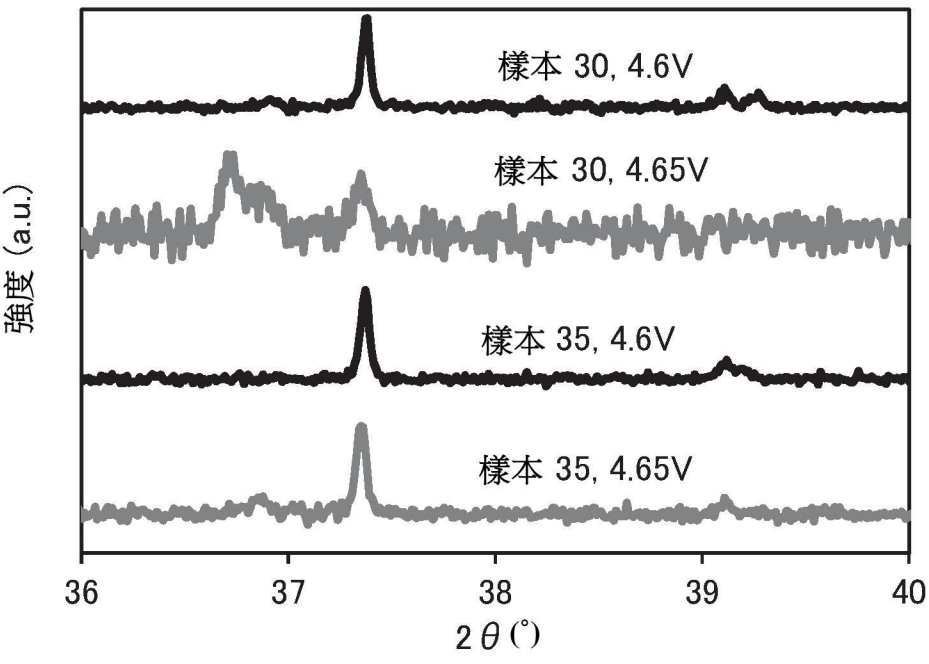
【圖 39A】



【圖 39B】



【圖 40A】



【圖 40B】