



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201626623 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：104134864

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 23 日

(51)Int. Cl.：

*H01M4/505 (2010.01)**H01M4/525 (2010.01)**H01M4/1391 (2010.01)*

(30)優先權：2014/10/27

日本

2014-218659

2014/10/27

日本

2014-218501

2014/11/07

日本

2014-227325

2014/11/10

日本

2014-227729

(71)申請人：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：川上貴洋 KAWAKAMI, TAKAHIRO (JP)；落合輝明 OCHIAI, TERUAKI (JP)；吉
富修平 YOSHITOMI, SHUHEI (JP)；廣橋拓也 HIROHASHI, TAKUYA (JP)；元吉
真子 MOTOYOSHI, MAKU (JP)；門馬洋平 MOMMA, YOHEI (JP)；後藤準也
GOTO, JUNYA (JP)

(74)代理人：林怡芳；童啓哲

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：30 項 圖式數：55 共 174 頁

(54)名稱

粒子、電極、蓄電裝置、電子裝置以及電極的製造方法

PARTICLE, ELECTRODE, POWER STORAGE DEVICE, ELECTRONIC DEVICE, AND METHOD
FOR MANUFACTURING ELECTRODE

(57)摘要

本發明的一個實施方式的目的之一是提高蓄電裝置的每重量的容量。本發明的一個實施方式是一種粒子，該粒子具有第一區域、與第一區域的表面的至少一部分接觸並位於第一區域的外側的第二區域、以及與第二區域的表面的至少一部分接觸並位於第二區域的外側的第三區域，第一區域及第二區域包含鋰和氧，第一區域和第二區域中的至少一個包含錳，第一區域和第二區域中的至少一個包含元素 M，第一區域含有具有層狀岩鹽型結構的第一結晶，第二區域含有具有尖晶石型結構的第二結晶，第一結晶的配向和第二結晶的配向不同。

To increase capacity per weight of a power storage device, a particle includes a first region, a second region in contact with at least part of a surface of the first region and located on the outside of the first region, and a third region in contact with at least part of a surface of the second region and located on the outside of the second region. The first and the second regions contain lithium and oxygen. At least one of the first region and the second region contains manganese. At least one of the first and the second regions contains an element M. The first region contains a first crystal having a layered rock-salt structure. The second region contains a second crystal having a layered rock-salt structure. An orientation of the first crystal is different from an orientation of the second crystal.

指定代表圖：

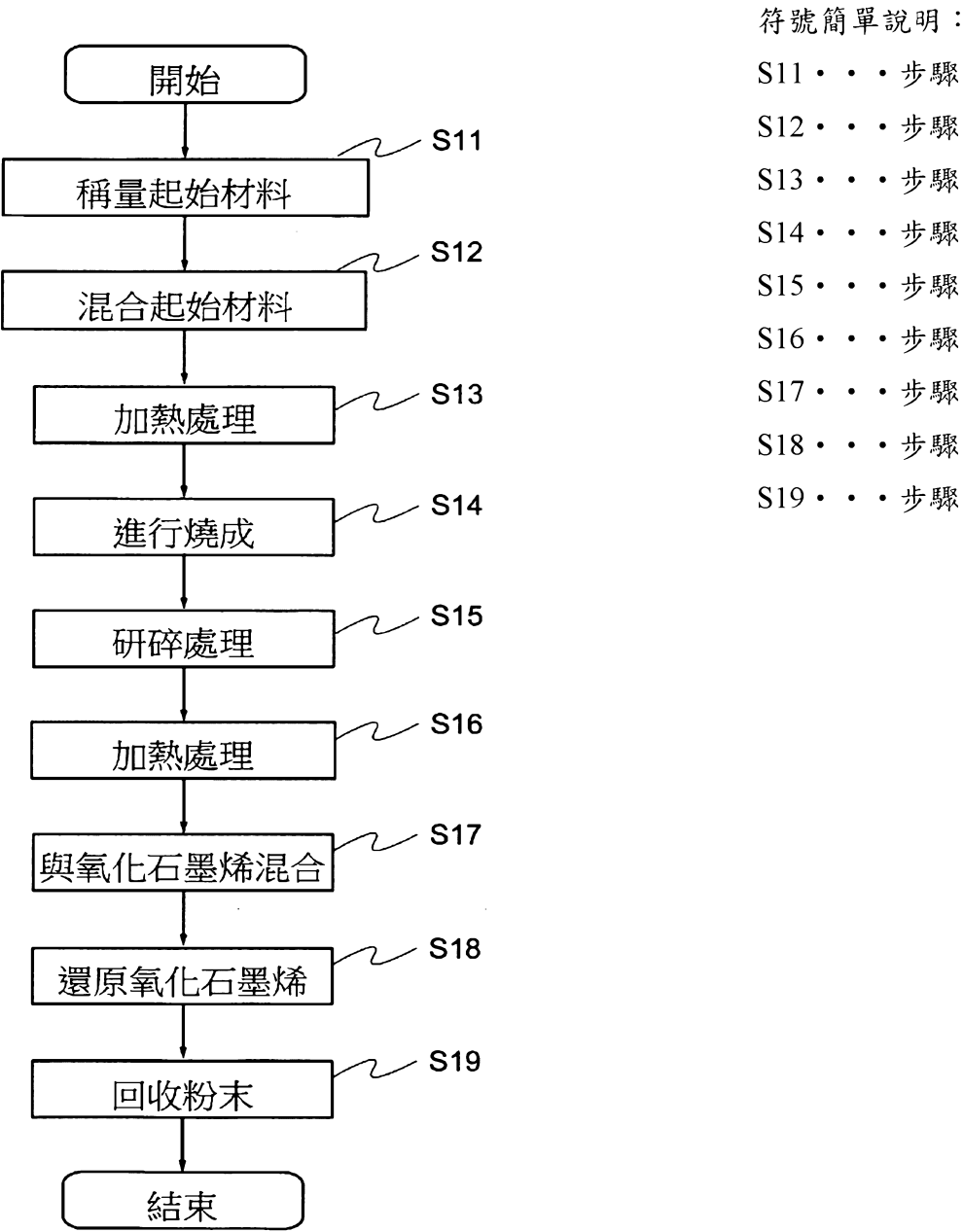


圖 1

發明專利說明書

[發明名稱] (中文/英文)

5 粒子、電極、蓄電裝置、電子裝置以及電極的製造方法 / PARTICLE,
ELECTRODE, POWER STORAGE DEVICE, ELECTRONIC DEVICE,
AND METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRODE

[技術領域]

[0001]

10 本發明係關於一種物體、方法或製造方法。另外，本發明係關於一種
製程 (process)、機器 (machine)、產品 (manufacture) 或組合物 (composition
of matter)。尤其是，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、成像裝置、蓄電裝置、記憶體裝置、它們的驅動方法或
它們的製造方法。尤其是，本發明的一個實施方式係關於一種蓄電裝置的
15 結構及其製造方法。尤其係關於一種鋰離子二次電池的正極活性物質。

[先前技術]

[0002]

20 近年來，智慧手機和平板電腦等可攜式電子裝置迅速普及。此外，隨
著對環境問題的關心的提高，混合動力汽車和電動汽車受到注目，二次電
池等蓄電裝置的重要性得到提高。作為二次電池可以舉出鎳氫電池、鉛蓄
電池及鋰離子二次電池等。其中，尤其是鋰離子二次電池可以實現大容量
化以及小型化，所以對其的開發日益火熱。

[0003]

25 二次電池的基本結構是使電解質介於正極與負極之間的結構。作為包
含電介質的物體，可以舉出固體電解質或電解液等。作為正極及負極的結
構，典型的是都包括集電器和設置在集電器上的活性物質層的結構。在鋰
離子二次電池中，使用能夠吸留並釋放鋰的材料作為正極及負極的活性物
質。

30 [0004]

在鋰離子二次電池中，作為正極活性物質，例如已知專利文獻 1 所示
的磷酸鐵鋰 (LiFePO_4)、磷酸錳鋰 (LiMnPO_4)、磷酸鈷鋰 (LiCoPO_4) 及磷

酸鎳鋰（ LiNiPO_4 ）等具有包含鋰（Li）及鐵（Fe）、錳（Mn）、鈷（Co）或鎳（Ni）的橄欖石型結構的磷酸化合物等。

[0005]

[專利文獻 1]日本專利申請公開第平 11-25983 號公報

5

[發明內容]

[0006]

本發明的一個實施方式的目的之一是提高蓄電裝置的每體積或/及每重量的容量。另外，本發明的一個實施方式的目的之一是提高電極的每體積或/及每重量的容量。

10

[0007]

另外，本發明的一個實施方式的目的之一是提高具有正極活性物質的粒子的每體積或/及每重量的容量。另外，本發明的一個實施方式的目的之一是增大具有正極活性物質的粒子的每體積或/及每重量的鋰離子量，而實現高能量密度。

15

[0008]

另外，本發明的一個實施方式的目的之一是在具有正極活性物質的正極中以高電位穩定進行電池反應。

[0009]

另外，本發明的一個實施方式的目的之一是提供一種隨著充放電循環的容量減少得到抑制的蓄電裝置。另外，本發明的一個實施方式的目的之一是提供一種可以以低成本製造的正極活性物質。

20

[0010]

鋰離子二次電池的正極活性物質被要求高離子傳導性及高導電率。因此，本發明的一個實施方式的目的之一是提供一種離子傳導性及/或導電率高的正極活性物質。

25

[0011]

另外，本發明的一個實施方式的目的之一是提供一種蓄電裝置的電極的製造方法。另外，本發明的一個實施方式的目的之一是提供一種二次電池的正極活性物質的製造方法。

30

[0012]

另外，本發明的一個實施方式的目的之一是提供一種新穎的物質。另

外，本發明的一個實施方式的目的之一是提供一種新穎的正極活性物質。另外，本發明的一個實施方式的目的之一是提供一種具有正極活性物質的新穎的粒子。另外，本發明的一個實施方式的目的之一是提供一種新穎的蓄電裝置。另外，本發明的一個實施方式的目的之一是提供一種新穎的電池。另外，本發明的一個實施方式的目的之一是提供一種新穎的鋰離子二次電池。

[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。另外，根據說明書、圖式、申請專利範圍等的記載，這些目的以外的目的是顯然的，可以從說明書、圖式、申請專利範圍等的記載中衍生這些以外的目的。

[0014]

本發明的一個實施方式是一種包含鋰錳複合氧化物的粒子。

[0015]

本發明的一個實施方式的包含鋰錳複合氧化物的粒子具有第一區域及第二區域。本發明的一個實施方式的包含鋰錳複合氧化物的粒子較佳為具有第三區域。

[0016]

第二區域與第一區域的表面的至少一部分接觸，並位於第一區域的外側。在此，外側是指更靠近粒子表面一側。第三區域較佳為與第二區域的表面的至少一部分接觸，並位於第二區域的外側。

[0017]

在本發明的一個實施方式的粒子具有第二區域的情況下，有時可以在將本發明的一個實施方式的粒子用作蓄電池的正極活性物質時提高放電容量。另外，有時可以提高放電電壓。

[0018]

在本發明的一個實施方式的粒子具有第三區域的情況下，有時可以在將本發明的一個實施方式的粒子用作蓄電池的正極活性物質時提高放電容量。另外，有時可以提高放電電壓。

[0019]

第一區域及第二區域包含鋰和氧。第一區域和第二區域中的至少一個包含錳。第一區域和第二區域中的至少一個包含元素 M。在此，元素 M 較

佳為除鋰、錳之外的金屬元素、矽或磷，更佳為選自 Ni、Ga、Fe、Mo、In、Nb、Nd、Co、Sm、Mg、Al、Ti、Cu 和 Zn 中的金屬元素、Si 或 P，更佳為鎳。

[0020]

5 第一區域及第二區域更佳為各包含錳和元素 M 的兩者。

[0021]

第三區域較佳為包括本發明的一個實施方式的包含鋰錳複合氧化物的粒子的表面。

[0022]

10 當使用本發明的一個實施方式的包含鋰錳複合氧化物的粒子製造蓄電裝置時，第三區域較佳為對電池反應，例如充電或放電比第一區域及第二區域穩定。

[0023]

15 在此，第二區域也可以具有與第一區域不同的結晶結構。另外，第二區域也可以具有其配向與第一區域的結晶不同的結晶。在此，不同的配向是指結晶定向以大於 10°的角度互不相同。

[0024]

20 例如，較佳為第二區域具有尖晶石型結構，第一區域具有層狀岩鹽型結構。在第二區域具有尖晶石型結構的情況下，有時可以在將本發明的一個實施方式的粒子用作蓄電池的正極活性物質時提高放電容量。另外，有時可以提高放電電壓。

[0025]

第二區域的組成較佳為與第一區域不同。

[0026]

25 第二區域所包含的錳的化合價也可以與第一區域所包含的錳的化合價不同。第二區域所包含的元素 M 的化合價也可以與第一區域所包含的元素 M 的化合價不同。

[0027]

30 另外，也可以在第二區域和第一區域之間包括遷移層。另外，也可以在第二區域和第一區域之間包括混合層。

[0028]

本發明的一個實施方式是一種包含鋰錳複合氧化物的粒子，粒子具有

第一區域及第二區域，第二區域與第一區域的至少一部分接觸，第一區域及第二區域包含鋰和氧，第一區域和第二區域中的至少一個包含錳，第一區域和第二區域中的至少一個包含以 M 表示的元素，第一區域含有具有層狀岩鹽型結構的第一結晶，第二區域含有具有層狀岩鹽型結構的第二結晶，
 5 第一結晶所具有的 $\{001\}$ 面平行於第二結晶所具有的 $\{100\}$ 面、 $\{13-1\}$ 面和 $\{-131\}$ 面中的至少一個。在此，兩個面平行例如是指兩個面的法線的角度為 10° 以下，更佳為 5° 以下，進一步較佳為 3° 以下的情況。兩個線平行例如是指兩個線的角度為 10° 以下，更佳為 5° 以下，進一步較佳為 3° 以下的情況。

10 [0029]

另外，本發明的一個實施方式是一種包含鋰錳複合氧化物的粒子，粒子具有第一區域、第二區域及第三區域，第二區域與第一區域的至少一部分接觸，第三區域與第二區域的至少一部分接觸，第一區域及第二區域包含鋰和氧，第一區域和第二區域中的至少一個包含錳，第一區域和第二區域中的至少一個包含以 M 表示的元素，第一區域含有具有層狀岩鹽型結構的第一結晶，第二區域含有具有層狀岩鹽型結構的第二結晶，第一結晶的
 15 配向和第二結晶的配向不同。第三區域較佳為包含碳。

[0030]

在上述結構中，第一結晶所具有的 $\{001\}$ 面較佳為平行於第二結晶所具有的 $\{100\}$ 面、 $\{13-1\}$ 面和 $\{-131\}$ 面中的至少一個。
 20

[0031]

本發明的一個實施方式是一種包含鋰錳複合氧化物的粒子，粒子具有第一區域及第二區域，第二區域與第一區域的至少一部分接觸，第一區域及第二區域包含鋰和氧，第一區域和第二區域中的至少一個包含錳，第一區域和第二區域中的至少一個包含以 M 表示的元素，第一區域含有具有層狀岩鹽型結構的第一結晶，第二區域含有具有尖晶石型結構的第二結晶。
 25

[0032]

另外，本發明的一個實施方式是一種包含鋰錳複合氧化物的粒子，粒子具有第一區域及第二區域，第二區域與第一區域的至少一部分接觸，第一區域及第二區域包含鋰和氧，第一區域和第二區域中的至少一個包含錳，第一區域和第二區域中的至少一個包含以 M 表示的元素，以 $a_1:b_1:c_1:d_1$ 表示第一區域中的鋰、錳、元素 M 及氧的原子數比，以 $a_2:b_2:c_2:d_2$ 表示第二
 30

區域中的鋰、錳、元素 M 及氧的原子數比， $d1/(b1+c1)$ ($=A1$) 是 2.2 以上， $d2/(b2+c2)$ ($=A2$) 小於 2.2。如此，在 $A2$ 小於 $A1$ 時，有時可以在將本發明的一個實施方式的粒子用作蓄電池的正極活性物質時使第二區域的對充放電的穩定性比第一區域高。另外，有時可以在將本發明的一個實施方式的

5 的粒子用作蓄電池的正極活性物質時提高放電容量。另外，有時可以提高放電電壓。

[0033]

另外，在上述結構中，較佳為具有與第二區域的至少一部分接觸的第三區域，第三區域較佳為包含碳。

10 [0034]

另外，在上述結構中，第三區域的厚度較佳為 0.1nm 以上且 30nm 以下。

[0035]

另外，本發明的一個實施方式是一種包含鋰錳複合氧化物的粒子，粒子具有第一區域及第二區域，第二區域與第一區域的至少一部分接觸，第一區域及第二區域包含鋰、錳、以 M 表示的元素及氧，以 $a1:b1:c1:d1$ 表示第一區域中的鋰、錳、元素 M 及氧的原子數比，以 $a2:b2:c2:d2$ 表示第二區域中的鋰、錳、元素 M 及氧的原子數比， $d1/(b1+c1)$ 是 2.2 以上， $d2/(b2+c2)$ 小於 2.2，第一區域含有具有層狀岩鹽型結構的第一結晶，第二區域含有具有層狀岩鹽型結構的第二結晶，第一結晶所具有的 $\{0\ 0\ 1\}$ 面平行於第二

15 結晶所具有的 $\{1\ 0\ 0\}$ 面、 $\{1\ 3\ -1\}$ 面和 $\{-1\ 3\ 1\}$ 面中的至少一個。

20 [0036]

在上述結構中，第二區域較佳為具有層狀區域，層狀區域的厚度較佳為 0.1nm 以上且 30nm 以下。

[0037]

25 另外，本發明的一個實施方式是一種使用含有上述粒子的正極的二次電池。另外，本發明的一個實施方式是一種安裝有該二次電池的電子裝置。

[0038]

在此，當使用本發明的一個實施方式的包含鋰錳複合氧化物的粒子製造蓄電裝置時，由於充電及放電等電池反應而該離子所包含的鋰量發生變化。例如，當進行充電時，鋰作為鋰離子脫離，而該粒子所包含的鋰量減少，根據充電深度減少量也發生變化。

30

[0039]

本發明的一個實施方式是一種電極層的製造方法，包括如下步驟：混合粒子、黏合劑、溶劑形成混合物，粒子包含鋰、錳、元素 M 及氧，元素 M 是選自鉻、鈷、鋁、鎳、鐵、鎂、鉬、鋅、銮、鎳、銅、鈦、鈮、矽及磷中的一種以上的元素；在集電器上設置混合物形成混合物層；藉由對混合物層進行加熱處理形成電極層，電極層包括具有鋰、錳、元素 M 和氧中的至少一個與黏合劑所包含的元素中的至少一個的鍵合的化合物。另外，在上述結構中，化合物較佳為包含鋰、錳和元素 M 中的至少一個、以及氟。粒子較佳為含有包含鋰、錳、元素 M 及氧的氧化物。

[0040]

另外，本發明的一個實施方式是一種設置在集電器上的電極層，電極層包括粒子、黏合劑、溶劑，粒子包含鋰、錳、元素 M 及氧，元素 M 是選自鉻、鈷、鋁、鎳、鐵、鎂、鉬、鋅、銮、鎳、銅、鈦、鈮、矽及磷中的一種以上的元素，電極層包括具有鋰、錳、元素 M 和氧中的至少一個與黏合劑所包含的元素中的至少一個的鍵合的化合物。另外，在上述結構中，化合物較佳為包含鋰、錳和元素 M 中的至少一個、以及氟。粒子較佳為含有包含鋰、錳、元素 M 及氧的氧化物。

[0041]

在此，當使用本發明的一個實施方式的包含鋰錳複合氧化物的粒子製造蓄電裝置時，由於充電及放電等電池反應而該離子所包含的鋰量發生變化。例如，當進行充電時，鋰作為鋰離子脫離，而該粒子所包含的鋰量減少，根據充電深度減少量也發生變化。

[0042]

根據本發明的一個實施方式可以提高蓄電裝置的每體積或/及每重量的容量。另外，根據本發明的一個實施方式可以提高電極的每體積或/及每重量的容量。

[0043]

另外，根據本發明的一個實施方式可以提高具有正極活性物質的粒子的每體積或/及每重量的容量。另外，根據本發明的一個實施方式可以增大具有正極活性物質的粒子的每體積或/及每重量的鋰離子量，而實現高能量密度。

[0044]

另外，根據本發明的一個實施方式，在具有正極活性物質的正極中以

高電位可以穩定進行電池反應。

[0045]

另外，根據本發明的一個實施方式可以提供一種隨著充放電循環的容量減少得到抑制的蓄電裝置。另外，根據本發明的一個實施方式可以提供
5 一種可以以低成本製造的正極活性物質。

[0046]

鋰離子二次電池的正極活性物質被要求有高離子傳導性及高導電率的特性。根據本發明的一個實施方式可以提供一種離子傳導性及/或導電率高的正極活性物質。

10 [0047]

另外，根據本發明的一個實施方式可以提供一種蓄電裝置的電極的製造方法。另外，根據本發明的一個實施方式可以提供一種二次電池的正極活性物質的製造方法。

[0048]

15 另外，根據本發明的一個實施方式可以提供一種新穎的物質。另外，根據本發明的一個實施方式可以提供一種新穎的正極活性物質。另外，根據本發明的一個實施方式可以提供一種具有正極活性物質的新穎的粒子。另外，根據本發明的一個實施方式可以提供一種新穎的蓄電裝置。另外，根據本發明的一個實施方式可以提供一種新穎的電池。另外，根據本發明
20 的一個實施方式可以提供一種新穎的鋰離子二次電池。

[0049]

注意，這些效果的記載不妨礙其他效果的存在。本發明的一個實施方式並不需要實現所有上述效果。另外，根據說明書、圖式、申請專利範圍等的記載，這些效果以外的效果是顯然的，可以從說明書、圖式、申請專
25 利範圍等的記載中衍生這些以外的效果。

[圖式簡單說明]

[0050]

在圖式中：

30 圖 1 是說明活性物質的形成方法的流程圖；
圖 2A 和圖 2B 是示出本發明的一個實施方式的粒子的圖；
圖 3 是說明結晶結構的圖；

- 圖 4A 和圖 4B 是說明結晶結構的圖
 圖 5A 和圖 5B 是示出電極的示意圖；
 圖 6 是說明薄型蓄電池的圖；
 圖 7A 和圖 7B 是說明電極的剖面圖的圖；
 5 圖 8A 和圖 8B 是說明薄型蓄電池的圖；
 圖 9A 和圖 9B 是說明薄型蓄電池的圖；
 圖 10 是說明薄型蓄電池的圖；
 圖 11A 至圖 11C 是說明面的曲率半徑的圖；
 圖 12A 至圖 12D 是說明薄膜的曲率半徑的圖；
 10 圖 13A 和圖 13B 是說明硬幣型蓄電池的圖；
 圖 14A 和圖 14B 是說明圓筒型蓄電池的圖；
 圖 15A 至圖 15C 是用來說明蓄電裝置的例子的圖；
 圖 16A 至圖 16C 是用來說明蓄電裝置的例子的圖；
 圖 17A 和圖 17B 是用來說明蓄電裝置的例子的圖；
 15 圖 18A1、圖 18A2、圖 18B1 和圖 18B2 是用來說明蓄電裝置的例子的圖；
 圖 19A 和圖 19B 是用來說明蓄電裝置的例子的圖；
 圖 20A 至圖 20G 是說明電子裝置的例子的圖；
 圖 21A 至圖 21C 是說明電子裝置的例子的圖；
 圖 22 是說明電子裝置的例子的圖；
 20 圖 23A 和圖 23B 是說明電子裝置的例子的圖；
 圖 24 是說明本發明的一個實施方式的方塊圖；
 圖 25A 至圖 25C 是說明本發明的一個實施方式的示意圖；
 圖 26 是說明本發明的一個實施方式的電路圖；
 圖 27 是說明本發明的一個實施方式的電路圖；
 25 圖 28A 至圖 28C 是說明本發明的一個實施方式的示意圖；
 圖 29 是說明本發明的一個實施方式的方塊圖；
 圖 30 是說明本發明的一個實施方式的流程圖；
 圖 31 是示出充放電特性的圖；
 圖 32A 和圖 32B 是說明本發明的一個實施方式的粒子的圖；
 30 圖 33 是示出 EDX 的測量結果的圖；
 圖 34A 和圖 34B 是 HAADF-STEM 觀察結果；
 圖 35A 和圖 35B 是示出電子繞射的圖；

- 圖 36 是示出充放電特性的圖；
 圖 37 是電極及隔離體的剖面圖；
 圖 38A 和圖 38B 是示出充放電特性的圖；
 圖 39 是利用穿透式電子顯微鏡的觀察結果；
 5 圖 40 是利用穿透式電子顯微鏡的觀察結果；
 圖 41A 和圖 41B 是示出電子繞射的圖；
 圖 42 是示出粒徑的分佈的圖；
 圖 43A 和圖 43B 是利用掃描性穿透式電子顯微鏡的觀察結果；
 圖 44A 和圖 44B 是利用掃描性穿透式電子顯微鏡的觀察結果；
 10 圖 45 是示出充放電循環次數和放電容量的關係的圖；
 圖 46 是示出差示掃描量熱曲線的圖；
 圖 47A 和圖 47B 是示出 EDX 測量的結果的圖；
 圖 48A 和圖 48B 是示出 EDX 測量的結果的圖；
 圖 49A 和圖 49B 是示出 EDX 測量的結果的圖；
 15 圖 50A 和圖 50B 是示出 EDX 測量的結果的圖；
 圖 51A 和圖 51B 是示出 EDX 測量的結果的圖；
 圖 52 是示出充放電特性的圖；
 圖 53A 和圖 53B 是示出 XPS 測量的結果的圖；
 圖 54A 和圖 54B 是示出 XPS 測量的結果的圖；
 20 圖 55 是示出充放電特性的圖。

[實施方式]

[0051]

下面，參照圖式對本發明的實施方式進行詳細說明。但是，本發明不
 25 侷限於以下說明，所屬技術領域的普通技術人員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
 解釋為僅限定在以下所示的實施方式所記載的內容中。

[0052]

注意，在圖式中，有時為了清楚瞭解而誇大尺寸、膜（層）的厚度或
 30 區域。

[0053]

另外，為方便起見，附加了第一、第二等序數詞，而其並不表示製程

順序或疊層順序。因此，例如可以將“第一”適當地替換為“第二”或“第三”等來進行說明。此外，本說明書等中所記載的序數詞與用於指定本發明的一個實施方式的序數詞有時不一致。

[0054]

- 5 注意，雖然活性物質只指有關作為載體的離子的嵌入及脫嵌的物質，但是在本說明書等中，有時包括覆蓋“活性物質”的層。

[0055]

實施方式 1

- 10 在本實施方式中，對本發明的一個實施方式的“包含鋰錳複合氧化物的粒子”進行說明。還對包含該粒子的電極進行說明。

[0056]

- 本發明的一個實施方式的鋰錳複合氧化物可以由組成式 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{O}_d$ 表示。作為元素 M，較佳為使用選自鋰、錳之外的金屬元素、矽或磷。另外，
15 較佳為滿足 $0 \leq a/(b+c) < 2$ 、 $c > 0$ 以及 $0.26 \leq (b+c)/d < 0.5$ 。注意，鋰錳複合氧化物是指至少包含鋰和錳的氧化物，還可以包含選自鉻、鈷、鋁、鎳、鐵、鎂、鈮、鋅、銦、鎳、銅、鈦、鈮、矽和磷等中的至少一種元素。此外，鋰錳複合氧化物較佳為具有層狀岩鹽型結晶結構。鋰錳複合氧化物也可以具有層狀岩鹽型結晶結構及尖晶石型結晶結構。另外，鋰錳複合氧化
20 物的一次粒子的平均粒徑例如較佳為 5nm 以上且 50 μm 以下。

[0057]

〈合成〉

- 接著，對本發明的一個實施方式的“包含鋰錳複合氧化物的粒子”的形成方法進行說明。在本實施方式中，首先合成鋰錳複合氧化物。然後，
25 在鋰錳複合氧化物上形成覆蓋層，來形成包含第一區域、第二區域及第三區域的粒子。

[0058]

- 作為鋰錳複合氧化物的原料，可以使用錳化合物及鋰化合物。另外，除了錳化合物及鋰化合物的原料之外，可以使用包含選自鉻、鈷、鋁、鎳、
30 鐵、鎂、鈮、鋅、銦、鎳、銅、鈦、鈮、矽和磷等中的至少一種元素的化合物的原料。作為錳化合物，例如可以使用二氧化錳、三氧化二錳、四氧化三錳、水合錳氧化物、碳酸錳、硝酸錳等。作為鋰化合物，例如可以使

用氫氧化鋰、碳酸鋰、硝酸鋰等。

[0059]

在本實施方式中，作為起始材料使用錳化合物的 MnCO_3 、鋰化合物的 Li_2CO_3 及 NiO 。

5 [0060]

首先，如圖 1 的步驟 S11 所示，作為起始材料使用 Li_2CO_3 、 MnCO_3 和 NiO ，並分別稱量它們。

[0061]

例如，在作為起始材料使用 Li_2CO_3 、 MnCO_3 和 NiO 的情況下，當將稱
10 量的比例（莫耳比）設定為 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{MnCO}_3:\text{NiO}=1:0.7:0.3$ 時，形成作為最終
產物的鋰錳複合氧化物 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ 。在此情況下，鋰錳複合氧化物的原子
數比為 $\text{Li}:(\text{Mn}+\text{Ni})=2:1$ 。

[0062]

在本實施方式中，以鋰錳複合氧化物的原子數比與 $\text{Li}:(\text{Mn}+\text{Ni})=2:$
15 1 的原子數比稍微不同的方式調整起始材料的稱量的比例（莫耳比）。

[0063]

在本實施方式中，將起始材料的稱量的比例（莫耳比）設定為
 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{MnCO}_3:\text{NiO}=0.84:0.8062:0.318$ 。

[0064]

20 接著，如圖 1 的步驟 S12 所示，混合 Li_2CO_3 、 MnCO_3 和 NiO 。對起始材
料的混合方法沒有特別的限制，可以使用已知的研碎機或粉碎機。例如，
可以使用球磨機、珠磨機、噴射磨機、輥磨機等。另外，研碎和粉碎的方
式可以為乾法或濕法。對可用於濕法的溶劑沒有特別的限制，例如可以使
用水、醇、丙酮等。

25 [0065]

當混合起始材料時，在採用濕法的情況下，如圖 1 的步驟 S13 所示，
進行用來使包含在所混合的起始材料中的溶劑蒸發的加熱處理。在此，以
50℃ 以上且 150℃ 以下的溫度進行加熱處理即可。藉由進行加熱處理，使包
含在所混合的起始材料中的溶劑蒸發，由此得到混合原料。

30 [0066]

接著，如圖 1 的步驟 S14 所示，將混合原料放入熔爐中，以 800℃ 以上
且 1000℃ 以下的溫度進行燒成。燒成時間例如為 5 小時以上且 20 小時以下，

作為燒成氣體使用乾燥空氣，流量為 10L/min。燒成氛圍既可以為大氣氛圍，又可以為包含氧氣體的氛圍。藉由對混合原料進行燒成，形成燒成物（鋰錳複合氧化物）。

[0067]

- 5 如圖 2A 所示，在燒成合成的多個一次粒子燒結而形成的鋰錳複合氧化物中，多個一次粒子燒結而形成較大的二次粒子。接著，如圖 1 的步驟 S15 所示，對多個一次粒子燒結而成的鋰錳複合氧化物進行研碎處理。藉由對燒成物進行研碎處理，將燒成物碎成一次粒子或近似一次粒子的粉末。在本說明書等中，研碎處理還包括使燒結物粉碎的操作。注意，粉碎是指進
- 10 一步磨碎一次粒子的操作。在研碎處理中，與起始材料的混合方法同樣，可以使用已知的研碎機或粉碎機。例如，可以使用舉出球磨機或珠磨機等。研碎和粉碎的方式可以為乾法或濕法。對可用於濕法的溶劑也沒有特別的限制，例如可以使用水、醇、丙酮等。

[0068]

- 15 經過研碎及粉碎後的粒子的尺寸例如可以藉由對粒子的比表面積進行測定來評價。藉由增加包含鋰錳複合氧化物的粒子的比表面積，當將包含鋰錳複合氧化物的粒子用於正極製造蓄電池時，例如可以增加粒子與電解液的接觸面積。藉由增加粒子與電解液的接觸面積，可以提高蓄電池的反應速度，例如可以提高輸出特性。

20 [0069]

- 藉由進行研碎處理，粒子的比表面積有時增加，所以是較佳的。包含鋰錳複合氧化物的粒子的比表面積例如較佳為 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上。當粒子的比表面積過大時，在使用該粒子製造的電極中，相對於表面積的黏結劑量有時變得不夠而導致強度下降。然而，當增加黏結劑量時，單位重量及單位體
- 25 積的電極容量有時下降。因此，包含鋰錳複合氧化物的粒子的比表面積例如較佳為 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0070]

在本實施方式中，利用丙酮的濕法使用珠磨機對一次粒子燒結而成的鋰錳複合氧化物進行研碎處理。

30 [0071]

在採用濕法進行研碎處理時，在研碎處理之後進行用來使溶劑蒸發的加熱處理。在此，與步驟 S13 同樣地進行加熱處理即可。之後，進行真空

乾燥，由此得到粉末狀的鋰錳複合氧化物。

[0072]

接著，進行加熱處理。如圖 1 的步驟 S16 所示，將經過研碎處理之後的鋰錳複合氧化物放入熔爐中，以 300°C 以上且 1000°C 以下，較佳為 600°C 以上且 900°C 以下的溫度進行加熱處理。加熱時間例如為 5 小時以上且 20 小時以下，使用乾燥空氣，流量為 10L/min。加熱氛圍可以為大氣氛圍或包含氧氣體的氛圍。

[0073]

藉由上述製程，可以形成以組成式 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{O}_d$ 表示的鋰錳複合氧化物。
10 在本實施方式中，藉由將原料的稱量的比例（莫耳比）設定為 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{MnCO}_3:\text{NiO}=0.84:0.8062:0.318$ ，可以形成以組成式 $\text{Li}_{1.68}\text{Mn}_{0.8062}\text{M}_{0.318}\text{O}_3$ 表示的鋰錳複合氧化物。

[0074]

另外，在經過步驟 S15 所示的研碎處理之後的鋰錳複合氧化物中，因
15 研碎處理的衝擊而有時結晶性變得無序。另外，有時在鋰錳複合氧化物中產生氧缺陷。因此，較佳的是，對經過真空乾燥之後的粉末狀的鋰錳複合氧化物進行加熱處理。

[0075]

藉由對經過研碎處理之後的鋰錳複合氧化物進行加熱處理，可以填補
20 氧缺陷，並且可以修復進行研碎處理時的結晶性的無序。另外，也可以對經過加熱處理之後的粉末狀的鋰錳複合氧化物進一步進行研碎處理，此時，該研碎處理可以利用與圖 1 的步驟 S15 同樣的方法進行。

[0076]

在此，使用 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{MnCO}_3:\text{NiO}=0.84:0.8062:0.318$ 的原料，按照圖
25 1 所示的步驟 S11 至 S16 形成鋰錳複合氧化物，並且對其溫度穩定性進行評價。明確而言，藉由差示掃描量熱測定進行評價。圖 46 示出差示掃描量熱（DSC）曲線，其中，縱軸表示熱流，橫軸表示溫度。如圖 46 所示，在 262.2°C 下觀察到示出發熱的峰值。在比其低的溫度下，在 DSC 評價中鋰錳複合氧化物穩定。由此可知本發明的一個實施方式的鋰錳複合氧化物在 260°C 以下的高溫下也穩定。
30

[0077]

在本實施方式所示的鋰錳複合氧化物中，以其原子數比與 $\text{Li}:(\text{Mn}+\text{Ni})$

=2:1 的原子數比稍微不同的方式進行調整。因此，與作為電極使用原子數比為 $\text{Li}:(\text{Mn}+\text{Ni})=2:1$ 的鋰錳複合氧化物的情況相比，可以增大電壓和放電容量。

[0078]

- 5 藉由上述製程，可以獲得粒子狀的鋰錳複合氧化物。在此，鋰錳複合氧化物較佳為包含第一區域及第二區域。第二區域與第一區域的表面的至少一部分接觸，並位於第一區域的外側。在此，外側是指更靠近粒子表面一側。

[0079]

- 10 第一區域及第二區域包含鋰和氧。第一區域和第二區域中的至少一個包含錳。第一區域和第二區域中的至少一個包含元素 M。在此，元素 M 較佳為除鋰、錳之外的金屬元素、矽或磷，更佳為選自 Ni、Ga、Fe、Mo、In、Nb、Nd、Co、Sm、Mg、Al、Ti、Cu 和 Zn 中的金屬元素、Si 或 P，進一步較佳為鎳。

- 15 [0080]

〈覆蓋層〉

- 接著，在所得到的鋰錳複合氧化物上設置覆蓋層。覆蓋層較佳為包含碳。由於碳具有高導電性，所以藉由將被碳覆蓋的粒子用於蓄電池的電極，例如可以降低電極的電阻。覆蓋層也可以包含氧化石墨烯，可以包含被還
- 20 原的氧化石墨烯。

[0081]

覆蓋層也可以包含金屬化合物。作為金屬，例如可以舉出鈷、鋁、鎳、鐵、錳、鈦、鋅、鋰、碳等。作為金屬化合物的一個例子，覆蓋層也可以包含這些金屬的氧化物或氟化物等。

- 25 [0082]

在本實施方式中，作為覆蓋層，設置包含碳的層。作為包含碳的層較佳為使用石墨烯。石墨烯具有導電性高的優良的電特性、撓性以及機械強度高的優良的物理特性。

[0083]

- 30 在本說明書中，石墨烯包括單層石墨烯或具有 2 層以上且 100 層以下的單層石墨烯的多層石墨烯。單層石墨烯是指具有 π 鍵的一原子層的碳分子的薄片。氧化石墨烯是指上述石墨烯被氧化的化合物。在使氧化石墨烯還原

而形成石墨烯時，包含於氧化石墨烯中的氧不全部脫離而使一部分的氧殘留於石墨烯中。在石墨烯包含氧的情況下，利用 X 射線光電子能譜法(XPS)測量的石墨烯整體中的氧的比率為 2atomic%以上且 20atomic%以下，較佳為 3atomic%以上且 15atomic%以下。

5 [0084]

包含碳的層的厚度較佳為 1nm 以上且 50nm 以下。

[0085]

接著，對在鋰錳複合氧化物上設置包含碳的層的方法進行說明。在本實施方式中，作為包含碳的層使用藉由使氧化石墨烯(Graphene Oxide；簡稱為 GO)還原而得到的石墨烯(Reduced Graphene Oxide；簡稱為 RGO)。

10 [0086]

氧化石墨烯可以藉由 Hummers 法、Modified Hummers 法或石墨類的氧化等各種合成法來製造。

[0087]

15 例如，Hummers 法是藉由使鱗片狀石墨等石墨氧化來形成氧化石墨的方法。所形成的氧化石墨是石墨被部分氧化而與羰基、羧基、羥基等官能基結合而形成的，石墨的結晶性受損而導致層間的距離變大。由此，可以藉由進行超聲波處理等容易分離層間而得到氧化石墨烯。

[0088]

20 氧化石墨烯的一邊的長度(也稱為鱗片尺寸)為 50nm 以上且 100μm 以下，較佳為 800nm 以上且 20μm 以下。鱗片尺寸越大越容易覆蓋鋰錳複合氧化物的表面，所以是較佳的。

[0089]

首先，將氧化石墨烯和水放入混煉機中，製造氧化石墨烯的分散溶液。此時，較佳為使用 0.5wt%以上且 5wt%以下的氧化石墨烯。如果低於 0.5wt%，則難以覆蓋鋰錳複合氧化物的表面。另外，如果高於 5wt%，則電極體積增大，導致電極重量變重。

25 [0090]

接著，如圖 1 的步驟 S17 所示，將鋰錳複合氧化物放入分散溶液中，進行乾稠混煉。注意，乾稠混煉是指以高黏度進行的混煉。藉由進行乾稠混煉，可以使鋰錳複合氧化物的粉末的聚集解開，可以更均勻地分散氧化石墨烯和鋰錳複合氧化物。

[0091]

接著，在鐘罩中對氧化石墨烯和鋰錳複合氧化物的混合物進行減壓乾燥，然後使用研鉢進行研碎，由此得到被氧化石墨烯覆蓋的鋰錳複合氧化物。

5 [0092]

接著，如圖 1 的步驟 S18 所示，對覆蓋鋰錳複合氧化物的表面的氧化石墨烯進行還原處理。氧化石墨烯的還原處理既可以利用加熱處理進行，又可以利用使用還原劑在溶劑中產生反應來進行。在本實施方式中，使用還原劑使氧化石墨烯在溶劑中產生反應。

10 [0093]

藉由使用還原劑使氧化石墨烯在溶劑中產生反應來使覆蓋鋰錳複合氧化物的表面的氧化石墨烯還原，由此形成石墨烯。另外，也可以使包含於氧化石墨烯中的氧不全部脫離而使一部分的氧殘留於石墨烯中。在石墨烯包含氧的情況下，利用 XPS 測量的石墨烯整體中的氧的比率為 2atomic% 以上且 20atomic% 以下，較佳為 3atomic% 以上且 15atomic% 以下。上述還原處理較佳為在室溫以上且 150℃ 以下，更佳為室溫以上且 80℃ 以下的溫度下進行。藉由在還原處理中進行加熱，可以促進還原反應。另外，可以將氧化石墨烯的還原時間設定為 3 分鐘以上且 10 小時以下。

[0094]

20 作為還原劑，可以使用抗壞血酸、胼、二甲基胼、對苯二酚、硼氫化鈉 (NaBH_4)、四丁基溴化銨 (TBAB)、氫化鋁鋰 (LiAlH_4)、N,N-二乙基羥胺或它們的衍生物。例如，由於抗壞血酸及對苯二酚與胼及硼氫化鈉相比還原力較弱而具有較高的安全性，在工業上使用方便，因此是較佳的。

[0095]

25 作為溶劑，可以使用極性溶劑。只要是能夠溶解還原劑的溶劑就對其材料沒有限制。例如，可以使用水、甲醇、醇、丙酮、四氫呋喃 (THF)、二甲基甲醯胺 (DMF)、1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)、二甲亞砜 (DMSO)、乙二醇、二甘醇和甘油中的一種或兩種以上的混合液。

[0096]

30 作為包含還原劑及溶劑的還原液，可以使用醇及抗壞血酸的混合液或者水、抗壞血酸及氫氧化鋰的混合液。在本實施方式中，對使用含有抗壞血酸、水及氫氧化鋰的還原液的情況進行說明。

[0097]

藉由使覆蓋鋰錳複合氧化物的氧化石墨烯在還原液中產生反應，對氧化石墨烯附加抗壞血酸的質子。然後， H_2O 脫離，由此使氧化石墨烯還原。

[0098]

- 5 在進行還原處理之後，如圖 1 的步驟 S19 所示，回收粉末。在此，過濾還原液。將在此得到的物質稱為物質 A。過濾利用吸引過濾等進行即可。或者，也可以藉由離心分離進行物質 A 與液體的分離。

[0099]

- 10 接著，對所得到的物質 A 進行洗滌。在洗滌中，例如較佳為使用作為包含在還原液中的溶劑的例子而舉出的溶劑。可以使用與包含在還原液中的溶劑相同的溶劑或與其不同的溶劑。

[0100]

- 15 接著，進行乾燥。該乾燥製程例如可以以 $50^{\circ}C$ 以上且低於 $500^{\circ}C$ ，較佳為以 $120^{\circ}C$ 以上且 $400^{\circ}C$ 以下的溫度進行 1 小時以上且 48 小時以下。藉由上述乾燥製程，蒸發或去除極性溶劑或水分。在上述乾燥製程中也可以促進氧化石墨烯的還原。乾燥製程可以在減壓（真空）下、還原氛圍下或大氣壓下進行。另外，乾燥時的氛圍可以為空氣、氮或其他惰性氣體。

[0101]

在物質 A 為粒子的情況下，該粒子例如較佳為形成二次粒子。

- 20 [0102]

- 在物質 A 形成二次粒子的情況下，二次粒子的平均粒徑例如較佳為 $50\mu m$ 以下，更佳為 $30\mu m$ 以下，進一步較佳為 $1\mu m$ 以上且 $20\mu m$ 以下。注意，粒徑例如是指利用粒度分佈儀測定出的粒徑。或者，也可以是指物質 A 的二次粒子的粒徑。二次粒子的粒徑除了利用上述粒度分佈儀獲得之外，
25 例如還可以藉由利用顯微鏡觀察粒子來算出。粒子的粒徑例如可以藉由算出具有與該粒子的剖面同等的面積的圓的直徑來獲得。

[0103]

- 注意，當對物質 A 進行洗滌時，也可以製造將物質 A 分散在溶劑中的液，並對該溶液進行噴霧乾燥處理來進行乾燥。當進行噴霧乾燥處理時，
30 物質 A 例如形成二次粒子而粒徑變化。

[0104]

在進行噴霧乾燥處理之後，較佳為進行加熱處理。加熱處理例如可以

以 50°C 以上且低於 500°C，較佳為以 120°C 以上且 400°C 以下的溫度進行 1 小時以上且 48 小時以下。藉由上述加熱處理，蒸發或去除極性溶劑或水分。在上述加熱處理中也可以促進氧化石墨烯的還原。加熱處理可以在減壓（真空）下或大氣壓下進行。還可以在還原氛圍下進行。另外，加熱時的氛圍

5 可以為空氣、氮或其他惰性氣體。

[0105]

藉由上述製程，可以使氧化石墨烯還原而在鋰錳複合氧化物的表面形成石墨烯。

[0106]

10 注意，也可以使包含於氧化石墨烯中的氧不全部脫離而使一部分的氧殘留於石墨烯中。在石墨烯包含氧的情況下，當利用 XPS 測量時，氧的比例為石墨烯整體的 2atomic% 以上且 20atomic% 以下，較佳為 3atomic% 以上且 15atomic% 以下。

[0107]

15 藉由在還原處理之後進行加熱處理，有時可以使所得到的石墨烯的導電率比進行加熱處理之前高。

[0108]

藉由在還原處理之後進行加熱處理，例如，有時在本發明的一個實施方式的“包含鋰錳複合氧化物的粒子”中形成第一區域至第三區域。“包含鋰錳複合氧化物的粒子”所包含的第一區域至第三區域也可以在加熱處理之前形成。或者，也可以在加熱處理的過程中形成。此外，例如在形成覆蓋層之前、形成覆蓋層之後以及進行還原處理之後形成的第一區域至第三區域的厚度、組成及結晶結構等也可以在加熱處理的過程中變化。

[0109]

25 藉由進行加熱處理，例如，黏結劑所包含的元素與包含鋰錳複合氧化物的粒子有時起反應。例如，在作為黏結劑使用 PVdF 的情況下，包含鋰錳複合氧化物的粒子所包含的鋰、錳和元素 M 中的一個或多個與 PVdF 所包含的氟也可以形成金屬氟化物。

[0110]

30 在上述示出鋰錳複合氧化物的覆蓋層（在此為包含碳的層）的例子。覆蓋層所包含的元素與氟也可以形成鍵合。例如，當作為覆蓋層使用包含碳的層時，也可以形成氟化碳。此時，該覆蓋層可以包含“包含鋰錳複合

氧化物的粒子”所包含的第三區域，也可以包含第一區域或第二區域的一部分及第三區域。另外，“包含鋰錳複合氧化物的粒子”所包含的第二區域例如也可以包含覆蓋層的一部分。

[0111]

5 藉由上述製程，可以形成鋰錳複合氧化物的表面的至少一部分形成有石墨烯的粒子。

[0112]

10 石墨烯具有導電性高的優良的電特性、撓性以及機械強度高的優良的物理特性。因此，藉由將包含該粒子的電極用於電池，例如可以進一步提高該電極的導電性及物理特性。

[0113]

藉由上述製程，可以獲得本發明的一個實施方式的粒子。本發明的一個實施方式的粒子包含鋰錳複合氧化物。本發明的一個實施方式的粒子較佳為包含第一區域至第三區域。

15 [0114]

本發明的一個實施方式是一種包含鋰錳複合氧化物的粒子。

[0115]

20 本發明的一個實施方式的包含鋰錳複合氧化物的粒子具有第一區域及第二區域。本發明的一個實施方式的包含鋰錳複合氧化物的粒子較佳為具有第三區域。

[0116]

第二區域與第一區域的表面的至少一部分接觸，並位於第一區域的外側。在此，外側是指更靠近粒子表面一側。第三區域較佳為與第二區域的表面的至少一部分接觸，並位於第二區域的外側。

25 [0117]

在第二區域包含層狀區域的情況下，例如其厚度較佳為 0.1nm 以上且 30nm 以下，更佳為 1nm 以上且 15nm 以下。

[0118]

30 第一區域及第二區域包含鋰和氧。第一區域和第二區域中的至少一個包含錳。第一區域和第二區域中的至少一個包含元素 M。

[0119]

第一區域及第二區域更佳為各包含錳和元素 M 的兩者。

[0120]

第三區域較佳為包括本發明的一個實施方式的包含鋰錳複合氧化物的粒子的表面。

[0121]

5 在第三區域包含層狀區域的情況下，例如其厚度較佳為 0.1nm 以上且 30nm 以下，更佳為 1nm 以上且 20nm 以下，進一步較佳為 2nm 以上且 10nm 以下。

[0122]

10 圖 2A 示出粒子包括作為第一區域的區域 131、作為第二區域的區域 132 及作為第三區域的區域 133 的例子。

[0123]

如圖 2A 所示，區域 132 的至少一部分與區域 131 的表面接觸。區域 133 的至少一部分與區域 132 的表面接觸。

[0124]

15 如圖 2B 所示，區域 131 也可以具有沒被區域 132 覆蓋的區域。區域 132 也可以具有沒被區域 133 覆蓋的區域。此外，例如，區域 131 也可以具有與區域 133 接觸的區域。區域 131 也可以具有沒被區域 132 及區域 133 中的兩者覆蓋的區域。

[0125]

20 當使用本發明的一個實施方式的包含鋰錳複合氧化物的粒子製造蓄電裝置時，第三區域較佳為對電池反應，例如充電或放電比第一區域及第二區域穩定。

[0126]

25 在此，第二區域也可以具有與第一區域不同的結晶結構。另外，第二區域也可以具有其配向與第一區域的結晶不同的結晶。

[0127]

例如，較佳為第二區域具有尖晶石型結構，第一區域具有層狀岩鹽型結構。

[0128]

30 另外，例如，較佳的是，第一區域及第二區域具有層狀岩鹽型結構，且第一區域所包含的結晶的第一面與第二區域所包含的結晶的第二面平行。

[0129]

在此，在第一面為層狀岩鹽型結構的 $\{0\ 0\ 1\}$ 面的情況下，層狀岩鹽型結構的 $\{0\ 0\ 1\}$ 面較佳為平行於第二區域所包含的結晶所具有的 $\{1\ 0\ 0\}$ 面、 $\{1\ 3\ -1\}$ 面和 $\{-1\ 3\ 1\}$ 面中的至少一個。或者，在第一面為層狀岩鹽型結構的 $\{1\ 0\ 0\}$ 面的情況下，層狀岩鹽型結構的 $\{1\ 0\ 0\}$ 面較佳為平行於第二區域所包含的結晶所具有的 $\{0\ 0\ 1\}$ 面、 $\{1\ 3\ -1\}$ 面和 $\{-1\ 3\ 1\}$ 面中的至少一個。或者，在第一面為層狀岩鹽型結構的 $\{1\ 3\ -1\}$ 面的情況下，層狀岩鹽型結構的 $\{1\ 3\ -1\}$ 面較佳為平行於第二區域所包含的結晶所具有的 $\{0\ 0\ 1\}$ 面、 $\{1\ 0\ 0\}$ 面和 $\{-1\ 3\ 1\}$ 面中的至少一個。或者，在第一面為層狀岩鹽型結構的 $\{-1\ 3\ 1\}$ 面的情況下，層狀岩鹽型結構的 $\{-1\ 3\ 1\}$ 面較佳為平行於第二區域所包含的結晶所具有的 $\{0\ 0\ 1\}$ 面、 $\{1\ 0\ 0\}$ 面和 $\{1\ 3\ -1\}$ 面中的至少一個。

[0130]

另外，例如，較佳的是第一區域及第二區域具有層狀岩鹽型結構，且第一區域所包含的結晶的第一配向與第二區域所包含的結晶的第二配向平行。在此，對第一區域所包含的結晶及第二區域所包含的結晶的結晶定向進行說明。

[0131]

在此， $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ 、 $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ 及 $\langle -1\ 1\ 0 \rangle$ 的三個結晶定向屬於第一群。 $\langle 0\ 0\ 1 \rangle$ 、 $\langle 0\ 1\ 1 \rangle$ 及 $\langle 0\ 1\ -1 \rangle$ 屬於第二群。 $\langle -3\ 2\ 3 \rangle$ 、 $\langle 3\ 1\ 6 \rangle$ 及 $\langle 6\ -1\ 3 \rangle$ 屬於第三群。 $\langle 3\ 2\ -3 \rangle$ 、 $\langle 3\ -1\ 6 \rangle$ 及 $\langle 6\ 1\ 3 \rangle$ 屬於第四群。

[0132]

第一區域所包含的結晶具有從第一群至第四群中的任一群中選擇的任一個配向。第二區域所包含的結晶具有從第一群至第四群中的第一區域所包含的結晶所具有的配向被選擇的群之外的三個群中選擇的任一配向。

[0133]

下面，舉出上述的組合的具體例子進行說明。在此，對 (001) 面及 (100) 面進行說明。以下，為了具體地記載，以不考慮結晶的對稱性的方式記載指數。

[0134]

圖 3 示出從 b 軸的負方向看 Li_2MnO_3 的結晶結構時的圖。圖 4A 示出在垂直於層 A-1 及層 A-2 的方向上從層 A-2 一側看圖 3 所示的由虛線 A 圍繞

的區域所包括的層 A-1 及層 A-2 時的圖。層 A-1 包含氧，層 A-2 包含鋰及錳。

[0135]

圖 4B 示出在垂直於層 B-1 及層 B-2 的方向上從層 B-2 一側看圖 3 所示的由虛線 B 圍繞的區域所包括的層 B-1 及層 B-2 時的圖。

[0136]

在圖 4A 中，在氧原子上鋰或錳在[110]方向、[-100]方向或者[1-10]方向上錯開地層疊。同樣地，在圖 4B 中，在氧所形成的六角形結構上鋰或錳在[0-11]方向、[00-1]方向或者[011]方向上錯開地層疊。另外，當將圖 4A 所示的由虛線圍繞的區域中的錳替換成鋰時，變成與圖 4B 相同的結構。換而言之，雖然金屬原子的種類不同，但是圖 4A 和圖 4B 中的金屬原子的位置大致相同。由此可認為，上述兩個結構具有很多共同點，層疊時的搭配良好。

[0137]

第二區域的組成較佳為與第一區域不同。

15 [0138]

例如，對如下情況進行說明：第一區域包含鋰、錳、元素 M 及氧，第二區域包含鋰、錳、元素 M 及氧，第一區域的鋰、錳、元素 M 及氧的原子數比由 $a1 : b1 : c1 : d1$ 表示，而且，第二區域的鋰、錳、元素 M 及氧的原子數比由 $a2 : b2 : c2 : d2$ 表示的情況。在此， $d1 / (b1 + c1)$ 較佳為 2.2 以上，更佳為 2.3 以上，進一步較佳為 2.35 以上且 3 以下。另外， $d2 / (b2 + c2)$ 較佳小於 2.2，更較佳小於 2.1，進一步較佳為 1.1 以上且 1.9 以下。

[0139]

第二區域所包含的錳的化合價也可以與第一區域所包含的錳的化合價不同。第二區域所包含的元素 M 的化合價也可以與第一區域所包含的元素 M 的化合價不同。

[0140]

在此，在各區域的組成或元素的化合價在空間上不均勻的情況下，例如，也可以藉由對多個部分的組成或化合價進行評價來算出其平均值，將其看作該區域的組成或化合價。

30 [0141]

另外，也可以在第二區域與第一區域之間設置轉變層。在此，轉變層是指例如組成連續地或分階段地變化的區域。或者，轉變層是指結晶結構

連續地或分階段地變化的區域。或者，轉變層是指結晶的晶格常數連續地或分階段地變化的區域。

[0142]

或者，也可以在第二區域與第一區域之間設置混合層。在此，混合層例如是指具有不同結晶定向的 2 個以上的結晶混在一起的層。或者，混合層例如是指具有不同結晶結構的 2 個以上的結晶混在一起的層。或者，混合層例如是指具有不同組成的 2 個以上的結晶混在一起的層。

[0143]

第一區域較佳為具有層狀岩鹽型結構。第二區域較佳為具有尖晶石型結構和層狀岩鹽型結構中的至少一個。

[0144]

例如，當使用本發明的一個實施方式的“包含鋰錳複合氧化物的粒子”製造蓄電池等時，有時在直到製造蓄電池為止的各製程中形成第一區域至第三區域。

15 [0145]

例如，第一區域至第三區域也可以在製造電極之前（例如，粒子的合成之後）形成。或者，也可以在電極的形成過程中形成。另外，例如，在合成粒子之後形成的第一區域至第三區域的厚度、組成和結晶結構等也可以在形成電極的過程中變化。

20 [0146]

第一區域至第三區域也可以在製造蓄電池等的各製程的加熱處理中形成。

[0147]

在鋰錳複合氧化物的製程中，S15 等示出的一次粒子燒結而成的鋰錳複合氧化物的研碎處理製程是影響電池特性的重要的製程。在研碎處理製程中，藉由對一次粒子燒結而成的鋰錳複合氧化物施加剪應力（shear stress）（進行磨碎時的應力），形成粉末的鋰錳複合氧化物。此時，在鋰錳複合氧化物具有層狀岩鹽型結晶結構的情況下，一次粒子有時在平行於層的面或垂直於層的面劈開而裂開。在本說明書等中，將劈開而裂開的一次粒子稱為具有劈開面的粒子或露出劈開面的粒子。另外，裂開的一次粒子也包括不具有劈開面的粒子。

[0148]

此外，使用如具有層狀岩鹽型結晶結構的鋰錳複合氧化物那樣的具有劈開性的粒子作為活性物質的情況下，不但在進行研碎處理時，而且在電極製程中，在對電極施加壓力進行成形時活性物質層受到壓力而有時導致活性物質的裂開。

5 [0149]

另外，在製造捲繞型電池時，當捲繞電極時產生較大的應力。此外，在電極的捲繞體被容納於外殼的情況下，一直產生向捲繞軸的外側的應力，所以有活性物質進一步裂開的憂慮。

[0150]

10 如此，如果作為活性物質的鋰錳複合氧化物的一次粒子劈開而裂開，則導致電池的放電容量和循環特性的下降。

[0151]

此時，較佳為在鋰錳複合氧化物的劈開面設置包含碳的層。另外，包含碳的層既可以覆蓋劈開面的整體，又可以覆蓋具有劈開面的鋰錳複合氧化物的整體。在此，劈開面例如包括藉由劈開而露出的表面。

[0152]

在本發明的一個實施方式中，以覆蓋鋰錳複合氧化物的方式形成石墨烯。石墨烯也可以設置在鋰錳複合氧化物的整個表面，又可以設置在表面的一部分。在粒子中，較佳為以覆蓋露出的劈開面的方式形成石墨烯。在鋰錳複合氧化物的劈開面的至少一部分設置石墨烯即可。藉由將劈開面的至少一部分被石墨烯覆蓋的活性物質用於電極，可以抑制電池電壓的下降和放電容量的下降。由此，可以提高電池的充放電循環特性。

[0153]

25 石墨烯具有撓性以及機械強度高的優良的物理特性。因此，藉由將包含上述活性物質的電極用於電池，即使電池反復充放電而導致鋰錳複合氧化物的膨脹和收縮，也可以防止體積變化導致鋰錳複合氧化物進一步劈開而裂開。

[0154]

30 此外，在電極的製程中，當對電極施加壓力進行成形時，可以利用石墨烯的機械強度緩和施加到鋰錳複合氧化物的壓力。由此，可以防止鋰錳複合氧化物進一步劈開而裂開。

[0155]

再者，在捲繞型電池中，即使當捲繞電極時產生較大的應力，或者即使在將電極的捲繞體容納於外殼時，在電極中產生向捲繞軸的外側的應力，也可以防止鋰錳複合氧化物進一步劈開而裂開。

[0156]

5 〈電極結構〉

接著，對使用本發明的一個實施方式的粒子的電極進行說明。

[0157]

圖 5A 是電極 100 的俯視圖，圖 5B 是示出圖 5A 的由虛線圍繞的部分的剖面的圖。電極 100 具有在集電器 101 上設置有活性物質層 102 的結構。另外，雖然圖 5A 示出在集電器 101 的兩個表面上設置有活性物質層 102 的例子，但是也可以只在集電器 101 的一個表面上設置有活性物質層 102。

[0158]

作為集電器 101，只要是在蓄電裝置中不會引起顯然的化學變化而呈現高導電性的材料，就沒有特別的限制。例如，可以使用不鏽鋼、金、鉑、
15 鋅、鐵、鎳、銅、鋁、鈦、鉭、錳等金屬、這些金屬的合金、以及燒結的碳等。此外，也可以使用碳、鎳或鈦等覆蓋銅或不鏽鋼。另外，也可以使用添加有矽、鈹、鈦、鋁等提高耐熱性的元素的鋁合金。此外，也可以使用能夠與矽起反應形成矽化物的金屬元素。作為與矽起反應形成矽化物的金屬元素，有銦、鈦、鉛、鈮、鋇、鉍、鉍、鉍、鉍、鉍等。另外，
20 作為集電器 101 可以適當地採用包括箔狀、板狀（片狀）、網狀、圓柱狀、線圈狀、打孔金屬網狀、擴張金屬網狀、多孔狀及不織布等的各種各樣的形狀。此外，為了提高集電器與活性物質層的密接性，集電器 101 也可以在其表面具有微小凹凸。另外，集電器 101 較佳為具有 5 μ m 以上且 30 μ m 以下的厚度。

25 [0159]

活性物質層 102 包含活性物質。活性物質只是指有關作為載體的離子的嵌入及脫嵌的物質，但是在本說明書等中，將除了原本為“活性物質”的材料之外還包括導電添加劑、黏結劑等的材料也稱為活性物質層。

[0160]

30 當作為活性物質使用負極活性物質時，例如可以使用碳類材料、合金類材料等。

[0161]

作為碳類材料，有石墨、易石墨化碳（軟碳）、難石墨化碳（硬碳）、碳奈米管、石墨烯、以及碳黑等。

[0162]

5 作為石墨，有中間相碳微球（MCMB）、焦炭基人造石墨（coke-based artificial graphite）、瀝青基人造石墨（pitch-based artificial graphite）等人造石墨或球狀化天然石墨等天然石墨。

[0163]

10 鋰離子被嵌入在石墨中時（鋰-石墨層間化合物的生成時）的電位為與鋰金屬相同程度的低電位（0.1V 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；體積膨脹小；較便宜；與鋰金屬相比安全性高等，所以是較佳的。

[0164]

15 作為負極活性物質，可以使用合金化材料。作為合金化材料也可以使用藉由與被用作載體離子的金屬形成合金能夠進行充放電反應的材料。例如，可以使用包含 Ga、Si、Al、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Ag、Zn、Cd 和 In 等中的至少一種的材料。這種元素的容量比碳大，尤其是矽的理論容量大，為 4200mAh/g，所以可以增加蓄電裝置的容量。作為使用這種元素的合金類材料，例如有 SiO、Mg₂Si、Mg₂Ge、SnO、SnO₂、Mg₂Sn、SnS₂、V₂Sn₃、FeSn₂、CoSn₂、Ni₃Sn₂、Cu₆Sn₅、Ag₃Sn、Ag₃Sb、Ni₂MnSb、CeSb₃、LaSn₃、La₃Co₂Sn₇、
20 CoSb₃、InSb、SbSn 等。

[0165]

在此，為了增加蓄電裝置的容量，作為負極活性物質，較佳為使用包含矽的材料，例如矽或 SiO 等。在此，SiO 是包含矽和氧的化合物，在矽和氧的原子數比為矽：氧= α ： β 的情況下， α 與 β 較佳為大致相同。在此，大致相同例如是指 α 與 β 之差的絕對值較佳為 β 的值的 20%以下，更佳為 10%
25 以下。

[0166]

此外，作為負極活性物質，可以使用氧化物諸如二氧化鈦（TiO₂）、鋰鈦氧化物（Li₄Ti₅O₁₂）、鋰-石墨層間化合物（Li_xC₆）、五氧化鈮（Nb₂O₅）、氧化鎢（WO₂）、氧化鉬（MoO₂）等。
30

[0167]

另外，作為負極活性物質，可以使用包含鋰和過渡金屬的氮化物的具

有 Li_3N 型結構的 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ($\text{M}=\text{Co}$ 、 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。

[0168]

當作負極活性物質使用包含鋰和過渡金屬的氮化物時，在負極活性物質中包含有鋰離子，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嵌，作為負極活性物質，也可以使用包含鋰和過渡金屬的氮化物。

[0169]

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) 等不與鋰發生合金化反應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。

[0170]

在作為活性物質使用正極活性物質的情況下，作為正極活性物質可以使用鋰離子能夠嵌入和脫嵌的材料。例如，可以使用具有橄欖石型結構、層狀岩鹽型結構、尖晶石型結構或鈉超離子導體 (NASICON) 型結晶結構的材料等。

[0171]

雖然在本實施方式中對作為正極活性物質使用包含鋰鎂複合氧化物的粒子的情況進行說明，但是也可以包含其他活性物質。作為其他活性物質，例如可以使用 LiFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 等化合物。

[0172]

或者，可以使用含鋰複合磷酸鹽 (通式 LiMPO_4 (M 是 $\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 中的一種以上))。作為通式 LiMPO_4 的典型例子，可以舉出 LiFePO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiFe}_a\text{Ni}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ ($a+b$ 為 1 以下， $0<a<1$ ， $0<b<1$)、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Co}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_c\text{Co}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ ($c+d+e$ 為 1 以下， $0<c<1$ ， $0<d<1$ ， $0<e<1$)、 $\text{LiFe}_f\text{Ni}_g\text{Co}_h\text{Mn}_i\text{PO}_4$ ($f+g+h+i$ 為 1 以下， $0<f<1$ ， $0<g<1$ ， $0<h<1$ ， $0<i<1$) 等鋰

金屬磷酸化合物。

[0173]

此外，可以使用通式 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ (M 是 Fe (II)、Mn (II)、Co (II)、Ni (II) 中的一種以上， $0 \leq j \leq 2$) 等含鋰複合矽酸鹽。作為通式 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ 的典型例子，可以舉出 $\text{Li}_{(2-j)}\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{NiSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{CoSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Ni}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ ($k+l$ 為 1 以下， $0 < k < 1$ ， $0 < l < 1$)、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Co}_q\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ ($m+n+q$ 為 1 以下， $0 < m < 1$ ， $0 < n < 1$ ， $0 < q < 1$)、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_r\text{Ni}_s\text{Co}_t\text{Mn}_u\text{SiO}_4$ ($r+s+t+u$ 為 1 以下， $0 < r < 1$ ， $0 < s < 1$ ， $0 < t < 1$ ， $0 < u < 1$) 等鋰矽酸鹽化合物。

[0174]

此外，作為活性物質，可以使用以通式 $\text{A}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ ($\text{A}=\text{Li}$ 、 Na 、 Mg ， $\text{M}=\text{Fe}$ 、 Mn 、 Ti 、 V 、 Nb 、 Al ， $\text{X}=\text{S}$ 、 P 、 Mo 、 W 、 As 、 Si) 表示的鈉超離子導體型化合物。作為鈉超離子導體型化合物，可以舉出 $\text{Fe}_2(\text{MnO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等。此外，作為正極活性物質，可以使用：以通式 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ 、 Li_3MO_4 ($\text{M}=\text{Fe}$ 、 Mn) 表示的化合物； NaF_3 、 FeF_3 等鈣鈦礦氟化物； TiS_2 、 MoS_2 等金屬硫族化合物（硫化物、硒化物、碲化物）； LiMVO_4 等具有反尖晶石型的結晶結構的材料；釩氧化物 (V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 LiV_3O_8 等)；錳氧化物；以及有機硫化合物等材料。

[0175]

另外，當載體離子是鋰離子之外的鹼金屬離子、鹼土金屬離子時，作為正極活性物質，也可以使用鹼金屬（例如，鈉、鉀等）、鹼土金屬（例如，鈣、鋇、鋇、鉍或鎂等）等的載體代替上述鋰化合物、含鋰複合磷酸鹽及含鋰複合矽酸鹽中的鋰。

[0176]

正極活性物質的平均粒徑較佳為例如 5nm 以上且 50 μm 以下。

[0177]

活性物質層 102 也可以包含導電添加劑。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。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）或石墨烯

等碳材料。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。

[0178]

片狀的石墨烯具有導電性高的優良的電特性、撓性以及機械強度高的優良的物理特性。因此，藉由將石墨烯用作導電添加劑可以增加活性物質之間的接觸點或接觸面積。

[0179]

活性物質層 102 較佳為包含黏結劑，黏結劑更較佳為包含水溶性高分子。另外，活性物質層 102 也可以包含多種黏結劑。

10 [0180]

作為黏結劑，較佳為使用聚偏氟乙烯 (PVdF)、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)、聚氧化丙烯、聚醯亞胺 (PI)、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、異丁烯、聚對苯二甲酸乙二醇酯、尼龍、聚丙烯腈 (PAN) 等材料。

[0181]

此外，作為黏結劑可以使用苯乙烯丁二烯橡膠 (SBR; styrene-butadiene rubber)、苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯橡膠 (styrene-isoprene-styrene rubber)、丙烯腈-丁二烯橡膠、丁二烯橡膠 (butadiene rubber)、乙烯-丙烯-二烯共聚物 (ethylene-propylene-diene copolymer) 等橡膠材料。更佳的是，組合這些橡膠材料與水溶性高分子而使用。這些橡膠材料由於具有橡膠彈性而容易伸縮，因此可以得到能夠耐受應力的可靠性高的電極，該應力是因充放電而發生的活性物質的膨脹收縮、電極的彎曲等所導致的。另一方面，這些橡膠材料有時具有疏水基而不容易溶解於水。在此情況下，因為粒子在不溶解的狀態下分散在水溶液中，所以有時難以將包含用於形成活性物質層 102 的溶劑的組成物（也稱為電極黏結劑組成物）的黏度提高到適合於塗佈的黏度。此時藉由使用黏度調節功能高的水溶性高分子，例如是多糖類，既可以適當地提高溶液的黏度，又可以使水溶性高分子與橡膠材料均勻地分散。由此，可以得到均勻性高的良好的電極（例如，電極膜厚度或電極電阻的均勻性高的電極）。

[0182]

作為水溶性高分子，例如可以使用多糖類等。作為多糖類，可以使用

羧甲基纖維素（CMC）、甲基纖維素、乙基纖維素、羥丙基纖維素及二乙醯纖維素、再生纖維素等纖維素衍生物、澱粉等。

[0183]

5 作為黏結劑，可以分別單獨使用，也可以組合兩種以上的黏結劑而使用。

[0184]

〈電極的製造方法〉

下面，對本發明的一個實施方式的電極 100 的製造方法進行說明。

[0185]

10 首先，製造電極黏結劑組成物。例如，使用上述活性物質，添加黏結劑或導電添加劑等，與溶劑一起進行混煉，可以製造電極黏結劑組成物。電極黏結劑組成物既可以是漿料狀，又可以是膏狀。作為溶劑，例如可以使用水或 NMP（N-甲基-2-吡咯烷酮）等。從安全性及成本的觀點來看，較佳為使用水。

15 [0186]

作為一個例子，說明電極 100 是蓄電池用正極的情況。在此，說明如下情況：作為活性物質使用根據本發明的一個實施方式的活性物質，作為導電添加劑使用乙炔黑，作為黏結劑使用 PVdF，作為溶劑使用 NMP 的情況。

20 [0187]

首先，混合根據本發明的一個實施方式的活性物質、乙炔黑、聚偏氟乙烯。直到得到規定的黏度為止對這些混合物添加 NMP，進行混煉，由此可以形成電極黏結劑組成物。在上述製程中，也可以反復進行混煉和極性溶劑的添加。電極黏結劑組成物既可以是漿料狀，又可以是膏狀。

25 [0188]

藉由上述製程，可以形成活性物質、導電添加劑、黏結劑的分散狀態均勻的電極黏結劑組成物。

[0189]

30 在此，也可以在集電器上形成基底層（undercoat）。基底層是指用來降低接觸電阻並用來提高集電器與活性物質層的密接性的覆蓋層。例如，作為基底層可以使用碳層、金屬層、含有碳及高分子的層以及含有金屬及高分子的層。藉由在集電器上形成基底層，可以降低集電器與後面形成的活

性物質層的接觸電阻。另外，可以提高集電器與活性物質層的密接性。另外，在作為導電添加劑使用石墨烯的情況下，基底層較佳為在氧化石墨烯的還原製程中不溶解於還原液。

[0190]

- 5 另外，作為基底層例如可以使用分散有石墨、乙炔黑等的水溶液或者混有高分子的上述水溶液，例如可以使用石墨與聚丙烯酸鈉（PAA）的混合物或者 AB 與 PVdF 的混合物等。可以將石墨與 PAA 的重量比設定為石墨:PAA=95:5 至 50:50，將 AB 與 PVdF 的混合比設定為 AB:PVdF=70:30 至 50:50。

10 [0191]

另外，當活性物質層與集電器的密接性以及電極強度、接觸電阻不存在問題時，不一定必須要在集電器上形成基底層。

[0192]

- 15 接著，例如利用刮勻塗裝法等塗佈法將漿料塗佈於集電器的一個表面或兩個表面上。

[0193]

接著，藉由以通風乾燥或減壓（真空）乾燥等方法對塗佈於集電器上的漿料進行乾燥來形成活性物質層。該乾燥例如可以使用 50℃ 以上且 180℃ 以下的熱風進行。藉由該步驟來使包含於活性物質層中的極性溶劑蒸發。

- 20 另外，對其氛圍沒有特別的限制。

[0194]

- 這裡，也可以藉由利用輥壓法或平板壓法等壓縮方法對活性物質層施加壓力來提高活性物質層的密度。另外，在進行按壓時，藉由以 90℃ 以上且 180℃ 以下，較佳為 120℃ 以下的溫度進行加熱，以使包含於基底層或活性物質層中的黏結劑（例如，PVdF）在電極特性不發生變化的條件下軟化，由此可以進一步提高集電器與活性物質層的密接性。

[0195]

- 30 接著，對活性物質層進行加熱處理，以使溶劑蒸發。加熱處理較佳為在減壓（真空）下或還原氛圍下進行。上述加熱處理製程例如較佳為以 50℃ 以上且 600℃ 以下，更佳為以 120℃ 以上且 500℃ 以下，進一步較佳為以 200℃ 以上且 400℃ 以下的溫度進行 1 小時以上且 48 小時以下。藉由上述加熱處理，蒸發或去除存在於活性物質層中的極性溶劑或水分。

[0196]

例如，在使用本發明的一個實施方式的“包含鋰錳複合氧化物的粒子”製造電極，並使用該電極製造蓄電池的情況下，“包含鋰錳複合氧化物的粒子”所包含的第一區域至第三區域可以在“包含鋰錳複合氧化物的粒子”的製造過程及蓄電池的製造過程的任一個中形成。

[0197]

〈加熱處理〉

在此，藉由進行加熱處理，例如，有時在本發明的一個實施方式的“包含鋰錳複合氧化物的粒子”中形成第一區域至第三區域。

[0198]

“包含鋰錳複合氧化物的粒子”所包含的第一區域至第三區域也可以在製造電極之前（例如，粒子的合成之後）形成。或者，也可以在電極的形成過程中形成。另外，例如在合成粒子之後形成的第一區域至第三區域的厚度、組成和結晶結構等也可以在形成電極的過程中變化。第一區域至第三區域也可以在製造蓄電池等的各製程的加熱處理中形成。

[0199]

藉由進行加熱處理，例如，黏結劑所包含的元素與包含鋰錳複合氧化物的粒子所包含的元素有時起反應。作為一個例子，對作為黏結劑使用 PVdF 的情況進行說明。PVdF 為包含氟的高分子化合物。當將包含氟的高分子化合物用作黏結劑時，構成電極的其他的材料如活性物質、導電添加劑、集電器等所包含的元素與氟有時形成鍵合。在此，具有鍵合例如是指能夠利用 XPS 等進行分析而觀察到鍵合的狀態。或者，具有鍵合例如是指包含具有該鍵合的材料。例如，作為具有鍵合的材料，可以舉出金屬氟化物等。作為金屬氟化物，例如有時形成本發明的一個實施方式的鋰錳複合氧化物所包含的金屬（鋰、錳及元素 M）的金屬氟化物。或者，有可能形成氟與用於集電器的金屬的鍵合。

[0200]

在上述示出鋰錳複合氧化物的覆蓋層（在此為包含碳的層）的例子。覆蓋層所包含的元素與氟也可以形成鍵合。例如，當作為覆蓋層使用包含碳的層時，也可以形成氟化碳。此時，該覆蓋層可以包含“包含鋰錳複合氧化物的粒子”所包含的第三區域，也可以包含第一區域或第二區域的一部分及第三區域。另外，“包含鋰錳複合氧化物的粒子”所包含的第二區

域例如也可以包含覆蓋層的一部分。

[0201]

藉由形成這種鍵合，例如有時可以提高電極強度。或者，藉由預先形成鍵合，例如有時可以在對製造的蓄電池進行充放電時抑制不可逆反應。

5 另外，有時由於充放電而使活性物質的體積變化，而導致電極強度的下降。當電極強度下降時，例如活性物質之間或活性物質與導電添加劑的密接性下降。因此，有時電極的導電通路減少而降低容量。此時，藉由形成這種鍵合，有時可以提高電極強度而提高抗體積變化的電極耐性。

[0202]

10 為了適合形成鍵合的加熱處理的溫度例如為 120°C 以上，較佳為 160°C 以上，更佳為 200°C 以上，進一步較佳為 250°C 以上。

[0203]

作為加熱處理的氛圍可以使用氧、空氣、氮、稀有氣體等的氣體。加熱處理可以在大氣壓下或減壓下進行。在此，例如當使用包含氧的氣體時，
15 構成電極的各材料（例如，包含鋰錳複合氧化物的粒子）與黏結劑的反應被促進。“與黏結劑的反應被促進”例如是指利用 XPS 等的分析觀察到黏結劑所包含的元素與包含鋰錳複合氧化物的粒子所包含的元素之間的鍵合。當使用氮或稀有氣體等惰性氣體時，有時可以抑制構成電極的各材料（例如，集電器）等的變質。當在減壓下進行加熱處理時，有時可以抑制構成
20 電極的各材料（例如，集電器）等的變質。

[0204]

當加熱處理的溫度過高時，有時發生構成電極的各材料的分解等。例如，包含鋰錳複合氧化物的粒子有可能發生分解反應而在用於蓄電池時降低其容量。因此，加熱處理的溫度較佳為 600°C 以下，更佳為 500°C 以下，
25 進一步較佳為 400°C 以下。

[0205]

〈擠壓〉

再者，也可以對形成有活性物質層的集電器進行按壓。由此，可以提高活性物質層與集電器的密接性。另外，可以提高活性物質層的密度。在
30 進行按壓時，藉由以 90°C 以上且 180°C 以下，較佳為 120°C 以下的溫度進行加熱，以使包含於基底層或活性物質層中的黏結劑（例如，PVdF）在電極特性不發生變化的條件下軟化，由此可以進一步提高集電器與活性物質層

的密接性。

[0206]

最後從集電器及活性物質層以規定的尺寸沖制出電極。

[0207]

5 在本實施方式中，說明了本發明的一個實施方式。另外，在其他的實施方式中，說明本發明的一個實施方式。注意，本發明的一個實施方式不侷限於這些。換而言之，在本實施方式及其他的實施方式中，記載有各種各樣的發明的方式，因此本發明的一個實施方式不侷限於特定的方式。例如，雖然示出將本發明的一個實施方式應用於鋰離子二次電池的例子，但是本發明的一個實施方式不侷限於此。在10 一些情況下，或者，根據情況，也可以將本發明的一個實施方式應用於各種各樣的二次電池，例如，鉛蓄電池、鋰離子聚合物二次電池、鎳氫蓄電池、鎳鎘蓄電池、鎳鐵蓄電池、鎳鋅蓄電池、氧化銀鋅蓄電池、固體電池、空氣電池、一次電池、電容器、鋰離子電容器等。此外，例如，在一些情況下，或者，根據情況，也可以15 不將本發明的一個實施方式應用於鋰離子二次電池。例如，作為本發明的一個實施方式，示出活性物質包含石墨烯或氧化石墨烯的例子，但是本發明的一個實施方式不侷限於此。在一些情況下，或者，根據情況，在本發明的一個實施方式中，也可以將石墨烯或氧化石墨烯用於容量非常大的超級電容器（雙電層電容器）用電極、氧還原電極催化劑、其摩擦力比潤滑油低的分散水的材料、顯示裝置或太陽能電池等的透明電極、氣體阻隔材20 料、機械强度高且輕量的高分子材料、用來檢測放射性污染水所包含的鈾或鈾的高靈敏度奈米感測器的材料或者用來去除放射性物質的材料。

[0208]

本實施方式可以與其他實施方式適當地組合而實施。

25

[0209]

實施方式 2

在本實施方式中，使用本發明的一個實施方式的電極的蓄電裝置的一個例子。

30

[0210]

在本說明書等中，蓄電裝置是指具有蓄電功能的所有元件及裝置。例如，鋰離子二次電池等蓄電池、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。

[0211]

〈薄型蓄電池〉

圖 6 示出作為蓄電裝置的一個例子的薄型蓄電池。藉由將具有撓性的
5 薄型蓄電池安裝在至少一部分具有撓性的電子裝置，可以使蓄電池根據電子裝置的變形彎曲。

[0212]

圖 6 示出薄型蓄電池 500 的外觀圖。圖 7A 及圖 7B 示出沿著圖 6 的點
劃線 A1-A2 的剖面以及 B1-B2 的剖面。薄型蓄電池 500 包括：包含正極集
10 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 內充滿電解液 508。

[0213]

15 對正極 503 和負極 506 中的至少一個使用本發明的一個實施方式的電極。另外，也可以對正極 503 和負極 506 的兩者使用本發明的一個實施方式的電極。

[0214]

首先，對正極 503 的結構進行說明。作為正極 503，較佳為使用根據本
20 發明的一個實施方式的電極。在此，示出作為正極 503 使用實施方式 2 所示的電極 100 的例子。

[0215]

作為電解液 508 的溶劑，較佳為使用非質子有機溶劑，例如，可以以
任意組合及比率使用碳酸乙烯酯（EC）、碳酸丙烯酯（PC）、碳酸丁烯酯、
25 碳酸氯乙烯酯、碳酸仲乙烯酯（VC）、 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、醋酸甲酯、丁酸甲酯、1，3-二氧六環、1，4-二氧六環、二甲氧基乙烷（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兩種以上。

30 [0216]

當作為電解液的溶劑使用凝膠化的高分子材料時，如防液體洩漏等的
安全性得到提高。並且，能夠實現二次電池的薄型化及輕量化。作為凝膠

化的高分子材料的典型例子，可以舉出矽酮膠、丙烯酸膠、丙烯腈膠、聚氧化乙烯類膠、聚氧化丙烯類膠、氟類聚合物膠等。

[0217]

藉由作為電解液的溶劑使用一種或多種具有阻燃性及難揮發性的離子液體（室溫融鹽），即使因蓄電裝置的內部短路、過充電等而使內部溫度上升也可以防止蓄電裝置的破裂或起火等。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、三級銨陽離子及四級鎂陽離子等脂肪族鎂陽離子或咪唑鎂陽離子及吡啶鎂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、四氟硼酸鹽、全氟烷基硼酸鹽、六氟磷酸鹽或全氟烷基磷酸鹽等。

[0218]

此外，作為溶解於上述溶劑的電解質，當使用鋰離子作為載體時，例如可以以任意組合及比率使用 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 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等鋰鹽中的一種或兩種以上。

[0219]

作為用於蓄電裝置的電解液，較佳為使用粒狀的塵埃或電解液的構成元素以外的元素（以下，簡單地稱為“雜質”）的含量少的高度純化的電解液。明確而言，雜質相對於電解液的重量比為 1% 以下，較佳為 0.1% 以下，更佳為 0.01% 以下。

[0220]

此外，也可以對電解液添加碳酸伸乙烯酯（VC）、丙磺酸內酯（PS）、三級丁基苯（TBB）、碳酸氟乙烯酯（FEC）及 LiBOB 等的添加劑。將添加劑的濃度可以設定為例如在溶劑整體中佔有 0.1wt% 以上且 5wt% 以下。

[0221]

另外，也可以使用使聚合物以電解液溶脹了的凝膠電解質。作為凝膠電解質（聚合物凝膠電解質）的例子，可以舉出作為擔體使用主體聚合物並浸滲有上述電解液的電解質。

[0222]

下面說明主體聚合物的例子。作為主體聚合物，可以使用例如聚氧化乙烯（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。

5 [0223]

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。當使用固體電解質時，不需要設置隔離體或間隔物。另外，由於可以使電池整體固態化，所以沒有液體洩漏的擔憂而顯著提高安全性。

10 [0224]

作為隔離體 507，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、聚氨基酯的合成纖維等。

[0225]

15 較佳為將隔離體 507 加工為袋狀，並以包圍正極 503 和負極 506 中的任一個的方式配置。例如，如圖 8A 所示，以夾著正極 503 的方式將隔離體 507 對折，使用密封部 514 在與正極 503 重疊的區域的外側進行密封，因此隔離體 507 可以確實地包裹正極 503。如圖 8B 所示，交替層疊負極 506 及被隔離體 507 包裹的正極 503，將它們配置在外包裝體 509 內，由此形成薄型蓄電池 500 即可。

[0226]

在此，對如下例子進行說明：作為正極活性物質使用實施方式 1 所示的包含鋰錳複合氧化物的粒子，作為正極 503 使用實施方式 1 所示的電極，並且，作為負極活性物質使用包含矽的活性物質的例子。

25 [0227]

由於包含矽的活性物質（例如，矽或 SiO）的單位重量及單位體積的容量較大，所以可以提高蓄電池的每重量及每體積的容量。

[0228]

30 在此，在蓄電池的充電及放電中，除了載體離子的嵌入/脫離反應之外，有時發生電解液的分解反應。該分解反應有可能在正極和負極中發生。尤其是在負極中電解液經常不對較低的電池反應電位具有耐性而分解。這種分解反應大多是不可逆反應。當發生不可逆反應時，蓄電裝置的充放電效

率有可能降低而導致容量的減少。

[0229]

這種情況下，較佳為預先在設置有負極 506 或正極 503、對電極及電解液的電池中發生不可逆反應，然後從該電池提取負極 506 或正極 503 而製造蓄電池，因為這樣可以抑制不可逆反應所引起的蓄電池的容量下降。作為對電極，使用包含載體離子的材料即可。例如，可以使用包含載體離子的金屬或包含載體離子的化合物。作為包含載體離子的金屬，例如可以舉出鋰等。另外，作為包含載體離子的化合物，例如可以舉出在實施方式 1 中作為正極活性物質或負極活性物質而示出的材料。

[0230]

接著，說明在製造蓄電池之後的熟成製程。較佳為在製造蓄電池之後進行熟成製程。以下，說明熟成製程條件的一個例子。首先，以 0.001C 以上且 0.2C 以下的速率進行充電。將溫度設定為室溫以上且 50°C 以下即可。此時，如果發生電解液的分解並產生氣體，則在電池中充滿該氣體，於是在有的區域中電解液不能與電極表面接觸。就是說，電極的實效反應面積減小，實效的電流密度增高。另外，本發明的一個實施方式的包含鋰錳複合氧化物的粒子在用於正極活性物質時具有高反應電位。當正極活性物質具有較高的反應電位時，可以提高蓄電池的電壓，而可以提高蓄電池的能量密度，所以是較佳的。

[0231]

有時電解液不對這種高反應電位具有耐性。例如，電解液在正極表面上分解而產生氣體。在此情況下，較佳為進行脫氣。

[0232]

在電流密度過高時，對應電極的電阻發生電壓降低，鋰嵌入石墨並析出在石墨表面。該鋰析出有時導致容量的降低。例如，在鋰析出之後，如果膜等在表面上生長時，析出在表面上的鋰不能再次溶出，而增加無助於容量的鋰。在所析出的鋰物理性地破損而不能與電極導通時，同樣地產生無助於容量的鋰。因此，較佳為在因電壓降低而電極的電位到達鋰電位之前，進行脫氣。

[0233]

也可以在擠壓的同時進行熟成製程。例如，也可以在製造薄型蓄電池之後，在用擠壓機進行擠壓的同時進行充放電。

[0234]

由於本發明的一個實施方式的鋰錳複合氧化物具有較大的放電容量，所以是較佳的。此外，本發明的一個實施方式的鋰錳複合氧化物具有較高的電池反應電位，並具有高能量密度，所以是較佳的。

5 [0235]

另一方面，當作爲蓄電池的正極使用具有高電池反應電位的活性物質時，有時容易發生電解液的分解。當電解液分解時，有時在正極表面附近產生氣體。

[0236]

10 當在進行擠壓的同時進行熟成製程時，有時可以將所產生的氣體壓出進行擠壓的區域外，例如蓄電池的邊緣部，所以是較佳的。

[0237]

在此，例如也可以在加熱的同時進行擠壓。此外，也可以在進行熟成製程之前或之後進行擠壓，但是更佳爲在進行擠壓的同時進行熟成製程。

15 [0238]

在進行脫氣之後，也可以在高於室溫，較佳爲 30℃ 以上且 60℃ 以下，更佳爲 35℃ 以上且 50℃ 以下的溫度下保持充電狀態例如 1 小時以上且 100 小時以下。在初次進行充電時，在表面分解的電解液在石墨表面形成膜。因此，例如藉由在進行脫氣之後在高於室溫的溫度下保持充電狀態，所形

20 [0239]

如圖 9A 所示，藉由超音波鉚錫等在鉚錫區域 512 中將正極 503 所具有的正極集電器鉚錫到正極導線電極 510。將負極 506 所具有的負極集電器鉚錫到負極導線電極 511。圖 9B 示出將集電器鉚錫到導線電極的例子。作爲

25 例子，示出將正極集電器鉚錫到正極導線電極 510 的情況。由於正極集電器具有圖 9B 所示的彎曲部 513，因此可以緩和在製造蓄電池 500 之後因從外部施加的力量而產生的應力，可以提高蓄電池 500 的可靠性。

[0240]

在圖 6、圖 7A 及圖 7B 所示的薄型蓄電池 500 中，藉由超音波鉚錫使正

30 極導線電極 510 及負極導線電極 511 分別與正極 503 所具有的正極集電器 501 及負極 506 所具有的負極集電器 504 鉚錫，使正極導線電極 510 及負極導線電極 511 露出到外側。正極集電器 501 及負極集電器 504 也可以兼作與

外部電接觸的端子。此時，也可以不使用導線電極而將正極集電器 501 及負極集電器 504 的一部分露出到外包裝體 509 的外部。

[0241]

在圖 6 中，將正極導線電極 510 及負極導線電極 511 配置在同一邊上，
5 但是如圖 10 所示，也可以將正極導線電極 510 及負極導線電極 511 配置在不同的邊上。如此，在本發明的一個實施方式的蓄電池中，可以自由地配置導線電極，因此其設計彈性高。因此，可以提高使用本發明的一個實施方式的蓄電池的產品的設計彈性。另外，可以提高使用本發明的一個實施方式的蓄電池的產品的生產率。

10 [0242]

在薄型蓄電池 500 中，作為外包裝體 509，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、聚醯胺等材料構成的膜上設置鋁、不鏽鋼、銅、鎳等撓性高的金屬薄膜，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、聚酯類樹脂等絕緣性合成
15 樹脂薄膜。

[0243]

在圖 6 中，作為一個例子，相對的正極和負極的組個數為 5 個，但是當然電極的組個數不侷限於 5 個，既可以多於 5 個又可以少於 5 個。當電極層數較多時，可以實現容量更大的蓄電池。當電極層數較少時，可以實現
20 薄型且撓性高的蓄電池。

[0244]

在上述結構中，二次電池的外包裝體 509 可以在曲率半徑為 30mm 以上，較佳為曲率半徑為 10mm 以上的範圍內變形。作為二次電池的外包裝體的薄膜是一個或兩個，在二次電池具有疊層結構的情況下，當彎曲時電池具有由作為外包裝體的薄膜的兩個曲線圍繞的剖面結構。
25

[0245]

參照圖 11A 至圖 11C 說明面的曲率半徑。在圖 11A 中，在截斷曲面 1700 的平面 1701 上，使包括在曲面 1700 的曲線 1702 的一部分近似圓弧，將該圓的半徑作為曲率半徑 1703，將圓中心作為曲率中心 1704。圖 11B 示出曲面 1700 的俯視圖。圖 11C 示出沿著平面 1701 截斷曲面 1700 時的剖面圖。
30 當沿著平面截斷曲面時，根據相對於曲面的平面角度或截斷的位置而曲線的曲率半徑不同，在本說明書等中，將最小的曲率定義為該面的曲率半徑。

[0246]

在使由作為外包裝體的兩個薄膜夾著電極及電解液等 1805 的二次電池彎曲的情況下，離二次電池的曲率中心 1800 近的薄膜 1801 的曲率半徑 1802 比離曲率中心 1800 遠的薄膜 1803 的曲率半徑 1804 小（圖 12A）。當使二次電池彎曲並具有圓弧狀剖面時，近於曲率中心 1800 的薄膜的表面被施加壓縮應力，離曲率中心 1800 遠的薄膜的表面被施加拉伸應力（圖 12B）。當在外包裝體的表面形成由凹部或凸部構成的圖案時，即便如上所述那樣被施加壓縮應力或拉伸應力也能夠將變形的影響抑制在允許範圍內。因此，二次電池可以在離曲率中心近的外包裝體的曲率半徑為 30mm 以上，較佳為 10mm 以上的範圍內變形。

[0247]

此外，二次電池的剖面形狀不侷限於簡單的圓弧狀，也可以為其一部分具有圓弧的形狀，例如可以為圖 12C 所示的形狀、波狀（圖 12D）、S 字形狀等。當二次電池的曲面為具有多個曲率中心的形狀時，二次電池可以在如下範圍內變形，該範圍是在多個曲率中心的每一個的曲率半徑中的曲率半徑最小的曲面中，兩個外包裝體中的近於曲率中心一側的一個的曲率半徑為 10mm 以上，較佳為 30mm 以上的範圍。

[0248]

〈硬幣型蓄電池〉

接著，作為蓄電裝置的一個例子，參照圖 13A 和圖 13B 說明硬幣型蓄電池的一個例子。圖 13A 是硬幣型（單層扁平型）蓄電池的外觀圖，圖 13B 是其剖面圖。

[0249]

在硬幣型蓄電池 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。至於正極活性物質層 306，可以參照正極活性物質層 502 的記載。

[0250]

另外，負極 307 由負極集電器 308 和以與此接觸的方式設置的負極活性物質層 309 形成。負極活性物質層 309 可以參照負極活性物質層 505 的記載。隔離體 310 可以參照隔離體 507 的記載。電解液可以參照電解液 508 的記載。

[0251]

用於硬幣型蓄電池 300 的正極 304 及負極 307 分別形成在活性物質層的一個表面即可。

[0252]

5 作為正極罐 301 及負極罐 302，可以使用對電解液具有抗腐蝕性的鎳、鋁、鈦等金屬、它們的合金或者它們和其他金屬的合金（例如不鏽鋼等）。另外，為了防止因電解液所引起的腐蝕，正極罐 301 及負極罐 302 較佳為被鎳或鋁等覆蓋。正極罐 301 與正極 304 電連接，並且負極罐 302 與負極 307 電連接。

10 [0253]

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 13B 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 來製造硬幣型蓄電池 300。

15 [0254]

〈圓筒型蓄電池〉

接著，作為蓄電裝置的一個例子示出圓筒型蓄電池。對圓筒型蓄電池，參照圖 14A 和圖 14B 進行說明。如圖 14A 所示，圓筒型蓄電池 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。

20 [0255]

圖 14B 是示意性地示出圓筒型蓄電池的剖面的圖。在中空圓柱狀電池罐 602 的內側設置有電池元件，在該電池元件中，帶狀的正極 604 和帶狀的負極 606 夾著隔離體 605 被捲繞。雖然未圖示，但是電池元件以中心銷為中心被捲繞。電池罐 602 的一端關閉且另一端開著。作為電池罐 602 可以使用對電解液具有抗腐蝕性的鎳、鋁、鈦等金屬、它們的合金或者它們和其他金屬的合金（例如不鏽鋼等）。另外，為了防止電解液所引起的腐蝕，電池罐 602 較佳為被鎳或鋁等覆蓋。在電池罐 602 的內側，正極、負極及隔離體被捲繞的電池元件由對置的一對絕緣板 608 和絕緣板 609 夾著。另外，在設置有電池元件的電池罐 602 的內部中注入有非水電解液（未圖示）。作為非水電解液，可以使用與硬幣型蓄電池相同的電解液。

30 [0256]

可以與上述薄型蓄電池的正極及負極同樣地製造正極 604 及負極 606。另外，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
5 子 607 都可以使用鋁等金屬材料。將正極端子 603 電阻鉚錫到安全閥機構 612，而將負極端子 607 電阻鉚錫到電池罐 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指定的臨界值時，安全閥機構 612 切斷正極蓋 601 與正極 604 的電連接。另外，PTC 元件 611 是在溫度上升時其電阻
10 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。

[0257]

如圖 14A 和圖 14B 所示的圓筒型蓄電池那樣，當捲繞電極時產生較大的應力。另外，在電極的捲繞體被容納於外殼的情況下，一直在電極中產
15 生向捲繞軸的外側的應力。如此，即使較大的應力施加到電極，也可以防止活性物質的劈開。

[0258]

在本實施方式中，雖然作為蓄電池示出硬幣型、圓筒型及薄型蓄電池，但是可以使用密封型蓄電池、方型蓄電池等各種形狀的蓄電池。此外，也
20 可以採用層疊有多個正極、負極、隔離體的結構以及捲繞有正極、負極、隔離體的結構。例如，在圖 15A 至圖 15C、圖 16A 至圖 16C、圖 17A 和圖 17B、圖 18A1、圖 18A2、圖 18B1 和圖 18B2 以及圖 19A 和圖 19B 中示出其他蓄電池的例子。

[0259]

25 〈蓄電池的結構例子〉

在圖 15A 至圖 16C 中示出薄型蓄電池的結構例子。圖 15A 所示的捲繞體 993 包括負極 994、正極 995 及隔離體 996。

[0260]

捲繞體 993 是夾著隔離體 996 使負極 994 和正極 995 彼此重疊來形成疊
30 層片，並且將該疊層片捲繞而形成的。藉由使用方型密封容器等覆蓋該捲繞體 993，製造方型二次電池。

[0261]

另外，由負極 994、正極 995 以及隔離體 996 構成的疊層的疊層個數根據所需的容量和元件體積適當地設計，即可。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。

5 [0262]

在圖 15B 及圖 15C 所示的蓄電池 990 中，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。捲繞體 993 包括導線電極 997 和導線電極 998，並在薄膜 981 和具有凹部的薄膜 982 所形成的空間中浸滲在電解液。

10 [0263]

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。

15 [0264]

此外，在圖 15B 及圖 15C 中示出使用兩個膜的例子，但是也可以將一個膜彎折形成空間，並且在該空間中容納上述捲繞體 993。

[0265]

藉由由樹脂材料等構成薄型蓄電池的外包裝體或密封容器，可以製造具有撓性的蓄電裝置。注意，當使用樹脂材料構成外包裝體或密封容器時，使用導電材料構成連接到外部的部分。

[0266]

例如，圖 16A 至圖 16C 示出具有撓性的薄型蓄電池的其他的例子。圖 16A 的捲繞體 993 與圖 15A 所示的捲繞體相同，因此省略詳細的說明。

25 [0267]

在圖 16B 及圖 16C 所示的蓄電池 990 中，在外包裝體 991 的內部容納上述捲繞體 993。捲繞體 993 包括導線電極 997 及導線電極 998，並在外包裝體 991、外包裝體 992 中浸滲在電解液。外包裝體 991、外包裝體 992 例如可以使用鋁等金屬材料或樹脂材料。當作為外包裝體 991、外包裝體 992 的材料使用樹脂材料時，可以在從外部被施加力量時使外包裝體 991、外包裝體 992 變形，而可以製造具有撓性的薄型蓄電池。

[0268]

藉由將包含根據本發明的一個實施方式的活性物質的電極用於具有撓性的薄型蓄電池，即使由於反復彎折薄型蓄電池導致對電極施加應力，也可以防止活性物質的劈開。

[0269]

5 由此，藉由將劈開面的至少一部分被石墨烯覆蓋的活性物質用於電極，可以抑制電池的電壓或放電容量的下降。由此，可以提高隨著充放電的電池的循環特性。

[0270]

〈蓄電系統的結構例子〉

10 此外，對蓄電系統的結構例子，使用圖 17A 和圖 17B、圖 18A1、圖 18A2、圖 18B1 和圖 18B2 以及圖 19A 和圖 19B 進行說明。在此，蓄電系統是指例如安裝有蓄電裝置的設備。

[0271]

15 圖 17A 和圖 17B 是示出蓄電系統的外觀圖的圖。蓄電系統包括電路基板 900 及蓄電池 913。在蓄電池 913 上貼合有簽條 910。再者，如圖 17B 所示，蓄電系統包括端子 951 和端子 952、天線 914 和天線 915。

[0272]

20 電路基板 900 包括端子 911 和電路 912。端子 911 與端子 951、端子 952、天線 914、天線 915 及電路 912 連接。另外，也可以設置多個端子 911，將多個端子 911 分別用作控制信號輸入端子、電源端子等。

[0273]

25 電路 912 也可以設置在電路基板 900 的背面。另外，天線 914 及天線 915 的形狀不侷限於線圈狀，例如也可以為線狀、板狀。另外，還可以使用平面天線、口徑天線、行波天線、EH 天線、磁場天線或介質天線等天線。或者，天線 914 或天線 915 也可以為平板狀的導體。該平板狀的導體也可以用作電場鍵合用的導體之一。換言之，也可以將天線 914 或天線 915 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。

[0274]

30 天線 914 的線寬度較佳大於天線 915 的線寬度。由此，可以增大天線 914 所受的電力量。

[0275]

蓄電裝置在天線 914 及天線 915 與蓄電池 913 之間包括層 916。層 916 例如具有遮蔽來自蓄電池 913 的電磁場的功能。作為層 916，例如可以使用磁性體。

[0276]

5 蓄電系統的結構不侷限於圖 17A 和圖 17B 所示的結構。

[0277]

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

[0278]

如圖 18A1 所示，在蓄電池 913 的一對表面中的一個表面上夾著層 916 設置有天線 914，如圖 18A2 所示，在蓄電池 913 的一對表面中的另一個表面上夾著層 917 設置有天線 915。層 917 例如具有遮蔽來自蓄電池 913 的電磁場的功能。作為層 917，例如可以使用磁性體。

[0279]

藉由採用上述結構，可以增大天線 914 和天線 915 兩者的尺寸。

[0280]

20 或者，如圖 18B1 及圖 18B2 所示，在圖 17A 及圖 17B 所示的蓄電池 913 的對置的一對表面分別設置不同的天線。圖 18B1 是示出上述一對表面中的一個表面一側的外觀圖，圖 18B2 是示出上述一對表面中的另一個表面一側的外觀圖。另外，與圖 17A 及圖 17B 所示的蓄電系統相同的部分可以適當地援用圖 17A 及圖 17B 所示的蓄電系統的說明。

25 [0281]

如圖 18B1 所示，在蓄電池 913 的一對表面中的一個表面上夾著層 916 設置有天線 914 和天線 915，如圖 18B2 所示，在蓄電池 913 的一對表面中的另一個表面上夾著層 917 設置有天線 918。天線 918 例如具有與外部設備進行資料通信的功能。作為天線 918，例如可以使用具有應用於天線 914 及天線 915 的形狀的天線。作為利用天線 918 的蓄電系統與其他設備之間的通信方法，可以使用 NFC 等能夠在蓄電系統與其他設備之間使用的回應方式等。

[0282]

或者，如圖 19A 所示，也可以在圖 17A 及圖 17B 所示的蓄電池 913 上設置顯示裝置 920。顯示裝置 920 藉由端子 919 與端子 911 電連接。另外，也可以在設置有顯示裝置 920 的部分不貼合有簽條 910。此外，與圖 17A 及圖 17B 所示的蓄電系統相同的部分可以適當地援用圖 17A 及圖 17B 所示的蓄電系統的說明。

[0283]

在顯示裝置 920 上，例如可以顯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。

[0284]

或者，如圖 19B 所示，也可以在圖 17A 及圖 17B 所示的蓄電池 913 中設置感測器 921。感測器 921 藉由端子 922 與端子 911 電連接。此外，與圖 17A 及圖 17B 所示的蓄電系統相同的部分可以適當地援用圖 17A 及圖 17B 所示的蓄電系統的說明。

[0285]

感測器 921 例如可以具有測量如下因素的功能：力量、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，例如可以檢測出設置有蓄電系統的環境的資料（溫度等），而將其儲存在電路 912 中的記憶體。

[0286]

對本實施方式所示的蓄電池或蓄電系統使用根據本發明的一個實施方式的電極。因此，可以增加蓄電池或蓄電系統的容量。另外，也可以提高能量密度。另外，也可以提高可靠性。另外，也可以延長壽命。

[0287]

本實施方式可以與其他實施方式適當地組合而實施。

[0288]

實施方式 3

在本實施方式中，說明將具有撓性的蓄電池安裝在電子裝置的例子。

[0289]

圖 20A 至圖 20G 示出將實施方式 2 所示的具有撓性的蓄電池安裝在電子裝置的例子。作為應用具有撓性形狀的蓄電裝置的電子裝置，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、
5 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。

[0290]

此外，也可以將具有撓性形狀的蓄電裝置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。

[0291]

圖 20A 示出行動電話機的一個例子。行動電話機 7400 除了組裝在外殼 7401 中的顯示部 7402 之外還具備操作按鈕 7403、外部連接埠 7404、揚聲器 7405、麥克風 7406 等。另外，行動電話機 7400 具有蓄電裝置 7407。

[0292]

圖 20B 示出使行動電話機 7400 彎曲的狀態。在利用外部的力量使行動電話機 7400 變形而使其整體彎曲時，設置在其內部的蓄電裝置 7407 也被彎曲。圖 20C 示出此時被彎曲的蓄電裝置 7407 的狀態。蓄電裝置 7407 是薄型蓄電池。蓄電裝置 7407 在彎曲狀態下被固定。蓄電裝置 7407 具有與集電器 7409 電連接的導線電極 7408。

[0293]

圖 20D 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 及蓄電裝置 7104。另外，圖 20E 示出被彎曲的蓄電裝置 7104。當將彎曲的蓄電裝置 7104 戴上使用者的胳膊時，蓄電裝置 7104 的外殼變形，使得蓄電裝置 7104 的一部分或全部的曲率發生
25 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，外殼或蓄電裝置 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。只要蓄電裝置 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。

[0294]

圖 20F 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。

[0295]

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。

5 [0296]

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

[0297]

10 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。

[0298]

15 另外，可攜式資訊終端 7200 可以執行被通信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信，可以進行免提通話。

[0299]

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

[0300]

可攜式資訊終端 7200 的顯示部 7202 包括具備根據本發明的一個實施方式的電極構件的蓄電裝置。例如，可以將彎曲狀態的圖 20E 所示的蓄電裝置
25 置 7104 組裝在外殼 7201 的內部，或者，將能夠彎曲狀態的蓄電裝置 7104 組裝在帶子 7203 的內部。

[0301]

圖 20G 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 以及根據本發明的一個實施方式的蓄電裝置。顯示裝置 7300 也可以在
30 顯示部 7304 具備觸控感測器，並被用作可攜式資訊終端。

[0302]

顯示部 7304 的顯示面彎曲，能夠沿著彎曲的顯示面進行顯示。另外，

顯示裝置 7300 可以利用被通信標準化的近距離無線通訊等改變顯示情況。

[0303]

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

[0304]

本實施方式可以與其他實施方式適當地組合而實施。

[0305]

實施方式 4

在本實施方式中，示出能夠安裝蓄電裝置的電子裝置的一個例子。

[0306]

圖 21A 和圖 21B 示出能夠進行對折的平板終端的一個例子。圖 21A 及圖 21B 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、具有顯示部 9631a 及顯示部 9631b 的顯示部 9631、顯示模式切換開關 9626、電源開關 9627、省電模式切換開關 9625、扣件 9629 以及操作開關 9628。圖 21A 示出打開平板終端 9600 的狀態，圖 21B 示出合上平板終端 9600 的狀態。

[0307]

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。

[0308]

在顯示部 9631a 中，可以將其一部分用作觸控面板的區域 9632a，並且可以藉由接觸所顯示的操作鍵 9638 來輸入資料。此外，作為一個例子，顯示部 9631a 的一半只具有顯示的功能，並且另一半具有觸控面板的功能，但是不侷限於該結構。也可以採用顯示部 9631a 的整個區域具有觸控面板的功能的結構。例如，可以使顯示部 9631a 的整個面顯示鍵盤按鈕來將其用作觸控面板，並且將顯示部 9631b 用作顯示螢幕。

[0309]

此外，在顯示部 9631b 中與顯示部 9631a 同樣，也可以將其一部分用作觸控面板的區域 9632b。此外，藉由使用手指或觸控筆等接觸觸控面板上的

鍵盤顯示切換按鈕 9639 的位置上，可以在顯示部 9631b 上顯示鍵盤按鈕。

[0310]

此外，也可以對觸控面板的區域 9632a 和觸控面板的區域 9632b 同時進行觸摸輸入。

5 [0311]

另外，顯示模式切換開關 9626 能夠切換豎屏顯示和橫屏顯示等顯示的方向並選擇黑白顯示或彩色顯示等的切換。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，省電模式切換開關 9625 可以使顯示的亮度設定為最適合的亮度。平板終端除了光感測器以外還可以內置

10 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。

[0312]

此外，圖 21A 示出顯示部 9631b 的顯示面積與顯示部 9631a 的顯示面積相同的例子，但是不侷限於此，既可以使一方的尺寸和另一方的尺寸不同，也可以使它們的顯示品質有差異。例如顯示部 9631a 和顯示部 9631b 中的一個可以比另一方進行更高精細的顯示。

15

[0313]

圖 21B 是合上的狀態，並且平板終端包括具備外殼 9630、太陽能電池 9633、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蓄電體。

20 [0314]

此外，平板終端 9600 能夠進行對折，因此不使用時可以以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 9631a 和顯示部 9631b，而可以提高平板終端 9600 的耐久性。使用根據本發明的一個實施方式的蓄電體的蓄電體 9635 具有撓性，即使被反復彎

25 曲，充放電容量也不容易減少。因此可以提供一種可靠性高的平板終端。

[0315]

此外，圖 21A 和圖 21B 所示的平板終端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。

30

[0316]

藉由利用安裝在平板終端的表面上的太陽能電池 9633，可以將電力供

應到觸控面板、顯示部或影像信號處理部等。注意，太陽能電池 9633 可以設置在外殼 9630 的一面或兩個表面，並且可以高效地對蓄電體 9635 進行充電。另外，當作蓄電體 9635 使用鋰離子電池時，有可以實現小型化等優點。

5 [0317]

另外，參照圖 21C 所示的方塊圖而對圖 21B 所示的充放電控制電路 9634 的結構和工作進行說明。圖 21C 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
10 21B 所示的充放電控制電路 9634。

[0318]

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
15 的電力使顯示部 9631 工作時使開關 SW1 導通，並且，利用轉換器 9637 將其升壓或降壓到顯示部 9631 所需要的電壓。另外，採用當不進行顯示部 9631 中的顯示時，使 SW1 截止且使 SW2 導通來對蓄電體 9635 進行充電的結構即可。

[0319]

20 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（不接觸）的方式能夠收發電力來進行充電的無線電力傳輸模組或組合其他充電方法進行充電。

25 [0320]

圖 22 示出其他電子裝置的例子。在圖 22 中，顯示裝置 8000 是使用根據本發明的一個實施方式的蓄電裝置 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 及蓄電裝置 8004 等。根據本發明的一個實施方式的蓄電裝置 8004 設置在外殼 8001 的內部。顯示裝置 8000 既可以接受來自商業電源的電力供應，又可以使用蓄積在蓄電裝置 8004 中的電力。因此，即使當由於停電等不能接受來自商業電源的電力供應時，藉由將根據本發明
30

的一個實施方式的蓄電裝置 8004 用作不斷電供應系統，也可以利用顯示裝置 8000。

[0321]

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。

[0322]

另外，除了電視廣播接收用的顯示裝置之外，顯示裝置還包括所有顯示資訊用顯示裝置，例如個人電腦用顯示裝置或廣告顯示用顯示裝置等。

[0323]

在圖 22 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蓄電裝置 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 及蓄電裝置 8103 等。雖然在圖 22 中例示出蓄電裝置 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，但是蓄電裝置 8103 也可以設置在外殼 8101 的內部。照明設備 8100 既可以接受來自商業電源的電力供應，又可以使用蓄積在蓄電裝置 8103 中的電力。因此，即使當由於停電等不能接受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蓄電裝置 8103 用作不斷電供應系統，也可以利用照明設備 8100。

[0324]

另外，雖然在圖 22 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蓄電裝置既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，又可以用於臺式照明設備等。

[0325]

另外，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。

[0326]

在圖 22 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蓄電裝置 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 及蓄電裝置 8203 等。雖然在圖 22 中例示出蓄電裝置 8203 設置在室內機 8200 中的情況，但是蓄電裝置 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 的兩者中設置有蓄電裝置 8203。空調器既可以接受來自商業電源的電力供應，
5 又可以使用蓄積在蓄電裝置 8203 中的電力。尤其是，當在室內機 8200 和室外機 8204 的兩者中設置有蓄電裝置 8203 時，即使當由於停電等不能接受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蓄電裝置 8203 用作不斷電供應系統，也可以利用空調器。

[0327]

10 另外，雖然在圖 22 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蓄電裝置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。

[0328]

在圖 22 中，電冷藏冷凍箱 8300 是使用根據本發明的一個實施方式的蓄
15 電裝置 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 及蓄電裝置 8304 等。在圖 22 中，蓄電裝置 8304 設置在外殼 8301 的內部。電冷藏冷凍箱 8300 既可以接受來自商業電源的電力供應，又可以使用蓄積在蓄電裝置 8304 中的電力。因此，即使當由於停電等不能接受來自商業電源的電力供應時，藉由將根據本發
20 明的一個實施方式的蓄電裝置 8304 用作不斷電供應系統，也可以利用電冷藏冷凍箱 8300。

[0329]

另外，在上述電子裝置中，微波爐等高頻加熱裝置和電鍋等電子裝置在短時間內需要高功率。因此，藉由將根據本發明的一個實施方式的蓄電
25 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。

[0330]

另外，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，將電力蓄積在蓄電裝置中，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，將電力蓄積在蓄電裝置
30

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，將蓄電裝置 8304 用作輔助電源，由此可以抑制白天的電力使用率。

[0331]

本實施方式可以與其他實施方式適當地組合而實施。

5

[0332]

實施方式 5

在本實施方式中，示出將蓄電裝置安裝在車輛中的例子。

[0333]

10 當將蓄電裝置安裝在車輛時，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。

[0334]

在圖 23A 和圖 23B 中，例示出使用本發明的一個實施方式的車輛。圖 23A 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。

15 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，可以實現行駛距離長的車輛。另外，汽車 8400 具備蓄電裝置。蓄電裝置不但驅動電發動機 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。

[0335]

20 另外，蓄電裝置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，蓄電裝置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。

[0336]

25 在圖 23B 所示的汽車 8500 中，可以藉由利用插件方式或非接觸供電方式等從外部的充電設備被供應電力，來對汽車 8500 所具有的蓄電裝置進行充電。圖 23B 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 中的蓄電裝置 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，根據 CHAdeMO（在日本註冊的商標）或聯合充電系統“Combined Charging System”等的規定的方式而適當地進行，即可。作為充
30 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，藉由利用插件技術從外部供應電力，可以對安裝在汽車 8500 中的蓄電裝置 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。

[0337]

另外，雖然未圖示，但是也可以將受電裝置安裝在車輛中並從地上的送電裝置非接觸地供應電力來進行充電。當利用非接觸供電方式時，藉由
5 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蓄電裝置的充電。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。

10 [0338]

根據本發明的一個實施方式，可以提高蓄電裝置的循環特性及可靠性。此外，根據本發明的一個實施方式，可以提高蓄電裝置的特性，而可以使蓄電裝置本身小型輕量化。另外，如果可以使蓄電裝置本身小型輕量化，就有助於實現車輛的輕量化，從而可以延長行駛距離。另外，可以將安裝
15 在車輛中的蓄電裝置用作車輛之外的電力供應源。此時，可以避免在電力需求高峰時使用商業電源。

[0339]

本實施方式可以與其他實施方式適當地組合而實施。

20 [0340]

實施方式 6

參照圖 24 至圖 30 說明可以與包含在上述實施方式中說明的材料的電池單元組合而使用的電池管理單元（Battery Management Unit: BMU）及適合於構成該電池管理單元的電路的電晶體。在本實施方式中，特別說明具有串
25 聯連接的電池單元的蓄電裝置的電池管理單元。

[0341]

當對串聯連接的多個電池單元反復進行充放電時，各電池單元之間的充放電特性變得不均勻，使得各電池單元的容量（輸出電壓）不同。串聯連接的多個電池單元整體的放電時容量取決於容量小的電池單元。在各電池單元之間的容量不均勻的情況下，所有電池單元的放電時的容量變小。
30 當以容量小的電池單元為基準進行充電時，有充電不足的憂慮。當以容量大的電池單元為基準進行充電時，有過充電的憂慮。

[0342]

由此，具有串聯連接的多個電池單元的蓄電裝置的電池管理單元具有抑制成爲充電不足或過充電的原因的電池單元之間的容量不均勻的功能。作爲用來抑制電池單元之間的容量不均勻的電路結構，有電阻方式、電容
5 器方式或電感器方式等，這裡，作爲一個例子舉出可以利用關態電流小的電晶體抑制容量不均勻的電路結構來進行說明。

[0343]

作爲關態電流小的電晶體，較佳爲在通道形成區中含有氧化物半導體的電晶體（OS 電晶體）。藉由將關態電流小的 OS 電晶體應用於蓄電裝置的
10 電路控制單元的電路結構，可以減少從電池洩漏的電荷量，以抑制隨時間經過的容量下降。

[0344]

作爲用於通道形成區的氧化物半導體，使用 In-M-Zn 氧化物（M 是 Ga、Sn、Y、Zr、La、Ce 或 Nd）。在用來形成氧化物半導體膜的靶材中，假
15 設金屬元素的原子數比爲 In:M:Zn= $x_1:y_1:z_1$ ， x_1/y_1 較佳爲 1/3 以上且 6 以下，更佳爲 1 以上且 6 以下， z_1/y_1 較佳爲 1/3 以上且 6 以下，更佳爲 1 以上且 6 以下。注意，藉由使 z_1/y_1 爲 1 以上且 6 以下，可以使用作氧化物半導體膜的 CAAC-OS 膜容易形成。

[0345]

這裡，說明 CAAC-OS 膜。

[0346]

CAAC-OS 膜是包含呈 c 軸配向的多個結晶部的氧化物半導體膜之一。

[0347]

根據利用穿透式電子顯微鏡（TEM：Transmission Electron Microscope）
25 觀察 CAAC-OS 膜的明視野影像及繞射圖案的複合分析影像（也稱爲高解析度 TEM 影像），可以觀察到多個結晶部。但是，在高解析度 TEM 影像中觀察不到結晶部與結晶部之間的明確的邊界，亦即晶界（grain boundary）。因此，在 CAAC-OS 膜中，不容易發生起因於晶界的電子移動率的降低。

[0348]

根據從大致平行於樣本面的方向觀察的 CAAC-OS 膜的高解析度剖面
30 TEM 影像可知在結晶部中金屬原子排列爲層狀。各金屬原子層具有反映了被形成 CAAC-OS 膜的面（也稱爲被形成面）或 CAAC-OS 膜的頂面的凸凹

的形狀並以平行於 CAAC-OS 膜的被形成面或 CAAC-OS 膜的頂面的方式排列。

[0349]

另一方面，根據從大致垂直於樣本面的方向觀察的 CAAC-OS 膜的高解析度平面 TEM 影像可知在結晶部中金屬原子排列為三角形狀或六角形狀。但是，在不同的結晶部之間金屬原子的排列沒有規律性。

[0350]

使用 X 射線繞射 (XRD: X-Ray Diffraction) 裝置對 CAAC-OS 膜進行結構分析。例如，當利用 out-of-plane 法分析包括 InGaZnO₄ 結晶的 CAAC-OS 膜時，在繞射角 (2θ) 為 31° 附近時會出現峰值。由於該峰值來源於 InGaZnO₄ 結晶的 (009) 面，由此可知 CAAC-OS 膜中的結晶具有 c 軸配向性，並且 c 軸朝向大致垂直於 CAAC-OS 膜的被形成面或頂面的方向。

[0351]

注意，當利用 out-of-plane 法分析包括 InGaZnO₄ 結晶的 CAAC-OS 膜時，除了在 2θ 為 31° 附近的峰值之外，有時還在 2θ 為 36° 附近觀察到峰值。 2θ 為 36° 附近的峰值意味著 CAAC-OS 膜的一部分中含有不呈 c 軸配向的結晶。較佳的是，在 CAAC-OS 膜中在 2θ 為 31° 附近時出現峰值而在 2θ 為 36° 附近時不出現峰值。

[0352]

CAAC-OS 膜是雜質濃度低的氧化物半導體膜。雜質是指氫、碳、矽、過渡金屬元素等氧化物半導體膜的主要成分以外的元素。尤其是，矽等元素因為其與氧的結合力比構成氧化物半導體膜的金屬元素與氧的結合力更強而成爲因從氧化物半導體膜奪取氧而打亂氧化物半導體膜的原子排列使得結晶性降低的主要因素。另外，鐵或鎳等重金屬、氫、二氧化碳等因為其原子半徑 (分子半徑) 大而在包含在氧化物半導體膜內部時成爲打亂氧化物半導體膜的原子排列使得結晶性降低的主要因素。注意，包含在氧化物半導體膜中的雜質有時成爲載體陷阱或載體發生源。

[0353]

另外，CAAC-OS 膜是缺陷態密度低的氧化物半導體膜。例如，氧化物半導體膜中的氧缺陷有時成爲載體陷阱或者藉由俘獲氫而成爲載體發生源。

[0354]

將雜質濃度低且缺陷態密度低（氧缺陷的個數少）的狀態稱為“高純度本質”或“實質上高純度本質”。高純度本質或實質上高純度本質的氧化物半導體膜具有較少的載體發生源，因此可以具有較低的載體密度。因此，使用該氧化物半導體膜的電晶體很少具有負臨界電壓的電特性（也稱為常導通特性）。另外，高純度本質或實質上高純度本質的氧化物半導體膜具有較少的載體陷阱。因此，使用該氧化物半導體膜的電晶體的電特性變動小，而成為高可靠性電晶體。另外，被氧化物半導體膜的載體陷阱俘獲的電荷到被釋放需要長時間，有時像固定電荷那樣動作。因此，使用雜質濃度高且缺陷態密度高的氧化物半導體膜的電晶體的電特性有時不穩定。

[0355]

另外，在使用 CAAC-OS 膜的電晶體中，起因於可見光或紫外光的照射的電特性的變動小。

[0356]

因為 OS 電晶體的能帶間隙比在通道形成區中含有矽的電晶體（Si 電晶體）大，所以不容易發生被施加高電壓時的絕緣擊穿。在串聯連接電池單元的情況下發生幾百 V 的電壓，由此在蓄電裝置中，作為應用於這種電池單元的電池管理單元的電路，上述 OS 電晶體是適合的。

[0357]

圖 24 示出蓄電裝置的方塊圖的一個例子。圖 24 所示的蓄電裝置 BT00 包括：端子對 BT01；端子對 BT02；切換控制電路 BT03；切換電路 BT04；切換電路 BT05；變壓控制電路 BT06；變壓電路 BT07；以及包括串聯連接的多個電池單元 BT09 的電池部 BT08。

[0358]

另外，在圖 24 所示的蓄電裝置 BT00 中，將由端子對 BT01、端子對 BT02、切換控制電路 BT03、切換電路 BT04、切換電路 BT05、變壓控制電路 BT06 以及變壓電路 BT07 構成的部分可以稱為電池管理單元。

[0359]

切換控制電路 BT03 控制切換電路 BT04 及切換電路 BT05 的工作。明確而言，切換控制電路 BT03 根據每個電池單元 BT09 的測定電壓決定要放電的電池單元（放電電池單元群）及要充電的電池單元（充電電池單元群）。

[0360]

再者，切換控制電路 BT03 根據上述所決定的放電電池單元群及充電電

池單元群輸出控制信號 S1 及控制信號 S2。將控制信號 S1 輸出到切換電路 BT04。控制信號 S1 是用來控制切換電路 BT04 以連接端子對 BT01 和放電電池單元群的信號。將控制信號 S2 輸出到切換電路 BT05。控制信號 S2 是用來控制切換電路 BT05 以連接端子對 BT02 和充電電池單元群的信號。

5 [0361]

另外，切換控制電路 BT03 根據切換電路 BT04、切換電路 BT05 以及變壓電路 BT07 的連接關係產生控制信號 S1 及控制信號 S2，以在端子對 BT01 與放電電池單元群之間，或者，在端子對 BT02 與充電電池單元群之間連接同一極性的端子。

10 [0362]

以下詳細描述切換控制電路 BT03 的工作。

[0363]

首先，切換控制電路 BT03 測定多個電池單元 BT09 的每一個的電壓。然後，切換控制電路 BT03 例如將電壓為規定臨界值以上的電池單元 BT09 判斷為高電壓的電池單元（高電壓單元），並將電壓低於規定臨界值的電池單元 BT09 判斷為低電壓的電池單元（低電壓單元）。

15 [0364]

另外，可以使用各種方法判斷高電壓單元及低電壓單元。例如，切換控制電路 BT03 也可以以多個電池單元 BT09 中的電壓最高的電池單元 BT09 或電壓最低的電池單元 BT09 為基準判斷各電池單元 BT09 是高電壓單元還是低電壓單元。在此情況下，切換控制電路 BT03 判定各電池單元 BT09 的電壓相對於基準電壓是否為規定比例以上等，由此可以判斷各電池單元 BT09 是高電壓單元還是低電壓單元。然後，切換控制電路 BT03 根據上述判斷結果決定放電電池單元群和充電電池單元群。

25 [0365]

在多個電池單元 BT09 中，高電壓單元和低電壓單元有可能在各種狀態下混合存在。例如，在高電壓單元和低電壓單元混合存在的狀態下，切換控制電路 BT03 進行如下工作：將最多的高電壓單元連續串聯連接的部分判斷為放電電池單元群；將最多的低電壓單元串連續聯連接的部分判斷為充電電池單元群。另外，切換控制電路 BT03 也可以將近於過充電或過放電的電池單元 BT09 優先地作為放電電池單元群或充電電池單元群選出。

30 [0366]

這裡，參照圖 25A 至圖 25C 說明本實施方式中的切換控制電路 BT03 的工作例子。圖 25A 至圖 25C 是用來說明切換控制電路 BT03 的工作例子的圖。爲了說明的方便起見，在圖 25A 至圖 25C 中，以四個電池單元 BT09 串聯連接的情況爲例子進行說明。

[0367]

首先，圖 25A 示出以電壓 V_a 至 V_d 表示電池單元 a 至 d 的電壓時處於 $V_a=V_b=V_c>V_d$ 的關係的情況。就是說，串聯連接有連續的三個高電壓單元 a 至 c 和一個低電壓單元 d。在此情況下，切換控制電路 BT03 將連續的三個高電壓單元 a 至 c 判定爲放電電池單元群。另外，切換控制電路 BT03 將低電壓單元 d 判定爲充電電池單元群。

[0368]

其次，圖 25B 示出處於 $V_c>V_a=V_b>>V_d$ 的關係的情況。就是說，串聯連接有連續的兩個低電壓單元 a 和 b、一個高電壓單元 c 以及一個即將成爲過放電狀態的低電壓單元 d。在此情況下，切換控制電路 BT03 將高電壓單元 c 判定爲放電電池單元群。另外，因爲低電壓單元 d 即將成爲過放電狀態，所以切換控制電路 BT03 不是將連續的兩個低電壓單元 a 和 b 判定爲充電電池單元群，而是將低電壓單元 d 優先地判定爲充電電池單元群。

[0369]

最後，圖 25C 示出處於 $V_a>V_b=V_c=V_d$ 的關係的情況。就是說，串聯連接有一個高電壓單元 a 和連續的三個低電壓單元 b 至 d。在此情況下，切換控制電路 BT03 將高電壓單元 a 判定爲放電電池單元群。另外，切換控制電路 BT03 將連續的三個低電壓單元 b 至 d 判定爲充電電池單元群。

[0370]

根據如圖 25A 至圖 25C 所示的例子那樣決定的結果，切換控制電路 BT03 將控制信號 S1 和控制信號 S2 分別輸出到切換電路 BT04 和切換電路 BT05。將表示切換電路 BT04 的連接目標的放電電池單元群的資訊設定爲控制信號 S1。將表示顯示切換電路 BT05 的連接目標的充電電池單元群的資訊設定爲控制信號 S2。

[0371]

對有關切換控制電路 BT03 的工作的詳細說明到此爲止。

[0372]

切換電路 BT04 根據從切換控制電路 BT03 輸出的控制信號 S1 將端子對

BT01 的連接目標設定為由切換控制電路 BT03 決定的放電電池單元群。

[0373]

端子對 BT01 由一對端子 A1 及端子 A2 構成。切換電路 BT04 將該一對端子 A1 及端子 A2 中的任何一個連接於放電電池單元群中的位於上游端(高
5 電位一側)的電池單元 BT09 的正極端子，並將該端子 A1 及端子 A2 中的另一個連接於放電電池單元群中的位於下游端(低電位一側)的電池單元 BT09 的負極端子，以設定端子對 BT01 的連接目標。切換電路 BT04 根據在控制信號 S1 中設定的資訊得知放電電池單元群的位置。

[0374]

10 切換電路 BT05 根據從切換控制電路 BT03 輸出的控制信號 S2 將端子對 BT02 的連接目標設定為由切換控制電路 BT03 決定的充電電池單元群。

[0375]

端子對 BT02 由一對端子 B1 及端子 B2 構成。切換電路 BT05 將該一對端子 B1 及端子 B2 中的任何一個連接於充電電池單元群中的位於上游端(高
15 電位一側)的電池單元 BT09 的正極端子，並將該端子 B1 及端子 B2 中的另一個連接於充電電池單元群中的位於下游端(低電位一側)的電池單元 BT09 的負極端子，以設定端子對 BT02 的連接目標。另外，切換電路 BT05 根據儲存在控制信號 S2 中的資訊識別充電電池單元群的位置。

[0376]

20 圖 26 和圖 27 是示出切換電路 BT04 及切換電路 BT05 的結構例子的電路圖。

[0377]

在圖 26 中，切換電路 BT04 具有多個電晶體 BT10、匯流排 BT11 及 BT12。匯流排 BT11 與端子 A1 連接。匯流排 BT12 與端子 A2 連接。多個電晶體
25 BT10 的源極和汲極中的一個的每一個交替連接於匯流排 BT11 及 BT12。另外，多個電晶體 BT10 的源極和汲極中的另一個的每一個連接於相鄰的兩個電池單元 BT09 之間。

[0378]

多個電晶體 BT10 中的位於上游端的電晶體 BT10 的源極和汲極中的另一個連接於位於電池 BT08 的上游端的電池單元 BT09 的正極端子。另外，
30 多個電晶體 BT10 中的位於下游端的電晶體 BT10 的源極和汲極中的另一個連接於位於電池 BT08 的下游端的電池單元 BT09 的負極端子。

[0379]

切換電路 BT04 根據被供應到多個電晶體 BT10 的閘極的控制信號 S1 使連接於匯流排 BT11 的多個電晶體 BT10 中的一個及連接於匯流排 BT12 的多個電晶體 BT10 中的一個分別成為導通狀態，以連接放電電池單元群和
5 端子對 BT01。由此，放電電池單元群中的位於上游端的電池單元 BT09 的正極端子連接於一對端子 A1 及 A2 中的任何一個。另外，放電電池單元群中的位於下游端的電池單元 BT09 的負極端子連接於一對端子 A1 及 A2 中的另一個，亦即沒連接於正極端子的一個端子。

[0380]

10 電晶體 BT10 較佳為使用 OS 電晶體。因為 OS 電晶體的關態電流小，所以可以減少從不屬於放電電池單元群的電池單元洩漏的電荷量，以抑制隨時間經過的容量下降。另外，OS 電晶體不容易發生被施加高電壓時的絕緣擊穿。由此，即使放電電池單元群的輸出電壓大，也可以使連接於處於非導通狀態的電晶體 BT10 的電池單元 BT09 和端子對 BT01 成為絕緣狀態。

15 [0381]

另外，在圖 26 中，切換電路 BT05 具有多個電晶體 BT13、電流控制開關 BT14、匯流排 BT15 及匯流排 BT16。匯流排 BT15 及匯流排 BT16 被配置在多個電晶體 BT13 與電流控制開關 BT14 之間。多個電晶體 BT13 的源極和汲極中的一個的每一個交替連接於匯流排 BT15 及匯流排 BT16。另外，
20 多個電晶體 BT13 的源極和汲極中的另一個的每一個連接於相鄰的兩個電池單元 BT09 之間。

[0382]

多個電晶體 BT13 中的位於上游端的電晶體 BT13 的源極和汲極中的另一個連接於位於電池 BT08 的上游端的電池單元 BT09 的正極端子。另外，
25 多個電晶體 BT13 中的位於下游端的電晶體 BT13 的源極和汲極中的另一個連接於位於電池 BT08 的下游端的電池單元 BT09 的負極端子。

[0383]

與電晶體 BT10 同樣，電晶體 BT13 較佳為使用 OS 電晶體。因為 OS 電晶體的關態電流小，所以可以減少從不屬於充電電池單元群的電池單元洩漏的電荷量，以抑制隨時間經過的容量下降。另外，OS 電晶體不容易發生被施加高電壓時的絕緣擊穿。由此，即使用來對充電電池單元群充電的電壓大，也可以使連接於處於非導通狀態的電晶體 BT13 的電池單元 BT09 和
30

端子對 BT02 成為絕緣狀態。

[0384]

電流控制開關 BT14 具有開關對 BT17 和開關對 BT18。開關對 BT17 的一端連接於端子 B1。開關對 BT17 的另一端分歧為兩個開關，其中一個開
5 關連接於匯流排 BT15，而另一個開關連接於匯流排 BT16。開關對 BT18 的一端連接於端子 B2。開關對 BT18 的另一端分歧為兩個開關，其中一個開關連接於匯流排 BT15，而另一個開關連接於匯流排 BT16。

[0385]

與電晶體 BT10 及電晶體 BT13 同樣，開關對 BT17 及開關對 BT18 所具
10 有的開關較佳為使用 OS 電晶體。

[0386]

切換電路 BT05 根據控制信號 S2 控制電晶體 BT13 及電流控制開關 BT14 的導通/截止狀態的組合，以連接充電電池單元群和端子對 BT02。

[0387]

作為一個例子，切換電路 BT05 使用如下方法連接充電電池單元群和端
15 子對 BT02。

[0388]

切換電路 BT05 根據被供應到多個電晶體 BT13 的閘極的控制信號 S2 使連接於位於充電電池單元群中的上游端的電池單元 BT09 的正極端子的電
20 晶體 BT13 成為導通狀態。另外，切換電路 BT05 根據被供應到多個電晶體 BT13 的閘極的控制信號 S2 使連接於位於充電電池單元群中的下游端的電池單元 BT09 的負極端子的電晶體 BT13 成為導通狀態。

[0389]

被施加到端子對 BT02 的電壓的極性有可能根據連接於端子對 BT01 的
25 放電電池單元群及變壓電路 BT07 的結構而變化。另外，為了使電流向對充電電池單元群充電的方向流動，需要在端子對 BT02 與充電電池單元群之間連接同一極性的端子。由此，電流控制開關 BT14 被控制信號 S2 控制，以使其相應於被施加到端子對 BT02 的電壓的極性分別切換開關對 BT17 及開關對 BT18 的連接目標。

[0390]

作為一個例子，舉出將電壓施加到端子對 BT02 以使端子 B1 和 B2 分別
30 成為正極和負極的狀態來進行說明。此時，在電池部 BT08 的下游端的電池

單元 BT09 為充電電池單元群的情況下，開關對 BT17 受到控制信號 S2 的控制，以使其與該電池單元 BT09 的正極端子連接。就是說，開關對 BT17 中的連接於匯流排 BT16 的開關成為導通狀態，而開關對 BT17 中的連接於匯流排 BT15 的開關成為截止狀態。另一方面，開關對 BT18 受到控制信號 S2 的控制，以使其與該電池單元 BT09 的負極端子連接。就是說，開關對 BT18 中的連接於匯流排 BT15 的開關成為導通狀態，而開關對 BT18 中的連接於匯流排 BT16 的開關成為截止狀態。如此，在端子對 BT02 與充電電池單元群之間連接同一極性的端子。由此，來自端子對 BT02 的電流的方向被控制為對充電電池單元群充電的方向。

[0391]

另外，電流控制開關 BT14 也可以不包括在切換電路 BT05 中而包括在切換電路 BT04 中。在此情況下，根據電流控制開關 BT14 及控制信號 S1 控制被施加到端子對 BT01 的電壓的極性，以控制被施加到端子對 BT02 的電壓的極性。由此，電流控制開關 BT14 控制從端子對 BT02 流過充電電池單元群的電流的方向。

[0392]

圖 27 是示出與圖 26 不同的切換電路 BT04 及切換電路 BT05 的結構例子的電路圖。

[0393]

在圖 27 中，切換電路 BT04 具有多個電晶體對 BT21、匯流排 BT24 及 BT25。匯流排 BT24 與端子 A1 連接，而匯流排 BT25 與端子 A2 連接。多個電晶體對 BT21 的每一端被電晶體 BT22 及電晶體 BT23 分歧。電晶體 BT22 的源極和汲極中的一個連接於匯流排 BT24。電晶體 BT23 的源極和汲極中的一個連接於匯流排 BT25。另外，多個電晶體對 BT21 的每另一端連接於相鄰的兩個電池單元 BT09 之間。多個電晶體對 BT21 中的位於上游端的電晶體對 BT21 的另一端連接於位於電池 BT08 的上游端的電池單元 BT09 的正極端子。另外，多個電晶體對 BT21 中的位於下游端的電晶體對 BT21 的另一端連接於位於電池 BT08 的下游端的電池單元 BT09 的負極端子。

[0394]

切換電路 BT04 根據控制信號 S1 切換電晶體 BT22 及電晶體 BT23 的導通/非導通狀態，以將該電晶體對 BT21 的連接目標切換為端子 A1 和 A2 中的任何一個。明確而言，當電晶體 BT22 成為導通狀態時，電晶體 BT23 成

爲非導通狀態，其連接目標成爲端子 A1。另一方面，當電晶體 BT23 成爲導通狀態時，電晶體 BT22 成爲非導通狀態，其連接目標成爲端子 A2。成爲導通狀態的是電晶體 BT22 還是電晶體 BT23 取決於控制信號 S1。

[0395]

- 5 爲了連接端子對 BT01 和放電電池單元群，使用兩個電晶體對 BT21。明確而言，藉由根據控制信號 S1 分別決定兩個電晶體對 BT21 的連接目標，連接放電電池單元群和端子對 BT01。由控制信號 S1 控制，以使兩個電晶體對 BT21 的連接目標中的一個和另一個分別成爲端子 A1 和端子 A2。

[0396]

- 10 切換電路 BT05 具有多個電晶體對 BT31、匯流排 BT34 及 BT35。匯流排 BT34 與端子 B1 連接。匯流排 BT35 與端子 B2 連接。多個電晶體對 BT31 的每一端被電晶體 BT32 及 BT33 分歧。被電晶體 BT32 分歧的一個端連接於匯流排 BT34。被電晶體 BT33 分歧的一個端連接於匯流排 BT35。另外，多個電晶體對 BT31 的每另一端連接於相鄰的兩個電池單元 BT09 之間。多
15 個電晶體對 BT31 中的位於上游端的電晶體對 BT31 的另一端連接於位於電池 BT08 的上游端的電池單元 BT09 的正極端子。另外，多個電晶體對 BT31 中的位於下游端的電晶體對 BT31 的另一端連接於位於電池 BT08 的下游端的電池單元 BT09 的負極端子。

[0397]

- 20 切換電路 BT05 根據控制信號 S2 切換電晶體 BT32 及電晶體 BT33 的導通/非導通狀態，以將該電晶體對 BT31 的連接目標切換爲端子 B1 和端子 B2 中的任何一個。明確而言，當電晶體 BT32 成爲導通狀態時，電晶體 BT33 成爲非導通狀態，其連接目標成爲端子 B1。另一方面，當電晶體 BT33 成爲導通狀態時，電晶體 BT32 成爲非導通狀態，其連接目標成爲端子 B2。
25 成爲導通狀態的是電晶體 BT32 還是 BT33 取決於控制信號 S2。

[0398]

- 爲了連接端子對 BT02 和充電電池單元群，使用兩個電晶體對 BT31。明確而言，藉由根據控制信號 S2 分別決定兩個電晶體對 BT31 的連接目標，連接充電電池單元群和端子對 BT02。由控制信號 S2 控制，以使兩個電晶體
30 對 BT31 的連接目標中的一個和另一個分別成爲端子 B1 和端子 B2。

[0399]

 兩個電晶體對 BT31 的每個連接目標取決於被施加到端子對 BT02 的電

壓的極性。明確而言，在對端子對 BT02 施加電壓以使端子 B1 和端子 B2 分別成為正極和負極的情況下，上游側的電晶體對 BT31 受到控制信號 S2 的控制，以使電晶體 BT32 成為導通狀態並使電晶體 BT33 成為非導通狀態。另一方面，下游側的電晶體對 BT31 受到控制信號 S2 的控制，以使電晶體 BT33 成為導通狀態並使電晶體 BT32 成為非導通狀態。在對端子對 BT02 施加電壓以使端子 B1 和端子 B2 分別被用作負極和正極的情況下，上游側的電晶體對 BT31 受到控制信號 S2 的控制，以使電晶體 BT33 成為導通狀態並使電晶體 BT32 成為非導通狀態。另一方面，下游側的電晶體對 BT31 受到控制信號 S2 的控制，以使電晶體 BT32 成為導通狀態並使電晶體 BT33 成為非導通狀態。如此，在端子對 BT02 與充電電池單元群之間連接同一極性的端子。由此，來自端子對 BT02 的電流的方向被控制為對充電電池單元群充電的方向。

[0400]

變壓控制電路 BT06 控制變壓電路 BT07 的工作。變壓控制電路 BT06 根據包括在放電電池單元群中的電池單元 BT09 的個數及包括在充電電池單元群中的電池單元 BT09 的個數產生控制變壓電路 BT07 的工作的變壓信號 S3，並將其輸出到變壓電路 BT07。

[0401]

當包括在放電電池單元群中的電池單元 BT09 的個數多於包括在充電電池單元群中的電池單元 BT09 的個數時，需要防止對充電電池單元群施加過大的充電電壓。為此，變壓控制電路 BT06 輸出用來控制變壓電路 BT07 的變壓信號 S3，以在能夠對充電電池單元群充電的範圍內降低放電電壓（ V_{dis} ）。

[0402]

另外，當包括在放電電池單元群中的電池單元 BT09 的個數為包括在充電電池單元群中的電池單元 BT09 的個數以下時，需要確保足以對充電電池單元群充電的充電電壓。為此，變壓控制電路 BT06 輸出用來控制變壓電路 BT07 的變壓信號 S3，以在不對充電電池單元群施加過大的充電電壓的範圍內提高放電電壓（ V_{dis} ）。

[0403]

被當作過大充電電壓的電壓值可以鑒於用於電池部 BT08 的電池單元 BT09 的產品規格等而決定。另外，將被變壓電路 BT07 進行了升壓及降壓

的電壓作為充電電壓（ V_{cha} ）施加到端子對 BT02。

[0404]

這裡，參照圖 28A 至圖 28C 說明本實施方式中的變壓控制電路 BT06 的工作例子。圖 28A 至圖 28C 是用來說明對應於圖 25A 至圖 25C 所示的放電電池單元群及充電電池單元群的變壓控制電路 BT06 的工作例子的概念圖。圖 28A 至圖 28C 示出電池管理單元 BT41。如上所述，電池管理單元 BT41 由端子對 BT01、端子對 BT02、切換控制電路 BT03、切換電路 BT04、切換電路 BT05、變壓控制電路 BT06 以及變壓電路 BT07 構成。

[0405]

在圖 28A 所示的例子中，如圖 25A 所示，串聯連接有連續的三個高電壓單元 a 至 c 和一個低電壓單元 d。在此情況下，如參照圖 25A 所說明，切換控制電路 BT03 將高電壓單元 a 至 c 判定為放電電池單元群，並將低電壓單元 d 判定為充電電池單元群。然後，變壓控制電路 BT06 基於以包括在放電電池單元群中的電池單元 BT09 的個數為基準時的其與包括在充電電池單元群中的電池單元 BT09 的個數比計算出從放電電壓（ V_{dis} ）轉換為充電電壓（ V_{cha} ）的轉換比率 N。

[0406]

當包括在放電電池單元群中的電池單元 BT09 個數多於包括在充電電池單元群中的電池單元 BT09 時，若將放電電壓不改變地直接施加到端子對 BT02，則過大的電壓可能會藉由端子對 BT02 被施加到包括在充電電池單元群中的電池單元 BT09。因此，在圖 28A 所示的情況下，被施加到端子對 BT02 的充電電壓（ V_{cha} ）需要低於放電電壓。再者，為了對充電電池單元群充電，充電電壓需要大於包括在充電電池單元群中的電池單元 BT09 的總和電壓。由此，變壓控制電路 BT06 將轉換比率 N 設定為大於以包括在放電電池單元群中的電池單元 BT09 的個數為基準時的其與包括在充電電池單元群中的電池單元 BT09 的個數比。

[0407]

變壓控制電路 BT06 較佳為將轉換比率 N 設定為比以包括在放電電池單元群中的電池單元 BT09 的個數為基準時的其與包括在充電電池單元群中的電池單元 BT09 的個數比大 1 至 10% 左右。此時，充電電壓雖然大於充電電池單元群的電壓，但實際上與充電電池單元群的電壓相等。注意，變壓控制電路 BT06 根據轉換比率 N 將充電電池單元群的電壓設定為與充電電壓相

等，由此使對充電電池單元群充電的電流流動。該電流為由變壓控制電路 BT06 設定的值。

[0408]

在圖 28A 所示的例子中，因為包括在放電電池單元群中的電池單元 BT09 的個數為三個且包括在充電電池單元群中的電池單元 BT09 的個數為一個，所以變壓控制電路 BT06 將稍微大於 $1/3$ 的值作為轉換比率 N 算出。然後，變壓控制電路 BT06 輸出用來將放電電壓根據該轉換比率 N 降低並轉換成充電電壓的變壓信號 $S3$ 輸出到變壓電路 BT07。變壓電路 BT07 將根據變壓信號 $S3$ 改變的充電電壓施加到端子對 BT02。然後，利用被施加到端子對 BT02 的充電電壓給包括在充電電池單元群中的電池單元 BT09 充電。

[0409]

另外，在圖 28B 和圖 28C 所示的例子中，與圖 28A 同樣地算出轉換比率 N 。在圖 28B 和圖 28C 所示的例子中，包括在放電電池單元群中的電池單元 BT09 的個數為包括在充電電池單元群中的電池單元 BT09 的個數以下，由此轉換比率 N 成為 1 以上。因此，在此情況下，變壓控制電路 BT06 輸出用來將放電電壓升高並轉換成充電電壓的變壓信號 $S3$ 。

[0410]

變壓電路 BT07 根據變壓信號 $S3$ 將被施加到端子對 BT01 的放電電壓改變成充電電壓。然後，變壓電路 BT07 將改變了的充電電壓施加到端子對 BT02。這裡，變壓電路 BT07 對端子對 BT01 與端子對 BT02 之間進行電絕緣。由此，變壓電路 BT07 防止由在放電電池單元群中位於下游端的電池單元 BT09 的負極端子的絕對電壓與在充電電池單元群中位於下游端的電池單元 BT09 的負極端子的絕對電壓的差異導致的短路。再者，如上所述，變壓電路 BT07 根據變壓信號 $S3$ 將作為放電電池單元群的總和電壓的放電電壓轉換成充電電壓。

[0411]

另外，在變壓電路 BT07 中可以使用例如絕緣型 DC (Direct Current：直流)-DC 轉換器等。在此情況下，變壓控制電路 BT06 將控制絕緣型 DC-DC 轉換器的導通/截止比（工作比）的信號作為變壓信號 $S3$ 輸出，以控制被變壓電路 BT07 轉換的充電電壓。

[0412]

作為絕緣型 DC-DC 轉換器，有返馳式(Flyback)方式、順向式(Forward)

方式、RCC(Ringing Choke Converter:振盪阻塞轉換器)方式、推挽(Push-Pull)方式、半橋(Half-Bridge)方式、全橋(Full-Bridge)方式等，根據目標輸出電壓的大小選擇適當的方式。

[0413]

- 5 圖 29 示出使用絕緣型 DC-DC 轉換器的變壓電路 BT07 的結構。絕緣型 DC-DC 轉換器 BT51 具有開關部 BT52 和變壓部 BT53。開關部 BT52 是切換絕緣型 DC-DC 轉換器的工作的導通/截止的開關，例如，使用 MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor:金屬氧化物半導體場效應電晶體)或雙極型電晶體等。另外，開關部 BT52 基於從變壓控制電路
- 10 BT06 輸出的控制導通/截止比的變壓信號 S3 週期性地切換絕緣型 DC-DC 轉換器 BT51 的導通狀態和截止狀態。開關部 BT52 的結構有可能根據所採用的絕緣型 DC-DC 轉換器的方式而不同。變壓部 BT53 將從端子對 BT01 施加的放電電壓轉換成充電電壓。明確而言，變壓部 BT53 與開關部 BT52 的導通/截止狀態聯動而工作，並根據該導通/截止比將放電電壓轉換成充電電壓。
- 15 在開關部 BT52 的開關週期中成為導通狀態的時間越長，上述充電電壓越大。另一方面，在開關部 BT52 的開關週期中成為導通狀態的時間越短，上述充電電壓越小。在使用絕緣型 DC-DC 轉換器的情況下，可以在變壓部 BT53 的內部使端子對 BT01 與端子對 BT02 彼此絕緣。

[0414]

- 20 以下參照圖 30 說明本實施方式中的蓄電裝置 BT00 的處理流程。圖 30 是示出蓄電裝置 BT00 的處理順序的流程圖。

[0415]

- 首先，蓄電裝置 BT00 獲取多個電池單元 BT09 的每一個的測定電壓(步驟 S101)。蓄電裝置 BT00 判定是否滿足多個電池單元 BT09 的電壓的調整
- 25 工作的開始條件(步驟 S102)。例如，該開始條件可以為如下：多個電池單元 BT09 的每一個的測定電壓的最大值與最小值的差值是否為規定的臨界值以上等。當不滿足該開始條件時(步驟 S102:NO)，各電池單元 BT09 之間得到平衡，由此，蓄電裝置 BT00 不執行以後的處理。另一方面，當滿足該開始條件時(步驟 S102:YES)，蓄電裝置 BT00 執行各電池單元 BT09 的電
- 30 壓的調整處理。在該處理中，蓄電裝置 BT00 基於每個單元的測定電壓判定各電池單元 BT09 是高電壓單元還是低電壓單元(步驟 S103)。然後，蓄電裝置 BT00 基於判定結果決定放電電池單元群及充電電池單元群(步驟

S104)。再者，蓄電裝置 BT00 生成用來將所決定的放電電池單元群設定為端子對 BT01 的連接目標的控制信號 S1、及用來將所決定的充電電池單元群設定為端子對 BT02 的連接目標的控制信號 S2 (步驟 S105)。蓄電裝置 BT00 將所生成的控制信號 S1 和 S2 分別輸出到切換電路 BT04 和 BT05。由此，
 5 切換電路 BT04 連接端子對 BT01 和放電電池單元群，而切換電路 BT05 連接端子對 BT02 和充電電池單元群 (步驟 S106)。另外，蓄電裝置 BT00 基於包括在放電電池單元群中的電池單元 BT09 的個數及包括在充電電池單元群中的電池單元 BT09 的個數生成變壓信號 S3 (步驟 S107)。然後，蓄電裝置 BT00 基於變壓信號 S3 將被施加到端子對 BT01 的放電電壓轉換成充電電壓，並將其施加到端子對 BT02 (步驟 S108)。由此，放電電池單元群的電荷遷移到充電電池單元群。

[0416]

雖然在圖 30 所示的流程圖中依次記載有多個步驟，但是各步驟的執行順序不侷限於該記載的順序。

[0417]

總之，根據本實施方式，當使電荷從放電電池單元群遷移到充電電池單元群時，不需要像電容器方式那樣暫時儲存來自放電電池單元群的電荷再將其釋放到充電電池單元群的結構。由此，可以提高每單位時間的電荷移動率。另外，可以利用切換電路 BT04 和切換電路 BT05 分別獨立地切換
 20 放電電池單元群和充電電池單元群中的與變壓電路連接的電池單元。

[0418]

再者，變壓電路 BT07 基於包括在放電電池單元群中的電池單元 BT09 的個數和包括在充電電池單元群中的電池單元 BT09 的個數將被施加到端子對 BT01 的放電電壓轉換成充電電壓，並將其施加到端子對 BT02。由此，
 25 無論怎樣選擇放電一側及充電一側的電池單元 BT09，都可以實現電荷的遷移而不發生問題。

[0419]

再者，藉由使用 OS 電晶體作為電晶體 BT10 及電晶體 BT13，可以減少從不屬於充電電池單元群及放電電池單元群的電池單元 BT09 洩漏的電荷量。
 30 由此，可以抑制不對充電及放電做貢獻的電池單元 BT09 的容量的下降。另外，與 Si 電晶體相比，OS 電晶體的熱所導致的特性變動小。由此，即使電池單元 BT09 的溫度上升，也可以進行如根據控制信號 S1 及 S2 切換導通狀

態和非導通狀態等正常工作。

[實施例 1]

[0420]

5 在本實施例中，製造本發明的一個實施方式的“包含鋰錳複合氧化物的粒子”，並且對其特性進行評價。參照圖 1 的流程圖說明製造步驟。

[0421]

〈合成〉

首先，製造包含鋰錳複合氧化物的粒子。

10 [0422]

（步驟 S11）

首先，作為起始材料使用 Li_2CO_3 、 MnCO_3 、 NiO ，以它們的比例（莫耳比）為 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{MnCO}_3:\text{NiO}=0.84:0.8062:0.318$ 的方式進行稱量。

[0423]

15 （步驟 S12）

接著，對起始材料添加醇，然後利用珠磨機進行混合。在混合處理中，使珠磨機的處理室以 10m/s 的圓周速度旋轉，混合時間為 30 分鐘，由此得到混合原料。

[0424]

20 （步驟 S13）

接著，對混合原料進行加熱處理。藉由在大氣氛圍下以 75℃ 的加熱溫度進行加熱處理，使包含於所混合的混合原料中的醇蒸發，由此得到混合原料。

[0425]

25 （步驟 S14）

接著，將混合材料放入熔爐中，進行燒成。在燒成處理中，採用流量為 10L/min 的乾燥空氣氛圍，燒成溫度為 1000℃，燒成時間為 10 小時，由此合成鋰錳複合氧化物。

[0426]

30 （步驟 S15）

接著，為了分離一次粒子燒結而成的鋰錳複合氧化物的燒結，進行研碎處理。在研碎處理中，對燒結的鋰錳複合氧化物添加醇，然後使珠磨機

的處理室以 12m/s 的圓周速度旋轉，進行處理 4 小時，由此得到粉末狀的鋰錳複合氧化物。

[0427]

(步驟 S16)

- 5 接著，對研碎處理之後的鋰錳複合氧化物進行加熱處理。藉由在大氣氛圍下以 75°C 的加熱溫度進行加熱處理，使包含於所混合的混合原料中的醇蒸發。接著，將所得到的鋰錳複合氧化物放入熔爐中，進行燒成。在 10L/min. 的乾燥空氣氛圍下，以 800°C 進行 3 小時的燒成。將燒成之後得到的粉末稱為樣本 A。樣本 A 以組成式 $\text{Li}_{1.68}\text{Mn}_{0.8062}\text{Ni}_{10.318}\text{O}_3$ 表示，而有時與該組成稍微不同。

[0428]

〈覆蓋層〉

- 15 接著，在所得到的樣本 A 上形成包含碳的層。首先，對 0.1g 的氧化石墨烯添加 1g 的水，使用混煉機進行混煉，製造氧化石墨烯的分散溶液。以 2000rpm 的轉速進行四次混煉，每次混煉為 5 分鐘。在第一次的混煉中，加入整個水量的十分之三，在第二次的混煉中還加入十分之三，在第三次的混煉中還加入十分之三，在第四次的混煉中還加入十分之一，由此進行混煉。

[0429]

- 20 (步驟 S17)

- 接著，對所製造的分散溶液添加 5g 的樣本 A，還添加 1.1g 的水，進行四次的乾稠混煉。在乾稠混煉中，使用混煉機，以 2000rpm 的轉速進行混煉，每次混煉為 5 分鐘。在鐘罩中對得到的混合物以 50°C 進行減壓乾燥，然後使用氧化鋁研鉢進行研碎，由此得到作為被氧化石墨烯覆蓋的鋰錳複合氧化物的樣本 B。

[0430]

(步驟 S18)

- 30 接著，使覆蓋鋰錳複合氧化物的表面的氧化石墨烯還原。作為還原劑使用抗壞血酸，作為溶劑使用醇和水的混合溶液。在混合溶液中，醇的濃度為 80 體積%。加入相對於覆蓋氧化石墨烯的鋰錳複合氧化物的重量的 16.87wt% 的抗壞血酸和 3.9wt% 的氫氧化鋰，製造還原液。將所得到的粉末放入還原液中，以 60°C 進行 3 小時的處理，由此進行還原。

[0431]

(步驟 S19)

接著，藉由吸引過濾將得到的溶液過濾。當進行過濾時，使用顆粒保持能力為 $1\mu\text{m}$ 的濾紙。然後，進行洗滌，再次進行過濾。

5 [0432]

接著，使用研鉢將藉由過濾得到的粉末粉碎。然後，以 170°C 在減壓下進行 10 小時的乾燥。

[0433]

藉由上述製程，製造在表面形成有石墨烯的粉末狀的鋰錳複合氧化物
10 (樣本 C)。

[0434]

〈電極的製造〉

下面，使用所得到的樣本 C 製造電極。作為活性物質使用樣本 C，作為導電添加劑使用乙炔黑 (AB)，作為黏結劑使用 PVdF。

15 [0435]

首先，將 PVdF、AB、作為極性溶劑的 NMP (N-甲基-2-吡咯烷酮) 混煉。以 2000rpm 的轉速進行五次混煉，每次混煉為 5 分鐘。再者，作為活性物質添加樣本 C 進行混煉。以 2000rpm 的轉速進行五次混煉，每次混煉為 5 分鐘。再者，添加 NMP 進行混煉。以 2000rpm 的轉速進行兩次混煉，每次
20 混煉為 10 分鐘。藉由上述製程，得到漿料狀的電極黏結劑組成物。電極黏結劑組成物的混合比為樣本 C:AB:PVdF=90:5:5 (重量比)。

[0436]

接著，將該電極黏結劑組成物塗佈在作為集電器的鋁箔上。另外，在鋁箔表面預先形成基底層。然後，在循環乾燥爐中，以 80°C 進行 30 分鐘的
25 乾燥。

[0437]

接著，以使塗佈電極之後的厚度減少 20% 左右的方式調整擠壓的壓力，並使用輥壓機對電極進行擠壓。擠壓溫度為 120°C 。

[0438]

然後，還進行加熱處理。在減壓氛圍 (1kPa) 下，以 270°C 進行 10 小時的加熱處理。藉由上述步驟，得到包括本發明的一個實施方式的“包含鋰錳複合氧化物的粒子”的電極 X。
30

[0439]

〈半電池特性〉

接著，使用所得到的電極 X 製造半電池。作為電池使用硬幣電池。另外，作為半電池的對電極使用鋰。此外，作為電解液使用如下混合溶液：

5 作為電解質使用 LiPF_6 ，以 1:1 的體積比混合作為非質子有機溶劑的 EC 和 DEC 的混合溶液。另外，作為隔離體使用聚丙烯（PP）。

[0440]

接著，以 25°C 對所製造的半電池進行熟成。明確而言，在第一循環中，以 0.1C（電流密度為 30mA/g）進行 150mAh/g 的恆流充電，然後以 0.1C 且
10 以下限電壓為 2V 進行恆流放電，在第二循環中，以 0.1C 進行 180mAh/g 的恆流充電，然後以 0.1C 且以下限電壓為 2V 進行恆流放電，在第三循環中，以 0.1C 進行 210mAh/g 的恆流充電，然後以 0.1C 且以下限電壓為 2V 進行恆流放電，在第四循環中，以 0.1C 進行 240mAh/g 的恆流充電，然後以 0.1C 且以下限電壓為 2V 進行恆流放電，在第五循環中，以 0.1C 進行 270mAh/g
15 的恆流充電，然後以 0.1C 且以下限電壓為 2V 進行恆流放電。

[0441]

在上述熟成之後，以 25°C 測量充放電特性。在以 0.1C 且上限電壓為 4.8V 的條件下進行恆流充電，在以 0.1C 且下限電壓為 2V 的條件下進行恆流放電。圖 31 示出所得到的充放電曲線。藉由使用根據本發明的一個實施方式的
20 的包含鋰錳複合氧化物的粒子，可以獲得超過 300mAh/g 的大放電容量。

[實施例 2]

[0442]

在本實施例中，藉由掃描穿透式電子顯微法（STEM：Scanning
25 Transmission Electron Microscopy）、能量色散 X 射線光譜（EDX：Energy Dispersive X-ray spectroscopy）及奈米束電子繞射法對本發明的一個實施方式的“包含鋰錳複合氧化物的粒子”進行評價。

[0443]

首先，製造觀察用樣本 H-1 及電極 H-3。

30 [0444]

關於樣本 H-1，進行圖 1 所示的步驟 S11 至步驟 S17。關於各步驟的條件參照實施例 1 的條件。

[0445]

使用在進行圖 1 所示的步驟 S11 至步驟 S19 之後得到的樣本（在此，將所得到的樣本稱為樣本 H-2）製造電極 H-3。關於電極的製造條件，參照實施例 1 所示的電極 X 的製造條件。

5 [0446]

在利用 FIB（Focused Ion Beam System：聚焦離子束加工觀察系統）對樣本 H-1 及電極 H-3 進行薄片化加工之後，利用掃描穿透式電子顯微法觀察樣本 H-1 及電極 H-3。圖 32A 和圖 32B 示出 TEM 觀察影像。圖 32A 和圖 32B 分別示出樣本 H-1 和電極 H-3 的觀察結果。在各影像中，都觀察到本發明的一個實施方式的包含鋰錳複合氧化物的粒子 141。

[0447]

接著，利用 EDX 對圖 32A 和圖 32B 所示的以數字 1 至 5 表示的部分進行評價。表 1 和表 2 分別示出樣本 H-1 和電極 H-3 的評價結果。在表 1 和表 2 中，示出各測量點的離粒子表面的距離。圖 47A 至圖 51B 示出各測量點的光譜。圖 47A、圖 47B、圖 48A、圖 48B、圖 49A 分別示出樣本 H-1 的測量點 1、測量點 2、測量點 3、測量點 4、測量點 5 的光譜。圖 49B、圖 50A、圖 50B、圖 51A、圖 51B 分別示出電極 H-3 的測量點 1、測量點 2、測量點 3、測量點 4、測量點 5 的光譜。

[0448]

20 [表 1]

測量點	離表面的距離[nm]	原子比例[atomic%]		
		O	Mn	Ni
1	1.2	61.8	23.1	15.2
2	26	71	20.1	8.9
3	52	71.3	20.3	8.3
4	78	71	20.4	8.6
5	108	70.7	20.2	9.1

[0449]

[表 2]

測量點	離表面的距離[nm]	原子比例[atomic%]		
		O	Mn	Ni
1	2.2	65.8	23.7	10.5
2	22	74.3	18.4	7.3
3	43	75.2	18.2	6.6
4	64	75.6	17.5	6.9
5	83	74.8	18.3	6.9

[0450]

在此，在表 1 和表 2 中，以使錳、鎳和氧的原子數比的總和大約為 100% 的方式使數值正規化。

[0451]

接著，將利用 EDX 得到的錳、鎳和氧的原子數比分別看作 b、c 和 d，計算出各評價點的 $d/(b+c)$ (=A) 的值。圖 33 示出標繪出樣本 H-1 和電極 H-3 的圖表，其中橫軸為離粒子表面的距離，縱軸為 A 值。

10 [0452]

首先，對離表面的距離小於 10nm 的區域進行說明。樣本 H-1 的離表面 1.2nm 的測量點的 A 值為 1.6，電極 H-3 的離表面 2.2nm 的測量點的 A 值為 1.9。

[0453]

15 接著，對離表面的距離為 20nm 以上的區域進行說明。樣本 H-1 的離表面 26nm 的測量點的 A 值為 2.4，離表面的距離大於上述值的測量點的 A 值大於 2.4。電極 H-3 的離表面 22nm 的測量點的 A 值為 2.9，離表面的距離大

於上述值的測量點的 A 值大於 2.9。

[0454]

由此可知，在表面附近的區域和比該區域更靠近粒子內部的區域之間，對錳和鎳的原子數總和的氧的原子數之比 A 不同。本發明的一個實施方式的包含鋰錳複合氧化物的粒子具有至少兩個 A 值彼此不同的區域，兩個區域中的更靠近表面的區域的 A 值有時更小。

[0455]

表面附近的區域，例如離表面的距離小於 10nm 的區域的 A 值小於比該區域更靠近粒子內部的區域，例如離表面的距離為 20nm 以上的區域的 A 值。

[0456]

接著，圖 34A 和圖 34B 是觀察電極 H-3 的高角度環形暗場-掃描穿透式電子顯微法（HAADF-STEM：High-Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy）影像。圖 34A 和圖 34B 分別示出觀察圖 32B 中的由實線圍繞的區域 142 和圖 32B 中的由實線圍繞的區域 143 的結果。在此，利用球面像差校正（Spherical Aberration Corrector）功能的 TEM 影像進行 HAADF-STEM 影像的觀察。藉由將 TEM 觀察得到的明視野影像以及繞射圖案的複合分析影像稱為高解析度 TEM 影像。並且，尤其將利用球差校正功能而得到的高解析度 TEM 影像稱為 Cs 校正高解析度 TEM 影像。使用日本電子株式會社所製造的原子解析度分析型電子顯微鏡 JEM-ARM200F 來得到 Cs 校正高解析度 TEM 影像。將加速電壓設定為 200kV。在此，圖 34A 示出離粒子表面更遠一側的由明亮的亮點形成的層 V1 和層 V2、位於層 V1 和層 V2 之間並由比形成層 V1 和層 V2 的明亮度小的亮點形成的層 T1。層 V1 和層 T1 之間的距離與層 T1 和層 V2 之間的距離大致相同。在此，例如鋰的原子序數比錳或鎳小，因此在 HAADF-STEM 觀察中，其明亮度更小。因此，例如，在層狀岩鹽型結構中，層 T1 有可能是在（001）面主要由鋰形成的層。

[0457]

接著，示出位於比層 V1、層 V2 和層 T1 更靠近粒子表面的區域的層 U1 至層 U3。在此，層 U1 至層 U3 由其明亮度大致相同的亮點形成。在此，層 U1 和層 U3 之間的距離與層 V1 和層 V2 之間的距離大致相同。夾在層 U1 和層 U3 之間的層 U2 的亮點的明亮度比層 T1 大。因此，例如，層 U2

中的錳和鎳的存在比有可能比層 T1 中大。

[0458]

接著，利用奈米束電子繞射對圖 39 所示的 TEM 影像中的測量點 1(*1) 和測量點 2(*2) 進行評價。圖 39 所示的測量點 2 更靠近粒子表面，是離
5 粒子表面的距離為 10nm 以內的區域。測量點 1 是比測量點 2 更靠近粒子內部的區域。圖 35A 和圖 35B 示出各測量點的奈米束電子繞射結果。圖 35A 和圖 35B 分別是圖 39 所示的測量點 1 和測量點 2 的奈米束電子繞射結果。

[0459]

所得到的繞射圖案的斑點的位置關係（距離、角度）的實測值與 JCPDS
10 卡片的記載於 No.84-1634 的 Li_2MnO_3 的結晶結構的對應關係良好。更詳細地說，測量點 1（圖 35A）的繞射圖案與上述結晶結構中的入射方向為 $[-1\ -1\ 0]$ 的繞射圖案的對應關係良好，測量點 2（圖 35B）的繞射圖案與上述結晶結構中的入射方向為 $[3\ 2\ -3]$ 的繞射圖案的對應關係良好。各圖式的右側記載有對應 JCPDS 卡片的 No.84-1634 的距離、角度。各圖式的左側記載有其實
15 測值。

[0460]

對與圖 39 所示的粒子不同的粒子進行電子繞射。明確而言，利用奈米束電子繞射對圖 40 所示的 TEM 影像中的測量點 1(*1) 和測量點 2(*2) 進行評價。圖 40 所示的測量點 2 更靠近粒子表面，是離粒子表面的距離為
20 10nm 以內的區域。測量點 1 是比測量點 2 更靠近粒子內部的區域。圖 41A 和圖 41B 示出各測量點的奈米束電子繞射結果。圖 41A 和圖 41B 分別是圖 40 所示的測量點 1 和測量點 2 的奈米束電子繞射結果。

[0461]

所得到的繞射圖案的斑點的位置關係（距離、角度）的實測值與 JCPDS
25 卡片的記載於 No.84-1634 的 Li_2MnO_3 的結晶結構的對應關係良好。更詳細地說，測量點 1（圖 41A）的繞射圖案與上述結晶結構中的入射方向為 $[1\ 0\ 0]$ 的繞射圖案的對應關係良好，測量點 2（圖 41B）的繞射圖案與上述結晶結構中的入射方向為 $[3\ 2\ -3]$ 的繞射圖案的對應關係良好。各圖式的右側記載有對應 JCPDS 卡片的 No.84-1634 的距離、角度。各圖式的左側記載有其實
30 測值。

[0462]

在此，如在實施方式 1 中說明，第一區域和第二區域較佳為具有層狀

岩鹽型結構，並且第一區域所包括的〈1 1 0〉方位和第二區域所包括的〈3 2 -3〉方位較佳為互相平行。由於這些方位互相平行，因此例如可以邊大致保持包含鋰及錳的層或氧的層的平面內的配置邊進行結合，因此可以說兩個區域的整合性良好。

5

[實施例 3]

[0463]

在本實施例中，說明本發明的一個實施方式的粒子的表面積與特性之間的關係。

10

[0464]

設定實施例 1 所示的步驟 S15 中的研碎條件，對該條件和所得到的粒子的表面積之間的關係進行評價。

[0465]

15

按照圖 1 所示的步驟 S11 至步驟 S19 製造本發明的一個實施方式的粒子。在此，在步驟 S15 的研碎製程中，採用表 2 所示的研碎條件，製造樣本 Z-1 至樣本 Z-6。關於樣本 Z-4 至樣本 Z-6，不形成覆蓋層。

[0466]

[表 3]

樣本	覆蓋層	研碎處理			比表面積 (m ² /g)	第一次放電容 量 (mAh/g)
		圓周速度 (m/s)	時間 (hrs.)	處理量 (g)		
Z-1	有	4	10	240	8.9	251
Z-2	有	8	24	480	14.0	274
Z-3	有	12	6	120	14.8	291
Z-4	沒有	4	10	240	8.5	250
Z-5	沒有	8	24	480	14.6	91
Z-6	沒有	12	6	120	30.3	101

[0467]

20

對所得到的樣本 Z-1 至樣本 Z-6 的比表面積進行評價。表 3 示出其結果。

[0468]

接著，使用所得到的樣本 Z-1 至樣本 Z-6 製造電極。關於電極的製造條件參照實施例 1 的記載。

[0469]

接著，使用所製造的電極、與實施例 1 相同的電解液、隔離體及對電
5 極製造硬幣型半電池。

[0470]

接著，對所得到的半電池進行充放電。在上限電壓為 4.8V 的條件下進行 30mA/g 的恆流充電，在下限電壓為 2.0V 的條件下進行 30mA/g 左右的恆流放電。表 3 示出所得到的放電容量。

10 [0471]

有隨著圓周速度的增大比表面積增加的傾向。在形成覆蓋層的條件下，比表面積越大容量越大，得到非常高的值，為樣本 Z-2 的比表面積為 $14.0\text{m}^2/\text{g}$ ，所得到的放電容量為 274mAh/g，樣本 Z-3 的比表面積為 $14.8\text{m}^2/\text{g}$ ，所得到的放電容量為 291mAh/g。

15 [0472]

另一方面，在沒有形成覆蓋層的樣本中，雖然隨著圓周速度的增大比表面積增加，但是放電容量小，為樣本 Z-5 的比表面積為 $14.6\text{m}^2/\text{g}$ 而放電容量為 91mAh/g，樣本 Z-6 的比表面積為 $30.3\text{m}^2/\text{g}$ 而放電容量為 101mAh/g，所以可以想到由於利用珠磨機的研碎而例如損傷層形成在粒子表面上，或
20 者粒子表面的層的一部分被削等現象。藉由形成被覆蓋層可以增加表面積並得到大容量。

[實施例 4]

[0473]

25 在本實施例中，使用本發明的一個實施方式的“包含鋰錳複合氧化物的粒子”製造實施方式 2 所示的薄型蓄電池。

[0474]

〈正極的製造〉

首先，製造本發明的一個實施方式的“包含鋰錳複合氧化物的粒
30 子”。

[0475]

首先，進行實施例 1 所示的步驟 S11 至 S14。

[0476]

(步驟 S15)

接著，進行研碎處理。在每鋰錳複合氧化物 240g 的圓周速度為 8m/s 下利用珠磨機進行 12 小時的處理。作為溶劑使用醇。

5 [0477]

(步驟 S16)

接著，對研碎處理之後的鋰錳複合氧化物進行加熱處理及乾燥。將乾燥之後得到的粉末稱為樣本 A2。然後，將所得到的鋰錳複合氧化物放入熔爐中，進行燒成。在 10L/min.的乾燥空氣氛圍下，以 800℃ 進行 3 小時的燒成。

10

[0478]

(步驟 S17)

接著，在所得到的樣本 A2 上形成包含碳的層。首先，對 4g 的氧化石墨烯添加 50ml 的水，使用混煉機進行混煉，製造氧化石墨烯的分散溶液。接著，對所製造的分散溶液添加 200g 的樣本 A2，還添加 90mL 的水，進行兩次的乾稠混煉。在乾稠混煉中，使用混煉機，以 80rpm 的轉速進行兩次混煉，每次混煉為 30 分鐘。在循環乾燥爐中對得到的混合物以 50℃ 進行減壓乾燥，然後使用氧化鋁研鉢進行研碎，由此得到作為被氧化石墨烯覆蓋的鋰錳複合氧化物的樣本 B2。

15

20 [0479]

(步驟 S18)

接著，使覆蓋鋰錳複合氧化物的表面的氧化石墨烯還原。作為還原劑使用抗壞血酸，作為溶劑使用濃度為 80 體積%的醇水溶液。加入相對於覆蓋氧化石墨烯的鋰錳複合氧化物的重量的 16.87wt%的抗壞血酸和 3.9wt%的氫氧化鋰，製造還原液。將所得到的樣本 B2 放入還原液中，以 60℃ 進行 3 小時的處理，由此進行還原。

25

[0480]

(步驟 S19)

接著，利用離心分離機從所得到的溶液分離溶劑，去除分離液。然後，添加純水進行洗滌，反復進行在進行離心分離之後去除分離液的製程四次。離心分離的轉速為 9000rpm，每次離心分離為 3 分鐘。接著，對分離溶劑的樣本加入純水，得到濃度為 121g/l 的溶液。然後，將所得到的溶液加熱為

30

150°C，進行噴霧乾燥處理。

[0481]

接著，在減壓下，對藉由進行噴霧乾燥處理得到的粉末進行 10 小時的乾燥。

5 [0482]

藉由上述製程，製造在表面形成石墨烯的粉末狀的鋰錳複合氧化物（樣本 C2）。

[0483]

10 下面，使用所得到的樣本 C2 製造蓄電池的正極。作為活性物質使用樣本 C2，作為導電添加劑使用乙炔黑（AB），作為黏結劑使用 PVdF。活性物質、AB 和 PVdF 的配合比為 90:5:5（weight%）。

[0484]

15 利用混煉機混煉活性物質、AB、PVdF 和 NMP，製造漿料。然後，利用連續塗佈機將漿料塗佈在進行過基底層處理的 20 μ m 厚的鋁箔的一個表面上。然後，在利用乾燥爐以 70°C 進行 10 分鐘的乾燥之後，以 90°C 進行 10 分鐘的乾燥。

[0485]

20 然後，還進行加熱處理。在減壓氛圍（1kPa）下以 250°C 進行 10 小時的加熱處理。然後，將擠壓壓力設定為 1.5MPa，將擠壓溫度設定為 120°C。藉由上述製程，得到包括本發明的一個實施方式的“包含鋰錳複合氧化物的粒子”的正極 X2。所得到的正極的活性物質的含量為 7.2mg/cm²。

[0486]

接著，使用所製造的正極 X2、將石墨用作活性物質的負極製造作為在實施方式 2 中示出的薄型蓄電池的蓄電池 A，進行正極 X2 的熟成。

25 [0487]

作為蓄電池 A 的外包裝體，使用被熱熔接樹脂覆蓋的鋁薄膜。作為鹽使用 LiPF₆，作為溶劑使用混合 EC、DEC 以及 EMC 而成的溶劑，由此製造電解液。作為隔離體使用 PP。

[0488]

30 接著，邊使用壓機對所製造的蓄電池 A 以 20MPa 進行擠壓，邊對蓄電池 A 進行充放電三次。放電的下限電壓為 2V。

[0489]

〈負極的製造〉

接著，製造用於蓄電池的負極。作為活性物質使用 SiO，作為導電添加劑使用 AB，作為黏結劑使用聚醯亞胺。

[0490]

- 5 首先，以 SiO:AB:聚醯亞胺前體為 80:5:15 (weight%) 的方式稱量 SiO、AB、聚醯亞胺前體。作為聚醯亞胺前體，使用將 NMP 用作溶劑的濃度為 13.7weight%的溶液。

[0491]

- 10 首先，利用混煉機混煉 SiO 和 AB。然後，逐漸添加 NMP，利用行星方式的混煉機進行乾稠混煉，由此製造膏料。將為製造膏料添加的 NMP 的總量設定為膏料的固含量比的 60%左右。在此，乾稠混煉是指高黏度的混煉。藉由進行乾稠混煉，可以提高活性物質和導電添加劑之間的分散性。

[0492]

- 15 接著，對所製造的膏料添加將溶劑用作 NMP 的聚醯亞胺前體溶液，利用混煉機進行混煉。藉由上述製程，製造漿料。所得到的漿料的固含量比為 40weight%。

[0493]

- 20 接著，利用連續塗佈機將漿料塗佈在 18μm 厚的壓延銅箔的一個表面上。然後，利用乾燥爐藉由加熱處理使溶劑蒸發。以 50℃進行 180 秒鐘的加熱處理，接著以 75℃進行 180 秒鐘的加熱處理。將藉由上述製程得到的負極稱為負極 Y。所得到的負極 Y 的活性物質含量為 1.9mg/cm²。

[0494]

接著，使用所製造的負極 Y、將鈷酸鋰用作活性物質的正極製造作為薄型蓄電池的蓄電池 B，進行負極 Y 的熟成。

- 25 [0495]

作為蓄電池 B 的外包裝體，使用被熱熔接樹脂覆蓋的鋁薄膜。作為鹽使用 LiPF₆，作為溶劑使用混合 EC 和 DEC 而成的溶劑，由此製造電解液。作為隔離體使用 PP。

[0496]

- 30 接著，對所製造的蓄電池 B 進行充放電。

[0497]

〈蓄電池 C 的製造〉

開拆蓄電池 A 的外包裝體，取出正極 X2。開拆蓄電池 B 的外包裝體，取出負極 Y。

[0498]

接著，使用所取出的正極 X2、負極 Y 製造蓄電池 C。

5 [0499]

作為蓄電池 C 的外包裝體，使用被熱熔接樹脂覆蓋的鋁薄膜。此外，作為電解液使用如下混合溶液：作為電解質使用 LiPF_6 ，以 3:7 的體積比混合作為非質子有機溶劑的 EC 和 DEC 的混合溶液。另外，作為隔離體使用 PP。

10 [0500]

接著，對所製造的蓄電池 C 進行充放電。在 25°C 下，以 4.6V 為上限電壓，以 0.1C（電流密度為 25mA/g）進行恆流充電，以 1.5V 為下限電壓，以 0.1C（電流密度為 25mA/g）進行恆流放電。圖 36 示出充放電曲線。在此，橫軸表示每正極活性物質重量的容量。

15 [0501]

藉由將每單位重量的容量大的良好材料用於正極活性物質和負極活性物質，可以得到容量大的蓄電池。

[實施例 5]

20 [0502]

在本實施例中，使用本發明的一個實施方式的“包含鋰錳複合氧化物的粒子”製造實施方式 2 所示的薄型蓄電池。在本實施例中的蓄電池中，層疊多個正極活性物質層和多個負極活性物質層，以具有大容量。

[0503]

25 〈正極的製造〉

合成用於蓄電池的正極活性物質。首先，進行實施例 1 所示的步驟 S11 至 S14。

[0504]

（步驟 S15）

30 接著，進行研碎處理。在每鋰錳複合氧化物 600g 的圓周速度為 12m/s 的條件下利用珠磨機進行 10 小時的處理。

[0505]

(步驟 S16)

接著，對研碎處理之後的鋰錳複合氧化物進行加熱處理及乾燥。在以 75°C 利用加熱板進行加熱之後，在減壓氛圍下以 100°C 進行乾燥。然後，將所得到的鋰錳複合氧化物放入熔爐中，進行燒成。在 10L/min. 的乾燥空氣氛
5 圍下，以 800°C 進行 3 小時的燒成。將燒成之後得到的粉末稱為樣本 A3。

[0506]

(步驟 S17)

接著，在所得到的樣本 A3 上形成包含碳的層。首先，製造氧化石墨烯的水分散液。將水總量分為三等分，每次對氧化石墨烯添加水時使用混煉
10 機進行混煉，製造氧化石墨烯的分散溶液。對 10g 的氧化石墨烯加入的水總量為 150ml。接著，對 150ml 的所製造的水分散液添加 500g 的樣本 A2、200mL 的水，進行乾稠混煉。接著，在循環乾燥爐中對得到的混合物以 70°C 進行乾燥，然後使用氧化鋁研鉢進行研碎，由此得到作為被氧化石墨烯覆蓋的鋰錳複合氧化物的樣本 B3。

15 [0507]

(步驟 S18)

接著，使覆蓋鋰錳複合氧化物的表面的氧化石墨烯還原。作為還原劑使用抗壞血酸，作為溶劑使用濃度為 80 體積%的醇水溶液。加入相對於覆蓋氧化石墨烯的鋰錳複合氧化物的重量的 16.87wt% 的抗壞血酸和 3.9wt% 的
20 氫氧化鋰，製造還原液。將所得到的樣本 B3 放入還原液中，以 60°C 進行 3 小時的處理，由此進行還原。

[0508]

(步驟 S19)

接著，利用離心分離機從所得到的溶液分離溶劑，去除分離液。然後，
25 添加純水進行洗滌，反復進行在進行離心分離之後去除分離液的製程五次。離心分離的轉速為 2000rpm 至 6000rpm，每次離心分離為 3 分鐘。接著，對分離溶劑的樣本加入純水。對還原之前的 80g 的樣本 B3 添加 1L 的水，得到溶液。然後，將所得到的溶液加熱為 150°C，進行噴霧乾燥處理。

[0509]

30 接著，在減壓下，以 170°C 對藉由進行噴霧乾燥處理得到的粉末進行 10 小時的乾燥。

[0510]

藉由上述製程，製造其表面形成有石墨烯的粉末狀的鋰錳複合氧化物（樣本 C3）。

[0511]

接著，使用所得到的樣本 C3 製造蓄電池的正極。作為活性物質使用樣本 C3，作為導電添加劑使用乙炔黑（AB），作為黏結劑使用 PVdF。活性物質、AB 和 PVdF 的配合比為 90:5:5（weight%）。

[0512]

利用混煉機混煉活性物質、AB、PVdF 和 NMP，製造漿料。接著，利用連續塗佈機將漿料塗佈在進行過基底層處理的 20 μ m 厚的鋁箔上。準備在鋁箔的兩個表面上設置活性物質層的正極、以及在鋁箔的一個表面上設置活性物質的正極。接著，在利用乾燥爐以 70 $^{\circ}$ C 及 10 分鐘使溶劑蒸發之後，以 90 $^{\circ}$ C 及 10 分鐘使溶劑蒸發。

[0513]

在減壓氛圍（1kPa）下以 250 $^{\circ}$ C 進行 10 小時的加熱處理。然後，使用壓機進行擠壓。藉由上述製程，得到包括本發明的一個實施方式的“包含鋰錳複合氧化物的粒子”的正極 X3。所得到的正極的每一個表面的活性物質含量為 15.5mg/cm²。

[0514]

將鋰金屬用於所製造的正極 X3 的對電極，進行充放電。作為鹽使用 LiPF₆，作為溶劑使用聚碳酸亞乙酯（PC），由此製造電解液。放電的下限電壓為 2V。

[0515]

然後，從電解液取出正極 X3。

[0516]

〈負極的製造〉

接著，製造用於蓄電池的負極。作為活性物質使用 SiO，作為導電添加劑使用 AB，作為黏結劑使用聚醯亞胺。

[0517]

首先，以 SiO:AB:聚醯亞胺前體為 80:5:15（weight%）的方式稱量 SiO、AB、聚醯亞胺前體。作為聚醯亞胺前體，使用將 NMP 用作溶劑的濃度為 13.7%的溶液。

[0518]

混合 SiO、AB、聚醯亞胺前體和 NMP 製造漿料。關於漿料的製造，參照實施例 4 所示的負極 Y 的製程。

[0519]

5 接著，利用連續塗佈機將漿料塗佈在 18 μ m 厚的壓延銅箔上。負極活性物質層設置在銅箔的兩個表面上。然後，利用乾燥爐進行乾燥。在如下條件下進行乾燥：以 50 $^{\circ}$ C 進行 180 秒鐘的加熱處理，接著，以 75 $^{\circ}$ C 進行 180 秒鐘的加熱處理。將藉由上述製程得到的負極稱為負極 Y2。所得到的負極 Y 的每一個表面的活性物質含量為 1.8mg/cm²。

[0520]

10 將鋰金屬用於所製造的負極 Y2 的對電極，進行充電。作為鹽使用 LiPF₆，作為溶劑使用聚碳酸亞乙酯 (PC)，由此製造電解液。然後，從電解液取出負極 Y2。

[0521]

〈蓄電池的製造〉

15 接著，製造作為在實施方式 2 中示出的薄型蓄電池的蓄電池 C2。作為正極準備一個在兩個表面上設置有活性物質層的正極 X3，兩個在一個表面上設置有活性物質層的正極 X3。作為負極準備兩個在兩個表面設置有活性物質層的負極 Y2。

[0522]

20 如圖 37 所示，依次層疊包括正極活性物質層 502 和作為正極集電器 501 的鋁箔的正極 X3、隔離體 507、包括負極活性物質層 505、作為負極集電器 504 的銅箔的負極 Y2。

[0523]

25 作為蓄電池 C2 的外包裝體，使用被熱熔接樹脂覆蓋的鋁薄膜。此外，作為電解液使用如下混合溶液：作為電解質使用 LiPF₆，以 3:6:1 的重量比混合 EC、DEC、碳酸甲乙酯 (EMC) 的混合溶液。另外，作為隔離體使用聚丙烯 (PP)。作為添加劑添加 1% 以下的 VC (碳酸伸乙烯酯) 以及 1% 以下的丙磺酸內酯 (PS)。

[0524]

30 接著，對所製造的蓄電池 C2 進行充放電。在 25 $^{\circ}$ C 下，以 4.6V 為上限電壓以 0.1C (電流密度為 12mA/g) 進行恆流充電，以 1.5V 為下限電壓以 0.1C (電流密度為 12mA/g) 進行恆流放電。圖 38A 示出充放電曲線。在此，

橫軸表示每正極活性物質重量的容量。另外，圖 38B 示出以如下容量為橫軸的充放電曲線：使用從正極和負極的重量的總和減去正極集電器和負極集電器的重量的總和而求得的值進行正規化的容量。

[0525]

- 5 藉由將每單位重量的容量大的良好材料用於正極活性物質和負極活性物質，可以得到容量大的蓄電池。

[實施例 6]

[0526]

- 10 在本實施例中，對本發明的一個實施方式的粒子形成二次粒子的情況進行說明。

[0527]

- 15 首先，進行圖 1 所示的步驟 S11 至 S16，得到鋰錳複合氧化物的樣本 A4。關於步驟 S11 至 S16 的製程，可以參照實施例 1 的記載。以下，將說明詳細的條件。

[0528]

在步驟 S11，以 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{MnCO}_3:\text{NiO}$ 的重量比為 0.84:0.8062:0.318 的方式對起始材料進行稱量。

[0529]

- 20 在步驟 S12，利用珠磨機以圓周速度為 10m/s 進行 30 分鐘的處理。

[0530]

在步驟 S13，在大氣氛圍下，以 75℃ 進行乾燥之後，在減壓下以 100℃ 進行 1 小時的乾燥。

[0531]

- 25 在步驟 S14，在流量為 10L/min.的乾燥空氣氛圍下以 1000℃ 進行 10 小時的燒成。

[0532]

- 30 在步驟 S15，在每鋰錳複合氧化物 600g 的圓周速度為 4m/s 的條件下利用珠磨機進行 25 小時的處理。然後，在以 75℃ 進行乾燥之後，以 100℃ 進行乾燥。

[0533]

在步驟 S16，在流量為 10L/min.的乾燥空氣氛圍下以 800℃ 進行 3 小時

的燒成。將在步驟 S16 得到的粉末稱為樣本 A4。

[0534]

(步驟 S17)

接著，在所得到的樣本 A4 上形成包含碳的層。首先，製造氧化石墨烯
5 的水分散液。將水總量分為三等分，每次對氧化石墨烯添加水時使用混煉
機進行混煉，製造氧化石墨烯的水分散液。對 10g 的氧化石墨烯加入的水
總量為 150ml。接著，對所製造的水分散液加入樣本 A4 和水，進行乾稠混
煉。所添加的樣本 A4 的量為 500g，水量為 200ml。接著，在循環乾燥爐中
10 對得到的混合物以 70°C 進行乾燥，然後使用氧化鋁研鉢進行研碎，由此得
到作為被氧化石墨烯覆蓋的鋰錳複合氧化物的樣本 B4。

[0535]

(步驟 S18)

接著，使樣本 B4 所包含的氧化石墨烯還原。作為還原劑使用抗壞血酸，
作為溶劑使用濃度為 80 體積%的醇水溶液。加入相對於覆蓋氧化石墨烯的
15 鋰錳複合氧化物的重量的 16.87wt%的抗壞血酸和 3.9wt%的氫氧化鋰，製造
還原液。將所得到的樣本 B4 放入還原液中，以 60°C 進行 3 小時的處理，由
此進行還原。

[0536]

(步驟 S19)

20 接著，利用離心分離機從所得到的溶液分離溶劑，去除分離液。然後，
添加純水進行洗滌，反復進行在進行離心分離之後去除分離液的製程五次。
離心分離的轉速為 6000rpm，每次離心分離為 3 分鐘。接著，對分離溶劑的
樣本加入純水，得到其濃度互不相同的 4 種溶液。將該濃度互不相同的溶
液分別稱為溶液 A、溶液 B、溶液 C 和溶液 D。

25 [0537]

作為溶液 A，以對純水的樣本 B4 的量為 10g/L 的方式進行調整。以溶
液 B 的濃度為 100g/L 的方式進行調整。以溶液 C 的濃度為 300g/L 的方式進
行調整。以溶液 D 的濃度為 500g/L 的方式進行調整。然後，將溶液 A 至溶
液 D 加熱為 60°C。將噴霧乾燥器的入口溫度設定為 150°C，對各溶液進行
30 噴霧乾燥處理。

[0538]

接著，在減壓下，以 170°C 對藉由對各溶液進行噴霧乾燥處理得到的粉

未進行 10 小時的乾燥。使用將乾燥了的各樣本分散在 NMP 而成的溶液進行粒徑分佈的測量。注意，在此主要測量出的是二次粒子的粒徑。使用雷射繞射式粒度分佈測定裝置（SALD-2200 型、日本 SHIMADZU（島津）製造）進行測量。作為細微性的計算方式，利用雷射繞射·散亂法。根據所得到的結果對其平均粒徑以及 D90（在粒度分佈測定結果的粒度分佈曲線上其累積量為 90% 時的粒子直徑）的值進行評價。圖 42 示出橫軸表示粒徑、縱軸表示頻率的圖。以實線、虛線、點劃線、雙點劃線分別表示從溶液 A、溶液 B、溶液 C 和溶液 D 收集的樣本的結果。

[0539]

從溶液 A、溶液 B、溶液 C 和溶液 D 收集的樣本的平均粒徑分別是 $3.26\mu\text{m}$ 、 $2.45\mu\text{m}$ 、 $3.84\mu\text{m}$ 和 $3.40\mu\text{m}$ 。

[0540]

從溶液 A、溶液 B、溶液 C 和溶液 D 收集的樣本的 D90 之值分別是 $7.94\mu\text{m}$ 、 $9.73\mu\text{m}$ 、 $13.92\mu\text{m}$ 和 $13.18\mu\text{m}$ 。

[0541]

從溶液 C 和溶液 D 收集的樣本的 D90 之值大，為 $13\mu\text{m}$ 以上，並如圖 42 所示在 $20\mu\text{m}$ 以上的區域有尾。

[0542]

圖 43A、圖 43B、圖 44A 和圖 44B 分別示出利用 SEM 觀察溶液 A、溶液 B、溶液 C 和溶液 D 的結果。在溶液 B 至溶液 D 中，觀察到其粒徑超過 $15\mu\text{m}$ 的二次粒子。

[0543]

根據圖 42 至圖 44B 的結果可認為進行噴霧乾燥處理時的溶液濃度例如較佳為 100g/L 以下，更佳為 10g/L 以下。

[實施例 7]

[0544]

在本實施例中，測量出充放電時的蓄電池的氣體釋放量。

[0545]

〈正極的製造〉

合成用於蓄電池的正極活性物質。進行實施例 6 所示的步驟 S11 至 S14。

[0546]

(步驟 S15)

接著，進行研碎處理。在利用珠磨機對 480g 的鋰錳複合氧化物以 8m/s 的圓周速度進行 20 分鐘的處理之後，以 12m/s 的圓周速度進行 10 小時的處理。然後，進行乾燥。

[0547]

(步驟 S16)

接著，進行燒成。在 10L/min.的乾燥空氣氛圍下，以 800°C 進行 3 小時的燒成。將在步驟 S16 中得到的粉末稱為樣本 A5。

10 [0548]

(步驟 S17)

接著，在所得到的樣本 A5 上形成包含碳的層。首先，混合水和氧化石墨烯，製造氧化石墨烯的水分散液。對 2g 的氧化石墨烯加入的水總量為 10mL。接著，對所製造的水分散液加入 100g 的樣本 A5 和 20mL 的水，進行乾稠混煉。接著，對所得到的混合物進行乾燥，然後使用氧化鋁研鉢進行研碎，由此得到作為被氧化石墨烯覆蓋的鋰錳複合氧化物的樣本 B5。

[0549]

(步驟 S18)

接著，使樣本 B5 所包含的氧化石墨烯還原。作為還原劑使用抗壞血酸，作為溶劑使用醇和水的混合溶劑。在混合溶劑中，醇的濃度為 80 體積%。加入相對於覆蓋氧化石墨烯的鋰錳複合氧化物的重量的 16.87wt%的抗壞血酸和 3.9wt%的氫氧化鋰，製造還原液。將所得到的樣本 B5 放入還原液中，以 60°C 進行 3 小時的處理，由此進行還原。

[0550]

25 (步驟 S19)

對所得到的溶液進行過濾，得到分離溶劑的樣本。然後，進行乾燥而得到樣本 C5。

[0551]

使用所得到的樣本 C5 製造正極。作為活性物質使用樣本 C5，作為導電添加劑使用乙炔黑 (AB)，作為黏結劑使用 PVdF。活性物質、AB 和 PVdF 的配合比為 90:5:5 (weight%)，作為溶劑使用 NMP 製造漿料。

[0552]

接著，將所製造的漿料塗佈在進行過基底層處理的 20 μm 厚的鋁箔的一個表面上。接著，進行加熱處理使溶劑蒸發。接著，進行擠壓。然後，進行加熱處理。在 1kPa 的壓力下以 250 $^{\circ}\text{C}$ 進行 10 小時的加熱處理。

[0553]

- 5 將藉由上述製程得到的正極稱為正極 X4。正極 X4 中的活性物質含量為 6.5mg/cm²。

[0554]

〈負極的製造〉

- 10 接著，將石墨用作活性物質製造負極。使用混煉機對石墨、碳纖維、CMC、SBR、水進行混煉，製造漿料。將石墨、碳纖維、CMC 和 SBR 的比率設定為 96:1:1:2 (weight%)。

[0555]

- 15 將所製造的漿料塗佈在 18 μm 厚的壓延銅箔的一個表面上。然後，進行乾燥，形成負極活性物質層。將所得到的負極稱為負極 Y3。負極 Y3 中的活性物質含量為 8.8mg/cm²。

[0556]

〈比較電極的製造〉

- 20 接著，作為比較電極製造將 LiFePO₄ 用作活性物質的正極。作為集電器使用鋁箔。將所製造的正極稱為正極 X5。正極 X5 的活性物質含量為 10.8mg/cm²。

[0557]

〈負極的製造〉

- 25 接著，將石墨用作活性物質製造負極。使用混煉機對石墨、碳纖維、CMC、SBR、水進行混煉，製造漿料。將石墨、碳纖維、CMC 和 SBR 的比率設定為 96:1:1:2 (weight%)。將所製造的漿料塗佈在 18 μm 厚的壓延銅箔的一個表面上。然後，進行乾燥，形成負極活性物質層。將所得到的負極稱為負極 Y4。負極 Y4 中的活性物質含量為 7.5mg/cm²。

[0558]

〈蓄電池的製造〉

- 30 接著，使用六個所製造的正極 X4、六個所製造的負極 Y3 製造蓄電池 C3。另外，使用六個作為比較電極的正極 X5、六個負極 Y4 製造蓄電池 C4。

[0559]

作為蓄電池 C3 和蓄電池 C4 的外包裝體，使用被熱熔接樹脂覆蓋的鋁薄膜。此外，作為電解液使用如下混合溶液：作為電解質使用 LiPF_6 ，以 3:6:1 的體積比混合 EC、DEC 和 EMC 的混合溶劑。作為添加劑使用 PS 和 VC。作為隔離體使用 PP。

5 [0560]

以六個正極活性物質層和負極活性物質層隔著隔離體互相相對的方式層疊正極、負極和隔離體。

[0561]

接著，對所製造的蓄電池 C3 進行充放電。在 25°C 下，以 4.6V 為上限電壓，以 0.1C（電流密度為 17mA/g）進行恆流充電之後，以 4.6V 的恆電壓和 0.01C 為終止條件進行充電。然後，以 2.0V 為下限電壓進行恆流放電。放電容量為 207mAh/g。藉由將本發明的一個實施方式的粒子用作正極活性物質得到大容量。

[0562]

15 接著，對所製造的蓄電池 C4 也進行充放電。在 25°C 下，以 3.2V 為上限電壓，以 0.01C（電流密度為 24mA/g）進行恆流充電之後，以 4V 為上限電壓，以 0.1C 進行恆流充電。然後，以 2.0V 為下限電壓，以 0.2C 進行恆流放電。接著，在以 4V 為上限電壓，以 0.2C 進行恆流充電之後，以 2V 為下限電壓，以 0.2C 進行恆流放電。在此，以正極活性物質重量使蓄電池 C3、蓄電池 C4 的電流密度和容量正規化。第一次放電時的放電容量為 109mAh/g，第二次放電時的放電容量為 123mAh/g。

[0563]

接著，對進行過充放電的蓄電池 C3 和蓄電池 C4 中的氣體進行取樣。

[0564]

25 接著，使用 GC-TCD（Gas Chromatography-Thermal Conductivity Detector：氣相色譜熱導檢測器）對所取樣的每個氣體進行測量。表 4 示出所得到的氣體的種類和存在比例。在此，表 4 示出 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CO 、 CH_4 、 CO_2 、 C_2H_4 及 C_2H_6 的八種氣體的存在比例的總和為 100% 的比例。在此，沒有數值記載的氣體意味著其氣量為檢測下限以下，或者，因為檢測出的是微量的所以難以進行定量化的情況。雖然檢測出蓄電池 C4 的 CO_2 ，但是其很微量。

[0565]

[表 4]

氣體種類	比例[%]	
	蓄電池 C3	蓄電池 C4
H ₂	45	64
O ₂	5	-
N ₂	-	-
CO	18	13
CH ₄	0.2	3
CO ₂	30	-
C ₂ H ₄	1	19
C ₂ H ₆	0.1	0.9

[0566]

根據表 4 可知，將 LiFePO₄用於正極的蓄電池 C4 中的 CO₂的存在比例低，而將樣本 C5 用於正極的蓄電池 C3 中的 CO₂的存在比例高，為在 8 種氣體中佔有 30%。在蓄電池 C3、蓄電池 C4 中分別檢測出 45%、64%的氫。

5 蓄電池 C3 中的氣體的總發生量比蓄電池 C4 多。

[0567]

由於蓄電池 C3 的充電電位和放電電位高，而可以提高作為蓄電池的能量密度，所以是較佳的。另一方面，在充電電位和放電電位高時，有時容易發生電解液的氧化分解。可認為蓄電池 C3 的充電電壓的上限高，為 4.6V，
10 所以在充電過程等中電解液發生分解而 CO₂ 等氣體容易發生。因此，當將本發明的一個實施方式的粒子用於正極活性物質時，如實施例 4 及實施例 5 所示，藉由在對蓄電池的正極進行充放電之後，開拆蓄電池而釋放氣體，然後再次組裝蓄電池，由此可以抑制氣體的發生給蓄電池的特性所帶來的影響，所以是較佳的。

15

[實施例 8]

[0568]

在本實施例中，對被氧化石墨烯覆蓋、使用還原液的處理給蓄電池的特性帶來的影響進行調查。

20

[0569]

首先，製造包含鋰錳複合氧化物的粒子。進行實施例 6 所示的步驟 S11 至 S14。

[0570]

(步驟 S15)

接著，進行研碎處理。在利用珠磨機對 240g 的鋰錳複合氧化物以 8m/s 的圓周速度進行 10 分鐘的處理之後，以 4m/s 的圓周速度進行 10 小時的處理。然後，進行乾燥。將在此得到的粉末稱為樣本 A6。

[0571]

接著，準備對樣本 A6 進行使用還原液的處理而成的樣本（樣本 B6）、使用氧化石墨烯覆蓋樣本 A6 而成的樣本（樣本 C6）、以及對樣本 A6 進行使用氧化石墨烯的覆蓋以及還原處理而成的樣本（樣本 D6）。

[0572]

(步驟 S17)

接著，在樣本 A6 上形成包含碳的層。首先，混合水和氧化石墨烯，製造氧化石墨烯的水分散液。對 0.3g 的氧化石墨烯加入的水總量為 3mL。接著，對所製造的水分散液加入 15g 的樣本 A6 和 3mL 的水，進行乾稠混煉。接著，對所得到的混合物進行乾燥，然後使用氧化鋁研鉢進行研碎，由此得到樣本 C6。

[0573]

(步驟 S18、S19)

接著，使用抗壞血酸溶液對樣本 C6、樣本 A6 進行處理。作為溶劑使用醇和水的混合溶劑。在混合溶劑中，醇的濃度為 80 體積%。加入相對於樣本 C6、樣本 A6 的重量的 17wt% 左右的抗壞血酸和 4wt% 左右的氫氧化鋰，由此製造還原液。

[0574]

將樣本 C6 放入還原液中，以 60°C 進行 3 小時的處理。然後，對溶液進行過濾和乾燥，得到樣本 D6。將樣本 A6 放入還原液中，以 60°C 進行 3 小時的處理。然後，對溶液進行過濾和乾燥，得到樣本 B6。

[0575]

〈電極的製造〉

將所得到的樣本 A6、樣本 B6、樣本 C6、樣本 D6 分別用作活性物質製造電極。作為導電添加劑使用乙炔黑（AB），作為黏結劑使用 PVdF。活性物質、AB 和 PVdF 的配合比為 90:5:5（weight%），作為溶劑使用 NMP 製造漿料。

[0576]

接著，將所製造的漿料塗佈在進行過基底層處理的 20 μ m 厚的鋁箔的一個表面上。接著，進行乾燥。接著，進行擠壓。然後，進行加熱處理。在 1kPa 的壓力下以 250 $^{\circ}$ C 進行 10 小時的加熱處理。

5 [0577]

將使用樣本 A6、樣本 B6、樣本 C6、樣本 D6 得到的電極分別稱為電極 A6、電極 B6、電極 C6、電極 D6。電極 A6、電極 B6、電極 C6、電極 D6 的活性物質含量分別為 3.2mg/cm²、4.1mg/cm²、3.0mg/cm² 及 3.7mg/cm²。

[0578]

10 〈半電池特性〉

接著，使用所得到的電極 A6、電極 B6、電極 C6、電極 D6 製造半電池。作為電池使用硬幣電池。另外，作為半電池的對電極使用鋰。此外，作為電解液使用如下混合溶液：作為電解質使用 LiPF₆，以 1:1 的體積比混合作為非質子有機溶劑的 EC 和 DEC 的混合溶液。另外，作為隔離體使用聚丙烯 (PP)。

15 [0579]

接著，對所製造的半電池的充放電循環進行評價。在上限電壓為 4.8V 的條件下，以 0.1C 進行恆流充電，在下限電壓為 2V 的條件下，以 0.1C 進行恆流放電。圖 45 示出橫軸表示充放電循環次數、縱軸表示放電容量的圖。

20 [0580]

不被氧化石墨烯覆蓋且不被進行使用抗壞血酸溶液的處理的電極 A6 的容量從第 3 次循環有明顯降低，另一方面，進行使用抗壞血酸溶液的處理的電極 B6 的容量減少得到抑制，第 10 次循環的容量為初期容量的 88%。被氧化石墨烯覆蓋的電極 C6 的第 10 次循環的容量為初期容量的 90% 以上，亦即容量減少進一步得到抑制，在被氧化石墨烯覆蓋之後使用還原液進行還原處理的電極 D6 的第 10 次循環的容量最大，為初期容量的 98%。

25 [0581]

由此可認為：當對本發明的一個實施方式的粒子進行使用抗壞血酸溶液的處理時，例如有可能在粒子的表面的至少一部分中形成比內部穩定的區域。此外，可知，包括氧化石墨或被還原的石墨的覆蓋層比被覆蓋的粒子內的區域穩定，所以蓄電池的充放電的穩定性得到提高。

30

[實施例 9]

[0582]

在本實施例中，製造本發明的一個實施方式的“包含鋰錳複合氧化物的粒子”，並且對其特性進行評價。參照圖 1 的流程圖說明製造步驟。

5 [0583]

〈合成〉

首先，製造包含鋰錳複合氧化物的粒子。

[0584]

（步驟 S11）

10 首先，作為起始材料使用 Li_2CO_3 、 MnCO_3 、 NiO ，以它們的比例（莫耳比）為 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{MnCO}_3:\text{NiO}=0.84:0.8062:0.318$ 的方式進行稱量。

[0585]

（步驟 S12）

接著，對起始材料添加醇，然後利用珠磨機進行混合。珠磨機的處理
15 室的圓周速度為 10m/s 。

[0586]

（步驟 S13）

接著，對混合原料進行加熱處理。藉由在大氣氛圍下以 75°C 的加熱溫度進行加熱處理，使包含於所混合的混合原料中的醇蒸發，由此得到混合
20 原料。

[0587]

（步驟 S14）

接著，將混合材料放入熔爐中，進行燒成。在燒成處理中，採用流量為 10L/min 的乾燥空氣氛圍，燒成溫度為 1000°C ，燒成時間為 10 小時，由
25 此合成鋰錳複合氧化物。

[0588]

（步驟 S15）

接著，為了分離一次粒子燒結而成的鋰錳複合氧化物的燒結，進行研碎處理。在研碎處理中，對燒結的鋰錳複合氧化物添加醇，然後使珠磨機
30 的處理室以 8m/s 的圓周速度旋轉 10 分鐘，然後使珠磨機的處理室以 4m/s 的圓周速度旋轉 10 小時，進行處理，由此得到粉末狀的鋰錳複合氧化物。

[0589]

(步驟 S16)

接著，對研碎處理之後的鋰錳複合氧化物進行加熱處理。藉由在大氣
 氛圍下以 75°C 進行加熱處理，使包含於所混合的混合原料中的醇蒸發。接
 著，將所得到的鋰錳複合氧化物放入熔爐中，進行燒成。在 10L/min.的乾燥
 5 空氣氛圍下，以 700°C 進行 3 小時的燒成。將燒成之後得到的粉末稱為樣本
 A。樣本 A 以組成式 $\text{Li}_{1.68}\text{Mn}_{0.8062}\text{Ni}_{0.318}\text{O}_3$ 表示，而有時與該組成稍微不同。

[0590]

〈覆蓋層〉

接著，在所得到的樣本 A 上形成包含碳的層。首先，對 0.1g 的氧化石
 10 墨烯添加 1g 的水，使用混煉機進行混煉，製造氧化石墨烯的水分散液。

[0591]

(步驟 S17)

接著，對所製造的水分散液添加樣本 A 進行混合。對 1g 的氧化石墨烯
 的樣本 A 的量為 50g。在鐘罩中對得到的混合物以 50°C 進行減壓乾燥，然
 15 後使用氧化鋁研鉢進行研碎，由此得到作為被氧化石墨烯覆蓋的鋰錳複合
 氧化物的樣本 B。

[0592]

(步驟 S18)

接著，使覆蓋鋰錳複合氧化物的表面的氧化石墨烯還原。作為還原劑
 20 使用抗壞血酸，作為溶劑使用醇和水的混合溶劑。在混合溶劑中，醇的濃
 度為 80 體積%。加入相對於覆蓋氧化石墨烯的鋰錳複合氧化物的重量的
 16.87wt%的抗壞血酸和 3.9wt%的氫氧化鋰，製造還原液。將所得到的粉末
 放入還原液中，以 60°C 進行 3 小時的處理，由此進行還原。

[0593]

25 (步驟 S19)

接著，藉由吸引過濾將得到的溶液過濾。當進行過濾時，使用顆粒保
 持能力為 1μm 的濾紙。然後，進行洗滌，再次進行過濾。

[0594]

接著，對分離溶劑的樣本加入純水，得到濃度為 15g/l 的溶液。然後，
 30 以 60°C 對所得到的溶液進行加熱，將其加入噴霧乾燥器中，將溶液加熱為
 150°C，進行噴霧乾燥處理。

[0595]

接著，在減壓下，以 170℃ 對藉由進行噴霧乾燥處理得到的粉末進行 10 小時的乾燥。

[0596]

5 使用研鉢將所得到的粉末粉碎。然後，以 170℃ 在減壓下進行 10 小時的乾燥。

[0597]

藉由上述製程，製造在表面形成有石墨烯的粉末狀的鋰錳複合氧化物（樣本 C）。

[0598]

10 〈電極的製造〉

下面，使用所得到的樣本 C 製造電極。作為活性物質使用樣本 C，作為導電添加劑使用乙炔黑（AB），作為黏結劑使用 PVdF。

[0599]

15 首先，使用混煉機對 PVdF、AB、作為極性溶劑的 NMP（N-甲基-2-吡咯烷酮）進行混煉，得到漿料。電極黏結劑組成物的混合比為樣本 C:AB:PVdF=90:5:5（重量比）。

[0600]

20 接著，將該電極黏結劑組成物塗佈在作為集電器的鋁箔上。另外，在鋁箔表面預先形成基底層。然後，在循環乾燥爐中，以 80℃ 進行 30 分鐘的乾燥。將在此得到的電極稱為電極 X1。接著，以使塗佈電極之後的厚度減少 20% 左右的方式調整擠壓的壓力，並使用輥壓機對電極進行擠壓。另外，擠壓溫度為 120℃。

[0601]

25 然後，對電極 X1 進行加熱處理。在減壓氛圍（1kPa）下，以 250℃ 進行 10 小時的加熱處理。藉由上述製程，得到電極 X2。

[0602]

〈半電池特性〉

30 接著，使用所得到的電極 X1、電極 X2 製造半電池。作為電池使用硬幣電池。另外，作為半電池的對電極使用鋰。此外，作為電解液使用如下混合溶液：作為電解質使用 LiPF_6 ，以 1:1 的體積比混合作為非質子有機溶劑的 EC 和 DEC 的混合溶液。另外，作為隔離體使用聚丙烯（PP）。

[0603]

接著，以 25°C 測量充放電特性。在上限電壓為 4.8V 的條件下進行 30mA/g 的恆流充電，在下限電壓為 2V 的條件下進行 30mA/g 的恆流放電。圖 52 示出所得到的充放電曲線。虛線表示電極 X1 的充放電曲線，實線表示電極 X2 的充放電曲線。可知對電極進行加熱處理而成的電極 X2 可以得到更大的容量。

[實施例 10]

[0604]

在本實施例中，對本發明的一個實施方式的電極的 XPS 分析結果進行說明。

[0605]

〈合成〉

首先，按照圖 1 所示的步驟製造包含鋰錳複合氧化物的粒子。

[0606]

(步驟 S11)

首先，作為起始材料使用 Li_2CO_3 、 MnCO_3 、 NiO ，以它們的比例（莫耳比）為 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{MnCO}_3:\text{NiO}=0.84:0.8062:0.318$ 的方式進行稱量。

[0607]

(步驟 S12)

接著，對起始材料添加醇，然後利用珠磨機進行混合。珠磨機的處理室的圓周速度為 10m/s。

[0608]

(步驟 S13)

接著，進行 100°C 以下的加熱處理，使醇蒸發，由此得到混合原料。

[0609]

(步驟 S14)

接著，將混合材料放入熔爐中，進行燒成。在流量為 10L/min 的乾燥空氣氛圍下，以 1000°C 進行 10 小時的燒成。

[0610]

(步驟 S15)

接著，對一次粒子燒結而成的鋰錳複合氧化物進行研碎處理。在研碎處理中，對 600g 的燒結的鋰錳複合氧化物添加醇，然後使珠磨機的處理室

的圓周速度為 12m/s，進行 10 小時的處理。

[0611]

(步驟 S16)

- 5 接著，進行 100°C 以下的加熱處理，使醇蒸發。接著，將所得到的鋰錳複合氧化物放入熔爐中，進行燒成。在 10L/min. 的乾燥空氣氛圍下，以 800°C 進行 3 小時的燒成。將燒成之後得到的粉末稱為樣本 A2。樣本 A2 以組成式 $\text{Li}_{1.68}\text{Mn}_{0.8062}\text{Ni}_{0.318}\text{O}_3$ 表示，而有時與該組成稍微不同。

[0612]

〈覆蓋層〉

- 10 接著，在所得到的樣本 A2 的表面上形成包含碳的層。首先，對 1g 的氧化石墨烯添加 15mL 的水，使用混煉機進行混煉，製造氧化石墨烯的水分散液。

[0613]

(步驟 S17)

- 15 接著，對所製造的水分散液添加樣本 A2，進行混合。在此，對 1g 的氧化石墨烯添加 50g 的樣本 A2。在鐘罩中對得到的混合物以 70°C 進行減壓乾燥，然後使用氧化鋁研鉢進行研碎，由此得到作為被氧化石墨烯覆蓋的鋰錳複合氧化物的樣本 B2。

[0614]

- 20 (步驟 S18)

- 接著，使覆蓋鋰錳複合氧化物的表面的氧化石墨烯還原。作為還原劑使用抗壞血酸，作為溶劑使用醇和水的混合溶劑。在混合溶劑中，醇的濃度為 80 體積%。加入相對於覆蓋氧化石墨烯的鋰錳複合氧化物的重量的 16.87wt% 的抗壞血酸和 3.9wt% 的氫氧化鋰，製造還原液。將所得到的粉末
25 放入還原液中，以 60°C 進行 3 小時的處理，由此進行還原。

[0615]

(步驟 S19)

- 接著，利用離心分離機對所得到的溶液進行處理，分離溶劑和樣本。接著，對分離溶劑的樣本加入純水，得到濃度為 24g/l 的溶液。以 60°C 加熱
30 所得到的溶液，然後在噴霧乾燥器的供應口將溶液加熱為 200°C，進行噴霧乾燥處理。

[0616]

接著，在減壓下，以 170℃ 對藉由進行噴霧乾燥處理得到的粉末進行 10 小時的乾燥。

[0617]

藉由上述製程，製造在表面形成有石墨烯的粉末狀的鋰錳複合氧化物
5 （樣本 C2）。

[0618]

〈電極的製造〉

下面，使用所得到的樣本 C2 製造電極。作為活性物質使用樣本 C2，
作為導電添加劑使用乙炔黑（AB），作為黏結劑使用 PVdF。

10 [0619]

首先，使用混煉機對 PVdF、AB、作為極性溶劑的 NMP（N-甲基-2-吡咯烷酮）進行混煉，得到漿料。電極黏結劑組成物的混合比為樣本 C:AB:PVdF=90:5:5（重量比）。

[0620]

15 接著，將該電極黏結劑組成物塗佈在作為集電器的鋁箔上。另外，在鋁箔表面預先形成基底層。然後，在循環乾燥爐中，以 80℃ 進行 30 分鐘的乾燥。將在此得到的電極稱為電極 X3。接著，以使塗佈電極之後的厚度減少 20% 左右的方式調整擠壓的壓力，並使用輥壓機對電極 X3 進行擠壓。另外，擠壓溫度為 120℃。

20 [0621]

然後，對電極 X3 進行加熱處理。將在 1kPa 下以 170℃ 對電極 X3 進行 10 小時的加熱處理而成的電極稱為電極 X4。另外，將在 1kPa 下以 250℃ 對電極 X3 進行 10 小時的加熱處理而成的電極稱為電極 X5。

[0622]

25 〈XPS 分析〉

對所得到的電極 X3、電極 X4、電極 X5 進行 XPS 分析。圖 53A、圖 53B、圖 54A 及圖 54B 分別示出 L1s、O1s、C1s 及 F1s 的窄譜。表 5 示出各電極中的 Ni、Mn、Li、O、C 及 F 的存在比例。在表 5 中，以六個元素的存在比例的總和為 100atomic% 的方式使數值正規化。

30 [0623]

[表 5]

	比例[atomic%]
--	-------------

電極	Ni	Mn	Li	O	C	F
X3	6.2	8	7.6	26.4	37.7	14.2
X4	5.8	6.9	6.5	22.9	41.5	16.3
X5	4.7	4.3	17.9	17.5	33.1	22.5

[0624]

根據圖 53A 可知，電極 X5 的起因於 LiF 等的峰值強度比電極 X3、電極 X4 增大。根據圖 54A 可知，與電極 X3 相比，由於被進行加熱處理而電極 X4 的 CF₂ 鍵和 O-CF 鍵減少，並且由於被進行更高溫度的加熱處理，電極 X5 的 CF₂ 鍵和 O-CF 鍵進一步減少。根據圖 54B 可知，與電極 X3 相比，由於被進行加熱處理而電極 X4 的金屬-F 鍵增大，並且由於被進行更高溫度的加熱處理，電極 X5 的金屬-F 鍵進一步增大。由此可認為：由於對電極進行加熱處理，並且進行更高的溫度加熱處理，因此 PVdF 所包含的 CF₂ 鍵、O-CF 鍵斷開，在樣本 C 中的 Li 與因 CF₂ 鍵及 O-CF 鍵切斷而產生的 F 之間形成 Li-F 鍵。有可能由於形成 Li-F 鍵，所以電極的強度得到提高。

[實施例 11]

[0625]

在本實施例中，使用本發明的一個實施方式的電極製造半電池，對其特性進行評價。

[0626]

〈電極的製造〉

使用藉由實施例 2 所示的製程得到的樣本 C2 製造電極。作為活性物質使用樣本 C2，作為導電添加劑使用乙炔黑（AB），作為黏結劑使用聚醯亞胺。

[0627]

首先，使用混煉機對聚醯亞胺（PI）前體、AB、作為極性溶劑的 NMP（N-甲基-2-吡咯烷酮）進行混煉，得到漿料。電極黏結劑組成物的混合比為樣本 C:AB:PI=90:5:5（重量比）。使用聚醯亞胺前體的 NMP 溶液。該溶液的濃度為 13.7weight%。

[0628]

接著，將該電極黏結劑組成物塗佈在作為集電器的鋁箔上。另外，在鋁箔表面預先形成基底層。然後，在乾燥爐中，以 80℃ 進行 30 分鐘的加熱，

使溶劑蒸發。將在此得到的電極稱為電極 Z1。對電極進行擠壓。

[0629]

然後，在 1kPa 下，以 300℃對電極 Z1 進行 10 小時的加熱處理。將所得到的電極稱為電極 Z2。

5 [0630]

〈半電池特性〉

接著，使用電極 Z2 製造半電池。作為半電池的製造條件等，採用與實施例 1 相同的條件。

[0631]

10 接著，以 25℃測量充放電特性。在上限電壓為 4.8V 的條件下進行 30mA/g 的恆流充電，在下限電壓為 2V 的條件下進行 30mA/g 的恆流放電。圖 55 示出所得到的充放電曲線。可知對電極進行 300℃的高溫度加熱處理而成的電極 Z2 的放電容量大，亦即 281mAh/g。

15 [符號說明]

[0632]

100 電極

101 集電器

102 活性物質層

20 120a 石墨烯

131 區域

132 區域

133 區域

141 粒子

25 142 區域

143 區域

300 蓄電池

301 正極罐

302 負極罐

30 303 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
5	310	隔離體
	500	蓄電池
	501	正極集電器
	502	正極活性物質層
	503	正極
10	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
15	509	外包裝體
	510	正極導線電極
	511	負極導線電極
	512	銲錫區域
	513	彎曲部
20	514	密封部
	600	蓄電池
	601	正極蓋
	602	電池罐
	603	正極端子
25	604	正極
	605	隔離體
	606	負極
	607	負極端子
	608	絕緣板
30	609	絕緣板
	611	PTC 元件
	612	安全閥機構

	900	電路基板
	910	簽條
	911	端子
	912	電路
5	913	蓄電池
	914	天線
	915	天線
	916	層
	917	層
10	918	天線
	919	端子
	920	顯示裝置
	921	感測器
	922	端子
15	951	端子
	952	端子
	981	薄膜
	982	薄膜
	990	蓄電池
20	991	外包裝體
	992	外包裝體
	993	捲繞體
	994	負極
	995	正極
25	996	隔離體
	997	導線電極
	998	導線電極
	1700	曲面
	1701	平面
30	1702	曲線
	1703	曲率半徑
	1704	曲率中心

	1800	曲率中心
	1801	薄膜
	1802	曲率半徑
	1803	薄膜
5	1804	曲率半徑
	1805	電極及電解液等
	7100	可攜式顯示裝置
	7101	外殼
	7102	顯示部
10	7103	操作按鈕
	7104	蓄電裝置
	7200	可攜式資訊終端
	7201	外殼
	7202	顯示部
15	7203	帶子
	7204	帶扣
	7205	操作按鈕
	7206	輸入輸出端子
	7207	圖示
20	7300	顯示裝置
	7304	顯示部
	7400	行動電話機
	7401	外殼
	7402	顯示部
25	7403	操作按鈕
	7404	外部連接埠
	7405	揚聲器
	7406	麥克風
	7407	蓄電裝置
30	7408	導線電極
	7409	集電器
	8000	顯示裝置

	8001	外殼
	8002	顯示部
	8003	揚聲器部
	8004	蓄電裝置
5	8021	充電裝置
	8022	電纜
	8024	蓄電裝置
	8100	照明設備
	8101	外殼
10	8102	光源
	8103	蓄電裝置
	8104	天花板
	8105	側壁
	8106	地板
15	8107	窗戶
	8200	室內機
	8201	外殼
	8202	出風口
	8203	蓄電裝置
20	8204	室外機
	8300	電冷藏冷凍箱
	8301	外殼
	8302	冷藏室門
	8303	冷凍室門
25	8304	蓄電裝置
	8400	汽車
	8401	車頭燈
	8406	電發動機
	8500	汽車
30	9600	平板終端
	9625	開關
	9626	開關

	9627	電源開關
	9628	操作開關
	9629	扣件
	9630	外殼
5	9630a	外殼
	9630b	外殼
	9631	顯示部
	9631a	顯示部
	9631b	顯示部
10	9632a	區域
	9632b	區域
	9633	太陽能電池
	9634	充放電控制電路
	9635	蓄電體
15	9636	DCDC 轉換器
	9637	轉換器
	9638	操作鍵
	9639	按鈕
	9640	可動部
20	S1	控制信號
	S2	控制信號
	S3	變壓信號
	S11	步驟
	S12	步驟
25	S13	步驟
	S14	步驟
	S15	步驟
	S16	步驟
	S17	步驟
30	S18	步驟
	S19	步驟
	S101	步驟

	S102	步驟
	S103	步驟
	S104	步驟
	S105	步驟
5	S106	步驟
	S107	步驟
	S108	步驟
	BT00	蓄電裝置
	BT01	一對端子
10	BT02	一對端子
	BT03	切換控制電路
	BT04	切換電路
	BT05	切換電路
	BT06	變壓控制電路
15	BT07	變壓電路
	BT08	電池部
	BT09	電池單元
	BT10	電晶體
	BT11	匯流排
20	BT12	匯流排
	BT13	電晶體
	BT14	電流控制開關
	BT15	匯流排
	BT16	匯流排
25	BT17	開關對
	BT18	開關對
	BT21	電晶體對
	BT22	電晶體
	BT23	電晶體
30	BT24	匯流排
	BT25	匯流排
	BT31	電晶體對

	BT32	電晶體
	BT33	電晶體
	BT34	匯流排
	BT35	匯流排
5	BT41	電池管理單元
	BT51	絕緣型 DC-DC 轉換器
	BT52	開關部
	BT53	變壓部

發明摘要

※ 申請案號：104134864

※ 申請日：104 10 23

※ IPC 分類：H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

粒子、電極、蓄電裝置、電子裝置以及電極的製造方法 / PARTICLE, ELECTRODE, POWER STORAGE DEVICE, ELECTRONIC DEVICE, AND METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRODE

【中文】

本發明的一個實施方式的目的之一是提高蓄電裝置的每重量的容量。本發明的一個實施方式是一種粒子，該粒子具有第一區域、與第一區域的表面的至少一部分接觸並位於第一區域的外側的第二區域、以及與第二區域的表面的至少一部分接觸並位於第二區域的外側的第三區域，第一區域及第二區域包含鋰和氧，第一區域和第二區域中的至少一個包含錳，第一區域和第二區域中的至少一個包含元素M，第一區域含有具有層狀岩鹽型結構的第一結晶，第二區域含有具有尖晶石型結構的第二結晶，第一結晶的配向和第二結晶的配向不同。

【英文】

To increase capacity per weight of a power storage device, a particle includes a first region, a second region in contact with at least part of a surface of the first region and located on the outside of the first region, and a third region in contact with at least part of a surface of the second region and located on the outside of the second region. The first and the second regions contain lithium and oxygen. At least one of the first region and the second region contains manganese. At least one of the first and the second regions contains an element M. The first region contains a first crystal having a layered rock-salt structure. The second region contains a second crystal having a layered rock-salt structure. An orientation of the first crystal is different from an orientation of the second crystal.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖1。

【本代表圖之符號簡單說明】：

S11 步驟

S12 步驟

S13 步驟

S14 步驟

S15 步驟

S16 步驟

S17 步驟

S18 步驟

S19 步驟

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

申請專利範圍

1.一種包含鋰錳複合氧化物的粒子，包括：

第一區域；以及

第二區域，

5 其中，該第二區域與該第一區域的至少一部分接觸，

該第一區域和該第二區域包含鋰和氧，

該第一區域和該第二區域中的至少一個包含錳，

該第一區域和該第二區域中的至少一個包含以M表示的元素，

該以M表示的元素是選自Cr、Ni、Ga、Fe、Mo、In、Nb、Nd、Co、Sm、

10 Mg、Al、Ti、Cu、Zn、Si和P中的一種或多種元素，

該第一區域含有具有層狀岩鹽型結構的第一結晶，

該第二區域含有具有層狀岩鹽型結構的第二結晶，

並且，該第一結晶的 $\{001\}$ 面平行於該第二結晶的 $\{100\}$ 面、 $\{13-1\}$ 面和 $\{-131\}$ 面中的至少一個。

15 2.根據申請專利範圍第1項之粒子，其中該第二區域具有其厚度為0.1nm以上且30nm以下的層狀區域。

3.一種包括具有申請專利範圍第1項之粒子的正極的二次電池。

4.一種包括半導體裝置、顯示裝置以及申請專利範圍第3項之二次電池的電子裝置。

20 5.一種包含鋰錳複合氧化物的粒子，包括：

第一區域；

第二區域；以及

第三區域，

其中，該第二區域與該第一區域的至少一部分接觸，

25 該第三區域與該第二區域的至少一部分接觸，

該第一區域和該第二區域包含鋰和氧，

該第一區域和該第二區域中的至少一個包含錳，

該第一區域和該第二區域中的至少一個包含以M表示的元素，

該以M表示的元素是選自Cr、Ni、Ga、Fe、Mo、In、Nb、Nd、Co、Sm、

30 Mg、Al、Ti、Cu、Zn、Si和P中的一種或多種元素，

該第三區域包含碳，

該第一區域含有具有層狀岩鹽型結構的第一結晶，
該第二區域含有具有層狀岩鹽型結構的第二結晶，
並且，該第一結晶的配向與該第二結晶的配向不同。

6.根據申請專利範圍第5項之粒子，其中該第一結晶的 $\{001\}$ 面平行
5 於該第二結晶的 $\{100\}$ 面、 $\{13-1\}$ 面和 $\{-131\}$ 面中的至少一個。

7.根據申請專利範圍第5項之粒子，其中該第二區域具有其厚度為0.1nm
以上且30nm以下的層狀區域。

8.一種包括含有申請專利範圍第5項之粒子的正極的二次電池。

9.一種包括半導體裝置、顯示裝置以及申請專利範圍第8項之二次電池
10 的電子裝置。

10.一種包含鋰錳複合氧化物的粒子，包括：

第一區域；以及

第二區域，

其中，該第二區域與該第一區域的至少一部分接觸，

15 該第一區域和該第二區域包含鋰和氧，

該第一區域和該第二區域中的至少一個包含錳，

該第一區域和該第二區域中的至少一個包含以M表示的元素，

該以M表示的元素是選自Cr、Ni、Ga、Fe、Mo、In、Nb、Nd、Co、Sm、
Mg、Al、Ti、Cu、Zn、Si和P中的一種或多種元素，

20 該第一區域含有具有層狀岩鹽型結構的第一結晶，

並且，該第二區域含有具有尖晶石型結構的第二結晶。

11.根據申請專利範圍第10項之粒子，還包括包含碳的第三區域，其中
該第三區域與該第二區域的至少一部分接觸。

12.根據申請專利範圍第10項之粒子，其中該第二區域具有其厚度為
25 0.1nm以上且30nm以下的層狀區域。

13.一種包括含有申請專利範圍第10項之粒子的正極的二次電池。

14.一種包括半導體裝置、顯示裝置以及申請專利範圍第13項之二次電
池的電子裝置。

15.一種包含鋰錳複合氧化物的粒子，包括：

30 第一區域；以及

第二區域，

其中，該第二區域與該第一區域的至少一部分接觸，

該第一區域和該第二區域包含鋰和氧，
 該第一區域和該第二區域中的至少一個包含錳，
 該第一區域和該第二區域中的至少一個包含以M表示的元素，
 該以M表示的元素是選自Cr、Ni、Ga、Fe、Mo、In、Nb、Nd、Co、Sm、

- 5 Mg、Al、Ti、Cu、Zn、Si和P中的一種或多種元素，
 以 $a1:b1:c1:d1$ 表示該第一區域中的鋰、錳、該元素M及氧的原子數比，
 以 $a2:b2:c2:d2$ 表示該第二區域中的鋰、錳、該元素M及氧的原子數比，
 $d1/(b1+c1)$ 是2.2以上，
 並且， $d2/(b2+c2)$ 小於2.2。

- 10 16.根據申請專利範圍第15項之粒子，還包括包含碳的第三區域，其中該第三區域與該第二區域的至少一部分接觸。

17.根據申請專利範圍第15項之粒子，其中該第三區域的厚度為0.1nm以上且30nm以下。

- 15 18.根據申請專利範圍第15項之粒子，其中該第二區域具有其厚度為0.1nm以上且30nm以下的層狀區域。

19.一種包括含有申請專利範圍第15項之粒子的正極的二次電池。

20.一種包括半導體裝置、顯示裝置以及申請專利範圍第19項之二次電池的電子裝置。

21.一種包含鋰錳複合氧化物的粒子，包括：

- 20 第一區域；以及
 第二區域，

其中，該第二區域與該第一區域的至少一部分接觸，

該第一區域和該第二區域中的至少一個包含鋰、錳、以M表示的元素以及氧，

- 25 該以M表示的元素是選自Cr、Ni、Ga、Fe、Mo、In、Nb、Nd、Co、Sm、Mg、Al、Ti、Cu、Zn、Si和P中的一種或多種元素，

以 $a1:b1:c1:d1$ 表示該第一區域中的鋰、錳、該元素M及氧的原子數比，
 以 $a2:b2:c2:d2$ 表示該第二區域中的鋰、錳、該元素M及氧的原子數比，
 $d1/(b1+c1)$ 是2.2以上，

- 30 $d2/(b2+c2)$ 小於2.2，

該第一區域含有具有層狀岩鹽型結構的第一結晶，

該第二區域含有具有層狀岩鹽型結構的第二結晶，

並且，該第一結晶的 $\{001\}$ 面平行於該第二結晶的 $\{100\}$ 面、 $\{13-1\}$ 面和 $\{-131\}$ 面中的至少一個。

22.根據申請專利範圍第21項之粒子，其中該第二區域具有其厚度為0.1nm以上且30nm以下的層狀區域。

5 23.一種包括含有申請專利範圍第21項之粒子的正極的二次電池。

24.一種包括半導體裝置、顯示裝置以及申請專利範圍第23項之二次電池的電子裝置。

25.一種電極層的製造方法，包括如下步驟：

混合粒子、黏合劑、溶劑以形成混合物；

10 在集電器上形成該混合物以形成混合物層；以及

對該混合物層進行加熱處理以形成電極層，

其中，該粒子包含鋰、錳、元素 M 及氧，

該以 M 表示的元素是選自 Cr、Ni、Ga、Fe、Mo、In、Nb、Nd、Co、Sm、Mg、Al、Ti、Cu、Zn、Si 和 P 中的一種或多種元素，

15 並且，該電極層包括具有選自鋰、錳、該元素 M 和氧中的至少一個元素與該黏合劑中的至少一個元素的鍵合的化合物。

26.根據申請專利範圍第 25 項之電極層的製造方法，其中該化合物包含鋰、錳和該元素 M 中的至少一個、以及氟。

27.一種集電器上的電極層，包括：

20 粒子；

黏合劑；以及

溶劑，

其中，該粒子包含鋰、錳、元素 M 及氧，

25 該以 M 表示的元素是選自 Cr、Ni、Ga、Fe、Mo、In、Nb、Nd、Co、Sm、Mg、Al、Ti、Cu、Zn、Si 和 P 中的一種或多種元素，

並且，該電極層包括具有選自鋰、錳、該元素 M 的元素和氧中的至少一個元素與該黏合劑中的至少一個元素的鍵合的化合物。

28.根據申請專利範圍第27項之電極層，其中該化合物包含鋰、錳和該元素M中的至少一個、以及氟。

30 29.一種包括申請專利範圍第27項之電極層的蓄電裝置。

30.一種包括半導體裝置、顯示裝置以及申請專利範圍第29項之蓄電裝置的電子裝置。

圖式

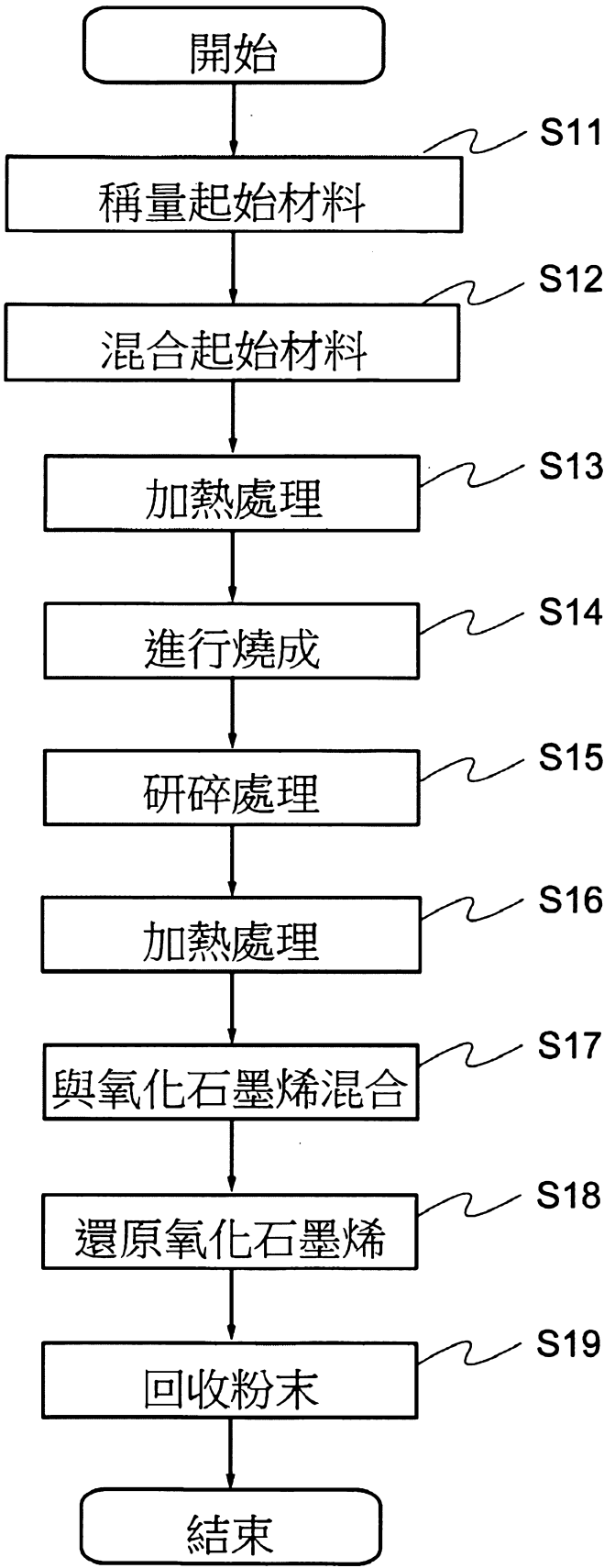


圖 1

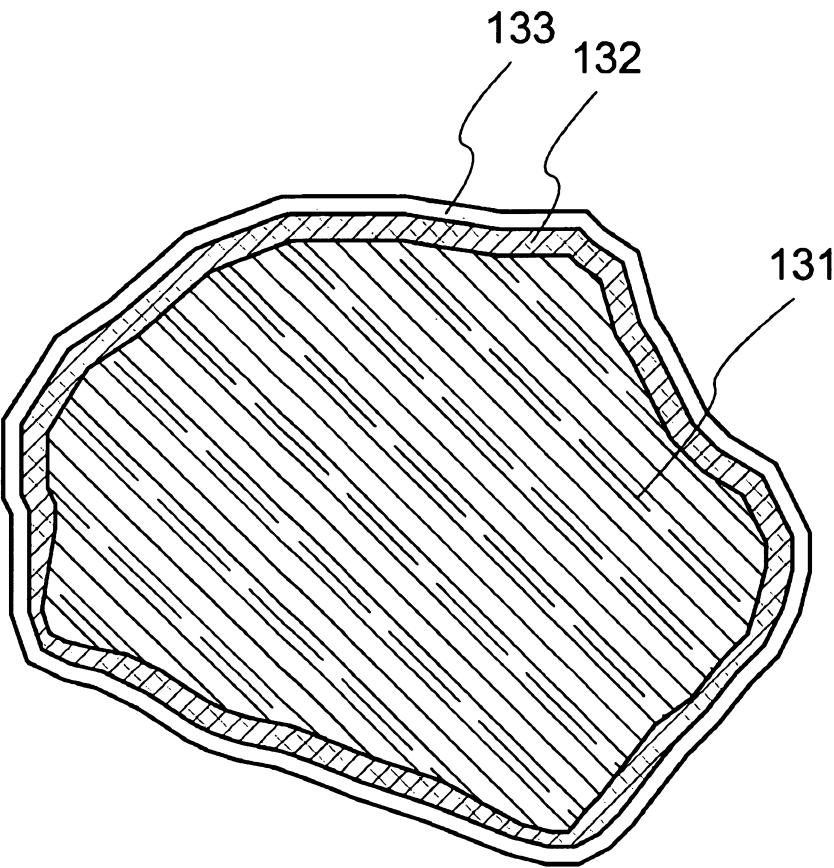


圖 2A

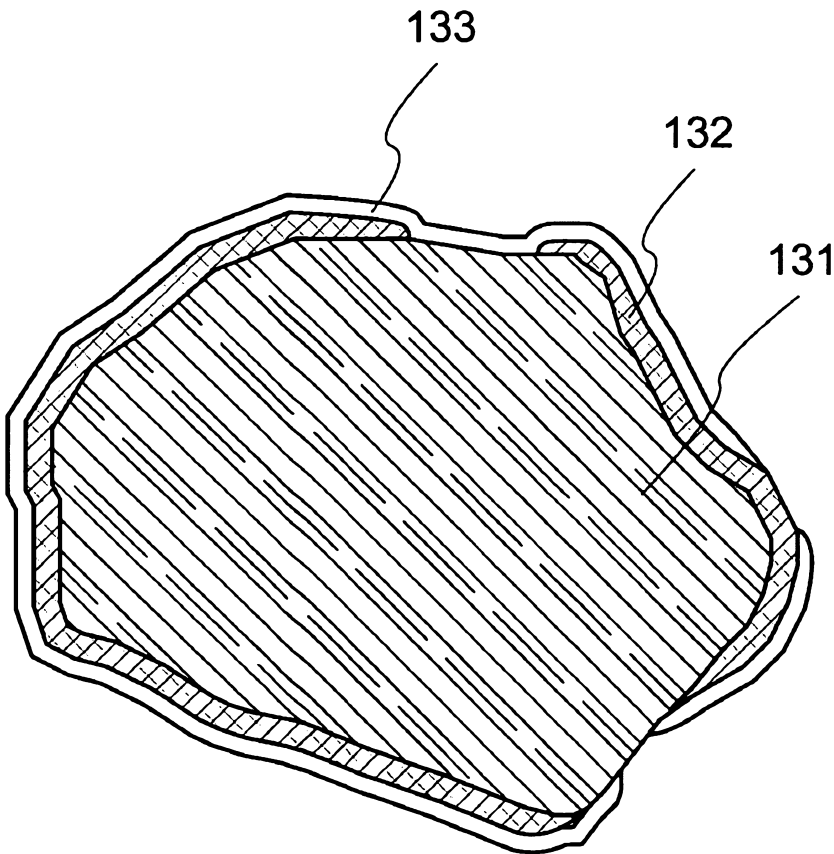


圖 2B

500

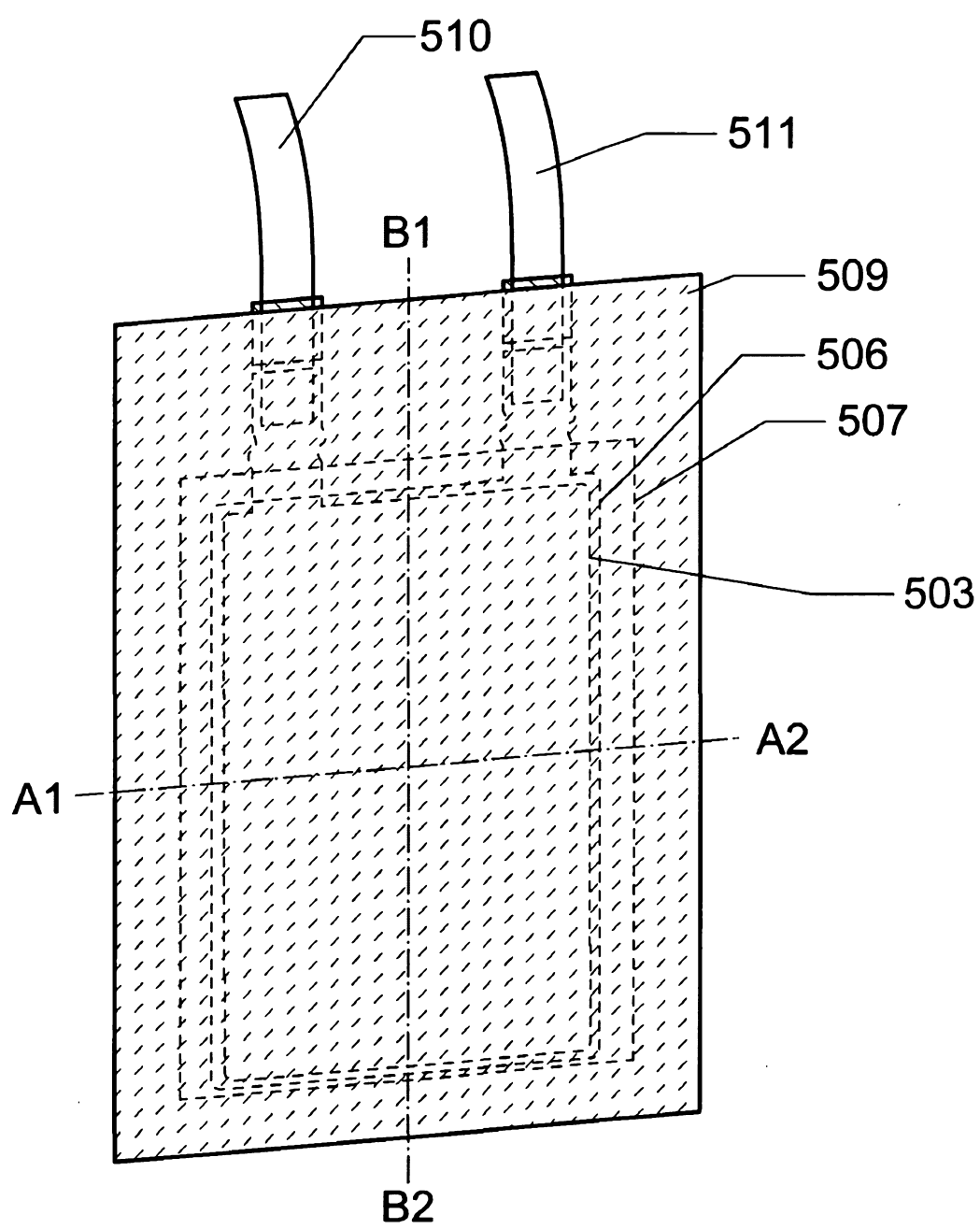


圖 6

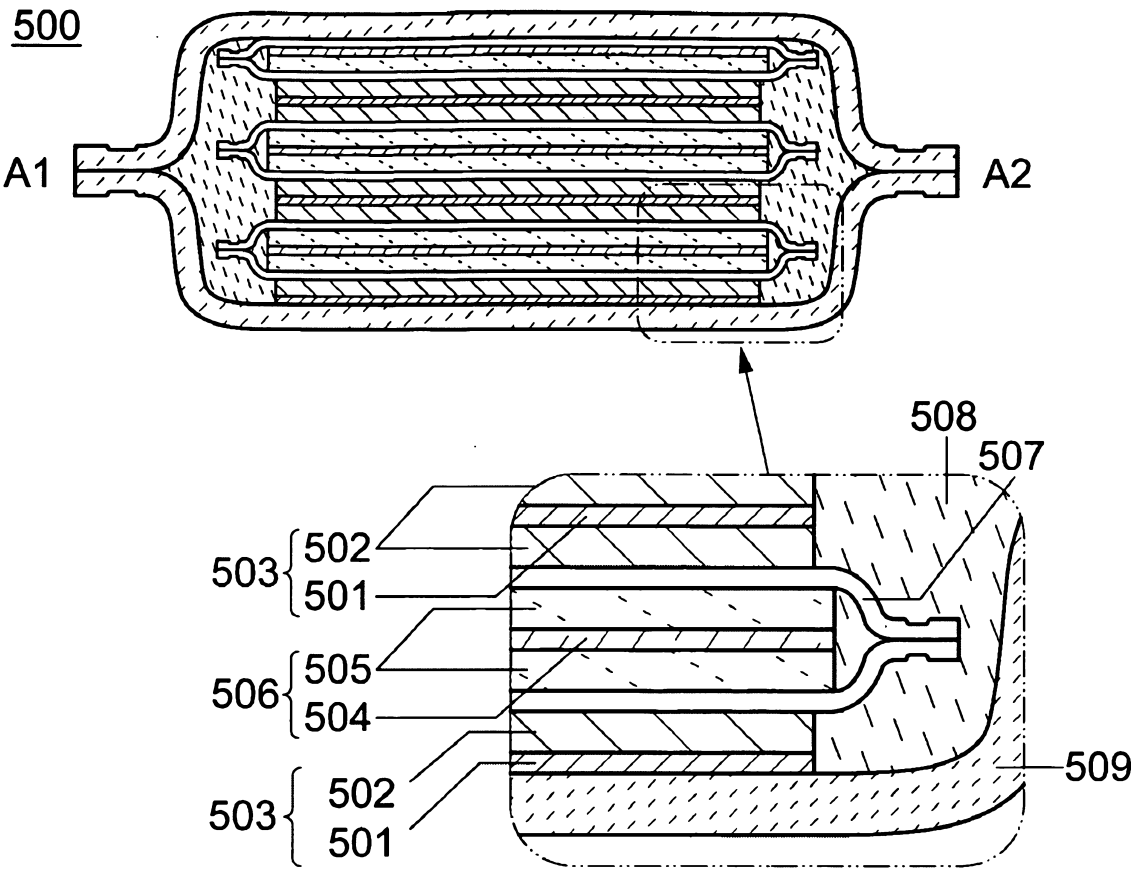


圖 7A

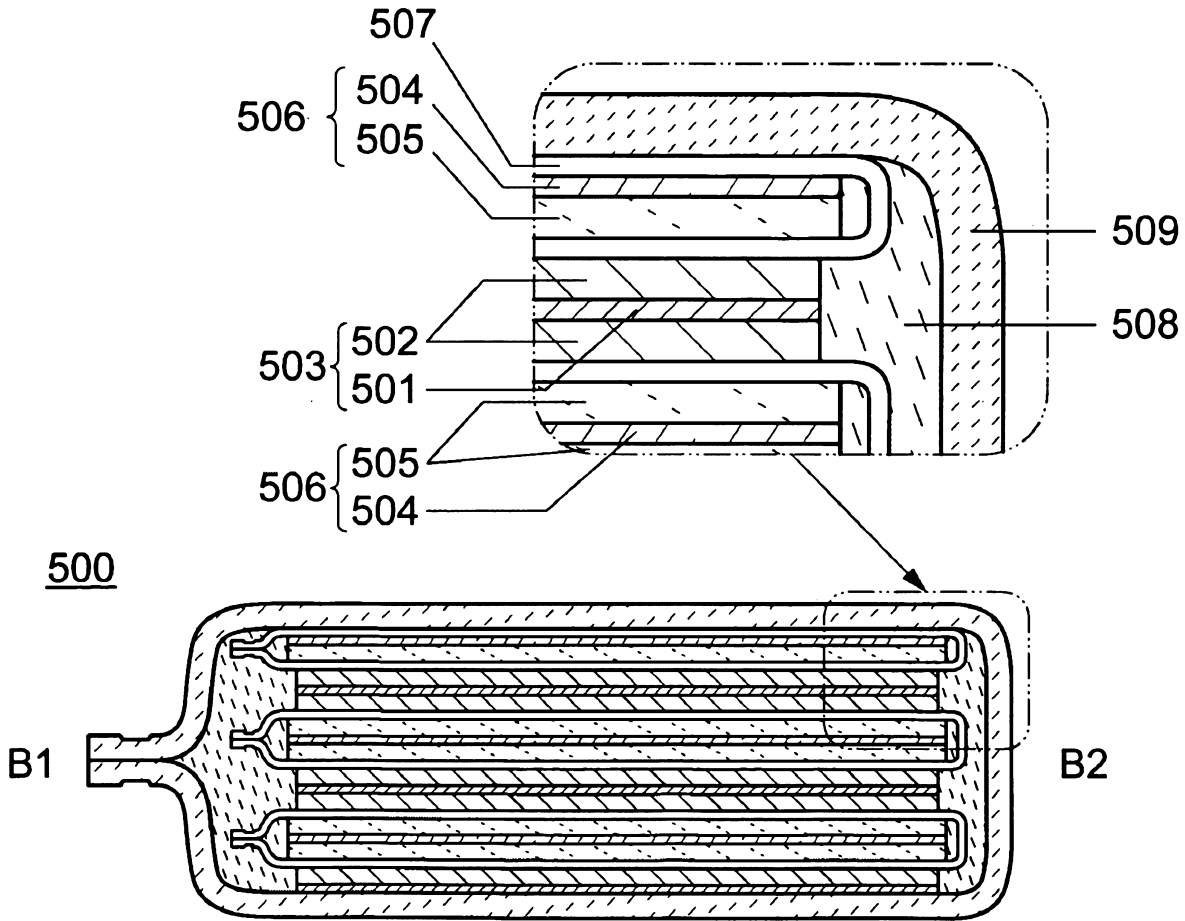


圖 7B

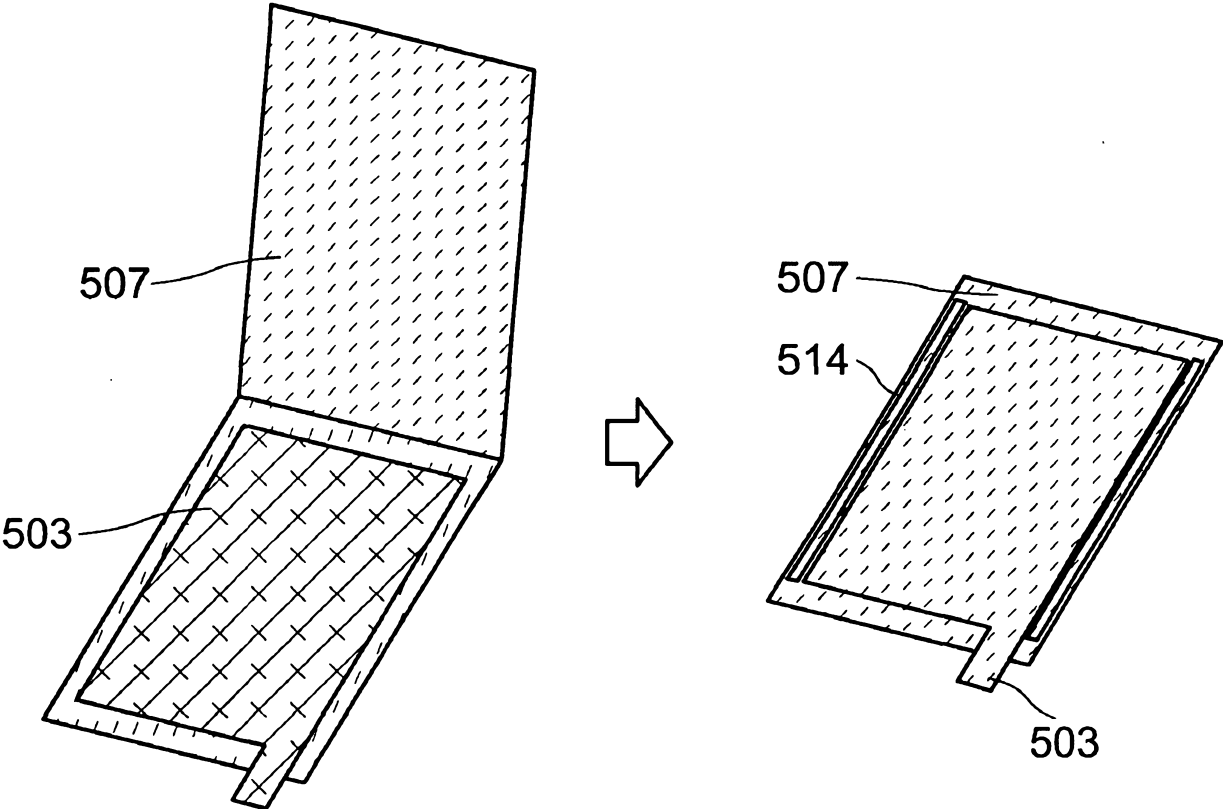


圖 8A

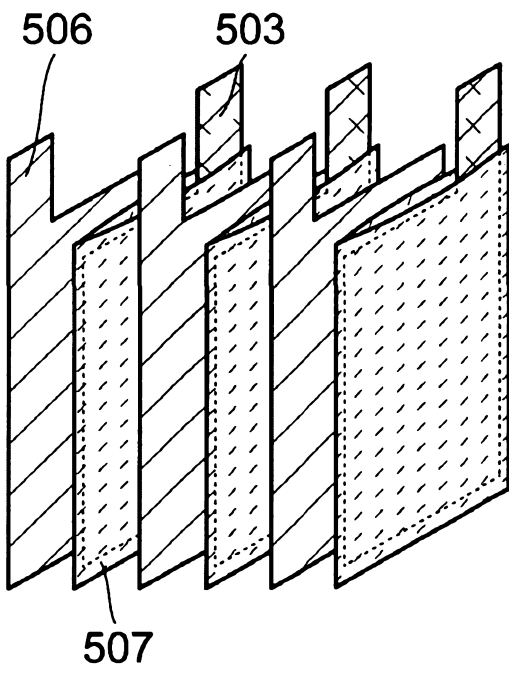


圖 8B

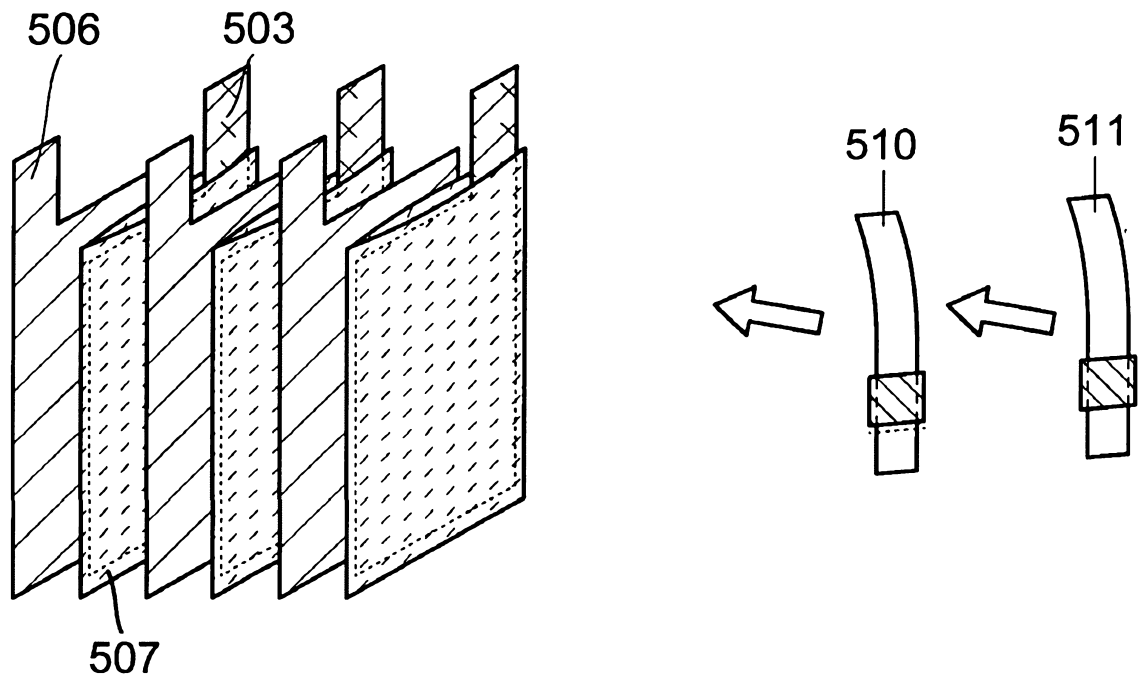


圖 9A

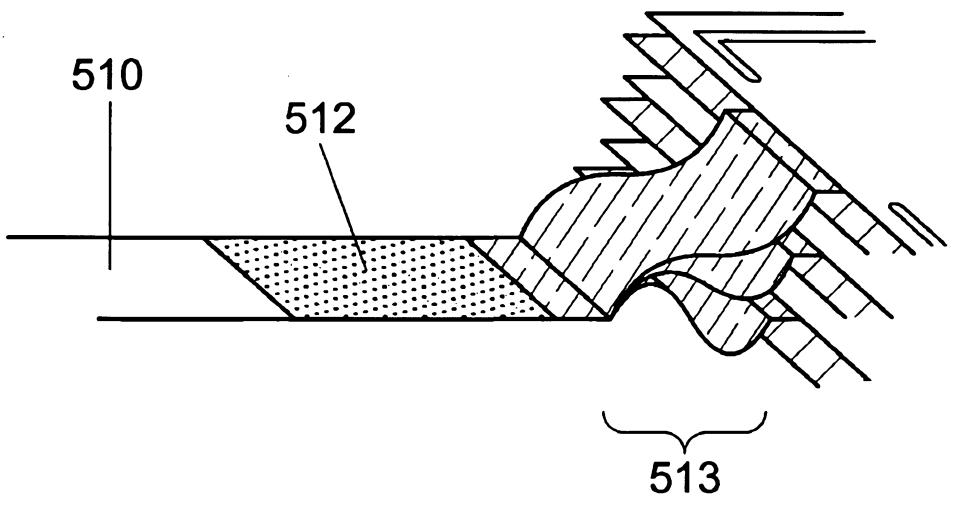


圖 9B

500

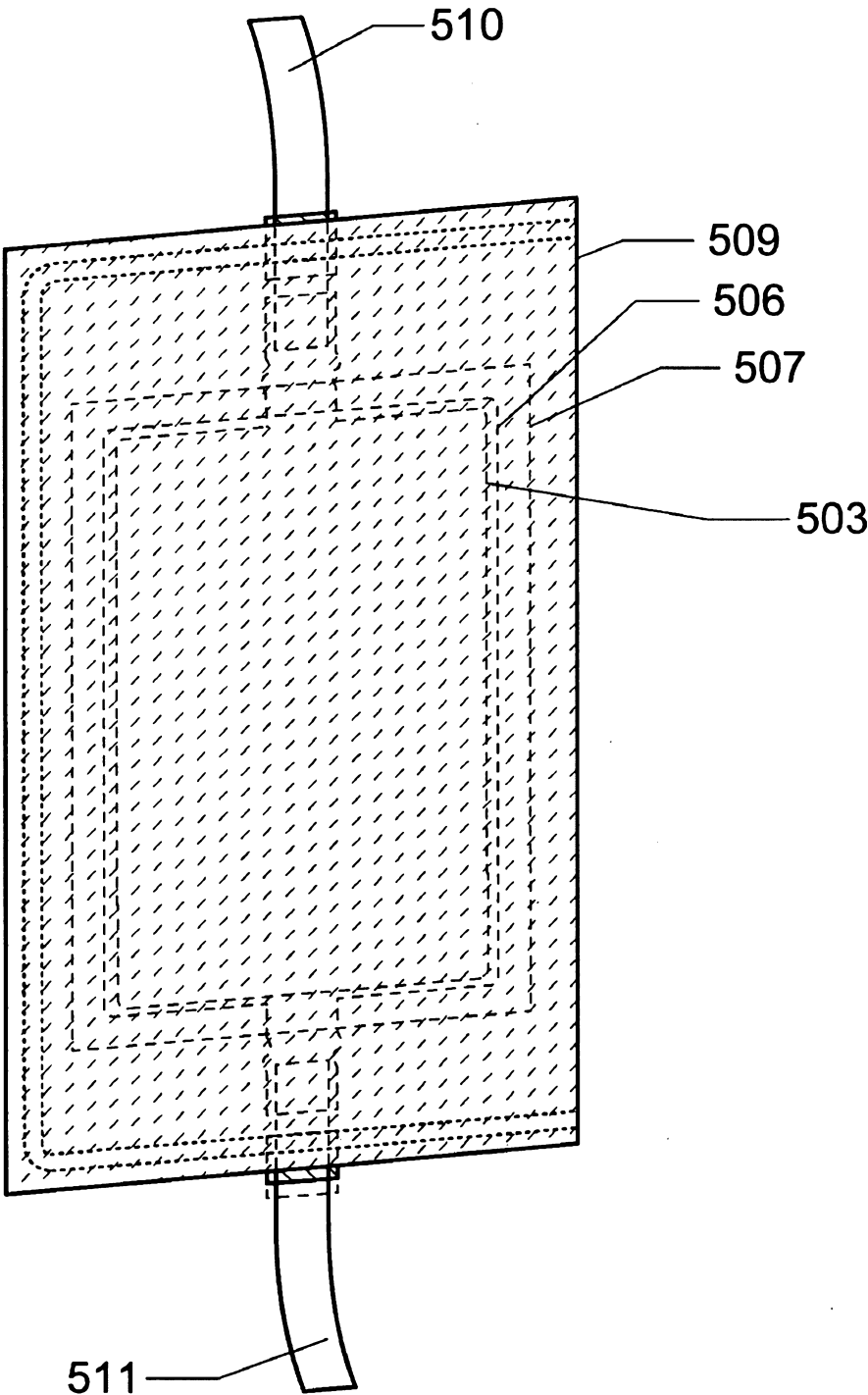


圖 10

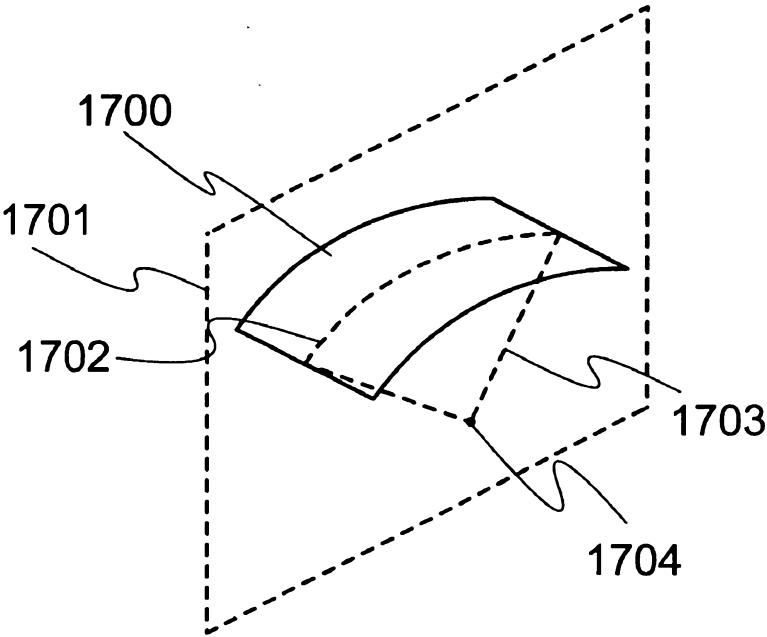


圖 11A

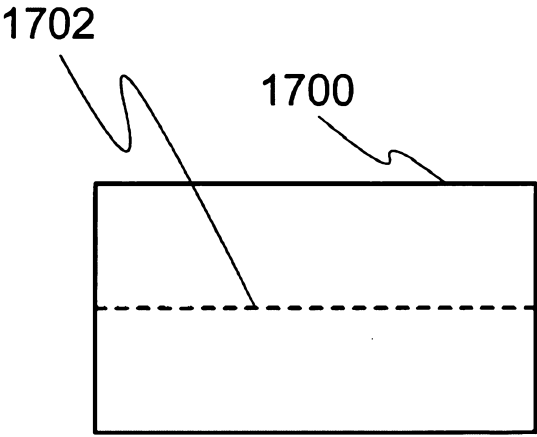


圖 11B

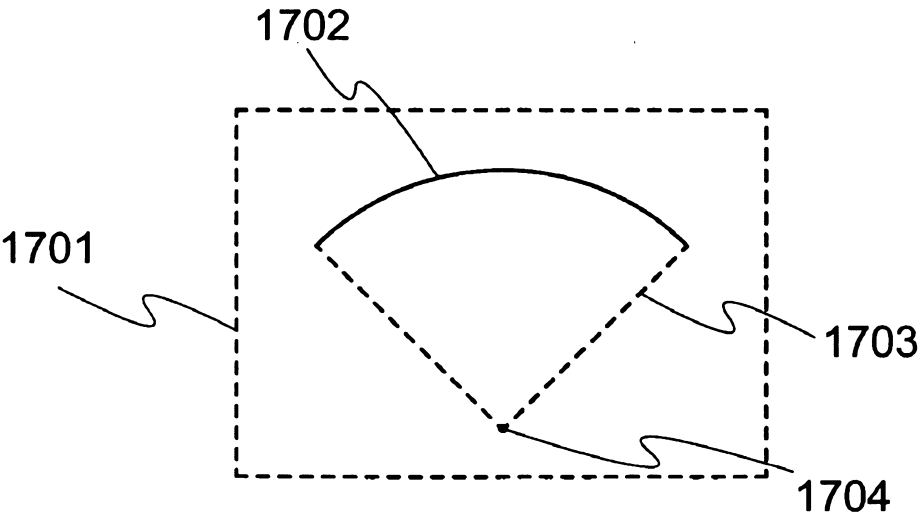


圖 11C

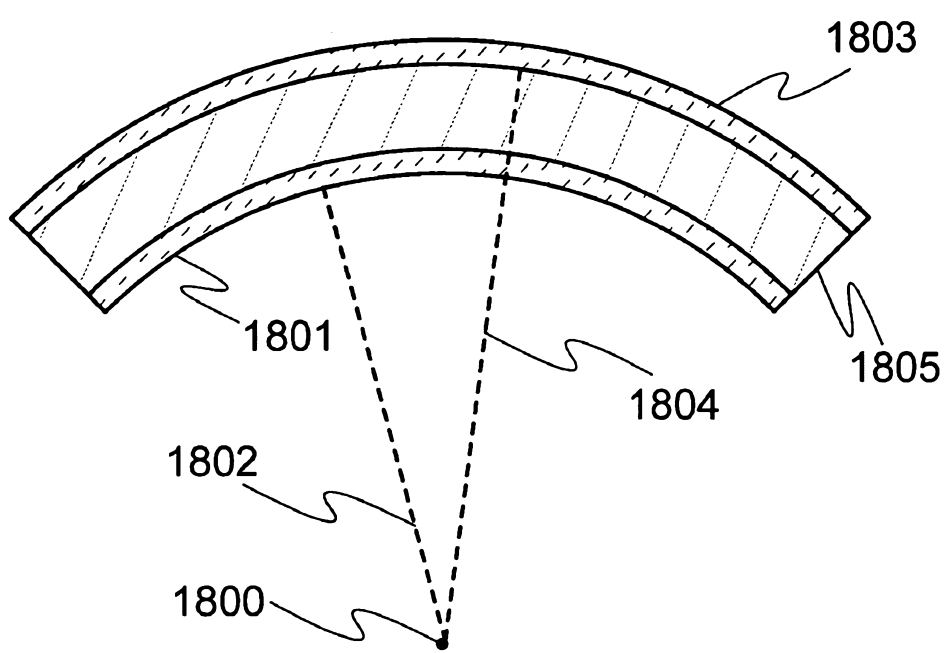


圖 12A

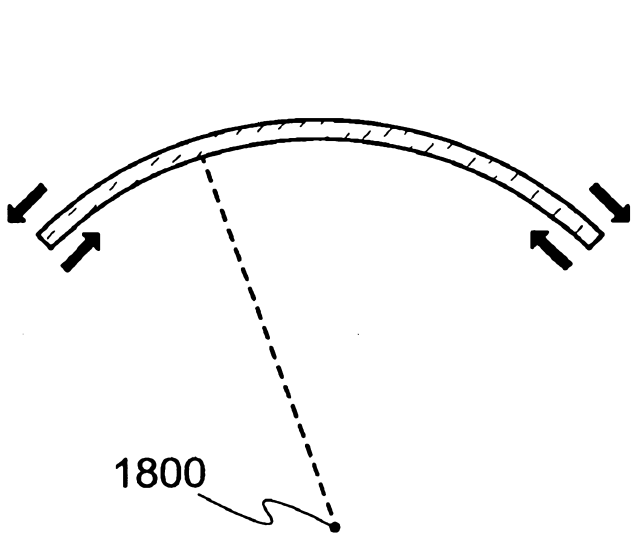


圖 12B

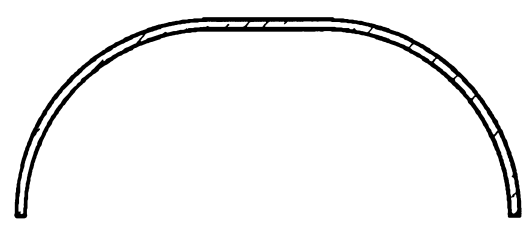


圖 12C

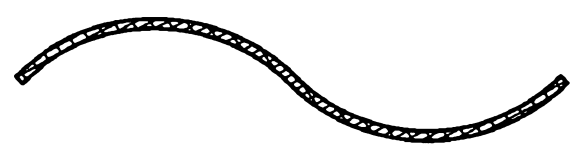


圖 12D

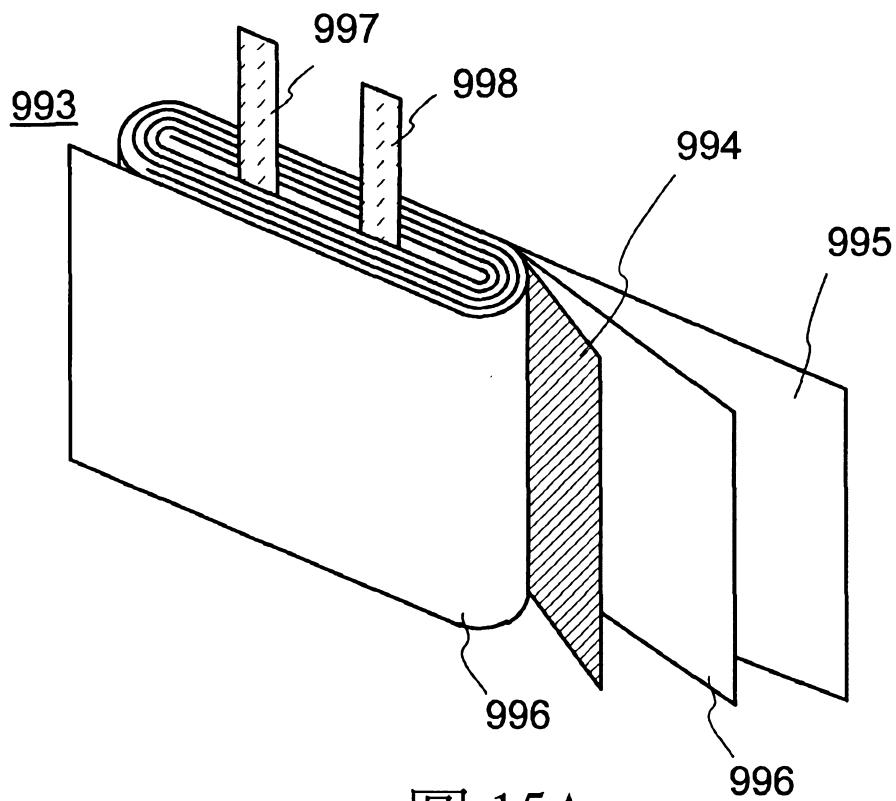


圖 15A

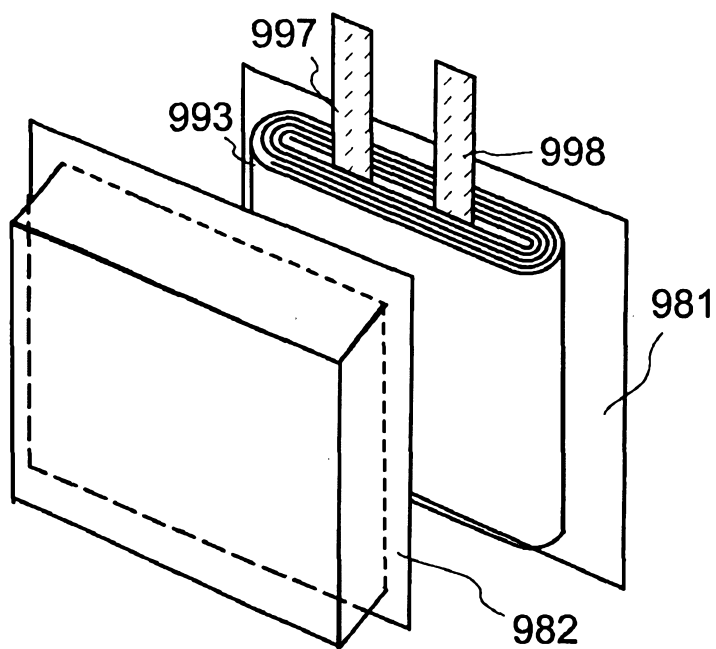


圖 15B

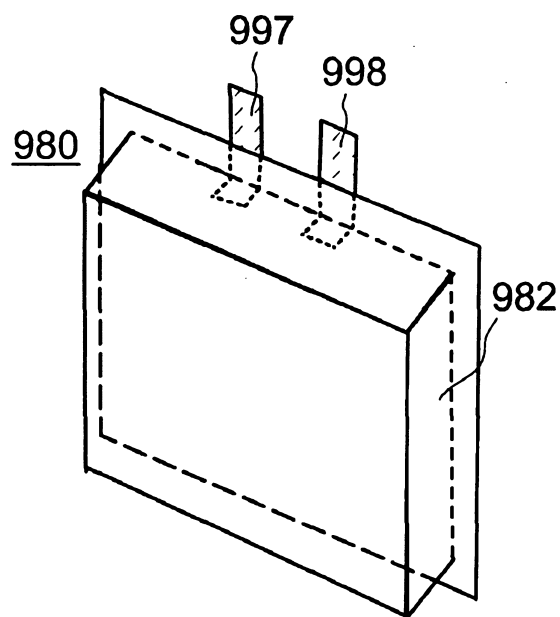


圖 15C

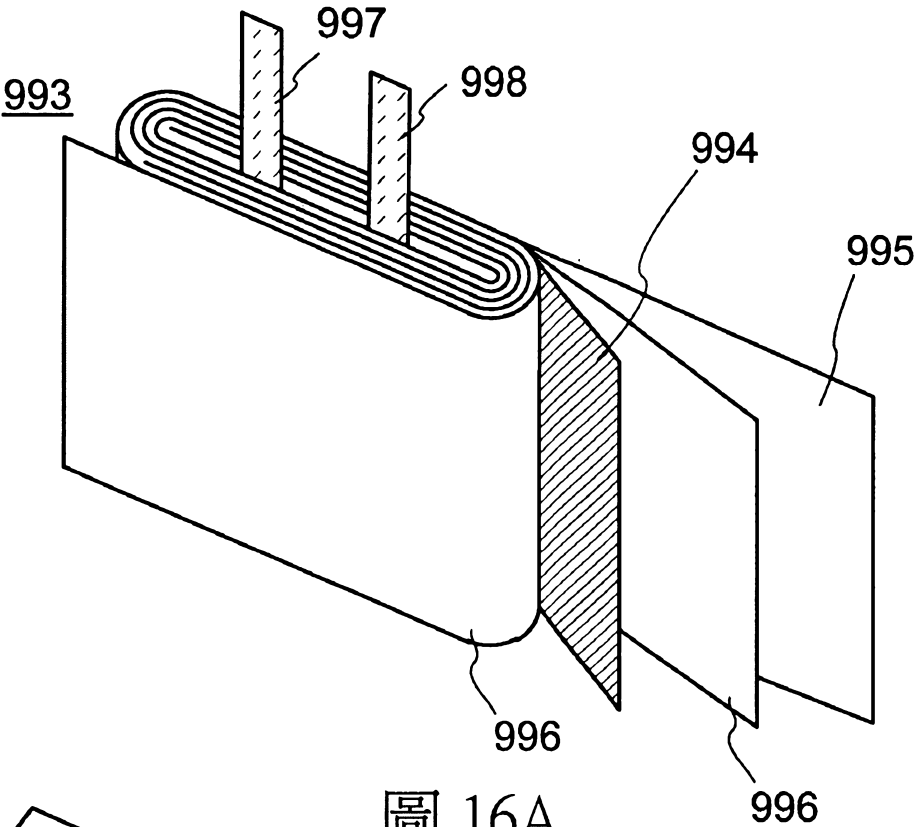


圖 16A

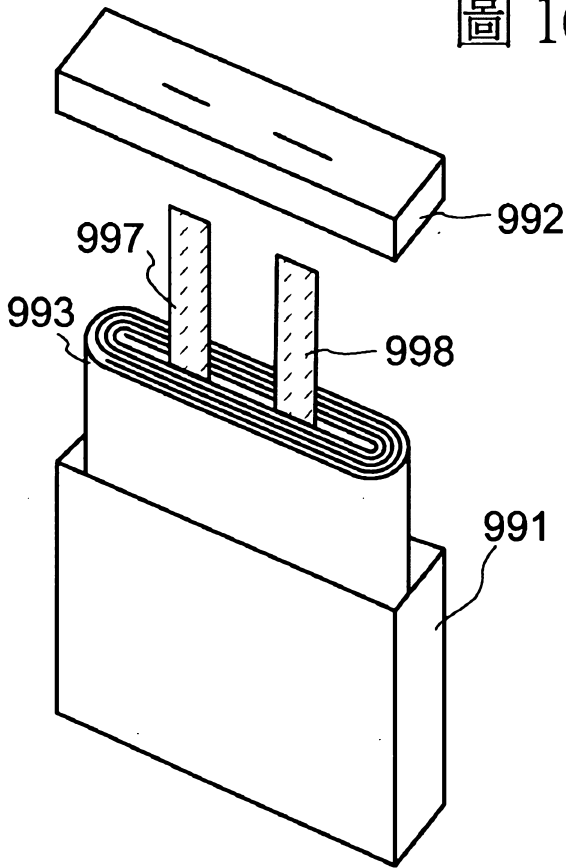


圖 16B

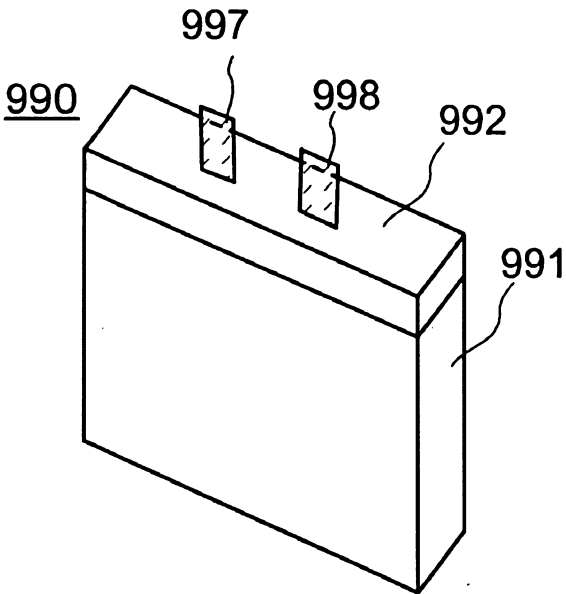


圖 16C

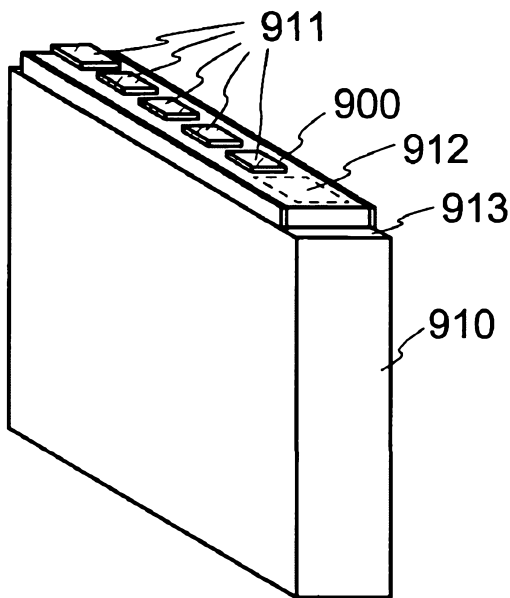


圖 17A

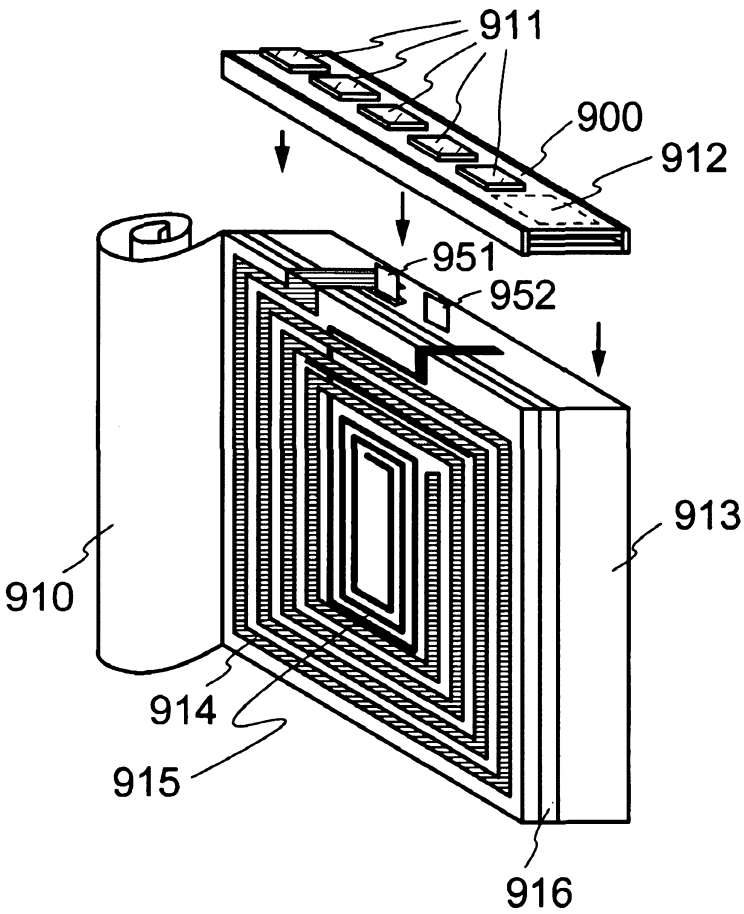


圖 17B

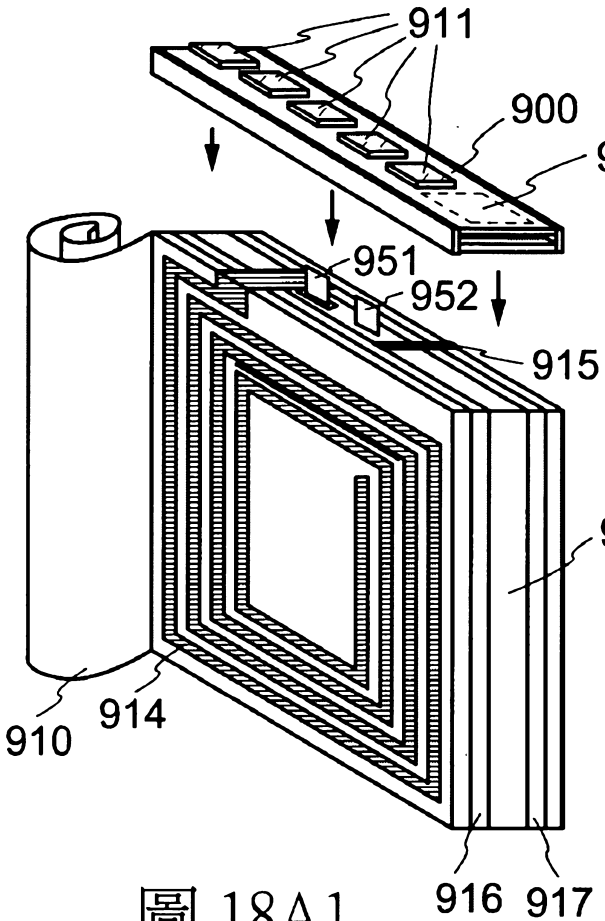


圖 18A1

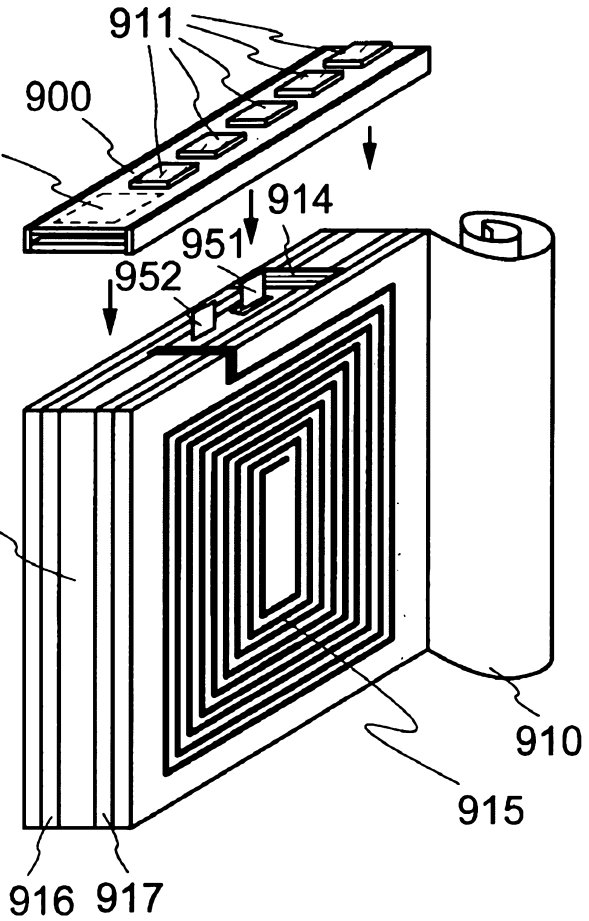


圖 18A2

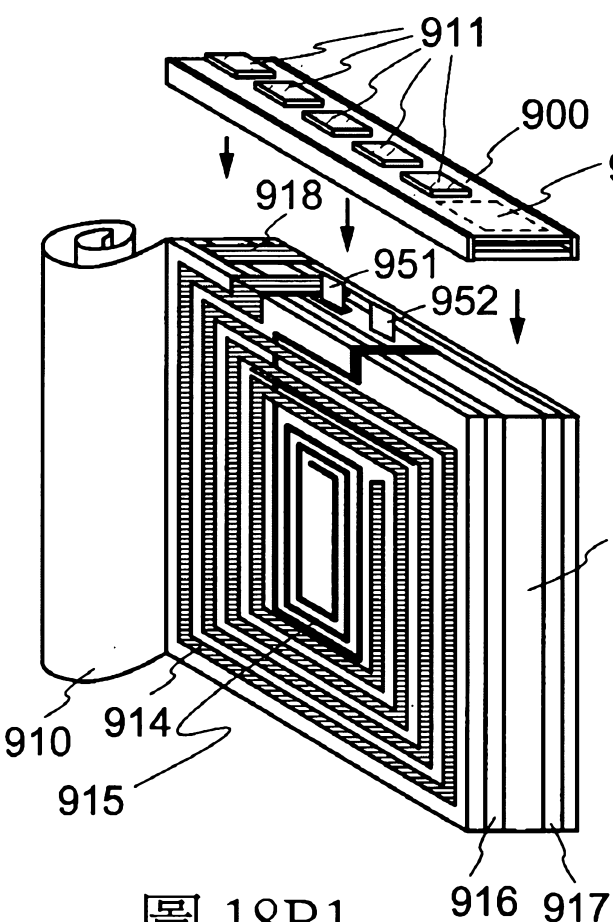


圖 18B1

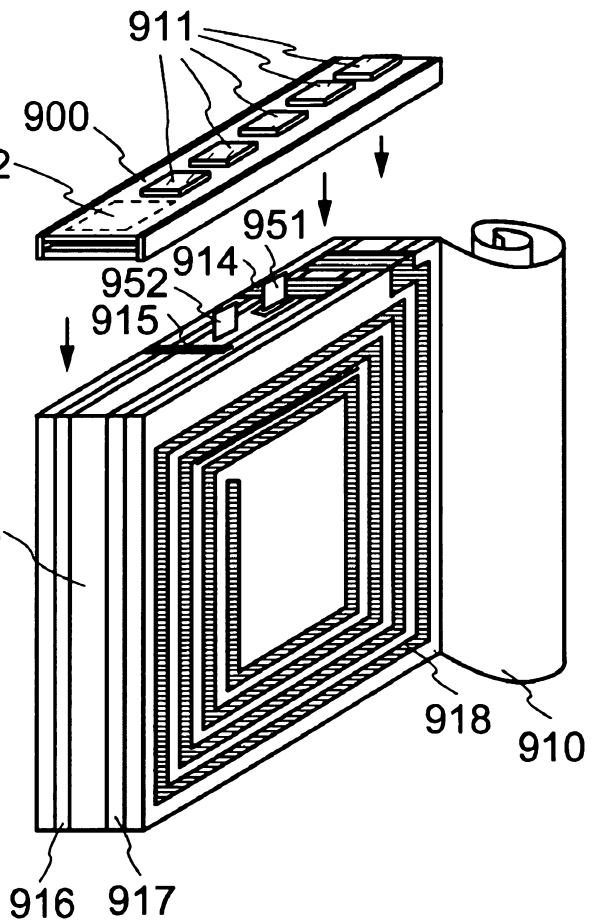


圖 18B2

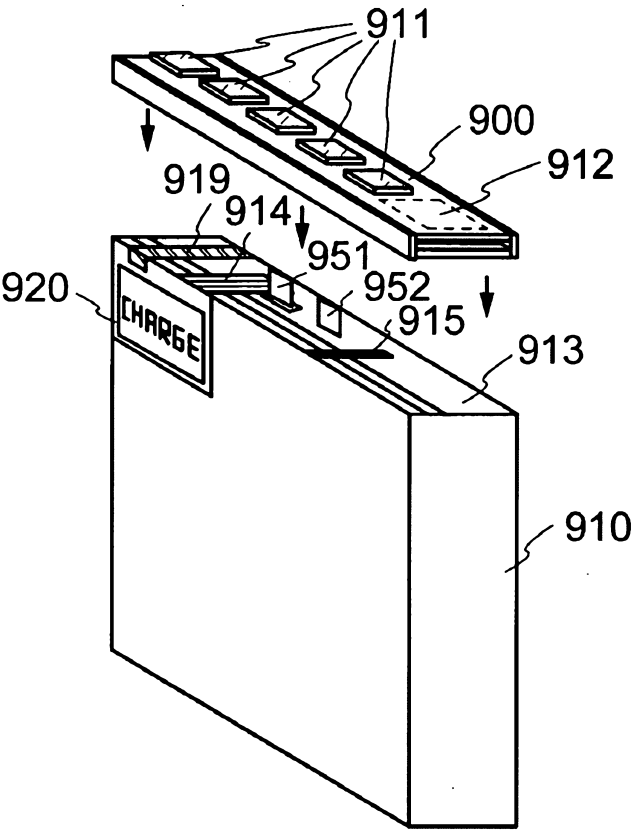


圖 19A

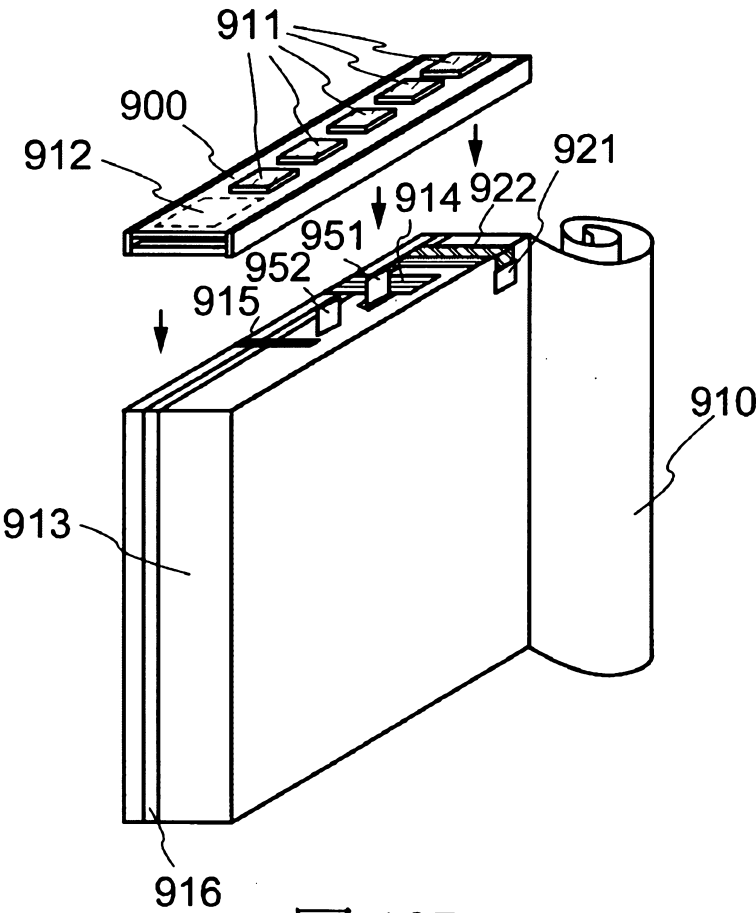


圖 19B

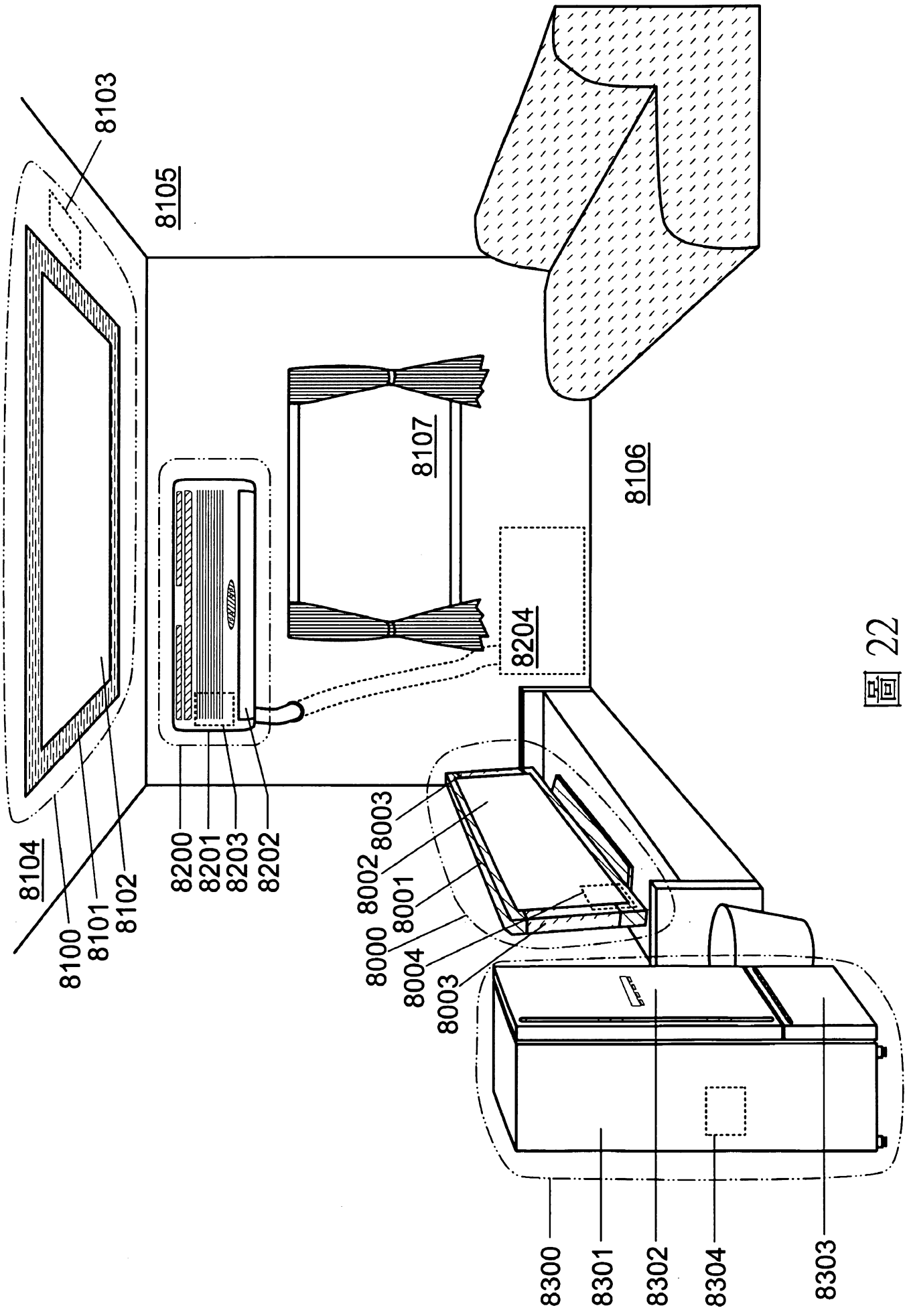


圖 22

BT00

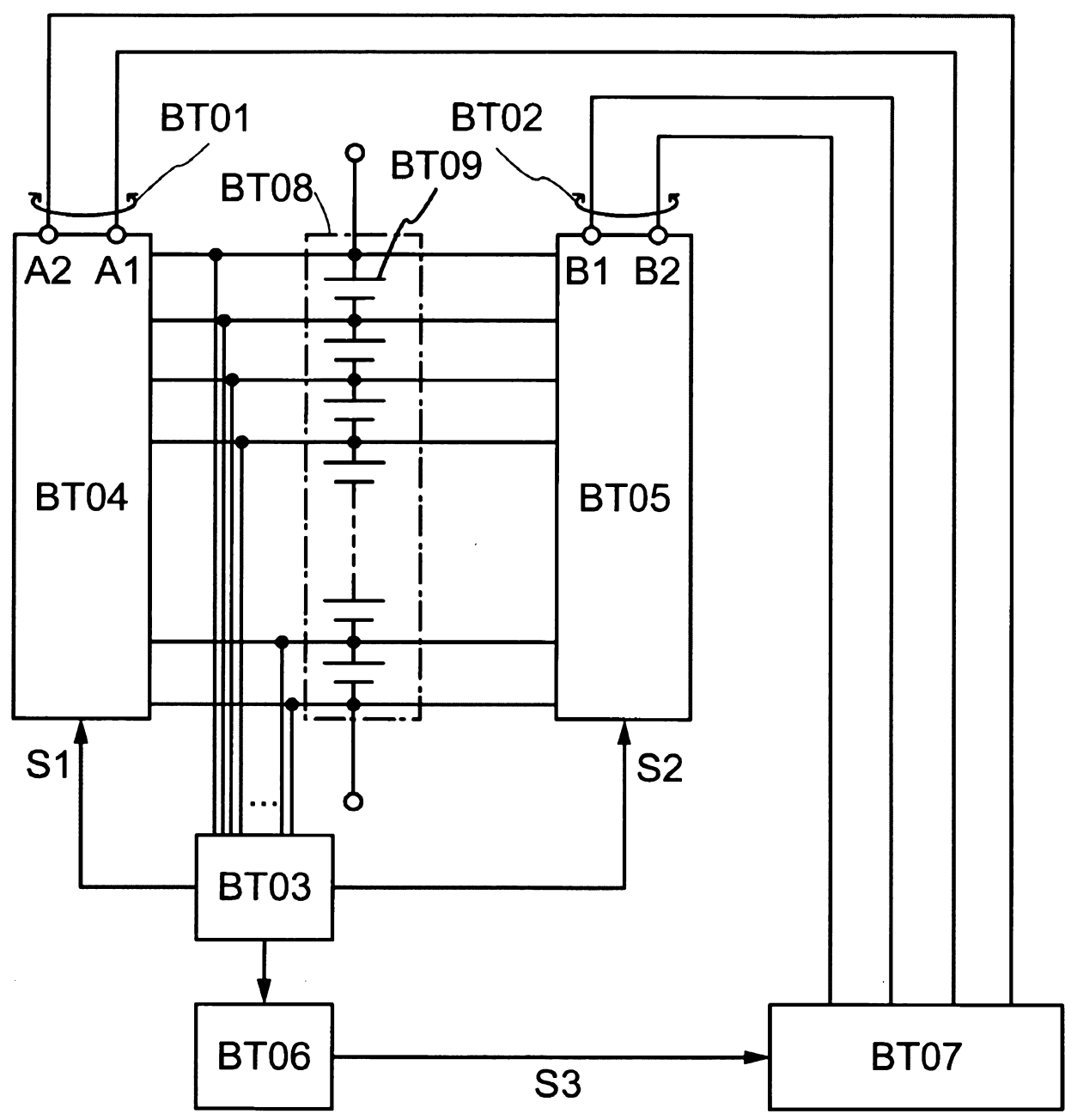


圖 24

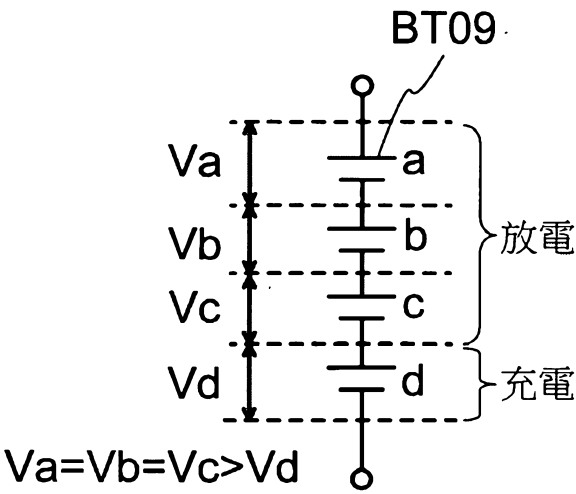


圖 25A

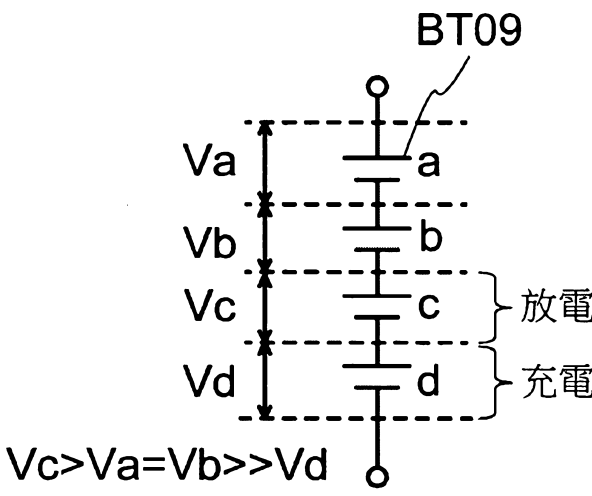


圖 25B

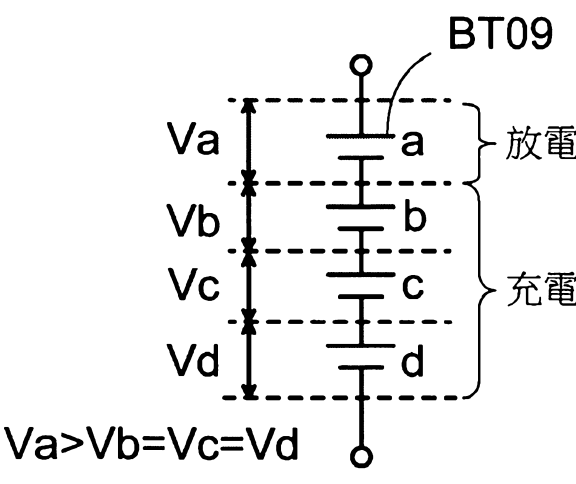


圖 25C

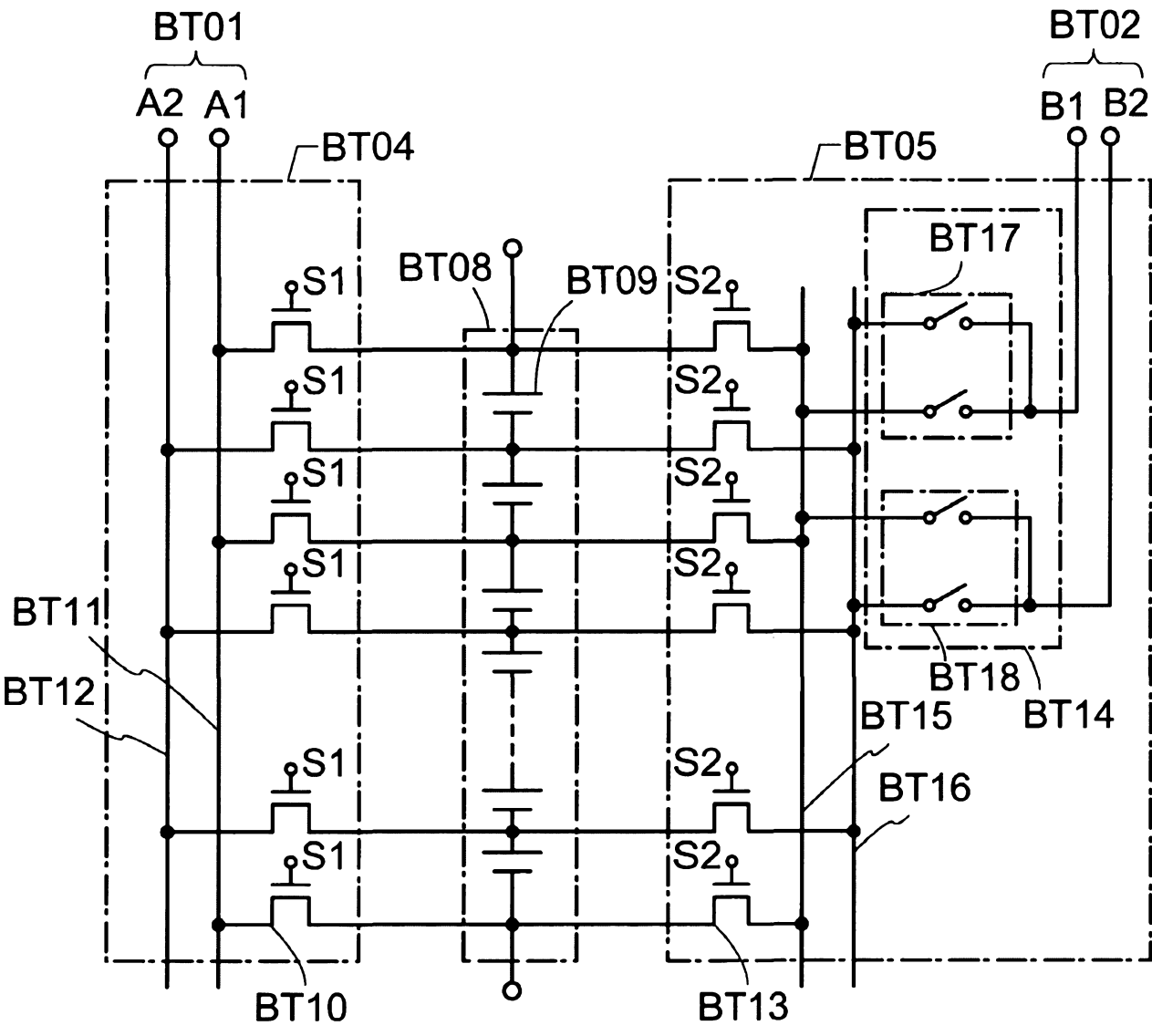


圖 26

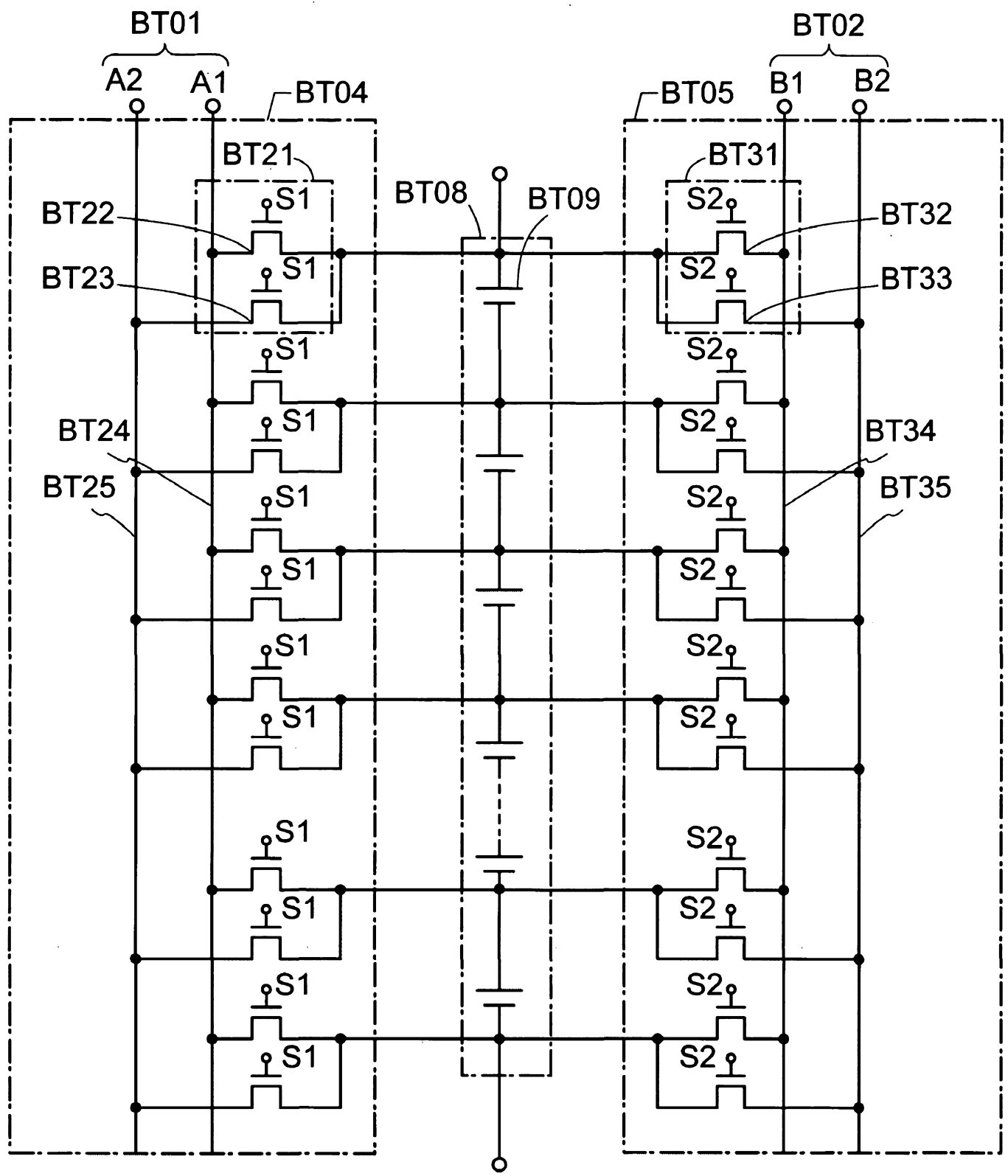


圖 27

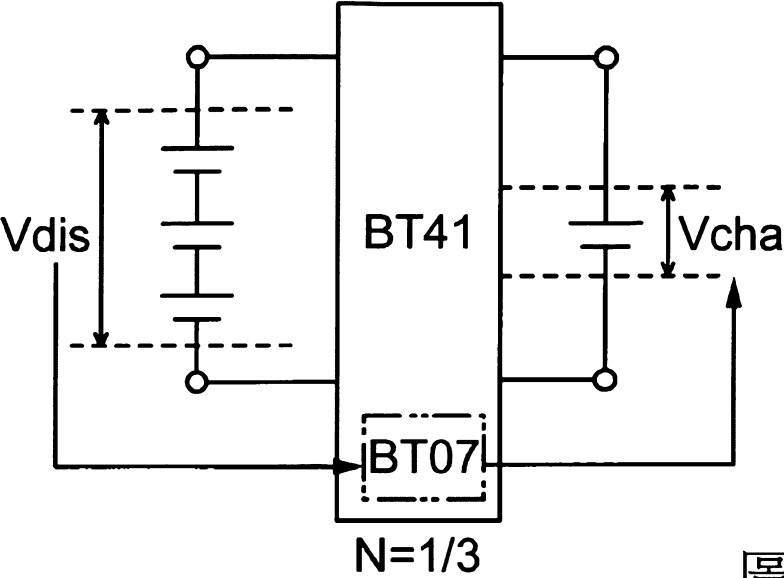


圖 28A

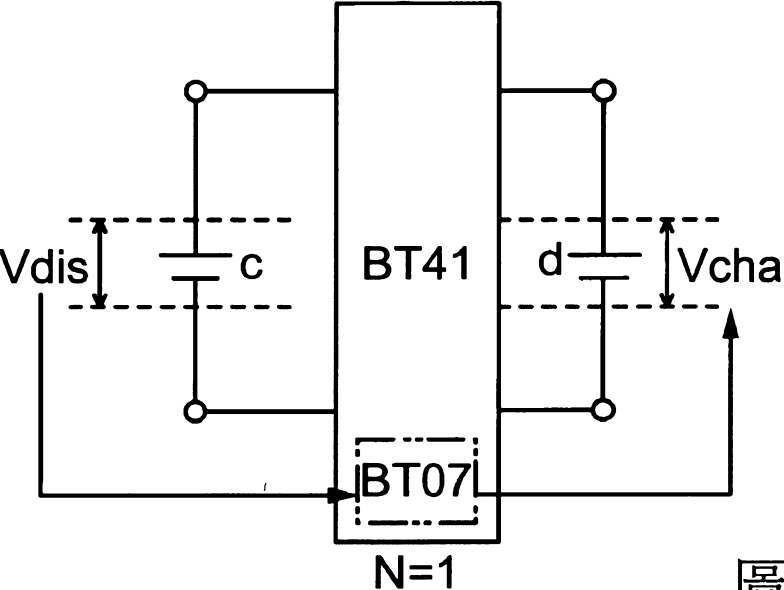


圖 28B

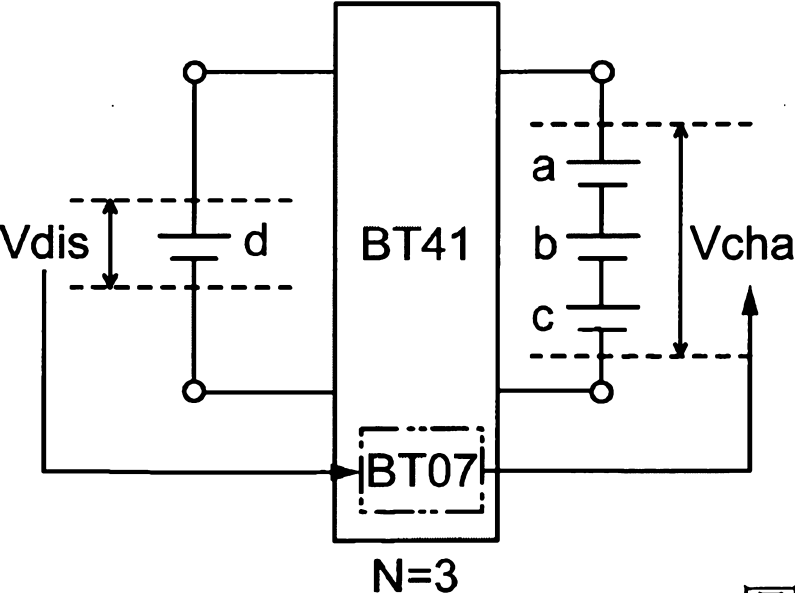


圖 28C

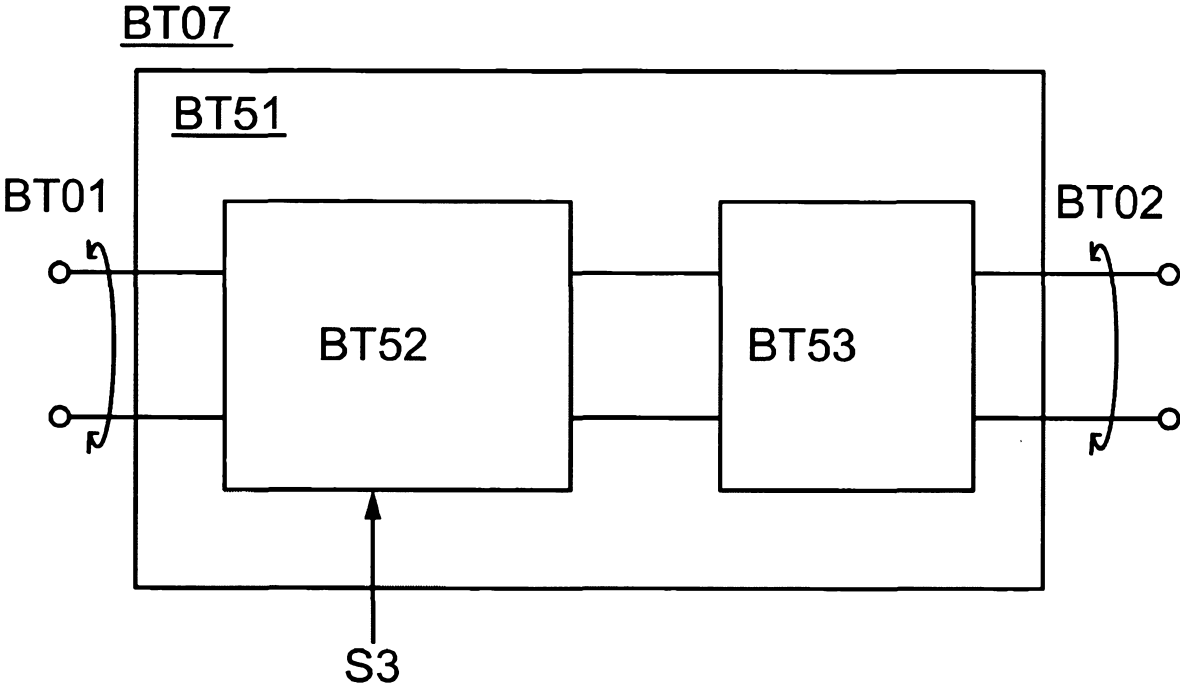


圖 29

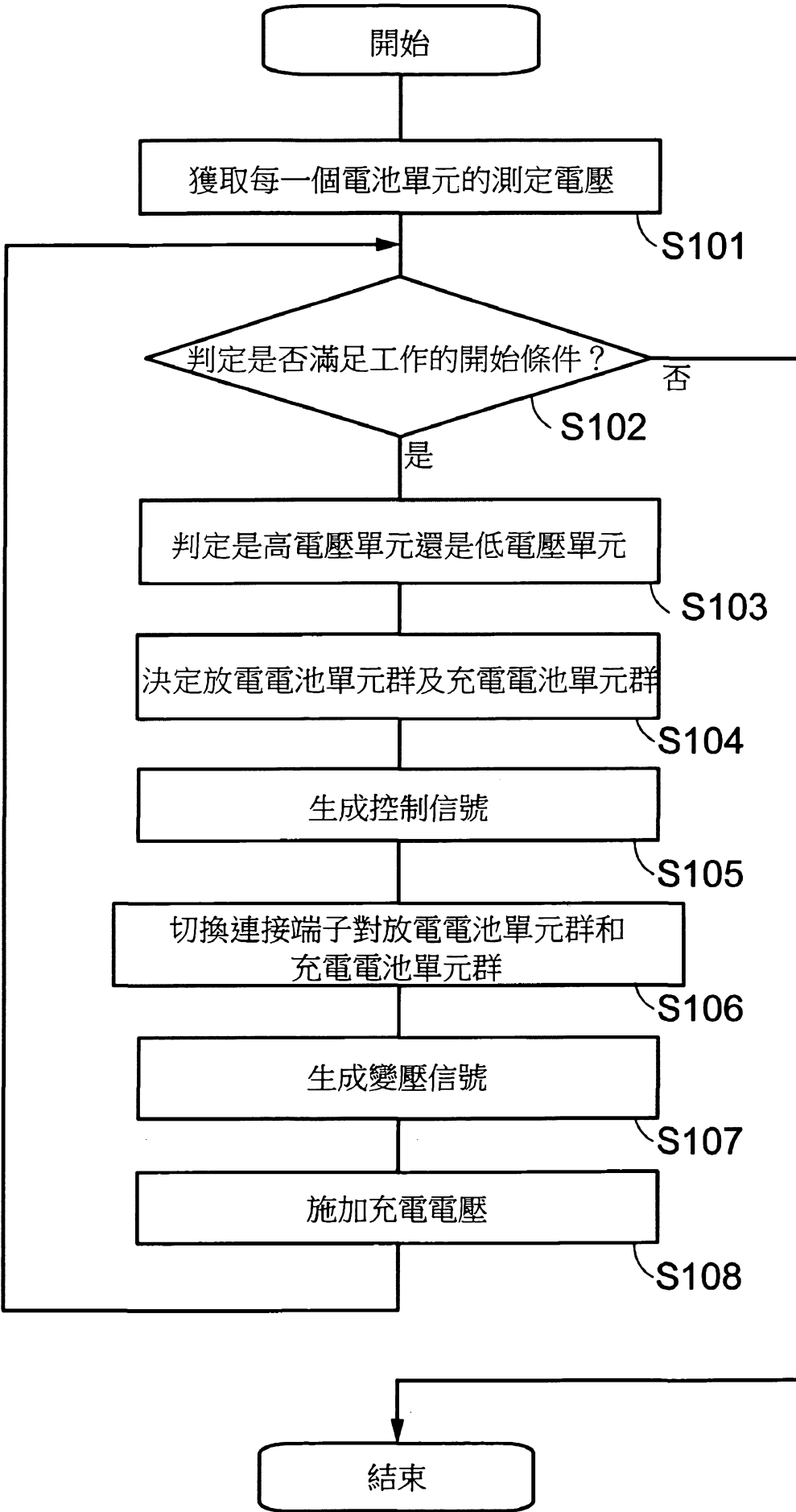


圖 30

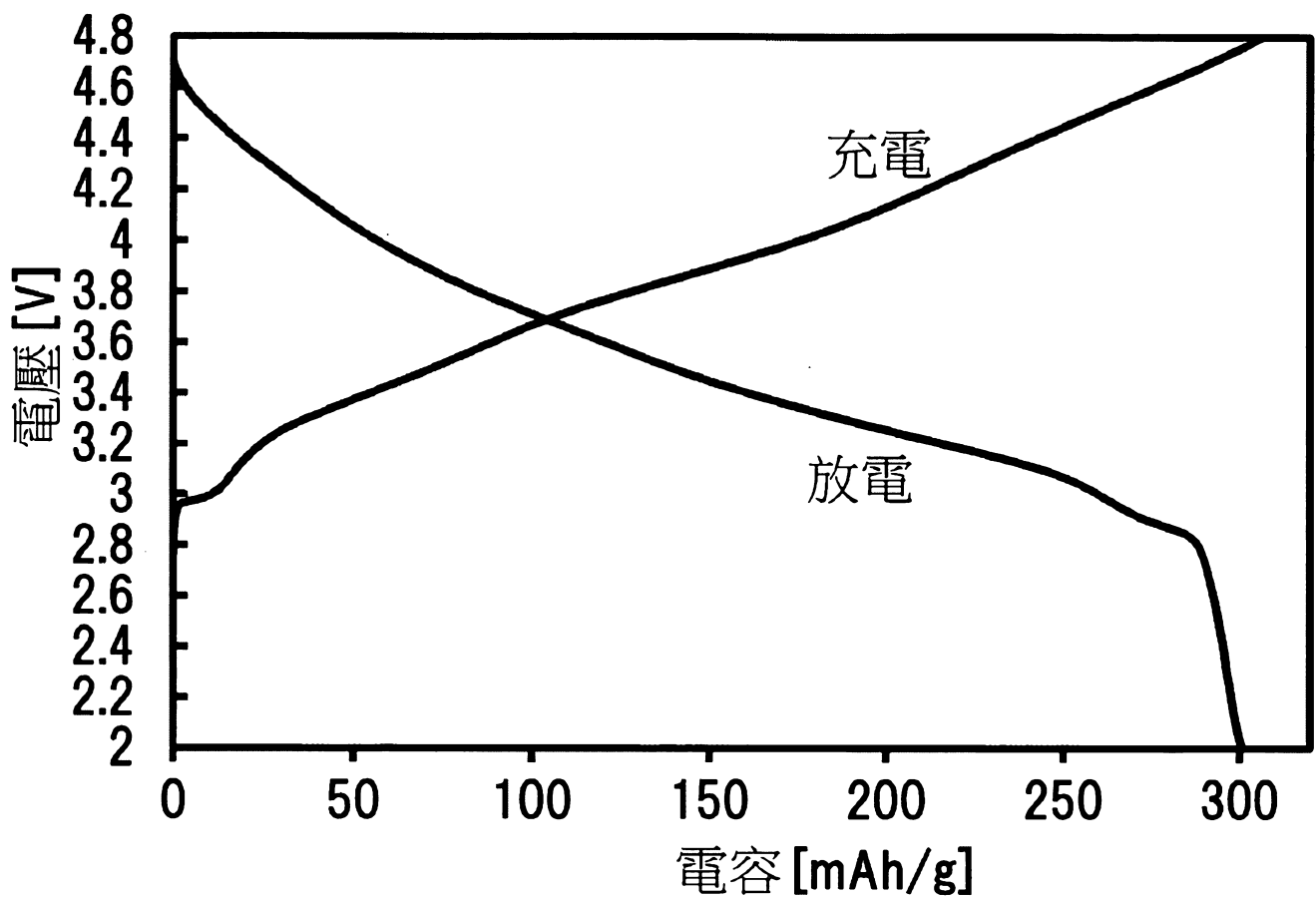


圖 31

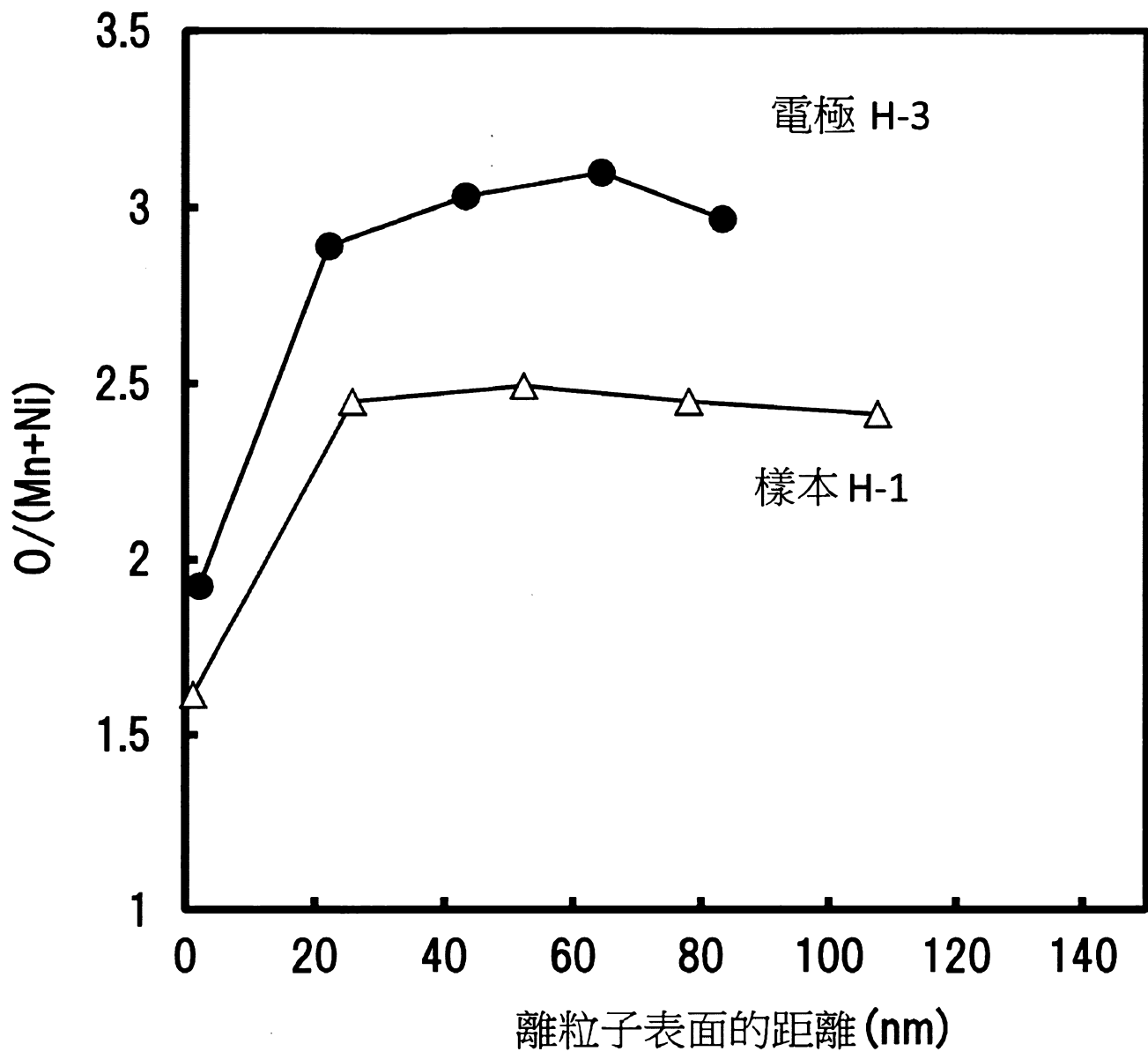


圖 33

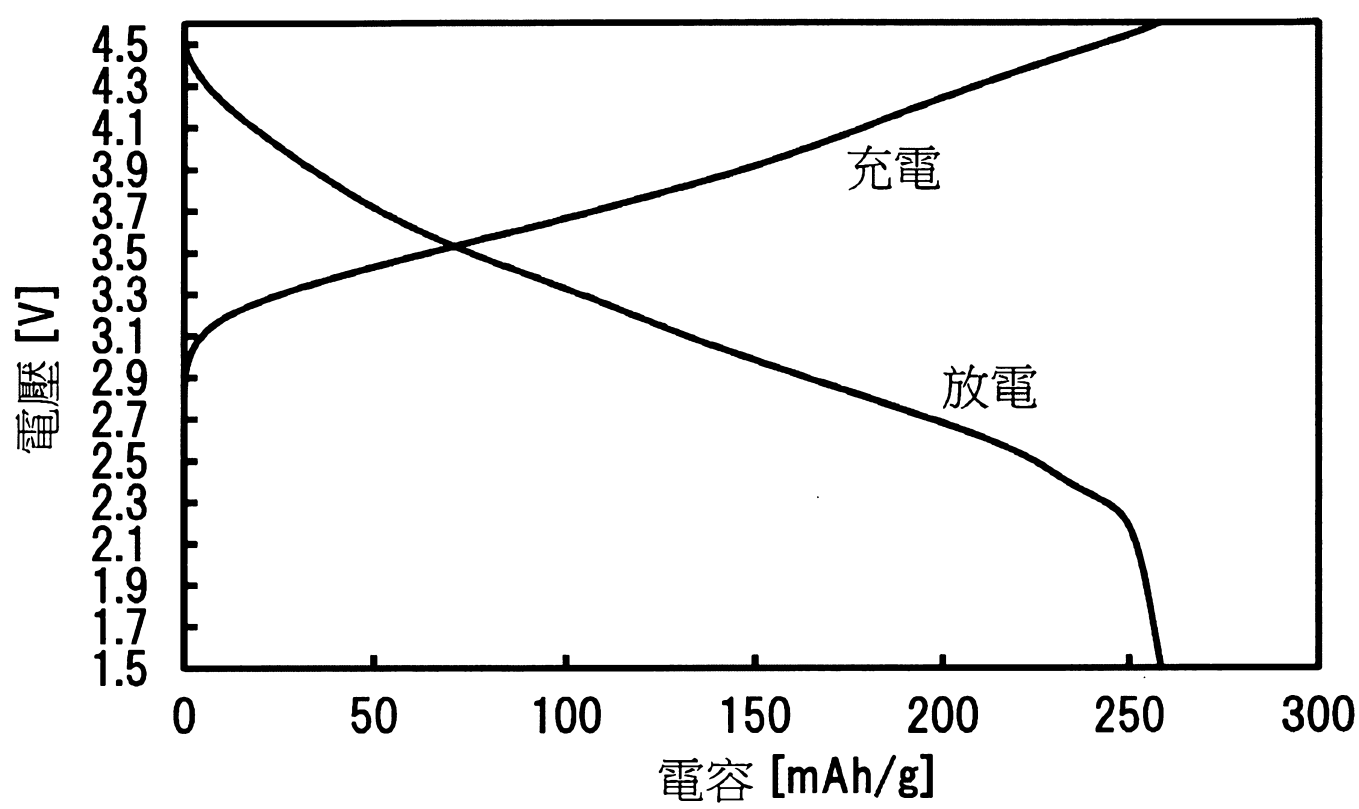


圖 36

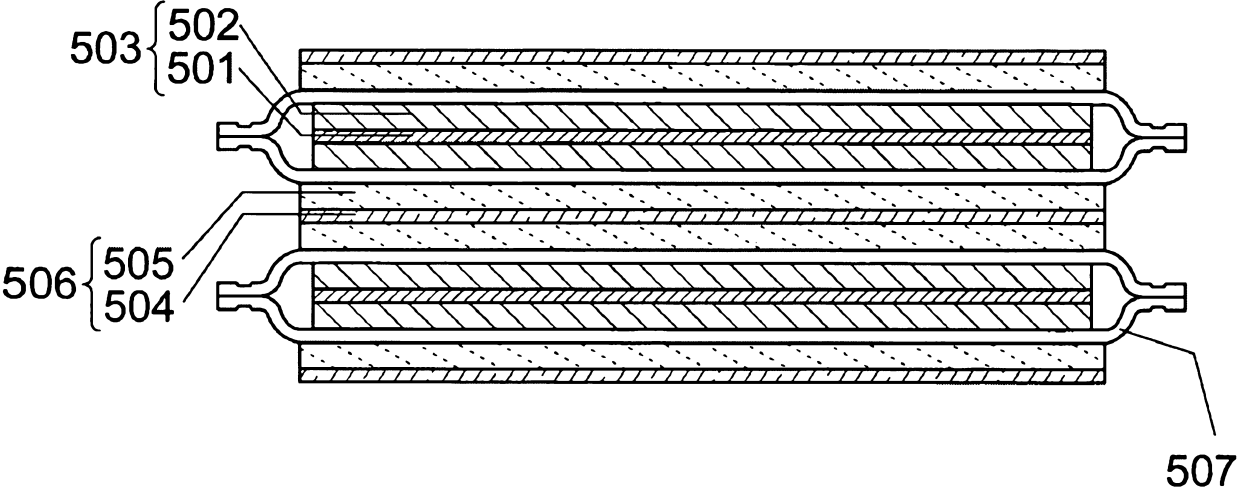


圖 37

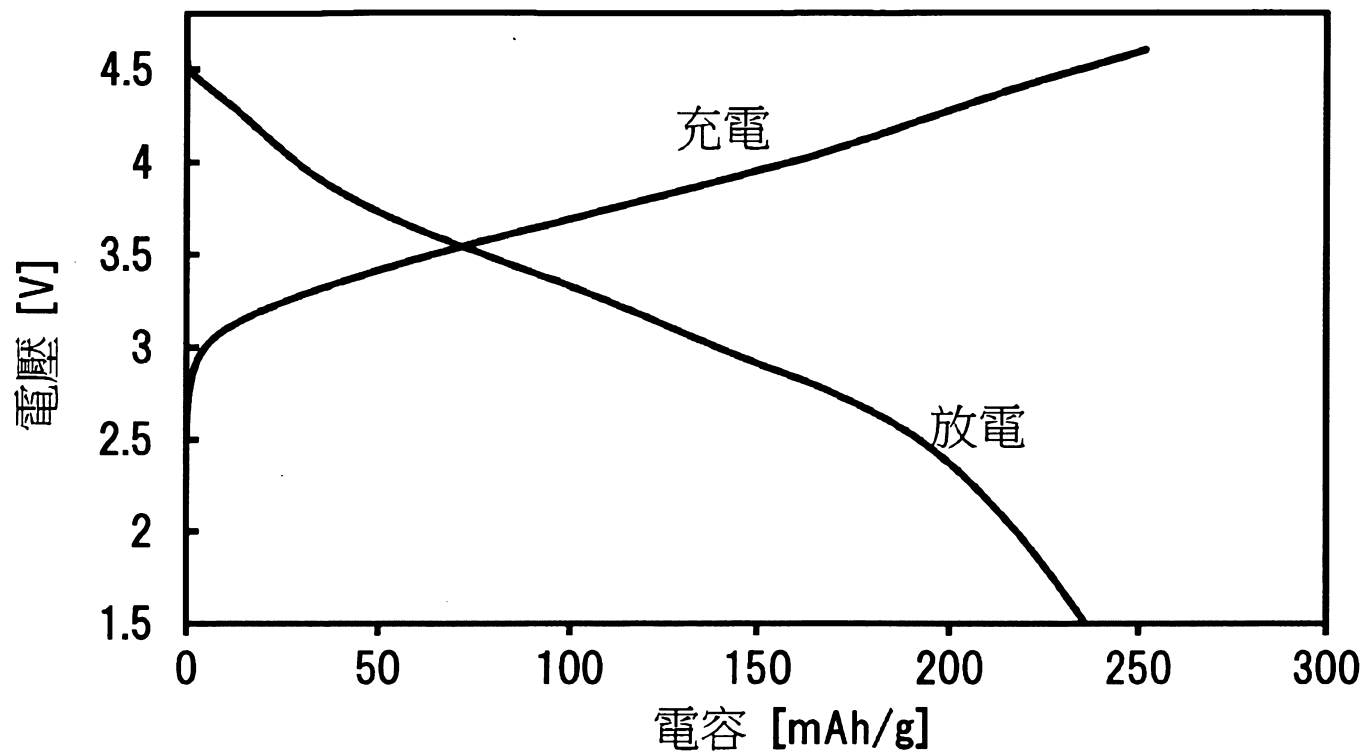


圖 38A

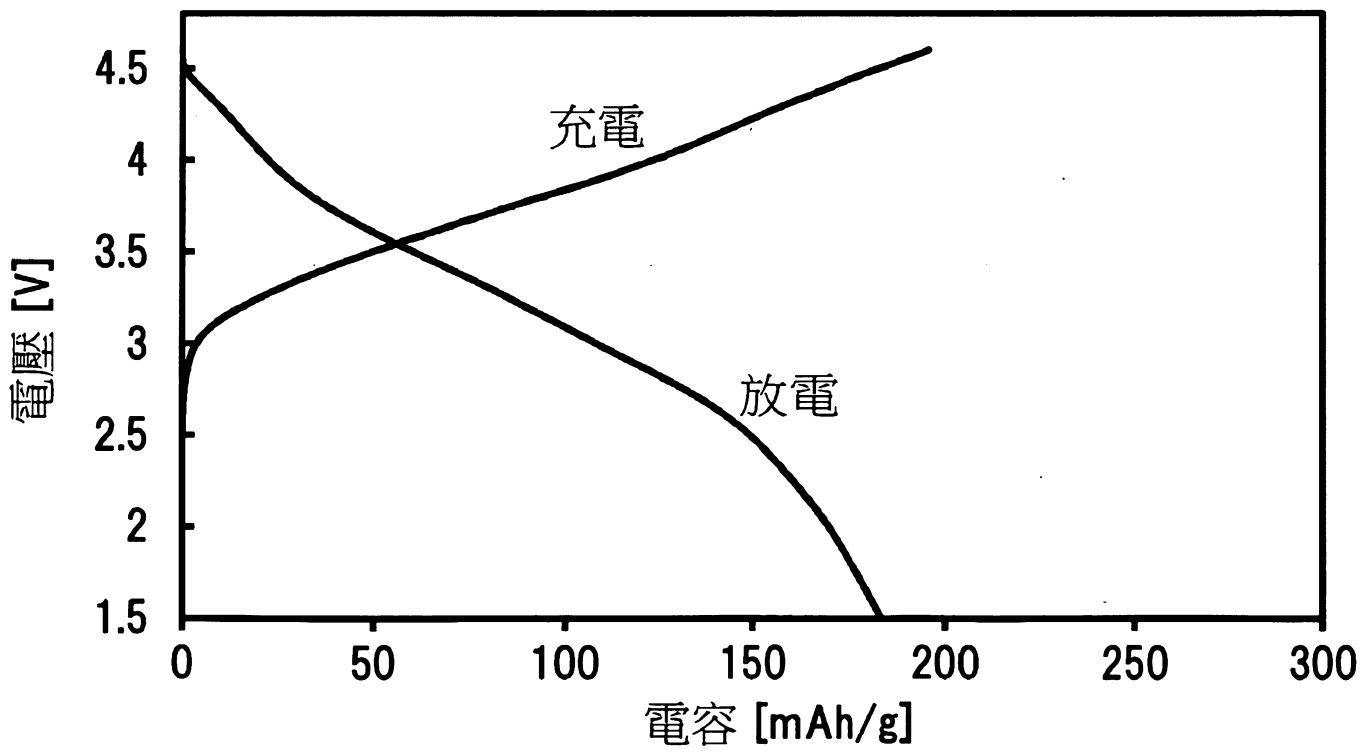


圖 38B

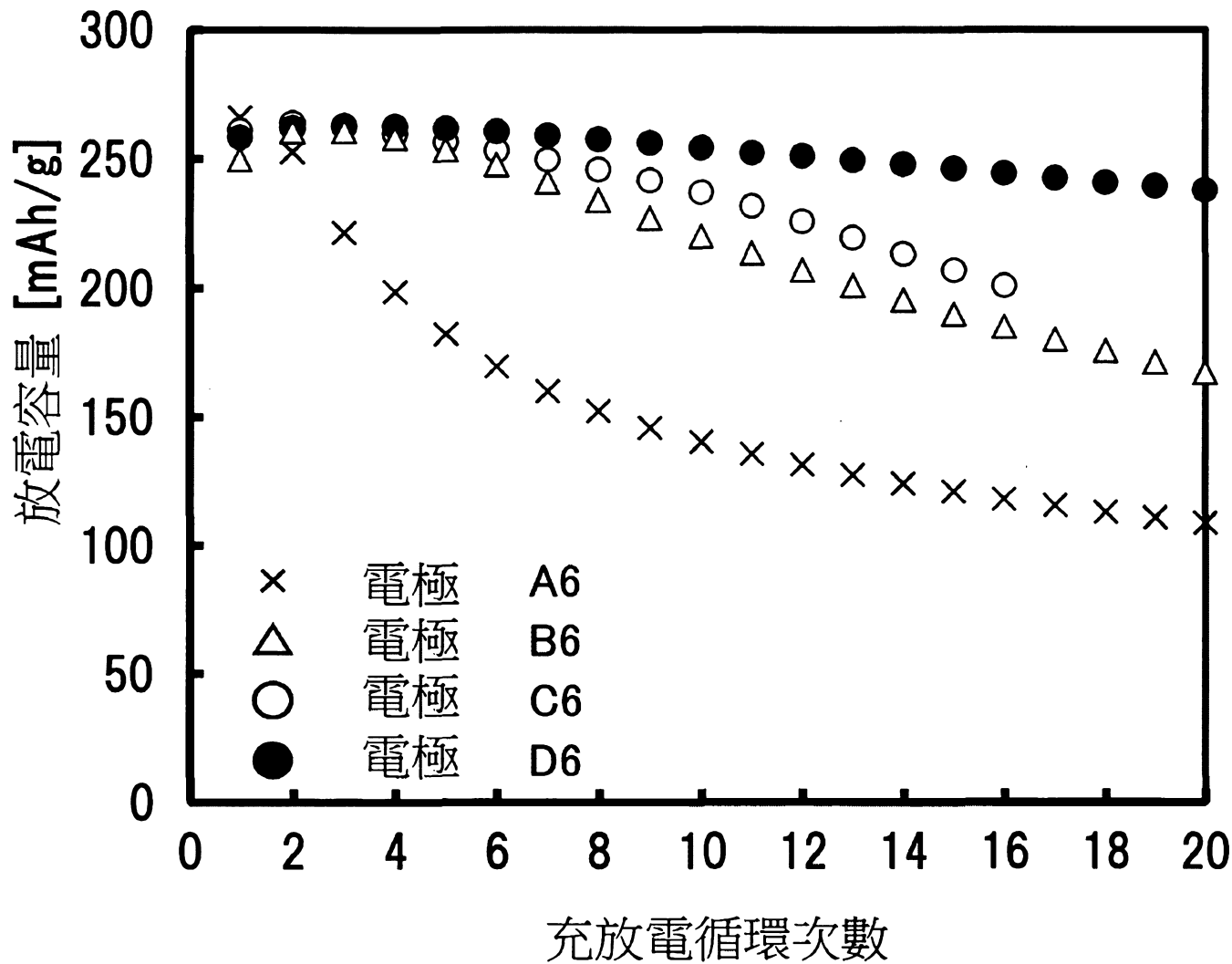


圖 45

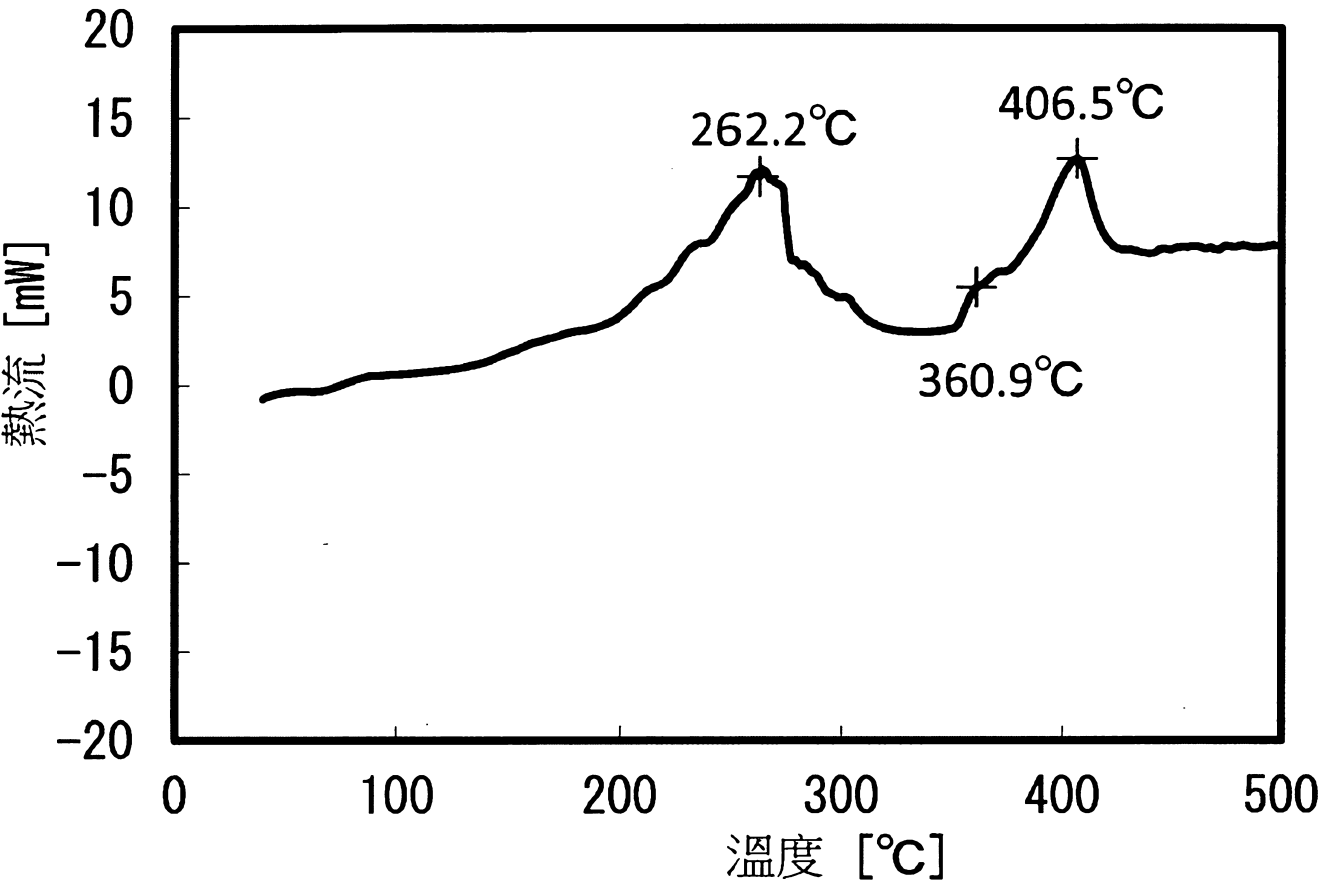


圖 46

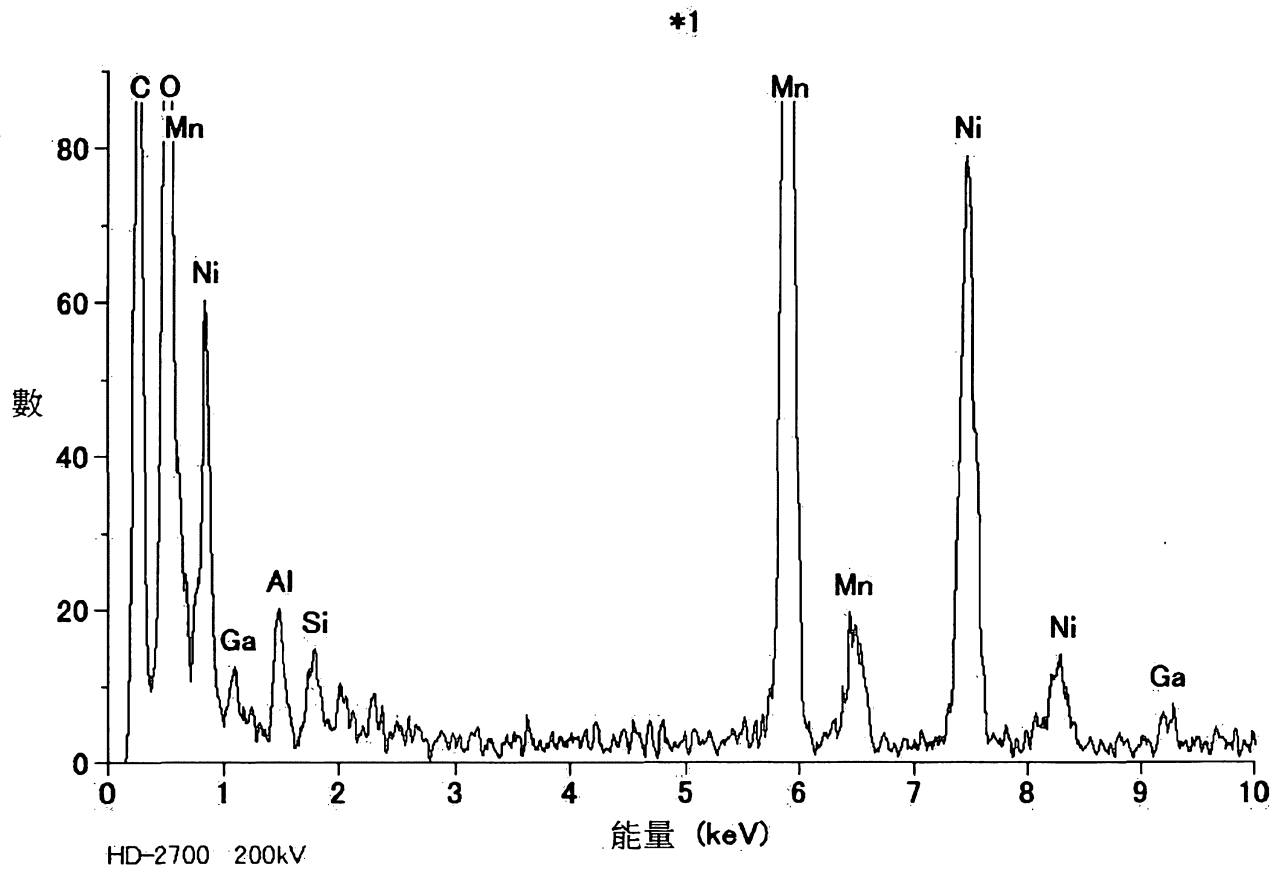


圖 47A

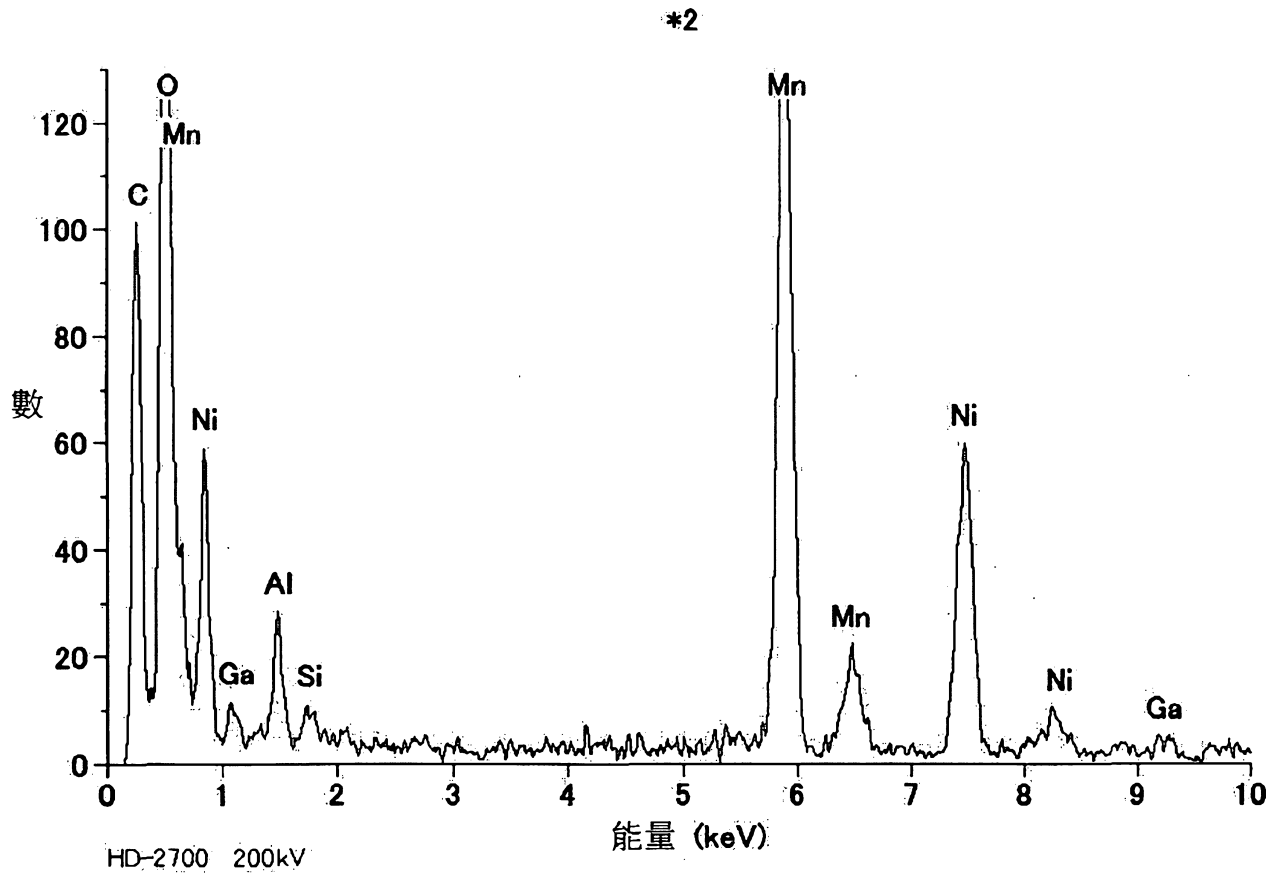


圖 47B

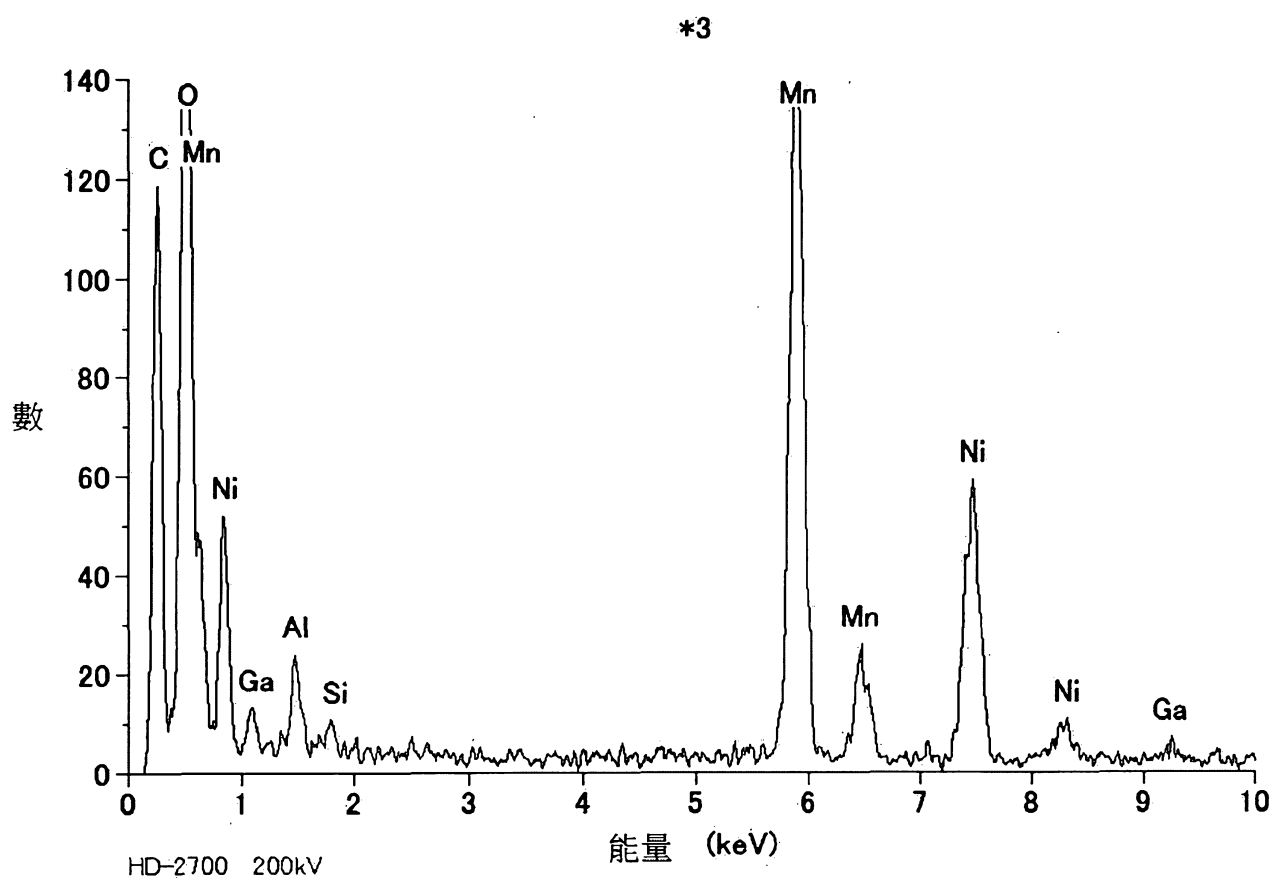


圖 48A

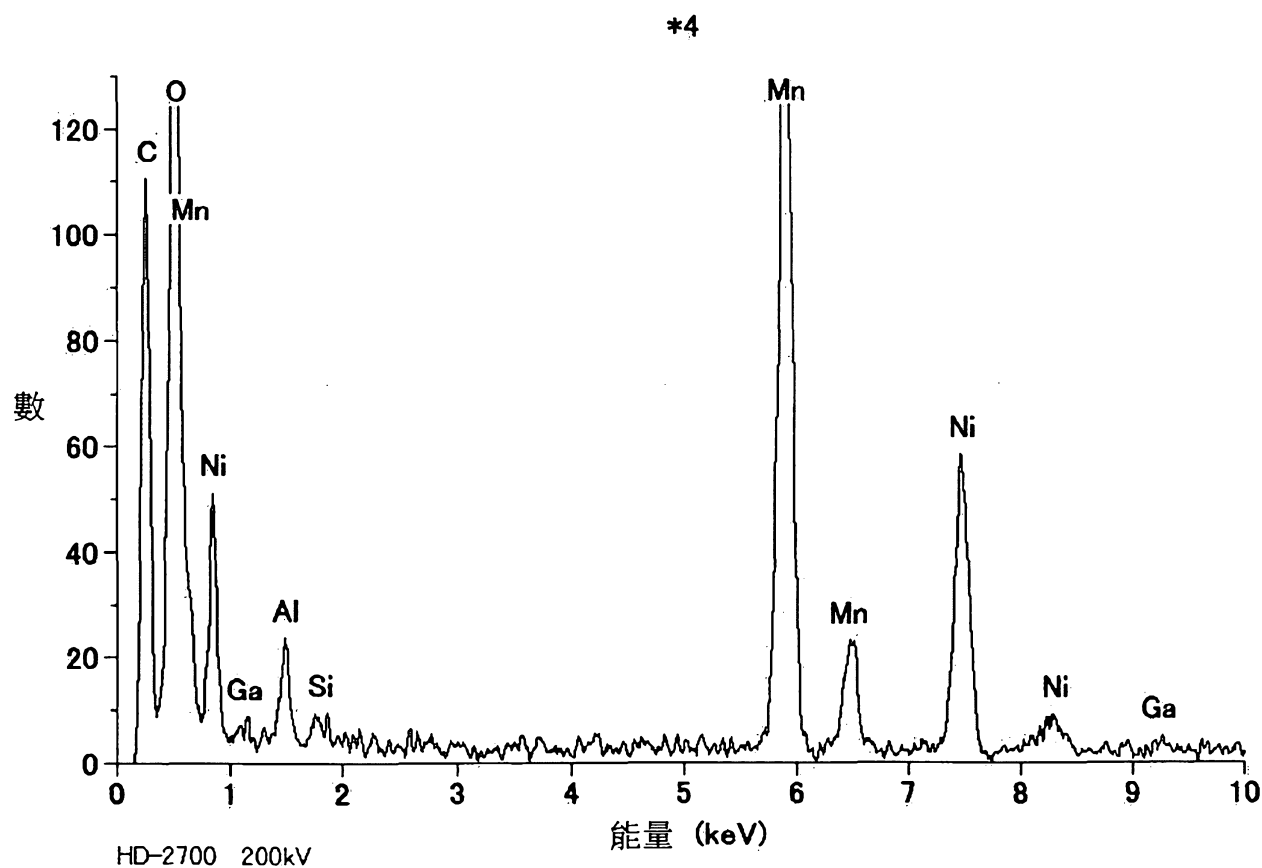


圖 48B

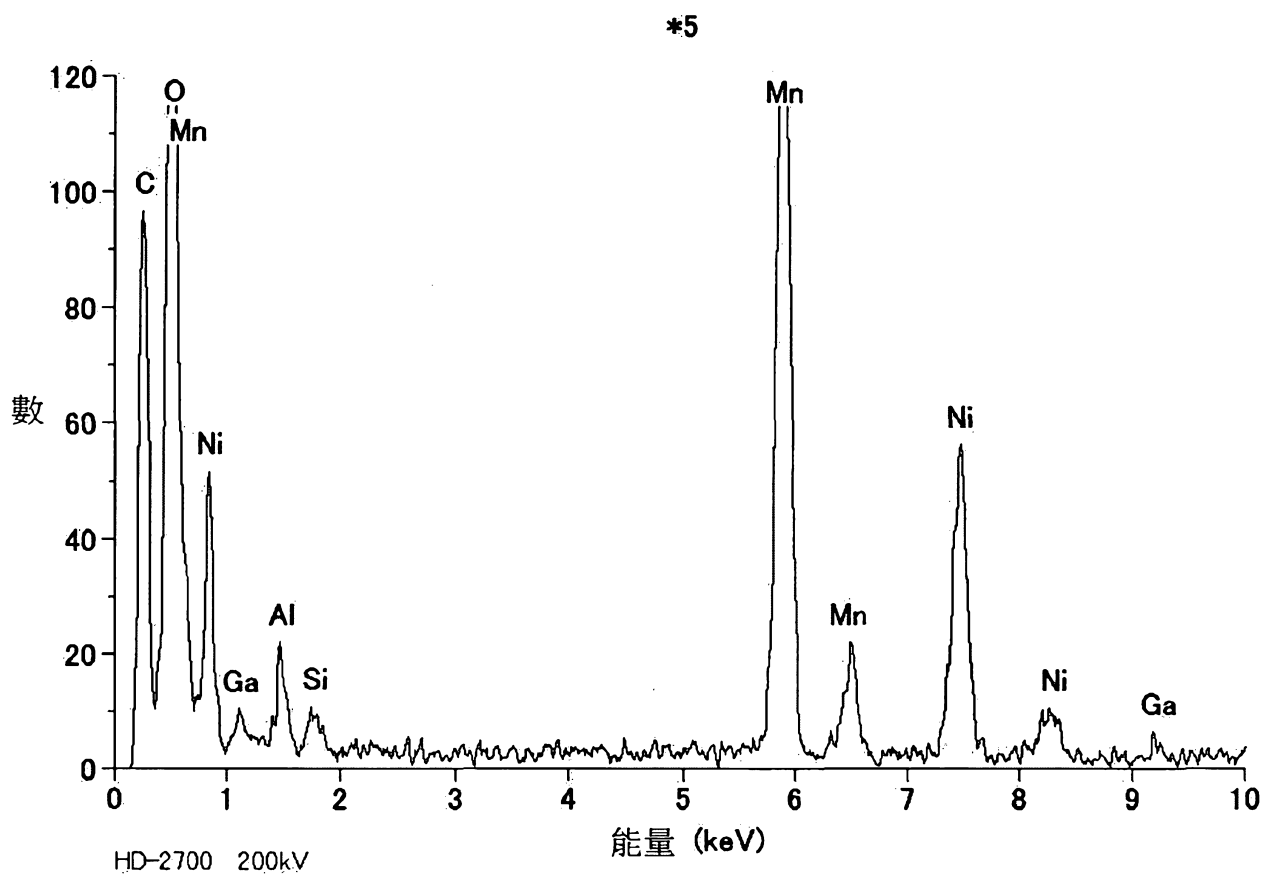


圖 49A

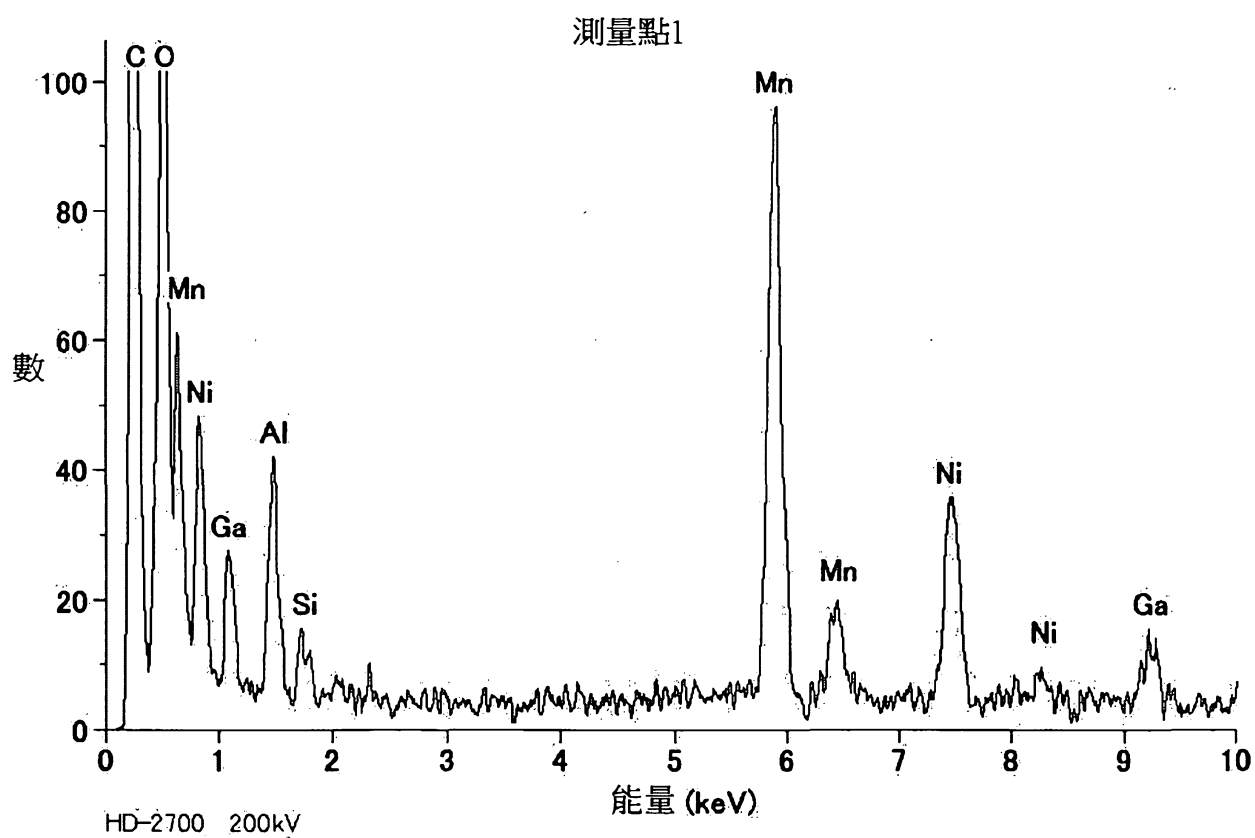


圖 49B

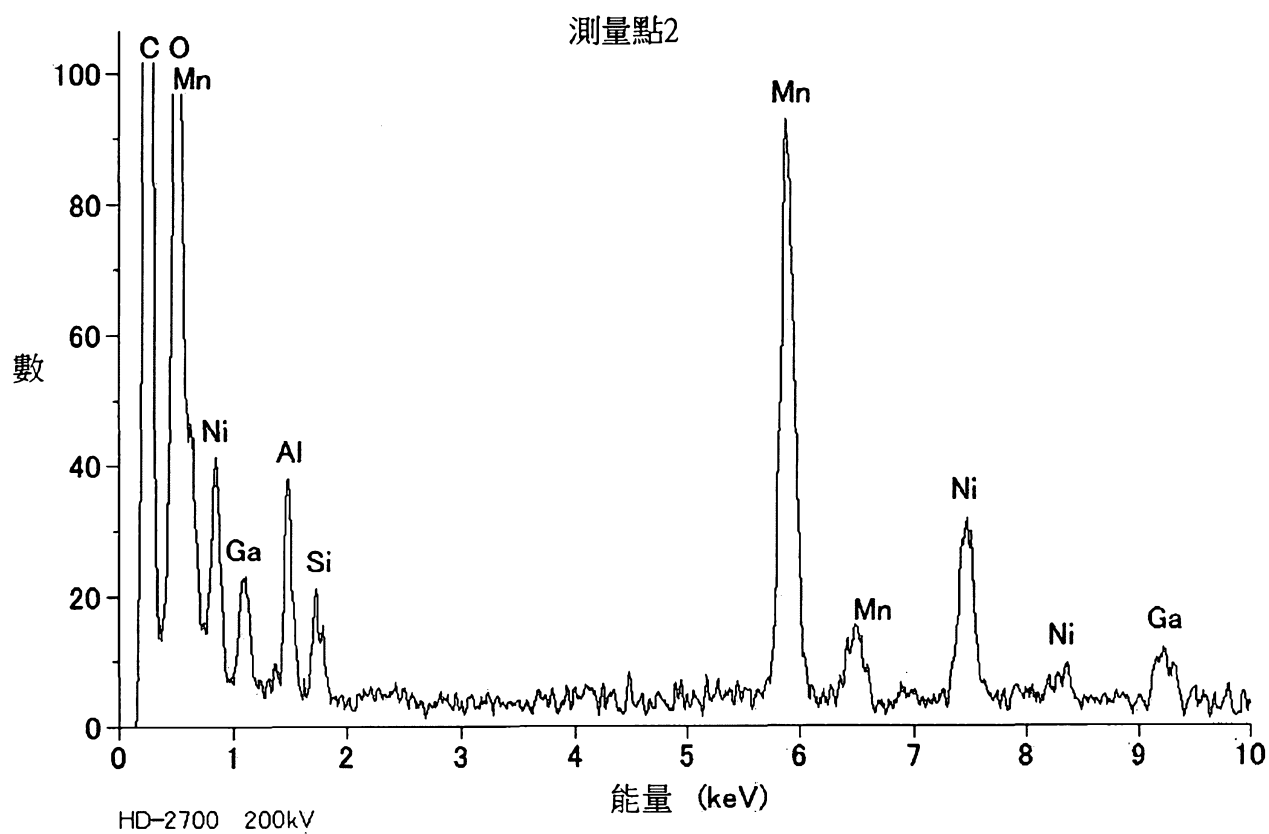


圖 50A

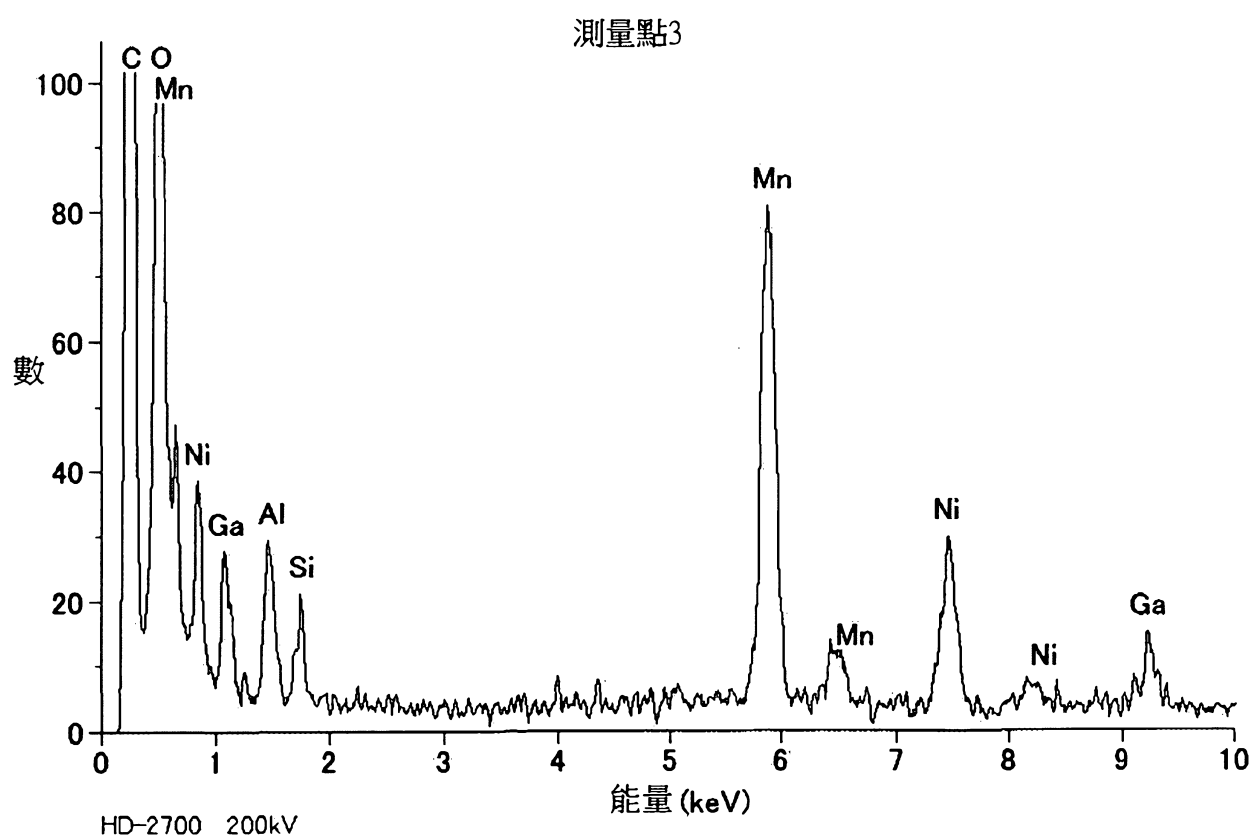


圖 50B

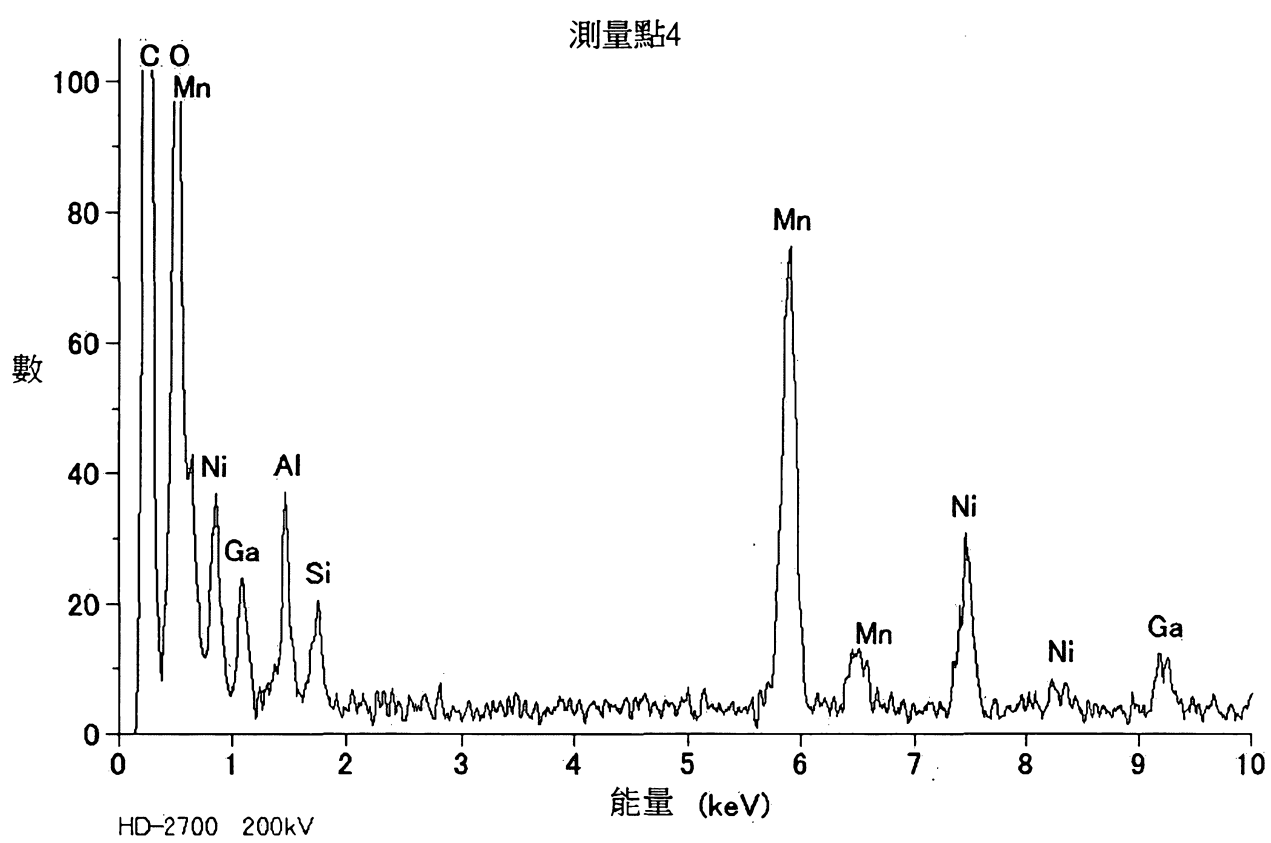


圖 51A

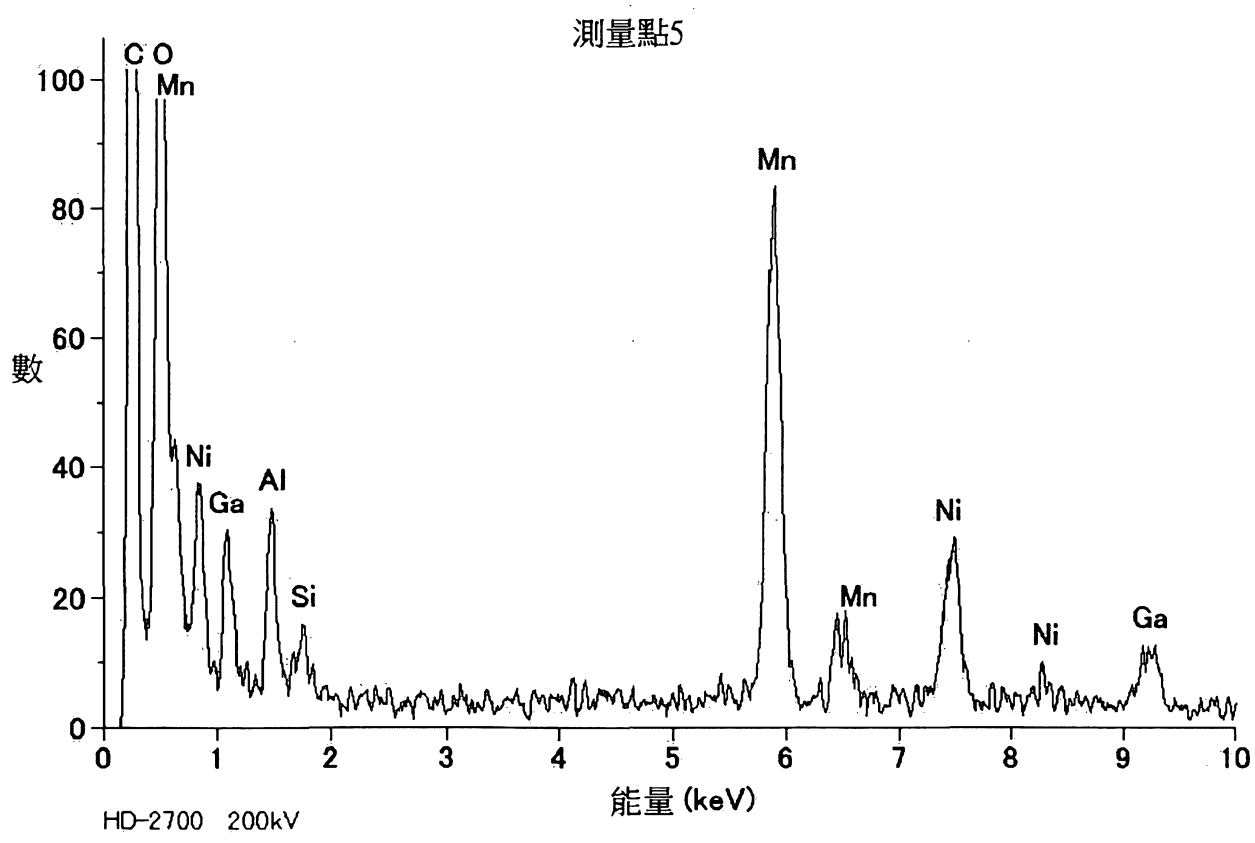


圖 51B

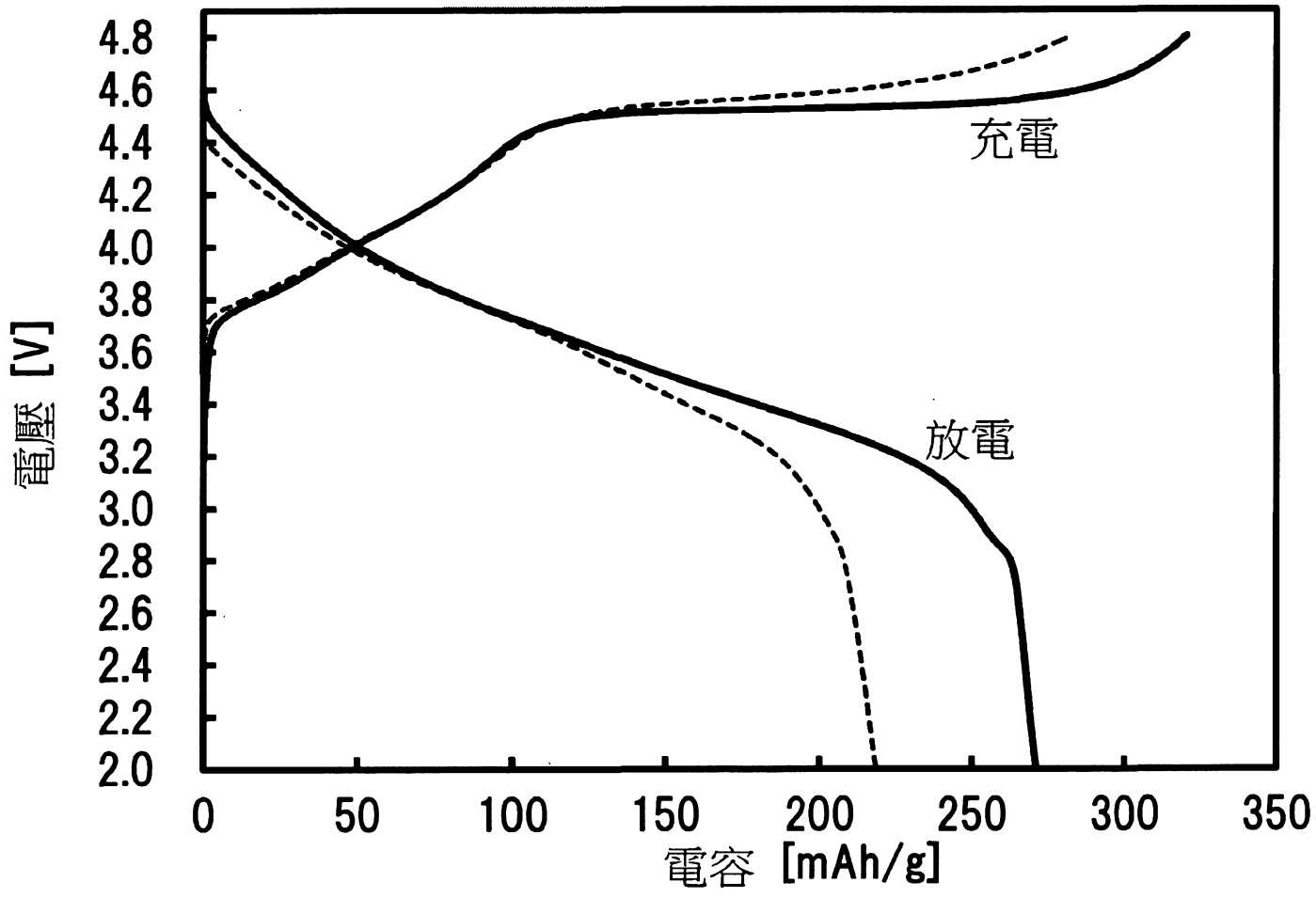


圖 52

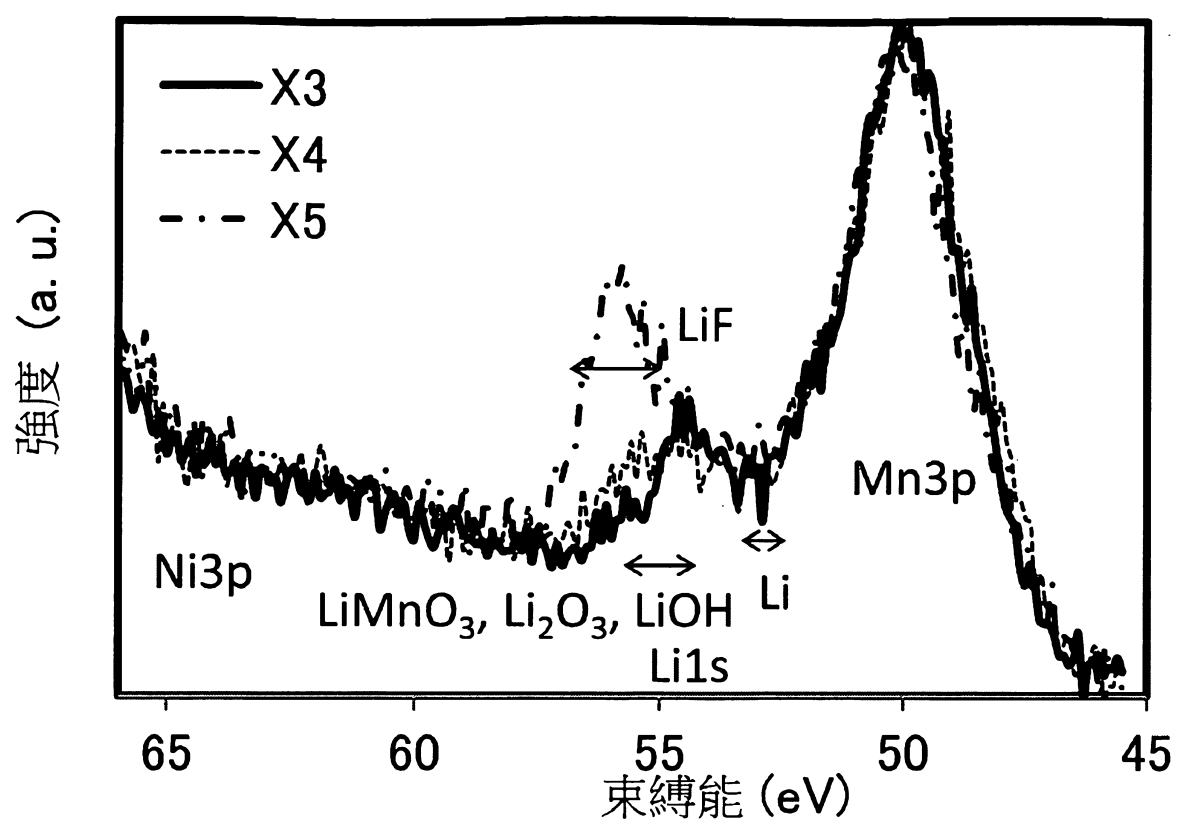


圖 53A

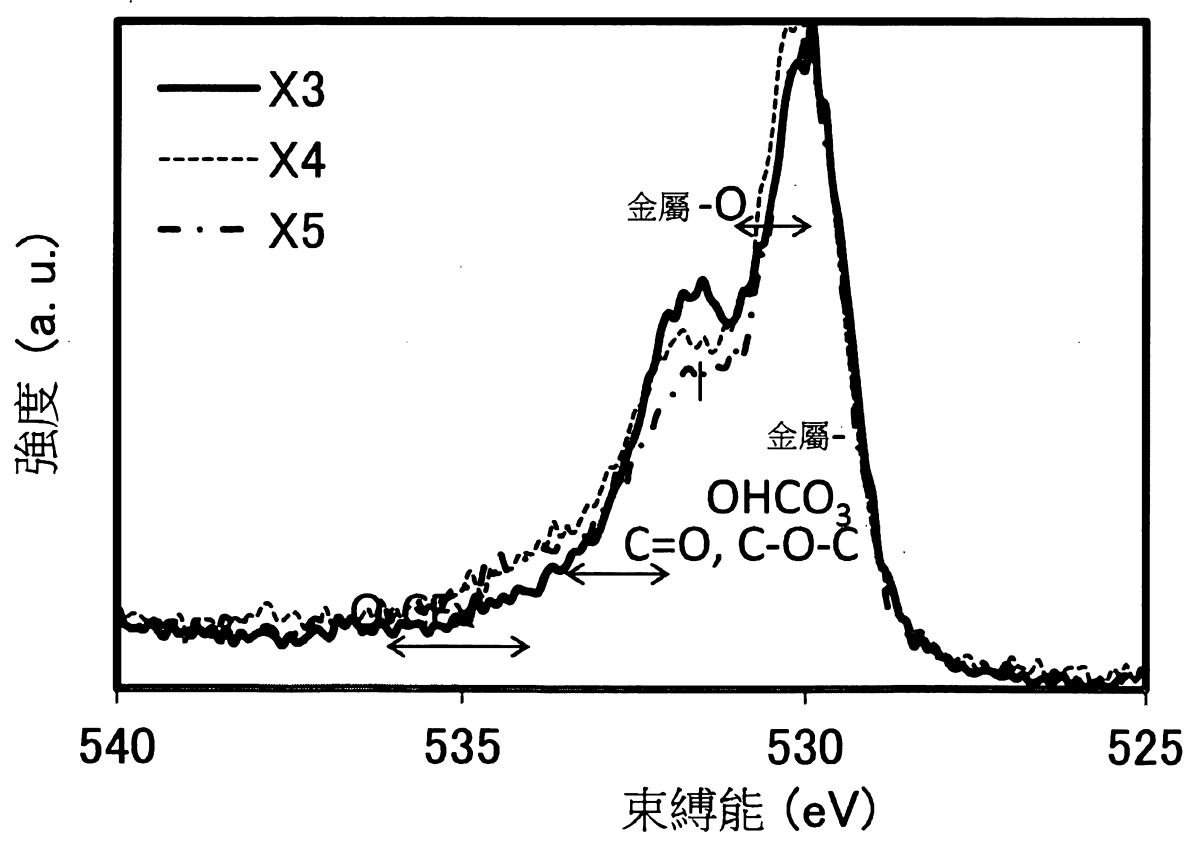


圖 53B

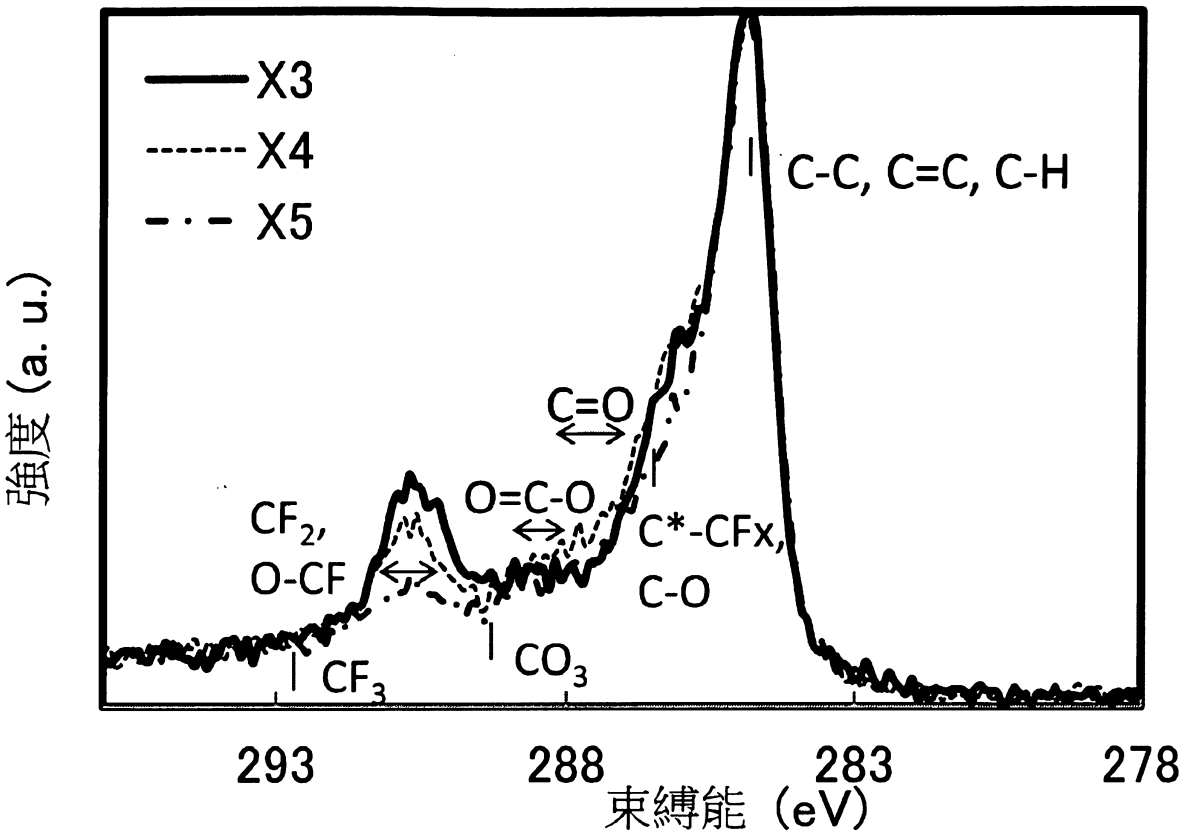


圖 54A

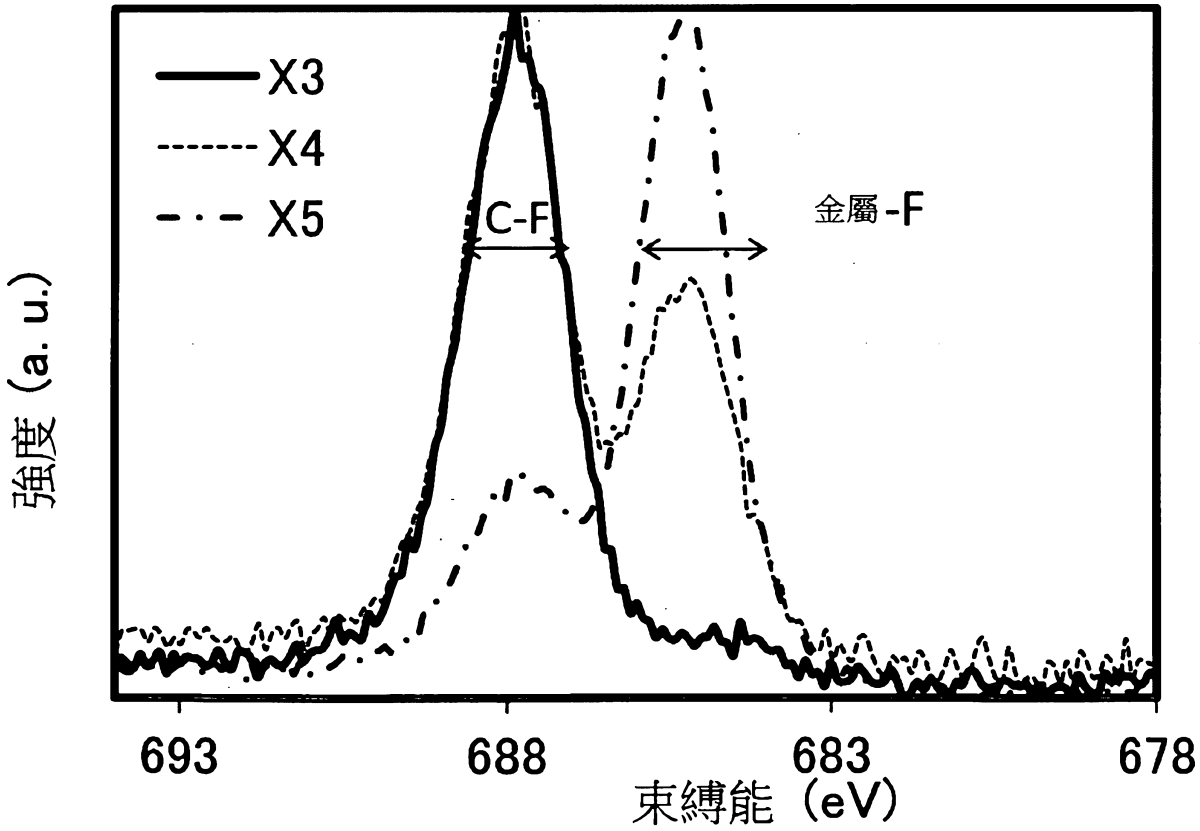


圖 54B

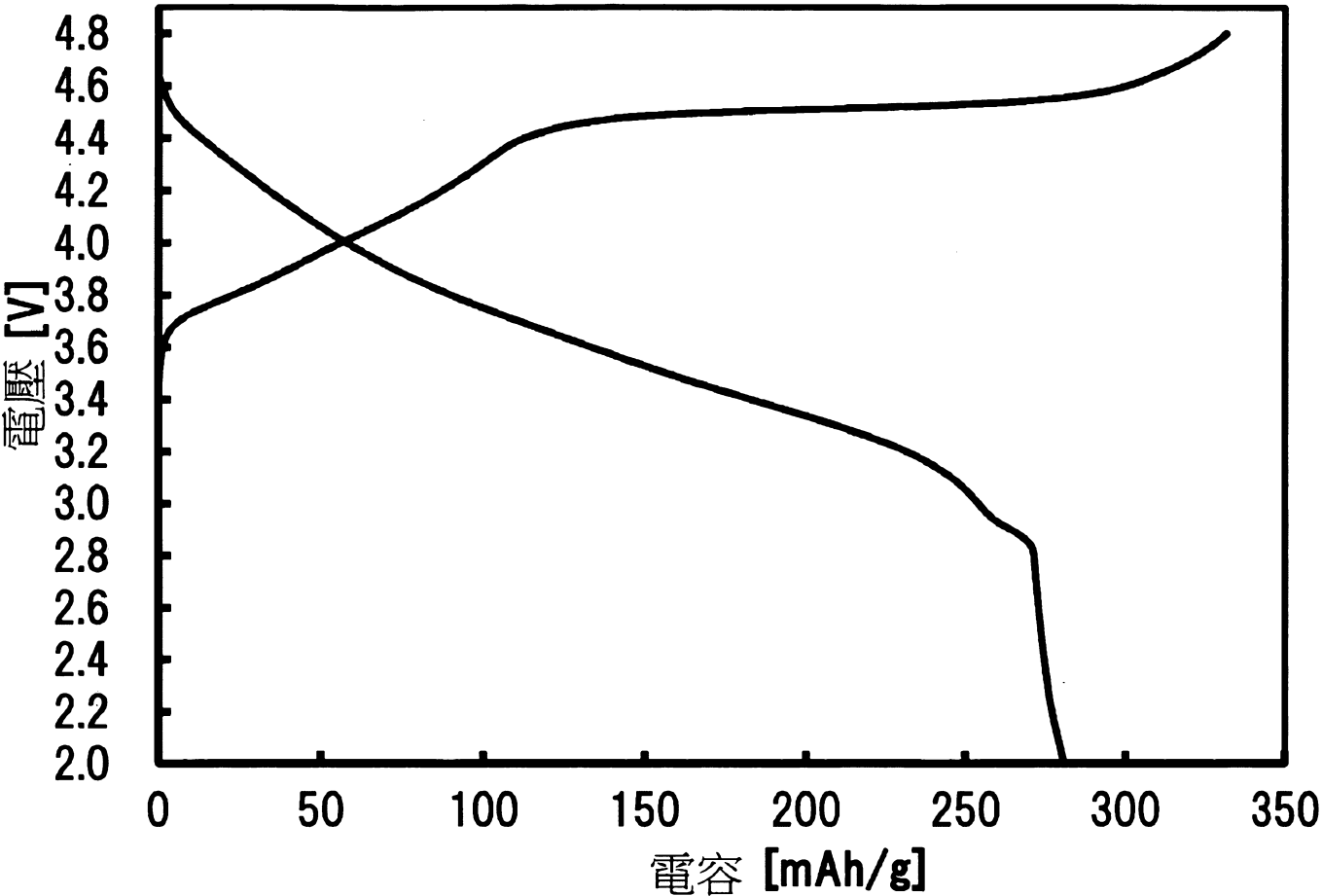


圖 55