I881712

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I881712 B**

(45)公告日： 中華民國 114 (2025) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：113105242 (22)申請日： 中華民國 107 (2018) 年 05 月 16 日

(51)Int. Cl.： ***H01M10/0525*** ***(2010.01)*** ***C01G51/00 (2025.01)***

H01M4/525 (2010.01) ***H01M4/36 (2006.01)***

(30)優先權：2017/05/19 日本 2017-099871

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

(72)發明人：三上真弓 MIKAMI, MAYUMI (JP) ；內田彩 UCHIDA, AYA (JP) ；米田祐美子 YONEDA, YUMIKO (JP) ；門馬洋平 MOMMA, YOHEI (JP) ；高橋正弘 TAKAHASHI, MASAHIRO (JP) ；落合輝明 OCHIAI, TERUAKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 106450260A

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：43 共 165 頁

(54)名稱

正極活性物質、正極活性物質的製造方法以及二次電池

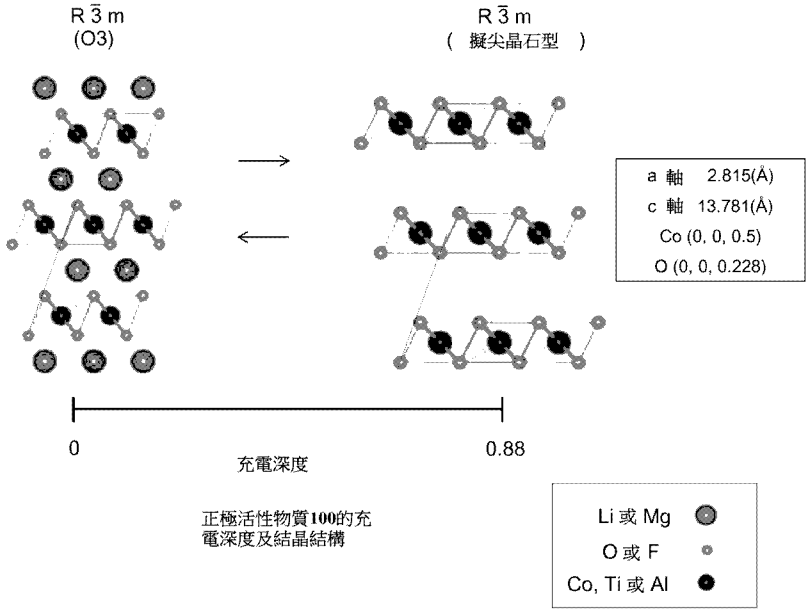
(57)摘要

提供一種大容量且循環特性優良的正極活性物質。該正極活性物的充電狀態和放電狀態間的結晶結構變化少。例如在放電狀態下具有層狀岩鹽型結晶結構，並且在以 4.6V 左右的高電壓充電的狀態下具有擬尖晶石型結晶結構的正極活性物質的在充電前後的結晶結構及體積的變化比習知的正極活性物質少。

A positive electrode active material having high capacity and excellent cycle performance is provided. The positive electrode active material has a small difference in a 5 crystal structure between the charged state and the discharged state. For example, the crystal structure and volume of the positive electrode active material, which has a layered rock-salt crystal structure in the discharged state and a pseudo-spinel crystal structure in the charged state at a high voltage of approximately 4.6 V, are less likely to be changed by charge and discharge as compared with those of a known positive electrode active material.

指定代表圖：

【圖 1】



正極活性物質100的充電深度及結晶結構

I881712

公告本

【發明摘要】

【中文發明名稱】

正極活性物質、正極活性物質的製造方法以及二次電池

【英文發明名稱】

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

【中文】

提供一種大容量且循環特性優良的正極活性物質。該正極活性物的充電狀態和放電狀態間的結晶結構變化少。例如在放電狀態下具有層狀岩鹽型結晶結構，並且在以4.6V左右的高電壓充電的狀態下具有擬尖晶石型結晶結構的正極活性物質的在充電前後的結晶結構及體積的變化比習知的正極活性物質少。

【英文】

A positive electrode active material having high capacity and excellent cycle performance is provided. The positive electrode active material has a small difference in a 5 crystal structure between the charged state and the discharged state. For example, the crystal structure and volume of the positive electrode active material, which has a layered rock-salt crystal structure in the discharged state and a pseudo-spinel crystal structure in the charged state at a high voltage of approximately 4.6 V, are less likely to be changed by charge and discharge as compared with those of a known positive electrode active material.

【指定代表圖】圖1

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

正極活性物質、正極活性物質的製造方法以及二次電池

【英文發明名稱】

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

【技術領域】

【0001】本發明的一個實施方式係關於一種物品、方法或者製造方法。另外，本發明係關於一種製程(process)、機器(machine)、產品(manufacture)或者組合物(composition of matter)。本發明的一個實施方式係關於一種半導體裝置、顯示裝置、發光裝置、蓄電裝置、照明設備、電子裝置或它們的製造方法。尤其是，本發明的一個實施方式係關於可用於二次電池的正極活性物質、二次電池以及包括二次電池的電子裝置。

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

【0003】注意，在本說明書中，電子裝置是指具有蓄

電裝置的所有裝置，具有蓄電裝置的電光裝置、具有蓄電裝置的資訊終端裝置等都是電子裝置。

【先前技術】

【0004】近年來，對鋰離子二次電池、鋰離子電容器及空氣電池等各種蓄電裝置的開發很活躍。尤其是，隨著行動電話、智慧手機、膝上型個人電腦等可攜式資訊終端、可攜式音樂播放機、數位相機、醫療設備、新一代清潔能源汽車(混合動力汽車(HEV)、電動汽車(EV)或插電式混合動力汽車(PHEV)等)等的半導體產業的發展，高輸出、高能量密度的鋰離子二次電池的需求量劇增，作為能夠充電的能量供應源，成為現代資訊化社會的必需品。

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

【0006】因此，正在研究旨在提高鋰離子二次電池的循環特性及實現大容量化的正極活性物質(專利文獻1、專利文獻2及非專利文獻1)。另外，也在進行有關正極活性物質的結晶結構的研究(非專利文獻2至非專利文獻4)。

【0007】

[專利文獻1]日本專利申請公開第2006-164758號公報

[專利文獻2]日本專利申請公開第2014-523840號公報

【0008】

[非專利文獻1] Jae-Hyun Shim et al, “Characterization

of Spinel $Li_xCo_2O_4$-Coated $LiCoO_2$ Prepared with Post-Thermal Treatment as a Cathode Material for Lithium Ion Batteries”, CHEMISTRY OF MATERIALS, 2015, 27, pp.3273-3279

[非專利文獻2] Toyoki Okumura et al, “Correlation of lithium ion distribution and X-ray absorption near-edge structure in O3-and O2-lithium cobalt oxides from first-principle calculation”, Journal of Materials Chemistry, 2012, 22, pp.17340-17348

[非專利文獻3]T. Motohashi et al, “Electronic phase diagram of the layered cobalt oxide system Li_xCoO_2($0.0 \leqslant x \leqslant 1.0$)”, Physical Review B, 80(16)；165114

[非專利文獻4] Zhaohui Chen et al, “Staging Phase Transitions in Li_xCoO_2, Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149(12)A1604-A1609

【發明內容】

【0009】本發明的一個實施方式的目的之一是提供一種大容量且充放電循環特性優良的用於鋰離子二次電池的正極活性物質。另外，本發明的一個實施方式的目的之一是提供一種藉由被用於鋰離子二次電池而抑制充放電循環中的容量減少的正極活性物質。另外，本發明的一個實施方式的目的之一是提供一種大容量二次電池。另外，本發明的一個實施方式的目的之一是提供一種充放電特性優良的二次電池。另外，本發明的一個實施方式的目的之一是

提供一種安全性或可靠性高的二次電池。

【0010】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、活性物質粒子、蓄電裝置或它們的製造方法。

【0011】注意，這些目的的記載不妨礙其他目的的存在。本發明的一個實施方式並不需要實現所有上述目的。另外，可以從說明書、圖式、申請專利範圍的記載中抽取上述目的以外的目的。

【0012】為了實現上述目的，本發明的一個實施方式的正極活性物質的充電狀態與放電狀態之間的結晶結構的變化少。

【0013】本發明的一個實施方式是一種二次電池，包括正極、負極，其中藉由裡特沃爾德分析(Rietveld分析)分析正極的XRD圖案時，正極具有擬尖晶石型結晶結構且該擬尖晶石型結晶結構的比率為60wt%以上。

【0014】本發明的其他一個實施方式是一種正極活性物質，包含鋰、鈷、鎂、氧、氟。在對將正極活性物質用於正極且將鋰金屬用於負極的鋰離子二次電池在25℃的環境下直到電池電壓成為4.6V且電流值充分低進行充電後，藉由利用CuKα1線的粉末X射線繞射分析(powder X-ray diffraction)進行分析時，在2θ為19.30±0.20°處以及2θ為45.55±0.10°處具有繞射峰值。

【0015】本發明的其他一個實施方式是一種正極活性物質，包括鋰、鈷、鎂、氧、氟，其中充電深度為0.8以

上的正極活性物質中的比例為60wt%以上的結晶結構的每單位晶胞的體積與充電深度為0.06以下的正極活性物質中的比例為60wt%以上的結晶結構的每單位晶胞的體積之差在2.5%以內。

【0016】上述正極活性物質較佳為包含Ti和Al中的至少一個。

【0017】根據本發明的一個實施方式可以提供一種大容量且充放電循環特性優良的用於鋰離子二次電池的正極活性物質。另外，根據本發明的一個實施方式可以提供一種藉由被用於鋰離子二次電池而抑制充放電循環中的容量減少的正極活性物質。另外，根據本發明的一個實施方式，可以提供一種大容量二次電池。另外，根據本發明的一個實施方式，可以提供一種充放電特性優良的二次電池。另外，根據本發明的一個實施方式，可以提供一種安全性或可靠性高的二次電池。根據本發明的一個實施方式，可以提供一種新穎的物質、活性物質粒子、蓄電裝置或它們的製造方法。

【0018】注意，上述效果的記載不妨礙其他效果的存在。此外，本發明的一個實施方式不需要具有所有上述效果。另外，說明書、圖式以及申請專利範圍等的記載中顯然存在上述效果以外的效果，可以從說明書、圖式以及申請專利範圍等的記載中衍生出上述效果以外的效果。

【圖式簡單說明】

【0019】在圖式中：

[圖1]是說明本發明的一個實施方式的正極活性物質的充電深度及結晶結構的圖；

[圖2]是說明習知的正極活性物質的充電深度及結晶結構的圖；

[圖3]是從結晶結構算出的XRD圖案；

[圖4A]及[圖4B]是說明本發明的一個實施方式的正極活性物質的結晶結構及磁性的圖；

[圖5A]及[圖5B]是說明習知的的正極活性物質的結晶結構及磁性的圖；

[圖6A]及[圖6B]是說明作為導電添加劑使用石墨烯化合物時的活性物質層的剖面圖；

[圖7A至圖7C]是說明二次電池的充電方法的圖；

[圖8A至圖8D]是說明二次電池的充電方法的圖；

圖9是說明二次電池的放電方法的圖；

[圖10A至圖10C]是說明硬幣型二次電池的圖；

[圖11A至圖11D]是說明圓筒型二次電池的圖；

圖12A]及[圖12B]是說明二次電池的例子的圖；

[圖13A1]、[圖13A2]、[圖13B1]及[圖13B2]是說明二次電池的例子的圖；

[圖14A]及[圖14B]是說明二次電池的例子的圖；

[圖15]是說明二次電池的例子的圖；

[圖16A至圖16C]是說明層壓型二次電池的圖；

[圖17A]及[圖17B]是說明層壓型二次電池的圖；

[圖18]是示出二次電池的外觀的圖；

[圖19]是示出二次電池的外觀的圖；

[圖20A至圖20C]是示出二次電池的製造方法的圖；

[圖21A]、[圖21B1]及[圖21B2]、[圖21C]及[圖21D]是說明可彎曲的二次電池的圖；

[圖22A]及[圖22B]是說明可彎曲的二次電池的圖；

[圖23A]至[圖23H]是說明電子裝置的一個例子的圖；

[圖24A]至[圖24C]是說明電子裝置的一個例子的圖；

[圖25]是說明電子裝置的一個例子的圖；

[圖26A至圖26C]是說明電子裝置的一個例子的圖；

[圖27]是實施例1的本發明的一個實施方式的正極活性物質的XRD圖案；

[圖28]是實施例1的本發明的一個實施方式的正極活性物質的XRD圖案；

[圖29]是實施例1的本發明的一個實施方式的正極活性物質的XRD圖案；

[圖30]是實施例1的本發明的一個實施方式的正極活性物質的XRD圖案；

[圖31]是實施例1的對比例子的正極活性物質的XRD圖案；

[圖32]是實施例1的對比例子的正極活性物質的XRD圖案；

[圖33]是實施例1的本發明的一個實施方式的正極活性物質的XRD圖案；

[圖34]是實施例1的本發明的一個實施方式的正極活性物質的XRD圖案；

[圖35]是實施例1的對比例子的正極活性物質的XRD圖案；

[圖36]是實施例1的本發明的一個實施方式及對比例子的正極活性物質的XRD圖案；

[圖37]是示出實施例1的本發明的一個實施方式的正極活性物質的體積變化率的圖表；

[圖38A]及[圖38B]是實施例1的本發明的一個實施方式及對比例子的二次電池的循環特性；

[圖39]是實施例2的本發明的一個實施方式及對比例子的正極活性物質的ESR信號；

[圖40A至圖40C]是實施例2的本發明的一個實施方式及對比例子的正極活性物質的ESR信號；

[圖41A1]、[圖41A2]、[圖41B1]及[圖41B2]是在實施例3的計算中使用的結晶結構模型；

[圖42A]及[圖42B]是說明實施例3的計算結果的圖表；

[圖43]是說明實施例3的計算結果的圖表。

【實施方式】

【0020】下面，參照圖式對本發明的實施方式進行詳細說明。注意，本發明不侷限於以下說明，所屬技術領域的通常知識者可以很容易地理解一個事實就是其方式和詳

細內容可以被變換為各種形式。此外，本發明不應該被解釋為僅限定在下面的實施方式所記載的內容中。

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

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

【0023】在本說明書等中，活性物質等的粒子的表層部是指從表面至10nm左右的範圍內的區域。產生裂口或裂縫的面也可以被稱為表面。另外，比表層部更深的區域被稱為內部。

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

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

【0026】另外，在本說明書等中，包含鋰及過渡金屬的複合氧化物所具有的擬尖晶石型結晶結構是指：空間群為R-3m；雖然不是尖晶石型結晶結構，但是鈷、鎂等的離子佔氧六配位的位置，並且離子的排列具有與尖晶石型結構相似的對稱性。另外，有時擬尖晶石型結晶結構中的鋰等輕元素佔氧四配位的位置，此時離子的排列具有與尖晶石型相似的對稱性。

【0027】另外，也可以說擬尖晶石型結晶結構雖然在層間無規律地具有Li但是與$CdCl_2$型結晶結構相似的結晶結構。已知上述與$CdCl_2$型結晶結構相似的結晶結構雖然與將鎳酸鋰充電到充電深度0.94($Li_{0.06}NiO_2$)時的結晶結構相似，但是包含大量純鈷酸鋰或鈷的層狀岩鹽型正極活性物質通常不具有上述結晶結構。

【0028】層狀岩鹽型結晶及岩鹽型結晶中的陰離子構成立方最緊密堆積結構(面心立方晶格結構)。推測擬尖晶石型結晶的陰離子也具有立方最緊密堆積結構。當層狀岩鹽型結晶和岩鹽型結晶接觸時，存在陰離子所構成的立方最緊密堆積結構的配向一致的結晶面。層狀岩鹽型結晶及擬尖晶石型結晶的空間群為R-3m，即與岩鹽型結晶的空間群Fm-3m(一般的岩鹽型結晶的空間群)及Fd-3m(具有最簡單的對稱性的岩鹽型結晶的空間群)不同，因此層狀岩

鹽型結晶及擬尖晶石型結晶與岩鹽型結晶的滿足上述條件的結晶面的密勒指數不同。在本說明書中，有時在層狀岩鹽型結晶、擬尖晶石型結晶結構及岩鹽型結晶中，陰離子所構成的立方最緊密堆積結構的配向一致是指結晶配向大致一致。

【0029】可以根據TEM(穿透式電子顯微鏡)影像、STEM(掃描穿透式電子顯微鏡)影像、HAADF-STEM(高角度環形暗場-掃描穿透式電子顯微鏡)影像、ABF-STEM(環形明場掃描穿透式電子顯微鏡)影像等，判斷兩個區域的結晶配向大致一致。另外，可以將X射線繞射(XRD)、電子繞射、中子繞射等用作判斷依據。當結晶配向大致一致時，在TEM影像等中可以觀察到陽離子和陰離子以直線狀交替排列的列的方向上的差異為5度以下更佳為2.5度以下。注意，在TEM影像等中，有時不能明確地觀察到氧、氟等輕元素，在此情況下，可以根據金屬元素的排列判斷配向的一致。

【0030】另外，在本說明書等中，正極活性物質的理論容量是指正極活性物質所包含的可以嵌入及脫離的所有鋰離子都脫離時的電量。例如$LiCoO_2$的理論容量是274mAh/g，$LiNiO_2$的理論容量是274mAh/g，$LiMn_2O_4$的理論容量是148mAh/g。

【0031】另外，在本說明書等中，將可以嵌入及脫離的鋰離子全部嵌入時的充電深度為0，並且將正極活性物質所包含的可以嵌入及脫離的鋰離子全部脫離時的充電深

度為1。

【0032】另外，在本說明書等中，充電是指：在電池內使鋰離子從正極移動到負極而在外部電路中使電子從負極移動到正極。正極活性物質的充電是指：使鋰離子脫離。另外，將充電深度超過0.5的正極活性物質稱為已被充電的正極活性物質。並且，將充電深度為0.8以上的正極活性物質稱為已被高電壓充電的正極活性物質。由此，例如在$LiCoO_2$中如果被充電至219.2mAh/g以上就可以說是已被高電壓充電的正極活性物質。另外，將在雜質元素為5at%以下的鈷酸鋰(在此雜質元素是指鋰、鈷、氧以外的元素)中，在25℃環境下直到電池電壓成為4.6V(對電極鋰時)進行定電流充電，然後直到電流值成為0.01C進行定電壓充電之後的正極活性物質也稱為已被高電壓充電的正極活性物質。

【0033】同樣地，放電是指：在電池內使鋰離子從負極移動到正極而在外部電路中使電子從正極移動到負極。正極活性物質的放電是指：將鋰離子嵌入。另外，將充電深度為0.5以下的正極活性物質稱為已被放電的正極活性物質。另外，將充電深度為0.06以下的正極活性物質或者從已被高電壓充電狀態將充電容量的90%以上的容量放電的正極活性物質稱為已被充分放電的正極活性物質。例如，在$LiCoO_2$中充電容量為219.2mAh/g是指已被高電壓充電的狀態，從這狀態將充電容量的90%的197.3mAh/g以上放電之後的正極活性物質是已被充分放電的正極活性物

質。另外，將在雜質元素為5at%以下的鈷酸鋰(在此雜質元素是指鋰、鈷、氧以外的元素)中，在25℃環境下直到電池電壓成為3V以下(對電極鋰時)進行定電流放電之後的正極活性物質也稱為已被充分放電的正極活性物質。

【0034】

實施方式1

[正極活性物質的結構]

首先，使用圖1及圖2說明本發明的一個實施方式的正極活性物質100及習知的正極活性物質，而說明兩者之差。注意，在本實施方式中說明的習知的正極活性物質是單純的鈷酸鋰($LiCoO_2$)，其中沒有對其內部添加鋰、鈷、氧以外的元素並且沒有在表層部進行塗佈鋰、鈷、氧以外的元素。

【0035】

<習知的正極活性物質>

作為習知的正極活性物質的例子可以舉出鈷酸鋰。如非專利文獻2及非專利文獻3所說明，鈷酸鋰的結晶結構根據充電深度而變化。圖2示出典型的鈷酸鋰的結晶結構。

【0036】如圖2所示，充電深度是0(放電狀態)的$LiCoO_2$包括具有空間群R-3m的結晶結構的區域，在單位晶胞中包括三個CoO_2層。由此有時該結晶結構被稱為O3型結晶結構。注意，CoO_2層是指鈷和六個配位氧形成的八面體結構在一個平面上維持棱線共用的狀態的結構。

【0037】在充電深度是1時，具有空間群P-3m1的結晶結構，並且單位晶胞包括一個CoO_2層。由此有時該結晶結構被稱為O1型結晶結構。

【0038】在充電深度是0.88左右時，$LiCoO_2$具有空間群R-3m的結晶結構。也可以說該結構是如P-3m1(O1)那樣的CoO_2結構與如R-3m(O3)那樣的$LiCoO_2$結構交替地層疊的結構。由此，有時該結晶結構被稱為H1-3型結晶結構。實際上，H1-3型結晶結構的每單位晶胞中的鈷原子的數量為其他結構的2倍。但是，在如圖2等本說明書中，為了容易與其他結構進行比較，以單位晶胞的1/2的方式表示H1-3型結晶結構中的c軸。

【0039】當反復進行充電深度為0.88左右或更高的高電壓的充電和放電時，$LiCoO_2$的結晶結構在H1-3型結晶結構和放電狀態的R-3m(O3)的結構之間反復變化。

【0040】但是，上述兩種結晶結構的CoO_2層的偏離較大。如圖2中以虛線及箭頭所示，在H1-3結晶結構中，CoO_2層明顯偏離於R-3m(O3)。這樣動態的結構變化會對結晶結構的穩定性帶來不良影響。

【0041】並且，體積差也較大。其詳細內容將在實施例1說明，在按每相同數量的鈷原子進行比較時，H1-3型結晶結構和放電狀態的O3型結晶結構的體積差是3.5%以上。

【0042】除了上述以外，H1-3型結晶結構所具有的如P-3m1(O1)那樣的CoO_2層連續的結構不穩定的可能性較

高。

【0043】由此，當反復進行高電壓充放電時，鈷酸鋰的結晶結構會崩塌。而結晶結構的崩塌會引起循環特性的惡化。這是由於結晶結構崩塌造成鋰可穩定存在的位置減少，因此鋰的嵌入及脫離變得困難的緣故。

【0044】

<本發明的一個實施方式的正極活性物質>

《內部》

相對於此，本發明的一個實施方式的正極活性物質100的結晶結構及體積在被充分放電時和以高電壓被充電時的差較小。

【0045】圖1示出正極活性物質100的充放電前後的結晶結構。正極活性物質100包含鋰、鈷及氧。較佳的是，除了上述以外還包含鎂。另外，較佳為包含氟、氯等鹵素。另外，較佳為包含鈦和鋁中的至少一個。

【0046】圖1的充電深度0(放電狀態)的結晶結構是與圖2相同的R-3m(O3)。另一方面，在被充分充電的充電深度為0.88左右時，本發明的一個實施方式的正極活性物質100包括與圖2不同的結晶結構。在本說明說中將上述空間群R-3m的結晶結構稱為擬尖晶石型結晶結構。另外，為了說明鈷原子的對稱性以及氧原子的對稱性，在圖1所示的擬尖晶石型結晶結構中省略鋰的表示，但是實際上在CoO_2層間存在有相對於鈷的12原子%左右的鋰。另外，在O3型結晶結構和擬尖晶石型結晶結構中，都較佳為在

CoO_2層間亦即在鋰位置存在有少量的鎂。另外，在氧位置較佳為少量地存在有氟等鹵素。再者，在鈷位置較佳為少量地存在有鋁和鈦中的至少一個。

【0047】在正極活性物質100中鋰脫離時的結晶結構的變化受到抑制。例如，如圖1中虛線所示，在上述結晶結構中幾乎沒有CoO_2層的偏離。

【0048】另外，其詳細內容將在實施例1說明，在正極活性物質100中，充電深度是0的O3型結晶結構和充電深度是0.88的擬尖晶石型結晶結構的每單位晶胞的體積差是2.5%以下，具體是2.2%以下。

【0049】由此，即使以高電壓反復充放電，結晶結構也不容易崩塌。

【0050】擬尖晶石型結晶結構的每單位晶胞中的鈷及氧的座標分別可以以Co(0,0,0.5)、O(0,0,x)($0.20 \leqslant x \leqslant 0.25$)表示。

【0051】少量地存在於CoO_2層間的鎂具有抑制CoO_2層的偏離的效果。由此當在CoO_2層間存在鎂時容易得到擬尖晶石型結晶結構。因此，較佳的是，鎂也分佈在正極活性物質100的粒子內部。另外，為了使鎂分佈在該粒子內部，較佳為在正極活性物質100的製程中進行加熱處理。

【0052】但是，在加熱處理的溫度過高時，發生陽離子混合(cation mixing)而鎂侵入鈷位置的可能性增高。當鎂存在於鈷位置時，不具有保持R-3m的效果。再者，在加熱處理溫度過高時，還有產生鈷被還原而成為2價、鋰

擴散等不利影響的擔憂。

【0053】於是，較佳為在進行用來使鎂在上述粒子內部分佈的加熱處理之前,對鈷酸鋰添加氟化合物等鹵素化合物。藉由添加鹵素化合物，使鈷酸鋰的熔點下降。藉由使熔點下降，可以在不容易發生陽離子混排的溫度下容易地使鎂分佈到粒子整體。在還存在有氟化合物時可以期待提高對因電解液分解而產生的氫氟酸的抗腐蝕性。

【0054】當在正極活性物質100的鈷位置少量地存在有鈦和鋁中的至少一個時，可以進一步抑制結晶結構的變化。

【0055】在正極活性物質100的內部分佈的鎂具有抑制CoO_2層的偏離的效果，但是同時鎂的周圍的鈷容易被還原為2價以便保持電荷的平衡。由此有當鎂過剩時正極活性物質100的粒子的一部分成為MgO與CoO(II)固溶的結構的擔憂。在MgO與CoO(II)固溶的結構區域中，沒有鋰的嵌入及脫離的路徑。

【0056】但是鈦在4價時最穩定在3價時次之，鋁在3價時穩定。鈦和鋁都在2價時不穩定。由此，存在於鈷位置的鈦或鋁即使周圍的鋰位置有鎂也不容易還原為2價。因此，可認為：在鈷位置少量地存在有鈦或鋁時，不容易成為MgO與CoO(II)固溶的結構。

【0057】另外，在包括鈦和鋁中的至少一個時，尤其是在充電狀態下，氧不容易脫離。換言之，因為與鈦或鋁鍵合的氧的活性下降，由此對電解液的氧化分解的催化效

果下降，而不容易在正極活性物質表面上發生電解液的氧化分解。

【0058】

《表層部》

鎂較佳為在正極活性物質100的粒子整體中分佈，但是除此之外，粒子表層部的鎂濃度較佳為高於粒子整體的平均。可以說粒子表面都是結晶缺陷，所以是容易不穩定而結晶結構容易開始變化的部分。在表層部的鎂濃度高時，可以更有效地抑制結晶結構的變化。另外，表層部的鎂濃度高時，可期待提高對因電解液分解而產生的氫氟酸的抗腐蝕性。

【0059】另外，較佳的是，正極活性物質100的表層部中的氟的濃度也高於粒子整體的平均。藉由在與電解液接觸的區域的表層部中存在有氟，可以有效地提高對氫氟酸的抗腐蝕性。

【0060】另外，較佳的是，鈦和鋁中的任一個的表層部中的濃度也高於粒子整體的平均。在鎂濃度高的區域中存在有大量鈦和鋁中的一個時，可以更強發揮抑制CoO_2層的變化的效果。另外，更不容易發生正極活性物質表面的電解液的氧化分解。

【0061】如此，較佳的是：正極活性物質100的表層部的鎂、氟、鈦和鋁中的至少一個的濃度比內部高；具有與內部不同的組成。作為該組成較佳為採用在常溫下穩定的結晶結構。由此，表層部也可以具有與內部不同的結晶

結構。例如，正極活性物質100的表層部中的至少一部分可以具有岩鹽型結晶結構。注意，在表層部具有與內部不同的結晶結構時，表層部和內部的結晶的配向較佳為大致一致。

【0062】注意，正極活性物質100包含鎂及鈦時，鈦濃度的峰值較佳為存在於比鎂濃度的峰值更深的區域。由於鈦可以為4價或3價，所以根據鈦的化合價鈦與氧之間的距離會產生變化。由此，即使金屬與氧之間的距離不均勻，鈦原子的周圍也容易穩定。例如正極活性物質100的表層部具有岩鹽型結晶結構時，包含鈦的區域被用作緩衝區域而有助於內部的結晶結構的穩定化。

【0063】但是，在表層部只有MgO或者只有MgO與CoO(II)固溶的結構時，如上所述，就沒有鋰的嵌入及脫離的路徑。由此表層部需要至少包含鈷，在放電時還包含鋰以具有鋰的嵌入及脫離的路徑。另外，鈷的濃度較佳為高於鎂的濃度。

【0064】

《晶界》

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

【0065】換言之，正極活性物質100的結晶晶界及其附近的鎂濃度較佳為高於內部的其他區域。另外，較佳為結晶晶界及其附近的氟濃度也高。另外，較佳為結晶晶界

及其附近的鈦和鋁中的一個的濃度也高。

【0066】與粒子表面同樣，結晶晶界也是面缺陷。由此，容易不穩定而結晶結構容易開始變化。由此，在結晶晶界及其附近的鎂濃度高時，可以更有效地抑制結晶結構的變化。另外，在結晶晶界及其附近的鈦和鋁中的任一個的濃度高時，可以強力發揮抑制CoO_2層的變化的效果。

【0067】另外，在結晶晶界及其附近的鎂及氟濃度高時，即使在沿著正極活性物質100的粒子的結晶晶界產生裂縫的情況下，也在因裂縫產生的表面附近鎂及氟濃度變高。因此也可以提高裂縫產生之後的正極活性物質的對氫氟酸的抗腐蝕性。

【0068】注意，在本說明書等中，結晶晶界的附近是指從晶界至10nm左右的範圍的區域。

【0069】

《粒徑》

在正極活性物質100的粒徑過大時有如下問題：鋰的擴散變難；在集電器上塗佈時，活性物質層的表面過粗等。另一方面，在正極活性物質100的粒徑過小時有如下問題：在集電器上塗佈時不容易擔持活性物質層；與電解液的反應過度等。因此，D50(也稱為中值粒徑)較佳為1μm以上且100μm以下，更佳為2μm以上且40μm以下。

【0070】

<分析方法>

為了判斷某一材料是否是在以高電壓被充電時示出擬

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

【0071】如上所述，本發明的一個實施方式的正極活性物質100的特徵是：高電壓充電狀態與放電狀態之間的結晶結構變化少。高電壓充電時與放電時之間的變化大的結晶結構佔50%以上的材料因為不能承受高電壓充放電，所以不是較佳的。其詳細內容將在實施例1說明，注意，有時只藉由添加元素不能實現想要的結晶結構。例如，包含鎂及氟的鈷酸鋰有時具有60wt%以上的擬尖晶石型結晶結構，有時具有50%以上的H1-3型結晶結構。另外，在使用規定的電壓時擬尖晶石型結晶結構幾乎成為100%，並且在進一步增高該規定的電壓時有時產生H1-3型結晶結構。由此，在判斷是否是本發明的一個實施方式的正極活性物質100時，需要進行XRD等的對結晶結構的分析。

【0072】

《充電方法》

用來進行上述判斷的高電壓充電例如可以使用作為對

電極使用鋰而製造的硬幣電池(CR2032型、直徑為20mm，高度為3.2mm)來進行。

【0073】更明確而言，作為正極可以使用將正極活性物質、乙炔黑(AB)、聚偏氟乙烯(PVDF)以正極活性物質：AB：PVDF=95：3：2(重量比)的比例混合而成的漿料塗佈在鋁箔的正極集電器而成的正極。

【0074】作為對電極可以使用鋰金屬。注意，作為對電極使用鋰金屬以外的材料時的正極的電位與二次電池不同。例如著眼於正極的電位時，對極石墨時的4.5V充電大致相當於對極鋰時的4.6V充電。在沒有特別說明時，本說明書等中的電壓及電位是正極的電位。

【0075】作為電解液所包含的電解質，使用1mol/L的六氟磷酸鋰($LiPF_6$)。作為電解液，可以使用將體積比為3：7的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)以及2wt%的碳酸伸乙烯酯(VC)混合而成的電解液。

【0076】作為隔離體可以使用厚度為25μm的聚丙烯。

【0077】正極罐及負極罐可以由不鏽鋼(SUS)形成。

【0078】對在上述條件下製造的硬幣電池以4.6V且0.5C進行定電流充電，然後直到電流值成為0.01C為止繼續定電壓充電。在此將1C設定為137mA/g。將溫度設定為25℃。藉由如上所述那樣充電之後將硬幣電池拆開而取出正極，由此可以得到被高電壓充電的正極活性物質。在之後進行各種分析時，為了防止所取出的正極活性物質與外

部成分起反應，較佳為在氬氛圍下進行密封。例如，XRD可以在封入在氬氛圍的密封容器的條件下進行。

【0079】

《XRD》

圖3示出從擬尖晶石型結晶結構和H1-3型結晶結構的模型算出的以CuKα1線表示的理想的粉末XRD圖案。另外，為了進行比較，圖3也示出從充電深度為0的$LiCoO_2$(O3)和充電深度為1的CoO_2(O1)的結晶結構算出的理想的XRD圖案。$LiCoO_2$(O3)及CoO_2(O1)的圖案藉由從ICSD(Inorganic Crystal Structure Database：無機結晶結構資料庫)獲得的結晶結構資訊使用Materials Studio(BIOVIA)的模組之一的Reflex Powder Diffraction而算出。2θ的範圍設定為15°至75°，Step size=0.01，波長λ1=1.540562×10^{-10}m，λ2沒有設定，Monochromator設定為single。H1-3型結晶結構的圖案參照非專利文獻4所記載的結晶結構資訊同樣地算出。擬尖晶石型結晶結構的XRD圖案從本發明的一個實施方式的正極活性物質的XRD圖案使用Rietveld分析軟體的Bruker AXS公司製造的TOPAS version3推測出結晶結構，與其他同樣地制出XRD圖案。注意，本發明的一個實施方式的正極活性物質的XRD圖案示出在實施例1中。

【0080】如圖3所示，在擬尖晶石型結晶結構中，繞射峰值在2θ為19.30±0.20°(19.10°以上且19.50°以下)處以及2θ為45.55±0.10°(45.45°以上且45.65°以下)處出現。更

詳細地說，在2θ為19.30±0.10°(19.20°以上且19.40°以下)處以及2θ為45.55±0.05°(45.50°以上且45.60°以下)處出現尖銳的繞射峰值。但是，H1-3型結晶結構及CoO_2(P-3m1、O1)在上述位置不出現峰值。由此，可以說在被高電壓充電的狀態下在2θ為19.30±0.20°處以及2θ為45.55±0.10°處出現峰值是本發明的一個實施方式的正極活性物質100的特徵。

【0081】注意，本發明的一個實施方式的正極活性物質100被高電壓充電時具有擬尖晶石型結晶結構，但是不需要所有粒子為擬尖晶石型結晶結構。既可以具有其他結晶結構，一部分也可以為非晶。注意，在對XRD圖案進行裡特沃爾德分析時，擬尖晶石型結晶結構較佳為50wt%以上，更佳為60wt%以上，進一步較佳為66wt%以上。在擬尖晶石型結晶結構為50wt%以上，更佳為60wt%以上，進一步較佳為66wt%以上時，可以實現循環特性充分優良的正極活性物質。

【0082】另外，正極活性物質的粒子所具有的擬尖晶石型結晶結構的晶粒尺寸只減小到放電狀態的$LiCoO_2$(O3)的1/10左右。由此，即使在與充放電之前的正極相同的XRD測定的條件下也可以在高電壓充電之後確認到明顯的擬尖晶石型結晶結構的峰值。另一方面，即使單純的$LiCoO_2$中的一部分可具有與擬尖晶石型結晶結構相似的結構，晶粒尺寸也會變小，其峰值也會變寬且小。晶粒尺寸可以從XRD峰值的半寬值求出。

【0083】從XRD圖案可知關於正極活性物質的內部的結構的特徵。在粒徑(D50)為1μm至100μm左右的正極活性物質中，與內部比較起來表層部的體積非常小，所以即使正極活性物質100的表層部具有與內部不同的結晶結構，也有在XRD圖案體現不出的可能性。

【0084】

《ESR》

如圖1及圖4A所示，在具有擬尖晶石型結晶結構的正極活性物質100中，鈷存在於氧六配位的位置。如圖4B所示，在氧六配位的鈷中，3d軌域分裂成e_g軌域及t_{2g}軌域，避開氧存在的方向而配置的t_{2g}軌域的能量低。存在於氧六配位的位置的鈷的一部分是t_{2g}軌域都被填埋的反磁性Co^{3+}的鈷。存在於氧六配位的位置的鈷的其他一部分也可以為順磁性的Co^{2+}或Co^{4+}的鈷。上述順磁性Co^{2+}或Co^{4+}的鈷都包括一個不成對電子，所以不能利用ESR進行判斷，但是可以根據周圍的元素的化合價採用任一個的化合價。

【0085】另一方面，有記載說習知的正極活性物質中有一部分在被充電的狀態下可以具有表層部不包含鋰的尖晶石型結晶結構。此時，具有圖5A所示的尖晶石型結晶結構的Co_3O_4。

【0086】在以通式$A[B_2]O_4$表示尖晶石時，元素A為氧四配位，元素B為氧六配位。於是，在本說明書等中，有時將氧四配位的位置稱為A位置，並且將氧六配位的位置稱為B位置。

【0087】在尖晶石型結晶結構的Co_3O_4中，鈷除了氧六配位的B位置以外，還存在於氧四配位的A位置。如圖5B所示，在氧四配位的鈷分裂成e_g軌域和t_{2g}軌域中，e_g軌域的能量低。由此氧四配位的Co^{2+}、Co^{3+}以及Co^{4+}都包括不成對電子且為順磁性。由此當利用ESR等分析出是充分包含尖晶石型Co_3O_4的粒子時，一定會在氧四配位檢測出來源於Co^{2+}、Co^{3+}或Co^{4+}的順磁性鈷的峰值。

【0088】但是，本發明的一個實施方式的正極活性物質100的來源於氧四配位的順磁性的鈷的峰值少到無法確認。換言之，與習知的例子相比，本發明的一個實施方式的正極活性物質有時可以利用ESR等檢測出的來源於尖晶石型Co_3O_4的峰值小，或者少到無法確認。尖晶石型Co_3O_4無助於充放電反應，且對熱呈現不穩定性，所以尖晶石型Co_3O_4越少越好。從該觀點來看也可以說正極活性物質100與習知的例子不同。

【0089】

《XPS》

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

【0090】在進行正極活性物質100的XPS分析時，鈷

濃度為1時的鎂濃度的相對值較佳為0.4以上且1.5以下，更佳為0.45以上且小於1.00。另外，氟濃度的相對值較佳為0.05以上且1.5以下，更佳為0.3以上且1.00以下。另外，鈦和鋁中的一個的濃度的相對值較佳為0.05以上且0.4以下，更佳為0.1以上且0.3以下。

【0091】另外，在利用XPS分析正極活性物質100時，較佳為示出氟與其他元素的鍵合能量的峰值為682eV以上且小於685eV，更佳為684.3eV左右。該值與LiF的鍵合能量的685eV以及氟化鎂的鍵合能量的686eV都不同。換言之，在正極活性物質100包含氟時，較佳為氟化鋰及氟化鎂以外的鍵合。

【0092】另外，在進行正極活性物質100的XPS分析時，較佳為示出鎂與其他元素的鍵合能量的峰值為1302eV以上且小於1304eV，更佳為1303eV左右。該值與氟化鎂的鍵合能量的1305eV不同且接近MgO的鍵合能量。換言之，在正極活性物質100包含鎂時，較佳為氟化鎂以外的鍵合。

【0093】

《EDX》

在EDX測量中，有時將邊掃描區域內邊進行測量且對區域內進行二維評價的方法稱為EDX面分析。另外，有時將從EDX的面分析抽出線狀區域的資料，對正極活性物質粒子內的原子濃度分佈進行評價的方法稱為線分析。

【0094】藉由EDX面分析(例如元素映射)，可以定量

分析內部、表層部以及結晶晶界附近的鎂、氟、鈦或鋁的濃度。另外，藉由EDX射線分析，可以分析鎂、氟、鈦或鋁的濃度的峰值。

【0095】在進行正極活性物質100的EDX分析時，表層部的鎂的濃度峰值較佳為出現在從正極活性物質100的表面到向中心的深度3nm的範圍內，更佳為出現在到深度1nm的範圍，進一步較佳為出現在到深度0.5nm的範圍。

【0096】另外，正極活性物質100的氟分佈較佳為與鎂分佈重疊。因此，在進行EDX分析時，表層部的氟的濃度峰值較佳為出現在從正極活性物質100的表面到向中心的深度3nm的範圍，更佳為出現在到深度1nm的範圍，進一步較佳為出現在到深度0.5nm的範圍。

【0097】另外，在進行EDX分析時，正極活性物質100的表層部的鈦和鋁中的至少一個的濃度的峰值較佳為出現在從正極活性物質100的表面到向中心的深度0.2nm以上且10nm以下的範圍，更佳為出現在深度0.5nm以上且3nm以下。

【0098】另外，在進行正極活性物質100的線分析或面分析時，結晶晶界附近的鎂和鈷的原子個數比(Mg/Co)較佳為0.020以上且0.50以下。更佳為0.025以上且0.30以下。進一步較佳為0.030以上且0.20以下。

【0099】

[正極活性物質的製造方法]

接著，說明本發明的一個實施方式的正極活性物質

100的製造方法的一個例子。

【0100】

<步驟S11：起始材料的準備>

首先，作為起始材料準備鋰源及鈷源。另外，較佳的是，作為起始材料也準備鎂源及氟源。

【0101】作為鋰源，例如可以使用碳酸鋰、氟化鋰。作為鈷源，例如可以使用氧化鈷。作為鎂源，例如可以使用氧化鎂、氟化鎂、氫氧化鎂、碳酸鋰等。作為氟源，例如可以使用氟化鋰、氟化鎂等。換言之，氟化鋰可以作為鋰源以及氟源使用。

【0102】鎂源所包含的鎂的原子量在鈷的原子量為1時較佳為0.001以上且0.1以下，更佳為0.005以上且0.02以下，進一步較佳為0.01左右。

【0103】氟源所包含的氟較佳為鎂源所包含的鎂的1.0倍以上且4倍以下(原子個數比)，更佳為1.5倍以上且3倍以下。

【0104】

<步驟S12：起始材料的混合>

接著，混合上述起始材料。混合例如可以使用球磨機、砂磨機等。在使用球磨機時，例如作為介質較佳為使用氧化鋯球。

【0105】

<步驟S13：第一加熱處理>

接著，對在步驟S12中混合的材料進行加熱。本步驟

有時被稱為燒成或第一加熱處理。加熱較佳為以800℃以上且小於1100℃，更佳為以900℃以上且1000℃以下，進一步較佳為以950℃左右進行。在溫度過低時，有起始材料的分解及熔化不充分的擔憂。另一方面，在溫度過高時，有因Co的還原以及Li的蒸發等的原因造成Co成為2價的缺陷的擔憂。

【0106】加熱時間較佳為2小時以上且20小時以下。燒成較佳為在乾燥空氣等氛圍下進行。較佳為以1000℃進行10小時加熱，升溫速率為200℃/h，乾燥氛圍的流量為10L/min。然後，將加熱過的材料冷卻到室溫。例如，從保持溫度到室溫的降溫時間較佳為10小時以上且50小時以下。

【0107】藉由步驟S13的加熱可以合成鈷酸鋰。在起始材料包含鎂及氟時，成為在鈷酸鋰中分佈有鎂及氟的複合氧化物的粒子。

【0108】另外，作為起始材料，可以使用預先合成的包含鋰、鈷、氟、鎂的複合氧化物粒子。此時，可以省略步驟S12及步驟S13。例如，可以使用日本化學工業公司(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO.,LTD.)製造的鈷酸鋰粒子(商品名：C-20F)作為起始材料之一。該粒子是具有20μm左右的粒徑並在從表面到藉由XPS可以分析的區域中包含氟、鎂、鈣、鈉、矽、硫、磷的鈷酸鋰粒子。

【0109】

<步驟S14：使用包含鈦和鋁中的至少一個的材料覆蓋>

接著，較佳為使用包含鈦和鋁中的至少一個的材料覆蓋鈷酸鋰的粒子的表面。作為進行覆蓋的方法，可以使用溶膠-凝膠法等液相法、固相法、濺射法、蒸鍍法、CVD(化學氣相沉積)法、PLD(脈衝雷射沉積)法等。在本實施方式中，說明採用可以期待實現均勻覆蓋且在大氣壓下可以進行處理的溶膠-凝膠法的情況。

【0110】首先，將鈦醇鹽、鋁醇鹽或者它們的混合物溶解於醇，再混合鈷酸鋰粒子。

【0111】作為鈦醇鹽例如可以使用鈦酸四異丙酯(Titanium tetraisopropoxide：TTIP)。作為鋁醇鹽例如可以使用異丙醇鋁。另外，作為溶劑的醇，例如可以使用異丙醇。

【0112】根據鈷酸鋰的粒徑，所需要的金屬醇鹽的量不同。例如在使用TTIP且鈷酸鋰的粒徑(D50)為20μm左右時，較佳為對鈷酸鋰的粒子添加0.004ml/g以上且0.01ml/g以下的TTIP。在使用異丙醇鋁且粒子相同時，較佳為對鈷酸鋰的粒徑添加0.0279g/g以上且0.0697g/g以下的異丙醇鋁。

【0113】接著，在包含水蒸氣的氛圍下對金屬醇鹽的醇溶液和鈷酸鋰的混合液進行攪拌。例如，可以使用磁力攪拌器進行攪拌。攪拌時間只要是氛圍中的水與金屬醇鹽起水解及縮聚反應所需要的充分的時間即可，例如，可以在濕度90%RH(Relative Humidity：相對濕度)下以25℃攪拌4小時。

【0114】藉由使氛圍中的水蒸氣與金屬醇鹽起反應，與添加液體的水的情況相比可以更緩慢地進行溶膠-凝膠反應。另外，藉由在常溫下使金屬醇鹽與水起反應，例如與以超過溶劑的醇的沸點的溫度進行加熱的情況相比可以更緩慢地進行溶膠-凝膠反應。藉由緩慢地進行溶膠-凝膠反應，可以形成厚度均勻且優質的覆蓋層。

【0115】從上述處理結束的混合液收集沉澱物。作為收集方法，可以使用過濾、離心分離、蒸發而乾燥固化等。沉澱物可以用與使金屬醇鹽溶解的溶劑相同的醇進行洗滌。

【0116】接著，使收集的殘渣物乾燥。例如，在70℃進行1小時以上且4小時以下的真空或通風乾燥處理。

【0117】

<步驟S15：第二加熱處理>

接著，對在步驟S14中製造的被包含鈦或鋁的材料覆蓋的鈷酸鋰的粒子進行加熱。本步驟有時被稱為第二加熱處理。

【0118】在加熱中，以保持溫度保持的時間較佳為1小時以上且50小時以下，更佳為2小時以上且20小時以下。加熱時間過短時，有在添加鎂及氟時表層部及結晶晶界附近的偏析不充分的擔憂。但是，加熱時間過長時，有在使用鈦或鋁覆蓋時上述金屬過擴散而使表層部及結晶晶界附近的濃度降低的擔憂。

【0119】保持溫度較佳為500℃以上且1200℃以下，

更佳為700℃以上且920℃以下，進一步較佳為800℃以上且900℃以下。保持溫度過低時有不發生鎂的偏析的擔憂。但是保持溫度過高時也有如下擔憂：Mg也在Co位置分佈；不是如$LiCO_2$那樣的Co^{3+}而是如CoO那樣的Co^{2+}變穩定導致不能保持CoO_2的層狀結構等。

【0120】第二加熱處理較佳為在包含氧的氛圍下進行。在氧分壓低的情況下，在不將加熱溫度進一步降低時有Co還原的擔憂。

【0121】在本實施方式中，在如下條件下進行加熱：保持溫度為800℃；保持時間為2小時；升溫速度為200℃/h；氧的流量為10L/min。

【0122】藉由將加熱後的冷卻時間設定為長，容易使結晶結構穩定化，所以是較佳的。例如，從保持溫度到室溫的降溫時間較佳為10小時以上且50小時以下。

【0123】如此，較佳為如第一加熱處理(步驟S13)及第二加熱處理(步驟S15)那樣進行多次加熱。在第一次加熱處理中，為了使起始材料互相充分起反應，以高於Co_3O_4的熔點(895℃)以及Li_2Co_3的熔點(723℃)的溫度進行加熱。在第二次加熱處理中，為了使鎂在CoO_2層之間分佈，以低於第一加熱處理的溫度進行加熱。明確而言，根據埃林漢姆圖(Ellingham diagram)Co^{3+}比Co^{2+}更穩定的溫度在大氣中是920℃，所以第二加熱處理較佳為以920℃以下進行。

【0124】

<步驟S16：收集>

接著，收集被冷卻的粒子。並且，較佳為對粒子進行篩選。藉由上述製程，可以製造本發明的一個實施方式的正極活性物質100。

【0125】另外，步驟S16之後，也可以多次反復進行步驟S14至步驟S16的溶膠-凝膠法的覆蓋。反復次數既可以為一次又可以為兩次以上。藉由反復進行溶膠-凝膠法和加熱處理，可以在鈷酸鋰粒子中產生裂縫時減少裂縫。

【0126】另外，多次進行溶膠-凝膠處理時使用的金屬醇鹽的種類既可以相同又可以不同。在使用不同金屬醇鹽時，例如可以在第一次溶膠-凝膠處理中使用鈦醇鹽且在第二次溶膠-凝膠處理中使用鋁醇鹽。

【0127】注意，在本實施方式中說明作為正極活性物質100使用包含鋰、鈷及氧的材料，但是本發明的一個實施方式不侷限於此。例如正極活性物質100所包括的過渡金屬不侷限於鈷，也可以包含極少量的鎳和錳中的至少一個。另外，除了上述過渡金屬以外，還可以對起始材料添加極少量的鋁。

【0128】另外，在本發明的一個實施方式中，只要能抑制正極活性物質在被充分充電時和被充分放電時之間的結晶結構的變化即可。由此，既可以不具有本說明書中定義的擬尖晶石型結晶結構，又可以不包含鎂、氟、鈦或鋁等元素。

【0129】另外，正極活性物質100也可以包含碳、

硫、矽、鈉、鈣、鋯等其他元素。

【0130】本實施方式可以與其他實施方式適當地組合而使用。

【0131】

實施方式2

在本實施方式中，對可用於包括上述實施方式所說明的正極活性物質100的二次電池的材料的例子進行說明。在本實施方式中，以正極、負極及電解液被外包裝體包圍的二次電池為例子進行說明。

【0132】

[正極]

正極包括正極活性物質層及正極集電器。

【0133】

〈正極活性物質層〉

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

【0134】作為正極活性物質，可以使用上述實施方式所說明的正極活性物質100。藉由使用上述實施方式所說明的正極活性物質100，可以實現高容量且循環特性優異的二次電池。

【0135】作為導電添加劑，可以使用碳材料、金屬材料或導電性陶瓷材料等。此外，作為導電添加劑，也可以使用纖維狀的材料。在活性物質層總量中導電添加劑所佔

的比率較佳為1wt%以上且10wt%以下，更佳為1wt%以上且5wt%以下。

【0136】藉由利用導電添加劑，可以在活性物質層中形成導電網路。藉由利用導電添加劑，可以維持正極活性物質彼此之間的導電路徑。藉由對活性物質層添加導電添加劑，可以實現具有高電導性的活性物質層。

【0137】作為導電添加劑，例如可以使用天然石墨、中間相碳微球等人造石墨、碳纖維等。作為碳纖維，例如可以使用中間相瀝青類碳纖維、各向同性瀝青類碳纖維等碳纖維。作為碳纖維，可以使用碳奈米纖維或碳奈米管等。例如，可以藉由氣相生長法等製造碳奈米管。作為導電添加劑，例如可以使用碳黑(乙炔黑(AB)等)、石墨(黑鉛)粒子、石墨烯或富勒烯等碳材料。此外，例如可以使用銅、鎳、鋁、銀、金等的金屬粉末或金屬纖維、導電性陶瓷材料等。

【0138】另外，作為導電添加劑也可以使用石墨烯化合物。

【0139】石墨烯化合物有時具有高導電性這樣的優良的電特性以及高柔軟性和高機械強度這樣的優良的物理特性。另外，石墨烯化合物具有平面形狀。石墨烯化合物可以形成接觸電阻低的面接觸。石墨烯化合物有時即使薄也具有非常高的導電性，因此可以在活性物質層中以少量高效率地形成導電路徑。因此，藉由將石墨烯化合物用作導電添加劑，可以增大活性物質與導電添加劑之間的接觸面

積，所以是較佳的。較佳的是，藉由利用噴霧乾燥裝置，可以以覆蓋活性物質的表面整體的方式形成被用作覆膜的導電添加劑的石墨烯化合物。此外，可以減少電阻，所以是較佳的。在此，特別較佳的是，作為石墨烯化合物例如使用石墨烯、多層石墨烯或者RGO(Reduced Graphene Oxide)。在此，RGO例如是指還原氧化石墨烯(graphene oxide：GO)而得到的化合物。

【0140】在使用粒徑小的活性物質，例如使用粒徑為1μm以下的活性物質時，活性物質的比表面積大，所以需要更多的連接活性物質彼此之間的導電路徑。因此，導電添加劑的量趨於變多，有活性物質的含量相對減少的趨勢。當活性物質的含量減少時，二次電池的容量也減少。在這種情況下，作為導電添加劑，因為不需要減少活性物質的含量，所以特別較佳為使用即使是少量也可以高效地形成導電路徑的石墨烯化合物。

【0141】以下，作為一個例子說明作為導電添加劑包含石墨烯化合物的活性物質層200的剖面結構例子。

【0142】圖6A是活性物質層200的縱向剖面圖。活性物質層200包括粒狀正極活性物質100、用作導電添加劑的石墨烯化合物201以及黏合劑(未圖示)。在此，作為石墨烯化合物201，例如可以使用石墨烯或多層石墨烯。此外，石墨烯化合物201較佳為具有片狀。石墨烯化合物201可以以多個多層石墨烯或(和)多個單層石墨烯部分地重疊的方式形成一個片狀。

【0143】在活性物質層200的縱向剖面中，如圖6B所示，片狀的石墨烯化合物201大致均勻地分散在活性物質層200的內部。在圖6B中，雖然示意性地以粗線表示石墨烯化合物201，但實際上石墨烯化合物201為具有碳分子的單層或多層的厚度的薄膜。由於多個石墨烯化合物201以覆蓋多個粒狀正極活性物質100的一部分的方式或者以貼在多個粒狀正極活性物質100的表面的方式形成，所以石墨烯化合物201與正極活性物質100形成面接觸。

【0144】在此，藉由使多個石墨烯化合物彼此結合，可以形成網狀的石墨烯化合物薄片(以下稱為石墨烯化合物網或石墨烯網)。當石墨烯網覆蓋活性物質時，石墨烯網可以被用作使化合物彼此結合的黏合劑。因此，可以減少黏合劑的量或不使用黏合劑，由此可以增高電極體積或電極重量中活性物質所佔的比例。也就是說，可以提高二次電池的容量。

【0145】在此，較佳的是，作為石墨烯化合物201使用氧化石墨烯，混合該氧化石墨烯和活性物質來形成將成為活性物質層200的層，然後進行還原。藉由在石墨烯化合物201的形成中使用極性溶劑中的分散性極高的氧化石墨烯，石墨烯化合物201可以大致均勻地分散在活性物質層200中。使溶劑從包含均勻分散的氧化石墨烯的分散介質中揮發而除去，且將氧化石墨烯還原，因此殘留在活性物質層200中的石墨烯化合物201相互部分重疊，以形成面接觸的方式分散，由此可以形成三維導電路徑。另外，氧

化石墨烯的還原例如也可以藉由加熱處理或者使用還原劑進行。

【0146】因此，不同於與活性物質形成點接觸的乙炔黑等粒狀導電添加劑，石墨烯化合物201能夠形成接觸電阻低的面接觸，所以可以以比一般的導電添加劑少的石墨烯化合物201提高粒狀正極活性物質100與石墨烯化合物201之間的導電性。因此，可以增加活性物質層200中的正極活性物質100所佔的比率。由此，可以增加二次電池的放電容量。

【0147】另外，藉由預先使用噴霧乾燥裝置，可以以覆蓋活性物質的表面整體的方式形成用作覆膜的導電添加劑的石墨烯化合物，並且由石墨烯化合物形成活性物質之間的導電路徑。

【0148】作為黏合劑較佳為例如使用苯乙烯丁二烯橡膠(SBR：styrene-butadiene rubber)、苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯橡膠(styrene-isoprene-styrene rubber)、丙烯腈-丁二烯橡膠(acrylonitrile-isoprene-styrene rubber)、丁二烯橡膠(butadiene rubber)、乙烯-丙烯-二烯共聚物(ethylene-propylene-diene copolymer)等橡膠材料。作為黏合劑也可以使用氟橡膠。

【0149】此外，作為黏合劑例如較佳為使用水溶性高分子。作為水溶性高分子，例如可以使用多糖類等。作為多糖類，可以使用羧甲基纖維素(CMC)、甲基纖維素、乙基纖維素、羥丙基纖維素、二乙醯纖維素、再生纖維素等

纖維素衍生物、澱粉等。更佳為並用這些水溶性高分子和上述橡膠材料。

【0150】或者，作為黏合劑較佳為使用聚苯乙烯、聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯酸鈉、聚乙烯醇(PVA)、聚氧化乙烯(PEO)、聚環氧丙烷、聚醯亞胺、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚異丁烯、聚對苯二甲酸乙二醇酯、尼龍、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚丙烯腈(PAN)、三元乙丙聚合物、聚醋酸乙烯酯、硝酸纖維素等材料。

【0151】作為黏合劑，也可以組合使用上述材料中的多種。

【0152】例如，也可以組合黏度調節功能特別高的材料與其它材料而使用。例如，雖然橡膠材料等具有高黏結力、高彈性，但是在混合在溶劑中的情況下有時難以進行黏度調節。在這樣的情況下，例如，較佳為與黏度調節功能特別高的材料混合。作為黏度調節功能特別高的材料，例如可以使用水溶性高分子。此外，作為黏度調節功能特別好的水溶性高分子，可以使用上述多糖類，例如可以使用羧甲基纖維素(CMC)、甲基纖維素、乙基纖維素、羥丙基纖維素及二乙醯纖維素、再生纖維素等纖維素衍生物、澱粉。

【0153】注意，羧甲基纖維素等纖維素衍生物例如藉由轉換成羧甲基纖維素的鈉鹽、銨鹽等鹽，溶解度得到提高，而容易發揮作為黏度調節劑的效果。由於溶解度增

高，而在形成電極的漿料時，可以提高活性物質與其他組件的分散性。在本說明書中，用作電極的黏合劑的纖維素及纖維素衍生物包含它們的鹽。

【0154】藉由將水溶性高分子溶解於水使其黏度穩定，可以使活性物質、作為黏合劑組合的其他材料，例如苯乙烯丁二烯橡膠等穩定地分散在水溶液中。因為水溶性高分子具有官能基所以被期待容易穩定地附著於活性物質表面。羧甲基纖維素等纖維素衍生物大多例如具有羥基、羧基等官能基。因為具有官能基，所以高分子被期待互相作用而廣泛地覆蓋活性物質表面。

【0155】當覆蓋或接觸活性物質表面的黏合劑形成膜時，還期待被用作鈍態膜而發揮抑制電解液的分解的效果。在此，鈍態膜是不具有導電性或導電性極低的膜，例如在鈍態膜形成在活性物質表面時可抑制在電池反應電位下電解液分解。更佳的是，鈍態膜在抑制導電性的同時能夠傳輸鋰離子。

【0156】

〈正極集電器〉

作為正極集電器，可以使用不鏽鋼、金、鉑、鋁、鈦等金屬及它們的合金等導電性高的材料。此外，用於正極集電器的材料較佳為不因正極的電位而溶解。此外，還可以使用添加有矽、鈦、釹、鈧、鉬等提高耐熱性的元素的鋁合金。另外，也可以使用與矽起反應形成矽化物的金屬元素形成。作為與矽起反應形成矽化物的金屬元素，有

鋯、鈦、鉿、釩、鈮、鉭、鉻、鉬、鎢、鈷、鎳等。集電器可以適當地具有箔狀、板狀(片狀)、網狀、打孔金屬網狀、擴張金屬網狀等形狀。集電器的厚度較佳為5μm以上且30μm以下。

【0157】

[負極]

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

【0158】

〈負極活性物質〉

作為負極活性物質，例如可以使用合金類材料或碳類材料等。

【0159】作為負極活性物質，可以使用能夠藉由與鋰的合金化/脫合金化反應進行充放電反應的元素。例如，可以使用包含矽、錫、鎵、鋁、鍺、鉛、銻、鉍、銀、鋅、鎘和銦等中的至少一個的材料。這種元素的容量比碳大，尤其是矽的理論容量大，為4200mAh/g。因此，較佳為將矽用於負極活性物質。另外，也可以使用含有這些元素的化合物。例如可以舉出SiO、Mg_2Si、Mg_2Ge、SnO、SnO_2、Mg_2Sn、SnS_2、V_2Sn_3、$FeSn_2$、$CoSn_2$、Ni_3Sn_2、Cu_6Sn_5、Ag_3Sn、Ag_3Sb、Ni_2MnSb、$CeSb_3$、$LaSn_3$、$La_3Co_2Sn_7$、$CoSb_3$、InSb和SbSn等。有時將能夠藉由與鋰的合金化/脫合金化反應進行充放電反應的元素及包含該元素的化合物等稱為合金類材料。

【0160】在本說明書等中，SiO例如是指一氧化矽。或者SiO也可以表示為SiO_x。在此，x較佳為表示1附近的值。例如x較佳為0.2以上且1.5以下，更佳為0.3以上且1.2以下。

【0161】作為碳類材料，可以使用石墨、易石墨化碳(軟碳)、難石墨化碳(硬碳)、碳奈米管、石墨烯、碳黑等。

【0162】作為石墨，可以舉出人造石墨或天然石墨等。作為人造石墨例如可以舉出中間相碳微球(MCMB)、焦炭基人造石墨(coke-based artificial graphite)、瀝青基人造石墨(pitch-based artificial graphite)等。在此，作為人造石墨可以使用具有球狀形狀的球狀石墨。例如，MCMB有時具有球狀形狀，所以是較佳的。另外，MCMB比較容易減小其表面積，所以有時是較佳的。作為天然石墨，例如可以舉出鱗片狀石墨、球狀化天然石墨等。

【0163】當鋰離子被嵌入在石墨中時(鋰-石墨層間化合物的生成時)石墨示出與鋰金屬相同程度的低電位(0.05V以上且0.3V以下vs. Li/Li^+)。由此，鋰離子二次電池可以示出高工作電壓。石墨還有如下優點：每單位體積的容量較大；體積膨脹比較小；較便宜；與鋰金屬相比安全性高等，所以是較佳的。

【0164】此外，作為負極活性物質，可以使用氧化物諸如二氧化鈦(TiO_2)、鋰鈦氧化物($Li_4Ti_5O_{12}$)、鋰-石墨層間化合物(Li_xC_6)、五氧化二鈮(Nb_2O_5)、氧化鎢(WO_2)、氧

化鉬(MoO_2)等。

【0165】另外，作為負極活性物質，可以使用包含鋰和過渡金屬的氮化物的具有Li_3N型結構的$Li_{3-x}M_xN$(M=Co、Ni、Cu)。例如，$Li_{2.6}Co_{0.4}N_3$示出較大的充放電容量(900mAh/g，1890mAh/cm^3)，所以是較佳的。

【0166】當作為負極活性物質使用包含鋰和過渡金屬的氮化物時，在負極活性物質中含有鋰離子，因此可以將該負極活性物質與用作正極活性物質的V_2O_5、Cr_3O_8等不包含鋰離子的材料組合，所以是較佳的。注意，當將含有鋰離子的材料用作正極活性物質時，藉由預先使包含在正極活性物質中的鋰離子脫離，作為負極活性物質，也可以使用包含鋰和過渡金屬的氮化物。

【0167】此外，也可以將引起轉化反應的材料用於負極活性物質。例如，將氧化鈷(CoO)、氧化鎳(NiO)、氧化鐵(FeO)等不與鋰形成合金的過渡金屬氧化物用於負極活性物質。作為引起轉化反應的材料，還可以舉出Fe_2O_3、CuO、Cu_2O、RuO_2、Cr_2O_3等氧化物、$CoS_{0.89}$、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。

【0168】作為負極活性物質層可包含的導電添加劑及黏合劑，可以使用與正極活性物質層可包含的導電添加劑及黏合劑同樣的材料。

【0169】

〈負極集電器〉

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

【0170】

[電解液]

電解液包含溶劑及電解質。作為電解液的溶劑，較佳為使用非質子有機溶劑，例如可以使用碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯、碳酸氯乙烯酯、碳酸伸乙烯酯、γ-丁內酯、γ-戊內酯、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、1,3-二氧六環、1,4-二氧六環、乙二醇二甲醚(DME)、二甲亞碸、二乙醚、甲基二甘醇二甲醚(methyl diglyme)、乙腈、苯腈、四氫呋喃、環丁碸、磺內酯等中的一種，或者可以以任意組合及比率使用上述中的兩種以上。

【0171】另外，藉由作為電解液的溶劑使用一種或多種具有阻燃性及難揮發性的離子液體(室溫融鹽)，即使因二次電池的內部短路、過充電等而使內部溫度上升也可以防止二次電池的破裂或起火等。離子液體由陽離子和陰離子構成，包含有機陽離子和陰離子。作為用於電解液的有機陽離子，可以舉出四級銨陽離子、三級銕陽離子及四級鏻陽離子等脂肪族鎓陽離子或咪唑鎓陽離子及吡啶鎓陽離子等芳香族陽離子。此外，作為用於電解液的陰離子可以舉出一價醯胺類陰離子、一價甲基化物類陰離子、氟磺酸

陰離子、全氟烷基磺酸陰離子、四氟硼酸陰離子、全氟烷基硼酸陰離子、六氟磷酸陰離子或全氟烷基磷酸陰離子等。

【0172】另外，作為溶解於上述溶劑中的電解質，例如可以使用$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiBF_4$、$LiAlCl_4$、LiSCN、LiBr、LiI、Li_2SO_4、$Li_2B_{10}Cl_{10}$、$Li_2B_{12}Cl_{12}$、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiC(C_2F_5SO_2)_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_4F_9SO_2)(CF_3SO_2)$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$等鋰鹽中的一種，或者可以以任意組合及比率使用上述中的兩種以上。

【0173】作為用於二次電池的電解液，較佳為使用粒狀的塵埃或電解液的構成元素以外的元素(以下，簡稱為“雜質”)的含量少的高度純化的電解液。明確而言，雜質在電解液的重量中所佔的比率為1%以下，較佳為0.1%以下，更佳為0.01%以下。

【0174】此外，也可以對電解液添加碳酸伸乙烯酯、丙磺酸內酯(PS)、三級丁基苯(TBB)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、雙乙二酸硼酸鋰(LiBOB)或丁二腈、己二腈等二腈化合物等添加劑。將添加的材料的濃度可以設定為例如在溶劑整體中佔0.1wt%以上且5wt%以下。

【0175】另外，也可以使用用電解液使聚合物溶脹了的聚合物凝膠電解質。

【0176】此外，藉由使用聚合物凝膠電解質，針對液體洩漏的安全性得到提高。而且，可以實現二次裝置的薄

型化以及輕量化。

【0177】作為凝膠化的聚合物，可以使用矽酮凝膠、丙烯類酸膠、丙烯腈類凝膠、聚氧化乙烯類凝膠、聚氧化丙烯類凝膠、氟類聚合物凝膠等。

【0178】作為聚合物，例如，可以使用聚氧化乙烯(PEO)等具有聚氧化烷烯結構的聚合物、PVDF及聚丙烯腈等、以及包含這些的共聚物等。例如，可以使用作為PVDF及六氟丙烯(HFP)的共聚物的PVDF-HFP。此外，所形成的聚合物也可以具有多孔形狀。

【0179】此外，可以使用包含硫化物類或氧化物類等的無機材料的固體電解質、包含PEO(聚氧化乙烯)類等的高分子材料的固體電解質代替電解液。當使用固體電解質時，不需要設置隔離體或間隔物。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。

【0180】

[隔離體]

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

【0181】隔離體可以具有多層結構。例如，可以對聚

丙烯、聚乙烯等有機材料薄膜塗佈陶瓷類材料、氟類材料、聚醯胺類材料或其混合物。作為陶瓷類材料，例如可以使用氧化鋁粒子、氧化矽粒子等。作為氟類材料，例如可以使用PVDF、聚四氟乙烯等。作為聚醯胺類材料，例如可以使用尼龍、芳族聚醯胺(間位芳族聚醯胺、對位芳族聚醯胺)等。

【0182】藉由塗佈陶瓷類材料可以提高抗氧化性，由此可以抑制高電壓充放電時隔離體劣化，從而可以提高二次電池的可靠性。藉由塗佈氟類材料易於使隔離體與電極密接，而可以提高輸出特性。藉由塗佈聚醯胺類材料(尤其是芳族聚醯胺)可以提高耐熱性，由此可以提高二次電池的安全性。

【0183】例如，可以對聚丙烯薄膜的兩面塗佈氧化鋁與芳族聚醯胺的混合材料。或者，也可以對聚丙烯薄膜的與正極接觸的面塗佈氧化鋁與芳族聚醯胺的混合材料而對與負極接觸的面塗佈氟類材料。

【0184】藉由採用多層結構的隔離體即使隔離體的總厚度較小也可以確保二次電池的安全性，因此可以增大二次電池的單位體積的容量。

【0185】

[外包裝體]

作為二次電池所包括的外包裝體例如可以使用鋁等金屬材料及樹脂材料等。另外，也可以使用薄膜狀的外包裝體。作為薄膜，例如可以使用如下三層結構的薄膜：在由

聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、離子聚合物、聚醯胺等的材料構成的膜上設置鋁、不鏽鋼、銅、鎳等的撓性優良的金屬薄膜，在該金屬薄膜上還可以設置聚醯胺類樹脂、聚酯類樹脂等的絕緣性合成樹脂膜作為外包裝體的外表面。

【0186】

[充放電方法]

二次電池的充放電例如可以如下述那樣進行。

【0187】

《CC充電》

首先，作為充電方法的一個說明CC充電。CC充電是指在充電期間的整個期間中使定電流流過二次電池，並且在二次電池的電壓成為規定電壓時停止充電的充電方法。如圖7A所示那樣，將二次電池假設為內部電阻R與二次電池容量C的等效電路。在此情況下，二次電池電壓V_B是施加到內部電阻R的電壓V_R和施加到二次電池容量C的電壓V_C的總和。

【0188】在進行CC充電期間，如圖7A所示那樣，開關開啟，恆定電流I流過二次電池。在此期間，因為電流I恆定，所以施加到內部電阻R的電壓V_R根據$V_R=R\times I$的歐姆定律而恆定。另一方面，施加到二次電池容量C的電壓V_C隨著時間推移而上升。因此，二次電池電壓V_B隨著時間推移而上升。

【0189】並且，當二次電池電壓V_B成為規定電壓，例如4.3V時，停止充電。當停止CC充電時，如圖7B所示那

樣，開關關閉，成為電流I=0。因此，施加到內部電阻R的電壓V_R成為0V。因此，二次電池電壓V_B下降相當於內部電阻R的電壓不再下降的部分。

【0190】圖7C示出進行CC充電期間及停止CC充電之後的二次電池電壓V_B與充電電流的例子。由圖7C可知，在進行CC充電期間上升的二次電池電壓V_B在停止CC充電之後稍微降低。

【0191】

《CCCV充電》

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

【0192】在進行CC充電期間，如圖8A所示那樣，恆定電流的開關開啟，恆定電壓的開關關閉，因此恆定的電流I流過二次電池。在此期間，因為電流I恆定，所以施加到內部電阻R的電壓V_R根據$V_R=R\times I$的歐姆定律而恆定。另一方面，施加到二次電池容量C的電壓V_C隨著時間推移而上升。因此，二次電池電壓V_B隨著時間推移而上升。

【0193】並且，當二次電池電壓V_B成為規定電壓，例如4.3V時，從CC充電切換為CV充電。在進行CV充電期間，如圖8B所示那樣，恆定電流的開關開啟，恆定電壓的開關關閉，因此二次電池電壓V_B為恆定。另一方面，施加到二次電池容量C的電壓V_C隨著時間推移而上升。因為滿

足$V_B=V_R+V_C$，所以施加到內部電阻R的電壓V_R隨著時間推移而變小。隨著施加到內部電阻R的電壓V_R變小，流過二次電池的電流I根據$V_R=R\times I$的歐姆定律而變小。

【0194】並且，當流過二次電池的電流I成為規定電流，例如相當於0.01C的電流時，停止充電。當停止CCCV充電時，如圖8C所示那樣，所有開關關閉，成為電流I=0。因此，施加到內部電阻R的電壓V_R成為0V。但是，因為藉由CV充電充分地降低了施加到內部電阻R的電壓V_R，所以即使內部電阻R的電壓不再下降，二次電池電壓V_B也幾乎不下降。

【0195】圖8D示出進行CCCV充電期間及停止CCCV充電之後的二次電池電壓V_B與充電電流的例子。由圖8D可知，二次電池電壓V_B即使在停止CCCV充電之後也幾乎不下降。

【0196】

《CC充電》

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

【0197】圖9示出進行CC放電期間的二次電池電壓V_B與放電電流的例子。從圖9可知，二次電池電壓V_B隨著放電的進展而下降。

【0198】在此，對放電率及充電率進行說明。放電率

是指放電時的電流相對於電池容量的比率，並且由單位C表示。在額定容量X(Ah)的電池中，相當於1C的電流是X(A)。在以2X(A)的電流放電的情況下，可以說以2C放電，並且在以X/5(A)的電流放電的情況下，可以說以0.2C放電。另外，充電率也是同樣的，在以2X(A)的電流充電的情況下，可以說以2C充電，並且在以X/5(A)的電流充電的情況下，可以說以0.2C充電。

【0199】

實施方式3

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

【0200】

[硬幣型二次電池]

首先，說明硬幣型二次電池的一個例子。圖10A是硬幣型(單層扁平型)二次電池的外觀圖，圖10B是其剖面圖。

【0201】在硬幣型二次電池300中，兼用作正極端子的正極罐301和兼用作負極端子的負極罐302由使用聚丙烯等形成的墊片303絕緣並密封。正極304由正極集電器305和以與此接觸的方式設置的正極活性物質層306形成。負極307由負極集電器308和以與此接觸的方式設置的負極活性物質層309形成。

【0202】在用於硬幣型二次電池300的正極304及負極307分別包括的活性物質層可以只形成在正極和負極中的一個表面。

【0203】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。

【0204】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10B所示，將正極罐301設置下方按順序層疊正極304、隔離體310、負極307及負極罐302，並且夾著墊片303壓合正極罐301和負極罐302來製造硬幣型二次電池300。

【0205】藉由將上述實施方式所說明的正極活性物質用於正極304，可以實現高容量且循環特性優異的硬幣型二次電池300。

【0206】在此，參照圖10C說明在對二次電池進行充電時電流如何流過。當將使用鋰的二次電池看作一個閉合電路時，鋰離子遷移的方向和電流流動的方向相同。注意，在使用鋰的二次電池中，由於陽極及陰極、氧化反應及還原反應根據充電或放電調換，所以將反應電位高的電極稱為正極，而將反應電位低的電極稱為負極。由此，在本說明書中，即使在充電、放電、供應反向脈衝電流以及

供應充電電流時也將正極稱為“正極”或“+極”，而將負極稱為“負極”或“-極”。如果使用與氧化反應及還原反應有關的陽極及陰極的術語，則充電時和放電時的陽極與陰極是相反的，這有可能引起混亂。因此，在本說明書中，不使用陽極及陰極的術語。當使用陽極及陰極的術語時，明確表示是充電時還是放電時，並示出是對應正極(+極)還是負極(-極)。

【0207】圖10C所示的兩個端子與充電器連接，對二次電池300進行充電。隨著二次電池300的充電的進展，電極之間的電位差增大。

【0208】

[圓筒型二次電池]

接著，參照圖11A至圖11D對圓筒型二次電池的例子進行說明。如圖11A所示，圓筒型二次電池600在頂面具有正極蓋(電池蓋)601，並在側面及底面具有電池罐(外裝罐)602。上述正極蓋與電池罐(外裝罐)602藉由墊片(絕緣墊片)610絕緣。

【0209】圖11B是示意性地示出圓筒型二次電池的剖面的圖。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而成的電池元件由對置的一對絕緣板608和絕緣板609夾著。另外，在設置有電池元件的電池罐602的內部中注入有非水電解液(未圖示)。作為非水電解液，可以使用與硬幣型二次電池相同的電解液。

【0210】因為用於圓筒型二次電池的正極及負極被捲繞，從而活性物質較佳為形成在集電器的兩個表面。正極604與正極端子(正極集電導線)603連接，而負極606與負極端子(負極集電導線)607連接。正極端子603及負極端子607都可以使用鋁等金屬材料。將正極端子603電阻銲接到安全閥機構612，而將負極端子607電阻銲接到電池罐602底。安全閥機構612與正極蓋601藉由PTC(Positive Temperature Coefficient：正溫度係數)元件611電連接。當電池的內壓上升到超過規定的臨界值時，安全閥機構612切斷正極蓋601與正極604的電連接。另外，PTC元件611是在溫度上升時其電阻增大的熱敏感電阻元件，並藉由電阻的增大來限制電流量以防止異常發熱。作為PTC元件，可以使用鈦酸鋇($BaTiO_3$)類半導體陶瓷等。

【0211】另外，如圖11C所示那樣，也可以將多個二次電池600夾在導電板613和導電板614之間而構成模組615。多個二次電池600可以被並聯連接、被串聯連接或者被並聯連接後再被串聯連接。藉由構成包括多個二次電池600的模組615，可以提取較大電力。

【0212】圖11D是模組615的俯視圖。為了明確起見，以虛線表示導電板613。如圖11D示出，模組615可以包括使多個二次電池600電連接的導線616。可以以與導線616重疊的方式在導線616上設置導電板。另外，也可以在多個二次電池600之間包括溫度控制裝置617。在二次電池600過熱時可以藉由溫度控制裝置617冷卻，在二次電池600過冷時可以藉由溫度控制裝置617加熱。由此模組615的性能不容易受到外部氣溫的影響。溫度控制裝置617所包括的熱媒體較佳為具有絕緣性及不燃性。

【0213】藉由將上述實施方式所說明的正極活性物質用於正極604，可以實現高容量且循環特性優異的圓筒型二次電池600。

【0214】

[二次電池的結構例子]

參照圖12A至圖16C對二次電池的其他結構例子進行說明。

【0215】圖12A及圖12B是二次電池的外觀圖。二次電池913藉由電路基板900與天線914及天線915連接。在二次電池913上貼合有簽條910。再者，如圖12B所示，二次電池913與端子951和端子952連接。

【0216】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。

【0217】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耦合用導體之一。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。

【0218】天線914的線寬度較佳為大於天線915的線寬度。由此，可以增大天線914所受的電力量。

【0219】二次電池在天線914及天線915與二次電池913之間包括層916。層916例如具有可遮蔽來自二次電池913的電磁場的功能。作為層916，例如可以使用磁性體。

【0220】二次電池的結構不侷限於圖12A及圖12B所示的結構。

【0221】例如，如圖13A1及圖13A2所示，也可以在圖12A及圖12B所示的二次電池913的對置的一對表面分別設置天線。圖13A1是示出上述一對表面中的一個表面一側的外觀圖，圖13A2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12A和圖12B所示的二次電池相同的部分可以適當地援用圖12A和圖12B所示的二次電池的說明。

【0222】如圖13A1所示，在二次電池913的一對表面

中的一個表面上夾著層916設置有天線914，如圖13A2所示，在二次電池913的一對表面中的另一個表面上夾著層917設置有天線918。層917例如具有可遮蔽來自二次電池913的電磁場的功能。作為層917，例如可以使用磁性體。

【0223】藉由採用上述結構，可以增大天線914和天線918兩者的尺寸。天線918例如具有與外部設備進行資料通訊的功能。作為天線918，例如可以使用具有能應用於天線914的形狀的天線。作為利用天線918的二次電池與其他設備之間的通訊方法，可以使用NFC(近距離無線通訊)等能夠在二次電池與其他設備之間使用的回應方式等。

【0224】或者，如圖13B1所示，也可以在圖12A及圖12B所示的二次電池913上設置顯示裝置920。顯示裝置920與端子911電連接。另外，也可以在設置有顯示裝置920的部分不貼合有簽條910。此外，與圖12A及圖12B所示的二次電池相同的部分可以適當地援用圖12A及圖12B所示的二次電池的說明。

【0225】在顯示裝置920上，例如可以顯示示出是否正在進行充電的影像、示出蓄電量的影像等。作為顯示裝置920，例如可以使用電子紙、液晶顯示裝置、電致發光(也稱為EL)顯示裝置等。例如，藉由使用電子紙可以降低顯示裝置920的耗電量。

【0226】或者，如圖13B2所示，也可以在圖12A和圖12B所示的二次電池913中設置感測器921。感測器921藉由端子922與端子911電連接。此外，與圖12A和圖12B所示

的二次電池相同的部分可以適當地援用圖12A和圖12B所示的二次電池的說明。

【0227】感測器921例如可以具有測量如下因素的功能：位移、位置、速度、加速度、角速度、轉動數、距離、光、液、磁、溫度、化學物質、聲音、時間、硬度、電場、電流、電壓、電力、輻射線、流量、濕度、斜率、振動、氣味或紅外線。藉由設置感測器921，例如可以檢測出示出設置有二次電池的環境的資料(溫度等)，而將其儲存在電路912中的記憶體。

【0228】再者，參照圖14A及圖14B以及圖15對二次電池913的結構例子進行說明。

【0229】圖14A所示的二次電池913在外殼930的內部包括設置有端子951和端子952的捲繞體950。捲繞體950在外殼930的內部浸滲在電解液中。端子952與外殼930接觸，端子951由於有絕緣材料等而不與外殼930接觸。注意，為了方便起見，雖然在圖14A中分離地圖示外殼930，但是，實際上捲繞體950被外殼930覆蓋，端子951及端子952延伸在外殼930的外側。作為外殼930，可以使用金屬材料(例如鋁等)或樹脂材料。

【0230】另外，如圖14B所示，也可以使用多個材料形成圖14A所示的外殼930。例如，在圖14B所示的二次電池913中，外殼930a和外殼930b是貼合在一起的，在由外殼930a及外殼930b圍繞的區域中設置有捲繞體950。

【0231】作為外殼930a，可以使用有機樹脂等絕緣材

料。尤其是，藉由將有機樹脂等的材料用於形成天線的面，可以抑制由於二次電池913造成的電場屏蔽。另外，如果由於外殼930a造成的電場屏蔽小，則也可以在外殼930a的內部設置天線914或天線915等天線。作為外殼930b，例如可以使用金屬材料。

【0232】再者，圖15示出捲繞體950的結構。捲繞體950包括負極931、正極932和隔離體933。捲繞體950是夾著隔離體933使負極931和正極932彼此重疊來形成疊層片，並且將該疊層片捲繞而形成的。另外，也可以進一步層疊多個負極931、正極932和隔離體933的疊層。

【0233】負極931藉由端子951及端子952中的一方與圖12A及圖12B所示的端子911連接。正極932藉由端子951及端子952中的另一方與圖12A及圖12B所示的端子911連接。

【0234】藉由將上述實施方式所說明的正極活性物質用於正極932，可以實現高容量且循環特性優異的二次電池913。

【0235】

[層壓型二次電池]

接著，參照圖16A至圖22B對層壓型二次電池的例子進行說明。在將具有撓性的層壓型二次電池安裝在至少一部分具有撓性的電子裝置時，可以沿著電子裝置的變形使二次電池彎曲。

【0236】參照圖16A至圖16C說明層壓型二次電池

980。層壓型二次電池980包括圖16A所示的捲繞體993。捲繞體993包括負極994、正極995以及隔離體996。與圖15所說明的捲繞體950同樣，捲繞體993是夾著隔離體996使負極994和正極995互相重疊來形成疊層片，並且將該疊層片捲繞而形成的。

【0237】另外，由負極994、正極995以及隔離體996構成的疊層的疊層個數可以根據所需的容量和元件體積適當地設計。負極994藉由導線電極997和導線電極998中的一個與負極集電器(未圖示)連接，正極995藉由導線電極997和導線電極998中的另一個與正極集電器(未圖示)連接。

【0238】如圖16B所示，在藉由熱壓合等貼合將成為外包裝體的薄膜981和具有凹部的薄膜982而形成的空間中容納上述捲繞體993，由此可以製造圖16C所示的二次電池980。捲繞體993包括導線電極997和導線電極998，並使薄膜981和具有凹部的薄膜982所形成的空間浸滲在電解液中。

【0239】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二次電池。

【0240】此外，在圖16B和圖16C中示出使用兩個薄膜的例子，但是也可以將一個薄膜彎折形成空間，並且在

該空間中容納上述捲繞體993。

【0241】藉由將上述實施方式所說明的正極活性物質用於正極995，可以實現高容量且循環特性優異的二次電池980。

【0242】雖然在圖16A至圖16C中示出在成為外包裝體的薄膜所形成的空間中包括捲繞體的二次電池980的例子，但是也可以採用如圖17A及圖17B所示那樣在成為外包裝體的薄膜所形成的空間中包括長方形的多個正極、隔離體及負極的二次電池。

【0243】圖17A所示的層壓型二次電池500包括：包含正極集電器501及正極活性物質層502的正極503；包含負極集電器504及負極活性物質層505的負極506；隔離體507；電解液508；以及外包裝體509。在設置於外包裝體509內的正極503與負極506之間設置有隔離體507。此外，在外包裝體509內充滿了電解液508。作為電解液508，可以使用實施方式2所示的電解液。

【0244】在圖17A所示的層壓型二次電池500中，正極集電器501及負極集電器504還用作與外部電接觸的端子。因此，也可以配置為正極集電器501及負極集電器504的一部分露出到外包裝體509的外側。此外，使用導線電極對該導線電極與正極集電器501或負極集電器504進行超聲波銲接來使導線電極露出到外包裝體509的外側，而不使正極集電器501及負極集電器504露出到外包裝體509的外側。

【0245】在層壓型二次電池500中，作為外包裝體509，例如可以使用如下三層結構的薄膜：在由聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、離子聚合物、聚醯胺等的材料構成的膜上設置鋁、不鏽鋼、銅、鎳等的高撓性的金屬薄膜，並且在該金屬薄膜上作為外包裝體的外表面設置聚醯胺類樹脂、聚酯類樹脂等的絕緣性合成樹脂薄膜。

【0246】另外，圖17B示出層壓型二次電池500的剖面結構的一個例子。為了簡化起見，圖17A示出包括兩個集電器的例子，但是實際上如圖17B所示那樣電池包括多個電極層。

【0247】圖17B中的一個例子包括16個電極層。另外，即使包括16個電極層，二次電池500也具有撓性。圖17B示出具有8層的負極集電器504和8層的正極集電器501的總和16層的結構。另外，圖17B示出負極的提取部的剖面，對8層的負極集電器504進行超聲波銲接。當然，電極層的個數不侷限於16，既可以多於16，又可以少於16。在電極層的個數多的情況下，可以製造具有更多容量的二次電池。此外，在電極層的個數少的情況下，可以製造實現薄型化且具有優良的撓性的二次電池。

【0248】在此，圖18及圖19示出層壓型二次電池500的外觀圖的一個例子。在圖18及圖19中包括：正極503；負極506；隔離體507；外包裝體509；正極導線電極510；以及負極導線電極511。

【0249】圖20A示出正極503及負極506的外觀圖。正

極503包括正極集電器501，正極活性物質層502形成在正極集電器501的表面。另外，正極503具有正極集電器501的一部分露出的區域(以下，稱為極耳區域(tab region))。負極506具有負極集電器504，負極活性物質層505形成在負極集電器504的表面。此外，負極506具有負極集電器504的一部分露出的區域，亦即極耳區域。正極及負極所具有的極耳區域的面積或形狀不侷限於圖20A所示的例子。

【0250】

[層壓型二次電池的製造方法]

在此，參照圖20B及圖20C對在圖18中示出其外觀的層壓型二次電池的製造方法的一個例子進行說明。

【0251】首先，層疊負極506、隔離體507和正極503。圖20B示出層疊的負極506、隔離體507和正極503。在此，示出使用5組負極和4組正極的例子。接著，使正極503的極耳區域彼此接合，並且使正極導線電極510與最表面的正極的極耳區域接合。作為接合，例如可以利用超聲波銲接等。與此同樣，使負極506的極耳區域彼此接合，並且使負極導線電極511與最表面的負極的極耳區域接合。

【0252】接著，在外包裝體509上配置負極506、隔離體507及正極503。

【0253】下面，如圖20C所示，使外包裝體509沿著以虛線表示的部分折疊。然後，使外包裝體509的外周部接

合。作為接合，例如可以使用熱壓合等。此時，為了後面注入電解液508，設置不與外包裝體509的一部分(或一個邊)接合的區域(以下，稱為導入口)。

【0254】接著，將電解液508(未圖示)從設置在外包裝體509中的導入口導入到外包裝體509的內側。較佳為在減壓氛圍下或惰性氣體氛圍下導入電解液508。最後，使導入口接合。如此，可以製造層壓型二次電池500。

【0255】藉由將上述實施方式所說明的正極活性物質用於正極503，可以實現高容量且循環特性優異的二次電池500。

【0256】

[可彎曲的二次電池]

接著，參照圖21A、圖21B1及圖21B2、圖21C及圖21D以及圖22A及圖22B對可彎曲的二次電池的例子進行說明。

【0257】圖21A示出可彎曲的二次電池250的俯視示意圖。圖21B1、圖21B2、圖21C分別是沿著圖21A中的截斷線C1-C2、截斷線C3-C4、截斷線A1-A2的剖面示意圖。二次電池250包括外包裝體251、容納於外包裝體251內部的正極211a及負極211b。與正極211a電連接的導線212a以及與負極211b電連接的導線212b延伸在外包裝體251的外側。此外，在由外包裝體251圍繞的區域中除了正極211a及負極211b以外還密封有電解液(未圖示)。

【0258】參照圖22A及圖22B說明二次電池250所包括

的正極211a及負極211b。圖22A是說明正極211a、負極211b及隔離體214的疊層順序的立體圖。圖22B是除了正極211a及負極211b以外還示出導線212a及導線212b的立體圖。

【0259】如圖22A所示，二次電池250包括多個長方形正極211a、多個長方形負極211b以及多個隔離體214。正極211a及負極211b分別包括突出的極耳部分以及極耳以外的部分。在正極211a的一個面的極耳以外的部分形成有正極活性物質層，在負極211b的一個面的極耳以外的部分形成有負極活性物質層。

【0260】以正極211a的沒有形成正極活性物質層的面互相接觸且負極211b的沒有形成負極活性物質層的面互相接觸的方式層疊正極211a及負極211b。

【0261】另外，正極211a的形成有正極活性物質層的面與負極211b的形成有負極活性物質層的面之間設置有隔離體214。為方便起見，在圖22A及圖22B中以虛線表示隔離體214。

【0262】如圖22B所示，多個正極211a與導線212a在接合部215a中電連接。此外，多個負極211b與導線212b在接合部中215b電連接。

【0263】接著，參照圖21B1、圖21B2、圖21C、圖21D說明外包裝體251。

【0264】外包裝體251具有薄膜形狀，以夾著正極211a及負極211b的方式被對折。外包裝體251包括折疊部

分261、一對密封部262及密封部263。一對密封部262以夾著正極211a及負極211b的方式設置並也可以稱為側部密封。此外，密封部263包括與導線212a及導線212b重疊的部分並也可以稱為頂部密封。

【0265】外包裝體251較佳為具有在與正極211a及負極211b重疊的部分交替配置棱線271及谷底線272的波形形狀。此外，外包裝體251的密封部262及密封部263較佳為平坦。

【0266】圖21B1是在與棱線271重疊的部分截斷的剖面，圖21B2是在與谷底線272重疊的部分截斷的剖面。圖21B1、圖21B2都對應於二次電池250以及正極211a和負極211b的寬度方向的剖面。

【0267】這裡，正極211a及負極211b的寬度方向的端部，亦即正極211a及負極211b的端部與密封部262之間的距離為距離La。當使二次電池250彎曲等變形時，如後面所述，正極211a及負極211b在長度方向上互相錯開地變形。此時，在距離La過短時，則有可能外包裝體251與正極211a及負極211b強烈地摩擦，而造成外包裝體251損壞。尤其是，在外包裝體251的金屬薄膜露出時，該金屬薄膜有可能因電解液發生腐蝕。因此，較佳為將距離La儘可能地設定為長。另一方面，在距離La過長時，會導致二次電池250的體積增大。

【0268】此外，較佳的是，層疊的正極211a及負極211b的總厚度越大，正極211a及負極211b與密封部262之

間的距離La越長。

【0269】更明確而言，在層疊的正極211a、負極211b和未圖示的隔離體214的總厚度為厚度t時，距離La為厚度t的0.8倍以上且3.0倍以下，較佳為0.9倍以上且2.5倍以下，更佳為1.0倍以上且2.0倍以下。藉由使距離La在上述範圍內，可以實現小巧且對彎曲具有高可靠性的電池。

【0270】此外，當一對密封部262之間的距離為距離Lb時，較佳的是距離Lb比正極211a及負極211b的寬度(在此，負極211b的寬度Wb)充分大。由此，在使二次電池250反復彎曲等變形時，由於即使正極211a及負極211b與外包裝體251接觸，正極211a及負極211b的一部分也可以在寬度方向上錯開，所以可以有效地防止正極211a及負極211b與外包裝體251摩擦。

【0271】例如，一對密封部262之間的距離La與負極211b的寬度Wb之差為正極211a及負極211b的厚度t的1.6倍以上且6.0倍以下，較佳為1.8倍以上且5.0倍以下，更佳為2.0倍以上且4.0倍以下。

【0272】換言之，距離Lb、寬度Wb及厚度t較佳為滿足如下公式1。

【0273】

[公式1]

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

【0274】這裡，a為0.8以上且3.0以下，較佳為0.9以上且2.5以下，更佳為1.0以上且2.0以下。

【0275】另外，圖21C是包括導線212a的剖面，對應於二次電池250、正極211a及負極211b的長度方向的剖面。如圖21C所示，較佳為在折疊部分261中在正極211a及負極211b的長度方向的端部與外包裝體251之間包括空間273。

【0276】圖21D示出使電池250彎曲時的剖面示意圖。圖21D相當於沿著圖21A中的截斷線B1-B2的剖面。

【0277】當二次電池250彎曲時，位於彎曲部外側的外包裝體251的一部分變形為延伸，位於彎曲部內側的外包裝體251的其它一部分變形為收縮。更明確而言，外包裝體251的位於彎曲的外側的部分以波的振幅小且波的週期大的方式變形。另一方面，外包裝體251的位於彎曲的內側的部分以波的振幅大且波的週期小的方式變形。藉由上述方式使外包裝體251變形，可以緩和因彎曲施加到外包裝體251的應力，由此構成外包裝體251的材料本身不一定需要具有可伸縮性。其結果是，可以以較小的力量使二次電池250彎曲而不損傷外包裝體251。

【0278】另外，如圖21D所示，當使二次電池250彎曲時，正極211a及負極211b分別相對錯開。此時，由於多個層疊的正極211a及負極211b在密封部263一側的端部由固定構件217固定，因此，它們以離折疊部分261越近其錯開量越大的方式錯開。由此，可以緩和施加到正極211a及負極211b的應力，並且，正極211a及負極211b本身不一定需要具有可伸縮性。其結果是，可以使二次電池250彎曲而

不損傷正極211a及負極211b。

【0279】另外，由於在正極211a及負極211b與外包裝體251之間包括空間273，所以在彎曲時位於內側的正極211a及負極211b可以以不與外包裝體251接觸的方式相對錯開。

【0280】圖21A、圖21B1及圖21B2、圖21C及圖21D以及圖22A及圖22B所例示的二次電池250是即使反復彎曲伸展也不容易發生外包裝體的破損以及正極211a和負極211b的破損等並且電池特性也不容易劣化的電池。藉由將上述實施方式所說明的正極活性物質用於二次電池250所包括的正極211a，可以實現高容量且循環特性優異的電池。

【0281】

實施方式4

在本實施方式中，說明將本發明的一個實施方式的二次電池安裝在電子裝置的例子。

【0282】首先，圖23A至圖23G示出將實施方式3的一部分所說明的可彎曲的二次電池安裝在電子裝置的例子。作為應用可彎曲的二次電池的電子裝置，例如可以舉出電視機(也稱為電視或電視接收機)、用於電腦等的顯示器、數位相機、數位攝影機、數位相框、行動電話機(也稱為行動電話、行動電話裝置)、可攜式遊戲機、可攜式資訊終端、音頻再生裝置、彈珠機等大型遊戲機等。

【0283】此外，也可以將具有撓性的二次電池沿著在

房屋及高樓的內壁或外壁、汽車的內部裝修或外部裝修的曲面組裝。

【0284】圖23A示出行動電話機的一個例子。行動電話機7400除了組裝在外殼7401中的顯示部7402之外還具備操作按鈕7403、外部連接埠7404、揚聲器7405、麥克風7406等。另外，行動電話機7400具有二次電池7407。藉由將本發明的一個實施方式的二次電池用作上述二次電池7407，可以提供輕量且使用壽命長的行動電話機。

【0285】圖23B示出使行動電話機7400彎曲的狀態。在因外部的力量使行動電話機7400變形而使其整體彎曲時，設置在其內部的二次電池7407也被彎曲。圖23C示出此時被彎曲的二次電池7407的狀態。二次電池7407是薄型蓄電池。二次電池7407在彎曲狀態下被固定。二次電池7407具有與集電器電連接的導線電極7408。例如，集電器是銅箔，使其一部分與鎵合金化，提高與接觸於集電器的活性物質層的密接性，使得二次電池7407在被彎曲的狀態下的可靠性得到提高。

【0286】圖23D示出手鐲型顯示裝置的一個例子。可攜式顯示裝置7100具備外殼7101、顯示部7102、操作按鈕7103及二次電池7104。另外，圖23E示出被彎曲的二次電池7104。當將彎曲的二次電池7104戴上使用者的胳膊時，二次電池7104的外殼變形，使得二次電池7104的一部分或全部的曲率發生變化。以等價圓半徑的值表示曲線的任一點的彎曲程度的值是曲率半徑，並且將曲率半徑的倒數稱

為曲率。明確而言，外殼或二次電池7104的主表面的一部分或全部在曲率半徑為40mm以上且150mm以下的範圍變形。只要二次電池7104的主表面中的曲率半徑在40mm以上且150mm以下的範圍內，就可以保持高可靠性。藉由將本發明的一個實施方式的二次電池用作上述二次電池7104，可以提供輕量且使用壽命長的可攜式顯示裝置。

【0287】圖23F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。

【0288】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。

【0289】顯示部7202的顯示面是彎曲的，能夠沿著彎曲的顯示面進行顯示。另外，顯示部7202具備觸控感測器，可以用手指或觸控筆等觸摸螢幕來進行操作。例如，藉由觸摸顯示於顯示部7202的圖示7207，可以啟動應用程式。

【0290】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。

【0291】另外，可攜式資訊終端7200可以執行被通訊標準化的近距離無線通訊。例如，藉由與可無線通訊的耳麥通訊，可以進行免提通話。

【0292】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。

【0293】可攜式資訊終端7200的顯示部7202包括本發明的一個實施方式的二次電池。藉由使用本發明的一個實施方式的二次電池，可以提供輕量且使用壽命長的可攜式資訊終端。例如，可以將彎曲狀態的圖23E所示的二次電池7104組裝在外殼7201的內部，或者，將二次電池7104以能夠彎曲的狀態組裝在帶子7203的內部。

【0294】可攜式資訊終端7200較佳為包括感測器。作為感測器例如較佳為安裝指紋感測器、脈搏感測器、體溫感測器等人體感測器、觸控感測器、壓力感測器、加速度感測器等。

【0295】圖23G示出袖章型顯示裝置的一個例子。顯示裝置7300具備顯示部7304以及本發明的一個實施方式的二次電池。顯示裝置7300也可以在顯示部7304具備觸控感測器，並被用作可攜式資訊終端。

【0296】顯示部7304的顯示面是彎曲的，能夠沿著彎曲的顯示面進行顯示。另外，顯示裝置7300可以利用被通

訊標準化的近距離無線通訊等改變顯示情況。

【0297】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。

【0298】藉由將本發明的一個實施方式的二次電池用作顯示裝置7300所包括的二次電池，可以提供輕量且使用壽命長的顯示裝置。

【0299】另外，參照圖23H、圖24A至圖24C及圖25說明將上述實施方式所示的循環特性優異的二次電池安裝在電子裝置的例子。

【0300】藉由將本發明的一個實施方式的二次電池用作日用電子裝置的二次電池，可以提供輕量且使用壽命長的產品。例如，作為日用電子裝置，可以舉出電動牙刷、電動刮鬍刀、電動美容器等。這些產品中的二次電池被期待為了便於使用者容易握持而具有棒狀形狀且為小型、輕量、大容量。

【0301】圖23H是被稱為煙液容納式吸煙裝置(電子煙)的裝置的立體圖。在圖23H中，電子煙7500包括：包括加熱元件的霧化器(atomizer)7501；對霧化器供電的二次電池7504；包括液體供應容器及感測器等的煙彈(cartridge)7502。為了提高安全性，也可以將防止二次電池7504的過充電及過放電的保護電路電連接到二次電池

7504。圖23H所示的二次電池7504包括用來與充電器連接的外部端子。在取拿時，二次電池7504位於頂端部，因此較佳為其總長度較短且重量較輕。由於本發明的一個實施方式的二次電池為高容量且循環特性優異，所以可以提供在長期間能夠長時間使用的小型輕量的電子煙7500。

【0302】接著，圖24A和圖24B示出能夠進行對折的平板終端的一個例子。圖24A和圖24B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、顯示部9631、顯示模式切換開關9626、開關9627、切換開關9625、扣件9629以及操作開關9628。藉由將具有撓性的面板用於顯示部9631，可以實現顯示部更大的平板終端。圖24A示出打開平板終端9600的狀態，圖24B示出合上平板終端9600的狀態。

【0303】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。

【0304】在顯示部9631中，可以將其整體或一部分用作觸控面板的區域，並且可以藉由接觸包含在上述區域上所顯示的圖示的影像、文字、輸入框等來輸入資料。例如，使外殼9630a一側的顯示部9631的整個面顯示鍵盤並使外殼9630b一側的顯示部9631顯示文字、影像等的資訊而使用。

【0305】另外，使外殼9630b一側的顯示部9631顯示鍵盤並使外殼9630a一側的顯示部9631顯示文字、影像等

的資訊而使用。此外，也可以藉由使顯示部9631顯示觸控面板上的鍵盤顯示切換按鈕而使用手指或觸控筆等接觸，在顯示部9631上顯示鍵盤按鈕。

【0306】另外，開關9625至開關9627除了被用於操作平板終端9600的介面以外，還可以被用作可進行各種功能的切換的介面。例如，開關9625至開關9627中的至少一個可以被用作切換平板終端9600的電源的開啟/關閉的開關。另外，例如，開關9625至開關9627中的至少一個可以具有：切換豎屏顯示和橫屏顯示等顯示的方向的功能；以及切換黑白顯示或彩色顯示等的功能。另外，例如，開關9625至開關9627中的至少一個可以具有調節顯示部9631的亮度的功能。另外，根據藉由平板終端9600所內置的光感測器所檢測的使用時的外光的光量，可以使顯示部9631的亮度最佳化。注意，平板終端除了光感測器以外還可以內置陀螺儀和加速度感測器等檢測傾斜度的感測器等的其他檢測裝置。

【0307】圖24B是平板終端9600被對折的狀態，並且平板終端9600包括外殼9630、太陽能電池9633、具備DCDC轉換器9636的充放電控制電路9634。作為蓄電體9635使用本發明的一個實施方式的二次電池。

【0308】此外，如上所述，平板終端9600能夠對折，因此不使用時可以以彼此重疊的方式折疊外殼9630a及外殼9630b。藉由折疊外殼9630a及外殼9630b，可以保護顯示部9631，而可以提高平板終端9600的耐久性。此外，由

於使用本發明的一個實施方式的二次電池的蓄電體9635為高容量且循環特性優異，所以可以提供在長期間能夠長時間使用的平板終端9600。

【0309】此外，圖24A和圖24B所示的平板終端9600還可以具有如下功能：顯示各種各樣的資訊(靜態影像、動態影像、文字影像等)；將日曆、日期或時刻等顯示在顯示部上；對顯示在顯示部上的資訊進行觸摸輸入操作或編輯的觸摸輸入；藉由各種各樣的軟體(程式)控制處理等。

【0310】藉由利用安裝在平板終端9600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的一個表面或兩個表面，可以高效地對蓄電體9635進行充電。藉由作為蓄電體9635使用鋰離子電池，有可以實現小型化等的優點。

【0311】另外，參照圖24C所示的方塊圖而對圖24B所示的充放電控制電路9634的結構和工作進行說明。圖24C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24B所示的充放電控制電路9634。

【0312】首先，說明在利用外光使太陽能電池9633發電時的工作的例子。使用DCDC轉換器9636對太陽能電池

所產生的電力進行升壓或降壓以使它成為用來對蓄電體9635進行充電的電壓。並且，當利用來自太陽能電池9633的電力使顯示部9631工作時使開關SW1導通，並且，利用轉換器9637將其升壓或降壓到顯示部9631所需要的電壓。另外，可以採用在不進行顯示部9631中的顯示時使開關SW1斷開且使開關SW2導通來對蓄電體9635進行充電的結構。

【0313】注意，作為發電單元的一個例子示出太陽能電池9633，但是不侷限於此，也可以使用壓電元件(piezoelectric element)或熱電轉換元件(珀耳帖元件(Peltier element))等其他發電單元進行蓄電體9635的充電。例如，也可以使用以無線(非接觸)的方式能夠收發電力來進行充電的非接觸電力傳輸模組或組合其他充電方法進行充電。

【0314】圖25示出其他電子裝置的例子。在圖25中，顯示裝置8000是使用根據本發明的一個實施方式的二次電池8004的電子裝置的一個例子。明確地說，顯示裝置8000相當於電視廣播接收用顯示裝置，包括外殼8001、顯示部8002、揚聲器部8003及二次電池8004等。根據本發明的一個實施方式的二次電池8004設置在外殼8001的內部。顯示裝置8000既可以接收來自商業電源的電力供應，又可以使用蓄積在二次電池8004中的電力。因此，即使當由於停電等不能接收來自商業電源的電力供應時，藉由將根據本發明的一個實施方式的二次電池8004用作不斷電供應系統，也可以利用顯示裝置8000。

【0315】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。

【0316】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。

【0317】在圖25中，安鑲型照明設備8100是使用根據本發明的一個實施方式的二次電池8103的電子裝置的一個例子。明確地說，照明設備8100包括外殼8101、光源8102及二次電池8103等。雖然在圖25中例示出二次電池8103設置在安鑲有外殼8101及光源8102的天花板8104的內部的情況，但是二次電池8103也可以設置在外殼8101的內部。照明設備8100既可以接收來自商業電源的電力供應，又可以使用蓄積在二次電池8103中的電力。因此，即使當由於停電等不能接收來自商業電源的電力供應時，藉由將根據本發明的一個實施方式的二次電池8103用作不斷電供應系統，也可以利用照明設備8100。

【0318】另外，雖然在圖25中例示出設置在天花板8104的安鑲型照明設備8100，但是根據本發明的一個實施方式的二次電池可以用於設置在天花板8104以外的例如側壁8105、地板8106或窗戶8107等的安鑲型照明設備，也可

以用於臺式照明設備等。

【0319】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。

【0320】在圖25中，具有室內機8200及室外機8204的空調器是使用根據本發明的一個實施方式的二次電池8203的電子裝置的一個例子。明確地說，室內機8200包括外殼8201、出風口8202及二次電池8203等。雖然在圖25中例示出二次電池8203設置在室內機8200中的情況，但是二次電池8203也可以設置在室外機8204中。或者，也可以在室內機8200和室外機8204的兩者中設置有二次電池8203。空調器可以接收來自商業電源的電力供應，也可以使用蓄積在二次電池8203中的電力。尤其是，當在室內機8200和室外機8204的兩者中設置有二次電池8203時，即使當由於停電等不能接收來自商業電源的電力供應時，藉由將根據本發明的一個實施方式的二次電池8203用作不斷電供應系統，也可以利用空調器。

【0321】另外，雖然在圖25中例示由室內機和室外機構成的分體式空調器，但是也可以將根據本發明的一個實施方式的二次電池用於在一個外殼中具有室內機的功能和室外機的功能的一體式空調器。

【0322】在圖25中，電冷藏冷凍箱8300是使用根據本發明的一個實施方式的二次電池8304的電子裝置的一個例

子。明確地說，電冷藏冷凍箱8300包括外殼8301、冷藏室門8302、冷凍室門8303及二次電池8304等。在圖25中，二次電池8304設置在外殼8301的內部。電冷藏冷凍箱8300可以接收來自商業電源的電力供應，也可以使用蓄積在二次電池8304中的電力。因此，即使當由於停電等不能接收來自商業電源的電力供應時，藉由將根據本發明的一個實施方式的二次電池8304用作不斷電供應系統，也可以利用電冷藏冷凍箱8300。

【0323】上述電子裝置中，微波爐等高頻加熱裝置、電鍋等的電子裝置在短時間內需要高電力。因此，藉由將根據本發明的一個實施方式的蓄電裝置用作用來輔助商業電源不能充分供應的電力的輔助電源，在使用電子裝置時可以防止商業電源的總開關跳電。

【0324】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，將電力蓄積在二次電池中，由此可以抑制在上述時間段以外的時間段中電力使用率增高。例如，在為電冷藏冷凍箱8300時，在氣溫低且不進行冷藏室門8302或冷凍室門8303的開關的夜間，將電力蓄積在二次電池8304中。並且，在氣溫高且進行冷藏室門8302或冷凍室門8303的開關的白天，將二次電池8304用作輔助電源，由此可以抑制白天的電力使用率。

【0325】藉由採用本發明的一個實施方式，可以提高

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

【0326】

實施方式5

在本實施方式中，示出將本發明的一個實施方式的二次電池安裝在車輛的例子。

【0327】當將二次電池安裝在車輛時，可以實現混合動力汽車(HEV)、電動汽車(EV)或插電式混合動力汽車(PHEV)等新一代清潔能源汽車。

【0328】在圖26A至圖26C中，例示出使用本發明的一個實施方式的二次電池的車輛。圖26A所示的汽車8400是作為用來行駛的動力源使用電發動機的電動汽車。或者，汽車8400是作為用來行駛的動力源能夠適當地使用電發動機或引擎的混合動力汽車。藉由使用本發明的一個實施方式的二次電池，可以實現行駛距離長的車輛。另外，汽車8400具備二次電池。作為二次電池，可以將圖11C及圖11D所示的小型的二次電池模組排列在車內的地板部分而使用。另外，可以將組合多個圖16A至圖16C所示的二次電池而成的電池組設置在車內的地板部分。二次電池不

但驅動電發動機8406，而且還可以將電力供應到車頭燈8401或室內燈(未圖示)等發光裝置。

【0329】另外，二次電池可以將電力供應到汽車8400所具有的速度表、轉速計等顯示裝置。此外，二次電池可以將電力供應到汽車8400所具有的導航系統等半導體裝置。

【0330】在圖26B所示的汽車8500中，可以藉由利用插電方式或非接觸供電方式等從外部的充電設備接收電力，來對汽車8500所具有的二次電池進行充電。圖26B示出從地上設置型的充電裝置8021藉由電纜8022對安裝在汽車8500中的二次電池8024、8025進行充電的情況。當進行充電時，作為充電方法或連接器的規格等，可以根據CHAdeMO(註冊商標)或聯合充電系統“Combined Charging System”等的規定的方式而適當地進行。作為充電裝置8021，也可以使用設置在商業設施的充電站或家庭的電源。例如，藉由利用插電技術從外部供應電力，可以對安裝在汽車8500中的二次電池8024、8025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。

【0331】另外，雖然未圖示，但是也可以將受電裝置安裝在車輛中並從地上的送電裝置非接觸地供應電力來進行充電。當利用非接觸供電方式時，藉由在公路或外壁中組裝送電裝置，不但停車中而且行駛中也可以進行充電。此外，也可以利用該非接觸供電方式，在車輛之間進行電

力的發送及接收。再者，還可以在車輛的外部設置太陽能電池，在停車時或行駛時進行二次電池的充電。可以利用電磁感應方式或磁場共振方式實現這樣的非接觸供電。

【0332】圖26C是使用本發明的一個實施方式的二次電池的兩輪車的例子。圖26C所示的小型摩托車8600包括二次電池8602、後視鏡8601及方向燈8603。二次電池8602可以對方向燈8603供電。

【0333】此外，在圖26C所示的小型摩托車8600中，可以將二次電池8602收納在座位下收納箱8604中。即使座位下收納箱8604為小型，也可以將二次電池8602收納在座位下收納箱8604中。二次電池8602是可拆卸的，因此在充電時將二次電池8602搬到室內，對其進行充電，行駛之前將二次電池8602收納即可。

【0334】藉由採用本發明的一個實施方式，可以提高二次電池的循環特性及容量。由此，可以使二次電池本身小型輕量化。另外，如果可以使二次電池本身小型輕量化，就有助於實現車輛的輕量化，從而可以延長行駛距離。另外，可以將安裝在車輛中的二次電池用作車輛之外的電力供應源。此時，例如可以避免在電力需求高峰時使用商業電源。如果可以避免在電力需求高峰時使用商業電源，就有助於節省能量以及二氧化碳排放量的減少。此外，如果循環特性優異，就可以長期間使用二次電池，從而可以降低鈷等稀有金屬的使用量。

【0335】本實施方式可以與其他實施方式適當地組合

而實施。

實施例1

【0336】在本實施例中，說明製造本發明的一個實施方式的正極活性物質100及對比例子的鈷酸鋰並使用XRD進行分析的結果。

【0337】

[正極活性物質的製造]

《樣本01》

本發明的一個實施方式的正極活性物質的樣本01藉由如下方法形成：對起始材料添加鎂及氟而製造鈷酸鋰的粒子,然後對其進行加熱。

【0338】在樣本01中，如在實施方式1的步驟S11所說明那樣，準備作為起始材料的鋰源的碳酸鋰、作為鈷源的氧化鈷、作為鎂源的氧化鎂、作為氟源的氟化鋰。使各元素的比例成為$Li_{1.02}Co_{0.99}Mg_{0.01}O_{1.98}F_{0.02}$的方式進行稱量。

【0339】接著，作為步驟S12，混合起始材料。使用具有氧化鋯球的球磨機以250rpm進行2小時的混合。

【0340】接著，作為步驟S13，將混合了的材料放入由氧化鋁製造的熔爐(以下稱為氧化鋁熔爐)中而進行加熱。該加熱以如下條件進行：使用馬弗爐；乾燥空氣氛圍的流量為10L/min；保持溫度為950℃(升溫為200℃/小時)；保持溫度為10小時。將從保持溫度至室溫的降溫時間設定為10小時以上且15小時以下。

【0341】由於不進行鈦及鋁的覆蓋處理，所以不進行步驟S14。

【0342】接著，作為步驟S15，將在步驟S13合成了的包含鎂及氟的鈷酸鋰粒子放入氧化鋁熔爐中進行加熱。該加熱以如下條件進行：使用馬弗爐；氧氛圍的流量為10L/min；保持溫度為900℃(升溫為200℃/小時)；保持溫度為2小時。將從保持溫度至室溫的降溫時間設定為10小時以上且15小時以下。

【0343】然後，進行研碎處理。研碎處理藉由篩選來進行，且使用孔徑為53μm的篩子。

【0344】最後收集粒子而得到樣本01的正極活性物質。已知以上述條件製造的正極活性物質的表層部的鎂及氟的濃度高於內部。

【0345】

《樣本02》

本發明的一個實施方式的正極活性物質的樣本02藉由對包含鎂及氟的鈷酸鋰的粒子進行加熱形成。

【0346】在樣本02中，由於作為起始材料使用了鈷酸鋰粒子(日本化學工業公司製造，商品名：C-20F)。由此在樣本02中省略實施方式1所說明的步驟S12及步驟S13。上述鈷酸鋰的粒子是具有20μm左右的粒徑(D50)並在藉由XPS可以分析的區域中包含氟、鎂、鈣、鈉、矽、硫、磷的鈷酸鋰粒子。另外由於不進行鈦及鋁的覆蓋處理，所以不進行步驟S14。

【0347】接著，作為步驟S15，將鈷酸鋰粒子放入氧化鋁熔爐中進行加熱。該加熱以如下條件進行：使用馬弗爐；乾燥空氣氛圍的流量為5L/min；保持溫度為800℃(升溫為200℃/小時)；保持溫度為2小時。將從保持溫度至室溫的降溫時間設定為10小時以上且15小時以下。然後與樣本01同樣地進行篩選而收集。已知以上述條件製造的正極活性物質的表層部的鎂及氟的濃度也高於內部。

【0348】

《樣本03》

作為本發明的一個實施方式的正極活性物質的樣本03，藉由溶膠-凝膠法形成被鈦覆蓋的包含鎂及氟的鈷酸鋰的正極活性物質。

【0349】作為樣本03的起始材料也使用鈷酸鋰粒子(日本化學工業公司製造，商品名：C-20F)。由此省略步驟S12及步驟S13。

【0350】接著，作為步驟S14，使用包含鈦的材料覆蓋上述鈷酸鋰粒子。明確而言，將TTIP溶解於異丙醇而製造TTIP的異丙醇溶液。將鈷酸鋰粒子混合在該溶液中。以使TTIP與包含鎂及氟的鈷酸鋰比例成為0.004ml/g的方式混合。

【0351】在濕度90%RH下以25℃，使用磁力攪拌器以不加蓋子的方式對該混合液進行72小時的攪拌。藉由上述處理，使氛圍中的水與TTIP起水解及縮聚反應，由此在包含鎂及氟的鈷酸鋰粒子的表面上形成包含鈦的層。

【0352】將完成上述處理的混合液離心分離，收集沉澱物。離心分離以3000rpm進行1分鐘，並且在洗滌時使用異丙醇。

【0353】在循環乾燥爐中以70℃對收集了的沉澱物進行3小時的乾燥。

【0354】接著，作為步驟S15，將被包含鈦的材料覆蓋的鈷酸鋰粒子放入氧化鋁熔爐中進行加熱。該加熱以如下條件進行：使用馬弗爐；氧氛圍的流量為10L/min；保持溫度為800℃(升溫為200℃/小時)；保持溫度為2小時。將從保持溫度至室溫的降溫時間設定為10小時以上且15小時以下。然後與樣本01同樣地進行篩選而收集。已知以上述條件製造的正極活性物質的表層部的鈦、鎂及氟的濃度高於內部。另外，也已知鈦濃度的峰值位於比鎂濃度的峰值更深的區域。

【0355】

《樣本04》

作為本發明的一個實施方式的正極活性物質的樣本04，藉由溶膠-凝膠法形成被鋁覆蓋的包含鎂及氟的鈷酸鋰粒子的正極活性物質。

【0356】作為樣本04的起始材料也使用鈷酸鋰粒子(日本化學工業公司製造，商品名：C-20F)。由此省略步驟S12及步驟S13。

【0357】接著，作為步驟S14，使用包含鋁的材料覆蓋上述鈷酸鋰粒子。明確而言，將異丙醇鋁溶解於異丙

醇，製造異丙醇鋁的異丙醇溶液。對該溶液混合鈷酸鋰粒子。以異丙醇鋁比包含鎂及氟的鈷酸鋰成為0.0279g/g的方式進行混合。

【0358】在濕度90%RH下以25℃，使用磁力攪拌器以不加蓋子的方式對該混合液進行8小時攪拌。藉由上述處理，使氛圍中的水與異丙醇鋁起水解及縮聚反應，由此在包含鎂及氟的鈷酸鋰粒子的表面上形成包含鋁的層。

【0359】對被處理的混合液進行過濾，收集殘渣。作為過濾用的濾器使用桐山濾紙(No.4)，在洗滌時使用異丙醇。

【0360】在真空鐘罩中，以70℃對所收集的殘渣進行乾燥1小時。

【0361】接著，作為步驟S15，將被包含鋁的材料覆蓋的鈷酸鋰粒子放入氧化鋁熔爐中進行加熱。該加熱以如下條件進行：使用馬弗爐；氧氛圍的流量為10L/min；保持溫度為800℃(升溫為200℃/小時)；保持溫度為2小時。將從保持溫度至室溫的降溫時間設定為10小時以上且15小時以下。然後與樣本01同樣地進行篩選而收集。已知以上述條件製造的正極活性物質的表層部的鋁、鎂及氟的濃度高於內部。另外，也已知鋁濃度的峰值位於比鎂濃度的峰值更深的區域。

【0362】

《樣本05》

作為對比例子的樣本05，不進行溶膠-凝膠處理或加

熱處理,而直接使用包含鎂及氟的鈷酸鋰(日本化學工業公司製造，商品名：C-20F)。

【0363】

《樣本06》

作為對比例子的樣本06，藉由溶膠-凝膠法使用鋁覆蓋不包含鎂及氟的鈷酸鋰粒子。

【0364】在樣本06中，作為起始材料使用鈷酸鋰粒子(日本化學工業公司製造，商品名：C-5H)。由此省略步驟S12及步驟S13。注意，上述鈷酸鋰粒子是具有5μm左右的粒徑(D50)並在XPS等中檢測不出鎂的鈷酸鋰粒子。

【0365】接著，作為步驟S14，使用包含鋁的材料覆蓋上述鈷酸鋰粒子。明確而言，將異丙醇鋁溶解於異丙醇，製造異丙醇鋁的異丙醇溶液。對該溶液混合鈷酸鋰粒子。以異丙醇鋁比包含鎂及氟的鈷酸鋰成為0.0917g/g的方式進行混合。

【0366】與樣本04同樣地進行攪拌、收集以及乾燥。

【0367】接著，作為步驟S15，對被包含鋁的材料覆蓋的鈷酸鋰粒子進行加熱、冷卻以及收集。除了加熱溫度設定為500℃以外，其他條件與樣本04同樣而進行製造。

【0368】表1示出樣本01至樣本06的製造條件。

【0369】

[表1]

	起始材料	第一加熱	覆蓋材料	第二加熱
樣本01	Li_2CO_3, Co_2O_3, MgO, LiF	950℃, 10hr	無	900℃, 2hr, O_2
樣本02	包含Mg及F的$LiCoO_2$	無	無	800℃, 2hr, 乾燥空氣
樣本03	包含Mg及F的$LiCoO_2$	無	Ti	800℃, 2hr, O_2
樣本04	包含Mg及F的$LiCoO_2$	無	Al	800℃, 2hr, O_2
樣本05（對比例子）	包含Mg及F的$LiCoO_2$	無	無	無
樣本06（對比例子）	$LiCoO_2$	無	Al	500℃, 2hr, O_2

【0370】

[二次電池的製造]

使用上述所製造的作為樣本01至樣本06的正極活性物質製造CR2032(直徑：20mm，高度：3.2mm)的硬幣型二次電池。

【0371】作為正極，使用藉由如下方式製造的正極：將以上述製造的正極活性物質(LCO)：乙炔黑(AB)：聚偏氟乙烯(PVDF)為95：3：2的重量比混合它們而成的漿料塗佈在集電器上。

【0372】作為對電極使用鋰金屬。

【0373】作為電解液所包含的電解質，使用1mol/L的六氟磷酸鋰($LiPF_6$)。作為電解液，使用將體積比為3：7的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)以及2wt%的碳酸伸乙

烯酯(VC)混合而成的電解液。

【0374】作為隔離體使用25μm厚的聚丙烯。

【0375】正極罐及負極罐由不鏽鋼(SUS)形成。

【0376】

[初次充電之後的XRD]

對使用樣本01至樣本06的正極活性物質的二次電池以規定電壓進行CCCV充電。明確而言，直到成為規定電壓以0.5C進行定電流充電之後，直到電流值成為0.01C進行定電壓充電。接著，在氬氛圍的手套箱內將充電狀態的二次電池拆開而取出正極，以DMC(碳酸二甲酯)洗滌去除電解液。接著，以CuKα1線的粉末XRD分析進行分析。另外，在該分析中，使用Bruker AXS公司製造的全自動多目的X射線繞射裝置D8 ADVANCE。雖然將XRD裝置設定為粉末樣本模式，但樣本的高度設定為裝置所要求的測量面。另外，不使樣本彎曲，使其為平坦地進行設置。

【0377】圖27示出對使用樣本01的正極活性物質的二次電池以4.6V充電後的正極的XRD圖案。為了比較，也示出與圖3同樣的擬尖晶石型結晶結構及H1-3型結晶結構的圖案。另外,可知以4.6V充電時的樣本01中混合存在有擬尖晶石型結晶結構以及H1-3型結晶結構。另外，藉由裡特沃爾德分析推測具有66wt%的擬尖晶石型結晶結構。

【0378】圖28示出對使用樣本02的正極活性物質的二次電池以4.1V、4.2V、4.3V、4.4V、4.5V、4.6V、4.7V以及4.8V充電之後的正極的XRD圖案。可知以4.6V充電時的

樣本02具有擬尖晶石型結晶結構。另外，推測以4.7V以上充電的樣本02具有與擬尖晶石型結晶結構不同的結構，而且峰值的寬度變寬且結晶性降低。

【0379】圖29示出對使用樣本03的正極活性物質的二次電池以4.1V、4.2V、4.3V、4.4V、4.5V、4.6V、4.7V以及4.8V充電之後的正極的XRD圖案。可知以4.6V充電時的樣本03具有擬尖晶石型結晶結構。另外，以4.6V充電的樣本03示出更明顯的圖案，推測擬尖晶石型以外的結晶結構比以4.6V充電的樣本02少。另外，推測以4.7V以上充電時的樣本03具有與擬尖晶石不同的結晶結構，而且峰值的寬度變寬且結晶性降低。

【0380】圖30示出對使用樣本04的正極活性物質的二次電池以4.6V、4.7V以及4.8V充電後的正極的XRD圖案。可知以4.6V及4.7V充電時的樣本04具有擬尖晶石型結晶結構。另外，推測以4.8V充電時的樣本04具有與擬尖晶石不同的結晶結構，而且峰值的寬度變寬且結晶性降低。

【0381】圖31示出對使用對比例子的樣本05的正極活性物質的二次電池以4.1V、4.2V、4.3V、4.4V、4.5V、4.6V、4.7V以及4.8V充電後的正極的XRD圖案。可知對比例子的樣本05在以4.6V以上且4.7V以下充電時具有H1-3型結晶結構而不具有擬尖晶石型結晶結構(從43.5°至46°(2θ)的峰值尤其特徵性強)。另外，可知在4.5V和4.6V之間變為H1-3型結晶結構。另外，推測以4.8V充電時的樣本05具有與擬尖晶石型結晶結構和H1-3結晶結構不同的結晶結

構，而且峰值的寬度變寬且結晶性降低。

【0382】圖32示出對使用對比例子的樣本06的正極活性物質的二次電池以4.6V充電後的正極的XRD圖案。可知以4.6V充電時的樣本06具有H1-3型結晶結構。

【0383】

[多次充電之後的XRD]

接著，對樣本02、樣本03以及對比例子的樣本05以4.6V充電多次後藉由XRD進行分析。明確而言，將以4.6V進行CCCV充電的樣本作為充電一次的樣本。另外，將以4.6V進行CCCV充電後直到放電電壓成為2.5V進行定電流放電(CC放電)，並以4.6V進行CCCV充電的樣本作為充電兩次的樣本。同樣地，有些樣本被充電九次。

【0384】圖33示出對使用樣本02的正極活性物質的二次電池以4.6V充電一次後以及充電兩次後的正極的XRD圖案。推測出：在第一次充電時，由於除了擬尖晶石型結晶結構以外還存在H1-3型結晶結構及其他結構，所以結晶性很低。但是在第二次充電時，由於擬尖晶石型結晶結構以外的結構減少了，所以與第一次充電相比，結晶性提高。

【0385】圖34示出對使用樣本03的正極活性物質的二次電池以4.6V充電一次、兩次、以及九次後的正極的XRD圖案。推測出：樣本03也在第一次充電時，由於除了擬尖晶石型結晶結構以外還存在H1-3型結晶結構及其他結構，所以結晶性很低。但是在第二次以後的充電時，由於擬尖晶石型結晶結構以外的結構減少了，所以擬尖晶石型結晶

結構保持高結晶性。

【0386】圖35示出對使用對比例子的樣本05的正極活性物質的二次電池以4.6V充電一次及兩次後的正極的XRD圖案。樣本05在第一次充電和第二次充電時都具有H1-3型結晶結構。在著眼於43.5°至46°(2θ)的範圍內存在的峰值時，其特徵也是明顯的。

【0387】

[多次放電之後的XRD]

接著，對樣本02、樣本03以及對比例子的樣本05充電十次後藉由XRD進行分析。明確而言，反復進行十次在CCCV充電(4.6V)後再進行CC放電(2.5V)的充放電，然後將放電狀態的二次電池拆開取出正極，藉由XRD進行分析。

【0388】圖36示出對樣本02、樣本03以及對比例子的樣本05放電十次後的正極的XRD圖案。為了比較，也示出與圖3相同的$LiCoO_2$(O3)、擬尖晶石型結晶結構以及H1-3型結晶結構的圖案。樣本02、樣本03以及樣本05都具有$LiCoO_2$(O3)的結構。但是，在樣本05中，從$LiCoO_2$(03)中的(003)面、(006)面等垂直於c軸的面的繞射峰值的寬度變寬而結晶性降低。相對於此，推測樣本02與樣本03中由於沒有發生CoO_2層的偏離而保持高結晶性，在充電十次後劣化也很少。

【0389】

[體積的變化]

接著，從樣本03的各充電深度的XRD圖案推測晶格常數及結晶結構。然後，求出各結晶結構的每單位晶胞的體積並與充電之前的體積進行比較。另外，為了與其他結晶結構容易進行比較，作為H1-3型結晶結構的c軸使用單位晶胞的二分之一的值而進行計算。

【0390】表2示出從樣本03的各充電深度的XRD圖案推測的晶格常數及結晶結構。

【0391】

[表2]

充電電壓 (V)	充電容量 (mAh/g)	存在比例 (wt%)	a軸 (Å)	c軸 (Å)	單位晶胞體積 (Å^3)	體積變化率 (%)	結晶結構
0	0	100.0	2.82	14.05	96.50	0.00	R-3m
4.1	124.2	41.1	2.81	14.09	96.21	-0.30	R-3m (1)
		58.9	2.82	14.40	99.29	2.89	R-3m (2)
4.2	137.3	52.2	2.81	14.26	97.47	1.00	R-3m (1)
		47.8	2.81	14.37	98.14	1.70	R-3m (2)
4.3	153.8	69.8	2.81	14.44	98.66	2.24	R-3m (1)
		30.1	2.81	14.45	99.06	2.65	R-3m (2)
4.4	168.4	94.0	2.81	14.41	98.51	2.08	R-3m (1)
		6.0	2.82	14.41	98.90	2.48	R-3m (2)
4.5	186.9	30.9	2.81	14.42	98.54	2.11	R-3m (1)
		69.1	2.81	14.28	97.69	1.23	R-3m (2)
4.6	216.4	77.2	2.82	13.75	94.39	-2.19	模尖晶石型
		22.8	2.81	13.57	93.05	-3.58	H1-3
4.7	254.7	52.0	2.82	13.48	92.98	-3.66	H1-3
		48.0	2.80	12.65	86.06	-10.82	O1

【0392】推測在以4.1V以上且4.5以下充電時，都具

有屬於空間群R-3m的二相的結晶結構。這可能是因為：產生在各正極活性物質的粒子內部或者粒子之間的充電深度之差。在表2中以R-3m(1)及R-3m(2)表示。

【0393】在以4.6V充電時推測擬尖晶石型結晶結構和H1-3型結晶結構混合存在。另外，藉由裡特沃爾德分析，推測擬尖晶石型結晶結構佔77wt%以上。

【0394】另外，在以4.7V充電時，推測H1-3型結晶結構和O1型結晶結構混合存在。

【0395】另外，擬尖晶石型結晶結構的從O3型結晶結構的體積變化率是2.5%以下，更具體是2.2%以下，相對於此，H1-3型結晶結構的從O3型結晶結構的體積變化率是3.5%以上。

【0396】圖37示出將表2所示的體積變化率表示為圖表時的情況。只有表示O3：充電深度0的標記參照圖表上部的橫軸。另外，在圖37中，各標記示出結晶結構被推測為如下結構中的任一個：R-3m(1)(2)；擬尖晶石型結晶結構；H1-3型結晶結構；以及O1型結晶結構。

【0397】從表2及圖37可知，擬尖晶石型結晶結構的每單位晶胞的體積變化比H1-3型結晶結構少。另外，可知以4.6V充電的樣本03具有77wt%以上的擬尖晶石型結晶結構，其結晶結構及體積變化受到抑制。

【0398】

[循環特性]

接著，評價使用樣本01、樣本03以及樣本05的二次電

池的循環特性。

【0399】注意，其循環特性被評價的樣本01及樣本03與XRD分析樣本的批次不同，並且製造條件略有些不同，所以在圖表中附星號，但是作為正極活性物質的特徵，沒有很大的差別。明確而言，樣本01以1000℃進行第一加熱處理。樣本03使用於溶膠-凝膠處理的TTIP的量為0.01ml/g且在乾燥空氣氛圍下進行第二加熱處理。

【0400】硬幣電池由正極活性物質(LCO)、乙炔黑(AB)、聚偏氟乙烯(PVDF)以LCO：AB：PVDF=95：2.5：2.5(重量比)的比例混合，其他製造條件相同。

【0401】循環測試以25℃進行，充電為CCCV(0.5C、4.6V、終止電流為0.01C)，放電為CC(0.5C、2.5V)。在此，1C設定為137mA/g，這是正極活性物質的每單位質量的電流值。

【0402】圖38A示出樣本01、樣本03以及樣本05的放電容量，圖38B示出放電容量的保持率。對比例子的樣本05的在40循環時放電容量的保持率下降到40.9%。另一方面，本發明的一個實施方式的正極活性物質的起始容量與對比例子大致同樣地高，並且樣本01及樣本03都呈現優良的循環特性，樣本03在100次循環時為78.4%，樣本01在70次循環時為67.5%。

【0403】可知本發明的一個實施方式的正極活性物質在以4.6V等高電壓進行充放電時也呈現良好的循環特性。

【0404】如此，可知：在本發明的一個實施方式的正

極活性物質的樣本01至樣本04中，藉由以4.6V充電具有60%以上的擬尖晶石型結晶結構。擬尖晶石型結晶結構的與放電狀態時的結晶結構及體積的差比H1-3型結晶結構小，所以反復充放電也不容易劣化。由此，在以高電壓充電時，只要是具有擬尖晶石型結晶結構的正極活性物質，即使以高電壓進行充放電，其循環特性也是優良的。

【0405】相對於此，可知：在對比例子的樣本05及樣本06中以4.6V充電時，擬尖晶石型結晶結構不出現或非常少，主要具有H1-3型結晶結構。H1-3型結晶結構與O3型結晶結構的結晶結構及體積之差較大，所以容易劣化。由此，樣本05及樣本06是不能承受高電壓的充電的材料，實際上放電容量顯著地降低。

【0406】另外，對比例子的樣本05與樣本01同樣地包含鎂及氟，但是在以4.6V充電時主要具有H1-3型結晶結構，所以循環特性劣化。如此，可知本發明的一個實施方式的特徵是正極活性物質的伴隨充放電的結晶結構的變化較少，並且上述特徵不能僅根據所包含的元素判斷。

實施例2

【0407】在本實施例中，說明製造本發明的一個實施方式的正極活性物質100及對比例子的鈷酸鋰，使用ESR進行分析的結果。

【0408】

[正極活性物質的製造]

《樣本11A及樣本11B》

將對起始材料添加鎂及氟並進行第一加熱處理而形成的正極活性物質作為樣本11A，並且將之後還進行第二加熱處理的正極活性物質作為樣本11B。

【0409】作為步驟S11及步驟S12以各元素的比例成為$Li_{1.02}Co_{0.99}Mg_{0.01}O_{1.98}F_{0.02}$的方式對碳酸鋰、氧化鈷、氧化鎂及氟化鋰進行稱量，然後進行混合。步驟S13的第一加熱以如下條件進行：使用氧化鋁熔爐；乾燥空氣氛圍的流量為10L/min；保持溫度為1000℃(升溫為200℃/小時)；保持溫度為10小時。將從保持溫度至室溫的降溫時間設定為10小時以上且15小時以下。將藉由第一加熱處理合成的包含鎂及氟的鈷酸鋰的粒子作為樣本11A。

【0410】接著，將樣本11A的包含鎂及氟的鈷酸鋰粒子放入氧化鋁熔爐，進行步驟S15的第二加熱處理。該加熱以如下條件進行：乾燥空氣氛圍的流量為10L/min；保持溫度為800℃(升溫為200℃/小時)；保持溫度為2小時。將從保持溫度至室溫的降溫時間設定為10小時以上且15小時以下。將藉由上述步驟製造的粒子作為樣本11B。

【0411】

《樣本12B》

將不添加鎂及氟而進行第一及第二加熱處理製造的正極活性物質作為對比例子的樣本12B。

【0412】除了以各元素的比例成為$Li_1Co_1O_2$的方式對碳酸鋰及氧化鈷進行稱量以外，與樣本11B同樣地製造。

【0413】

[ESR]

圖39及圖40A至圖40C示出藉由ESR分析樣本11A、樣本11B、以及樣本12B的結果。圖39是室溫測量的信號。圖40A至圖40C是為了與320mT附近的尖銳的信號比較，放大低溫(10K)測量的結果的圖。

【0414】如圖39所示，在樣本12B及樣本11A中，檢測出以120mT至150mT為中心的寬度寬的信號，但是在樣本11B中，該信號為檢測下限以下。該信號對應於氧四配位的Co(圖5A及圖5B中的A位置)。

【0415】由此，可知：不包含鎂及氟的樣本12B以及包含鎂及氟但不進行第二加熱處理的樣本11A具有尖晶石型結晶結構的Co_3O_4；包含鎂及氟且進行第二加熱處理的樣本11B中的具有尖晶石型結晶結構的Co_3O_4為檢測下限以下。

【0416】另外，如圖40A至圖40C所示，所有樣本中檢測出以320mT附近為中心的尖銳的峰值。上述信號對應於氧六配位的Co(圖5A及圖5B中的B位置)。

【0417】其中，在圖40B的樣本11A及圖40C的樣本11B中，在312mT附近觀察到肩峰，但是在圖40A的樣本12B中觀察不到。上述峰值示出在Co附近存在Mg。如此，可知也可以藉由ESR判斷正極活性物質包含Mg。

實施例3

【0418】在本實施例中，藉由計算確認將什麼元素固溶時在高電壓充電時容易具有擬尖晶石型結晶結構。

【0419】如圖2所示，H1-3型結晶結構是如P-3m1(O1)那樣的CoO_2結構與如R-3m(O3)那樣的$LiCoO_2$結構交替地層疊的結構。

【0420】由此，可以認為：藉由將屬於P-3m1的結構增加到二分之一左右，容易具有H1-3型結晶結構；相反，藉由使屬於R-3m的結構佔50%以上，容易具有R-3m的擬尖晶石型結晶結構。於是，使用P-3m1及R-3m的結晶結構模型再現高電壓充電狀態的正極活性物質來計算包含Mg、Al、Ti時的穩定能。

【0421】作為高電壓充電狀態的結晶結構模型，使用從圖2所說明的R-3m(O3)抽掉所有Li的結構以及P-3m1(O1)。接著，如下所述，分別算出Mg、Al或Ti嵌入CoO_2層間的最穩定的位置的情況以及Co位置被Mg、Al或Ti取代的情況。

【0422】圖41A1示出Mg、Al或Ti位於CoO_2層間時的P-3m1的結晶結構模型，圖41A2示出Mg、Al或Ti位於CoO_2層間時的R-3m的結晶結構模型。圖41B1示出Mg、Al或Ti位於Co位置時的P-3m1的結晶結構模型，圖41B2示出Mg、Al或Ti位於Co位置時的R-3m的結晶結構模型。另外，表3示出計算條件。

【0423】

[表3]

軟體	VASP (Vienna Ab initio simulation package)	
泛函數	局域密度近似 (Local Density Approximation)	
準位能	投影擴充波方法 (Projector augmented wave method)	
截止能量 (eV)	520	
結晶結構 (空間群)	R-3m 或 P-3m1	
原子個數	嵌入 CoO_2 層間時	嵌入原子 (Li、Mg、Ti、或 Al) : 1 原子, Co: 12 原子, O: 24 原子
	Co 被取代時	取代原子 (Mg、Ti、或 Al) : 1 原子, Co: 12 原子, O: 24 原子
k-points	3×3×1	
計算對象	使原子位置最佳化	

【0424】在將Mg嵌入CoO_2層間的情況下，以如下公式求出空間群P-3m1結構時和空間群R-3m結構時的能量之差ΔE(eV)。作為嵌入及取代的元素能量使用原子單體能量。

【0425】

[公式2]

$$\Delta E = \{E_{total,\ R-3m}\ (Mg_1Co_{12}O_{24})\} - \{E_{total,\ P-3m1}\ (Mg_1Co_{12}O_{24})\}$$

$E_{total,\ R-3m}\ (Mg_1Co_{12}O_{24})$：空間群R-3m的結晶結構且將一個Mg原子嵌入$CoO_2$層間的模型(相當於圖41A2的結構b)的能量

$E_{total,\ P-3m1}$（$Mg_1Co_{12}O_{24}$）：空間群P-3m1的結晶結構且將一個Mg原子嵌入CoO_2層間的模型(相當於圖41A1的結構a)的能量

【0426】同樣地，在Co位置被Mg取代的情況下，以如下公式求能量之差。

【0427】

[公式3]

$$\Delta E = \{E_{total,\ R-3m}\ (Mg_1Co_{11}O_{24})\} - \{E_{total,\ P-3m1}\ (Mg_1Co_{11}O_{24})\}$$

$E_{total,\ R-3m}$（$Mg_1Co_{11}O_{24}$）：空間群R-3m的結晶結構且Co被一個Mg原子取代的模型(相當於圖41B2的結構d)的能量

$E_{total,\ P-3m1}$（$Mg_1Co_{11}O_{24}$）：空間群P-3m1的結晶結構且Co被一個Mg原子取代的模型(相當於圖41B1的結構c)的能量

【0428】圖42A及圖42B示出與上述同樣地進行其他元素的計算結果。為了比較，也示出沒有嵌入或取代時以及將Li嵌入CoO_2層間時的結果。

【0429】圖42A是示出將Al、Ti、Mg或Li嵌入CoO_2層間時的穩定能ΔE的圖表。各元素的ΔE都為負值，這意味著空間群R-3m的結構比P-3m1穩定。另外，各元素的值都低於Li。換言之，在CoO_2層間包含上述元素的正極活性物質比單純的$LiCoO_2$在高電壓充電狀態下也容易成為R-3m的結構。可知Al、Ti、Mg中Mg是最有效的。

【0430】圖42B是在Co位置被Al、Ti、Mg取代時的穩定能ΔE的圖表。所有元素的ΔE都成為正值而顯示P-3m1的結構更穩定。Al、Ti的值低於不取代的情況(存在Co的情

況)，但是Mg的值高於不取代的情況。

【0431】由此，可知：存在於CoO_2層間的Mg的保持R-3m的效果高；相反，存在於Co位置的Mg沒有上述效果。

【0432】接著，算出所有鋰離子被嵌入的放電狀態的R-3m(O3)結晶結構時，Al、Ti或Mg在取代Li位置和Co位置中的哪一個時更穩定。計算方法與圖42A及圖42B相同。圖43示出其結果。

【0433】在取代Li位置和Co位置中的任何一個時Al及Ti的ΔE都成為大致相同的負值。另外，Ti的ΔE更小。由此可知Al及Ti傾向於容易固溶於$LiCoO_2$，其中Ti更容易固溶。

【0434】另一方面，關於Mg在Li位置與Co位置的比較中，Li位置更大且穩定。由此可知與Co位置相比，Mg更容易進入Li位置。另外，各取代時ΔE都是正值，所以可以說Mg傾向於不大容易固溶於$LiCoO_2$。上述傾向可以說明一部分Mg在表層部及結晶晶界附近等中偏析的現象。

【0435】藉由上述說明，示出當在CoO_2層間(Li位置)存在Mg時，即使在多個Li被抽掉的高電壓充電狀態下也容易保持R-3m結構，而容易成為擬尖晶石型結晶結構。由此，可認為：重要的是，在包括第二加熱處理的製造工程中，將容易進入$LiCoO_2$的Li位置的Mg確實地位於在Li位置，而不位於在Co位置。

【符號說明】

【0436】

100:正極活性物質

200:活性物質層

201:石墨烯化合物

211a:正極

211b:負極

212a:導線

212b:導線

214:隔離體

215a:接合部

215b:接合部

217:固定構件

250:二次電池

251:外包裝體

261:折疊部分

262:密封部

263:密封部

271:棱線

272:谷底線

273:空間

300:二次電池

301:正極罐

302:負極罐

303:墊片

304:正極

305:正極集電器

306:正極活性物質層

307:負極

308:負極集電器

309:負極活性物質層

310:隔離體

500:二次電池

501:正極集電器

502:正極活性物質層

503:正極

504:負極集電器

505:負極活性物質層

506:負極

507:隔離體

508:電解液

509:外包裝體

510:正極導線電極

511:負極導線電極

600:二次電池

601:正極蓋

602:電池罐

603:正極端子

604:正極

605:隔離體

606:負極

607:負極端子

608:絕緣板

609:絕緣板

611:PTC元件

612:安全閥機構

613:導電板

614:導電板

615:模組

616:導線

617:溫度控制裝置

900:電路基板

910:簽條

911:端子

912:電路

913:二次電池

914:天線

915:天線

916:層

917:層

918:天線

920:顯示裝置

921:感測器

922:端子

930:外殼

930a:外殼

930b:外殼

931:負極

932:正極

933:隔離體

950:捲繞體

951:端子

952:端子

980:二次電池

981:薄膜

982:薄膜

993:捲繞體

994:負極

995:正極

996:隔離體

997:導線電極

998:導線電極

7100:可攜式顯示裝置

7101:外殼

7102:顯示部

7103:操作按鈕

7104:二次電池

7200:可攜式資訊終端

7201:外殼

7202:顯示部

7203:帶子

7204:帶扣

7205:操作按鈕

7206:輸入輸出端子

7207:圖示

7300:顯示裝置

7304:顯示部

7400:行動電話機

7401:外殼

7402:顯示部

7403:操作按鈕

7404:外部連接埠

7405:揚聲器

7406:麥克風

7407:二次電池

7408:導線電極

7500:電子煙

7501:霧化器

7502:煙彈

7504:二次電池

8000:顯示裝置

8001:外殼

8002:顯示部

8003:揚聲器部

8004:二次電池

8021:充電裝置

8022:電纜

8024:二次電池

8025:二次電池

8100:照明設備

8101:外殼

8102:光源

8103:二次電池

8104:天花板

8105:側壁

8106:地板

8107:窗戶

8200:室內機

8201:外殼

8202:出風口

8203:二次電池

8204:室外機

8300:電冷藏冷凍箱

8301:外殼

8302:冷藏室門

8303:冷凍室門

8304:二次電池

8400:汽車

8401:車頭燈

8406:電發動機

8500:汽車

8600:小型摩托車

8601:後視鏡

8602:二次電池

8603:方向燈

8604:座位下收納箱

9600:平板終端

9625:開關

9626:開關

9627:開關

9628:操作開關

9629:扣件

9630:外殼

9630a:外殼

9630b:外殼

9631:顯示部

9633:太陽能電池

9634:充放電控制電路

9635:蓄電體

9636:DCDC轉換器

9637:轉換器

9640:可動部

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種包括正極、負極、電解液的鋰離子二次電池，

其中，該負極包括包含碳的負極活性物質，

該正極包括集電器與正極活性物質層，

該正極活性物質層包括正極活性物質粒子，

該正極活性物質粒子包括鈷酸鋰、鎂、氟，

該正極活性物質粒子包括具有層狀岩鹽型結晶結構的第一區域、與具有岩鹽型結晶結構的第二區域，

該第一區域與該第二區域結晶的配向大致一致，

在進行該正極活性物質層所具有之多個正極活性物質粒子的XPS分析時，在1302eV以上且小於1304eV處，具有示出鎂與其他元素的鍵合能量的峰值。

【請求項2】一種包括正極、負極、電解液的鋰離子二次電池，

其中，該負極包括包含碳的負極活性物質，

該正極包括集電器與正極活性物質層，

該正極活性物質層包括正極活性物質粒子，

該正極活性物質粒子包括鈷酸鋰、鎂、氟，

該正極活性物質粒子包括具有層狀岩鹽型結晶結構的第一區域、與具有岩鹽型結晶結構的第二區域，

該第一區域與該第二區域結晶的配向大致一致，

在進行該正極活性物質層所具有之多個正極活性物質粒子的XPS分析時，在與氟化鎂的鍵合能量的1305eV不

同，且接近氧化鎂的鍵合能量的位置，具有示出鎂與其他元素的鍵合能量的峰值。

【請求項3】一種包括正極、負極、電解液的鋰離子二次電池，

其中，該負極包括包含碳的負極活性物質，

該正極包括集電器與正極活性物質層，

該正極活性物質層包括正極活性物質粒子，

該正極活性物質粒子包括鈷酸鋰、鎂、氟，

該正極活性物質粒子包括具有層狀岩鹽型結晶結構的第一區域、與具有岩鹽型結晶結構的第二區域，

該第一區域與該第二區域結晶的配向大致一致，

在進行該正極活性物質層所具有之多個正極活性物質粒子的XPS分析時，在1302eV以上且小於1304eV處，具有示出鎂與其他元素的鍵合能量的峰值，

將該正極併入將鋰金屬用於負極的硬幣型二次電池，在25℃的環境下藉由CCCV充電，將充電至4.6V後的狀態的該正極，藉由利用CuKα1線的粉末X射線繞射進行分析時的XRD圖案，在2θ為19.30±0.20°處以及2θ為45.55±0.10°處具有繞射峰值。

【請求項4】一種包括正極、負極、電解液的鋰離子二次電池，

其中，該負極包括包含碳的負極活性物質，

該正極包括集電器與正極活性物質層，

該正極活性物質層包括正極活性物質粒子，

該正極活性物質粒子包括鈷酸鋰、鎂、氟，

該正極活性物質粒子包括具有層狀岩鹽型結晶結構的第一區域、與具有岩鹽型結晶結構的第二區域，

該第一區域與該第二區域結晶的配向大致一致，

在進行該正極活性物質層所具有之多個正極活性物質粒子的XPS分析時，在與氟化鎂的鍵合能量的1305eV不同，且接近氧化鎂的鍵合能量的位置，具有示出鎂與其他元素的鍵合能量的峰值，

將該正極併入將鋰金屬用於負極的硬幣型二次電池，在25℃的環境下藉由CCCV充電，將充電至4.6V後的狀態的該正極，藉由利用CuKα1線的粉末X射線繞射進行分析時的XRD圖案，在2θ為19.30±0.20°處以及2θ為45.55±0.10°處具有繞射峰值。

【請求項5】一種包括正極、負極、電解液的鋰離子二次電池，

其中，該負極包括包含碳的負極活性物質，

該正極包括集電器與正極活性物質層，

該正極活性物質層包括正極活性物質粒子，

該正極活性物質粒子包括鈷酸鋰、鎂、氟，

該正極活性物質粒子包括具有層狀岩鹽型結晶結構的第一區域、與具有岩鹽型結晶結構的第二區域，

該第一區域與該第二區域結晶的配向大致一致，

在進行該正極活性物質層所具有之多個正極活性物質粒子的XPS分析時，在1302eV以上且小於1304eV處，具有

示出鎂與其他元素的鍵合能量的峰值，

將該正極併入將鋰金屬用於負極的硬幣型二次電池，在25℃的環境下藉由CCCV充電，將充電至4.6V後的狀態的該正極，藉由利用CuKα1線的粉末X射線繞射進行分析時的結晶結構具有擬尖晶石型結晶結構。

【請求項6】一種包括正極、負極、電解液的鋰離子二次電池，

其中，該負極包括包含碳的負極活性物質，

該正極包括集電器與正極活性物質層，

該正極活性物質層包括正極活性物質粒子，

該正極活性物質粒子包括鈷酸鋰、鎂、氟，

該正極活性物質粒子包括具有層狀岩鹽型結晶結構的第一區域、與具有岩鹽型結晶結構的第二區域，

該第一區域與該第二區域結晶的配向大致一致，

在進行該正極活性物質層所具有之多個正極活性物質粒子的XPS分析時，在與氟化鎂的鍵合能量的1305eV不同，且接近氧化鎂的鍵合能量的位置，具有示出鎂與其他元素的鍵合能量的峰值，

將該正極併入將鋰金屬用於負極的硬幣型二次電池，在25℃的環境下藉由CCCV充電，將充電至4.6V後的狀態的該正極，藉由利用CuKα1線的粉末X射線繞射進行分析時的結晶結構具有擬尖晶石型結晶結構。

【請求項7】一種包括正極、負極、電解液的鋰離子二次電池，

其中，該負極包括包含碳的負極活性物質，

該正極包括集電器與正極活性物質層，

該正極活性物質層包括正極活性物質粒子，

該正極活性物質粒子包括鈷酸鋰、鎂、氟，

該正極活性物質粒子包括具有層狀岩鹽型結晶結構的第一區域、與具有岩鹽型結晶結構的第二區域，

該第一區域與該第二區域結晶的配向大致一致，

在進行該正極活性物質層所具有之多個正極活性物質粒子的XPS分析時，在1302eV以上且小於1304eV處，具有示出鎂與其他元素的鍵合能量的峰值，

將該正極併入將鋰金屬用於負極的硬幣型二次電池，在25℃的環境下藉由CCCV充電，將充電至4.6V後的狀態的該正極，藉由利用CuKα1線的粉末X射線繞射進行分析時的結晶結構具有擬尖晶石型結晶結構及H1-3型結晶結構。

【請求項8】一種包括正極、負極、電解液的鋰離子二次電池，

其中，該負極包括包含碳的負極活性物質，

該正極包括集電器與正極活性物質層，

該正極活性物質層包括正極活性物質粒子，

該正極活性物質粒子包括鈷酸鋰、鎂、氟，

該正極活性物質粒子包括具有層狀岩鹽型結晶結構的第一區域、與具有岩鹽型結晶結構的第二區域，

該第一區域與該第二區域結晶的配向大致一致，

在進行該正極活性物質層所具有之多個正極活性物質粒子的XPS分析時，在與氟化鎂的鍵合能量的1305eV不同，且接近氧化鎂的鍵合能量的位置，具有示出鎂與其他元素的鍵合能量的峰值，

將該正極併入將鋰金屬用於負極的硬幣型二次電池，在25℃的環境下藉由CCCV充電，將充電至4.6V後的狀態的該正極，藉由利用CuKα1線的粉末X射線繞射進行分析時的結晶結構具有擬尖晶石型結晶結構及H1-3型結晶結構。

【請求項9】如請求項5至8中任一項之鋰離子二次電池，

其中，該擬尖晶石型結晶結構包括屬於空間群R-3m，且鈷的座標以(0,0,0.5)表示，氧的座標以(0,0,x)(惟，0.20≦x≦0.25)表示的單位晶胞。

【請求項10】如請求項1至9中任一項之鋰離子二次電池，

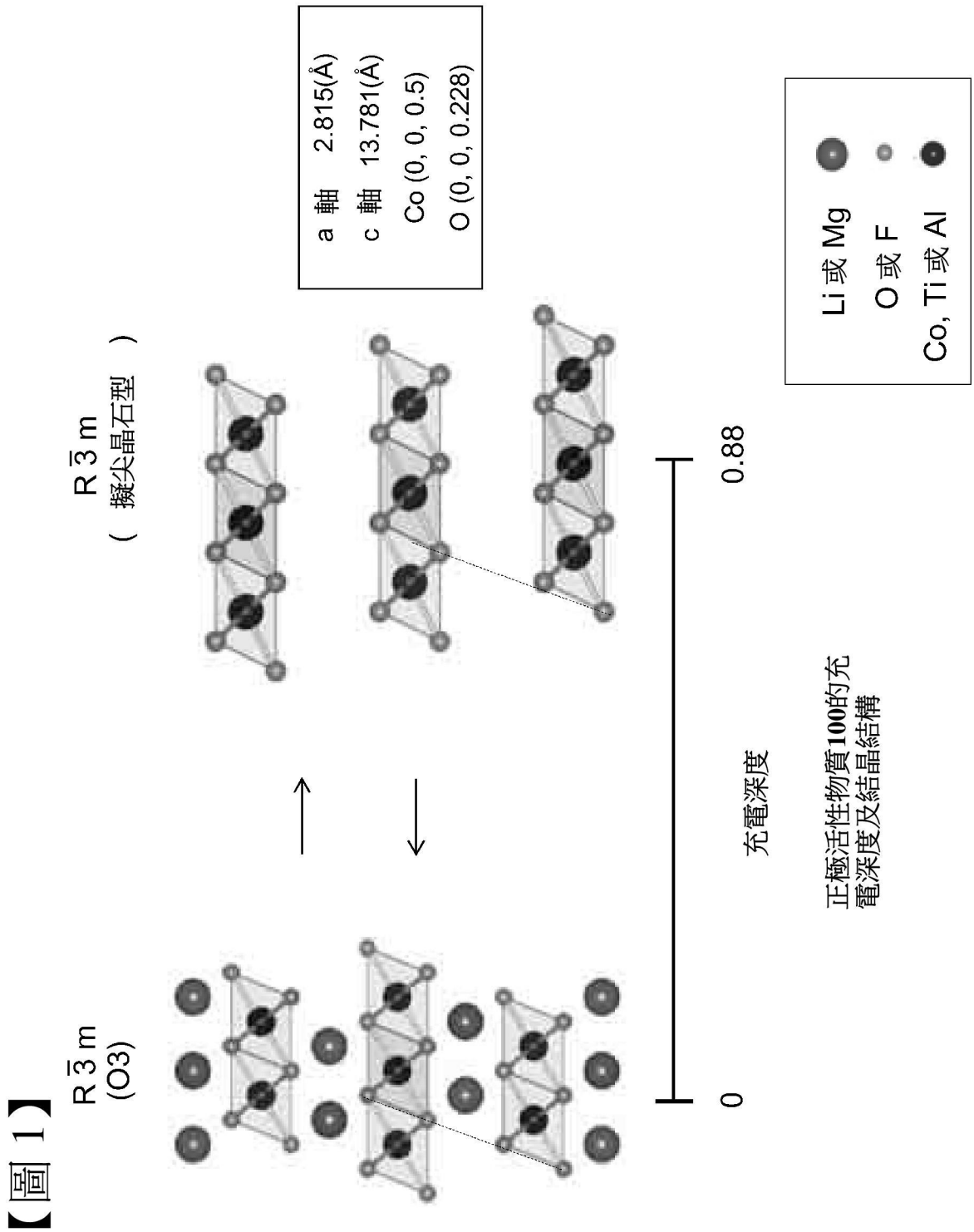
其中，該正極活性物質粒子進一步包括鋁。

【請求項11】如請求項1至9中任一項之鋰離子二次電池，

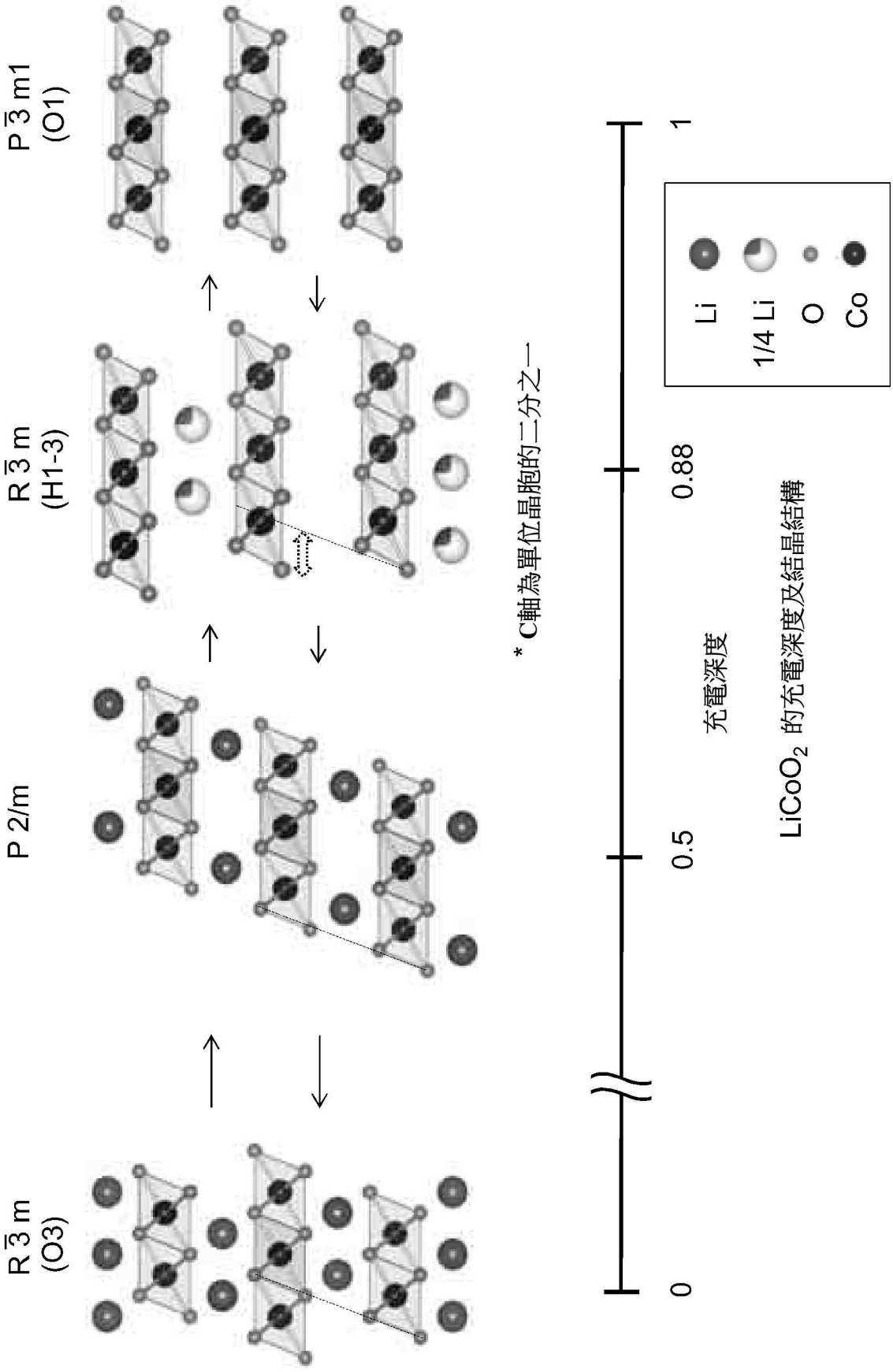
其中，該正極活性物質粒子進一步包括鈦。

【發明圖式】

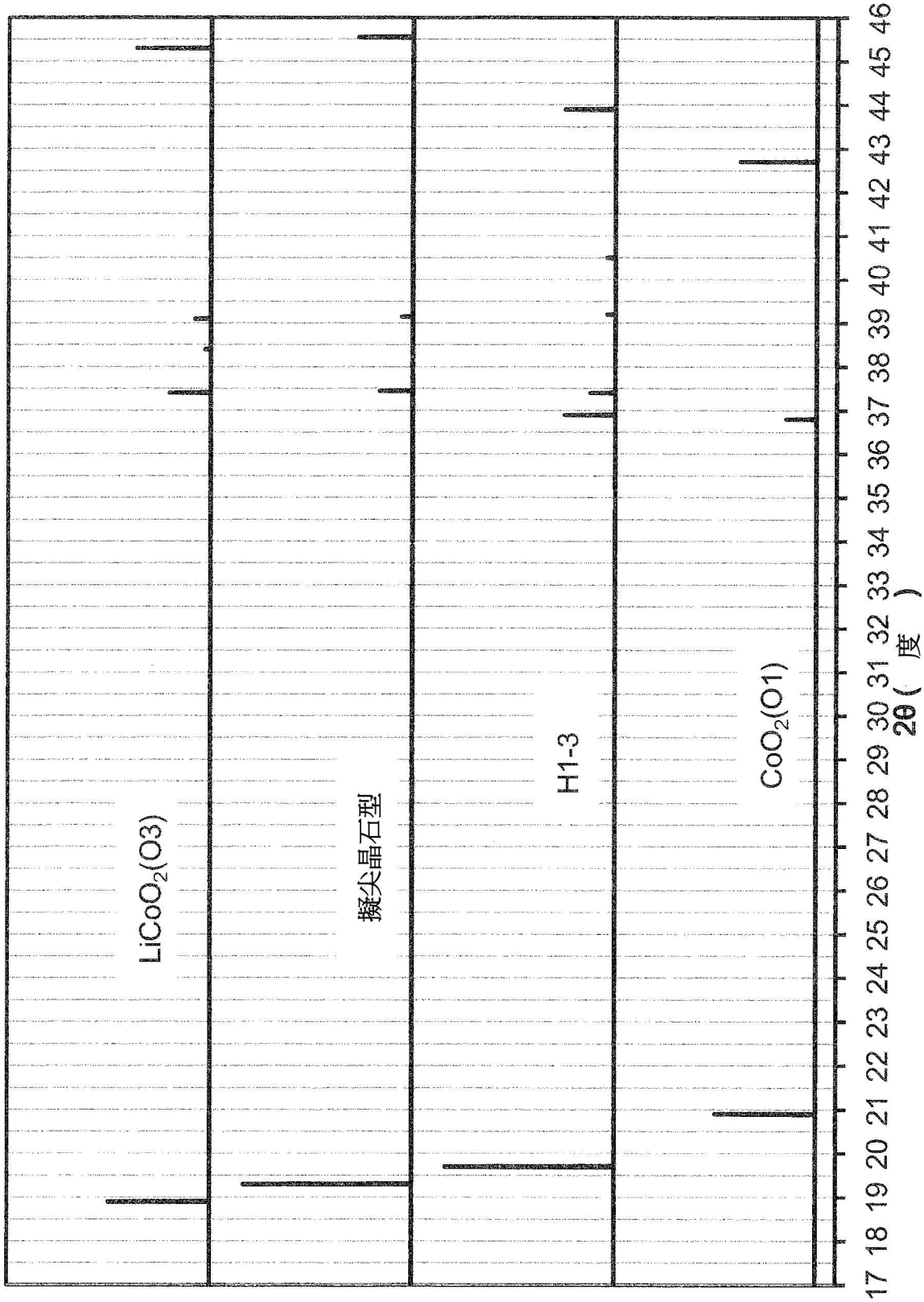
【圖 1】


R 3̄ m
(O3)
R 3̄ m
(擬尖晶石型)
a 軸 2.815(Å)
c 軸 13.781(Å)
Co (0, 0, 0.5)
O (0, 0, 0.228)
Li 或 Mg
O 或 F
Co, Ti 或 Al
0
0.88
充電深度
正極活性物質100的充電深度及結晶結構

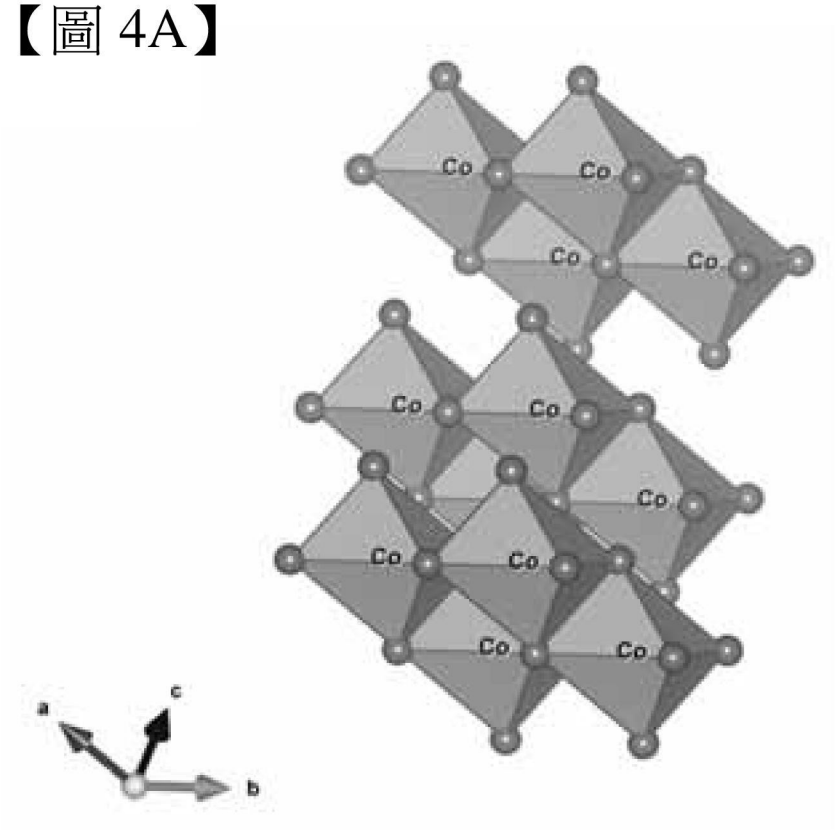
【圖 2】


R 3̄ m
(O3)
P 2/m
R 3̄ m
(H1-3)
P 3̄ m1
(O1)
* C軸為單位晶胞的二分之一
0
0.5
0.88
1
充電深度
Li
1/4 Li
O
Co
LiCoO2 的充電深度及結晶結構

【圖3】


LiCoO2(O3)
擬尖晶石型
H1-3
CoO2(O1)
17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46
2θ(度)

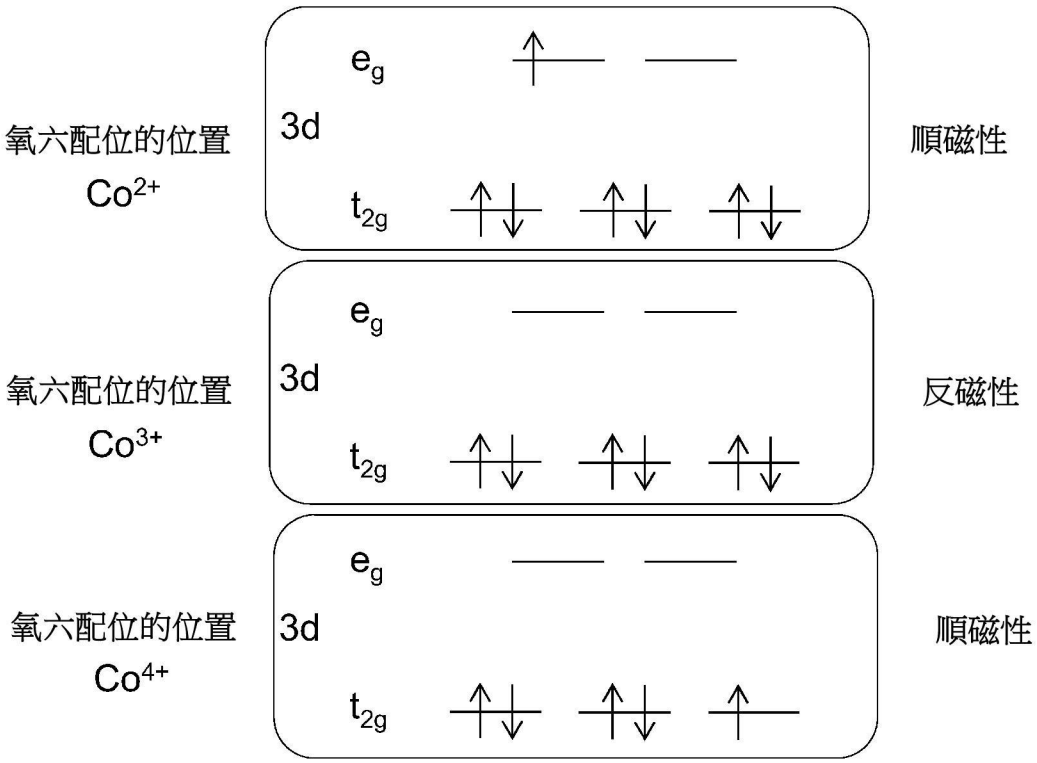
【圖 4A】



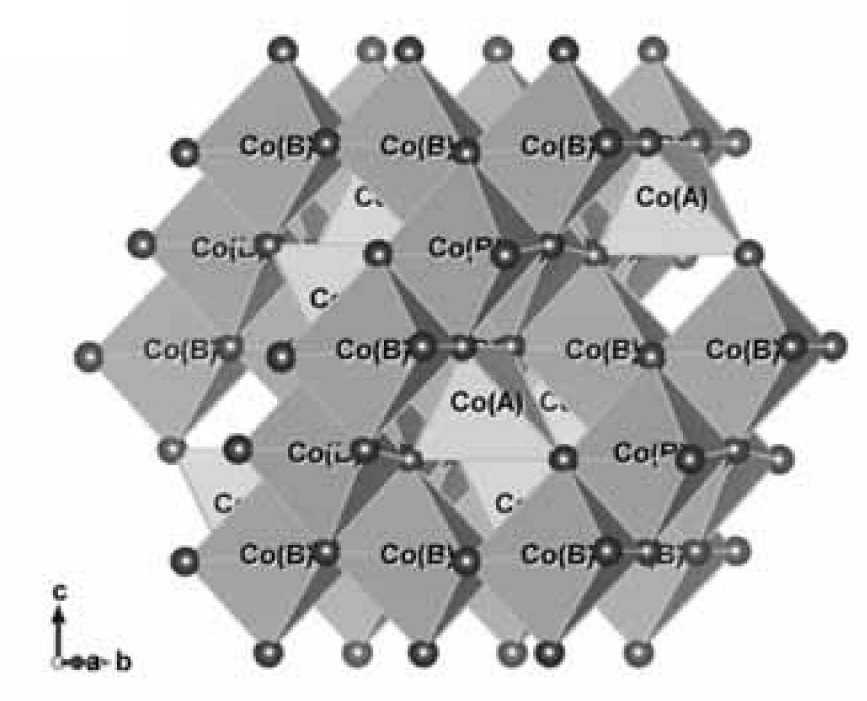
擬尖晶石型

Co: 氧六配位的位置

【圖 4B】



【圖 5A】

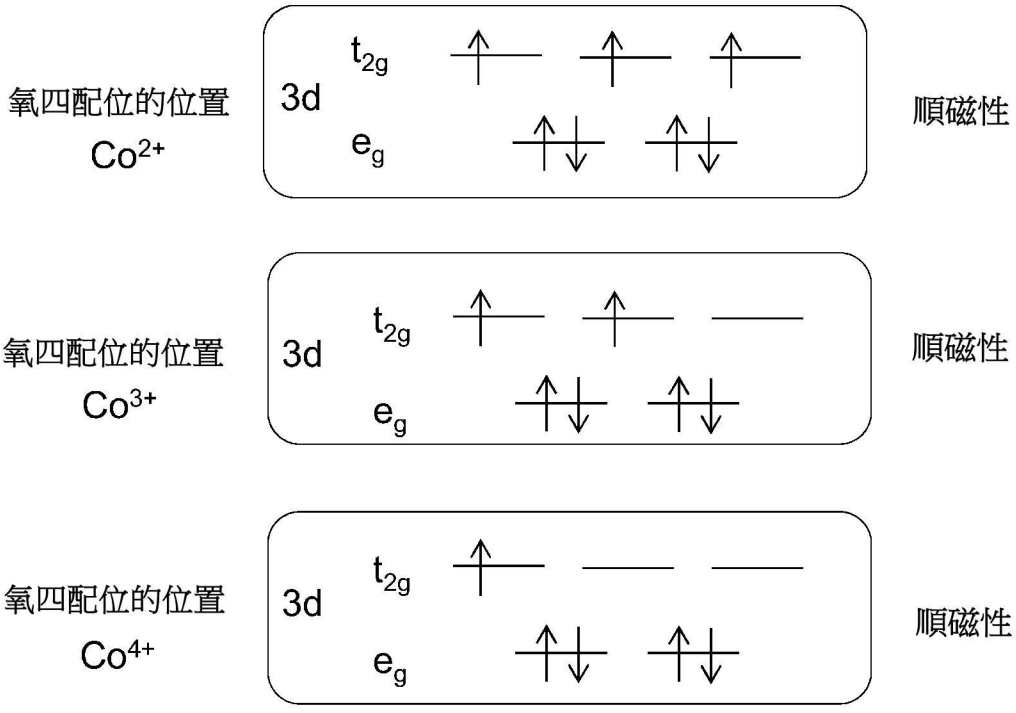


Co_3O_4 尖晶石型

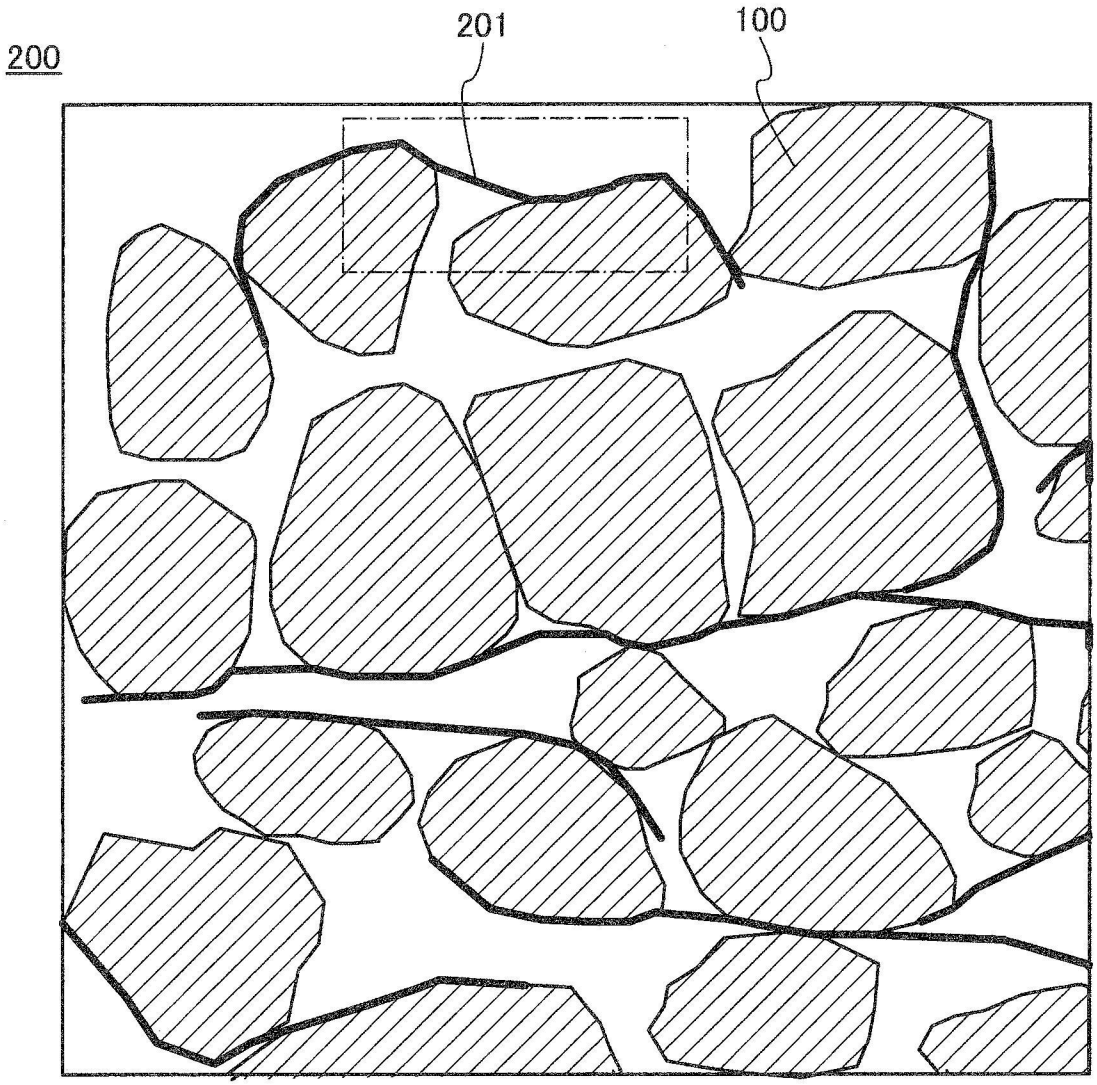
Co(A): 位置 A, 氧四配位的位置

Co(B): 位置 B, 氧六配位的位置

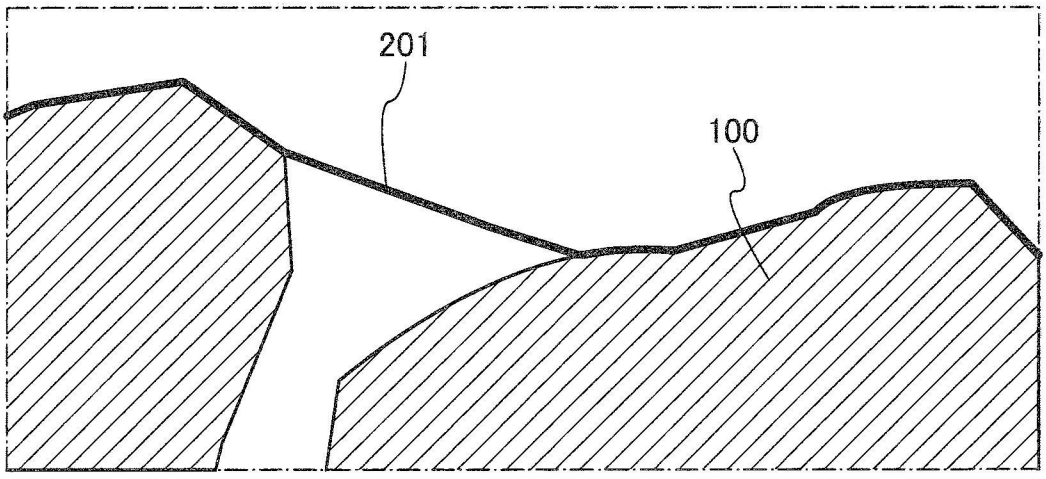
【圖 5B】



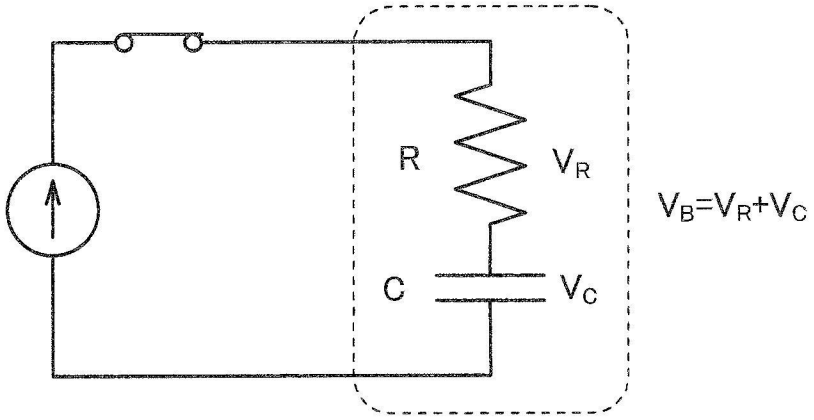
【圖 6A】



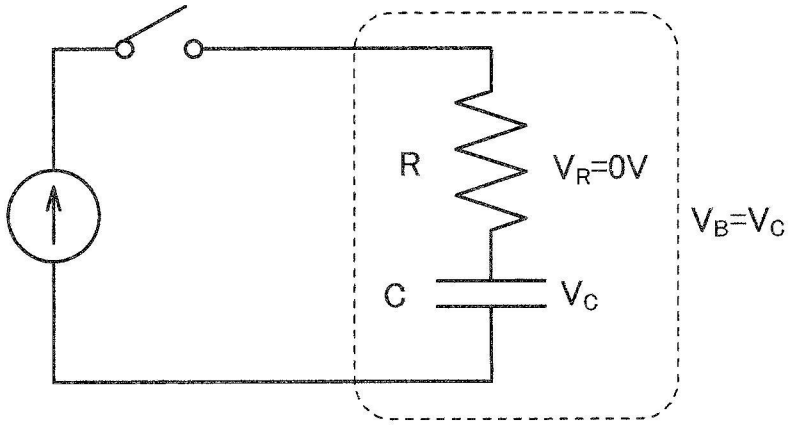
【圖 6B】



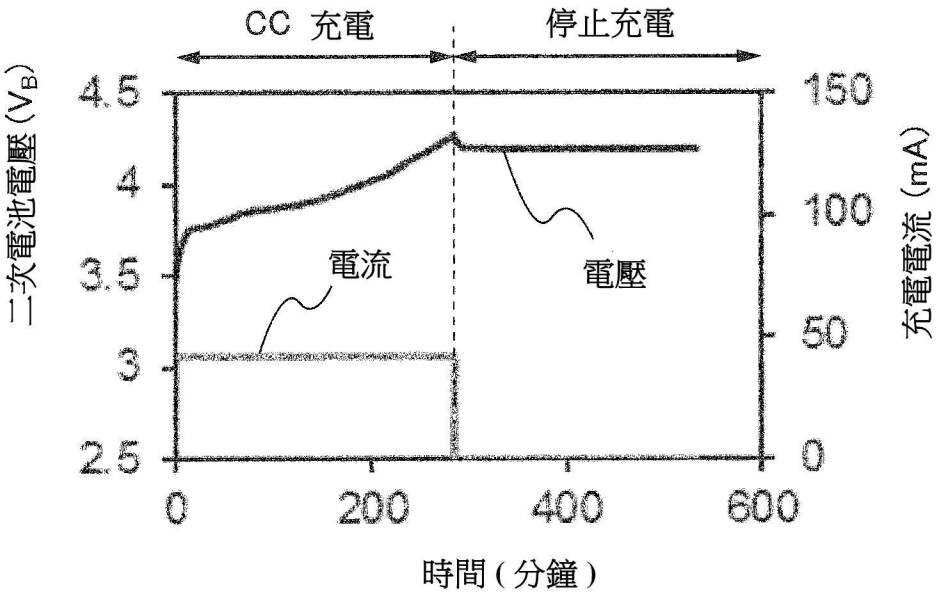
【圖 7A】


R
V_R
C
V_C
$V_B=V_R+V_C$

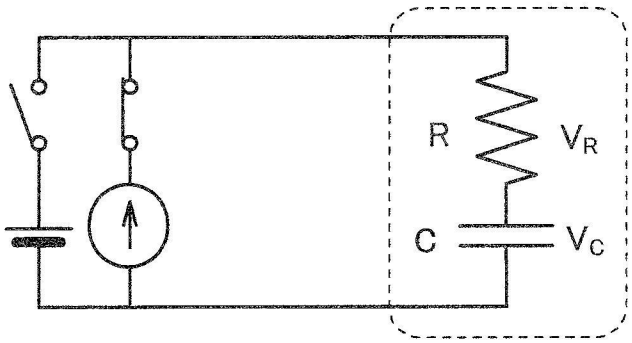
【圖 7B】


R
V_R=0V
C
V_C
$V_B=V_C$

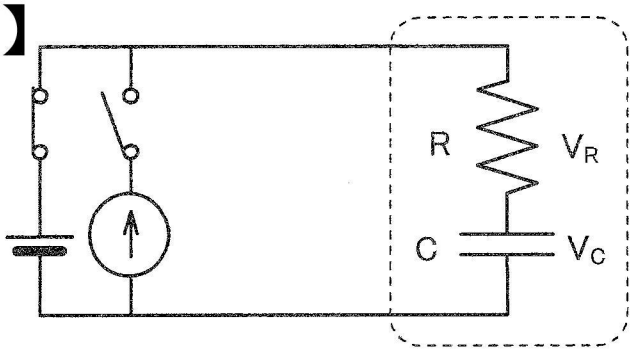
【圖 7C】


CC 充電
停止充電
二次電池電壓 (V_B)
充電電流 (mA)
4.5
4
3.5
3
2.5
150
100
50
0
電流
電壓
0
200
400
600
時間 (分鐘)

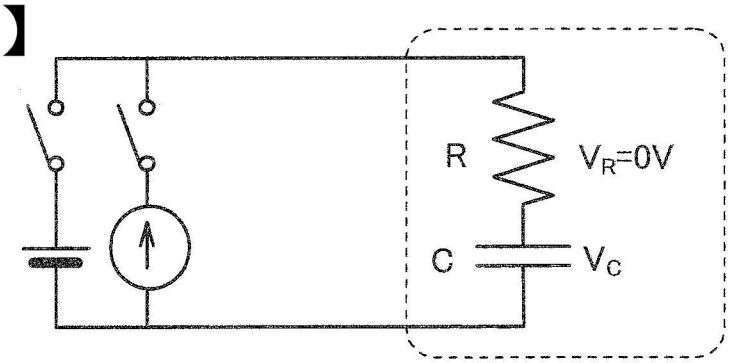
【圖 8A】



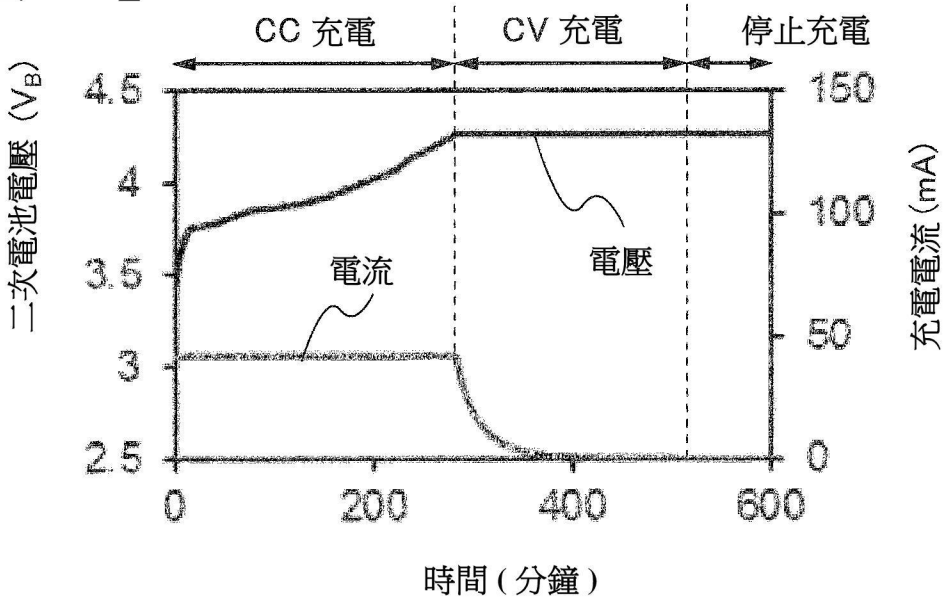
【圖 8B】



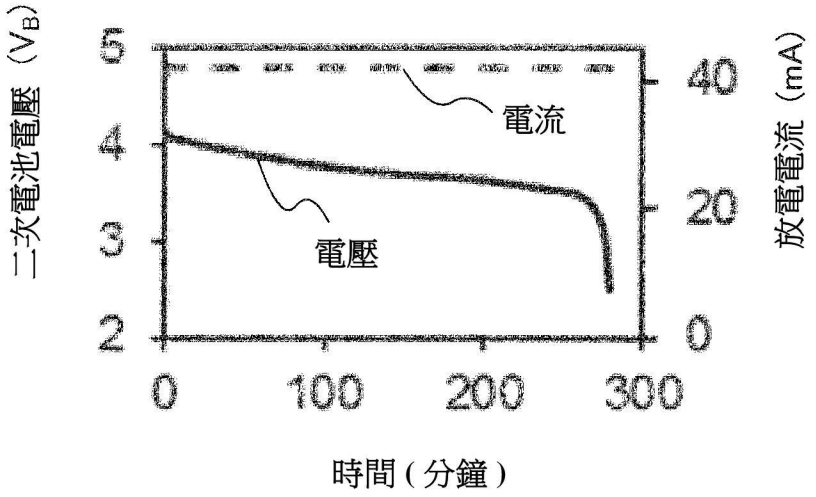
【圖 8C】



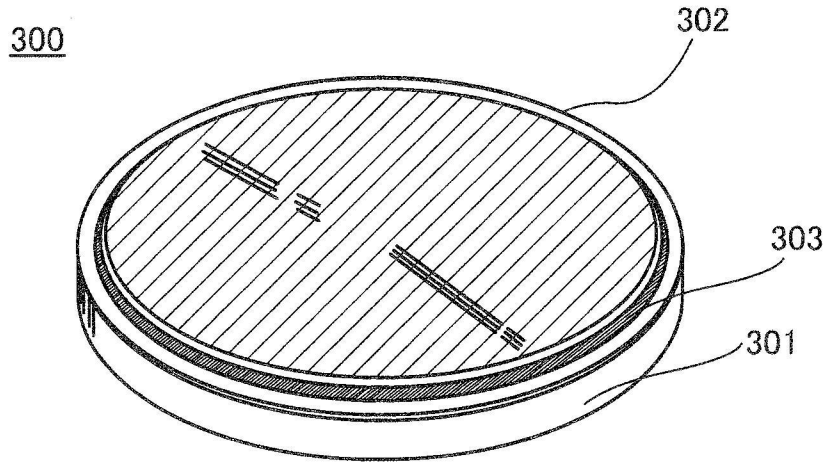
【圖 8D】



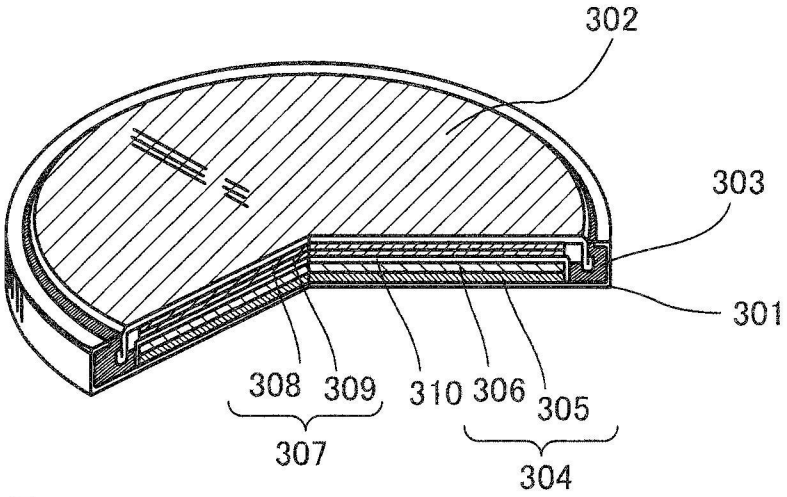
【圖 9】



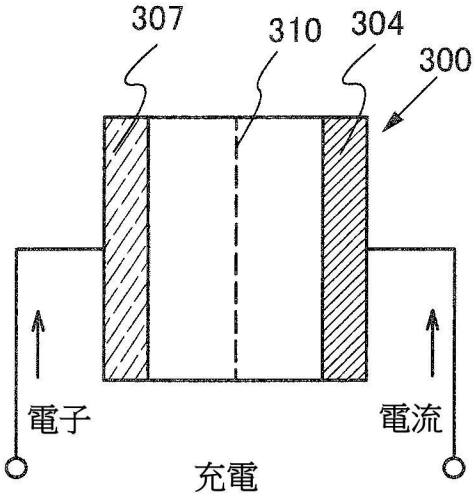
【圖 10A】



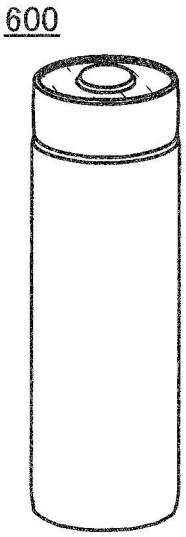
【圖 10B】



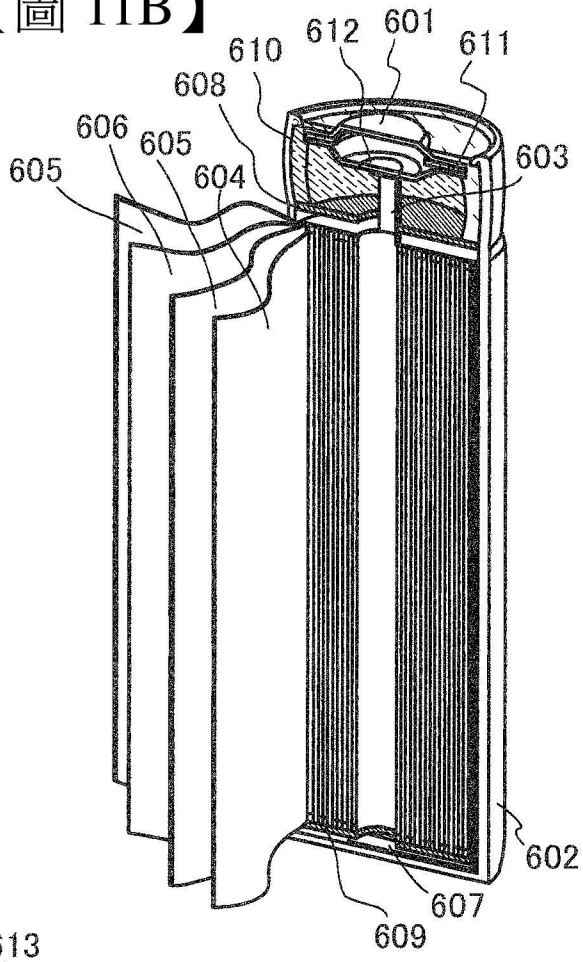
【圖 10C】



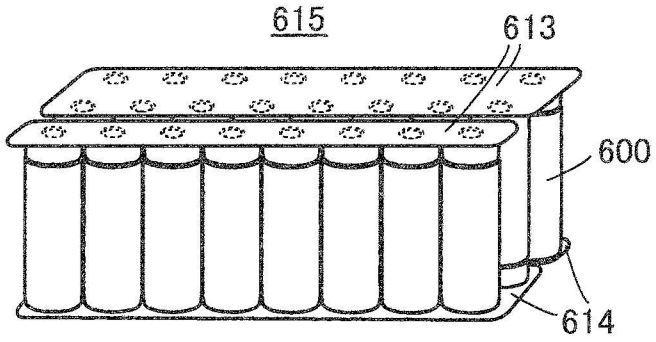
【圖 11A】



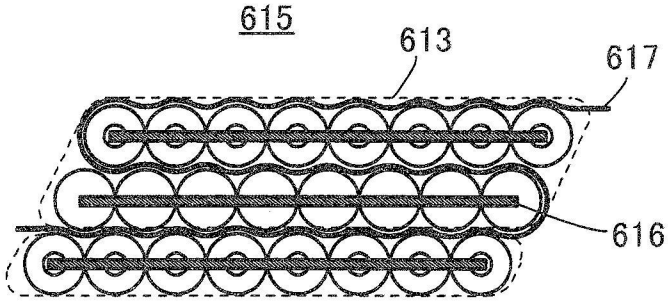
【圖 11B】



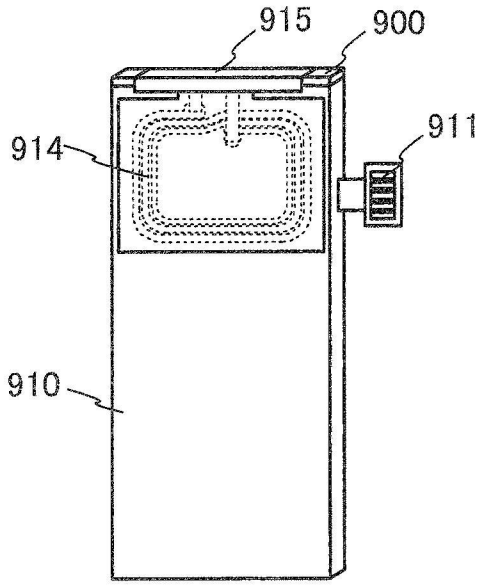
【圖 11C】



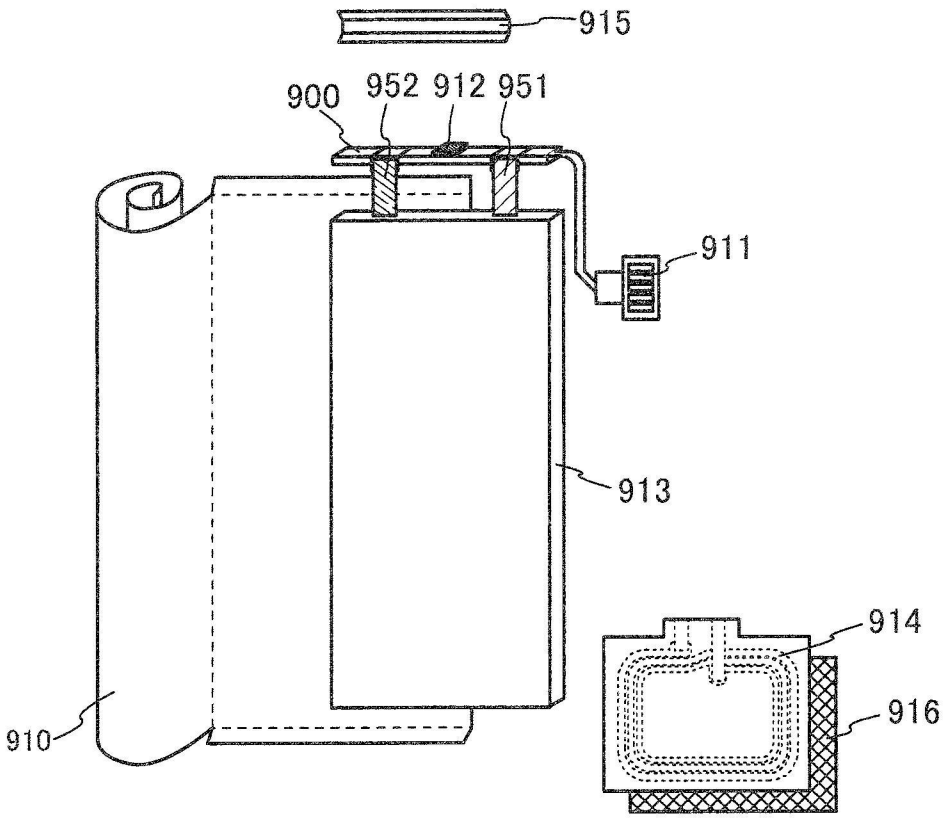
【圖 11D】



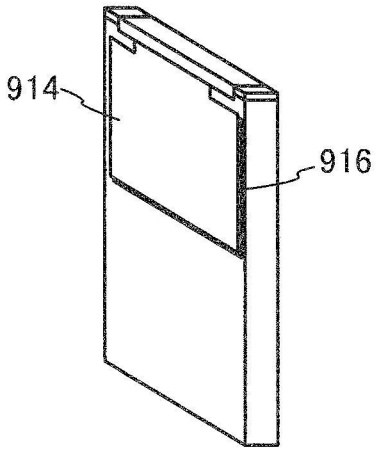
【圖 12A】



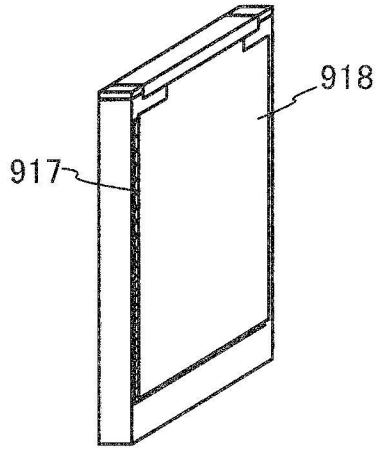
【圖 12B】



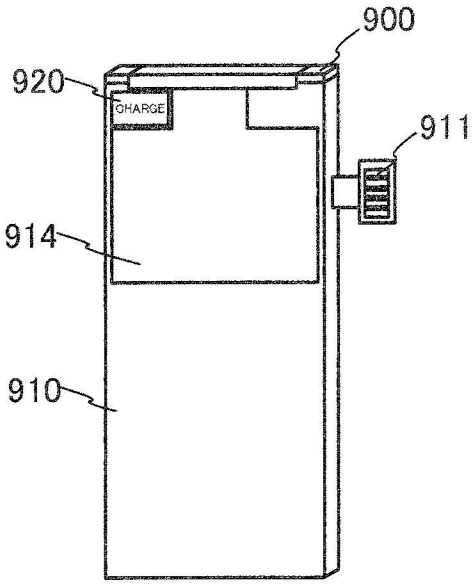
【圖 13A1】



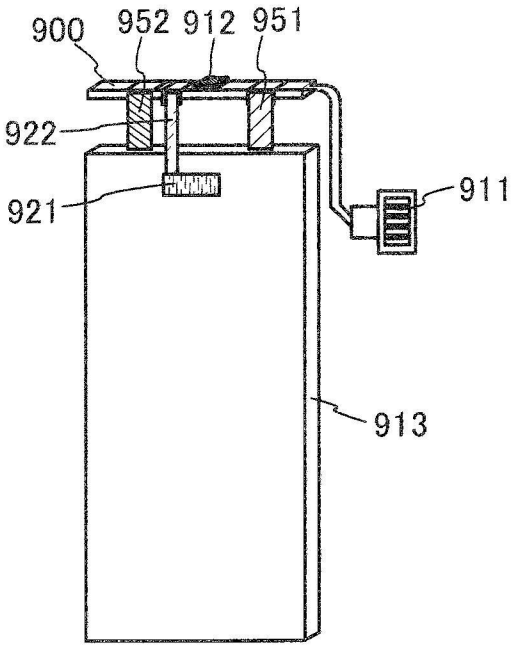
【圖 13A2】



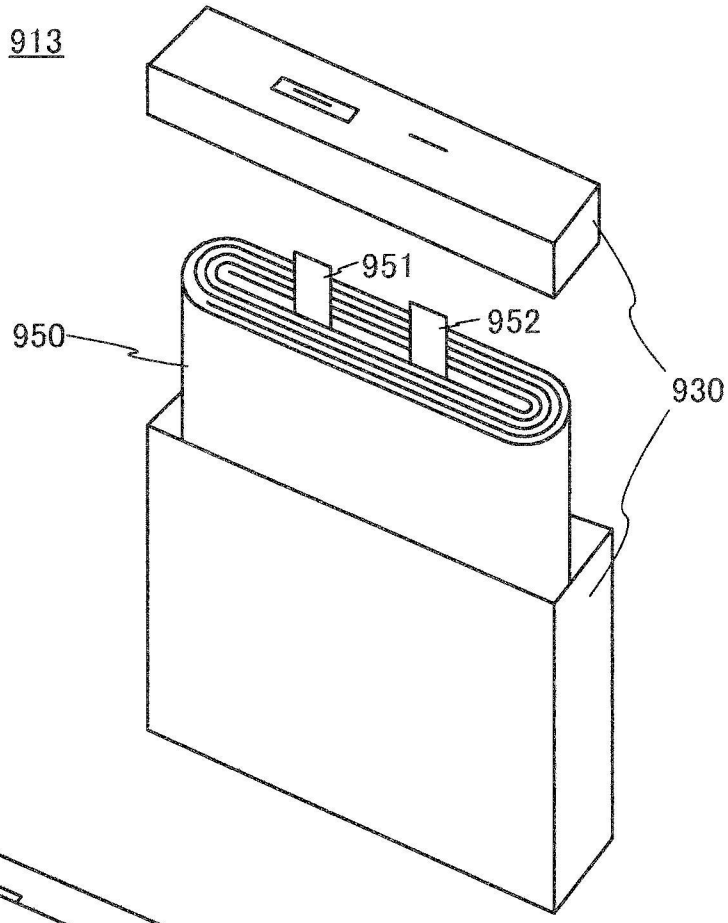
【圖 13B1】



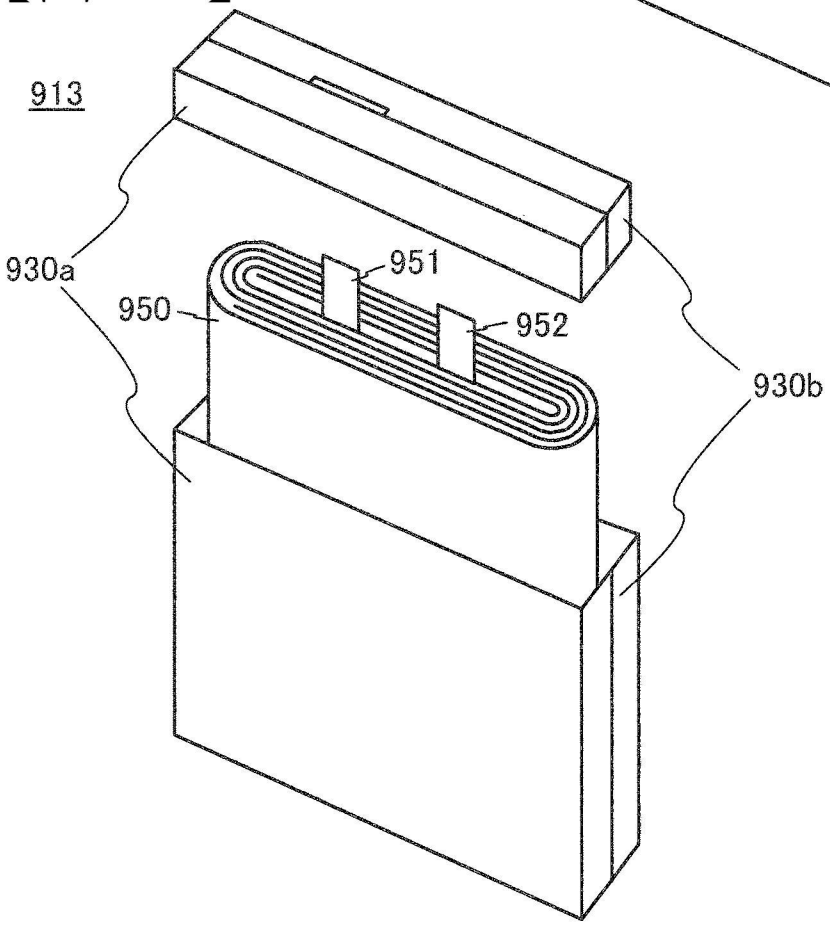
【圖 13B2】



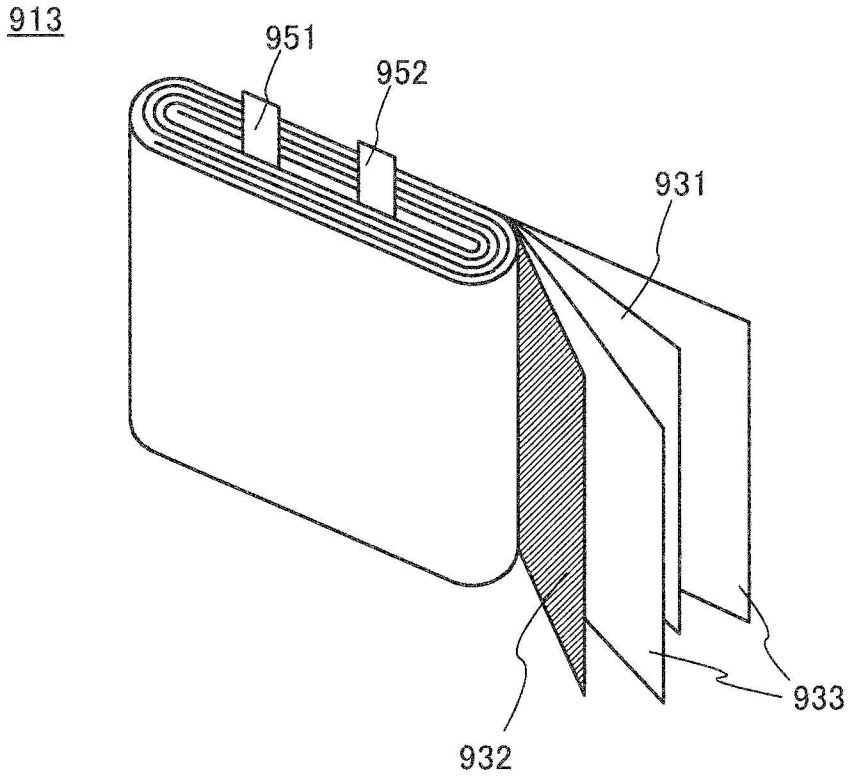
【圖 14A】



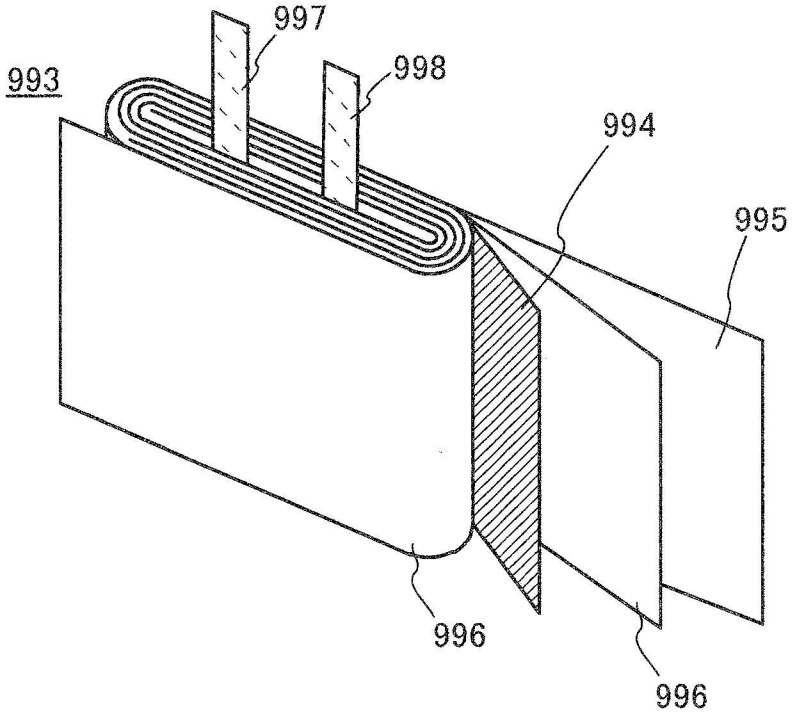
【圖 14B】



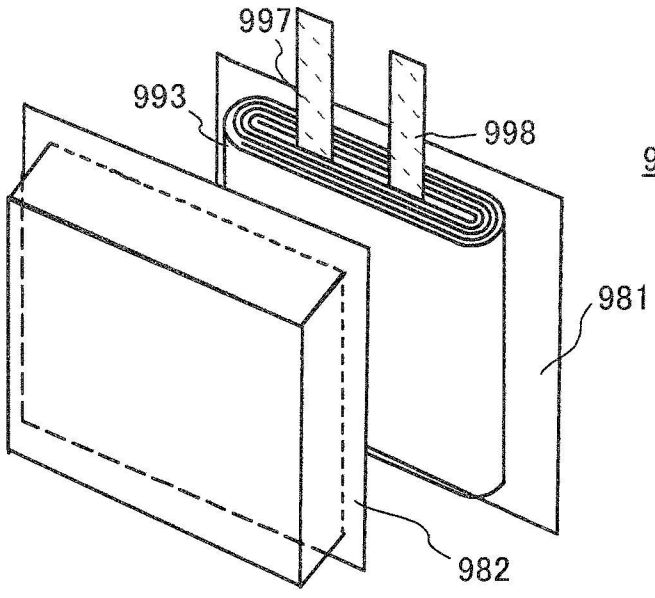
【圖 15】



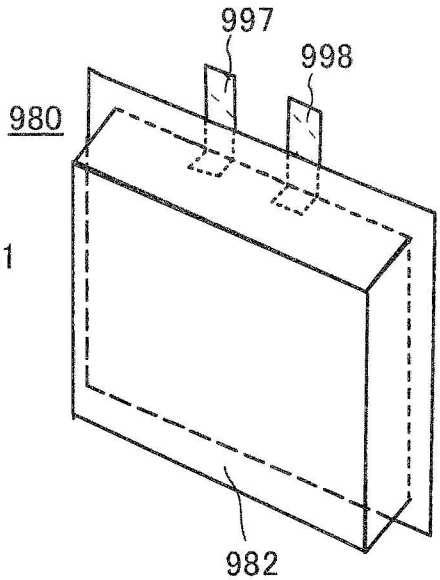
【圖 16A】



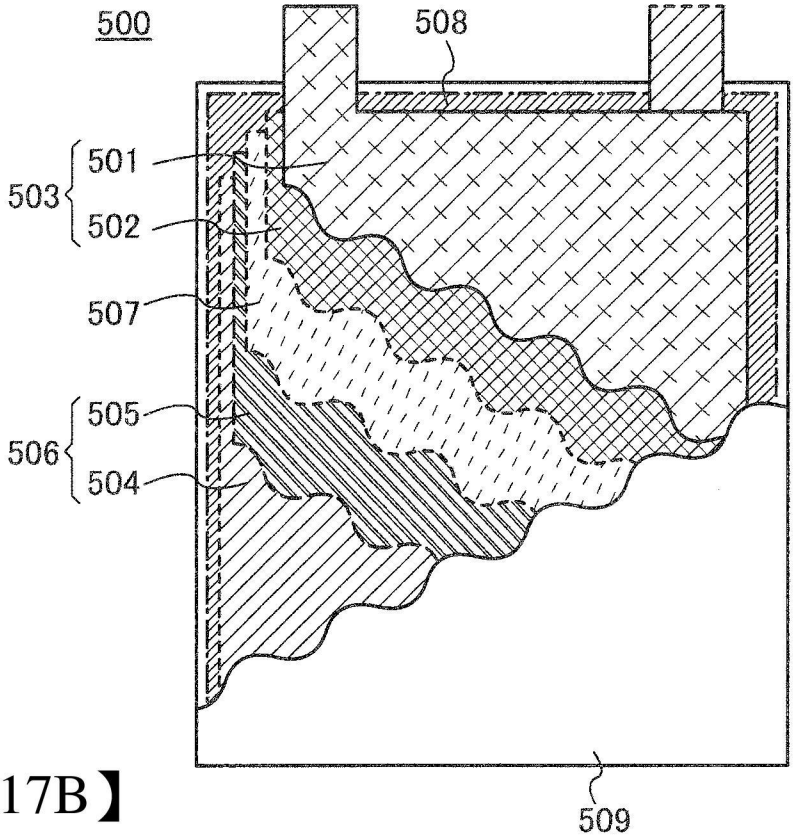
【圖 16B】



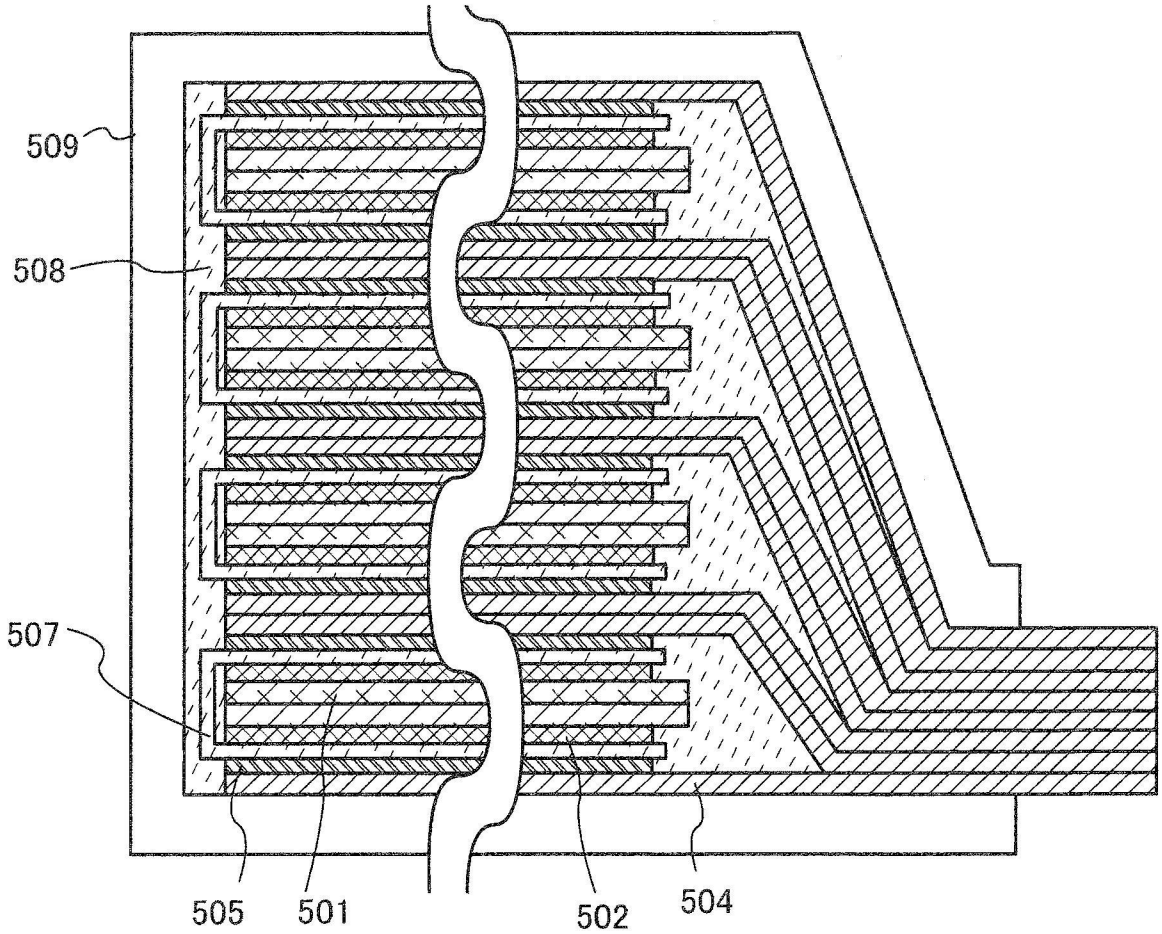
【圖 16C】



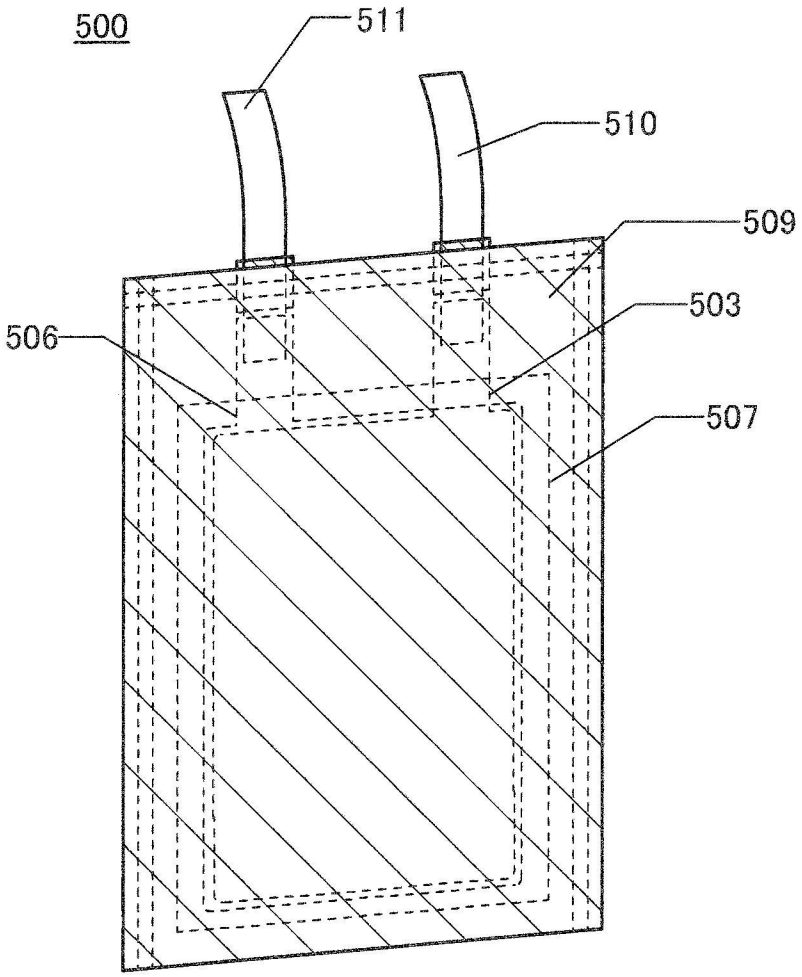
【圖 17A】


500
508
501
503
502
507
505
506
504
509

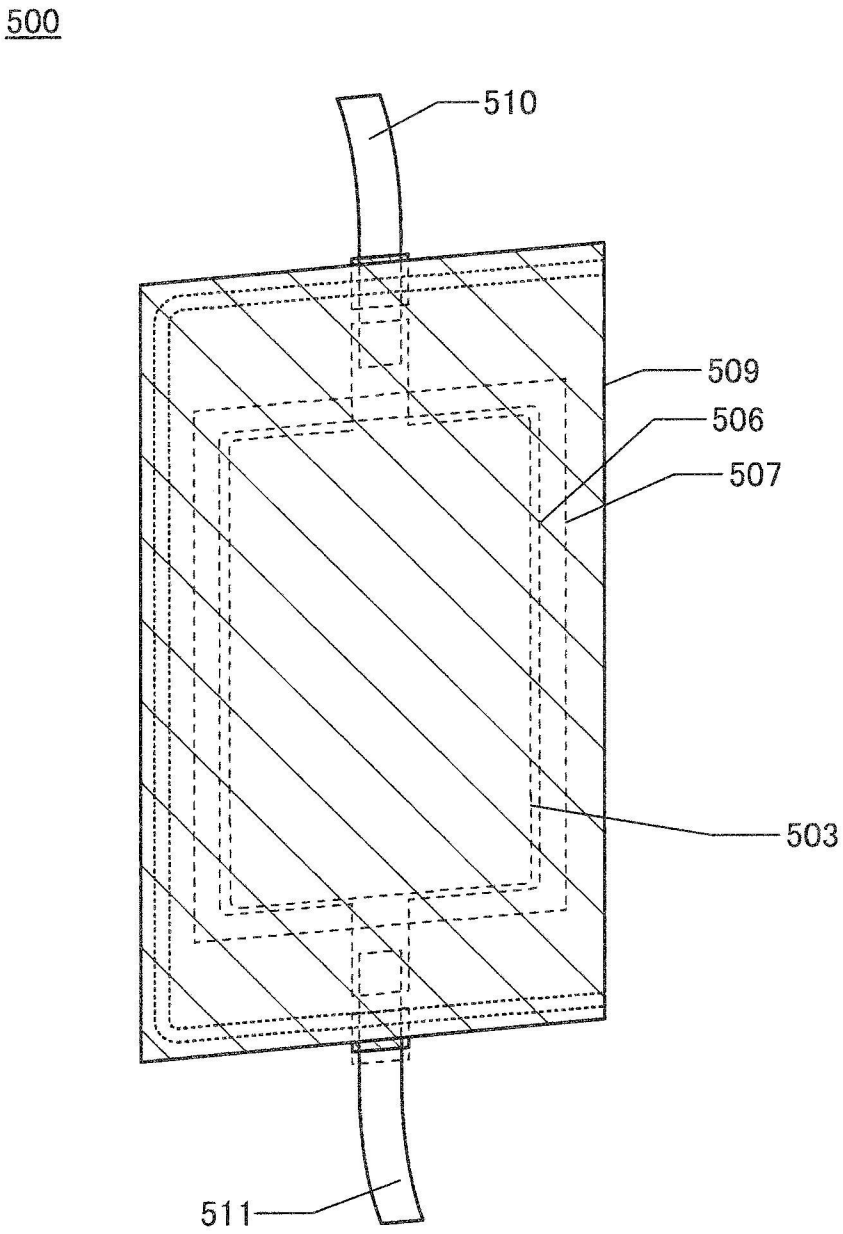
【圖 17B】


509
508
507
505
501
502
504

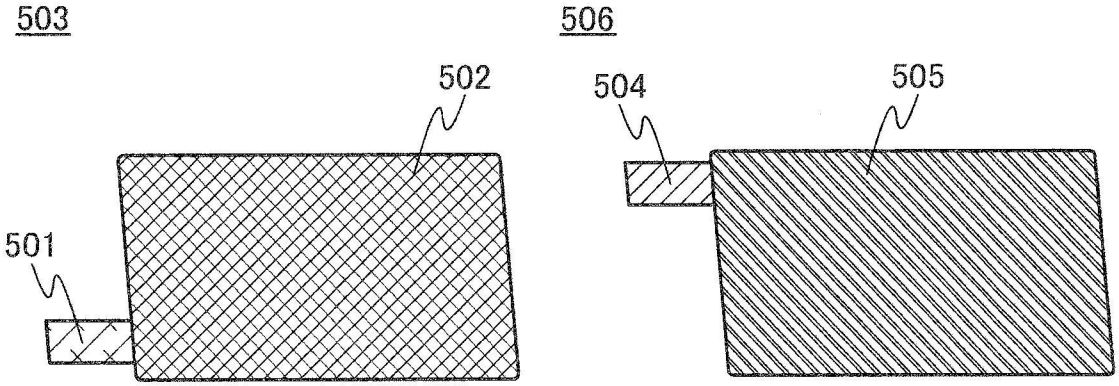
【圖 18】



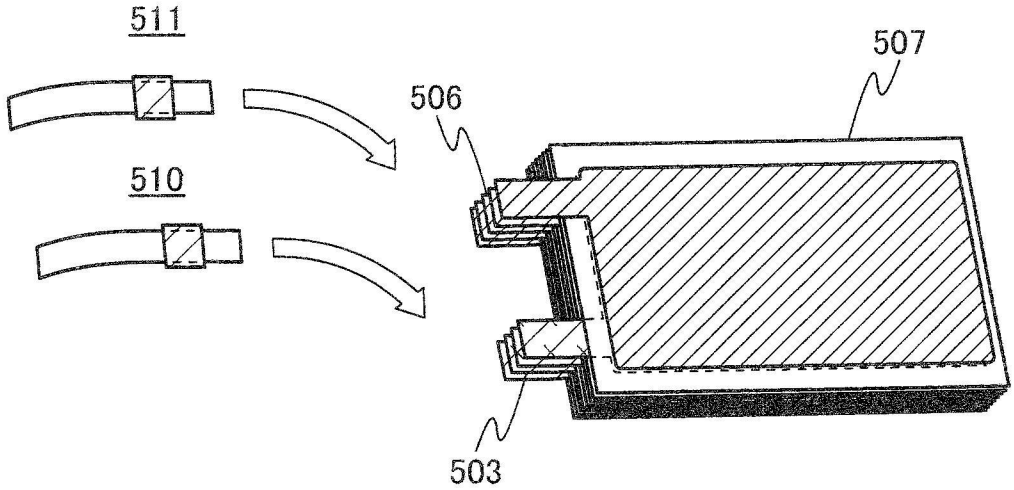
【圖 19】



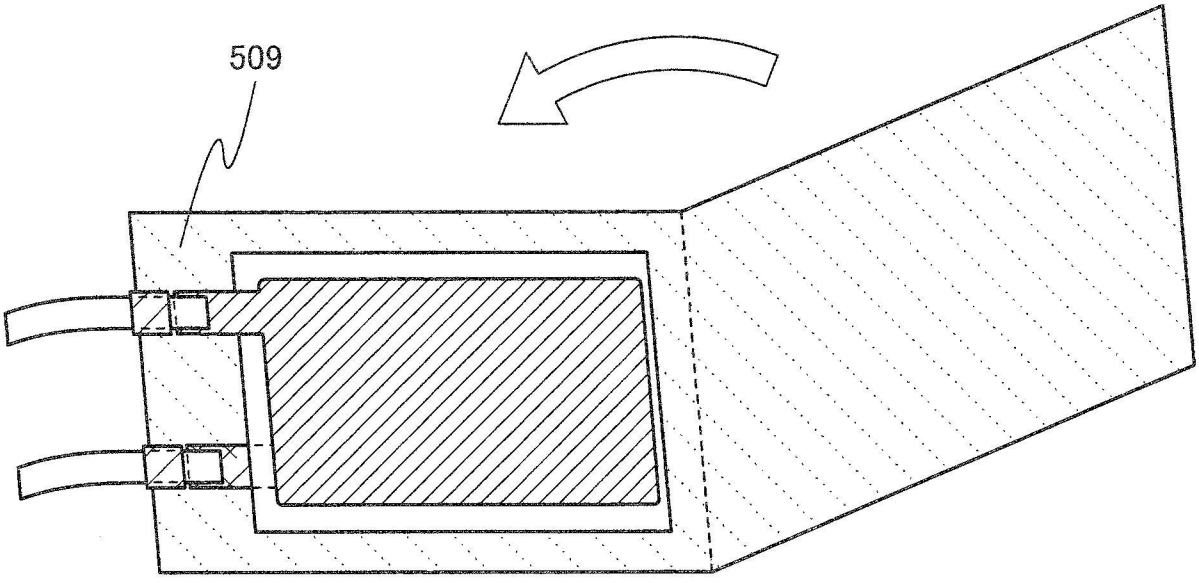
【圖 20A】



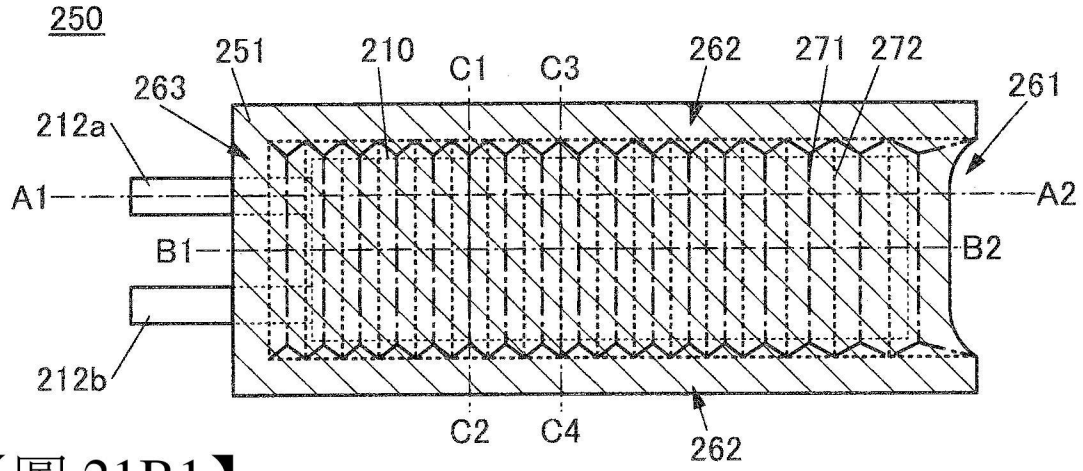
【圖 20B】



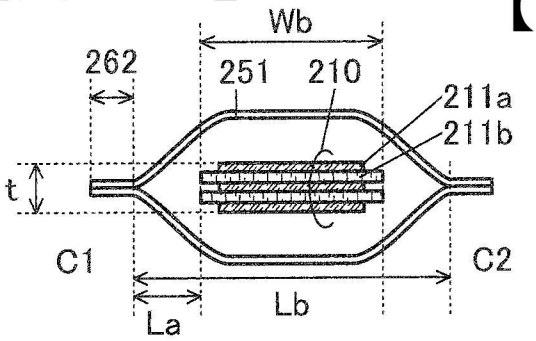
【圖 20C】



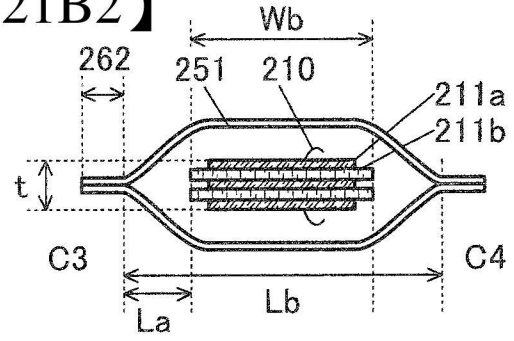
【圖 21A】



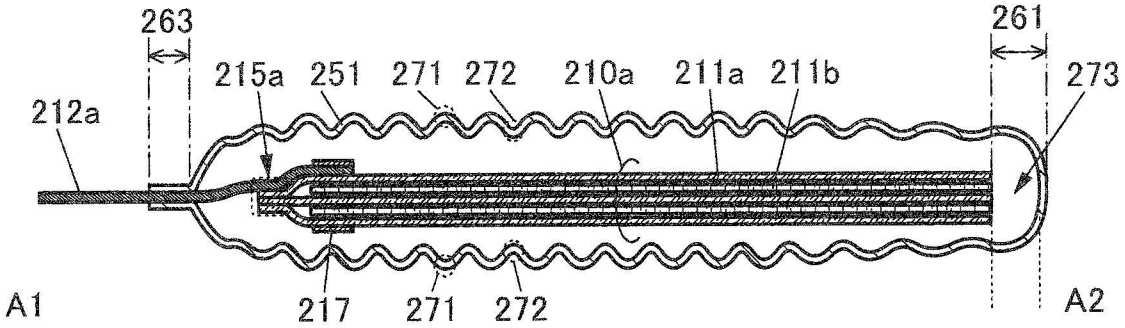
【圖 21B1】



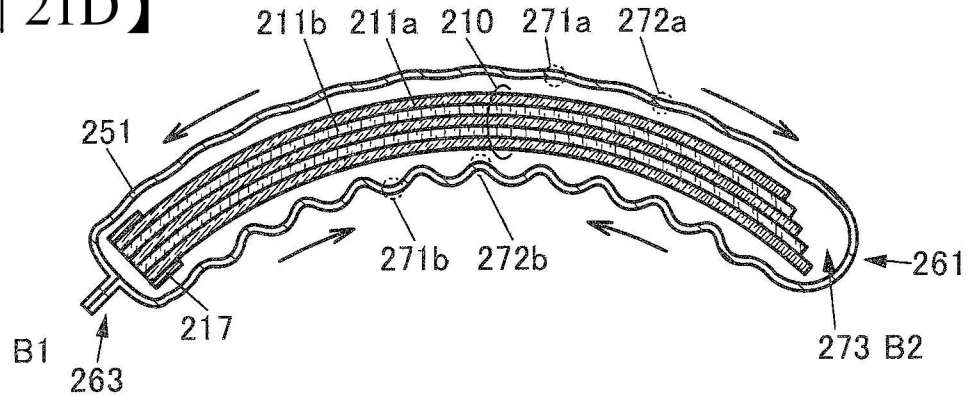
【圖 21B2】



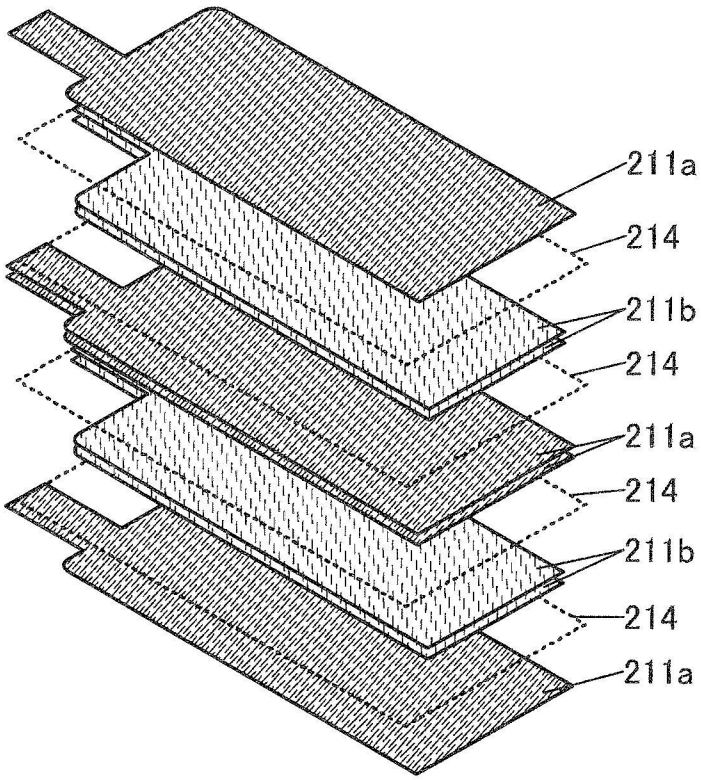
【圖 21C】



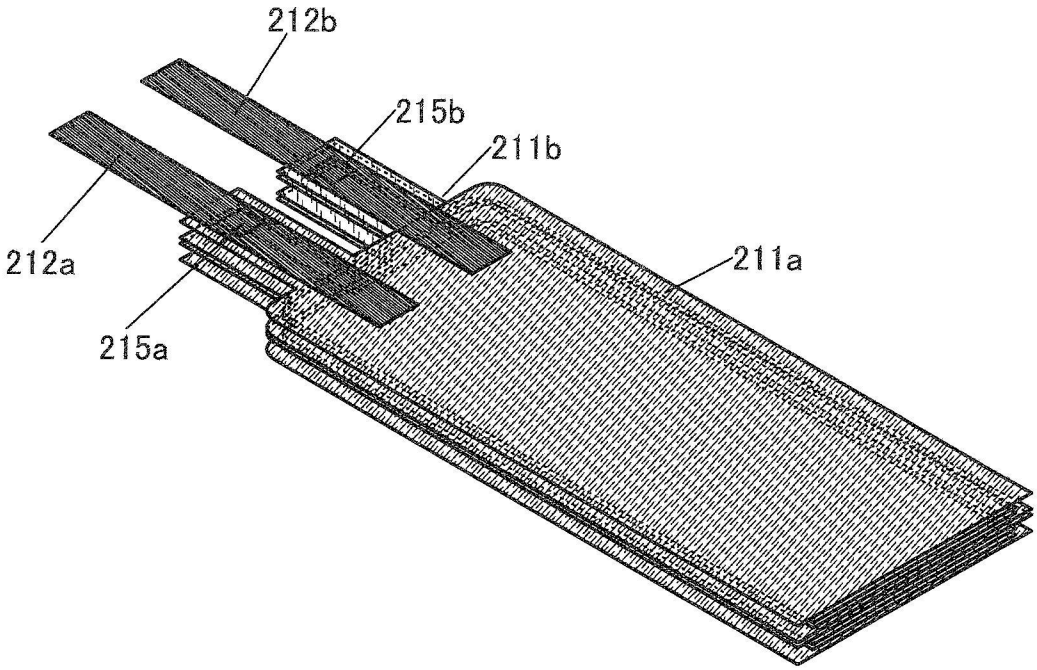
【圖 21D】



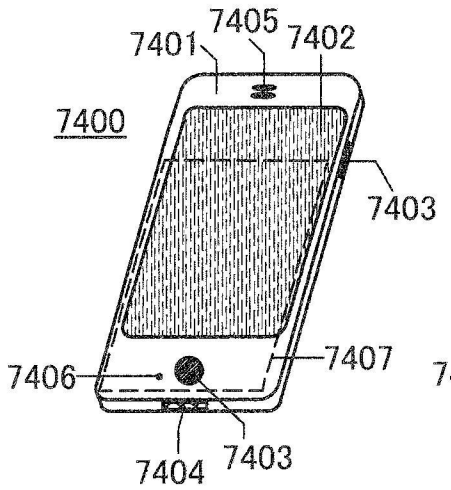
【圖 22A】


211a
214
211b
214
211a
214
211b
214
211a

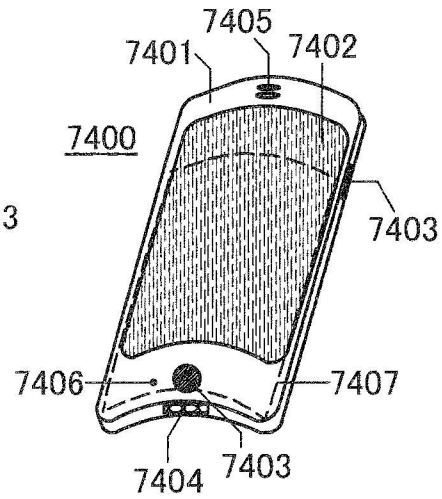
【圖 22B】


212b
215b
211b
212a
211a
215a

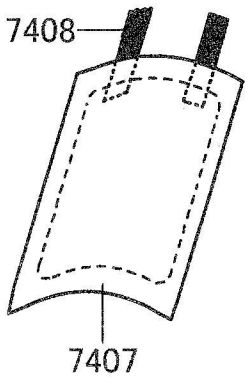
【圖 23A】



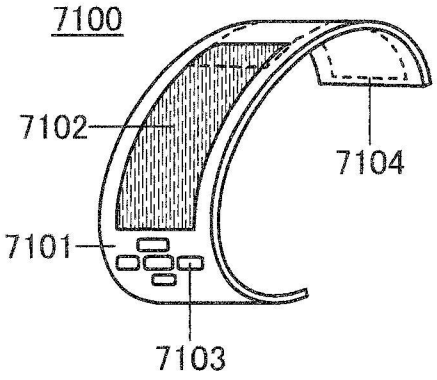
【圖 23B】



【圖 23C】



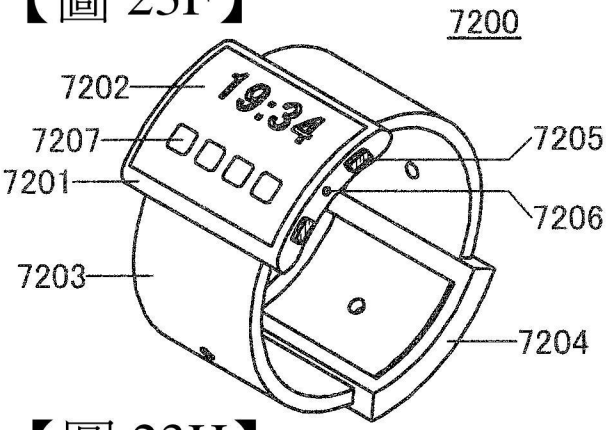
【圖 23D】



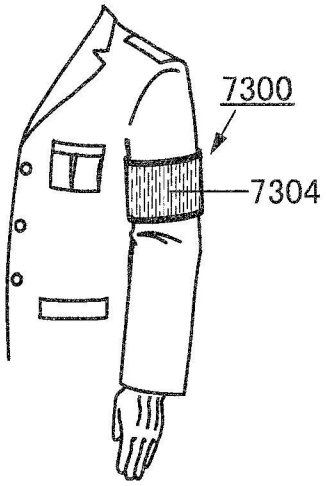
【圖 23E】



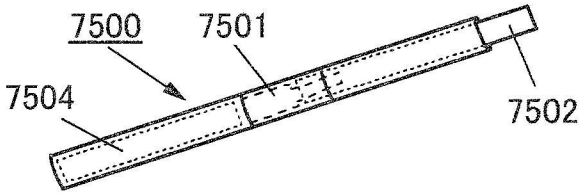
【圖 23F】



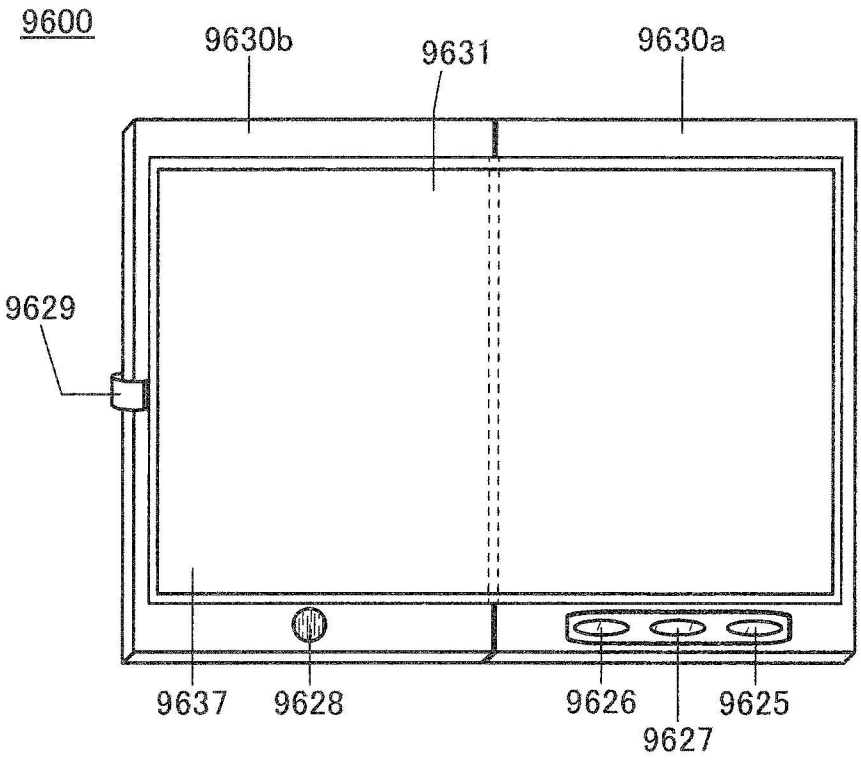
【圖 23G】



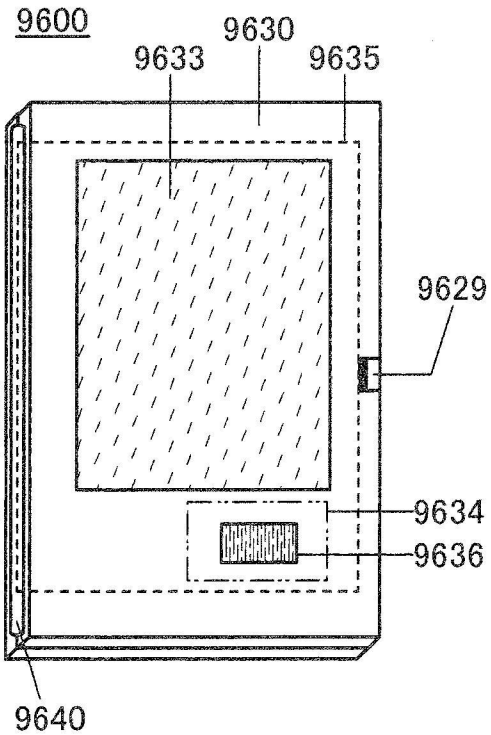
【圖 23H】



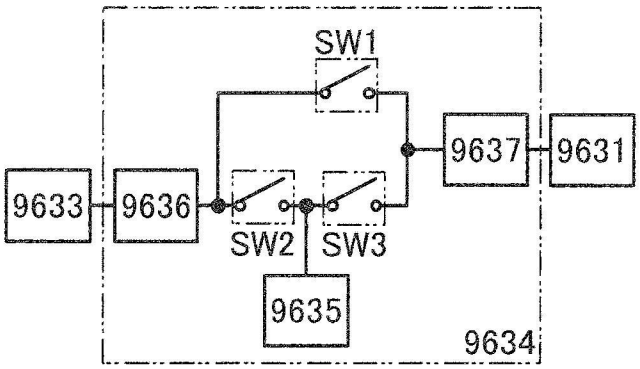
【圖 24A】



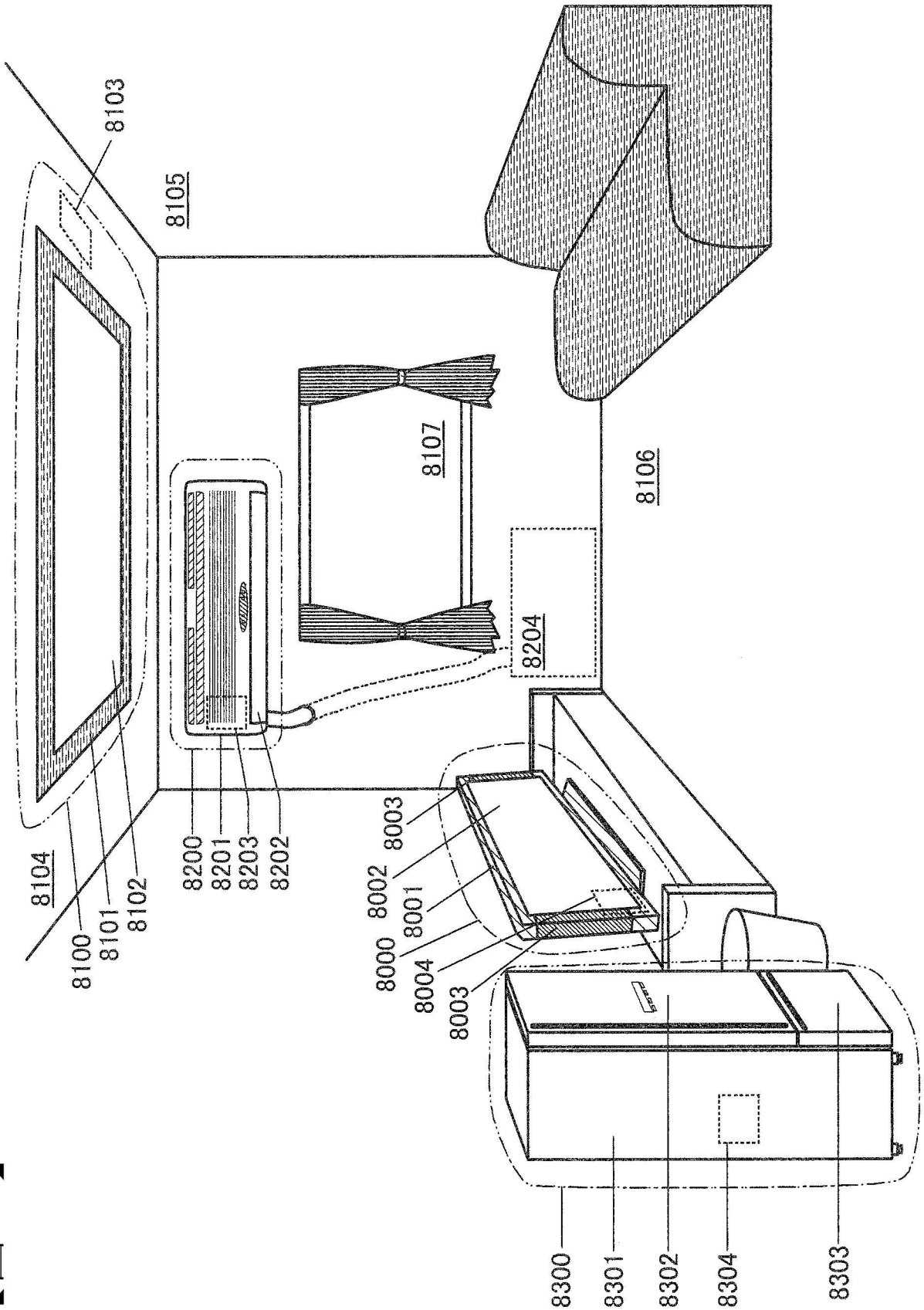
【圖 24B】



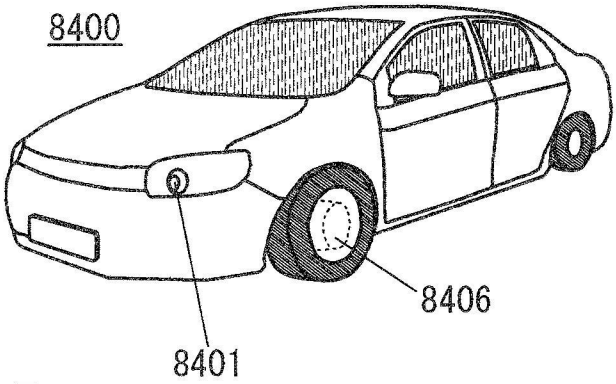
【圖 24C】



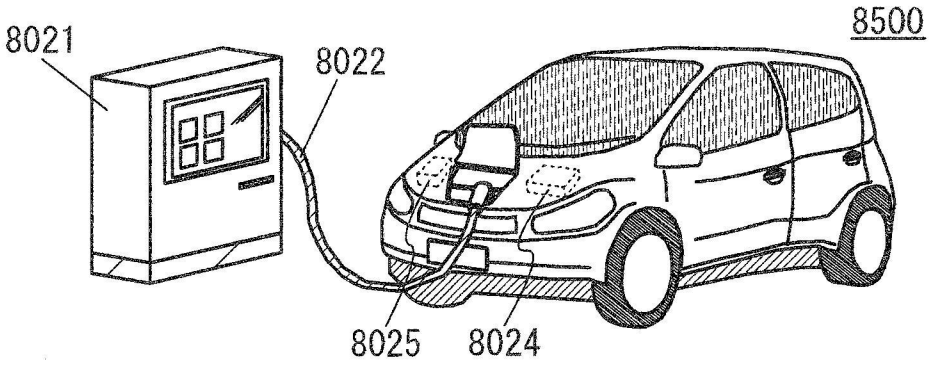
【圖 25】


8103
8105
8107
8106
8204
8104
8100
8101
8102
8200
8201
8203
8202
8003
8002
8001
8000
8004
8003
8300
8301
8302
8304
8303

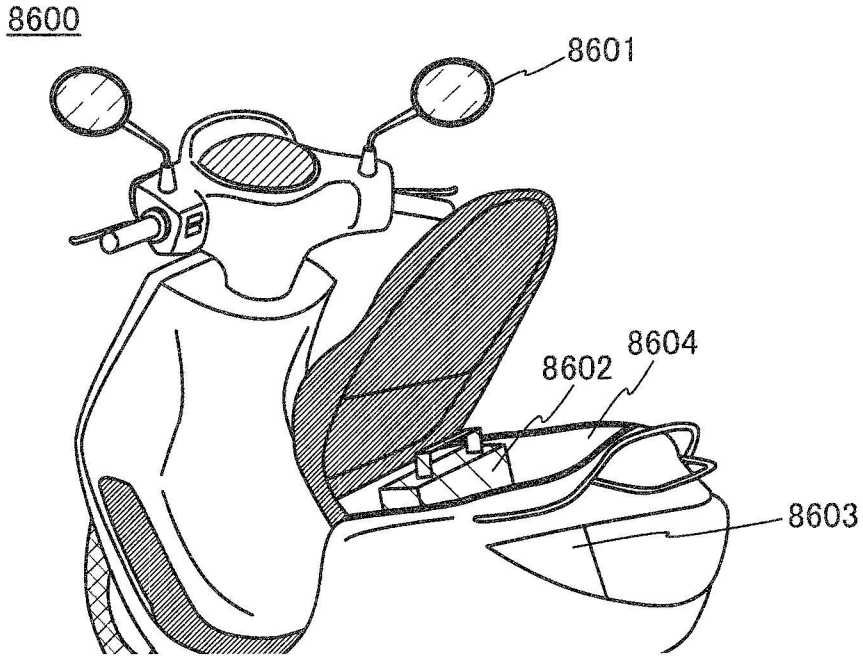
【圖 26A】



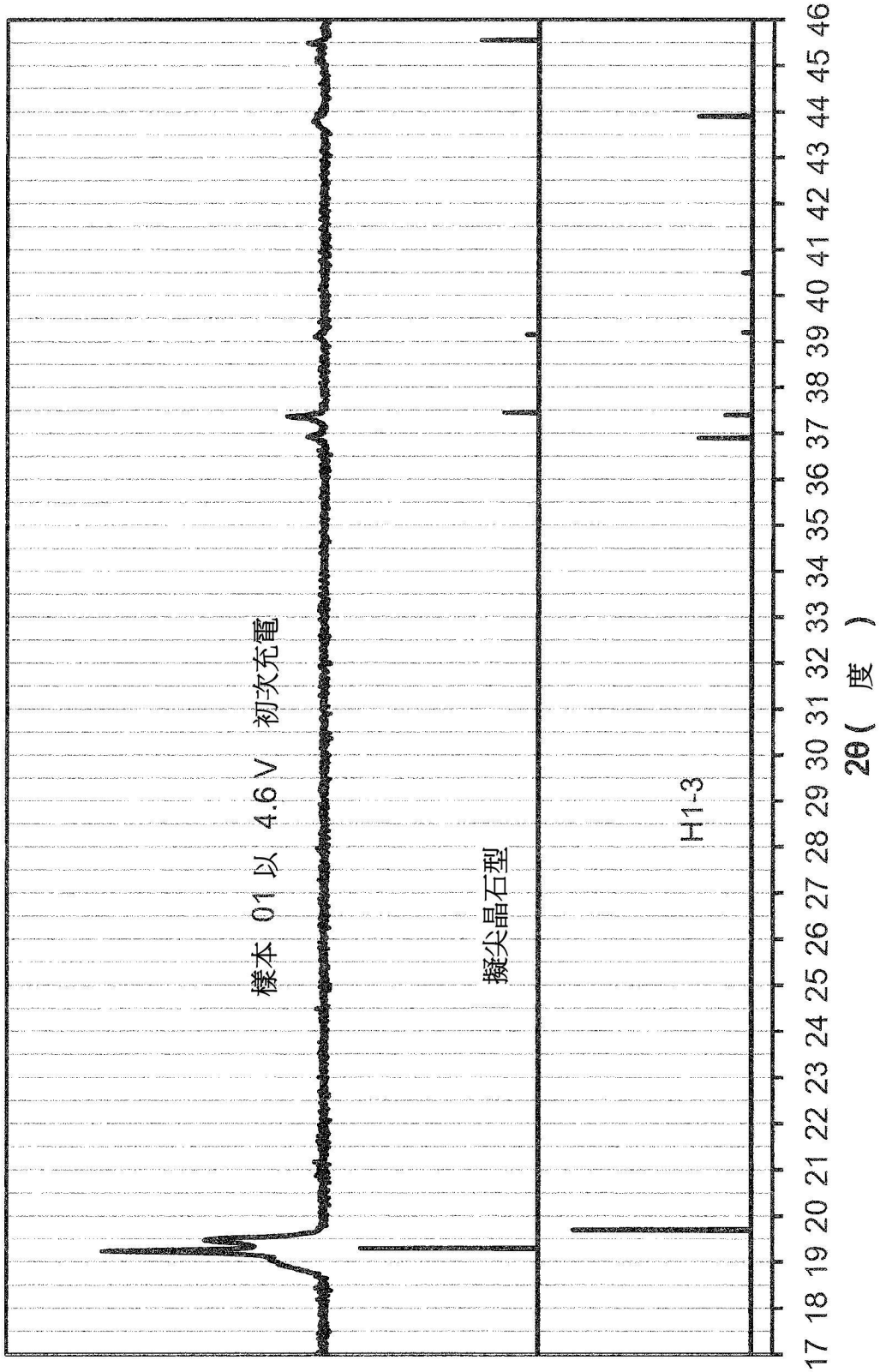
【圖 26B】



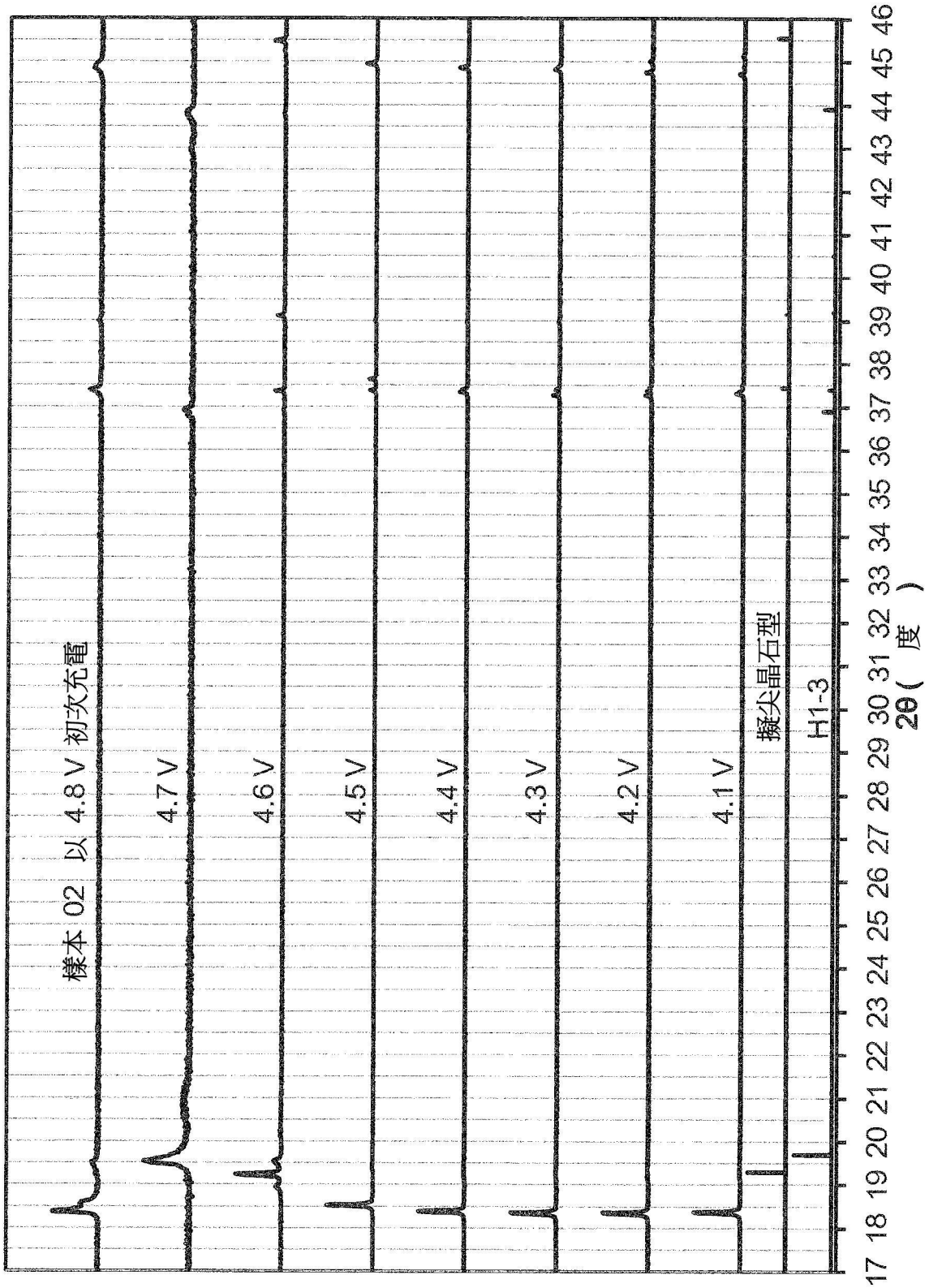
【圖 26C】



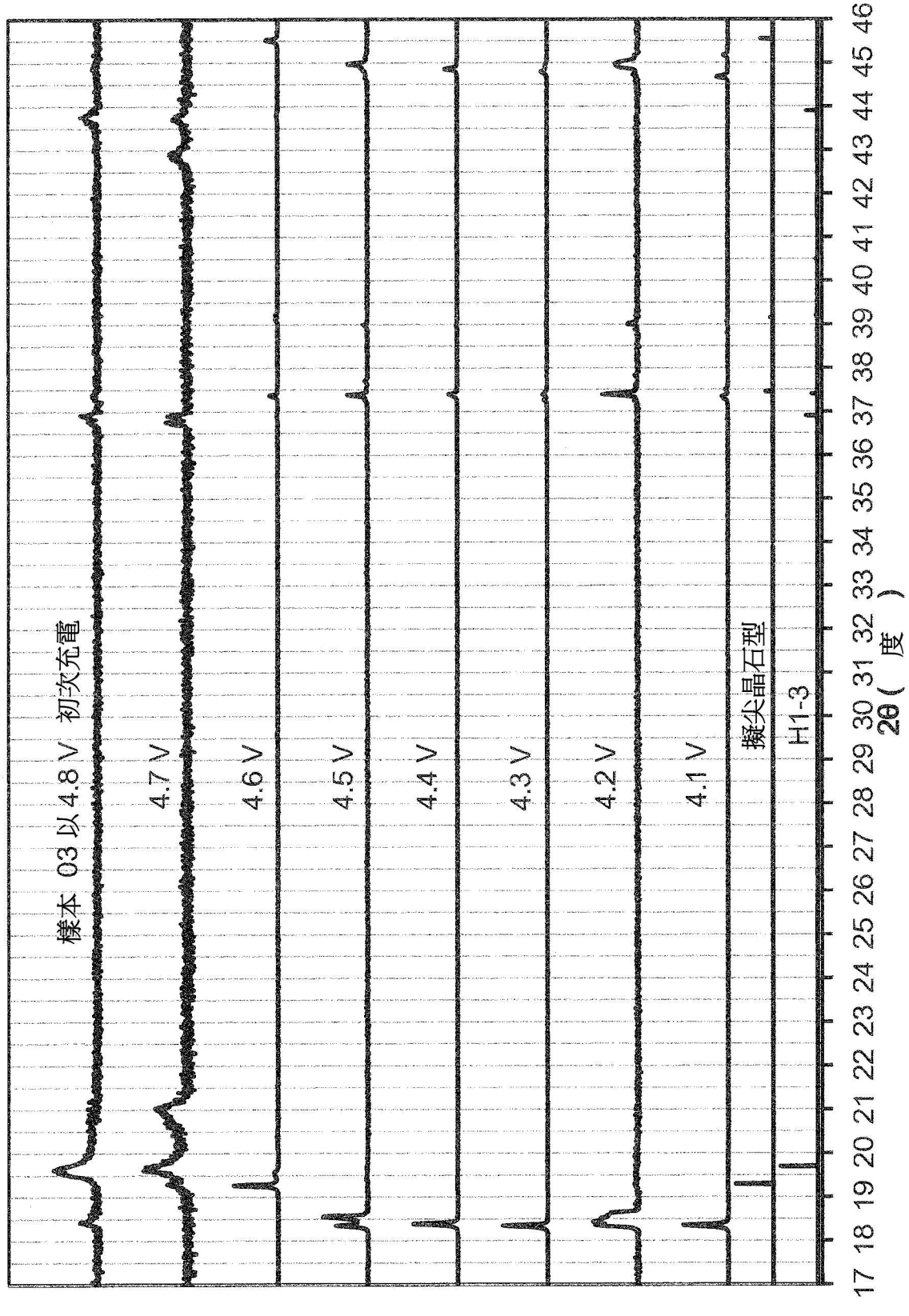
【圖 27】


樣本 01 以 4.6 V 初次充電
擬尖晶石型
H1-3
17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46
2θ(度)

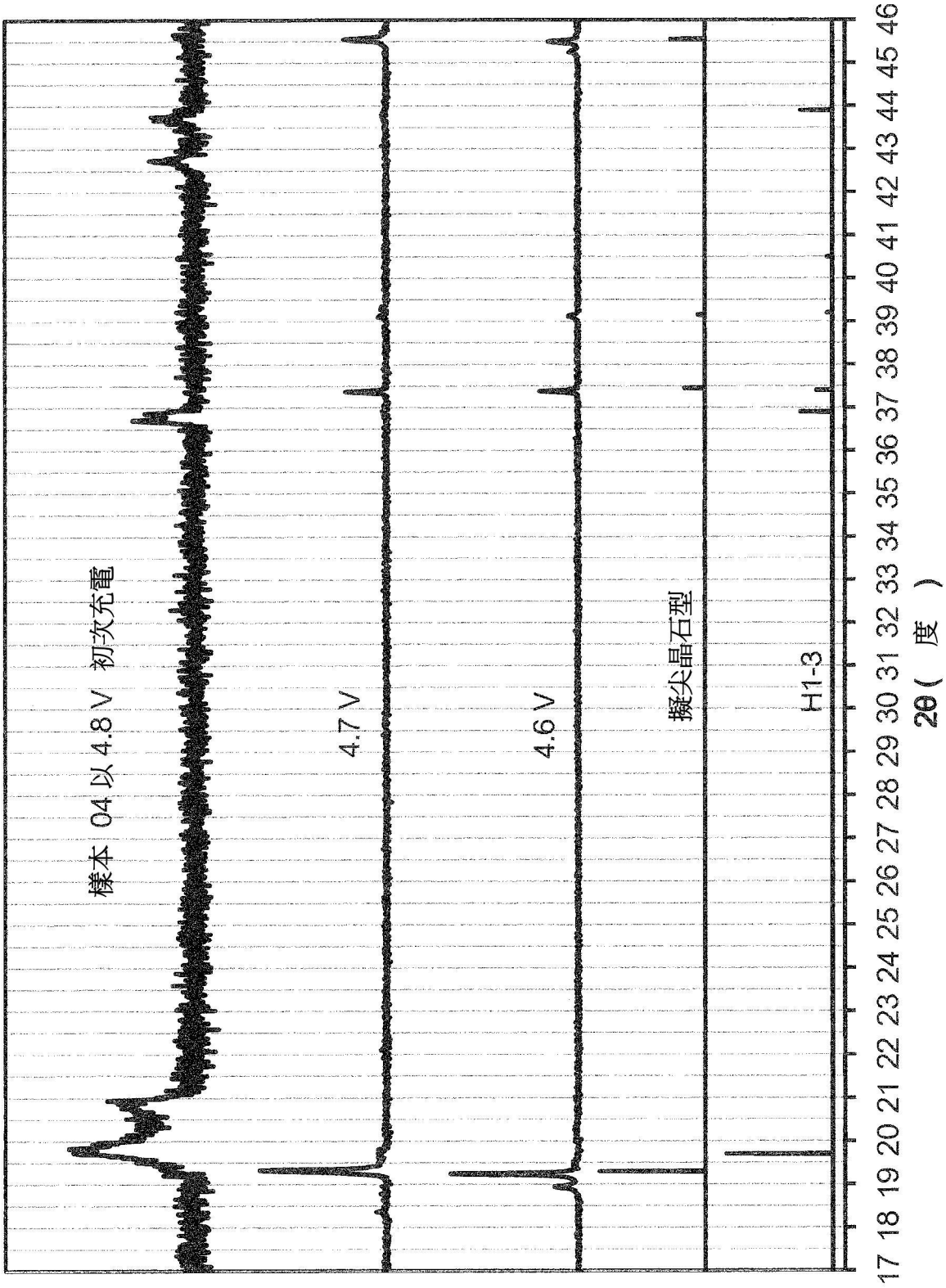
【圖 28】


樣本 02 以 4.8 V 初次充電
4.7 V
4.6 V
4.5 V
4.4 V
4.3 V
4.2 V
4.1 V
擬尖晶石型
H1-3
17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46
2θ(度)

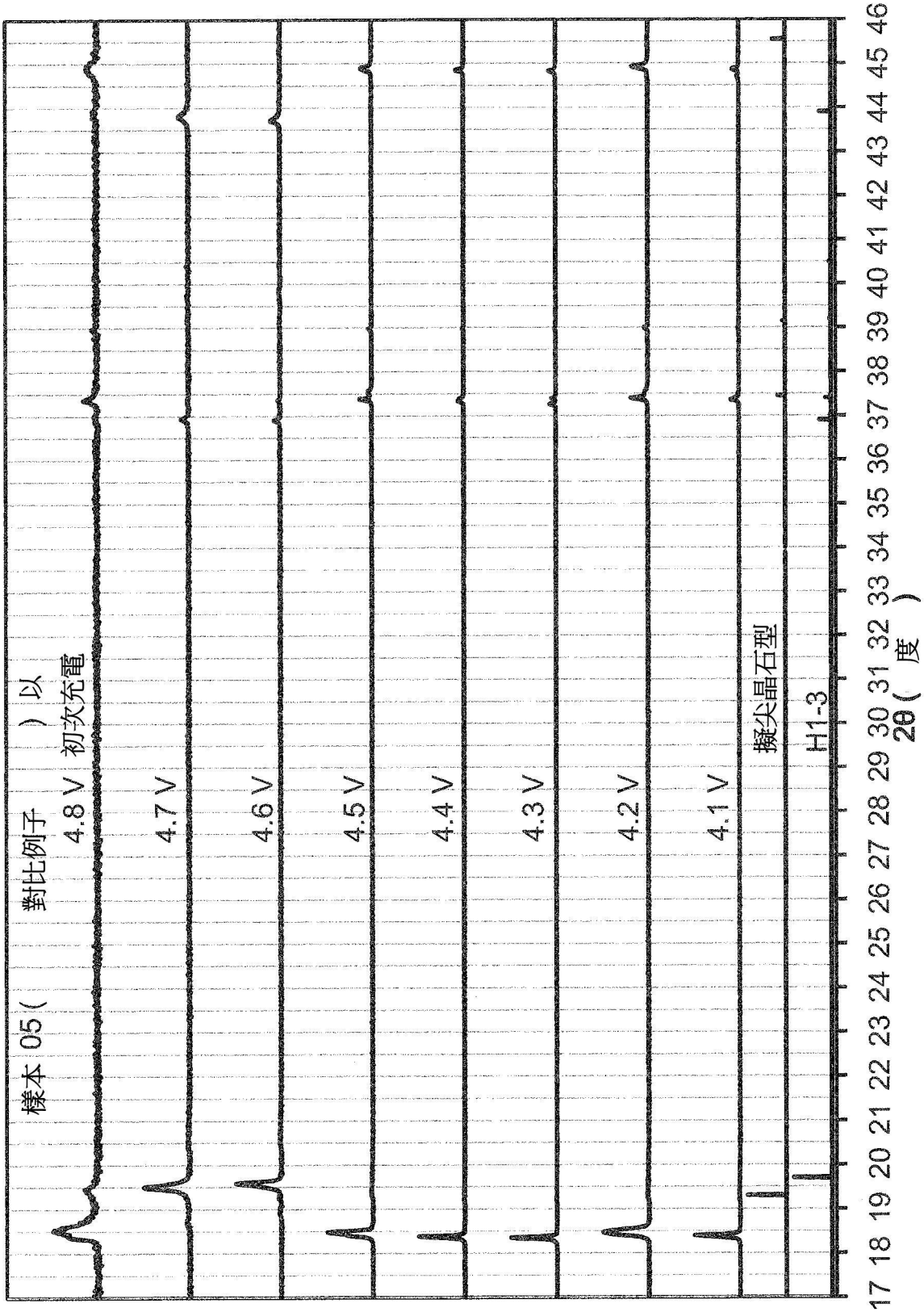
【圖 29】


樣本 03 以 4.8 V 初次充電
4.7 V
4.6 V
4.5 V
4.4 V
4.3 V
4.2 V
4.1 V
擬尖晶石型
H1-3
17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46
2θ（度）

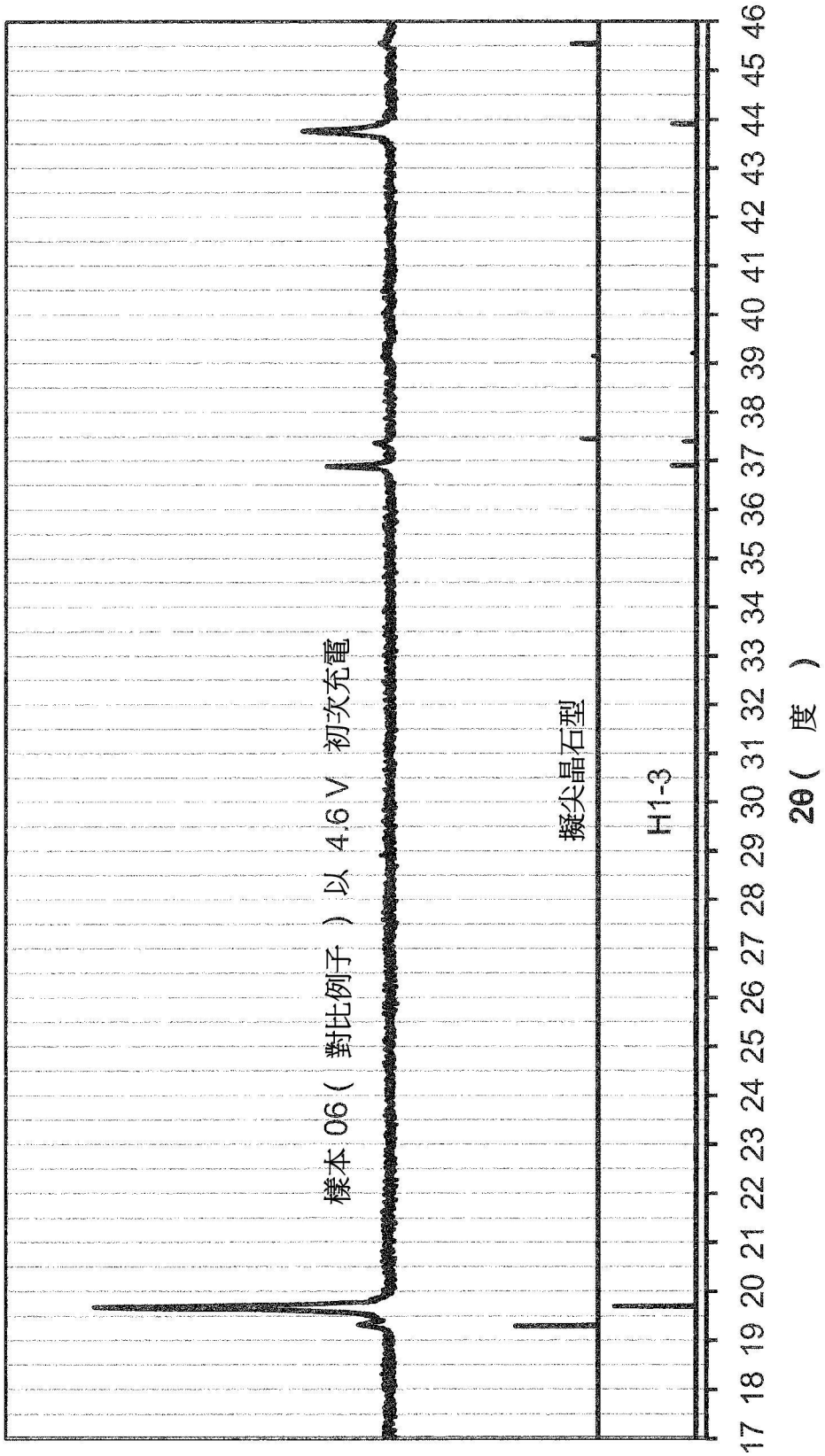
【圖 30】


樣本 04 以 4.8 V 初次充電
4.7 V
4.6 V
擬尖晶石型
H1-3
17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46
2θ (度)

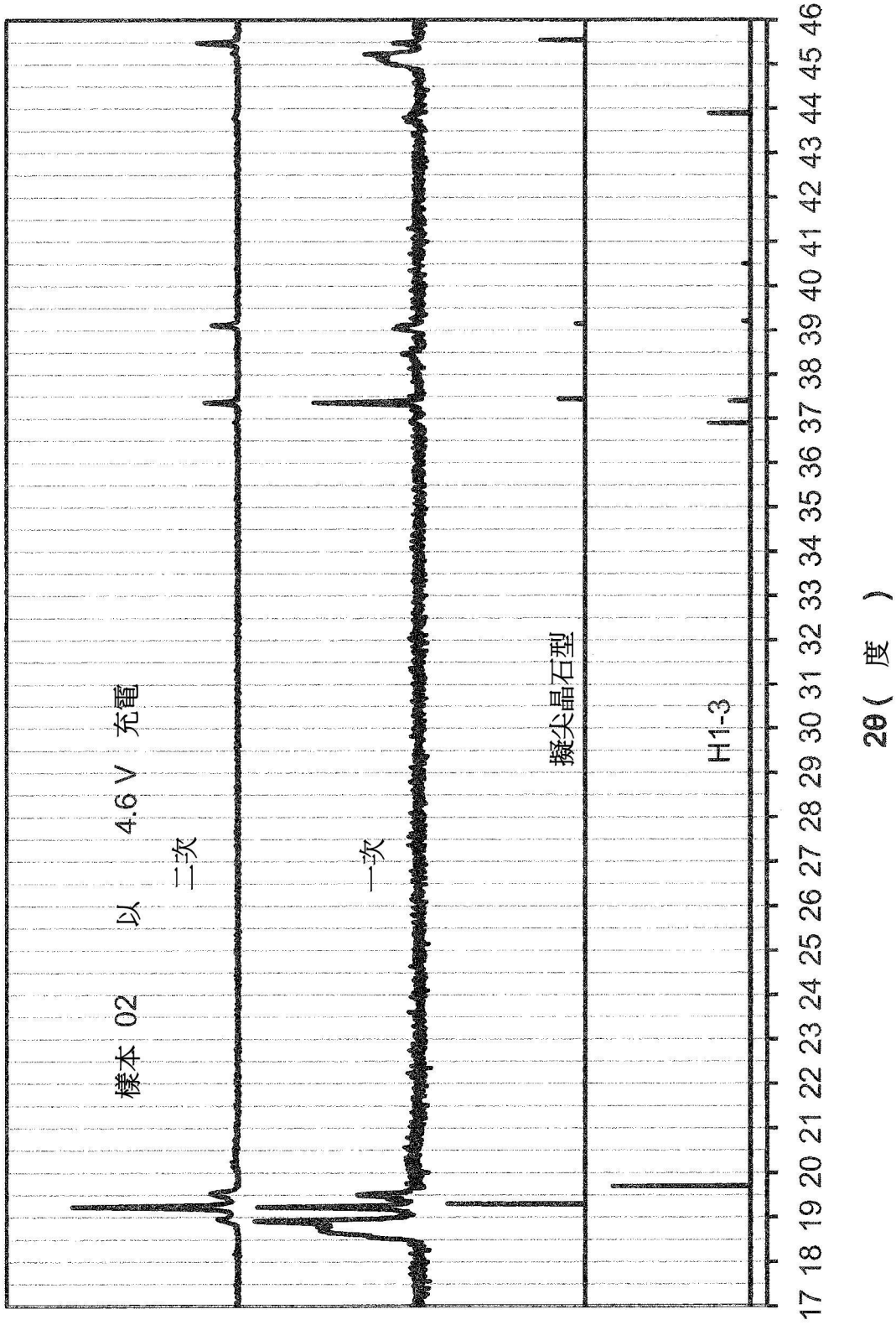
【圖 31】


樣本 05（ 對比例子 ）以
4.8 V 初次充電
4.7 V
4.6 V
4.5 V
4.4 V
4.3 V
4.2 V
4.1 V
擬尖晶石型
H1-3
17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46
2θ（度）

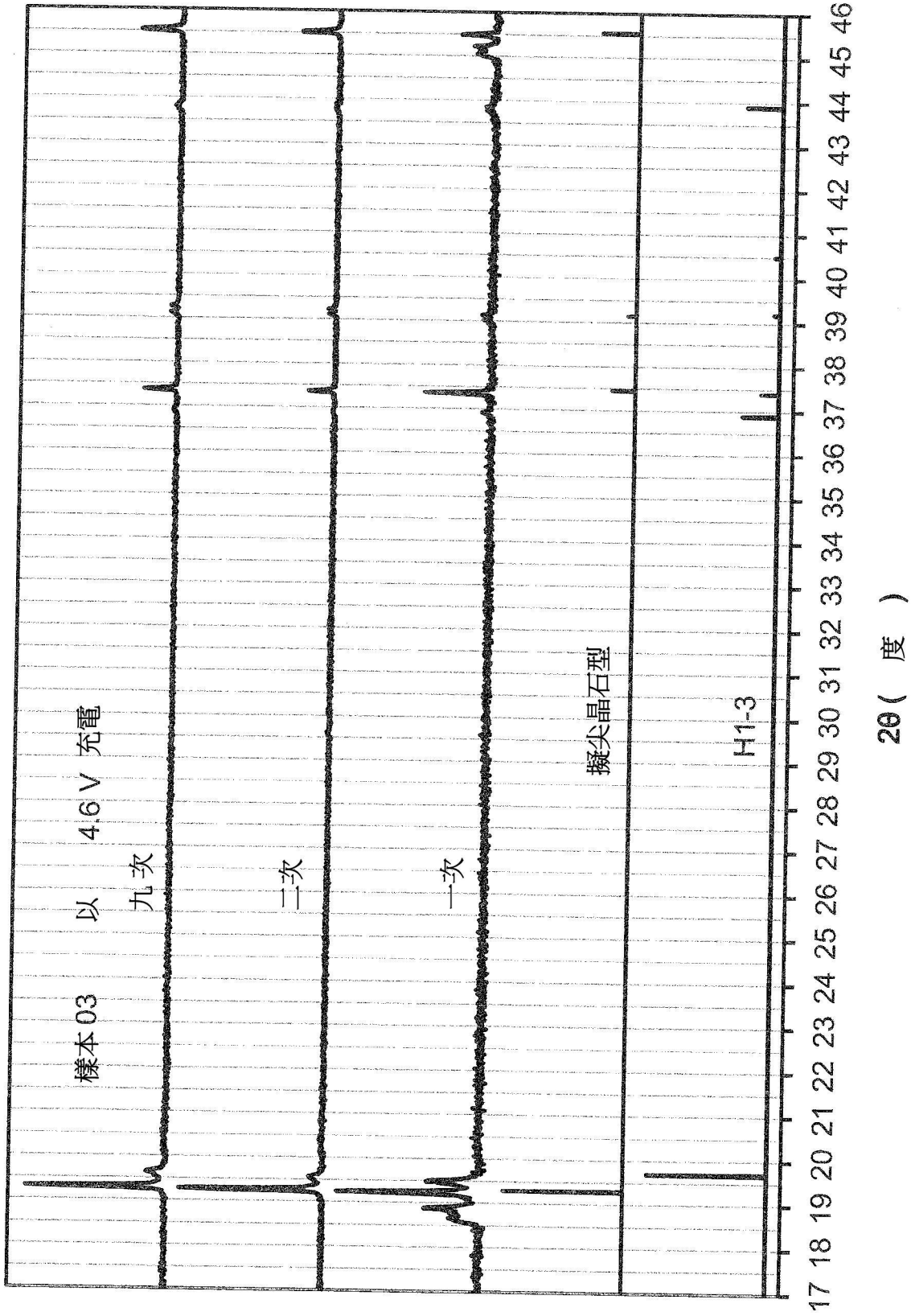
【圖 32】


樣本 06（對比例子）以 4.6 V 初次充電
擬尖晶石型
H1-3
17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46
2θ（度）

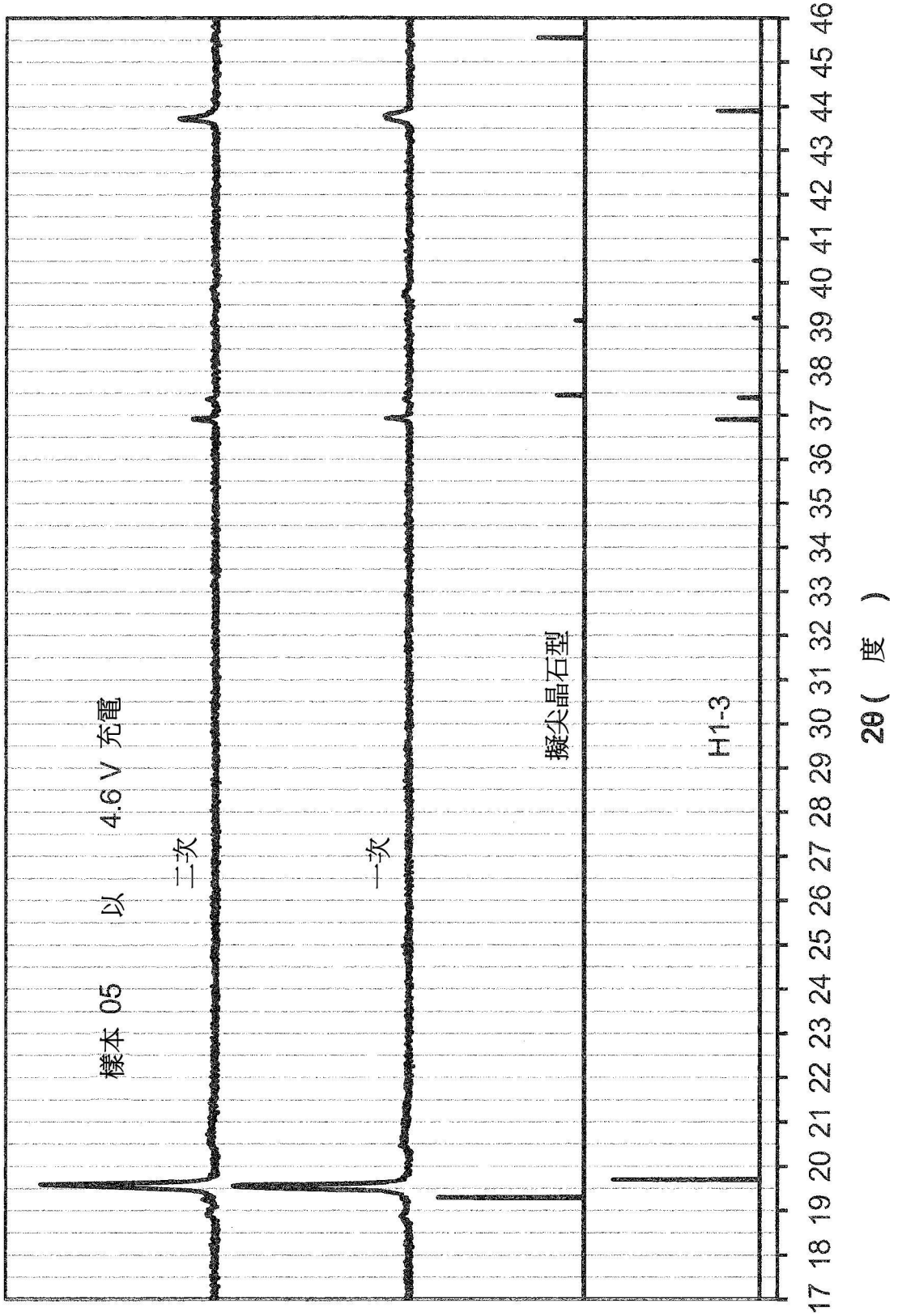
【圖 33】


樣本 02 以 4.6 V 充電
二次
一次
擬尖晶石型
H1-3
17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46
2θ（度）

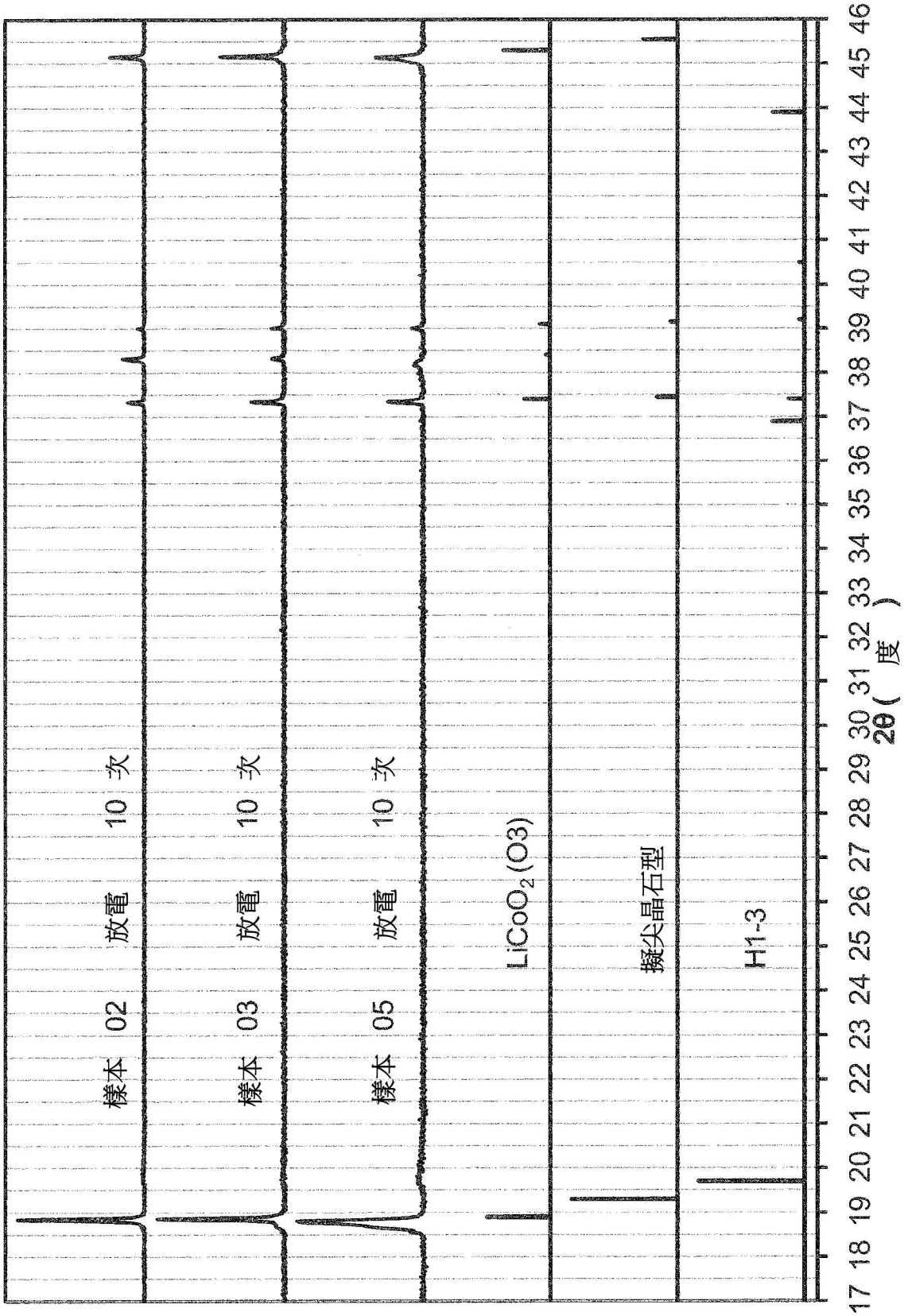
【圖 34】


樣本03
以 4.6 V 充電
九次
二次
一次
擬尖晶石型
H1-3
17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46
2θ（度）

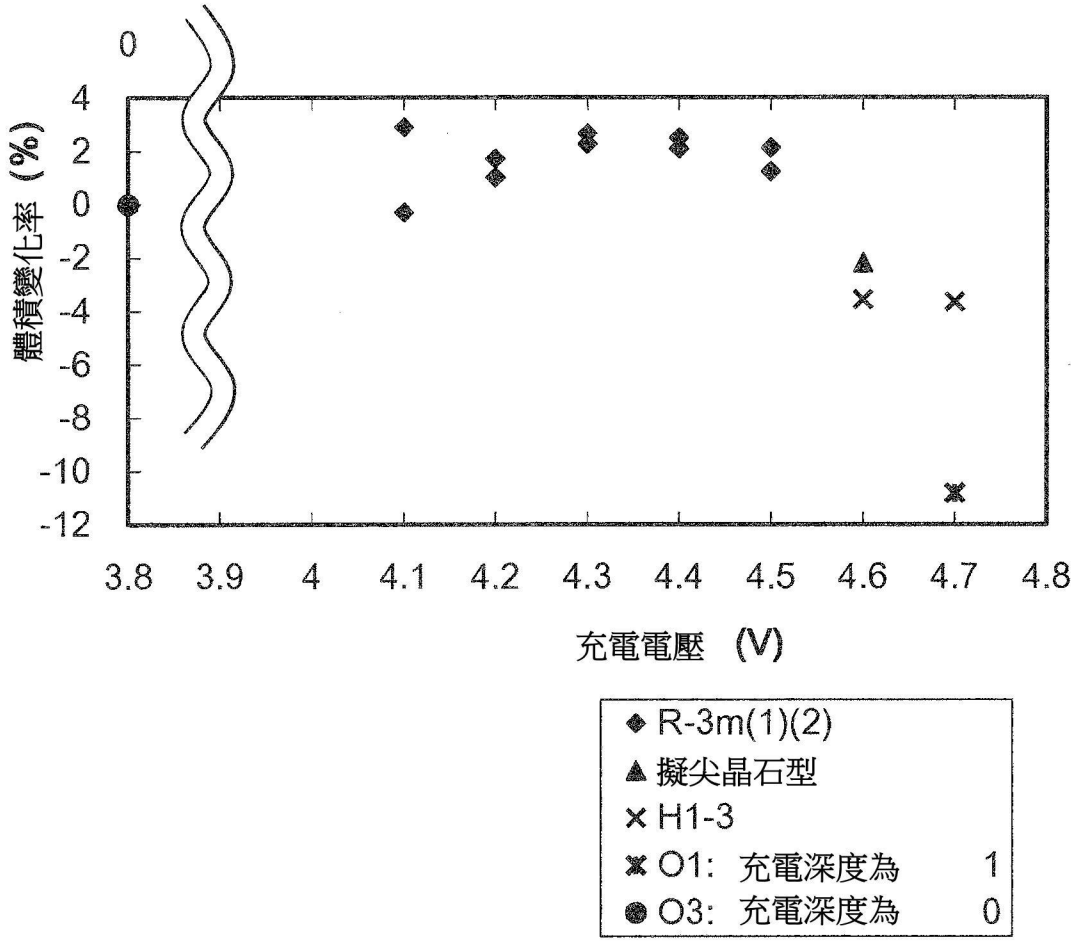
【圖 35】


樣本 05 以 4.6 V 充電
二次
一次
擬尖晶石型
H1-3
17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46
2θ(度)

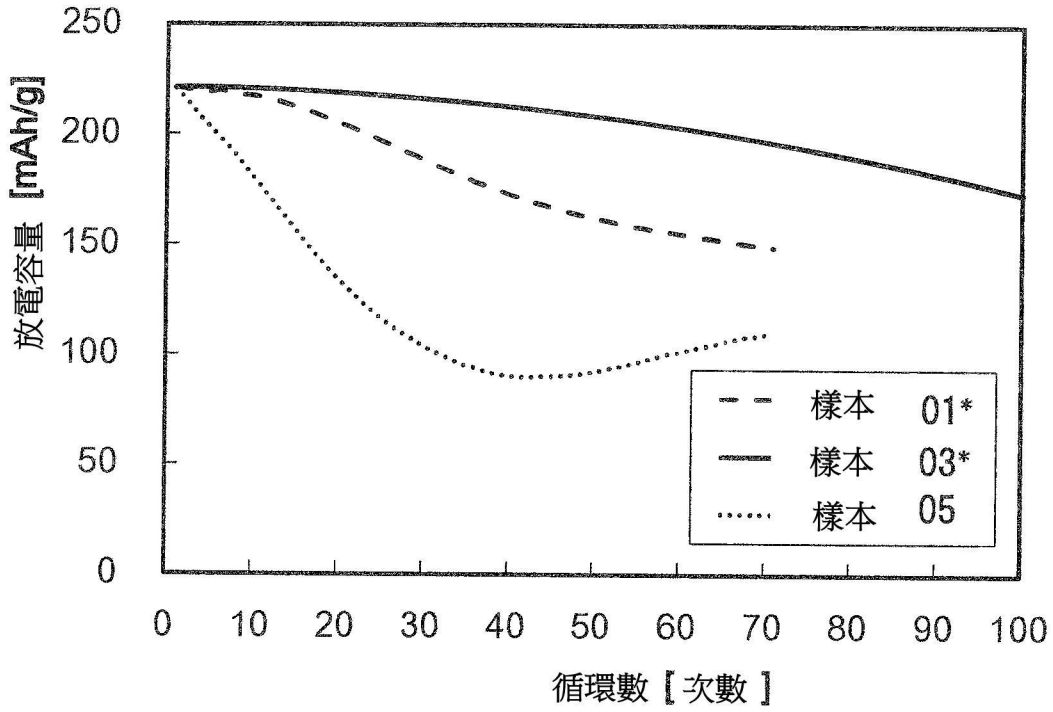
【圖 36】


樣本 02 放電 10 次
樣本 03 放電 10 次
樣本 05 放電 10 次
$LiCoO_2$ (O3)
擬尖晶石型
H1-3
17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46
2θ（度）

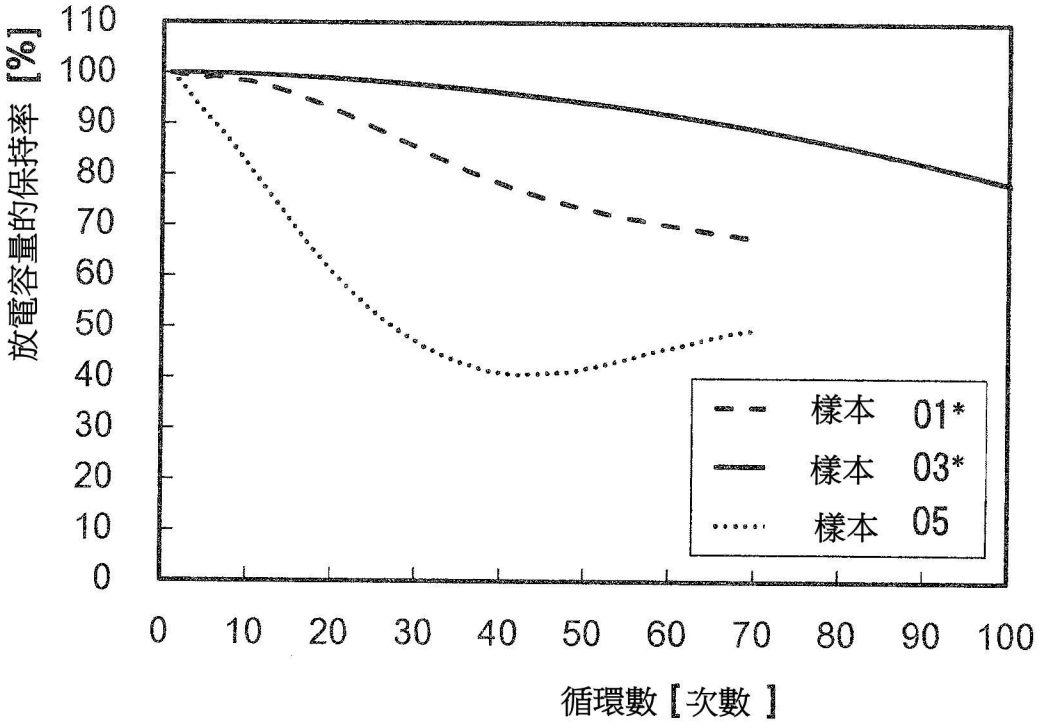
【圖 37】


0
4
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
-12
體積變化率（%）
3.8
3.9
4
4.1
4.2
4.3
4.4
4.5
4.6
4.7
4.8
充電電壓 (V)
R-3m(1)(2)
擬尖晶石型
H1-3
O1: 充電深度為 1
O3: 充電深度為 0

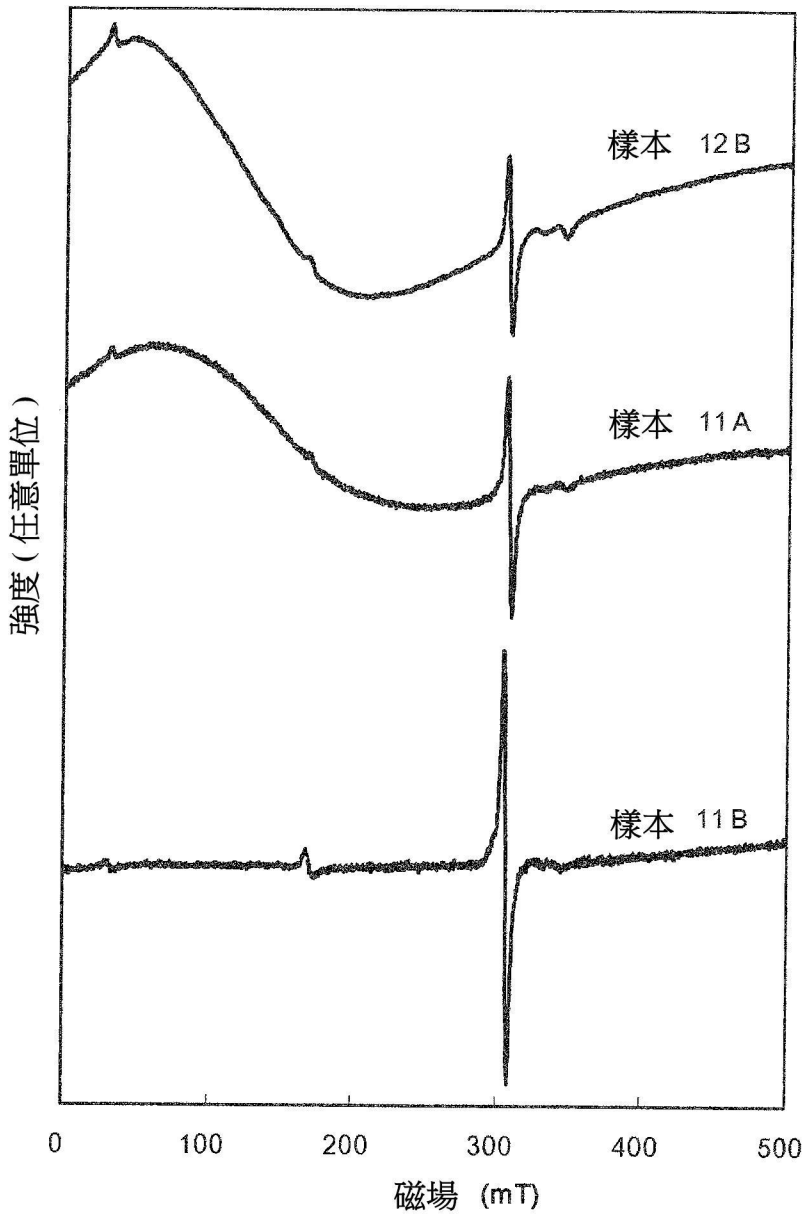
【圖 38A】


250
200
150
100
50
0
放電容量 [mAh/g]
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
循環數【次數】
樣本 01*
樣本 03*
樣本 05

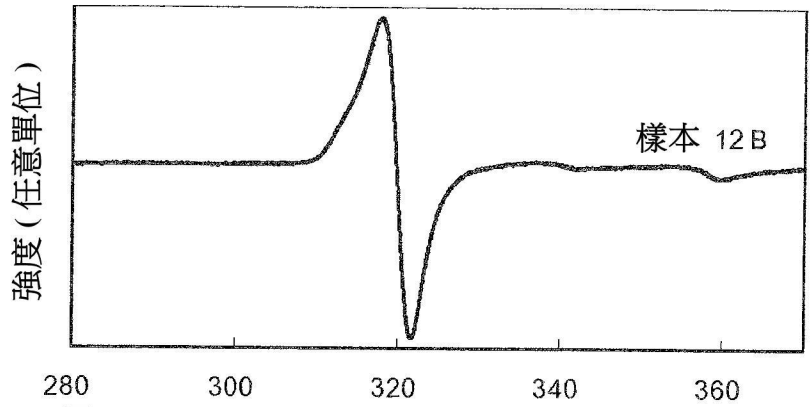
【圖 38B】


110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
放電容量的保持率 [%]
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
循環數【次數】
樣本 01*
樣本 03*
樣本 05

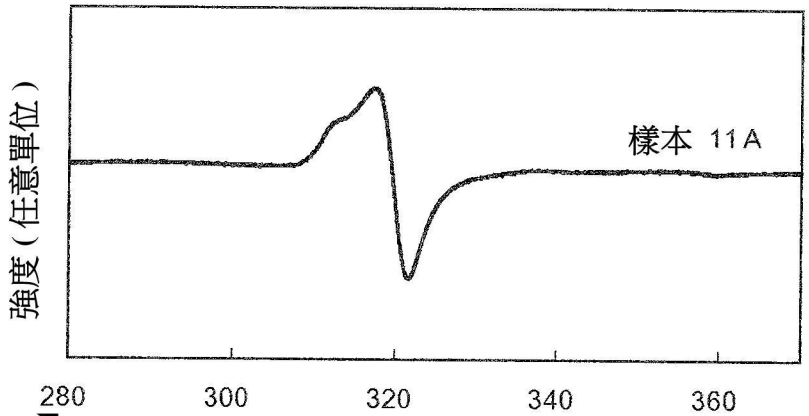
【圖 39】



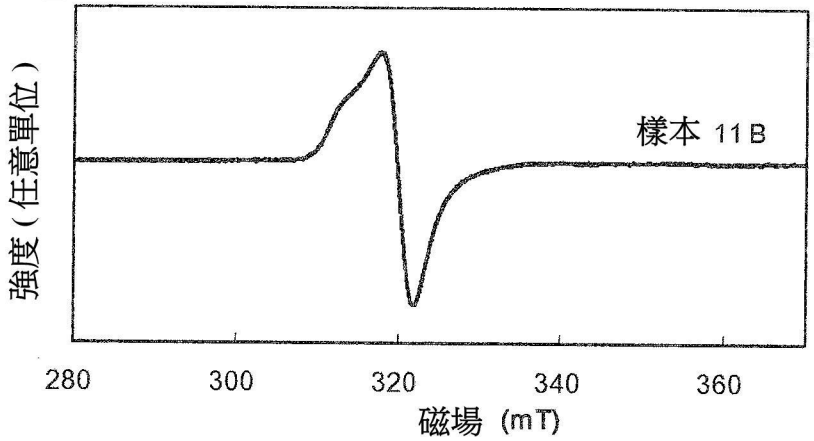
【圖 40A】



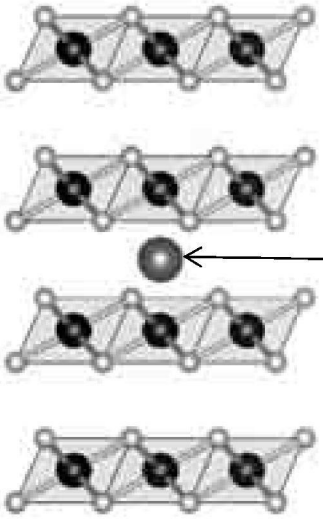
【圖 40B】



【圖 40C】

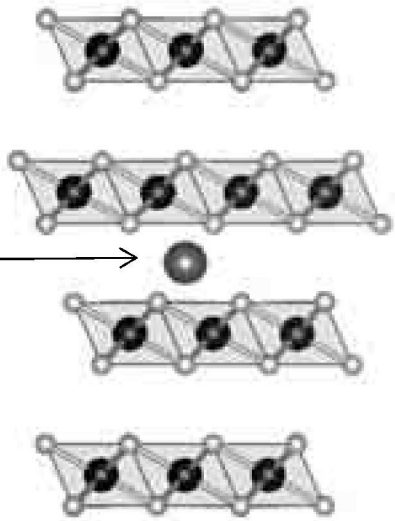


【圖 41A1】



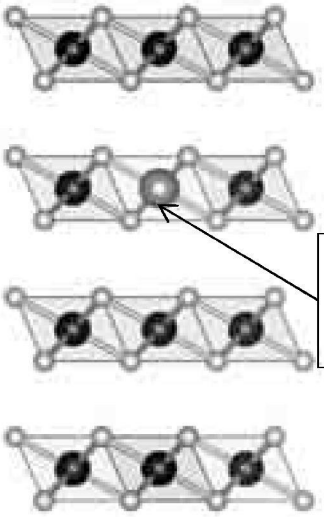
結構 a：
於空間群 P-3m1
中將 Mg、Al、Ti、或
(Li) 嵌入 CoO_2 層間

【圖 41A2】



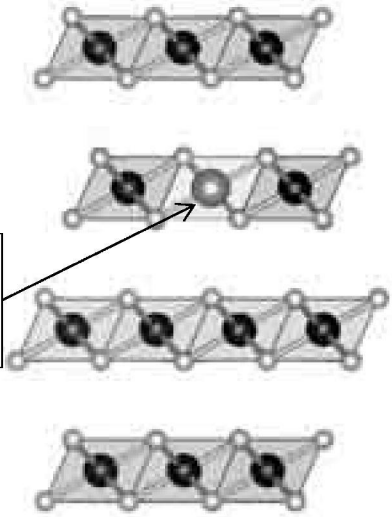
結構 b：
於空間群 R-3m
中將 Mg、Al、Ti、
或 (Li) 嵌入 CoO_2 層間

【圖 41B1】



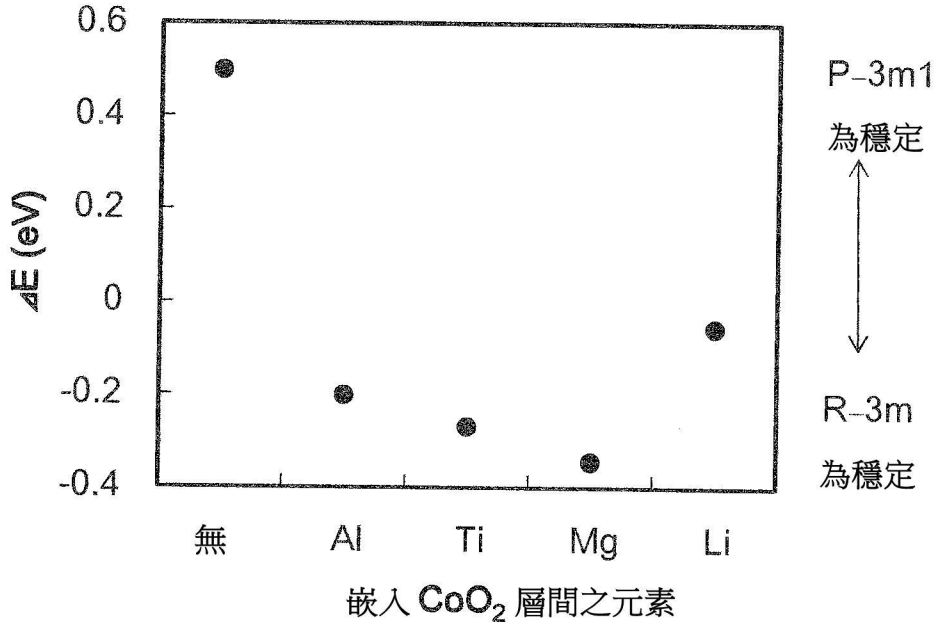
結構 c：
於空間群 P-3m1 中
將 Mg、Al、或 Ti 取代
在 Co 位置

【圖 41B2】



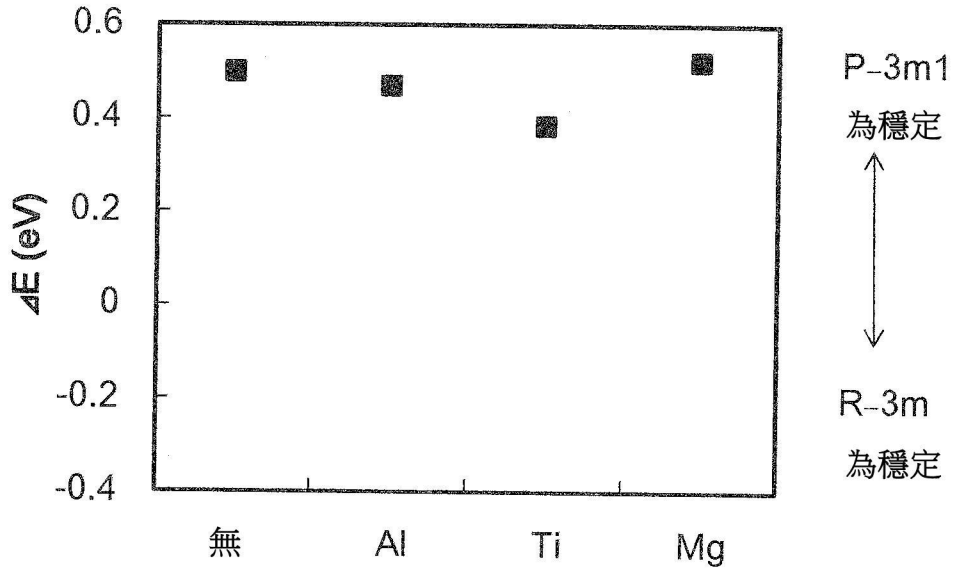
結構 d：
於空間群 R-3m 中
將 Mg、Al、或 Ti 取代
在 Co 位置

【圖 42A】



嵌入 CoO_2 層間之元素

【圖 42B】



取代在 Co 位置之元素

【圖 43】

