

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年10月8日(08.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/201891 A1

(51) 国際特許分類:
C01G 51/00 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)

CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2430036 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/IB2020/052664

(22) 国際出願日: 2020年3月23日(23.03.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2019-072860 2019年4月5日(05.04.2019) JP
特願 2019-183422 2019年10月4日(04.10.2019) JP

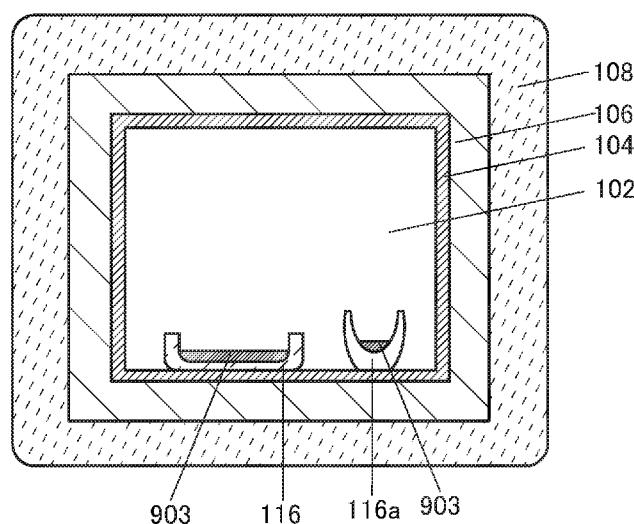
(71) 出願人: 株式会社半導体エネルギー研究所
(SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY

(72) 発明者: 門馬洋平(MOMMA, Yohei); 〒2430036 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 株式会社半導体エネルギー研究所内 Kanagawa (JP). 落合輝明(OCHIAI, Teruaki); 〒2430036 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 株式会社半導体エネルギー研究所内 Kanagawa (JP). 三上真弓(MIKAMI, Mayumi); 〒2430036 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 株式会社半導体エネルギー研究所内 Kanagawa (JP). 齊藤丞(SAITO, Jo); 〒2430036 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 株式会社半導体エネルギー研究所内 Kanagawa (JP). 高橋正弘(TAKAHASHI, Masahiro); 〒2430036 神奈

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE SUBSTANCE

(54) 発明の名称: 正極活物質の作製方法

図3A
120



(57) Abstract: Provided is a method for producing a positive electrode active substance for a lithium ion secondary battery. This method for producing a positive electrode active substance comprises: a first step for disposing a first vessel holding a mixture of a lithium oxide, a fluoride, and a magnesium compound in a heating furnace; a second step for converting the inside of the heating furnace to an atmosphere containing oxygen; and a third step for heating the inside of the heating furnace. The third step is performed after the first step and the second step have been performed. Preferably the inside of the heating furnace is converted to an atmosphere containing oxygen before the inside of the heating furnace is heated. More preferably the fluoride is lithium fluoride and the magnesium compound is magnesium fluoride.



川 県 厚 木 市 長 谷 3 9 8 株 式 会 社 半 導 体 エ
ネ ル ギ ー 研 究 所 内 Kanagawa (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: リチウムイオン二次電池の正極活物質の作製方法を提供する。加熱炉にリチウム酸化物、フッ化物及びマグネシウム化合物の混合物を入れた第1の容器を配する第1の工程と、加熱炉の内部を酸素を含む雰囲気にする第2の工程と、加熱炉の内部を加熱する第3の工程を有し、第1の工程及び第2の工程を行った後に、第3の工程を行う、正極活物質の作製方法である。加熱炉の内部を加熱する前に、加熱炉内を酸素を含む雰囲気にしておくと好ましい。フッ化物がフッ化リチウムであり、マグネシウム化合物がフッ化マグネシウムとするとより好ましい。

明細書

発明の名称

正極活物質の作製方法

技術分野

[0001]

本発明の一様態は、正極活物質の作製方法に関する。または、本発明は、物、プロセス、マシン、マニュファクチャ、又は、組成物（コンポジション・オブ・マター）に関する。本発明の一様態は、半導体装置、表示装置、発光装置、蓄電装置、照明装置、電子機器、またはそれらの製造方法に関する。

[0002]

なお、本明細書中において、蓄電装置とは、蓄電機能を有する素子及び装置全般を指すものである。例えば、リチウムイオン二次電池などの蓄電池（二次電池ともいう）、リチウムイオンキャパシタ、全固体電池及び電気二重層キャパシタなどを含む。

[0003]

また、本明細書中において電子機器とは、蓄電装置を有する装置全般を指し、蓄電装置を有する電気光学装置、蓄電装置を有する情報端末装置などは全て電子機器である。

背景技術

[0004]

近年、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンキャパシタ、空気電池等、全固体電池、種々の蓄電装置の開発が盛んに行われている。特に高出力、高容量であるリチウムイオン二次電池は、携帯電話、スマートフォン、もしくはノート型コンピュータ等の携帯情報端末、携帯音楽プレーヤ、デジタルカメラ、医療機器、又は、ハイブリッド車（HV）、電気自動車（EV）、もしくはプラグインハイブリッド車（PHVまたはPHEV）等の次世代クリーンエネルギー自動車など、半導体産業の発展と併せて急速にその需要が拡大し、充電可能なエネルギーの供給源として現代の情報化社会に不可欠なものとなっている。

[0005]

そのため、リチウムイオン二次電池のサイクル特性の向上および高容量化のために、正極活物質の改良が検討されている（特許文献1および特許文献2）。

[0006]

また、蓄電装置に要求されている特性としては、様々な動作環境での安全性、長期信頼性の向上などがある。

[先行技術文献]

[特許文献]

[0007]

[特許文献1] 特開2012-018914号公報

[特許文献2] 特開2016-076454号公報

[非特許文献]

[0008]

[非特許文献1] Toyoki Okumura et al, "Correlation of lithium ion distribution and X-ray absorptio

n near-edge structure in O3-and O2-lithium cobalt oxides from first-principle calculation”, Journal of Materials Chemistry, 2012, 22, p. 17340-17348

[非特許文献2] Motohashi, T. et al, ” Electronic phase diagram of the layered cobalt oxide system Li_xCoO_2 ($0.0 \leq x \leq 1.0$) ” , Physical Review B, 80 (16) ; 165114

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009]

リチウムイオン二次電池およびそれに用いられる正極活物質には、容量、サイクル特性、充放電特性、信頼性または安全性といった様々な面で改善が望まれており、 LiCoO_2 の一部を異なる元素に置換したリチウム複合酸化物 LiMO_2 の開発が進められている。また、 LiMO_2 を安価に短時間で作製可能な方法の開発が望まれている。

[0010]

上記に鑑み、本発明の一態様は、正極活物質の作製方法を提供することを課題とする。または、本発明の一態様は、新規な正極活物質を提供することを課題とする。または、本発明の一態様は、新規な蓄電装置を提供することを課題とする。

[0011]

なお、これらの課題の記載は、他の課題の存在を妨げるものではない。なお、本発明の一態様は、これらの課題の全てを解決する必要はないものとする。なお、明細書、図面、請求項の記載から、これら以外の課題を抽出することが可能である。

課題を解決するための手段

[0012]

本発明の一態様は、加熱炉にリチウム酸化物、フッ化物及びマグネシウム化合物の混合物を入れた第1の容器を配する第1の工程と、加熱炉の内部を酸素を含む雰囲気にする第2の工程と、加熱炉の内部を加熱する第3の工程を有し、第1の工程及び第2の工程を行った後に、第3の工程を行う、正極活物質の作製方法である。

[0013]

また、本発明の別の態様は、加熱炉にリチウム酸化物、フッ化物及びマグネシウム化合物の混合物を入れた第1の容器を配する第1の工程と、加熱炉の内部を排気し、その後酸素ガスを導入する第2の工程と、加熱炉の内部を加熱する第3の工程を有し、第1の工程及び第2の工程を行った後に、第3の工程を行う、正極活物質の作製方法である。

[0014]

上記構成において、フッ化物がフッ化リチウム (LiF) であると好ましい。

[0015]

また、上記構成において、加熱炉の内部を 735°C 以上 1000°C 以下で加熱すると好ましい。

[0016]

上記構成において、マグネシウム化合物がフッ化マグネシウム (MgF_2) であると好ましい。

[0017]

また、上記構成において、第1の容器に蓋をすると好ましい。

発明の効果

[0018]

本発明の一態様により、正極活物質の作製方法を提供することができる。また、本発明の一態様により、新規な正極活物質粒子を提供することができる。また、本発明の一態様によって新規な蓄電装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019]

図1は正極活物質の作製方法の一例を説明する図である。

図2はLiFとMgF₂の混合物のDSC測定結果を説明する図である。

図3A、図3Bは本発明の一態様の正極活物質の作製方法を説明する図である。

図4A、図4Bは本発明の一態様の正極活物質の作製方法を説明する図である。

図5A、図5Bは、本発明の一態様の正極活物質の作製方法を説明する図である。

図6は正極活物質の作製方法の一例を説明する図である。

図7は正極活物質の作製方法の一例を説明する図である。

図8は正極活物質の作製方法の一例を説明する図である。

図9は正極活物質の結晶構造と磁性を説明する図である。

図10は従来例の正極活物質の結晶構造と磁性を説明する図である。

図11A、及び図11Bは導電助剤としてグラフェン化合物を用いた場合の活物質層の断面図である。

図12A、及び図12Bはコイン型二次電池を説明する斜視図である。

図13Aは円筒型二次電池を説明する斜視図であり、図13Bは分解斜視図であり、図13Cは円筒型二次電池の斜視図であり、図13Dは円筒型二次電池を説明する上面図である。

図14A、図14Bは二次電池の例を説明する図である。

図15A、図15B、図15C、図15Dは二次電池の例を説明する斜視図である。

図16A、図16Bは二次電池の例を説明する斜視図である。

図17A、図17Bは二次電池の例を説明する斜視図である。

図18は二次電池の例を説明する斜視図である。

図19A、図19B、図19Cはラミネート型の二次電池を説明する斜視図である。

図20Aはラミネート型の二次電池を説明する上面図であり、図20Bはラミネート型の二次電池を説明する断面図である。

図21は二次電池の外観を示す図である。

図22は二次電池の外観を示す図である。

図23A、図23B、図23Cは二次電池の作製方法を説明する図である。

図24Aは、曲げることのできる二次電池の上面図、図24B、図24C、図24D、図24Eは二次電池を説明する断面図である。

図25A、図25Bは曲げることのできる二次電池を説明する斜視図である。

図26A、図26Bは電子機器の一例を説明する斜視図であり、図26Cは二次電池の斜視図、図26Dは電子機器の一例を説明する図であり、図26Eは二次電池の斜視図、図26F、図26G

は電子機器の一例を説明する図である。

図27A、図27Bは電子機器の一例を説明する上面図であり、図27Cはブロック図である。

図28は、電子機器の一例を説明する図である。

図29Aは車両の斜視図、図29Bは車両の充電時を示す斜視図、図29Cは電動バイクを説明する斜視図である。

図30A、図30Bはアニール時に用いたアルミナ坩堝を説明する図である。

図31は実施例に係るサイクル特性を説明する図である。

図32は実施例に係るサイクル特性を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0020]

以下では、本発明の実施の形態について図面を用いて詳細に説明する。ただし、本発明は以下の説明に限定されず、その形態および詳細を様々に変更し得ることは、当業者であれば容易に理解される。また、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。

[0021]

また、結晶面および方向の表記は、結晶学上、数字に上付きのバーを付すが、本明細書等における結晶面および方向の表記は、出願表記の制約上、数字の上にバーを付す代わりに、数字の前に－（マイナス符号）を付して表現する。また、結晶内の方向を示す個別方位は〔 〕で、等価な方向すべてを示す集合方位は< >で、結晶面を示す個別面は（ ）で、等価な対称性を有する集合面は{ }でそれぞれ表現する。

[0022]

また、本明細書においてフッ化物を含む雰囲気とは、構成する成分の少なくとも一つにフッ化物を含む混合気体の雰囲気をいう。

[0023]

（実施の形態1）

図1を用いてリチウム複合酸化物 $LiMO_2$ （MはCoを含む2種以上の金属であり、該金属の置換位置に特に限定はない）の作製方法の一例について説明する。以下では $LiMO_2$ が有するCo以外の金属元素としてMgを有する正極活物質を例にして説明する。

[0024]

まず混合物902の材料として、ハロゲン源を用意する。ハロゲン源としては、塩化物、臭化物、ヨウ化物を用いることができるが、中でもフッ化物が好ましい。本実施の形態では、ハロゲン源としてフッ素源である LiF を用意する。 LiF は $LiCoO_2$ と共通のカチオンを有するため好ましい。 LiF はリチウム源としてもフッ素源としても用いることができる。また LiF は融点が $848^{\circ}C$ と比較的低く、後述するアニール工程で溶融しやすいため好ましい。同様に $LiMO_2$ に用いるマグネシウム源としては、フッ素源としても用いることができる MgF_2 が好ましい。なお、上記ハロゲン源として $LiCl$ 、マグネシウム源として $MgCl_2$ も用いることができる。なお、ハロゲン源とマグネシウム源の組み合わせとしては、後述する融点降下を利用できるため共融点を有する組み合わせが好ましい。また、本発明の一態様に用いることができるハロゲン源は LiF 及び $LiCl$ に限られない。また、本発明の一態様に用いることができるマグネシウム源は、 MgF_2 及び $MgCl_2$ に限られない。

[0025]

本明細書において、共融点とは、2成分の固体相－液体相曲線において2成分が固溶体を形成せずに液体状態で完全に溶けて混ざる点を言う。例えば、2成分の金属元素A、Bが融触する時、A、Bが固溶体を形成せずに、別々に固相を形成するか、分子化合物を形成し、液相ではA、Bが完全に溶け合う場合、A、Bの混合物はAもしくはB単独の融点より低い温度の融点となる。あるA、Bの濃度比を有する混合物の時、最低の融点を示し、この温度を共融点、この混合物を共融混合物とも呼ぶ。共融点は2成分に限定されるものではなく、3成分、4成分または5成分以上であってもよい。

[0026]

本実施の形態では、ハロゲン源として、フッ素源であるLiFを用意し、フッ素源およびマグネシウム源としてMgF₂を用意することとする（図1のステップS11）。LiFとMgF₂のモル比は、LiF:MgF₂=u:1（0≤u≤1.9）であることが好ましく、LiF:MgF₂=u:1（0.1≤u≤0.5）がより好ましく、LiF:MgF₂=u:1（u=0.33近傍）がさらに好ましい。

[0027]

また、次の混合および粉碎工程を湿式で行う場合は、溶媒を用意する。溶媒としてはアセトン等のケトン、エタノールおよびイソプロパノール等のアルコール、エーテル、ジオキサン、アセトニトリル、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等を用いることができる。リチウムと反応が起こりにくい非プロトン性溶媒を用いることがより好ましい。本実施の形態では、アセトンを用いることとする（図1のステップS11参照）。

[0028]

次に、上記の混合物902の材料を混合および粉碎する（図1のステップS12）。混合は乾式または湿式で行うことができるが、湿式はより小さく粉碎することができるため好ましい。混合には例えばボールミル、ビーズミル等を用いることができる。ボールミルを用いる場合は、例えばメディアとしてジルコニアボールを用いることが好ましい。この混合および粉碎工程を十分に行い、混合物902を微粉化することが好ましい。

[0029]

上記で混合、粉碎した材料を回収し（図1のステップS13）、混合物902を得る（図1のステップS14）。

[0030]

混合物902は、例えば平均粒子径（D50）が600nm以上20μm以下であることが好ましく、1μm以上10μm以下であることがより好ましい。このように微粉化された混合物902ならば、後の工程でコバルト酸リチウムのようなリチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物と混合したときに、複合酸化物の粒子の表面に混合物902を均一に付着させやすい。複合酸化物の粒子の表面に混合物902が均一に付着していると、加熱後に複合酸化物粒子の表層部にもれなくハロゲンおよびマグネシウムを分布させやすいため好ましい。表層部にハロゲンおよびマグネシウムが含まれない領域があると、充電状態において後述する擬スピネル型の結晶構造になりにくいおそれがある。

[0031]

<ステップS25>

次に、ステップS25に示すようにリチウム源を用意する。ステップS25としてあらかじめ合

成されたリチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物を用いる。

[0032]

あらかじめ合成されたリチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物を用いる場合、不純物の少ないものを用いることが好ましい。本明細書等では、リチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物、および正極活物質について主成分をリチウム、コバルト、ニッケル、マンガン、アルミニウムおよび酸素とし、上記主成分以外の元素を不純物とする。例えばグロー放電質量分析法 (GD-MS) で分析したとき、不純物濃度があわせて 10,000 ppm wt 以下であることが好ましく、5000 ppm wt 以下がより好ましい。特に、チタン等の遷移金属やヒ素の不純物濃度があわせて 3000 ppm wt 以下であることが好ましく、1500 ppm wt 以下であることがより好ましい。

[0033]

例えば、あらかじめ合成されたコバルト酸リチウムとして、日本化学工業株式会社製のコバルト酸リチウム粒子 (商品名: セルシード C-10N) を用いることができる。これは平均粒子径 (D50) が約 $12\mu\text{m}$ であり、グロー放電質量分析法による不純物分析において、マグネシウム濃度およびフッ素濃度が 50 ppm wt 以下、カルシウム濃度、アルミニウム濃度およびシリコン濃度が 100 ppm wt 以下、ニッケル濃度が 150 ppm wt 以下、硫黄濃度が 500 ppm wt 以下、ヒ素濃度が 1100 ppm wt 以下、その他のリチウム、コバルトおよび酸素以外の元素濃度が 150 ppm wt 以下である、コバルト酸リチウムである。

[0034]

ステップ S25 のリチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物は欠陥およびひずみの少ない層状岩塩型の結晶構造を有することが好ましい。そのため、不純物の少ない複合酸化物であることが好ましい。リチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物に不純物が多く含まれると、欠陥またはひずみの多い結晶構造となる可能性が高い。

[0035]

次に、混合物 902 と、リチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物と、を混合する (図 1 のステップ S31)。リチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物中の遷移金属の原子数 TM と、混合物 902 が有するマグネシウムの原子数 MgMi x 1 との比は、 $\text{TM} : \text{MgMi x 1} = 1 : v$ ($0.005 \leq v \leq 0.05$) であることが好ましく、 $\text{TM} : \text{MgMi x 1} = 1 : v$ ($0.007 \leq v \leq 0.04$) であることがより好ましく、 $\text{TM} : \text{MgMi x 1} = 1 : 0.02$ 程度がさらに好ましい。

[0036]

ステップ S31 の混合は、複合酸化物の粒子を破壊しないためにステップ S12 の混合よりも穏やかな条件とすることが好ましい。例えば、ステップ S12 の混合よりも回転数が少ない、または時間が短い条件とすることが好ましい。また湿式よりも乾式のほうが穏やかな条件であると言える。混合には例えばボールミル、ビーズミル等を用いることができる。ボールミルを用いる場合は、例えばメディアとしてジルコニアボールを用いることが好ましい。

[0037]

上記で混合した材料を回収し (図 1 のステップ S32)、混合物 903 を得る (図 1 のステップ S33)。

[0038]

次に、混合物 903 を加熱する（図 1 のステップ S 34）。本工程はアニールという場合がある。アニールを行うことで LiMO_2 が生成される。そのため、温度や時間、雰囲気等、アニールを行う混合物 903 の重量等、ステップ S 34 を行う条件が重要である。また、本明細書ではアニールは混合物 903 を加熱する場合や、少なくとも混合物 903 を配した加熱炉を加熱することもその意味に含まれる。

[0039]

S 34 の条件が適切でない場合、良好な特性を有する正極活物質が得られない場合がある。また、ステップ S 34 の処理時間は他の工程と比較し長い場合が多く、ステップ S 34 の処理時間を短縮することで正極活物質を短時間で作製することが可能になる。そのため、ステップ S 34 の処理時間を短縮する技術が求められる。

[0040]

ここで本発明者らは混合物 903 に含まれるフッ化物（本実施の形態の場合、 LiF ）を含む雰囲気においてアニールを行うことで、特性が良好な正極活物質を作製できることを見出した。また、本発明の一態様によってアニール時間を短縮できることを見出した。

[0041]

[フッ化物を含む雰囲気でアニールする効果]

アニール温度は混合物 902 が溶融する温度以上であることが好ましい。混合物 903 をアニールすると、混合物 902 が溶融すると推測される。例えば、 MgF_2 （融点 1263°C ）及び LiF （融点 848°C ）の混合物が溶融し、複合酸化物粒子の表層部に分布すると考えられる。 MgF_2 が溶融することで、 LiCoO_2 との反応が促進し、 LiMO_2 が生成すると考えられる。よって、フッ化物とマグネシウム源は共融混合物を形成する組み合わせであると好ましい。

[0042]

また、アニール温度は混合物 903 が溶融する温度以上であるとより好ましい。フッ化物（例えば LiF ）、マグネシウム源（例えば MgF_2 ）及びリチウム酸化物（例えば LiCoO_2 ）が共有混合物を形成することで、 LiMO_2 の生成が促進されると考えられる。

[0043]

また、アニールする温度は LiCoO_2 の分解温度（ 1130°C ）以下である必要がある。そのため、フッ化物とマグネシウム源との共融点以上、 1130°C 以下で加熱することが好ましい。

[0044]

なお、後述するが、 LiF と MgF_2 の共融点は 735°C 付近である。また、 LiF 、 MgF_2 及び LiCoO_2 は 820°C 付近に示差走査熱量測定（DSC 測定）による吸熱ピークが観測される。よって、アニール温度としては、 735°C 以上が好ましく、 820°C 以上がより好ましい。また、 LiCoO_2 の分解温度は 1130°C であるが、その近傍の温度では、微量ではあるが LiCoO_2 の分解が懸念される。そのため、アニール温度としては、 1130°C 以下であることが好ましく、 1000°C 以下であることが好ましい。

[0045]

よって、アニール温度としては、 735°C 以上 1130°C 以下が好ましく、 735°C 以上 1000°C 以下がより好ましい。また、 820°C 以上 1130°C 以下が好ましく、 820°C 以上 1000°C 以下がより好ましい。

[0046]

ここで、 LiF と MgF_2 の混合物のDSC測定について説明する。

[0047]

測定装置はRigaku社製、ThermoplusEV02を用いる。温度範囲は 25°C から 1000°C まで測定し、昇温速度は速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で行う。

[0048]

図2に LiF と MgF_2 の混合物 ($\text{LiF}/\text{MgF}_2=0.33 \text{ mol}\%$) のDSC測定結果を示す。図2より 735°C 付近に吸熱ピークが観測される。よって LiF と MgF_2 の混合物は 735°C 付近に共融点を有する。

[0049]

また、本実施の形態において、フッ化物である LiF が融剤として機能すると考えられる。よって、 LiF が気化し、混合物903中の LiF が減少すると、 MgF_2 が熔融しにくくなり、 LiMO_2 の生成が抑制されてしまうことが予想される。よって、 LiF の気化を抑制しつつ、加熱することが好ましい。

[0050]

そこで、混合物903を LiF を含む雰囲気中で加熱すること、すなわち、加熱炉内の LiF の分圧が高い状態で混合物903を加熱することによって、混合物903中の LiF の気化を抑制し、 LiMO_2 の生成を効率よく進行させることができる。そのため、特性が良好な正極活物質を作製でき、さらにアニール時間も短縮することができる。

[0051]

ここで、 LiF と MgF_2 の混合物 ($\text{LiF}/\text{MgF}_2=0.33 \text{ mol}\%$) を所定の温度で加熱した場合の重量減少率を実験により調べることができる。実験方法は LiF と MgF_2 の混合物を $200^\circ\text{C}/\text{h}$ で所定温度まで昇温し、所定の温度を10時間保持する。その後、降温は10時間以上かけて行う。また、酸素を $2.5 \text{ L}/\text{min}$ の流量で流しながら加熱を行う。重量減少率測定の結果を表1に示す。なお、表1において、加熱前後の混合物の重量差/加熱前の混合物の重量 $\times 100$ により算出した結果を重量減少率 (%) として表している。

[0052]

[表1]

加熱温度($^\circ\text{C}$)	重量減少率(%)
600	1
700	2
800	8
900	26

[0053]

表1に示すように LiF と MgF_2 の混合物は少なくとも 700°C において重量減少が確認される。よって、少なくとも 700°C 以上の温度では、 LiF と MgF_2 の構成成分が反応系から気化して

失われてしまっていることが分かる。

[0054]

本明細書において加熱炉とは、ある物質や混合物を熱処理（アニール）するために使用する設備であり、ヒーター部及び、フッ化物を含む雰囲気及び少なくとも600℃に耐える内壁を有する。また、加熱炉には加熱炉内部を減圧及び加圧のうち少なくとも一方の機能を有するポンプが備え付けられていても構わない。

[0055]

[フッ化物を含む雰囲気化によるアニール]

加熱炉内をフッ化物を含む雰囲気にし、アニールする方法の一例を図3A及び図3Bを用いて説明する。

[0056]

図3A及び図3Bに示す加熱炉120は加熱炉内空間102、熱板104、ヒーター部106及び断熱材108を有する。図3Aは、混合物903を入れた容器116を加熱炉内空間102に配した様子を示している。混合物903はフッ化物を有する。そのため、混合物903を加熱し、混合物903に含まれるフッ化物の一部を気化させることによって、混合物903をフッ化物を含む雰囲気で加熱することができる。

[0057]

ここで、本発明の一態様によって作製される LiMO_2 中のCo（コバルト）の価数は3価であることが好ましい。Coは2価及び3価をとり得る。そのため、Coの還元を抑制するために、加熱炉内空間102の雰囲気は酸素を含むと好ましく、加熱炉内空間102の雰囲気中の酸素と窒素の比率が大気雰囲気以上であるとより好ましく、加熱炉内空間102の雰囲気における酸素濃度は大気雰囲気以上であるとさらに好ましい。よって、加熱炉内空間に酸素を含む雰囲気を導入する必要がある。

[0058]

加熱炉内空間102に酸素を含む雰囲気を導入するためには、外部より酸素ガスをフローしながらアニールする方法が考えられる。しかし、酸素(O_2)の分子量は約32、フッ化リチウム(LiF)の分子量は約26であるため、気体となったLiFは酸素ガスよりも軽い。そのため酸素ガスをフローしながらアニールを行うと、加熱により気化したLiFが加熱炉内空間102の外部に排出されやすく、LiF雰囲気でアニールを行うことができない可能性がある。

[0059]

そこで、図3A及び図3Bに示すように本発明の一態様では、フッ化物を含む雰囲気アニールを行うために、酸素ガスをフローしない、または容器116に蓋118を配する、のいずれかまたは両方の条件でアニールを行う。

[0060]

酸素ガスをフローせずにアニールをするためには、加熱を行う前に、加熱炉内空間102を酸素を含む雰囲気にする工程及び混合物903を入れた容器116を加熱炉内空間102に設置する工程を行う。該工程の順序とすることで、混合物903を酸素及びフッ化物を含む雰囲気アニールすることができる。また、アニール中は加熱炉内空間102を密閉し、ガスが外部に運ばれないようにする。

[0061]

または、図 3 B に示すように、容器 1 1 6 に蓋 1 1 8 を配してアニールする。該構成とすることによって、容器 1 1 6 及び蓋 1 1 8 で閉じられた空間 1 1 9 内をフッ化物を含む雰囲気にすることができる。空間 1 1 9 は加熱炉内空間 1 0 2 よりも容積が小さいため、少量のフッ化物が気化することで、フッ化物を含む雰囲気とすることができる。すなわち、混合物 9 0 3 に含まれるフッ化物の量を大きく損なうことなく反応系をフッ化物を含む雰囲気にすることができる。そのため、効率よく LiMO_2 を生成させることができる。また、蓋 1 1 8 を用いることによって簡便かつ安価にフッ化物を含む雰囲気中で混合物 9 0 3 をアニールすることができる。

[0062]

蓋 1 1 8 を配することで、加熱炉内空間 1 0 2 を密閉せずとも、十分にフッ化物を含む雰囲気中でアニールすることが可能である。そのため蓋 1 1 8 を配する場合は、酸素ガスをフローしてアニールをすることができる。特に図 3 A および図 3 B に示すような深い形状の容器 1 1 6 a に蓋 1 1 8 を配すると好ましい。深い形状の容器 1 1 6 a は、浅い形状の容器 1 1 6 よりも、混合物 9 0 3 を同じ深さで入れた場合に混合物 9 0 3 の量に対して空間 1 1 9 a が相対的に大きい。そのため十分な量のフッ化物を含む雰囲気を保持することができる。

[0063]

また酸素ガスをフローせず、かつ蓋 1 1 8 を配してアニールすると、より好ましい。

[0064]

図 4 A 及び図 4 B に図 1 に示す工程 S 3 4 の酸素ガスをフローしない場合の詳細な工程を示す。加熱炉内空間 1 0 2 を酸素を含む雰囲気にする工程（図 4 A 及び図 4 B における工程 S 3 4 - 1）及び混合物 9 0 3 を入れた容器 1 1 6 を加熱炉内空間 1 0 2 に設置する工程（図 4 A 及び図 4 B における工程 S 3 4 - 2）の順序に特に制限はない。図 4 B に示すように、混合物 9 0 3 を入れた容器 1 1 6 を加熱炉内空間 1 0 2 に設置した後に、加熱炉内空間 1 0 2 を酸素を含む雰囲気にする工程を行っても構わない。これらの工程を行った後に、加熱炉 1 2 0 を加熱する工程（図 4 A 及び図 4 B 中、S 3 4 - 3）を行う。

[0065]

加熱炉内空間 1 0 2 を酸素を含む雰囲気にする方法は特に制限はないが、一例として加熱炉内空間 1 0 2 を排気した後、酸素ガスや乾燥空気等酸素を含む気体を導入する方法や、酸素ガスまた乾燥空気等酸素を含む気体を一定時間流入する方法が挙げられる。中でも、加熱炉内空間 1 0 2 を排気した後、酸素ガスを導入する（酸素置換）を行うと好ましい。なお、大気を酸素を含む雰囲気として構わない。

[0066]

混合物 9 0 3 を入れた容器 1 1 6 を加熱炉内空間 1 0 2 に設置する工程として、特に制限はないが、一例として、容器 1 1 6 を直接、加熱炉内空間 1 0 2 へ設置する方法や図 5 A に示すように搬送機構を有する装置を用い、該搬送機構によって容器 1 1 6 を加熱炉内空間 1 0 2 へ設置する方法が挙げられる。

[0067]

加熱炉 1 2 0 を加熱する工程として特に制限はない。加熱炉 1 2 0 に備えられている加熱機構を用いて加熱すればよい。

[0068]

また、容器 1 1 6 へ入れた際の混合物 9 0 3 の配し方に特に制限はないが、図 3 A 及び図 3 B に示

すように、容器 116 の底面に対して、混合物 903 の上面が平らになるように、言い換えると混合物 903 の上面の高さが均一になるように混合物 903 を配すると好ましい。

[0069]

上記アニールは、適切な温度および時間で行うことが好ましい。適切な温度および時間は、ステップ S25 のリチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物の粒子の大きさおよび組成等の条件により変化する。粒子が小さい場合は、大きい場合よりも低い温度または短い時間がより好ましい場合がある。

[0070]

例えばステップ S25 の粒子の平均粒子径 (D50) が $12\ \mu\text{m}$ 程度の場合、アニール時間は例えば 3 時間以上が好ましく、10 時間以上がより好ましい。

[0071]

一方、ステップ S25 の粒子の平均粒子径 (D50) が $5\ \mu\text{m}$ 程度の場合、アニール時間は例えば 1 時間以上 10 時間以下が好ましく、2 時間程度がより好ましい。

[0072]

アニール後の降温時間は、例えば 10 時間以上 50 時間以下とすることが好ましい。

[0073]

上記でアニールした材料を回収し (図 1 のステップ S35)、正極活物質 904 を得る (図 1 のステップ S36)。

[0074]

図 5 に加熱炉の一例を示す。図 5 において、図 3 に示す符号と同様の機能を有する箇所には、同様のハッチパターンとし、符号を省略する場合がある。また、同様の機能を有する箇所には、同様の符号を付し、その詳細な説明は省略する場合がある。

[0075]

<加熱炉の構成>

本発明の一態様に用いる加熱炉は特に限定はなく、バッチ式や連続式の加熱炉等、様々な加熱炉を用いることができる。図 5A 及び図 5B にその一例を示す。

[0076]

図 5A に示す加熱炉 130 は連続式加熱炉の一例である。加熱炉 130 はベルトコンベア 132 を有する。ベルトコンベア 132 上に混合物 903 を入れた容器 134 を配し、加熱炉 130 で処理を行うことによって、連続的にアニールを行うことができる。ベルトコンベアの移動速度を調整することによって、アニール時間を調整することができる。また、容器 134 の一つにフッ化物 906 を配し、混合物 903 と同時にアニールすることによって、加熱炉内空間 102 をフッ化物雰囲気にすることができる。なお、図 3B と同様に、容器 134 に蓋をすると好ましい。加熱炉 130 によって混合物 903 をアニールすることによって正極活物質 904 を得ることができる。

[0077]

図 5B に示す加熱炉 140 は回転式加熱炉の一例である。加熱炉 140 は材料投入部 142、雰囲気制御部 144、回収部 146 を有する。材料投入部 142 から加熱炉内空間 102 へ混合物 903 を投入する。熱板 104 が回転する機構を有し、さらに熱板 104 が回収部 146 に向かって傾斜させている。該構成とすることによって、混合物 903 を流動させながらアニールを行うことができる。傾斜や回転速度を調整することによってアニール時間を調整することができる。アニール

した混合物 903 を回収部 146 で回収し、正極活物質 904 を得ることができる。

[0078]

また雰囲気制御部 144 によって加熱炉内空間 102 の酸素雰囲気及びフッ化物雰囲気を調整することができる。

[0079]

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせる実施することが可能である。

[0080]

(実施の形態 2)

LiMO_2 の作製方法の一例について説明する。以下では LiMO_2 が有する Co 以外の金属元素としてさらに複数種の金属元素を用いる場合の作製方法について図 6 を用いて説明する。

[0081]

《正極活物質の作製方法 2》

図 6 は LiMO_2 として Co 以外に、Mg、Ni 及び Al を有する複合酸化物の作製工程の一例である。本作製方法は Li 及び Co 以外の各金属元素源を別々に混合、粉碎処理を行い、その後、微粉化処理を行った各金属元素源をコバルト酸リチウムと混合し、アニールする方法である。S11 乃至 S36 は実施の形態 1 及び図 1 で説明した工程と同様である。すなわち S34 の工程において、LiF を含む雰囲気中で混合物 903-2 をアニールすると好ましい。図 6 に示す作製工程によって正極活物質 904-2 を得られる。

[0082]

<ステップ S15、ステップ S16、ステップ S17>

また、ステップ S31 で混合するために微粉化した水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) を用意する。微粉化した水酸化ニッケルは、予め水酸化ニッケルとアセトンを混合するステップ S15 と回収するステップ S16 を行っておく。ステップ S16 によって、微粉化した水酸化ニッケルが得られる (ステップ S17)

[0083]

<ステップ S18、ステップ S19、ステップ S20>

また、ステップ S31 で混合するために微粉化した水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) を用意する。微粉化した水酸化アルミニウムは、予め水酸化アルミニウムとアセトンを混合するステップ S18 と回収するステップ S19 を行っておく。ステップ S19 によって、微粉化した水酸化アルミニウムが得られる (ステップ S20)。

[0084]

上述のステップ S15 乃至 S20 において、ニッケル (Ni) 源として水酸化ニッケル、アルミニウム (Al) 源として水酸化アルミニウムを用いたが、ニッケル源及びアルミニウム源はこれらに限られない。各元素を有する酸化物やハロゲン化物も用いることができる。

[0085]

《正極活物質の作製方法 3》

図 7 は LiMO_2 として Co 以外に、Mg、Ni 及び Al を有する複合酸化物を作製する工程の一例である。本作製方法は Li 及び Co 以外の各金属元素源を同時に混合 (S21) し、粉碎処理後にコバルト酸リチウムと混合し、アニールする方法である。S31 乃至 S35 は実施の形態 1 及び図 1 で説明した工程と同様である。すなわち S34 の工程において、LiF を含む雰囲気中で混合物

903-3をアニールすると好ましい。図7に示す作製工程によって正極活物質904-3を得られる。

[0086]

<ステップS22乃至ステップS24>

上述のステップS15乃至ステップS17及びステップS18乃至ステップS20と同様に、微粉化した MgF_2 、 $Ni(OH)_2$ 、 $Al(OH)_3$ を用意する。微粉化した水酸化アルミニウムは、予め水酸化アルミニウムとアセトンを混合するステップS22と回収するステップS23を行っておく。ステップS22によって、微粉化した混合物902-3が得られる（ステップS24）。

[0087]

《正極活物質の作製方法4》

図8は $LiMO_2$ としてCo以外に、Mg、Ni及びAlを有する複合酸化物を作製する工程の一例である。本作製方法はMgを有する $LiMO_2$ で表される複合酸化物を作製した後、Ni源及びAl源を加え、Mg、Ni及びAlを有する複合酸化物を作製する方法である。S11乃至S14及びS31乃至S36は実施の形態1及び図1で説明した工程と同様である。すなわちS34の工程において、 LiF を含む雰囲気中で混合物903をアニールすると好ましい。またステップS15乃至ステップS17は図6を用いて説明した通りである。図8に示す作製工程によって正極活物質904-4を得られる。

[0088]

ステップS50に示すように正極活物質904と微粉化した水酸化ニッケルを混合する。そして、混合した材料を回収する（ステップS51）。微粉化した水酸化ニッケルは、予め水酸化ニッケルとアセトンを混合するステップS15と回収するステップS16を行っておく。ステップS16によって、微粉化した水酸化ニッケルが得られる（ステップS17）。

[0089]

ステップS50で混合した材料をステップS51で回収し、混合物908を得る（図8のステップS52）。

[0090]

次いで、ステップS53乃至ステップS55を経て、Alを添加する。Alの添加は例えば、ゾルゲル法をはじめとする液相法、固相法、スパッタリング法、蒸着法、CVD（化学気相成長）法、PLD（パルスレーザーデポジション）法等の方法を適用することができる。

[0091]

図8に示すように、まずステップS52において、金属源を準備する。また、ゾルゲル法を適用する場合には、ゾルゲル法に用いる溶媒を準備する。Al源としては、Alアルコキシド、Al水酸化物、Al酸化物、等を用いることができる。コバルト酸リチウムが有するコバルトの原子数を1とし、金属源が有するアルミニウムの濃度が0.001倍以上0.02倍以下となればよい。

[0092]

ここでは一例として、ゾルゲル法を適用し、金属源としてアルミニウムイソプロポキシドを、溶媒として2-プロパノールを用いる例を示す。

[0093]

次に、アルミニウムアルコキシドを2-プロパノールに溶解させ、さらに混合物905を混合する（図8のステップS53）。

[0094]

コバルト酸リチウムの粒径によって、金属アルコキシドの必要量は異なる。たとえばアルミニウムイソプロポキシドを用いる場合でコバルト酸リチウムの粒径（D50）が $20\mu\text{m}$ 程度ならば、コバルト酸リチウムが有するコバルトの原子数を1とし、アルミニウムイソプロポキシドが有するアルミニウムの濃度が0.001倍以上0.02倍以下となるよう加えることが好ましい。

[0095]

次に、金属アルコキシドのアルコール溶液とコバルト酸リチウムの粒子の混合液を、水分を含む雰囲気下で攪拌する。攪拌はたとえばマグネチックスターラーで行うことができる。攪拌時間は、雰囲気中の水と金属アルコキシドが加水分解および重縮合反応を起こすのに十分な時間であればよく、例えば4時間、 25°C 、湿度90%RH（Relative Humidity、相対湿度）の条件下で行うことができる。また、湿度制御、および温度制御がされていない雰囲気下、例えばドラフトチャンバー内の大気雰囲気下において攪拌を行ってもよい。そのような場合には攪拌時間をより長くすることが好ましく、例えば室温において12時間以上、とすればよい。

[0096]

雰囲気中の水分と金属アルコキシドを反応させることで、液体の水を加える場合よりもゆっくりとゾルゲル反応を進めることができる。また常温で金属アルコキシドと水を反応させることで、たとえば溶媒のアルコールの沸点を超える温度で加熱を行う場合よりもゆっくりとゾルゲル反応を進めることができる。ゆっくりとゾルゲル反応を進めることで、厚さが均一で良質な被覆層を形成することができる。

[0097]

上記の処理を終えた混合液から、沈殿物を回収する（図8のステップS54）。回収方法としては、ろ過、遠心分離、蒸発乾固等を適用することができる。沈殿物は金属アルコキシドを溶解させた溶媒と同じアルコールで洗浄することができる。なお、蒸発乾固を適用する場合には、本ステップにおいては溶媒と沈殿物の分離を行なわなくてもよく、例えば次のステップ（ステップS54）の乾燥工程において、沈殿物を回収すればよい。

[0098]

次に、回収した残渣を乾燥し、混合物909を得る（図8のステップS55）。乾燥工程は例えば、 80°C で1時間以上4時間以下、真空または通風乾燥することができる。

[0099]

次に、得られた混合物を加熱する（図8のステップS56）。

[0100]

加熱時間は、加熱温度の範囲内での保持時間を1時間以上80時間以下とすることが好ましい。

[0101]

加熱温度としては 1000°C 未満、好ましくは、 700°C 以上 950°C 以下が好ましく、 850°C 程度がさらに好ましい。

[0102]

また、加熱は酸素を含む雰囲気で行うことが好ましい。

[0103]

本実施の形態では、加熱温度を 850°C として2時間保持することとし、昇温は $20^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 、酸素の流量は $10\text{L}/\text{min}$ とする。

[0104]

ステップS56における加熱温度は、ステップS34における加熱温度よりも低いことが好ましい。

[0105]

<ステップS57、ステップS58>

次に、冷却された粒子を回収する（図8のステップS57）。さらに、粒子をふるいにかけることが好ましい。上記の工程で、正極活物質904-4を作製することができる（図8のステップS58）。

[0106]

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて実施することが可能である。

[0107]

（実施の形態3）

本実施の形態では、本発明の一態様の作製方法によって作製された正極活物質の構造の一例について説明する。

[0108]

〔正極活物質の構造〕

コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）などの層状岩塩型の結晶構造を有する材料は、放電容量が高く、二次電池の正極活物質として優れることが知られている。層状岩塩型の結晶構造を有する材料として例えば、 LiMO_2 で表される複合酸化物が挙げられる。元素Mの一例としてCoまたはNiより選ばれる一以上が挙げられる。また、元素Mの一例としてCoおよびNiより選ばれる一以上に加えて、AlおよびMgより選ばれる一以上が挙げられる。

[0109]

遷移金属化合物におけるヤーン・テラー効果は、遷移金属のd軌道の電子の数により、その効果の強さが異なることが知られている。

[0110]

ニッケルを有する化合物においては、ヤーン・テラー効果により歪みが生じやすい場合がある。よって、 LiNiO_2 において高電圧における充放電を行った場合、歪みに起因する結晶構造の崩れが生じる懸念がある。 LiCoO_2 においてはヤーン・テラー効果の影響が小さいことが示唆され、高電圧における充放電の耐性がより優れる場合があり好ましい。

[0111]

図9および図10を用いて、正極活物質について説明する。図9および図10では、正極活物質が有する遷移金属としてコバルトを用いる場合について述べる。

[0112]

本発明の一態様で作製される正極活物質は、高電圧の充放電の繰り返しにおいて、 CoO_2 層のずれを小さくすることができる。さらに、体積の変化を小さくすることができる。よって、該化合物は、優れたサイクル特性を実現することができる。また、該化合物は、高電圧の充電状態において安定な結晶構造を取り得る。よって、該化合物は、高電圧の充電状態を保持した場合において、ショートが生じづらい場合がある。そのような場合には安全性がより向上するため、好ましい。特に化学式 $\text{Li}_{(1-x-y)}\text{Co}_{(1-a-b)}\text{Ni}_{(x+a)}\text{Mg}_{(y+b)}\text{O}_2$ で表される化合物は $0 < x + a \leq 0.015$ かつ $0 < y + b \leq 0.06$ であると特性が良好であるため好ましい。

[0113]

該化合物では、十分に放電された状態と、高電圧で充電された状態における、結晶構造の変化および同数の遷移金属原子あたりで比較した場合の体積の差が小さい。

[0114]

正極活物質 904 の充放電前後の結晶構造を、図 9 に示す。正極活物質 904 はリチウムと、コバルトと、酸素と、を有する複合酸化物である。上記に加えてマグネシウムを有することが好ましい。またフッ素、塩素等のハロゲンを有することが好ましい。また、アルミニウム及びニッケルを有することが好ましい。

[0115]

図 9 の充電深度 0（放電状態）の結晶構造は、図 10 と同じ $R-3m$ ($O3$) である。一方、正極活物質 904 は、十分に充電された充電深度の場合、 $H1-3$ 型結晶構造とは異なる構造の結晶を有する。本構造は、空間群 $R-3m$ であり、スピネル型結晶構造ではないものの、コバルト、マグネシウム等のイオンが酸素 6 配位位置を占め、陽イオンの配列がスピネル型と似た対称性を有する。よって、本構造を本明細書等では擬スピネル型の結晶構造と呼ぶ。なお、図 9 に示されている擬スピネル型の結晶構造の図では、コバルト原子の対称性と酸素原子の対称性について説明するために、リチウムの表示を省略しているが、実際は CoO_2 層の間にコバルトに対して例えば 20 原子%以下のリチウムが存在する。また、 $O3$ 型結晶構造および擬スピネル型の結晶構造のいずれの場合も、 CoO_2 層の間、つまりリチウムサイトに、希薄にマグネシウムが存在することが好ましい。また、酸素サイトに、ランダムかつ希薄に、フッ素等のハロゲンが存在してもよい。

[0116]

なお、擬スピネル型の結晶構造は、リチウムなどの軽元素は酸素 4 配位位置を占める場合があり、この場合もイオンの配列がスピネル型と似た対称性を有する。

[0117]

また擬スピネル型の結晶構造は、層間にランダムに Li を有するものの $CdCl_2$ 型の結晶構造に類似する結晶構造であるということもできる。この $CdCl_2$ 型に類似した結晶構造は、ニッケル酸リチウムを充電深度 0.94 まで充電したとき ($Li_{0.06}NiO_2$) の結晶構造と近いが、純粋なコバルト酸リチウム、またはコバルトを多く含む層状岩塩型の正極活物質では通常この結晶構造を取らないことが知られている。

[0118]

層状岩塩型結晶、および岩塩型結晶の陰イオンは立方最密充填構造（面心立方格子構造）をとる。擬スピネル型結晶も、陰イオンは立方最密充填構造をとると推定される。これらが接するとき、陰イオンにより構成される立方最密充填構造の向きが揃う結晶面が存在する。ただし、層状岩塩型結晶および擬スピネル型結晶の空間群は $R-3m$ であり、岩塩型結晶の空間群 $Fm-3m$ （一般的な岩塩型結晶の空間群）および $Fd-3m$ （最も単純な対称性を有する岩塩型結晶の空間群）とは異なるため、上記の条件を満たす結晶面のミラー指数は層状岩塩型結晶および擬スピネル型結晶と、岩塩型結晶では異なる。本明細書では、層状岩塩型結晶、擬スピネル型結晶、および岩塩型結晶において、陰イオンにより構成される立方最密充填構造の向きが揃うとき、結晶の配向が概略一致する、と言う場合がある。

[0119]

正極活物質 904 では、高電圧で充電し多くのリチウムが離脱したときの、結晶構造の変化が、後述する正極活物質 100C よりも抑制されている。例えば、図 9 中に点線で示すように、これら

の結晶構造では CoO_2 層のずれがほとんどない。

[0120]

より詳細に説明すれば、正極活物質904は、充電電圧が高い場合にも構造の安定性が高い。例えば、正極活物質100CにおいてはH1-3型結晶構造となる充電電圧、例えばリチウム金属の電位を基準として4.6V程度の電圧においてもR-3m(O3)の結晶構造を保持できる充電電圧の領域が存在し、さらに充電電圧を高めた領域、例えばリチウム金属の電位を基準として4.65V乃至4.7V程度の電圧においても擬スピネル型の結晶構造を取り得る領域が存在する。さらに充電電圧を高めるとようやく、H1-3型結晶が観測される場合がある。なお、二次電池において例えば負極活物質として黒鉛を用いる場合には、例えば二次電池の電圧が4.3V以上4.5V以下においてもR-3m(O3)の結晶構造を保持できる充電電圧の領域が存在し、さらに充電電圧を高めた領域、例えばリチウム金属の電位を基準として4.35V以上4.55V以下においても擬スピネル型の結晶構造を取り得る領域が存在する。

[0121]

そのため、正極活物質904においては、高電圧で充放電を繰り返しても結晶構造が崩れにくい。

[0122]

なお擬スピネル型の結晶構造は、ユニットセルにおけるコバルトと酸素の座標を、 $\text{Co}(0, 0, 0.5)$ 、 $\text{O}(0, 0, x)$ 、 $0.20 \leq x \leq 0.25$ の範囲内で示することができる。

[0123]

CoO_2 層間、つまりリチウムサイトにランダムかつ希薄に存在するマグネシウムは、 CoO_2 層のずれを抑制する効果がある。そのため CoO_2 層間にマグネシウムが存在すると、擬スピネル型の結晶構造になりやすい。そのためマグネシウムは正極活物質100A-1の粒子全体に分布していることが好ましい。またマグネシウムを粒子全体に分布させるために、正極活物質100A-1の作製工程において、加熱処理を行うことが好ましい。

[0124]

しかしながら、加熱処理の温度が高すぎると、カチオンミキシングが生じてマグネシウムがコバルトサイトに入る可能性が高まる。マグネシウムがコバルトサイトに存在すると、R-3mの構造を保つ効果がなくなってしまう。さらに、加熱処理の温度が高すぎると、コバルトが還元されて2価になってしまう、リチウムが蒸散するなどの悪影響も懸念される。

[0125]

そこで、マグネシウムを粒子全体に分布させるための加熱処理よりも前に、コバルト酸リチウムにフッ素化合物等のハロゲン化合物を加えておくことが好ましい。ハロゲン化合物を加えることでコバルト酸リチウムの融点降下が起こる。融点降下させることで、カチオンミキシングが生じにくい温度で、マグネシウムを粒子全体に分布させることが容易となる。さらにフッ素化合物が存在すれば、電解液が分解して生じたフッ酸に対する耐食性が向上することが期待できる。

[0126]

なお、マグネシウム濃度を所望の値以上に高くすると、結晶構造の安定化への効果が小さくなってしまふ場合がある。マグネシウムが、リチウムサイトに加えて、コバルトサイトにも入るようになるためと考えられる。本発明の一態様によって作製された正極活物質が有するマグネシウムの原子数は、コバルトの原子数の0.001倍以上0.1倍以下が好ましく、0.01倍より大きく0.04倍未満がより好ましく、0.02倍程度がさらに好ましい。ここで示すマグネシウムの濃度は

例えば、ICP-MS等を用いて正極活物質の粒子全体の元素分析を行った値であってもよいし、正極活物質の作製の過程における原料の配合の値に基づいてもよい。

[0127]

正極活物質904が有するニッケルの原子数は、コバルトの原子数の7.5%以下が好ましく、0.05%以上4%以下が好ましく、0.1%以上2%以下がより好ましい。ここで示すニッケルの濃度は例えば、ICP-MS等を用いて正極活物質の粒子全体の元素分析を行った値であってもよいし、正極活物質の作製の過程における原料の配合の値に基づいてもよい。

[0128]

《粒径》

正極活物質904の粒径は、大きすぎるとリチウムの拡散が難しくなる、集電体に塗工したときに活物質層の表面が粗くなりすぎる、等の問題がある。一方、小さすぎると、集電体への塗工時に活物質層を担持しにくくなる、電解液との反応が過剰に進む等の問題点も生じる。そのため、平均粒子径(D50:メディアン径ともいう。)が、1 μ m以上100 μ m以下が好ましく、2 μ m以上40 μ m以下であることがより好ましく、5 μ m以上30 μ m以下がさらに好ましい。

[0129]

＜分析方法＞

ある正極活物質が、高電圧で充電されたとき擬スピネル型の結晶構造を示すか否かは、高電圧で充電された正極を、XRD、電子線回折、中性子線回折、電子スピン共鳴(ESR)、核磁気共鳴(NMR)等を用いて解析することで判断できる。特にXRDは、正極活物質が有するコバルト等の遷移金属の対称性を高分解能で解析できる、結晶性の高さおよび結晶の配向性を比較できる、格子の周期性歪みおよび結晶子サイズの解析ができる、二次電池を解体して得た正極をそのまま測定しても十分な精度を得られる、等の点で好ましい。

[0130]

正極活物質904は、これまで述べたように高電圧で充電した状態と放電状態とで結晶構造の変化が少ないことが特徴である。高電圧で充電した状態で、放電状態との変化が大きな結晶構造が50wt%以上を占める材料は、高電圧の充放電に耐えられないため好ましくない。そして不純物元素を添加するだけでは目的の結晶構造をとらない場合があることに注意が必要である。例えばマグネシウムおよびフッ素を有するコバルト酸リチウム、という点で共通していても、高電圧で充電した状態で擬スピネル型の結晶構造が60wt%以上になる場合と、H1-3型結晶構造が50wt%以上を占める場合と、がある。また、所定の電圧では、擬スピネル型の結晶構造がほぼ100wt%になり、さらに当該所定の電圧をあげるとH1-3型結晶構造が生じる場合もある。そのため、正極活物質904はXRD等により結晶構造が分析されると好ましい。

[0131]

ただし、高電圧で充電した状態または放電状態の正極活物質は、大気に触れると結晶構造の変化を起こす場合がある。例えば擬スピネル型の結晶構造からH1-3型結晶構造に変化する場合がある。そのため、サンプルはすべてアルゴンを含む雰囲気等の不活性雰囲気でハンドリングすることが好ましい。

[0132]

＜比較例の正極活物質100C＞

図10に示す正極活物質100Cは、後述する作製方法にてハロゲンおよびマグネシウムが添加

されないコバルト酸リチウム (LiCoO_2) である。図10に示すコバルト酸リチウムは、非特許文献1および非特許文献2等で述べられているように、充電深度によって結晶構造が変化する。

[0133]

図10に示すように、充電深度0（放電状態）であるコバルト酸リチウムは、空間群 $R-3m$ の結晶構造を有する領域を有し、ユニットセル中に CoO_2 層が3層存在する。そのためこの結晶構造を、 $O3$ 型結晶構造と呼ぶ場合がある。なお、 CoO_2 層とはコバルトに酸素が6配位した8面体構造が、稜共有の状態で平面に連続した構造をいうこととする。

[0134]

また充電深度1のときは、空間群 $P-3m1$ の結晶構造を有し、ユニットセル中に CoO_2 層が1層存在する。そのためこの結晶構造を、 $O1$ 型結晶構造と呼ぶ場合がある。

[0135]

また充電深度が0.88程度のときのコバルト酸リチウムは、空間群 $R-3m$ の結晶構造を有する。この構造は、 $P-3m1$ ($O1$) のような CoO_2 の構造と、 $R-3m$ ($O3$) のような LiCoO_2 の構造と、が交互に積層された構造ともいえる。そのためこの結晶構造を、 $H1-3$ 型結晶構造と呼ぶ場合がある。なお、実際には $H1-3$ 型結晶構造は、ユニットセルあたりのコバルト原子の数が他の構造の2倍となっている。しかし図10をはじめ本明細書では、他の構造と比較しやすくするため $H1-3$ 型結晶構造の c 軸をユニットセルの $1/2$ にした図で示すこととする。

[0136]

$H1-3$ 型結晶構造は一例として、非特許文献3に記載があるように、ユニットセルにおけるコバルトと酸素の座標を、 Co ($0, 0, 0.42150 \pm 0.00016$)、 O_1 ($0, 0, 0.27671 \pm 0.00045$)、 O_2 ($0, 0, 0.11535 \pm 0.00045$) と表すことができる。 O_1 および O_2 はそれぞれ酸素原子である。このように $H1-3$ 型結晶構造は、1つのコバルトおよび2つの酸素を用いたユニットセルにより表される。一方、後述するように、本発明の一態様の擬スピネル型の結晶構造は好ましくは、1つのコバルトおよび1つの酸素を用いたユニットセルにより表される。これは、擬スピネルの構造の場合と $H1-3$ 型構造の場合では、コバルトと酸素との対称性が異なり、擬スピネルの構造の方が、 $H1-3$ 型構造に比べて $O3$ の構造からの変化が小さいことを示す。正極活物質が有する結晶構造をいずれのユニットセルを用いて表すのがより好ましいか、の選択は例えば、XRDのリートベルト解析において、 GOF (goodness of fit) の値がより小さくなるように選択すればよい。

[0137]

充電電圧がリチウム金属の酸化還元電位を基準に4.6V以上になるような高電圧の充電、あるいは充電深度が0.8以上になるような深い深度の充電と、放電とを繰り返すと、コバルト酸リチウムは $H1-3$ 型結晶構造と、放電状態の $R-3m$ ($O3$) の構造と、の間で結晶構造の変化（つまり、非平衡な相変化）を繰り返すことになる。

[0138]

しかしながら、これらの2つの結晶構造は、 CoO_2 層のずれが大きい。図10に点線および矢印で示すように、 $H1-3$ 型結晶構造では、 CoO_2 層が $R-3m$ ($O3$) から大きくずれている。このようなダイナミックな構造変化は、結晶構造の安定性に悪影響を与えうる。

[0139]

さらに体積の差も大きい。同数のコバルト原子あたりで比較した場合、 $H1-3$ 型結晶構造と放

電状態のO 3型結晶構造の体積の差は3. 0%以上である。

[0140]

加えて、H1-3型結晶構造が有する、P-3m1 (O1) のようなCoO₂層が連続した構造は不安定である可能性が高い。

[0141]

そのため、高電圧の充放電を繰り返すとコバルト酸リチウムの結晶構造は崩れていく。結晶構造の崩れが、サイクル特性の悪化を引き起こす。これは、結晶構造が崩れることで、リチウムが安定して存在できるサイトが減少し、またリチウムの挿入脱離が難しくなるためだと考えられる。

[0142]

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせる実施することが可能である。

[0143]

(実施の形態4)

本実施の形態では、本発明の一態様の作製方法によって作製された正極活物質を含む二次電池に用いることのできる材料の例について説明する。本実施の形態では、正極、負極および電解液が、外装体に包まれている二次電池を例にとって説明する。

[0144]

[正極]

正極は、正極活物質層および正極集電体を有する。

[0145]

<正極活物質層>

正極活物質層は、正極活物質粒子を有する。また、正極活物質層は、導電助剤およびバインダを有していてもよい。

[0146]

正極活物質粒子としては、本発明の一態様の作製方法によって作製された正極活物質を用いることができる。

[0147]

導電助剤としては、炭素材料、金属材料、又は導電性セラミックス材料等を用いることができる。また、導電助剤として繊維状の材料を用いてもよい。活物質層の総量に対する導電助剤の含有量は、1wt%以上10wt%以下が好ましく、1wt%以上5wt%以下がより好ましい。

[0148]

導電助剤により、電極中に電気伝導のネットワークを形成することができる。導電助剤により、正極活物質どうしの電気伝導の経路を維持することができる。活物質層中に導電助剤を添加することにより、高い電気伝導性を有する活物質層を実現することができる。

[0149]

導電助剤としては、例えば天然黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ等の人造黒鉛、炭素繊維などを用いることができる。炭素繊維としては、例えばメソフェーズピッチ系炭素繊維、等方性ピッチ系炭素繊維等の炭素繊維を用いることができる。また炭素繊維として、カーボンナノファイバーやカーボンナノチューブなどを用いることができる。カーボンナノチューブは、例えば気相成長法などで作製することができる。また、導電助剤として、例えばカーボンブラック（アセチレンブラック（AB）など）、グラファイト（黒鉛）粒子、グラフェン、フラーレンなどの炭素材料を用いるこ

とができる。また、例えば、銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金などの金属粉末や金属繊維、導電性セラミックス材料等を用いることができる。

[0150]

また、導電助剤としてグラフェン化合物を用いてもよい。

[0151]

グラフェン化合物は、高い導電性を有するという優れた電気特性と、高い柔軟性および高い機械的強度を有するという優れた物理特性と、を有する場合がある。また、グラフェン化合物は平面的な形状を有する。グラフェン化合物は、接触抵抗の低い面接触を可能とする。また、薄くても導電性が非常に高い場合があり、少ない量で効率よく活物質層内で導電パスを形成することができる。そのため、グラフェン化合物を導電助剤として用いることにより、活物質と導電助剤との接触面積を増大させることができるため好ましい。また、電気的な抵抗を減少できる場合があるため好ましい。ここでグラフェン化合物として例えば、グラフェンまたはマルチグラフェンまたはReduced Graphene Oxide（以下、RGO）を用いることが特に好ましい。ここで、RGOは例えば、酸化グラフェン（GO: Graphene Oxide）を還元して得られる化合物を指す。

[0152]

粒子径の小さい活物質粒子、例えば1 μ m以下の活物質粒子を用いる場合には、活物質粒子の比表面積が大きく、活物質粒子同士を繋ぐ導電パスがより多く必要となる。このような場合には、少ない量でも効率よく導電パスを形成することができるグラフェン化合物を用いることが、特に好ましい。

[0153]

以下では一例として、活物質層200に、導電助剤としてグラフェン化合物を用いる場合の断面構成例を説明する。

[0154]

図11Aに、活物質層200の縦断面図を示す。また、図11Bは図11Aの点線で囲んだ領域の拡大図である。活物質層200は、粒状の正極活物質101と、導電助剤としてのグラフェン化合物201と、バインダ（図示せず）と、を含む。ここで、グラフェン化合物201として例えばグラフェンまたはマルチグラフェンを用いればよい。ここで、グラフェン化合物201はシート状の形状を有することが好ましい。また、グラフェン化合物201は、複数のマルチグラフェン、または（および）複数のグラフェンが部分的に重なりシート状となってもよい。

[0155]

活物質層200の縦断面においては、図11Aに示すように、活物質層200の内部において概略均一にシート状のグラフェン化合物201が分散する。図11Aにおいてはグラフェン化合物201を模式的に太線で表しているが、実際には炭素分子の単層又は多層の厚みを有する薄膜である。複数のグラフェン化合物201は、複数の粒状の正極活物質101を包むように、覆うように、あるいは複数の粒状の正極活物質101の表面上に張り付くように形成されているため、互いに面接触している。

[0156]

ここで、複数のグラフェン化合物同士が結合することにより、網目状のグラフェン化合物シート（以下グラフェン化合物ネットまたはグラフェンネットと呼ぶ）を形成することができる。活物質

をグラフェンネットが被覆する場合に、グラフェンネットは活物質同士を結合するバインダとしても機能することができる。よって、バインダの量を少なくすることができる、又は使用する必要がないため、電極体積や電極重量に占める活物質の比率を向上させることができる。すなわち、蓄電装置の容量を増加させることができる。

[0157]

ここで、グラフェン化合物201として酸化グラフェンを用い、活物質と混合して活物質層200となる層を形成後、還元することが好ましい。グラフェン化合物201の形成に、極性溶媒中での分散性が極めて高い酸化グラフェンを用いることにより、グラフェン化合物201を活物質層200の内部において概略均一に分散させることができる。均一に分散した酸化グラフェンを含む分散媒から溶媒を除去し、酸化グラフェンを還元するため、活物質層200に残留するグラフェン化合物201は部分的に重なり合い、互いに面接触する程度に分散していることで三次元的な導電パスを形成することができる。なお、酸化グラフェンの還元は、例えば熱処理により行ってもよいし、還元剤を用いて行ってもよい。

[0158]

従って、活物質と点接触するアセチレンブラック等の粒状の導電助剤と異なり、グラフェン化合物201は接触抵抗の低い面接触を可能とするものであるから、通常の導電助剤よりも少量で粒状の正極活物質101とグラフェン化合物201との電気伝導性を向上させることができる。よって、正極活物質101の活物質層200における比率を増加させることができる。これにより、蓄電装置の放電容量を増加させることができる。

[0159]

バインダとしては、例えば、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、スチレンーイソプレネースチレンゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、ブタジエンゴム、エチレンープロピレンージエン共重合体などのゴム材料を用いることが好ましい。またバインダとして、フッ素ゴムを用いることができる。

[0160]

また、バインダとしては、例えば水溶性の高分子を用いることが好ましい。水溶性の高分子としては、例えば多糖類などを用いることができる。多糖類としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ジアセチルセルロース、再生セルロースなどのセルロース誘導体や、澱粉などを用いることができる。また、これらの水溶性の高分子を、前述のゴム材料と併用して用いると、さらに好ましい。

[0161]

または、バインダとしては、ポリスチレン、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド、ポリイミド、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリアクリロニトリル（PAN）、エチレンプロピレンジエンポリマー、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース等の材料を用いることが好ましい。

[0162]

バインダは上記のうち複数を組み合わせて使用してもよい。

[0163]

例えば粘度調整効果の特に優れた材料と、他の材料とを組み合わせ使用してもよい。例えばゴム材料等は接着力や弾性力に優れる反面、溶媒に混合した場合に粘度調整が難しい場合がある。このような場合には例えば、粘度調整効果の特に優れた材料と混合することが好ましい。粘度調整効果の特に優れた材料としては、例えば水溶性高分子を用いるとよい。また、粘度調整効果に特に優れた水溶性高分子としては、前述の多糖類、例えばカルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースおよびジアセチルセルロース、再生セルロースなどのセルロース誘導体や、澱粉を用いることができる。

[0164]

なお、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体は、例えばカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩やアンモニウム塩などの塩とすることにより溶解度が上がり、粘度調整剤としての効果を発揮しやすくなる。溶解度が高くなることにより電極のスラリーを作製する際に活物質や他の構成要素との分散性を高めることもできる。本明細書においては、電極のバインダとして使用するセルロースおよびセルロース誘導体としては、それらの塩も含むものとする。

[0165]

水溶性高分子は水に溶解することにより粘度を安定化させ、また活物質や、バインダとして組み合わせる他の材料、例えばスチレンブタジエンゴムなどを、水溶液中に安定して分散させることができる。また、官能基を有するために活物質表面に安定に吸着しやすいことが期待される。また、例えばカルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体は、例えば水酸基やカルボキシル基などの官能基を有する材料が多く、官能基を有するために高分子同士が相互作用し、活物質表面を広く覆って存在することが期待される。

[0166]

活物質表面を覆う、または表面に接するバインダが膜を形成する場合には、不動態膜としての役割を果たして電解液の分解を抑える効果も期待される。ここで、不動態膜とは、電気の伝導性のない膜、または電気伝導性の極めて低い膜であり、例えば活物質の表面に不動態膜が形成された場合には、電池反応電位において、電解液の分解を抑制することができる。また、不動態膜は、電気の伝導性を抑えるとともに、リチウムイオンは伝導できるとさらに望ましい。

[0167]

<正極集電体>

正極集電体としては、ステンレス、金、白金、アルミニウム、チタン等の金属、及びこれらの合金など、導電性が高い材料をもちいることができる。また正極集電体に用いる材料は、正極の電位で溶出しないことが好ましい。また、シリコン、チタン、ネオジム、スカンジウム、モリブデンなどの耐熱性を向上させる元素が添加されたアルミニウム合金を用いることができる。また、シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成してもよい。シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、コバルト、ニッケル等がある。集電体は、箔状、板状（シート状）、網状、パンチングメタル状、エキスパンドメタル状等の形状を適宜用いることができる。集電体は、厚みが5 μ m以上30 μ m以下のものを用いるとよい。

[0168]

[負極]

負極は、負極活物質層および負極集電体を有する。また、負極活物質層は、導電助剤およびバイン

ダを有していてもよい。

[0169]

<負極活物質>

負極活物質としては、例えば合金系材料や炭素系材料等を用いることができる。

[0170]

負極活物質として、リチウムとの合金化・脱合金化反応により充放電反応を行うことが可能な元素を用いることができる。例えば、シリコン、スズ、ガリウム、アルミニウム、ゲルマニウム、鉛、アンチモン、ビスマス、銀、亜鉛、カドミウム、インジウム等のうち少なくとも一つを含む材料を用いることができる。このような元素は炭素と比べて容量が大きく、特にシリコンは理論容量が 4200 mAh/g と高い。このため、負極活物質にシリコンを用いることが好ましい。また、これらの元素を有する化合物を用いてもよい。例えば、 SiO 、 Mg_2Si 、 Mg_2Ge 、 SnO 、 SnO_2 、 Mg_2Sn 、 SnS_2 、 V_2Sn_3 、 FeSn_2 、 CoSn_2 、 Ni_3Sn_2 、 Cu_6Sn_5 、 Ag_3Sn 、 Ag_3Sb 、 Ni_2MnSb 、 CeSb_3 、 LaSn_3 、 $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$ 、 CoSb_3 、 InSb 、 SbSn 等がある。ここで、リチウムとの合金化・脱合金化反応により充放電反応を行うことが可能な元素、および該元素を有する化合物等を合金系材料と呼ぶ場合がある。

[0171]

本明細書等において、 SiO は例えば一酸化シリコンを指す。あるいは SiO は、 SiO_x と表すこともできる。ここで x は 1 またはその近傍の値を有することが好ましい。例えば x は、0.2 以上 1.5 以下が好ましく、0.3 以上 1.2 以下がより好ましい。

[0172]

炭素系材料としては、黒鉛、易黒鉛化性炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化性炭素（ハードカーボン）、カーボンナノチューブ、グラフェン、カーボンブラック等を用いればよい。

[0173]

黒鉛としては、人造黒鉛や、天然黒鉛等が挙げられる。人造黒鉛としては例えば、メソカーボンマイクロビーズ (MCMB)、コークス系人造黒鉛、ピッチ系人造黒鉛等が挙げられる。ここで人造黒鉛として、球状の形状を有する球状黒鉛を用いることができる。例えば、MCMB は球状の形状を有する場合があり、好ましい。また、MCMB はその表面積を小さくすることが比較的容易であり、好ましい場合がある。天然黒鉛としては例えば、鱗片状黒鉛、球状化天然黒鉛等が挙げられる。

[0174]

黒鉛はリチウムイオンが黒鉛に挿入されたとき（リチウム-黒鉛層間化合物の生成時）にリチウム金属と同程度に低い電位を示す (0.05 V 以上 0.3 V 以下 vs. Li/Li^+)。これにより、リチウムイオン二次電池は高い作動電圧を示すことができる。さらに、黒鉛は、単位体積当たりの容量が比較的高い、体積膨張が比較的小さい、安価である、リチウム金属に比べて安全性が高い等の利点を有するため、好ましい。

[0175]

また、負極活物質として、二酸化チタン (TiO_2)、リチウムチタン酸化物 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、リチウム-黒鉛層間化合物 (Li_xC_6)、五酸化ニオブ (Nb_2O_5)、酸化タングステン (WO_2)、酸化モリブデン (MoO_2) 等の酸化物を用いることができる。

[0176]

また、負極活物質として、リチウムと遷移金属の複窒化物である、 Li_3N 型構造をもつ Li_{3-x}M

xN ($M=Co, Ni, Cu$) を用いることができる。例えば、 $Li_{2.6}Co_{0.4}N_3$ は大きな充放電容量 ($900mAh/g$ 、 $1890mAh/cm^3$) を示し好ましい。

[0177]

リチウムと遷移金属の複窒化物を用いると、負極活物質中にリチウムイオンを含むため、正極活物質としてリチウムイオンを含まない V_2O_5 、 Cr_3O_8 等の材料と組み合わせることができ好ましい。なお、正極活物質にリチウムイオンを含む材料を用いる場合でも、あらかじめ正極活物質に含まれるリチウムイオンを脱離させることで、負極活物質としてリチウムと遷移金属の複窒化物を用いることができる。

[0178]

また、コンバージョン反応が生じる材料を負極活物質として用いることもできる。例えば、酸化コバルト (CoO)、酸化ニッケル (NiO)、酸化鉄 (FeO) 等の、リチウムとの合金を作らない遷移金属酸化物を負極活物質に用いてもよい。コンバージョン反応が生じる材料としては、さらに、 Fe_2O_3 、 CuO 、 Cu_2O 、 RuO_2 、 Cr_2O_3 等の酸化物、 $CoS_{0.89}$ 、 NiS 、 CuS 等の硫化物、 Zn_3N_2 、 Cu_3N 、 Ge_3N_4 等の窒化物、 NiP_2 、 FeP_2 、 CoP_3 等のリン化物、 FeF_3 、 BiF_3 等のフッ化物があげられる。

[0179]

負極活物質層が有することのできる導電助剤およびバインダとしては、正極活物質層が有することのできる導電助剤およびバインダと同様の材料を用いることができる。

[0180]

<負極集電体>

負極集電体には、正極集電体と同様の材料を用いることができる。なお負極集電体は、リチウム等のキャリアイオンと合金化しない材料を用いることが好ましい。

[0181]

[電解液]

電解液は、溶媒と電解質を有する。電解液の溶媒としては、非プロトン性有機溶媒が好ましく、例えば、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、酪酸メチル、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン (DME)、ジメチルスルホキシド、ジエチルエーテル、メチルジグリム、アセトニトリル、ベンゾニトリル、テトラヒドロフラン、スルホラン、スルトン等の1種、又はこれらのうちの2種以上を任意の組み合わせおよび比率で用いることができる。

[0182]

また、電解液の溶媒として、難燃性および難揮発性であるイオン液体 (常温熔融塩) を一つ又は複数用いることで、蓄電装置の内部短絡や、過充電等によって内部温度が上昇しても、蓄電装置の破裂や発火などを防ぐことができる。イオン液体は、カチオンとアニオンからなり、有機カチオンとアニオンとを含む。電解液に用いる有機カチオンとして、四級アンモニウムカチオン、三級スルホニウムカチオン、および四級ホスホニウムカチオン等の脂肪族オニウムカチオンや、イミダゾリウムカチオンおよびピリジニウムカチオン等の芳香族カチオンが挙げられる。また、電解液に用い

るアニオンとして、1価のアミド系アニオン、1価のメチド系アニオン、フルオロスルホン酸アニオン、パーフルオロアルキルスルホン酸アニオン、テトラフルオロボレートアニオン、パーフルオロアルキルボレートアニオン、ヘキサフルオロホスフェートアニオン、またはパーフルオロアルキルホスフェートアニオン等が挙げられる。

[0183]

また、上記の溶媒に溶解させる電解質としては、例えば LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を一種、又はこれらのうちの二種以上を任意の組み合わせおよび比率で用いることができる。

[0184]

蓄電装置に用いる電解液は、粒状のごみや電解液の構成元素以外の元素（以下、単に「不純物」ともいう。）の含有量が少ない高純度化された電解液を用いることが好ましい。具体的には、電解液に対する不純物の重量比を1%以下、好ましくは0.1%以下、より好ましくは0.01%以下とすることが好ましい。

[0185]

また、電解液にビニレンカーボネート、プロパンスルトン（PS）、tert-ブチルベンゼン（TBB）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、リチウムビス（オキサレート）ボレート（LiBOB）、またスクシノニトリル、アジポニトリル等のジニトリル化合物などの添加剤を添加してもよい。添加剤の濃度は、例えば溶媒全体に対して0.1wt%以上5wt%以下とすればよい。

[0186]

また、ポリマーを電解液で膨潤させたポリマーゲル電解質を用いてもよい。

[0187]

ポリマーゲル電解質を用いることで、漏液性等に対する安全性が高まる。また、二次電池の薄型化および軽量化が可能である。

[0188]

ゲル化されるポリマーとして、シリコーンゲル、アクリルゲル、アクリロニトリルゲル、ポリエチレンオキサイド系ゲル、ポリプロピレンオキサイド系ゲル、フッ素系ポリマーのゲル等を用いることができる。例えばポリエチレンオキシド（PEO）などのポリアルキレンオキシド構造を有するポリマーや、PVDF、およびポリアクリロニトリル等、およびそれらを含む共重合体等を用いることができる。例えばPVDFとヘキサフルオロプロピレン（HFP）の共重合体であるPVD F-HFPを用いることができる。また、形成されるポリマーは、多孔質形状を有してもよい。

[0189]

また、電解液の代わりに、硫化物系や酸化物系等の無機物材料を有する固体電解質や、PEO（ポリエチレンオキシド）系等の高分子材料を有する固体電解質を用いることができる。固体電解質を用いる場合には、セパレータやスペーサの設置が不要となる。また、電池全体を固体化できるため、漏液のおそれがなくなり安全性が飛躍的に向上する。

[0190]

よって、本発明の一態様の作製方法によって作製された正極活物質は全固体電池にも応用が可能である。全固体電池に該正極活物質を応用することによって、安全性が高く、特性が良好な全固体電池を得ることができる。

[0191]

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて実施することが可能である。

[0192]

(実施の形態5)

本実施の形態では、先の実施の形態で説明した作製方法によって作製された正極活物質を有する二次電池の形状の例について説明する。本実施の形態で説明する二次電池に用いる材料は、先の実施の形態の記載を参酌することができる。

[0193]

[コイン型二次電池]

まずコイン型の二次電池の一例について説明する。図12Aはコイン型（単層偏平型）の二次電池の外観図であり、図12Bは、その断面図である。

[0194]

コイン型の二次電池300は、正極端子を兼ねた正極缶301と負極端子を兼ねた負極缶302とが、ポリプロピレン等で形成されたガスケット303で絶縁シールされている。正極304は、正極集電体305と、これと接するように設けられた正極活物質層306により形成される。また、負極307は、負極集電体308と、これに接するように設けられた負極活物質層309により形成される。

[0195]

なお、コイン型の二次電池300に用いる正極304および負極307は、それぞれ活物質層は片面のみに形成すればよい。

[0196]

正極缶301、負極缶302には、電解液に対して耐食性のあるニッケル、アルミニウム、チタン等の金属、又はこれらの合金やこれらと他の金属との合金（例えばステンレス鋼等）を用いることができる。また、電解液による腐食を防ぐため、ニッケルやアルミニウム等を被覆することが好ましい。正極缶301は正極304と、負極缶302は負極307とそれぞれ電氣的に接続する。

[0197]

これら負極307、正極304およびセパレータ310を電解質に含浸させ、図12Bに示すように、正極缶301を下にして正極304、セパレータ310、負極307、負極缶302をこの順で積層し、正極缶301と負極缶302とをガスケット303を介して圧着してコイン形の二次電池300を製造する。

[0198]

正極304に、先の実施の形態で説明した正極活物質粒子を用いることで、劣化が少なく、安全性の高いコイン型の二次電池300とすることができる。

[0199]

[セパレータ]

また二次電池は、セパレータを有することが好ましい。セパレータとしては、例えば、紙をはじめとするセルロースを有する繊維、不織布、ガラス繊維、セラミックス、或いはナイロン（ポリアミ

ド)、ビニロン(ポリビニルアルコール系繊維)、ポリエステル、アクリル、ポリオレフィン、ポリウレタンを用いた合成繊維等で形成されたものを用いることができる。セパレータは袋状に加工し、正極または負極のいずれか一方を包むように配置することが好ましい。

[0200]

セパレータは多層構造であってもよい。例えばポリプロピレン、ポリエチレン等の有機材料フィルムに、セラミック系材料、フッ素系材料、ポリアミド系材料、またはこれらを混合したもの等をコートすることができる。セラミック系材料としては、例えば酸化アルミニウム粒子、酸化シリコン粒子等を用いることができる。フッ素系材料としては、例えばPVDF、ポリテトラフルオロエチレン等を用いることができる。ポリアミド系材料としては、例えばナイロン、アラミド(メタ系アラミド、パラ系アラミド)等を用いることができる。

[0201]

セラミック系材料をコートすると耐酸化性が向上するため、高電圧充放電の際のセパレータの劣化を抑制し、二次電池の信頼性を向上させることができる。またフッ素系材料をコートするとセパレータと電極が密着しやすくなり、出力特性を向上させることができる。ポリアミド系材料、特にアラミドをコートすると、耐熱性が向上するため、二次電池の安全性を向上させることができる。

[0202]

例えばポリプロピレンのフィルムの両面に酸化アルミニウムとアラミドの混合材料をコートしてもよい。また、ポリプロピレンのフィルムの、正極と接する面に酸化アルミニウムとアラミドの混合材料をコートし、負極と接する面にフッ素系材料をコートしてもよい。

[0203]

多層構造のセパレータを用いると、セパレータ全体の厚さが薄くても二次電池の安全性を保つことができるため、二次電池の体積あたりの容量を大きくすることができる。

[0204]

[円筒型二次電池]

円筒型の二次電池の例について図13A乃至図13Dを参照して説明する。円筒型の二次電池600は、図13A及び図13Bに示すように、上面に正極キャップ(電池蓋)601を有し、側面および底面に電池缶(外装缶)602を有している。これら正極キャップと電池缶(外装缶)602とは、ガスケット(絶縁パッキン)610によって絶縁されている。

[0205]

なお、図13Bは、円筒型の二次電池の断面を模式的に示した図である。中空円柱状の電池缶602の内側には、帯状の正極604と負極606とがセパレータ605を間に挟んで捲回された電池素子が設けられている。図示しないが、電池素子はセンターピンを中心に捲回されている。電池缶602は、一端が閉じられ、他端が開いている。電池缶602には、電解液に対して耐腐食性のあるニッケル、アルミニウム、チタン等の金属、又はこれらの合金やこれらと他の金属との合金(例えば、ステンレス鋼等)を用いることができる。また、電解液による腐食を防ぐため、ニッケルやアルミニウム等を被覆することが好ましい。電池缶602の内側において、正極、負極およびセパレータが捲回された電池素子は、対向する一対の絶縁板608、609により挟まれている。また、電池素子が設けられた電池缶602の内部は、非水電解液(図示せず)が注入されている。非水電解液は、コイン型の二次電池と同様のものを用いることができる。

[0206]

円筒型の二次電池に用いる正極および負極は捲回するため、集電体の両面に活物質を形成することが好ましい。正極604には正極端子（正極集電リード）603が接続され、負極606には負極端子（負極集電リード）607が接続される。正極端子603および負極端子607は、ともにアルミニウムなどの金属材料を用いることができる。正極端子603は安全弁機構612に、負極端子607は電池缶602の底にそれぞれ抵抗溶接される。安全弁機構612は、PTC素子（Positive Temperature Coefficient）611を介して正極キャップ601と電氣的に接続されている。安全弁機構612は電池の内圧の上昇が所定の閾値を超えた場合に、正極キャップ601と正極604との電氣的な接続を切断するものである。また、PTC素子611は温度が上昇した場合に抵抗が増大する熱感抵抗素子であり、抵抗の増大により電流量を制限して異常発熱を防止するものである。PTC素子には、チタン酸バリウム（BaTiO₃）系半導体セラミックス等を用いることができる。

[0207]

また、図13Cのように複数の二次電池600を、導電板613および導電板614の間に挟んでモジュール615を構成してもよい。複数の二次電池600は、並列接続されていてもよいし、直列接続されていてもよいし、並列に接続された後さらに直列に接続されていてもよい。複数の二次電池600を有するモジュール615を構成することで、大きな電力を取り出すことができる。

[0208]

図13Dはモジュール615の上面図である。図を明瞭にするために導電板613を点線で示した。図13Dに示すようにモジュール615は、複数の二次電池600を電氣的に接続する導線616を有していてもよい。導線616上に導電板613を重ねて設けることができる。また複数の二次電池600の間に温度制御装置617を有していてもよい。二次電池600が過熱されたときは、温度制御装置617により冷却し、二次電池600が冷えすぎているときは温度制御装置617により加熱することができる。そのためモジュール615の性能が外気温に影響されにくくなる。

[0209]

正極604に、先の実施の形態で説明した作製法により作製した正極活物質を用いることで、劣化が少なく、安全性の高い円筒型の二次電池600とすることができる。

[0210]

[蓄電装置の構造例]

蓄電装置の別の構造例について、図14乃至図18を用いて説明する。

[0211]

図14A及び図14Bは、蓄電装置の外観図を示す図である。蓄電装置は、回路基板900と、二次電池913と、を有する。二次電池913には、ラベル910が貼られている。さらに、図14Bに示すように、蓄電装置は、端子951と、端子952と、アンテナ914と、アンテナ915と、を有する。

[0212]

回路基板900は、端子911と、回路912と、を有する。端子911は、端子951、端子952、アンテナ914、アンテナ915、及び回路912に接続される。なお、端子911を複数設けて、複数の端子911のそれぞれを、制御信号入力端子、電源端子などとしてもよい。

[0213]

回路912は、回路基板900の裏面に設けられていてもよい。なお、アンテナ914及びアンテナ

ナ 9 1 5 は、コイル状に限定されず、例えば線状、板状であってもよい。また、平面アンテナ、開口面アンテナ、進行波アンテナ、EHアンテナ、磁界アンテナ、誘電体アンテナ等のアンテナを用いてもよい。又は、アンテナ 9 1 4 若しくはアンテナ 9 1 5 は、平板状の導体でもよい。この平板状の導体は、電界結合用の導体の一つとして機能することができる。つまり、コンデンサの有する 2 つの導体のうちの一つの導体として、アンテナ 9 1 4 若しくはアンテナ 9 1 5 を機能させてもよい。これにより、電磁界、磁界だけでなく、電界で電力のやり取りを行うこともできる。

[0214]

アンテナ 9 1 4 の線幅は、アンテナ 9 1 5 の線幅よりも大きいことが好ましい。これにより、アンテナ 9 1 4 により受電する電力量を大きくできる。

[0215]

蓄電装置は、アンテナ 9 1 4 及びアンテナ 9 1 5 と、二次電池 9 1 3 との間に層 9 1 6 を有する。層 9 1 6 は、例えば二次電池 9 1 3 による電磁界を遮蔽する機能を有する。層 9 1 6 としては、例えば磁性体を用いることができる。

[0216]

なお、蓄電装置の構造は、図 1 4 に限定されない。

[0217]

例えば、図 1 5 A 及び図 1 5 B に示すように、図 1 4 A 及び図 1 4 B に示す二次電池 9 1 3 のうち、対向する一対の面のそれぞれにアンテナを設けてもよい。図 1 5 A は、上記一対の面の一方側方向から見た外観図であり、図 1 5 B は、上記一対の面の他方側方向から見た外観図である。なお、図 1 4 A 及び図 1 4 B に示す蓄電装置と同じ部分については、図 1 4 A 及び図 1 4 B に示す蓄電装置の説明を適宜援用できる。

[0218]

図 1 5 A に示すように、二次電池 9 1 3 の一対の面の一方に層 9 1 6 を挟んでアンテナ 9 1 4 が設けられ、図 1 5 B に示すように、二次電池 9 1 3 の一対の面の他方に層 9 1 7 を挟んでアンテナ 9 1 5 が設けられる。層 9 1 7 は、例えば二次電池 9 1 3 による電磁界を遮蔽する機能を有する。層 9 1 7 としては、例えば磁性体を用いることができる。

[0219]

上記構造にすることにより、アンテナ 9 1 4 及びアンテナ 9 1 5 の両方のサイズを大きくすることができる。

[0220]

又は、図 1 5 C 及び図 1 5 D に示すように、図 1 4 A 及び図 1 4 B に示す二次電池 9 1 3 のうち、対向する一対の面のそれぞれに別のアンテナを設けてもよい。図 1 5 C は、上記一対の面の一方側方向から見た外観図であり、図 1 5 D は、上記一対の面の他方側方向から見た外観図である。なお、図 1 4 A 及び図 1 4 B に示す蓄電装置と同じ部分については、図 1 4 A 及び図 1 4 B に示す蓄電装置の説明を適宜援用できる。

[0221]

図 1 5 C に示すように、二次電池 9 1 3 の一対の面の一方に層 9 1 6 を挟んでアンテナ 9 1 4 及びアンテナ 9 1 5 が設けられ、図 1 5 D に示すように、二次電池 9 1 3 の一対の面の他方に層 9 1 7 を挟んでアンテナ 9 1 8 が設けられる。アンテナ 9 1 8 は、例えば、外部機器とのデータ通信を行うことができる機能を有する。アンテナ 9 1 8 には、例えばアンテナ 9 1 4 及びアンテナ 9 1 5 に

適用可能な形状のアンテナを適用することができる。アンテナ 918 を介した蓄電装置と他の機器との通信方式としては、NFC など、蓄電装置と他の機器との間で用いることができる応答方式などを適用することができる。

[0222]

又は、図 16A に示すように、図 14A 及び図 14B に示す二次電池 913 に表示装置 920 を設けてもよい。表示装置 920 は、端子 919 を介して端子 911 に電氣的に接続される。なお、表示装置 920 が設けられる部分にラベル 910 を設けなくてもよい。なお、図 14A 及び図 14B に示す蓄電装置と同じ部分については、図 14A 及び図 14B に示す蓄電装置の説明を適宜援用できる。

[0223]

表示装置 920 には、例えば充電中であるか否かを示す画像、蓄電量を示す画像などを表示してもよい。表示装置 920 としては、例えば電子ペーパー、液晶表示装置、エレクトロルミネセンス（EL とともいう）表示装置などを用いることができる。例えば、電子ペーパーを用いることにより表示装置 920 の消費電力を低減することができる。

[0224]

又は、図 16B に示すように、図 14A 及び図 14B に示す二次電池 913 にセンサ 921 を設けてもよい。センサ 921 は、端子 922 を介して端子 911 に電氣的に接続される。なお、図 14A 及び図 14B に示す蓄電装置と同じ部分については、図 14A 及び図 14B に示す蓄電装置の説明を適宜援用できる。

[0225]

センサ 921 としては、例えば、変位、位置、速度、加速度、角速度、回転数、距離、光、液、磁気、温度、化学物質、音声、時間、硬度、電場、電流、電圧、電力、放射線、流量、湿度、傾度、振動、におい、又は赤外線を測定することができる機能を有すればよい。センサ 921 を設けることにより、例えば、蓄電装置が置かれている環境を示すデータ（温度など）を検出し、回路 912 内のメモリに記憶しておくこともできる。

[0226]

さらに、二次電池 913 の構造例について図 17 及び図 18 を用いて説明する。

[0227]

図 17A に示す二次電池 913 は、筐体 930 の内部に端子 951 と端子 952 が設けられた捲回体 950 を有する。捲回体 950 は、筐体 930 の内部で電解液に含浸される。端子 952 は、筐体 930 に接し、端子 951 は、絶縁材などを用いることにより筐体 930 に接していない。なお、図 17A では、便宜のため、筐体 930 を分離して図示しているが、実際は、捲回体 950 が筐体 930 に覆われ、端子 951 及び端子 952 が筐体 930 の外に延在している。筐体 930 としては、金属材料（例えばアルミニウムなど）又は樹脂材料を用いることができる。

[0228]

なお、図 17B に示すように、図 17A に示す筐体 930 を複数の材料によって形成してもよい。例えば、図 17B に示す二次電池 913 は、筐体 930a と筐体 930b が貼り合わされており、筐体 930a 及び筐体 930b で囲まれた領域に捲回体 950 が設けられている。

[0229]

筐体 930a としては、有機樹脂など、絶縁材料を用いることができる。特に、アンテナが形成さ

れる面に有機樹脂などの材料を用いることにより、二次電池 9 1 3 による電界の遮蔽を抑制できる。なお、筐体 9 3 0 a による電界の遮蔽が小さければ、筐体 9 3 0 a の内部にアンテナ 9 1 4 やアンテナ 9 1 5 などのアンテナを設けてもよい。筐体 9 3 0 b としては、例えば金属材料を用いることができる。

[0 2 3 0]

さらに、捲回体 9 5 0 の構造について図 1 8 に示す。捲回体 9 5 0 は、負極 9 3 1 と、正極 9 3 2 と、セパレータ 9 3 3 と、を有する。捲回体 9 5 0 は、セパレータ 9 3 3 を挟んで負極 9 3 1 と、正極 9 3 2 が重なり合って積層され、該積層シートを捲回させた捲回体である。なお、負極 9 3 1 と、正極 9 3 2 と、セパレータ 9 3 3 と、の積層を、さらに複数重ねてもよい。

[0 2 3 1]

負極 9 3 1 は、端子 9 5 1 及び端子 9 5 2 の一方を介して図 1 4 に示す端子 9 1 1 に接続される。正極 9 3 2 は、端子 9 5 1 及び端子 9 5 2 の他方を介して図 1 4 に示す端子 9 1 1 に接続される。

[0 2 3 2]

正極 9 3 2 に、先の実施の形態で説明した正極活物質粒子を用いることで、劣化が少なく、安全性の高い二次電池 9 1 3 とすることができる。

[0 2 3 3]

[ラミネート型二次電池]

次に、ラミネート型の二次電池の例について、図 1 9 乃至図 2 4 を参照して説明する。ラミネート型の二次電池は、可撓性を有する構成とすれば、可撓性を有する部位を少なくとも一部有する電子機器に実装すれば、電子機器の変形に合わせて二次電池も曲げることもできる。

[0 2 3 4]

図 1 9 A 乃至図 1 9 C を用いて、ラミネート型の二次電池 9 8 0 について説明する。ラミネート型の二次電池 9 8 0 は、図 1 9 A に示す捲回体 9 9 3 を有する。捲回体 9 9 3 は、負極 9 9 4 と、正極 9 9 5 と、セパレータ 9 9 6 と、を有する。捲回体 9 9 3 は、図 1 8 で説明した捲回体 9 5 0 と同様に、セパレータ 9 9 6 を挟んで負極 9 9 4 と、正極 9 9 5 とが重なり合って積層され、該積層シートを捲回したものである。

[0 2 3 5]

なお、負極 9 9 4、正極 9 9 5 およびセパレータ 9 9 6 からなる積層の積層数は、必要な容量と素子体積に応じて適宜設計すればよい。負極 9 9 4 はリード電極 9 9 7 およびリード電極 9 9 8 の一方を介して負極集電体（図示せず）に接続され、正極 9 9 5 はリード電極 9 9 7 およびリード電極 9 9 8 の他方を介して正極集電体（図示せず）に接続される。

[0 2 3 6]

図 1 9 B に示すように、外装体となるフィルム 9 8 1 と、凹部を有するフィルム 9 8 2 とを熱圧着などにより貼り合わせて形成される空間に上述した捲回体 9 9 3 を収納することで、図 1 9 C に示すように二次電池 9 8 0 を作製することができる。捲回体 9 9 3 は、リード電極 9 9 7 およびリード電極 9 9 8 を有し、フィルム 9 8 1 と、凹部を有するフィルム 9 8 2 との内部で電解液に含浸される。

[0 2 3 7]

フィルム 9 8 1 と、凹部を有するフィルム 9 8 2 は、例えばアルミニウムなどの金属材料や樹脂材料を用いることができる。フィルム 9 8 1 および凹部を有するフィルム 9 8 2 の材料として樹脂材

料を用いれば、外部から力が加わったときにフィルム 981 と、凹部を有するフィルム 982 を変形させることができ、可撓性を有する二次電池を作製することができる。

[0238]

また、図 19B 及び図 19C では 2 枚のフィルムを用いる例を示しているが、1 枚のフィルムを折り曲げることによって空間を形成し、その空間に上述した捲回体 993 を収納してもよい。

[0239]

正極 995 に、先の実施の形態で説明した正極活物質粒子を用いることで、劣化が少なく、安全性の高い二次電池 980 とすることができる。

[0240]

また図 19A 乃至図 19C では外装体となるフィルムにより形成された空間に捲回体を有する二次電池 980 の例について説明したが、例えば図 20 のように、外装体となるフィルムにより形成された空間に、短冊状の複数の正極、セパレータおよび負極を有する二次電池としてもよい。

[0241]

図 20A に示すラミネート型の二次電池 500 は、正極集電体 501 および正極活物質層 502 を有する正極 503 と、負極集電体 504 および負極活物質層 505 を有する負極 506 と、セパレータ 507 と、電解液 508 と、外装体 509 と、を有する。外装体 509 内に設けられた正極 503 と負極 506 との間にセパレータ 507 が設置されている。また、外装体 509 内は、電解液 508 で満たされている。電解液 508 には、実施の形態 2 で示した電解液を用いることができる。

[0242]

図 20A に示すラミネート型の二次電池 500 において、正極集電体 501 および負極集電体 504 は、外部との電氣的接触を得る端子の役割も兼ねている。そのため、正極集電体 501 および負極集電体 504 の一部は、外装体 509 から外側に露出するように配置してもよい。また、正極集電体 501 および負極集電体 504 を、外装体 509 から外側に露出させず、リード電極を用いてそのリード電極と正極集電体 501、或いは負極集電体 504 と超音波接合させてリード電極を外側に露出するようにしてもよい。

[0243]

ラミネート型の二次電池 500 において、外装体 509 には、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、アイオノマー、ポリアミド等の材料からなる膜上に、アルミニウム、ステンレス、銅、ニッケル等の可撓性に優れた金属薄膜を設け、さらに該金属薄膜上に外装体の外面としてポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂等の絶縁性合成樹脂膜を設けた三層構造のラミネートフィルムを用いることができる。

[0244]

また、ラミネート型の二次電池 500 の断面構造の一例を図 20B に示す。図 20A では簡略のため、2 つの集電体で構成する例を示しているが、実際は、複数の電極層で構成する。

[0245]

図 20B では、一例として、電極層数を 16 としている。なお、電極層数を 16 としても二次電池 500 は、可撓性を有する。図 20B では負極集電体 504 が 8 層と、正極集電体 501 が 8 層の合計 16 層の構造を示している。なお、図 20B は負極の取り出し部の断面を示しており、8 層の負極集電体 504 を超音波接合させている。勿論、電極層数は 16 に限定されず、多くてもよいし、少なくともよい。電極層数が多い場合には、より多くの容量を有する二次電池とすることができる。

また、電極層数が少ない場合には、薄型化でき、可撓性に優れた二次電池とすることができる。

[0246]

ここで、ラミネート型の二次電池500の外観図の一例を図21及び図22に示す。図21及び図22は、正極503、負極506、セパレータ507、外装体509、正極リード電極510及び負極リード電極511を有する。

[0247]

図23Aは正極503及び負極506の外観図を示す。正極503は正極集電体501を有し、正極活物質層502は正極集電体501の表面に形成されている。また、正極503は正極集電体501が一部露出する領域（以下、タブ領域という）を有する。負極506は負極集電体504を有し、負極活物質層505は負極集電体504の表面に形成されている。また、負極506は負極集電体504が一部露出する領域、すなわちタブ領域を有する。正極及び負極が有するタブ領域の面積や形状は、図23Aに示す例に限られない。

[0248]

[ラミネート型二次電池の作製方法]

ここで、図21に外観図を示すラミネート型二次電池の作製方法の一例について、図23B及び図23Cを用いて説明する。

[0249]

まず、負極506、セパレータ507及び正極503を積層する。図23Bに積層された負極506、セパレータ507及び正極503を示す。ここでは負極を5組、正極を4組使用する例を示す。次に、正極503のタブ領域同士の接合と、最表面の正極のタブ領域への正極リード電極510の接合を行う。接合には、例えば超音波溶接等を用いればよい。同様に、負極506のタブ領域同士の接合と、最表面の負極のタブ領域への負極リード電極511の接合を行う。

[0250]

次に外装体509上に、負極506、セパレータ507及び正極503を配置する。

[0251]

次に、図23Cに示すように、外装体509を破線で示した部分で折り曲げる。その後、外装体509の外周部を接合する。接合には例えば熱圧着等を用いればよい。この時、後に電解液508を入れることができるように、外装体509の一部（または一辺）に接合されない領域（以下、導入口という）を設ける。

[0252]

次に、外装体509に設けられた導入口から、電解液508を外装体509の内側へ導入する。電解液508の導入は、減圧雰囲気下、或いは不活性雰囲気下で行うことが好ましい。そして最後に、導入口を接合する。このようにして、ラミネート型の二次電池である二次電池500を作製することができる。

[0253]

正極503に、先の実施の形態で説明した正極活物質粒子を用いることで、劣化が少なく、安全性の高い二次電池500とすることができる。

[0254]

[曲げることのできる二次電池]

次に、曲げることのできる二次電池の例について図24及び図25を参照して説明する。

[0255]

図24Aに、曲げることのできる電池250の上面概略図を示す。図24B、図24C及び図24Dにはそれぞれ、図24A中の切断線C1-C2、切断線C3-C4、切断線A1-A2における断面概略図である。電池250は、外装体251と、外装体251の内部に収容された正極211aおよび負極211bを有する。正極211aと電氣的に接続されたリード212a、および負極211bと電氣的に接続されたリード212bは、外装体251の外側に延在している。また外装体251で囲まれた領域には、正極211aおよび負極211bに加えて電解液（図示しない）が封入されている。

[0256]

電池250が有する正極211aおよび負極211bについて、図25を用いて説明する。図25Aは、正極211a、負極211bおよびセパレータ214の積層順を説明する斜視図である。図25Bは正極211aおよび負極211bに加えて、リード212aおよびリード212bを示す斜視図である。

[0257]

図25Aに示すように、電池250は、複数の短冊状の正極211a、複数の短冊状の負極211bおよび複数のセパレータ214を有する。正極211aおよび負極211bはそれぞれ突出したタブ部分と、タブ以外の部分を有する。正極211aの一方の面のタブ以外の部分に正極活物質層が形成され、負極211bの一方の面のタブ以外の部分に負極活物質層が形成される。

[0258]

正極211aの正極活物質層の形成されていない面同士、および負極211bの負極活物質層の形成されていない面同士が接するように、正極211aおよび負極211bは積層される。

[0259]

また、正極211aの正極活物質層が形成された面と、負極211bの負極活物質層が形成された面の間にはセパレータ214が設けられる。図25では見やすくするためセパレータ214を点線で示す。

[0260]

また図25Bに示すように、複数の正極211aとリード212aは、接合部215aにおいて電氣的に接続される。また複数の負極211bとリード212bは、接合部215bにおいて電氣的に接続される。

[0261]

次に、外装体251について図24B、図24C、図24D及び図24Eを用いて説明する。

[0262]

外装体251は、フィルム状の形状を有し、正極211aおよび負極211bを挟むように2つに折り曲げられている。外装体251は、折り曲げ部261と、一対のシール部262と、シール部263と、を有する。一対のシール部262は、正極211aおよび負極211bを挟んで設けられ、サイドシールとも呼ぶことができる。また、シール部263は、リード212a及びリード212bと重なる部分を有し、トップシールとも呼ぶことができる。

[0263]

外装体251は、正極211aおよび負極211bと重なる部分に、稜線271と谷線272が交互に並んだ波形状を有することが好ましい。また、外装体251のシール部262及びシール部2

63は、平坦であることが好ましい。

[0264]

図24Bは、稜線271と重なる部分で切断した断面であり、図24Cは、谷線272と重なる部分で切断した断面である。図24B及び図24Cは共に、電池250及び正極211aおよび負極211bの幅方向の断面に対応する。

[0265]

ここで、負極211bの幅方向の端部、すなわち負極211bの端部と、シール部262との間の距離を距離Laとする。電池250に曲げるなどの変形を加えたとき、後述するように正極211aおよび負極211bが長さ方向に互いにずれるように変形する。その際、距離Laが短すぎると、外装体251と正極211aおよび負極211bとが強く擦れ、外装体251が破損してしまう場合がある。特に外装体251の金属フィルムが露出すると、当該金属フィルムが電解液により腐食されてしまう恐れがある。したがって、距離Laを出来るだけ長く設定することが好ましい。一方で、距離Laを大きくしすぎると、電池250の体積が増大してしまう。

[0266]

また、積層された正極211aおよび負極211bの合計の厚さが厚いほど、負極211bと、シール部262との間の距離Laを大きくすることが好ましい。

[0267]

より具体的には、積層された正極211aおよび負極211bの合計の厚さを厚さtとしたとき、距離Laは、厚さtの0.8倍以上3.0倍以下、好ましくは0.9倍以上2.5倍以下、より好ましくは1.0倍以上2.0倍以下であることが好ましい。距離Laをこの範囲とすることで、コンパクトで、且つ曲げに対する信頼性の高い電池を実現できる。

[0268]

また、一対のシール部262の間の距離を距離Lbとしたとき、距離Lbを正極211aおよび負極211bの幅（ここでは、負極211bの幅Wb）よりも十分大きくすることが好ましい。これにより、電池250に繰り返し曲げるなどの変形を加えたときに、正極211aおよび負極211bと外装体251とが接触しても、正極211aおよび負極211bの一部が幅方向にずれることができるため、正極211aおよび負極211bと外装体251とが擦れてしまうことを効果的に防ぐことができる。

[0269]

例えば、一対のシール部262の間の距離Lbと、負極211bの幅Wbとの差が、正極211aおよび負極211bの厚さtの1.6倍以上6.0倍以下、好ましくは1.8倍以上5.0倍以下、より好ましくは、2.0倍以上4.0倍以下を満たすことが好ましい。

[0270]

言い換えると、距離Lb、幅Wb、及び厚さtが、下記数式1の関係を満たすことが好ましい。

[0271]

[数1]

$$\frac{Lb - Wb}{2t} \geq a \quad \dots (式 1)$$

[0272]

ここで、aは、0.8以上3.0以下、好ましくは0.9以上2.5以下、より好ましくは1.0以上2.0以下を満たす。

[0273]

また、図24Dはリード212aを含む断面であり、電池250、正極211aおよび負極211bの長さ方向の断面に対応する。図24Dに示すように、折り曲げ部261において、正極211aおよび負極211bの長さ方向の端部と、外装体251との間に空間273を有することが好ましい。

[0274]

図24Eに、電池250を曲げたときの断面概略図を示している。図24Eは、図24A中の切断線B1-B2における断面に相当する。

[0275]

電池250を曲げると、曲げの外側に位置する外装体251の一部は伸び、内側に位置する他の一部は縮むように変形する。より具体的には、外装体251の外側に位置する部分は、波の振幅が小さく、且つ波の周期が大きくなるように変形する。一方、外装体251の内側に位置する部分は、波の振幅が大きく、且つ波の周期が小さくなるように変形する。このように、外装体251が変形することにより、曲げに伴って外装体251にかかる応力が緩和されるため、外装体251を構成する材料自体が伸縮する必要がない。その結果、外装体251は破損することなく、小さな力で電池250を曲げることができる。

[0276]

また、図24Eに示すように、電池250を曲げると、正極211aおよび負極211bとがそれぞれ相対的にずれる。このとき、複数の積層された正極211aおよび負極211bは、シール部263側の一端が固定部材217で固定されているため、折り曲げ部261に近いほどずれ量が大きくなるように、それぞれずれる。これにより、正極211aおよび負極211bにかかる応力が緩和され、正極211aおよび負極211b自体が伸縮する必要がない。その結果、正極211aおよび負極211bが破損することなく電池250を曲げることができる。

[0277]

また、正極211aおよび負極211bと外装体251との間に空間273を有していることにより、曲げた時、内側に位置する正極211aおよび負極211bが、外装体251に接触することなく、相対的にずれることができる。

[0278]

図24及び図25で例示した電池250は、繰り返し曲げ伸ばしを行っても、外装体の破損、正極211aおよび負極211bの破損などが生じにくく、電池特性も劣化しにくい電池である。電池250が有する正極211aに、先の実施の形態で説明した正極活物質粒子を用いることで、さら

に劣化が少なく、安全性の高い二次電池とすることができる。

[0279]

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて実施することが可能である。

[0280]

(実施の形態6)

本実施の形態では、本発明の一態様である二次電池を電子機器に実装する例について説明する。

[0281]

まず実施の形態4の一部で説明した、曲げることのできる二次電池を電子機器に実装する例を図26に示す。曲げることのできる二次電池を適用した電子機器として、例えば、テレビジョン装置（テレビ、又はテレビジョン受信機ともいう）、コンピュータ用などのモニタ、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、デジタルフォトフレーム、携帯電話機（携帯電話、携帯電話装置ともいう）、携帯型ゲーム機、携帯情報端末、音響再生装置、パチンコ機などの大型ゲーム機などが挙げられる。

[0282]

また、フレキシブルな形状を備える二次電池を、家屋やビルの内壁または外壁や、自動車の内装または外装の曲面に沿って組み込むことも可能である。

[0283]

図26Aは、携帯電話機の一例を示している。携帯電話機7400は、筐体7401に組み込まれた表示部7402の他、操作ボタン7403、外部接続ポート7404、スピーカ7405、マイク7406などを備えている。なお、携帯電話機7400は、二次電池7407を有している。

[0284]

図26Bは、携帯電話機7400を湾曲させた状態を示している。携帯電話機7400を外部の力により変形させて全体を湾曲させると、その内部に設けられている二次電池7407も湾曲される。また、その時、曲げられた二次電池7407の状態を図26Cに示す。二次電池7407は薄型の二次電池である。二次電池7407は曲げられた状態で固定されている。なお、二次電池7407は集電体と電氣的に接続されたリード電極を有している。

[0285]

図26Dは、バンダ型（バンダ型）の表示装置の一例を示している。携帯表示装置7100は、筐体7101、表示部7102、操作ボタン7103、及び二次電池7104を備える。また、図26Eに曲げられた二次電池7104の状態を示す。二次電池7104は曲げられた状態で使用者の腕への装着時に、筐体7101が変形して二次電池7104の一部または全部の曲率（カーブ）が変化する。なお、曲線の任意の点における曲がり具合を相当する円の半径の値で表したものを曲率半径（radius of curvature）と呼び、曲率半径の逆数を曲率（curvature）と呼ぶ。具体的には、曲率半径が40mm以上150mm以下の範囲内で筐体または二次電池7104の主表面の一部または全部が変化する。二次電池7104の主表面における曲率半径が40mm以上150mm以下の範囲であれば、高い信頼性を維持できる。

[0286]

図26Fは、腕時計型の携帯情報端末の一例を示している。携帯情報端末7200は、筐体7201、表示部7202、バンド7203、バックル7204、操作ボタン7205、入出力端子7206などを備える。

[0287]

携帯情報端末 7200 は、移動電話、電子メール、文章閲覧及び作成、音楽再生、インターネット通信、コンピュータゲームなどの種々のアプリケーションを実行することができる。

[0288]

表示部 7202 はその表示面が湾曲して設けられ、湾曲した表示面に沿って表示を行うことができる。また、表示部 7202 はタッチセンサを備え、指やスタイラスなどで画面に触れることで操作することができる。例えば、表示部 7202 に表示されたアイコン 7207 に触れることで、アプリケーションを起動することができる。

[0289]

操作ボタン 7205 は、時刻設定のほか、電源のオン、オフ動作、無線通信のオン、オフ動作、マナーモードの実行及び解除、省電力モードの実行及び解除など、様々な機能を持たせることができる。例えば、携帯情報端末 7200 に組み込まれたオペレーティングシステムにより、操作ボタン 7205 の機能を自由に設定することもできる。

[0290]

また、携帯情報端末 7200 は、通信規格された近距離無線通信を実行することが可能である。例えば無線通信可能なヘッドセットと相互通信することによって、ハンズフリーで通話することもできる。

[0291]

また、携帯情報端末 7200 は入出力端子 7206 を備え、他の情報端末とコネクタを介して直接データのやりとりを行うことができる。また入出力端子 7206 を介して充電を行うこともできる。なお、充電動作は入出力端子 7206 を介さずに無線給電により行ってもよい。

[0292]

携帯情報端末 7200 の表示部 7202 には、本発明の一態様の二次電池を有している。例えば、図 26E に示した二次電池 7104 を、筐体 7201 の内部に湾曲した状態で、またはバンド 7203 の内部に湾曲可能な状態で組み込むことができる。

[0293]

携帯情報端末 7200 はセンサを有することが好ましい。センサとして例えば、指紋センサ、脈拍センサ、体温センサ等の人体センサや、タッチセンサ、加圧センサ、加速度センサ、等が搭載されることが好ましい。

[0294]

図 26G は、腕章型の表示装置の一例を示している。表示装置 7300 は、表示部 7304 を有し、本発明の一態様の二次電池を有している。また、表示装置 7300 は、表示部 7304 にタッチセンサを備えることもでき、また、携帯情報端末として機能させることもできる。

[0295]

表示部 7304 はその表示面が湾曲しており、湾曲した表示面に沿って表示を行うことができる。また、表示装置 7300 は、通信規格された近距離無線通信などにより、表示状況を変更することができる。

[0296]

また、表示装置 7300 は入出力端子を備え、他の情報端末とコネクタを介して直接データのやりとりを行うことができる。また入出力端子を介して充電を行うこともできる。なお、充電動作は入出力端子を介さずに無線給電により行ってもよい。

[0297]

次に、図27A及び図27Bに、2つ折り可能なタブレット型端末の一例を示す。図27A及び図27Bに示すタブレット型端末9600は、筐体9630a、筐体9630b、筐体9630aと筐体9630bを接続する可動部9640、表示部9631、表示モード切り替えスイッチ9626、電源スイッチ9627、省電力モード切り替えスイッチ9625、留め具9629、操作スイッチ9628、を有する。表示部9631には、可撓性を有するパネルを用いることで、より広い表示部を有するタブレット端末とすることができる。図27Aは、タブレット型端末9600を開いた状態を示し、図27Bは、タブレット型端末9600を閉じた状態を示している。

[0298]

また、タブレット型端末9600は、筐体9630aおよび筐体9630bの内部に蓄電体9635を有する。蓄電体9635は、可動部9640を通り、筐体9630aと筐体9630bに渡って設けられている。

[0299]

表示部9631は、一部をタッチパネルの領域とすることができ、表示された操作キーにふれることでデータ入力を行うことができる。また、タッチパネルのキーボード表示切り替えボタンが表示されている位置に指やスタイラスなどでふれることで表示部9631にキーボードボタン表示することができる。

[0300]

また、表示モード切り替えスイッチ9626は、縦表示又は横表示などの表示の向きを切り替え、白黒表示やカラー表示の切り替えなどを選択できる。省電力モード切り替えスイッチ9625は、タブレット型端末9600に内蔵している光センサで検出される使用時の外光の光量に応じて表示の輝度を最適なものとすることができる。タブレット型端末は光センサだけでなく、ジャイロ、加速度センサ等の傾きを検出するセンサなどの他の検出装置を内蔵させてもよい。

[0301]

図27Bは、閉じた状態であり、タブレット型端末は、筐体9630、太陽電池9633、DCDCコンバータ9636を含む充放電制御回路9634を有する。また、蓄電体9635として、本発明の一態様に係る二次電池を用いる。

[0302]

なお、タブレット型端末9600は2つ折り可能なため、未使用時に筐体9630aおよび筐体9630bを重ね合わせるように折りたたむことができる。折りたたむことにより、表示部9631を保護できるため、タブレット型端末9600の耐久性を高めることができる。また、本発明の一態様の二次電池を用いた蓄電体9635は高容量、良好なサイクル特性を有するため、長期間に渡って長時間の使用ができるタブレット型端末を提供できる。

[0303]

また、この他にも図27A及び図27Bに示したタブレット型端末は、様々な情報（静止画、動画、テキスト画像など）を表示する機能、カレンダー、日付又は時刻などを表示部に表示する機能、表示部に表示した情報をタッチ入力によって操作又は編集するタッチ入力機能、様々なソフトウェア（プログラム）によって処理を制御する機能、等を有することができる。

[0304]

タブレット型端末の表面に装着された太陽電池9633によって、電力をタッチパネル、表示部、

又は映像信号処理部等に供給することができる。なお、太陽電池 9 6 3 3 は、筐体 9 6 3 0 の片面又は両面に設けることができ、蓄電体 9 6 3 5 の充電を効率的に行う構成とすることができる。

[0305]

また、図 2 7 B に示す充放電制御回路 9 6 3 4 の構成、および動作について図 2 7 C にブロック図を示し説明する。図 2 7 C には、太陽電池 9 6 3 3、蓄電体 9 6 3 5、DCDC コンバータ 9 6 3 6、コンバータ 9 6 3 7、スイッチ SW1 乃至 SW3、表示部 9 6 3 1 について示しており、蓄電体 9 6 3 5、DCDC コンバータ 9 6 3 6、コンバータ 9 6 3 7、スイッチ SW1 乃至 SW3 が、図 2 7 B に示す充放電制御回路 9 6 3 4 に対応する箇所となる。

[0306]

まず外光により太陽電池 9 6 3 3 により発電がされる場合の動作の例について説明する。太陽電池で発電した電力は、蓄電体 9 6 3 5 を充電するための電圧となるよう DCDC コンバータ 9 6 3 6 で昇圧又は降圧がなされる。そして、表示部 9 6 3 1 の動作に太陽電池 9 6 3 3 からの電力が用いられる際にはスイッチ SW1 をオンにし、コンバータ 9 6 3 7 で表示部 9 6 3 1 に必要な電圧に昇圧又は降圧をすることとなる。また、表示部 9 6 3 1 での表示を行わない際には、スイッチ SW1 をオフにし、スイッチ SW2 をオンにして蓄電体 9 6 3 5 の充電を行う構成とすればよい。

[0307]

なお太陽電池 9 6 3 3 については、発電手段の一例として示したが、特に限定されず、圧電素子（ピエゾ素子）や熱電変換素子（ペルティエ素子）などの他の発電手段による蓄電体 9 6 3 5 の充電を行う構成であってもよい。例えば、無線（非接触）で電力を送受信して充電する無接点電力伝送モジュールや、また他の充電手段を組み合わせる構成としてもよい。

[0308]

図 2 8 に、他の電子機器の例を示す。図 2 8 において、表示装置 8 0 0 0 は、本発明の一態様に係る二次電池 8 0 0 4 を用いた電子機器の一例である。具体的に、表示装置 8 0 0 0 は、TV 放送受信の表示装置に相当し、筐体 8 0 0 1、表示部 8 0 0 2、スピーカ部 8 0 0 3、二次電池 8 0 0 4 等を有する。本発明の一態様に係る二次電池 8 0 0 4 は、筐体 8 0 0 1 の内部に設けられている。表示装置 8 0 0 0 は、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池 8 0 0 4 に蓄積された電力を用いることもできる。よって、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時でも、本発明の一態様に係る二次電池 8 0 0 4 を無停電電源として用いることで、表示装置 8 0 0 0 の利用が可能となる。

[0309]

表示部 8 0 0 2 には、液晶表示装置、有機 EL 素子などの発光素子を各画素に備えた発光装置、電気泳動表示装置、DMD (Digital Micromirror Device)、PDP (Plasma Display Panel)、FED (Field Emission Display) などの、半導体表示装置を用いることができる。

[0310]

なお、表示装置には、TV 放送受信の他、パーソナルコンピュータ用、広告表示用など、全ての情報表示用表示装置が含まれる。

[0311]

図 2 8 において、据え付け型の照明装置 8 1 0 0 は、本発明の一態様に係る二次電池 8 1 0 3 を用いた電子機器の一例である。具体的に、照明装置 8 1 0 0 は、筐体 8 1 0 1、光源 8 1 0 2、二次

電池 8103 等を有する。図 28 では、二次電池 8103 が、筐体 8101 及び光源 8102 が据え付けられた天井 8104 の内部に設けられている場合を例示しているが、二次電池 8103 は、筐体 8101 の内部に設けられていても良い。照明装置 8100 は、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池 8103 に蓄積された電力を用いることもできる。よって、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時でも、本発明の一態様に係る二次電池 8103 を無停電電源として用いることで、照明装置 8100 の利用が可能となる。

[0312]

なお、図 28 では天井 8104 に設けられた据え付け型の照明装置 8100 を例示しているが、本発明の一態様に係る二次電池は、天井 8104 以外、例えば側壁 8105、床 8106、窓 8107 等に設けられた据え付け型の照明装置に用いることもできるし、卓上型の照明装置などに用いることもできる。

[0313]

また、光源 8102 には、電力を利用して人工的に光を得る人工光源を用いることができる。具体的には、白熱電球、蛍光灯などの放電ランプ、LED や有機 EL 素子などの発光素子が、上記人工光源の一例として挙げられる。

[0314]

図 28 において、室内機 8200 及び室外機 8204 を有するエアコンディショナーは、本発明の一態様に係る二次電池 8203 を用いた電子機器の一例である。具体的に、室内機 8200 は、筐体 8201、送風口 8202、二次電池 8203 等を有する。図 28 では、二次電池 8203 が、室内機 8200 に設けられている場合を例示しているが、二次電池 8203 は室外機 8204 に設けられていても良い。或いは、室内機 8200 と室外機 8204 の両方に、二次電池 8203 が設けられていても良い。エアコンディショナーは、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池 8203 に蓄積された電力を用いることもできる。特に、室内機 8200 と室外機 8204 の両方に二次電池 8203 が設けられている場合、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時でも、本発明の一態様に係る二次電池 8203 を無停電電源として用いることで、エアコンディショナーの利用が可能となる。

[0315]

なお、図 28 では、室内機と室外機で構成されるセパレート型のエアコンディショナーを例示しているが、室内機の機能と室外機の機能とを 1 つの筐体に有する一体型のエアコンディショナーに、本発明の一態様に係る二次電池を用いることもできる。

[0316]

図 28 において、電気冷凍冷蔵庫 8300 は、本発明の一態様に係る二次電池 8304 を用いた電子機器の一例である。具体的に、電気冷凍冷蔵庫 8300 は、筐体 8301、冷蔵室用扉 8302、冷凍室用扉 8303、二次電池 8304 等を有する。図 28 では、二次電池 8304 が、筐体 8301 の内部に設けられている。電気冷凍冷蔵庫 8300 は、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池 8304 に蓄積された電力を用いることもできる。よって、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時でも、本発明の一態様に係る二次電池 8304 を無停電電源として用いることで、電気冷凍冷蔵庫 8300 の利用が可能となる。

[0317]

また、電子機器が使用されない時間帯、特に、商用電源の供給元が供給可能な総電力量のうち、実

際に使用される電力量の割合（電力使用率と呼ぶ）が低い時間帯において、二次電池に電力を蓄えておくことで、上記時間帯以外において電力使用率が高まるのを抑えることができる。例えば、電気冷凍冷蔵庫 8300 の場合、気温が低く、冷蔵庫用扉 8302、冷凍室用扉 8303 の開閉が行われない夜間において、二次電池 8304 に電力を蓄える。そして、気温が高くなり、冷蔵庫用扉 8302、冷凍室用扉 8303 の開閉が行われる昼間において、二次電池 8304 を補助電源として用いることで、昼間の電力使用率を低く抑えることができる。

[0318]

上述の電子機器の他、本発明の一態様の二次電池はあらゆる電子機器に搭載することができる。本発明の一態様により、劣化が少なく、安全性の高い二次電池とすることができる。そのため本発明の一態様である二次電池を、本実施の形態で説明した電子機器に搭載することで、より長寿命で、より安全性の高い電子機器とすることができる。

[0319]

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて実施することが可能である。

[0320]

（実施の形態 7）

本実施の形態では、車両に本発明の一態様である二次電池を搭載する例を示す。

[0321]

二次電池を車両に搭載すると、ハイブリッド車（HV）、電気自動車（EV）、又はプラグインハイブリッド車（PHVまたはPHEV）等の次世代クリーンエネルギー自動車を実現できる。

[0322]

図 29 において、本発明の一態様である二次電池を用いた車両を例示する。図 29 A に示す自動車 8400 は、走行のための動力源として電気モーターを用いる電気自動車である。または、走行のための動力源として電気モーターとエンジンを適宜選択して用いることが可能なハイブリッド自動車である。本発明の一態様である二次電池を用いることで、航続距離の長い車両を実現することができる。また、自動車 8400 は二次電池を有する。二次電池は電気モーター 8406 を駆動するだけでなく、ヘッドライト 8401 やルームライト（図示せず）などの発光装置に電力を供給することができる。

[0323]

また、二次電池は、自動車 8400 が有するスピードメーター、タコメーターなどの表示装置に電力を供給することができる。また、二次電池は、自動車 8400 が有するナビゲーションシステムなどの半導体装置に電力を供給することができる。

[0324]

図 29 B に示す自動車 8500 は、自動車 8500 が有する二次電池 8024 にプラグイン方式や非接触給電方式等により外部の充電設備から電力供給を受けて、充電することができる。図 29 B に、地上設置型の充電装置 8021 から自動車 8500 に搭載された二次電池 8024 に、ケーブル 8022 を介して充電を行っている状態を示す。充電に際しては、充電方法やコネクタの規格等は CHAdeMO（登録商標）やコンボ等の所定の方式で適宜行えばよい。充電装置 8021 は、商用施設に設けられた充電ステーションでもよく、また家庭の電源であってもよい。例えば、プラグイン技術によって、外部からの電力供給により自動車 8500 に搭載された二次電池 8024 を充電することができる。充電は、ACDC コンバータ等の変換装置を介して、交流電力を直流電力

に変換して行うことができる。

[0325]

また、図示しないが、受電装置を車両に搭載し、地上の送電装置から電力を非接触で供給して充電することもできる。この非接触給電方式の場合には、道路や外壁に送電装置を組み込むことで、停車中に限らず走行中に充電を行うこともできる。また、この非接触給電の方式を利用して、車両どうしで電力の送受信を行ってもよい。さらに、車両の外装部に太陽電池を設け、停車時や走行時に二次電池の充電を行ってもよい。このような非接触での電力の供給には、電磁誘導方式や磁界共鳴方式を用いることができる。

[0326]

また、図29Cは、本発明の一態様の二次電池を用いた二輪車の一例である。図29Cに示すスクータ8600は、二次電池8602、サイドミラー8601、方向指示灯8603を備える。二次電池8602は、方向指示灯8603に電気を供給することができる。

[0327]

また、図29Cに示すスクータ8600は、座席下収納8604に、二次電池8602を収納することができる。二次電池8602は、座席下収納8604が小型であっても、座席下収納8604に収納することができる。

[0328]

本発明の一態様によれば、劣化が少なく、安全性の高い二次電池とすることができる。そのため、車両に搭載することで、航続距離や加速性能などの低下を抑えることができる。また、安全性の高い車両とすることができる。また、車両に搭載した二次電池を車両以外の電力供給源としても用いることもできる。この場合、例えば電力需要のピーク時に商用電源を用いることを回避することができる。電力需要のピーク時に商用電源を用いることを回避できれば、省エネルギー、および二酸化炭素の排出の削減に寄与することができる。また、劣化が少なく、安全性の高い二次電池を長期に渡って使用できるため、コバルトをはじめとする希少金属の使用量を減らすことができる。

[0329]

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて実施することが可能である。

[実施例1]

[0330]

本実施例では、本発明の一態様の作製方法によって作製した LiMO_2 について説明する。作製方法は図1、図3B及び表2を用いて説明する。

[0331]

< LiMO_2 の各サンプルの作製>

まずマグネシウムおよびフッ素を有する混合物902を作製した（ステップS11乃至ステップS14）。 LiF と MgF_2 のモル比が、 $\text{LiF}:\text{MgF}_2=1:3$ となるよう秤量し、溶媒としてアセトンを加えて湿式で混合および粉碎をした。混合および粉碎はジルコニアボールを用いたボールミルで行い、400rpm、12時間行った。処理後の材料を回収し、混合物902とした。

[0332]

次に、リチウムおよびコバルトを有する複合酸化物として、コバルト酸リチウムを準備した。より具体的には、日本化学工業株式会社製のセルシードC-10Nを準備した（ステップS25）。

[0333]

次に、ステップS 3 1において、コバルト酸リチウムが有するコバルトの原子量に対して、混合物 9 0 2 が有するマグネシウムの原子量が 0. 5 m o l % となるように秤量した。混合は乾式で、ジルコニアボールを用いたボールミルで行い、1 5 0 r p m、1 時間行った。その後回収し（ステップS 3 2）、混合物 9 0 3 を得た（ステップS 3 3）。

[0 3 3 4]

次に、混合物 9 0 3 をアルミナ坩堝（酸化アルミニウム坩堝）に入れ、マッフル炉でアニールした（ステップS 3 4）。アニール条件は各サンプルによって異なり、表 2 に示す通りである。昇温は 2 0 0 °C / h とし、降温は 1 0 時間以上かけて行った。加熱処理後の材料を回収し、ふるいにかかけ（ステップS 3 5）、各サンプル（比較サンプル 1、比較サンプル 2 及びサンプル 3）を得た（ステップS 3 6）。また実際に用いたアルミナ坩堝を図 3 0 に示す。図 3 0 A はアルミナ坩堝に蓋をつける前の様子を表し、図 3 0 B はアルミナ坩堝に蓋をした時の様子を表している。図 3 0 B に示すように、アルミナ坩堝に蓋をしてサンプル 3 を作製した。

[0 3 3 5]

サンプル 3 は本発明の一態様の作製方法によって作製した。比較サンプル 1 とサンプル 3 はアニール時間及び O₂ 条件が異なる。比較サンプル 2 とサンプル 3 は O₂ 条件が異なる。なお、比較サンプル 1 及び比較サンプル 2 は O₂ 条件が「フロー」で作製した。

[0 3 3 6]

[表 2]

	サンプル重量(g)	アニール温度(°C)	アニール時間(h)	O ₂ 条件
比較サンプル1	30	850	60	フロー
比較サンプル2	30	900	20	フロー
サンプル3	30	900	20	パージ

[0 3 3 7]

< L i M O₂ の各サンプルのアニール方法 >

S 3 3 までは全てのサンプルで同様である。S 3 4 のアニール方法がサンプルによって異なる。アニールを行った際の概念図は、図 3 B に示す通りである。

[0 3 3 8]

表 2 中、「サンプル重量」はアニールした混合物 9 0 3 の重量である。

[0 3 3 9]

表 2 中、「アニール温度」はアニールを行った際の温度であり、「アニール時間」はアニール温度を保持した時間である。

[0 3 4 0]

表 2 中、「O₂ 条件」は加熱炉内空間 1 0 2 への O₂ の導入方法であり、「フロー」は流量 1 0 L / m i n で O₂ を導入しながらアニールを行ったことを示し、「パージ」はアニール前に加熱炉内空間 1 0 2 を O₂ 置換し、その後アニールを行ったことを示す。

[0 3 4 1]

< 電池セルの作製 >

次に、上記で得られた比較サンプル 1、比較サンプル 2 及びサンプル 3 をそれぞれ、正極活物質として用い、各々の正極を作製した。正極活物質、A B および P V D F を活物質：A B : P V D F =

95 : 3 : 2 (重量比) で混合したスラリーを集電体に塗工したものをを用いた。スラリーの溶媒としてNMPを用いた。

[0342]

集電体にスラリーを塗工した後、溶媒を蒸発させた。その後、210 kN/mで加圧を行った後、さらに1467 kN/mで加圧を行った。以上の工程により、正極を得た。正極の担持量はおよそ7 mg/cm²、電極密度は> 3.8 g/ccとした。

[0343]

作製した正極を用いて、CR2032タイプ (直径20 mm高さ3.2 mm) のコイン型の電池セルを作製した。

[0344]

対極にはリチウム金属を用いた。

[0345]

電解液が有する電解質には、1 mol/Lの六フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) を用い、電解液には、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) がEC : DEC = 3 : 7 (体積比) で混合されたものをを用いた。なお、充放電効率の評価を行った二次電池については、電解液にビニレンカーボネート (VC) を2 wt %添加した。

[0346]

セパレータには厚さ25 μmのポリプロピレンを用いた。

[0347]

正極缶及び負極缶には、ステンレス (SUS) で形成されているものをを用いた。

[0348]

<充放電効率の測定>

得られた比較サンプル1、比較サンプル2及びサンプル3をそれぞれ用いて作製した電池セルのサイクル特性を測定した。充電をCCCV (1.0 C、4.6 V、終止電流0.1 C)、放電をCC (1.0 C、2.5 V) として25℃においてサイクル特性を評価した。その結果を図31に示す。

[0349]

図31より、本発明の一態様によって作製したサンプル3は比較サンプル2よりも良好なサイクル特性を示すことが分かった。また、サンプル3は比較サンプル1と同等のサイクル特性を示した。しかし、表2よりサンプル3の方が比較サンプル1よりもアニール時間が1/3で正極活物質を作製できることが分かる。よって、サンプル3では特性が良好な正極活物質が短時間で作製できると言える。以上より、本発明の一態様によって、短時間で良好な特性を示す正極活物質を作製できることが分かった。また、サンプル3は30 gという比較的大きな質量を一度に処理できることが分かった。よって、本発明の一態様によって、大量に短時間で良好な特性を有する正極活物質を作製できることが分かった。

[実施例2]

[0350]

本実施例では、実施例1と異なる本発明の一態様の作製方法によって作製したLiMO₂について説明する。作製方法は図1、図3B及び表3を用いて説明する。

[0351]

<LiMO₂の各サンプルの作製>

図1のステップS11乃至ステップS14を経て混合物902を作製した。混合および粉碎を乾式で行ったこと以外は、実施例1と同様に行った。次いで実施例1のステップS31乃至ステップS33と同様にセルシードC-10Nと混合物902を混合し、混合物903を得た。

[0352]

次に、混合物903をアルミナ坩堝に入れ、マッフル炉でアニールした（ステップS34）。アニール条件は各サンプルによって異なり、表3の通りである。本実施例で使用したアルミナ坩堝は図3の容器116aに示すような小型で、深い形状の容器である。この小型で深い容器にサンプルを1.5gずつ入れ、マッフル炉に該容器を12個並べてアニールした。その他の条件は、実施例1と同様に行った。

[0353]

[表3]

	サンプル重量 (g)	アニール温度 (°C)	アニール時間 (h)	O ₂ 条件	容器
比較サンプル4	1.5(g)×12	850	60	フロー	小型で深い形状、蓋なし
サンプル5	1.5(g)×12	850	60	フロー	小型で深い形状、蓋あり

[0354]

<電池セルの作製>

次に、上記で得られた比較サンプル4及びサンプル5をそれぞれ用いて、実施例1と同様に電池セルを作製した。

[0355]

<充放電効率の測定>

得られた比較サンプル4及びサンプル5の電池セルのサイクル特性を測定した。充電をCCCV（0.2C、4.6V、終止電流0.02C）、放電をCC（0.2C、2.5V）として25℃においてサイクル特性を評価した。その結果を図32に示す。

[0356]

図32に示すように、蓋をしてアニールしたサンプル5は、蓋をせずにアニールした比較サンプル4よりも極めて良好なサイクル特性を示すことが分かった。このようにO₂条件を「フロー」としても、容器が深い形状で蓋をした場合は良好な特性を示す正極活物質を作製できることが分かった。

[符号の説明]

[0357]

101：正極活物質、100A-1：正極活物質、100C：正極活物質、102：加熱炉内空間、116：容器、116a：容器、119：空間、119a：空間、120：加熱炉、130：加熱炉、132：ベルトコンベア、134：容器、140：加熱炉、142：材料投入部、144：雰囲気制御部、146：回収部、200：活物質層、201：グラフェン化合物、211a：正極、211b：負極、212a：リード、212b：リード、214：セパレータ、215a：接合部、215b：接合部、217：固定部材、250：電池、251：外装体、261：折り曲げ部、262：シール部、263：シール部、271：稜線、272：谷線、273：空間、300：二次電池、301：正極缶、302：負極缶、303：ガasket、304：正極、305：正極集電体、306：正極活物質層、307：負極、308：負極集電体、309：負極活物質層、310：セパレータ、500：二次電池、501：正極集電体、502：正極活物質層、503：正極、

504 : 負極集電体、505 : 負極活物質層、506 : 負極、507 : セパレータ、508 : 電解液、509 : 外装体、510 : 正極リード電極、511 : 負極リード電極、600 : 二次電池、601 : 正極キャップ、602 : 電池缶、603 : 正極端子、604 : 正極、605 : セパレータ、606 : 負極、607 : 負極端子、608 : 絶縁板、609 : 絶縁板、611 : PTC素子、612 : 安全弁機構、613 : 導電板、614 : 導電板、615 : モジュール、616 : 導線、617 : 温度制御装置、900 : 回路基板、902 : 混合物、902-3 : 混合物、903 : 混合物、903-2 : 混合物、903-3 : 混合物、904 : 正極活物質、904-2 : 正極活物質、904-3 : 正極活物質、904-4 : 正極活物質、905 : 混合物、908 : 混合物、909 : 混合物、910 : ラベル、911 : 端子、912 : 回路、913 : 二次電池、914 : アンテナ、915 : アンテナ、916 : 層、917 : 層、918 : アンテナ、919 : 端子、920 : 表示装置、921 : センサ、922 : 端子、930 : 筐体、930a : 筐体、930b : 筐体、931 : 負極、932 : 正極、933 : セパレータ、950 : 捲回体、951 : 端子、952 : 端子、980 : 二次電池、981 : フィルム、982 : フィルム、993 : 捲回体、994 : 負極、995 : 正極、996 : セパレータ、997 : リード電極、998 : リード電極、7100 : 携帯表示装置、7101 : 筐体、7102 : 表示部、7103 : 操作ボタン、7104 : 二次電池、7200 : 携帯情報端末、7201 : 筐体、7202 : 表示部、7203 : バンド、7204 : バックル、7205 : 操作ボタン、7206 : 入出力端子、7207 : アイコン、7300 : 表示装置、7304 : 表示部、7400 : 携帯電話機、7401 : 筐体、7402 : 表示部、7403 : 操作ボタン、7404 : 外部接続ポート、7405 : スピーカ、7406 : マイク、7407 : 二次電池、8000 : 表示装置、8001 : 筐体、8002 : 表示部、8003 : スピーカ部、8004 : 二次電池、8021 : 充電装置、8022 : ケーブル、8024 : 二次電池、8100 : 照明装置、8101 : 筐体、8102 : 光源、8103 : 二次電池、8104 : 天井、8105 : 側壁、8106 : 床、8107 : 窓、8200 : 室内機、8201 : 筐体、8202 : 送風口、8203 : 二次電池、8204 : 室外機、8300 : 電気冷凍冷蔵庫、8301 : 筐体、8302 : 冷蔵室用扉、8303 : 冷凍室用扉、8304 : 二次電池、8400 : 自動車、8401 : ヘッドライト、8406 : 電気モーター、8500 : 自動車、8600 : スクータ、8601 : サイドミラー、8602 : 二次電池、8603 : 方向指示灯、8604 : 座席下収納、9600 : タブレット型端末、9625 : スイッチ、9626 : スイッチ、9627 : 電源スイッチ、9628 : 操作スイッチ、9629 : 留め具、9630 : 筐体、9630a : 筐体、9630b : 筐体、9631 : 表示部、9633 : 太陽電池、9634 : 充放電制御回路、9635 : 蓄電体、9636 : DCDCコンバータ、9637 : コンバータ、9640 : 可動部

請求の範囲

〔請求項 1〕

加熱炉にリチウム酸化物、フッ化物及びマグネシウム化合物の混合物を入れた第 1 の容器を配する第 1 の工程と、

前記加熱炉の内部を酸素を含む雰囲気にする第 2 の工程と、

前記加熱炉の内部を加熱する第 3 の工程を有し、

前記第 1 の工程及び前記第 2 の工程を行った後に、前記第 3 の工程を行う、正極活物質の作製方法。

〔請求項 2〕

加熱炉にリチウム酸化物、フッ化物及びマグネシウム化合物の混合物を入れた第 1 の容器を配する第 1 の工程と、

前記加熱炉の内部を排気し、その後酸素ガスを導入する第 2 の工程と、

前記加熱炉の内部を加熱する第 3 の工程を有し、

前記第 1 の工程及び前記第 2 の工程を行った後に、前記第 3 の工程を行う、正極活物質の作製方法。

〔請求項 3〕

請求項 1 または請求項 2 において、前記フッ化物がフッ化リチウムである、正極活物質の作製方法。

〔請求項 4〕

請求項 3 において、前記加熱炉の内部を 735℃以上 1000℃以下で加熱する、正極活物質の作製方法。

〔請求項 5〕

請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一項において、前記マグネシウム化合物がフッ化マグネシウムである、正極活物質の作製方法。

〔請求項 6〕

請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項において、前記第 1 の容器に蓋をする、正極活物質の作製方法。

図 1

1/32

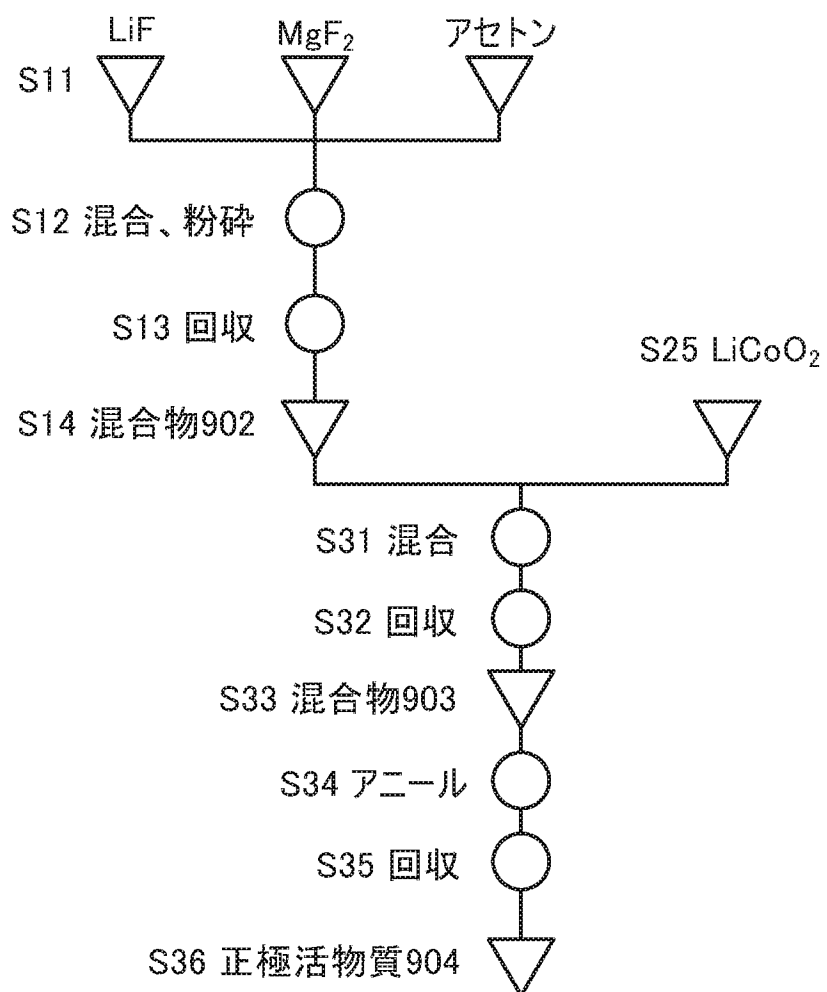


図2

2/32

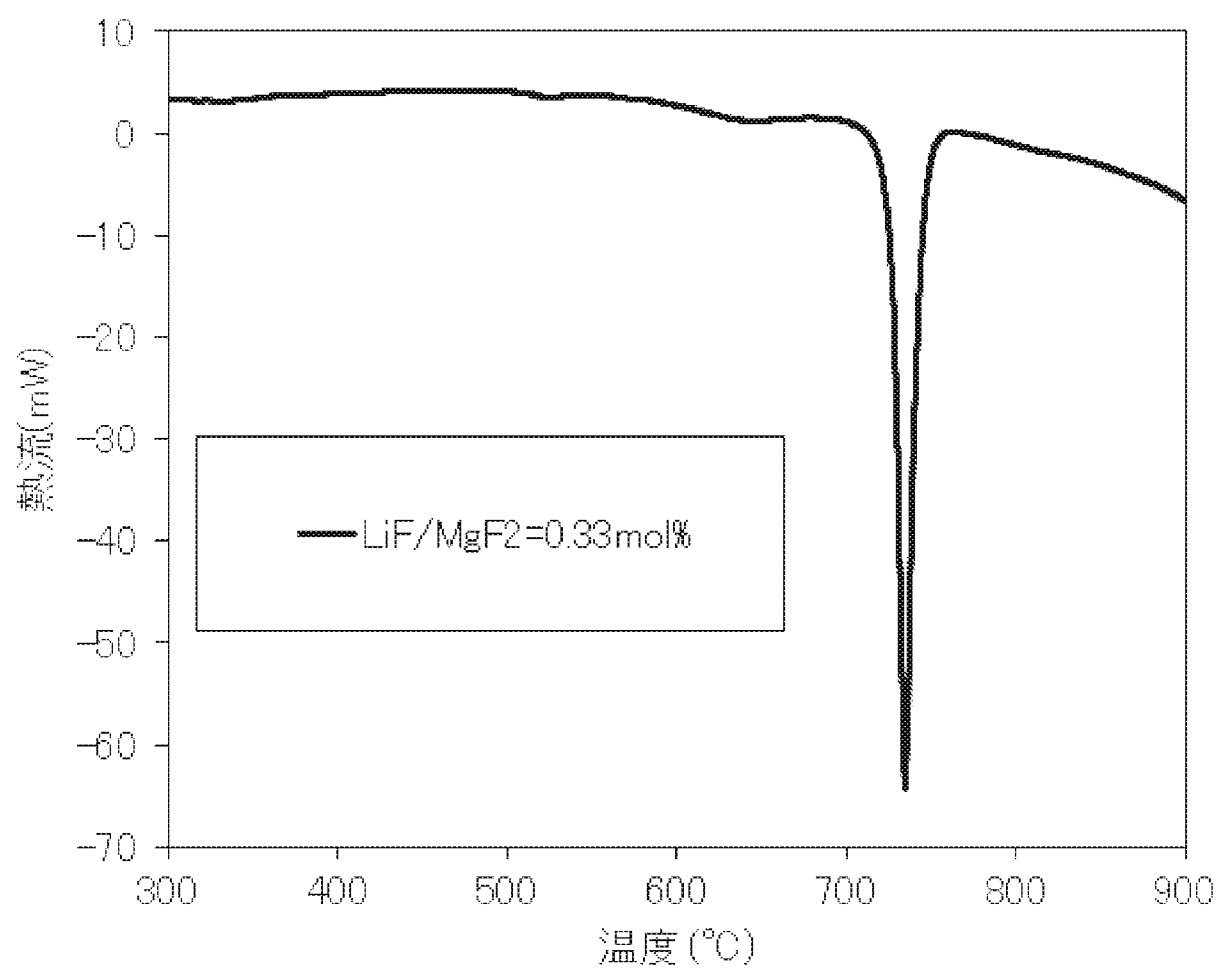


图3A
120

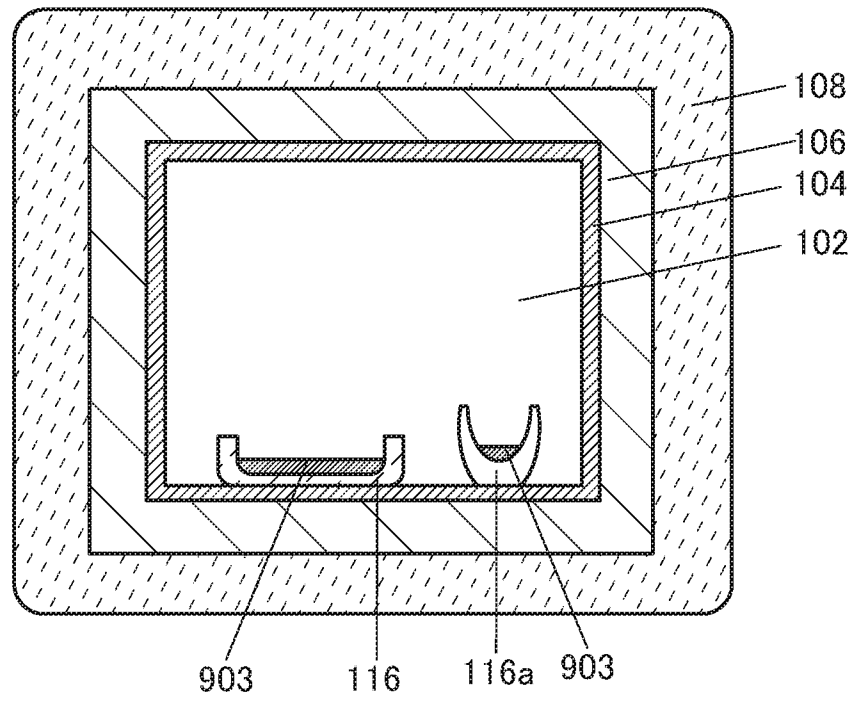


图3B
120

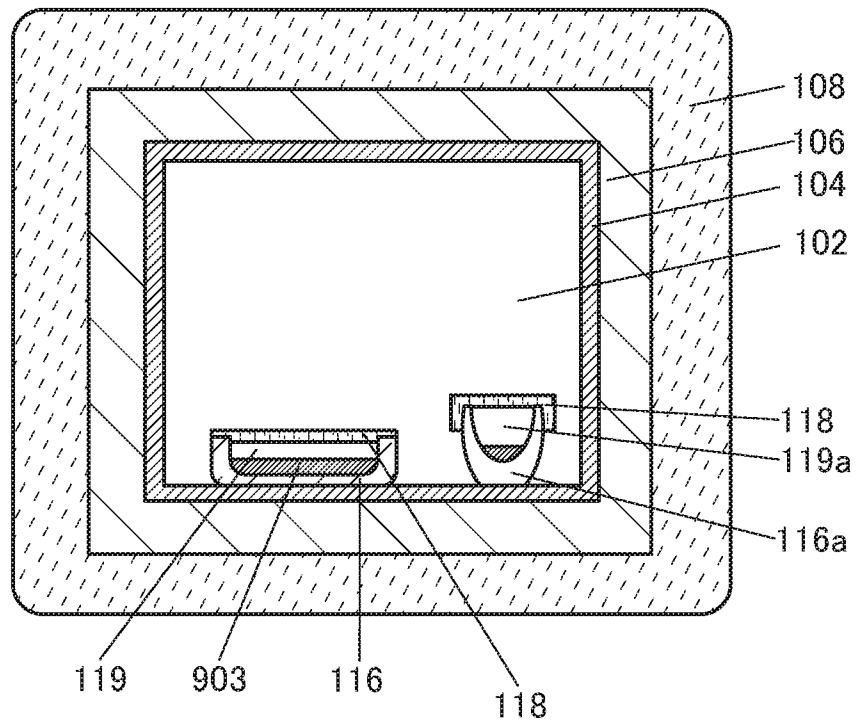


図4A

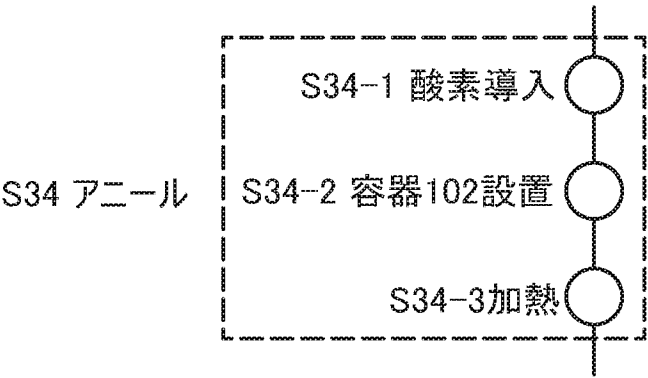
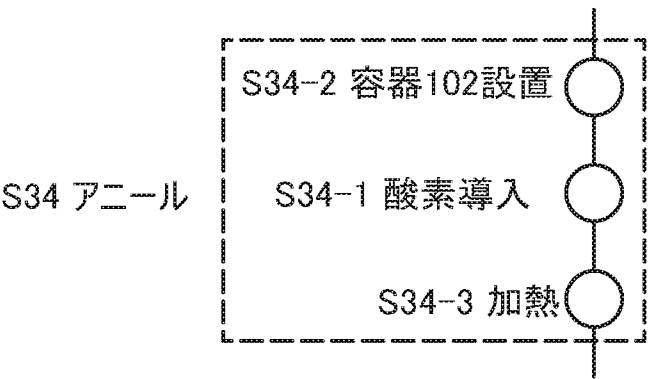


図4B



5/32

図5A

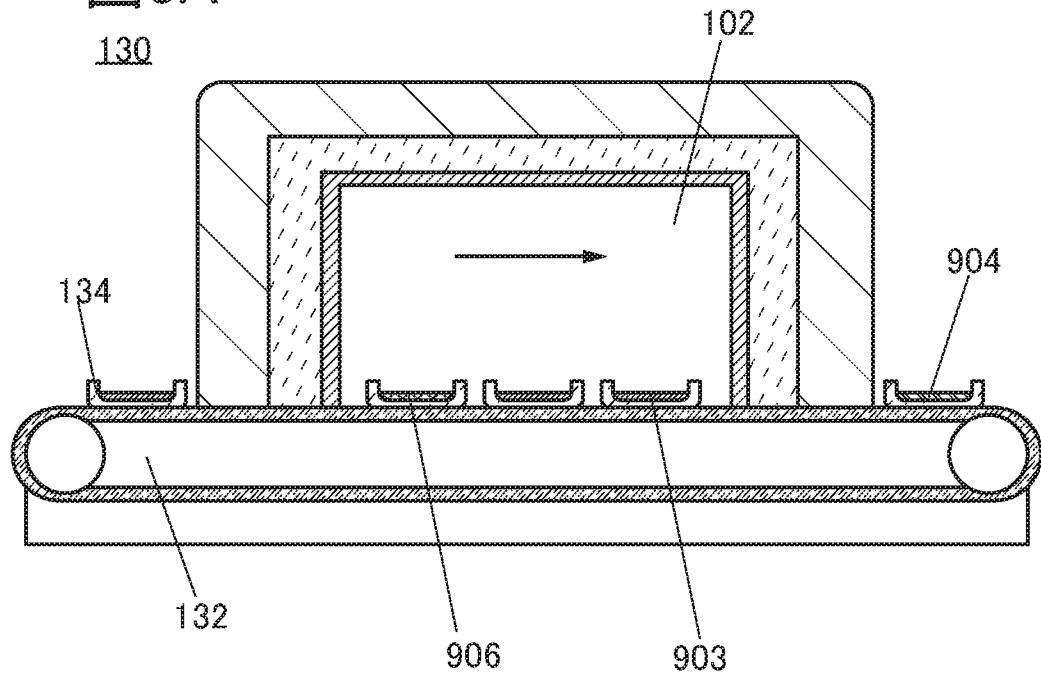


図5B

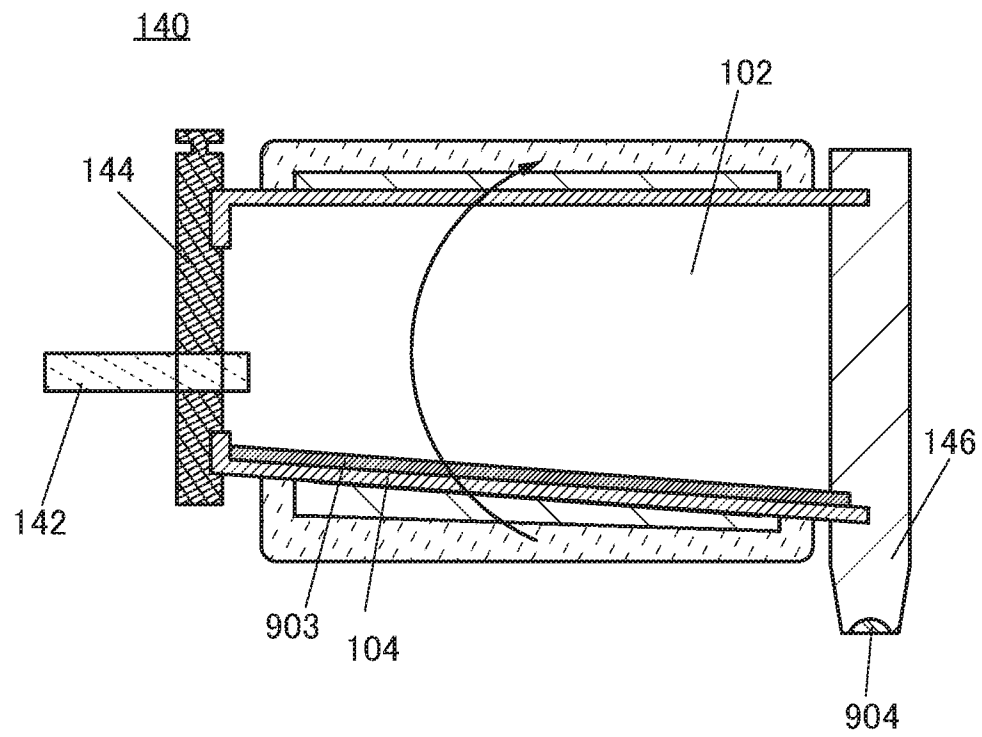


図6

6/32

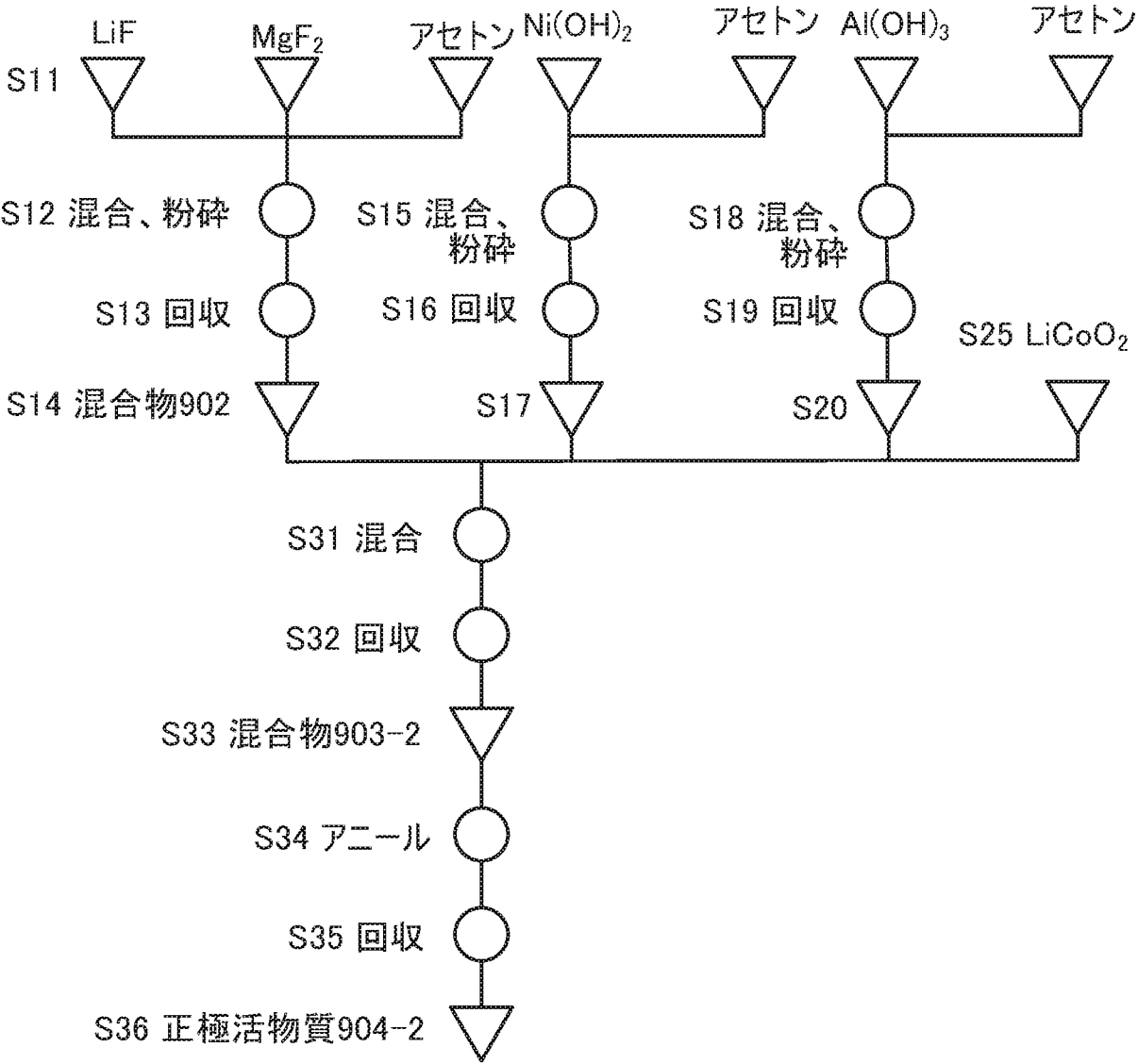


図7

7/32

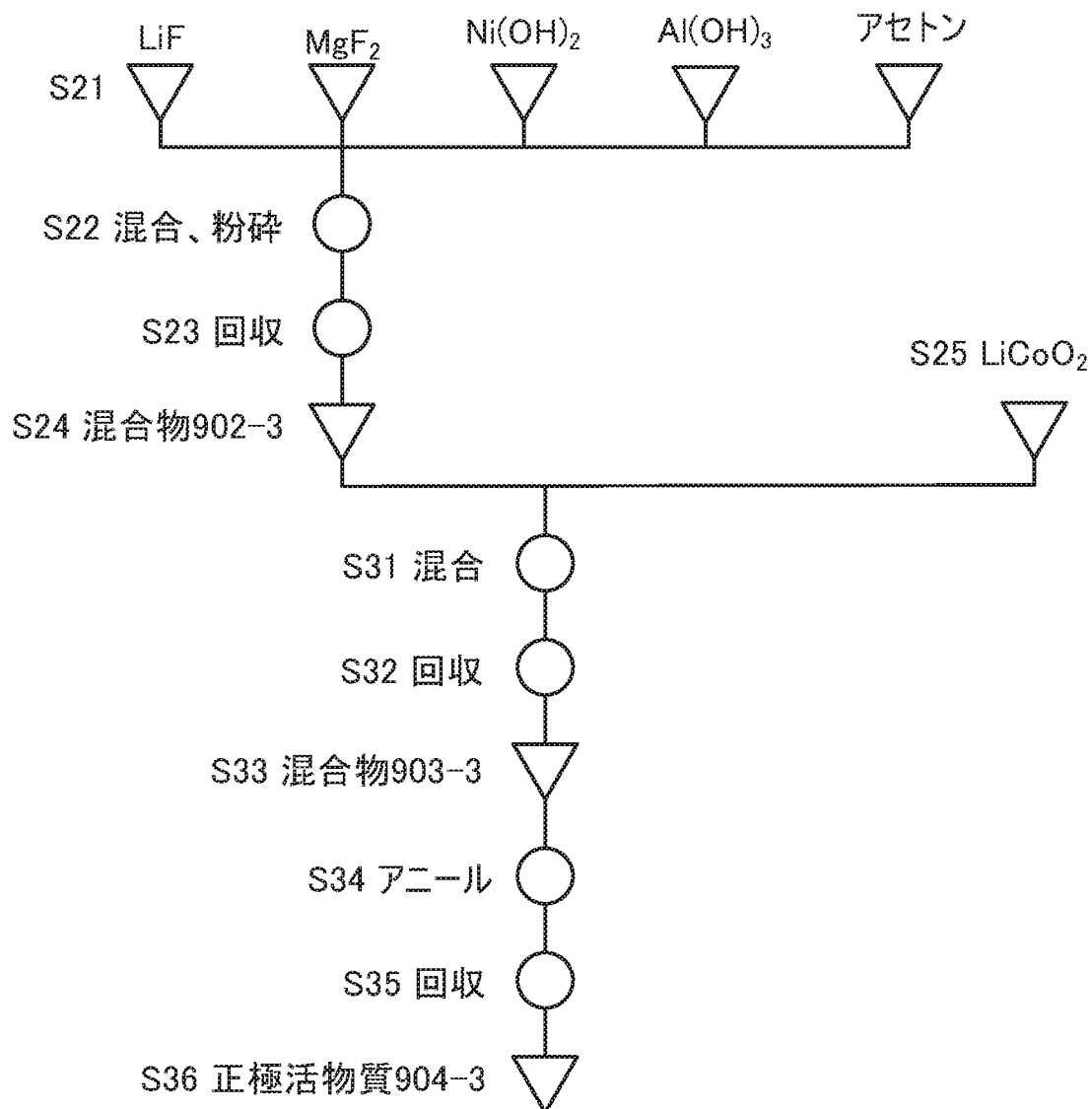
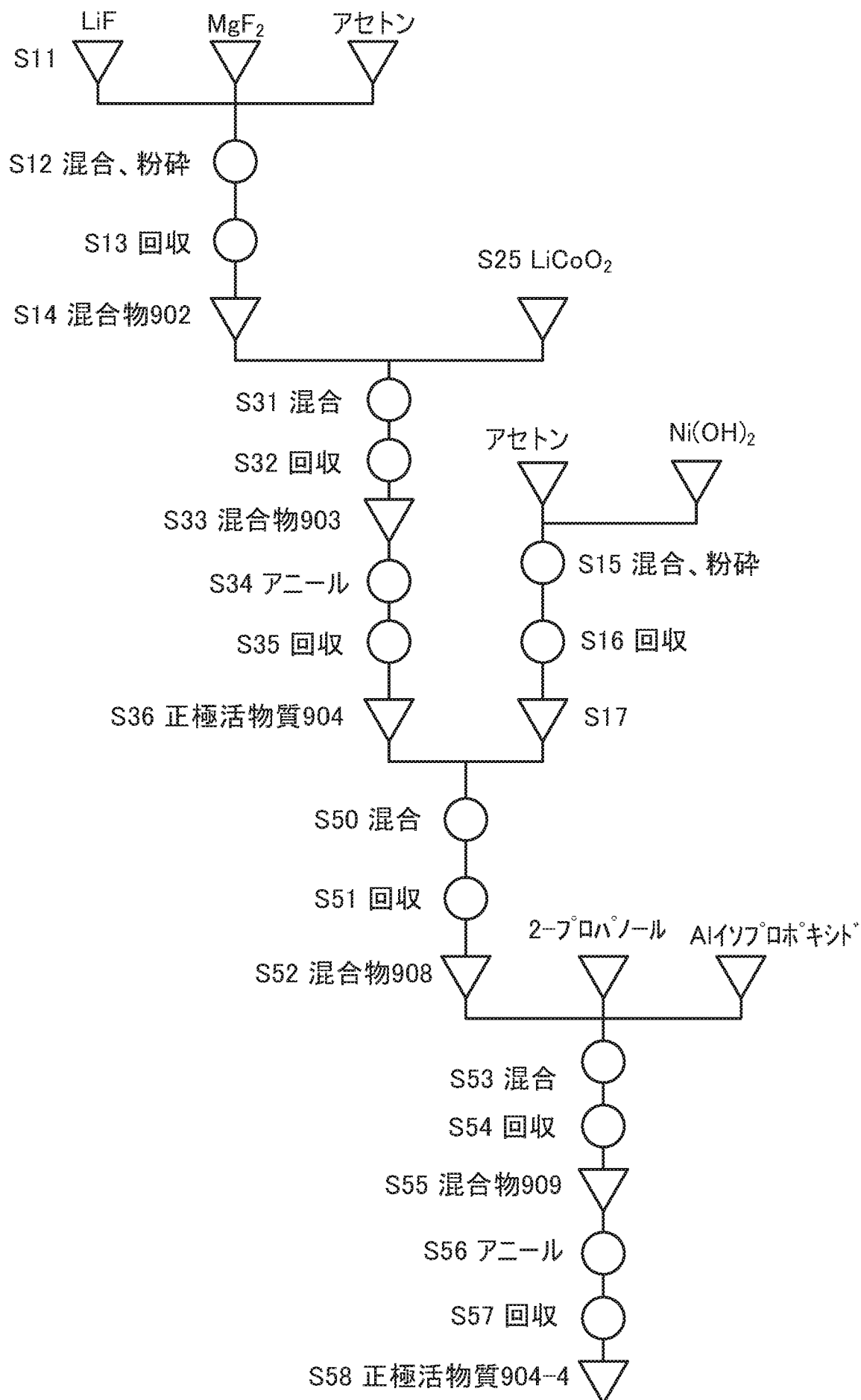


図8

8/32



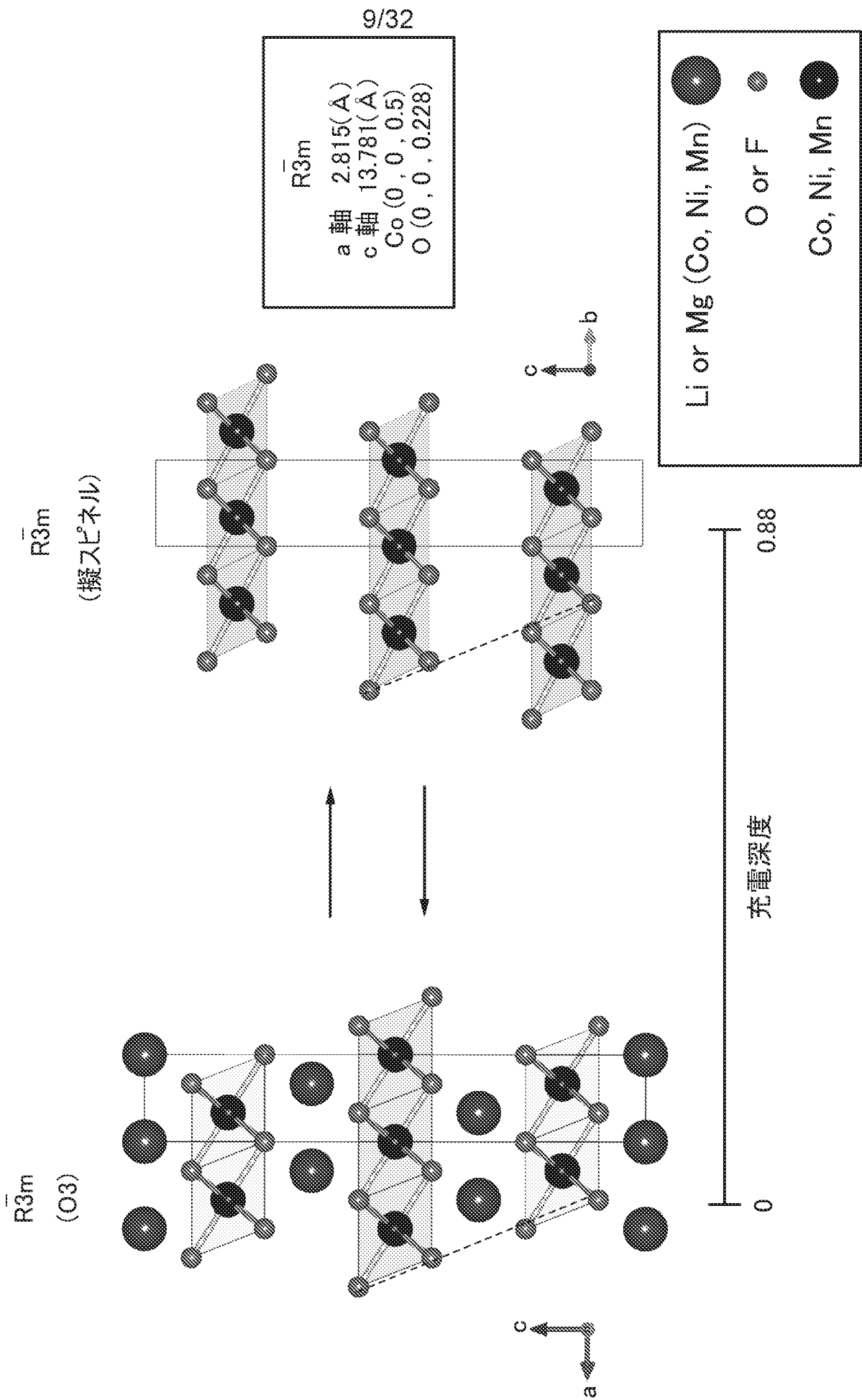


図10

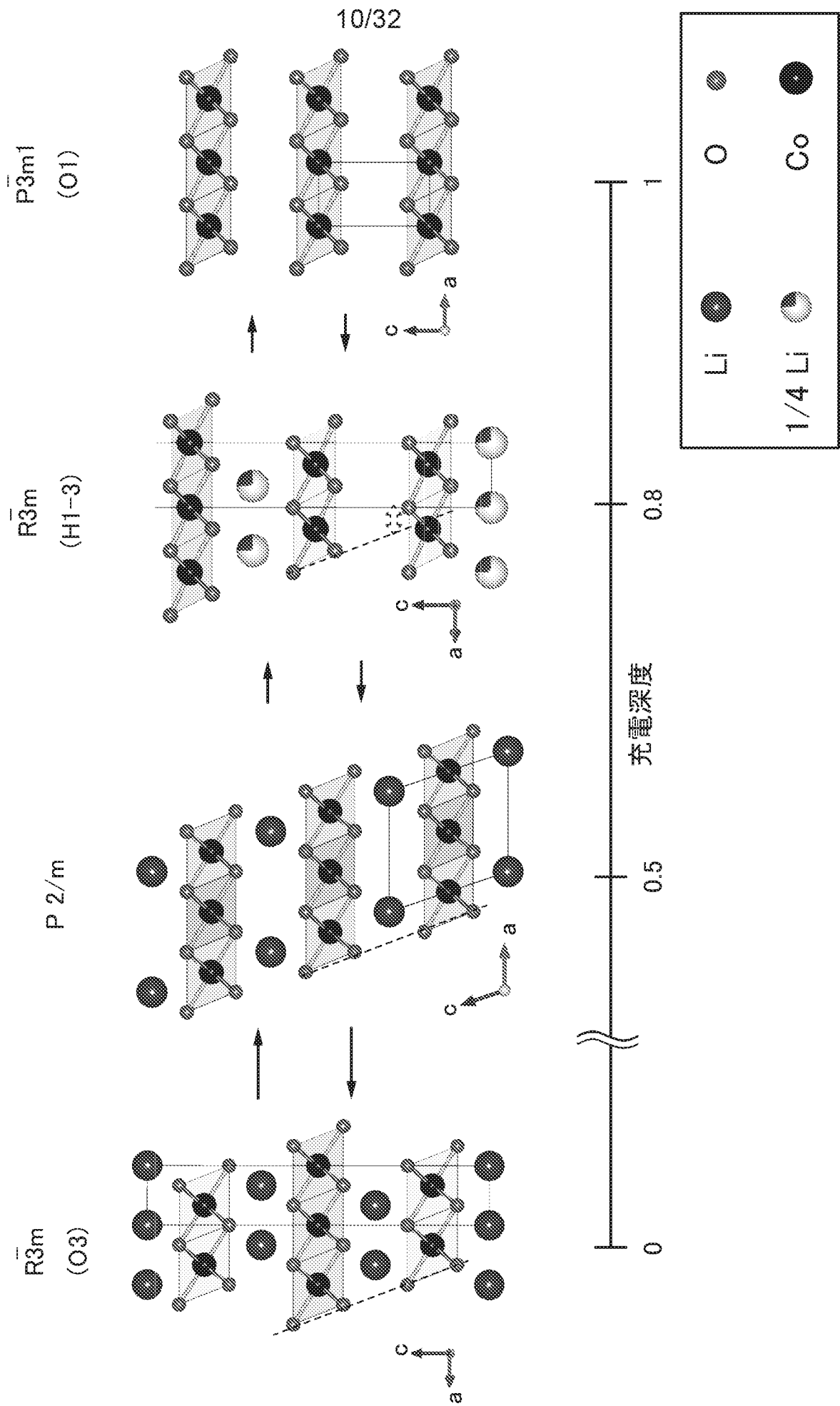


図11A

200

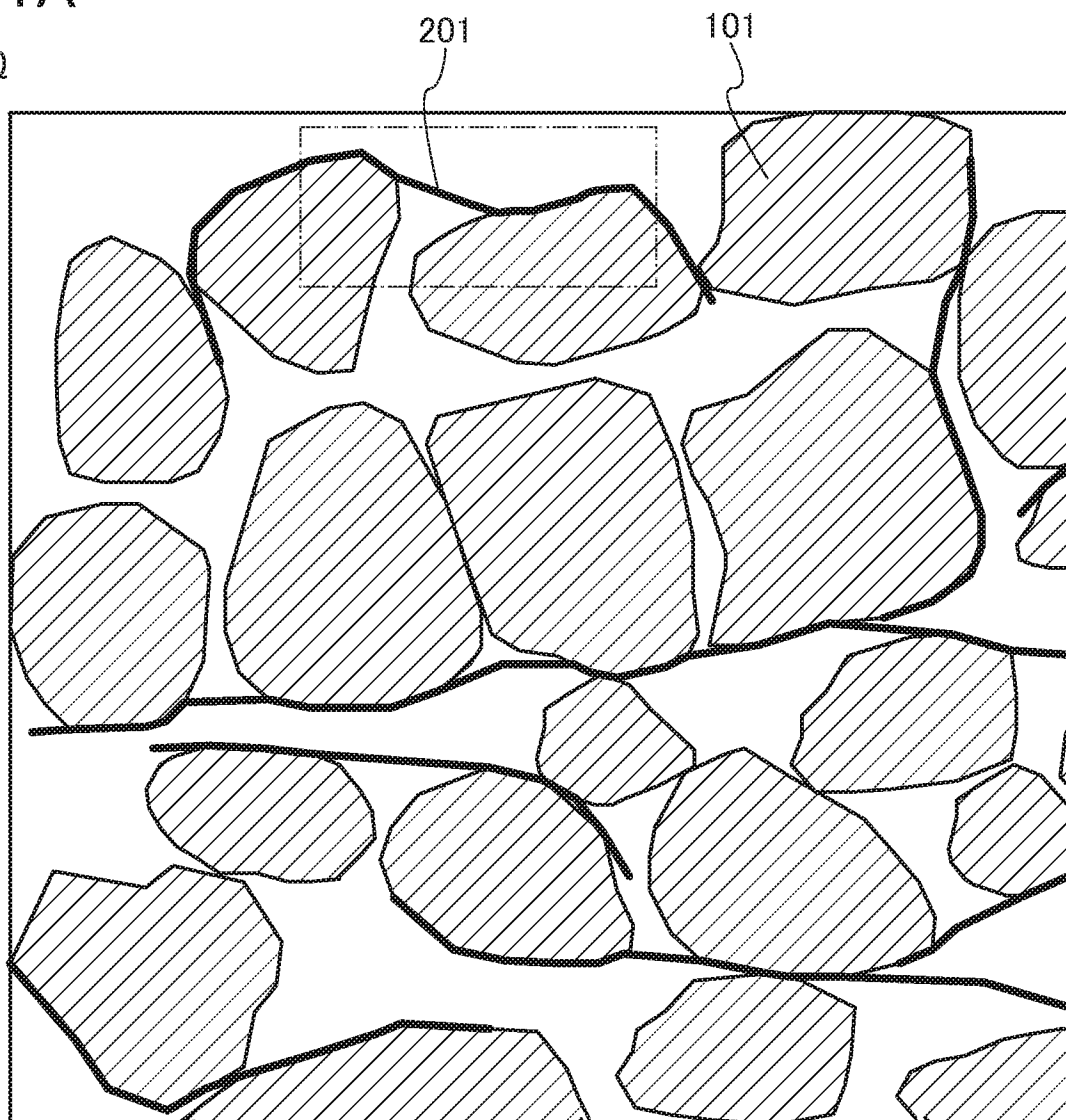


図11B

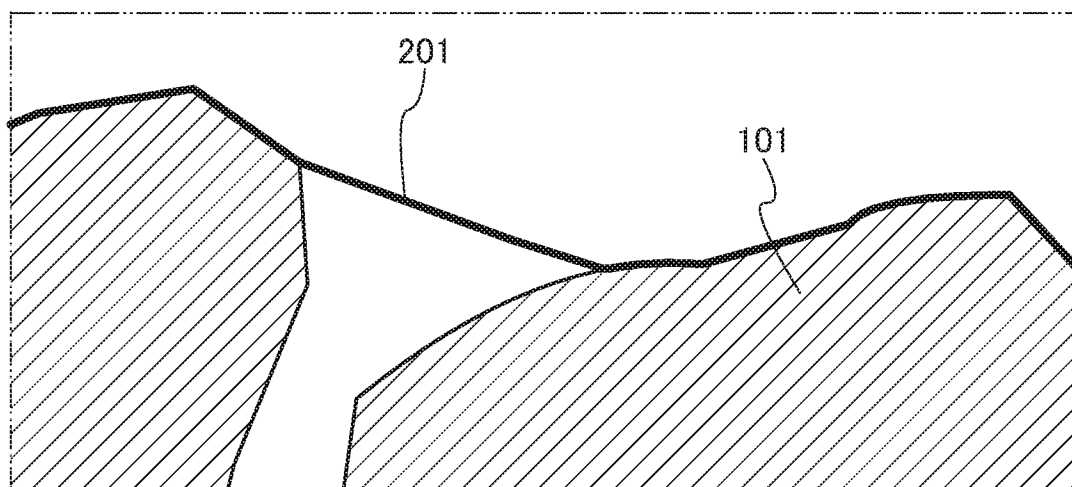


図12A

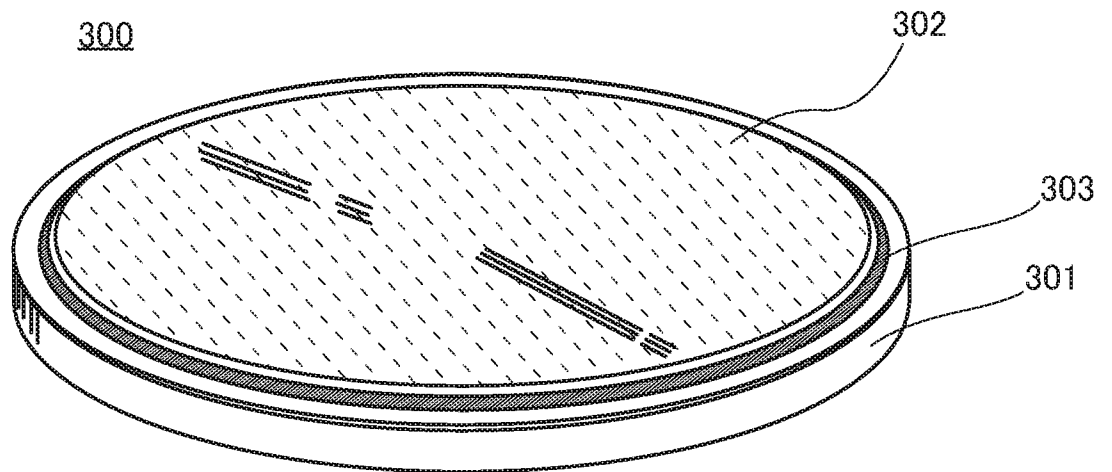


図12B

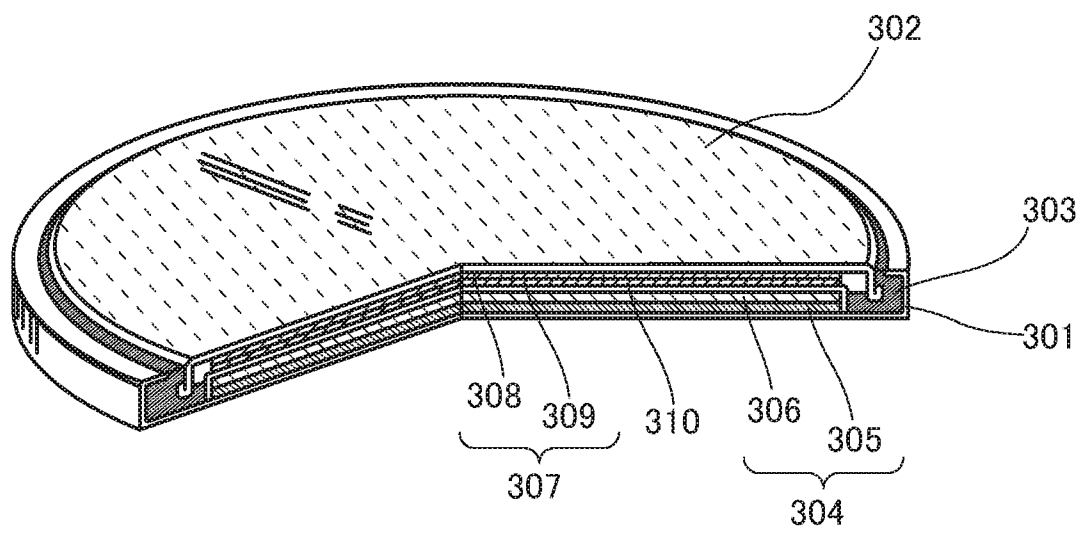


図13A

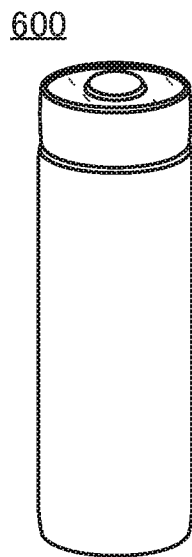


図13B

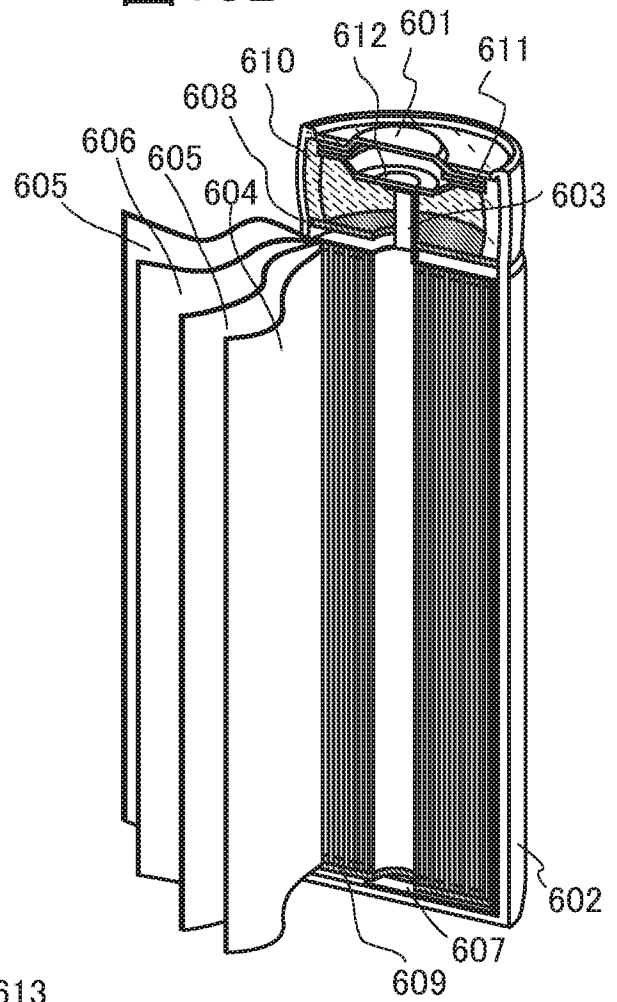


図13C

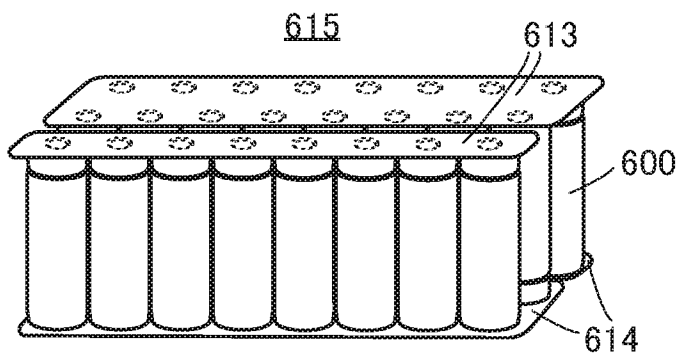


図13D

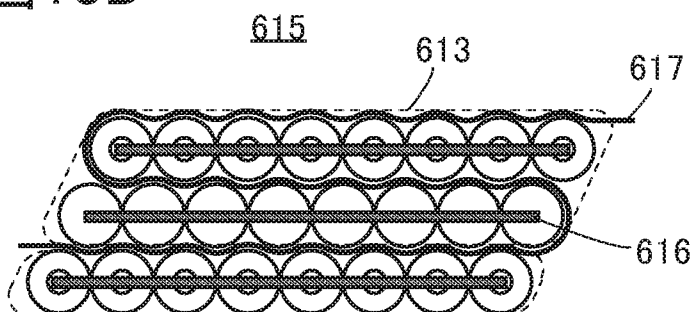


図14A

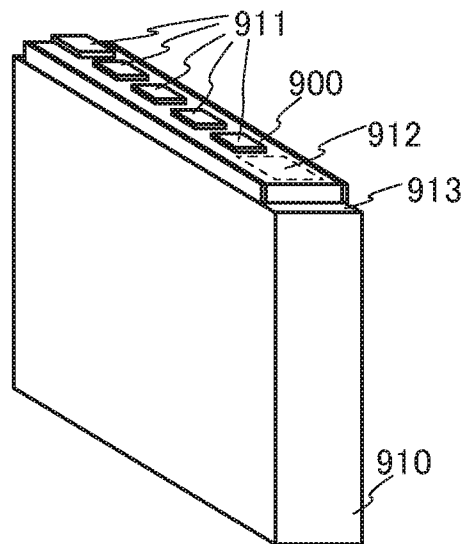
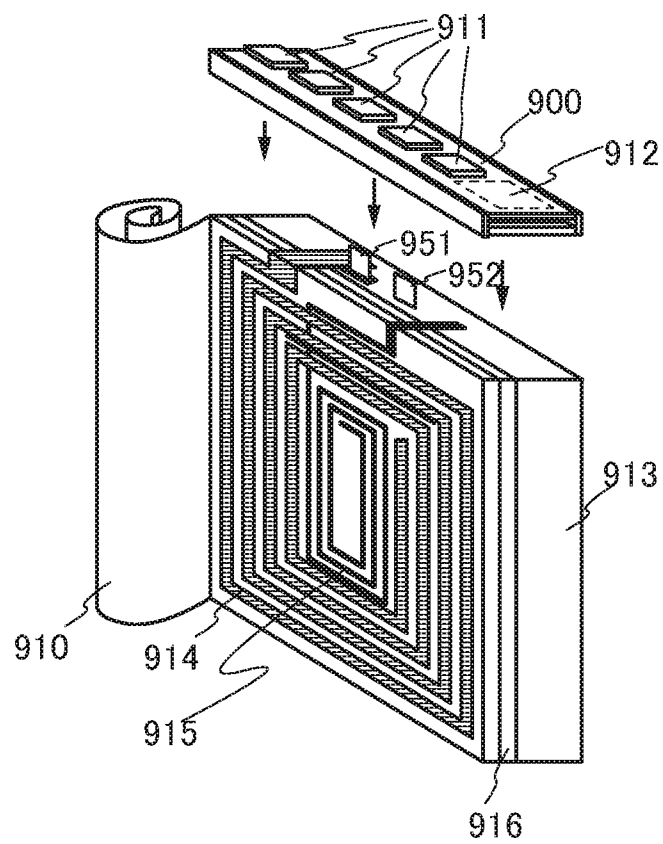
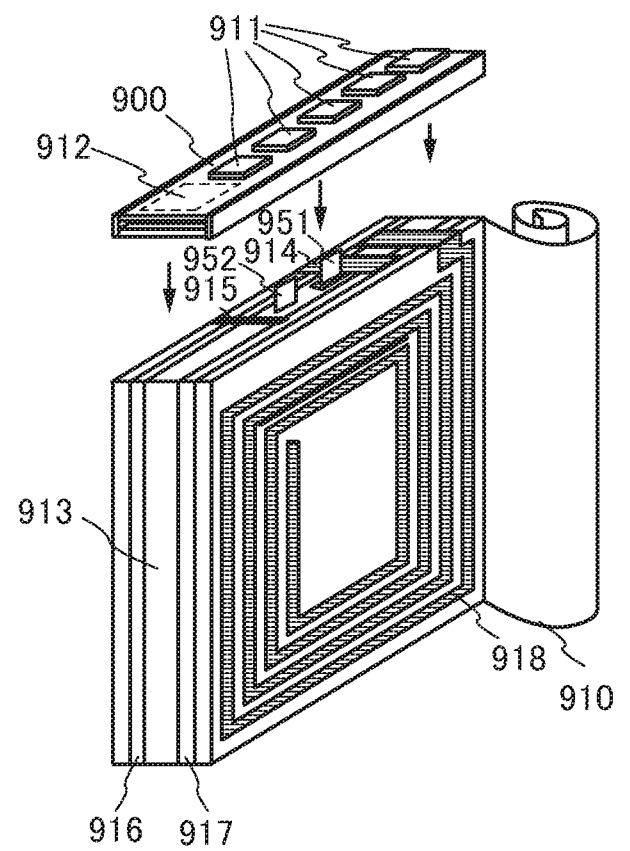
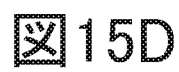
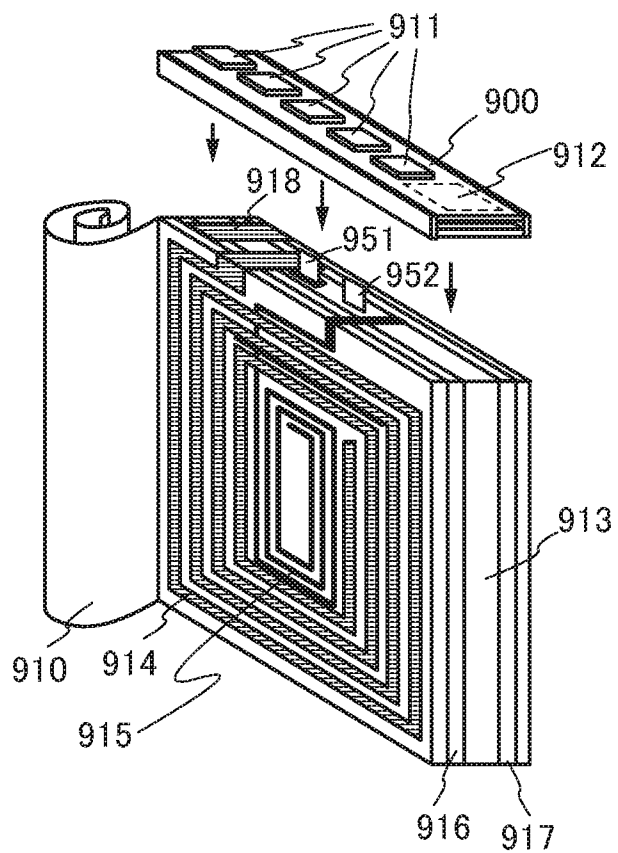
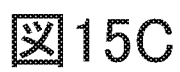
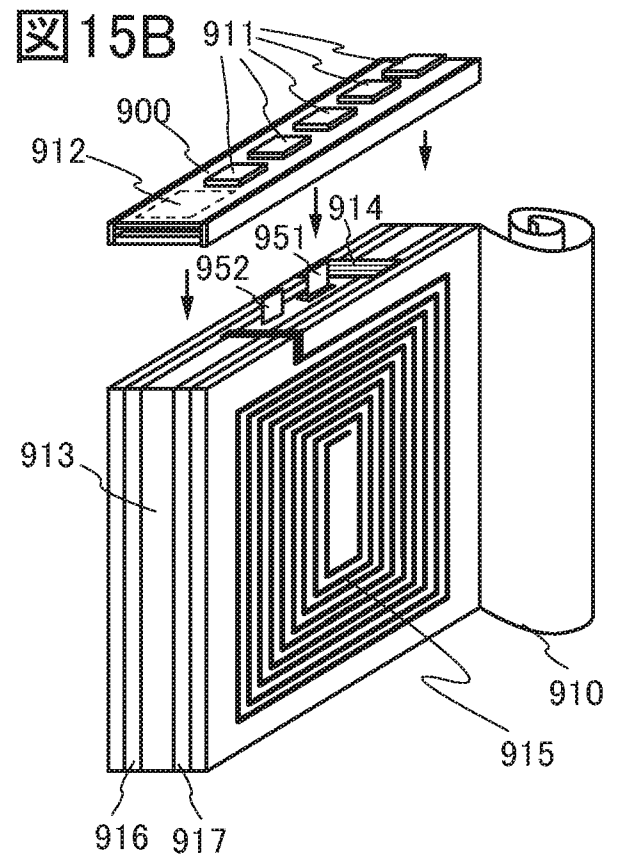
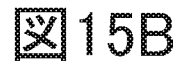
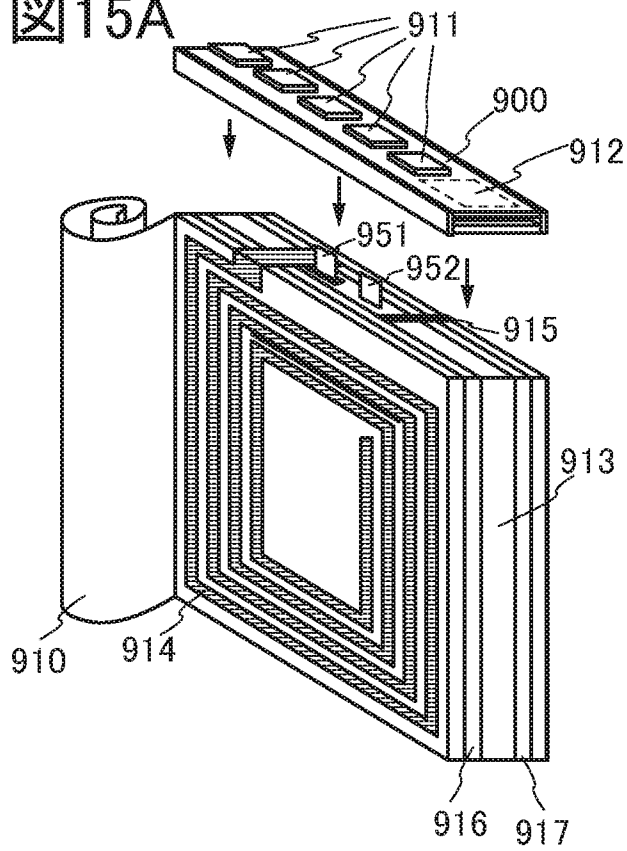
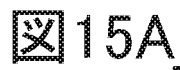


図14B





16/32

図16A

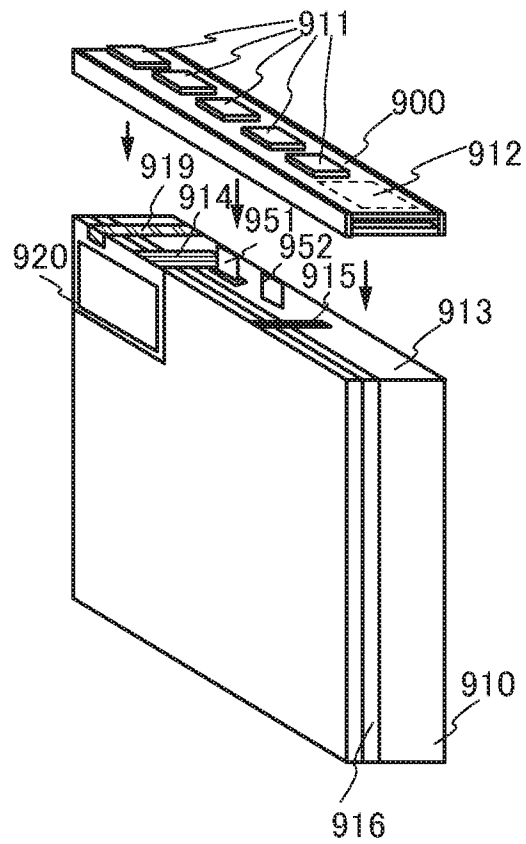


図16B

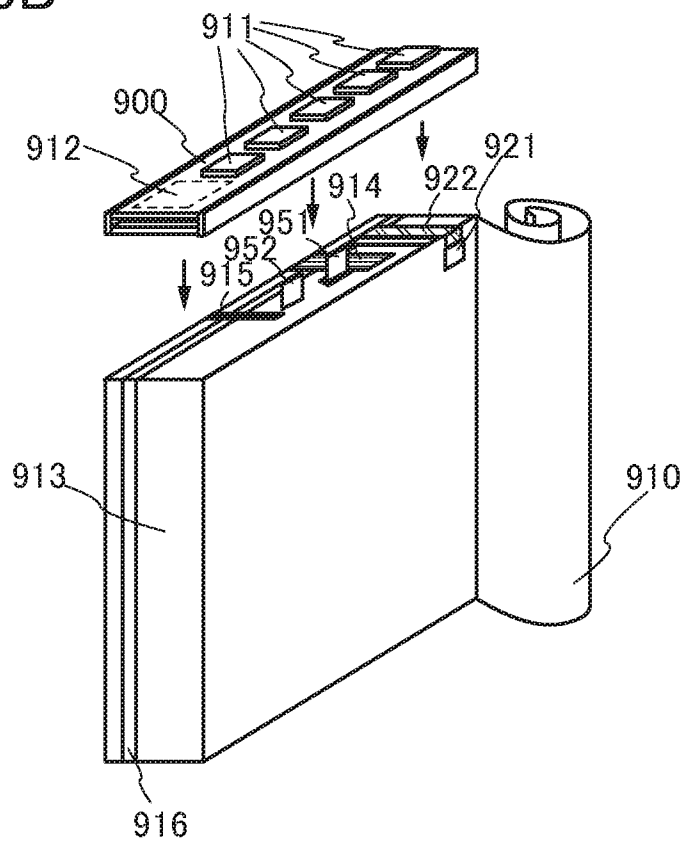


図17A

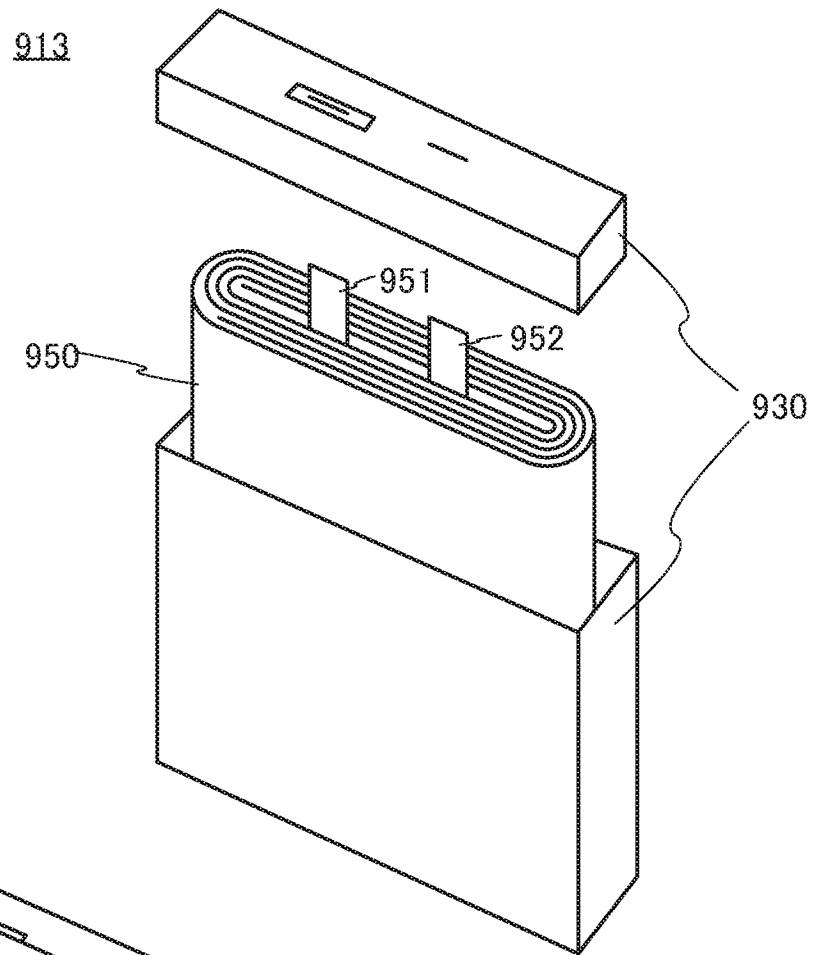


図17B

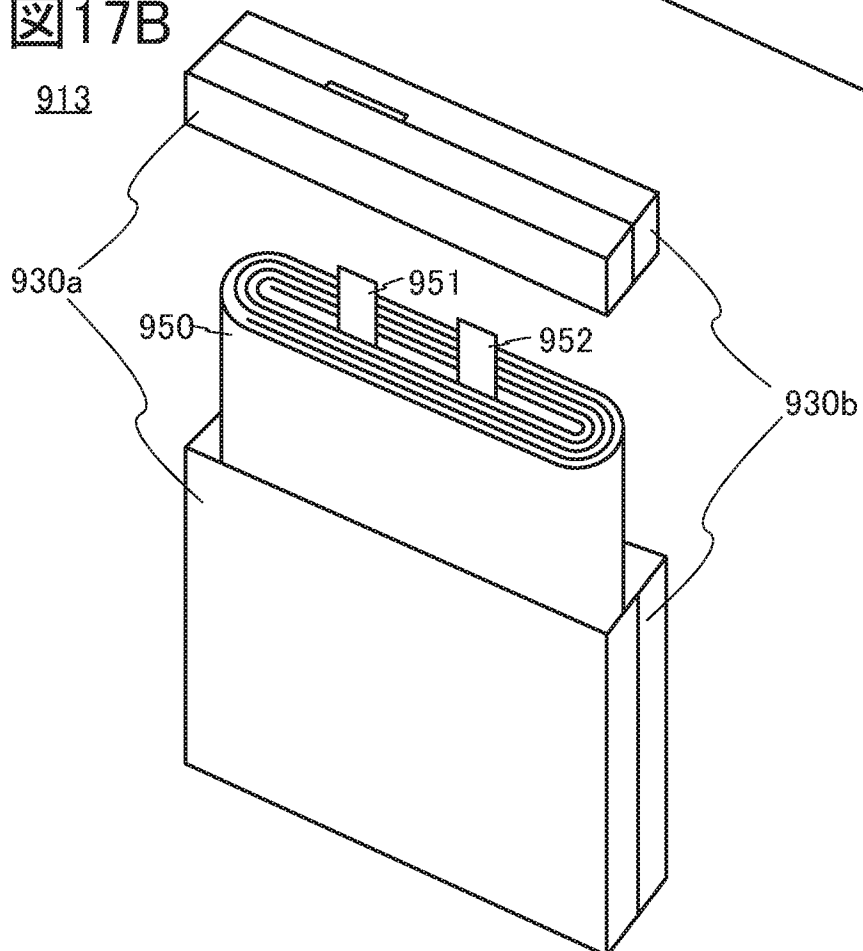


図 18

18/32

950

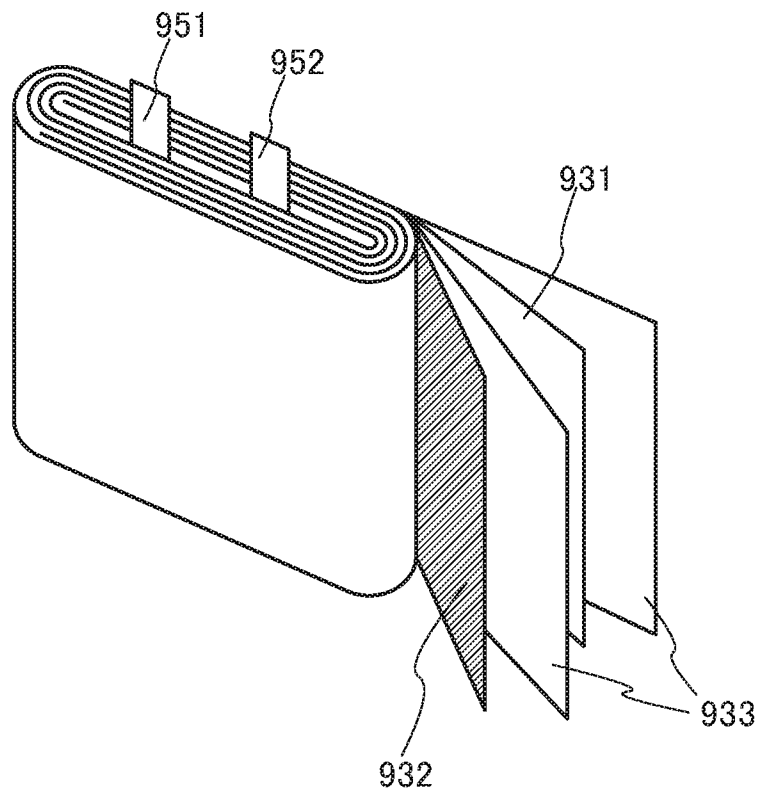


図19A

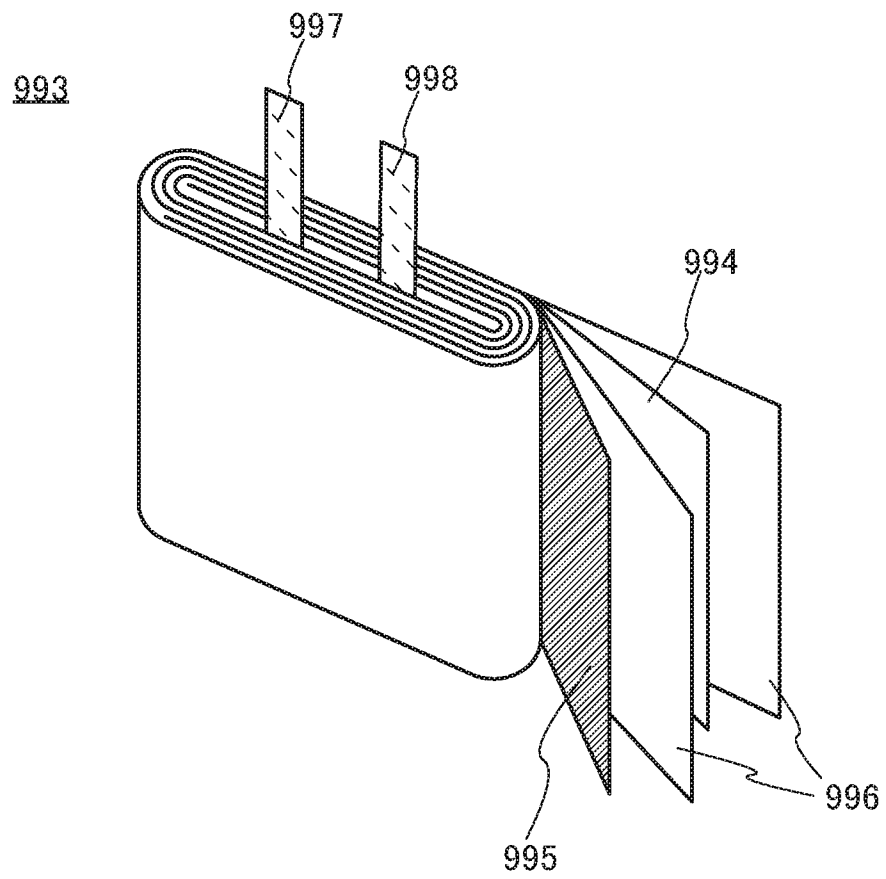


図19B

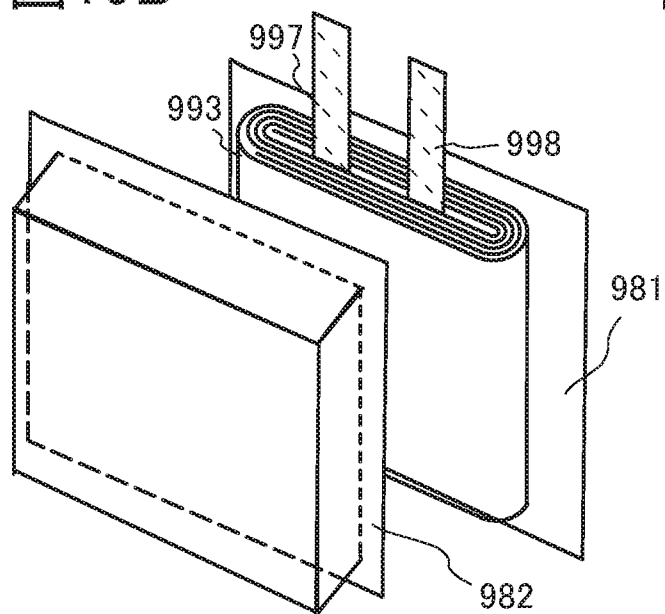
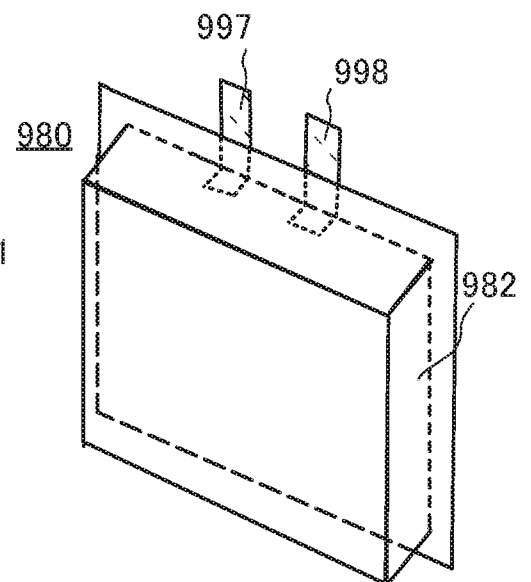


図19C



20/32

図20A

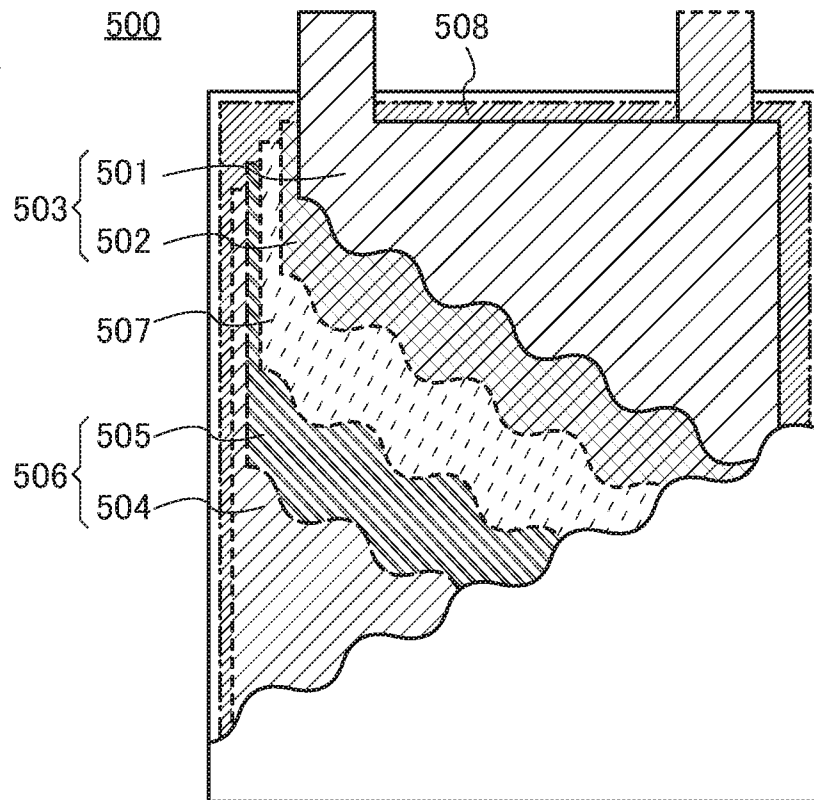


図20B

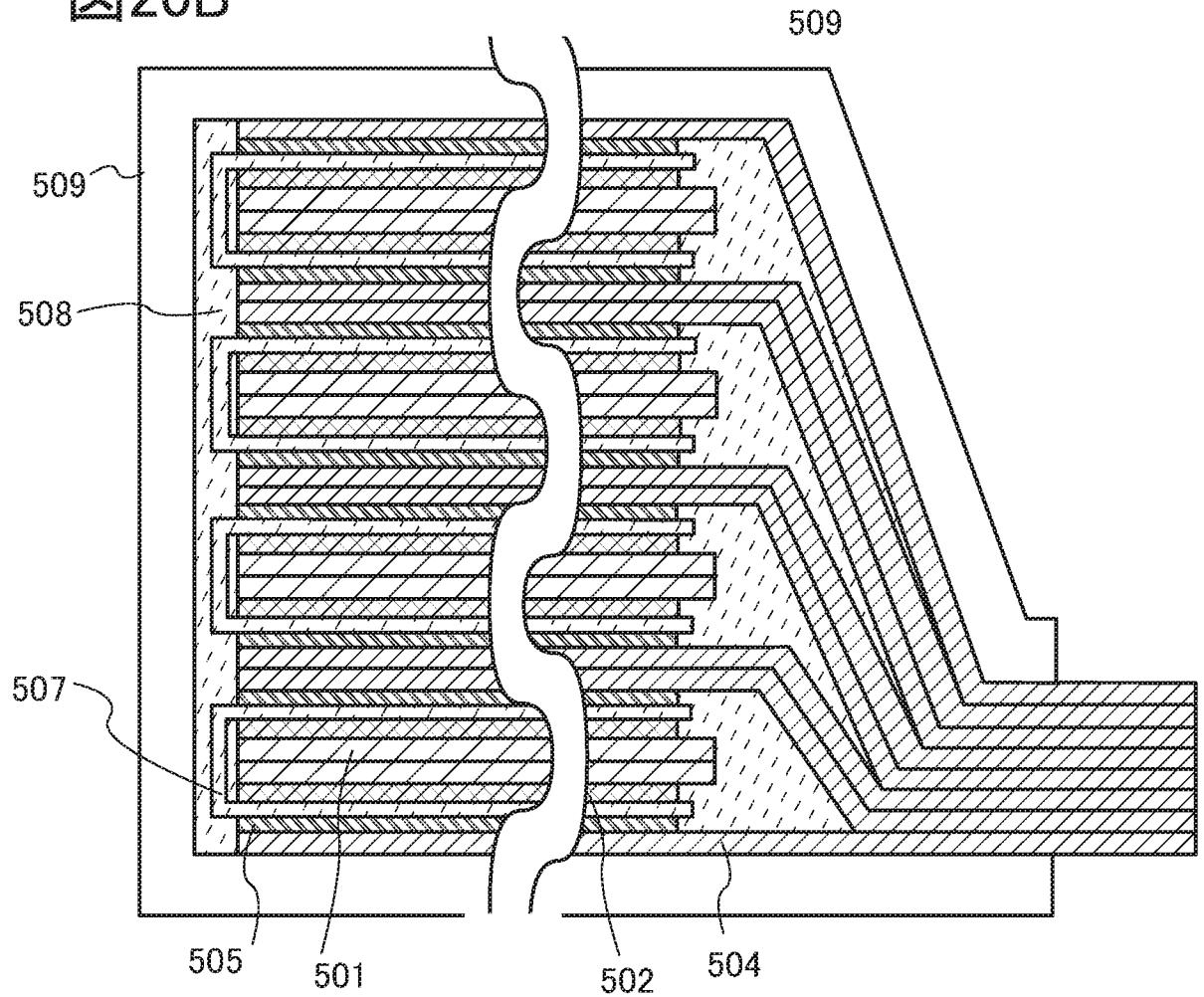


图21

21/32

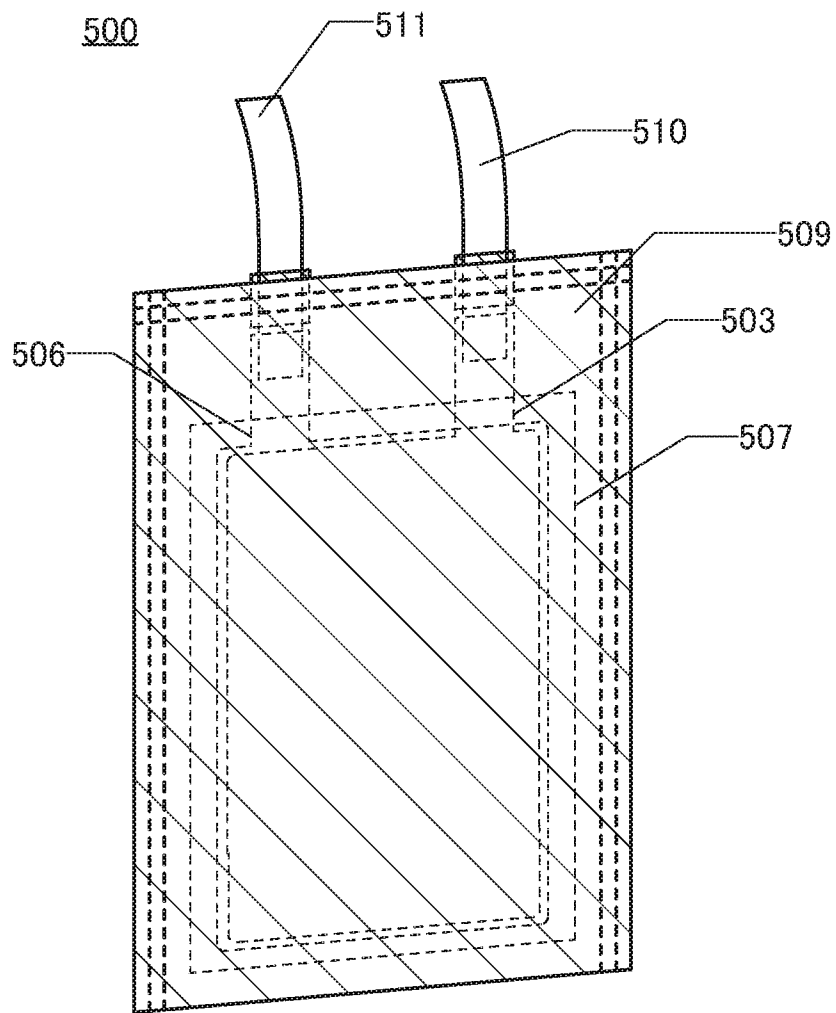


図22

22/32

500

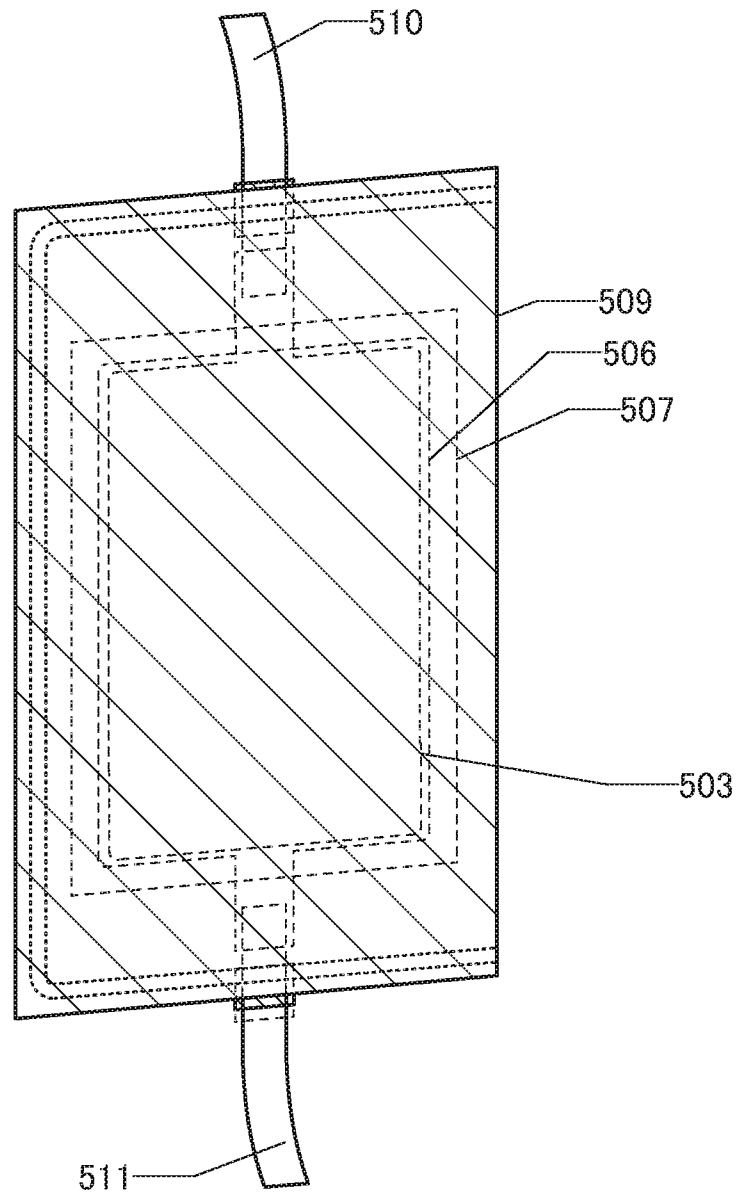


図23A

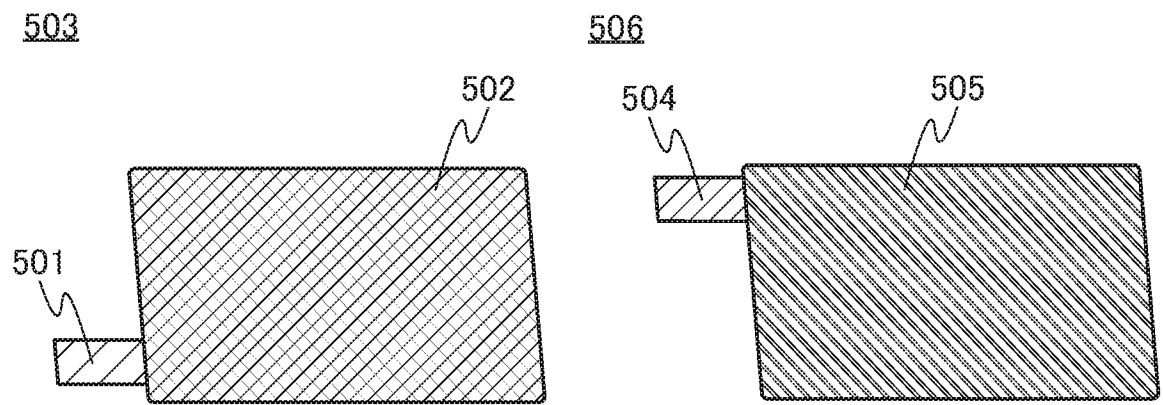


図23B

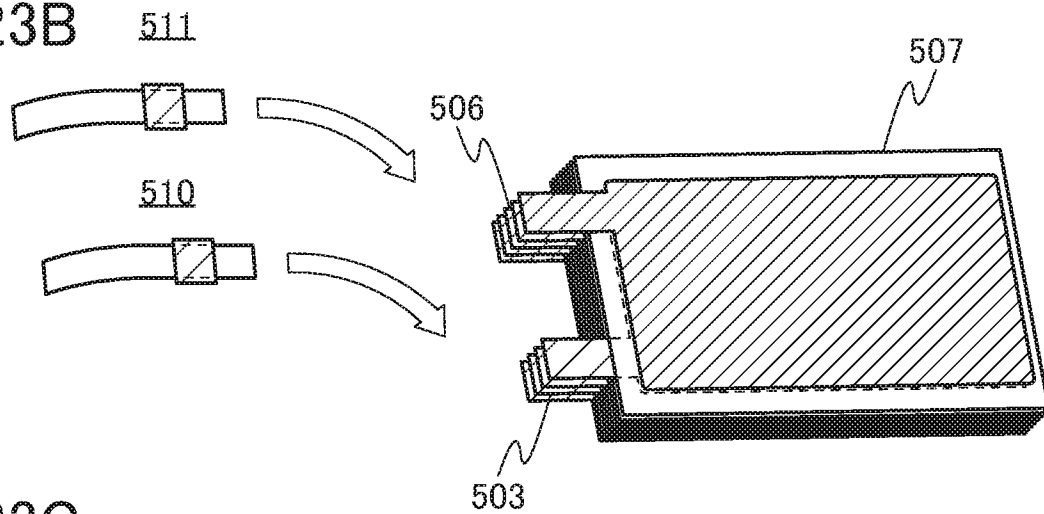
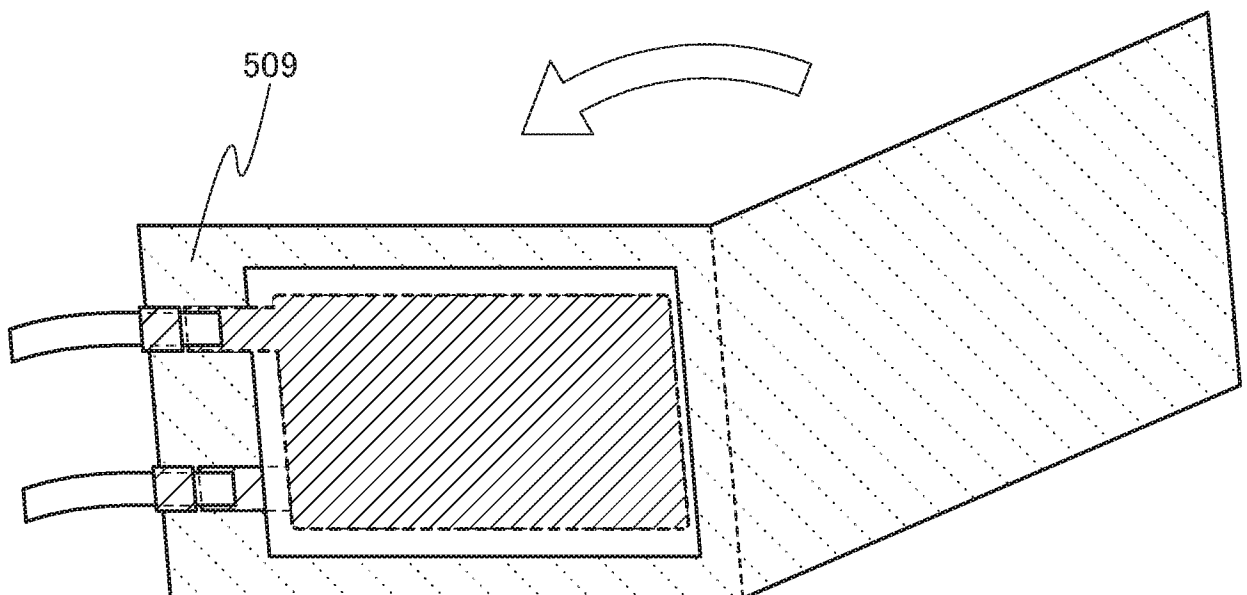
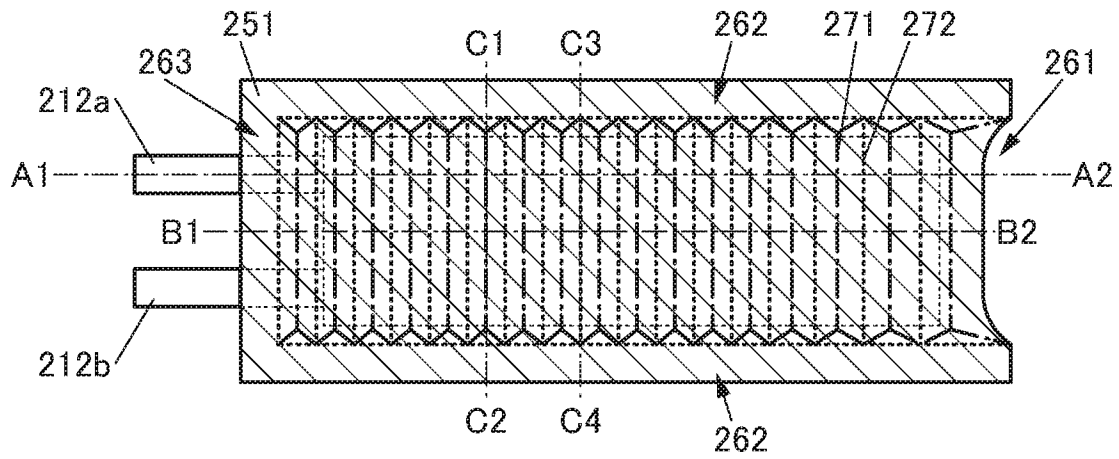
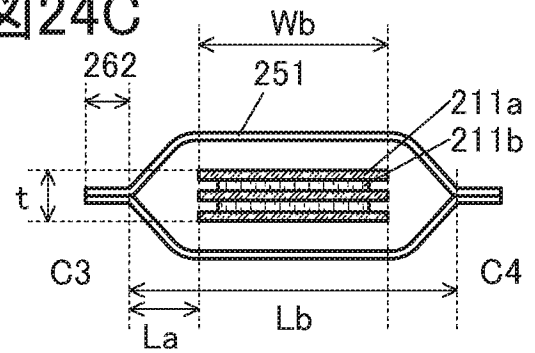


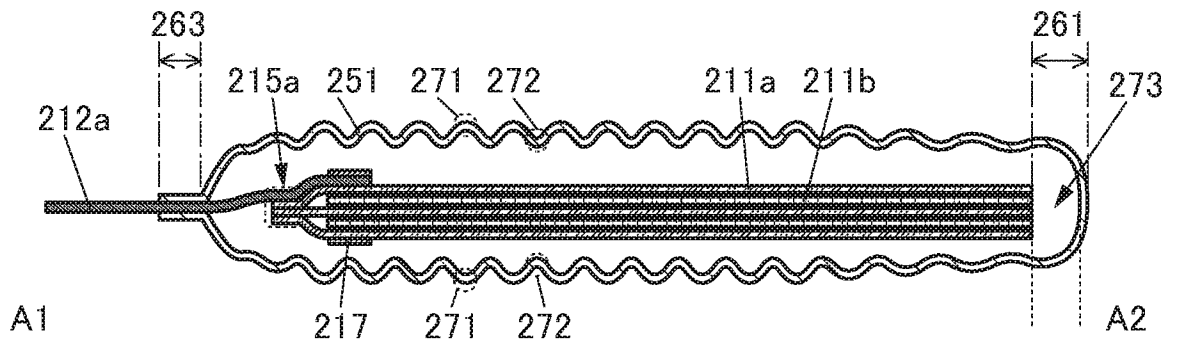
図23C



250







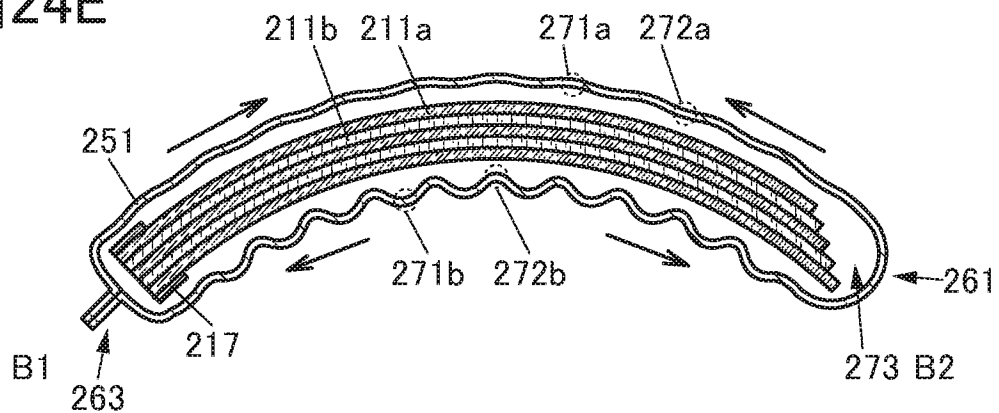


図25A

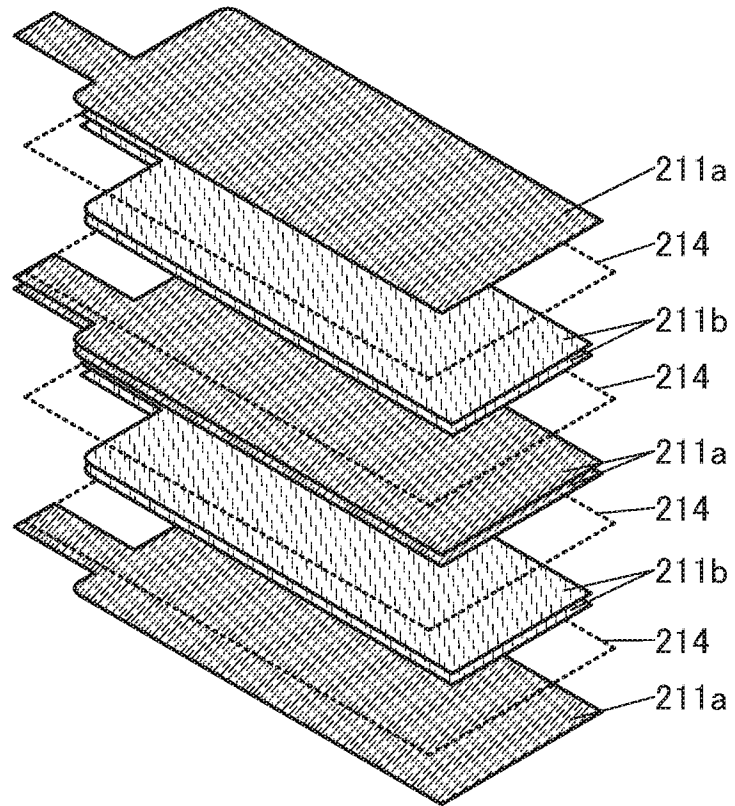
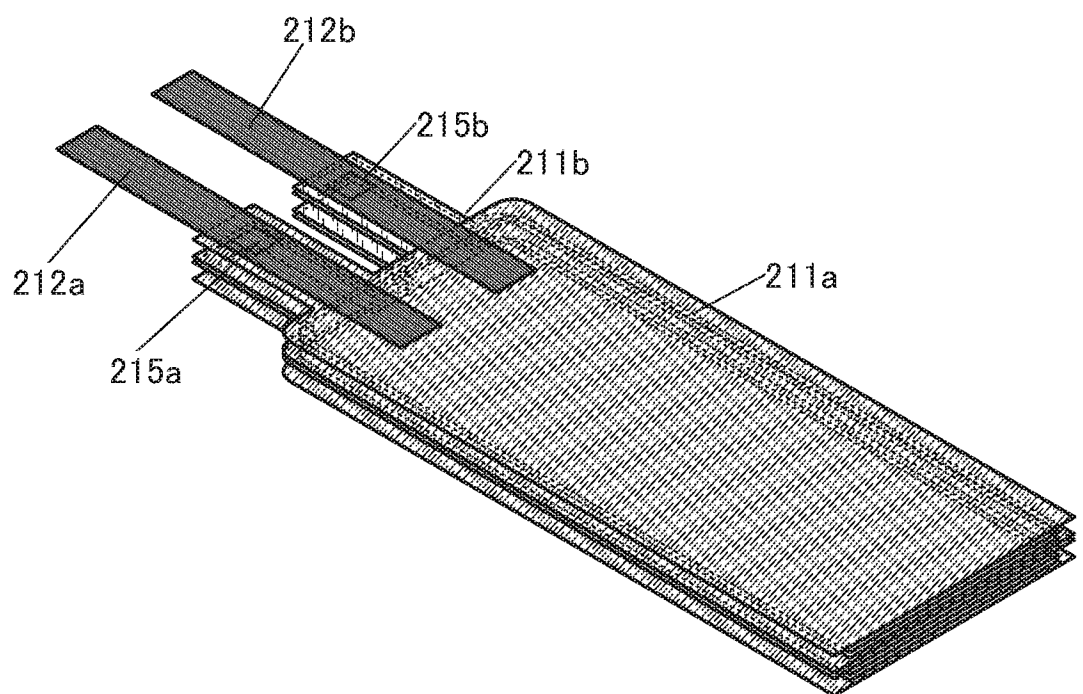


図25B



26/32

图26A

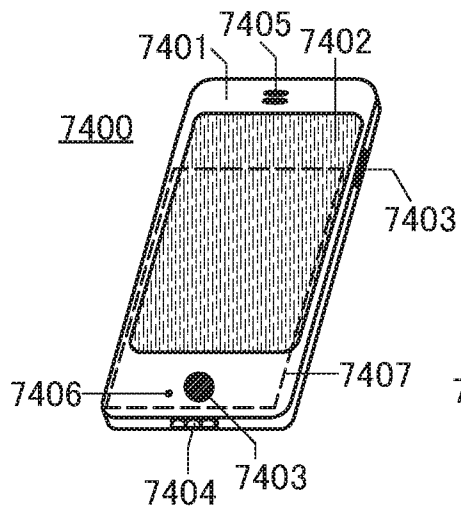


图26B

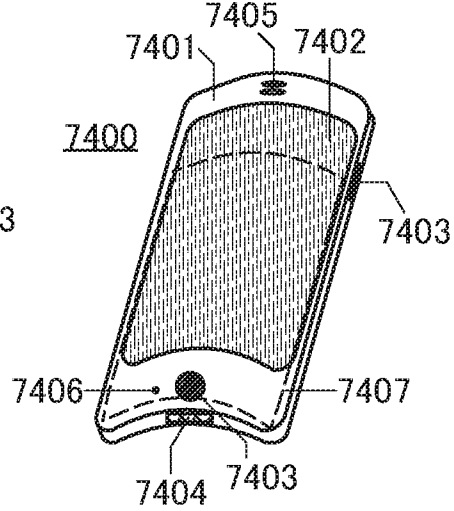


图26C

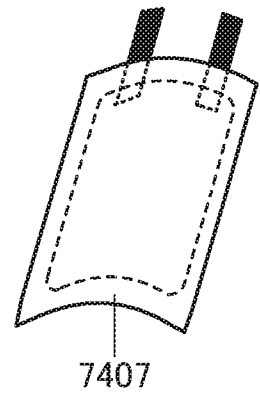


图26D

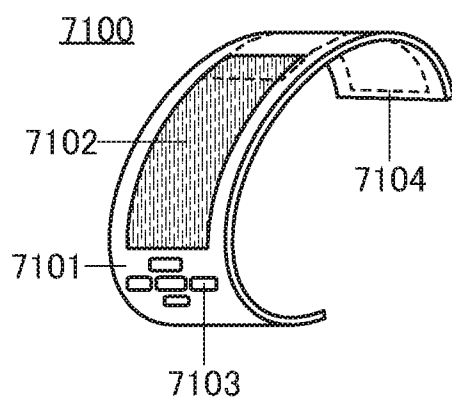


图26E

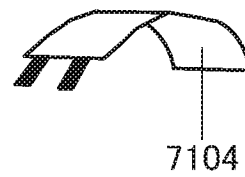


图26F

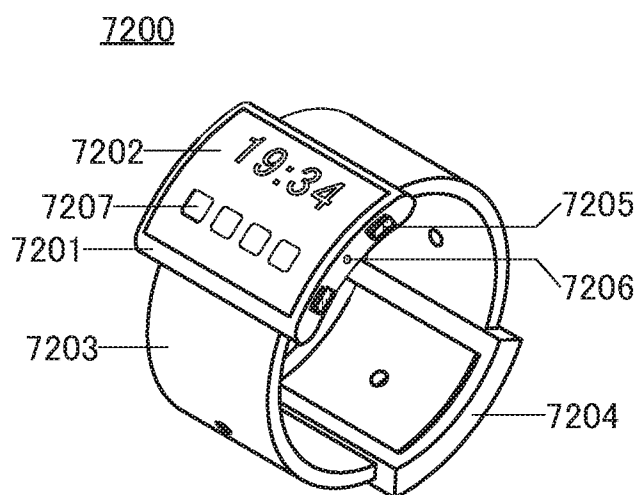
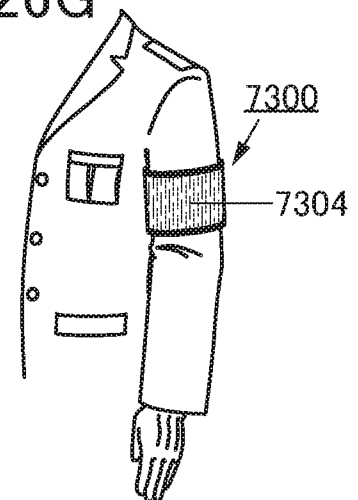


图26G



27/32

図27A

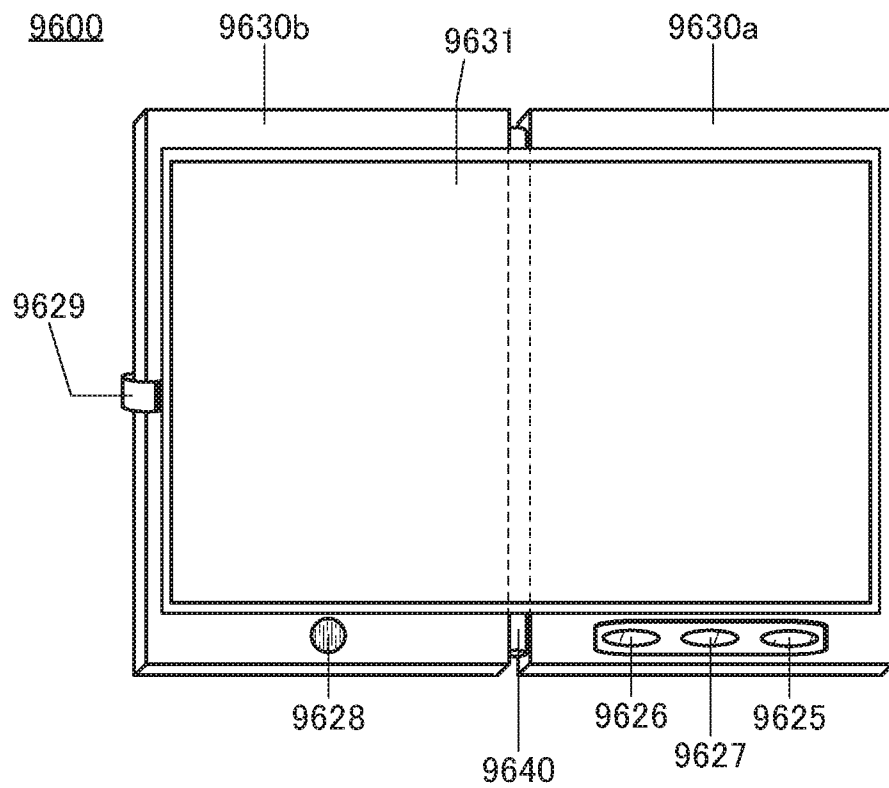


図27B

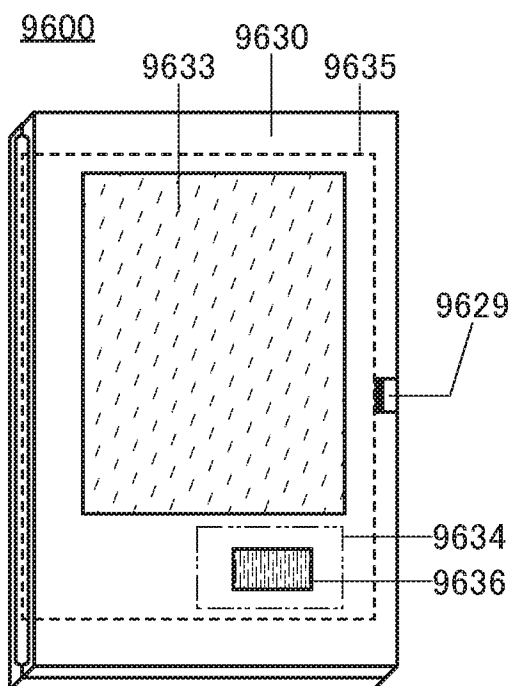
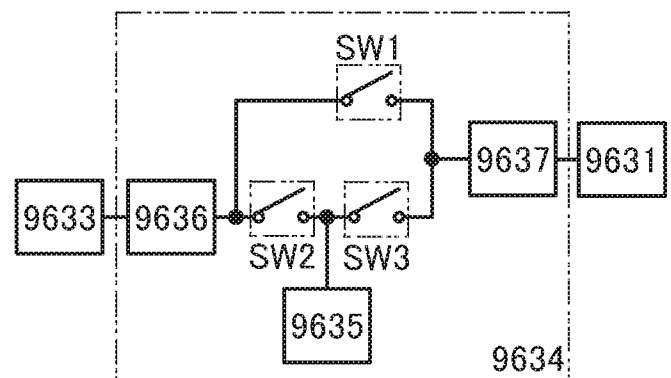
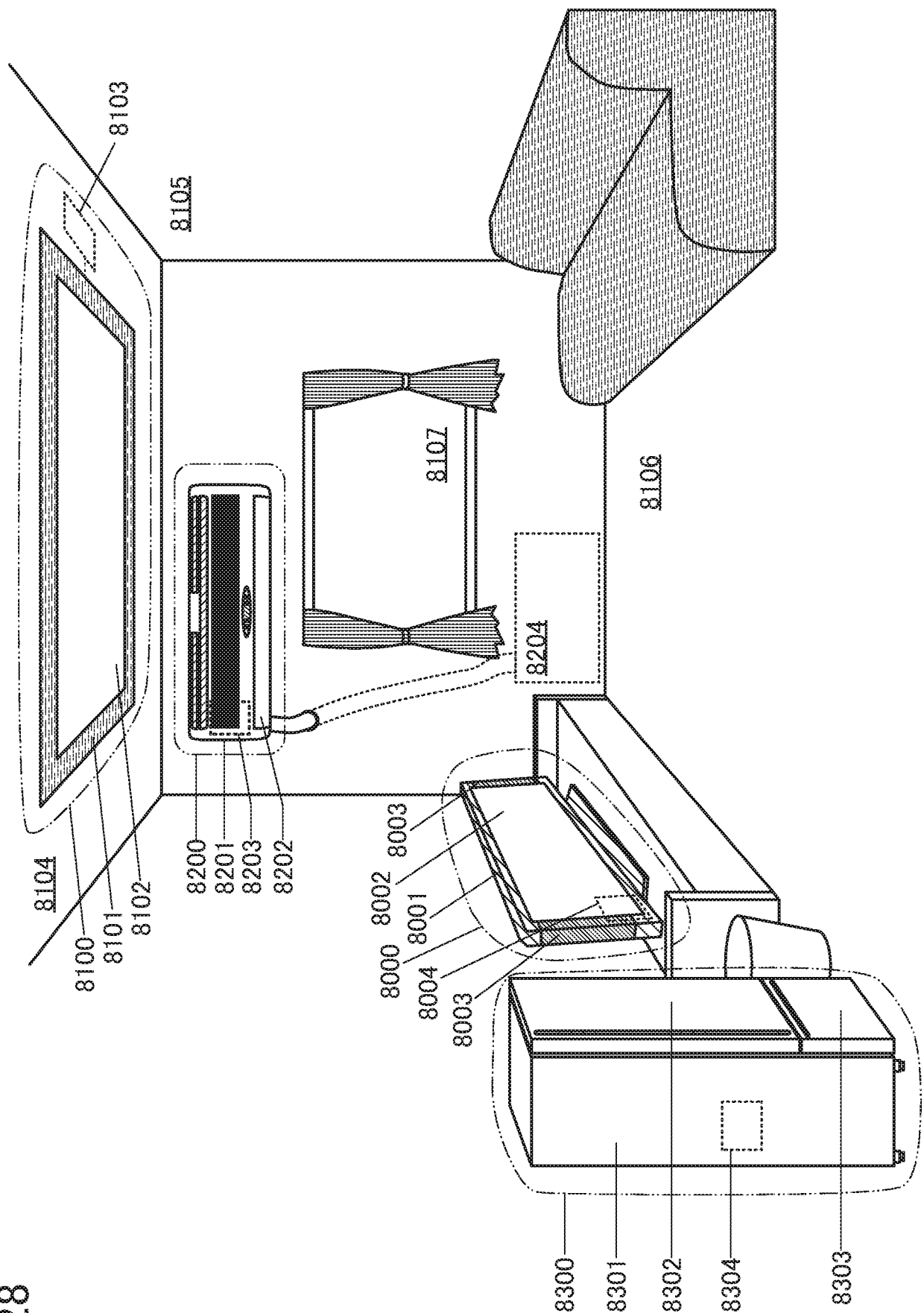


図27C



28



29/32

図29A

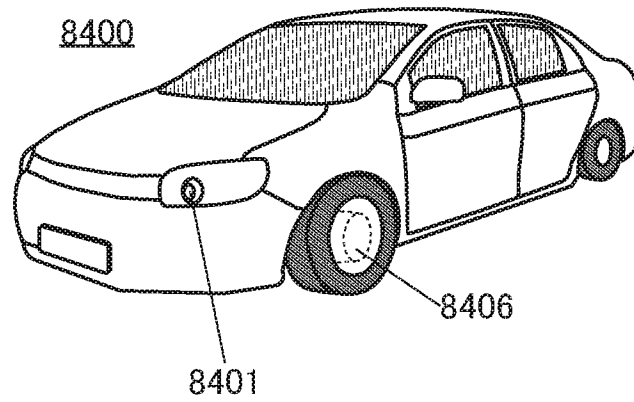


図29B

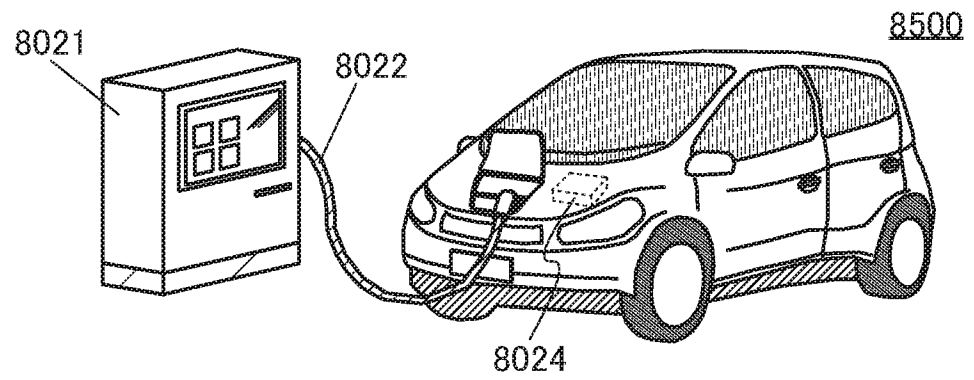


図29C

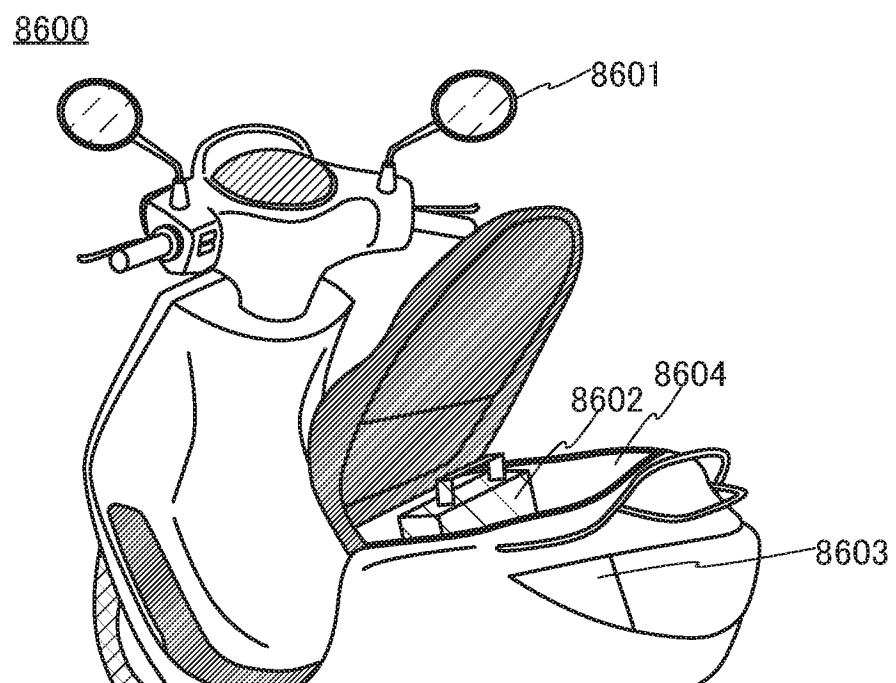


図30A

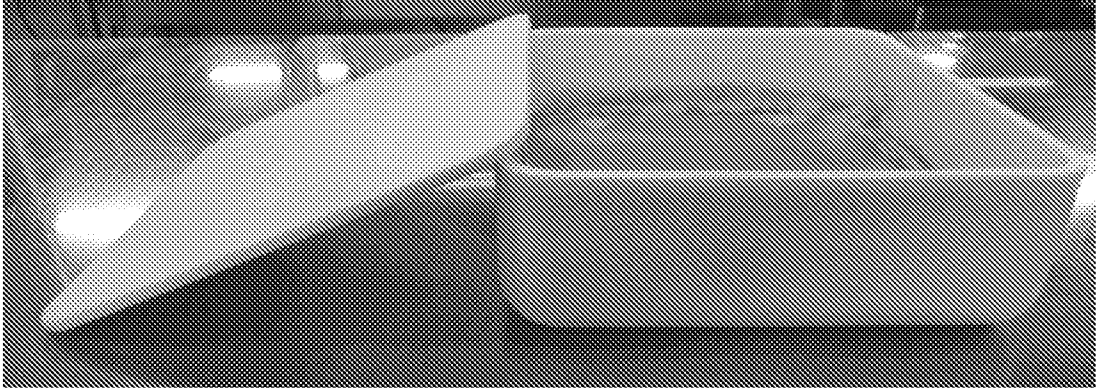


図30B

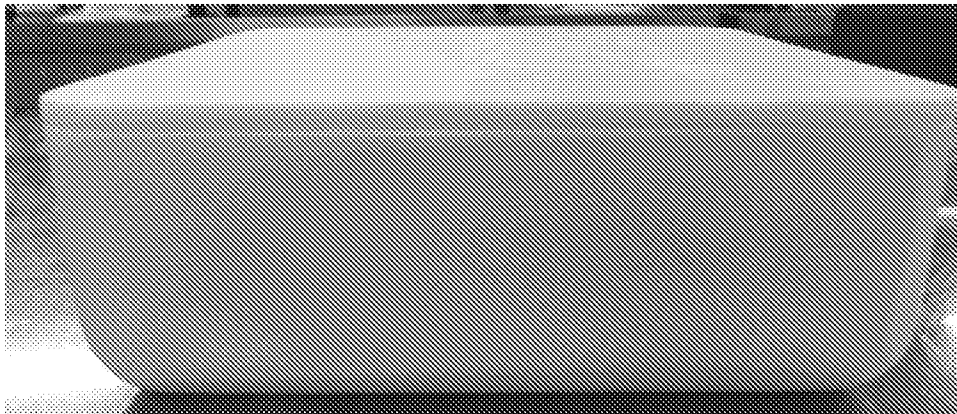


図31

31/32

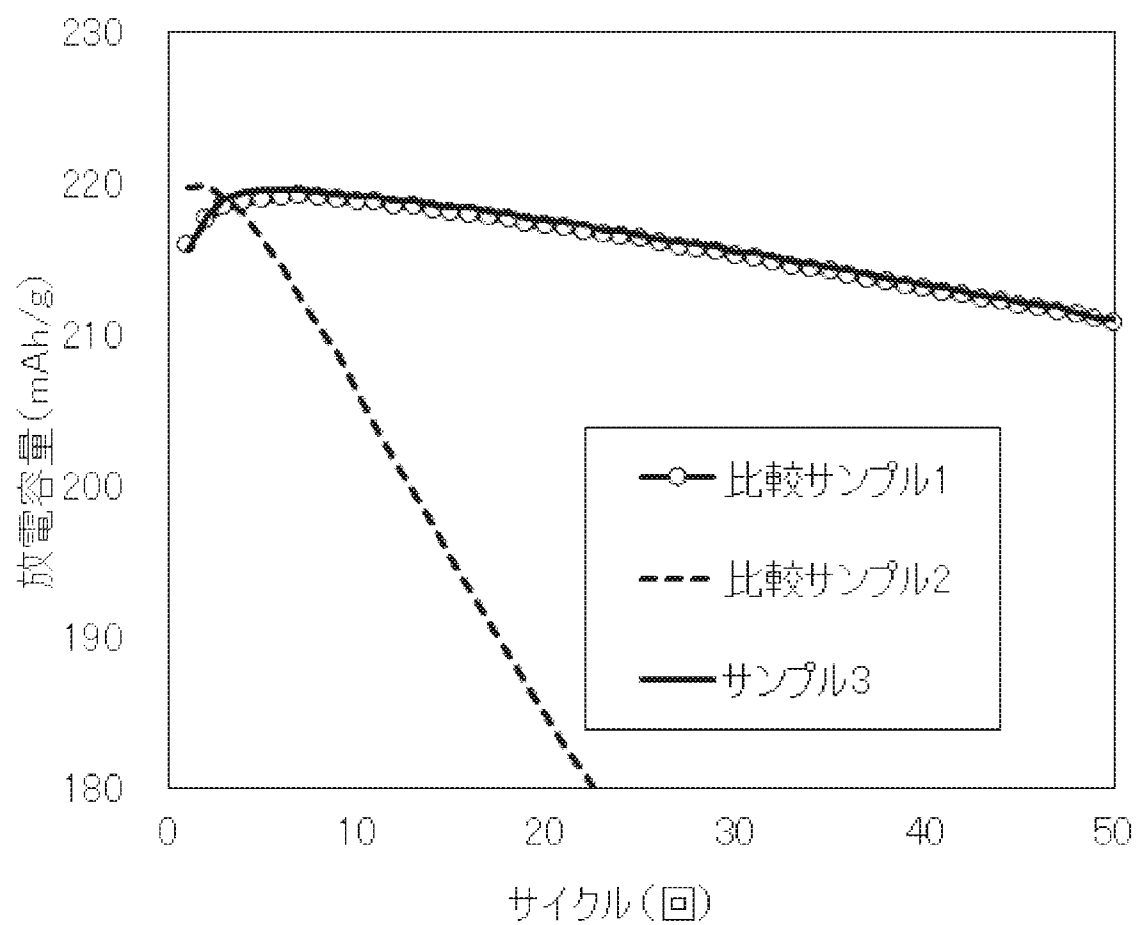
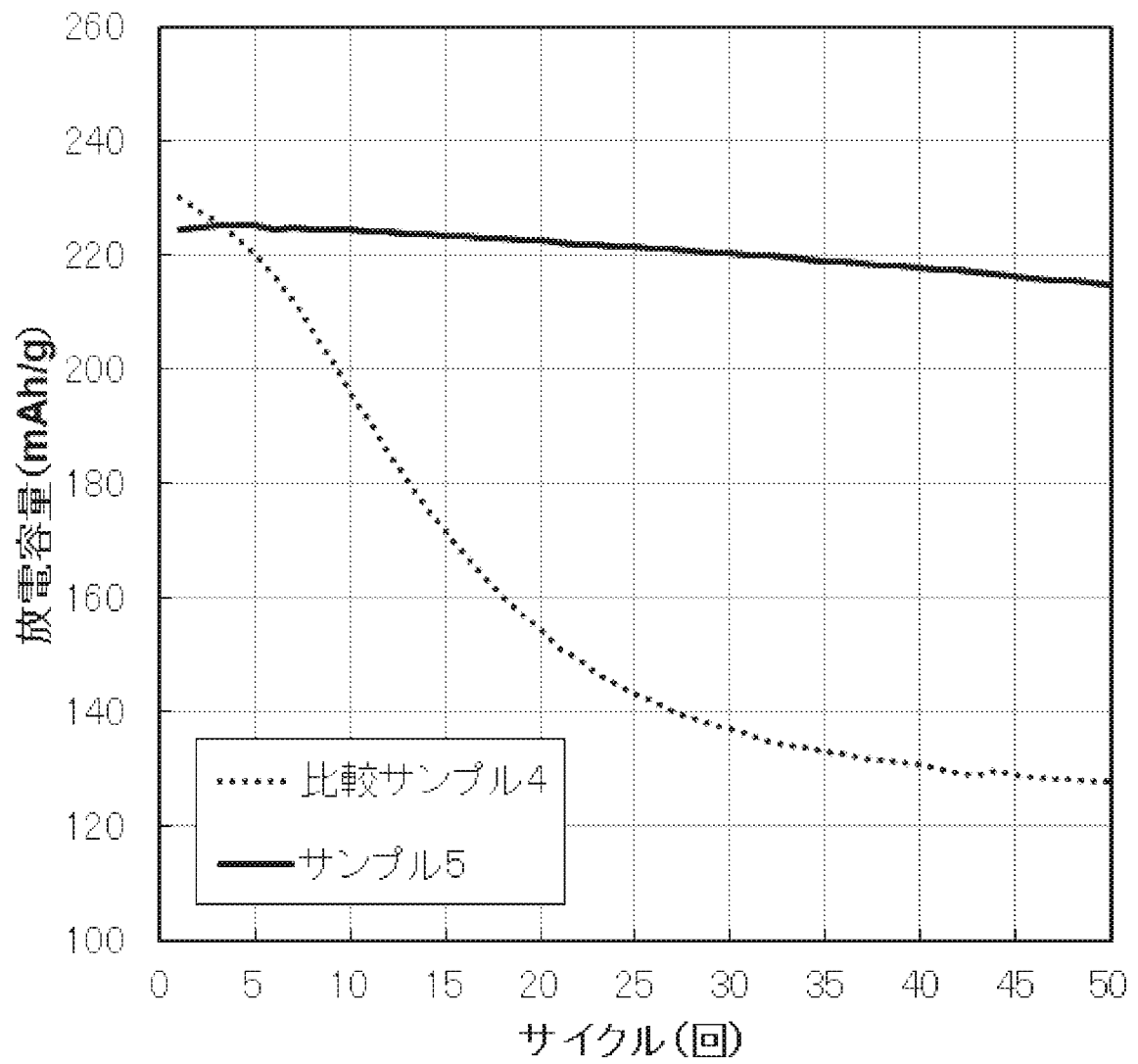


図32

32/32



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2020/052664

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 51/00 (2006.01) i; H01M 4/525 (2010.01) i

FI: H01M4/525; C01G51/00 A

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G51/00; H01M4/525

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-099722 A (NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) 28.05.2015 (2015-05-28) claims 8, 12-14, paragraphs [0062], [0071], [0103], examples 5, 10, table 2	1-5
Y		6
Y	JP 2005-247630 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 15.09.2005 (2005-09-15) paragraphs [0009], [0016]	6
A	JP 2009-081103 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 16.04.2009 (2009-04-16) entire text	1-6
A	JP 2012-181975 A (HITACHI MAXELL ENERGY LTD.) 20.09.2012 (2012-09-20) entire text	1-6
P, X	JP 2019-179758 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) 17.10.2019 (2019-10-17) example 1	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 June 2020 (29.06.2020)

Date of mailing of the international search report

14 July 2020 (14.07.2020)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/IB2020/052664

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2015-099722 A	28 May 2015	(Family: none)	
JP 2005-247630 A	15 Sep. 2005	(Family: none)	
JP 2009-081103 A	16 Apr. 2009	US 2010/0193730 A1 entire text WO 2009/040668 A2 KR 10-2010-0053671 A CN 101808945 A	
JP 2012-181975 A	20 Sep. 2012	(Family: none)	
JP 2019-179758 A	17 Oct. 2019	WO 2019/003025 A1 example 1 TW 201907608 A CN 110337744 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01G 51/00(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)i FI: H01M4/525; C01G51/00 A		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C01G51/00; H01M4/525		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2020年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2020年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2020年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2015-099722 A（日本化学工業株式会社）28.05.2015（2015 - 05 - 28） 請求項8, 12-14, [0062], [0071], [0103], 実施例5, 10, 表2	1-5
Y		6
Y	JP 2005-247630 A（旭硝子株式会社）15.09.2005（2005 - 09 - 15） [0009], [0016]	6
A	JP 2009-081103 A（トヨタ自動車株式会社）16.04.2009（2009 - 04 - 16） 全文	1-6
A	JP 2012-181975 A（日立マクセルエナジー株式会社）20.09.2012（2012 - 09 - 20） 全文	1-6
P, X	JP 2019-179758 A（株式会社半導体エネルギー研究所）17.10.2019（2019 - 10 - 17） 実施例1	1-6
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 29.06.2020		国際調査報告の発送日 14.07.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 磯部 香 4X 3637 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2015-099722	A	28.05.2015	(ファミリーなし)	
JP	2005-247630	A	15.09.2005	(ファミリーなし)	
JP	2009-081103	A	16.04.2009	US 2010/0193730 A1 全文 WO 2009/040668 A2 KR 10-2010-0053671 A CN 101808945 A	
JP	2012-181975	A	20.09.2012	(ファミリーなし)	
JP	2019-179758	A	17.10.2019	WO 2019/003025 A1 実施例1 TW 201907608 A CN 110337744 A	