

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7036663号

(P7036663)

(45)発行日 令和4年3月15日(2022.3.15)

(24)登録日 令和4年3月7日(2022.3.7)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 4/525(2010.01)

H 0 1 M 4/525

請求項の数 1 (全67頁)

(21)出願番号	特願2018-95641(P2018-95641)	(73)特許権者	000153878
(22)出願日	平成30年5月17日(2018.5.17)		株式会社半導体エネルギー研究所
(65)公開番号	特開2018-195581(P2018-195581 A)	(72)発明者	三上 真弓
(43)公開日	平成30年12月6日(2018.12.6)		神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会
審査請求日	令和3年5月14日(2021.5.14)		社半導体エネルギー研究所内
(31)優先権主張番号	特願2017-99871(P2017-99871)	(72)発明者	内田 彩
(32)優先日	平成29年5月19日(2017.5.19)		神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		社半導体エネルギー研究所内
		(72)発明者	米田 祐美子
			神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会
			社半導体エネルギー研究所内
		(72)発明者	門馬 洋平
			神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会
			社半導体エネルギー研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池の作製方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム源、コバルト源、マグネシウム源、及びフッ素源を混合してから、800 以上 1100 未満の第1の加熱を行うことにより、マグネシウムとフッ素を含むコバルト酸リチウムを合成する第1の工程と、

前記第1の工程の後、前記マグネシウムとフッ素を含むコバルト酸リチウムの表面を、チタンまたはアルミニウムの少なくとも一を有する材料で被覆する第2の工程と、

前記第2の工程の後、700 以上920 以下の第2の加熱を行う第3の工程と、を経て形成した正極活物質を備えたリチウムイオン二次電池の作製方法であって、

前記正極活物質を正極に用い、リチウム金属を負極に用い、25 環境下において電池電圧が4.6 Vとなるまで定電流充電し、その後電流値が0.01 Cとなるまで定電圧充電した後、前記正極をCuK 1線による粉末X線回折で分析したとき、前記正極のXRDパターンが、少なくとも2 $\theta = 19.30 \pm 0.20^\circ$ 、および2 $\theta = 45.55 \pm 0.10^\circ$ に回折ピークを有する、リチウムイオン二次電池の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の一様態は、物、方法、又は、製造方法に関する。または、本発明は、プロセス、マシン、マニファクチャ、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。特に、二次電池に用いることのできる正極活物質、二次電池、および二次電池を有する電子機器に関する。

【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、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、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、高エネルギー密度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、次世代クリーンエネルギー自動車（ハイブリッド車（HEV）、電気自動車（EV）、プラグインハイブリッド車（PHEV）等）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】

リチウムイオン二次電池に要求されている特性としては、さらなる高エネルギー密度化、サイクル特性の向上及び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。

【0006】

そこで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を目指した、正極活物質の改良が検討されている（特許文献1、特許文献2および非特許文献1）。また、正極活物質の結晶構造に関する研究も行われている（非特許文献2乃至非特許文献4）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特開2006-164758号公報

特表2014-523840号公報

【非特許文献】

【0008】

【文献】Jae-Hyun Shim et al, "Characterization of Spinel $\text{Li}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ -Coated LiCoO_2 Prepared with Post-Thermal Treatment as a Cathode Material for Lithium Ion Batteries", CHEMISTRY OF MATERIALS, 2015, 27, pp.3273-3279
Toyoki Okumura et al, "Correlation of lithium ion distribution and X-ray absorption near-edge structure in O_3 - and O_2 -lithium cobalt oxides from first-principle calculation", Journal of Materials Chemistry, 2012, 22, pp.17340-17348

Motohashi, T. et al, "Electronic phase diagram of the layered cobalt oxide system Li_xCoO_2 ($0.0 < x < 1.0$)", Physical Review B, 80(16); 165114

Zhaohui Chen et al, "Staging Phase Transitions in Li_xCoO_2 ", Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149(12) A1604-A1609

10

20

30

40

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の一態様は、さらに高容量で充放電サイクル特性に優れた、リチウムイオン二次電池用正極活物質を提供することを課題の一とする。または、本発明の一態様は、リチウムイオン二次電池に用いることで、充放電サイクルにおける容量の低下が抑制される正極活物質を提供することを課題の一とする。または、本発明の一態様は、高容量の二次電池を提供することを課題の一とする。本発明の一態様は、充放電特性の優れた二次電池を提供することを課題の一とする。または、本発明の一態様は、安全性又は信頼性の高い二次電池を提供することを課題の一とする。

10

【0010】

または、本発明の一態様は、新規な物質、活物質粒子、蓄電装置、又はそれらの作製方法を提供することを課題の一とする。

【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】

上記課題を解決するために、本発明の一態様の正極活物質は、充電状態と放電状態において、結晶構造の変化が少ないことを特徴とする。

20

【0013】

本発明の一態様は、正極と、負極と、を有する二次電池であって、正極のXRDパターンをリートベルト法により解析したとき、正極は、擬スピネル型結晶構造を有し、擬スピネル型結晶構造の割合は、60wt%以上である、二次電池である。

【0014】

本発明の別の一態様は、リチウムと、コバルトと、マグネシウムと、酸素と、フッ素と、を有する正極活物質であって、正極活物質を正極に用い、リチウム金属を負極に用いたリチウムイオン二次電池を、25℃環境下において電池電圧が4.6Vとなるまで電流値が十分に下がる程度まで充電した後、正極をCuK α 1線による粉末X線回折で分析したとき、 $2\theta = 19.30 \pm 0.20^\circ$ 、および $2\theta = 45.55 \pm 0.10^\circ$ に回折ピークを有する、正極活物質である。

30

【0015】

本発明の別の一態様は、リチウムと、コバルトと、マグネシウムと、酸素と、フッ素と、を有する正極活物質であって、充電深度0.8以上の正極活物質において存在比が60wt%以上ある結晶構造の、ユニットセルあたりの体積と、充電深度0.06以下の正極活物質において存在比が60wt%以上ある結晶構造の、ユニットセルあたりの体積と、の差が、2.5%以内である、正極活物質である。

【0016】

上記において、正極活物質はTiまたはAlの少なくとも一を有することが好ましい。

40

【発明の効果】

【0017】

本発明の一態様により、高容量で充放電サイクル特性に優れた、リチウムイオン二次電池用正極活物質を提供することができる。また、リチウムイオン二次電池に用いることで、充放電サイクルにおける容量の低下が抑制される正極活物質を提供することができる。また、高容量の二次電池を提供することができる。また、充放電特性の優れた二次電池を提供することができる。また、安全性又は信頼性の高い二次電池を提供することができる。また、新規な物質、活物質粒子、蓄電装置、又はそれらの作製方法を提供することができる。

【0018】

50

なお、これらの効果の記載は、他の効果の存在を妨げるものではない。なお、本発明の一形態は、これらの効果の全てを有する必要はない。なお、これら以外の効果は、明細書、図面、請求項などの記載から、自ずと明らかとなるものであり、明細書、図面、請求項などの記載から、これら以外の効果を抽出することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 9 】

【図 1】本発明の一態様の正極活物質の充電深度と結晶構造を説明する図。

【図 2】従来例の正極活物質の充電深度と結晶構造を説明する図。

【図 3】結晶構造から計算される X R D パターン。

【図 4】本発明の一態様の正極活物質の結晶構造と磁性を説明する図。

10

【図 5】従来例の正極活物質の結晶構造と磁性を説明する図。

【図 6】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。

【図 7】二次電池の充電方法を説明する図。

【図 8】二次電池の充電方法を説明する図。

【図 9】二次電池の放電方法を説明する図。

【図 10】コイン型二次電池を説明する図。

【図 11】円筒型二次電池を説明する図。

【図 12】二次電池の例を説明する図。

【図 13】二次電池の例を説明する図。

【図 14】二次電池の例を説明する図。

20

【図 15】二次電池の例を説明する図。

【図 16】ラミネート型の二次電池を説明する図。

【図 17】ラミネート型の二次電池を説明する図。

【図 18】二次電池の外観を示す図。

【図 19】二次電池の外観を示す図。

【図 20】二次電池の作製方法を説明するための図。

【図 21】曲げることのできる二次電池を説明する図。

【図 22】曲げることのできる二次電池を説明する図。

【図 23】電子機器の一例を説明する図。

【図 24】電子機器の一例を説明する図。

30

【図 25】電子機器の一例を説明する図。

【図 26】電子機器の一例を説明する図。

【図 27】実施例 1 の本発明の一態様の正極活物質の X R D パターン。

【図 28】実施例 1 の本発明の一態様の正極活物質の X R D パターン。

【図 29】実施例 1 の本発明の一態様の正極活物質の X R D パターン。

【図 30】実施例 1 の本発明の一態様の正極活物質の X R D パターン。

【図 31】実施例 1 の比較例の正極活物質の X R D パターン。

【図 32】実施例 1 の比較例の正極活物質の X R D パターン。

【図 33】実施例 1 の本発明の一態様の正極活物質の X R D パターン。

【図 34】実施例 1 の本発明の一態様の正極活物質の X R D パターン。

40

【図 35】実施例 1 の比較例の正極活物質の X R D パターン。

【図 36】実施例 1 の本発明の一態様および比較例の正極活物質の X R D パターン。

【図 37】実施例 1 の本発明の一態様の正極活物質の体積変化率を示すグラフ。

【図 38】実施例 1 の本発明の一態様および比較例の二次電池のサイクル特性。

【図 39】実施例 2 の本発明の一態様および比較例の正極活物質の E S R シグナル。

【図 40】実施例 2 の本発明の一態様および比較例の正極活物質の E S R シグナル。

【図 41】実施例 3 の計算に用いた結晶構造モデル。

【図 42】実施例 3 の計算結果を説明するグラフ。

【図 43】実施例 3 の計算結果を説明するグラフ。

【発明を実施するための形態】

50

【 0 0 2 0 】

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。

【 0 0 2 1 】

また、本明細書等において結晶面および方向はミラー指数で示す。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、本明細書等で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) を付して表現する場合がある。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。

10

【 0 0 2 2 】

本明細書等において、偏析とは、複数の元素 (たとえば A , B , C) からなる固体において、ある元素 (たとえば B) が空間的に不均一に分布する現象をいう。

【 0 0 2 3 】

本明細書等において、活物質等の粒子の表層部とは、表面から 1 0 n m 程度までの領域をいう。ひびやクラックにより生じた面も表面といってよい。また表層部より深い領域を、内部という。

【 0 0 2 4 】

本明細書等において、リチウムと遷移金属を含む複合酸化物が有する層状岩塩型の結晶構造とは、陽イオンと陰イオンが交互に配列する岩塩型のイオン配列を有し、遷移金属とリチウムが規則配列して二次元平面を形成するため、リチウムの二次元的拡散が可能である結晶構造をいう。なお陽イオンまたは陰イオンの欠損等の欠陥があってもよい。また、層状岩塩型結晶構造は、厳密に言えば、岩塩型結晶の格子が歪んだ構造となっている場合がある。

20

【 0 0 2 5 】

また本明細書等において、岩塩型の結晶構造とは、陽イオンと陰イオンが交互に配列している構造をいう。なお陽イオンまたは陰イオンの欠陥があってもよい。

【 0 0 2 6 】

また本明細書等において、リチウムと遷移金属を含む複合酸化物が有する擬スピネル型の結晶構造とは、空間群 $R - 3 m$ 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、イオンの配列がスピネル型と似た対称性を有する結晶構造をいう。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。

30

【 0 0 2 7 】

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 . 9 4 まで充電したとき ($Li_{0.94}NiO_2$) 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。

40

【 0 0 2 8 】

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 $R - 3 m$ であり、岩塩型結晶の空間群 $Fm - 3 m$ (一般的な岩塩型結晶の空間群) および $Fd - 3 m$ (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

50

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。

【 0 0 2 9 】

二つの領域の結晶の配向が概略一致することは、TEM（透過電子顕微鏡）像、STEM（走査透過電子顕微鏡）像、HAADF-STEM（高角散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡）像、ABF-STEM（環状明視野走査透過電子顕微鏡）像等から判断することができる。X線回折（XRD）、電子線回折、中性子線回折等も判断の材料にすることができる。結晶の配向が概略一致していると、TEM像等で、直線状に陽イオンと陰イオンが交互に配列した列の方向の差が5度以下、より好ましくは2.5度以下である様子が観察できる。なお、TEM像等では酸素、フッ素をはじめとする軽元素は明確に観察できない場合があるが、その場合は金属元素の配列で配向の一致を判断することができる。

10

【 0 0 3 0 】

また本明細書等において、正極活物質の理論容量とは、正極活物質が有する挿入脱離可能なリチウムが全て脱離した場合の電気量をいう。たとえば LiCoO_2 の理論容量は 274 mAh/g 、 LiNiO_2 の理論容量は 274 mAh/g 、 LiMn_2O_4 の理論容量は 148 mAh/g である。

【 0 0 3 1 】

また本明細書等において、挿入脱離可能なリチウムが全て挿入されているときの充電深度を0、正極活物質が有する挿入脱離可能なリチウムが全て脱離したときの充電深度を1とすることとする。

20

【 0 0 3 2 】

また本明細書等において、充電とは、電池内において正極から負極にリチウムイオンを移動させ、外部回路において負極から正極に電子を移動させることをいう。正極活物質については、リチウムイオンを離脱させることを充電という。また充電深度が0.5を超える正極活物質を、充電された正極活物質ということとする。さらに充電深度が0.8以上の正極活物質を、高電圧で充電された正極活物質ということとする。そのため、例えば LiCoO_2 において 219.2 mAh/g 以上充電されていれば、高電圧で充電された正極活物質である。また不純物元素が5 at %以下であるコバルト酸リチウム（ここでは不純物元素とはリチウム、コバルト、酸素以外の元素をいう）において、25 環境下で、電池電圧が4.6 V（対極リチウムの場合）となるまで定電流充電し、その後電流値が0.01 Cとなるまで定電圧充電した後の正極活物質も、高電圧で充電された正極活物質ということとする。

30

【 0 0 3 3 】

同様に、放電とは、電池内において負極から正極にリチウムイオンを移動させ、外部回路において正極から負極に電子を移動させることをいう。正極活物質については、リチウムイオンを挿入することを放電という。また充電深度が0.5以下の正極活物質を、放電された正極活物質ということとする。また充電深度が0.06以下の正極活物質、または高電圧で充電された状態から充電容量の90%以上の容量を放電した正極活物質を、十分に放電された正極活物質ということとする。たとえば LiCoO_2 において充電容量が 219.2 mAh/g ならば高電圧で充電された状態であり、ここから充電容量の90%である 197.3 mAh/g 以上を放電した後の正極活物質は、十分に放電された正極活物質である。また、不純物元素が5 at %以下であるコバルト酸リチウム（ここでは不純物元素とはリチウム、コバルト、酸素以外の元素をいう）において、25 環境下で電池電圧が3 V以下（対極リチウムの場合）となるまで定電流放電した後の正極活物質も、十分に放電された正極活物質ということとする。

40

【 0 0 3 4 】

（実施の形態1）

[正極活物質の構造]

まず図1及び図2を用いて、本発明の一態様である正極活物質100と、従来の正極活物

50

質について説明し、これらの違いについて述べる。なお、本実施の形態で述べる従来の正極活物質とは、リチウム、コバルト、酸素以外の元素を内部に添加する、又は表層部にコーティングする等の加工がされていない、単純なコバルト酸リチウム (LiCoO_2) である。

【0035】

< 従来の正極活物質 >

従来の正極活物質の例として、コバルト酸リチウムが挙げられる。コバルト酸リチウムは、非特許文献2及び非特許文献3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。コバルト酸リチウムの代表的な結晶構造を図2に示す。

【0036】

図2に示すように、充電深度0（放電状態）である LiCoO_2 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。

【0037】

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。

【0038】

また充電深度が0.88程度のときの LiCoO_2 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2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。

【0039】

充電深度が0.88程度、またはそれ以上になるような高電圧の充電と、放電とを繰り返すと、 LiCoO_2 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を繰り返すことになる。

【0040】

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2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る。

【0041】

さらに体積の差も大きい。詳細は実施例1で述べるが、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 $O3$ 型結晶構造の体積の差は3.5%以上である。

【0042】

加えて、 $H1-3$ 型結晶構造が有する、 $P-3m1$ ($O1$) のような CoO_2 層が連続した構造は不安定である可能性が高い。

【0043】

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。

【0044】

< 本発明の一態様の正極活物質 >

内部

それに対して本発明の一態様の正極活物質100では、十分に放電された状態と、高電圧

10

20

30

40

50

で充電された状態における、結晶構造および体積の差が小さい。

【0045】

正極活物質100の充放電前後の結晶構造を、図1に示す。正極活物質100はリチウムと、コバルトと、酸素と、を有する。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。またチタンおよびアルミニウムのうち少なくとも一を有することが好ましい。

【0046】

図1の充電深度0（放電状態）の結晶構造は、図2と同じR-3m（O3）である。一方、本発明の一態様の正極活物質100は、十分に充電された充電深度0.88程度の場合、図2と異なる構造の結晶を有する。この空間群R-3mの結晶構造を、本明細書等では擬スピネル型結晶構造と呼ぶこととする。なお、図1に示されている擬スピネル型結晶構造では、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CoO₂層の間にコバルトに対して12原子%程度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結晶構造いずれの場合も、CoO₂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、希薄に、フッ素等のハロゲンが存在することが好ましい。さらに、コバルトサイトに、希薄にアルミニウム、チタンのうち少なくとも一が存在することが好ましい。

10

【0047】

正極活物質100では、リチウムが離脱する際の結晶構造の変化が抑制されている。たとえば図1中に点線で示すように、これらの結晶構造ではCoO₂層のずれがほとんどない。

20

【0048】

また、詳細は実施例1で述べるが、正極活物質100では、充電深度0のO3型結晶構造と、充電深度0.88の擬スピネル型結晶構造のユニットセルあたりの体積の差は2.5%以下、より詳細には2.2%以下である。

【0049】

そのため高電圧で充放電を繰り返しても結晶構造が崩れにくい。

【0050】

なお擬スピネル型結晶構造は、ユニットセルにおけるコバルトと酸素の座標をそれぞれCo(0, 0, 0.5)、O(0, 0, x)(0.20 ≤ x ≤ 0.25)で示すことができる。

30

【0051】

CoO₂層間に希薄に存在するマグネシウムは、CoO₂層のずれを抑制する効果がある。そのためCoO₂層間にマグネシウムが存在すると、擬スピネル型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100の粒子内部にも分布していることが好ましい。またマグネシウムを当該粒子内部に分布させるために、正極活物質100の作製工程において、加熱処理を行うことが好ましい。

【0052】

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。

40

【0053】

そこで、マグネシウムを当該粒子内部に分布させるための加熱処理の前に、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。

50

【 0 0 5 4 】

さらに正極活物質 1 0 0 のコバルトサイトに、希薄にチタンおよびアルミニウムのうち少なくとも一が存在すると、結晶構造の変化がさらに抑制される。

【 0 0 5 5 】

正極活物質 1 0 0 の内部に分布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が、同時に電荷のバランスをとるためにマグネシウムの周囲のコバルトが 2 価に還元されやすくなる可能性がある。そのためマグネシウムが過剰になると、正極活物質 1 0 0 の粒子の一部が MgO と $\text{CoO}(\text{II})$ が固溶した構造になる恐れが生じる。 MgO と $\text{CoO}(\text{II})$ が固溶した構造となった領域では、リチウムの挿入脱離の経路がなくなってしまう。

10

【 0 0 5 6 】

しかしチタンは 4 価が安定で 3 価がこれに次ぎ、アルミニウムは 3 価が安定である。どちらも 2 価は不安定である。そのためコバルトサイトに存在するチタンまたはアルミニウムは、周囲のリチウムサイトにマグネシウムがあっても、2 価に還元されにくい。そのため、コバルトサイトにチタンまたはアルミニウムが希薄に存在すると、 MgO と $\text{CoO}(\text{II})$ が固溶した構造になりにくいと考えられる。

【 0 0 5 7 】

また、チタンおよびアルミニウムの少なくとも一を有すると、特に充電状態において、酸素が離脱しにくくなる。つまりチタンまたはアルミニウムと結合した酸素は活性が下がるために、電解液に対する酸化分解の触媒効果が下がり、正極活物質表面での電解液の酸化分解が起きにくくなる。

20

【 0 0 5 8 】

表層部

マグネシウムは正極活物質 1 0 0 の粒子全体に分布していることが好ましいが、これに加えて粒子表層部のマグネシウム濃度が、粒子全体の平均よりも高いことがより好ましい。粒子表面はいうなれば全て結晶欠陥であるため、不安定になりやすく結晶構造の変化が始まりやすい部分である。表層部のマグネシウム濃度が高ければ、結晶構造の変化をより効果的に抑制することができる。また表層部のマグネシウム濃度が高いと、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も期待できる。

【 0 0 5 9 】

またフッ素も、正極活物質 1 0 0 の表層部の濃度が、粒子全体の平均よりも高いことが好ましい。電解液に接する領域である表層部にフッ素が存在することで、フッ酸に対する耐食性を効果的に向上させることができる。

30

【 0 0 6 0 】

また、チタンまたはアルミニウムのうちいずれか一の濃度も、粒子全体の平均よりも表層部の濃度が高いことが好ましい。マグネシウム濃度の高い領域に、チタンまたはアルミニウムのうちいずれか一が多く存在すれば、 CoO_2 層の変化を抑制する効果を強く発揮できる。また正極活物質表面での電解液の酸化分解がより起きにくくなる。

【 0 0 6 1 】

このように正極活物質 1 0 0 の表層部は内部よりも、マグネシウム、フッ素、チタンまたはアルミニウムの少なくとも一の濃度が高い、内部と異なる組成であることが好ましい。またその組成として常温で安定な結晶構造をとることが好ましい。そのため、表層部は内部と異なる結晶構造を有していてもよい。たとえば、正極活物質 1 0 0 の表層部の少なくとも一部が、岩塩型の結晶構造を有していてもよい。なお表層部と内部が異なる結晶構造を有する場合、表層部と内部の結晶の配向が概略一致していることが好ましい。

40

【 0 0 6 2 】

なお、正極活物質 1 0 0 がマグネシウムおよびチタンを有する場合は、チタン濃度のピークが、マグネシウム濃度のピークよりも深い領域に存在すると好ましい。チタンは 4 価または 3 価をとりうるため、チタンの価数によってチタン - 酸素間の距離が変化しうる。そのためチタン原子の周囲は、金属 - 酸素間の距離にばらつきがあっても安定しやすい。た

50

例えば正極活物質 100 の表層部が岩塩型の結晶構造を有する場合、チタンを有する領域がバッファ領域として機能し、内部の結晶構造の安定化に寄与しうる。

【0063】

ただし表層部が MgO のみ、または MgO と CoO (II) が固溶した構造のみでは、上述したようにリチウムの挿入脱離の経路がなくなってしまう。そのため表層部は少なくともコバルトを有し、放電状態においてはリチウムも有し、リチウムの挿入脱離の経路を有している必要がある。また、マグネシウムよりもコバルトの濃度が高いことが好ましい。

【0064】

粒界

正極活物質 100 が有するマグネシウム、ハロゲン、コバルト、アルミニウムまたはチタンは、内部にランダムかつ希薄に存在していてもよいが、一部は粒界に偏析していることがより好ましい。

10

【0065】

換言すれば、正極活物質 100 の結晶粒界およびその近傍のマグネシウム濃度が、内部の他の領域よりも高いことが好ましい。また結晶粒界およびその近傍のフッ素濃度も高いことが好ましい。また、結晶粒界およびその近傍のチタンまたはアルミニウムのいずれか一の濃度も高いことが好ましい。

【0066】

粒子表面と同様、結晶粒界も面欠陥である。そのため不安定になりやすく結晶構造の変化が始まりやすい。そのため、結晶粒界およびその近傍のマグネシウム濃度が高ければ、結晶構造の変化をより効果的に抑制することができる。また、結晶粒界およびその近傍のチタンまたはアルミニウムのいずれか一の濃度が高ければ、CoO₂ 層の変化を抑制する効果を強く発揮できる。

20

【0067】

また、結晶粒界およびその近傍のマグネシウムおよびフッ素濃度が高い場合、正極活物質 100 の粒子の結晶粒界に沿ってクラックが生じた場合でも、クラックにより生じた表面の近傍でマグネシウムおよびフッ素濃度が高くなる。そのためクラックが生じた後の正極活物質においてもフッ酸に対する耐食性を高めることができる。

【0068】

なお本明細書等において、結晶粒界の近傍とは、粒界から 10 nm 程度までの領域をいうこととする。

30

【0069】

粒径

正極活物質 100 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、D50 (メディアン径ともいう) が、1 μm 以上 100 μm 以下が好ましく、2 μm 以上 40 μm 以下であることがより好ましい。

【0070】

<分析方法>

40

ある材料が、高電圧で充電されたとき擬スピネル型結晶構造を示す本発明の一態様の正極活物質 100 であるか否かは、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結晶構造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。

【0071】

本発明の一態様の正極活物質 100 は、これまで述べたように高電圧充電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。高電圧充電状態で、放電状態との変化の

50

大きな結晶構造が50%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。そして詳細は実施例1で説明するが、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、擬スピネル型結晶構造が60wt%以上になる場合と、H1-3型結晶構造が50%以上を占める場合と、がある。また、所定の電圧では、擬スピネル結晶構造がほぼ100%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、本発明の一態様の正極活物質100であるか否かを判断するには、XRDをはじめとする結晶構造についての解析が必要である。

【0072】

充電方法

上記判断をするための高電圧充電は、例えば対極リチウムでコインセル(CR2032タイプ、直径20mm高さ3.2mm)を作製して行うことができる。

【0073】

より具体的には、正極には、正極活物質と、アセチレンブラック(AB)と、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)を正極活物質:AB:PVDF=95:3:2(重量比)で混合したスラリーを、アルミニウム箔の正極集電体に塗工したものをを用いることができる。

【0074】

対極にはリチウム金属を用いることができる。なお対極にリチウム金属以外の材料を用いたときは、二次電池の電位と正極の電位が異なる。たとえば正極の電位に注目したとき、対極黒鉛の場合の4.5V充電は、対極リチウムの場合の4.6V充電におおむね相当する。本明細書等における電圧および電位は、特に言及しない場合、正極の電位である。

【0075】

電解液が有する電解質には、1mol/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)、ビニレンカーボネート(VC)が2wt%で混合されたものをを用いることができる。

【0076】

セパレータには厚さ25μmのポリプロピレンを用いることができる。

【0077】

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ることができる。

【0078】

上記条件で作製したコインセルを、4.6V、0.5Cで定電流充電し、その後電流値が0.01Cとなるまで定電圧充電する。なおここでは1Cは137mA/gとする。温度は25℃とする。このようにして充電した後に、コインセルを解体して正極を取り出せば、高電圧で充電された正極活物質を得られる。この後各種分析を行う際、取り出した正極活物質は、外界成分との反応を抑制するため、アルゴン雰囲気中で密封することが好ましい。たとえばXRDは、アルゴン雰囲気中の密閉容器内に封入して行うことができる。

【0079】

XRD

擬スピネル型結晶構造と、H1-3型結晶構造のモデルから計算される、CuK_α1線による理想的な粉末XRDパターンを図3に示す。また比較のため充電深度0のLiCoO₂(O3)と、充電深度1のCoO₂(O1)の結晶構造から計算される理想的なXRDパターンも示す。なお、LiCoO₂(O3)およびCoO₂(O1)のパターンはICSD(Inorganic Crystal Structure Database)より入手した結晶構造情報からMaterials Studio(BIOVIA)のモジュールの一つである、Reflex Powder Diffractionを用いて作成した。2θの範囲は15°から75°とし、Step size=0.01°、波長λ=1.540562×10⁻¹⁰m、Scan rateは設定なし、MonochromatorはSi

10

20

30

40

50

ngleとした。H1-3型結晶構造のパターンは非特許文献4に記載の結晶構造情報から同様に作成した。擬スピネルのパターンは本発明の一態様の正極活物質のXRDパターンから、Rietveld解析ソフトであるBruker AXS社製のTOPAS version 3で結晶構造を推定し、他と同様にXRDパターンを作成した。なお、本発明の一態様の正極活物質のXRDパターンは、実施例1に示している。

【0080】

図3に示すように、擬スピネル型結晶構造では、 $2\theta = 19.30 \pm 0.20^\circ$ (19.10° 以上 19.50° 以下)、および $2\theta = 45.55 \pm 0.10^\circ$ (45.45° 以上 45.65° 以下)に回折ピークが出現する。より詳しく述べれば、 $2\theta = 19.30 \pm 0.10^\circ$ (19.20° 以上 19.40° 以下)、および $2\theta = 45.55 \pm 0.05^\circ$ (45.50° 以上 45.60° 以下)に鋭い回折ピークが出現する。しかしH1-3型結晶構造および CoO_2 (P-3m1、O1)ではこれらの位置にピークは出現しない。そのため、高電圧で充電された状態で $2\theta = 19.30 \pm 0.20^\circ$ 、および $2\theta = 45.55 \pm 0.10^\circ$ のピークが出現することは、本発明の一態様の正極活物質100の特徴であるといえる。

【0081】

なお、本発明の一態様の正極活物質100は高電圧で充電したとき擬スピネル型の結晶構造を有するが、粒子のすべてが擬スピネル型の結晶構造でなくてもよい。他の結晶構造を含んでいてもよいし、一部が非晶質であってもよい。ただし、XRDパターンについてリートベルト解析を行ったとき、擬スピネル型結晶構造が50wt%以上であることが好ましく、60wt%以上であることがより好ましく、66wt%以上であることがさらに好ましい。擬スピネル型結晶構造が50wt%以上、より好ましくは60wt%以上、さらに好ましくは66wt%以上あれば、十分にサイクル特性に優れた正極活物質とすることができる。

【0082】

また、正極活物質の粒子が有する擬スピネル構造の結晶子サイズは、放電状態の LiCoO_2 (O3)の1/10程度までしか低下しない。そのため、充放電前の正極と同じXRDの測定条件であっても、高電圧充電後に明瞭な擬スピネル型結晶構造のピークが確認できる。一方単純な LiCoO_2 では、一部が擬スピネル型結晶構造に似た構造を取りえたとしても、結晶子サイズが小さくなり、ピークはブロードで小さくなる。結晶子サイズは、XRDピークの半値幅から求めることができる。

【0083】

なお、XRDパターンから明らかになる特徴は、正極活物質の内部の構造についての特徴である。粒径(D50)が $1\mu\text{m}$ から $100\mu\text{m}$ 程度の正極活物質では、内部と比較すれば表層部の体積はごくわずかであるため、正極活物質100の表層部が内部と異なる結晶構造を有していても、XRDパターンには表れない可能性が高い。

【0084】

E S R

擬スピネル型結晶構造を有する正極活物質100では、図1および図4(A)に示すように、コバルトは酸素6配位のサイトに存在する。図4(B)に示すように、酸素6配位のコバルトでは3d軌道がeg軌道とt_{2g}軌道に分裂し、酸素が存在する方向を避けて配置しているt_{2g}軌道のエネルギーが低い。酸素6配位サイトに存在するコバルトの一部は、t_{2g}軌道が全て埋まった反磁性 Co^{3+} のコバルトである。しかし酸素6配位サイトに存在するコバルトの他の一部は、常磁性の Co^{2+} または Co^{4+} のコバルトであってもよい。この常磁性のコバルトは、 Co^{2+} と Co^{4+} どちらの場合も不対電子が1つのためESRでは区別がつかないが、周囲に存在する元素の価数によって、どちらの価数をとってもよい。

【0085】

一方、従来例の正極活物質では、充電された状態で表層部にリチウムを含まないスピネル型の結晶構造を有すると述べられているものがある。この場合、図5(A)に示すスピ

10

20

30

40

50

ネル型結晶構造である Co_3O_4 を有することになる。

【0086】

スピネルを一般式 $\text{A}[\text{B}_2]\text{O}_4$ で記述する場合、元素Aは酸素4配位、元素Bは酸素6配位となる。そこで本明細書等では、酸素4配位のサイトをAサイト、酸素6配位のサイトをBサイトと呼ぶ場合がある。

【0087】

スピネル型結晶構造の Co_3O_4 では、酸素6配位のBサイトだけでなく、酸素4配位のAサイトにもコバルトが存在する。図5(B)で示すように、酸素4配位のコバルトでは分裂した e_g 軌道と t_{2g} 軌道のうち、 e_g 軌道のエネルギーが低い。そのため酸素4配位の Co^{2+} 、 Co^{3+} および Co^{4+} はいずれも不対電子を有し常磁性である。そのためスピネル型 Co_3O_4 を十分に有する粒子をESR等で分析すれば、酸素4配位で Co^{2+} 、 Co^{3+} または Co^{4+} の常磁性コバルトに由来するピークが検出されるはずである。

10

【0088】

しかしながら、本発明の一態様の正極活物質100では酸素4配位の常磁性コバルトに由来するピークが確認できないほど少ない。つまり従来例と比較して、本発明の一態様の正極活物質は、ESR等で検出できるスピネル型 Co_3O_4 に由来するピークが小さいか、確認できないほど少ない場合がある。スピネル型 Co_3O_4 は充放電反応に寄与せず、また熱的に不安定であるため、スピネル型 Co_3O_4 は少ないほど好ましい。この点からも、正極活物質100は、従来例と異なるものであるといえる。

20

【0089】

XPS

X線光電子分光(XPS)では、表面から2乃至8nm程度(通常5nm程度)の深さまでの領域の分析が可能であるため、表層部の約半分の領域について、各元素の濃度を定量的に分析することができる。また、ナロースキャン分析をすれば元素の結合状態を分析することができる。なおXPSの定量精度は多くの場合 ± 1 原子%程度、検出下限は元素にもよるが約1原子%である。

【0090】

正極活物質100についてXPS分析をしたとき、コバルトの濃度を1としたときの、マグネシウムの濃度の相対値は0.4以上1.5以下が好ましく、0.45以上1.00未満がより好ましい。またフッ素濃度の相対値は0.05以上1.5以下が好ましく、0.3以上1.00以下がより好ましい。またチタンおよびアルミニウムのいずれか一の濃度の相対値は0.05以上0.4以下が好ましく、0.1以上0.3以下がより好ましい。

30

【0091】

また、正極活物質100についてXPS分析したとき、フッ素と他の元素の結合エネルギーを示すピークは682eV以上685eV未満であることが好ましく、684.3eV程度であることがさらに好ましい。これは、LiFの結合エネルギーである685eV、およびフッ化マグネシウムの結合エネルギーである686eVのいずれとも異なる値である。つまり、正極活物質100がフッ素を有する場合、フッ化リチウム及びフッ化マグネシウム以外の結合であることが好ましい。

40

【0092】

さらに、正極活物質100についてXPS分析したとき、マグネシウムと他の元素の結合エネルギーを示すピークは、1302eV以上1304eV未満であることが好ましく、1303eV程度であることがさらに好ましい。これは、フッ化マグネシウムの結合エネルギーである1305eVと異なる値であり、MgOの結合エネルギーに近い値である。つまり、正極活物質100がマグネシウムを有する場合、フッ化マグネシウム以外の結合であることが好ましい。

【0093】

EDX

EDX測定のうち、領域内を走査しながら測定し、領域内を2次元に評価することをED

50

X面分析と呼ぶ場合がある。またEDXの面分析から、線状の領域のデータを抽出し、原子濃度について正極活物質粒子内の分布を評価することを線分析と呼ぶ場合がある。

【0094】

EDX面分析（たとえば元素マッピング）により、内部、表層部および結晶粒界近傍における、マグネシウム、フッ素、チタンまたはアルミニウムの濃度を定量的に分析することができる。また、EDX線分析により、マグネシウム、フッ素、チタンまたはアルミニウムの濃度のピークを分析することができる。

【0095】

正極活物質100についてEDX線分析をしたとき、表層部のマグネシウム濃度のピークは、正極活物質100の表面から中心に向かった深さ3nmまでに存在することが好ましく、深さ1nmまでに存在することがより好ましく、深さ0.5nmまでに存在することがさらに好ましい。

10

【0096】

また正極活物質100が有するフッ素の分布は、マグネシウムの分布と重畳することが好ましい。そのためEDX線分析をしたとき、表層部のフッ素濃度のピークは、正極活物質100の表面から中心に向かった深さ3nmまでに存在することが好ましく、深さ1nmまでに存在することがより好ましく、深さ0.5nmまでに存在することがさらに好ましい。

【0097】

またEDX線分析をしたとき、正極活物質100表層部のチタンまたはアルミニウムの少なくとも一の濃度のピークは、正極活物質100の表面から中心に向かった深さ0.2nm以上10nm以下に存在することが好ましく、深さ0.5nm以上3nm以下に存在することがより好ましい。

20

【0098】

また正極活物質100について線分析または面分析をしたとき、結晶粒界近傍におけるマグネシウムとコバルトの原子数の比(Mg/Co)は、0.020以上0.50以下が好ましい。さらには0.025以上0.30以下が好ましい。さらには0.030以上0.20以下が好ましい。

【0099】

[正極活物質の作製方法]

30

次に、本発明の一態様である正極活物質100の作製方法の一例について説明する。

【0100】

<ステップS11：出発原料の準備>

はじめに、出発材料として、リチウム源と、コバルト源を用意する。またマグネシウム源およびフッ素源も出発材料として用意することが好ましい。

【0101】

リチウム源としては、例えば炭酸リチウム、フッ化リチウムを用いることができる。コバルト源としては、例えば酸化コバルトを用いることができる。マグネシウム源としては、例えば酸化マグネシウム、フッ化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム等を用いることができる。フッ素源としては、例えばフッ化リチウム、フッ化マグネシウム等を用いることができる。つまり、フッ化リチウム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。

40

【0102】

マグネシウム源に含まれるマグネシウムの原子量は、コバルトの原子量を1としたとき0.001以上、0.1以下が好ましく、0.005以上0.02以下がより好ましく、0.01程度がさらに好ましい。

【0103】

フッ素源に含まれるフッ素は、マグネシウム源に含まれるマグネシウムの、1.0倍以上4倍以下（原子数比）であることが好ましく、1.5倍以上3倍以下（原子数比）であることがさらに好ましい。

50

【 0 1 0 4 】

< ステップ S 1 2 : 出発材料の混合 >

次に、上記の出発原料を混合する。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、たと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。

【 0 1 0 5 】

< ステップ S 1 3 : 第 1 の加熱処理 >

次に、ステップ S 1 2 で混合した材料を加熱する。本ステップは、焼成、または第 1 の加熱処理という場合がある。加熱は 8 0 0 以上 1 1 0 0 未満で行うことが好ましく、9 0 0 以上 1 0 0 0 以下で行うことがより好ましく、9 5 0 程度がさらに好ましい。10
温度が低すぎると、出発材料の分解および溶融が不十分となるおそれがある。一方温度が高すぎると、C o が還元する、L i が蒸散するなどの原因で、C o が 2 価となる欠陥が生じるおそれがある。

【 0 1 0 6 】

加熱時間は、2 時間以上 2 0 時間以下とすることが好ましい。焼成は、乾燥空気等の雰囲気で行うことが好ましい。たとえば 1 0 0 0 で 1 0 時間加熱することとし、昇温は 2 0 0 / h、乾燥雰囲気の流量は 1 0 L / m i n とすることが好ましい。その後加熱した材料を室温まで冷却する。たとえば保持温度から室温までの降温時間を 1 0 時間以上 5 0 時間以下とすることが好ましい。

【 0 1 0 7 】

ステップ S 1 3 の加熱により、コバルト酸リチウムを合成することができる。出発材料にマグネシウムとフッ素を含む場合、マグネシウムとフッ素がコバルト酸リチウムの中に分布した複合酸化物の粒子となる。20

【 0 1 0 8 】

また、出発原料としてあらかじめ合成されたりチウム、コバルト、フッ素、マグネシウムを含む複合酸化物の粒子を用いてもよい。この場合、ステップ S 1 2 およびステップ S 1 3 を省略することができる。たとえば、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：C - 2 0 F）を出発原料の一として用いることができる。これは粒径が約 2 0 μ m であり、表面から X P S で分析可能な領域にフッ素、マグネシウム、カルシウム、ナトリウム、シリコン、硫黄、リンを含むコバルト酸リチウム粒子である。30

【 0 1 0 9 】

< ステップ S 1 4 : チタンまたはアルミニウムの少なくとも一を含む材料で被覆 >

次に、コバルト酸リチウムの粒子の表面を、チタンまたはアルミニウムの少なくとも一を有する材料で被覆することが好ましい。被覆する方法としては、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、C V D（化学気相成長）法、P L D（パルスレーザデポジション）法等の方法を適用することができる。本実施の形態では、均一な被覆が期待でき、大気圧で処理が可能なゾルゲル法を適用する場合について説明する。

【 0 1 1 0 】

まずチタンアルコキシド、またはアルミニウムアルコキシド、またはこれらの混合物をアルコールに溶解させ、さらにコバルト酸リチウム粒子を混合する。40

【 0 1 1 1 】

チタンアルコキシドとしてはたとえば *T i t a n i u m t e t r a i s o p r o p o x i d e* (T T I P) を用いることができる。アルミニウムアルコキシドとしてはたとえばアルミニウムイソプロポキシドを用いることができる。また溶媒のアルコールとしては、たとえばイソプロパノールを用いることができる。

【 0 1 1 2 】

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 T T I P を用いる場合でコバルト酸リチウムの粒径 (D 5 0) が 2 0 μ m 程度ならば、コバルト酸リチウムの粒子に対して T T I P を 0 . 0 0 4 m l / g 以上 0 . 0 1 m l / g 以下となるよう加えることが好ましい。アルミニウムイソプロポキシドを用いる場合で同じ粒径50

ならば、コバルト酸リチウムの粒子に対してアルミニウムイソプロポキシドを 0.0279 g/g 以上 0.0697 g/g 以下となるよう加えることが好ましい。

【0113】

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、水蒸気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℃、湿度90%RH(Relative Humidity、相対湿度)の条件下で行うことができる。

【0114】

雰囲気中の水蒸気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。

10

【0115】

上記の処理を終えた混合液から、沈殿物を回収する。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。

【0116】

次に、回収した残渣を乾燥する。たとえば、70℃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。

20

【0117】

<ステップS15：第2の加熱処理>

次に、ステップS14で作製した、チタンまたはアルミニウムを有する材料で被覆された、コバルト酸リチウムの粒子を加熱する。本ステップは、第2の加熱処理という場合がある。

【0118】

加熱時間は、保持温度での保持時間を1時間以上50時間以下とすることが好ましく、2時間以上20時間以下がより好ましい。加熱時間が短すぎるとマグネシウムおよびフッ素を加えていた場合に、表層部および結晶粒界近傍への偏析が不十分となる恐れがある。しかし加熱時間が長すぎると、チタンまたはアルミニウムで被覆していた場合、これらの金属の拡散が進みすぎて表層部および結晶粒界近傍の濃度が低くなる恐れがある。

30

【0119】

保持温度としては500℃以上1200℃以下が好ましく、700℃以上920℃以下がより好ましく、800℃以上900℃以下がさらに好ましい。保持温度が低すぎるとマグネシウムの偏析が起こらない恐れがある。しかし高すぎてもMgがCoサイトにも分布してしまう、 LiCoO_2 のような Co^{3+} でなく、 CoO のような Co^{2+} が安定になり、 CoO_2 の層状構造が保てない等のおそれがある。

【0120】

また、第2の加熱処理は酸素を含む雰囲気で行うことが好ましい。酸素分圧が低い場合、より加熱温度を低くしないとCoが還元するおそれがある。

40

【0121】

本実施の形態では、保持温度を800℃として2時間保持することとし、昇温は200℃/h、酸素の流量は10L/minとする。

【0122】

加熱後の冷却は、冷却時間を長く取ると、結晶構造を安定させやすく好ましい。たとえば、保持温度から室温までの降温時間を10時間以上50時間以下とすることが好ましい。

【0123】

このように、第1の加熱処理(ステップS13)と、第2の加熱処理(ステップS15)のように複数回加熱を行うことが好ましい。最初の加熱処理では、出発材料同士を十分に

50

反応させるために Co_3O_4 の融点(895)および Li_2CO_3 の融点(723)よりも高い温度で加熱する。次の加熱処理では、マグネシウムを CoO_2 層間に分布させるために第1の加熱処理よりも低い温度で加熱する。具体的には、 Co^{3+} が Co^{2+} より安定になる温度が、エリンガム図より大気中で920であることから、第2の加熱処理は920以下で行うことが好ましい。

【0124】

<ステップS16：回収>

次に、冷却された粒子を回収する。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、本発明の一態様の正極活物質100を作製することができる。

【0125】

また、ステップS16の後、ステップS14からステップS16までを繰り返して複数回ゾルゲル法による被覆を行ってもよい。繰り返し回数は、1回でもよく、2回以上でもよい。繰り返しゾルゲル処理と加熱処理を行うことで、コバルト酸リチウム粒子にクラックが生じていた場合に、クラックを減少させることができる。

【0126】

また、複数回ゾルゲル処理を行う場合に用いる金属アルコキシドの種類は、同じものでもよいし、異なってもよい。異なるものを用いる場合、たとえば1回目のゾルゲル処理でチタンアルコキシドを用い、2回目のゾルゲル処理でアルミニウムアルコキシドを用いることができる。

【0127】

なお、本実施の形態では正極活物質100としてリチウム、コバルトおよび酸素を有する材料について説明したが、本発明の一態様はこれに限らない。たとえば正極活物質100が有する遷移金属は、コバルトだけに限られず、極めて少量のニッケル、マンガンのうち少なくとも一を有していてもよい。また上記の遷移金属に加えて、出発材料に極めて少量のアルミニウムを加えてもよい。

【0128】

また本発明の一態様では、十分に充電された正極活物質と、十分に放電された正極活物質と、で結晶構造の変化が抑制されていればよい。そのため、本明細書中で定義した擬スピネル型結晶構造をとらなくともよいし、マグネシウム、フッ素、チタンまたはアルミニウム等の元素を含まなくともよい。

【0129】

また正極活物質100は、炭素、硫黄、ケイ素、ナトリウム、カルシウム、ジルコニウム等のその他の元素を有していてもよい。

【0130】

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて用いることができる。

【0131】

(実施の形態2)

本実施の形態では、先の実施の形態で説明した正極活物質100を有する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。

【0132】

[正極]

正極は、正極活物質層および正極集電体を有する。

【0133】

<正極活物質層>

正極活物質層は、少なくとも正極活物質を有する。また、正極活物質層は、正極活物質に加えて、活物質表面の被膜、導電助剤またはバインダなどの他の物質を含んでもよい。

【0134】

正極活物質としては、先の実施の形態で説明した正極活物質100を用いることができる。先の実施の形態で説明した正極活物質100を用いることで、高容量でサイクル特性に

10

20

30

40

50

優れた二次電池とすることができる。

【0135】

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、1 wt %以上10 wt %以下が好ましく、1 wt %以上5 wt %以下がより好ましい。

【0136】

導電助剤により、活物質層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。

10

【0137】

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。

20

【0138】

また、導電助剤としてグラフェン化合物を用いてもよい。

【0139】

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。スプレードライ装置を用いることで、活物質の表面全体を覆って導電助剤であるグラフェン化合物を被膜として形成することが好ましい。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、マルチグラフェン、又は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（graphene oxide：GO）を還元して得られる化合物を指す。

30

【0140】

粒径の小さい活物質、例えば1 μm以下の活物質を用いる場合には、活物質の比表面積が大きく、活物質同士を繋ぐ導電パスがより多く必要となる。そのため導電助剤の量が多くなりがちであり、相対的に活物質の担持量が減少してしまう傾向がある。活物質の担持量が減少すると、二次電池の容量が減少してしまう。このような場合には、導電助剤としてグラフェン化合物を用いると、グラフェン化合物は少量でも効率よく導電パスを形成することができるため、活物質の担持量を減らさずに済み、特に好ましい。

40

【0141】

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。

【0142】

図6（A）に、活物質層200の縦断面図を示す。活物質層200は、粒状の正極活物質100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又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

50

グラフェンが部分的に重なりシート状となってもよい。

【 0 1 4 3 】

活物質層 2 0 0 の縦断面においては、図 6 (B) に示すように、活物質層 2 0 0 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 2 0 1 が分散している。図 6 (B) においてはグラフェン化合物 2 0 1 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 2 0 1 は、複数の粒状の正極活物質 1 0 0 を一部覆うように、あるいは複数の粒状の正極活物質 1 0 0 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。

【 0 1 4 4 】

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、又は使用しないことができるため、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、二次電池の容量を増加させることができる。

10

【 0 1 4 5 】

ここで、グラフェン化合物 2 0 1 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 2 0 0 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 2 0 1 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 2 0 1 を活物質層 2 0 0 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有する分散媒から溶媒を揮発除去し、酸化グラフェンを還元するため、活物質層 2 0 0 に残留するグラフェン化合物 2 0 1 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。

20

【 0 1 4 6 】

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 2 0 1 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 1 0 0 とグラフェン化合物 2 0 1 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 1 0 0 の活物質層 2 0 0 における比率を増加させることができる。これにより、二次電池の放電容量を増加させることができる。

30

【 0 1 4 7 】

また、予め、スプレードライ装置を用いることで、活物質の表面全体を覆って導電助剤であるグラフェン化合物を被膜として形成し、さらに活物質同士間をグラフェン化合物で導電パスを形成することもできる。

【 0 1 4 8 】

バインダとしては、例えば、スチレン - ブタジエンゴム (S B R)、スチレン - イソプレン - スチレンゴム、アクリロニトリル - ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、エチレン - プロピレン - 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。

40

【 0 1 4 9 】

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 (C M C)、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。

【 0 1 5 0 】

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 (ポリメチルメタクリレート (P M M A))、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニ

50

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。

【0151】

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。

【0152】

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。

10

【0153】

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。

20

【0154】

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。

30

【0155】

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。

【0156】

<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用いることができる。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 μm 以上30 μm 以下のものを用いるとよい。

40

【0157】

50

〔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。

【0158】

<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。

【0159】

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 4200mAh/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。

10

【0160】

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。

20

【0161】

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。

【0162】

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。

30

【0163】

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（ 0.05V 以上 0.3V 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。

【0164】

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。

40

【0165】

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 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ （ $\text{M} = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu ）を用いることができる。例えば、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}_3$ は大きな充放電容量（ 900mAh/g 、 1890mAh/cm^3 ）を示し好ましい。

【0166】

50

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。

【0167】

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、 $CoSO_{.89}$ 、 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 等のフッ化物でも起こる。

【0168】

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。

【0169】

<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。

【0170】

[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。

【0171】

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、二次電池の内部短絡や、過充電等によって内部温度が上昇しても、二次電池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。

【0172】

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 、 $Li_2B_{10}Cl_{10}$ 、 $Li_2B_{12}Cl_{12}$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiC(C_2F_5SO_2)_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_4F_9SO_2)(CF_3SO_2)$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 等のリチ

10

20

30

40

50

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。

【0173】

二次電池に用いる電解液は、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。

【0174】

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、アジボ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。添加する材料の濃度は、例えば溶媒全体に対して0.1wt%以上5wt%以下とすればよい。

10

【0175】

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。

【0176】

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。

【0177】

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。

20

【0178】

ポリマーとしては、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PVDF-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。

【0179】

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。

30

【0180】

〔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、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。セパレータはエンベロープ状に加工し、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。

40

【0181】

セパレータは多層構造であってもよい。たと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、たと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、たとえば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、たとえばナイロン、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。

【0182】

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

50

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。

【0183】

たと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。

【0184】

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。

10

【0185】

[外装体]

二次電池が有する外装体としては、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。また、フィルム状の外装体を用いることもできる。フィルムとしては、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フィルムを用いることができる。

【0186】

20

[充放電方法]

二次電池の充放電は、たとえば下記のように行うことができる。

【0187】

CC充電

まず、充電方法の1つとしてCC充電について説明する。CC充電は、充電期間のすべてで一定の電流を二次電池に流し、所定の電圧になったときに充電を停止する充電方法である。二次電池を、図7(A)に示すように内部抵抗 R と二次電池容量 C の等価回路と仮定する。この場合、二次電池電圧 V_B は、内部抵抗 R にかかる電圧 V_R と二次電池容量 C にかかる電圧 V_C の和である。

【0188】

30

CC充電を行っている間は、図7(A)に示すように、スイッチがオンになり、一定の電流 I が二次電池に流れる。この間、電流 I が一定であるため、 $V_R = R \times I$ のオームの法則により、内部抵抗 R にかかる電圧 V_R も一定である。一方、二次電池容量 C にかかる電圧 V_C は、時間の経過とともに上昇する。そのため、二次電池電圧 V_B は、時間の経過とともに上昇する。

【0189】

そして二次電池電圧 V_B が所定の電圧、例えば4.3Vになったときに、充電を停止する。CC充電を停止すると、図7(B)に示すように、スイッチがオフになり、電流 $I = 0$ となる。そのため、内部抵抗 R にかかる電圧 V_R が0Vとなる。そのため、内部抵抗 R での電圧降下がなくなった分、二次電池電圧 V_B が下降する。

40

【0190】

CC充電を行っている間と、CC充電を停止してからの、二次電池電圧 V_B と充電電流の例を図7(C)に示す。CC充電を行っている間は上昇していた二次電池電圧 V_B が、CC充電を停止してから若干低下する様子が示されている。

【0191】

CCCV充電

次に、上記と異なる充電方法であるCCCV充電について説明する。CCCV充電は、まずCC充電にて所定の電圧まで充電を行い、その後CV(定電圧)充電にて流れる電流が少なくなるまで、具体的には終止電流値になるまで充電を行う充電方法である。

【0192】

50

CC充電を行っている間は、図8(A)に示すように、定電流電源のスイッチがオン、定電圧電源のスイッチがオフになり、一定の電流 I が二次電池に流れる。この間、電流 I が一定であるため、 $V_R = R \times I$ のオームの法則により、内部抵抗 R にかかる電圧 V_R も一定である。一方、二次電池容量 C にかかる電圧 V_C は、時間の経過とともに上昇する。そのため、二次電池電圧 V_B は、時間の経過とともに上昇する。

【0193】

そして二次電池電圧 V_B が所定の電圧、例えば4.3Vになったときに、CC充電からCV充電に切り替える。CV充電を行っている間は、図8(B)に示すように、定電圧電源のスイッチがオン、定電流電源のスイッチがオフになり、二次電池電圧 V_B が一定となる。一方、二次電池容量 C にかかる電圧 V_C は、時間の経過とともに上昇する。 $V_B = V_R + V_C$ であるため、内部抵抗 R にかかる電圧 V_R は、時間の経過とともに小さくなる。内部抵抗 R にかかる電圧 V_R が小さくなるに従い、 $V_R = R \times I$ のオームの法則により、二次電池に流れる電流 I も小さくなる。

10

【0194】

そして二次電池に流れる電流 I が所定の電流、例えば0.01C相当の電流となったとき、充電を停止する。CCC充電を停止すると、図8(C)に示すように、全てのスイッチがオフになり、電流 $I = 0$ となる。そのため、内部抵抗 R にかかる電圧 V_R が0Vとなる。しかし、CV充電により内部抵抗 R にかかる電圧 V_R が十分に小さくなっているため、内部抵抗 R での電圧降下がなくなっても、二次電池電圧 V_B はほとんど降下しない。

【0195】

CCC充電を行っている間と、CCC充電を停止してからの、二次電池電圧 V_B と充電電流の例を図8(D)に示す。CCC充電を停止しても、二次電池電圧 V_B がほとんど降下しない様子が示されている。

20

【0196】

CC放電

次に、放電方法の1つであるCC放電について説明する。CC放電は、放電期間のすべてで一定の電流を二次電池から流し、二次電池電圧 V_B が所定の電圧、例えば2.5Vになったときに放電を停止する放電方法である。

【0197】

CC放電を行っている間の二次電池電圧 V_B と放電電流の例を図9に示す。放電が進むに従い、二次電池電圧 V_B が降下していく様子が示されている。

30

【0198】

次に、放電レート及び充電レートについて説明する。放電レートとは、電池容量に対する放電時の電流の相対的な比率であり、単位Cで表される。定格容量 X (Ah)の電池において、1C相当の電流は、 X (A)である。2X(A)の電流で放電させた場合は、2Cで放電させたといい、 $X/5$ (A)の電流で放電させた場合は、0.2Cで放電させたという。また、充電レートも同様であり、2X(A)の電流で充電させた場合は、2Cで充電させたといい、 $X/5$ (A)の電流で充電させた場合は、0.2Cで充電させたという。

【0199】

(実施の形態3)

本実施の形態では、先の実施の形態で説明した正極活物質100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。

40

【0200】

[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10(A)はコイン型(単層偏平型)の二次電池の外観図であり、図10(B)は、その断面図である。

【0201】

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。

50

正極 3 0 4 は、正極集電体 3 0 5 と、これと接するように設けられた正極活物質層 3 0 6 により形成される。また、負極 3 0 7 は、負極集電体 3 0 8 と、これに接するように設けられた負極活物質層 3 0 9 により形成される。

【 0 2 0 2 】

なお、コイン型の二次電池 3 0 0 に用いる正極 3 0 4 および負極 3 0 7 のそれぞれが有する活物質層は片面のみに形成すればよい。

【 0 2 0 3 】

正極缶 3 0 1、負極缶 3 0 2 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 3 0 1 は正極 3 0 4 と、負極缶 3 0 2 は負極 3 0 7 とそれぞれ電氣的に接続する。

【 0 2 0 4 】

これら負極 3 0 7、正極 3 0 4 およびセパレータ 3 1 0 を電解質に含浸させ、図 1 0 (B) に示すように、正極缶 3 0 1 を下にして正極 3 0 4、セパレータ 3 1 0、負極 3 0 7、負極缶 3 0 2 をこの順で積層し、正極缶 3 0 1 と負極缶 3 0 2 とをガスケット 3 0 3 を介して圧着してコイン形の二次電池 3 0 0 を製造する。

【 0 2 0 5 】

正極 3 0 4 に、先の実施の形態で説明した正極活物質を用いることで、高容量でサイクル特性に優れたコイン型の二次電池 3 0 0 とすることができる。

【 0 2 0 6 】

ここで図 1 0 (C) を用いて二次電池の充電時の電流の流れを説明する。リチウムを用いた二次電池を一つの閉回路とみなした時、リチウムイオンの動きと電流の流れは同じ向きになる。なお、リチウムを用いた二次電池では、充電と放電でアノード（陽極）とカソード（陰極）が入れ替わり、酸化反応と還元反応とが入れ替わることになるため、反応電位が高い電極を正極と呼び、反応電位が低い電極を負極と呼ぶ。したがって、本明細書においては、充電中であっても、放電中であっても、逆パルス電流を流す場合であっても、充電電流を流す場合であっても、正極は「正極」または「+ 極（プラス極）」と呼び、負極は「負極」または「- 極（マイナス極）」と呼ぶこととする。酸化反応や還元反応に関連したアノード（陽極）やカソード（陰極）という用語を用いると、充電時と放電時とでは、逆になってしまい、混乱を招く可能性がある。したがって、アノード（陽極）やカソード（陰極）という用語は、本明細書においては用いないこととする。仮にアノード（陽極）やカソード（陰極）という用語を用いる場合には、充電時か放電時かを明記し、正極（プラス極）と負極（マイナス極）のどちらに対応するものかも併記することとする。

【 0 2 0 7 】

図 1 0 (C) に示す 2 つの端子には充電器が接続され、二次電池 3 0 0 が充電される。二次電池 3 0 0 の充電が進めば、電極間の電位差は大きくなる。

【 0 2 0 8 】

[円筒型二次電池]

次に円筒型の二次電池の例について図 1 1 を参照して説明する。円筒型の二次電池 6 0 0 は、図 1 1 (A) に示すように、上面に正極キャップ（電池蓋）6 0 1 を有し、側面および底面に電池缶（外装缶）6 0 2 を有している。これら正極キャップと電池缶（外装缶）6 0 2 とは、ガスケット（絶縁パッキン）6 1 0 によって絶縁されている。

【 0 2 0 9 】

図 1 1 (B) 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 6 0 2 の内側には、帯状の正極 6 0 4 と負極 6 0 6 とがセパレータ 6 0 5 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 6 0 2 は、一端が閉じられ、他端が開いている。電池缶 6 0 2 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

10

20

30

40

50

。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電池缶 602 に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。

【0210】

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。

【0211】

また、図 11（C）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。

【0212】

図 11（D）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 11（D）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。温度制御装置 617 が有する熱媒体は絶縁性と不燃性を有することが好ましい。

【0213】

正極 604 に、先の実施の形態で説明した正極活物質を用いることで、高容量でサイクル特性に優れた円筒型の二次電池 600 とすることができる。

【0214】

〔二次電池の構造例〕

二次電池の別の構造例について、図 12 乃至図 16 を用いて説明する。

【0215】

図 12（A）及び図 12（B）は、二次電池の外観を示す図である。二次電池 913 は、回路基板 900 を介して、アンテナ 914、及びアンテナ 915 に接続されている。また、二次電池 913 には、ラベル 910 が貼られている。さらに、図 12（B）に示すように、二次電池 913 は、端子 951 と、端子 952 と、に接続されている。

【0216】

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。

【0217】

回路 9 1 2 は、回路基板 9 0 0 の裏面に設けられていてもよい。なお、アンテナ 9 1 4 及びアンテナ 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、E H 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。

【0218】

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。

10

【0219】

二次電池は、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ことができる機能を有する。層 9 1 6 としては、例えば磁性体を用いることができる。

【0220】

なお、二次電池の構造は、図 1 2 に限定されない。

【0221】

例えば、図 1 3 (A - 1) 及び図 1 3 (A - 2) に示すように、図 1 2 (A) 及び図 1 2 (B) に示す二次電池 9 1 3 の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 3 (A - 1) は、上記一対の面の一方を示した外観図であり、図 1 3 (A - 2) は、上記一対の面の他方を示した外観図である。なお、図 1 2 (A) 及び図 1 2 (B) に示す二次電池と同じ部分については、図 1 2 (A) 及び図 1 2 (B) に示す二次電池の説明を適宜援用できる。

20

【0222】

図 1 3 (A - 1) 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 3 (A - 2) 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。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ことができる機能を有する。層 9 1 7 としては、例えば磁性体を用いることができる。

30

【0223】

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 8 の両方のサイズを大きくすることができる。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 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 9 1 8 を介した二次電池と他の機器との通信方式としては、NFC (近距離無線通信) など、二次電池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。

【0224】

又は、図 1 3 (B - 1) に示すように、図 1 2 (A) 及び図 1 2 (B) に示す二次電池 9 1 3 に表示装置 9 2 0 を設けてもよい。表示装置 9 2 0 は、端子 9 1 1 に電氣的に接続される。なお、表示装置 9 2 0 が設けられる部分にラベル 9 1 0 を設けなくてもよい。なお、図 1 2 (A) 及び図 1 2 (B) に示す二次電池と同じ部分については、図 1 2 (A) 及び図 1 2 (B) に示す二次電池の説明を適宜援用できる。

40

【0225】

表示装置 9 2 0 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 9 2 0 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 9 2 0 の消費電力を低減することができる。

【0226】

又は、図 1 3 (B - 2) に示すように、図 1 2 (A) 及び図 1 2 (B) に示す二次電池 9

50

１３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１２（Ａ）及び図１２（Ｂ）に示す二次電池と同じ部分については、図１２（Ａ）及び図１２（Ｂ）に示す二次電池の説明を適宜援用できる。

【０２２７】

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、二次電池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。

【０２２８】

さらに、二次電池９１３の構造例について図１４及び図１５を用いて説明する。

【０２２９】

図１４（Ａ）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１４（Ａ）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。

【０２３０】

なお、図１４（Ｂ）に示すように、図１４（Ａ）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１４（Ｂ）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。

【０２３１】

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９１３による電界の遮蔽を抑制できる。なお、筐体９３０ａによる電界の遮蔽が小さければ、筐体９３０ａの内部にアンテナ９１４やアンテナ９１５などのアンテナを設けてもよい。筐体９３０ｂとしては、例えば金属材料を用いることができる。

【０２３２】

さらに、捲回体９５０の構造について図１５に示す。捲回体９５０は、負極９３１と、正極９３２と、セパレータ９３３と、を有する。捲回体９５０は、セパレータ９３３を挟んで負極９３１と、正極９３２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９３１と、正極９３２と、セパレータ９３３と、の積層を、さらに複数重ねてもよい。

【０２３３】

負極９３１は、端子９５１及び端子９５２の一方を介して図１２に示す端子９１１に接続される。正極９３２は、端子９５１及び端子９５２の他方を介して図１２に示す端子９１１に接続される。

【０２３４】

正極９３２に、先の実施の形態で説明した正極活物質を用いることで、高容量でサイクル特性に優れた二次電池９１３とすることができる。

【０２３５】

〔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１６乃至図２２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ができる。

【０２３６】

図 16 を用いて、ラミネート型の二次電池 980 について説明する。ラミネート型の二次電池 980 は、図 16 (A) に示す捲回体 993 を有する。捲回体 993 は、負極 994 と、正極 995 と、セパレータ 996 と、を有する。捲回体 993 は、図 15 で説明した捲回体 950 と同様に、セパレータ 996 を挟んで負極 994 と、正極 995 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。

【0237】

なお、負極 994、正極 995 およびセパレータ 996 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 994 はリード電極 997 およびリード電極 998 の一方を介して負極集電体（図示せず）に接続され、正極 995 はリード電極 997 およびリード電極 998 の他方を介して正極集電体（図示せず）に接続される。

10

【0238】

図 16 (B) に示すように、外装体となるフィルム 981 と、凹部を有するフィルム 982 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 993 を収納することで、図 16 (C) に示すように二次電池 980 を作製することができる。捲回体 993 は、リード電極 997 およびリード電極 998 を有し、フィルム 981 と、凹部を有するフィルム 982 との内部で電解液に含浸される。

【0239】

フィルム 981 と、凹部を有するフィルム 982 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 981 および凹部を有するフィルム 982 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。

20

【0240】

また、図 16 (B) および図 16 (C) 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。

【0241】

正極 995 に、先の実施の形態で説明した正極活物質を用いることで、高容量でサイクル特性に優れた二次電池 980 とすることができる。

【0242】

また図 16 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、たとえば図 17 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。

30

【0243】

図 17 (A) 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。

40

【0244】

図 17 (A) 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。

【0245】

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

50

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フィルムを用いることができる。

【0246】

また、ラミネート型の二次電池500の断面構造の一例を図17(B)に示す。図17(A)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、図17(B)に示すように、複数の電極層で構成する。

【0247】

図17(B)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17(B)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17(B)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、少なくてもよい。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。

10

【0248】

ここで、ラミネート型の二次電池500の外観図の一例を図18及び図19に示す。図18及び図19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。

20

【0249】

図20(A)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20(A)に示す例に限られない。

【0250】

[ラミネート型二次電池の作製方法]

30

ここで、図18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20(B)、(C)を用いて説明する。

【0251】

まず、負極506、セパレータ507及び正極503を積層する。図20(B)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。

【0252】

40

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。

【0253】

次に、図20(C)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。

【0254】

次に、外装体509に設けられた導入口から、電解液508(図示しない。)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、或いは不活性ガス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

50

ト型の二次電池である二次電池 5 0 0 を作製することができる。

【 0 2 5 5 】

正極 5 0 3 に、先の実施の形態で説明した正極活物質を用いることで、高容量でサイクル特性に優れた二次電池 5 0 0 とすることができる。

【 0 2 5 6 】

[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 2 1 および図 2 2 を参照して説明する。

【 0 2 5 7 】

図 2 1 (A) に、曲げることのできる二次電池 2 5 0 の上面概略図を示す。図 2 1 (B 1)、(B 2)、(C) にはそれぞれ、図 2 1 (A) 中の切断線 C 1 - C 2、切断線 C 3 - C 4、切断線 A 1 - A 2 における断面概略図である。二次電池 2 5 0 は、外装体 2 5 1 と、外装体 2 5 1 の内部に収容された正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b を有する。正極 2 1 1 a と電氣的に接続されたリード 2 1 2 a、および負極 2 1 1 b と電氣的に接続されたリード 2 1 2 b は、外装体 2 5 1 の外側に延在している。また外装体 2 5 1 で囲まれた領域には、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b に加えて電解液 (図示しない) が封入されている。

10

【 0 2 5 8 】

二次電池 2 5 0 が有する正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b について、図 2 2 を用いて説明する。図 2 2 (A) は、正極 2 1 1 a、負極 2 1 1 b およびセパレータ 2 1 4 の積層順を説明する斜視図である。図 2 2 (B) は正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b に加えて、リード 2 1 2 a およびリード 2 1 2 b を示す斜視図である。

20

【 0 2 5 9 】

図 2 2 (A) に示すように、二次電池 2 5 0 は、複数の短冊状の正極 2 1 1 a、複数の短冊状の負極 2 1 1 b および複数のセパレータ 2 1 4 を有する。正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b 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 2 1 1 a 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 2 1 1 b 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。

【 0 2 6 0 】

正極 2 1 1 a の正極活物質層の形成されていない面同士、および負極 2 1 1 b 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 2 1 1 a および負極 2 1 1 b は積層される。

30

【 0 2 6 1 】

また、正極 2 1 1 a の正極活物質層が形成された面と、負極 2 1 1 b の負極活物質層が形成された面の間にはセパレータ 2 1 4 が設けられる。図 2 2 では見やすくするためセパレータ 2 1 4 を点線で示す。

【 0 2 6 2 】

また図 2 2 (B) に示すように、複数の正極 2 1 1 a とリード 2 1 2 a は、接合部 2 1 5 a において電氣的に接続される。また複数の負極 2 1 1 b とリード 2 1 2 b は、接合部 2 1 5 b において電氣的に接続される。

【 0 2 6 3 】

次に、外装体 2 5 1 について図 2 1 (B 1)、(B 2)、(C)、(D) を用いて説明する。

40

【 0 2 6 4 】

外装体 2 5 1 は、フィルム状の形状を有し、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b を挟むように 2 つに折り曲げられている。外装体 2 5 1 は、折り曲げ部 2 6 1 と、一对のシール部 2 6 2 と、シール部 2 6 3 と、を有する。一对のシール部 2 6 2 は、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b 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 2 6 3 は、リード 2 1 2 a 及びリード 2 1 2 b 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。

【 0 2 6 5 】

外装体 2 5 1 は、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b と重なる部分に、稜線 2 7 1 と谷線 2

50

7 2 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 2 5 1 のシール部 2 6 2 及びシール部 2 6 3 は、平坦であることが好ましい。

【0 2 6 6】

図 2 1 (B 1) は、稜線 2 7 1 と重なる部分で切断した断面であり、図 2 1 (B 2) は、谷線 2 7 2 と重なる部分で切断した断面である。図 2 1 (B 1)、(B 2) は共に、二次電池 2 5 0 及び正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b の幅方向の断面に対応する。

【0 2 6 7】

ここで、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b の幅方向の端部、すなわち正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b の端部と、シール部 2 6 2 との間の距離を距離 L a とする。二次電池 2 5 0 に曲げるなどの変形を加えたとき、後述するように正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b が長さ方向に互いにずれるように変形する。その際、距離 L a が短すぎると、外装体 2 5 1 と正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b とが強く擦れ、外装体 2 5 1 が破損してしまう場合がある。特に外装体 2 5 1 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 L a を出来るだけ長く設定することが好ましい。一方で、距離 L a を大きくしすぎると、二次電池 2 5 0 の体積が増大してしまう。

【0 2 6 8】

また、積層された正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b の合計の厚さが厚いほど、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b と、シール部 2 6 2 との間の距離 L a を大きくすることが好ましい。

【0 2 6 9】

より具体的には、積層された正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b および図示しないがセパレータ 2 1 4 の合計の厚さを厚さ t としたとき、距離 L a 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 L a 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。

【0 2 7 0】

また、一对のシール部 2 6 2 の間の距離を距離 L b としたとき、距離 L b を正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b の幅（ここでは、負極 2 1 1 b の幅 W b ）よりも十分大きくすることが好ましい。これにより、二次電池 2 5 0 に繰り返し曲げるなどの変形を加えたときに、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b と外装体 2 5 1 とが接触しても、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b の一部が幅方向にずれることができるため、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b と外装体 2 5 1 とが擦れてしまうことを効果的に防ぐことができる。

【0 2 7 1】

例えば、一对のシール部 2 6 2 の間の距離 L a と、負極 2 1 1 b の幅 W b との差が、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b 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。

【0 2 7 2】

言い換えると、距離 L b、幅 W b、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。

【0 2 7 3】

【数 1】

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

【0 2 7 4】

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。

【0 2 7 5】

また、図 2 1 (C) はリード 2 1 2 a を含む断面であり、二次電池 2 5 0、正極 2 1 1 a

および負極 2 1 1 b の長さ方向の断面に対応する。図 2 1 (C) に示すように、折り曲げ部 2 6 1 において、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b の長さ方向の端部と、外装体 2 5 1 との間に空間 2 7 3 を有することが好ましい。

【 0 2 7 6 】

図 2 1 (D) に、二次電池 2 5 0 を曲げたときの断面概略図を示している。図 2 1 (D) は、図 2 1 (A) 中の切断線 B 1 - B 2 における断面に相当する。

【 0 2 7 7 】

二次電池 2 5 0 を曲げると、曲げの外側に位置する外装体 2 5 1 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 2 5 1 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 2 5 1 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 2 5 1 が変形することにより、曲げに伴って外装体 2 5 1 にかかる応力が緩和されるため、外装体 2 5 1 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 2 5 1 は破損することなく、小さな力で二次電池 2 5 0 を曲げることができる。

【 0 2 7 8 】

また、図 2 1 (D) に示すように、二次電池 2 5 0 を曲げると、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b 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 2 1 1 a および負極 2 1 1 b は、シール部 2 6 3 側の一端が固定部材 2 1 7 で固定されているため、折り曲げ部 2 6 1 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 2 1 1 a および負極 2 1 1 b にかかる応力が緩和され、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b 自体が伸縮する必要がない。その結果、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b が破損することなく二次電池 2 5 0 を曲げることができる。

【 0 2 7 9 】

また、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b と外装体 2 5 1 との間に空間 2 7 3 を有していることにより、曲げた時内側に位置する正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b が、外装体 2 5 1 に接触することなく、相対的にずれることができる。

【 0 2 8 0 】

図 2 1 および図 2 2 で例示した二次電池 2 5 0 は、繰り返し曲げ伸ばしを行っても、外装体の破損、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b 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。二次電池 2 5 0 が有する正極 2 1 1 a に、先の実施の形態で説明した正極活物質を用いることで、さらにサイクル特性に優れた電池とすることができる。

【 0 2 8 1 】

(実施の形態 4)

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。

【 0 2 8 2 】

まず実施の形態 3 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 2 3 (A) 乃至図 2 3 (G) 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。

【 0 2 8 3 】

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。

【 0 2 8 4 】

図 2 3 (A) は、携帯電話機の一例を示している。携帯電話機 7 4 0 0 は、筐体 7 4 0 1 に組み込まれた表示部 7 4 0 2 の他、操作ボタン 7 4 0 3 、外部接続ポート 7 4 0 4 、スピーカ 7 4 0 5 、マイク 7 4 0 6 などを用意している。なお、携帯電話機 7 4 0 0 は、二次

10

20

30

40

50

電池 7407 を有している。上記の二次電池 7407 に本発明の一態様の二次電池を用いることで、軽量で長寿命な携帯電話機を提供できる。

【0285】

図 23 (B) 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 23 (C) に示す。二次電池 7407 は薄型の蓄電池である。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 7408 を有している。例えば、集電体は銅箔であり、一部ガリウムと合金化させて、集電体と接する活物質層との密着性を向上し、二次電池 7407 が曲げられた状態での信頼性

10

【0286】

図 23 (D) は、バングル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 23 (E) 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、筐体に変形して二次電池 7104 の一部または全部の曲率が変化する。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が曲率半径であり、曲率半径の逆数を曲率と呼ぶ。具体的には、曲率半径が 40 mm 以上 150 mm 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 40 mm 以上 150 mm 以下の範囲であれば、高い信頼性を維持できる。上記の二次電池 7104 に本発明の一態様の二次電池を用いることで、軽量で長寿命な携帯表示装置を提供できる。

20

【0287】

図 23 (F) 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 などを用意する。

【0288】

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。

30

【0289】

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。

【0290】

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。

40

【0291】

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。

【0292】

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。

【0293】

50

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。本発明の一態様の二次電池を用いることで、軽量で長寿命な携帯情報端末を提供できる。例えば、図 23 (E) 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。

【0294】

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。

【0295】

図 23 (G) 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。

10

【0296】

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。

【0297】

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。

20

【0298】

表示装置 7300 が有する二次電池として本発明の一態様の二次電池を用いることで、軽量で長寿命な表示装置を提供できる。

【0299】

また、先の実施の形態で示したサイクル特性のよい二次電池を電子機器に実装する例を図 23 (H)、図 24 および図 25 を用いて説明する。

【0300】

日用電子機器に二次電池として本発明の一態様の二次電池を用いることで、軽量で長寿命な製品を提供できる。例えば、日用電子機器として、電動歯ブラシ、電気シェーバー、電動美容機器などが挙げられ、それらの製品の二次電池としては、使用者の持ちやすさを考え、形状をスティック状とし、小型、軽量、且つ、大容量の二次電池が望まれている。

30

【0301】

図 23 (H) はタバコ収容喫煙装置（電子タバコ）とも呼ばれる装置の斜視図である。図 23 (H) において電子タバコ 7500 は、加熱素子を含むアトマイザ 7501 と、アトマイザに電力を供給する二次電池 7504 と、液体供給ボトルやセンサなどを含むカートリッジ 7502 で構成されている。安全性を高めるため、二次電池 7504 の過充電や過放電を防ぐ保護回路を二次電池 7504 に電氣的に接続してもよい。図 23 (H) に示した二次電池 7504 は、充電機器と接続できるように外部端子を有している。二次電池 7504 は持った場合に先端部分となるため、トータルの長さが短く、且つ、重量が軽いことが望ましい。本発明の一態様の二次電池は高容量、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小型であり、且つ、軽量の電子タバコ 7500 を提供できる。

40

【0302】

次に、図 24 (A) および図 24 (B) に、2 つ折り可能なタブレット型端末の一例を示す。図 24 (A) および図 24 (B) に示すタブレット型端末 9600 は、筐体 9630 a、筐体 9630 b、筐体 9630 a と筐体 9630 b 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、スイッチ 9627、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

50

る。図 2 4 (A) は、タブレット型端末 9 6 0 0 を開いた状態を示し、図 2 4 (B) は、タブレット型端末 9 6 0 0 を閉じた状態を示している。

【 0 3 0 3 】

また、タブレット型端末 9 6 0 0 は、筐体 9 6 3 0 a および筐体 9 6 3 0 b の内部に蓄電体 9 6 3 5 を有する。蓄電体 9 6 3 5 は、可動部 9 6 4 0 を通り、筐体 9 6 3 0 a と筐体 9 6 3 0 b に渡って設けられている。

【 0 3 0 4 】

表示部 9 6 3 1 は、全て又は一部の領域をタッチパネルの領域とすることができ、また、当該領域に表示されたアイコンを含む画像、文字、入力フォームなどに触れることでデータ入力を行うことができる。例えば、筐体 9 6 3 0 a 側の表示部 9 6 3 1 の全面にキーボードボタンを表示させて、筐体 9 6 3 0 b 側の表示部 9 6 3 1 に文字、画像などの情報を表示させて用いてもよい。

10

【 0 3 0 5 】

また、筐体 9 6 3 0 b 側の表示部 9 6 3 1 にキーボードを表示させて、筐体 9 6 3 0 a 側の表示部 9 6 3 1 に文字、画像などの情報を表示させて用いてもよい。また、表示部 9 6 3 1 にタッチパネルのキーボード表示切り替えボタンを表示するようにして、当該ボタンに指やスタイラスなどで触れることで表示部 9 6 3 1 にキーボードボタン表示するようにしてもよい。

【 0 3 0 6 】

また、スイッチ 9 6 2 5 乃至スイッチ 9 6 2 7 は、タブレット型端末 9 6 0 0 を操作するためのインターフェースだけでなく、様々な機能の切り替えを行うことができるインターフェースとしてもよい。例えば、スイッチ 9 6 2 5 乃至スイッチ 9 6 2 7 の少なくとも一は、タブレット型端末 9 6 0 0 の電源のオン・オフを切り替えるスイッチとして機能してもよい。また、例えば、スイッチ 9 6 2 5 乃至スイッチ 9 6 2 7 の少なくとも一は、縦表示又は横表示などの表示の向きを切り替える機能、又は白黒表示やカラー表示の切り替える機能を有してもよい。また、例えば、スイッチ 9 6 2 5 乃至スイッチ 9 6 2 7 の少なくとも一は、表示部 9 6 3 1 の輝度を調整する機能を有してもよい。また、表示部 9 6 3 1 の輝度は、タブレット型端末 9 6 0 0 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最適化する構成とすることができる。なお、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。

20

30

【 0 3 0 7 】

図 2 4 (B) は、タブレット型端末 9 6 0 0 を 2 つ折りに閉じた状態であり、タブレット型端末 9 6 0 0 は、筐体 9 6 3 0、太陽電池 9 6 3 3、D C D C コンバータ 9 6 3 6 を含む充放電制御回路を 9 6 3 4 有する。また、蓄電体 9 6 3 5 として、本発明の一態様に係る二次電池を用いる。

【 0 3 0 8 】

なお、上述の通り、タブレット型端末 9 6 0 0 は 2 つ折りが可能であるため、未使用時に筐体 9 6 3 0 a および筐体 9 6 3 0 b 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 9 6 3 1 を保護できるため、タブレット型端末 9 6 0 0 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 9 6 3 5 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 9 6 0 0 を提供できる。

40

【 0 3 0 9 】

また、この他にも図 2 4 (A) および図 2 4 (B) に示したタブレット型端末 9 6 0 0 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。

【 0 3 1 0 】

50

タブレット型端末 9 6 0 0 の表面に装着された太陽電池 9 6 3 3 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。なお蓄電体 9 6 3 5 としては、リチウムイオン電池を用いると、小型化を図れる等の利点がある。

【 0 3 1 1 】

また、図 2 4 (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 4 (C) にブロック図を示し説明する。図 2 4 (C) には、太陽電池 9 6 3 3、蓄電体 9 6 3 5、D C D C コンバータ 9 6 3 6、コンバータ 9 6 3 7、スイッチ S W 1 乃至 S W 3、表示部 9 6 3 1 について示しており、蓄電体 9 6 3 5、D C D C コンバータ 9 6 3 6、コンバータ 9 6 3 7、スイッチ S W 1 乃至 S W 3 が、図 2 4 (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。

10

【 0 3 1 2 】

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 D C D C 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 S W 1 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 S W 1 をオフにし、スイッチ S W 2 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。

20

【 0 3 1 3 】

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。

【 0 3 1 4 】

図 2 5 に、他の電子機器の例を示す。図 2 5 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、T V 放送受信用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。

30

【 0 3 1 5 】

表示部 8 0 0 2 には、液晶表示装置、有機 E L 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、D M D (D i g i t a l M i c r o m i r r o r D e v i c e)、P D P (P l a s m a D i s p l a y P a n e l)、F E D (F i e l d E m i s s i o n D i s p l a y) などの、半導体表示装置を用いることができる。

40

【 0 3 1 6 】

なお、表示装置には、T V 放送受信用の他、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。

【 0 3 1 7 】

図 2 5 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 8 1 0 3 等を有する。図 2 5 では、二次電池 8 1 0 3 が、筐体 8 1 0 1 及び光源 8 1 0 2 が据え付けられた天井 8 1 0 4 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 8 1 0 3 は、筐体 8 1 0 1 の内部に設けられていても良い。照明装

50

置 8 1 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 1 0 3 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 1 0 3 を無停電電源として用いることで、照明装置 8 1 0 0 の利用が可能となる。

【 0 3 1 8 】

なお、図 2 5 では天井 8 1 0 4 に設けられた据え付け型の照明装置 8 1 0 0 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 8 1 0 4 以外、例えば側壁 8 1 0 5、床 8 1 0 6、窓 8 1 0 7 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。

【 0 3 1 9 】

また、光源 8 1 0 2 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。

【 0 3 2 0 】

図 2 5 において、室内機 8 2 0 0 及び室外機 8 2 0 4 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 8 2 0 3 を用いた電子機器の一例である。具体的に、室内機 8 2 0 0 は、筐体 8 2 0 1、送風口 8 2 0 2、二次電池 8 2 0 3 等を有する。図 2 5 では、二次電池 8 2 0 3 が、室内機 8 2 0 0 に設けられている場合を例示しているが、二次電池 8 2 0 3 は室外機 8 2 0 4 に設けられていても良い。或いは、室内機 8 2 0 0 と室外機 8 2 0 4 の両方に、二次電池 8 2 0 3 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 8 2 0 3 に蓄積された電力を用いることもできる。特に、室内機 8 2 0 0 と室外機 8 2 0 4 の両方に二次電池 8 2 0 3 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 8 2 0 3 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。

【 0 3 2 1 】

なお、図 2 5 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。

【 0 3 2 2 】

図 2 5 において、電気冷凍冷蔵庫 8 3 0 0 は、本発明の一態様に係る二次電池 8 3 0 4 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 8 3 0 0 は、筐体 8 3 0 1、冷蔵室用扉 8 3 0 2、冷凍室用扉 8 3 0 3、二次電池 8 3 0 4 等を有する。図 2 5 では、二次電池 8 3 0 4 が、筐体 8 3 0 1 の内部に設けられている。電気冷凍冷蔵庫 8 3 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 3 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 3 0 4 を無停電電源として用いることで、電気冷凍冷蔵庫 8 3 0 0 の利用が可能となる。

【 0 3 2 3 】

なお、上述した電子機器のうち、電子レンジ等の高周波加熱装置、電気炊飯器などの電子機器は、短時間で高い電力を必要とする。よって、商用電源では賄いきれない電力を補助するための補助電源として、本発明の一態様に係る二次電池を用いることで、電子機器の使用時に商用電源のブレーカーが落ちるのを防ぐことができる。

【 0 3 2 4 】

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 8 3 0 0 の場合、気温が低く、冷蔵室用扉 8 3 0 2、冷凍室用扉 8 3 0 3 の開閉が行われない夜間において、二次電池 8 3 0 4 に電力を蓄える。そして、気温が高くなり、冷蔵室用扉 8 3 0 2、冷凍室用扉 8 3 0 3 の開閉が行わ

10

20

30

40

50

れる昼間において、二次電池 8 3 0 4 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。

【 0 3 2 5 】

本発明の一態様により、二次電池のサイクル特性が良好となり、信頼性を向上させることができる。また、本発明の一態様によれば、高容量の二次電池とすることができ、よって、二次電池の特性を向上することができ、よって、二次電池自体を小型軽量化することができる。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、より軽量の電子機器とすることができる。本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることで実施することが可能である。

【 0 3 2 6 】

(実施の形態 5)

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。

【 0 3 2 7 】

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

【 0 3 2 8 】

図 2 6 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 2 6 (A) に示す自動車 8 4 0 0 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 8 4 0 0 は二次電池を有する。二次電池は、車内の床部分に対して、図 1 1 (C) および図 1 1 (D) に示した二次電池のモジュールを並べて使用すればよい。また、図 1 6 に示す二次電池を複数組み合わせた電池パックを車内の床部分に対して設置してもよい。二次電池は電気モーター 8 4 0 6 を駆動するだけでなく、ヘッドライト 8 4 0 1 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。

【 0 3 2 9 】

また、二次電池は、自動車 8 4 0 0 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 8 4 0 0 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。

【 0 3 3 0 】

図 2 6 (B) に示す自動車 8 5 0 0 は、自動車 8 5 0 0 が有する二次電池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 2 6 (B) に、地上設置型の充電装置 8 0 2 1 から自動車 8 5 0 0 に搭載された二次電池 8 0 2 4 、 8 0 2 5 に、ケーブル 8 0 2 2 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 C H A d e M O (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 8 0 2 1 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 8 5 0 0 に搭載された二次電池 8 0 2 4 、 8 0 2 5 を充電することができる。充電は、 A C D C 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。

【 0 3 3 1 】

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。

【 0 3 3 2 】

また、図 2 6 (C) 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 2 6

10

20

30

40

50

(C)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。

【0333】

また、図26(C)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。二次電池8602は、取り外し可能となっており、充電時には二次電池8602を屋内に持って運び、充電し、走行する前に収納すればよい。

【0334】

本発明の一態様によれば、二次電池のサイクル特性が良好となり、二次電池の容量を大きくすることができる。よって、二次電池自体を小型軽量化することができる。二次電池自体を小型軽量化できれば、車両の軽量化に寄与するため、航続距離を向上させることができる。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、サイクル特性が良好であれば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。

【0335】

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることで実施することが可能である。

【実施例1】

【0336】

本実施例では、本発明の一態様の正極活物質100と比較例のコバルト酸リチウムを作製し、XRDにより分析した結果について説明する。

【0337】

[正極活物質の作製]

サンプル01

本発明の一態様の正極活物質のサンプル01として、出発材料にマグネシウムおよびフッ素を加えてコバルト酸リチウムの粒子を作製し、その後加熱したものを作製した。

【0338】

サンプル01では、実施の形態1のステップS11で説明したように、出発材料のリチウム源として炭酸リチウム、コバルト源として酸化コバルト、マグネシウム源として酸化マグネシウム、フッ素源としてフッ化リチウムを用意した。そして各元素の比がLi1.02Co0.99Mg0.01O1.98F0.02となるように秤量した。

【0339】

次に、ステップS12として、出発材料を混合した。混合はジルコニアボールを有するボールミルを用いて、250rpmで2時間行った。

【0340】

次に、ステップS13として、混合した材料を酸化アルミニウム製の坩堝（以後、アルミナ坩堝と呼称する。）に入れて加熱した。マッフル炉を用いて、乾燥空気雰囲気の流れは10L/minとし、保持温度950（昇温200/時間）、保持時間10時間とした。保持温度から室温までの降温時間は10時間以上15時間以下とした。

【0341】

チタンおよびアルミニウムの被覆処理をしないためステップS14は行わなかった。

【0342】

次に、ステップS15として、ステップS13で合成したマグネシウムおよびフッ素を含むコバルト酸リチウム粒子をアルミナ坩堝に入れて加熱した。マッフル炉を用いて、酸素雰囲気の流れは10L/minとし、保持温度900（昇温200/時間）、保持時間2時間とした。保持温度から室温までの降温時間は10時間以上15時間以下とした。

10

20

30

40

50

【 0 3 4 3 】

その後、解砕処理を行った。解砕処理は、ふるいにかけることにより行い、ふるいは目開きが $53\text{ }\mu\text{m}$ のものを用いた。

【 0 3 4 4 】

最後に粒子を回収し、サンプル 0 1 の正極活物質を得た。なお上述の条件で作製した正極活物質は、表層部のマグネシウムおよびフッ素の濃度が内部よりも高くなることがわかっている。

【 0 3 4 5 】

サンプル 0 2

サンプル 0 2 は、本発明の一態様の正極活物質として、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粒子を加熱したものを作製した。

10

【 0 3 4 6 】

サンプル 0 2 では、出発材料としてコバルト酸リチウム粒子（日本化学工業株式会社製、商品名：C - 2 0 F）を用いた。そのためサンプル 0 2 では、実施の形態 1 で説明したステップ S 1 2 およびステップ S 1 3 を省略した。なお上記コバルト酸リチウム粒子は、粒径（ D_{50} ）が約 $20\text{ }\mu\text{m}$ であり、XPS で分析可能な領域にフッ素、マグネシウム、カルシウム、ナトリウム、シリコン、硫黄、リンを含むコバルト酸リチウム粒子である。またチタンおよびアルミニウムの被覆処理をしないためステップ S 1 4 も行わなかった。

【 0 3 4 7 】

次にステップ S 1 5 として、コバルト酸リチウム粒子をアルミナ坩堝に入れて加熱した。マッフル炉を用いて、乾燥空気雰囲気の流れは 5 L/min とし、保持温度 800°C （昇温 $200^\circ\text{C}/\text{時間}$ ）、保持時間 2 時間とした。保持温度から室温までの降温時間は 1 0 時間以上 1 5 時間以下とした。その後はサンプル 0 1 と同様にふるいにかけ、回収した。なお上述の条件で作製した正極活物質も、表層部のマグネシウムおよびフッ素の濃度が内部よりも高くなることがわかっている。

20

【 0 3 4 8 】

サンプル 0 3

サンプル 0 3 は本発明の一態様の正極活物質として、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粒子に、ゾルゲル法によりチタンを被覆した正極活物質を作製した。

【 0 3 4 9 】

サンプル 0 3 でも、出発材料としてコバルト酸リチウム粒子（日本化学工業株式会社製、商品名：C - 2 0 F）を用いた。そのためステップ S 1 2 およびステップ S 1 3 を省略した。

30

【 0 3 5 0 】

次にステップ S 1 4 として、上記のコバルト酸リチウム粒子に、チタンを含む材料を被覆した。具体的には、イソプロパノールに TTIP を溶解し、TTIP のイソプロパノール溶液を作製した。そして該溶液に、コバルト酸リチウム粒子を混合した。TTIP がマグネシウムとフッ素を含むコバルト酸リチウムに対して 0.004 ml/g となるように混合した。

【 0 3 5 1 】

この混合液を、マグネチックスターラーで 7 2 時間、 25°C 、湿度 $90\% \text{ RH}$ の条件下で蓋をせずに攪拌した。この処理により、雰囲気中の水と TTIP で加水分解および重縮合反応を起こさせ、マグネシウムとフッ素を有するコバルト酸リチウム粒子の表面に、チタンを含む層を形成させた。

40

【 0 3 5 2 】

上記の処理を終えた混合液を遠心分離し、沈殿物を回収した。遠心分離は 3000 rpm で 1 分行い、洗浄にはイソプロパノールを用いた。

【 0 3 5 3 】

回収した沈殿物を、 70°C で 3 時間、通風乾燥炉にて乾燥した。

【 0 3 5 4 】

50

次にステップ S 1 5 として、チタンを有する材料で被覆されたコバルト酸リチウム粒子をアルミナ坩堝に入れて加熱した。マッフル炉を用いて、酸素雰囲気の流れは 10 L / min とし、保持温度 800 (昇温 200 / 時間)、保持時間 2 時間とした。保持温度から室温までの降温時間は 10 時間以上 15 時間以下とした。その後はサンプル 0 1 と同様にふるいにかけ、回収した。上述の条件で作製した正極活物質は、表層部のチタン、マグネシウムおよびフッ素の濃度が内部よりも高くなることがわかっている。またチタン濃度のピークは、マグネシウム濃度のピークよりも深い領域にあることがわかっている。

【 0 3 5 5 】

サンプル 0 4

サンプル 0 4 は本発明の一態様の正極活物質として、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粒子に、ゾルゲル法によりアルミニウムを被覆した正極活物質を作製した。

10

【 0 3 5 6 】

サンプル 0 4 でも、出発原料としてコバルト酸リチウム粒子 (日本化学工業株式会社製、商品名 : C - 2 0 F) を用いた。そのためステップ S 1 2 およびステップ S 1 3 を省略した。

【 0 3 5 7 】

次にステップ S 1 4 として、上記のコバルト酸リチウム粒子に、アルミニウムを含む材料を被覆した。具体的には、イソプロパノールにアルミニウムイソプロポキシドを溶解し、アルミニウムイソプロポキシドのイソプロパノール溶液を作製した。そして該溶液に、コバルト酸リチウム粒子を混合した。アルミニウムイソプロポキシドがマグネシウムとフッ素を含むコバルト酸リチウムに対して 0.0279 g / g となるように混合した。

20

【 0 3 5 8 】

この混合液を、マグネチックスターラーで 8 時間、 25 、湿度 $90\% \text{ RH}$ の条件下で蓋をせずに攪拌した。この処理により、雰囲気中の水とアルミニウムイソプロポキシドで加水分解および重縮合反応を起こさせ、マグネシウムとフッ素を有するコバルト酸リチウム粒子の表面に、アルミニウムを含む層を形成させた。

【 0 3 5 9 】

上記の処理を終えた混合液をろ過し、残渣を回収した。ろ過のフィルターには、桐山ろ紙 (No . 4)、洗浄にはイソプロパノールを用いた。

30

【 0 3 6 0 】

回収した残渣を、 70 で 1 時間、真空ベルジャーにて乾燥した。

【 0 3 6 1 】

次にステップ S 1 5 として、アルミニウムを有する材料で被覆されたコバルト酸リチウム粒子をアルミナ坩堝に入れて加熱した。マッフル炉を用いて、酸素雰囲気の流れは 10 L / min とし、保持温度 800 (昇温 200 / 時間)、保持時間 2 時間とした。保持温度から室温までの降温時間は 10 時間以上 15 時間以下とした。その後はサンプル 0 1 と同様にふるいにかけ、回収した。上述の条件で作製した正極活物質は、表層部のアルミニウム、マグネシウムおよびフッ素の濃度が内部よりも高くなることがわかっている。またアルミニウム濃度のピークは、マグネシウム濃度のピークよりも深い領域にあることがわかっている。

40

【 0 3 6 2 】

サンプル 0 5

サンプル 0 5 は比較例として、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粒子 (日本化学工業株式会社製、商品名 : C - 2 0 F) を、ゾルゲル処理や加熱をせずに、そのまま用いた。

【 0 3 6 3 】

サンプル 0 6

サンプル 0 6 は比較例として、マグネシウムおよびフッ素を含まないコバルト酸リチウム粒子に、ゾルゲル法によりアルミニウムを被覆した。

50

【 0 3 6 4 】

サンプル 0 6 では、出発材料としてコバルト酸リチウム粒子（日本化学工業株式会社製、商品名：C - 5 H）を用いた。そのためステップ S 1 2 およびステップ S 1 3 を省略した。なお上記コバルト酸リチウム粒子は、粒径（D 5 0）が約 5 μ m であり、X P S 等でマグネシウムが検出されないコバルト酸リチウム粒子である。

【 0 3 6 5 】

次にステップ S 1 4 として、上記のコバルト酸リチウム粒子に、アルミニウムを含む材料を被覆した。具体的には、イソプロパノールにアルミニウムイソプロポキシドを溶解し、アルミニウムイソプロポキシドのイソプロパノール溶液を作製した。そして該溶液に、コバルト酸リチウム粒子を混合した。アルミニウムイソプロポキシドがマグネシウムとフッ素を含むコバルト酸リチウムに対して 0 . 0 9 1 7 g / g となるように混合した。

10

【 0 3 6 6 】

そしてサンプル 0 4 と同様に攪拌し、回収し、乾燥した。

【 0 3 6 7 】

次にステップ S 1 5 として、アルミニウムを有する材料で被覆されたコバルト酸リチウム粒子を加熱し、冷却し、回収した。加熱温度を 5 0 0 とした他は、サンプル 0 4 と同様に作製した。

【 0 3 6 8 】

サンプル 0 1 からサンプル 0 6 の作製条件を表 1 に示す。

【 0 3 6 9 】

20

【表 1】

	出発材料	第1の加熱	被覆材料	第2の加熱
Sample01	Li ₂ CO ₃ , Co ₂ O ₃ , MgO, LiF	950°C, 10hr	なし	900°C, 2hr, O ₂
Sample02	Mg,Fを含む LiCoO ₂	なし	なし	800°C, 2hr, Dry air
Sample03	Mg,Fを含む LiCoO ₂	なし	Ti	800°C, 2hr, O ₂
Sample04	Mg,Fを含む LiCoO ₂	なし	Al	800°C, 2hr, O ₂
Sample05(比較例)	Mg,Fを含む LiCoO ₂	なし	なし	なし
Sample06(比較例)	LiCoO ₂	なし	Al	500°C, 2hr, O ₂

30

【 0 3 7 0 】

[二次電池の作製]

上記で作製したサンプル 0 1 からサンプル 0 6 の正極活物質を用いて、C R 2 0 3 2 タイプ（直径 2 0 mm 高さ 3 . 2 mm）のコイン型の二次電池を作製した。

【 0 3 7 1 】

正極には、上記で作製した正極活物質（L C O）と、アセチレンブラック（A B）と、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）を L C O : A B : P V D F = 9 5 : 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。

40

【 0 3 7 2 】

対極にはリチウム金属を用いた。

【 0 3 7 3 】

電解液が有する電解質には、1 m o l / L の六フッ化リン酸リチウム（L i P F 6）を用い、電解液には、エチレンカーボネート（E C）とジエチルカーボネート（D E C）が E C : D E C = 3 : 7（体積比）、ビニレンカーボネート（V C）が 2 w t % で混合されたものをを用いた。

【 0 3 7 4 】

セパレータには厚さ 2 5 μ m のポリプロピレンを用いた。

【 0 3 7 5 】

50

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用いた。

【０３７６】

[初回充電後の X R D]

サンプル 0 1 からサンプル 0 6 の正極活物質を用いた二次電池を、所定の電圧で C C C V 充電した。具体的には所定の電圧まで 0 . 5 C で定電流充電した後、電流値が 0 . 0 1 C となるまで定電圧充電した。そして充電状態の二次電池をアルゴン雰囲気グローブボックス内で解体して正極を取り出し、DMC（ジメチルカーボネート）で洗浄して電解液を取り除いた。そして Cu K 1 線による粉末 X R D により解析を行った。なお、当該解析では、Bruker AXS 社製全自動多目的 X 線回折装置 D 8 ADVANCE を用いた。X R D 装置は粉末サンプル用のセッティングとしたが、サンプルの高さは装置の要求する測定面に合わせた。また、サンプルを湾曲させず平らにしてセッティングした。

10

【０３７７】

図 2 7 に、サンプル 0 1 の正極活物質を用いた二次電池を、4 . 6 V で充電した後の正極の X R D パターンを示す。比較のため、図 3 と同じ擬スピネル型結晶構造と H 1 - 3 型結晶構造のパターンもあわせて示す。4 . 6 V で充電したときのサンプル 0 1 では、擬スピネル型結晶構造と H 1 - 3 型結晶構造が混在していた。またリートベルト解析により、擬スピネル型の結晶構造を 6 6 w t % 有することが推定された。

【０３７８】

図 2 8 に、サンプル 0 2 の正極活物質を用いた二次電池を、4 . 1 V、4 . 2 V、4 . 3 V、4 . 4 V、4 . 5 V、4 . 6 V、4 . 7 V、および 4 . 8 V で充電した後の正極の X R D パターンを示す。4 . 6 V で充電したときのサンプル 0 2 が、擬スピネル型結晶構造を有することが明らかとなった。また、4 . 7 V 以上で充電したときのサンプル 0 2 は、擬スピネルと異なる結晶構造を有し、またピークの幅が広がり結晶性が低下していることが推測された。

20

【０３７９】

図 2 9 に、サンプル 0 3 の正極活物質を用いた二次電池を、4 . 1 V、4 . 2 V、4 . 3 V、4 . 4 V、4 . 5 V、4 . 6 V、4 . 7 V、および 4 . 8 V で充電した後の正極の X R D パターンを示す。サンプル 0 3 も 4 . 6 V で充電したとき擬スピネル型結晶構造を有することが明らかとなった。また、4 . 6 V で充電したサンプル 0 3 はより明瞭なパターンを示し、4 . 6 V で充電したサンプル 0 2 よりも擬スピネル以外の結晶構造が少ないことが推測された。また、4 . 7 V 以上で充電したときのサンプル 0 3 は、擬スピネルと異なる結晶構造を有し、またピークの幅が広がり結晶性が低下していることが推測された。

30

【０３８０】

図 3 0 に、サンプル 0 4 の正極活物質を用いた二次電池を、4 . 6 V、4 . 7 V、および 4 . 8 V で充電した後の正極の X R D パターンを示す。サンプル 0 4 は 4 . 6 V および 4 . 7 V で充電したとき擬スピネル型結晶構造を有することが明らかとなった。また、4 . 8 V で充電したときのサンプル 0 4 は、擬スピネルと異なる結晶構造を有し、またピークの幅が広がり結晶性が低下していることが推測された。

【０３８１】

図 3 1 に、比較例のサンプル 0 5 の正極活物質を用いた二次電池を、4 . 1 V、4 . 2 V、4 . 3 V、4 . 4 V、4 . 5 V、4 . 6 V、4 . 7 V、および 4 . 8 V で充電した後の正極の X R D パターンを示す。比較例のサンプル 0 5 は 4 . 6 V 以上 4 . 7 V 以下で充電したとき、擬スピネル型結晶構造でなく H 1 - 3 の結晶構造を有することが明らかとなった（4 3 . 5 ° から 4 6 °（2 ）までのピークが特に特徴的である）。また、4 . 5 V と 4 . 6 V の間で H 1 - 3 型結晶構造に変化することが明らかとなった。また、4 . 8 V で充電したときのサンプル 0 5 は擬スピネルとも H 1 - 3 とも異なる結晶構造を有し、またピークの幅が広がり結晶性が低下していることが推測された。

40

【０３８２】

図 3 2 に、比較例のサンプル 0 6 の正極活物質を用いた二次電池を 4 . 6 V で充電した後の正極の X R D パターンを示す。4 . 6 V で充電したときのサンプル 0 6 は H 1 - 3 型結

50

晶構造を有することが明らかになった。

【0383】

[複数回充電後のXRD]

次に、サンプル02、サンプル03および比較例であるサンプル05について4.6Vで複数回充電した後にXRDにより解析を行った。具体的には4.6VでCCCV充電したものを、1回充電したサンプルとした。また4.6VでCCCV充電した後、放電電圧が2.5Vとなるまで定電流放電(CC放電)し、さらに4.6VでCCCV充電したものを、2回充電したサンプルとした。一部では同様に9回充電したサンプルも作製した。

【0384】

図33に、サンプル02の正極活物質を用いた二次電池を、4.6Vで1回充電した後、および2回充電した後の正極のXRDパターンを示す。1回目の充電では擬スピネル型結晶構造だけでなく、H1-3型結晶構造や他の構造が存在し、結晶性が低下していることが推測された。しかし2回目の充電では擬スピネル型結晶構造以外の構造が減少し、1回目よりも結晶性が高くなっていた。

10

【0385】

図34に、サンプル03の正極活物質を用いた二次電池を、4.6Vで1回、2回および9回充電した後の正極のXRDパターンを示す。サンプル03でも、1回目の充電では擬スピネル型結晶構造だけでなく、H1-3型結晶構造や他の構造が存在し、結晶性が低下していることが推測された。しかし2回目以降の充電では擬スピネル型結晶構造以外の構造が減少し、擬スピネル型結晶構造については高い結晶性を保っていた。

20

【0386】

図35に、比較例であるサンプル05の正極活物質を用いた二次電池を、4.6Vで1回および2回充電した後の正極のXRDパターンを示す。サンプル05では、1回目および2回目の充電ともにH1-3型結晶構造の構造を有した。これも43.5°から46°(2θ)までに存在するピークに注目すると特徴が明らかである。

【0387】

[複数回放電後のXRD]

次に、サンプル02、サンプル03および比較例であるサンプル05について、10回放電した後にXRDにより解析を行った。具体的には、CCCV充電(4.6V)後にCC放電(2.5V)を行う充放電を10回繰り返した後、放電状態の二次電池を解体して正極を取り出し、XRDにより解析を行った。

30

【0388】

図36に、サンプル02、サンプル03および比較例であるサンプル05の10回放電した後の正極のXRDパターンを示す。比較のため、図3と同じLiCoO₂(O3)、擬スピネル型結晶構造、およびH1-3型結晶構造のパターンもあわせて示す。サンプル02、サンプル03、およびサンプル05いずれもLiCoO₂(O3)の構造を有していた。しかし、サンプル05ではLiCoO₂(O3)における(003)面、(006)面など、c軸に垂直な面からの回折ピークの幅が広がり、結晶性が低下していた。それに対して、サンプル02とサンプル03はCoO₂層のずれが生じないため高い結晶性を保っており、10回充放電した後の劣化が少ないことが推測された。

40

【0389】

[体積変化]

次に、サンプル03の各充電深度のXRDパターンから格子定数、および結晶構造を推測した。そして各結晶構造のユニットセルあたりの体積を求め、充電前の体積と比較した。また他の結晶構造と比較しやすくするため、H1-3型結晶構造のc軸としてユニットセルの1/2の値を用いて計算した。

【0390】

表2に、サンプル03の各充電深度のXRDパターンから推測される格子定数および結晶構造を示す。

【0391】

50

【表 2】

充電電圧 (V)	充電容量 (mAh/g)	存在比 (wt%)	a軸 (Å)	c軸 (Å)	ユニットセル 体積(Å ³)	体積 変化率(%)	結晶構造
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	擬スピネル
		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】

4.1 V以上4.5 V以下で充電したときはいずれも、空間群 R - 3 m に属する 2 相の結晶構造をとることが推定された。これは各正極活物質の粒子内、または粒子間で充電深度の差が生じているためと考えられた。表 2 では R - 3 m (1) と R - 3 m (2) と表記した。

【0393】

そして 4.6 V で充電したときは、擬スピネル型結晶構造と H 1 - 3 型結晶構造が混合していることが推定された。またリートベルト解析により、擬スピネル型結晶構造は 77 wt % 以上有することが推定された。

【0394】

また 4.7 V で充電したときは、H 1 - 3 型結晶構造と O 1 型結晶構造が混合していることが推定された。

【0395】

また擬スピネル型結晶構造は、O 3 型結晶構造からの体積変化率が 2.5 % 以下、より詳細には 2.2 % 以下であるのに対して、H 1 - 3 型結晶構造の場合は O 3 型結晶構造からの体積変化率が 3.5 % 以上であった。

【0396】

表 2 の体積変化率をグラフにしたものを、図 37 に示す。O 3 : 充電深度 0 を示すマーカのみグラフ上部の横軸を参照する。また、図 37 では、結晶構造が R - 3 m (1) (2)、擬スピネル型結晶構造、H 1 - 3 型結晶構造、又は O 1 型結晶構造のいずれかに推定されるものを個々のマーカで示している。

【0397】

表 2 および図 37 から明らかなように、擬スピネル型結晶構造は H 1 - 3 型結晶構造よりもユニットセルあたりの体積変化が少ない。また 4.6 V で充電されたサンプル 03 は、擬スピネル型結晶構造を 77 wt % 以上有するため、結晶構造および体積の変化が抑制されていることが明らかとなった。

【0398】

[サイクル特性]

次に、サンプル 01、サンプル 03 およびサンプル 05 を用いた二次電池のサイクル特性を評価した。

【0399】

なお、サイクル特性を評価したサンプル 01 およびサンプル 03 は、XRD 解析サンプルとロットが異なり、わずかに作製条件が異なるためグラフ中にアスタリスクを付したが、正極活物質としての特徴に大きな違いはない。具体的には、サンプル 01 は、第 1 の加熱処理を 1000 で行った。サンプル 03 は、ゾルゲル処理に用いる T T I P の量を 0.

0.1 ml / g とし、第 2 の加熱処理を乾燥空気雰囲気で行った。

【0400】

コインセルは正極活物質 (L C O) と、アセチレンブラック (A B) と、ポリフッ化ビニリデン (P V D F) を L C O : A B : P V D F = 9.5 : 2.5 : 2.5 (重量比) で混合した他は同様に作製した。

【0401】

サイクル試験は 25 で行い、充電は C C C V (0.5 C、4.6 V、終止電流 0.01 C)、放電は C C (0.5 C、2.5 V) とした。なお、ここでは、1 C は正極活物質あたりの電流値で 137 mA / g とした。

【0402】

図 38 (A) にサンプル 01、サンプル 03 およびサンプル 05 の放電容量を、図 38 (B) に放電容量維持率を示す。比較例のサンプル 05 は 40 サイクル時点で放電容量維持率が 40.9 % まで低下した。一方本発明の一態様の正極活物質は、初期容量が比較例と同程度に高く、かつサンプル 03 は 100 サイクル時点で 78.4 %、サンプル 01 は 70 サイクル時点で 67.5 % と、良好なサイクル特性を示した。

【0403】

本発明の一態様の正極活物質は、4.6 V という高電圧で充放電をしても良好なサイクル特性を示すことが明らかとなった。

【0404】

このように、本発明の一態様の正極活物質であるサンプル 01 からサンプル 04 では、4.6 V 充電で擬スピネル型結晶構造を 60 % 以上有することが明らかとなった。擬スピネル型結晶構造は、H1-3 型結晶構造よりも放電状態との結晶構造および体積の差が小さいため、充放電を繰り返しても劣化しにくい。そのため高電圧で充電したとき擬スピネル型結晶構造を有する正極活物質ならば、高電圧で充放電を行ってもサイクル特性が良好である。

【0405】

それに対して、比較例のサンプル 05 およびサンプル 06 では 4.6 V 充電のとき擬スピネル型結晶構造は出現しないかごくわずかで、主に H1-3 型結晶構造をとることが明らかとなった。H1-3 型結晶構造は O3 型結晶構造と結晶構造および体積の差が大きいため劣化しやすい。そのためサンプル 05 およびサンプル 06 は高電圧充電に耐えられない材料であり、実際に放電容量が大きく低下する。

【0406】

なお、比較例のサンプル 05 は、サンプル 01 と同様にマグネシウムおよびフッ素を有するものの、4.6 V 充電のとき主に H1-3 型結晶構造をとり、サイクル特性が劣る。このように、本発明の一態様の正極活物質は充放電に伴う結晶構造の変化が少ないことが特徴であり、これは含まれる元素だけでは判断できないことも示された。

【実施例 2】

【0407】

本実施例では、本発明の一態様の正極活物質 100 と比較例のコバルト酸リチウムを作製し、E S R により分析した結果について説明する。

【0408】

[正極活物質の作製]

サンプル 11A・サンプル 11B

出発材料にマグネシウムおよびフッ素を加えて第 1 の加熱処理を行ったものをサンプル 11A とし、その後第 2 の加熱処理を行ったものをサンプル 11B とした。

【0409】

ステップ S11 およびステップ S12 として各元素の比が L i 1.02 C o 0.99 M g 0.01 O 1.98 F 0.02 となるように炭酸リチウム、酸化コバルト、酸化マグネシウムおよびフッ化リチウムを秤量し、混合した。そしてステップ S13 の第 1 の加熱処理では、酸化アルミニウム坩堝を用い、乾燥空気雰囲気の流量は 10 L / m i n とし、保持

10

20

30

40

50

温度 1 0 0 0 (昇温 2 0 0 / 時間)、保持時間 1 0 時間とした。保持温度から室温までの降温時間は 1 0 時間以上 1 5 時間以下とした。第 1 の加熱処理によって合成された、マグネシウムとフッ素を含むコバルト酸リチウムの粒子を、サンプル 1 1 A とした。

【 0 4 1 0 】

次に、サンプル 1 1 A のマグネシウムとフッ素を含むコバルト酸リチウム粒子をアルミナ坩堝に入れ、ステップ S 1 5 の第 2 の加熱処理を行った。乾燥空気雰囲気の流れは 1 0 L / m i n とし、保持温度 8 0 0 (昇温 2 0 0 / 時間)、保持時間 2 時間とした。保持温度から室温までの降温時間は 1 0 時間以上 1 5 時間以下とした。このようにして作製された粒子を、サンプル 1 1 B とした。

【 0 4 1 1 】

サンプル 1 2 B

比較例として、マグネシウムおよびフッ素を加えずに、第 1 および第 2 の加熱処理を行って作製したものを、サンプル 1 2 B とした。

【 0 4 1 2 】

各元素の比が $Li_1Co_1O_2$ となるように炭酸リチウムおよび酸化コバルトを秤量した他は、サンプル 1 1 B と同様に作製した。

【 0 4 1 3 】

[E S R]

サンプル 1 1 A、サンプル 1 1 B およびサンプル 1 2 B について、E S R で分析を行った結果を図 3 9 および図 4 0 に示す。図 3 9 は、室温測定のスグナルである。図 4 0 は低温 (1 0 K) 測定の結果を、3 2 0 m T 前後のスグナルを比較するため拡大した図である。

【 0 4 1 4 】

図 3 9 に示すように、サンプル 1 2 B およびサンプル 1 1 A では、1 2 0 m T から 1 5 0 m T を中心とする幅の広いスグナルが検出されたが、サンプル 1 1 B ではこのスグナルは検出下限以下であった。このスグナルは酸素 4 配位の C o (図 5 における A サイト) に対応する。

【 0 4 1 5 】

そのため、マグネシウムおよびフッ素を有さないサンプル 1 2 B、およびマグネシウムおよびフッ素を有するが第 2 の加熱処理を行わないサンプル 1 1 A はスピネル型の結晶構造の Co_3O_4 を有するが、マグネシウムおよびフッ素を有しかつ第 2 の加熱処理を行ったサンプル 1 1 B では検出下限以下であることが明らかとなった。

【 0 4 1 6 】

また図 4 0 に示すように、すべてのサンプルで 3 2 0 m T 程度を中心とする鋭いピークが検出された。このスグナルは酸素 6 配位の C o (図 5 における B サイト) に対応する。

【 0 4 1 7 】

このうち、図 4 0 (B) のサンプル 1 1 A および図 4 0 (C) のサンプル 1 1 B では、3 1 2 m T 前後にショルダーピークがみられたが、図 4 0 (A) のサンプル 1 2 B では見られなかった。このピークは C o の近くに M g が存在することを示すものである。このように、E S R を用いても正極活物質が M g を有することを判断できることが明らかとなった。

【実施例 3】

【 0 4 1 8 】

本実施例では、どのような元素を固溶させると、高電圧充電時に擬スピネル型結晶構造になりやすいか、を計算により明らかにした。

【 0 4 1 9 】

図 2 で説明したように、H 1 - 3 型結晶構造は、P - 3 m 1 (O 1) のような CoO_2 の構造と、R - 3 m (O 3) のような $LiCoO_2$ の構造と、が交互に積層された構造である。

【 0 4 2 0 】

そのため、P - 3 m 1 に属する構造が増えて 1 / 2 程度になると H 1 - 3 型結晶構造にな

10

20

30

40

50

りやすいと考えることができる。逆に R - 3 m に属する構造が 50 % 以上を占めれば、R - 3 m である擬スピネル型結晶構造になりやすいと考えることができる。そこで、P - 3 m 1 と R - 3 m の結晶構造モデルを用いて高電圧充電状態の正極活物質を再現し、Mg, Al または Ti を有する場合の安定化エネルギーを計算した。

【0421】

高電圧充電状態の結晶構造モデルは、図2で説明した R - 3 m (O3) から Li を全て引き抜いたものと、P - 3 m 1 (O1) と、を用いた。そして以下のように、Mg, Al または Ti が CoO₂ 層間の最安定な位置に挿入される場合と、Co サイトに置換される場合をそれぞれ計算した。

【0422】

Mg, Al または Ti が CoO₂ 層間にある場合の P - 3 m 1 の結晶構造モデルを図41 (A1) に、R - 3 m の結晶構造モデル図41 (A2) に示す。Mg, Al または Ti が Co サイトにある場合の P - 3 m 1 の結晶構造モデルを図41 (B1) に、R - 3 m の結晶構造モデル図41 (B2) に示す。また表3に計算条件を示す。

【0423】

【表3】

ソフト	Vienna Ab initio simulation package	
汎関数	Local Density Approximation	
擬ポテンシャル	Projector augmented wave method	
カットオフエネルギー (eV)	520	
結晶構造 (空間群)	R-3m or P-3m1	
原子数	CoO ₂ 層間に 挿入する場合	挿入原子 (Li, Mg, Ti, or Al) 1原子, Co 12原子, O 24原子
	Coと 置換する場合	置換原子 (Mg, Ti, or Al) 1原子, Co 12原子, O 24原子
k-points	3 × 3 × 1	
計算対象	原子位置を最適化	

【0424】

空間群 P - 3 m 1 構造の場合と、空間群 R - 3 m 構造の場合のエネルギー差 E (eV) を、Mg を CoO₂ 層間に挿入する場合は、以下の式のように計算した。挿入・置換する元素のエネルギーは、原子単体のエネルギーを用いた。

【0425】

【数2】

10

20

30

40

50

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

$E_{total, R-3m}(Mg_1Co_{12}O_{24})$: 空間群R-3mの結晶構造で、Mg原子1個をCoO₂層間に挿入したモデル(図41(A2)構造bに相当)のエネルギー

$E_{total, P-3m1}(Mg_1Co_{12}O_{24})$: 空間群P-3m1の結晶構造で、Mg原子1個をCoO₂層間に挿入したモデル(図41(A1)構造aに相当)のエネルギー

10

【0426】

同様に、CoサイトにMgを置換する場合は、以下の式のように計算した。

【0427】

【数3】

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

20

$E_{total, R-3m}(Mg_1Co_{11}O_{24})$: 空間群R-3mの結晶構造で、Mg原子1個をCoと置換したモデル(図41(B2)構造dに相当)のエネルギー

$E_{total, P-3m1}(Mg_1Co_{11}O_{24})$: 空間群P-3m1の結晶構造で、Mg原子1個をCoと置換したモデル(図41(B1)構造cに相当)のエネルギー

30

【0428】

他の元素についても同様に計算を行った結果を図42に示す。比較のため、挿入または置換しなかった場合、およびCoO₂層間にLiを挿入した場合の結果も示す。

【0429】

図42(A)は、CoO₂層間にAl、Ti、Mg、またはLiが挿入された場合の安定化エネルギーEを示すグラフである。いずれの元素でもEがマイナスの値であり、これは空間群R-3mの構造の方が、P-3m1より安定になることを意味する。またいずれの元素でもLiより低い値となった。つまりこれらの元素をCoO₂層間に有する正極活物質は、単純なLiCoO₂よりも、高電圧充電状態でもR-3mの構造になりやすくなることが示された。なかでもAl、Ti、Mgの中ではMgが最も効果的であることが

40

【0430】

図42(B)はCoサイトにAl、TiまたはMgが置換された場合の安定化エネルギーEを示すグラフである。いずれの元素でもEがプラスの値となりP-3m1構造の方が安定であることを示した。Al、Tiは、置換しない場合(Coが存在する場合)よりも低い値であったが、Mgは置換しない場合よりも高い値であった。

【0431】

そのため、CoO₂層間に存在するMgはR-3mの構造を保つ効果が高いのに対して、Coサイトに存在するMgはその効果がないことが明らかとなった。

【0432】

50

次に、全てのリチウムが挿入された、放電状態の $R - 3m(O3)$ の結晶構造のとき、 Al 、 Ti または Mg は、 Li サイトと Co サイトのどちらに置換する方が安定かを計算した。計算方法は図 4 2 と同様とした。結果を図 4 3 に示す。

【0433】

Al および Ti は、 Li サイトと Co サイトどちらに置換しても E は同程度のマイナスの値をとった。また、 Ti の方がより E は小さかった。そのため Al および Ti は $LiCoO_2$ に固溶しやすい傾向があり、なかでも Ti がより固溶しやすいことが示された。

【0434】

一方、 Mg は Li サイトと Co サイトの比較では、 Li サイトの方が大きく安定であった。そのため Mg は Co サイトよりも Li サイトに入りやすいことが示された。また、いずれの置換でも E がプラスであるため、 Mg は $LiCoO_2$ にやや固溶しにくい傾向があるといえる。この傾向を有することから、一部の Mg が表層部や結晶粒界近傍等に偏析する現象を説明できる。

【0435】

以上から、 CoO_2 層間 (Li サイト) に Mg が存在すると、 Li を多く引き抜かれた高電圧充電状態でも $R - 3m$ の構造を保ちやすく、擬スピネル型結晶構造になりやすいことが示唆された。そのため $LiCoO_2$ の Li サイトに入りやすい Mg を、第 2 の加熱処理を含む作製工程で確実に (Co サイトでなく) Li サイトに収めることが重要であると考えられる。

【符号の説明】

【0436】

- 100 正極活物質
- 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 二次電池
- 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 ガスケット
- 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

10

20

30

40

50

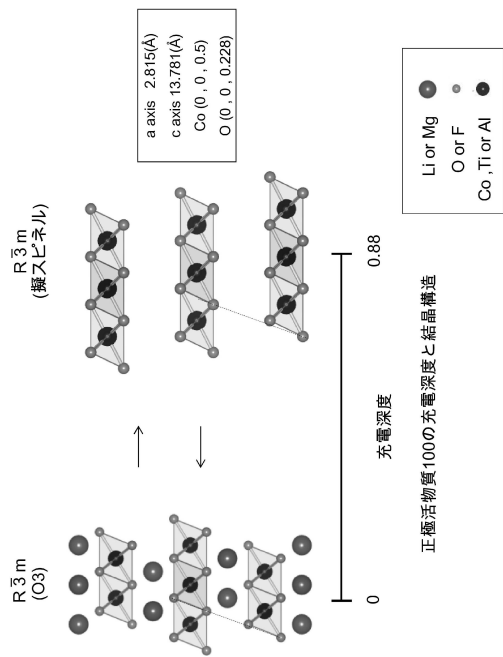
3 1 0	セパレータ	
5 0 0	二次電池	
5 0 1	正極集電体	
5 0 2	正極活物質層	
5 0 3	正極	
5 0 4	負極集電体	
5 0 5	負極活物質層	
5 0 6	負極	
5 0 7	セパレータ	
5 0 8	電解液	10
5 0 9	外装体	
5 1 0	正極リード電極	
5 1 1	負極リード電極	
6 0 0	二次電池	
6 0 1	正極キャップ	
6 0 2	電池缶	
6 0 3	正極端子	
6 0 4	正極	
6 0 5	セパレータ	
6 0 6	負極	20
6 0 7	負極端子	
6 0 8	絶縁板	
6 0 9	絶縁板	
6 1 1	P T C 素子	
6 1 2	安全弁機構	
6 1 3	導電板	
6 1 4	導電板	
6 1 5	モジュール	
6 1 6	導線	
6 1 7	温度制御装置	30
9 0 0	回路基板	
9 1 0	ラベル	
9 1 1	端子	
9 1 2	回路	
9 1 3	二次電池	
9 1 4	アンテナ	
9 1 5	アンテナ	
9 1 6	層	
9 1 7	層	
9 1 8	アンテナ	40
9 2 0	表示装置	
9 2 1	センサ	
9 2 2	端子	
9 3 0	筐体	
9 3 0 a	筐体	
9 3 0 b	筐体	
9 3 1	負極	
9 3 2	正極	
9 3 3	セパレータ	
9 5 0	捲回体	50

9 5 1	端子	
9 5 2	端子	
9 8 0	二次電池	
9 8 1	フィルム	
9 8 2	フィルム	
9 9 3	捲回体	
9 9 4	負極	
9 9 5	正極	
9 9 6	セパレータ	
9 9 7	リード電極	10
9 9 8	リード電極	
7 1 0 0	携帯表示装置	
7 1 0 1	筐体	
7 1 0 2	表示部	
7 1 0 3	操作ボタン	
7 1 0 4	二次電池	
7 2 0 0	携帯情報端末	
7 2 0 1	筐体	
7 2 0 2	表示部	
7 2 0 3	バンド	20
7 2 0 4	バックル	
7 2 0 5	操作ボタン	
7 2 0 6	入出力端子	
7 2 0 7	アイコン	
7 3 0 0	表示装置	
7 3 0 4	表示部	
7 4 0 0	携帯電話機	
7 4 0 1	筐体	
7 4 0 2	表示部	
7 4 0 3	操作ボタン	30
7 4 0 4	外部接続ポート	
7 4 0 5	スピーカ	
7 4 0 6	マイク	
7 4 0 7	二次電池	
7 4 0 8	リード電極	
7 5 0 0	電子タバコ	
7 5 0 1	アトマイザ	
7 5 0 2	カートリッジ	
7 5 0 4	二次電池	
8 0 0 0	表示装置	40
8 0 0 1	筐体	
8 0 0 2	表示部	
8 0 0 3	スピーカ部	
8 0 0 4	二次電池	
8 0 2 1	充電装置	
8 0 2 2	ケーブル	
8 0 2 4	二次電池	
8 0 2 5	二次電池	
8 1 0 0	照明装置	
8 1 0 1	筐体	50

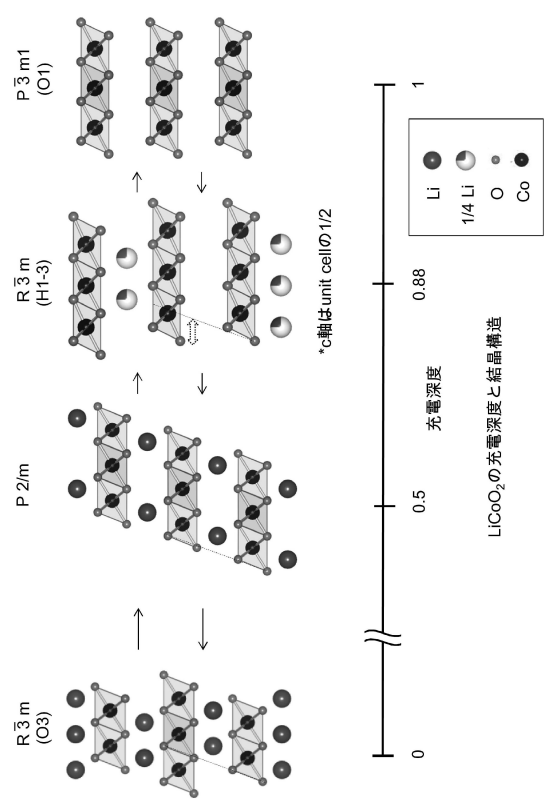
8 1 0 2	光源	
8 1 0 3	二次電池	
8 1 0 4	天井	
8 1 0 5	側壁	
8 1 0 6	床	
8 1 0 7	窓	
8 2 0 0	室内機	
8 2 0 1	筐体	
8 2 0 2	送風口	
8 2 0 3	二次電池	10
8 2 0 4	室外機	
8 3 0 0	電気冷凍冷蔵庫	
8 3 0 1	筐体	
8 3 0 2	冷蔵庫用扉	
8 3 0 3	冷凍室用扉	
8 3 0 4	二次電池	
8 4 0 0	自動車	
8 4 0 1	ヘッドライト	
8 4 0 6	電気モーター	
8 5 0 0	自動車	20
8 6 0 0	スクータ	
8 6 0 1	サイドミラー	
8 6 0 2	二次電池	
8 6 0 3	方向指示灯	
8 6 0 4	座席下収納	
9 6 0 0	タブレット型端末	
9 6 2 5	スイッチ	
9 6 2 6	スイッチ	
9 6 2 7	スイッチ	
9 6 2 8	操作スイッチ	30
9 6 2 9	留め具	
9 6 3 0	筐体	
9 6 3 0 a	筐体	
9 6 3 0 b	筐体	
9 6 3 1	表示部	
9 6 3 3	太陽電池	
9 6 3 4	充放電制御回路	
9 6 3 5	蓄電体	
9 6 3 6	D C D C コンバータ	
9 6 3 7	コンバータ	40
9 6 4 0	可動部	

【図面】

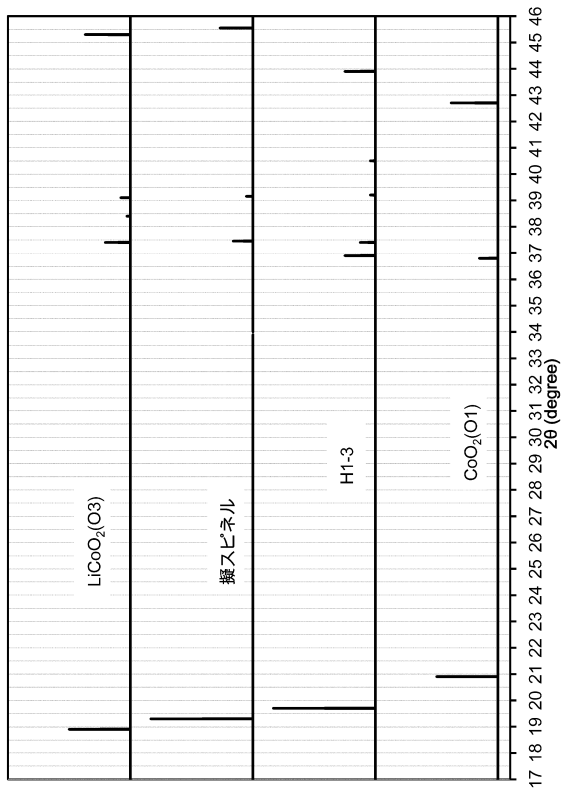
【図 1】



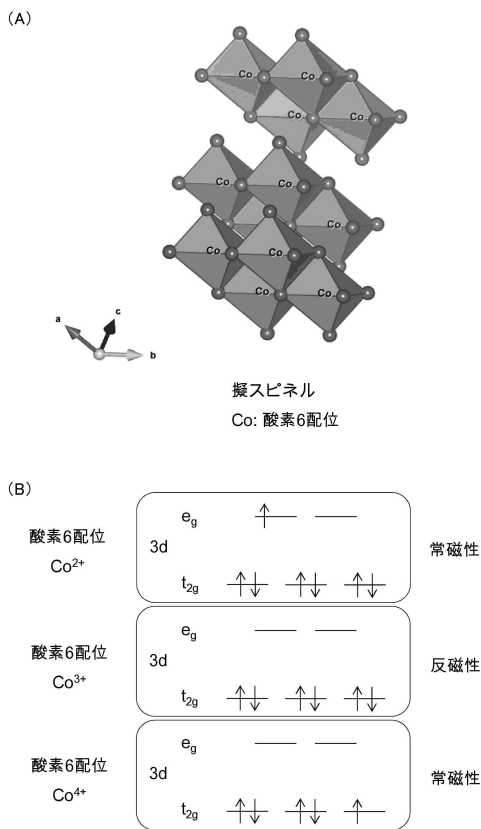
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

20

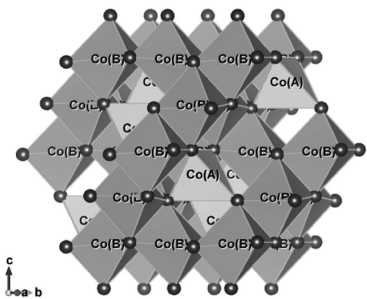
30

40

50

【図 5】

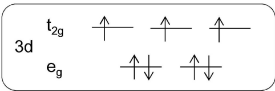
(A)



Co₃O₄ スピネル
Co(A): Aサイト、酸素4配位
Co(B): Bサイト、酸素6配位

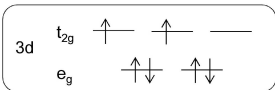
(B)

酸素4配位
Co²⁺



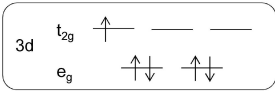
常磁性

酸素4配位
Co³⁺



常磁性

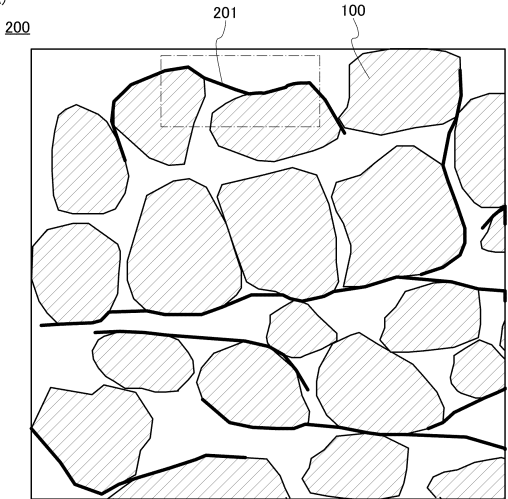
酸素4配位
Co⁴⁺



常磁性

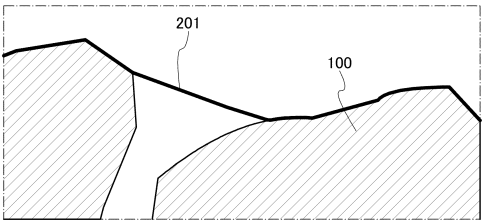
【図 6】

(A)



10

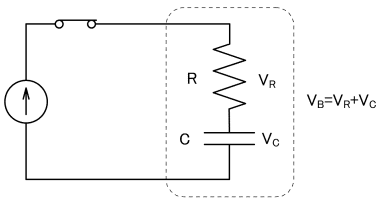
(B)



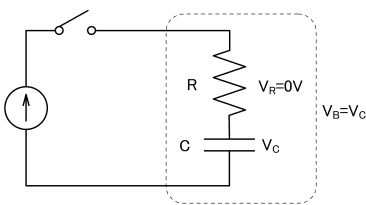
20

【図 7】

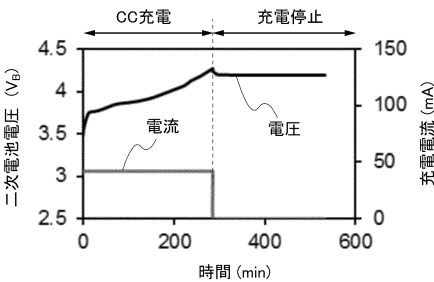
(A)



(B)

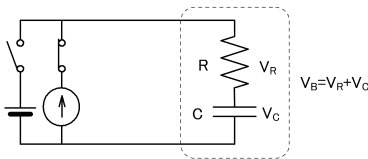


(C)



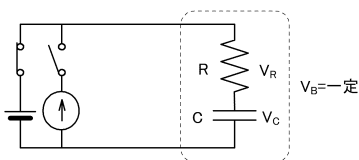
【図 8】

(A)

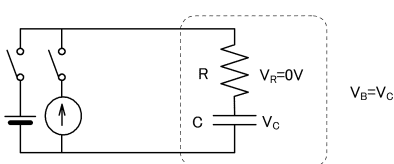


30

(B)

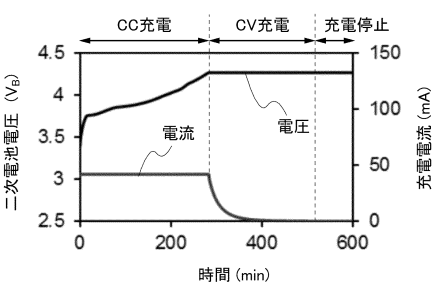


(C)



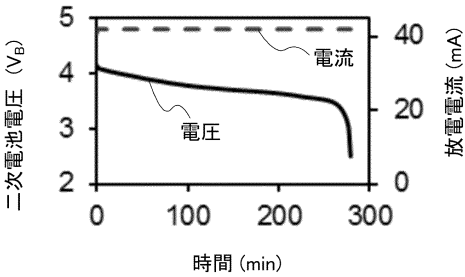
40

(D)

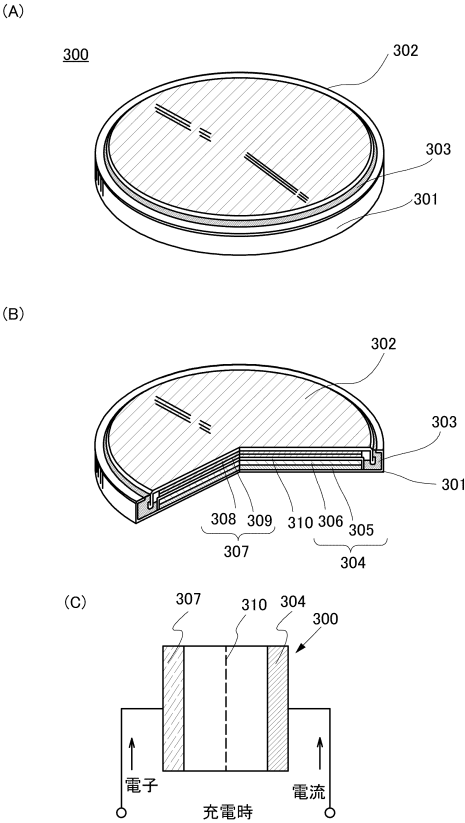


50

【図 9】



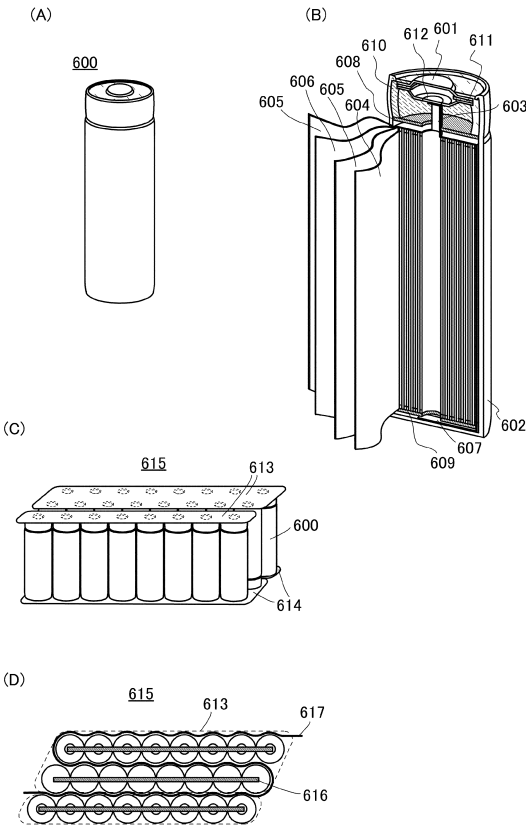
【図 10】



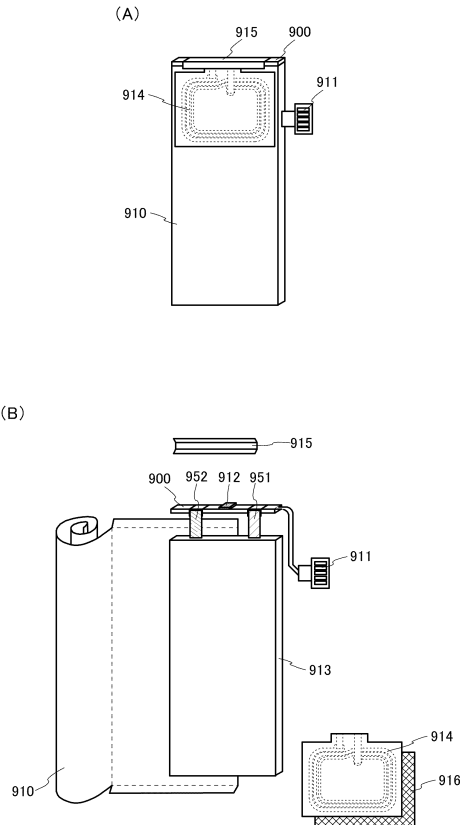
10

20

【図 11】



【図 12】

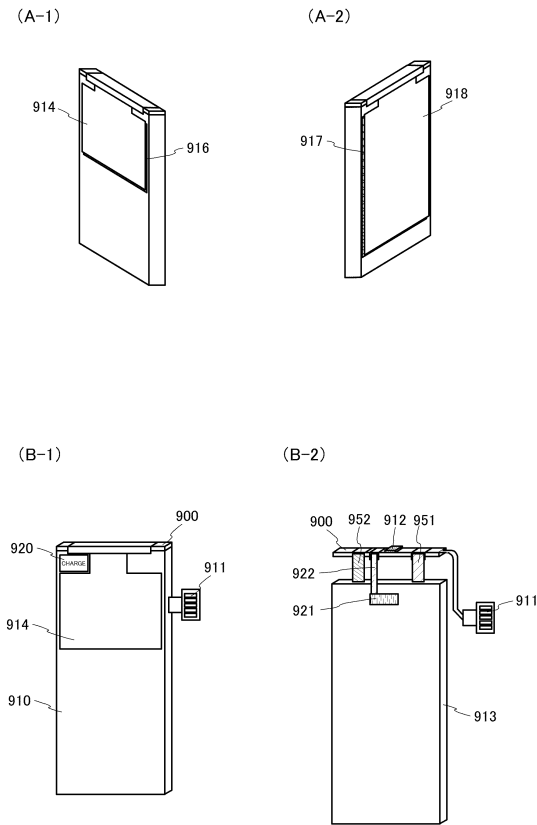


30

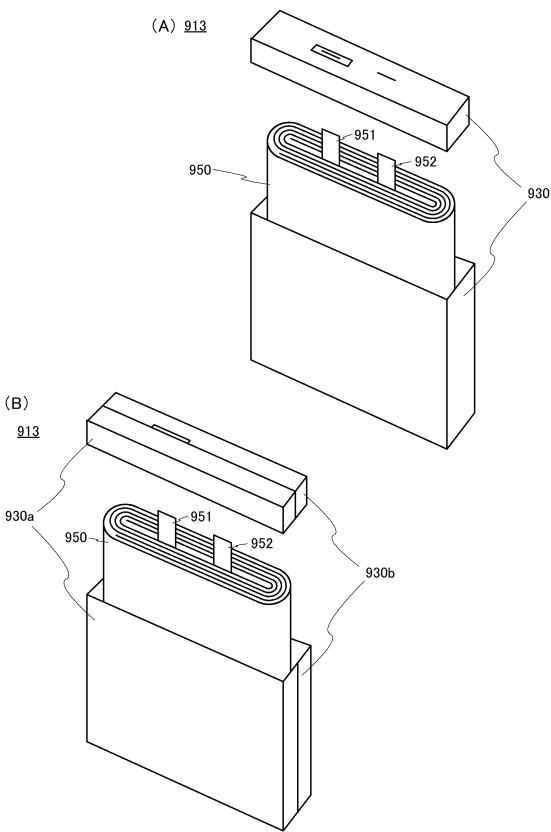
40

50

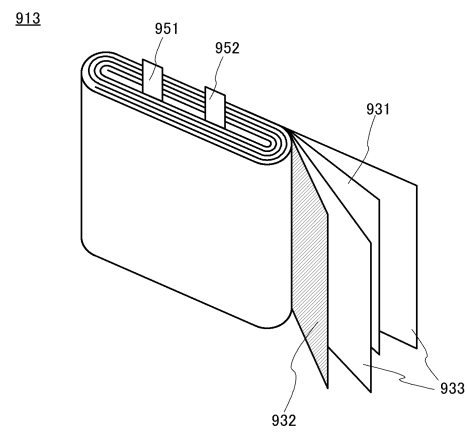
【図 1 3】



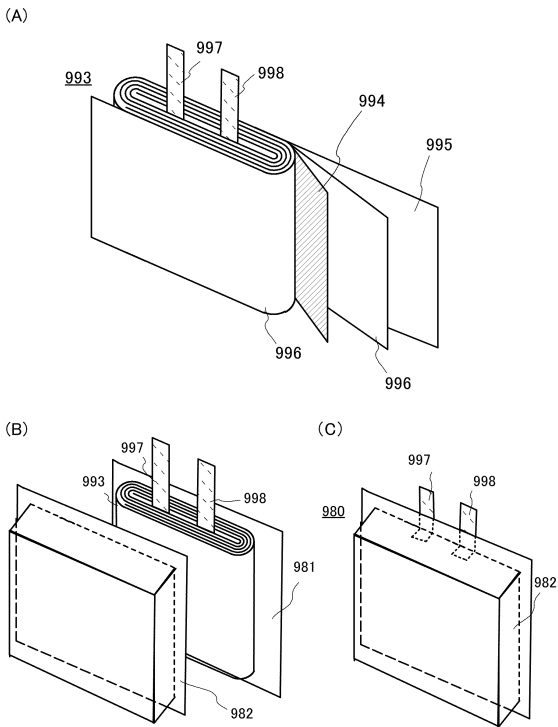
【図 1 4】



【図 1 5】



【図 1 6】



10

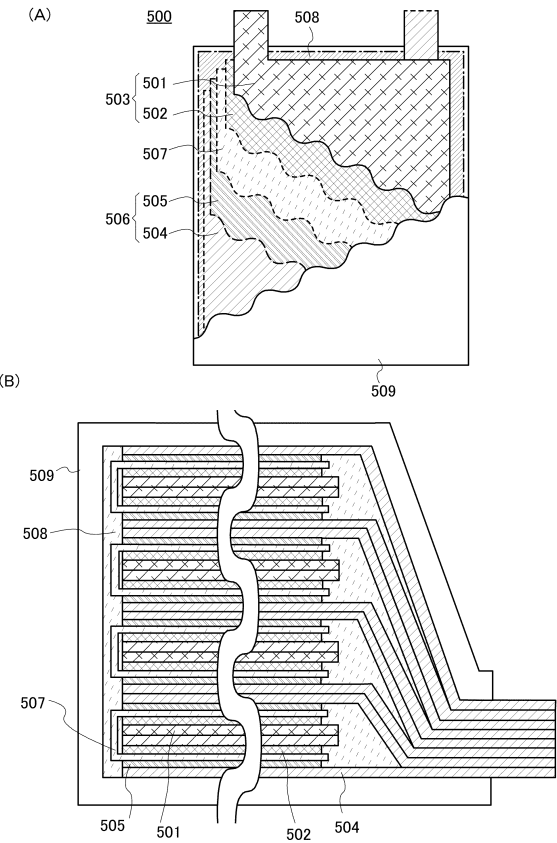
20

30

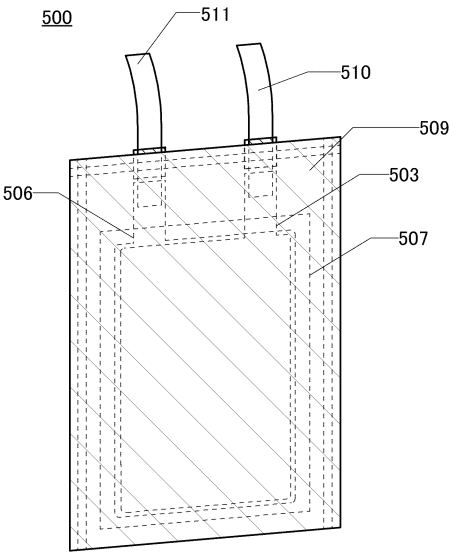
40

50

【図 17】



【図 18】

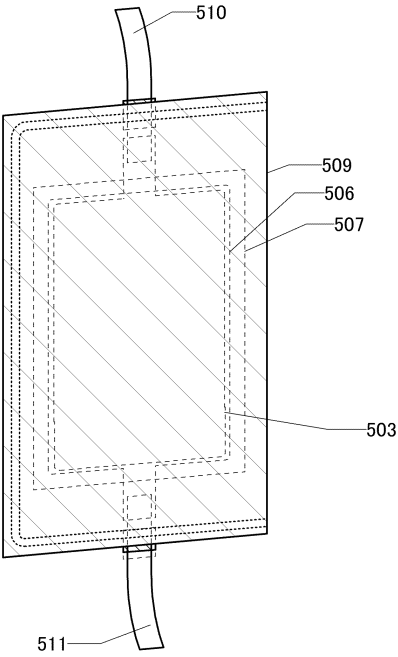


10

20

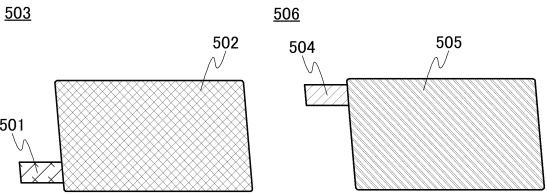
【図 19】

500



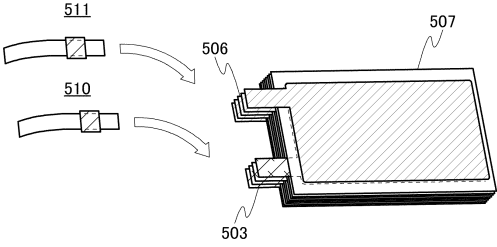
【図 20】

(A)



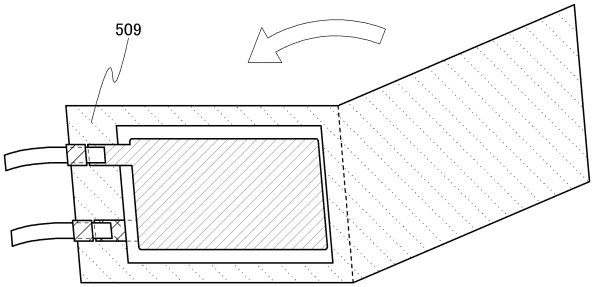
30

(B)



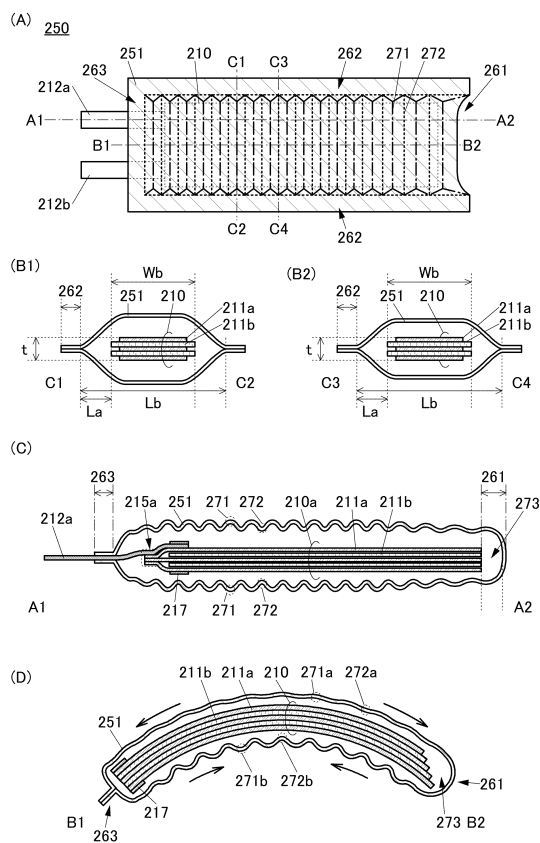
40

(C)

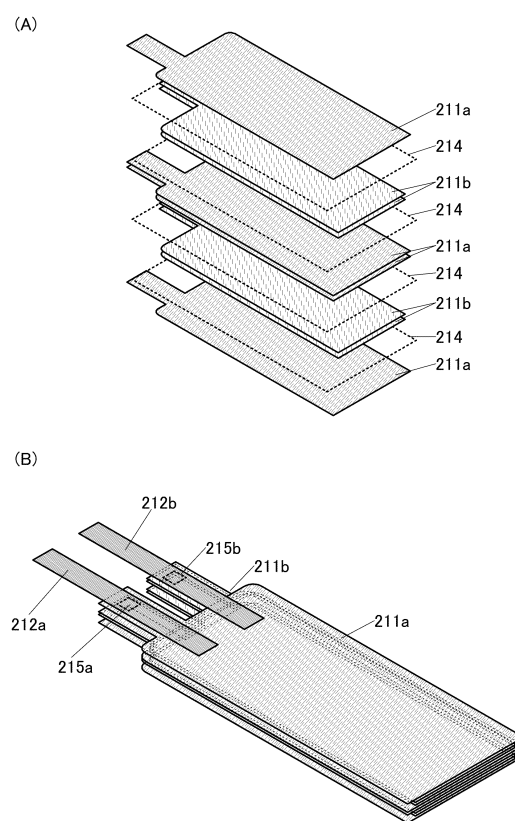


50

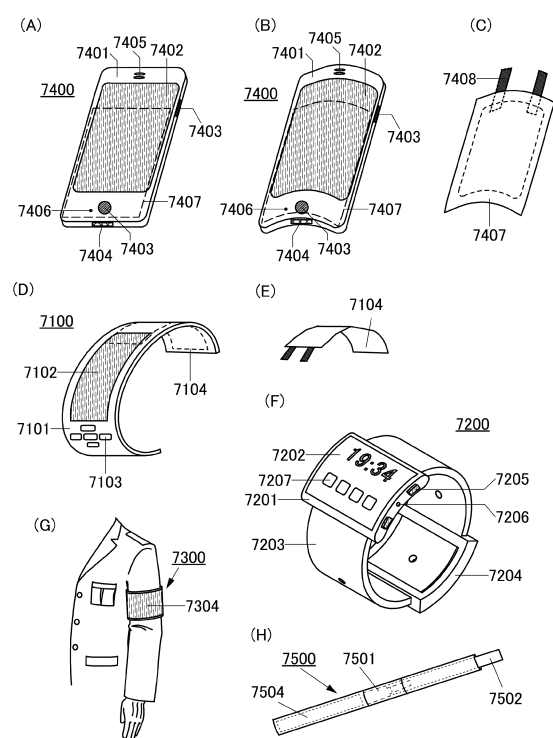
【 図 2 1 】



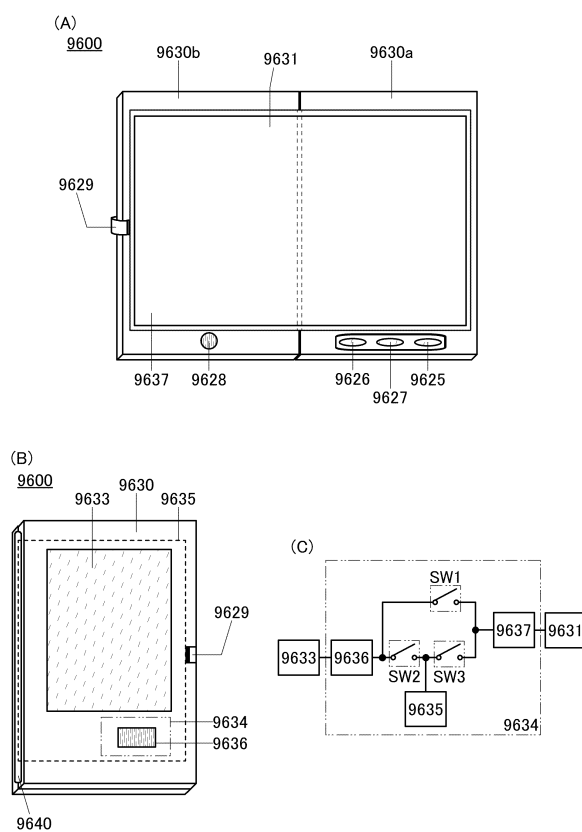
【圖 2 2】



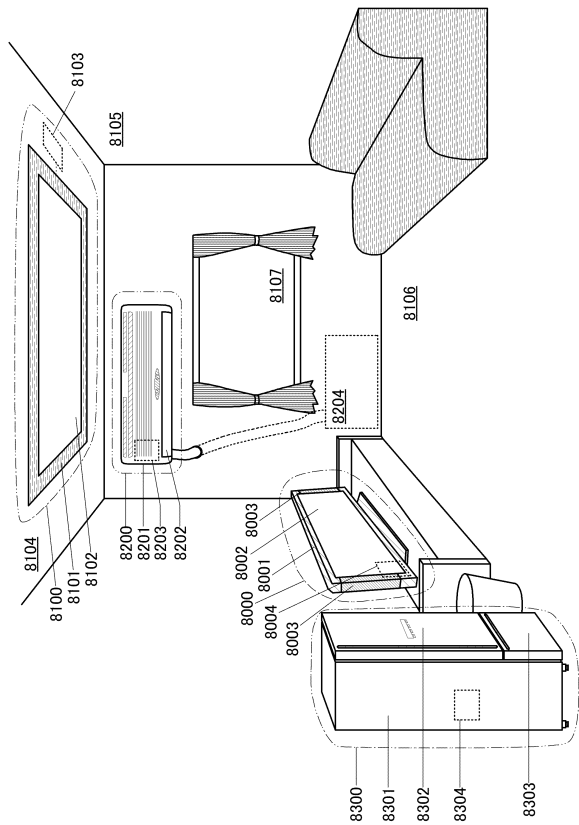
【 図 2 3 】



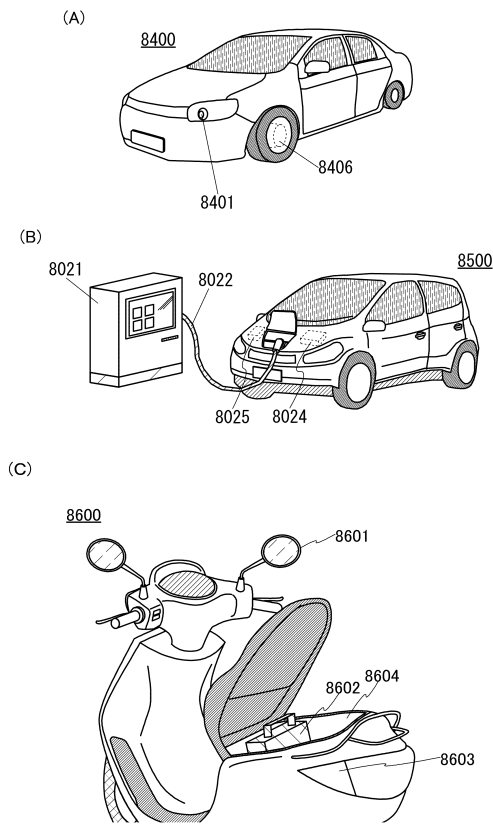
【圖 24】



【図 25】



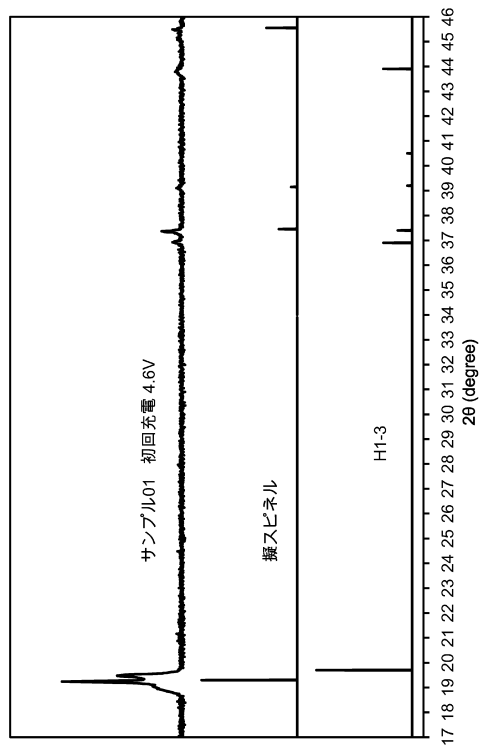
【図 26】



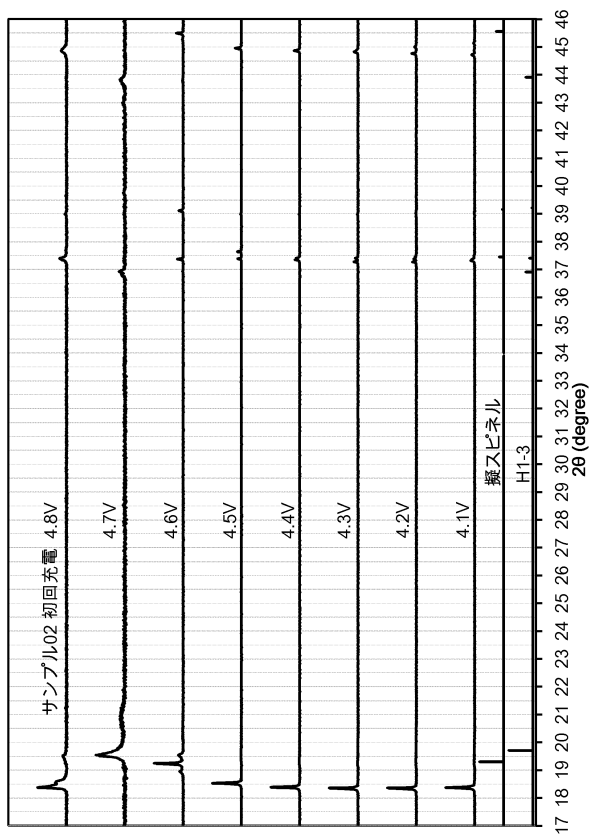
10

20

【図 27】



【図 28】

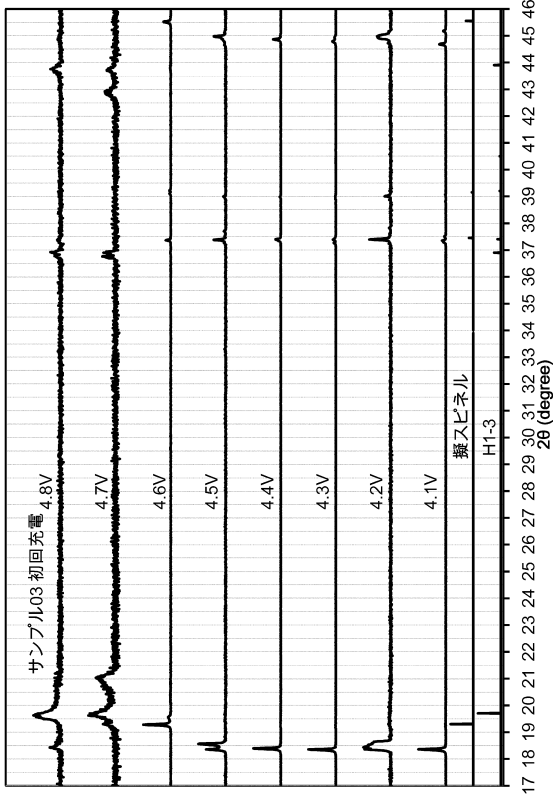


30

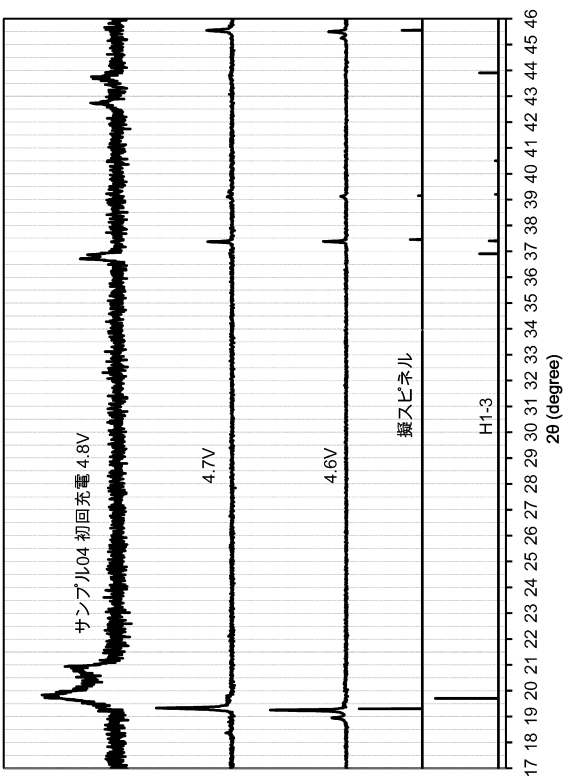
40

50

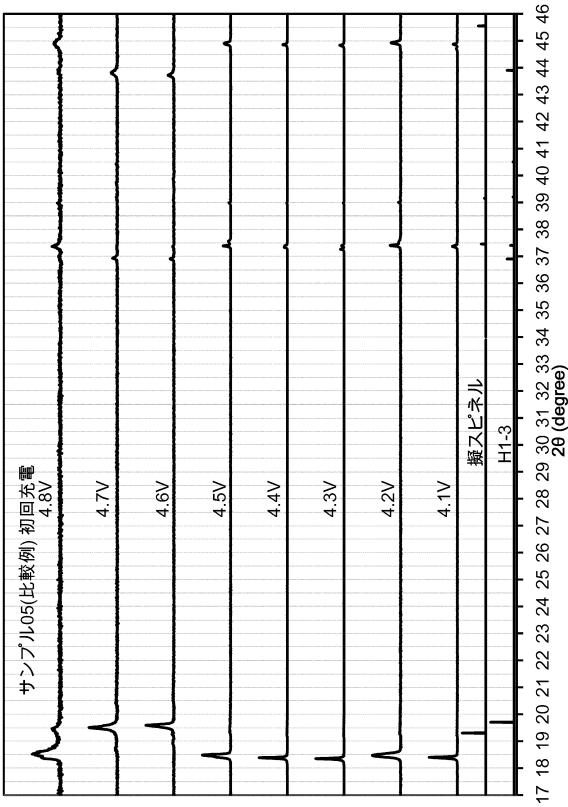
【図 29】



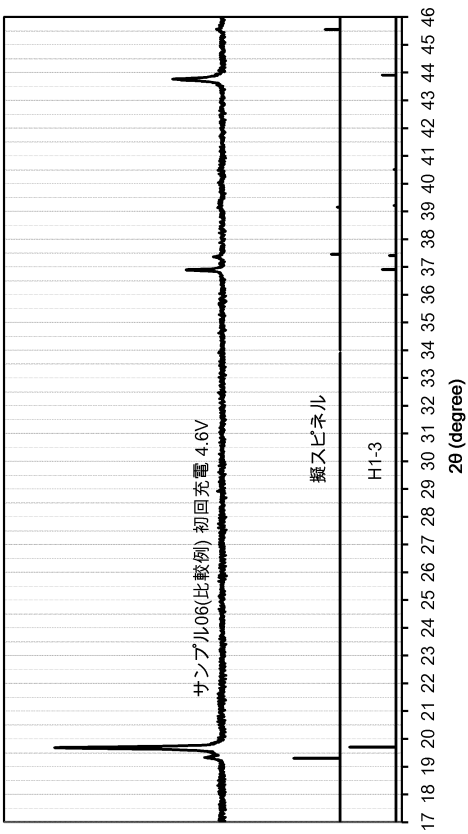
【図 30】



【図 31】



【図 32】



10

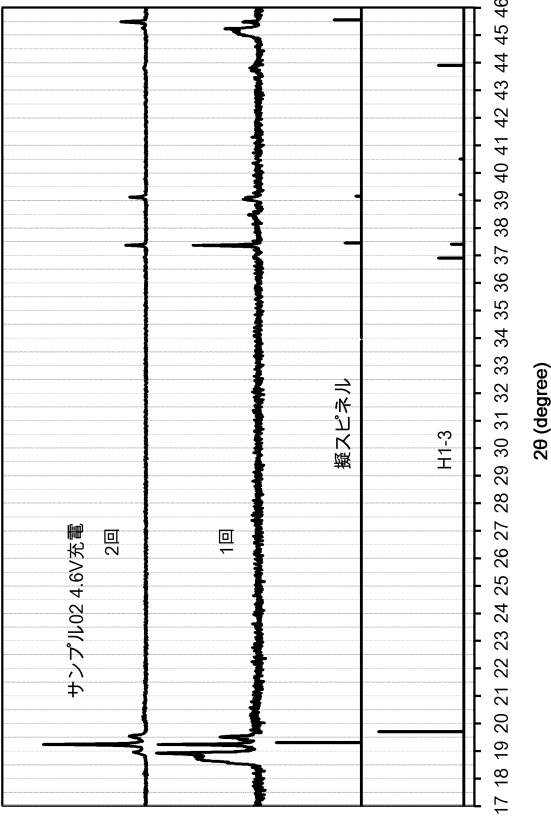
20

30

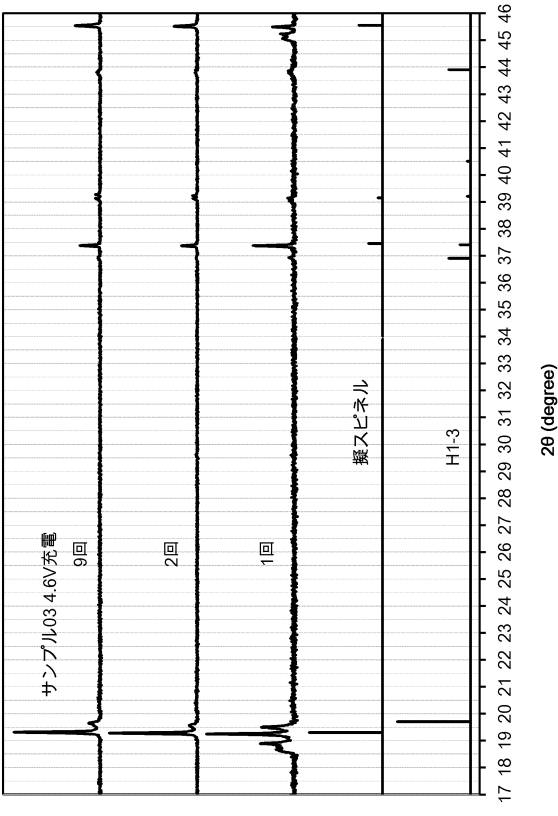
40

50

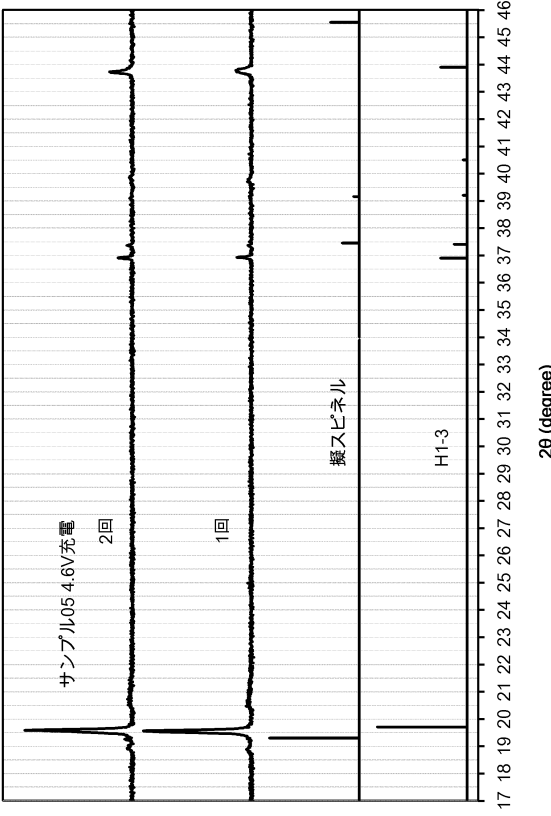
【図 3 3】



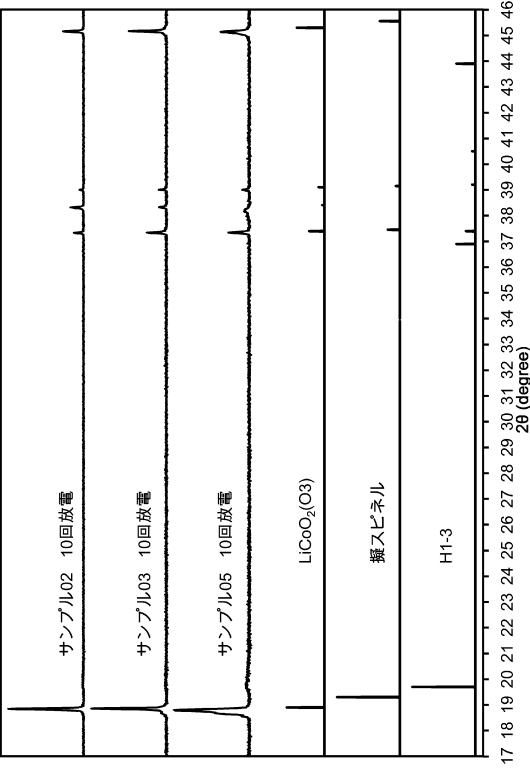
【図 3 4】



【図 3 5】



【図 3 6】



10

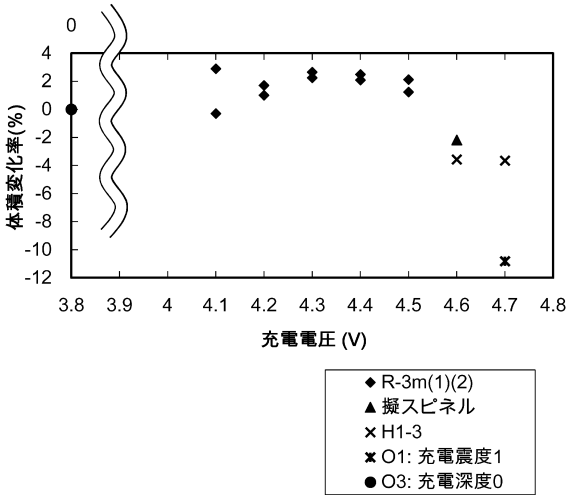
20

30

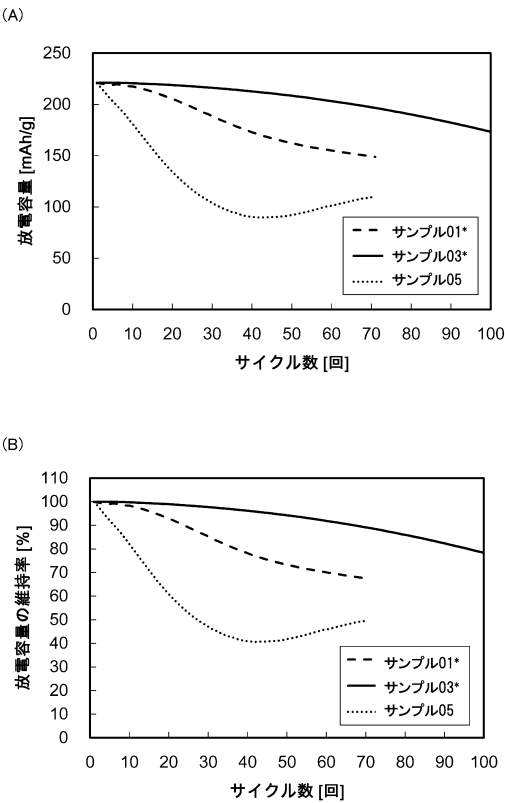
40

50

【図 3 7】



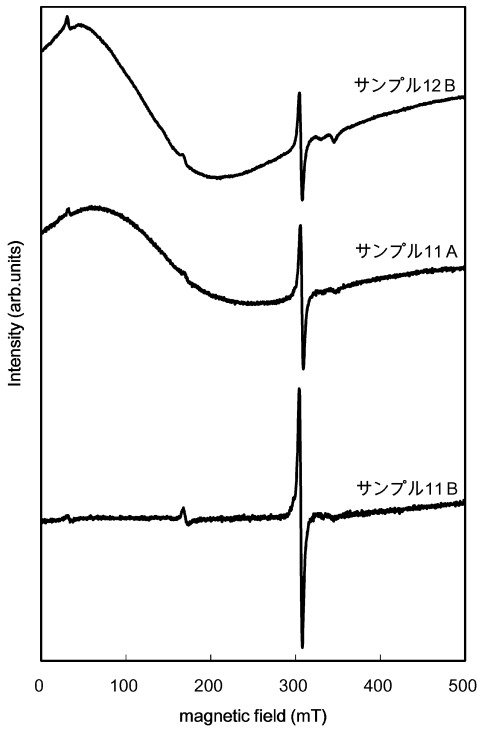
【図 3 8】



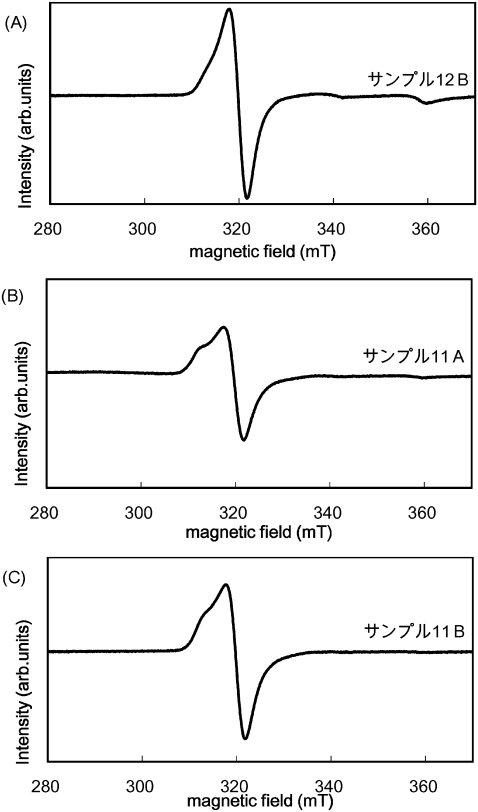
10

20

【図 3 9】



【図 4 0】

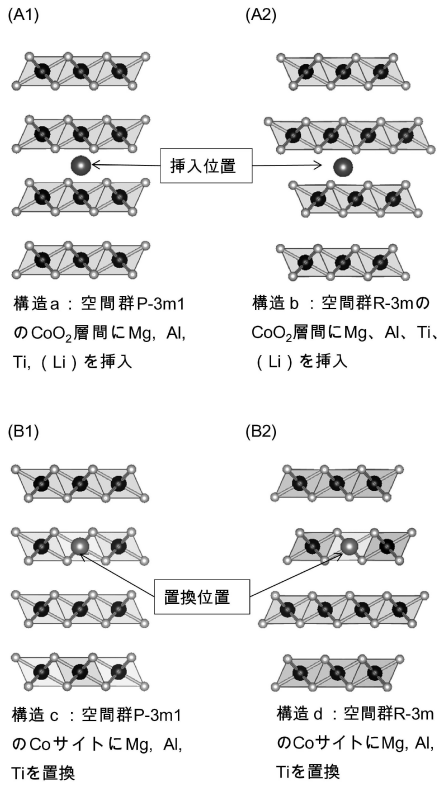


30

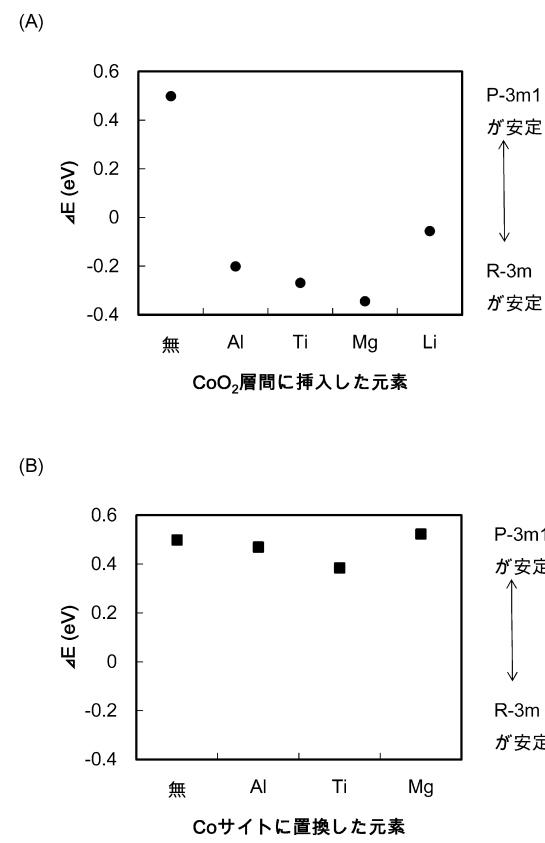
40

50

【 図 4 1 】



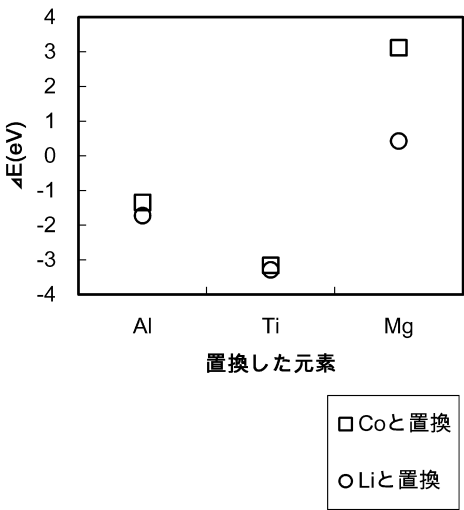
【 図 4 2 】



10

20

【 図 4 3 】



30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 高橋 正弘
神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
- (72)発明者 落合 輝明
神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
- 審査官 原 和秀
- (56)参考文献 特開 2 0 1 7 - 1 6 8 3 1 3 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 0 2 0 9 5 1 (J P , A)
特開 2 0 1 5 - 1 5 6 3 6 3 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 7 / 0 6 1 6 3 3 (W O , A 1)
特表 2 0 0 0 - 5 0 1 0 6 0 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 1 2 7 0 1 6 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 3 4 2 5 5 4 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 1 2 8 7 1 4 (J P , A)
特許第 4 3 5 3 8 0 8 (J P , B 2)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 4 / 1 3 - 4 / 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7