

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-190700

(P2018-190700A)

(43) 公開日 平成30年11月29日(2018.11.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H O 1 M 4/525 (2010.01)</b>	H O 1 M 4/525	5 E 0 7 8
<b>H O 1 M 4/505 (2010.01)</b>	H O 1 M 4/505	5 H 0 5 0
<b>H O 1 G 11/86 (2013.01)</b>	H O 1 G 11/86	
<b>H O 1 G 11/46 (2013.01)</b>	H O 1 G 11/46	
<b>H O 1 M 4/36 (2006.01)</b>	H O 1 M 4/36 C	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 72 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-197444 (P2017-197444)	(71) 出願人	000153878
(22) 出願日	平成29年10月11日 (2017.10.11)		株式会社半導体エネルギー研究所
(31) 優先権主張番号	特願2016-200835 (P2016-200835)		神奈川県厚木市長谷398番地
(32) 優先日	平成28年10月12日 (2016.10.12)	(72) 発明者	川上 貴洋
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2017-52309 (P2017-52309)		半導体エネルギー研究所内
(32) 優先日	平成29年3月17日 (2017.3.17)	(72) 発明者	落合 輝明
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2017-100619 (P2017-100619)		半導体エネルギー研究所内
(32) 優先日	平成29年5月22日 (2017.5.22)	(72) 発明者	門馬 洋平
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
			半導体エネルギー研究所内
		(72) 発明者	鶴田 彩恵
			神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
			半導体エネルギー研究所内
			最終頁に続く

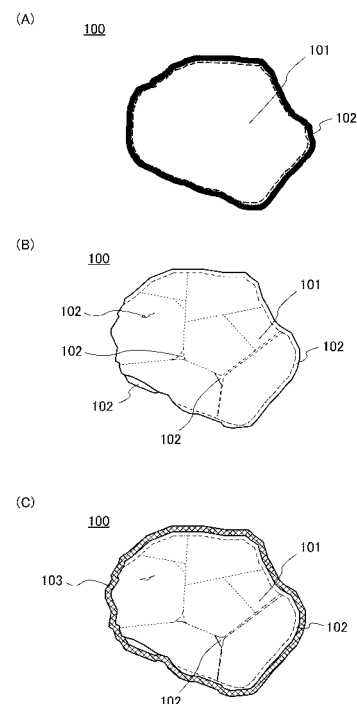
(54) 【発明の名称】 正極活物質粒子、および正極活物質粒子の作製方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】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。

【解決手段】正極活物質100の表層部に、偏析によって被覆層を形成する。第1の領域101と、第2の領域102と、を有し、第1の領域101は内部に存在し、第2の領域102は、表層部および内部の一部に存在し、第1の領域101はリチウムと、遷移金属と、酸素と、を有し、第2の領域102はマグネシウムと、フッ素と、酸素と、を有する正極活物質100である。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

正極活物質であって、  
 前記正極活物質は、第 1 の領域と、第 2 の領域と、を有し、  
 前記第 1 の領域は前記正極活物質の内部に存在し、  
 前記第 2 の領域は、前記正極活物質の表層部および内部の一部に存在し、  
 前記第 1 の領域はリチウムと、遷移金属と、酸素と、を有し、  
 前記第 2 の領域はマグネシウムと、フッ素と、酸素と、を有する、正極活物質。

## 【請求項 2】

正極活物質であって、  
 前記正極活物質は、リチウムと、遷移金属と、酸素と、マグネシウムと、フッ素と、を有し、  
 前記正極活物質の表面に存在し、X 線光電子分光で測定されるリチウム、前記遷移金属、酸素、フッ素およびマグネシウムを含む原子の総量を 100 atomic % として、  
 前記正極活物質の表面に存在し、X 線光電子分光で測定されるマグネシウム濃度が 1 atomic % 以上 16 atomic % 以下であり、フッ素濃度が 0.2 atomic % 以上 4 atomic % 以下である、正極活物質。

## 【請求項 3】

正極活物質であって、  
 前記正極活物質は、リチウムと、遷移金属と、酸素と、マグネシウムと、フッ素と、を有し、  
 X 線光電子分光で測定される前記正極活物質の表面のマグネシウム濃度とフッ素濃度の比は、  
 $Mg : F = y : 1 \ (3 \leq y \leq 5)$  である、正極活物質。

## 【請求項 4】

正極活物質であって、  
 前記正極活物質は、リチウムと、遷移金属と、酸素と、マグネシウムと、フッ素と、を有し、  
 X 線光電子分光で測定される前記正極活物質表面のフッ素の結合エネルギーのピーク位置が、682 eV 以上 685 eV 未満となる、正極活物質。

## 【請求項 5】

請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一において、  
 前記遷移金属は、コバルトを含む正極活物質。

## 【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一において、  
 前記遷移金属は、マンガン、コバルトおよびニッケルを含む正極活物質。

## 【請求項 7】

正極活物質であって、  
 前記正極活物質は、第 1 の領域と、第 2 の領域と、を有し、  
 前記第 1 の領域は内部に存在し、リチウムと、遷移金属と、酸素と、を有し、層状岩塩型の結晶構造を有し、  
 前記第 2 の領域は、表層部および内部の一部に存在し、マグネシウムと、フッ素と、酸素と、を有し、岩塩型の結晶構造を有し、  
 前記第 1 の領域と前記第 2 の領域の結晶の配向は一致し、  
 X 線光電子分光で測定される前記正極活物質の表面のマグネシウム濃度とフッ素濃度の比は、  
 $Mg : F = y : 1 \ (3 \leq y \leq 5)$  である、正極活物質。

## 【請求項 8】

請求項 7 において、  
 X 線光電子分光で測定される前記正極活物質表面のフッ素の結合エネルギーのピーク位

置が、682 eV以上685 eV未満となる、正極活物質。

【請求項9】

リチウム源、遷移金属源、マグネシウム源およびフッ素源を混合する工程と、  
800 以上1100 以下で2時間以上20時間以下加熱する工程と、  
酸素を有する雰囲気中で500 以上1200 以下、保持時間50時間以下で加熱する工程と、

を有する正極活物質の作製方法であり、

前記フッ素源に含まれるフッ素と、前記マグネシウム源に含まれるマグネシウムの原子数比は、

$Mg : F = 1 : x (1.5 \leq x < 4)$  である、正極活物質の作製方法。

10

【請求項10】

正極活物質であって、

前記正極活物質は、第1の領域と、第2の領域と、を有し、

前記第1の領域は前記正極活物質の内部に存在し、

前記第2の領域は、前記正極活物質の表層部および内部の一部に存在し、

前記第1の領域はリチウムと、コバルトと、酸素と、を有し、

前記第2の領域はコバルトと、マグネシウムと、フッ素と、酸素と、を有し、

前記正極活物質を、電子エネルギー損失分光法で分析したとき、

前記第1の領域が有する前記コバルトの  $L_3 / L_2$  は3.8未満であり、

前記第2の領域が有する前記コバルトは  $L_3 / L_2$  は3.8以上である、正極活物質

20

【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、マニュファクチャ、又は、組成物（コンポジション・オブ・マター）に関する。本発明の一様態は、半導体装置、表示装置、発光装置、蓄電装置、照明装置または電子機器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。

30

【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、高容量であるリチウムイオン二次電池は、携帯電話、スマートフォン、もしくはノート型コンピュータ等の携帯情報端末、携帯音楽プレーヤ、デジタルカメラ、医療機器、又は、ハイブリッド車（HEV）、電気自動車（EV）、もしくはプラグインハイブリッド車（PHEV）等の次世代クリーンエネルギー自動車など、半導体産業の発展と併せて急速にその需要が拡大し、充電可能なエネルギーの供給源として現代の情報化社会に不可欠なものとなっている。

40

【0005】

現在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、さらなる高容量化、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】

リチウムイオン二次電池の容量を増やす方法の一つとして、充電電圧を高くすることが知

50

られている。たとえばリチウムイオン二次電池の正極活物質によく用いられるコバルト酸リチウムの容量は、一般的に、充電電圧が 4.3 V のときは 155 mAh/g であるが、充電電圧を 4.6 V に上げると 220 mAh/g となる（図 21（A）参照）。

【0007】

しかしながら、充電電圧を高くすると、サイクル特性が悪化することも知られている。たとえば一般的なコバルト酸リチウムは、充電電圧が 4.4 V のときの 30 サイクル後の容量維持率は 95% 以上であるが、充電電圧を 4.6 V に上げると 30 サイクル後の容量維持率は 50% 以下にまで低下する（図 21（B）参照）。

【0008】

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

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献 1】特開 2012 - 018914 号公報

【特許文献 2】特開 2016 - 076454 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

このようにリチウムイオン二次電池およびそれに用いられる正極活物質には、容量、サイクル特性、充放電特性、信頼性、安全性、又はコストといった様々な面で改善の余地が残されている。

20

【0011】

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。または、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。

【0012】

または、本発明の一態様は、新規な物質、活物質、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。

30

【0013】

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】

【0014】

上記目的を達成するために、本発明の一態様は、正極活物質の表層部に、偏析によって被覆層を形成することを特徴とする。

【0015】

40

本発明の一態様は、正極活物質であって、正極活物質は、第 1 の領域と、第 2 の領域と、を有し、第 1 の領域は正極活物質の内部に存在し、第 2 の領域は、正極活物質の表層部および内部の一部に存在し、第 1 の領域はリチウムと、遷移金属と、酸素と、を有し、第 2 の領域はマグネシウムと、フッ素と、酸素と、を有する、正極活物質である。

【0016】

また、本発明の一態様は、正極活物質であって、正極活物質は、リチウムと、遷移金属と、酸素と、マグネシウムと、フッ素と、を有し、正極活物質の表面に存在し、X 線光電子分光で測定されるリチウム、遷移金属、酸素、フッ素、およびマグネシウムを含む原子の総量を 100 atomic% として、正極活物質の表面に存在し、X 線光電子分光で測定されるマグネシウム濃度が 1 atomic% 以上 16 atomic% 以下であり、フッ素

50

濃度が 0.2 atomic % 以上 4 atomic % 以下である、正極活物質である。

【0017】

また、本発明の一態様は、正極活物質であって、正極活物質は、リチウムと、遷移金属と、酸素と、マグネシウムと、フッ素と、を有し、X線光電子分光で測定される正極活物質の表面のマグネシウム濃度とフッ素濃度の比は、 $Mg : F = y : 1 \ (3 \leq y \leq 5)$  である、正極活物質である。

【0018】

また、本発明の一態様は、正極活物質であって、正極活物質は、リチウムと、遷移金属と、酸素と、マグネシウムと、フッ素と、を有し、X線光電子分光で測定される正極活物質表面のフッ素の結合エネルギーのピーク位置が、682 eV 以上 685 eV 未満となる、正極活物質である。

10

【0019】

また上記において、遷移金属は、コバルトを含むことが好ましい。または、上記において、遷移金属は、マンガン、コバルトおよびニッケルを含むことが好ましい。

【0020】

また、本発明の一態様は、正極活物質であって、正極活物質は、第1の領域と、第2の領域と、を有し、第1の領域は内部に存在し、リチウムと、遷移金属と、酸素と、を有し、層状岩塩型の結晶構造を有し、第2の領域は、表層部および内部の一部に存在し、マグネシウムと、フッ素と、酸素と、を有し、岩塩型の結晶構造を有し、第1の領域と第2の領域の結晶の配向は一致し、X線光電子分光で測定される正極活物質の表面のマグネシウム濃度とフッ素濃度の比は、 $Mg : F = y : 1 \ (3 \leq y \leq 5)$  である、正極活物質である。

20

【0021】

また上記において、X線光電子分光で測定される正極活物質表面のフッ素の結合エネルギーのピーク位置が、682 eV 以上 685 eV 未満であることが好ましい。

【0022】

また、本発明の一態様は、リチウム源、遷移金属源、マグネシウム源およびフッ素源を混合する工程と、800 °C 以上 1100 °C 以下で2時間以上20時間以下加熱する工程と、酸素を有する雰囲気中で500 °C 以上 1200 °C 以下、保持時間50時間以下で加熱する工程と、を有する正極活物質の作製方法であり、フッ素源に含まれるフッ素と、マグネシウム源に含まれるマグネシウムの原子数比は、 $Mg : F = 1 : x \ (1 \leq x \leq 4)$  である、正極活物質の作製方法である。

30

【0023】

または、本発明の一態様は、正極活物質であって、正極活物質は、第1の領域と、第2の領域と、を有し、第1の領域は正極活物質の内部に存在し、第2の領域は、正極活物質の表層部および内部の一部に存在し、第1の領域はリチウムと、コバルトと、酸素と、を有し、第2の領域はコバルトと、マグネシウムと、フッ素と、酸素と、を有し、正極活物質を、電子エネルギー損失分光法で分析したとき、第1の領域が有するコバルトの  $L_3 / L_2$  は 3.8 未満であり、第2の領域が有するコバルトは  $L_3 / L_2$  は 3.8 以上である、正極活物質である。

40

【発明の効果】

【0024】

本発明の一態様により、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、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。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】正極活物質の一例を説明する図。

【図2】正極活物質の作製方法の一例を説明する図。

50

【図 3】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 4】コイン型二次電池を説明する図。

【図 5】円筒型二次電池を説明する図。

【図 6】二次電池の例を説明する図。

【図 7】二次電池の例を説明する図。

【図 8】二次電池の例を説明する図。

【図 9】二次電池の例を説明する図。

【図 10】ラミネート型の二次電池を説明する図。

【図 11】ラミネート型の二次電池を説明する図。

【図 12】二次電池の外観を示す図。

10

【図 13】二次電池の外観を示す図。

【図 14】二次電池の作製方法を説明するための図。

【図 15】曲げることのできる二次電池を説明する図。

【図 16】曲げることのできる二次電池を説明する図。

【図 17】電子機器の一例を説明する図。

【図 18】電子機器の一例を説明する図。

【図 19】電子機器の一例を説明する図。

【図 20】電子機器の一例を説明する図。

【図 21】従来例の二次電池の特性を説明する図。

【図 22】実施例 1 の正極活物質の S T E M 像および E D X マッピング。

20

【図 23】実施例 1 の正極活物質の S T E M 像および E D X マッピング。

【図 24】実施例 1 の正極活物質の表面近傍のマグネシウム量を示すグラフ。

【図 25】実施例 1 の二次電池のサイクル特性を示すグラフ。

【図 26】実施例 1 の二次電池のサイクル特性を示すグラフ。

【図 27】実施例 1 の二次電池のサイクル特性を示すグラフ。

【図 28】実施例 1 の二次電池のサイクル特性を示すグラフ。

【図 29】実施例 2 の正極活物質の S T E M 像。

【図 30】実施例 2 の正極活物質の S T E M 像。

【図 31】実施例 2 の二次電池の充放電特性を示すグラフ。

【図 32】実施例 2 の二次電池のサイクル特性を示すグラフ。

30

【図 33】実施例 3 の正極活物質の S T E M 像および F F T 像。

【図 34】実施例 3 の正極活物質の S T E M 像および F F T 像。

【図 35】実施例 3 の正極活物質の S T E M 像および E D X マッピング。

【図 36】実施例 3 の正極活物質の T E M 像。

【図 37】実施例 3 の正極活物質の S T E M 像および E D X マッピング。

【図 38】実施例 3 の正極活物質の T o F - S I M S 深さ分析。

【図 39】実施例 3 の正極活物質の X P S スペクトル。

【図 40】実施例 4 の二次電池のサイクル特性を示すグラフ。

【図 41】実施例 4 の二次電池のサイクル特性を示すグラフ。

【図 42】実施例 4 の二次電池のサイクル特性を示すグラフ。

40

【図 43】実施例 6 の二次電池のサイクル特性を示すグラフ。

【図 44】実施例 6 の正極活物質の S T E M 像。

【図 45】実施例 6 の正極活物質の S T E M 像。

【図 46】実施例 6 の正極活物質の S T E M 像および F F T 像。

【図 47】実施例 6 の正極活物質の S T E M 像および結晶構造の推定モデル。

【図 48】実施例 6 の正極活物質の S T E M 像および E D X マッピング。

【図 49】実施例 6 の正極活物質の S T E M 像および E D X マッピング。

【図 50】実施例 7 の正極活物質の E E L S 分析結果を示すグラフ。

【図 51】実施例 7 の正極活物質の E E L S 分析結果を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

50

## 【 0 0 2 6 】

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 7 】

なお、本明細書で説明する各図において、正極、負極、活物質層、セパレータ、外装体などの各構成要素の大きさや厚さ等は、個々に説明の明瞭化のために誇張されている場合がある。よって、必ずしも各構成要素はその大きさに限定されず、また各構成要素間での相対的な大きさに限定されない。

10

## 【 0 0 2 8 】

また、本明細書等で説明する本発明の構成において、同一部分又は同様の機能を有する部分には同一の符号を異なる図面間で共通して用い、その繰り返しの説明は省略する。また、同様の機能を有する部分を指す場合には、ハッチパターンを同じくし、特に符号を付さない場合がある。

## 【 0 0 2 9 】

また、結晶面および方向の表記にはミラー指数を用いる。ミラー指数の表記では、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、数字の前に - ( マイナス符号 ) を付すこととする。また、結晶内の方向を示す個別方位は [     ] で、等価な方向すべてを示す集合方位は <     > で、結晶面を示す個別面は (     ) で、等価な対称性を有する集合面は {     } でそれぞれ示すこととする。

20

## 【 0 0 3 0 】

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 ) が不均一に分布する現象をいう。

## 【 0 0 3 1 】

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。

30

## 【 0 0 3 2 】

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損があってもよい。

## 【 0 0 3 3 】

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。層状岩塩型結晶と岩塩型結晶が接するとき、陰イオンにより構成される立方最密充填構造が一致する結晶面が存在する。ただし、層状岩塩型結晶の空間群は  $R - 3m$  であり、岩塩型の空間群  $Fm - 3m$  とは異なるため、上記の条件を満たす結晶面の指数は層状岩塩型結晶と岩塩型結晶では異なる。本明細書では、層状岩塩型結晶及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、と言う事が出来る。

40

## 【 0 0 3 4 】

たとえば層状岩塩型の結晶構造を有するコバルト酸リチウムと、岩塩型の結晶構造を有する酸化マグネシウムが接するとき、結晶の配向が概略一致するのは、コバルト酸リチウムの ( 1 - 1 - 4 ) 面と酸化マグネシウムの { 0 0 1 } 面が接する場合、コバルト酸リチウムの ( 1 0 4 ) 面と酸化マグネシウムの { 0 0 1 } 面が接する場合、コバルト酸リチウムの ( 0 - 1 4 ) 面と酸化マグネシウムの { 0 0 1 } 面が接する場合、コバルト酸リチウムの ( 0 0 1 ) 面と酸化マグネシウムの { 1 1 1 } 面が接する場合、コバルト酸リチウムの ( 0 1 2 ) 面と酸化マグネシウムの { 1 1 1 } 面が接する場合、等である。

50

## 【 0 0 3 5 】

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、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。TEM像等では、陽イオンと陰イオンの配列が、明線と暗線の繰り返しとして観察できる。層状岩塩型結晶と岩塩型結晶において立方最密充填構造の向きが揃うと、結晶間で、明線と暗線の繰り返しのなす角度が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 6 】

また本明細書等において、二次元界面の構造に類似性があることをエピタキシという。また二次元界面の構造に類似性を有する結晶成長を、エピタキシャル成長という。また三次元的な構造上の類似性を有すること、または結晶学的に同じ配向であることをトポタキシという。そのためトポタキシである場合、断面の一部を観察すると、二つの領域（たとえば下地となった領域と成長して形成された領域）の結晶の配向が概略一致する。

## 【 0 0 3 7 】

（実施の形態1）

〔正極活物質の構造〕

まず図1を用いて、本発明の一態様である正極活物質100について説明する。図1（A）に示すように、正極活物質100は、第1の領域101と、第2の領域102を有する。第1の領域101上に第2の領域102を有するといってもよいし、第2の領域102は、第1の領域101の少なくとも一部を被覆するといってもよい。

20

## 【 0 0 3 8 】

第1の領域101と第2の領域102は、異なる組成を有する領域である。しかし第2の領域102は、後述するが特定の元素が偏析している領域であることが好ましいため、二つの領域の境界は明瞭でない場合がある。図1（A）では、第1の領域101と第2の領域102を点線で分け、点線をまたいだる元素の濃度が傾斜している様子をグレーの濃淡で示した。図1（B）以降では便宜上、第1の領域101と第2の領域102の境界を点線のみで示すこととする。第1の領域101と第2の領域102の境界の詳細については後述する。

30

## 【 0 0 3 9 】

また図1（B）に示すように、正極活物質の内部に第2の領域102が存在してもよい。たとえば第1の領域101が多結晶であるとき、粒界およびその近傍に特定の元素が偏析し、第2の領域102を形成していてもよい。また、正極活物質の結晶欠陥のある部分およびその近傍に、特定の元素が偏析し、第2の領域102を形成していてもよい。なお本明細書等において、結晶欠陥とはTEM像等で観察可能な欠陥、結晶中に他の元素の入り込んだ構造等をいうこととする。

## 【 0 0 4 0 】

また、図1（B）に示すように、第2の領域102は、第1の領域101の全てを被覆していなくてもよい。

40

## 【 0 0 4 1 】

言い換えれば、第1の領域101は、正極活物質100の内部に存在し、第2の領域102は、正極活物質100の表層部に存在する。さらに第2の領域102は、正極活物質100の内部に存在していてもよい。

## 【 0 0 4 2 】

また第1の領域101は、たとえば固相Aといってもよい。また第2の領域102は、たとえば固相Bといってもよい。

## 【 0 0 4 3 】

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

50



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（メディア径ともいう）が、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0044】

<第1の領域101>

第1の領域101は、リチウムと、遷移金属と、酸素と、を有する。第1の領域101はリチウムと遷移金属を含む複合酸化物を有するといってもよい。

【0045】

第1の領域101が有する遷移金属としては、リチウムとともに層状岩塩型の複合酸化物を形成しうる金属を用いることが好ましい。たとえばマンガン、コバルト、ニッケルのうち一つもしくは複数を用いることができる。つまり第1の領域101が有する遷移金属としてコバルトのみを用いてもよいし、コバルトとマンガンの2種を用いてもよいし、コバルト、マンガンの3種を用いてもよい。また第1の領域101は遷移金属に加えて、アルミニウムをはじめとする遷移金属以外の金属を有していてもよい。

10

【0046】

つまり第1の領域101は、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、コバルトの一部がマンガンで置換されたコバルト酸リチウム、ニッケル-マンガンのコバルト酸リチウム等、ニッケル-コバルト-アルミニウム酸リチウム等の、リチウムと遷移金属を含む複合酸化物を有することができる。

20

【0047】

第1の領域101は、正極活物質100の中でも特に充放電反応に寄与する領域として機能する。正極活物質100を二次電池に用いた際の容量を大きくするために、第1の領域101は、第2の領域102よりも体積が大きいことが好ましい。

【0048】

層状岩塩型の結晶構造は、リチウムが二次元的に拡散しやすいため第1の領域101として好ましい。また、第1の領域101が層状岩塩型の結晶構造を有する場合、意外にも、後述するようにマグネシウムが偏析しやすい。しかし第1の領域101のすべてが層状岩塩型の結晶構造でなくてもよい。たとえば第1の領域101の一部に結晶欠陥があってもよいし、第1の領域101の一部は非晶質であってもよいし、その他の結晶構造を有して

30

【0049】

<第2の領域102>

第2の領域102は、マグネシウムと、フッ素と、酸素と、を有する。たとえば第2の領域102は酸化マグネシウムを有し、酸素の一部がフッ素で置換されているといってもよい。

【0050】

第2の領域102は、第1の領域101の少なくとも一部を被覆している。第2の領域102が有する酸化マグネシウムは電気化学的に安定な材料であるため、充放電を繰り返しても劣化が生じにくく被覆層として好適である。

40

【0051】

第2の領域102は、薄すぎると被覆層としての機能が低下するが、厚くなりすぎても容量の低下を招く。そのため、第2の領域の厚さは $0.5\text{nm}$ 以上 $50\text{nm}$ 以下が好ましく、 $0.5\text{nm}$ 以上 $3\text{nm}$ 以下がより好ましい。

【0052】

第2の領域102は、岩塩型の結晶構造を有すると、第1の領域101と結晶の配向が一致しやすく、安定した被覆層として機能しやすいため好ましい。しかし、第2の領域102のすべてが岩塩型の結晶構造でなくてもよい。たとえば第2の領域102の一部は非晶質であってもよいし、その他の結晶構造を有していてもよい。

【0053】

50

一般的に、正極活物質は、充放電を繰り返すにつれ、コバルトやマンガン等の遷移金属が電解液に溶出する、酸素が離脱する、結晶構造が不安定になる、といった副反応が生じ、劣化が進んでゆく。しかしながら本発明の一態様の正極活物質100は、表層部に第2の領域102を有するため、第1の領域101が有するリチウムと遷移金属を含む複合酸化物の結晶構造をより安定にすることが可能である。

【0054】

また第2の領域102は、マグネシウムと、フッ素と、酸素と、を有するが、さらに第1の領域101と同じ遷移金属を有することが好ましい。また第1の領域101と第2の領域102が同じ遷移金属を有する場合、これら2つの領域では遷移金属の価数が異なっていることが好ましい。より具体的には、第1の領域101が有する遷移金属は3価の原子が他の価数の原子より多いことが好ましく、第2の領域102が有する遷移金属は2価の原子が他の価数の原子より多いことが好ましい。

10

【0055】

第2の領域102に2価の遷移金属が多いと、 $\text{CoO}(\text{II})$ 、 $\text{MnO}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ のような、遷移金属：酸素 = 1：1（原子数比）の金属酸化物が多くなる。これらの金属酸化物は、同じく2価の金属の酸化物である、酸化マグネシウムと安定した固溶体を形成しやすい。そのため、第2の領域102がより安定で良好な被覆層になりうる。

【0056】

遷移金属の価数はEELS（電子エネルギー損失分光法）、XAFS（X線吸収微細構造解析）、XPS（X線光電子分光）、ESR（電子スピン共鳴）、メスバウアー分光法等で分析することができる。なかでもEELSは空間分解能が高いため、第2の領域102が数nmの薄い層であっても分析することができ、好ましい。

20

【0057】

遷移金属の価数をEELSで分析する場合、価数は $L_3/L_2$ の比で判断することができる。 $L_3/L_2$ が大きいほど2価の遷移金属の割合が高くなる。たとえば、EELSで第1の領域101と第2の領域102の遷移金属を分析したとき、第1の領域101が有する遷移金属の $L_3/L_2$ は3.8未満であり、第2の領域102が有する遷移金属は $L_3/L_2$ は3.8以上であることが好ましい。

【0058】

また、第2の領域102は上記に加えて、リチウムを有していてもよい。

30

【0059】

また図1(B)に示すように第1の領域101の内部にも第2の領域102が存在すると、第1の領域101が有するリチウムと遷移金属を含む複合酸化物の結晶構造をさらに安定化することができる場合があり好ましい。

【0060】

また第2の領域102が有するフッ素は、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{LiF}$ 以外の結合状態で存在していることが好ましい。具体的には、正極活物質100の表面をXPS分析したとき、フッ素と他の元素との結合エネルギーのピーク位置は682 eV以上685 eV未満であることが好ましく、684.3 eV程度であることがより好ましい。これは $\text{MgF}_2$ 、 $\text{LiF}$ のいずれとも一致しない結合エネルギーである。

40

【0061】

なお本明細書等において、XPS分析したときのある元素の結合エネルギーのピーク位置とは、その元素の結合エネルギーに該当する範囲で、エネルギースペクトルの強度が極大となる結合エネルギーの値をいうこととする。

【0062】

<第1の領域101と第2の領域102の境界>

第1の領域101と第2の領域102は、TEM像、STEM像、FFT（高速フーリエ変換）解析、EDX（エネルギー分散型X線分析）、ToF-SIMS（飛行時間型二次イオン質量分析法）による深さ方向の分析、XPS（X線光電子分光）、オージェ電子分光法、TDS（昇温脱離ガス分析法）等によって異なる組成を有することを確認できる。

50

たとえば正極活物質 100 の断面 TEM 像および STEM 像では、構成元素の違いが像の明るさの違いとなって観察されるため、第 1 の領域 101 と第 2 の領域 102 の構成元素が異なることが観察できる。また EDX の元素分布像でも第 1 の領域 101 と第 2 の領域 102 が異なる元素を有することが観察できる。しかし必ずしも、各種分析によって第 1 の領域 101 と第 2 の領域 102 の明確な境界が観察できなくともよい。

#### 【0063】

本明細書等において、正極活物質 100 の表層部に存在する第 2 の領域 102 の範囲は、正極活物質 100 の最表面から、深さ方向分析で検出されるマグネシウムの濃度が、ピークの 1/5 になるまでをいうこととする。深さ方向分析としては、上述の EDX の線分析、および ToF-SIMS を用いた深さ方向の分析等を用いることができる。マグネシウムの濃度のピークは、正極活物質 100 の表面から中心に向かった深さ 2 nm までに存在することが好ましく、深さ 1 nm までに存在することがより好ましく、深さ 0.5 nm までに存在することがさらに好ましい。マグネシウムの濃度がピークの 1/5 になる深さ、つまり第 2 の領域 102 の範囲は、作製方法により異なるが、後述する作製方法の場合は、おおむね正極活物質の表面から 2 nm 以上 5 nm 程度までである。

10

#### 【0064】

第 1 の領域 101 の内部に存在する第 2 の領域 102 についても、深さ方向分析で検出されるマグネシウムの濃度が、ピークの 1/5 以上である領域をいうこととする。

#### 【0065】

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、フッ素の濃度のピークは、正極活物質 100 の表面から中心に向かった深さ 2 nm までに存在することが好ましく、深さ 1 nm までに存在することがより好ましく、深さ 0.5 nm までに存在することがさらに好ましい。

20

#### 【0066】

このように、第 2 の領域 102 は、正極活物質 100 の表面から内部に向かってマグネシウムおよびフッ素の濃度が減少してゆく、濃度傾斜領域であるとも言える。

#### 【0067】

マグネシウムおよびフッ素の濃度は、ToF-SIMS、XPS、オージェ電子分光法、TDS 等により分析することができる。

#### 【0068】

なお XPS は正極活物質 100 の表面から 5 nm 程度が測定範囲である。そのため、表面から 5 nm ほどに存在する元素濃度を定量的に分析可能である。そのため第 2 の領域 102 の厚さが 5 nm 未満の場合は第 2 の領域 102 および第 1 の領域 101 の一部を合わせた領域、第 2 の領域 102 の厚さが表面から 5 nm 以上の場合は第 2 の領域 102 の、元素濃度を定量的に分析することができる。正極活物質 100 の表面を XPS 分析し、リチウム、第 1 の領域 101 が有する遷移金属、酸素、フッ素およびマグネシウムを含む原子の総量を 100 atomic % としたときの、マグネシウム濃度が 1 atomic % 以上 16 atomic % 以下であり、フッ素濃度が 0.2 atomic % 以上 4 atomic % 以下であることが好ましい。またマグネシウムとフッ素の濃度の比は、 $Mg : F = y : 1 (3 \leq y \leq 5)$  (原子数比) であることが好ましく、 $Mg : F = 4 : 1$  程度であることがさらに好ましい。マグネシウム濃度とフッ素濃度がこれらの範囲であると、二次電池に用いたときに極めて良好なサイクル特性を示す正極活物質 100 とすることができる。

30

40

#### 【0069】

上述のようにマグネシウムおよびフッ素の濃度は表面から内部に向かって徐々に減少していくため、第 1 の領域 101 は、マグネシウム等の第 2 の領域 102 が有する元素を有していてもよい。同様に、第 2 の領域 102 は、第 1 の領域 101 が有する元素を有していてもよい。また第 1 の領域 101 は、炭素、硫黄、ケイ素、ナトリウム、カルシウム、塩素、ジルコニウム等のその他の元素を有していてもよい。第 2 の領域 102 は、炭素、硫黄、ケイ素、ナトリウム、カルシウム、塩素、ジルコニウム等のその他の元素を有していてもよい。

50

## 【0070】

## 〔偏析〕

第2の領域102は、スパッタリング、固相法、ゾル-ゲル法をはじめとする液相法、等の方法でも形成することができる。しかし本発明者らは、マグネシウム源とフッ素源を出発材料と混合した後、加熱することでマグネシウムを偏析させ、第2の領域102を形成できることを明らかにした。さらに、このようにして形成された第2の領域102を有する正極活物質は、極めて優れた特性を有することを明らかにした。

## 【0071】

例えば特許文献2（特開2016-076454号公報）の実施例4では、マグネシウムを含む複合酸化物を合成してから、該複合酸化物の粉末と、フッ化リチウムとを混合して加熱し、複合酸化物の表面にフッ素化とリチウム化した表面酸化物を形成している。この方法では、表面酸化物からはマグネシウムが検出されなかったことが記載されている。

10

## 【0072】

しかしながら、本発明者らは、マグネシウム源とフッ素源を出発材料として同時に混合することで、酸化マグネシウムを正極活物質100の表層部に偏析させることができた。意外にも、出発原料に加えられたフッ素に、マグネシウムを偏析させる効果があることを本発明者らは明らかにした。

## 【0073】

第2の領域102をマグネシウムの偏析により形成するため、正極活物質100の表層部だけでなく、粒界およびその近傍、結晶欠陥およびその近傍にもマグネシウムが偏析しうる。粒界およびその近傍や結晶欠陥およびその近傍に形成された第2の領域102は、第1の領域101が有するリチウムと遷移金属を含む複合酸化物の結晶構造のさらなる安定化に寄与しうる。

20

## 【0074】

第2の領域102の偏析を効果的に行うには、原料のマグネシウムとフッ素の濃度が  $Mg : F = 1 : x (1.5 \leq x \leq 4)$ （原子数比）であることが好ましく、 $Mg : F = 1 : 2$ （原子数比）程度であることがさらに好ましい。

## 【0075】

一方、偏析した結果生じた第2の領域102が有するマグネシウムとフッ素の濃度は、 $Mg : F = y : 1 (3 \leq y \leq 5)$ （原子数比）であることが好ましく、 $Mg : F = 4 : 1$ 程度であることがさらに好ましい。

30

## 【0076】

偏析により形成された第2の領域102は、エピタキシャル成長により形成されているため、第1の領域101と第2の領域102の結晶の配向は、一部で概略一致することがある。つまり第1の領域101と第2の領域102がトポタキシとなることがある。第1の領域101と第2の領域102の結晶の配向が概略一致していると、第2の領域102はより良好な被覆層として機能しうる。

## 【0077】

## &lt;第3の領域103&gt;

なおこれまで正極活物質100が第1の領域101および第2の領域102を有する例について説明したが、本発明の一態様はこれに限らない。たとえば図1（C）に示すように、正極活物質100は第3の領域103を有していてもよい。第3の領域103は、たとえば、第2の領域102の少なくとも一部と接するように設けることができる。第3の領域103は、グラフェン化合物をはじめとする炭素を有する被膜であってもよいし、リチウムまたは電解液の分解生成物を有する被膜であってもよい。第3の領域103が炭素を有する被膜である場合、正極活物質100同士、および正極活物質100と集電体との導電性を高めることができる。また第3の領域103がリチウムまたは電解液の分解生成物を有する被膜である場合、電解液との過剰な反応を抑制し、二次電池に用いた際にサイクル特性を向上させることができる。

40

## 【0078】

50

さらに、第１の領域１０１および第２の領域１０２の間にバッファ領域を設けてもよい。バッファ領域は、たとえばリチウム、遷移金属、酸素に加えて、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、バナジウム等の金属を有することが好ましい。バッファ領域は、第１の領域１０１および第２の領域１０２と重畳していてもよい。バッファ領域を有する正極活物質１００とすると、第１の領域１０１と第２の領域１０２の結晶構造をさらに安定化することができ、さらにサイクル特性の優れた正極活物質とすることができ好ましい。

#### 【００７９】

##### 〔作製方法〕

第１の領域１０１および第２の領域１０２を有し、第２の領域１０２を偏析によって形成する場合の正極活物質１００の作製方法を、図２を用いて説明する。本実施の形態では、第１の領域１０１が有する遷移金属がコバルトである場合、つまり第１の領域１０１がコバルト酸リチウムを有する場合について説明する。また、偏析により酸化マグネシウムとフッ素を有する第２の領域１０２を形成する場合について説明する。

10

#### 【００８０】

まず、出発原料を準備する（Ｓ１１）。具体的には、リチウム源、コバルト源、マグネシウム源およびフッ素源をそれぞれ秤量する。リチウム源としてはたとえば炭酸リチウム、フッ化リチウム、水酸化リチウム等を用いることができる。コバルト源としてはたとえば酸化コバルト、水酸化コバルト、オキシ水酸化コバルト、炭酸コバルト、シュウ酸コバルト、硫酸コバルト等を用いることができる。またマグネシウム源としては、たとえば酸化マグネシウム、フッ化マグネシウム等を用いることができる。またフッ素源としては、たと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し、フッ化マグネシウムはマグネシウム源としてもフッ素源としても用いることができる。

20

#### 【００８１】

本実施の形態では、リチウム源として炭酸リチウム（ $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ）、コバルト源として酸化コバルト（ $\text{Co}_3\text{O}_4$ ）、マグネシウム源として酸化マグネシウム（ $\text{MgO}$ ）、リチウム源およびフッ素源としてフッ化リチウム（ $\text{LiF}$ ）を用いることとする。

#### 【００８２】

原料のマグネシウムとフッ素の原子数比は、 $\text{Mg} : \text{F} = 1 : x$ （ $1.5 \leq x \leq 4$ ）（原子数比）が好ましく、 $\text{Mg} : \text{F} = 1 : 2$ （原子数比）程度であることがより好ましいため、酸化マグネシウムとフッ化リチウム比は、 $\text{MgO} : \text{LiF} = 1 : x$ （ $1.5 \leq x \leq 4$ ）（モル比）であることが好ましく、 $\text{MgO} : \text{LiF} = 1 : 2$ （モル比）程度であることがより好ましい。

30

#### 【００８３】

各原料のモル比は、例えば以下のようにすることができる。

$$1/2 \cdot \text{Li}_2\text{CO}_3 + ((1-z)/3) \cdot \text{Co}_3\text{O}_4 + z \cdot \text{MgO} + 2z \cdot \text{LiF} \quad (z = 0.01)$$

#### 【００８４】

次に、秤量した出発原料を混合する（Ｓ１２）。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。

40

#### 【００８５】

次に、Ｓ１２で混合した材料に加熱を行う（Ｓ１３）。本工程は、後の加熱工程との区別のために、第１の加熱または焼成という場合がある。第１の加熱は８００以上１０５０以下で行うことが好ましく、９００以上１０００以下で行うことがより好ましい。加熱時間は、２時間以上２０時間以下とすることが好ましい。第１の加熱は、乾燥空気等乾燥した雰囲気で行うことが好ましい。乾燥した雰囲気は、露点が－５０以下であることが好ましく、－１００以下であるとさらに好ましい。本実施の形態では、１０００で１０時間加熱することとし、昇温は２００／h、露点が－１０９の乾燥空気を１０Ｌ／minで流すこととする。

#### 【００８６】

50

S 1 3 の第 1 の加熱により、第 1 の領域 1 0 1 が有する、リチウムと遷移金属を含む複合酸化物を合成することができる。またこの第 1 の加熱により、出発原料に含まれたマグネシウムとフッ素の一部がリチウムと遷移金属を含む複合酸化物の表層部に偏析する。ただしこの時点では、マグネシウムとフッ素の多くはリチウムと遷移金属を含む複合酸化物に固溶している状態である。

【 0 0 8 7 】

次に、S 1 3 で加熱した材料を室温まで冷却する ( S 1 4 ) 。冷却は、昇温と同じかそれ以上の時間をかけて行うことが好ましい。たとえば 1 0 時間以上 1 5 時間以下の時間で行うことができる。冷却後、合成された材料をふるいにかけることが好ましい。本実施の形態では、5 3  $\mu$  m のメッシュを用いてふるいにかけることとする。

10

【 0 0 8 8 】

なお、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 乃至ステップ S 1 4 を省略することができる。

【 0 0 8 9 】

次に、S 1 4 で冷却した材料に第 2 の加熱を行う ( S 1 5 ) 。本工程は、先の加熱工程との区別のために、第 2 の加熱またはアニールという場合がある。第 2 の加熱の最適な条件は、リチウム、コバルト、フッ素、マグネシウムを含む複合酸化物の粒径および組成等により異なるが、規定温度での保持時間を 5 0 時間以下で行うことが好ましく、2 時間以上 1 0 時間以下で行うことがより好ましい。規定温度としては 5 0 0 以上 1 2 0 0 以下が好ましく、7 0 0 以上 1 0 0 0 以下がより好ましく、8 0 0 程度がさらに好ましい。また、酸素を含む雰囲気中で加熱することが好ましい。本実施の形態では、8 0 0 で 2 時間加熱することとし、昇温は 2 0 0 / h 、露点が - 1 0 9 の乾燥空気を 1 0 L / m i n で流すこととする。

20

【 0 0 9 0 】

S 1 5 の第 2 の加熱を行うことで、出発原料に含まれたマグネシウムとフッ素が、リチウムと遷移金属を含む複合酸化物の表層部へ偏析することを促進できる。

【 0 0 9 1 】

最後に、S 1 5 で加熱した材料を室温まで冷却する。冷却は、昇温と同じかそれ以上の時間をかけて行うことが好ましい。そして冷却された材料を回収して ( S 1 6 ) 、第 1 の領域 1 0 1 および第 2 の領域 1 0 2 を有する正極活物質 1 0 0 を得ることができる。

30

【 0 0 9 2 】

本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の良好な二次電池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用いることができる。

【 0 0 9 3 】

( 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 1 0 0 を有する二次電池に用いることのできる他の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。

40

【 0 0 9 4 】

[ 正 極 ]

正極は、正極活物質層および正極集電体を有する。

【 0 0 9 5 】

< 正極活物質層 >

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

【 0 0 9 6 】

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 1 0 0 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 1 0 0 を用いることで、高容量でサイクル特性に

50

優れた二次電池とすることができる。

【0097】

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

【0098】

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

10

【0099】

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

【0100】

また、導電助剤としてグラフェン化合物を用いてもよい。

【0101】

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

30

【0102】

粒径の小さい活物質、例えば1μm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

【0103】

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。

【0104】

図3（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またはマルチグラフェンを用いればよい。ここで、グラフェン化合物201はシート状の形状を有することが好ましい。また、グラフェン化合物201は、複数のマルチグラフェン、または（および）複数のグラフェンが部分的に重なりシート状となってもよい。

50

## 【 0 1 0 5 】

活物質層 2 0 0 の縦断面においては、図 3 ( A ) 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 が分散する。図 3 ( A ) 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 を包むように、覆うように、あるいは複数の粒状の正極活物質 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 0 6 】

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、蓄電装置の容量を増加させることができる。

10

## 【 0 1 0 7 】

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 0 8 】

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、蓄電装置の放電容量を増加させることができる。

30

## 【 0 1 0 9 】

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 - イソブレン - 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。

## 【 0 1 1 0 】

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。

40

## 【 0 1 1 1 】

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、ポリビニルアルコール ( P V A )、ポリエチレンオキシド ( P E O )、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、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 ( P V d F )、ポリアクリロニトリル ( P A N )、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。

50



## 【0112】

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。

## 【0113】

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

## 【0114】

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。

## 【0115】

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。

20

## 【0116】

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、電子の伝導性のない膜、または電気伝導性の極めて低い膜であり、例えば活物質の表面に不動態膜が形成された場合には、電池反応電位において、電解液の分解を抑制することができる。また、不動態膜は、電気の伝導性を抑えるとともに、リチウムイオンは伝導できるとさらに望ましい。

30

## 【0117】

<正極集電体>

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

40

## 【0118】

[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。

## 【0119】

<負極活物質>

50

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。

#### 【0120】

負極活物質として、リチウムとの合金化・脱合金化反応により充放電反応を行うことが可能な元素を用いることができる。例えば、シリコン、スズ、ガリウム、アルミニウム、ゲルマニウム、鉛、アンチモン、ビスマス、銀、亜鉛、カドミウム、インジウム等のうち少なくとも一つを含む材料を用いることができる。このような元素は炭素と比べて容量が大きく、特にシリコンは理論容量が  $4200 \text{ mAh/g}$  と高い。このため、負極活物質にシリコンを用いることが好ましい。また、これらの元素を有する化合物を用いてもよい。例えば、 $\text{SiO}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Ge}$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Mg}_2\text{Sn}$ 、 $\text{SnS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{Sn}_3$ 、 $\text{FeSn}_2$ 、 $\text{CoSn}_2$ 、 $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ 、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 、 $\text{Ag}_3\text{Sn}$ 、 $\text{Ag}_3\text{Sb}$ 、 $\text{Ni}_2\text{MnSb}$ 、 $\text{CeSb}_3$ 、 $\text{LaSn}_3$ 、 $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$ 、 $\text{CoSb}_3$ 、 $\text{InSb}$ 、 $\text{SbSn}$  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

#### 【0121】

本明細書等において、 $\text{SiO}$  は例えば一酸化シリコンを指す。あるいは  $\text{SiO}_x$  は、 $\text{SiO}_x$  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。

#### 【0122】

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。

20

#### 【0123】

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。

#### 【0124】

黒鉛はリチウムイオンが黒鉛に挿入されたとき（リチウム - 黒鉛層間化合物の生成時）にリチウム金属と同程度に低い電位を示す（ $0.05 \text{ V}$  以上  $0.3 \text{ V}$  以下  $v_{\text{S}}(\text{Li}/\text{Li}^+)$ ）。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。

30

#### 【0125】

また、負極活物質として、二酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）、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（ $\text{Li}_x\text{C}_6$ ）、五酸化ニオブ（ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ）、酸化タングステン（ $\text{WO}_2$ ）、酸化モリブデン（ $\text{MoO}_2$ ）等の酸化物を用いることができる。

40

#### 【0126】

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、 $\text{Li}_3\text{N}$  型構造をもつ  $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ （ $\text{M} = \text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ ）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（ $900 \text{ mAh/g}$ 、 $1890 \text{ mAh/cm}^3$ ）を示し好ましい。

#### 【0127】

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  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_3\text{O}_8$  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

50

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。

【0128】

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 ( $\text{CoO}$ )、酸化ニッケル ( $\text{NiO}$ )、酸化鉄 ( $\text{FeO}$ ) 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、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  等の酸化物、 $\text{CoS}_{0.89}$ 、 $\text{NiS}$ 、 $\text{CuS}$  等の硫化物、 $\text{Zn}_3\text{N}_2$ 、 $\text{Cu}_3\text{N}$ 、 $\text{Ge}_3\text{N}_4$  等の窒化物、 $\text{NiP}_2$ 、 $\text{FeP}_2$ 、 $\text{CoP}_3$  等のリン化物、 $\text{FeF}_3$ 、 $\text{BiF}_3$  等のフッ化物でも起こる。

【0129】

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。

【0130】

< 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。

【0131】

[ 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 ( $\text{EC}$ )、プロピレンカーボネート ( $\text{PC}$ )、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、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、ジメチルカーボネート ( $\text{DMC}$ )、ジエチルカーボネート ( $\text{DEC}$ )、エチルメチルカーボネート ( $\text{EMC}$ )、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 ( $\text{DME}$ )、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。

【0132】

また、電解液の溶媒としてゲル化される高分子材料を用いることで、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。ゲル化される高分子材料の代表例としては、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がある。

【0133】

また、電解液の溶媒として、難燃性および難揮発性であるイオン液体 (常温熔融塩) を一つ又は複数用いることで、蓄電装置の内部短絡や、過充電等によって内部温度が上昇しても、蓄電装置の破裂や発火などを防ぐことができる。イオン液体は、カチオンとアニオンからなり、有機カチオンとアニオンとを含む。電解液に用いる有機カチオンとして、四級アンモニウムカチオン、三級スルホニウムカチオン、および四級ホスホニウムカチオン等の脂肪族オニウムカチオンや、イミダゾリウムカチオンおよびピリジニウムカチオン等の芳香族カチオンが挙げられる。また、電解液に用いるアニオンとして、1価のアミド系アニオン、1価のメチド系アニオン、フルオロスルホン酸アニオン、パーフルオロアルキルスルホン酸アニオン、テトラフルオロボレートアニオン、パーフルオロアルキルボレートアニオン、ヘキサフルオロホスフェートアニオン、またはパーフルオロアルキルホスフェートアニオン等が挙げられる。

【0134】

また、上記の溶媒に溶解させる電解質としては、例えば  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}$

10

20

30

40

50

$\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  等のリチウム塩を一種、又はこれらのうちの二種以上を任意の組み合わせおよび比率で用いることができる。

【0135】

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

【0136】

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）、LiBOB、またスクシノニトリル、アジポニトリル等のジニトリル化合物などを添加してもよい。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。

【0137】

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。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。

【0138】

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。

【0139】

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。

【0140】

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。

【0141】

[セパレータ]

また二次電池は、セパレータを有することが好ましい。セパレータとしては、例えば、紙をはじめとするセルローズを有する繊維、不織布、ガラス繊維、セラミックス、或いはナイロン（ポリアミド）、ビニロン（ポリビニルアルコール系繊維）、ポリエステル、アクリル、ポリオレフィン、ポリウレタンを用いた合成繊維等で形成されたものを用いることができる。セパレータは袋状に加工し、正極または負極のいずれか一方を包むように配置することが好ましい。

【0142】

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。

【0143】

10

20

30

40

50

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

【 0 1 4 4 】

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。

10

【 0 1 4 5 】

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。

【 0 1 4 6 】

(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 1 0 0 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。

【 0 1 4 7 】

[ 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 4 ( A ) はコイン型 ( 単層偏平型 ) の二次電池の外観図であり、図 4 ( B ) は、その断面図である。

20

【 0 1 4 8 】

コイン型の二次電池 3 0 0 は、正極端子を兼ねた正極缶 3 0 1 と負極端子を兼ねた負極缶 3 0 2 とが、ポリプロピレン等で形成されたガスケット 3 0 3 で絶縁シールされている。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 1 4 9 】

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 は、それぞれ活物質層は片面のみに形成すればよい。

30

【 0 1 5 0 】

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 1 5 1 】

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 4 ( 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。

40

【 0 1 5 2 】

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 1 5 3 】

[ 円筒型二次電池 ]

次に、円筒型の二次電池の例について図 5 を参照して説明する。円筒型の二次電池 6 0 0 は、図 5 ( 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

50

02とは、ガスケット（絶縁パッキン）610によって絶縁されている。

【0154】

図5（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602の内側には、帯状の正極604と負極606とがセパレータ605を間に挟んで捲回された電池素子が設けられている。図示しないが、電池素子はセンターピンを中心に捲回されている。電池缶602は、一端が閉じられ、他端が開いている。電池缶602には、電解液に対して耐腐食性のあるニッケル、アルミニウム、チタン等の金属、又はこれらの合金やこれらと他の金属との合金（例えば、ステンレス鋼等）を用いることができる。また、電解液による腐食を防ぐため、ニッケルやアルミニウム等を被覆することが好ましい。電池缶602の内側において、正極、負極およびセパレータが捲回された電池素子は、対向する一对の絶縁板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。

10

【0155】

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（ $\text{BaTiO}_3$ ）系半導体セラミックス等を用いることができる。

20

【0156】

また、図5（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。

30

【0157】

図5（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5（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613を重畳し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。

40

【0158】

正極604に、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優れた円筒型の二次電池600とすることができる。

【0159】

[ 二次電池の構造例 ]

二次電池の別の構造例について、図6乃至図9を用いて説明する。

【0160】

図6（A）及び図6（B）は、電池パックの外観図を示す図である。電池パックは、回路基板900と、二次電池913と、を有する。二次電池913は、端子951と、端子952とを有し、ラベル910で覆われている。また電池パックはアンテナ914を有して

50

もよい。

【0161】

回路基板900はシール915で固定されている。回路基板900は、回路912を有する。端子911は、回路基板900を介して、二次電池913が有する端子951および端子952と電氣的に接続される。また端子911は、回路基板900を介して、アンテナ914、及び回路912と電氣的に接続される。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。

【0162】

回路912はたとえば、過充電、過放電および過電流から二次電池913を保護する、保護回路としての機能を有する。回路912は、回路基板900の裏面に設けられていてもよい。なお、アンテナ914は、コイル状に限定されず、例えば線状、板状であってもよい。また、平面アンテナ、開口面アンテナ、進行波アンテナ、EHアンテナ、磁界アンテナ、誘電体アンテナ等のアンテナを用いてもよい。アンテナ914は、たと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914を介した電池パックと他の機器との通信方式としては、NFCなど、電池パック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。

10

【0163】

電池パックは、アンテナ914と、二次電池913との間に層916を有する。層916は、例えば二次電池913による電磁界を遮蔽することができる機能を有する。層916としては、例えば磁性体を用いることができる。

20

【0164】

なお、電池パックの構造は、図6に限定されない。

【0165】

例えば、図7(A-1)及び図7(A-2)に示すように、図6(A)及び図6(B)に示す二次電池913のうち、対向するもう一对の面にアンテナ918を設けてもよい。図7(A-1)は、上記一对の面の一方側方向から見た外観図であり、図7(A-2)は、上記一对の面の他方側方向から見た外観図である。なお、図6(A)及び図6(B)に示す電池パックと同じ部分については、図6(A)及び図6(B)に示す電池パックの説明を適宜援用できる。

30

【0166】

図7(A-1)に示すように、二次電池913の一对の面の一方に層916を挟んでアンテナ914が設けられ、図7(A-2)に示すように、二次電池913の一对の面の他方に層917を挟んでアンテナ918が設けられる。層917は、例えば二次電池913による電磁界を遮蔽することができる機能を有する。層917としては、例えば磁性体を用いることができる。

【0167】

上記構造にすることにより、電池パックにアンテナを二つ設け、かつアンテナ914及びアンテナ918の両方のサイズを大きくすることができる。

【0168】

アンテナ918は、アンテナ914に適用可能な形状のアンテナを適用することができる。さらにアンテナ918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914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。

40

【0169】

又は、図7(B-1)に示すように、図6(A)及び図6(B)に示す電池パックに表示装置920を設けてもよい。表示装置920は、端子911に電氣的に接続される。なお、図6(A)及び図6(B)に示す電池パックと同じ部分については、図6(A)及び図6(B)に示す電池パックの説明を適宜援用できる。

【0170】

50

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

【0171】

又は、図 7（B-2）に示すように、図 6（A）及び図 6（B）に示す二次電池 913 にセンサ 921 を設けてもよい。センサ 921 は、端子 922 および回路基板 900 を介して端子 911 に電氣的に接続される。なお、図 6（A）及び図 6（B）に示す蓄電装置と同じ部分については、図 6（A）及び図 6（B）に示す蓄電装置の説明を適宜援用できる。

10

【0172】

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

【0173】

さらに、二次電池 913 の構造例について図 8 及び図 9 を用いて説明する。

【0174】

図 8（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 8（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。

20

【0175】

なお、図 8（B）に示すように、図 8（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 8（B）に示す二次電池 913 は、筐体 930 a と筐体 930 b が貼り合わされており、筐体 930 a 及び筐体 930 b で囲まれた領域に捲回体 950 が設けられている。

30

【0176】

筐体 930 a 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 930 a による電界の遮蔽が小さければ、筐体 930 a の内部にアンテナ 914 やアンテナ 918 などのアンテナを設けてもよい。筐体 930 b としては、例えば金属材料を用いることができる。

【0177】

さらに、捲回体 950 の構造について図 9 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。

40

【0178】

負極 931 は、端子 951 及び端子 952 の一方を介して図 6 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 6 に示す端子 911 に接続される。

【0179】

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。

50



## 【 0 1 8 0 】

## [ ラミネート型二次電池 ]

次に、ラミネート型の二次電池の例について、図 1 0 乃至図 1 5 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。

## 【 0 1 8 1 】

図 1 0 を用いて、ラミネート型の二次電池 9 8 0 について説明する。ラミネート型の二次電池 9 8 0 は、図 1 0 ( A ) に示す捲回体 9 9 3 を有する。捲回体 9 9 3 は、負極 9 9 4 と、正極 9 9 5 と、セパレータ 9 9 6 と、を有する。捲回体 9 9 3 は、図 9 で説明した捲回体 9 5 0 と同様に、セパレータ 9 9 6 を挟んで負極 9 9 4 と、正極 9 9 5 とが重なり合

10

## 【 0 1 8 2 】

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

## 【 0 1 8 3 】

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

20

## 【 0 1 8 4 】

フィルム 9 8 1 と、凹部を有するフィルム 9 8 2 は、例えばアルミニウムなどの金属材料や樹脂材料を用いることができる。フィルム 9 8 1 および凹部を有するフィルム 9 8 2 の材料として樹脂材料を用いれば、外部から力が加わったときにフィルム 9 8 1 と、凹部を有するフィルム 9 8 2 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。

## 【 0 1 8 5 】

また、図 1 0 ( B ) および図 1 0 ( 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 9 9 3 を収納してもよい。

30

## 【 0 1 8 6 】

正極 9 9 5 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 9 8 0 とすることができる。

## 【 0 1 8 7 】

また図 1 0 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 9 8 0 の例について説明したが、たとえば図 1 1 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。

40

## 【 0 1 8 8 】

図 1 1 ( A ) に示すラミネート型の二次電池 5 0 0 は、正極集電体 5 0 1 および正極活物質層 5 0 2 を有する正極 5 0 3 と、負極集電体 5 0 4 および負極活物質層 5 0 5 を有する負極 5 0 6 と、セパレータ 5 0 7 と、電解液 5 0 8 と、外装体 5 0 9 と、を有する。外装体 5 0 9 内に設けられた正極 5 0 3 と負極 5 0 6 との間にセパレータ 5 0 7 が設置されている。また、外装体 5 0 9 内は、電解液 5 0 8 で満たされている。電解液 5 0 8 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。

## 【 0 1 8 9 】

図 1 1 ( A ) に示すラミネート型の二次電池 5 0 0 において、正極集電体 5 0 1 および負

50

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。

#### 【0190】

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

10

#### 【0191】

また、ラミネート型の二次電池 500 の断面構造の一例を図 11 (B) に示す。図 11 (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、複数の電極層で構成する。

#### 【0192】

図 11 (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 11 (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 11 (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、少なくともよい。電極層数が多い場合には、より多くの容量を有する二次電池とすることができる。また、電極層数が少ない場合には、薄型化でき、可撓性に優れた二次電池とすることができる。

20

#### 【0193】

ここで、ラミネート型の二次電池 500 の外観図の一例を図 12 及び図 13 に示す。図 12 及び図 13 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。

#### 【0194】

図 14 (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 14 (A) に示す例に限られない。

30

#### 【0195】

##### [ラミネート型二次電池の作製方法]

ここで、図 12 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 14 (B)、(C) を用いて説明する。

#### 【0196】

まず、負極 506、セパレータ 507 及び正極 503 を積層する。図 14 (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。

40

#### 【0197】

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。

#### 【0198】

次に、図 14 (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

50

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。

【0199】

次に、外装体 509 に設けられた導入口から、電解液 508 を外装体 509 の内側へ導入する。電解液 508 の導入は、減圧雰囲気下、或いは不活性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、ラミネート型の二次電池である二次電池 500 を作製することができる。

【0200】

正極 503 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 500 とすることができる。

【0201】

[ 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 15 および図 16 を参照して説明する。

【0202】

図 15 (A) に、曲げることのできる電池 250 の上面概略図を示す。図 15 (B1)、(B2)、(C) にはそれぞれ、図 15 (A) 中の切断線 C1 - C2、切断線 C3 - C4、切断線 A1 - A2 における断面概略図である。電池 250 は、外装体 251 と、外装体 251 の内部に収容された正極 211a および負極 211b を有する。正極 211a と電氣的に接続されたリード 212a、および負極 211b と電氣的に接続されたリード 212b は、外装体 251 の外側に延在している。また外装体 251 で囲まれた領域には、正極 211a および負極 211b に加えて電解液（図示しない）が封入されている。

【0203】

電池 250 が有する正極 211a および負極 211b について、図 16 を用いて説明する。図 16 (A) は、正極 211a、負極 211b およびセパレータ 214 の積層順を説明する斜視図である。図 16 (B) は正極 211a および負極 211b に加えて、リード 212a およびリード 212b を示す斜視図である。

【0204】

図 16 (A) に示すように、電池 250 は、複数の短冊状の正極 211a、複数の短冊状の負極 211b および複数のセパレータ 214 を有する。正極 211a および負極 211b はそれぞれ突出したタブ部分と、タブ以外の部分を有する。正極 211a の一方の面のタブ以外の部分に正極活物質層が形成され、負極 211b の一方の面のタブ以外の部分に負極活物質層が形成される。

【0205】

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

【0206】

また、正極 211a の正極活物質が形成された面と、負極 211b の負極活物質が形成された面の間にはセパレータ 214 が設けられる。図 16 (A) では見やすくするためセパレータ 214 を点線で示す。

【0207】

また図 16 (B) に示すように、複数の正極 211a とリード 212a は、接合部 215a において電氣的に接続される。また複数の負極 211b とリード 212b は、接合部 215b において電氣的に接続される。

【0208】

次に、外装体 251 について図 15 (B1)、(B2)、(C)、(D) を用いて説明する。

【0209】

10

20

30

40

50

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。

【0210】

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 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。

10

【0211】

図 1 5 ( 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 1 5 ( 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 1 5 ( B 1 )、( B 2 ) は共に、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。

【0212】

ここで、負極 2 1 1 b の幅方向の端部と、シール部 2 6 2 との間の距離を距離  $L_a$  とする。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、電池 2 5 0 の体積が増大してしまう。

20

【0213】

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、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。

【0214】

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。

30

【0215】

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、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。

【0216】

例えば、一对のシール部 2 6 2 の間の距離  $L_b$  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。

40

【0217】

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。

【0218】

## 【数 1】

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

## 【0219】

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。

## 【0220】

また、図 15 (C) はリード 212a を含む断面であり、電池 250、正極 211a および負極 211b の長さ方向の断面に対応する。図 15 (C) に示すように、折り曲げ部 261 において、正極 211a および負極 211b の長さ方向の端部と、外装体 251 との間に空間 273 を有することが好ましい。

10

## 【0221】

図 15 (D) に、電池 250 を曲げたときの断面概略図を示している。図 15 (D) は、図 15 (A) 中の切断線 B1 - B2 における断面に相当する。

## 【0222】

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

20

## 【0223】

また、図 15 (D) に示すように、電池 250 を曲げると、正極 211a および負極 211b とがそれぞれ相対的にずれる。このとき、複数の積層された正極 211a および負極 211b は、シール部 263 側の一端が固定部材 217 で固定されているため、折り曲げ部 261 に近いほどずれ量が大きくなるように、それぞれずれる。これにより、正極 211a および負極 211b にかかる応力が緩和され、正極 211a および負極 211b 自体が伸縮する必要がない。その結果、正極 211a および負極 211b が破損することなく電池 250 を曲げることができる。

30

## 【0224】

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

## 【0225】

図 15 および図 16 で例示した電池 250 は、繰り返し曲げ伸ばしを行っても、外装体の破損、正極 211a および負極 211b の破損などが生じにくく、電池特性も劣化しにくい電池である。電池 250 が有する正極 211a に、先の実施の形態で説明した正極活物質を用いることで、さらに高容量でサイクル特性に優れた電池とすることができる。

40

## 【0226】

(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。

## 【0227】

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 17 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

50

チンコ機などの大型ゲーム機などが挙げられる。

【0228】

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。

【0229】

図17(A)は、携帯電話機の一例を示している。携帯電話機7400は、筐体7401に組み込まれた表示部7402の他、操作ボタン7403、外部接続ポート7404、スピーカ7405、マイク7406などを備えている。なお、携帯電話機7400は、二次電池7407を有している。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。

10

【0230】

図17(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17(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7409と電氣的に接続されたリード電極7408を有している。

【0231】

図17(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17(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を曲率半径であり、曲率半径の逆数を曲率と呼ぶ。具体的には、曲率半径が40mm以上150mm以下の範囲内で筐体または二次電池7104の主表面の一部または全部が変化する。二次電池7104の主表面における曲率半径が40mm以上150mm以下の範囲であれば、高い信頼性を維持できる。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

【0232】

図17(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などを備える。

30

【0233】

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。

【0234】

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。

40

【0235】

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。

【0236】

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。

50

## 【 0 2 3 7 】

また、携帯情報端末 7 2 0 0 は入出力端子 7 2 0 6 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 7 2 0 6 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 7 2 0 6 を介さずに無線給電により行ってもよい。

## 【 0 2 3 8 】

携帯情報端末 7 2 0 0 の表示部 7 2 0 2 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 1 7 ( E ) に示した二次電池 7 1 0 4 を、筐体 7 2 0 1 の内部に湾曲した状態で、またはバンド 7 2 0 3 の内部に湾曲可能な状態で組み込むことができる。

10

## 【 0 2 3 9 】

携帯情報端末 7 2 0 0 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。

## 【 0 2 4 0 】

図 1 7 ( G ) は、腕章型の表示装置の一例を示している。表示装置 7 3 0 0 は、表示部 7 3 0 4 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 7 3 0 0 は、表示部 7 3 0 4 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。

20

## 【 0 2 4 1 】

表示部 7 3 0 4 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 7 3 0 0 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。

## 【 0 2 4 2 】

また、表示装置 7 3 0 0 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。

## 【 0 2 4 3 】

表示装置 7 3 0 0 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。

30

## 【 0 2 4 4 】

次に、図 1 8 ( A ) および図 1 8 ( B ) に、2 つ折り可能なタブレット型端末の一例を示す。図 1 8 ( A ) および図 1 8 ( B ) に示すタブレット型端末 9 6 0 0 は、筐体 9 6 3 0 a、筐体 9 6 3 0 b、筐体 9 6 3 0 a と筐体 9 6 3 0 b を接続する可動部 9 6 4 0、表示部 9 6 3 1、表示モード切り替えスイッチ 9 6 2 6、電源スイッチ 9 6 2 7、省電力モード切り替えスイッチ 9 6 2 5、留め具 9 6 2 9、操作スイッチ 9 6 2 8、を有する。表示部 9 6 3 1 には、可撓性を有するパネルを用いることで、より広い表示部を有するタブレット端末とすることができる。図 1 8 ( A ) は、タブレット型端末 9 6 0 0 を開いた状態を示し、図 1 8 ( 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。

40

## 【 0 2 4 5 】

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 2 4 6 】

表示部 9 6 3 1 は、一部をタッチパネルの領域とすることができ、表示された操作キーにふれることでデータ入力を行うことができる。また、タッチパネルのキーボード表示切り替えボタンが表示されている位置に指やスタイラスなどでふれることで表示部 9 6 3 1 にキーボードボタン表示することができる。

## 【 0 2 4 7 】

また、表示モード切り替えスイッチ 9 6 2 6 は、縦表示又は横表示などの表示の向きを切

50

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

#### 【0248】

図 18 (B) は、閉じた状態であり、タブレット型端末は、筐体 9630、太陽電池 9633、DCDC コンバータ 9636 を含む充放電制御回路 9634 を有する。また、蓄電体 9635 として、本発明の一態様に係る二次電池を用いる。

#### 【0249】

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

#### 【0250】

また、この他にも図 18 (A) および図 18 (B) に示したタブレット型端末は、様々な情報 (静止画、動画、テキスト画像など) を表示する機能、カレンダー、日付又は時刻などを表示部に表示する機能、表示部に表示した情報をタッチ入力操作又は編集するタッチ

10

20

#### 【0251】

タブレット型端末の表面に装着された太陽電池 9633 によって、電力をタッチパネル、表示部、又は映像信号処理部等に供給することができる。なお、太陽電池 9633 は、筐体 9630 の片面又は両面に設けることができ、蓄電体 9635 の充電を効率的に行う構成とすることができる。

#### 【0252】

また、図 18 (B) に示す充放電制御回路 9634 の構成、および動作について図 18 (C) にブロック図を示し説明する。図 18 (C) には、太陽電池 9633、蓄電体 9635、DCDC コンバータ 9636、コンバータ 9637、スイッチ SW1 乃至 SW3、表示部 9631 について示しており、蓄電体 9635、DCDC コンバータ 9636、コンバータ 9637、スイッチ SW1 乃至 SW3 が、図 18 (B) に示す充放電制御回路 9634 に対応する箇所となる。

30

#### 【0253】

まず外光により太陽電池 9633 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 9635 を充電するための電圧となるよう DCDC コンバータ 9636 で昇圧又は降圧がなされる。そして、表示部 9631 の動作に太陽電池 9633 からの電力が用いられる際にはスイッチ SW1 をオンにし、コンバータ 9637 で表示部 9631 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 9631

40

#### 【0254】

なお太陽電池 9633 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 9635 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。

#### 【0255】

図 19 に、他の電子機器の例を示す。図 19 において、表示装置 8000 は、本発明の一

50



態様に係る二次電池 8004 を用いた電子機器の一例である。具体的に、表示装置 8000 は、TV 放送受信用の表示装置に相当し、筐体 8001、表示部 8002、スピーカ部 8003、二次電池 8004 等を有する。本発明の一態様に係る二次電池 8004 は、筐体 8001 の内部に設けられている。表示装置 8000 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 8004 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 8004 を無停電電源として用いることで、表示装置 8000 の利用が可能となる。

【0256】

表示部 8002 には、液晶表示装置、有機 EL 素子などの発光素子を各画素に備えた発光装置、電気泳動表示装置、DMD (Digital Micromirror Device)、PDP (Plasma Display Panel)、FED (Field Emission Display) などの、半導体表示装置を用いることができる。

10

【0257】

なお、表示装置には、TV 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。

【0258】

図 19 において、据え付け型の照明装置 8100 は、本発明の一態様に係る二次電池 8103 を用いた電子機器の一例である。具体的に、照明装置 8100 は、筐体 8101、光源 8102、二次電池 8103 等を有する。図 19 では、二次電池 8103 が、筐体 8101 及び光源 8102 が据え付けられた天井 8104 の内部に設けられている場合を例示しているが、二次電池 8103 は、筐体 8101 の内部に設けられていても良い。照明装置 8100 は、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池 8103 に蓄積された電力を用いることもできる。よって、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時でも、本発明の一態様に係る二次電池 8103 を無停電電源として用いることで、照明装置 8100 の利用が可能となる。

20

【0259】

なお、図 19 では天井 8104 に設けられた据え付け型の照明装置 8100 を例示しているが、本発明の一態様に係る二次電池は、天井 8104 以外、例えば側壁 8105、床 8106、窓 8107 等に設けられた据え付け型の照明装置に用いることもできるし、卓上型の照明装置などに用いることもできる。

30

【0260】

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

【0261】

図 19 において、室内機 8200 及び室外機 8204 を有するエアコンディショナーは、本発明の一態様に係る二次電池 8203 を用いた電子機器の一例である。具体的に、室内機 8200 は、筐体 8201、送風口 8202、二次電池 8203 等を有する。図 19 では、二次電池 8203 が、室内機 8200 に設けられている場合を例示しているが、二次電池 8203 は室外機 8204 に設けられていても良い。或いは、室内機 8200 と室外機 8204 の両方に、二次電池 8203 が設けられていても良い。エアコンディショナーは、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池 8203 に蓄積された電力を用いることもできる。特に、室内機 8200 と室外機 8204 の両方に二次電池 8203 が設けられている場合、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時でも、本発明の一態様に係る二次電池 8203 を無停電電源として用いることで、エアコンディショナーの利用が可能となる。

40

【0262】

なお、図 19 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

50

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。

【0263】

図19において、電気冷凍冷蔵庫8300は、本発明の一態様に係る二次電池8304を用いた電子機器の一例である。具体的に、電気冷凍冷蔵庫8300は、筐体8301、冷蔵室用扉8302、冷凍室用扉8303、二次電池8304等を有する。図19では、二次電池8304が、筐体8301の内部に設けられている。電気冷凍冷蔵庫8300は、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池8304に蓄積された電力を用いることもできる。よって、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時でも、本発明の一態様に係る二次電池8304を無停電電源として用いることで、電気冷凍冷蔵庫8300の利用が可能となる。

10

【0264】

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

20

【0265】

上述の電子機器の他、本発明の一態様の二次電池はあらゆる電子機器に搭載することができる。本発明の一態様により、二次電池のサイクル特性が良好となる。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。

【0266】

（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。

【0267】

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

30

【0268】

図20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20（A）に示す自動車8400は、走行のための動力源として電気モーターを用いる電気自動車である。または、走行のための動力源として電気モーターとエンジンを適宜選択して用いることが可能なハイブリッド自動車である。本発明の一態様を用いることで、航続距離の長い車両を実現することができる。また、自動車8400は二次電池を有する。二次電池は、車内の床部分に対して、図12（C）および図12（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17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8406を駆動するだけでなく、ヘッドライト8401やルームライト（図示せず）などの発光装置に電力を供給することができる。

40

【0269】

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

【0270】

図20（B）に示す自動車8500は、自動車8500が有する二次電池にプラグイン方

50

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

#### 【0271】

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、車両どうして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。

#### 【0272】

また、図20(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20(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。

#### 【0273】

また、図20(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いることが好ましく、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ることが好ましい。

#### 【0274】

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も用いることもできる。この場合、例えば電力需要のピーク時に商用電源を用いることを回避することができる。電力需要のピーク時に商用電源を用いることを回避できれば、省エネルギー、および二酸化炭素の排出の削減に寄与することができる。また、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。

#### 【0275】

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】

#### 【0276】

本実施例では、正極活物質中の第1の領域が有する遷移金属としてコバルトを適用した。そして出発材料にマグネシウムおよびフッ素を加えて作製した正極活物質、および比較例としてマグネシウムおよびフッ素を加えずに作製した正極活物質を作製し、特徴を分析した。また、出発材料に添加するマグネシウムおよびフッ素の濃度を変えてサイクル特性を評価した。

#### 【0277】

<サンプル1からサンプル6の正極活物質の作製>

マグネシウム源およびフッ素源の濃度を変えた、サンプル1からサンプル6までの正極活物質を作製した。共通出発材料として炭酸リチウムおよび酸化コバルトを用いた。サンプ

10

20

30

40

50

ルごとに異なる添加出発材料として、酸化マグネシウムおよびフッ化リチウムを用いた。

【0278】

サンプル1は、共通出発原料に含まれるコバルトに対して、0.5 atomic %のマグネシウムおよび1 atomic %のフッ素が含まれるように、酸化マグネシウムおよびフッ化リチウムを添加出発材料に用いた。以下、サンプル1は添加出発材料として0.5 mol % MgO、1 mol % LiFを用いる、と表記する。

【0279】

上記のように本明細書等では、添加出発材料の量を、共通出発原料に含まれる遷移金属に対する atomic %または mol %で示すこととする。サンプル2以降についても同様に表記する。

10

【0280】

サンプル2は、添加出発材料としてコバルトに対して0.5 mol % MgO、0.5 mol % LiFを用いた。サンプル3は、添加出発材料として0.5 mol % MgO、2 mol % LiFを用いた。サンプル4は比較例として、添加出発材料として1 mol % LiFを用い、マグネシウムは添加しなかった。サンプル5は比較例として、添加出発材料として0.5 mol % MgOを用い、フッ素は添加しなかった。サンプル6は比較例として、マグネシウムおよびフッ素のいずれも添加しなかった。各サンプルの共通出発材料および添加出発材料を表1に示す。

【0281】

【表1】

20

	共通 出発材料	添加 出発材料	Mg:F (原子数比)
サンプル1		0.5mol% MgO, 1mol% LiF	1:2
サンプル2		0.5mol% MgO, 0.5mol% LiF	1:1
サンプル3	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.5mol% MgO, 2mol% LiF	1:4
サンプル4(比較例)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1mol% LiF	—
サンプル5(比較例)		0.5mol% MgO	—
サンプル6(比較例)		—	—

30

【0282】

上記の6サンプルについて、それぞれ実施の形態1に記載した作製方法と同様に、出発材料を混合し、第1の加熱を行い、冷却した後ふるいにかけ、第2の加熱を行い、冷却し、回収して、正極活物質を得た。これらの工程の途中の粒子、およびこれらの工程を終えた正極活物質について、以下の分析を行った。

【0283】

<STEM-EDX>

サンプル1およびサンプル5(比較例)について、第2の加熱前の粒子の表面近傍断面をSTEM-EDXを用いて分析した。図22にサンプル1の第2の加熱前、図23にサンプル5(比較例)の第2の加熱前のSTEM-EDX像を示す。図22(A)および図23(A)はSTEM像、図22(B)および図23(B)はマグネシウムのマッピング、図22(C)および図23(C)はフッ素のマッピングである。

40

【0284】

図22(B)に示すように、出発材料にマグネシウムおよびフッ素を含むサンプル1では、第2の加熱を行う前から、粒子の表面近傍にある程度マグネシウムが偏析している様子が観察された。偏析している領域は粒子の表面から1 nmから2 nm程度であった。

【0285】

一方、図23(B)のEDXマッピングに示すように、出発材料にマグネシウムを含むが

50

フッ素を含まないサンプル 5 では、マグネシウムの表面近傍への偏析は観察されなかった。

【0286】

なお図 22 (C) および図 23 (C) に示すように、サンプル 1 およびサンプル 5 とともに、正極活物質の内部にはフッ素はほとんど観察されなかった。これは、EDX では軽元素であるフッ素が検出されにくいためと考えられた。

【0287】

< X 線光電子分光 (XPS) >

次に、サンプル 1 およびサンプル 5 (比較例) について、第 2 の加熱の前後における正極活物質の表面近傍のマグネシウム量を分析した。

10

【0288】

XPS 分析の条件は下記の通りとした。

測定装置：PHI 社製 Quantera II

X 線源：単色化 Al (1486.6 eV)

検出領域：100  $\mu$ m

検出深さ：約 4 ~ 5 nm (取出角 45°)

測定スペクトル：ワイド, Li 1s, Co 2p, Ti 2p, O 1s, C 1s, F 1s, S 2p, Ca 2p, Mg 1s, Na 1s, Zr 3d

【0289】

XPS を用いて各元素の濃度を定量した結果を、表 2 に示す。なお定量精度は  $\pm 1$  atomic % 程度、検出下限は元素にもよるが約 1 atomic % である。また Ca では波形分離した Mg Auger ピークを除去しているため、定量誤差が通常より大きい。

20

【0290】

また、コバルトを 1 とした場合の各元素の存在比を計算した結果を、表 3 に示す。

【0291】

【表 2】

	定量値 (atmic%)			
	Li	Co	O	C
サンプル5 第2の加熱前	15.000	16.600	47.800	17.600
サンプル5 第2の加熱後	16.600	15.700	48.200	16.600
サンプル1 第2の加熱前	12.300	18.400	47.200	16.400
サンプル1 第2の加熱後	12.900	16.700	47.400	16.500

10

	定量値 (atmic%)					
	F	S	Ca	Mg	Na	Zr
サンプル5 第2の加熱前	0.000	0.000	0.400	0.000	2.000	0.500
サンプル5 第2の加熱後	0.000	0.000	0.400	0.000	2.100	0.400
サンプル1 第2の加熱前	0.800	0.000	0.500	2.800	1.300	0.400
サンプル1 第2の加熱後	0.000	0.000	0.400	3.000	2.600	0.600

20

【 0 2 9 2 】

【表 3】

	存在比			
	Li	Co	O	C
サンプル5 第2の加熱前	0.904	1.000	2.880	1.060
サンプル5 第2の加熱後	1.057	1.000	3.070	1.057
サンプル1 第2の加熱前	0.668	1.000	2.565	0.891
サンプル1 第2の加熱後	0.772	1.000	2.838	0.988

10

	存在比					
	F	S	Ca	Mg	Na	Zr
サンプル5 第2の加熱前	0.000	0.000	0.024	0.000	0.120	0.030
サンプル5 第2の加熱後	0.000	0.000	0.025	0.000	0.134	0.025
サンプル1 第2の加熱前	0.043	0.000	0.027	0.152	0.071	0.022
サンプル1 第2の加熱後	0.000	0.000	0.024	0.180	0.156	0.036

20

## 【0293】

また表3に示した元素の存在比のうち、マグネシウムについてグラフにしたものを、図24に示す。

## 【0294】

30

表2、表3および図24に示すように、添加出発材料としてマグネシウムとフッ素を有するサンプル1では、第2の加熱の前でも、XPSで測定可能な正極活物質表面近傍にマグネシウムが存在した。第2の加熱後は、正極活物質表面近傍のマグネシウムの量はさらに増加した。

## 【0295】

つまり第2の加熱により、正極活物質表面へのマグネシウムの偏析が進んだと考えられる。このようにサンプル1の正極活物質は、内部に第1の領域を有し、表層部に第2の領域を有し、第1の領域はコバルト酸リチウムを有し、第2の領域はマグネシウムを有する正極活物質であることが確認できた。

## 【0296】

40

一方、添加出発材料としてフッ素を有さず、マグネシウムのみを有するサンプル5では、第2の加熱の前後ともに正極活物質表面近傍のマグネシウムは検出下限以下であった。つまり、出発材料に含まれるフッ素は、意外にもマグネシウムを正極活物質の表層部に偏析させる効果があることが明らかとなった。

## 【0297】

< サイクル特性 >

次に、サンプル1の第2の加熱前後、サンプル5の第1の加熱前後、およびサンプル2、サンプル3、サンプル4、サンプル6の正極活物質を用いてCR2032タイプ（直径20mm高さ3.2mm）のコイン型の二次電池を作製し、サイクル特性を評価した。

## 【0298】

50

正極には、上記で作製した正極活物質と、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＝９５：２．５：２．５（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。

【０２９９】

対極にはリチウム金属を用いた。

【０３００】

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（ＬｉＰＦ<sub>６</sub>）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２重量％で混合されたものをを用いた。

10

【０３０１】

正極缶及び負極缶には、ステンレス（ＳＵＳ）で形成されているものをを用いた。

【０３０２】

サイクル特性試験の測定温度は２５℃とした。充電は、活物質重量あたりの電流密度６８．５ｍＡ／ｇの定電流、上限電圧４．６Ｖで行い、その後電流密度１．４ｍＡ／ｇとなるまで定電圧充電を行った。放電は、活物質重量あたりの電流密度６８．５ｍＡ／ｇの定電流、下限電圧２．５Ｖで行った。それぞれ３０サイクル充放電を行った。

【０３０３】

図２５（Ａ）および図２５（Ｂ）に、サンプル１の第２の加熱前後およびサンプル５の第１の加熱前後の正極活物質を用いた二次電池のサイクル特性のグラフを示す。図２５（Ａ）は４．６Ｖ充電時のエネルギー密度、図２５（Ｂ）は４．６Ｖ充電時のエネルギー密度維持率のグラフである。なおエネルギー密度は、放電容量と放電平均電圧の積である。

20

【０３０４】

図２５に示すように、添加出発材料にマグネシウムとフッ素を有するサンプル１では、第２の加熱を行うことでサイクル特性が大幅に向上した。またエネルギー密度も良好であった。

【０３０５】

これは、上述のＸＰＳの結果からも明らかになったように、第２の加熱を行うことで、正極活物質の表面近傍に存在する、マグネシウムの量が増加したためだと考えられる。

【０３０６】

一方、添加出発材料にマグネシウムのみを有するサンプル５では、第２の加熱の前後ではサイクル特性に大きな違いはみられなかった。

30

【０３０７】

次に図２６および図２７に、第２の加熱後のサンプル１からサンプル６の正極活物質を用いた二次電池のサイクル特性のグラフを示す。図２６は４．６Ｖ充電時のエネルギー密度のグラフ、図２７は４．６Ｖ充電時のエネルギー密度維持率のグラフである。

【０３０８】

図２６および図２７に示すように、出発材料にフッ素のみを添加したサンプル４（比較例）、マグネシウムのみを添加したサンプル５（比較例）は、マグネシウムおよびフッ素ともに添加しないサンプル６（比較例）より劣ったサイクル特性を示した。

40

【０３０９】

一方、出発材料にマグネシウムおよびフッ素を添加したサンプル１からサンプル３は良好なサイクル特性を示した。最も良好なサイクル特性を示したのは、マグネシウムとフッ素の原子数比が１：２であるサンプル１であった。次いで、マグネシウムとフッ素の含有比が１：４であるサンプル２が良好なサイクル特性を示した。また図２６からも明らかなように、サイクル特性だけでなくエネルギー密度も良好であった。

【０３１０】

このように、出発材料にマグネシウムとフッ素を添加することで、良好なサイクル特性を示す正極活物質を得られることが明らかとなった。また、出発材料に含まれるマグネシウムとフッ素の原子数比は、Ｍｇ：Ｆ＝１：ｘ（１．５＜ｘ＜４）が好ましく、Ｍｇ：Ｆ＝

50



1 : 2 程度が最も好ましいことが明らかとなった。

#### 【0311】

< サンプル7、8の正極活物質の作製 >

次に、マグネシウムとフッ素の比を一定 ( $Mg : F = 1 : 2$ ) にしたまま添加量を変えた、サンプル7およびサンプル8の正極活物質を作製した。

#### 【0312】

サンプル7は、添加出発材料として1mol%  $MgO$ 、2mol%  $LiF$ を用いた。サンプル8は、添加出発材料として2mol%  $MgO$ 、4mol%  $LiF$ を用いた。サンプル7およびサンプル8について、それぞれ実施の形態1に記載した作製方法と同様に、出発材料を混合し、第1の加熱を行い、冷却した後ふるいにかけ、第2の加熱を行い、冷却し、回収して、正極活物質を作製し、二次電池を作製した。

10

#### 【0313】

原料のマグネシウムとフッ素の原子数比が  $Mg : F = 1 : 2$  である、サンプル1、サンプル7、サンプル8と、比較例としてマグネシウムおよびフッ素を添加していないサンプル6の共通出発材料および添加出発材料を表4に示す。

#### 【0314】

#### 【表4】

	共通 出発材料	添加 出発材料	Mg:F (原子数比)
サンプル1		0.5mol% $MgO$ , 1mol% $LiF$	1:2
サンプル7	$Li_2CO_3$	1mol% $MgO$ , 2mol% $LiF$	1:2
サンプル8	$Co_3O_4$	2mol% $MgO$ , 4mol% $LiF$	1:2
サンプル6(比較例)		1mol% $LiF$	—

20

#### 【0315】

< サイクル特性 >

図28(A)および図28(B)に、サンプル1、サンプル7、サンプル8およびサンプル6(比較例)の正極活物質を用いた二次電池のサイクル特性のグラフを示す。図28(A)は4.6V充電時のエネルギー密度のグラフ、図28(B)は4.6V充電時のエネルギー密度維持率のグラフである。

30

#### 【0316】

図28(A)および図28(B)に示すように、原料のマグネシウムとフッ素の原子数比が  $Mg : F = 1 : 2$  であるサンプルはいずれも良好なサイクル特性を示した。中でも、添加出発材料として1mol%  $MgO$ 、2mol%  $LiF$ を用いたサンプル7が最も良好なサイクル特性を示し、30サイクル後のエネルギー密度維持率は93%であった。また図28(A)からも明らかなように、サイクル特性だけでなくエネルギー密度も良好であった。

40

#### 【実施例2】

#### 【0317】

本実施例では、マグネシウムの偏析により形成された第2の領域を有する正極活物質と、外部からの被覆により形成された酸化マグネシウム層を有する正極活物質を比較した結果について示す。

#### 【0318】

< 偏析により形成された第2の領域を有する正極活物質 >

マグネシウムの偏析により形成された第2の領域を有する正極活物質としては、添加出発材料として1mol%  $MgO$ 、2mol%  $LiF$ を用いた、実施例1のサンプル7を用いた。

50

## 【0319】

<外部からの被覆MgOを有する正極活物質>

外部からの被覆により形成された酸化マグネシウム層を有する正極活物質としては、コバルト酸リチウムに多角バレルスパッタを用いて酸化マグネシウムを被覆した、サンプル9（比較例）およびサンプル10（比較例）の正極活物質を用いた。サンプル9（比較例）およびサンプル10（比較例）の作製方法を以下に述べる。

## 【0320】

コバルト酸リチウムとして日本化学工業製（製品名；C-10N）を用いた。多角バレルスパッタはターゲットとして酸化マグネシウムを用い、パワーを450W、スパッタガスとしてAr、O<sub>2</sub>を用いて成膜を行った。ArとO<sub>2</sub>の分圧はそれぞれ、0.6Pa、0.5Paとした。処理時間は、サンプル9では36分、サンプル10では180分とした。

10

## 【0321】

多角バレルスパッタ処理後にSTEM観察を行ったところ、サンプル9では正極活物質の表面に約1nmから3nmの酸化マグネシウム層が付着していた。また、サンプル10では正極活物質の表面に約6nmから8nmの酸化マグネシウム層が付着していた。

## 【0322】

その後、サンプル9およびサンプル10について実施の形態1に記載の第2の加熱と同様に800℃で2時間加熱した。昇温は200℃/h、露点が-109℃の乾燥空気を10L/minで流した。

20

## 【0323】

本実施例で比較するサンプル7、サンプル9（比較例）、およびサンプル10（比較例）の条件を表5に示す。

## 【0324】

## 【表5】

	内部	表層部
サンプル7		偏析により形成された第2の領域, 約1nm
サンプル9(比較例)	LiCoO <sub>2</sub>	バレルスパッタMgO, 約3nm
サンプル10(比較例)		バレルスパッタMgO, 約8nm

30

## 【0325】

<STEM>

サンプル7およびサンプル10（比較例）の正極活物質の断面を、STEMを用いて観察した。図29（A）および図29（B）に、偏析により形成された第2の領域を有するサンプル7のSTEM像を示す。図30（A）および図30（B）に、外部からの被覆により形成された酸化マグネシウム層を有するサンプル10（比較例）のSTEM像を示す。

## 【0326】

サンプル7では、第1の領域と第2の領域が異なる領域であることが、像の明るさの違い等から観察することができた。図29に示すように、偏析により形成された第2の領域を有するサンプル7では、1nmから2nm程度の第2の領域が観察された。

40

## 【0327】

またサンプル10（比較例）においても、図30に示すように、コバルト酸リチウム上に酸化マグネシウム層が形成されたことが、像の明るさの違い等から観察することができた。サンプル10（比較例）では、8nm程度の酸化マグネシウム層が観察された。

## 【0328】

サンプル7およびサンプル10（比較例）のいずれも、異層間の陽イオンおよび陰イオンの配列は少なくとも一部がそろっており、第1の領域と第2の領域の結晶の配向が一致し

50

ている様子が観察された。

【0329】

<充放電特性>

サンプル7、サンプル9（比較例）およびサンプル10（比較例）の正極活物質を用いて実施例1と同様に二次電池を作製し、充放電特性を評価した。図31（A）にサンプル7、図31（B）にサンプル9（比較例）、図31（C）にサンプル10（比較例）の正極活物質を用いた二次電池の充放電特性のグラフを示す。

【0330】

図31に示すように、マグネシウムの偏析により形成された第2の領域を有するサンプル7の方が、多角バレルスパッタにより形成された酸化マグネシウム層を有するサンプル9およびサンプル10よりも容量が大きく、良好な充放電特性を示した。

10

【0331】

<サイクル特性>

次に、サンプル7、サンプル9（比較例）およびサンプル10（比較例）の正極活物質を用いた二次電池のサイクル特性を評価した結果を図32（A）および図32（B）に示す。サイクル特性試験は実施例1と同様に行った。

【0332】

図32（A）は4.6V充電時のエネルギー密度、図32（B）は4.6V充電時のエネルギー密度維持率のグラフである。図32（B）に示すように、偏析により形成された第2の領域を有するサンプル7の方が、多角バレルスパッタにより形成された酸化マグネシウム層を有するサンプル9およびサンプル10よりもきわめて良好なサイクル特性を示した。また図32（A）に示すように、エネルギー密度もサンプル7の方が良好であった。

20

【0333】

このように、マグネシウムの偏析により形成された第2の領域は、多角バレルスパッタにより形成された酸化マグネシウム層よりも、良好な充放電特性およびサイクル特性に寄与することが明らかとなった。

【0334】

これらの結果から、コバルト酸リチウム粒子の外側から被覆された酸化マグネシウム層よりも、あらかじめ出発材料に含まれていたマグネシウムが表面に偏析した結果形成されたマグネシウムを含む領域の方が、コバルト酸リチウムの結晶構造の安定化に寄与することが推測された。

30

【実施例3】

【0335】

本実施例では、マグネシウムの偏析により形成された第2の領域を有する正極活物質の特徴を各種分析により明らかにした。

【0336】

<分析した正極活物質>

添加出発材料として1mol% MgO、2mol% LiFを用いた、実施例1のサンプル7を、本実施例の分析サンプルとした。

【0337】

<STEM、FFT>

偏析により形成された第2の領域を有するサンプル7の、正極活物質の表面近傍断面のSTEM-FFT像を図33および図34に示す。図33（A）は正極活物質の表面近傍のSTEM像であり、図33（A）中にFFT1で示した領域のFFT（高速フーリエ変換）像が図33（B）である。図33（B）のFFT像の輝点の一部を図33（C）に示すようにA、B、C、Oと呼ぶこととした。

40

【0338】

FFT1で示した領域のFFT像の輝点について、実測値はそれぞれ、OAは $d = 0.20 \text{ nm}$ 、OBは $d = 0.24 \text{ nm}$ 、OCは $d = 0.25 \text{ nm}$ であった。また  $\angle AOB = 53^\circ$ 、 $\angle BOC = 74^\circ$ 、 $\angle AOC = 127^\circ$ であった。

50

## 【0339】

これは、ICDD (International Centre for Diffraction Data) データベースにおける酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ ) のデータ (ICDD 45-0945) から求められる、 $\text{OA}$  (200) の  $d = 0.21 \text{ nm}$ 、 $\text{OB}$  (1-11) の  $d = 0.24 \text{ nm}$ 、 $\text{OC}$  (-1-11) の  $d = 0.24 \text{ nm}$ 、 $\text{AOB} = 55^\circ$ 、 $\text{BOC} = 70^\circ$ 、 $\text{AOC} = 125^\circ$  と近い。そのため、FFT1 で示した領域は岩塩型の結晶構造を有する領域であり、 $[011]$  入射の像であることが明らかになった。

## 【0340】

図34(A)は図33(A)と同じ正極活物質の表面近傍のSTEM像であり、図34(A)中にFFT2で示した領域のFFT像が図34(B)である。図34(B)のFFT像の輝点の一部を図34(C)に示すようにA、B、C、Oと呼ぶこととした。

10

## 【0341】

FFT2で示した領域のFFT像の輝点について、実測値はそれぞれ、 $\text{OA}$  は  $d = 0.24 \text{ nm}$ 、 $\text{OB}$  は  $d = 0.20 \text{ nm}$ 、 $\text{OC}$  は  $d = 0.45 \text{ nm}$  であった。また  $\text{AOB} = 25^\circ$ 、 $\text{BOC} = 53^\circ$ 、 $\text{AOC} = 78^\circ$  であった。

## 【0342】

これは、ICDD データベースにおけるコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) のデータ (ICDD 50-0653) から求められる、 $\text{OA}$  (101) の  $d = 0.24 \text{ nm}$ 、 $\text{OB}$  (104) の  $d = 0.20 \text{ nm}$ 、 $\text{OC}$  (003) の  $d = 0.47 \text{ nm}$ 、 $\text{AOB} = 25^\circ$ 、 $\text{BOC} = 55^\circ$ 、 $\text{AOC} = 80^\circ$  と近い。そのため、FFT2で示した領域は、コバルト酸リチウムを有する領域であり、 $[010]$  入射の像であることが明らかになった。

20

## 【0343】

また、図33(A)および図34(A)のSTEM像からは、第1の領域と第2の領域で像の明るさが異なる様子が観察され、さらに第1の領域と第2の領域で結晶の配向が一致していることが観察された。

## 【0344】

< STEM - EDX >

次にサンプル7の、表面近傍および結晶欠陥近傍をSTEM - EDXを用いて分析した結果を、図35乃至図37に示す。

30

## 【0345】

図35はサンプル7の正極活物質の表面近傍のSTEM - EDX分析結果である。図35(A)はSTEM像、図35(B)はマグネシウムのマッピング、図35(C)はフッ素のマッピングである。

## 【0346】

実施例1の、 $0.5 \text{ mol } \%$   $\text{MgO}$ 、 $1 \text{ mol } \%$   $\text{LiF}$  を添加出発材料として用いたサンプル1 (図22) よりも、 $1 \text{ mol } \%$   $\text{MgO}$ 、 $2 \text{ mol } \%$   $\text{LiF}$  を添加出発材料として用いたサンプル7 (図35) の方が、正極活物質の表面近傍のマグネシウムが明瞭に観察された。これは、正極活物質の表面近傍のマグネシウム量が多いほど、サイクル特性が良好であるという、実施例1の結果を支持するものである。

40

## 【0347】

図36はサンプル7の正極活物質の結晶欠陥近傍の断面TEM像である。図中の結晶欠陥1001に、結晶欠陥とみられる他と明るさの異なる部分が観察された。

## 【0348】

図36の結晶欠陥1001の部分を、STEM - EDXを用いて分析した結果を図37に示す。

## 【0349】

図37(A-1)は結晶欠陥1001部分のSTEM像、図37(A-2)はマグネシウムのマッピング、図37(B-1)はフッ素のマッピング、図37(B-2)はジルコニウムのマッピングである。

50

## 【 0 3 5 0 】

図 3 7 ( A - 2 ) に示すように、サンプル 7 の正極活物質の結晶欠陥およびその近傍には、マグネシウムの偏析が観察された。そのため、サンプル 7 は表面近傍だけでなく、内部にも第 2 の領域を有する正極活物質であることが示された。また、図 3 7 ( B - 2 ) に示すように内部の第 2 の領域にはジルコニウムの偏析も多く観察された。出発原料を混合する工程は、ボールミルにより行われており、ボールミルの材質にジルコニウムが使用されているため、サンプル 7 にジルコニウムが混入した可能性がある。また、図 3 7 ( B - 1 ) に示すように内部の第 2 の領域にフッ素はほとんど検出されなかったが、これは E D X では軽元素であるフッ素が検出されにくいと考えられた。

## 【 0 3 5 1 】

< T o F - S I M S >

次に、偏析により形成された第 2 の領域を有するサンプル 7 の正極活物質について、マグネシウムおよびフッ素の深さ方向の分布を調べるため、T o F - S I M S を用いて分析した結果について図 3 8 に示す。

## 【 0 3 5 2 】

複数の正極活物質の粒子を試料に用い、T o F - S I M S 分析とスパッタリングを交互に繰り返しながら、正極活物質の表面から深さ方向に分析を行った。測定装置は T O F . S I M S 5 - 3 0 0 ( I O N - T O F 社製 ) を用い、スパッタリングのイオン源としては C s を用いた。また分析は約 5 0 μ m 角の範囲で行った。

## 【 0 3 5 3 】

酸化マグネシウムイオン ( [ M g O <sub>2</sub> ] <sup>2 -</sup> ) とフッ素イオン ( F <sup>-</sup> ) の強度について、横軸を測定回数 ( サイクル数 ) としてグラフ化したものを図 3 8 に示す。この測定では負イオンに関する分析を行っているため、マグネシウムの分布は [ M g O <sub>2</sub> ] <sup>2 -</sup> の強度で評価した。なお、それぞれの強度は最大値を 1 にして規格化している。

## 【 0 3 5 4 】

図 3 8 に示すように、マグネシウムの偏析により形成された第 2 の領域を有するサンプル 7 では、マグネシウムとフッ素の深さ方向の分布とピークは重畳することが明らかになった。

## 【 0 3 5 5 】

< X P S >

次に、サンプル 7 の正極活物質について、第 2 の加熱の前後で X P S を用いて分析した結果について、表 6 および図 3 9 に示す。X P S 分析は実施例 1 と同様に行った。

## 【 0 3 5 6 】

X P S を用いてサンプル 7 の各元素の濃度を定量した結果を、表 6 に示す。なお定量精度は ± 1 a t o m i c % 程度、検出下限は元素にもよるが約 1 a t o m i c % である。また C a では波形分離した M g A u g e r ピークを除去しているため、定量誤差が通常より大きい。

## 【 0 3 5 7 】

## 【表 6】

	定量値 (atomic%)										
	Li	Co	Ti	O	C	F	S	Ca	Mg	Na	Zr
サンプル7 第2の加熱前	12.2	17.9	0.0	47.9	14.5	1.6	0.0	0.4	3.7	1.4	0.3
サンプル7 第2の加熱後	12.5	15.9	0.0	46.6	14.7	1.4	0.2	0.7	5.5	2.2	0.3

## 【 0 3 5 8 】

表 6 の定量値は、X P S 分析可能な、正極活物質の表面から中心に向かった深さ 4 n m から 5 n m までの範囲に存在し、リチウム、コバルト、チタン、酸素、炭素、フッ素、硫黄、カルシウム、マグネシウム、ナトリウムおよびジルコニウムの総量を 1 0 0 a t o m i c % としたときの数値である。

## 【 0 3 5 9 】

表 6 に示すように、第 2 の加熱後の、偏析により形成された第 2 の領域を有するサンプル 7 の、表面から中心に向かった深さ 4 nm から 5 nm までの範囲において、リチウム、コバルト、チタン、酸素、炭素、フッ素、硫黄、カルシウム、マグネシウム、ナトリウムおよびジルコニウムの総量を 100% としたとき、マグネシウム濃度は 5.5 atomic %、フッ素濃度は 1.4 atomic % であった。

#### 【0360】

なお、リチウム、コバルト、酸素、フッ素、マグネシウムの総量を 100% としたときのマグネシウムの濃度を計算すると 6.7%、フッ素の濃度を計算すると 1.7% となった。

#### 【0361】

またマグネシウムとフッ素の濃度の比は、 $Mg : F = y : 1$  ( $3 \leq y \leq 5$ ) の範囲内であり、より正確には  $Mg : F = 3.9 : 1$  程度であった。

#### 【0362】

次に、表面 XPS 分析により第 2 の加熱後のサンプル 7 のフッ素の結合状態について分析した結果を、図 39 に示す。比較例として、添加出発材料として 10 mol % LiF を用い、マグネシウムを添加しなかった他は、サンプル 7 と同様に作製したサンプルの結果を示す。また  $MgF_2$  と LiF の標準試料の XPS スペクトルも合わせて示す。

#### 【0363】

図 39 に示すように、添加出発材料として 10 mol % LiF を用い、マグネシウムを添加しなかったサンプルでは、フッ素の結合エネルギーのピークは LiF と一致する 685 eV 程度であり、正極活物質の表層部に存在するフッ素については LiF が主な結合状態であると考えられた。一方、1 mol %  $MgO$  と 2 mol % LiF を添加出発材料として用い、第 2 の領域を有するサンプル 7 では、正極活物質の表層部に存在するフッ素の結合エネルギーのピークは 682 eV 以上 685 eV 未満、より正確には 684.3 eV であり、 $MgF_2$ 、LiF のいずれとも一致しなかった。つまり、正極活物質の第 2 の領域が有するフッ素は、 $MgF_2$ 、LiF 以外の結合状態で存在していることが推察された。

#### 【実施例 4】

#### 【0364】

本実施例では、偏析により形成された第 2 の領域を有する正極活物質を作製する際の、第 2 の加熱の温度、および第 2 の加熱の際の雰囲気について検討した結果について説明する。

#### 【0365】

##### 第 2 の加熱の温度

< サンプル 11 からサンプル 13 の正極活物質の作製 >

第 2 の加熱の温度を変えた、サンプル 11 からサンプル 13 の正極活物質を作製した。出発材料はすべて、共通出発材料として炭酸リチウムおよび酸化コバルト、添加出発材料として 1 mol %  $MgO$ 、2 mol % LiF を用いた。

#### 【0366】

第 2 の加熱の温度をサンプル 11 は 700、サンプル 12 は 900、サンプル 13 は 1000 とした他は、実施例 1 のサンプル 7 と同様に正極活物質を作製した。なおサンプル 7 の第 2 の加熱の温度は 800 である。各サンプルの第 2 の加熱の温度を表 7 に示す。

#### 【0367】

【表 7】

添加出発材料		第2の加熱 の温度(°C)
サンプル11		700
サンプル7	1mol% MgO	800
サンプル12	2mol% LiF	900
サンプル13		1000

10

## 【0368】

サンプル7、サンプル11からサンプル13の正極活物質を用いて、実施例1と同様に二次電池を作製し、サイクル特性を評価した。サンプル7、サンプル11からサンプル13のサイクル特性を図40に示す。充放電の条件は実施例1と同様に行った。

## 【0369】

図40(A)は4.6V充電時のエネルギー密度のグラフ、図40(B)は4.6V充電時のエネルギー密度維持率のグラフである。図40(B)に示すように、第2の加熱温度を800にしたサンプル7が最も良好なサイクル特性を示した。第2の加熱温度を700にしたサンプル11および900にしたサンプル12はそれに次ぐ良好なサイクル特性であった。第2の加熱温度を1000にしたサンプル13でも、20サイクル後のエネルギー密度維持率は76%であった。これは、図26で示した添加出発材料なしのサンプル6において、20サイクル後のエネルギー密度維持率が63%であったことと比較すると、良好なサイクル特性を示したといえる。

20

## 【0370】

これより、第2の加熱の温度は700以上1000以下が好ましく、700以上900以下がより好ましく、800程度がさらに好ましいことが明らかとなった。

## 【0371】

## 第2の加熱の雰囲気

<サンプル14からサンプル16の正極活物質の作製>

第2の加熱の雰囲気を乾燥空気から100%酸素に変えた、サンプル14からサンプル16までの正極活物質を作製した。出発材料はすべて、共通出発材料として炭酸リチウムおよび酸化コバルト、添加出発材料として1mol% MgO、2mol% LiFを用いた。第2の加熱を酸素雰囲気に変えた他は、サンプル7、サンプル12、サンプル13と同様に正極活物質を作製した。

30

## 【0372】

サンプル14からサンプル16の正極活物質を用いて、実施例1と同様に二次電池を作製し、サンプル7、サンプル12、サンプル13と共にサイクル特性を評価した。

## 【0373】

サンプル7、サンプル12からサンプル16までのエネルギー密度およびサイクル特性のグラフを、図41および図42に示す。図41はエネルギー密度、図42はサイクル特性のグラフである。図41(A)および図42(A)は第2の加熱の温度を800にしたサンプル14およびサンプル7、図41(B)および図42(B)は900にしたサンプル15およびサンプル12、図41(C)および図42(C)は1000にしたサンプル16およびサンプル13のサイクル特性を示す。また図41および図42に示した各サンプルの第2の加熱の雰囲気と、第2の加熱の温度を表8に示す。

40

## 【0374】

【表 8】

	第2の加熱 の温度(°C)	第2の加熱の 雰囲気
サンプル14	800	O <sub>2</sub>
サンプル7	800	Dry Air
サンプル15	900	O <sub>2</sub>
サンプル12	900	Dry Air
サンプル16	1000	O <sub>2</sub>
サンプル13	1000	Dry Air

10

## 【0375】

図41に示すように、800、900 および1000 の第2の加熱を行った場合、第2の加熱は酸素雰囲気で行った方が、乾燥空気で行うよりも良好なサイクル特性を示した。

## 【実施例5】

## 【0376】

本実施例では、添加出発材料にマグネシウムとフッ素を用いた場合と、マグネシウムとフッ素以外の元素を用いた場合のサイクル特性を比較した。

20

## 【0377】

## フッ素と塩素の比較

まず添加出発材料に、マグネシウムとフッ素を用いた場合と、フッ素に変えて塩素を用いた場合のサイクル特性を比較した。

## 【0378】

## &lt;サンプル17、18の正極活物質の作製&gt;

サンプル7は、添加出発材料としてコバルトに対して1mol% MgO、2mol% LiFを用いた。サンプル17は1mol% MgO、1mol% LiF、1mol% LiClを用いた。サンプル18は比較例として、1mol% MgO、2mol% LiClを用いた。サンプル6は比較例として、マグネシウム、フッ素、塩素のいずれも

30

## 【0379】

サンプル7、サンプル17、サンプル18、サンプル6について、それぞれ実施例2と同様に正極活物質を作製し、それらを用いた二次電池を作製し、サイクル特性を評価した。サイクル特性試験は実施例1と同様に行った。

## 【0380】

## &lt;サイクル特性&gt;

表9に、各サンプルの添加出発材料と、それぞれの20サイクル後のエネルギー密度維持率を示す。

## 【0381】

40



【表 9】

添加 出発材料		4.6V充電時の 20サイクル後の エネルギー密度維持率(%)
サンプル7	1mol% MgO, 2mol% LiF	97.0
サンプル17	1mol% MgO, 1mol% LiF, 1mol% LiCl	80.2
サンプル18 (比較例)	1mol% MgO, 2mol% LiCl	55.8
サンプル6 (比較例)	なし	62.9

10

## 【0382】

表9に示すように、フッ素に変えて塩素を添加すると、サイクル特性は低下する傾向が見られた。しかしながらフッ素と塩素を1%ずつ有するサンプル17は、20サイクル後のエネルギー密度維持率は80%以上であった。これは、マグネシウム、フッ素、塩素のいずれも有さないサンプル6と比較すると、良好なサイクル特性であった。

20

## 【0383】

マグネシウムと、その他の金属の比較

次に添加出発材料に、マグネシウムとフッ素を用いた場合と、マグネシウムに変えて他の金属を用いた場合のサイクル特性を比較した。

## 【0384】

<サンプル19からサンプル29の正極活物質の作製>

添加出発材料にマグネシウムとフッ素を用いたサンプルとしては、実施例1のサンプル7を用いた。サンプル19は比較例として、添加出発材料として、1mol% MgO、1mol%  $\text{TiO}_2$ 、2mol% LiFを用いた。サンプル20は比較例として、1mol%  $\text{ZrO}_2$ 、2mol% LiFを用いた。サンプル21は比較例として、1mol%  $\text{TiO}_2$ 、2mol% LiFを用いた。サンプル22は比較例として、1mol%  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、2mol% LiFを用いた。サンプル23は比較例として、1mol%  $\text{ZnO}$ 、2mol% LiFを用いた。サンプル24は比較例として、1mol%  $\text{CaO}$ 、2mol% LiFを用いた。サンプル25は比較例として、1mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、2mol% LiFを用いた。サンプル26は比較例として、1mol%  $\text{MoO}_2$ 、2mol% LiFを用いた。サンプル27は比較例として、1mol%  $\text{SrO}$ 、2mol% LiFを用いた。サンプル28は比較例として、1mol% NaF、1mol% LiFを用いた。サンプル29は比較例として、1mol% BaO、2mol% LiFを用いた。またフッ素も、いずれの金属も添加しない比較例としては、実施例1のサンプル6を用いた。

30

40

## 【0385】

サンプル6、サンプル7およびサンプル19からサンプル29について、それぞれ実施例1と同様に正極活物質を作製し、それらを用いた二次電池を作製し、サイクル特性を評価した。

## 【0386】

<サイクル特性>

表10に、各サンプルの添加出発材料と、それぞれの20サイクル後のエネルギー密度維持率を示す。

## 【0387】

50

【表 10】

	添加 出発材料	4.6V充電時の 20サイクル後の エネルギー 密度維持率(%)
サンプル7	1mol% MgO, 2mol% LiF	97.0
サンプル19(比較例)	1mol% MgO, 1mol% TiO <sub>2</sub> , 2mol% LiF	58.5
サンプル20(比較例)	1mol% ZrO <sub>2</sub> , 2mol% LiF	58.4
サンプル21(比較例)	1mol% TiO <sub>2</sub> , 2mol% LiF	55.2
サンプル22(比較例)	1mol% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 2mol% LiF	54.8
サンプル23(比較例)	1mol% ZnO, 2mol% LiF	53.8
サンプル24(比較例)	1mol% CaO, 2mol% LiF	51.0
サンプル25(比較例)	1mol% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2mol% LiF	49.7
サンプル26(比較例)	1mol% MoO <sub>2</sub> , 2mol% LiF	49.5
サンプル27(比較例)	1mol% SrO, 2mol% LiF	49.0
サンプル28(比較例)	1mol% NaF, 1mol% LiF	47.3
サンプル29(比較例)	1mol% BaO, 2mol% LiF	4.9
サンプル6(比較例)	なし	62.9

10

20

## 【0388】

表10に示すように、マグネシウムに変えて他の金属を添加すると、サイクル特性は低下する傾向がみられた。

## 【0389】

これらの結果から、添加出発材料として、マグネシウムおよびフッ素を組み合わせて用いることが極めて効果的であることが明らかとなった。

## 【0390】

先の実施例より、正極活物質の出発材料としてマグネシウムとフッ素を添加することで、マグネシウムが正極活物質表面に偏析することが明らかとなった。また偏析により形成された良好な被覆層を有するため、高容量かつサイクル特性に優れた正極活物質となることが明らかとなった。

30

## 【0391】

このような正極活物質を有する二次電池は高容量、長寿命であるため、携帯電子機器に好適である。さらに自動車をはじめとする車両に適用すれば、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も可能であり、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もできる。

## 【実施例6】

## 【0392】

本実施例では、第1の領域が有する遷移金属としてニッケル、マンガンおよびコバルトを適用した正極活物質を作製し、評価した結果について説明する。

40

## 【0393】

<サンプル31、サンプル32>

マグネシウムおよびフッ素を有するサンプル31と、比較例としてマグネシウムおよびフッ素を有さないサンプル32を作製した。

## 【0394】

サンプル31は、出発材料のニッケル、マンガン、コバルトの和に対して、マグネシウムを1 atomic %、フッ素を2 atomic %加えたサンプルとした。また、出発材料のニッケル、マンガン、コバルトの原子数比は、Ni : Mn : Co = 1 : 1 : 1とした。

## 【0395】

50

まず、共通出発原料のリチウム源としては、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) を用いた。ニッケル源としては、酸化ニッケル ( $\text{NiO}$ ) を用いた。マンガン源としては、酸化マンガン ( $\text{MnO}_2$ ) を用いた。コバルト源としては、酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を用いた。添加出発材料のマグネシウム源としては、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ ) を用いた。フッ素源としては、フッ化リチウム ( $\text{LiF}$ ) を用いた。

【0396】

各出発原料を、 $\text{LiCo}_{0.323}\text{Mn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{O}_2 + \text{MgO}_{0.01}\text{LiF}_{0.02}$  の原子数比となるように秤量した。

【0397】

次に、秤量した出発原料を、ボールミルを用いて混合した。

10

【0398】

次に、混合した出発材料を焼成した。焼成は  $950^\circ\text{C}$  で 10 時間、昇温は  $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 、乾燥雰囲気の流れは  $10\text{ L}/\text{min}$  とした。

【0399】

上記の工程で、リチウム、ニッケル、マンガン、コバルト、マグネシウム、フッ素を含む複合酸化物の粒子を合成した。

【0400】

合成された複合酸化物の粒子を室温まで冷却した。

【0401】

次に、複合酸化物の粒子を加熱した。加熱は、 $800^\circ\text{C}$  (昇温  $200^\circ\text{C}/\text{時間}$ )、保持時間 2 時間、乾燥空気雰囲気下で行った。

20

【0402】

加熱した粉末を室温まで冷却し、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。

【0403】

解砕処理を終えた粒子を、サンプル 31 の正極活物質とした。

【0404】

サンプル 32 は、各出発原料を  $\text{LiCo}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{O}_2$  の原子数比となるように秤量した。また、焼成を  $1000^\circ\text{C}$  で行った。他は、サンプル 31 と同様に作製した。

30

【0405】

サンプル 31 およびサンプル 32 の作製条件を表 11 に示す。

【0406】

【表 11】

	共通 出発材料	添加 出発材料	Mg:F (原子数比)
Sample31	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	1mol% $\text{MgO}$ , 2mol% $\text{LiF}$	1:2
Sample32	$\text{NiO}$ , $\text{MnO}_2$ , $\text{Co}_3\text{O}_4$	—	—

40

【0407】

< サイクル特性 >

次に、上記のようにして作製したサンプル 31 およびサンプル 32 の正極活物質を用いて CR2032 タイプ (直径  $20\text{ mm}$  高さ  $3.2\text{ mm}$ ) のコイン型の二次電池を作製し、サイクル特性を評価した。

【0408】

正極には、サンプル 31 およびサンプル 32 の正極活物質と、アセチレンブラック (AB

50

）と、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）を正極活物質：A B : P V D F = 9 5 : 2 . 5 : 2 . 5（重量比）で混合したスラリーをアルミニウム箔の集電体に塗工したものをを用いた。また溶媒にはN - メチル - 2 - ピロリドン（N M P）を用いた。

【0409】

対極にはリチウム金属を用いた。

【0410】

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 <sub>6</sub>）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）で混合されたものに、ビニレンカーボネート（V C）を2重量%添加したものをを用いた。

10

【0411】

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

【0412】

サイクル特性試験の測定温度は25℃とした。充電は、活物質重量あたりの電流密度68.5 m A / g の定電流、上限電圧4.6 Vで行い、その後電流密度1.4 m A / g となるまで定電圧充電を行った。放電は、活物質重量あたりの電流密度68.5 m A / g の定電流、下限電圧2.5 Vで行った。

【0413】

サンプル31およびサンプル32の正極活物質を用いた二次電池の、4.6 V充電時の放電容量を図43（A）に、放電容量維持率を図43（B）に示す。

20

【0414】

マグネシウムおよびフッ素を加えなかったサンプル32と比較して、マグネシウムおよびフッ素を加えたサンプル31は極めて良好なサイクル特性を示した。

【0415】

次にサンプル31について、各種分析を行った結果を以下に示す。

【0416】

< S T E M - F F T >

サンプル31の正極活物質の表面近傍の断面のS T E M像を図44および図45に示す。図44（B）は図44（A）の一部を拡大したS T E M像である。図45（A）および図45（B）は、図44（A）の一部を拡大したH A A D F - S T E M像である。

30

【0417】

図45から明らかなように、正極活物質の表面から0.5 n m程度の領域は、他の領域と明るさが異なる様子が観察された。これは遷移金属よりも軽い元素である、マグネシウムが多いためだと考えられた。

【0418】

また、正極活物質の表面から0.5 n m程度以上5 n m程度までの領域は、内部の領域と規則性が異なる様子が観察された。これは、表面から0.5 n m程度以上5 n m程度までの領域と、それより内部と、で結晶の配向が異なっているためだと考えられた。

【0419】

図46（A）は、図45（B）と同じ範囲の明視野S T E M像である。図46（A）中にF F T 1で示した領域のF F T（高速フーリエ変換）像が図46（B）である。F F T 1像の輝点の一部を図46（B）に示すように、A、B、C、Oと呼ぶこととした。

40

【0420】

F F T 1で示した領域のF F T像の輝点について、実測値はそれぞれ、O Aはd = 0.22 n m、O Bはd = 0.25 n m、O Cはd = 0.23 n mであった。また A O B = 58°、B O C = 69°、A O C = 127°であった。

【0421】

これは、I C D D（I n t e r n a t i o n a l C e n t r e f o r D i f f r a c t i o n D a t a）データベースにおける酸化マグネシウム（M g O）のデータ（I C D D 4 5 - 0 9 4 5）から求められる、O A（200）のd = 0.21 n m、O B（1

50

- 1 1 ) の  $d = 0.24 \text{ nm}$ 、 $OC(-1-11)$  の  $d = 0.24 \text{ nm}$ 、 $AOB = 55^\circ$ 、 $BOC = 70^\circ$ 、 $AOC = 125^\circ$  と近い。そのため、FFT1 で示した領域は岩塩型の結晶構造を有する領域であり、 $[011]$  入射の像であることが推測された。

【0422】

また、図46(A)中にFFT2で示した領域のFFT像が図46(C)である。FFT2像の輝点の一部を図46(C)に示すように、A、B、C、Oと呼ぶこととした。

【0423】

FFT2で示した領域のFFT像の輝点について、実測値はそれぞれ、OAは $d = 0.25 \text{ nm}$ 、OBは $d = 0.21 \text{ nm}$ 、OCは $d = 0.49 \text{ nm}$ であった。また  $AOB = 26^\circ$ 、 $BOC = 57^\circ$ 、 $AOC = 83^\circ$  であった。

10

【0424】

これは、ICDDデータベースにおけるコバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )のデータ(ICDD50-0653)から求められる、OA( $10-11$ )の $d = 0.24 \text{ nm}$ 、OB( $10-14$ )の $d = 0.20 \text{ nm}$ 、OC( $0003$ )の $d = 0.47 \text{ nm}$ 、 $AOB = 25^\circ$ 、 $BOC = 55^\circ$ 、 $AOC = 80^\circ$  と近い。そのため、FFT2で示した領域は層状岩塩型の結晶構造を有する領域であり、 $[-12-10]$  入射の像であることが推測された。

【0425】

また、また、図46(A)中にFFT3で示した領域のFFT像が図46(D)である。FFT3像の輝点の一部を図46(D)に示すように、A、B、C、Oと呼ぶこととした。

20

【0426】

FFT3で示した領域のFFT像の輝点について、実測値はそれぞれ、OAは $d = 0.21 \text{ nm}$ 、OBは $d = 0.26 \text{ nm}$ 、OCは $d = 0.24 \text{ nm}$ であった。また  $AOB = 56^\circ$ 、 $BOC = 72^\circ$ 、 $AOC = 128^\circ$  であった。

【0427】

これは、ICDDデータベースにおけるコバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )のデータ(ICDD50-0653)から求められる、OA( $01-14$ )の $d = 0.20 \text{ nm}$ 、OB( $10-1-2$ )の $d = 0.23 \text{ nm}$ 、OC( $1-102$ )の $d = 0.23 \text{ nm}$ 、 $AOB = 55^\circ$ 、 $BOC = 70^\circ$ 、 $AOC = 125^\circ$  と近い。そのため、FFT2で示した領域は層状岩塩型の結晶構造を有する領域であり、 $[02-21]$  入射の像であることが推測された。

30

【0428】

つまり、FFT2とFFT3で示した領域は、同じ層状岩塩型の結晶構造を有するが、結晶軸の方向が異なる領域であることが明らかとなった。

【0429】

また、図45(A)、図45(B)および図46(A)で観察できる範囲では、明るさが異なっても、結晶の配向は概略一致している様子が観察された。

【0430】

図47に、STEM-FFTの結果から推測される、正極活物質の表面近傍の構造をSTEM像と共に示す。図47中のMはニッケル、マンガン、コバルトのいずれかを示す。

40

【0431】

正極活物質の内部の領域であるFFT3は、層状岩塩型の結晶構造を有する。またリチウムとMの原子が重なって観察される $[02-21]$  入射の像である。

【0432】

また、正極活物質の表層部の領域であるFFT2は、層状岩塩型の結晶構造を有する。また酸素原子の層と、M(ニッケル、マンガン、コバルトのいずれか)原子の層と、リチウム原子の層が繰り返される様子が観察できる $[-12-10]$  入射の像である。明視野STEM像で暗く見える層と明るく見える層が繰り返されているのは、Mの層と酸素およびリチウムの層が繰り返されているためだと考えられる。つまり、FFT3とFFT2は同

50

じ層状岩塩型の結晶構造を有するが、結晶軸の方向は異なる。

【0433】

また、正極活物質の表層部の領域で、FFT2よりも表面に近い領域であるFFT1は、岩塩型の結晶構造を有し、[011]入射の像である。

【0434】

<EDX>

次に、サンプル31の正極活物質の表面近傍の断面を、EDXを用いて分析した結果を図48および図49に示す。

【0435】

図48(A-1)はHAADF-STEM像、図48(A-2)は酸素のマッピング、図48(B-1)はマグネシウムのマッピング、図48(B-2)はフッ素のマッピングである。また図49(A-1)は図48(A-1)と同じHAADF-STEM像、図49(A-2)はマンガンのマッピング、図49(B-1)はニッケルのマッピング、図49(B-2)はコバルトのマッピングである。

10

【0436】

まず図48(B-1)から、正極活物質の表面から3nm程度の領域にマグネシウムが偏析している様子が観察された。また、図49(A-2)、図49(B-1)、図49(B-2)の比較から、正極活物質の表層部に、内部よりもマンガンが少なく、ニッケルおよびコバルトが多い領域が存在することが観察された。この領域は表面から5nm程度であり、STEM像で内部と異なる規則性が観察された領域とほぼ重畳した。

20

【0437】

そのためサンプル31は、正極活物質は、表層部にマグネシウムを有する領域を有し、内部の一部にマンガンの含有量の少ない領域を有する正極活物質であることが確かめられた。

【0438】

以上の結果を総合すると、出発原料のモル比を $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2 + 1\text{mol}\% \text{MgO} + 2\text{mol}\% \text{LiF}$ とし、800の加熱を行って作製したサンプル31の正極活物質は、以下の特徴を有することが明らかとなった。

【0439】

まずサンプル31の正極活物質は、表層部に酸化マグネシウムを有する第2の領域が存在する。内部には、より中心部に近い部分に層状岩塩型の結晶構造を有する $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  ( $x+y+z=1$ )を有する領域を有し、表面に近い部分に層状岩塩型の結晶構造を有する $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_2$  ( $a+b+c=1$ )を有する領域と、を有する。

30

【0440】

内部の $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ と $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ は、同じ層状岩塩型の結晶構造を有するが、結晶軸の方向が異なる場合がある。

【0441】

また、各元素の含有率については、 $y > b$ であり、ニッケル、マンガン、コバルトの和に対するマンガンの含有率は、表面に近い領域において低い場合がある。

40

【0442】

上記のような特徴を有するサンプル31の正極活物質は、二次電池に用いると極めて良好なサイクル特性を示す。

【実施例7】

【0443】

本実施例では、遷移金属としてコバルトを適用し、出発材料にマグネシウムおよびフッ素を加えて作製した正極活物質について、EELSを用いて分析した結果について説明する。

【0444】

添加出発材料として1mol% MgO、2mol% LiFを用いた、実施例1のサン

50

プル 7 を、本実施例の分析サンプルとした。

【 0 4 4 5 】

サンプル 7 の断面内の \* 1 から \* 6 の 6 つの分析点のコバルトの状態について、E E L S を用いて分析した。図 5 0 は、E E L S 分析に用いたサンプル 7 の正極活物質の表面近傍の断面の S T E M 像であり、図中に \* 1 ( 表面からの深さ約 1 n m )、\* 2 ( 同約 2 . 5 n m )、\* 3 ( 同約 5 n m ) の分析点を示した。また \* 4 は正極活物質表面から約 1 0 n m、\* 5 は正極活物質表面から約 1 0 0 n m、\* 6 は正極活物質の粒子の中央付近とした。

【 0 4 4 6 】

各分析点における、コバルトの L 2 準位と L 3 準位の E E L S スペクトル強度比を、表 1 2 および図 5 1 に示す。なお L 3 / L 2 が高くなるほどコバルトの価数は低くなる。

10

【 0 4 4 7 】

【 表 1 2 】

測定領域	L <sub>3</sub> /L <sub>2</sub>
*1	4.6
*2	3.0
*3	3.2
*4	3.0
*5	2.9
*6	3.1

20

【 0 4 4 8 】

表 1 2 および図 5 1 から明らかなように、正極活物質の表面に最も近い分析点 \* 1 の L 3 / L 2 が最も高く 4 . 6 であった。また分析点 \* 2 から分析点 \* 6 の L 3 / L 2 は分析点 \* 1 よりも低く、かつ 2 . 9 以上 3 . 2 以下の範囲内であり大きな差はみられなかった。

【 0 4 4 9 】

これらの結果から、分析点 \* 1 では、酸化コバルト ( C o O ) として 2 価で存在しているコバルトが多いことが推測された。また分析点 \* 2 から分析点 \* 6 では、コバルト酸リチウム ( L i C o O<sub>2</sub> ) として 3 価で存在しているコバルトが多いことが推測された。

30

【 符号の説明 】

【 0 4 5 0 】

1 0 0	正極活物質
1 0 1	第 1 の領域
1 0 2	第 2 の領域
1 0 3	第 3 の領域
2 0 0	活物質層
2 0 1	グラフェン化合物
2 1 1 a	正極
2 1 1 b	負極
2 1 2 a	リード
2 1 2 b	リード
2 1 4	セパレータ
2 1 5 a	接合部
2 1 5 b	接合部
2 1 7	固定部材
2 5 0	電池
2 5 1	外装体
2 6 1	折り曲げ部
2 6 2	シール部

40

50

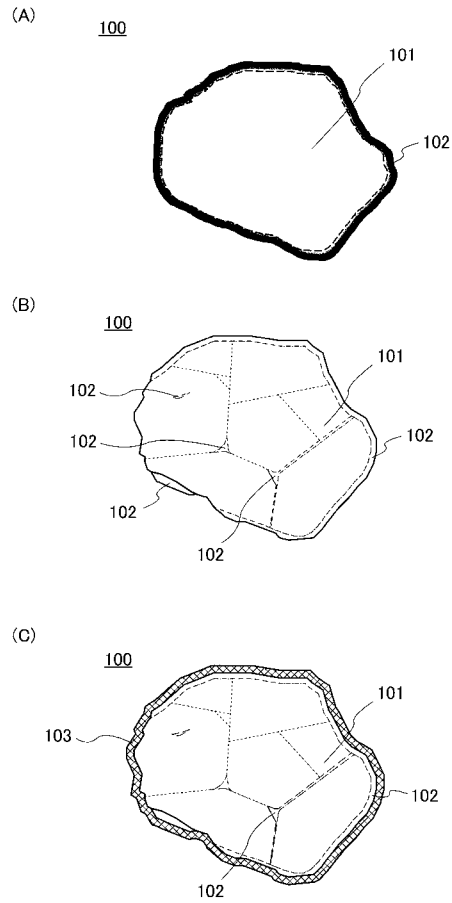
2 6 3	シール部	
2 7 1	稜線	
2 7 2	谷線	
2 7 3	空間	
3 0 0	二次電池	
3 0 1	正極缶	
3 0 2	負極缶	
3 0 3	ガスケット	
3 0 4	正極	
3 0 5	正極集電体	10
3 0 6	正極活物質層	
3 0 7	負極	
3 0 8	負極集電体	
3 0 9	負極活物質層	
3 1 0	セパレータ	
5 0 0	二次電池	
5 0 1	正極集電体	
5 0 2	正極活物質層	
5 0 3	正極	
5 0 4	負極集電体	20
5 0 5	負極活物質層	
5 0 6	負極	
5 0 7	セパレータ	
5 0 8	電解液	
5 0 9	外装体	
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	30
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	
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	
9 0 0	回路基板	40
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	シール	
9 1 6	層	
9 1 7	層	
9 1 8	アンテナ	
9 2 0	表示装置	50



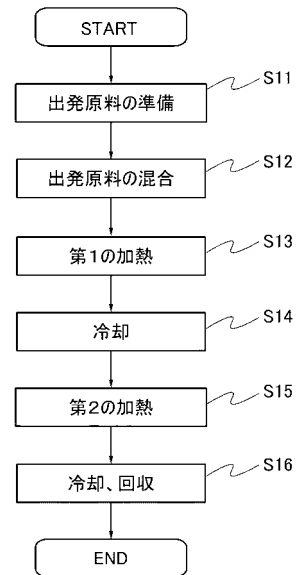
9 2 1	センサ	
9 2 2	端子	
9 3 0	筐体	
9 3 0 a	筐体	
9 3 0 b	筐体	
9 3 1	負極	
9 3 2	正極	
9 3 3	セパレータ	
9 5 0	捲回体	
9 5 1	端子	10
9 5 2	端子	
9 8 0	二次電池	
9 9 3	捲回体	
9 9 4	負極	
9 9 5	正極	
9 9 6	セパレータ	
9 9 7	リード電極	
9 9 8	リード電極	
1 0 0 1	結晶欠陥	
7 1 0 0	携帯表示装置	20
7 1 0 1	筐体	
7 1 0 2	表示部	
7 1 0 3	操作ボタン	
7 1 0 4	二次電池	
7 2 0 0	携帯情報端末	
7 2 0 1	筐体	
7 2 0 2	表示部	
7 2 0 3	バンド	
7 2 0 4	バックル	
7 2 0 5	操作ボタン	30
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	
7 4 0 4	外部接続ポート	
7 4 0 5	スピーカ	40
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 4 0 9	集電体	
8 0 0 0	表示装置	
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	50

8 0 2 2	ケーブル	
8 0 2 4	二次電池	
8 1 0 0	照明装置	
8 1 0 1	筐体	
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	10
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	
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	20
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	
8 6 0 0	スクーター	
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	30
9 6 2 5	スイッチ	
9 6 2 6	スイッチ	
9 6 2 7	電源スイッチ	
9 6 2 8	操作スイッチ	
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	40
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	
9 6 4 0	可動部	

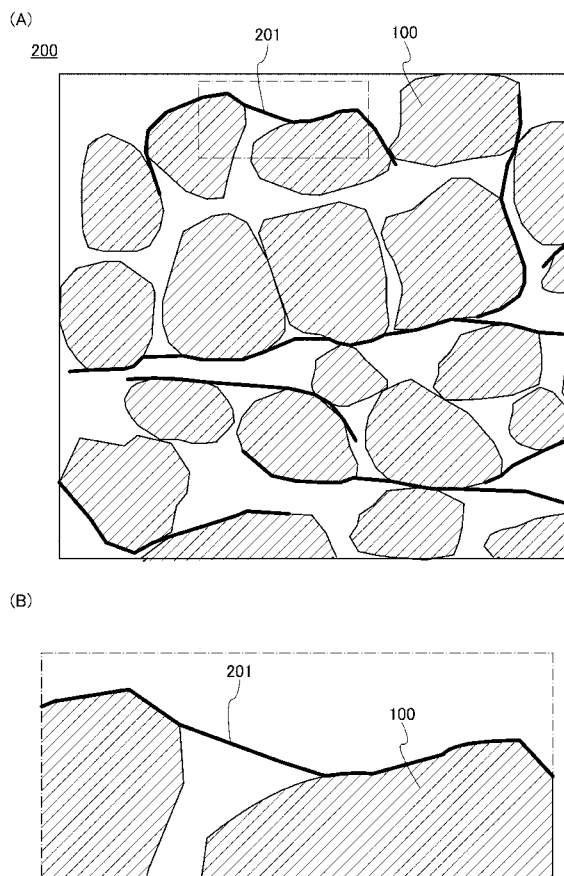
【図 1】



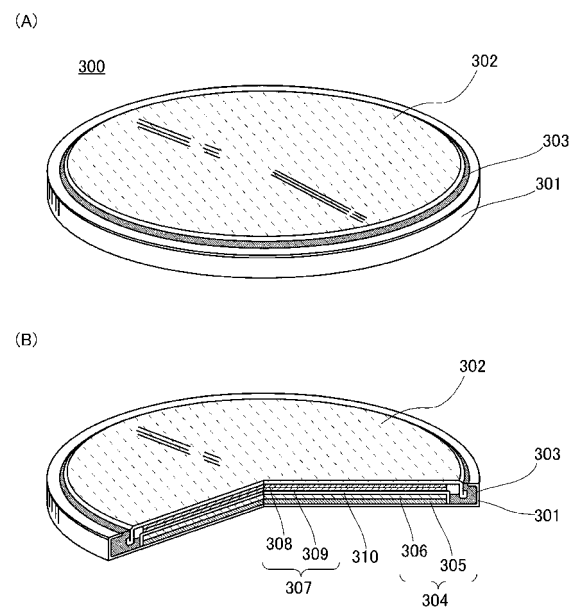
【図 2】



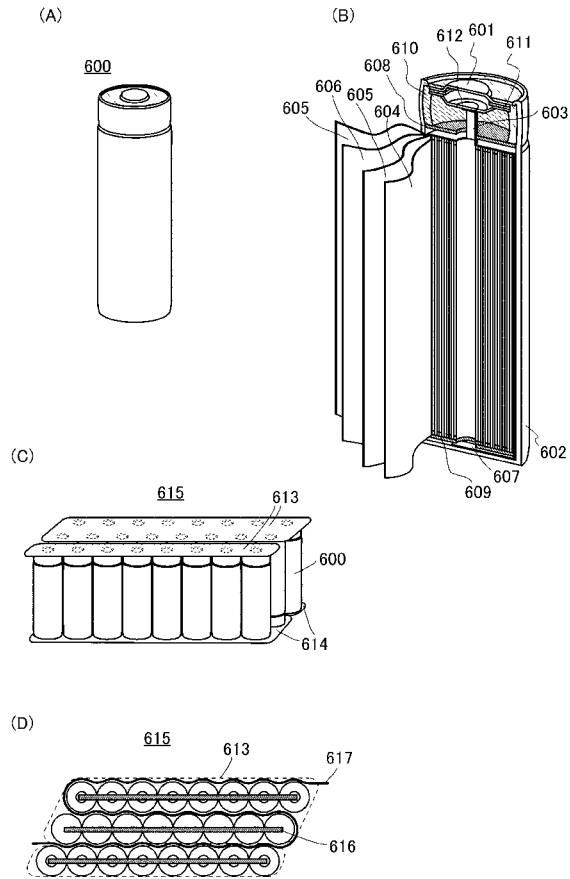
【図 3】



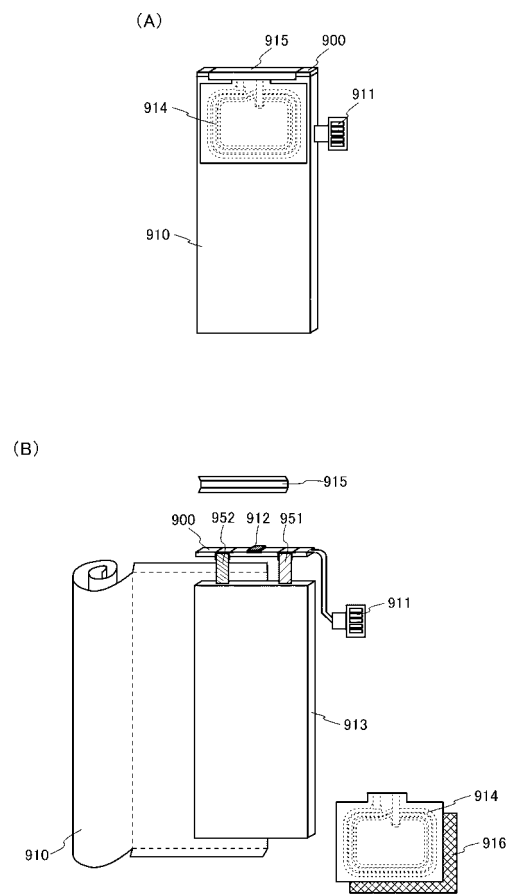
【図 4】



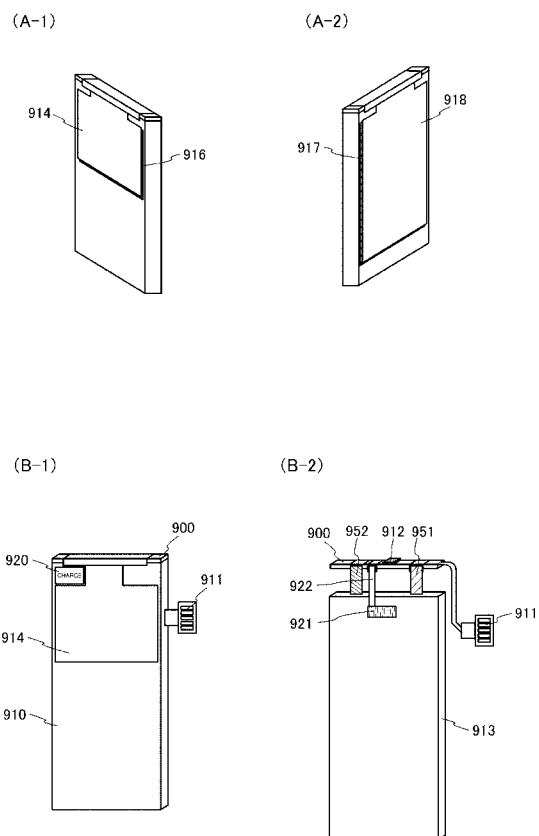
【図 5】



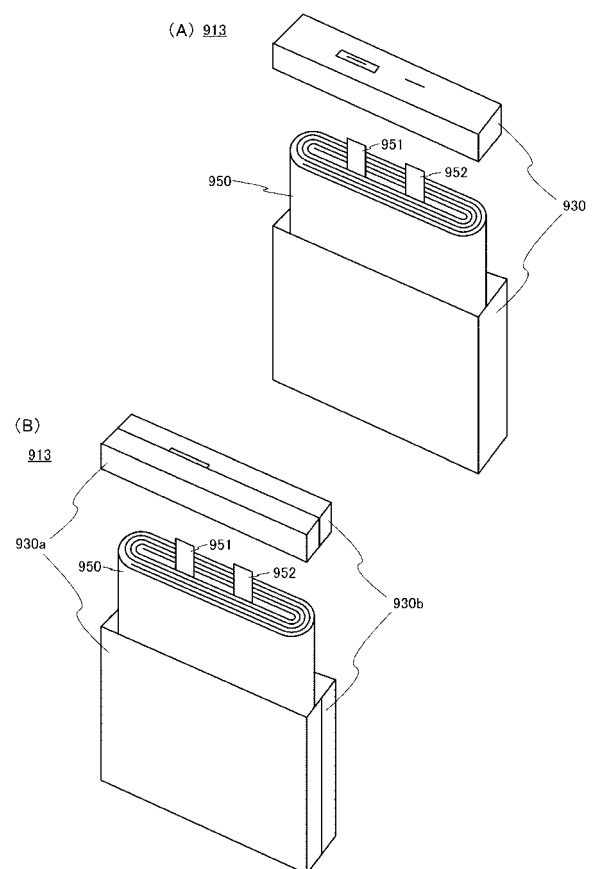
【図 6】



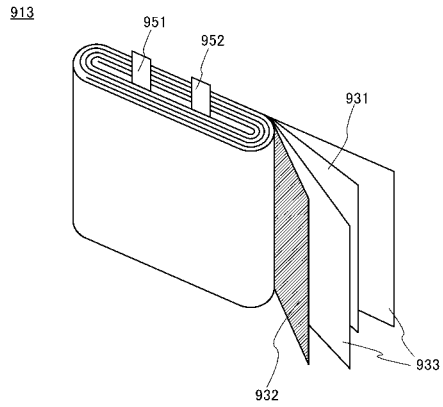
【図 7】



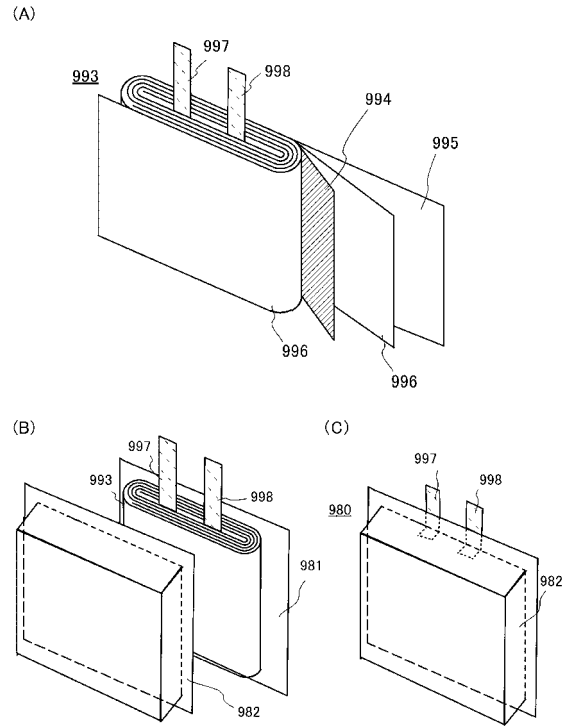
【図 8】



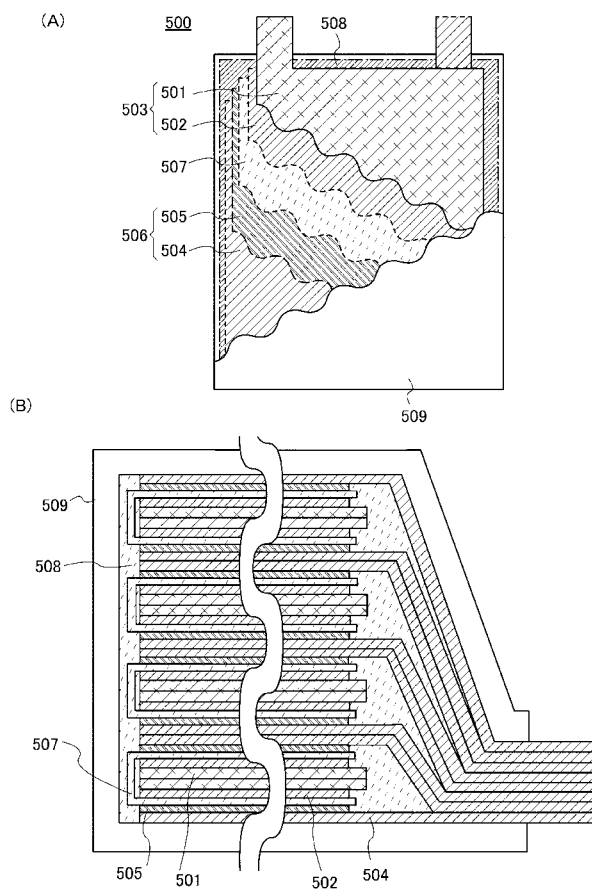
【図 9】



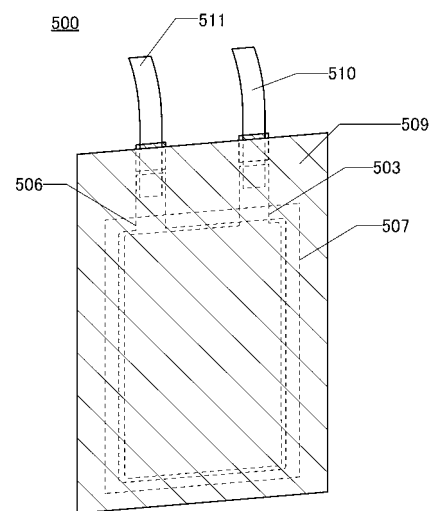
【図 10】



【図 11】

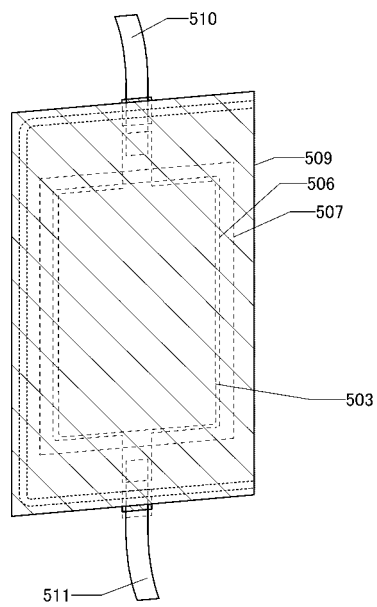


【図 12】



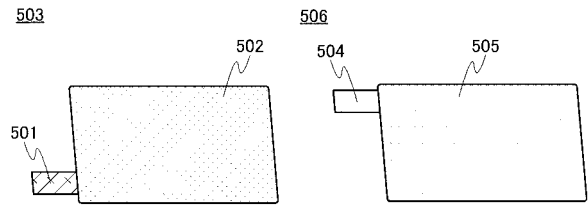
【図 13】

500

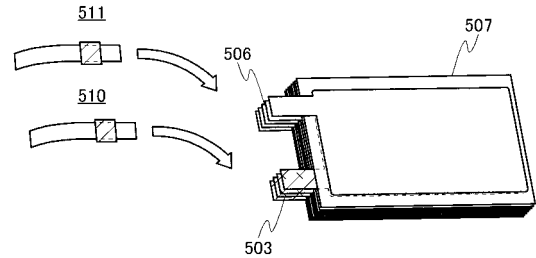


【図 14】

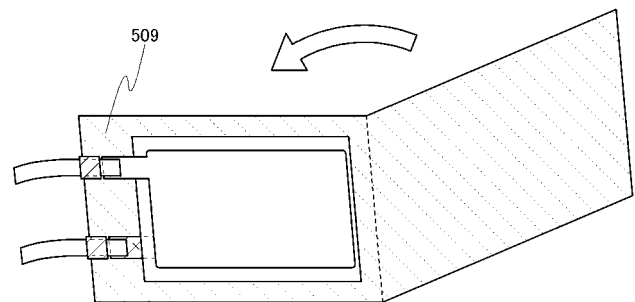
(A)



(B)

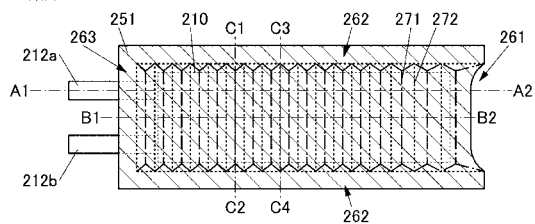


(C)

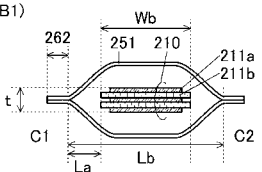


【図 15】

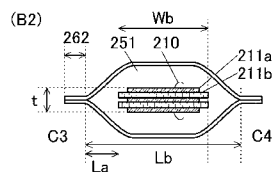
(A) 250



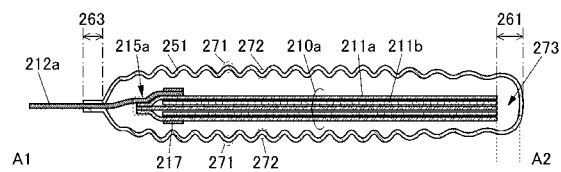
(B1)



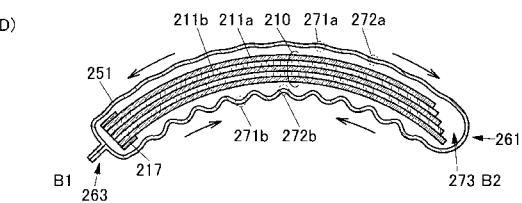
(B2)



(C)

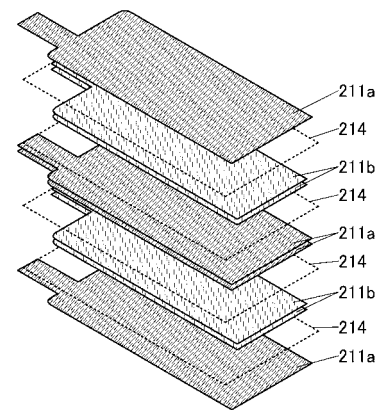


(D)

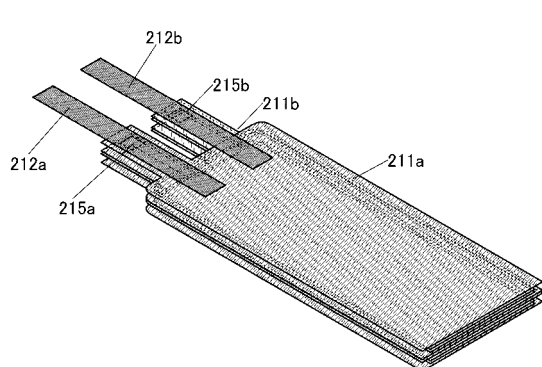


【図 16】

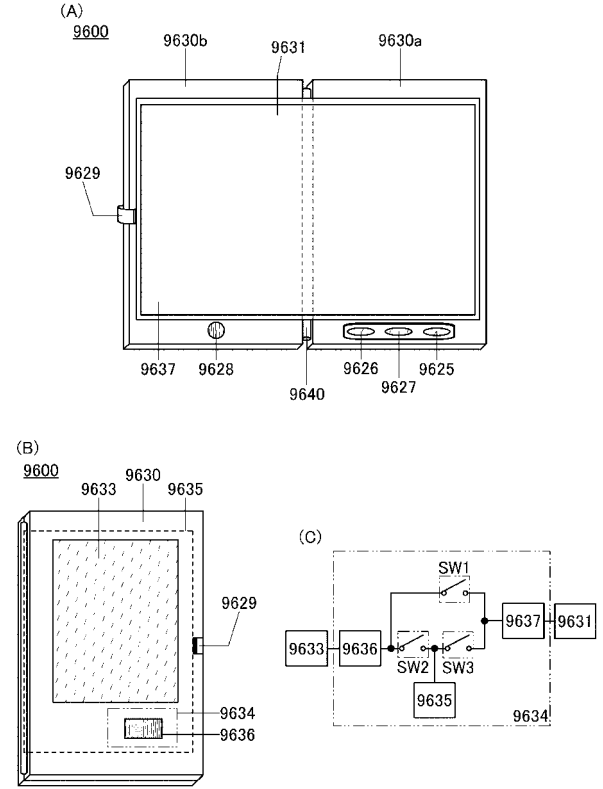
(A)



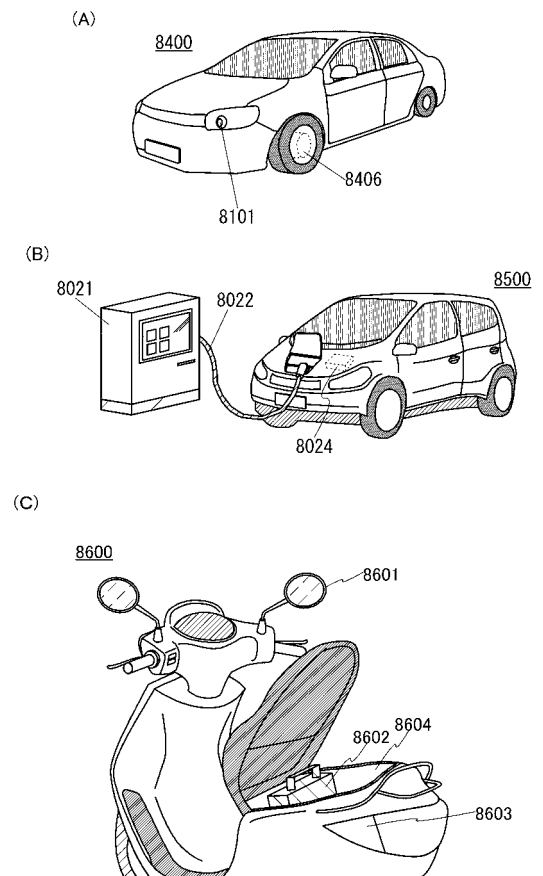
(B)



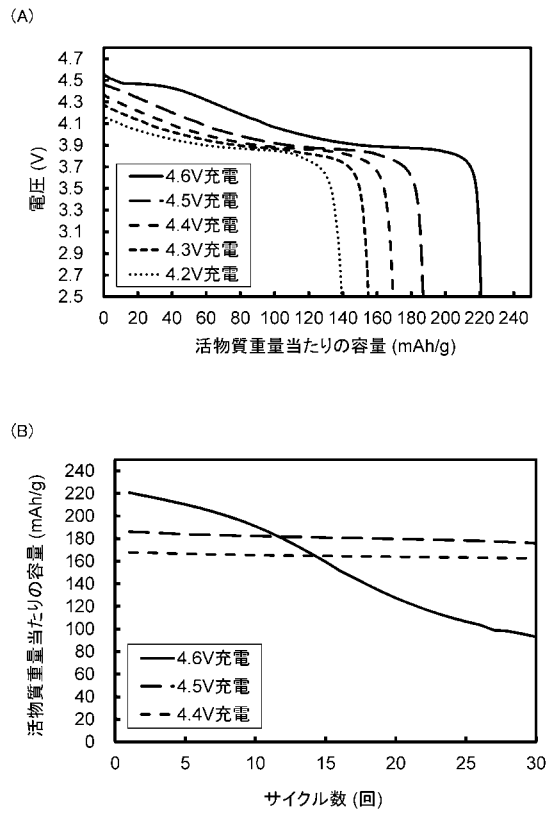
【 図 1 8 】



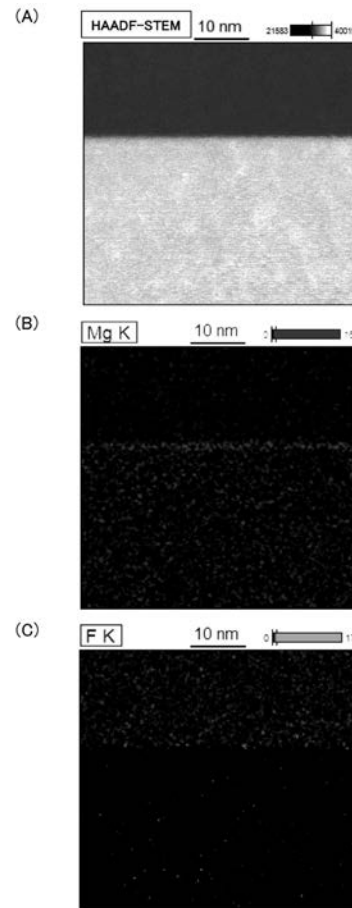
【 図 2 0 】



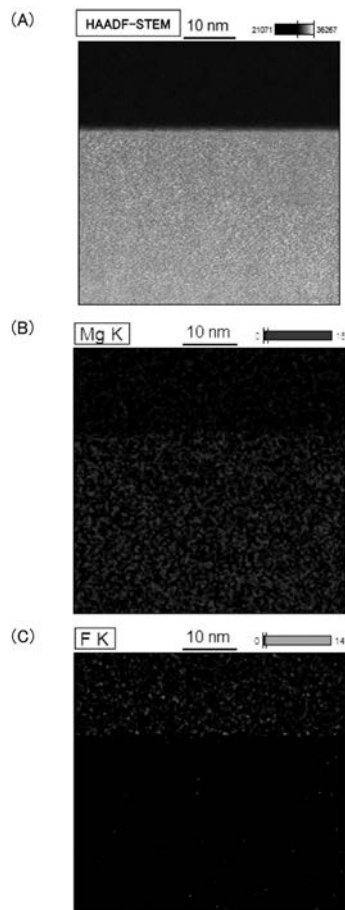
【図 2 1】



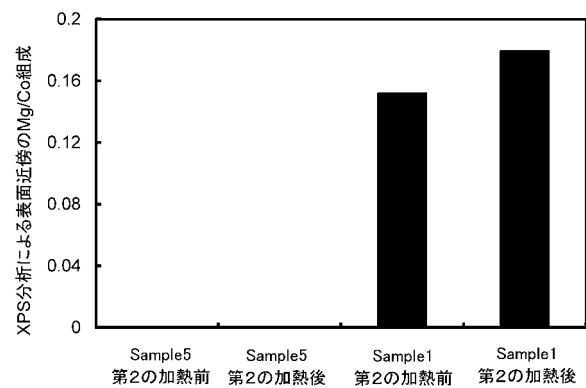
【図 2 2】



【図 2 3】

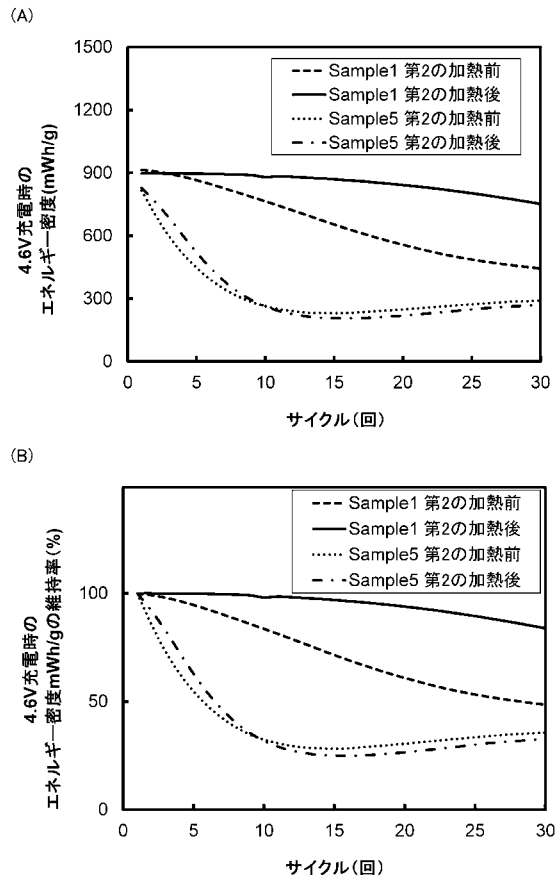


【図 2 4】

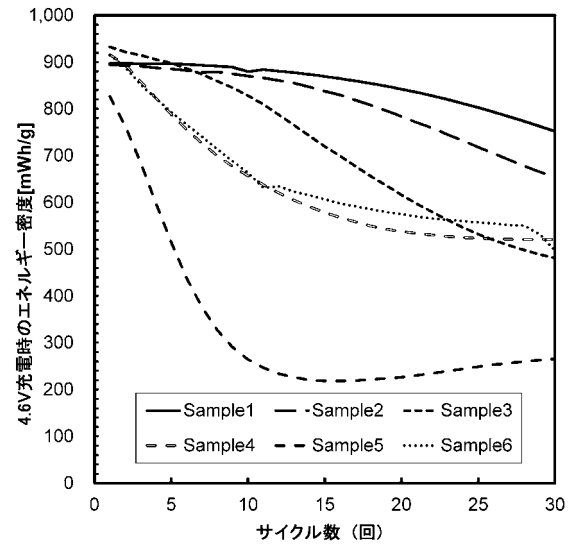




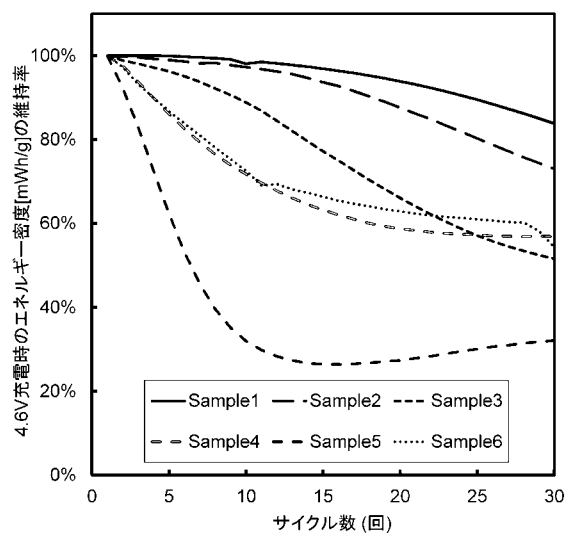
【図 25】



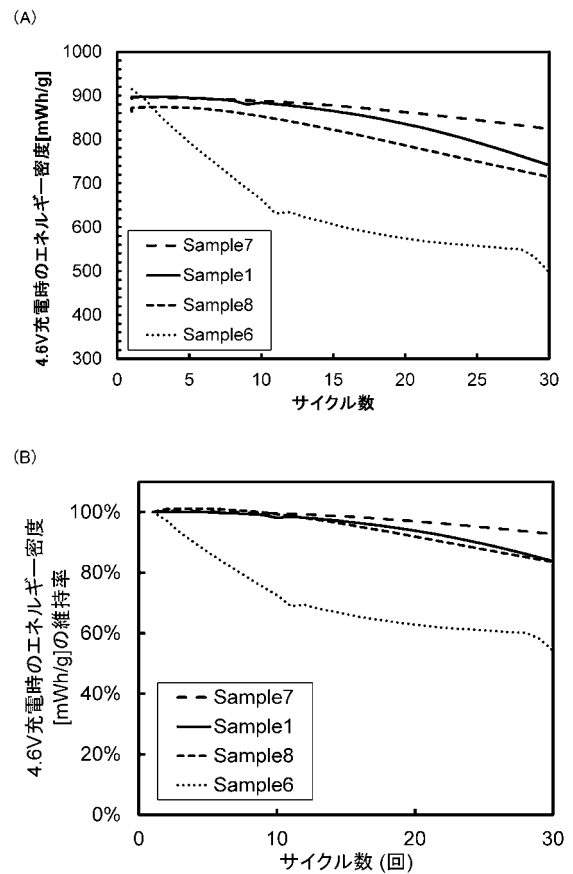
【図 26】



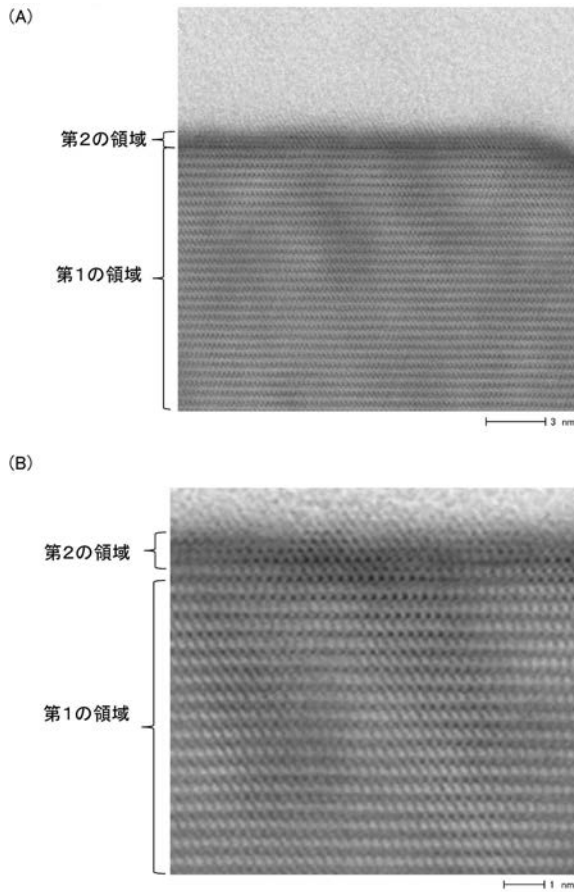
【図 27】



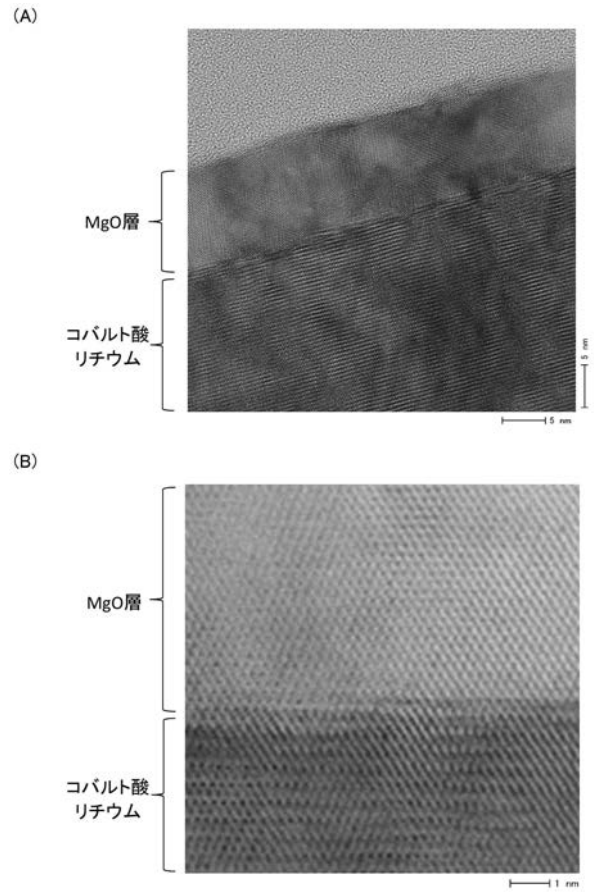
【図 28】



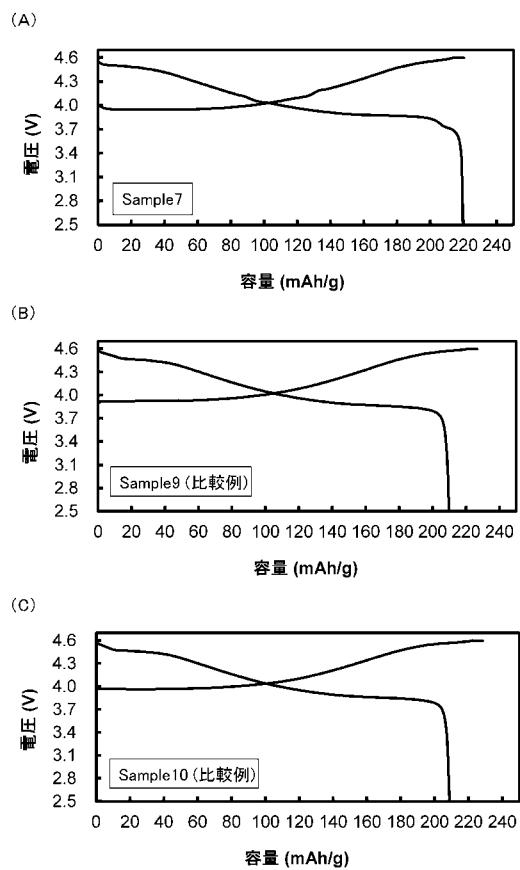
【図 29】



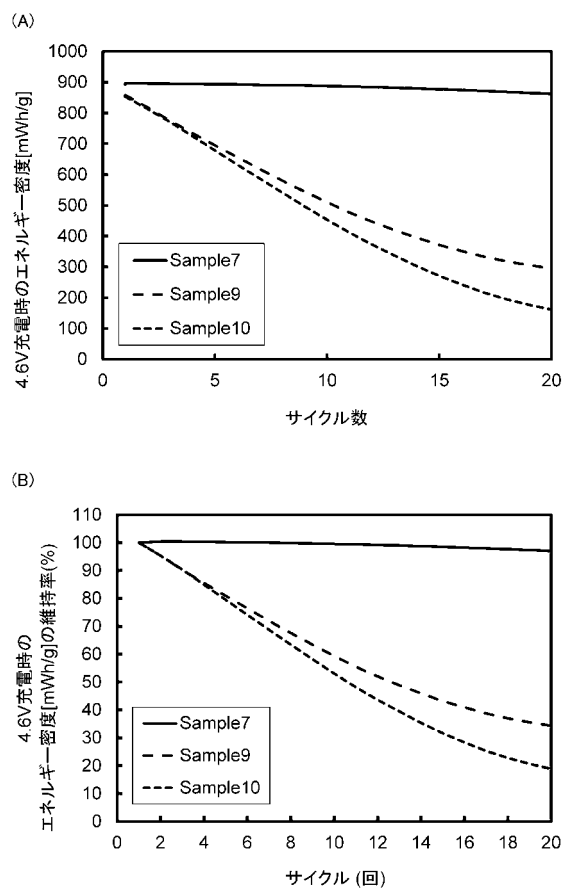
【図 30】



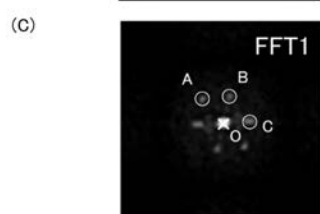
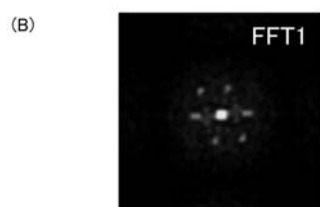
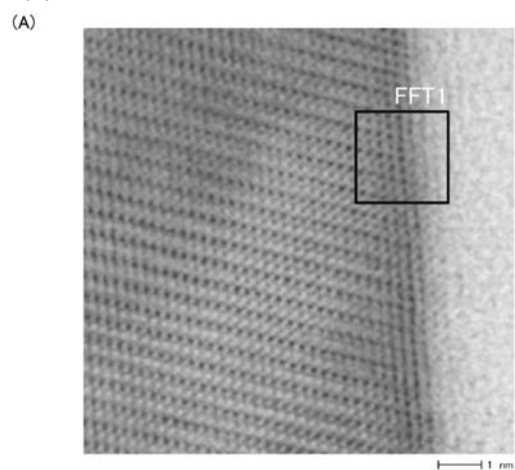
【図 31】



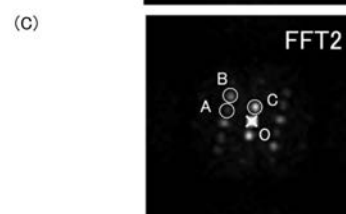
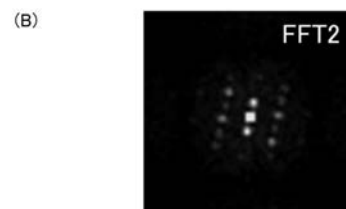
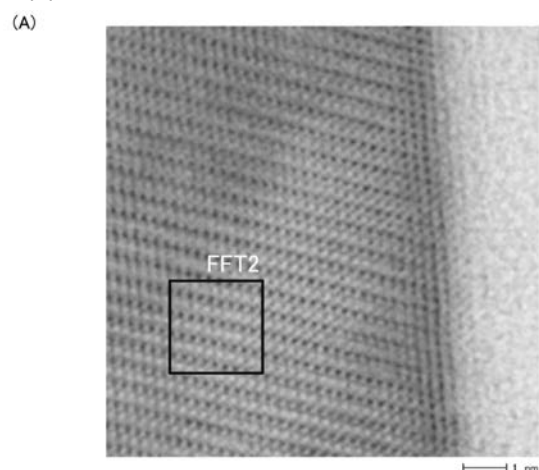
【図 32】



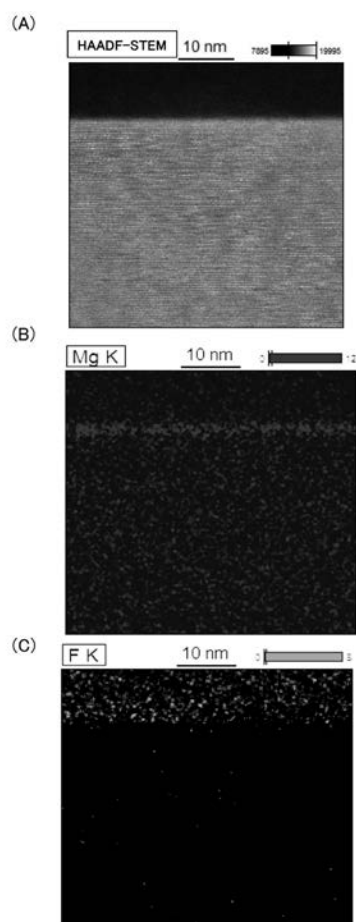
【図 3 3】



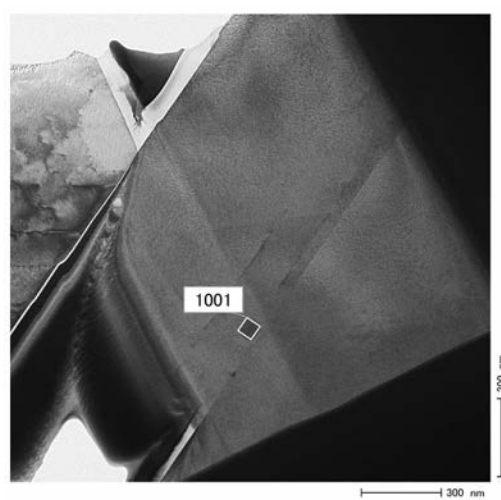
【図 3 4】



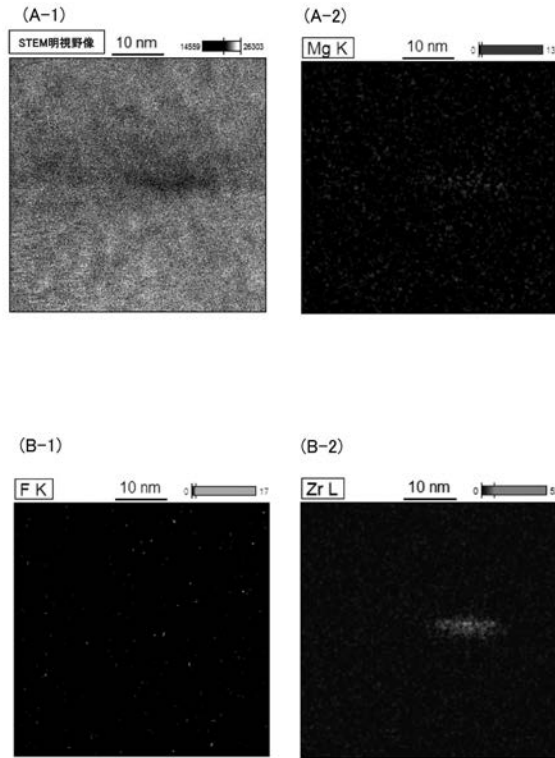
【図 3 5】



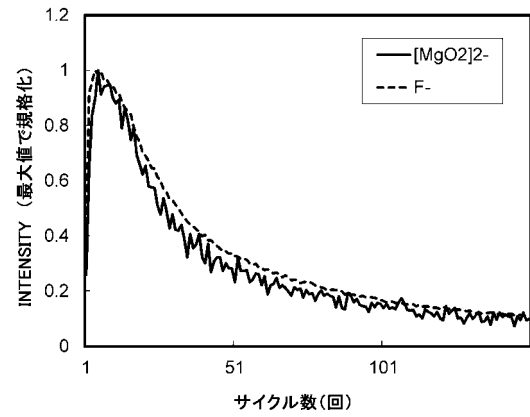
【図 3 6】



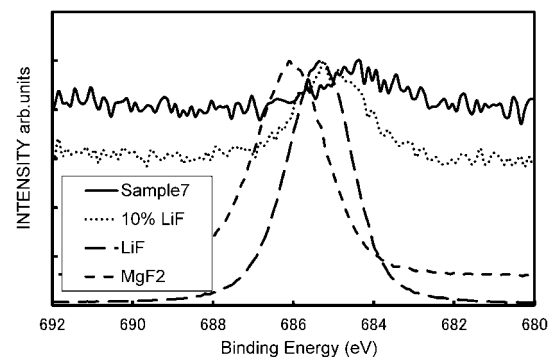
【図 37】



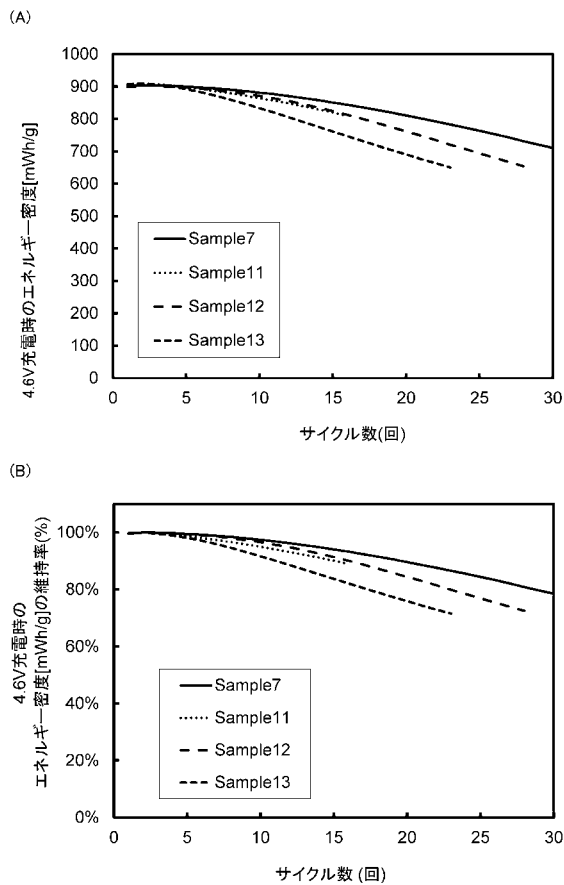
【図 38】



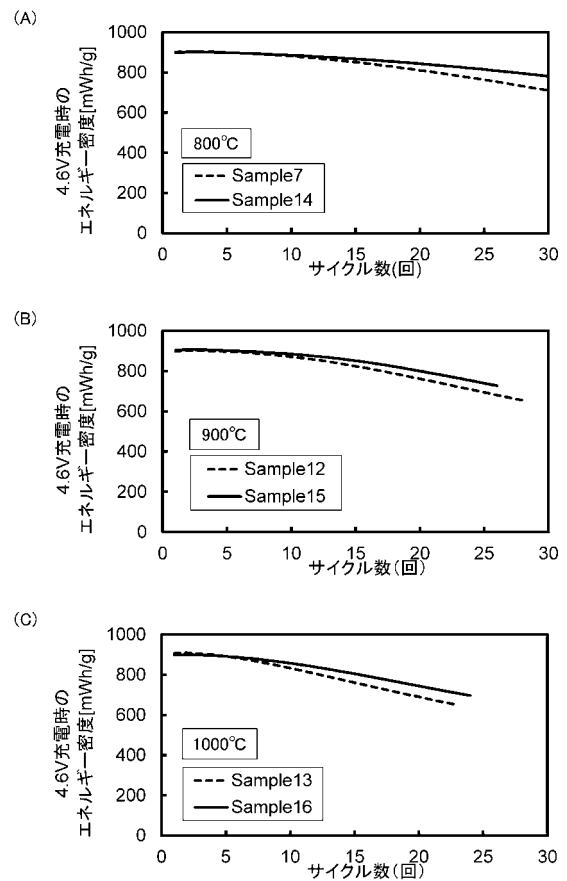
【図 39】



【図 40】

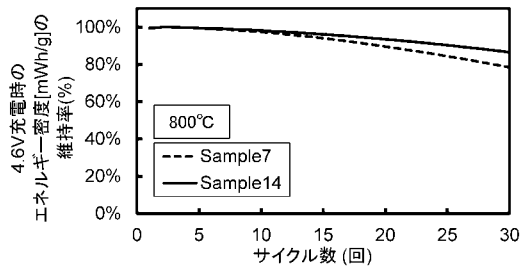


【図 41】

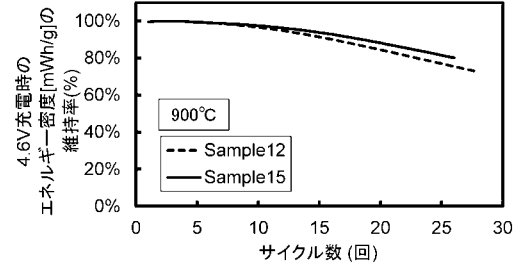


【図 4 2】

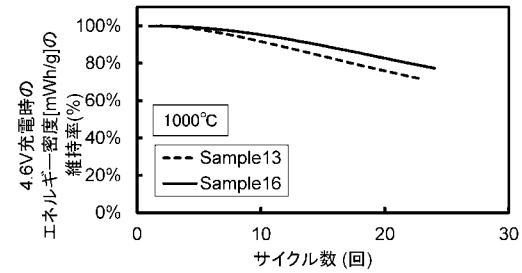
(A)



(B)

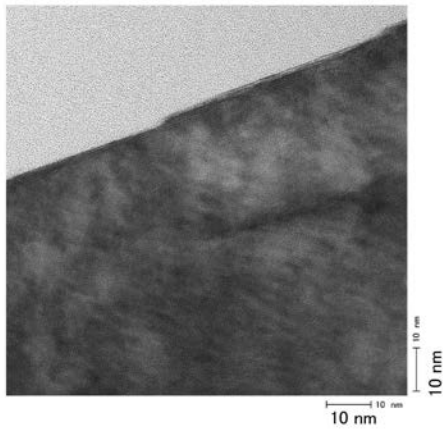


(C)

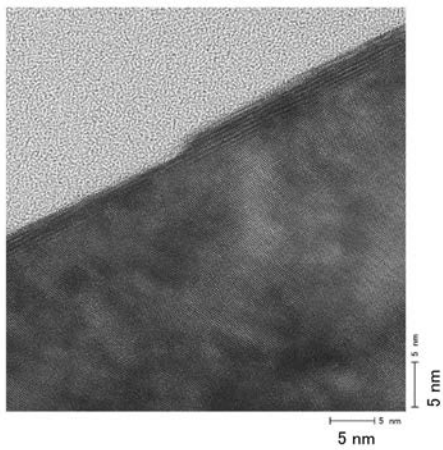


【図 4 4】

(A)

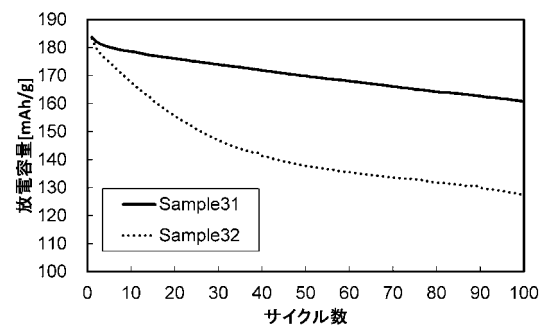


(B)

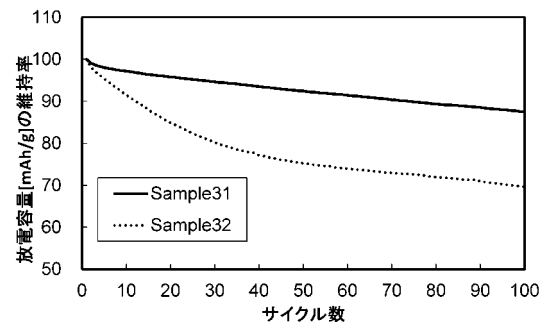


【図 4 3】

(A)

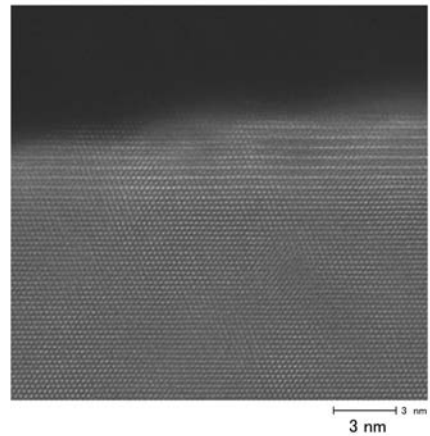


(B)

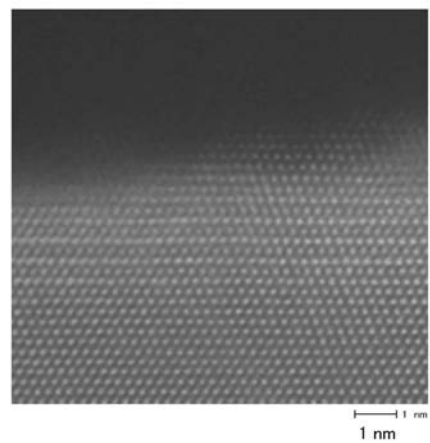


【図 4 5】

(A)

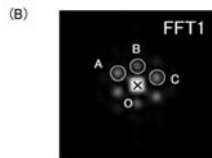
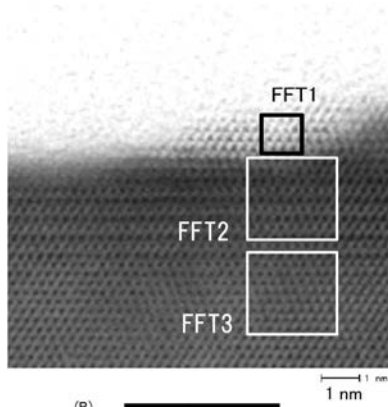


(B)

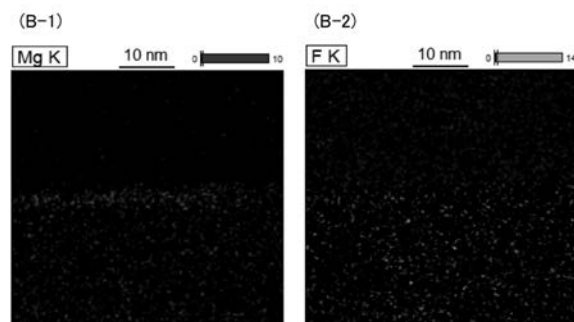
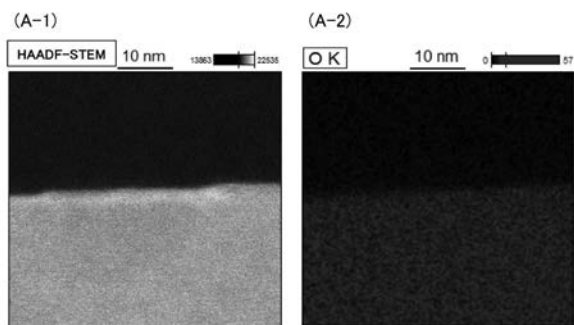


【図 4 6】

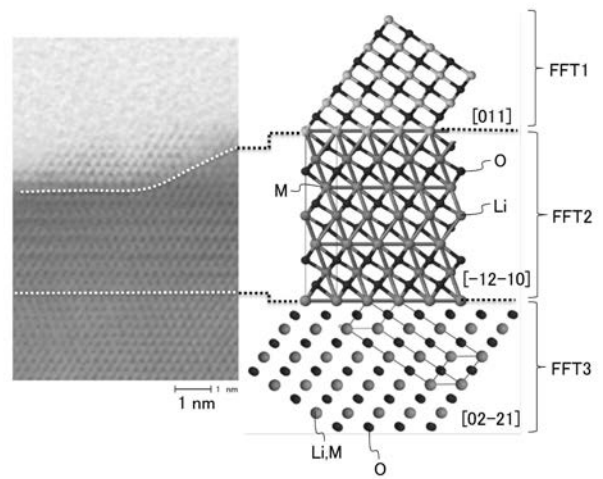
(A)



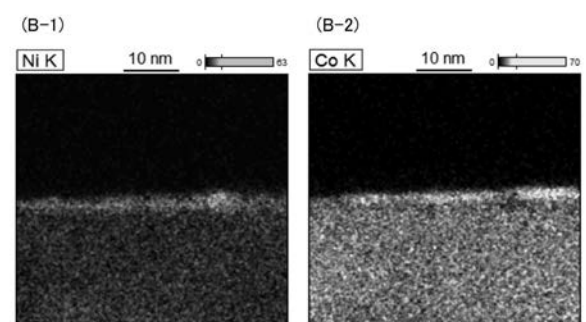
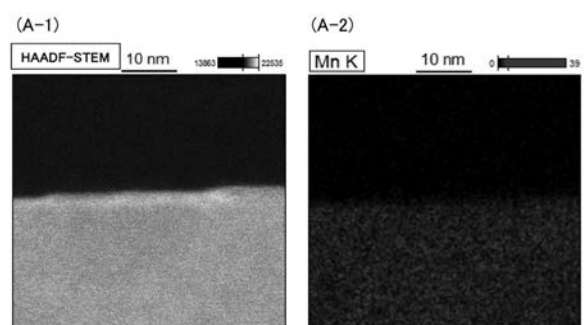
【図 4 8】



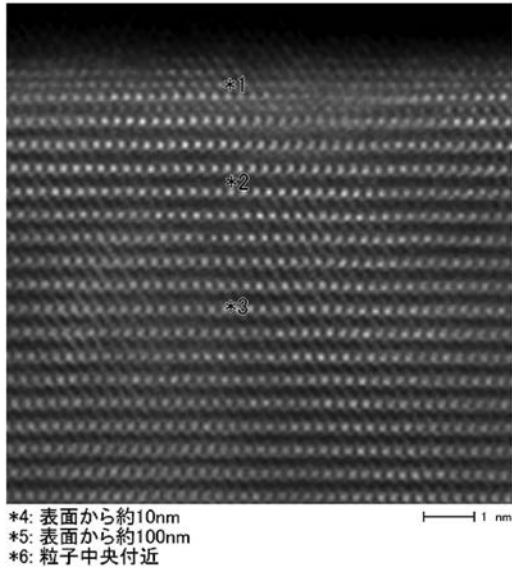
【図 4 7】



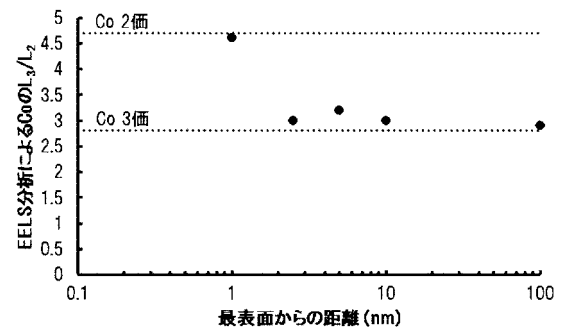
【図 4 9】



【図 50】



【図 51】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
H 0 1 M 4/36 A

(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 三上 真弓

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

F ターム(参考) 5E078 AA01 AA02 AA05 AA11 AB02 AB06 AB12 AB13 BA15 BA17  
BA26 BA27 BA31 BA32 BA42 BA47 BA53 BA71 BA73 BA75  
CA02 CA06 CA07 CA08 CA10 DA02 DA06 DA11 DA12 DA13  
DA15 EA03 FA02 FA12 FA13 HA02 HA03 HA05 LA02 LA05  
ZA08  
5H050 AA02 AA07 AA15 BA16 BA17 CA08 CA09 CB01 CB02 CB03  
CB07 CB08 CB09 CB11 DA09 EA12 EA15 FA05 FA19 GA02  
GA10 GA27 HA00 HA02 HA14 HA20