

(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2020-43090

(P2020-43090A)

(43) 公開日 令和2年3月19日(2020.3.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/525 (2010.01)	H O 1 M 4/525	4 G O 4 8
H O 1 M 4/36 (2006.01)	H O 1 M 4/36	5 H O 5 0
C O 1 G 51/00 (2006.01)	C O 1 G 51/00	A

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 87 頁)

(21) 出願番号	特願2019-218362 (P2019-218362)	(71) 出願人	000153878
(22) 出願日	令和1年12月2日 (2019.12.2)		株式会社半導体エネルギー研究所
(62) 分割の表示	特願2019-174936 (P2019-174936) の分割	(72) 発明者	落合 輝明
原出願日	平成29年7月5日 (2017.7.5)		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2016-133997 (P2016-133997)		半導体エネルギー研究所内
(32) 優先日	平成28年7月6日 (2016.7.6)	(72) 発明者	川上 貴洋
(33) 優先権主張国・地域又は機関	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2016-133143 (P2016-133143)	(72) 発明者	三上 真弓
(32) 優先日	平成28年7月5日 (2016.7.5)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	門馬 洋平
			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

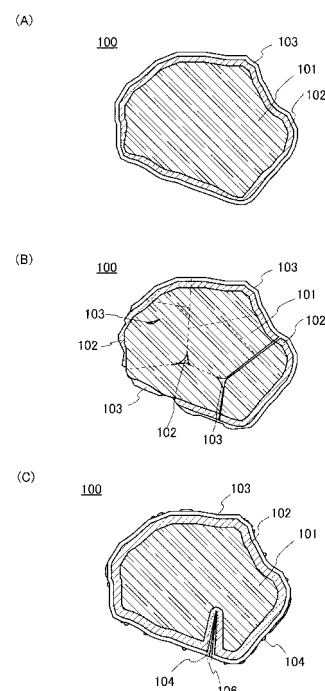
(54) 【発明の名称】 正極活物質層

(57) 【要約】

【課題】 二次電池のサイクル特性を向上できる正極活物質を提供する。

【解決手段】 層状岩塩型の結晶構造を有する、コバルト酸リチウム等の正極活物質の表層部に、2種の領域を設ける。内側の領域はチタン等の遷移金属を有する不定比化合物、外側の領域は酸化マグネシウム等の典型元素の化合物とする。2種の領域はどちらも岩塩型の結晶構造を有する。また内部の層状岩塩型の結晶構造と、表層部の2種の領域はトポタキシである。これらがトポタキシであるため、充放電によって生じる正極活物質の結晶構造の変化を効果的に抑制できる。また電解液と接触する外側の被覆層が、化学的に安定した典型元素の化合物であるため、サイクル特性の優れた二次電池とすることができる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質粒子を含むリチウムイオン二次電池の正極活物質層であって
前記正極活物質粒子は、
第 1 の遷移金属を有する第 1 の領域と、
第 2 の遷移金属と典型元素とフッ素を有する第 2 の領域とを有し、
前記第 2 の領域は、前記正極活物質粒子の表面近傍に位置する正極活物質層。

【請求項 2】

正極活物質粒子を含むリチウムイオン二次電池の正極活物質層であって
前記正極活物質粒子は、
第 1 の遷移金属を有する第 1 の領域と、
第 2 の遷移金属と典型元素とフッ素を有する第 2 の領域とを有し、
前記第 2 の領域は前記第 1 の領域の少なくとも一部を被覆する正極活物質層。

【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 において、

X P S 分析において、前記第 1 の遷移金属の濃度を 1 としたとき、前記第 2 の遷移金属の濃度の相対値は、0.05 以上 0.4 以下である正極活物質層。

【請求項 4】

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一において、

X P S 分析において、前記第 1 の遷移金属の濃度を 1 としたとき、前記典型元素の濃度の相対値は、0.4 以上 1.5 以下である正極活物質層。

【請求項 5】

正極活物質粒子を含むリチウムイオン二次電池の正極活物質層であって
前記正極活物質粒子は、
コバルトを有する第 1 の領域と、
チタンとマグネシウムとフッ素を有する第 2 の領域とを有し、
前記第 2 の領域は、前記正極活物質粒子の表面近傍に位置する正極活物質層。

【請求項 6】

正極活物質粒子を含むリチウムイオン二次電池の正極活物質層であって
前記正極活物質粒子は、
コバルトを有する第 1 の領域と、
チタンとマグネシウムとフッ素を有する第 2 の領域とを有し、
前記第 2 の領域は前記第 1 の領域の少なくとも一部を被覆する正極活物質層。

【請求項 7】

請求項 5 又は請求項 6 において、

X P S 分析において、前記コバルトの濃度を 1 としたとき、前記チタンの濃度の相対値は、0.05 以上 0.4 以下である正極活物質層。

【請求項 8】

請求項 5 乃至請求項 7 のいずれか一において、

X P S 分析において、前記コバルトの濃度を 1 としたとき、前記マグネシウムの濃度の相対値は、0.4 以上 1.5 以下である正極活物質層。

【請求項 9】

請求項 1 乃至請求項 8 のいずれか一において、

前記第 2 の領域は、前記正極活物質粒子の表面から深さ方向に 20 nm までの領域に存在する正極活物質層。

【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。

10

20

30

40

50

本発明の一態様は、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、またはそれらの製造方法に関する。特に、二次電池に用いることのできる正極活物質、二次電池、および二次電池を有する電子機器に関する。

【0002】

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

【0003】

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

10

【背景技術】

【0004】

近年、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンキャパシタ、空気電池等、種々の蓄電装置の開発が盛んに行われている。特に高出力、高エネルギー密度であるリチウムイオン二次電池は、携帯電話、スマートフォン、タブレット、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。

【0005】

リチウムイオン二次電池に要求されている特性としては、さらなる高エネルギー密度化、サイクル特性の向上及び様々な動作環境での安全性、長期信頼性の向上などがある。

20

【0006】

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

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2012-018914号公報

【特許文献2】特開2015-201432号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

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、充放電特性、サイクル特性、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。

【0009】

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た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。

40

【0010】

または、本発明の一態様は、新規な物質、活物質粒子、二次電池、又はそれらの作製方法を提供することを課題の一とする。

【0011】

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

【課題を解決するための手段】

【0012】

50

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、内部の領域と異なる２種の領域を設ける。内側の領域は不定比化合物であり、外側の領域は定比化合物であることが好ましい。

【００１３】

また内側の領域はチタンを含むことが好ましく、外側の領域はマグネシウムを含むことが好ましい。さらに、これら２種の領域が重なっていてもよい。

【００１４】

また内側の領域はゾルゲル法等の被覆工程を経て形成し、外側の領域は加熱に伴う偏析によって形成することが好ましい。

【００１５】

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、第３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の領域および第３の領域は正極活物質の表層部に存在し、第３の領域は、第２の領域よりも、正極活物質の表面に近い領域に存在し、第１の領域はリチウムと第１の遷移金属の酸化物を有し、層状岩塩型の結晶構造を有し、第２の領域は第２の遷移金属の酸化物を有する不定比化合物を有し、不定比化合物は岩塩型の結晶構造を有し、第３の領域は典型元素の化合物を有し、典型元素の化合物は岩塩型の結晶構造を有する正極活物質である。

【００１６】

上記において、第１の遷移金属はコバルト、第２の遷移金属はチタン、典型元素の化合物は酸化マグネシウムであることが好ましい。

【００１７】

上記において、第３の領域はフッ素を有していてもよい。また第２の領域および第３の領域はコバルトを有していてもよい。

【００１８】

上記において、第１の領域と、第２の領域の結晶の配向が一部で一致し、第２の領域と、第３の領域の結晶の配向が一部で一致することが好ましい。

【００１９】

上記において、第１の領域が有する層状岩塩型の結晶構造の（１－１－４）面、または（１－１－４）面と直交する面と、第２の領域が有する岩塩型の結晶構造の{１００}面の不整合度が０．１２以下であり、第２の領域が有する岩塩型の結晶構造の{１００}面と、第３の領域が有する岩塩型の結晶構造の{１００}面の不整合度が０．１２以下であることが好ましい。

【００２０】

また、本発明の別の一態様は、正極活物質であって、正極活物質は、リチウムと、チタンと、コバルトと、マグネシウムと、酸素と、フッ素と、を有し、正極活物質の表層部に存在し、Ｘ線光電子分光で測定されるコバルトの濃度を１としたとき、チタン濃度が０．０５以上０．４以下であり、マグネシウム濃度が０．４以上１．５以下であり、フッ素濃度が０．０５以上１．５以下である、正極活物質である。

【００２１】

また、本発明の別の一態様は、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混合する工程と、リチウム源、コバルト源、マグネシウム源およびフッ素源の混合物を、８００℃以上１１００℃以下で２時間以上２０時間以下加熱し、リチウムと、コバルトと、マグネシウムと、酸素と、フッ素と、を有する粒子を得る工程と、チタンアルコキシドをアルコールに溶解する工程と、チタンアルコキシドのアルコール溶液に、リチウムと、コバルトと、マグネシウムと、酸素と、フッ素と、を有する粒子を混合し、水蒸気を含む雰囲気中で攪拌する工程と、混合液から沈殿物を回収する工程と、回収された沈殿物を、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る。

【００２２】

また上記の作製方法において、リチウム源が有するリチウムの原子数と、コバルト源が有

10

20

30

40

50

するコバルトの原子数の比が、 $1.00 \leq \text{Li} / \text{Co} < 1.07$ であることが好ましい。

【0023】

また上記の作製方法において、フッ素源に含まれるフッ素の原子数と、マグネシウム源に含まれるマグネシウムの原子数の比は、 $\text{Mg} : \text{F} = 1 : x$ ($1.5 \leq x \leq 4$)であることが好ましい。

【0024】

また上記の作製方法においてマグネシウム源に含まれるマグネシウムの原子数は、コバルト源に含まれるコバルトの原子数の0.5原子%以上1.5原子%以下であることが好ましい。

【0025】

また上記の作製方法において、リチウム源には炭酸リチウムを用い、コバルト源には酸化コバルトを用い、マグネシウム源には酸化マグネシウムを用い、フッ素源にはフッ化リチウムを用いることができる。

【0026】

また、上記正極活物質の表面を被膜で覆い、上述した結晶構造を保護することで充放電サイクルにおける容量の低下の抑制を実現することができる。正極活物質の表面を覆う被膜としては、炭素を有する被膜（グラフェン化合物を含む膜）、または、リチウム若しくは電解液の分解生成物を有する被膜を用いる。

【0027】

特に、スプレードライ装置を用いて正極活物質の表面が酸化グラフェンで被覆された粉体を得ることが好ましい。スプレードライ装置は、懸濁液に対して熱風を供給して分散媒を除去するスプレードライ法を用いた製造装置である。

【0028】

充放電サイクルを繰り返し行うことにより、正極活物質の粒子にひびが生じる、或いは割れるなどといった形状変化が発生する恐れがある。このような形状変化があると正極活物質の新たな面が露出することになり、その面が電解液と接触して分解反応などが生じ、二次電池のサイクル特性や、充放電特性が低下されると言われている。

【0029】

そのため、正極活物質の粒子にひびが生じる、或いは割れるなどといった形状変化を防止できる被覆膜を設けることが好ましい。

【0030】

しかしながら、単位体積あたりの重量の重い正極活物質材料の表面に対して、比較的に重量の軽い酸化グラフェンを被覆するために、懸濁液を作製し、自転公転ミキサーを用いたところ、被覆が不十分であった。

【0031】

そのため、酸化グラフェンを用いて正極活物質の粒子表面を被覆するためには、酸化グラフェンと極性溶媒（水など）を混合して超音波処理を行い、さらに正極活物質の粒子を混合して懸濁液を用意した後、スプレードライ装置を用いて乾燥粉体を製造する方法が好ましい。このようにして製造された乾燥粉体を複合体と呼ぶ場合がある。

【0032】

スプレードライ装置のノズルから噴霧する噴霧液一滴のサイズは、ノズル径に依存する。

【0033】

ノズル径に比べて粒子径が小さいと、ノズルから噴霧される噴霧液一滴内に複数の粒子が存在することとなる。ノズル径に比べて最大粒子径が小さい条件の、乾燥後の粒子表面を確認すると、酸化グラフェンの被覆箇所が一部確認できるが、十分に被覆できているとは言えなかった。

【0034】

スプレードライ装置のノズル径と活物質の最大粒子径とが同程度となるようにすると、活物質の被覆性が良好となるため、好ましい。さらに、ノズル径と同程度になるように正極活物質の製造において正極活物質の最大粒径のサイズを調節することが好ましい。

10

20

30

40

50

【0035】

酸化グラフェンは水によく分散するため、超音波を用いて攪拌することで、水と酸化グラフェンの懸濁液を作製することができる。該懸濁液に正極活物質を加え、その懸濁液を用いてスプレードライ装置により噴霧させることで、正極活物質表面が酸化グラフェンで被覆された粉体を得ることができる。

【0036】

なお、懸濁液は酸化グラフェンの量が多くなると酸性が強くなる。そのため、正極活物質の表面の一部（たとえばMgやFを含むLiCoO₂）をエッチングする恐れがある。従って、噴霧前の懸濁液について水素イオン指数（pH）調整を行い、約pH7に近づける、即ち中性に近づける、或いはpH8以上、即ちアルカリ性にするのが好ましい。このpH調整には、LiOH水溶液を用いるのが好ましい。また、たとえば正極活物質としてLiCoO₂を用いる場合、懸濁液の分散媒として純水のみを用いると、正極活物質の表面にダメージが入る場合がある。そのため、懸濁液の分散媒としてエタノールと水の混合液を用いることにより、活物質表面へのダメージを低減してもよい。

10

【0037】

上記のように懸濁液の作製を行うことにより、効率よく、表面が酸化グラフェンで被覆された正極活物質を用意することができる。表面が酸化グラフェンで被覆されることで、正極活物質の粒子にひびが生じる、或いは割れるなどといった形状変化を防止することができる。また表面が酸化グラフェンで被覆された正極活物質は、製造後に大気等に触れても変質や劣化などを抑えることができる。ここで製造後とは、たとえば正極活物質の製造終了後から、該正極活物質を用いた二次電池を作製するまでの期間をいい、正極活物質の保管および輸送等が含まれる。また、被膜を形成することによって正極活物質と電解液とが直接接して反応することを防ぐことができるため、二次電池を作製した場合に、その二次電池の信頼性が向上する。

20

【0038】

また、スプレードライ法には、公知の装置を利用することができ、例えば向流型加圧ノズル式噴霧乾燥装置、並向流型ノズル式加圧噴霧乾燥装置などを利用することができる。

【0039】

なお、二次電池に用いる場合、活物質表面を覆う酸化グラフェンを還元させてもよい。この還元させた酸化グラフェンを、「RGO（Reduced Graphene Oxide）」と呼ぶ場合がある。なお、RGOには、一部の酸素または酸素を含む原子団が炭素に結合した状態で残存する場合がある。例えばRGOは、エポキシ基、カルボキシル基などのカルボニル基、または水酸基等の官能基を有する場合がある。

30

【0040】

また、本発明の他の一態様は、上記正極活物質、または被膜で覆われた上記正極活物質を有する正極と、負極と、を有する二次電池である。

【0041】

また、二次電池は、使用されるデバイスに合わせて形状は様々なものを用いることができ、例えば、円筒形状、角型形状、コイン型形状、ラミネート型（平板）形状などが挙げられる。

40

【発明の効果】

【0042】

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た正極活物質を提供することができる。また、充放電特性の優れた二次電池を提供することができる。また、安全性又は信頼性の高い二次電池を提供することができる。また、新規な物質、活物質粒子、二次電池、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】

【0043】

【図1】正極活物質の一例を説明する図。

50

【図 2】正極活物質の結晶構造を説明する図。	
【図 3】正極活物質の結晶構造を説明する図。	
【図 4】ゾルゲル法を説明する図。	
【図 5】正極活物質が有する元素の偏析モデルを説明する図。	
【図 6】正極活物質が有する元素の偏析モデルを説明する図。	
【図 7】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 8】二次電池の充電方法を説明する図。	
【図 9】二次電池の充電方法を説明する図。	
【図 10】二次電池の放電方法を説明する図。	
【図 11】コイン型二次電池を説明する図。	10
【図 12】円筒型二次電池を説明する図。	
【図 13】二次電池の例を説明する図。	
【図 14】二次電池の例を説明する図。	
【図 15】二次電池の例を説明する図。	
【図 16】二次電池の例を説明する図。	
【図 17】ラミネート型の二次電池を説明する図。	
【図 18】ラミネート型の二次電池を説明する図。	
【図 19】二次電池の外観を示す図。	
【図 20】二次電池の外観を示す図。	
【図 21】二次電池の作製方法を説明するための図。	20
【図 22】曲げることのできる二次電池を説明する図。	
【図 23】曲げることのできる二次電池を説明する図。	
【図 24】電子機器の一例を説明する図。	
【図 25】電子機器の一例を説明する図。	
【図 26】電子機器の一例を説明する図。	
【図 27】電子機器の一例を説明する図。	
【図 28】実施例 1 の正極活物質の透過型電子顕微鏡像。	
【図 29】実施例 1 の正極活物質の透過型電子顕微鏡像の F F T 像。	
【図 30】実施例 1 の正極活物質の元素マッピング像。	
【図 31】実施例 1 の比較例の正極活物質の元素マッピング像。	30
【図 32】実施例 1 の正極活物質の T E M - E D X 線状分析結果のグラフ。	
【図 33】実施例 1 の二次電池の充放電特性のグラフ。	
【図 34】実施例 1 の比較例の二次電池の充放電特性のグラフ。	
【図 35】実施例 1 の二次電池のサイクル特性のグラフ。	
【図 36】実施例 1 の二次電池のサイクル特性のグラフ。	
【図 37】実施例 2 の比較例の T E M - E D X 面分析像。	
【図 38】実施例 2 の正極活物質の T E M - E D X 面分析像。	
【図 39】実施例 2 の比較例の T E M - E D X 面分析像。	
【図 40】実施例 2 の正極活物質の T E M - E D X 面分析像。	
【図 41】実施例 2 の E D X 点分析結果のグラフ。	40
【図 42】実施例 2 の E D X 点分析結果のグラフ。	
【図 43】実施例 2 の二次電池のレート特性のグラフ。	
【図 44】実施例 2 の二次電池の温度特性のグラフ。	
【図 45】実施例 2 の二次電池のサイクル特性のグラフ。	
【図 46】実施例 3 の正極活物質の X P S 分析結果のグラフ。	
【図 47】実施例 3 の正極活物質を用いた二次電池のサイクル特性を示すグラフ。	
【図 48】実施例 3 の正極活物質を用いた二次電池のサイクル特性を示すグラフ。	
【図 49】実施例 3 の正極活物質を用いた二次電池のサイクル特性を示すグラフ。	
【図 50】実施例 3 の正極活物質を用いた二次電池の充放電特性を示すグラフ。	
【図 51】実施例 4 の正極活物質の S E M 像。	50

【図 5 2】実施例 4 の正極活物質の S E M－E D X 像。

【図 5 3】実施例 5 の工程フローを示す図である。

【図 5 4】実施例 5 のスプレードライ装置を説明する図。

【図 5 5】実施例 5 の本発明の一態様を示す T E M 写真である。

【図 5 6】実施例 5 の本発明の一態様を示す S E M 写真である。

【図 5 7】実施例 5 の比較例を示す S E M 写真である。

【図 5 8】実施例 5 の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

。

【発明を実施するための形態】

【0044】

10

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。

【0045】

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。

【0046】

20

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。

【0047】

また、本明細書等において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、本明細書等における結晶面および方向の表記は、表記の制約上、数字の上にバーを付す代わりに、数字の前に－（マイナス符号）を付して表現する。また、結晶内の方向を示す個別方位は〔 〕で、等価な方向すべてを示す集合方位は〈 〉で、結晶面を示す個別面は（ ）で、等価な対称性を有する集合面は{ }でそれぞれ表現する。なお、図面における結晶面および方向の表記は、結晶学上の数字の上にバーを付した本来の表記で行う。また、1 Å（オングストローム）は 10^{-10} mである。

30

【0048】

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。

【0049】

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。

40

【0050】

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

【0051】

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の向きが揃う結晶面が存在する。ただし、層状岩塩型結晶の空間群はR-3mであ

50

り、岩塩型結晶の空間群 $Fm-3m$ （一般的な岩塩型結晶の空間群）および $Fd-3m$ （最も単純な対称性を有する岩塩型結晶の空間群）とは異なるため、上記の条件を満たす結晶面のミラー指数は層状岩塩型結晶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、と言う事とする。

【0052】

二つの領域の結晶の配向が一致することは、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。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

【0053】

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。

20

【0054】

（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。正極活物質100は、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵または放出可能な遷移金属を含む物質を指し、図1（A）に示すように、正極活物質100は、内部に第1の領域101を有し、表層部に第2の領域102および第3の領域103を有する。

【0055】

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。同様に、第3の領域103は、第2の領域102の全てを被覆していなくてもよい。また第1の領域101に接して、第3の領域103が存在してもよい。

30

【0056】

さらに、第2の領域102および第3の領域103は、厚さが場所により異なってもよい。

【0057】

また、正極活物質100の内部に第3の領域103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、粒界近傍に第3の領域103が存在していてもよい。また、正極活物質100の結晶欠陥のある部分、クラック部、およびそれらの近傍に、第3の領域103が存在していてもよい。図1（B）では粒界の一部を点線で示す。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、つまり結晶中に他の元素の入り込んだ構造、空洞等をいうこととする。また、クラック部とはたとえば図1（C）に示すクラック部106のように、粒子に生じるひび割れ、亀裂をいうこととする。

40

【0058】

同様に、図1（B）に示すように、正極活物質100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、粒界近傍に第2の領域102が存在していてもよい。また正極活物質100の結晶欠陥のある部分、クラック部およびそれらの近傍に、第2の領域102が存在していてもよい。また正極活物質100の内部の第3の領域103と第2の領域102が、重なっていてもよい。

【0059】

50

<第1の領域101>

第1の領域101は、リチウムと第1の遷移金属の複合酸化物を有する。また第1の領域101は、リチウムと、第1の遷移金属と、酸素と、を有するといってもよい。

【0060】

リチウムと第1の遷移金属の複合酸化物は、層状岩塩型の結晶構造を有することが好ましい。

【0061】

第1の遷移金属としては、コバルトのみを用いてもよいし、第1の遷移金属として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、ニッケルの3種を用いてもよい。

【0062】

つまり、第1の領域は、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、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-コバルト酸リチウム等を有することができる。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。

【0063】

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の領域および第3の領域よりも体積が大きいことが好ましい。

【0064】

層状岩塩型の結晶構造を持つ材料は、放電容量が高い、リチウムが二次元的に拡散可能であるため抵抗が低い、などの特長があり、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、意外にも後述するマグネシウム等の典型元素の偏析が起こりやすい。

【0065】

なお、第1の領域101は単結晶でもよいし、多結晶でもよい。たとえば第1の領域101は、結晶子サイズの平均が280nm以上630nm以下の多結晶であってもよい。多結晶である場合、TEM等で結晶粒界が観察できることがある。また結晶粒径の平均は、XRDの半値幅から計算することができる。

【0066】

多結晶は明瞭な結晶構造を有するため、リチウムイオンの二次元的な拡散のパスは十分に確保される。加えて単結晶よりも生産が容易であるため、第1の領域101として好ましい。

【0067】

また第1の領域101のすべてが層状岩塩型の結晶構造でなくともよい。たとえば、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いてもよい。

【0068】

<第2の領域102>

第2の領域102は、第2の遷移金属の酸化物を有する。第2の領域102は、第2の遷移金属と、酸素と、を有するといってもよい。

【0069】

第2の遷移金属としては、不定比性のある金属を用いることが好ましい。第2の領域102は不定比化合物を有することが好ましいといってもよい。たとえば、第2の遷移金属としてチタン、バナジウム、マンガン、鉄、クロム、ニオブ、コバルト、亜鉛、ジルコニウム、ニッケルなどの少なくとも一を用いることができる。ただし、第2の遷移金属は、第1の遷移金属と異なる元素であることが好ましい。

【0070】

本明細書等において、不定比性のある金属とは、複数の原子価を取りうる金属をいう。また不定比化合物とは、複数の原子価を取りうる金属と他の元素との化合物をいう。

【0071】

10

20

30

40

50

また第2の領域102は、岩塩型の結晶構造を有することが好ましい。

【0072】

第2の領域102は、第1の領域101と、後述する第3の領域103を繋ぐバッファ領域として機能する。不定比化合物は、不定比化合物が有する金属の価数の変化によって、原子間距離が変化する。また、不定比化合物はしばしば陽イオンまたは陰イオンの欠損や、転位（いわゆるマグネリ相）を形成する。そのため、第2の領域102はバッファ領域として、第1の領域101と第3の領域103の間に生じたひずみを吸収できる。

【0073】

また、第2の領域102は、第2の遷移金属と酸素に加えて、リチウムを有してもよい。たとえば、チタン酸リチウム、マンガン酸リチウムなどを有してもよい。さらに、第2の領域102は、後述する第3の領域103が有する典型元素を有していてもよい。第2の領域102が、リチウムをはじめとする第1の領域101が有する元素、および第3の領域103が有する元素を含むことは、バッファ領域として好ましい。

10

【0074】

つまり第2の領域102は、チタン酸リチウム、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化銅、酸化クロム、酸化ニオブ、酸化コバルト、酸化亜鉛等を有することができる。

【0075】

また第2の領域102は、第1の遷移金属を有していてもよい。たとえば、第1の遷移金属を有する複合酸化物の第1の遷移金属サイトの一部に、第2の遷移金属が存在してもよい。

20

【0076】

たとえば第2の遷移金属がチタンの場合、チタンは第2の領域102において、酸化チタン(TiO_2)として存在してもよいし、チタン酸リチウム(LiTiO_2)として存在してもよい。また第2の領域102において、リチウムと第1の遷移金属を有する複合酸化物の一部の第1の遷移金属サイトが、チタンで置換されていてもよい。

【0077】

さらに第2の領域102は、フッ素を有していてもよい。

【0078】

また、第2の領域102は後述する第3の領域103と同じ型の結晶構造を有することが好ましい。この場合、第2の領域102と第3の領域103の結晶の配向が一致しやすい。

30

【0079】

なお、第2の領域102は岩塩型の結晶構造を有することが好ましいが、第2の領域102のすべてが岩塩型の結晶構造でなくともよい。たとえば第2の領域102はスピネル型結晶構造、オリビン型結晶構造、コランダム型結晶構造、ルチル型結晶構造をはじめとするその他の結晶構造を有していてもよい。

【0080】

また、陽イオンに6個の酸素原子が隣接する構造が維持されていれば、結晶構造にひずみがあってもよい。また、第2の領域102の一部には陽イオンの欠損があってもよい。

40

【0081】

また第2の領域102の一部は非晶質であってもよい。

【0082】

第2の領域102は、薄すぎるとバッファ領域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恐れがある。そのため、第2の領域102は、正極活物質100の表面から深さ方向に20nm、より好ましくは10nmまでに存在することが好ましい。また第2の遷移金属は、濃度勾配を有していてもよい。

【0083】

<第3の領域103>

第3の領域103は、典型元素の化合物を有する。典型元素の化合物は定比性のある化合

50

物である。典型元素の化合物としては、電気化学的に安定な典型元素からなる化合物であることが好ましく、たとえば酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ベリリウム、フッ化リチウム、フッ化ナトリウムの少なくとも一を用いることができる。

【0084】

第3の領域103は、正極活物質100を二次電池に用いた際に、電解液と接触する領域である。そのため、第3の領域103に用いる材料は、充放電の過程で電気化学的な変化が少なく、電解液との接触で変質しにくい材料であることが好ましい。定比化合物であるため電気化学的に安定な典型元素の化合物は、第3の領域103として好ましい。正極活物質100は、表層部に第3の領域103を有することで、二次電池の充放電における安定性を向上させることができる。ここで二次電池の安定性が高いとは、例えば第1の領域101が有するリチウムと第1の遷移金属を含む複合酸化物の結晶構造がより安定であることをいう。あるいは、充放電を繰り返しても二次電池の容量の変化が小さいことをいう。あるいは、充放電を繰り返した後でも、正極活物質100が有する金属の価数変化が抑制されることをいう。

10

【0085】

また、第3の領域103は、フッ素を有していてもよい。第3の領域103がフッ素を有する場合、典型元素の化合物中の陰イオンの一部がフッ素で置換されていてもよい。

【0086】

典型元素の化合物中の陰イオンが部分的にフッ素により置換されることで、例えばリチウムの拡散性を高めることができる。そのため第3の領域103が存在しても充放電を妨げにくくなる。また、正極活物質粒子の表層部にフッ素が存在することで、電解液が分解して生じたフッ酸に対する耐食性が向上する場合がある。

20

【0087】

さらに、第3の領域103は、リチウム、第1の遷移金属および第2の遷移金属を有していてもよい。

【0088】

また第3の領域103が有する典型元素の化合物は、岩塩型の結晶構造を有することが好ましい。第3の領域103が岩塩型の結晶構造を有すると、第2の領域102と結晶の配向が一致しやすい。第1の領域101、第2の領域102および第3の領域103の結晶の配向が概略一致すると、第2の領域102および第3の領域103はより安定した被覆層として機能することができる。

30

【0089】

しかし、第3の領域103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3の領域103はスピネル型結晶構造、オリビン型結晶構造、コランダム型結晶構造、ルチル型結晶構造をはじめとするその他の結晶構造を有していてもよい。

【0090】

また、陽イオンに6個の酸素が隣接する構造が維持されていれば、結晶構造にひずみがあってもよい。また、第3の領域103の一部には陽イオンの欠損があってもよい。

【0091】

また第3の領域103の一部は非晶質であってもよい。

40

【0092】

第3の領域103は、薄すぎると充放電における安定性を向上させる機能が低下するが、厚くなりすぎても容量の低下を招く。そのため、第3の領域103の厚さは0.5 nm以上50 nm以下が好ましく、0.5 nm以上2 nm以下がより好ましい。

【0093】

また第3の領域103がフッ素を有する場合、フッ素はフッ化マグネシウム (MgF_2)、フッ化リチウム (LiF)、フッ化コバルト (CoF_2) 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の表面近傍をXPS分析したとき、フッ素の結合エネルギーのピーク位置は682 eV以上685 eV以下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 MgF_2 、 LiF 、 CoF_2

50

のいずれとも一致しない結合エネルギーである。

【0094】

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。

【0095】

一般的に、正極活物質は、充放電を繰り返すにつれ、マンガン、コバルト、ニッケル等の第1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。しかし本発明の一態様である正極活物質100は、バッファ領域として機能する第2の領域102と、電気化学的に安定な第3の領域103の両方を有する。そのため、第1の遷移金属の溶出を効果的に抑制し、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。そのため正極活物質100を有する二次電池のサイクル特性を大幅に向上させることができる。また4.3V(vs. Li/Li^+)を超えるような電圧、特に4.5V(vs. Li/Li^+)以上の高電圧で充放電を行う場合に、本発明の一態様の構成は顕著な効果を発揮する。

10

【0096】

<ヘテロエピタキシャル成長と、トポタキシ>

第2の領域102は、第1の領域101からヘテロエピタキシャル成長して形成されることが好ましい。また、第3の領域103は、第2の領域102からヘテロエピタキシャル成長して形成されることが好ましい。ヘテロエピタキシャル成長により形成された領域は、下地となった領域と結晶配向が三次元的に概略一致する、トポタキシとなる。そのため、第1の領域101、第2の領域102および第3の領域103をトポタキシとすることができる。

20

【0097】

第1の領域101から第3の領域103までの結晶の配向が概略一致すると、第2の領域102および第3の領域103は、第1の領域101と安定した結合を有する被覆層として機能する。そのため強固な被覆層を有する正極活物質100とすることができる。

【0098】

第2の領域102および第3の領域103が、第1の領域101と安定した結合を有するため、正極活物質100を二次電池に用いた際、充放電によって生じる第1の領域101の結晶構造の変化を効果的に抑制できる。また、充電によって第1の領域101からリチウムが抜けた状態となっても、安定した結合を有する被覆層によって第1の領域101からコバルトや酸素が離脱するのを抑制することができる。さらに、電解液と接触する領域を、化学的に安定した材料とすることができる。そのため、サイクル特性の優れた二次電池とすることができる。

30

【0099】

<領域間の不整合度>

ヘテロエピタキシャル成長させるためには、下地となる領域の結晶と、成長させたい結晶の不整合度が重要である。

40

【0100】

本明細書等において、不整合度fは下記数式1で定義される。下地となる領域の結晶における酸素と陽イオンの最近接距離の平均をa、成長させたい結晶の自然な陰イオンと陽イオンの最近接距離の平均をbとする。

【0101】

【数 1】

$$f = \left| \frac{b-a}{a} \right| \quad (\text{数式 1})$$

【0102】

ヘテロエピタキシャル成長するためには、下地となる領域の結晶と成長させたい結晶の不整合度 f が 0.12 以下である必要がある。層状のより安定したヘテロエピタキシャル成長のためには、不整合度 f は 0.08 以下が好ましく、0.04 以下であればさらに好ましい。

10

【0103】

そのため、第 1 の領域 101 が有する層状岩塩型の結晶構造と、第 2 の領域 102 が有する岩塩型の結晶構造の不整合度 f が 0.12 以下となるように、第 1 の領域 101 と第 2 の領域 102 の材料を選定することが好ましい。

【0104】

また、第 2 の領域 102 が有する岩塩型の結晶構造と、第 3 の領域 103 が有する岩塩型の結晶構造の不整合度 f が 0.12 以下となるように、第 2 の領域 102 と第 3 の領域 103 の材料を選定することが好ましい。

【0105】

上述のような、第 1 の領域 101 が有する層状岩塩型の結晶構造と、第 2 の領域 102 が有する岩塩型の結晶構造の不整合度 f が 0.12 以下であり、かつ第 2 の領域 102 が有する岩塩型の結晶構造と、第 3 の領域 103 が有する岩塩型の結晶構造の不整合度 f が 0.12 以下であるという条件を満たす、第 1 の領域 101、第 2 の領域 102、第 3 の領域 103 の材料および結晶面を以下に例示する。

20

【0106】

《例 1：コバルト酸リチウム、チタン酸リチウム、および酸化マグネシウム》

まず図 2 および図 3 を用いて、第 1 の遷移金属がコバルトであり、第 1 の領域 101 が層状岩塩型の結晶構造を有するコバルト酸リチウムを有し、第 2 の遷移金属がチタンであり、第 2 の領域 102 が岩塩型の結晶構造を有するチタン酸リチウムを有し、第 3 の領域 103 が有する典型元素の化合物が、岩塩型の結晶構造を有する酸化マグネシウムである例について説明する。

30

【0107】

図 2 (A) に、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) の層状岩塩型 (空間群 $R\bar{3}mH$) の結晶構造のモデル、チタン酸リチウム (LiTiO_2) の岩塩型 (空間群 $Fd\bar{3}mZ$) の結晶構造のモデル、および酸化マグネシウムの岩塩型 (空間群 $Fd\bar{3}mZ$) の結晶構造のモデルを示す。図 2 (A) は全て b 軸方向から見た場合のモデルである。

【0108】

図 2 (A) の図だけでは、層状岩塩型の結晶と岩塩型の結晶がトポタキシになるようには見えない。しかしここで、層状岩塩型の結晶を異なる方位 (たとえば図 2 (A) 中の矢印が含む方位) から見ることにする。図 2 (B) に層状岩塩型の結晶を $\langle 1\bar{1}4 \rangle$ の面方位から見たモデル、岩塩型の結晶を $\langle 100 \rangle$ の面方位から見たモデルを示す。

40

【0109】

図 2 (B) に示すように、層状岩塩型の結晶を $\langle 1\bar{1}4 \rangle$ の面方位から見ると、岩塩型の結晶を $\langle 100 \rangle$ の面方位から見た場合とよく似た原子配置となる。また、金属と酸素の最近接距離も似たような値をとる。たとえば層状岩塩型のコバルト酸リチウムにおける $\text{Li}-\text{O}$ 間は $2.089 \text{ \AA}$ 、 $\text{Co}-\text{O}$ 間は $1.925 \text{ \AA}$ である。また岩塩型のチタン酸リチウムにおける $\text{Li}-\text{O}$ 間は $2.138 \text{ \AA}$ 、 $\text{Ti}-\text{O}$ 間は $2.051 \text{ \AA}$ である。また岩塩型の酸化マグネシウムにおける $\text{Mg}-\text{O}$ 間は $2.106 \text{ \AA}$ である。

【0110】

50

そこで図3を用いて、層状岩塩型の結晶の(1-1-4)の結晶面と、岩塩型結晶の{100}の結晶面が接する場合の、各領域間の不整合度について説明する。

【0111】

図3に示すように、第1の領域101の層状岩塩型の結晶構造を有するコバルト酸リチウムの(1-1-4)の結晶面101p(1-1-4)の金属-酸素-金属間の距離は4.01Åである。また第2の領域102の岩塩型の結晶構造を有するチタン酸リチウムの{100}の結晶面102p{100}の金属-酸素-金属間の距離は4.19Åである。そのため、結晶面101p(1-1-4)と結晶面102p{100}の不整合度fは0.04である。

【0112】

また、第3の領域103の岩塩型の結晶構造を有する酸化マグネシウムの{100}の結晶面103p{100}の金属-酸素-金属間の距離は4.21Åである。そのため結晶面102p{100}と結晶面103p{100}の不整合度fは0.02である。

【0113】

このように、第1の領域101と第2の領域102間の不整合度、および第2の領域102と第3の領域103間の不整合度は十分に小さいため、第1の領域101から第3の領域103までトポタキシとなりうる。

【0114】

一方、図3では接していないが、仮に第1の領域101の結晶面101p(1-1-4)と第3の領域103の結晶面103p{100}が接した場合の不整合度fは0.05となる。すなわち、第2の領域102の存在により、不整合度を小さくすることができている。さらに第2の領域102が不定比性を有する遷移金属酸化物であるため、第2の領域102が存在することで、第1の領域101から第3の領域103までがより安定したトポタキシとなりうる。そのため第2の領域102および第3の領域103を、第1の領域101と安定した結合を有する被覆層として機能させることができる。

【0115】

なお本実施の形態では、層状岩塩型の(1-1-4)面と岩塩型の{100}面が接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。トポタキシとなりうる結晶面同士が接していればよい。

【0116】

《例2：コバルト酸リチウム、酸化マンガンおよび酸化カルシウム》

次に、第1の遷移金属がコバルトであり、第1の領域101が層状岩塩型の結晶構造を有するコバルト酸リチウムを有し、第2の遷移金属がマンガンであり、第2の領域102が岩塩型の結晶構造を有する酸化マンガンを有し、第3の領域103が有する典型元素の化合物が、岩塩型の結晶構造を有する酸化カルシウムである例について説明する。

【0117】

この場合も、図2および図3と同様に、第1の領域101の層状岩塩型の結晶を<1-1-4>の面方位から見ると、第2の領域102および第3の領域103の岩塩型の結晶を<100>の面方位から見た場合とよく似た原子配置となる。

【0118】

層状岩塩型の結晶の(1-1-4)の結晶面と、岩塩型結晶の{100}の結晶面が接する場合の、各領域間の不整合度について説明する。第1の領域101の層状岩塩型の結晶構造を有するコバルト酸リチウムの結晶面(1-1-4)の金属-酸素-金属間の距離は4.01Åである。また第2の領域102の岩塩型の結晶構造を有する酸化マンガンの結晶面{100}の金属-酸素-金属間の距離は4.45Åである。そのため、第1の領域101の結晶面(1-1-4)と第2の領域102の結晶面{100}の不整合度fは0.11である。

【0119】

また、第3の領域103の岩塩型の結晶構造を有する酸化カルシウムの結晶面{100}の金属-酸素-金属間の距離は4.82である。そのため第2の領域102の結晶面{1

10

20

30

40

50

00}と第3の領域103の結晶面{100}の不整合度fは0.08である。

【0120】

このように、第1の領域101と第2の領域102間の不整合度、および第2の領域102と第3の領域103間の不整合度は十分に小さいため、第1の領域101から第3の領域103までトポタキシとすることができる。

【0121】

一方、仮に第1の領域101の結晶面(1-1-4)と第3の領域103の結晶面{100}が接した場合、不整合度fは0.20となるため、ヘテロエピタキシャル成長は難しい。つまり第2の領域102が存在することで、第1の領域から第3の領域までのヘテロエピタキシャル成長が可能となる。そのため第2の領域102および第3の領域103を、第1の領域101と安定した結合を有する被覆層として機能させることができる。

10

【0122】

《例3：ニッケル-マンガン-コバルト酸リチウム、酸化マンガン、酸化カルシウム》
次に、第1の遷移金属がニッケル、マンガンおよびコバルトであり、第1の領域101が層状岩塩型の結晶構造を有するニッケル-マンガン-コバルト酸リチウム($\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$)を有し、第2の遷移金属がマンガンであり、第2の領域102が岩塩型の結晶構造を有する酸化マンガンを有し、第3の領域103が有する典型元素の化合物が、岩塩型の結晶構造を有する酸化カルシウムである例について説明する。

【0123】

この場合も、図2および図3に示したように、層状岩塩型の結晶を<1-1-4>の面方位から見ると、岩塩型の結晶を<100>の面方位から見た場合とよく似た原子配置となる。層状岩塩型の結晶の(1-1-4)の結晶面と、岩塩型結晶の{100}の結晶面が接する場合の、各領域間の不整合度について説明する。

20

【0124】

第1の領域101の層状岩塩型の結晶構造を有するニッケル-マンガン-コバルト酸リチウムの結晶面(1-1-4)の金属-酸素-金属間の距離は4.07 Åである。また第2の領域102の岩塩型の結晶構造を有する酸化マンガンの結晶面{100}の金属-酸素-金属間の距離は4.45 Åである。そのため、第1の領域101の結晶面(1-1-4)と第2の領域102の結晶面{100}の不整合度fは0.09である。

30

【0125】

また、第3の領域103の岩塩型の結晶構造を有する酸化カルシウムの結晶面{100}の金属-酸素-金属間の距離は4.82 Åである。そのため第2の領域102の結晶面{100}と第3の領域103の結晶面{100}の不整合度fは0.08である。

【0126】

このように、第1の領域101と第2の領域102間の不整合度、および第2の領域102と第3の領域103間の不整合度は十分に小さいため、第1の領域101から第3の領域103までトポタキシとすることができる。

【0127】

一方、仮に第1の領域101の結晶面(1-1-4)と第3の領域103の結晶面{100}が接した場合、不整合度fは0.18となるため、ヘテロエピタキシャル成長は難しい。つまり第2の領域102が存在することで、第1の領域から第3の領域までのヘテロエピタキシャル成長が可能となる。そのため第2の領域102および第3の領域103を、第1の領域101と安定した結合を有する被覆層として機能させることができる。

40

【0128】

<各領域同士の境界>

これまで述べたように、第1の領域101、第2の領域102および第3の領域103は、異なる組成を有する領域である。しかしそれぞれの領域が有する元素は濃度勾配を有することがある。たとえば第2の領域102が有する第2の遷移金属は濃度勾配を有することがある。また第3の領域103は、後述するが典型元素が偏析している領域であること

50

が好ましいため、典型元素の濃度勾配を有することがある。そのため、それぞれの領域の境界は明瞭でない場合がある。

【0129】

第1の領域101、第2の領域102および第3の領域103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。

【0130】

たとえば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、第2の領域102および第3の領域103の構成元素が異なることが観察できる。またEDXの面分析（たとえば元素マッピング）でも、第1の領域101、第2の領域102および第3の領域103が異なる元素を有することが観察できる。

10

【0131】

またEDXの線分析、およびToF-SIMSを用いた深さ方向の分析では、第1の領域101、第2の領域102および第3の領域103が有する各元素の濃度のピークを検出することができる。

【0132】

しかし必ずしも、各種分析によって第1の領域101、第2の領域102および第3の領域103の明確な境界が観察できなくてもよい。

20

【0133】

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3の領域103は、正極活物質100の表面から、深さ方向分析で検出されるマグネシウム等の典型元素の濃度が、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。

【0134】

また典型元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3nmまでに存在することが好ましく、深さ1nmまでに存在することがより好ましく、深さ0.5nmまでに存在することがさらに好ましい。

30

【0135】

また典型元素の濃度がピークの1/5になる深さは、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2nm～5nm程度である。

【0136】

粒界近傍や結晶欠陥近傍等の第1の領域101の内部に存在する第3の領域103についても、深さ方向分析で検出される典型元素の濃度が、ピークの1/5以上である領域をいうこととする。

【0137】

正極活物質100が有するフッ素の分布は、上記典型元素の分布と重なることが好ましい。そのため、フッ素も濃度勾配を有し、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3nmまでに存在することが好ましく、深さ1nmまでに存在することがより好ましく、深さ0.5nmまでに存在することがさらに好ましい。

40

【0138】

また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は、深さ方向分析で検出される第2の遷移金属の濃度が、ピークの1/2以上である領域をいうこととする。粒界近傍や結晶欠陥近傍等の第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第2の遷移金属の濃度が、ピークの1/2以上である領域をいうこととする。分析手法としては、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。

【0139】

50

そのため第3の領域103と、第2の領域102は重なる場合がある。ただし、第3の領域103は、第2の領域102よりも正極活物質粒子の表面に近い領域に存在することが好ましい。また典型元素の濃度のピークは、第2の遷移金属の濃度のピークよりも、正極活物質粒子の表面に近い領域に存在することが好ましい。

【0140】

第2の遷移金属のピークは、正極活物質100の表面から中心に向かった深さ0.2nm以上10nm以下に存在することが好ましく、深さ0.5nm以上3nm以下に存在することがより好ましい。

【0141】

なおXPSは正極活物質100の粒子の表面から5nm程度が測定範囲である。そのため、表面から5nmほどに存在する元素濃度を定量的に分析可能である。そのため表面から5nmほどに存在する第3の領域103および第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。

10

【0142】

正極活物質100の表面をXPS分析したとき、第1の遷移金属の濃度を1としたときの、第2の遷移金属の濃度の相対値は0.05以上0.4以下が好ましく、0.1以上0.3以下がより好ましい。また典型元素の濃度の相対値は0.4以上1.5以下が好ましく、0.45以上1.00以下がより好ましい。またフッ素濃度の相対値は0.05以上1.5以下が好ましく、0.3以上1.00以下がより好ましい。

【0143】

なお上述のように第1の領域101、第2の領域102および第3の領域103が有する元素は濃度勾配を有することがあるため、第1の領域101は、フッ素などの第2の領域102および第3の領域103が有する元素を有していてもよい。同様に、第3の領域103は、第1の領域101および第2の領域102が有する元素を有していてもよい。また第1の領域101、第2の領域102および第3の領域103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。

20

【0144】

[粒径]

正極活物質100の粒径は、大きすぎるとリチウムの拡散が難しくなり、小さすぎると後述する結晶構造を維持することが難しくなる。そのため、D50（メディアン径ともいう）が、5μm以上100μm以下が好ましく、10μm以上70μm以下であることがより好ましい。また、後の工程で正極活物質100の表面に被膜をスプレードライ装置で形成する場合には、ノズル径と正極活物質100の最大粒径がほぼ同一であることが好ましい。粒径が5μm未満であるとノズル径が20μmのスプレードライ装置を用いた場合、二次粒子がまとまって被覆されることとなり、被覆性が低下する。

30

【0145】

また正極活物質層を高密度化するためには、大きな粒子（最も長い部分が20μm程度以上40μm程度以下）と小さな粒子（最も長い部分が1μm程度）を混合し、大きな粒子の間隙を小さな粒子で埋めることも有効である。そのため粒度分布のピークは2つ以上あってもよい。

40

【0146】

なお正極活物質の粒径は、出発原料の粒径だけでなく、出発原料に含まれるリチウムと、第1の遷移金属の比（以下、Liと第1の遷移金属の比と表す）の影響を受ける。

【0147】

出発原料の粒径が小さい場合、正極活物質の粒径を上記の好ましい範囲にするには、焼成する際に粒成長させる必要がある。

【0148】

焼成の際の粒成長を促進するには、出発原料のLiと第1の遷移金属の比を1より大きくする、つまりリチウムをやや過剰にすることが有効である。たとえばLiと第1の遷移金属の比を1.06程度とするとD50が15μm以上の正極活物質を得られやすい。なお

50

、後述するが正極活物質を作製する工程中にリチウムが系外に失われることがあるため、出来上がった正極活物質のリチウムと第1の遷移金属の比は、出発原料のリチウムと第1の遷移金属の比と一致しないことがある。

【0149】

ところが、粒径を好ましい範囲にするためにリチウム量が過剰になりすぎると、二次電池に用いた際の容量維持率が低下するおそれが生じる。

【0150】

しかしながら、本発明者らは、表層部に第2の遷移金属を有する第2の領域102を設けることで、Liと第1の遷移金属の比のコントロールにより粒径を好ましい範囲にしつつ、高い容量維持率を有する正極活物質を作製できることを明らかにした。

10

【0151】

表層部に第2の遷移金属を有する領域を設ける本発明の一態様の正極活物質の場合、出発原料のLiと第1の遷移金属の比は1.00以上1.07以下であることが好ましく、1.03以上1.06以下であることがより好ましい。

【0152】

[第2の領域の形成]

第2の領域102は、リチウムと第1の遷移金属を有する複合酸化物の粒子に、第2の遷移金属を有する材料を被覆することで形成することができる。

【0153】

第2の遷移金属を有する材料を被覆する方法としては、ゾルゲル法をはじめとする液相法、固相法、スパッタリング法、蒸着法、CVD（化学気相成長）法、PLD（パルスレーザデポジション）法等の方法を適用することができる。本実施の形態では、均一な被覆が期待でき、大気圧で処理が可能なゾルゲル法を適用する場合について説明する。

20

【0154】

<ゾルゲル法>

ゾルゲル法を適用して第2の遷移金属を有する材料を被覆する方法について、図4を用いて説明する。

【0155】

まず、第2の遷移金属のアルコキシドをアルコールに溶解する。

【0156】

図4（A-1）に、第2の遷移金属のアルコキシドの一般式を示す。図4（A-1）の式中のM2は第2の遷移金属のアルコキシドを示す。Rは、炭素数が1乃至18のアルキル基、または置換もしくは無置換の炭素数が6～13のアリール基を示す。また、図4（A-1）では第2の遷移金属が4価の場合の一般式を示したが、本発明の一態様はこれに限らない。第2の遷移金属は、2価、3価、5価、6価または7価であってもよい。この場合、第2の遷移金属のアルコキシドは第2の遷移金属の価数に応じたアルコキシ基を有する。

30

【0157】

図4（A-2）に、第2の遷移金属としてチタンを適用した場合に用いる、チタンアルコキシドの一般式を示す。図4（A-2）のRは炭素数が1乃至18のアルキル基、または置換もしくは無置換の炭素数が6～13のアリール基を示す。

40

【0158】

たとえばチタンアルコキシドとして、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトラ-i-プロポキシチタン（オルトチタン酸テトライソプロピル、チタン（IV）イソプロポキシド、Titanium tetraisopropoxide（IV）、TTIP等と表記することもある）、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラ-i-ブトキシチタン、テトラ-sec-ブトキシチタン、テトラ-tert-ブトキシチタン等を用いることができる。

【0159】

図4（A-3）に、後述する作製方法で述べるチタンアルコキシドの1種である、チタン

50

(I V) イソプロポキシド (T T I P) の化学式を示す。

【0160】

第2の遷移金属のアルコキシドを溶解させる溶媒としてはアルコール類が好ましく、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、2-ブタノール等を用いることができる。

【0161】

次に第2の遷移金属のアルコキシドのアルコール溶液に、リチウム、遷移金属、マグネシウムおよびフッ素を有する複合酸化物の粒子を混合し、水蒸気を含む雰囲気中で攪拌する。

【0162】

H₂Oを含む雰囲気中に置くことで、図4(B)のように水と第2の遷移金属のアルコキシドの加水分解が起こる。続いて図4(B)の生成物同士で図4(C)のように脱水縮合が起こる。図4(B)に示す加水分解と図4(C)に示す縮合反応が繰り返し生じることで、第2の遷移金属の酸化物のゾルが生成される。この反応が図4(D-1)および図4(D-2)のように複合酸化物の粒子110上でも生じ、粒子110の表面に第2の遷移金属を含む層が形成される。

【0163】

その後、粒子110を回収し、アルコールを気化させる。作製方法の詳細については後述する。

【0164】

なお本実施の形態では、リチウム、第1の遷移金属、典型元素およびフッ素を有する複合酸化物の粒子を正極集電体に塗工する前に、第2の遷移金属を有する材料を被覆する例について説明するが、本発明の一態様はこれに限らない。正極集電体上に、リチウム、第1の遷移金属、典型元素およびフッ素を有する複合酸化物の粒子を含む正極活物質層を形成してから、正極集電体と正極活物質層を共に第2の遷移金属のアルコキシド溶液に浸し、第2の遷移金属を有する材料を被覆してもよい。

【0165】

[第3の領域の偏析]

第3の領域103は、スパッタリング法、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、マグネシウム等の典型元素源とフッ素源を第1の領域101の材料と混合した後、加熱すると、典型元素が正極活物質粒子の表層部に偏析し、第3の領域103を形成することを明らかにした。またこのようにして形成された第3の領域103を有すると、サイクル特性の優れた正極活物質100となることを明らかにした。

【0166】

上記のように加熱を経て第3の領域103を形成する場合、加熱は、複合酸化物の粒子に第2の遷移金属を含む材料を被覆した後に行うことが好ましい。意外にも第2の遷移金属を含む材料を被覆した後でも、加熱を行うとマグネシウム等の典型元素が粒子の表面に偏析するためである。

【0167】

図5および図6を用いて、この典型元素の偏析モデルについて説明する。マグネシウム等の典型元素の偏析モデルは、出発原料に含まれるリチウムと第1の遷移金属の比によってやや異なると推測されている。そこで出発原料のLiと第1の遷移金属の比が1.03未満、つまりリチウムが少ない場合の偏析モデルを、図5を用いて説明する。そして出発原料のLiと第1の遷移金属の比が1.03以上、つまりリチウムが多い場合の偏析モデルを、図6を用いて説明する。またこれらの偏析モデル、および図5、図6では第1の遷移金属がコバルト、第2の遷移金属がチタン、典型元素がマグネシウムである場合を例にとって説明する。

【0168】

図5(A)は、出発原料のLiとCo比が1.03未満で作製された、リチウム、コバル

10

20

30

40

50

ト、マグネシウムおよびフッ素を有する複合酸化物の粒子 110 の表面近傍のモデル図である。図中の領域 111 は、リチウムと、コバルトと、マグネシウムと、フッ素と、を有する領域であり、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) が主成分である。コバルト酸リチウムは、層状岩塩型の結晶構造を有する。

【0169】

一般的に、リチウム、コバルト、マグネシウムおよびフッ素を有する複合酸化物の粒子を合成する際、リチウムが一部系外（作製される粒子の外）へ出ることが知られている。この原因としては、焼成の際にリチウムが揮発する、出発材料を混合する際にリチウムが溶媒へ溶出する、等がある。そのため出発原料の Li と Co 比に比べて、リチウム、コバルト、マグネシウムおよびフッ素を有する複合酸化物の粒子 110 における Li と Co 比が小さくなる場合がある。

10

【0170】

出発原料の Li と Co 比が 1.03 未満であると、粒子 110 の表面では、コバルト酸リチウムからリチウムが離脱して酸化コバルトとなりやすい。そのため図 5 (A) で示すように、複合酸化物の粒子 110 の表面が、酸化コバルト (CoO_x ($x > 0$)) 層 114 で覆われる場合がある。

【0171】

酸化コバルトは岩塩型の結晶構造を有する。そのため、図 5 (A) の粒子 110 では、層状岩塩型の結晶構造を有するコバルト酸リチウムを有する領域 111 の上に、岩塩型の結晶構造を有する酸化コバルト層 114 が接している場合がある。

20

【0172】

このような粒子 110 に、ゾルゲル法等によりチタンを有する材料を被覆する。図 5 (B) は、粒子 110 にゾルゲル法によりチタンを有する層 112 を被覆した状態を示している。図 5 (B) の段階では、チタンを有する層 112 はチタン酸化物のゲルであるため、結晶性は低い。

【0173】

次に、チタンを有する層 112 を被覆した後の粒子 110 を加熱する。加熱条件の詳細については後述するが、たとえば酸素雰囲気において 800°C で 2 時間加熱し、本発明の一態様である正極活物質 100 を作製した状態を図 5 (C) に示す。加熱により、チタンを有する層 112 中のチタンは、粒子 110 の内部に向かって拡散する。同時に、領域 111 に含まれたマグネシウムとフッ素は粒子 110 の表面に偏析する。

30

【0174】

上述のように粒子 110 の表面には岩塩型の酸化コバルトが存在する。また酸化マグネシウムも同じく岩塩型の結晶構造を有する。そのため、マグネシウムは粒子 110 の内部よりも、粒子 110 の表面に酸化マグネシウムとして存在する方が安定であると推測される。これが加熱した際にマグネシウムが粒子 110 の表面に偏析する理由であると考えられる。

【0175】

さらに出発材料に含まれるフッ素が、マグネシウムの偏析を助長すると考えられる。

【0176】

フッ素は酸素と比べて電気陰性度が高い。よって、酸化マグネシウムのような安定な化合物においても、フッ素を加えることにより、電荷の偏りが生じ、マグネシウムと酸素との結合を弱めると推測される。そのため、酸化マグネシウム中の酸素がフッ素と置換されることにより、置換したフッ素の周辺においてマグネシウムが移動しやすくなると推測される。

40

【0177】

また、混合物の融点が降下する現象からも説明できる。酸化マグネシウム（融点 2852°C ）とフッ化リチウム（融点 848°C ）を同時に加えると、酸化マグネシウムの融点が下がる。融点が下がることにより、加熱時にマグネシウムの移動がしやすくなり、マグネシウムの偏析が起こりやすくなるとも考えられる。

50

【0178】

最終的に第3の領域103は、岩塩型の結晶構造を有する、酸化コバルトと酸化マグネシウムの固溶体となる。また酸化コバルトと酸化マグネシウムが有する酸素の一部はフッ素で置換されていると考えられる。

【0179】

拡散したチタンは、一部はコバルト酸リチウムのコバルトサイトに置換し、一部はチタン酸リチウムとなる。加熱後の第2の領域102は、岩塩型の結晶構造を有するチタン酸リチウムを有する。

【0180】

加熱後の第1の領域101は、層状岩塩型の結晶構造を有するコバルト酸リチウムを有する。

10

【0181】

次に、図6を用いて出発原料のLiとCo比が1.03以上の場合について説明する。図6(A)は、出発原料のLiとCo比が1.03以上で作製された、リチウム、コバルト、マグネシウムおよびフッ素を有する複合酸化物の粒子120の表面近傍のモデル図である。図中の領域121は、リチウムと、コバルトと、マグネシウムと、フッ素と、を有する領域である。

【0182】

図6(A)の粒子120は十分にリチウムを有するため、リチウム、コバルト、マグネシウムおよびフッ素を有する複合酸化物の粒子120を焼成する際にリチウムが粒子120から離脱しても、リチウムが粒子120内部から表面に拡散して補われるため、表面に酸化コバルト層が形成されにくい。

20

【0183】

図6(B)は、図6(A)の粒子120に、ゾルゲル法によりチタンを有する層122を被覆した状態を示している。図6(B)の段階では、チタンを有する層122はチタン酸化物のゲルであるため、結晶性は低い。

【0184】

図6(C)は、図6(B)のチタンを有する層122を被覆した後の粒子120を、加熱しはじめた状態を示している。加熱により、チタンを有する層122中のチタンは粒子110の内部に向かって拡散する。拡散したチタンは、領域121に含まれるリチウムと結合してチタン酸リチウムとなり、チタン酸リチウムを有する層125が形成される。

30

【0185】

リチウムが、チタンと結合してチタン酸リチウムとなるため、粒子120の表面ではリチウムが相対的に不足する。そのため、図6(C)に示すように、粒子120の表面に酸化コバルト層124が一時的に形成されると推測される。

【0186】

図6(D)は、図6(C)から加熱が十分に行われ、本発明の一態様である正極活物質100となった状態を示している。岩塩型の結晶構造を有する酸化コバルト層124が表面に存在することで、マグネシウムは粒子120の内部よりも、粒子120の表面に酸化マグネシウムとして存在する方が安定だと考えられる。また図5の場合と同様に、フッ素の存在によりマグネシウムの偏析が助長される。

40

【0187】

そのため、図6(D)に示すように、領域121に含まれたマグネシウムとフッ素は表面に偏析し、酸化コバルトと共に第3の領域103となる。

【0188】

このようにして、酸化マグネシウムと酸化コバルトを有する第3の領域103、チタン酸リチウムを有する第2の領域102、およびコバルト酸リチウムを有する第1の領域101を有する、正極活物質100が作製される。

【0189】

なお加熱により典型元素を偏析させる場合、第1の領域101が有するリチウムと第1の

50

遷移金属を含む複合酸化物が多結晶であるときや結晶欠陥が存在するとき、表層部だけでなく、リチウムと第1の遷移金属を含む複合酸化物の粒界近傍や結晶欠陥近傍にも典型元素が偏析しうる。粒界近傍や結晶欠陥近傍に偏析した典型元素は、第1の領域101が有するリチウムと第1の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。

【0190】

また第1の領域101が有するリチウムと第1の遷移金属を含む複合酸化物がクラック部を有するとき、加熱によりクラック部にも典型元素が偏析しうる。また典型元素だけでなく、第2の遷移金属も偏析しうる。クラック部は、粒子表面と同様、電解液と接する領域である。そのため、クラック部に典型元素および第2の遷移金属が偏析し、第3の領域103および第2の領域102が生じることで、電解液と接触する領域を、化学的に安定した材料とすることができる。そのため、サイクル特性の優れた二次電池とすることができる。

10

【0191】

出発原料の典型元素(T)とフッ素(F)の比が $T:F=1:x$ ($1.5 \leq x \leq 4$) (原子数比)の範囲であると、効果的に典型元素の偏析が起こるため好ましい。また $T:F=1:2$ (原子数比)程度であることがさらに好ましい。

【0192】

偏析により形成された第3の領域103は、エピタキシャル成長により形成されているため、第2の領域102と第3の領域103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2の領域102と第3の領域103がトポタキシとなることがある。第2の領域102と第3の領域103の結晶の配向が概略一致していると、これらはより良好な被覆層として機能しうる。

20

【0193】

ただし、出発原料として添加したマグネシウム等の典型元素のすべてが、第3の領域103に偏析していなくてもよい。たとえば第1の領域101がマグネシウム等の典型元素をわずかに含んでいてもよい。

【0194】

<第4の領域104>

また、図1(C)に示すように、正極活物質100は第3の領域103上に第4の領域104を有していてもよい。さらに、正極活物質100がクラック部106等の欠陥を有するとき、クラック部106等の欠陥を埋めるように第4の領域104が存在していてもよい。

30

【0195】

第4の領域104は、第2の領域102および第3の領域103が有する元素の一部を有する。たとえば、第4の領域104は第2の遷移金属と典型元素を有する。

【0196】

第4の領域104は、凸形状であってもよいし、帯状であってもよいし、層状であってもよい。第4の領域104は、出発材料等に含まれる第2の遷移金属および典型元素のうち、第2の領域102および第3の領域103に含まれなかった第2の遷移金属および典型元素から形成される。つまり第4の領域104が存在することで、第2の領域102および第3の領域103が有する第2の遷移金属および典型元素を適正な量に保ち、第2の領域102および第3の領域103の結晶構造を安定化することができる場合がある。さらに、第4の領域104の存在により、正極活物質100が有するクラック部106等の欠陥を修復することができる場合がある。

40

【0197】

第4の領域104が存在すること、および第4の領域104の形状はSEM(走査型電子顕微鏡)等で観察することができる。また、第4の領域104が有する元素は、SEM-EDX等で分析することができる。

【0198】

50

〔正極活物質の作製方法〕

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

【0199】

＜ステップ 11：出発原料の準備＞

はじめに、出発原料を準備する。この工程で用意する原料から、最終的に第 1 の領域 101 および第 3 の領域 103 が形成される。

【0200】

第 1 の領域 101 が有するリチウムと第 1 の遷移金属の原料として、リチウム源と、第 1 の遷移金属源を用意する。また第 3 の領域 103 が有する典型元素の化合物の原料として、典型元素源を用意する。

10

【0201】

これらに加えて、フッ素源を用意することが好ましい。フッ素は、原料に加えることで、後の工程で第 3 の領域 103 が有する典型元素が正極活物質 100 の表面に偏析することを助長する効果がある。

【0202】

リチウム源としては、例えば炭酸リチウム、フッ化リチウムを用いることができる。第 1 の遷移金属源としては、例えば第 1 の遷移金属の酸化物を用いることができる。典型元素源としては、例えば第 3 の領域が有する典型元素の酸化物、第 3 の領域が有する典型元素のフッ化物等を用いることができる。

20

【0203】

フッ素源としては、例えばフッ化リチウム、第 3 の領域が有する典型元素のフッ化物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。

【0204】

フッ素源に含まれるフッ素は、典型元素源に含まれる典型元素の、1.0 倍以上 4 倍以下（原子数比）であることが好ましく、1.5 倍以上 3 倍以下（原子数比）であることがさらに好ましい。

【0205】

＜ステップ 12：出発材料の混合＞

次に、リチウム源、第 1 の遷移金属源、典型元素源を混合する。さらにフッ素源を加えることが好ましい。混合には例えばボールミル、ビーズミルを用いることができる。

30

【0206】

＜ステップ 13：第 1 の加熱＞

次に、ステップ 12 で混合した材料を加熱する。本ステップは、焼成、または第 1 の加熱という場合がある。加熱は 800℃ 以上 1100℃ 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。焼成は、乾燥空気などの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、たとえば露点が -50℃ 以下が好ましく、-100℃ 以下の雰囲気がさらに好ましい。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 10 L/min で流すこととする。その後加熱した材料を室温まで冷却する。

40

【0207】

ステップ 13 の加熱により、層状岩塩型の結晶構造を有する、リチウムと第 1 の遷移金属の複合酸化物を合成することができる。この時点では、出発材料に含まれた典型元素とフッ素は、複合酸化物中に固溶している。ただし、すでに典型元素の一部が、複合酸化物の表面に偏在している場合もある。

【0208】

また、出発原料としてあらかじめ合成されたリチウム、コバルト、フッ素、マグネシウムを含む複合酸化物の粒子を用いてもよい。この場合、ステップ 12 およびステップ 13 を省略することができる。たとえば、日本化学工業株式会社製の、コバルト酸リチウム粒子

50

(商品名：C-20F)を出発原料の一として用いることができる。これは粒径が約20 μm であり、表面からXPSで分析可能な領域にフッ素、マグネシウム、カルシウム、ナトリウム、シリコン、硫黄、リンを含むコバルト酸リチウム粒子である。

【0209】

<ステップ14：第2の遷移金属で被覆>

次に、リチウムと第1の遷移金属の複合酸化物を室温まで冷却する。そしてリチウムと第1の遷移金属の複合酸化物粒子の表面を、第2の遷移金属を有する材料で被覆する。本作製方法例では、ゾルゲル法を適用することとする。

【0210】

まずアルコールに溶解させた第2の遷移金属のアルコキシドと、リチウムと第1の遷移金属の複合酸化物粒子と、を混合する。

【0211】

たとえば第2の遷移金属としてチタンを用いる場合、第2の遷移金属のアルコキシドとしてはたとえばTTIPを用いることができる。またアルコールとしては、たとえばイソプロパノールを用いることができる。

【0212】

次に、上記混合液を、水蒸気を含む雰囲気下で攪拌する。攪拌はたとえばマグネチックスターラーで行うことができる。攪拌時間は、雰囲気中の水とTTIPが加水分解および重縮合反応を起こすのに十分な時間であればよく、例えば4時間、25 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度90%RH (Relative Humidity、相対湿度)の条件下で行うことができる。

【0213】

上記のように、雰囲気中の水とTTIPを反応させることで、液体の水を加える場合よりもゆっくりとゾルゲル反応を進めることができる。また常温でチタンアルコキシドと水を反応させることで、たとえば溶媒のアルコールの沸点を超える温度で加熱を行う場合よりもゆっくりとゾルゲル反応を進めることができる。ゆっくりとゾルゲル反応を進めることで、厚さが均一で良質なチタンを含む被覆層を形成することができる。

【0214】

上記の処理を終えた混合液から、沈殿物を回収する。回収方法としては、ろ過、遠心分離、蒸発乾固等を適用することができる。本実施の形態ではろ過により回収することとする。ろ過には紙フィルターを用い、残渣はチタンアルコキシドを溶解させた溶媒と同じアルコールで洗浄することとする。

【0215】

次に、回収した残渣を乾燥する。本実施の形態では、70 $^{\circ}\text{C}$ で1時間、真空乾燥することとする。

【0216】

<ステップ15：第2の加熱>

次に、ステップ14で作製した、第2の遷移金属を有する材料で被覆された、複合酸化物粒子を加熱する。本ステップは、第2の加熱という場合がある。加熱時間は、規定温度の範囲内での保持時間を50時間以下とすることが好ましく、2時間以上10時間以下とすることがより好ましく、1時間以上3時間以下で行うことがさらに好ましい。加熱時間が短すぎると典型元素の偏析が起こらない恐れがあるが、長すぎると、第2の遷移金属の拡散が進みすぎて良好な第2の領域102が形成できない恐れがある。

【0217】

規定温度としては500 $^{\circ}\text{C}$ 以上1200 $^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましく、800 $^{\circ}\text{C}$ 以上1000 $^{\circ}\text{C}$ 以下がより好ましい。規定温度が低すぎると典型元素および第2の遷移金属の偏析が起こらない恐れがある。しかし高すぎても複合酸化物粒子中の第1の遷移金属が還元され、複合酸化物粒子が分解してしまう、複合酸化物粒子中のリチウムと第1の遷移金属の層状構造が保てない、等のおそれがある。

【0218】

本実施の形態では、規定温度を800 $^{\circ}\text{C}$ として2時間保持することとし、昇温は200 $^{\circ}\text{C}$

10

20

30

40

50

／h、乾燥空気の流量は10L／minとする。

【0219】

ステップ15の加熱によって、リチウムと第1の遷移金属の複合酸化物と、その上に被覆された第2の遷移金属の酸化物がトポタキシとなる。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。

【0220】

またステップ15の加熱によって、リチウムと第1の遷移金属の複合酸化物粒子の内部に固溶していた典型元素が表面に偏在して固溶、つまり偏析し、典型元素の化合物となり、第3の領域103を形成する。このとき典型元素の化合物は、第2の領域102からヘテロエピタキシャル成長する。つまり第2の領域102と第3の領域103がトポタキシとなる。

10

【0221】

第2の領域102および第3の領域103の結晶の配向が概略一致し、第1の領域101と安定した結合を有するため、正極活物質100を二次電池に用いた際、充放電によって生じる第1の領域101の結晶構造の変化を効果的に抑制できる。また、充電によって第1の領域101からリチウムが抜けた状態となっても、安定した結合を有する表層部によって第1の領域101からコバルト等の第1の遷移金属や酸素が離脱するのを抑制することができる。さらに、電解液と接触する領域を、化学的に安定した材料とすることができる。そのため、サイクル特性の優れた二次電池とすることができる。

【0222】

なお、第1の領域101と第2の領域102は一部がトポタキシであればよく、第1の領域101と第2の領域102のすべてがトポタキシである必要はない。また、第2の領域102と第3の領域103は一部がトポタキシであればよく、第2の領域102と第3の領域103のすべてがトポタキシである必要はない。

20

【0223】

また、第3の領域が有する典型元素の化合物が、酸素を有する場合は、酸素を含む雰囲気ですテッ15の加熱を行うことが好ましい。酸素を含む雰囲気ですテッすること、第3の領域103の形成が促進される。

【0224】

また、出発原料に含まれたフッ素により、典型元素の偏析が促進される。

30

【0225】

このように、本発明の一態様である正極活物質の作製方法では、第2の領域102を形成する元素を被覆した後、加熱を行うことで第3の領域103を形成し、正極活物質100の表面に2種の領域を形成することが可能となる。つまり通常ならば、表層部に2種の領域を設けるためには2回の被覆工程が必要であるところ、本発明の一態様である正極活物質の作製方法は1回の被覆工程（ゾルゲル工程）のみでよい、生産性のよい作製方法である。

【0226】

<ステップ16：冷却>

次に、ステップ15で加熱した粒子を、室温まで冷却する。降温時間は長くとると、トポタキシとさせやすく好ましい。たとえば、保持温度から室温までの降温時間は、昇温と同じかそれ以上の時間、具体的には10時間以上50時間以下とすることが好ましい。

40

【0227】

<ステップ17：回収>

次に、冷却された粒子を回収する。さらに、粒子をふるいにかけることが好ましい。上記の工程で、第1の領域101、第2の領域102および第3の領域103を有する正極活物質100を作製することができる。

【0228】

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせる実施することが可能である。

【0229】

50

(実施の形態2)

本実施の形態では、先の実施の形態で説明した正極活物質100を有する二次電池に用いることのできる材料の例について説明する。本実施の形態では、正極、負極および電解液が、外装体に包まれている二次電池を例にとって説明する。

【0230】

[正極]

正極は、正極活物質層および正極集電体を有する。

【0231】

<正極活物質層>

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

10

【0232】

正極活物質としては、先の実施の形態で説明した正極活物質100を用いることができる。先の実施の形態で説明した正極活物質100を用いることで、高容量でサイクル特性に優れた二次電池とすることができる。

【0233】

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。

20

【0234】

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

【0235】

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。

30

【0236】

また、導電助剤としてグラフェン化合物を用いてもよい。

【0237】

グラフェン化合物は、高い導電性を有するという優れた電気特性と、高い柔軟性および高い機械的強度を有するという優れた物理特性と、を有する場合がある。また、グラフェン化合物は平面的な形状を有する。グラフェン化合物は、接触抵抗の低い面接触を可能とする。また、薄くても導電性が非常に高い場合があり、少ない量で効率よく活物質層内で導電パスを形成することができる。そのため、グラフェン化合物を導電助剤として用いることにより、活物質と導電助剤との接触面積を増大させることができるため好ましい。スプレードライ装置を用いることで、活物質の表面全体を覆って導電助剤であるグラフェン化合物を被膜として形成することが好ましい。また、電氣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。

40

【0238】

50

粒径の小さい活物質、例えば $1\ \mu\text{m}$ 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。

【0239】

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。

【0240】

図 7 (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いてよい。

【0241】

活物質層 200 の縦断面においては、図 7 (B) に示すように、活物質層 200 の内部において概略均一にシート状のグラフェン化合物 201 が分散する。図 7 (B) においてはグラフェン化合物 201 を模式的に太線で表しているが、実際には炭素分子の単層又は多層の厚みを有する薄膜である。複数のグラフェン化合物 201 は、複数の粒状の正極活物質 100 を一部覆うように、あるいは複数の粒状の正極活物質 100 の表面上に貼り着くように形成されているため、互いに面接触している。

【0242】

ここで、複数のグラフェン化合物同士が結合することにより、網目状のグラフェン化合物シート（以下グラフェン化合物ネットまたはグラフェンネットと呼ぶ）を形成することができる。活物質をグラフェンネットが被覆する場合に、グラフェンネットは活物質同士を結合するバインダとしても機能することができる。よって、バインダの量を少なくすることができる、又は使用しないことができるため、電極体積や電極重量に占める活物質の比率を向上させることができる。すなわち、二次電池の容量を増加させることができる。

【0243】

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

【0244】

従って、活物質と点接触するアセチレンブラック等の粒状の導電助剤と異なり、グラフェン化合物 201 は接触抵抗の低い面接触を可能とするものであるから、通常の導電助剤よりも少量で粒状の正極活物質 100 とグラフェン化合物 201 との電気伝導性を向上させることができる。よって、粒状の正極活物質 100 の活物質層 200 における比率を増加させることができる。これにより、二次電池の放電容量を増加させることができる。

【0245】

また、予め、スプレードライ装置を用いてグラフェン化合物で活物質の表面全体を覆ってもよい。その後正極活物質層を作製するときにさらにグラフェン化合物を加えて、活物質同士間の導電パスをより良好にすることもできる。

10

20

30

40

50

【0246】

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

【0247】

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

10

【0248】

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

20

【0249】

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。

【0250】

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。

30

【0251】

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。

【0252】

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。

40

【0253】

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

50

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。

【0254】

<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 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものを用いるとよい。

10

【0255】

[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。

【0256】

<負極活物質>

負極活物質としては、例えば合金系材料や炭素系材料等を用いることができる。

20

【0257】

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

30

【0258】

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

【0259】

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。

40

【0260】

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。

【0261】

50

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

【0262】

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

10

【0263】

また、負極活物質として、リチウムと遷移金属の複窒化物である、 Li_3N 型構造をもつ $\text{Li}_3 - x\text{M}_x\text{N}$ （ $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ）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 mAh/g 、 1890 mAh/cm^3 ）を示し好ましい。

【0264】

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

20

【0265】

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

【0266】

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。

30

【0267】

<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。

【0268】

[電解液]

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

40

【0269】

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（常温溶融塩）を一

50

つ又は複数用いることで、二次電池の内部短絡や、過充電等によって内部温度が上昇しても、二次電池の破裂や発火などを防ぐことができる。イオン液体は、カチオンとアニオンからなり、有機カチオンとアニオンを含む。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。

10

【0270】

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

【0271】

二次電池に用いる電解液は、粒状のごみや電解液の構成元素以外の元素（以下、単に「不純物」ともいう。）の含有量が少ない高純度化された電解液を用いることが好ましい。具体的には、電解液に対する不純物の重量比を1%以下、好ましくは0.1%以下、より好ましくは0.01%以下とすることが好ましい。

20

【0272】

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の添加剤を添加してもよい。添加する材料の濃度は、例えば溶媒全体に対して0.1wt%以上5wt%以下とすればよい。

【0273】

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。

30

【0274】

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。

【0275】

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。

【0276】

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。

40

【0277】

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。

【0278】

50

〔セパレータ〕

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

【0279】

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P V D F、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。

10

【0280】

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。

20

【0281】

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。

【0282】

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。

【0283】

〔外装体〕

二次電池が有する外装体としては、例えばアルミニウムなどの金属材料や樹脂材料を用いることができる。また、フィルム状の外装体を用いることもできる。フィルムとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、アイオノマー、ポリアミド等の材料からなる膜上に、アルミニウム、ステンレス、銅、ニッケル等の可撓性に優れた金属薄膜を設け、さらに該金属薄膜上に外装体の外面としてポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂等の絶縁性合成樹脂膜を設けた三層構造のフィルムを用いることができる。

30

【0284】

〔充放電方法〕

二次電池の充放電は、たとえば下記のように行うことができる。

【0285】

《C C 充電》

まず、充電方法の1つとしてC C 充電について説明する。C C 充電は、充電期間のすべてで一定の電流を二次電池に流し、所定の電圧になったときに充電を停止する充電方法である。二次電池を、図8（A）に示すように内部抵抗 R と二次電池容量 C の等価回路と仮定する。この場合、二次電池電圧 V_B は、内部抵抗 R にかかる電圧 V_R と二次電池容量 C にかかる電圧 V_C の和である。

40

【0286】

C C 充電を行っている間は、図8（A）に示すように、スイッチがオンになり、一定の電流 I が二次電池に流れる。この間、電流 I が一定であるため、 $V_R = R \times I$ のオームの法則により、内部抵抗 R にかかる電圧 V_R も一定である。一方、二次電池容量 C にかかる電

50

圧 V_C は、時間の経過とともに上昇する。そのため、二次電池電圧 V_B は、時間の経過とともに上昇する。

【0287】

そして二次電池電圧 V_B が所定の電圧、例えば 4.3 V になったときに、充電を停止する。CC 充電を停止すると、図 8 (B) に示すように、スイッチがオフになり、電流 $I = 0$ となる。そのため、内部抵抗 R にかかる電圧 V_R が 0 V となる。そのため、内部抵抗 R での電圧降下がなくなった分、二次電池電圧 V_B が下降する。

【0288】

CC 充電を行っている間と、CC 充電を停止してからの、二次電池電圧 V_B と充電電流の例を図 8 (C) に示す。CC 充電を行っている間は上昇していた二次電池電圧 V_B が、CC 充電を停止してから若干低下する様子が示されている。

10

【0289】

《CCCV 充電》

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

【0290】

CC 充電を行っている間は、図 9 (A) に示すように、定電流電源のスイッチがオン、定電圧電源のスイッチがオフになり、一定の電流 I が二次電池に流れる。この間、電流 I が一定であるため、 $V_R = R \times I$ のオームの法則により、内部抵抗 R にかかる電圧 V_R も一定である。一方、二次電池容量 C にかかる電圧 V_C は、時間の経過とともに上昇する。そのため、二次電池電圧 V_B は、時間の経過とともに上昇する。

20

【0291】

そして二次電池電圧 V_B が所定の電圧、例えば 4.3 V になったときに、CC 充電から CV 充電に切り替える。CV 充電を行っている間は、図 9 (B) に示すように、定電圧電源のスイッチがオン、定電流電源のスイッチがオフになり、二次電池電圧 V_B が一定となる。一方、二次電池容量 C にかかる電圧 V_C は、時間の経過とともに上昇する。 $V_B = V_R + V_C$ であるため、内部抵抗 R にかかる電圧 V_R は、時間の経過とともに小さくなる。内部抵抗 R にかかる電圧 V_R が小さくなるに従い、 $V_R = R \times I$ のオームの法則により、二次電池に流れる電流 I も小さくなる。

30

【0292】

そして二次電池に流れる電流 I が所定の電流、例えば 0.01 C 相当の電流となったとき、充電を停止する。CCCV 充電を停止すると、図 9 (C) に示すように、全てのスイッチがオフになり、電流 $I = 0$ となる。そのため、内部抵抗 R にかかる電圧 V_R が 0 V となる。しかし、CV 充電により内部抵抗 R にかかる電圧 V_R が十分に小さくなっているため、内部抵抗 R での電圧降下がなくなっても、二次電池電圧 V_B はほとんど降下しない。

【0293】

CCCV 充電を行っている間と、CCCV 充電を停止してからの、二次電池電圧 V_B と充電電流の例を図 9 (D) に示す。CCCV 充電を停止しても、二次電池電圧 V_B がほとんど降下しない様子が示されている。

40

【0294】

《CC 放電》

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

【0295】

CC 放電を行っている間の二次電池電圧 V_B と放電電流の例を図 10 に示す。放電が進むに従い、二次電池電圧 V_B が降下していく様子が示されている。

【0296】

次に、放電レート及び充電レートについて説明する。放電レートとは、電池容量に対する

50

放電時の電流の相対的な比率であり、単位Cで表される。定格容量X (Ah)の電池において、1C相当の電流は、X (A)である。2X (A)の電流で放電させた場合は、2Cで放電させたといい、 $X/5$ (A)の電流で放電させた場合は、0.2Cで放電させたという。また、充電レートも同様であり、2X (A)の電流で充電させた場合は、2Cで充電させたといい、 $X/5$ (A)の電流で充電させた場合は、0.2Cで充電させたという。

【0297】

(実施の形態3)

本実施の形態では、先の実施の形態で説明した正極活物質100を有する二次電池の形状の例について説明する。本実施の形態で説明する二次電池に用いる材料は、先の実施の形態の記載を参酌することができる。

10

【0298】

[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11(A)はコイン型(単層偏平型)の二次電池の外観図であり、図11(B)は、その断面図である。

【0299】

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

20

【0300】

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

【0301】

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

30

【0302】

これら負極307、正極304およびセパレータ310を電解質に含浸させ、図11(B)に示すように、正極缶301を下にして正極304、セパレータ310、負極307、負極缶302をこの順で積層し、正極缶301と負極缶302とをガスケット303を介して圧着してコイン形の二次電池300を製造する。

【0303】

正極304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300とすることができる。

【0304】

ここで図11(C)を用いて二次電池の充電時の電流の流れを説明する。リチウムを用いた二次電池を一つの閉回路とみなした時、リチウムイオンの動きと電流の流れは同じ向きになる。なお、リチウムを用いた二次電池では、充電と放電でアノード(陽極)とカソード(陰極)が入れ替わり、酸化反応と還元反応とが入れ替わることになるため、反応電位が高い電極を正極と呼び、反応電位が低い電極を負極と呼ぶ。したがって、本明細書においては、充電中であっても、放電中であっても、逆パルス電流を流す場合であっても、充電電流を流す場合であっても、正極は「正極」または「+極(プラス極)」と呼び、負極は「負極」または「-極(マイナス極)」と呼ぶこととする。酸化反応や還元反応に関連したアノード(陽極)やカソード(陰極)という用語を用いると、充電時と放電時とでは、逆になってしまい、混乱を招く可能性がある。したがって、アノード(陽極)やカソード(陰極)という用語は、本明細書においては用いないこととする。仮にアノード(陽極

40

50

）やカソード（陰極）という用語を用いる場合には、充電時か放電時かを明記し、正極（プラス極）と負極（マイナス極）のどちらに対応するものかも併記することとする。

【0305】

図11（C）に示す2つの端子には充電器が接続され、二次電池300が充電される。二次電池300の充電が進めば、電極間の電位差は大きくなる。

【0306】

〔円筒型二次電池〕

次に円筒型の二次電池の例について図12を参照して説明する。円筒型の二次電池600は、図12（A）に示すように、上面に正極キャップ（電池蓋）601を有し、側面および底面に電池缶（外装缶）602を有している。これら正極キャップと電池缶（外装缶）602とは、ガスケット（絶縁パッキン）610によって絶縁されている。

10

【0307】

図12（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。

20

【0308】

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（ BaTiO_3 ）系半導体セラミックス等を用いることができる。

30

【0309】

また、図12（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。

40

【0310】

図12（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12（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を重ねて設けることができる。また複数の二次電池600の間に温度制御装置617を有していてもよい。二次電池600が過熱されたときは、温度制御装置617により冷却し、二次電池600が冷えすぎているときは温度制御装置617により加熱することができる。そのためモジュール615の性能が外気温に影響されにくくなる。

50

【0311】

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

【0312】

〔二次電池の構造例〕

二次電池の別の構造例について、図13乃至図17を用いて説明する。

【0313】

図13(A)及び図13(B)は、二次電池の外観図を示す図である。二次電池は、回路基板900と、二次電池913と、を有する。二次電池913には、ラベル910が貼られている。さらに、図13(B)に示すように、二次電池は、端子951と、端子952と、アンテナ914と、アンテナ915と、を有する。

10

【0314】

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

【0315】

回路912は、回路基板900の裏面に設けられていてもよい。なお、アンテナ914及びアンテナ915は、コイル状に限定されず、例えば線状、板状であってもよい。また、平面アンテナ、開口面アンテナ、進行波アンテナ、EHアンテナ、磁界アンテナ、誘電体アンテナ等のアンテナを用いてもよい。又は、アンテナ914若しくはアンテナ915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若しくはアンテナ915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。

20

【0316】

アンテナ914の線幅は、アンテナ915の線幅よりも大きいことが好ましい。これにより、アンテナ914により受電する電力量を大きくできる。

【0317】

二次電池は、アンテナ914及びアンテナ915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。

30

【0318】

なお、二次電池の構造は、図13に限定されない。

【0319】

例えば、図14(A-1)及び図14(A-2)に示すように、図13(A)及び図13(B)に示す二次電池913のうち、対向する一対の面のそれぞれにアンテナを設けてもよい。図14(A-1)は、上記一対の面の一方側方向から見た外観図であり、図14(A-2)は、上記一対の面の他方側方向から見た外観図である。なお、図13(A)及び図13(B)に示す二次電池と同じ部分については、図13(A)及び図13(B)に示す二次電池の説明を適宜援用できる。

40

【0320】

図14(A-1)に示すように、二次電池913の一対の面の一方に層916を挟んでアンテナ914が設けられ、図14(A-2)に示すように、二次電池913の一対の面の他方に層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。

【0321】

上記構造にすることにより、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。アンテナ918は、例えば、外部機器とのデータ通信を行うことがで

50

きる機能を有する。アンテナ 918 には、例えばアンテナ 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。アンテナ 918 を介した二次電池と他の機器との通信方式としては、NFC など、二次電池と他の機器との間で用いることができる応答方式などを適用することができる。

【0322】

又は、図 14 (B-1) に示すように、図 13 (A) 及び図 13 (B) に示す二次電池 913 に表示装置 920 を設けてもよい。表示装置 920 は、端子 911 に電氣的に接続される。なお、表示装置 920 が設けられる部分にラベル 910 を設けなくてもよい。なお、図 13 (A) 及び図 13 (B) に示す二次電池と同じ部分については、図 13 (A) 及び図 13 (B) に示す二次電池の説明を適宜援用できる。

10

【0323】

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

【0324】

又は、図 14 (B-2) に示すように、図 13 (A) 及び図 13 (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 を介して端子 911 に電氣的に接続される。なお、図 13 (A) 及び図 13 (B) に示す二次電池と同じ部分については、図 13 (A) 及び図 13 (B) に示す二次電池の説明を適宜援用できる。

20

【0325】

センサ 921 としては、例えば、変位、位置、速度、加速度、角速度、回転数、距離、光、液、磁気、温度、化学物質、音声、時間、硬度、電場、電流、電圧、電力、放射線、流量、湿度、傾度、振動、におい、又は赤外線を測定することができる機能を有すればよい。センサ 921 を設けることにより、例えば、二次電池が置かれている環境を示すデータ (温度など) を検出し、回路 912 内のメモリに記憶しておくこともできる。

【0326】

さらに、二次電池 913 の構造例について図 15 及び図 16 を用いて説明する。

【0327】

図 15 (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 15 (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。

30

【0328】

なお、図 15 (B) に示すように、図 15 (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 15 (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。

40

【0329】

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 915 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。

【0330】

さらに、捲回体 950 の構造について図 16 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

50

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。

【0331】

負極 931 は、端子 951 及び端子 952 の一方を介して図 13 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 13 に示す端子 911 に接続される。

【0332】

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。

10

【0333】

〔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 17 乃至図 23 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。

【0334】

図 17 を用いて、ラミネート型の二次電池 980 について説明する。ラミネート型の二次電池 980 は、図 17 (A) に示す捲回体 993 を有する。捲回体 993 は、負極 994 と、正極 995 と、セパレータ 996 と、を有する。捲回体 993 は、図 16 で説明した捲回体 950 と同様に、セパレータ 996 を挟んで負極 994 と、正極 995 とが重なり合って積層され、該積層シートを捲回したものである。

20

【0335】

なお、負極 994、正極 995 およびセパレータ 996 からなる積層の積層数は、必要な容量と素子体積に応じて適宜設計すればよい。負極 994 はリード電極 997 およびリード電極 998 の一方を介して負極集電体（図示せず）に接続され、正極 995 はリード電極 997 およびリード電極 998 の他方を介して正極集電体（図示せず）に接続される。

【0336】

図 17 (B) に示すように、外装体となるフィルム 981 と、凹部を有するフィルム 982 とを熱圧着などにより貼り合わせて形成される空間に上述した捲回体 993 を収納することで、図 17 (C) に示すように二次電池 980 を作製することができる。捲回体 993 は、リード電極 997 およびリード電極 998 を有し、フィルム 981 と、凹部を有するフィルム 982 との内部で電解液に含浸される。

30

【0337】

フィルム 981 と、凹部を有するフィルム 982 は、例えばアルミニウムなどの金属材料や樹脂材料を用いることができる。フィルム 981 および凹部を有するフィルム 982 の材料として樹脂材料を用いれば、外部から力が加わったときにフィルム 981 と、凹部を有するフィルム 982 を変形させることができ、可撓性を有する二次電池を作製することができる。

【0338】

また、図 17 (B) および図 17 (C) では 2 枚のフィルムを用いる例を示しているが、1 枚のフィルムを折り曲げることによって空間を形成し、その空間に上述した捲回体 993 を収納してもよい。

40

【0339】

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

【0340】

また図 17 では外装体となるフィルムにより形成された空間に捲回体を有する二次電池 980 の例について説明したが、たとえば図 18 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

50

よい。

【0341】

図18(A)に示すラミネート型の二次電池500は、正極集電体501および正極活物質層502を有する正極503と、負極集電体504および負極活物質層505を有する負極506と、セパレータ507と、電解液508と、外装体509と、を有する。外装体509内に設けられた正極503と負極506との間にセパレータ507が設置されている。また、外装体509内は、電解液508で満たされている。電解液508には、実施の形態2で示した電解液を用いることができる。

【0342】

図18(A)に示すラミネート型の二次電池500において、正極集電体501および負極集電体504は、外部との電氣的接触を得る端子の役割も兼ねている。そのため、正極集電体501および負極集電体504の一部は、外装体509から外側に露出するように配置してもよい。また、正極集電体501および負極集電体504を、外装体509から外側に露出させず、リード電極を用いてそのリード電極と正極集電体501、或いは負極集電体504と超音波接合させてリード電極を外側に露出するようにしてもよい。

10

【0343】

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。

20

【0344】

また、ラミネート型の二次電池500の断面構造の一例を図18(B)に示す。図18(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。

【0345】

図18(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18(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18(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。

30

【0346】

ここで、ラミネート型の二次電池500の外観図の一例を図19及び図20に示す。図19及び図20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。

【0347】

図21(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21(A)に示す例に限られない。

40

【0348】

[ラミネート型二次電池の作製方法]

ここで、図19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21(B)、(C)を用いて説明する。

【0349】

50

まず、負極 506、セパレータ 507 及び正極 503 を積層する。図 21 (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。

【0350】

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。

【0351】

次に、図 21 (C) に示すように、外装体 509 を破線で示した部分で折り曲げる。その後、外装体 509 の外周部を接合する。接合には例えば熱圧着等を用いればよい。この時、後に電解液 508 を入れることができるように、外装体 509 の一部（または一辺）に接合されない領域（以下、導入口という）を設ける。

10

【0352】

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。

【0353】

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。

20

【0354】

〔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 22 および図 23 を参照して説明する。

【0355】

図 22 (A) に、曲げることのできる二次電池 50 の上面概略図を示す。図 22 (B1)、(B2)、(C) にはそれぞれ、図 22 (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 50 は、外装体 51 と、外装体 51 の内部に収容された正極 11a および負極 11b を有する。正極 11a と電氣的に接続されたリード 12a、および負極 11b と電氣的に接続されたリード 12b は、外装体 51 の外側に延在している。また外装体 51 で囲まれた領域には、正極 11a および負極 11b に加えて電解液（図示しない）が封入されている。

30

【0356】

電池 50 が有する正極 11a および負極 11b について、図 23 を用いて説明する。図 23 (A) は、正極 11a、負極 11b およびセパレータ 14 の積層順を説明する斜視図である。図 23 (B) は正極 11a および負極 11b に加えて、リード 12a およびリード 12b を示す斜視図である。

【0357】

図 23 (A) に示すように、電池 50 は、複数の短冊状の正極 11a、複数の短冊状の負極 11b および複数のセパレータ 14 を有する。正極 11a および負極 11b 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 11a 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 11b 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。

40

【0358】

正極 11a の正極活物質層の形成されていない面同士、および負極 11b の負極活物質層の形成されていない面同士が接するように、正極 11a および負極 11b は積層される。

【0359】

また、正極 11a の正極活物質が形成された面と、負極 11b の負極活物質が形成された面の間にはセパレータ 14 が設けられる。図 23 (A) では見やすくするためセパレータ

50

14を点線で示す。

【0360】

また図23(B)に示すように、複数の正極11aとリード12aは、接合部15aにおいて電氣的に接続される。また複数の負極11bとリード12bは、接合部15bにおいて電氣的に接続される。

【0361】

次に、外装体51について図22(B1)、(B2)、(C)、(D)を用いて説明する。

【0362】

外装体51は、フィルム状の形状を有し、正極11aおよび負極11bを挟むように2つに折り曲げられている。外装体51は、折り曲げ部61と、一对のシール部62と、シール部63と、を有する。一对のシール部62は、正極11aおよび負極11b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63は、リード12a及びリード12b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。

【0363】

外装体51は、正極11aおよび負極11bと重なる部分に、稜線71と谷線72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51のシール部62及びシール部63は、平坦であることが好ましい。

【0364】

図22(B1)は、稜線71と重なる部分で切断した断面であり、図22(B2)は、谷線72と重なる部分で切断した断面である。図22(B1)、(B2)は共に、電池50及び正極11aおよび負極11bの幅方向の断面に対応する。

【0365】

ここで、負極11bの幅方向の端部と、シール部62との間の距離を距離Laとする。電池50に曲げるなどの変形を加えたとき、後述するように正極11aおよび負極11bが長さ方向に互いにずれるように変形する。その際、距離Laが短すぎると、外装体51と正極11aおよび負極11bとが強く擦れ、外装体51が破損してしまう場合がある。特に外装体51の金属フィルムが露出すると、当該金属フィルムが電解液により腐食されてしまう恐れがある。したがって、距離Laを出来るだけ長く設定することが好ましい。一方で、距離Laを大きくしすぎると、電池50の体積が増大してしまう。

【0366】

また、積層された正極11aおよび負極11bの合計の厚さが厚いほど、負極11bの端部とシール部62との間の距離Laを大きくすることが好ましい。

【0367】

より具体的には、積層された正極11aおよび負極11bおよび図示しないがセパレータ214の合計の厚さを厚さtとしたとき、距離Laは、厚さtの0.8倍以上3.0倍以下、好ましくは0.9倍以上2.5倍以下、より好ましくは1.0倍以上2.0倍以下であることが好ましい。距離Laをこの範囲とすることで、コンパクトで、且つ曲げに対する信頼性の高い電池を実現できる。

【0368】

また、一对のシール部62の間の距離を距離Lbとしたとき、距離Lbを負極11bの幅Wbよりも十分大きくすることが好ましい。これにより、電池50に繰り返し曲げるなどの変形を加えたときに、正極11aおよび負極11bと外装体51とが接触しても、正極11aおよび負極11bの一部が幅方向にずれることができるため、正極11aおよび負極11bと外装体51とが擦れてしまうことを効果的に防ぐことができる。

【0369】

例えば、一对のシール部62の間の距離Lbと、負極11bの幅Wbとの差が、正極11aおよび負極11b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。

【0370】

言い換えると、距離 Lb 、幅 Wb 、及び厚さ t が、下記数式 2 の関係を満たすことが好ましい。

【0371】

【数 2】

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

【0372】

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。

10

【0373】

また、図 22 (C) はリード 12a を含む断面であり、電池 50、正極 11a および負極 11b の長さ方向の断面に対応する。図 22 (C) に示すように、折り曲げ部 61 において、正極 11a および負極 11b の長さ方向の端部と、外装体 51 との間に空間 73 を有することが好ましい。

【0374】

図 22 (D) に、電池 50 を曲げたときの断面概略図を示している。図 22 (D) は、図 22 (A) 中の切断線 B1 - B2 における断面に相当する。

【0375】

20

電池 50 を曲げると、曲げの外側に位置する外装体 51 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 51 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 51 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 51 が変形することにより、曲げに伴って外装体 51 にかかる応力が緩和されるため、外装体 51 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 51 は破損することなく、小さな力で電池 50 を曲げることができる。

【0376】

また、図 22 (D) に示すように、電池 50 を曲げると、正極 11a および負極 11b 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 11a および負極 11b は、シール部 63 側の一端が固定部材 17 で固定されているため、折り曲げ部 61 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 11a および負極 11b にかかる応力が緩和され、正極 11a および負極 11b 自体が伸縮する必要がない。その結果、正極 11a および負極 11b が破損することなく電池 50 を曲げることができる。

30

【0377】

また、正極 11a および負極 11b の端部と、外装体 51 との間に空間 73 を有していることにより、曲げた時に、内側に位置する正極 11a および負極 11b の端部が、外装体 51 に接触することなく、相対的にずれることができる。

【0378】

40

図 22 および図 23 で例示した電池 50 は、繰り返し曲げ伸ばしを行っても、外装体の破損、正極 11a および負極 11b 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 50 が有する正極 11a に、先の実施の形態で説明した正極活物質を用いることで、さらにサイクル特性に優れた電池とすることができる。

【0379】

(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。

【0380】

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

50

例を図 24 (A) 乃至図 24 (G) に示す。曲げることのできる二次電池を適用した電子機器として、例えば、テレビジョン装置（テレビ、又はテレビジョン受信機ともいう）、コンピュータ用などのモニタ、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、デジタルフォトフレーム、携帯電話機（携帯電話、携帯電話装置ともいう）、携帯型ゲーム機、携帯情報端末、音響再生装置、パチンコ機などの大型ゲーム機などが挙げられる。

【0381】

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。

【0382】

図 24 (A) は、携帯電話機 7400 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

【0383】

図 24 (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 24 (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 と電気的に接続されたリード電極 7408 を有している。例えば、集電体 7409 は銅箔であり、一部ガリウムと合金化させて、集電体 7409 と接する活物質層との密着性を向上し、二次電池 7407 が曲げられた状態での信頼性が高い構成となっている。 20

【0384】

図 24 (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 24 (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 7101 が変形して二次電池 7104 の一部または全部の曲率に変化する。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 40 mm 以上 150 mm 以下の範囲内で筐体または二次電池 7104 の主表面の一部または全部が変化する。二次電池 7104 の主表面における曲率半径が 40 mm 以上 150 mm 以下の範囲であれば、高い信頼性を維持できる。上記の二次電池 7104 に本発明の一態様の二次電池を用いることで、軽量で長寿命な携帯表示装置を提供できる。 30

【0385】

図 24 (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。

【0386】

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。 40

【0387】

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。

【0388】

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 40 50

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。

【0389】

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。

【0390】

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

10

【0391】

携帯情報端末 7200 の表示部 7202 には、本発明の一態様の二次電池を有している。本発明の一態様の二次電池を用いることで、軽量で長寿命な携帯情報端末を提供できる。例えば、図 24 (E) に示した二次電池 7104 を、筐体 7201 の内部に湾曲した状態で、またはバンド 7203 の内部に湾曲可能な状態で組み込むことができる。

【0392】

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

20

【0393】

図 24 (G) は、腕章型の表示装置の一例を示している。表示装置 7300 は、表示部 7304 を有し、本発明の一態様の二次電池を有している。また、表示装置 7300 は、表示部 7304 にタッチセンサを備えることもでき、また、携帯情報端末として機能させることもできる。

【0394】

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

【0395】

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

30

【0396】

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

【0397】

また、先の実施の形態で示したサイクル特性のよい二次電池を電子機器に実装する例を図 24 (H)、図 25 および図 26 を用いて説明する。

【0398】

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

40

【0399】

図 24 (H) はタバコ収容喫煙装置（電子タバコ）とも呼ばれる装置の斜視図である。図 24 (H) において電子タバコ 7500 は、加熱素子を含むアトマイザ 7501 と、アトマイザに電力を供給する二次電池 7504 と、液体供給ボトルやセンサなどを含むカートリッジ 7502 で構成されている。安全性を高めるため、二次電池 7504 の過充電や過放電を防ぐ保護回路を二次電池 7504 に電氣的に接続してもよい。図 24 (H) に示し

50

た二次電池 7504 は、充電機器と接続できるように外部端子を有している。二次電池 7504 は持った場合に先端部分となるため、トータルの長さが短く、且つ、重量が軽いことが望ましい。本発明の一態様の二次電池は高容量、良好なサイクル特性を有するため、長期間に渡って長時間の使用ができる小型であり、且つ、軽量の電子タバコ 7500 を提供できる。

【0400】

次に、図 25 (A) および図 25 (B) に、2つ折り可能なタブレット型端末の一例を示す。図 25 (A) および図 25 (B) に示すタブレット型端末 9600 は、筐体 9630 a、筐体 9630 b、筐体 9630 a と筐体 9630 b を接続する可動部 9640、表示部 9631 a と表示部 9631 b を有する表示部 9631、表示モード切り替えスイッチ 9626、電源スイッチ 9627、省電力モード切り替えスイッチ 9625、留め具 9629、操作スイッチ 9628、を有する。表示部 9631 には、可撓性を有するパネルを用いることで、より広い表示部を有するタブレット端末とすることができる。図 25 (A) は、タブレット型端末 9600 を開いた状態を示し、図 25 (B) は、タブレット型端末 9600 を閉じた状態を示している。

10

【0401】

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

【0402】

表示部 9631 a は、一部をタッチパネルの領域 9632 a とすることができ、表示された操作キー 9638 にふれることでデータ入力を行うことができる。なお、表示部 9631 a においては、一例として半分の領域が表示のみの機能を有する構成、もう半分の領域がタッチパネルの機能を有する構成を示しているが該構成に限定されない。表示部 9631 a の全ての領域がタッチパネルの機能を有する構成としても良い。例えば、表示部 9631 a の全面をキーボードボタン表示させてタッチパネルとし、表示部 9631 b を表示画面として用いることができる。

20

【0403】

また、表示部 9631 b においても表示部 9631 a と同様に、表示部 9631 b の一部をタッチパネルの領域 9632 b とすることができる。また、タッチパネルのキーボード表示切り替えボタン 9639 が表示されている位置に指やスタイラスなどでふれることで表示部 9631 b にキーボードボタン表示することができる。

30

【0404】

また、タッチパネルの領域 9632 a とタッチパネルの領域 9632 b に対して同時にタッチ入力することもできる。

【0405】

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

40

【0406】

また、図 25 (A) では表示部 9631 b と表示部 9631 a の表示面積が同じ例を示しているが特に限定されず、一方のサイズともう一方のサイズが異なってもよく、表示の品質も異なってもよい。例えば一方が他方よりも高精細な表示を行える表示パネルとしてもよい。

【0407】

図 25 (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

50

９６３５として、本発明の一態様に係る蓄電体を用いる。

【０４０８】

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 a、表示部９６３１ b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９６００を提供できる。

【０４０９】

また、この他にも図２５（Ａ）および図２５（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入力機能、様々なソフトウェア（プログラム）によって処理を制御する機能、等を有することができる。

【０４１０】

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。なお蓄電体９６３５としては、リチウムイオン電池を用いると、小型化を図れる等の利点がある。

【０４１１】

また、図２５（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２５（Ｃ）にブロック図を示し説明する。図２５（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２５（Ｂ）に示す充放電制御回路９６３４に対応する箇所となる。

【０４１２】

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での表示を行わない際には、ＳＷ１をオフにし、ＳＷ２をオンにして蓄電体９６３５の充電を行う構成とすればよい。

【０４１３】

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。

【０４１４】

図２６に、他の電子機器の例を示す。図２６において、表示装置８０００は、本発明の一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

10

20

30

40

50

る。

【0415】

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。

【0416】

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。

【0417】

図26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26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。

【0418】

なお、図26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。

【0419】

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。

【0420】

図26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26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。

【0421】

なお、図26では、室内機と室外機で構成されるセパレート型のエアコンディショナーを例示しているが、室内機の機能と室外機の機能とを1つの筐体に有する一体型のエアコンディショナーに、本発明の一態様に係る二次電池を用いることもできる。

【0422】

図26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26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。

【0423】

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

【0424】

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

【0425】

本発明の一態様により、二次電池のサイクル特性が良好となり、信頼性を向上させることができる。また、本発明の一態様によれば、高容量の二次電池とすることができ、よって、二次電池の特性を向上することができ、よって、二次電池自体を小型軽量化することができる。そのため本発明の一態様である二次電池を、本実施の形態で説明した電子機器に搭載することで、より長寿命で、より軽量の電子機器とすることができる。本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることで実施することが可能である。

【0426】

（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。

【0427】

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。

【0428】

図 27 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 27（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。

【0429】

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。

【0430】

図 27（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 27（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 CHAd eMO（登録商標）やコンボ等の所定の方法で適宜行えばよい。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。

【0431】

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

【0432】

また、図 27（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 27（C）に示すスクータ 8600 は、二次電池 8602、サイドミラー 8601、方向指示燈 8603 を備える。二次電池 8602 は、方向指示燈 8603 に電気を供給することができる。

【0433】

また、図 27（C）に示すスクータ 8600 は、座席下収納 8604 に、二次電池 8602 を収納することができる。二次電池 8602 は、座席下収納 8604 が小型であっても、座席下収納 8604 に収納することができる。二次電池 8602 は、取り外し可能となっており、充電時には二次電池 8602 を屋内に持って運び、充電し、走行する前に収納すればよい。

【0434】

本発明の一態様によれば、二次電池のサイクル特性が良好となり、二次電池の容量を大きくすることができる。よって、二次電池自体を小型軽量化することができる。二次電池自体を小型軽量化できれば、車両の軽量化に寄与するため、航続距離を向上させることができる。また、車両に搭載した二次電池を車両以外の電力供給源として用いることもできる。この場合、例えば電力需要のピーク時に商用電源を用いることを回避することができる。電力需要のピーク時に商用電源を用いることを回避できれば、省エネルギー、および二酸化炭素の排出の削減に寄与することができる。また、サイクル特性が良好であれば二次電池を長期に渡って使用できるため、コバルトをはじめとする希少金属の使用量を減らすことができる。

【0435】

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】

【0436】

本実施例では、本発明の一態様である正極活物質を作製し、該正極活物質について STEM で観察した結果、TEM 像を高速フーリエ変換した結果、およびエネルギー分散型 X 線解析（EDX）した結果について説明する。また、該正極活物質を用いた二次電池の特性を評価した結果について説明する。

【0437】

〔正極活物質の作製〕

《サンプル 01》本実施例では、サンプル 01 の正極活物質として、第 1 の領域が有するリチウムと第 1 の遷移金属の複合酸化物として、コバルト酸リチウムを有し、第 2 の領域が有する、第 2 の遷移金属の酸化物として、チタン酸リチウムを有し、第 3 の領域が有する、典型元素の酸化物として、酸化マグネシウムを有するものを作製した。

【0438】

本実施例では、出発原料としてコバルト酸リチウム粒子（日本化学工業株式会社製、商品名：C-20F）を用いた。そのため本実施例では、実施の形態1で説明したステップ12およびステップ13を省略した。なお上記コバルト酸リチウム粒子は、粒径が約20 μ mであり、XPSで分析可能な領域にフッ素、マグネシウム、カルシウム、ナトリウム、シリコン、硫黄、リンを含むコバルト酸リチウム粒子である。

【0439】

次に、ステップ14としてマグネシウムとフッ素を含むコバルト酸リチウム粒子にゾルゲル法によりチタンを含む材料を被覆した。具体的には、イソプロパノールにTTIPを溶解し、TTIPのイソプロパノール溶液を作製した。そして該溶液に、コバルト酸リチウム粒子を混合した。TTIPがマグネシウムとフッ素を含むコバルト酸リチウムに対して0.01 ml/gとなるように混合した。

10

【0440】

上記混合液を、マグネチックスターラーで4時間、25℃、湿度90%RHの条件下で攪拌した。この処理により、雰囲気中の水とTTIPで加水分解および重縮合反応を起こさせ、マグネシウムとフッ素を有するコバルト酸リチウム粒子の表面に、チタンを含む層を形成させた。

【0441】

上記の処理を終えた混合液をろ過し、残渣を回収した。ろ過のフィルターには、桐山ろ紙（No. 4）を用いた。

【0442】

回収した残渣を、70℃で1時間、真空乾燥した。

20

【0443】

次に、チタンを有する材料で被覆されたコバルト酸リチウム粒子を加熱した。マッフル炉を用いて、乾燥空気の流量は10 L/minとし、800℃（昇温200℃/時間）、保持時間2時間で加熱した。乾燥空気は、露点-109℃以下のものを用いた。

【0444】

次に、加熱された粒子を室温まで冷却した。保持温度から室温までの降温時間は10～15時間とした。その後、解砕処理を行った。解砕処理は、ふるいにかけることにより行い、ふるいは目開きが53 μ mのものを用いた。

【0445】

最後に冷却された粒子を回収し、サンプル01の正極活物質を得た。

30

【0446】

《サンプル02》サンプル02は比較例として、チタンを含む材料を被覆せずに、マグネシウムとフッ素を有するコバルト酸リチウム粒子を加熱して作製した。

【0447】

マグネシウムとフッ素を有するコバルト酸リチウム粒子は、日本化学工業製（製品名；C-20F）を用いた。

【0448】

このマグネシウムとフッ素を有するコバルト酸リチウム粒子を加熱した。加熱は、800℃（昇温200℃/時間）、保持時間2時間、酸素の流量を10 L/minとして行った。

40

【0449】

加熱した粉末をサンプル01と同様に冷却し、ふるいにかけたものを、サンプル02の正極活物質とした。

【0450】

サンプル02は、内部にコバルト酸リチウムを有し、表層部にマグネシウムを含む領域を有する正極活物質であることが推測された。

【0451】

《サンプル03》サンプル03は、比較例として、マグネシウムを有さないコバルト酸リチウム粒子に、ゾルゲル法でチタンを含む領域を形成した後、加熱を行って作製した。

50

【0452】

コバルト酸リチウム粒子は、日本化学工業製（製品名；C-10N）を用いた。これはXPSでマグネシウムが検出されず、フッ素が1原子%程度検出されるコバルト酸リチウム粒子である。

【0453】

このコバルト酸リチウム粒子に対して、サンプル01と同様にゾルゲル法によりチタンを含む領域を形成し、乾燥し、加熱し、冷却してふるいにかけた。これをサンプル03の正極活物質とした。

【0454】

サンプル03は、内部にコバルト酸リチウムを有し、表層部にチタンを含む領域を有する正極活物質であることが推測された。

10

【0455】

《サンプル04》サンプル04は、比較例として、コバルト酸リチウム粒子を加熱せずにそのまま用いた。

【0456】

コバルト酸リチウム粒子は、日本化学工業製（製品名；C-10N）を用いた。

【0457】

サンプル04は、被覆層をもたない正極活物質である。

【0458】

《サンプル05》サンプル05は、比較例として、マグネシウムとフッ素を有するコバルト酸リチウム粒子を加熱せずにそのまま用いた。

20

【0459】

マグネシウムとフッ素を有するコバルト酸リチウム粒子は、日本化学工業製（製品名；C-20F）を用いた。つまり、サンプル05はサンプル01で出発原料として用いたものである。

【0460】

サンプル01からサンプル05までの条件を表1に示す。

【0461】

【表1】

30

条件	
Sample01	LiCoO ₂ +Mg+F、Tiを含む材料で被覆、加熱あり
Sample02	LiCoO ₂ +Mg+F、加熱あり
Sample03	LiCoO ₂ 、Tiを含む材料で被覆、加熱あり
Sample04	LiCoO ₂ 、加熱なし
Sample05	LiCoO ₂ +Mg+F、加熱なし

【0462】

[STEM]

得られたサンプル01の正極活物質を、電子顕微鏡（日本電子株式会社製JEM-ARM200F、加速電圧200kV）で観察した。得られた電子顕微鏡像を図28に示す。図28に示すように、正極活物質は3つの異なる領域、第1の領域101と、第2の領域102と、第3の領域103を有していると考えられた。第3の領域103は、第1の領域101と第2の領域102よりも明るい領域として観察された。また第1の領域101と第2の領域102の結晶の配向が一部で一致し、第2の領域102と第3の領域103の結晶の配向が一部で一致した。

40

【0463】

[STEM-FFT]

図28に示すSTEM像中の103FFTで示す領域の、FFT（高速フーリエ変換）像を図29（A1）に示した。図29（A2）は、図29（A1）の中心点Oを十字で示し

50

、輝点A、B、Cを丸で囲って示した図である。同様に、102FFTで示す領域のFFT像を図29(B1)に示した。図29(B2)は、図29(B1)の中心点Oを十字で示し、輝点A、B、Cを丸で囲って示した図である。また101FFTで示す領域のFFT像を図29(C1)に示した。図29(C2)は、図29(C1)の中心点Oを十字で示し、輝点A、B、Cを丸で囲って示した図である。

【0464】

図29(A2)に示した輝点Aと中心点O間の距離は、 $d = 0.256 \text{ nm}$ であった。輝点Bと中心点O間の距離は、 $d = 0.241 \text{ nm}$ であった。輝点Cと中心点O間の距離は、 $d = 0.209 \text{ nm}$ であった。また、 $\angle COA = 121^\circ$ 、 $\angle COB = 52^\circ$ 、 $\angle AOB = 69^\circ$ であった。これらの結果から、103FFTで示す領域は酸化マグネシウム(MgO、立方晶)を含むことが推察された。

10

【0465】

同様に、図29(B2)に示した輝点Aと中心点O間の距離は、 $d = 0.238 \text{ nm}$ であった。輝点Bと中心点O間の距離は、 $d = 0.225 \text{ nm}$ であった。輝点Cと中心点O間の距離は、 $d = 0.198 \text{ nm}$ であった。また、 $\angle COA = 123^\circ$ 、 $\angle COB = 52^\circ$ 、 $\angle AOB = 71^\circ$ であった。これらの結果から、102FFTで示す領域はチタン酸リチウム(LiTiO₂、立方晶)を含むことが推察された。

【0466】

図29(C2)に示した輝点Aと中心点O間の距離は、 $d = 0.240 \text{ nm}$ であった。輝点Bと中心点O間の距離は、 $d = 0.235 \text{ nm}$ であった。輝点Cと中心点O間の距離は、 $d = 0.196 \text{ nm}$ であった。また、 $\angle COA = 126^\circ$ 、 $\angle COB = 52^\circ$ 、 $\angle AOB = 74^\circ$ であった。これらの結果から、101FFTで示す領域はコバルト酸リチウム(LiCoO₂、Rhombohedral)を含むことが推察された。

20

【0467】

[EDX]

またサンプル01の正極活物質の、高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡法(HAADF-STEM)像およびEDXを用いた元素マッピング像を図30に示す。図30(A1)はHAADF-STEM像、図30(A2)は酸素原子マッピング像、図30(B1)はコバルト原子マッピング像、図30(B2)はフッ素原子マッピング像、図30(C1)はチタン原子マッピング像、図30(C2)はマグネシウム原子マッピング像である。なお、図30(A2)乃至図30(C2)および図31(A2)乃至図31(C2)のEDX元素マッピング像では、検出下限以下の場合には白で示し、カウントが増えるほど黒に近づくように示している。

30

【0468】

図30(A2)および図30(B1)に示すように、酸素原子およびコバルト原子は正極活物質粒子全体に分布していることが明らかとなった。一方、図30(B2)、図30(C1)および図30(C2)に示すようにフッ素原子、チタン原子およびマグネシウム原子は、正極活物質の表面に近い領域に偏在していることが明らかとなった。

【0469】

次にサンプル05の比較例の正極活物質の、HAADF-STEM像およびEDXを用いた元素マッピング像を図31に示す。図31(A1)はHAADF-STEM像、図31(A2)は酸素原子マッピング像、図31(B1)はコバルト原子マッピング像、図31(B2)はフッ素原子マッピング像、図31(C1)はチタン原子マッピング像、図31(C2)はマグネシウム原子マッピング像である。

40

【0470】

図31(B2)および図31(C2)に示すように、加熱を行っていないサンプル05でも、マグネシウムおよびフッ素がある程度表面近傍に偏在していることが明らかとなった。

【0471】

[EDX線状分析]

50

また、サンプル 01 の正極活物質の表面近傍の断面について、TEM-EDX で線状分析を行った結果を図 32 に示す。図 32 はサンプル 01 の正極活物質の外と正極活物質の内部を結ぶ線上で検出されたデータをグラフにしたもので、距離 0 nm は正極活物質の外、距離 14 nm は粒子の内部である。EDX は分析領域が広がりがちなため、電子線照射の中心だけでなくその周囲の元素も検出される場合がある。

【0472】

図 32 に示すように、サンプル 01 の正極活物質の表面近傍にはマグネシウムとチタンのピークが存在し、マグネシウムの分布の方が、チタンの分布よりも表面に近いことが明らかとなった。またマグネシウムのピークの方が、チタンのピークよりも表面に近いことが明らかとなった。また、コバルトと酸素は正極活物質粒子の最表面から存在していることが推測された。

10

【0473】

なお図 32 ではフッ素はほとんど検出されなかったが、これは EDX 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。

【0474】

上記の STEM 像、FFT 像および EDX を用いた元素マッピング像、EDX 線状分析から、サンプル 01 は、本発明の一態様である、第 1 の領域としてコバルト酸リチウムを有し、第 2 の領域としてリチウムと、チタンと、コバルトと、酸素と、を有し、第 3 の領域としてマグネシウムと、酸素と、を有する正極活物質であることが確認された。また、サンプル 01 では第 2 の領域の一部と第 3 の領域の一部が重なっていることが明らかとなった。

20

【0475】

また図 32 のグラフでは、酸素の検出量は距離 4 nm 以上で安定している。そこで本実施例では、この安定した領域の酸素の検出量の平均値 O_{ave} を求め、平均値 O_{ave} の 50 % の値、 $0.5 O_{ave}$ に最も近い測定値を示した測定点の距離 x を、正極活物質の粒子の表面であると推定することとした。

【0476】

本実施例において、距離 4 nm 以上 14 nm 以下の範囲の酸素の検出量の平均 O_{ave} は 674.2 であった。674.2 の 50 % である 337.1 に最も近い測定値を示した測定点の x 軸は、距離 1.71 nm であった。そこで、本実施例では図 32 のグラフにおける距離 1.71 nm が、正極活物質の粒子の表面であると推定することとした。

30

【0477】

正極活物質粒子の表面が図 32 中では距離 1.71 nm であるとする、マグネシウムのピークは正極活物質粒子の表面から 0.72 nm、チタンのピークは表面から 1.00 nm であった。

【0478】

また、マグネシウム濃度がピークの $1/5$ 以上であるのは距離 4.42 nm、つまり正極活物質粒子の表面から 2.71 nm までであった。距離 4.57 nm 以上、つまり正極活物質粒子の表面から 2.86 nm 以上の深さでは、マグネシウムの測定値はピークの $1/5$ 未満であった。そのため、サンプル 01 は、表面から深さ方向に 2.71 nm までは第 3 の領域であることが明らかとなった。

40

【0479】

また、チタン濃度がピークの $1/2$ 以上であるのは距離 2.14 nm から距離 3.42 nm までであった。つまり正極活物質粒子の表面から 0.43 nm 以上 1.71 nm 以下の範囲が第 2 の領域であることが明らかとなった。

【0480】

次に、上記で作製したサンプル 01 ~ サンプル 05 の正極活物質を用いた二次電池を作製し、該二次電池の充放電特性について評価した結果について説明する。

【0481】

[二次電池の作製]

50

上記で作製したサンプル 0 1～サンプル 0 5 の正極活物質を用いた、C R 2 0 3 2 タイプ（直径 2 0 mm 高さ 3 . 2 mm）のコイン型の二次電池を作製した。

【0 4 8 2】

正極には、正極活物質（L C O）と、アセチレンブラック（A B）と、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）を L C O：A B：P V D F＝9 5：2 . 5：2 . 5（重量比）で混合したスラリーを集電体に塗工したものを用いた。

【0 4 8 3】

対極にはリチウム金属を用いた。

【0 4 8 4】

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

【0 4 8 5】

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用いた。

【0 4 8 6】

〔充放電特性の評価〕

次に、上記で作製したサンプル 0 1 およびサンプル 0 5 の二次電池の充放電特性の評価を行った。測定温度は 2 5 ℃とした。充電は 4 . 6 V（C C C V，0 . 5 C、カットオフ電流 0 . 0 1 C）、放電は 2 . 5 V（C C，0 . 5 C）で、それぞれ 2 0 サイクル充放電を行った。なお、ここでの 1 C は、正極活物質重量あたりの電流値で 1 3 7 m A / g とした。

【0 4 8 7】

図 3 3 に、サンプル 0 1 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。図 3 3 に示すように、広いプラトーを有する良好な充放電特性を示した。また 2 0 サイクルの充放電のグラフはほぼ重なり、サイクル特性は良好であった。

【0 4 8 8】

図 3 4 に、比較例のサンプル 0 5 の二次電池の充放電特性のグラフを示す。初期のサイクルでは良好な充放電特性を示したが、図中の矢印で示すように、サイクルを経るにつれて充放電容量が減少した。

【0 4 8 9】

〔サイクル特性の評価〕

≪充電 4 . 4 V≫

サンプル 0 1 およびサンプル 0 5 の二次電池について、4 . 4 V 充電の場合のサイクル特性を評価した。サイクル特性測定温度は 2 5 ℃とした。充電は 4 . 4 V（C C C V，0 . 5 C、カットオフ電流 0 . 0 1 C）、放電は 2 . 5 V（C C，0 . 5 C）で行った。

【0 4 9 0】

図 3 5 に、充電 4 . 4 V の場合のサイクル特性のグラフを示す。図中の実線はサンプル 0 1、点線はサンプル 0 5 の正極活物質を有する二次電池のグラフである。図 3 5 に示すように、サンプル 0 1 を有する二次電池は、5 0 サイクルを経てもエネルギー密度の維持率は 9 9 . 5 % であり、極めて良好なサイクル特性を示した。一方、サンプル 0 5 を有する二次電池は、5 0 サイクルを経た時点のエネルギー密度の維持率は 9 4 . 3 % であった。

【0 4 9 1】

≪充電 4 . 6 V≫

サンプル 0 1～サンプル 0 4 の二次電池について、充電 4 . 6 V の場合のサイクル特性を評価した。測定温度は 2 5 ℃とした。充電は 4 . 6 V（C C C V，0 . 5 C、カットオフ電流 0 . 0 1 C）、放電は 2 . 5 V（C C，0 . 5 C）で行った。

【0 4 9 2】

図 3 6 に、充電 4 . 6 V の場合のサイクル特性のグラフを示す。図 3 6 に示すように、本発明の一態様の正極活物質であるサンプル 0 1 を有する二次電池は、4 . 6 V という高い

電圧の充放電で50サイクルを経てもエネルギー密度の維持率は94.1%であり、極めて良好なサイクル特性を示した。一方、比較例のサンプル02～サンプル04の正極活物質を有する二次電池はサンプル01より劣り、たとえばサンプル04の場合、50サイクルを経た時点のエネルギー密度の維持率は33.2%であった。

【0493】

このように、本発明の一態様の正極活物質の構成は、4.4Vを超えるような高電圧で充放電を行った場合に顕著な効果を発揮することが明らかとなった。

【実施例2】

【0494】

本実施例では、本発明の一態様である正極活物質を作製し、実施例1と異なる分析を行った結果について説明する。また該正極活物質を用いた二次電池の特性を、実施例1と異なる条件で評価した結果について説明する。

【0495】

本実施例では正極活物質として、第1の領域が有するリチウムと第1の遷移金属の複合酸化物として、コバルト酸リチウムを有し、第2の領域が有する第2の遷移金属の酸化物として、チタン酸リチウムを有し、第3の領域が有する典型元素の酸化物として、酸化マグネシウムを有するものを作製した。

【0496】

[正極活物質の作製、二次電池の作製]

《サンプル06、サンプル07》

本実施例では、出発原料としてコバルト酸リチウム粒子（日本化学工業株式会社製、商品名：C-20F）を用いた。

【0497】

次に、ステップ14としてコバルト酸リチウム粒子にゾルゲル法によりチタン酸化物を被覆し、乾燥した。TTIPをコバルト酸リチウムに対して0.004ml/gとなるように混合したこと以外は実施例1と同様に行った。この、チタン酸化物で被覆した後、加熱する前のコバルト酸リチウム粒子を、サンプル06ということとする。

【0498】

次に、サンプル06のチタン酸化物で被覆されたコバルト酸リチウム粒子を加熱した。マッフル炉を用いて、酸素雰囲気、800℃、保持時間2時間で加熱し、酸素の流量は10L/minとした。

【0499】

その後実施例1と同様に冷却および回収して正極活物質を得た。加熱後の該正極活物質を、サンプル07ということとする。

【0500】

[TEM-EDX]

サンプル06およびサンプル07について、特に粒子に生じたクラックおよびその周辺について、TEM-EDXを用いて分析を行った。

【0501】

まずチタンについてのTEM-EDX面分析の結果を、図37および図38に示す。

【0502】

図37は、加熱前のサンプル06のTEM-EDX分析結果である。図37(A)は、粒子表面とクラック部を含む断面TEM像である。図37(A)中の1と付した丸で示す、粒子表面を含む領域の、HAADF-STEM像を図37(B1)に、Tiマッピング像を図37(B2)に示す。同様に、図37(A)中の2と付した丸で示す、クラック部のうち表面からの深さが約20nmの領域の、HAADF-STEM像を図37(C1)に、Tiマッピング像を図37(C2)に示す。図37(A)中の3と付した丸で示す、クラック部のうち表面からの深さが約500nmの領域の、HAADF-STEM像を図37(D1)に、Tiマッピング像を図37(D2)に示す。図37(A)中の4と付した丸で示す、クラック部のうち表面からの深さが約1000nmの領域の、HAADF-S

10

20

30

40

50

TEM像を図37(E1)に、Tiマッピング像を図37(E2)に示す。なお、図37乃至図40のEDX元素マッピング像では、検出下限以下の場合は黒で示し、カウントが増えるほど白に近づくように示している。

【0503】

図38は、加熱後のサンプル07のTEM-EDX分析結果である。図38(A)は、粒子表面とクラック部を含む断面TEM像である。図38(A)中の1と付した丸で示す、粒子表面を含む領域の、HAADF-STEM像を図38(B1)に、Tiマッピング像を図38(B2)に示す。同様に、図38(A)中の2と付した丸で示す、クラック部のうち表面からの深さが約20nmの領域の、HAADF-STEM像を図38(C1)に、Tiマッピング像を図38(C2)に示す。図38(A)中の3と付した丸で示す、クラック部のうち表面からの深さが約500nmの領域の、HAADF-STEM像を図38(D1)に、Tiマッピング像を図38(D2)に示す。図38(A)中の4と付した丸で示す、クラック部のうち表面からの深さが約1000nmの領域の、HAADF-STEM像を図38(E1)に、Tiマッピング像を図38(E2)に示す。

【0504】

図37と図38に示すように、チタンは、加熱前のサンプル06では粒子表面に偏析している様子が観察されたものの、クラック部では偏析は確認されなかった。一方、加熱後のサンプル07では、チタンは粒子表面とクラック部の両方において、偏析が観察された。つまり加熱により、チタンがクラック部の界面に偏析することが明らかとなった。

【0505】

次にマグネシウムについてのTEM-EDX面分析の結果を、図39および図40に示す。

【0506】

図39(A)は、図37(A)と同じサンプル06の断面TEM像である。図39(B1)、図39(C1)、図39(D1)および図39(E1)は、図37(B1)、図37(C1)、図37(D1)および図37(E1)と同じHAADF-STEM像である。図39(B1)と同じ領域のMgマッピング像を図39(B2)に示す。図39(C1)と同じ領域のMgマッピング像を図39(C2)に示す。図39(D1)と同じ領域のMgマッピング像を図39(D2)に示す。図39(E1)と同じ領域のMgマッピング像を図39(E2)に示す。

【0507】

図40(A)は、図38(A)と同じサンプル07の断面TEM像である。図40(B1)、図40(C1)、図40(D1)および図40(E1)は、図38(B1)、図38(C1)、図38(D1)および図38(E1)と同じHAADF-STEM像である。図40(B1)と同じ領域のMgマッピング像を図40(B2)に示す。図40(C1)と同じ領域のMgマッピング像を図40(C2)に示す。図40(D1)と同じ領域のMgマッピング像を図40(D2)に示す。図40(E1)と同じ領域のMgマッピング像を図40(E2)に示す。

【0508】

図39と図40に示すように、マグネシウムは、加熱前のサンプル06では粒子表面、クラック部ともに偏析は確認されなかった。一方、加熱後のサンプル07では、マグネシウムは粒子表面とクラック部の両方において、偏析が観察された。

【0509】

次に、チタンとマグネシウムを定量するため、図37(A)中で1～6を付した丸で示す領域、および図38(A)中で1～6を付した丸で示す領域について、EDX点分析を行った。それぞれの領域の範囲内で、2箇所測定を行った。

【0510】

図41に、EDX点分析の結果を、チタンとコバルトの原子数比で示す。図41(A)は加熱前のサンプル06の結果である。図41(A)における1～6の検出箇所は、それぞれ図37(A)中で1～6を付した丸で示す領域内である。図41(B)は、加熱後のサ

10

20

30

40

50

サンプル 07 の結果である。図 41 (B) における 1 ～ 6 の検出箇所は、それぞれ図 38 (A) 中で 1 ～ 6 を付した丸で示す領域内である。

【0511】

図 41 に示すように、サンプル 06 のクラック部はいずれの測定箇所でも Ti / Co が 0.01 以下であった。一方、サンプル 07 のクラック部ではチタンが増加した箇所が多く、 Ti / Co が 0.05 以上の測定箇所もあった。また、サンプル 07 の粒子表面における Ti / Co は 0.10 ～ 0.18 の間であった。

【0512】

次に、図 42 に EDX 点分析の結果を、マグネシウムとコバルトの原子数比で示す。検出箇所は図 41 と同じである。

【0513】

図 42 に示すように、サンプル 06 では、粒子表面、クラック部いずれにおいても Mg / Co が 0.03 以下であった。一方サンプル 07 では粒子表面、クラック部ともにマグネシウムが増加した箇所が多かった。粒子表面における Mg / Co は 0.15 ～ 0.50 の間であり、クラック部では 0 ～ 0.22 の範囲であった。

【0514】

次に、加熱後のサンプル 07 の正極活物質を用いて CR2032 タイプのコイン型の二次電池を作製した。正極には、サンプル 02 の正極活物質 (LCO) と、AB と、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) を $LCO : AB : PVDF = 95 : 3 : 2$ (重量比) で混合したスラリーを正極集電体に塗工したものを用いた。正極集電体には厚さ $20 \mu m$ のアルミニウム箔を用いた。正極活物質と、AB と、PVDF を含む正極活物質層の担持量は $7.6 mg / cm^2$ とした。

【0515】

対極にはリチウム金属を用いた。

【0516】

電解液には、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) が $EC : DEC = 3 : 7$ (体積比) で混合されたものに、 $1 mol / L$ の $LiPF_6$ を溶解し、ビニレンカーボネート (VC) が 2 wt % で添加されたものを用いた。

【0517】

[初期特性、レート特性]

上記で作製したサンプル 07 の正極活物質を用いた二次電池について、初期特性およびレート特性を測定した。

【0518】

初期特性の測定は、充電を C C C V、0.2 C、4.6 V、カットオフ電流 0.05 C で行った。放電を C C、0.2 C、カットオフ電圧 3.0 V で行った。なおここでの 1 C は正極活物質重量あたりの電流値で $160 mA / g$ とした。測定温度は $25^\circ C$ とした。初期特性を測定した結果を表 2 に示す。

【0519】

【表 2】

初回充電容量 [mAh/g]	初回放電容量 [mAh/g]	初回充放電効率 [%]
221.2	217.5	98.3

【0520】

初期特性測定後にレート特性を測定した。放電レートを変化させ、放電レート以外は初期特性測定と同じ条件で、0.2 C 充電 / 0.2 C 放電、0.2 C 充電 / 0.5 C 放電、0.2 C 充電 / 1.0 C 放電、0.2 C 充電 / 2.0 C 放電、0.2 C 充電 / 3.0 C 放電、0.2 C 充電 / 4.0 C 放電、0.2 C 充電 / 5.0 C 放電の順で測定した。測定温度は $25^\circ C$ とした。

【0521】

初期特性およびレート特性を測定した結果を表3に示す。また各レートの放電カーブを図43に示す。

【0522】

【表3】

レート [C]	放電容量 [mAh/g]	放電容量維持率 [%]
0.2	218.2	100.0
0.5	215.8	98.9
1	213.1	97.7
2	207.9	95.3
3	204.0	93.5
4	198.8	91.1
5	184.3	84.5

10

【0523】

[温度特性]

次に、正極活物質層の担持量を 8.2 mg/cm^2 とした他はレートを評価したセルと同様の条件のセルを作製し、温度特性を評価した。充電は全て 25°C で、 CCCV 、 0.2 C 、 4.6 V 、カットオフ電流 0.05 C で行った。放電は 25°C 、 0°C 、 -10°C 、 -20°C 、 45°C の順で行い、 CC 、 0.2 C 、カットオフ電圧 3.0 V で行った。温度特性の測定結果を図44に示す。

20

【0524】

[サイクル特性]

次に、温度特性を測定したセルと同様の条件のセルを作製し、サイクル特性を測定した。サイクル特性では、充電を CCCV 、 1.0 C 、 4.55 V 、カットオフ電流 0.05 C 、放電を CC 、 1.0 C 、カットオフ電圧 3.0 V で行った。サイクル特性の測定温度は 45°C とし、 100 サイクル測定した。 100 サイクル後の放電容量維持率は 86% であった。測定したサイクル特性について放電容量維持率でグラフにしたものを図45に示す。

30

【0525】

また、サンプル07の正極活物質の比表面積を測定した結果は、 $0.13 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0526】

また、サンプル07の正極活物質の粒度分布を測定した結果、平均粒径は $21.5 \mu\text{m}$ 、 $10\% \text{ D}$ は $13.1 \mu\text{m}$ 、 $50\% \text{ D}$ は $22.0 \mu\text{m}$ 、 $90\% \text{ D}$ は $34.4 \mu\text{m}$ であった。

【0527】

また、サンプル07の正極活物質のタップ密度は 2.21 g/cm^3 であった。タップ密度の測定には、MULTI TESTER MT-1000（セイシン企業製）を用いた。

40

【0528】

以上のように、本発明の一態様であるサンプル07の正極活物質は良好な初期特性、レート特性、サイクル特性および温度特性を示すことが明らかになった。特に初回充放電効率が 98% 以上と高く、副反応が抑制されていることが推測された。また、 2 C という高い放電レートにおいても、 0.2 C を基準として 96.1% という良好な容量を示した。

【実施例3】

【0529】

本実施例では、表層部にチタンとマグネシウムを含む領域を有する正極活物質について、

50

出発原料の $\text{Li} / \text{第1の遷移金属の比}$ を変化させて作製し、特性を評価した結果を示す。

【0530】

〔正極活物質の作製〕

本実施例では、第1の遷移金属としてコバルトを用いた、サンプル11～サンプル17、サンプル21～サンプル28、サンプル31～サンプル40の正極活物質を用意した。各サンプルの作製方法および条件は以下の通りとした。

【0531】

《サンプル11～17》

まず、出発原料となるリチウム源、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した。本実施例ではリチウム源として炭酸リチウム、コバルト源として酸化コバルト、マグネシウム源として酸化マグネシウム、フッ素源およびリチウム源としてフッ化リチウムを用いた。

【0532】

このとき、

サンプル11は、出発原料の Li / Co 比が1.00となるように秤量した。

サンプル12は、出発原料の Li / Co 比が1.03となるように秤量した。

サンプル13は、出発原料の Li / Co 比が1.05となるように秤量した。

サンプル14は、出発原料の Li / Co 比が1.06となるように秤量した。

サンプル15は、出発原料の Li / Co 比が1.07となるように秤量した。

サンプル16は、出発原料の Li / Co 比が1.08となるように秤量した。

サンプル17は、出発原料の Li / Co 比が1.13となるように秤量した。

【0533】

また、サンプル11～サンプル17に共通して、出発原料に含まれるコバルトの原子数を1としたときに、マグネシウムの原子数が0.01、フッ素の原子数が0.02となるように秤量した。

【0534】

次に、秤量した出発原料を、サンプルごとにボールミルを用いて混合した。

【0535】

次に、混合した出発材料を焼成した。焼成は1000℃で10時間、昇温は200℃/h、乾燥空気の流量は10L/minとした。

【0536】

上記の工程で、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子を合成した。

【0537】

次に、2-プロパノールに、正極活物質重量当たりのTTIPが0.01ml/gとなるようTTIPを加えて混合し、テトラ-*i*-プロポキシチタンの2-プロパノール溶液を作製した。

【0538】

このTTIPの2-プロパノール溶液に、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子を加え、混合した。

【0539】

上記の混合液を、マグネチックスターラーで4時間、25℃、湿度90%RHの条件下で攪拌した。この処理により、雰囲気中の水とTTIPで加水分解および重縮合反応を起こさせ、マグネシウムとフッ素を有するコバルト酸リチウム粒子の表面に、チタンを含む層を形成させた。

【0540】

上記の処理を終えた混合液をろ過し、残渣を回収した。ろ過のフィルターには、桐山ろ紙(No.4)を用いた。

【0541】

回収した残渣を、70℃で1時間、真空乾燥した。

【0542】

乾燥させた粉末を加熱した。加熱は、800℃（昇温200℃／時間）、保持時間2時間、酸素雰囲気下で行った。

【0543】

加熱した粉末を冷却し、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53μmのものを用了。

【0544】

解砕処理を終えた粒子を、サンプル11～サンプル17の正極活物質とした。

【0545】

《サンプル21～27》

サンプル21～サンプル27は、出発原料はサンプル11～サンプル16と同じものを用了。このとき、

サンプル21は、出発原料のLi／Co比が1.00となるように秤量した。

サンプル22は、出発原料のLi／Co比が1.03となるように秤量した。

サンプル23は、出発原料のLi／Co比が1.05となるように秤量した。

サンプル24は、出発原料のLi／Co比が1.06となるように秤量した。

サンプル25は、出発原料のLi／Co比が1.07となるように秤量した。

サンプル26は、出発原料のLi／Co比が1.08となるように秤量した。

サンプル27は、出発原料のLi／Co比が1.13となるように秤量した。

【0546】

サンプル21～サンプル27は、TTIPの2-プロパノール溶液の濃度を正極活物質重量当たりのTTIPが0.02ml／gとなるようにした他は、サンプル11～サンプル17と同様に作製した。

【0547】

《サンプル28》

サンプル28は、出発原料のLi／Co比およびTTIP量をサンプル23と同じとした。つまりサンプル28は、出発原料のLi／Co比が1.05となるように秤量し、正極活物質重量当たりのTTIPが0.02ml／gとなるようにした。

【0548】

ただしサンプル28では、出発材料を混合した後、焼成を950℃で行った。

【0549】

焼成温度の他は、サンプル23と同様に作製した。

【0550】

サンプル11～17、サンプル21～28は、内部にコバルト酸リチウムを有し、表層部にチタンとマグネシウムを含む領域を有する正極活物質であることが推測された。

【0551】

《サンプル31～40》

サンプル31～サンプル40は、比較例として、チタン含む領域を形成せずに作製した。

【0552】

サンプル31は、出発原料のLi／Co比が1.00となるように秤量した。サンプル3

2は、出発原料のLi／Co比が1.01となるように秤量した。サンプル33は、出発

原料のLi／Co比が1.02となるように秤量した。サンプル34は、出発原料のLi

／Co比が1.03となるように秤量した。サンプル35は、出発原料のLi／Co比が

1.035となるように秤量した。サンプル36は、出発原料のLi／Co比が1.04

となるように秤量した。サンプル37は、出発原料のLi／Co比が1.051となるよ

うに秤量した。サンプル38は、出発原料のLi／Co比が1.061となるように秤量

した。サンプル39は、出発原料のLi／Co比が1.081となるように秤量した。サ

ンプル40は、出発原料のLi／Co比が1.130となるように秤量した。

【0553】

また、サンプル31～サンプル40に共通して、出発原料に含まれるコバルトの原子数を

10

20

30

40

50

1としたときに、マグネシウムの原子数が0.01、フッ素の原子数が0.02となるように秤量した。

【0554】

次に、秤量した出発原料を、サンプルごとにボールミルを用いて混合した。

【0555】

次に、混合した出発材料を焼成した。焼成は1000℃で10時間、昇温は200℃/h、乾燥空気の流量は10L/minとした。

【0556】

上記の工程で、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子を合成した。

10

【0557】

合成した粒子を冷却してから、加熱した。加熱は、800℃（昇温200℃/時間）、保持時間2時間、酸素雰囲気下で行った。

【0558】

加熱した粉末を冷却し、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53μmのものを用了。

【0559】

解砕処理を終えた粒子を、サンプル31～サンプル40の正極活物質とした。

【0560】

サンプル11～サンプル17、サンプル21～サンプル28、サンプル31～サンプル40の作製条件を表4に示す。

20

【0561】

【表 4】

	Li/Co	TTIP	焼成温度
Sample11	1.00		
Sample12	1.03		
Sample13	1.05		
Sample14	1.06	0.01ml/g	1000°C
Sample15	1.07		
Sample16	1.08		
Sample17	1.13		
Sample21	1.00		
Sample22	1.03		
Sample23	1.05		
Sample24	1.06	0.02ml/g	1000°C
Sample25	1.07		
Sample26	1.08		
Sample27	1.13		
Sample28	1.05	0.02ml/g	950°C
Sample31	1.00		
Sample32	1.01		
Sample33	1.02		
Sample34	1.03		
Sample35	1.035	-	1000°C
Sample36	1.04		
Sample37	1.051		
Sample38	1.061		
Sample39	1.081		
Sample40	1.130		

10

20

【0562】

30

[XPS]

サンプル 11～サンプル 17、サンプル 21～サンプル 28、サンプル 31～サンプル 40 の正極活物質について、XPS 分析を行った。サンプル 11～サンプル 17 の XPS 分析の結果を表 5、サンプル 21～サンプル 28 の XPS 分析の結果を表 6、サンプル 31～サンプル 40 の XPS 分析の結果を表 7 に示す。なお、表 5～表 7 では各元素の濃度のコバルトを 1 としたときの相対値を示した。

【0563】

【表 5】

	Coを1としたときの相対値											
	Li/Co	Li	Co	O	C	F	Mg	Ti	Si	Ca	Na	S
Sample11	1.00	0.82	1.00	2.87	0.25	0.37	0.57	0.15	0.00	0.04	0.27	0.01
Sample12	1.03	0.69	1.00	2.84	0.93	0.63	0.63	0.14	0.00	0.05	0.04	0.00
Sample13	1.05	0.96	1.00	3.22	0.66	0.47	0.61	0.14	0.00	0.03	0.09	0.03
Sample14	1.06	1.04	1.00	3.13	0.34	0.77	0.77	0.15	0.00	0.05	0.34	0.04
Sample15	1.07	0.84	1.00	3.42	0.58	0.60	0.23	0.18	0.00	0.08	0.27	0.00
Sample16	1.08	1.08	1.00	3.10	0.66	0.59	0.04	0.16	0.00	0.03	0.16	0.02
Sample17	1.13	1.29	1.00	3.70	0.83	0.87	0.00	0.19	0.00	0.04	0.20	0.02

40

【0564】

50

【表 6】

Coを1としたときの相対値												
	Li/Co	Li	Co	O	C	F	Mg	Ti	Si	Ca	Na	S
Sample21	1.00	1.08	1.00	3.23	0.47	0.45	0.49	0.20	0.00	0.06	0.35	0.01
Sample22	1.03	0.73	1.00	3.05	1.06	0.70	0.59	0.17	0.00	0.03	0.09	0.00
Sample23	1.05	1.19	1.00	3.40	0.73	0.48	0.58	0.23	0.00	0.05	0.10	0.04
Sample24	1.06	1.10	1.00	3.44	0.33	0.92	0.91	0.25	0.00	0.05	0.30	0.04
Sample25	1.07	1.05	1.00	4.26	0.74	0.20	0.25	0.29	0.00	0.07	0.30	0.02
Sample26	1.08	1.12	1.00	3.32	0.74	0.52	0.14	0.21	0.00	0.05	0.15	0.00
Sample27	1.13	1.49	1.00	3.80	0.60	0.41	0.00	0.12	0.00	0.00	0.16	0.02
Sample28	1.05	0.99	1.00	3.11	0.72	0.86	0.56	0.18	0.00	0.05	0.12	0.02

【0 5 6 5】

【表 7】

Coを1としたときの相対値									
	Li/Co	Li	Co	O	C	F	Mg	Ca	Na
Sample31	1.00	0.51	1.00	2.45	0.69	0.08	0.27	0.03	0.08
Sample32	1.01	0.67	1.00	2.65	0.77	0.08	0.28	0.03	0.08
Sample33	1.02	0.53	1.00	2.51	0.66	0.09	0.27	0.02	0.06
Sample34	1.03	0.79	1.00	2.93	0.92	0.09	0.35	0.04	0.14
Sample35	1.04	0.65	1.00	2.33	0.48	0.11	0.32	0.03	0.11
Sample36	1.04	0.69	1.00	2.73	0.56	0.11	0.38	0.05	0.16
Sample37	1.05	0.67	1.00	3.04	0.64	0.09	0.35	0.04	0.21
Sample38	1.06	0.83	1.00	2.65	1.03	0.29	0.10	0.05	0.11
Sample39	1.08	0.80	1.00	2.79	1.04	0.26	0.03	0.08	0.10
Sample40	1.13	0.77	1.00	2.72	0.22	0.99	0.00	0.01	0.26

【0 5 6 6】

また表 5～表 7 の分析結果から、マグネシウム相対値とチタン相対値について抽出したグラフを図 4 6 に示す。図 4 6 (A) は Li/Co 比とマグネシウム相対値のグラフ、図 4 6 (B) は Li/Co 比とチタン相対値のグラフである。

【0 5 6 7】

まず図 4 6 (A) のサンプル 3 1～サンプル 4 0 から、チタンを含む被覆層をもたない場合、 Li/Co 比が 1. 0 0 以上 1. 0 5 以下のサンプルでマグネシウム濃度が高くなっていることが明らかとなった。これは、加熱により、出発原料に含まれたマグネシウムが X P S で元素濃度が検出可能な範囲に偏析したためと考えられる。一方、 Li/Co 比が 1. 0 6 以上ではマグネシウムの濃度が低くなり、リチウムが過剰となりすぎるとマグネシウムの偏析が起こりにくくなることが推測された。

【0 5 6 8】

また図 4 6 (A) のサンプル 1 1～サンプル 1 6 およびサンプル 2 1～サンプル 2 6 から、表層部にチタンを含む領域を有すると、有さない場合よりも X P S で元素濃度が検出可能な範囲のマグネシウム濃度が高くなることが明らかとなった。

【0 5 6 9】

さらに、 Li/Co 比が 1. 0 6 の場合、チタンを含む領域を有さない場合は X P S で元素濃度が検出可能な範囲のマグネシウム濃度が低くなっているのに対して、チタンを含む領域を有するサンプルでは X P S で元素濃度が検出可能な範囲のマグネシウム濃度が高かった。つまり、表層部にチタンを含む領域を形成することで、 Li/Co 比が高い場合で

も、マグネシウムの偏析が十分に起こることが明らかとなった。

【0570】

なおチタンを含む領域を有しても、 Li/Co 比が1.07の場合は、1.06の場合よりもマグネシウム濃度が低下した。また Li/Co 比が1.08以上の場合は、チタンを含む領域を有しても、マグネシウムの偏析が起こりにくくなることが推測された。

【0571】

〔サイクル特性の評価〕

《エネルギー密度維持率》

次に、サンプル11～サンプル14、サンプル16およびサンプル21～サンプル24、サンプル26の正極活物質を用いて、実施例1と同様にサイクル特性を評価した。

10

【0572】

二次電池の形状、正極における正極活物質、導電助剤、バインダの材料および混合比、対極、電解液、外装体、サイクル特性試験の条件等は実施例1と同じとした。

【0573】

図47(A)に、正極活物質重量あたりのTTIPが 0.01 ml/g となるように作製したサンプル11～サンプル14、サンプル16の正極活物質を用いた二次電池の、4.6V充電時のエネルギー密度維持率と充放電サイクル数のグラフを示す。図47(B)に正極活物質重量あたりのTTIPが 0.02 ml/g となるように作製したサンプル21～サンプル24、サンプル26の正極活物質を用いた二次電池の、4.6V充電時のエネルギー密度維持率と充放電サイクル数のグラフを示す。

20

【0574】

図47(A)から明らかなように、TTIPが 0.01 ml/g の場合、サンプル11～サンプル14、つまり Li/Co 比が1.00以上1.06以下の正極活物質は良好なサイクル特性を示した。特に、サンプル11およびサンプル12、つまり Li/Co 比が1.00以上1.03以下の正極活物質は極めて良好なサイクル特性を示した。一方、 Li/Co 比が1.08のサンプル16では比較的早い段階でエネルギー密度維持率が悪化していた。

【0575】

また図47(B)から明らかなように、TTIPが 0.02 ml/g の場合、サンプル21～サンプル24、つまり Li/Co 比が1.00以上1.06以下の正極活物質は良好なサイクル特性を示した。特に、サンプル23およびサンプル24、つまり Li/Co 比が1.05以上1.06以下の正極活物質は極めて良好なサイクル特性を示した。

30

【0576】

図48に、サンプル11～サンプル15の中で最も良好なサイクル特性を示したサンプル11と、サンプル21～サンプル25の中で最も良好なサイクル特性を示したサンプル23を比較したグラフを示す。

【0577】

図48から明らかなように、両者とも極めて良好なサイクル特性を示したが、TTIPが 0.02 ml/g のサンプル23の方がより良好なサイクル特性であった。

【0578】

《放電容量維持率》

次に、サンプル21～サンプル26およびサンプル28について、放電容量維持率でサイクル特性を評価した結果を図49に示す。

40

【0579】

サンプル21～サンプル26の二次電池の形状、正極における正極活物質、導電助剤、バインダの材料および混合比、対極、電解液、外装体、サイクル特性試験の条件等は実施例1と同じとした。

【0580】

サンプル28を用いた二次電池は、バインダとしてPVDFを用い、正極活物質(LCO)と、ABと、PVDFを $LCO:AB:PVDF=95:3:2$ (重量比)で混合した

50

他は、サンプル 2 1～サンプル 2 6 を用いた二次電池と同様に作製し評価した。

【0581】

図 4 9 から明らかなように、サンプル 2 1～サンプル 2 4、およびサンプル 2 8 は良好なサイクル特性を示した。中でも、サンプル 2 8 は極めて良好なサイクル特性を示した。サンプル 2 8 では、50 サイクル後の放電容量維持率は 85 % 以上であった。

【0582】

一方、 Li/Co 比が 1.07 および 1.08 であるサンプル 2 5 およびサンプル 2 6 は、比較的早い段階から放電容量維持率が悪化していた。

【0583】

以上の結果から、正極活物質重量あたりの T T I P が 0.02 ml/g の場合、好ましい Li/Co 比の範囲は 1.00 以上 1.07 未満であることが明らかとなった。さらに、 Li/Co 比の範囲が 1.05 以上 1.06 以下であると極めて良好なサイクル特性を示すことが明らかとなった。

10

【0584】

図 4 9 で極めて良好なサイクル特性を示したサンプル 2 8、サンプル 2 4、および比較的早い段階で悪化がみられたサンプル 2 5 を用いた二次電池の、充放電カーブを図 5 0 に示す。

【0585】

図 5 0 (A) はサンプル 2 8、図 5 0 (B) はサンプル 2 4、図 5 0 (C) はサンプル 2 5 を用いた二次電池の充放電カーブである。それぞれ 50 回充放電を繰り返した結果を重ねて示した。図中の矢印のように、1 サイクル目から 50 サイクル目に向かって充放電容量が減少している。

20

【0586】

図 5 0 (A) および図 5 0 (B) に示すように、本発明の一態様の正極活物質であるサンプル 2 8 およびサンプル 2 4 は、高い充放電容量および良好な充放電特性を示した。また図 5 0 (C) のサンプル 2 5 と比較して、図 5 0 (A) および図 5 0 (B) のサンプル 2 8 およびサンプル 2 4 は充放電容量の減少が大幅に抑制されたことが明らかとなった。

【実施例 4】

【0587】

本実施例では、実施例 2 で作製したサンプル 2 4 の正極活物質について S E M 観察および S E M-E D X 分析を行った結果について説明する。

30

【0588】

サンプル 2 4 は、 $Li/Co = 1.06$ 、正極活物質重量あたりの T T I P が 0.02 ml/g となるよう作製したサンプルである。サンプル 2 4 の S E M 像を図 5 1 (A) に示す。図 5 1 (A) の一部を拡大した像を図 5 1 (B) および図 5 1 (C) に示す。

【0589】

図 5 1 から明らかなように、正極活物質の表層部には凸状の領域が多数存在した。

【0590】

次に、サンプル 2 4 の正極活物質について S E M-E D X を用いて分析した結果を図 5 2 に示す。図 5 2 (A-1) は正極活物質表層部の S E M 像、図 5 2 (A-2) はチタンのマッピング、図 5 2 (B-1) はマグネシウムのマッピング、図 5 2 (B-2) は酸素のマッピング、図 5 2 (C-1) はアルミニウムのマッピング、図 5 2 (C-2) はコバルトのマッピングである。なお、図 5 2 の E D X 元素マッピング像では、検出下限以下の場合黒で示し、カウントが増えるほど白に近づくように示している。

40

【0591】

図 5 2 (A-1)、図 5 2 (A-2)、図 5 2 (B-1) の図中の同じ領域を点線で囲った。点線で囲った領域を比較すると明らかなように、正極活物質表層部の凸状の領域には、チタンおよびマグネシウムが分布していた。

【0592】

そのため、サンプル 2 4 は、第 3 の領域 103 上に、チタンおよびマグネシウムを有する

50

凸状の第4の領域104を有する正極活物質であることが確認された。

【0593】

実施例2で示したように、サンプル24は極めて良好なサイクル特性を示したサンプルの一つである。そのため表層部に第4の領域が存在しても、または第4の領域が存在することで、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。

【0594】

以上の実施例1乃至実施例3の結果から、表層部にチタンを含む領域を形成することで、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、正極活物質の粒径を大きくするためにLi/Co比を大きくすると、サイクル特性が悪化する懸念があるが、表層部にチタンを含む領域を形成することで、良好なサイクル特性を得られるLi/Co比の範囲を広くできることが明らかとなった。また、正極活物質の表層部にチタンおよびマグネシウムを有する第4の領域が存在しても、良好なサイクル特性を示すことが明らかとなった。

10

【実施例5】

【0595】

本実施例では、酸化グラフェンで被覆された正極活物質の製造方法の一例を示し、その方法で作製された正極活物質を電子顕微鏡で観察した結果について説明する。

【0596】

図53の工程フロー図に示すように、正極活物質への被膜形成工程は、(S11)酸化グラフェンの秤量と、(S12)酸化グラフェンと純水との混合及び攪拌、(S13)pHの制御、(S14)活物質の投入、(S15)懸濁液の完成、(S16)スプレードライ装置を用いた懸濁液の噴霧処理、(S17)容器への粉末の回収、を包含する。

20

【0597】

なお、(S12)において純水を分散媒として用いているが特に限定されずエタノールなどを用いてもよい。また、(S14)において活物質は、正極活物質とする。

【0598】

スプレードライ装置280の模式図を図54に示す。スプレードライ装置280はチャンバー281と、ノズル282を有する。ノズル282には、チューブ283を介して懸濁液284が供給される。懸濁液284はノズル282からチャンバー281内へ噴霧状に供給され、チャンバー281内で乾燥される。ノズル282は、ヒーター285により加熱されてもよい。ここで、ヒーター285により、チャンバー281のうちノズル282に近い領域、例えば図54に示す二点鎖線で囲む領域も加熱される。

30

【0599】

ここで懸濁液284として正極活物質と酸化グラフェンを含む懸濁液を用いた場合、酸化グラフェンで覆われた正極活物質の粉末がチャンバー281を介して回収容器286へ回収される。

【0600】

ここで矢印288に示す経路により、チャンバー281内の雰囲気ガスがアスピレーター等により吸引されてもよい。

【0601】

以下に、被膜形成条件の一例を示す。

【0602】

まず、酸化グラフェンを溶媒に分散させて懸濁液を作製した。

【0603】

純水は、酸化グラフェンの分散媒として高い分散性を有しているが、後に投入する活物質によっては正極活物質と反応し、Liが溶出する、または、正極活物質の表面構造を変化させるようなダメージを与える恐れがある。よってエタノールと純水の割合を4:6として酸化グラフェンを液中に分散させた。

【0604】

液中に分散させるための攪拌としては、スターラーおよび超音波発生器を用い、回転数は

50

40

750 rpmとし、超音波を2分照射した。

【0605】

次いで、LiOH水溶液を滴下して、pH7（25℃）にpHを調整した。

【0606】

正極活物質（本実施例では日本化学工業株式会社製の、コバルト酸リチウム粒子（商品名：C-20F））を投入し、攪拌として、スターラーおよび超音波発生器を用い、回転数750 rpm、超音波1分照射した。以上の工程によって懸濁液を用意した。上記の日本化学工業株式会社製コバルト酸リチウム粒子（商品名：C-20F）は、少なくともフッ素、マグネシウム、カルシウム、ナトリウム、シリコン、硫黄、リンを含むコバルト酸リチウム粒子であり、粒径が約20 μmである。

10

【0607】

次いで、スプレードライ装置を用いて、懸濁液をスプレーノズル（ノズル径20 μm）で均一に噴霧して粉末を得た。スプレードライ装置の温風温度においては、入口の温度160℃、出口の温度40℃、N₂ガス流量10 L/minとした。

【0608】

結果として得られた粉体の断面TEM写真を図55に示す。また、SEM写真を図56に示す。また、比較例として、スプレードライしたものと同一正極活物質（日本化学工業株式会社製C-20F）を原料に用い、自転公転ミキサーを用いて酸化グラフェンと混合したところ、被覆が不十分であった。その比較例のSEM写真を図57に示す。

【0609】

図57と比較して図56のほうが、粉体の表面に対して被膜が均一になされていることがわかる。

20

【0610】

スプレードライ装置を用いて酸化グラフェンを被覆させた後、酸化グラフェンで覆われた活物質層200に、さら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図58に説明する。

【0611】

図58（A）に、活物質層200の縦断面図を示す。活物質層200は、酸化グラフェンで覆われた粒状の正極活物質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いてよい。

30

【0612】

活物質層200の縦断面においては、図58（B）に示すように、酸化グラフェンからなる被膜105で覆われた正極活物質100とグラフェン化合物201が接触している様子を表している。複数のグラフェン化合物201は、被膜105で覆われた正極活物質100と一部接し、さらに隣り合う正極活物質100の被膜105に貼り着くように形成されて、それぞれと接触している。

40

【0613】

グラフェン化合物201と被膜105は同じ炭素系の材料であるため、優れた導電パスを形成することができる。

【0614】

被膜105は、電解液が触れないように正極活物質100の結晶構造を保護する効果と、優れた導電パスを形成する効果を有している。

【符号の説明】

【0615】

11a 正極

11b 負極

50

1 2 a	リード	
1 2 b	リード	
1 4	セパレータ	
1 5 a	接合部	
1 5 b	接合部	
1 7	固定部材	
5 0	二次電池	
5 1	外装体	
6 1	折り曲げ部	
6 2	シール部	10
6 3	シール部	
7 1	稜線	
7 2	谷線	
7 3	空間	
1 0 0	正極活物質	
1 0 1	領域	
1 0 1 p	結晶面	
1 0 2	領域	
1 0 2 p	結晶面	
1 0 3	領域	20
1 0 3 p	結晶面	
1 0 4	領域	
1 0 5	被膜	
1 0 6	クラック部	
1 1 0	粒子	
1 1 1	領域	
1 1 2	層	
1 1 4	酸化コバルト層	
1 2 0	粒子	
1 2 1	領域	30
1 2 2	層	
1 2 4	酸化コバルト層	
1 2 5	層	
2 0 0	活物質層	
2 0 1	グラフェン化合物	
2 1 4	セパレータ	
2 8 0	スプレードライ装置	
2 8 1	チャンバー	
2 8 2	ノズル	
2 8 3	チューブ	40
2 8 4	懸濁液	
2 8 5	ヒーター	
2 8 6	回収容器	
2 8 8	矢印	
3 0 0	二次電池	
3 0 1	正極缶	
3 0 2	負極缶	
3 0 3	ガasket	
3 0 4	正極	
3 0 5	正極集電体	50

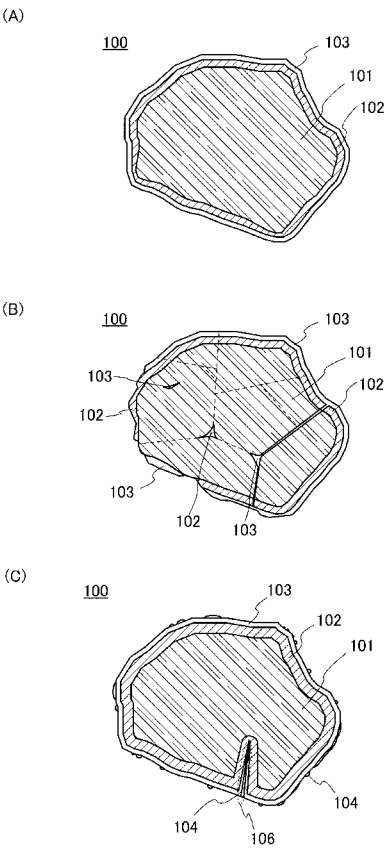
3 0 6	正極活物質層	
3 0 7	負極	
3 0 8	負極集電体	
3 0 9	負極活物質層	
3 1 0	セパレータ	
5 0 0	二次電池	
5 0 1	正極集電体	
5 0 2	正極活物質層	
5 0 3	正極	
5 0 4	負極集電体	10
5 0 5	負極活物質層	
5 0 6	負極	
5 0 7	セパレータ	
5 0 8	電解液	
5 0 9	外装体	
5 1 0	正極リード電極	
5 1 1	負極リード電極	
6 0 0	二次電池	
6 0 1	正極キャップ	
6 0 2	電池缶	20
6 0 3	正極端子	
6 0 4	正極	
6 0 5	セパレータ	
6 0 6	負極	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

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	
9 5 2	端 子	
9 8 0	二 次 電 池	
9 8 1	フ ィ ル ム	
9 8 2	フ ィ ル ム	
9 9 3	捲 回 体	10
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	
7 1 0 0	携 帯 表 示 装 置	
7 1 0 1	筐 体	
7 1 0 2	表 示 部	
7 1 0 3	操 作 ボ タ ン	
7 1 0 4	二 次 電 池	20
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	
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	30
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	
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	40
7 5 0 0	電 子 タ バ コ	
7 5 0 1	ア ト マ イ ザ	
7 5 0 2	カ ー ト リ ッ ジ	
7 5 0 4	二 次 電 池	
8 0 0 0	表 示 装 置	
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

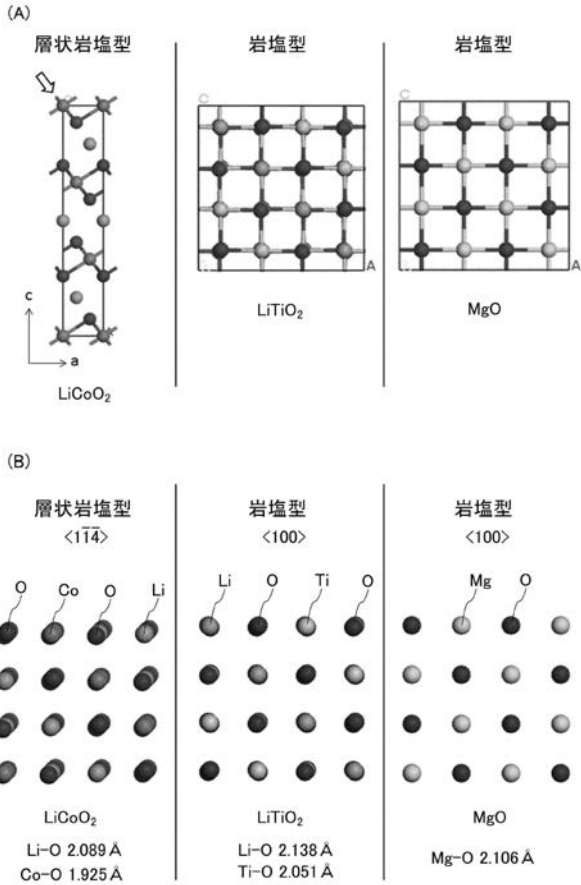
8 0 2 2	ケーブル	
8 0 2 4	二次電池	
8 1 0 0	照明装置	
8 1 0 1	筐体	
8 1 0 2	光源	
8 1 0 3	二次電池	
8 1 0 4	天井	
8 1 0 5	側壁	
8 1 0 6	床	
8 1 0 7	窓	10
8 2 0 0	室内機	
8 2 0 1	筐体	
8 2 0 2	送風口	
8 2 0 3	二次電池	
8 2 0 4	室外機	
8 3 0 0	電気冷凍冷蔵庫	
8 3 0 1	筐体	
8 3 0 2	冷蔵室用扉	
8 3 0 3	冷凍室用扉	
8 3 0 4	二次電池	20
8 4 0 0	自動車	
8 4 0 1	ヘッドライト	
8 4 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 1 a	表示部	40
9 6 3 1 b	表示部	
9 6 3 2 a	領域	
9 6 3 2 b	領域	
9 6 3 3	太陽電池	
9 6 3 4	充放電制御回路	
9 6 3 5	蓄電体	
9 6 3 6	D C D C コンバータ	
9 6 3 7	コンバータ	
9 6 3 8	操作キー	
9 6 3 9	ボタン	50

9 6 4 0 可動部

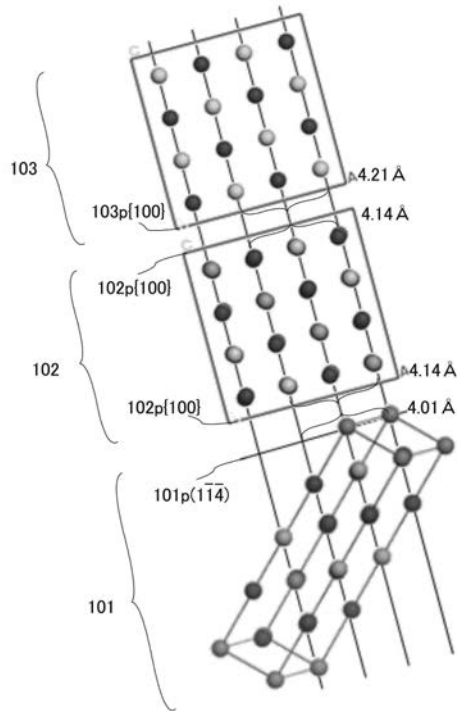
【 図 1 】



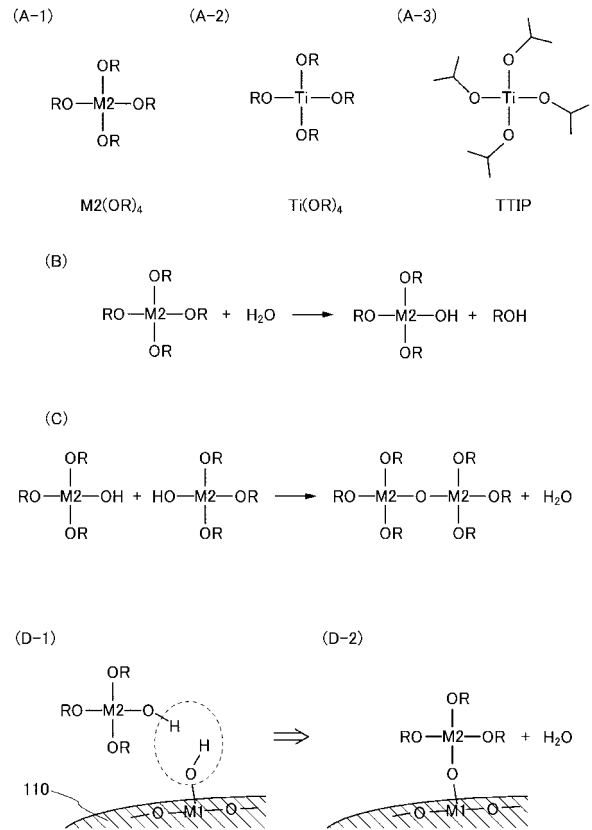
【 図 2 】



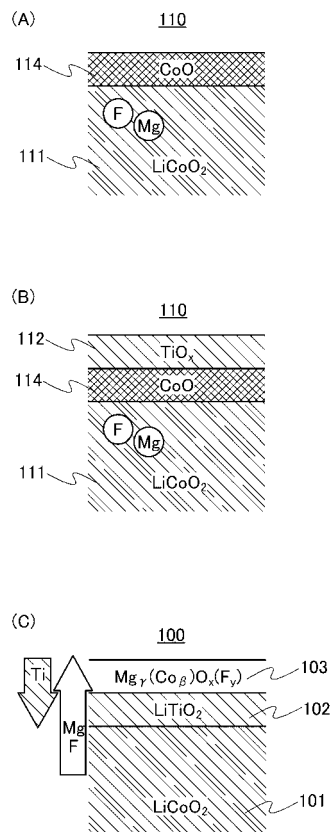
【図 3】



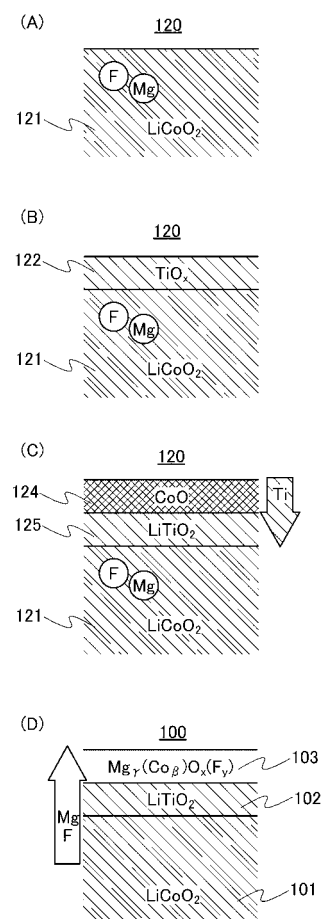
【図 4】



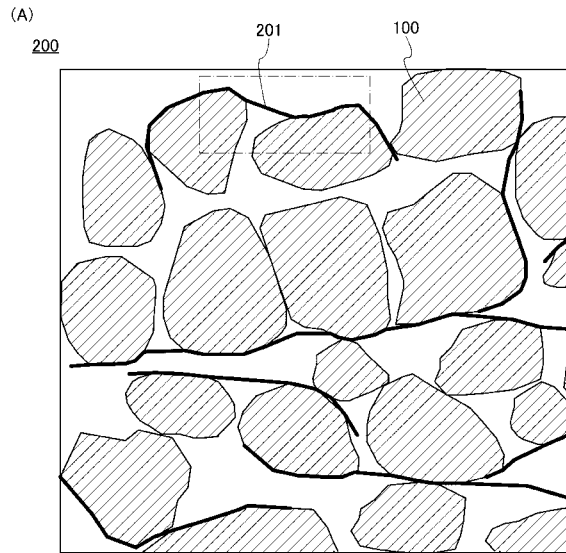
【図 5】



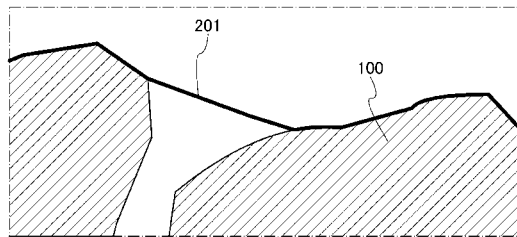
【図 6】



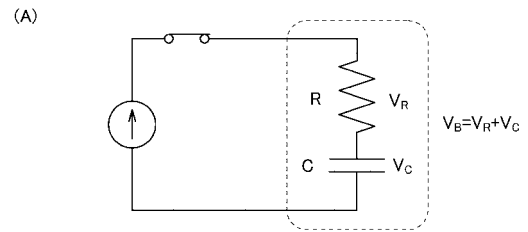
【図 7】



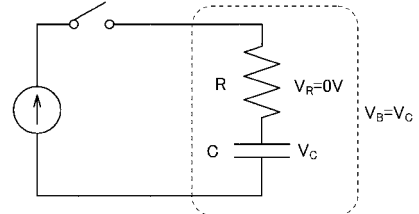
(B)



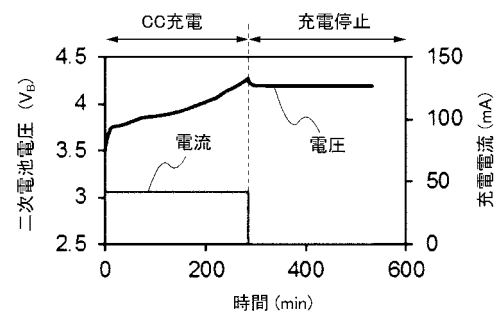
【図 8】



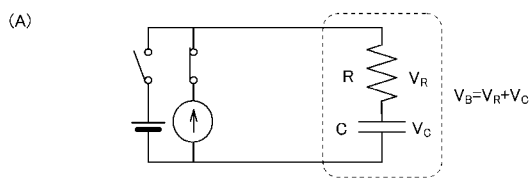
(B)



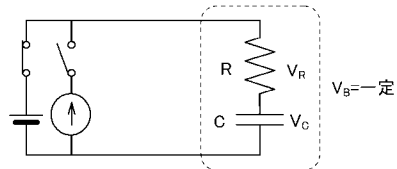
(C)



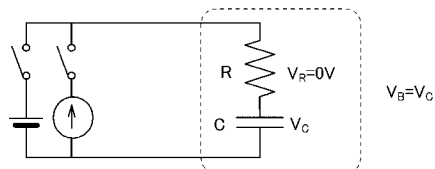
【図 9】



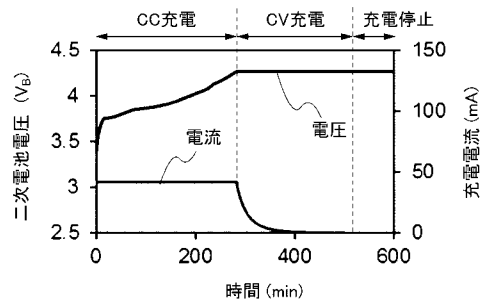
(B)



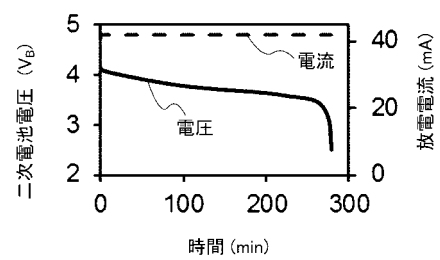
(C)



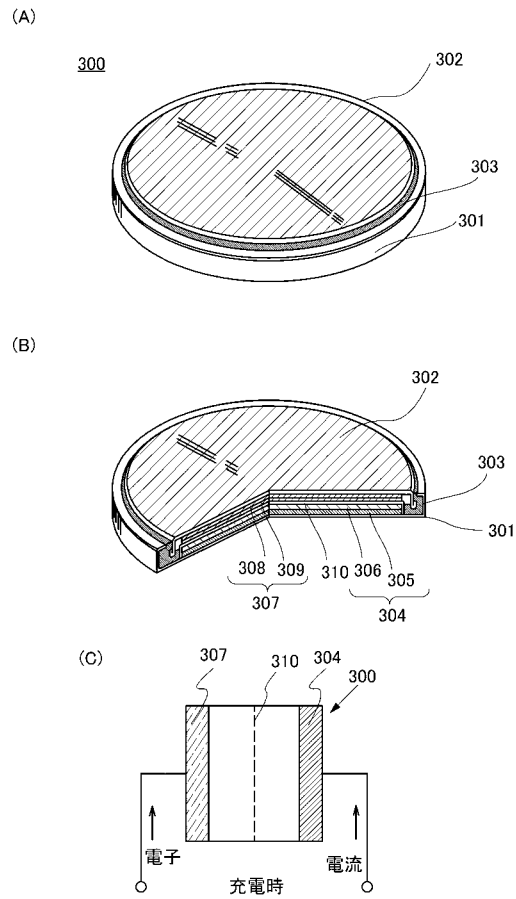
(D)



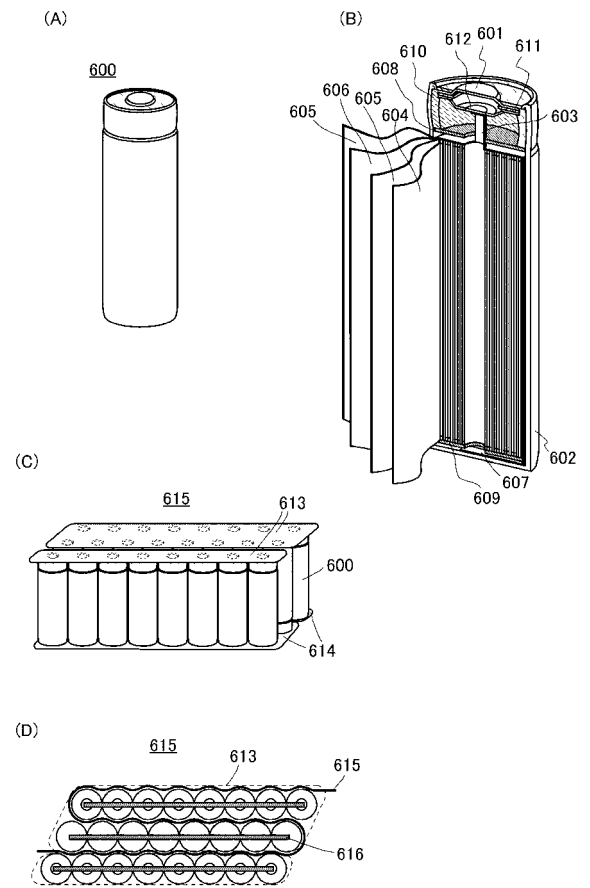
【図 10】



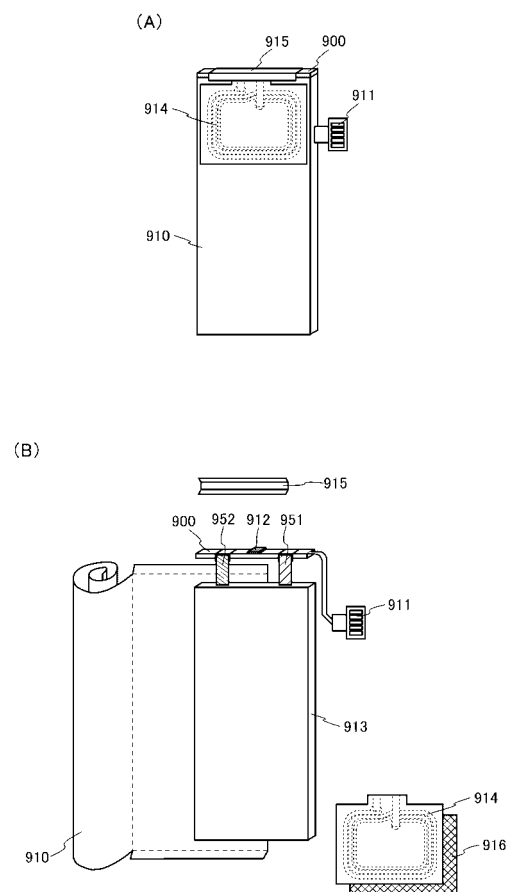
【図 1 1】



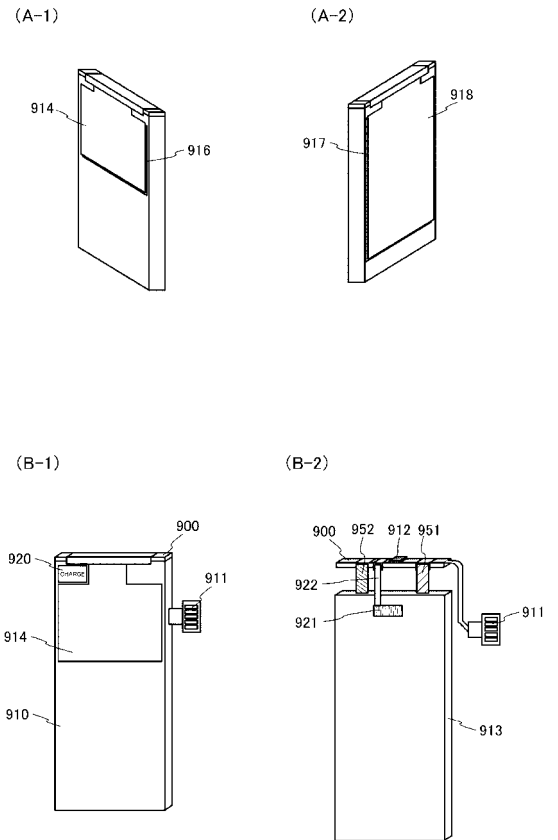
【図 1 2】



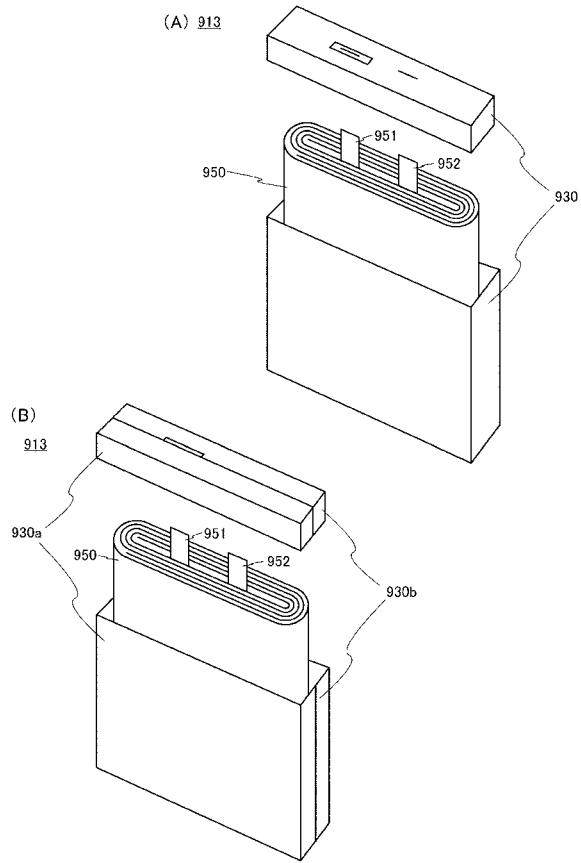
【図 1 3】



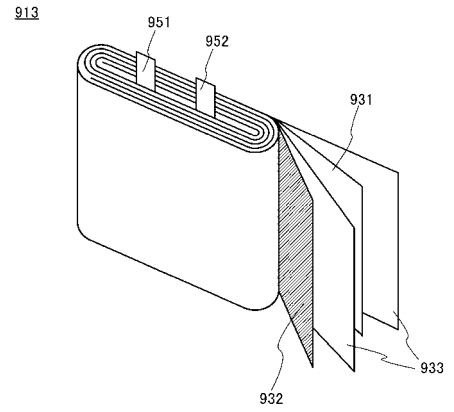
【図 1 4】



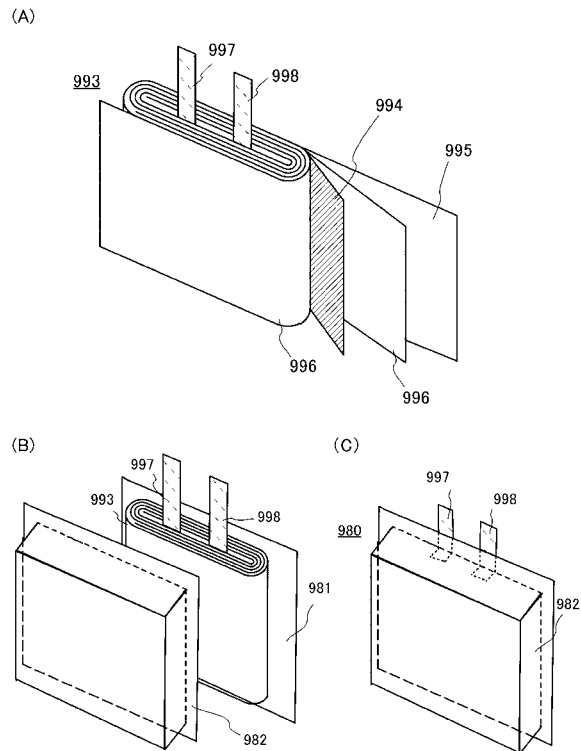
【図 15】



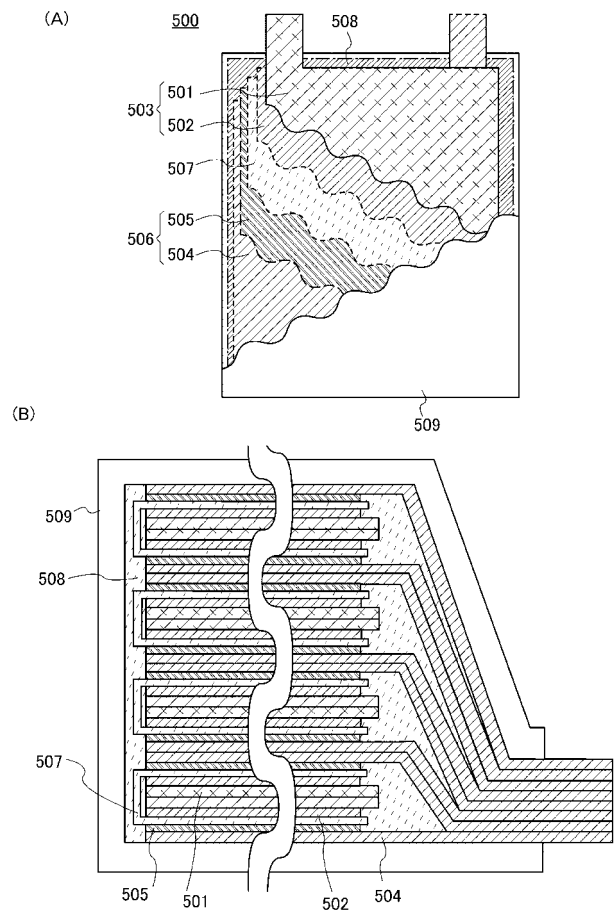
【図 16】



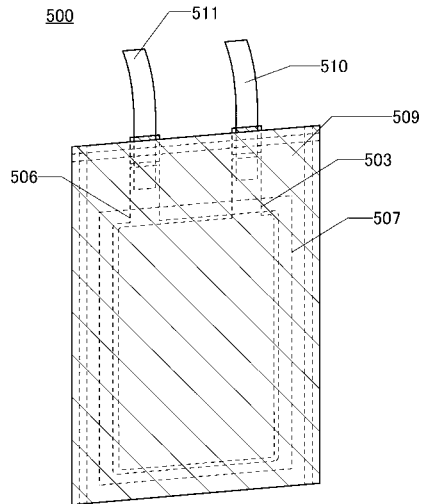
【図 17】



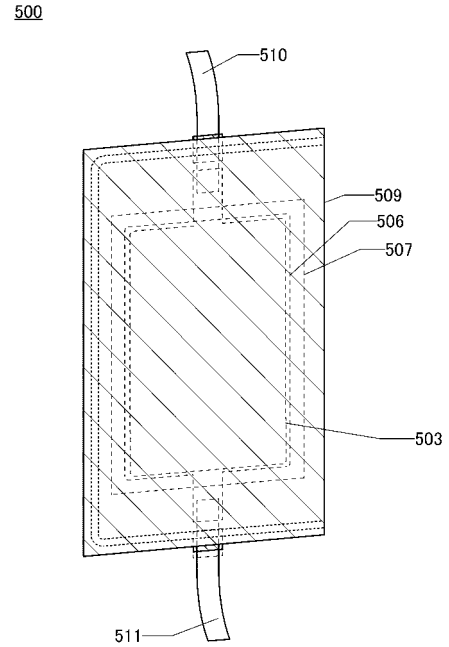
【図 18】



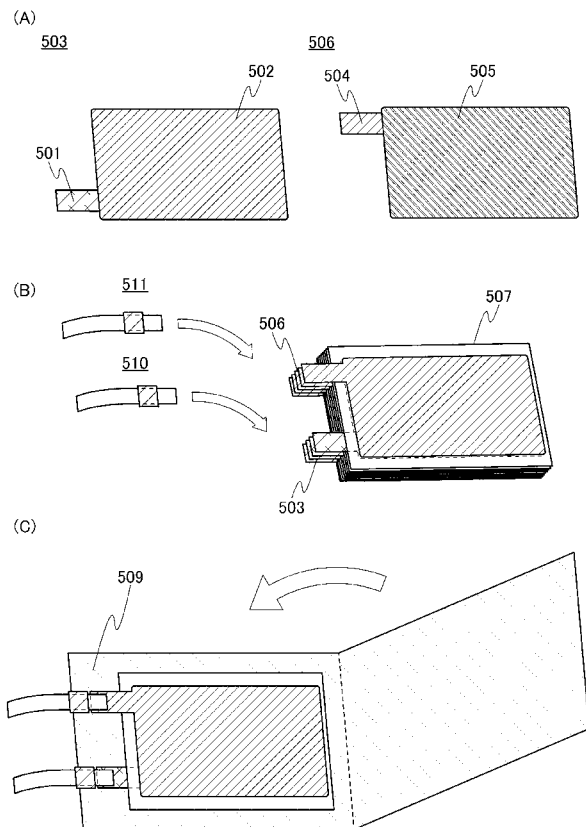
【図 19】



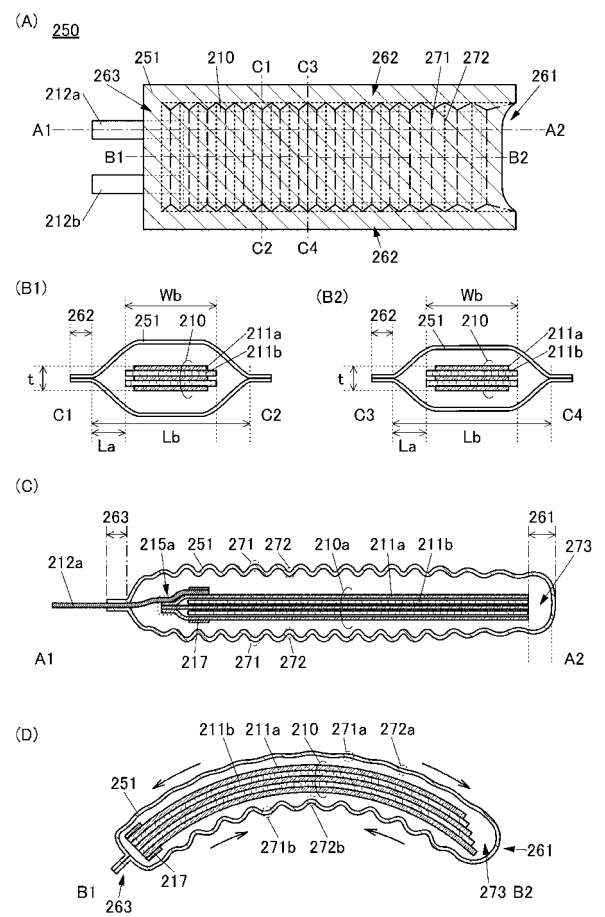
【図 20】



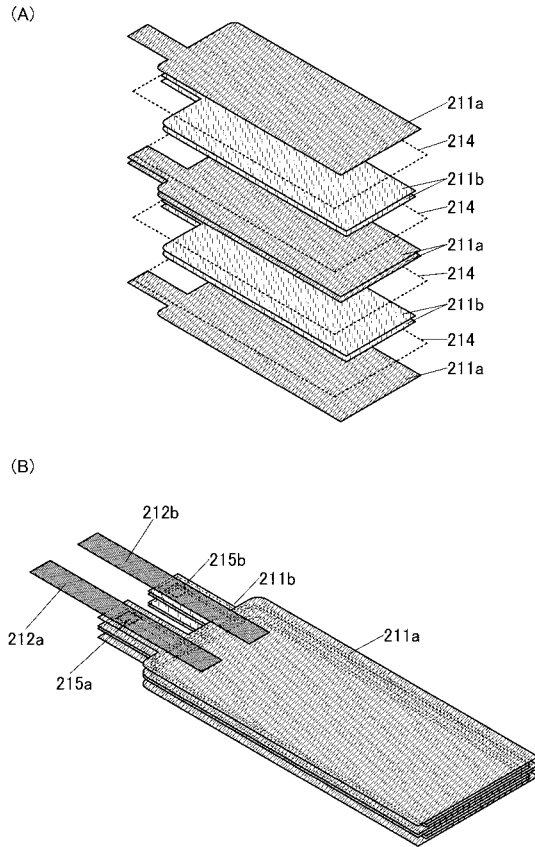
【図 21】



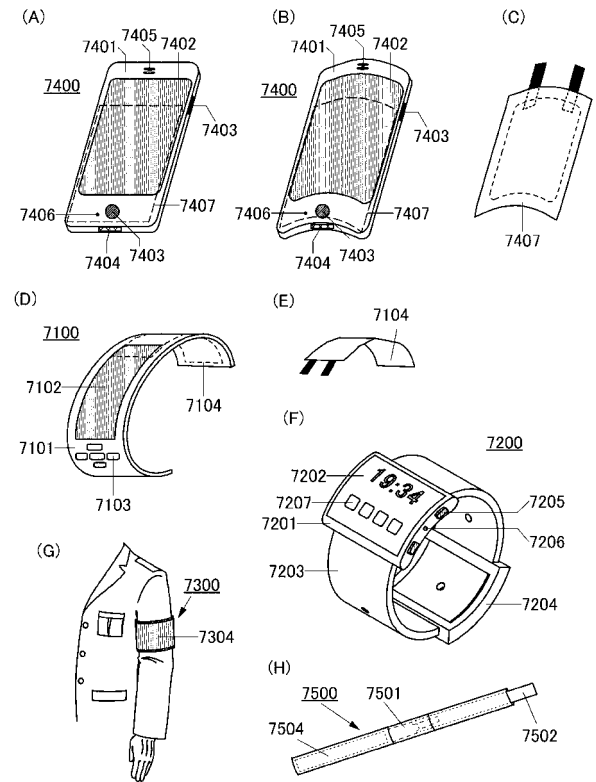
【図 22】



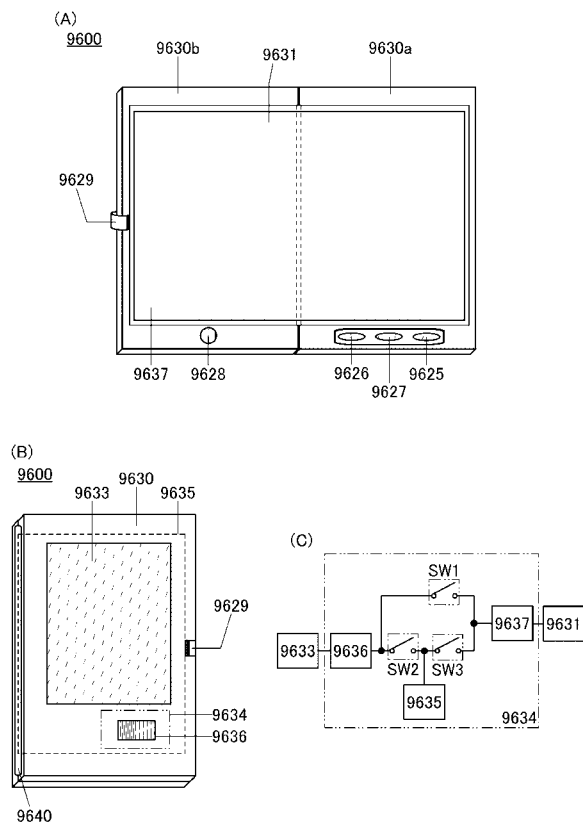
【図 23】



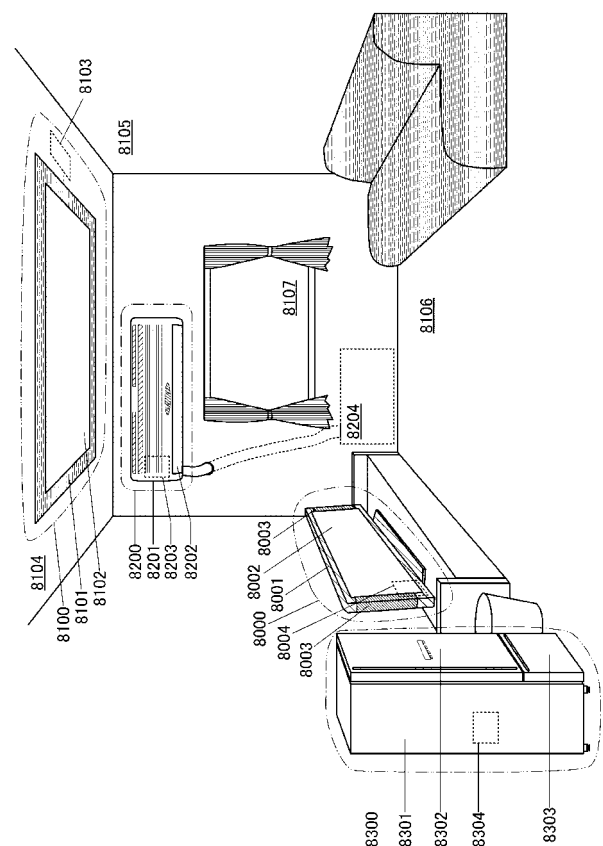
【図 24】



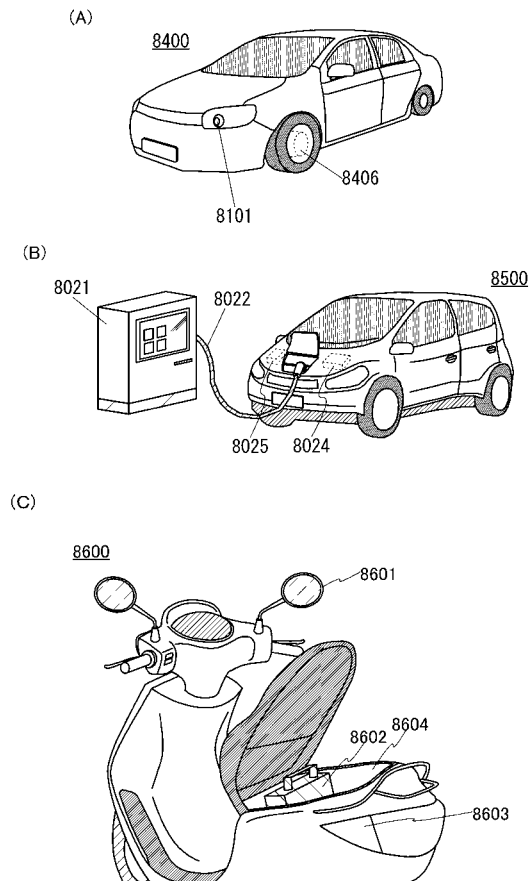
【図 25】



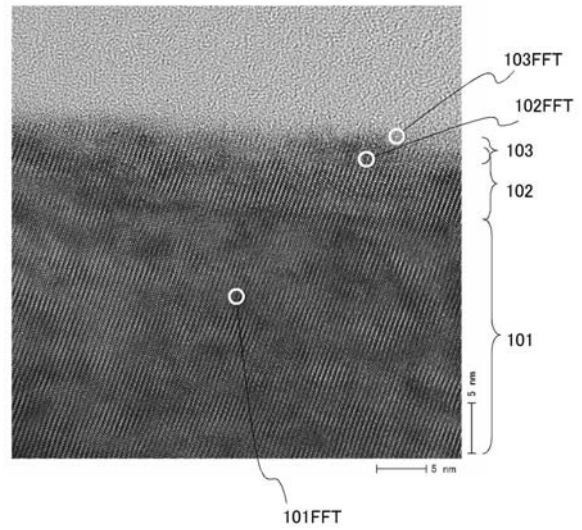
【図 26】



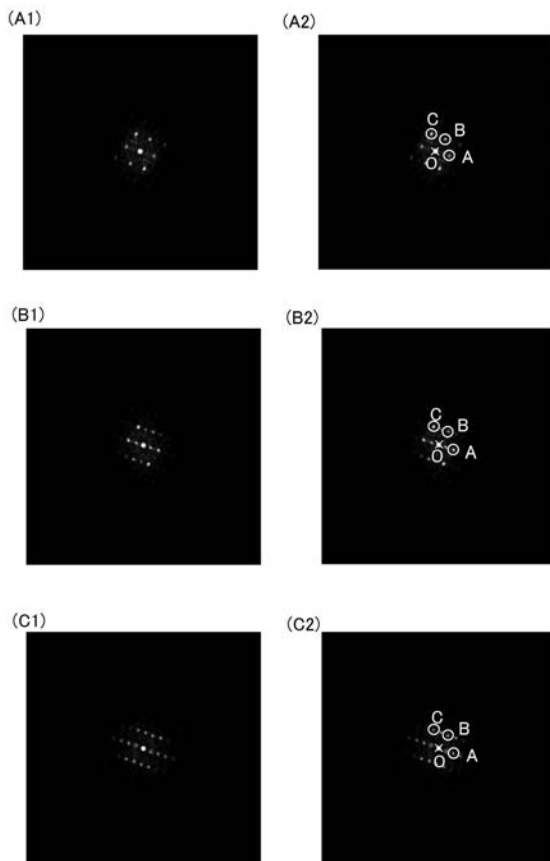
【図 27】



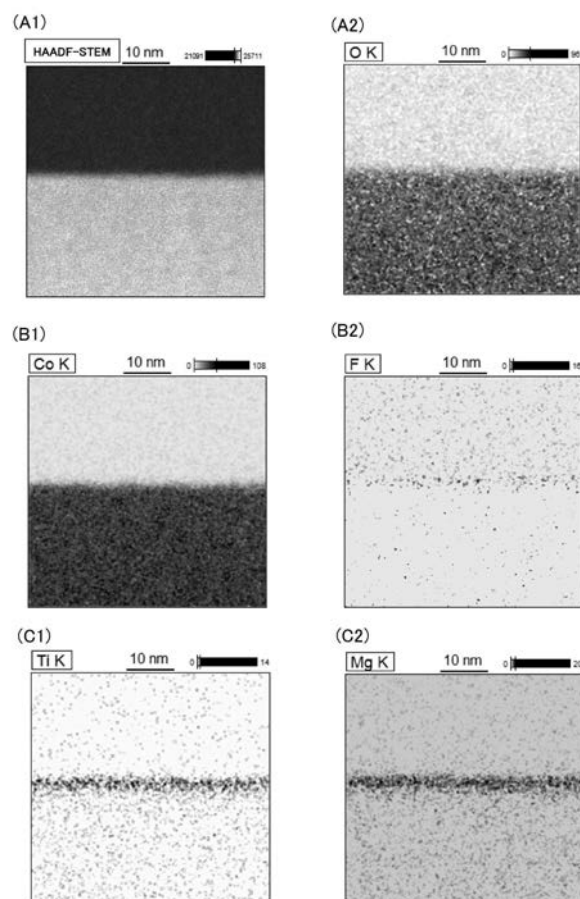
【図 28】



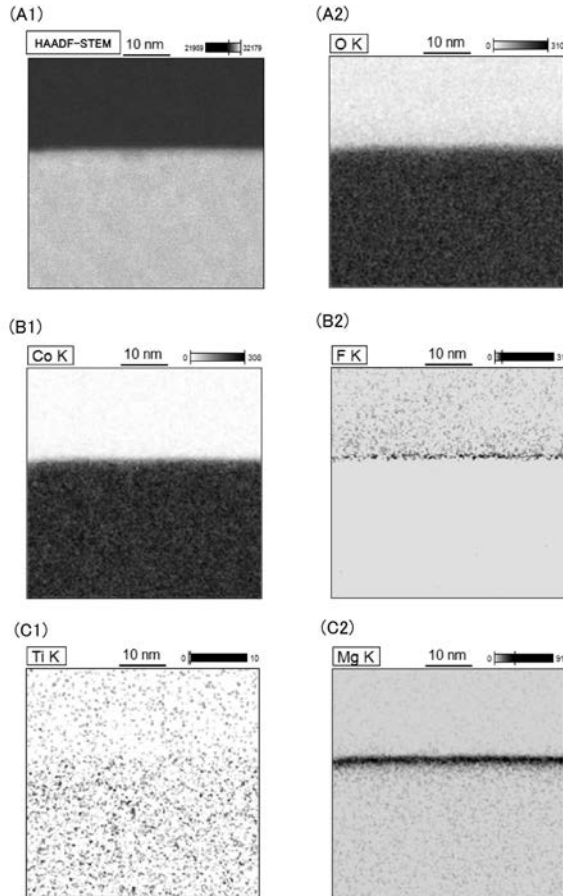
【図 29】



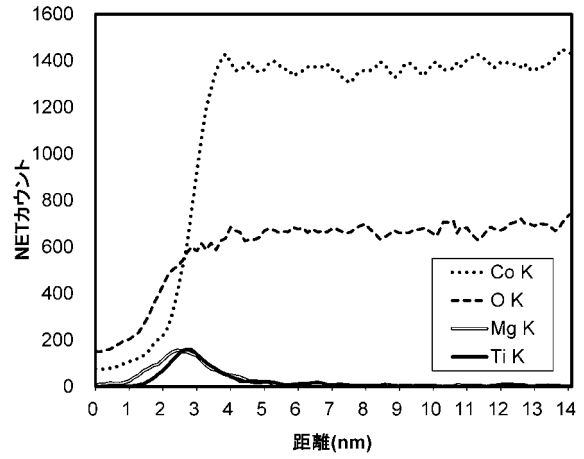
【図 30】



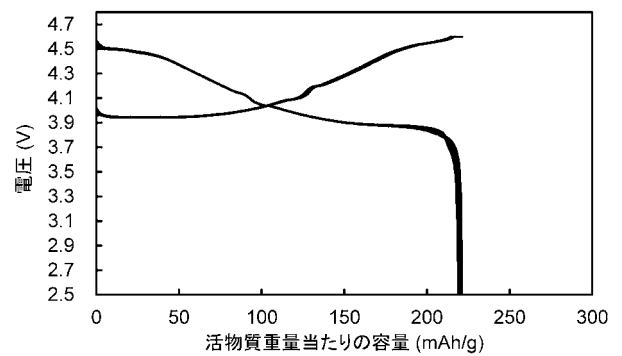
【図 3 1】



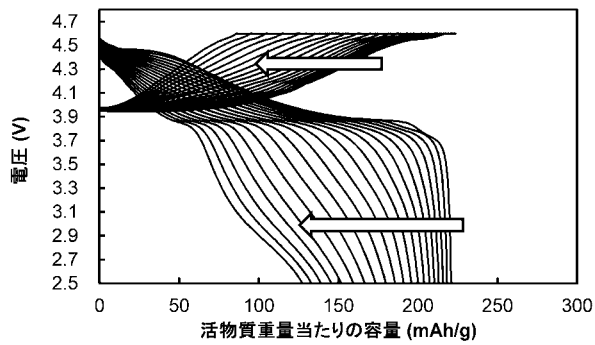
【図 3 2】



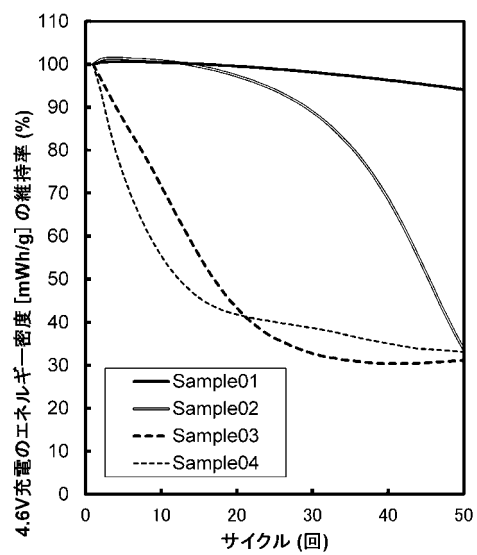
【図 3 3】



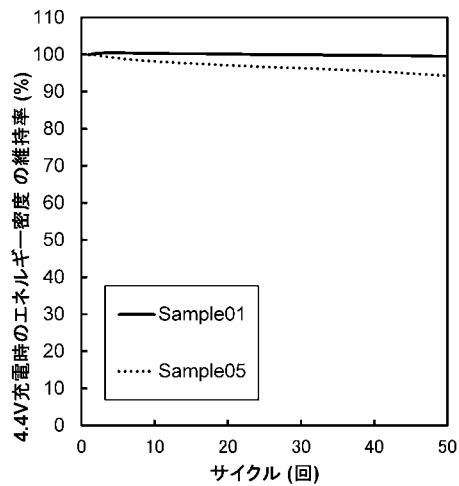
【図 3 4】



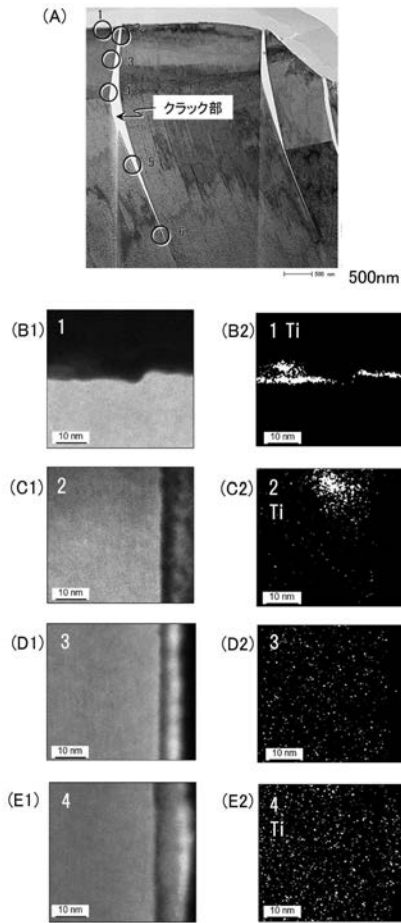
【図 3 6】



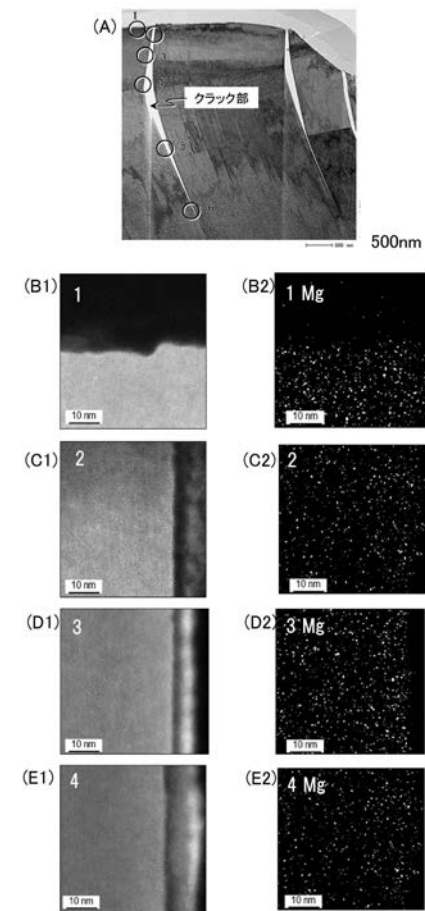
【図 3 5】



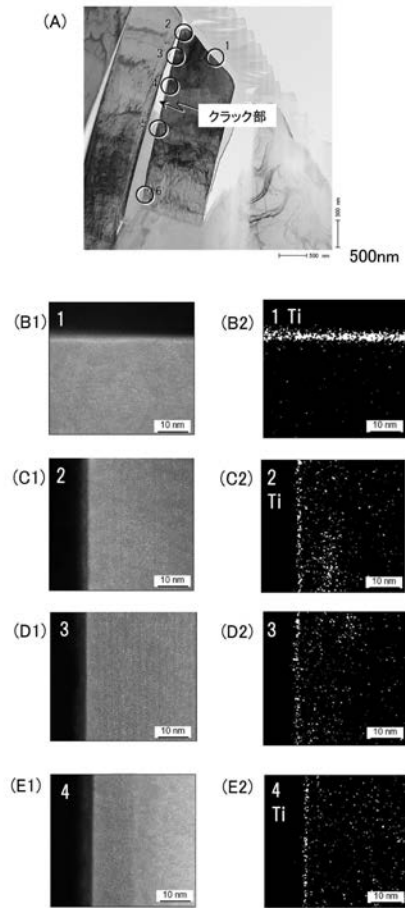
【図 37】



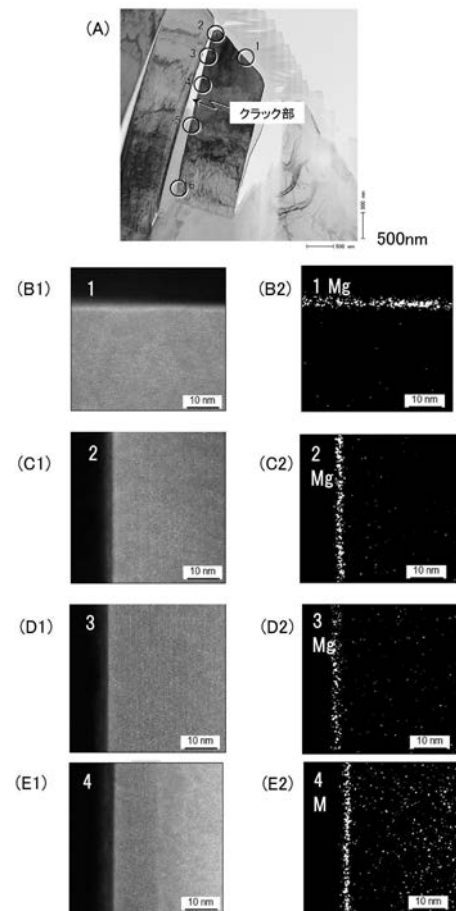
【図 39】



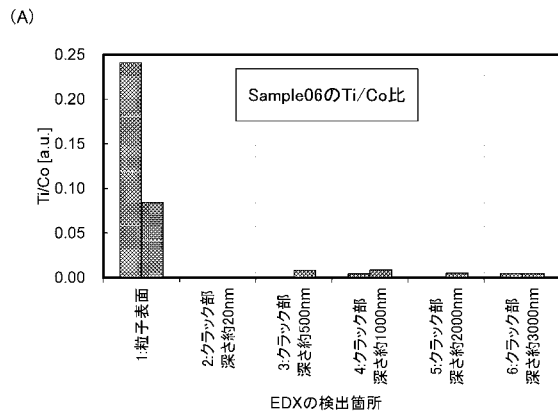
【図 38】



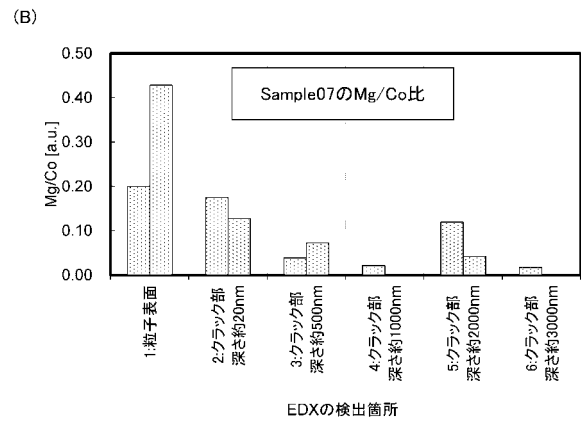
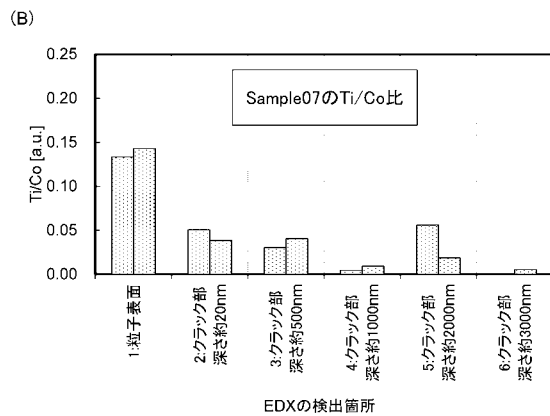
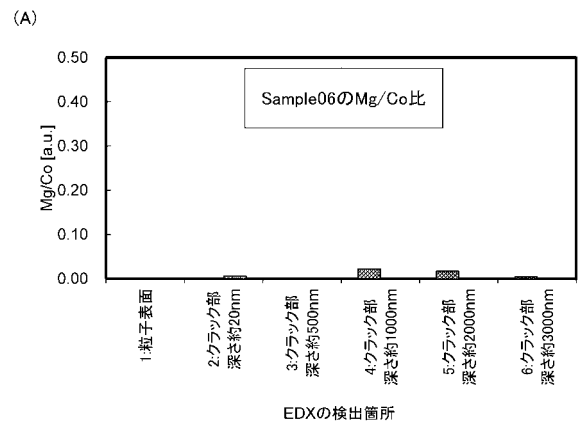
【図 40】



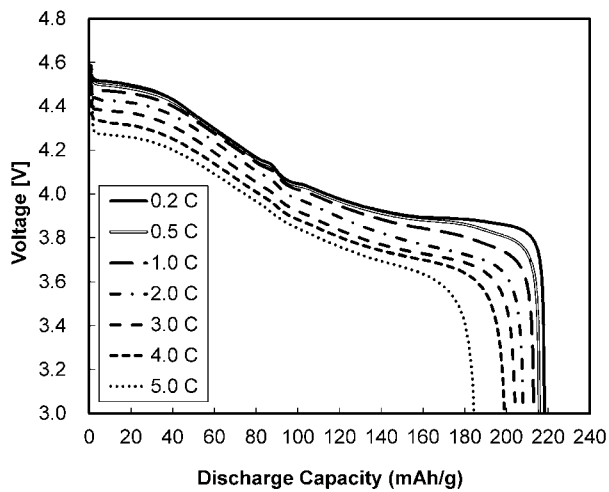
【図 4 1】



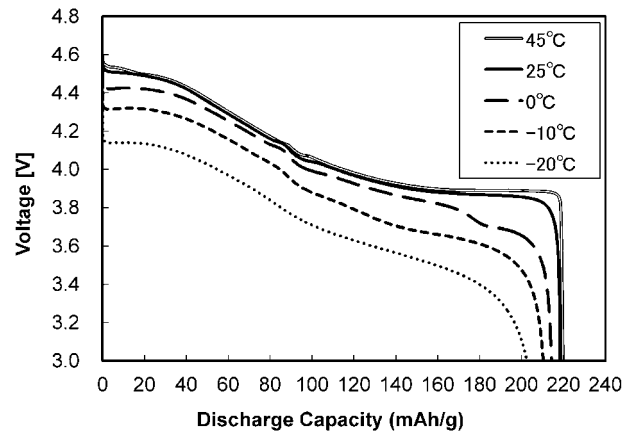
【図 4 2】



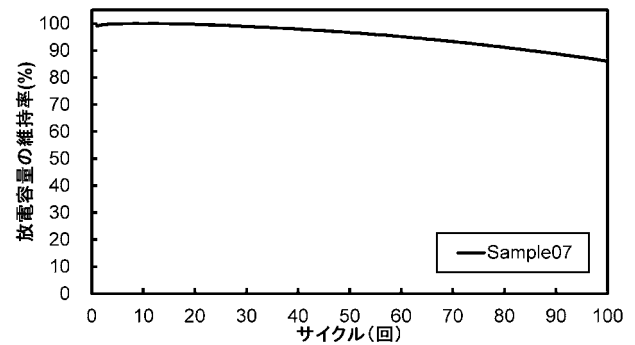
【図 4 3】



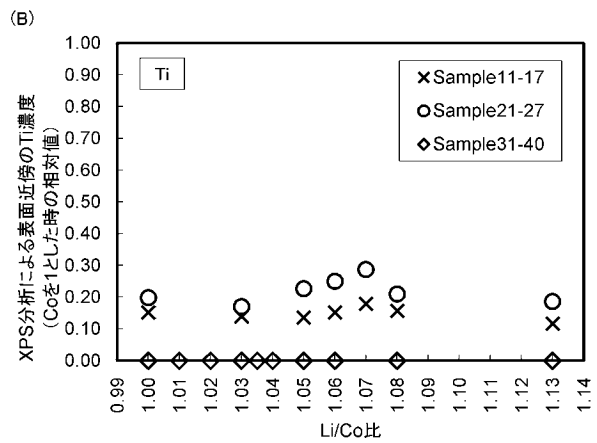
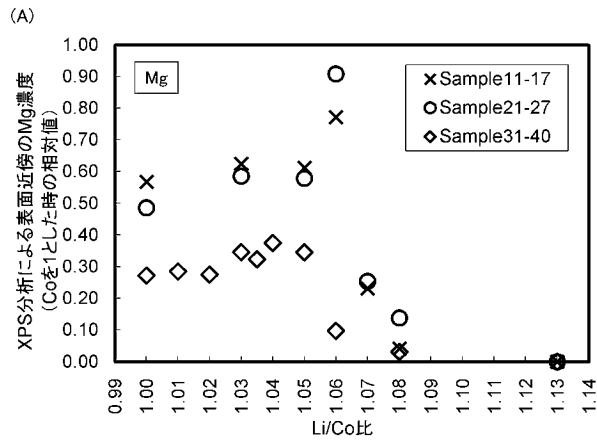
【図 4 4】



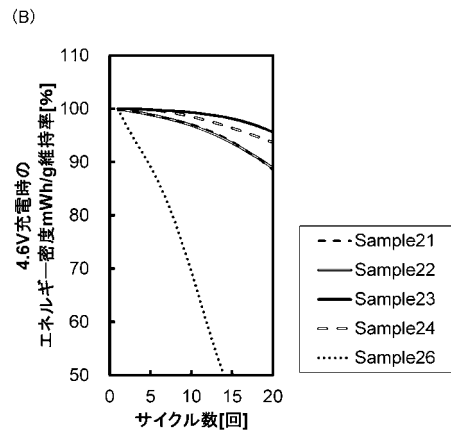
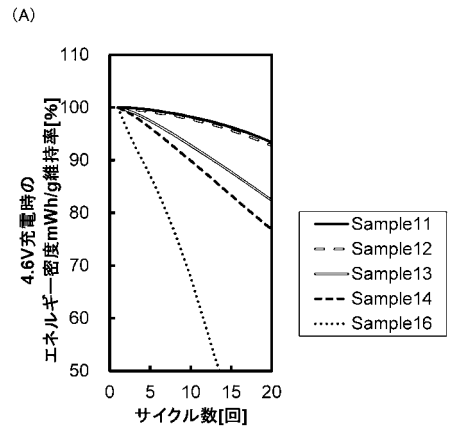
【図 4 5】



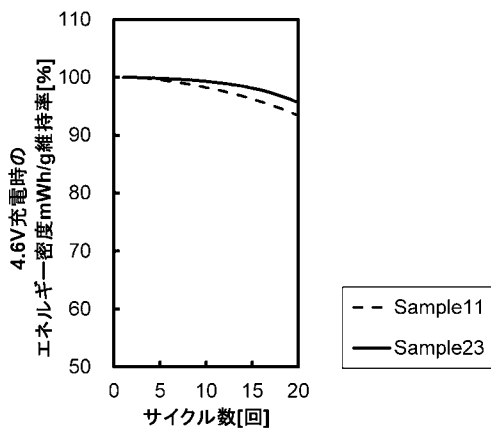
【図 4 6】



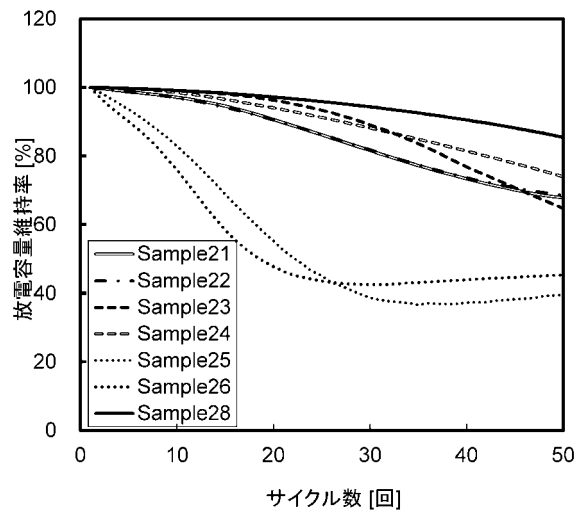
【図 4 7】



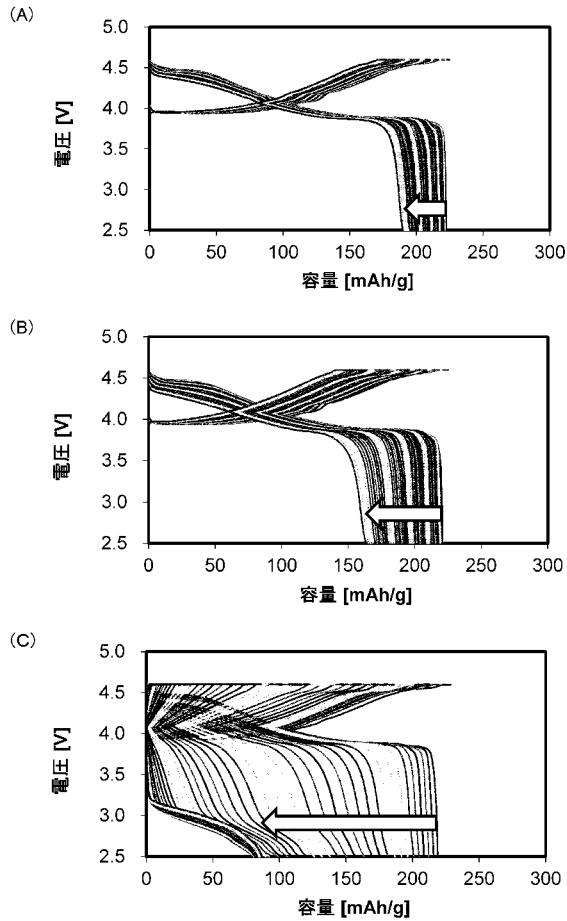
【図 4 8】



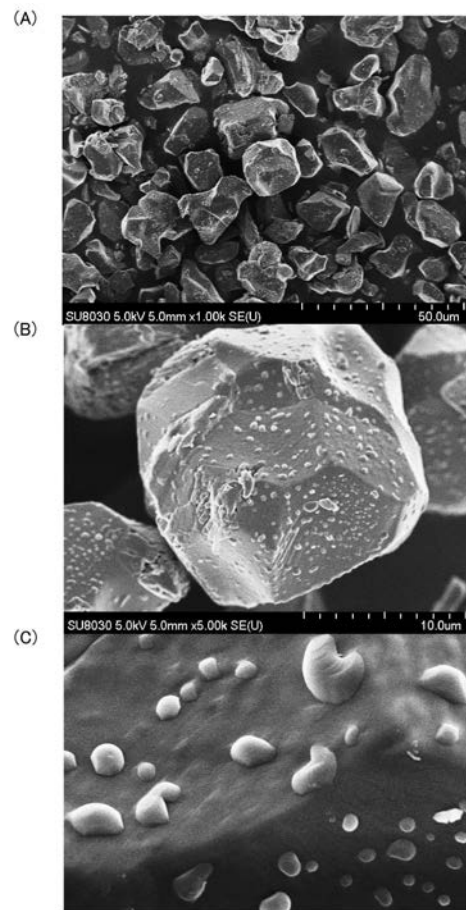
【図 4 9】



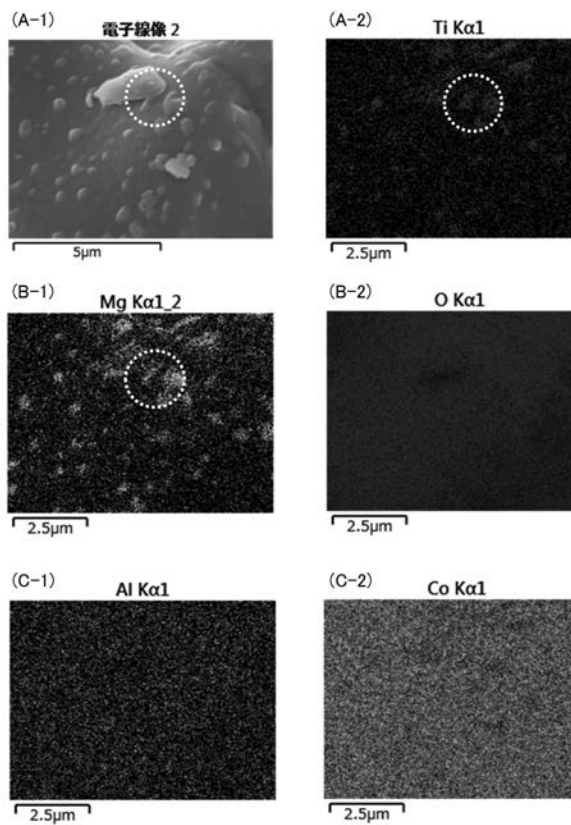
【図 5 0】



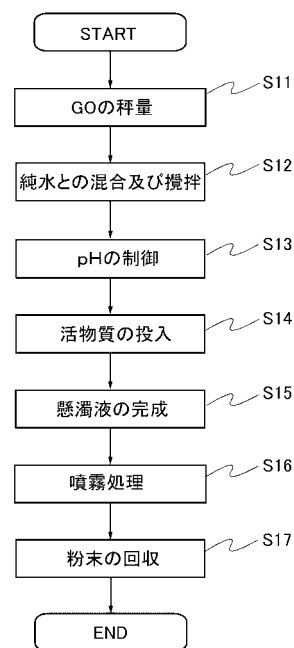
【図 5 1】



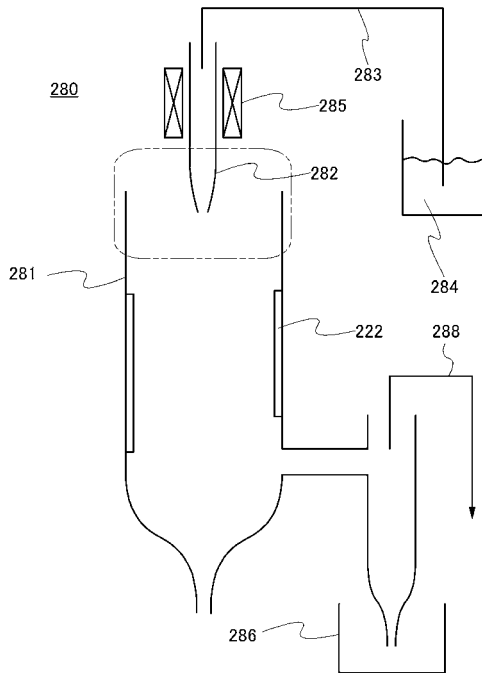
【図 5 2】



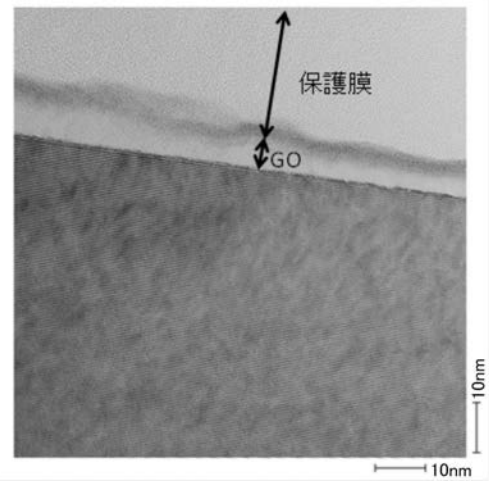
【図 5 3】



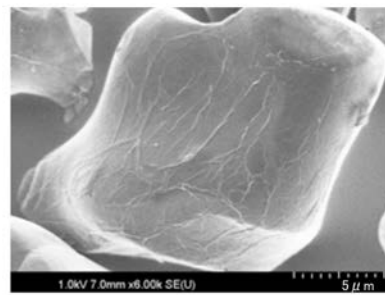
【図 5 4】



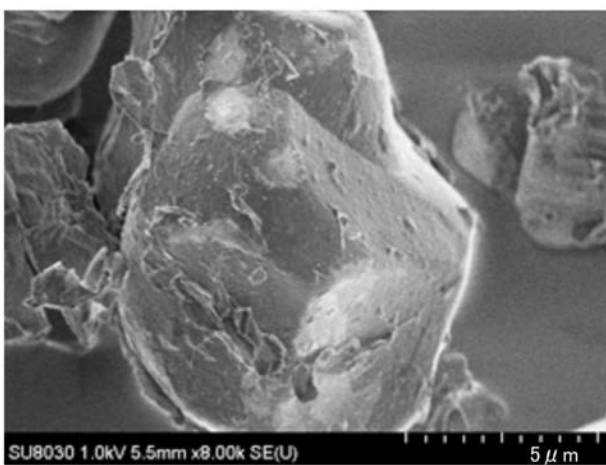
【図 5 5】



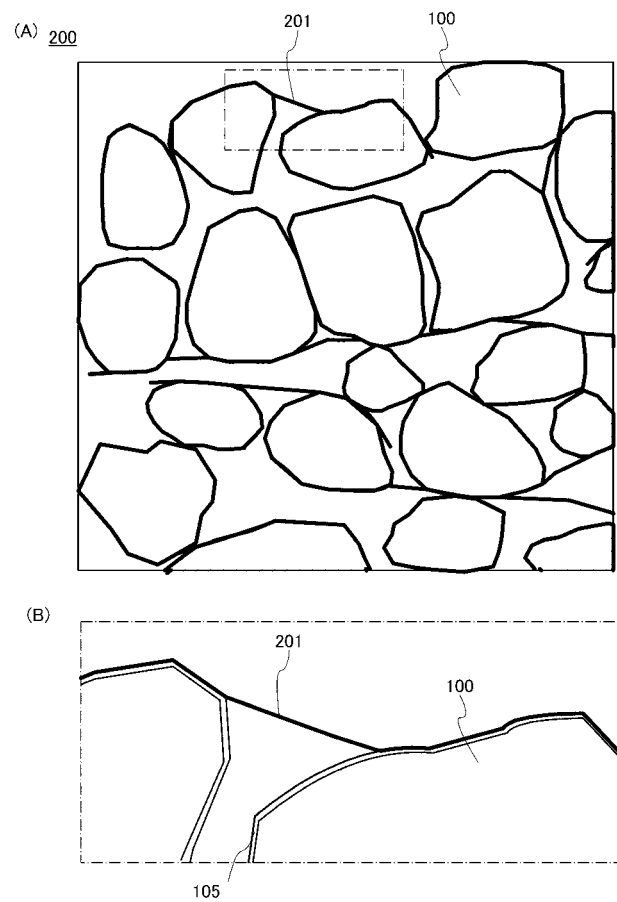
【図 5 6】



【図 5 7】



【図 5 8】



フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 特願2017-2831(P2017-2831)
(32)優先日 平成29年1月11日(2017.1.11)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
- (31)優先権主張番号 特願2017-30693(P2017-30693)
(32)優先日 平成29年2月22日(2017.2.22)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
- (31)優先権主張番号 特願2017-84321(P2017-84321)
(32)優先日 平成29年4月21日(2017.4.21)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
- (31)優先権主張番号 特願2017-119272(P2017-119272)
(32)優先日 平成29年6月19日(2017.6.19)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

- (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 鶴田 彩恵
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) 4G048 AA01 AA03 AA04 AA05 AA06 AA07 AA08 AB02 AB04 AB06
AC06 AD04 AD06 AE05 AE06 AE08
5H050 AA02 AA07 AA08 AA15 BA16 BA17 CA08 CB01 CB02 CB03
CB04 CB05 CB07 CB08 CB09 CB11 CB12 DA09 EA10 EA12
EA24 FA18 HA02 HA04 HA12