

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7703443号

(P7703443)

(45)発行日 令和7年7月7日(2025.7.7)

(24)登録日 令和7年6月27日(2025.6.27)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 4/525(2010.01)

H 0 1 M 4/525

H 0 1 M 4/36 (2006.01)

H 0 1 M 4/36

C

C 0 1 G 53/42 (2025.01)

H 0 1 M 4/36

D

C 0 1 G 53/42

請求項の数 3 (全90頁)

(21)出願番号 特願2021-510576(P2021-510576)

(86)(22)出願日 令和2年3月19日(2020.3.19)

(86)国際出願番号 PCT/IB2020/052493

(87)国際公開番号 WO2020/201874

(87)国際公開日 令和2年10月8日(2020.10.8)

審査請求日 令和5年2月16日(2023.2.16)

(31)優先権主張番号 特願2019-66730(P2019-66730)

(32)優先日 平成31年3月29日(2019.3.29)

(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2019-183435(P2019-183435)

(32)優先日 令和1年10月4日(2019.10.4)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(73)特許権者 000153878

株式会社半導体エネルギー研究所

神奈川県厚木市長谷398番地

(72)発明者 成田 和平

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

(72)発明者 三上 真弓

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会

社半導体エネルギー研究所内

(72)発明者 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

(72)発明者 落合 輝明

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、および二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

コバルト酸リチウムと、ニッケルと、アルミニウムと、マグネシウムと、フッ素と、を有する正極活物質であって、

前記正極活物質は、層状岩塩型の結晶構造を有する内部と、岩塩型の結晶構造を有する表層部とを有し、

前記内部は、コバルトと、ニッケルと、アルミニウムと、酸素と、を有し、

前記表層部は、コバルトと、マグネシウムと、フッ素と、酸素と、を有し、

E D X線分析において、マグネシウムの濃度のピークは前記正極活物質の表面から中心に向かった深さ3nmまでに存在し、

E D X線分析において、フッ素の濃度のピークは前記正極活物質の表面から中心に向かった深さ3nmまでに存在し、

ニッケルの濃度は、コバルトの原子数に対して0.01atomic%以上10atomic%以下であり、

アルミニウムの濃度は、コバルトの原子数に対して0.01atomic%以上10atomic%以下であり、

マグネシウムの濃度は、コバルトの原子数に対して0.1atomic%以上6.0atomic%以下であり、

2価のニッケルイオン、3価のニッケルイオン、2価のコバルトイオン及び4価のコバルトイオンのいずれか一以上に起因するスピン密度が、 $2.0 \times 10^{17} \text{ spins/g}$

以上 $1.0 \times 10^{21} \text{ spins/g}$ 以下であり、

a 軸の格子定数が、 $2.8155 \times 10^{-10} \text{ m}$ 以上 $2.8175 \times 10^{-10} \text{ m}$ であり、

c 軸の格子定数が、 $14.045 \times 10^{-10} \text{ m}$ 以上 $14.065 \times 10^{-10} \text{ m}$ 以下である正極活物質。

【請求項 2】

コバルト酸リチウムと、ニッケルと、アルミニウムと、マグネシウムと、フッ素と、を有する正極活物質であって、

前記正極活物質は、層状岩塩型の結晶構造を有する内部と、岩塩型の結晶構造を有する表層部とを有し、

前記内部は、コバルトと、ニッケルと、アルミニウムと、酸素と、を有し、

前記表層部は、コバルトと、マグネシウムと、フッ素と、酸素と、を有し、

EDX 線分析において、マグネシウムの濃度のピークは前記正極活物質の表面から中心に向かった深さ 3 nm までに存在し、

EDX 線分析において、フッ素の濃度のピークは前記正極活物質の表面から中心に向かった深さ 3 nm までに存在し、

ICP-MS 分析において、ニッケルの濃度は、コバルトの原子数に対して 0.01 atomic % 以上 10 atomic % 以下であり、

ICP-MS 分析において、アルミニウムの濃度は、コバルトの原子数に対して 0.01 atomic % 以上 10 atomic % 以下であり、

ICP-MS 分析において、マグネシウムの濃度は、コバルトの原子数に対して 0.1 atomic % 以上 6.0 atomic % 以下であり、

ESR 分析において、2 価のニッケルイオン、3 価のニッケルイオン、2 価のコバルトイオン及び 4 価のコバルトイオンのいずれか一以上に起因するスピン密度が、 $2.0 \times 10^{17} \text{ spins/g}$ 以上 $1.0 \times 10^{21} \text{ spins/g}$ 以下であり、

a 軸の格子定数が、 $2.8155 \times 10^{-10} \text{ m}$ 以上 $2.8175 \times 10^{-10} \text{ m}$ であり、
c 軸の格子定数が、 $14.045 \times 10^{-10} \text{ m}$ 以上 $14.065 \times 10^{-10} \text{ m}$ 以下である正極活物質。

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 における正極活物質を有する正極と、

負極と、を有する二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の一様態は、物、方法、又は、製造方法に関する。または、本発明は、プロセス、マシン、マニュファクチャ、又は、組成物（コンポジション・オブ・マター）に関する。本発明の一様態は、半導体装置、表示装置、発光装置、蓄電装置、照明装置または電子機器、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、蓄電装置とは、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】

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

【背景技術】

【0004】

近年、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンキャパシタ、空気電池等、種々の蓄電装置の開発が盛んに行われている。特に高出力、高エネルギー密度であるリチウムイオン

10

20

30

40

50

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、次世代クリーンエネルギー自動車（ハイブリッド車（HEV）、電気自動車（EV）、プラグインハイブリッド車（PHEV）等）など、半導体産業の発展と併せて急速にその需要が拡大し、充電可能なエネルギーの供給源として現代の情報化社会に不可欠なものとなっている。

【0005】

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

【0006】

そこでリチウムイオン二次電池のサイクル特性の向上および高容量化を目指した、正極活物質の改良が検討されている（特許文献1および特許文献2）。また、正極活物質の結晶構造に関する研究も行われている（非特許文献1乃至非特許文献3）。

10

【0007】

X線回折法（XRD：X-ray Diffraction）は、正極活物質の結晶構造の解析に用いられる手法の一つである。非特許文献5に示すICSD（Inorganic Crystal Structure Database）を用いることにより、XRDデータの解析を行うことができる。

【0008】

特許文献3にはニッケル系層状酸化物におけるヤーン・テラー効果について述べられている。

20

【0009】

特許文献4には充電状態と放電状態において、結晶構造の変化が少ない正極活物質が開示されている。

【0010】

非特許文献6にはコバルト酸リチウムの計算におけるファンデルワールス力の補正について述べられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【文献】特開2002-216760号公報

30

【文献】特開2006-261132号公報

【文献】特開2017-188466号公報

【文献】国際公開第2018/211375号

【非特許文献】

【0012】

【文献】Toyoki Okumura et al, "Correlation of lithium ion distribution and X-ray absorption near-edge structure in O3- and O2- lithium cobalt oxides from first-principle calculation", Journal of Materials Chemistry, 2012, 22, p. 17340-17348

40

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

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

【文献】W. E. Counts et al, Journal of the Ameri

50

can Ceramic Society, (1953) 36 [1] 12-17. Fig. 01471

【文献】Belsky, A. et al., "New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): accessibility in support of materials research and design", Acta Cryst., (2002) B 58 364-369.

【文献】Muratahan Aykol, et al., "van der Waals Interactions in Layered Lithium Cobalt Oxides", the Journal of physical chemistry, 2015, 119, 19053-19058.

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の一態様は、高容量、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池用正極活物質、およびその作製方法を提供することを課題の一とする。または、生産性の高い正極活物質の作製方法を提供することを課題の一とする。または、本発明の一態様は、リチウムイオン二次電池に用いることで、充放電サイクルにおける容量の低下が抑制される正極活物質を提供することを課題の一とする。または、本発明の一態様は、高容量の二次電池を提供することを課題の一とする。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、高電圧で充電した状態を長時間保持した場合でもコバルト等の遷移金属の溶出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、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。

20

【0014】

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

【0015】

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。

30

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明の一態様は、リチウムと、コバルトと、ニッケルと、アルミニウムと、酸素と、を有する正極活物質である。また、2価のニッケルイオン、3価のニッケルイオン、2価のコバルトイオン及び4価のコバルトイオンのいずれか一以上に起因するスピン密度が、 $2.0 \times 10^{17} \text{ spins/g}$ 以上 $1.0 \times 10^{21} \text{ spins/g}$ 以下であることが好ましい。

【0017】

前述の正極活物質において、ニッケルの濃度は、コバルト原子数に対して0.01 atomic %以上10 atomic %以下であることが好ましい。

40

【0018】

前述の正極活物質において、アルミニウムの濃度は、コバルト原子数に対して0.01 atomic %以上10 atomic %以下であることが好ましい。

【0019】

前述の正極活物質において、さらにマグネシウムを有し、マグネシウムの濃度は、コバルト原子数に対して0.1 atomic %以上6.0 atomic %以下であることが好ましい。

【0020】

前述の正極活物質において、さらにフッ素を有することが好ましい。

50

【0021】

前述の正極活物質において、a軸（a axis）の格子定数が、 $2.8155 \times 10^{-10} \text{m}$ 以上 $2.8175 \times 10^{-10} \text{m}$ であり、c軸（c axis）の格子定数が、 $14.045 \times 10^{-10} \text{m}$ 以上 $14.065 \times 10^{-10} \text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0022】

また、本発明の一態様は、前述の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。

【発明の効果】

【0023】

本発明の一態様により、高容量、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池用正極活物質、およびその作製方法を提供することができる。また、生産性の高い正極活物質の作製方法を提供することができる。また、リチウムイオン二次電池に用いることで、充放電サイクルにおける容量の低下が抑制される正極活物質を提供することができる。また、高容量の二次電池を提供することができる。また、充放電特性の優れた二次電池を提供することができる。また、高電圧で充電した状態を長時間保持した場合でもコバルト等の遷移金属の溶出が抑制された正極活物質を提供することができる。また、安全性又は信頼性の高い二次電池を提供することができる。また、新規な物質、活物質粒子、蓄電装置、又はそれらの作製方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

図1Aおよび図1Bは正極活物質の構成を説明する模式図である。
 図2Aおよび図2Bは正極活物質の構成を説明する模式図である。
 図3Aおよび図3Bは正極活物質の構成を説明する模式図である。
 図4は本発明の一態様の正極活物質の充電深度と結晶構造を説明する図である。
 図5は比較例の正極活物質の充電深度と結晶構造を説明する図である。
 図6は結晶構造から計算されるXRDパターンを示す図である。
 図7Aは正極活物質の結晶構造を示す図である。図7Bは正極活物質の磁性を説明する図である。
 図8は正極活物質の磁性を説明する図である。
 図9Aは比較例の正極活物質の結晶構造を説明する図である。図9Bは比較例の正極活物質の磁性を説明する図である。
 図10Aおよび図10Bは計算に用いる結晶構造を示す図である。
 図11A乃至図11Dは計算に用いる結晶構造を示す図である。
 図12は作製方法の一例を説明する図である。
 図13は作製方法の一例を説明する図である。
 図14は作製方法の一例を説明する図である。
 図15Aおよび図15Bは導電助剤としてグラフェン化合物を用いた場合の活物質層の断面図である。
 図16Aおよび図16Bは二次電池の例を説明する図である。
 図17Aおよび図17Bは二次電池の例を説明する図である。
 図18A、図18Bおよび図18Cは二次電池の例を説明する図である。
 図19Aおよび図19Bは二次電池の例を説明する図である。
 図20A、図20Bおよび図20Cはコイン型二次電池を説明する図である。
 図21A、図21B、図21C及び図21Dは円筒型二次電池を説明する図である。
 図22A及び図22Bは二次電池の例を説明する図である。
 図23A1、図23A2、図23B1及び図23B2は二次電池の例を説明する図である。
 図24A及び図24Bは二次電池の例を説明する図である。
 図25は二次電池の例を説明する図である。
 図26A、図26B及び図26Cはラミネート型の二次電池を説明する図である。
 図27A及び図27Bはラミネート型の二次電池を説明する図である。

図 2 8 は二次電池の外観を示す図である。

図 2 9 は二次電池の外観を示す図である。

図 3 0 A、図 3 0 B 及び図 3 0 C は二次電池の作製方法を説明する図である。

図 3 1 A、図 3 1 B 1、図 3 1 B 2、図 3 1 C 及び図 3 1 D は曲げることのできる二次電池を説明する図である。

図 3 2 A 及び図 3 2 B は曲げることのできる二次電池を説明する図である。

図 3 3 A 及び図 3 3 B は二次電池およびその作製方法の例を説明する図である。

図 3 4 A、図 3 4 B、図 3 4 C、図 3 4 D、図 3 4 E、図 3 4 F、図 3 4 G 及び図 3 4 H は電子機器の一例を説明する図である。

図 3 5 A、図 3 5 B 及び図 3 5 C は電子機器の一例を説明する図である。

10

図 3 6 は電子機器の一例を説明する図である。

図 3 7 A、図 3 7 B、図 3 7 C は車両の一例を説明する図である。

図 3 8 は E S R 分析結果を示す図である。

図 3 9 は E S R 分析結果を示す図である。

図 4 0 は E S R 分析結果を示す図である。

図 4 1 は E S R 分析結果を示す図である。

図 4 2 A 及び図 4 2 B はスピン密度の E S R 分析の測定温度依存性を示す図である。

図 4 3 A 及び図 4 3 B はスピン密度を示す図である。

図 4 4 A はスピン密度のマグネシウム添加量依存性を示す図、図 4 4 B はスピン密度のニッケル添加量依存性を示す図である。

20

図 4 5 A 及び図 4 5 B はサイクル特性を示す図である。

図 4 6 A 及び図 4 6 B はサイクル特性を示す図である。

図 4 7 A 及び図 4 7 B はサイクル特性を示す図である。

図 4 8 A 及び図 4 8 B はサイクル特性を示す図である。

図 4 9 は容量維持率を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

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

30

されるものではない。

【0026】

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

【0027】

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

40

【0028】

本明細書等において、活物質等の粒子表層部とは、表面から 10 nm 程度までの領域をいう。ひびやクラックにより生じた面も表面といってよい。また粒子表層部より深い領域を、粒子内部という。

【0029】

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、

50

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。

【0030】

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。

【0031】

本明細書等において、リチウムと遷移金属を含む複合酸化物が有する擬スピネル型の結晶構造とは、空間群 $R-3m$ であり、スピネル型結晶構造ではないものの、コバルト、マグネシウム等のイオンが酸素6配位位置を占め、陽イオンの配列がスピネル型と似た対称性を有する結晶構造をいう。なお、擬スピネル型の結晶構造は、リチウムなどの軽元素は酸素4配位位置を占める場合があり、この場合もイオンの配列がスピネル型と似た対称性を有する。

10

【0032】

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

【0033】

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

20

【0034】

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

30

【0035】

二つの領域の結晶の配向が概略一致することは、透過電子顕微鏡（TEM: Transmission Electron Microscopy）像、走査透過電子顕微鏡（STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy）像、高角散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡（HAADF-STEM: High-angle Annular Dark Field-STEM）像、環状明視野走査透過電子顕微鏡（ABF-STEM: Annular bright field-STEM）像等から判断することができる。X線回折（XRD）、電子線回折、中性子線回折等も判断の材料にすることができる。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。

40

【0036】

本明細書等において、正極活物質の理論容量とは、正極活物質が有する挿入脱離可能なリチウムが全て脱離した場合の電気量をいう。例えば $LiCoO_2$ の理論容量は274m

50

A h / g、 LiNiO_2 の理論容量は 274mAh/g 、 LiMn_2O_4 の理論容量は 148mAh/g である。

【0037】

本明細書等において、充電とは、電池内において正極から負極にリチウムイオンを移動させ、外部回路において負極から正極に電子を移動させることをいう。正極活物質については、リチウムイオンを離脱させることを充電という。また充電深度が 0.74 以上 0.9 以下、より詳細には充電深度が 0.8 以上 0.83 以下の正極活物質を、高電圧で充電された正極活物質ということとする。そのため、例えば LiCoO_2 において 219.2mAh/g 充電されていれば、高電圧で充電された正極活物質である。また LiCoO_2 において、 25°C 環境下で、充電電圧を 4.525V 以上 4.65V 以下（対極リチウム
10
の場合）として定電流充電し、その後電流値が 0.01C 、あるいは定電流充電時の電流値の $1/5$ から $1/100$ 程度となるまで定電圧充電した後の正極活物質も、高電圧で充電された正極活物質ということとする。

【0038】

同様に、放電とは、電池内において負極から正極にリチウムイオンを移動させ、外部回路において正極から負極に電子を移動させることをいう。正極活物質については、リチウムイオンを挿入することを放電という。また充電深度が 0.06 以下の正極活物質、または高電圧で充電された状態から充電容量の 90% 以上の容量を放電した正極活物質を、十分に放電された正極活物質ということとする。例えば LiCoO_2 において充電容量が 219.2mAh/g ならば高電圧で充電された状態であり、ここから充電容量の 90% で
20
ある 197.3mAh/g 以上を放電した後の正極活物質は、十分に放電された正極活物質である。また、 LiCoO_2 において、 25°C 環境下で電池電圧が 3V 以下（対極リチウムの場合）となるまで定電流放電した後の正極活物質も、十分に放電された正極活物質ということとする。

【0039】

本明細書等において、非平衡な相変化とは、物理量の非線形変化を起こす現象をいうこととする。例えば容量（ Q ）を電圧（ V ）で微分（ dQ/dV ）することで得られる dQ/dV 曲線におけるピークの前後では、非平衡な相変化が起き、結晶構造が大きく変わっていると考えられる。

【0040】

（実施の形態1）

本実施の形態では、本発明の一態様の正極活物質について説明する。

【0041】

本発明の一態様は、リチウムと、コバルトと、ニッケルと、アルミニウムと、酸素と、を有する正極活物質である。本発明の一態様の正極活物質において、ニッケル及びアルミニウムは、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）の結晶性を大きく変えることのない濃度で有することが好ましい。本発明の一態様の正極活物質はニッケル及びアルミニウムを有することにより、例えば、高電圧での充電状態において結晶構造がより安定になる場合がある。

【0042】

本発明の一態様である正極活物質は、さらにマグネシウムを有することが好ましい。マグネシウムを有することで結晶構造が安定となり、充放電を繰り返した際に結晶構造が崩れることを抑制できる。

【0043】

本発明の一態様である正極活物質は、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）において一部の Co^{3+} が Ni^{2+} に置換され、また一部の Li^+ が Mg^{2+} に置換される（図1A及び図3A参照）。さらに Li^+ が Mg^{2+} に置換されることに伴い、当該 Ni^{2+} は還元されて、 Ni^{3+} になる場合がある（図1B参照）。また、本発明の一態様である正極活物質は、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）において一部の Li^+ が Mg^{2+} に置換され、それに伴い近傍の Co^{3+} が還元されて Co^{2+} になる（図2A及び図3A参照）。また、
40
50

一部の Co^{3+} が Mg^{2+} に置換され、それに伴い近傍の Co^{3+} が酸化されて Co^{4+} になる（図 2 B 及び図 3 A 参照）。

【0044】

したがって、本発明の一態様である正極活物質は、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{2+} 及び Co^{4+} のいずれか一以上を有する。また、正極活物質の重量当たりの Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{2+} 及び Co^{4+} のいずれか一以上に起因するスピン密度が、 $2.0 \times 10^{17} \text{ spins/g}$ 以上 $1.0 \times 10^{21} \text{ spins/g}$ 以下であることが好ましい。前述のスピン密度を有する正極活物質とすることで、特に充電状態での結晶構造が安定となり好ましい。なお、マグネシウム濃度が高すぎると、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{2+} 及び Co^{4+} のいずれか一以上に起因するスピン密度が低くなる場合がある（図 3 B 参照）。また、本発明の一態様である正極活物質を二次電池に用いることで、サイクル特性およびレート特性に優れた二次電池とすることができる。

10

【0045】

正極活物質中のスピン密度は、例えば、電子スピン共鳴法（ESR: Electron Spin Resonance）などを用いて分析することができる。また、正極活物質の粒子全体のニッケル濃度の平均値、アルミニウム濃度の平均値、及びマグネシウム濃度の平均値は、例えば、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS: Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry）などを用いて分析することができる。

【0046】

正極活物質中のニッケル濃度は、コバルト原子数に対して $0.01 \text{ atomic \%}$ 以上 $10 \text{ atomic \%}$ 以下であることが好ましく、さらに $0.05 \text{ atomic \%}$ 以上 $2 \text{ atomic \%}$ 以下であることが好ましく、さらに $0.1 \text{ atomic \%}$ 以上 $1 \text{ atomic \%}$ 以下であることが好ましい。なお、前述のニッケル濃度は、例えば、ICP-MS 等を用いて正極活物質の粒子全体の元素分析を行った値であってもよいし、正極活物質の作製の過程における原料の配合の値に基づいてもよい。

20

【0047】

正極活物質中のアルミニウム濃度は、コバルト原子数に対して $0.01 \text{ atomic \%}$ 以上 $10 \text{ atomic \%}$ 以下であることが好ましく、さらに $0.05 \text{ atomic \%}$ 以上 $2 \text{ atomic \%}$ 以下であることが好ましく、さらに $0.1 \text{ atomic \%}$ 以上 $0.5 \text{ atomic \%}$ 以下であることが好ましい。なお、前述のアルミニウム濃度は、例えば、ICP-MS 等を用いて正極活物質の粒子全体の元素分析を行った値であってもよいし、正極活物質の作製の過程における原料の配合の値に基づいてもよい。

30

【0048】

正極活物質中のマグネシウム濃度は、コバルト原子数に対して $0.1 \text{ atomic \%}$ 以上 $6.0 \text{ atomic \%}$ 以下であることが好ましく、 $0.5 \text{ atomic \%}$ 以上 $5.0 \text{ atomic \%}$ 以下であることがさらに好ましく、 $1.0 \text{ atomic \%}$ 以上 $4.0 \text{ atomic \%}$ 以下であることがさらに好ましい。なお、前述のマグネシウム濃度は、例えば、ICP-MS 等を用いて正極活物質の粒子全体の元素分析を行った値であってもよいし、正極活物質の作製の過程における原料の配合の値に基づいてもよい。

40

【0049】

なお、マグネシウム濃度を所望の値以上に高くすると、結晶構造の安定化への効果が小さくなってしまふ場合がある。マグネシウムが、リチウムサイトに加えて、コバルトサイトにも入るようになるためと考えられる。

【0050】

本発明の一態様の正極活物質のマグネシウム濃度が高くなるのに伴って正極活物質の容量が減少することがある。その要因として例えば、リチウムサイトにマグネシウムが入ることにより、充放電に寄与するリチウム量が減少する可能性が考えられる。また、過剰なマグネシウムが、充放電に寄与しないマグネシウム化合物を生成する場合もある。本発明の一態様の正極活物質がマグネシウムに加えて、ニッケルを有することにより、重量あた

50

りおよび体積あたりの容量を高めることができる場合がある。また本発明の一態様の正極活物質がマグネシウムに加えて、アルミニウムを有することにより、重量あたりおよび体積あたりの容量を高めることができる場合がある。また本発明の一態様の正極活物質がマグネシウムに加えてニッケルおよびアルミニウムを有することにより、重量あたりおよび体積あたりの容量を高めることができる場合がある。

【0051】

本発明の一態様である正極活物質はさらにフッ素を有することが好ましい。マグネシウムと共にフッ素を有すると、後述するように正極活物質を作製する工程においてマグネシウムを粒子全体に分布させやすくなる。またフッ素を有することで、電解質の分解により生じるフッ酸に対する耐食性を向上させることができる。

10

【0052】

正極活物質の各元素の濃度は、例えば、X線光電子分光法（XPS：X-ray Photoelectron Spectroscopy）などで測定できる。粒子全体の平均のマグネシウム濃度は、例えば、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）などを用いて分析することができる。

【0053】

<正極活物質の構造>

層状岩塩型の結晶構造を有する材料は、放電容量が高く、二次電池の正極活物質として優れることが知られている。層状岩塩型の結晶構造を有する材料として例えば、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 などがある。

20

【0054】

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

【0055】

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

【0056】

図4および図5を用いて、本発明の一態様である正極活物質100と、比較例の正極活物質について説明し、これらの違いについて述べる。図4および図5では、正極活物質が有する遷移金属としてコバルトを用いる場合について述べる。本発明の一態様である正極活物質100を、図4に示す。比較例の正極活物質を、図5に示す。図5で示す比較例の正極活物質とは、リチウム、コバルト、酸素以外の元素を内部に添加する、または正極活物質の粒子表層部にコーティングする等の加工がされていない、単純なコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）である。

30

【0057】

本発明の一態様の正極活物質は、高電圧の充放電の繰り返しにおいて、 CoO_2 層のずれを小さくすることができる。さらに、体積の変化を小さくすることができる。よって、本発明の一態様の正極活物質は、優れたサイクル特性を実現することができる。また、本発明の一態様の正極活物質は、高電圧の充電状態において安定な結晶構造を取り得る。よって、本発明の一態様の正極活物質は、高電圧の充電状態を保持した場合において、ショートが生じづらい場合がある。そのような場合には安全性がより向上するため、好ましい。

40

【0058】

〔粒子内部〕

本発明の一態様である正極活物質100では、十分に放電された状態と、高電圧で充電された状態（充電深度が0.8以上0.83以下）における、結晶構造の変化および同数の遷移金属原子あたりで比較した場合の体積の差が小さい。

【0059】

50

正極活物質 100 の充放電前後の結晶構造を、図 4 に示す。本発明の一態様である正極活物質 100 は、リチウムと、コバルトと、を有する複合酸化物である。さらに、上記に加えてニッケル及びアルミニウムを有することが好ましい。また、さらに上記に加えてマグネシウムを有することが好ましい。また、さらに上記に加えてフッ素、塩素等のハロゲンを有することが好ましい。

【0060】

図 4 に示す充電深度 0（放電状態）の結晶構造は、図 5 と同じ $R-3m$ （ $O3$ ）である。一方、本発明の一態様の正極活物質 100 は、十分に充電された充電深度 0.88 程度の場合、図 5 と異なる構造の結晶を有する。この構造は、空間群 $R-3m$ であり、スピネル型結晶構造ではないものの、コバルト、マグネシウム等のイオンが酸素 6 配位位置を占め、陽イオンの配列がスピネル型と似た対称性を有する。よって、本構造を本明細書等では擬スピネル型の結晶構造と呼ぶ。なお、図 4 に示す擬スピネル型結晶構造の図では、コバルト原子の対称性と酸素原子の対称性について説明するために、リチウムの表示を省略しているが、実際は CoO_2 層の間にコバルトに対して 10 atomic % 乃至 20 atomic % 程度のリチウムが存在する。また、 $O3$ 型結晶構造および擬スピネル型結晶構造いずれの場合も、 CoO_2 層の間、つまりリチウムサイトに、希薄にマグネシウムが存在することが好ましい。また、さらに酸素サイトに、ランダムかつ希薄にフッ素等のハロゲンが存在することが好ましい。

【0061】

なお、擬スピネル型の結晶構造は、リチウムなどの軽元素は酸素 4 配位位置を占める場合があり、この場合、局所的にはイオンの配列がスピネル型と似た対称性を有する。しかしながら、擬スピネル型の結晶構造は三方晶（空間群 $R-3m$ ）であり、立方晶であるスピネル型の結晶構造とは異なる。

【0062】

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

【0063】

正極活物質 100 では、高電圧で充電し多くのリチウムが離脱したときの、結晶構造の変化が、比較例の $LiCoO_2$ よりも抑制されている。例えば、図 4 中に点線で示すように、これらの結晶構造では CoO_2 層のずれがほとんどない。

【0064】

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

【0065】

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

【0066】

そのため、正極活物質 100 は高電圧で充放電を繰り返しても結晶構造が崩れにくい。

【0067】

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

【0068】

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

10

【0069】

しかしながら、加熱処理の温度が高すぎると、カチオンミキシングが生じてマグネシウムがコバルトサイトに入る可能性が高まる。マグネシウムがコバルトサイトに存在すると、 $R-3m$ の構造を保つ効果が小さくなってしまう場合がある。さらに、加熱処理の温度が高すぎると、層状岩塩型の構造が不安定になってしまう、リチウムが蒸散するなどの悪影響も懸念される。

【0070】

そこで、マグネシウムを粒子全体に分布させるための加熱処理よりも前に、コバルト酸リチウムにフッ素化合物等のハロゲン化合物を加えておくことが好ましい。ハロゲン化合物を加えることでコバルト酸リチウムの融点降下が起こる。融点降下させることで、カチオンミキシングが生じにくい温度で、マグネシウムを粒子全体に分布させることが容易となる。ここで、電解質が分解することで生じるフッ酸により、正極活物質が腐食してしまう場合がある。本発明の一態様である正極活物質 100 はフッ素を有することにより、電解質の分解により生じるフッ酸に対する耐食性を向上させることができる。

20

【0071】

なお、本明細書等において、電解質とは電気伝導性を有する物質を指す。電解質は、液体に限られず、ゲルや固体であってもよい。液体の電解質を電解液と呼ぶ場合があり、電解液は溶質を溶媒に溶解させて作製できる。また、固体の電解質を固体電解質と呼ぶ場合がある。

【0072】

なお、これまで正極活物質 100 がリチウムと、コバルトと、酸素と、を有する複合酸化物である場合について説明したが、コバルトに加えて、ニッケルを有していてもよい。高電圧で充電した状態を長時間保持すると、正極活物質から遷移金属が電解液に溶出し、結晶構造が崩れる恐れが生じる。しかし、本発明の一態様である正極活物質 100 は前述の濃度でニッケルを有することで、正極活物質 100 からの遷移金属の溶出を抑制できる場合がある。

30

【0073】

本発明の一態様である正極活物質 100 はニッケルを有することで、充放電電圧が下がるため、同じ容量の場合、電圧を下げて実現できるため、結果として遷移金属の溶出や電解液の分解を抑えられる可能性がある。ここで充放電電圧とは例えば、充電深度ゼロから所定の充電深度までの範囲の電圧を指す。

40

【0074】

〔粒子表層部〕

マグネシウムは正極活物質 100 の粒子全体に分布していることが好ましいが、これに加えて粒子表層部のマグネシウム濃度が、粒子全体の平均よりも高いことがより好ましい。粒子表層部のマグネシウム濃度は、例えば、X線光電子分光法 (XPS) などで測定できる。粒子全体の平均のマグネシウム濃度は、例えば、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS)、グロー放電質量分析法 (GDMS: Glow Discharge Mass Spectrometry) などで測定できる。粒子表面は、言うなれば全て結晶欠陥である上に、充電時には粒子表面からリチウムが脱離していくため、粒子内部よりもリ

50

チウム濃度が低くなりやすい部分である。そのため、粒子表面は不安定になりやすく、結晶構造が崩れやすい部分である。粒子表層部のマグネシウム濃度が高ければ、結晶構造の変化をより効果的に抑制することができる。また、粒子表層部のマグネシウム濃度が高いと、電解液が分解して生じたフッ酸に対する耐食性が向上することも期待できる。

【0075】

フッ素等のハロゲンも、正極活物質100の粒子表層部の濃度が、粒子全体の平均よりも高いことが好ましい。電解液に接する領域である粒子表層部にハロゲンが存在することで、フッ酸に対する耐食性を効果的に向上させることができる。

【0076】

このように正極活物質100の粒子表層部は粒子内部よりも、マグネシウムおよびフッ素の濃度が高い、粒子内部と異なる組成であることが好ましい。また、粒子表層部の組成として常温で安定な結晶構造をとることが好ましい。そのため、粒子表層部は粒子内部と異なる結晶構造を有していてもよい。例えば、正極活物質100の粒子表層部の少なくとも一部が、岩塩型の結晶構造を有していてもよい。また粒子表層部と粒子内部が異なる結晶構造を有する場合、粒子表層部と粒子内部の結晶の配向が概略一致していることが好ましい。

【0077】

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

【0078】

〔結晶粒界〕

正極活物質100が有するマグネシウム又はハロゲンは、粒子内部にランダムかつ希薄に存在していてもよいが、一部は結晶粒界に偏析していることがより好ましい。

【0079】

換言すれば、正極活物質100の結晶粒界およびその近傍のマグネシウム濃度は、粒子内部の他の領域よりも高いことが好ましい。また、結晶粒界およびその近傍のハロゲン濃度は、内部の他の領域より高いことが好ましい。

【0080】

粒子表面と同様、結晶粒界も面欠陥である。そのため、結晶粒界は不安定になりやすく結晶構造の変化が始まりやすい。そのため、結晶粒界およびその近傍のマグネシウム濃度が高ければ、結晶構造の変化をより効果的に抑制することができる。

【0081】

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

【0082】

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

【0083】

〔粒径〕

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

【0084】

10

20

30

40

50

なお、本明細書等において平均粒子径（D50）とは、体積基準で累積50%となるときの粒子径を指す。平均粒子径（D50）をメディアン径ともいう場合がある。

【0085】

〔分析方法〕

ある正極活物質が、高電圧で充電されたとき擬スピネル型結晶構造を示す本発明の一態様の正極活物質100であるか否かは、高電圧で充電された正極を、XRD、電子線回折、中性子線回折、電子スピン共鳴法（ESR：Electron Spin Resonance）、核磁気共鳴法（NMR：Nuclear Magnetic Resonance）、磁化測定等を用いて解析することで判断できる。特にXRDは、正極活物質が有するコバルト等の遷移金属の対称性を高分解能で解析できる、結晶性の高さおよび結晶の配向性を比較できる、格子の周期性歪みおよび結晶子サイズの解析ができる、二次電池を解体して得た正極をそのまま測定しても十分な精度を得られる、等の点で好ましい。

【0086】

本発明の一態様の正極活物質100は、これまで述べたように高電圧で充電した状態と放電状態との結晶構造の変化が少ないことが特徴である。高電圧で充電した状態と放電状態で変化が大きい結晶構造が50wt%以上を占める材料は、高電圧の充放電に耐えられないため好ましくない。そして不純物元素を添加するだけでは目的の結晶構造をとらない場合があることに注意が必要である。例えばマグネシウムおよびフッ素を有するコバルト酸リチウム、という点で共通していても、高電圧で充電した状態で擬スピネル型結晶構造が60wt%以上を占める場合と、H1-3型結晶構造が50wt%以上を占める場合と、がある。また、所定の電圧では、擬スピネル結晶構造がほぼ100wt%を占め、さらに当該所定の電圧をあげるとH1-3型結晶構造が生じる場合もある。そのため、本発明の一態様の正極活物質100であるか否かを判断するには、XRDをはじめとする結晶構造についての解析が必要である。

【0087】

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

【0088】

〔XRD〕

擬スピネル型結晶構造と、H1-3型結晶構造のモデルから計算される、CuK α 1線による理想的な粉末XRDパターンを、図6に示す。また、比較のため充電深度0のLiCoO₂（O3）と、充電深度1のCoO₂（O1）の結晶構造から計算される理想的なXRDパターンも合わせて示す。なお、LiCoO₂（O3）およびCoO₂（O1）のパターンはICSD（Inorganic Crystal Structure Database）（非特許文献5参照）より入手した結晶構造情報からMaterials Studio（BIOVIA）のモジュールの一つである、Reflex Powder Diffractionを用いて作成した。2 θ の範囲は15°から75°とし、Step size=0.01、波長 $\lambda_1=1.540562\times 10^{-10}$ m、 λ_2 は設定なし、Monochromatorはsingleとした。H1-3型結晶構造のパターンは非特許文献3に記載の結晶構造情報から同様に作成した。擬スピネルのパターンは本発明の一態様の正極活物質のXRDパターンから結晶構造を推定し、TOPAS ver. 3（Bruker社製結晶構造解析ソフトウェア）を用いてフィッティングし、他と同様にXRDパターンを作成した。

【0089】

図6に示すように、擬スピネル型結晶構造では、 $2\theta=19.30\pm 0.20^\circ$ （ 19.10° 以上 19.50° 以下）、および $2\theta=45.55\pm 0.10^\circ$ （ 45.45° 以上 45.65° 以下）に回折ピークが出現する。より詳しく述べれば、 $2\theta=19.30\pm 0.10^\circ$ （ 19.20° 以上 19.40° 以下）、および $2\theta=45.55\pm 0.$

05° (45.50°以上45.60°以下)に鋭い回折ピークが出現する。しかしH1-3型結晶構造および CoO_2 (P-3m1、O1)ではこれらの位置にピークは出現しない。そのため、高電圧で充電された状態で $2\theta = 19.28 \pm 0.60^\circ$ 、および $2\theta = 45.55 \pm 0.20^\circ$ のピークが出現することは、本発明の一態様の正極活物質100の特徴であるといえる。

【0090】

これは、充電深度0の結晶構造と、高電圧充電したときの結晶構造で、XRDの回折ピークが出現する位置が近いということもできる。より具体的には、両者の主な回折ピークのうち2つ以上、より好ましくは3つ以上において、ピークが出現する位置の差が、 $2\theta = 0.7$ 以下、より好ましくは $2\theta = 0.5$ 以下であるといえることができる。

10

【0091】

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

【0092】

測定開始から100サイクル以上の充放電を経ても、リートベルト解析を行ったとき擬スピネル型結晶構造が35wt%以上であることが好ましく、40wt%以上であることがより好ましく、43wt%以上であることがさらに好ましい。

20

【0093】

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

30

【0094】

XRDパターンから推定できる、放電状態の正極活物質の粒子が有する層状岩塩型の結晶構造において、c軸の格子定数が小さいことが好ましい。c軸の格子定数は、リチウム位置に異元素が置換する、コバルトが酸素4配位位置(Aサイト)に入るなどした場合に大きくなる。そのため、まず異元素置換およびスピネル型結晶構造の Co_3O_4 が少ない、つまり欠陥の少ない層状岩塩型の結晶構造をとる複合酸化物を作り、その後にマグネシウム源およびフッ素源を混合してマグネシウムをリチウム位置に挿入すると、良好なサイクル特性を示す正極活物質を作製できると考えられる。

【0095】

放電状態の正極活物質の結晶構造におけるa軸の格子定数が、 $2.8155 \times 10^{-10}\text{m}$ 以上 $2.8175 \times 10^{-10}\text{m}$ であり、c軸の格子定数が、 $14.045 \times 10^{-10}\text{m}$ 以上 $14.065 \times 10^{-10}\text{m}$ 以下であることが好ましい。

40

【0096】

c軸の格子定数を上記の範囲にするために、不純物は少ない方が好ましく、特にコバルト、マンガン、ニッケル以外の遷移金属は少ない方が好ましい。具体的には、コバルト、マンガン、ニッケル以外の遷移金属の濃度は、3000ppm (weight)以下であることが好ましく、1500ppm (weight)以下であることがより好ましい。また、リチウムとコバルト、マンガン、ニッケルとのカチオンミキシングは少ない方が好ましい。

【0097】

50

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

【0098】

[ESR]

ここで、図7乃至図9を用いて、擬スピネル型結晶構造と、他の結晶構造との違いを、ESRを用いて判断する場合について説明する。具体的には、リチウム金属の電位を基準として、4.6V充電後に擬スピネル型結晶構造を取り得る本発明の一態様である正極活物質と、擬スピネル構造を取らない比較例の正極活物質の違いについて、説明する。

10

【0099】

擬スピネル型結晶構造では、図4および図7Aに示すように、コバルトは酸素6配位のサイトに存在する。図7Bに示すように、酸素6配位のコバルトでは3d軌道がe_g軌道とt_{2g}軌道に分裂する。酸素6配位のコバルトにおいて、酸素が存在する方向の軌道であるe_g軌道と比較して、酸素が存在する方向を避けた軌道であるt_{2g}軌道はエネルギーが低く、t_{2g}軌道が基底状態である。酸素6配位サイトに存在するコバルトの一部はCo³⁺であり、基底状態のCo³⁺はt_{2g}軌道が全て埋まった反磁性(スピン量子数S=0)である。しかし、酸素6配位サイトに存在するコバルトの他の一部はCo²⁺またはCo⁴⁺であってもよく、基底状態のCo²⁺またはCo⁴⁺は常磁性(スピン量子数S=1/2)である。この常磁性のコバルトは、Co²⁺とCo⁴⁺のどちらの場合も不対電子が1つ(スピン量子数S=1/2)であるためESRでは区別がつかない。

20

【0100】

本発明の一態様である正極活物質は、リチウム金属の電位を基準として、4.6V充電後に擬スピネル型結晶構造を取り得、かつニッケルを有する。このような正極活物質において、コバルトに置換したニッケルは酸素6配位のサイトに存在する。図8に示すように、酸素6配位サイトに存在するニッケルの一部はNi²⁺であり、基底状態のNi²⁺は常磁性(スピン量子数S=1)である。また、酸素6配位サイトに存在するニッケルの他の一部はNi³⁺であってもよく、基底状態のNi³⁺は常磁性(スピン量子数S=1/2)である。また、酸素6配位サイトに存在するニッケルの他の一部はNi⁴⁺であってもよく、基底状態のNi⁴⁺は反磁性(スピン量子数S=0)である。

30

【0101】

一方、比較例の正極活物質では、充電された状態で粒子表層部にリチウムを含まないスピネル型の結晶構造を有しうると述べられているものがある。この場合、図9Aに示すスピネル型結晶構造であるCo₃O₄を有することになる。

【0102】

スピネルを一般式A[B₂]O₄で記述する場合、元素Aは酸素4配位、元素Bは酸素6配位となる。そこで本明細書等では、酸素4配位のサイトをAサイト、酸素6配位のサイトをBサイトと呼ぶ場合がある。

【0103】

スピネル型結晶構造のCo₃O₄では、酸素6配位のBサイトだけでなく、酸素4配位のAサイトにもコバルトが存在する。図9Bで示すように、酸素4配位のコバルトでは3d軌道が分裂したe軌道とt₂軌道のうち、e軌道のエネルギーが低く、e軌道が基底状態である。そのため、酸素4配位のCo²⁺、Co³⁺およびCo⁴⁺は基底状態においていずれも不対電子を有し、常磁性である。したがって、スピネル型Co₃O₄を十分に有する粒子をESR等で分析すれば、常磁性である酸素4配位のCo²⁺(スピン量子数S=3/2)、Co³⁺(スピン量子数S=1)またはCo⁴⁺(スピン量子数S=1/2)に起因するシグナルが検出されるはずである。

40

【0104】

しかしながら、本発明の一態様の正極活物質100では、酸素4配位の常磁性コバルトに起因するシグナルが確認できないほど少ない。そのため、正スピネルとは異なり、本明

50

細書等という擬スピネルにはE S Rで検出できる量の酸素4配位のコバルトが含まれていない。そのため比較例の正極活物質と比較して、本発明の一態様の正極活物質100は、E S R等で検出できるスピネル型 Co_3O_4 に起因するシグナルが小さいか、確認できないほど少ない場合がある。スピネル型 Co_3O_4 は充放電反応に寄与しないため、スピネル型 Co_3O_4 は少ないほど好ましい。このようにE S R分析からも、正極活物質100は、比較例の正極活物質と異なるものであると判断することができる。

【0105】

本発明の一態様である正極活物質は、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{2+} 及び Co^{4+} のいずれか一以上を有する。また、本発明の一態様である正極活物質は、E S R分析によって観察される Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{2+} 及び Co^{4+} のいずれか一以上に起因するスピン密度が $2.0 \times 10^{17} \text{ spins/g}$ 以上 $1.0 \times 10^{21} \text{ spins/g}$ 以下が好ましく、 $4.0 \times 10^{17} \text{ spins/g}$ 以上 $5.0 \times 10^{20} \text{ spins/g}$ 以下がさらに好ましく、 $6.0 \times 10^{17} \text{ spins/g}$ 以上 $1.0 \times 10^{20} \text{ spins/g}$ 以下がさらに好ましく、 $1.0 \times 10^{18} \text{ spins/g}$ 以上 $5.0 \times 10^{19} \text{ spins/g}$ 以下がさらに好ましい。正極活物質のスピン密度は、例えば、E S R分析で評価できる。また、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{2+} 及び Co^{4+} のいずれか一以上に起因するE S Rシグナルはg値が2.15付近に観察される。前述のスピン密度は室温(300K)のE S R分析で得られる値を指し、正極活物質の重量当たりのスピン数である。前述のスピン密度は、E S R分析によって得られたスピン数を、E S R分析に用いた試料の重量で除することで算出できる。

【0106】

本発明の一態様である正極活物質は、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{2+} 及び Co^{4+} のいずれか一以上に起因するスピン密度が $3.5 \times 10^{-5} \text{ spins/Co原子}$ 以上 $1.6 \times 10^{-1} \text{ spins/Co原子}$ 以下が好ましく、 $6.8 \times 10^{-5} \text{ spins/Co原子}$ 以上 $8.2 \times 10^{-2} \text{ spins/Co原子}$ 以下がさらに好ましく、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ spins/Co原子}$ 以上 $1.6 \times 10^{-2} \text{ spins/Co原子}$ 以下がさらに好ましく、 $1.7 \times 10^{-4} \text{ spins/Co原子}$ 以上 $8.2 \times 10^{-3} \text{ spins/Co原子}$ 以下がさらに好ましい。前述のスピン密度は、室温(300K)のE S R分析で得られる値を指し、正極活物質のコバルト原子当たりのスピン数である。前述のスピン密度は、E S R分析によって得られたスピン数を、E S R分析に用いた正極活物質中のコバルト原子数で除することで算出できる。正極活物質中のコバルト原子数は、例えば、コバルト酸リチウムの場合は組成を LiCoO_2 とし、その分子量97.87及びE S R分析に用いた正極活物質の重量から算出できる。

【0107】

前述のスピン密度を有する正極活物質とすることで、結晶構造が安定となり、充放電を繰り返した際に結晶構造が崩れることを抑制できる。また、本発明の一態様である正極活物質を二次電池に用いることで、サイクル特性およびレート特性に優れた二次電池とすることができる。また、前述のスピン密度を有する正極活物質は、充電状態で擬スピネル結晶構造になることがある。

【0108】

【XPS】

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

【0109】

正極活物質100についてXPS分析をしたとき、コバルトの濃度を1としたときの、マグネシウムの濃度の相対値は0.4以上1.5以下が好ましく、0.45以上1.00未満がより好ましい。またフッ素等のハロゲン濃度の相対値は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。

【0110】

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

【0111】

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

【0112】

[EDX]

粒子内部、粒子表層部および結晶粒界近傍における各種元素の濃度は、例えば、エネルギー分散型X線分光法(EDX: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)を用いて評価できる。EDX測定のうち、領域内を走査しながら測定し、領域内を2次元に評価することをEDX面分析と呼ぶ場合がある。また、EDXの面分析から、線状の領域のデータを抽出し、原子濃度について正極活物質粒子内の分布を評価することを線分析と呼ぶ場合がある。

【0113】

EDX面分析(例えば元素マッピング)により、粒子内部、粒子表層部および結晶粒界近傍における、マグネシウムおよびフッ素の濃度を定量的に分析することができる。また、EDX線分析により、マグネシウムおよびフッ素の濃度のピークを分析することができる。

【0114】

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

【0115】

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

【0116】

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

【0117】

[dQ/dV vs V 曲線]

本発明の一態様の正極活物質は、高電圧で充電した後、例えば0.2 C以下の低いレートで放電すると、放電終了間近に特徴的な電圧の変化が表れることがある。この変化は、放電曲線から求めたdQ/dV vs V 曲線において、3.5 Vから3.9 Vの範囲に、少なくとも1つのピークが存在することで明瞭に確かめることができる。

10

20

30

40

50

【0118】

〔充電方法〕

ある複合酸化物が、本発明の一態様の正極活物質100であるか否かは、例えば対極リチウムでコインセル（CR2032タイプ、直径20mm高さ3.2mm）を作製し、高電圧充電することで判断できる。

【0119】

より具体的には、正極には、正極活物質、導電助剤およびバインダを混合したスラリーを、アルミニウム箔の正極集電体に塗工したものをを用いることができる。

【0120】

対極にはリチウム金属を用いることができる。なお対極にリチウム金属以外の材料を用いたときは、二次電池の電位と正極の電位が異なる。本明細書等における電圧および電位は、特に言及しない場合、正極の電位である。

【0121】

電解液が有する電解質には、1mol/Lの六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を用い、電解液には、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）がEC：DEC＝3：7（体積比）、ビニレンカーボネート（VC）が2wt%で混合されたものをを用いることができる。

【0122】

セパレータには厚さ25μmのポリプロピレンを用いることができる。

【0123】

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

【0124】

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

【0125】

<比較例の正極活物質>

比較例の正極活物質の一のコバルト酸リチウムLiCoO₂は、非特許文献1および非特許文献2等で述べられているように、充電深度によって結晶構造が変化する。コバルト酸リチウムの代表的な結晶構造を図5に示す。

【0126】

図5に示すように、充電深度0（放電状態）であるコバルト酸リチウムは、空間群R-3mの結晶構造を有する領域を有し、ユニットセル中にCoO₂層が3層存在する。そのためこの結晶構造を、O3型結晶構造と呼ぶ場合がある。なお、CoO₂層とはコバルトに酸素が6配位した8面体構造が、稜共有の状態で平面に連続した構造をいうこととする。

【0127】

充電深度1のときは、空間群P-3m1の結晶構造を有し、ユニットセル中にCoO₂層が1層存在する。そのためこの結晶構造を、O1型結晶構造と呼ぶ場合がある。

【0128】

充電深度が0.88程度のときのコバルト酸リチウムは、空間群R-3mの結晶構造を有する。この構造は、P-3m1（O1）のようなCoO₂の構造と、R-3m（O3）のようなLiCoO₂の構造と、が交互に積層された構造ともいえる。そのためこの結晶構造を、H1-3型結晶構造と呼ぶ場合がある。なお、実際にはH1-3型結晶構造は、ユニットセルあたりのコバルト原子の数が他の構造の2倍となっている。しかし、図5をはじめ本明細書では、他の構造と比較しやすくするためH1-3型結晶構造のc軸をユニ

10

20

30

40

50

ットセルの $1/2$ にした図で示すこととする。

【0129】

H1-3型結晶構造は一例として、非特許文献3に記載があるように、ユニットセルにおけるコバルトと酸素の座標を、Co (0, 0, 0.42150 ± 0.00016)、O1 (0, 0, 0.27671 ± 0.00045)、O2 (0, 0, 0.11535 ± 0.00045) と表すことができる。O1およびO2はそれぞれ酸素原子である。このようにH1-3型結晶構造は、1つのコバルトおよび2つの酸素を用いたユニットセルにより表される。一方、後述するように、本発明の一態様の擬スピネル型の結晶構造は好ましくは、1つのコバルトおよび1つの酸素を用いたユニットセルにより表される。これは、擬スピネルの構造の場合とH1-3型構造の場合では、コバルトと酸素との対称性が異なり、擬スピネルの構造の方が、H1-3型構造に比べてO3の構造からの変化が小さいことを示す。正極活物質が有する結晶構造をいずれのユニットセルを用いて表すのがより好ましいか、の選択は例えば、XRDのリートベルト解析において、GOF (Goodness of Fit) の値がより小さくなるように選択すればよい。

10

【0130】

充電深度が0.88程度、またはそれ以上になるような高電圧の充電と、放電とを繰り返すと、コバルト酸リチウムはH1-3型結晶構造と、放電状態のR-3m (O3) の構造と、の間で結晶構造の変化（つまり、非平衡な相変化）を繰り返すことになる。

【0131】

しかしながら、これらの2つの結晶構造は、CoO₂層のずれが大きい。図5に点線および両矢印で示すように、H1-3型結晶構造では、CoO₂層がR-3m (O3) から大きくずれている。このようなダイナミックな構造変化は、結晶構造の安定性に悪影響を与える。

20

【0132】

さらに、H1-3型結晶構造とO3型結晶構造とでは体積の差も大きい。同数のコバルト原子あたりで比較した場合、H1-3型結晶構造と放電状態のO3型結晶構造の体積の差は3.5%以上である。

【0133】

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

30

【0134】

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

【0135】

<第一原理計算>

次に、コバルト酸リチウムの一部を他の元素に置換した場合の結晶構造の安定性を計算により推定する。

【0136】

図5に示すように比較例のコバルト酸リチウムは、充電深度1に近いとき空間群P-3m1に属するO1構造となる。しかしダイナミックな構造変化は、結晶構造の安定性に悪影響を与える。そのため充電深度1に近いときも、空間群R-3mに属する擬スピネル構造であることが好ましい。

40

【0137】

そこで、コバルト酸リチウムのリチウムサイトの一部およびコバルトサイトの一部に各種元素を配置し、どの元素を配置すると空間群R-3mに属する擬スピネル構造が安定であるかを計算する。

【0138】

計算モデルは以下の2種用意する。いずれもCoO₂の八面体の面共有によって構成さ

50

れる層を有し、リチウムを有さないので、充電深度 1 の場合のモデルと考えることができる。

- (1) 空間群 R-3m に属するモデル。擬スピネル構造ともいう。
- (2) 空間群 P-3m1 に属するモデル。O1 構造ともいう。

【0139】

その他の計算条件を表 1 に示す。U ポテンシャルは非特許文献 6 から U=2 とする。

【0140】

【表 1】

ソフト	VASP
汎関数	GGA
擬ポテンシャル	PAW(PBE.52)
計算手法	GGA+U法 (Uポテンシャルで遷移金属とOの結合の強さを補正) U=2 optB88法(ファンデルワールス力を補正)
結晶構造	擬スピネル構造またはO1構造
原子数	Co:12個、O:24個、ドーピング元素:1個 または、 Co:11個、Ni:1個、O:24個、ドーピング元素:1個
計算対象	格子と原子位置を最適化

【0141】

【Li サイトに各種元素を配置】

まずリチウムサイトの 1 つに、何も元素を配置しない場合と、ドーピング元素 110 を配置した場合について安定化エネルギー差を計算する。ドーピング元素はリチウム、マグネシウム、コバルト、ニッケルまたはマンガンとする。

【0142】

図 10A は空間群 R-3m に属する擬スピネル構造のリチウムサイトにドーピング元素 110 を配置した図である。図 10B は空間群 P-3m1 に属する O1 構造のリチウムサイトにドーピング元素 110 を配置した図である。

【0143】

安定化エネルギー差 ΔE は下記式 (1) とする。

【0144】

【数 1】

$$\Delta E=E_{P-3m1}-E_{R-3m} \tag{1}$$

【0145】

上記の条件で安定化エネルギー差 ΔE を計算した結果を表 2 に示す。

【0146】

【表 2】

Liサイト	E(eV)		ΔE (meV/atom)
	P-3m1 (O1)	R-3m (O3)	
無し	-129.695	-129.646	-1.359
Li	-134.963	-135.048	2.295
Mg	-135.059	-135.335	7.472
Co	-134.355	-133.868	-13.161
Ni	-132.232	-131.964	-7.222
Mn	-139.101	-138.621	-12.975

【0147】

リチウムおよびマグネシウムは ΔE が正の値となる。そのためこれらがリチウムサイトに存在することで、空間群R-3mに属する擬スピネル構造が安定化することが分かる。特にマグネシウムがリチウムサイトに存在することは、安定化に大きく寄与する。

【0148】

〔CoサイトにNi、Liサイトに各種元素を配置〕

次に、コバルトサイトの1つにコバルトに代えてニッケル111を配置し、これに近接するリチウムサイトに上記と同じドーピング元素110を配置した場合について安定化エネルギー差を計算する。

【0149】

ニッケル、ドーピング元素、およびこれらと近接する酸素の位置関係は2種類存在し、相互作用が異なる。そのためニッケルと酸素とドーピング元素のなす角が 90° となる場合（配置1）と、ニッケルと酸素とドーピング元素のなす角が 180° となる場合（配置2）の2種類のモデルについて計算し、より安定な方（エネルギーの低い方）を採用する。

【0150】

図11Aおよび図11Bは空間群R-3mに属する擬スピネル構造のコバルトサイトにニッケル111、リチウムサイトにドーピング元素110を配置した図である。図11Aは図中の点線矢印で示すようにニッケルと酸素とドーピング元素のなす角が 90° である配置1の図である。図11Bはニッケルと酸素とドーピング元素のなす角が 180° である配置2の図である。

【0151】

図11Cおよび図11Dは空間群P-3m1に属するO1構造のコバルトサイトにニッケル111、リチウムサイトにドーピング元素110を配置した図である。図11Cはニッケルと酸素とドーピング元素のなす角が 90° である配置1の図である。図11Dはニッケルと酸素とドーピング元素のなす角が 180° である配置2の図である。

【0152】

安定化エネルギー差 ΔE は下記式（2）とする。

【0153】

【数2】

$$\Delta E = E_{P-3m1(Lower)} - E_{R-3m(Lower)} \quad (2)$$

10

20

30

40

50

【0154】

上記の条件で安定化エネルギー差 ΔE を計算した結果を表3に示す。

【0155】

【表3】

Liサイト		E(eV)		ΔE (meV/atom)
		P-3m1	R-3m	
	無し	-127.878	-127.943	1.786
Li	配置1	-133.116	-133.345	3.981
	配置2	-133.213	-133.360	
Mg	配置1	-133.387	-133.704	8.574
	配置2	-133.198	-133.356	
Co	配置1	-132.742	-131.969	-12.065
	配置2	-131.997	-132.296	
Ni	配置1	-130.849	-130.909	1.603
	配置2	-130.699	-130.646	
Mn	配置1	-137.269	-137.100	-4.567
	配置2	-136.846	-136.772	

【0156】

表3に示すようにドーピング元素がない場合、およびドーピング元素がリチウム、マグネシウム、ニッケルの場合に ΔE が正の値となる。表2のコバルトサイトに置換がない場合と比較すると、表3のコバルトサイトにニッケルが置換されている場合の方が、 ΔE は全体的に増加している。つまり、コバルトサイトの一部にニッケルを有する正極活物質は、R-3mに属する擬スピネル構造を保ちやすくなる。

【0157】

特にコバルトサイトにニッケルが置換され、かつ近接するリチウムサイトにマグネシウムが存在することは、空間群 R-3m に属する擬スピネル構造の安定化に大きく寄与する。

【0158】

このように、本発明の一態様の正極活物質100のように、リチウムとコバルトと酸素に加えて、ニッケルおよびマグネシウムを有する正極活物質は、R-3mの結晶構造を保ちやすい。これにより比較例の正極活物質ではP-3m1の結晶構造となるような高電圧の充放電を繰り返しても結晶構造が崩れにくい。そのためサイクル特性およびレート特性に優れた二次電池とすることができる。

【0159】

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて用いることができる。

【0160】

(実施の形態2)

本発明の一態様の正極活物質の作製方法の一例について説明する。

【0161】

<作製方法1>

本発明の一態様の正極活物質の作製方法の一例を、図12を用いて説明する。

【0162】

(ステップS11)

まず、混合物 901 の材料として、リチウム源、マグネシウム源、およびハロゲン源を用意する（図 12 のステップ S 11）。なお、図 12 では、リチウム源を Li 源、マグネシウム源を Mg 源と記している。また、次の混合および粉碎工程を湿式で行う場合は、第 1 の溶媒を用意する。

【0163】

リチウム源として、リチウムを有する材料を用いることができる。リチウム源として、例えばフッ化リチウム、炭酸リチウムを用いることができる。

【0164】

マグネシウム源として、マグネシウムを有する材料を用いることができる。マグネシウム源として、例えばフッ化マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム等を用いることができる。

【0165】

ハロゲン源として、フッ素、塩素等のハロゲンを有する材料を用いることができる。ハロゲン源がリチウム源を兼ねてもよく、リチウム源及びハロゲン源としてリチウム及びハロゲンを有する材料を用いることができる。リチウム源及びハロゲン源として、例えばフッ化リチウム、塩化リチウムなどを用いることができる。フッ化リチウムは融点が 848℃と比較的低く、後述するアニール工程で溶融しやすいため、リチウム源及びハロゲン源として好適に用いることができる。また、ハロゲン源がマグネシウム源を兼ねてもよく、マグネシウム源及びハロゲン源としてマグネシウム及びハロゲンを有する材料を用いることができる。マグネシウム源及びハロゲン源として、例えばフッ化マグネシウム、塩化マグネシウムなどを用いることができる。

【0166】

第 1 の溶媒として、アセトン等のケトン、エタノールおよびイソプロパノール等のアルコール、エーテル、ジオキサン、アセトニトリル、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等を用いることができる。リチウムと反応が起こりにくい、非プロトン性溶媒を用いることがより好ましく、例えば、アセトンを好適に用いることができる。

【0167】

リチウム源及びハロゲン源としてフッ化リチウム（LiF）、マグネシウム源及びハロゲン源としてフッ化マグネシウム（MgF₂）を用いる場合を例に挙げて、具体的に説明する。

【0168】

フッ化リチウムとフッ化マグネシウムは、LiF:MgF₂=65:35（モル比）程度で混合すると融点を下げる効果が最も高くなる（非特許文献 4）。一方、フッ化リチウムが多くなると、リチウムが過剰になりすぎサイクル特性が悪化する懸念がある。そのため、フッ化リチウム LiF とフッ化マグネシウム MgF₂ のモル比は、LiF:MgF₂=x:1（0≤x≤1.9）であることが好ましく、LiF:MgF₂=x:1（0.1≤x≤0.5）がより好ましく、LiF:MgF₂=x:1（x=0.33 近傍）がさらに好ましい。また、次の混合および粉碎工程を湿式で行う場合は、アセトンを好適に用いることができる。

【0169】

〔ステップ S 12〕

次に、ステップ S 11 で用意した材料を混合および粉碎する（図 12 のステップ S 12）。混合は乾式または湿式で行うことができるが、湿式はより小さく粉碎することができるため好ましい。混合には例えばボールミル、ビーズミル等を用いることができる。ボールミルを用いる場合は、例えばメディアとしてジルコニアボールを用いることが好ましい。この混合および粉碎工程を十分に行い、材料を微粉化することが好ましい。混合手段として、ブレンダー、ミキサー、ボールミルによる混合を好適に用いることができる。

【0170】

〔ステップ S 13、ステップ S 14〕

次に、ステップ S 12 で混合、粉碎した材料を回収し（図 12 のステップ S 13）、混

10

20

30

40

50

合物 901 を得る（図 12 のステップ S 14）。

【0171】

混合物 901 は、例えば D50 が 600 nm 以上 20 μ m 以下であることが好ましく、1 μ m 以上 10 μ m 以下であることがより好ましい。このように微粉化された混合物 901 ならば、後の工程でリチウム及び遷移金属を有する複合酸化物と混合したときに、複合酸化物の粒子の表面に混合物 901 を均一に付着させやすい。複合酸化物の粒子の表面に混合物 901 が均一に付着していると、加熱後に複合酸化物粒子の表層部にもれなくハロゲンおよびマグネシウムを分布させやすいため好ましい。表層部にハロゲンおよびマグネシウムが含まれない領域があると、充電状態において前述の擬スピネル型の結晶構造になりにくいおそれがある。

10

【0172】

〔ステップ S 31〕

混合物 904 の材料として、ニッケル源を用意する（図 12 のステップ S 31）。なお、図 12 では、ニッケル源を Ni 源と記している。また、次の混合および粉碎工程を湿式で行う場合は、第 2 の溶媒を用意する。

【0173】

ニッケル源として、ニッケルを有する材料を用いることができる。ニッケル源として、例えば水酸化ニッケル、酸化ニッケル、酢酸ニッケル、硝酸ニッケル、炭酸ニッケル、硫酸ニッケルを用いることができる。

【0174】

第 2 の溶媒として、アセトン等のケトン、エタノールおよびイソプロパノール等のアルコール、エーテル、ジオキサン、アセトニトリル、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等を用いることができる。リチウムと反応が起こりにくい、非プロトン性溶媒を用いることがより好ましく、例えば、アセトンを好適に用いることができる。

20

【0175】

〔ステップ S 32〕

次に、ステップ S 31 で用意した材料を混合および粉碎する（図 12 のステップ S 32）。混合は乾式または湿式で行うことができるが、湿式はより小さく粉碎することができるため好ましい。混合には例えばボールミル、ビーズミル等を用いることができる。ボールミルを用いる場合は、例えばメディアとしてジルコニアボールを用いることが好ましい。この混合および粉碎工程を十分に行い、材料を微粉化することが好ましい。混合手段として、ブレンダー、ミキサー、ボールミルによる混合を好適に用いることができる。

30

【0176】

〔ステップ S 33、ステップ S 34〕

次に、ステップ S 32 で混合、粉碎した材料を回収し（図 12 のステップ S 33）、混合物 904 を得る（図 12 のステップ S 34）。

【0177】

〔ステップ S 51〕

混合物 907 の材料として、アルミニウム源を用意する（図 12 のステップ S 51）。なお、図 12 では、アルミニウム源を Al 源と記している。また、次の混合および粉碎工程を湿式で行う場合は、第 3 の溶媒を用意する。

40

【0178】

アルミニウム源として、アルミニウムを有する材料を用いることができる。アルミニウム源として、例えば水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、アルミニウムイソプロポキシド、炭酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウムを用いることができる。

【0179】

第 3 の溶媒として、アセトン等のケトン、エタノールおよびイソプロパノール等のアルコール、エーテル、ジオキサン、アセトニトリル、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等を用いることができる。リチウムと反応が起こりにくい、非プロトン性溶媒を用いる

50

ことがより好ましく、例えば、アセトンを好適に用いることができる。

【0180】

〔ステップS52〕

次に、ステップS51で用意した材料を混合および粉碎する（図12のステップS52）。混合は乾式または湿式で行うことができるが、湿式はより小さく粉碎することができるため好ましい。混合には例えばボールミル、ビーズミル等を用いることができる。ボールミルを用いる場合は、例えばメディアとしてジルコニアボールを用いることが好ましい。この混合および粉碎工程を十分に行い、材料を微粉化することが好ましい。混合手段として、ブレンダー、ミキサー、ボールミルによる混合を好適に用いることができる。

【0181】

〔ステップS53、ステップS54〕

次に、ステップS52で混合、粉碎した材料を回収し（図12のステップS53）、混合物907を得る（図12のステップS54）。

【0182】

〔ステップS21〕

リチウム及び遷移金属を有する複合酸化物を用意する（図12のステップS21）。リチウム及び遷移金属を有する複合酸化物として、例えばコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）を用いることができる。

【0183】

ステップS21では、あらかじめ合成されたリチウム及び遷移金属を有する複合酸化物を用いてもよい。その場合、不純物の少ないリチウム及び遷移金属を有する複合酸化物を用いることが好ましい。本明細書等では、リチウム及び遷移金属を有する複合酸化物、および正極活物質について主成分をリチウム、コバルト、ニッケル、マンガン、アルミニウムおよび酸素とし、上記主成分以外の元素を不純物とする。例えばグロー放電質量分析法で分析したとき、不純物濃度があわせて10,000ppm（weight）以下であることが好ましく、5000ppm（weight）以下がより好ましい。特に、チタンおよびヒ素等の金属の不純物濃度があわせて3000ppm（weight）以下であることが好ましく、1500ppm（weight）以下であることがより好ましい。

【0184】

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

【0185】

ステップS21のリチウム及び遷移金属を有する複合酸化物は欠陥およびひずみの少ない層状岩塩型の結晶構造を有することが好ましい。そのため、不純物の少ない複合酸化物であることが好ましい。リチウム及び遷移金属を有する複合酸化物に不純物が多く含まれると、欠陥またはひずみの多い結晶構造となる可能性が高い。

【0186】

〔ステップS62〕

次に、ステップS14で得た混合物901、ステップS34で得た混合物904、ステップS54で得た混合物907、並びにステップS21で用意したリチウム及び遷移金属を有する複合酸化物を混合する（図12のステップS62）。リチウム及び遷移金属を有する複合酸化物中の遷移金属の原子数TMと、混合物901が有するマグネシウムの原子数 Mg_{Mix1} との比は、 $\text{TM}:\text{Mg}_{\text{Mix1}}=1:y$ （ $0.005 \leq y \leq 0.05$ ）であることが好ましく、 $\text{TM}:\text{Mg}_{\text{Mix1}}=1:y$ （ $0.007 \leq y \leq 0.04$ ）であること

10

20

30

40

50

がより好ましく、 $TM:MgM_{ix1}=1:0.02$ 程度がさらに好ましい。

【0187】

ステップS62の混合は、複合酸化物の粒子を破壊しないためにステップS12の混合よりも穏やかな条件とすることが好ましい。例えば、ステップS12の混合よりも回転数が少ない、または時間が短い条件とすることが好ましい。また湿式よりも乾式のほうが穏やかな条件であると言える。混合には例えばボールミル、ビーズミル等を用いることができる。ボールミルを用いる場合は、例えばメディアとしてジルコニアボールを用いることが好ましい。

【0188】

〔ステップS63、ステップS64〕

次に、ステップS62で混合した材料を回収し（図12のステップS63）、混合物906を得る（図12のステップS64）。

【0189】

〔ステップS65〕

次に、混合物906を加熱する（図12のステップS65）。本工程は、アニールまたは焼成という場合がある。

【0190】

アニールは、適切な温度および時間で行うことが好ましい。適切な温度および時間は、ステップS21で用意したリチウム及び遷移金属を有する複合酸化物の粒子の大きさおよび組成等の条件により変化する。粒子が小さい場合は、大きい場合よりも低い温度または短い時間がより好ましい場合がある。

【0191】

例えば、ステップS21で用意したリチウム及び遷移金属を有する複合酸化物の粒子の平均粒子径（D50）が $12\mu m$ 程度の場合、アニール温度は例えば $700^{\circ}C$ 以上 $950^{\circ}C$ 以下が好ましい。アニール時間は例えば3時間以上が好ましく、10時間以上がより好ましく、60時間以上がさらに好ましい。

【0192】

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

【0193】

混合物906をアニールすると、まず混合物906のうち融点の低い材料（例えばフッ化リチウム、融点 $848^{\circ}C$ ）が熔融し、複合酸化物粒子の表層部に分布すると考えられる。次に、この熔融した材料の存在により他の材料の融点降下が起こり、他の材料が熔融すると推測される。例えば、フッ化マグネシウム（融点 $1263^{\circ}C$ ）が熔融し、複合酸化物粒子の表層部に分布すると考えられる。

【0194】

この混合物906が有する元素の拡散は、複合酸化物粒子の内部よりも、表層部および粒界近傍の方が速い。そのためマグネシウムおよびハロゲンは、表層部および粒界近傍において、内部よりも高濃度となる。後述するが表層部および粒界近傍のマグネシウム濃度が高いと、結晶構造の変化をより効果的に抑制することができる。

【0195】

〔ステップS66、ステップS67〕

次に、ステップS65でアニールした材料を回収し（図12のステップS66）、本発明の一態様である正極活物質100を得る（図12のステップS67）。さらに、粒子をふるいにかけることが好ましい。

【0196】

上記の工程で、本発明の一態様の正極活物質100を作製することができる。

【0197】

<作製方法2>

前述の作製方法1に示す本発明の一態様の正極活物質の作製方法とは異なる作製方法について、説明する。なお、前述と重複する部分については説明を省略し、相違する部分に

10

20

30

40

50

ついて説明する。

【0198】

本発明の一態様の正極活物質の作製方法の一例を、図13を用いて説明する。

【0199】

〔ステップS11〕

まず、混合物901の材料として、リチウム源、マグネシウム源、ハロゲン源、ニッケル源及びアルミニウム源を用意する（図13のステップS11）。また、次の混合および粉碎工程を湿式で行う場合は、第1の溶媒を用意する。リチウム源、マグネシウム源、ハロゲン源、ニッケル源、アルミニウム源、及び第1の溶媒については、作製方法1の記載を参照できるため、詳細な説明は省略する。

【0200】

〔ステップS12〕

次に、ステップS11で用意した材料を混合および粉碎する（図13のステップS12）。混合は乾式または湿式で行うことができるが、湿式はより小さく粉碎することができるため好ましい。混合には例えばボールミル、ビーズミル等を用いることができる。ボールミルを用いる場合は、例えばメディアとしてジルコニアボールを用いることが好ましい。この混合および粉碎工程を十分に行い、材料を微粉化することが好ましい。混合手段として、ブレンダー、ミキサー、ボールミルによる混合を好適に用いることができる。この混合および粉碎工程を十分に行い、上記材料を微粉化することが好ましい。

【0201】

〔ステップS13、ステップS14〕

次に、ステップS12で混合、粉碎した材料を回収し（図13のステップS13）、混合物901を得る（図13のステップS14）。

【0202】

〔ステップS21〕

リチウム及び遷移金属を有する複合酸化物を用意する（図13のステップS21）。リチウム及び遷移金属を有する複合酸化物として、例えばコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）を用いることができる。ステップS21については、作製方法1の記載を参照できるため、詳細な説明は省略する。

【0203】

〔ステップS62〕

次に、ステップS14で得た混合物901、並びにステップS21で用意したリチウム及び遷移金属を有する複合酸化物を混合する（図13のステップS62）。リチウム及び遷移金属を有する複合酸化物中の遷移金属の原子数 T_M と、混合物901が有するマグネシウムの原子数 Mg_{mix1} との比は、 $T_M : Mg_{mix1} = 1 : y$ （ $0.005 \leq y \leq 0.05$ ）であることが好ましく、 $T_M : Mg_{mix1} = 1 : y$ （ $0.007 \leq y \leq 0.04$ ）であることがより好ましく、 $T_M : Mg_{mix1} = 1 : 0.02$ 程度がさらに好ましい。

【0204】

ステップS63以降は、作製方法1と同一であるため、詳細な説明は省略する。ステップS63以降の作製手順に従えば、ステップS67で本発明の一態様である正極活物質100が得られる。さらに、粒子をふるいにかけることが好ましい。

【0205】

上記の工程で、本発明の一態様の正極活物質100を作製することができる。

【0206】

<作製方法3>

前述の作製方法1、作製方法2に示す本発明の一態様の正極活物質の作製方法とは異なる作製方法について、説明する。なお、前述と重複する部分については説明を省略し、相違する部分について説明する。

【0207】

本発明の一態様の正極活物質の作製方法の一例を、図14を用いて説明する。

【0208】

〔ステップS11〕

まず、混合物901の材料として、リチウム源、マグネシウム源及びハロゲン源を用意する（図14のステップS11）。また、次の混合および粉碎工程を湿式で行う場合は、第1の溶媒を用意する。リチウム源、マグネシウム源、ハロゲン源、及び第1の溶媒については、作製方法1の記載を参照できるため、詳細な説明は省略する。

【0209】

〔ステップS12〕

次に、ステップS11で用意した材料を混合および粉碎する（図14のステップS12）。ステップS12については、作製方法1の記載を参照できるため、詳細な説明は省略する。

10

【0210】

〔ステップS13、ステップS14〕

次に、ステップS12で混合、粉碎した材料を回収し（図14のステップS13）、混合物901を得る（図14のステップS14）。

【0211】

〔ステップS21〕

リチウム及び遷移金属を有する複合酸化物を用意する（図14のステップS21）。リチウム及び遷移金属を有する複合酸化物として、例えばコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）を用いることができる。ステップS21については、作製方法1の記載を参照できるため、詳細な説明は省略する。

20

【0212】

〔ステップS22〕

次に、ステップS14で得た混合物901、並びにステップS21で用意したリチウム及び遷移金属を有する複合酸化物を、混合および粉碎する（図14のステップS22）。リチウム及び遷移金属を有する複合酸化物中の遷移金属の原子数 TM と、混合物901が有するマグネシウムの原子数 Mg_{Mix1} との比は、 $\text{TM}:\text{Mg}_{\text{Mix1}}=1:y$ （ $0.005 \leq y \leq 0.05$ ）であることが好ましく、 $\text{TM}:\text{Mg}_{\text{Mix1}}=1:y$ （ $0.007 \leq y \leq 0.04$ ）であることがより好ましく、 $\text{TM}:\text{Mg}_{\text{Mix1}}=1:0.02$ 程度がさらに好ましい。

30

【0213】

ステップS22の混合は、複合酸化物の粒子を破壊しないためにステップS12の混合よりも穏やかな条件とすることが好ましい。例えば、ステップS12の混合よりも回転数が少ない、または時間が短い条件とすることが好ましい。また湿式よりも乾式のほうが穏やかな条件であると言える。混合には例えばボールミル、ビーズミル等を用いることができる。ボールミルを用いる場合は、例えばメディアとしてジルコニアボールを用いることが好ましい。

【0214】

〔ステップS23、ステップS24〕

次に、ステップS22で混合および粉碎した材料を回収し（図14のステップS23）、混合物902を得る（図14のステップS24）。

40

【0215】

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

50

【0216】

〔ステップS25〕

次に、混合物902を加熱する（図14のステップS25）。本工程は、アニールまたは焼成という場合がある。

【0217】

アニールは、適切な温度および時間で行うことが好ましい。適切な温度および時間は、ステップS21で用意したリチウム及び遷移金属を有する複合酸化物の粒子の大きさおよび組成等の条件により変化する。粒子が小さい場合は、大きい場合よりも低い温度または短い時間がより好ましい場合がある。

【0218】

例えばステップS21で用意した粒子の平均粒子径（D50）が12 μm程度の場合、アニール温度は例えば600℃以上950℃以下が好ましい。アニール時間は例えば3時間以上が好ましく、10時間以上がより好ましく、60時間以上がさらに好ましい。

【0219】

一方、ステップS21で用意した粒子の平均粒子径（D50）が5 μm程度の場合、アニール温度は例えば600℃以上950℃以下が好ましい。アニール時間は例えば1時間以上10時間以下が好ましく、2時間程度がより好ましい。

【0220】

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

【0221】

混合物902をアニールすると、まず混合物902のうち融点の低い材料（例えばフッ化リチウム、融点848℃）が熔融し、複合酸化物粒子の表層部に分布すると考えられる。次に、この熔融した材料の存在により他の材料の融点降下が起こり、他の材料が熔融すると推測される。例えば、フッ化マグネシウム（融点1263℃）が熔融し、複合酸化物粒子の表層部に分布すると考えられる。

【0222】

この混合物902が有する元素の拡散は、複合酸化物粒子の内部よりも、表層部および粒界近傍の方が速い。そのためマグネシウムおよびハロゲンは、表層部および粒界近傍において、内部よりも高濃度となる。後述するが表層部および粒界近傍のマグネシウム濃度が高いと、結晶構造の変化をより効果的に抑制することができる。

【0223】

〔ステップS26、ステップS27〕

次に、ステップS25でアニールした材料を回収し（図14のステップS26）、混合物903を得る（図14のステップS27）。さらに、粒子をふるいにかけることが好ましい。

【0224】

〔ステップS31〕

混合物904の材料として、ニッケル源を用意する（図14のステップS31）。また、次の混合および粉碎工程を湿式で行う場合は、第2の溶媒を用意する。ニッケル源、及び第2の溶媒については、作製方法1の記載を参照できるため、詳細な説明は省略する。

【0225】

〔ステップS32〕

次に、ステップS31で用意した材料を混合および粉碎する（図14のステップS32）。ステップS32については、作製方法1の記載を参照できるため、詳細な説明は省略する。

【0226】

〔ステップS33、ステップS34〕

次に、ステップS32で混合、粉碎した材料を回収し（図14のステップS33）、混合物904を得る（図14のステップS34）。

【0227】

10

20

30

40

50

〔ステップ S 4 2〕

次に、ステップ S 2 7 で得た混合物 9 0 3、及びステップ S 3 4 で得た混合物 9 0 4 を混合および粉碎する（図 1 4 のステップ S 4 2）。混合は乾式または湿式で行うことができるが、湿式はより小さく粉碎することができるため好ましい。混合には例えばボールミル、ビーズミル等を用いることができる。ボールミルを用いる場合は、例えばメディアとしてジルコニアボールを用いることが好ましい。この混合および粉碎工程を十分にに行い、材料を微粉化することが好ましい。混合手段として、ブレンダー、ミキサー、ボールミルによる混合を好適に用いることができる。

【0 2 2 8】

〔ステップ S 4 3、ステップ S 4 4〕

次に、ステップ S 4 2 で混合、粉碎した材料を回収し（図 1 4 のステップ S 4 3）、混合物 9 0 5 を得る（図 1 4 のステップ S 4 4）。

【0 2 2 9】

次いで、ステップ S 5 1 乃至ステップ S 6 5 を経て、混合物 9 0 5 にアルミニウムを添加する。アルミニウムの添加は例えば、ゾルゲル法をはじめとする液相法、固相法、スパッタリング法、蒸着法、CVD（化学気相成長）法、PLD（パルスレーザデポジション）法等の方法を適用することができる。

【0 2 3 0】

〔ステップ S 5 1〕

アルミニウム源を用意する（図 1 4 のステップ S 5 1）。アルミニウム源として、アルミニウムアルコキシド、アルミニウム水酸化物、アルミニウム酸化物等を用いることができる。また、アルミニウムの添加にゾルゲル法を適用する場合は、ゾルゲル法に用いる第 3 の溶媒を準備する。

【0 2 3 1】

コバルト酸リチウムが有するコバルト原子数に対し、アルミニウム源が有するアルミニウム原子数が 0.001 倍以上 0.02 倍以下となるアルミニウム源の量を用意することが好ましい。また、コバルト酸リチウムが有するコバルト原子数に対し、ニッケル源が有するニッケル原子数が 0.001 倍以上 0.02 倍以下となるニッケル源の量を用意することが好ましい。

【0 2 3 2】

〔ステップ S 6 2〕

次に、アルミニウム源を第 3 の溶媒に溶解し、さらにステップ S 4 4 で得られた混合物 9 0 5 を加えて混合する（図 1 4 のステップ S 6 2）。

【0 2 3 3】

アルミニウムの添加方法としてゾルゲル法を適用する場合は、第 3 の溶媒として、アルミニウム源の溶解度が大きい溶媒を用いることが好ましい。アルミニウム源の溶解度が大きい溶媒を第 3 の溶媒に用いることで、ゾルゲル法の反応性を高めることができる。また、アルミニウム源としてアルミニウムアルコキシドを用いる場合は、第 3 の溶媒としてアルコールを用いることができる。また、当該アルコールの共役塩基（アルコキシド）が、アルミニウムアルコキシドのアニオンであるとさらに好ましい。アルミニウムアルコキシドのアニオンと同じ種類のアルコールを第 3 の溶媒に用いることで、第 3 の溶媒に対するアルミニウムアルコキシドの溶解度を高めることができる。

【0 2 3 4】

ここで、アルミニウムの添加方法としてゾルゲル法を適用し、アルミニウム源としてアルミニウムイソプロポキシドを用いる例を挙げて、具体的に説明する。アルミニウム源としてアルミニウムイソプロポキシドを用いる場合、第 3 の溶媒としてアルミニウムイソプロポキシドのアニオンと同じ種類のアルコールであるイソプロパノールを好適に用いることができる。ステップ S 6 2 において、アルミニウムアルコキシドをイソプロパノールに溶解させ、さらにコバルト酸リチウム粒子を混合する。コバルト酸リチウムの粒径（D50）が 20 μm 程度である場合、コバルト酸リチウムが有するコバルト原子数に対し、ア

10

20

30

40

50

ルミニウムイソプロポキシドが有するアルミニウム原子数が0.001倍以上0.02倍以下となる量のアルミニウムイソプロポキシドを加えることが好ましい。

【0235】

ステップS62の混合は、マグネチックスターラーによる攪拌を用いることができる。混合は、水分を含む雰囲気で行うことが好ましい。雰囲気中の水分により、溶液中の金属アルコキシドの加水分解及び重縮合反応が促進される。混合時間は、雰囲気中の水分と金属アルコキシドが加水分解および重縮合反応を起こすのに十分な時間であればよい。なお、雰囲気の湿度が高いほど、反応時間を短くすることができる。例えば、混合は、湿度90%RH(Relative Humidity、相対湿度)の雰囲気、25℃において、4時間行うことができる。また、溶液に水を滴下することにより溶液中の水分量を調整し、反応時間、つまり混合時間を制御してもよい。水を滴下する場合は、不純物の少ない水を用いることが好ましい。例えば、滴下する水として、純水を好適に用いることができる。また、湿度制御、および温度制御がされていない雰囲気、例えばドラフトチャンバー内の大気雰囲気において攪拌を行ってもよい。そのような場合には攪拌時間をより長くすることが好ましく、例えば、室温において12時間以上とすればよい。

10

【0236】

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

20

【0237】

〔ステップS63〕

次に、ステップS62を終えた混合物から、沈殿物を回収し(図14のステップS63)、混合物906を得る(図14のステップS64)。

【0238】

回収方法として、ろ過、遠心分離、蒸発乾固等を適用することができる。沈殿物は金属アルコキシドを溶解させた溶媒と同じアルコールで洗浄することができる。さらに沈殿物を乾燥する。乾燥方法は、例えば、80℃で1時間以上4時間以下、真空または通風乾燥を用いることができる。なお、蒸発乾固を適用する場合には、溶媒と沈殿物を分離せず、乾燥工程において沈殿物を回収すればよい。

30

【0239】

〔ステップS65〕

次に、混合物906を加熱する(図14のステップS65)。本工程は、第2のアニールまたは第2の焼成という場合がある。

【0240】

加熱温度は、1000℃未満が好ましく、さらには700℃以上950℃以下が好ましく、さらには850℃程度が好ましい。ステップS65における加熱温度は、ステップS25における加熱温度よりも低いことが好ましい。加熱時間は、加熱温度の範囲内での保持時間を1時間以上80時間以下とすることが好ましい。また、加熱は酸素を含む雰囲気で行うことが好ましい。酸素を含む雰囲気とすることにより、コバルトが還元されることを抑制できる。

40

【0241】

〔ステップS66、ステップS67〕

次に、ステップS65でアニールした材料を回収し(図14のステップS66)、本発明の一態様である正極活物質100を得る(図14のステップS67)。さらに、粒子をふるいにかけることが好ましい。

【0242】

上記の工程で、本発明の一態様の正極活物質100を作製することができる。

【0243】

50

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて用いることができる。

【0244】

(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、混合物904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。

【0245】

<二次電池の構成例1>

以下に、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。

【0246】

〔正極〕

正極は、正極活物質層および正極集電体を有する。

【0247】

〔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。

【0248】

正極活物質として、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。

【0249】

導電助剤として、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。

【0250】

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。

【0251】

導電助剤として、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、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。

【0252】

導電助剤としてグラフェン化合物を用いてもよい。

【0253】

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

10

20

30

40

50

化合物を被膜として形成することが好ましい。また、電気的な抵抗を減少できる場合があるため好ましい。ここでグラフェン化合物として例えば、グラフェン、マルチグラフェン、又はRGOを用いることが特に好ましい。ここで、RGOは例えば、酸化グラフェン（graphene oxide：GO）を還元して得られる化合物を指す。

【0254】

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

【0255】

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。

【0256】

図15A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。

【0257】

活物質層200の縦断面においては、図15Bに示すように、活物質層200の粒子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15B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の表面上に張り付くように形成されているため、互いに面接触している。

【0258】

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。

【0259】

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の粒子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。

【0260】

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、正極活物質100の活物質層200における比率を増加させ

10

20

30

40

50

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。

【0261】

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

【0262】

バインダとして、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。

【0263】

バインダとして、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、例えば多糖類などを用いることができる。多糖類として、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。

【0264】

または、バインダとして、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。

【0265】

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。

【0266】

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て使用してもよい。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、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、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。

【0267】

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、それらの塩も含むものとする。

【0268】

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。

【0269】

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

【0270】

〔正極集電体〕

正極集電体として、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、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、コバルト、ニッケル等がある。集電体は、箔状、板状（シート状）、網状、パンチングメタル状、エキスパンドメタル状等の形状を適宜用いることができる。集電体は、厚みが5 μm 以上30 μm 以下のものを用いるとよい。

【0271】

〔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。

【0272】

〔負極活物質〕

負極活物質として、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。

【0273】

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

【0274】

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。

【0275】

炭素系材料として、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。

【0276】

黒鉛として、人造黒鉛や、天然黒鉛等が挙げられる。人造黒鉛として、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

10

20

30

40

50

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、例えば、鱗片状黒鉛、球状化天然黒鉛等が挙げられる。

【0277】

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。

【0278】

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。

【0279】

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。

【0280】

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る。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。

【0281】

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、さらに、 Fe_2O_3 、 CuO 、 Cu_2O 、 RuO_2 、 Cr_2O_3 等の酸化物、 $\text{CoSO}_{0.89}$ 、 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。

【0282】

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、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。

【0283】

〔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。

【0284】

〔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、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。

10

20

30

40

50

【0285】

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

【0286】

上記の溶媒に溶解させる電解質として、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。

20

【0287】

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。

【0288】

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

30

【0289】

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。

【0290】

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。

【0291】

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ライド系ゲル、ポリプロピレンオキサライド系ゲル、フッ素系ポリマーのゲル等を用いることができる。

【0292】

ポリマーとして、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

【0293】

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。

50

【0294】

〔セパレータ〕

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、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。

【0295】

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

10

【0296】

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

【0297】

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

【0298】

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。

【0299】

〔外装体〕

30

二次電池が有する外装体として、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、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。

【0300】

＜二次電池の構成例2＞

以下に、二次電池の構成の一例として、固体電解質層を用いた二次電池の構成について説明する。

40

【0301】

図16Aに示すように、本発明の一態様の二次電池400は、正極410、固体電解質層420および負極430を有する。

【0302】

正極410は正極集電体413および正極活物質層414を有する。正極活物質層414は正極活物質411および固体電解質421を有する。また正極活物質層414は、導電助剤およびバインダを有していてもよい。

【0303】

固体電解質層420は固体電解質421を有する。固体電解質層420は、正極410と負極430の間に位置し、正極活物質411および負極活物質431のいずれも有さな

50

い領域である。

【0304】

負極430は負極集電体433および負極活物質層434を有する。負極活物質層434は負極活物質431および固体電解質421を有する。また負極活物質層434は、導電助剤およびバインダを有していてもよい。なお、負極430に金属リチウムを用いる場合は、図16Bのように、固体電解質421を有さない負極430とすることができる。負極430に金属リチウムを用いると、二次電池400のエネルギー密度を向上させることができ好ましい。

【0305】

図17Aに示すように、正極410、固体電解質層420および負極430の組み合わせを積層した二次電池としてもよい。複数の正極410、固体電解質層420および負極430を積層することで、二次電池の電圧を高くすることができる。図17Aは、正極410、固体電解質層420および負極430の組み合わせを4層積層した場合の概略図である。

【0306】

本発明の一態様の二次電池400は、薄膜型全固体電池であってもよい。薄膜型全固体電池は気相法（真空蒸着法、パルスレーザー堆積法、エアロゾルデポジション法、スパッタ法）を用いて正極、固体電解質、負極、配線電極等を成膜して作製することができる。たとえば図17Bのように、基板440上に配線電極441および配線電極442を形成した後、配線電極441上に正極410を形成し、正極410上に固体電解質層420を形成し、固体電解質層420および配線電極442上に負極430を形成して二次電池400を作製することができる。基板440として、セラミックス基板、ガラス基板、プラスチック基板、金属基板などを用いることができる。

【0307】

固体電解質層420が有する固体電解質421として、例えば硫化物系固体電解質、酸化物系固体電解質、ハロゲン化物系固体電解質等を用いることができる。

【0308】

硫化物系固体電解質には、チオシリコン系（ $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{GeO}_{2.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 等）、硫化物ガラス（ $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$ 、 $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$ 等）、硫化物結晶化ガラス（ $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 等）が含まれる。硫化物系固体電解質は、高い伝導度を有する材料がある、低い温度で合成可能、また比較的やわらかいため充放電を経ても導電経路が保たれやすい等の利点がある。

【0309】

酸化物系固体電解質には、ペロブスカイト型結晶構造を有する材料（ $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 等）、NASICON型結晶構造を有する材料（ $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 等）、ガーネット型結晶構造を有する材料（ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 等）、LISICON型結晶構造を有する材料（ $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 等）、LLZO（ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ）、酸化物ガラス（ $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $50\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 50\text{Li}_3\text{BO}_3$ 等）、酸化物結晶化ガラス（ $\text{Li}_{1.07}\text{Al}_{0.69}\text{Ti}_{1.46}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 等）が含まれる。酸化物系固体電解質は、大気中で安定であるといった利点がある。

【0310】

ハロゲン化物系固体電解質には、 LiAlCl_4 、 Li_3InBr_6 、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 等が含まれる。また、これらハロゲン化物系固体電解質を、ポーラス酸化アルミニウムやポーラスシリカの細孔に充填したコンポジット材料も固体電解質として用いることができる。

【0311】

固体電解質421として、異なる固体電解質を混合して用いてもよい。

【0312】

中でも、NASICON型結晶構造を有する $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 1$) (以下、LATP)は、アルミニウムとチタンという、本発明の一態様の二次電池400に用いる正極活物質が有してもよい元素を含むため、サイクル特性の向上について相乗効果が期待でき好ましい。また、工程の削減による生産性の向上も期待できる。なお本明細書等において、NASICON型結晶構造とは、 $\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ (M:遷移金属、X:S、P、As、Mo、W等)で表される化合物であり、 MO_6 八面体と XO_4 四面体が頂点を共有して3次的に配列した構造を有するものをいう。

【0313】

〔外装体と二次電池の形状〕

本発明の一態様の二次電池400の外装体には、様々な材料および形状のものを用いることができるが、正極、固体電解質層および負極を加圧する機能を有することが好ましい。

【0314】

例えば図18は、全固体電池の材料を評価するセルの一例である。

【0315】

図18Aは評価セルの断面模式図であり、評価セルは、下部部材761と、上部部材762と、それらを固定する固定ねじや蝶ナット764を有し、押さえ込みねじ763を回転させることで電極用プレート753を押して評価材料を固定している。ステンレス材料で構成された下部部材761と、上部部材762との間には絶縁体766が設けられている。また上部部材762と、押さえ込みねじ763の間には密閉するためのリング765が設けられている。

【0316】

評価材料は、電極用プレート751に載せられ、周りを絶縁管752で囲み、上方から電極用プレート753で押されている状態となっている。この評価材料周辺を拡大した斜視図が図18Bである。

【0317】

評価材料として、正極750a、固体電解質層750b、負極750cの積層の例を示しており、断面図を図18Cに示す。なお、図18A、図18B、図18Cにおいて同じ箇所には同じ符号を用いる。

【0318】

正極750aと電氣的に接続される電極用プレート751および下部部材761は、正極端子に相当するといえることができる。負極750cと電氣的に接続される電極用プレート753および上部部材762は、負極端子に相当するといえることができる。電極用プレート751および電極用プレート753を介して評価材料に押圧をかけながら電気抵抗などを測定することができる。

【0319】

本発明の一態様の二次電池の外装体には、気密性に優れたパッケージを使用することが好ましい。例えばセラミックパッケージや樹脂パッケージを用いることができる。また、外装体を封止する際には、外気を遮断し、密閉した雰囲気下、例えばグローブボックス内で行うことが好ましい。

【0320】

図19Aに、図18と異なる外装体および形状を有する本発明の一態様の二次電池の斜視図を示す。図19Aの二次電池は、外部電極771、772を有し、複数のパッケージ部材を有する外装体で封止されている。

【0321】

図19A中の一点破線で切断した断面の一例を図19Bに示す。正極750a、固体電解質層750bおよび負極750cを有する積層体は、平板に電極層773aが設けられたパッケージ部材770aと、棒状のパッケージ部材770bと、平板に電極層773bが設けられたパッケージ部材770cと、で囲まれて封止された構造となっている。パッケージ部材770a、770b、770cには、絶縁材料、例えば樹脂材料やセラミック

10

20

30

40

50

を用いることができる。

【0322】

外部電極771は、電極層773aを介して電氣的に正極750aと電氣的に接続され、正極端子として機能する。また、外部電極772は、電極層773bを介して電氣的に負極750cと電氣的に接続され、負極端子として機能する。

【0323】

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせ用いることができる。

【0324】

(実施の形態4)

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。

【0325】

<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20Aはコイン型(単層偏平型)の二次電池の外観図であり、図20Bは、その断面図である。

【0326】

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。

【0327】

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。

【0328】

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。

【0329】

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20B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。

【0330】

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。

【0331】

ここで図20C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

10

20

30

40

50

（陰極）という用語は、本明細書においては用いないこととする。仮にアノード（陽極）やカソード（陰極）という用語を用いる場合には、充電時か放電時かを明記し、正極（プラス極）と負極（マイナス極）のどちらに対応するものかも併記することとする。

【0332】

図20C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。

【0333】

<円筒型二次電池>

次に円筒型の二次電池の例について図21を参照して説明する。円筒型の二次電池600の外観図を図21Aに示す。図21Bは、円筒型の二次電池600の断面を模式的に示した図である。図21Bに示すように、円筒型の二次電池600は、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。

【0334】

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電池缶602に被覆することが好ましい。電池缶602の内側において、正極、負極およびセパレータが捲回された電池素子は、対向する一対の絶縁板608、609により挟まれている。また、電池素子が設けられた電池缶602の内部は、非水電解液（図示せず）が注入されている。非水電解液は、コイン型の二次電池と同様のものを用いることができる。

【0335】

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

【0336】

図21（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。

【0337】

図21D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21Dに示すようにモジュール615は、複数の二次電池600を電氣的に接続する導線616を有していてもよい。導線616上に導電板を重畳して設けることができる。また複数の二次電池600の間に温度制御装置617を有していてもよい。二

次電池 600 が過熱されたときは、温度制御装置 617 により冷却し、二次電池 600 が冷えすぎているときは温度制御装置 617 により加熱することができる。そのためモジュール 615 の性能が外気温に影響されにくくなる。温度制御装置 617 が有する熱媒体は絶縁性と不燃性を有することが好ましい。

【0338】

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。

【0339】

＜二次電池の構造例＞

二次電池の別の構造例について、図 22 乃至図 26 を用いて説明する。

10

【0340】

図 22A 及び図 22B は、電池パックの外観図を示す図である。電池パックは、二次電池 913 と、回路基板 900 と、を有する。二次電池 913 は、回路基板 900 を介して、アンテナ 914 に接続されている。また、二次電池 913 には、ラベル 910 が貼られている。回路基板 900 は、シール 915 によってラベル 910 に固定されている。さらに、図 22B に示すように、二次電池 913 は、端子 951 と、端子 952 と、に接続されている。

【0341】

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、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。

20

【0342】

回路 912 は、回路基板 900 の裏面に設けられていてもよい。なお、アンテナ 914 は、コイル状に限定されず、例えば線状、板状であってもよい。また、平面アンテナ、開口面アンテナ、進行波アンテナ、EH アンテナ、磁界アンテナ、誘電体アンテナ等のアンテナを用いてもよい。又は、アンテナ 914 は、平板状の導体でもよい。この平板状の導体は、電界結合用の導体の一つとして機能することができる。つまり、コンデンサの有する 2 つの導体のうちの一つの導体として、アンテナ 914 を機能させてもよい。これにより、電磁界、磁界だけでなく、電界で電力のやり取りを行うこともできる。

30

【0343】

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

【0344】

なお、電池パックの構造は、図 22 に限定されない。

【0345】

例えば、図 23A1 及び図 23A2 に示すように、図 22A 及び図 22B に示す二次電池 913 のうち、対向する一对の面のそれぞれにアンテナを設けてもよい。図 23A1 は、上記一对の面の一方を示した外観図であり、図 23A2 は、上記一对の面の他方を示した外観図である。なお、図 22A 及び図 22B に示す二次電池と同じ部分については、図 22A 及び図 22B に示す二次電池の説明を適宜援用できる。

40

【0346】

図 23A1 に示すように、二次電池 913 の一对の面の一方に層 916 を挟んでアンテナ 914 が設けられ、図 23A2 に示すように、二次電池 913 の一对の面の他方に層 917 を挟んでアンテナ 918 が設けられる。層 917 は、例えば二次電池 913 による電磁界を遮蔽することができる機能を有する。層 917 として、例えば磁性体を用いることができる。

【0347】

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

50

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、NFC（近距離無線通信）など、二次電池と他の機器との間で用いることができる応答方式などを適用することができる。

【0348】

又は、図 23B1 に示すように、図 22A 及び図 22B 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 22A 及び図 22B に示す二次電池と同じ部分については、図 22A 及び図 22B に示す二次電池の説明を適宜援用できる。

10

【0349】

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

【0350】

又は、図 23B2 に示すように、図 22A 及び図 22B 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 22A 及び図 22B に示す二次電池と同じ部分については、図 22A 及び図 22B に示す二次電池の説明を適宜援用できる。

20

【0351】

センサ 921 として、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。

【0352】

さらに、二次電池 913 の構造例について図 24 及び図 25 を用いて説明する。

【0353】

図 24A 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 24A 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、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

【0354】

なお、図 24B に示すように、図 24A 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 24B に示す二次電池 913 は、筐体 930a と筐体 930b が貼り合わされており、筐体 930a 及び筐体 930b で囲まれた領域に捲回体 950 が設けられている。

40

【0355】

筐体 930a として、有機樹脂など、絶縁材料を用いることができる。特に、アンテナが形成される面に有機樹脂などの材料を用いることにより、二次電池 913 による電界の遮蔽を抑制できる。なお、筐体 930a による電界の遮蔽が小さければ、筐体 930a の内部にアンテナ 914 などのアンテナを設けてもよい。筐体 930b として、例えば金属材料を用いることができる。

【0356】

さらに、捲回体 950 の構造について図 25 に示す。捲回体 950 は、負極 931 と、

50

正極 932 と、セパレータ 933 と、を有する。捲回体 950 は、セパレータ 933 を挟んで負極 931 と、正極 932 が重なり合っ て積層され、該積層シートを捲回させた捲回体である。なお、負極 931 と、正極 932 と、セパレータ 933 と、の積層を、さらに複数重ねてもよい。

【0357】

負極 931 は、端子 951 及び端子 952 の一方を介して図 22 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 22 に示す端子 911 に接続される。

【0358】

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。

【0359】

＜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 26 乃至図 33 を参照して説明する。ラミネート型の二次電池は、可撓性を有する構成とすれば、可撓性を有する部位を少なくとも一部有する電子機器に実装すれば、電子機器の変形に合わせて二次電池も曲げることもできる。

【0360】

図 26 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 26A 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 25 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。

【0361】

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。

【0362】

図 26B 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 26C 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。

【0363】

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、可撓性を有する蓄電池を作製することができる。

【0364】

図 26B および図 26C 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。

【0365】

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。

【0366】

図 26 では外装体となるフィルムにより形成された空間に捲回体を有する二次電池 980 の例について説明したが、例えば図 27 のように、外装体となるフィルムにより形成さ

10

20

30

40

50

れた空間に、短冊状の複数の正極、セパレータおよび負極を有する二次電池としてもよい。
【0367】

図27A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3で示した電解液を用いることができる。

【0368】

図27A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。

【0369】

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。

【0370】

ラミネート型の二次電池500の断面構造の一例を図27Bに示す。図27Aでは簡略のため、2つの集電体で構成する例を示しているが、実際は、図27Bに示すように、複数の電極層で構成する。

【0371】

図27B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27B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27B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。

【0372】

ここで、ラミネート型の二次電池500の外観図の一例を図28及び図29に示す。図28及び図29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。

【0373】

図30A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30Aに示す例に限られない。

【0374】

<ラミネート型二次電池の作製方法>

ここで、図28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30B、図30Cを用いて説明する。

【0375】

10

20

30

40

50

まず、負極５０６、セパレータ５０７及び正極５０３を積層する。図３０Ｂ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。

【０３７６】

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。

【０３７７】

次に、図３０Ｃ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。

【０３７８】

次に、外装体５０９に設けられた導入口から、電解液５０８（図示しない。）を外装体５０９の内側へ導入する。電解液５０８の導入は、減圧雰囲気下、或いは不活性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５００を作製することができる。

【０３７９】

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。

【０３８０】

<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３１および図３２を参照して説明する。

【０３８１】

図３１Ａに、曲げることのできる二次電池２５０の上面概略図を示す。図３１Ｂ１、図３１Ｂ２、図３１Ｃにはそれぞれ、図３１Ａ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。二次電池２５０は、外装体２５１と、外装体２５１の内部に收容された電極部材２１０を有する。電極部材２１０は、正極２１１ａおよび負極２１１ｂが複数積層された構造を有する。正極２１１ａと電氣的に接続されたリード２１２ａ、および負極２１１ｂと電氣的に接続されたリード２１２ｂは、外装体２５１の外側に延在している。また外装体２５１で囲まれた領域には、正極２１１ａおよび負極２１１ｂに加えて電解液（図示しない）が封入されている。

【０３８２】

二次電池２５０が有する正極２１１ａおよび負極２１１ｂについて、図３２を用いて説明する。図３２Ａは、正極２１１ａ、負極２１１ｂおよびセパレータ２１４の積層順を説明する斜視図である。図３２Ｂは正極２１１ａおよび負極２１１ｂに加えて、リード２１２ａおよびリード２１２ｂを示す斜視図である。

【０３８３】

図３２Ａに示すように、二次電池２５０は、複数の短冊状の正極２１１ａ、複数の短冊状の負極２１１ｂおよび複数のセパレータ２１４を有する。正極２１１ａおよび負極２１１ｂはそれぞれ突出したタブ部分と、タブ以外の部分を有する。正極２１１ａの一方の面のタブ以外の部分に正極活物質層が形成され、負極２１１ｂの一方の面のタブ以外の部分に負極活物質層が形成される。

【０３８４】

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

【０３８５】

10

20

30

40

50

正極 2 1 1 a の正極活物質が形成された面と、負極 2 1 1 b の負極活物質が形成された面の間にはセパレータ 2 1 4 が設けられる。図 3 2 では見やすくするためセパレータ 2 1 4 を点線で示す。

【0386】

図 3 2 (B) に示すように、複数の正極 2 1 1 a とリード 2 1 2 a は、接合部 2 1 5 a において電氣的に接続される。また複数の負極 2 1 1 b とリード 2 1 2 b は、接合部 2 1 5 b において電氣的に接続される。

【0387】

次に、外装体 2 5 1 について図 3 1 B 1、図 3 1 B 2、図 3 1 C、図 3 1 D を用いて説明する。

【0388】

外装体 2 5 1 は、フィルム状の形状を有し、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b を挟むように 2 つに折り曲げられている。外装体 2 5 1 は、折り曲げ部 2 6 1 と、一対のシール部 2 6 2 と、シール部 2 6 3 と、を有する。一対のシール部 2 6 2 は、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b を挟んで設けられ、サイドシールとも呼ぶことができる。また、シール部 2 6 3 は、リード 2 1 2 a 及びリード 2 1 2 b と重なる部分を有し、トップシールとも呼ぶことができる。

【0389】

外装体 2 5 1 は、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b と重なる部分に、稜線 2 7 1 と谷線 2 7 2 が交互に並んだ波形状を有することが好ましい。また、外装体 2 5 1 のシール部 2 6 2 及びシール部 2 6 3 は、平坦であることが好ましい。

【0390】

図 3 1 B 1 は、稜線 2 7 1 と重なる部分で切断した断面であり、図 3 1 B 2 は、谷線 2 7 2 と重なる部分で切断した断面である。図 3 1 B 1、図 3 1 B 2 は共に、二次電池 2 5 0 及び正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b の幅方向の断面に対応する。

【0391】

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

【0392】

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

【0393】

より具体的には、積層された正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b および図示しないがセパレータ 2 1 4 の合計の厚さを t としたとき、距離 L_a は、厚さ t の 0.8 倍以上 3.0 倍以下、好ましくは 0.9 倍以上 2.5 倍以下、より好ましくは 1.0 倍以上 2.0 倍以下であることが好ましい。距離 L_a をこの範囲とすることで、コンパクトで、且つ曲げに対する信頼性の高い電池を実現できる。

【0394】

一対のシール部 2 6 2 の間の距離を距離 L_b としたとき、距離 L_b を正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b の幅（ここでは、負極 2 1 1 b の幅 W_b ）よりも十分大きくすることが好ましい。これにより、二次電池 2 5 0 に繰り返し曲げるなどの変形を加えたときに、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b と外装体 2 5 1 とが接触しても、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b の一部が幅方向にずれることができるため、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b と外装体 2 5 1 とが擦れてしまうことを効果的に防ぐことができる。

10

20

30

40

50

【0395】

例えば、一对のシール部262の間の距離Lbと、負極211bの幅Wbとの差が、正極211aおよび負極211bの厚さtの1.6倍以上6.0倍以下、好ましくは1.8倍以上5.0倍以下、より好ましくは、2.0倍以上4.0倍以下を満たすことが好ましい。

【0396】

言い換えると、距離Lb、幅Wb、及び厚さtが、下記数式3の関係を満たすことが好ましい。

【0397】

【数3】

$$\frac{Lb - Wb}{2t} \geq a \quad (\text{数式 3})$$

10

【0398】

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。

【0399】

図31Cはリード212aを含む断面図であり、二次電池250、正極211aおよび負極211bの長さ方向の断面に対応する。図31Cに示すように、折り曲げ部261において、正極211aおよび負極211bの長さ方向の端部と、外装体251との間に空間273を有することが好ましい。

20

【0400】

図31Dに、二次電池250を曲げたときの断面概略図を示している。図31Dは、図31A中の切断線B1-B2における断面に相当する。

【0401】

二次電池250を曲げると、曲げの外側に位置する外装体251の一部は伸び、内側に位置する他の一部は縮むように変形する。より具体的には、外装体251の外側に位置する部分は、波の振幅が小さく、且つ波の周期が大きくなるように変形する。一方、外装体251の内側に位置する部分は、波の振幅が大きく、且つ波の周期が小さくなるように変形する。このように、外装体251が変形することにより、曲げに伴って外装体251にかかる応力が緩和されるため、外装体251を構成する材料自体が伸縮する必要がない。その結果、外装体251は破損することなく、小さな力で二次電池250を曲げることができる。

30

【0402】

図31(D)に示すように、二次電池250を曲げると、正極211aおよび負極211bとがそれぞれ相対的にずれる。このとき、複数の積層された正極211aおよび負極211bは、シール部263側の一端が固定部材217で固定されているため、折り曲げ部261に近いほどずれ量が大きくなるように、それぞれずれる。これにより、正極211aおよび負極211bにかかる応力が緩和され、正極211aおよび負極211b自体が伸縮する必要がない。その結果、正極211aおよび負極211bが破損することなく二次電池250を曲げることができる。

40

【0403】

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

【0404】

図31および図32で例示した二次電池250は、繰り返し曲げ伸ばしを行っても、外装体の破損、正極211aおよび負極211bの破損などが生じにくく、電池特性も劣化しにくい電池である。二次電池250が有する正極211aに、先の実施の形態で説明し

50

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。

【0405】

図33Aは、3個のラミネート型の二次電池500を第1のプレート521と第2のプレート524の間に挟み、固定する様子を示す斜視図である。図33Bに示すように固定器具525aおよび固定器具525bを用いて第1のプレート521と第2のプレート524との間の距離を固定することで、3個の二次電池500を加圧することができる。

【0406】

図33A、及び図33Bでは3個のラミネート型の二次電池500を用いる例を示したが、特に限定されず、4個以上の二次電池500を用いることもでき、10個以上を用いれば、小型車両の電源として利用することができ、100個以上用いれば車載用の大型電源として利用することもできる。また、過充電を防ぐために保護回路や、温度上昇をモニタするための温度センサをラミネート型の二次電池500に設けてもよい。

10

【0407】

全固体電池においては、積層した正極や負極の積層方向に所定の圧力を加えることで、内部における界面の接触状態を良好に保つことができる。正極や負極の積層方向に所定の圧力を加えることで、全固体電池の充放電によって積層方向に膨張することを抑えることができ、全固体電池の信頼性を向上させることができる。

【0408】

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて用いることができる。

【0409】

20

(実施の形態5)

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。

【0410】

まず、先の実施の形態で説明した、曲げることのできる二次電池を電子機器に実装する例を、図34A乃至図34G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。

30

【0411】

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。

【0412】

図34Aは、携帯電話機の一例を示している。携帯電話機7400は、筐体7401に組み込まれた表示部7402の他、操作ボタン7403、外部接続ポート7404、スピーカ7405、マイク7406などを備えている。なお、携帯電話機7400は、二次電池7407を有している。上記の二次電池7407に本発明の一態様の二次電池を用いることで、軽量で長寿命な携帯電話機を提供できる。

【0413】

40

図34B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34Cに示す。二次電池7407は薄型の蓄電池である。二次電池7407は曲げられた状態で固定されている。なお、二次電池7407は集電体と電気的に接続されたリード電極を有している。例えば、集電体は銅箔であり、一部ガリウムと合金化させて、集電体と接する活物質層との密着性を向上し、二次電池7407が曲げられた状態での信頼性が高い構成となっている。

【0414】

図34D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

50

体 7 1 0 1、表示部 7 1 0 2、操作ボタン 7 1 0 3、及び二次電池 7 1 0 4 を備える。また、図 3 4 E に曲げられた二次電池 7 1 0 4 の状態を示す。二次電池 7 1 0 4 は曲げられた状態で使用者の腕への装着時に、筐体に変形して二次電池 7 1 0 4 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と呼び、曲率半径の逆数を曲率と呼ぶ。具体的には、曲率半径が 4 0 mm 以上 1 5 0 mm 以下の範囲内で筐体または二次電池 7 1 0 4 の主表面の一部または全部が変化する。二次電池 7 1 0 4 の主表面における曲率半径が 4 0 mm 以上 1 5 0 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 7 1 0 4 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。

【0 4 1 5】

図 3 4 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 7 2 0 0 は、筐体 7 2 0 1、表示部 7 2 0 2、バンド 7 2 0 3、バックル 7 2 0 4、操作ボタン 7 2 0 5、入出力端子 7 2 0 6 などを用意する。

【0 4 1 6】

携帯情報端末 7 2 0 0 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。

【0 4 1 7】

表示部 7 2 0 2 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 7 2 0 2 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 7 2 0 2 に表示されたアイコン 7 2 0 7 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。

【0 4 1 8】

操作ボタン 7 2 0 5 は、時刻設定のほか、電源のオン、オフ動作、無線通信のオン、オフ動作、マナーモードの実行及び解除、省電力モードの実行及び解除など、様々な機能を持たせることができる。例えば、携帯情報端末 7 2 0 0 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 7 2 0 5 の機能を自由に設定することもできる。

【0 4 1 9】

携帯情報端末 7 2 0 0 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。

【0 4 2 0】

携帯情報端末 7 2 0 0 は入出力端子 7 2 0 6 を備え、他の情報端末とコネクタを介して直接データのやりとりを行うことができる。また入出力端子 7 2 0 6 を介して充電を行うこともできる。なお、充電動作は入出力端子 7 2 0 6 を介さずに無線給電により行ってもよい。

【0 4 2 1】

携帯情報端末 7 2 0 0 の表示部 7 2 0 2 には、本発明の一態様の二次電池を有している。本発明の一態様の二次電池を用いることで、軽量で長寿命な携帯情報端末を提供できる。例えば、図 3 4 E に示した二次電池 7 1 0 4 を、筐体 7 2 0 1 の内部に湾曲した状態で、またはバンド 7 2 0 3 の内部に湾曲可能な状態で組み込むことができる。

【0 4 2 2】

携帯情報端末 7 2 0 0 はセンサを有することが好ましい。センサとして例えば、指紋センサ、脈拍センサ、体温センサ等の人体センサや、タッチセンサ、加圧センサ、加速度センサ、等が搭載されることが好ましい。

【0 4 2 3】

図 3 4 G は、腕章型の表示装置の一例を示している。表示装置 7 3 0 0 は、表示部 7 3 0 4 を有し、本発明の一態様の二次電池を有している。また、表示装置 7 3 0 0 は、表示部 7 3 0 4 にタッチセンサを備えることもでき、また、携帯情報端末として機能させることもできる。

10

20

30

40

50

【0424】

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。

【0425】

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。

【0426】

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。

10

【0427】

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34H、図35および図36を用いて説明する。

【0428】

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、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。

【0429】

20

図34H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34H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34Hに示した二次電池7504は、充電機器と接続できるように外部端子を有している。二次電池7504は持った場合に先端部分となるため、トータルの長さが短く、且つ、重量が軽いことが望ましい。本発明の一態様の二次電池は高容量、良好なサイクル特性を有するため、長期間に渡って長時間の使用ができる小型であり、且つ、軽量の電子タバコ7500を提供できる。

【0430】

30

次に、図35Aおよび図35Bに、2つ折り可能なタブレット型端末の一例を示す。図35Aおよび図35Bに示すタブレット型端末9600は、筐体9630a、筐体9630b、筐体9630aと筐体9630bを接続する可動部9640、表示部9631aと表示部9631bを有する表示部9631、スイッチ9625乃至スイッチ9627、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35Aは、タブレット型端末9600を開いた状態を示し、図35Bは、タブレット型端末9600を閉じた状態を示している。

【0431】

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

40

【0432】

表示部9631は、全て又は一部の領域をタッチパネルの領域とすることができ、また当該領域に表示されたアイコンを含む画像、文字、入力フォームなどに触れることでデータ入力を行うことができる。例えば、筐体9630a側の表示部9631aの全面にキーボードボタンを表示させて、筐体9630b側の表示部9631bに文字、画像などの情報を表示させて用いてもよい。

【0433】

筐体9630b側の表示部9631bにキーボードを表示させて、筐体9630a側の

50

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

【0 4 3 4】

筐体 9 6 3 0 a 側の表示部 9 6 3 1 a のタッチパネルの領域と筐体 9 6 3 0 b 側の表示部 9 6 3 1 b のタッチパネルの領域に対して同時にタッチ入力することもできる。

【0 4 3 5】

スイッチ 9 6 2 5 乃至スイッチ 9 6 2 7 には、タブレット型端末 9 6 0 0 を操作するためのインターフェースだけでなく、様々な機能の切り替えを行うことができるインターフェースとしてもよい。例えば、スイッチ 9 6 2 5 乃至スイッチ 9 6 2 7 の少なくとも一は、タブレット型端末 9 6 0 0 の電源のオン・オフを切り替えるスイッチとして機能してもよい。また、例えば、スイッチ 9 6 2 5 乃至スイッチ 9 6 2 7 の少なくとも一は、縦表示又は横表示などの表示の向きを切り替える機能、又は白黒表示やカラー表示の切り替える機能を有してもよい。また、例えば、スイッチ 9 6 2 5 乃至スイッチ 9 6 2 7 の少なくとも一は、表示部 9 6 3 1 の輝度を調整する機能を有してもよい。また、表示部 9 6 3 1 の輝度は、タブレット型端末 9 6 0 0 に内蔵している光センサで検出される使用時の外光の光量に応じて最適なものとすることができる。なお、タブレット型端末は光センサだけでなく、ジャイロ、加速度センサ等の傾きを検出するセンサなどの他の検出装置を内蔵させてもよい。

【0 4 3 6】

図 3 5 A では筐体 9 6 3 0 a 側の表示部 9 6 3 1 a と筐体 9 6 3 0 b 側の表示部 9 6 3 1 b の表示面積とがほぼ同じ例を示しているが、表示部 9 6 3 1 a 及び表示部 9 6 3 1 b のそれぞれの表示面積は特に限定されず、一方のサイズと他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。

【0 4 3 7】

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

【0 4 3 8】

なお、上述の通り、タブレット型端末 9 6 0 0 は 2 つ折りが可能であるため、未使用時に筐体 9 6 3 0 a および筐体 9 6 3 0 b を重ね合わせるように折りたたむことができる。折りたたむことにより、表示部 9 6 3 1 を保護できるため、タブレット型端末 9 6 0 0 の耐久性を高めることができる。また、本発明の一態様の二次電池を用いた蓄電体 9 6 3 5 は高容量、良好なサイクル特性を有するため、長期間に渡って長時間の使用ができるタブレット型端末 9 6 0 0 を提供できる。

【0 4 3 9】

この他にも図 3 5 A および図 3 5 B に示したタブレット型端末 9 6 0 0 は、様々な情報（静止画、動画、テキスト画像など）を表示する機能、カレンダー、日付又は時刻などを表示部に表示する機能、表示部に表示した情報をタッチ入力操作又は編集するタッチ入力機能、様々なソフトウェア（プログラム）によって処理を制御する機能、等を有することができる。

【0 4 4 0】

タブレット型端末 9 6 0 0 の表面に装着された太陽電池 9 6 3 3 によって、電力をタッチパネル、表示部、又は映像信号処理部等へに供給することができる。なお、太陽電池 9 6 3 3 は、筐体 9 6 3 0 の片面又は両面に設けることができ、蓄電体 9 6 3 5 の充電を効率的に行う構成とすることができる。なお蓄電体 9 6 3 5 として、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。

【0441】

図35Bに示す充放電制御回路9634の構成、および動作について図35Cにブロック図を示し説明する。図35C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35Bに示す充放電制御回路9634に対応する箇所となる。

【0442】

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。

【0443】

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で行う構成としてもよい。

【0444】

図36に、他の電子機器の例を示す。図36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の利用が可能となる。

【0445】

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。

【0446】

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。

【0447】

図36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36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。

【0448】

なお、図３６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。

【０４４９】

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。

【０４５０】

図３６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３６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。

【０４５１】

なお、図３６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。

【０４５２】

図３６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３６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。

【０４５３】

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。

【０４５４】

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

【０４５５】

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。

【0456】

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。

【0457】

(実施の形態6)

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。

【0458】

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。

【0459】

図37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37A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21Cおよび図21D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24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。

【0460】

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。

【0461】

図37B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37Bに、地上設置型の充電装置8021から自動車8500に搭載された二次電池8024に、ケーブル8022を介して充電を行っている状態を示す。充電に際しては、充電方法やコネクタの規格等はCHAdeMO（登録商標）やコンボ等の所定の方式で適宜行えばよい。充電装置8021は、商用施設に設けられた充電ステーションでもよく、また家庭の電源であってもよい。例えば、プラグイン技術によって、外部からの電力供給により自動車8500に搭載された二次電池8024、及び二次電池8025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。

【0462】

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。

【0463】

図37C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37C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。

【0464】

図 3 7 C に示すスクータ 8 6 0 0 は、座席下収納 8 6 0 4 に、二次電池 8 6 0 2 を収納することができる。二次電池 8 6 0 2 は、座席下収納 8 6 0 4 が小型であっても、座席下収納 8 6 0 4 に収納することができる。二次電池 8 6 0 2 は、取り外し可能となっており、充電時には二次電池 8 6 0 2 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。

【 0 4 6 5 】

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。

【 0 4 6 6 】

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】

【 0 4 6 7 】

本実施例では、本発明の一態様である正極活物質としてコバルト酸リチウム (sample A 1 乃至 sample A 6) を作製し、E S R 分析を行った。ここで、sample A 1 乃至 sample A 6 はそれぞれ、マグネシウム、ニッケル及びアルミニウムの添加量を異ならせた。また、比較例として、市販のコバルト酸リチウム (sample B) を用いた。また、これらのコバルト酸リチウムを用いて二次電池を作製し、高電圧充電におけるサイクル特性を評価した。

【 0 4 6 8 】

sample A 1 乃至 sample A 6、及び sample B の、マグネシウム、ニッケル及びアルミニウムそれぞれの添加量を、表 4 に示す。

【 0 4 6 9 】

なお、本明細書等において、マグネシウム添加量とは、出発材料におけるコバルト原子数に対する、マグネシウム源が有するマグネシウム原子数の比率を指す。ニッケル添加量とは、出発材料におけるコバルト原子数に対する、ニッケル源が有するニッケル原子数の比率を指す。アルミニウム添加量とは、出発材料におけるコバルト原子数に対する、アルミニウム源が有するアルミニウム原子数の比率を指す。また、本実施例において、出発材料とは、遷移金属を有する複合酸化物として用いたコバルト酸リチウム (LiCoO₂) を指す (図 1 2 のステップ S 2 1、図 1 3 のステップ S 2 1、及び図 1 4 のステップ S 2 1 参照)。

【 0 4 7 0 】

【表 4】

	添加量 [atomic%]		
	Mg	Ni	Al
sample A1	0.50	0.50	0.50
sample A2	1.0	0.25	0.25
sample A3	1.0	0.50	0.50
sample A4	1.0	1.0	0.50
sample A5	1.5	0.50	0.50
sample A6	2.0	0.50	0.50
sample B	—	—	—

【0471】

<正極活物質の作製方法>

(sample A1乃至sample A6)

図14のフローを参照し、sample A1乃至sample A6を作製した。

【0472】

まず、ステップS11として、リチウム源、マグネシウム源、ハロゲン源及び第1の溶媒を秤量した。リチウム源としてフッ化リチウム(LiF)を用い、マグネシウム源としてフッ化マグネシウム(MgF₂)を用いた。フッ化リチウム(LiF)及びフッ化マグネシウム(MgF₂)はそれぞれ、ハロゲン源も兼ねている。LiFとMgF₂のモル比が、LiF:MgF₂=1:3となるよう秤量した。第1の溶媒として、アセトンを用いた。

【0473】

次に、ステップS12として、フッ化リチウム、フッ化マグネシウム及びアセトンを混合、粉碎した。混合、粉碎は、ジルコニアボールを用いたボールミルで行い、回転数を400rpmとし、12時間行った。

【0474】

次に、ステップS13及びステップS14として、混合、粉碎後の材料を回収し、混合物901を得た。

【0475】

次に、ステップS21として、リチウム及び遷移金属を有する複合酸化物を秤量した。リチウム及び遷移金属を有する複合酸化物として、リチウムコバルト酸(LiCoO₂)である日本化学工業社製のセルシードC-10Nを用いた。セルシードC-10Nは、D50が12μm程度で不純物の少ないコバルト酸リチウムである。

【0476】

sample A1は、セルシードC-10N(LiCoO₂)のコバルト原子数に対する、混合物902のMg原子数の比が、0.5atomic%となる量のセルシードC-10Nを秤量した。sample A2乃至sample A4はそれぞれ、セルシードC-10N(LiCoO₂)のコバルト原子数に対する、混合物902のMg原子数の比が、1.0atomic%となる量のセルシードC-10Nを秤量した。sample A5は、セルシードC-10N(LiCoO₂)のコバルト原子数に対する、混合物902のMg原子数の比が、1.5atomic%となる量のセルシードC-10Nを秤量した。sample A6は、セルシードC-10N(LiCoO₂)のコバルト原子数に対する、混合物902のMg原子数の比が、2.0atomic%となる量のセルシードC-10Nを秤量した。

【0477】

次に、ステップS22として、混合物901および複合酸化物を混合、粉碎した。混合は、乾式を用いた。混合はジルコニアボールを用いたボールミルで行い、回転数を150

r p mとし、1時間行った。

【0478】

次に、ステップS23及びステップS24として、混合、粉碎後の材料を回収し、混合物902を得た。

【0479】

次に、ステップS25として、混合物902をアニールした。混合物902をアルミナ坩堝に入れ、酸素雰囲気のマッフル炉にて850℃、60時間処理した。アニールの際には、アルミナ坩堝にふたをした。酸素の流量は10L/minとした。昇温は200℃/hrとした。アニール後、降温は10時間以上かけて、室温まで冷却した。

【0480】

次に、ステップS26及びステップS27として、アニール後の材料を回収し、混合物903を得た。

【0481】

次に、ステップS31として、ニッケル源及び第2の溶媒をそれぞれ秤量した。ニッケル源として、水酸化ニッケル(Ni(OH)₂)を用いた。第2の溶媒として、アセトンを用いた。

【0482】

sample A1、sample A3、sample A5乃至sample A6はそれぞれ、セルシードC-10N(LiCoO₂)のコバルト原子数に対する、Ni原子数の比が、0.5atomic%となる量の水酸化ニッケルを秤量した。sample A2は、セルシードC-10N(LiCoO₂)のコバルト原子数に対する、Ni原子数の比が、0.25atomic%となる量の水酸化ニッケルを秤量した。sample A4は、セルシードC-10N(LiCoO₂)のコバルト原子数に対する、Ni原子数の比が、1.0atomic%となる量の水酸化ニッケルを秤量した。

【0483】

次に、ステップS32として、水酸化ニッケル及びアセトンを混合し、水酸化ニッケルを粉碎した。混合、粉碎は、ジルコニアボールを用いたボールミルで行い、回転数を400rpmとし、12時間行った。

【0484】

次に、ステップS33及びステップS34として、混合、粉碎後の材料を回収し、混合物904を得た。

【0485】

次に、ステップS42として、混合物903及び混合物904を混合、粉碎した。混合、粉碎はジルコニアボールを用いたボールミルで行い、回転数を150rpmとし、1時間行った。

【0486】

次に、ステップS43及びステップS44として、混合、粉碎後の材料を回収し、混合物905を得た。

【0487】

次に、ステップS51として、アルミニウム源及び第3の溶媒をそれぞれ、秤量した。アルミニウム源として、アルミニウムイソプロポキシド(Al[OCH(CH₃)₂]₃)を用いた。第3の溶媒として、イソプロパノール((CH₃)₂CHOH)を用いた。

【0488】

sample A1、sample A3乃至sample A6はそれぞれ、セルシードC-10N(LiCoO₂)のコバルト原子数に対する、アルミニウム原子数の比が、0.5atomic%となる量のアルミニウムイソプロポキシドを秤量した。sample A2は、セルシードC-10N(LiCoO₂)のコバルト原子数に対する、アルミニウム原子数の比が、0.25atomic%となる量のアルミニウムイソプロポキシドを秤量した。

【0489】

10

20

30

40

50

次に、ステップS 6 2として、アルミニウムイソプロポキシドをイソプロパノールに溶解させ、その後に混合物9 0 5を混合した。混合は、マグネチックスターラーによる攪拌を用い、大気雰囲気で行った。攪拌することにより、溶液中のアルミニウムイソプロポキシドと、大気雰囲気中の水分の加水分解及び重縮合反応を促進し、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム等のアルミニウム化合物を析出させた。

【0 4 9 0】

次に、ステップS 6 3及びステップS 6 4として、混合後の材料を回収し、混合物9 0 6を得た。

【0 4 9 1】

次に、ステップS 6 5により、混合物9 0 6をアニールした。混合物9 0 6をアルミナ坩堝に入れ、酸素雰囲気のマッフル炉にて8 5 0℃、6 0時間処理した。アニールの際には、アルミナ坩堝にふたをした。酸素の流量は1 0 L / m i nとした。昇温は2 0 0℃ / h rとした。アニール後、降温は1 0時間以上かけて、室温まで冷却した。

【0 4 9 2】

次に、ステップS 6 6及びステップS 6 7として、アニール後の材料を回収し、本発明の一態様であるs a m p l e A 1乃至s a m p l e A 6を得た。

【0 4 9 3】

{s a m p l e B}

特に処理を行わない市販のコバルト酸リチウム（セルシードC - 1 0 N）を、s a m p l e B（比較例）とした。

【0 4 9 4】

< E S R分析 >

続いて、s a m p l e A 1乃至s a m p l e A 6、及びs a m p l e BのE S R分析を行った。E S R分析は、9 . 1 5 G H zの高周波電力（マイクロ波のパワー）を1 m Wとし、磁場を0 m Tから8 0 0 m Tまで掃引した。また、s a m p l e A 1乃至s a m p l e A 6は、測定温度を3 0 0 K（約2 7℃）、2 5 0 K（約- 2 3℃）、2 0 0 K（約- 7 3℃）、1 5 0 K（約- 1 2 3℃）、1 1 3 K（約- 1 6 0℃）とした。s a m p l e Bは、測定温度を3 0 0 K（約2 7℃）、2 0 0 K（約- 7 3℃）、1 1 3 K（約- 1 6 0℃）とした。E S R分析に用いた試料の重量は、いずれの試料も約0 . 0 0 5 gであった。また、M n ²⁺マーカーを用いて、磁場の補正および検出感度の補正を行った。スピン数の算出には、標準試料としてT E M P O L（4 - H y d r o x y - 2 , 2 , 6 , 6 - t e t r a m e t h y l p i p e r i d i n e - 1 - o x y l）を用いた。

【0 4 9 5】

s a m p l e A 1乃至s a m p l e A 3のE S R分析結果を図3 8、s a m p l e A 4乃至s a m p l e A 6、s a m p l e BのE S R分析結果を図3 9に示す。図3 8及び図3 9において、横軸は磁場（M a g n e t i c F i e l d）を示し、縦軸はE S Rシグナルの強度（I n t e n s i t y）を示す。なお、シグナル強度は、マイクロ波の吸収量の一次微分の値を示している。

【0 4 9 6】

続いて、磁場を2 0 0 m Tから4 0 0 m Tまで掃引して、E S R分析を行った。

【0 4 9 7】

s a m p l e A 1乃至s a m p l e A 3のE S R分析結果を図4 0、s a m p l e A 4乃至s a m p l e A 6、s a m p l e BのE S R分析結果を図4 1に示す。図4 0及び図4 1において、横軸は磁場（M a g n e t i c F i e l d）を示し、縦軸はE S Rシグナルの強度（I n t e n s i t y）を示す。なお、シグナル強度は、マイクロ波の吸収量の一次微分の値を示している。

【0 4 9 8】

図3 8乃至図4 1に示すように、いずれの試料においても3 0 5 m T（g = 2 . 1 5）付近にシャープなシグナルが観測された。3 0 5 m T（g = 2 . 1 5）付近のシグナルは、N i ²⁺、N i ³⁺、C o ²⁺及びC o ⁴⁺のいずれか一以上に起因する。3 0 5 m T（

10

20

30

40

50

$g = 2.15$ ）付近のシグナルの線幅 ΔH_{pp} は約4mTであった。ここで、線幅 ΔH_{pp} はシグナルの最大値と最小値の磁場の差を指す。また、 Co_3O_4 に起因する130mT ($g = 5.1$) 付近にシグナルは観察されなかった。本発明の一態様であるsample A1乃至sample A6においては、 Co_3O_4 が存在しない又は極めて少ないことが確認できた。

【0499】

sample A1乃至sample A3のスピンの密度の、ESR分析の測定温度依存性を図42Aに示す。sample A4乃至sample A6、sample Bのスピンの密度の、ESR分析の測定温度依存性を図42Bに示す。図42A及び図42Bにおいて、横軸はESR分析の測定温度の逆数 $1/T$ を示し、縦軸はスピン密度 (Spin Density) を示す。なお、スピン密度は、ESR分析で得られたスピン数をESR分析に用いた試料の重量で除した値である。

10

【0500】

図42A及び図42Bに示すように、本発明の一態様であるsample A1乃至sample A6は、キュリー・ワイス則に従い、ESR分析の測定温度が低くなるほどスピン密度が増加し、常磁性を示すことを確認できた。一方、比較試料であるsample Bは、スピン密度の測定温度依存性が小さく、常磁性とは異なる挙動を示すことを確認できた。

【0501】

300K (約27℃) において、305mT ($g = 2.15$) 付近のシグナル強度から算出したスピン数を、図43Aに示す。図43Aにおいて、横軸は各試料のマグネシウム添加量、ニッケル添加量及びアルミニウム添加量を示し、縦軸はスピン密度を示す。なお、スピン密度は、ESR分析で得られたスピン数をESR分析に用いた試料の重量で除した値である。

20

【0502】

図43に示すように、マグネシウム、ニッケル及びアルミニウムのいずれも添加していないsample Bにおいて、正極活物質の重量当たりの Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{2+} 及び Co^{4+} のいずれか一以上に起因するスピン密度は、 $1.43 \times 10^{17} spins/g$ であった。これに対し、マグネシウム、ニッケル及びアルミニウムを添加したsample A1乃至sample A6のスピン密度は、 $2.0 \times 10^{17} spins/g$ 以上であった。マグネシウム、ニッケル及びアルミニウムを添加することにより、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{2+} 及び Co^{4+} のいずれか一以上に起因するスピン密度が、 $2.0 \times 10^{17} spins/g$ 以上となることが分かった。

30

【0503】

300K (約27℃) において、305mT ($g = 2.15$) 付近のシグナル強度から算出したスピン数を、図43Bに示す。図43Bにおいて、横軸は各試料のマグネシウム添加量、ニッケル添加量及びアルミニウム添加量を示し、縦軸はスピン密度を示す。なお、スピン密度は、各試料の組成を $LiCoO_2$ とし、その分子量97.87からESR分析に用いた試料中のコバルト原子数を算出し、スピン数を該コバルト原子数で除した値である。

40

【0504】

図43Bに示すように、マグネシウム、ニッケル及びアルミニウムのいずれも添加していないsample Bにおいて、正極活物質の重量当たりの Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{2+} 及び Co^{4+} のいずれか一以上に起因するスピン密度は、 $2.32 \times 10^{-5} spins/Co$ 原子であった。これに対し、マグネシウム、ニッケル及びアルミニウムを添加したsample A1乃至sample A6のスピン密度は、 $3.5 \times 10^{-5} spins/Co$ 原子以上であった。マグネシウム、ニッケル及びアルミニウムを添加することにより、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{2+} 及び Co^{4+} のいずれか一以上に起因するスピン密度が、 $3.5 \times 10^{-5} spins/Co$ 原子以上となることが分かった。

【0505】

50

スピン密度のマグネシウム添加量依存性を、図 4 4 A に示す。図 4 4 A において、横軸はマグネシウム添加量を示し、縦軸は (S p i n D e n s i t y) を示す。スピン密度のニッケル添加量依存性を、図 4 4 B に示す。図 4 4 B において、横軸はニッケル添加量を示し、縦軸は (S p i n D e n s i t y) を示す。

【 0 5 0 6 】

図 4 4 A に示すように、マグネシウム添加量が高くなると、スピン密度が低くなる傾向を確認できた。一方、図 4 4 B に示すように、ニッケル添加量が高くなると、スピン密度が高くなる傾向を確認できた。ニッケルがコバルト酸リチウムの結晶構造を壊すことなく、コバルト酸リチウムの構成元素（例えば、コバルト）と置換することで、 Ni^{2+} 及び Ni^{3+} のいずれか一以上に起因するスピン密度が高くなったと考えられる。また、マグネシウム添加量が多いと正極活物質粒子の表面に存在するマグネシウムが多くなり、当該マグネシウムとニッケルが反応することにより、ニッケルが正極活物質中に添加されず、スピン密度が低くなったと考えられる。

【 0 5 0 7 】

続いて、sample A1 乃至 sample A5、及び sample B を用いて二次電池を作製し、サイクル特性を評価した。

【 0 5 0 8 】

< 二次電池の作製方法 >

sample A1 乃至 sample A5、及び sample B を正極材料として用いて正極を作製した。

【 0 5 0 9 】

< サイクル特性 >

続いて、室温 (2 5 ° C) で sample A1 乃至 sample A4 のサイクル特性を評価した。正極の担持量を 7 mg / cm^2 、充電の上限電圧を 4 . 6 V とした。なお、sample A1 乃至 sample A5、及び sample B を用いてそれぞれ 2 個の二次電池を作製した。

【 0 5 1 0 】

2 5 ° C において、充電を C C C V (レート 0 . 5 C 、 4 . 6 V 、 終止電流 0 . 0 5 C) 、放電を C C (0 . 5 C 、 3 . 0 V) で繰り返し充放電を行い、サイクル特性を評価した。

【 0 5 1 1 】

sample A1 乃至 sample A3 のサイクル特性を図 4 5 A 、 sample A4 、 sample A5 及び sample B のサイクル特性を図 4 5 B に示す。また、図 4 5 A の拡大図を図 4 6 A 、図 4 5 B の拡大図を図 4 6 B に示す。図 4 5 A 乃至図 4 6 B において、横軸はサイクル数 (C y c l e N u m b e r) を示し、縦軸は放電時の容量 (C a p a c i t y) を示す。

【 0 5 1 2 】

sample A1 乃至 sample A3 のサイクル特性を図 4 7 A 、 sample A4 、 sample A5 及び sample B のサイクル特性を図 4 7 B に示す。また、図 4 7 A の拡大図を図 4 8 A 、図 4 7 B の拡大図を図 4 8 B に示す。図 4 7 A 乃至図 4 8 B において、横軸はサイクル数 (C y c l e N u m b e r) を示し、縦軸は放電時の容量維持率 (C a p a c i t y R e t e n t i o n R a t e) を示す。放電時の容量維持率は、放電時の容量の最大値に対する各サイクルでの容量の比率である。

【 0 5 1 3 】

sample A1 乃至 sample A5 の容量維持率を図 4 9 に示す。図 4 9 において、横軸は各試料のマグネシウム添加量、ニッケル添加量及びアルミニウム添加量を示し、縦軸は放電時の容量維持率 (C a p a c i t y R e t e n t i o n R a t e) を示す。放電時の容量維持率は、放電時の容量の最大値に対する 9 0 サイクル目の容量の比率である。

【 0 5 1 4 】

図 4 5 A 乃至図 4 9 に示すように、マグネシウム、ニッケル及びアルミニウムのいずれ

10

20

30

40

50

も添加していない sample Bと比較して、マグネシウムを添加した sample A1乃至 sample A5はサイクル特性が良好であることを確認できた。特に、sample A1乃至 sample A4は、容量が高く、かつサイクル特性に優れていることを確認できた。

【符号の説明】

【0515】

100：正極活物質、200：活物質層、201：グラフェン化合物、211a：正極、
 211b：負極、212a：リード、212b：リード、214：セパレータ、215a
 ：接合部、215b：接合部、217：固定部材、250：二次電池、251：外装体、
 261：部、262：シール部、263：シール部、271：稜線、272：谷線、27
 3：空間、300：二次電池、301：正極缶、302：負極缶、303：ガスカート、
 304：正極、305：正極集電体、306：正極活物質層、307：負極、308：負
 極集電体、309：負極活物質層、310：セパレータ、400：二次電池、410：正
 極、411：正極活物質、413：正極集電体、414：正極活物質層、420：固体電
 解質層、421：固体電解質、430：負極、431：負極活物質、433：負極集電体
 、434：負極活物質層、440：基板、441：配線電極、442：配線電極、500
 ：二次電池、501：正極集電体、502：正極活物質層、503：正極、504：負極
 集電体、505：負極活物質層、506：負極、507：セパレータ、508：電解液、
 509：外装体、510：正極リード電極、511：負極リード電極、521：プレート
 、524：プレート、525a：固定器具、525b：固定器具、600：二次電池、6
 01：正極キャップ、602：電池缶、603：正極端子、604：正極、605：セパ
 レータ、606：負極、607：負極端子、608：絶縁板、609：絶縁板、611：
 PTC素子、612：安全弁機構、613：導電板、614：導電板、615：モジュール
 、616：導線、617：温度制御装置、750a：正極、750b：固体電解質層、
 750c：負極、751：電極用プレート、752：絶縁管、753：電極用プレート、
 761：下部部材、762：上部部材、764：蝶ナット、765：Oリング、766：
 絶縁体、770a：パッケージ部材、770b：パッケージ部材、770c：パッケージ
 部材、771：外部電極、772：外部電極、773a：電極層、773b：電極層、9
 00：回路基板、901：混合物、902：混合物、903：混合物、904：混合物、
 905：混合物、906：混合物、907：混合物、910：ラベル、911：端子、9
 12：回路、913：二次電池、914：アンテナ、915：シール、916：層、91
 7：層、918：アンテナ、920：表示装置、921：センサ、922：端子、930
 ：筐体、930a：筐体、930b：筐体、931：負極、932：正極、933：セパ
 レータ、950：捲回体、951：端子、952：端子、980：二次電池、981：フ
 ィルム、982：フィルム、993：捲回体、994：負極、995：正極、996：セ
 パレータ、997：リード電極、998：リード電極、7100：携帯表示装置、710
 1：筐体、7102：表示部、7103：操作ボタン、7104：二次電池、7200：
 携帯情報端末、7201：筐体、7202：表示部、7203：バンド、7204：バッ
 クル、7205：操作ボタン、7206：入出力端子、7207：アイコン、7300：
 表示装置、7304：表示部、7400：携帯電話機、7401：筐体、7402：表示
 部、7403：操作ボタン、7404：外部接続ポート、7405：スピーカ、7406
 ：マイク、7407：二次電池、7500：電子タバコ、7501：アトマイザ、750
 2：カートリッジ、7504：二次電池、8000：表示装置、8001：筐体、800
 2：表示部、8003：スピーカ部、8004：二次電池、8021：充電装置、802
 2：ケーブル、8024：二次電池、8025：二次電池、8100：照明装置、810
 1：筐体、8102：光源、8103：二次電池、8104：天井、8105：側壁、8
 106：床、8107：窓、8200：室内機、8201：筐体、8202：送風口、8
 203：二次電池、8204：室外機、8300：電気冷凍冷蔵庫、8301：筐体、8
 302：冷蔵庫用扉、8303：冷凍室用扉、8304：二次電池、8400：自動車、
 8401：ヘッドライト、8406：電気モーター、8500：自動車、8600：スク

10

20

30

40

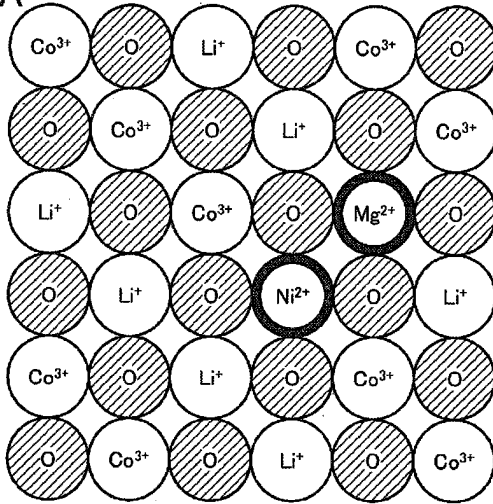
50

ータ、8601：サイドミラー、8602：二次電池、8603：方向指示灯、8604：座席下収納、9600：タブレット型端末、9625：スイッチ、9627：スイッチ、9628：操作スイッチ、9629：留め具、9630：筐体、9630a：筐体、9630b：筐体、9631：表示部、9631a：表示部、9631b：表示部、9633：太陽電池、9634：充放電制御回路、9635：蓄電体、9636：DCDCコンバータ、9637：コンバータ、9640：可動部

【図面】

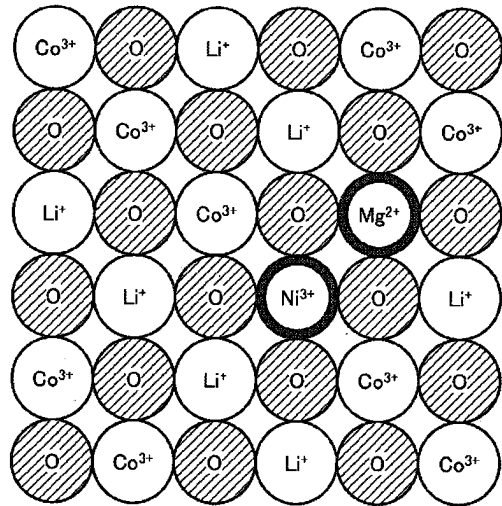
【図1A】

図1A



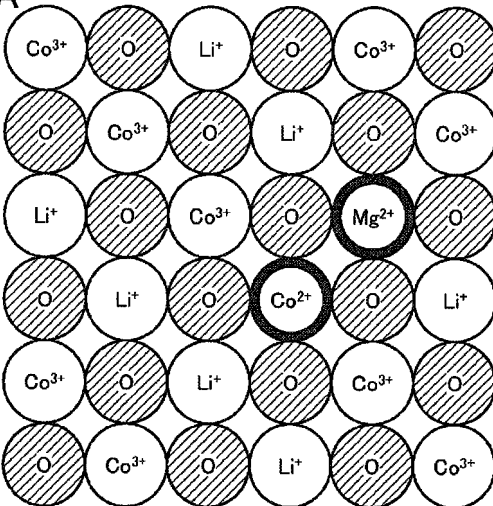
【図1B】

図1B



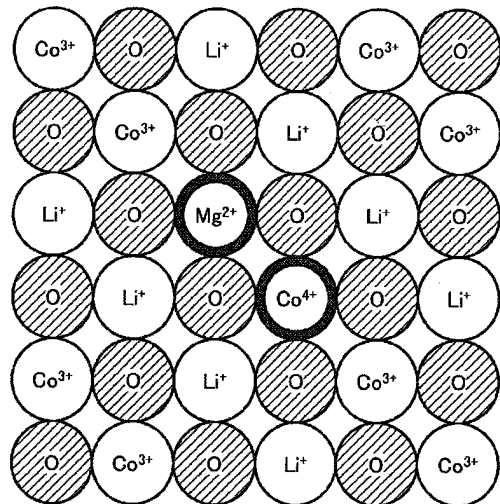
【図2A】

図2A



【図2B】

図2B



10

20

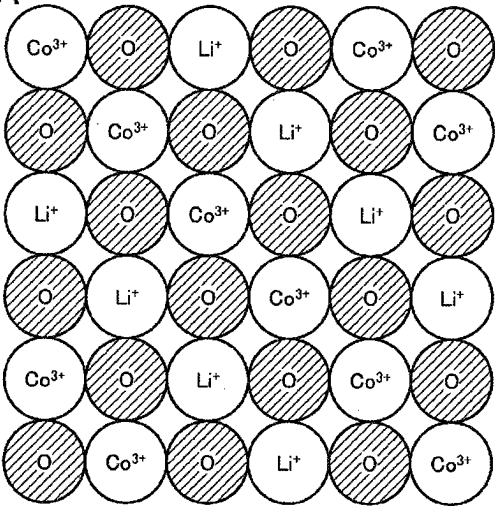
30

40

50

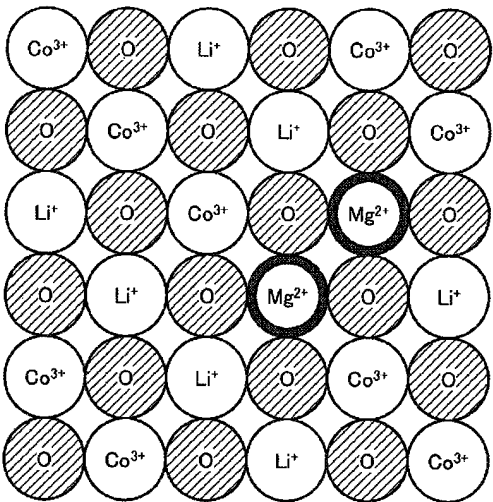
【図 3 A】

図3A



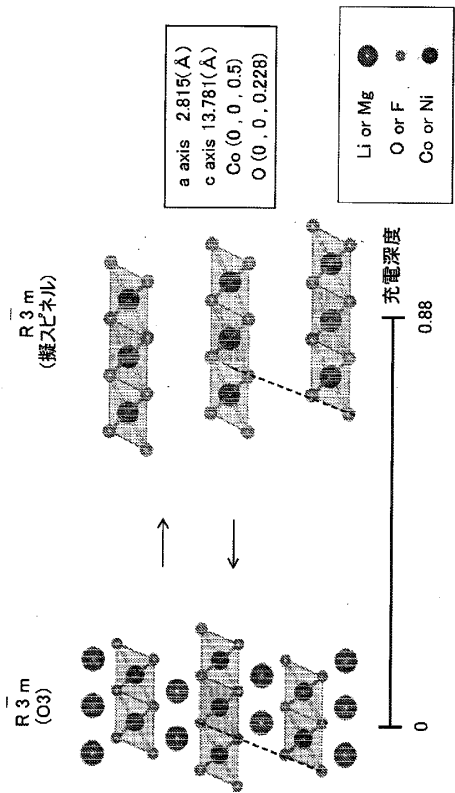
【図 3 B】

図3B



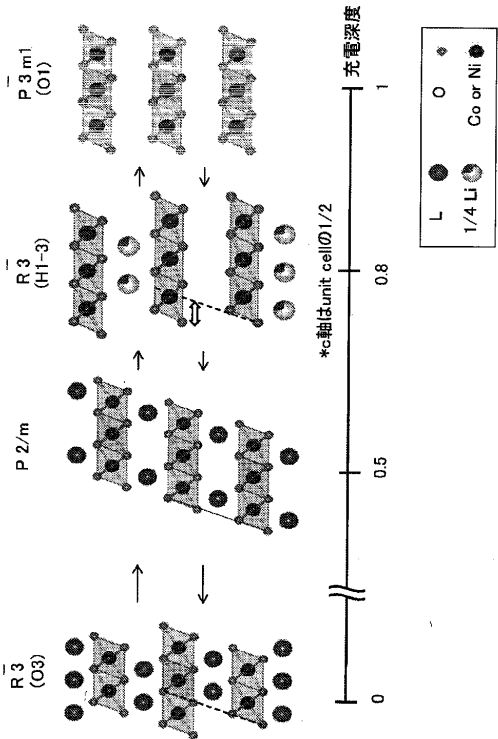
【図 4】

図4



【図 5】

図5



10

20

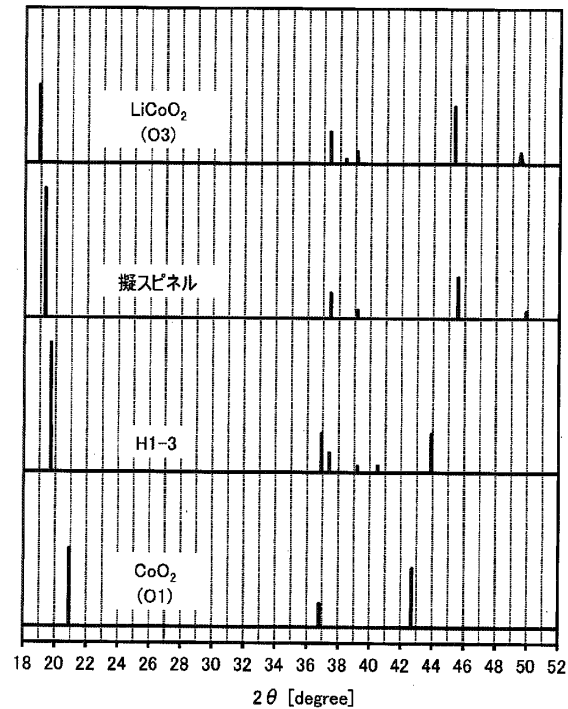
30

40

50

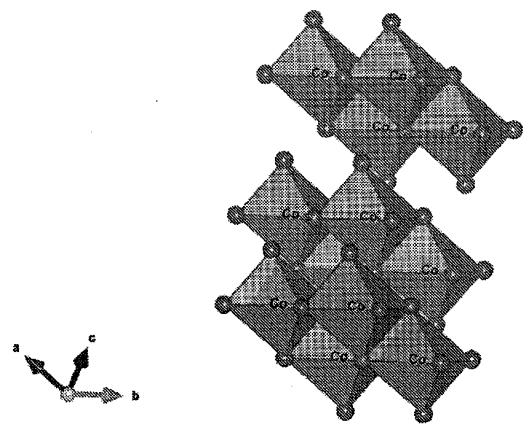
【図 6】

図6



【図 7 A】

図7A

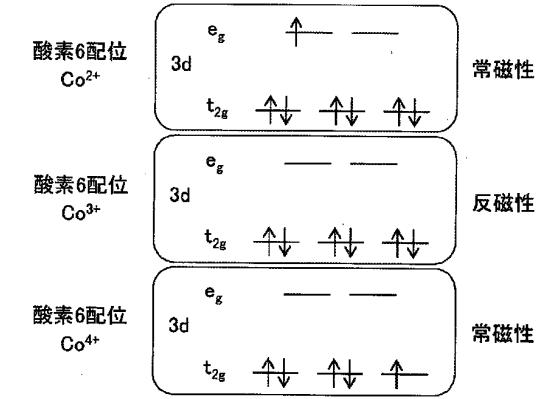


10

20

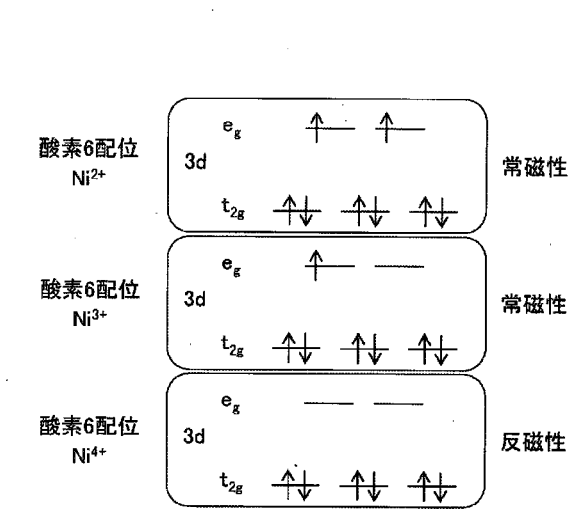
【図 7 B】

図7B



【図 8】

図8



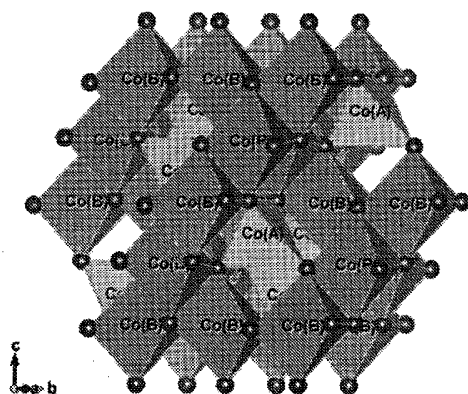
30

40

50

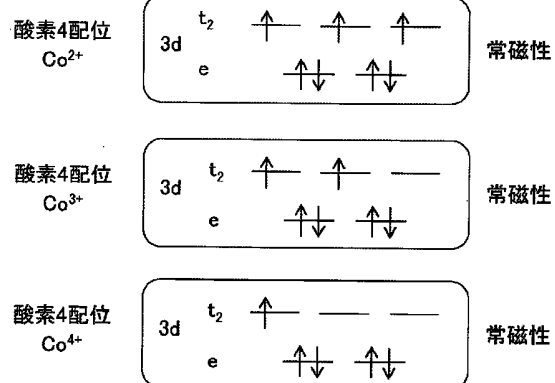
【図9A】

図9A



【図9B】

図9B



10

【図10A-B】

図10A

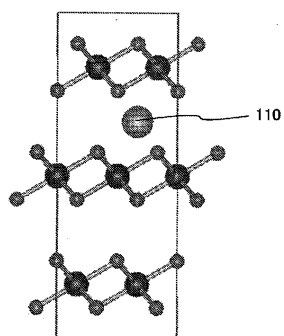
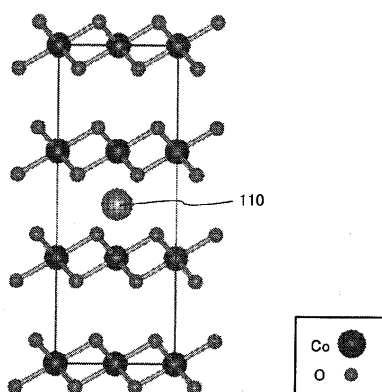


図10B



【図11A-D】

図11A

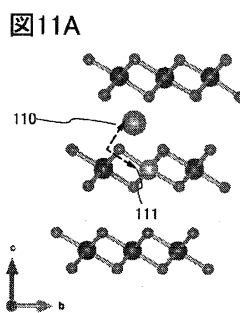


図11B

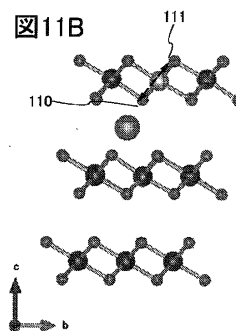


図11C

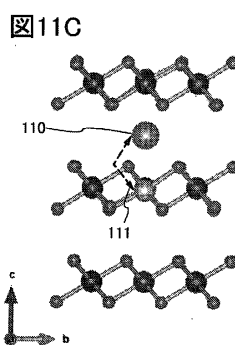
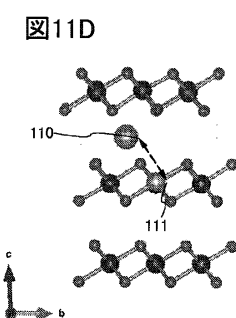


図11D



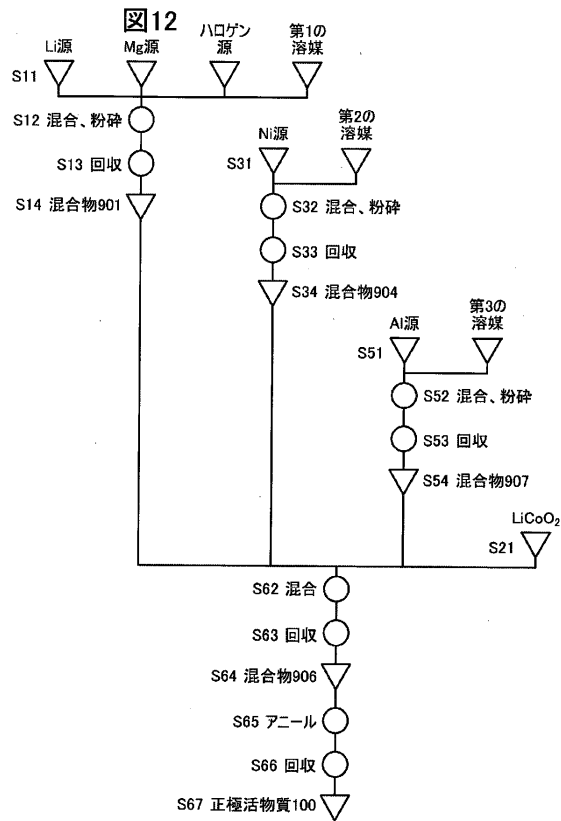
20

30

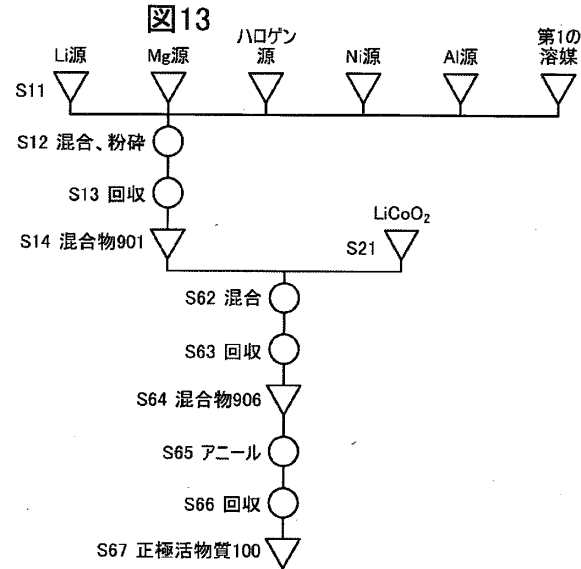
40

50

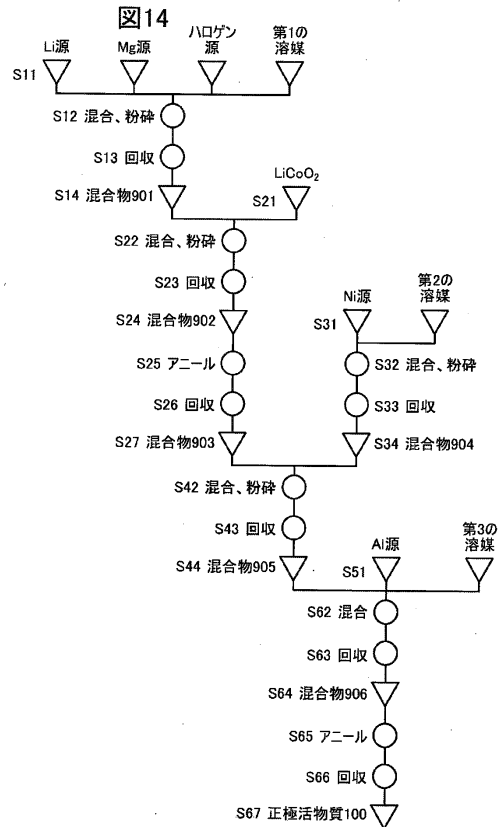
【図 1 2】



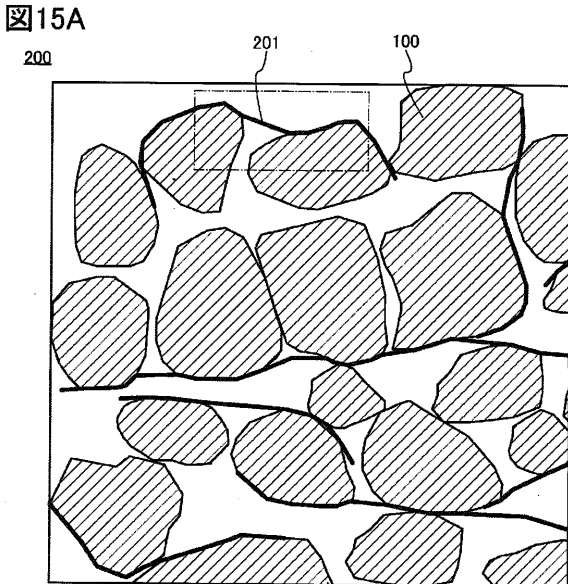
【図 1 3】



【図 1 4】



【図 1 5 A】



10

20

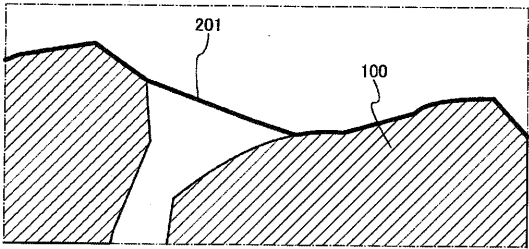
30

40

50

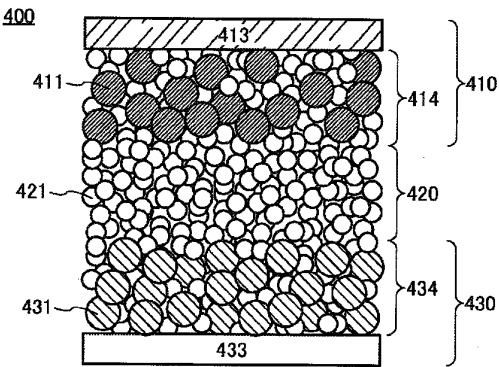
【図 1 5 B】

図15B



【図 1 6 A】

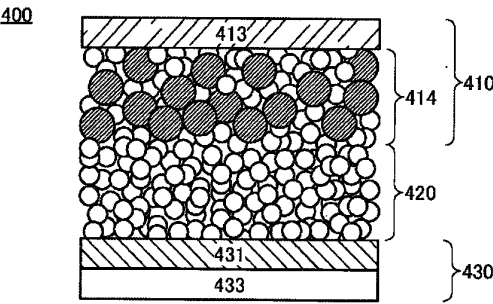
図16A



10

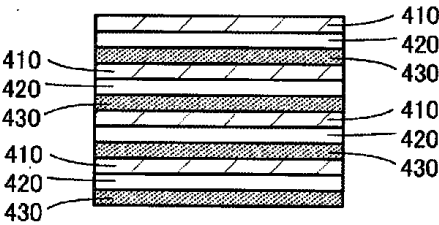
【図 1 6 B】

図16B



【図 1 7 A】

図17A



20

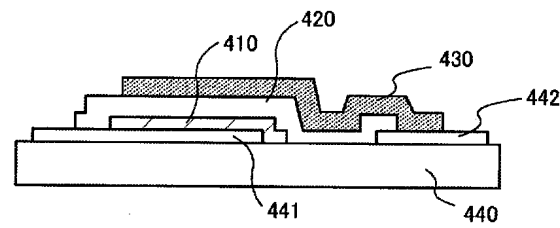
30

40

50

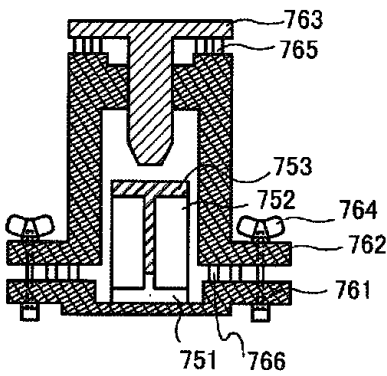
【図 1 7 B】

図17B



【図 1 8 A】

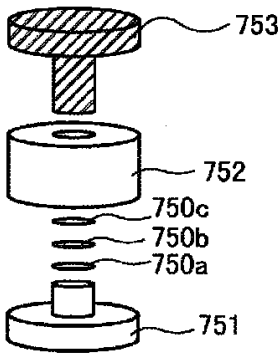
図18A



10

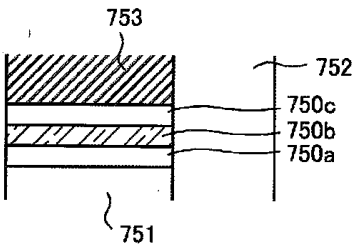
【図 1 8 B】

図18B



【図 1 8 C】

図18C



20

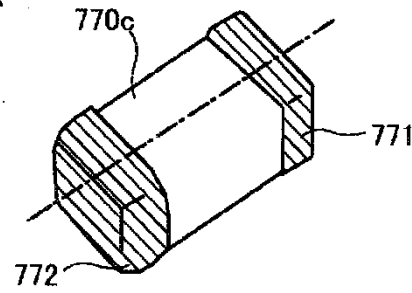
30

40

50

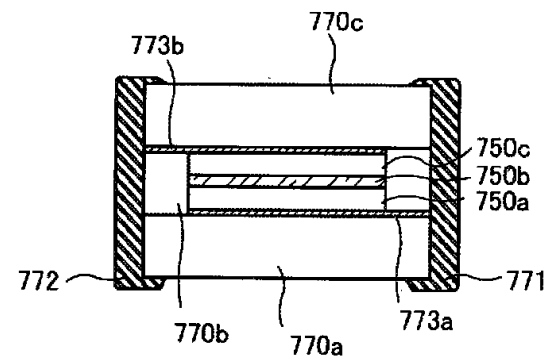
【図 19 A】

図19A



【図 19 B】

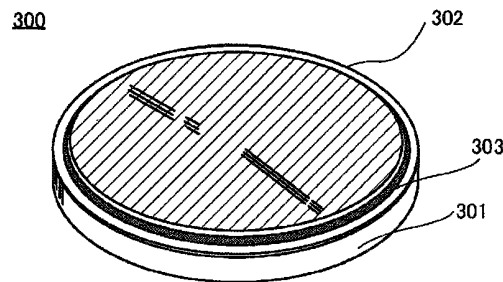
図19B



10

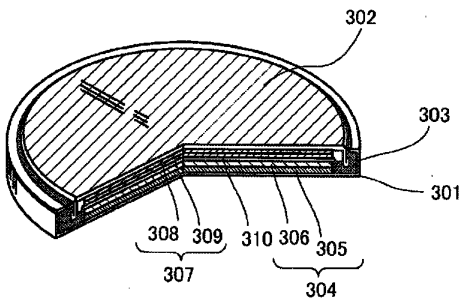
【図 20 A】

図20A



【図 20 B】

図20B



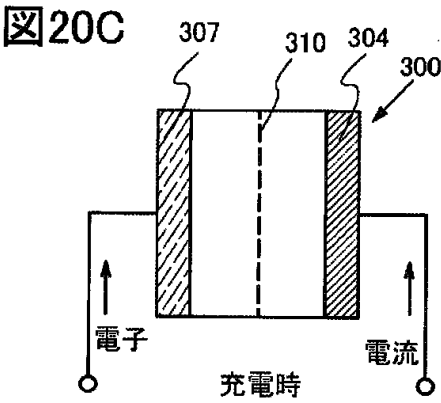
20

30

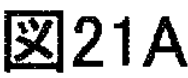
40

50

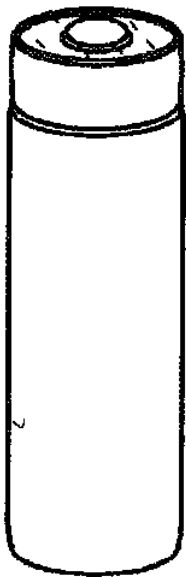
【図 2 0 C】



【図 2 1 A】



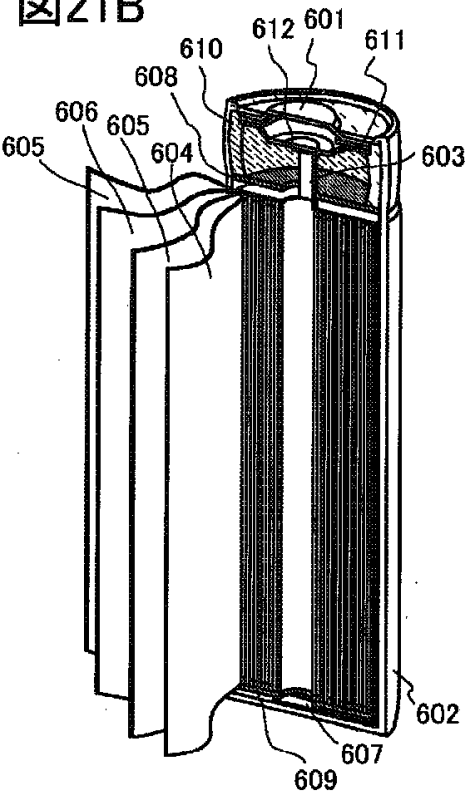
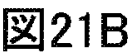
600



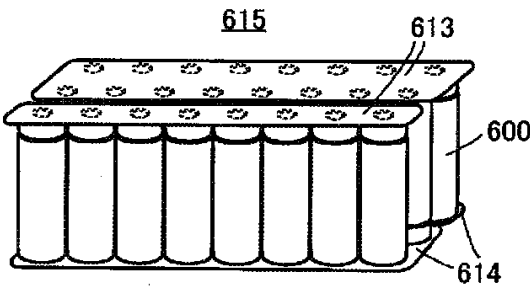
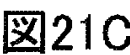
10

20

【図 2 1 B】



【図 2 1 C】



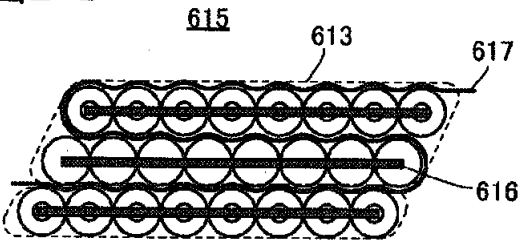
30

40

50

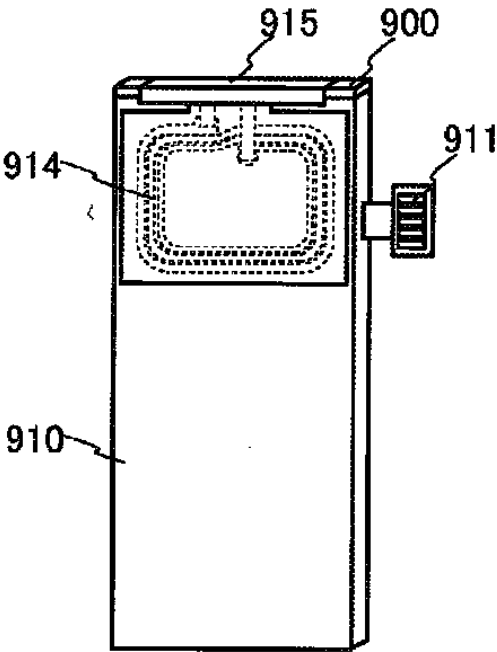
【図 2 1 D】

図21D



【図 2 2 A】

図22A

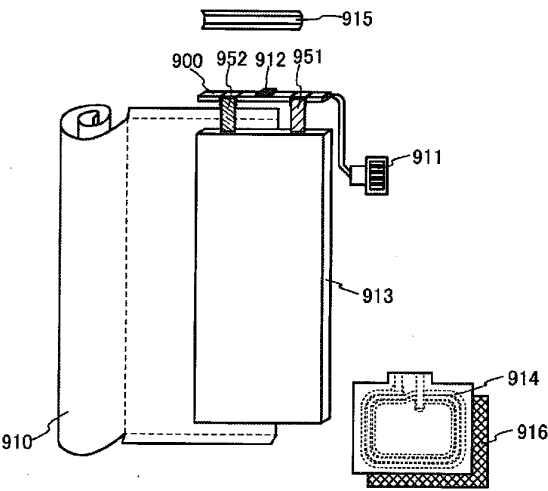


10

20

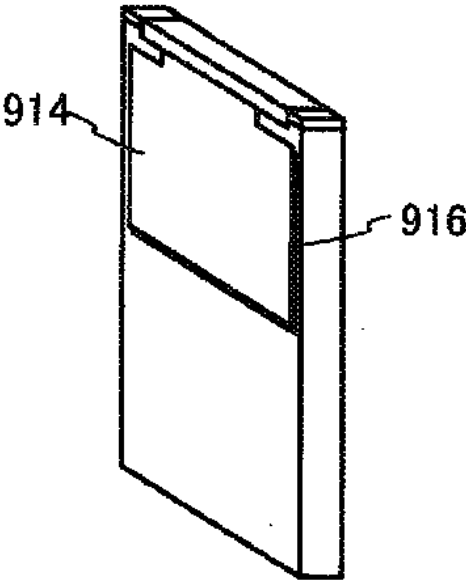
【図 2 2 B】

図22B



【図 2 3 A 1】

図23A1



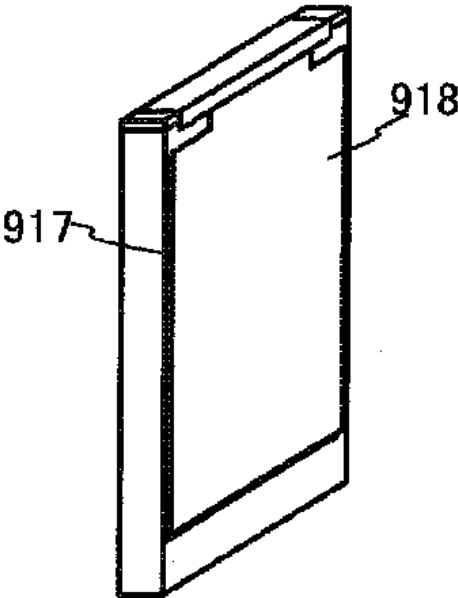
30

40

50

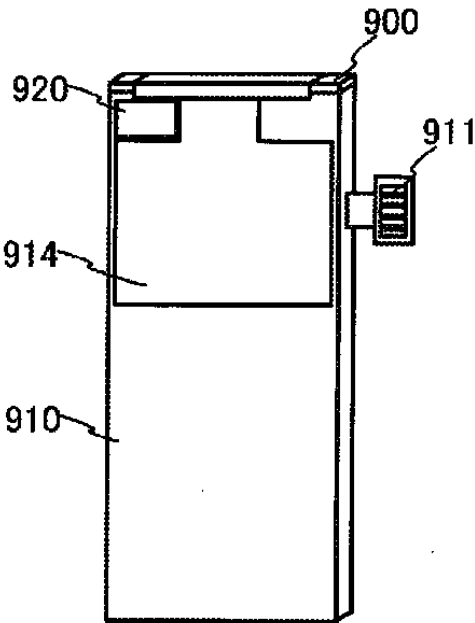
【図 2 3 A 2】

図23A2



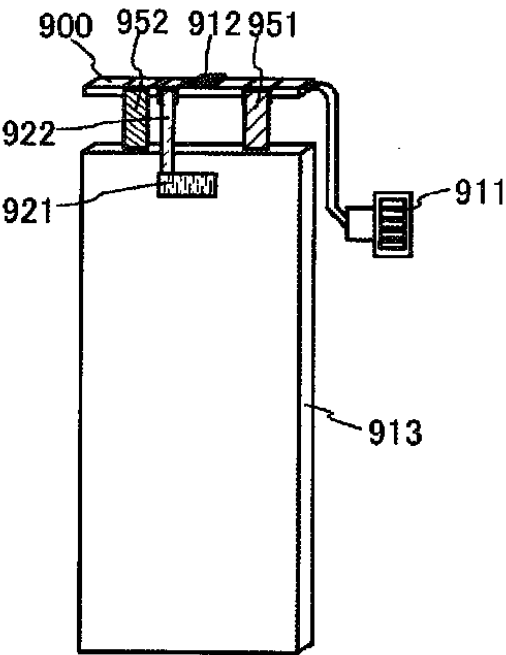
【図 2 3 B 1】

図23B1



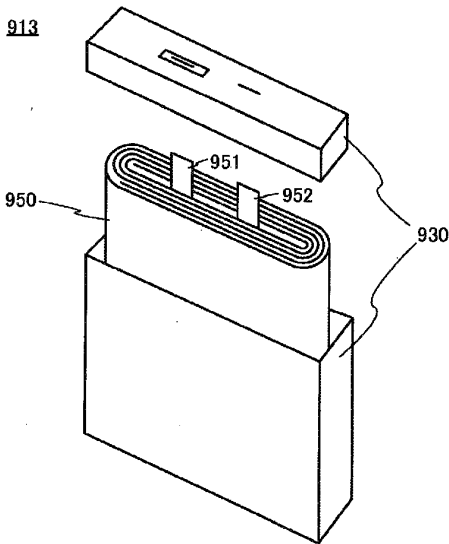
【図 2 3 B 2】

図23B2



【図 2 4 A】

図24A



10

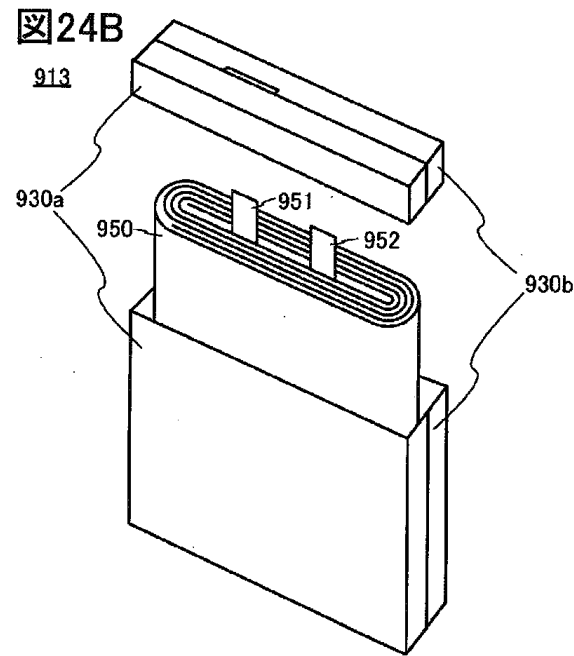
20

30

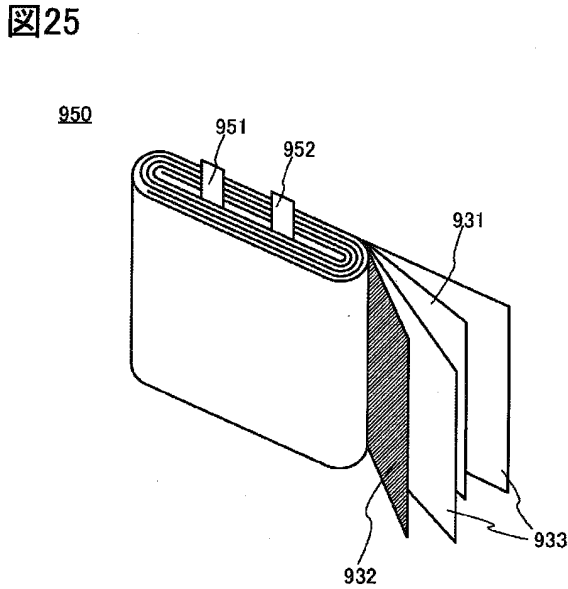
40

50

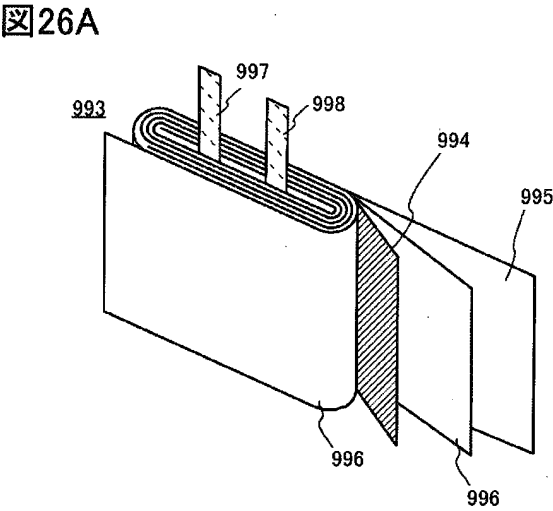
【図 2 4 B】



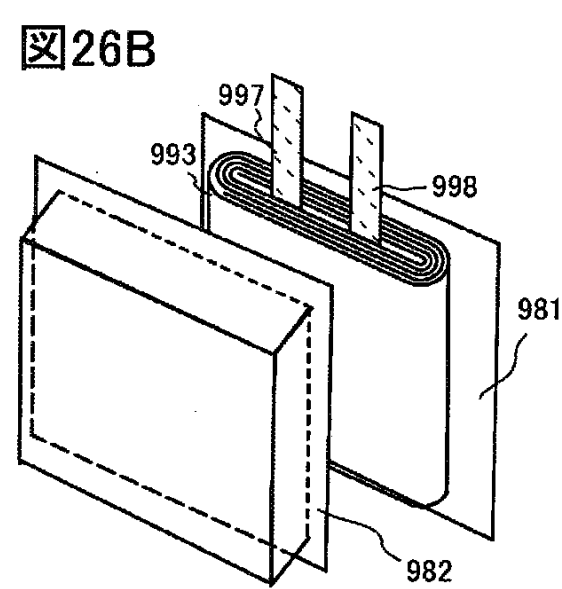
【図 2 5】



【図 2 6 A】



【図 2 6 B】



10

20

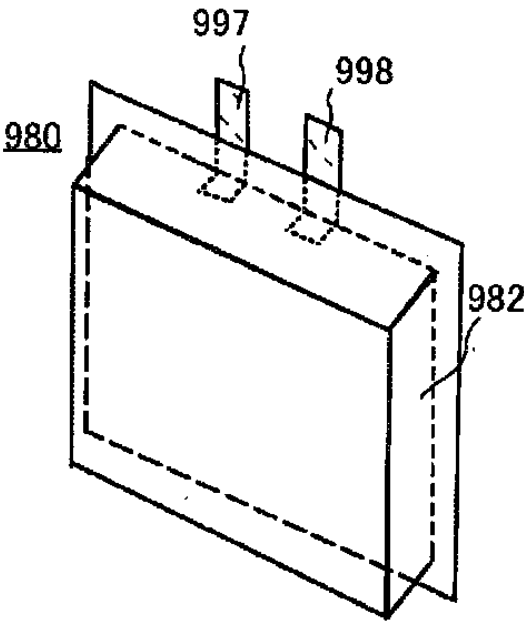
30

40

50

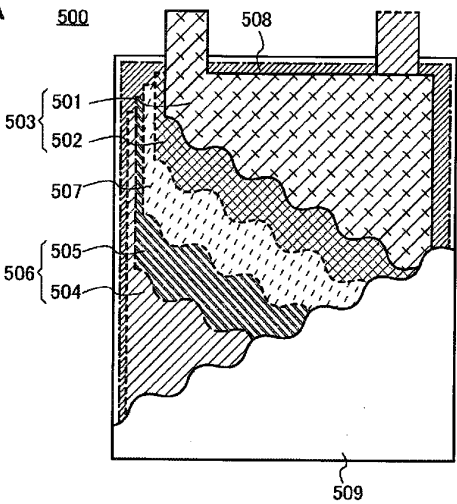
【図 2 6 C】

図 26C



【図 2 7 A】

図 27A

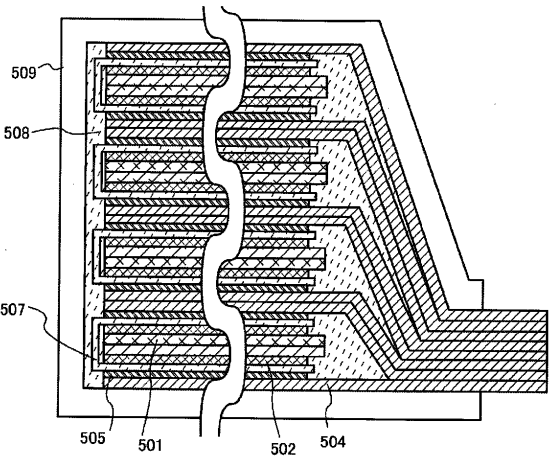


10

20

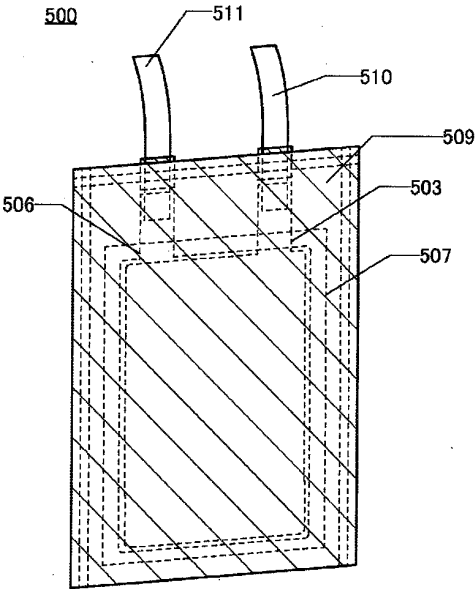
【図 2 7 B】

図 27B



【図 2 8】

図 28



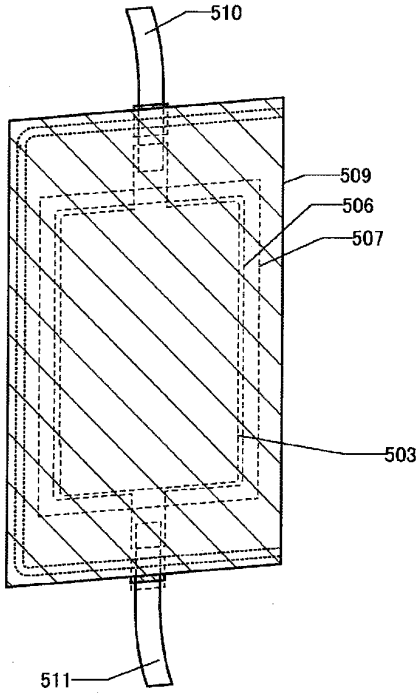
30

40

50

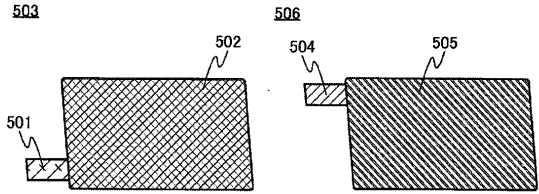
【図 29】

図29
500



【図 30 A】

図30A
503

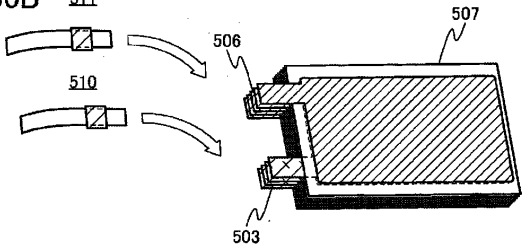


10

20

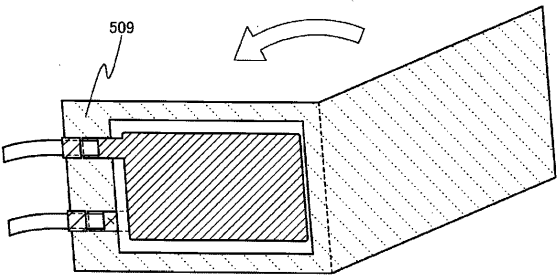
【図 30 B】

図30B
511



【図 30 C】

図30C
509



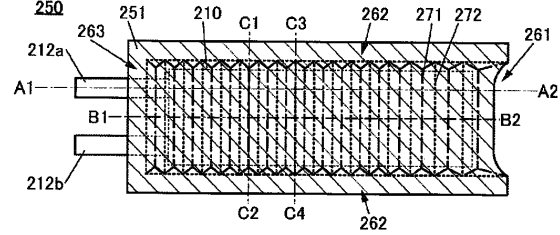
30

40

50

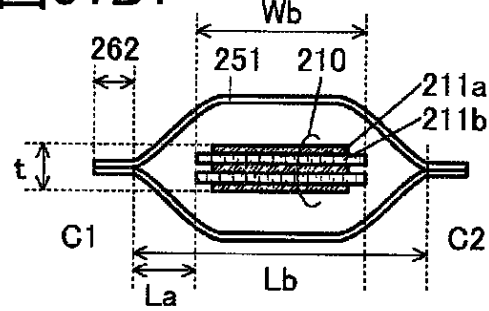
【図 3 1 A】

図31A



【図 3 1 B 1】

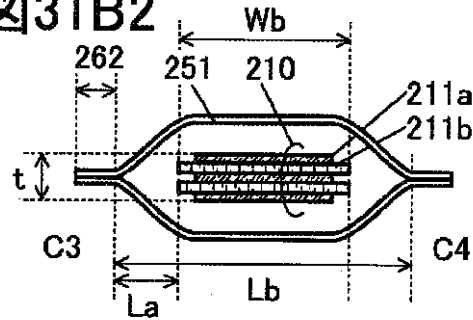
図31B1



10

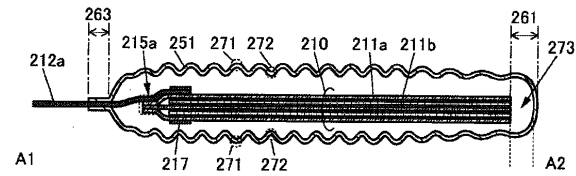
【図 3 1 B 2】

図31B2



【図 3 1 C】

図31C



20

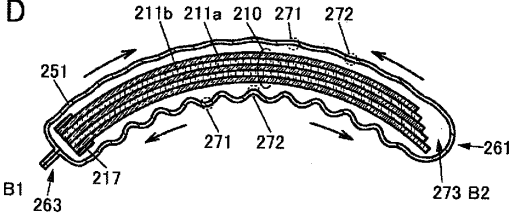
30

40

50

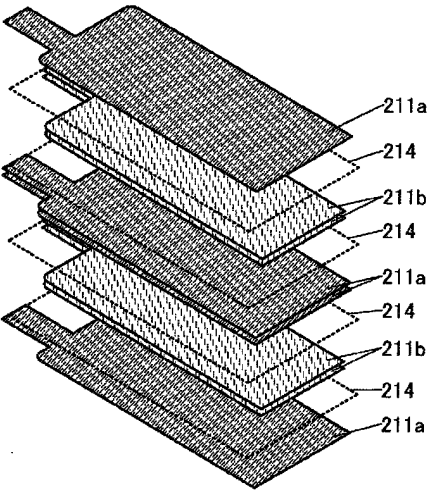
【図 3 1 D】

図31D



【図 3 2 A】

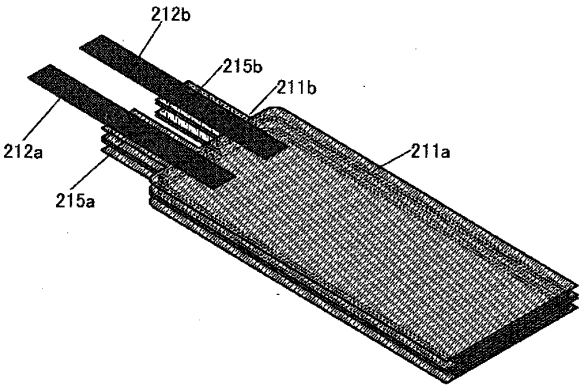
図32A



10

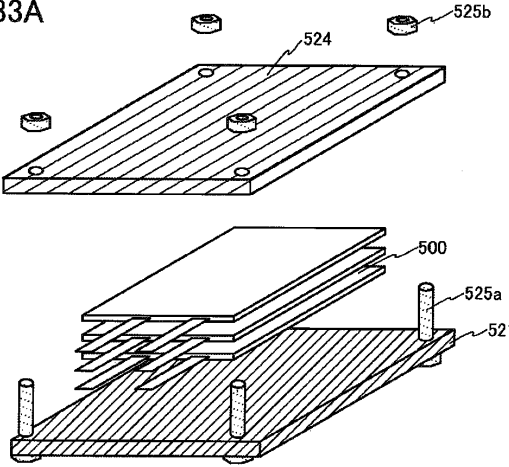
【図 3 2 B】

図32B



【図 3 3 A】

図33A



20

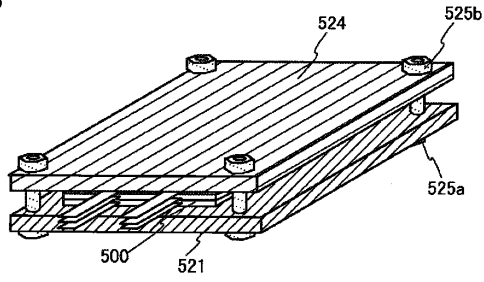
30

40

50

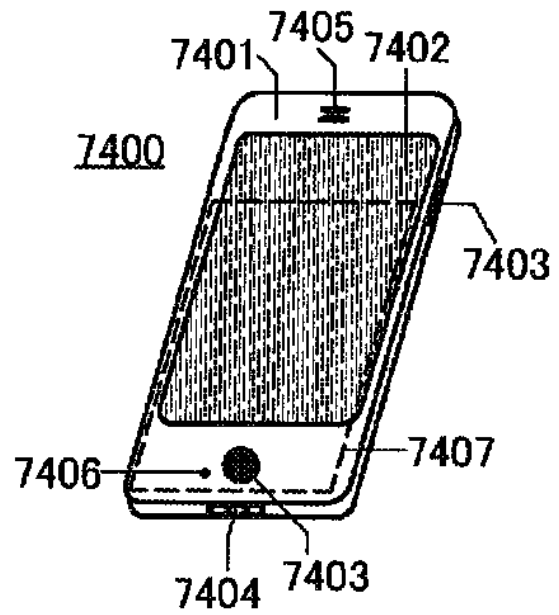
【図 3 3 B】

図 33B



【図 3 4 A】

図 34A

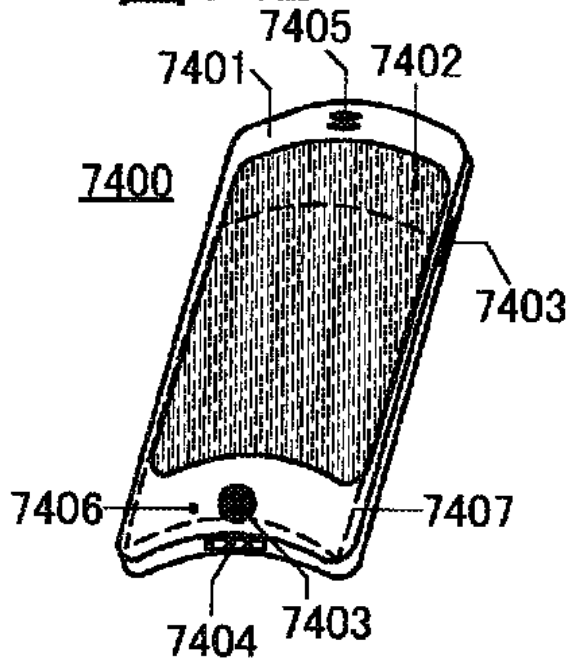


10

20

【図 3 4 B】

図 34B

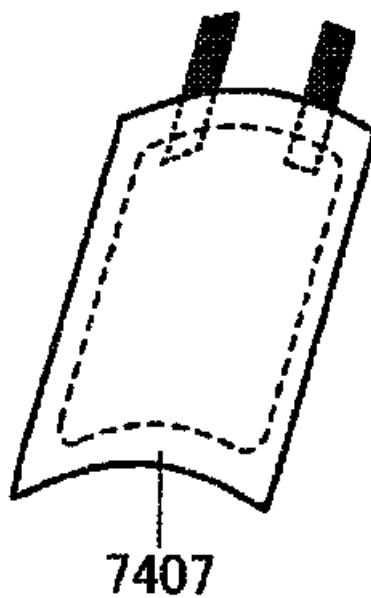


30

40

【図 3 4 C】

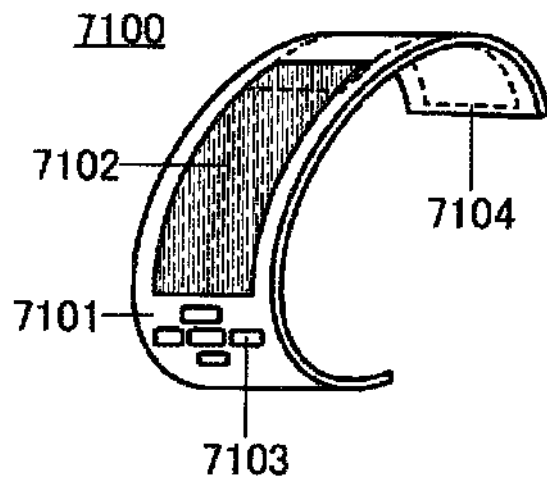
図 34C



50

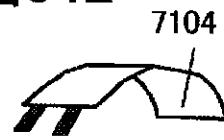
【図 3 4 D】

図34D



【図 3 4 E】

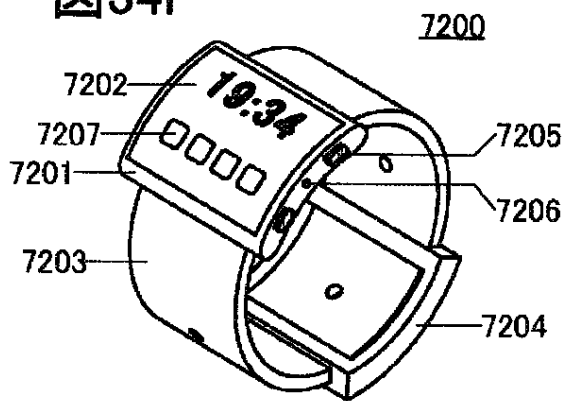
図34E



10

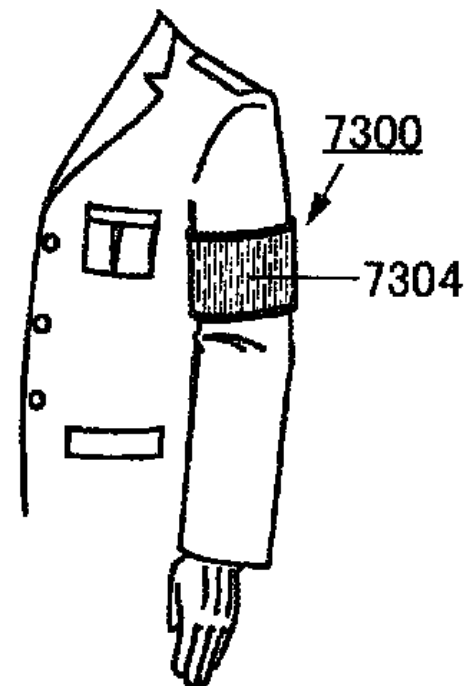
【図 3 4 F】

図34F



【図 3 4 G】

図34G



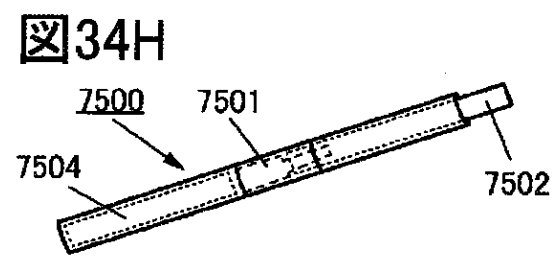
20

30

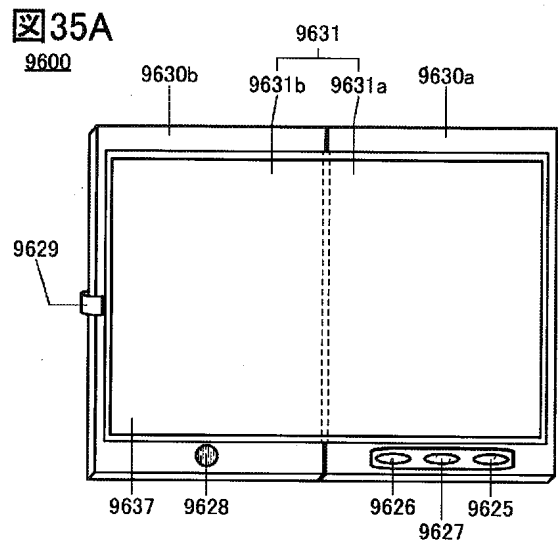
40

50

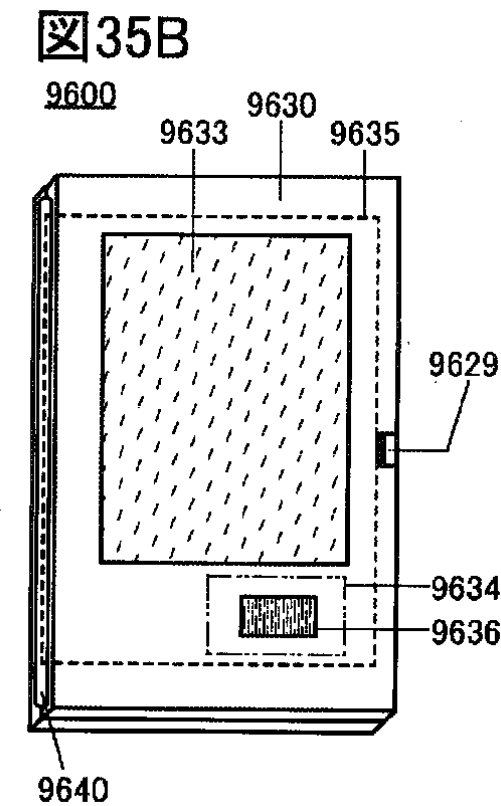
【図 3 4 H】



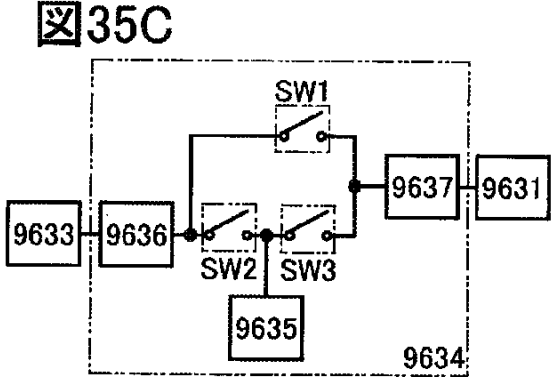
【図 3 5 A】



【図 3 5 B】



【図 3 5 C】



10

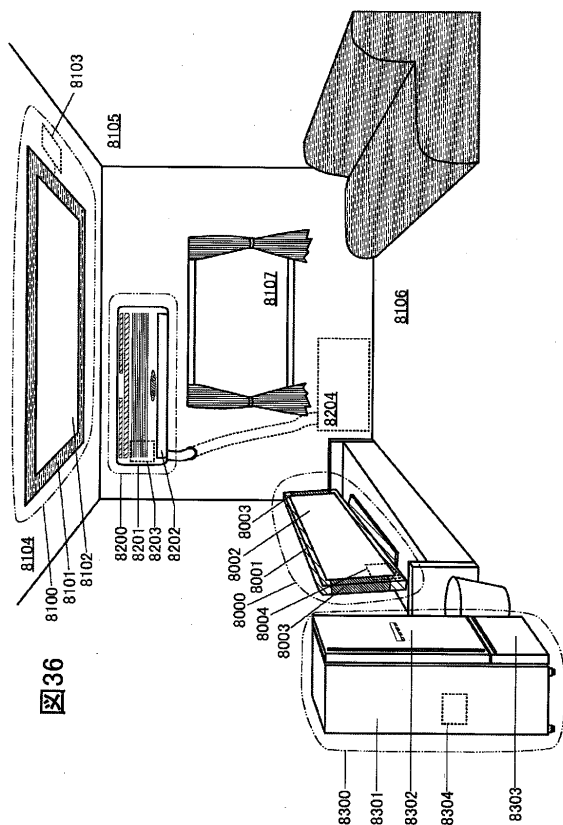
20

30

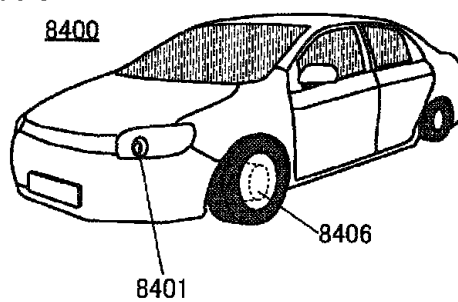
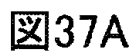
40

50

【圖 3 6】



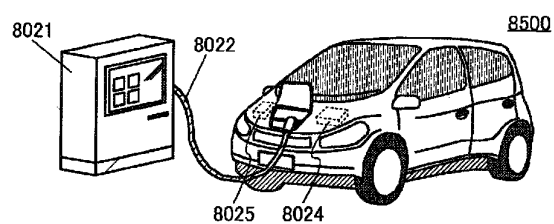
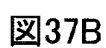
【図 3 7 A】



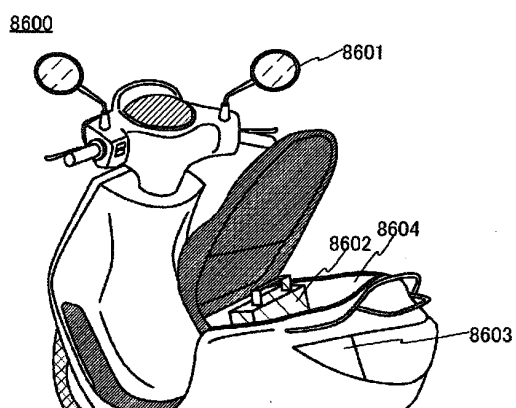
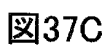
10

20

【図 3 7 B】



【図 3 7 C】



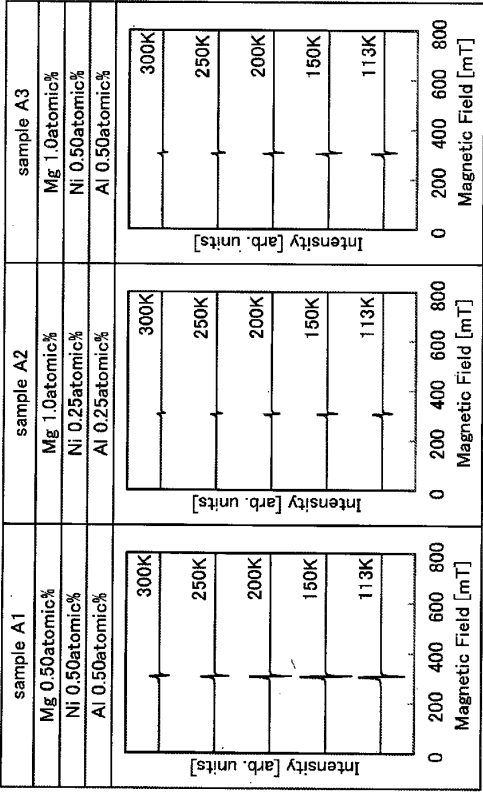
30

40

50

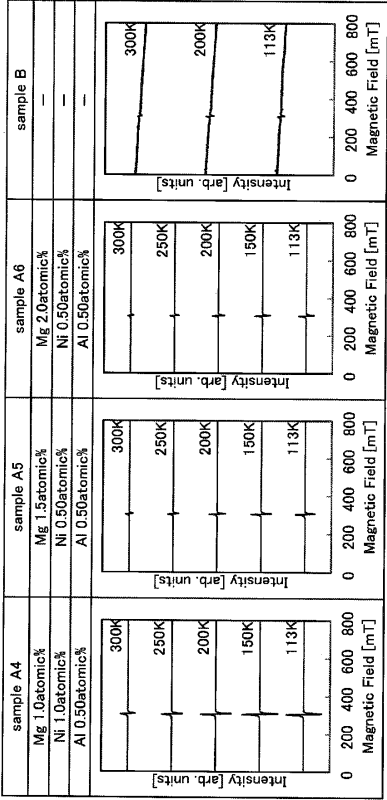
【図 38】

図 38



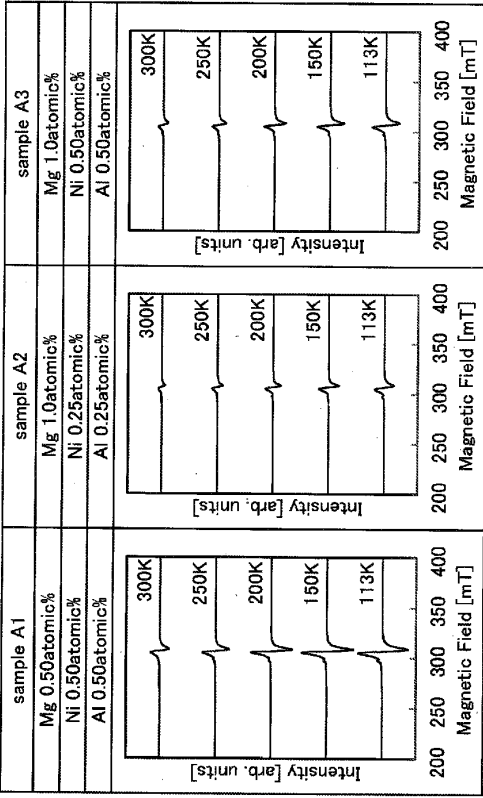
【図 39】

図 39



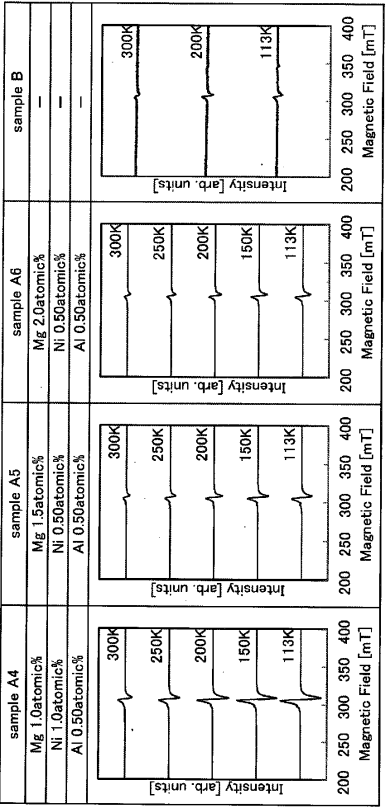
【図 40】

図 40



【図 41】

図 41



10

20

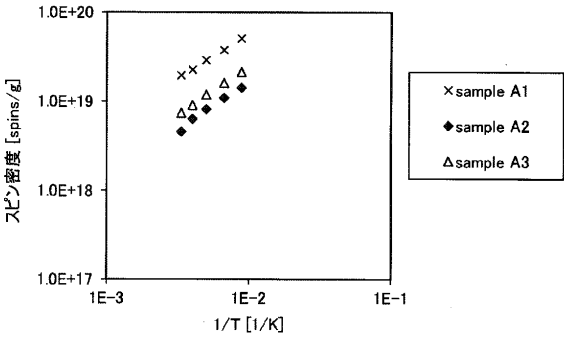
30

40

50

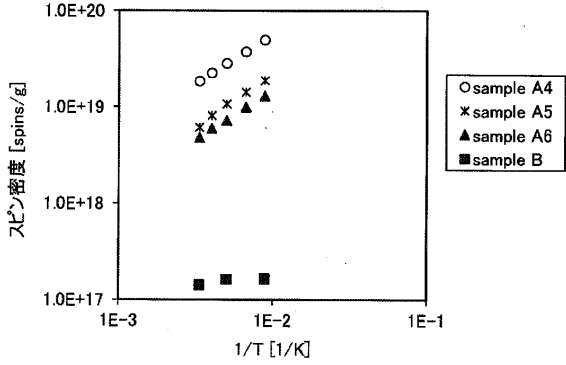
【図 4 2 A】

図42A



【図 4 2 B】

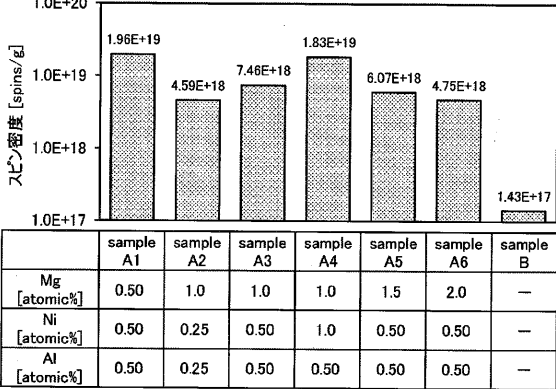
図42B



10

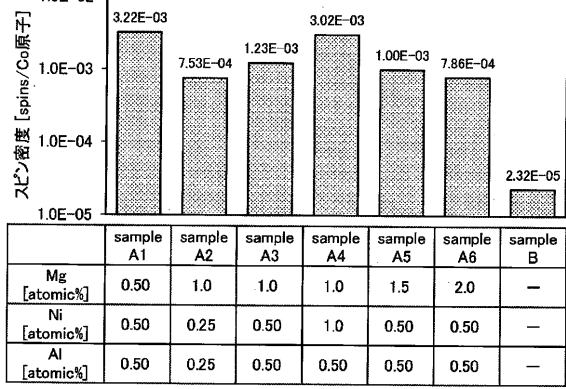
【図 4 3 A】

図43A



【図 4 3 B】

図43B



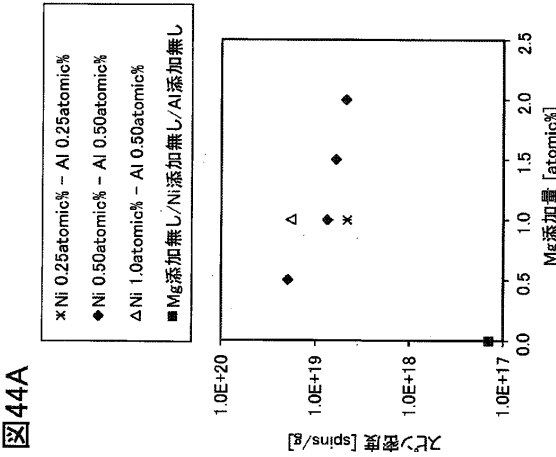
20

30

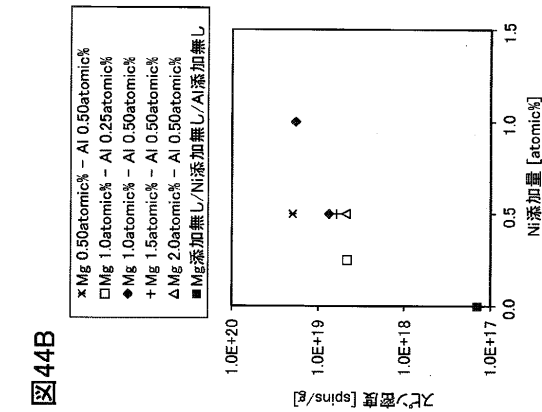
40

50

【図 4 4 A】

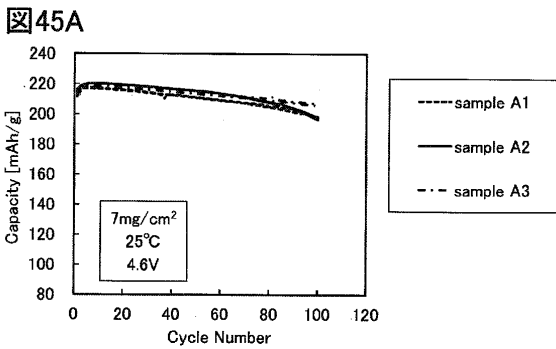


【図 4 4 B】

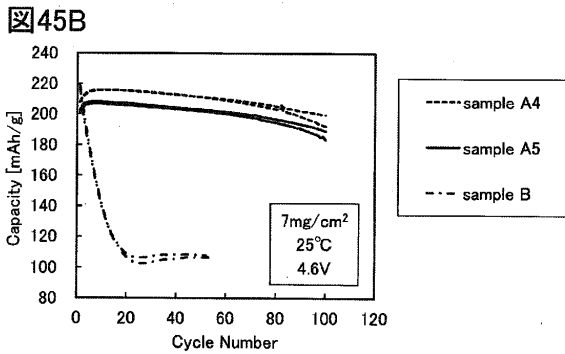


10

【図 4 5 A】



【図 4 5 B】



20

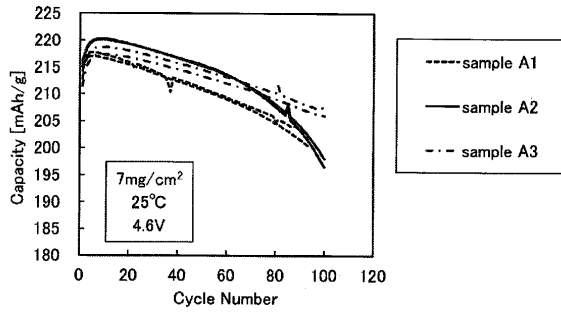
30

40

50

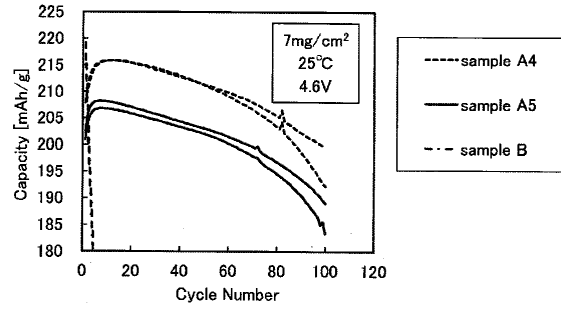
【図 4 6 A】

図46A



【図 4 6 B】

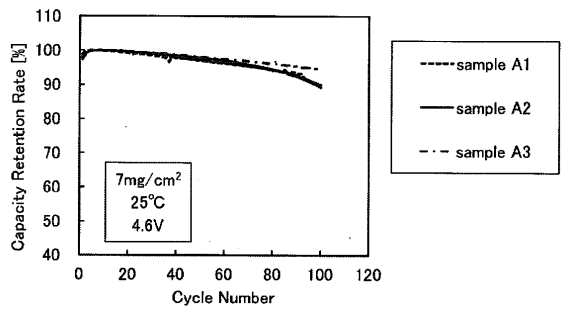
図46B



10

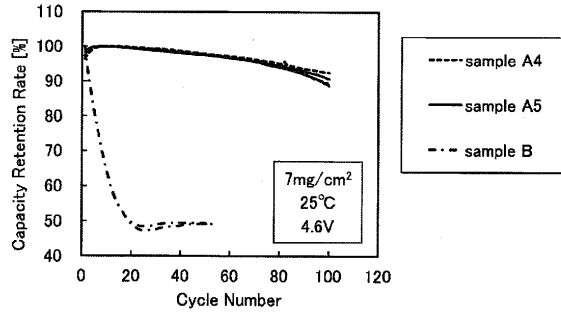
【図 4 7 A】

図47A



【図 4 7 B】

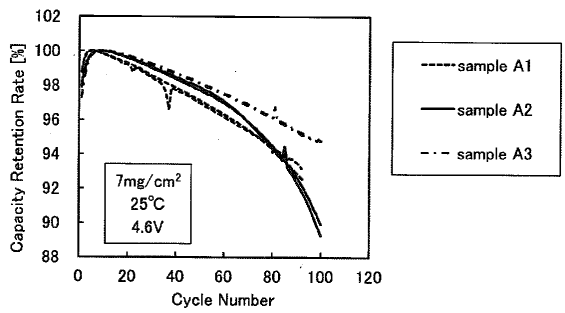
図47B



20

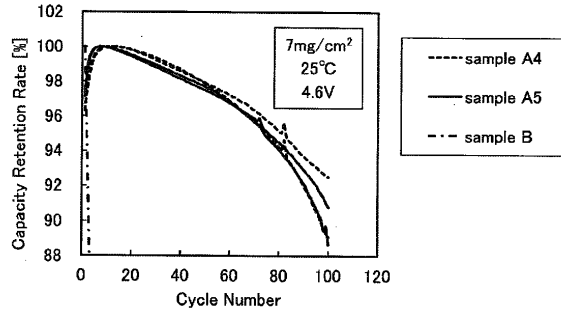
【図 4 8 A】

図48A



【図 4 8 B】

図48B



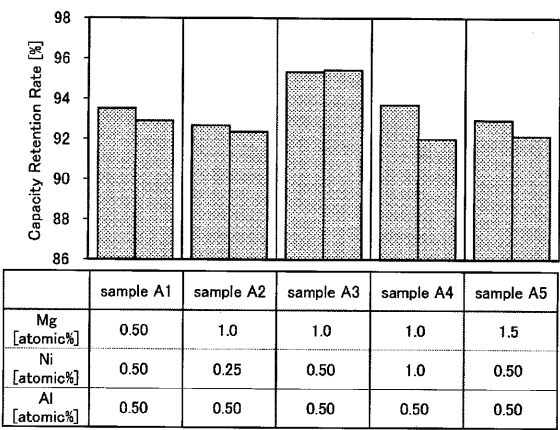
30

40

50

【図 49】

図49



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 齊藤 丞

神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

審査官 小森 重樹

(56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 0 1 0 2 3 4 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 9 / 2 0 8 8 0 6 (W O , A 1)

特開 2 0 1 8 - 1 9 5 5 8 1 (J P , A)

特開 2 0 1 6 - 0 1 8 6 4 5 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H 0 1 M 4 / 5 2 5

H 0 1 M 4 / 3 6

C 0 1 G 5 3 / 0 0