(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7536746号
(P7536746)

(45)発行日　令和6年8月20日(2024.8.20)

(24)登録日　令和6年8月9日(2024.8.9)

(51)国際特許分類		FI		
H01M	*4/485(2010.01)*	H01M	4/485	
C01G	*51/00 (2006.01)*	C01G	51/00	A
H01G	*11/86 (2013.01)*	H01G	11/86	

請求項の数　4　（全59頁）

(21)出願番号　特願2021-510579(P2021-510579)
(86)(22)出願日　令和2年3月23日(2020.3.23)
(86)国際出願番号　PCT/IB2020/052665
(87)国際公開番号　WO2020/201892
(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1月19日(2023.1.19)
(31)優先権主張番号　特願2019-72816(P2019-72816)
(32)優先日　平成31年4月5日(2019.4.5)
(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　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
(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　斉藤 丞
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】　正極活物質の作製方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

加熱炉にリチウム複合酸化物、第１のフッ化物及びマグネシウム化合物の混合物を入れた第１の容器と、前記第１の容器の外に第２のフッ化物とを配し、前記第２のフッ化物が揮発または昇華する温度以上で前記加熱炉を加熱し、

前記第１のフッ化物は、フッ化リチウムであり、

前記第２のフッ化物は、フッ化リチウムであり、

前記マグネシウム化合物は、フッ化マグネシウム又は塩化マグネシウムである、正極活物質の作製方法。

【請求項２】

加熱炉にリチウム複合酸化物、第１のフッ化物及びマグネシウム化合物の混合物を入れた第１の容器と、第２のフッ化物を入れた第２の容器とを配し、前記第２のフッ化物が揮発または昇華する温度以上で前記加熱炉を加熱し、

前記第１のフッ化物は、フッ化リチウムであり、

前記第２のフッ化物は、フッ化リチウムであり、

前記マグネシウム化合物は、フッ化マグネシウム又は塩化マグネシウムである、正極活物質の作製方法。

【請求項３】

請求項１または請求項２において、

前記加熱炉を７３５℃以上１１３０℃以下で加熱する、正極活物質の作製方法。

【請求項４】
請求項１乃至請求項３のいずれか一項において、
前記加熱炉に酸素を導入しながら、前記加熱炉を加熱する、正極活物質の作製方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明の一様態は、正極活物質の作製方法に関する。または、本発明は、物、プロセス、マシン、マニュファクチャ、又は、組成物（コンポジション・オブ・マター）に関する。本発明の一態様は、半導体装置、表示装置、発光装置、蓄電装置、照明装置、電子機器またはそれらの製造方法に関する。
【０００２】
なお、本明細書中において、蓄電装置とは、蓄電機能を有する素子及び装置全般を指すものである。例えば、リチウムイオン二次電池などの蓄電池（二次電池ともいう）、リチウムイオンキャパシタ、全固体電池及び電気二重層キャパシタなどを含む。
【０００３】
また、本明細書中において電子機器とは、蓄電装置を有する装置全般を指し、蓄電装置を有する電気光学装置、蓄電装置を有する情報端末装置などは全て電子機器である。
【背景技術】
【０００４】
近年、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンキャパシタ、空気電池等、全固体電池、種々の蓄電装置の開発が盛んに行われている。特に高出力、高容量であるリチウムイオン二次電池は、携帯電話、スマートフォン、もしくはノート型コンピュータ等の携帯情報端末、携帯音楽プレーヤ、デジタルカメラ、医療機器、又は、ハイブリッド車（ＨＶ）、電気自動車（ＥＶ）、もしくはプラグインハイブリッド車（ＰＨＶまたはＰＨＥＶ）等の次世代クリーンエネルギー自動車など、半導体産業の発展と併せて急速にその需要が拡大し、充電可能なエネルギーの供給源として現代の情報化社会に不可欠なものとなっている。
【０００５】
そのため、リチウムイオン二次電池のサイクル特性の向上および高容量化のために、正極活物質の改良が検討されている（特許文献１および特許文献２）。
【０００６】
また、蓄電装置に要求されている特性としては、様々な動作環境での安全性、長期信頼性の向上などがある。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】
【文献】特開２０１２－０１８９１４号公報
【文献】特開２０１６－０７６４５４号公報
【非特許文献】
【０００８】
【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
【文献】Ｍｏｔｏｈａｓｈｉ，Ｔ．ｅｔ ａｌ，”Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃ ｐｈａｓｅ ｄｉａｇｒａｍ ｏｆ ｔｈｅ ｌａｙｅｒｅｄ ｃｏｂａｌｔ ｏｘｉｄｅ ｓｙｓｔｅｍ ＬｉｘＣｏＯ▲２▼（０．０≦ｘ≦１．０）”，Ｐｈｙｓｉｃａｌ Ｒｅｖｉｅｗ Ｂ，８０（１６）；１６５１１４
【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
リチウムイオン二次電池およびそれに用いられる正極活物質には、容量、サイクル特性、充放電特性、信頼性または安全性といった様々な面で改善が望まれており、$LiCoO_2$の一部を異なる元素に置換したリチウム複合酸化物$LiMO_2$の開発が進められている。また、$LiMO_2$を安価に短時間で作製可能な方法の開発が望まれている。
【００１０】
上記に鑑み、本発明の一態様は、正極活物質の作製方法を提供することを課題とする。または、本発明の一態様は、新規な正極活物質を提供することを課題とする。または、本発明の一態様は、新規な蓄電装置を提供することを課題とする。
【００１１】
なお、これらの課題の記載は、他の課題の存在を妨げるものではない。なお、本発明の一態様は、これらの課題の全てを解決する必要はないものとする。なお、明細書、図面、請求項の記載から、これら以外の課題を抽出することが可能である。
【課題を解決するための手段】
【００１２】
本発明の一態様は、加熱炉にリチウム酸化物、フッ化物及びマグネシウム化合物の混合物を入れた第１の容器及び、第１の容器の外にフッ化物を配し、フッ化物が揮発または昇華する温度以上で加熱炉を加熱する、正極活物質の作製方法である。
【００１３】
また、本発明の別の一態様は、加熱炉にリチウム酸化物、フッ化物及びマグネシウム化合物の混合物を入れた第１の容器及び、フッ化物を入れた第２の容器を配し、フッ化物が揮発または昇華する温度以上で加熱炉を加熱する、正極活物質の作製方法である。
【００１４】
上記構成において、フッ化物がフッ化リチウム（ＬｉＦ）であると好ましい。
【００１５】
また、上記構成において、加熱炉を７４０℃以上１１３０℃以下で加熱すると好ましい。
【００１６】
また、上記構成において、マグネシウム化合物がフッ化マグネシウム（MgF_2）であると好ましい。
【００１７】
また、上記構成において、加熱炉を酸素置換した後に、加熱炉を加熱すると好ましい。
【発明の効果】
【００１８】
本発明の一態様により、正極活物質の作製方法を提供することができる。また、本発明の一態様により、新規な正極活物質粒子を提供することができる。また、本発明の一態様によって新規な蓄電装置を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【００１９】
図１は正極活物質の作製方法の一例を説明する図である。
図２はLiFとMgF_2の混合物のＤＳＣ測定結果を説明する図である。
図３は本発明の一態様の正極活物質の作製方法を説明する図である。
図４Ａ、図４Ｂは本発明の一態様の正極活物質の作製方法を説明する図である。
図５Ａ、図５Ｂは、本発明の一態様の正極活物質の作製方法を説明する図である。
図６は正極活物質の作製方法の一例を説明する図である。
図７は正極活物質の作製方法の一例を説明する図である。
図８は正極活物質の作製方法の一例を説明する図である。
図９は正極活物質の結晶構造と磁性を説明する図である。
図１０は従来例の正極活物質の結晶構造と磁性を説明する図である。
図１１Ａ、及び図１１Ｂは導電助剤としてグラフェン化合物を用いた場合の活物質層の断

面図である。
図１２Ａ、及び図１２Ｂはコイン型二次電池を説明する斜視図である。
図１３Ａは円筒型二次電池を説明する斜視図であり、図１３Ｂは分解斜視図であり、図１３Ｃは円筒型二次電池の斜視図であり、図１３Ｄは円筒型二次電池を説明する上面図である。
図１４Ａ、図１４Ｂは二次電池の例を説明する図である。
図１５Ａ、図１５Ｂ、図１５Ｃ、図１５Ｄは二次電池の例を説明する斜視図である。
図１６Ａ、図１６Ｂは二次電池の例を説明する斜視図である。
図１７Ａ、図１７Ｂは二次電池の例を説明する斜視図である。
図１８は二次電池の例を説明する斜視図である。
図１９Ａ、図１９Ｂ、図１９Ｃはラミネート型の二次電池を説明する斜視図である。
図２０Ａはラミネート型の二次電池を説明する上面図であり、図２０Ｂはラミネート型の二次電池を説明する断面図である。
図２１は二次電池の外観を示す図である。
図２２は二次電池の外観を示す図である。
図２３Ａ、図２３Ｂ、図２３Ｃは二次電池の作製方法を説明する図である。
図２４Ａは、曲げることのできる二次電池の上面図、図２４Ｂ、図２４Ｃ、図２４Ｄ、図２４Ｅは二次電池を説明する断面図である。
図２５Ａ、図２５Ｂは曲げることのできる二次電池を説明する斜視図である。
図２６Ａ、図２６Ｂは電子機器の一例を説明する斜視図であり、図２６Ｃは二次電池の斜視図、図２６Ｄは電子機器の一例を説明する図であり、図２６Ｅは二次電池の斜視図、図２６Ｆ、図２６Ｇは電子機器の一例を説明する図である。
図２７Ａ、図２７Ｂは電子機器の一例を説明する上面図であり、図２７Ｃはブロック図である。
図２８は、電子機器の一例を説明する図である。
図２９Ａは車両の斜視図、図２９Ｂは車両の充電時を示す斜視図、図２９Ｃは電動バイクを説明する斜視図である。
図３０Ａ、図３０Ｂはアニール時に用いたアルミナ坩堝を説明する図である。
図３１は実施例に係るサイクル特性を説明する図である。
【発明を実施するための形態】
【００２０】
以下では、本発明の実施の形態について図面を用いて詳細に説明する。ただし、本発明は以下の説明に限定されず、その形態および詳細を様々に変更し得ることは、当業者であれば容易に理解される。また、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。
【００２１】
また、結晶面および方向の表記は、結晶学上、数字に上付きのバーを付すが、本明細書等における結晶面および方向の表記は、出願表記の制約上、数字の上にバーを付す代わりに、数字の前に－（マイナス符号）を付して表現する。また、結晶内の方向を示す個別方位は［ ］で、等価な方向すべてを示す集合方位は＜ ＞で、結晶面を示す個別面は（ ）で、等価な対称性を有する集合面は｛ ｝でそれぞれ表現する。
【００２２】
また、本明細書においてフッ化物を含む雰囲気とは、構成する成分の少なくとも一つにフッ化物を含む混合気体の雰囲気または該混合気体の条件下にある雰囲気をいう。
【００２３】
（実施の形態１）
図１を用いてリチウム複合酸化物$LiMO_2$（ＭはＣｏを含む２種以上の金属であり、該金属の置換位置に特に限定はない）の作製方法の一例について説明する。以下では$LiMO_2$が有するＣｏ以外の金属元素としてＭｇを有する正極活物質を例にして説明する。
【００２４】

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

【００２５】

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

【００２６】

本実施の形態では、ハロゲン源として、フッ素源であるＬｉＦを用意し、フッ素源およびマグネシウム源としてMgF_2を用意することとする（図１のステップＳ１１）。ＬｉＦとMgF_2のモル比は、$LiF:MgF_2=u:1$（$0 \leqq u \leqq 1.9$）であることが好ましく、$LiF:MgF_2=u:1$（$0.1 \leqq u \leqq 0.5$）がより好ましく、$LiF:MgF_2=u:1$（$u=0.33$近傍）がさらに好ましい。

【００２７】

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

【００２８】

次に、上記の混合物９０２の材料を混合および粉砕する（図１のステップＳ１２）。混合は乾式または湿式で行うことができるが、湿式はより小さく粉砕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。この混合および粉砕工程を十分に行い、混合物９０２を微粉化することが好ましい。

【００２９】

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

【００３０】

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

【００３１】
＜ステップＳ２５＞
次に、ステップＳ２５に示すようにリチウム源を用意する。ステップＳ２５としてあらかじめ合成されたリチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物を用いる。
【００３２】
あらかじめ合成されたリチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物を用いる場合、不純物の少ないものを用いることが好ましい。本明細書等では、リチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物、および正極活物質について主成分をリチウム、コバルト、ニッケル、マンガン、アルミニウムおよび酸素とし、上記主成分以外の元素を不純物とする。例えばグロー放電質量分析法（ＧＤ－ＭＳ）で分析したとき、不純物濃度があわせて１０，０００ｐｐｍ　ｗｔ以下であることが好ましく、５０００ｐｐｍ　ｗｔ以下がより好ましい。特に、チタン等の遷移金属やヒ素の不純物濃度があわせて３０００ｐｐｍ　ｗｔ以下であることが好ましく、１５００ｐｐｍ　ｗｔ以下であることがより好ましい。
【００３３】
例えば、あらかじめ合成されたコバルト酸リチウムとして、日本化学工業株式会社製のコバルト酸リチウム粒子（商品名：セルシードＣ－１０Ｎ）を用いることができる。これは平均粒子径（Ｄ５０）が約１２μｍであり、グロー放電質量分析法による不純物分析において、マグネシウム濃度およびフッ素濃度が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。
【００３４】
ステップＳ２５のリチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物は欠陥およびひずみの少ない層状岩塩型の結晶構造を有することが好ましい。そのため、不純物の少ない複合酸化物であることが好ましい。リチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物に不純物が多く含まれると、欠陥またはひずみの多い結晶構造となる可能性が高い。
【００３５】
次に、混合物９０２と、リチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物と、を混合する（図１のステップＳ３１）。リチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物中の遷移金属の原子数ＴＭと、混合物９０２が有するマグネシウムの原子数ＭｇＭｉｘ１との比は、ＴＭ：ＭｇＭｉｘ１＝１：ｖ（０．００５≦ｖ≦０．０５）であることが好ましく、ＴＭ：ＭｇＭｉｘ１＝１：ｖ（０．００７≦ｖ≦０．０４）であることがより好ましく、ＴＭ：ＭｇＭｉｘ１＝１：０．０２程度がさらに好ましい。
【００３６】
ステップＳ３１の混合は、複合酸化物の粒子を破壊しないためにステップＳ１２の混合よりも穏やかな条件とすることが好ましい。例えば、ステップＳ１２の混合よりも回転数が少ない、または時間が短い条件とすることが好ましい。また湿式よりも乾式のほうが穏やかな条件であると言える。混合には例えばボールミル、ビーズミル等を用いることができる。ボールミルを用いる場合は、例えばメディアとしてジルコニアボールを用いることが好ましい。
【００３７】
上記で混合した材料を回収し（図１のステップＳ３２）、混合物９０３を得る（図１のステップＳ３３）。
【００３８】
次に、混合物９０３を加熱する（図１のステップＳ３４）。本工程はアニールという場合がある。アニールを行うことで$LiMO_2$が生成される。そのため、温度や時間、雰囲気等、アニールを行う混合物９０３の重量等、ステップＳ３４を行う条件が重要である。また、本明細書ではアニールは混合物９０３を加熱する場合や、少なくとも混合物９０３を配した加熱炉を加熱することもその意味に含まれる。

【００３９】
Ｓ３４の条件が適切でない場合、良好な特性を有する正極活物質が得られない場合がある。
【００４０】
ここで本発明者らは混合物９０３に含まれるフッ化物（本実施の形態の場合、ＬｉＦ）を含む雰囲気においてアニールを行うことで、特性が良好な正極活物質を作製できることを見出した。
【００４１】
［フッ化物を含む雰囲気でアニールする効果］
アニール温度は混合物９０２が溶融する温度以上であることが好ましい。混合物９０３をアニールすると、混合物９０２が溶融すると推測される。例えば、MgF_2（融点１２６３℃）及びＬｉＦ（融点８４８℃）の混合物が溶融し、複合酸化物粒子の表層部に分布すると考えられる。MgF_2が溶融することで、$LiCoO_2$との反応が促進し、$LiMO_2$が生成すると考えられる。よって、フッ化物とマグネシウム源は共融混合物を形成する組み合わせであると好ましい。
【００４２】
また、アニール温度は混合物９０３が溶融する温度以上であるとより好ましい。フッ化物（例えばＬｉＦ）、マグネシウム源（例えばMgF_2）及びリチウム酸化物（例えば$LiCoO_2$）が共有混合物を形成することで、$LiMO_2$の生成が促進されると考えられる。
【００４３】
また、アニールする温度は$LiCoO_2$の分解温度（１１３０℃）以下である必要がある。そのため、フッ化物とマグネシウム源との共融点以上、１１３０℃以下で加熱することが好ましい。
【００４４】
なお、後述するが、ＬｉＦとMgF_2の共融点は７３５℃付近である。また、ＬｉＦ、MgF_2及び$LiCoO_2$は８２０℃付近に示差走査熱量測定（ＤＳＣ測定）による吸熱ピークが観測される。よって、アニール温度としては、７３５℃以上が好ましく、８２０℃以上がより好ましい。また、$LiCoO_2$の分解温度は１１３０℃であるが、その近傍の温度では、微量ではあるが$LiCoO_2$の分解が懸念される。そのため、アニール温度としては、１１３０℃以下であることが好ましく、１０００℃以下であることが好ましい。
【００４５】
よって、アニール温度としては、７３５℃以上１１３０℃以下が好ましく、７３５℃以上１０００℃以下がより好ましい。また、８２０℃以上１１３０℃以下が好ましく、８２０℃以上１０００℃以下がより好ましい。
【００４６】
ここで、ＬｉＦとMgF_2の混合物のＤＳＣ測定について説明する。
【００４７】
測定装置はＲｉｇａｋｕ社製、ＴｈｅｒｍｏｐｌｕｓＥＶ０２を用いる。温度範囲は２５℃から１０００℃まで測定し、昇温速度は速度２０℃／ｍｉｎで行う。
【００４８】
図２にＬｉＦとMgF_2の混合物（ＬｉＦ／MgF_2＝０．３３　ｍｏｌ％）のＤＳＣ測定結果を示す。図２より７３５℃付近に吸熱ピークが観測される。よってＬｉＦとMgF_2の混合物は７３５℃付近に共融点を有する。
【００４９】
また、本実施の形態において、フッ化物であるＬｉＦが融剤として機能すると考えられる。よって、ＬｉＦが揮発し、混合物９０３中のＬｉＦが減少すると、MgF_2が溶融しにくくなり、$LiMO_2$の生成が抑制されてしまうことが予想される。よって、ＬｉＦの揮発を抑制しつつ、加熱する必要がある。
【００５０】
そこで、混合物９０３をＬｉＦを含む雰囲気で加熱すること、すなわち、加熱炉内のＬｉＦの分圧が高い状態で混合物９０３を加熱することによって、混合物９０３中のＬｉＦの

揮発を抑制し、ＬｉＭＯ$_2$の生成を効率よく進行させることができる。そのため、特性が良好な正極活物質を作製できる。

【００５１】

ここで、ＬｉＦとＭｇＦ$_2$の混合物（ＬｉＦ／ＭｇＦ$_2$＝０．３３　ｍｏｌ％）を所定の温度で加熱した場合の重量減少率を実験により調べることができる。実験方法はＬｉＦとＭｇＦ$_2$の混合物を２００℃／ｈで所定温度まで昇温し、所定の温度を１０時間保持する。その後降温は１０時間以上かけて行う。また、酸素を５．０Ｌ／ｍｉｎの流量で流しながら加熱を行う。重量減少率測定の結果を表１に示す。なお、表１において、加熱前後の混合物の重量差／加熱前の混合物の重量×１００により算出した結果を重量減少率（％）として表している。

【００５２】

【表１】

加熱温度(℃)	重量減少率(%)
600	1
700	2
800	8
900	26

【００５３】

表１に示すようにＬｉＦとＭｇＦ$_2$の混合物は少なくとも７００℃において重量減少が確認される。よって、少なくとも７００℃以上の温度では、ＬｉＦとＭｇＦ$_2$の構成成分が反応系から揮発してしまっていることが分かる。

【００５４】

［フッ化物を含む雰囲気化によるアニール１］

加熱炉内をフッ化物を含む雰囲気にし、アニールする方法の一例を、図３を用いて以下説明する。

【００５５】

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

【００５６】

加熱炉１００は加熱炉内空間１０２、熱板１０４、ヒーター部１０６、断熱材１０８、ガス供給ライン１１０、仕切弁１１２、ガス排気ライン１１４を有する。フッ化物を含む雰囲気において混合物９０３をアニールする方法としては、加熱炉内空間１０２に混合物９０３を入れた容器１１６を配し、ガス供給ライン１１０から加熱炉内空間１０２へフッ化物のガスを導入し、アニールする方法が挙げられる。腐食性を有するフッ化物を用いる場合、熱板１０４、ガス供給ライン１１０、仕切弁１１２、ガス排気ライン１１４、加熱炉内壁及び容器１１６はフッ化物に侵されず、かつ耐熱性が高い材料で作製または加工されることが好ましい。該材料素材としてはセラミック材料が挙げられ、例えば酸化アルミニウムを用いることができる。なお、反応性が低いＬｉＦ等を用いる場合は他の材料、例えば耐熱性が高い金属も用いることができる。

【００５７】

フッ化物のガスを導入する場合、加熱炉内空間１０２を該フッ化物凝固点または凝縮点以

上に加熱した状態で該ガスを導入すると好ましい。加熱炉内空間１０２の温度が低い場合、導入したガスが液体または固体に状態変化する場合がある。

【００５８】

また、本発明の一態様によって作製されるＬｉＭＯ$_2$中のＣｏ（コバルト）の価数は３価であることが好ましい。Ｃｏは２価及び３価をとり得る。そのため、Ｃｏの還元を抑制するために、加熱炉内空間１０２の雰囲気は酸素を含むと好ましく、加熱炉内空間１０２の雰囲気中の酸素と窒素の比率が大気雰囲気以上であるとより好ましく、加熱炉内空間１０２の雰囲気における酸素濃度は大気雰囲気以上であるとさらに好ましい。ガス供給ライン１１０を通して、フッ化物の他に酸素を導入すると好ましい。なお、図３ではガス供給ラインは１本しか図示していないが、２本以上のラインがあっても構わない。その場合、別々のラインでフッ化物と酸素を加熱炉内空間１０２へ導入しても構わない。

【００５９】

なお、混合物９０３を入れた容器１１６を配する工程と、加熱炉内空間１０２の雰囲気を調整する（フッ化物ガスを導入するまたは酸素濃度を調整する）工程の順番に特に制限はない。すなわち、混合物９０３を入れた容器１１６を配した後に、加熱炉内空間１０２の雰囲気を調整してもよく、その逆でも構わない。容器１１６を加熱炉内空間１０２へ配し、加熱炉内空間１０２の雰囲気を調整した後に加熱炉１００を加熱、すなわちは加熱炉内空間１０２を加熱することによって、フッ化物を含む雰囲気において混合物９０３をアニールすることができる。

【００６０】

また、加熱炉１００を加熱し、加熱炉内空間１０２の雰囲気を調整した後に、混合物９０３を入れた容器１１６を配しても構わない。この場合、加熱炉内空間１０２の雰囲気を調整する工程と加熱炉１００を加熱する工程の順番に特に制限はない。

【００６１】

また、容器１１６へ入れた際の混合物９０３の配し方に特に制限はないが、図３に示すように、容器１１６の底面に対して、混合物９０３の上面が平らになるように、言い換えると混合物９０３の上面の高さが均一になるように混合物９０３を配すると好ましい。

【００６２】

［フッ化物を含む雰囲気化によるアニール２］

加熱炉内をフッ化物を含む雰囲気にし、アニールする方法の一例を図４Ａ及び図４Ｂを用いて説明する。図４Ａ及び図４Ｂにおいて、図３に示す符号と同様の機能を有する箇所には、同様のハッチパターンとし、符号を省略する場合がある。また、同様の機能を有する箇所には、同様の符号を付し、その詳細な説明は省略する場合がある。

【００６３】

図４Ａ及び図４Ｂに示す加熱炉１２０は加熱炉内空間１０２、熱板１０４、ヒーター部１０６及び断熱材１０８を有する。図４Ａにおいて、フッ化物を含む雰囲気において混合物９０３をアニールする方法としては、加熱炉内空間１０２に混合物９０３を入れた容器１１６を配し、さらに混合物９０３に用いたフッ化物９０６を入れた容器１２２を配し、容器１１６と容器１２２を同時に加熱する方法が挙げられる。容器１２２に入れたフッ化物９０６が揮発または昇華することで、加熱炉内の雰囲気をフッ化物を含む雰囲気にすることができる。なお、フッ化物９０６は容器１２２を用いずに加熱炉内空間１０２に配置しても構わない。また、加熱炉内空間１０２をフッ化物９０６を含む雰囲気にするためには、加熱炉内空間１０２をフッ化物９０６が揮発または昇華する温度以上に加熱する必要がある。

【００６４】

なお、混合物９０３に用いるフッ化物と、容器１２２に入れたフッ化物９０６とは同じ物質が含まれていればよく、純度が異なっていても、同じであっても構わない。例えば、混合物９０３のフッ化物としてＬｉＦを用いた場合、混合物９０３に用いるＬｉＦと容器１２２に入れるＬｉＦの純度は異なっていても、同じであっても構わない。また、反応を起こさなければ、フッ化物９０６としてはＬｉＦと他の物質の混合物を用いても構わない。

【００６５】
なお、混合物９０３を入れた容器１１６とフッ化物９０６を入れた容器１２２を加熱炉１２０に配する順番に特に制限はない。容器１１６を配した後に容器１２２を配してもよく、その逆でも構わない。また、容器１１６と容器１２２を同時に配しても構わない。
【００６６】
また、上述の通り、Ｃｏの還元を抑制するため大気圧以上の酸素濃度でアニールを行うことが好ましい。そのため、加熱炉内空間１０２の酸素濃度を大気圧以上に高めてからアニールを行うことが好ましい。
【００６７】
ここで、混合物９０３を入れた容器１１６を加熱炉１２０に配する工程と、フッ化物９０６を入れた容器１２２を加熱炉１２０に配する工程と、加熱炉内空間１０２の酸素濃度を調整する工程の順番に特に制限はない。すなわち、加熱炉内空間１０２の酸素濃度を調整した後に容器１１６及び容器１２２を加熱炉１２０に配してもよく、その逆でも構わない。また、容器１１６を加熱炉１２０に配した後に、加熱炉内空間１０２の酸素濃度を調整しさらに、容器１２２を加熱炉１２０に配してもよい。また、容器１２２を加熱炉１２０に配した後に、加熱炉内空間１０２の酸素濃度を調整しさらに、容器１１６を加熱炉１２０に配してもよい。これらの工程を行った後に、加熱炉１２０を加熱することによって、フッ化物を含む雰囲気において混合物９０３をアニールすることができる。なお、これらの工程のうち、加熱炉１２０を加熱する工程を最後に行うことが好ましい。加熱を最後に行うことで、フッ化物９０６及び混合物９０３が急速に加熱されることを抑制できるため、均一な化学反応や状態変化を生じさせることができ、さらに、突沸等の好ましくない事象を抑制することができる。
【００６８】
また、加熱炉１２０を加熱する工程と、加熱炉内空間１０２の酸素濃度を調整する工程と、フッ化物９０６を入れた容器１２２を加熱炉１２０に配する工程を行った後に、混合物９０３を入れた容器１１６を加熱炉１２０に配しても構わない。容器１２２をフッ化物９０６が揮発する温度または昇華点以上で加熱することで、加熱炉内空間１０２をフッ化物９０６を含む雰囲気にすることができる。よって、加熱炉内空間１０２の雰囲気を調整する（酸素濃度が調整されたフッ化物９０６を含む雰囲気にする）工程を行った後に、混合物９０３を入れた容器１１６を加熱炉１２０に配することで、フッ化物を含む雰囲気において混合物９０３をアニールすることができる。
【００６９】
加熱炉内空間１０２の雰囲気を調整する工程を行った後に、混合物９０３を入れた容器１１６を加熱炉１２０に配する場合、加熱炉１２０を加熱する工程と、加熱炉内空間１０２の酸素濃度を調整する工程と、フッ化物９０６を入れた容器１２２を加熱炉１２０に配する工程の順番に特に制限はない。例えば、加熱炉１２０を加熱した後に、加熱炉内空間１０２の酸素濃度を調整し、容器１２２を加熱炉１２０に配してもよく、容器１２２を加熱炉１２０に配した後に、加熱炉内空間１０２の酸素濃度を調整し、加熱を行っても構わない。
【００７０】
また、図４Ｂに示すように、仕切り１２６を設けた容器１２４の一方の空間に混合物９０３を他方の空間にフッ化物９０６を入れてもよい。該構成とすることで、混合物９０３及びフッ化物９０６を同時に加熱炉１２０へ配することができる。また、該構成とすることで混合物９０３とフッ化物９０６が溶融した際に混合することなく、加熱炉内空間１０２をフッ化物を含む雰囲気にすることができる。
【００７１】
なお、上述の通り、混合物９０３に用いるフッ化物と、フッ化物９０６とは同じ物質が含まれていればよく、純度が異なっていても、同じであっても構わない。例えば、混合物９０３のフッ化物としてＬｉＦを用いた場合、混合物９０３に用いるＬｉＦとフッ化物９０６として用いるＬｉＦの純度は異なっていても、同じであっても構わない。

【００７２】
上記アニールは、適切な温度および時間で行うことが好ましい。適切な温度および時間は、ステップＳ２５のリチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物の粒子の大きさおよび組成等の条件により変化する。粒子が小さい場合は、大きい場合よりも低い温度または短い時間がより好ましい場合がある。
【００７３】
例えばステップＳ２５の粒子の平均粒子径（Ｄ５０）が１２μｍ程度の場合、アニール時間は例えば３時間以上が好ましく、１０時間以上がより好ましい。
【００７４】
一方、ステップＳ２５の粒子の平均粒子径（Ｄ５０）が５μｍ程度の場合、アニール時間は例えば１時間以上１０時間以下が好ましく、２時間程度がより好ましい。
【００７５】
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。
【００７６】
上記でアニールした材料を回収し（図１のステップＳ３５）、正極活物質９０４を得る（図１のステップＳ３６）。
【００７７】
図５に加熱炉の一例を示す。図５において、図３に示す符号と同様の機能を有する箇所には、同様のハッチパターンとし、符号を省略する場合がある。また、同様の機能を有する箇所には、同様の符号を付し、その詳細な説明は省略する場合がある。
【００７８】
＜加熱炉の構成＞
本発明の一態様に用いる加熱炉は特に限定はなく、バッチ式や連続式の加熱炉等、様々な加熱炉を用いることができる。図５Ａ及び図５Ｂにその一例を示す。
【００７９】
図５Ａに示す加熱炉１３０は連続式加熱炉の一例である。加熱炉１３０はベルトコンベア１３２を有する。ベルトコンベア１３２上に混合物９０３を入れた容器１３４を配し、加熱炉１３０で処理を行うことによって、連続的にアニールを行うことができる。ベルトコンベアの移動速度を調整することによって、アニール時間を調整することができる。また、容器１３４の一つにフッ化物９０６を配し、混合物９０３と同時にアニールすることによって、加熱炉内空間１０２をフッ化物を含む雰囲気にすることができる。加熱炉１３０によって混合物９０３をアニールすることによって正極活物質９０４を得ることができる。
【００８０】
図５Ｂに示す加熱炉１４０は回転式加熱炉の一例である。加熱炉１４０は材料投入部１４２、雰囲気制御部１４４、回収部１４６を有する。材料投入部１４２から加熱炉内空間１０２へ混合物９０３を投入する。熱板１０４が回転する機構を有し、さらに熱板１０４が回収部１４６に向かって傾斜させている。該構成とすることによって、混合物９０３を流動させながらアニールを行うことができる。熱板１０４の傾斜や回転速度を調整することによってアニール時間を調整することができる。アニールした混合物９０３を回収部１４６で回収し、正極活物質９０４を得ることができる。
【００８１】
また雰囲気制御部１４４によって加熱炉内空間１０２をフッ化物を含む雰囲気にすることができる。フッ化物を含む雰囲気にする方法は上述のように、フッ化物ガスを導入する方法と、フッ化物を昇華または揮発させる方法が挙げられる。
【００８２】
（実施の形態２）
$LiMO_2$の作製方法の一例について説明する。以下では$LiMO_2$が有するＣｏ以外の金属元素としてさらに複数種の金属元素を用いる場合の作製方法について図６を用いて説明する。
【００８３】

≪正極活物質の作製方法２≫
図６は$LiMO_2$としてＣｏ以外に、Ｍｇ、Ｎｉ及びＡｌを有する複合酸化物の作製工程の一例である。本作製方法はＬｉ及びＣｏ以外の各金属元素源を別々に混合、粉砕処理を行い、その後、微粉化処理を行った各金属元素源をコバルト酸リチウムと混合し、アニールする方法である。Ｓ１１乃至Ｓ３６は実施の形態１及び図１で説明した工程と同様である。すなわちＳ３４の工程において、ＬｉＦを含む雰囲気で混合物９０３－２をアニールすると好ましい。図６に示す作製工程によって正極活物質９０４－２を得られる。
【００８４】
＜ステップＳ１５、ステップＳ１６、ステップＳ１７＞
また、ステップＳ３１で混合するために微紛化した水酸化ニッケル（$Ni(OH)_2$）を用意する。微紛化した水酸化ニッケルは、予め水酸化ニッケルとアセトンを混合するステップＳ１５と回収するステップＳ１６を行っておく。ステップＳ１６によって、微紛化した水酸化ニッケルが得られる（ステップＳ１７）
【００８５】
＜ステップＳ１８、ステップＳ１９、ステップＳ２０＞
また、ステップＳ３１で混合するために微紛化した水酸化アルミニウム（$Al(OH)_3$）を用意する。微紛化した水酸化アルミニウムは、予め水酸化アルミニウムとアセトンを混合するステップＳ１８と回収するステップＳ１９を行っておく。ステップＳ１９によって、微紛化した水酸化アルミニウムが得られる（ステップＳ２０）。
【００８６】
上述のステップＳ１５乃至Ｓ２０において、ニッケル（Ｎｉ）源として水酸化ニッケル、アルミニウム（Ａｌ）源として水酸化アルミニウムを用いたが、ニッケル源及びアルミニウム源はこれらに限られない。各元素を有する酸化物やハロゲン化物も用いることができる。
【００８７】
≪正極活物質の作製方法３≫
図７は$LiMO_2$としてＣｏ以外に、Ｍｇ、Ｎｉ及びＡｌを有する複合酸化物を作製する工程の一例である。本作製方法はＬｉ及びＣｏ以外の各金属元素源を同時に混合、粉砕処理後にコバルト酸リチウムと混合し、アニールする方法である。Ｓ３１乃至Ｓ３５は実施の形態１及び図１で説明した工程と同様である。すなわちＳ３４の工程において、ＬｉＦを含む雰囲気で混合物９０３－３をアニールすると好ましい。図７に示す作製工程によって正極活物質９０４－３を得られる。
【００８８】
＜ステップＳ２２乃至ステップＳ２４＞
上述のステップＳ１５乃至ステップＳ１７及びステップＳ１８乃至ステップＳ２０と同様に、微粉化したMgF_2、$Ni(OH)_2$、$Al(OH)_3$を用意する。微紛化した水酸化アルミニウムは、予め水酸化アルミニウムとアセトンを混合するステップＳ２２と回収するステップＳ２３を行っておく。ステップＳ２２によって、微紛化した混合物９０２－３が得られる（ステップＳ２４）。
【００８９】
≪正極活物質の作製方法４≫
図８は$LiMO_2$としてＣｏ以外に、Ｍｇ、Ｎｉ及びＡｌを有する複合酸化物を作製する工程の一例である。本作製方法はＭｇを有する$LiMO_2$で表される複合酸化物を作製した後、Ｎｉ源及びＡｌ源を加え、Ｍｇ、Ｎｉ及びＡｌを有する複合酸化物を作製する方法である。Ｓ１１乃至Ｓ１４及びＳ３１乃至Ｓ３６は実施の形態１及び図１で説明した工程と同様である。すなわちＳ３４の工程において、ＬｉＦを含む雰囲気で混合物９０３をアニールすると好ましい。またステップＳ１５乃至ステップＳ１７は図６を用いて説明した通りである。図８に示す作製工程によって正極活物質９０４－４を得られる。
【００９０】
ステップＳ５０に示すように正極活物質９０４と微紛化した水酸化ニッケルを混合する。

そして、混合した材料を回収する（ステップＳ５１）。微紛化した水酸化ニッケルは、予め水酸化ニッケルとアセトンを混合するステップＳ１５と回収するステップＳ１６を行っておく。ステップＳ１６によって、微紛化した水酸化ニッケルが得られる（ステップＳ１７）。

【００９１】

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

【００９２】

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

【００９３】

図８に示すように、まずステップＳ５２において、金属源を準備する。また、ゾルゲル法を適用する場合には、ゾルゲル法に用いる溶媒を準備する。Ａｌ源としては、Ａｌアルコキシド、Ａｌ水酸化物、Ａｌ酸化物、等を用いることができる。コバルト酸リチウムが有するコバルトの原子数を１とし、金属源が有するアルミニウムの濃度が０．００１倍以上０．０２倍以下となればよい。

【００９４】

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

【００９５】

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

【００９６】

コバルト酸リチウムの粒径によって、金属アルコキシドの必要量は異なる。たとえばアルミニウムイソプロポキシドを用いる場合でコバルト酸リチウムの粒径（Ｄ５０）が２０μｍ程度ならば、コバルト酸リチウムが有するコバルトの原子数を１とし、アルミニウムイソプロポキシドが有するアルミニウムの濃度が０．００１倍以上０．０２倍以下となるよう加えることが好ましい。

【００９７】

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

【００９８】

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。

【００９９】

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

ば次のステップ（ステップＳ５４）の乾燥工程において、沈殿物を回収すればよい。
【０１００】
次に、回収した残渣を乾燥し、混合物９０９を得る（図８のステップＳ５５）。乾燥工程は例えば、８０℃で１時間以上４時間以下、真空または通風乾燥することができる。
【０１０１】
次に、得られた混合物を加熱する（図８のステップＳ５６）。
【０１０２】
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。
【０１０３】
加熱温度としては１０００℃未満、好ましくは、７００℃以上９５０℃以下が好ましく、８５０℃程度がさらに好ましい。
【０１０４】
また、加熱は酸素を含む雰囲気で行うことが好ましい。
【０１０５】
本実施の形態では、加熱温度を８５０℃として２時間保持することとし、昇温は２００℃／ｈ、酸素の流量は１０Ｌ／ｍｉｎとする。
【０１０６】
ステップＳ５６における加熱温度は、ステップＳ３４における加熱温度よりも低いことが好ましい。
【０１０７】
＜ステップＳ５７、ステップＳ５８＞
次に、冷却された粒子を回収する（図８のステップＳ５７）。さらに、粒子をふるいにかけることが好ましい。上記の工程で、正極活物質９０４－４を作製することができる（図８のステップＳ５８）。
【０１０８】
（実施の形態３）
本実施の形態では、本発明の一態様の作製方法によって作製された正極活物質の構造の一例について説明する。
【０１０９】
［正極活物質の構造］
コバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）などの層状岩塩型の結晶構造を有する材料は、放電容量が高く、二次電池の正極活物質として優れることが知られている。層状岩塩型の結晶構造を有する材料として例えば、$LiMO_2$で表される複合酸化物が挙げられる。元素Ｍの一例としてＣｏまたはＮｉより選ばれる一以上が挙げられる。また、元素Ｍの一例としてＣｏおよびＮｉより選ばれる一以上に加えて、ＡｌおよびＭｇより選ばれる一以上が挙げられる。
【０１１０】
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。
【０１１１】
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。
【０１１２】
図９および図１０を用いて、正極活物質について説明する。図９および図１０では、正極活物質が有する遷移金属としてコバルトを用いる場合について述べる。
【０１１３】

本発明の一態様で作製される正極活物質は、高電圧の充放電の繰り返しにおいて、CoO_2層のずれを小さくすることができる。さらに、体積の変化を小さくすることができる。よって、該化合物は、優れたサイクル特性を実現することができる。また、該化合物は、高電圧の充電状態において安定な結晶構造を取り得る。よって、該化合物は、高電圧の充電状態を保持した場合において、ショートが生じづらい場合がある。そのような場合には安全性がより向上するため、好ましい。特に化学式$Li_{(1-x-y)}Co_{(1-a-b)}Ni_{(x+a)}Mg_{(y+b)}O_2$で表される化合物は$0<x+a\leqq 0.015$かつ$0<y+b\leqq 0.06$であると特性が良好であるため好ましい。

【０１１４】

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

【０１１５】

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

【０１１６】

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

【０１１７】

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。

【０１１８】

また擬スピネル型の結晶構造は、層間にランダムにＬｉを有するもののＣｄＣｌ$_2$型の結晶構造に類似する結晶構造であるということもできる。このＣｄＣｌ$_2$型に類似した結晶構造は、ニッケル酸リチウムを充電深度０．９４まで充電したとき（$Li_{0.06}NiO_2$）の結晶構造と近いが、純粋なコバルト酸リチウム、またはコバルトを多く含む層状岩塩型の正極活物質では通常この結晶構造を取らないことが知られている。

【０１１９】

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

【０１２０】

正極活物質９０４では、高電圧で充電し多くのリチウムが離脱したときの、結晶構造の

変化が、後述する正極活物質１００Ｃよりも抑制されている。例えば、図９中に点線で示すように、これらの結晶構造ではCoO_2層のずれがほとんどない。

【０１２１】

より詳細に説明すれば、正極活物質９０４は、充電電圧が高い場合にも構造の安定性が高い。例えば、正極活物質１００ＣにおいてはＨ１－３型結晶構造となる充電電圧、例えばリチウム金属の電位を基準として４．６Ｖ程度の電圧においてもＲ－３ｍ（Ｏ３）の結晶構造を保持できる充電電圧の領域が存在し、さらに充電電圧を高めた領域、例えばリチウム金属の電位を基準として４．６５Ｖ乃至４．７Ｖ程度の電圧においても擬スピネル型の結晶構造を取り得る領域が存在する。さらに充電電圧を高めるとようやく、Ｈ１－３型結晶が観測される場合がある。なお、二次電池において例えば負極活物質として黒鉛を用いる場合には、例えば二次電池の電圧が４．３Ｖ以上４．５Ｖ以下においてもＲ－３ｍ（Ｏ３）の結晶構造を保持できる充電電圧の領域が存在し、さらに充電電圧を高めた領域、例えばリチウム金属の電位を基準として４．３５Ｖ以上４．５５Ｖ以下においても擬スピネル型の結晶構造を取り得る領域が存在する。

【０１２２】

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

【０１２３】

なお擬スピネル型の結晶構造は、ユニットセルにおけるコバルトと酸素の座標を、Ｃｏ（０，０，０．５）、Ｏ（０，０，ｘ）、$0.20 \leqq x \leqq 0.25$の範囲内で示すことができる。

【０１２４】

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

【０１２５】

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

【０１２６】

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

【０１２７】

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う場合がある。マグネシウムが、リチウムサイトに加えて、コバルトサイトにも入るようになるためと考えられる。本発明の一態様によって作製された正極活物質が有するマグネシウムの原子数は、コバルトの原子数の０．００１倍以上０．１倍以下が好ましく、０．０１倍より大きく０．０４倍未満がより好ましく、０．０２程度がさらに好ましい。ここで示すマグネシウムの濃度は例えば、ＩＣＰ－ＭＳ等を用いて正極活物質の粒子全体の元素分析を行った値であってもよいし、正極活物質の作製の過程における原料の配合の値に基づいてもよい。

【０１２８】
正極活物質９０４が有するニッケルの原子数は、コバルトの原子数の７．５％以下が好ましく、０．０５％以上４％以下が好ましく、０．１％以上２％以下がより好ましい。ここで示すニッケルの濃度は例えば、ＩＣＰ－ＭＳ等を用いて正極活物質の粒子全体の元素分析を行った値であってもよいし、正極活物質の作製の過程における原料の配合の値に基づいてもよい。
【０１２９】
≪粒径≫
正極活物質９０４の粒径は、大きすぎるとリチウムの拡散が難しくなる、集電体に塗工したときに活物質層の表面が粗くなりすぎる、等の問題がある。一方、小さすぎると、集電体への塗工時に活物質層を担持しにくくなる、電解液との反応が過剰に進む等の問題点も生じる。そのため、平均粒子径（Ｄ５０：メディアン径ともいう。）が、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。
【０１３０】
＜分析方法＞
ある正極活物質が、高電圧で充電されたとき擬スピネル型の結晶構造を示すか否かは、高電圧で充電された正極を、ＸＲＤ、電子線回折、中性子線回折、電子スピン共鳴（ＥＳＲ）、核磁気共鳴（ＮＭＲ）等を用いて解析することで判断できる。特にＸＲＤは、正極活物質が有するコバルト等の遷移金属の対称性を高分解能で解析できる、結晶性の高さおよび結晶の配向性を比較できる、格子の周期性歪みおよび結晶子サイズの解析ができる、二次電池を解体して得た正極をそのまま測定しても十分な精度を得られる、等の点で好ましい。
【０１３１】
正極活物質９０４は、これまで述べたように高電圧で充電した状態と放電状態とで結晶構造の変化が少ないことが特徴である。高電圧で充電した状態で、放電状態との変化が大きな結晶構造が５０ｗｔ％以上を占める材料は、高電圧の充放電に耐えられないため好ましくない。そして不純物元素を添加するだけでは目的の結晶構造をとらない場合があることに注意が必要である。例えばマグネシウムおよびフッ素を有するコバルト酸リチウム、という点で共通していても、高電圧で充電した状態で擬スピネル型の結晶構造が６０ｗｔ％以上になる場合と、Ｈ１－３型結晶構造が５０ｗｔ％以上を占める場合と、がある。また、所定の電圧では、擬スピネル型の結晶構造がほぼ１００ｗｔ％になり、さらに当該所定の電圧をあげるとＨ１－３型結晶構造が生じる場合もある。そのため、正極活物質９０４はＸＲＤ等により結晶構造が分析されると好ましい。
【０１３２】
ただし、高電圧で充電した状態または放電状態の正極活物質は、大気に触れると結晶構造の変化を起こす場合がある。例えば擬スピネル型の結晶構造からＨ１－３型結晶構造に変化する場合がある。そのため、サンプルはすべてアルゴンを含む雰囲気等の不活性雰囲気でハンドリングすることが好ましい。
【０１３３】
＜比較例の正極活物質１００Ｃ＞
図１０に示す正極活物質１００Ｃは、後述する作製方法にてハロゲンおよびマグネシウムが添加されないコバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）である。図１０に示すコバルト酸リチウムは、非特許文献１および非特許文献２等で述べられているように、充電深度によって結晶構造が変化する。
【０１３４】
図１０に示すように、充電深度０（放電状態）であるコバルト酸リチウムは、空間群Ｒ－３ｍの結晶構造を有する領域を有し、ユニットセル中にCoO_2層が３層存在する。そのためこの結晶構造を、Ｏ３型結晶構造と呼ぶ場合がある。なお、CoO_2層とはコバルトに酸素が６配位した８面体構造が、稜共有の状態で平面に連続した構造をいうこととす

る。
【０１３５】
また充電深度１のときは、空間群Ｐ－３ｍ１の結晶構造を有し、ユニットセル中にCoO_2層が１層存在する。そのためこの結晶構造を、Ｏ１型結晶構造と呼ぶ場合がある。
【０１３６】
また充電深度が０．８８程度のときのコバルト酸リチウムは、空間群Ｒ－３ｍの結晶構造を有する。この構造は、Ｐ－３ｍ１（Ｏ１）のようなCoO_2の構造と、Ｒ－３ｍ（Ｏ３）のような$LiCoO_2$の構造と、が交互に積層された構造ともいえる。そのためこの結晶構造を、Ｈ１－３型結晶構造と呼ぶ場合がある。なお、実際にはＨ１－３型結晶構造は、ユニットセルあたりのコバルト原子の数が他の構造の２倍となっている。しかし図１０をはじめ本明細書では、他の構造と比較しやすくするためＨ１－３型結晶構造のｃ軸をユニットセルの１／２にした図で示すこととする。
【０１３７】
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）、O_1（０、０、０．２７６７１±０．０００４５）、O_2（０、０、０．１１５３５±０．０００４５）と表すことができる。O_1およびO_2はそれぞれ酸素原子である。このようにＨ１－３型結晶構造は、１つのコバルトおよび２つの酸素を用いたユニットセルにより表される。一方、後述するように、本発明の一態様の擬スピネル型の結晶構造は好ましくは、１つのコバルトおよび１つの酸素を用いたユニットセルにより表される。これは、擬スピネルの構造の場合とＨ１－３型構造の場合では、コバルトと酸素との対称性が異なり、擬スピネルの構造の方が、Ｈ１－３型構造に比べてＯ３の構造からの変化が小さいことを示す。正極活物質が有する結晶構造をいずれのユニットセルを用いて表すのがより好ましいか、の選択は例えば、ＸＲＤのリートベルト解析において、ＧＯＦ（ｇｏｏｄｎｅｓｓ　ｏｆ　ｆｉｔ）の値がより小さくなるように選択すればよい。
【０１３８】
充電電圧がリチウム金属の酸化還元電位を基準に４．６Ｖ以上になるような高電圧の充電、あるいは充電深度が０．８以上になるような深い深度の充電と、放電とを繰り返すと、コバルト酸リチウムはＨ１－３型結晶構造と、放電状態のＲ－３ｍ（Ｏ３）の構造と、の間で結晶構造の変化（つまり、非平衡な相変化）を繰り返すことになる。
【０１３９】
しかしながら、これらの２つの結晶構造は、CoO_2層のずれが大きい。図１０に点線および矢印で示すように、Ｈ１－３型結晶構造では、CoO_2層がＲ－３ｍ（Ｏ３）から大きくずれている。このようなダイナミックな構造変化は、結晶構造の安定性に悪影響を与えうる。
【０１４０】
さらに体積の差も大きい。同数のコバルト原子あたりで比較した場合、Ｈ１－３型結晶構造と放電状態のＯ３型結晶構造の体積の差は３．０％以上である。
【０１４１】
加えて、Ｈ１－３型結晶構造が有する、Ｐ－３ｍ１（Ｏ１）のようなCoO_2層が連続した構造は不安定である可能性が高い。
【０１４２】
そのため、高電圧の充放電を繰り返すとコバルト酸リチウムの結晶構造は崩れていく。結晶構造の崩れが、サイクル特性の悪化を引き起こす。これは、結晶構造が崩れることで、リチウムが安定して存在できるサイトが減少し、またリチウムの挿入脱離が難しくなるためだと考えられる。
【０１４３】
（実施の形態４）
本実施の形態では、本発明の一態様の作製方法によって作製された正極活物質を含む二次電池に用いることのできる材料の例について説明する。本実施の形態では、正極、負極お

よび電解液が、外装体に包まれている二次電池を例にとって説明する。
【０１４４】
［正極］
正極は、正極活物質層および正極集電体を有する。
【０１４５】
＜正極活物質層＞
正極活物質層は、正極活物質粒子を有する。また、正極活物質層は、導電助剤およびバインダを有していてもよい。
【０１４６】
正極活物質粒子としては、本発明の一態様の作製方法によって作製された正極活物質を用いることができる。
【０１４７】
導電助剤としては、炭素材料、金属材料、又は導電性セラミックス材料等を用いることができる。また、導電助剤として繊維状の材料を用いてもよい。活物質層の総量に対する導電助剤の含有量は、１ｗｔ％以上１０ｗｔ％以下が好ましく、１ｗｔ％以上５ｗｔ％以下がより好ましい。
【０１４８】
導電助剤により、電極中に電気伝導のネットワークを形成することができる。導電助剤により、正極活物質どうしの電気伝導の経路を維持することができる。活物質層中に導電助剤を添加することにより、高い電気伝導性を有する活物質層を実現することができる。
【０１４９】
導電助剤としては、例えば天然黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ等の人造黒鉛、炭素繊維などを用いることができる。炭素繊維としては、例えばメソフェーズピッチ系炭素繊維、等方性ピッチ系炭素繊維等の炭素繊維を用いることができる。また炭素繊維として、カーボンナノファイバーやカーボンナノチューブなどを用いることができる。カーボンナノチューブは、例えば気相成長法などで作製することができる。また、導電助剤として、例えばカーボンブラック（アセチレンブラック（ＡＢ）など）、グラファイト（黒鉛）粒子、グラフェン、フラーレンなどの炭素材料を用いることができる。また、例えば、銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金などの金属粉末や金属繊維、導電性セラミックス材料等を用いることができる。
【０１５０】
また、導電助剤としてグラフェン化合物を用いてもよい。
【０１５１】
グラフェン化合物は、高い導電性を有するという優れた電気特性と、高い柔軟性および高い機械的強度を有するという優れた物理特性と、を有する場合がある。また、グラフェン化合物は平面的な形状を有する。グラフェン化合物は、接触抵抗の低い面接触を可能とする。また、薄くても導電性が非常に高い場合があり、少ない量で効率よく活物質層内で導電パスを形成することができる。そのため、グラフェン化合物を導電助剤として用いることにより、活物質と導電助剤との接触面積を増大させることができるため好ましい。また、電気的な抵抗を減少できる場合があるため好ましい。ここでグラフェン化合物として例えば、グラフェンまたはマルチグラフェンまたはＲｅｄｕｃｅｄ　Ｇｒａｐｈｅｎｅ　Ｏｘｉｄｅ（以下、ＲＧＯ）を用いることが特に好ましい。ここで、ＲＧＯは例えば、酸化グラフェン（ＧＯ：Ｇｒａｐｈｅｎｅ　Ｏｘｉｄｅ）を還元して得られる化合物を指す。
【０１５２】
粒子径の小さい活物質粒子、例えば１μｍ以下の活物質粒子を用いる場合には、活物質粒子の比表面積が大きく、活物質粒子同士を繋ぐ導電パスがより多く必要となる。このような場合には、少ない量でも効率よく導電パスを形成することができるグラフェン化合物を用いることが、特に好ましい。
【０１５３】
以下では一例として、活物質層２００に、導電助剤としてグラフェン化合物を用いる場合

の断面構成例を説明する。

【０１５４】

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

【０１５５】

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

【０１５６】

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

【０１５７】

ここで、グラフェン化合物２０１として酸化グラフェンを用い、活物質と混合して活物質層２００となる層を形成後、還元することが好ましい。グラフェン化合物２０１の形成に、極性溶媒中での分散性が極めて高い酸化グラフェンを用いることにより、グラフェン化合物２０１を活物質層２００の内部において概略均一に分散させることができる。均一に分散した酸化グラフェンを含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。

【０１５８】

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

【０１５９】

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

【０１６０】

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

いると、さらに好ましい。
【０１６１】
または、バインダとしては、ポリスチレン、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル（ＰＭＭＡ）、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、ポリエチレンオキシド（ＰＥＯ）、ポリプロピレンオキシド、ポリイミド、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）、エチレンプロピレンジエンポリマー、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース等の材料を用いることが好ましい。
【０１６２】
バインダは上記のうち複数を組み合わせて使用してもよい。
【０１６３】
例えば粘度調整効果の特に優れた材料と、他の材料とを組み合わせて使用してもよい。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は、例えば水溶性高分子を用いるとよい。また、粘度調整効果に特に優れた水溶性高分子としては、前述の多糖類、例えばカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースおよびジアセチルセルロース、再生セルロースなどのセルロース誘導体や、澱粉を用いることができる。
【０１６４】
なお、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体は、例えばカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩やアンモニウム塩などの塩とすることにより溶解度が上がり、粘度調整剤としての効果を発揮しやすくなる。溶解度が高くなることにより電極のスラリーを作製する際に活物質や他の構成要素との分散性を高めることもできる。本明細書においては、電極のバインダとして使用するセルロースおよびセルロース誘導体としては、それらの塩も含むものとする。
【０１６５】
水溶性高分子は水に溶解することにより粘度を安定化させ、また活物質や、バインダとして組み合わせる他の材料、例えばスチレンブタジエンゴムなどを、水溶液中に安定して分散させることができる。また、官能基を有するために活物質表面に安定に吸着しやすいことが期待される。また、例えばカルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体は、例えば水酸基やカルボキシル基などの官能基を有する材料が多く、官能基を有するために高分子同士が相互作用し、活物質表面を広く覆って存在することが期待される。
【０１６６】
活物質表面を覆う、または表面に接するバインダが膜を形成する場合には、不動態膜としての役割を果たして電解液の分解を抑える効果も期待される。ここで、不動態膜とは、電気の伝導性のない膜、または電気伝導性の極めて低い膜であり、例えば活物質の表面に不動態膜が形成された場合には、電池反応電位において、電解液の分解を抑制することができる。また、不動態膜は、電気の伝導性を抑えるとともに、リチウムイオンは伝導できるとさらに望ましい。
【０１６７】
＜正極集電体＞
正極集電体としては、ステンレス、金、白金、アルミニウム、チタン等の金属、及びこれらの合金など、導電性が高い材料をもちいることができる。また正極集電体に用いる材料は、正極の電位で溶出しないことが好ましい。また、シリコン、チタン、ネオジム、スカンジウム、モリブデンなどの耐熱性を向上させる元素が添加されたアルミニウム合金を用いることができる。また、シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成してもよい。シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン

、コバルト、ニッケル等がある。集電体は、箔状、板状（シート状）、網状、パンチングメタル状、エキスパンドメタル状等の形状を適宜用いることができる。集電体は、厚みが５μｍ以上３０μｍ以下のものを用いるとよい。

【０１６８】

［負極］

負極は、負極活物質層および負極集電体を有する。また、負極活物質層は、導電助剤およびバインダを有していてもよい。

【０１６９】

＜負極活物質＞

負極活物質としては、例えば合金系材料や炭素系材料等を用いることができる。

【０１７０】

負極活物質として、リチウムとの合金化・脱合金化反応により充放電反応を行うことが可能な元素を用いることができる。例えば、シリコン、スズ、ガリウム、アルミニウム、ゲルマニウム、鉛、アンチモン、ビスマス、銀、亜鉛、カドミウム、インジウム等のうち少なくとも一つを含む材料を用いることができる。このような元素は炭素と比べて容量が大きく、特にシリコンは理論容量が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、$CeSb_3$、$LaSn_3$、$La_3Co_2Sn_7$、$CoSb_3$、ＩｎＳｂ、ＳｂＳｎ等がある。ここで、リチウムとの合金化・脱合金化反応により充放電反応を行うことが可能な元素、および該元素を有する化合物等を合金系材料と呼ぶ場合がある。

【０１７１】

本明細書等において、ＳｉＯは例えば一酸化シリコンを指す。あるいはＳｉＯは、SiO_xと表すこともできる。ここでｘは１またはその近傍の値を有することが好ましい。例えばｘは、０．２以上１．５以下が好ましく、０．３以上１．２以下がより好ましい。

【０１７２】

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

【０１７３】

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

【０１７４】

黒鉛はリチウムイオンが黒鉛に挿入されたとき（リチウム－黒鉛層間化合物の生成時）にリチウム金属と同程度に低い電位を示す（０．０５Ｖ以上０．３Ｖ以下　ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）。これにより、リチウムイオン二次電池は高い作動電圧を示すことができる。さらに、黒鉛は、単位体積当たりの容量が比較的高い、体積膨張が比較的小さい、安価である、リチウム金属に比べて安全性が高い等の利点を有するため、好ましい。

【０１７５】

また、負極活物質として、二酸化チタン（TiO_2）、リチウムチタン酸化物（$Li_4Ti_5O_{12}$）、リチウム－黒鉛層間化合物（Li_xC_6）、五酸化ニオブ（Nb_2O_5）、酸化タングステン（WO_2）、酸化モリブデン（MoO_2）等の酸化物を用いることができる。

【０１７６】

また、負極活物質として、リチウムと遷移金属の複窒化物である、Li_3N型構造をもつ$Li_{3-x}M_xN$（Ｍ＝Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ）を用いることができる。例えば、$Li_{2.6}C$

$o_{0.4}N_3$は大きな充放電容量（９００ｍＡｈ／ｇ、１８９０ｍＡｈ／ｃｍ^3）を示し好ましい。

【０１７７】

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

【０１７８】

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

【０１７９】

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

【０１８０】

＜負極集電体＞

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

【０１８１】

［電解液］

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

【０１８２】

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

【０１８３】

また、上記の溶媒に溶解させる電解質としては、例えば$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiBF_4$、$LiAlCl_4$、ＬｉＳＣＮ、ＬｉＢｒ、ＬｉＩ、Li_2SO_4

、$Li_2B_{10}Cl_{10}$、$Li_2B_{12}Cl_{12}$、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiC(C_2F_5SO_2)_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_4F_9SO_2)(CF_3SO_2)$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$等のリチウム塩を一種、又はこれらのうちの二種以上を任意の組み合わせおよび比率で用いることができる。

【０１８４】

蓄電装置に用いる電解液は、粒状のごみや電解液の構成元素以外の元素（以下、単に「不純物」ともいう。）の含有量が少ない高純度化された電解液を用いることが好ましい。具体的には、電解液に対する不純物の重量比を１％以下、好ましくは０．１％以下、より好ましくは０．０１％以下とすることが好ましい。

【０１８５】

また、電解液にビニレンカーボネート、プロパンスルトン（ＰＳ）、ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン（ＴＢＢ）、フルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）、リチウムビス（オキサレート）ボレート（ＬｉＢＯＢ）、またスクシノニトリル、アジポニトリル等のジニトリル化合物などの添加剤を添加してもよい。添加剤の濃度は、例えば溶媒全体に対して０．１ｗｔ％以上５ｗｔ％以下とすればよい。

【０１８６】

また、ポリマーを電解液で膨潤させたポリマーゲル電解質を用いてもよい。

【０１８７】

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

【０１８８】

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

【０１８９】

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

【０１９０】

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

【０１９１】

（実施の形態５）

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

【０１９２】

［コイン型二次電池］

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

【０１９３】

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。

【０１９４】

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。

【０１９５】

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とそれぞれ電気的に接続する。

【０１９６】

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

【０１９７】

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

【０１９８】

［セパレータ］

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

【０１９９】

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

【０２００】

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。

【０２０１】

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。

【０２０２】

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。

【０２０３】

［円筒型二次電池］

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

【０２０４】

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

【０２０５】

円筒型の二次電池に用いる正極および負極は捲回するため、集電体の両面に活物質を形成することが好ましい。正極６０４には正極端子（正極集電リード）６０３が接続され、負極６０６には負極端子（負極集電リード）６０７が接続される。正極端子６０３および負極端子６０７は、ともにアルミニウムなどの金属材料を用いることができる。正極端子６０３は安全弁機構６１２に、負極端子６０７は電池缶６０２の底にそれぞれ抵抗溶接される。安全弁機構６１２は、ＰＴＣ素子（Ｐｏｓｉｔｉｖｅ　Ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ　Ｃｏｅｆｆｉｃｉｅｎｔ）６１１を介して正極キャップ６０１と電気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との電気的な接続を切断するものである。また、ＰＴＣ素子６１１は温度が上昇した場合に抵抗が増大する熱感抵抗素子であり、抵抗の増大により電流量を制限して異常発熱を防止するものである。ＰＴＣ素子には、チタン酸バリウム（$BaTiO_3$）系半導体セラミックス等を用いることができる。

【０２０６】

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

【０２０７】

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

【０２０８】

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

【０２０９】

［蓄電装置の構造例］

蓄電装置の別の構造例について、図１４乃至図１８を用いて説明する。

【０２１０】

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

【０２１１】

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

【０２１２】

回路９１２は、回路基板９００の裏面に設けられていてもよい。なお、アンテナ９１４及びアンテナ９１５は、コイル状に限定されず、例えば線状、板状であってもよい。また、平面アンテナ、開口面アンテナ、進行波アンテナ、ＥＨアンテナ、磁界アンテナ、誘電体アンテナ等のアンテナを用いてもよい。又は、アンテナ９１４若しくはアンテナ９１５は、平板状の導体でもよい。この平板状の導体は、電界結合用の導体の一つとして機能することができる。つまり、コンデンサの有する２つの導体のうちの一つの導体として、アンテナ９１４若しくはアンテナ９１５を機能させてもよい。これにより、電磁界、磁界だけでなく、電界で電力のやり取りを行うこともできる。

【０２１３】

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

【０２１４】

蓄電装置は、アンテナ９１４及びアンテナ９１５と、二次電池９１３との間に層９１６を有する。層９１６は、例えば二次電池９１３による電磁界を遮蔽する機能を有する。層９１６としては、例えば磁性体を用いることができる。

【０２１５】

なお、蓄電装置の構造は、図１４に限定されない。

【０２１６】

例えば、図１５Ａ及び図１５Ｂに示すように、図１４Ａ及び図１４Ｂに示す二次電池９１３のうち、対向する一対の面のそれぞれにアンテナを設けてもよい。図１５Ａは、上記一対の面の一方側の外観図であり、図１５Ｂは、上記一対の面の他方側の外観図である。なお、図１４Ａ及び図１４Ｂに示す蓄電装置と同じ部分については、図１４Ａ及び図１４Ｂに示す蓄電装置の説明を適宜援用できる。

【０２１７】

図１５Ａに示すように、二次電池９１３の一対の面の一方に層９１６を挟んでアンテナ９１４が設けられ、図１５Ｂに示すように、二次電池９１３の一対の面の他方に層９１７を挟んでアンテナ９１５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機能を有する。層９１７としては、例えば磁性体を用いることができる。

【０２１８】

上記構造にすることにより、アンテナ９１４及びアンテナ９１５の両方のサイズを大きくすることができる。

【０２１９】

又は、図１５Ｃ及び図１５Ｄに示すように、図１４Ａ及び図１４Ｂに示す二次電池９１３のうち、対向する一対の面のそれぞれに別のアンテナを設けてもよい。図１５Ｃは、上記一対の面の一方側の外観図であり、図１５Ｄは、上記一対の面の他方側の外観図である。なお、図１４Ａ及び図１４Ｂに示す蓄電装置と同じ部分については、図１４Ａ及び図１４Ｂに示す蓄電装置の説明を適宜援用できる。

【０２２０】

図１５Ｃに示すように、二次電池９１３の一対の面の一方に層９１６を挟んでアンテナ９１４及びアンテナ９１５が設けられ、図１５Ｄに示すように、二次電池９１３の一対の面

の他方に層９１７を挟んでアンテナ９１８が設けられる。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及びアンテナ９１５に適用可能な形状のアンテナを適用することができる。アンテナ９１８を介した蓄電装置と他の機器との通信方式としては、ＮＦＣなど、蓄電装置と他の機器との間で用いることができる応答方式などを適用することができる。

【０２２１】

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

【０２２２】

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。

【０２２３】

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

【０２２４】

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

【０２２５】

さらに、二次電池９１３の構造例について図１７及び図１８を用いて説明する。

【０２２６】

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

【０２２７】

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

【０２２８】

筐体９３０ａとしては、有機樹脂など、絶縁材料を用いることができる。特に、アンテナが形成される面に有機樹脂などの材料を用いることにより、二次電池９１３による電界の遮蔽を抑制できる。なお、筐体９３０ａによる電界の遮蔽が小さければ、筐体９３０ａの内部にアンテナ９１４やアンテナ９１５などのアンテナを設けてもよい。筐体９３０ｂとしては、例えば金属材料を用いることができる。

【０２２９】

さらに、捲回体９５０の構造について図１８に示す。捲回体９５０は、負極９３１と、正

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

【０２３０】

負極９３１は、端子９５１及び端子９５２の一方を介して図１４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１４に示す端子９１１に接続される。

【０２３１】

正極９３２に、先の実施の形態で説明した正極活物質粒子を用いることで、劣化が少なく、安全性の高い二次電池９１３とすることができる。

【０２３２】

［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１９乃至図２４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。

【０２３３】

図１９Ａ乃至図１９Ｃ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１９Ａ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１８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。

【０２３４】

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。

【０２３５】

図１９Ｂ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１９Ｃ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とに囲まれた空間の内部は電解液に含浸される。

【０２３６】

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

【０２３７】

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

【０２３８】

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

【０２３９】

また図１９Ａ乃至図１９Ｃでは外装体となるフィルムにより形成された空間に捲回体を有する二次電池９８０の例について説明したが、例えば図２０のように、外装体となるフィ

ルムにより形成された空間に、短冊状の複数の正極、セパレータおよび負極を有する二次電池としてもよい。

【０２４０】

図２０Ａに示すラミネート型の二次電池５００は、正極集電体５０１および正極活物質層５０２を有する正極５０３と、負極集電体５０４および負極活物質層５０５を有する負極５０６と、セパレータ５０７と、電解液５０８と、外装体５０９と、を有する。外装体５０９内に設けられた正極５０３と負極５０６との間にセパレータ５０７が設置されている。また、外装体５０９内は、電解液５０８で満たされている。電解液５０８には、実施の形態４で示した電解液を用いることができる。

【０２４１】

図２０Ａに示すラミネート型の二次電池５００において、正極集電体５０１および負極集電体５０４は、外部との電気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。

【０２４２】

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。

【０２４３】

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

【０２４４】

図２０Ｂでは、一例として、電極層数を１６としている。なお、電極層数を１６としても二次電池５００は、可撓性を有する。図２０Ｂでは負極集電体５０４が８層と、正極集電体５０１が８層の合計１６層の構造を示している。なお、図２０Ｂは負極の取り出し部の断面を示しており、８層の負極集電体５０４を超音波接合させている。勿論、電極層数は１６に限定されず、多くてもよいし、少なくてもよい。電極層数が多い場合には、より多くの容量を有する二次電池とすることができる。また、電極層数が少ない場合には、薄型化でき、可撓性に優れた二次電池とすることができる。

【０２４５】

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

【０２４６】

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

【０２４７】

［ラミネート型二次電池の作製方法］

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

【０２４８】

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

【０２４９】

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。

【０２５０】

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

【０２５１】

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

【０２５２】

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

【０２５３】

［曲げることのできる二次電池］

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

【０２５４】

図２４Ａに、曲げることのできる電池２５０の上面概略図を示す。図２４Ｂ、図２４Ｃ及び図２４Ｄにはそれぞれ、図２４Ａ中の切断線Ｃ１－Ｃ２、切断線Ｃ３－Ｃ４、切断線Ａ１－Ａ２における断面概略図である。電池２５０は、外装体２５１と、外装体２５１の内部に収容された正極２１１ａおよび負極２１１ｂを有する。正極２１１ａと電気的に接続されたリード２１２ａ、および負極２１１ｂと電気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。

【０２５５】

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

【０２５６】

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

【０２５７】

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

【０２５８】

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

ータ２１４を点線で示す。
【０２５９】
また図２５Ｂに示すように、複数の正極２１１ａとリード２１２ａは、接合部２１５ａにおいて電気的に接続される。また複数の負極２１１ｂとリード２１２ｂは、接合部２１５ｂにおいて電気的に接続される。
【０２６０】
次に、外装体２５１について図２４Ｂ、図２４Ｃ、図２４Ｄ及び図２４Ｅを用いて説明する。
【０２６１】
外装体２５１は、フィルム状の形状を有し、正極２１１ａおよび負極２１１ｂを挟むように２つに折り曲げられている。外装体２５１は、折り曲げ部２６１と、一対のシール部２６２と、シール部２６３と、を有する。一対のシール部２６２は、正極２１１ａおよび負極２１１ｂを挟んで設けられ、サイドシールとも呼ぶことができる。また、シール部２６３は、リード２１２ａ及びリード２１２ｂと重なる部分を有し、トップシールとも呼ぶことができる。
【０２６２】
外装体２５１は、正極２１１ａおよび負極２１１ｂと重なる部分に、稜線２７１と谷線２７２が交互に並んだ波形状を有することが好ましい。また、外装体２５１のシール部２６２及びシール部２６３は、平坦であることが好ましい。
【０２６３】
図２４Ｂは、稜線２７１と重なる部分で切断した断面であり、図２４Ｃは、谷線２７２と重なる部分で切断した断面である。図２４Ｂ及び図２４Ｃは共に、電池２５０及び正極２１１ａおよび負極２１１ｂの幅方向の断面に対応する。
【０２６４】
ここで、負極２１１ｂの幅方向の端部、すなわち負極２１１ｂの端部と、シール部２６２との間の距離を距離Ｌａとする。電池２５０に曲げるなどの変形を加えたとき、後述するように正極２１１ａおよび負極２１１ｂが長さ方向に互いにずれるように変形する。その際、距離Ｌａが短すぎると、外装体２５１と正極２１１ａおよび負極２１１ｂとが強く擦れ、外装体２５１が破損してしまう場合がある。特に外装体２５１の金属フィルムが露出すると、当該金属フィルムが電解液により腐食されてしまう恐れがある。したがって、距離Ｌａを出来るだけ長く設定することが好ましい。一方で、距離Ｌａを大きくしすぎると、電池２５０の体積が増大してしまう。
【０２６５】
また、積層された正極２１１ａおよび負極２１１ｂの合計の厚さが厚いほど、負極２１１ｂと、シール部２６２との間の距離Ｌａを大きくすることが好ましい。
【０２６６】
より具体的には、積層された正極２１１ａおよび負極２１１ｂの合計の厚さを厚さｔとしたとき、距離Ｌａは、厚さｔの０．８倍以上３．０倍以下、好ましくは０．９倍以上２．５倍以下、より好ましくは１．０倍以上２．０倍以下であることが好ましい。距離Ｌａをこの範囲とすることで、コンパクトで、且つ曲げに対する信頼性の高い電池を実現できる。
【０２６７】
また、一対のシール部２６２の間の距離を距離Ｌｂとしたとき、距離Ｌｂを正極２１１ａおよび負極２１１ｂの幅（ここでは、負極２１１ｂの幅Ｗｂ）よりも十分大きくすることが好ましい。これにより、電池２５０に繰り返し曲げるなどの変形を加えたときに、正極２１１ａおよび負極２１１ｂと外装体２５１とが接触しても、正極２１１ａおよび負極２１１ｂの一部が幅方向にずれることができるため、正極２１１ａおよび負極２１１ｂと外装体２５１とが擦れてしまうことを効果的に防ぐことができる。
【０２６８】
例えば、一対のシール部２６２の間の距離Ｌｂと、負極２１１ｂの幅Ｗｂとの差が、正極２１１ａおよび負極２１１ｂの厚さｔの１．６倍以上６．０倍以下、好ましくは１．８倍

以上５．０倍以下、より好ましくは、２．０倍以上４．０倍以下であることが好ましい。
【０２６９】
言い換えると、距離Ｌｂ、幅Ｗｂ、及び厚さｔが、下記数式１の関係を満たすことが好ましい。
【０２７０】
【数１】

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

【０２７１】
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以下である。
【０２７２】
また、図２４Ｄはリード２１２ａを含む断面であり、電池２５０、正極２１１ａおよび負極２１１ｂの長さ方向の断面に対応する。図２４Ｄに示すように、折り曲げ部２６１において、正極２１１ａおよび負極２１１ｂの長さ方向の端部と、外装体２５１との間に空間２７３を有することが好ましい。
【０２７３】
図２４Ｅに、電池２５０を曲げたときの断面概略図を示している。図２４Ｅは、図２４Ａ中の切断線Ｂ１－Ｂ２における断面に相当する。
【０２７４】
電池２５０を曲げると、曲げの外側に位置する外装体２５１の一部は伸び、内側に位置する他の一部は縮むように変形する。より具体的には、外装体２５１の外側に位置する部分は、波の振幅が小さく、且つ波の周期が大きくなるように変形する。一方、外装体２５１の内側に位置する部分は、波の振幅が大きく、且つ波の周期が小さくなるように変形する。このように、外装体２５１が変形することにより、曲げに伴って外装体２５１にかかる応力が緩和されるため、外装体２５１を構成する材料自体が伸縮する必要がない。その結果、外装体２５１は破損することなく、小さな力で電池２５０を曲げることができる。
【０２７５】
また、図２４Ｅに示すように、電池２５０を曲げると、正極２１１ａおよび負極２１１ｂとがそれぞれ相対的にずれる。このとき、複数の積層された正極２１１ａおよび負極２１１ｂは、シール部２６３側の一端が固定部材２１７で固定されているため、折り曲げ部２６１に近いほどずれ量が大きくなるように、それぞれずれる。これにより、正極２１１ａおよび負極２１１ｂにかかる応力が緩和され、正極２１１ａおよび負極２１１ｂ自体が伸縮する必要がない。その結果、正極２１１ａおよび負極２１１ｂが破損することなく電池２５０を曲げることができる。
【０２７６】
また、正極２１１ａおよび負極２１１ｂと外装体２５１との間に空間２７３を有していることにより、曲げた時、内側に位置する正極２１１ａおよび負極２１１ｂが、外装体２５１に接触することなく、相対的にずれることができる。
【０２７７】
図２４及び図２５で例示した電池２５０は、繰り返し曲げ伸ばしを行っても、外装体の破損、正極２１１ａおよび負極２１１ｂの破損などが生じにくく、電池特性も劣化しにくい電池である。電池２５０が有する正極２１１ａに、先の実施の形態で説明した正極活物質粒子を用いることで、さらに劣化が少なく、安全性の高い二次電池とすることができる。

【０２７８】
（実施の形態６）
本実施の形態では、本発明の一態様である二次電池を電子機器に実装する例について説明する。
【０２７９】
まず実施の形態４の一部で説明した、曲げることのできる二次電池を電子機器に実装する例を図２６に示す。曲げることのできる二次電池を適用した電子機器として、例えば、テレビジョン装置（テレビ、又はテレビジョン　受信機ともいう）、コンピュータ用などのモニタ、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、デジタルフォトフレーム、携帯電話機（携帯電話、携帯電話装置ともいう）、携帯型ゲーム機、携帯情報端末、音響再生装置、パチンコ機などの大型ゲーム機などが挙げられる。
【０２８０】
また、フレキシブルな形状を備える二次電池を、家屋やビルの内壁または外壁や、自動車の内装または外装の曲面に沿って組み込むことも可能である。
【０２８１】
図２６Ａは、携帯電話機の一例を示している。携帯電話機７４００は、筐体７４０１に組み込まれた表示部７４０２の他、操作ボタン７４０３、外部接続ポート７４０４、スピーカ７４０５、マイク７４０６などを備えている。なお、携帯電話機７４００は、二次電池７４０７を有している。
【０２８２】
図２６Ｂは、携帯電話機７４００を湾曲させた状態を示している。携帯電話機７４００を外部の力により変形させて全体を湾曲させると、その内部に設けられている二次電池７４０７も湾曲される。また、その時、曲げられた二次電池７４０７の状態を図２６Ｃに示す。二次電池７４０７は薄型の二次電池である。二次電池７４０７は曲げられた状態で固定されている。なお、二次電池７４０７は集電体と電気的に接続されたリード電極を有している。
【０２８３】
図２６Ｄは、バングル型の表示装置の一例を示している。携帯表示装置７１００は、筐体７１０１、表示部７１０２、操作ボタン７１０３、及び二次電池７１０４を備える。また、図２６Ｅに曲げられた二次電池７１０４の状態を示す。二次電池７１０４は曲げられた状態で使用者の腕への装着時に、筐体が変形して二次電池７１０４の一部または全部の曲率が変化する。なお、曲線の任意の点における曲がり具合を相当する円の半径の値で表したものを曲率半径と呼び、曲率半径の逆数を曲率と呼ぶ。具体的には、曲率半径が４０ｍｍ以上１５０ｍｍ以下の範囲内で筐体または二次電池７１０４の主表面の一部または全部が変化する。二次電池７１０４の主表面における曲率半径が４０ｍｍ以上１５０ｍｍ以下の範囲であれば、高い信頼性を維持できる。
【０２８４】
図２６Ｆは、腕時計型の携帯情報端末の一例を示している。携帯情報端末７２００は、筐体７２０１、表示部７２０２、バンド７２０３、バックル７２０４、操作ボタン７２０５、入出力端子７２０６などを備える。
【０２８５】
携帯情報端末７２００は、移動電話、電子メール、文章閲覧及び作成、音楽再生、インターネット通信、コンピュータゲームなどの種々のアプリケーションを実行することができる。
【０２８６】
表示部７２０２はその表示面が湾曲して設けられ、湾曲した表示面に沿って表示を行うことができる。また、表示部７２０２はタッチセンサを備え、指やスタイラスなどで画面に触れることで操作することができる。例えば、表示部７２０２に表示されたアイコン７２０７に触れることで、アプリケーションを起動することができる。
【０２８７】

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

【０２８８】

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

【０２８９】

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

【０２９０】

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

【０２９１】

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

【０２９２】

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

【０２９３】

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。

【０２９４】

また、表示装置７３００は入出力端子を備え、他の情報端末とコネクター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。

【０２９５】

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

【０２９６】

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

【０２９７】

表示部９６３１は、一部をタッチパネルの領域とすることができ、表示された操作キーにふれることでデータ入力をすることができる。また、タッチパネルのキーボード表示切り

替えボタンが表示されている位置に指やスタイラスなどでふれることで表示部９６３１にキーボードボタン表示することができる。

【０２９８】

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

【０２９９】

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

【０３００】

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

【０３０１】

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

【０３０２】

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

【０３０３】

また、図２７Ｂに示す充放電制御回路９６３４の構成、および動作について図２７Ｃにブロック図を示し説明する。図２７Ｃ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２７Ｂに示す充放電制御回路９６３４に対応する箇所となる。

【０３０４】

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、スイッチＳＷ１をオフにし、スイッチ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。

【０３０５】

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て行う構成としてもよい。

【０３０６】

図２８に、他の電子機器の例を示す。図２８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。

【０３０７】

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。

【０３０８】

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。

【０３０９】

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

【０３１０】

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

【０３１１】

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

【０３１２】

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

ディショナーの利用が可能となる。
【０３１３】
なお、図２８では、室内機と室外機で構成されるセパレート型のエアコンディショナーを例示しているが、室内機の機能と室外機の機能とを１つの筐体に有する一体型のエアコンディショナーに、本発明の一態様に係る二次電池を用いることもできる。
【０３１４】
図２８において、電気冷凍冷蔵庫８３００は、本発明の一態様に係る二次電池８３０４を用いた電子機器の一例である。具体的に、電気冷凍冷蔵庫８３００は、筐体８３０１、冷蔵室用扉８３０２、冷凍室用扉８３０３、二次電池８３０４等を有する。図２８では、二次電池８３０４が、筐体８３０１の内部に設けられている。電気冷凍冷蔵庫８３００は、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池８３０４に蓄積された電力を用いることもできる。よって、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時でも、本発明の一態様に係る二次電池８３０４を無停電電源として用いることで、電気冷凍冷蔵庫８３００の利用が可能となる。
【０３１５】
また、電子機器が使用されない時間帯、特に、商用電源の供給元が供給可能な総電力量のうち、実際に使用される電力量の割合（電力使用率と呼ぶ）が低い時間帯において、二次電池に電力を蓄えておくことで、上記時間帯以外において電力使用率が高まるのを抑えることができる。例えば、電気冷凍冷蔵庫８３００の場合、気温が低く、冷蔵室用扉８３０２、冷凍室用扉８３０３の開閉が行われない夜間において、二次電池８３０４に電力を蓄える。そして、気温が高くなり、冷蔵室用扉８３０２、冷凍室用扉８３０３の開閉が行われる昼間において、二次電池８３０４を補助電源として用いることで、昼間の電力使用率を低く抑えることができる。
【０３１６】
上述の電子機器の他、本発明の一態様の二次電池はあらゆる電子機器に搭載することができる。本発明の一態様により、劣化が少なく、安全性の高い二次電池とすることができる。そのため本発明の一態様である二次電池を、本実施の形態で説明した電子機器に搭載することで、より長寿命で、より安全性の高い電子機器とすることができる。本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて実施することが可能である。
【０３１７】
（実施の形態７）
本実施の形態では、車両に本発明の一態様である二次電池を搭載する例を示す。
【０３１８】
二次電池を車両に搭載すると、ハイブリッド車（ＨＶ）、電気自動車（ＥＶ）、又はプラグインハイブリッド車（ＰＨＶまたはＰＨＥＶ）等の次世代クリーンエネルギー自動車を実現できる。
【０３１９】
図２９において、本発明の一態様である二次電池を用いた車両を例示する。図２９Ａに示す自動車８４００は、走行のための動力源として電気モーターを用いる電気自動車である。または、走行のための動力源として電気モーターとエンジンを適宜選択して用いることが可能なハイブリッド自動車である。本発明の一態様である二次電池を用いることで、航続距離の長い車両を実現することができる。また、自動車８４００は二次電池を有する。二次電池は電気モーター８４０６を駆動するだけでなく、ヘッドライト８４０１やルームライト（図示せず）などの発光装置に電力を供給することができる。
【０３２０】
また、二次電池は、自動車８４００が有するスピードメーター、タコメーターなどの表示装置に電力を供給することができる。また、二次電池は、自動車８４００が有するナビゲーションシステムなどの半導体装置に電力を供給することができる。
【０３２１】
図２９Ｂに示す自動車８５００は、自動車８５００が有する二次電池８０２４にプラグイ

ン方式や非接触給電方式等により外部の充電設備から電力供給を受けて、充電することができる。図２９Ｂ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ー等はＣＨＡｄｅＭＯ（登録商標）やコンボ等の規格を適宜採用すればよい。充電装置８０２１は、商用施設に設けられた充電ステーションでもよく、また家庭の電源であってもよい。例えば、プラグイン技術によって、外部からの電力供給により自動車８５００に搭載された二次電池８０２４を充電することができる。充電は、ＡＣＤＣコンバータ等の変換装置を介して、交流電力を直流電力に変換して行うことができる。

【０３２２】

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

【０３２３】

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

【０３２４】

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

【０３２５】

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

【０３２６】

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて実施することが可能である。

【実施例１】

【０３２７】

本実施例では、本発明の一態様の作製方法によって作製した$LiMO_2$について説明する。作製方法は図１、図４Ａ及び表２を用いて説明する。

【０３２８】

＜$LiMO_2$の各サンプルの作製＞

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

【０３２９】

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

【０３３０】
次に、ステップＳ３１において、コバルト酸リチウムが有するコバルトの原子量に対して、混合物９０２が有するマグネシウムの原子量が０．５ｍｏｌ％となるように秤量した。混合は、乾式で混合した。混合はジルコニアボールを用いたボールミルで行い、１５０ｒｐｍ、１時間行った。
【０３３１】
次に、混合物９０３をアルミナ坩堝（酸化アルミニウム坩堝）に入れ、マッフル炉でアニールした（ステップＳ３４）。アニール条件は各サンプルによって異なり、表２に示す通りである。昇温は２００℃／ｈとし、降温は１０時間以上かけて行った。加熱処理後の材料を回収し、ふるいにかけ（ステップＳ３５）、各サンプル（比較サンプル１及びサンプル２）を得た（ステップＳ３６）。また実際に用いたアルミナ坩堝を図３０に示す。図３０Ａはアルミナ坩堝に蓋をつける前の様子を表し、図３０Ｂはアルミナ坩堝に蓋をした時の様子を表している。
【０３３２】
サンプル２は本発明の一態様の作製方法によって作製された。比較サンプル１及びサンプル２はＬｉＦを含む雰囲気の条件が異なる。
【０３３３】
【表２】

	サンプル重量(g)	アニール温度(℃)	アニール時間(h)	O_2条件	LiFを含む雰囲気
比較サンプル1	30	900	20	フロー	なし
サンプル2	30	900	20	フロー	あり

【０３３４】
＜ＬｉMO_2の各サンプルのアニール方法＞
Ｓ３３までは全てのサンプルで同様である。Ｓ３４のアニール方法がサンプルによって異なる。アニールを行った際の概念図は、図４Ａに示す通りである。
【０３３５】
表２中、「サンプル重量」はアニールした混合物９０３の重量である。
【０３３６】
表２中、「アニール温度」はアニールを行った際の温度であり、「アニール時間」はアニール温度を保持した時間である。
【０３３７】
表２中、「O_2条件」は加熱炉内空間１０２へのO_2の導入方法であり、「フロー」は流量１０Ｌ／ｍｉｎでO_2を導入しながらアニールを行ったことを示す。
【０３３８】
表２中、「ＬｉＦを含む雰囲気」は混合物９０３をアニールする際に容器１２２及びフッ化物９０６（本実施例ではＬｉＦ）を同時に加熱したか否かを表し、「なし」は容器１２２及びフッ化物９０６を用いず、混合物９０３のみをアニールした場合を表し、「あり」は容器１２２及びフッ化物９０６を混合物９０３と同時に加熱した場合を表している。なお、「あり」では加熱炉内空間１０２にＬｉＦ１ｇを入れた容器１２２を４つ配した。
【０３３９】
＜電池セルの作製＞
次に、上記で得られた比較サンプル１及びサンプル２をそれぞれ、正極活物質として用い、各々の正極を作製した。正極活物質、ＡＢおよびＰＶＤＦを活物質：ＡＢ：ＰＶＤＦ＝９５：３：２（重量比）で混合したスラリーを集電体に塗工したものを用いた。スラリーの溶媒としてＮＭＰを用いた。
【０３４０】
集電体にスラリーを塗工した後、溶媒を揮発させた。その後、２１０ｋＮ／ｍで加圧を

行った後、さらに１４６７ｋＮ／ｍで加圧を行った。以上の工程により、正極を得た。正極の担持量はおよそ７ｍｇ／ｃｍ^2、電極密度は＞３．８ｇ／ｃｃとした。

【０３４１】

作製した正極を用いて、ＣＲ２０３２タイプ（直径２０mm高さ３．２mm）のコイン型の電池セルを作製した。

【０３４２】

対極にはリチウム金属を用いた。

【０３４３】

電解液が有する電解質には、１ｍｏｌ／Ｌの六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）を用い、電解液には、エチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）がＥＣ：ＤＥＣ＝３：７（体積比）で混合されたものを用いた。なお、充放電効率の評価を行った二次電池については、電解液にビニレンカーボネート（ＶＣ）を２ｗｔ％添加した。

【０３４４】

セパレータには厚さ２５μmのポリプロピレンを用いた。

【０３４５】

正極缶及び負極缶には、ステンレス（ＳＵＳ）で形成されているものを用いた。

【０３４６】

＜充放電効率の測定＞

得られた比較サンプル及びサンプル２をそれぞれ用いて作製した電池セルのサイクル特性を測定した。充電をＣＣＣＶ（１．０Ｃ、４．６Ｖ、終止電流０．１Ｃ）、放電をＣＣ（１．０Ｃ、２．５Ｖ）として２５℃においてサイクル特性を評価した。その結果を図３１に示す。

【０３４７】

図３１より、本発明の一態様によって作製したサンプル２は比較サンプル１よりも良好なサイクル特性を示すことが分かった。よって、ＬｉＦを含む雰囲気でアニールを行うことによって、良好な特性を示す正極活物質を作製できることが分かった。

【符号の説明】

【０３４８】

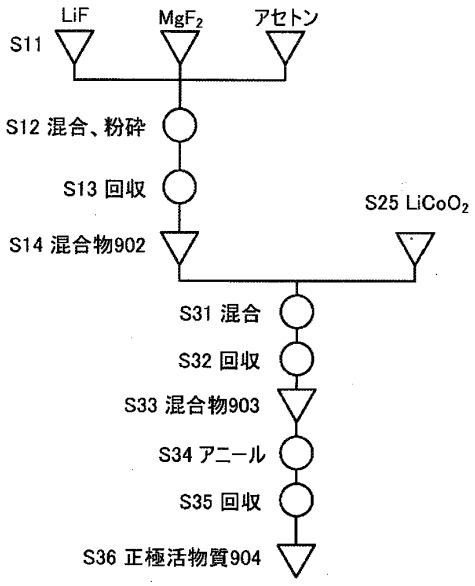
１００：加熱炉、１０１：正極活物質、１００Ａ－１：正極活物質、１００Ｃ：正極活物質、１０２：加熱炉内空間、１０４：熱板、１０６：ヒーター部、１０８：断熱材、１１０：ガス供給ライン、１１２：仕切弁、１１４：ガス排気ライン、１１６：容器、１２０：加熱炉、１２２：容器、１２４：容器、１３０：加熱炉、１３２：ベルトコンベア、１３４：容器、１４０：加熱炉、１４２：材料投入部、１４４：雰囲気制御部、１４６：回収部、２００：活物質層、２０１：グラフェン化合物、２１１ａ：正極、２１１ｂ：負極、２１２ａ：リード、２１２ｂ：リード、２１４：セパレータ、２１５ａ：接合部、２１５ｂ：接合部、２１７：固定部材、２５０：電池、２５１：外装体、２６１：折り曲げ部、２６２：シール部、２６３：シール部、２７１：稜線、２７２：谷線、２７３：空間、３００：二次電池、３０１：正極缶、３０２：負極缶、３０３：ガスケット、３０４：正極、３０５：正極集電体、３０６：正極活物質層、３０７：負極、３０８：負極集電体、３０９：負極活物質層、３１０：セパレータ、５００：二次電池、５０１：正極集電体、５０２：正極活物質層、５０３：正極、５０４：負極集電体、５０５：負極活物質層、５０６：負極、５０７：セパレータ、５０８：電解液、５０９：外装体、５１０：正極リード電極、５１１：負極リード電極、６００：二次電池、６０１：正極キャップ、６０２：電池缶、６０３：正極端子、６０４：正極、６０５：セパレータ、６０６：負極、６０７：負極端子、６０８：絶縁板、６０９：絶縁板、６１１：ＰＴＣ素子、６１２：安全弁機構、６１３：導電板、６１４：導電板、６１５：モジュール、６１６：導線、６１７：温度制御装置、９００：回路基板、９０２：混合物、９０２－３：混合物、９０３：混合物、９０３－２：混合物、９０３－３：混合物、９０４：正極活物質、９０４－２：正極活物質、９０４－３：正極活物質、９０４－４：正極活物質、９０５：混合物、９０６：フッ化物、９０８：混合物、９０９：混合物、９１０：ラベル、９１１：端子、９１２：回

路、９１３：二次電池、９１４：アンテナ、９１５：アンテナ、９１６：層、９１７：層、９１８：アンテナ、９１９：端子、９２０：表示装置、９２１：センサ、９２２：端子、９３０：筐体、９３０ａ：筐体、９３０ｂ：筐体、９３１：負極、９３２：正極、９３３：セパレータ、９５０：捲回体、９５１：端子、９５２：端子、９８０：二次電池、９８１：フィルム、９８２：フィルム、９９３：捲回体、９９４：負極、９９５：正極、９９６：セパレータ、９９７：リード電極、９９８：リード電極、７１００：携帯表示装置、７１０１：筐体、７１０２：表示部、７１０３：操作ボタン、７１０４：二次電池、７２００：携帯情報端末、７２０１：筐体、７２０２：表示部、７２０３：バンド、７２０４：バックル、７２０５：操作ボタン、７２０６：入出力端子、７２０７：アイコン、７３００：表示装置、７３０４：表示部、７４００：携帯電話機、７４０１：筐体、７４０２：表示部、７４０３：操作ボタン、７４０４：外部接続ポート、７４０５：スピーカ、７４０６：マイク、７４０７：二次電池、８０００：表示装置、８００１：筐体、８００２：表示部、８００３：スピーカ部、８００４：二次電池、８０２１：充電装置、８０２２：ケーブル、８０２４：二次電池、８１００：照明装置、８１０１：筐体、８１０２：光源、８１０３：二次電池、８１０４：天井、８１０５：側壁、８１０６：床、８１０７：窓、８２００：室内機、８２０１：筐体、８２０２：送風口、８２０３：二次電池、８２０４：室外機、８３００：電気冷凍冷蔵庫、８３０１：筐体、８３０２：冷蔵室用扉、８３０３：冷凍室用扉、８３０４：二次電池、８４００：自動車、８４０１：ヘッドライト、８４０６：電気モーター、８５００：自動車、８６００：スクータ、８６０１：サイドミラー、８６０２：二次電池、８６０３：方向指示灯、８６０４：座席下収納、９６００：タブレット型端末、９６２５：スイッチ、９６２６：スイッチ、９６２７：電源スイッチ、９６２８：操作スイッチ、９６２９：留め具、９６３０：筐体、９６３０ａ：筐体、９６３０ｂ：筐体、９６３１：表示部、９６３３：太陽電池、９６３４：充放電制御回路、９６３５：蓄電体、９６３６：ＤＣＤＣコンバータ、９６３７：コンバータ、９６４０：可動部

【図面】

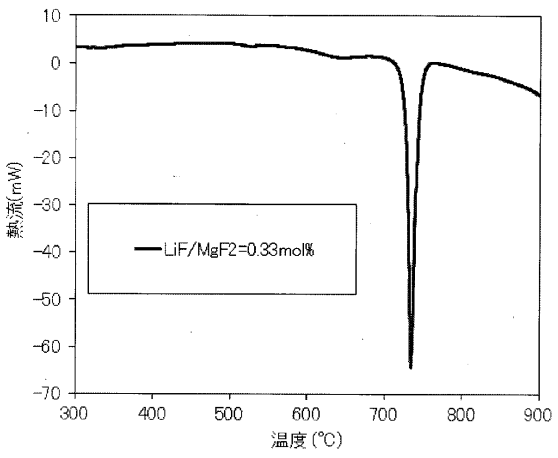
【図１】

図1



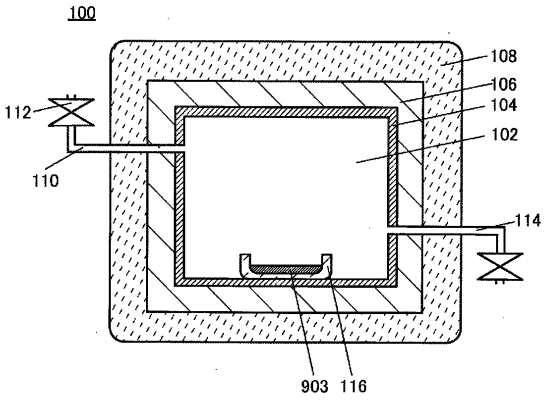
【図２】

図2



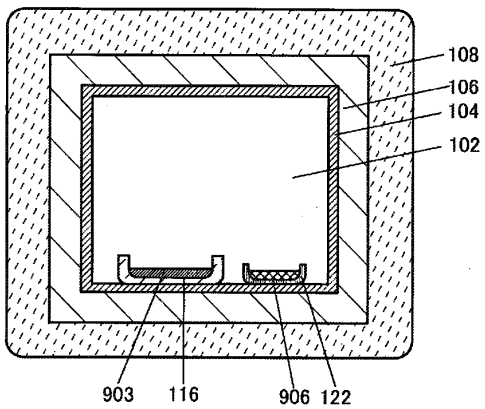
【図３】

図3



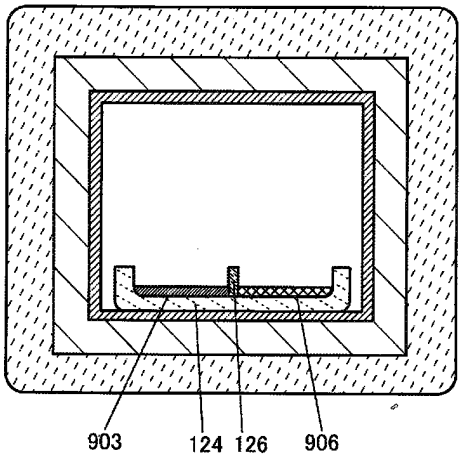
【図４Ａ】

図4A



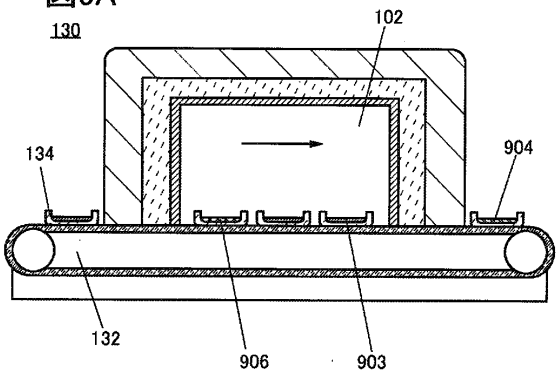
【図４Ｂ】

図4B



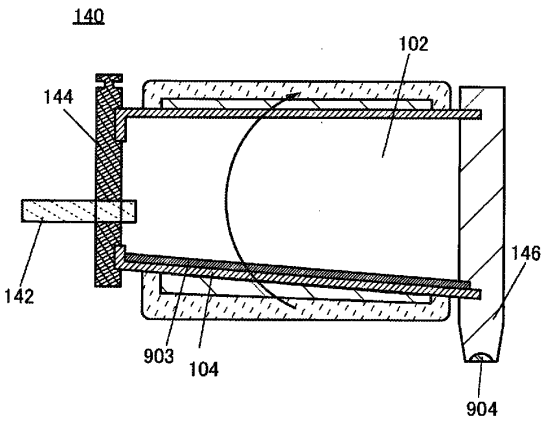
【図５Ａ】

図5A



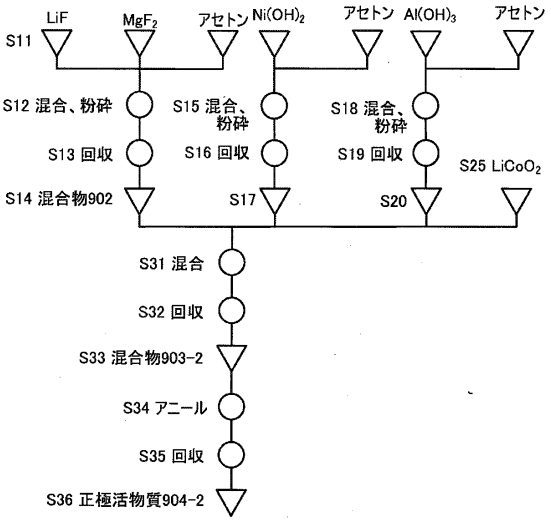
【図５Ｂ】

図5B



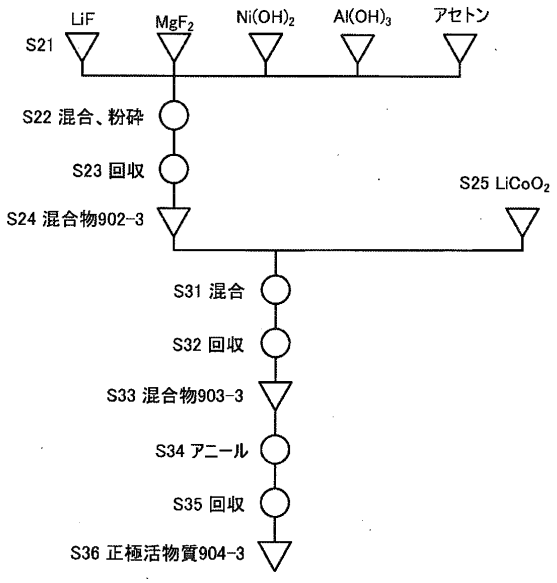
【図６】

図6



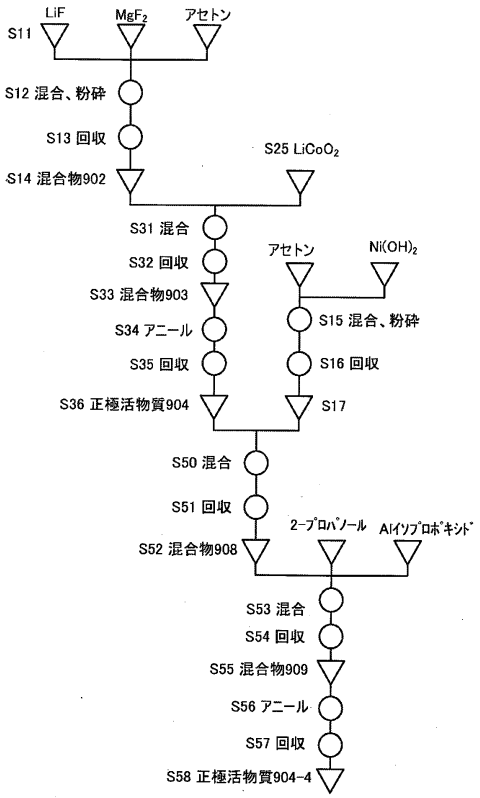
【図７】

図7



【図８】

図8



【図９】

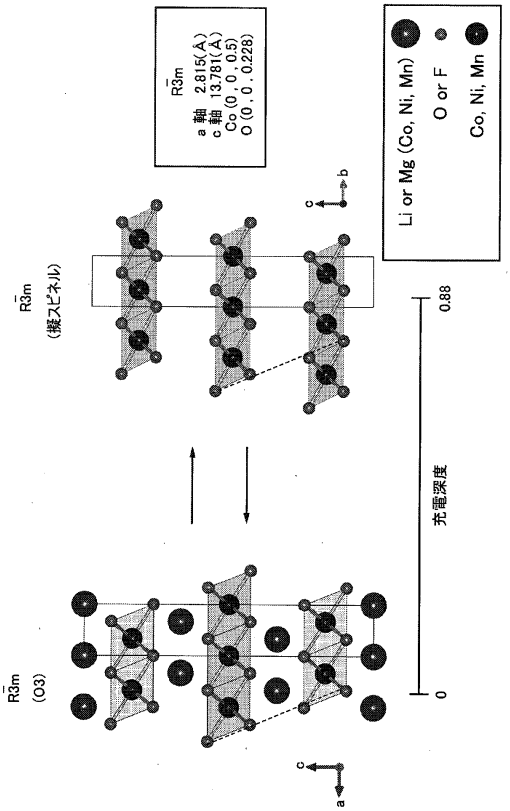


図9

【図１０】

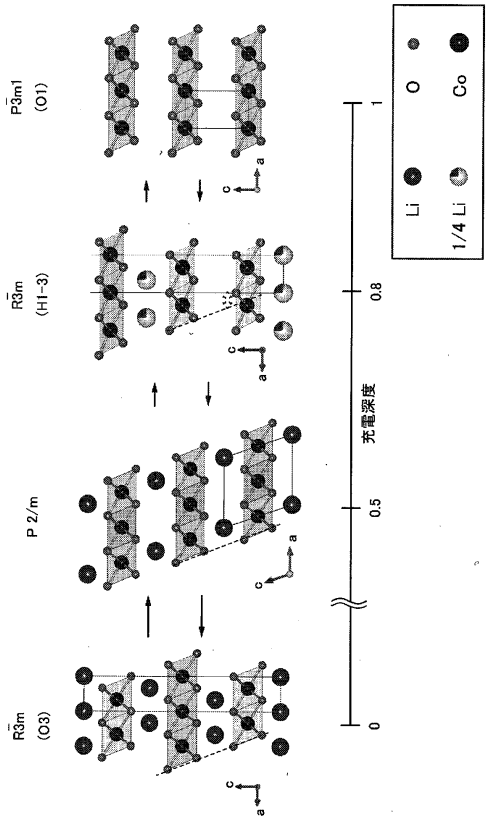
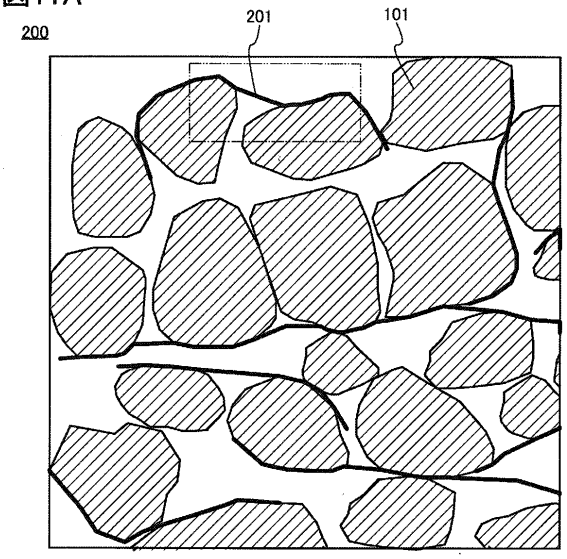


図10

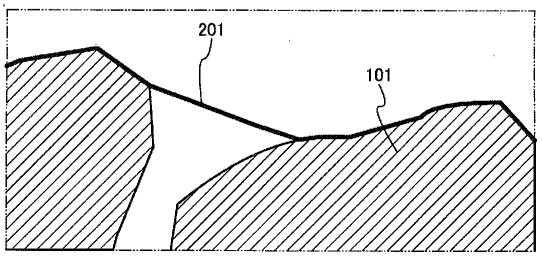
【図１１Ａ】

図11A



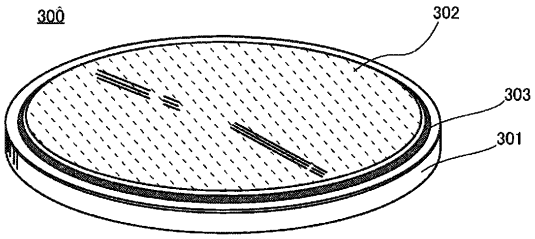
【図１１Ｂ】

図11B



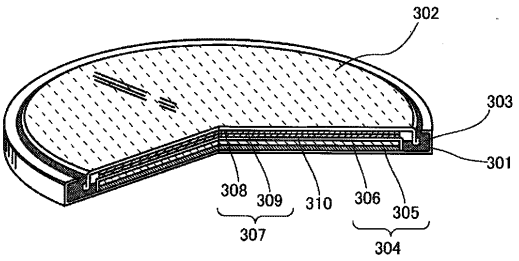
【図１２Ａ】

図12A



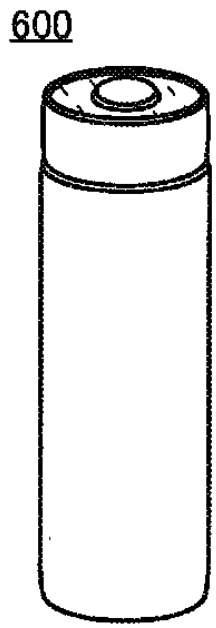
【図１２Ｂ】

図12B



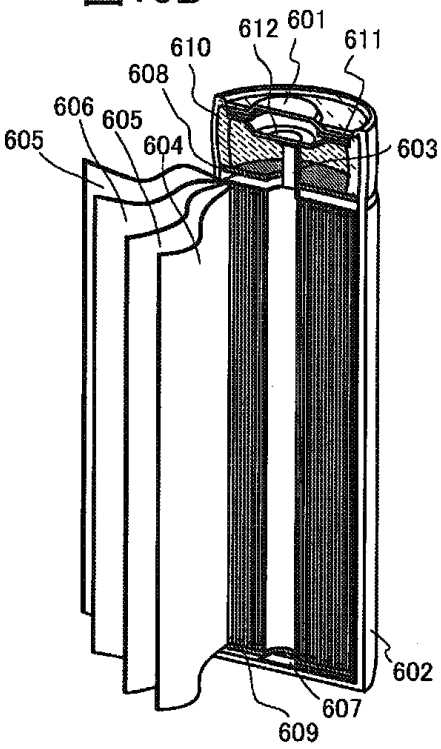
【図１３Ａ】

図13A



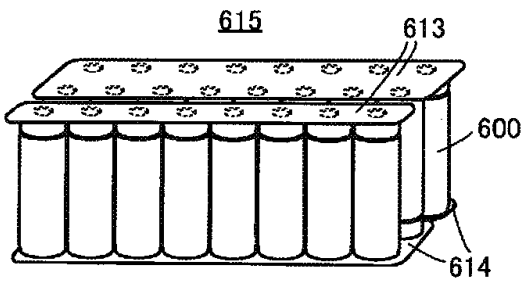
【図１３Ｂ】

図13B



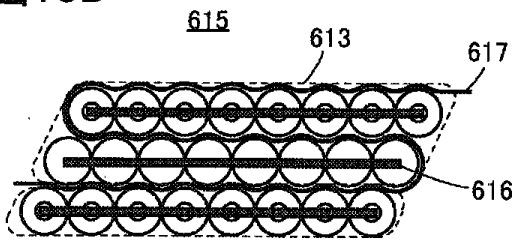
【図１３Ｃ】

図13C



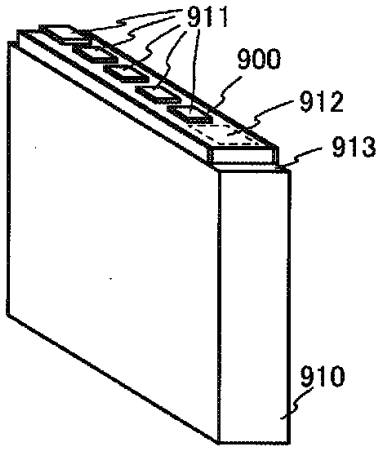
【図１３Ｄ】

図13D



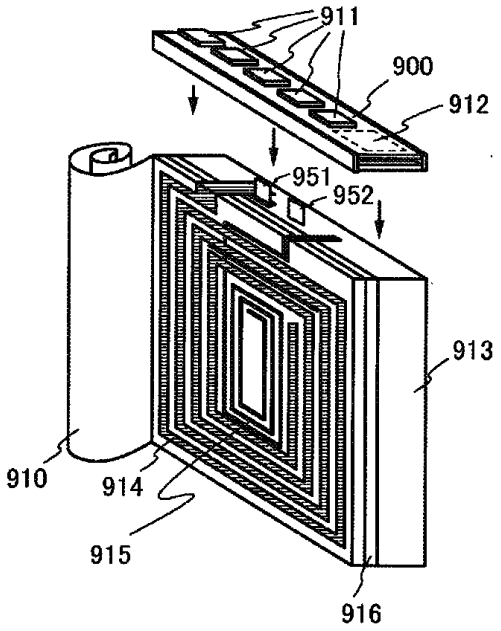
【図１４Ａ】

図14A

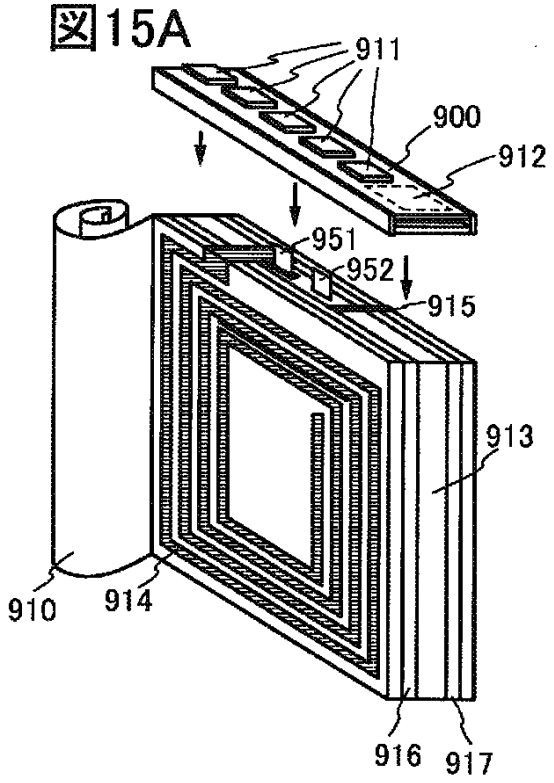


【図１４Ｂ】

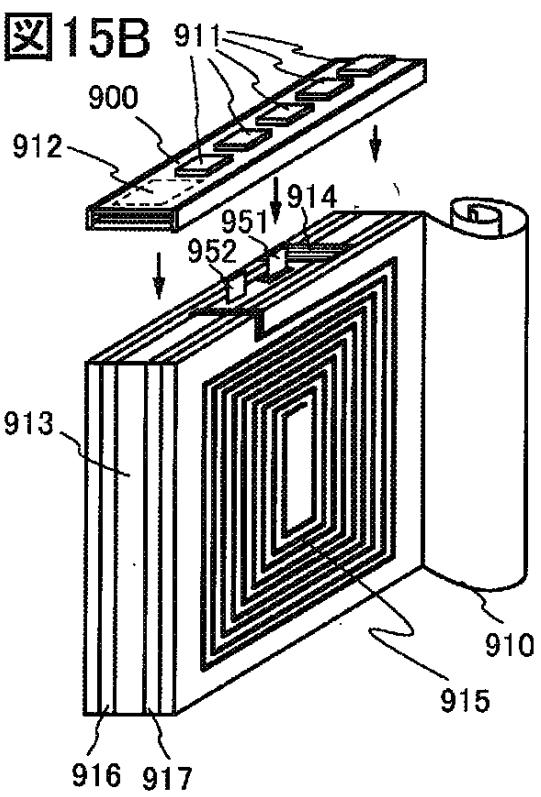
図14B



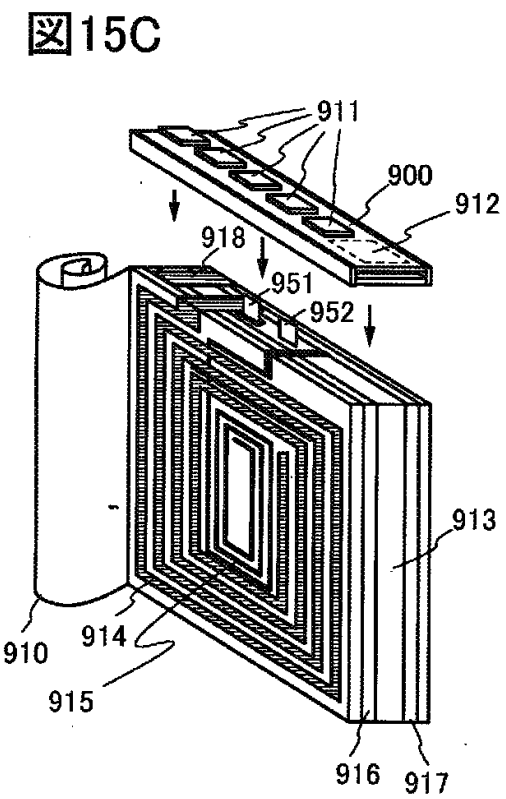
【図１５Ａ】



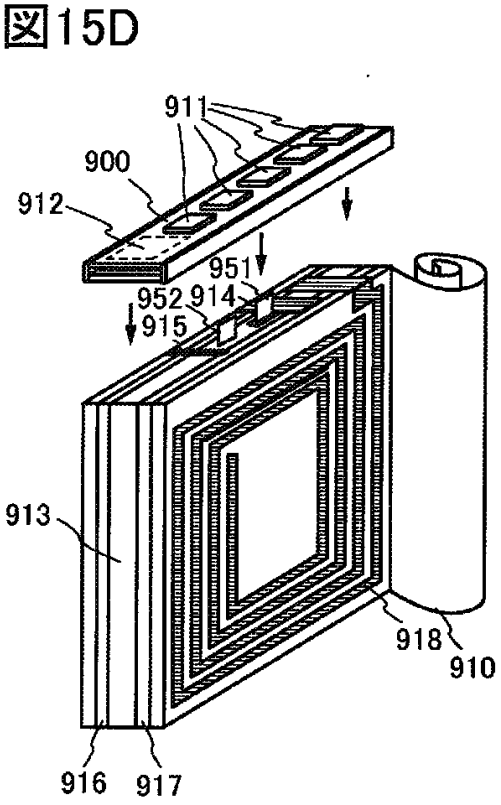
【図１５Ｂ】



【図１５Ｃ】

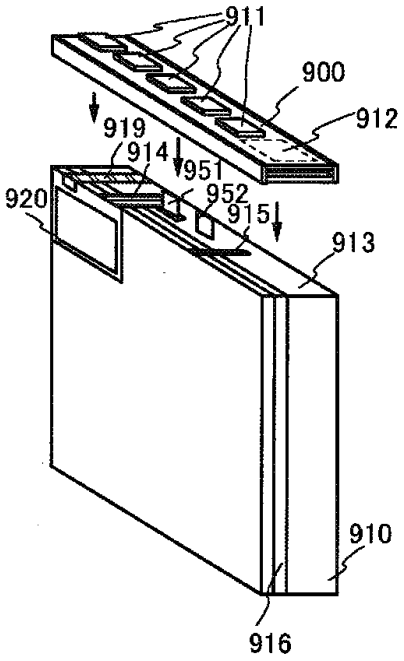


【図１５Ｄ】



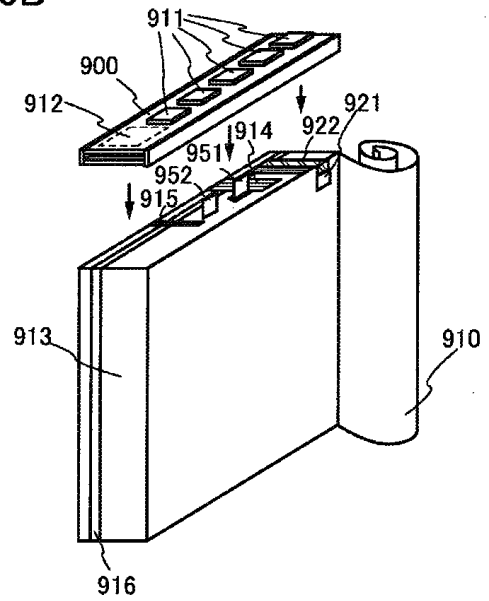
【図１６Ａ】

図16A



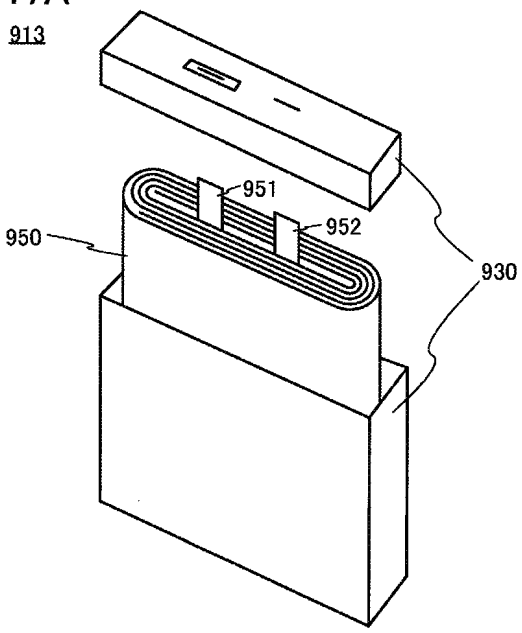
【図１６Ｂ】

図16B



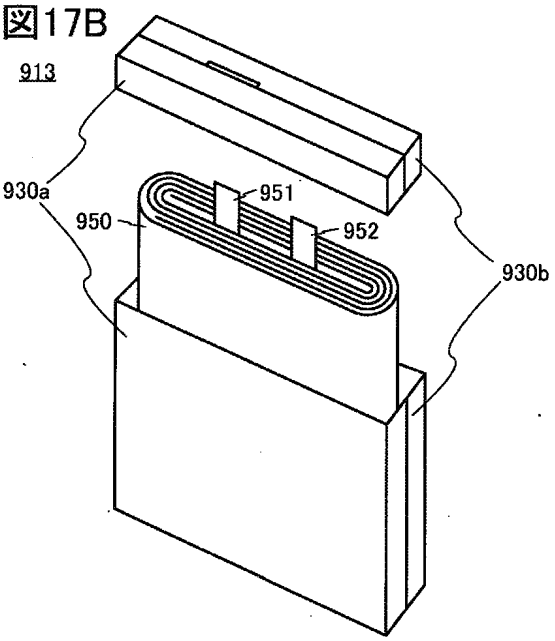
【図１７Ａ】

図17A



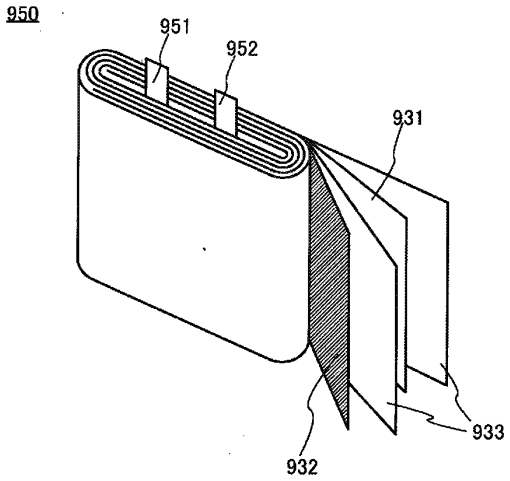
【図１７Ｂ】

図17B



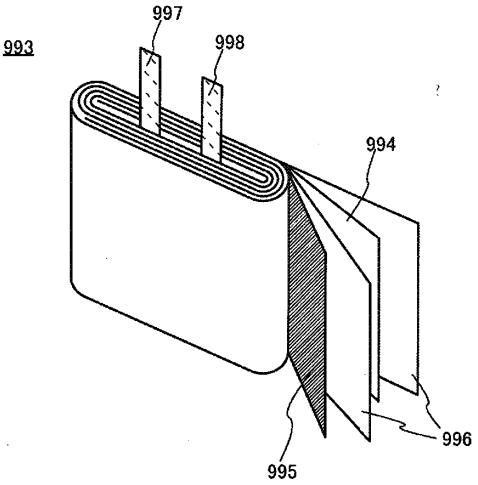
【図１８】

図18



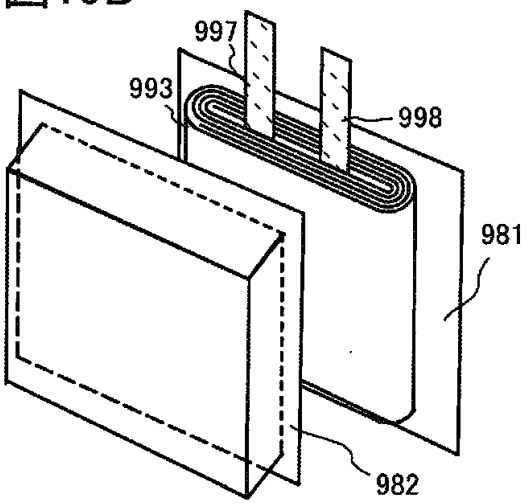
【図１９Ａ】

図19A



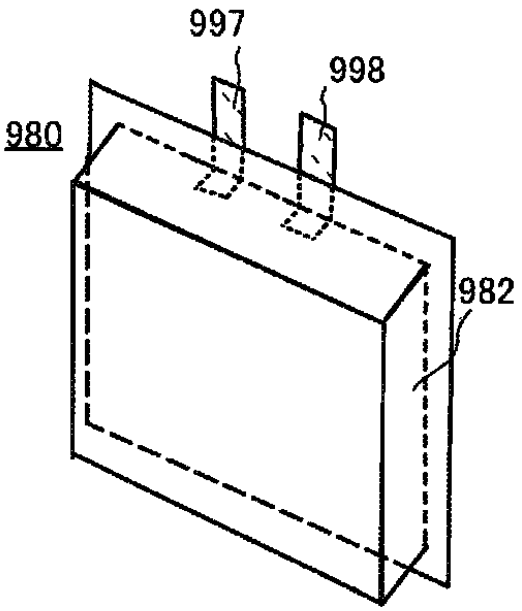
【図１９Ｂ】

図19B



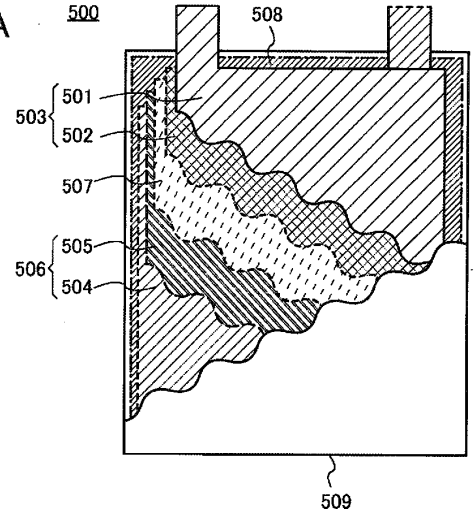
【図１９Ｃ】

図19C



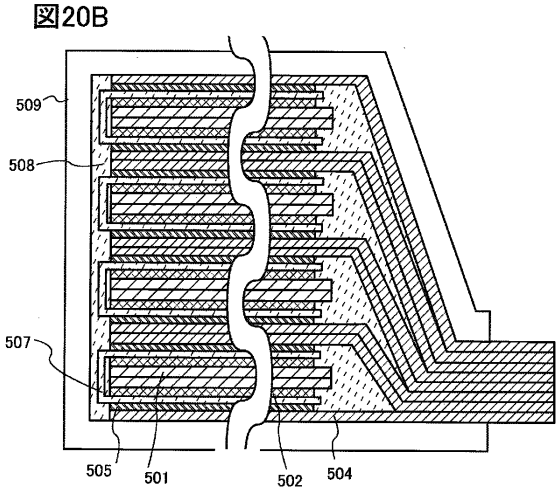
【図２０Ａ】

図20A



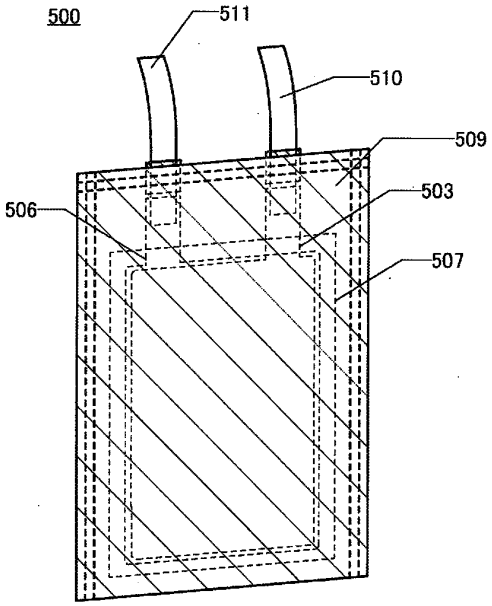
【図２０Ｂ】

図20B



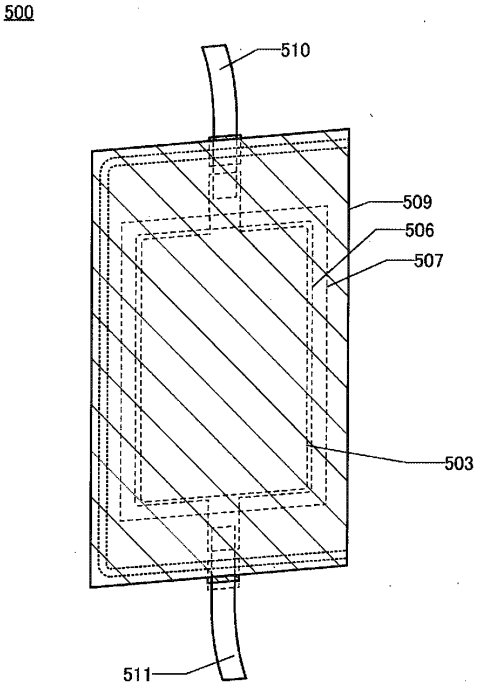
【図２１】

図21



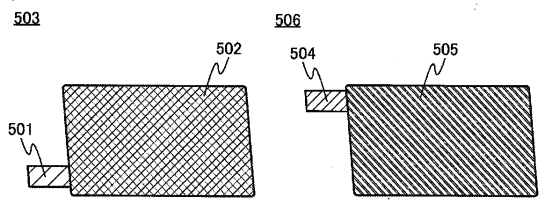
【図２２】

図22



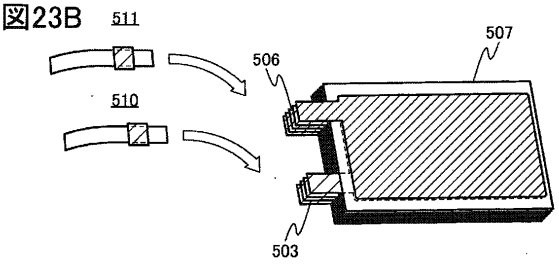
【図２３Ａ】

図23A



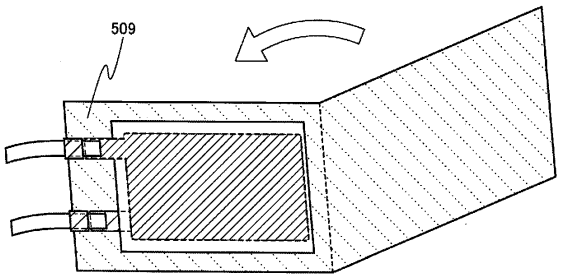
【図２３Ｂ】

図23B



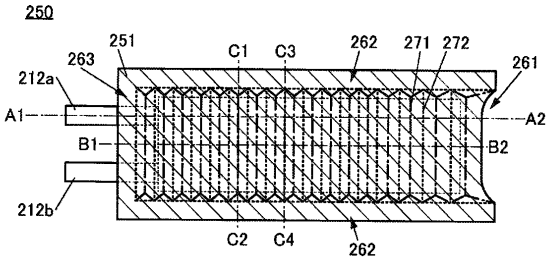
【図２３Ｃ】

図23C



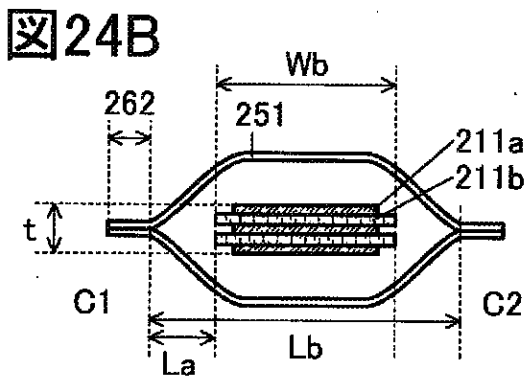
【図２４Ａ】

図24A



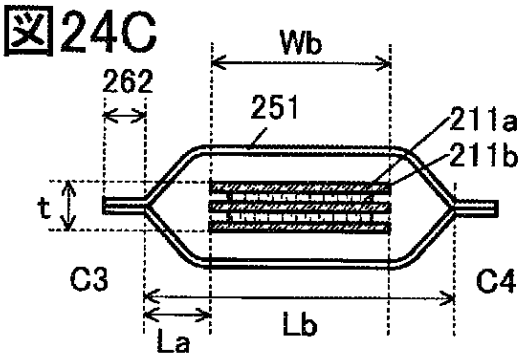
【図２４Ｂ】

図24B



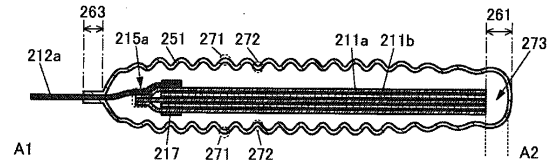
【図２４Ｃ】

図24C



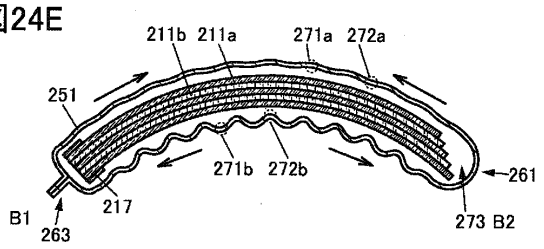
【図２４Ｄ】

図24D



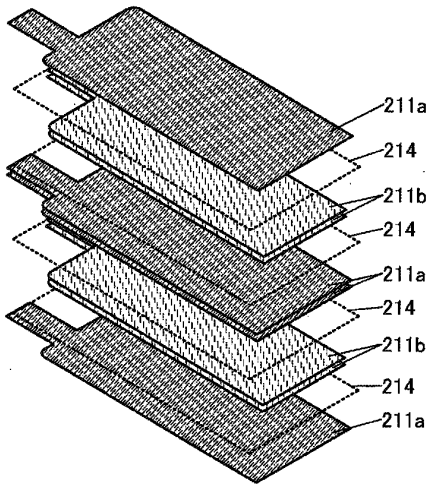
【図２４Ｅ】

図24E



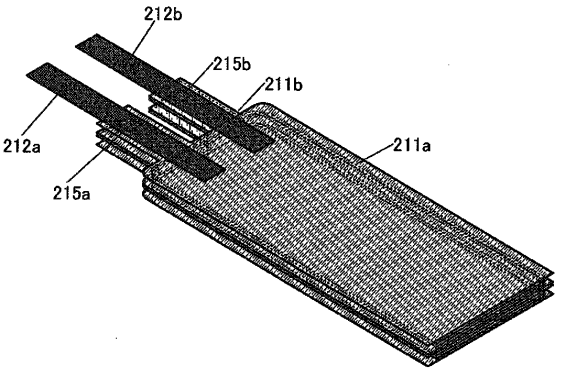
【図２５Ａ】

図25A



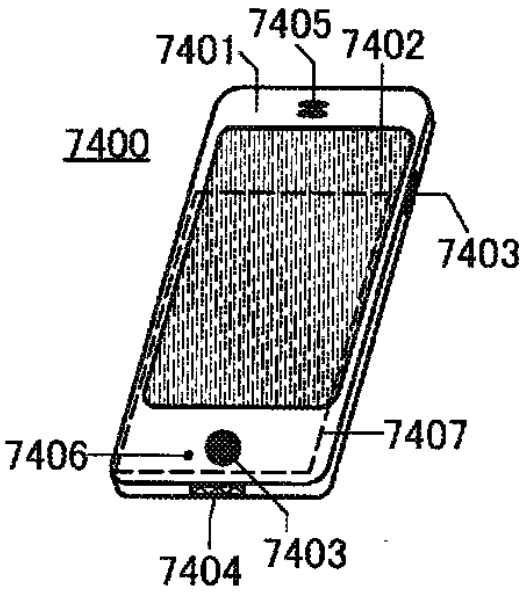
【図２５Ｂ】

図25B



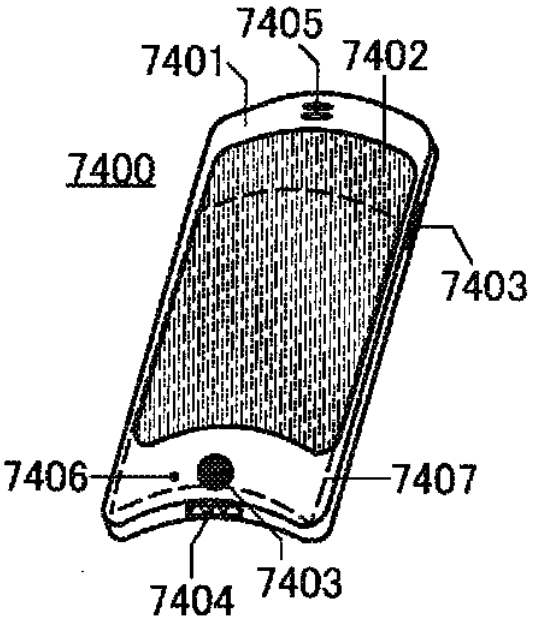
【図２６Ａ】

図26A



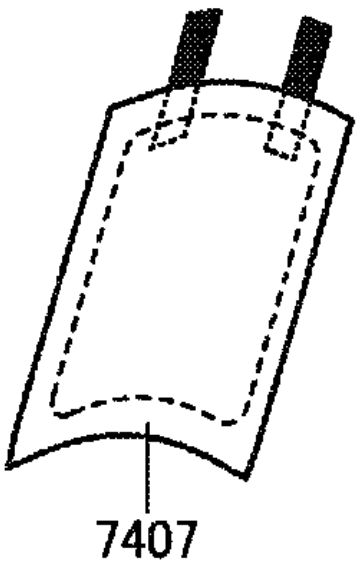
【図２６Ｂ】

図26B



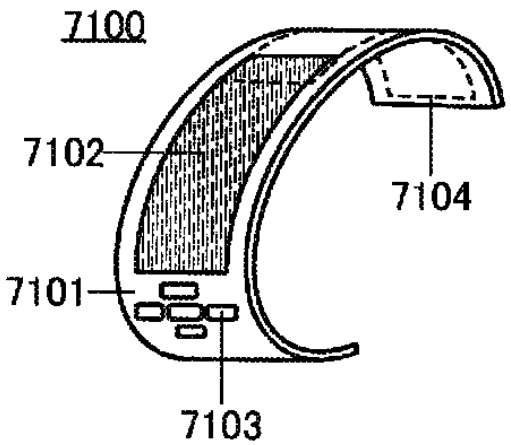
【図２６Ｃ】

図26C



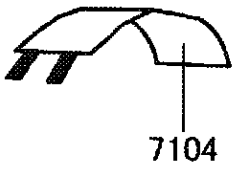
【図２６Ｄ】

図26D



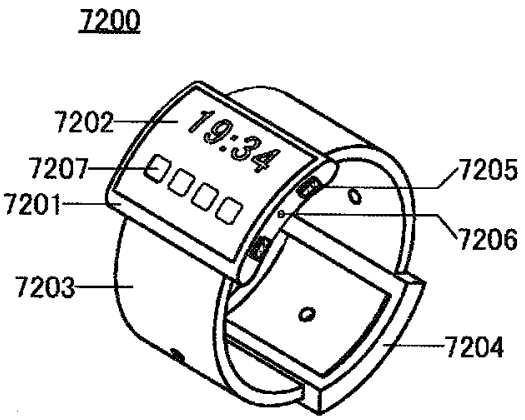
【図２６Ｅ】

図26E



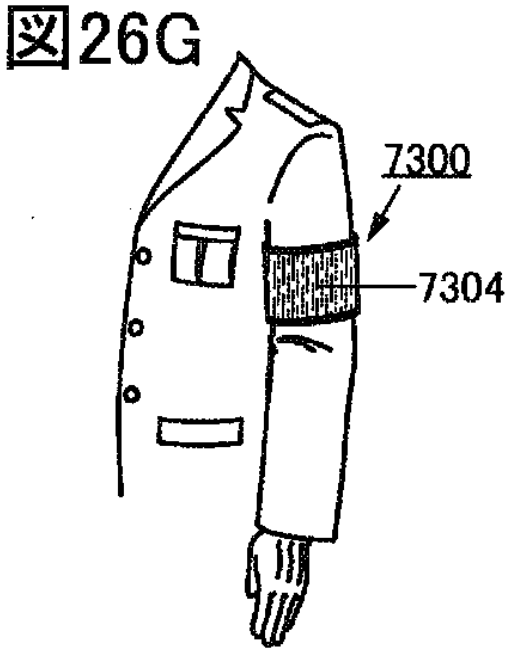
【図２６Ｆ】

図26F



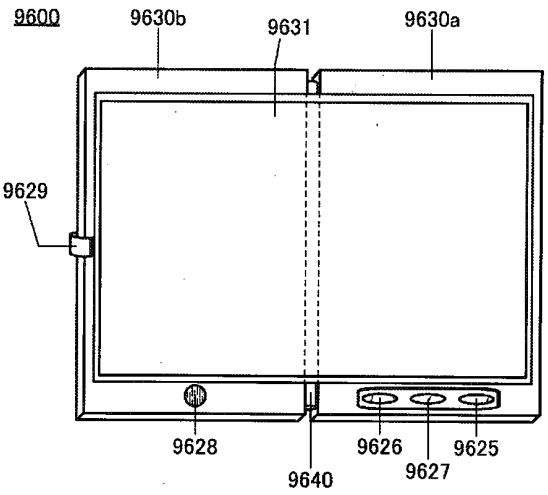
【図２６Ｇ】

図26G



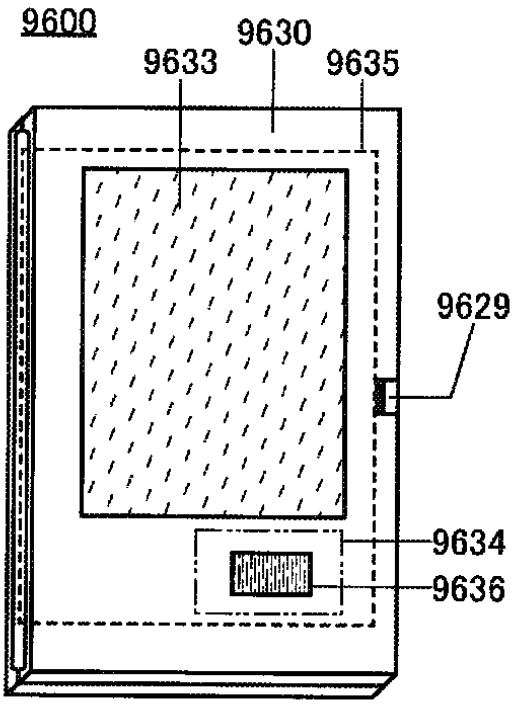
【図２７Ａ】

図27A



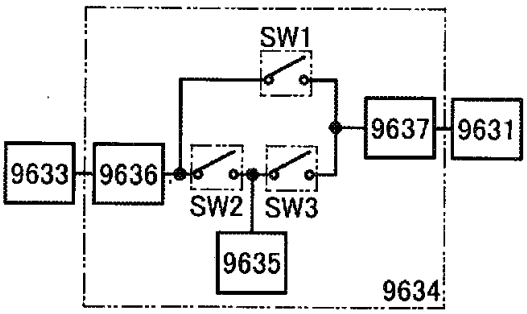
【図２７Ｂ】

図27B



【図２７Ｃ】

図27C



【図２８】

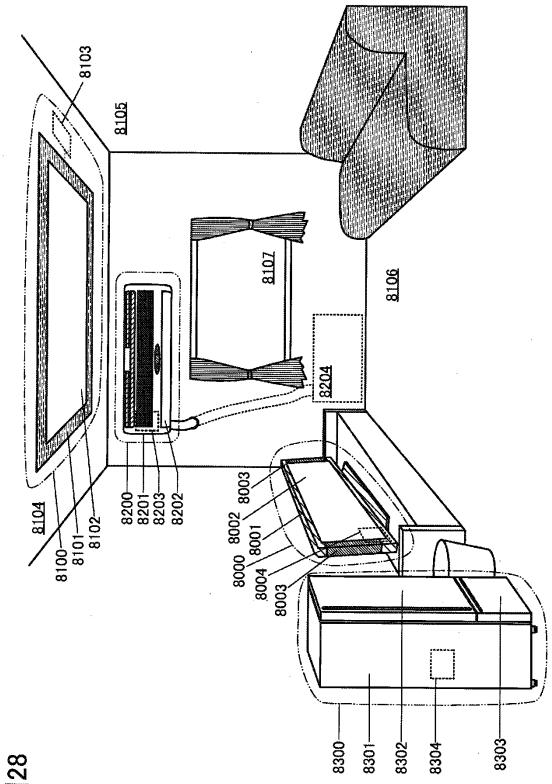
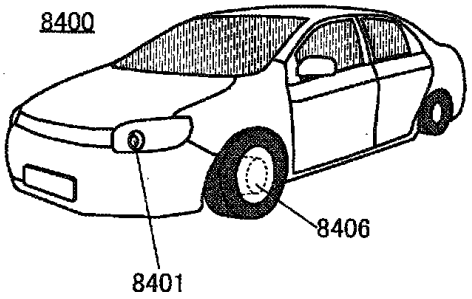


図28

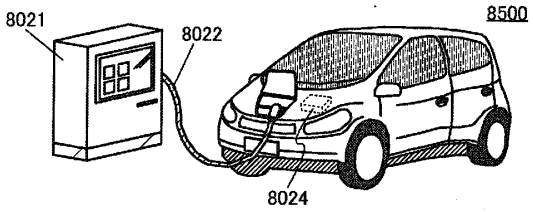
【図２９Ａ】

図29A



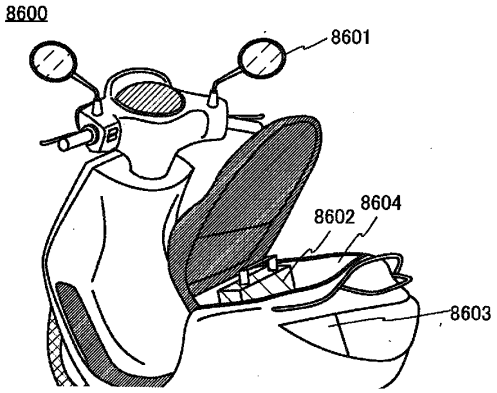
【図２９Ｂ】

図29B



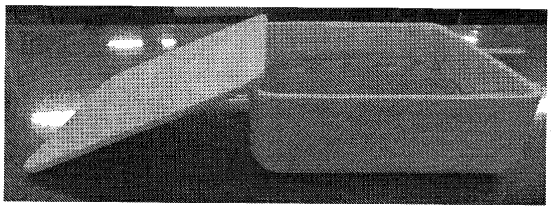
【図２９Ｃ】

図29C



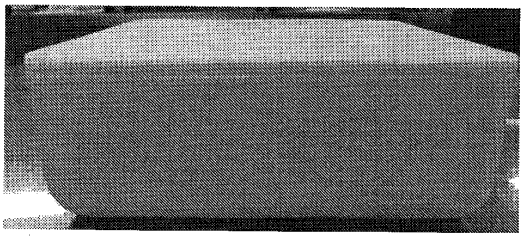
【図３０Ａ】

図30A

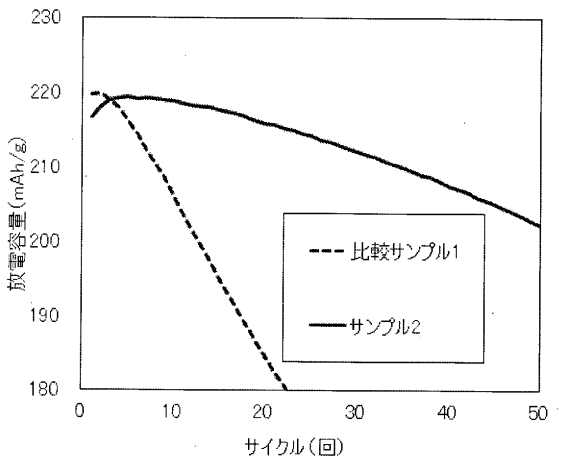


【図３０Ｂ】

図30B



【図３１】
図31


230
220
210
200
190
180
放電容量(mAh/g)
0
10
20
30
40
50
サイクル(回)
比較サンプル1
サンプル2

フロントページの続き

(72)発明者　高橋 正弘
神奈川県厚木市長谷３９８番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
審査官　鈴木 雅雄

(56)参考文献　特表２０１８－５２０４８８（ＪＰ，Ａ）
特表２０１８－５２３２７６（ＪＰ，Ａ）
特表２０１３－５２４４１３（ＪＰ，Ａ）
特表２０１３－５２４４４０（ＪＰ，Ａ）
特表２０１２－５０４３１６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ　４／４８５
Ｃ０１Ｇ　５１／００
Ｈ０１Ｇ　１１／８６