

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7330120号

(P7330120)

(45)発行日 令和5年8月21日(2023.8.21)

(24)登録日 令和5年8月10日(2023.8.10)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 10/052(2010.01)

H 0 1 M 10/052

H 0 1 M 4/133(2010.01)

H 0 1 M 4/133

H 0 1 M 4/36 (2006.01)

H 0 1 M 4/36

C

H 0 1 M 4/525(2010.01)

H 0 1 M 4/525

H 0 1 M 10/0568(2010.01)

H 0 1 M 10/0568

請求項の数 52 (全98頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-39255(P2020-39255)

(22)出願日 令和2年3月6日(2020.3.6)

(62)分割の表示 特願2019-218364(P2019-218364

)の分割

原出願日 平成29年7月5日(2017.7.5)

(65)公開番号 特開2020-80332(P2020-80332A)

(43)公開日 令和2年5月28日(2020.5.28)

審査請求日 令和2年4月13日(2020.4.13)

審判番号 不服2022-8308(P2022-8308/J1)

審判請求日 令和4年6月1日(2022.6.1)

(31)優先権主張番号 特願2016-133997(P2016-133997)

(32)優先日 平成28年7月6日(2016.7.6)

(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2016-133143(P2016-133143)

最終頁に続く

(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 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 川上 貴洋

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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子機器、リチウムイオン二次電池、及び正極活物質

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムイオン二次電池と、前記リチウムイオン二次電池と電気的に接続された保護回路と、を有し、

前記リチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、電解質と、を有し、

前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第1の領域と岩塩型の結晶構造を有する第2

の領域とを有する正極活物質を有し、

前記第1の領域は、リチウム、コバルト、アルミニウム、及び酸素を有し、

前記第2の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記チタンのTEM-EDXの線状分析によるピークは、前記第1の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

前記第1の領域は、前記第2の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

前記保護回路は、前記リチウムイオン二次電池と電気的に接続され、前記リチウムイオン二次電池の過充電を防ぐ機能を有する電子機器。

【請求項2】

リチウムイオン二次電池と、前記リチウムイオン二次電池と電気的に接続された保護回路と、を有し、

前記リチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、電解質と、を有し、

前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第1の領域と岩塩型の結晶構造を有する第2

の領域とを有する正極活物質を有し、

10

20

前記第 1 の領域は、リチウム、コバルト、アルミニウム、及び酸素を有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記マグネシウムの T E M - E D X の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

前記保護回路は、前記リチウムイオン二次電池と電氣的に接続され、前記リチウムイオン二次電池の過充電を防ぐ機能を有する電子機器。

【請求項 3】

リチウムイオン二次電池と、前記リチウムイオン二次電池と電氣的に接続された保護回路と、を有し、

前記リチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、電解質と、を有し、

前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質を有し、

前記第 1 の領域は、アルミニウムを有するコバルト酸リチウムを有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記チタンの T E M - E D X の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

前記保護回路は、前記リチウムイオン二次電池と電氣的に接続され、前記リチウムイオン二次電池の過充電を防ぐ機能を有する電子機器。

【請求項 4】

リチウムイオン二次電池と、前記リチウムイオン二次電池と電氣的に接続された保護回路と、を有し、

前記リチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、電解質と、を有し、

前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質を有し、

前記第 1 の領域は、アルミニウムを有するコバルト酸リチウムを有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記マグネシウムの T E M - E D X の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

前記保護回路は、前記リチウムイオン二次電池と電氣的に接続され、前記リチウムイオン二次電池の過充電を防ぐ機能を有する電子機器。

【請求項 5】

リチウムイオン二次電池と、前記リチウムイオン二次電池と電氣的に接続された保護回路と、を有し、

前記リチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、電解質と、を有し、

前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質を有し、

前記第 1 の領域は、リチウム、コバルト、アルミニウム、及び酸素を有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記チタンの T E M - E D X の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

X 線光電子分光分析において、前記コバルトの濃度を 1 としたとき、前記チタンの濃度の相対値は、0 . 0 5 以上 0 . 4 以下であり、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

前記保護回路は、前記リチウムイオン二次電池と電氣的に接続され、前記リチウムイオン二次電池の過充電を防ぐ機能を有する電子機器。

【請求項 6】

リチウムイオン二次電池と、前記リチウムイオン二次電池と電氣的に接続された保護回

10

20

30

40

50

路と、を有し、

前記リチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、電解質と、を有し、
前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質を有し、

前記第 1 の領域は、リチウム、コバルト、アルミニウム、及び酸素を有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記マグネシウムの TEM - EDX の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

X 線光電子分光分析において、前記コバルトの濃度を 1 としたとき、前記チタンの濃度の相対値は、0.05 以上 0.4 以下であり、

10

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

前記保護回路は、前記リチウムイオン二次電池と電氣的に接続され、前記リチウムイオン二次電池の過充電を防ぐ機能を有する電子機器。

【請求項 7】

リチウムイオン二次電池と、前記リチウムイオン二次電池と電氣的に接続された保護回路と、を有し、

前記リチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、電解質と、を有し、
前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質を有し、

前記第 1 の領域は、アルミニウムを有するコバルト酸リチウムを有し、

20

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記チタンの TEM - EDX の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

X 線光電子分光分析において、前記コバルトの濃度を 1 としたとき、前記チタンの濃度の相対値は、0.05 以上 0.4 以下であり、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

前記保護回路は、前記リチウムイオン二次電池と電氣的に接続され、前記リチウムイオン二次電池の過充電を防ぐ機能を有する電子機器。

【請求項 8】

リチウムイオン二次電池と、前記リチウムイオン二次電池と電氣的に接続された保護回路と、を有し、

30

前記リチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、電解質と、を有し、
前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質を有し、

前記第 1 の領域は、アルミニウムを有するコバルト酸リチウムを有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記マグネシウムの TEM - EDX の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

X 線光電子分光分析において、前記コバルトの濃度を 1 としたとき、前記チタンの濃度の相対値は、0.05 以上 0.4 以下であり、

40

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

前記保護回路は、前記リチウムイオン二次電池と電氣的に接続され、前記リチウムイオン二次電池の過充電を防ぐ機能を有する電子機器。

【請求項 9】

正極と、負極と、電解質と、を有し、
前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質を有し、

前記第 1 の領域は、リチウム、コバルト、アルミニウム、及び酸素を有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記チタンの TEM - EDX の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正

50

極活物質の表面側に位置し、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

前記負極は、炭素系材料を有する負極活物質を備えるリチウムイオン二次電池。

【請求項 1 0】

正極と、負極と、電解質と、を有し、

前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質を有し、

前記第 1 の領域は、リチウム、コバルト、アルミニウム、及び酸素を有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記マグネシウムの T E M - E D X の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも
前記正極活物質の表面側に位置し、

10

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

前記負極は、炭素系材料を有する負極活物質を備えるリチウムイオン二次電池。

【請求項 1 1】

正極と、負極と、電解質と、を有し、

前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質を有し、

前記第 1 の領域は、アルミニウムを有するコバルト酸リチウムを有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記チタンの T E M - E D X の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正
極活物質の表面側に位置し、

20

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

前記負極は、炭素系材料を有する負極活物質を備えるリチウムイオン二次電池。

【請求項 1 2】

正極と、負極と、電解質と、を有し、

前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質を有し、

前記第 1 の領域は、アルミニウムを有するコバルト酸リチウムを有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記マグネシウムの T E M - E D X の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも
前記正極活物質の表面側に位置し、

30

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

前記負極は、炭素系材料を有する負極活物質を備えるリチウムイオン二次電池。

【請求項 1 3】

正極と、負極と、電解質と、を有し、

前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質を有し、

前記第 1 の領域は、リチウム、コバルト、アルミニウム、及び酸素を有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記チタンの T E M - E D X の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正
極活物質の表面側に位置し、

40

X 線光電子分光分析において、前記コバルトの濃度を 1 としたとき、前記チタンの濃度の
相対値は、0 . 0 5 以上 0 . 4 以下であり、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

前記負極は、炭素系材料を有する負極活物質を備えるリチウムイオン二次電池。

【請求項 1 4】

正極と、負極と、電解質と、を有し、

前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質を有し、

前記第 1 の領域は、リチウム、コバルト、アルミニウム、及び酸素を有し、

50

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記マグネシウムの TEM - EDX の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

X 線光電子分光分析において、前記コバルトの濃度を 1 としたとき、前記チタンの濃度の相対値は、0.05 以上 0.4 以下であり、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

前記負極は、炭素系材料を有する負極活物質を備えるリチウムイオン二次電池。

【請求項 15】

正極と、負極と、電解質と、を有し、

前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質を有し、

10

前記第 1 の領域は、アルミニウムを有するコバルト酸リチウムを有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記チタンの TEM - EDX の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

X 線光電子分光分析において、前記コバルトの濃度を 1 としたとき、前記チタンの濃度の相対値は、0.05 以上 0.4 以下であり、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

前記負極は、炭素系材料を有する負極活物質を備えるリチウムイオン二次電池。

【請求項 16】

20

正極と、負極と、電解質と、を有し、

前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質を有し、

前記第 1 の領域は、アルミニウムを有するコバルト酸リチウムを有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記マグネシウムの TEM - EDX の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

X 線光電子分光分析において、前記コバルトの濃度を 1 としたとき、前記チタンの濃度の相対値は、0.05 以上 0.4 以下であり、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

30

前記負極は、炭素系材料を有する負極活物質を備えるリチウムイオン二次電池。

【請求項 17】

請求項 9 乃至請求項 16 のいずれかーにおいて、

前記炭素系材料は、黒鉛であるリチウムイオン二次電池。

【請求項 18】

請求項 9 乃至請求項 17 のいずれかーにおいて、

前記電解質は、六フッ化リン酸リチウムであるリチウムイオン二次電池。

【請求項 19】

層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質であって、

40

前記第 1 の領域は、リチウム、コバルト、アルミニウム、及び酸素を有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記チタンの TEM - EDX の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有する正極活物質。

【請求項 20】

層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質であって、

前記第 1 の領域は、リチウム、コバルト、アルミニウム、及び酸素を有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

50

前記マグネシウムのTEM-EDXの線状分析によるピークは、前記第1の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

前記第1の領域は、前記第2の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有する正極活物質。

【請求項21】

層状岩塩型の結晶構造を有する第1の領域と岩塩型の結晶構造を有する第2の領域とを有する正極活物質であって、

前記第1の領域は、アルミニウムを有するコバルト酸リチウムを有し、

前記第2の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記チタンのTEM-EDXの線状分析によるピークは、前記第1の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

前記第1の領域は、前記第2の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有する正極活物質。

【請求項22】

層状岩塩型の結晶構造を有する第1の領域と岩塩型の結晶構造を有する第2の領域とを有する正極活物質であって、

前記第1の領域は、アルミニウムを有するコバルト酸リチウムを有し、

前記第2の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記マグネシウムのTEM-EDXの線状分析によるピークは、前記第1の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

前記第1の領域は、前記第2の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有する正極活物質。

【請求項23】

層状岩塩型の結晶構造を有する第1の領域と岩塩型の結晶構造を有する第2の領域とを有する正極活物質であって、

前記第1の領域は、リチウム、コバルト、アルミニウム、及び酸素を有し、

前記第2の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記チタンのTEM-EDXの線状分析によるピークは、前記第1の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

X線光電子分光分析において、前記コバルトの濃度を1としたとき、前記チタンの濃度の相対値は、0.05以上0.4以下であり、

前記第1の領域は、前記第2の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有する正極活物質。

【請求項24】

層状岩塩型の結晶構造を有する第1の領域と岩塩型の結晶構造を有する第2の領域とを有する正極活物質であって、

前記第1の領域は、リチウム、コバルト、アルミニウム、及び酸素を有し、

前記第2の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記マグネシウムのTEM-EDXの線状分析によるピークは、前記第1の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

X線光電子分光分析において、前記コバルトの濃度を1としたとき、前記チタンの濃度の相対値は、0.05以上0.4以下であり、

前記第1の領域は、前記第2の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有する正極活物質。

【請求項25】

層状岩塩型の結晶構造を有する第1の領域と岩塩型の結晶構造を有する第2の領域とを有する正極活物質であって、

前記第1の領域は、アルミニウムを有するコバルト酸リチウムを有し、

前記第2の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記チタンのTEM-EDXの線状分析によるピークは、前記第1の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

X線光電子分光分析において、前記コバルトの濃度を1としたとき、前記チタンの濃度の相対値は、0.05以上0.4以下であり、

前記第1の領域は、前記第2の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有する正極活物質。

【請求項26】

10

20

30

40

50

層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質であって、

前記第 1 の領域は、アルミニウムを有するコバルト酸リチウムを有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記マグネシウムの T E M - E D X の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

X 線光電子分光分析において、前記コバルトの濃度を 1 としたとき、前記チタンの濃度の相対値は、0 . 0 5 以上 0 . 4 以下であり、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有する正極活物質。

【請求項 2 7】

リチウムイオン二次電池と、前記リチウムイオン二次電池と電気的に接続された保護回路と、を有し、

前記リチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、電解質と、を有し、

前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質を有し、

前記第 2 の領域は、前記正極活物質の表面から深さ方向に 2 0 n m までの領域に存在し、

前記第 1 の領域は、リチウム、コバルト、アルミニウム、及び酸素を有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記チタンの T E M - E D X の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

前記保護回路は、前記リチウムイオン二次電池と電気的に接続され、前記リチウムイオン二次電池の過充電を防ぐ機能を有する電子機器。

【請求項 2 8】

リチウムイオン二次電池と、前記リチウムイオン二次電池と電気的に接続された保護回路と、を有し、

前記リチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、電解質と、を有し、

前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質を有し、

前記第 2 の領域は、前記正極活物質の表面から深さ方向に 2 0 n m までの領域に存在し、

前記第 1 の領域は、リチウム、コバルト、アルミニウム、及び酸素を有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記マグネシウムの T E M - E D X の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

前記保護回路は、前記リチウムイオン二次電池と電気的に接続され、前記リチウムイオン二次電池の過充電を防ぐ機能を有する電子機器。

【請求項 2 9】

リチウムイオン二次電池と、前記リチウムイオン二次電池と電気的に接続された保護回路と、を有し、

前記リチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、電解質と、を有し、

前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質を有し、

前記第 2 の領域は、前記正極活物質の表面から深さ方向に 2 0 n m までの領域に存在し、

前記第 1 の領域は、アルミニウムを有するコバルト酸リチウムを有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記チタンの T E M - E D X の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

前記保護回路は、前記リチウムイオン二次電池と電気的に接続され、前記リチウムイオ

10

20

30

40

50

ン二次電池の過充電を防ぐ機能を有する電子機器。

【請求項 3 0】

リチウムイオン二次電池と、前記リチウムイオン二次電池と電氣的に接続された保護回路と、を有し、

前記リチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、電解質と、を有し、
前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質を有し、

前記第 2 の領域は、前記正極活物質の表面から深さ方向に 2 0 n m までの領域に存在し、
前記第 1 の領域は、アルミニウムを有するコバルト酸リチウムを有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

10

前記マグネシウムの T E M - E D X の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

前記保護回路は、前記リチウムイオン二次電池と電氣的に接続され、前記リチウムイオン二次電池の過充電を防ぐ機能を有する電子機器。

【請求項 3 1】

リチウムイオン二次電池と、前記リチウムイオン二次電池と電氣的に接続された保護回路と、を有し、

前記リチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、電解質と、を有し、
前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質を有し、

20

前記第 2 の領域は、前記正極活物質の表面から深さ方向に 2 0 n m までの領域に存在し、
前記第 1 の領域は、リチウム、コバルト、アルミニウム、及び酸素を有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記チタンの T E M - E D X の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

X 線光電子分光分析において、前記コバルトの濃度を 1 としたとき、前記チタンの濃度の相対値は、0 . 0 5 以上 0 . 4 以下であり、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

前記保護回路は、前記リチウムイオン二次電池と電氣的に接続され、前記リチウムイオン二次電池の過充電を防ぐ機能を有する電子機器。

30

【請求項 3 2】

リチウムイオン二次電池と、前記リチウムイオン二次電池と電氣的に接続された保護回路と、を有し、

前記リチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、電解質と、を有し、
前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質を有し、

前記第 2 の領域は、前記正極活物質の表面から深さ方向に 2 0 n m までの領域に存在し、
前記第 1 の領域は、リチウム、コバルト、アルミニウム、及び酸素を有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

40

前記マグネシウムの T E M - E D X の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

X 線光電子分光分析において、前記コバルトの濃度を 1 としたとき、前記チタンの濃度の相対値は、0 . 0 5 以上 0 . 4 以下であり、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

前記保護回路は、前記リチウムイオン二次電池と電氣的に接続され、前記リチウムイオン二次電池の過充電を防ぐ機能を有する電子機器。

【請求項 3 3】

リチウムイオン二次電池と、前記リチウムイオン二次電池と電氣的に接続された保護回路と、を有し、

50

前記リチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、電解質と、を有し、
前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2
の領域とを有する正極活物質を有し、

前記第 2 の領域は、前記正極活物質の表面から深さ方向に 2 0 n m までの領域に存在し、
前記第 1 の領域は、アルミニウムを有するコバルト酸リチウムを有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記チタンの T E M - E D X の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正
極活物質の表面側に位置し、

X 線光電子分光分析において、前記コバルトの濃度を 1 としたとき、前記チタンの濃度
の相対値は、0 . 0 5 以上 0 . 4 以下であり、

10

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

前記保護回路は、前記リチウムイオン二次電池と電氣的に接続され、前記リチウムイオ
ン二次電池の過充電を防ぐ機能を有する電子機器。

【請求項 3 4】

リチウムイオン二次電池と、前記リチウムイオン二次電池と電氣的に接続された保護回
路と、を有し、

前記リチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、電解質と、を有し、
前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2
の領域とを有する正極活物質を有し、

前記第 2 の領域は、前記正極活物質の表面から深さ方向に 2 0 n m までの領域に存在し、
前記第 1 の領域は、アルミニウムを有するコバルト酸リチウムを有し、

20

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記マグネシウムの T E M - E D X の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも
前記正極活物質の表面側に位置し、

X 線光電子分光分析において、前記コバルトの濃度を 1 としたとき、前記チタンの濃度
の相対値は、0 . 0 5 以上 0 . 4 以下であり、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

前記保護回路は、前記リチウムイオン二次電池と電氣的に接続され、前記リチウムイオ
ン二次電池の過充電を防ぐ機能を有する電子機器。

【請求項 3 5】

30

正極と、負極と、電解質と、を有し、
前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2
の領域とを有する正極活物質を有し、

前記第 2 の領域は、前記正極活物質の表面から深さ方向に 2 0 n m までの領域に存在し、
前記第 1 の領域は、リチウム、コバルト、アルミニウム、及び酸素を有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記チタンの T E M - E D X の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正
極活物質の表面側に位置し、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

前記負極は、炭素系材料を有する負極活物質を備えるリチウムイオン二次電池。

40

【請求項 3 6】

正極と、負極と、電解質と、を有し、
前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2
の領域とを有する正極活物質を有し、

前記第 2 の領域は、前記正極活物質の表面から深さ方向に 2 0 n m までの領域に存在し、
前記第 1 の領域は、リチウム、コバルト、アルミニウム、及び酸素を有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記マグネシウムの T E M - E D X の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも
前記正極活物質の表面側に位置し、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

50

前記負極は、炭素系材料を有する負極活物質を備えるリチウムイオン二次電池。

【請求項 37】

正極と、負極と、電解質と、を有し、

前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第1の領域と岩塩型の結晶構造を有する第2の領域とを有する正極活物質を有し、

前記第2の領域は、前記正極活物質の表面から深さ方向に20nmまでの領域に存在し、

前記第1の領域は、アルミニウムを有するコバルト酸リチウムを有し、

前記第2の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記チタンのTEM-EDXの線状分析によるピークは、前記第1の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

前記第1の領域は、前記第2の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

前記負極は、炭素系材料を有する負極活物質を備えるリチウムイオン二次電池。

【請求項 38】

正極と、負極と、電解質と、を有し、

前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第1の領域と岩塩型の結晶構造を有する第2の領域とを有する正極活物質を有し、

前記第2の領域は、前記正極活物質の表面から深さ方向に20nmまでの領域に存在し、

前記第1の領域は、アルミニウムを有するコバルト酸リチウムを有し、

前記第2の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記マグネシウムのTEM-EDXの線状分析によるピークは、前記第1の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

前記第1の領域は、前記第2の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

前記負極は、炭素系材料を有する負極活物質を備えるリチウムイオン二次電池。

【請求項 39】

正極と、負極と、電解質と、を有し、

前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第1の領域と岩塩型の結晶構造を有する第2の領域とを有する正極活物質を有し、

前記第2の領域は、前記正極活物質の表面から深さ方向に20nmまでの領域に存在し、

前記第1の領域は、リチウム、コバルト、アルミニウム、及び酸素を有し、

前記第2の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記チタンのTEM-EDXの線状分析によるピークは、前記第1の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

X線光電子分光分析において、前記コバルトの濃度を1としたとき、前記チタンの濃度の相対値は、0.05以上0.4以下であり、

前記第1の領域は、前記第2の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

前記負極は、炭素系材料を有する負極活物質を備えるリチウムイオン二次電池。

【請求項 40】

正極と、負極と、電解質と、を有し、

前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第1の領域と岩塩型の結晶構造を有する第2の領域とを有する正極活物質を有し、

前記第2の領域は、前記正極活物質の表面から深さ方向に20nmまでの領域に存在し、

前記第1の領域は、リチウム、コバルト、アルミニウム、及び酸素を有し、

前記第2の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記マグネシウムのTEM-EDXの線状分析によるピークは、前記第1の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

X線光電子分光分析において、前記コバルトの濃度を1としたとき、前記チタンの濃度の相対値は、0.05以上0.4以下であり、

前記第1の領域は、前記第2の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

前記負極は、炭素系材料を有する負極活物質を備えるリチウムイオン二次電池。

【請求項 41】

10

20

30

40

50

正極と、負極と、電解質と、を有し、
前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質を有し、

前記第 2 の領域は、前記正極活物質の表面から深さ方向に 20 nm までの領域に存在し、
前記第 1 の領域は、アルミニウムを有するコバルト酸リチウムを有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記チタンの TEM-EDX の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

X 線光電子分光分析において、前記コバルトの濃度を 1 としたとき、前記チタンの濃度の相対値は、0.05 以上 0.4 以下であり、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

前記負極は、炭素系材料を有する負極活物質を備えるリチウムイオン二次電池。

【請求項 4 2】

正極と、負極と、電解質と、を有し、
前記正極は、層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質を有し、

前記第 2 の領域は、前記正極活物質の表面から深さ方向に 20 nm までの領域に存在し、
前記第 1 の領域は、アルミニウムを有するコバルト酸リチウムを有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記マグネシウムの TEM-EDX の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

X 線光電子分光分析において、前記コバルトの濃度を 1 としたとき、前記チタンの濃度の相対値は、0.05 以上 0.4 以下であり、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有し、

前記負極は、炭素系材料を有する負極活物質を備えるリチウムイオン二次電池。

【請求項 4 3】

請求項 3 5 乃至請求項 4 2 のいずれかーにおいて、

前記炭素系材料は、黒鉛であるリチウムイオン二次電池。

【請求項 4 4】

請求項 3 5 乃至請求項 4 3 のいずれかーにおいて、

前記電解質は、六フッ化リン酸リチウムであるリチウムイオン二次電池。

【請求項 4 5】

層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質であって、

前記第 2 の領域は、前記正極活物質の表面から深さ方向に 20 nm までの領域に存在し、
前記第 1 の領域は、リチウム、コバルト、アルミニウム、及び酸素を有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記チタンの TEM-EDX の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有する正極活物質。

【請求項 4 6】

層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質であって、

前記第 2 の領域は、前記正極活物質の表面から深さ方向に 20 nm までの領域に存在し、
前記第 1 の領域は、リチウム、コバルト、アルミニウム、及び酸素を有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記マグネシウムの TEM-EDX の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有する正極活物質。

【請求項 4 7】

10

20

30

40

50

層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質であって、

前記第 2 の領域は、前記正極活物質の表面から深さ方向に 20 nm までの領域に存在し、
前記第 1 の領域は、アルミニウムを有するコバルト酸リチウムを有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記チタンの TEM - EDX の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有する正極活物質。

【請求項 48】

層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質であって、

前記第 2 の領域は、前記正極活物質の表面から深さ方向に 20 nm までの領域に存在し、
前記第 1 の領域は、アルミニウムを有するコバルト酸リチウムを有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記マグネシウムの TEM - EDX の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有する正極活物質。

【請求項 49】

層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質であって、

前記第 2 の領域は、前記正極活物質の表面から深さ方向に 20 nm までの領域に存在し、
前記第 1 の領域は、リチウム、コバルト、アルミニウム、及び酸素を有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記チタンの TEM - EDX の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

X 線光電子分光分析において、前記コバルトの濃度を 1 としたとき、前記チタンの濃度の相対値は、0.05 以上 0.4 以下であり、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有する正極活物質。

【請求項 50】

層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質であって、

前記第 2 の領域は、前記正極活物質の表面から深さ方向に 20 nm までの領域に存在し、
前記第 1 の領域は、リチウム、コバルト、アルミニウム、及び酸素を有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記マグネシウムの TEM - EDX の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

X 線光電子分光分析において、前記コバルトの濃度を 1 としたとき、前記チタンの濃度の相対値は、0.05 以上 0.4 以下であり、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有する正極活物質。

【請求項 51】

層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質であって、

前記第 2 の領域は、前記正極活物質の表面から深さ方向に 20 nm までの領域に存在し、
前記第 1 の領域は、アルミニウムを有するコバルト酸リチウムを有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記チタンの TEM - EDX の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

X 線光電子分光分析において、前記コバルトの濃度を 1 としたとき、前記チタンの濃度の相対値は、0.05 以上 0.4 以下であり、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有する正極活物質。

10

20

30

40

50

【請求項 5 2】

層状岩塩型の結晶構造を有する第 1 の領域と岩塩型の結晶構造を有する第 2 の領域とを有する正極活物質であって、

前記第 2 の領域は、前記正極活物質の表面から深さ方向に 20 nm までの領域に存在し、
前記第 1 の領域は、アルミニウムを有するコバルト酸リチウムを有し、

前記第 2 の領域は、チタン及びマグネシウムを有し、

前記マグネシウムの TEM-EDX の線状分析によるピークは、前記第 1 の領域よりも前記正極活物質の表面側に位置し、

X 線光電子分光分析において、前記コバルトの濃度を 1 としたとき、前記チタンの濃度の相対値は、0.05 以上 0.4 以下であり、

前記第 1 の領域は、前記第 2 の領域の結晶の配向と概略一致する領域を有する正極活物質。

【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、リチウムイオン二次電池などの蓄電池（二次電池ともいう）、リチウムイオンキャパシタ、及び電気二重層キャパシタなどを含む。

【0003】

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

【背景技術】

【0004】

近年、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンキャパシタ、空気電池等、種々の蓄電装置の開発が盛んに行われている。特に高出力、高エネルギー密度であるリチウムイオン二次電池は、携帯電話、スマートフォン、タブレット、もしくはノート型コンピュータ等の携帯情報端末、携帯音楽プレーヤ、デジタルカメラ、医療機器、又は、ハイブリッド車（HEV）、電気自動車（EV）、もしくはプラグインハイブリッド車（PHEV）等の次世代クリーンエネルギー自動車など、半導体産業の発展と併せて急速にその需要が拡大し、充電可能なエネルギーの供給源として現代の情報化社会に不可欠なものとなっている。

【0005】

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

【0006】

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

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特開 2012 - 018914 号公報

特開 2015 - 201432 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

リチウムイオン二次電池およびそれに用いられる正極活物質には、充放電特性、サイクル

10

20

30

40

50

特性、信頼性、安全性、又はコストといった様々な面で改善の余地が残されている。

【 0 0 0 9 】

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

【 0 0 1 0 】

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

10

【 0 0 1 1 】

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】

【 0 0 1 2 】

上記目的を達成するために、本発明の一態様は、正極活物質の表層部に、内部の領域と異なる2種の領域を設ける。内側の領域は不定比化合物であり、外側の領域は定比化合物であることが好ましい。

【 0 0 1 3 】

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

20

【 0 0 1 4 】

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

【 0 0 1 5 】

本発明の一態様は、正極活物質であって、正極活物質は、第1の領域と、第2の領域と、第3の領域と、を有し、第1の領域は正極活物質の内部に存在し、第2の領域および第3の領域は正極活物質の表層部に存在し、第3の領域は、第2の領域よりも、正極活物質の表面に近い領域に存在し、第1の領域はリチウムと第1の遷移金属の酸化物を有し、層状岩塩型の結晶構造を有し、第2の領域は第2の遷移金属の酸化物を有する不定比化合物を有し、不定比化合物は岩塩型の結晶構造を有し、第3の領域は典型元素の化合物を有し、典型元素の化合物は岩塩型の結晶構造を有する正極活物質である。

30

【 0 0 1 6 】

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

【 0 0 1 7 】

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

【 0 0 1 8 】

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

40

【 0 0 1 9 】

上記において、第1の領域が有する層状岩塩型の結晶構造の(1 - 1 - 4)面、または(1 - 1 - 4)面と直交する面と、第2の領域が有する岩塩型の結晶構造の{1 0 0}面の不整合度が0.12以下であり、第2の領域が有する岩塩型の結晶構造の{1 0 0}面と、第3の領域が有する岩塩型の結晶構造の{1 0 0}面の不整合度が0.12以下であることが好ましい。

【 0 0 2 0 】

また、本発明の別の態様は、正極活物質であって、正極活物質は、リチウムと、チタン

50

と、コバルトと、マグネシウムと、酸素と、フッ素と、を有し、正極活物質の表層部に存在し、X線光電子分光で測定されるコバルトの濃度を1としたとき、チタン濃度が0.05以上0.4以下であり、マグネシウム濃度が0.4以上1.5以下であり、フッ素濃度が0.05以上1.5以下である、正極活物質である。

【0021】

また、本発明の別の一態様は、リチウム源、コバルト源、マグネシウム源およびフッ素源を混合する工程と、リチウム源、コバルト源、マグネシウム源およびフッ素源の混合物を、800以上1100以下で2時間以上20時間以下加熱し、リチウムと、コバルトと、マグネシウムと、酸素と、フッ素と、を有する粒子を得る工程と、チタンアルコキシドをアルコールに溶解する工程と、チタンアルコキシドのアルコール溶液に、リチウムと、コバルトと、マグネシウムと、酸素と、フッ素と、を有する粒子を混合し、水蒸気を含む雰囲気中で攪拌する工程と、混合液から沈殿物を回収する工程と、回収された沈殿物を、酸素を有する雰囲気中で500以上1200以下、保持時間50時間以下で加熱する工程と、を有する、正極活物質の作製方法である。

10

【0022】

また上記の作製方法において、リチウム源が有するリチウムの原子数と、コバルト源が有するコバルトの原子数の比が、 $1.00 \leq Li/Co < 1.07$ であることが好ましい。

【0023】

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

20

【0024】

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

【0025】

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

【0026】

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

30

【0027】

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

【0028】

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

40

【0029】

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

【0030】

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

50

【 0 0 3 1 】

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

【 0 0 3 2 】

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

【 0 0 3 3 】

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

10

【 0 0 3 4 】

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

【 0 0 3 5 】

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

20

【 0 0 3 6 】

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

30

【 0 0 3 7 】

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

40

【 0 0 3 8 】

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

【 0 0 3 9 】

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

【 0 0 4 0 】

50

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

【 0 0 4 1 】

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

【発明の効果】

【 0 0 4 2 】

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

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 3 】

【図 1】正極活物質の一例を説明する図。

【図 2】正極活物質の結晶構造を説明する図。

【図 3】正極活物質の結晶構造を説明する図。

【図 4】ゾルゲル法を説明する図。

【図 5】正極活物質が有する元素の偏析モデルを説明する図。

20

【図 6】正極活物質が有する元素の偏析モデルを説明する図。

【図 7】導電助剤としてグラフェン化合物を用いた場合の活物質層の断面図。

【図 8】二次電池の充電方法を説明する図。

【図 9】二次電池の充電方法を説明する図。

【図 10】二次電池の放電方法を説明する図。

【図 11】コイン型二次電池を説明する図。

【図 12】円筒型二次電池を説明する図。

【図 13】二次電池の例を説明する図。

【図 14】二次電池の例を説明する図。

【図 15】二次電池の例を説明する図。

30

【図 16】二次電池の例を説明する図。

【図 17】ラミネート型の二次電池を説明する図。

【図 18】ラミネート型の二次電池を説明する図。

【図 19】二次電池の外観を示す図。

【図 20】二次電池の外観を示す図。

【図 21】二次電池の作製方法を説明するための図。

【図 22】曲げることのできる二次電池を説明する図。

【図 23】曲げることのできる二次電池を説明する図。

【図 24】電子機器の一例を説明する図。

【図 25】電子機器の一例を説明する図。

40

【図 26】電子機器の一例を説明する図。

【図 27】電子機器の一例を説明する図。

【図 28】実施例 1 の正極活物質の透過型電子顕微鏡像。

【図 29】実施例 1 の正極活物質の透過型電子顕微鏡像の F F T 像。

【図 30】実施例 1 の正極活物質の元素マッピング像。

【図 31】実施例 1 の比較例の正極活物質の元素マッピング像。

【図 32】実施例 1 の正極活物質の T E M - E D X 線状分析結果のグラフ。

【図 33】実施例 1 の二次電池の充放電特性のグラフ。

【図 34】実施例 1 の比較例の二次電池の充放電特性のグラフ。

【図 35】実施例 1 の二次電池のサイクル特性のグラフ。

50

- 【図 3 6】実施例 1 の二次電池のサイクル特性のグラフ。
【図 3 7】実施例 2 の比較例の T E M - E D X 面分析像。
【図 3 8】実施例 2 の正極活物質の T E M - E D X 面分析像。
【図 3 9】実施例 2 の比較例の T E M - E D X 面分析像。
【図 4 0】実施例 2 の正極活物質の T E M - E D X 面分析像。
【図 4 1】実施例 2 の E D X 点分析結果のグラフ。
【図 4 2】実施例 2 の E D X 点分析結果のグラフ。
【図 4 3】実施例 2 の二次電池のレート特性のグラフ。
【図 4 4】実施例 2 の二次電池の温度特性のグラフ。
【図 4 5】実施例 2 の二次電池のサイクル特性のグラフ。
【図 4 6】実施例 3 の正極活物質の X P S 分析結果のグラフ。
【図 4 7】実施例 3 の正極活物質を用いた二次電池のサイクル特性を示すグラフ。
【図 4 8】実施例 3 の正極活物質を用いた二次電池のサイクル特性を示すグラフ。
【図 4 9】実施例 3 の正極活物質を用いた二次電池のサイクル特性を示すグラフ。
【図 5 0】実施例 3 の正極活物質を用いた二次電池の充放電特性を示すグラフ。
【図 5 1】実施例 4 の正極活物質の S E M 像。
【図 5 2】実施例 4 の正極活物質の S E M - E D X 像。
【図 5 3】実施例 5 の工程フローを示す図である。
【図 5 4】実施例 5 のスプレードライ装置を説明する図。
【図 5 5】実施例 5 の本発明の一態様を示す T E M 写真である。
【図 5 6】実施例 5 の本発明の一態様を示す S E M 写真である。
【図 5 7】実施例 5 の比較例を示す S E M 写真である。
【図 5 8】実施例 5 の導電助剤としてグラフェン化合物を用いた場合の活物質層の断面図。
【発明を実施するための形態】

10

20

【 0 0 4 4 】

以下では、本発明の実施の形態について図面を用いて詳細に説明する。ただし、本発明は以下の説明に限定されず、その形態および詳細を様々に変更し得ることは、当業者であれば容易に理解される。また、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。

【 0 0 4 5 】

30

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

【 0 0 4 6 】

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

【 0 0 4 7 】

40

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

【 0 0 4 8 】

本明細書等において、偏析とは、複数の元素 (たとえば A , B , C) からなる固体におい

50

て、ある元素（たとえば B）が不均一に分布する現象をいう。

【 0 0 4 9 】

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

【 0 0 5 0 】

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

10

【 0 0 5 1 】

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

20

【 0 0 5 2 】

二つの領域の結晶の配向が一致することは、TEM（透過電子顕微鏡）像、STEM（走査透過電子顕微鏡）像、HAADF-STEM（高角散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡）像、ABF-STEM（環状明視野走査透過電子顕微鏡）像等から判断することができる。X線回折、電子線回折、中性子線回折等も判断の材料にすることができる。TEM像等では、陽イオンと陰イオンの配列が、明線と暗線の繰り返しとして観察できる。層状岩塩型結晶と岩塩型結晶において立方最密充填構造の向きが揃うと、結晶間で、明線と暗線の繰り返しのなす角度が5度以下、より好ましくは2.5度以下である様子が観察できる。なお、TEM像等では酸素、フッ素をはじめとする軽元素は明確に観察できない場合があるが、その場合は金属元素の配列で配向の一致を判断することができる。

30

【 0 0 5 3 】

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

【 0 0 5 4 】

（実施の形態1）

[正極活物質の構造]

まず図1を用いて、本発明の一態様である正極活物質100について説明する。正極活物質100は、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵または放出可能な遷移金属を含む物質を指し、図1（A）に示すように、正極活物質100は、内部に第1の領域101を有し、表層部に第2の領域102および第3の領域103を有する。

40

【 0 0 5 5 】

図1（B）に示すように、第2の領域102は、第1の領域101の全てを被覆していなくてもよい。同様に、第3の領域103は、第2の領域102の全てを被覆していなくてもよい。また第1の領域101に接して、第3の領域103が存在してもよい。

【 0 0 5 6 】

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

50

【 0 0 5 7 】

また、正極活物質 1 0 0 の内部に第 3 の領域 1 0 3 が存在してもよい。たとえば第 1 の領域 1 0 1 が多結晶であるとき、粒界近傍に第 3 の領域 1 0 3 が存在していてもよい。また、正極活物質 1 0 0 の結晶欠陥のある部分、クラック部、およびそれらの近傍に、第 3 の領域 1 0 3 が存在していてもよい。図 1 (B) では粒界の一部を点線で示す。なお本明細書等において、結晶欠陥とは T E M 像等で観察可能な欠陥、つまり結晶中に他の元素の入り込んだ構造、空洞等をいうこととする。また、クラック部とはたとえば図 1 (C) に示すクラック部 1 0 6 のように、粒子に生じるひび割れ、亀裂をいうこととする。

【 0 0 5 8 】

同様に、図 1 (B) に示すように、正極活物質 1 0 0 の内部に第 2 の領域 1 0 2 が存在してもよい。たとえば第 1 の領域 1 0 1 が多結晶であるとき、粒界近傍に第 2 の領域 1 0 2 が存在していてもよい。また正極活物質 1 0 0 の結晶欠陥のある部分、クラック部およびそれらの近傍に、第 2 の領域 1 0 2 が存在していてもよい。また正極活物質 1 0 0 の内部の第 3 の領域 1 0 3 と第 2 の領域 1 0 2 が、重なっていてもよい。

10

【 0 0 5 9 】

< 第 1 の領域 1 0 1 >

第 1 の領域 1 0 1 は、リチウムと第 1 の遷移金属の複合酸化物を有する。また第 1 の領域 1 0 1 は、リチウムと、第 1 の遷移金属と、酸素と、を有するといってもよい。

【 0 0 6 0 】

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

20

【 0 0 6 1 】

第 1 の遷移金属としては、コバルトのみを用いてもよいし、第 1 の遷移金属としてコバルトとマンガンの 2 種を用いてもよいし、コバルト、マンガン、ニッケルの 3 種を用いてもよい。

【 0 0 6 2 】

つまり、第 1 の領域は、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、コバルトの一部がマンガンを置換されたコバルト酸リチウム、ニッケル - マンガン - コバルト酸リチウム等を有することができる。また第 1 の領域 1 0 1 は遷移金属に加えて、アルミニウムをはじめとする遷移金属以外の金属を有していてもよい。

30

【 0 0 6 3 】

第 1 の領域 1 0 1 は、正極活物質 1 0 0 の中でも特に充放電反応に寄与する領域として機能する。正極活物質 1 0 0 を二次電池に用いた際の容量を大きくするために、第 1 の領域 1 0 1 は、第 2 の領域および第 3 の領域よりも体積が大きいことが好ましい。

【 0 0 6 4 】

層状岩塩型の結晶構造を持つ材料は、放電容量が高い、リチウムが二次元的に拡散可能であるため抵抗が低い、などの特長があり、第 1 の領域 1 0 1 として好ましい。また、第 1 の領域 1 0 1 が層状岩塩型の結晶構造を有する場合、意外にも後述するマグネシウム等の典型元素の偏析が起こりやすい。

【 0 0 6 5 】

なお、第 1 の領域 1 0 1 は単結晶でもよいし、多結晶でもよい。たとえば第 1 の領域 1 0 1 は、結晶子サイズの平均が 2 8 0 n m 以上 6 3 0 n m 以下の多結晶であってもよい。多結晶である場合、T E M 等で結晶粒界が観察できることがある。また結晶粒径の平均は、X R D の半値幅から計算することができる。

40

【 0 0 6 6 】

多結晶は明瞭な結晶構造を有するため、リチウムイオンの二次元的な拡散のパスは十分に確保される。加えて単結晶よりも生産が容易であるため、第 1 の領域 1 0 1 として好ましい。

【 0 0 6 7 】

また第 1 の領域 1 0 1 のすべてが層状岩塩型の結晶構造でなくともよい。たとえば、第 1

50

の領域 1 0 1 の一部は非晶質であってもよいし、その他の結晶構造を有していてもよい。

【 0 0 6 8 】

< 第 2 の領域 1 0 2 >

第 2 の領域 1 0 2 は、第 2 の遷移金属の酸化物を有する。第 2 の領域 1 0 2 は、第 2 の遷移金属と、酸素と、を有するといってもよい。

【 0 0 6 9 】

第 2 の遷移金属としては、不定比性のある金属を用いることが好ましい。第 2 の領域 1 0 2 は不定比化合物を有することが好ましいといってもよい。たとえば、第 2 の遷移金属としてチタン、バナジウム、マンガン、鉄、クロム、ニオブ、コバルト、亜鉛、ジルコニウム、ニッケルなどの少なくとも一を用いることができる。ただし、第 2 の遷移金属は、第 1 の遷移金属と異なる元素であることが好ましい。

10

【 0 0 7 0 】

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

【 0 0 7 1 】

また第 2 の領域 1 0 2 は、岩塩型の結晶構造を有することが好ましい。

【 0 0 7 2 】

第 2 の領域 1 0 2 は、第 1 の領域 1 0 1 と、後述する第 3 の領域 1 0 3 を繋ぐバッファ領域として機能する。不定比化合物は、不定比化合物が有する金属の価数の変化によって、原子間距離が変化しうる。また、不定比化合物はしばしば陽イオンまたは陰イオンの欠損や、転位（いわゆるマグネリ相）を形成する。そのため、第 2 の領域 1 0 2 はバッファ領域として、第 1 の領域 1 0 1 と第 3 の領域 1 0 3 の間に生じたひずみを吸収できる。

20

【 0 0 7 3 】

また、第 2 の領域 1 0 2 は、第 2 の遷移金属と酸素に加えて、リチウムを有してもよい。たとえば、チタン酸リチウム、マンガン酸リチウムなどを有してもよい。さらに、第 2 の領域 1 0 2 は、後述する第 3 の領域 1 0 3 が有する典型元素を有していてもよい。第 2 の領域 1 0 2 が、リチウムをはじめとする第 1 の領域 1 0 1 が有する元素、および第 3 の領域 1 0 3 が有する元素を含むことは、バッファ領域として好ましい。

【 0 0 7 4 】

つまり第 2 の領域 1 0 2 は、チタン酸リチウム、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化銅、酸化クロム、酸化ニオブ、酸化コバルト、酸化亜鉛等を有することができる。

30

【 0 0 7 5 】

また第 2 の領域 1 0 2 は、第 1 の遷移金属を有していてもよい。たとえば、第 1 の遷移金属を有する複合酸化物の第 1 の遷移金属サイトの一部に、第 2 の遷移金属が存在してもよい。

【 0 0 7 6 】

たとえば第 2 の遷移金属がチタンの場合、チタンは第 2 の領域 1 0 2 において、酸化チタン (TiO_2) として存在してもよいし、チタン酸リチウム (LiTiO_2) として存在してもよい。また第 2 の領域 1 0 2 において、リチウムと第 1 の遷移金属を有する複合酸化物の一部の第 1 の遷移金属サイトが、チタンで置換されていてもよい。

40

【 0 0 7 7 】

さらに第 2 の領域 1 0 2 は、フッ素を有していてもよい。

【 0 0 7 8 】

また、第 2 の領域 1 0 2 は後述する第 3 の領域 1 0 3 と同じ型の結晶構造を有することが好ましい。この場合、第 2 の領域 1 0 2 と第 3 の領域 1 0 3 の結晶の配向が一致しやすい。

【 0 0 7 9 】

なお、第 2 の領域 1 0 2 は岩塩型の結晶構造を有することが好ましいが、第 2 の領域 1 0 2 のすべてが岩塩型の結晶構造でなくともよい。たとえば第 2 の領域 1 0 2 はスピネル型

50

結晶構造、オリビン型結晶構造、コランダム型結晶構造、ルチル型結晶構造をはじめとするその他の結晶構造を有していてもよい。

【0080】

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

【0081】

また第2の領域102の一部は非晶質であってもよい。

【0082】

第2の領域102は、薄すぎるとバッファ領域としての機能が低下するが、厚くなりすぎても容量の低下を招く恐れがある。そのため、第2の領域102は、正極活物質100の表面から深さ方向に20nm、より好ましくは10nmまでに存在することが好ましい。また第2の遷移金属は、濃度勾配を有していてもよい。

【0083】

<第3の領域103>

第3の領域103は、典型元素の化合物を有する。典型元素の化合物は定比性のある化合物である。典型元素の化合物としては、電気化学的に安定な典型元素からなる化合物であることが好ましく、たとえば酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ベリリウム、フッ化リチウム、フッ化ナトリウムの少なくとも一を用いることができる。

【0084】

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

【0085】

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

【0086】

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

【0087】

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

【0088】

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

【0089】

しかし、第3の領域103のすべてが岩塩型の結晶構造でなくてもよい。たとえば第3の領域103はスピネル型結晶構造、オリビン型結晶構造、コランダム型結晶構造、ルチル型結晶構造をはじめとするその他の結晶構造を有していてもよい。

10

20

30

40

50

【0090】

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

【0091】

また第3の領域103の一部は非晶質であってもよい。

【0092】

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

【0093】

また第3の領域103がフッ素を有する場合、フッ素はフッ化マグネシウム(MgF₂)、フッ化リチウム(LiF)、フッ化コバルト(CoF₂)以外の結合状態で存在していることが好ましい。具体的には、正極活物質100の表面近傍をXPS分析したとき、フッ素の結合エネルギーのピーク位置は682eV以上685eV以下であることが好ましく、684.3eV程度であることがより好ましい。これはMgF₂、LiF、CoF₂のいずれとも一致しない結合エネルギーである。

【0094】

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

【0095】

一般的に、正極活物質は、充放電を繰り返すにつれ、マンガン、コバルト、ニッケル等の第1の遷移金属が電解液に溶出する、酸素が離脱する、結晶構造が不安定になる、といった副反応が生じ、劣化が進んでゆく。しかし本発明の一態様である正極活物質100は、バッファ領域として機能する第2の領域102と、電気化学的に安定な第3の領域103の両方を有する。そのため、第1の遷移金属の溶出を効果的に抑制し、第1の領域101が有するリチウムと遷移金属を含む複合酸化物の結晶構造をより安定にすることが可能である。そのため正極活物質100を有する二次電池のサイクル特性を大幅に向上させることができる。また4.3V(vs. Li/Li⁺)を超えるような電圧、特に4.5V(vs. Li/Li⁺)以上の高電圧で充放電を行う場合に、本発明の一態様の構成は顕著な効果を発揮する。

【0096】

<ヘテロエピタキシャル成長と、トポタキシ>

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

【0097】

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

【0098】

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

10

20

30

40

50

池とすることができる。

【 0 0 9 9 】

< 領域間の不整合度 >

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

【 0 1 0 0 】

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

【 0 1 0 1 】

【 数 1 】

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

10

【 0 1 0 2 】

ヘテロエピタキシャル成長するためには、下地となる領域の結晶と成長させたい結晶の不整合度 f が 0 . 1 2 以下である必要がある。層状のより安定したヘテロエピタキシャル成長のためには、不整合度 f は 0 . 0 8 以下が好ましく、0 . 0 4 以下であればさらに好ましい。

20

【 0 1 0 3 】

そのため、第 1 の領域 1 0 1 が有する層状岩塩型の結晶構造と、第 2 の領域 1 0 2 が有する岩塩型の結晶構造の不整合度 f が 0 . 1 2 以下となるように、第 1 の領域 1 0 1 と第 2 の領域 1 0 2 の材料を選定することが好ましい。

【 0 1 0 4 】

また、第 2 の領域 1 0 2 が有する岩塩型の結晶構造と、第 3 の領域 1 0 3 が有する岩塩型の結晶構造の不整合度 f が 0 . 1 2 以下となるように、第 2 の領域 1 0 2 と第 3 の領域 1 0 3 の材料を選定することが好ましい。

30

【 0 1 0 5 】

上述のような、第 1 の領域 1 0 1 が有する層状岩塩型の結晶構造と、第 2 の領域 1 0 2 が有する岩塩型の結晶構造の不整合度 f が 0 . 1 2 以下であり、かつ第 2 の領域 1 0 2 が有する岩塩型の結晶構造と、第 3 の領域 1 0 3 が有する岩塩型の結晶構造の不整合度 f が 0 . 1 2 以下であるという条件を満たす、第 1 の領域 1 0 1、第 2 の領域 1 0 2、第 3 の領域 1 0 3 の材料および結晶面を以下に例示する。

【 0 1 0 6 】

例 1 : コバルト酸リチウム、チタン酸リチウム、および酸化マグネシウム

まず図 2 および図 3 を用いて、第 1 の遷移金属がコバルトであり、第 1 の領域 1 0 1 が層状岩塩型の結晶構造を有するコバルト酸リチウムを有し、第 2 の遷移金属がチタンであり、第 2 の領域 1 0 2 が岩塩型の結晶構造を有するチタン酸リチウムを有し、第 3 の領域 1 0 3 が有する典型元素の化合物が、岩塩型の結晶構造を有する酸化マグネシウムである例について説明する。

40

【 0 1 0 7 】

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

【 0 1 0 8 】

図 2 (A) の図だけでは、層状岩塩型の結晶と岩塩型の結晶がトポタキシになるようには

50

見えない。しかしここで、層状岩塩型の結晶を異なる方位（たとえば図 2（A）中の矢印が含む方位）から見ることにする。図 2（B）に層状岩塩型の結晶を $\langle 1 - 1 - 4 \rangle$ の面方位から見たモデル、岩塩型の結晶を $\langle 100 \rangle$ の面方位から見たモデルを示す。

【0109】

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

10

【0110】

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

【0111】

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

20

【0112】

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

【0113】

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

【0114】

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

30

【0115】

なお本実施の形態では、層状岩塩型の $(1 - 1 - 4)$ 面と岩塩型の $\{100\}$ 面が接する例について説明したが、本発明の一態様はこれに限らない。トポタキシとなりうる結晶面同士が接していればよい。

40

【0116】

例 2：コバルト酸リチウム、酸化マンガンおよび酸化カルシウム

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

【0117】

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

50

【 0 1 1 8 】

層状岩塩型の結晶の(1 - 1 - 4)の結晶面と、岩塩型結晶の{1 0 0}の結晶面が接する場合の、各領域間の不整合度について説明する。第1の領域1 0 1の層状岩塩型の結晶構造を有するコバルト酸リチウムの結晶面(1 - 1 - 4)の金属 - 酸素 - 金属間の距離は4 . 0 1 である。また第2の領域1 0 2の岩塩型の結晶構造を有する酸化マンガンの結晶面{1 0 0}の金属 - 酸素 - 金属間の距離は4 . 4 5 である。そのため、第1の領域1 0 1の結晶面(1 - 1 - 4)と第2の領域1 0 2の結晶面{1 0 0}の不整合度fは0 . 1 1である。

【 0 1 1 9 】

また、第3の領域1 0 3の岩塩型の結晶構造を有する酸化カルシウムの結晶面{1 0 0}の金属 - 酸素 - 金属間の距離は4 . 8 2である。そのため第2の領域1 0 2の結晶面{1 0 0}と第3の領域1 0 3の結晶面{1 0 0}の不整合度fは0 . 0 8である。

10

【 0 1 2 0 】

このように、第1の領域1 0 1と第2の領域1 0 2間の不整合度、および第2の領域1 0 2と第3の領域1 0 3間の不整合度は十分に小さいため、第1の領域1 0 1から第3の領域1 0 3までトポタキシとすることができる。

【 0 1 2 1 】

一方、仮に第1の領域1 0 1の結晶面(1 - 1 - 4)と第3の領域1 0 3の結晶面{1 0 0}が接した場合、不整合度fは0 . 2 0となるため、ヘテロエピタキシャル成長は難しい。つまり第2の領域1 0 2が存在することで、第1の領域から第3の領域までのヘテロエピタキシャル成長が可能となる。そのため第2の領域1 0 2および第3の領域1 0 3を、第1の領域1 0 1と安定した結合を有する被覆層として機能させることができる。

20

【 0 1 2 2 】

例3：ニッケル - マンガン - コバルト酸リチウム、酸化マンガン、酸化カルシウム
次に、第1の遷移金属がニッケル、マンガンおよびコバルトであり、第1の領域1 0 1が層状岩塩型の結晶構造を有するニッケル - マンガン - コバルト酸リチウム($\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$)を有し、第2の遷移金属がマンガンであり、第2の領域1 0 2が岩塩型の結晶構造を有する酸化マンガンを有し、第3の領域1 0 3が有する典型元素の化合物が、岩塩型の結晶構造を有する酸化カルシウムである例について説明する。

30

【 0 1 2 3 】

この場合も、図2および図3に示したように、層状岩塩型の結晶を<1 - 1 - 4>の面方位から見ると、岩塩型の結晶を<1 0 0>の面方位から見た場合とよく似た原子配置となる。層状岩塩型の結晶の(1 - 1 - 4)の結晶面と、岩塩型結晶の{1 0 0}の結晶面が接する場合の、各領域間の不整合度について説明する。

【 0 1 2 4 】

第1の領域1 0 1の層状岩塩型の結晶構造を有するニッケル - マンガン - コバルト酸リチウムの結晶面(1 - 1 - 4)の金属 - 酸素 - 金属間の距離は4 . 0 7 である。また第2の領域1 0 2の岩塩型の結晶構造を有する酸化マンガンの結晶面{1 0 0}の金属 - 酸素 - 金属間の距離は4 . 4 5 である。そのため、第1の領域1 0 1の結晶面(1 - 1 - 4)と第2の領域1 0 2の結晶面{1 0 0}の不整合度fは0 . 0 9である。

40

【 0 1 2 5 】

また、第3の領域1 0 3の岩塩型の結晶構造を有する酸化カルシウムの結晶面{1 0 0}の金属 - 酸素 - 金属間の距離は4 . 8 2である。そのため第2の領域1 0 2の結晶面{1 0 0}と第3の領域1 0 3の結晶面{1 0 0}の不整合度fは0 . 0 8である。

【 0 1 2 6 】

このように、第1の領域1 0 1と第2の領域1 0 2間の不整合度、および第2の領域1 0 2と第3の領域1 0 3間の不整合度は十分に小さいため、第1の領域1 0 1から第3の領域1 0 3までトポタキシとすることができる。

【 0 1 2 7 】

50

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

【0128】

<各領域同士の境界>

これまで述べたように、第1の領域101、第2の領域102および第3の領域103は、異なる組成を有する領域である。しかしそれぞれの領域が有する元素は濃度勾配を有することがある。たとえば第2の領域102が有する第2の遷移金属は濃度勾配を有することがある。また第3の領域103は、後述するが典型元素が偏析している領域であることが好ましいため、典型元素の濃度勾配を有することがある。そのため、それぞれの領域の境界は明瞭でない場合がある。

10

【0129】

第1の領域101、第2の領域102および第3の領域103は、TEM像、STEM像、FFT(高速フーリエ変換)解析、EDX(エネルギー分散型X線分析)、ToF-SIMS(飛行時間型二次イオン質量分析法)による深さ方向の分析、XPS(X線光電子分光)、オージェ電子分光法、TDS(昇温脱離ガス分析法)等によって異なる組成を有することを確認できる。

【0130】

たとえばTEM像およびSTEM像では、構成元素の違いが像の明るさの違いとなって観察されるため、第1の領域101、第2の領域102および第3の領域103の構成元素が異なることが観察できる。またEDXの面分析(たとえば元素マッピング)でも、第1の領域101、第2の領域102および第3の領域103が異なる元素を有することが観察できる。

20

【0131】

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

【0132】

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

30

【0133】

本明細書等において、正極活物質100の表層部に存在する第3の領域103は、正極活物質100の表面から、深さ方向分析で検出されるマグネシウム等の典型元素の濃度が、ピークの1/5になるまでをいうこととする。深さ方向分析としては、上述のEDXの線分析、およびToF-SIMSを用いた深さ方向の分析等を用いることができる。

【0134】

また典型元素の濃度のピークは、正極活物質100の表面から中心に向かった深さ3nmまでに存在することが好ましく、深さ1nmまでに存在することがより好ましく、深さ0.5nmまでに存在することがさらに好ましい。

40

【0135】

また典型元素の濃度がピークの1/5になる深さは、作製方法により異なるが、後述する作製方法の場合は、おおむね正極活物質の表面から2nm~5nm程度である。

【0136】

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

【0137】

正極活物質100が有するフッ素の分布は、上記典型元素の分布と重なることが好ましい

50

。そのため、フッ素も濃度勾配を有し、フッ素の濃度のピークは、正極活物質 1 0 0 の表面から中心に向かった深さ 3 n m までに存在することが好ましく、深さ 1 n m までに存在することがより好ましく、深さ 0 . 5 n m までに存在することがさらに好ましい。

【 0 1 3 8 】

また本明細書等において、正極活物質 1 0 0 の表層部に存在する第 2 の領域 1 0 2 は、深さ方向分析で検出される第 2 の遷移金属の濃度が、ピークの 1 / 2 以上である領域をいうこととする。粒界近傍や結晶欠陥近傍等の第 1 の領域 1 0 1 の内部に存在する第 2 の領域 1 0 2 についても、深さ方向分析で検出される第 2 の遷移金属の濃度が、ピークの 1 / 2 以上である領域をいうこととする。分析手法としては、上述の E D X の線分析、および T o F - S I M S を用いた深さ方向の分析等を用いることができる。

10

【 0 1 3 9 】

そのため第 3 の領域 1 0 3 と、第 2 の領域 1 0 2 は重なる場合がある。ただし、第 3 の領域 1 0 3 は、第 2 の領域 1 0 2 よりも正極活物質粒子の表面に近い領域に存在することが好ましい。また典型元素の濃度のピークは、第 2 の遷移金属の濃度のピークよりも、正極活物質粒子の表面に近い領域に存在することが好ましい。

【 0 1 4 0 】

第 2 の遷移金属のピークは、正極活物質 1 0 0 の表面から中心に向かった深さ 0 . 2 n m 以上 1 0 n m 以下に存在することが好ましく、深さ 0 . 5 n m 以上 3 n m 以下に存在することがより好ましい。

【 0 1 4 1 】

20

なお X P S は正極活物質 1 0 0 の粒子の表面から 5 n m 程度が測定範囲である。そのため、表面から 5 n m ほどに存在する元素濃度を定量的に分析可能である。そのため表面から 5 n m ほどに存在する第 3 の領域 1 0 3 および第 2 の領域 1 0 2 の元素濃度を定量的に分析することができる。

【 0 1 4 2 】

正極活物質 1 0 0 の表面を X P S 分析したとき、第 1 の遷移金属の濃度を 1 としたときの、第 2 の遷移金属の濃度の相対値は 0 . 0 5 以上 0 . 4 以下が好ましく、0 . 1 以上 0 . 3 以下がより好ましい。また典型元素の濃度の相対値は 0 . 4 以上 1 . 5 以下が好ましく、0 . 4 5 以上 1 . 0 0 以下がより好ましい。またフッ素濃度の相対値は 0 . 0 5 以上 1 . 5 以下が好ましく、0 . 3 以上 1 . 0 0 以下がより好ましい。

30

【 0 1 4 3 】

なお上述のように第 1 の領域 1 0 1、第 2 の領域 1 0 2 および第 3 の領域 1 0 3 が有する元素は濃度勾配を有することがあるため、第 1 の領域 1 0 1 は、フッ素などの第 2 の領域 1 0 2 および第 3 の領域 1 0 3 が有する元素を有していてもよい。同様に、第 3 の領域 1 0 3 は、第 1 の領域 1 0 1 および第 2 の領域 1 0 2 が有する元素を有していてもよい。また第 1 の領域 1 0 1、第 2 の領域 1 0 2 および第 3 の領域 1 0 3 は、炭素、硫黄、ケイ素、ナトリウム、カルシウム、塩素、ジルコニウム等のその他の元素を有していてもよい。

【 0 1 4 4 】

[粒径]

正極活物質 1 0 0 の粒径は、大きすぎるとリチウムの拡散が難しくなり、小さすぎると後述する結晶構造を維持することが難しくなる。そのため、D 5 0 (メディアン径ともいう) が、5 μ m 以上 1 0 0 μ m 以下が好ましく、1 0 μ m 以上 7 0 μ m 以下であることがより好ましい。また、後の工程で正極活物質 1 0 0 の表面に被膜をスプレードライ装置で形成する場合には、ノズル径と正極活物質 1 0 0 の最大粒径がほぼ同一であることが好ましい。粒径が 5 μ m 未満であるとノズル径が 2 0 μ m のスプレードライ装置を用いた場合、二次粒子がまとまって被覆されることとなり、被覆性が低下する。

40

【 0 1 4 5 】

また正極活物質層を高密度化するためには、大きな粒子 (最も長い部分が 2 0 μ m 程度以上 4 0 μ m 程度以下) と小さな粒子 (最も長い部分が 1 μ m 程度) を混合し、大きな粒子の間隙を小さな粒子で埋めることも有効である。そのため粒度分布のピークは 2 つ以上あ

50

ってもよい。

【0146】

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

【0147】

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

【0148】

焼成の際の粒成長を促進するには、出発原料の L_i と第1の遷移金属の比を1より大きくする、つまりリチウムをやや過剰にすることが有効である。たとえば L_i と第1の遷移金属の比を1.06程度とするとD50が15 μm 以上の正極活物質を得られやすい。なお、後述するが正極活物質を作製する工程中にリチウムが系外に失われることがあるため、出来上がった正極活物質のリチウムと第1の遷移金属の比は、出発原料のリチウムと第1の遷移金属の比と一致しないことがある。

10

【0149】

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

【0150】

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

20

【0151】

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

【0152】

[第2の領域の形成]

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

【0153】

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

30

【0154】

<ゾルゲル法>

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

【0155】

まず、第2の遷移金属のアルコキシドをアルコールに溶解する。

40

【0156】

図4（A-1）に、第2の遷移金属のアルコキシドの一般式を示す。図4（A-1）の式中の M_2 は第2の遷移金属のアルコキシドを示す。 R は、炭素数が1乃至18のアルキル基、または置換もしくは無置換の炭素数が6～13のアリール基を示す。また、図4（A-1）では第2の遷移金属が4価の場合の一般式を示したが、本発明の一態様はこれに限らない。第2の遷移金属は、2価、3価、5価、6価または7価であってもよい。この場合、第2の遷移金属のアルコキシドは第2の遷移金属の価数に応じたアルコキシ基を有する。

【0157】

図4（A-2）に、第2の遷移金属としてチタンを適用した場合に用いる、チタンアルコ

50

キシドの一般式を示す。図4(A-2)のRは炭素数が1乃至18のアルキル基、または置換もしくは無置換の炭素数が6～13のアリール基を示す。

【0158】

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

【0159】

図4(A-3)に、後述する作製方法で述べるチタンアルコキシドの1種である、チタン(IV)イソプロポキシド(TTIP)の化学式を示す。

【0160】

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

【0161】

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

【0162】

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

【0163】

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

【0164】

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

【0165】

[第3の領域の偏析]

第3の領域103は、スパッタリング法、固相法、ゾルゲル法をはじめとする液相法、等の方法でも形成することができる。しかし本発明者らは、マグネシウム等の典型元素源とフッ素源を第1の領域101の材料と混合した後、加熱すると、典型元素が正極活物質粒子の表層部に偏析し、第3の領域103を形成することを明らかにした。またこのようにして形成された第3の領域103を有すると、サイクル特性の優れた正極活物質100となることを明らかにした。

【0166】

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

10

20

30

40

50

【 0 1 6 7 】

図 5 および図 6 を用いて、この典型元素の偏析モデルについて説明する。マグネシウム等の典型元素の偏析モデルは、出発原料に含まれるリチウムと第 1 の遷移金属の比によってやや異なると推測されている。そこで出発原料の Li と第 1 の遷移金属の比が 1 . 0 3 未満、つまりリチウムが少ない場合の偏析モデルを、図 5 を用いて説明する。そして出発原料の Li と第 1 の遷移金属の比が 1 . 0 3 以上、つまりリチウムが多い場合の偏析モデルを、図 6 を用いて説明する。またこれらの偏析モデル、および図 5、図 6 では第 1 の遷移金属がコバルト、第 2 の遷移金属がチタン、典型元素がマグネシウムである場合を例にとりて説明する。

【 0 1 6 8 】

10

図 5 (A) は、出発原料の Li と Co 比が 1 . 0 3 未満で作製された、リチウム、コバルト、マグネシウムおよびフッ素を有する複合酸化物の粒子 1 1 0 の表面近傍のモデル図である。図中の領域 1 1 1 は、リチウムと、コバルトと、マグネシウムと、フッ素と、を有する領域であり、コバルト酸リチウム ($LiCoO_2$) が主成分である。コバルト酸リチウムは、層状岩塩型の結晶構造を有する。

【 0 1 6 9 】

一般的に、リチウム、コバルト、マグネシウムおよびフッ素を有する複合酸化物の粒子を合成する際、リチウムが一部系外 (作製される粒子の外) へ出ることが知られている。この原因としては、焼成の際にリチウムが揮発する、出発材料を混合する際にリチウムが溶媒へ溶出する、等がある。そのため出発原料の Li と Co 比に比べて、リチウム、コバルト、マグネシウムおよびフッ素を有する複合酸化物の粒子 1 1 0 における Li と Co 比が小さくなる場合がある。

20

【 0 1 7 0 】

出発原料の Li と Co 比が 1 . 0 3 未満であると、粒子 1 1 0 の表面では、コバルト酸リチウムからリチウムが離脱して酸化コバルトとなりやすい。そのため図 5 (A) で示すように、複合酸化物の粒子 1 1 0 の表面が、酸化コバルト (CoO_x ($x > 0$)) 層 1 1 4 で覆われる場合がある。

【 0 1 7 1 】

酸化コバルトは岩塩型の結晶構造を有する。そのため、図 5 (A) の粒子 1 1 0 では、層状岩塩型の結晶構造を有するコバルト酸リチウムを有する領域 1 1 1 の上に、岩塩型の結晶構造を有する酸化コバルト層 1 1 4 が接している場合がある。

30

【 0 1 7 2 】

このような粒子 1 1 0 に、ゾルゲル法等によりチタンを有する材料を被覆する。図 5 (B) は、粒子 1 1 0 にゾルゲル法によりチタンを有する層 1 1 2 を被覆した状態を示している。図 5 (B) の段階では、チタンを有する層 1 1 2 はチタン酸化物のゲルであるため、結晶性は低い。

【 0 1 7 3 】

次に、チタンを有する層 1 1 2 を被覆した後の粒子 1 1 0 を加熱する。加熱条件の詳細については後述するが、たとえば酸素雰囲気において 8 0 0 °C で 2 時間加熱し、本発明の一態様である正極活物質 1 0 0 を作製した状態を図 5 (C) に示す。加熱により、チタンを有する層 1 1 2 中のチタンは、粒子 1 1 0 の内部に向かって拡散する。同時に、領域 1 1 1 に含まれたマグネシウムとフッ素は粒子 1 1 0 の表面に偏析する。

40

【 0 1 7 4 】

上述のように粒子 1 1 0 の表面には岩塩型の酸化コバルトが存在する。また酸化マグネシウムも同じく岩塩型の結晶構造を有する。そのため、マグネシウムは粒子 1 1 0 の内部よりも、粒子 1 1 0 の表面に酸化マグネシウムとして存在する方が安定であると推測される。これが加熱した際にマグネシウムが粒子 1 1 0 の表面に偏析する理由であると考えられる。

【 0 1 7 5 】

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

50

【 0 1 7 6 】

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

【 0 1 7 7 】

また、混合物の融点が降下する現象からも説明できる。酸化マグネシウム（融点 2 8 5 2 ）とフッ化リチウム（融点 8 4 8 ）を同時に加えると、酸化マグネシウムの融点が下がる。融点が下がることにより、加熱時にマグネシウムの移動がしやすくなり、マグネシウムの偏析が起こりやすくなるとも考えられる。

10

【 0 1 7 8 】

最終的に第 3 の領域 1 0 3 は、岩塩型の結晶構造を有する、酸化コバルトと酸化マグネシウムの固溶体となる。また酸化コバルトと酸化マグネシウムが有する酸素の一部はフッ素で置換されていると考えられる。

【 0 1 7 9 】

拡散したチタンは、一部はコバルト酸リチウムのコバルトサイトに置換し、一部はチタン酸リチウムとなる。加熱後の第 2 の領域 1 0 2 は、岩塩型の結晶構造を有するチタン酸リチウムを有する。

【 0 1 8 0 】

加熱後の第 1 の領域 1 0 1 は、層状岩塩型の結晶構造を有するコバルト酸リチウムを有する。

20

【 0 1 8 1 】

次に、図 6 を用いて出発原料の Li と Co 比が 1 . 0 3 以上の場合について説明する。図 6 (A) は、出発原料の Li と Co 比が 1 . 0 3 以上で作製された、リチウム、コバルト、マグネシウムおよびフッ素を有する複合酸化物の粒子 1 2 0 の表面近傍のモデル図である。図中の領域 1 2 1 は、リチウムと、コバルトと、マグネシウムと、フッ素と、を有する領域である。

【 0 1 8 2 】

図 6 (A) の粒子 1 2 0 は十分にリチウムを有するため、リチウム、コバルト、マグネシウムおよびフッ素を有する複合酸化物の粒子 1 2 0 を焼成する際にリチウムが粒子 1 2 0 から離脱しても、リチウムが粒子 1 2 0 内部から表面に拡散して補われるため、表面に酸化コバルト層が形成されにくい。

30

【 0 1 8 3 】

図 6 (B) は、図 6 (A) の粒子 1 2 0 に、ゾルゲル法によりチタンを有する層 1 2 2 を被覆した状態を示している。図 6 (B) の段階では、チタンを有する層 1 2 2 はチタン酸化物のゲルであるため、結晶性は低い。

【 0 1 8 4 】

図 6 (C) は、図 6 (B) のチタンを有する層 1 2 2 を被覆した後の粒子 1 2 0 を、加熱しはじめた状態を示している。加熱により、チタンを有する層 1 2 2 中のチタンは粒子 1 1 0 の内部に向かって拡散する。拡散したチタンは、領域 1 2 1 に含まれるリチウムと結合してチタン酸リチウムとなり、チタン酸リチウムを有する層 1 2 5 が形成される。

40

【 0 1 8 5 】

リチウムが、チタンと結合してチタン酸リチウムとなるため、粒子 1 2 0 の表面ではリチウムが相対的に不足する。そのため、図 6 (C) に示すように、粒子 1 2 0 の表面に酸化コバルト層 1 2 4 が一時的に形成されると推測される。

【 0 1 8 6 】

図 6 (D) は、図 6 (C) から加熱が十分に行われ、本発明の一態様である正極活物質 1 0 0 となった状態を示している。岩塩型の結晶構造を有する酸化コバルト層 1 2 4 が表面に存在することで、マグネシウムは粒子 1 2 0 の内部よりも、粒子 1 2 0 の表面に酸化マ

50

グネシウムとして存在する方が安定だと考えられる。また図5の場合と同様に、フッ素の存在によりマグネシウムの偏析が助長される。

【0187】

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

【0188】

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

【0189】

なお加熱により典型元素を偏析させる場合、第1の領域101が有するリチウムと第1の遷移金属を含む複合酸化物が多結晶であるときや結晶欠陥が存在するとき、表層部だけでなく、リチウムと第1の遷移金属を含む複合酸化物の粒界近傍や結晶欠陥近傍にも典型元素が偏析しうる。粒界近傍や結晶欠陥近傍に偏析した典型元素は、第1の領域101が有するリチウムと第1の遷移金属を含む複合酸化物の結晶構造のさらなる安定化に寄与しうる。

【0190】

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

【0191】

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

【0192】

偏析により形成された第3の領域103は、エピタキシャル成長により形成されているため、第2の領域102と第3の領域103の結晶の配向は、一部で概略一致することがある。つまり第2の領域102と第3の領域103がトポタキシとなることがある。第2の領域102と第3の領域103の結晶の配向が概略一致していると、これらはより良好な被覆層として機能しうる。

【0193】

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

【0194】

<第4の領域104>

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

【0195】

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

【0196】

第4の領域104は、凸形状であってもよいし、帯状であってもよいし、層状であってもよい。第4の領域104は、出発材料等に含まれる第2の遷移金属および典型元素のうち

10

20

30

40

50

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

【0197】

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

10

【0198】

[正極活物質の作製方法]

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

【0199】

<ステップ11：出発原料の準備>

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

【0200】

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

20

【0201】

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

【0202】

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

30

【0203】

フッ素源としては、例えばフッ化リチウム、第3の領域が有する典型元素のフッ化物等を用いることができる。つまり、フッ化リチウムはリチウム源としてもフッ素源としても用いることができる。

【0204】

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

【0205】

<ステップ12：出発材料の混合>

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

40

【0206】

<ステップ13：第1の加熱>

次に、ステップ12で混合した材料を加熱する。本ステップは、焼成、または第1の加熱という場合がある。加熱は800 以上1100 以下で行うことが好ましく、900 以上1000 以下で行うことがより好ましい。加熱時間は、2時間以上20時間以下とすることが好ましい。焼成は、乾燥空気などの乾燥した雰囲気で行うことが好ましい。乾燥した雰囲気は、たとえば露点が-50 以下が好ましく、-100 以下の雰囲気がさらに好ましい。本実施の形態では1000 で10時間加熱することとし、昇温は200

50

/ h、露点が - 1 0 9 の乾燥空気を 1 0 L / m i n で流すこととする。その後加熱した材料を室温まで冷却する。

【 0 2 0 7 】

ステップ 1 3 の加熱により、層状岩塩型の結晶構造を有する、リチウムと第 1 の遷移金属の複合酸化物を合成することができる。この時点では、出発材料に含まれた典型元素とフッ素は、複合酸化物中に固溶している。ただし、すでに典型元素の一部が、複合酸化物の表面に偏在している場合もある。

【 0 2 0 8 】

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

【 0 2 0 9 】

< ステップ 1 4 : 第 2 の遷移金属で被覆 >

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

【 0 2 1 0 】

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

【 0 2 1 1 】

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

【 0 2 1 2 】

次に、上記混合液を、水蒸気を含む雰囲気下で攪拌する。攪拌はたとえばマグネチックスターラーで行うことができる。攪拌時間は、雰囲気中の水と T T I P 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、2 5 、湿度 9 0 % R H （ R e l a t i v e H u m i d i t y 、相対湿度）の条件下で行うことができる。

【 0 2 1 3 】

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

【 0 2 1 4 】

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

【 0 2 1 5 】

次に、回収した残渣を乾燥する。本実施の形態では、7 0 で 1 時間、真空乾燥することとする。

【 0 2 1 6 】

< ステップ 1 5 : 第 2 の加熱 >

次に、ステップ 1 4 で作製した、第 2 の遷移金属を有する材料で被覆された、複合酸化物粒子を加熱する。本ステップは、第 2 の加熱という場合がある。加熱時間は、規定温度の範囲内での保持時間を 5 0 時間以下とすることが好ましく、2 時間以上 1 0 時間以下とす

10

20

30

40

50

ることがより好ましく、１時間以上３時間以下で行うことがさらに好ましい。加熱時間が短すぎると典型元素の偏析が起こらない恐れがあるが、長すぎると、第２の遷移金属の拡散が進みすぎて良好な第２の領域１０２が形成できない恐れがある。

【０２１７】

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

【０２１８】

本実施の形態では、規定温度を８００として２時間保持することとし、昇温は２００／ｈ、乾燥空気の流量は１０Ｌ／ｍｉｎとする。

【０２１９】

ステップ１５の加熱によって、リチウムと第１の遷移金属の複合酸化物と、その上に被覆された第２の遷移金属の酸化物がトポタキシとなる。つまり第１の領域１０１と第２の領域１０２がトポタキシとなる。

【０２２０】

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

【０２２１】

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

【０２２２】

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

【０２２３】

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

【０２２４】

また、出発原料に含まれたフッ素により、典型元素の偏析が促進される。

【０２２５】

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

【０２２６】

<ステップ１６：冷却>

10

20

30

40

50

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

【０２２７】

<ステップ１７：回収>

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

【０２２８】

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

10

【０２２９】

(実施の形態２)

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

【０２３０】

[正極]

正極は、正極活物質層および正極集電体を有する。

【０２３１】

<正極活物質層>

20

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。

【０２３２】

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

【０２３３】

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

30

【０２３４】

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

【０２３５】

導電助剤としては、例えば天然黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ等の人造黒鉛、炭素繊維などを用いることができる。炭素繊維としては、例えばメソフェーズピッチ系炭素繊維、等方性ピッチ系炭素繊維等の炭素繊維を用いることができる。また炭素繊維として、カーボンナノファイバーやカーボンナノチューブなどを用いることができる。カーボンナノチューブは、例えば気相成長法などで作製することができる。また、導電助剤として、例えばカーボンブラック（アセチレンブラック（ＡＢ）など）、グラファイト（黒鉛）粒子、グラフェン、フラーレンなどの炭素材料を用いることができる。また、例えば、銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金などの金属粉末や金属繊維、導電性セラミックス材料等を用いることができる。

40

【０２３６】

また、導電助剤としてグラフェン化合物を用いてもよい。

【０２３７】

グラフェン化合物は、高い導電性を有するという優れた電気特性と、高い柔軟性および高

50

い機械的強度を有するという優れた物理特性と、を有する場合がある。また、グラフェン化合物は平面的な形状を有する。グラフェン化合物は、接触抵抗の低い面接触を可能とする。また、薄くても導電性が非常に高い場合があり、少ない量で効率よく活物質層内で導電パスを形成することができる。そのため、グラフェン化合物を導電助剤として用いることにより、活物質と導電助剤との接触面積を増大させることができるため好ましい。スプレードライ装置を用いることで、活物質の表面全体を覆って導電助剤であるグラフェン化合物を被膜として形成することが好ましい。また、電気的な抵抗を減少できる場合があるため好ましい。ここでグラフェン化合物として例えば、グラフェンまたはマルチグラフェンまたはRGOを用いることが特に好ましい。ここで、RGOは例えば、酸化グラフェン（graphene oxide：GO）を還元して得られる化合物を指す。

10

【0238】

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。

【0239】

以下では一例として、活物質層200に、導電助剤としてグラフェン化合物を用いる場合の断面構成例を説明する。

20

【0240】

図7（A）に、活物質層200の縦断面図を示す。活物質層200は、粒状の正極活物質100と、導電助剤としてのグラフェン化合物201と、バインダ（図示せず）と、を含む。ここで、グラフェン化合物201として例えばグラフェンまたはマルチグラフェンを用いればよい。ここで、グラフェン化合物201はシート状の形状を有することが好ましい。また、グラフェン化合物201は、複数のマルチグラフェン、または（および）複数のグラフェンが部分的に重なりシート状となっていてよい。

【0241】

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

30

【0242】

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

40

【0243】

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

50

ってもよい。

【0244】

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

【0245】

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

10

【0246】

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。

【0247】

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

20

【0248】

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

30

【0249】

バインダは上記のうち複数を組み合わせて使用してもよい。

【0250】

例えば粘度調整効果の特に優れた材料と、他の材料とを組み合わせ使用してもよい。例えばゴム材料等は接着力や弾性力に優れる反面、溶媒に混合した場合に粘度調整が難しい場合がある。このような場合には例えば、粘度調整効果の特に優れた材料と混合することが好ましい。粘度調整効果の特に優れた材料としては、例えば水溶性高分子を用いるとよい。また、粘度調整効果に特に優れた水溶性高分子としては、前述の多糖類、例えばカルボキシメチルセルロース(CMC)、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースおよびジアセチルセルロース、再生セルロースなどのセルロース誘導体や、澱粉を用いることができる。

40

【0251】

なお、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体は、例えばカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩やアンモニウム塩などの塩とすることにより溶解度が上がり、粘度調整剤としての効果を発揮しやすくなる。溶解度が高くなることにより電極のスラリーを作製する際に活物質や他の構成要素との分散性を高めることもできる。本明細書においては、電極のバインダとして使用するセルロースおよびセルロース誘導体としては、それらの塩も含むものとする。

【0252】

50

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。

【 0 2 5 3 】

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

10

【 0 2 5 4 】

< 正極集電体 >

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

20

【 0 2 5 5 】

[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。

【 0 2 5 6 】

< 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。

30

【 0 2 5 7 】

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

40

【 0 2 5 8 】

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。

【 0 2 5 9 】

50

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。

【0260】

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

10

【0261】

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

【0262】

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

20

【0263】

また、負極活物質として、リチウムと遷移金属の複窒化物である、 Li_3N 型構造をもつ $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ （ $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ）を用いることができる。例えば、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}_3$ は大きな充放電容量（ 900 mAh/g 、 1890 mAh/cm^3 ）を示し好ましい。

【0264】

リチウムと遷移金属の複窒化物を用いると、負極活物質中にリチウムイオンを含むため、正極活物質としてリチウムイオンを含まない V_2O_5 、 Cr_3O_8 等の材料と組み合わせることができる。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。

30

【0265】

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

40

【0266】

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

【0267】

<負極集電体>

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

【0268】

[電解液]

電解液は、溶媒と電解質を有する。電解液の溶媒としては、非プロトン性有機溶媒が好ま

50

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。

【0269】

また、電解液の溶媒として、難燃性および難揮発性であるイオン液体（常温熔融塩）を一つ又は複数用いることで、二次電池の内部短絡や、過充電等によって内部温度が上昇しても、二次電池の破裂や発火などを防ぐことができる。イオン液体は、カチオンとアニオンからなり、有機カチオンとアニオンとを含む。電解液に用いる有機カチオンとして、四級アンモニウムカチオン、三級スルホニウムカチオン、および四級ホスホニウムカチオン等の脂肪族オニウムカチオンや、イミダゾリウムカチオンおよびピリジニウムカチオン等の芳香族カチオンが挙げられる。また、電解液に用いるアニオンとして、1価のアミド系アニオン、1価のメチド系アニオン、フルオロスルホン酸アニオン、パーフルオロアルキルスルホン酸アニオン、テトラフルオロボレートアニオン、パーフルオロアルキルボレートアニオン、ヘキサフルオロホスフェートアニオン、またはパーフルオロアルキルホスフェートアニオン等が挙げられる。

【0270】

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

【0271】

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

【0272】

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

【0273】

また、ポリマーを電解液で膨潤させたポリマーゲル電解質を用いてもよい。

【0274】

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

【0275】

ゲル化されるポリマーとして、シリコーンゲル、アクリルゲル、アクリロニトリルゲル、ポリエチレンオキサイド系ゲル、ポリプロピレンオキサイド系ゲル、フッ素系ポリマーのゲル等を用いることができる。

【0276】

10

20

30

40

50

ポリマーとしては、例えばポリエチレンオキシド（PEO）などのポリアルキレンオキシド構造を有するポリマーや、PVDF、およびポリアクリロニトリル等、およびそれらを含む共重合体等を用いることができる。例えばPVDFとヘキサフルオロプロピレン（HFP）の共重合体であるPVDF-HFPを用いることができる。また、形成されるポリマーは、多孔質形状を有してもよい。

【0277】

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

10

【0278】

[セパレータ]

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

【0279】

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

20

【0280】

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

30

【0281】

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

【0282】

多層構造のセパレータを用いると、セパレータ全体の厚さが薄くても二次電池の安全性を保つことができるため、二次電池の体積あたりの容量を大きくすることができる。

【0283】

40

[外装体]

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

【0284】

[充放電方法]

二次電池の充放電は、たとえば下記のように行うことができる。

50

【 0 2 8 5 】

C C 充電

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

【 0 2 8 6 】

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

10

【 0 2 8 7 】

そして二次電池電圧 V_B が所定の電圧、例えば 4 . 3 V になったときに、充電を停止する。C C 充電を停止すると、図 8 (B) に示すように、スイッチがオフになり、電流 $I = 0$ となる。そのため、内部抵抗 R にかかる電圧 V_R が 0 V となる。そのため、内部抵抗 R での電圧降下がなくなった分、二次電池電圧 V_B が下降する。

【 0 2 8 8 】

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

20

【 0 2 8 9 】

C C C V 充電

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

【 0 2 9 0 】

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

30

【 0 2 9 1 】

そして二次電池電圧 V_B が所定の電圧、例えば 4 . 3 V になったときに、C C 充電から C V 充電に切り替える。C V 充電を行っている間は、図 9 (B) に示すように、定電圧電源のスイッチがオン、定電流電源のスイッチがオフになり、二次電池電圧 V_B が一定となる。一方、二次電池容量 C にかかる電圧 V_C は、時間の経過とともに上昇する。 $V_B = V_R + V_C$ であるため、内部抵抗 R にかかる電圧 V_R は、時間の経過とともに小さくなる。内部抵抗 R にかかる電圧 V_R が小さくなるに従い、 $V_R = R \times I$ のオームの法則により、二次電池に流れる電流 I も小さくなる。

40

【 0 2 9 2 】

そして二次電池に流れる電流 I が所定の電流、例えば 0 . 0 1 C 相当の電流となったとき、充電を停止する。C C C V 充電を停止すると、図 9 (C) に示すように、全てのスイッチがオフになり、電流 $I = 0$ となる。そのため、内部抵抗 R にかかる電圧 V_R が 0 V となる。しかし、C V 充電により内部抵抗 R にかかる電圧 V_R が十分に小さくなっているため、内部抵抗 R での電圧降下がなくなっても、二次電池電圧 V_B はほとんど降下しない。

【 0 2 9 3 】

C C C V 充電を行っている間と、C C C V 充電を停止してからの、二次電池電圧 V_B と充電電流の例を図 9 (D) に示す。C C C V 充電を停止しても、二次電池電圧 V_B がほとん

50

ど降下しない様子が示されている。

【 0 2 9 4 】

ＣＣ放電

次に、放電方法の１つであるＣＣ放電について説明する。ＣＣ放電は、放電期間のすべてで一定の電流を二次電池から流し、二次電池電圧 V_B が所定の電圧、例えば 2 . 5 V になったときに放電を停止する放電方法である。

【 0 2 9 5 】

ＣＣ放電を行っている間の二次電池電圧 V_B と放電電流の例を図 1 0 に示す。放電が進むに従い、二次電池電圧 V_B が降下していく様子が示されている。

【 0 2 9 6 】

次に、放電レート及び充電レートについて説明する。放電レートとは、電池容量に対する放電時の電流の相対的な比率であり、単位 C で表される。定格容量 X (A h) の電池において、1 C 相当の電流は、 X (A) である。2 X (A) の電流で放電させた場合は、2 C で放電させたといい、 $X / 5$ (A) の電流で放電させた場合は、0 . 2 C で放電させたという。また、充電レートも同様であり、2 X (A) の電流で充電させた場合は、2 C で充電させたといい、 $X / 5$ (A) の電流で充電させた場合は、0 . 2 C で充電させたという。

【 0 2 9 7 】

(実施の形態 3)

本実施の形態では、先の実施の形態で説明した正極活物質 1 0 0 を有する二次電池の形状の例について説明する。本実施の形態で説明する二次電池に用いる材料は、先の実施の形態の記載を参酌することができる。

【 0 2 9 8 】

[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 1 1 (A) はコイン型 (単層偏平型) の二次電池の外観図であり、図 1 1 (B) は、その断面図である。

【 0 2 9 9 】

コイン型の二次電池 3 0 0 は、正極端子を兼ねた正極缶 3 0 1 と負極端子を兼ねた負極缶 3 0 2 とが、ポリプロピレン等で形成されたガスケット 3 0 3 で絶縁シールされている。正極 3 0 4 は、正極集電体 3 0 5 と、これと接するように設けられた正極活物質層 3 0 6 により形成される。また、負極 3 0 7 は、負極集電体 3 0 8 と、これに接するように設けられた負極活物質層 3 0 9 により形成される。

【 0 3 0 0 】

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

【 0 3 0 1 】

正極缶 3 0 1、負極缶 3 0 2 には、電解液に対して耐食性のあるニッケル、アルミニウム、チタン等の金属、又はこれらの合金やこれらと他の金属との合金 (例えばステンレス鋼等) を用いることができる。また、電解液による腐食を防ぐため、ニッケルやアルミニウム等を被覆することが好ましい。正極缶 3 0 1 は正極 3 0 4 と、負極缶 3 0 2 は負極 3 0 7 とそれぞれ電氣的に接続する。

【 0 3 0 2 】

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

【 0 3 0 3 】

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

【 0 3 0 4 】

10

20

30

40

50

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

10

【 0 3 0 5 】

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

【 0 3 0 6 】

[円筒型二次電池]

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

20

【 0 3 0 7 】

図 1 2 (B) は、円筒型の二次電池の断面を模式的に示した図である。中空円柱状の電池缶 6 0 2 の内側には、帯状の正極 6 0 4 と負極 6 0 6 とがセパレータ 6 0 5 を間に挟んで捲回された電池素子が設けられている。図示しないが、電池素子はセンターピンを中心に捲回されている。電池缶 6 0 2 は、一端が閉じられ、他端が開いている。電池缶 6 0 2 には、電解液に対して耐腐食性のあるニッケル、アルミニウム、チタン等の金属、又はこれらの合金やこれらと他の金属との合金（例えば、ステンレス鋼等）を用いることができる。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 6 0 2 の内側において、正極、負極およびセパレータが捲回された電池素子は、対向する一对の絶縁板 6 0 8、6 0 9 により挟まれている。また、電池素子が設けられた電池缶 6 0 2 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。

30

【 0 3 0 8 】

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 6 0 4 には正極端子（正極集電リード）6 0 3 が接続され、負極 6 0 6 には負極端子（負極集電リード）6 0 7 が接続される。正極端子 6 0 3 および負極端子 6 0 7 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 6 0 3 は安全弁機構 6 1 2 に、負極端子 6 0 7 は電池缶 6 0 2 の底にそれぞれ抵抗溶接される。安全弁機構 6 1 2 は、PTC 素子（Positive Temperature Coefficient）6 1 1 を介して正極キャップ 6 0 1 と電氣的に接続されている。安全弁機構 6 1 2 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 6 0 1 と正極 6 0 4 との電氣的な接続を切断するものである。また、PTC 素子 6 1 1 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。

40

【 0 3 0 9 】

また、図 1 2 (C) のように複数の二次電池 6 0 0 を、導電板 6 1 3 および導電板 6 1 4 の間に挟んでモジュール 6 1 5 を構成してもよい。複数の二次電池 6 0 0 は、並列接続さ

50

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。

【0310】

図 12 (D) はモジュール 615 の上面図である。図を明瞭にするために導電板 613 を点線で示した。図 12 (D) に示すようにモジュール 615 は、複数の二次電池 600 を電氣的に接続する導線 616 を有していてもよい。導線 616 上に導電板 613 を重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。

10

【0311】

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

【0312】

[二次電池の構造例]

二次電池の別の構造例について、図 13 乃至図 17 を用いて説明する。

【0313】

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

20

【0314】

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

【0315】

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

30

【0316】

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

【0317】

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

40

【0318】

なお、二次電池の構造は、図 13 に限定されない。

【0319】

例えば、図 14 (A - 1) 及び図 14 (A - 2) に示すように、図 13 (A) 及び図 13 (B) に示す二次電池 913 のうち、対向する一対の面のそれぞれにアンテナを設けてもよい。図 14 (A - 1) は、上記一対の面の一方側方向から見た外観図であり、図 14 (A - 2) は、上記一対の面の他方側方向から見た外観図である。なお、図 13 (A) 及び

50

図 1 3 (B) に示す二次電池と同じ部分については、図 1 3 (A) 及び図 1 3 (B) に示す二次電池の説明を適宜援用できる。

【 0 3 2 0 】

図 1 4 (A - 1) に示すように、二次電池 9 1 3 の一対の面の一方に層 9 1 6 を挟んでアンテナ 9 1 4 が設けられ、図 1 4 (A - 2) に示すように、二次電池 9 1 3 の一対の面の他方に層 9 1 7 を挟んでアンテナ 9 1 8 が設けられる。層 9 1 7 は、例えば二次電池 9 1 3 による電磁界を遮蔽することができる機能を有する。層 9 1 7 としては、例えば磁性体を用いることができる。

【 0 3 2 1 】

上記構造にすることにより、アンテナ 9 1 4 及びアンテナ 9 1 8 の両方のサイズを大きくすることができる。アンテナ 9 1 8 は、例えば、外部機器とのデータ通信を行うことができる機能を有する。アンテナ 9 1 8 には、例えばアンテナ 9 1 4 に適用可能な形状のアンテナを適用することができる。アンテナ 9 1 8 を介した二次電池と他の機器との通信方式としては、NFC 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。

10

【 0 3 2 2 】

又は、図 1 4 (B - 1) に示すように、図 1 3 (A) 及び図 1 3 (B) に示す二次電池 9 1 3 に表示装置 9 2 0 を設けてもよい。表示装置 9 2 0 は、端子 9 1 1 に電氣的に接続される。なお、表示装置 9 2 0 が設けられる部分にラベル 9 1 0 を設けなくてもよい。なお、図 1 3 (A) 及び図 1 3 (B) に示す二次電池と同じ部分については、図 1 3 (A) 及び図 1 3 (B) に示す二次電池の説明を適宜援用できる。

20

【 0 3 2 3 】

表示装置 9 2 0 には、例えば充電中であるか否かを示す画像、蓄電量を示す画像などを表示してもよい。表示装置 9 2 0 としては、例えば電子ペーパー、液晶表示装置、エレクトロルミネセンス (E L ともいう) 表示装置などを用いることができる。例えば、電子ペーパーを用いることにより表示装置 9 2 0 の消費電力を低減することができる。

【 0 3 2 4 】

又は、図 1 4 (B - 2) に示すように、図 1 3 (A) 及び図 1 3 (B) に示す二次電池 9 1 3 にセンサ 9 2 1 を設けてもよい。センサ 9 2 1 は、端子 9 2 2 を介して端子 9 1 1 に電氣的に接続される。なお、図 1 3 (A) 及び図 1 3 (B) に示す二次電池と同じ部分については、図 1 3 (A) 及び図 1 3 (B) に示す二次電池の説明を適宜援用できる。

30

【 0 3 2 5 】

センサ 9 2 1 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 9 2 1 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 9 1 2 内のメモリに記憶しておくこともできる。

【 0 3 2 6 】

さらに、二次電池 9 1 3 の構造例について図 1 5 及び図 1 6 を用いて説明する。

【 0 3 2 7 】

図 1 5 (A) に示す二次電池 9 1 3 は、筐体 9 3 0 の内部に端子 9 5 1 と端子 9 5 2 が設けられた捲回体 9 5 0 を有する。捲回体 9 5 0 は、筐体 9 3 0 の内部で電解液に含浸される。端子 9 5 2 は、筐体 9 3 0 に接し、端子 9 5 1 は、絶縁材などを用いることにより筐体 9 3 0 に接していない。なお、図 1 5 (A) では、便宜のため、筐体 9 3 0 を分離して図示しているが、実際は、捲回体 9 5 0 が筐体 9 3 0 に覆われ、端子 9 5 1 及び端子 9 5 2 が筐体 9 3 0 の外に延在している。筐体 9 3 0 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。

40

【 0 3 2 8 】

なお、図 1 5 (B) に示すように、図 1 5 (A) に示す筐体 9 3 0 を複数の材料によって形成してもよい。例えば、図 1 5 (B) に示す二次電池 9 1 3 は、筐体 9 3 0 a と筐体 9

50

30b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。

【0329】

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。

【0330】

さらに、捲回体950の構造について図16に示す。捲回体950は、負極931と、正極932と、セパレータ933と、を有する。捲回体950は、セパレータ933を挟んで負極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。

10

【0331】

負極931は、端子951及び端子952の一方を介して図13に示す端子911に接続される。正極932は、端子951及び端子952の他方を介して図13に示す端子911に接続される。

【0332】

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

20

【0333】

[ラミネート型二次電池]

次に、ラミネート型の二次電池の例について、図17乃至図23を参照して説明する。ラミネート型の二次電池は、可撓性を有する構成とすれば、可撓性を有する部位を少なくとも一部有する電子機器に実装すれば、電子機器の変形に合わせて二次電池も曲げることもできる。

【0334】

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

30

【0335】

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

【0336】

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

40

【0337】

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

50

【 0 3 3 8 】

また、図 1 7 (B) および図 1 7 (C) では 2 枚のフィルムを用いる例を示しているが、1 枚のフィルムを折り曲げることによって空間を形成し、その空間に上述した捲回体 9 9 3 を収納してもよい。

【 0 3 3 9 】

正極 9 9 5 に、先の実施の形態で説明した正極活物質を用いることで、高容量でサイクル特性に優れた二次電池 9 8 0 とすることができる。

【 0 3 4 0 】

また図 1 7 では外装体となるフィルムにより形成された空間に捲回体を有する二次電池 9 8 0 の例について説明したが、たとえば図 1 8 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。

10

【 0 3 4 1 】

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

【 0 3 4 2 】

20

図 1 8 (A) に示すラミネート型の二次電池 5 0 0 において、正極集電体 5 0 1 および負極集電体 5 0 4 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 5 0 1 および負極集電体 5 0 4 の一部は、外装体 5 0 9 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 5 0 1 および負極集電体 5 0 4 を、外装体 5 0 9 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 5 0 1、或いは負極集電体 5 0 4 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。

【 0 3 4 3 】

ラミネート型の二次電池 5 0 0 において、外装体 5 0 9 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。

30

【 0 3 4 4 】

また、ラミネート型の二次電池 5 0 0 の断面構造の一例を図 1 8 (B) に示す。図 1 8 (A) では簡略のため、2 つの集電体で構成する例を示しているが、実際は、複数の電極層で構成する。

【 0 3 4 5 】

図 1 8 (B) では、一例として、電極層数を 1 6 としている。なお、電極層数を 1 6 としても二次電池 5 0 0 は、可撓性を有する。図 1 8 (B) では負極集電体 5 0 4 が 8 層と、正極集電体 5 0 1 が 8 層の合計 1 6 層の構造を示している。なお、図 1 8 (B) は負極の取り出し部の断面を示しており、8 層の負極集電体 5 0 4 を超音波接合させている。勿論、電極層数は 1 6 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。

40

【 0 3 4 6 】

ここで、ラミネート型の二次電池 5 0 0 の外観図の一例を図 1 9 及び図 2 0 に示す。図 1 9 及び図 2 0 は、正極 5 0 3、負極 5 0 6、セパレータ 5 0 7、外装体 5 0 9、正極リード電極 5 1 0 及び負極リード電極 5 1 1 を有する。

【 0 3 4 7 】

図 2 1 (A) は正極 5 0 3 及び負極 5 0 6 の外観図を示す。正極 5 0 3 は正極集電体 5 0

50

1を有し、正極活物質層502は正極集電体501の表面に形成されている。また、正極503は正極集電体501が一部露出する領域(以下、タブ領域という)を有する。負極506は負極集電体504を有し、負極活物質層505は負極集電体504の表面に形成されている。また、負極506は負極集電体504が一部露出する領域、すなわちタブ領域を有する。正極及び負極が有するタブ領域の面積や形状は、図21(A)に示す例に限られない。

【0348】

[ラミネート型二次電池の作製方法]

ここで、図19に外観図を示すラミネート型二次電池の作製方法の一例について、図21(B)、(C)を用いて説明する。

10

【0349】

まず、負極506、セパレータ507及び正極503を積層する。図21(B)に積層された負極506、セパレータ507及び正極503を示す。ここでは負極を5組、正極を4組使用する例を示す。次に、正極503のタブ領域同士の接合と、最表面の正極のタブ領域への正極リード電極510の接合を行う。接合には、例えば超音波溶接等を用いればよい。同様に、負極506のタブ領域同士の接合と、最表面の負極のタブ領域への負極リード電極511の接合を行う。

【0350】

次に外装体509上に、負極506、セパレータ507及び正極503を配置する。

【0351】

20

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

【0352】

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

【0353】

30

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。

【0354】

[曲げることのできる二次電池]

次に、曲げることのできる二次電池の例について図22および図23を参照して説明する。

【0355】

図22(A)に、曲げることのできる二次電池50の上面概略図を示す。図22(B1)、(B2)、(C)にはそれぞれ、図22(A)中の切断線C1-C2、切断線C3-C4、切断線A1-A2における断面概略図である。電池50は、外装体51と、外装体51の内部に收容された正極11aおよび負極11bを有する。正極11aと電氣的に接続されたリード12a、および負極11bと電氣的に接続されたリード12bは、外装体51の外側に延在している。また外装体51で囲まれた領域には、正極11aおよび負極11bに加えて電解液(図示しない)が封入されている。

40

【0356】

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

【0357】

50

図 2 3 (A) に示すように、電池 5 0 は、複数の短冊状の正極 1 1 a、複数の短冊状の負極 1 1 b および複数のセパレータ 1 4 を有する。正極 1 1 a および負極 1 1 b はそれぞれ突出したタブ部分と、タブ以外の部分を有する。正極 1 1 a の一方の面のタブ以外の部分に正極活物質層が形成され、負極 1 1 b の一方の面のタブ以外の部分に負極活物質層が形成される。

【 0 3 5 8 】

正極 1 1 a の正極活物質層の形成されていない面同士、および負極 1 1 b の負極活物質層の形成されていない面同士が接するように、正極 1 1 a および負極 1 1 b は積層される。

【 0 3 5 9 】

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

【 0 3 6 0 】

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

【 0 3 6 1 】

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

【 0 3 6 2 】

外装体 5 1 は、フィルム状の形状を有し、正極 1 1 a および負極 1 1 b を挟むように 2 つに折り曲げられている。外装体 5 1 は、折り曲げ部 6 1 と、一对のシール部 6 2 と、シール部 6 3 と、を有する。一对のシール部 6 2 は、正極 1 1 a および負極 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 6 3 は、リード 1 2 a 及びリード 1 2 b と重なる部分を有し、トップシールとも呼ぶことができる。

【 0 3 6 3 】

外装体 5 1 は、正極 1 1 a および負極 1 1 b と重なる部分に、稜線 7 1 と谷線 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 5 1 のシール部 6 2 及びシール部 6 3 は、平坦であることが好ましい。

【 0 3 6 4 】

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

【 0 3 6 5 】

ここで、負極 1 1 b の幅方向の端部と、シール部 6 2 との間の距離を距離 L_a とする。電池 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 1 1 a および負極 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 5 1 と正極 1 1 a および負極 1 1 b とが強く擦れ、外装体 5 1 が破損してしまう場合がある。特に外装体 5 1 の金属フィルムが露出すると、当該金属フィルムが電解液により腐食されてしまう恐れがある。したがって、距離 L_a を出来るだけ長く設定することが好ましい。一方で、距離 L_a を大きくしすぎると、電池 5 0 の体積が増大してしまう。

【 0 3 6 6 】

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

【 0 3 6 7 】

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

10

20

30

40

50

【 0 3 6 8 】

また、一对のシール部 6 2 の間の距離を距離 Lb としたとき、距離 Lb を負極 1 1 b 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 5 0 に繰り返し曲げるなどの変形を加えたときに、正極 1 1 a および負極 1 1 b と外装体 5 1 とが接触しても、正極 1 1 a および負極 1 1 b の一部が幅方向にずれることができるため、正極 1 1 a および負極 1 1 b と外装体 5 1 とが擦れてしまうことを効果的に防ぐことができる。

【 0 3 6 9 】

例えば、一对のシール部 6 2 の間の距離 Lb と、負極 1 1 b の幅 Wb との差が、正極 1 1 a および負極 1 1 b の厚さ t の 1 . 6 倍以上 6 . 0 倍以下、好ましくは 1 . 8 倍以上 5 . 0 倍以下、より好ましくは、2 . 0 倍以上 4 . 0 倍以下を満たすことが好ましい。

10

【 0 3 7 0 】

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

【 0 3 7 1 】

【数 2】

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

20

【 0 3 7 2 】

ここで、 a は、0 . 8 以上 3 . 0 以下、好ましくは 0 . 9 以上 2 . 5 以下、より好ましくは 1 . 0 以上 2 . 0 以下を満たす。

【 0 3 7 3 】

また、図 2 2 (C) はリード 1 2 a を含む断面であり、電池 5 0、正極 1 1 a および負極 1 1 b の長さ方向の断面に対応する。図 2 2 (C) に示すように、折り曲げ部 6 1 において、正極 1 1 a および負極 1 1 b の長さ方向の端部と、外装体 5 1 との間に空間 7 3 を有することが好ましい。

【 0 3 7 4 】

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

30

【 0 3 7 5 】

電池 5 0 を曲げると、曲げの外側に位置する外装体 5 1 の一部は伸び、内側に位置する他の一部は縮むように変形する。より具体的には、外装体 5 1 の外側に位置する部分は、波の振幅が小さく、且つ波の周期が大きくなるように変形する。一方、外装体 5 1 の内側に位置する部分は、波の振幅が大きく、且つ波の周期が小さくなるように変形する。このように、外装体 5 1 が変形することにより、曲げに伴って外装体 5 1 にかかる応力が緩和されるため、外装体 5 1 を構成する材料自体が伸縮する必要がない。その結果、外装体 5 1 は破損することなく、小さな力で電池 5 0 を曲げることができる。

【 0 3 7 6 】

40

また、図 2 2 (D) に示すように、電池 5 0 を曲げると、正極 1 1 a および負極 1 1 b とがそれぞれ相対的にずれる。このとき、複数の積層された正極 1 1 a および負極 1 1 b は、シール部 6 3 側の一端が固定部材 1 7 で固定されているため、折り曲げ部 6 1 に近いほどずれ量が大きくなるように、それぞれずれる。これにより、正極 1 1 a および負極 1 1 b にかかる応力が緩和され、正極 1 1 a および負極 1 1 b 自体が伸縮する必要がない。その結果、正極 1 1 a および負極 1 1 b が破損することなく電池 5 0 を曲げることができる。

【 0 3 7 7 】

また、正極 1 1 a および負極 1 1 b の端部と、外装体 5 1 との間に空間 7 3 を有していることにより、曲げた時に、内側に位置する正極 1 1 a および負極 1 1 b の端部が、外装体

50

5 1 に接触することなく、相対的にずれることができる。

【 0 3 7 8 】

図 2 2 および図 2 3 で例示した電池 5 0 は、繰り返し曲げ伸ばしを行っても、外装体の破損、正極 1 1 a および負極 1 1 b の破損などが生じにくく、電池特性も劣化しにくい電池である。電池 5 0 が有する正極 1 1 a に、先の実施の形態で説明した正極活物質を用いることで、さらにサイクル特性に優れた電池とすることができる。

【 0 3 7 9 】

(実施の形態 4)

本実施の形態では、本発明の一態様である二次電池を電子機器に実装する例について説明する。

10

【 0 3 8 0 】

まず実施の形態 3 の一部で説明した、曲げることのできる二次電池を電子機器に実装する例を図 2 4 (A) 乃至図 2 4 (G) に示す。曲げることのできる二次電池を適用した電子機器として、例えば、テレビジョン装置 (テレビ、又はテレビジョン受信機ともいう) 、コンピュータ用などのモニタ、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、デジタルフォトフレーム、携帯電話機 (携帯電話、携帯電話装置ともいう) 、携帯型ゲーム機、携帯情報端末、音響再生装置、パチンコ機などの大型ゲーム機などが挙げられる。

【 0 3 8 1 】

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。

20

【 0 3 8 2 】

図 2 4 (A) は、携帯電話機の一例を示している。携帯電話機 7 4 0 0 は、筐体 7 4 0 1 に組み込まれた表示部 7 4 0 2 の他、操作ボタン 7 4 0 3、外部接続ポート 7 4 0 4、スピーカ 7 4 0 5、マイク 7 4 0 6などを備えている。なお、携帯電話機 7 4 0 0 は、二次電池 7 4 0 7 を有している。上記の二次電池 7 4 0 7 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。

【 0 3 8 3 】

図 2 4 (B) は、携帯電話機 7 4 0 0 を湾曲させた状態を示している。携帯電話機 7 4 0 0 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 7 4 0 7 も湾曲される。また、その時、曲げられた二次電池 7 4 0 7 の状態を図 2 4 (C) に示す。二次電池 7 4 0 7 は薄型の蓄電池である。二次電池 7 4 0 7 は曲げられた状態で固定されている。なお、二次電池 7 4 0 7 は集電体 7 4 0 9 と電氣的に接続されたリード電極 7 4 0 8 を有している。例えば、集電体 7 4 0 9 は銅箔であり、一部ガリウムと合金化させて、集電体 7 4 0 9 と接する活物質層との密着性を向上し、二次電池 7 4 0 7 が曲げられた状態での信頼性が高い構成となっている。

30

【 0 3 8 4 】

図 2 4 (D) は、バングル型の表示装置の一例を示している。携帯表示装置 7 1 0 0 は、筐体 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 2 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が変化する。なお、曲線の任意の点における曲がり具合を相当する円の半径の値で表したものを曲率半径であり、曲率半径の逆数を曲率と呼ぶ。具体的には、曲率半径が 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。

40

【 0 3 8 5 】

図 2 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などを備える。

50

【 0 3 8 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 3 8 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 3 8 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 3 8 9 】

また、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 3 9 0 】

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

【 0 3 9 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 2 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 3 9 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 3 9 3 】

図 2 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。

【 0 3 9 4 】

表示部 7 3 0 4 はその表示面が湾曲しており、湾曲した表示面に沿って表示を行うことができる。また、表示装置 7 3 0 0 は、通信規格された近距離無線通信などにより、表示状況を変更することができる。

【 0 3 9 5 】

また、表示装置 7 3 0 0 は入出力端子を備え、他の情報端末とコネクタを介して直接データのやりとりを行うことができる。また入出力端子を介して充電を行うこともできる。なお、充電動作は入出力端子を介さずに無線給電により行ってもよい。

【 0 3 9 6 】

表示装置 7 3 0 0 が有する二次電池として本発明の一態様の二次電池を用いることで、軽量で長寿命な表示装置を提供できる。

【 0 3 9 7 】

また、先の実施の形態で示したサイクル特性のよい二次電池を電子機器に実装する例を図

10

20

30

40

50

２４（Ｈ）、図２５および図２６を用いて説明する。

【０３９８】

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

【０３９９】

図２４（Ｈ）はタバコ収容喫煙装置（電子タバコ）とも呼ばれる装置の斜視図である。図２４（Ｈ）において電子タバコ７５００は、加熱素子を含むアトマイザ７５０１と、アトマイザに電力を供給する二次電池７５０４と、液体供給ボトルやセンサなどを含むカートリッジ７５０２で構成されている。安全性を高めるため、二次電池７５０４の過充電や過放電を防ぐ保護回路を二次電池７５０４に電氣的に接続してもよい。図２４（Ｈ）に示した二次電池７５０４は、充電機器と接続できるように外部端子を有している。二次電池７５０４は持った場合に先端部分となるため、トータルの長さが短く、且つ、重量が軽いことが望ましい。本発明の一態様の二次電池は高容量、良好なサイクル特性を有するため、長期間に渡って長時間の使用ができる小型であり、且つ、軽量の電子タバコ７５００を提供できる。

【０４００】

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

【０４０１】

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。

【０４０２】

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

【０４０３】

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

【０４０４】

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

【０４０５】

また、表示モード切り替えスイッチ９６２６は、縦表示又は横表示などの表示の向きを切り替え、白黒表示やカラー表示の切り替えなどを選択できる。省電力モード切り替えス

10

20

30

40

50

タッチ 9 6 2 5 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。

【 0 4 0 6 】

また、図 2 5 (A) では表示部 9 6 3 1 b と表示部 9 6 3 1 a の表示面積が同じ例を示しているが特に限定されず、一方のサイズともう一方のサイズが異なってもよく、表示の品質も異なってもよい。例えば一方が他方よりも高精細な表示を行える表示パネルとしてもよい。

【 0 4 0 7 】

図 2 5 (B) は、閉じた状態であり、タブレット型端末は、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 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 0 8 】

なお、タブレット型端末 9 6 0 0 は 2 つ折り可能なため、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 a、表示部 9 6 3 1 b 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 0 9 】

また、この他にも図 2 5 (A) および図 2 5 (B) に示したタブレット型端末は、様々な情報（静止画、動画、テキスト画像など）を表示する機能、カレンダー、日付又は時刻などを表示部に表示する機能、表示部に表示した情報をタッチ入力操作又は編集するタッチ入力機能、様々なソフトウェア（プログラム）によって処理を制御する機能、等を有することができる。

【 0 4 1 0 】

タブレット型端末の表面に装着された太陽電池 9 6 3 3 によって、電力をタッチパネル、表示部、又は映像信号処理部等に供給することができる。なお、太陽電池 9 6 3 3 は、筐体 9 6 3 0 の片面又は両面に設けることができ、蓄電体 9 6 3 5 の充電を効率的に行う構成とすることができる。なお蓄電体 9 6 3 5 としては、リチウムイオン電池を用いると、小型化を図れる等の利点がある。

【 0 4 1 1 】

また、図 2 5 (B) に示す充放電制御回路 9 6 3 4 の構成、および動作について図 2 5 (C) にブロック図を示し説明する。図 2 5 (C) には、太陽電池 9 6 3 3、蓄電体 9 6 3 5、D C D C コンバータ 9 6 3 6、コンバータ 9 6 3 7、スイッチ S W 1 乃至 S W 3、表示部 9 6 3 1 について示しており、蓄電体 9 6 3 5、D C D C コンバータ 9 6 3 6、コンバータ 9 6 3 7、スイッチ S W 1 乃至 S W 3 が、図 2 5 (B) に示す充放電制御回路 9 6 3 4 に対応する箇所となる。

【 0 4 1 2 】

まず外光により太陽電池 9 6 3 3 により発電がされる場合の動作の例について説明する。太陽電池で発電した電力は、蓄電体 9 6 3 5 を充電するための電圧となるよう D C D C コンバータ 9 6 3 6 で昇圧又は降圧がなされる。そして、表示部 9 6 3 1 の動作に太陽電池 9 6 3 3 からの電力が用いられる際にはスイッチ S W 1 をオンにし、コンバータ 9 6 3 7 で表示部 9 6 3 1 に必要な電圧に昇圧又は降圧をすることとなる。また、表示部 9 6 3 1 での表示を行わない際には、S W 1 をオフにし、S W 2 をオンにして蓄電体 9 6 3 5 の充電を行う構成とすればよい。

【 0 4 1 3 】

なお太陽電池 9 6 3 3 については、発電手段の一例として示したが、特に限定されず、圧電素子（ピエゾ素子）や熱電変換素子（ペルティエ素子）などの他の発電手段による蓄電

10

20

30

40

50

体 9 6 3 5 の充電を行う構成であってもよい。例えば、無線（非接触）で電力を送受信して充電する無接点電力伝送モジュールや、また他の充電手段を組み合わせる構成としてもよい。

【 0 4 1 4 】

図 2 6 に、他の電子機器の例を示す。図 2 6 において、表示装置 8 0 0 0 は、本発明の一態様に係る二次電池 8 0 0 4 を用いた電子機器の一例である。具体的に、表示装置 8 0 0 0 は、TV 放送受信用の表示装置に相当し、筐体 8 0 0 1、表示部 8 0 0 2、スピーカ部 8 0 0 3、二次電池 8 0 0 4 等を有する。本発明の一態様に係る二次電池 8 0 0 4 は、筐体 8 0 0 1 の内部に設けられている。表示装置 8 0 0 0 は、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池 8 0 0 4 に蓄積された電力を用いることもできる。よって、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時でも、本発明の一態様に係る二次電池 8 0 0 4 を無停電電源として用いることで、表示装置 8 0 0 0 の利用が可能となる。

10

【 0 4 1 5 】

表示部 8 0 0 2 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。

【 0 4 1 6 】

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。

20

【 0 4 1 7 】

図 2 6 において、据え付け型の照明装置 8 1 0 0 は、本発明の一態様に係る二次電池 8 1 0 3 を用いた電子機器の一例である。具体的に、照明装置 8 1 0 0 は、筐体 8 1 0 1、光源 8 1 0 2、二次電池 8 1 0 3 等を有する。図 2 6 では、二次電池 8 1 0 3 が、筐体 8 1 0 1 及び光源 8 1 0 2 が据え付けられた天井 8 1 0 4 の内部に設けられている場合を例示しているが、二次電池 8 1 0 3 は、筐体 8 1 0 1 の内部に設けられていても良い。照明装置 8 1 0 0 は、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池 8 1 0 3 に蓄積された電力を用いることもできる。よって、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時でも、本発明の一態様に係る二次電池 8 1 0 3 を無停電電源として用いることで、照明装置 8 1 0 0 の利用が可能となる。

30

【 0 4 1 8 】

なお、図 2 6 では天井 8 1 0 4 に設けられた据え付け型の照明装置 8 1 0 0 を例示しているが、本発明の一態様に係る二次電池は、天井 8 1 0 4 以外、例えば側壁 8 1 0 5、床 8 1 0 6、窓 8 1 0 7 等に設けられた据え付け型の照明装置に用いることもできるし、卓上型の照明装置などに用いることもできる。

【 0 4 1 9 】

また、光源 8 1 0 2 には、電力を利用して人工的に光を得る人工光源を用いることができる。具体的には、白熱電球、蛍光灯などの放電ランプ、LED や有機 EL 素子などの発光素子が、上記人工光源の一例として挙げられる。

40

【 0 4 2 0 】

図 2 6 において、室内機 8 2 0 0 及び室外機 8 2 0 4 を有するエアコンディショナーは、本発明の一態様に係る二次電池 8 2 0 3 を用いた電子機器の一例である。具体的に、室内機 8 2 0 0 は、筐体 8 2 0 1、送風口 8 2 0 2、二次電池 8 2 0 3 等を有する。図 2 6 では、二次電池 8 2 0 3 が、室内機 8 2 0 0 に設けられている場合を例示しているが、二次電池 8 2 0 3 は室外機 8 2 0 4 に設けられていても良い。或いは、室内機 8 2 0 0 と室外機 8 2 0 4 の両方に、二次電池 8 2 0 3 が設けられていても良い。エアコンディショナーは、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池 8 2 0 3 に蓄積された電力を用いることもできる。特に、室内機 8 2 0 0 と室外機 8 2 0 4 の両方に二次電池 8 2 0 3 が設けられている場合、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時で

50

も、本発明の一態様に係る二次電池 8 2 0 3 を無停電電源として用いることで、エアコンディショナーの利用が可能となる。

【 0 4 2 1 】

なお、図 2 6 では、室内機と室外機で構成されるセパレート型のエアコンディショナーを例示しているが、室内機の機能と室外機の機能とを 1 つの筐体に有する一体型のエアコンディショナーに、本発明の一態様に係る二次電池を用いることもできる。

【 0 4 2 2 】

図 2 6 において、電気冷凍冷蔵庫 8 3 0 0 は、本発明の一態様に係る二次電池 8 3 0 4 を用いた電子機器の一例である。具体的に、電気冷凍冷蔵庫 8 3 0 0 は、筐体 8 3 0 1、冷蔵室用扉 8 3 0 2、冷凍室用扉 8 3 0 3、二次電池 8 3 0 4 等を有する。図 2 6 では、二次電池 8 3 0 4 が、筐体 8 3 0 1 の内部に設けられている。電気冷凍冷蔵庫 8 3 0 0 は、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池 8 3 0 4 に蓄積された電力を用いることもできる。よって、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時でも、本発明の一態様に係る二次電池 8 3 0 4 を無停電電源として用いることで、電気冷凍冷蔵庫 8 3 0 0 の利用が可能となる。

10

【 0 4 2 3 】

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

20

【 0 4 2 4 】

また、電子機器が使用されない時間帯、特に、商用電源の供給元が供給可能な総電力量のうち、実際に使用される電力量の割合（電力使用率と呼ぶ）が低い時間帯において、二次電池に電力を蓄えておくことで、上記時間帯以外において電力使用率が高まるのを抑えることができる。例えば、電気冷凍冷蔵庫 8 3 0 0 の場合、気温が低く、冷蔵室用扉 8 3 0 2、冷凍室用扉 8 3 0 3 の開閉が行われない夜間において、二次電池 8 3 0 4 に電力を蓄える。そして、気温が高くなり、冷蔵室用扉 8 3 0 2、冷凍室用扉 8 3 0 3 の開閉が行われる昼間において、二次電池 8 3 0 4 を補助電源として用いることで、昼間の電力使用率を低く抑えることができる。

【 0 4 2 5 】

30

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

【 0 4 2 6 】

（実施の形態 5）

本実施の形態では、車両に本発明の一態様である二次電池を搭載する例を示す。

【 0 4 2 7 】

40

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

【 0 4 2 8 】

図 2 7 において、本発明の一態様である二次電池を用いた車両を例示する。図 2 7（A）に示す自動車 8 4 0 0 は、走行のための動力源として電気モーターを用いる電気自動車である。または、走行のための動力源として電気モーターとエンジンを適宜選択して用いることが可能なハイブリッド自動車である。本発明の一態様を用いることで、航続距離の長い車両を実現することができる。また、自動車 8 4 0 0 は二次電池を有する。二次電池は、車内の床部分に対して、図 1 2（C）および図 1 2（D）に示した二次電池のモジュー

50

ルを並べて使用すればよい。また、図 17 に示す二次電池を複数組み合わせた電池パックを車内の床部分に対して設置してもよい。二次電池は電気モーター 8406 を駆動するだけでなく、ヘッドライト 8401 やルームライト（図示せず）などの発光装置に電力を供給することができる。

【0429】

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

【0430】

図 27 (B) に示す自動車 8500 は、自動車 8500 が有する二次電池にプラグイン方式や非接触給電方式等により外部の充電設備から電力供給を受けて、充電することができる。図 27 (B) に、地上設置型の充電装置 8021 から自動車 8500 に搭載された二次電池 8024 に、ケーブル 8022 を介して充電を行っている状態を示す。充電に際しては、充電方法やコネクタの規格等は CHADEMO（登録商標）やコンボ等の所定の方式で適宜行えばよい。充電装置 8021 は、商用施設に設けられた充電ステーションでもよく、また家庭の電源であってもよい。例えば、プラグイン技術によって、外部からの電力供給により自動車 8500 に搭載された二次電池 8024 を充電することができる。充電は、ACDC コンバータ等の変換装置を介して、交流電力を直流電力に変換して行うことができる。

10

【0431】

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

20

【0432】

また、図 27 (C) は、本発明の一態様の二次電池を用いた二輪車の一例である。図 27 (C) に示すスクータ 8600 は、二次電池 8602、サイドミラー 8601、方向指示灯 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。

30

【0433】

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

【0434】

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

40

【0435】

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】

50

【 0 4 3 6 】

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

【 0 4 3 7 】

[正極活物質の作製]

サンプル 0 1 本実施例では、サンプル 0 1 の正極活物質として、第 1 の領域が有するリチウムと第 1 の遷移金属の複合酸化物として、コバルト酸リチウムを有し、第 2 の領域が有する、第 2 の遷移金属の酸化物として、チタン酸リチウムを有し、第 3 の領域が有する、典型元素の酸化物として、酸化マグネシウムを有するものを作製した。

10

【 0 4 3 8 】

本実施例では、出発原料としてコバルト酸リチウム粒子 (日本化学工業株式会社製、商品名 : C - 2 0 F) を用いた。そのため本実施例では、実施の形態 1 で説明したステップ 1 2 およびステップ 1 3 を省略した。なお上記コバルト酸リチウム粒子は、粒径が約 2 0 μ m であり、 X P S で分析可能な領域にフッ素、マグネシウム、カルシウム、ナトリウム、シリコン、硫黄、リンを含むコバルト酸リチウム粒子である。

【 0 4 3 9 】

次に、ステップ 1 4 としてマグネシウムとフッ素を含むコバルト酸リチウム粒子にゾルゲル法によりチタンを含む材料を被覆した。具体的には、イソプロパノールに T T I P を溶解し、 T T I P のイソプロパノール溶液を作製した。そして該溶液に、コバルト酸リチウム粒子を混合した。 T T I P がマグネシウムとフッ素を含むコバルト酸リチウムに対して 0 . 0 1 m l / g となるように混合した。

20

【 0 4 4 0 】

上記混合液を、マグネチックスターラーで 4 時間、 2 5 $^{\circ}$ C、湿度 9 0 % R H の条件下で撹拌した。この処理により、雰囲気中の水と T T I P で加水分解および重縮合反応を起こさせ、マグネシウムとフッ素を有するコバルト酸リチウム粒子の表面に、チタンを含む層を形成させた。

【 0 4 4 1 】

上記の処理を終えた混合液をろ過し、残渣を回収した。ろ過のフィルターには、桐山ろ紙 (N o . 4) を用いた。

30

【 0 4 4 2 】

回収した残渣を、 7 0 $^{\circ}$ C で 1 時間、真空乾燥した。

【 0 4 4 3 】

次に、チタンを有する材料で被覆されたコバルト酸リチウム粒子を加熱した。マッフル炉を用いて、乾燥空気の流量は 1 0 L / m i n とし、 8 0 0 $^{\circ}$ C (昇温 2 0 0 $^{\circ}$ C / 時間)、保持時間 2 時間で加熱した。乾燥空気は、露点 - 1 0 9 $^{\circ}$ C 以下のものを用いた。

【 0 4 4 4 】

次に、加熱された粒子を室温まで冷却した。保持温度から室温までの降温時間は 1 0 ~ 1 5 時間とした。その後、解砕処理を行った。解砕処理は、ふるいにかけることにより行い、ふるいは目開きが 5 3 μ m のものを用いた。

40

【 0 4 4 5 】

最後に冷却された粒子を回収し、サンプル 0 1 の正極活物質を得た。

【 0 4 4 6 】

サンプル 0 2 サンプル 0 2 は比較例として、チタンを含む材料を被覆せずに、マグネシウムとフッ素を有するコバルト酸リチウム粒子を加熱して作製した。

【 0 4 4 7 】

マグネシウムとフッ素を有するコバルト酸リチウム粒子は、日本化学工業製 (製品名 ; C - 2 0 F) を用いた。

【 0 4 4 8 】

50

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

【0449】

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

【0450】

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

【0451】

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

【0452】

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

【0453】

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

【0454】

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

【0455】

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

【0456】

コバルト酸リチウム粒子は、日本化学工業製（製品名；C-10N）を用いた。

【0457】

サンプル04は、被覆層をもたない正極活物質である。

【0458】

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

【0459】

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

【0460】

サンプル01からサンプル05までの条件を表1に示す。

【0461】

【表1】

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

【0462】

[S T E M]

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

【 0 4 6 3 】

[S T E M - F F T]

図 28 に示す S T E M 像中の 103 F F T で示す領域の、F F T（高速フーリエ変換）像を図 29（A1）に示した。図 29（A2）は、図 29（A1）の中心点 O を十字で示し、輝点 A、B、C を丸で囲って示した図である。同様に、102 F F T で示す領域の F F T 像を図 29（B1）に示した。図 29（B2）は、図 29（B1）の中心点 O を十字で示し、輝点 A、B、C を丸で囲って示した図である。また 101 F F T で示す領域の F F T 像を図 29（C1）に示した。図 29（C2）は、図 29（C1）の中心点 O を十字で示し、輝点 A、B、C を丸で囲って示した図である。

【 0 4 6 4 】

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

【 0 4 6 5 】

同様に、図 29（B2）に示した輝点 A と中心点 O 間の距離は、 $d = 0.238 \text{ nm}$ であった。輝点 B と中心点 O 間の距離は、 $d = 0.225 \text{ nm}$ であった。輝点 C と中心点 O 間の距離は、 $d = 0.198 \text{ nm}$ であった。また、 $\angle COA = 123^\circ$ 、 $\angle COB = 52^\circ$ 、 $\angle AOB = 71^\circ$ であった。これらの結果から、102 F F T で示す領域はチタン酸リチウム（ LiTiO_2 、立方晶）を含むことが推察された。

【 0 4 6 6 】

図 29（C2）に示した輝点 A と中心点 O 間の距離は、 $d = 0.240 \text{ nm}$ であった。輝点 B と中心点 O 間の距離は、 $d = 0.235 \text{ nm}$ であった。輝点 C と中心点 O 間の距離は、 $d = 0.196 \text{ nm}$ であった。また、 $\angle COA = 126^\circ$ 、 $\angle COB = 52^\circ$ 、 $\angle AOB = 74^\circ$ であった。これらの結果から、101 F F T で示す領域はコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 、Rhombohedral）を含むことが推察された。

【 0 4 6 7 】

[E D X]

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

【 0 4 6 8 】

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

【 0 4 6 9 】

次にサンプル 0 5 の比較例の正極活物質の、H A A D F - S T E M 像および E D X を用いた元素マッピング像を図 3 1 に示す。図 3 1 (A 1) は H A A D F - S T E M 像、図 3 1 (A 2) は酸素原子マッピング像、図 3 1 (B 1) はコバルト原子マッピング像、図 3 1 (B 2) はフッ素原子マッピング像、図 3 1 (C 1) はチタン原子マッピング像、図 3 1 (C 2) はマグネシウム原子マッピング像である。

【 0 4 7 0 】

図 3 1 (B 2) および図 3 1 (C 2) に示すように、加熱を行っていないサンプル 0 5 でも、マグネシウムおよびフッ素がある程度表面近傍に偏在していることが明らかとなった。

10

【 0 4 7 1 】

[E D X 線状分析]

また、サンプル 0 1 の正極活物質の表面近傍の断面について、T E M - E D X で線状分析を行った結果を図 3 2 に示す。図 3 2 はサンプル 0 1 の正極活物質の外と正極活物質の内部を結ぶ線上で検出されたデータをグラフにしたもので、距離 0 n m は正極活物質の外、距離 1 4 n m は粒子の内部である。E D X は分析領域が広がりがちなため、電子線照射の中心だけでなくその周囲の元素も検出される場合がある。

【 0 4 7 2 】

図 3 2 に示すように、サンプル 0 1 の正極活物質の表面近傍にはマグネシウムとチタンのピークが存在し、マグネシウムの分布の方が、チタンの分布よりも表面に近いことが明らかとなった。またマグネシウムのピークの方が、チタンのピークよりも表面に近いことが明らかとなった。また、コバルトと酸素は正極活物質粒子の最表面から存在していることが推測された。

20

【 0 4 7 3 】

なお図 3 2 ではフッ素はほとんど検出されなかったが、これは E D X では軽元素であるフッ素が検出されにくいと考えられた。

【 0 4 7 4 】

上記の S T E M 像、F F T 像および E D X を用いた元素マッピング像、E D X 線状分析から、サンプル 0 1 は、本発明の一態様である、第 1 の領域としてコバルト酸リチウムを有し、第 2 の領域としてリチウムと、チタンと、コバルトと、酸素と、を有し、第 3 の領域としてマグネシウムと、酸素と、を有する正極活物質であることが確認された。また、サンプル 0 1 では第 2 の領域の一部と第 3 の領域の一部が重なっていることが明らかとなった。

30

【 0 4 7 5 】

また図 3 2 のグラフでは、酸素の検出量は距離 4 n m 以上で安定している。そこで本実施例では、この安定した領域の酸素の検出量の平均値 O_{ave} を求め、平均値 O_{ave} の 50 % の値、 $0.5 O_{ave}$ に最も近い測定値を示した測定点の距離 x を、正極活物質の粒子の表面であると推定することとした。

【 0 4 7 6 】

本実施例において、距離 4 n m 以上 1 4 n m 以下の範囲の酸素の検出量の平均 O_{ave} は 6 7 4 . 2 であった。6 7 4 . 2 の 50 % である 3 3 7 . 1 に最も近い測定値を示した測定点の x 軸は、距離 1 . 7 1 n m であった。そこで、本実施例では図 3 2 のグラフにおける距離 1 . 7 1 n m が、正極活物質の粒子の表面であると推定することとした。

40

【 0 4 7 7 】

正極活物質粒子の表面が図 3 2 中では距離 1 . 7 1 n m であるとする、マグネシウムのピークは正極活物質粒子の表面から 0 . 7 2 n m、チタンのピークは表面から 1 . 0 0 n m であった。

【 0 4 7 8 】

また、マグネシウム濃度がピークの 1 / 5 以上であるのは距離 4 . 4 2 n m、つまり正極活物質粒子の表面から 2 . 7 1 n m までであった。距離 4 . 5 7 n m 以上、つまり正極活

50

物質粒子の表面から 2.86 nm 以上の深さでは、マグネシウムの測定値はピークの 1 / 5 未満であった。そのため、サンプル 0 1 は、表面から深さ方向に 2.71 nm までは第 3 の領域であることが明らかとなった。

【 0 4 7 9 】

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

【 0 4 8 0 】

次に、上記で作製したサンプル 0 1 ~ サンプル 0 5 の正極活物質を用いた二次電池を作製し、該二次電池の充放電特性について評価した結果について説明する。

10

【 0 4 8 1 】

[二次電池の作製]

上記で作製したサンプル 0 1 ~ サンプル 0 5 の正極活物質を用いた、CR 2032 タイプ (直径 20 mm 高さ 3.2 mm) のコイン型の二次電池を作製した。

【 0 4 8 2 】

正極には、正極活物質 (LCO) と、アセチレンブラック (AB) と、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) を LCO : AB : PVDF = 95 : 2.5 : 2.5 (重量比) で混合したスラリーを集電体に塗工したものをを用いた。

【 0 4 8 3 】

対極にはリチウム金属を用いた。

20

【 0 4 8 4 】

電解液が有する電解質には、1 mol / 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 2 重量 % で混合されたものをを用いた。

【 0 4 8 5 】

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

【 0 4 8 6 】

[充放電特性の評価]

次に、上記で作製したサンプル 0 1 およびサンプル 0 5 の二次電池の充放電特性の評価を行った。測定温度は 25 とした。充電は 4.6 V (CCCV , 0.5 C 、カットオフ電流 0.01 C) 、放電は 2.5 V (CC , 0.5 C) で、それぞれ 20 サイクル充放電を行った。なお、ここでの 1 C は、正極活物質重量あたりの電流値で 137 mA / g とした。

30

【 0 4 8 7 】

図 3 3 に、サンプル 0 1 の正極活物質を用いた二次電池の充放電特性のグラフを示す。図 3 3 に示すように、広いプラトーを有する良好な充放電特性を示した。また 20 サイクルの充放電のグラフはほぼ重なり、サイクル特性は良好であった。

【 0 4 8 8 】

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

40

【 0 4 8 9 】

[サイクル特性の評価]

充電 4.4 V

サンプル 0 1 およびサンプル 0 5 の二次電池について、4.4 V 充電の場合のサイクル特性を評価した。サイクル特性測定温度は 25 とした。充電は 4.4 V (CCCV , 0.5 C 、カットオフ電流 0.01 C) 、放電は 2.5 V (CC , 0.5 C) で行った。

【 0 4 9 0 】

図 3 5 に、充電 4.4 V の場合のサイクル特性のグラフを示す。図中の実線はサンプル 0

50

1、点線はサンプル05の正極活物質を有する二次電池のグラフである。図35に示すように、サンプル01を有する二次電池は、50サイクルを経てもエネルギー密度の維持率は99.5%であり、極めて良好なサイクル特性を示した。一方、サンプル05を有する二次電池は、50サイクルを経た時点のエネルギー密度の維持率は94.3%であった。

【0491】

充電4.6V

サンプル01～サンプル04の二次電池について、充電4.6Vの場合のサイクル特性を評価した。測定温度は25℃とした。充電は4.6V(CCCV, 0.5C、カットオフ電流0.01C)、放電は2.5V(CC, 0.5C)で行った。

【0492】

図36に、充電4.6Vの場合のサイクル特性のグラフを示す。図36に示すように、本発明の一態様の正極活物質であるサンプル01を有する二次電池は、4.6Vという高い電圧の充放電で50サイクルを経てもエネルギー密度の維持率は94.1%であり、極めて良好なサイクル特性を示した。一方、比較例のサンプル02～サンプル04の正極活物質を有する二次電池はサンプル01より劣り、たとえばサンプル04の場合、50サイクルを経た時点のエネルギー密度の維持率は33.2%であった。

【0493】

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

【実施例2】

【0494】

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

【0495】

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

【0496】

[正極活物質の作製、二次電池の作製]

サンプル06、サンプル07

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

【0497】

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

【0498】

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

【0499】

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

【0500】

[TEM-EDX]

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

10

20

30

40

50

【 0 5 0 1 】

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

【 0 5 0 2 】

図37は、加熱前のサンプル06のTEM - EDX分析結果である。図37(A)は、粒子表面とクラック部を含む断面TEM像である。図37(A)中の1と付した丸で示す、粒子表面を含む領域の、HAADF - STEM像を図37(B1)に、Tiマッピング像を図37(B2)に示す。同様に、図37(A)中の2と付した丸で示す、クラック部のうち表面からの深さが約20nmの領域の、HAADF - STEM像を図37(C1)に、Tiマッピング像を図37(C2)に示す。図37(A)中の3と付した丸で示す、クラック部のうち表面からの深さが約500nmの領域の、HAADF - STEM像を図37(D1)に、Tiマッピング像を図37(D2)に示す。図37(A)中の4と付した丸で示す、クラック部のうち表面からの深さが約1000nmの領域の、HAADF - STEM像を図37(E1)に、Tiマッピング像を図37(E2)に示す。なお、図37乃至図40のEDX元素マッピング像では、検出下限以下の場合は黒で示し、カウントが増えるほど白に近づくように示している。

10

【 0 5 0 3 】

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

20

【 0 5 0 4 】

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

30

【 0 5 0 5 】

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

【 0 5 0 6 】

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

40

【 0 5 0 7 】

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

50

【0508】

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

【0509】

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

【0510】

図41に、EDX点分析の結果を、チタンとコバルトの原子数比で示す。図41(A)は加熱前のサンプル06の結果である。図41(A)における1~6の検出箇所は、それぞれ図37(A)中で1~6を付した丸で示す領域内である。図41(B)は、加熱後のサンプル07の結果である。図41(B)における1~6の検出箇所は、それぞれ図38(A)中で1~6を付した丸で示す領域内である。

10

【0511】

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

【0512】

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

20

【0513】

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

【0514】

次に、加熱後のサンプル07の正極活物質を用いてCR2032タイプのコイン型の二次電池を作製した。正極には、サンプル02の正極活物質(LCO)と、ABと、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)をLCO:AB:PVDF=95:3:2(重量比)で混合したスラリーを正極集電体に塗工したものを用いた。正極集電体には厚さ20μmのアルミニウム箔を用いた。正極活物質と、ABと、PVDFを含む正極活物質層の担持量は7.6mg/cm²とした。

30

【0515】

対極にはリチウム金属を用いた。

【0516】

電解液には、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)がEC:DEC=3:7(体積比)で混合されたものに、1mol/LのLiPF₆を溶解し、ビニレンカーボネート(VC)が2wt%で添加されたものを用いた。

40

【0517】

[初期特性、レート特性]

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

【0518】

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

【0519】

50

【表 2】

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

【0520】

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

10

【0521】

初期特性およびレート特性を測定した結果を表 3 に示す。また各レートの放電カーブを図 4 3 に示す。

【0522】

【表 3】

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

20

【0523】

[温度特性]

次に、正極活物質層の担持量を $8.2 \text{ mg} / \text{cm}^2$ とした他はレートを評価したセルと同様の条件のセルを作製し、温度特性を評価した。充電は全て 25 で、CCC V、0.2 C、4.6 V、カットオフ電流 0.05 Cで行った。放電は 25、0、-10、-20、45 の順で行い、CC、0.2 C、カットオフ電圧 3.0 Vで行った。温度特性の測定結果を図 4 4 に示す。

30

【0524】

[サイクル特性]

次に、温度特性を測定したセルと同様の条件のセルを作製し、サイクル特性を測定した。サイクル特性では、充電を CCC V、1.0 C、4.55 V、カットオフ電流 0.05 C、放電を CC、1.0 C、カットオフ電圧 3.0 Vで行った。サイクル特性の測定温度は 45 とし、100 サイクル測定した。100 サイクル後の放電容量維持率は 86 %であった。測定したサイクル特性について放電容量維持率でグラフにしたものを図 4 5 に示す。

40

【0525】

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

【0526】

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

50

【 0 5 2 7 】

また、サンプル 0 7 の正極活物質のタップ密度は 2.21 g/cm^3 であった。タップ密度の測定には、MULTI TESTER MT-1000（セイシン企業製）を用いた。

【 0 5 2 8 】

以上のように、本発明の一態様であるサンプル 0 7 の正極活物質は良好な初期特性、レート特性、サイクル特性および温度特性を示すことが明らかになった。特に初回充放電効率が 98% 以上と高く、副反応が抑制されていることが推測された。また、2C という高い放電レートにおいても、0.2C を基準として 96.1% という良好な容量を示した。

【実施例 3】

【 0 5 2 9 】

本実施例では、表層部にチタンとマグネシウムを含む領域を有する正極活物質について、出発原料の Li / 第 1 の遷移金属の比を変化させて作製し、特性を評価した結果を示す。

【 0 5 3 0 】

[正極活物質の作製]

本実施例では、第 1 の遷移金属としてコバルトを用いた、サンプル 1 1 ~ サンプル 1 7、サンプル 2 1 ~ サンプル 2 8、サンプル 3 1 ~ サンプル 4 0 の正極活物質を用意した。各サンプルの作製方法および条件は以下の通りとした。

【 0 5 3 1 】

サンプル 1 1 ~ 1 7

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

【 0 5 3 2 】

このとき、

サンプル 1 1 は、出発原料の Li / Co 比が 1.00 となるように秤量した。

サンプル 1 2 は、出発原料の Li / Co 比が 1.03 となるように秤量した。

サンプル 1 3 は、出発原料の Li / Co 比が 1.05 となるように秤量した。

サンプル 1 4 は、出発原料の Li / Co 比が 1.06 となるように秤量した。

サンプル 1 5 は、出発原料の Li / Co 比が 1.07 となるように秤量した。

サンプル 1 6 は、出発原料の Li / Co 比が 1.08 となるように秤量した。

サンプル 1 7 は、出発原料の Li / Co 比が 1.13 となるように秤量した。

【 0 5 3 3 】

また、サンプル 1 1 ~ サンプル 1 7 に共通して、出発原料に含まれるコバルトの原子数を 1 としたときに、マグネシウムの原子数が 0.01、フッ素の原子数が 0.02 となるように秤量した。

【 0 5 3 4 】

次に、秤量した出発原料を、サンプルごとにボールミルを用いて混合した。

【 0 5 3 5 】

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

【 0 5 3 6 】

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

【 0 5 3 7 】

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

【 0 5 3 8 】

このＴＴＩＰの２－プロパノール溶液に、リチウム、コバルト、フッ素、マグネシウムを含む複合酸化物の粒子を加え、混合した。

【０５３９】

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

【０５４０】

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

10

【０５４１】

回収した残渣を、７０℃で１時間、真空乾燥した。

【０５４２】

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

【０５４３】

加熱した粉末を冷却し、解砕処理を行った。解砕処理は、ふるいにかけることにより行い、ふるいは目開きが５３μｍのものを用了。

【０５４４】

解砕処理を終えた粒子を、サンプル１１～サンプル１７の正極活物質とした。

20

【０５４５】

サンプル２１～２７

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

サンプル２１は、出発原料のＬｉ／Ｃｏ比が１．００となるように秤量した。

サンプル２２は、出発原料のＬｉ／Ｃｏ比が１．０３となるように秤量した。

サンプル２３は、出発原料のＬｉ／Ｃｏ比が１．０５となるように秤量した。

サンプル２４は、出発原料のＬｉ／Ｃｏ比が１．０６となるように秤量した。

サンプル２５は、出発原料のＬｉ／Ｃｏ比が１．０７となるように秤量した。

サンプル２６は、出発原料のＬｉ／Ｃｏ比が１．０８となるように秤量した。

30

サンプル２７は、出発原料のＬｉ／Ｃｏ比が１．１３となるように秤量した。

【０５４６】

サンプル２１～サンプル２７は、ＴＴＩＰの２－プロパノール溶液の濃度を正極活物質重量当たりのＴＴＩＰが０．０２ｍｌ／ｇとなるようにした他は、サンプル１１～サンプル１７と同様に作製した。

【０５４７】

サンプル２８

サンプル２８は、出発原料のＬｉ／Ｃｏ比およびＴＴＩＰ量をサンプル２３と同じとした。つまりサンプル２８は、出発原料のＬｉ／Ｃｏ比が１．０５となるように秤量し、正極活物質重量当たりのＴＴＩＰが０．０２ｍｌ／ｇとなるようにした。

40

【０５４８】

ただしサンプル２８では、出発材料を混合した後、焼成を９５０℃で行った。

【０５４９】

焼成温度の他は、サンプル２３と同様に作製した。

【０５５０】

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

【０５５１】

サンプル３１～４０

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

50

【0552】

サンプル31は、出発原料のLi/Co比が1.00となるように秤量した。サンプル32は、出発原料のLi/Co比が1.01となるように秤量した。サンプル33は、出発原料のLi/Co比が1.02となるように秤量した。サンプル34は、出発原料のLi/Co比が1.03となるように秤量した。サンプル35は、出発原料のLi/Co比が1.035となるように秤量した。サンプル36は、出発原料のLi/Co比が1.04となるように秤量した。サンプル37は、出発原料のLi/Co比が1.051となるように秤量した。サンプル38は、出発原料のLi/Co比が1.061となるように秤量した。サンプル39は、出発原料のLi/Co比が1.081となるように秤量した。サンプル40は、出発原料のLi/Co比が1.130となるように秤量した。

10

【0553】

また、サンプル31～サンプル40に共通して、出発原料に含まれるコバルトの原子数を1としたときに、マグネシウムの原子数が0.01、フッ素の原子数が0.02となるように秤量した。

【0554】

次に、秤量した出発原料を、サンプルごとにボールミルを用いて混合した。

【0555】

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

【0556】

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

20

【0557】

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

【0558】

加熱した粉末を冷却し、解砕処理を行った。解砕処理は、ふるいにかけることにより行い、ふるいは目開きが53μmのものを用了。

【0559】

解砕処理を終えた粒子を、サンプル31～サンプル40の正極活物質とした。

30

【0560】

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

【0561】

40

【表 4】

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

10

20

【 0 5 6 2 】

[X P S]

30

サンプル 1 1 ~ サンプル 1 7、サンプル 2 1 ~ サンプル 2 8、サンプル 3 1 ~ サンプル 4 0 の正極活物質について、X P S 分析を行った。サンプル 1 1 ~ サンプル 1 7 の X P S 分析の結果を表 5、サンプル 2 1 ~ サンプル 2 8 の X P S 分析の結果を表 6、サンプル 3 1 ~ サンプル 4 0 の X P S 分析の結果を表 7 に示す。なお、表 5 ~ 表 7 では各元素の濃度のコバルトを 1 としたときの相対値を示した。

【 0 5 6 3 】

【表 5】

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

40

【 0 5 6 4 】

50

【表 6】

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

10

【 0 5 6 5 】

【表 7】

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

20

30

【 0 5 6 6 】

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

【 0 5 6 7 】

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

40

【 0 5 6 8 】

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

【 0 5 6 9 】

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

50

も、マグネシウムの偏析が十分に起こることが明らかとなった。

【0570】

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

【0571】

[サイクル特性の評価]

エネルギー密度維持率

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

10

【0572】

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

【0573】

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

20

【0574】

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

【0575】

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

30

【0576】

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

【0577】

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

【0578】

40

放電容量維持率

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

【0579】

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

【0580】

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

50

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

【 0 5 8 1 】

図 4 9 から明らかなように、サンプル 2 1 ~ サンプル 2 4、およびサンプル 2 8 は良好なサイクル特性を示した。中でも、サンプル 2 8 は極めて良好なサイクル特性を示した。サンプル 2 8 では、5 0 サイクル後の放電容量維持率は 8 5 % 以上であった。

【 0 5 8 2 】

一方、 Li / Co 比が 1 . 0 7 および 1 . 0 8 であるサンプル 2 5 およびサンプル 2 6 は、比較的早い段階から放電容量維持率が悪化していた。

【 0 5 8 3 】

以上の結果から、正極活物質重量あたりの $TTIP$ が 0 . 0 2 m l / g の場合、好ましい Li / Co 比の範囲は 1 . 0 0 以上 1 . 0 7 未満であることが明らかとなった。さらに、 Li / Co 比の範囲が 1 . 0 5 以上 1 . 0 6 以下であると極めて良好なサイクル特性を示すことが明らかとなった。

10

【 0 5 8 4 】

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

【 0 5 8 5 】

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

20

【 0 5 8 6 】

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

【 実施例 4 】

【 0 5 8 7 】

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

30

【 0 5 8 8 】

サンプル 2 4 は、 $Li / Co = 1 . 0 6$ 、正極活物質重量あたりの $TTIP$ が 0 . 0 2 m l / g となるよう作製したサンプルである。サンプル 2 4 の SEM 像を図 5 1 (A) に示す。図 5 1 (A) の一部を拡大した像を図 5 1 (B) および図 5 1 (C) に示す。

【 0 5 8 9 】

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

【 0 5 9 0 】

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

40

【 0 5 9 1 】

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

【 0 5 9 2 】

そのため、サンプル 2 4 は、第 3 の領域 1 0 3 上に、チタンおよびマグネシウムを有する

50

凸状の第4の領域104を有する正極活物質であることが確認された。

【0593】

実施例2で示したように、サンプル24は極めて良好なサイクル特性を示したサンプルの一つである。そのため表層部に第4の領域が存在しても、または第4の領域が存在することで、良好なサイクル特性を示す正極活物質を得られることが明らかとなった。

【0594】

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

10

【実施例5】

【0595】

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

【0596】

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

20

【0597】

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

【0598】

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

30

【0599】

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

【0600】

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

【0601】

40

以下に、被膜形成条件の一例を示す。

【0602】

まず、酸化グラフェンを溶媒に分散させて懸濁液を作製した。

【0603】

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

【0604】

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

50

750rpmとし、超音波を2分照射した。

【0605】

次いで、LiOH水溶液を滴下して、pH7(25)にpHを調整した。

【0606】

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

10

【0607】

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

【0608】

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

【0609】

20

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

【0610】

スプレードライ装置を用いて酸化グラフェンを被覆させた後、酸化グラフェンで覆われた活物質層200に、さらに導電助剤としてグラフェン化合物を用いる場合の断面構成例を図58に説明する。

【0611】

図58(A)に、活物質層200の縦断面図を示す。活物質層200は、酸化グラフェンで覆われた粒状の正極活物質100と、導電助剤としてのグラフェン化合物201と、バインダ(図示せず)と、を含む。ここで、グラフェン化合物201として例えばグラフェンまたはマルチグラフェンを用いればよい。ここで、グラフェン化合物201はシート状の形状を有することが好ましい。また、グラフェン化合物201は、複数のマルチグラフェン、または(および)複数のグラフェンが部分的に重なりシート状となっていてよい。

30

【0612】

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

40

【0613】

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

【0614】

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

【符号の説明】

【0615】

11a 正極

11b 負極

50

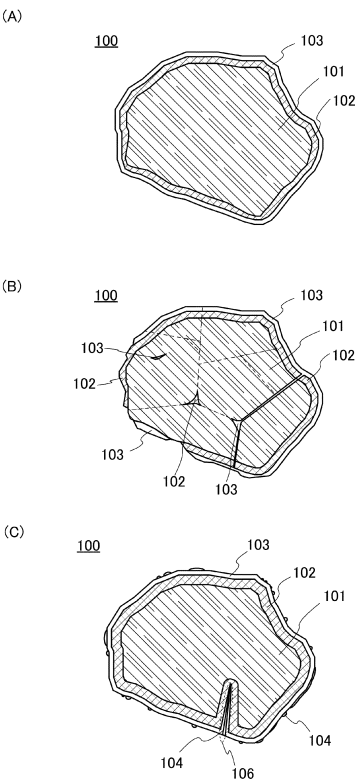
1 2 a	リード	
1 2 b	リード	
1 4	セパレータ	
1 5 a	接合部	
1 5 b	接合部	
1 7	固定部材	
5 0	二次電池	
5 1	外装体	
6 1	折り曲げ部	
6 2	シール部	10
6 3	シール部	
7 1	稜線	
7 2	谷線	
7 3	空間	
1 0 0	正極活物質	
1 0 1	領域	
1 0 1 p	結晶面	
1 0 2	領域	
1 0 2 p	結晶面	
1 0 3	領域	20
1 0 3 p	結晶面	
1 0 4	領域	
1 0 5	被膜	
1 0 6	クラック部	
1 1 0	粒子	
1 1 1	領域	
1 1 2	層	
1 1 4	酸化コバルト層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

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

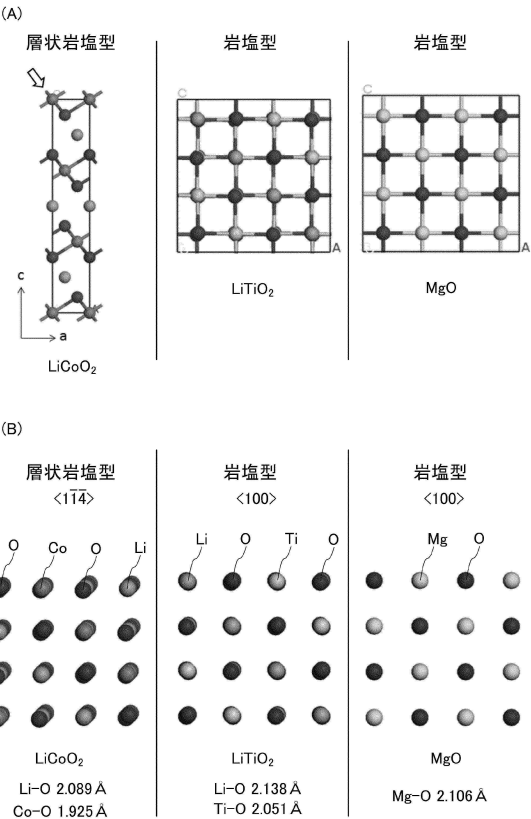
9 3 1	負極	
9 3 2	正極	
9 3 3	セパレータ	
9 5 0	捲回体	
9 5 1	端子	
9 5 2	端子	
9 8 0	二次電池	
9 8 1	フィルム	
9 8 2	フィルム	
9 9 3	捲回体	10
9 9 4	負極	
9 9 5	正極	
9 9 6	セパレータ	
9 9 7	リード電極	
9 9 8	リード電極	
7 1 0 0	携帯表示装置	
7 1 0 1	筐体	
7 1 0 2	表示部	
7 1 0 3	操作ボタン	
7 1 0 4	二次電池	20
7 2 0 0	携帯情報端末	
7 2 0 1	筐体	
7 2 0 2	表示部	
7 2 0 3	バンド	
7 2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

8 0 2 2	ケーブル	
8 0 2 4	二次電池	
8 1 0 0	照明装置	
8 1 0 1	筐体	
8 1 0 2	光源	
8 1 0 3	二次電池	
8 1 0 4	天井	
8 1 0 5	側壁	
8 1 0 6	床	
8 1 0 7	窓	10
8 2 0 0	室内機	
8 2 0 1	筐体	
8 2 0 2	送風口	
8 2 0 3	二次電池	
8 2 0 4	室外機	
8 3 0 0	電気冷凍冷蔵庫	
8 3 0 1	筐体	
8 3 0 2	冷蔵室用扉	
8 3 0 3	冷凍室用扉	
8 3 0 4	二次電池	20
8 4 0 0	自動車	
8 4 0 1	ヘッドライト	
8 4 0 6	電気モーター	
8 5 0 0	自動車	
8 6 0 0	スクータ	
8 6 0 1	サイドミラー	
8 6 0 2	二次電池	
8 6 0 3	方向指示灯	
8 6 0 4	座席下収納	
9 6 0 0	タブレット型端末	30
9 6 2 5	スイッチ	
9 6 2 6	スイッチ	
9 6 2 7	電源スイッチ	
9 6 2 8	操作スイッチ	
9 6 2 9	留め具	
9 6 3 0	筐体	
9 6 3 0 a	筐体	
9 6 3 0 b	筐体	
9 6 3 1	表示部	
9 6 3 1 a	表示部	40
9 6 3 1 b	表示部	
9 6 3 2 a	領域	
9 6 3 2 b	領域	
9 6 3 3	太陽電池	
9 6 3 4	充放電制御回路	
9 6 3 5	蓄電体	
9 6 3 6	D C D C コンバータ	
9 6 3 7	コンバータ	
9 6 3 8	操作キー	
9 6 3 9	ボタン	50

9 6 4 0 可動部
【図面】
【図 1】



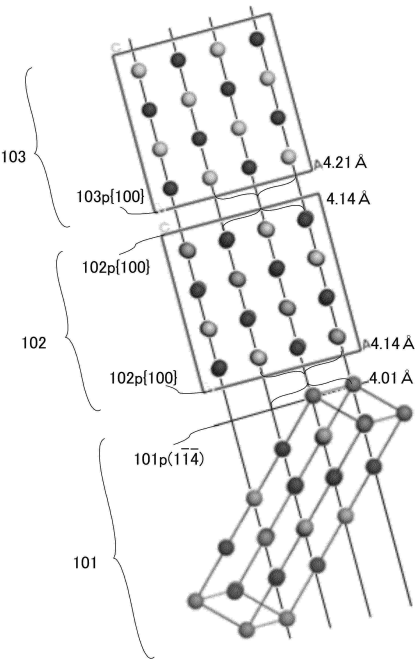
【図 2】



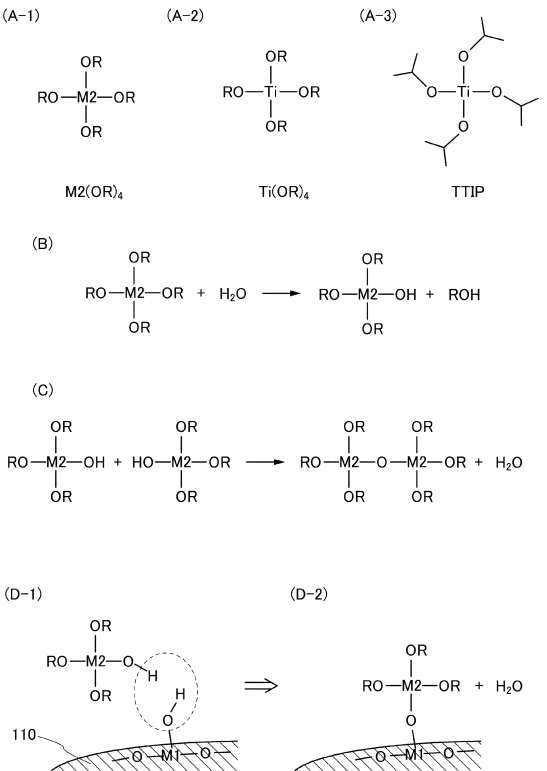
10

20

【図 3】



【図 4】

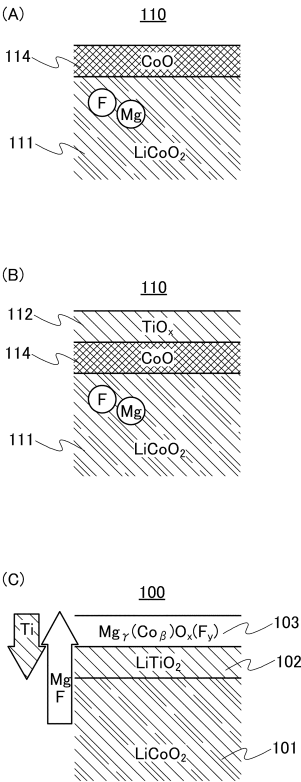


30

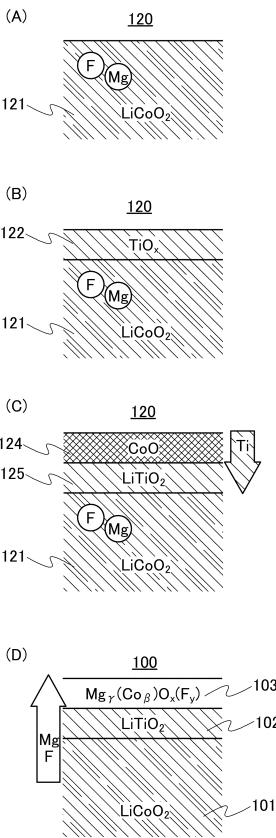
40

50

【図 5】



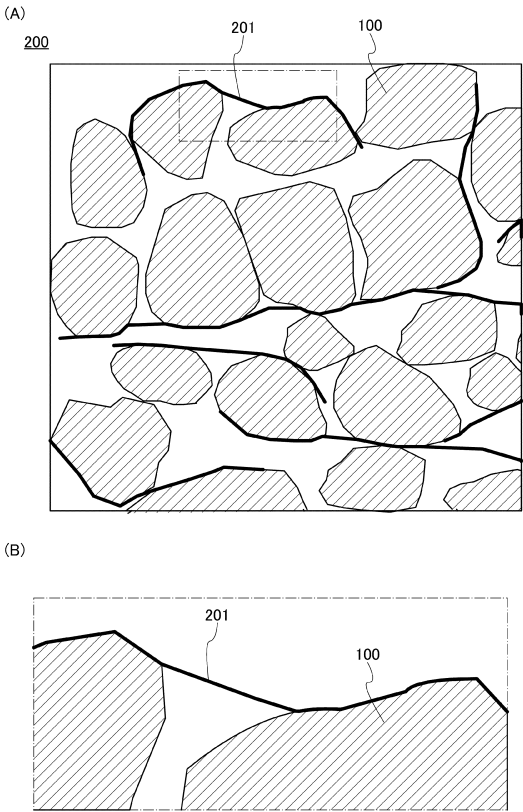
【図 6】



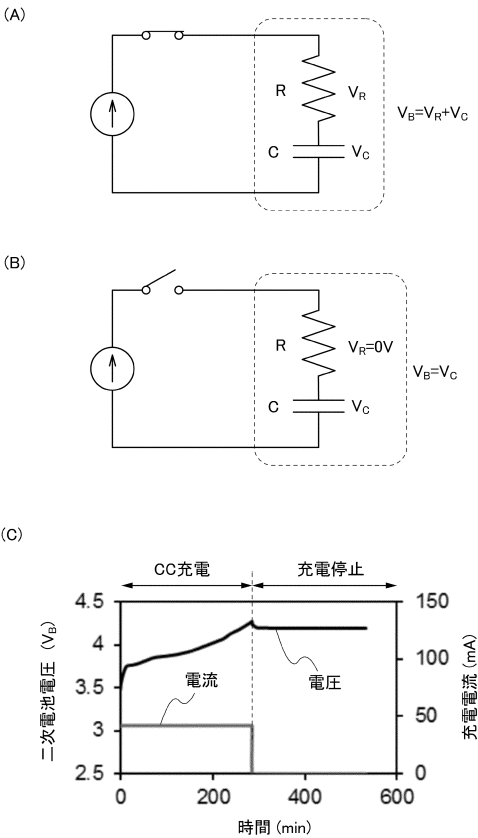
10

20

【図 7】



【図 8】

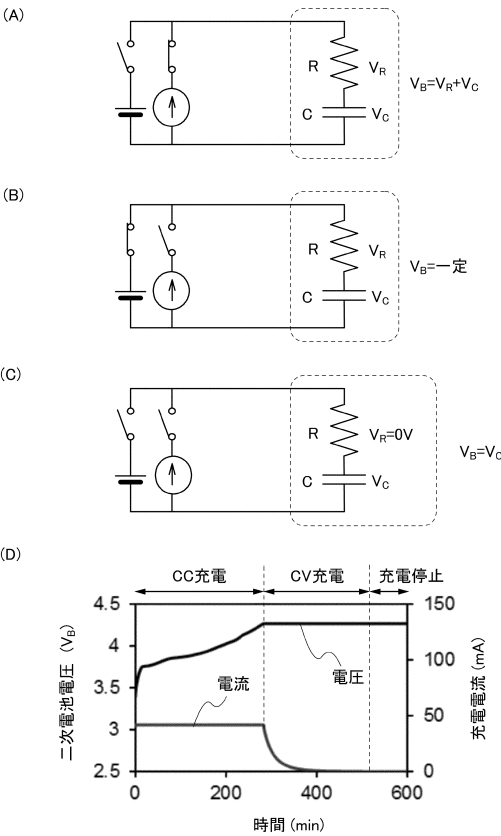


30

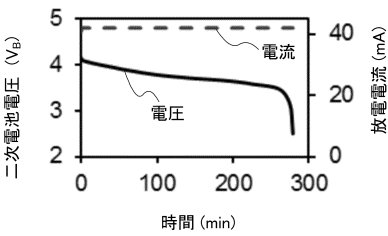
40

50

【図 9】



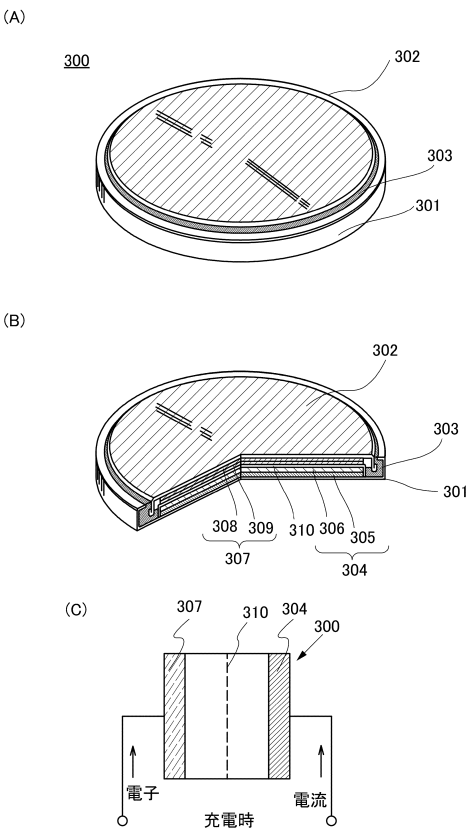
【図 10】



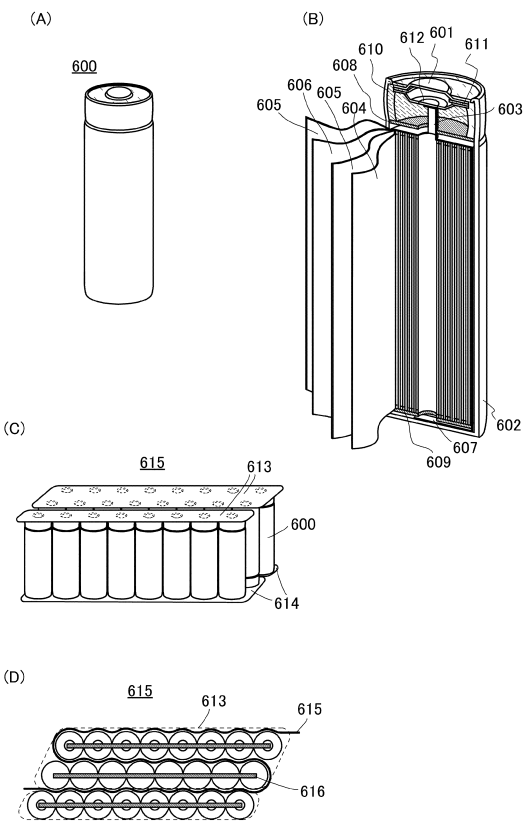
10

20

【図 11】



【図 12】

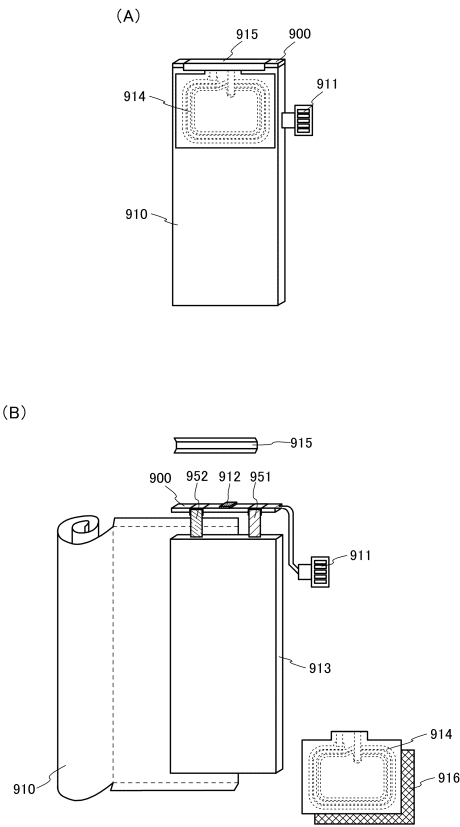


30

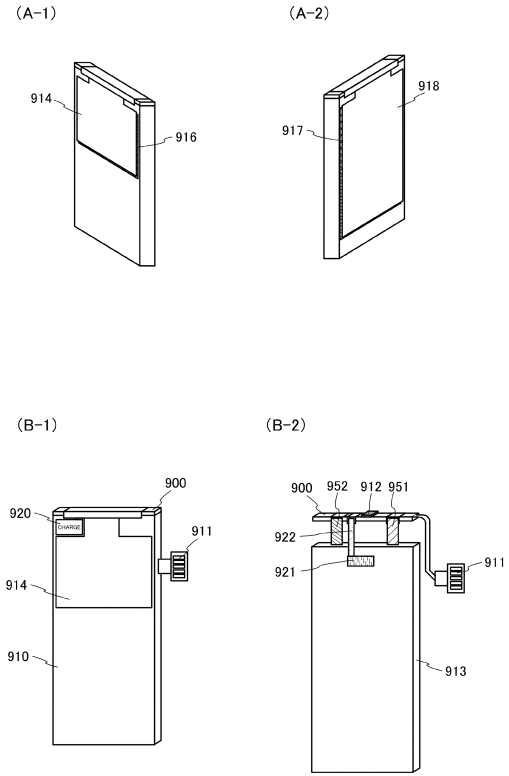
40

50

【図 1 3】

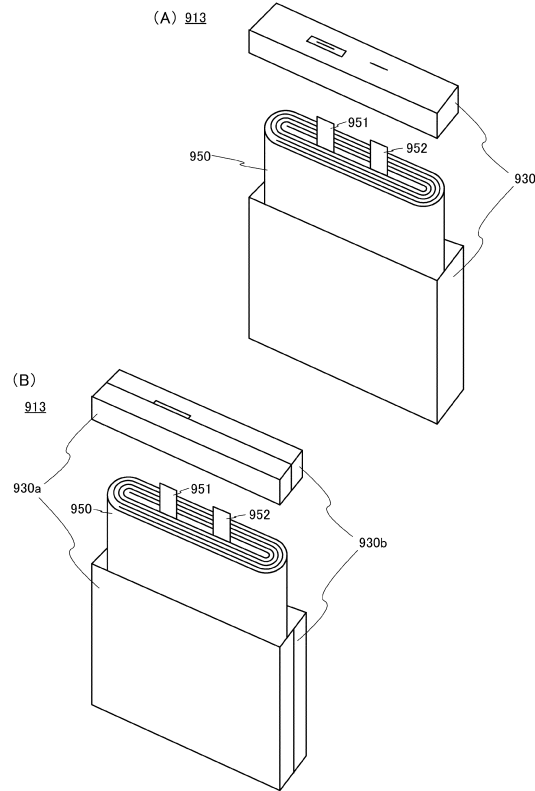


【図 1 4】

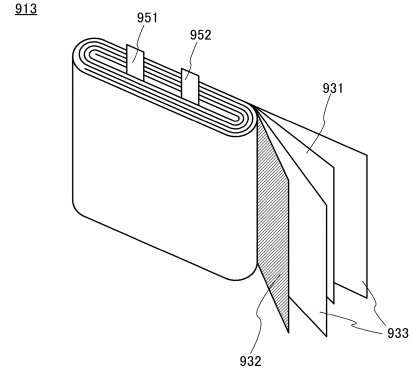


10

【図 1 5】



【図 1 6】



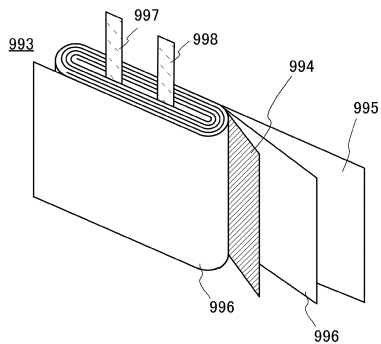
30

40

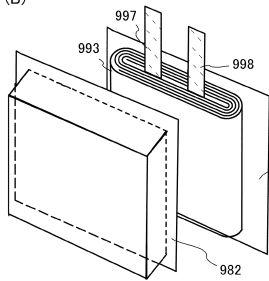
50

【図 17】

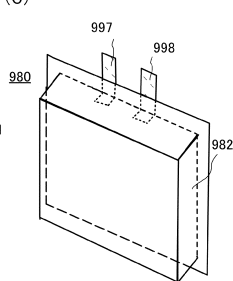
(A)



(B)

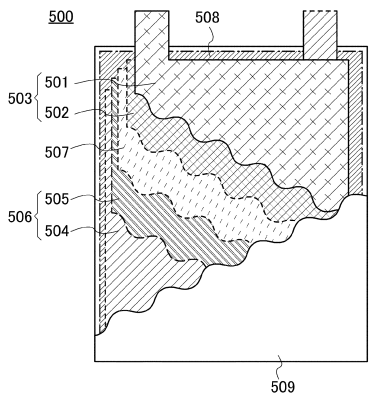


(C)

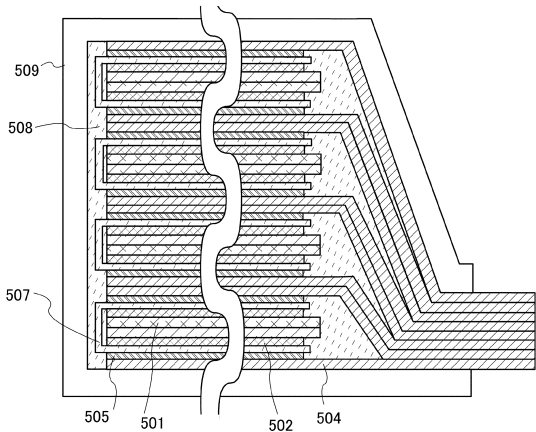


【図 18】

(A)



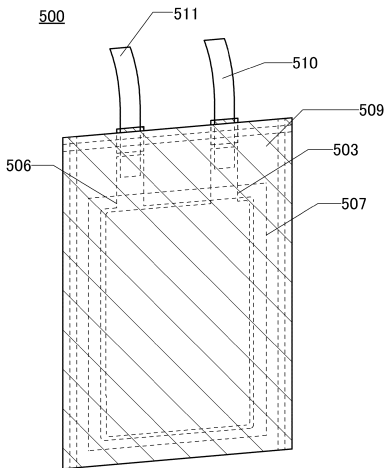
(B)



10

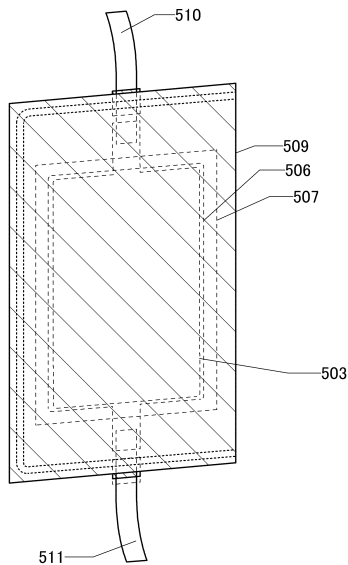
20

【図 19】



【図 20】

500

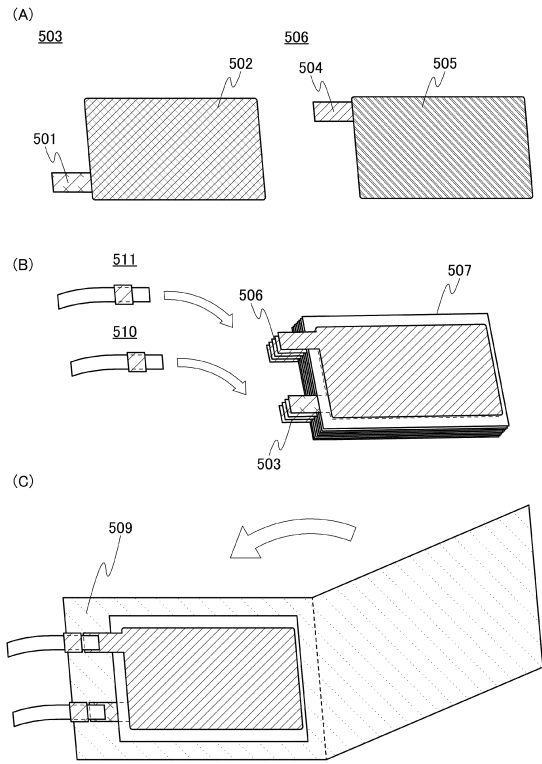


30

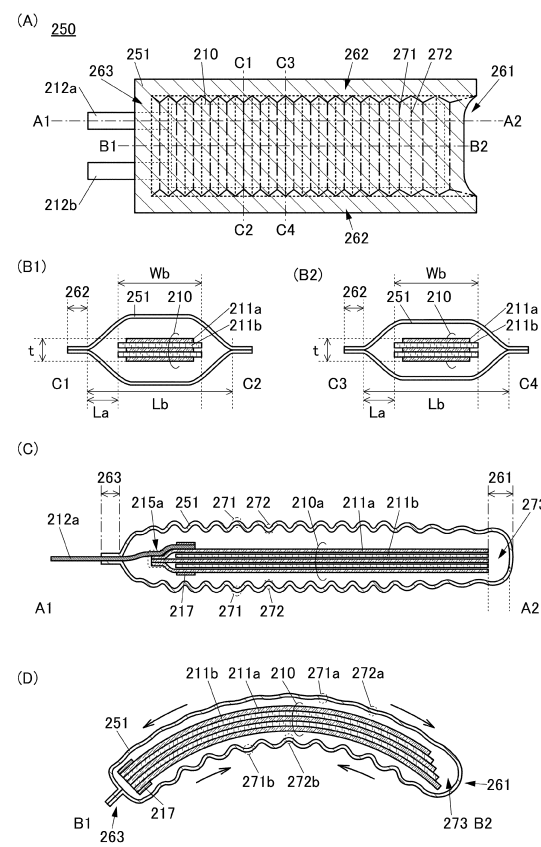
40

50

【図 2 1】



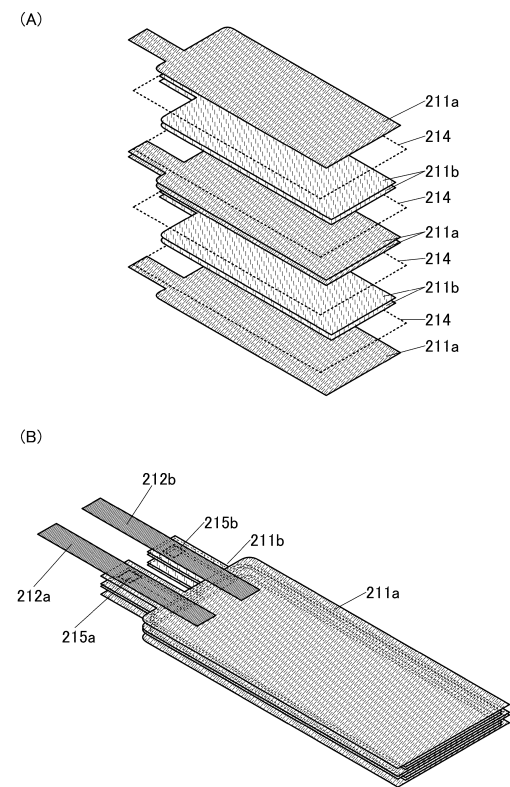
【図 2 2】



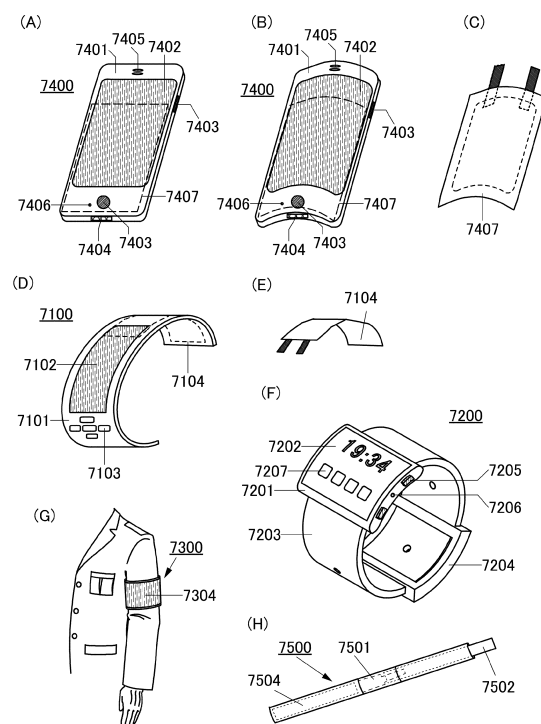
10

20

【図 2 3】



【図 2 4】

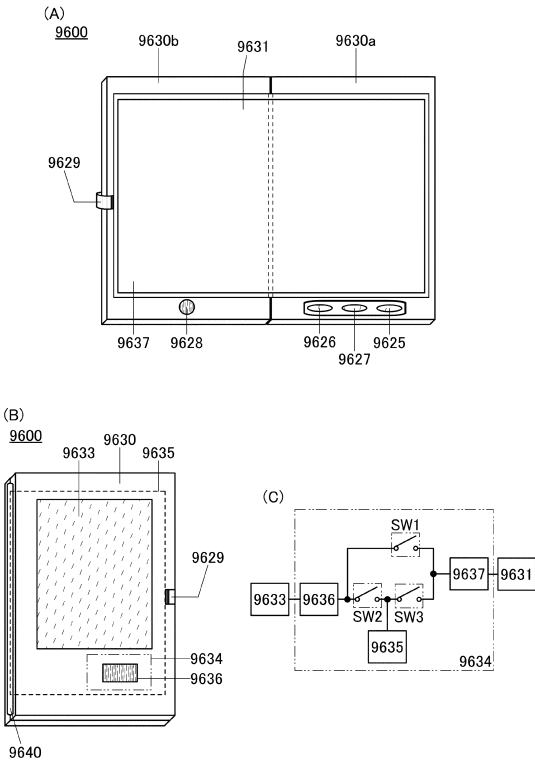


30

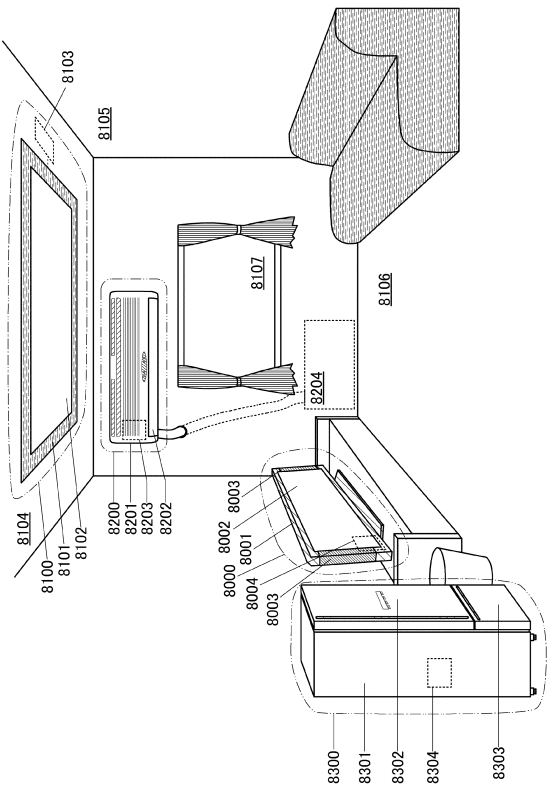
40

50

【図 25】



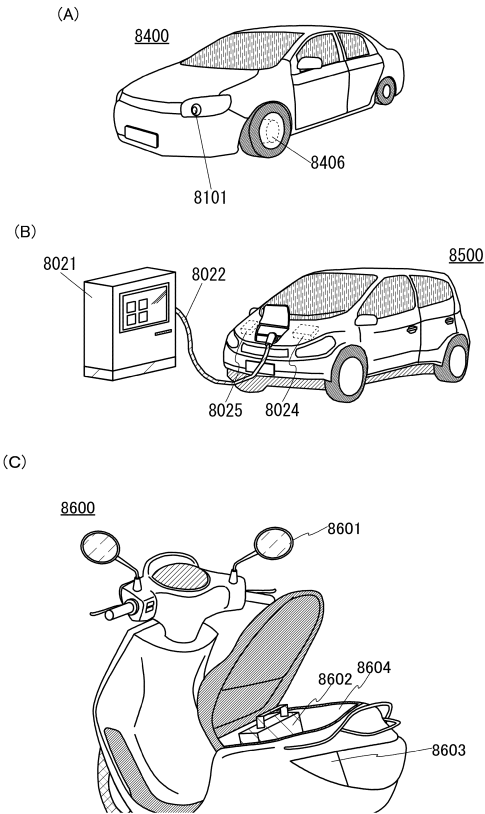
【図 26】



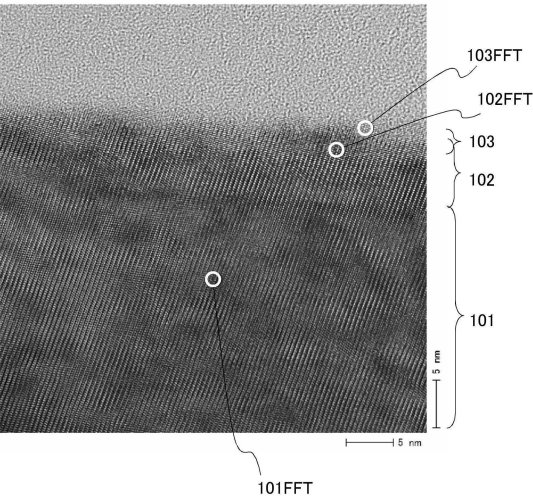
10

20

【図 27】



【図 28】

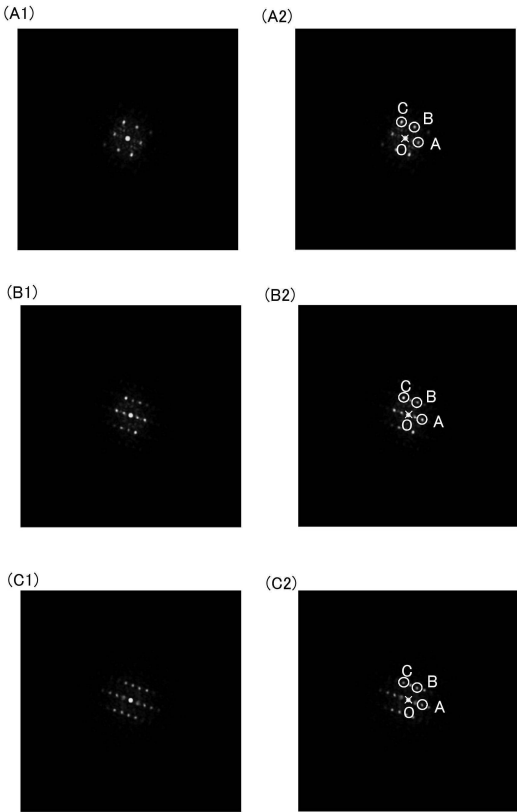


30

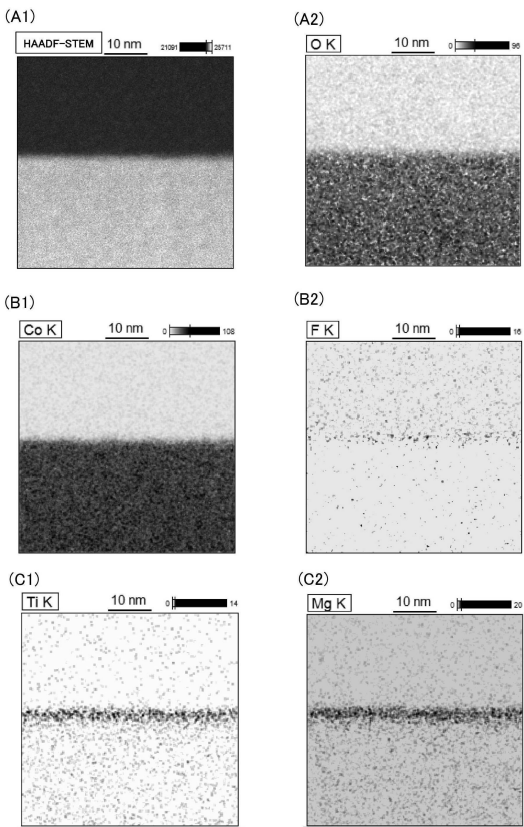
40

50

【図 29】



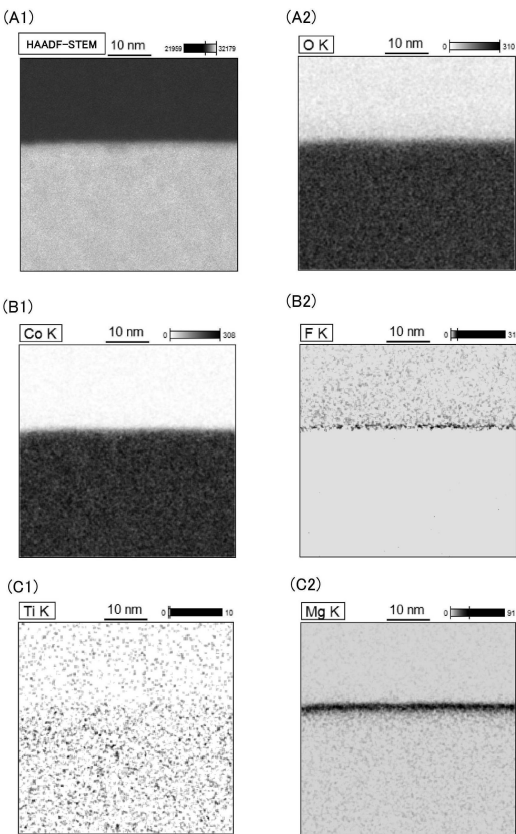
【図 30】



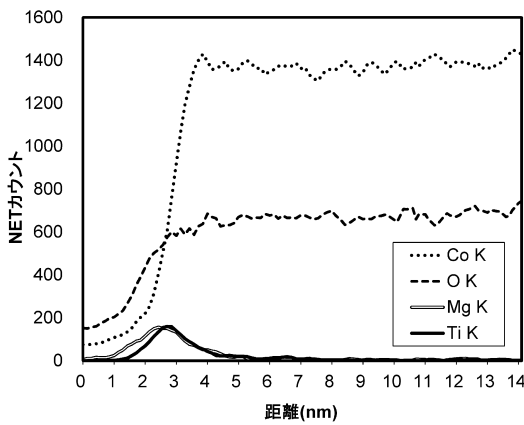
10

20

【図 31】



【図 32】

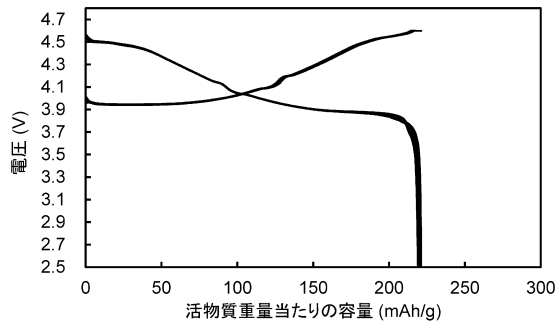


30

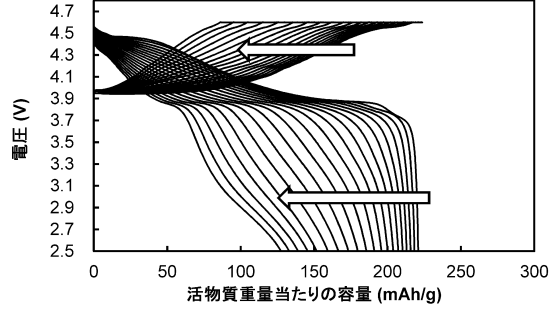
40

50

【図 3 3】

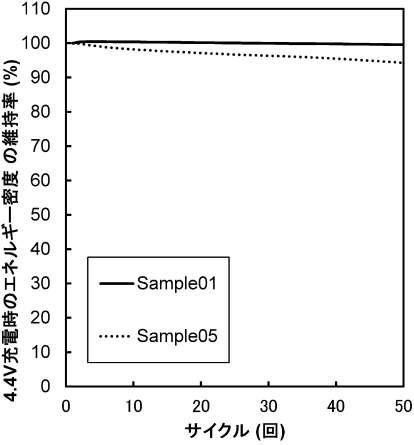


【図 3 4】

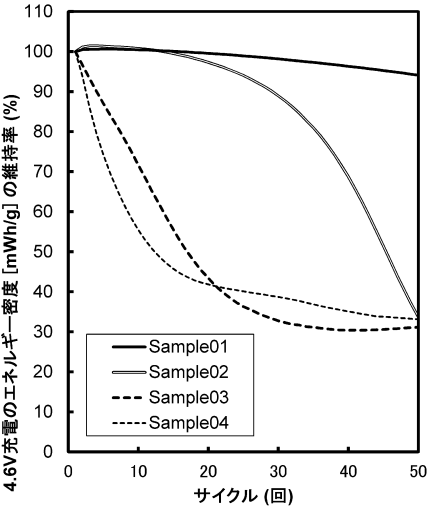


10

【図 3 5】



【図 3 6】



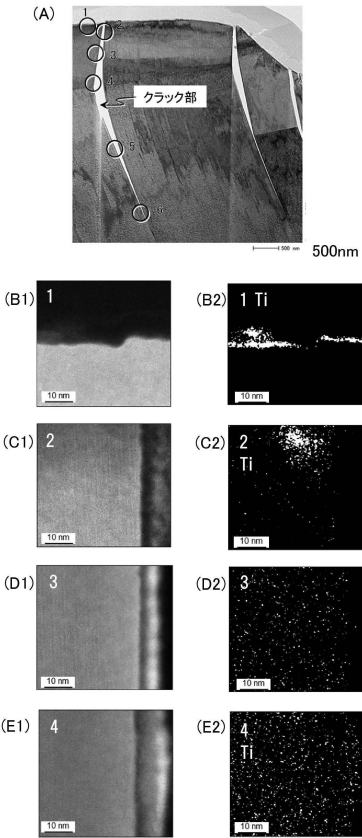
20

30

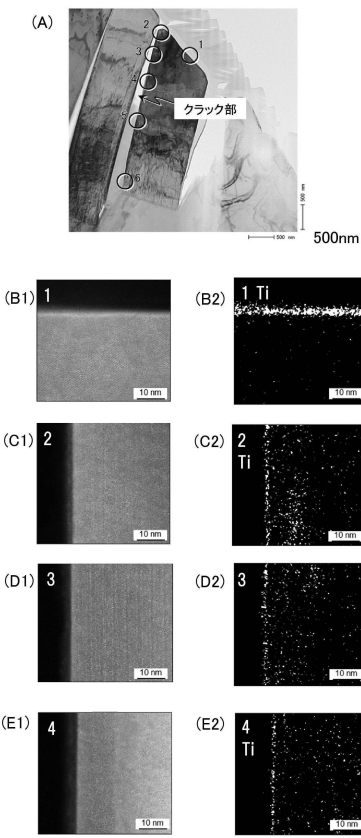
40

50

【図 3 7】



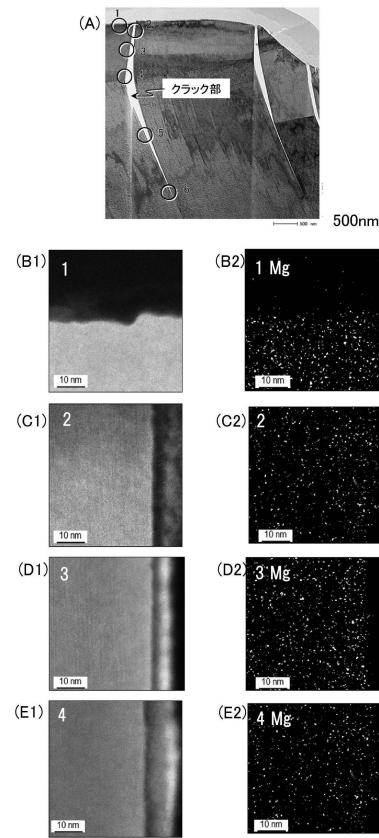
【図 3 8】



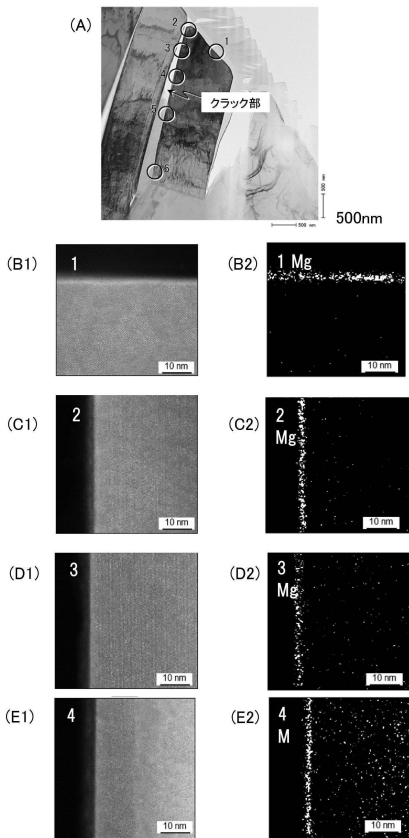
10

20

【図 3 9】



【図 4 0】

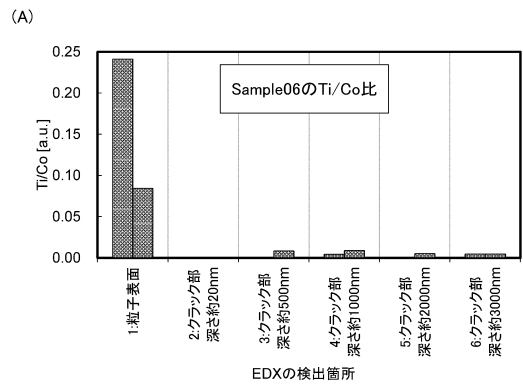


30

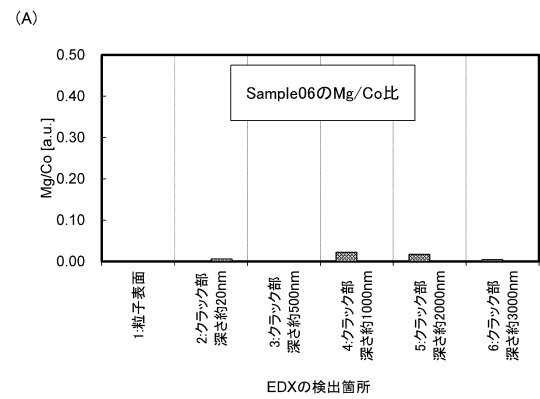
40

50

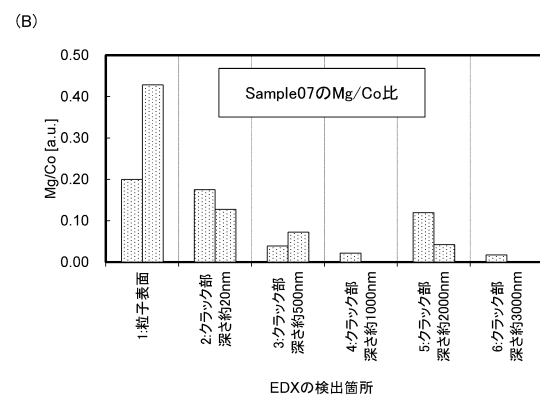
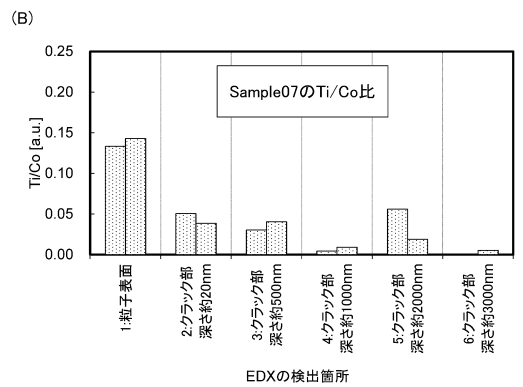
【図 4 1】



【図 4 2】

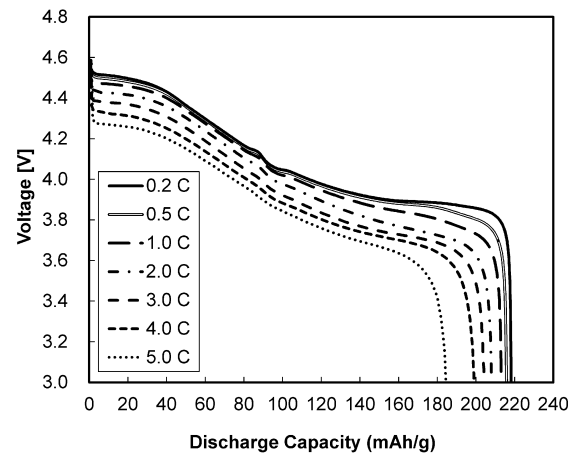


10

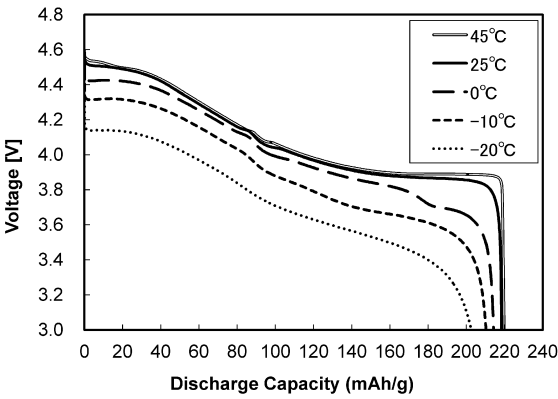


20

【図 4 3】



【図 4 4】

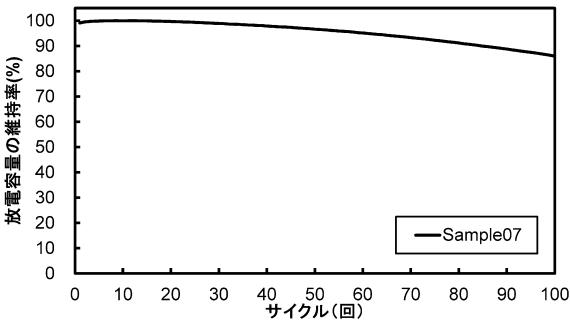


30

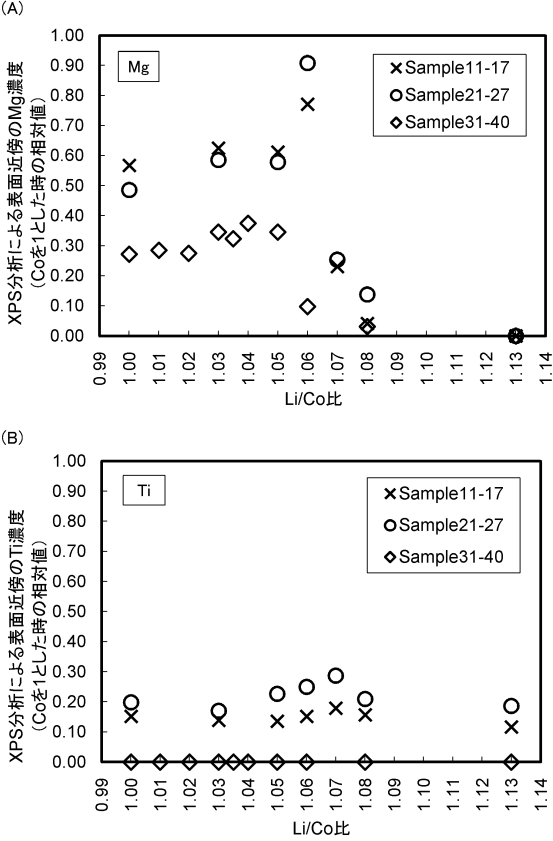
40

50

【図 4 5】

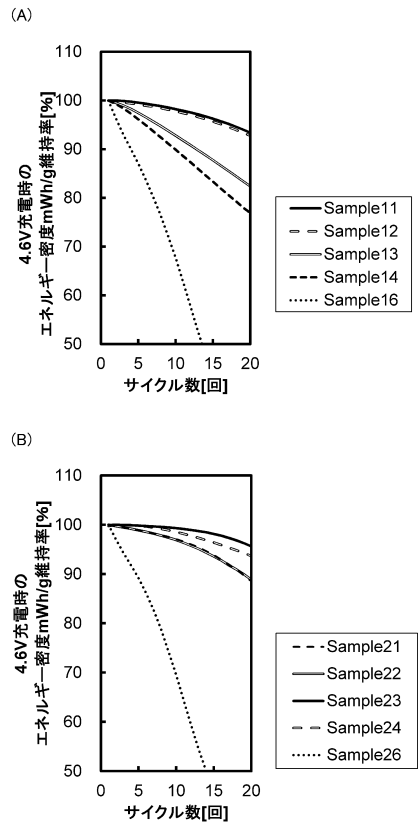


【図 4 6】

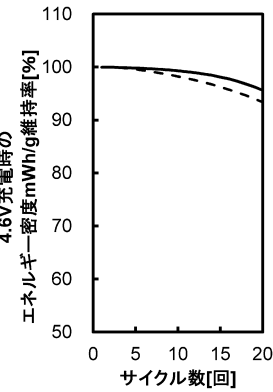


10

【図 4 7】



【図 4 8】

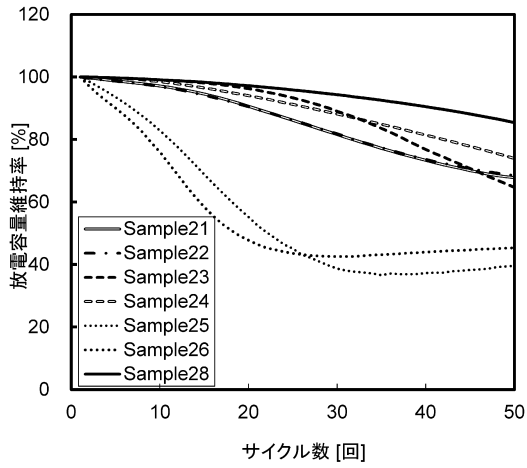


30

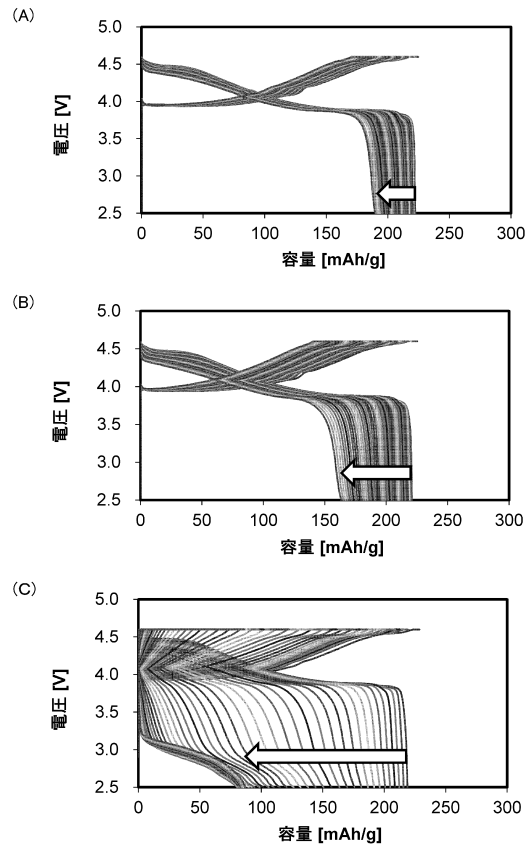
40

50

【図 4 9】



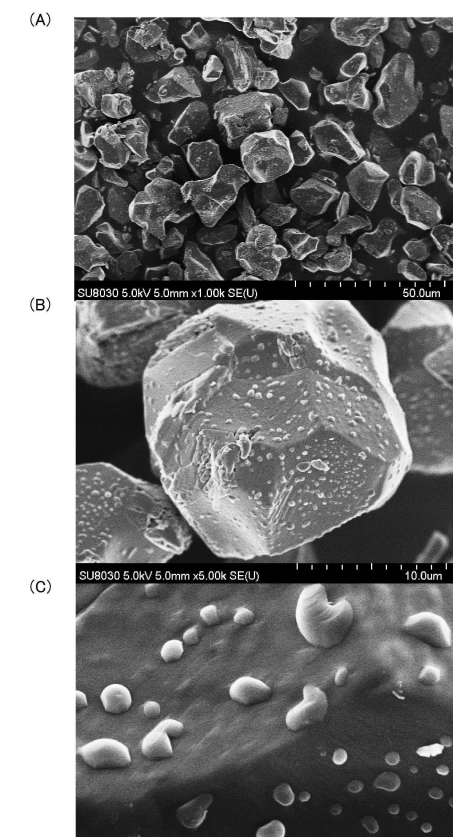
【図 5 0】



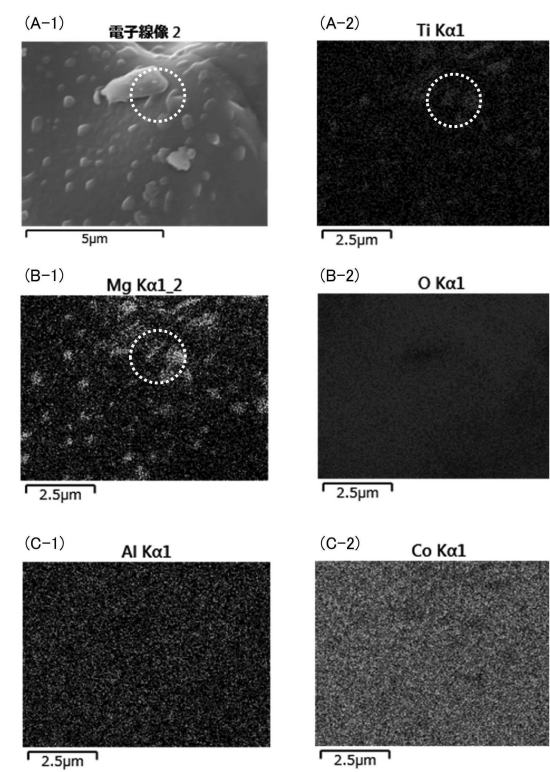
10

20

【図 5 1】



【図 5 2】

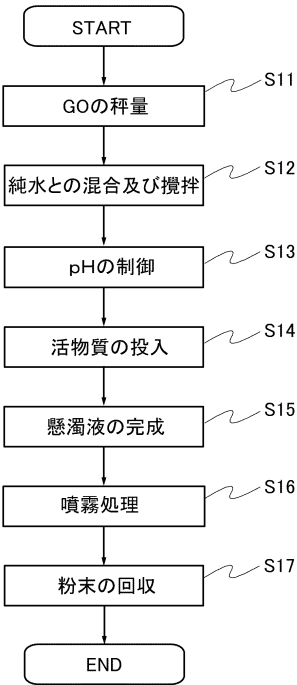


30

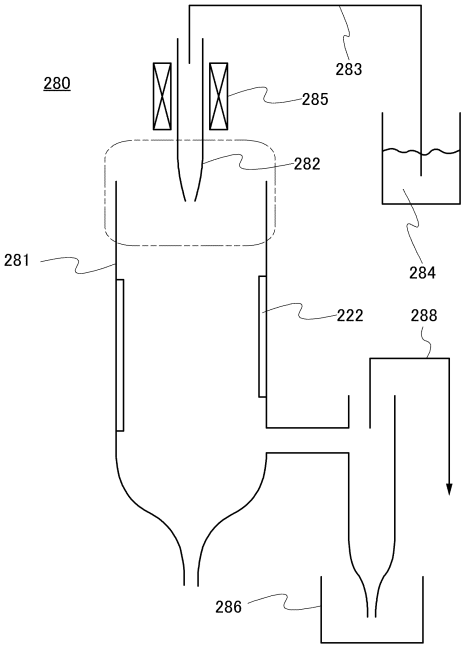
40

50

【図 5 3】



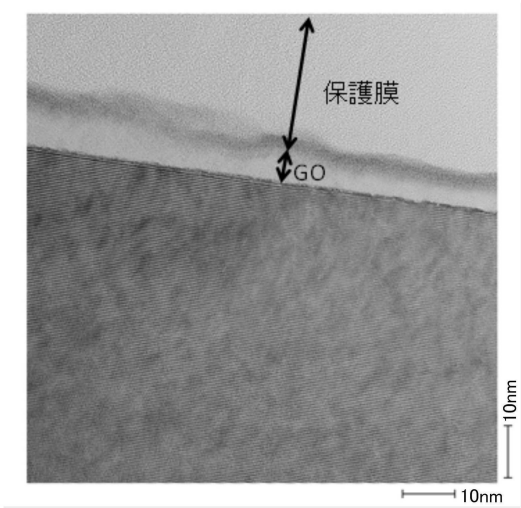
【図 5 4】



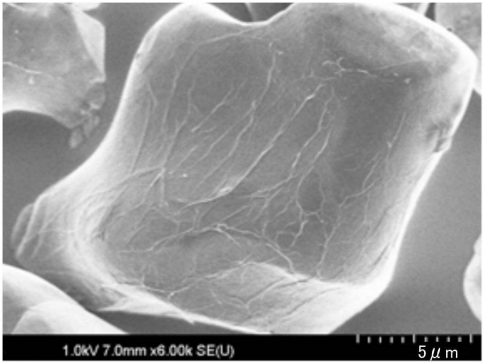
10

20

【図 5 5】



【図 5 6】

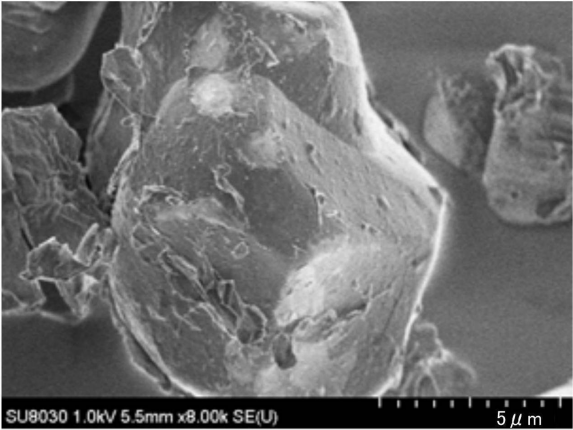


30

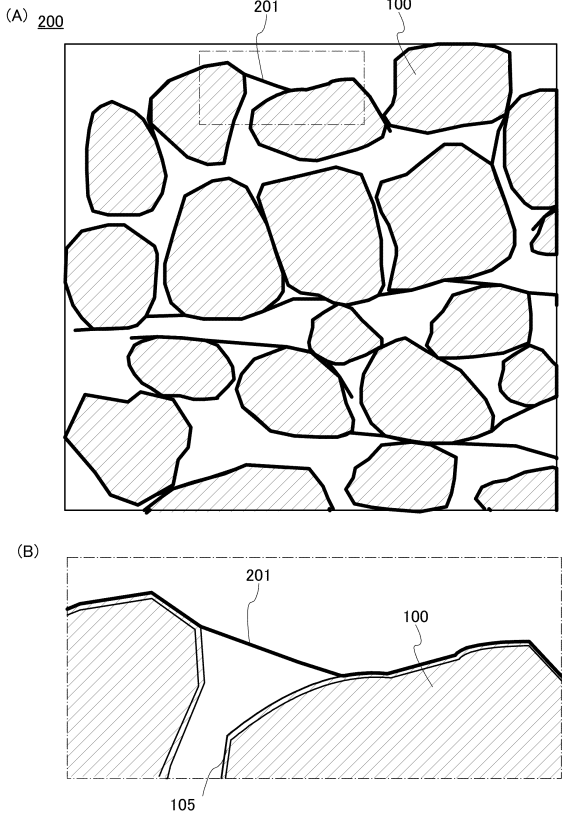
40

50

【図 5 7】



【図 5 8】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (51)国際特許分類 F I
H 0 1 M 10/44 (2006.01) H 0 1 M 10/44 A
- (32)優先日 平成28年7月5日(2016.7.5)
- (33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
- (31)優先権主張番号 特願2017-2831(P2017-2831)
- (32)優先日 平成29年1月11日(2017.1.11)
- (33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
- (31)優先権主張番号 特願2017-30693(P2017-30693)
- (32)優先日 平成29年2月22日(2017.2.22)
- (33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
- (31)優先権主張番号 特願2017-84321(P2017-84321)
- (32)優先日 平成29年4月21日(2017.4.21)
- (33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
- (31)優先権主張番号 特願2017-119272(P2017-119272)
- (32)優先日 平成29年6月19日(2017.6.19)
- (33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
- (72)発明者 高橋 正弘
神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
- (72)発明者 鶴田 彩恵
神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
- 合議体
- 審判長 篠原 功一
- 審判官 須原 宏光
- 審判官 山本 章裕
- (56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 1 0 3 5 6 6 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 3 4 2 5 5 4 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 0 5 4 1 5 1 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H01M 10/05-10/0587
H01M 4/00- 4/62