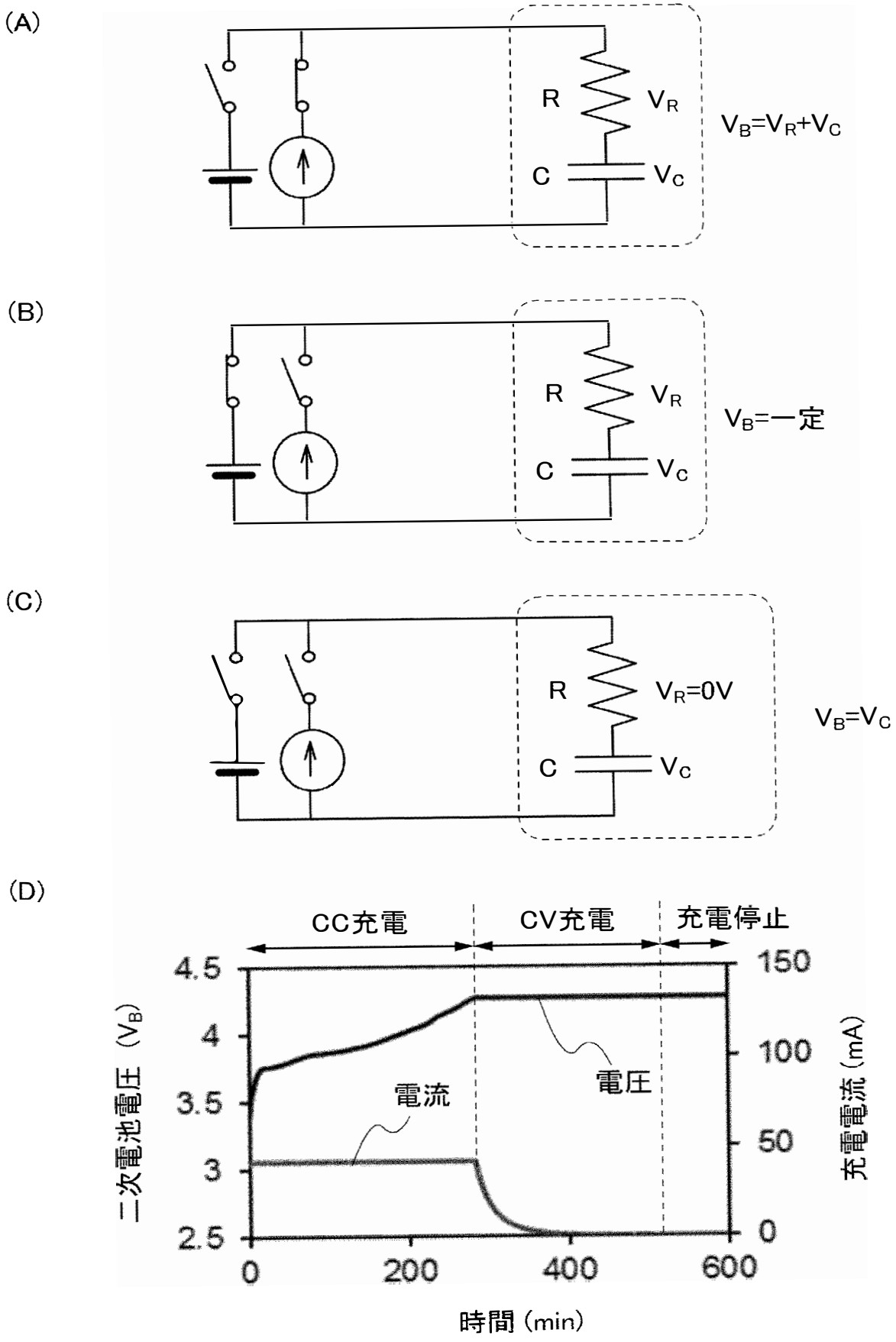
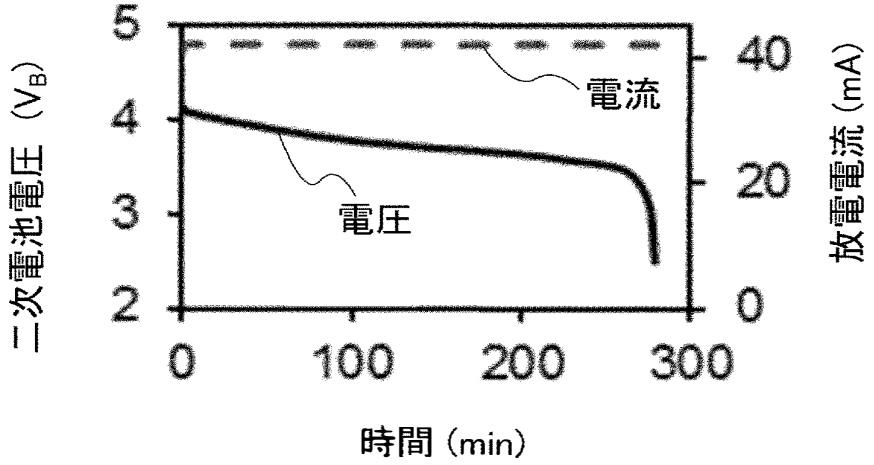
【図９】

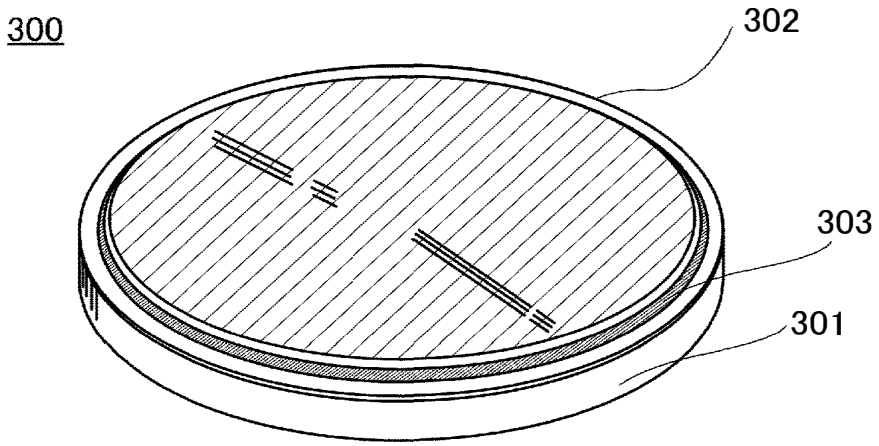

(A)
R
V_R
C
V_C
$V_B=V_R+V_C$
(B)
R
V_R
C
V_C
V_B=一定
(C)
R
V_R=0V
C
V_C
$V_B=V_C$
(D)
CC充電
CV充電
充電停止
4.5
4
3.5
3
2.5
150
100
50
0
0
200
400
600
電流
電圧
二次電池電圧（V_B）
充電電流（mA）
時間（min）

【図１０】

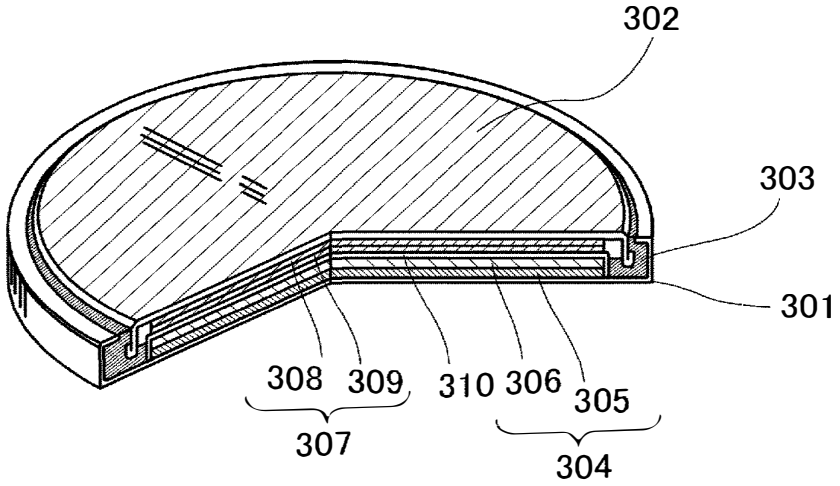


【図１１】

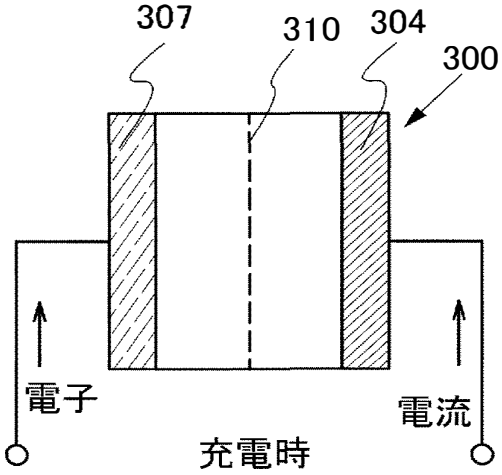
(A)


300
302
303
301

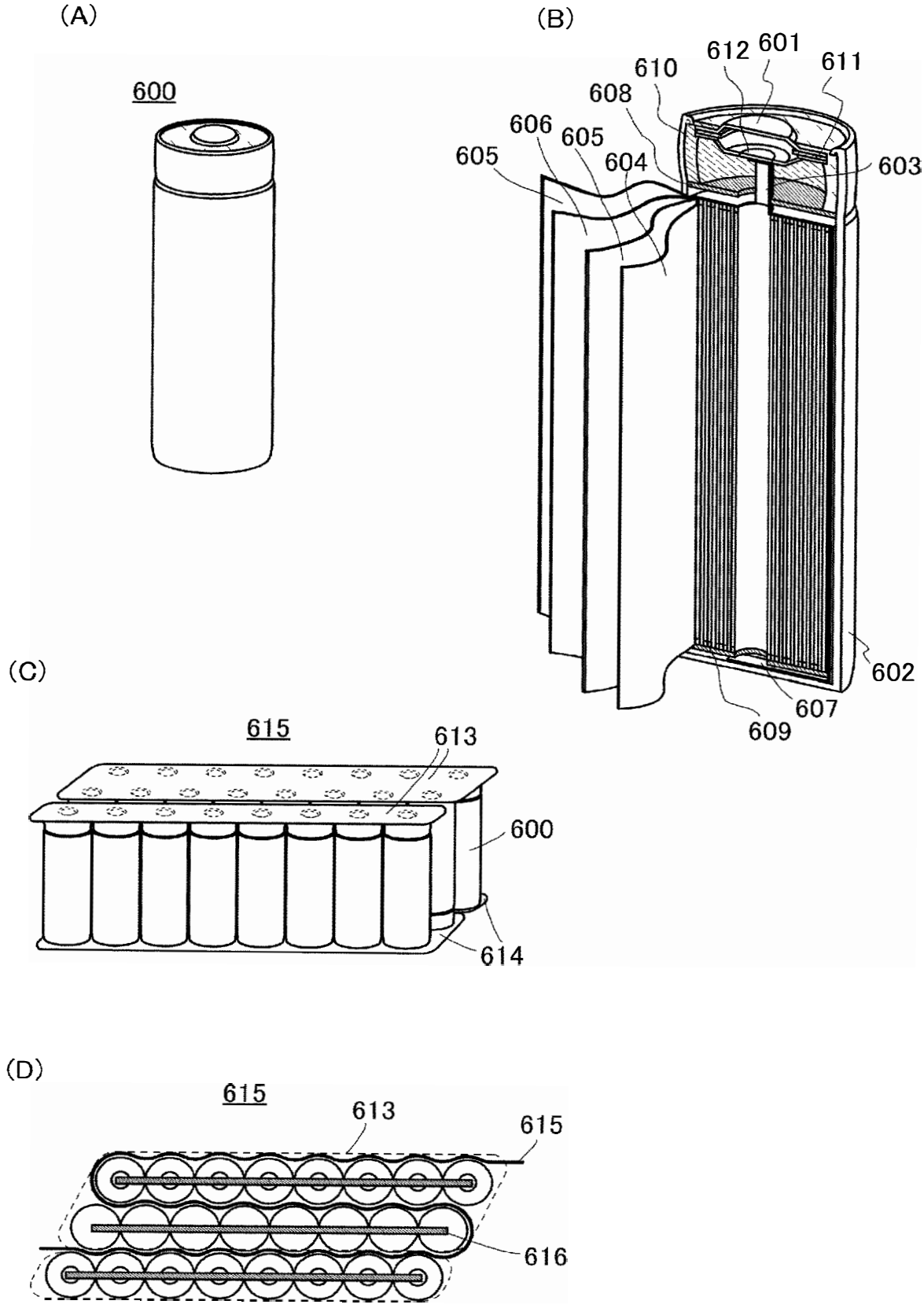
(B)


302
303
301
308
309
310
306
305
307
304

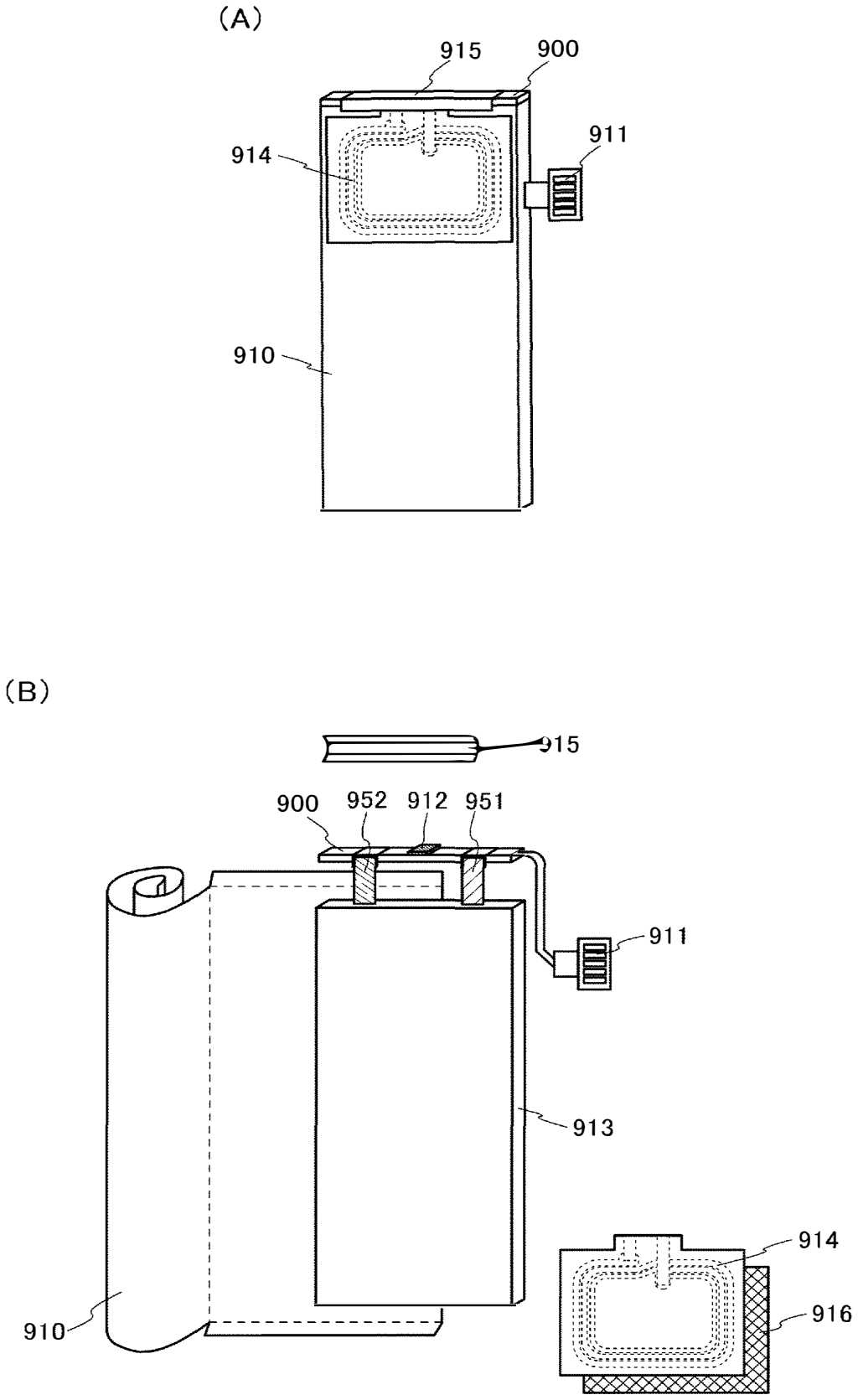
(C)


307
310
304
300
電子
電流
充電時

【図１２】

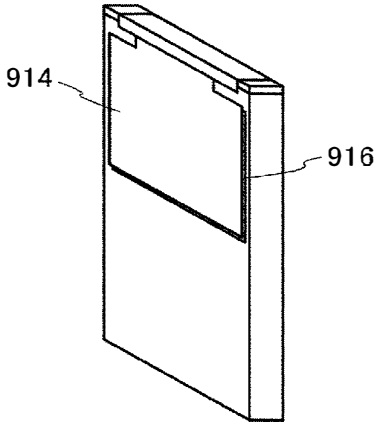

(A)
600
(B)
612
601
611
610
608
606
605
605
604
603
602
609
607
(C)
615
613
600
614
(D)
615
613
615
616

【図１３】

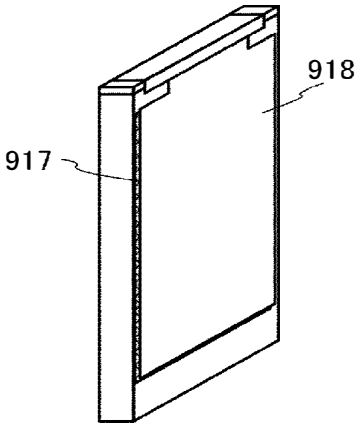


【図１４】

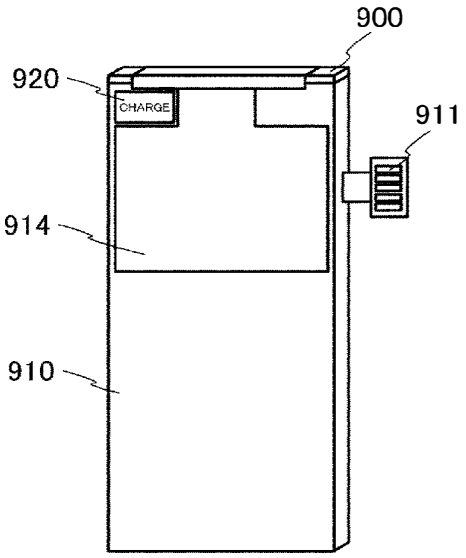
（A−1）



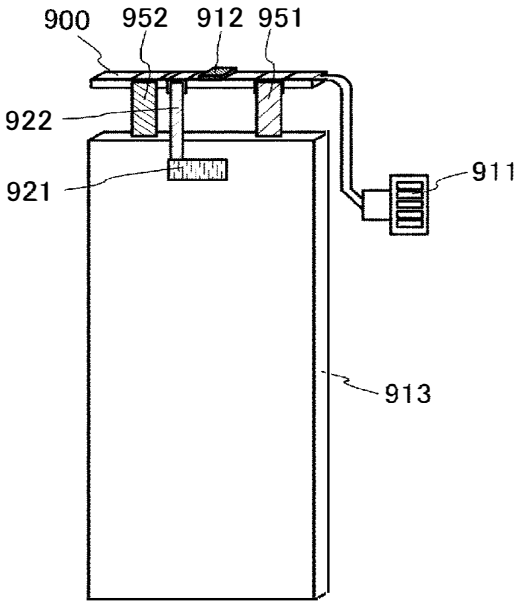
（A−2）



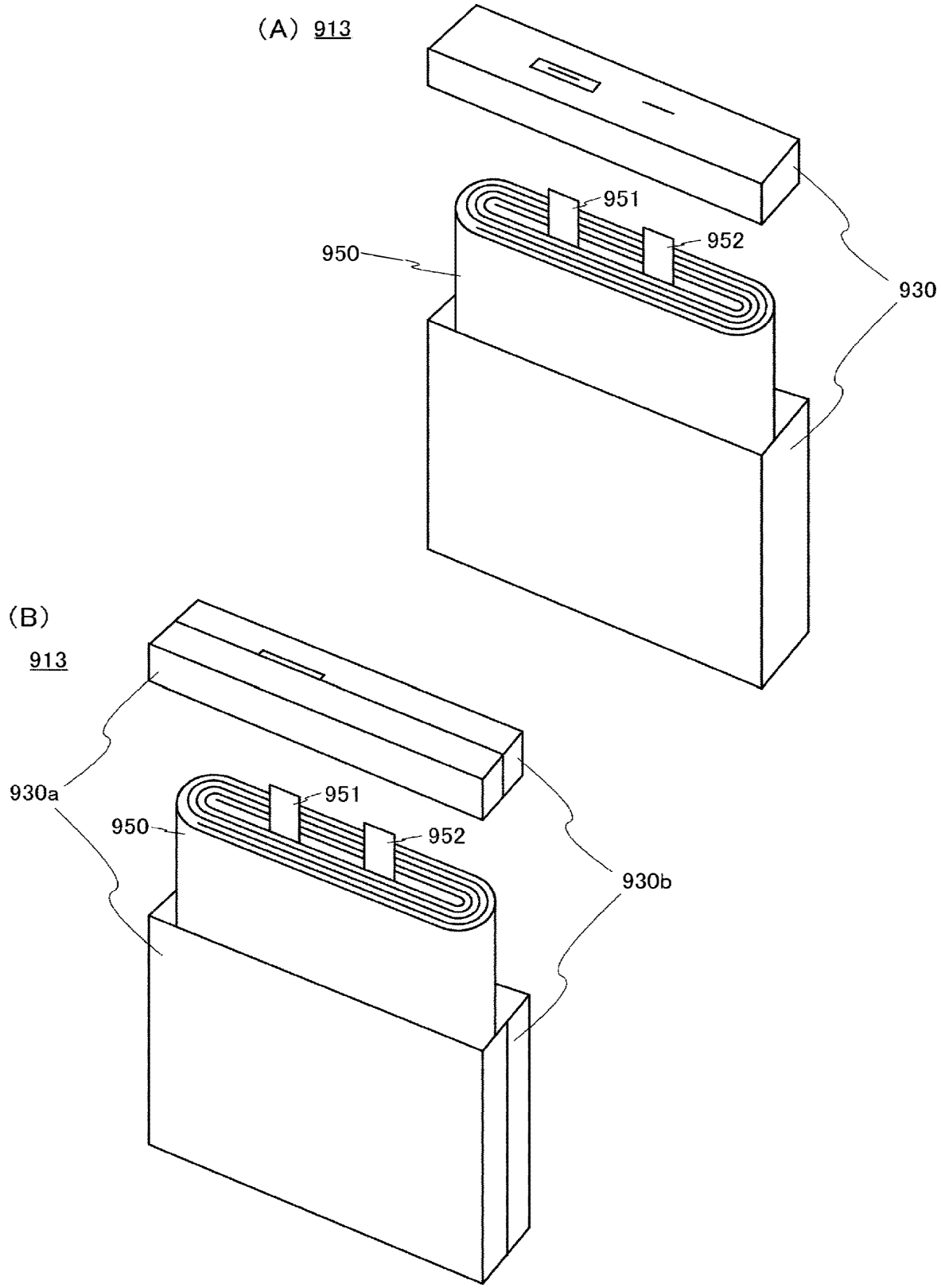
（B−1）



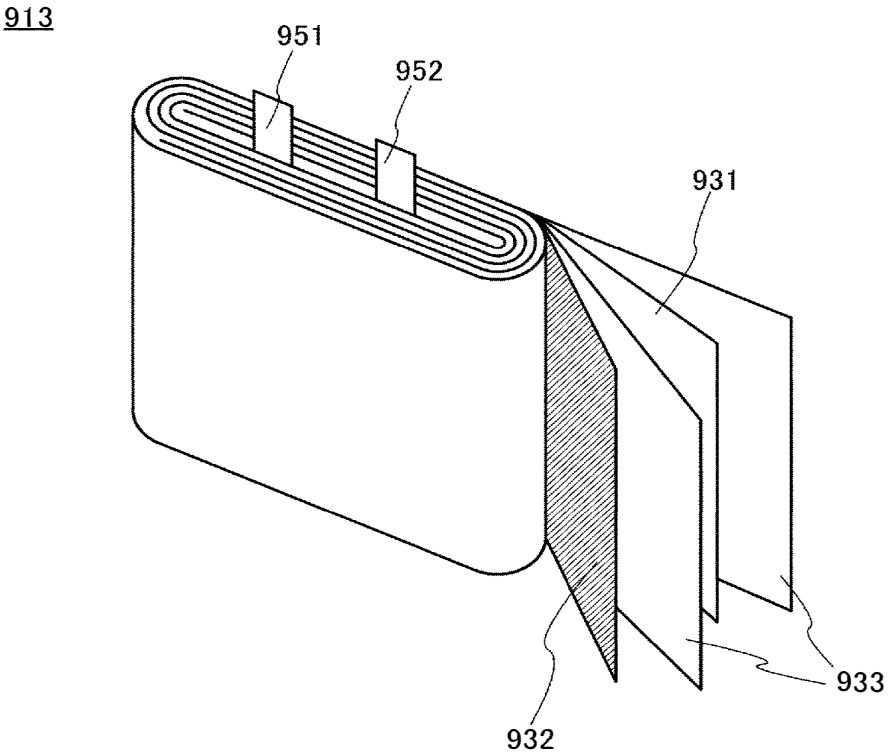
（B−2）



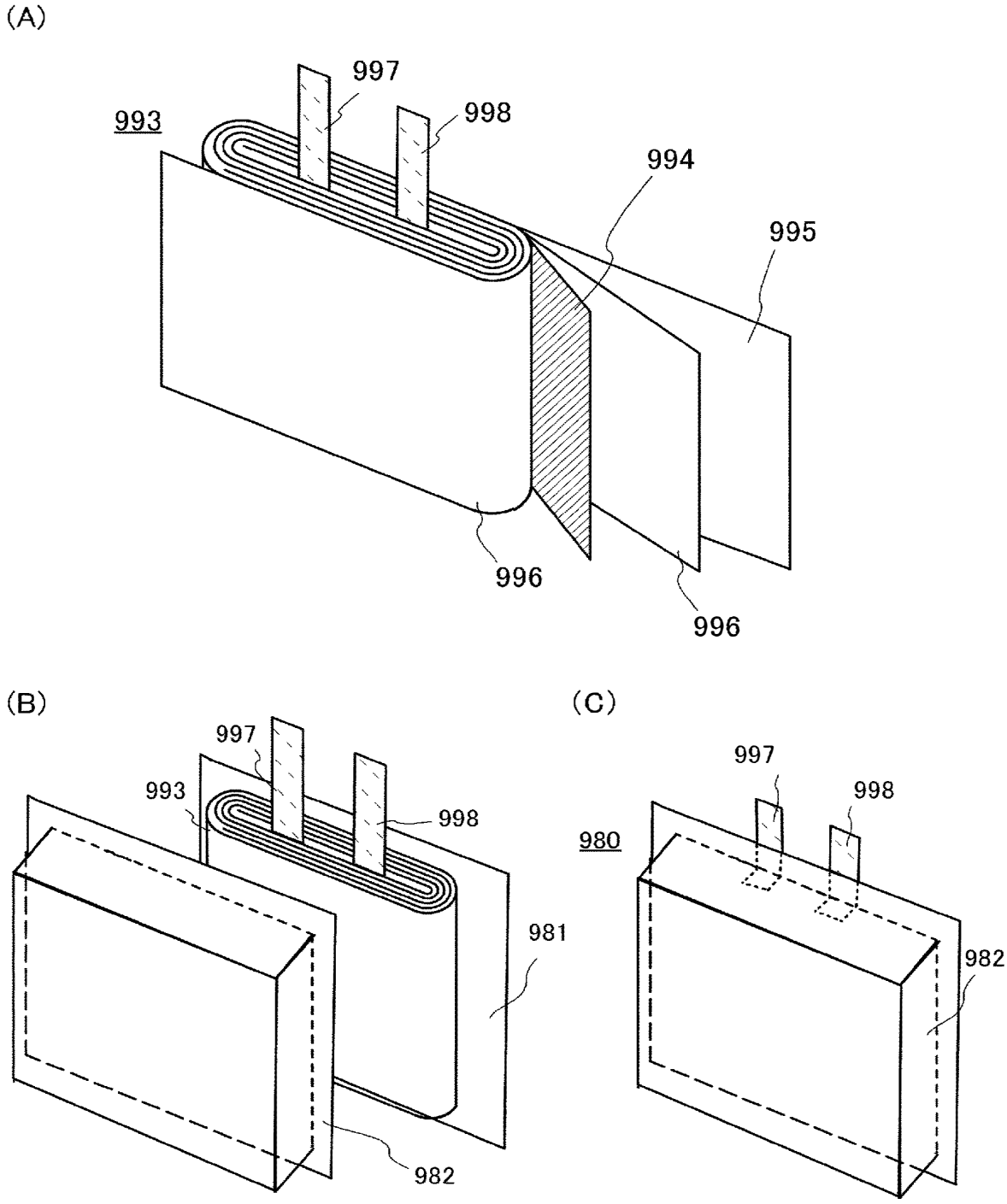
【図１５】



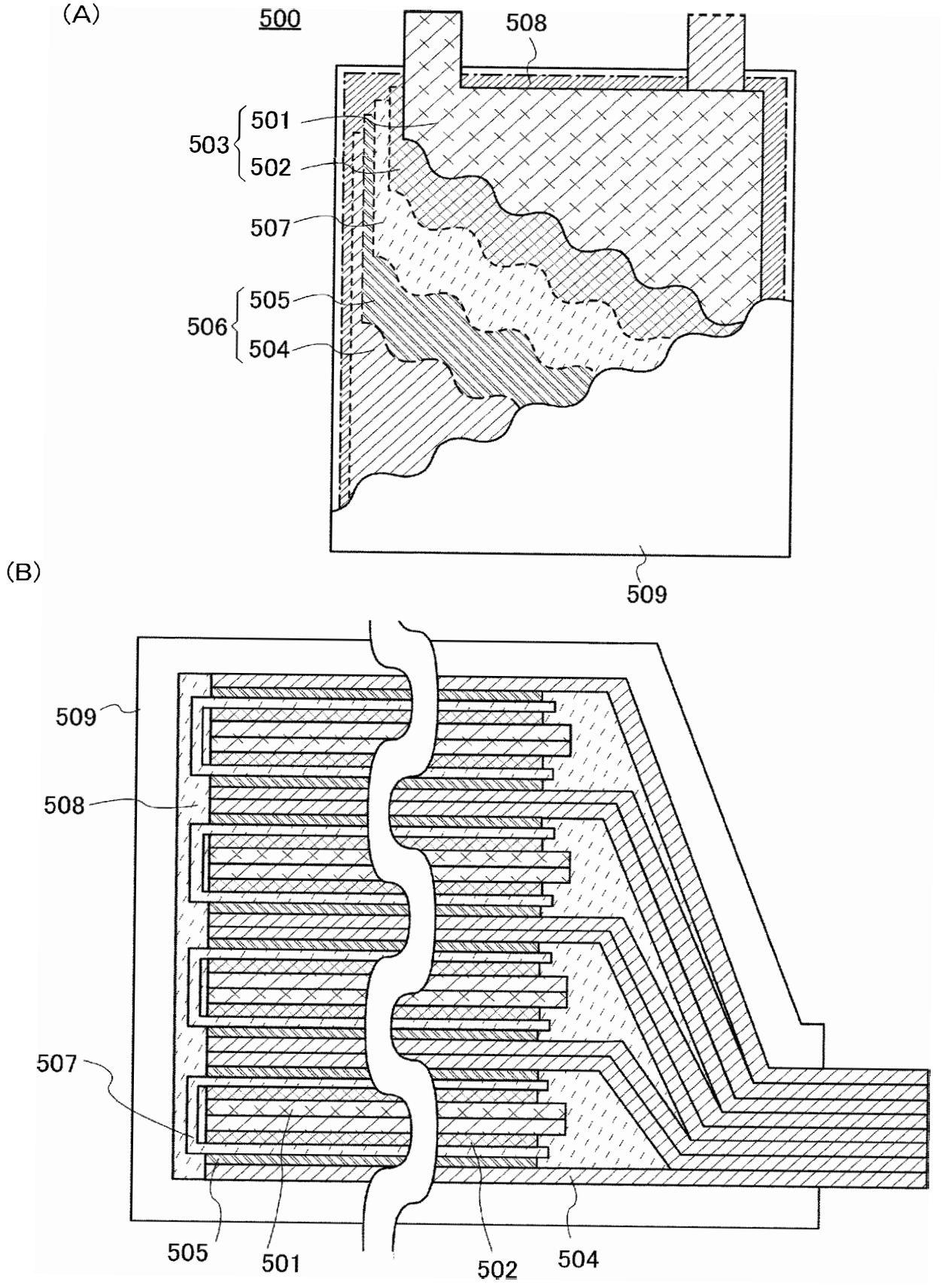
【図１６】



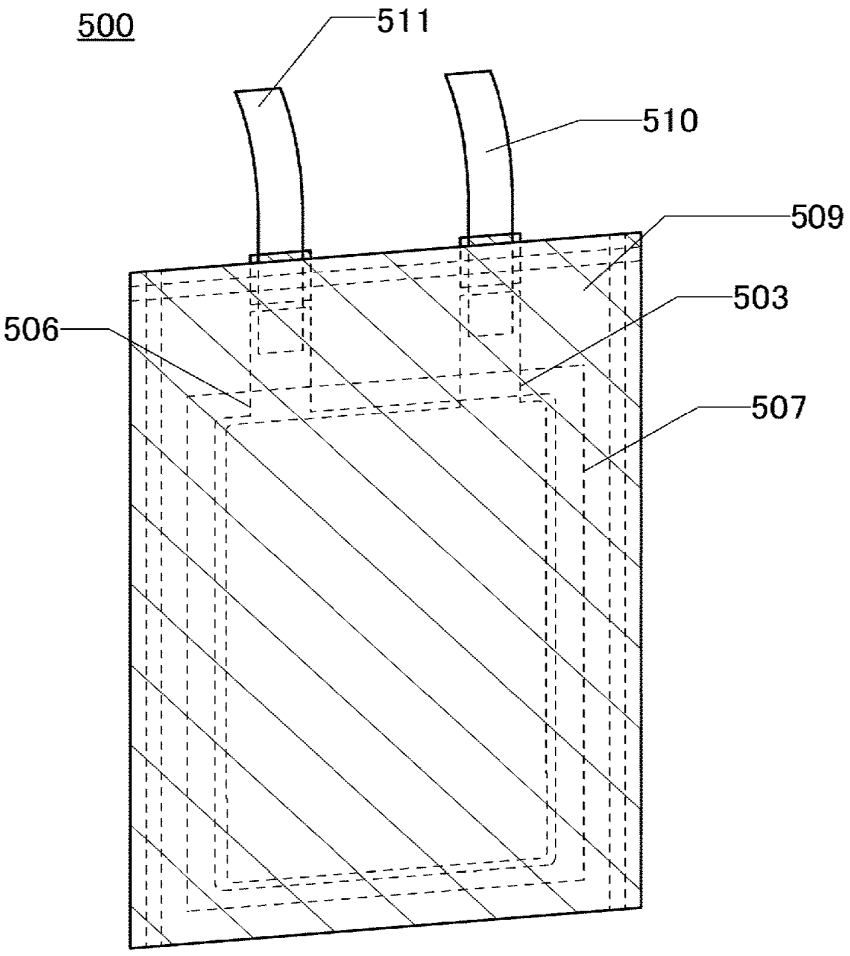
【図１７】


(A)
997
998
993
994
995
996
996
(B)
997
993
998
981
982
(C)
997
998
980
982

【図１８】

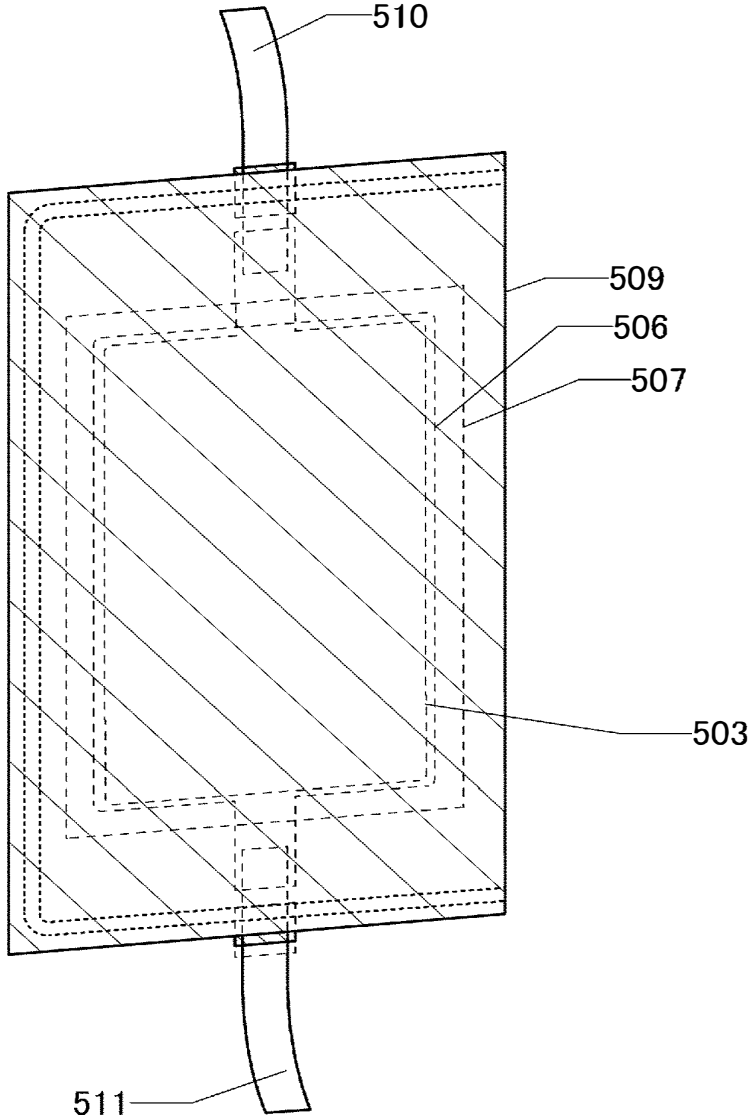

(A)
500
508
501
503
502
507
505
506
504
509
(B)
509
508
507
505
501
502
504

【図１９】

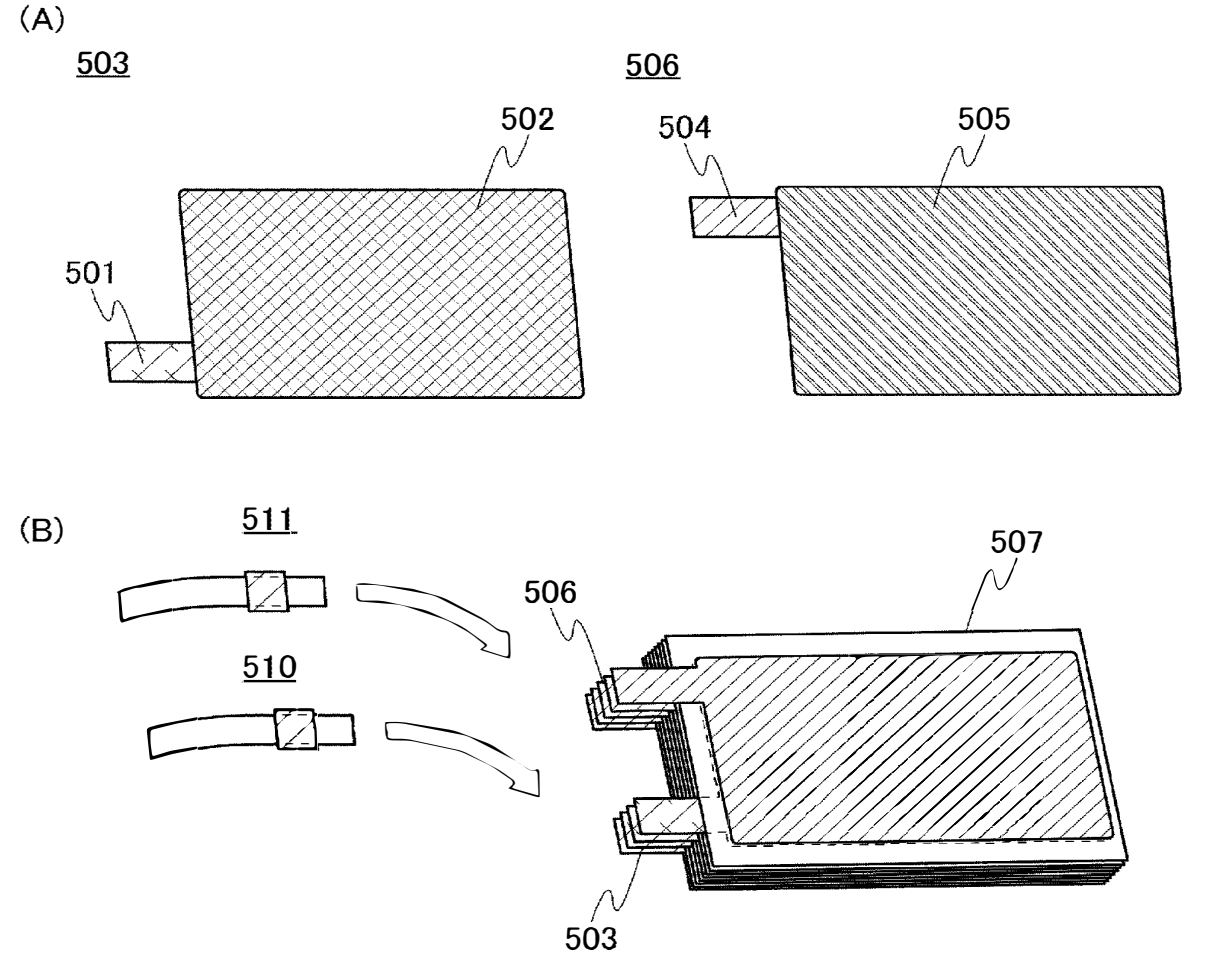


【図２０】

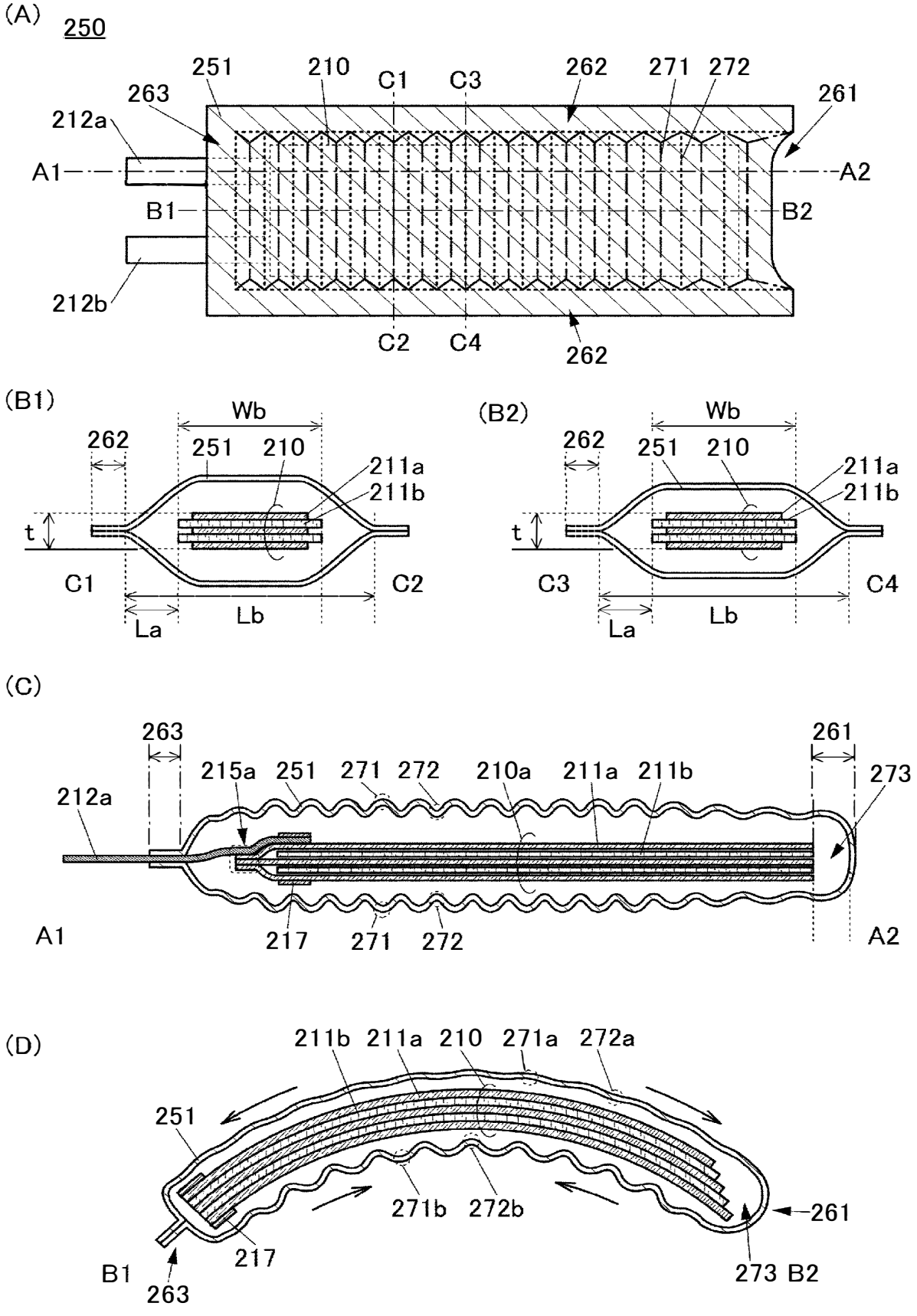
500



【図２１】

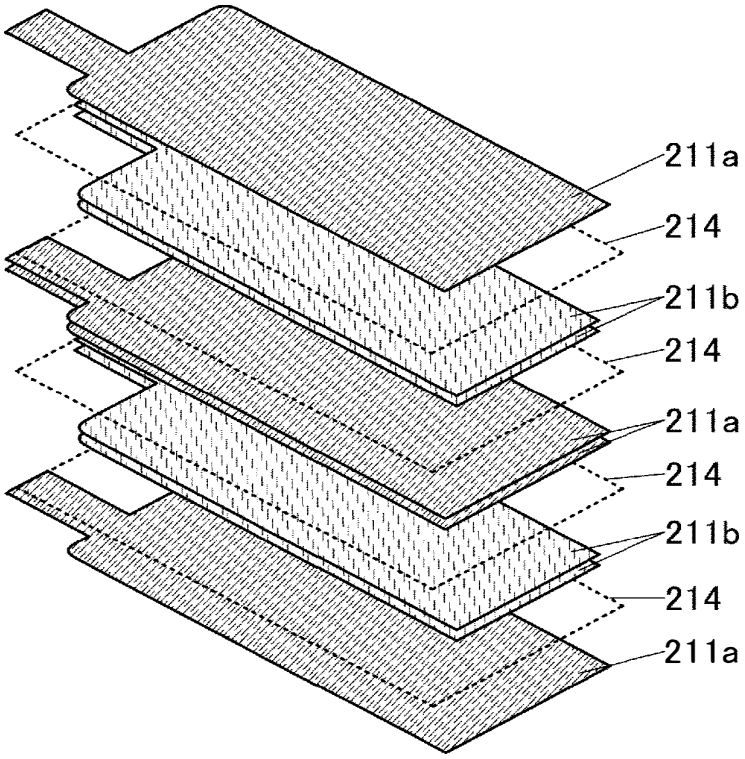


【図２２】

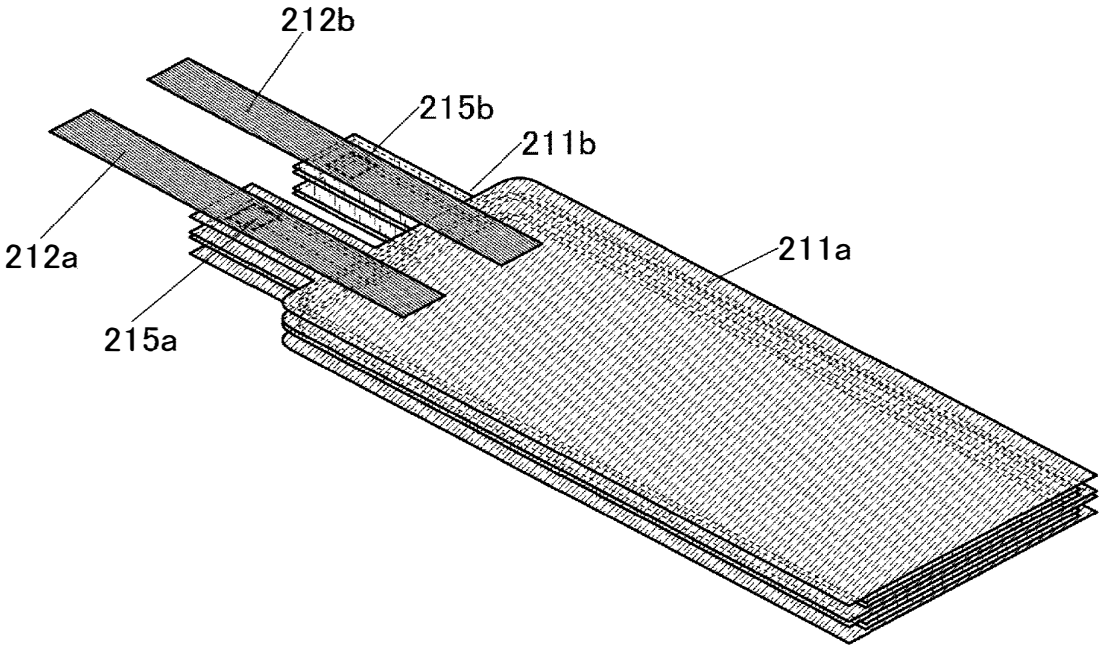

(A)
250
251
210
C1
C3
262
271
272
263
261
212a
A1
A2
B1
B2
212b
C2
C4
262
(B1)
Wb
262
251
210
211a
211b
t
C1
C2
La
Lb
(B2)
Wb
262
251
210
211a
211b
t
C3
C4
La
Lb
(C)
263
261
215a
251
271
272
210a
211a
211b
273
212a
A1
217
271
272
A2
(D)
211b
211a
210
271a
272a
251
271b
272b
261
217
B1
263
273
B2

【図２３】

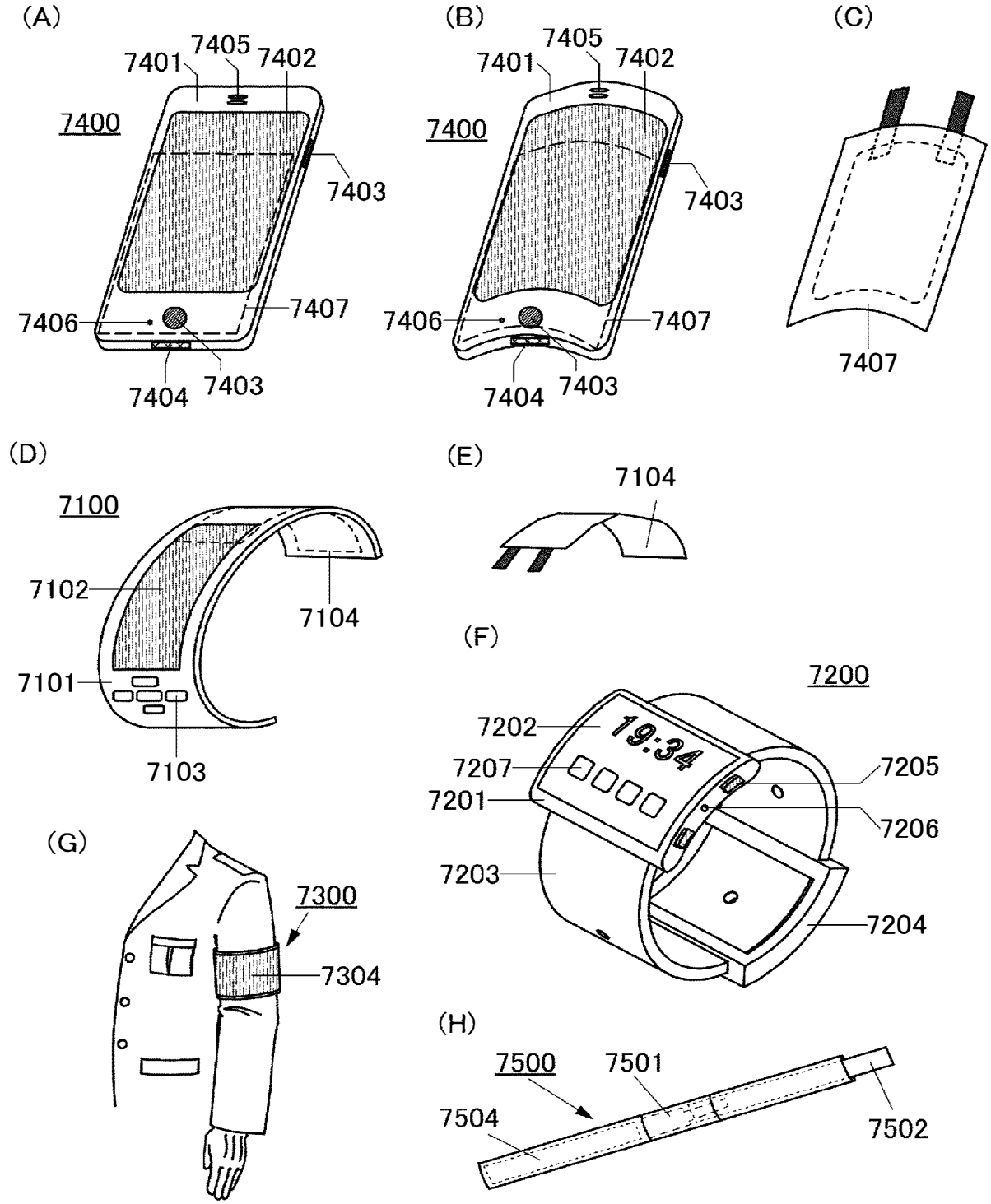
(A)


211a
214
211b
214
211a
214
211b
214
211a

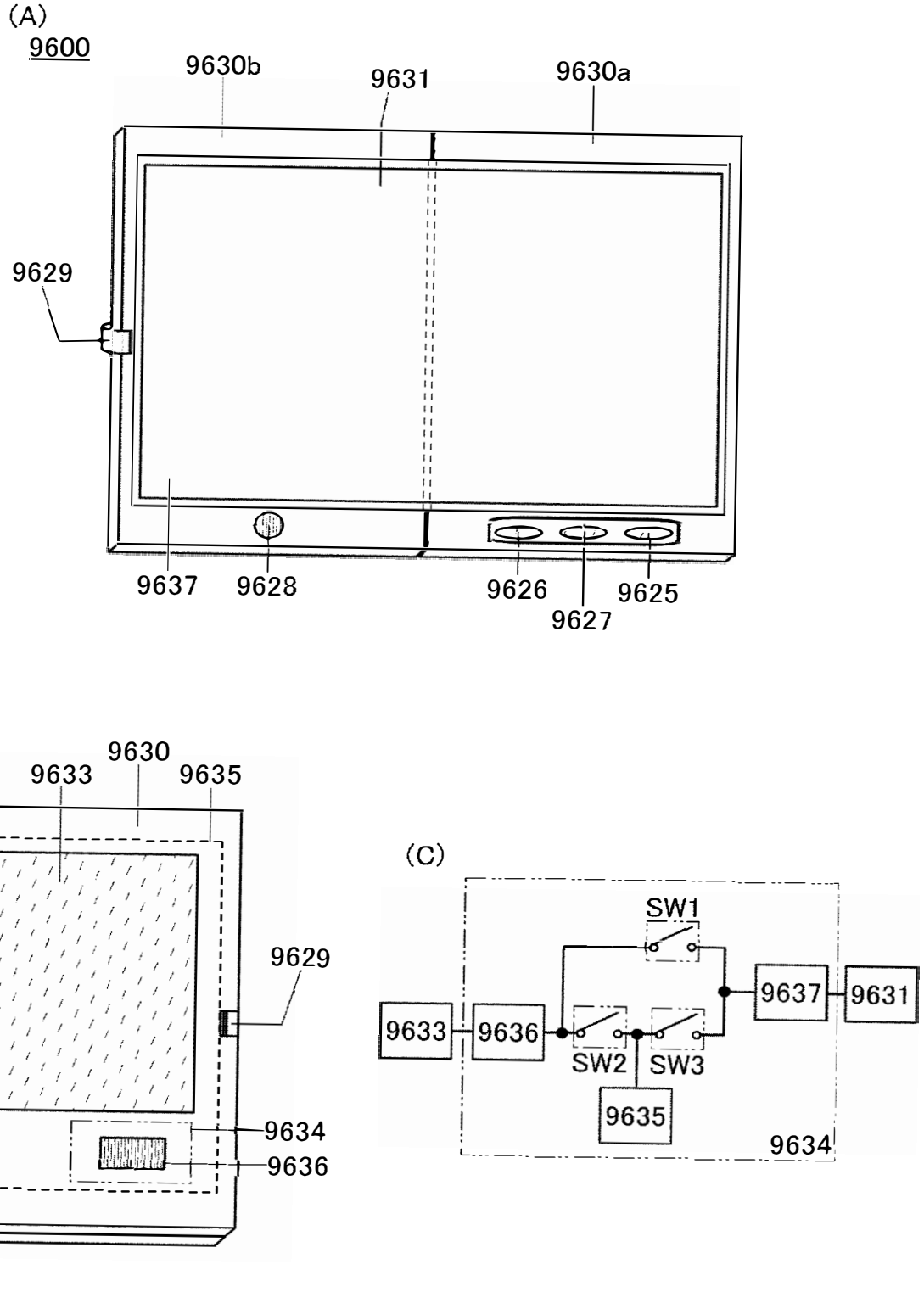
(B)


212b
215b
211b
212a
211a
215a

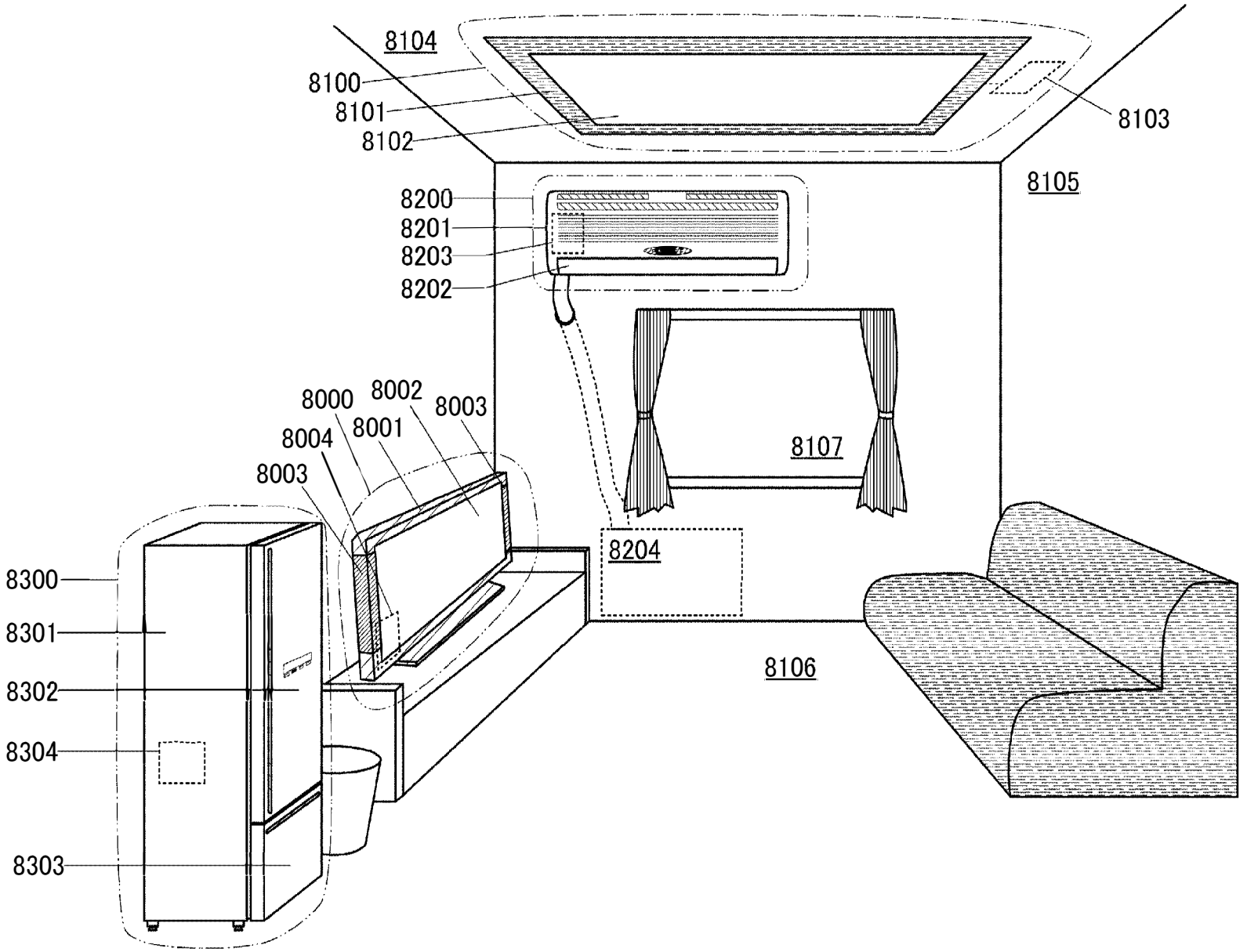
【図２４】


(A)
7401
7405
7402
7400
7403
7406
7407
7404
7403
(B)
7405
7401
7402
7400
7403
7406
7407
7404
7403
(C)
7407
(D)
7100
7102
7104
7101
7103
(E)
7104
(F)
7200
7202
19:34
7207
7205
7201
7206
7203
7204
(G)
7300
7304
(H)
7500
7501
7504
7502

【図２５】

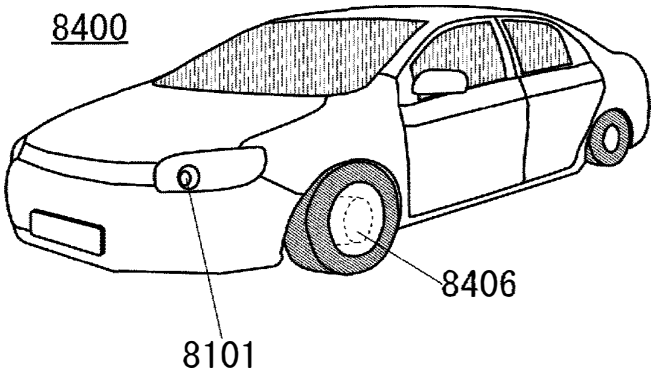

(A)
9600
9630b
9631
9630a
9629
9637
9628
9626
9627
9625
(B)
9600
9633
9630
9635
9629
9634
9636
9640
(C)
SW1
9633
9636
SW2
SW3
9637
9631
9635
9634

【図２６】

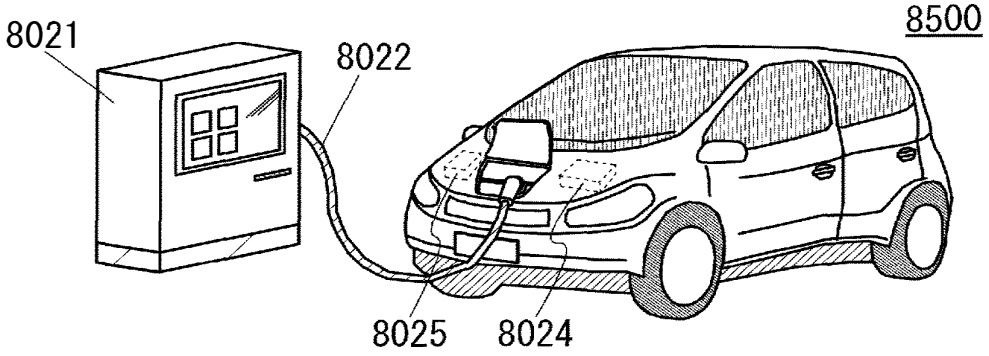

8104
8100
8101
8102
8103
8105
8200
8201
8203
8202
8000
8002
8003
8004
8001
8003
8107
8204
8300
8301
8302
8304
8303
8106

【図２７】

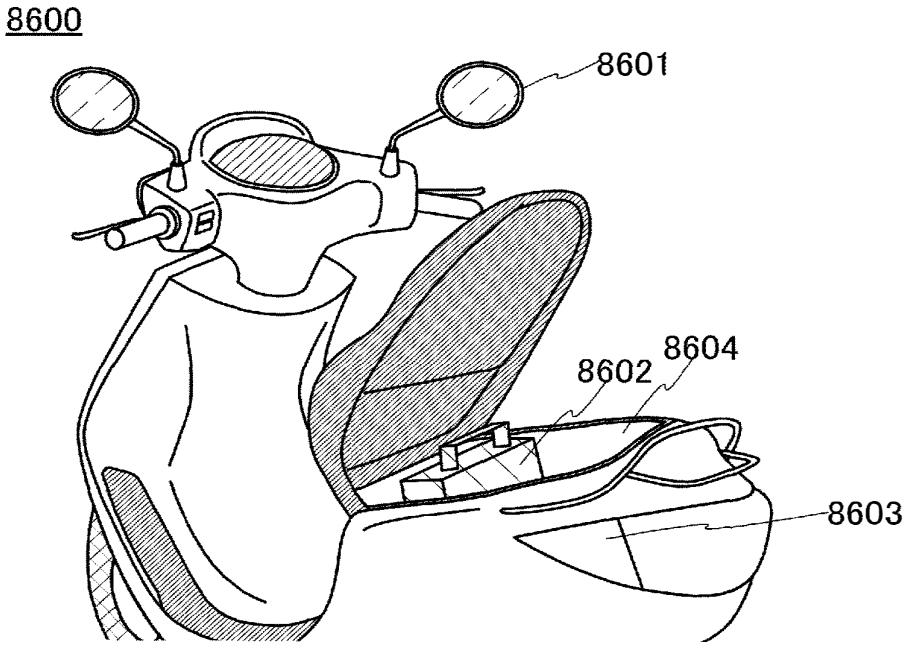
(A)


8400
8406
8101

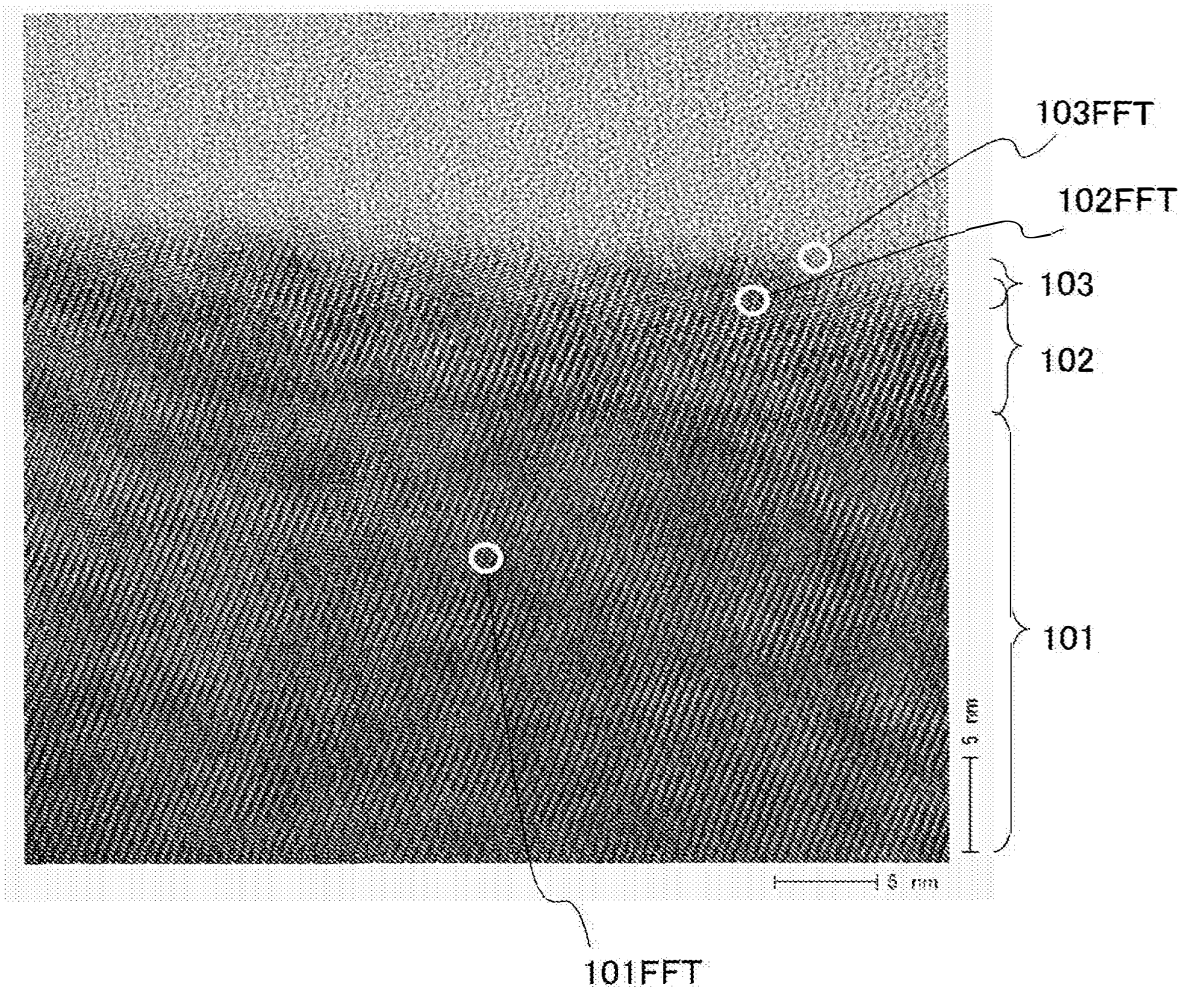
(B)


8021
8022
8500
8025
8024

(C)

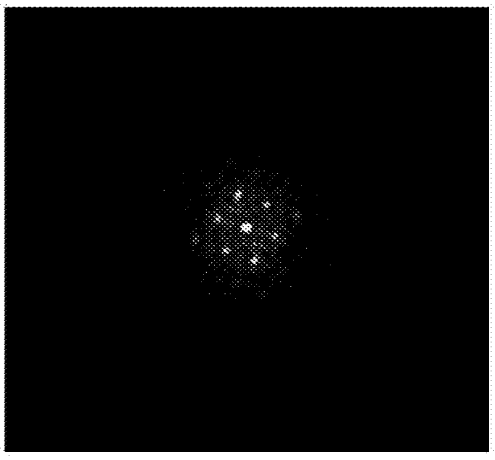

8600
8601
8604
8602
8603

【図２８】

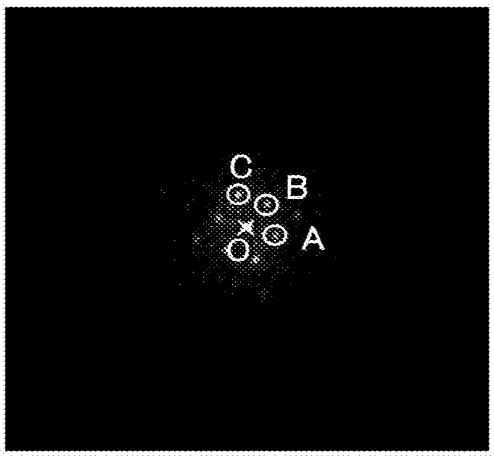


【図２９】

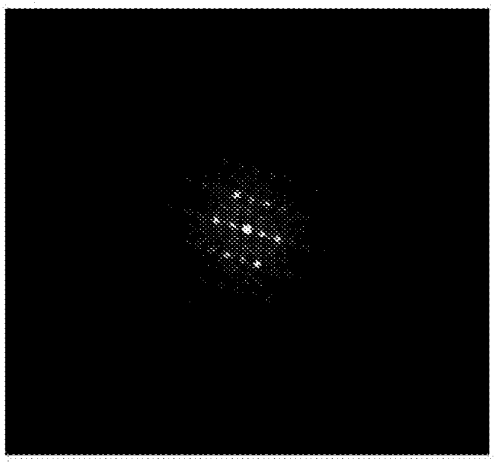
(A1)



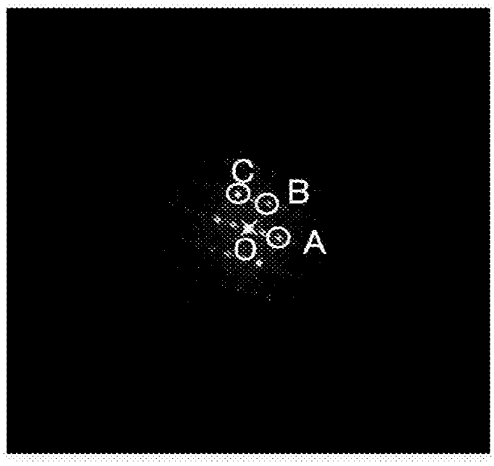
(A2)



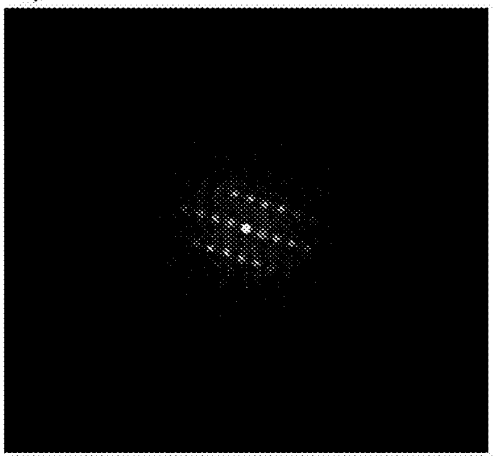
(B1)



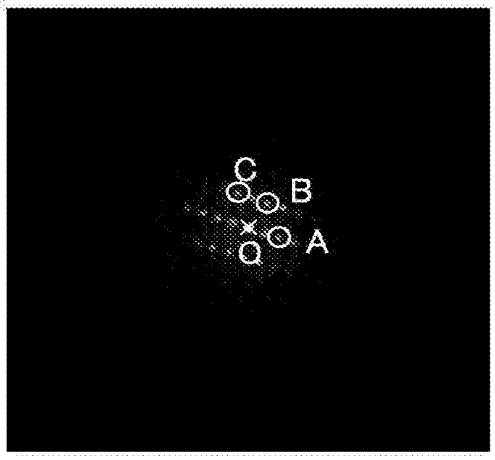
(B2)



(C1)

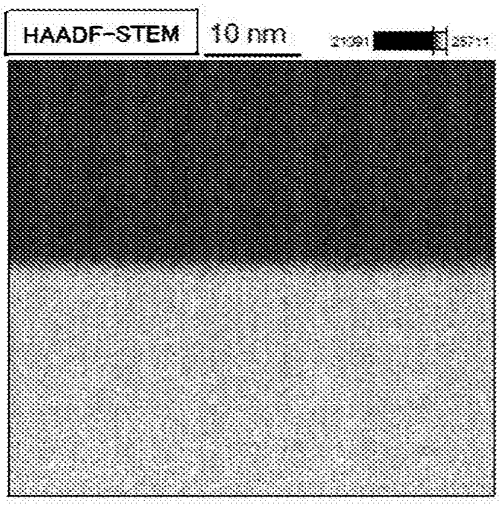


(C2)

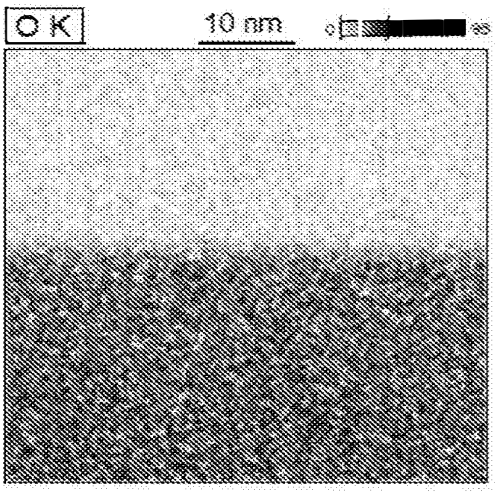


【図３０】

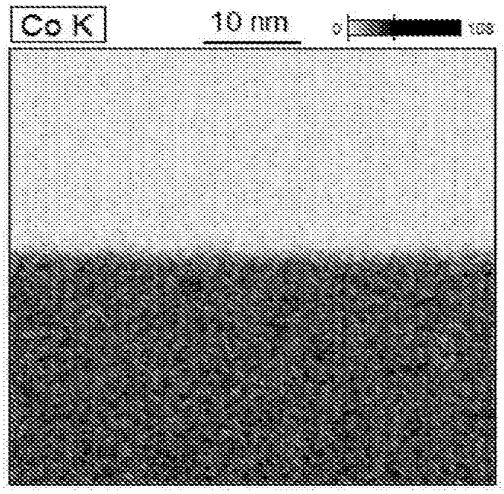
(A1)



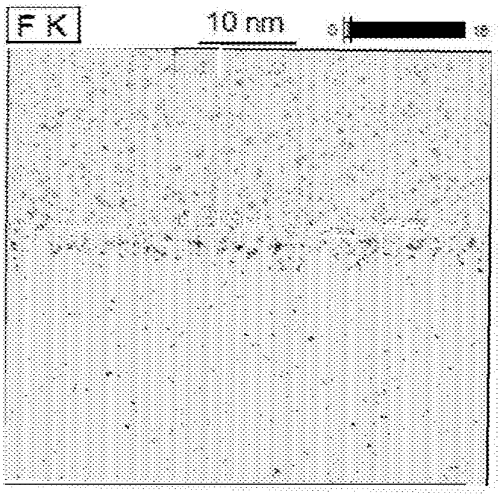
(A2)



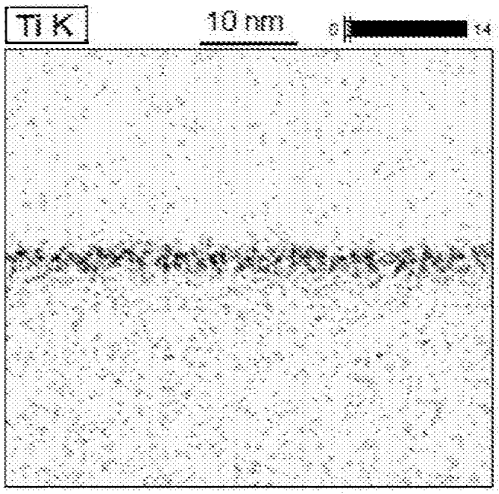
(B1)



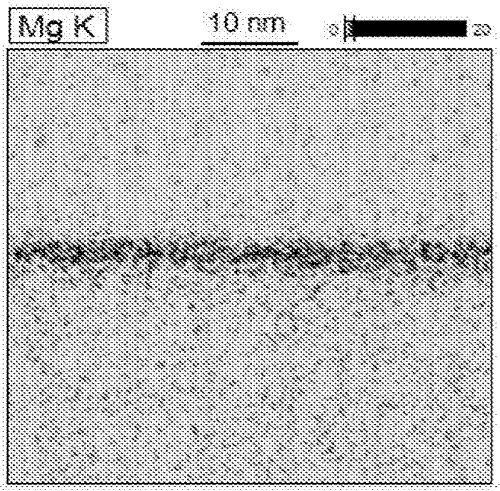
(B2)



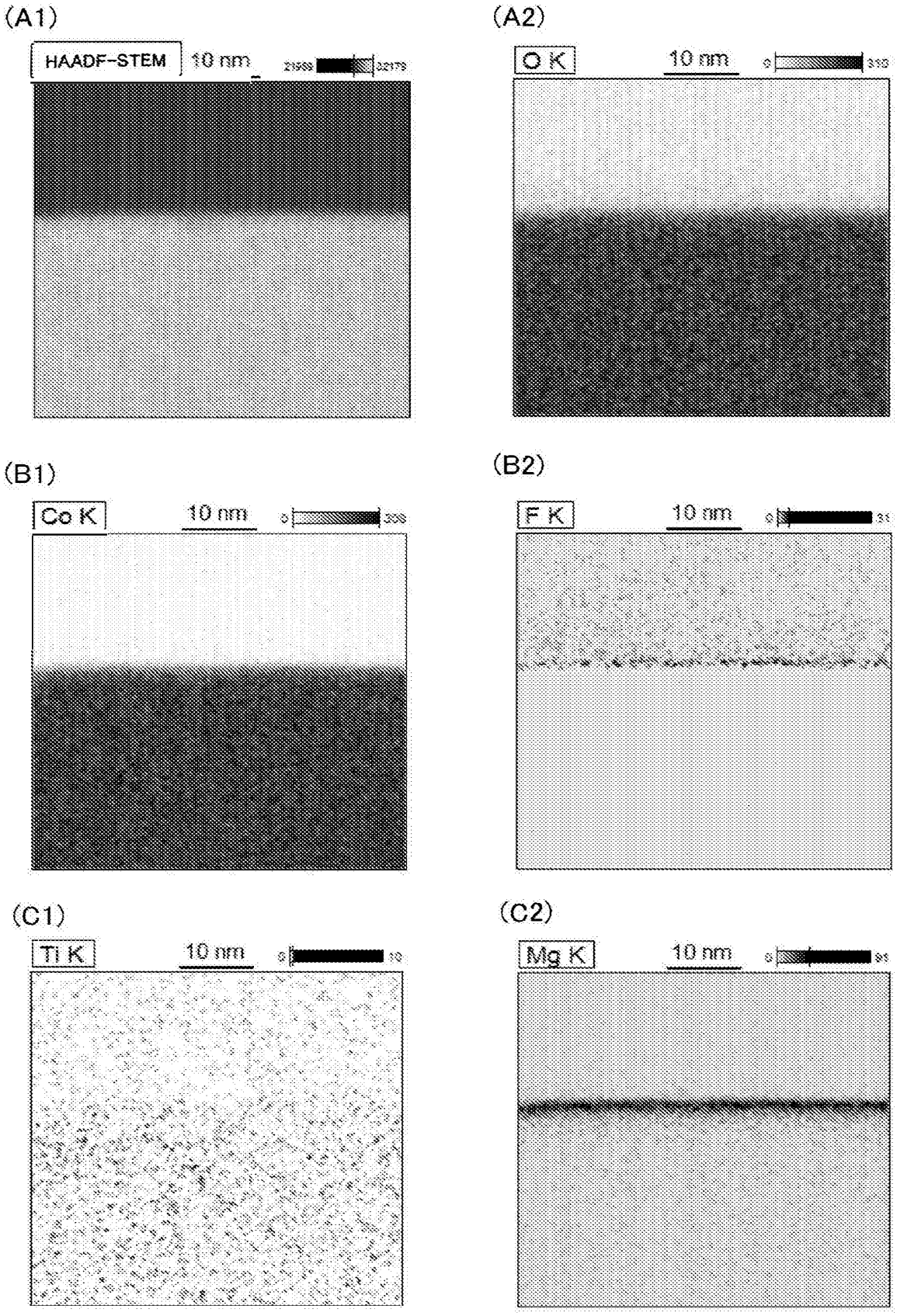
(C1)



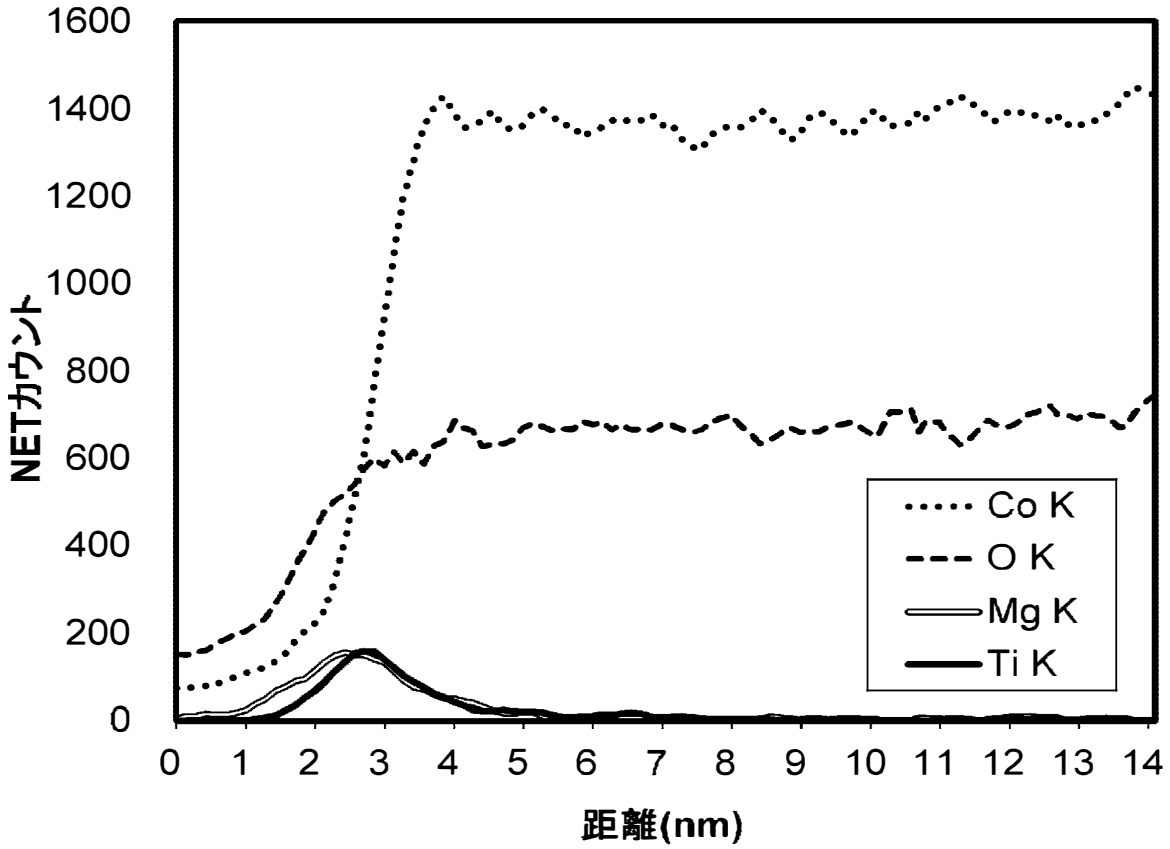
(C2)



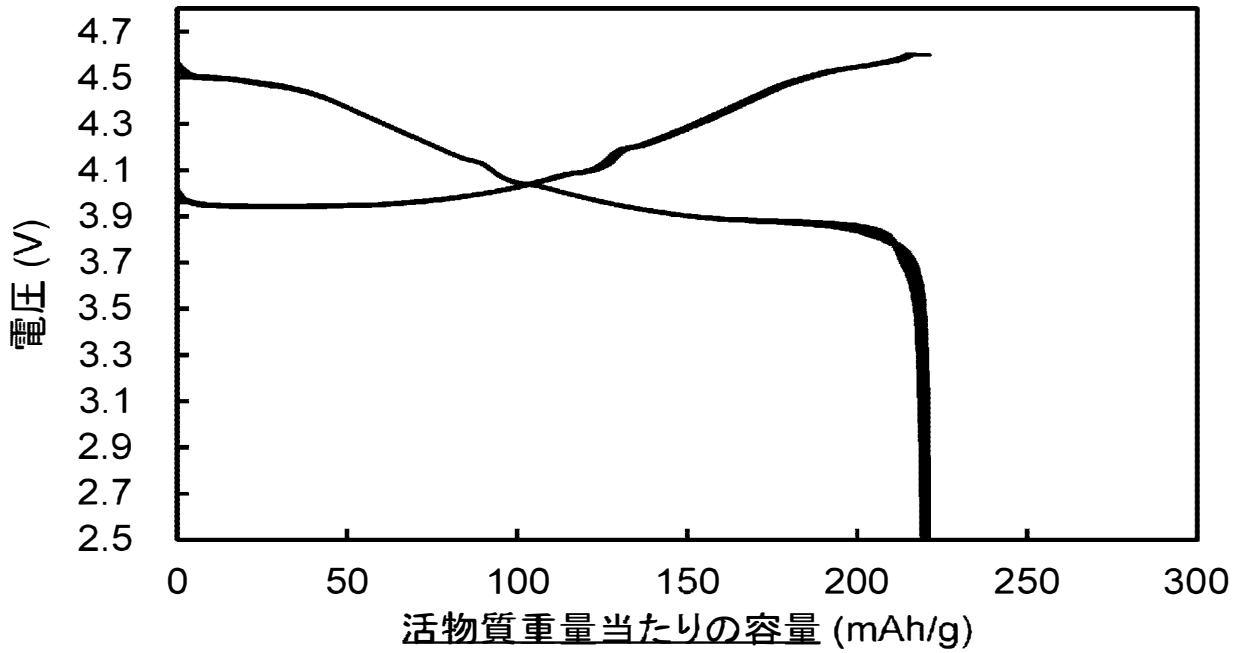
【図３１】


(A1)
HAADF-STEM
10 nm
(A2)
O K
10 nm
(B1)
Co K
10 nm
(B2)
F K
10 nm
(C1)
Ti K
10 nm
(C2)
Mg K
10 nm

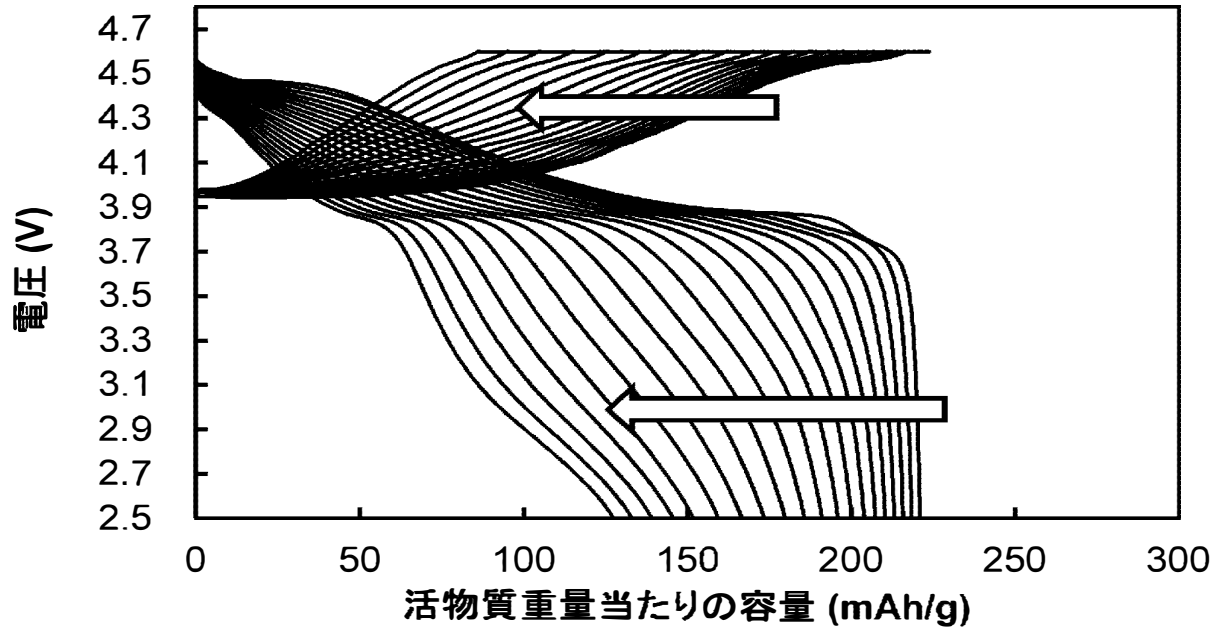
【図３２】


1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
NETカウント
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
距離(nm)
Co K
O K
Mg K
Ti K

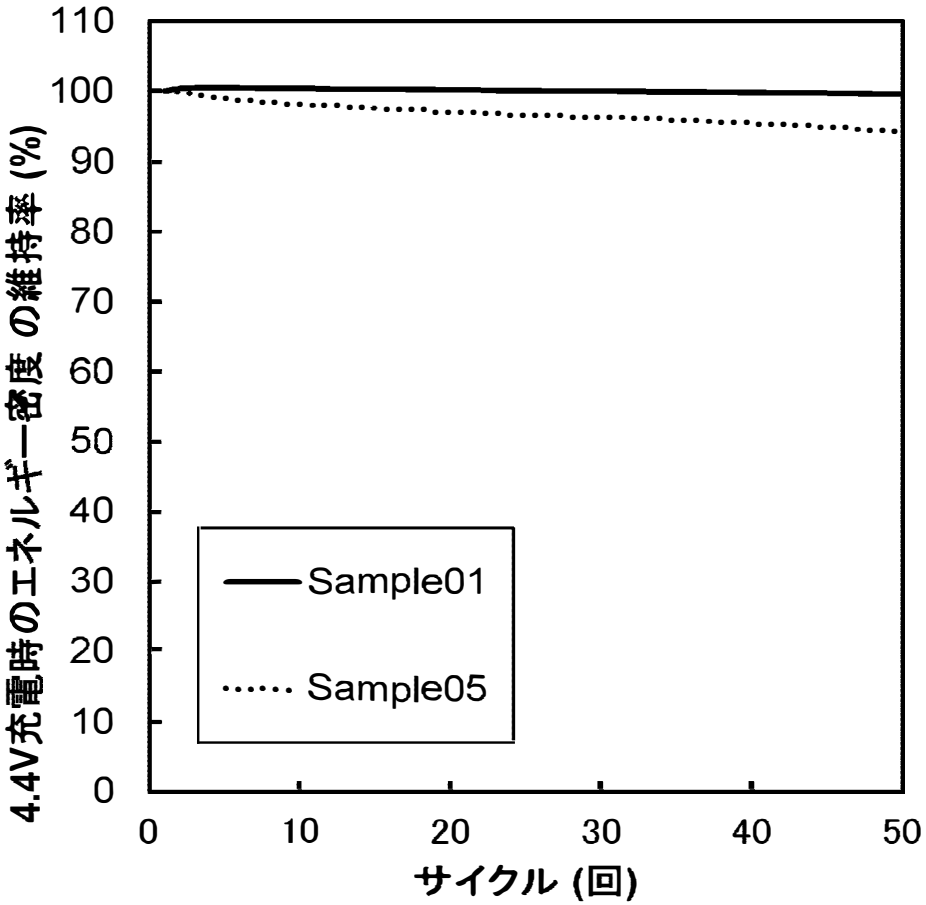
【図３３】


4.7
4.5
4.3
4.1
3.9
3.7
3.5
3.3
3.1
2.9
2.7
2.5
電圧 (V)
0 50 100 150 200 250 300
活物質重量当たりの容量 (mAh/g)

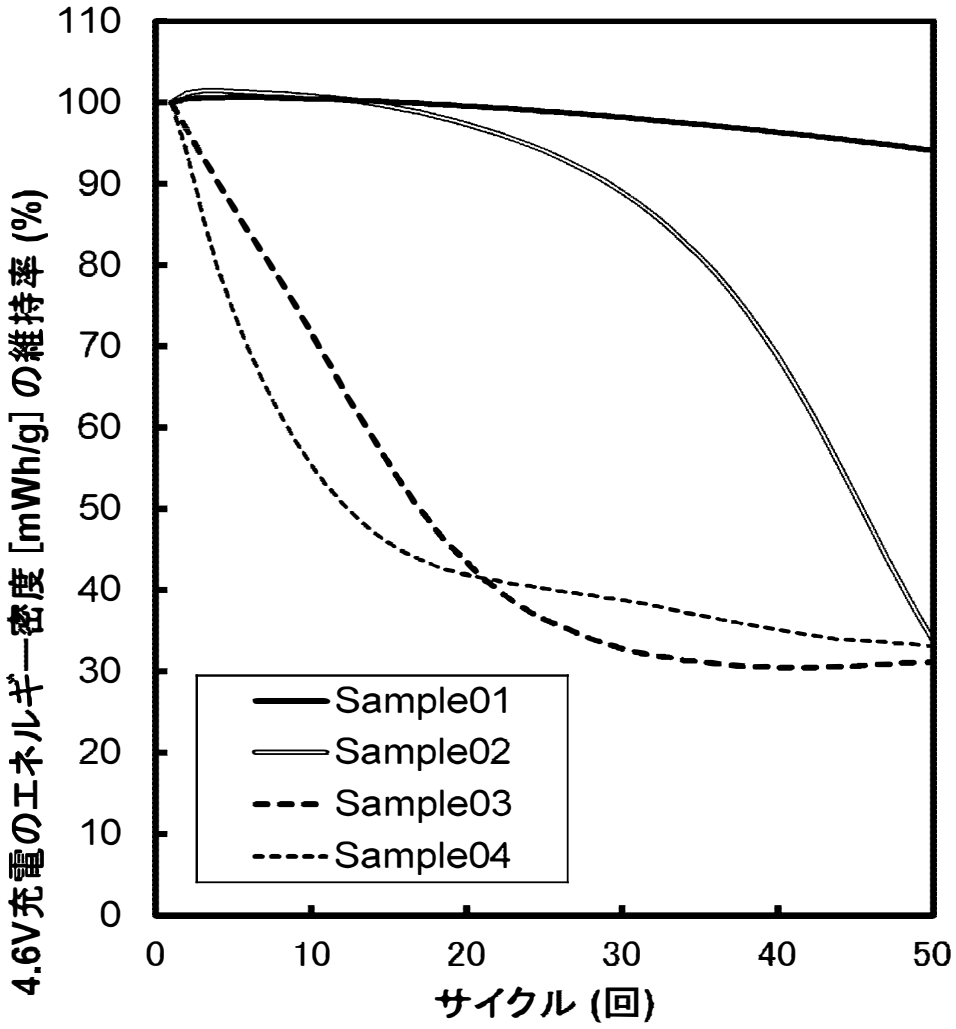
【図３４】


4.7
4.5
4.3
4.1
3.9
3.7
3.5
3.3
3.1
2.9
2.7
2.5
電圧 (V)
0
50
100
150
200
250
300
活物質重量当たりの容量 (mAh/g)

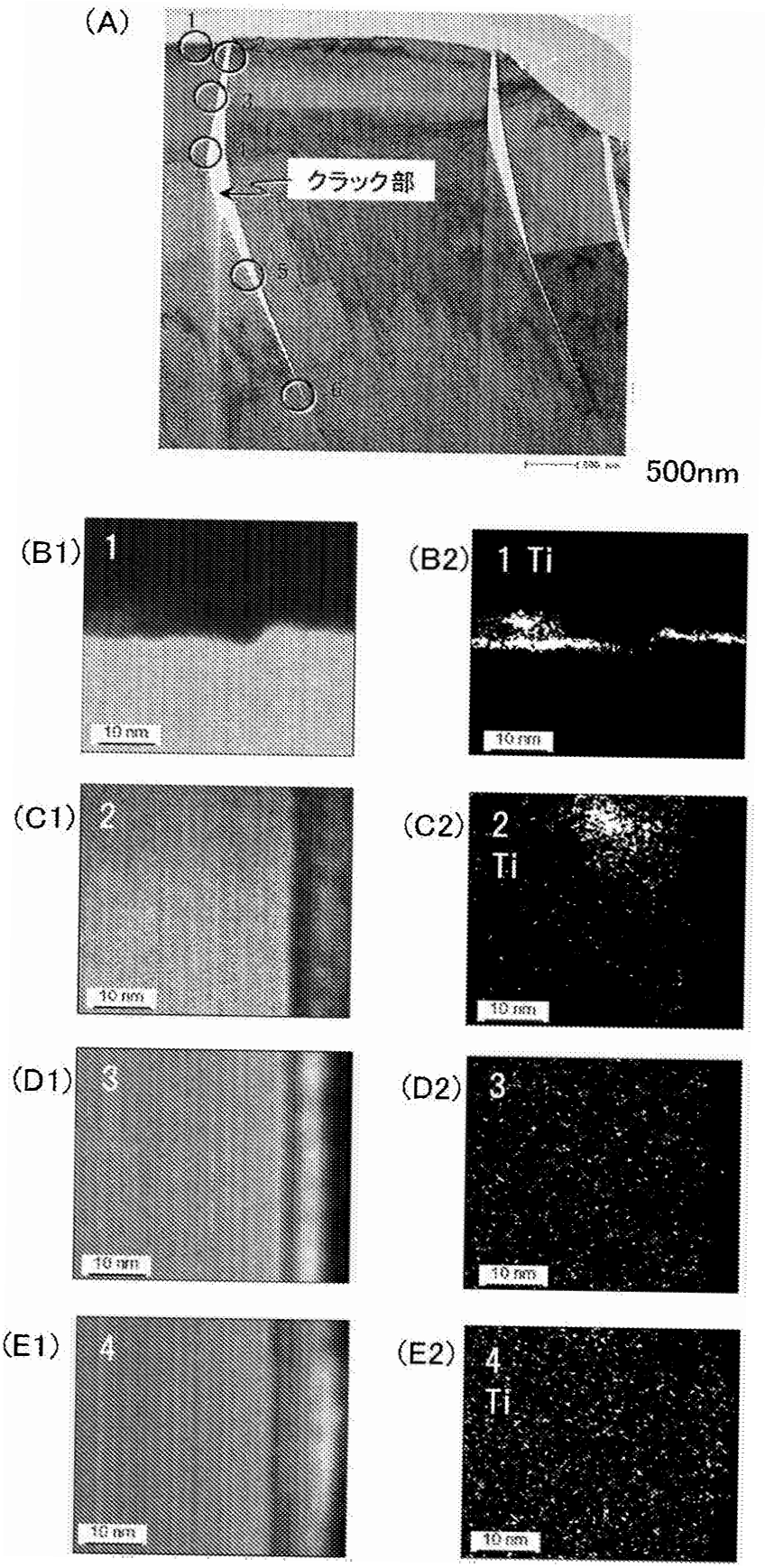
【図３５】


110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
4.4V充電時のエネルギー密度の維持率 (%)
Sample01
Sample05
0
10
20
30
40
50
サイクル (回)

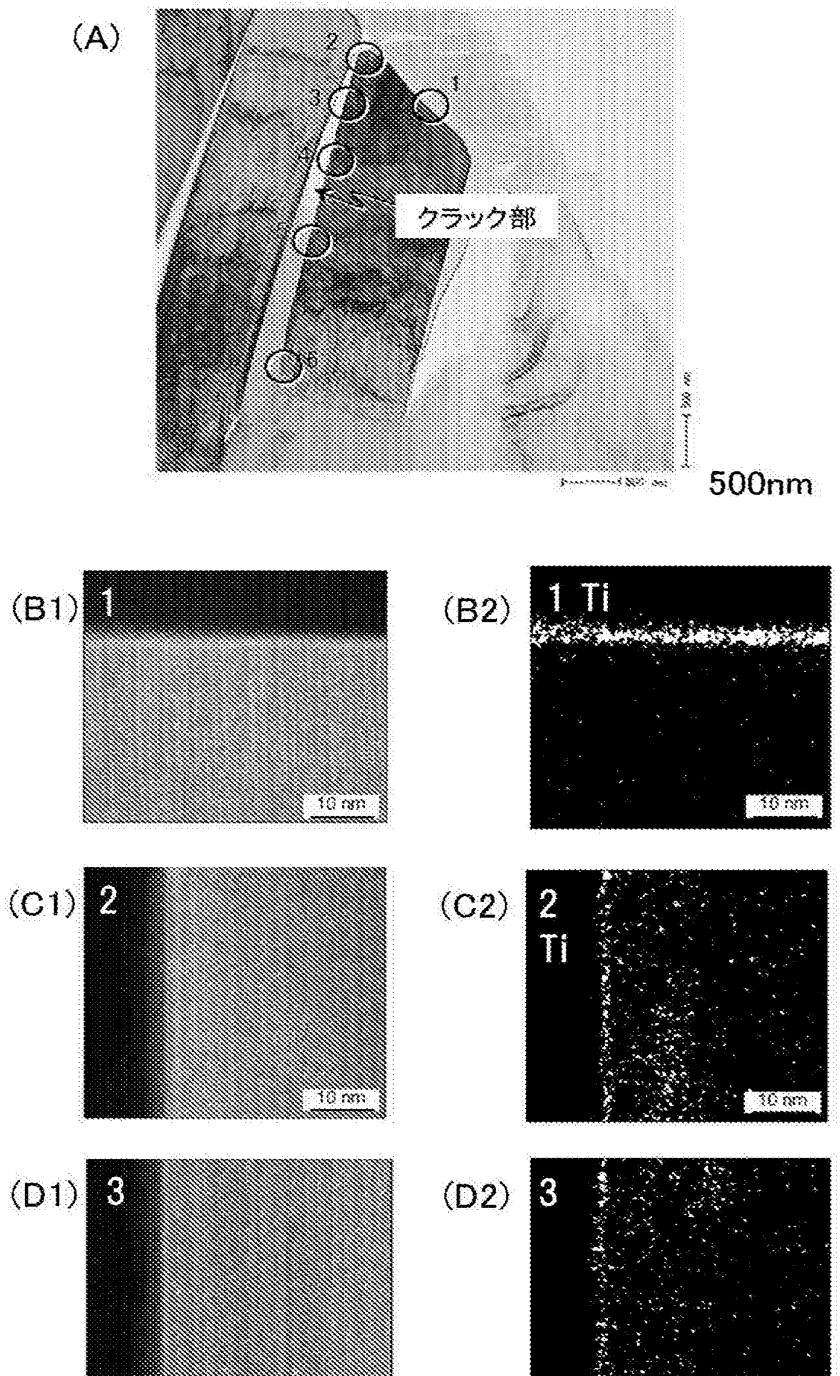
【図３６】


4.6V充電のエネルギー密度 [mWh/g] の維持率 (%)
サイクル (回)
Sample01
Sample02
Sample03
Sample04
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110

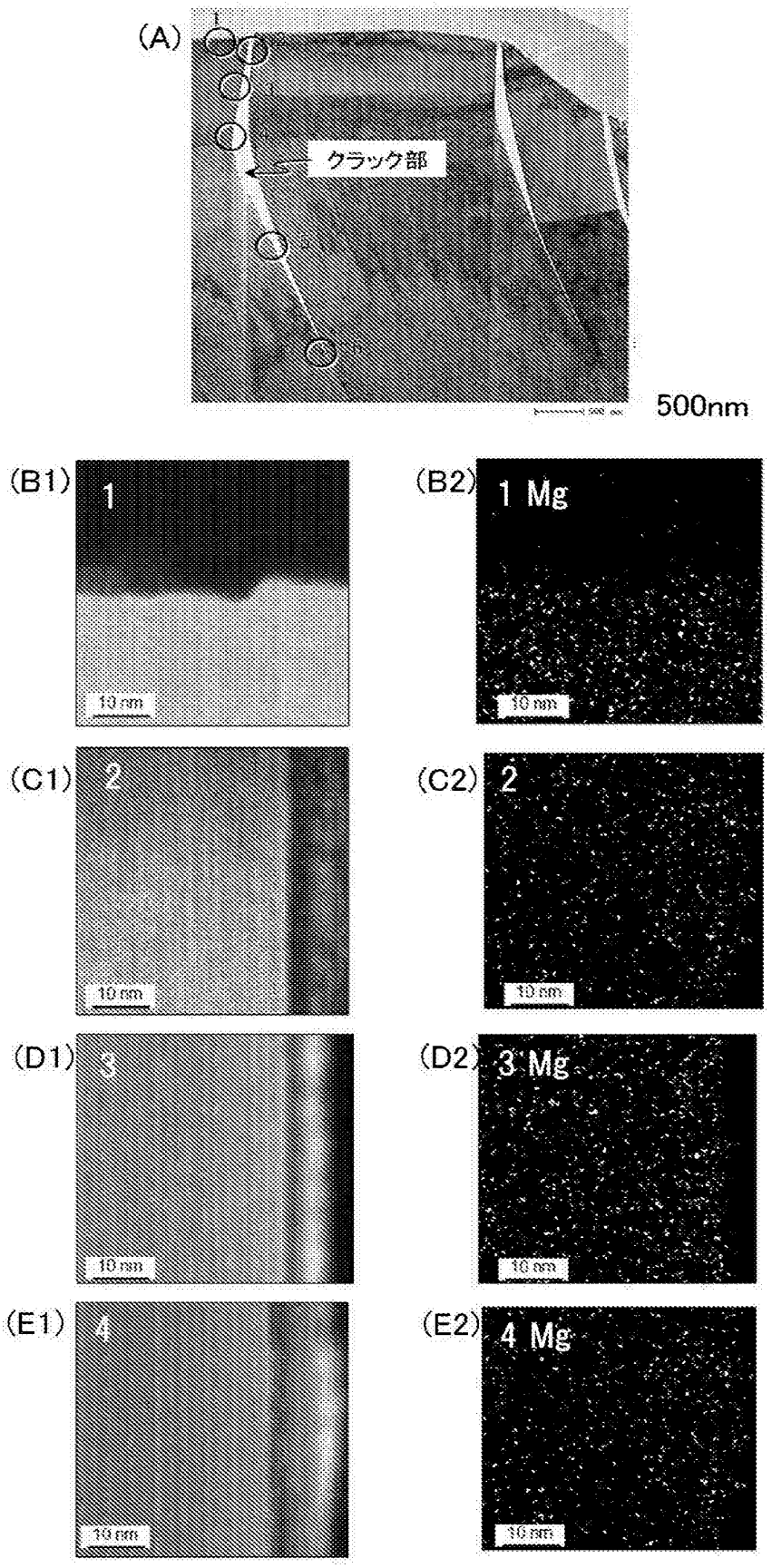
【図３７】


(A)
クラック部
500nm
(B1)
1
10 nm
(B2)
1 Ti
10 nm
(C1)
2
10 nm
(C2)
2
Ti
10 nm
(D1)
3
10 nm
(D2)
3
10 nm
(E1)
4
10 nm
(E2)
4
Ti
10 nm

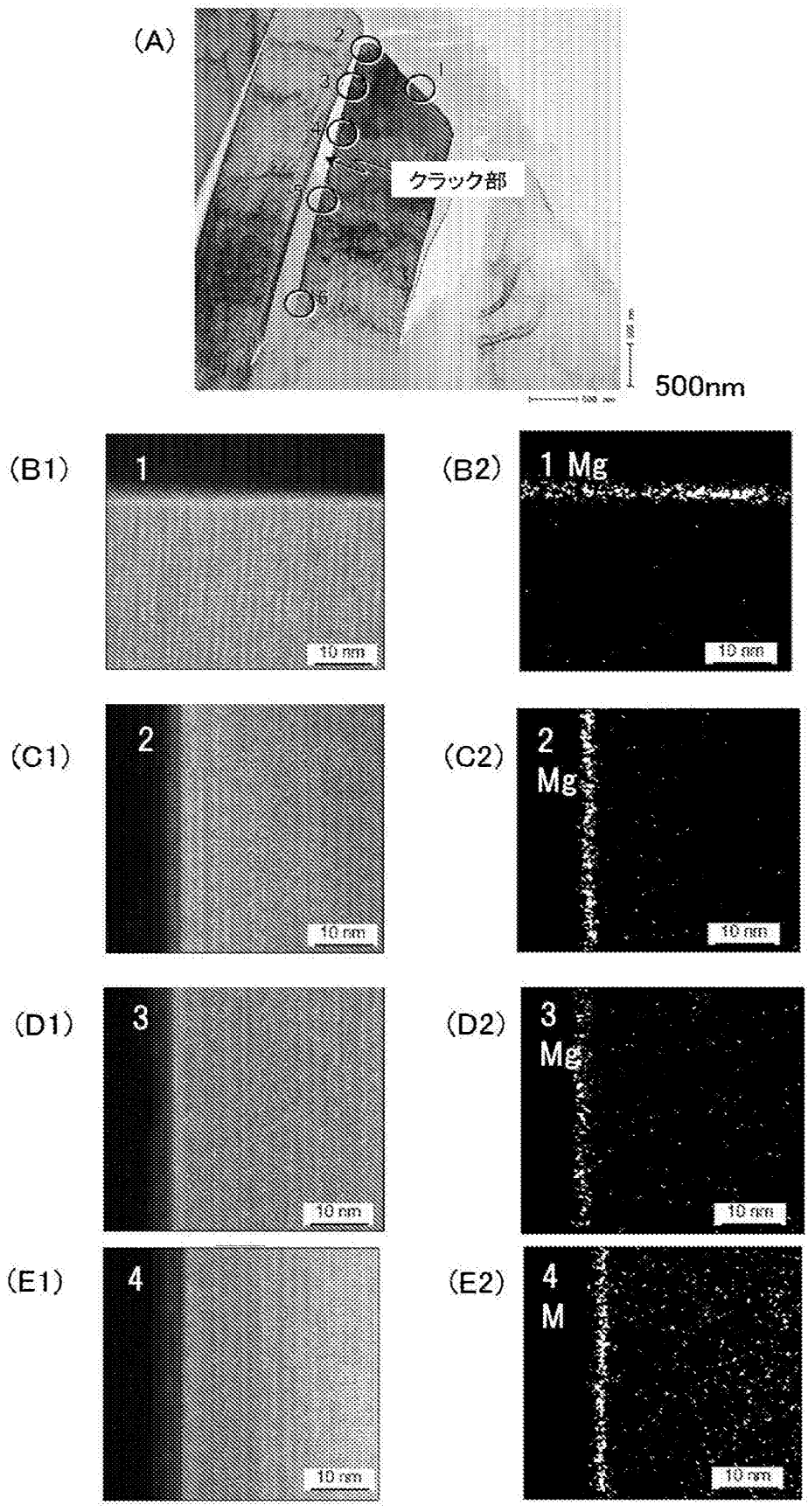
【図３８】


(A)
クラック部
500nm
(B1) 1
10 nm
(B2) 1 Ti
10 nm
(C1) 2
10 nm
(C2) 2 Ti
10 nm
(D1) 3
10 nm
(D2) 3
10 nm
(E1) 4
10 nm
(E2) 4 Ti
10 nm

【図３９】


(A)
クラック部
500nm
(B1)
1
10 nm
(B2)
1 Mg
10 nm
(C1)
2
10 nm
(C2)
2
10 nm
(D1)
3
10 nm
(D2)
3 Mg
10 nm
(E1)
4
10 nm
(E2)
4 Mg
10 nm

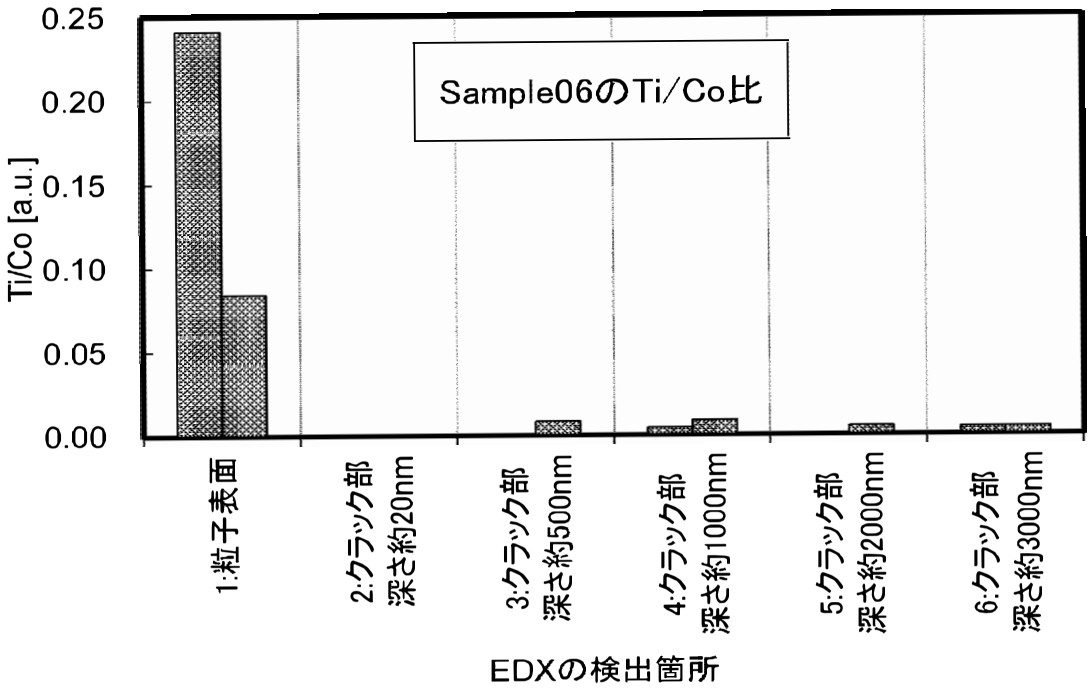
【図４０】


(A)
クラック部
500nm
(B1)
1
10 nm
(B2)
1 Mg
10 nm
(C1)
2
10 nm
(C2)
2
Mg
10 nm
(D1)
3
10 nm
(D2)
3
Mg
10 nm
(E1)
4
10 nm
(E2)
4
M
10 nm

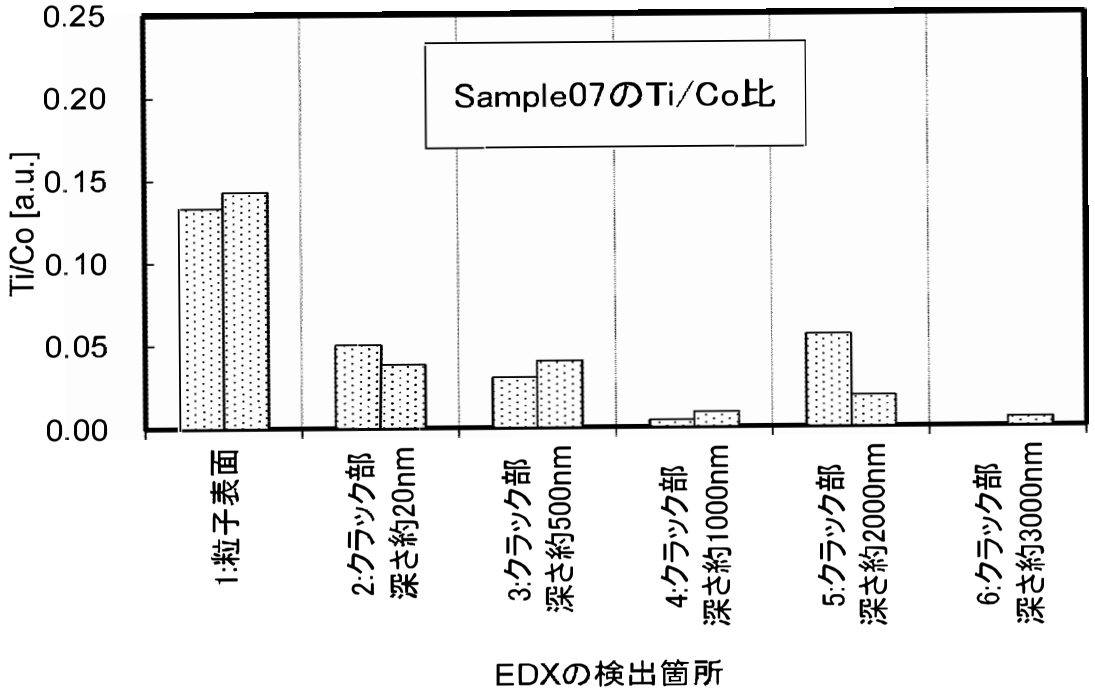
AMPEREX Ex. 1002
Page 471

【図４１】

(A)



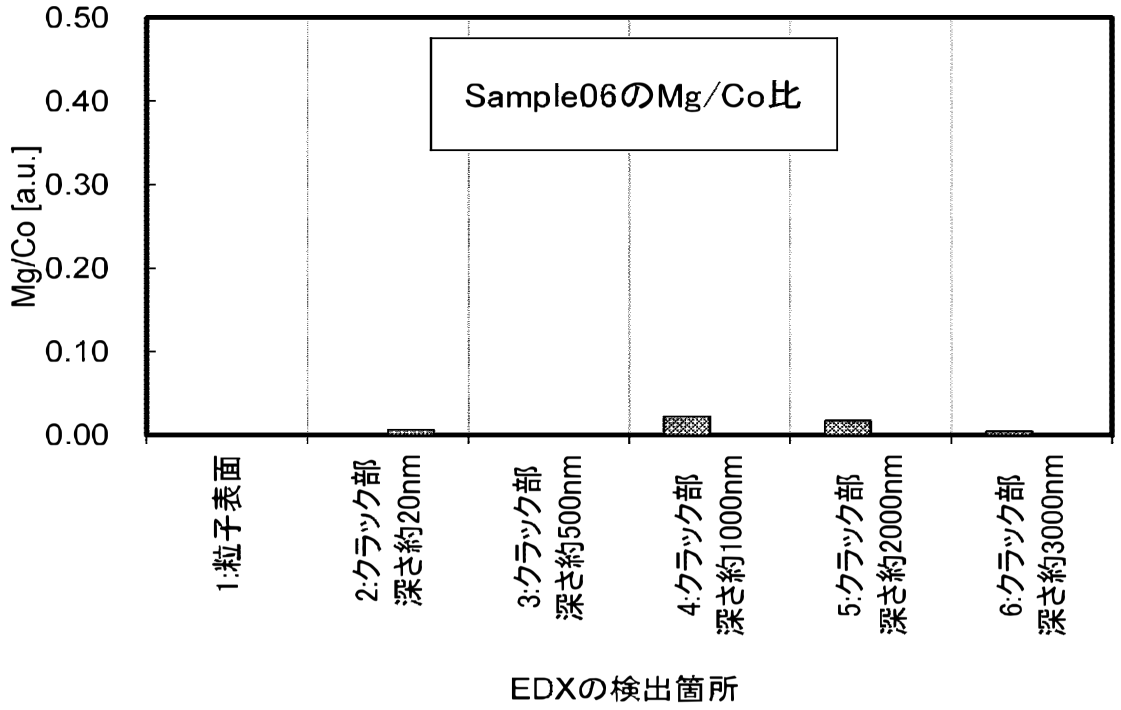
(B)



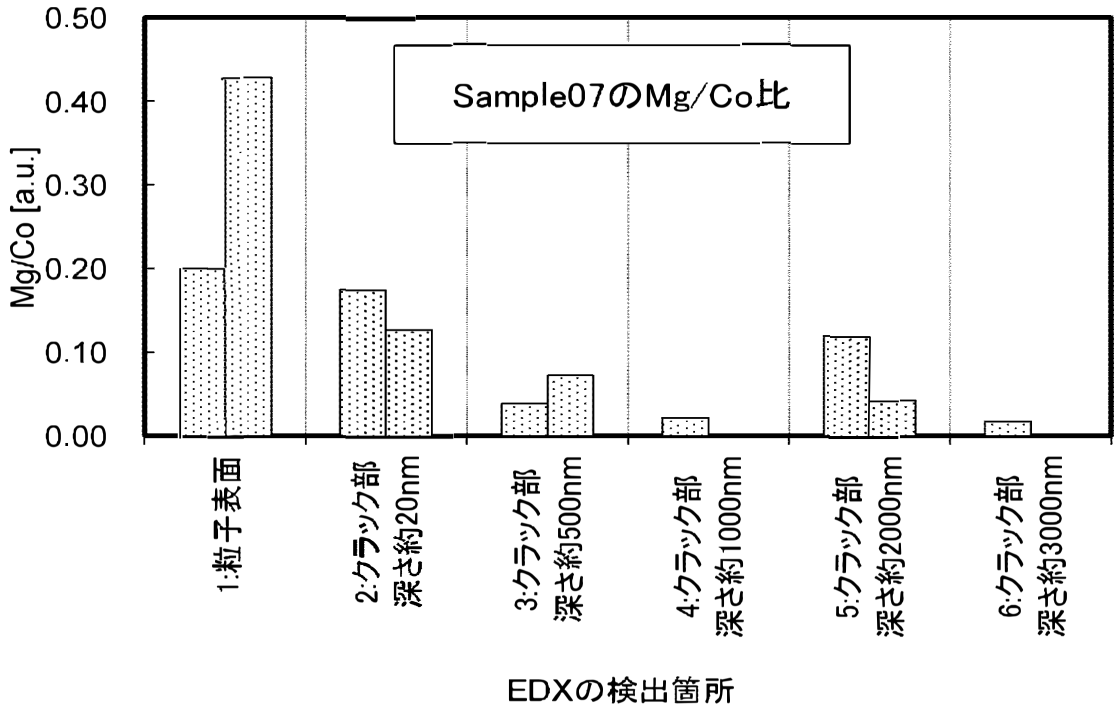
AMPEREX Ex. 1002
Page 472

【図４２】

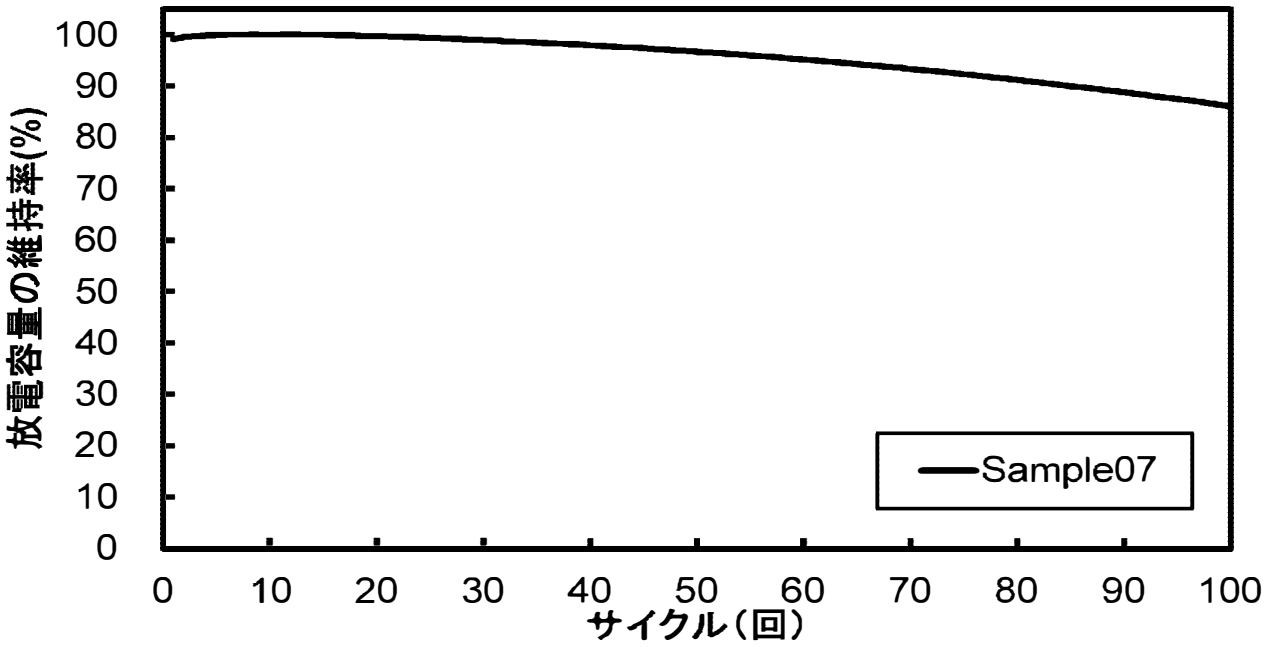
(A)



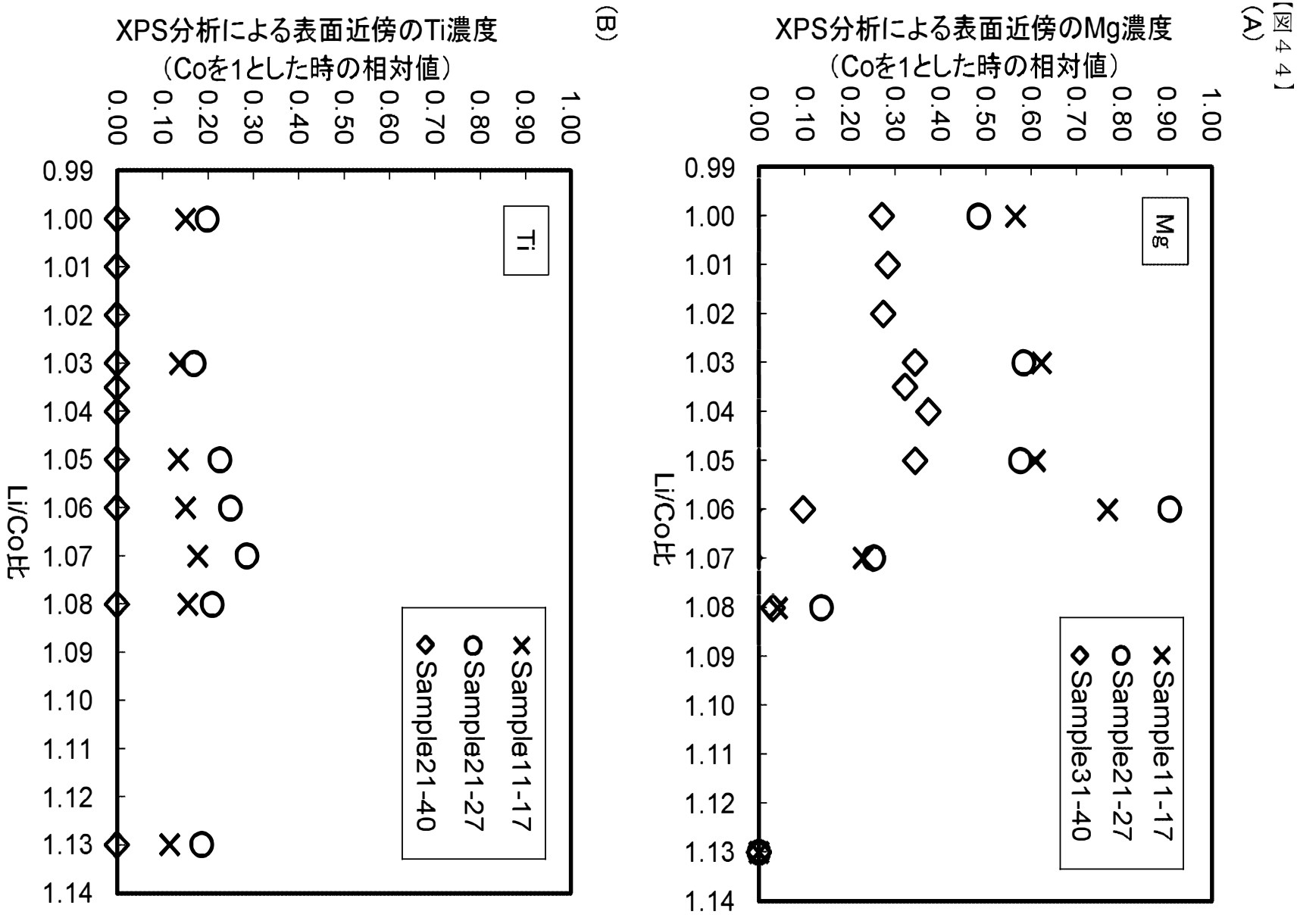
(B)



【図４３】

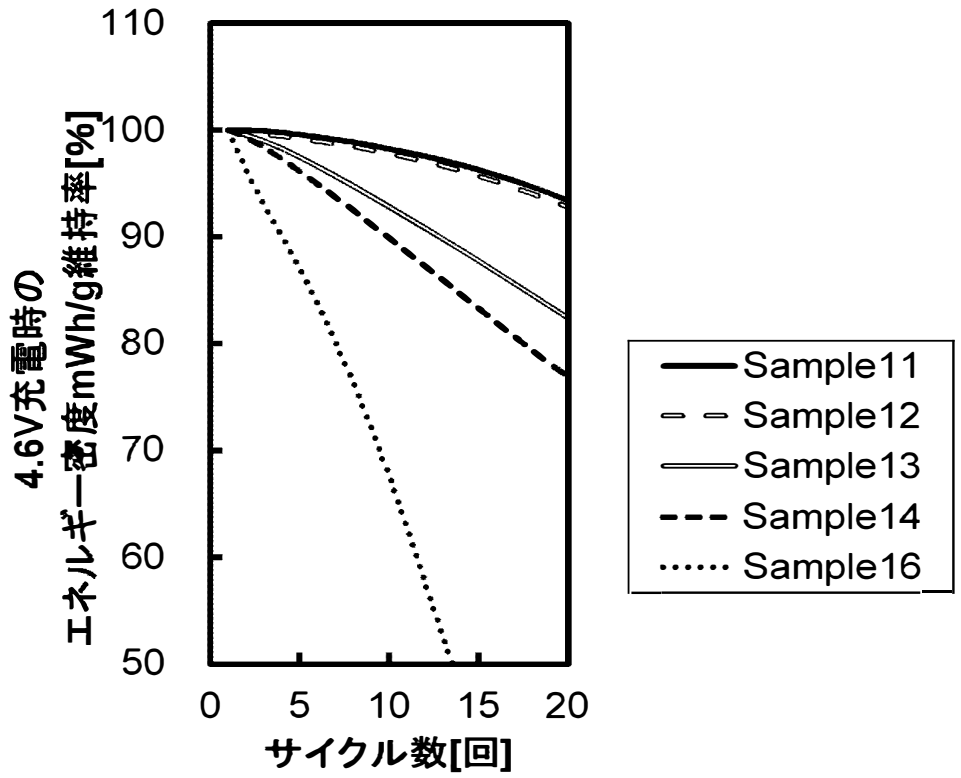

放電容量の維持率(%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
サイクル（回）
Sample07

【図４４】

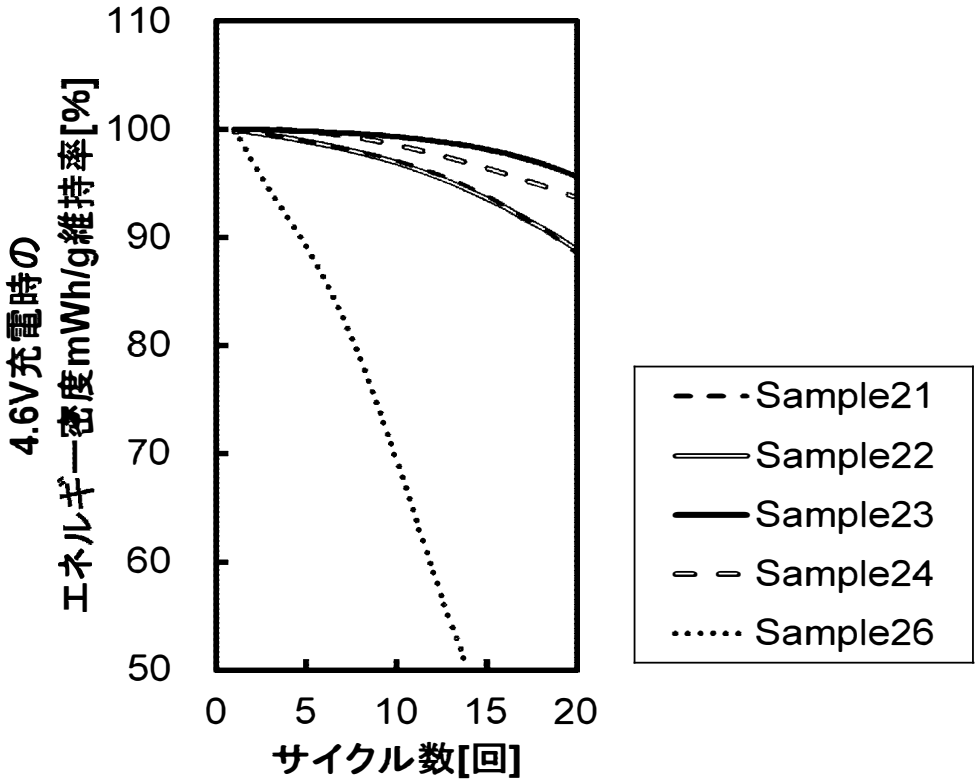

(A)
XPS分析による表面近傍のMg濃度
（Coを1とした時の相対値）
0.00
0.10
0.20
0.30
0.40
0.50
0.60
0.70
0.80
0.90
1.00
0.99
1.00
1.01
1.02
1.03
1.04
1.05
1.06
1.07
1.08
1.09
1.10
1.11
1.12
1.13
1.14
Li/Co比
Mg
×Sample11-17
○Sample21-27
◇Sample31-40
(B)
XPS分析による表面近傍のTi濃度
（Coを1とした時の相対値）
0.00
0.10
0.20
0.30
0.40
0.50
0.60
0.70
0.80
0.90
1.00
0.99
1.00
1.01
1.02
1.03
1.04
1.05
1.06
1.07
1.08
1.09
1.10
1.11
1.12
1.13
1.14
Li/Co比
Ti
×Sample11-17
○Sample21-27
◇Sample21-40

【図４５】

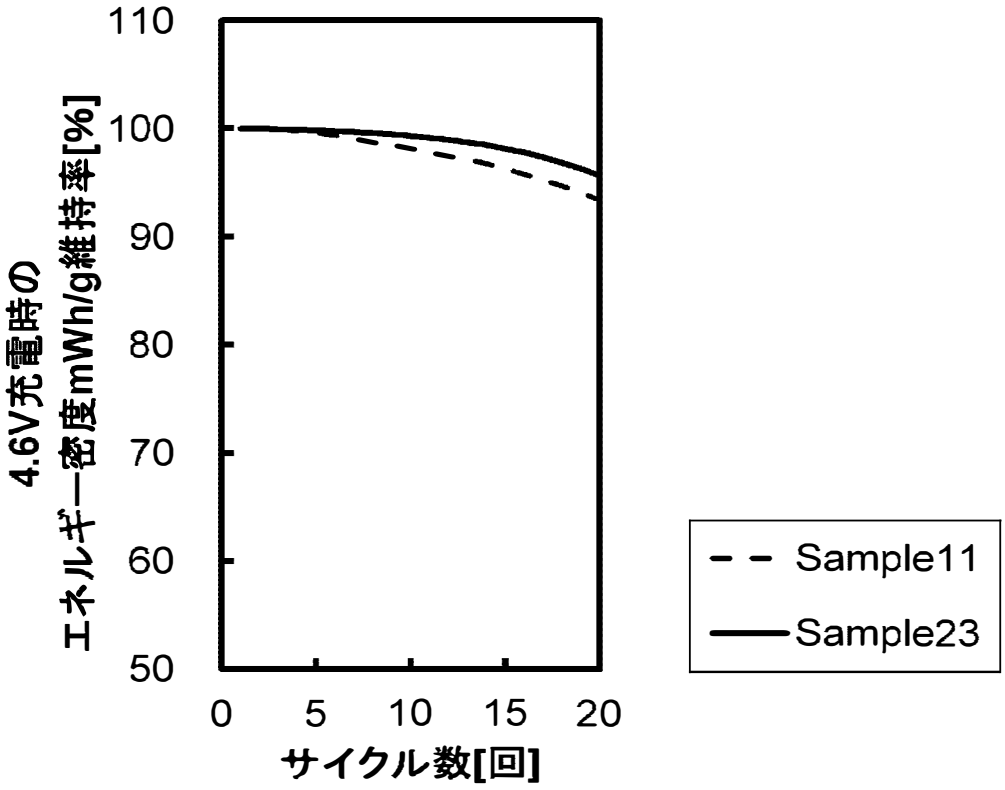
(A)


110
100
90
80
70
60
50
0
5
10
15
20
4.6V充電時の
エネルギー密度mWh/g維持率[%]
サイクル数[回]
Sample11
Sample12
Sample13
Sample14
Sample16

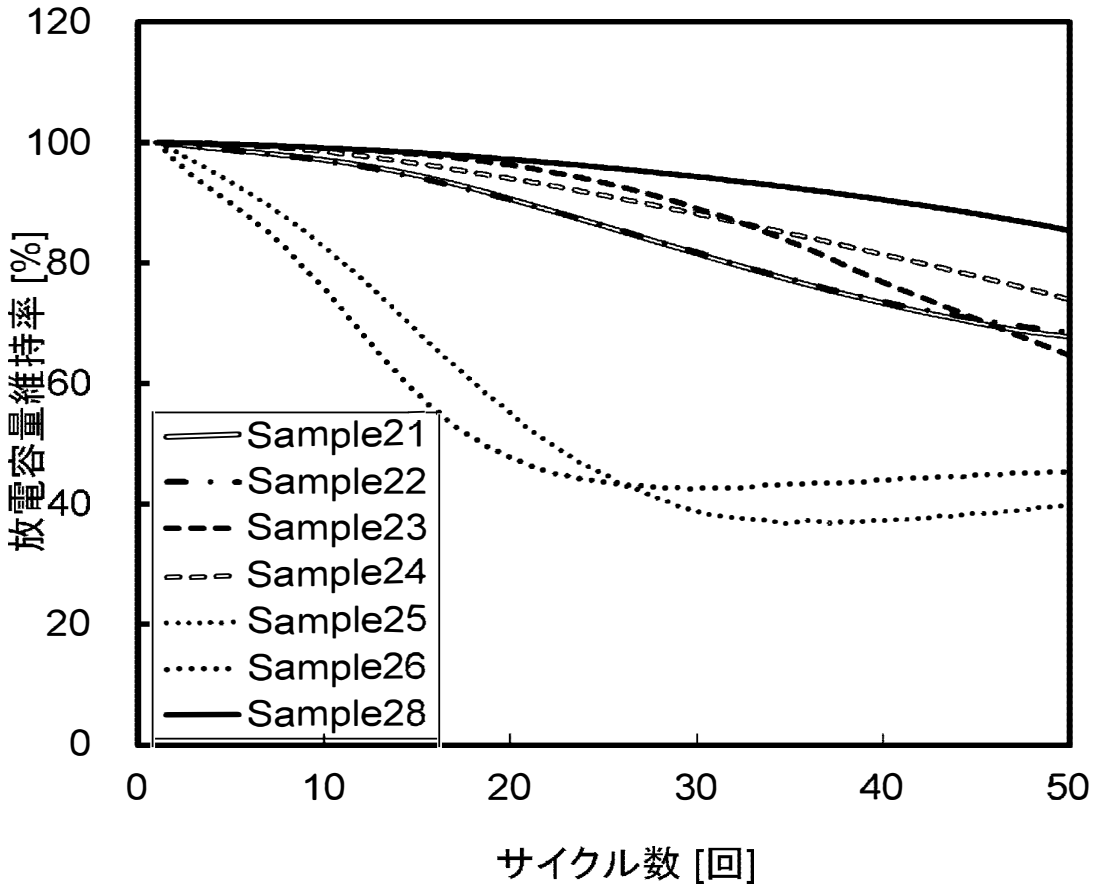
(B)


110
100
90
80
70
60
50
0
5
10
15
20
4.6V充電時の
エネルギー密度mWh/g維持率[%]
サイクル数[回]
Sample21
Sample22
Sample23
Sample24
Sample26

【図４６】

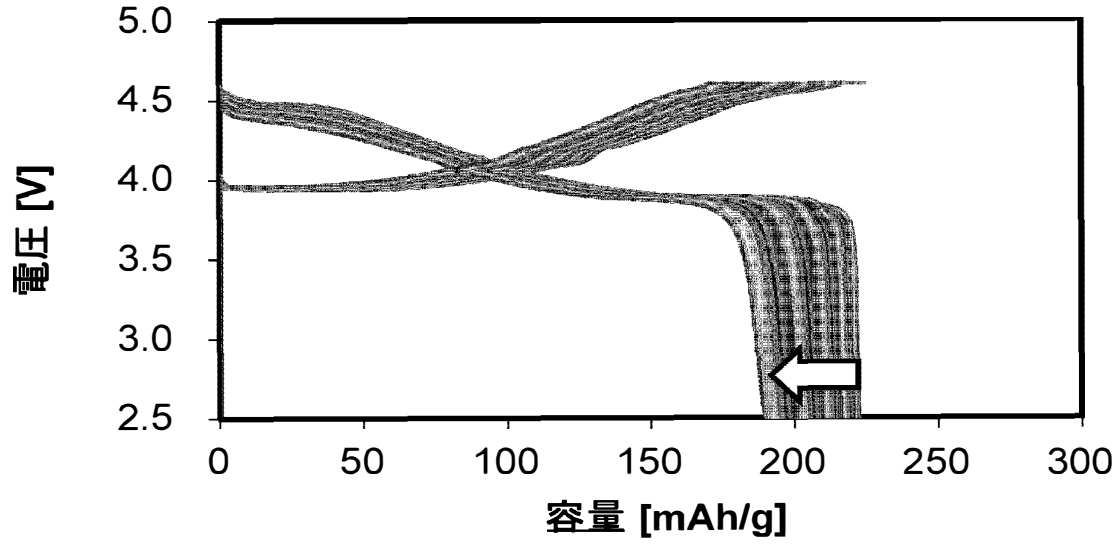

110
100
90
80
70
60
50
4.6V充電時の
エネルギー密度mWh/g維持率[%]
0
5
10
15
20
サイクル数[回]
Sample11
Sample23

【図４７】

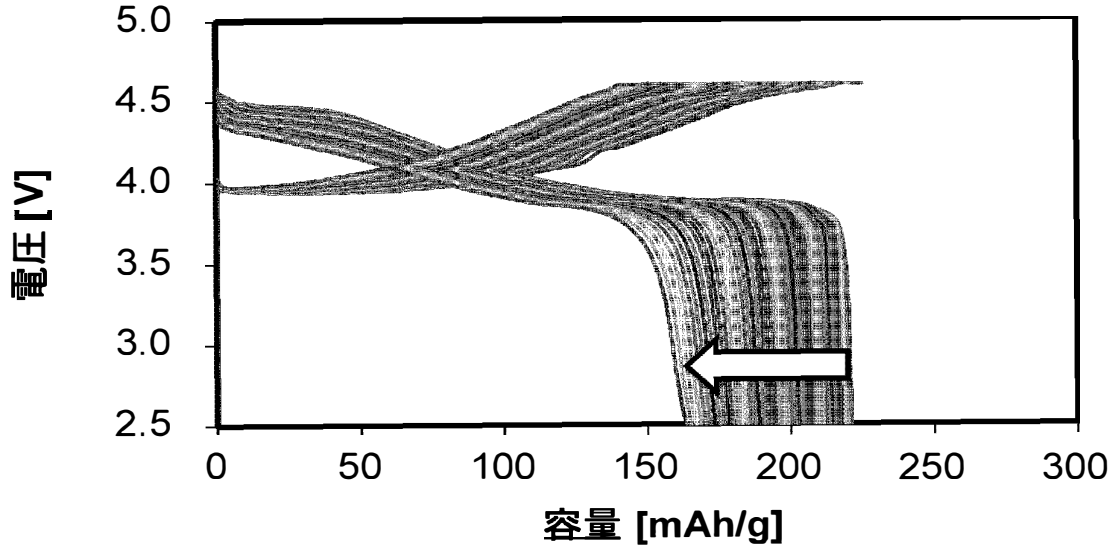

120
100
80
60
40
20
0
放電容量維持率 [%]
0
10
20
30
40
50
サイクル数 [回]
Sample21
Sample22
Sample23
Sample24
Sample25
Sample26
Sample28

【図４８】

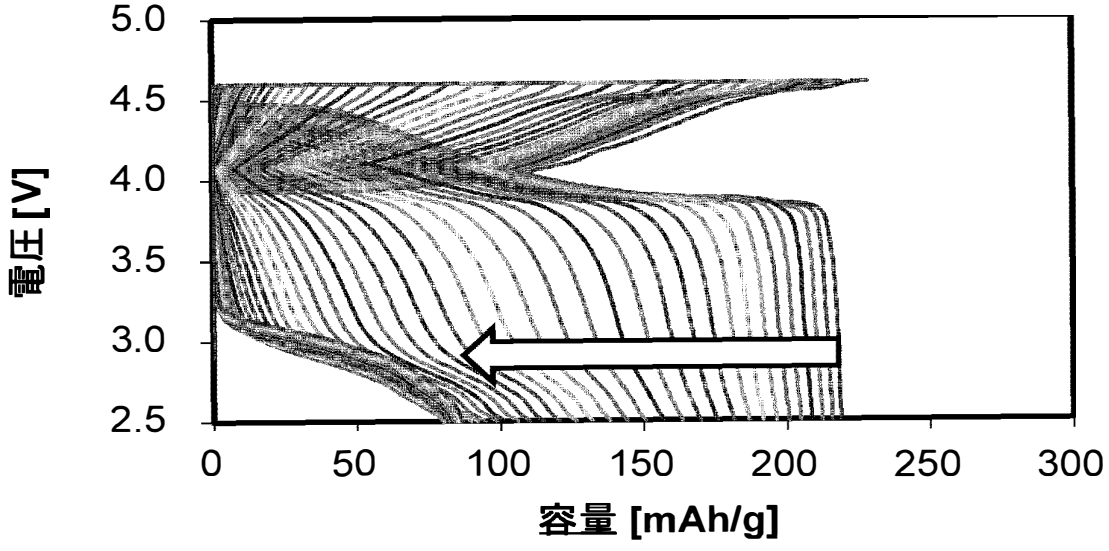
(A)


5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
電圧 [V]
0
50
100
150
200
250
300
容量 [mAh/g]

(B)

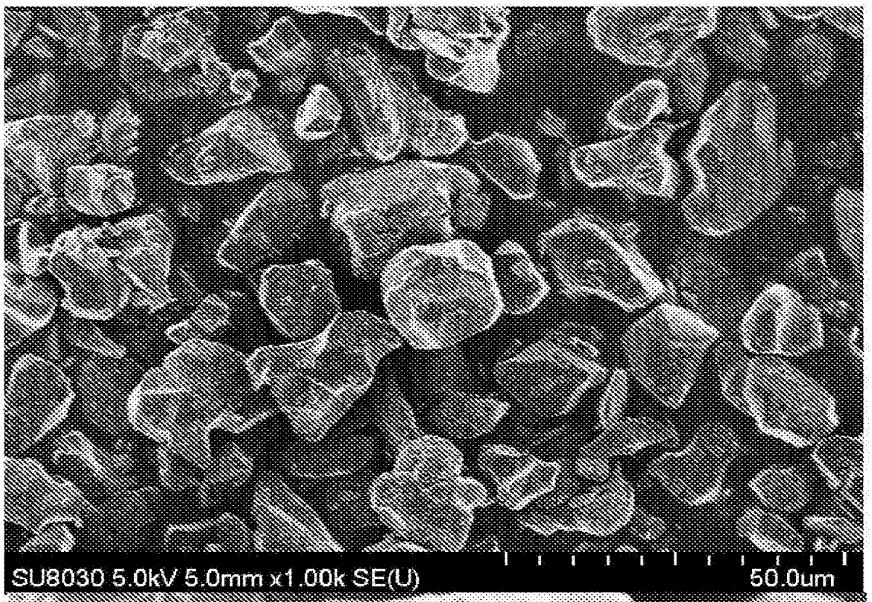

5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
電圧 [V]
0
50
100
150
200
250
300
容量 [mAh/g]

(C)

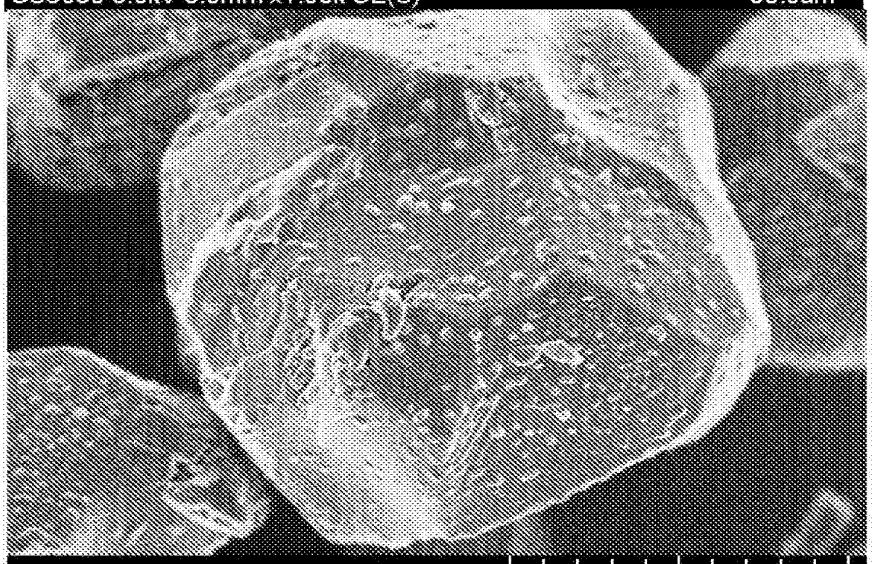

5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
電圧 [V]
0
50
100
150
200
250
300
容量 [mAh/g]

【図４９】

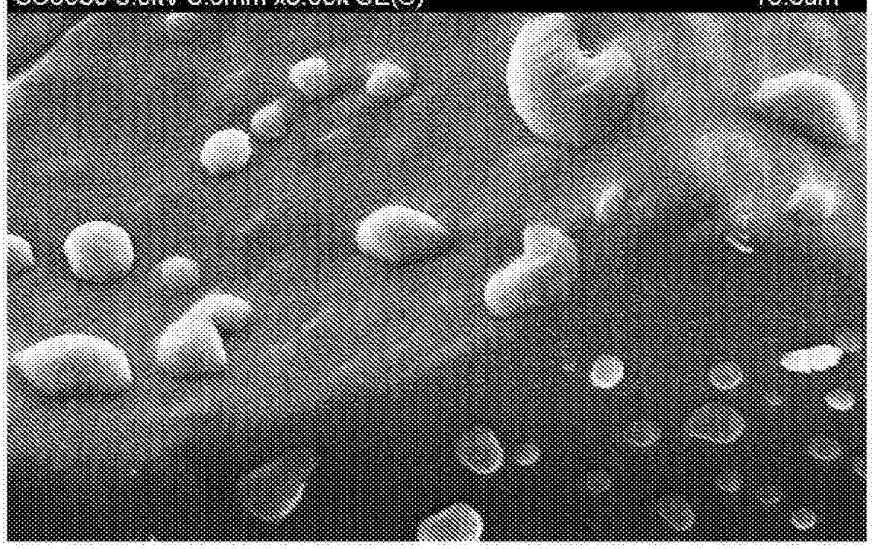
(A)


SU8030 5.0kV 5.0mm x1.00k SE(U)
50.0um

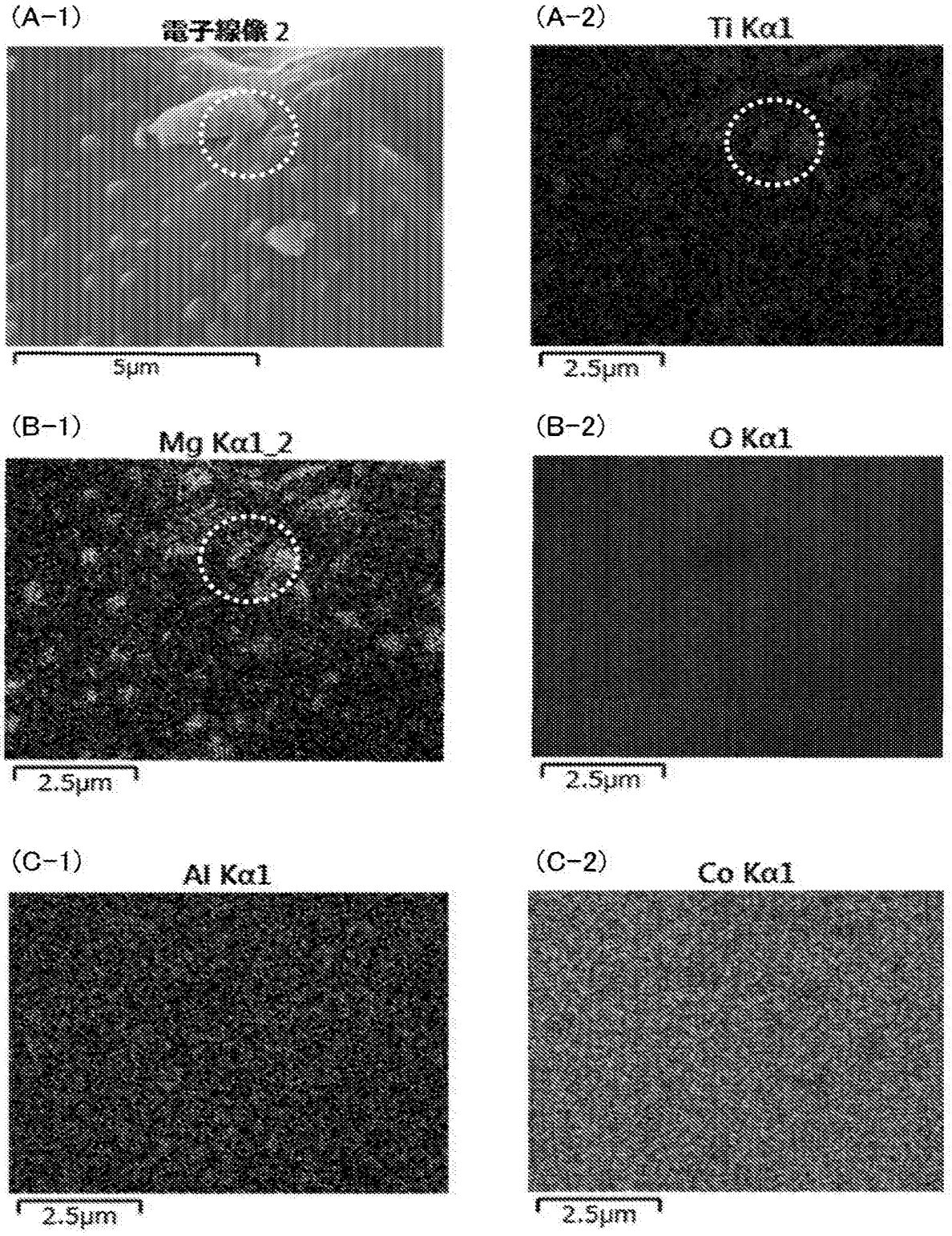
(B)


SU8030 5.0kV 5.0mm x5.00k SE(U)
10.0um

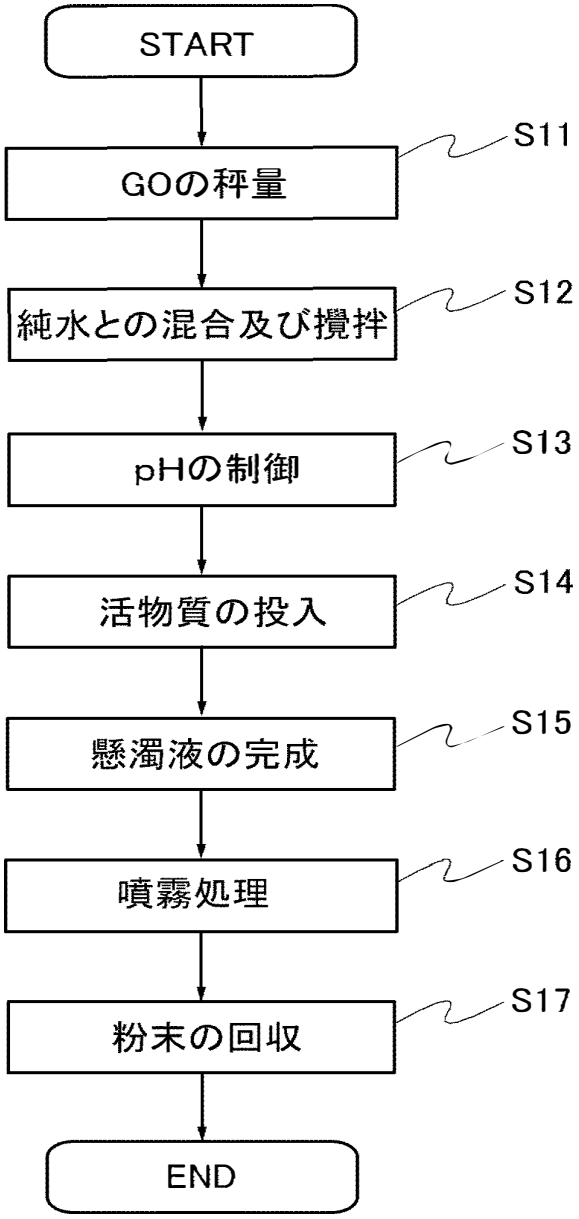
(C)



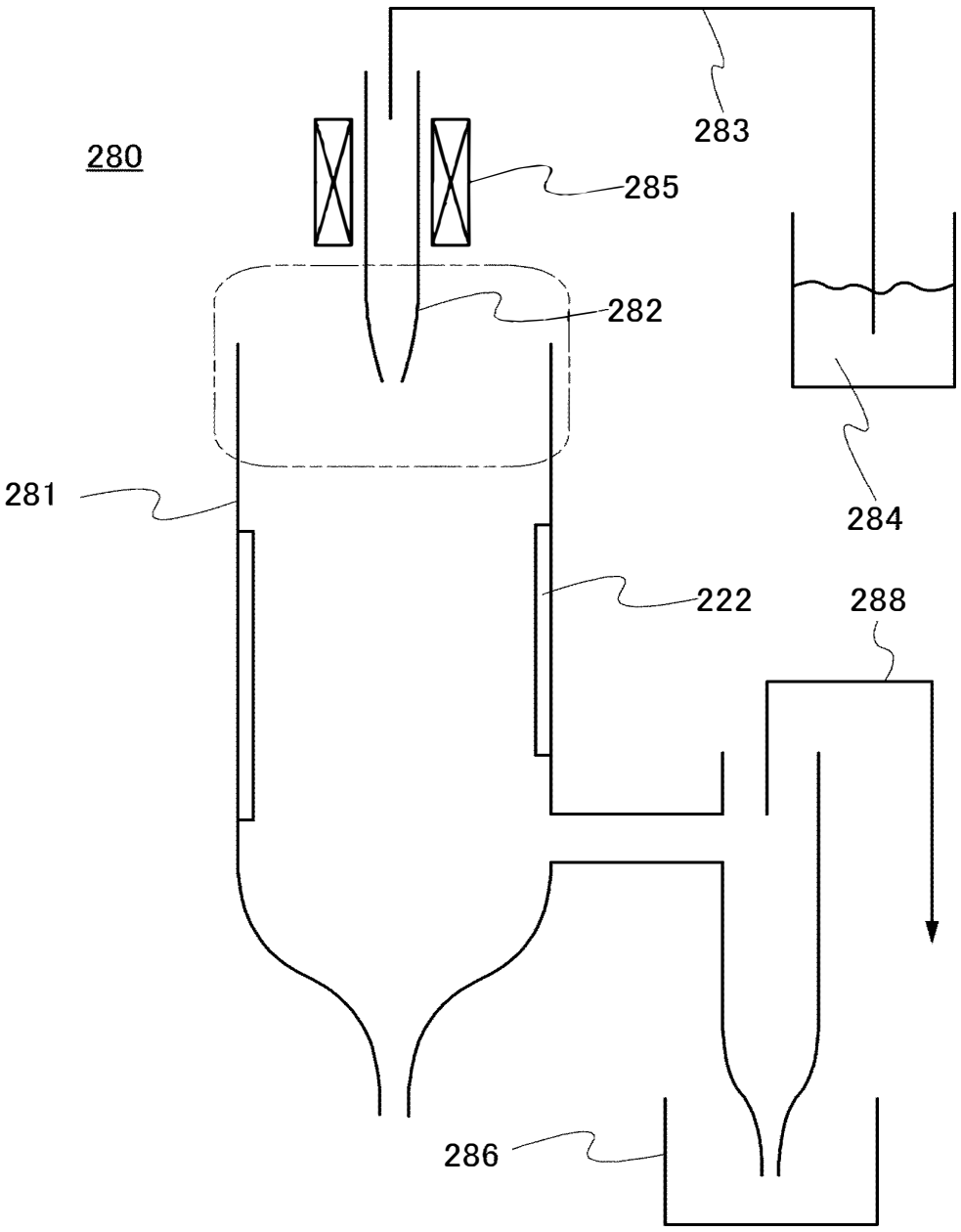
【図５０】


(A-1)
電子線像 2
5μm
(A-2)
Ti Kα1
2.5μm
(B-1)
Mg Kα1_2
2.5μm
(B-2)
O Kα1
2.5μm
(C-1)
Al Kα1
2.5μm
(C-2)
Co Kα1
2.5μm

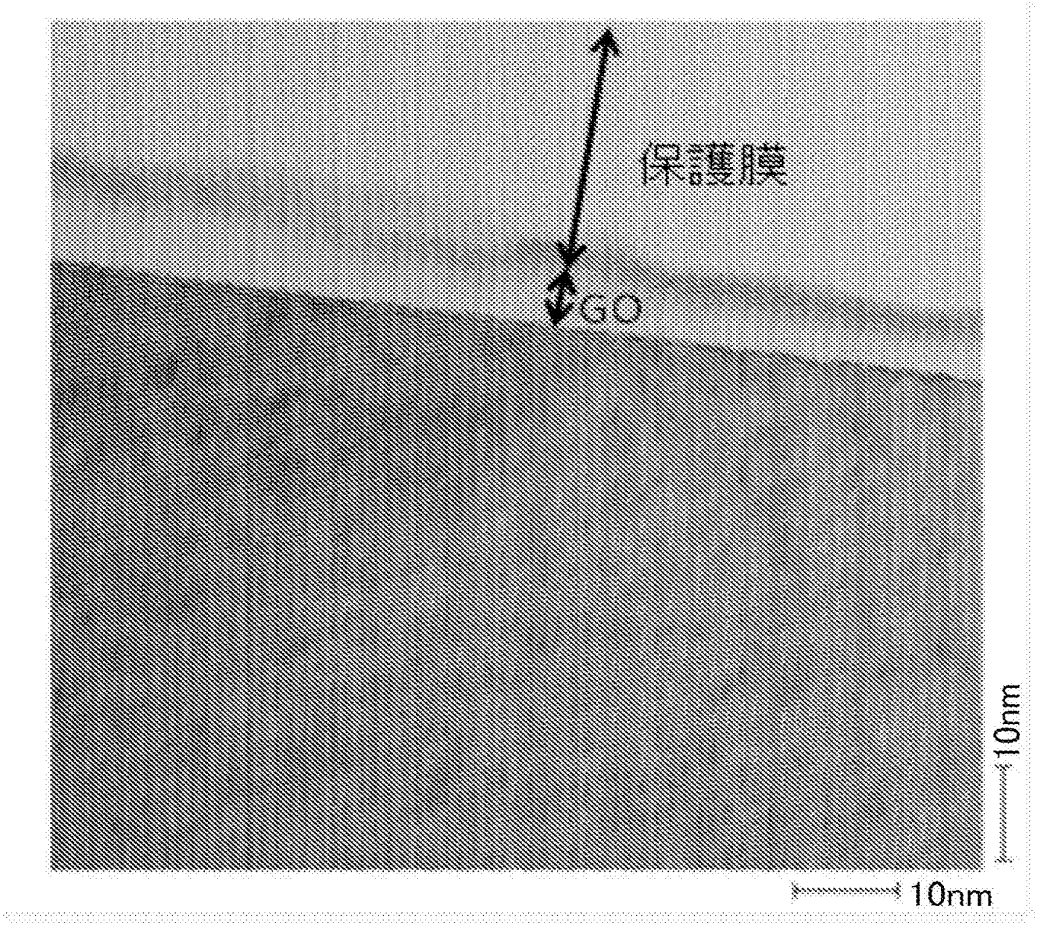
【図５１】


START
S11
GOの秤量
S12
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
噴霧処理
S17
粉末の回収
END

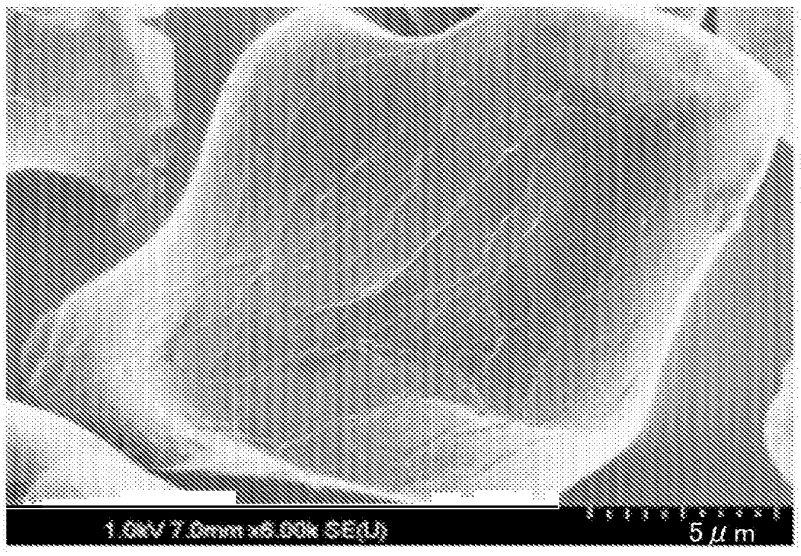
【図５２】



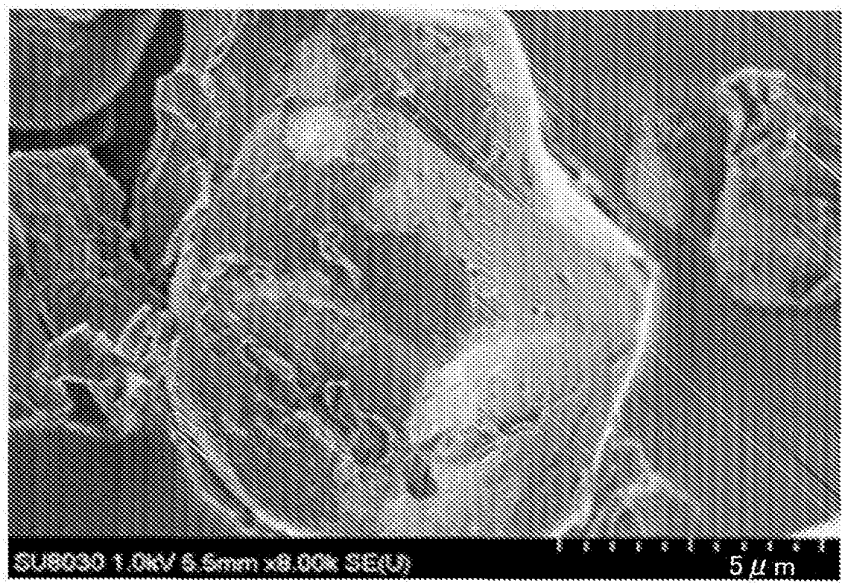
【図５３】



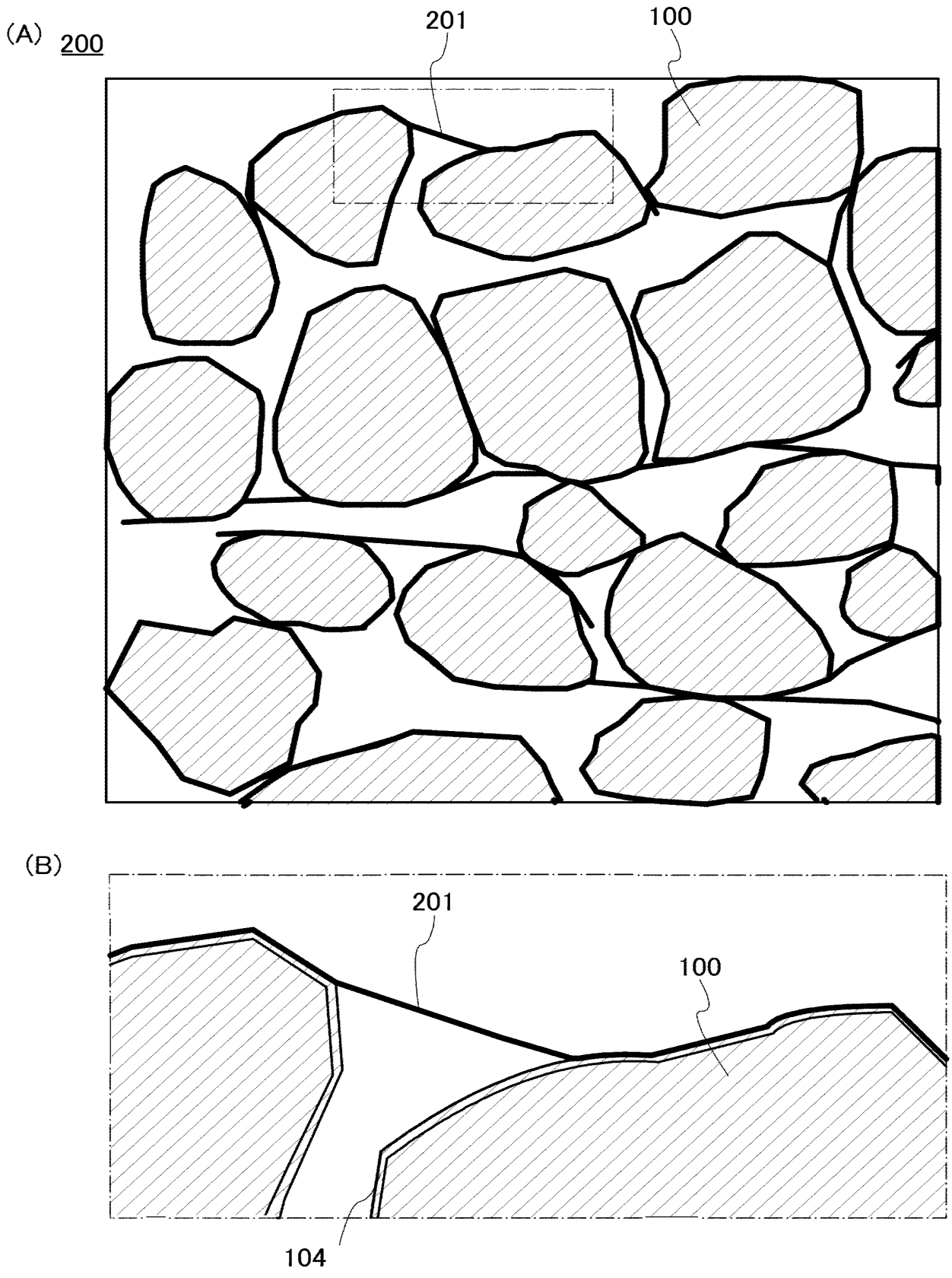
【図５４】



【図５５】



【図５６】



出願人履歴

０００１５３８７８

19900817

新規登録

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

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:	２０１７年　２月２２日
出願番号 Application Number:	特願２０１７－０３０６９３
パリ条約による外国への出願に用いる優先権の主張の基礎となる出願の国コードと出願番号 The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is	ＪＰ２０１７－０３０６９３
出願人 Applicant(s):	株式会社半導体エネルギー研究所

２０１７年　８月１５日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office　宗像直

【書類名】　特許願
【整理番号】　P●26●85
【提出日】　平成29年 2月22日
【あて先】　特許庁長官　殿
【発明者】
　【住所又は居所】　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
　【氏名】　門馬　洋平
【発明者】
　【住所又は居所】　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
　【氏名】　川上　貴洋
【発明者】
　【住所又は居所】　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
　【氏名】　高橋　正弘
【発明者】
　【住所又は居所】　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
　【氏名】　落合　輝明
【発明者】
　【住所又は居所】　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
　【氏名】　鶴田　彩恵
【発明者】
　【住所又は居所】　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
　【氏名】　三上　真弓
【特許出願人】
　【識別番号】　●●●153878
　【氏名又は名称】　株式会社半導体エネルギー研究所
　【代表者】　山崎　舜平
【先の出願に基づく優先権主張】
　【出願番号】　特願2●16-133997
　【出願日】　平成28年 7月 6日
【手数料の表示】
　【振替番号】　●●●●3528
　【納付金額】　14,●●●円
【提出物件の目録】
　【物件名】　明細書　1
　【物件名】　特許請求の範囲　1
　【物件名】　要約書　1
　【物件名】　図面　1

【書類名】明細書
【発明の名称】正極活物質、正極活物質の作製方法、および二次電池
【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。本発明の一態様は、半導体装置、表示装置、発光装置、蓄電装置、照明装置または電子機器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、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】
【特許文献１】特開２０１２―０１８９１４号公報
【特許文献２】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】
しかしリチウムイオン二次電池およびそれに用いられる正極活物質には、充放電特性、サイクル特性、信頼性、安全性、又はコストといった様々な面で改善の余地が残されている。
【０００９】
本発明の一態様は、リチウムイオン二次電池に用いることで、充放電サイクルにおける容量の低下が抑制される正極活物質を提供することを課題の一とする。または、本発明の一態様は、高容量の二次電池を提供することを課題の一とする。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。
【００１０】
または、本発明の一態様は、新規な物質、活物質粒子、蓄電装置、又はそれらの作製方法

を提供することを課題の一とする。
【００１１】
なお、これらの課題の記載は、他の課題の存在を妨げるものではない。なお、本発明の一態様は、これらの課題の全てを解決する必要はないものとする。なお、明細書、図面、請求項の記載から、これら以外の課題を抽出することが可能である。
【課題を解決するための手段】
【００１２】
上記目的を達成するために、本発明の一態様は、正極活物質表面に２種の被覆層を設け、内側の被覆層はゾルゲル法等の被覆工程を経て形成し、外側の被覆層は加熱に伴う偏析によって形成することを特徴とする。内側の被覆層はチタンを含むことが好ましく、外側の被覆層はマグネシウムを含むことが好ましい。また、これら２種の被覆層が重畳する領域があってもよい。
【００１３】
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の領域はコバルト酸リチウムを有し、第２の領域はチタン酸リチウムを有し、第３の領域は酸化マグネシウムを有する正極活物質である。
【００１４】
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。
【００１５】
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。
【００１６】
また上記において、第１の領域は、層状岩塩型の結晶構造を有し、第２の領域は、岩塩型の結晶構造を有し、第３の領域は、岩塩型の結晶構造を有することが好ましい。
【００１７】
また、本発明の別の一態様は、正極活物質であって、正極活物質は、リチウムと、チタンと、コバルトと、マグネシウムと、酸素と、フッ素と、を有し、正極活物質の表層部に存在し、Ｘ線光電子分光で測定されるコバルトの濃度を１としたとき、チタン濃度が０．０５以上０．４以下であり、マグネシウム濃度が０．４以上１．５以下であり、フッ素濃度が０．０５以上１．５以下である、正極活物質である。
【００１８】
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撹拌する工程と、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。
【００１９】
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≦Ｌｉ／Ｃｏ＜１．０７であることが好ましい。
【００２０】
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≦ｘ≦４）であることが好ましい。

【００２１】
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。
【００２２】
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。
【発明の効果】
【００２３】
本発明の一態様により、リチウムイオン二次電池に用いることで、充放電サイクルにおける容量の低下が抑制される正極活物質を提供することができる。また、高容量の二次電池を提供することができる。また、充放電特性の優れた二次電池を提供することができる。また、安全性又は信頼性の高い二次電池を提供することができる。また、新規な物質、活物質粒子、蓄電装置、又はそれらの作製方法を提供することができる。
【００２４】
なお、これらの効果の記載は、他の効果の存在を妨げるものではない。なお、本発明の一態様は、必ずしも、これらの効果の全てを有する必要はない。なお、これら以外の効果は、明細書、図面、請求項などの記載から、自ずと明らかとなるものであり、明細書、図面、請求項などの記載から、これら以外の効果を抽出することが可能である。
【図面の簡単な説明】
【００２５】
【図１】正極活物質の一例を説明する図。
【図２】ゾルゲル法を説明する図。
【図３】正極活物質が有する元素の偏析モデルを説明する図。
【図４】正極活物質が有する元素の偏析モデルを説明する図。
【図５】正極活物質の一例を説明する図。
【図６】正極活物質の作製方法の一例を説明する図。
【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。
【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。
【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ＦＦＴ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ＴＥＭ―ＥＤＸ線状分析のグラフ。
【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の比較例の充放電特性のグラフ。
【図３５】実施例１の二次電池のサイクル特性のグラフ。
【図３６】実施例１の二次電池のサイクル特性のグラフ。
【図３７】実施例２の正極活物質のＸＰＳ分析のグラフ。
【図３８】実施例２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３９】実施例２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４０】実施例２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４１】実施例２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４２】実施例３の正極活物質のＳＥＭ像。
【図４３】実施例３の正極活物質のＳＥＭ―ＥＤＸ像。
【発明を実施するための形態】
【００２６】
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。
【００２７】
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。
【００２８】
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。
【００２９】
また、結晶面および方向の表記にはミラー指数を用いる。ミラー指数の表記では、結晶学上、数字に上付きのバーを付すが、本明細書等における結晶面および方向の表記は、出願表記の制約上、数字の上にバーを付す代わりに、数字の前に―（マイナス符号）を付して表現する。また、結晶内の方向を示す個別方位は［　］で、等価な方向すべてを示す集合方位は＜　＞で、結晶面を示す個別面は（　）で、等価な対称性を有する集合面は｛　｝でそれぞれ表現する。
【００３０】
本明細書等において、偏析とは、複数の元素（たとえばＡ，Ｂ，Ｃ）からなる固体において、ある元素（たとえばＢ）が不均一に分布する現象をいう。
【００３１】
本明細書等において、リチウムと遷移金属を含む複合酸化物が有する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。
【００３２】
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。
【００３３】
層状岩塩型結晶および岩塩型結晶の陰イオンは立方最密充填構造（面心立方格子構造）をとる。層状岩塩型結晶と岩塩型結晶が接するとき、陰イオンにより構成される立方最密充填構造が一致する結晶面が存在する。ただし、なお、層状岩塩型結晶の空間群はＲ－３ｍであり、岩塩型の空間群Ｆｍ－３ｍ（一般的な岩塩型の空間群）およびＦｄ－３ｍ（最も単純な対称性を有する岩塩型の空間群）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上記条件を満たす結晶面の方向が互いに一致するとき結晶の配向が概略一致する、と言う事とする。
【００３４】
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。結晶の配向が概略一致していると、ＴＥＭ像等で、直線状に陽イオンと陰イオンが交互に配列した列の方向の差が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。
【００３５】
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。
【００３６】
（実施の形態１）
［正極活物質の構造］
まず図１を用いて、本発明の一態様である正極活物質１００について説明する。図１（Ａ）に示すように、正極活物質１００は、第１の領域１０１、第２の領域１０２および第３の領域１０３を有する。第２の領域１０２は、第１の領域１０１の少なくとも一部を被覆する。第３の領域１０３は、第２の領域の少なくとも一部を被覆する。また正極活物質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を有するといってもよい。
【００３７】
また図１（Ｂ）に示すように、第２の領域１０２は、第１の領域１０１の全てを被覆していなくてもよい。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。
【００３８】
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いてもよい。
【００３９】
また、正極活物質１００の内部に第３の領域１０３が存在してもよい。たとえば第１の領域１０１が多結晶であるとき、粒界近傍に第３の領域１０３が存在していてもよい。また、正極活物質１００の結晶欠陥のある部分およびその近傍に、第３の領域１０３が存在していてもよい。図１では粒界の一部を点線で示す。なお本明細書等において、結晶欠陥とはＴＥＭ像等で観察可能な体欠陥、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。
【００４０】
また図１（Ｂ）に示すように、正極活物質１００の内部に第２の領域１０２が存在しても

よい。たとえば第１の領域１０１が多結晶であるとき、粒界近傍に第２の領域１０２が存在していてもよい。また正極活物質１００の結晶欠陥のある部分およびその近傍に、第２の領域１０２が存在していてもよい。

【００４１】

また正極活物質１００の内部の第３の領域１０３と第２の領域１０２は、重畳していてもよい。

【００４２】

＜第１の領域１０１＞

第１の領域１０１は、リチウムと第１の遷移金属の複合酸化物を有する。そのため第１の領域１０１は、リチウムと、第１の遷移金属と、酸素と、を有するといってもよい。リチウムと第１の遷移金属の複合酸化物としては、たとえば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またはニッケルで置換されたコバルト酸リチウム、ニッケル―マンガン―コバルト酸リチウム等を用いることができる。また第１の領域１０１は遷移金属に加えて、アルミニウムをはじめとする遷移金属以外の金属を有していてもよい。

【００４３】

第１の領域１０１に用いるリチウムと第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。層状岩塩型の結晶構造を持つ正極活物質は、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といった利点がある。また、第１の領域１０１が層状岩塩型の結晶構造を有する場合、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。しかし第１の領域１０１のすべてが層状岩塩型の結晶構造でなくてもよい。たとえば第１の領域１０１の一部に結晶欠陥があってもよいし、第１の領域１０１の一部は非晶質であってもよいし、第１の領域１０１がその他の結晶構造を有していてもよい。

【００４４】

第１の領域１０１は、正極活物質１００の中でも特に充放電反応に寄与する領域として機能する。二次電池の容量を大きくするために、第１の領域１０１は、第２の領域１０２および第３の領域１０３よりも体積が大きいことが好ましい。

【００４５】

＜第２の領域１０２＞

第２の領域１０２は、第２の遷移金属の酸化物を有する。第２の領域１０２は、第２の遷移金属と、酸素と、を有するといってもよい。第２の遷移金属としては、たとえばチタン、ジルコニウム、ニッケル、バナジウム、マンガン、鉄、クロム、ニオブ、コバルト、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。

【００４６】

また第２の領域１０２は、第２の遷移金属の酸化物に加えて、リチウムを有することが好ましい。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。

【００４７】

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

【００４８】

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

【００４９】

さらに第２の領域１０２は、フッ素を有していてもよい。

【００５０】

第２の領域１０２は、第１の領域１０１と、後述する第３の領域１０３を繋ぐバッファ領域として機能する。遷移金属は、金属の価数によって原子間距離が変化しうる。そのため、遷移金属の化合物は、第２の領域１０２に用いる材料として好ましい。

【００５１】

第２の領域１０２は、岩塩型の結晶構造を有することが好ましい。第２の領域１０２が岩塩型の結晶構造を有することで、第１の領域１０１と結晶の配向が一致しやすくなる。第１の領域１０１と第２の領域１０２の結晶の配向が一致すると、第２の領域１０２はより安定した被覆層として機能することができる。

【００５２】

しかし、第２の領域１０２の全てが岩塩型の結晶構造を有していなくてもよい。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。

【００５３】

さらに第２の領域１０２はスピネル型結晶構造、オリビン型結晶構造をはじめとするその他の結晶構造を有していてもよい。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。また第３の領域１０３の一部は非晶質であってもよい。

【００５４】

第２の領域１０２は、薄すぎると被覆層としての機能が低下するが、厚くなりすぎても容量の低下を招く恐れがある。そのため、第２の領域は、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。

【００５５】

＜第３の領域１０３＞

第３の領域１０３は、典型元素の酸化物を有する。第３の領域１０３は、典型元素と、酸素と、を有するといってもよい。典型元素としては、たとえばマグネシウム、カルシウム、ベリリウムの少なくとも一を用いることができる。

【００５６】

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。電気化学的に安定な典型元素の酸化物は、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、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。

【００５７】

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、典型元素の酸化物中の酸素の一部がフッ素で置換されていてもよい。

【００５８】

典型元素の酸化物中の酸素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。

【００５９】

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。

【００６０】

また第３の領域１０３が有する典型元素の酸化物は、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。
【００６１】
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。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。
【００６２】
さらに第３の領域１０３はスピネル型結晶構造、オリビン型結晶構造をはじめとするその他の結晶構造を有していてもよい。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。また第３の領域１０３の一部は非晶質であってもよい。
【００６３】
第３の領域１０３は、薄すぎると被覆層としての機能が低下するが、厚くなりすぎても容量の低下を招く。そのため、第３の領域は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。
【００６４】
また第３の領域１０３がフッ素を有する場合、フッ素はフッ化マグネシウム（MgF_2）、フッ化リチウム（ＬｉＦ）、フッ化コバルト（CoF_2）以外の結合状態で存在していることが好ましい。具体的には、正極活物質１００の表面近傍をＸＰＳ分析したとき、フッ素の結合エネルギーのピーク位置は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MgF_2、ＬｉＦ、CoF_2のいずれとも一致しない結合エネルギーである。
【００６５】
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。
【００６６】
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。特に、対極リチウムの場合で４．３Ｖを超えるような電圧、たとえば４．５Ｖ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。
【００６７】
＜粒径＞
正極活物質１００の粒径は、大きすぎるとリチウムの拡散が難しくなる、集電体に塗工したときに活物質層の表面が粗くなりすぎる、等の問題がある。一方、小さすぎると、集電体への塗工時に活物質層を担持しにくくなる、電解液との反応が過剰に進む等の問題点も生じる。そのため、Ｄ５０（メディアン径ともいう）が、０．１μｍ以上１００μｍ以下が好ましく、１μｍ以上４０μｍ以下であることがより好ましい。
【００６８】
また正極活物質層を高密度化するためには、大きな粒子（最も長い部分が２０μｍ程度以上４０μｍ程度以下）と小さな粒子（最も長い部分が１μｍ程度）を混合し、大きな粒子の間隙を小さな粒子で埋めることも有効である。そのため粒度のピークは２つ以上あってもよい。
【００６９】
なお正極活物質の粒径は、出発原料の粒径だけでなく、出発原料に含まれるリチウムと、第１の遷移金属の比（以下、Ｌｉ／第１の遷移金属比と表す）の影響を受ける。
【００７０】

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。

【００７１】

焼成の際の粒成長を促進するには、出発原料のＬｉ／第１の遷移金属比を１より大きくする、つまりリチウムをやや過剰にすることが有効である。たとえばＬｉ／第１の遷移金属比を１．０６程度とするとＤ５０が１５μｍ以上の正極活物質を得られやすい。なお、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。

【００７２】

ところが、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。

【００７３】

しかしながら、本発明者らは、表層部に第２の遷移金属を有する第２の領域１０２を設けることで、Ｌｉ／第１の遷移金属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。

【００７４】

表層部に第２の遷移金属を有する被覆層を設ける本発明の一態様の正極活物質の場合、出発原料のＬｉ／第１の遷移金属比は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。

【００７５】

＜各領域同士の境界＞

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、後述するがマグネシウム等の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。

【００７６】

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。

【００７７】

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。

【００７８】

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。

【００７９】

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。

【００８０】

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以上である領域をいうこととする。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。

【００８１】

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。

【００８２】

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。

【００８３】

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。

【００８４】

正極活物質１００が有するフッ素の分布は、典型元素の分布と重畳することが好ましい。そのため、フッ素も濃度勾配を有し、フッ素の濃度のピークは、正極活物質１００の表面から中心に向かった深さ３ｎｍまでに存在することが好ましく、深さ１ｎｍまでに存在することがより好ましく、深さ０．５ｎｍまでに存在することがさらに好ましい。

【００８５】

また本明細書等において、正極活物質１００の表層部に存在する第２の領域１０２は、深さ方向分析で検出される第２の遷移金属の濃度が、ピークの１／２以上である範囲をいうこととする。粒界近傍や結晶欠陥近傍等の第１の領域１０１の内部に存在する第２の領域１０２についても、深さ方向分析で検出される第２の遷移金属の濃度が、ピークの１／２以上である範囲をいうこととする。分析手法としては、上述のＥＤＸの線分析、およびＴｏＦ―ＳＩＭＳを用いた深さ方向の分析等を用いることができる。

【００８６】

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

【００８７】

第２の遷移金属のピークは、正極活物質１００の表面から中心に向かった深さ０．２ｎｍ以上１０ｎｍ以下に存在することが好ましく、深さ０．５ｎｍ以上３ｎｍ以下に存在することがより好ましい。

【００８８】

なおＸＰＳは正極活物質１００の粒子の表面から５ｎｍほどを定量的に分析可能である。そのため表面から５ｎｍほどに存在する第３の領域１０３および第２の領域１０２の元素濃度を定量的に分析することができる。

【００８９】

正極活物質１００の表面をＸＰＳ分析したとき、第１の遷移金属の濃度を１としたときの、第２の遷移金属の濃度の相対値は０．０５以上０．４以下が好ましく、０．１以上０．３以下がより好ましい。また典型元素の濃度の相対値は０．４以上１．５以下が好ましく、０．４５以上１．００以下がより好ましい。またフッ素濃度の相対値は０．０５以上１．５以下が好ましく、０．３以上１．００以下がより好ましい。

【００９０】

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

、カルシウム、塩素、ジルコニウム等のその他の元素を有していてもよい。
【００９１】
［第２の領域の被覆］
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。
【００９２】
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こととする。
【００９３】
＜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ついて、図２を用いて説明する。ここでは、第２の遷移金属として、チタンを適用する場合を例にとって説明する。
【００９４】
まず、チタンアルコキシドをアルコールに溶解する。
【００９５】
図２（Ａ―１）に、チタンアルコキシドの一般式を示す。図２（Ａ―１）の式中のＲは同じでもよく、異なっていてもよい。Ｒはそれぞれ独立に、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。
【００９６】
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、チタンイソプロポキシド、Ｔｉｔａｎｉｕｍ　ｔｅｔｒａｉｓｏｐｒｏｐｏｘｉｄｅ、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。
【００９７】
図２（Ａ―２）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、チタンイソプロポキシド（ＴＴＩＰ）の化学式を示す。
【００９８】
チタン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。
【００９９】
次にチタン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撹拌する。
【０１００】
水を含む雰囲気中に置くことで、図２（Ｂ）のように水とチタンアルコキシドの加水分解が起こる。続いて図２（Ｂ）の生成物同士で図２（Ｃ）のように脱水縮合が起こる。図２（Ｂ）に示す加水分解と図２（Ｃ）に示す縮合反応が繰り返し生じることで、チタン酸化物のゾルが生成される。この反応が図２（Ｄ―１）および図２（Ｄ―２）のように複合酸化物の粒子１１０上でも生じ、粒子１１０の表面にチタンを含む層が形成される。
【０１０１】
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。
【０１０２】
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。

【０１０３】

［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。

【０１０４】

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。

【０１０５】

図３および図４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／第１の遷移金属比が１．０３未満、つまりリチウムが少ない場合の偏析モデルを、図３を用いて説明する。そして出発原料のＬｉ／第１の遷移金属比が１．０３以上、つまりリチウムが多い場合の偏析モデルを、図４を用いて説明する。またこれらの偏析モデル、図３および図４では第１の遷移金属がコバルト、典型元素がマグネシウムである場合を例にとって説明する。

【０１０６】

図３（Ａ）は、出発原料のＬｉ／Ｃｏ比が１．０３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１１０の表面近傍のモデル図である。図中の領域１１１は、リチウムと、コバルトと、マグネシウムと、フッ素と、を有する領域であり、コバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）が主成分である。コバルト酸リチウムは、層状岩塩型の結晶構造を有する。

【０１０７】

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の焼成および混合の際の溶媒へ溶出等により、リチウムが系外（作製される粒子の外）へ出ることが知られている。すなわち、リチウムの一部が失われる。そのため出発原料のＬｉ／Ｃｏ比に比べて、リチウム、コバルト、マグネシウムおよびフッ素を有する複合酸化物の粒子１１０におけるＬｉ／Ｃｏ比が小さくなる場合がある。

【０１０８】

出発原料のＬｉ／Ｃｏ比が１．０３未満であると、粒子１１０の表面では、コバルト酸リチウムからリチウムが離脱して酸化コバルトとなりやすい。そのため図３（Ａ）で示すように、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１１０の表面が、酸化コバルト（ＣｏＯ）層１１４で覆われる場合がある。

【０１０９】

酸化コバルトは岩塩型の結晶構造を有する。そのため、図３（Ａ）の粒子１１０では、層状岩塩型の結晶構造を有するコバルト酸リチウムを有する領域１１１の上に、岩塩型の結晶構造を有する酸化コバルト層１１４が接している場合がある。

【０１１０】

このような粒子１１０に、ゾルゲル法等によりチタンを有する材料を被覆する。図３（Ｂ）は、粒子１１０にゾルゲル法によりチタンを有する層１１２を被覆した状態を示している。図１４（Ｂ）の段階では、チタンを有する層１１２はチタン酸化物のゲルであるため

、結晶性は低い。
【０１１１】
次に、チタンを有する層１１２を被覆した後の粒子１１０を加熱する。加熱条件の詳細については後述するが、たとえば酸素雰囲気において８００℃で２時間加熱し、本発明の一態様である正極活物質１００を作製した状態を図３（Ｃ）に示す。加熱により、チタンを有する層１１２中のチタンは、粒子１１０の内部に向かって拡散する。同時に、領域１１１に含まれたマグネシウムとフッ素は粒子１１０の表面に偏析する。
【０１１２】
上述のように粒子１１０の表面には岩塩型の酸化コバルトが存在する。また酸化マグネシウムも同じく岩塩型の結晶構造を有する。そのため、マグネシウムは粒子１１０の内部よりも、粒子１１０の表面に酸化マグネシウムとして存在する方が安定であると推測される。これが加熱した際にマグネシウムが粒子１１０の表面に偏析する理由であると考えられる。
【０１１３】
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。
【０１１４】
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ためである。
【０１１５】
また、混合物の融点が降下する現象からも説明できる。酸化マグネシウム（融点２８５２℃）とフッ化リチウム（融点８４８℃）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考えられる。
【０１１６】
最終的に第３の領域１０３は、岩塩型の結晶構造を有する、酸化コバルトと酸化マグネシウムの固溶体となる。また酸化コバルトと酸化マグネシウムが有する酸素の一部はフッ素で置換されていると考えられる。
【０１１７】
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。チタンが含まれる領域が、第２の領域１０２である。加熱後の第２の領域は、岩塩型の結晶構造を有するチタン酸リチウムを有する。
【０１１８】
加熱後の第１の領域１０１は、層状岩塩型の結晶構造を有するコバルト酸リチウムを有する。
【０１１９】
次に、図４を用いて出発原料のＬｉ／Ｃｏ比が１．０３以上の場合について説明する。図４（Ａ）は、原料のＬｉ／Ｃｏ比が１．０３以上で作製された、リチウム、コバルト、マグネシウムおよびフッ素を有する複合酸化物の粒子１２０の表面近傍のモデル図である。図中の領域１２１は、リチウムと、コバルトと、マグネシウムと、フッ素と、を有する領域である。
【０１２０】
図４（Ａ）の粒子１２０は十分にリチウムを有するため、リチウム、コバルト、マグネシウムおよびフッ素を有する複合酸化物の粒子１２０を焼成する際等にリチウムが粒子１２０から離脱しても、リチウムが粒子１２０内部から表面に拡散して補われるため、表面に酸化コバルト層が形成されにくい。
【０１２１】
図４（Ｂ）は、図４（Ａ）の粒子１２０に、ゾルゲル法によりチタンを有する層１２２を

被覆した状態を示している。図４（Ｂ）の段階では、チタンを有する層１２２はチタン酸化物のゲルであるため、結晶性は低い。

【０１２２】

図４（Ｃ）は、図４（Ｂ）のチタンを有する層１２２を被覆した後の粒子１２０を、加熱しはじめた状態を示している。加熱により、チタンを有する層１２２中のチタンは粒子１１０の内部に向かって拡散する。拡散したチタンは、領域１２１に含まれるリチウムと結合してチタン酸リチウムとなり、チタン酸リチウムを有する層１２５が形成される。

【０１２３】

リチウムが、チタンと結合してチタン酸リチウムとなるため、粒子１２０の表面ではリチウムが相対的に不足する。そのため、図４（Ｃ）に示すように、粒子１２０の表面に酸化コバルト層１２４が一時的に形成されると推測される。

【０１２４】

図４（Ｄ）は、図４（Ｃ）から加熱が十分に行われ、本発明の一態様である正極活物質１００となった状態を示している。岩塩型の結晶構造を有する酸化コバルト層１２４が表面に存在することで、マグネシウムは粒子１１０の内部よりも、粒子１１０の表面に酸化マグネシウムとして存在する方が安定だと考えられる。また図３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。

【０１２５】

そのため、図４（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。

【０１２６】

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。

【０１２７】

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。

【０１２８】

原料の典型元素（Ｔ）とフッ素（Ｆ）の比がＴ：Ｆ＝１：ｘ（１．５≦ｘ≦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。

【０１２９】

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。

【０１３０】

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。

【０１３１】

＜第４の領域１０４＞

なおこれまで正極活物質１００が第１の領域１０１、第２の領域１０２および第３の領域１０３を有する例について説明したが、本発明の一態様はこれに限らない。たとえば図５（Ａ）に示すように、正極活物質１００は第４の領域１０４を有していてもよい。第４の

領域１０４は、たとえば、第３の領域１０３の少なくとも一部と接するように設けることができる。第４の領域１０４は、グラフェン化合物をはじめとする炭素を有する被膜であってもよいし、電解液の分解生成物を有する被膜であってもよい。また被膜にリチウムが含まれていてもよい。第４の領域１０４が炭素を有する被膜である場合、正極活物質１００同士、および正極活物質１００と集電体との導電性を高めることができる。また第４の領域１０４が電解液の分解生成物を有する被膜である場合、電解液との過剰な反応を抑制し、二次電池に用いた際サイクル特性を向上させることができる。

【０１３２】

＜第５の領域１０５＞

また、図５（Ｂ）に示すように、正極活物質１００は第３の領域１０３上に第５の領域１０５を有していてもよい。さらに、正極活物質１００がクラック１０６等の欠陥を有するとき、クラック１０６等の欠陥を埋めるように第５の領域１０５が存在していてもよい。

【０１３３】

第５の領域１０５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５の領域１０５は第２の遷移金属と典型元素を有する。

【０１３４】

第５の領域１０５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５の領域１０５は、出発材料に含まれる第２の遷移金属および典型元素のうち、第２の領域１０２および第３の領域１０３に含まれなかった第２の遷移金属および典型元素から形成される。つまり第５の領域１０５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５の領域１０５の存在により、正極活物質１００が有するクラック１０６等の欠陥を修復することができる場合がある。

【０１３５】

第５の領域１０５が存在すること、および第５の領域１０５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５の領域１０５が有する元素は、ＳＥＭ―ＥＤＸ等で分析することができる。

【０１３６】

［正極活物質の作製方法］

次に図６を用いて、正極活物質１００の作製方法について説明する。

【０１３７】

＜ステップＳ１１：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。

【０１３８】

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酸化物の原料として、典型元素源を用意する。

【０１３９】

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。

【０１４０】

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。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。

【０１４１】
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。
【０１４２】
＜ステップＳ１２：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、フッ素源を混合する。混合には例えばボールミル、ビーズミル等を用いることができる。
【０１４３】
＜ステップＳ１３：焼成＞
次に、ステップＳ１２で混合した材料を焼成する（第１の加熱といってもよい）。焼成は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。焼成時間は、２時間以上２０時間以下とすることが好ましい。焼成は、乾燥空気等の雰囲気で行うことが好ましい。たとえば１０００℃で１０時間加熱することとし、昇温は２００℃／ｈ、乾燥雰囲気の流量は１０Ｌ／ｍｉｎとすることが好ましい。その後加熱した材料を室温まで冷却する。
【０１４４】
ステップＳ１３の焼成により、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。
【０１４５】
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Ｓ１２およびステップＳ１３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―２０Ｆ）を出発原料の一として用いることができる。これは粒径が約２０μｍであり、ＸＰＳで分析可能な領域にフッ素、マグネシウム、カルシウム、ナトリウム、シリコン、硫黄、リンを含むコバルト酸リチウム粒子である。
【０１４６】
＜ステップＳ１４：第２の遷移金属で被覆＞
次に、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表面を、第２の遷移金属の酸化物で被覆する。
【０１４７】
被覆の方法としては、例えばゾルゲル法、スパッタリング法、ＣＶＤ法等を用いることができる。ゾルゲル法を用いると、大気圧かつ常温で簡便に、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、第２の遷移金属の酸化物で被覆することができ好ましい。
【０１４８】
なお本明細書等において、ゾルゲル法とは上述したように、金属の有機化合物溶液を出発原料として、溶液中の化合物の加水分解・重合によって溶液を金属の酸化物あるいは、水酸化物の微粒子が溶解したゾルとし、さらに反応を進ませてゲル化して出来た非晶質である多孔質ゲルを加熱して膜または結晶体をつくる方法をいう。
【０１４９】
ゾルゲル法を用いる場合は、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、複合酸化物の粒子と、を混合する。
【０１５０】
たとえば第２の遷移金属としてチタンを用いる場合、第２の遷移金属のアルコキシドとしてはたとえばＴＴＩＰを用いることができる。またアルコールとしては、たとえばイソプロパノールを用いることができる。
【０１５１】

次に、ＴＴＩＰのイソプロパノール溶液と複合酸化物の粒子の混合液を、水蒸気を含む雰囲気下で撹拌する。撹拌はたとえばマグネチックスターラーで行うことができる。撹拌時間は、雰囲気中の水とＴＴＩＰが加水分解および重縮合反応を起こすのに十分な時間であればよく、例えば４時間、２５℃、湿度９０％ＲＨ（Ｒｅｌａｔｉｖｅ　Ｈｕｍｉｄｉｔｙ、相対湿度）の条件下で行うことができる。

【０１５２】

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

【０１５３】

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。

【０１５４】

次に、回収した残渣を乾燥する。本実施の形態では、７０℃で１時間、真空乾燥することとする。

【０１５５】

＜ステップＳ１５：加熱＞

次に、ステップＳ１４で合成した、第２の遷移金属の酸化物で被覆された、複合酸化物粒子を加熱する（Ｓ１３を第１の加熱という場合、Ｓ１５の加熱を第２の加熱といってもよい）。加熱時間は、規定温度での保持時間を５０時間以下で行うことが好ましく、２時間以上１０時間以下で行う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マグネシウムの偏析が起こらない恐れがあるが、長すぎると、チタン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。

【０１５６】

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マグネシウムおよびチタン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。

【０１５７】

また、酸素を含む雰囲気で加熱することが好ましい。

【０１５８】

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、乾燥雰囲気の流量は１０Ｌ／ｍｉｎとする。

【０１５９】

ステップＳ１５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、結晶の配向が三次元的に一致するトポタキシとなる。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。

【０１６０】

さらにステップＳ１５の加熱によって、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、典型元素の酸化物となり、第３の領域１０３を形成する。このとき、酸素を含む雰囲気で加熱することで、第３の領域１０３の形成が促進される。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。

【０１６１】

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に２種の被覆層

を形成することが可能となる。つまり通常ならば、２種の被覆層を設けるためには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）のみでよいため、生産性のよい作製方法である。

【０１６２】

さらに、第３の領域は典型元素が偏析した領域であるため、第３の領域１０３は、第２の領域１０２からエピタキシャル成長して形成される。そのため第２の領域１０２と第３の領域１０３はトポタキシとすることができる。第２の領域１０２と第３の領域１０３の結晶の配向が概略一致すると、第２の領域１０２および第３の領域１０３は安定した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。

【０１６３】

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。

【０１６４】

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。さらに、たとえば第１の領域１０１の一部は非晶質であってもよい。また第２の領域１０２の一部は非晶質であってもよい。また第３の領域１０３の一部は非晶質であってもよい。

【０１６５】

＜ステップＳ１６：冷却＞

次に、ステップＳ１５で加熱した粒子を、室温まで冷却する。降温時間は長くとると、トポタキシとさせやすく好ましい。たとえば、保持温度から室温までの降温時間は、昇温と同じかそれ以上の時間、具体的には１０時間以上５０時間以下とすることが好ましい。

【０１６６】

＜ステップＳ１７：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。

【０１６７】

（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その他の材料の例について説明する。また、二次電池の充放電方法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。

【０１６８】

［正極］

正極は、正極活物質層および正極集電体を有する。

【０１６９】

＜正極活物質層＞

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

【０１７０】

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。
【０１７１】
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。
【０１７２】
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。
【０１７３】
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。
【０１７４】
また、導電助剤としてグラフェン化合物を用いてもよい。
【０１７５】
グラフェン化合物は、高い導電性を有するという優れた電気特性と、高い柔軟性および高い機械的強度を有するという優れた物理特性と、を有する場合がある。また、グラフェン化合物は平面的な形状を有する。グラフェン化合物は、接触抵抗の低い面接触を可能とする。また、薄くても導電性が非常に高い場合があり、少ない量で効率よく活物質層内で導電パスを形成することができる。そのため、グラフェン化合物を導電助剤として用いることにより、活物質と導電助剤との接触面積を増大させることができるため好ましい。また、電気的な抵抗を減少できる場合があるため好ましい。ここでグラフェン化合物として例えば、グラフェンまたはマルチグラフェンまたはｒｅｄｕｃｅｄ　Ｇｒａｐｈｅｎｅ　Ｏｘｉｄｅ（以下、ＲＧＯ）を用いることが特に好ましい。ここで、ＲＧＯは例えば、酸化グラフェン（ｇｒａｐｈｅｎｅ　ｏｘｉｄｅ：ＧＯ）を還元して得られる化合物を指す。
【０１７６】
粒径の小さい活物質、例えば１μｍ以下の活物質を用いる場合には、活物質の比表面積が大きく、活物質同士を繋ぐ導電パスがより多く必要となる。そのため導電助剤の量が多くなりがちであり、相対的に活物質の担持量が減少してしまう傾向がある。活物質の担持量が減少すると、二次電池の容量が減少してしまう。このような場合には、導電助剤としてグラフェン化合物を用いると、グラフェン化合物は少量でも効率よく導電パスを形成することができるため、活物質の担持量を減らさずに済み、特に好ましい。
【０１７７】
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。
【０１７８】
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もよい。
【０１７９】
活物質層２００の縦断面においては、図７（Ａ）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（Ａ）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を包むように、覆うように、あるいは複数の粒状の正極活物質１００の表面上に張り付くように形成されているため、互いに面接触している。
【０１８０】
ここで、複数のグラフェン化合物同士が結合することにより、網目状のグラフェン化合物シート（以下グラフェン化合物ネットまたはグラフェンネットと呼ぶ）を形成することができる。活物質をグラフェンネットが被覆する場合に、グラフェンネットは活物質同士を結合するバインダとしても機能することができる。よって、バインダの量を少なくすることができる、又は使用しないことができるため、電極体積や電極重量に占める活物質の比率を向上させることができる。すなわち、蓄電装置の容量を増加させることができる。
【０１８１】
ここで、グラフェン化合物２０１として酸化グラフェンを用い、活物質と混合して活物質層２００となる層を形成後、還元することが好ましい。グラフェン化合物２０１の形成に、極性溶媒中での分散性が極めて高い酸化グラフェンを用いることにより、グラフェン化合物２０１を活物質層２００の内部において概略均一に分散させることができる。均一に分散した酸化グラフェンを含有する分散媒から溶媒を揮発除去し、酸化グラフェンを還元するため、活物質層２００に残留するグラフェン化合物２０１は部分的に重なり合い、互いに面接触する程度に分散していることで三次元的な導電パスを形成することができる。なお、酸化グラフェンの還元は、例えば熱処理により行ってもよいし、還元剤を用いて行ってもよい。
【０１８２】
従って、活物質と点接触するアセチレンブラック等の粒状の導電助剤と異なり、グラフェン化合物２０１は接触抵抗の低い面接触を可能とするものであるから、通常の導電助剤よりも少量で粒状の正極活物質１００とグラフェン化合物２０１との電気伝導性を向上させることができる。よって、正極活物質１００の活物質層２００における比率を増加させることができる。これにより、蓄電装置の放電容量を増加させることができる。
【０１８３】
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。
【０１８４】
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。
【０１８５】
または、バインダとしては、ポリスチレン、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル（ＰＭＭＡ）、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、ポリエチレンオキシド（ＰＥＯ）、ポリプロピレンオキシド、ポリイミド、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、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。
【０１８６】
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。
【０１８７】
例えば粘度調整効果の特に優れた材料と、他の材料とを組み合わせて使用してもよい。例えばゴム材料等は接着力や弾性力に優れる反面、溶媒に混合した場合に粘度調整が難しい場合がある。このような場合には例えば、粘度調整効果の特に優れた材料と混合することが好ましい。粘度調整効果の特に優れた材料としては、例えば水溶性高分子を用いるとよい。また、粘度調整効果に特に優れた水溶性高分子としては、前述の多糖類、例えばカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースおよびジアセチルセルロース、再生セルロースなどのセルロース誘導体や、澱粉を用いることができる。
【０１８８】
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。
【０１８９】
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。
【０１９０】
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。
【０１９１】
＜正極集電体＞
正極集電体としては、ステンレス、金、白金、アルミニウム、チタン等の金属、及びこれらの合金など、導電性が高い材料をもちいることができる。また正極集電体に用いる材料は、正極の電位で溶出しないことが好ましい。また、シリコン、チタン、ネオジム、スカンジウム、モリブデンなどの耐熱性を向上させる元素が添加されたアルミニウム合金を用いることができる。また、シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成してもよい。シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、コバルト、ニッケル等がある。集電体は、箔状、板状（シート状）、網状、パンチングメタル状、エキスパンドメタル状等の形状を適宜用いることができる。集電体は、厚みが５μｍ以上３０μｍ以下のものを用いるとよい。
【０１９２】
［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。
【０１９３】

＜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。
【０１９４】
負極活物質として、リチウムとの合金化・脱合金化反応により充放電反応を行うことが可能な元素を用いることができる。例えば、シリコン、スズ、ガリウム、アルミニウム、ゲルマニウム、鉛、アンチモン、ビスマス、銀、亜鉛、カドミウム、インジウム等のうち少なくとも一つを含む材料を用いることができる。このような元素は炭素と比べて容量が大きく、特にシリコンは理論容量が４２００ｍＡｈ／ｇと高い。このため、負極活物質にシリコンを用いることが好ましい。また、これらの元素を有する化合物を用いてもよい。例えば、ＳｉＯ、Mg_2Si、Mg_2Ge、ＳｎＯ、SnO_2、Mg_2Sn、SnS_2、V_2Sn_3、$FeSn_2$、$CoSn_2$、Ni_3Sn_2、Cu_6Sn_5、Ag_3Sn、Ag_3Sb、Ni_2MnSb、$CeSb_3$、$LaSn_3$、$La_3Co_2Sn_7$、$CoSb_3$、ＩｎＳｂ、ＳｂＳｎ等がある。ここで、リチウムとの合金化・脱合金化反応により充放電反応を行うことが可能な元素、および該元素を有する化合物等を合金系材料と呼ぶ場合がある。
【０１９５】
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。
【０１９６】
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。
【０１９７】
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。
【０１９８】
黒鉛はリチウムイオンが黒鉛に挿入されたとき（リチウム―黒鉛層間化合物の生成時）にリチウム金属と同程度に低い電位を示す（０．０５Ｖ以上０．３Ｖ以下　ｖｓ．Li/Li^+）。これにより、リチウムイオン二次電池は高い作動電圧を示すことができる。さらに、黒鉛は、単位体積当たりの容量が比較的高い、体積膨張が比較的小さい、安価である、リチウム金属に比べて安全性が高い等の利点を有するため、好ましい。
【０１９９】
また、負極活物質として、二酸化チタン（TiO_2）、リチウムチタン酸化物（$Li_4Ti_5O_{12}$）、リチウム―黒鉛層間化合物（Li_xC_6）、五酸化ニオブ（Nb_2O_5）、酸化タングステン（WO_2）、酸化モリブデン（MoO_2）等の酸化物を用いることができる。
【０２００】
また、負極活物質として、リチウムと遷移金属の複窒化物である、Li_3N型構造をもつ$Li_{3-x}M_xN$（Ｍ＝Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ）を用いることができる。例えば、$Li_{2.6}Co_{0.4}N_3$は大きな充放電容量（９００ｍＡｈ／ｇ、１８９０ｍＡｈ／ｃｍ^3）を示し好ましい。
【０２０１】
リチウムと遷移金属の複窒化物を用いると、負極活物質中にリチウムイオンを含むため、正極活物質としてリチウムイオンを含まないV_2O_5、Cr_3O_8等の材料と組み合わせることができ好ましい。なお、正極活物質にリチウムイオンを含む材料を用いる場合でも

、あらかじめ正極活物質に含まれるリチウムイオンを脱離させることで、負極活物質としてリチウムと遷移金属の複窒化物を用いることができる。

【０２０２】

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

【０２０３】

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。

【０２０４】

＜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。

【０２０５】

［電解液］

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

【０２０６】

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

【０２０７】

また、上記の溶媒に溶解させる電解質として、例えば$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiBF_4$、$LiAlCl_4$、ＬｉＳＣＮ、ＬｉＢｒ、ＬｉＩ、Li_2SO_4、$Li_2B_{10}Cl_{10}$、$Li_2B_{12}Cl_{12}$、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiC(C_2F_5SO_2)_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_4F_9SO_2)(CF_3SO_2)$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$等のリチウム塩を一種、又はこれらのうちの二種以上を任意の組み合わせおよび比率で用いることができる。

【０２０８】

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

【０２０９】

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

【０２１０】

また、ポリマーを電解液で膨潤させたポリマーゲル電解質を用いてもよい。ポリマーゲル電解質を用いることで、漏液性等に対する安全性が高まる。また、二次電池の薄型化および軽量化が可能である。

【０２１１】

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。

【０２１２】

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。

【０２１３】

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。

【０２１４】

［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。

【０２１５】

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。

【０２１６】

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。

【０２１７】

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。

【０２１８】

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。

【０２１９】

［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。

【０２２０】

［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。

【０２２１】

≪ＣＣ充電≫

まず、充電方法の１つとしてＣＣ充電について説明する。ＣＣ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。

【０２２２】

ＣＣ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、$Ｖ_Ｒ＝Ｒ×Ｉ$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。

【０２２３】

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

【０２２４】

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

【０２２５】

≪ＣＣＣＶ充電≫

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

【０２２６】

ＣＣ充電を行っている間は、図９（Ａ）に示すように、定電流電源のスイッチがオン、定電圧電源のスイッチがオフになり、一定の電流Ｉが二次電池に流れる。この間、電流Ｉが一定であるため、$Ｖ_Ｒ＝Ｒ×Ｉ$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。

【０２２７】

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

【０２２８】

そして二次電池に流れる電流Ｉが所定の電流、例えば０．０１Ｃ相当の電流となったとき、充電を停止する。ＣＣＣＶ充電を停止すると、図９（Ｃ）に示すように、全てのスイッチがオフになり、電流Ｉ＝０となる。そのため、内部抵抗Ｒにかかる電圧V_Rが０Ｖとなる。しかし、ＣＶ充電により内部抵抗Ｒにかかる電圧V_Rが十分に小さくなっているため、内部抵抗Ｒでの電圧降下がなくなっても、二次電池電圧V_Bはほとんど降下しない。

【０２２９】

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

【０２３０】

≪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２．５Ｖになったときに放電を停止する放電方法である。

【０２３１】

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

【０２３２】

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（Ａｈ）の電池において、１Ｃ相当の電流は、Ｘ（Ａ）である。２Ｘ（Ａ）の電流で放電させた場合は、２Ｃで放電させたといい、Ｘ／５（Ａ）の電流で放電させた場合は、０．２Ｃで放電させたという。また、充電レートも同様であり、２Ｘ（Ａ）の電流で充電させた場合は、２Ｃで充電させたといい、Ｘ／５（Ａ）の電流で充電させた場合は、０．２Ｃで充電させたという。

【０２３３】

（実施の形態３）

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

【０２３４】

［コイン型二次電池］

まずコイン型の二次電池の一例について説明する。図１１（Ａ）はコイン型（単層偏平型）の二次電池の外観図であり、図１１（Ｂ）は、その断面図である。

【０２３５】

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

【０２３６】
なお、コイン型の二次電池３００に用いる正極３０４および負極３０７は、それぞれ活物質層は片面のみに形成すればよい。
【０２３７】
正極缶３０１、負極缶３０２には、電解液に対して耐食性のあるニッケル、アルミニウム、チタン等の金属、又はこれらの合金やこれらと他の金属との合金（例えばステンレス鋼等）を用いることができる。また、電解液による腐食を防ぐため、ニッケルやアルミニウム等を被覆することが好ましい。正極缶３０１は正極３０４と、負極缶３０２は負極３０７とそれぞれ電気的に接続する。
【０２３８】
これら負極３０７、正極３０４およびセパレータ３１０を電解質に含浸させ、図１１（Ｂ）に示すように、正極缶３０１を下にして正極３０４、セパレータ３１０、負極３０７、負極缶３０２をこの順で積層し、正極缶３０１と負極缶３０２とをガスケット３０３を介して圧着してコイン形の二次電池３００を製造する。
【０２３９】
正極３０４に、先の実施の形態で説明した正極活物質を用いることで、高容量でサイクル特性に優れたコイン型の二次電池３００とすることができる。
【０２４０】
［円筒型二次電池］
次に、円筒型の二次電池の例について図１２を参照して説明する。円筒型の二次電池６００は、図１２（Ａ）に示すように、上面に正極キャップ（電池蓋）６０１を有し、側面および底面に電池缶（外装缶）６０２を有している。これら正極キャップと電池缶（外装缶）６０２とは、ガスケット（絶縁パッキン）６１０によって絶縁されている。
【０２４１】
図１２（Ｂ）は、円筒型の二次電池の断面を模式的に示した図である。中空円柱状の電池缶６０２の内側には、帯状の正極６０４と負極６０６とがセパレータ６０５を間に挟んで捲回された電池素子が設けられている。図示しないが、電池素子はセンターピンを中心に捲回されている。電池缶６０２は、一端が閉じられ、他端が開いている。電池缶６０２には、電解液に対して耐腐食性のあるニッケル、アルミニウム、チタン等の金属、又はこれらの合金やこれらと他の金属との合金（例えば、ステンレス鋼等）を用いることができる。また、電解液による腐食を防ぐため、ニッケルやアルミニウム等を被覆することが好ましい。電池缶６０２の内側において、正極、負極およびセパレータが捲回された電池素子は、対向する一対の絶縁板６０８、６０９により挟まれている。また、電池素子が設けられた電池缶６０２の内部は、非水電解液（図示せず）が注入されている。非水電解液は、コイン型の二次電池と同様のものを用いることができる。
【０２４２】
円筒型の蓄電池に用いる正極および負極は捲回するため、集電体の両面に活物質を形成することが好ましい。正極６０４には正極端子（正極集電リード）６０３が接続され、負極６０６には負極端子（負極集電リード）６０７が接続される。正極端子６０３および負極端子６０７は、ともにアルミニウムなどの金属材料を用いることができる。正極端子６０３は安全弁機構６１２に、負極端子６０７は電池缶６０２の底にそれぞれ抵抗溶接される。安全弁機構６１２は、ＰＴＣ素子（Ｐｏｓｉｔｉｖｅ　Ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ　Ｃｏｅｆｆｉｃｉｅｎｔ）６１１を介して正極キャップ６０１と電気的に接続されている。安全弁機構６１２は電池の内圧の上昇が所定の閾値を超えた場合に、正極キャップ６０１と正極６０４との電気的な接続を切断するものである。また、ＰＴＣ素子６１１は温度が上昇した場合に抵抗が増大する熱感抵抗素子であり、抵抗の増大により電流量を制限して異常発熱を防止するものである。ＰＴＣ素子には、チタン酸バリウム（ＢａＴｉＯ$_3$）系半導体セラミックス等を用いることができる。
【０２４３】
また、図１２（Ｃ）のように複数の二次電池６００を、導電板６１３および導電板６１４

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

【０２４４】

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を電気的に接続する導線６１６を有していてもよい。導線６１６上に導電板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。

【０２４５】

正極６０４に、先の実施の形態で説明した正極活物質１００を用いることで、高容量でサイクル特性に優れた円筒型の二次電池６００とすることができる。

【０２４６】

［蓄電装置の構造例］

蓄電装置の別の構造例について、図１３乃至図１７を用いて説明する。

【０２４７】

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

【０２４８】

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。

【０２４９】

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。

【０２５０】

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。

【０２５１】

蓄電装置は、アンテナ９１４及びアンテナ９１５と、二次電池９１３との間に層９１６を有する。層９１６は、例えば二次電池９１３による電磁界への影響を防止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。

【０２５２】

なお、蓄電装置の構造は、図１３に限定されない。

【０２５３】

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

Ａ―２）は、上記一対の面の他方側方向から見た外観図である。なお、図１３（Ａ）及び図１３（Ｂ）に示す蓄電装置と同じ部分については、図１３（Ａ）及び図１３（Ｂ）に示す蓄電装置の説明を適宜援用できる。

【０２５４】

図１４（Ａ―１）に示すように、二次電池９１３の一対の面の一方に層９１６を挟んでアンテナ９１４が設けられ、図１４（Ａ―２）に示すように、二次電池９１３の一対の面の他方に層９１７を挟んでアンテナ９１５が設けられる。層９１７は、例えば二次電池９１３による電磁界への影響を防止することができる機能を有する。層９１７としては、例えば磁性体を用いることができる。

【０２５５】

上記構造にすることにより、アンテナ９１４及びアンテナ９１８の両方のサイズを大きくすることができる。アンテナ９１８は、例えば、外部機器とのデータ通信を行うことができる機能を有する。アンテナ９１８には、例えばアンテナ９１４に適用可能な形状のアンテナを適用することができる。アンテナ９１８を介した蓄電装置と他の機器との通信方式としては、ＮＦＣなど、蓄電装置と他の機器との間で用いることができる応答方式などを適用することができる。

【０２５６】

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

【０２５７】

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

【０２５８】

又は、図１４（Ｂ―２）に示すように、図１３（Ａ）及び図１３（Ｂ）に示す二次電池９１３にセンサ９２１を設けてもよい。センサ９２１は、端子９２２を介して端子９１１に電気的に接続される。なお、図１３（Ａ）及び図１３（Ｂ）に示す蓄電装置と同じ部分については、図１３（Ａ）及び図１３（Ｂ）に示す蓄電装置の説明を適宜援用できる。

【０２５９】

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

【０２６０】

さらに、二次電池９１３の構造例について図１５及び図１６を用いて説明する。

【０２６１】

図１５（Ａ）に示す二次電池９１３は、筐体９３０の内部に端子９５１と端子９５２が設けられた捲回体９５０を有する。捲回体９５０は、筐体９３０の内部で電解液に含浸される。端子９５２は、筐体９３０に接し、端子９５１は、絶縁材などを用いることにより筐体９３０に接していない。なお、図１５（Ａ）では、便宜のため、筐体９３０を分離して図示しているが、実際は、捲回体９５０が筐体９３０に覆われ、端子９５１及び端子９５２が筐体９３０の外に延在している。筐体９３０としては、金属材料（例えばアルミニウムなど）又は樹脂材料を用いることができる。

【０２６２】

なお、図１５（Ｂ）に示すように、図１５（Ａ）に示す筐体９３０を複数の材料によって

形成してもよい。例えば、図１５（Ｂ）に示す二次電池９１３は、筐体９３０ａと筐体９３０ｂが貼り合わされており、筐体９３０ａ及び筐体９３０ｂで囲まれた領域に捲回体９５０が設けられている。

【０２６３】

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。

【０２６４】

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。

【０２６５】

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。

【０２６６】

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。

【０２６７】

［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１８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。

【０２６８】

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１７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。

【０２６９】

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。

【０２７０】

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。

【０２７１】

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

できる。
【０２７２】
また、図１７（Ｂ）および図１７（Ｃ）では２枚のフィルムを用いる例を示しているが、１枚のフィルムを折り曲げることによって空間を形成し、その空間に上述した捲回体９９３を収納してもよい。
【０２７３】
正極９９５に、先の実施の形態で説明した正極活物質を用いることで、高容量でサイクル特性に優れた二次電池９８０とすることができる。
【０２７４】
また図１７では外装体となるフィルムにより形成された空間に捲回体を有する二次電池９８０の例について説明したが、たとえば図１７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。
【０２７５】
図１８（Ａ）に示すラミネート型の二次電池５００は、正極集電体５０１および正極活物質層５０２を有する正極５０３と、負極集電体５０４および負極活物質層５０５を有する負極５０６と、セパレータ５０７と、電解液５０８と、外装体５０９と、を有する。外装体５０９内に設けられた正極５０３と負極５０６との間にセパレータ５０７が設置されている。また、外装体５０９内は、電解液５０８で満たされている。電解液５０８には、実施の形態２で示した電解液を用いることができる。
【０２７６】
図１８（Ａ）に示すラミネート型の二次電池５００において、正極集電体５０１および負極集電体５０４は、外部との電気的接触を得る端子の役割も兼ねている。そのため、正極集電体５０１および負極集電体５０４の一部は、外装体５０９から外側に露出するように配置してもよい。また、正極集電体５０１および負極集電体５０４を、外装体５０９から外側に露出させず、リード電極を用いてそのリード電極と正極集電体５０１、或いは負極集電体５０４と超音波接合させてリード電極を外側に露出するようにしてもよい。
【０２７７】
ラミネート型の二次電池５００において、外装体５０９には、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、アイオノマー、ポリアミド等の材料からなる膜上に、アルミニウム、ステンレス、銅、ニッケル等の可撓性に優れた金属薄膜を設け、さらに該金属薄膜上に外装体の外面としてポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂等の絶縁性合成樹脂膜を設けた三層構造のラミネートフィルムを用いることができる。
【０２７８】
また、ラミネート型の二次電池５００の断面構造の一例を図１８（Ｂ）に示す。図１８（Ａ）では簡略のため、２つの集電体で構成する例を示しているが、実際は、複数の電極層で構成する。
【０２７９】
図１９（Ｂ）では、一例として、電極層数を１６としている。なお、電極層数を１６としても二次電池５００は、可撓性を有する。図１８（Ｂ）では負極集電体５０４が８層と、正極集電体５０１が８層の合計１６層の構造を示している。なお、図１８（Ｂ）は負極の取り出し部の断面を示しており、８層の負極集電体５０４を超音波接合させている。勿論、電極層数は１６に限定されず、多くてもよいし、少なくてもよい。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。
【０２８０】
ここで、ラミネート型の二次電池５００の外観図の一例を図１９及び図２０に示す。図１９及び図２０は、正極５０３、負極５０６、セパレータ５０７、外装体５０９、正極リード電極５１０及び負極リード電極５１１を有する。
【０２８１】

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

【０２８２】

［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。

【０２８３】

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。

【０２８４】

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。

【０２８５】

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。

【０２８６】

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。

【０２８７】

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。

【０２８８】

［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。

【０２８９】

図２２（Ａ）に、曲げることのできる電池２５０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２５０は、外装体２５１と、外装体２５１の内部に収容された正極２１１ａおよび負極２１１ｂを有する。正極２１１ａと電気的に接続されたリード２１２ａ、および負極２１１ｂと電気的に接続されたリード２１２ｂは、外装体２５１の外側に延在している。また外装体２５１で囲まれた領域には、正極２１１ａおよび負極２１１ｂに加えて電解液（図示しない）およびセパレータ２１４が封入されている。

【０２９０】

電池２５０が有する正極２１１ａおよび負極２１１ｂについて、図２３を用いて説明する。図２３（Ａ）は、正極２１１ａ、負極２１１ｂおよびセパレータ２１４の積層順を説明する斜視図である。図２３（Ｂ）は正極２１１ａおよび負極２１１ｂに加えて、リード２

１２ａおよびリード２１２ｂを示す斜視図である。
【０２９１】
図２３（Ａ）に示すように、電池２５０は、複数の短冊状の正極２１１ａ、複数の短冊状の負極２１１ｂおよび複数のセパレータ２１４を有する。正極２１１ａおよび負極２１１ｂはそれぞれ突出したタブ部分と、タブ以外の部分を有する。正極２１１ａの一方の面のタブ以外の部分に正極活物質層が形成され、負極２１１ｂの一方の面のタブ以外の部分に負極活物質層が形成される。
【０２９２】
正極２１１ａの正極活物質層の形成されていない面同士、および負極２１１ｂの負極活物質の形成されていない面同士が接するように、正極２１１ａおよび負極２１１ｂは積層される。
【０２９３】
また、正極２１１ａの正極活物質が形成された面と、負極２１１ｂの負極活物質が形成された面の間にはセパレータ２１４が設けられる。図２３では見やすくするためセパレータ２１４を点線で示す。
【０２９４】
また図２３（Ｂ）に示すように、複数の正極２１１ａとリード２１２ａは、接合部２１５ａにおいて電気的に接続される。また複数の負極２１１ｂとリード２１２ｂは、接合部２１５ｂにおいて電気的に接続される。
【０２９５】
次に、外装体２５１について図２２（Ｂ１）、図２２（Ｂ２）、図２２（Ｃ）、図２２（Ｄ）を用いて説明する。
【０２９６】
外装体２５１は、フィルム状の形状を有し、正極２１１ａおよび負極２１１ｂを挟むように２つに折り曲げられている。外装体２５１は、折り曲げ部２６１と、一対のシール部２６２と、シール部２６３と、を有する。一対のシール部２６２は、正極２１１ａおよび負極２１１ｂを挟んで設けられ、サイドシールとも呼ぶことができる。また、シール部２６３は、リード２１２ａ及びリード２１２ｂと重なる部分を有し、トップシールとも呼ぶことができる。
【０２９７】
外装体２５１は、正極２１１ａおよび負極２１１ｂと重なる部分に、稜線２７１と谷線２７２が交互に並んだ波形状を有することが好ましい。また、外装体２５１のシール部２６２及びシール部２６３は、平坦であることが好ましい。
【０２９８】
図２２（Ｂ１）は、稜線２７１と重なる部分で切断した断面であり、図２２（Ｂ２）は、谷線２７２と重なる部分で切断した断面である。図２２（Ｂ１）、（Ｂ２）は共に、電池２５０及び正極２１１ａおよび負極２１１ｂの幅方向の断面に対応する。
【０２９９】
ここで、正極２１１ａおよび負極２１１ｂの幅方向の端部、すなわち正極２１１ａおよび負極２１１ｂの端部と、シール部２６２との間の距離を距離Ｌａとする。電池２５０に曲げるなどの変形を加えたとき、後述するように正極２１１ａおよび負極２１１ｂが長さ方向に互いにずれるように変形する。その際、距離Ｌａが短すぎると、外装体２５１と正極２１１ａおよび負極２１１ｂとが強く擦れ、外装体２５１が破損してしまう場合がある。特に外装体２５１の金属フィルムが露出すると、当該金属フィルムが電解液により腐食されてしまう恐れがある。したがって、距離Ｌａを出来るだけ長く設定することが好ましい。一方で、距離Ｌａを大きくしすぎると、電池２５０の体積が増大してしまう。
【０３００】
また、積層された正極２１１ａおよび負極２１１ｂの合計の厚さが厚いほど、正極２１１ａおよび負極２１１ｂと、シール部２６２との間の距離Ｌａを大きくすることが好ましい。

【０３０１】
より具体的には、積層された正極２１１ａ、負極２１１ｂおよび図示しないがセパレータ２１４の合計の厚さを厚さｔとしたとき、距離Ｌａは、厚さｔの０．８倍以上３．０倍以下、好ましくは０．９倍以上２．５倍以下、より好ましくは１．０倍以上２．０倍以下であることが好ましい。距離Ｌａをこの範囲とすることで、コンパクトで、且つ曲げに対する信頼性の高い電池を実現できる。
【０３０２】
また、一対のシール部２６２の間の距離を距離Ｌｂとしたとき、距離Ｌｂを正極２１１ａおよび負極２１１ｂの幅（ここでは、負極２１１ｂの幅Ｗｂ）よりも十分大きくすることが好ましい。これにより、電池２５０に繰り返し曲げるなどの変形を加えたときに、正極２１１ａおよび負極２１１ｂと外装体２５１とが接触しても、正極２１１ａおよび負極２１１ｂの一部が幅方向にずれることができるため、正極２１１ａおよび負極２１１ｂと外装体２５１とが擦れてしまうことを効果的に防ぐことができる。
【０３０３】
例えば、一対のシール部２６２の間の距離Ｌｂと、負極２１１ｂの幅Ｗｂとの差が、正極２１１ａおよび負極２１１ｂの厚さｔの１．６倍以上６．０倍以下、好ましくは１．８倍以上５．０倍以下、より好ましくは、２．０倍以上４．０倍以下を満たすことが好ましい。
【０３０４】
言い換えると、距離Ｌｂ、幅Ｗｂ、及び厚さｔが、下記数式１の関係を満たすことが好ましい。
【０３０５】
【数１】

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

【０３０６】
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。
【０３０７】
また、図２２（Ｃ）はリード２１２ａを含む断面であり、電池２５０、正極２１１ａおよび負極２１１ｂの長さ方向の断面に対応する。図２３（Ｃ）に示すように、折り曲げ部２６１において、正極２１１ａおよび負極２１１ｂの長さ方向の端部と、外装体２５１との間に空間２７３を有することが好ましい。
【０３０８】
図２２（Ｄ）に、電池２５０を曲げたときの断面概略図を示している。図２３（Ｄ）は、図２２（Ａ）中の切断線Ｂ１―Ｂ２における断面に相当する。
【０３０９】
電池２５０を曲げると、曲げの外側に位置する外装体２５１の一部は伸び、内側に位置する他の一部は縮むように変形する。より具体的には、外装体２５１の外側に位置する部分は、波の振幅が小さく、且つ波の周期が大きくなるように変形する。一方、外装体２５１の内側に位置する部分は、波の振幅が大きく、且つ波の周期が小さくなるように変形する。このように、外装体２５１が変形することにより、曲げに伴って外装体２５１にかかる応力が緩和されるため、外装体２５１を構成する材料自体が伸縮する必要がない。その結果、外装体２５１は破損することなく、小さな力で電池２５０を曲げることができる。
【０３１０】
また、図２２（Ｄ）に示すように、電池２５０を曲げると、正極２１１ａおよび負極２１１ｂとがそれぞれ相対的にずれる。このとき、複数の積層された正極２１１ａおよび負極２１１ｂは、シール部２６３側の一端が固定部材２１７で固定されているため、折り曲げ

部２６１に近いほどずれ量が大きくなるように、それぞれずれる。これにより、正極２１１ａおよび負極２１１ｂにかかる応力が緩和され、正極２１１ａおよび負極２１１ｂ自体が伸縮する必要がない。その結果、正極２１１ａおよび負極２１１ｂが破損することなく電池２５０を曲げることができる。

【０３１１】

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

【０３１２】

図２２および図２３で例示した電池２５０は、繰り返し曲げ伸ばしを行っても、外装体の破損、正極２１１ａおよび負極２１１ｂの破損などが生じにくく、電池特性も劣化しにくい電池である。電池２５０が有する正極２１１ａに、先の実施の形態で説明した正極活物質を用いることで、さらに高容量でサイクル特性に優れた電池とすることができる。

【０３１３】

（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。

【０３１４】

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２４（Ａ）乃至（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。

【０３１５】

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。

【０３１６】

図２４（Ａ）は、携帯電話機の一例を示している。携帯電話機７４００は、筐体７４０１に組み込まれた表示部７４０２の他、操作ボタン７４０３、外部接続ポート７４０４、スピーカ７４０５、マイク７４０６などを備えている。なお、携帯電話機７４００は、二次電池７４０７を有している。上記の二次電池７４０７に本発明の一態様の二次電池を用いることで、軽量で長寿命な携帯電話機を提供できる。

【０３１７】

図２４（Ｂ）は、携帯電話機７４００を湾曲させた状態を示している。携帯電話機７４００を外部の力により変形させて全体を湾曲させると、その内部に設けられている二次電池７４０７も湾曲される。また、その時、曲げられた二次電池７４０７の状態を図２５（Ｃ）に示す。二次電池７４０７は薄型の蓄電池である。二次電池７４０７は曲げられた状態で固定されている。なお、二次電池７４０７は集電体７４０９と電気的に接続されたリード電極７４０８を有している。

【０３１８】

図２４（Ｄ）は、バングル型の表示装置の一例を示している。携帯表示装置７１００は、筐体７１０１、表示部７１０２、操作ボタン７１０３、及び二次電池７１０４を備える。また、図２４（Ｅ）に曲げられた二次電池７１０４の状態を示す。二次電池７１０４は曲げられた状態で使用者の腕への装着時に、筐体が変形して二次電池７１０４の一部または全部の曲率が変化する。なお、曲線の任意の点における曲がり具合を相当する円の半径の値で表したものを曲率半径であり、曲率半径の逆数を曲率と呼ぶ。具体的には、曲率半径が４０ｍｍ以上１５０ｍｍ以下の範囲内で筐体または二次電池７１０４の主表面の一部または全部が変化する。二次電池７１０４の主表面における曲率半径が４０ｍｍ以上１５０ｍｍ以下の範囲であれば、高い信頼性を維持できる。上記の二次電池７１０４に本発明の

一態様の二次電池を用いることで、軽量で長寿命な携帯表示装置を提供できる。
【０３１９】
図２４（Ｆ）は、腕時計型の携帯情報端末の一例を示している。携帯情報端末７２００は、筐体７２０１、表示部７２０２、バンド７２０３、バックル７２０４、操作ボタン７２０５、入出力端子７２０６などを備える。
【０３２０】
携帯情報端末７２００は、移動電話、電子メール、文章閲覧及び作成、音楽再生、インターネット通信、コンピュータゲームなどの種々のアプリケーションを実行することができる。
【０３２１】
表示部７２０２はその表示面が湾曲して設けられ、湾曲した表示面に沿って表示を行うことができる。また、表示部７２０２はタッチセンサを備え、指やスタイラスなどで画面に触れることで操作することができる。例えば、表示部７２０２に表示されたアイコン７２０７に触れることで、アプリケーションを起動することができる。
【０３２２】
操作ボタン７２０５は、時刻設定のほか、電源のオン、オフ動作、無線通信のオン、オフ動作、マナーモードの実行及び解除、省電力モードの実行及び解除など、様々な機能を持たせることができる。例えば、携帯情報端末７２００に組み込まれたオペレーティングシステムにより、操作ボタン７２０５の機能を自由に設定することもできる。
【０３２３】
また、携帯情報端末７２００は、通信規格された近距離無線通信を実行することが可能である。例えば無線通信可能なヘッドセットと相互通信することによって、ハンズフリーで通話することもできる。
【０３２４】
また、携帯情報端末７２００は入出力端子７２０６を備え、他の情報端末とコネクターを介して直接データのやりとりを行うことができる。また入出力端子７２０６を介して充電を行うこともできる。なお、充電動作は入出力端子７２０６を介さずに無線給電により行ってもよい。
【０３２５】
携帯情報端末７２００の表示部７２０２には、本発明の一態様の二次電池を有している。本発明の一態様の二次電池を用いることで、軽量で長寿命な携帯情報端末を提供できる。例えば、図２４（Ｅ）に示した二次電池７１０４を、筐体７２０１の内部に湾曲した状態で、またはバンド７２０３の内部に湾曲可能な状態で組み込むことができる。
【０３２６】
携帯情報端末７２００はセンサを有することが好ましい。センサとして例えば、指紋センサ、脈拍センサ、体温センサ等の人体センサや、タッチセンサ、加圧センサ、加速度センサ、等が搭載されることが好ましい。
【０３２７】
図２４（Ｇ）は、腕章型の表示装置の一例を示している。表示装置７３００は、表示部７３０４を有し、本発明の一態様の二次電池を有している。また、表示装置７３００は、表示部７３０４にタッチセンサを備えることもでき、また、携帯情報端末として機能させることもできる。
【０３２８】
表示部７３０４はその表示面が湾曲しており、湾曲した表示面に沿って表示を行うことができる。また、表示装置７３００は、通信規格された近距離無線通信などにより、表示状況を変更することができる。
【０３２９】
また、表示装置７３００は入出力端子を備え、他の情報端末とコネクターを介して直接データのやりとりを行うことができる。また入出力端子を介して充電を行うこともできる。なお、充電動作は入出力端子を介さずに無線給電により行ってもよい。

【０３３０】
表示装置７３００が有する二次電池として本発明の一態様の二次電池を用いることで、軽量で長寿命な表示装置を提供できる。
【０３３１】
また、先の実施の形態で示したサイクル特性のよい二次電池を電子機器に実装する例を図２４（Ｈ）、図２５および図２６を用いて説明する。
【０３３２】
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。
【０３３３】
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に電気的に接続してもよい。図２５（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。
【０３３４】
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。
【０３３５】
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。
【０３３６】
表示部９６３１は、一部をタッチパネルの領域とすることができ、表示された操作キーにふれることでデータ入力をすることができる。また、タッチパネルのキーボード表示切り替えボタンが表示されている位置に指やスタイラスなどでふれることで表示部９６３１にキーボードボタン表示することができる。
【０３３７】
また、表示モード切り替えスイッチ９６２６は、縦表示又は横表示などの表示の向きを切り替え、白黒表示やカラー表示の切り替えなどを選択できる。省電力モード切り替えスイッチ９６２５は、タブレット型端末９６００に内蔵している光センサで検出される使用時の外光の光量に応じて表示の輝度を最適なものとすることができる。タブレット型端末は光センサだけでなく、ジャイロ、加速度センサ等の傾きを検出するセンサなどの他の検出装置を内蔵させてもよい。
【０３３８】
図２５（Ｂ）は、閉じた状態であり、タブレット型端末は、筐体９６３０、太陽電池９６３３、ＤＣＤＣコンバータ９６３６を含む充放電制御回路９６３４有する。また、蓄電体

９６３５として、本発明の一態様に係る二次電池を用いる。
【０３３９】
なお、タブレット型端末９６００は２つ折り可能なため、未使用時に筐体９６３０ａおよび筐体９６３０ｂを重ね合せるように折りたたむことができる。折りたたむことにより、表示部９６３１を保護できるため、タブレット型端末９６００の耐久性を高めることができる。また、本発明の一態様の二次電池を用いた蓄電体９６３５は高容量、良好なサイクル特性を有するため、長期間に渡って長時間の使用ができるタブレット型端末９６００を提供できる。
【０３４０】
また、この他にも図２５（Ａ）および図２５（Ｂ）に示したタブレット型端末は、様々な情報（静止画、動画、テキスト画像など）を表示する機能、カレンダー、日付又は時刻などを表示部に表示する機能、表示部に表示した情報をタッチ入力操作又は編集するタッチ入力機能、様々なソフトウェア（プログラム）によって処理を制御する機能、等を有することができる。
【０３４１】
タブレット型端末の表面に装着された太陽電池９６３３によって、電力をタッチパネル、表示部、又は映像信号処理部等に供給することができる。なお、太陽電池９６３３は、筐体９６３０の片面又は両面に設けることができ、蓄電体９６３５の充電を効率的に行う構成とすることができる。
【０３４２】
また、図２５（Ｂ）に示す充放電制御回路９６３４の構成、および動作について図２６（Ｃ）にブロック図を示し説明する。図２５（Ｃ）には、太陽電池９６３３、蓄電体９６３５、ＤＣＤＣコンバータ９６３６、コンバータ９６３７、スイッチＳＷ１乃至ＳＷ３、表示部９６３１について示しており、蓄電体９６３５、ＤＣＤＣコンバータ９６３６、コンバータ９６３７、スイッチＳＷ１乃至ＳＷ３が、図２５（Ｂ）に示す充放電制御回路９６３４に対応する箇所となる。
【０３４３】
まず外光により太陽電池９６３３により発電がされる場合の動作の例について説明する。太陽電池で発電した電力は、蓄電体９６３５を充電するための電圧となるようＤＣＤＣコンバータ９６３６で昇圧又は降圧がなされる。そして、表示部９６３１の動作に太陽電池９６３３からの電力が用いられる際にはスイッチＳＷ１をオンにし、コンバータ９６３７で表示部９６３１に必要な電圧に昇圧又は降圧をすることとなる。また、表示部９６３１での表示を行わない際には、ＳＷ１をオフにし、ＳＷ２をオンにして蓄電体９６３５の充電を行う構成とすればよい。
【０３４４】
なお太陽電池９６３３については、発電手段の一例として示したが、特に限定されず、圧電素子（ピエゾ素子）や熱電変換素子（ペルティエ素子）などの他の発電手段による蓄電体９６３５の充電を行う構成であってもよい。例えば、無線（非接触）で電力を送受信して充電する無接点電力伝送モジュールや、また他の充電手段を組み合わせて行う構成としてもよい。
【０３４５】
図２６に、他の電子機器の例を示す。図２６において、表示装置８０００は、本発明の一態様に係る二次電池８００４を用いた電子機器の一例である。具体的に、表示装置８０００は、ＴＶ放送受信用の表示装置に相当し、筐体８００１、表示部８００２、スピーカ部８００３、二次電池８００４等を有する。本発明の一態様に係る二次電池８００４は、筐体８００１の内部に設けられている。表示装置８０００は、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池８００４に蓄積された電力を用いることもできる。よって、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時でも、本発明の一態様に係る二次電池８００４を無停電電源として用いることで、表示装置８０００の利用が可能となる。

【０３４６】
表示部８００２には、液晶表示装置、有機ＥＬ素子などの発光素子を各画素に備えた発光装置、電気泳動表示装置、ＤＭＤ（Ｄｉｇｉｔａｌ　Ｍｉｃｒｏｍｉｒｒｏｒ　Ｄｅｖｉｃｅ）、ＰＤＰ（Ｐｌａｓｍａ　Ｄｉｓｐｌａｙ　Ｐａｎｅｌ）、ＦＥＤ（Ｆｉｅｌｄ　Ｅｍｉｓｓｉｏｎ　Ｄｉｓｐｌａｙ）などの、半導体表示装置を用いることができる。
【０３４７】
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。
【０３４８】
図２６において、据え付け型の照明装置８１００は、本発明の一態様に係る二次電池８１０３を用いた電子機器の一例である。具体的に、照明装置８１００は、筐体８１０１、光源８１０２、二次電池８１０３等を有する。図２６では、二次電池８１０３が、筐体８１０１及び光源８１０２が据え付けられた天井８１０４の内部に設けられている場合を例示しているが、二次電池８１０３は、筐体８１０１の内部に設けられていても良い。照明装置８１００は、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池８１０３に蓄積された電力を用いることもできる。よって、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時でも、本発明の一態様に係る二次電池８１０３を無停電電源として用いることで、照明装置８１００の利用が可能となる。
【０３４９】
なお、図２６では天井８１０４に設けられた据え付け型の照明装置８１００を例示しているが、本発明の一態様に係る二次電池は、天井８１０４以外、例えば側壁８１０５、床８１０６、窓８１０７等に設けられた据え付け型の照明装置に用いることもできるし、卓上型の照明装置などに用いることもできる。
【０３５０】
また、光源８１０２には、電力を利用して人工的に光を得る人工光源を用いることができる。具体的には、白熱電球、蛍光灯などの放電ランプ、ＬＥＤや有機ＥＬ素子などの発光素子が、上記人工光源の一例として挙げられる。
【０３５１】
図２６において、室内機８２００及び室外機８２０４を有するエアコンディショナーは、本発明の一態様に係る二次電池８２０３を用いた電子機器の一例である。具体的に、室内機８２００は、筐体８２０１、送風口８２０２、二次電池８２０３等を有する。図２６では、二次電池８２０３が、室内機８２００に設けられている場合を例示しているが、二次電池８２０３は室外機８２０４に設けられていても良い。或いは、室内機８２００と室外機８２０４の両方に、二次電池８２０３が設けられていても良い。エアコンディショナーは、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池８２０３に蓄積された電力を用いることもできる。特に、室内機８２００と室外機８２０４の両方に二次電池８２０３が設けられている場合、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時でも、本発明の一態様に係る二次電池８２０３を無停電電源として用いることで、エアコンディショナーの利用が可能となる。
【０３５２】
なお、図２７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。
【０３５３】
図２７において、電気冷凍冷蔵庫８３００は、本発明の一態様に係る二次電池８３０４を用いた電子機器の一例である。具体的に、電気冷凍冷蔵庫８３００は、筐体８３０１、冷蔵室用扉８３０２、冷凍室用扉８３０３、二次電池８３０４等を有する。図２７では、二次電池８３０４が、筐体８３０１の内部に設けられている。電気冷凍冷蔵庫８３００は、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池８３０４に蓄積された電力を用いることもできる。よって、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時

でも、本発明の一態様に係る二次電池８３０４を無停電電源として用いることで、電気冷凍冷蔵庫８３００の利用が可能となる。

【０３５４】

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

【０３５５】

上述の電子機器の他、本発明の一態様の二次電池はあらゆる電子機器に搭載することができる。本発明の一態様により、二次電池のサイクル特性が良好となる。また、本発明の一態様によれば、高容量の二次電池とすることができ、よって、二次電池自体を小型軽量化することができる。そのため本発明の一態様である二次電池を、本実施の形態で説明した電子機器に搭載することで、より長寿命で、より軽量な電子機器とすることができる。本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて実施することが可能である。

【０３５６】

（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。

【０３５７】

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

【０３５８】

図２７において、本発明の一態様である二次電池を用いた車両を例示する。図２７（Ａ）に示す自動車８４００は、走行のための動力源として電気モーターを用いる電気自動車である。または、走行のための動力源として電気モーターとエンジンを適宜選択して用いることが可能なハイブリッド自動車である。本発明の一態様を用いることで、航続距離の長い車両を実現することができる。また、自動車８４００は二次電池を有する。二次電池は、車内の床部分に対して、図１２（Ｃ）および図１２（Ｄ）に示した二次電池のモジュールを並べて使用すればよい。また、図１７に示す二次電池を複数組み合わせた電池パックを車内の床部分に対して設置してもよい。二次電池は電気モーター８４０６を駆動するだけでなく、ヘッドライト８４０１やルームライト（図示せず）などの発光装置に電力を供給することができる。

【０３５９】

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。

【０３６０】

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ーの規格等は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。
【０３６１】
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。
【０３６２】
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。
【０３６３】
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。
【０３６４】
本発明の一態様によれば、二次電池のサイクル特性が良好となり、二次電池の容量を大きくすることができる。よって、二次電池自体を小型軽量化することができる。二次電池自体を小型軽量化できれば、車両の軽量化に寄与するため、航続距離を向上させることができる。また、車両に搭載した二次電池を車両以外の電力供給源としても用いることもできる。この場合、例えば電力需要のピーク時に商用電源を用いることを回避することができる。電力需要のピーク時に商用電源を用いることを回避できれば、省エネルギー、および二酸化炭素の排出の削減に寄与することができる。また、サイクル特性が良好であれば二次電池を長期に渡って使用できるため、コバルトをはじめとする希少金属の使用量を減らすことができる。
【０３６５】
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】
【０３６６】
本実施例では、本発明の一態様である正極活物質を作製し、該正極活物質についてＳＴＥＭで観察した結果、ＴＥＭ像を高速フーリエ変換した結果、およびエネルギー分散型Ｘ線解析（ＥＤＸ）した結果について説明する。また、該正極活物質を用いた二次電池の特性を評価した結果について説明する。
【０３６７】
［正極活物質の作製］
≪サンプル０１≫
本実施例では、サンプル０１の正極活物質として、第１の領域が有するリチウムと第１の遷移金属の複合酸化物として、コバルト酸リチウムを有し、第２の領域が有する、第２の遷移金属の酸化物として、チタン酸リチウムを有し、第３の領域が有する、典型元素の酸化物として、酸化マグネシウムを有するものを作製した。
【０３６８】
本実施例では、出発原料としてコバルト酸リチウム粒子（日本化学工業株式会社製、商品名：Ｃ―２０Ｆ）を用いた。そのため本実施例では、実施の形態１で説明したステップＳ１２およびステップＳ１３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２０μｍであり、ＸＰＳで分析可能な領域にフッ素、マグネシウム、カルシウム、ナトリウム、シリコン、硫黄、リンを含むコバルト酸リチウム粒子である。

【０３６９】
次に、ステップＳ１４としてマグネシウムとフッ素を含むコバルト酸リチウム粒子にゾルゲル法によりチタンを含む材料を被覆した。具体的には、イソプロパノールにＴＴＩＰを溶解し、ＴＴＩＰのイソプロパノール溶液を作製した。そして該溶液に、コバルト酸リチウム粒子を混合した。ＴＴＩＰがマグネシウムとフッ素を含むコバルト酸リチウムに対して０．０１ｍｌ／ｇとなるように混合した。
【０３７０】
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が混合された混合液を、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。
【０３７１】
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。
【０３７２】
回収した残渣を、７０℃で１時間、真空乾燥した。
【０３７３】
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、乾燥雰囲気の流量は１０Ｌ／ｍｉｎとし、８００℃（昇温２００℃／時間）、保持時間２時間で加熱した。
【０３７４】
次に、加熱された粒子を室温まで冷却した。保持温度から室温までの降温時間は１０～１５時間とした。その後、解砕処理を行った。解砕処理は、ふるいにかけることにより行い、ふるいは目開きが５３μｍのものを用いた。
【０３７５】
最後に冷却された粒子を回収し、サンプル０１の正極活物質を得た。
【０３７６】
≪サンプル０２≫
サンプル０２は比較例として、チタンを含む材料を被覆せずに、マグネシウムとフッ素を有するコバルト酸リチウム粒子を加熱して作製した。
【０３７７】
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。
【０３７８】
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１０Ｌ／ｍｉｎとして行った。
【０３７９】
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。
【０３８０】
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被覆層を有する正極活物質であることが推測された。
【０３８１】
≪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被覆層を形成した後、加熱を行って作製した。
【０３８２】
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。
【０３８３】
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被覆層を形成し、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。
【０３８４】
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被覆層を有する正極活物質であることが推測された。
【０３８５】
≪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。
【０３８６】
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。
【０３８７】
サンプル０４は、被覆層をもたない正極活物質である。
【０３８８】
≪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。
【０３８９】
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。
【０３９０】
サンプル０１からサンプル０５までの条件を表１に示す。
【０３９１】
【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	LiCoO2+Mg+F、加熱なし

【０３９２】
［ＳＴＥＭ］
得られたサンプル０１の正極活物質を、電子顕微鏡（日本電子株式会社製ＪＥＭ―ＡＲＭ２００Ｆ、加速電圧２００ｋＶ）で観察した。得られた電子顕微鏡像を図２８に示す。図２８に示すように、正極活物質は３つの異なる領域、第１の領域１０１と、第２の領域１０２と、第３の領域１０３を有していると考えられた。第３の領域１０３は、第１の領域１０１と第２の領域１０２よりも明るい領域として観察された。また第１の領域１０１と第２の領域１０２の結晶の配向が一部で一致し、第２の領域１０２と第３の領域１０３の結晶の配向が一部で一致した。
【０３９３】
［ＳＴＥＭ―ＦＦＴ］
図２８に示すＳＴＥＭ像中の１０３ＦＦＴで示す領域の、ＦＦＴ（高速フーリエ変換）像を図２９（Ａ１）に示した。図２９（Ａ２）は、図２９（Ａ１）の中心点Ｏを十字で示し、輝点Ａ、Ｂ、Ｃを丸で囲って示した図である。同様に、１０２ＦＦＴで示す領域のＦＦＴ像を図２９（Ｂ１）に示した。図２９（Ｂ２）は、図２９（Ｂ１）の中心点Ｏを十字で

示し、輝点Ａ、Ｂ、Ｃを丸で囲って示した図である。また１０３ＦＦＴで示す領域のＦＦＴ像を図２９（Ｃ１）に示した。図２９（Ｃ２）は、図２９（Ｃ１）の中心点Ｏを十字で示し、輝点Ａ、Ｂ、Ｃを丸で囲って示した図である。

【０３９４】

図２９（Ａ２）に示した輝点Ａと中心点Ｏ間の距離は、ｄ　＝　０．２５６ｎｍであった。輝点Ｂと中心点Ｏ間の距離は、ｄ　＝　０．２４１ｎｍであった。輝点Ｃと中心点Ｏ間の距離は、ｄ　＝　０．２０９ｎｍであった。また、∠ＣＯＡ＝１２１°、∠ＣＯＢ＝５２°、∠ＡＯＢ＝６９°であった。これらの結果から、１０３ＦＦＴで示す領域は酸化マグネシウム（ＭｇＯ、立方晶）であることが推察された。

【０３９５】

同様に、図２９（Ｂ２）に示した輝点Ａと中心点Ｏ間の距離は、ｄ＝　０．２３８ｎｍであった。輝点Ｂと中心点Ｏ間の距離は、ｄ＝０．２２５ｎｍであった。輝点Ｃと中心点Ｏ間の距離は、ｄ＝０．１９８ｎｍであった。また、∠ＣＯＡ＝１２３°、∠ＣＯＢ＝５２°、∠ＡＯＢ＝７１°であった。これらの結果から、１０２ＦＦＴで示す領域はチタン酸リチウム（$LiTiO_2$、立方晶）であることが推察された。

【０３９６】

図２９（Ｃ２）に示した輝点Ａと中心点Ｏ間の距離は、ｄ＝０．２４０ｎｍであった。輝点Ｂと中心点Ｏ間の距離は、ｄ＝０．２３５ｎｍであった。輝点Ｃと中心点Ｏ間の距離は、ｄ＝０．１９６ｎｍであった。また、∠ＣＯＡ＝１２６°、∠ＣＯＢ＝５２°、∠ＡＯＢ＝７４°であった。これらの結果から、１０３ＦＦＴで示す領域はコバルト酸リチウム（$LiCoO_2$、Ｒｈｏｍｂｏｈｅｄｒａｌ）であることが推察された。

【０３９７】

［ＥＤＸ］

またサンプル０１の正極活物質の、高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡法（ＨＡＡＤＦ―ＳＴＥＭ）像およびＥＤＸを用いた元素マッピング像を図３０に示す。図３０（Ａ１）はＨＡＡＤＦ―ＳＴＥＭ像、図３０（Ａ２）は酸素原子マッピング像、図３０（Ｂ１）はコバルト原子マッピング像、図３０（Ｂ２）はフッ素原子マッピング像、図３０（Ｃ１）はチタン原子マッピング像、図３０（Ｃ２）はマグネシウム原子マッピング像である。

【０３９８】

図３０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。

【０３９９】

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

【０４００】

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

【０４０１】

［ＥＤＸ線状分析］

また、サンプル０１の正極活物質の表面近傍の断面について、ＴＥＭ―ＥＤＸで線状分析を行った結果を図３２に示す。図３２はサンプル０１の正極活物質の外と粒子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０ｎｍは正極活物質の外、距離１４ｎｍは粒子の内部である。ＥＤＸは分析領域が広がりがちなため、電子線照射の中心だけでなくその周囲の元素も検出される場合がある。

【０４０２】

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

【０４０３】

なお図３２ではフッ素はほとんど検出されなかったが、これはＥＤＸでは軽元素であるフッ素が検出されにくいためと考えられた。

【０４０４】

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

【０４０５】

また図３２のグラフでは、酸素の検出量は距離４ｎｍ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、０．５O_{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。

【０４０６】

本実施例において、距離４ｎｍ以上１４ｎｍ以下の範囲の酸素の検出量の平均O_{ave}は６７４．２であった。６７４．２の５０％である３３７．１に最も近い測定値を示した測定点のｘ軸は、距離１．７１ｎｍであった。そこで、本実施例では図３２のグラフにおける距離１．７１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。

【０４０７】

正極活物質粒子の表面が図３１中では距離１．７１ｎｍであるとすると、マグネシウムのピークは正極活物質粒子の表面から０．７２ｎｍ、チタンのピークは表面から１．００ｎｍであった。

【０４０８】

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４．４２ｎｍ、つまり正極活物質粒子の表面から２．７１ｎｍまででであった。距離４．５７ｎｍ以上、つまり正極活物質粒子の表面から２．８６ｎｍ以上の深さでは、マグネシウムの測定値はピークの１／５未満であった。そのため、サンプル０１は、表面から深さ方向に２．７１ｎｍまでは第３の領域であることが明らかとなった。

【０４０９】

また、チタン濃度がピークの１／２以上であるのは距離２．１４ｎｍから距離３．４２ｎｍまででであった。つまり正極活物質粒子の表面から０．４３ｎｍ以上１．７１ｎｍ以下の範囲が第２の領域であることが明らかとなった。

【０４１０】

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

【０４１１】

［二次電池の作製］

上記で作製したサンプル０１～サンプル０５の正極活物質を用いた、ＣＲ２０３２タイプ（直径２０ｍｍ高さ３．２ｍｍ）のコイン型の二次電池を作製した。

【０４１２】

正極には、上記で正極活物質（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用いた。

【０４１３】
対極にはリチウム金属を用いた。
【０４１４】
電解液が有する電解質には、１ｍｏｌ／Ｌの六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）を用い、電解液には、エチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）がＥＣ：ＤＥＣ＝３：７（体積比）、ビニレンカーボネート（ＶＣ）が２重量％で混合されたものを用いた。
【０４１５】
正極缶及び負極缶には、ステンレス（ＳＵＳ）で形成されているものを用いた。
【０４１６】
［充放電特性の評価］
次に、上記で作製したサンプル０１およびサンプル０５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４．６Ｖ（ＣＣＣＶ，０．５Ｃ—０．０１Ｃ）、放電は２．５Ｖ（ＣＣ，０．５Ｃ）で、それぞれ２０サイクル充放電を行った。
【０４１７】
図３３に、サンプル０１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３３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。
【０４１８】
図３４に、比較例のサンプル０５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。
【０４１９】
［サイクル特性の評価］
≪充電４．４Ｖ≫
サンプル０１およびサンプル０５の二次電池について、４．４Ｖ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４．４Ｖ（ＣＣＣＶ，０．５Ｃ—０．０１Ｃ）、放電は２．５Ｖ（ＣＣ，０．５Ｃ）で行った。
【０４２０】
図３５に、充電４．４Ｖ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０１、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。
【０４２１】
≪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—０．０１Ｃ）、放電は２．５Ｖ（ＣＣ，０．５Ｃ）で行った。
【０４２２】
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。
【０４２３】
このように、本発明の一態様の正極活物質の構成は、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】

【０４２４】
本実施例では、チタンとマグネシウムを含む被覆層を有する正極活物質について、出発原料のＬｉ／第１の遷移金属比を変化させて作製し、特性を評価した結果を示す。
【０４２５】
［正極活物質の作製］
本実施例では、第１の遷移金属としてコバルトを用いた、サンプル１１～サンプル１７、サンプル２１～サンプル２８、サンプル３１～サンプル４０の正極活物質を用意した。各サンプルの作製方法および条件は以下の通りとした。
【０４２６】
≪サンプル１１～１７≫
まず、出発原料となるリチウム源、コバルト源、マグネシウム源およびフッ素源をそれぞれ秤量した。本実施例ではリチウム源として炭酸リチウム、コバルト源として酸化コバルト、マグネシウム源として酸化マグネシウム、フッ素源およびリチウム源としてフッ化リチウムを用いた。
【０４２７】
このとき、
サンプル１１は、出発原料のＬｉ／Ｃｏ比が１．００となるように秤量した。
サンプル１２は、出発原料のＬｉ／Ｃｏ比が１．０３となるように秤量した。
サンプル１３は、出発原料のＬｉ／Ｃｏ比が１．０５となるように秤量した。
サンプル１４は、出発原料のＬｉ／Ｃｏ比が１．０６となるように秤量した。
サンプル１５は、出発原料のＬｉ／Ｃｏ比が１．０７となるように秤量した。
サンプル１６は、出発原料のＬｉ／Ｃｏ比が１．０８となるように秤量した。
サンプル１７は、出発原料のＬｉ／Ｃｏ比が１．１３となるように秤量した。
【０４２８】
また、サンプル１１～サンプル１７に共通して、出発原料に含まれるコバルトの原子数を１としたときに、マグネシウムの原子数が０．０１、フッ素の原子数が０．０２となるように秤量した。
【０４２９】
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。
【０４３０】
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、乾燥雰囲気の流量は１０Ｌ／ｍｉｎとした。
【０４３１】
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。
【０４３２】
次に、２－プロパノールに、正極活物質重量当たりのＴＴＩＰが０．０１ｍｌ／ｇとなるようＴＴＩＰを加えて混合し、テトラ－ｉ－プロポキシチタンの２－プロパノール溶液を作製した。
【０４３３】
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。
【０４３４】
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。
【０４３５】
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。

【０４３６】
回収した残渣を、７０℃で１時間、真空乾燥した。
【０４３７】
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。
【０４３８】
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のものを用いた。
【０４３９】
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。
【０４４０】
≪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と同じものを用いた。このとき、
サンプル２１は、出発原料のＬｉ／Ｃｏ比が１．００となるように秤量した。
サンプル２２は、出発原料のＬｉ／Ｃｏ比が１．０３となるように秤量した。
サンプル２３は、出発原料のＬｉ／Ｃｏ比が１．０５となるように秤量した。
サンプル２４は、出発原料のＬｉ／Ｃｏ比が１．０６となるように秤量した。
サンプル２５は、出発原料のＬｉ／Ｃｏ比が１．０７となるように秤量した。
サンプル２６は、出発原料のＬｉ／Ｃｏ比が１．０８となるように秤量した。
サンプル２７は、出発原料のＬｉ／Ｃｏ比が１．１３となるように秤量した。
【０４４１】
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。
【０４４２】
≪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。
【０４４３】
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。
【０４４４】
焼成温度の他は、サンプル２３と同様に作製した。
【０４４５】
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被覆層を有する正極活物質であることが推測された。
【０４４６】
≪サンプル３１～４０≫
サンプル３１～サンプル４０は、比較例として、チタン含む被覆層を形成せずに作製した。
【０４４７】
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、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。
【０４４８】
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。
【０４４９】
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。
【０４５０】
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、乾燥雰囲気の流量は１０Ｌ／ｍｉｎとした。
【０４５１】
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。
【０４５２】
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。
【０４５３】
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のものを用いた。
【０４５４】
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。
【０４５５】
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２に示す。
【０４５６】

【表２】

	Li/Co	TTIP	焼成温度
Sample11	1.00		
Sample12	1.03		
Sample13	1.05		
Sample14	1.06	0.01ml/g	1000℃
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℃
Sample25	1.07		
Sample26	1.08		
Sample27	1.13		
Sample28	1.05	0.02ml/g	950℃
Sample31	1.00		
Sample32	1.01		
Sample33	1.02		
Sample34	1.03		
Sample35	1.035	–	1000℃
Sample36	1.04		
Sample37	1.051		
Sample38	1.061		
Sample39	1.081		
Sample40	1.130		

【０４５７】

［ＸＰＳ］

サンプル１１～サンプル１７、サンプル２１～サンプル２８、サンプル３１～サンプル４０の正極活物質について、ＸＰＳ分析を行った。サンプル１１～サンプル１６のＸＰＳ分析の結果を表３、サンプル２１～サンプル２６のＸＰＳ分析の結果を表４、サンプル３１～サンプル４０のＸＰＳ分析の結果を表５に示す。なお、表３～表５では各元素の濃度は、コバルトを１としたときの相対値で示した。

【０４５８】

【表３】

		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

【０４５９】
【表４】

	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

【０４６０】
【表５】

	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

【０４６１】
また表３～表５の分析結果から、マグネシウム濃度とチタン濃度について抽出したグラフを図３７に示す。図３７（Ａ）はＬｉ／Ｃｏ比とマグネシウム濃度のグラフ、図３７（Ｂ）はＬｉ／Ｃｏ比とチタン濃度のグラフである。
【０４６２】
まず図３７（Ａ）のサンプル３１～サンプル４０から、チタンを含む被覆層をもたない場合、Ｌｉ／Ｃｏ比が１．００以上１．０５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ＸＰＳで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１．０６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。
【０４６３】
また図３７（Ａ）のサンプル１１～サンプル１６およびサンプル２１～サンプル２６から、チタンを含む被覆層を有すると、有さない場合よりもＸＰＳで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。
【０４６４】
さらに、Ｌｉ／Ｃｏ比が１．０６の場合、チタンを含む被覆層を有さない場合はＸＰＳで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、チタンを含む被覆層を

有するサンプルではＸＰＳで検出可能な範囲のマグネシウム濃度が高かった。つまり、チタンを含む被覆層を形成することで、Ｌｉ／Ｃｏ比が高い場合でも、マグネシウムの偏析が十分に起こることが明らかとなった。

【０４６５】

なおチタンを含む被覆層を有しても、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、チタンを含む被覆層を有しても、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。

【０４６６】

［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。

【０４６７】

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。

【０４６８】

図３８（Ａ）に、正極活物質あたりの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３０（Ｂ）に正極活物質あたりの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。

【０４６９】

図３８（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。

【０４７０】

また図３８（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以下のサンプルは極めて良好なサイクル特性を示した。

【０４７１】

図３９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。

【０４７２】

図３９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。

【０４７３】

≪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４０に示す。

【０４７４】

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。

【０４７５】

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）で混合した他は、サンプル２１～サンプル２６を用いた二次電池と同様に作製し評価した。

【０４７６】

図４０から明らかなように、サンプル２１～サンプル２４、およびサンプル２８は良好なサイクル特性を示した。中でも、サンプル２８は極めて良好なサイクル特性を示した。サンプル２８では、５０サイクル後の放電容量維持率は８５％以上であった。

【０４７７】

一方、Ｌｉ／Ｃｏ比が１．０７および１．０８であるサンプル２５およびサンプル２６は、比較的早い段階から放電容量維持率が悪化していた。

【０４７８】

以上の結果から、正極活物質重量あたりのＴＴＩＰが０．０２ｍｌ／ｇの場合、好ましいＬｉ／Ｃｏ比の範囲は１．００以上１．０７未満であることが明らかとなった。さらに、Ｌｉ／Ｃｏ比の範囲が１．０５以上１．０６以下であると極めて良好なサイクル特性を示すことが明らかとなった。

【０４７９】

図４０で極めて良好なサイクル特性を示したサンプル２８、サンプル２４、および比較的早い段階で悪化がみられたサンプル２５を用いた二次電池の、充放電カーブを図４１に示す。

【０４８０】

図４１（Ａ）はサンプル２８、図４１（Ｂ）はサンプル２４、図４１（Ｃ）はサンプル２５を用いた二次電池の充放電カーブである。それぞれ５０回充放電を繰り返した結果を重ねて示した。図中の矢印のように、１サイクル目から５０サイクル目に向かって充放電容量が減少している。

【０４８１】

図４１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２８およびサンプル２４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４１（Ｃ）のサンプル２５と比較して、図４１（Ａ）および図４１（Ｂ）のサンプル２８およびサンプル２４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３】

【０４８２】

本実施例では、実施例２で作製したサンプル２４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。

【０４８３】

サンプル２４は、Ｌｉ／Ｃｏ＝１．０６、正極活物質重量当たりのＴＴＩＰが０．０２ｍｌ／ｇとなるよう作製したサンプルである。サンプル２４のＳＥＭ像を図４２（Ａ）に示す。図４２（Ａ）の一部を拡大した像を図４２（Ｂ）および図４２（Ｃ）に示す。

【０４８４】

図４２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。

【０４８５】

次に、サンプル２４の正極活物質についてＳＥＭ―ＥＤＸを用いて分析した結果を図４３に示す。図４３（Ａ－１）は正極活物質表層部のＳＥＭ像、図４３（Ａ－２）はチタンのマッピング、図４３（Ｂ－１）はマグネシウムのマッピング、図４３（Ｂ－２）は酸素のマッピング、図４３（Ｃ－１）はアルミニウムのマッピング、図４３（Ｃ－２）はコバルトのマッピングである。

【０４８６】

図４３（Ａ－１）、図４３（Ａ－２）、図４３（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。

【０４８７】

そのため、サンプル２４は、第３の領域１０３上に、チタンおよびマグネシウムを有する凸状の第５の領域１０５を有する正極活物質であることが確認された。

【０４８８】

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条件の一つである。そのため表層部に第５の領域が存在しても、または第５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。

【０４８９】

以上の実施例１乃至実施例３の結果から、チタンを含む被覆層を形成することで、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、チタンを含む被覆層を形成することで、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５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。

【符号の説明】

【０４９０】

１００　正極活物質
１０１　第１の領域
１０２　第２の領域
１０３　第３の領域
１０４　第４の領域
１０５　第５の領域
１０６　クラック
１１０　粒子
１１１　領域
１１２　層
１１４　層
１２０　粒子
１２１　領域
１２２　層
１２４　酸化コバルト層
１２５　層
２００　活物質層
２００ｋＶ　加速電圧
２０１　グラフェン化合物
２１１ａ　正極
２１１ｂ　負極
２１２ａ　リード
２１２ｂ　リード
２１４　セパレータ
２１５ａ　接合部
２１５ｂ　接合部
２１７　固定部材
２５０　電池
２５１　外装体
２６１　部
２６２　シール部
２６３　シール部
２７１　稜線
２７２　谷線

２７３　空間
３００　二次電池
３０１　正極缶
３０２　負極缶
３０３　ガスケット
３０４　正極
３０５　正極集電体
３０６　正極活物質層
３０７　負極
３０８　負極集電体
３０９　負極活物質層
３１０　セパレータ
５００　二次電池
５０１　正極集電体
５０２　正極活物質層
５０３　正極
５０４　負極集電体
５０５　負極活物質層
５０６　負極
５０７　セパレータ
５０８　電解液
５０９　外装体
５１０　正極リード電極
５１１　負極リード電極
６００　二次電池
６０１　正極キャップ
６０２　電池缶
６０３　正極端子
６０４　正極
６０５　セパレータ
６０６　負極
６０７　負極端子
６０８　絶縁板
６０９　絶縁板
６１１　ＰＴＣ素子
６１２　安全弁機構
６１３　導電板
６１４　導電板
６１５　モジュール
６１６　導線
６１７　温度制御装置
９００　回路基板
９１０　ラベル
９１１　端子
９１２　回路
９１３　二次電池
９１４　アンテナ
９１５　アンテナ
９１６　層
９１７　層

９１８　アンテナ
９２０　表示装置
９２１　センサ
９２２　端子
９３０　筐体
９３０ａ　筐体
９３０ｂ　筐体
９３１　負極
９３２　正極
９３３　セパレータ
９５０　捲回体
９５１　端子
９５２　端子
９８０　二次電池
９８１　フィルム
９８２　フィルム
９９３　捲回体
９９４　負極
９９５　正極
９９６　セパレータ
９９７　リード電極
９９８　リード電極
７１００　携帯表示装置
７１０１　筐体
７１０２　表示部
７１０３　操作ボタン
７１０４　二次電池
７２００　携帯情報端末
７２０１　筐体
７２０２　表示部
７２０３　バンド
７２０４　バックル
７２０５　操作ボタン
７２０６　入出力端子
７２０７　アイコン
７３００　表示装置
７３０４　表示部
７４００　携帯電話機
７４０１　筐体
７４０２　表示部
７４０３　操作ボタン
７４０４　外部接続ポート
７４０５　スピーカ
７４０６　マイク
７４０７　二次電池
７４０８　リード電極
７４０９　集電体
７５００　電子タバコ
７５０１　アトマイザ
７５０２　カートリッジ

７５０４　二次電池
８０００　表示装置
８００１　筐体
８００２　表示部
８００３　スピーカ部
８００４　二次電池
８０２１　充電装置
８０２２　ケーブル
８０２４　二次電池
８１００　照明装置
８１０１　筐体
８１０２　光源
８１０３　二次電池
８１０４　天井
８１０５　側壁
８１０６　床
８１０７　窓
８２００　室内機
８２０１　筐体
８２０２　送風口
８２０３　二次電池
８２０４　室外機
８３００　電気冷凍冷蔵庫
８３０１　筐体
８３０２　冷蔵室用扉
８３０３　冷凍室用扉
８３０４　二次電池
８４００　自動車
８４０１　ヘッドライト
８４０６　電気モーター
８５００　自動車
８６００　スクータ
８６０１　サイドミラー
８６０２　二次電池
８６０３　方向指示灯
８６０４　座席下収納
９６００　タブレット型端末
９６２５　スイッチ
９６２６　スイッチ
９６２７　電源スイッチ
９６２８　操作スイッチ
９６２９　留め具
９６３０　筐体
９６３０ａ　筐体
９６３０ｂ　筐体
９６３１　表示部
９６３３　太陽電池
９６３４　充放電制御回路
９６３５　蓄電体
９６３６　ＤＣＤＣコンバータ

９６３７　　コンバータ
９６４０　　可動部

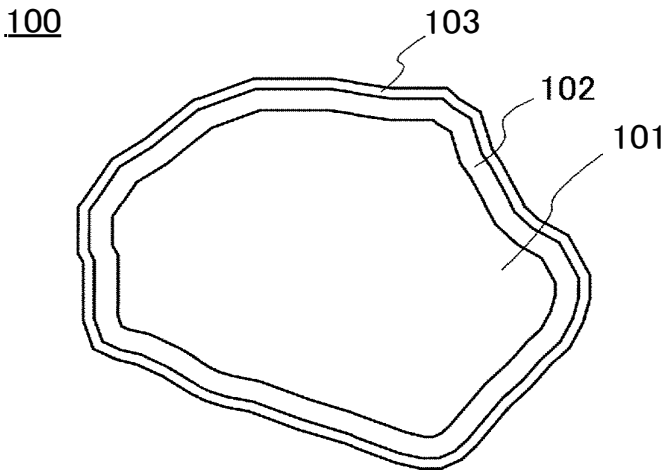
【書類名】特許請求の範囲
【請求項１】
正極活物質であって、
前記正極活物質は、第１の領域と、第２の領域と、第３の領域と、を有し、
前記第１の領域は前記正極活物質の内部に存在し、前記第２の領域および前記第３の領域は正極活物質の表層部に存在し、
前記第３の領域は、前記第２の領域よりも、前記正極活物質の表面に近い領域に存在し、
前記第１の領域はコバルト酸リチウムを有し、
前記第２の領域はチタン酸リチウムを有し、
前記第３の領域は酸化マグネシウムを有する正極活物質。
【請求項２】
請求項１において、
前記第１の領域と、前記第２の領域の結晶の配向が一部で一致し、
前記第２の領域と、前記第３の領域の結晶の配向が一部で一致する正極活物質。
【請求項３】
請求項２において、
前記第１の領域は、層状岩塩型の結晶構造を有し、
前記第２の領域は、岩塩型の結晶構造を有し、
前記第３の領域は、岩塩型の結晶構造を有する正極活物質。
【請求項４】
正極活物質であって、
前記正極活物質は、リチウムと、チタンと、コバルトと、マグネシウムと、酸素と、フッ素と、を有し、
前記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。
【請求項５】
請求項１乃至請求項４のいずれか一に記載の正極活物質を有する正極と、
負極と、を有する二次電池。
【請求項６】
リチウム源、第１の遷移金属源、マグネシウム源およびフッ素源を混合する工程と、
前記リチウム源、前記コバルト源、前記マグネシウム源および前記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、
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工程と、
第２の遷移金属のアルコキシドのアルコール溶液に、前記リチウムと、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撹拌する工程と、
混合液から沈殿物を回収する工程と、
回収された前記沈殿物を、酸素を有する雰囲気で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。
を有する正極活物質の作製方法。
【請求項７】
請求項６に記載の正極活物質の作製方法において、
前記リチウム源が有するリチウムの原子数と、前記第１の遷移金属源が有する第１の遷移金属の原子数の比が、１．００≦Ｌｉ／第１の遷移金属＜１．０７である、正極活物質の作製方法。
【請求項８】
請求項６または請求項７において、

前記フッ素源に含まれるフッ素と、前記マグネシウム源に含まれるマグネシウムの比は、
Ｍｇ：Ｆ＝１：ｘ（１．５≦ｘ≦４）
である、正極活物質の作製方法。
【請求項９】
請求項６乃至請求項８において、
前記マグネシウム源に含まれるマグネシウムは、
前記第１の遷移金属源に含まれる第１の遷移金属０．５原子％以上１．５原子％以下である正極活物質の作製方法。
【請求項１０】
請求項６乃至請求項９のいずれか一において、
前記第１の遷移金属は、ニッケル、マンガン、コバルトの少なくとも一である正極活物質の作製方法。
【請求項１１】
請求項６乃至請求項１０のいずれか一において、
前記第２の遷移金属のアルコキシドは、オルトチタン酸テトライソプロピルである正極活物質の作製方法。
【請求項１２】
請求項６乃至請求項１１のいずれか一に記載の作製方法により作製される正極活物質。

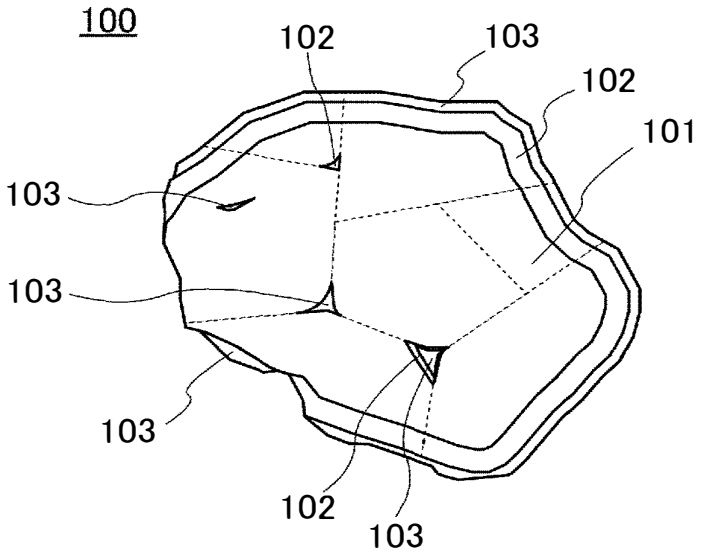
【書類名】要約書
【要約】
【課題】二次電池のサイクル特性を向上できる正極活物質、および該正極活物質の作製方法を提供する。
【解決手段】層状岩塩型の結晶構造を有する正極活物質の表面に、２種の被覆層を設ける。内側の被覆層はゾルゲル法等の被覆工程を経て形成し、外側の被覆層は加熱に伴う偏析によって形成する。２種の被覆層を１回の被覆工程で形成できるため、生産性のよい作製方法とすることができる。またエピタキシャル成長により外側の被覆層を形成させることができるため、結晶の配向が一致した、安定した被覆層を有する正極活物質とすることができる。
【選択図】図１

【書類名】図面
【図１】

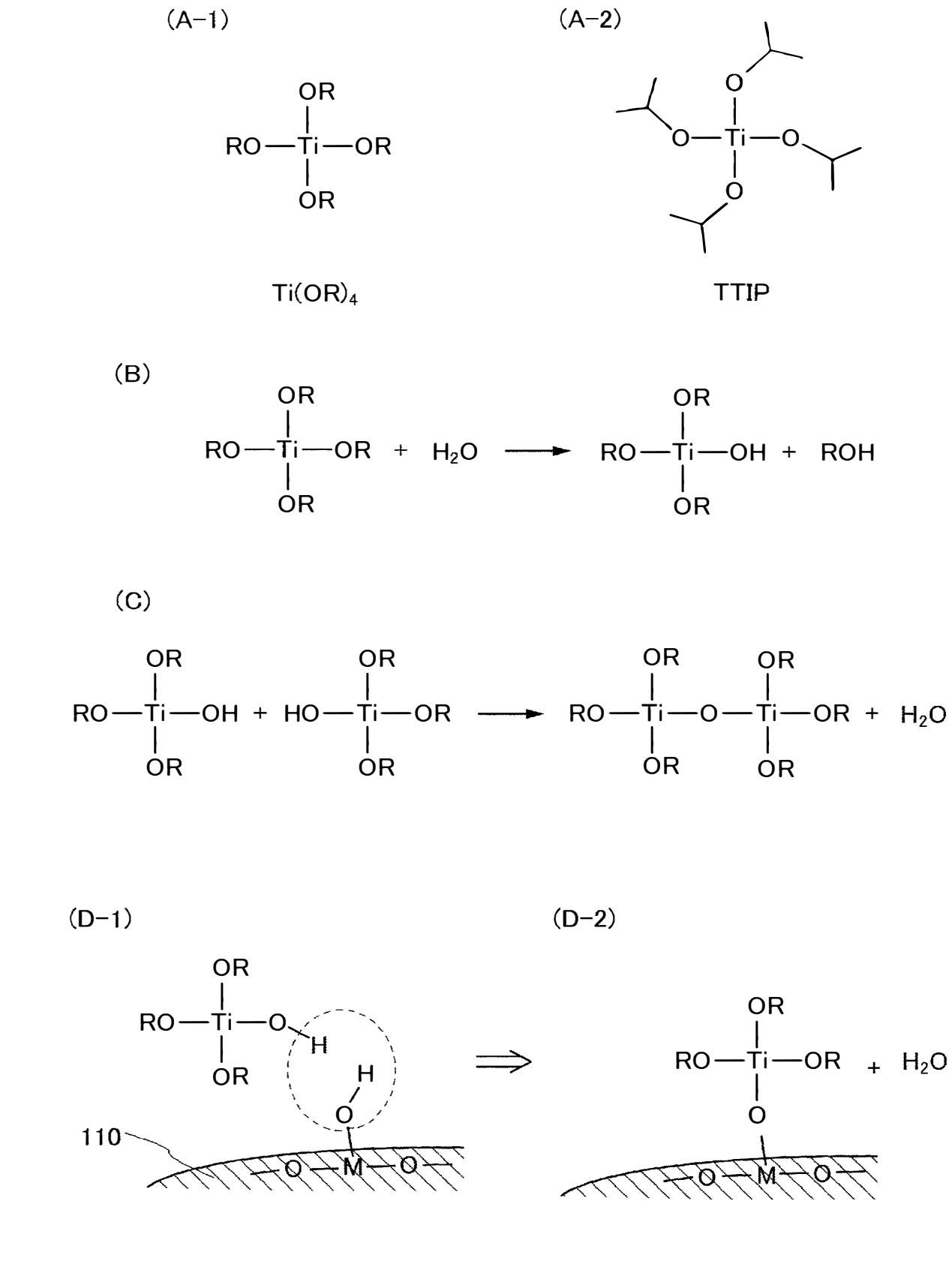
(A)



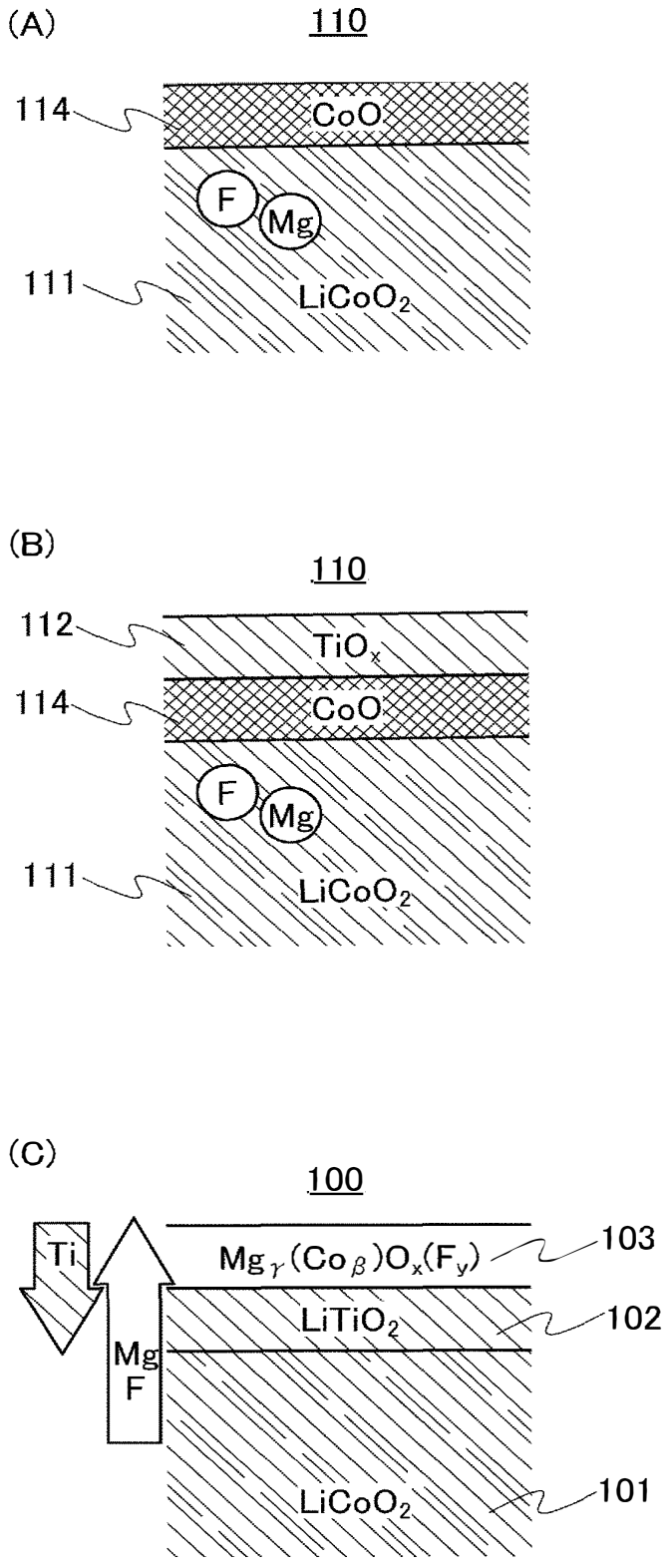
(B)



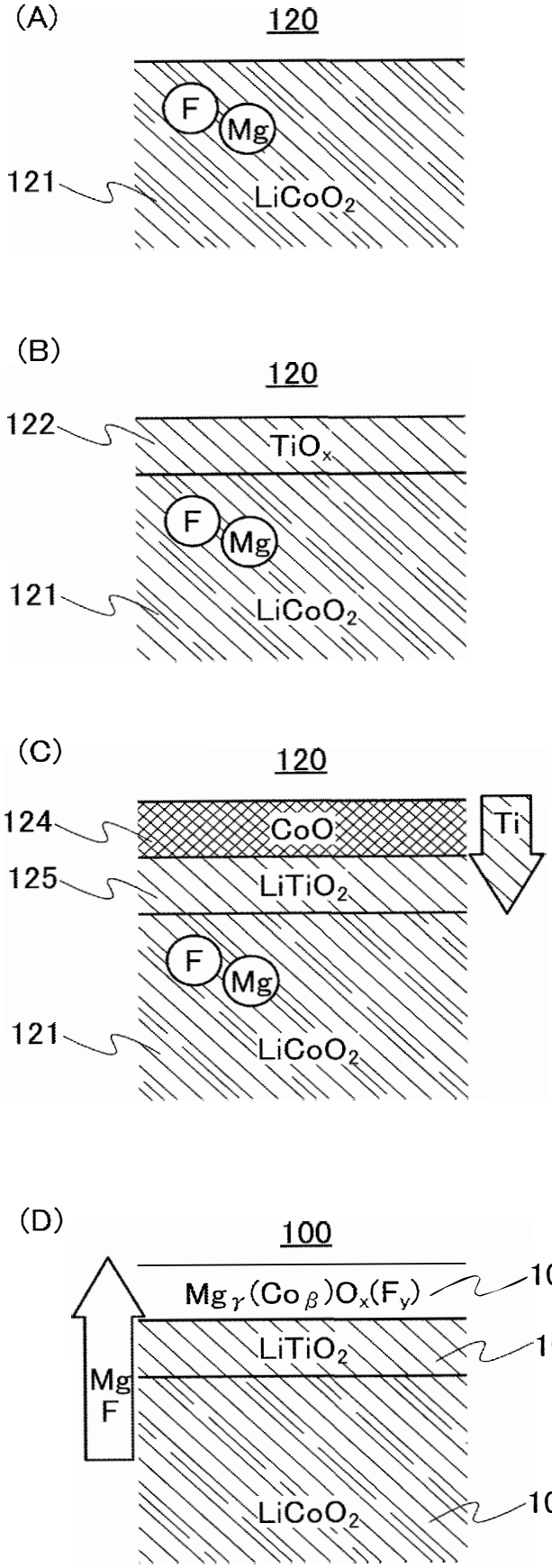
【図２】



【図３】

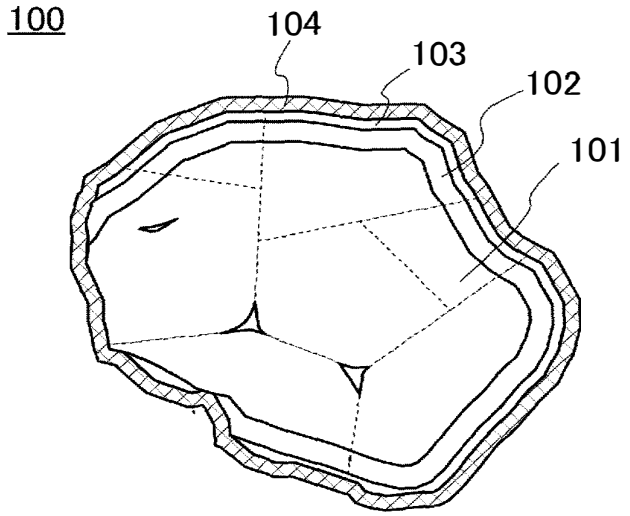

(A)
110
114
CoO
F
Mg
111
LiCoO2
(B)
110
112
TiOx
114
CoO
F
Mg
111
LiCoO2
(C)
100
Ti
Mg
F
Mgγ(Coβ)Ox(Fy)
103
LiTiO2
102
LiCoO2
101

【図４】

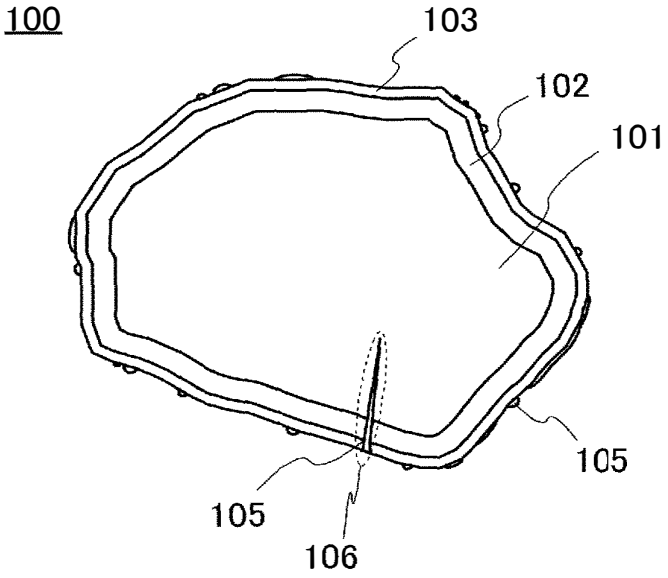

(A)
120
F
Mg
121
$LiCoO_2$
(B)
120
122
TiO_x
F
Mg
121
$LiCoO_2$
(C)
120
124
CoO
Ti
125
$LiTiO_2$
F
Mg
121
$LiCoO_2$
(D)
100
$Mg_\gamma(Co_\beta)O_x(F_y)$
103
$LiTiO_2$
102
Mg
F
$LiCoO_2$
101

【図５】

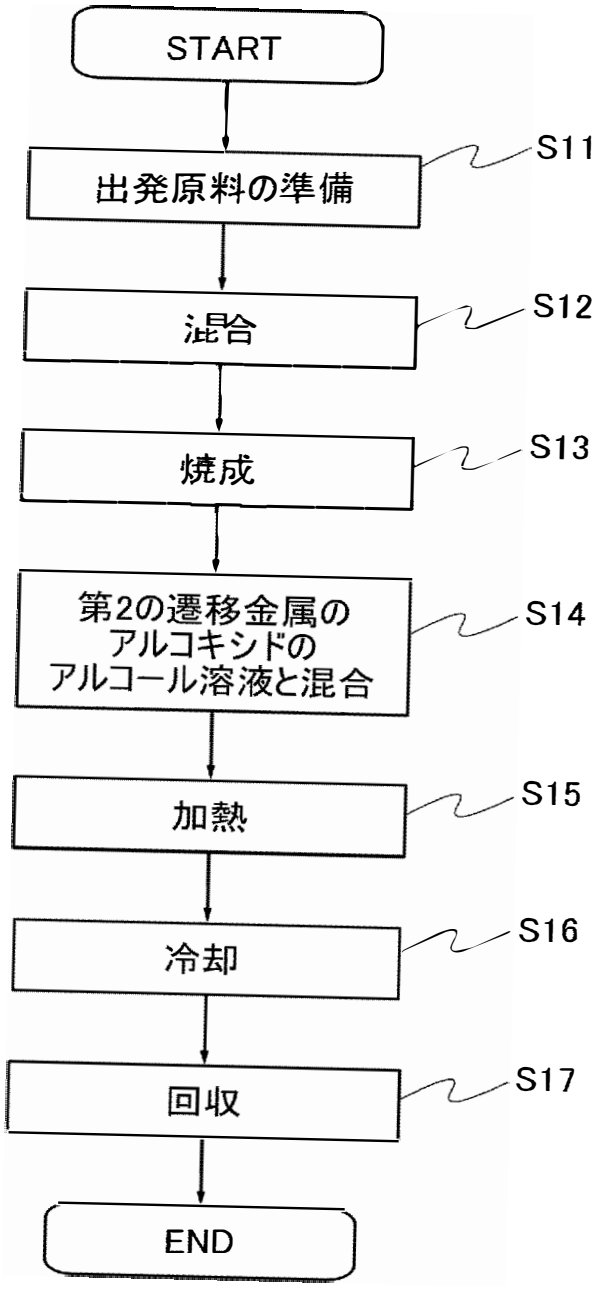
(A)



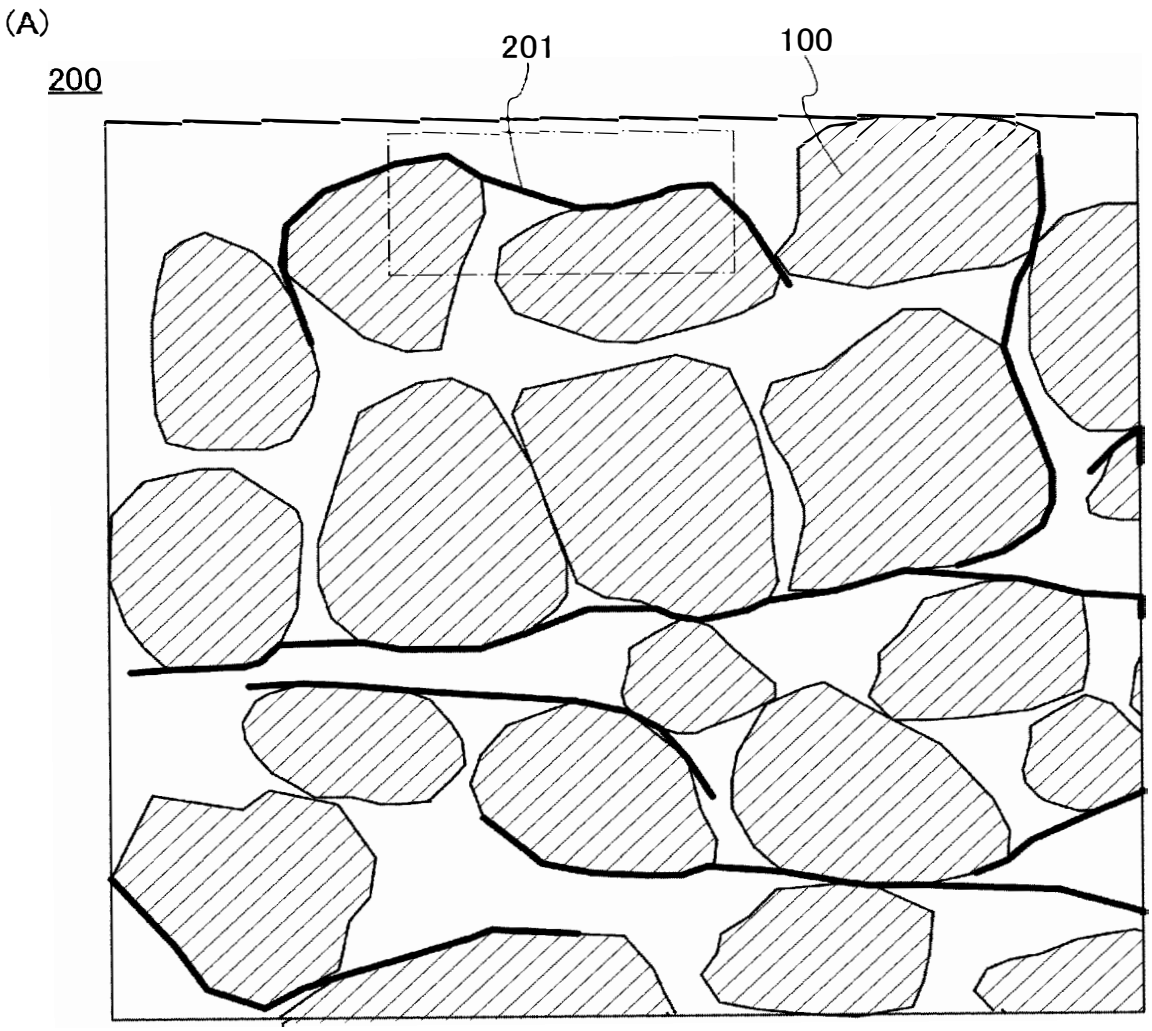
(B)



【図６】

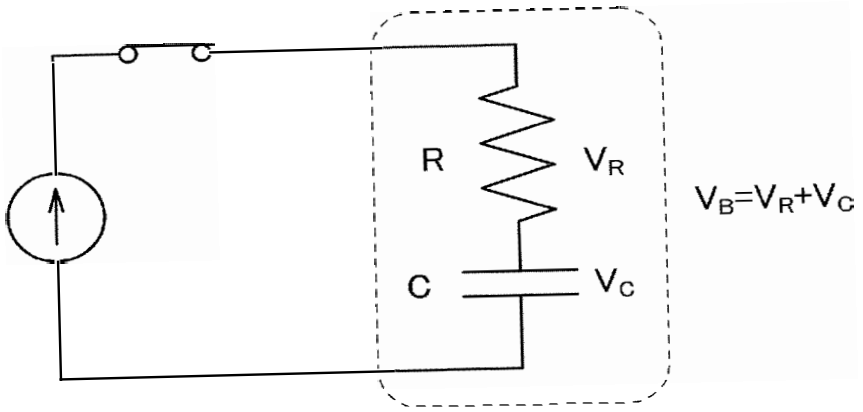

START
出発原料の準備
S11
混合
S12
焼成
S13
第2の遷移金属の
アルコキシドの
アルコール溶液と混合
S14
加熱
S15
冷却
S16
回収
S17
END

【図７】

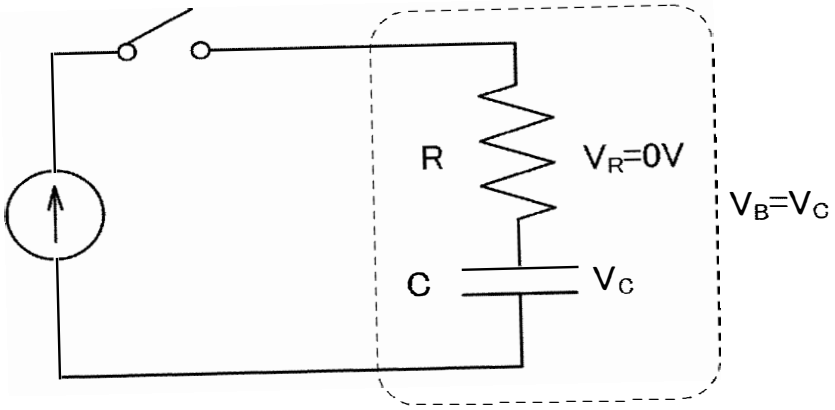


【図８】

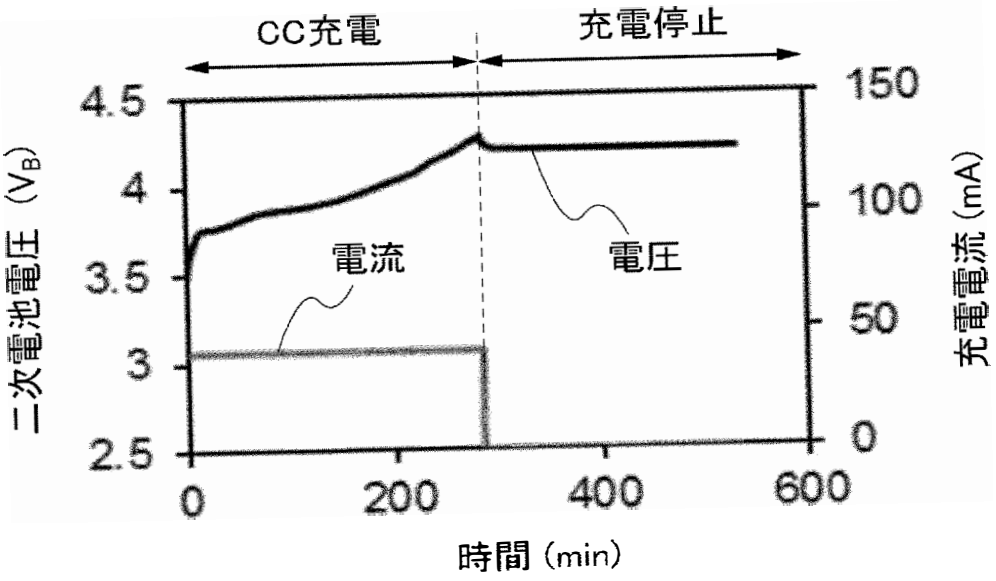
(A)


R
V_R
C
V_C
$V_B=V_R+V_C$

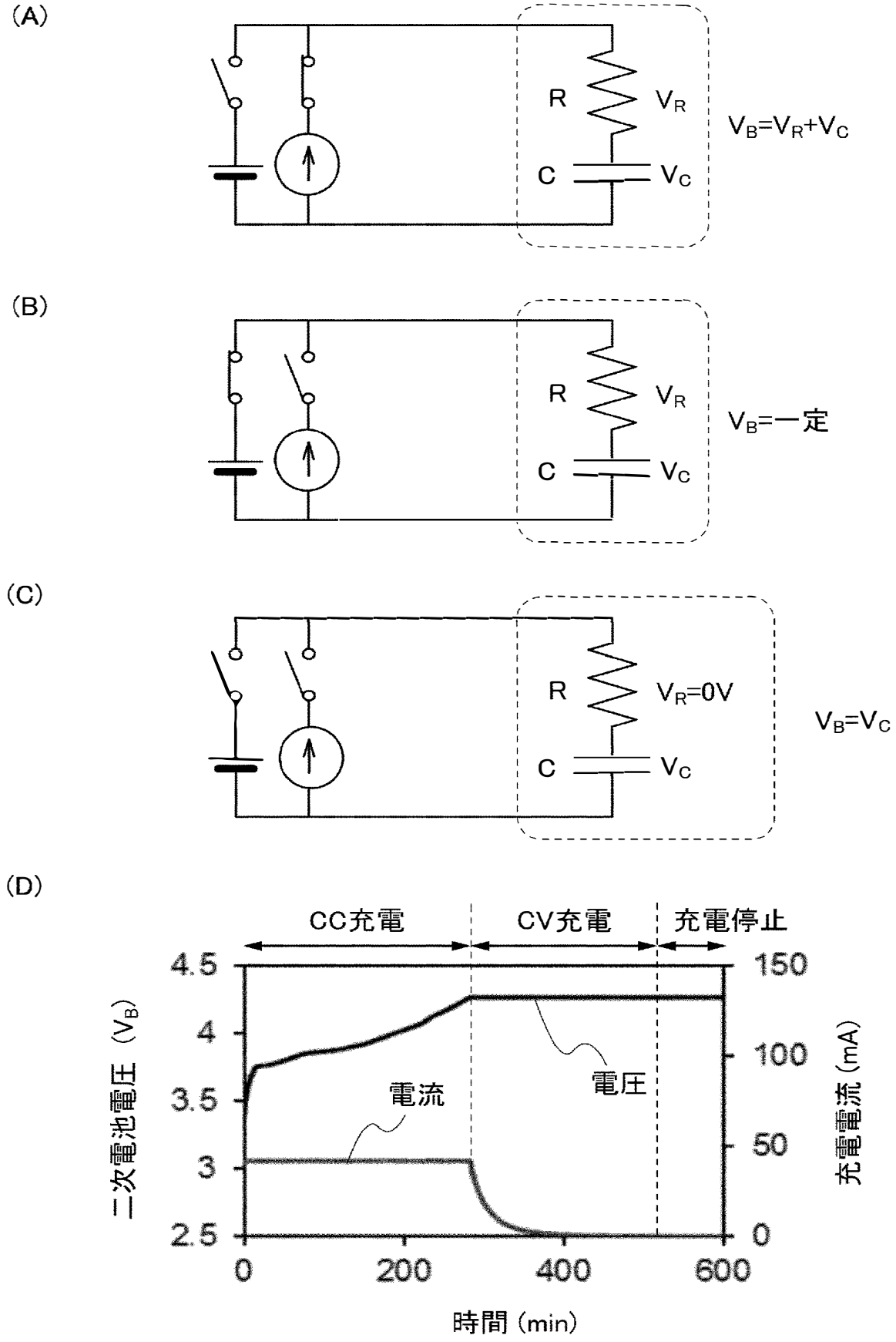
(B)


R
V_R=0V
C
V_C
$V_B=V_C$

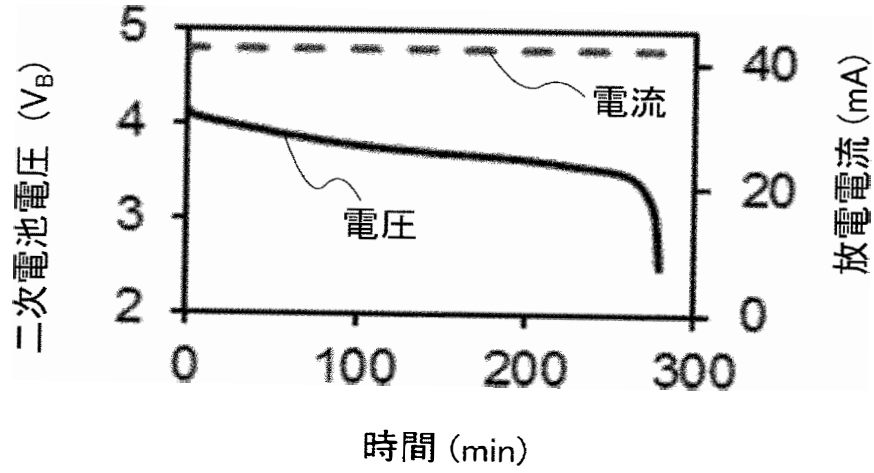
(C)


CC充電
充電停止
4.5
4
3.5
3
2.5
二次電池電圧 (V_B)
150
100
50
0
充電電流 (mA)
電流
電圧
0
200
400
600
時間 (min)

【図９】

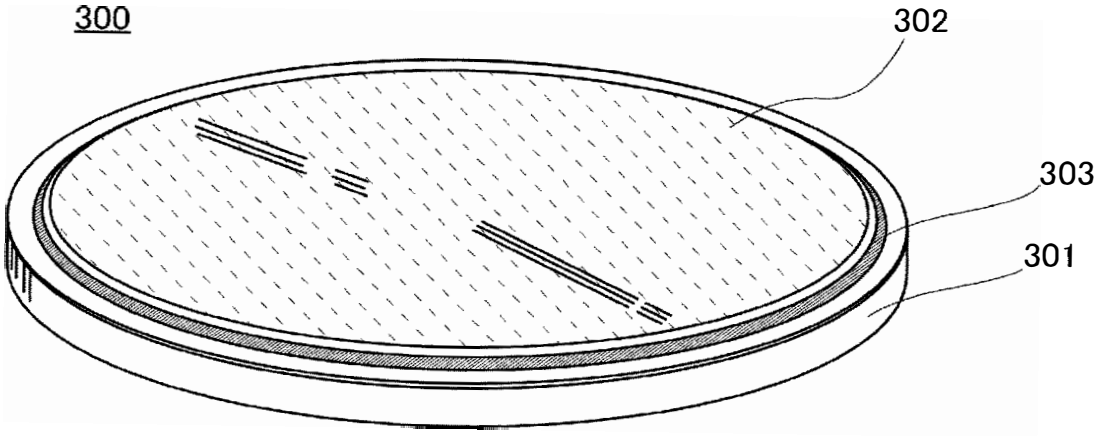

(A)
R
V_R
C
V_C
$V_B=V_R+V_C$
(B)
R
V_R
C
V_C
V_B=一定
(C)
R
V_R=0V
C
V_C
$V_B=V_C$
(D)
CC充電
CV充電
充電停止
4.5
4
3.5
3
2.5
150
100
50
0
0
200
400
600
電流
電圧
二次電池電圧 (V_B)
充電電流 (mA)
時間 (min)

【図１０】

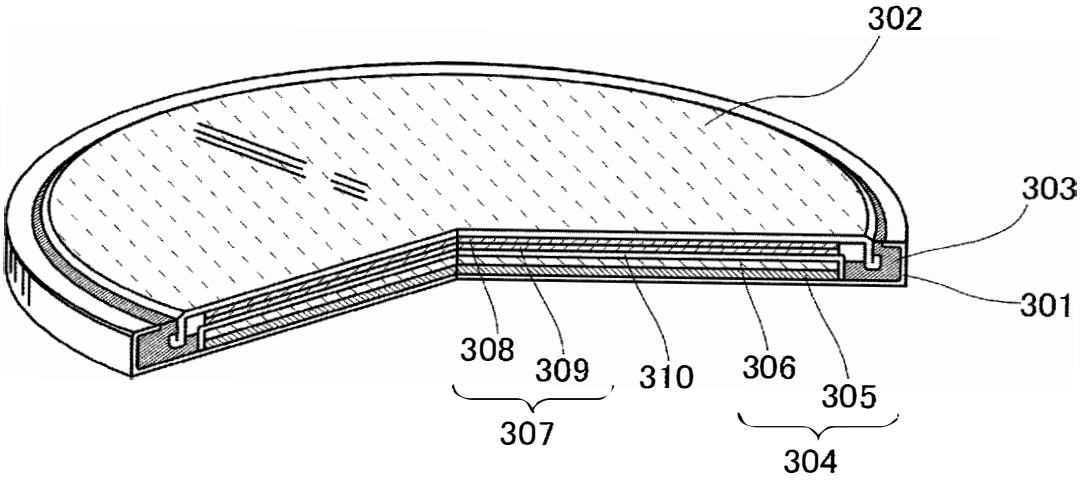

5
4
3
2
二次電池電圧（V_B）
40
20
0
放電電流（mA）
電流
電圧
0
100
200
300
時間（min）

【図１１】

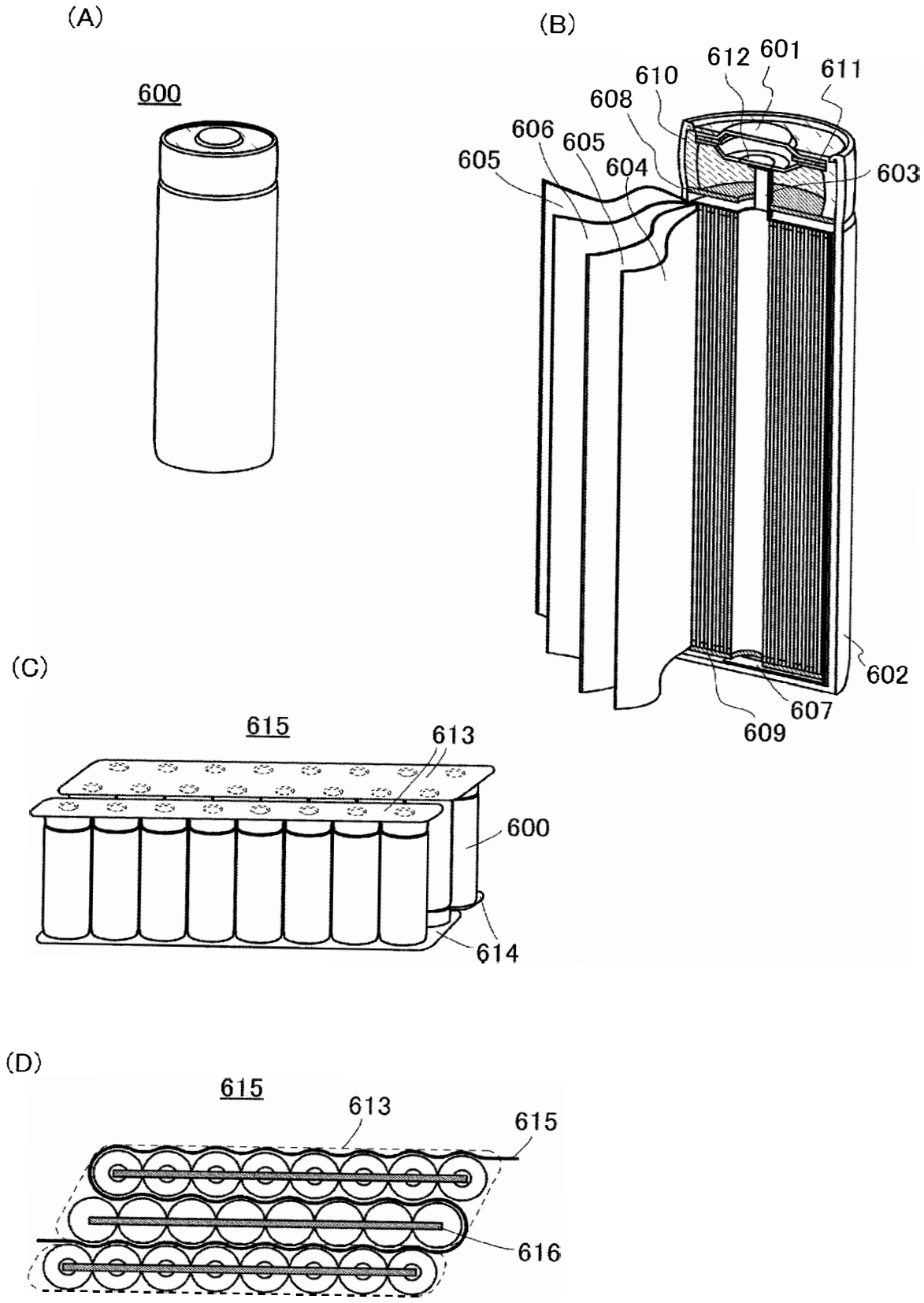
(A)


300
302
303
301

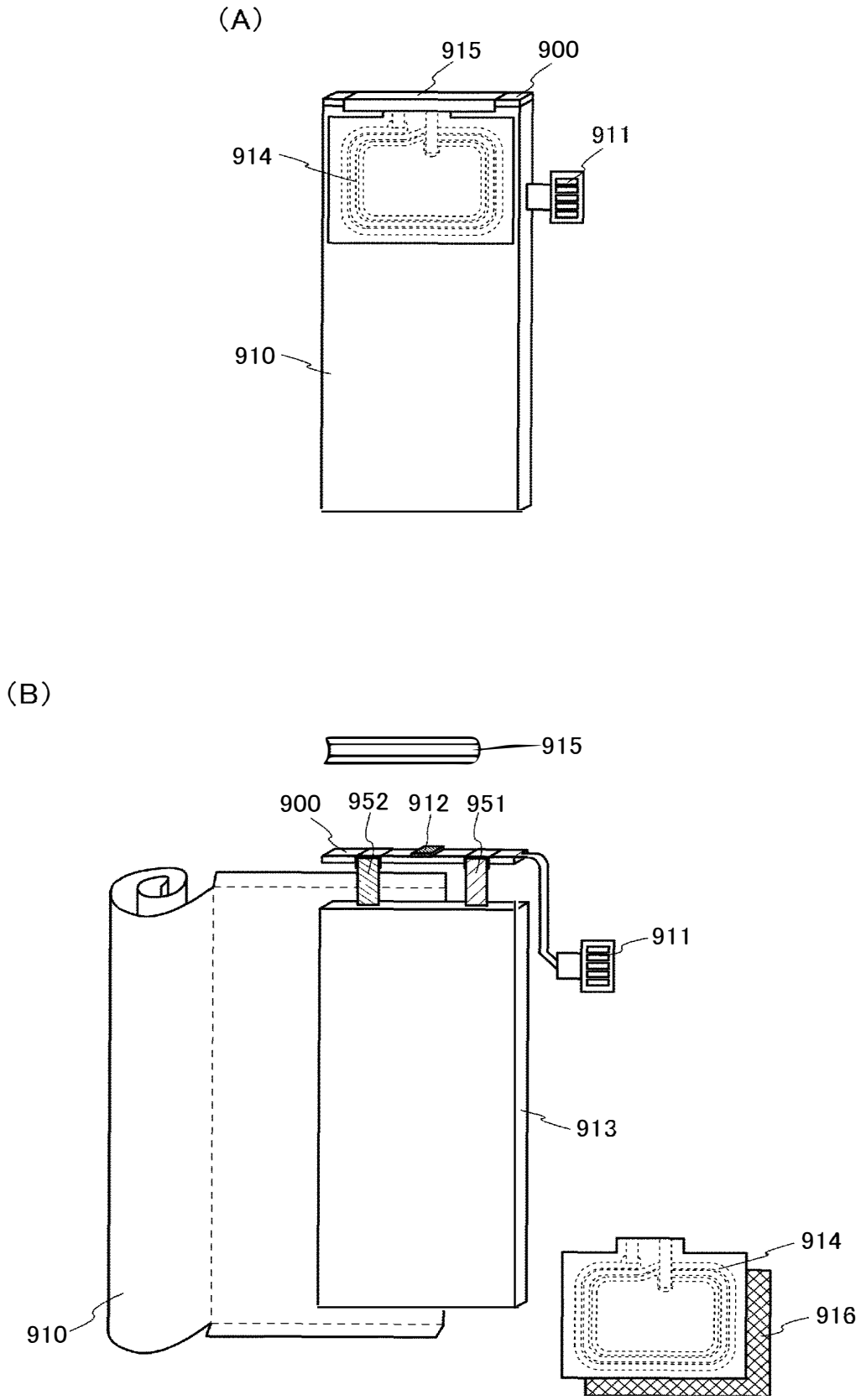
(B)


302
303
301
308
309
310
306
305
307
304

【図１２】

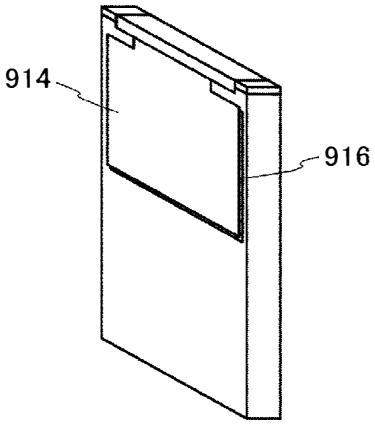

(A)
600
(B)
612
601
611
610
608
606
605
605
604
603
602
607
609
(C)
615
613
600
614
(D)
615
613
615
616

【図１３】

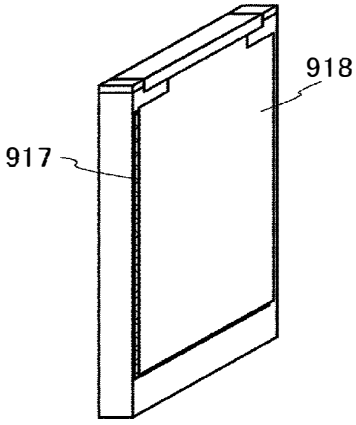


【図１４】

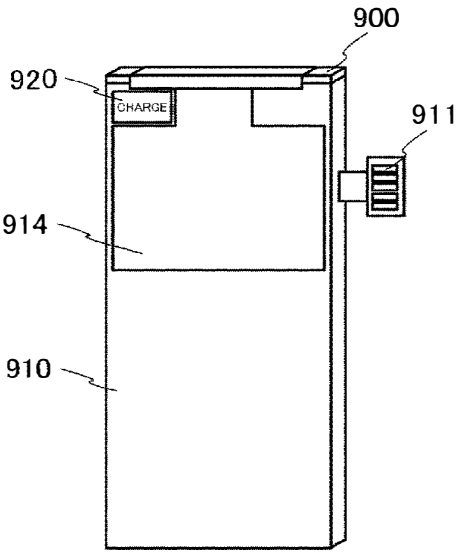
（A−1）



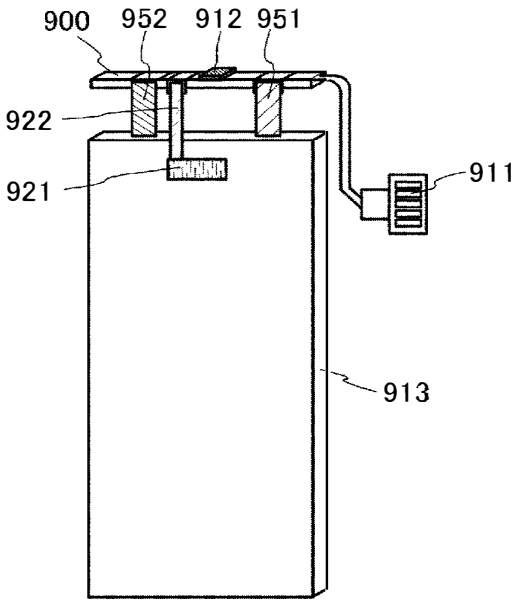
（A−2）



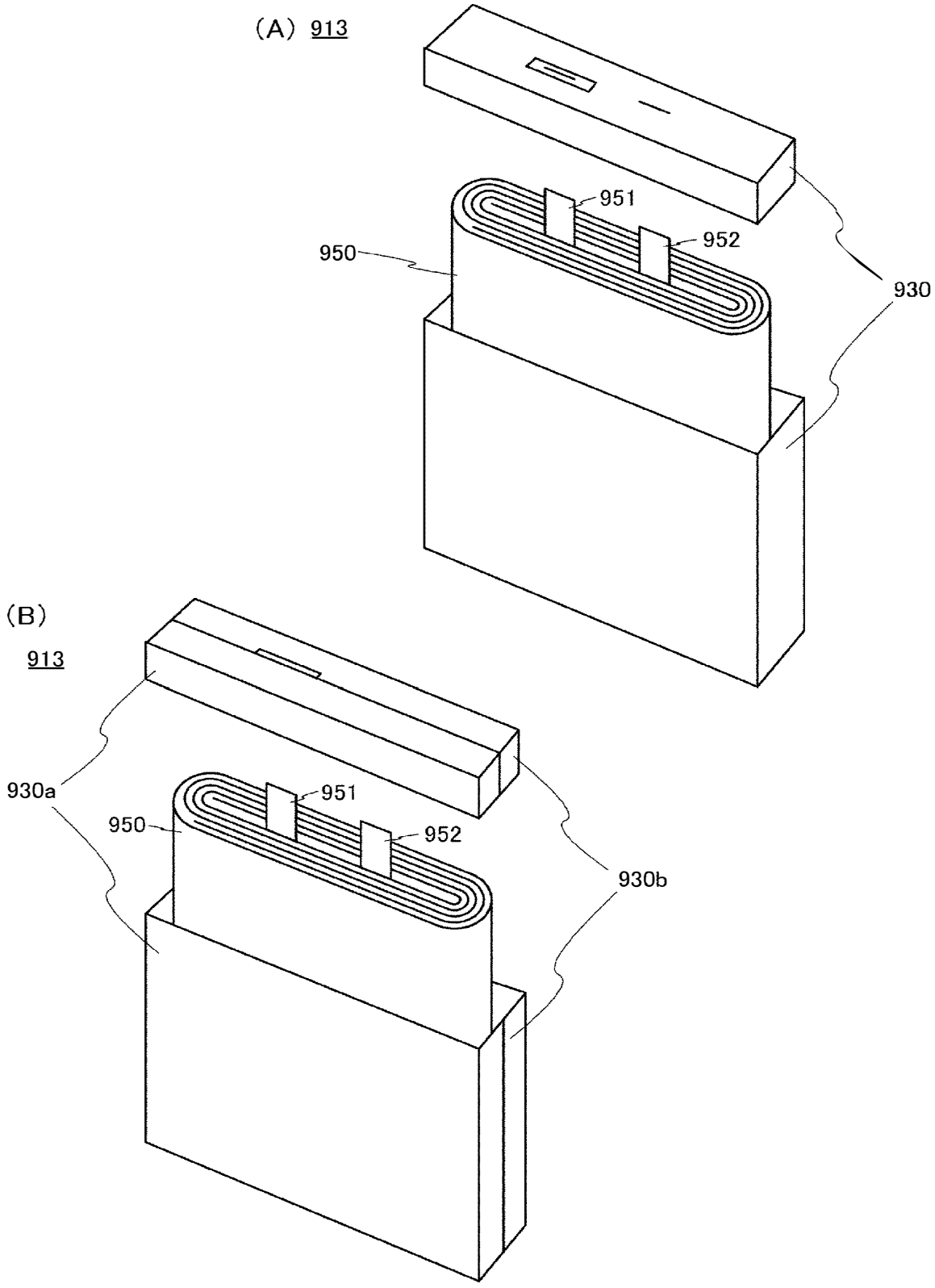
（B−1）



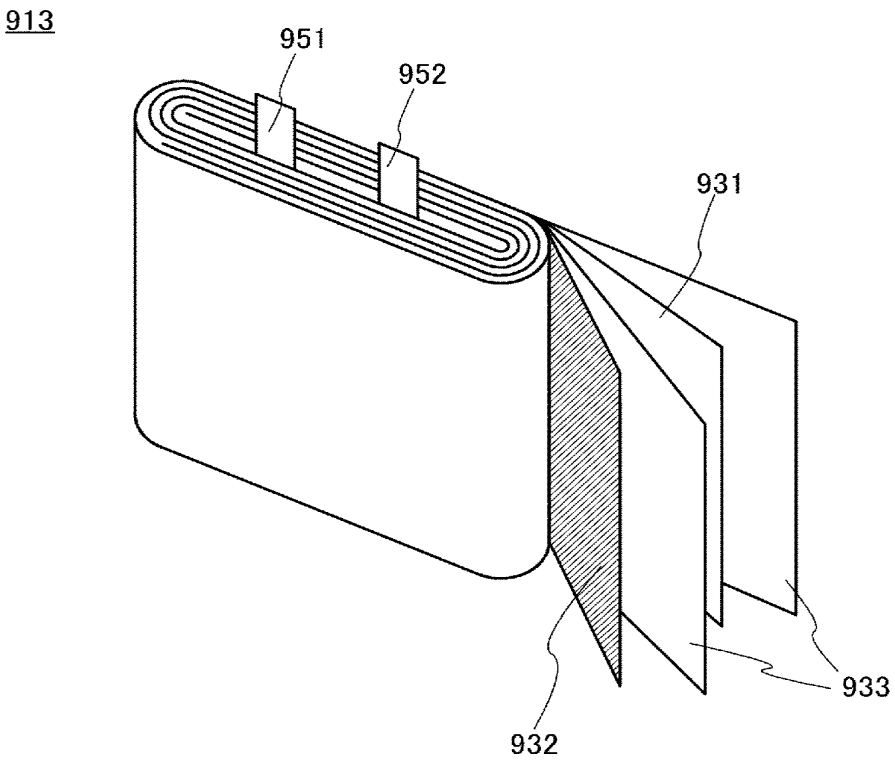
（B−2）



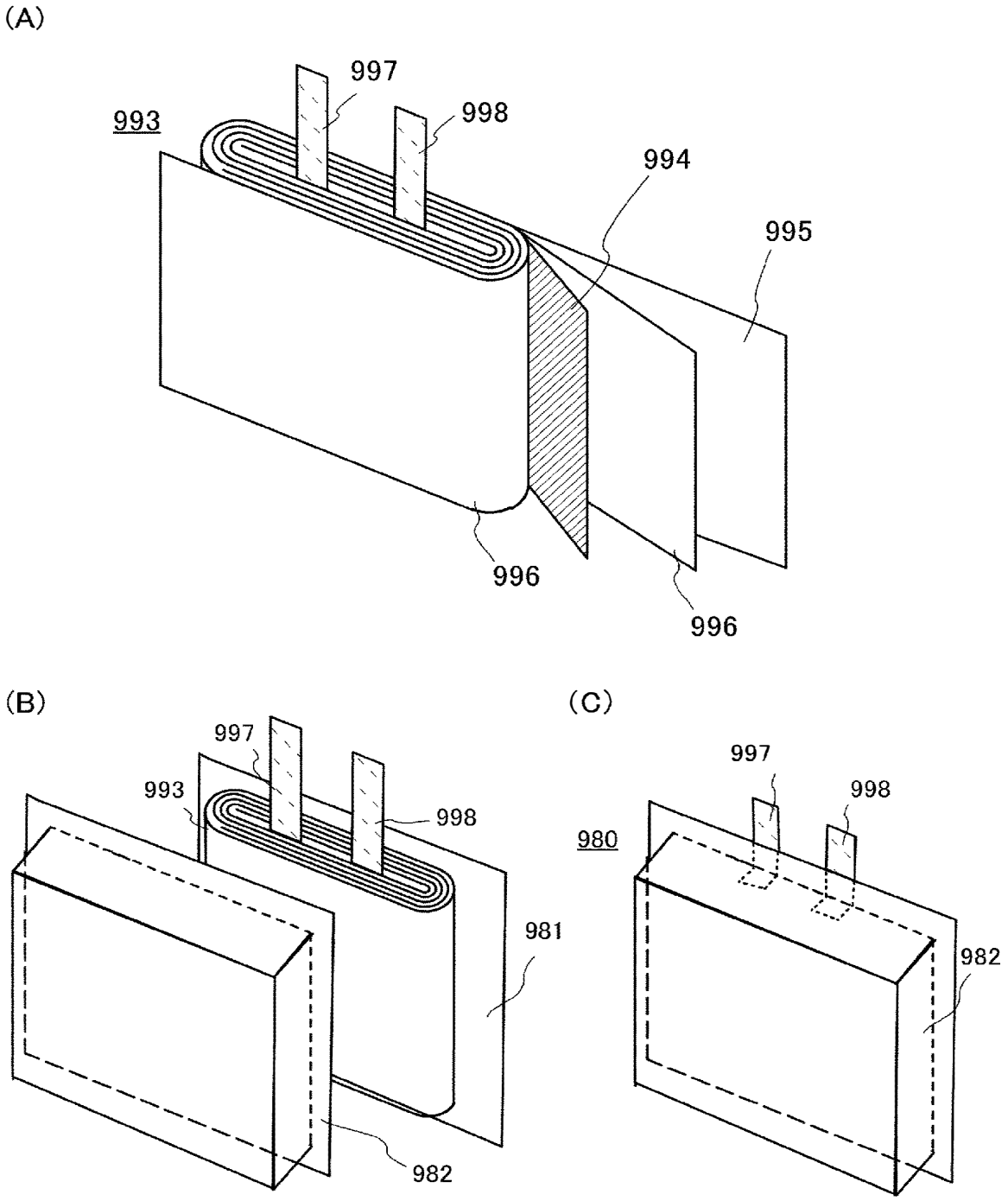
【図１５】



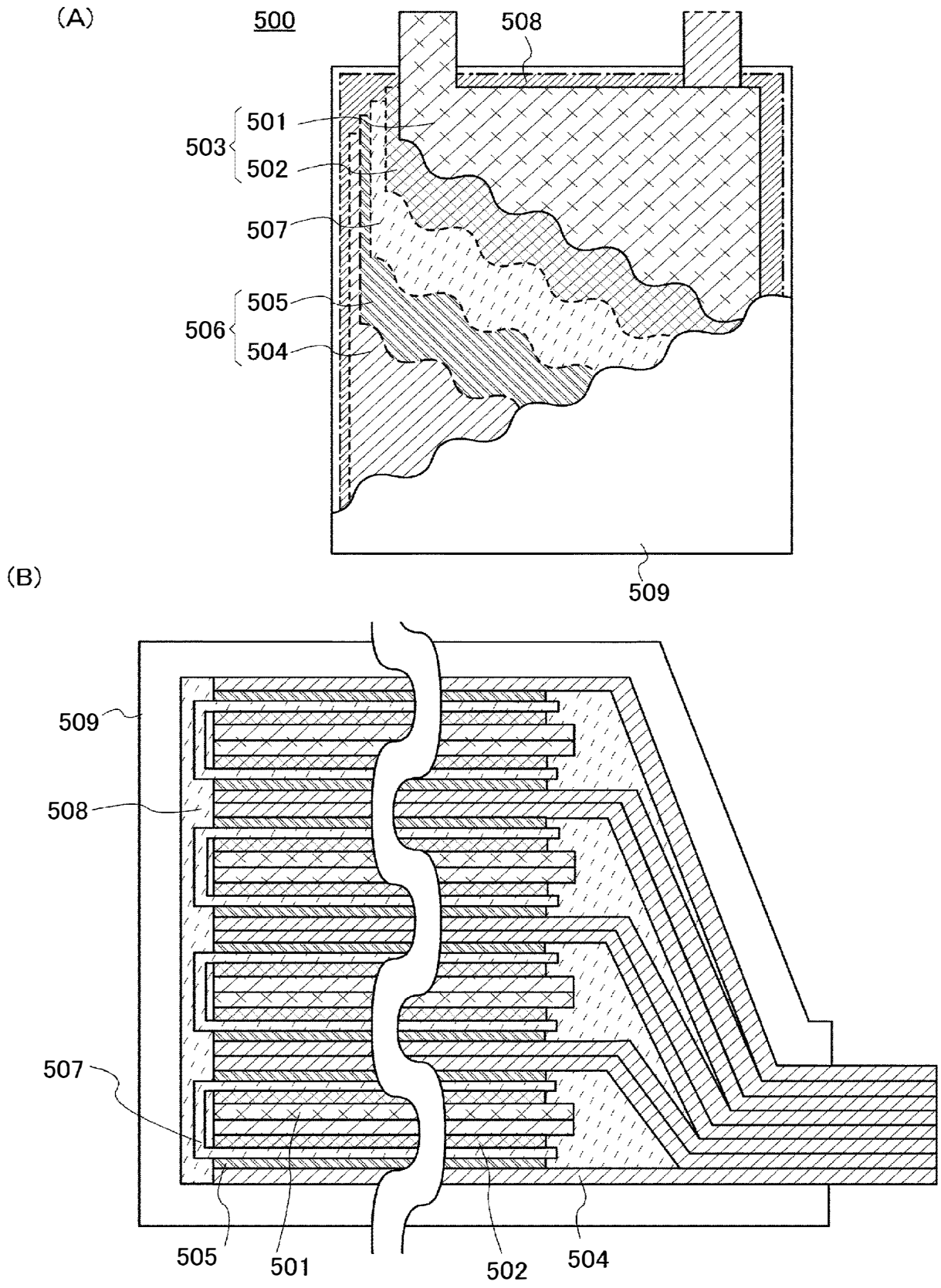
【図１６】



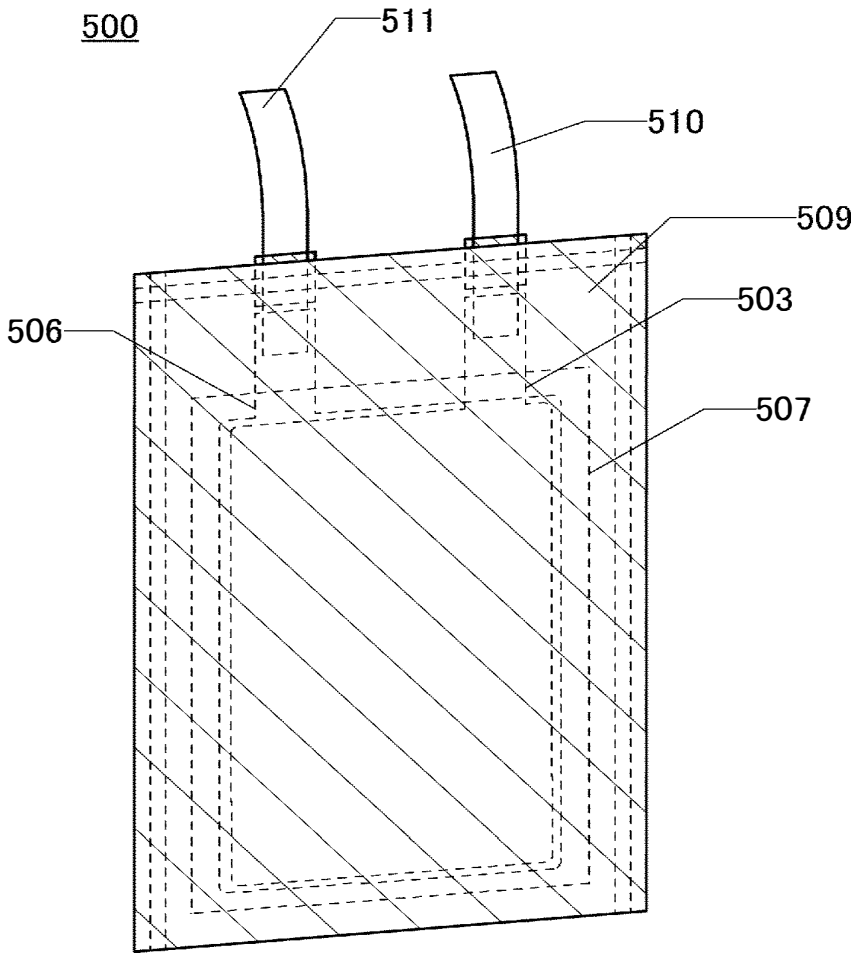
【図１７】


(A)
997
998
993
994
995
996
996
(B)
997
993
998
981
982
(C)
997
998
980
982

【図１８】

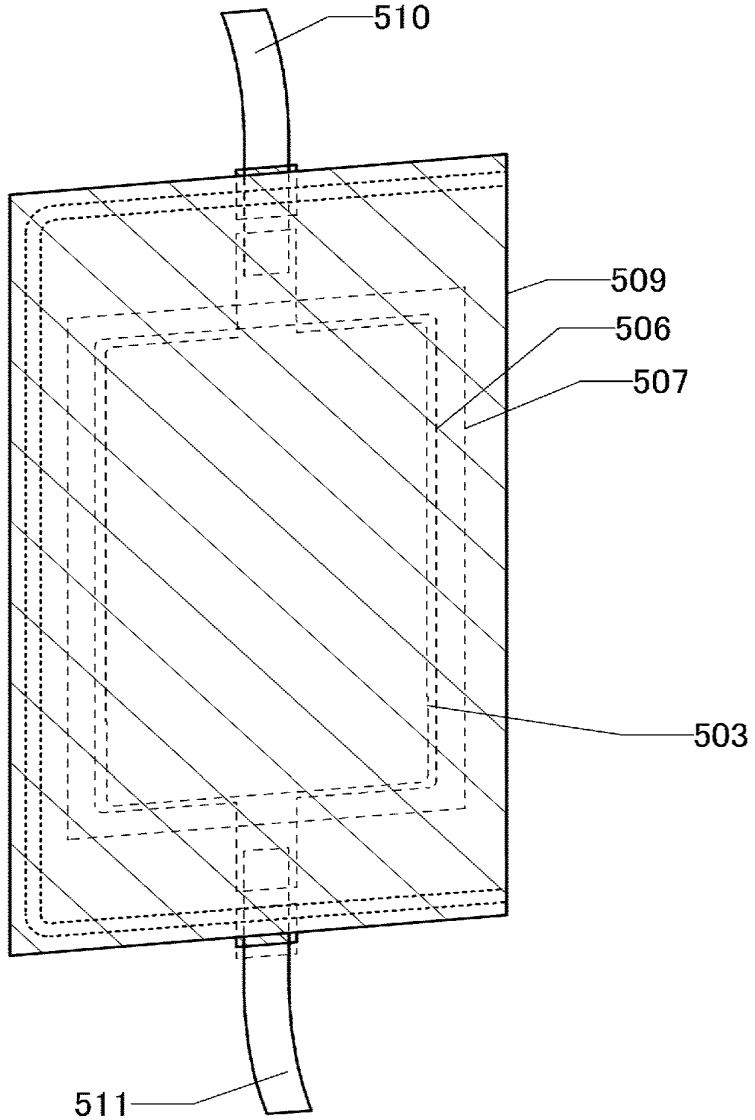

(A)
500
508
501
503
502
507
505
506
504
509
(B)
509
508
507
505
501
502
504

【図１９】

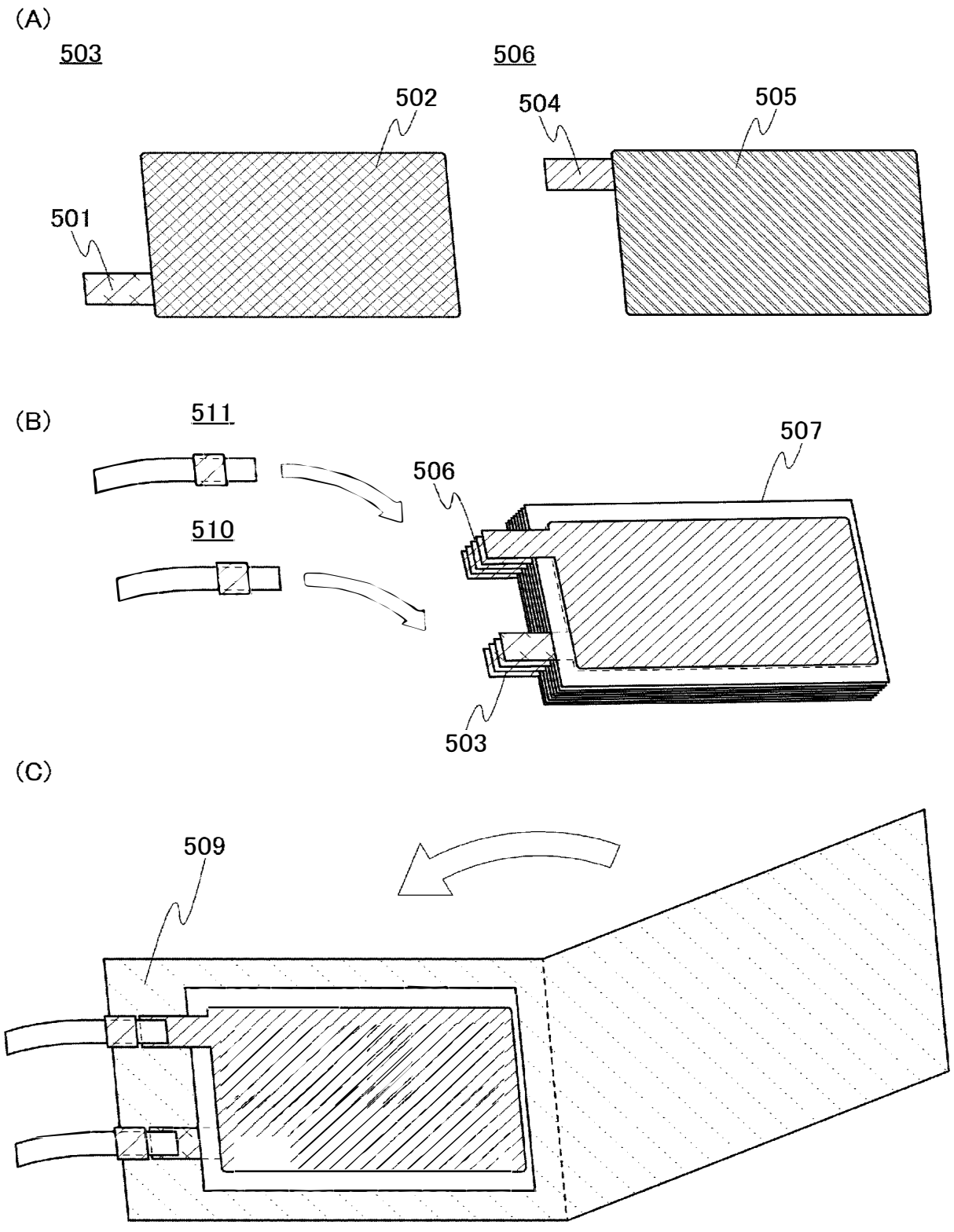


【図２０】

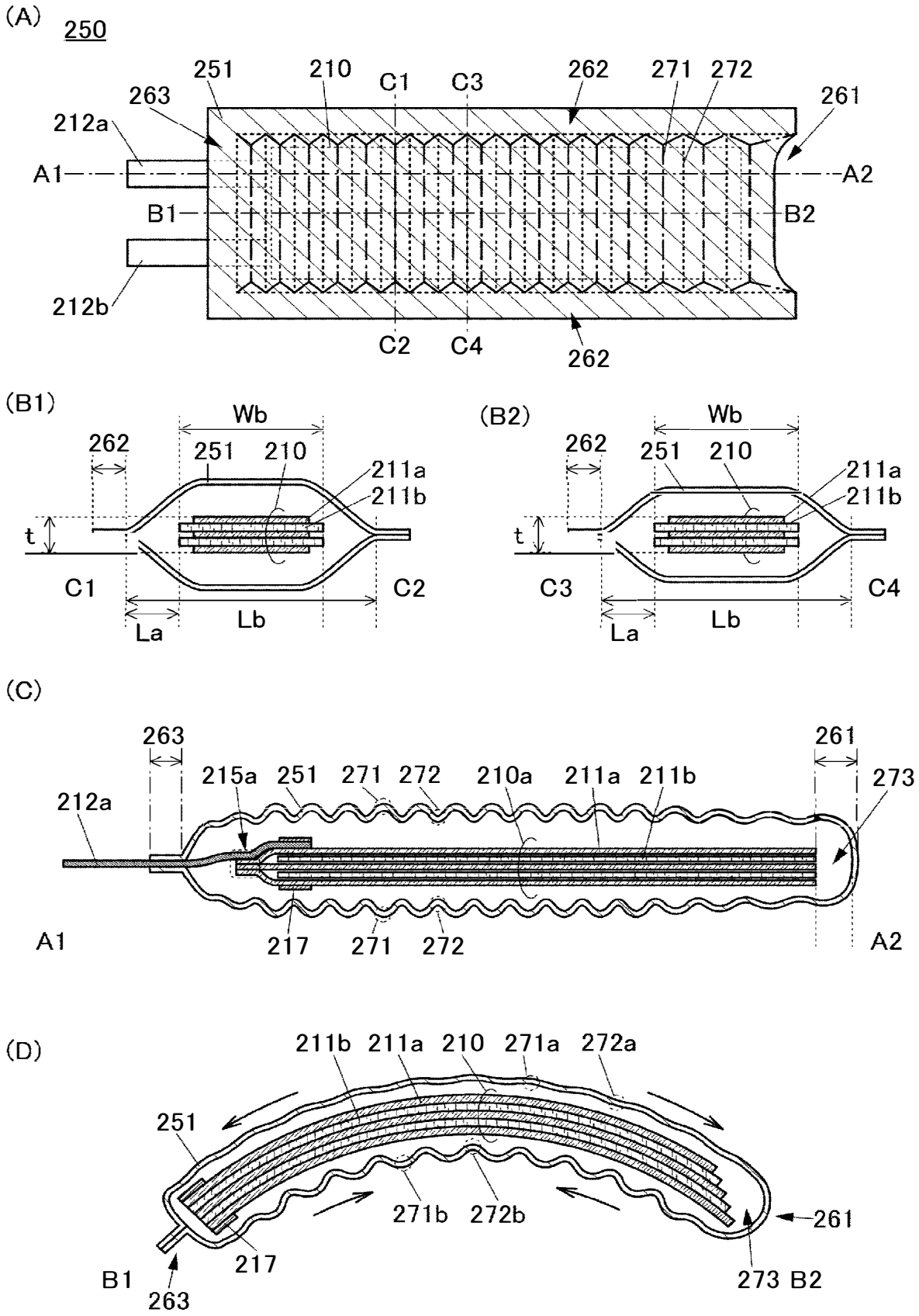
500



【図２１】

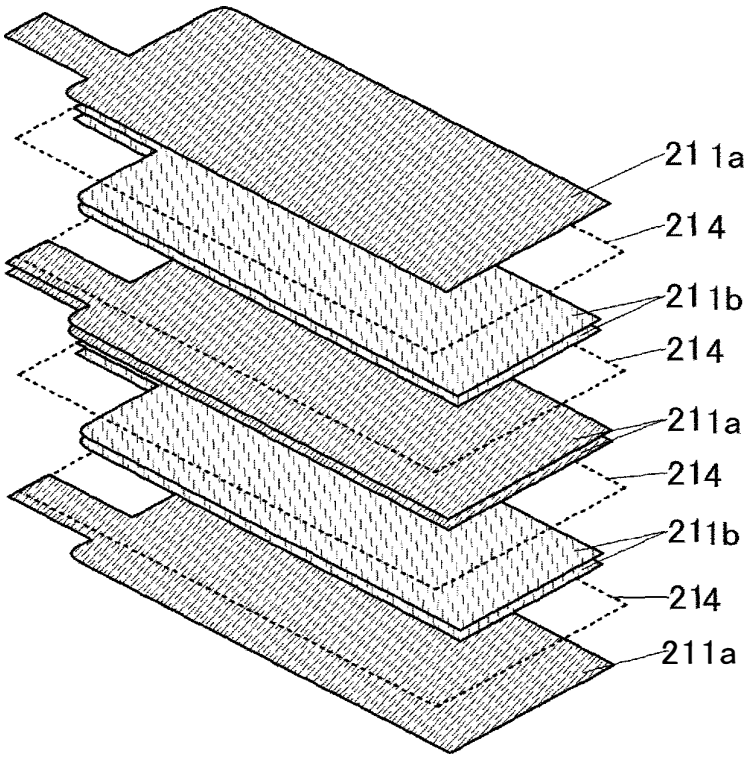


【図２２】

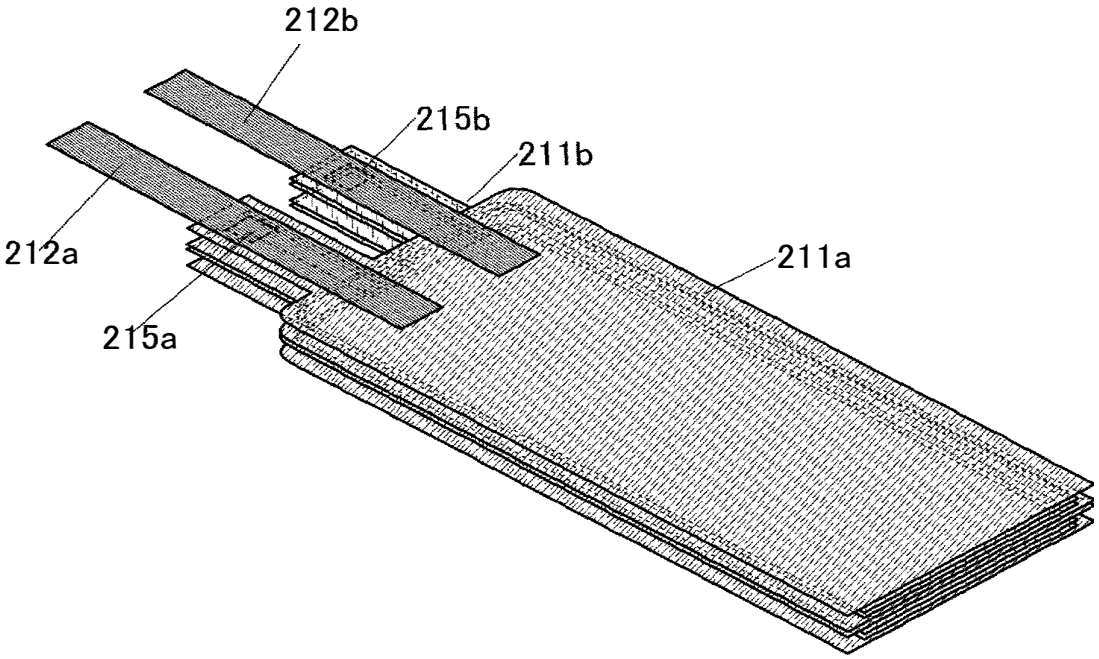

(A)
250
251
210
C1
C3
262
271
272
263
261
212a
A1
A2
B1
B2
212b
C2
C4
262
(B1)
Wb
262
251
210
211a
211b
t
C1
C2
La
Lb
(B2)
Wb
262
251
210
211a
211b
t
C3
C4
La
Lb
(C)
263
261
215a
251
271
272
210a
211a
211b
273
212a
A1
217
271
272
A2
(D)
211b
211a
210
271a
272a
251
271b
272b
261
217
B1
263
273
B2

【図２３】

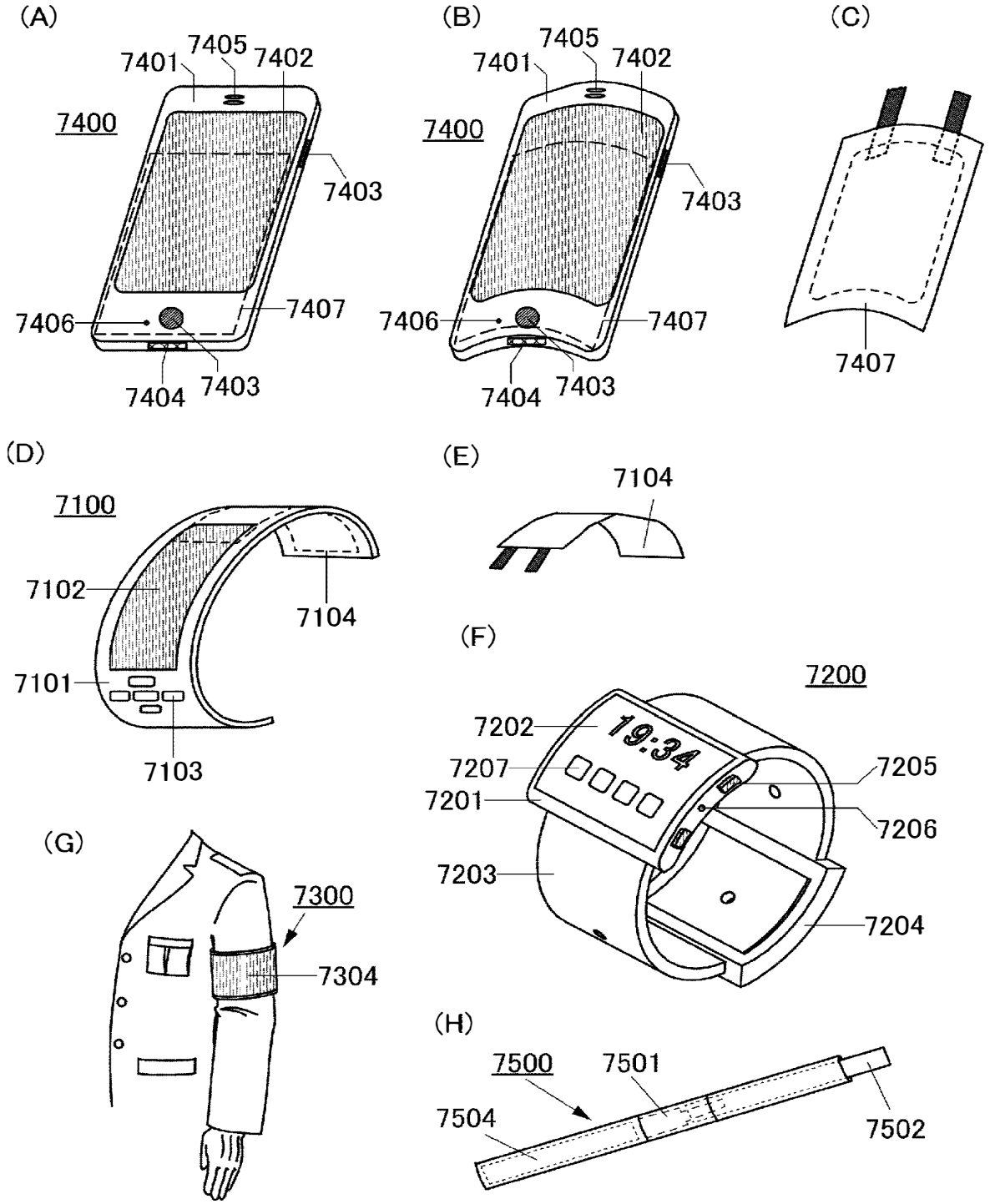
(A)


211a
214
211b
214
211a
214
211b
214
211a

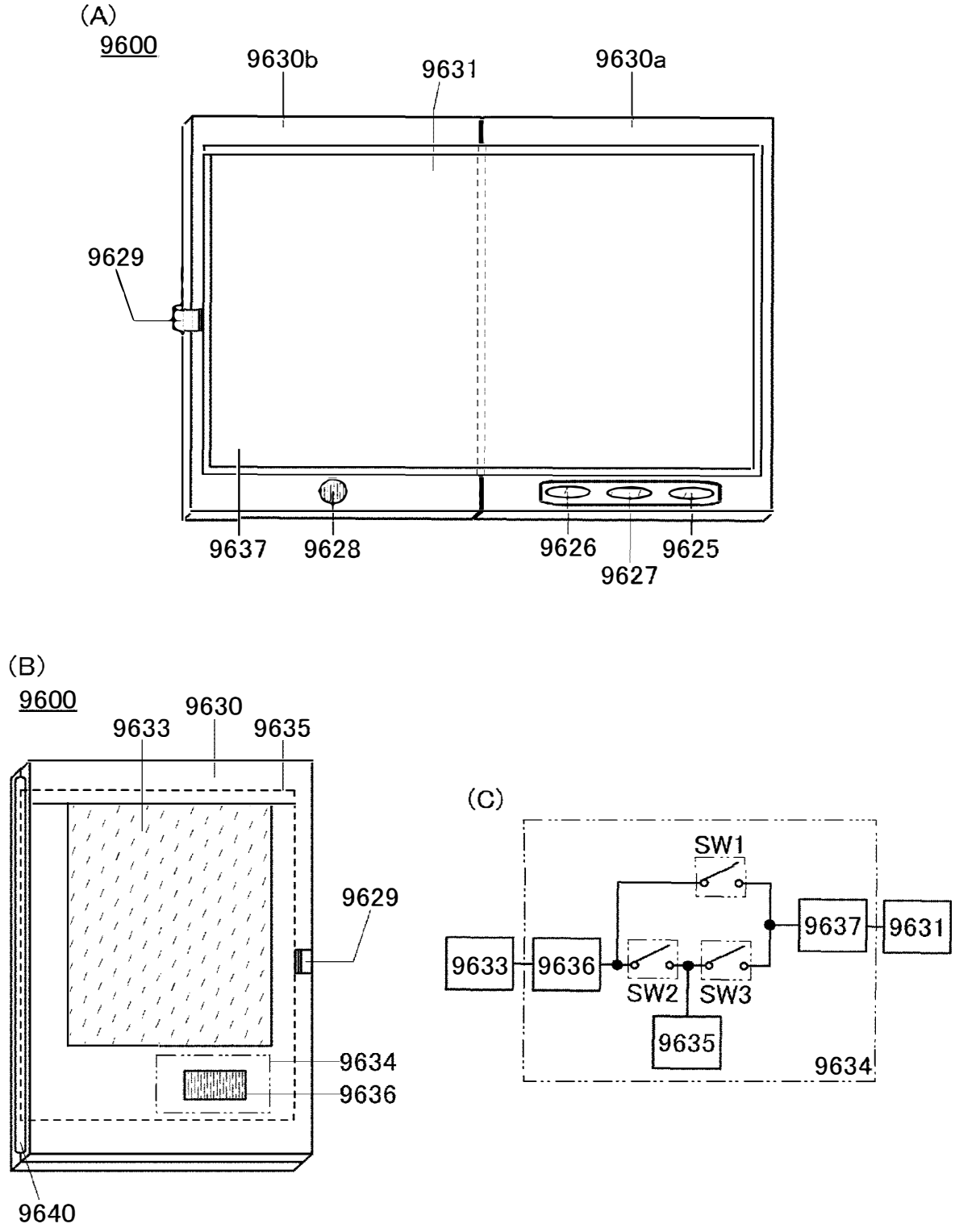
(B)


212b
215b
211b
212a
211a
215a

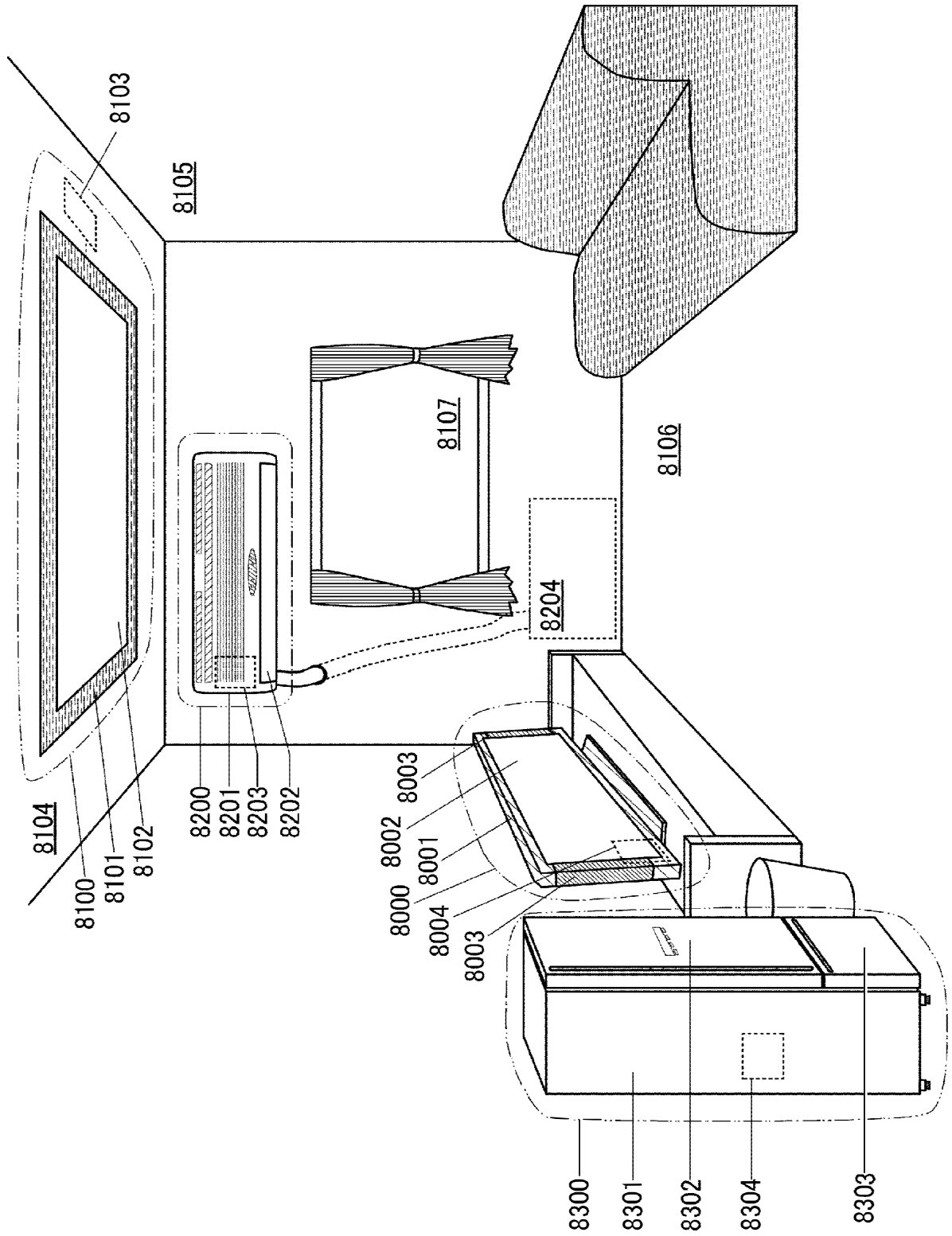
【図２４】


(A)
7401
7405
7402
7400
7403
7406
7407
7404
7403
(B)
7401
7405
7402
7400
7403
7406
7407
7404
7403
(C)
7407
(D)
7100
7102
7104
7101
7103
(E)
7104
(F)
7200
7202
19:34
7207
7205
7201
7206
7203
7204
(G)
7300
7304
(H)
7500
7501
7504
7502

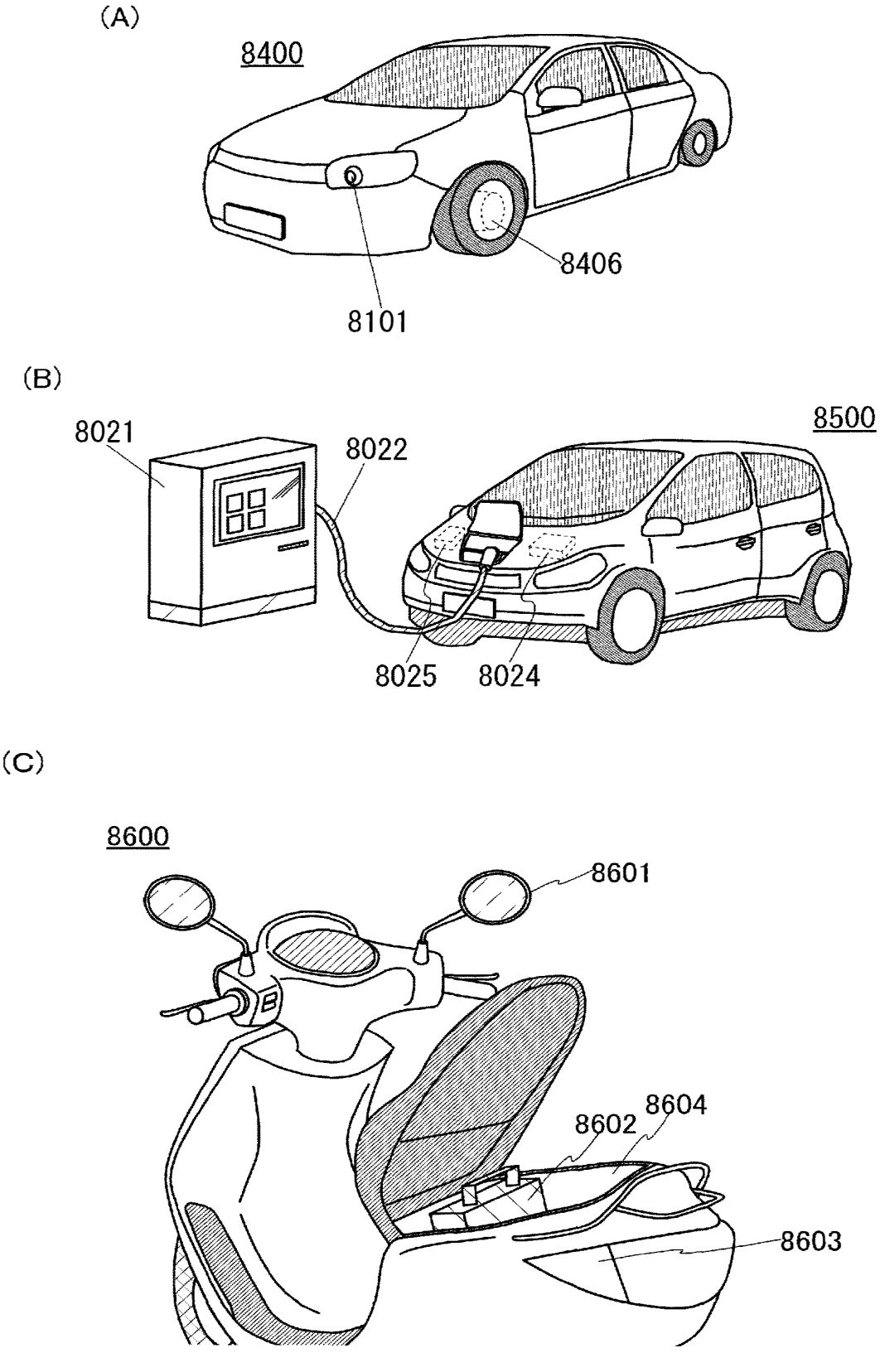
【図２５】


(A)
9600
9630b
9631
9630a
9629
9637
9628
9626
9625
9627
(B)
9600
9633
9630
9635
9629
9634
9636
9640
(C)
SW1
9637
9631
9633
9636
SW2
SW3
9635
9634

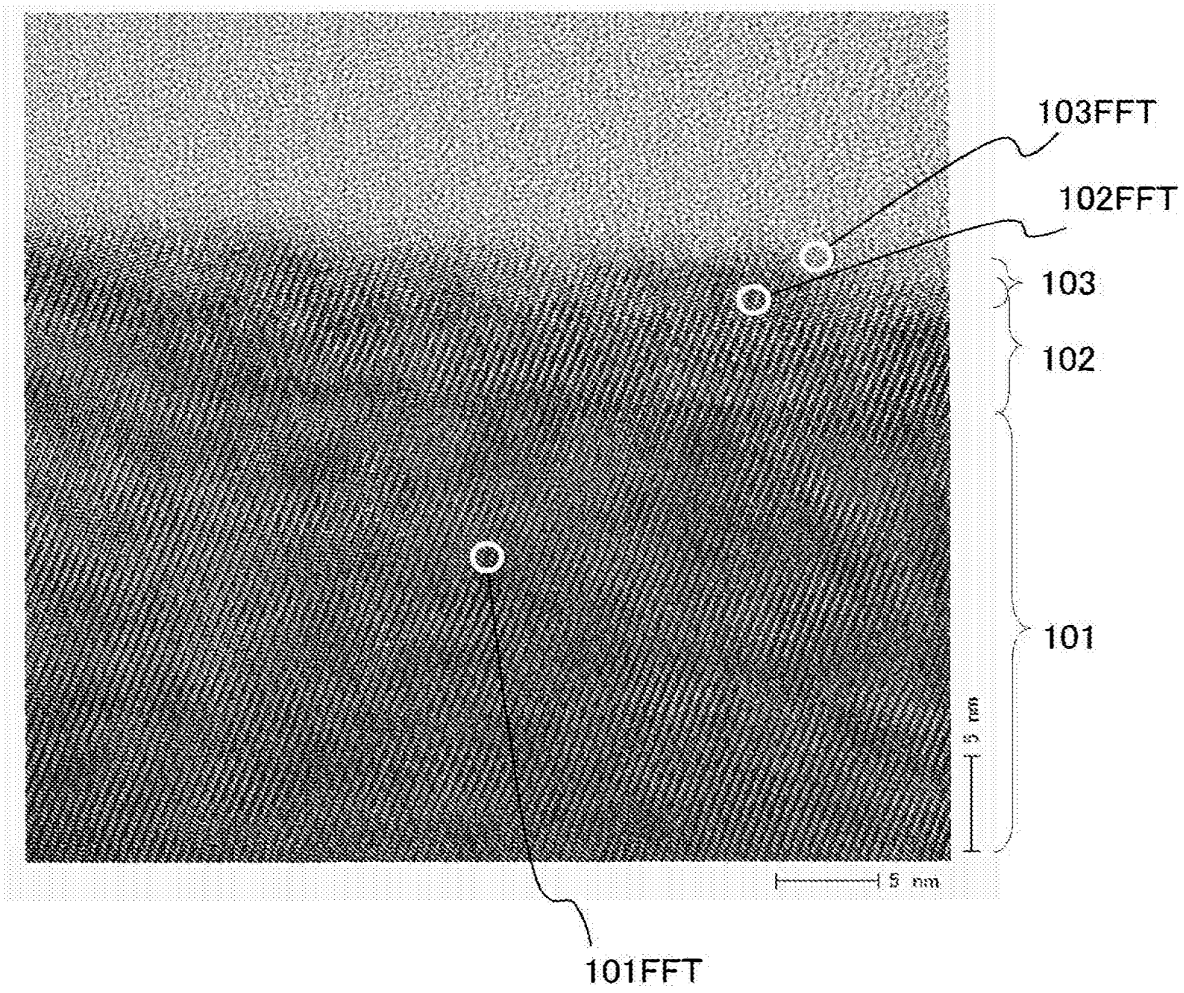
【図２６】


8103
8105
8107
8106
8204
8104
8100
8101
8102
8200
8201
8203
8202
8003
8002
8001
8000
8004
8003
8300
8301
8302
8304
8303

【図２７】

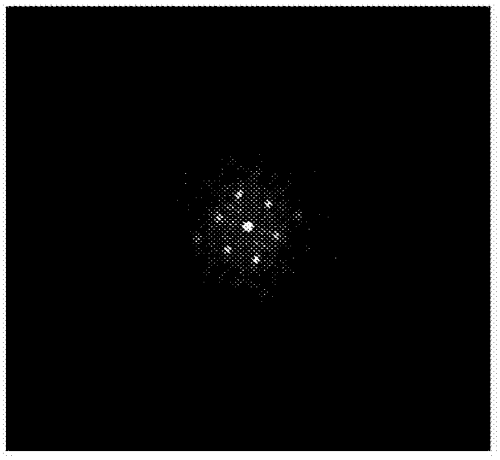

(A)
8400
8406
8101
(B)
8021
8022
8500
8025
8024
(C)
8600
8601
8604
8602
8603

【図２８】

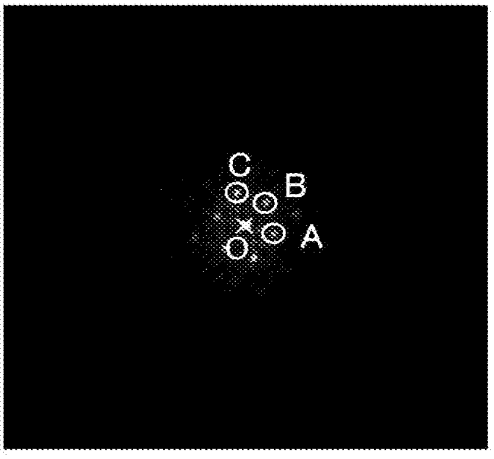


【図２９】

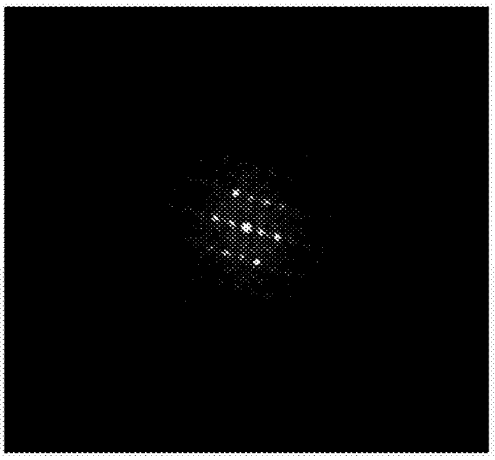
(A1)



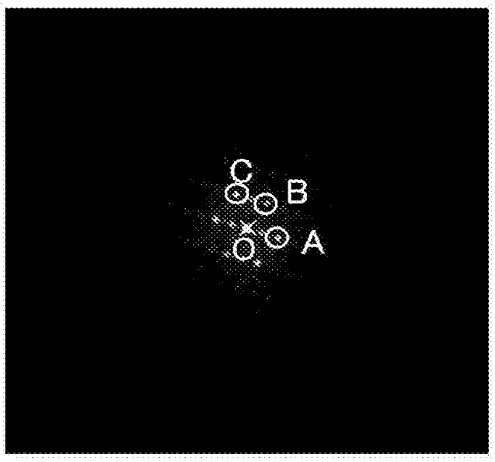
(A2)



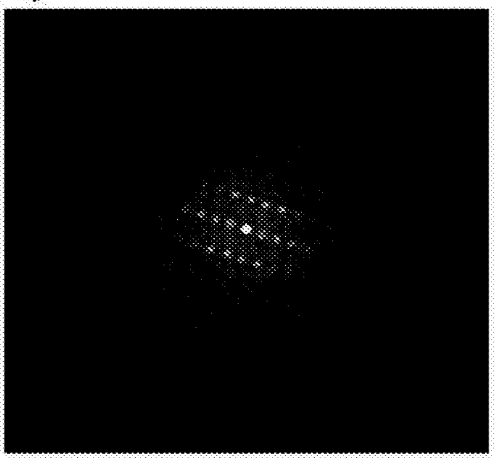
(B1)



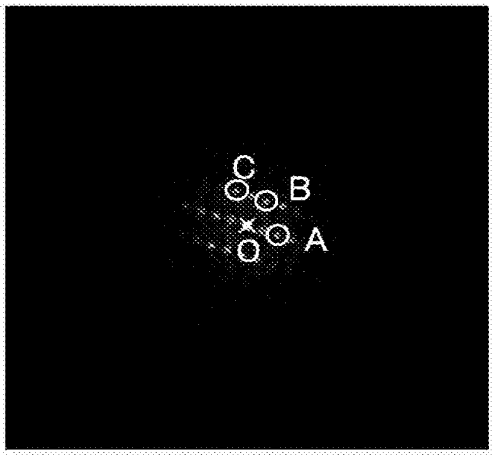
(B2)



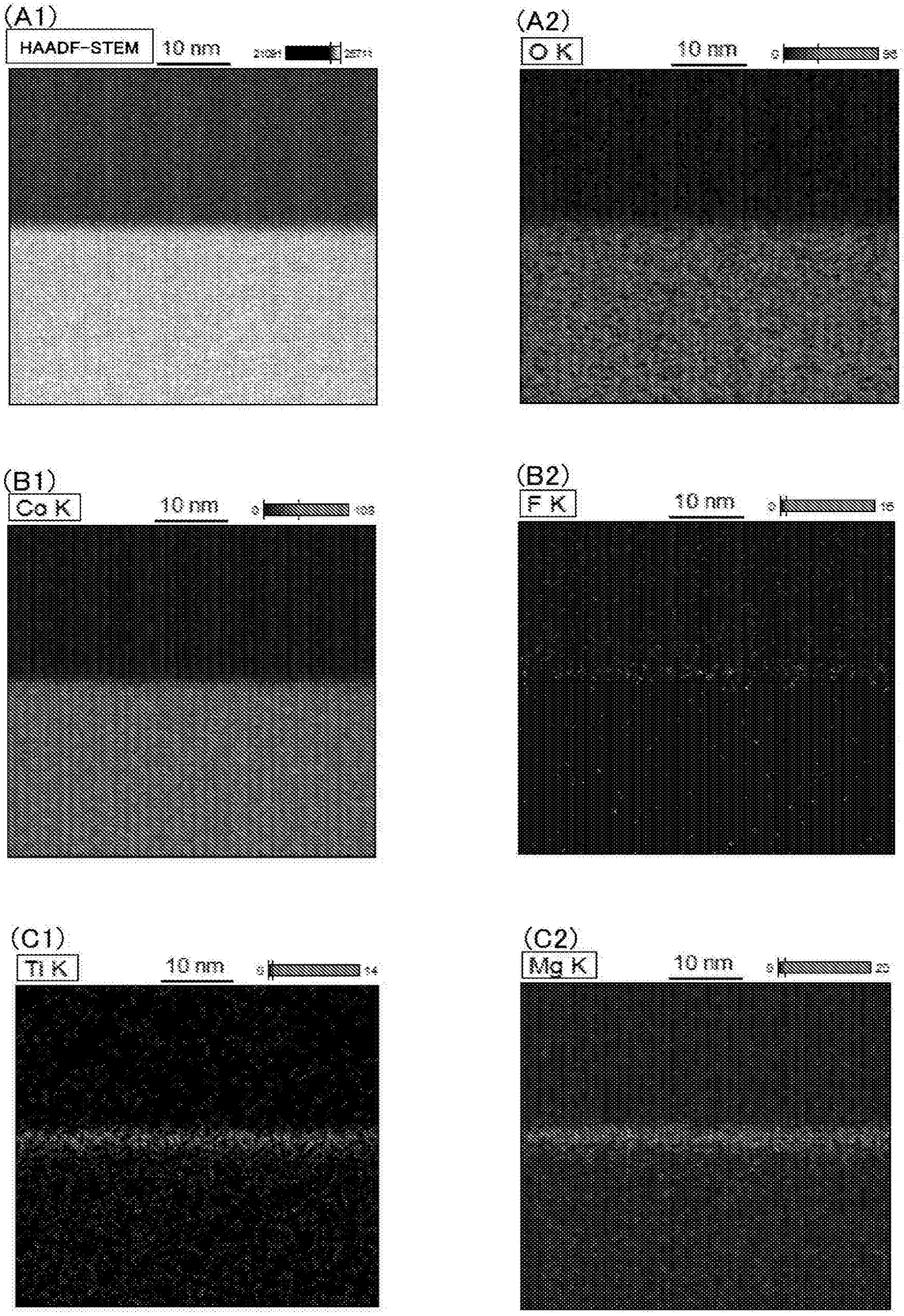
(C1)



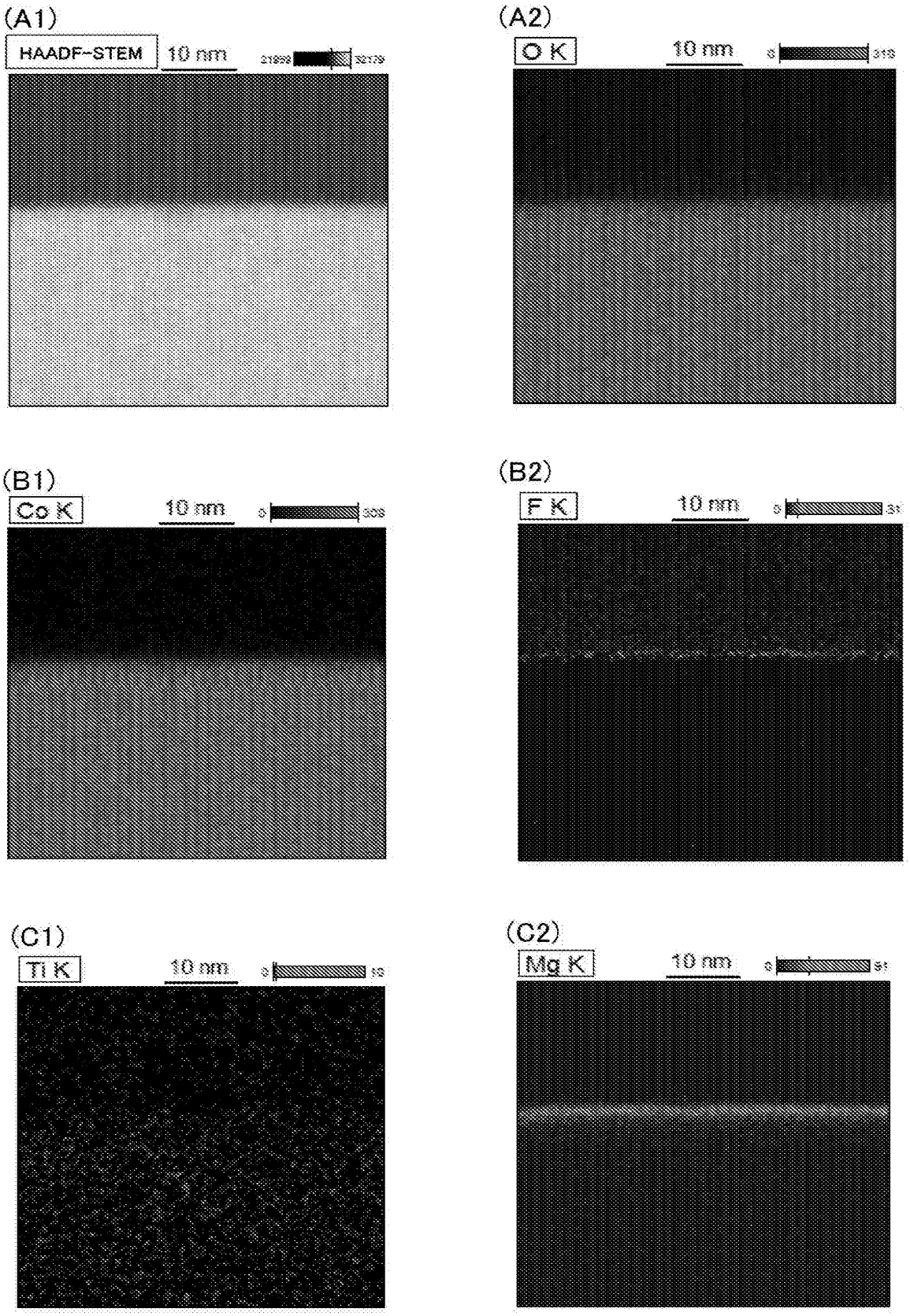
(C2)



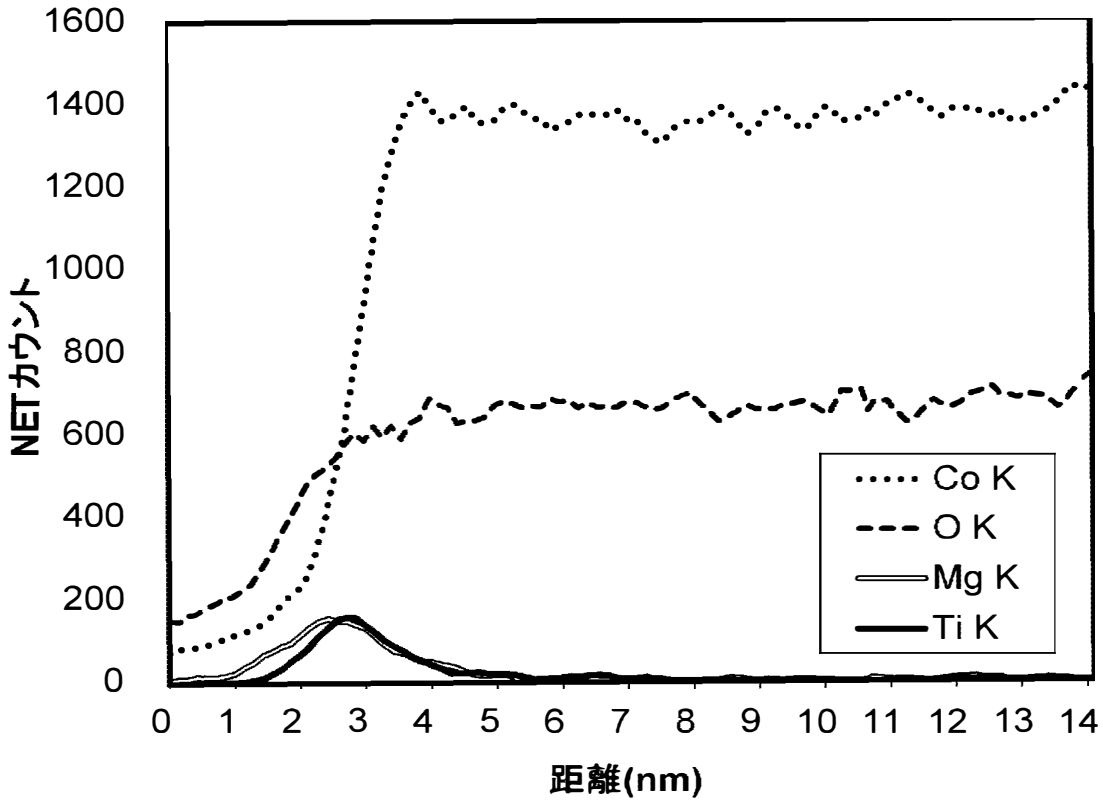
【図３０】


(A1)
HAADF-STEM
10 nm
(A2)
O K
10 nm
(B1)
Co K
10 nm
(B2)
F K
10 nm
(C1)
Ti K
10 nm
(C2)
Mg K
10 nm

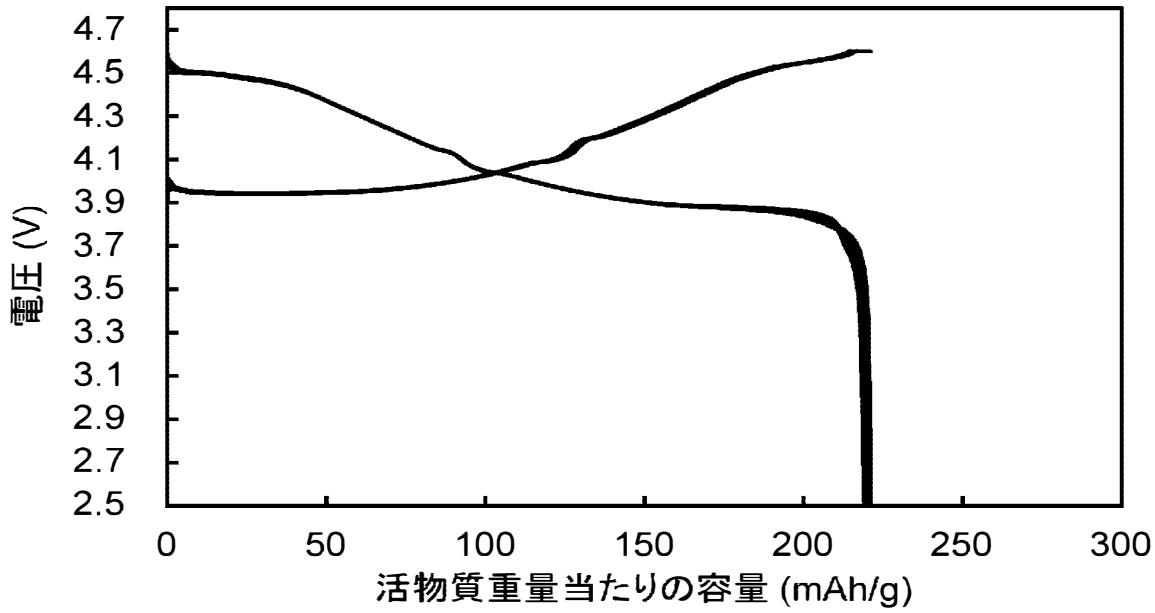
【図３１】


(A1)
HAADF-STEM
10 nm
(A2)
O K
10 nm
(B1)
Co K
10 nm
(B2)
F K
10 nm
(C1)
Ti K
10 nm
(C2)
Mg K
10 nm

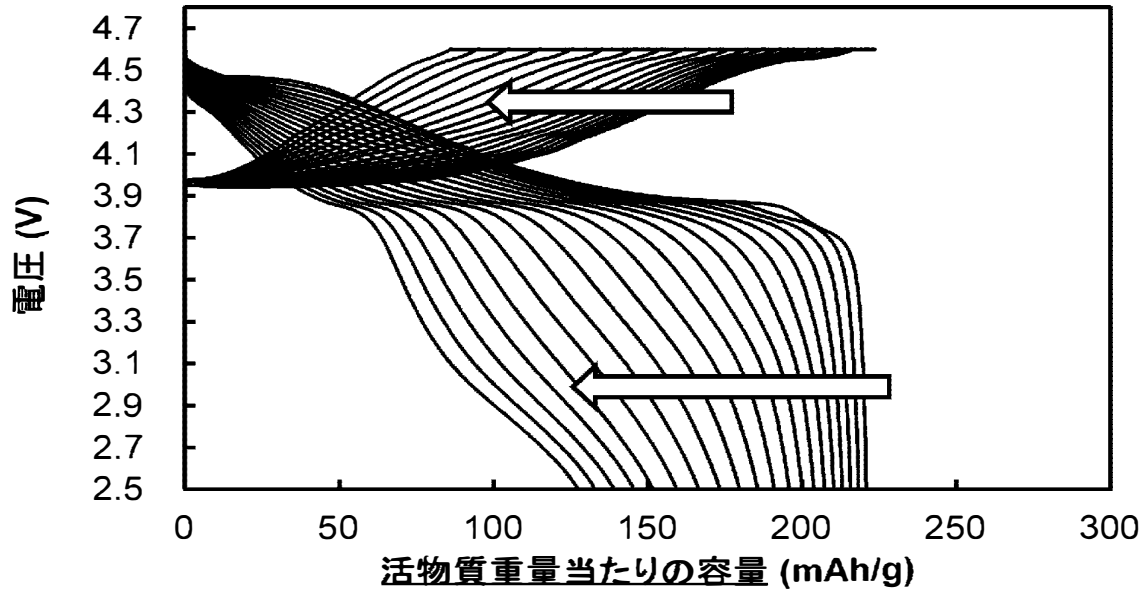
【図３２】


1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
NETカウント
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
距離(nm)
Co K
O K
Mg K
Ti K

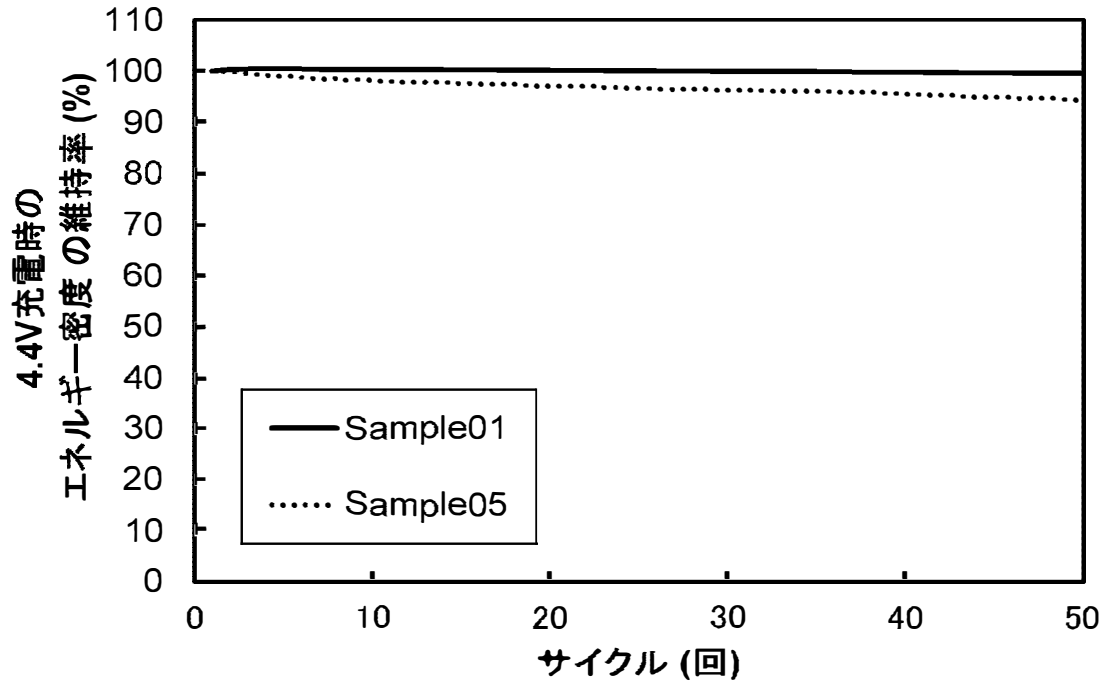
【図３３】


4.7
4.5
4.3
4.1
3.9
3.7
3.5
3.3
3.1
2.9
2.7
2.5
電圧 (V)
0 50 100 150 200 250 300
活物質重量当たりの容量 (mAh/g)

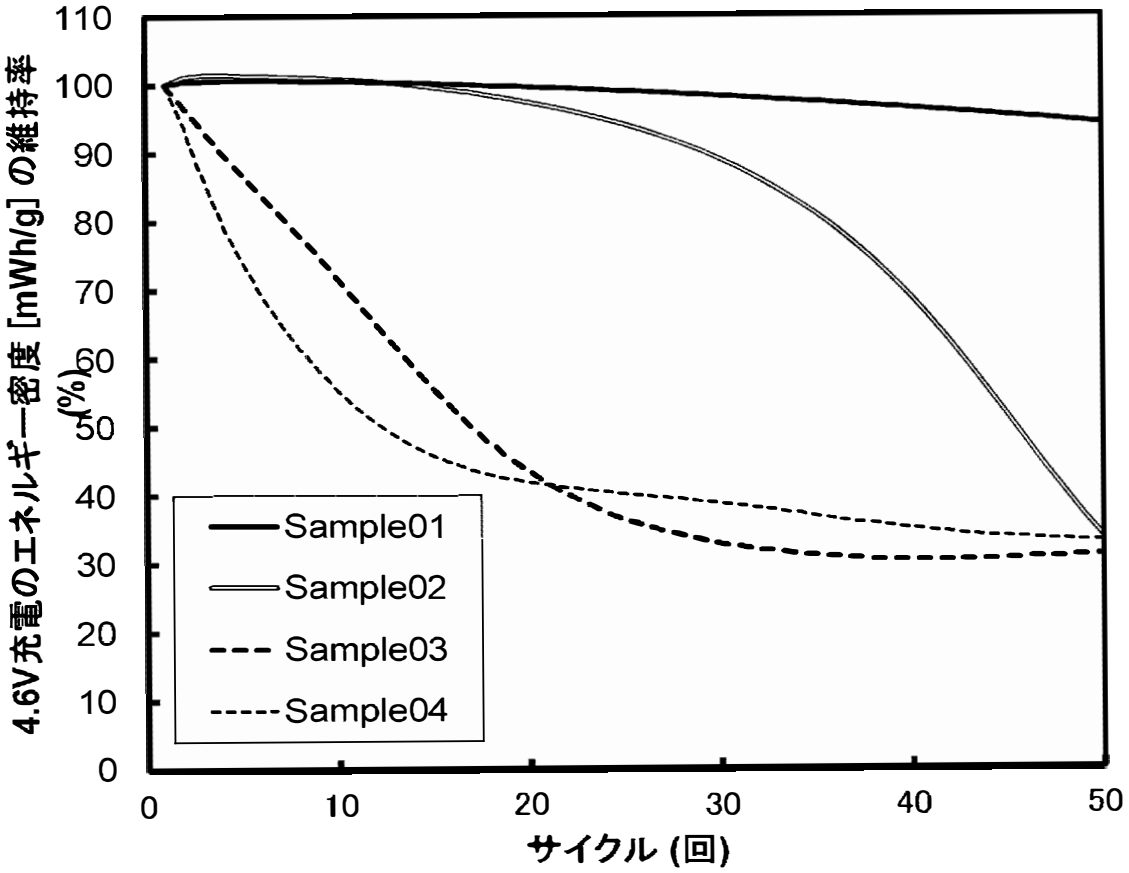
【図３４】


4.7
4.5
4.3
4.1
3.9
3.7
3.5
3.3
3.1
2.9
2.7
2.5
電圧 (V)
0
50
100
150
200
250
300
活物質重量当たりの容量 (mAh/g)

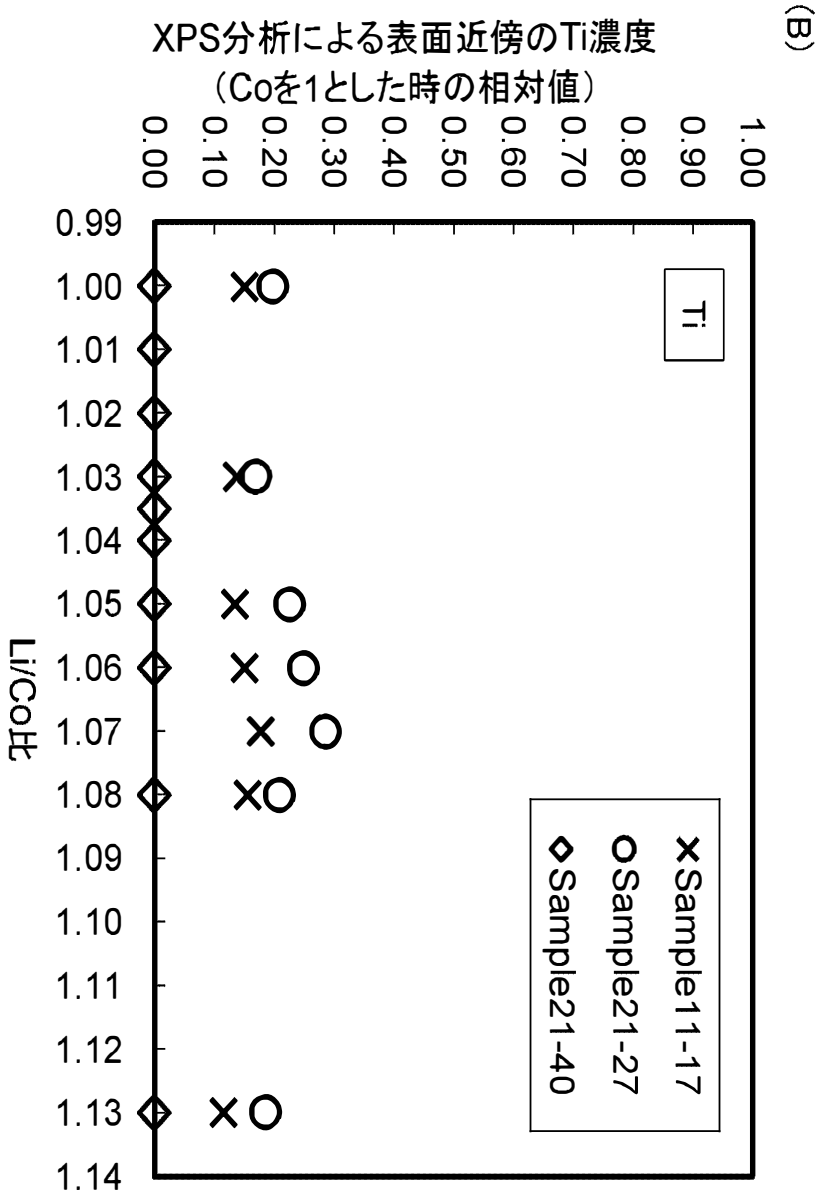
【図３５】


110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
4.4V充電時の
エネルギー密度 の維持率 (%)
Sample01
Sample05
0
10
20
30
40
50
サイクル (回)

【図３６】

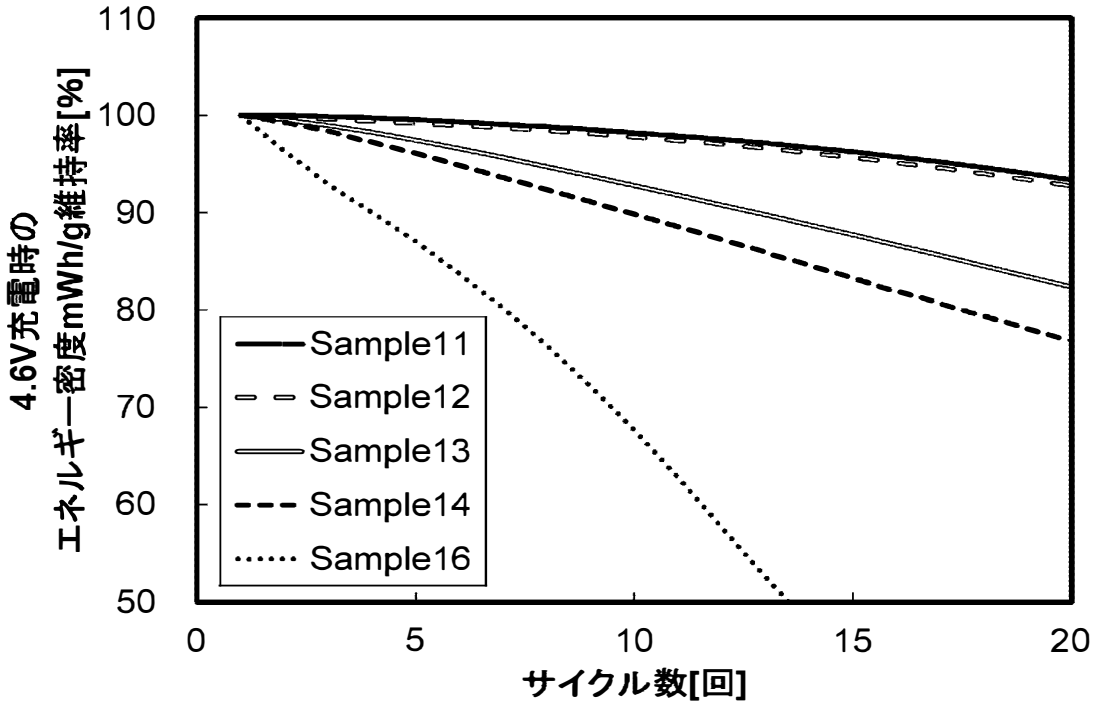

4.6V充電のエネルギー密度 [mWh/g] の維持率 (%)
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
10
20
30
40
50
サイクル (回)
Sample01
Sample02
Sample03
Sample04

【図３７】

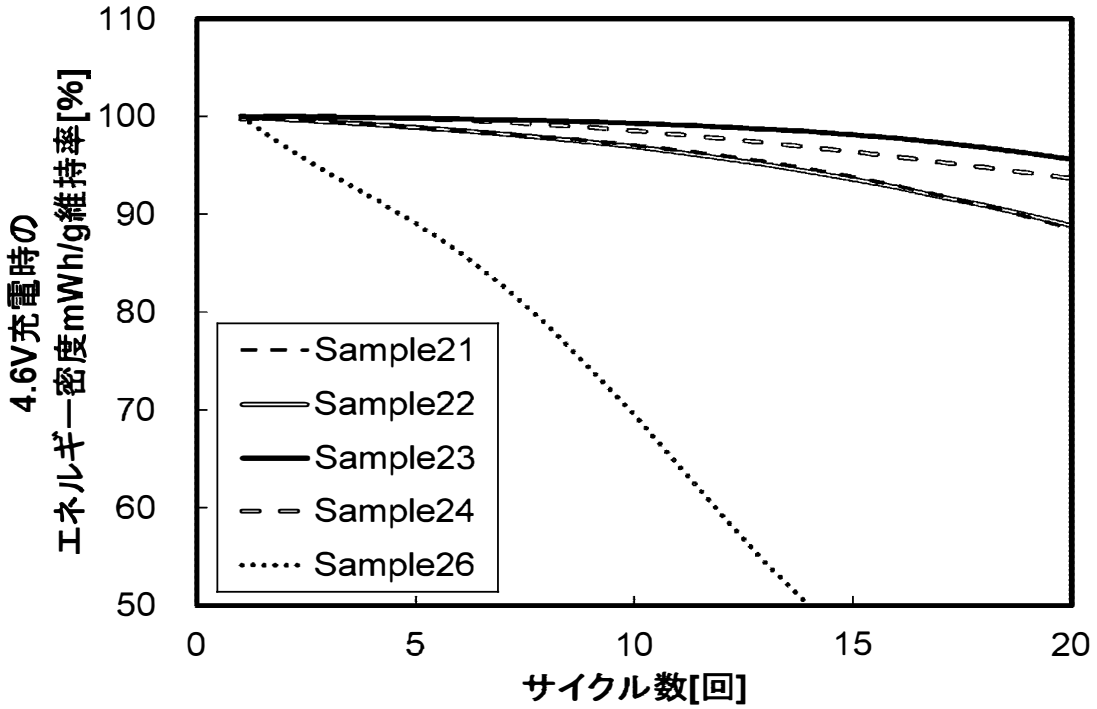

(A)
XPS分析による表面近傍のMg濃度
（Coを1とした時の相対値）
Mg
Sample11-17
Sample21-27
Sample31-40
Li/Co比
(B)
XPS分析による表面近傍のTi濃度
（Coを1とした時の相対値）
Ti
Sample11-17
Sample21-27
Sample21-40
Li/Co比

【図３８】

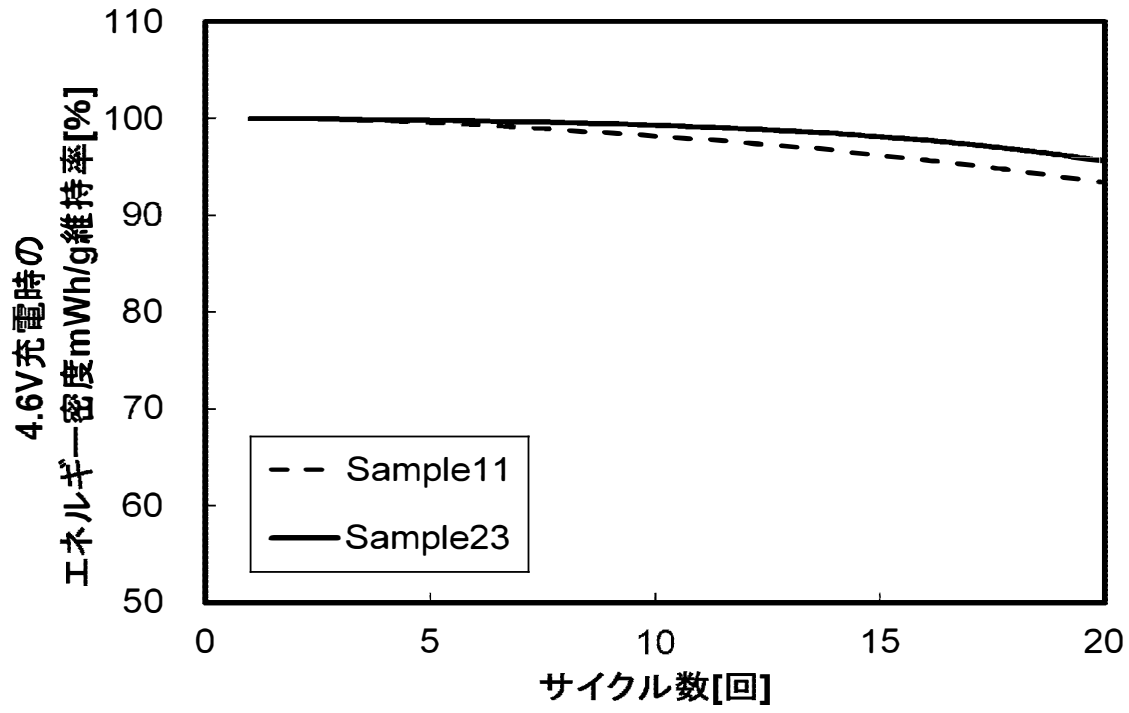
(A)


110
100
90
80
70
60
50
0
5
10
15
20
4.6V充電時の
エネルギー密度mWh/g維持率[%]
サイクル数[回]
Sample11
Sample12
Sample13
Sample14
Sample16

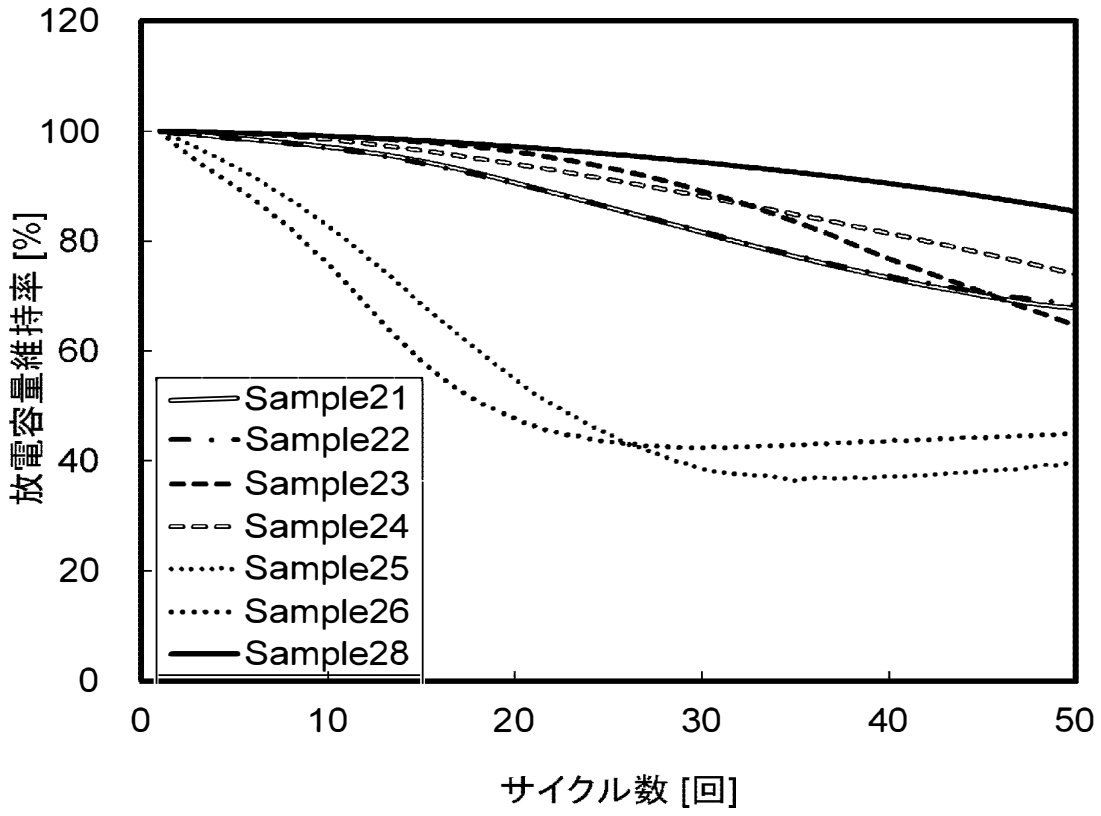
(B)


110
100
90
80
70
60
50
0
5
10
15
20
4.6V充電時の
エネルギー密度mWh/g維持率[%]
サイクル数[回]
Sample21
Sample22
Sample23
Sample24
Sample26

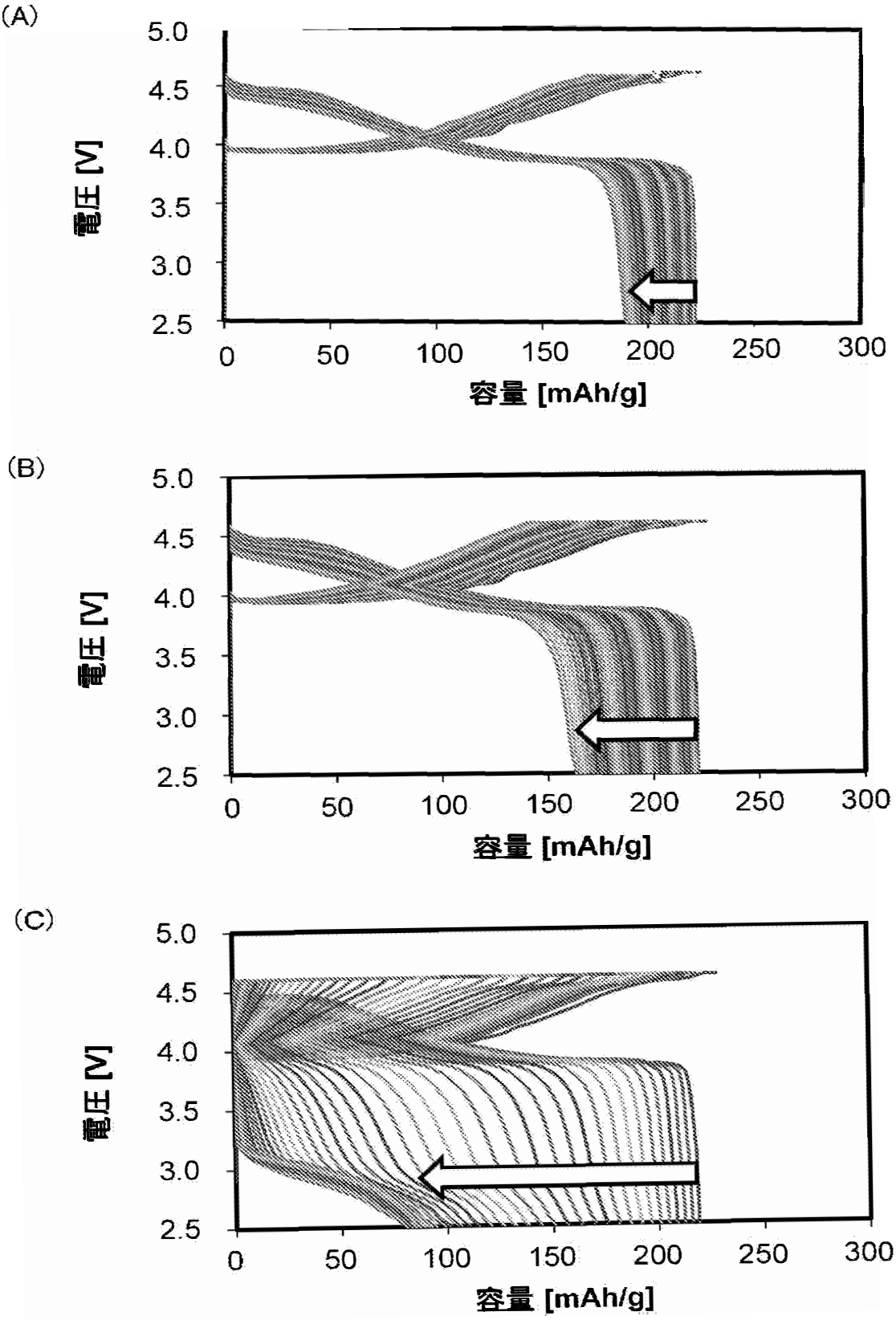
【図３９】


4.6V充電時の
エネルギー密度mWh/g維持率[%]
110
100
90
80
70
60
50
0
5
10
15
20
サイクル数[回]
Sample11
Sample23

【図４０】

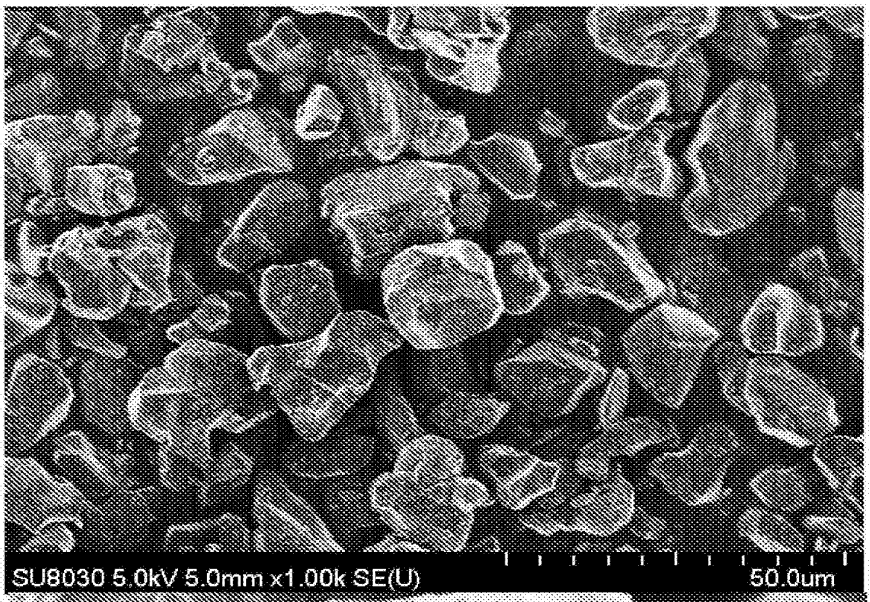

放電容量維持率 [%]
120
100
80
60
40
20
0
0
10
20
30
40
50
サイクル数 [回]
Sample21
Sample22
Sample23
Sample24
Sample25
Sample26
Sample28

【図４１】

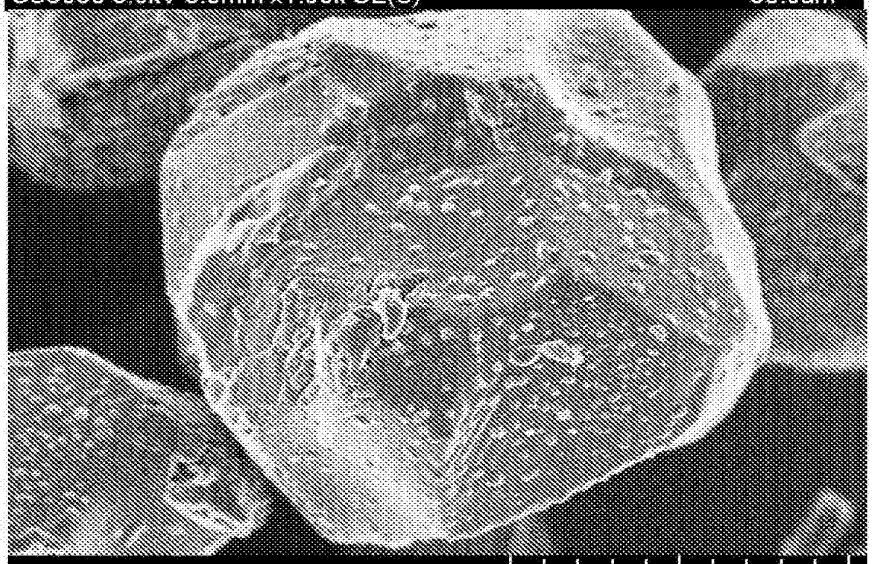

(A)
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
電圧 [V]
0
50
100
150
200
250
300
容量 [mAh/g]
(B)
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
電圧 [V]
0
50
100
150
200
250
300
容量 [mAh/g]
(C)
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
電圧 [V]
0
50
100
150
200
250
300
容量 [mAh/g]

【図４２】

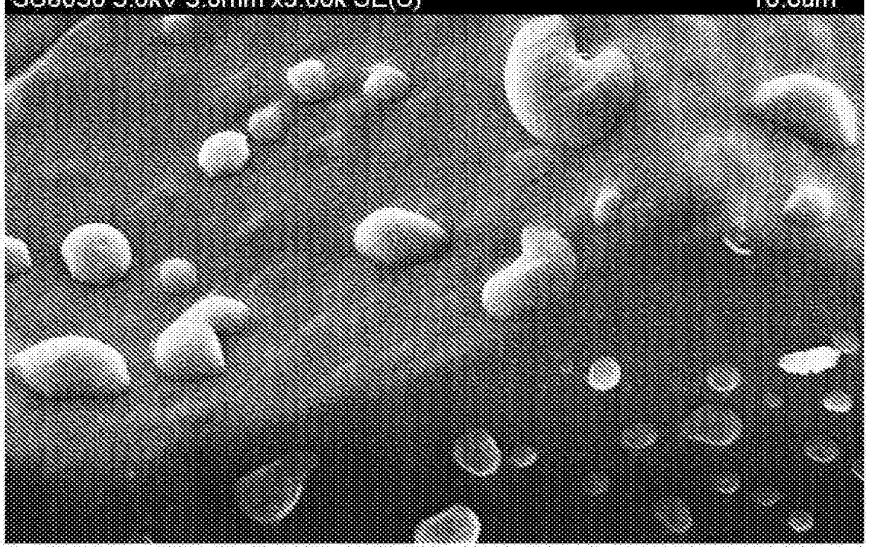
(A)


SU8030 5.0kV 5.0mm x1.00k SE(U)
50.0um

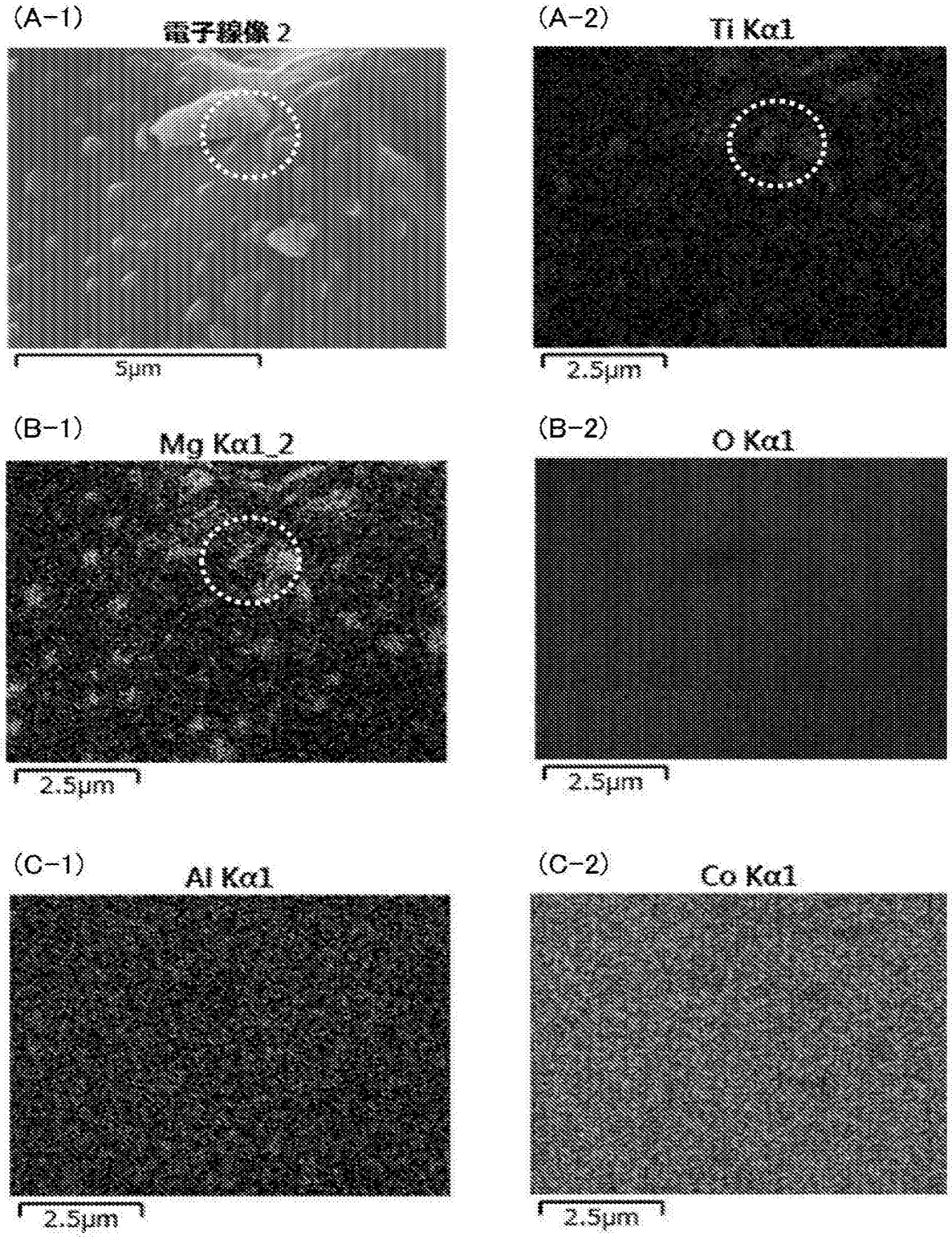
(B)


SU8030 5.0kV 5.0mm x5.00k SE(U)
10.0um

(C)



【図４３】


(A−1)
電子線像 2
5μm
(A−2)
Ti Kα1
2.5μm
(B−1)
Mg Kα1_2
2.5μm
(B−2)
O Kα1
2.5μm
(C−1)
Al Kα1
2.5μm
(C−2)
Co Kα1
2.5μm

出願人履歴

０００１５３８７８

19900817

新規登録

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

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:	２０１７年　６月１９日
出願番号 Application Number:	特願２０１７－１１９２７２
パリ条約による外国への出願に用いる優先権の主張の基礎となる出願の国コードと出願番号 The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is	ＪＰ２０１７－１１９２７２
出願人 Applicant(s):	株式会社半導体エネルギー研究所

２０１７年　８月１５日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office　宗像直

【書類名】　特許願
【整理番号】　P026813
【提出日】　平成29年 6月19日
【あて先】　特許庁長官　殿
【発明者】
　【住所又は居所】　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
　【氏名】　門馬　洋平
【発明者】
　【住所又は居所】　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
　【氏名】　川上　貴洋
【発明者】
　【住所又は居所】　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
　【氏名】　高橋　正弘
【発明者】
　【住所又は居所】　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
　【氏名】　落合　輝明
【発明者】
　【住所又は居所】　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
　【氏名】　鶴田　彩恵
【発明者】
　【住所又は居所】　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
　【氏名】　三上　真弓
【特許出願人】
　【識別番号】　000153878
　【氏名又は名称】　株式会社半導体エネルギー研究所
　【代表者】　山崎　舜平
【先の出願に基づく優先権主張】
　【出願番号】　特願2016-133997
　【出願日】　平成28年 7月 6日
【先の出願に基づく優先権主張】
　【出願番号】　特願2016-133143
　【出願日】　平成28年 7月 5日
【先の出願に基づく優先権主張】
　【出願番号】　特願2017-　2831
　【出願日】　平成29年 1月11日
【先の出願に基づく優先権主張】
　【出願番号】　特願2017- 30693
　【出願日】　平成29年 2月22日
【先の出願に基づく優先権主張】
　【出願番号】　特願2017- 84321
　【出願日】　平成29年 4月21日
【手数料の表示】
　【振替番号】　00003528
　【納付金額】　14,000円

【提出物件の目録】
【物件名】　明細書　1
【物件名】　特許請求の範囲　1
【物件名】　要約書　1
【物件名】　図面　1

【書類名】明細書
【発明の名称】正極活物質、正極活物質の作製方法、および二次電池
【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。本発明の一態様は、半導体装置、表示装置、発光装置、蓄電装置、照明装置または電子機器、またはそれらの製造方法に関する。特に、二次電池に用いることのできる正極活物質、二次電池、および二次電池を有する電子機器に関する。
【０００２】
なお、本明細書中において、蓄電装置とは、蓄電機能を有する素子及び装置全般を指すものである。例えば、リチウムイオン二次電池などの蓄電池（二次電池ともいう）、リチウムイオンキャパシタ、及び電気二重層キャパシタなどを含む。
【０００３】
また、本明細書中において電子機器とは、蓄電装置を有する装置全般を指し、蓄電装置を有する電気光学装置、蓄電装置を有する情報端末装置などは全て電子機器である。
【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】
【特許文献１】特開２０１２―０１８９１４号公報
【特許文献２】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、サイクル特性、信頼性、安全性、又はコストといった様々な面で改善の余地が残されている。
【０００９】
本発明の一態様は、リチウムイオン二次電池に用いることで、充放電サイクルにおける容量の低下が抑制された正極活物質を提供することを課題の一とする。または、本発明の一態様は、高容量の二次電池を提供することを課題の一とする。または、本発明の一態様は、充放電特性の優れた二次電池を提供することを課題の一とする。または、本発明の一態様は、安全性又は信頼性の高い二次電池を提供することを課題の一とする。
【００１０】
または、本発明の一態様は、新規な物質、活物質粒子、二次電池、又はそれらの作製方法を提供することを課題の一とする。

【００１１】
なお、これらの課題の記載は、他の課題の存在を妨げるものではない。なお、本発明の一態様は、これらの課題の全てを解決する必要はないものとする。なお、明細書、図面、請求項の記載から、これら以外の課題を抽出することが可能である。
【課題を解決するための手段】
【００１２】
上記目的を達成するために、本発明の一態様は、正極活物質の表層部に、内部の領域と異なる２種の領域を設ける。内側の領域は不定比化合物であり、外側の領域は定比化合物であることが好ましい。
【００１３】
また内側の領域はチタンを含むことが好ましく、外側の領域はマグネシウムを含むことが好ましい。さらに、これら２種の領域が重なっていてもよい。
【００１４】
また内側の領域はゾルゲル法等の被覆工程を経て形成し、外側の領域は加熱に伴う偏析によって形成することが好ましい。
【００１５】
本発明の一態様は、正極活物質であって、正極活物質は、第１の領域と、第２の領域と、第３の領域と、を有し、第１の領域は正極活物質の内部に存在し、第２の領域および第３の領域は正極活物質の表層部に存在し、第３の領域は、第２の領域よりも、正極活物質の表面に近い領域に存在し、第１の領域はリチウムと第１の遷移金属の酸化物を有し、層状岩塩型の結晶構造を有し、第２の領域は第２の遷移金属の酸化物を有する不定比化合物を有し、不定比化合物は岩塩型の結晶構造を有し、第３の領域は典型元素の化合物を有し、典型元素の化合物は岩塩型の結晶構造を有する正極活物質である。
【００１６】
上記において、第１の遷移金属はコバルト、第２の遷移金属はチタン、典型元素の化合物は酸化マグネシウムであることが好ましい。
【００１７】
上記において、第３の領域はフッ素を有していてもよい。また第２の領域および第３の領域はコバルトを有していてもよい。
【００１８】
上記において、第１の領域と、第２の領域の結晶の配向が一部で一致し、第２の領域と、第３の領域の結晶の配向が一部で一致することが好ましい。
【００１９】
上記において、第１の領域が有する層状岩塩型の結晶構造の（１―１―４）面、または（１―１―４）面と直交する面と、第２の領域が有する岩塩型の結晶構造の｛１００｝面の不整合度が０．１２以下であり、第２の領域が有する岩塩型の結晶構造の｛１００｝面と、第３の領域が有する岩塩型の結晶構造の｛１００｝面の不整合度が０．１２以下であることが好ましい。
【００２０】
また、本発明の別の一態様は、正極活物質であって、正極活物質は、リチウムと、チタンと、コバルトと、マグネシウムと、酸素と、フッ素と、を有し、正極活物質の表層部に存在し、Ｘ線光電子分光で測定されるコバルトの濃度を１としたとき、チタン濃度が０．０５以上０．４以下であり、マグネシウム濃度が０．４以上１．５以下であり、フッ素濃度が０．０５以上１．５以下である、正極活物質である。
【００２１】
また、本発明の別の一態様は、リチウム源、コバルト源、マグネシウム源およびフッ素源を混合する工程と、リチウム源、コバルト源、マグネシウム源およびフッ素源の混合物を、８００℃以上１１００℃以下で２時間以上２０時間以下加熱し、リチウムと、コバルトと、マグネシウムと、酸素と、フッ素と、を有する粒子を得る工程と、チタンアルコキシドをアルコールに溶解する工程と、チタンアルコキシドのアルコール溶液に、リチウムと

、コバルトと、マグネシウムと、酸素と、フッ素と、を有する粒子を混合し、水蒸気を含む雰囲気中で撹拌する工程と、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で５００℃以上１２００℃以下、保持時間５０時間以下で加熱する工程と、を有する、正極活物質の作製方法である。

【００２２】

また上記の作製方法において、リチウム源が有するリチウムの原子数と、コバルト源が有するコバルトの原子数の比が、１．００≦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≦ｘ≦４）であることが好ましい。

【００２４】

また上記の作製方法においてマグネシウム源に含まれるマグネシウムの原子数は、コバルト源に含まれるコバルトの原子数の０．５原子％以上１．５原子％以下であることが好ましい。

【００２５】

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

【００２６】

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

【００２７】

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

【００２８】

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

【００２９】

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

【００３０】

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

【００３１】

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

【００３２】

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

【００３３】

ノズル径に比べて粒子径が小さいと、ノズルから噴霧される噴霧液一滴内に複数の粒子が存在することとなる。ノズル径に比べて最大粒子径が小さい条件の、乾燥後の粒子表面を

確認すると、酸化グラフェンの被覆箇所が一部確認できるが、十分に被覆できているとは言えなかった。
【００３４】
スプレードライ装置のノズル径と活物質の最大粒子径とが同程度となるようにすると、活物質の被覆性が良好となるため、好ましい。さらに、ノズル径と同程度になるように正極活物質の製造において正極活物質の最大粒径のサイズを調節することが好ましい。
【００３５】
酸化グラフェンは水によく分散するため、超音波を用いて攪拌することで、水と酸化グラフェンの懸濁液を作製することができる。該懸濁液に正極活物質を加え、その懸濁液を用いてスプレードライ装置により噴霧させることで、正極活物質表面が酸化グラフェンで被覆された粉体を得ることができる。
【００３６】
なお、懸濁液は酸化グラフェンの量が多くなると酸性が強くなる。そのため、正極活物質の表面の一部（たとえばＭｇやＦを含むＬｉＣｏＯ$_2$）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ＬｉＣｏＯ$_2$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。
【００３７】
上記のように懸濁液の作製を行うことにより、効率よく、表面が酸化グラフェンで被覆された正極活物質を用意することができる。表面が酸化グラフェンで被覆されることで、正極活物質の粒子にひびが生じる、或いは割れるなどといった形状変化を防止することができる。また表面が酸化グラフェンで被覆された正極活物質は、製造後に大気等に触れても変質や劣化などを抑えることができる。ここで製造後とは、たとえば正極活物質の製造終了後から、該正極活物質を用いた二次電池を作製するまでの期間をいい、正極活物質の保管および輸送等が含まれる。また、被膜を形成することによって正極活物質と電解液とが直接接して反応することを防ぐことができるため、二次電池を作製した場合に、その二次電池の信頼性が向上する。
【００３８】
また、スプレードライ法には、公知の装置を利用することができ、例えば向流型加圧ノズル式噴霧乾燥装置、並向流型ノズル式加圧噴霧乾燥装置などを利用することができる。
【００３９】
なお、二次電池に用いる場合、活物質表面を覆う酸化グラフェンを還元させてもよい。この還元させた酸化グラフェンを、「ＲＧＯ（Ｒｅｄｕｃｅｄ　Ｇｒａｐｈｅｎｅ　Ｏｘｉｄｅ）」と呼ぶ場合がある。なお、ＲＧＯには、一部の酸素または酸素を含む原子団が炭素に結合した状態で残存する場合がある。例えばＲＧＯは、エポキシ基、カルボキシル基などのカルボニル基、または水酸基等の官能基を有する場合がある。
【００４０】
また、本発明の他の一態様は、上記正極活物質、または被膜で覆われた上記正極活物質を有する正極と、負極と、を有する二次電池である。
【００４１】
また、二次電池は、使用されるデバイスに合わせて形状は様々なものを用いることができ、例えば、円筒形形状、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】
【００４２】
本発明の一態様により、リチウムイオン二次電池に用いることで、充放電サイクルにおける容量の低下が抑制された正極活物質を提供することができる。また、充放電特性の優れ

た二次電池を提供することができる。また、安全性又は信頼性の高い二次電池を提供することができる。また、新規な物質、活物質粒子、二次電池、又はそれらの作製方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００４３】

【図１】正極活物質の一例を説明する図。
【図２】正極活物質の結晶構造を説明する図。
【図３】正極活物質の結晶構造を説明する図。
【図４】ゾルゲル法を説明する図。
【図５】正極活物質が有する元素の偏析モデルを説明する図。
【図６】正極活物質が有する元素の偏析モデルを説明する図。
【図７】導電助剤としてグラフェン化合物を用いた場合の活物質層の断面図。
【図８】二次電池の充電方法を説明する図。
【図９】二次電池の充電方法を説明する図。
【図１０】二次電池の放電方法を説明する図。
【図１１】コイン型二次電池を説明する図。
【図１２】円筒型二次電池を説明する図。
【図１３】二次電池の例を説明する図。
【図１４】二次電池の例を説明する図。
【図１５】二次電池の例を説明する図。
【図１６】二次電池の例を説明する図。
【図１７】ラミネート型の二次電池を説明する図。
【図１８】ラミネート型の二次電池を説明する図。
【図１９】二次電池の外観を示す図。
【図２０】二次電池の外観を示す図。
【図２１】二次電池の作製方法を説明するための図。
【図２２】曲げることのできる二次電池を説明する図。
【図２３】曲げることのできる二次電池を説明する図。
【図２４】電子機器の一例を説明する図。
【図２５】電子機器の一例を説明する図。
【図２６】電子機器の一例を説明する図。
【図２７】電子機器の一例を説明する図。
【図２８】実施例１の正極活物質の透過型電子顕微鏡像。
【図２９】実施例１の正極活物質の透過型電子顕微鏡像のＦＦＴ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ＴＥＭ―ＥＤＸ線状分析結果のグラフ。
【図３３】実施例１の二次電池の充放電特性のグラフ。
【図３４】実施例１の比較例の二次電池の充放電特性のグラフ。
【図３５】実施例１の二次電池のサイクル特性のグラフ。
【図３６】実施例１の二次電池のサイクル特性のグラフ。
【図３７】実施例２の比較例のＴＥＭ―ＥＤＸ面分析像。
【図３８】実施例２の正極活物質のＴＥＭ―ＥＤＸ面分析像。
【図３９】実施例２の比較例のＴＥＭ―ＥＤＸ面分析像。
【図４０】実施例２の正極活物質のＴＥＭ―ＥＤＸ面分析像。
【図４１】実施例２のＥＤＸ点分析結果のグラフ。
【図４２】実施例２のＥＤＸ点分析結果のグラフ。
【図４３】実施例２の二次電池のレート特性のグラフ。
【図４４】実施例２の二次電池の温度特性のグラフ。
【図４５】実施例２の二次電池のサイクル特性のグラフ。

【図４６】実施例３の正極活物質のＸＰＳ分析結果のグラフ。
【図４７】実施例３の正極活物質を用いた二次電池のサイクル特性を示すグラフ。
【図４８】実施例３の正極活物質を用いた二次電池のサイクル特性を示すグラフ。
【図４９】実施例３の正極活物質を用いた二次電池のサイクル特性を示すグラフ。
【図５０】実施例３の正極活物質を用いた二次電池の充放電特性を示すグラフ。
【図５１】実施例４の正極活物質のＳＥＭ像。
【図５２】実施例４の正極活物質のＳＥＭ—ＥＤＸ像。
【図５３】実施例５の工程フローを示す図である。
【図５４】実施例５のスプレードライ装置を説明する図。
【図５５】実施例５の本発明の一態様を示すＴＥＭ写真である。
【図５６】実施例５の本発明の一態様を示すＳＥＭ写真である。
【図５７】実施例５の比較例を示すＳＥＭ写真である。
【図５８】実施例５の導電助剤としてグラフェン化合物を用いた場合の活物質層の断面図。

【発明を実施するための形態】

【００４４】

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

【００４５】

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

【００４６】

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

【００４７】

また、本明細書等において結晶面および方向の表記にはミラー指数を用いる。ミラー指数の表記では、結晶学上、数字に上付きのバーを付すが、本明細書等における結晶面および方向の表記は、表記の制約上、数字の上にバーを付す代わりに、数字の前に—（マイナス符号）を付して表現する。また、結晶内の方向を示す個別方位は［　］で、等価な方向すべてを示す集合方位は＜　＞で、結晶面を示す個別面は（　）で、等価な対称性を有する集合面は｛　｝でそれぞれ表現する。なお、図面における結晶面および方向の表記は、結晶学上の数字の上にバーを付した本来の表記で行う。また、１Åは１０－１０ｍである。

【００４８】

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

【００４９】

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

【００５０】

また本明細書等において、岩塩型の結晶構造とは、陽イオンと陰イオンが交互に配列して

いる構造をいう。なお陽イオンまたは陰イオンの欠損があってもよい。
【００５１】
層状岩塩型結晶および岩塩型結晶の陰イオンは立方最密充填構造（面心立方格子構造）をとる。層状岩塩型結晶と岩塩型結晶が接するとき、陰イオンにより構成される立方最密充填構造の向きが揃う結晶面が存在する。ただし、層状岩塩型結晶の空間群はＲ―３ｍであり、岩塩型結晶の空間群Ｆｍ―３ｍ（一般的な岩塩型結晶の空間群）およびＦｄ―３ｍ（最も単純な対称性を有する岩塩型結晶の空間群）とは異なるため、上記の条件を満たす結晶面のミラー指数は層状岩塩型結晶と岩塩型結晶では異なる。本明細書では、層状岩塩型結晶及び岩塩型結晶において、陰イオンにより構成される立方最密充填構造の向きが揃うとき、結晶の配向が概略一致する、と言う事とする。
【００５２】
二つの領域の結晶の配向が一致することは、ＴＥＭ（透過電子顕微鏡）像、ＳＴＥＭ（走査透過電子顕微鏡）像、ＨＡＡＤＦ―ＳＴＥＭ（高角散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡）像、ＡＢＦ―ＳＴＥＭ（環状明視野走査透過電子顕微鏡）像等から判断することができる。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。
【００５３】
また本明細書等において、二次元界面の構造に類似性があることをエピタキシという。また二次元界面の構造に類似性を有する結晶成長を、エピタキシャル成長という。また三次元的な構造上の類似性を有すること、または結晶学的に同じ配向であることをトポタキシという。そのためトポタキシである場合、断面の一部を観察すると、二つの領域（たとえば下地となった領域と成長して形成された領域）の結晶の配向が概略一致する。
【００５４】
（実施の形態１）
［正極活物質の構造］
まず図１を用いて、本発明の一態様である正極活物質１００について説明する。正極活物質１００は、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵または放出可能な遷移金属を含む物質を指し、図１（Ａ）に示すように、正極活物質１００は、内部に第１の領域１０１を有し、表層部に第２の領域１０２および第３の領域１０３を有する。
【００５５】
図１（Ｂ）に示すように、第２の領域１０２は、第１の領域１０１の全てを被覆していなくてもよい。同様に、第３の領域１０３は、第２の領域１０２の全てを被覆していなくてもよい。また第１の領域１０１に接して、第３の領域１０３が存在してもよい。
【００５６】
さらに、第２の領域１０２および第３の領域１０３は、厚さが場所により異なっていてもよい。
【００５７】
また、正極活物質１００の内部に第３の領域１０３が存在してもよい。たとえば第１の領域１０１が多結晶であるとき、粒界近傍に第３の領域１０３が存在していてもよい。また、正極活物質１００の結晶欠陥のある部分、クラック部、およびそれらの近傍に、第３の領域１０３が存在していてもよい。図１（Ｂ）では粒界の一部を点線で示す。なお本明細書等において、結晶欠陥とはＴＥＭ像等で観察可能な欠陥、つまり結晶中に他の元素の入り込んだ構造、空洞等をいうこととする。また、クラック部とはたとえば図１（Ｃ）に示すクラック部１０６のように、粒子に生じるひび割れ、亀裂をいうこととする。
【００５８】
同様に、図１（Ｂ）に示すように、正極活物質１００の内部に第２の領域１０２が存在し

てもよい。たとえば第１の領域１０１が多結晶であるとき、粒界近傍に第２の領域１０２が存在していてもよい。また正極活物質１００の結晶欠陥のある部分、クラック部およびそれらの近傍に、第２の領域１０２が存在していてもよい。また正極活物質１００の内部の第３の領域１０３と第２の領域１０２が、重なっていてもよい。

【００５９】

＜第１の領域１０１＞

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

【００６０】

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

【００６１】

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

【００６２】

つまり、第１の領域は、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、コバルトの一部がマンガンで置換されたコバルト酸リチウム、ニッケル―マンガン―コバルト酸リチウム等を有することができる。また第１の領域１０１は遷移金属に加えて、アルミニウムをはじめとする遷移金属以外の金属を有していてもよい。

【００６３】

第１の領域１０１は、正極活物質１００の中でも特に充放電反応に寄与する領域として機能する。正極活物質１００を二次電池に用いた際の容量を大きくするために、第１の領域１０１は、第２の領域および第３の領域よりも体積が大きいことが好ましい。

【００６４】

層状岩塩型の結晶構造を持つ材料は、放電容量が高い、リチウムが二次元的に拡散可能であるため抵抗が低い、などの特長があり、第１の領域１０１として好ましい。また、第１の領域１０１が層状岩塩型の結晶構造を有する場合、意外にも後述するマグネシウム等の典型元素の偏析が起こりやすい。

【００６５】

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

【００６６】

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

【００６７】

また第１の領域１０１のすべてが層状岩塩型の結晶構造でなくともよい。たとえば、第１の領域１０１の一部は非晶質であってもよいし、その他の結晶構造を有していてもよい。

【００６８】

＜第２の領域１０２＞

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

【００６９】

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

１の遷移金属と異なる元素であることが好ましい。
【００７０】
本明細書等において、不定比性のある金属とは、複数の原子価を取りうる金属をいう。また不定比化合物とは、複数の原子価を取りうる金属と他の元素との化合物をいう。
【００７１】
また第２の領域１０２は、岩塩型の結晶構造を有することが好ましい。
【００７２】
第２の領域１０２は、第１の領域１０１と、後述する第３の領域１０３を繋ぐバッファ領域として機能する。不定比化合物は、不定比化合物が有する金属の価数の変化によって、原子間距離が変化しうる。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１０２はバッファ領域として、第１の領域１０１と第３の領域１０３の間に生じたひずみを吸収できる。
【００７３】
また、第２の領域１０２は、第２の遷移金属と酸素に加えて、リチウムを有してもよい。たとえば、チタン酸リチウム、マンガン酸リチウムなどを有してもよい。さらに、第２の領域１０２は、後述する第３の領域１０３が有する典型元素を有していてもよい。第２の領域１０２が、リチウムをはじめとする第１の領域１０１が有する元素、および第３の領域１０３が有する元素を含むことは、バッファ領域として好ましい。
【００７４】
つまり第２の領域１０２は、チタン酸リチウム、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化銅、酸化クロム、酸化ニオブ、酸化コバルト、酸化亜鉛等を有することができる。
【００７５】
また第２の領域１０２は、第１の遷移金属を有していてもよい。たとえば、第１の遷移金属を有する複合酸化物の第１の遷移金属サイトの一部に、第２の遷移金属が存在してもよい。
【００７６】
たとえば第２の遷移金属がチタンの場合、チタンは第２の領域１０２において、酸化チタン（TiO_2）として存在してもよいし、チタン酸リチウム（$LiTiO_2$）として存在してもよい。また第２の領域１０２において、リチウムと第１の遷移金属を有する複合酸化物の一部の第１の遷移金属サイトが、チタンで置換されていてもよい。
【００７７】
さらに第２の領域１０２は、フッ素を有していてもよい。
【００７８】
また、第２の領域１０２は後述する第３の領域１０３と同じ型の結晶構造を有することが好ましい。この場合、第２の領域１０２と第３の領域１０３の結晶の配向が一致しやすい。
【００７９】
なお、第２の領域１０２は岩塩型の結晶構造を有することが好ましいが、第２の領域１０２のすべてが岩塩型の結晶構造でなくともよい。たとえば第２の領域１０２はスピネル型結晶構造、オリビン型結晶構造、コランダム型結晶構造、ルチル型結晶構造をはじめとするその他の結晶構造を有していてもよい。
【００８０】
また、陽イオンに６個の酸素原子が隣接する構造が維持されていれば、結晶構造にひずみがあってもよい。また、第２の領域１０２の一部には陽イオンの欠損があってもよい。
【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、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。

【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（MgF_2）、フッ化リチウム（ＬｉＦ）、フッ化コバルト（CoF_2）以外の結合状態で存在していることが好ましい。具体的には、正極活物質１００の表面近傍をＸＰＳ分析したとき、フッ素の結合エネルギーのピーク位置は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MgF_2、ＬｉＦ、CoF_2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．　ＬｉＬｉ＋）を超えるような電圧、特に４．５Ｖ（ｖｓ．　ＬｉＬｉ＋）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池とすることができる。

【００９９】

＜領域間の不整合度＞

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

【０１００】

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

【０１０１】

【数１】

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

【０１０２】
ヘテロエピタキシャル成長するためには、下地となる領域の結晶と成長させたい結晶の不整合度ｆが０．１２以下である必要がある。層状のより安定したヘテロエピタキシャル成長のためには、不整合度ｆは０．０８以下が好ましく、０．０４以下であればさらに好ましい。
【０１０３】
そのため、第１の領域１０１が有する層状岩塩型の結晶構造と、第２の領域１０２が有する岩塩型の結晶構造の不整合度ｆが０．１２以下となるように、第１の領域１０１と第２の領域１０２の材料を選定することが好ましい。
【０１０４】
また、第２の領域が有する岩塩型の結晶構造と、第３の領域１０３が有する岩塩型の結晶構造の不整合度ｆが０．１２以下となるように、第２の領域１０２と第３の領域１０３の材料を選定することが好ましい。
【０１０５】
上述のような、第１の領域１０１が有する層状岩塩型の結晶構造と、第２の領域１０２が有する岩塩型の結晶構造の不整合度ｆが０．１２以下であり、かつ第２の領域が有する岩塩型の結晶構造と、第３の領域１０３が有する岩塩型の結晶構造の不整合度ｆが０．１２以下であるという条件を満たす、第１の領域１０１、第２の領域１０２、第３の領域１０３の材料および結晶面を以下に例示する。
【０１０６】
≪例１：コバルト酸リチウム、チタン酸リチウム、および酸化マグネシウム≫
まず図２および図３を用いて、第１の遷移金属がコバルトであり、第１の領域１０１が層状岩塩型の結晶構造を有するコバルト酸リチウムを有し、第２の遷移金属がチタンであり、第２の領域１０２が岩塩型の結晶構造を有するチタン酸リチウムを有し、第３の領域１０３が有する典型元素の化合物が、岩塩型の結晶構造を有する酸化マグネシウムである例について説明する。
【０１０７】
図２（Ａ）に、コバルト酸リチウム（ＬｉＣｏ●$_2$）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（ＬｉＴｉ●$_2$）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。
【０１０８】
図２（Ａ）の図だけでは、層状岩塩型の結晶と岩塩型の結晶がトポタキシになるようには見えない。しかしここで、層状岩塩型の結晶を異なる方位（たとえば図２（Ａ）中の矢印が含む方位）から見ることとする。図２（Ｂ）に層状岩塩型の結晶を＜１－１－４＞の面方位から見たモデル、岩塩型の結晶を＜１００＞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＜１－１－４＞の面方位から見ると、岩塩型の結晶を＜１００＞の面方位から見た場合とよく似た原子配置となる。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Ｌｉ－Ｏ間は２．０８９Å、Ｃｏ－Ｏ間は１．９２５Åである。また岩塩型のチタン酸リチウムにおけるＬｉ－Ｏ間は２．１３８Å、Ｔｉ－Ｏ間は２．０５１Åである。また岩塩型の酸化マグネシウムにおけるＭｇ－Ｏ間は２．１０６Åである。
【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４．０１Åである。また第２の領域１０２の岩塩型の結晶構造を有するチタン酸リチウムの｛１００｝の結晶面１０２ｐ｛１００｝の金属―酸素―金属間の距離は４．１９Åである。そのため、結晶面１０１ｐ（１―１―４）と結晶面１０２ｐ｛１００｝の不整合度ｆは０．０４である。

【０１１２】

また、第３の領域１０３の岩塩型の結晶構造を有する酸化マグネシウムの｛１００｝の結晶面１０３ｐ｛１００｝の金属―酸素―金属間の距離は４．２１Åである。そのため結晶面１０２ｐ｛１００｝と結晶面１０３ｐ｛１００｝の不整合度ｆは０．０２である。

【０１１３】

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

【０１１４】

一方、図３では接していないが、仮に第１の領域１０１の結晶面１０１ｐ（１―１―４）と第３の領域１０３の結晶面１０３ｐ｛１００｝が接した場合の不整合度ｆは０．０５となる。すなわち、第２の領域１０２の存在により、不整合度を小さくすることができている。さらに第２の領域１０２が不定比性を有する遷移金属酸化物であるため、第２の領域１０２が存在することで、第１の領域１０１から第３の領域１０３までがより安定したトポタキシとなりうる。そのため第２の領域１０２および第３の領域１０３を、第１の領域１０１と安定した結合を有する被覆層として機能させることができる。

【０１１５】

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

【０１１６】

≪例２：コバルト酸リチウム、酸化マンガンおよび酸化カルシウム≫

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

【０１１７】

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

【０１１８】

層状岩塩型の結晶の（１―１―４）の結晶面と、岩塩型結晶の｛１００｝の結晶面が接する場合の、各領域間の不整合度について説明する。第１の領域１０１の層状岩塩型の結晶構造を有するコバルト酸リチウムの結晶面（１―１―４）の金属―酸素―金属間の距離は４．０１Åである。また第２の領域１０２の岩塩型の結晶構造を有する酸化マンガンの結晶面｛１００｝の金属―酸素―金属間の距離は４．４５Åである。そのため、第１の領域１０１の結晶面（１―１―４）と第２の領域１０２の結晶面｛１００｝の不整合度ｆは０．１１である。

【０１１９】

また、第３の領域１０３の岩塩型の結晶構造を有する酸化カルシウムの結晶面｛１００｝の金属―酸素―金属間の距離は４．８２である。そのため第２の領域１０２の結晶面｛１

００〉と第３の領域１０３の結晶面〈１００〉の不整合度ｆは０．０８である。
【０１２０】
このように、第１の領域１０１と第２の領域１０２間の不整合度、および第２の領域１０２と第３の領域１０３間の不整合度は十分に小さいため、第１の領域１０１から第３の領域１０３までトポタキシとすることができる。
【０１２１】
一方、仮に第１の領域の結晶面（１―１―４）と第３の領域の結晶面〈１００〉が接した場合、不整合度ｆは０．２０となるため、ヘテロエピタキシャル成長は難しい。つまり第２の領域１０２が存在することで、第１の領域から第３の領域までのヘテロエピタキシャル成長が可能となる。そのため第２の領域１０２および第３の領域１０３を、第１の領域１０１と安定した結合を有する被覆層として機能させることができる。
【０１２２】
≪例３：ニッケル―マンガン―コバルト酸リチウム、酸化マンガン、酸化カルシウム≫
次に、第１の遷移金属がニッケル、マンガンおよびコバルトであり、第１の領域１０１が層状岩塩型の結晶構造を有するニッケル―マンガン―コバルト酸リチウム（$LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}●_2$）を有し、第２の遷移金属がマンガンであり、第２の領域１０２が岩塩型の結晶構造を有する酸化マンガンを有し、第３の領域１０３が有する典型元素の化合物が、岩塩型の結晶構造を有する酸化カルシウムである例について説明する。
【０１２３】
この場合も、図２および図３に示したように、層状岩塩型の結晶を＜１―１―４＞の面方位から見ると、岩塩型の結晶を＜１００＞の面方位から見た場合とよく似た原子配置となる。層状岩塩型の結晶の（１―１―４）の結晶面と、岩塩型結晶の〈１００〉の結晶面が接する場合の、各領域間の不整合度について説明する。
【０１２４】
第１の領域１０１の層状岩塩型の結晶構造を有するニッケル―マンガン―コバルト酸リチウムの結晶面（１―１―４）の金属―酸素―金属間の距離は４．０７Åである。また第２の領域１０２の岩塩型の結晶構造を有する酸化マンガンの結晶面〈１００〉の金属―酸素―金属間の距離は４．４５Åである。そのため、第１の領域１０１の結晶面（１―１―４）と第２の領域１０２の結晶面〈１００〉の不整合度ｆは０．０９である。
【０１２５】
また、第３の領域１０３の岩塩型の結晶構造を有する酸化カルシウムの結晶面〈１００〉の金属―酸素―金属間の距離は４．８２である。そのため第２の領域１０２の結晶面〈１００〉と第３の領域１０３の結晶面〈１００〉の不整合度ｆは０．０８である。
【０１２６】
このように、第１の領域１０１と第２の領域１０２間の不整合度、および第２の領域１０２と第３の領域１０３間の不整合度は十分に小さいため、第１の領域１０１から第３の領域１０３までトポタキシとすることができる。
【０１２７】
一方、仮に第１の領域の結晶面（１―１―４）と第３の領域の結晶面〈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。

【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。

【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。

【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。

【０１３５】

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

【０１３６】

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

【０１３７】

正極活物質１００が有するフッ素の分布は、上記典型元素の分布と重なることが好ましい。そのため、フッ素も濃度勾配を有し、フッ素の濃度のピークは、正極活物質１００の表面から中心に向かった深さ３ｎｍまでに存在することが好ましく、深さ１ｎｍまでに存在することがより好ましく、深さ０．５ｎｍまでに存在することがさらに好ましい。

【０１３８】

また本明細書等において、正極活物質１００の表層部に存在する第２の領域１０２は、深さ方向分析で検出される第２の遷移金属の濃度が、ピークの１／２以上である領域をいうこととする。粒界近傍や結晶欠陥近傍等の第１の領域１０１の内部に存在する第２の領域１０２についても、深さ方向分析で検出される第２の遷移金属の濃度が、ピークの１／２以上である領域をいうこととする。分析手法としては、上述のＥＤＸの線分析、およびＴｏＦ―ＳＩＭＳを用いた深さ方向の分析等を用いることができる。

【０１３９】

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

【０１４０】

第２の遷移金属のピークは、正極活物質１００の表面から中心に向かった深さ０．２ｎｍ以上１０ｎｍ以下に存在することが好ましく、深さ０．５ｎｍ以上３ｎｍ以下に存在することがより好ましい。

【０１４１】

なおＸＰＳは正極活物質１００の粒子の表面から５ｎｍ程度が測定範囲である。そのため、表面から５ｎｍほどに存在する元素濃度を定量的に分析可能である。そのため表面から５ｎｍほどに存在する第３の領域１０３および第２の領域１０２の元素濃度を定量的に分析することができる。

【０１４２】

正極活物質１００の表面をＸＰＳ分析したとき、第１の遷移金属の濃度を１としたときの、第２の遷移金属の濃度の相対値は０．０５以上０．４以下が好ましく、０．１以上０．３以下がより好ましい。また典型元素の濃度の相対値は０．４以上１．５以下が好ましく、０．４５以上１．００以下がより好ましい。またフッ素濃度の相対値は０．０５以上１．５以下が好ましく、０．３以上１．００以下がより好ましい。

【０１４３】

なお上述のように第１の領域１０１、第２の領域１０２および第３の領域１０３が有する元素は濃度勾配を有することがあるため、第１の領域１０１は、フッ素などの第２の領域１０２および第３の領域１０３が有する元素を有していてもよい。同様に、第３の領域１０３は、第１の領域１０１および第２の領域１０２が有する元素を有していてもよい。また第１の領域１０１、第２の領域１０２および第３の領域１０３は、炭素、硫黄、ケイ素、ナトリウム、カルシウム、塩素、ジルコニウム等のその他の元素を有していてもよい。

【０１４４】

［粒径］

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

【０１４５】

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

【０１４６】

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

【０１４７】

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

【０１４８】

焼成の際の粒成長を促進するには、出発原料のＬｉと第１の遷移金属比を１より大きくする、つまりリチウムをやや過剰にすることが有効である。たとえばＬｉと第１の遷移金属比を１．０６程度とするとＤ５０が１５μｍ以上の正極活物質を得られやすい。なお、後

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

【０１４９】

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

【０１５０】

しかしながら、本発明者らは、表層部に第２の遷移金属を有する第２の領域１０２を設けることで、Ｌｉと第１の遷移金属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。

【０１５１】

表層部に第２の遷移金属を有する領域を設ける本発明の一態様の正極活物質の場合、出発原料のＬｉと第１の遷移金属比は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。

【０１５４】

＜ゾルゲル法＞

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

【０１５５】

まず、第２の遷移金属のアルコキシドをアルコールに溶解する。

【０１５６】

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

【０１５７】

図４（Ａ―２）に、第２の遷移金属としてチタンを適用した場合に用いる、チタンアルコキシドの一般式を示す。図４（Ａ―２）の式中のＲは同じでもよく、異なっていてもよい。Ｒはそれぞれ独立に、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撹拌する。

【０１６２】

H_2Oを含む雰囲気中に置くことで、図４（Ｂ）のように水と第２の遷移金属のアルコキシドの加水分解が起こる。続いて図４（Ｂ）の生成物同士で図４（Ｃ）のように脱水縮合が起こる。図４（Ｂ）に示す加水分解と図４（Ｃ）に示す縮合反応が繰り返し生じることで、第２の遷移金属の酸化物のゾルが生成される。この反応が図４（Ｄ―１）および図４（Ｄ―２）のように複合酸化物の粒子１１０上でも生じ、粒子１１０の表面に第２の遷移金属を含む層が形成される。

【０１６３】

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

【０１６４】

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

【０１６５】

［第３の領域の偏析］

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

【０１６６】

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

【０１６７】

図５および図６を用いて、この典型元素の偏析モデルについて説明する。マグネシウム等の典型元素の偏析モデルは、出発原料に含まれるリチウムと第１の遷移金属の比によってやや異なると推測されている。そこで出発原料のＬｉと第１の遷移金属比が１．０３未満、つまりリチウムが少ない場合の偏析モデルを、図５を用いて説明する。そして出発原料のＬｉと第１の遷移金属比が１．０３以上、つまりリチウムが多い場合の偏析モデルを、図６を用いて説明する。またこれらの偏析モデル、および図５、図６では第１の遷移金属がコバルト、第２の遷移金属がチタン、典型元素がマグネシウムである場合を例にとって説明する。

【０１６８】

図５（Ａ）は、出発原料のＬｉとＣｏ比が１．０３未満で作製された、リチウム、コバルト、マグネシウムおよびフッ素を有する複合酸化物の粒子１１０の表面近傍のモデル図である。図中の領域１１１は、リチウムと、コバルトと、マグネシウムと、フッ素と、を有する領域であり、コバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）が主成分である。コバルト酸リチウムは、層状岩塩型の結晶構造を有する。

【０１６９】

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

【０１７０】

出発原料のＬｉとＣｏ比が１．０３未満であると、粒子１１０の表面では、コバルト酸リチウムからリチウムが離脱して酸化コバルトとなりやすい。そのため図５（Ａ）で示すように、複合酸化物の粒子１１０の表面が、酸化コバルト（ＣｏＯ）層１１４で覆われる場合がある。

【０１７１】

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

【０１７２】

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

【０１７３】

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

【０１７４】

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

【０１７５】

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

【０１７６】

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

【０１７７】

また、混合物の融点が降下する現象からも説明できる。酸化マグネシウム（融点２８５２℃）とフッ化リチウム（融点８４８℃）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。
【０１７８】
最終的に第３の領域１０３は、岩塩型の結晶構造を有する、酸化コバルトと酸化マグネシウムの固溶体となる。また酸化コバルトと酸化マグネシウムが有する酸素の一部はフッ素で置換されていると考えられる。
【０１７９】
拡散したチタンは、一部はコバルト酸リチウムのコバルトサイトに置換し、一部はチタン酸リチウムとなる。加熱後の第２の領域１０２は、岩塩型の結晶構造を有するチタン酸リチウムを有する。
【０１８０】
加熱後の第１の領域１０１は、層状岩塩型の結晶構造を有するコバルト酸リチウムを有する。
【０１８１】
次に、図６を用いて出発原料のＬｉとＣｏ比が１．０３以上の場合について説明する。図６（Ａ）は、出発原料のＬｉとＣｏ比が１．０３以上で作製された、リチウム、コバルト、マグネシウムおよびフッ素を有する複合酸化物の粒子１２０の表面近傍のモデル図である。図中の領域１２１は、リチウムと、コバルトと、マグネシウムと、フッ素と、を有する領域である。
【０１８２】
図６（Ａ）の粒子１２０は十分にリチウムを有するため、リチウム、コバルト、マグネシウムおよびフッ素を有する複合酸化物の粒子１２０を焼成する際等にリチウムが粒子１２０から離脱しても、リチウムが粒子１２０内部から表面に拡散して補われるため、表面に酸化コバルト層が形成されにくい。
【０１８３】
図６（Ｂ）は、図６（Ａ）の粒子１２０に、ゾルゲル法によりチタンを有する層１２２を被覆した状態を示している。図６（Ｂ）の段階では、チタンを有する層１２２はチタン酸化物のゲルであるため、結晶性は低い。
【０１８４】
図６（Ｃ）は、図６（Ｂ）のチタンを有する層１２２を被覆した後の粒子１２０を、加熱しはじめた状態を示している。加熱により、チタンを有する層１２２中のチタンは粒子１１０の内部に向かって拡散する。拡散したチタンは、領域１２１に含まれるリチウムと結合してチタン酸リチウムとなり、チタン酸リチウムを有する層１２５が形成される。
【０１８５】
リチウムが、チタンと結合してチタン酸リチウムとなるため、粒子１２０の表面ではリチウムが相対的に不足する。そのため、図６（Ｃ）に示すように、粒子１２０の表面に酸化コバルト層１２４が一時的に形成されると推測される。
【０１８６】
図６（Ｄ）は、図６（Ｃ）から加熱が十分に行われ、本発明の一態様である正極活物質１００となった状態を示している。岩塩型の結晶構造を有する酸化コバルト層１２４が表面に存在することで、マグネシウムは粒子１２０の内部よりも、粒子１２０の表面に酸化マグネシウムとして存在する方が安定だと考えられる。また図５の場合と同様に、フッ素の存在によりマグネシウムの偏析が助長される。
【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≦ｘ≦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、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。

【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。
【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。
【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。
【０２０６】
＜ステップ１３：第１の加熱＞
次に、ステップ１２で混合した材料を加熱する。本ステップは、焼成、または第１の加熱という場合がある。加熱は８００℃以上１１００℃以下で行うことが好ましく、９００℃以上１０００℃以下で行うことがより好ましい。加熱時間は、２時間以上２０時間以下とすることが好ましい。焼成は、乾燥空気などの乾燥した雰囲気で行うことが好ましい。乾燥した雰囲気は、たとえば露点が―５０℃以下が好ましく、―１００℃以下の雰囲気がさらに好ましい。本実施の形態では１０００℃で１０時間加熱することとし、昇温は２００℃／ｈ、露点が―１０９℃の乾燥空気を１０Ｌ／ｍｉｎで流すこととする。その後加熱した材料を室温まで冷却する。
【０２０７】
ステップ１３の加熱により、層状岩塩型の結晶構造を有する、リチウムと第１の遷移金属の複合酸化物を合成することができる。この時点では、出発材料に含まれた典型元素とフッ素は、複合酸化物中に固溶している。ただし、すでに典型元素の一部が、複合酸化物の表面に偏在している場合もある。
【０２０８】
また、出発原料としてあらかじめ合成されたリチウム、コバルト、フッ素、マグネシウムを含む複合酸化物の粒子を用いてもよい。この場合、ステップ１２およびステップ１３を

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

【０２０９】

＜ステップ１４：第２の遷移金属で被覆＞

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

【０２１０】

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

【０２１１】

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

【０２１２】

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

【０２１３】

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

【０２１４】

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

【０２１５】

次に、回収した残渣を乾燥する。本実施の形態では、７０℃で１時間、真空乾燥することとする。

【０２１６】

＜ステップ１５：第２の加熱＞

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

【０２１７】

規定温度としては５００℃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、酸素を含む雰囲気でステップ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）のみでよいため、生産性のよい作製方法である。

【０２２６】

＜ステップ１６：冷却＞

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

【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て実施することが可能である。

【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＞
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。
【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。
【０２３６】
また、導電助剤としてグラフェン化合物を用いてもよい。
【０２３７】
グラフェン化合物は、高い導電性を有するという優れた電気特性と、高い柔軟性および高い機械的強度を有するという優れた物理特性と、を有する場合がある。また、グラフェン化合物は平面的な形状を有する。グラフェン化合物は、接触抵抗の低い面接触を可能とする。また、薄くても導電性が非常に高い場合があり、少ない量で効率よく活物質層内で導電パスを形成することができる。そのため、グラフェン化合物を導電助剤として用いることにより、活物質と導電助剤との接触面積を増大させることができるため好ましい。スプレードライ装置を用いることで、活物質の表面全体を覆って導電助剤であるグラフェン化合物を被膜として形成することが好ましい。また、電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。