



I, Daniel McDonald, a TransPerfect certified linguist, hereby certify that I am competent to translate from Japanese to English, and that the attached translation is, to the best of my knowledge and belief, a true and accurate translation of the document entitled “JP,2012018914,A” and “JP,2015201432,A” from Japanese to English.

Daniel McDonald

NAME

4/12/2023
DATE

POWER STORAGE DEVICE

Assignee: SEMICONDUCTOR ENERGY LAB (株式会社半導体エネルギー研究所 000153878)神奈川県厚木市長谷398番地

Inventor: KAWAKAMI TAKAHIRO (川上 貴洋)神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

Publication info: JP (Published 26 Jan 2012).

[ProQuest document link](#)

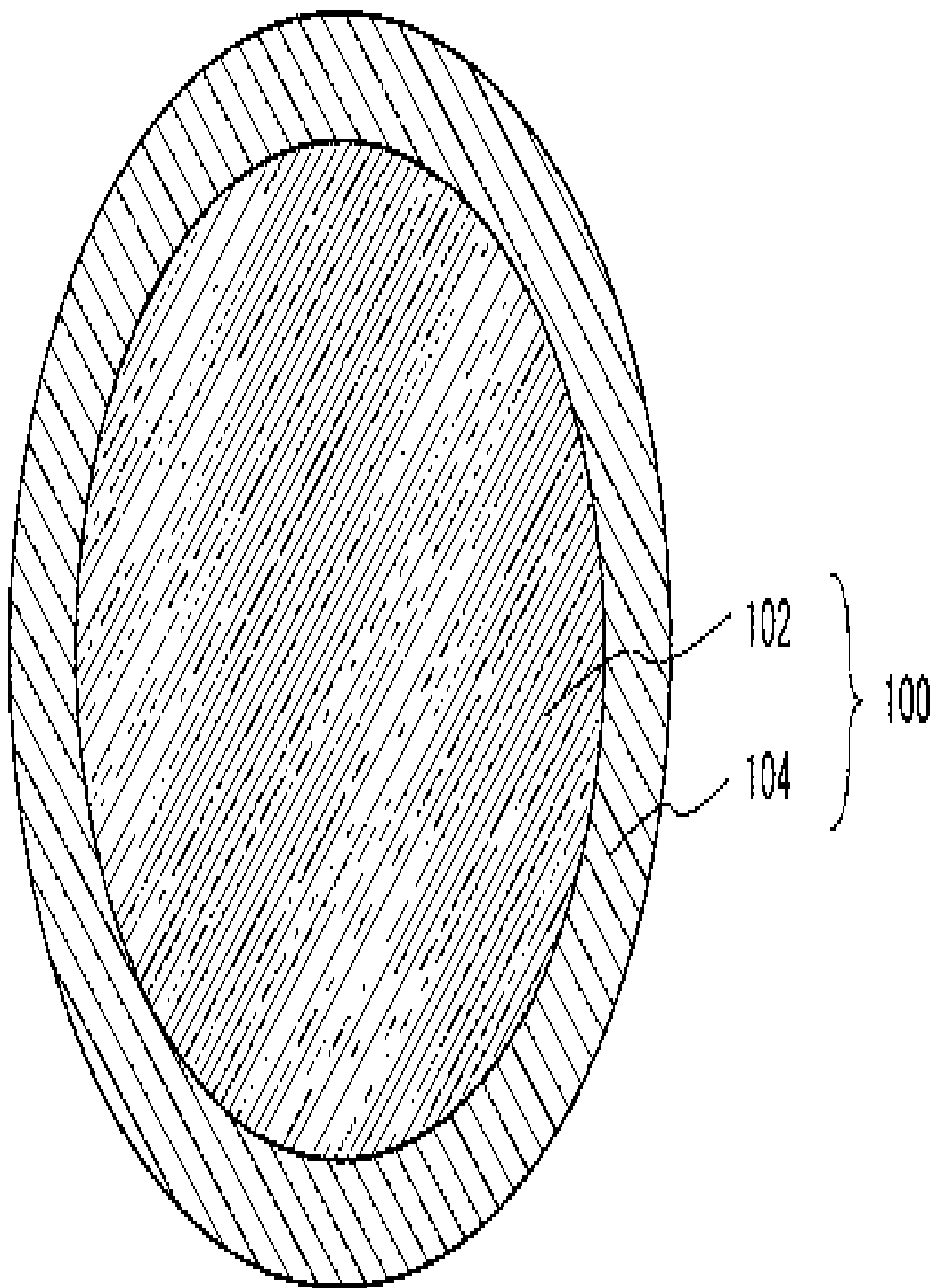
Abstract (English): PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a power storage device with high capacity, high discharge voltage, and high energy density.

SOLUTION: The power storage device comprises a positive electrode including a positive electrode active material on a positive electrode current collector, and a negative electrode that is opposite to the positive electrode via an electrolyte. The positive electrode active material comprises a first region including a compound containing lithium and one or more of manganese, cobalt, and nickel, and a second region covering the first region and including a compound containing lithium and iron. The formation of the second region containing iron for a surface layer part of the positive electrode active material can lower the energy barrier at lithium insertion and desorption on a surface of the positive electrode active material.

COPYRIGHT: (C)2012,JPO&INPIT

Abstract (Japanese): 【課題】容量が大きく、放電電圧が高く、エネルギー密度の高い蓄電装置を得ることを課題の一とする。【解決手段】正極活物質を正極集電体上に有する正極と、正極と電解質を介して対向する負極とを有し、正極活物質は、リチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含む化合物で形成される第1の領域と、第1の領域を覆い、且つリチウムと鉄とを含む化合物で形成される第2の領域とを有する、蓄電装置である。正極活物質の表層部が鉄を含む第2の領域で形成されていることで、正極活物質表面でのリチウムの挿入脱離におけるエネルギー障壁を下げる事が可能である。【選択図】図1

Front page drawing:



Alternate title: 蓄電装置 (Japanese)

Publication number: JP 2012018914 A (26 January 2012)

Application number: JP 2011105860 A (11 May 2011)

Priority number: JP 2010127236 (02 June 2010)JP 2010134107 (11 June 2010)

CPC classification: H01M 4/5825 (main); H01M 4/366 (main); H01M 10/0525; H01M 10/058; H01M 4/0404; H01M 4/136; H01M 10/052; H01M 2004/028; H01M 4/5825; Y02E 60/10; Y02P 70/50; H01M 2220/30

Class code	Value	Position	Status	Version	Action	Source	Office
H01M 4/5825	I	F	B	20130101	20150929	H	CN
H01M 4/366	I	F	B	20130101	20150402	H	EP
H01M 4/366	I	F	B	20130101	20150402	H	US
H01M 10/0525	I	L	B	20130101	20150929	H	CN
H01M 10/058	I	L	B	20130101	20150929	H	CN
H01M 4/0404	A	L	B	20130101	20130101	H	EP
H01M 4/136	I	L	B	20130101	20130101	H	EP
H01M 10/052	I	L	B	20130101	20130101	H	EP
H01M 2004/028	A	L	B	20130101	20130101	H	EP
H01M 4/5825	I	L	B	20130101	20150402	H	EP
Y02E 60/10	A	L	B	20130101	20200826	G	EP
Y02P 70/50	A	L	B	20151101	20210630	G	EP
H01M 4/0404	A	L	B	20130101	20130101	H	US
H01M 4/136	I	L	B	20130101	20130101	H	US
H01M 10/052	I	L	B	20130101	20130101	H	US
H01M 2004/028	A	L	B	20130101	20130101	H	US
Y02E 60/10	A	L	R	20130101	20200801	C	US
H01M 4/5825	I	L	B	20130101	20150402	H	US
H01M 10/0525	I	L	B	20130101	20150402	H	US
H01M 2220/30	A	L	B	20130101	20150402	H	US

IPC classification: Version 8:H01M 4/36

IPC version 8:

Class code	Level	Value	Position	Status	Version	Action	Source	Office
H01M 4/36	A	I	L	B	20060101	20111222	H	JP

ECLA classification: H01M 4/58 D; H01M 4/136; H01M 4/36 K2; H01M 10/052T01M 4:02 U2 (ICO); T01M 4:04 B2 (ICO); Y02E 60:12 (ICO); Y02E 60:12 B (ICO)

JP classification FI-term: H01M 4/58 101 (main); H01M 4/36 E; H01M 4/36 C

JP classification F-term: 5H050/AA02; 5H050/AA08; 5H050/BA17; 5H050/CA01; 5H050/CB08; 5H050/CB11; 5H050/CB12; 5H050/DA09; 5H050/EA01; 5H050/FA12; 5H050/FA19; 5H050/HA12; 5H050/HA13

Publication language: Japanese

Application language: Japanese

Document features: 2 literature citations; 1 cited patents; 81 citing patents; 1; 14 claims; 22 legal status entries

Word count: 17764

Source attribution: Japan Patents Fulltext, © Publisher specific

Accession number: JP2012018914A

Document URL: <https://dialog.proquest.com/professional/docview/1397351068?accountid=154502>

First available: 2013-07-05

Updates: 2022-10-022022-10-092022-10-232022-10-302022-11-052022-11-172022-11-252022-12-012022-12-092022-12-152022-12-162022-12-182023-01-012023-01-162023-01-252023-01-292023-02-112023-02-182023-02-242023-03-02

Database: Japan Patents Fulltext (1913 - current)

Claims:

Japanese:

正極活物質を正極集電体上に有する正極と、前記正極と電解質を介して対向する負極とを有し、前記正極活物質は、リチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含む化合物で形成される第1の領域と、前記第1の領域を覆い、且つリチウムと鉄とを含む化合物で形成される第2の領域とを有することを特徴とする蓄電装置。

正極活物質を正極集電体上に有する正極と、前記正極と電解質を介して対向する負極とを有し、前記正極活物質は、リチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含むリン酸化合物で形成される第1の領域と、前記第1の領域を覆い、且つリチウムと鉄とを含むリン酸化合物で形成される第2の領域とを有することを特徴とする蓄電装置。

請求項2において、前記リチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含むリン酸化合物はオリビン構造を有する領域を含むことを特徴とする蓄電装置。

請求項2または3において、前記リチウムと鉄とを含むリン酸化合物は、オリビン構造を有する領域を含むことを特徴とする蓄電装置。

請求項1乃至4のいずれか一項において、前記正極活物質の前記第1の領域と前記第2の領域は結晶格子の軸方向が一致していることを特徴とする蓄電装置。

請求項1乃至5のいずれか一項において、前記正極活物質は粒子状であることを特徴とする蓄電装置。

請求項1乃至5のいずれか一項において、前記第1の領域と前記第2の領域は膜状であることを特徴とする蓄電装置。

請求項7において、前記第1の領域は正極活物質中において複数の領域を有することを特徴とする蓄電装置。

正極活物質を正極集電体上に有する正極と、前記正極と電解質を介して対向する負極とを有し、前記正極活物質は粒子状であり、前記正極活物質は、リチウムと鉄とマンガン、コバルト、ニッケルの一以上を含む化合物で形成され、前記正極活物質の中心部より表層部の方が鉄の濃度が高いことを特徴とする蓄電装置。

正極活物質を正極集電体上に有する正極と、前記正極と電解質を介して対向する負極とを有し、前記正極活物質は粒子状であり、前記正極活物質は、リチウムと鉄とマンガン、コバルト、ニッケルの一以上を含む化合物で形成され、前記正極活物質の第1の部分より第2の部分の方が鉄の濃度が高く、前記第1の部分は前記第2の部分より中心に近いことを特徴とする蓄電装置。

正極活物質を正極集電体上に有する正極と、前記正極と電解質を介して対向する負極とを有し、前記正極活物質は膜状であり、前記正極活物質は、リチウムと鉄とマンガン、コバルト、ニッケルの一以上を含む化合物で形成され、前記正極活物質の前記正極集電体に近い側より表層部の方が鉄の濃度が高いことを特徴とする蓄電装置。

正極活物質を正極集電体上に有する正極と、前記正極と電解質を介して対向する負極とを有し、前記正極活物質は膜状であり、前記正極活物質は、リチウムと鉄とマンガン、コバルト、ニッケルの一以上を含む化合物で形成され、前記正極活物質の第1の部分より第2の部分の方が鉄の濃度が高く、前記第2の部分は前記第1の部分より表面に近いことを特徴とする蓄電装置。

請求項9乃至12のいずれか一項において、前記リチウムと鉄とマンガン、コバルト、ニッケルの一以上を含む化合物はリン酸化合物であることを特徴とする蓄電装置。

請求項13において、前記リチウムと鉄とマンガン、コバルト、ニッケルの一以上を含むリン酸化合物はオリビン構造を有する領域を含むことを特徴とする蓄電装置。

English (machine translation):

The positive electrode active material with a positive electrode and a negative electrode having on the collector, and the positive electrode and a negative electrode through an electrolyte having, the positive electrode active material, and lithium manganese, cobalt, nickel, and one or more compd. contg. 1 and is formed by a first region, a second region of the cover 1, and lithium compd. contg. and iron and 2 and which is formed and a region of the storage device is provided.

The positive electrode active material with a positive electrode and a negative electrode having on the collector, and the positive electrode and a negative electrode through an electrolyte having, the positive electrode active material, and lithium manganese, cobalt, nickel and including one or more of the phosphoric acid compound 1 and is formed by a region of the first, the second region of the cover 1, and including a lithium and iron and phosphoric acid compound and 2 which is formed and a region of the storage device is provided.

In claim 2, the lithium and manganese, cobalt, nickel and phosphorus compound containing one or more of the olivine structure and includes a region having a storage device.

In claim 2 or 3, and including the lithium and phosphoric acid compound is iron, olivine structure and includes a region having a storage device.

An item in any one of claims 1 to 4, the positive electrode active material of the first region and the second region of the 1 of 2 coincides with the axial direction of the crystal lattice and is characterized by a storage device.

An item in any one of claims 1 to 5, the positive electrode active material particles and is characterized by a storage device.

An item in any one of claims 1 to 5, 1 and 2 of the first region of the first membrane region and is characterized by a storage device.

In claim 7, the first positive electrode active material 1 in the region of a plurality of storage devices and has a region.

The positive electrode active material with a positive electrode and a negative electrode having on the collector, and the positive electrode and a negative electrode through an electrolyte is provided, and the positive electrode active material particles, the positive electrode active material, and a lithium manganese and iron, cobalt, nickel and including one or more of the compound is formed, and the positive electrode active material from the center of the surface layer of iron and a higher concentration of the storage device.

The positive electrode active material with a positive electrode and a negative electrode having on the collector, and the positive electrode and a negative electrode through an electrolyte is provided, and the positive electrode active material particles, the positive electrode active material, and a lithium manganese and iron, cobalt, nickel and including one or more of the compound is formed, a first part of the positive electrode active material from 1 2 a portion of high density of iron, the first portion 1 2 and is closer to the center than the part of the storage device.

The positive electrode active material with a positive electrode and a negative electrode having on the collector, and the positive electrode and a negative electrode through an electrolyte is provided, and the positive electrode active material is in the form of a film, the positive electrode active material, and a lithium manganese and iron, cobalt, nickel and including one or more of the compound is formed, the positive electrode of the positive electrode active material than on the side close to the surface of the collector is characterized by having a high concentration of iron and a storage device.

The positive electrode active material with a positive electrode and a negative electrode having on the collector, and the positive electrode and a negative electrode through an electrolyte is provided, and the positive electrode active material is in the form of a film, the positive electrode active material, and a lithium manganese and iron, cobalt, nickel and including one or more of the compound is formed, a first part of the positive electrode active material from 1 2 a portion of high density of iron, 1 2 of the first part of the second portion and is closer to the surface than a storage device.

An item in any one of claims 9 to 12, and the lithium manganese and iron, cobalt, nickel and including one or more of the compound and phosphoric acid compound in which the energy storage device.

In claim 13, and the lithium manganese and iron, cobalt, nickel and phosphorus compound containing one or more of the olivine structure and includes a region having a storage device.

Legal status:

Gazette Date	Code	Description	Notes/Additional information
2023 Jan 27	JP R250 +	RECEIPT OF ANNUAL FEES	JAPANESE INTERMEDIATE CODE: R250
2022 Jan 27	JP R250 +	RECEIPT OF ANNUAL FEES	JAPANESE INTERMEDIATE CODE: R250
2021 Jan 28	JP R250 +	RECEIPT OF ANNUAL FEES	JAPANESE INTERMEDIATE CODE: R250
2020 Jan 29	JP R250 +	RECEIPT OF ANNUAL FEES	JAPANESE INTERMEDIATE CODE: R250

2019 Jan 29	JP R250 +	RECEIPT OF ANNUAL FEES	JAPANESE INTERMEDIATE CODE: R250
2018 Jan 30	JP R250 +	RECEIPT OF ANNUAL FEES	JAPANESE INTERMEDIATE CODE: R250
2015 Feb 27	JP R150 +	CERTIFICATE OF PATENT OR REGISTRATION OF UTILITY MODEL	Reference to publication: JP 5703119 JAPANESE INTERMEDIATE CODE: R150
2015 Feb 26	JP A61 +	FIRST PAYMENT OF ANNUAL FEES (DURING GRANT PROCEDURE)	Effective: 2015 Feb 23 JAPANESE INTERMEDIATE CODE: A61
2015 Feb 10	JP A01 +	WRITTEN DECISION TO GRANT A PATENT OR TO GRANT A REGISTRATION (UTILITY MODEL)	Effective: 2015 Feb 10 JAPANESE INTERMEDIATE CODE: A01
2015 Jan 29	JP TRDD +	DECISION OF GRANT OR REJECTION WRITTEN	
2015 Jan 14	JP A911	TRANSFER TO EXAMINER FOR RE-EXAMINATION BEFORE APPEAL (ZENCHI)	Effective: 2015 Jan 13 JAPANESE INTERMEDIATE CODE: A911
2015 Jan 05	JP A521	REQUEST FOR WRITTEN AMENDMENT FILED	Effective: 2015 Jan 05 JAPANESE INTERMEDIATE CODE: A523
2014 Nov 04	JP A02 -	DECISION OF REFUSAL	Effective: 2014 Nov 04 JAPANESE INTERMEDIATE CODE: A02
2014 Oct 09	JP A521	REQUEST FOR WRITTEN AMENDMENT FILED	Effective: 2014 Oct 08 JAPANESE INTERMEDIATE CODE: A523
2014 Sep 06	JP RD02	NOTIFICATION OF ACCEPTANCE OF POWER OF ATTORNEY	Effective: 2014 Sep 05 JAPANESE INTERMEDIATE CODE: A7422
2014 Sep 03	JP A131 -	NOTIFICATION OF REASONS FOR	Effective: 2014 Sep 02 JAPANESE INTERMEDIATE CODE: A131

		REFUSAL	
2014 Aug 22	JP A975	REPORT ON ACCELERATED EXAMINATION	Effective: 2014 Aug 21 JAPANESE INTERMEDIATE CODE: A971005
2014 Aug 02	JP A521	REQUEST FOR WRITTEN AMENDMENT FILED	Effective: 2014 Aug 01 JAPANESE INTERMEDIATE CODE: A523
2014 Aug 02	JP A871	EXPLANATION OF CIRCUMSTANCES CONCERNING ACCELERATED EXAMINATION	Effective: 2014 Aug 01 JAPANESE INTERMEDIATE CODE: A871
2014 Apr 15	JP A521	REQUEST FOR WRITTEN AMENDMENT FILED	Effective: 2014 Apr 14 JAPANESE INTERMEDIATE CODE: A523
2014 Apr 15	JP A621 +	WRITTEN REQUEST FOR APPLICATION EXAMINATION	Effective: 2014 Apr 14 JAPANESE INTERMEDIATE CODE: A621
2012 Jan 26		Date of publication of unexamined document not granted on or before said date.	

Specification:

Japanese:

English (machine translation):

TECHNICAL FIELD

開示される発明の一様態は、蓄電装置に関する。

BACKGROUND

パーソナルコンピュータや携帯電話などの携帯可能な電子機器の分野が著しく進歩している。携帯可能な電子機器において、小型軽量で信頼性を有し、高エネルギー密度且つ充電可能な蓄電装置が必要になっている。このような蓄電装置として、例えばリチウムイオン二次電池が知られている。また、環境問題やエネルギー問題の認識の高まりから二次電池を搭載した電気推進車両の開発も急速に進んでいる。

リチウムイオン二次電池において、正極活物質として、リン酸鉄リチウム(LiFePO_4)、リン酸マンガンリチウム(LiMnPO_4)、リン酸コバルトリチウム(LiCoPO_4)、リン酸ニッケルリチウム(LiNiPO_4)などの、リチウム(Li)と鉄(Fe)、マンガン(Mn)、コバルト(Co)またはニッケル(Ni)を含むオリビン構造を有するリン酸化合物などが知られている(特許文献1、非特許文献1、及び非特許文献2参照)。

リン酸鉄リチウムは組成式 LiFePO_4 で表され、リチウムがすべて引き抜かれた FePO_4 も安定であるため安全に高容量が実現できる。

CITATION LIST

Patent Literature

Non-Patent Literature

Byoungwoo Kang, Gerbrand Ceder, 「Nature」、(英国)、2009年3月、第458巻、p.190-193 F. Zhou et al., 「Electrochemistry Communications」、(オランダ)、2004年11月、第6巻、第11号、p.1144-1148

DISCLOSURE

Technical Problem

上述のリチウムとマンガンとを含むオリビン構造を有するリン酸化合物で形成される正極活物質は、リチウムと鉄とを含むオリビン構造を有するリン酸化合物で形成される正極活物質と比較して放電電位が高いことが実現されている。また、リチウムとマンガンとを含むオリビン構造を有するリン酸化合物(例えば、一般式 LiMnPO_4)と、リチウムと鉄とを含むオリビン構造を有するリン酸化合物(例えば、一般式 LiFePO_4)とは、理論容量がほぼ同じである。これらのことから、リチウムとマンガンとを含むオリビン構造を有するリン酸化合物で形成される正極活物質は、エネルギー密度が高いことが期待されている。

しかし、リチウムとマンガンとを含むオリビン構造を有するリン酸化合物で形成される正極活物質を用いても、期待された容量が発現できていない。これは、活物質表面でのリチウムの挿入脱離を行う際にエネルギー障壁が存在することが一つの原因と考えられる。

上記の課題に鑑み、開示される発明の一様態では、容量が大きく、放電電圧が高く、エネルギー密度の高い蓄電装置を得ることを課題の一とする。

Technical Solution

本発明の一様態は、正極活物質を正極集電体上に有する正極と、正極と電解質を介して対向する負極とを有し、正極活物質は、リチウム(Li)とマンガン(Mn)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)の一以上とを含む化合物で形成される第1の領域と、第1の領域を覆い、且つリチウム(Li)と鉄(Fe)とを含む化合物で形成される第2の領域とを有する蓄電装置である。

また、本発明の一様態は、リチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含む化合物で形成される第1の領域と、第1の領域を覆い、且つリチウムと鉄とを含む化合物で形成される第2の領域とを有する蓄電装置用の正極活物質である。

正極活物質は粒子状であり、後述の正極活物質層は複数の粒子を含んで形成しても良い。

また、第1の領域と第2の領域は膜状であり、後述の正極活物質層は膜状の正極活物質で形成しても良い。

粒子状の正極活物質または膜状の正極活物質において、第1の領域はリチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含むリン酸化合物を用いても良い。また、第2の領域はリチウムと鉄とを含むリン酸化合物を用いても良い。リン酸化合物の代表例としてオリビン構造を有するリン酸化合物があり、第1の領域を形成するリチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含むリン酸化合物にオリビン構造を有する領域が含まれていても良い。また、第2の領域を形成するリチウムと鉄とを含むリン酸化合物にオリビン構造を有する領域が含まれていても良い。さらに、第1の領域と第2の領域のどちらにもオリビン構造を有するリン酸化合物が含まれていても良い。また、第1の領域は単結晶、多結晶、微結晶であっても良いし、アモルファスを含んでいても良い。また、第2の領域は単結晶、多結晶、微結晶であっても良いし、アモルファスを含んでいても良い。

粒子状の正極活物質または膜状の正極活物質において、第2の領域は膜状であり、第2の領域は第1の領域の少なくとも一部を覆っていれば良い。第2の領域は、好ましくは第1の領域の表面の30%以上、より好ましくは第1の領域の表面の100%を覆っていれば良い。

また、リチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含むリン酸化合物は、一般式 $\text{Li}_{1-x1}\text{Fe}_{y1}\text{M}_{1-y1}\text{PO}_4$ ($x1$ は0以上1以下)(M は、Mn、Co、及びNiの一以上)($y1$ は0以上1未満)で表される物質を含んでいても良い。ま

た、リチウムと鉄とを含むリン酸化合物は、一般式 $\text{Li}_{1-x_1}\text{Fe}_{y_1}\text{Me}_{1-y_1}\text{PO}_4$ (x_2 は0以上1以下)(Meは、Mn、Co、及びNiの一以上)(y_2 は0より大きく1以下)で表される物質を含んでも良い。M、及びMeはMn、Co及びNiのうち単一の元素または複数の元素を取りうるとする。複数の元素の場合、その構成元素の比率は任意とすることが出来る。

一般式 $\text{Li}_{1-x_1}\text{Fe}_{y_1}\text{M}_{1-y_1}\text{PO}_4$ (x_1 は0以上1以下)(Mは、Mn、Co、及びNiの一以上)(y_1 は0以上1未満)で表される物質について、Mが単一の元素または複数の元素のそれぞれの場合について以下に示す。

MがMn、Co、及びNiのうち単一の元素である場合には、第1の領域を形成する物質は、一般式 $\text{Li}_{1-x_1}\text{Fe}_a(\text{M1})_b\text{PO}_4$ (x_1 は0以上1以下)(M1は、Mn、Co、又はNiいずれか一)($a+b=1$ 、 a は0以上1未満、かつ b は0より大きく1以下)で表される。

MがMn、Co、及びNiのうち二つの元素である場合には、第1の領域を形成する物質は、一般式 $\text{Li}_{1-x_1}\text{Fe}_a(\text{M1})_b(\text{M2})_c\text{PO}_4$ (x_1 は0以上1以下)(M1≠M2、M1及びM2は、それぞれMn、Co、及びNiのいずれか一)($a+b+c=1$ 、 a は0以上1未満、 b は0より大きく1未満、かつ c は0より大きく1未満)で表される。

MがMn、Co、及びNiの三つの元素である場合には、第1の領域を形成する物質は、一般式 $\text{Li}_{1-x_1}\text{Fe}_a(\text{M1})_b(\text{M2})_c(\text{M3})_d\text{PO}_4$ (x_1 は0以上1以下)(M1≠M2、M1≠M3、M2≠M3、かつM1、M2及びM3は、それぞれMn、Co、及びNiのいずれか一)($a+b+c+d=1$ 、 a は0以上1未満、 b は0より大きく1未満、 c は0より大きく1未満、かつ d は0より大きく1未満)で表される。

一般式 $\text{Li}_{1-x_2}\text{Fe}_{y_2}\text{Me}_{1-y_2}\text{PO}_4$ (x_2 は0以上1以下)(Meは、Mn、Co、及びNiの一以上)(y_2 は0より大きく1以下)で表される物質について、Meが単一の元素または複数の元素のそれぞれの場合について以下に示す。

MeがMn、Co、及びNiのうち単一の元素である場合には、第2の領域を形成する物質は、一般式 $\text{Li}_{1-x_2}\text{Fe}_a(\text{Me1})_b\text{PO}_4$ (x_2 は0以上1以下)(Me1は、Mn、Co、又はNiいずれか一)($a+b=1$ 、 a は0より大きく1以下、かつ b は0以上1未満)で表される。

MeがMn、Co、及びNiのうち二つの元素である場合には、第2の領域を形成する物質は、一般式 $\text{Li}_{1-x_2}\text{Fe}_a(\text{Me1})_b(\text{Me2})_c\text{PO}_4$ (x_2 は0以上1以下)(Me1≠Me2、Me1及びMe2は、それぞれMn、Co、及びNiのいずれか一)($a+b+c=1$ 、 a は0より大きく1未満、かつ b は0より大きく1未満、かつ c は0より大きく1未満)で表される。

MeがMn、Co、及びNiの三つの元素である場合には、第2の領域を形成する物質は、一般式 $\text{Li}_{1-x_2}\text{Fe}_a(\text{Me1})_b(\text{Me2})_c(\text{Me3})_d\text{PO}_4$ (x_2 は0以上1以下)(Me1≠Me2、Me1≠Me3、Me2≠Me3、かつMe1、Me2及びMe3は、それぞれMn、Co、及びNiのいずれか一)($a+b+c+d=1$ 、 a は0より大きく1未満、かつ b は0より大きく1未満、かつ c は0より大きく1未満、かつ d は0より大きく1未満)で表される。

一般式 $\text{Li}_{1-x_1}\text{Fe}_{y_1}\text{M}_{1-y_1}\text{PO}_4$ (x_1 は0以上1以下)(Mは、Mn、Co、及びNiの一以上)(y_1 は0以上1未満)で表される物質はオリビン構造であってもよい。

一般式 $\text{Li}_{1-x_2}\text{Fe}_{y_2}\text{Me}_{1-y_2}\text{PO}_4$ (x_2 は0以上1以下)(Meは、Mn、Co、及びNiの一以上)(y_2 は0より大きく1以下)で表される物質はオリビン構造であってもよい。

また、第1の領域及び第2の領域の結晶格子の軸方向が一致していることでリチウムの拡散パス(チャネル)が屈曲することなく一次元的に揃うので充放電しやすい。なお、本明細書において一致とは、上記第1の領域と上記第2の領域の間で結晶格子の軸方向の差が10度以下で略一致している場合を含む。

さらに、第1の領域と第2の領域の間で格子定数が連続的に変化するように、第1の領域と第2の領域の間には遷移金属の濃度勾配があることがより望ましい。格子定数が連続的に変化することで応力や歪みが低減され、リチウムの拡散が行いやすくなる。

粒子状の正極活物質の場合、粒子の粒径は、10nm以上200nm以下、好ましくは、20nm以上80nm以下が好ましい。正極活物質の粒径が上記範囲であると正極活物質粒子が小さいため、リチウムイオンの挿入脱離がしやすくなり、二次電池のレート特性が向上し、短時間での充放電が可能である。

また、粒子状の正極活物質の場合、第2の領域が膜状であることで、正極活物質の粒子が小さくても、薄い被膜とすることが可能である。薄い被膜とすることで第2の領域の占める割合を少なく出来て、エネルギー密度の低下を抑えることが出来る。

また、粒子状の正極活物質または膜状の正極活物質において、第2の領域の膜厚は好ましくは1nmから8nmであると、正極活物質に対して第2の領域が占める割合が少なく、単位重量あたりのエネルギー密度の低下を抑えることが出来る。

本発明の一態様は、リチウム(Li)と鉄(Fe)とマンガン(Mn)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)の一以上とを含む化合物で形成され、正極活物質の中心部より表層部の方が鉄の濃度が高い粒子状の正極活物質である。

本発明の一態様は、リチウムと鉄とマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含む化合物で形成され、正極活物質の第1の部分より第2の部分の方が鉄の濃度が高く、第1の部分は第2の部分より中心に近い粒子状の正極活物質である。

正極活物質は粒子状であり、後述の正極活物質層は複数の粒子を含んで形成しても良い。

本発明の一態様は、正極活物質を正極集電体上に有する正極と、正極と電解質を介して対向する負極とを有し、正極活物質は膜状であり、正極活物質は、リチウム(Li)と鉄(Fe)とマンガン(Mn)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)の一以上とを含む化合物で形成され、正極活物質の正極集電体に近い側より表層部の方が鉄の濃度が高い蓄電装置である。

本発明の一態様は、正極活物質を正極集電体上に有する正極と、正極と電解質を介して対向する負極とを有し、正極活物質は膜状であり、正極活物質は、リチウムと鉄とマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含む化合物で形成され、正極活物質の第1の部分より第2の部分の方が鉄の濃度が高く、第2の部分は前記第1の部分より表面に近い蓄電装置である。

後述の正極活物質層は膜状の正極活物質で形成しても良い。

粒子状の正極活物質または膜状の正極活物質において、リチウムと鉄とマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含む化合物はリン酸化合物を用いても良い。リン酸化合物の代表例としてオリビン構造を有するリン酸化合物があり、リチウムと鉄とマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含むリン酸化合物にオリビン構造を有する領域を含んでいても良い。また、リチウムと鉄とマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含む化合物は単結晶、多結晶、微結晶であっても良いし、アモルファスを含んでいても良い。

また、リチウムと鉄とマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含むリン酸化合物は、一般式 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_y\text{M}_{1-y}\text{PO}_4$ (xは0以上1以下)(Mは、Mn、Co、及びNiの一以上)(yは0より大きく1未満)で表される物質を含んでいても良い。MはMn、Co及びNiのうち単一の元素または複数の元素を取りうるとする。複数の元素の場合、その構成元素の比率は任意とすることが出来る。

一般式 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_y\text{M}_{1-y}\text{PO}_4$ (xは0以上1以下)(Mは、Mn、Co、及びNiの一以上)(yは0より大きく1未満)で表される物質について、Mが単一の元素または複数の元素のそれぞれの場合について以下に示す。

MがMn、Co、及びNiのうち単一の元素である場合には、正極活物質を形成する物質は、一般式 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_a(\text{M1})_b\text{PO}_4$ (xは0以上1以下)(M1は、Mn、Co、又はNiいずれか一)(a+b=1、aは0より大きく1未満、かつbは0より大きく1未満)で表される。

MがMn、Co、及びNiのうち二つの元素である場合には、正極活物質を形成する物質は、一般式 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_a(\text{M1})_b(\text{M2})_c\text{PO}_4$ (xは0以上1以下)(M1≠M2、M1及びM2は、それぞれMn、Co、及びNiのいずれか一)(a+b+c=1、aは0より大きく1未満、かつbは0より大きく1未満、かつcは0より大きく1未満)で表される。

MがMn、Co、及びNiの三つの元素である場合には、正極活物質を形成する物質は、一般式 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_a(\text{M1})_b(\text{M2})_c(\text{M3})_d\text{PO}_4$ (xは0以上1以下)(M1≠M2、M1≠M3、M2≠M3、かつM1、M2及びM3は、それぞれMn、Co、及びNiのいずれか一)(a+b+c+d=1、aは0より大きく1未満、かつbは0より大きく1未満、かつcは0より大きく1未満、かつ

一般式 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_y\text{M}_{1-y}\text{PO}_4$ (xは0以上1以下)(Mは、Mn、Co、及びNiの一以上)(yは0より大きく1未満)で表される物質はオリビン構造であってもよい。

開示される発明の一形態により、容量が大きく、放電電圧が高く、エネルギー密度の大きな蓄電装置を得ることができる。

正極活物質(粒子)の断面図の一例である。正極活物質(粒子)の断面図の一例である。蓄電装置の断面図の一例である。正極活物質を含む正極の断面図の一例である。正極活物質を含む正極の断面図の一例である。正極活物質を含む正極の断面図の一例である。正極活物質を含む正極の断面図の一例である。正極活物質を含む正極の断面図の一例である。正極活物質を含む正極の断面図の一例である。正極活物質を含む正極の断面図の一例である。蓄電装置の応用の形態の一例を説明するための図である。蓄電装置の応用の形態の一例を説明するための斜視図である。蓄電装置の応用の形態の一例を説明するための図である。無線給電システムの構成の一例を示す図である。無線給電システムの構成の一例を示す図である。

本発明の実施の形態について、図面を参照して以下に説明する。ただし、本発明は以下の説明に限定されるものではない。本発明の趣旨およびその範囲から逸脱することなく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からである。したがって、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容のみに限定して解釈されるものではない。なお、図面を用いて本発明の構成を説明するにあたり、同じものを指す符号は異なる図面間でも共通して用いる。

なお、本明細書にて用いる第1、第2、第3といった序数を用いた用語は、構成要素を識別するために便宜上付したものであり、その数を限定するものではない。

本実施の形態では、本発明の一形態である粒子状の正極活物質の構造について図1を用いて説明する。

図1に示すように、本実施の形態では、正極活物質100は、リチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含む化合物で形成される第1の領域(以下、当該領域を第1の領域102という。)と、第1の領域102の表面を覆い、且つリチウムと鉄とを含む化合物で形成される第2の領域(以下、当該領域を第2の領域104という。)とを有する。

正極活物質は粒子状であり、後述の正極活物質層は当該粒子状の正極活物質を複数用いて形成しても良い。

すなわち、正極活物質100は、中心側に位置し、リチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含む化合物で形成される第1の領域102と、第1の領域102の表面を覆い、且つリチウムと鉄とを含む化合物で形成される第2の領域104とを有する正極活物質粒子である。第2の領域104は膜状であり、第2の領域104は第1の領域102の少なくとも一部を覆っていれば良い。第2の領域104は、好ましくは第1の領域102の表面の30%以上、より好ましくは第1の領域102の表面の100%を覆っていれば良い。正極活物質粒子の表層部が鉄を含む膜状の第2の領域104で形成されていることで、正極活物質表面でのリチウムの挿入脱離におけるエネルギー障壁を下げる事が可能である。その結果、正極活物質100は、利用できる容量を理論容量に近づけることができ、且つマンガン、コバルト、ニッケルの一以上の持つ高い放電電位を利用することが出来る。

AMPEREX Ex. 1031

ン酸化合物の代表例としてオリビン構造を有するリン酸化合物があり、第1の領域102を形成するリチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含むリン酸化合物はオリビン構造を有する領域を含んでいても良い。

第1の領域102がオリビン構造を有する領域を含むリン酸化合物の場合、リチウム、遷移金属、及びリン酸(PO_4)で構成される。第1の領域102の遷移金属としては鉄、マンガン、コバルト、ニッケルの一以上で、且つマンガン、コバルト、ニッケルの一以上を含むものが挙げられる。酸化還元電位の大きいマンガン、コバルト、ニッケルの一以上を含むことで高い放電電位が実現される。更には、正極活物質中のマンガン、コバルト、ニッケルの一以上の比率が高いほどマンガン、コバルト、ニッケルの一以上の酸化還元による放電容量の比率が高くなるため高エネルギー密度が実現できる。

第1の領域102を形成するリチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含むリン酸化合物は、一般式 $\text{Li}_{1-x1}\text{Fe}_{y1}\text{M}_{1-y1}\text{PO}_4$ ($x1$ は0以上1以下)(M は、Mn、Co、及びNiの一以上)($y1$ は0以上1未満)で表される物質を含んでいても良い。上記一般式で表される物質はオリビン構造であってもよい。 $y1$ の値は0以上1未満、好ましくは0.1以下、より好ましくは0とすることで、より高エネルギー密度が実現できる。

また、第2の領域104はリチウムと鉄とを含むリン酸化合物を用いても良い。リン酸化合物の代表例としてオリビン構造を有するリン酸化合物があり、第2の領域104を形成するリチウムと鉄とを含むリン酸化合物はオリビン構造を有する領域を含んでいても良い。

第2の領域104がオリビン構造を有する領域を含むリン酸化合物の場合、リチウム、遷移金属、及びリン酸(PO_4)で構成される。第2の領域104の遷移金属としては鉄、マンガン、コバルト、ニッケルの一以上で、且つ鉄を含むものが挙げられる。

第2の領域104を形成するリチウムと鉄とを含むリン酸化合物は、一般式 $\text{Li}_{1-x2}\text{Fe}_{y2}\text{Me}_{1-y2}\text{PO}_4$ ($x2$ は0以上1以下)(Me は、Mn、Co、及びNiの一以上)($y2$ は0より大きく1以下)で表される物質を含んでいても良い。上記一般式で表される物質はオリビン構造であってもよい。

第2の領域104は充放電に寄与する正極活物質となりうる化合物であれば容量低下を招かず良い。第2の領域104にオリビン構造を有するリン酸化合物を用いた場合には、充放電において高い容量が実現できる。

一方、第2の領域104は、鉄を含むため、放電電位が低くなり、エネルギー密度は下がる。よって、正極活物質100の粒子の粒径 r に対し、第2の領域104の膜厚 d の比率 $c(c=d/r)$ は低いほど好ましい。比率 c の値として、好ましくは0.005以上0.25以下、より好ましくは0.01以上0.1以下を用いることが出来る。具体的には第2の領域の膜厚としては1nmから8nm程度が好ましい。また、比率 c を変えると所望のエネルギー密度を有する正極活物質を作製できる。また、一般式 $\text{Li}_{1-x2}\text{Fe}_{y2}\text{Me}_{1-y2}\text{PO}_4$ ($x2$ は0以上1以下)(Me は、Mn、Co、及びNiの一以上)において、 $y2$ の値は0より大きく1以下、好ましくは0.15以上0.5以下、より好ましくは0.2以上0.3以下とすることで、より高エネルギー密度が実現できる。

第1の領域102及び第2の領域104における化合物は、充放電に伴いリチウムが脱離挿入される。そのため、一般式 $\text{Li}_{1-x1}\text{Fe}_{y1}\text{M}_{1-y1}\text{PO}_4$ ($x1$ は0以上1以下)(M は、Mn、Co、及びNiの一以上)($y1$ は0以上1未満)、及び一般式 $\text{Li}_{1-x2}\text{Fe}_{y2}\text{Me}_{1-y2}\text{PO}_4$ ($x2$ は0以上1以下)(Me は、Mn、Co、及びNiの一以上)($y2$ は0より大きく1以下)において、 $x1$ 、 $x2$ の値は0以上1以下の範囲で任意の値となる。また、それぞれの領域内においてリチウムの濃度は勾配を有する場合もある。

第1の領域102内において、化合物中に含まれる遷移金属の濃度は一定でなくても良い。また、第2の領域104内において、化合物中に含まれる遷移金属の濃度は一定でなくても良い。

第1の領域102及び第2の領域104における化合物はリチウムの代わりに、アルカリ金属(例えば、ナトリウム(Na)やカリウム(K)など)やアルカリ土類金属(例えば、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)など)、ベリリウム(Be)、マグネシウム(Mg)を用いることも出来る。または、第1の領域102及び第2の領域104にお

ける化合物は、リチウムとアルカリ金属またはアルカリ土類金属の一以上とを含む化合物を用いることもできる。

第2の領域104が膜状であることで、正極活物質100の粒子が小さくても、薄い被膜とすることが可能である。薄い被膜とすることで第2の領域104の占める割合を少なく出来て、エネルギー密度の低下を抑えることが出来る。また、第2の領域104が膜状であることで、第2の領域104の体積に対して第1の領域102との界面の比が大きいのので、第2の領域104の体積を多くすること無く被覆率を高めることが出来る。

本実施の形態に示す正極活物質100は、中心側に位置し、リチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含む化合物で形成される第1の領域102と、第1の領域102の表面を覆い、且つリチウムと鉄とを含む化合物で形成される第2の領域104とを有する正極活物質粒子である。第2の領域104は膜状であり、第2の領域104は第1の領域102の少なくとも一部を覆っていれば良い。第2の領域104は、好ましくは第1の領域102の表面の30%以上、より好ましくは第1の領域102の表面の100%を覆っていれば良い。正極活物質粒子の表層部が鉄を含む膜状の第2の領域104で形成されていることで、正極活物質表面でのリチウムの挿入脱離におけるエネルギー障壁を下げる事が可能である。その結果、正極活物質100は、利用できる容量を理論容量に近づけることができ、且つマンガン、コバルト、ニッケルの一以上の持つ高い放電電位を利用することが出来る。

(実施の形態2)

本実施の形態では、実施の形態1と比較して、より放電容量及びエネルギー密度の高い正極活物質について、説明する。

本実施の形態では、第1の領域102及び第2の領域104が共に、オリビン構造を有するリン酸化合物で形成された正極活物質について説明する。

第1の領域102を形成する物質は、オリビン構造であり、リチウム、遷移金属、及びリン酸(PO_4)で構成される。第1の領域102の遷移金属としては鉄、マンガン、コバルト、ニッケルの一以上で、且つマンガン、コバルト、ニッケルの一以上を含む。また、第1の領域102を形成する物質は、一般式 $\text{Li}_{1-x1}\text{Fe}_{y1}\text{M}_{1-y1}\text{PO}_4$ ($x1$ は0以上1以下)(M は、Mn、Co、及びNiの一以上)($y1$ は0以上1未満)で表される。

第2の領域104を形成する物質は、オリビン構造であり、リチウム、遷移金属、及びリン酸(PO_4)で構成される。第2の領域104の遷移金属としては鉄、マンガン、コバルト、ニッケルの一以上で、且つ鉄を含む。また、第2の領域104を形成する物質は、一般式 $\text{Li}_{1-x2}\text{Fe}_{y2}\text{Me}_{1-y2}\text{PO}_4$ ($x2$ は0以上1以下)(Me は、Mn、Co、及びNiの一以上)($y2$ は0より大きく1以下)で表される。

第1の領域102及び第2の領域104における化合物は、充放電に伴いリチウムが脱離挿入される。そのため、一般式 $\text{Li}_{1-x1}\text{Fe}_{y1}\text{M}_{1-y1}\text{PO}_4$ ($x1$ は0以上1以下)(M は、Mn、Co、及びNiの一以上)($y1$ は0以上1未満)、及び一般式 $\text{Li}_{1-x2}\text{Fe}_{y2}\text{Me}_{1-y2}\text{PO}_4$ ($x2$ は0以上1以下)(Me は、Mn、Co、及びNiの一以上)($y2$ は0より大きく1以下)において、 $x1$ 、 $x2$ の値は0以上1以下の範囲で任意の値となる。また、それぞれの領域内においてリチウムの濃度は勾配を有する場合もある。

オリビン構造はリチウムの拡散パス(チャネル)が $\langle 010 \rangle$ 方向に1次元的である。第1の領域102及び第2の領域104が共にオリビン構造を有するリン酸化合物の場合、第1の領域102と第2の領域104の間で、結晶格子の軸方向が一致しているとリチウムの拡散パス(チャネル)が屈曲することなく揃うので充放電がよりし易くなる。第1の領域102と第2の領域104の間で結晶格子の軸方向の差が10度以下で略一致していることが望ましい。

さらに、第1の領域102と第2の領域104は構成元素やその比率が異なるため、それぞれの領域における結晶の格子定数が異なる。格子定数が異なる領域が接することで境界面に応力や格子歪み、格子のずれが発生するなど、リチウムの拡散を阻害する可能性がある。そこで、第1の領域102と第2の領域104の間で格子定数が連続的に変化するように、第1の領域102と第2の領域104の間には遷移金属の濃度勾配があることがより望ましい。格子定数が連続的に変化することで応力や歪みが低減され、リチウムの拡散が行いやすくなる。

本実施の形態に示す正極活物質は、第1の領域102及び第2の領域104が共に、オリビン構造を有するリン酸化合物を有するため、正極活物質表面でのリチウムの挿入脱離におけるエネルギー障壁を下げる事が可能である。その結果、正極活物質100は、利用できる容量を理論容量に近づけることができ、且つマンガン、コバルト、ニッケルの一以上の持つ高い放電電位を利用することが出来る。

(実施の形態3)

本実施の形態では、本発明の一形態である正極活物質の構造について図2を用いて説明する。

図2は本発明の一形態である粒子状の正極活物質の断面模式図に相当する。

図2に示すように、本実施の形態は、リチウム(Li)と鉄(Fe)と遷移金属(マンガン(Mn)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)の一以上)とを含む化合物で形成され、正極活物質の中心部より表層部の方が鉄の濃度が高い粒子状の正極活物質(以下、当該正極活物質を正極活物質106という。)である。または、リチウムと鉄と遷移金属(マンガン、コバルト、ニッケルの一以上)とを含む化合物で形成され、正極活物質の第1の部分より第2の部分の方が鉄の濃度が高く、第1の部分は第2の部分より中心に近い粒子状の正極活物質である。正極活物質粒子の表層部が鉄を含む化合物で形成されていることで、正極活物質表面でのリチウムの挿入脱離におけるエネルギー障壁を下げる事が可能である。その結果、正極活物質106は、利用できる容量を理論容量に近づけることができ、且つマンガン、コバルト、ニッケルの一以上の持つ高い放電電位を利用することが出来る。

正極活物質は粒子状であり、後述の正極活物質層は複数の粒子を含んで形成される。

正極活物質106はリチウムと鉄とマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含むリン酸化合物を用いても良い。リン酸化合物の代表例としてオリビン構造を有するリン酸化合物があり、リチウムと鉄とマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含む化合物はオリビン構造を有する領域を含んでいても良い。

正極活物質106がオリビン構造を有する領域を含むリン酸化合物の場合、リチウム、遷移金属、及びリン酸(PO_4)で構成される。遷移金属としては鉄、マンガン、コバルト、ニッケルの一以上で、且つ鉄とマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含むものが挙げられる。酸化還元電位の大きいマンガン、コバルト、ニッケルの一以上を含むことで高い放電電位が実現される。更には、正極活物質中のマンガン、コバルト、ニッケルの一以上の比率が高いほどマンガン、コバルト、ニッケルの一以上の酸化還元による放電容量の比率が高くなるため高エネルギー密度が実現できる。

正極活物質106を形成するリチウムと鉄とマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含むリン酸化合物は、一般式 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_y\text{M}_{1-y}\text{PO}_4$ (xは0以上1以下)(Mは、Mn、Co、及びNiの一以上)(yは0より大きく1未満)で表される物質を含んでいても良い。上記一般式で表される物質はオリビン構造であってもよい。また、yの値は、表面では0より大きく1未満、好ましくは0.15以上0.5以下、より好ましくは0.2以上0.3以下とすることで、より高エネルギー密度が実現できる。

正極活物質106を形成する化合物は、充放電に伴いリチウムが脱離挿入される。そのため、一般式 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_y\text{M}_{1-y}\text{PO}_4$ (xは0以上1以下)(Mは、Mn、Co、及びNiの一以上)(yは0より大きく1未満)において、xの値は0以上1以下の範囲で任意の値となる。また、リチウムの濃度は勾配を有する場合もある。

正極活物質106における化合物はリチウムの代わりに、アルカリ金属(例えば、ナトリウム(Na)やカリウム(K)など)やアルカリ土類金属(例えば、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)など)、ベリリウム(Be)、マグネシウム(Mg)を用いることも出来る。または、正極活物質106における化合物は、リチウムとアルカリ金属またはアルカリ土類金属の一以上とを含む化合物を用いることもできる。

本実施の形態に示す正極活物質106は、正極活物質粒子の表層部が鉄を含む化合物で形成されていることで、正極活物質表面でのリチウムの挿入脱離におけるエネルギー障壁を下げる事が可能である。その結果、正極活物質106は、利用できる容量を理論容量に近づけることができ、且つマンガン、コバルト、ニッケルの一以上の持つ高い放電電位を利用することが出来る。

(実施の形態4)

本実施の形態では、本発明の一形態である正極活物質の作製方法について、以下に説明する。

まず、第1の領域102を作製する。

実施の形態1及び2に示すようなリチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含む化合物の一般式の化学量論比に合わせて、各原料において所望のモル比を得られる量を秤量する。例えば、上記オリビン構造を有するリン酸化合物の場合では、実施の形態1及び2に示す一般式でリチウム:鉄:M:リン酸基=1:y1:(1-y1):1(ただし、y1は0以上1未満、好ましくは0.1以下、より好ましくは0)であり、このモル比に合わせて、各原料の重量を正確に秤量する。

リチウムの原料として、炭酸リチウム(LiCO_3)、水酸化リチウム(Li(OH))、水酸化リチウム水和物($\text{Li(OH)} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、硝酸リチウム(LiNO_3)等がある。鉄の原料として、シュウ酸鉄2水和物($\text{Fe(COO)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、塩化鉄(FeCl_2)等がある。またリン酸の原料として、リン酸水素ニアンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、リン酸二水素アンモニウム($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、五酸化ニリン(P_2O_5)等がある。

また、マンガンの原料として、炭酸マンガン(MnCO_3)、塩化マンガン四水和物($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)等がある。ニッケルの原料として、酸化ニッケル(NiO)、水酸化ニッケル(Ni(OH)_2)等がある。コバルトの原料として、炭酸コバルト(CoCO_3)、塩化コバルト(CoCl_2)等がある。

ただし、リチウム、鉄、マンガン、ニッケル、コバルトなどの各金属のいずれかを含む原料であれば、上記の原料に限定されず、他の酸化物、炭酸塩、シュウ酸塩、塩化物、硫酸塩などを用いてもよい。

また、リン酸の原料としては、上記原料に限定されず、他のリン酸を含む原料を用いることができる。

秤量された各原料を粉砕機に入れ微細な粉体になるまで粉砕する(第1の粉砕工程)。その時には原料に他の金属が混入しないように配慮された材料(例えばメノウなど)からなる粉砕機を使用した方がよい。この時に微量のアセトン、アルコールなどを加えると、原料はまとまり易くなり、粉体として飛散することを抑制できる。

その後、粉体を第1の圧力での加圧工程を行い、ペレット状に成型する。これを焼成炉に入れ、加熱して第1の焼成工程を行う。原料における様々な脱ガス及び熱分解は、ほぼ当該工程で行われている。また、当該工程においてリチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含む化合物が形成される。例えばリチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含むオリビン構造を有するリン酸化合物である。

その後、アセトンなどの溶剤と共にペレットを粉砕機に入れ再度粉砕する(第2の粉砕工程)。以上により、第1の領域102を形成する。

次に、膜状の第2の領域104を形成する。

実施の形態1及び2に示すようなリチウムと鉄とを含む化合物の一般式の化学量論比に合わせて、各原料において所望のモル比を得られる量を秤量する。例えばオリビン構造を有するリン酸化合物の場合では、上記一般式でリチウム:鉄:Me:リン酸基=1:y2:(1-y2):1(ただし、y2の値は0より大きく1以下、好ましくは0.15以上0.5以下、より好ましくは0.2以上0.3以下)であり、このモル比に合わせて、各原料の重量を正確に秤量する。

秤量された各原料を粉砕機に入れ微細な粉体になるまで粉砕する(第3の粉砕工程)。その時には原料に他の金属が混入しないように配慮された材料(例えばメノウなど)からなる粉砕機を使用した方がよい。この時に微量のアセトン、アルコールなどを加えると、原料はまとまり易くなり、粉体として飛散することを抑制できる。

その後、第2の粉砕工程で得られた粉体(第1の領域102となる部分)と第3の粉砕工程で得られた粉体(第2の領域104を形成する原料)をよく混合し、第2の圧力での加圧工程を行い、ペレット状に成型する。これを焼成炉に入れ、加熱して第2の焼成工程を行う。リチウムと鉄とを含む化合物の原料における様々な脱ガス及び熱分解は、ほぼ当該工程で行われている。また、当該工程においてリチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含む化合物で形成される第1の領域102と、第1の領域102の表面を覆い、且つリチウムと、鉄を含む化合物で形成される第2の領域104とを有する正極活物質100が形成される。例えば、リチウムとマンガン、コバル

ト、ニッケルの一以上とを含むオリビン構造を有するリン酸化合物で形成される第1の領域102と、第1の領域102の表面を覆い、且つリチウムと鉄とを含むオリビン構造を有するリン酸化合物で形成される第2の領域104とを有する正極活物質100が形成される。

その後、アセトンなどの溶剤と共にペレットを粉砕機に入れ再度粉砕する(第4の粉砕工程)。次に、微細な粉体を再度ペレット状に成型し、焼成炉にて第3の焼成工程を行う。第3の焼成工程により、リチウムと、マンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含む化合物で形成される第1の領域102と、第1の領域102の表面を覆い、且つリチウムと鉄とを含む化合物で形成される第2の領域104とを有する正極活物質100の粒子を複数作製することができる。例えば、リチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含む結晶性の良いオリビン構造を有するリン酸化合物で形成される第1の領域102と、第1の領域102の表面を覆い、且つリチウムと鉄とを含む結晶性の良いオリビン構造を有するリン酸化合物で形成される第2の領域104とを有する正極活物質100の粒子を複数作製することができる。

第3の焼成工程の条件を調整することで、第1の領域102と第2の領域104に含まれる元素がお互いの領域に拡散し、第1の領域102と第2の領域104の境界が不明瞭となり、実施の形態3に示す構造(正極活物質106)を形成することが可能である。

なお第3の焼成工程の際に、グルコースなどの有機化合物を添加してもよい。グルコースを添加して以後の工程を行うと、グルコースから供給された炭素が、正極活物質の表面に担持される。

なお本明細書中では、正極活物質の表面に炭素材料が担持されることを、リン酸鉄化合物がカーボンコートされるとも言う。

担持される炭素(炭素層)の厚さは、0nmより大きく100nm以下、好ましくは2nm以上10nm以下が好ましい。正極活物質の表面に炭素を担持させることで、正極活物質表面の導電率を上昇させることができる。また、正極活物質同士が、表面に担持された炭素を介して接すれば、正極活物質同士が導通し、正極活物質の導電率をさらに高めることができる。

なお、本実施の形態では、グルコースはリン酸基と容易に反応するため、炭素の供給源としてグルコースを用いたが、グルコースの代わりに、リン酸基との反応性のよい環状単糖類、直鎖単糖類、または多糖類を用いてもよい。

第3の焼成工程を経て得られた正極活物質100の粒子の粒径は、10nm以上100nm以下、好ましくは、20nm以上60nm以下が好ましい。正極活物質の粒径が上記範囲であると正極活物質粒子が小さいため、リチウムイオンの挿入脱離がしやすくなり、二次電池のレート特性が向上し、短時間での充放電が可能である。

なお、第1の領域の形成方法として、本実施の形態の代わりに、ゾルゲル法、水熱法、共沈法、スプレードライ法などを用いることも可能である。また、膜状の第2の領域の形成方法として、本実施の形態の代わりに、スパッタリング法、CVD法、ゾルゲル法、水熱法、共沈法などを用いることも可能である。

本実施の形態により、正極活物質表面でのリチウムの挿入脱離におけるエネルギー障壁を下げる事が可能である。その結果、利用できる容量を理論容量に近づけることができ、且つマンガン、コバルト、ニッケルの一以上の持つ高い放電電位を利用することが可能な正極活物質を形成することが出来る。

(実施の形態5)

上述の作製工程によって得られた正極活物質を用いた蓄電装置の例としてリチウムイオン二次電池について、以下に説明する。リチウムイオン二次電池の概要を図3に示す。

図3に示すリチウムイオン二次電池は、正極202、負極207、及びセパレータ210を外部と隔絶する筐体220の中に設置し、筐体220中に電解液211が充填されている。また、正極202及び負極207との間にセパレータ210を有する。

正極集電体200に接して正極活物質層201が形成されている。正極活物質層201には、実施の形態1及び2及び

4で示した、リチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含む化合物で形成される第1の領域102と、第1の領域102の表面を覆い、且つリチウムと鉄とを含む化合物で形成される第2の領域104とを有する正極活物質100が含まれている。あるいは、正極活物質層201には、実施の形態3及び4で示した、リチウムと鉄と遷移金属(マンガン、コバルト、ニッケルの一以上)とを含む化合物で形成され、正極活物質の中心部より表層部の方が鉄の濃度が高い粒子状の正極活物質106、または、リチウムと鉄と遷移金属(マンガン、コバルト、ニッケルの一以上)とを含む化合物で形成され、正極活物質の第1の部分より第2の部分の方が鉄の濃度が高く、第1の部分は第2の部分より中心に近い粒子状の正極活物質106が含まれている。本明細書では、正極活物質層201と、それが形成された正極集電体200を合わせて正極202と呼ぶ。

一方、負極集電体205に接して負極活物質層206が形成されている。本明細書では、負極活物質層206と、それが形成された負極集電体205を合わせて負極207と呼ぶ。

正極集電体200には第1の電極221が、負極集電体205には第2の電極222が接続されており、第1の電極221及び第2の電極222より、充電や放電が行われる。

また、正極活物質層201及びセパレータ210の間と負極活物質層206及びセパレータ210の間とはそれぞれは一定間隔をおいて示しているが、これに限らず、正極活物質層201及びセパレータ210と負極活物質層206及びセパレータ210とはそれぞれが接していても構わない。また、正極202及び負極207は間にセパレータ210を配置した状態で筒状に丸めても構わない。

なお、活物質とは、キャリアであるイオンの挿入及び脱離に関わる物質を指し、グルコースを用いた炭素層などを含むものではない。後に説明する塗布法により正極202を作製する時には、炭素層が形成された活物質と共に、導電助剤やバインダ、溶媒等の他の材料を混合したものを正極活物質層201として正極集電体200上に形成する。よって、活物質と正極活物質層201は区別される。

正極集電体200としては、アルミニウム、ステンレス等の導電性の高い材料を用いることができる。正極集電体200は、箔状、板状、網状あるいはガラスなどの絶縁性基板上に形成された薄膜状等の形状を適宜用いることができる。

正極活物質としては、リチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含む化合物で形成される第1の領域102と、第1の領域102の表面を覆い、且つリチウムと鉄とを含む化合物で形成される第2の領域104とを有する正極活物質100を用いる。例えば、オリビン構造であって、一般式 $\text{Li}_{1-x_1}\text{Fe}_{y_1}\text{M}_{1-y_1}\text{PO}_4$ (x_1 は0以上1以下) (M は、Mn、Co、及びNiの一以上) (y_1 は0以上1未満) で表される物質で形成される第1の領域102と、第1の領域102を覆い、且つオリビン構造であって、一般式 $\text{Li}_{1-x_2}\text{Fe}_{y_2}\text{Me}_{1-y_2}\text{PO}_4$ (x_2 は0以上1以下) (Me は、Mn、Co、及びNiの一以上) (y_2 は0より大きく1以下) で表される物質で形成される第2の領域104とを有する正極活物質100を用いる。

あるいは、正極活物質としては、リチウムと鉄と遷移金属(マンガン、コバルト、ニッケルの一以上)とを含む化合物で形成され、正極活物質の中心部より表層部の方が鉄の濃度が高い粒子状の正極活物質106、または、リチウムと鉄と遷移金属(マンガン、コバルト、ニッケルの一以上)とを含む化合物で形成され、正極活物質の第1の部分より第2の部分の方が鉄の濃度が高く、第1の部分は第2の部分より中心に近い粒子状の正極活物質106を用いる。例えば、オリビン構造であって、一般式 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_y\text{M}_{1-y}\text{PO}_4$ (x は0以上1以下) (M は、Mn、Co、及びNiの一以上) (y は0より大きく1未満) で表される物質で形成される正極活物質106を用いる。

実施の形態4に示す第3の焼成工程後、得られた正極活物質を再度粉碎機で粉碎して(第5の粉碎工程)、微粉体を得る。得られた微粉体を正極活物質として用い、導電助剤やバインダ、溶媒を加えてペースト状に調合する。導電助剤は、その材料自身が電子導電体であり、電池装置内で他の物質と化学変化を起こさないものであればよい。例えば、黒鉛、炭素繊維、カーボンブラック、アセチレンブラック、VGCF(登録商標)などの炭素系材料、銅、ニッケル、アルミニウムもしくは銀などの金属材料またはこれらの混合物の粉末や繊維などがそれに該

当する。導電助剤とは、活物質間の導電性を助ける物質であり、離れている活物質の間に充填され、活物質同士の導通をとる材料である。

バインダとしては、澱粉、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、EPDM(Ethylene Propylene Diene Monomer)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、フッ素ゴムもしくはポリエチレンオキシドなどの多糖類、熱可塑性樹脂またはゴム弾性を有するポリマーなどがある。

活物質、導電助剤、及びバインダは、それぞれ80~96重量%、2~10重量%、2~10重量%の割合で、且つ全体で100重量%になるように混合する。更に、活物質、導電助剤、及びバインダの混合物と同体積程度の有機溶媒を混合し、スラリー状に加工する。なお、活物質、導電助剤、バインダ、及び有機溶媒をスラリー状に加工して得られたものを、スラリーと呼ぶ。溶媒としては、Nメチル-2ピロリドンや乳酸エステルなどがある。成膜した時の活物質および導電助剤の密着性が弱い時にはバインダを多くし、活物質の抵抗が高い時には導電助剤を多くするなどして、活物質、導電助剤、バインダの割合を適宜調整するとよい。

ここでは、正極集電体200としてアルミ箔を用い、その上にスラリーを滴下してキャスト法により薄く広げた後、ロールプレス器で更に延伸し、厚みを均等にした後、真空乾燥(10Pa以下)や加熱乾燥(150~280°C)して、正極集電体200上に正極活物質層201を形成する。正極活物質層201の厚さは、20~100 μ mの間で所望の厚さを選択する。クラックや剥離が生じないように、正極活物質層201の厚さを適宜調整することが好ましい。さらには、電池の形態にもよるが、平板状だけでなく、筒状に丸めた時に、正極活物質層201にクラックや剥離が生じないようにすることが好ましい。

負極集電体205としては、銅、ステンレス、鉄、ニッケル等の導電性の高い材料を用いることができる。

負極活物質層206としては、リチウム、アルミニウム、黒鉛、シリコン、ゲルマニウムなどが用いられる。負極集電体205上に、塗布法、スパッタ法、蒸着法などにより負極活物質層206を形成してもよい。負極集電体205を用いずそれぞれの負極活物質層206を単体で負極として用いてもよい。黒鉛と比較すると、ゲルマニウム、シリコン、リチウム、アルミニウムの理論リチウム吸蔵容量が大きい。吸蔵容量が大きいと小面積でも十分に充放電が可能であり、負極として機能するため、コストの節減及び二次電池の小型化につながる。ただし、シリコンなどはリチウムを吸蔵することにより体積が最大で4倍程度まで増加し、材料自身が脆くなったり、充放電を繰り返すことにより充放電の容量の低下(サイクル劣化)が顕著になるなどの問題があり劣化対策は必要である。

電解液は、キャリアイオンであるアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンを含み、このキャリアイオンが電気伝導を担っている。アルカリ金属イオンとしては、例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン、若しくはカリウムイオンがある。アルカリ土類金属イオンとしては、例えばベリリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、若しくはバリウムイオンがある。

電解液211は、例えば溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩またはナトリウム塩とから構成されている。リチウム塩としては、例えば、塩化リチウム(LiCl)、フッ化リチウム(LiF)、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、硼弗化リチウム(LiBF₄)、LiAsF₆、LiPF₆、Li(C₂F₅SO₂)₂Nなどがある。ナトリウム塩としては、例えば、塩化ナトリウム(NaCl)、フッ化ナトリウム(NaF)、過塩素酸ナトリウム(NaClO₄)、硼弗化ナトリウム(NaBF₄)などがある。

電解液211の溶媒として、環状カーボネート類(例えば、エチレンカーボネート(以下、ECと略す)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、およびビニレンカーボネート(VC)など)、非環状カーボネート類(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)、メチルプロピルカーボネート(MPC)、メチルイソブチルカーボネート(MIBC)、およびジプロピルカーボネート(DPC)など)、脂肪族カルボン酸エステル類(ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、およびプロピオン酸エチ

ルなど)、非環状エーテル類(γ -ブチロラクトン等の γ -ラクトン類、1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,2-ジエトキシエタン(DEE)、およびエトキシメトキシエタン(EME)など)、環状エーテル類(テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等)、環状スルホン(スルホランなど)、アルキルリン酸エステル(ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン等やリン酸トリメチル、リン酸トリエチル、およびリン酸トリオクチルなど)やそのフッ化物があり、これらの一種または二種以上を混合して使用する。

セパレータ210として、紙、不織布、ガラス繊維、あるいは、ナイロン(ポリアミド)、ビニロン(ビナロンともいう)(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、ポリウレタンといった合成繊維等を用いればよい。ただし、上記した電解液211に溶解しない材料を選ぶ必要がある。

より具体的には、セパレータ210の材料として、例えば、フッ素系ポリマー、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソプレン、ポリウレタン系高分子およびこれらの誘導体、セルロース、紙、不織布から選ばれる一種を単独で、または二種以上を組み合わせて用いることができる。

上記に示すリチウムイオン二次電池に充電をする時には、第1の電極221に正極端子、第2の電極222に負極端子を接続する。正極202からは電子が第1の電極221を介して奪われ、第2の電極222を通じて負極207に移動する。加えて、正極からはリチウムイオンが正極活物質層201中の正極活物質から溶出し、セパレータ210を通過して負極207に達し、負極活物質層206内の負極活物質に取り込まれる。同時に正極活物質層201では、正極活物質から電子が放出され、正極活物質に含まれる遷移金属(鉄、マンガン、コバルト、ニッケルの一以上)の酸化反応が生じる。

放電する時には、負極207では、負極活物質層206がリチウムをイオンとして放出し、第2の電極222に電子が送り込まれる。リチウムイオンはセパレータ210を通過して、正極活物質層201に達し、正極活物質層201中の正極活物質に取り込まれる。その時には、負極207からの電子も正極202に到達し、正極活物質に含まれる遷移金属(鉄、マンガン、コバルト、ニッケルの一以上)の遷移金属の還元反応が生じる。

本実施の形態によって得られるエネルギー密度は、正極活物質100の粒子の粒径 r に対し、第2の領域104の膜厚 d の比率 $c(c=d/r)$ が低いほど大きくなる。比率 c の値として、好ましくは0.005以上0.25以下、より好ましくは0.01以上0.1以下を用いることが出来る。具体的には第2の領域の膜厚としては1nmから8nm程度が好ましい。また、比率 c を変えると所望のエネルギー密度を有する正極活物質を作製できる。

以上のようにして作製したリチウムイオン二次電池は、マンガン、コバルト、ニッケルの一以上を含む化合物を正極活物質の第1の領域102、あるいは正極活物質106として有している。正極活物質にマンガン、コバルト、ニッケルの一以上を含むため高い放電電位が実現される。例えば、オリビン構造を有する正極活物質では、含まれる遷移金属の種類によって多少の違いはあるが、活物質単位重量あたりの理論容量は、含まれる遷移金属の種類に関係なくほぼ同じ理論容量を示す。そのため、放電電位が高いほど高いエネルギー密度が期待される。

しかし、リチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含むオリビン構造を有するリン酸化合物で形成される正極活物質を用いても、期待された容量が発現できていない。これは、活物質表面でのリチウムの挿入脱離を行う際にエネルギー障壁が存在することが一つの原因と考えられる。

一方、本実施の形態で得られた、リチウム及びマンガン、コバルト、ニッケルの一以上を含む化合物で形成される第1の領域102と、第1の領域102の表面を覆い、且つリチウムと鉄とを含む化合物で形成される第2の領域104とを有する正極活物質100、あるいはリチウムと鉄と遷移金属(マンガン、コバルト、ニッケルの一以上)とを含む化合物で形成され、正極活物質の中心部より表層部の方が鉄の濃度が高い粒子状の正極活物質106、ま

たは、リチウムと鉄と遷移金属(マンガン、コバルト、ニッケルの一以上)とを含む化合物で形成され、正極活物質の第1の部分より第2の部分の方が鉄の濃度が高く、第1の部分は第2の部分より中心に近い粒子状の正極活物質106を用いることで、正極活物質表面でのリチウムの挿入脱離におけるエネルギー障壁を下げる事が可能である。その結果、正極活物質100、あるいは正極活物質106は、利用できる容量を理論容量に近づけることができ、且つマンガン、コバルト、ニッケルの一以上の持つ高い放電電位を利用することが出来る。

(実施の形態6)

実施の形態5に記載の正極活物質層201は膜状の正極活物質で形成しても良い。正極活物質層201を膜状の正極活物質で形成する場合について以下の実施の形態で述べる。

図4に示すように、本実施の形態は、正極活物質層201として、リチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含む化合物で形成される膜状の第1の領域(以下、当該領域を第1の領域112という。)と、リチウムと鉄とを含む化合物で形成される膜状の第2の領域(以下、当該領域を第2の領域114という。)とを有する。第1の領域112は第2の領域114で覆われている。

すなわち、リチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含む化合物で形成される膜状の第1の領域112の上面もしくは上面及び側面が、リチウムと鉄とを含む化合物で形成される膜状の第2の領域114で覆われている。正極活物質層201の表層部が鉄を含む第2の領域114で形成されていることで、正極活物質表面でのリチウムの挿入脱離におけるエネルギー障壁を下げる事が可能である。その結果、正極活物質層201は、利用できる容量を理論容量に近づけることができ、且つマンガン、コバルト、ニッケルの一以上の持つ高い放電電位を利用することが出来る。

また、正極活物質を膜状に形成することで正極活物質層に対する正極活物質の占める割合を高く出来る。正極活物質層201が膜状の第1の領域112と膜状の第2の領域114のみで形成されているため、正極活物質層201に占める正極活物質の割合は理想的には100%にすることが可能である。そのため、単位体積あたりのエネルギー密度を高くすることが出来る。

第1の領域112はリチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含むリン酸化合物を用いても良い。リン酸化合物の代表例としてオリビン構造を有するリン酸化合物があり、第1の領域112を形成するリチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含むリン酸化合物はオリビン構造を有する領域を含んでいても良い。また、第1の領域112は単結晶、多結晶、微結晶であっても良いし、アモルファスを含んでいても良い。

第1の領域112がオリビン構造を有する領域を含むリン酸化合物の場合、リチウム、遷移金属、及びリン酸(PO_4)で構成される。遷移金属としては鉄、マンガン、コバルト、ニッケルの一以上で、且つマンガン、コバルト、ニッケルの一以上を含むものが挙げられる。酸化還元電位の大きいマンガン、コバルト、ニッケルの一以上を含むことで高い放電電位が実現される。更には、正極活物質中のマンガン、コバルト、ニッケルの一以上の比率が高いほどマンガン、コバルト、ニッケルの一以上の酸化還元による放電容量の比率が高くなるため高エネルギー密度が実現できる。

第1の領域112を形成するリチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含むリン酸化合物は、一般式 $\text{Li}_{1-x1}\text{Fe}_{y1}\text{M}_{1-y1}\text{PO}_4$ ($x1$ は0以上1以下)(M は、 Mn 、 Co 、及び Ni の一以上)($y1$ は0以上1未満)で表される物質を含んでいても良い。上記一般式で表される物質はオリビン構造であってもよい。 $y1$ の値は0以上1未満、好ましくは0.1以下、より好ましくは0とすることで、より高エネルギー密度が実現できる。

また、第2の領域114はリチウムと鉄とを含むリン酸化合物を用いても良い。リン酸化合物の代表例としてオリビン構造を有するリン酸化合物があり、第2の領域114を形成するリチウムと鉄とを含むリン酸化合物はオリビン構造を有する領域を含んでいても良い。また、第2の領域114は単結晶、多結晶、微結晶であっても良いし、アモルファスを含んでいても良い。

第2の領域114がオリビン構造を有する領域を含むリン酸化合物の場合、リチウム、遷移金属、及びリン酸(PO_4)

4)で構成される。遷移金属としては鉄、マンガン、コバルト、ニッケルの一以上で、且つ鉄を含むものが挙げられる。

第2の領域114を形成するリチウムと鉄とを含むリン酸化合物は、一般式 $\text{Li}_{1-x_2}\text{Fe}_{y_2}\text{Me}_{1-y_2}\text{PO}_4$ (x_2 は0以上1以下) (Meは、Mn、Co、及びNiの一以上) (y_2 は0より大きく1以下)で表される物質を含んでも良い。上記一般式で表される物質はオリビン構造であってもよい。

第2の領域114は充放電に寄与する正極活物質となりうる化合物であれば容量低下を招かず良い。第2の領域114にオリビン構造を有する領域を含むリン酸化合物を用いた場合には、充放電において高い容量が実現できる。

一方、第2の領域114は、鉄を含むため、放電電位が低くなり、エネルギー密度は下がる。よって、正極活物質層201の膜厚 r_f に対し、第2の領域114の膜厚 d_f の比率 c_f ($c_f = d_f / r_f$)は低いほど好ましい。比率 c_f の値として、好ましくは0.005以上0.25以下、より好ましくは0.01以上0.1以下を用いることが出来る。具体的には第2の領域の膜厚としては1nmから8nm程度が好ましい。また、比率 c_f を変えると所望のエネルギー密度を有する正極活物質を作製できる。また、一般式 $\text{Li}_{1-x_2}\text{Fe}_{y_2}\text{Me}_{1-y_2}\text{PO}_4$ (x_2 は0以上1以下) (Meは、Mn、Co、及びNiの一以上)において、 y_2 の値は0より大きく1以下、好ましくは0.15以上0.5以下、より好ましくは0.2以上0.3以下とすることで、より高エネルギー密度が実現できる。

第1の領域112及び第2の領域114における化合物は、充放電に伴いリチウムが脱離挿入される。そのため、一般式 $\text{Li}_{1-x_1}\text{Fe}_{y_1}\text{M}_{1-y_1}\text{PO}_4$ (x_1 は0以上1以下) (Mは、Mn、Co、及びNiの一以上) (y_1 は0以上1未満)、一般式 $\text{Li}_{1-x_2}\text{Fe}_{y_2}\text{Me}_{1-y_2}\text{PO}_4$ (x_2 は0以上1以下) (Meは、Mn、Co、及びNiの一以上) (y_2 は0より大きく1以下)において、 x_1 、 x_2 の値は0以上1以下の範囲で任意の値となる。また、それぞれの領域内においてリチウムの濃度は勾配を有する場合もある。

第1の領域112内において、化合物中に含まれる遷移金属の濃度は一定でなくても良い。また、第2の領域114内において、化合物中に含まれる遷移金属の濃度は一定でなくても良い。

第1の領域112及び第2の領域114における化合物はリチウムの代わりに、アルカリ金属(例えば、ナトリウム(Na)やカリウム(K)など)やアルカリ土類金属(例えば、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)など)、ベリリウム(Be)、マグネシウム(Mg)を用いることも出来る。または、第1の領域112及び第2の領域114における化合物は、リチウムとアルカリ金属またはアルカリ土類金属の一以上とを含む化合物を用いることもできる。

本実施の形態に示す正極活物質層201は、リチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含む化合物で形成される膜状の第1の領域112の上面もしくは上面及び側面が、リチウムと鉄とを含む化合物で形成される膜状の第2の領域114で覆われている。正極活物質層201の表層部が鉄を含む第2の領域114で形成されていることで、正極活物質表面でのリチウムの挿入脱離におけるエネルギー障壁を下げる事が可能である。その結果、正極活物質層201は、利用できる容量を理論容量に近づけることができ、且つマンガン、コバルト、ニッケルの一以上の持つ高い放電電位を利用することが出来る。

(実施の形態7)

本実施の形態では、本発明の一形態である蓄電装置が有する正極の構造について図4とは異なる例を図5、図6、図7を用いて説明する。

図5、図6、図7は本発明の一形態である蓄電装置が有する正極の断面模式図に相当する。

図5に示すように、本実施の形態は、正極活物質層201として、リチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含む化合物で形成される膜状の第1の領域112と、リチウムと鉄とを含む化合物で形成される膜状の第2の領域114とを有し、第1の領域112は第2の領域114で覆われている。第1の領域112の上面もしくは上面及び側面が、第2の領域114で覆われており、且つ第1の領域112と正極集電体200との間に、第2の領域114が存在す

る。

また、図6、図7はそれぞれ図4、図5における第1の領域112を複数有する場合を示す。

その他の構成は実施の形態6と同様とすることが出来る。

(実施の形態8)

本実施の形態では、本発明の一形態である蓄電装置が有する正極の構造について図8を用いて説明する。

図8は本発明の一形態である蓄電装置が有する正極の断面模式図に相当する。

図8に示すように、本実施の形態は、リチウム(Li)と鉄(Fe)と遷移金属(マンガン(Mn)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)の一以上)とを含む化合物で形成され、正極活物質の正極集電体に近い側より表層部の方が鉄の濃度が高い正極活物質層(以下、当該正極活物質層を正極活物質層203という。)である。または、リチウムと鉄と遷移金属(マンガン、コバルト、ニッケルの一以上)とを含む化合物で形成され、正極活物質の第1の部分より第2の部分の方が鉄の濃度が高く、第2の部分は前記第1の部分より表面に近い正極活物質層203である。

正極活物質層203の表層部が鉄を含む化合物で形成されていることで、正極活物質表面でのリチウムの挿入脱離におけるエネルギー障壁を下げる事が可能である。その結果、正極活物質層203は、利用できる容量を理論容量に近づけることができ、且つマンガン、コバルト、ニッケルの一以上の持つ高い放電電位を利用することが出来る。

また、正極活物質を膜状に形成することで正極活物質層に対する正極活物質の占める割合を高く出来る。正極活物質層203が膜状の正極活物質で形成されているため、正極活物質層203に占める正極活物質の割合は理想的には100%にすることが可能である。そのため、単位体積あたりのエネルギー密度を高くすることが出来る。

リチウムと鉄とマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含む化合物はリン酸化合物を用いても良い。リン酸化合物の代表例としてオリビン構造を有するリン酸化合物があり、リチウムと鉄とマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含む化合物はオリビン構造を有する領域を含んでいても良い。

正極活物質層203がオリビン構造を有する領域を含むリン酸化合物の場合、リチウム、遷移金属、及びリン酸(PO_4)で構成される。遷移金属としては鉄、マンガン、コバルト、ニッケルの一以上で、且つ鉄とマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含むものが挙げられる。酸化還元電位の大きいマンガン、コバルト、ニッケルの一以上を含むことで高い放電電位が実現される。更には、正極活物質中のマンガン、コバルト、ニッケルの一以上の比率が高いほどマンガン、コバルト、ニッケルの一以上の酸化還元による放電容量の比率が高くなるため高エネルギー密度が実現できる。

正極活物質層203を形成するリチウムと鉄とマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含むリン酸化合物は、一般式 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_y\text{M}_{1-y}\text{PO}_4$ (x は0以上1以下)(M は、Mn、Co、及びNiの一以上)で表される物質を含んでいても良い。上記一般式で表される物質はオリビン構造であってもよい。また、 y の値は、表面では0より大きく1未満、好ましくは0.15以上0.5以下、より好ましくは0.2以上0.3以下とすることで、より高エネルギー密度が実現できる。

正極活物質層203を形成する化合物は、充放電に伴いリチウムが脱離挿入される。そのため、一般式 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_y\text{M}_{1-y}\text{PO}_4$ (x は0以上1以下)(M は、Mn、Co、及びNiの一以上)(y は0より大きく1未満)、において、 x の値は0以上1以下の範囲で任意の値となる。また、リチウムの濃度は勾配を有する場合もある。

正極活物質層203における化合物はリチウムの代わりに、アルカリ金属(例えば、ナトリウム(Na)やカリウム(K)など)やアルカリ土類金属(例えば、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)など)、ベリリウム(Be)、マグネシウム(Mg)を用いることも出来る。または、正極活物質層203における化合物は、リチウムとアルカリ金属またはアルカリ土類金属の一以上とを含む化合物を用いることもできる。

本実施の形態に示す正極活物質層203は、正極活物質の表層部が鉄を含む化合物で形成されていることで、正極活物質表面でのリチウムの挿入脱離におけるエネルギー障壁を下げる事が可能である。その結果、正極活

物質層203は利用できる容量を理論容量に近づけることができ、且つマンガン、コバルト、ニッケルの一以上の持つ高い放電電位を利用することが出来る。

(実施の形態9)

本実施の形態では、本発明の一形態である蓄電装置が有する正極の作製方法について、以下に説明する。

まず、正極集電体200を準備する(図9(A))。

正極集電体200の材料は、特に限定されないが、白金、アルミニウム、銅、チタン等の導電性の高い材料を用いることができる。本実施の形態では、チタンを用いる。

次に、正極集電体200上に、リチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含む化合物で形成される第1の領域112を形成する(図9(B))。

リチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含む化合物で形成される第1の領域112の作製方法としては、PVD法(例えばスパッタリング法)、真空蒸着法、又はCVD法(例えばプラズマCVD法や熱CVD法、LPCVD法)などの乾式法を用いることができる。乾式法を用いてリチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含む化合物で形成される第1の領域112を形成することで、均質且つ薄膜の、リチウムとマンガン、コバルト、ニッケルの一以上とを含む化合物で形成される第1の領域112を得ることができる。そのため、正極の充放電特性を安定させることができる。

本実施の形態では、スパッタリング法により、例えばリン酸化合物で形成される第1の領域112を作製する。例えば、一般式 $\text{LiFe}_{y1}\text{M}_{1-y1}\text{PO}_4$ (Mは、Mn、Co、及びNiの一以上)($y1$ は0以上1未満)で表される物質で形成されたターゲットを用いて、膜厚10nm~3 μm のリン酸化合物膜を形成する。

なお、第1の領域112を形成後に加熱処理を行ってもよい。例えば、加熱処理を行うことで第1の領域112を結晶化させることが出来る。又は結晶性を高めることが出来る。

加熱処理の温度としては、450°C以上700°C以下で行うことが好ましい。また、加熱処理の時間としては、30分以上40時間以下、好ましくは2時間以上10時間以下で行えばよい。また、加熱処理の雰囲気としては、希ガス雰囲気、窒素雰囲気等を用いることが好ましい。例えば、加熱処理は、窒素雰囲気中において、600°C、4時間行うことが出来る。

以上により、第1の領域112を形成する。

次に、第1の領域112が形成された正極集電体200上に、リチウムと鉄とを含む化合物で形成される第2の領域114を形成する(図9(C))。

リチウムと鉄とを含む化合物で形成される第2の領域114の作製方法としては、PVD法(例えばスパッタリング法)、真空蒸着法、又はCVD法(例えばプラズマCVD法や熱CVD法、LPCVD法)などの乾式法を用いることができる。乾式法を用いてリチウムと鉄とを含む化合物で形成される第2の領域114を形成することで、均質且つ薄膜の、リチウムと鉄とを含む化合物で形成される第2の領域114を得ることができる。そのため、正極の充放電特性を安定させることができる。

本実施の形態では、スパッタリング法により、例えばリン酸化合物で形成される第2の領域114を作製する。例えば、一般式 $\text{LiFe}_{y2}\text{Me}_{1-y2}\text{PO}_4$ (Meは、Mn、Co、及びNiの一以上)($y2$ は0より大きく1以下)で表される物質で形成されたターゲットを用いて、膜厚1nm~3 μm のリン酸化合物膜を形成する。

第2の領域114は充放電に寄与する正極活物質となりうる化合物であれば容量低下を招かず良い。第2の領域114にオリビン構造を有する領域を含むリン酸化合物を用いた場合には、充放電において高い容量が実現できる。

一方、第2の領域114は鉄を含むため、放電電位が低くなり、エネルギー密度は下がる。よって、正極活物質層201の膜厚 r_f に対し、第2の領域114の膜厚 d_f の比率 c_f ($c_f = d_f / r_f$)は低いほど好ましい。比率 c_f の値として、好ましくは0.005以上0.25以下、より好ましくは0.01以上0.1以下を用いることが出来る。具体的には第2の領域の膜

厚としては1nmから8nm程度が好ましい。また、比率 c_f を変えると所望のエネルギー密度を有する正極活物質を作製できる。また、一般式 $\text{Li}_{1-x2}\text{Fe}_{y2}\text{Me}_{1-y2}\text{PO}_4$ ($x2$ は0以上1以下)(Meは、Mn、Co、及びNiの一以上)において、 $y2$ の値は0より大きく1以下、好ましくは0.15以上0.5以下、より好ましくは0.2以上0.3以下とすることで、より高エネルギー密度が実現できる。

本明細書では、第1の領域112と第2の領域114をあわせて正極活物質層201と呼ぶ。また、正極活物質層201と、それが形成された正極集電体200を合わせて正極202と呼ぶ。

なお、第2の領域114を形成後に加熱処理を行ってもよい。例えば、加熱処理を行うことで第1の領域112と第2の領域114とを含む正極活物質層201を結晶化させることが出来る。又は結晶性を高めることができる。

加熱処理の温度としては、450°C以上700°C以下で行うことが好ましい。また、加熱処理の時間としては、30分以上40時間以下、好ましくは2時間以上10時間以下で行えばよい。また、加熱処理の雰囲気としては、希ガス雰囲気、窒素雰囲気等を用いることが好ましい。例えば、加熱処理は、窒素雰囲気中において、600°C、4時間行うことが出来る。

第2の領域114の形成後の加熱処理の条件を調整することで、第1の領域112と第2の領域114に含まれる元素が互いの領域に拡散し、第1の領域112と第2の領域114の境界が不明瞭となり、実施の形態6に示す構造(正極活物質層203)を形成することが可能である。

カーボンなどで正極活物質層201の表面に被膜を形成しても良い。PVD法(例えばスパッタリング法)、真空蒸着法、又はCVD法(例えばプラズマCVD法や熱CVD法、LPCVD法)などの乾式法を用いることができる。あるいは塗布法などの湿式法を用いてもよい。また、被覆後に加熱処理を行っても良い(図示なし)。

なお、活物質とは、キャリアであるイオンの挿入及び脱離に関わる物質を指し、カーボンなどの被膜を含むものではない。

以上のようにして、正極活物質層201を含む正極202を作製する。

本実施の形態により、正極活物質表面でのリチウムの挿入脱離におけるエネルギー障壁を下げる事が可能である。その結果、利用できる容量を理論容量に近づけることができ、且つマンガ、コバルト、ニッケルの一以上の持つ高い放電電位を利用することが可能な正極202を形成することが出来る。

(実施の形態10)

本実施の形態では、実施の形態5で説明した蓄電装置の応用形態について説明する。

実施の形態5で説明した蓄電装置は、デジタルカメラやビデオカメラ等のカメラ、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、音響再生装置等の電子機器に用いることができる。また、電気自動車、ハイブリッド自動車、鉄道用電気車両、作業車、カート、車椅子、自転車等の電気推進車両に用いることができる。

図10(A)は、携帯電話機の一例を示している。携帯電話機410は、筐体411に表示部412が組み込まれている。筐体411は、さらに操作ボタン413、操作ボタン417、外部接続ポート414、スピーカー415、及びマイク416等を備えている。また、蓄電装置418は筐体411内に配置されており、外部接続ポート414より充電を行える。実施の形態5で説明した蓄電装置を携帯電話機410の蓄電装置418として用いることができる。

図10(B)は、電子書籍用端末の一例を示している。電子書籍用端末430は、第1の筐体431及び第2の筐体433の2つの筐体で構成されて、2つの筐体が軸部432により一体にされている。第1の筐体431及び第2の筐体433は、軸部432を軸として開閉動作を行うことができる。第1の筐体431には第1の表示部435が組み込まれ、第2の筐体433には第2の表示部437が組み込まれている。その他、第2の筐体433に、操作ボタン439、電源443、及びスピーカー441等を備えている。また、蓄電装置444は第2の筐体433内に内蔵されており、電源443より充電が可能である。実施の形態5で説明した蓄電装置を電子書籍用端末430の蓄電装置444として用いることができる。

図11は電動式の車椅子501の斜視図である。電動式の車椅子501は、使用者が座る座部503、座部503の後方に

設けられた背もたれ505、座部503の前下方に設けられたフットレスト507、座部503の左右に設けられたアームレスト509、背もたれ505の上部後方に設けられたハンドル511を有する。アームレスト509の一方には、車椅子の動作を制御するコントローラ513が設けられる。座部503の下方のフレーム515を介して、座部503前下方には一対の前輪517が設けられ、座部503の後下方には一対の後輪519が設けられる。後輪519は、モータ、ブレーキ、ギア等を有する駆動部521に接続される。座部503の下方には、バッテリー、電力制御部、制御手段等を有する制御部523が設けられる。制御部523は、コントローラ513及び駆動部521と接続しており、使用者によるコントローラ513の操作により、制御部523を介して駆動部521が駆動し、電動式の子椅子501の前進、後進、旋回等の動作及び速度を制御する。

実施の形態5で説明した蓄電装置を制御部523のバッテリーに用いることができる。制御部523のバッテリーは、プラグイン技術による外部から電力供給により充電をすることができる。

図12は、電気自動車の一例を示している。電気自動車650には、蓄電装置651が搭載されている。蓄電装置651の電力は、制御回路653により出力が調整されて、駆動装置657に供給される。制御回路653は、コンピュータ655によって制御される。

駆動装置657は、直流電動機若しくは交流電動機単体、又は電動機と内燃機関と、を組み合わせて構成される。コンピュータ655は、電気自動車650の運転者の操作情報(加速、減速、停止など)や走行時の情報(登坂や下坂等の情報、駆動輪にかかる負荷情報など)の入力情報に基づき、制御回路653に制御信号を出力する。制御回路653は、コンピュータ655の制御信号により、蓄電装置651から供給される電気エネルギーを調整して駆動装置657の出力を制御する。交流電動機を搭載している場合は、直流を交流に変換するインバータも内蔵される。実施の形態5で説明した蓄電装置を蓄電装置651のバッテリーに用いることができる。蓄電装置651は、プラグイン技術による外部からの電力供給により充電をすることができる。

なお、電気推進車両が鉄道用電気車両の場合、架線や導電軌条からの電力供給により充電をすることができる。

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることができる。

(実施の形態11)

本実施の形態では、本発明の一態様に係る蓄電装置を、無線給電システム(以下、RF給電システムと呼ぶ。)に用いた場合の一例を、図13及び図14のブロック図を用いて説明する。なお、各ブロック図では、受電装置および給電装置内の構成要素を機能ごとに分類し、互いに独立したブロックとして示しているが、実際の構成要素は機能ごとに完全に切り分けることが困難であり、一つの構成要素が複数の機能に係わることもあり得る。

はじめに、図13を用いてRF給電システムについて説明する。

受電装置800は、給電装置900から供給された電力で駆動する電子機器または電気推進車両であるが、この他電力で駆動するものに適宜適用することができる。電子機器の代表的としては、デジタルカメラやビデオカメラ等のカメラ、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、表示装置、コンピュータ等がある。また、電気推進車両の代表例としては、電気自動車、ハイブリッド自動車、鉄道用電気車両、作業車、カート、車椅子等がある。また、給電装置900は、受電装置800に電力を供給する機能を有する。

図13において、受電装置800は、受電装置部801と、電源負荷部810とを有する。受電装置部801は、受電装置用アンテナ回路802と、信号処理回路803と、蓄電装置804とを少なくとも有する。また、給電装置900は、給電装置用アンテナ回路901と、信号処理回路902とを有する。

受電装置用アンテナ回路802は、給電装置用アンテナ回路901が発信する信号を受け取る、あるいは、給電装置用アンテナ回路901に信号を発信する役割を有する。信号処理回路803は、受電装置用アンテナ回路802が受信した信号を処理し、蓄電装置804の充電、および、蓄電装置804から電源負荷部810への電力の供給を制御する。

。電源負荷部810は、蓄電装置804から電力を受け取り、受電装置800を駆動する駆動部である。電源負荷部810の代表例としては、モータ、駆動回路等があるが、その他の電源負荷部を適宜用いることができる。また、給電装置用アンテナ回路901は、受電装置用アンテナ回路802に信号を送る、あるいは、受電装置用アンテナ回路802からの信号を受け取る役割を有する。信号処理回路902は、給電装置用アンテナ回路901の動作を制御する。すなわち、給電装置用アンテナ回路901から発信する信号の強度、周波数などを制御することができる。

本発明の一態様に係る蓄電装置は、RF給電システムにおける受電装置800が有する蓄電装置804として利用される。

RF給電システムに本発明の一態様に係る蓄電装置を利用することで、従来の蓄電装置に比べて蓄電量を増やすことができる。よって、無線給電の間隔を延ばすことができる(何度も給電する手間を省くことができる)。また、RF給電システムに本発明の一態様に係る蓄電装置を利用することで、電源負荷部810を駆動することができる蓄電量が従来と同じであれば、受電装置800の小型化及び軽量化が可能である。従って、トータルコストを減らすことができる。

次に、RF給電システムの他の例について図14を用いて説明する。

図14において、受電装置800は、受電装置部801と、電源負荷部810とを有する。受電装置部801は、受電装置用アンテナ回路802と、信号処理回路803と、蓄電装置804と、整流回路805と、変調回路806と、電源回路807とを、少なくとも有する。また、給電装置900は、給電装置用アンテナ回路901と、信号処理回路902と、整流回路903と、変調回路904と、復調回路905と、発振回路906とを、少なくとも有する。

受電装置用アンテナ回路802は、給電装置用アンテナ回路901が発信する信号を受け取る、あるいは、給電装置用アンテナ回路901に信号を発信する役割を有する。給電装置用アンテナ回路901が発信する信号を受け取る場合、整流回路805は受電装置用アンテナ回路802が受信した信号から直流電圧を生成する役割を有する。信号処理回路803は受電装置用アンテナ回路802が受信した信号を処理し、蓄電装置804の充電、蓄電装置804から電源回路807への電力の供給を制御する役割を有する。電源回路807は、蓄電装置804が蓄電している電圧を電源負荷部810に必要な電圧に変換する役割を有する。変調回路806は受電装置800から給電装置900へ何らかの応答を送信する場合に使用される。

電源回路807を有することで、電源負荷部810に供給する電力を制御することができる。このため、電源負荷部810に過電圧が印加されることを低減することが可能であり、受電装置800の劣化や破壊を低減することができる。

また、変調回路806を有することで、受電装置800から給電装置900へ信号を送信することが可能である。このため、受電装置800の充電量を判断し、一定量の充電が行われた場合に、受電装置800から給電装置900に信号を送信し、給電装置900から受電装置800への給電を停止させることができる。この結果、蓄電装置804を100%充電しないことが可能であり、過充電による劣化や破壊を低減し、蓄電装置804の充電回数を増加させることが可能である。

また、給電装置用アンテナ回路901は、受電装置用アンテナ回路802に信号を送る、あるいは、受電装置用アンテナ回路802から信号を受け取る役割を有する。受電装置用アンテナ回路802に信号を送る場合、信号処理回路902は、受電装置800に送信する信号を生成する回路である。発振回路906は一定の周波数の信号を生成する回路である。変調回路904は、信号処理回路902が生成した信号と発振回路906で生成された一定の周波数の信号に従って、給電装置用アンテナ回路901に電圧を印加する役割を有する。そうすることで、給電装置用アンテナ回路901から信号が出力される。一方、受電装置用アンテナ回路802から信号を受け取る場合、整流回路903は受け取った信号を整流する役割を有する。復調回路905は、整流回路903が整流した信号から受電装置800が給電装置900に送った信号を抽出する。信号処理回路902は復調回路905によって抽出された信号を解析

する役割を有する。

なお、RF給電を行うことができれば、各回路の間にどんな回路が有っても良い。例えば、受電装置800が電磁波を受信し整流回路805で直流電圧を生成したあとに、DC-DCコンバータやレギュレータといった回路を設けて、定電圧を生成してもよい。そうすることで、受電装置800内部に過電圧が印加されることを抑制することができる。

本発明の一態様に係る蓄電装置は、RF給電システムにおける受電装置800が有する蓄電装置804として利用される。

RF給電システムに本発明の一態様に係る蓄電装置を利用することで、従来の蓄電装置に比べて蓄電量を増やすことができるので、無線給電の間隔を延ばすことができる(何度も給電する手間を省くことができる)。

また、RF給電システムに本発明の一態様に係る蓄電装置を利用することで、電源負荷部810を駆動することができる蓄電量が従来と同じであれば、受電装置800の小型化及び軽量化が可能である。従って、トータルコストを減らすことができる。

なお、RF給電システムに本発明の一態様に係る蓄電装置を利用し、受電装置用アンテナ回路802と蓄電装置804を重ねる場合は、蓄電装置804の充放電に伴い形状が変化し、受電装置用アンテナ回路802のインピーダンスが変化しないようにすることが好ましい。アンテナのインピーダンスが変化してしまうと、十分な電力供給がなされない可能性があるためである。例えば、蓄電装置804を金属製あるいはセラミックス製の電池パックに装填するようにすればよい。なお、その際、受電装置用アンテナ回路802と電池パックは数十 μm 以上離れていることが望ましい。

また、本実施の形態では、充電用の信号の周波数に特に限定はなく、電力が伝送できる周波数であればどの帯域であっても構わない。充電用の信号は、例えば、135kHzのLF帯(長波)でも良いし、13.56MHzのHF帯でも良いし、900MHz~1GHzのUHF帯でも良いし、2.45GHzのマイクロ波帯でもよい。

また、信号の伝送方式は電磁結合方式、電磁誘導方式、共鳴方式、マイクロ波方式など様々な種類があるが、適宜選択すればよい。ただし、雨や泥などの、水分を含んだ異物によるエネルギーの損失を抑えるためには、本発明の一態様では、周波数が低い帯域、具体的には、短波である3MHz~30MHz、中波である300kHz~3MHz、長波である30kHz~300kHz、及び超長波である3kHz~30kHzの周波数を利用した電磁誘導方式や共鳴方式を用いることが望ましい。

本実施の形態は、上記実施の形態と組み合わせて実施することが可能である。

REFERENCE SIGNS LIST

- 100 正極活物質
- 102 第1の領域
- 104 第2の領域
- 106 正極活物質
- 112 第1の領域
- 114 第2の領域
- 200 正極集電体
- 201 正極活物質層
- 202 正極
- 203 正極活物質層
- 205 負極集電体
- 206 負極活物質層
- 207 負極

210 セパレータ
211 電解液
220 筐体
221 第1の電極
222 第2の電極
410 携帯電話機
411 筐体
412 表示部
413 操作ボタン
414 外部接続ポート
415 スピーカー
416 マイク
417 操作ボタン
418 蓄電装置
430 電子書籍用端末
431 筐体
432 軸部
433 筐体
435 表示部
437 表示部
439 操作ボタン
441 スピーカー
443 電源
444 蓄電装置
501 電動式の車椅子
503 座部
505 背もたれ
507 フットレスト
509 アームレスト
511 ハンドル
513 コントローラ
515 フレーム
517 一对の前輪
519 一对の後輪
521 駆動部
523 制御部
650 電気自動車
651 蓄電装置
653 制御回路
655 コンピュータ
657 駆動装置

800 受電装置
801 受電装置部
802 受電装置用アンテナ回路
803 信号処理回路
804 蓄電装置
805 整流回路
806 変調回路
807 電源回路
810 電源負荷部
900 給電装置
901 給電装置用アンテナ回路
902 信号処理回路
903 整流回路
904 変調回路
905 復調回路
906 発振回路

TECHNICAL FIELD

One of the modes of the invention, a power storage device.

BACKGROUND

Field of the portable electronic equipment such as a cellular phone or a personal computer is advanced is remarkably. In a portable electronic device, which has a reliable, small and light weight, a high energy density and a rechargeable energy storage device is required. A storage device such as, for example, lithium-ion secondary battery is known. Moreover, the recognition of the problem of increased environmental problems or energy from electric propulsion vehicle mounted with a secondary battery is also rapidly leakeel develop.

In a lithium ion secondary battery, as the positive electrode active material, lithium iron phosphate (LiFePO_4), manganese phosphate lithium (LiMnPO_4), lithium cobalt phosphate (LiCoPO_4), nickel lithium (LiNiPO_4) such, lithium (Li) and iron (Fe), and manganese (Mn), nickel (Ni) or cobalt (Co) and including a phosphoric acid compound having olivine structure such as is known (Patent document 1, non-patent document 1, non-patent document 2 and reference).

The composition formula LiFePO_4 lithium iron phosphate is expressed by, lithium are all drawn FePO_4 stability even in a high capacity for safety can be realized.

CITATION LIST

Patent Literature

•Japanese Patent Publication Number 11-25983 publication

Non-Patent Literature

Byoungwoo Kang, Gerbrand Ceder, "Nature", (England), 2009 March, first winding 458, p.190-193 F. Zhou et al., "Electrochemistry Communications", (Rubus palmatus), 2004 November, first winding 6, Number 11 first, p.1144-1148

DISCLOSURE

Technical Problem

The above mentioned and including a lithium manganese phosphoric acid compound and having olivine

structure formed by the positive electrode active material, lithium phosphate and iron and having olivine structure comprising a positive electrode active material compound is formed and compared with a high discharge potential is achieved. Furthermore, lithium and olivine structure and having a manganese phosphoric acid compound (including, for example, a general formula LiMnPO_4) and, lithium, and iron and having olivine structure containing a phosphoric acid compound (for example, a general formula LiFePO_4) and the, are substantially equal to the theoretical capacity. From these, and lithium manganese phosphoric acid compound and having olivine structure comprising a positive electrode active material is formed, it is expected to have high energy density.

However, lithium and manganese phosphoric acid compound and having olivine structure including a positive electrode active material is used, the capacity can be expected. Therefore, the surface active material at the time of insertion of the desorption energy barrier and there is one of the causes.

In view of the above problem, the invention disclosed in the manners, capacity is large, a high discharge voltage, high energy density and to provide one of the storage device.

Technical Solution

One embodiment of the present invention, the positive electrode active material having on the collector and a positive electrode, a positive electrode and a negative electrode and the electrolyte has a through, the positive electrode active material, lithium (Li) and manganese (Mn), cobalt (Co), nickel (Ni) and one or more compd. contg. 1 and is formed by a first region, a second region of the cover 1, and lithium (Li) and iron (Fe) and compd. contg. 2 and is formed by a storage device having a first region.

Furthermore, one embodiment of the present invention, and lithium manganese, cobalt, nickel, and one or more compd. contg. 1 and is formed by a first region, a second region of the cover 1, and lithium compd. contg. and iron and 2 and is formed by a storage device having a first area for the positive electrode active material. The positive electrode active material in the form of particles, the positive electrode active material layer includes a plurality of particles can be formed.

Furthermore, the first 1 and second 2 of the area of the region in the form of a film, the film-type mentioned of the positive electrode active material layer can be formed with the positive electrode active material.

Positive electrode active material or film-like in the positive electrode active material, the first region 1 and lithium manganese, cobalt, nickel and phosphoric acid compound including one or more can be used.

Furthermore, a first region of iron and 2 including a lithium and phosphoric acid compound may also be used.

Representative examples of phosphoric acid compound and phosphoric acid compound having olivine structure, and 1 to form a second area of lithium manganese, cobalt, nickel and including one or more regions having olivine structure in a phosphoric acid compound may also be included. Furthermore, lithium and 2 forming a first region of iron and having a structure including an outwardly in a phosphoric acid compound may include regions. Furthermore, the first 1 and second 2 of area of a region having olivine structure phosphoric acid compound is also included. Furthermore, the first region 1 of a single crystal, polycrystalline, may even fine crystals, which may contain amorphous. Furthermore, the second region 2 of a single crystal, polycrystalline, may even fine crystals, which may contain a amorphous.

Positive electrode active material in the positive electrode active material or film, the film 2 has a first region, a second region of the first region 1 2 of covering at least a portion of the required. The second region 2, preferably more than 30% of the area of the first surface 1, more preferably 100% of the surface area of the first covers 1 if good.

Furthermore, lithium and manganese, cobalt, nickel and including one or more of the phosphoric acid compound, the general formula $\text{Li}_{1-x1}\text{Fe}_{y1}\text{M}_{1-y1}\text{PO}_4$ ($x1$ is less than 0.1) (M the, Mn, Co, and Ni in one or more) ($y1$ is more than 0.1) represented. Furthermore, the phosphoric acid compound and including iron and lithium, general formula $\text{Li}_{1-x2}\text{Fe}_{y2}\text{Me}_{1-y2}\text{PO}_4$ ($x2$ is less than 0.1) (Me is, Mn, Co, and Ni in one or more) ($y2$ is larger than 0 or 1) represented. M, and Me is Mn, Co and Ni among a plurality of elements or a single element and can take. When a plurality of elements, and the ratio of the constituent elements thereof can be arbitrary.

The general formula $\text{Li}_{1-x1}\text{Fe}_{y1}\text{M}_{1-y1}\text{PO}_4$ ($x1$ is less than 0.1) (M the, Mn, Co, and Ni in one or more) ($y1$ is more than 0.1) represented by the substance, or a single element M in the cases of a plurality of elements shown.

M is Mn, Co, and Ni in the case of a single element, forming a second region of the material 1, general formula $\text{Li}_{1-x1}\text{Fe}_a(\text{M1})_b\text{PO}_4$ ($x1$ is less than 0.1) (M1 is, Mn, Co, or Ni either) ($a+b=1$, a is 0 or more 1, b is greater than 0 and less than 1).

M is Mn, Co, and Ni in the case of the two elements, the material forming a region of 1 second, the general formula $\text{Li}_{1-x1}\text{Fe}_a(\text{M1})_b(\text{M2})_c\text{PO}_4$ ($x1$ is less than 0.1) ($\text{M1} \neq \text{M2}$, M1 and M2 is, respectively, Mn, Co, and Ni on any one) ($a+b+c=1$, a is 0 or more 1, b is 0 larger than 1, c is greater than 0 and less than 1).

M is Mn, Co, and Ni in the case of three elements, the first substance forming an area of 1, general formula $\text{Li}_{1-x1}\text{Fe}_a(\text{M1})_b(\text{M2})_c(\text{M3})_d\text{PO}_4$ ($x1$ is less than 0.1) ($\text{M1} \neq \text{M2}$, $\text{M1} \neq \text{M3}$, $\text{M2} \neq \text{M3}$, and M1, M2 and M3 are, respectively, Mn, Co, and Ni on any one) ($a+b+c+d=1$, a is 0 or more 1, b is 0 larger than 1, c the 0 larger than 1, d is greater than 0 and less than 1).

The general formula $\text{Li}_{1-x2}\text{Fe}_{y2}\text{Me}_{1-y2}\text{PO}_4$ ($x2$ is less than 0.1) (Me is, Mn, Co, and Ni in one or more) ($y2$ is larger than 0 or 1) as represented by, a single element or a plurality of elements Me in the cases shown.

The Me Mn, Co, and Ni in the case of a single element, forming a second region of the substance 2, general formula $\text{Li}_{1-x2}\text{Fe}_a(\text{Me1})_b\text{PO}_4$ ($x2$ is less than 0.1) (Me1 the, Mn, Co, or Ni either) ($a+b=1$, a the 0 larger than 1 or less, and b is less than 0.1).

The Me Mn, Co, and Ni in the case of the two elements, the first substance forming an area of 2, general formula $\text{Li}_{1-x2}\text{Fe}_a(\text{Me1})_b(\text{Me2})_c\text{PO}_4$ ($x2$ is less than 0.1) ($\text{Me1} \neq \text{Me2}$, Me1 and Me2 is, respectively, Mn, Co, and Ni on any one) ($a+b+c=1$, a the 0 larger than 1 below, and b is 0 larger than 1, c is greater than 0 and less than 1).

The Me Mn, Co, and Ni in the case of three elements, the first substance forming an area of 2, general formula $\text{Li}_{1-x2}\text{Fe}_a(\text{Me1})_b(\text{Me2})_c(\text{Me3})_d\text{PO}_4$ ($x2$ is less than 0.1) ($\text{Me1} \neq \text{Me2}$, $\text{Me1} \neq \text{Me3}$, $\text{Me2} \neq \text{Me3}$, and Me1, Me2 and Me3 are, respectively, Mn, Co, and Ni on any one) ($a+b+c+d=1$, a the 0 larger than 1 below, and b is 0 larger than 1 below, and c the 0 larger than 1, d is greater than 0 and less than 1).

The general formula $\text{Li}_{1-x1}\text{Fe}_{y1}\text{M}_{1-y1}\text{PO}_4$ ($x1$ is less than 0.1) (M the, Mn, Co, and Ni in one or more) ($y1$ is more than 0.1) represented by the olivine structure.

The general formula $\text{Li}_{1-x2}\text{Fe}_{y2}\text{Me}_{1-y2}\text{PO}_4$ ($x2$ is less than 0.1) (Me is, Mn, Co, and Ni in one or more) ($y2$ is larger than 0 or 1) represented by the olivine structure.

Furthermore, since the diffusion path (channel) of lithium is aligned in a one-dimensional easily abttery bent in the axial direction of the crystal lattice of the area of the first and second of 1 2. Furthermore, in the present specification and coincide, the first region of the first region 1 and 2 between the difference in the axial direction of the crystal lattice of 10 degrees or less is nearly in agreement.

Furthermore, the first 1 and second 2 in a region between a region so as to continuously change the lattice constant, 1 and 2 of the first region of the transition between the first region and it is more desirable that the concentration gradient of the metal. In the continuous changing of a lattice constant stress or strain is reduced, lithium of diffusion can be easily performed.

In the case of the positive electrode active material, the particle size of the particles, less than 10 nm or more 200 nm, preferably, less than 20 nm or more 80 nm is preferable. The range of the particle diameter of the positive electrode active material which is small and the positive electrode active material particles, facilitating the desorption of lithium ion, improved rate characteristics of a secondary battery, capable of charging and discharging in a short time.

Furthermore, in the case of the positive electrode active material, the first region of the membrane 2 in which, even if the positive electrode active material particles, and a thin film. A first thin film 2 and the ratio of the area of the small, reduction of energy density can be suppressed.

Furthermore, a film-like or positive electrode active material in the positive electrode active material, the film thickness of the second region 2 8 nm and preferably being from 1 nm, the positive electrode active material 2 to reduce the area ratio of a region of a second, reduction of energy density per unit weight can be suppressed.

One embodiment of the present invention, lithium (Li) and iron (Fe) and manganese (Mn), cobalt (Co), nickel (Ni) and a compound containing one or more is formed, from a center part of the positive electrode active material is iron having a high concentration of the surface layer part of the positive electrode active material.

One embodiment of the present invention, and lithium manganese and iron, cobalt, nickel and including one or more of the compound is formed, a first part of the positive electrode active material from 1 2 a portion of high density of iron, 1 part of 2 the second part of the first closer to the center than the positive electrode active material.

The positive electrode active material in the form of particles, the positive electrode active material layer includes a plurality of particles can be formed.

One embodiment of the present invention, the positive electrode active material having on the collector and a positive electrode, a positive electrode and a negative electrode and the electrolyte has a through, the positive electrode active material is in the form of a film, the positive electrode active material, lithium (Li) and iron (Fe) and manganese (Mn), cobalt (Co), nickel (Ni) and a compound containing one or more is formed, the positive electrode active material than on the side close to the positive electrode current collector of the surface layer part of the storage device is a high concentration of iron.

One embodiment of the present invention, the positive electrode active material having on the collector and a positive electrode, a positive electrode and a negative electrode and the electrolyte has a through, the positive electrode active material is in the form of a film, the positive electrode active material, and a lithium manganese and iron, cobalt, nickel and including one or more of the compound is formed, a first part of the positive electrode active material from 1 2 a portion of high density of iron, 1 2 and a second portion of the first part of the storage device in a more similar to the surface.

The positive electrode active material layer mentioned positive electrode active material, the film can be formed. Positive electrode active material or film-like in the positive electrode active material, and a lithium manganese and iron, cobalt, nickel, and one or more of the compounds containing phosphoric acid compound may also be used. Representative examples of phosphoric acid compound and phosphoric acid compound having olivine structure, and lithium manganese and iron, cobalt, nickel, and one or more of the olivine structure including a

region having a phosphoric acid compound. Furthermore, lithium and iron and manganese, cobalt, nickel, and one or more of the compound containing a single crystal, polycrystalline, may even fine crystals, which may contain a amorphous.

Furthermore, lithium and iron and manganese, cobalt, nickel and including one or more of the phosphoric acid compound, the general formula $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_y\text{M}_{1-y}\text{PO}_4$ (x is less than 0 1) (M the, Mn, Co, and Ni in one or more) (y is greater than 1 0 <) represented. The M Mn, Co and Ni among a plurality of elements or a single element and can take. When a plurality of elements, and the ratio of the constituent elements thereof can be arbitrary.

The general formula $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_y\text{M}_{1-y}\text{PO}_4$ (x is less than 0 1) (M the, Mn, Co, and Ni in one or more) (1 0 < larger than the y) as represented by, M is a single element or a plurality of elements in the cases shown.

M is Mn, Co, and Ni in the case of a single element, the material forming the positive electrode active material, the general formula $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_a(\text{M1})_b\text{PO}_4$ (x is less than 0 1) (M1 is, Mn, Co, or Ni either) (a+b=1, a the 0 larger than 1 <, b is greater than 0 and less than 1).

M is Mn, Co, and Ni in the case of the two elements, the material forming the positive electrode active material, the general formula $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_a(\text{M1})_b(\text{M2})_c\text{PO}_4$ (x is less than 0 1) (M1 ≠M2, M1 and M2 is, respectively, Mn, Co, and Ni on any one) (a+b+c=1, a the 0 larger than 1 below, and b is 0 larger than 1 <, c is greater than 0 and less than 1).

M is Mn, Co, and Ni in the case of three elements, the material forming the positive electrode active material, the general formula $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_a(\text{M1})_b(\text{M2})_c(\text{M3})_d\text{PO}_4$ (x is less than 0 1) (M1 ≠M2, M1 ≠M3, M2 ≠M3, and M1, M2 and M3 are, respectively, Mn, Co, and Ni on any one) (a+b+c+d=1, a the 0 larger than 1 below, and b is 0 larger than 1 below, and c the 0 larger than 1 <, d is greater than 0 and less than 1).

The general formula $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_y\text{M}_{1-y}\text{PO}_4$ (x is less than 0 1) (M the, Mn, Co, and Ni in one or more) (y is greater than 1 0 <) represented by the olivine structure.

Advantageous Effects

According to one aspect of the invention is disclosed, which has a large capacity, a high discharge voltage, higher density of the energy storage device can be obtained.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

One example of a sectional view of the positive electrode active material (particles). One example of a sectional view of the positive electrode active material (particles). As an example of a sectional view of the storage device. A positive electrode comprising a positive electrode active material which is one example of a sectional view. A positive electrode comprising a positive electrode active material which is one example of a sectional view. A positive electrode comprising a positive electrode active material which is one example of a sectional view. A positive electrode comprising a positive electrode active material which is one example of a sectional view. A positive electrode comprising a positive electrode active material drawing showing one example of a method of manufacturing. One example of an application of the storage unit for explaining diagram form. One example of an application of the power storage device in the form of a perspective view for explaining. One example of an application of the storage unit for explaining diagram form. For example, a configuration of the radio power supply system. For example, a configuration of the radio power supply system.

DESCRIPTION OF EMBODIMENTS

In the embodiment of the present invention, is explained below with reference to drawings. However, the present invention is not limited to the following explanation. The purpose of the present invention without

deviating from the range and the form and the detail can be changed variously, and is easily understood if it comes from the manufacturer. Therefore, the embodiment of the present invention shown below is limited to only the described content is not interpreted. Furthermore, the constitution of the present invention is explained using the drawing in, the same as is indicated in the drawing between different code is commonly used. Furthermore, in each drawing showing the constitution of the embodiment, each of such, size, the thickness of the layer, or region, in order to clarify the description with exaggeration. Therefore, it is not limited necessarily to scale.

Furthermore, this statement is used by first 1, second 2, third 3 using the ordinal numbers such as the terms, in order to identify a component that attaches the sake, the number thereof is not limited.

(Embodiment 1)

In this embodiment, in one aspect of the present invention having the structure of the positive electrode active material is used for the explanation of fig. 1.

In one aspect of the present invention fig. 1 is a cross section of the positive electrode active material, corresponding to the schematic diagram.

As shown in fig. 1, in this embodiment, the positive electrode active material 100, and lithium manganese, cobalt, nickel, and one or more second compd. contg. 1 is formed by a region (below, referred to as the second region 1 and region 102.) And, 1 covering the surface of the second region 102, and lithium and iron and 2 formed of a compound including a region (hereinafter, referred to as the second region 2 and a region 104.) And.

The positive electrode active material in the form of particles, the positive electrode active material layers mentioned positive electrode active material can be formed by using a plurality.

That is, the positive electrode active material 100, located at the center side, and lithium manganese, cobalt, nickel, and one or more second compd. contg. 1 and is formed by a region 102, 1 covering the surface of the second region 102, and lithium compd. contg. and iron and formed in a region 104 2 and having a positive electrode active material particles. The film 2 has a first region 104, a second of the first region 104 2 1 if covering at least a portion of the region 102. The first region 104 2, preferably 30% or more of the surface of region 102 1, more preferably 1 to 100% of the surface of the second region 102 if the covering. The positive electrode active material particles of the iron-containing surface layer 2 of the first membrane region 104 is formed, at the surface of the active material to lower energy barrier in insertion and desorption of lithium. As a result, the positive electrode active material 100, available capacity can be brought close to a theoretical capacity, and manganese, cobalt, nickel and having one or more high discharge potential can be utilized.

1 and second region 102 includes lithium manganese, cobalt, nickel and phosphoric acid compound including one or more can be used. Representative examples of phosphoric acid compound and phosphoric acid compound having olivine structure, forming a second region 102 1 and lithium manganese, cobalt, nickel, and one or more of the olivine structure including a region having a phosphoric acid compound.

1 having a first region 102 of olivine structure including the case of phosphoric acid compound, lithium, transition metal, and phosphoric acid (PO_4). 1 as the transition metal in the region 102 of one or more of iron, manganese, cobalt, nickel, manganese and one or more contg. cited, cobalt, nickel. The oxidation-reduction potential of manganese, cobalt, nickel containing at least one of a high potential is realized. Furthermore, in the positive electrode active material of manganese, cobalt, nickel, and one or more of the higher ratio of manganese, cobalt, nickel oxide of at least one of a discharge capacity is increased by reducing the ratio of high

energy density can be realized.

1 and second region 102 is formed of lithium manganese, cobalt, nickel and including one or more of the phosphoric acid compound, the general formula $\text{Li}_{1-x1}\text{Fe}_{y1}\text{M}_{1-y1}\text{PO}_4$ ($x1$ is less than 0.1) (M the, Mn, Co, and Ni in one or more) ($y1$ is more than 0.1) represented. The olivine structure represented by the general formula. $y1 < \text{value of more than 0.1}$, preferably 0.1 or less, more preferably 0 and a, higher energy density can be realized.

Furthermore, the first region 104 2 including iron and lithium and phosphoric acid compound may also be used. Representative examples of phosphoric acid compound and phosphoric acid compound having olivine structure, and a second area 104 is 2 and the olivine structure including iron having a phosphoric acid compound may contain a region.

2 having a first region 104 of olivine structure including the case of phosphoric acid compound, lithium, transition metal, and phosphoric acid (PO_4). 2 as the transition metal in the region 104 of one or more of iron, manganese, cobalt, nickel, and iron including cited.

2 and a second area 104 is formed of iron and phosphoric acid compound containing lithium, general formula $\text{Li}_{1-x2}\text{Fe}_{y2}\text{Me}_{1-y2}\text{PO}_4$ ($x2$ is less than 0.1) (Me is, Mn, Co, and Ni in one or more) ($y2$ is larger than 0 or 1) represented. The olivine structure represented by the general formula.

The charging and discharging of the first region 104 2 contributes to the positive electrode active material which if compd. and without reducing the capacity. 2 having a first region 104 of the olivine structure in the case of using a phosphoric acid compound, in charging and discharging high capacity can be realized.

On the other hand, the second area 104 2, for containing iron, discharge potential becomes low, energy density is lowered. Therefore, the positive electrode active material 100 with respect to the particle diameter of r , the film thickness of the second region 104 d 2 a low ratio of $c(c=d/r)$ more preferable. As the value of the ratio c , preferably less than 0.005 0.25, more preferably less than 0.01 0.1 or less can be used. Specifically, as the film thickness of 1 nm region of from 2 to about 8 nm is preferable. Furthermore, changing the ratio c and having a desired energy density can be produced. Furthermore, the general formula $\text{Li}_{1-x2}\text{Fe}_{y2}\text{Me}_{1-y2}\text{PO}_4$ ($x2$ is less than 0.1) (Me is, Mn, Co, and Ni in one or more) in, $y2$ is larger than the value of 1 or 0, preferably more than 0.15 0.5 or less, and more preferably less than 0.2 0.3 ~~~, higher energy density can be realized.

First and second region 102 1 2 in a region 104 of the compound, desorption of lithium with charging and discharging. Therefore, the general formula $\text{Li}_{1-x1}\text{Fe}_{y1}\text{M}_{1-y1}\text{PO}_4$ ($x1$ is less than 0.1) (M the, Mn, Co, and Ni in one or more) ($y1$ is more than 0.1), and the general formula $\text{Li}_{1-x2}\text{Fe}_{y2}\text{Me}_{1-y2}\text{PO}_4$ ($x2$ is less than 0.1) (Me is, Mn, Co, and Ni in one or more) in (less than 0.1 larger than the $y2$), $x1$, $x2$, the value of a range of more than 0.1 and an arbitrary value. Furthermore, in each region even when the concentration of the lithium.

1, in a first region 102, the concentration of the transition metal compound is not constant. Furthermore, in the first region 104 2, the concentration of the transition metal compound is not constant.

1 2 of the first and second region 102 in the region 104 instead of the lithium compounds, alkali metal (for example, sodium (Na) or potassium (K), etc.) or alkaline earth metals (for example, calcium (Ca), strontium (Sr), barium (Ba) or the like), beryllium (Be), magnesium (mg) is also used. Or, the first 1 and second 2 in a region 104 of region 102 of the compound, and an alkali metal or alkaline earth metal lithium of compd. contg. and one or more can be used.

The second membrane 2 in that region 104, the particles of the positive electrode active material 100 is small, and the thin film. A first thin film 2 and the ratio of the area of 104 can be reduced, which can suppress

deterioration of energy density. Furthermore, the second membrane 2 in a region 104 in that, with respect to the first region 104 1 2 of the volume ratio of the boundary region 102 is large, the first region 104 2 without increasing the volume of the coating rate can be increased.

In the embodiment shown the positive electrode active material 100, located at the center side, and lithium manganese, cobalt, nickel, and one or more second compd. contg. 1 and is formed by a region 102, 1 covering the surface of the second region 102, and lithium compd. contg. and iron and formed in a region 104 2 and having a positive electrode active material particles. The film 2 has a first region 104, a second of the first region 104 2 1 if covering at least a portion of the region 102. The first region 104 2, preferably 30% or more of the surface of region 102 1, more preferably 1 to 100% of the surface of the second region 102 if the covering. The positive electrode active material particles of the iron-containing surface layer 2 of the first membrane region 104 is formed, at the surface of the active material to lower energy barrier in insertion and desorption of lithium. As a result, the positive electrode active material 100, available capacity can be brought close to a theoretical capacity, and manganese, cobalt, nickel and having one or more high discharge potential can be utilized.

(Embodiment 2)

In this embodiment, and as compared with the embodiment 1, a discharge capacity and for positive active material of high energy density, explained.

In this embodiment, the first and second region 102 1 2 region 104 are both, olivine structure having a phosphoric compound is formed, an explanation on the positive electrode active material.

The first region 102 is formed of a material 1, olivine structure, lithium, transition metal, and phosphoric acid (PO_4). The first region 102 1 as a transition metal of iron, manganese, cobalt, one or more of nickel, and manganese, cobalt, nickel containing one or more. Furthermore, the second region 102 is formed of a material 1, general formula $\text{Li}_{1-x1}\text{Fe}_{y1}\text{M}_{1-y1}\text{PO}_4$ ($x1$ is less than 0 1) (M the, Mn, Co, and Ni in one or more) ($y1$ is more than 0 1).

The substance 2 to form a second area 104, olivine structure, lithium, transition metal, and phosphoric acid (PO_4). 2 as the transition metal in the region 104 of one or more of iron, manganese, cobalt, nickel, and iron.

Furthermore, the first region 104 is formed of a substance 2, general formula $\text{Li}_{1-x2}\text{Fe}_{y2}\text{Me}_{1-y2}\text{PO}_4$ ($x2$ is less than 0 1) (Me is, Mn, Co, and Ni in one or more) ($y2$ is larger than 0 or 1).

First and second region 102 1 2 in a region 104 of the compound, desorption of lithium with charging and discharging. Therefore, the general formula $\text{Li}_{1-x1}\text{Fe}_{y1}\text{M}_{1-y1}\text{PO}_4$ ($x1$ is less than 0 1) (M the, Mn, Co, and Ni in one or more) ($y1$ is more than 0 1), and the general formula $\text{Li}_{1-x2}\text{Fe}_{y2}\text{Me}_{1-y2}\text{PO}_4$ ($x2$ is less than 0 1) (Me is, Mn, Co, and Ni in one or more) in (less than 0 1 larger than the $y2$), $x1$, $x2$, the value of a range of more than 0 1 and an arbitrary value. Furthermore, in each region even when the concentration of the lithium.

The olivine structure 010: lithium diffusion path (channel) is 1-dimensional direction. 1 2 of the first and second regions 104 of region 102 having olivine structure both in the case of phosphoric acid compound, the first 1 and second 2 of region 102 between a region 104, coincides with the axial direction of the crystal lattice of lithium (channel) and a diffusion path without being bent aligned charge and discharge is more easily. 1 2 of the first and second regions 104 of region 102 in the axial direction of the crystal lattice of the difference between 10 degrees or less is preferably substantially the same.

Furthermore, since the first and second regions 104 1 2 of the region 102 or the ratio of the different constituent elements, in the region of each of the different crystal lattice constants. Contact regions having different lattice constants in lattice strain or stress on the boundary surfaces, such as occurrence of a deviation of a grid, there

is a possibility of inhibiting diffusion. Therefore, the first and second region 102 1 2 between a region 104 so as to continuously change the lattice constant, of the first and second region 102 1 2 between the transition region 104, it is more desirable that the concentration gradient of the metal. In the continuous changing of a lattice constant stress or strain is reduced, lithium of diffusion can be easily performed.

In the embodiment shown the positive electrode active material, first and second region 102 1 2 region 104 are both, olivine structure having a phosphoric compound having, in the surface of the active material to reduce energy barrier in insertion and desorption of lithium. As a result, the positive electrode active material 100, available capacity can be brought close to a theoretical capacity, and manganese, cobalt, nickel and having one or more high discharge potential can be utilized.

(Embodiment 3)

In this embodiment, in one aspect of the present invention is explained by using a structure of fig. 2.

In one aspect of the present invention fig. 2 is a cross section of the positive electrode active material, corresponding to the schematic diagram.

As shown in fig. 2, in the present embodiment, lithium (Li) and iron (Fe) and transition metal (manganese (Mn), cobalt (Co), nickel (Ni) of one or more) and formed of a compound including, from a center part of the positive electrode active material is iron having a high concentration of the surface layer part of the positive electrode active material (or less, the positive electrode active material and the positive electrode active material 106.).

Or, lithium and iron and transition metal (manganese, cobalt, nickel, at least one of a) and formed of a compound including, 1 part of the positive electrode active material from the first portion 2 of the high density of iron, 1 part of 2 the second part of the first closer to the center than the positive electrode active material. The positive electrode active material particles in the layer of iron-containing compound is formed, at the surface of the active material to lower energy barrier in insertion and desorption of lithium. As a result, the positive electrode active material 106, available capacity can be brought close to a theoretical capacity, and manganese, cobalt, nickel and having one or more high discharge potential can be utilized.

The positive electrode active material in the form of particles, the positive electrode active material layer is formed of a plurality of particles.

The positive electrode active material 106 and lithium manganese and iron, cobalt, nickel and phosphoric acid compound including one or more can be used. Representative examples of phosphoric acid compound and phosphoric acid compound having olivine structure, and lithium manganese and iron, cobalt, nickel, and one or more compd. contg. area having the olivine structure.

The positive electrode active material 106 olivine structure including a region having a case of phosphoric acid compound, lithium, transition metal, and phosphoric acid (PO_4). As the transition metal, iron, manganese, cobalt, one or more of nickel, iron and manganese, cobalt, nickel and including one or more. The oxidation-reduction potential of manganese, cobalt, nickel containing at least one of a high potential is realized.

Furthermore, in the positive electrode active material of manganese, cobalt, nickel, and one or more of the higher ratio of manganese, cobalt, nickel oxide of at least one of a discharge capacity is increased by reducing the ratio of high energy density can be realized.

And the positive electrode active material 106 is iron and manganese, cobalt, nickel and including one or more of the phosphoric acid compound, the general formula $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_y\text{M}_{1-y}\text{PO}_4$ (x is less than 0.1) (M the, Mn, Co, and Ni in one or more) (y is greater than 0) represented. The olivine structure represented by the general formula. Furthermore, the value of y, 0 < surface larger than 1, preferably less than 0.15 0.5 or less, and more

preferably less than 0.2 0.3 ~~~, higher energy density can be realized.

The positive electrode active material 106 is formed the compound, desorption of lithium with charging and discharging. Therefore, the general formula $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_y\text{M}_{1-y}\text{PO}_4$ (x is less than 0.1) (M the, Mn, Co, and Ni in one or more) in (1 larger than the y < 0), the value of x in the range of more than 0.1 and an arbitrary value. Furthermore, even when the concentration of the lithium.

The positive electrode active material 106 instead of in the lithium compounds, alkali metal (for example, sodium (Na) or potassium (K), etc.) or alkaline earth metals (for example, calcium (Ca), strontium (Sr), barium (Ba) or the like), beryllium (Be), magnesium (mg) is also used. Or, the positive electrode active material 106 in compound, and an alkali metal or alkaline earth metal lithium of compd. contg. and one or more can be used. In the embodiment shown the positive electrode active material 106, the positive electrode active material particles in the layer of iron-containing compound is formed, at the surface of the active material to lower energy barrier in insertion and desorption of lithium. As a result, the positive electrode active material 106, available capacity can be brought close to a theoretical capacity, and manganese, cobalt, nickel and having one or more high discharge potential can be utilized.

(Embodiment 4)

In this embodiment, in one aspect of the present invention is a method for the manufacture of the positive electrode active material, is explained.

First of all, first to produce a 1 region 102.

As shown in the embodiment 1 and 2 and lithium manganese, cobalt, nickel, and one or more of the general type of compd. contg. according to the stoichiometric ratio, the molar ratio of each raw material obtained in the amount desired is weighed. For example, the olivine structure in the case of phosphoric acid compound, the lithium type shown in the embodiment 1 and 2: iron: M: phosphate group = 1:y1 : (1-y1): 1 (however, y1 is 0 or more 1 <, preferably 0.1 or less, more preferably 0) and, in accordance with this ratio, the weight of each raw material accurately weighed.

As the raw material of the lithium, lithium carbonate (LiCO_3), (Li (OH)) of lithium hydroxide, lithium hydroxide hydrate ($\text{Li (OH) \cdot H}_2\text{O}$), lithium nitrate (LiNO_3). As the raw material of iron, iron oxalate 2 hydrate ($\text{Fe (COO)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), iron chloride (FeCl_2). Furthermore, as raw material of phosphoric acid, ammonium hydrogen phosphate ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), ammonium dihydrogen phosphate ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), phosphorus pentoxide (P_2O_5). Furthermore, as raw material of manganese, manganese dioxide (MnCO_3), manganese chloride tetrahydrate ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). As the raw material of nickel, nickel oxide (NiO), nickel hydroxide (Ni (OH)_2). As a raw material of cobalt, cobalt carbonate (CoCO_3), cobalt chloride (CoCl_2).

However, lithium, iron, manganese, nickel, cobalt or the like if metal including any of the raw material, the raw material is not limited to the above, another oxide, carbonate, oxalate, chloride, sulfate, etc. may also be used. Furthermore, phosphoric acid as the raw material, the raw material is not limited to, other phosphate-containing raw material can be used.

Each weighing raw material to be ground down into a fine powder (1 of the second step). At this time the raw material is mixed with another metal so that material (such as, for example, agate) consisting of a grinding machine. At this time a small amount of acetone, alcohol or the like is added and, the cohesiveness of the raw material becomes easy, and scattering as powder can be suppressed.

Thereafter, the pressure of the powder of the first pressure step 1, in the form of pellets. It is baked in an oven, heating the first firing of step 1. In the various degassing and thermal decomposition of the raw material, the

process is performed in substantially. Furthermore, in the process, and lithium manganese, cobalt, nickel and including one or more of the compound is formed. For example, lithium and manganese, cobalt, nickel and having one or more of olivine structure containing a phosphoric acid compound.

Thereafter, and a solvent such as acetone, again put in the pellets (2 of the first step). Therefore, 1 form a second region 102.

Next, the film 2 to form a second area 104.

As shown in the embodiment 1 and 2 and a lithium-containing compound of iron and of corresponding to the stoichiometric ratio, the molar ratio of each raw material obtained in the amount desired is weighed. For example, in the case of olivine structure having the phosphoric acid compound, lithium in the general formula: iron: Me: phosphate group = $1:y_2 : (1-y_2)$: 1 (however, y_2 , the value of 0 greater than 1 or less, preferably 0.15 or more 0.5 or less, more preferably less than 0.2 0.3) and, in accordance with this ratio, the weight of each raw material accurately weighed.

Each weighing raw material to be ground down into a fine powder (3 of the second step). At this time the raw material is mixed with another metal so that material (such as, for example, agate) consisting of a grinding machine. At this time a small amount of acetone, alcohol or the like is added and, the cohesiveness of the raw material becomes easy, and scattering as powder can be suppressed.

Thereafter, the second powder obtained by grinding step 2 (1 of the region 102 and a second portion) and a second powder obtained by grinding process of 3 (the region 104 is formed of a first material 2) well mixed, with the pressure of the first pressure step 2, is molded in the shape of pellets. It is baked in an oven, heating the first firing of step 2. Lithium and iron and various compd. contg. and thermal decomposition of the raw material gas in perovide, approximately in the process. Furthermore, in the process, and lithium manganese, cobalt, nickel, and one or more second compd. contg. 1 and is formed by a region 102, 1 covering the surface of the second region 102, and lithium, the compound containing the first region 104 2 and having a positive electrode active material 100 is formed. For example, lithium and manganese, cobalt, nickel and having one or more of olivine structure containing a phosphoric compound is formed, and a second region 102 1, 1 covering the surface of the second region 102, and lithium phosphate and iron and having olivine structure including the first compound having a region 104 2 and the positive electrode active material 100 is formed.

Thereafter, and a solvent such as acetone, again put in the pellet (4 of the second step). Next, the fine powder is again formed into pellets, by baking process of baking furnace 3. 3 by first firing process, and lithium, manganese, cobalt, nickel, and one or more second compd. contg. 1 and is formed by a region 102, 1 covering the surface of the second region 102, and lithium and iron and formed of a compound including a region 104 2 having a 100 and a plurality of particles can be produced. For example, lithium and manganese, cobalt, nickel and including one or more of olivine structure 1 having a phosphoric compound is formed, and a second region 102, 1 covering the surface of the second region 102, and lithium and iron and has a structure of olivine containing phosphoric acid compound is formed, and a second area 104 2 having a plurality of active material 100 can be manufactured.

3 first by adjusting the conditions of the firing process, the first and second region 102 1 2 region 104 of the other elements included in the diffusion region, a second region 102 and 1 second and 2 become indistinct boundary of a region 104, the structure shown in the embodiment 3 (the positive electrode active material 106) can be formed.

Furthermore, when the first firing process of 3, by adding an organic compound such as glucose. The

subsequent process is performed by adding gulucose and, is supplied from a carbon gulucose, carried on the surface of the positive electrode active material.

In addition to the specification, the positive electrode active material is carried on the surface of the carbon material, and an iron phosphate compound is also called a carbon coating.

The thickness of the carbon (carbon layer), larger than 100 nm or less 0 nm, preferably less than 2 nm or more 10 nm is preferable.

The positive electrode active material by depositing carbon on the surface, the surface of the positive electrode active material which can raise the conductivity. Furthermore, each of the positive electrode active material, carried on the surface of the carbon 接すれ it through, the positive electrode active material is conductive, the conductivity of the positive electrode active material can further be enhanced.

Furthermore, in this embodiment, a phosphoric acid group and easily gulucose for reaction, as a supply source of carbon gulucose using, instead of glucose, phosphoric acid group of annular reaction of a monosaccharide, a single straight chain polysaccharide, or polysaccharide may also be used.

3 through a second burning process of the positive electrode active material obtained 100 of the particle size of the particles, less than 10 nm or more 100 nm, preferably, more than 20 nm 60 nm or less is preferable. The range of the particle diameter of the positive electrode active material which is small and the positive electrode active material particles, facilitating the desorption of lithium ion, improved rate characteristics of a secondary battery, capable of charging and discharging in a short time.

Furthermore, as a method of forming a first region 1, instead of the embodiment of the present invention, a sol-gel method, water heating method, coprecipitation, spray dry method or the like can also be used. Furthermore, film-shaped first as a method of forming a region 2, in place of this embodiment, a sputtering method, CVD method, a sol-gel method, water heating method, coprecipitation method or the like can also be used.

According to this embodiment, in the surface of the active material to reduce energy barrier in insertion and desorption of lithium. As a result, an available capacity can be brought close to the theoretical capacity, and manganese, cobalt, nickel and having one or more potential can be utilized to form the positive electrode active material.

(Embodiment 5)

The above-mentioned process of manufacturing the positive electrode active material obtained by using as an example a storage device of a lithium ion secondary battery, is explained. A summary of the lithium-ion secondary battery as shown in fig. 3.

The lithium-ion secondary battery shown in fig. 3, a positive electrode 202, a negative electrode 207, and isolated from the outside and separator 210 installed in the casing 220, in the housing 220 is filled with electrolyte 211. Furthermore, between the positive electrode 202 and a negative electrode 207 having a separator 210.

A positive electrode current collector 200 in contact with the positive electrode active material layer 201 is formed. The positive electrode active material layer 201, shown in the embodiment 1 and 2 and 4, and lithium manganese, cobalt, nickel, and one or more second compd. contg. 1 and is formed by a region 102, 1 covering the surface of the second region 102, and lithium and iron and formed of a compound including a region 104 2 and having a positive electrode active material 100 is contained. Alternatively, the positive electrode active material layer 201, shown in the embodiment 3 and 4, lithium and iron and transition metal (manganese, cobalt, nickel, at least one of a) and formed of a compound including, from a center part of the positive electrode active

material is iron having a high concentration of the surface layer part of the positive electrode active material 106, or, lithium and iron and transition metal (manganese, cobalt, nickel, at least one of a) and formed of a compound including, 1 part of the positive electrode active material from the first portion 2 of the high density of iron, 1 part of 2 the second part of the first closer to the center than the positive electrode active material 106 is included. In this specification, and the positive electrode active material layer 201, and the positive electrode 202 it is referred to as a positive electrode current collector 200 is formed.

On the other hand, the negative electrode collector 205 is in contact with the negative electrode active material layer 206 is formed. In this specification, and the negative electrode active material layer 206, there is formed a 205 and is referred to as the negative electrode 207.

A positive electrode current collector 200 of the second electrode 221 are 1, 2 on the first anode collector 205 are connected to the electrodes 222, first and second electrodes 222 1 2 than the electrode 221, charging or discharging is performed.

Furthermore, the separator 210 and the positive electrode active material layer 201 between the negative electrode active material layer 206 and separator 210 and between each at a predetermined interval and shows, not limited to this, and the positive electrode active material layer 201 and separator 210 and a negative electrode active material layer 206 and are respectively in contact with the separator 210 is not objectionable. Furthermore, the negative electrode 207 between the positive electrode 202 and separator 210 in a state where the cylindrical automorphic is not objectionable.

Furthermore, the active substance and, carrier and in which the desorption of the substance is pointing, using such gulucose not including a carbon layer. After the positive electrode 202 by a coating method explained in the manufacturing, the active material and the carbon layer is formed, or conductive aid. binder, solvent such as a mixture of other materials as the positive electrode active material layer 201 formed on the collector 200.

Therefore, the positive electrode active material layer 201 and an active material.

As a positive electrode current collector 200, aluminum, stainless steel or the like of a high conductive material can be used. The collector 200, foil-like, plate-like, netty or glass or the like formed on the insulating substrate and a thin film-like shape or the like can be used suitably.

As the positive electrode active material, and lithium manganese, cobalt, nickel, and one or more second compd. contg. 1 and is formed by a region 102, 1 covering the surface of the second region 102, and lithium and iron and formed of a compound including a region 104 2 and having a positive electrode active material 100 is used. For example, olivine structure, general formula $\text{Li}_{1-x1}\text{Fe}_{y1}\text{M}_{1-y1}\text{PO}_4$ ($x1$ is less than 0 1) (M the, Mn, Co, and Ni in one or more) ($y1$ is more than 0 1) represented by 1 and is formed by a first region 102, the first covers 1 of region 102, and olivine structure, general formula $\text{Li}_{1-x2}\text{Fe}_{y2}\text{Me}_{1-y2}\text{PO}_4$ ($x2$ is less than 0 1) (Me is, Mn, Co, and Ni in one or more) ($y2$ is larger than 0 or 1) material represented by 2 and is formed having a first region 104 of the positive electrode active material 100 is used.

Alternatively, the active material, lithium and iron and transition metal (manganese, cobalt, nickel, at least one of a) and formed of a compound including, from a center part of the positive electrode active material is iron having a high concentration of the surface layer part of the positive electrode active material 106, or, lithium and iron and transition metal (manganese, cobalt, nickel, at least one of a) and formed of a compound including, 1 part of the positive electrode active material from the first portion 2 of the high density of iron, 1 part of 2 the second part of the first closer to the center than the positive electrode active material 106 is used. For example, olivine structure, general formula $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_y\text{M}_{1-y}\text{PO}_4$ (x is less than 0 1) (M the, Mn, Co, and Ni in one or more) (y is

greater than 10%) material represented by forming the positive electrode active material 106 is used.

3 of the embodiment 4 shown in the firing process after the first, the positive electrode active material obtained again by the crusher (5 of the first step), to obtain a fine powder. The fine powder is used as the positive electrode active material, a binder or conductive aid., prepared by adding a solvent paste. then.

The conductive agent, and the material itself is conductive, battery and other materials in the device if the chemical is not changed. For example, graphite, carbon fiber, carbon black, acetylene black, carbon-based material such as (registered trademark) VGCF, copper, nickel, aluminum or silver or a metal material such as a powder or fiber or a mixture of them corresponding thereto. The conductive and aid., between the active material and the conductive material for assisting, separated filled between the active material, continuity of active material.

As the binder, starch, polyvinyl alcohol, cellulose Calboxymethyl, hydroxypropyl cellulose, regenerated cellulose, diacetyl cellulose, polyvinyl chloride, polyvinyl pyrrolidone, poly tetrafluoroethylene, vinylidene fluoride, polyethylene, polypropylene, EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer), sulfonated EPDM, styrene butadiene rubber, butadiene rubber, fluorine rubber, such as polyethylene oxide or polysaccharide, thermoplastic resin such as rubber or an elastic polymer.

The active material, conductive agent, and the binder, respectively 80-96 pts.wt. %, 2-10 pts.wt. %, 2-10% by weight, to be mixed with 100% in weight. Furthermore, active material, conductive agent, a binder and a mixture of organic solvent and mixed with about the same volume, in the form of a slurry. In this case, as the active material obtained by processing, conductive aid., binder, and organic solvent in the form of a slurry, and the slurry is called. As the solvent, such as N-methyl -2 pyrrolidonecarboxylic or acid ester. When the film was formed of active material and conductive aid. weak adhesion binder is increased at the time, the active material at the time of the high resistance of the more conductive agent, active material, conductive agent, and a ratio of the binder can be properly adjusted.

In this case, as a positive electrode current collector 200 using aluminum foil, the slurry is dropped after thinly spread by a casting method, also by stretching the roll press, after a uniform thickness, vacuum drying (10 Pa or less) or by heating and drying (150-280 °C), positive current collector 200 on the positive electrode active material layer 201 is formed. The thickness of the layer 201, 20-100 μm of desired thickness between selected. Cracks or peeling from being generated, and the thickness of the positive electrode active material layer 201 is preferably adjusted appropriately. Furthermore, although it depends on the form of a battery, not only in a flat plate shape, when rolled into a cylinder, or a crack in the positive electrode active material layer 201 is preferably so as not to cause peeling.

As the anode current collector 205, copper, stainless steel, iron, nickel or the like of a high conductive material can be used.

As the negative electrode active material layer 206, lithium, aluminum, graphite, silicon, germanium or the like is used. On the anode current collector 205, a coating method, a sputtering method, a vapor deposition method or the like, and the negative electrode active material layer 206 can be formed. Each can be used as a negative electrode of a negative electrode active material layer 206 without using a single anode collector 205. And compared and graphite, germanium, silicon, lithium, lithium storage capacity is large, the theory of aluminum. Storage capacity is large even in a small area and which can be fully charged and discharged, to function as a negative electrode, the size and cost is reduced. However, silicon or the like, by occluding increases up to about 4 times the volume is maximum, the material is brittle and, by repeating the charging and discharging of the

charge and discharge of the capacitor (cycle) becomes remarkable reduction of problems such as deterioration of the countermeasure is necessary.

The electrolytic solution, contains an alkali metal ion, an alkaline earth metal ion carrier, this carrier ionic electric conduction participable. As the alkali metal ions, for example, lithium ion, sodium, or potassium ions. As the alkaline earth metal ion, for example beryllium ions, magnesium, calcium, strontium ions, or barium ions.

The electrolyte 211, and a solvent, for example, or a lithium salt thereof and a sodium salt dissolved in a solvent. As a lithium salt, for example, lithium chloride (LiCl), lithium fluoride (LiF), lithium perchlorate (LiClO_4), lithium hydrosilicofluoric (LiBF_4), LiAsF_6 , LiPF_6 , $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$. As the sodium salt, e.g., sodium chloride (NaCl), sodium fluoride (NaF), sodium perchlorate (NaClO_4), NaBF_4 .

As the solvent of the electrolyte 211, cyclic carbonates (for example, ethylene carbonate (below, EC and hereunder), propylene carbonate (PC), butylene carbonate (BC), vinylene carbonate (VC) and the like), non-cyclic carbonates (dimethyl carbonate (DMC), diethyl carbonate (DEC), ethyl methyl carbonate (EMC), propyl carbonate (MPC), methyl isobutyl carbonate (MIBC), and dipropylcarbonate (DPC) or the like), aliphatic carboxylic acid esters (methyl formate, methyl acetate, methyl propionate, ethyl propionate and the like), non-cyclic ethers (γ -butyrolactone such γ -lactone, 1, 2-dimethoxyethane (DME), 1, 2-diethoxyethane (DEE), etc. and halogenoethoxy methoxyethane (EME)), cyclic ethers (tetrahydrofuran, such as 2-methyl tetrahydrofuran), polysulfone (such as sulfolane) annular, alkyl phosphoric acid ester (dimethyl sulfoxide, 1, 3-dioxolane, etc. or phosphoric acid trimethylcyclo, triethyl phosphate, trioctyl phosphate and the like), and a fluoride or its, one or two kinds or more of these.

As the separator 210, paper, non-woven fabrics, glass fiber, or, nylon (polyamide), (also called and ビナロン) vinylon (polyvinyl alcohol fiber), polyester, acrylic, polyolefin, polyurethane such as synthetic fiber or the like is preferably used. However, the electrolyte 211 is not dissolved in the material should be chosen.

More specifically, as the material of the separator 210, for example, a fluorine-based polymer, polyethylene oxide, polypropylene oxide polyether such as, polyethylene, polypropylene or polyolefin, polyacrylonitrile, polyvinyl chloride, polymethyl methacrylate, polymethyl acrylate, polyvinyl alcohol, ポリメタクリロニトリル, polyvinyl acetate, polyvinyl pyrrolidone, polyethylene imine, polybutadiene, polystyrene, poly-isoprene, polyurethane-based polymer and their derivatives, cellulose, paper, non-woven fabric is independently selected from one, or a combination of two or more types can be used.

The lithium-ion secondary battery during charging, a positive terminal of the second electrode 221 1, 2 of the first negative terminal is connected to the electrodes 222. The electrons from the positive electrode 202 via the electrode 221 is 1, 2 of the electrode 222 through a first negative electrode 207. Furthermore, the positive electrode of the lithium ions from the positive electrode active material layer 201 in the eluted from the positive electrode, negative electrode 207 through a separator 210 reaches, in the negative electrode active material layer 206 is taken as the negative electrode active material. At the same time the positive electrode active material layer 201, electrons are emitted from the positive electrode, negative electrode active material included in the transition metal (iron, manganese, cobalt, nickel and one or more) of oxidation reaction is generated. At the time of discharge, the negative electrode 207, the negative electrode active material layer 206 is emitted as lithium ions, electrons are fed to a first electrode 222 2. Lithium ion through the separator 210, reaches the positive electrode active material layer 201, the positive electrode active material layer 201 in the positive electrode active material. At the same time, the electrons from the anode 207 also reaches the positive electrode 202, the positive electrode active material included in the transition metal (iron, manganese, cobalt,

nickel, at least one of a) a transition metal of the reduction reaction is generated.

The energy density is obtained by this embodiment, the positive electrode active material 100 with respect to the particle diameter of r , the film thickness of the second region 104 d 2 ratio $c(c=d/r)$ becomes higher. As the value of the ratio c , preferably less than 0.005 0.25, more preferably less than 0.01 0.1 or less can be used.

Specifically, as the film thickness of 1 nm region of from 2 to about 8 nm is preferable. Furthermore, changing the ratio c and having a desired energy density can be produced.

As more of the lithium ion secondary battery, manganese, cobalt, nickel containing at least one of a first positive active material compd. 1 region 102, or as the positive electrode active material 106. The positive electrode active material, cobalt, nickel for containing at least one of a high discharge potential is realized. For example, in the positive electrode active material having olivine structure, depending on the kind of the metal which is a little different, theoretical capacity per unit weight of the active material, irrespective of the kind of the metal which shows substantially the same theoretical capacity. Therefore, the energy density is high as the discharge potential is expected.

However, lithium and manganese, cobalt, nickel and having one or more of olivine structure containing a phosphoric compound is formed, even when using a positive electrode material, the capacity can be expected. Therefore, the surface active material at the time of insertion of the desorption energy barrier and there is one of the causes.

On the other hand, obtained in this embodiment, lithium and manganese, cobalt, nickel compound containing at least one of a first region 102 and 1, 1 covering the surface of the second region 102, and lithium and iron and formed of a compound including a region 104 2 and having a positive electrode active material 100, or lithium and iron and transition metal (manganese, cobalt, nickel, at least one of a) and formed of a compound including, from a center part of the positive electrode active material is iron having a high concentration of the surface layer part of the positive electrode active material 106, or, lithium and iron and transition metal (manganese, cobalt, nickel, at least one of a) and formed of a compound including, 1 part of the positive electrode active material from the first portion 2 of the high density of iron, 1 part of 2 the second part of the first closer to the center than the positive electrode active material 106 is used, the surface of the active material in the desorption energy barrier in the lithium insertion can be lowered. As a result, the positive electrode active material 100, or the positive electrode active material 106, available capacity can be brought close to a theoretical capacity, and manganese, cobalt, nickel and having one or more high discharge potential can be utilized.

(Embodiment 6)

In the embodiment 5 of the film-like layer 201 can be formed with the positive electrode active material. A film-like layer 201 when forming the positive electrode active material as described in the following embodiment. As shown in fig. 4, in the present embodiment, as the positive electrode active material layer 201, and lithium manganese, cobalt, nickel, and one or more compd. contg. film formed in a first region (1 or less, the area of the region 112 and 1 second.) And, lithium and iron and compd. contg. 2 film formed in a second region (hereinafter, referred to as the second region 2 and a region 114.) And. 2 1 of the first region 112 is covered with the first region 114.

In other words, lithium and manganese, cobalt, nickel, and one or more compd. contg. 1 formed in the upper surface of the membrane and a second or upper side of the region 112, and lithium compound containing iron and is formed by a first membrane 2 is covered with a region 114. The positive electrode active material layer 201 2 including a first layer of iron in a region 114 is formed, at the surface of the active material to reduce

energy barrier in insertion and desorption of lithium. As a result, the positive electrode active material layer 201, an available capacity can be brought close to the theoretical capacity, and manganese, cobalt, nickel and having one or more high discharge potential can be utilized.

Furthermore, the positive electrode active material by forming a film-like layer, a proportion of the positive electrode active material can be enhanced. The positive electrode active material layer 201 is film-shaped first and second region 112 1 2 only by a film-like region 114 is formed, the positive electrode active material layer 201 to the positive electrode active material at the rate of 100% in the ideal. Therefore, a high energy density per unit volume.

The first region 112 1 and lithium manganese, cobalt, nickel and phosphoric acid compound including one or more can be used. Representative examples of phosphoric acid compound and phosphoric acid compound having olivine structure, forming a second region 112 1 and lithium manganese, cobalt, nickel, and one or more of the olivine structure including a region having a phosphoric acid compound. Furthermore, the first region 112 1 of a single crystal, polycrystalline, may even fine crystals, which may contain a amorphous.

1 having a first region 112 of olivine structure including the case of phosphoric acid compound, lithium, transition metal, and phosphoric acid (PO_4). As the transition metal, iron, manganese, cobalt, one or more of nickel, and manganese, cobalt, nickel containing one or more. The oxidation-reduction potential of manganese, cobalt, nickel containing at least one of a high potential is realized. Furthermore, in the positive electrode active material of manganese, cobalt, nickel, and one or more of the higher ratio of manganese, cobalt, nickel oxide of at least one of a discharge capacity is increased by reducing the ratio of high energy density can be realized.

1 and forming a first region 112 of lithium manganese, cobalt, nickel and including one or more of the phosphoric acid compound, the general formula $\text{Li}_{1-x1} \text{Fe}_{y1} \text{M}_{1-y1} \text{PO}_4$ ($x1$ is less than 0 1) (M the, Mn, Co, and Ni in one or more) ($y1$ is more than 0 1) represented. The olivine structure represented by the general formula. $Y1$ <value of more than 0 1, preferably 0.1 or less, more preferably 0 and a, higher energy density can be realized.

Furthermore, the first area 114 2 including iron and lithium and phosphoric acid compound may also be used. Representative examples of phosphoric acid compound and phosphoric acid compound having olivine structure, and a second region 114 is 2 and the olivine structure including iron having a phosphoric acid compound may contain a region. Furthermore, the first area 114 2 of a single crystal, polycrystalline, may even fine crystals, which may contain a amorphous.

2 having a first region 114 of olivine structure including the case of phosphoric acid compound, lithium, transition metal, and phosphoric acid (PO_4). As the transition metal in one or more of iron, manganese, cobalt, nickel, and iron including cited.

2 and forming a first region 114 and the iron phosphate compound containing lithium, general formula $\text{Li}_{1-x2} \text{Fe}_{y2} \text{Me}_{1-y2} \text{PO}_4$ ($x2$ is less than 0 1) (Me is, Mn, Co, and Ni in one or more) ($y2$ is larger than 0 or 1) represented. The olivine structure represented by the general formula.

The charging and discharging of the first region 114 2 contributes to the positive electrode active material which if compd. and without reducing the capacity. 2 having a first region 114 including the olivine structure in the case of using a phosphoric acid compound, in charging and discharging high capacity can be realized.

On the other hand, the first area 114 2, for containing iron, discharge potential becomes low, energy density is lowered. Therefore, the film thickness r_f layer 201 with respect to, the first area 114 2 thickness d_f ratio c_f ($c_f = d_f / r_f$) is low, the more preferable. Ratio c_f value, preferably less than 0.005 0.25, more preferably less than

0.01 0.1 or less can be used. Specifically, as the film thickness of 1 nm region of from 2 to about 8 nm is preferable. Furthermore, ratio c_f and changing the positive electrode active material having the desired energy density can be produced. Furthermore, the general formula $\text{Li}_{1-x_2} \text{Fe}_{y_2} \text{Me}_{1-y_2} \text{PO}_4$ (x_2 is less than 0.1) (Me is, Mn, Co, and Ni in one or more) in, y_2 is larger than the value of 1 or 0, preferably more than 0.15 0.5 or less, and more preferably less than 0.2 0.3 ~~~, higher energy density can be realized.

In the first compound and the first region 114 2 1 of the region 112, lithium is inserted with a charge and discharge therefrom. Therefore, the general formula $\text{Li}_{1-x_1} \text{Fe}_{y_1} \text{M}_{1-y_1} \text{PO}_4$ (x_1 is less than 0.1) (M the, Mn, Co, and Ni in one or more) ($<y_1$ is more than 0.1), general formula $\text{Li}_{1-x_2} \text{Fe}_{y_2} \text{Me}_{1-y_2} \text{PO}_4$ (x_2 is less than 0.1) (Me is, Mn, Co, and Ni in one or more) in (less than 0.1 larger than the y_2), x_1 , x_2 , the value of a range of more than 0.1 and an arbitrary value. Furthermore, in each region even when the concentration of the lithium.

1, in a first region 112, the concentration of the transition metal compound is not constant. Furthermore, in the first region 114 2, the concentration of the transition metal compound is not constant.

1 2 of the first and second region 114 of the region 112 in place of the lithium compounds, alkali metal (for example, sodium (Na) or potassium (K), etc.) or alkaline earth metals (for example, calcium (Ca), strontium (Sr), barium (Ba) or the like), beryllium (Be), magnesium (mg) is also used. Or, the first 1 and second 2 of the region 112 of the compound in the region 114, lithium and alkali metal or alkaline earth metal and compounds containing one or more can be used.

In the embodiment shown the positive electrode active material layer 201, and lithium manganese, cobalt, nickel, and one or more compd. contg. 1 formed in the upper surface of the membrane and a second or upper side of the region 112, and lithium compound containing iron and is formed by a first membrane 2 is covered with a region 114. The positive electrode active material layer 201 2 including a first layer of iron in a region 114 is formed, at the surface of the active material to reduce energy barrier in insertion and desorption of lithium. As a result, the positive electrode active material layer 201, an available capacity can be brought close to the theoretical capacity, and manganese, cobalt, nickel and having one or more high discharge potential can be utilized.

(Embodiment 7)

In this embodiment, in one aspect of the present invention is that the positive electrode of the electric storage device having a structure different from the example in fig. 4 and figs. 5, 6, 7 by using the described.

Figs. 5, 6, 7 is a sectional schematic diagram corresponding to the positive electrode of one form of the present invention having the storage device.

As shown in fig. 5, in the present embodiment, as the positive electrode active material layer 201, and lithium manganese, cobalt, nickel, and one or more compd. contg. film formed in a second region 112 and 1, and lithium compound containing iron and formed by a film-like and having a first region 114 2, 2 of the first region 112 1 is covered with the first region 114. 1 and the upper surface of the first or upper side of the region 112, 2 is covered with the first region 114, and a second region 112 and 1 between a positive electrode current collector 200, 2 there is a first region 114.

Furthermore, figs. 6, 7 in the first region 112 respectively figs. 4, 5 having a plurality of case 1.

The other constitution is similar to the embodiment 6.

(Embodiment 8)

In this embodiment, in one aspect of the present invention having the structure of a storage unit that is used as a positive electrode fig. 8 is explained.

In fig. 8 is a cross-sectional schematic diagram corresponding to the positive electrode of one form of the present invention having the storage device.

As shown in fig. 8, the embodiment of this invention, lithium (Li) and iron (Fe) and transition metal (manganese (Mn), cobalt (Co), nickel (Ni) of one or more) and formed of a compound including, a positive electrode current collector of the positive electrode active material than that of the iron surface layer on the side close to the high concentration of active material layer (or less, the positive electrode active material layer and the positive electrode active material layer 203.). Or, lithium and iron and transition metal (manganese, cobalt, nickel, at least one of a) and formed of a compound including, 1 part of the positive electrode active material from the first portion 2 of the high density of iron, and a second portion of the first part 1 2 more similar to the surface layer 203.

The positive electrode active material layer 203 in the compound containing layer of the formation, at the surface of the active material to lower energy barrier in insertion and desorption of lithium. As a result, the positive electrode active material layer 203, an available capacity can be brought close to the theoretical capacity, and manganese, cobalt, nickel and having one or more high discharge potential can be utilized. Furthermore, the positive electrode active material by forming a film-like layer, a proportion of the positive electrode active material can be enhanced. The positive electrode active material layer 203 is film-like positive active material since it is formed, the positive electrode active material layer 203 in the positive electrode active material at the rate of 100% in the ideal. Therefore, a high energy density per unit volume.

Lithium and iron and manganese, cobalt, nickel, and one or more of the compounds containing phosphoric acid compound may also be used. Representative examples of phosphoric acid compound and phosphoric acid compound having olivine structure, and lithium manganese and iron, cobalt, nickel, and one or more compd. contg. area having the olivine structure.

The positive electrode active material layer 203 olivine structure including a region having a case of phosphoric acid compound, lithium, transition metal, and phosphoric acid (PO_4). As the transition metal, iron, manganese, cobalt, one or more of nickel, iron and manganese, cobalt, nickel and including one or more. The oxidation-reduction potential of manganese, cobalt, nickel containing at least one of a high potential is realized.

Furthermore, in the positive electrode active material of manganese, cobalt, nickel, and one or more of the higher ratio of manganese, cobalt, nickel oxide of at least one of a discharge capacity is increased by reducing the ratio of high energy density can be realized.

The positive electrode active material layer 203 is formed of iron and manganese and lithium, cobalt, and nickel containing one or more of the phosphoric acid compound, the general formula $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_y\text{M}_{1-y}\text{PO}_4$ (x is less than 0.1) (M the, Mn, Co, and Ni in one or more) represented. The olivine structure represented by the general formula. Furthermore, the value of y, $0 < \text{surface} < 1$, preferably less than 0.15 0.5 or less, and more preferably less than 0.2 0.3 ~~~, higher energy density can be realized.

The positive electrode active material layer 203 is formed the compound, desorption of lithium with charging and discharging. Therefore, the general formula $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_y\text{M}_{1-y}\text{PO}_4$ (x is less than 0.1) (M the, Mn, Co, and Ni in one or more) (y is greater than 0 <), wherein, x, the value of a range of more than 0.1 and an arbitrary value. Furthermore, even when the concentration of the lithium.

The positive electrode active material layer 203 instead of in the lithium compounds, alkali metal (for example, sodium (Na) or potassium (K), etc.) or alkaline earth metals (for example, calcium (Ca), strontium (Sr), barium (Ba) or the like), beryllium (Be), magnesium (mg) is also used. Or, in the compound layer 203, and can use one

or more lithium-containing compound, and an alkali metal or an alkaline earth metal.

In the embodiment shown the positive electrode active material layer 203, surface of the positive electrode active material containing iron compound is formed, at the surface of the active material to lower energy barrier in insertion and desorption of lithium. As a result, the available capacity of the positive electrode active material layer 203 can be brought close to a theoretical capacity, and manganese, cobalt, nickel and having one or more high discharge potential can be utilized.

(Embodiment 9)

In this embodiment, in one aspect of the present invention a method of manufacturing an electric storage device having as a positive electrode, is explained.

First of all, a positive electrode current collector 200 (fig. 9 (A)) is prepared.

The material of the collector 200, is not particularly limited, platinum, aluminum, copper, titanium and the like of a high conductive material can be used. In this embodiment, titanium is used.

Next, on the collector 200, and lithium manganese, cobalt, nickel, and one or more second compd. contg. region 112 formed in the 1 (fig. 9 (B)) is formed.

Lithium and manganese, cobalt, nickel, and one or more second compd. contg. 1 formed as a method of manufacturing a region 112, PVD method (for example, a sputtering method), a vacuum vapor deposition method, or CVD method (for example, a plasma CVD method, CVD method or heat, LPCVD method) such as a dry method can be used. By using a dry method and lithium manganese, cobalt, nickel, and one or more compd. contg. 1 is formed by forming a first region 112, a uniform and thin, and lithium manganese, cobalt, nickel, and one or more second compd. contg. 1 is formed by a region 112 can be obtained. Therefore, a charge-discharge characteristic of the positive electrode can be stabilized.

In this embodiment, by sputtering, for example phosphoric acid compound 1 first region 112. For example, the general formula $\text{LiFe}_{y1}\text{M}_{1-y1}\text{PO}_4$ (M the, Mn, Co, and Ni in one or more) ($y1$ is more than 0 1) formed of material represented by using a target, a film thickness of 10 nm -3 μm phosphoric acid compound film is formed.

Furthermore, after the first region 112 1 forming a heat treatment can be performed. For example, by performing heat treatment on the first region 112 and 1. Or can be increased.

As the temperature of the heat treatment, it is preferable to perform less than 450 °C 700 °C. Furthermore, as the time of heat treatment, 30 minutes or more 40 hours or less, more preferably 10 times less than 2 hours.

Also, the atmosphere heat treatment, the rare gas atmosphere, a nitrogen atmosphere or the like is preferably used. For example, the heating treatment, in nitrogen atmosphere, 600 °C, 4 time can be performed.

Therefore, 1 form a second region 112.

Next, the second region 112 1 which is formed on a positive electrode current collector 200, and lithium compound containing iron and 2 is formed by forming a first region 114 (fig. 9 (C)).

Lithium compd. contg. and iron and formed by the manufacturing method of the first region 114 as 2, PVD method (for example, a sputtering method), a vacuum vapor deposition method, or CVD method (for example, a plasma CVD method, CVD method or heat, LPCVD method) such as a dry method can be used. By using a dry method and lithium compound containing iron and 2 which is formed by forming a region 114, a uniform and thin, and lithium compound containing iron and is formed by a first region 114 2 can be obtained. Therefore, a charge-discharge characteristic of the positive electrode can be stabilized.

In this embodiment, by sputtering, for example phosphoric acid compound 2 is formed by a first region 114. For

example, the general formula $\text{LiFe}_{y_2}\text{Me}_{1-y_2}\text{PO}_4$ (Me the, Mn, Co, and Ni in one or more) (y_2 is larger than 0 or 1) formed of material represented by using a target, a film thickness of 1 nm -3 μm phosphoric acid compound film is formed.

The charging and discharging of the first region 114 2 contributes to the positive electrode active material which if compd. and without reducing the capacity. 2 having a first region 114 including the olivine structure in the case of using a phosphoric acid compound, in charging and discharging high capacity can be realized.

On the other hand, for the second region 114 2 containing iron, discharge potential becomes low, energy density is lowered. Therefore, the film thickness r_f layer 201 with respect to, the first area 114 2 thickness d_f ratio c_f ($c_f = d_f / r_f$) is low, the more preferable. Ratio c_f value, preferably less than 0.005 0.25, more preferably less than 0.01 0.1 or less can be used. Specifically, as the film thickness of 1 nm region of from 2 to about 8 nm is preferable. Furthermore, ratio c_f and changing the positive electrode active material having the desired energy density can be produced. Furthermore, the general formula $\text{Li}_{1-x_2}\text{Fe}_{y_2}\text{Me}_{1-y_2}\text{PO}_4$ (x_2 is less than 0 1) (Me is, Mn, Co, and Ni in one or more) in, y_2 is larger than the value of 1 or 0, preferably more than 0.15 0.5 or less, and more preferably less than 0.2 0.3 ~~~, higher energy density can be realized.

In this specification, is referred to as the positive electrode active material layer 201 and a first and second region 114 2 1 of the region 112. Furthermore, and the positive electrode active material layer 201, and the positive electrode 202 it is referred to as a positive electrode current collector 200 is formed.

Furthermore, after the first region 114 is formed 2 can be subjected to heat treatment. For example, by performing heat treatment on the first 1 and second 2 of region 112 and a region 114 comprising a positive electrode active material layer 201 can be crystallized. Or crystal can be enhanced.

As the temperature of the heat treatment, it is preferable to perform less than 450 °C 700 °C. Furthermore, as the time of heat treatment, 30 minutes or more 40 hours or less, more preferably 10 times less than 2 hours. Also, the atmosphere heat treatment, the rare gas atmosphere, a nitrogen atmosphere or the like is preferably used. For example, the heating treatment, in nitrogen atmosphere, 600 °C, 4 time can be performed.

2 after the formation of the first region 114 by adjusting the conditions of heat treatment, the first 1 and second 2 region 114 of the region 112 included in the diffusion region of the other element, a first and second region 112 1 2 and become indistinct boundary of a region 114, the structure shown in the embodiment 6 (the positive electrode active material layer 203) can be formed.

The positive electrode active material 201 such as carbon film is formed on the surface of the well. PVD method (for example, a sputtering method), a vacuum vapor deposition method, or CVD method (for example, a plasma CVD method, CVD method or heat, LPCVD method) such as a dry method can be used. A wet method or a coating method or the like can be used. Furthermore, a heat treatment is performed after the coating (not shown) can be used.

Furthermore, the active substance and, and releasing the carrier of a distinct material related to, but not including a coating of carbon.

In this way, the positive electrode active material layer 201 includes a positive electrode 202.

According to this embodiment, in the surface of the active material to reduce energy barrier in insertion and desorption of lithium. As a result, an available capacity can be brought close to the theoretical capacity, and manganese, cobalt, nickel and having one or more of which can utilize high discharge potential positive electrode 202 can be formed.

(Embodiment 10)

In this embodiment, the storage device of the embodiment 5 described in the application of the form described. Embodiment 5 described in the storage device, such as a digital camera or a video camera, デジタルフォトフ
レーム , a portable telephone (cellular phone, a portable telephone device and also called), portable game machine, a portable information terminal, such as a sound reproducing device which can be used in electronic equipment. Furthermore, an electric vehicle, hybrid car, for railroad electric vehicle, the work vehicle, cart, a wheelchair, the electrically driven vehicle such as a bicycle can be used.

The fig. 10 (A), shows one example of a mobile phone. The portable telephone 410, a display part 412 is incorporated in the housing 411. The housing 411, further operating button 413, operation button 417, external connection port 414, speaker 415, and a microphone 416,. Furthermore, the accumulator 418 are disposed within a housing 411, external connection port 414 which charging is performed. Embodiment 5 described in the cellular phone 410 of the storage device can be used as a storage device 418.

The fig. 10 (B), shows one example of a terminal for the electronic book. The electronic book terminal 430, a first and a second of the casing 431 1 2 2 of the housing 433 is composed of two casing, casing 2 is integrally formed by shaft portion 432. The first and second casing 431 1 2 of the housing 433, shaft section 432 closing operation can be performed as an axis. 1 1 in the casing 431 of the first display portion 435 is assembled first, second housing 433 2 2 on the first display portion 437 is incorporated. The other, second housing 433 at 2, an operating button 439, power source 443, and speakers 441,. Furthermore, the second energy storage device 444 of 2 is built in the housing 433, which can be charged from a power source 443. In explaining the embodiment of 5 for the electronic book terminal 430 of the storage device can be used as a storage device 444.

In fig. 11 is a perspective view of an electric wheelchair 501. The electric wheelchair 501, a user is seated, 503, which is provided at the back of the seat part 503 rest 505, which is provided in a front lower part of the seat part 503 rest 507, seat portion 503 provided on left and right sides of the armrest 509, which is provided in the upper rear backrest 505 having a handle 511. On one side of the rest 509, wheelchair is provided to control the operation of the controller 513. The frame through 515 of the lower seat part 503, a pair of front wheels 517 is provided below the seat part 503, a pair of rear wheels 519 is provided in the lower part of the seat part 503. The rear wheel 519, motor, brake, gear connected to the driving part having a 521. In the lower part of the seat part 503, a battery, a power control section, the control means having a control part 523 is provided. The control part 523, controller 513 and driving part 521 and is connected, by the operation of the controller 513 by a user, the control part 523 is driven via a drive part 521, an electric wheelchair 501 of forward, backward, and to control the speed of operation of the turning.

In the embodiment 5 explains a control part 523 of the battery storage device can be used. The control part 523 of the battery, charged by the power supply from the outside by a plug-in technology.

The fig. 12, shows one example of an electric automobile. In an electric automobile 650, the storage device 651 is mounted. The power of the storage device 651, the output is adjusted by the control circuit 653, driving device 657. The control circuit 653, controlled by a computer 655.

The driving device 657, DC motor or AC motor unit, and an electric motor or an internal combustion engine and,. The computer 655, electric automobile 650 of driver's operation (acceleration, deceleration, stop and the like) and information or information at the time of travel (uphill or downhill such information, such as the load applied to the drive wheel) on the basis of the input information, and outputs a control signal to the control circuit 653. The control circuit 653, computer 655 by the control signal, the electric energy supplied from the storage

device 651 is adjusted to control the output of the driving device 657. When the AC motor is mounted, and an inverter for converting DC to AC is also incorporated.

In the embodiment 5 of the storage device 651 for explaining the battery storage device can be used. The storage device 651, a plug-in technology is charged by the power supplied.

Furthermore, in the case of the electric vehicle electric propulsion vehicle for railroad, stringing or charged by the power supplied from the conductive rails.

The embodiment of this invention, and the other embodiment can be combined appropriately.

(Embodiment 11)

In this embodiment, energy storage device according to one embodiment of the present invention, wireless power supply system (below, referred to as RF and power supply system.) Used in an example of the case, a block diagram explaining figs. 13 and 14. Incidentally, in the figure in each block, and a feeding device is classified into a receiving device components for each function, as indicated by block independent of each other, it is difficult to determine the actual components for each function completely, one or a plurality of functional components of the related.

First, an explanation on fig. 13 by using an RF power supply system.

The receiving device 800, the electric power supplied from the power supply device 900 is driven by an electric or electronic equipment in the vehicle propulsion, the other driven with power can be applied to an appropriately. As is typical of an electronic device, such as a digital camera or a video camera, デジタルフォトフレーム , a portable telephone (cellular phone, a portable telephone device and also called), portable game machine, a portable information terminal, a sound-reproducing device, display device, such as a computer. Furthermore, as a representative example of the electrically driven vehicle, an electric vehicle, hybrid car, for railroad electric vehicle, the work vehicle, cart, a chair. Furthermore, the feeding device 900, the receiving device 800 has a function of supplying power.

In fig. 13, the receiving device 800, and the power receiving device section 801, and a power load section 810. The receiving section 801, and receiving antenna for the circuit 802, and a signal processing circuit 803, and having at least a storage device 804. Furthermore, the feeding device 900, and a feeding device antenna circuit 901, and a signal processing circuit 902.

The receiving antenna for the circuit 802, a feeding device antenna circuit 901 for receiving a signal transmitted from, or to, the feeding device antenna circuit 901 serves to transmit a signal. The signal processing circuit 803, a receiving antenna for the circuit 802 is a signal received, the charge storage device 804, and, storage device 804 the supply of power to the power source from the load section 810. The power load section 810, receives power from the power storage device 804, a driving section for driving a power receiving device 800.

Representative examples of the power load section 810, a motor, a drive circuit, etc., can be used in other suitable power load. Furthermore, the feeding device antenna circuit 901, which sends a signal to the receiving antenna for the circuit 802, or, for receiving antenna circuit 802 receives the signal from the role. The signal processing circuit 902, to control the operation of the feeding device antenna circuit 901. That is, a signal transmitted from the antenna circuit for feeding device 901 of the intensity, frequency and the like can be controlled.

The storage device according to one embodiment of the present invention, in which RF power supply system having a power receiving device 800 is utilized as storage device 804.

According to one embodiment of the present invention to RF power supply system utilizing an energy storage

device, as compared with a conventional accumulator storage amount can be increased. Therefore, the interval between the wireless power supply can be extended (repeatedly feeding and omitting).

Furthermore, according to one embodiment of the present invention to RF power supply system utilizing an energy storage device, which can drive a load section 810 and if the accumulation amount of the same, and the size of the receiving device 800 can be lightened. Therefore, the total cost can be reduced.

Next, an explanation regarding fig. 14 using an RF power supply system of another embodiment.

In fig. 14, the receiving device 800, and the power receiving device section 801, and a power load section 810. The receiving section 801, and receiving antenna for the circuit 802, and a signal processing circuit 803, and capacitor 804, and a rectifier circuit 805, and the modulation circuit 806, and a power supply circuit 807, having at least. Furthermore, the feeding device 900, and a feeding device antenna circuit 901, and a signal processing circuit 902, and a rectifier circuit 903, and a modulation circuit 904, and a demodulating circuit 905, and an oscillation circuit 906, having at least.

The receiving antenna for the circuit 802, a feeding device antenna circuit 901 for receiving a signal transmitted from, or to, the feeding device antenna circuit 901 serves to transmit a signal. The signal transmitted by the antenna circuit for feeding device 901 for receiving, rectifier circuit 805 is received by a receiving antenna for the circuit 802 generates a DC voltage signal having a role. The signal processing circuit 803 receiving antenna for the circuit 802 is a signal received, the charge storage device 804, capacitor 804 from the supply of power to the power supply circuit 807 serves to control. The power supply circuit 807, electricity storage device 804 is the voltage required to power a load section 810 has a role. The power receiving device 800 from the modulation circuit 806 to the feeding device 900 is used when any response.

A power supply circuit 807, which controls power supplied to the load section 810. Therefore, the overvoltage from being applied to the power load section 810 can be reduced, and deterioration or destruction of the receiving device 800 can be reduced.

Furthermore, by having a modulation circuit 806, from receiving device 800 transmits a signal to a power supply device 900. Therefore, by determining the amount of charge receiving device 800, when the quantity of charge is performed, from the receiving device 800 sends a signal to a power supply device 900, the feeding device 900 from a supply to a receiving device 800 can be stopped. As a result, capacitor 804 can be avoided to 100%, to reduce the breakage or deterioration due to overcharge, to increase the number of times of charging the storage device 804.

Furthermore, the feeding device antenna circuit 901, which sends a signal to the receiving antenna for the circuit 802, or, which receives signals from the receiving antenna for the circuit 802 having a role. Receiving antenna for the circuit 802 which sends a signal to the case, the signal processing circuit 902, to generate a signal to be transmitted to the receiving device 800. The oscillation circuit 906 generates a signal of constant frequency. The modulation circuit 904, and the signal generated by the signal processing circuit 902 which is generated by the oscillation circuit 906 in accordance with a signal of constant frequency, voltage is applied to the antenna circuit for feeding device 901 has a role. Thereby, a signal is outputted from the feeding device antenna circuit 901. On the other hand, upon receiving a signal from the receiving antenna for the circuit 802 when, the received signal is rectified in a rectifier circuit 903 has a role. The demodulation circuit 905, sends a signal to a signal receiving device 800 is rectified by a rectifier circuit 903 from the feeding device 900. Signal processing circuit 902 which is extracted by the demodulation circuit 905 has a role.

Furthermore, when the RF power supply is performed, there is any circuit between each circuit. For example,

the DC voltage after rectification circuit 805 generates an electromagnetic wave is received by the receiving device 800, such as a regulator or DC-DC converter circuit is provided, the constant voltage. Thereby, the overvoltage from being applied to the inside of the receiving device 800 can be suppressed.

The storage device according to one embodiment of the present invention, in which RF power supply system having a power receiving device 800 is utilized as storage device 804.

According to one embodiment of the present invention to RF power supply system utilizing an energy storage device, as compared with the conventional storage device since the accumulation amount can be increased, it is possible to prolong the interval of wireless power supply (repeatedly feeding and omitting).

Furthermore, according to one embodiment of the present invention to RF power supply system utilizing an energy storage device, which can drive a load section 810 and if the accumulation amount of the same, and the size of the receiving device 800 can be lightened. Therefore, the total cost can be reduced.

Furthermore, according to one embodiment of the present invention to RF power supply system utilizing an energy storage device, and the power receiving device antenna circuit 802 when the storage device 804 is overlapped, the charging and discharging of the storage device 804 is changed according to the shape, the impedance of the receiving antenna for the circuit 802 is preferably set so as not to be changed. By the change in the impedance of the antenna and, sufficient power supply is not performed since there is a possibility. For example, a metal or a ceramic capacitor 804 to load the battery pack. Furthermore, in this case, the battery pack for receiving antenna circuit 802 and several tens of μm or more desirable.

Furthermore, in this embodiment, the frequency of the signal for charging is not particularly limited, the frequency at which the power is transmitted even in the band. The charging signal, for example, can be of the band (wavelength) 135kHz by LF, HF band can be of 13.56MHz, well in the UHF band of 900MHz-1GHz, microwaveband of 2.45GHz.

Furthermore, the electromagnetic coupling system of the transmission system, the electromagnetic induction system, resonance system, such as various types of microwave system, are properly selected. However, such as rain or mud, containing moisture in order to suppress the loss of energy due to the foreign matter, and in one embodiment of the present invention, a low frequency band, specifically, a short 3MHz-30MHz, 300kHz-3MHz wave which, being a wavelength 30kHz-300kHz, and ultra-long at the frequency of the electromagnetic induction system utilizing 3kHz-30kHz or resonance system is desirable.

The embodiment of this invention, and the embodiment can be combined.

REFERENCE SIGNS LIST

100 positive active material

102 of the first region 1

104 of the first area 2

106 positive active material

112 of the first region 1

114 of the first area 2

200 collector

201 of the positive electrode active material layer

202 positive electrode

203 of the positive electrode active material layer

205 negative collector

206 of a negative electrode active material layer

207 negative electrode

210 separator

211 electrolyte

220 casing

221 of the first electrode 1

222 of the second electrode 2

410 portable telephone

411 casing

412 display part

413 operating button

414 external connection port

415 speaker

416 microphone

417 operation button

418 storage device

430 for the electronic book terminal

431 casing

432 shaft

433 casing

435 display part

437 display part

439 operation button

441 speaker

443 power

444 storage device

501 electric wheelchair

503 seat

505 back

507 footrest

509 rest

511 handle

513 controller

515 frame

517 a pair of front wheels

519 and a pair of rear wheels

521 driving part

523 control section

650 electric vehicle

651 storage device

653 control circuit

655 computer
657 driving device
800 receiving device
801 receiving device part
802 receiving antenna for the circuit
803 signal processing circuit
804 storage device
805 rectifier circuit
806 modulation circuit
807 power circuit
810 power load part
900 feeding device
901 antenna circuit for feeding device
902 signal processing circuit
903 rectifier circuit
904 modulation circuit
905 demodulation circuit
906 oscillation circuit

Cited patents:

Cited by applicant (1 patent)

Publication number	Publication date
JP 11025983 A	1999 Jan 29

Cited literature:

Cited by applicant (2 references)

1. Byoungwoo Kang、Gerbrand Ceder、「Nature」、(英国)、2009年3月、第458巻、p.190-193
2. F. Zhou et al.、「Electrochemistry Communications」、(オランダ)、2004年11月、第6巻、第11号、p.1144-1148

Citing patents (81)

This patent is cited by the patents below (forwards citations).

Publication number	Publication date
JP 6013431 B2	2016 Oct 25
US 9929402 B2	2018 Mar 27
JP 2018088407 A	2018 Jun 07
JP 2018092934 A	2018 Jun 14
JP 2018190700 A	2018 Nov 29

JP 2018206747 A	2018 Dec 27
JP 2019009001 A	2019 Jan 17
KR 1020180058628 A	2018 Jun 01
KR 1020190025632 A	2019 Mar 11
KR 1020190065324 A	2019 Jun 11
JP 6595535 B2	2019 Oct 23
US 10483522 B2	2019 Nov 19
JP 2020004733 A	2020 Jan 09
US 10541409 B2	2020 Jan 21
JP 2020031071 A	2020 Feb 27
JP 2020035766 A	2020 Mar 05
JP 2020038848 A	2020 Mar 12
JP 2020043089 A	2020 Mar 19
JP 2020043090 A	2020 Mar 19
JP 2020047595 A	2020 Mar 26
JP 2020047612 A	2020 Mar 26
JP WO2018207049 A1	2020 Mar 26
JP 2020057609 A	2020 Apr 09
JP 2020080331 A	2020 May 28
JP 2020080332 A	2020 May 28
JP 2020102461 A	2020 Jul 02
JP 2020115462 A	2020 Jul 30
US 10741828 B2	2020 Aug 11
JP 2020129560 A	2020 Aug 27
JP 2020129561 A	2020 Aug 27
JP 2020129562 A	2020 Aug 27
JP 2020129563 A	2020 Aug 27
JP 2020129564 A	2020 Aug 27
JP 6752541 B2	2020 Sep 09
JP 2020161496 A	2020 Oct 01

JP 6779589 B2	2020 Nov 04
JP 2020191303 A	2020 Nov 26
JP 6801070 B2	2020 Dec 16
JP 2020205275 A	2020 Dec 24
JP 6885802 B2	2021 Jun 16
US 11043660 B2	2021 Jun 22
JP 2021101429 A	2021 Jul 08
US 11094927 B2	2021 Aug 17
JP 2021120956 A	2021 Aug 19
JP 6924872 B2	2021 Aug 25
KR 1020190141792 A	2019 Dec 24
KR 1020190134824 A	2019 Dec 04
KR 1020210148169 A	2021 Dec 07
KR 1020210148261 A	2021 Dec 07
KR 1020190142299 A	2019 Dec 26
KR 1020190142300 A	2019 Dec 26
KR 1020220038617 A	2022 Mar 29
KR 1020220038809 A	2022 Mar 29
KR 1020220038810 A	2022 Mar 29
JP 2019079817 A	2019 May 23
KR 1020220051021 A	2022 Apr 25
KR 1020200000488 A	2020 Jan 02
KR 1020200000489 A	2020 Jan 02
DE 112017007748 B3	2022 Jul 28
US 11444274 B2	2022 Sep 13
JP 2022046582 A	2022 Mar 23
JP 2022088594 A	2022 Jun 14
US 11489151 B2	2022 Nov 01
JP 2022078212 A	2022 May 24
JP 2022137299 A	2022 Sep 21

JP 2022153404 A	2022 Oct 12
JP 7088898 B2	2022 Jun 21
JP 7112451 B2	2022 Aug 03
JP 7117343 B2	2022 Aug 12
JP 7117344 B2	2022 Aug 12
JP 7072551 B2	2022 May 20
JP 7110271 B2	2022 Aug 01
JP 7094692 B2	2022 Jul 04
JP 7097690 B2	2022 Jul 08
JP 7095023 B2	2022 Jul 04
JP 7135160 B2	2022 Sep 12
JP 2022169766 A	2022 Nov 09
JP 7177769 B2	2022 Nov 24
JP 7198193 B2	2022 Dec 28
KR 1020190140094 A	2019 Dec 18
KR 1020190141022 A	2019 Dec 20

Contact ProQuest

Copyright © 2023 ProQuest LLC. All rights reserved. - [Terms and Conditions](#)