

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年6月5日(05.06.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/114841 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/IB2024/061763

(22) 国際出願日: 2024年11月25日(25.11.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2023-203788 2023年12月1日(01.12.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社半導体エネルギー研究所
(SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2430036 神奈川県厚木
市長谷 3 9 8 (JP).

(72) 発明者: 山崎 舜平 (YAMAZAKI, Shunpei);
〒2430036 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 株式会
社半導体エネルギー研究所内 (JP). 川月 惇
史(KAWATSUKI, Atsushi); 〒2430036 神奈川県
厚木市長谷 3 9 8 株式会社半導体エネ

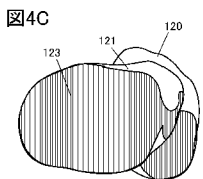
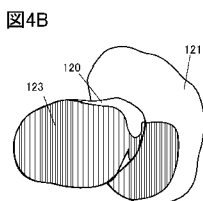
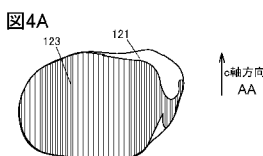
ギー研究所内 (JP). 掛端 哲弥(KAKEHATA,
Tetsuya); 〒2430036 神奈川県厚木市長谷 3 9
8 株式会社半導体エネルギー研究所内 (JP).
吉富 修平(YOSHITOMI, Shuhei); 〒2430036 神
奈川県厚木市長谷 3 9 8 株式会社半導
体エネルギー研究所内 (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池



AA c-axis direction

(57) Abstract: The present invention provides a highly safe secondary battery. The secondary battery comprises a positive electrode, wherein: the positive electrode includes positive electrode active material particles and a fibrous conductive material; the positive electrode active material particles contain lithium cobalt oxide; the positive electrode active material particles each have a surface layer part that has a rock salt type crystal structure and an internal part that has a layered rock salt type crystal structure; the surface layer part contains cobalt, nickel, magnesium, and fluorine; the internal part contains cobalt and aluminum, and in a planar view of the positive electrode or a cross-sectional view of the positive electrode, there is a region where the fibrous conductive material surrounds substantially all of the positive electrode active material particles.

(57) 要約: 安全性の高い二次電池を提供する。正極を有し、正極は、正極活物質粒子と、繊維状の導電材とを有し、正極活物質粒子はコバルト酸リチウムを有し、正極活物質粒子は岩塩型の結晶構造を有する表層部と、層状岩塩型の結晶構造を有する内部とを有し、表層部は、コバルト、ニッケル、マグネシウム及びフッ素を有し、内部は、コバルト及びアルミニウムを有し、正極の上面視又は正極の断面視において、繊維状の導電材が正極活物質粒子の概略全体を包む領域を有する、二次電池である。

[続葉有]

MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- ー 国際調査報告（条約第21条(3)）
- ー 白黒。出願原本にはカラー又はグレースケールの情報が含まれており、PATENTSCOPE からのダウンロードが可能。

明細書

発明の名称

二次電池

技術分野

[0001]

本発明は、二次電池に関する。ただし本発明は上記分野に限定されず、半導体装置、表示装置、発光装置、蓄電装置、照明装置、電子機器、車両及びこれらの製造方法に関することがある。たとえば半導体装置、表示装置、発光装置、蓄電装置、照明装置、電子機器、及び車両において、必要な電源として、本発明の一態様である二次電池を適用することができる。また電子機器には、二次電池を搭載した情報端末装置などが含まれる。また蓄電装置には、据置型の蓄電装置などが含まれる。

背景技術

[0002]

近年、高出力、高容量であるリチウムイオン二次電池は半導体産業の発展と併せて急速にその需要が拡大し、充電可能なエネルギーの供給源として現代の情報化社会に不可欠なものとなっている。

[0003]

二次電池に用いられる正極活物質は酸化物であり、正極の導電性を向上させるために導電材の研究が盛んである。正極の導電材として、カーボンナノチューブ（carbon nanotube：CNTと記す）が知られているが、凝集力が強いCNTが分散した液（CNT分散液と記す）を得ることが難しい。たとえば、ジルコニアビーズを用いて、樹脂型分散剤にポリビニルピロリドンを用いてCNTを水溶性有機溶媒へ分散させる方法が提案されている（特許文献1参照）。

[先行技術文献]

[特許文献]

[0004]

[特許文献1] 特開2020-105316号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]

特許文献1では、ジルコニアビーズを用いて分散を行っているため、CNTが解砕されることが懸念され、当該CNTを用いた電極の強度が不十分となり、安全性が低下する恐れがある。そこで本発明の一態様は、CNTを分散させる新たな方法を提供することを課題の一とする。また本発明の一態様は、新たな構成を有するCNTと、正極活物質とを有する正極を提供することを課題の一とする。また本発明の一態様は、上記正極を有する二次電池を提供することを課題の一とする。

[0006]

なお、これらの課題の記載は、他の課題の存在を妨げるものではない。また、本発明の一態様は、これらの課題の全てを解決する必要はないものとする。また、本明細書、図面、請求項等の記載から、これら以外の課題を抽出することも可能である。

課題を解決するための手段

[0007]

上記課題を鑑み、本発明の一態様は、正極を有し、正極は、正極活物質粒子と、繊維状の導電材とを有し、正極活物質粒子はコバルト酸リチウムを有し、正極活物質粒子は岩塩型の結晶構造を有する表

層部と、層状岩塩型の結晶構造を有する内部とを有し、表層部は、コバルト、ニッケル、マグネシウム及びフッ素を有し、内部は、コバルト及びアルミニウムを有し、正極の上面視又は正極の断面視において、繊維状の導電材が正極活物質粒子の概略全体を包む領域を有する、二次電池である。

[0008]

本発明の一態様において、繊維状の導電材は少なくとも、正極活物質粒子のエッジ面を包む領域を有すると好ましい。

[0009]

本発明の別態様は、正極を有し、正極は、 $10\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する第1の正極活物質粒子と、 $10\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下の粒子径を有する第2の正極活物質粒子と、繊維状の導電材とを有し、第2の正極活物質粒子はコバルト酸リチウムを有し、第2の正極活物質粒子は岩塩型の結晶構造を有する表層部と、層状岩塩型の結晶構造を有する内部とを有し、表層部は、コバルト、ニッケル、マグネシウム及びフッ素を有し、内部は、コバルト及びアルミニウムを有し、正極の上面視又は正極の断面視において、繊維状の導電材が第2の正極活物質粒子の概略全体を包む領域を有する、二次電池である。

[0010]

本発明の別態様は、正極を有し、正極は、 $10\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する第1の正極活物質粒子と、 $10\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下の粒子径を有する第2の正極活物質粒子と、繊維状の導電材とを有し、第2の正極活物質粒子はコバルト酸リチウムを有し、第2の正極活物質粒子は岩塩型の結晶構造を有する表層部と、層状岩塩型の結晶構造を有する内部とを有し、表層部は、コバルト、ニッケル、チタン、マグネシウム及びフッ素を有し、内部は、コバルト及びアルミニウムを有し、正極の上面視又は正極の断面視において、繊維状の導電材が第2の正極活物質粒子の概略全体を包む領域を有する、二次電池である。

[0011]

本発明の別態様は、正極を有し、正極は、 $10\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する第1の正極活物質粒子と、 $10\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下の粒子径を有する第2の正極活物質粒子と、繊維状の導電材とを有し、第1の正極活物質粒子はコバルト酸リチウムを有し、第1の正極活物質粒子は岩塩型の結晶構造を有する表層部と、層状岩塩型の結晶構造を有する内部とを有し、表層部は、コバルト、ニッケル、マグネシウム及びフッ素を有し、内部は、コバルト及びアルミニウムを有し、正極の上面視又は正極の断面視において、繊維状の導電材が第1の正極活物質粒子の概略全体を包む領域を有する、二次電池である。

[0012]

本発明の別態様は、正極を有し、正極は、 $10\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する第1の正極活物質粒子と、 $10\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下の粒子径を有する第2の正極活物質粒子と、繊維状の導電材とを有し、第1の正極活物質粒子はコバルト酸リチウムを有し、第1の正極活物質粒子は岩塩型の結晶構造を有する表層部と、層状岩塩型の結晶構造を有する内部とを有し、表層部は、コバルト、ニッケル、チタン、マグネシウム及びフッ素を有し、内部は、コバルト及びアルミニウムを有し、正極の上面視又は正極の断面視において、繊維状の導電材が第1の正極活物質粒子の概略全体を包む領域を有する、二次電池である。

[0013]

本発明の別態様は、繊維状の導電材は炭素繊維を有すると好ましい。

[0014]

本発明の別態様は、繊維状の導電材はカーボンナノチューブを有すると好ましい。

発明の効果

[0015]

本発明の一態様により、CNTを分散させる新たな方法を提供することができる。また本発明の一態様により、CNT及び正極活物質を有する正極を提供することができる。また本発明の一態様により、上記正極を有し、安全性の高い二次電池を提供することができる。

[0016]

なお、これらの効果の記載は、他の効果の存在を妨げるものではない。なお、本発明の一態様は、必ずしも、これらの効果の全てを有する必要はない。なお、これら以外の効果は、明細書、図面、請求項などの記載から、明らかとなるものが含まれ、明細書、図面、請求項などの記載から、これら以外の効果を抽出することが可能である。

図面の簡単な説明

[0017]

図1A及び図1Bは、二次電池を説明する図である。

図2A乃至図2Dは、正極を説明する図である。

図3A及び図3Bは、正極、正極活物質粒子又は導電材を説明する図である。

図4A乃至図4Cは、正極活物質粒子又は導電材を説明する図である。

図5Aは正極活物質粒子の断面図、図5B乃至図5Eは添加元素の分布を説明する図である。

図6は結晶の配向が概略一致しているTEM像の例である。

図7Aは結晶の配向が概略一致しているSTEM像の例である。図7Bは岩塩型結晶RSの領域のFFTパターン、図7Cは層状岩塩型結晶LRSの領域のFFTパターンである。

図8は正極活物質の結晶構造変化を説明する図である。

図9は従来の正極活物質の結晶構造変化を説明する図である。

図10はXRD (X-ray Diffraction、X線回折) パターンである。

図11はXRDパターンである。

図12A及び図12BはXRDパターンである。

図13は正極活物質粒子の断面図である。

図14A及び図14Bは、釘刺し試験を説明する図である。

図15は正極の作製方法を説明する図である。

図16は正極の作製方法を説明する図である。

図17は正極活物質の作製方法を説明する図である。

図18は正極活物質の作製方法を説明する図である。

図19A乃至図19Cは正極活物質の作製方法を説明する図である。

図20A及び図20Bは正極活物質の作製方法を説明する図である。

図21A乃至図21Cは、二次電池を説明する図である。

図22A乃至図22Dは、二次電池及び蓄電システムを説明する図である。

図23A乃至図23Cは、二次電池を説明する図である。

図24A乃至図24Cは、二次電池を説明する図である。

図25A乃至図25Cは、電気自動車を説明する図である。

図26A乃至図26Dは、輸送用車両を説明する図である。

図27A乃至図27Cは、本発明の一態様の二輪車等を説明する図である。

図28A乃至図28Dは、本発明の一態様の電子機器等を説明する図である。

図29A乃至図29Dは、宇宙用機器の一例を示す図である。

図30は、実施例のSEM像である。

図31A及び図31Bは、実施例のサイクル試験結果である。

図32A及び図32Bは、実施例のサイクル試験結果である。

図33A及び図33Bは、実施例のサイクル試験結果である。

図34A及び図34Bは、実施例のサイクル試験結果である。

図35A及び図35Bは、実施例のサイクル試験結果である。

図36A及び図36Bは、実施例のサイクル試験結果である。

図37A及び図37Bは、実施例のレート別放電容量測定の結果である。

図38A及び図38Bは、実施例のレート別放電容量測定の結果である。

図39A及び図39Bは、実施例のレート別放電容量測定の結果である。

発明を実施するための形態

[0018]

本発明の実施の形態について、図面を適宜用いながら説明する。但し、本発明は以下の説明に限定されず、本発明の趣旨及びその範囲から逸脱することなくその形態及び詳細を様々に変更しうることが当業者であれば容易に理解される。従って、本発明は以下に示す実施の形態において、同じ物を指し示す符号は異なる図面において共通とする。

[0019]

本明細書等において、リチウムイオン二次電池は、リチウムイオン電池と呼ぶことがあり、キャリアイオンにリチウムイオンを用いた電池を指すが、本発明のキャリアイオンはリチウムイオンに限定されない。例えば本発明のキャリアイオンとしてアルカリ金属イオン、又はアルカリ土類金属イオンを用いることができ、具体的にはナトリウムイオン等を適用することができる。この場合、リチウムイオンをナトリウムイオン等と読み替え、本発明を理解することができる。またキャリアイオンに何ら限定がない構成について説明する場合、二次電池と記すことがある。

[0020]

本明細書等において、反応電位が高い電極を正極と呼び、反応電位が低い電極を負極と呼ぶ。したがって、充電中であっても、放電中であっても、正極は「正極」または「+極（プラス極）」と呼び、負極は「負極」または「-極（マイナス極）」と呼ぶ。なお、二次電池では、放電と充電で酸化反応と還元反応とが入れ替わる。

[0021]

本明細書等において、フルセルとは、正極／負極の単位セルのように、異なる電極が位置するように組み立てられた電池セルを意味する。本明細書等において、ハーフセルとは、リチウム金属を負極（対極）に用いて組み立てられた電池セルを意味する。

[0022]

本明細書等において、スラリーとは、集電体上に活物質層を形成するために用いる材料液であり、活物質とバインダと溶媒を含有し、好ましくはさらに導電材を混合させたものを指す。なお、スラリーは、電極用スラリーまたは活物質スラリーと呼ばれることもあり、正極活物質層を形成するためのス

ラリーは正極用スラリーと呼ばれ、負極活物質層を形成するためのスラリーは負極用スラリーと呼ばれることもある。

[0023]

本明細書等において、担持量とは、単位面積あたりの活物質の重量である。集電体の両面に活物質を有するスラリーを塗工する両面塗工の場合、上記担持量は片面あたりで考える。

[0024]

本明細書等において、メディアン径 (D_{50}) とは、粉体特性の一つであり、粒度分布測定結果の累積曲線において、その積算量が 50 % を占めるときの粒子径である。なお、SEM または TEM などの画像解析からメディアン径 (D_{50}) を測定する方法がある。例えば、20 個以上の粒子を測定し、積算粒子量曲線を作成し、その積算量が 50 % を占めるときの粒子径をメディアン径 (D_{50}) とすることができる。

[0025]

本明細書等において、特に言及しない場合、充電電圧はリチウム金属の電位を基準として表すものとする。また、本明細書等において、高い充電電圧とは、例えば 4.6 V 以上の充電電圧とし、好ましくは 4.65 V 以上、さらに好ましくは 4.7 V 以上とする。

[0026]

本明細書等において、C レートとは、二次電池容量に対する充放電電流値の比であり、二次電池の充放電特性を判断する基準となる。つまり、容量の異なる二次電池同士の特性について、C レートを用いることで同じ条件で比較することができる。1 C とは、1 時間で満充電状態から放電状態とさせる電流値を表す。断りがない限り、本明細書等では 1 C に相当する電流値は、正極活物質の重量当たり 200 mA/g とする。

[0027]

本明細書等において、空間群は国際表記 (または Hermann-Mauguin 記号) の Short notation を用いて表記する。またミラー指数を用いて結晶面及び結晶方向を表記する。空間群、結晶面、および結晶方向の表記は、結晶学上、数字に上付きのバーを付すが、本明細書等では書式の制約上、数字の上にバーを付す代わりに、数字の前に - (マイナス符号) を付して表現する場合がある。また、結晶内の方向を示す個別方位は [] で、等価な方向すべてを示す集合方位は < > で、結晶面を示す個別面は () で、等価な対称性を有する集合面は { } でそれぞれ表現する。また空間群 $R\bar{3}m$ で表される三方晶は、構造の理解のしやすさのため、一般に六方晶の複合六方格子で表されることがある。またミラー指数として (h k l) だけでなく (h k i l) を用いることがある。ここで i は $-(h + k)$ である。本明細書等では空間群 $R\bar{3}m$ について、特に断らない限り結晶面等を複合六方格子で表記する。

[0028]

本明細書等において、結晶構造の空間群は XRD、電子回折、中性子回折等によって同定されるものである。そのため本明細書等において、ある空間群に帰属する、ある空間群に属する、またはある空間群であるとは、ある空間群に同定されると言い換えることができる。

[0029]

本明細書等において、陰イオンの配置がおおむね立方最密充填に近ければ、立方最密充填とみなすことができる。立方最密充填の陰イオンの配置とは、一層目に充填された陰イオンの空隙の上に二層目の陰イオンが配置され、三層目の陰イオンが、二層目の陰イオンの空隙の直上であって、一層目の陰

イオンの直上でない位置に配置された状態を指す。そのため陰イオンは厳密に立方格子でなくてもよい。また、現実の結晶は必ず欠陥を有するため、分析結果が必ずしも理論通りでなくてもよい。たとえば電子回折パターンまたはTEM (Transmission Electron Microscope、透過型電子顕微鏡) 像等のFFT (高速フーリエ変換) パターンにおいて、理論上の位置と若干異なる位置にスポットが現れてもよい。たとえば理論上の位置との方位とのずれが5度以下、または2.5度以下であれば立方最密充填構造をとるといってよい。

[0030]

本明細書等において、活物質又は導電材の形状を粒子状と記すことがあり、粒子状には球形 (断面形状が円) が含まれる。本明細書等において活物質又は導電材の形状は、球形であることに限定されず、断面形状が楕円形、長方形、台形、三角形、角が丸まった四角形、非対称の形状などを含み、さらに個々の粒子は不定形であってもよい。

[0031]

本明細書等において、活物質の表面がなめらかな状態は、活物質の一断面において、表面の凹凸情報を測定データより数値化したとき、少なくとも10nm以下の表面粗さを有するということができる。本明細書等において、一断面は、たとえばSTEM (Scanning Transmission Electron Microscope、走査透過型電子顕微鏡) 像で観察する際に取得する断面である。

[0032]

本明細書等において、単に正極活物質と述べる場合、分析手法等によって、複数の正極活物質粒子について説明する場合と、一個の正極活物質粒子について説明する場合とがある。例えば走査透過型電子顕微鏡-エネルギー分散型蛍光X線検出器 (STEM; Scanning Transmission Electron Microscope-EDX: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) の線分析、STEM-電子エネルギー損失分光法 (STEM-EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy) および電子回折に関する記載の場合、特に言及しなければ一個の正極活物質粒子についての記載である。一方でX線光電子分光法 (XPS: X-Ray Photoelectron Spectroscopy)、XRD、各種質量分析等の場合、特に言及しなければ複数の正極活物質粒子についての記載である。

[0033]

本明細書等において、正極活物質粒子の個別の特徴について述べる場合、二次電池において必ずしも全ての粒子がその特徴を有していなくてもよい。たとえばランダムに3個以上選択した正極活物質の粒子がその特徴を有していれば、十分に正極活物質およびそれを有する二次電池の特性を向上させる効果があるということができる。

[0034]

本明細書等において、エージング処理とは、室温 (25℃) 以上の温度で1サイクル以上の充放電を伴う、又は二次電池の使用温度範囲の上限に近い温度 (代表的には60℃) で長時間保持する等の工程が含まれる。さらにエージング処理として、外装体で覆われた領域に発生したガスを抜く工程を含めてもよい。エージング処理により、二次電池の初期不良を検出することができる。また1サイクル以上の充放電を実施した場合、負極活物質上に安定な被膜を形成させることができる。

[0035]

本明細書等において、特に言及しない限り、二次電池が有する材料（正極活物質、負極活物質、電解質、セパレータ等）は、劣化前の状態について説明するものとする。なお二次電池製造段階におけるエージング処理によって放電容量が減少することは劣化とは呼ばないとする。たとえば、の定格容量の97%以上の放電容量を有するリチウムイオン二次電池は、劣化前の状態と言うことができる。定格容量は、ポータブル機器用リチウムイオン二次電池の場合 J I S C 8711:2019 に準拠する。これ以外のリチウムイオン二次電池の場合、上記 J I S 規格に限らず電動車両推進用、産業用などの各 J I S、I E C 規格等に準拠する。

[0036]

本明細書等において、二次電池が有する材料の劣化前の状態を、初期品、または初期状態と呼称し、劣化後の状態（二次電池の定格容量の97%未満の放電容量を有する場合の状態）を、使用中品または使用中の状態、あるいは使用済み品または使用済み状態と呼称する場合がある。

[0037]

本明細書等において、正極活物質の理論容量とは、正極活物質が有する挿入脱離可能なリチウムイオンが全て脱離した場合の電気量をいう。例えば、 LiCoO_2 の理論容量は活物質重量当たり 274 mAh/g 、 LiNiO_2 の理論容量は活物質重量当たり 275 mAh/g 、 LiMn_2O_4 の理論容量は活物質重量当たり 148 mAh/g である。

[0038]

本明細書等において、正極活物質中に挿入脱離可能なリチウムイオンがどの程度残っているかを、組成式中の x 、たとえば Li_xCoO_2 中の x で示す。二次電池中の正極活物質の場合、 $x = (\text{理論容量} - \text{充電容量}) / \text{理論容量}$ とすることができる。たとえば LiCoO_2 を正極活物質に用いた二次電池を 219.2 mAh/g 充電した場合、 $\text{Li}_{0.2}\text{CoO}_2$ または $x = 0.2$ ということができる。 Li_xCoO_2 中の x が小さいとは、たとえば $0.1 < x \leq 0.24$ をいう。また正極活物質から脱離したリチウムイオンが、理論容量に対してどの程度であるかを充電深度として示す場合がある。本明細書等において、充電深度 $= 1 - x$ とする。

[0039]

たとえば正極に用いる前の、適切に合成したコバルト酸リチウムが化学量論比をおよそ満たす場合、 LiCoO_2 であり $x = 1$ である（このとき充電深度は0）。また放電が終了した二次電池に含まれるコバルト酸リチウムも、 LiCoO_2 であり $x = 1$ といってよい。ここでいう放電が終了したとは、たとえば 100 mA/g 以下の電流で、電圧が 3.0 V に達した状態、または 2.5 V に達した状態をいう。

[0040]

Li_xCoO_2 中の x の算出に用いる充電容量および／または放電容量は、短絡および／または電解液等の分解の影響がないか、少ない条件で計測することが好ましい。たとえば短絡とみられる急激な容量の変化が生じた二次電池のデータは x の算出に使用してはならない。

[0041]

本明細書等において、ある元素の分布とは、ノイズでない範囲で連続的に検出される領域をいうことがある。ノイズでない範囲で連続的にある元素の分布が検出されるとは、分析を複数回行ったときにノイズでない範囲で連続的にある元素の分布が検出されることが含まれる。

[0042]

本明細書等において、釘刺し試験における発火とは、釘を刺してから1分以内に炎が外装体より外に

観察されること、又は二次電池の熱暴走が起きたことをいう。たとえば釘刺し試験終了後に、刺した箇所から2 cm以上離れた場所において、正極及び／又は負極の熱分解物が観察される場合を、熱暴走が起きたという。正極及び／又は負極の熱分解物には、たとえば正極集電体のアルミニウムが酸化した酸化アルミニウム、負極集電体の銅が酸化した酸化銅などが含まれる。

[0043]

一方、釘刺し試験において、炎、火花及び／又は発煙が観察されても刺した箇所で留まり、つまり延焼せず、また二次電池の熱暴走に至らない場合は発火とはいわない。たとえば二次電池に釘刺し試験を行っても、上記の発火が生じていなければ、発火しない二次電池ということができる。

[0044]

本明細書等において、(001)面、及び(003)面などを、まとめて(001)面として呼ぶ場合がある。なお本明細書等において、(001)面は、C面、ベーサル面などと呼ぶ場合がある。また、コバルト酸リチウムにおいてリチウムイオンは、二次元の拡散経路を有する。すなわちリチウムイオンの拡散経路は面に沿って存在しているといえる。本明細書等において、リチウムの拡散経路が露出した面、つまりリチウムイオンが挿入脱離する面(具体的には(001)面)以外の面を、エッジ面と呼ぶことがある。

[0045]

本明細書等において、「A及び／又はBを有する」と記載することがあるが、これはAを有する、Bを有する、A及びBを有することを指す。

[0046]

(実施の形態1)

<二次電池>

本発明の一態様である二次電池等について、図1A及び図1Bを用いて説明する。

[0047]

図1Aにラミネート型の二次電池100を示し、同図では見やすくするために各部材を離隔させて図示する。二次電池100は、複数の正極を有する。複数の正極として、第1の正極103a、第2の正極103bを図示する。ただし二次電池100において、正極の数は何ら限定されず、単数であってもよい。第1の正極103a、第2の正極103bをまとめて正極103と記す。

[0048]

二次電池100は、複数の負極を有する。複数の負極として、第1の負極106a、第2の負極106b、第3の負極106cを図示する。ただし二次電池100において、負極の数は何ら限定されず、単数であってもよい。第1の負極106a、第2の負極106b、第3の負極106cをまとめて負極106と記す。

[0049]

二次電池100は、負極と正極の間にセパレータを有する。見やすくするため図1Aではセパレータを点線で示す。同図ではセパレータとして、第1のセパレータ105a、第2のセパレータ105b、第3のセパレータ105c、第4のセパレータ105dを示す。ただし二次電池100において、セパレータの数は何ら限定されず、単数であってもよい。また、セパレータは図示したように独立した状態としてもよいが、ひと続きのセパレータを用いることが可能である。ひと続きのセパレータを折り曲げることで、第1のセパレータ105a乃至第4のセパレータ105dに対応した位置にセパレータを配置させることができる。第1のセパレータ105a、第2のセパレータ105b、第3の

セパレータ 105 c、第4のセパレータ 105 dをまとめてセパレータ 105と記す。

[0050]

図1 Bでは、二次電池 100の各部材が重なった状態を示す。第1の正極 103 a、第2の正極 103 bはともに正極集電体を有し、各正極集電体において突出部 103 tを有する。各正極集電体の突出部 103 tは重なり、集合体をなす。突出部 103 tの集合体を正極タブと呼ぶ。第1の負極 106 a、第2の負極 106 b、第3の負極 106 cはともに負極集電体を有し、各負極集電体において突出部 106 tを有する。各負極集電体の突出部 106 tは重なり、集合体をなす。突出部 106 tの集合体を負極タブと呼ぶ。

[0051]

図1 Bに示すように、複数の正極、複数の負極及び複数のセパレータをまとめて積層電極と呼ぶ。積層電極において、正極タブ（突出部 103 t）は、接合部 109 aで正極リード 107 aと接合される。積層電極において、負極タブ（突出部 106 t）は、接合部 109 bで負極リード 107 bと接合される。接合には、超音波接合を用いることができる。接合した結果、互いが電氣的に接続される。正極リード 107 aにはアルミニウム、ニッケル、チタン、又はこれらの合金から選ばれた材料を用いることができる。負極リード 107 bにはニッケル、銅、チタン、又はこれらの合金から選ばれた材料を用いることができる。

[0052]

さらに二次電池 100は外装体（図示しない）を有し、図1 Bに示した積層電極が外装体に収容されている。外装体は、軽量化の観点からフィルムを用いるとよい。外装体にフィルムを用いた二次電池をラミネート型の二次電池と呼ぶ。本発明の一態様である二次電池は、コイン型のラミネート型の二次電池である。

[0053]

本実施の形態では図示しないが、外装体には缶ケースを適用してもよく、円形の缶ケースを用いることができ、これをコイン型の二次電池（コインセル）と呼ぶ。本発明の一態様である二次電池は、コイン型の二次電池（コインセル）とすることができる。つまり、本発明の一態様である二次電池は、外観に何ら限定されるものではない。別言すると、本発明の一態様である二次電池は、外装体の材料に何ら限定されるものではない。

[0054]

次に、本発明の一態様である正極について説明する。

[0055]

<正極の構成例1>

図2 Aに正極 103の断面図を示す。正極 103は、正極集電体 110及び正極活物質層 111を有する。正極活物質層 111は第1の正極活物質粒子 120及び第2の正極活物質粒子 121等を有する層であり、正極集電体 110と接する領域を有する。正極活物質層は正極集電体の両面に形成されるとよい。これを両面塗工構造と呼ぶ。正極活物質層は正極集電体の片面のみに形成されていてもよい。これを片面塗工構造と呼ぶ。

[0056]

図2 Aに示す正極活物質層 111は、さらに第1の導電材 123及び空隙 125を有する。正極 103において空隙 125には電解液が含まれているとよい。電解液は第1の正極活物質粒子 120及び第2の正極活物質粒子 121に接する、又は第1の正極活物質粒子 120の一部又は第2の正極

活物質粒子 1 2 1 一部に含浸していることがある。電解液は第 1 の導電材 1 2 3 に接する、又は第 1 の導電材 1 2 3 の一部に含浸していることがある。正極 1 0 3 から電解液を除去するためには、有機溶剤を用いて洗浄してもよい。

[0057]

正極 1 0 3 において、第 1 の導電材 1 2 3 は代表的には繊維状であるとよく、繊維状の場合、第 1 の導電材 1 2 3 は長軸を有する。正極活物質層 1 1 1 の表面が均一であるように図示したが、当該表面は第 1 の正極活物質粒子 1 2 0 及び第 2 の正極活物質粒子 1 2 1 の形状に沿った凹凸形状を有する。また正極集電体 1 1 0 と正極活物質層 1 1 1 との界面が均一であるように図示したが、正極集電体 1 1 0 の表面は第 1 の正極活物質粒子 1 2 0 及び第 2 の正極活物質粒子 1 2 1 がそれぞれ重なる領域にて凹部を有することがある。正極集電体 1 1 0 上に塗工された正極活物質層 1 1 1 は、プレス加工工程を経ることがあり、当該工程を経ると、正極集電体 1 1 0 の表面に第 1 の正極活物質粒子 1 2 0 及び第 2 の正極活物質粒子 1 2 1 が押し込まれ、上記凹部となる。

[0058]

正極 1 0 3 において、第 1 の正極活物質粒子 1 2 0 は第 2 の正極活物質粒子 1 2 1 と粒子径が異なると好ましい。具体的には、第 1 の正極活物質粒子 1 2 0 は $10\ \mu\text{m}$ 未満の粒子径を有すると好ましく、第 2 の正極活物質粒子 1 2 1 は $10\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下の粒子径を有すると好ましい。より好ましくは、第 1 の正極活物質粒子 1 2 0 の粒子径は、第 2 の正極活物質粒子 1 2 1 の粒子径の $1/12$ 倍以上 $1/8$ 倍以下を満たすとよい。上述した粒子径を満たす限りにおいて、第 1 の正極活物質粒子 1 2 0 の組成は、第 2 の正極活物質粒子 1 2 1 の組成と同一であってもよい。また上述した粒子径を満たす限りにおいて、第 1 の正極活物質粒子 1 2 0 の組成は、第 2 の正極活物質粒子 1 2 1 の組成と異なってもよい。

[0059]

<正極の断面 SEM 像を用いた粒子径解析及び粒度分布解析>

次のような方法によって第 1 の正極活物質粒子 1 2 0 及び第 2 の正極活物質粒子 1 2 1 を含む断面 SEM 像から、各粒子の粒子径を算出することができる。

[0060]

まず、取得した断面 SEM 像から、解析領域を切り出す。画像解析のために十分な面積を有する範囲として例えば $50\ \mu\text{m}$ 以上 $\times 100\ \mu\text{m}$ 以上の範囲を切り出すことができるが、この限りではない。なお、断面 SEM 像の切り出しには画像処理ソフトの機能を使用してもよい。たとえば画像処理ソフトとして Image J を用い、その crop 機能により切り出してもよい。

[0061]

次に、画像処理ソフトを用いて切り出した第 1 の画像を二値化し、粒子解析を行う。

[0062]

画像処理ソフトにはたとえば Image J を用いることができる。以下に二値化の処理を説明する。256 値のグレースケールで示される第 1 の画像を、黒（値が 0）及び白（値が 255）を除いた頻度グラフとして用い、当該頻度グラフにおいて最大ピークの半値半幅（HWHM）として、低値側（HWHM_L）及び高値側（HWHM_H）を求める。次に、当該最大ピークのピークトップ（最大頻度）となる値から、低値側に HWHM_L の 2 倍の幅となる範囲の最低値 a と、高値側に HWHM_H の 2 倍の幅となる範囲の最高値 b と、を定める。

[0063]

次に、a未満の値の範囲が白、a以上b以下の値の範囲が黒、bより大きい値の範囲が白、となるように二値化処理を行う。具体的には、Image JのThreshold機能により、Threshold (AB)として二値化を行う。その後、Gray Morphology (radius=3, operator=open, type=circle)、Gray Morphology (radius=1, operator=close, type=circle)の条件により、導電材に起因すると考えられるランダムな輝点を除去し、第2の画像を得ることができる。

[0064]

次に、第2の画像を用いて、Image JのAnalyze Particles機能により、粒子サイズ(投影面積)が $0.5 \mu\text{m}^2$ 以上 $700 \mu\text{m}^2$ 以下の粒子を検出し、それぞれの粒子の面積Sを取得する。次に、それぞれの粒子の面積Sを基に、それぞれの粒子径(粒子の直径)rを算出する(数1)。

[0065]

[数1]

$$r = 2 \times \sqrt{(S/\pi)} \quad \dots (1)$$

[0066]

このようにして、断面SEM像から、各粒子の粒子径を得ることができる。これを正極の断面SEM像を用いた粒子径解析と呼ぶ。また粒子径から、各粒子の粒度分布を求めることもできる。これを、正極の断面SEM像を用いた粒度分布解析と呼ぶ。

[0067]

上述してきたように正極活物質粒子の粒子径が異なると、正極103での電極密度を高めることができる。ここでの電極密度は、正極活物質層111の単位体積あたりの第1の正極活物質粒子120及び第2の正極活物質粒子を含む電極層の重さである。電極層には導電材が含まれる。また電極層にはバインダが含まれる場合がある。

[0068]

<正極の構成例2>

図2Bに正極103の断面図を示す。正極活物質層111は、第1の正極活物質粒子120、第2の正極活物質粒子121、第1の導電材123、第2の導電材124及び空隙125を有する。図4Bでは第1の導電材123が繊維状、第2の導電材124が粒子状として例示する。なお形状が異なる限りにおいて、第1の導電材123及び第2の導電材124は同じ材料を有してもよい。また形状が異なる限りにおいて、第1の導電材123及び第2の導電材124は異なる材料を有してもよい。

[0069]

第2の導電材124は第1の正極活物質粒子120の近傍で凝集して存在していると好ましい。第2の導電材124は第2の正極活物質粒子121の近傍で凝集して存在していると好ましい。第2の導電材124は第1の正極活物質粒子120と第2の正極活物質粒子121との間で凝集して存在していると好ましい。上述の凝集した第2の導電材124は空隙125に位置しているともいえる。つまり空隙125に位置する、凝集した第2の導電材124は電解液を保有していてもよい。

[0070]

さらに第1の導電材123の重量は第2の導電材124の重量と異なってもよい。重量とは正極103を作製する段階の仕込み量としてもよいし、正極103から分析できる重量であってもよい。

い。本発明の一態様として、第2の導電材124の重量が第1の導電材123の重量以上、代表的には第2の導電材124の重量は第1の導電材123の重量の2倍以上5倍以下、好ましくは2倍以上3倍以下を満たすとよい。本構成により、正極103の導電性を適切なものとすることができる。さらには本構成により、1種の導電材を有する場合と比べて正極103の導電性を高くすることができる。その結果、二次電池100は良好なレート特性を示すことができる。

[0071]

また正極活物質粒子の粒子径が異なることにより、正極103での電極密度を高めることができる。

[0072]

<正極の構成例3>

図2Cに正極103の断面図を示す。正極活物質層111は、第1の正極活物質粒子120、第1の導電材123、第2の導電材124及び空隙125を有する。つまり、正極活物質層111は第2の正極活物質粒子121を有さなくてもよい。

[0073]

<正極の構成例4>

図示しないが、図2Cに示す正極103において、正正極活物質層111は第2の正極活物質粒子121に加えて、第2の導電材124を有さなくてもよい。

[0074]

<正極の構成例5>

図2Dに正極103の断面図を示す。正極活物質層111は、第2の正極活物質粒子121、第1の導電材123、第2の導電材124及び空隙125を有する。つまり、正極活物質層111は第1の正極活物質粒子120を有さなくてもよい。

[0075]

<正極の構成例6>

図示しないが、図2Dに示す正極103において、正極活物質層111は第1の正極活物質粒子120に加えて、第2の導電材124を有さなくてもよい。

[0076]

次に、本発明の一態様である正極活物質粒子及び導電材の特徴について説明する。

[0077]

<正極活物質粒子及び導電材>

正極活物質粒子として第1の正極活物質粒子120を用い、導電材として第1の導電材123を用いて説明する。第1の正極活物質粒子120は第2の正極活物質粒子121と置き換えて、正極活物質粒子及び導電材の特徴を理解してもよい。つまり、本特徴は、上述した正極の構成例1乃至6における正極活物質粒子と、繊維状の導電材との関係に適用することができる。

[0078]

図3Aは第1の正極活物質粒子120及び第1の導電材123を含む正極103の表面SEM像の例であり、図3Bは図3Aに従った第1の正極活物質粒子120及び第1の導電材123の模式図である。

[0079]

図3A及び図3Bより、第1の正極活物質粒子120の概略全体は第1の導電材123で包まれていることがわかる。粒子の概略全体が包まれているとは、正極の上面視、代表的には表面SEM像に

において第1の正極活物質粒子120の60%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上が第1の導電材123と重なっている構成が含まれる。また粒子の概略全体が包まれているとは、正極の断面視、代表的には断面SEM像または断面TEM像において第1の正極活物質粒子120の60%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上が第1の導電材123と重なっている構成が含まれる。断面視における包むは、第1の導電材123が第1の正極活物質粒子120に沿うように位置していることに等しい場合がある。なお包むは、被覆する、覆う、張り付く、付着する、まとわりつく、縛る、囲んで縛る又は巻き付く等と表現することがある。

[0080]

第1の導電材123は複数の繊維状の導電材を有していてもよい。別言すると第1の導電材123は繊維状の導電材の集合体を有してもよい。つまり導電材の集合体は、第1の正極活物質粒子120の概略全体を包むことができる。電極の一部では、複数の繊維状の導電材が互いに絡み合っている。また電極の一部では導電材の集合体が互いに絡み合っている。上記絡み合った状態をなすために、繊維状の導電材の表面に凹凸（傷）がついていてもよい。絡み合った状態において長軸方向の長さは、一つの繊維状導電材の長軸より長くなる。そこで、当該絡み合った状態を用いて、第1の正極活物質粒子120の概略全体が繊維状の導電材の集合体で包まれている。また電極の一部では導電材の集合体が互いに絡み合っている。上記絡み合った状態をなすために、繊維状の導電材の表面に凹凸（傷）がついていてもよい。絡み合った状態において長軸方向の長さは、一つの繊維状導電材の長軸より長くなる。そこで、当該絡み合った状態を用いて、第1の正極活物質粒子120の概略全体が繊維状の導電材の集合体で包まれている。

[0081]

包む、被覆する、覆う、張り付く、付着する、まとわりつく、縛る、囲んで縛る又は巻き付くとは、第1の正極活物質粒子120と第1の導電材123が物理的に密着していることを指すものである。ただし本発明の一態様において、第1の正極活物質粒子120と第1の導電材123が物理的に密着していることに限定されず、共有結合が生じる場合、ファンデルワールス力により結合する場合、第1の正極活物質粒子120の表面凹凸に第1の導電材123が埋まり込む場合などが含まれてよい。具体的には、包む、被覆する、覆う、張り付く、付着する、まとわりつく、縛る、囲んで縛る又は巻き付く等の状態は、正極の表面SEM像、又は正極の断面SEM像で確認することができ、正極の表面SEM像、又は正極の断面SEM像にて、少なくとも第1の正極活物質粒子120と第1の導電材123とが接していればよい。この限りにおいて、両者が引きあう力の種類および強度は問わない。さらに第1の正極活物質粒子120と第1の導電材123との界面又は界面の一部にはバインダが位置していてもよい。バインダによって後述のクラックの抑制効果が妨げられるものではないためである。本明細書等においてクラックとは結晶面がずれた領域、又は結晶面で割れた領域と呼ぶことがあり、(001)面に沿うように生じることが多い。第1の正極活物質粒子120においてクラックは観察されない方が好ましい。

[0082]

図3A及び図3Bのような、第1の正極活物質粒子120及び第1の導電材123は、第1の導電材123の分散が良好な分散液を用いて、正極用スラリーを用意することにより得ることができる。つまり上記正極用スラリーを用いると第1の正極活物質粒子120が第1の導電材123で包まれる構成となることがある。もちろん、図3A及び図3Bのような構成となる限りにおいて、作製方法は何ら限定されない。第1の正極活物質粒子120が第1の導電材123で包まれると、正極103の導電性を高くすることができる。その結果、二次電池100は良好なレート特性を示すことができる。

[0083]

さらに第1の正極活物質粒子120が第1の導電材123で包まれると、二次電池100の安全性

が向上する。これは第1の導電材123により第1の正極活物質粒子120におけるクラックの発生を抑制することができるため好ましい。第1の正極活物質粒子120にはクラック以外に、劈開、割れ、ずれが生じることがある。これらをまとめてクラック等と呼び、第1の正極活物質粒子120が第1の導電材123で包まれることによりクラック等の発生が抑制される(クラックの抑制効果)。

[0084]

第1の正極活物質粒子120がコバルト酸リチウムを有する場合で説明する。ベーサル面及びエッジ面を有するコバルト酸リチウムは、当該エッジ面からクラック等が生じやすい。そこで、第1の導電材123が第1の正極活物質粒子120のエッジ面を包む構成とする、別言すると第1の導電材123がクラックが進行しないように、第1の正極活物質粒子120のエッジ面を包むことで、二次電池の安全性が向上する。エッジ面を包むとは、エッジ面を有する正極の上面視、代表的には表面SEM像において第1の正極活物質粒子120のエッジ面の60%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上が第1の導電材123と重なっている構成が含まれる。またエッジ面を包むとは、エッジ面を有する正極の断面視、代表的には断面SEM像または断面TEM像において第1の正極活物質粒子120のエッジ面の60%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上が第1の導電材123と重なっている構成が含まれる。

[0085]

このとき、第1の導電材123の長軸が第1の正極活物質粒子120のc軸と概略平行になるようにするとクラックの進行を抑制する効果がありうる。さらに第1の導電材123は複数の導電材が互いに絡み合った状態を有してもよい。エッジ面を包む第1の導電材123が上記絡み合った状態となることで、第1の正極活物質粒子120におけるクラックの進行を一層抑制できるため、安全性が向上する。

[0086]

さらにバインダを介して第1の正極活物質粒子120が第1の導電材123で包まれることによっても上述のクラック等の発生が抑制される。

[0087]

<応用例1>

図4Aに示すように、第1の導電材123は、第1の正極活物質粒子120に代えて第2の正極活物質粒子121を包むことができる。第1の導電材123の分散が良好な分散液を用いて、正極用スラリーを用意すると、第2の正極活物質粒子121が第1の導電材123で包まれる構成となることがある。第2の正極活物質粒子121が第1の導電材123で包まれると、正極103の導電性を高くすることができる。その結果、二次電池100は良好なレート特性を示すことができる。

[0088]

さらに第2の正極活物質粒子121が第1の導電材123で包まれると、二次電池100の安全性が向上する。安全性が向上する構成の一には、第1の導電材123の長軸が第2の正極活物質粒子121のc軸方向に沿って包む状態がある。当該構成により、第2の正極活物質粒子121のクラック等の発生が抑制される。さらにバインダを介して第2の正極活物質粒子121が第1の導電材123で包まれることによりクラック等の発生が抑制される。

[0089]

<応用例2>

図4Bに示すように、第1の正極活物質粒子120及び第2の正極活物質粒子121に対して、第1の導電材123が積極的に第1の正極活物質粒子120を包むことができる。第1の導電材123の分散が良好な分散液に第1の正極活物質粒子120を混合した正極用スラリーを用意し、当該正極用スラリーにあとから第2の正極活物質粒子121を混合することで、第1の導電材123が積極的に第1の正極活物質粒子120を包んだ構成となることがある。第1の導電材123が積極的に第1の正極活物質粒子120を包んだ構成とは、正極の表面SEM像、又は正極の断面SEM像にて、第1の導電材123が重なっている面積が、第2の正極活物質粒子121より第1の正極活物質粒子120の方が大きい構成が含まれる。第1の正極活物質粒子120が積極的に第1の導電材123で包まれると、正極103の導電性を高くすることができる。その結果、二次電池100は良好なレート特性を示すことができる。さらに第1の正極活物質粒子120が積極的に第1の導電材123で包まれると、クラック等の発生が抑制される。さらにバインダを介して第1の正極活物質粒子120が積極的に第1の導電材123で包まれることによりクラック等の発生が抑制される。つまり二次電池100の安全性が向上する。

[0090]

<応用例3>

図4Cに示すように、第1の正極活物質粒子120及び第2の正極活物質粒子121に対して、第1の導電材123が積極的に第2の正極活物質粒子121を包むことができる。第1の導電材123の分散が良好な分散液に第2の正極活物質粒子121を混合した正極用スラリーを用意し、当該正極用スラリーにあとから第1の正極活物質粒子120を混合することで、第1の導電材123が積極的に第2の正極活物質粒子121を包んだ構成となることがある。第1の導電材123が積極的に第2の正極活物質粒子121を包んだ構成とは、正極の表面SEM像、又は正極の断面SEM像にて、第1の導電材123が重なっている面積が、第1の正極活物質粒子120より第2の正極活物質粒子121の方が大きい構成が含まれる。第2の正極活物質粒子121が積極的に第1の導電材123で包まれると、正極103の導電性を高くすることができる。その結果、二次電池100は良好なレート特性を示すことができる。さらに第2の正極活物質粒子121が積極的に第1の導電材123で包まれると、クラック等の発生が抑制される。さらにバインダを介して第2の正極活物質粒子121が積極的に第1の導電材123で包まれることによりクラック等の発生が抑制される。つまり二次電池100の安全性が向上する。

[0091]

<正極活物質>

第1の正極活物質粒子120に用いられる正極活物質としては、オリビン型の結晶構造、層状岩塩型の結晶構造、またはスピネル型の結晶構造を有するリチウム複合酸化物等がある。正極活物質はリチウム複合酸化であれば、特に限定されないが、代位標的にはコバルト酸リチウム (LiCoO_2 と記すが組成は何ら限定されず、 LCO とも呼ばれる)、リン酸鉄リチウム (LiFePO_4 と記すが組成は何ら限定されず、 LFP とも呼ばれる)、リチウムニッケル酸化物 (LiNiO_2)、リチウムマンガニウム酸化物 (LiMn_2O_4 と記すが組成は何ら限定されない)、リン酸マンガンリチウム (LiMnPO_4 と記すが組成は何ら限定されない)、リン酸マンガン鉄リチウム ($\text{LiFe}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$: $a+b$ は1以下、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$)、のいずれか一または複数を用いることができる。なお、リン酸鉄リチウムを用いる場合は、カーボンコートされたものを用いることが好ましい。

[0092]

第2の正極活物質粒子121に用いられる正極活物質としては、オリビン型の結晶構造、層状岩塩型の結晶構造、またはスピネル型の結晶構造を有するリチウム複合酸化物等がある。正極活物質はリチウム複合酸化であれば、特に限定されないが、代位標的にはコバルト酸リチウム、リン酸鉄リチウム、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物 (LiMn_2O_4)、リン酸マンガンリチウム、リン酸マンガン鉄リチウム、のいずれか一または複数を用いることができる。なお、リン酸鉄リチウムを用いる場合は、カーボンコートされたものを用いることが好ましい。

[0093]

<導電材>

第1の導電材123、及び第2の導電材124はそれぞれ、金属材料、又は炭素材料を用いることができる。第1の導電材123として、炭素繊維等を用いることができる。炭素繊維は繊維状の導電材といえる。炭素繊維の代わりに、第1の導電材123としてグラフェン、グラフェン化合物を用いてもよい。グラフェン、又はグラフェン化合物はシート状の導電材といえる。さらにグラフェン、グラフェン化合物は、第3の導電材として正極103に加えてもよい。

[0094]

本明細書等においてグラフェンとは、炭素を有し、平板状、シート状等の形状を有し、炭素6員環で形成された二次元的構造を有するものをいう。本明細書等においてグラフェンには多層グラフェンが含まれる。グラフェンは、高い導電性を有するという優れた電気特性を示すため、導電材に好適である。

[0095]

本明細書等においてグラフェン化合物は、酸化グラフェン、多層酸化グラフェン、還元された酸化グラフェン、還元された多層酸化グラフェン等を含む。別言すると、グラフェン化合物は官能基を有してもよく、官能基としてはエポキシ基、カルボキシ基又はヒドロキシ基が挙げられる。グラフェン化合物は、柔軟性が高く、高い導電性を有するという優れた電気特性を示すため、導電材に好適である。

[0096]

第2の導電材124として、粒子状の導電材であるにカーボンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）、アセチレンブラック（以下、ABと記すことがある）等を用いることができる。このような粒子状の導電材は、正極103において凝集していてもよい。凝集した状態を凝集体と呼ぶことがある。

[0097]

<炭素繊維>

導電材として機能する炭素繊維には、CNT、VGCF（登録商標）、又はカーボンファイバーが含まれる。CNTは炭素原子の層を有し、層の数が単層の場合シングルウォールナノチューブと呼び、多層の場合マルチウォールナノチューブと呼び、マルチウォールには層の数が2層のダブルウォールが含まれる。炭素繊維は集合体をなすことがある。また炭素繊維は長軸、又は繊維長が大きいため、絡み合い状をなすことがあり、この状態を集合体と呼ぶ。絡み合い状には、1つの炭素繊維が絡まった状態、又は複数の炭素繊維が絡み合った状態が含まれる。絡み合い状をなすため炭素繊維の表面に凹凸（傷）があってもよい。

[0098]

炭素繊維のうちVGCF（登録商標）の比表面積は $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とすると好ましい。炭素繊維のうちCNTの比表面積は50

$0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $650\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $800\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とすると好ましい。比表面積は一例として、Brunauer Emmett Teller法（BET法）により測定した値とする。

[0099]

炭素繊維のうちVGCF（登録商標）の長軸、又は繊維長は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。炭素繊維のうちCNTの長軸、又は繊維長は $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $600\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに $200\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。また正極活物質の粒子径よりも上記長軸、又は繊維長が大きければ、複数の正極活物質を包むような炭素繊維となるため、本発明の一態様では上記数値に限定されるものではない。さらに炭素繊維は、絡み合い状をなすため、絡み合い状をなしたときの長軸が導電材として重要になる。絡み合った状態の炭素繊維は、複数の正極活物質を包むことができる。

[0100]

さらに一つの炭素繊維の断面が円とみなせる場合、当該炭素繊維の平均直径は 1 nm 以上 180 nm 以下、好ましくは 2 nm 以上 150 nm 以下が好ましい。VGCF（登録商標）は平均直径が、 100 nm 以上 180 nm 以下、好ましくは 130 nm 以上 160 nm 以下を満たすことができ、平均直径が大きいと言える。平均直径が大きなVGCF（登録商標）は高い分散性を示す。CNTは平均直径が、 1 nm 以上 100 nm 以下、好ましくは 1 nm 以上 50 nm 以下、さらに好ましくは 3 nm 以上 5 nm 以下を満たすことができ、平均直径が小さいと言える。

[0101]

上述したような長さと、上述したような平均直径とを満たすため、炭素繊維は集合体となりやすいため好ましい。集合体となった炭素繊維は、正極活物質に対して導電性パスの機能を発現しつつ、正極活物質にクラック等が生じることを抑制でき、充放電サイクルによる複数の正極活物質等の劣化を抑制することができる。

[0102]

炭素繊維又は炭素繊維集合体は、その外観から分かるように炭素繊維、又は炭素繊維集合体は、長距離の導電性パスを与えるため導電材として好ましい。たとえば正極集電体110から遠方にある第1の正極活物質粒子120との導電性パスを確保できうるため、急速充放電を可能にする。導電性パスを確保できる炭素繊維、又は炭素繊維集合体は低い含有量であっても、良好な充放電サイクル特性を得ることができる。そのため正極103における正極活物質粒子の含有量を高めることができ好ましい。

[0103]

第1の正極活物質粒子120及び／又は第2の正極活物質粒子121と、第1の導電材123と、第2の導電材124とを有する正極活物質層111の場合、正極活物質層111総量に対する第1の導電材123及び第2の導電材124の総含有量は、 $0.1\text{ wt}\%$ 以上 $10\text{ wt}\%$ 以下が好ましく、 $1\text{ wt}\%$ 以上 $5\text{ wt}\%$ 以下がより好ましい。第1の導電材123及び第2の導電材124の互いの形状が異なるため、正極活物質層111における正極活物質の割合をより高めることができ好ましい。さらに第1の導電材123と、第2の導電材124との割合は限定されないが、第1の導電材123の割合は第2の導電材124の割合以上であるとよい。

[0104]

また炭素繊維又は炭素繊維集合体は、その外観から分かるように複数の正極活物質同士を包むこと

もできる。炭素繊維又は炭素繊維集合体は、その外観から分かるように正極活物質を取り囲むように縛ることもできる。このような構成により、二次電池100の安全性が向上する。

[0105]

上述した炭素繊維は分散剤を用いて水又は有機溶媒に分散させるとよい。炭素繊維と粒子状の導電材とが混合された場合も、上記分散剤を用いて水又は有機溶媒に分散させることができる。具体的な有機溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン(NMP)等を用いることができる。有機溶媒としてNMPを用いた場合、分散剤にはポリビニルピロリドン(PVP)を用いると好ましい。PVPはCNTの表面に吸着することが可能であり、CNTが分散したのちの再凝集を抑制することができる。

[0106]

<バインダ(結着剤)>

正極活物質層111はさらにバインダを有してもよい。バインダにより正極103を強固なものにすることができる。勿論正極103ではバインダを不要とすることができる。例えば第1の導電材123が絡み合い状をなして、第1の正極活物質粒子120及び/又は第2の正極活物質粒子121を保持することができれば、バインダを不要とすることができる。バインダを不要とすると、正極活物質層111における正極活物質の割合をより高めることができるため好ましい。

[0107]

バインダは正極活物質同士、導電材同士、正極活物質と正極集電体等のあらゆる部材を結着させる機能を有する。さらにバインダは、熱安定性を示し、正極電位で電気化学的に安定であるとよい。例えばバインダには、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、スチレン-イソプレン-スチレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体などのゴム材料を用いることが好ましい。またバインダとして、フッ素ゴムを用いることができる。

[0108]

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

[0109]

または、バインダとしては、ポリスチレン、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル(ポリメチルメタクリレート、PMMA)、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリプロピレンオキシド、ポリイミド、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリアクリロニトリル(PAN)、エチレンプロピレンジエンポリマー、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース等のポリマー材料を用いることが好ましい。ポリマー材料は柔軟性があるため、電極密度を高めやすく好ましい。PVDFはCH結合及びCF結合を有するが、全体として極性を有さないため、正極内で適切に分散しやすく好ましい。

[0110]

バインダは上記のうち複数を組み合わせて使用してもよい。またバインダは電池特性に直接寄与する材料ではないため、バインダを不要にしてもよい。

[0111]

<増粘剤>

バインダは粘度調整効果の特に優れた材料（当該材料を増粘剤と呼ぶこともある）と、他の材料とを組み合わせ使用してもよい。例えばゴム材料等は接着力及び弾性力に優れる反面、溶媒に混合した場合に粘度調整が難しい場合がある。このような場合、ゴム材料と、粘度調整効果の特に優れた材料とを混合すると好ましい。粘度調整効果の特に優れた材料としては、例えば水溶性高分子を用いるとよい。また、粘度調整効果に特に優れた水溶性高分子としては、前述の多糖類、例えばカルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース及びジアセチルセルロース、再生セルロースなどのセルロース誘導体、または澱粉を用いることができる。

[0112]

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

[0113]

水溶性高分子は水に溶解することにより粘度を安定化させ、活物質及びバインダとして組み合わせる他の材料を水溶液中に安定して分散させることができる。また、官能基を有するために活物質表面に安定に吸着しやすいことが期待される。また、例えばカルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体は、水酸基またはカルボキシル基などの官能基を有する材料が多く、官能基を有するために高分子同士が相互作用し、活物質表面を広く覆って存在することが期待される。

[0114]

上述したバインダに用いる材料は、有機溶媒に溶解された状態で用意すると好ましい。具体的な有機溶媒は、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等を用いることができる。

[0115]

<電解液>

電解液は、有機溶媒と、有機溶媒に溶解したリチウム塩（電解質とも呼ぶ）と、を有することができる。有機溶媒としては、非プロトン性有機溶媒が好ましく、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、酪酸メチル、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン（DME）、ジメチルスルホキシド、ジエチルエーテル、メチルジグリム、アセトニトリル、ベンゾニトリル、テトラヒドロフラン、スルホラン、スルトン等の1種があり、これらのうちの2種以上を混合した混合溶媒として用いてもよい。

[0116]

混合溶媒として、エチレンカーボネート（EC）と、エチルメチルカーボネート（EMC）と、ジメチルカーボネート（DMC）と、を含み、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、及びジメチルカーボネートの全含有量を100vol%としたとき、エチレンカーボネート、エチルメチ

ルカーボネート、及びジメチルカーボネートの体積比が、 $x : y : 100 - x - y$ （ただし、 $5 \leq x \leq 35$ であり、 $0 < y < 65$ である。）であるものを用いることができる。より具体的には、ECと、EMCと、DMCと、を、 $EC : EMC : DMC = 30 : 35 : 35$ （体積比）で含んだ混合溶媒を用いることができる。なお、上記の体積比は、混合溶媒の混合前における体積比であってもよく、混合溶媒を混合する際の外気は室温（代表的には、 25°C ）であってもよい。

[0117]

ECは、環状カーボネートであり、高い比誘電率を有するため、リチウム塩の解離を促進させる効果を有する。一方で、ECは、粘度が高く、凝固点（融点）が 38°C と高いため、溶媒としてEC単体を用いた場合、低温環境下での使用が難しい。そこで、本発明の一態様として具体的に説明する溶媒は、EC単体ではなく、EMCとDMCを更に含む。EMCは、鎖状カーボネートであり、電界液の粘度を下げる効果を有する上に、凝固点が -54°C である。また、DMCも、鎖状カーボネートであり、電界液の粘度を下げる効果を有する上に、凝固点が -43°C である。このような物性を有するEC、EMC、及びDMCを、これら3つの混合溶媒の全含有量を $100\text{ vol}\%$ として、体積比が、 $x : y : 100 - x - y$ （ただし、 $5 \leq x \leq 35$ であり、 $0 < y < 65$ である。）となるように混合した混合溶媒を用いて作製された電解液は、凝固点が -40°C 以下という特徴を有する。

[0118]

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

[0119]

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

[0120]

また、電解液にビニレンカーボネート、プロパンスルトン（PS）、tert-ブチルベンゼン（TBB）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、リチウムビス（オキサレート）ボレート（LiBOB）、またスクシノニトリル、アジポニトリル等のジニトリル化合物などの添加剤を添加してもよい。添加剤の濃度は、例えば電解質が溶解した溶媒に対して $0.1\text{ wt}\%$ 以上 $5\text{ wt}\%$ 以下とすると好ましい。

[0121]

また、ポリマーを電解液で膨潤させたポリマーゲル電解質を用いてもよい。

[0122]

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

[0123]

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

[0124]

<正極集電体>

正極集電体110は、ステンレス、金、白金、アルミニウム、チタン等の金属、及びこれらの合金など、導電性が高い材料を用いることができる。また正極集電体に用いる材料は、正極の電位で溶出しにくいことが好ましい。また、シリコン、チタン、ネオジム、スカンジウム、モリブデンなどの耐熱性を向上させる元素が添加されたアルミニウム合金を用いることができる。また、シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成してもよい。シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、コバルト、ニッケル等がある。正極集電体110は、箔状、板状、シート状、網状、パンチングメタル状、エキスパンドメタル状等の形状を適宜用いることができる。正極集電体110は、厚みが5 μ m以上30 μ m以下のものを用いるとよい。

[0125]

<負極>

負極は、負極活物質層及び負極集電体を有する。また、負極活物質層は負極活物質を有し、さらに導電材及びバインダを有していてもよい。負極活物質層は負極活物質粒子を有する層であり、負極集電体と接する領域を有する。負極の製造工程にはプレス加工があり、当該プレス加工を経た負極では、負極集電体の一部に負極活物質粒子が押し込まれた凹部が形成されることがある。負極活物質層は負極集電体の両面に形成された両面塗工構造を用いることができる。ただし最外層に配置された負極は、負極活物質層が負極集電体の片面のみに形成された片面塗工構造を用いるとよい。最外層に配置された負極において、正極と対面配置されない負極活物質層は、キャリアイオンの挿入脱離が行われない、又は挿入脱離が行われにくいいため、当該負極活物質層を形成しなくてもよい。すべての負極を両面塗工構造として用意した方が生産性が高いため、最外層において両面塗工構造の負極を配置してもよい。

[0126]

また二次電池100を曲げて使用する場合、片面塗工構造の負極を用意する。複数の片面塗工構造の負極に対して、負極集電体同士が接するように積層した構成を背合わせ構成と呼ぶ。背合わせ構成を用いると、接触抵抗の低い負極集電体同士が接しているため、二次電池100が曲げやすくなる。

[0127]

<負極活物質>

負極活物質は、リチウムを吸蔵放出する材料を用いることができる。また負極活物質はリチウムとの合金化・脱合金化反応により充放電反応を行うことが可能な材料を用いることができる。負極活物質は例えば、リチウム金属、炭素又はシリコンから選ばれた一又は二以上の複合材料を用いることができる。シリコンは理論容量が活物質重量あたり 4200 mAh/g と高く好ましい。負極活物質にリチウム金属を用いる場合、負極集電体を省略することができる。

[0128]

炭素として、黒鉛、易黒鉛化性炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化性炭素（ハードカーボン）、CNT、グラフェン、カーボンブラック等を用いることができる。

[0129]

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

[0130]

粒子径又はメディアン径（ D_{50} ）が小さいと嵩高くなり、電極密度の向上を阻害することがある。そのため負極活物質の粒子径又はメディアン径（ D_{50} ）は $3 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $7 \mu\text{m}$ 以上 $12 \mu\text{m}$ 以下を満たすとよい。代表的には黒鉛の粉体特性としてメディアン径（ D_{50} ）が上記範囲であるとよい。

[0131]

黒鉛として、人造黒鉛又は天然黒鉛等が挙げられる。人造黒鉛としては、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、コークス系人造黒鉛又はピッチ系人造黒鉛等を用いることができる。人造黒鉛は低結晶層である炭素コート層を有してもよい。人造黒鉛の形状は球状であるため、これを球状黒鉛と呼ぶ。例えば、MCMBは球状黒鉛として好ましい材料の一である。さらにMCMBは比表面積を小さくすることが比較的容易である。比表面積が大きい場合、負極活物質表面において電解液との分解反応が大きくなってしまい、良好なサイクル特性が得られないことがある。上記分解反応を抑制するために炭素の比表面積は、 $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ を満たすと好ましい。代表的には球状黒鉛の粉体特性として上述した比表面積を有すると好ましい。比表面積は、BET法（Brunauer Emmett Teller法）で測定することができる。BET法は、ラングミュア理論を吸着ガス分子の多分子層吸着に拡張した解析手法であり、最も一般的な比表面積の算出方法である。BET法による比表面積は、自動比表面積測定装置トライスター23020を用いて測定することができる。

[0132]

天然黒鉛としては、鱗片状黒鉛、又は球状化天然黒鉛等が挙げられる。天然黒鉛は低結晶層である炭素コート層を有してもよい。

[0133]

また負極活物質は、炭素及びシリコンを有するシリコン炭素複合材料を用いることができる。シリコン炭素複合材料において、炭素とシリコンは混合物を用いると好ましく、また加熱処理を経て焼結状態が確認できるとさらに好ましい。またシリコン炭素複合材料において、炭素には黒鉛粒子を用いると好ましく、黒鉛粒子の粒子径又はメディアン径（ D_{50} ）は $1 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは

3 μm 以上20 μm 以下、さらに好ましくは7 μm 以上12 μm 以下とする。シリコンの粒子径又はメディアン径 (D50) を踏まえて黒鉛粒子の粒子径又はメディアン径を決めることができる。

[0134]

黒鉛粒子の比表面積は、0.5 m^2/g 以上3 m^2/g 以下がよい。比表面積はBET法によって測定することができる。BET法による比表面積は、窒素ガス吸着式によるBET一点法により測定される値であり、測定機としては自動比表面積／細孔分布測定装置トライスターII3020（島津製作所製）を使用して測定することができる。

[0135]

またシリコン炭素複合材料において、シリコンにはシリコン粒子を用いると好ましい。シリコン粒子は、シリコン材料を有すると好ましく、具体的にはシリコン、シリコン酸化物及びシリコン合金から選ばれた一を含むと好ましい。シリコン酸化物として、一酸化シリコン (SiO) が挙げられる。本明細書等において、SiOは、例えば一酸化シリコンを指す。一酸化シリコンはSiO_xと表すこともできる。xは、0.2以上1.5以下が好ましく、0.3以上1.2以下がより好ましい。

[0136]

シリコン粒子の粒子径又はメディアン径 (D50) は1 μm 未満が好ましく、代表的には50 nm以上800 nm以下、好ましくは100 nm以上500 nm以下であるとよい。この大きさのシリコン粒子をナノシリコン粒子と呼ぶ場合がある。シリコンは充放電時における膨張及び収縮に問題があるが、上記粒子径又はメディアン径 (D50) となるように微細化したナノシリコン粒子は充放電劣化が改善するため好適である。シリコン粒子は、シリコン原料の粉碎工程を経て均一なメディアン径 (D50) となるようにすると好ましい。

[0137]

シリコン粒子の比表面積は、10 m^2/g 以上35 m^2/g 以下、好ましくは10 m^2/g 以上15 m^2/g 以下がよい。比表面積はBET法によって測定することができる。BET法による比表面積は、窒素ガス吸着式によるBET一点法により測定される値であり、測定機としては自動比表面積／細孔分布測定装置トライスターII3020（島津製作所製）を使用して測定することができる。

[0138]

負極活物質が黒鉛粒子及びシリコン粒子の両方を含む構成により、放電容量の高い二次電池を実現できる。また黒鉛粒子の粒子径又はメディアン径 (D50) がシリコン粒子の粒子径又はメディアン径 (D50) と異なり、具体的には大きいため、これらを混合して負極に用いると、負極活物質の担持量を増大させることができる。担持量が少ないとリチウムイオン二次電池の出力特性を高めることができるが、少ないと放電容量が少なくなる。そのため、負極活物質の担持量は10 mg/cm^2 以上が好ましい。

[0139]

負極活物質層において、黒鉛粒子の重量はシリコン粒子の重量よりも高いとよく、代表的には負極活物質層における黒鉛粒子の重量比はシリコン粒子の重量比より5倍以上15倍以下とすると好ましい。別言すると負極活物質を構成する粉末材料の総重量に対するシリコン重量比を7.5 wt %以上、37.5 wt %以下とすると好ましい。

[0140]

その他の負極活物質として、スズ、ガリウム、アルミニウム、ゲルマニウム、鉛、アンチモン、ビスマス、銀、亜鉛、カドミウム、インジウム等から選ばれた一又は二以上を含む材料を用いることがで

きる。

[0141]

また負極活物質は、スズ、ガリウム、アルミニウム、ゲルマニウム、鉛、アンチモン、ビスマス、銀、亜鉛、カドミウム、インジウム等から選ばれた一又は二以上を含む化合物を用いてもよい。二以上を含む化合物は合金材料と呼ぶことができ、例えばケイ化マグネシウム (Mg_2Si) が挙げられる。

[0142]

その他の合金材料として、マグネシウム・ゲルマニウム合金 (Mg_2Ge)、酸化第一錫 (SnO)、酸化第二錫 (SnO_2)、マグネシウム・スズ化合物 (Mg_2Sn)、二硫化錫 (SnS_2)、その他の錫の主な2元系合金 (V_2Sn_3 、 FeSn_2 、 CoSn_2 、 Ni_3Sn_2 、 Cu_6Sn_5 、 Ag_3Sn 、 LaSn_3 、 $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$ 、 SbSn)、アンチモンの二元系合金 (Ag_3Sb 、 Ni_2MnSb 、 CeSb_3 、 CoSb_3 、 InSb) 等がある。

[0143]

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

[0144]

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

[0145]

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

[0146]

また、負極の別の形態として、電池の作製終了時点において負極活物質を有さない負極であってもよい。負極活物質を有さない負極として、例えば電池の作製終了時点において負極集電体のみを有する負極であって、電池の充電によって正極活物質から脱離するリチウムイオンが、負極集電体上にリチウム金属として析出し負極活物質層を形成する負極、とすることができる。このような負極を用いた電池は、負極フリー (アノードフリー) 電池、負極レス (アノードレス) 電池、などと呼ぶことができる。

[0147]

負極活物質を有さない負極を用いる場合、負極集電体上にリチウムの析出を均一化するための膜を有してもよい。リチウムの析出を均一化するための膜として、例えばリチウムイオン伝導性を有する固体電解質を用いることができる。固体電解質として、硫化物系固体電解質、酸化物系固体電解質、及び高分子系固体電解質などを用いることができる。なかでも、高分子系固体電解質は負極集電体上に均一に膜形成することが比較的容易であるため、リチウムの析出を均一化するための膜として好適である。また、リチウムの析出を均一化するための膜として、例えばリチウムと合金を形成する金属膜を用いることができる。リチウムと合金を形成する金属膜として、例えばマグネシウム金属膜を

用いることができる。リチウムとマグネシウムとは広い組成範囲において固溶体を形成するため、リチウムの析出を均一化するための膜として好適である。

[0148]

また、負極活物質を有さない負極を用いる場合、凹凸を有する負極集電体を用いることができる。凹凸を有する負極集電体を用いる場合、負極集電体の凹部は負極集電体が有するリチウムが析出し易い空洞となるため、リチウムが析出する際に、デンドライト状の形状となることを抑制することができる。

[0149]

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

[0150]

<負極集電体>

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

[0151]

<セパレータ>

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

[0152]

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

[0153]

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

[0154]

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

[0155]

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

[0156]

<外装体>

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

[0157]

本実施の形態の内容は、他の実施の形態の内容と自由に組み合わせることができる。

[0158]

(実施の形態2)

本実施の形態では、図5乃至図12を用いて本発明の一態様の正極活物質粒子20について説明する。正極活物質粒子20は第1の正極活物質粒子120及び第2の正極活物質粒子121から選ばれた一以上に適用することができる粒子である。

[0159]

図5Aは本発明の一態様の正極活物質粒子20の断面図である。正極活物質粒子20は、表層部20a及び内部20bを有すると好ましい。図5A中に破線で表層部20aと内部20bの境界の一例を示す。

[0160]

本明細書等において、表層部20aは、粒子表面から深さ方向20nm以内の領域、粒子表面から深さ方向10nm以内の領域、粒子表面から深さ方向5nm以内の領域、又は粒子表面から深さ方向3nm以内の領域ということができる。なお、深さ方向とは、粒子表面から垂直または概略垂直に向かった方向とする。垂直または概略垂直とは、表面に対して80°以上100°以下の範囲とする。ひび及び／またはクラックにより生じた面も粒子表面といてよい。表層部20aは、表面近傍、表面近傍領域またはシェルと同義である。

[0161]

表層部20aより深い領域を、内部20bということができる。内部20bは、内部領域またはコアと同義である。

[0162]

正極活物質粒子20はコバルト酸リチウムが主成分であり、空間群R-3mに帰属すると好ましい。内部20bは層状岩塩型の結晶構造を有すると好ましい。また表層部20aは当該層状岩塩型と結晶の配向が一致又は概略一致した岩塩型の結晶構造を有すると好ましい。勿論、表層部20aはリチウムイオンの挿入脱離を可能にするため、一部には層状岩塩型の結晶構造を有する必要がある。そのため表層部20aは層状岩塩型の結晶構造と岩塩型の結晶構造の両方を有することが好ましい。

[0163]

図5A中の(001)は、コバルト酸リチウムの(001)面を示す。表層部20aは(001)面を有する領域((001)配向した領域、(001)面と平行な表面を有する領域、ベーサル領域と呼ぶ)が含まれる。また、表層部20aはエッジ領域も含まれる。エッジ領域は、(001)面と交差

する方向に露出する表面を有する領域、又は(001)配向以外の領域である。図5A中のX1-X2はエッジ領域の断面に沿う線であり、Y1-Y2はベーサル領域の断面に沿う線である。

[0164]

図5B乃至図5Eはエッジ領域の添加元素の分布を示す模式図である。図5B乃至図5Eにおいて、横軸は測定点からの距離を示し、縦軸は元素の濃度を示す。横軸において粒子表面を定めることで、当該粒子表面からの距離が求まる。図5B乃至図5Eのような模式図は、断面分析結果のグラフから得られる。断面分析の分析方向は、粒子の表面から内部20bへ向かうものとし、この方向の分析を深さ方向分析と呼ぶ。つまり横軸の距離は、粒子の深さともいえる。断面分析としては、例えばSTEM-EDXの線分析を用いることができる。

[0165]

正極活物質粒子20は、酸化アルミニウムをはじめとする充放電に寄与するリチウムサイトを有さない金属酸化物が付着したもの、正極活物質の製造後に化学吸着した炭酸塩、ヒドロキシ基等は正極活物質粒子20に含まない。そのため正極活物質粒子20の表面とは、上記表層部20a及び内部20bを含む粒子の表面となる。なお付着した金属酸化物とは、たとえば内部20bと結晶の配向が一致しない金属酸化物をいう。

[0166]

また正極活物質粒子20に付着した電解質、有機溶媒、バインダ、導電材、またはこれら由来の化合物も正極活物質粒子20に含まないとする。付着した電解質、有機溶媒、バインダ、導電材、またはこれら由来の化合物等は、洗浄除去することが可能である。

[0167]

<含有元素>

正極活物質粒子20は、リチウムと、遷移金属Mと、酸素と、添加元素と、を有する。遷移金属Mはコバルト、ニッケル及びマンガンから選択される一以上である。遷移金属Mとしてコバルトを選択した場合、正極活物質粒子20はコバルト酸リチウムと添加元素とを有するといえる。ただしコバルト酸リチウムは化学式のような厳密な組成を満たす必要はない。すなわちコバルト酸リチウムの組成はLi:Co:O=1:1:2(原子数比)に限定されない。

[0168]

正極活物質は、リチウムイオンが挿入脱離しても電荷中性を保つために、酸化還元が可能な遷移金属Mを有する必要がある。正極活物質粒子20が有する遷移金属のうち、コバルトが75原子%(atomic%と記すことがある)以上、好ましくは90原子%以上、さらに好ましくは95原子%以上であると、合成が比較的容易で取り扱いやすく、優れた充放電サイクル特性を有するなど利点が多く好ましい。

[0169]

<添加元素>

正極活物質粒子20が有する添加元素としては、マグネシウム、フッ素、ニッケル、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、鉄、マンガン、クロム、ニオブ、ヒ素、亜鉛、ケイ素、硫黄、リン及びホウ素から選ばれた一または二以上を用いることが好ましい。ニッケルは正極活物質粒子20の主成分として用いられることがあるが、正極活物質粒子20に対して、添加元素としてさらにニッケルを添加してもよい。

[0170]

〔マグネシウム〕

マグネシウムが表層部20aに存在することで、層状岩塩型の結晶構造が保持されやすい。この事象について説明する。

〔0171〕

マグネシウムイオンは2価の陽イオンで、マグネシウムイオンは層状岩塩型の結晶構造におけるコバルトサイトよりもリチウムサイトに存在する方が安定であるため、リチウムサイトに入りやすい。リチウムサイトに存在するマグネシウムが、 CoO_2 層同士を支える柱として機能するため、層状岩塩型の結晶構造が保持されやすい。

〔0172〕

またマグネシウムが存在することで、 Li_xCoO_2 中の x がたとえば0.24以下の状態においてマグネシウムの周囲の酸素の脱離を抑制することができる。また表層部20aのマグネシウム濃度が高いと、電解液が分解して生じたフッ化水素に対する耐食性が向上することも期待できる。フッ化水素に対する耐食性の効果を発現するために、表面のマグネシウム濃度が高いことが好ましい。

〔0173〕

マグネシウムは少なすぎると、上述した効果が十分に発揮されない。一方でマグネシウムが多すぎると、容量が低下してしまう。そのため、正極活物質粒子20全体において、マグネシウムの原子数はコバルトの原子数の0.002倍以上0.06倍以下が好ましく、0.005倍以上0.03倍以下がより好ましく、0.01倍程度がさらに好ましい。ここでいう正極活物質粒子20全体のマグネシウムの量とは、例えばGlow Discharge Mass Spectrometry (GD-MS)、Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)等を用いて正極活物質粒子20の全体の元素分析を行った値であってもよいし、正極活物質粒子20の製造過程における原料の配合の値に基づいたものであってもよい。

〔0174〕

〔アルミニウム〕

アルミニウムは層状岩塩型の結晶構造におけるコバルトサイトに存在しうる。つまりアルミニウムは内部20bに存在する。アルミニウムは3価の典型元素であり価数が変化しないため、充放電の際もアルミニウム周辺のリチウムは移動しにくい。そのためアルミニウムとその周辺のリチウムが柱として機能し、結晶構造の変化を抑制しうる。そのため正極活物質粒子20がリチウムイオンの挿入脱離によってc軸方向に伸縮する力が働いても、すなわち充電深度あるいは充電率を変えることによってc軸方向に伸縮する力が働いても、正極活物質粒子20の劣化を抑制することができる。

〔0175〕

またアルミニウムは周囲のコバルトの溶出を抑制し、サイクル特性が向上する効果がある。またAl-Oの結合はCo-O結合よりも強いため、アルミニウムの周囲の酸素の脱離を抑制することができる。これらの効果により、熱安定性が向上する。そのためアルミニウムを有すると、二次電池の安全性を向上できる。

〔0176〕

一方でアルミニウムが過剰であるとリチウムの挿入及び脱離に悪影響が出る恐れがある。そのため正極活物質粒子20全体が有するアルミニウムが適切な量であることが好ましい。たとえば正極活物質粒子20の全体が有するアルミニウムの原子数は、コバルトの原子数の0.05%以上4%以下が好ましく、0.1%以上2%以下が好ましく、0.3%以上1.5%以下がより好ましい。または

0.05%以上2%以下が好ましい。または0.1%以上4%以下が好ましい。ここでいう正極活物質粒子20全体が有するアルミニウムの量とはたとえば、GD-MS、ICP-MS等を用いて正極活物質粒子20の全体の元素分析を行った値であってもよいし、正極活物質粒子20の製造過程における原料の配合の値に基づいてもよい。

[0177]

[フッ素]

フッ素は1価の陰イオンであり、表層部20aにおいて酸素の一部がフッ素に置換されていると、リチウム脱離エネルギーが小さくなる。これは、リチウム脱離に伴うコバルトイオンの酸化還元電位が、フッ素の有無によって異なることによる。つまりフッ素を有さない場合は、リチウム脱離に伴いコバルトイオンは3価から4価に変化する。一方フッ素を有する場合は、リチウム脱離に伴いコバルトイオンは2価から3価に変化する。両者で、コバルトイオンの酸化還元電位が異なる。そのため正極活物質粒子20の表層部20aにおいて酸素の一部がフッ素に置換されていると、フッ素近傍のリチウムイオンの脱離及び挿入がスムーズに起きやすいと言える。そのため正極活物質粒子20を二次電池に用いたときに充放電特性、大電流特性等を向上させることができる。

[0178]

また電解液に接する部分である表面にフッ素が存在することで、または表面にフッ化物が付着することで、正極活物質粒子20と、電解液との過剰な反応を抑制することができる。またフッ化水素に対する耐食性を効果的に向上させることができる。

[0179]

[ニッケル]

ニッケルは、層状岩塩型の結晶構造を有するコバルト酸リチウムにおいて、コバルトサイトとリチウムサイトのどちらにも存在しうる。つまりアルミニウムは表層部20aに存在することができる。コバルトサイトに存在する場合、コバルトと比較して酸化還元電位が低いため、充電でリチウム及び電子を手放しやすい、ともいえる。そのため充放電スピードが速くなることが期待できる。

[0180]

またニッケルがリチウムサイトに存在する場合、コバルトと酸素の8面体からなる層状構造のずれが抑制されうる。これはリチウムサイトに存在するニッケルも、 CoO_2 層同士を支える柱として機能するためと推測される。さらにニッケルがリチウムサイトに存在することで、高温、たとえば45℃以上での充電状態において結晶構造がより安定になることが期待される。

[0181]

またマグネシウム、アルミニウム、コバルト、ニッケルの順にイオン化傾向が小さくなる($\text{Mg} > \text{Al} > \text{Co} > \text{Ni}$)。そのため充電時にニッケルは上記の他の元素より電解液に溶出しにくい。そのため充電状態において表層部20aの結晶構造を安定化させる効果が高いため好ましい。

[0182]

さらにニッケルは Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Ni^{4+} のうち Ni^{2+} が最も安定であり、ニッケルはコバルトと比較して3価のイオン化エネルギーが大きい。そのためニッケルと酸素のみではスピネル型の結晶構造を取らないことが知られている。そのためニッケルは、層状岩塩型からスピネル型の結晶構造への相変化を抑制する効果がありうる。

[0183]

一方でニッケルが過剰であるとヤーン・テラー効果による歪みの影響が強まり好ましくない。またニ

ッケルが過剰であるとリチウムの挿入及び脱離に悪影響が出る恐れがある。そのため正極活物質粒子20全体が有するニッケルが適切な量であることが好ましい。具体的には正極活物質粒子20全体において、ニッケルの原子数は、コバルトの原子数の0%を超えて7.5%以下が好ましく、0.05%以上4%以下が好ましく、0.1%以上2%以下が好ましく、0.2%以上1%以下がより好ましい。ここでいう正極活物質粒子20全体のニッケルの量は、例えば、GD-MS、ICP-MS等を用いて正極活物質の全体の元素分析を行った値であってもよいし、正極活物質の製造過程における原料の配合の値に基づいてもよい。

[0184]

[チタン]

チタンが表層部20aに存在することで、正極活物質粒子20へのリチウムイオンの挿入脱離を促進することができる。この事象について説明する。

[0185]

チタンは酸化物中で酸素6配位8面体位置に安定に存在するものの、チタン酸化物及びチタン酸リチウムは安定した層状岩塩型の結晶構造になり得ない。たとえばチタン酸化物である TiO_2 はルチル型の結晶構造が最安定であり、チタン酸リチウムである $Li_4Ti_5O_{12}$ はスピネル型の結晶構造を有する。そのため層状岩塩型または岩塩型の結晶構造を有する表層部20aにわずかにチタンが固溶すると、表層部20aの結晶構造の一部に欠陥が生じる。コバルト酸リチウムは放電状態のとき（放電状態を Li_xCoO_2 中の x が1であるときともいう）、バンドギャップが大きく、抵抗が高いことが知られている。そこで表層部20aの一部にチタンによる欠陥を導入することで、バンドギャップを小さくし、抵抗を低減することができる。

[0186]

またコバルトは酸化物中で Co^{3+} が最も安定であるのに対してチタンは Ti^{4+} が最も安定である。そのためチタンの周囲では、コバルトの周囲と比較して、リチウムイオンにかかる電荷が相対的に低下する。さらに Ti^{4+} の近傍の陽イオンサイトには欠陥が誘発される場合があり、このような欠陥は、陽イオン、とくにリチウムイオンの拡散抵抗を下げる。そのためチタンの周囲ではリチウムイオンの拡散抵抗が小さくなる。そのためチタンが表層部20aに存在することで、電解液と正極活物質粒子20の界面におけるリチウムイオンの拡散抵抗を低くすることができる。

[0187]

チタンは少なすぎると、上述した効果が十分に発揮されない。一方でチタンが多すぎると、マグネシウムをはじめとする他の添加元素と異相（たとえばイルメナイト型結晶構造の $MgTiO_3$ 等）を形成する恐れがある。さらに異相形成にマグネシウムを奪われることで表層部20a中のマグネシウムの濃度が減少する恐れがある。4.6V（vs. Li/Li^+ ）を超えるような高電圧で充電した場合、相変化抑制のために表層部20aはマグネシウムを有すると好ましい。そのため異相形成によりマグネシウムが奪われることは大きなデメリットである。またチタンによる欠陥が多くなりすぎると、表面から酸素が脱離しやすくなる懸念もある。そのためチタンはマグネシウム、フッ素等と共に表層部20aに存在する、又はチタンは表層部20aのなかでも表面及び表面に近い領域に、マグネシウムよりも低い濃度で存在することが好ましい。

[0188]

具体的には正極活物質粒子20全体において、Tiの原子数はCoの原子数の0.0001倍以上0.005倍（0.01%～0.5%）以下が好ましく、0.0005倍以上0.0025倍（0.05%

～0.25%)以下がより好ましい。ここでいう正極活物質粒子20全体のチタンの量は、例えばGD-MS、ICP-MS等を用いて正極活物質粒子20の全体の元素分析を行った値であってもよいし、正極活物質粒子20の製造過程における原料の配合の値に基づいたものであってもよい。

[0189]

〔その他の添加元素〕

リンを表層部20aに有すると、 Li_xCoO_2 中の x が小さい状態を保持した場合において、正極及び負極のショートを抑制できる場合があり好ましい。たとえばリンと酸素を含む化合物として表層部20aに存在することが好ましい。

[0190]

正極活物質粒子20がリンを有する場合には、電解液または電解質の分解により発生したフッ化水素とリンが反応し、電解質中のフッ化水素濃度を低下できる可能性があり好ましい。電解質が LiPF_6 を有する場合、水と反応することでフッ化水素が発生する恐れがある。また、正極の構成要素として用いられるポリフッ化ビニリデン(PVDF)とアルカリとの反応によりフッ化水素が発生する恐れもある。電解質中のフッ化水素濃度が低下することにより、集電体の腐食及び／または被覆部24のはがれを抑制できる場合がある。また、PVDFのゲル化及び／または不溶化による接着性の低下を抑制できる場合がある。

[0191]

また正極活物質粒子20がクラック等を有する場合、クラック等を表面とした正極活物質粒子の内部、たとえば埋め込み部にリン、より具体的には例えばリンと酸素を含む化合物が存在することにより、クラック等の進行が抑制されうる。

[0192]

〔複数の添加元素の相乗効果〕

表層部20aにマグネシウムとニッケルを併せて有する場合、2価のマグネシウムの近くでは2価のニッケルがより安定に存在できる可能性がある。そのため Li_xCoO_2 中の x が小さい状態でもマグネシウムの溶出が抑制されうる。そのため表層部20aの安定化に寄与しうる。

[0193]

上記の理由のため製造工程では、マグネシウムはニッケルよりも前の工程で正極活物質へ添加されることが好ましい。マグネシウムはイオン半径が大きく、どの工程で添加してもコバルト酸リチウムの表層部に留まりやすいのに対して、ニッケルはマグネシウムが存在しない場合、コバルト酸リチウムの内部に広く拡散しうる。そのためマグネシウムの前にニッケルが添加されると、ニッケルがコバルト酸リチウムの内部に拡散してしまい、ニッケルが表層部に好ましい量で残らない懸念がある。

[0194]

さらに表層部20aがマグネシウム、ニッケル及びチタンを有する場合、ニッケルの存在により、イルメナイト型結晶構造の MgTiO_3 をはじめとする異相の形成が抑制される。イルメナイト型結晶構造は、陰イオンが六方最密充填であり、立方最密充填である岩塩型及び層状岩塩型の結晶構造と異なるため、相転移にはある程度の活性化エネルギーが必要となる。 NiO(II) は化学的活性が低い化合物であるため、 MgTiO_3 の生成を抑制する効果がある。

[0195]

上記の理由のため製造工程では、マグネシウム及びニッケルよりも後の工程でチタンが正極活物質へ添加されると、ニッケルによる異相形成抑制の効果を強く発揮することができる。

[0196]

上記のように複数の添加元素を有すると、それぞれの添加元素の効果が相乗し表層部20aのさらなる安定化に寄与しうる。特にマグネシウム、ニッケル及びアルミニウムを有すると安定な組成及び結晶構造とする効果が高く好ましい。

[0197]

ただし表層部20aが添加元素と酸素の化合物のみで占められると、リチウムの挿入脱離が難しくなってしまうため好ましくない。たとえば表層部20aが、MgOまたはMgOとCoO(II)が固溶した構造のみで占められるのは好ましくない。そのため表層部20aは少なくともコバルトをはじめとする遷移金属Mを有し、放電状態においてはリチウムも有し、リチウムの挿入脱離の経路を有している必要がある。

[0198]

十分にリチウムの挿入脱離の経路を確保するために、表層部20aはマグネシウムよりもコバルトの濃度が高いことが好ましい。たとえばXPSで正極活物質の表面を測定したとき、マグネシウムの原子数Mgとコバルトの原子数Coの比(Mg/Co)は0.62以下であることが好ましい。また表層部20aはニッケルよりもコバルトの濃度が高いことが好ましい。また表層部20aはアルミニウムよりもコバルトの濃度が高いことが好ましい。また表層部20aはフッ素よりもコバルトの濃度が高いことが好ましい。

[0199]

さらにニッケルが多すぎるとリチウムの拡散を阻害する恐れがあるため、表層部20aはニッケルよりもマグネシウムの濃度が高いことが好ましい。たとえばXPSで正極活物質粒子20の表面から測定したとき、ニッケルの原子数はマグネシウムの原子数の1/6以下であることが好ましい。

[0200]

また添加元素の一部、特にマグネシウム、及びニッケルは、内部20bよりも表層部20aの濃度が高いことが好ましいものの、内部20bにもランダムかつ希薄に存在することが好ましい。マグネシウム及びニッケルが内部20bのリチウムサイトに適切な濃度で存在すると、上記と同様に層状岩塩型の結晶構造を保持しやすくできるといった効果がある。またニッケルが内部20bに適切な濃度で存在すると、上記と同様にコバルトと酸素の8面体からなる層状構造のずれが抑制されうる。またマグネシウムとニッケルを併せて有する場合も上記と同様にマグネシウムの溶出を抑制する相乗効果が期待できる。

[0201]

添加元素は、STEM-EDXの線分析において強度の観点、及び空間分解能等の観点からノイズでないと判断できる特性X線の検出量(単に検出量と記すことがある)を示す。また検出量が連続して得られる状態を、添加元素の分布と呼ぶ。また分布には、検出量の極大値、つまり検出量のピークが確認されることが好ましい。分布には複数の上記ピークが確認されることがあってもよい。

[0202]

添加元素がマグネシウム、フッ素、ニッケル及びチタンの場合はいずれも、検出量のピークは表層部20aに位置すると好ましい。別言すると、マグネシウム、フッ素、ニッケル及びチタンのいずれの検出量のピークも表面から20nm以下にあると好ましい。上記添加元素は検出量のピークを複数有することがあるが、マグネシウム、フッ素、ニッケル及びチタンのいずれも、表層部20aまたは表面から20nm以下に当該ピークの最大値(最大ピーク)を有することが好ましい。

[0203]

〔分布〕

添加元素のうちマグネシウム、アルミニウム、ニッケル及びチタンの望ましい分布について図5B乃至図5Eにそれぞれ例示する。図5B乃至図5Eの横軸である距離は、図5Aに示した正極活物質粒子20のX1からX2に概ね相当する。

[0204]

図5B乃至図5Eに示すように、マグネシウムは、表層部20aの濃度が内部20bの濃度よりも高くなるように分布することが好ましい。図5C及び図5Eに示すようにチタンは、表層部20aの濃度が内部20bの濃度よりも高くなるように分布することが好ましい。上述の表層部20aの濃度が内部20bの濃度よりも高いことを、表層部20aの検出量が内部20bの検出量よりも大きいという。

[0205]

図5C及び図5Eに示すように、マグネシウムの分布が始まる位置（立ち上がる位置と呼ぶ）とチタンの分布が立ち上がる位置が重なり、マグネシウムの分布が終わる位置（立ち下がった位置と呼ぶ）とチタンの分布の立ち下がった位置が重なる場合を、互いの分布が重なるという。すなわち、マグネシウムとチタンは互いの分布が重なりと好ましい。また、マグネシウムの分布が立ち上がる位置と、当該分布が立ち下がった位置の間に、チタンの分布が立ち上がる位置と、当該分布が立ち下がった位置があることを、互いの分布が重なる領域を有するという。互いの分布が重なる領域を有する構成には、互いの分布の立ち上がる位置がずれ、互いの分布の分布が立ち下がった位置もずれるが場合であって、互いの分布が重なる領域を有する状態も含まれる。

[0206]

さらに図5B乃至図5Eに示すように、マグネシウムのピーク、代表的には最大ピークは、表層部20aに存在することが好ましく、さらに表層部20aの中でもより表面に近い領域に存在することが好ましい。たとえばマグネシウムの濃度のピークは表面、または基準点から3nm以内に存在することが好ましい。

[0207]

また図5C及び図5Eに示すように、チタンのピーク、代表的には最大ピークも、表層部20aに存在することが好ましく、さらに表層部20aの中でもより表面に近い領域に存在することが好ましく、さらに表層部20aの中でもより表面に近い領域に存在することが好ましい。

[0208]

また図5C及び図5Eに示すように、マグネシウムのピーク位置とチタンのピーク位置は互いに重なってもよい。またマグネシウムのピーク位置とチタンのピーク位置が異なる場合は、ピーク位置の差が3nm以内である、好ましくは1nm以内であるとよい。ピーク位置を基準にした分布の半値全幅を求めることができる場合は、チタンの分布の半値全幅がマグネシウムの分布の半値全幅より狭い方がよい。

[0209]

また図5D及び図5Eに示すように、ニッケルの分布は、マグネシウム分布及びチタンの分布と重なりとよい。またはニッケルの分布は、マグネシウム分布及びチタンの分布と重なる領域があることが好ましい。ニッケルのピーク位置は、表層部20aに存在することが好ましく、さらに表層部20aの中でもより表面に近い領域に存在することが好ましい。たとえばニッケルの濃度のピーク位置は

表面、または基準点から 3 nm 以内に存在することが好ましい。またピーク位置を基準にした半値全幅を求めることができる場合は、ニッケルの分布の半値全幅がマグネシウムの分布の半値全幅より狭い方がよい。

[0210]

図 5 E に示すような、マグネシウム、ニッケル、チタンの分布は、表層部 20 a のなかでも、エッジ領域にあることが好ましい。一方、表層部 20 a のなかでも、ベーサル領域においては、上記の分布は必ずしも必要ではない。

[0211]

マグネシウムは、内部 20 b の検出量は表層部 20 a と比較して小さいと説明したが、マグネシウムは内部 20 b で希薄に存在すると好ましい。チタンは、内部 20 b の検出量は表層部 20 a と比較して非常に小さいか、検出されない、または 1 原子% 以下である場合がある。またニッケルは、内部 20 b の検出量は表層部 20 a と比較して非常に小さいか、検出されない、または 1 原子% 以下である場合がある。

[0212]

また図示しないが、フッ素はマグネシウムと同様に、表層部 20 a の検出量が内部 20 b の検出量よりも大きいことが好ましい。また表層部 20 a の中でもより表面に近い領域に検出量のピークを有することが好ましい。たとえば表面、または基準点から 3 nm 以内に検出量のピークを有することが好ましい。同様に、ケイ素、リン、ホウ素及び／またはカルシウムも、表層部 20 a の検出量が内部 20 b の検出量よりも大きいことが好ましい。また表層部 20 a の中でもより表面に近い領域に検出量のピークを有することが好ましい。たとえば表面、または基準点から 3 nm 以内に検出量のピークを有することが好ましい。

[0213]

またアルミニウムの検出量のピーク位置は、図 5 B 乃至図 5 E に示すようにマグネシウム又はチタンの分布より内側にあるとよい。つまり添加元素のうち少なくともアルミニウムは、マグネシウム又はチタンよりも内部に検出量のピークを有することが好ましい。マグネシウム又はチタンの分布はアルミニウムの分布と重なる領域を有していてもよいが、重なる領域がほとんどなくてもよい。なおアルミニウムの検出量のピークは表層部 20 a に存在してもよいし、表層部 20 a より深くてもよい。たとえば表面、または基準点から内部に向かって 5 nm 以上 30 nm 以下の領域にピーク位置を有することが好ましい。

[0214]

マグネシウム又はチタンよりもアルミニウムが内部まで分布しているのは、マグネシウム等よりもアルミニウムの拡散速度が大きいためである。一方で最も表面に近い領域におけるアルミニウムの検出量が少ないのは、マグネシウム等が高い濃度で固溶している領域よりも、そうでない領域の方が、アルミニウムが安定に存在できるためと推測される。

[0215]

より詳細に述べれば、空間群 R-3m の層状岩塩型、もしくは立方晶系の岩塩型の領域において、マグネシウムが高い濃度で固溶している領域では、層状岩塩型の LiAlO_2 に比べて、陽イオン-酸素素間の距離が長いため、アルミニウムが安定に存在しづらい。また、コバルトの周辺では Li^+ が Mg^{2+} に置換した価数変化を、 Co^{3+} から Co^{2+} になることで補い、カチオンバランスを取ることができる。しかし Al は 3 価しかとりえないため、岩塩型または層状岩塩型の構造の中ではマグネシウ

ムの近傍で安定に存在しづらい。

[0216]

ベーサル領域における添加元素の分布は、図5B乃至図5Eの分布と異なってもよい。たとえば、ベーサル領域とそれを有する表層部20aは、エッジ領域とそれを有する表層部20aと比較して、添加元素から選ばれた一または二以上の検出量が低くてもよい。具体的にはマグネシウム、ニッケル及びチタンのいずれか一または二以上の検出量が低くてもよい。または、ベーサル領域とそれを有する表層部20aは、添加元素から選ばれた一または二以上が検出されないか、検出量が1原子%以下であってもよい。具体的にはニッケルの検出量が検出されないか、1原子%以下であってもよい。特にEDXのような特性X線を検出する分析方法の場合、コバルトのK β とニッケルのK α のエネルギーが近いため、コバルトが主たる元素である材料中での微量のニッケルは検出しづらい。または、ベーサル領域とそれを有する表層部20aは、添加元素から選ばれた一または二以上の検出量のピークが、エッジ領域とそれを有する表層部20aと比較して表面から浅くてもよい。具体的には、マグネシウム及びアルミニウムの検出量のピークが、エッジ領域とそれを有する表層部20aと比較して浅くてもよい。

[0217]

R-3mの層状岩塩型の結晶構造では、(001)面に平行に陽イオンが配列している。これはCoO₂層と、リチウム層と、が(001)面と平行に交互に積層した構造であるということができる。そのためリチウムイオンの拡散経路も(001)面に平行に存在する。CoO₂層が比較的安定であるため、正極活物質粒子20の表面は(001)配向である方が安定である。(001)面には充放電におけるリチウムイオンの主な拡散経路は露出していない。

[0218]

一方、(001)配向以外の表面ではリチウムイオンの拡散経路が露出している。そのため(001)配向以外の表面及び表層部20aは、リチウムイオンの拡散経路を保つために重要な領域であると同時に、リチウムイオンが最初に脱離する領域であるため不安定になりやすい。そのため(001)配向以外の表面及び表層部20aを補強することが、正極活物質粒子20全体の結晶構造を保つために極めて重要である。よって正極活物質粒子20では、(001)配向以外の表面及びその表層部20aの添加元素の分布がたとえば図5B乃至図5Eのいずれかに示すような分布となっていることが好適である。

[0219]

不純物濃度の低い、高純度なLiCoO₂を作製した後に、添加元素を後から混合して加熱する製造方法では、主にリチウムイオンの拡散経路を介して添加元素が広がる。そのため(001)配向以外の表面及びその表層部20aの添加元素の分布を好ましい範囲にしやすい。

[0220]

なお添加元素として、必ずしもマグネシウム、フッ素、ニッケル、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、鉄、マンガン、クロム、ニオブ、ヒ素、亜鉛、ケイ素、硫黄、リン及びホウ素から選ばれた一は含まなくてもよい。

[0221]

たとえばマンガンを実質的に含まない正極活物質粒子20とすると、合成が比較的容易で取り扱いやすく、優れたサイクル特性を有するといった利点がある。そのため正極活物質粒子20に含まれるマンガンの重量はたとえば600ppm以下、より好ましくは100ppm以下であることが好ま

しい。

[0222]

《結晶粒界》

正極活物質粒子20が有する添加元素は、上記のような分布に加え、少なくとも一部の添加元素は結晶粒界及びその近傍に偏在していることがより好ましい。なお本明細書等において、偏在とはある領域における元素の濃度が他の領域と異なることをいう。偏析、析出、不均一、偏り、または濃度が高い箇所と濃度が低い箇所が混在する、と同義である。

[0223]

たとえば正極活物質粒子20の結晶粒界及びその近傍のマグネシウム濃度が、内部20bよりも高いことが好ましい。また結晶粒界及びその近傍のフッ素濃度も内部20bより高いことが好ましい。また結晶粒界及びその近傍のニッケル濃度も内部20bより高いことが好ましい。また結晶粒界及びその近傍のアルミニウム濃度も内部20bより高いことが好ましい。また結晶粒界及びその近傍のチタン濃度も内部20bより高いことが好ましい。

[0224]

結晶粒界は面欠陥の一つである。そのため粒子表面と同様不安定になりやすく結晶構造の変化が始まりやすい。そのため、結晶粒界及びその近傍の添加元素濃度が高ければ、結晶構造の変化をより効果的に抑制することができる。

[0225]

また、結晶粒界及びその近傍のマグネシウム濃度及びフッ素濃度が高い場合、正極活物質粒子20の結晶粒界に沿ってクラックが生じた場合でも、その後の加熱等により、クラックにより生じた表面の近傍でマグネシウム濃度及びフッ素濃度が高くなる。そのためクラックが生じた後の正極活物質においてもフッ化水素に対する耐食性を高めることができる。またクラックが生じた後の正極活物質においても電解液と正極活物質との副反応を抑制することができる。

[0226]

＜粒子径＞

正極活物質粒子20の粒子径は、大きすぎるとリチウムの拡散が難しくなる、集電体に塗工したときに活物質層の表面が粗くなりすぎる、等の問題がある。一方、小さすぎると、電解液との反応が過剰に進む等の問題点も生じる。

[0227]

正極活物質粒子20の粒子径は、例えばレーザ回折式粒度分布測定装置によって測定することができる。レーザ回折式粒度分布測定装置によって測定される正極活物質の粒子径として、1 μm 以上100 μm 以下が好ましく、さらに10 μm 未満のものと、10 μm 以上50 μm 以上のものが混在すると好ましい。

[0228]

また、実施の形態1のように、粒子径又はメディアン径(D50)の異なる粒子を混合して正極に用いると、電極密度を増大させることができ、エネルギー密度の高い二次電池とすることができ好ましい。相対的に粒子径又はメディアン径(D50)の小さい正極活物質粒子20は充放電レート特性が高いことが期待される。相対的に粒子径又はメディアン径(D50)の大きい正極活物質粒子20は、充放電サイクル特性が高く、放電容量を高く保てることが期待される。

[0229]

内部20bは、転位を含む欠陥の密度が少ないことが好ましい。内部20bの転位はたとえばTEMで観察することができる。転位を含む欠陥の密度が十分に低い場合、観察試料の特定の1 μ m四方に観察されない場合がある。なお転位とは結晶欠陥の一種であり、空孔欠陥とは異なるものである。

[0230]

また正極活物質は、XRDにより測定される結晶子サイズが大きいことが好ましい。換言すれば内部20bは結晶性が高いことが好ましい。結晶子サイズが大きいほど、後述するように Li_xCoO_2 中のxが小さい状態においてO3'型の結晶構造が保たれやすく、c軸長の収縮が抑制されやすい。またTEMにより観察される転位を含む欠陥が少ないほど、XRDにより測定される結晶子サイズは大きくなるため好ましい。

[0231]

結晶子サイズの算出には、たとえばBruker D8 ADVANCEを用い、X線源として $\text{Cu K}\alpha_1$ 線、 2θ は 15° 以上 90° 以下、increment 0.005、検出器をLYNXEY XE-Tとして取得した回折パターンと、コバルト酸リチウムの文献値としてICSD code. 172909を用いることができる。結晶構造解析ソフトウェアとしてDIFFRAC.TOPAS ver. 6を用いて解析を行うことができ、LVol-IBの値を結晶子サイズとして採用することが好ましい。なお算出されたPreferred Orientationが0.8未満の場合、サンプルの配向が強すぎるため結晶子サイズを求めるには適さない場合がある。

[0232]

結晶子サイズを算出する際のXRD測定は、正極活物質のみの状態で取得することが好ましいが、正極活物質に加えて集電体、バインダ及び導電材等を含む正極の状態で取得してもよい。ただし正極の状態では、作製工程における加圧等の影響で正極活物質が配向している可能性がある。配向が強いと結晶子サイズが正確に算出できない恐れがあるため、正極から正極活物質層を取出し、溶媒等を用いて正極活物質層中のバインダ等のある程度取り除いてから試料ホルダに充填する等の方法で取得することがより好ましい。また粉体サンプルであればシリコン無反射板上にグリースを塗布し、サンプルを付着させるといった方法もある。

[0233]

<結晶構造>

上述のような添加元素の分布に起因して、内部20bから、表面に向かって結晶構造が連続的に変化することが好ましい。または表層部20aと内部20bの結晶の配向が概略一致していることが好ましい。

[0234]

層状岩塩型の内部20bから、岩塩型の結晶構造、または岩塩型の結晶構造と層状岩塩型の結晶構造の両方を有する表面及び表層部20aに向かって、結晶構造が連続的に変化することが好ましい。または岩塩型の結晶構造、または岩塩型の結晶構造と層状岩塩型の結晶構造の両方を有する表層部20aと、層状岩塩型の内部20bの結晶の配向が概略一致していることが好ましい。

[0235]

なお本明細書等において、空間群 $R-3m$ に帰属する層状岩塩型の結晶構造とは、陽イオンと陰イオンが交互に配列する岩塩型のイオン配列を有し、コバルトとリチウムが規則配列して二次元平面を形成するため、リチウムの二次元的拡散が可能である結晶構造をいう。なお陽イオンまたは陰イオンの欠損等の欠陥があってもよい。また、層状岩塩型結晶構造は、厳密に言えば、岩塩型結晶の格子が

歪んだ構造となっている場合があり、岩塩型の結晶構造より対称性が低いことがある。

[0236]

また岩塩型の結晶構造とは、空間群 $Fm-3m$ をはじめとする立方晶系の結晶構造を有し、陽イオンと陰イオンが交互に配列している構造をいう。なお陽イオンまたは陰イオンの欠損があってもよい。

[0237]

また層状岩塩型の結晶構造と岩塩型の結晶構造の両方を有することは、電子回折、TEM像、断面STEM像等によって判断することができる。

[0238]

岩塩型の結晶構造は陽イオンのサイトに区別がないが、層状岩塩型の結晶構造は陽イオンのサイトが2種あり、1つはリチウムが大半を占有し、もう1つはコバルトが占有する。陽イオンの二次元平面と陰イオンの二次元平面とが交互に配列する積層構造は、岩塩型の結晶構造も層状岩塩型の結晶構造も同じである。この二次元平面を形成する結晶面に対応する電子回折パターンの輝点の中で、中心のスポット（透過斑点）を原点 000 とした際、中心のスポットに最も近い輝点は、理想的な状態の岩塩型の結晶構造ではたとえば (111) 面、層状岩塩型の結晶構造ではたとえば (003) 面になる。たとえば岩塩型の結晶構造である MgO と層状岩塩型の結晶構造である $LiCoO_2$ の電子回折パターンを比較する場合、 $LiCoO_2$ の (003) 面の輝点間の距離は、 MgO の (111) 面の輝点間の距離のおよそ半分程度の距離に観察される。そのため分析領域に、たとえば岩塩型の結晶構造である MgO と層状岩塩型の結晶構造である $LiCoO_2$ の2相を有する場合、電子回折パターンでは、強い輝度の輝点と、弱い輝度の輝点とが交互に配列する面方位が存在する。岩塩型の結晶構造と層状岩塩型の結晶構造で共通する輝点は強い輝度となり、層状岩塩型の結晶構造のみで生じる輝点は弱い輝度となる。

[0239]

また断面STEM像等では、層状岩塩型の結晶構造を c 軸に垂直な方向から観察したとき、強い輝度で観察される層と、弱い輝度で観察される層が交互に観察される。岩塩型の結晶構造は陽イオンのサイトに区別がないためこのような特徴はみられない。岩塩型の結晶構造と層状岩塩型の結晶構造の両方を有する場合、特定の結晶方位から観察すると、断面STEM像等では強い輝度で観察される層と、弱い輝度で観察される層が交互に観察され、さらに弱い輝度の層、すなわちリチウム層の一部にリチウムより原子番号の大きい金属が存在する。

[0240]

層状岩塩型の結晶構造、及び岩塩型の結晶構造の陰イオンは立方最密充填構造（面心立方格子構造）をとる。後述する $O3'$ 型の結晶構造及び単斜晶 $O1(15)$ 型の結晶構造も、陰イオンは立方最密充填構造をとると推定される。そのため層状岩塩型の結晶構造と岩塩型の結晶構造が接するとき、陰イオンにより構成される立方最密充填構造の向きが揃う結晶面が存在する。

[0241]

または、以下のように説明することもできる。立方晶の結晶構造の $\{111\}$ 面における陰イオンは三角格子を有する。層状岩塩型の結晶構造は空間群 $R-3m$ であって、菱面体構造であるが、構造の理解を容易にするため一般に複合六方格子で表現され、層状岩塩型の結晶構造 (0001) 面は六角格子を有する。立方晶 $\{111\}$ 面の三角格子は、層状岩塩型の結晶構造 (0001) 面の六角格子と同様の原子配列を有する。両者の格子が整合性を持つことを、立方最密充填構造の向きが揃うということができる。

[0242]

ただし、層状岩塩型の結晶構造及びO3'型の結晶構造の空間群はR-3mであり、岩塩型の結晶構造の空間群Fm-3m（一般的な岩塩型の結晶構造の空間群）とは異なるため、上記の条件を満たす結晶面のミラー指数は層状岩塩型の結晶構造及びO3'型の結晶構造と、岩塩型の結晶構造では異なる。本明細書では、層状岩塩型の結晶構造、O3'型の結晶構造及び岩塩型の結晶構造において、陰イオンにより構成される立方最密充填構造の向きが揃うとき、結晶の配向が概略一致する、と言う場合がある。また、結晶の配向が概略一致するような三次元的な構造上の類似性を有すること、または結晶学的に同じ配向であることをトポタキシ（topotaxy）という。

[0243]

二つの領域の結晶の配向が概略一致することは、TEM像、STEM像、HAADF-STEM（High-angle Annular Dark Field Scanning TEM、高角散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡）像、ABF-STEM（Annular Bright-Field Scanning Transmission Electron Microscope、環状明視野走査透過電子顕微鏡）像、電子回折パターン、等から判断することができる。またTEM像のFFTパターン、及びSTEM像等のFFTパターンによっても判断することができる。さらにXRD、中性子線回折等も判断の材料にすることができる。

[0244]

図6に、層状岩塩型の結晶構造LRSと岩塩型の結晶構造RSの配向が概略一致しているTEM像の例を示す。TEM像、STEM像、HAADF-STEM像、ABF-STEM像等では、結晶構造を反映した像が得られる。

[0245]

たとえばTEMの高分解能像等では、結晶面に由来するコントラストが得られる。電子線の回折及び干渉によって、たとえば層状岩塩型の結晶構造の複合六方格子のc軸と垂直に電子線が入射した場合、(0003)面に由来するコントラストが明るい帯（明るいストリップ）と暗い帯（暗いストリップ）の繰り返しとして得られる。そのためTEM像において明線と暗線の繰り返しが観察され、明線同士（たとえば図6に示すL_{RS}とL_{LRS}）の角度が5度以下、または2.5度以下である場合、結晶面が概略一致している、すなわち結晶の配向が概略一致していると判断することができる。同様に、暗線同士の角度が5度以下、または2.5度以下である場合も、結晶の配向が概略一致していると判断することができる。

[0246]

またHAADF-STEM像では、原子番号に比例したコントラストが得られ、原子番号が大きい元素ほど明るく観察される。たとえば空間群R-3mに属する層状岩塩型のコバルト酸リチウムの場合、コバルト（原子番号27）が最も原子番号が大きいため、コバルト原子の位置で電子線が強く散乱され、コバルト原子の配列が明線もしくは強い輝度の点の配列として観察される。そのため層状岩塩型の結晶構造を有するコバルト酸リチウムをc軸と垂直に観察した場合、c軸と垂直にコバルト原子の配列が明線もしくは強い輝度の点の配列として観察され、リチウム原子、酸素原子の配列は暗線もしくは輝度の低い領域として観察される。コバルト酸リチウムの添加元素としてフッ素（原子番号9）及びマグネシウム（原子番号12）を有する場合も同様である。

[0247]

そのためHAADF-STEM像において、結晶構造の異なる二つの領域で明線と暗線の繰り返し

が観察され、明線同士の角度が5度以下、または2.5度以下である場合、原子の配列が概略一致している、すなわち結晶の配向が概略一致していると判断することができる。同様に、暗線同士の角度が5度以下、または2.5度以下である場合も、結晶の配向が概略一致していると判断することができる。

[0248]

なおABF-STEMでは原子番号が小さい元素ほど明るく観察されるが、原子番号に応じたコントラストが得られる点ではHAADF-STEMと同様であるため、HAADF-STEM像と同様に結晶の配向を判断することができる。

[0249]

図7Aに層状岩塩型の結晶構造LR Sと岩塩型の結晶構造RSの配向が概略一致しているSTEM像の例を示す。岩塩型の結晶構造RSの領域のFFTパターンを図7Bに、層状岩塩型の結晶構造LR Sの領域のFFTパターンを図7Cに示す。図7B及び図7Cの左に組成、JCPDSのカードナンバー、及びJCPDSのカードナンバーから計算されるd値及び角度を示す。右に実測値を示す。Oを付したスポットは0次回折である。

[0250]

図7BでAを付したスポットは立方晶の11-1反射に由来するものである。図7CでAを付したスポットは層状岩塩型の0003反射に由来するものである。図7B及び図7Cから、立方晶の11-1反射の方位と、層状岩塩型の結晶構造の0003反射の方位と、が概略一致していることがわかる。すなわち図7BのAOを通る直線と、図7CのAOを通る直線と、が概略平行であることがわかる。ここでいう概略一致及び概略平行とは、角度が5度以下、または2.5度以下であることをいう。

[0251]

このようにFFTパターン及び電子回折パターンでは、層状岩塩型の結晶構造と岩塩型の結晶構造の配向が概略一致していると、層状岩塩型の結晶構造の〈0003〉方位と、岩塩型の結晶構造の〈11-1〉方位と、が概略一致する場合がある。このとき、これらの逆格子点はスポット状であること、つまり他の逆格子点と連続していないことが好ましい。逆格子点がスポット状で、他の逆格子点と連続していないことは、結晶性が高いことを意味する。

[0252]

また、上述のように立方晶の11-1反射の方位と、層状岩塩型の結晶構造の0003反射の方位と、が概略一致している場合、電子線の入射方位によっては、層状岩塩型の結晶構造の0003反射の方位とは異なる逆格子空間上に、層状岩塩型の結晶構造の0003反射由来ではないスポットが観測されることがある。例えば図7CでBを付したスポットは、層状岩塩型の結晶構造の1014反射に由来するものである。これは、層状岩塩型の結晶構造の0003反射由来の逆格子点（図7CのA）の方位から、52°以上56°以下の角度であり（すなわち∠AOBが52°以上56°以下であり）、d値が0.19nm以上0.21nm以下の箇所に観測されることがある。なおこの指数は一例であり、必ずしもこれに一致している必要は無い。例えば、0003と1014と等価な逆格子点でも良い。

[0253]

同様に立方晶の11-1反射が観測された方位とは別の逆格子空間上に、立方晶の11-1反射由来ではないスポットが観測されることがある。例えば、図7BでBを付したスポットは、立方晶の200反射に由来するものである。これは、立方晶の11-1由来の反射（図7BのA）の方位から、

54°以上56°以下の角度である（すなわち $\angle AOB$ が54°以上56°以下である）箇所回折スポットが観測されることがある。なおこの指数は一例であり、必ずしもこれに一致している必要はない。例えば、立方晶の11-1と200と等価な逆格子点でも良い。

[0254]

なお、コバルト酸リチウムをはじめとする層状岩塩型の結晶構造の正極活物質は、(0003)面及びこれと等価な面、並びに(10-14)面及びこれと等価な面が結晶面として現れやすいことが知られている。そのため例えば(0003)面をTEM等で観察する場合は、まず正極活物質の形状をSEM等で(0003)面と予想される結晶面が観察される正極活物質粒子を選び、たとえばTEM等において電子線が[12-10]入射として(0003)面を観察できるように、当該正極活物質粒子をFIB(Focused Ion Beam)等で薄片加工すると好ましい。結晶の配向の一致について判断したいときは、層状岩塩型の結晶構造の(0003)面が観察しやすいよう薄片化することが好ましい。

[0255]

<結晶構造の変化>

図8乃至図12を用いて、 Li_xCoO_2 中の x の変化に伴う結晶構造の変化について説明する。具体的には図9に示す従来の正極活物質と、図8に示す本発明の一態様の正極活物質を比較しながら説明する。なお従来の正極活物質とは、特に添加元素を有さないコバルト酸リチウムである。

[0256]

《 Li_xCoO_2 中の x が1のとき》

図8に示す本発明の一態様の正極活物質は、放電状態、つまり Li_xCoO_2 中の $x=1$ の場合に、空間群 $R-3m$ に帰属する層状岩塩型の結晶構造を有する。図9に示す正極活物質も同様であり、 Li_xCoO_2 中の $x=1$ の場合に、空間群 $R-3m$ に帰属する層状岩塩型の結晶構造を有する。そこで図8及び図9において、 Li_xCoO_2 中の $x=1$ のときの層状岩塩型の結晶構造に $R-3m \quad O3$ を付す。 $R-3m \quad O3$ は、格子定数が $a=2.81610 \times 10^{-10}$ (m)、 $b=2.81610 \times 10^{-10}$ (m)、 $c=14.05360 \times 10^{-10}$ (m)、 $\alpha=90.0000$ 、 $\beta=90.0000$ 、 $\gamma=120.0000$ であり、ユニットセルにおけるリチウム、コバルト及び酸素の座標が、 $Li(0, 0, 0)$ 、 $Co(0, 0, 0.5)$ 、 $O(0, 0, 0.23951)$ である。図8及び図9において、リチウムが全てのリチウムサイトに等しい確率で存在するように示したが、これに限らない。一部のリチウムサイトに偏って存在していてもよい。リチウムの分布は、たとえば中性子線回折により分析することができる。

[0257]

層状岩塩型の結晶構造を有する正極活物質は、放電容量が高く、二次元的なリチウムイオンの拡散経路を有しリチウムイオンの挿入脱離反応に適している。そのため特に、正極活物質の体積の大半を占める内部20bが層状岩塩型の結晶構造を有することが好ましい。

[0258]

《 Li_xCoO_2 中の x が小さい状態》

図8に示す本発明の一態様の正極活物質は、上述のような添加元素を有することに起因して、 Li_xCoO_2 中の x が小さい状態での結晶構造が、図9に示す従来の正極活物質と異なる。なおここで x が小さいとは、 $0.1 < x \leq 0.24$ をいうこととする。

[0259]

はじめに、図9に示す従来のコバルト酸リチウムは $x = 0.5$ 程度のとき、リチウムの対称性が高まり、単斜晶系の空間群 $P2/m$ に帰属する結晶構造を有することが知られている。この構造はユニットセル中に CoO_2 層が1層存在する。そのためO1型、または単斜晶O1型と呼ぶ場合がある。

[0260]

図9に示す従来のコバルト酸リチウムは $x = 0$ のとき、三方晶系の空間群 $P-3m1$ の結晶構造を有し、やはりユニットセル中に CoO_2 層が1層存在する。そのためこの結晶構造を、O1型、または三方晶O1型と呼ぶ場合がある。また三方晶を複合六方格子に変換し、六方晶O1型と呼ぶ場合もある。

[0261]

図9に示す従来のコバルト酸リチウムは $x = 0.12$ 程度のとき、空間群 $R-3m$ の結晶構造を有する。この構造は、三方晶O1型のような CoO_2 の構造と、 $R-3m$ O3のような $LiCoO_2$ の構造と、が交互に積層された構造ともいえる。そのためこの結晶構造を、H1-3型結晶構造と呼ぶ場合がある。H1-3型結晶構造のユニットセルでは、ユニットセルあたりのコバルト原子の数が他の構造の2倍となる。しかし図9をはじめ本明細書では、他の結晶構造と比較しやすくするためH1-3型結晶構造の c 軸をユニットセルの $1/2$ にした図で示すこととする。また、実際のリチウムの挿入脱離が正極活物質内で均一に生じるとは限らず、リチウムの濃度がまだらになりうるため、実験的には $x = 0.25$ 程度からH1-3型結晶構造が観測される。

[0262]

H1-3型結晶構造は一例として、ユニットセルにおけるコバルトと酸素の座標を、 $Co(0, 0, 0.42150 \pm 0.00016)$ 、 $O1(0, 0, 0.27671 \pm 0.00045)$ 、 $O2(0, 0, 0.11535 \pm 0.00045)$ と表すことができる。O1及びO2はそれぞれ酸素原子である。

[0263]

正極活物質が有する結晶構造をいずれのユニットセルを用いて表すべきかは、例えばXRDパターンのリートベルト解析により判断することができる。この場合はGOF (goodness of fit) の値が小さくなるユニットセルを採用する。

[0264]

Li_xCoO_2 中の x が0.24以下になるような充電と、放電とを繰り返すと、図9に示す従来のコバルト酸リチウムはH1-3型結晶構造と、放電状態の $R-3m$ O3の構造と、の間で結晶構造の変化（つまり非平衡な相変化）を繰り返すことになる。しかしながら、これらの2つの結晶構造は、図9に点線及び矢印で示すように、 CoO_2 層のずれが大きい。このようなダイナミックな構造変化は、結晶構造の安定性に悪影響を与えうる。

[0265]

さらにこれらの2つの結晶構造は体積の差も大きい。具体的な体積差の値は後述する。

[0266]

加えて、H1-3型結晶構造が有する、三方晶O1型のように CoO_2 層が連続した構造は不安定である可能性が高い。

[0267]

そのため、 x が0.24以下になるような充電と、放電とを繰り返すと従来のコバルト酸リチウムの結晶構造は崩れていく。結晶構造の崩れが、サイクル特性の悪化を引き起こす。これは、結晶構造が

崩れることで、リチウムが安定して存在できるサイトが減少し、またリチウムの挿入脱離が難しくなるためである。

[0268]

一方図8に示す本発明の一態様の正極活物質では、 Li_xCoO_2 中の x が1の放電状態と、 x が0.24以下の状態における結晶構造の変化が従来の正極活物質よりも少ない。より具体的には、 x が1の状態と、 x が0.24以下の状態における CoO_2 層のずれを小さくすることができる。またコバルト原子あたりで比較した場合の体積の変化を小さくすることができる。よって、本発明の一態様の正極活物質は、 x が0.24以下になるような充電と、放電とを繰り返しても結晶構造が崩れにくく、優れたサイクル特性を実現することができる。また、本発明の一態様の正極活物質は、 Li_xCoO_2 中の x が0.24以下の状態において従来の正極活物質よりも安定な結晶構造を取りうるため、二次電池の安全性がより向上し好ましい。

[0269]

図8に示す本発明の一態様の正極活物質において、 Li_xCoO_2 中の x が1、0.2程度及び0.15程度のときの結晶構造を示す。正極活物質粒子20は $x=1$ のとき、従来のコバルト酸リチウムと同じ $R-3m$ $\text{O}3$ の結晶構造を有する。しかし正極活物質粒子20は、従来のコバルト酸リチウムが $H1-3$ 型結晶構造となるような x が0.24以下、たとえば0.2程度及び0.15程度のとき、これと異なる構造の結晶を有する。

[0270]

図8に示す本発明の一態様の正極活物質において、コバルト酸リチウムは $x=0.2$ 程度のとき、三方晶系の空間群 $R-3m$ に帰属される結晶構造を有する。これは CoO_2 層の対称性が $\text{O}3$ と同じである。よって、この結晶構造を $\text{O}3'$ 型結晶構造と呼ぶこととする。図8に $R-3m$ $\text{O}3'$ を付してこの結晶構造を示す。

[0271]

$\text{O}3'$ 型の結晶構造は、ユニットセルにおけるコバルトと酸素の座標を、 Co (0, 0, 0.5)、 O (0, 0, x)、 $0.20 \leq x \leq 0.25$ の範囲内で示すことができる。またユニットセルの格子定数は、 a 軸は $2.797 \leq a \leq 2.837$ (Å) が好ましく、 $2.807 \leq a \leq 2.827$ (Å) がより好ましく、代表的には $a=2.817$ (Å) である。 c 軸は $13.681 \leq c \leq 13.881$ (Å) が好ましく、 $13.751 \leq c \leq 13.811$ (Å) がより好ましく、代表的には $c=13.781$ (Å) である。

[0272]

また図8に示す本発明の一態様の正極活物質において、コバルト酸リチウムは $x=0.15$ 程度のとき、単斜晶系の空間群 $P2/m$ に帰属される結晶構造を有する場合がある。これはユニットセル中に CoO_2 層が1層存在する。またこのとき正極活物質粒子20中に存在するリチウムは放電状態の15原子%程度である。よってこの結晶構造を単斜晶 $\text{O}1(15)$ 型結晶構造と呼ぶこととする。図8に $P2/m$ 単斜晶 $\text{O}1(15)$ を付してこの結晶構造を示す。

[0273]

単斜晶 $\text{O}1(15)$ 型の結晶構造は、ユニットセルにおけるコバルトと酸素の座標を、
 $\text{Co}1$ (0.5, 0, 0.5)、
 $\text{Co}2$ (0, 0.5, 0.5)、
 $\text{O}1$ ($X_{\text{O}1}$, 0, $Z_{\text{O}1}$)、

$0.23 \leq X_{O1} \leq 0.24$ 、 $0.61 \leq Z_{O1} \leq 0.65$ 、
 $O2 (X_{O2}, 0.5, Z_{O2})$ 、
 $0.75 \leq X_{O2} \leq 0.78$ 、 $0.68 \leq Z_{O2} \leq 0.71$ 、の範囲内で示することができる。またユニ
 ットセルの格子定数は、
 $a = 4.880 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 、
 $b = 2.817 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 、
 $c = 4.839 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 、
 $\alpha = 90^\circ$ 、
 $\beta = 109.6 \pm 0.1^\circ$ 、
 $\gamma = 90^\circ$ である。

[0274]

なおこの結晶構造は、ある程度の誤差を許容すれば空間群 $R-3m$ でも格子定数を示すことが可能
 である。この場合のユニットセルにおけるコバルトと酸素の座標は、

$Co (0, 0, 0.5)$ 、
 $O (0, 0, Z_O)$ 、
 $0.21 \leq Z_O \leq 0.23$ 、の範囲内で示することができる。

またユニットセルの格子定数は、

$a = 2.817 \pm 0.02 \text{ \AA}$ 、
 $c = 13.68 \pm 0.1 \text{ \AA}$ である。

[0275]

$O3'$ 型の結晶構造及び単斜晶 $O1 (15)$ 型の結晶構造のいずれも、コバルト、ニッケル、マグ
 ネシウム等のイオンが酸素6配位位置を占める。なおリチウム及びマグネシウムなどの軽元素は酸
 素4配位位置を占める場合がありうる。

[0276]

図8中に点線で示すように、放電状態の $R-3m \ O3$ と、 $O3'$ 型の結晶構造及び単斜晶 $O1 (15)$ 型の結晶構造とでは CoO_2 層のずれがほとんどない。

[0277]

下表に、放電状態の $R-3m \ O3$ と、 $O3'$ 型の結晶構造、単斜晶 $O1 (15)$ 型の結晶構造、 H
 $1-3$ 型及び三方晶 $O1$ のコバルト原子1つあたりの体積の差を示す。算出に用いた各結晶構造の
 格子定数は、放電状態の $R-3m \ O3$ 及び三方晶 $O1$ については文献値を参照することができる
 (ICSD coll. code. 172909及び88721)。 $O3'$ 型の結晶構造、単斜晶 $O1 (15)$ 型の結晶構造についてはXRDの実験値から算出することができる。

[0278]

[表1]

結晶構造	格子定数				ユニット セルの 体積 ($\text{\AA}^3$)	Co1個 当たりの 体積 ($\text{\AA}^3$)	体積 変化率(%)
	a ($\text{\AA}$)	b ($\text{\AA}$)	c ($\text{\AA}$)	$\beta (^{\circ})$			
R-3m O3 (LiCoO_2)	2.8156	2.8156	14.0542	90	96.49	32.16	-
O3'	2.818	2.818	13.78	90	94.76	31.59	1.8
単斜晶O1(15)	4.881	2.817	4.839	109.6	62.69	31.35	2.5
H1-3	2.82	2.82	26.92	90	185.4	30.90	3.9
三方晶O1 ($\text{CoO}_{1.92}$)	2.8048	2.8048	4.2509	90	28.96	28.96	10.0

[0279]

上表のコバルト1個当たりの体積を用いて、同数のコバルト原子あたりで比較した場合、H1-3型結晶構造と放電状態のR-3m O3型結晶構造の体積の差を求めることができる。上表の体積変化率(%)に示すが、分母を放電状態のR-3m O3型結晶構造としたとき、体積の差は3.9%となった。つまり当該体積の差は3.5%を超え、非常に大きいことがわかる。

[0280]

上表のコバルト1個当たりの体積を用いて、同数のコバルト原子あたりで比較した場合、放電状態のR-3m O3と、O3'型結晶構造の体積の差を求めることができる。上表の体積変化率(%)に示すが、分母を放電状態のR-3m O3型結晶構造としたとき、体積の差は1.8%となった。つまり当該体積の差は、2.5%以下、より詳細には2.2%以下であり、非常に小さいことがわかる。

[0281]

上表のコバルト1個当たりの体積を用いて、同数のコバルト原子あたりで比較した場合、放電状態のR-3m O3と、単斜晶O1(15)型結晶構造の体積の差を求めることができる。上表の体積変化率(%)に示すが、分母を放電状態のR-3m O3型結晶構造としたとき、体積の差は2.5%となった。つまり当該体積の差は、3.3%以下、より詳細には3.0%以下であり、非常に小さいことがわかる。

[0282]

このように本発明の一態様の正極活物質では、 Li_xCoO_2 中の x が小さいとき、つまり多くのリチウムが脱離したときの結晶構造の変化が、従来の正極活物質よりも抑制されている。また同数のコバルト原子あたりで比較した場合の体積の変化も抑制されている。そのため正極活物質は、 x が0.24以下になるような充電と、放電とを繰り返しても結晶構造が崩れにくい。そのため、正極活物質は充放電サイクルにおける充放電容量の低下が抑制される。また従来の正極活物質よりも多くのリチウムを安定して利用できるため、正極活物質は重量あたり及び体積あたりの放電容量が大きい。そのため正極活物質を用いることで、重量あたり及び体積あたりの放電容量の高い二次電池を作製できる。

[0283]

なお本発明の一態様の正極活物質は、 Li_xCoO_2 中の x が0.15以上0.24以下のときO3'型の結晶構造を有する場合があることが確認され、 x が0.24を超えて0.27以下でもO3'型の結晶構造を有すると推定されている。また Li_xCoO_2 中の x が0.1を超えて0.2以下、代表

的には x が0.15以上0.17以下のとき単斜晶 $O1(15)$ 型の結晶構造を有する場合があることが確認されている。しかし結晶構造は Li_xCoO_2 中の x だけでなく充放電サイクル数、充放電電流、温度、電解質等の影響を受けるため、必ずしも上記の x の範囲に限定されない。

[0284]

そのため本発明の一態様の正極活物質は Li_xCoO_2 中の x が0.1を超えて0.24以下のとき、 $O3'$ 型のみを有してもよいし、単斜晶 $O1(15)$ 型のみを有してもよいし、両方の結晶構造を有してもよい。また本発明の一態様の正極活物質は内部 $20b$ の粒子のすべてが $O3'$ 型及び／または単斜晶 $O1(15)$ 型の結晶構造でなくてもよい。他の結晶構造を含んでいてもよいし、一部が非晶質であってもよい。

[0285]

また Li_xCoO_2 中の x が小さい状態にするには、一般的には高い充電電圧で充電する必要がある。そのため Li_xCoO_2 中の x が小さい状態を、高い充電電圧で充電した状態と言い換えることができる。本発明の一態様の正極活物質は、高い充電電圧、たとえば $25^{\circ}C$ において4.6V以上の電圧で充電しても、 $R-3m-O3$ の対称性を有する結晶構造を保持できるため好ましい、と言い換えることができる。たとえば $25^{\circ}C$ の環境で、リチウム金属の電位を基準として4.6V以上の電圧で、定電流充電及び定電圧充電(CCCV充電)すると、従来の正極活物質では $H1-3$ 型結晶構造が現れる。そのためリチウム金属の電位を基準として4.6V以上の充電電圧は高い充電電圧ということができる。本明細書等において、特に言及しない場合、充電電圧はリチウム金属の電位を基準として表すとする。

[0286]

なお、二次電池において例えば負極活物質として黒鉛を用いる場合、上記よりも黒鉛の電位の分だけ二次電池の電圧が低下する。黒鉛の電位はリチウム金属の電位を基準として0.05V乃至0.2V程度である。そのため負極活物質として黒鉛を用いた二次電池の場合は、上記の電圧から黒鉛の電位を差し引いた電圧のとき同様の結晶構造を有する。

[0287]

<分析方法>

ある正極活物質が、 Li_xCoO_2 中の x が小さいとき $O3'$ 型及び／または単斜晶 $O1(15)$ 型の結晶構造を有する本発明の一態様の正極活物質であるか否かは、 Li_xCoO_2 中の x が小さい正極活物質を有する正極を、XRD、電子回折、中性子線回折、電子スピン共鳴(Electron Spin Resonance: ESR)、核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance: NMR)等を用いて解析することで判断できる。

[0288]

特にXRDは、正極活物質が有するコバルト等の遷移金属の対称性を高分解能で解析できる、結晶性の高さ及び結晶の配向性を比較できる、格子の周期性歪み及び結晶子サイズの解析ができる、二次電池を解体して得た正極をそのまま測定しても十分な精度を得られる、等の点で好ましい。

[0289]

なお粉末XRDで結晶子サイズを解析する場合、加圧等による配向の影響を除いて測定することが好ましい。たとえば二次電池を解体して得た正極から正極活物質を取り出し、粉末サンプルとしてから測定することが好ましい。

[0290]

また本発明の一態様の正極活物質でも、 x が0.1以下など小さすぎる場合、または充電電圧が4.9 Vを超えるような条件ではH1-3型または三方晶O1型の結晶構造が生じる場合もある。ただし、 x が小さい状態の正極活物質は、大気に触れると結晶構造の変化を起こす場合がある。例えばO3'型及び単斜晶O1(15)型の結晶構造からH1-3型結晶構造に変化する場合がある。そのため、結晶構造の分析に供するサンプルはすべてアルゴン雰囲気等の不活性雰囲気でハンドリングすることが好ましい。

[0291]

《充電対象のコインセル》

ある複合酸化物が、本発明の一態様の正極活物質であるか否かを判断するための充電は、例えば対極リチウムでコインセル(CR2032タイプ、直径20mm高さ3.2mm)を作製して充電することができる。二次電池から取り出した正極を用いてコインセルを作製することも可能である。つまり正極には、正極活物質、導電材及びバインダを混合したスラリーを、アルミニウム箔の正極集電体に塗工されたものを用いる。

[0292]

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

[0293]

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

[0294]

セパレータには厚さ25μmのポリプロピレン多孔質フィルムを用いることができる。

[0295]

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

[0296]

上記条件で作製したコインセルを、任意の電圧(たとえば4.5V、4.55V、4.6V、4.65V、4.7V、4.75Vまたは4.8V)で充電する。任意の電圧で十分に時間をかけて充電できれば充電方法は特に限定されない。たとえば定電流定電圧(CCCV)で充電する場合、CC充電における電流は、20mA/g以上100mA/g以下で行うことができる。CV充電は正極活物質重量あたり2mA/g以上10mA/g以下の電流として終了することができる。正極活物質の相変化を観測するためには、このような小さい電流値で充電を行うことが望ましい。一方で長時間CV充電を行っても電流が2mA/g以上10mA/g以下とならない場合、正極活物質の充電ではなく電解液の分解に電流が消費されていると考えられるため、開始から十分な時間が経過した時点でCV充電を終了してもよい。このときの十分な時間とは、たとえば1.5時間以上3時間以下とすることができる。温度は25℃または45℃とする。このようにして充電した後に、コインセルをアルゴン雰囲気のグローブボックス中で解体して正極を取り出せば、任意の充電容量の正極活物質を得られる。この後に各種分析を行う際、外界成分との反応を抑制するため、アルゴン雰囲気で密封することが好ましい。例えばXRDは、アルゴン雰囲気の密閉容器内に封入して行うことができる。また

充電完了後、速やかに正極を取り出し分析に供することが好ましい。具体的には充電完了後 1 時間以内が好ましく、30 分以内がより好ましい。

[0297]

《XRD》

XRD の装置及び条件は特に限定されない。また結晶構造の解析用ソフトウェアについても特に限定されない。精度の高い装置、条件及びそれに対応したソフトウェアを用いるとより正確に結晶構造解析を行うことができ好ましい。たとえば下記のような装置、条件及び解析用ソフトウェアで測定及び解析を行うことができる。

XRD 装置 : Bruker AXS 社製、D8 ADVANCE

X 線源 : $\text{CuK}\alpha_1$ 線

出力 : 40 kV、40 mA

発散角 : Div. Slit、 0.5°

検出器 : Lynx Eye

スキャン方式 : $2\theta/\theta$ 連続スキャン

測定範囲 (2θ) : 15° 以上 90° 以下

ステップ幅 (2θ) : 0.01° 設定

計数時間 : 1 秒間/ステップ

試料台回転 : 15 rpm

得られた XRD パターンについて、解析ソフトウェア DIFFRAC. EVA 等を用いてバックグラウンドと $\text{CuK}\alpha_2$ 線のピークを除去することができる。

[0298]

O3' 型の結晶構造と、単斜晶 O1 (15) 型の結晶構造と、H1-3 型結晶構造のモデルから計算される、 $\text{CuK}\alpha_1$ 線による理想的な粉末 XRD パターンを図 10、図 11、図 12A 及び図 12B に示す。また比較のため Li_xCoO_2 中の $x=1$ の LiCoO_2 (O3) と、 $x=0$ の三方晶 O1 の結晶構造から計算される理想的な XRD パターンも示す。図 12A 及び図 12B は、O3' 型結晶構造、単斜晶 O1 (15) 型結晶構造と H1-3 型結晶構造の XRD パターンを併記したものであり、図 12A は 2θ の範囲が 18° 以上 21° 以下の領域、図 12B は 2θ の範囲が 42° 以上 46° 以下の領域について拡大したものである。なお、 LiCoO_2 (O3) 及び CoO_2 (O1) のパターンは ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) より入手した結晶構造情報から Materials Studio (BIOVIA) のモジュールの一つである、Reflex Powder Diffraction を用いて作成した。 2θ の範囲は 15° から 75° とし、Step size = 0.01 、波長 $\lambda_1 = 1.540562 \times 10^{-10} \text{m}$ 、 λ_2 は設定なし、Monochromator は single とした。O3' 型及び単斜晶 O1 (15) 型の結晶構造のパターンは正極活物質の XRD パターンから結晶構造を推定し、TOPAS ver. 3 (Bruker 社製結晶構造解析ソフトウェア) を用いてフィッティングし、他と同様に XRD パターンを作成した。

[0299]

図 10、図 12A 及び図 12B に示すように、O3' 型の結晶構造では、 2θ が 19.13° 以上 19.37° 未満の範囲、及び 2θ が 45.37° 以上 45.57° 未満の範囲に回折ピークが出現する。

[0300]

また単斜晶O1(15)型の結晶構造では、 2θ が 19.37° 以上 19.57° 以下の範囲、及び 2θ が 45.57° 以上 45.67° 以下の範囲に回折ピークが出現する。

[0301]

しかし図11、図12A及び図12Bに示すように、H1-3型結晶構造及び三方晶O1ではこれらの位置に回折ピークは出現しない。そのため、 Li_xCoO_2 中の x が小さい状態で 19.13° 以上 19.37° 未満及び／または 19.37° 以上 19.57° 以下、並びに 45.37° 以上 45.57° 未満及び／または 45.57° 以上 45.67° 以下に回折ピークが出現することは、本発明の一態様の正極活物質の特徴であるといえる。

[0302]

これは、本発明の一態様の正極活物質では $x=1$ と、 $x\leq 0.24$ の結晶構造で、XRDの回折ピークが出現する位置が近いということもできる。より具体的には、 $x=1$ と、 $x\leq 0.24$ の結晶構造の主な回折ピークのうち 2θ が 42° 以上 46° 以下に出現する回折ピークについて、 2θ の差が、 0.7° 以下、より好ましくは 0.5° 以下であるといえることができる。

[0303]

なお、本発明の一態様の正極活物質のXRDパターンについてリートベルト解析を行ったとき、O3'型及び／または単斜晶O1(15)型の結晶構造が50%以上であることが好ましく、60%以上であることがより好ましく、66%以上であることがさらに好ましい。O3'型及び／または単斜晶O1(15)型の結晶構造が50%以上、より好ましくは60%以上、さらに好ましくは66%以上あれば、十分にサイクル特性に優れた正極活物質とすることができる。

[0304]

また、同様にリートベルト解析を行ったとき、H1-3型及びO1型結晶構造が50%以下であることが好ましい。または34%以下であることが好ましい。または実質的に観測されないことがより好ましい。

[0305]

また、測定開始から100サイクル以上の充放電を経ても、リートベルト解析を行ったときO3'型及び／または単斜晶O1(15)型の結晶構造が35%以上であることが好ましく、40%以上であることがより好ましく、43%以上であることがさらに好ましい。

[0306]

またXRDパターンにおける回折ピークの鋭さは結晶性の高さを示す。そのため、充電後の各回折ピークは鋭い、すなわち半値全幅が狭い方が好ましい。たとえば半値全幅が狭い方が好ましい。半値全幅は、同じ結晶相から生じた回折ピークでも、XRDの測定条件及び 2θ の値によっても異なる。上述した測定条件の場合は、 $2\theta=43^\circ$ 以上 46° 以下に観測される回折ピークにおいて、半値全幅は例えば 0.2° 以下が好ましく、 0.15° 以下がより好ましく、 0.12° 以下がさらに好ましい。なお必ずしも全ての回折ピークがこの要件を満たしていなくてもよい。一部の回折ピークがこの要件を満たせば、その結晶相の結晶性が高いことがいえる。このような高い結晶性は、十分に充電後の結晶構造の安定化に寄与する。

[0307]

また、本発明の一態様の正極活物質粒子20が有するO3'型及び単斜晶O1(15)の結晶構造の結晶子サイズは、放電状態の LiCoO_2 (O3)の $1/20$ 程度までしか低下しない。そのため、

充放電前の正極と同じXRDの測定条件であっても、 Li_xCoO_2 中の x が小さいとき明瞭な $\text{O}3'$ 型及び／または単斜晶 $\text{O}1(15)$ の結晶構造の回折ピークが確認できる。一方従来の LiCoO_2 では、一部が $\text{O}3'$ 型及び／または単斜晶 $\text{O}1(15)$ の結晶構造に似た構造を取りえたとしても、結晶子サイズが小さくなり、回折ピークはブロードで小さくなる。結晶子サイズは、回折ピークの半値全幅から求めることができる。

[0308]

《XPS》

X線光電子分光(XPS)では、無機酸化物の場合で、X線源として単色アルミニウムの $\text{K}\alpha$ 線を用いると、表面から2nm乃至8nm程度(通常5nm以下)の深さまでの領域の分析が可能であるため、表層部20aの深さに対して約半分の領域について、各元素の濃度を定量的に分析することができる。また、ナローキャン分析をすれば元素の結合状態を分析することができる。なおXPSの定量精度は多くの場合±1原子%程度、下限は元素にもよるが約1原子%である。

[0309]

なお本発明の一態様の正極活物質粒子20の表面及び表層部20aには、正極活物質粒子20作製後に化学吸着した炭酸塩、ヒドロキシ基等は含まないとする。また正極活物質粒子20の表面に付着した電解液、バインダ、導電材、またはこれら由来の化合物も含まないとする。そのため正極活物質が有する元素を定量化するときは、XPSをはじめとする表面分析で検出されうる炭素、水素、過剰な酸素、過剰なフッ素等を除外する補正をしてもよい。例えば、XPSでは結合の種類を解析で分離することが可能であり、バインダ由来のC-F結合を除外する補正をおこなってもよい。

[0310]

さらに各種分析に供する前に、正極活物質の表面に付着した電解液、バインダ、導電材、またはこれら由来の化合物を除くために、正極活物質及び正極活物質層等の試料に対して洗浄等を行ってもよい。このとき洗浄に用いる溶媒等にリチウムが溶け出す場合があるが、たとえその場合であっても、添加元素は溶け出しにくいいため、添加元素の原子数比に影響があるものではない。

[0311]

また添加元素の濃度は、コバルト濃度と比較してもよい。コバルトとの比を用いることにより、正極活物質を作製後に化学吸着した炭酸塩等の影響を減じて比較することができ好ましい。たとえばXPSの分析によるマグネシウムとコバルトの原子数の比 Mg/Co は、0.4以上1.5以下であることが好ましい。一方ICP-MSの分析による Mg/Co は0.001以上0.06以下であることが好ましい。

[0312]

同様に正極活物質粒子20は、十分にリチウムイオンの挿入脱離の経路を確保するために、表層部20aにおいて各添加元素よりもリチウム及びコバルトの濃度が高いことが好ましい。これはXPS等で測定される表層部20aが有する添加元素から選ばれた一または二以上の各添加元素の濃度よりも、表層部20aのリチウム及びコバルトの濃度が高いことが好ましい、ということができる。たとえばXPS等で測定される表層部20aの少なくとも一部のマグネシウムの濃度よりも、XPS等で測定される表層部20aの少なくとも一部のコバルトの濃度が高いことが好ましい。同様にマグネシウムの濃度よりも、リチウムの濃度が高いことが好ましい。またニッケルの濃度よりも、コバルトの濃度が高いことが好ましい。同様にニッケルの濃度よりも、リチウムの濃度が高いことが好ましい。またアルミニウムよりもコバルトの濃度が高いことが好ましい。同様にアルミニウムの濃度よ

りも、リチウムの濃度が高いことが好ましい。またフッ素よりもコバルトの濃度が高いことが好ましい。同様にフッ素よりもリチウムの濃度が高いことが好ましい。

[0313]

さらにアルミニウムは深い領域、たとえば表面、または基準点からの深さが5 nm以上50 nm以内の領域に広く分布する方がより好ましい。そのため、ICP-MS、GD-MS等を用いた正極活物質粒子20全体の分析ではアルミニウムが検出されるものの、XPS等ではこの濃度が検出されないか、1原子%以下であると、より好ましい。

[0314]

XPS分析を行う場合には例えば、X線源として単色化アルミニウムK α 線を用いることができる。また、取出角は例えば45°とすることができる。たとえば下記の装置及び条件で測定することができる。

測定装置 : PHI 社製Quantera II

X線源 : 単色化Al K α (1486.6 eV)

検出領域 : 100 $\mu\text{m}\phi$

検出深さ : 約2~5 nm (取出角15°~45°)

測定スペクトル : ワイドスキャン, 各検出元素のナロースキャン

[0315]

また本発明の一態様の正極活物質についてXPS分析したとき、フッ素と他の元素の結合エネルギーを示すピークは682 eV以上685 eV未満であることが好ましく、684.3 eV程度であることがさらに好ましい。これは、フッ化リチウムの結合エネルギーである685 eV、及びフッ化マグネシウムの結合エネルギーである686 eVのいずれとも異なる値である。

[0316]

さらに、本発明の一態様の正極活物質についてXPS分析したとき、マグネシウムと他の元素の結合エネルギーを示すピークは、1302 eV以上1304 eV未満であることが好ましく、1303 eV程度であることがさらに好ましい。これは、フッ化マグネシウムの結合エネルギーである1305 eVと異なる値であり、酸化マグネシウムの結合エネルギーに近い値である。

[0317]

またXPSで測定される表層部20aの少なくとも一部において、マグネシウムとフッ素の結合が存在することが好ましく、マグネシウムとフッ素の結合(Mg-F結合)では存在せずに、マグネシウムとフッ素及び酸素の結合(O-Mg-F結合)が存在するとさらに好ましい。表層部20aにおけるマグネシウムとフッ素の結合は、フッ化物による融剤効果が十分に発揮されて、マグネシウムとコバルト酸リチウムの表面が熔融したこと、及びマグネシウムが十分に偏析したことを示す一つの要素である。

[0318]

XPS測定に用いた励起X線は単色化Al、検出領域は100 $\mu\text{m}\phi$ とすることができる。取出角(サンプル台の傾きと検出器の検出方向のなす角度)は45°または15°とすることができる。取出角45°のときの検出深さはおよそ4~5 nm、取出角15°のときの検出深さはおよそ2 nmである。

[0319]

マグネシウム結合状態の一つであるMg 1sのXPSスペクトルに、O-Mg-F結合が存在する

とは、XPSスペクトルを波形分離した場合、O-Mg-F結合の結合エネルギーがMgOの結合とMgF₂の結合の間になるとして、フィッティングを行う。

[0320]

取出角45°及び15°のいずれでもO-Mg-F結合が確認されることが好ましい。また取出角45°及び15°において、O-Mg-F結合のピーク値に差が出た場合、XPS検出領域内にてO-Mg-F結合の存在割合が異なるといえる。例えば取出角15°の方が45°より大きいときは、O-Mg-F結合は主に表面から2nmまでのごく浅い領域に存在しているといえる。

[0321]

《EDX》

正極活物質粒子20が有する添加元素から選ばれた一または二以上は濃度勾配を有していることが好ましい。また正極活物質粒子20における添加元素の検出量の最大ピークの位置は、正極活物質粒子20の基準点、代表的には表面からの深さが異なっていることがより好ましい。添加元素の濃度勾配はたとえば、FIB(Focused Ion Beam)等により正極活物質粒子20の断面を露出させ、その断面をEDX、電子プローブ微小分析(EPSMA)等を用いて分析することで評価できる。

[0322]

EDX測定のうち、領域内を走査しながら測定し、領域内を2次元に評価することをEDX面分析と呼ぶ。また線状に走査しながら測定し、原子濃度について正極活物質内の分布を評価することを線分析と呼ぶ。さらにEDXの面分析から、線状の領域のデータを抽出したものを線分析と呼ぶ場合もある。またある領域について走査せずに測定することを点分析と呼ぶ。

[0323]

EDX面分析(例えば元素マッピング)により、正極活物質粒子20の表層部20a、内部20b及び結晶粒界近傍等における、添加元素の濃度を定量的に分析することができる。また、EDX線分析により、添加元素の分布及びその濃度の最大値を分析することができる。またSTEM-EDXのようにサンプルを薄片化する分析は、奥行き方向の分布の影響を受けずに、特定の領域における正極活物質の表面から中心に向かった深さ方向の濃度分布を分析でき、より好適である。

[0324]

正極活物質粒子20はリチウムの挿入脱離が可能な遷移金属と酸素を有する化合物であるため、リチウムの挿入脱離に伴い酸化還元する遷移金属M(たとえばCo、Ni、Mn、Fe等)及び酸素が存在する領域と、存在しない領域の界面を、正極活物質の表面とする。正極活物質を分析に供する際、表面に保護膜を付ける場合があるが、保護膜は正極活物質には含まれない。保護膜としては、炭素、金属、酸化物、樹脂などの単層膜または多層膜が用いられる場合がある。

[0325]

STEM-EDX線分析等では、原理的に、または測定誤差のため、元素の特性X線の検出量のグラフが急峻な変化とならず、厳密に表面を決めることが難しい場合がある。そのためSTEM-EDX線分析等において深さ方向に言及する際は、上記遷移金属Mが、内部の検出量の平均値M_{AVE}と、バックグラウンドの平均値M_{BG}との和の50%になる点、及び酸素が、内部の検出量の平均値O_{AVE}と、バックグラウンドの平均値O_{BG}との和の50%になる点を基準点とする。なお、上記遷移金属Mと酸素で、内部とバックグラウンドの和の50%の点が異なる場合は、表面に付着する酸素を含む金属酸化物、炭酸塩等の影響と考えられるため、上記遷移金属Mの内部の検出量の平均値M_{AVE}と、バ

ックグラウンドの平均値 M_{BG} との和の50%の点を採用することができる。また遷移金属Mを複数有する正極活物質の場合、内部20bにおけるカウント数が最も多い元素の M_{AVE} 及び M_{BG} を用いて上記基準点を求めることができる。

[0326]

上記遷移金属Mのバックグラウンドの平均値 M_{BG} は、たとえば遷移金属Mの検出量が増加を始める近辺を避けて正極活物質の外側の2nm以上、好ましくは3nm以上の範囲を平均して求めることができる。また内部の検出量の平均値 M_{AVE} は、遷移金属M及び酸素のカウントが飽和し安定した領域、たとえば遷移金属Mの検出量が増加を始める領域から深さ30nm以上、好ましくは50nmを超える部分で、2nm以上、好ましくは3nm以上の範囲を平均して求めることができる。酸素のバックグラウンドの平均値 O_{BG} 及び酸素の内部の検出量の平均値 O_{AVE} も同様に求めることができる。

[0327]

また断面STEM（走査型透過電子顕微鏡）像等における正極活物質粒子20の表面とは、正極活物質の結晶構造に由来する像が観察される領域と、観察されない領域の境界であって、正極活物質を構成する金属元素の中でリチウムより原子番号の大きな金属元素の原子核に由来する原子カラムが確認される領域の最も外側とする。STEM像等における表面は、より空間分解能の高い分析と併せて判断してもよい。

[0328]

またSTEM-EDX線分析におけるピークとは、元素毎の特性X線強度のグラフに現れる特性X線の極大値（凸形状の頂点）であり、ピークが複数確認された場合は特性X線の最大値をいうこととする。なおSTEM-EDX線分析におけるノイズとしては、空間分解能（R）以下、たとえばR/2以下の半値全幅の測定値などを用いると好ましい。

[0329]

同一箇所を同一条件で複数回スキャンすることでノイズの影響を軽減できる。たとえば6スキャン測定した積算値を各元素の検出量とすることができる。スキャン回数は6に限られず、それ以上行って、その平均を各元素の検出量とすることもできる。

[0330]

STEM-EDX線分析の対象となるサンプルは、たとえば以下のように作製する。まず正極活物質の表面に保護膜を蒸着する。たとえばイオンスパッタ装置（日立ハイテック製MC1000）のカーボンコーティングユニットにて、炭素を蒸着することができる。

[0331]

次に正極活物質を薄片化しSTEM断面試料を作製する。たとえばFIB-SEM（装置（日立ハイテック製XVision200TBS）にて薄片化加工を行うことができる。その際ピックアップはMPS（マイクロプロービングシステム）で行い、仕上げ加工の条件はたとえば加速電圧10kVとすることができる。

[0332]

STEM-EDX線分析における空間分解能を高くするためには、電子ビームのビーム径（ビーム直径、プローブ径、又はプローブ直径ともいう）が小さいことが好ましい。STEM-EDX線分析におけるビーム径としては、0.3nm以下であることが好ましく、0.2nm以下であることがより好ましく、0.1nm以下であることが更に好ましい。ビーム径を小さくするために、収差補正を実施すると好ましい。具体的には光学系に収差補正機構（Csコレクタ）を配置する。

[0333]

STEM-EDX線分析は、たとえばSTEM装置（日立ハイテク製HD-2700）を用いて、EDX検出器は、EDAXのOctane T Ultra W (Dual EDS) を使用することができる。EDX線分析時は、STEM装置の加速電圧を200 kV、エミッション電流が $6\mu\text{A}$ 以上 $10\mu\text{A}$ 以下になるよう設定し、薄片化した試料のうち奥行き及び凹凸の少ない箇所を測定する。倍率はたとえば15万倍程度とする。

[0334]

<被覆部>

正極活物質粒子20の表面の少なくとも一部に、被覆部が付着していてもよい。図13に被覆部24が付着した正極活物質粒子20の断面図を示す。

[0335]

被覆部24はたとえば充放電に伴い電解質及び電解液の分解物が堆積して形成されたものであることが好ましい。特に Li_xCoO_2 中の x が0.24以下となるような充電を繰り返す場合、正極活物質粒子20の表面に電解液由来の被覆部を有することで、充放電サイクル特性が向上することが期待される。これは正極活物質表面のインピーダンスの上昇を抑制する、またはコバルトの溶出を抑制する、等の理由による。被覆部24はたとえば炭素、酸素及びフッ素を有することが好ましい。さらに電解液に LiBOB 、及び／または SUN （スベロニトリル）を用いた場合などは良質な被覆部を得られやすい。そのため、ホウ素、窒素、硫黄及びフッ素から選ばれた一または二以上を有する被覆部24は良質な被覆部である場合があり好ましい。また被覆部24は正極活物質粒子20の全てを覆っていないとしてもよい。たとえば、正極活物質粒子20の表面の50%以上を覆っていればよく、70%以上であればより好ましく、90%以上であればさらに好ましい。

[0336]

《DCIR (Direct Current Internal Resistance、直流抵抗)》

上記の《充電方法》において、ある複合酸化物が、本発明の一態様の正極活物質であるか否かを判断するための充電として、対極リチウムでコインセル（CR2032タイプ、直径20 mm高さ3.2 mm）を作製して充電することを説明している。同様に作製されるコインセルを用いて、本発明の一態様の正極活物質の特徴の一つである抵抗DCIRが小さいことを測定することが可能である。

[0337]

上記の《充電方法》と同じ条件で作製したコインセルを、任意の電圧（たとえば4.50 V、4.55 V、4.60 V、4.65 V、4.70 V、4.75 Vまたは4.80 V）で充電する。任意の電圧で十分に時間をかけて充電できれば充電方法は特に限定されない。たとえばCCCVで充電する場合、CC充電における電流は、 20mA/g 以上 100mA/g 以下で行うことができる。CV充電は 2mA/g 以上 10mA/g 以下で終了することができる。

[0338]

充電されたコインセルを充電及び放電の何れも行わない状態とする。これを休止期間と呼び、休止期間は5分以上30分以下が好ましい。その後、抵抗DCIRの測定を行う。抵抗DCIRの測定は、正極活物質の重量あたり 2mA/g 以上 10mA/g 以下の電流、代表的には 6mA/g の電流で1秒間放電することで測定しており、放電前の開回路電圧と放電中の電圧との差を上記の電流（例えば 6mA/g ）で除して求めることができる。

[0339]

上記放電前（充電後）の開回路電圧が4.50V以上4.60V以下の場合に、本発明の一態様の正極活物質を有するコインセルの抵抗DCIRは、好ましくは40Ω以下であり、さらに好ましくは25Ω以下である。なお、抵抗DCIRに関する一連の測定は、充放電サイクル試験又はレート別放電容量試験と同じ温度環境で行うとよく例えば25℃環境下、又は45℃環境下で行うことがある。

[0340]

《粉体抵抗測定》

本発明の一態様の正極活物質粒子20は、高い電圧においても安定な結晶構造を有する。充電状態において正極活物質の結晶構造が安定であることにより、充放電の繰り返しに伴う充放電容量の低下を抑制することができる。上記のように優れた特性を有する正極活物質粒子20の特徴として、上記の<<XRD>>において、 Li_xCoO_2 中のxが小さいときO3'型及び／または単斜晶O1(15)型の結晶構造を有することを説明した。

[0341]

本発明の一態様の正極活物質粒子20の特徴として、正極活物質粒子20の粉体における体積抵抗率は、64MPaの圧力において $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましく、 $5.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $1.5 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることがより好ましい。

[0342]

上記の体積抵抗率を有する正極活物質粒子20は、高い電圧においても安定な結晶構造を有し、充電状態において正極活物質の結晶構造が安定であるために重要である表層部20aを、良好に形成できたことを示す指標とすることができる。

[0343]

本発明の一態様の正極活物質粒子20の粉体における体積抵抗率の測定方法について説明する。

[0344]

粉体の体積抵抗率の測定は、抵抗測定用の端子を有する機器部分と、測定対象である粉体に圧力を加える機構と、を有することが好ましい。抵抗測定用の端子としては4端子（4探針ともいう）を有することが好ましい。抵抗測定用の端子と、測定対象である粉体（サンプル）に圧力を加える機構と、を有する測定装置として例えば、三菱化学アナリテック社製のMCP-PD51を用いることができる。抵抗測定機器は低抵抗測定器ロレスターGPまたは高抵抗測定器ハイレスターGPを用いることができる。ロレスターGPは低抵抗サンプルの測定に用いることができ、ハイレスターGPは高抵抗サンプルの測定に用いることができる。なお、測定環境として、ドライルームなどの安定した環境であることが好ましい。ドライルームの環境として、例えば25℃の温度環境、かつマイナス40℃以下の露点環境であることが好ましい。湿度の高い環境で測定を行う場合、大気中の水分の影響で電気抵抗が下がり、本来の物性値が得られない可能性がある。

[0345]

上記に示す測定装置を用いる粉体の体積抵抗率の測定について説明する。まず、粉体サンプルを測定部にセットする。測定部において、粉体サンプルと、抵抗測定用の端子と、が接する構造となっており、かつ粉体サンプルに圧力を加えることが可能な構造となっている。また、測定部における粉体サンプルの体積を測定するための構造も有している。具体的には、上記の測定部は円筒状の空間を有し、該空間に粉体サンプルがセットされる。上記した粉体サンプルの体積を測定するための構造は、該空

間にセットされた粉体の高さを計測することで、その時の粉体が占める体積を測定することが可能である。

[0346]

粉体の体積抵抗率の測定において、粉体に圧力を加えた状態で、粉体の電気抵抗測定と、粉体の体積計測を実施する。粉体に加える圧力は、複数条件で実施することができる。例えば、16MPa、25MPa、38MPa、51MPa、及び64MPaのそれぞれの圧力条件において、粉体の電気抵抗と、粉体の体積と、を計測することができる。計測した粉体の電気抵抗と粉体の体積の値から、粉体の体積抵抗率を算出することができる。

[0347]

上記に示すような測定をおこなう場合、本発明の一態様の正極活物質粒子20の粉体における体積抵抗率が、64MPaの加圧下で測定したとき $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である場合に、高い充電電圧条件での充放電サイクル試験において、好ましいサイクル特性を示し、 $5.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $1.5 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である場合に、高い電圧条件での充放電サイクル試験において、さらに好ましいサイクル特性を示す。

[0348]

なお本発明書等で特に言及しない場合、上記のように測定した体積抵抗率は、粉体の体積抵抗率である。

[0349]

<釘刺し試験>

次に釘刺し試験について説明する。釘刺し試験とは二次電池を満充電状態として、2mm以上20mm以下から選ばれた所定の直径を満たす釘を、所定の速度で二次電池へ刺しこむ試験である。満充電とは、State Of Charge（以下、SOCと記す）で表される充電率が100%である状態を指す。本実施の形態では、まず釘刺し試験装置について説明する。

[0350]

図14Aには、釘刺し試験装置1000の横断面図を示す。釘刺し試験装置1000は、ステージ1001と、駆動部1002と、釘1003と、電圧測定器1015と、温度測定器1016と、制御部1018と、を有する。駆動部1002は、釘1003を図中矢印方向に動作させる駆動機構1012を有し、駆動機構1012により、釘1003がステージ1001上に設置される二次電池1004を貫通するように動作する。このとき二次電池1004は満充電状態としておき、この動作を釘刺し動作と呼ぶ。なお、図14A中に示す破線は、釘1003が、釘刺し動作において、二次電池1004を貫通した釘1003を收容するために設けられた、ステージ1001の凹部を示している。

[0351]

電圧測定器1015から釘刺し動作中の二次電池の電圧に関する情報が制御部1018に送信される。具体的には電圧変化量等が制御部1018に送信される。また温度測定器1016から釘刺し動作中の温度に関する情報が制御部1018に送信される。制御部1018は、釘1003の動作条件を制御する場合、駆動部1002へ制御信号を送信することができる。

[0352]

図14Bは、釘刺し試験装置1000の、ステージ1001の上部付近を説明する斜視図である。ステージ1001上に設置される二次電池1004は、配線1005a及び配線1005bと、電氣的に接続される。なお配線1005a及び配線1005bは、電圧測定器1015が有するものであり、

当該配線 1 0 0 5 a 及び配線 1 0 0 5 b はそれぞれ、二次電池 1 0 0 4 の正極側タブ、及び負極側タブと電氣的に接続され、二次電池 1 0 0 4 の電圧を測定することができる。二次電池 1 0 0 4 の電圧を、単に電圧、正負極間の電圧値、電池電圧、セル電圧、又は開放電圧と呼ぶ。また温度測定器 1 0 1 6 として温度センサを用いる場合、温度センサが二次電池 1 0 0 4 の外装体の表面に接するように設ける。

[0 3 5 3]

図 1 4 B では二次電池 1 0 0 4 に第 1 の温度センサ 1 0 0 6 a 及び第 2 の温度センサ 1 0 0 6 b を配置し、さらに図 1 4 A に示す釘 1 0 0 3 に第 3 の温度センサ 1 0 0 6 c を設けた例を示すが、二次電池 1 0 0 4 における温度センサは 1 つ、又は 3 つ以上配置してもよい。二次電池 1 0 0 4 において、配線 1 0 0 5 a 及び配線 1 0 0 5 b が配置されない辺側に第 1 の温度センサ 1 0 0 6 a を設け、配線 1 0 0 5 a 及び配線 1 0 0 5 b が配置された辺側に第 2 の温度センサ 1 0 0 6 b を設ける。このように 2 以上の温度センサを配置すると、外装体の膨張等により一の温度センサが使用できなくなった場合であっても、他の温度センサを使用することができるため好ましい。

[0 3 5 4]

さらに配線 1 0 0 5 a 及び配線 1 0 0 5 b が配置された辺には溶着領域があるが、配線 1 0 0 5 a 及び配線 1 0 0 5 b が配置されない辺では外装体は折り返されるため、上記接着領域がない。したがって外装体が膨張した場合であっても、配線 1 0 0 5 a 及び配線 1 0 0 5 b が配置されない辺では膨張が抑制され、第 2 の温度センサ 1 0 0 6 b は第 1 の温度センサ 1 0 0 6 a よりも剥がれにくく好ましい。

[0 3 5 5]

図 1 4 B 中に示す破線の楕円は、釘刺し動作において、釘 1 0 0 3 が二次電池 1 0 0 4 を貫通する領域である。二次電池 1 0 0 4 に設けられる第 1 の温度センサ 1 0 0 6 a 及び第 2 の温度センサ 1 0 0 6 b は、釘 1 0 0 3 が貫通する領域から等距離となるように設けるとよい。代表的には、釘 1 0 0 3 が貫通する領域から 5 c m 以内、好ましくは 2 c m 以内に、第 1 の温度センサ 1 0 0 6 a 及び第 2 の温度センサ 1 0 0 6 b を設けるとよい。このようにセンサを設けることで、釘 1 0 0 3 が貫通する領域及びその近傍の温度変化を把握することができ好ましい。ここでいう近傍とは、貫通する領域から 1 c m 以内の領域を言う。なお温度センサを 2 以上配置する場合、互いの温度センサが示す温度の差が $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内、好ましくは $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 以内であることを確認してから釘刺し動作を開始すると好ましい。

[0 3 5 6]

釘刺し試験で非発火となる、又は熱暴走に至らないようにするには、二次電池の温度上昇を抑制すること、負極、正極及び／又は電解液が高温時に安定な特性を持つと好ましい。温度上昇を抑制する構成とは、電流の速度を緩やかにさせる正極活物質の構造が挙げられる。具体的には正極活物質の表層部にマグネシウム等の添加元素が偏析した構成等により、電流の速度を緩やかにさせることができる。

[0 3 5 7]

< 釘刺し試験における二次電池の特徴 >

二次電池において満充電状態で交流インピーダンス測定を行った際、周波数 1 k H z のときに交流インピーダンス値が 1 0 0 m Ω 以下、好ましくは 9 0 m Ω 未満の内部抵抗が好ましい。このような内部抵抗を有する二次電池は安全性の高いといえる。満充電状態のとき二次電池の充電容量は 2 0

00mAh以上、好ましくは2400mAh以上を満たすと好ましい。当該満充電状態の二次電池は経過時間に伴い放電することがあるため、満充電状態としてから24時間以内、好ましくは12時間以内、さらに好ましくは6時間以内に交流インピーダンス測定を行うとよい。

[0358]

本実施の形態は、他の実施の形態と組み合わせ用いることができる。

[0359]

(実施の形態3)

本実施の形態では、図15及び図16を用いて本発明の一態様の正極の製造方法について説明する。なお本実施の形態では、繊維状の導電材を用いた正極の製法方法について説明する。

[0360]

《正極の作製方法1》

<ステップS11>

図15に示すステップS11では、繊維状の導電材1を用意する。繊維状の導電材1として、CNTを用いることとする。さらにCNTの水分を除去するために、乾燥処理を行うとよい。乾燥処理には自然乾燥が含まれるが、好ましい温度は100℃以上200℃以下、より好ましくは150℃以上200℃以下で加熱すると好ましい。さらに本ステップにおける乾燥時間は、12時間以上、好ましくは24時間以上が好ましい。

[0361]

ステップS11では、さらに有機溶媒2及び分散剤3を用意する。有機溶媒2として代表的にはNMPを用意すると好ましい。分散剤3として代表的にはPVPを用意すると好ましい。繊維状の導電材1としてCNTを用いた場合、 $CNT : PVP : NMP = x : y : (100 - x - y)$ (重量比) ($0 < (x + y) < 100$) としたとき、 $0.1 < x < 5$ であると好ましい。CNTの割合が多すぎると、PVPを添加しても凝集がほどけず、均一な分散液を得られない。また、 $0 < y < 1$ であると好ましい。PVPの割合が多すぎると、バインダの割合を減らすこととなり、電極の結着性を低下させる。

[0362]

<ステップS12>

図15に示すステップS12では、超音波処理を行って繊維状の導電材1を分散させる。繊維状の導電材1としてCNTを用いた場合、超音波処理により凝集したCNT同士の界面をはがすことができる。超音波処理の条件として、20kHzとすると好ましい。ただし超音波処理の具体的な条件は何ら限定されるものではない。本ステップにて分散剤3を加えたことにより、CNTの再凝集が抑制され、有機溶媒2へ適切に分散するため好ましい。

[0363]

<ステップS13>

上記ステップS12を経て、繊維状の導電材1の分散性が良好な分散液X1を得ることができる。

[0364]

<ステップS15>

図15に示すステップS15では、正極活物質21を用意する。正極活物質21は本発明の一態様の正極活物質粒子を用いればよい。ステップS15ではさらに、バインダ4及び有機溶媒5を用意する。バインダ4は上記実施の形態で述べたものから選択することができる。有機溶媒5はNMPを用意する。

[0365]

<ステップS16>

図15に示すステップS16では、分散液X1、正極活物質21、バインダ4及び有機溶媒5を混合する。本ステップでは、ポリプロピレン製容器（PP製容器）に上記材料を入れて、自転・公転方式ミキサーにより混合する。その後、スパチュラを用いた混練作業を追加すると好ましい。さらに自転・公転方式ミキサー及びスパチュラによる混練作業を繰り返すとよい。このような混合により、繊維状の導電材1の分散性を維持しながら、繊維状の導電材1の解砕を抑制することができる。

[0366]

<ステップS17>

図15に示すステップS17では、ステップS11及びステップS12を経て得られた分散液X2（分散液X1と同じ組成のもの）をさらに追加する。ステップS15の混合における対象物の粘度を調整しやすくなる。さらに繊維状の導電材1の分散性が良好な分散液X2を新たに追加するため、繊維状の導電材1の分散性が損なわれにくいため好ましい。

[0367]

<ステップS18及びステップS19>

図15に示すステップS18では、攪拌し、必要に応じてステップS19で分散液の粘度を調整する。粘度の調整として、有機溶媒5を蒸発させる方法が挙げられる。

[0368]

<ステップS20>

図15に示すステップS20では、正極用スラリー30を得る。正極用スラリー30における粘度は、正極用スラリー30の固形分比を用いて確かめることができる。正極用スラリー30の固形分率は50%以上85%以下が好ましく、60%以上80%以下であるとより好ましい。

[0369]

このようにして繊維状の導電材の分散性が良好な正極用スラリーを得ることができる。正極用スラリーにおいて、繊維状の導電材、代表的にはCNTは解砕されることが抑制されるため、正極の強度を高めることができる。

[0370]

《正極の作製方法2》

<ステップS17>

図16に示すステップS11乃至ステップS16は、図15に示すステップS11乃至ステップS16と同様である。正極の作製方法2はステップS17として、先に入れた正極活物質21と異なる正極活物質21bを用意する。異なる正極活物質21bとして、粒子径が異なるものを用意する。

[0371]

その後、図16に示すステップS19は、図15に示すステップS19と同様であり、ステップS20として正極用スラリー30bを得る。正極用スラリー30bにおける粘度は、正極用スラリー30bの固形分比を用いて確かめることができる。正極用スラリー30bの固形成分が55%以上85%以下が好ましく65%以上80%以下であるとより好ましい。

[0372]

このようにして繊維状の導電材1の分散性が良好な正極用スラリーであって、繊維状の導電材1が正極活物質21を積極的に包んだ構成を得ることができる。正極用スラリーにおいて、繊維状の導電

材 1、代表的にはCNTは解砕されることが抑制されるため、十分な電極強度を有する正極を得ることができる。

[0373]

本実施の形態は、他の実施の形態と組み合わせ用いることができる。

[0374]

(実施の形態4)

本実施の形態では、図17乃至図20を用いて本発明の一態様の複数の正極活物質粒子を有する正極活物質21の製造方法について説明する。

[0375]

《正極活物質の作製方法1》

<ステップS110>

図17に示すステップS110では、出発材料として、リチウム源(図中Li源)及びコバルト源(図中Co源)を用意する。リチウム源としては、リチウムを有する化合物を用いると好ましく、例えば炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム、又はフッ化リチウム等を用いることができる。リチウム源は純度が高いと好ましく、例えば純度が3N(99.9%)以上、好ましくは4N(99.99%)以上の材料を用いるとよい。コバルト源としては、コバルトを有する化合物を用いると好ましく、例えば四酸化三コバルト等の酸化コバルト、水酸化コバルト等を用いることができる。コバルト源は純度が高いと好ましく、例えば純度が3N(99.9%)以上、好ましくは4N(99.99%)以上、より好ましくは4N5(99.995%)以上の材料を用いるとよい。高純度の材料を用いることで、正極活物質の不純物を制御することができる。その結果、充放電サイクルにおける放電容量の低下を抑制することができる。さらに、二次電池の信頼性が向上するといった効果も奏する。

[0376]

<ステップS112>

図17に示すステップS112として、リチウム源及びコバルト源を粉砕しながら混合する。本ステップにより、リチウム源及びコバルト源を有する混合材料が得られる。粉砕しながら混合する方式は、乾式または湿式があり、湿式はより小さく粉砕することができる点が乾式より優れている。湿式で行う場合は、溶媒を準備する。溶媒としてはアセトン等のケトン、エタノール及びイソプロパノール等のアルコール、エーテル、ジオキサン、アセトニトリル、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)等を用いることができる。溶媒は、リチウムと反応が起こりにくい、非プロトン性溶媒を用いることがより好ましい。本実施の形態では、純度が99.5%以上の脱水アセトンを用いることとする。脱水アセトンは水分含有量を10ppm以下まで抑えものである。脱水アセトンにリチウム源及びコバルト源を混合して、粉砕しながら混合することで、混合材料への不純物混入を低減することができる。

[0377]

粉砕及び混合の手段にはボールミル、またはビーズミル等を用いることができる。ビーズミルは攪拌機構を用いた手段である。ボールミルは、メディアをいたポットを回転させる手段である。メディアには酸化アルミニウムボール又は酸化ジルコニウムボールを用いると好ましい。代表的な酸化ジルコニウムボールは、不純物の排出が少な材料であるため、メディアからのコンタミネーションが少ない。さらに、メディアからのコンタミネーションを抑制するためにボールミルのポットの周速を100mm/s以上2000mm/s以下とすると好ましい。

[0378]

<ステップ S 1 1 3>

図 1 7 に示すステップ S 1 1 3 として、上記混合材料を加熱する。加熱は、8 0 0 °C 以上 1 1 0 0 °C 以下で行うことが好ましく、9 0 0 °C 以上 1 0 0 0 °C 以下で行うことがより好ましく、9 5 0 °C 程度がさらに好ましい。温度が低すぎると、リチウム源及びコバルト源の熔融が不十分となるおそれがある。一方温度が高すぎると、リチウム源からリチウムが昇華して減少することがあり、またコバルトが過剰に還元されることもある。例えばコバルトが 3 価から 2 価へ還元されると、酸素欠陥などが誘発されることがある。このように温度が高すぎることは正極活物質の製造方法にとって好ましくない。

[0 3 7 9]

加熱時間は短すぎるとコバルト酸リチウムが合成されないことがあり好ましくないが、長すぎると生産性が低下すると考えらえる。そこで加熱時間は 1 時間以上 5 0 時間以下が好ましく、2 時間以上 2 0 時間以下とすることがさらに好ましい。

[0 3 8 0]

昇温レートは、加熱温度の到達温度によるが、8 0 °C / h 以上 2 5 0 °C / h 以下がよい。たとえば 1 0 0 0 °C で 1 0 時間加熱する場合、昇温レートは 2 0 0 °C / h とすると好ましい。

[0 3 8 1]

複合酸化物の加熱のため、雰囲気は酸素を有すると好ましい。さらに雰囲気は水が少ないことが好ましく、代表的には加熱雰囲気を乾燥空気とすると好ましい。例えば炉内に乾燥空気を導入し続ける方法がある。この場合、乾燥空気の流量は 5 L / m i n 以上 2 0 L / m i n 以下とすることが好ましい。上記のように雰囲気用のガスを炉へ導入し続け、ガスが炉内を流れている方法をフローと呼ぶ。またフローさせないやり方として、炉を減圧してから雰囲気用のガスを充填し（パージし、といってもよい）、当該ガスが炉から出入りしないようにする方法を用いてもよい。例えば炉が有する差圧計が - 9 7 0 h P a となるまで減圧してから、5 0 h P a になるまで雰囲気用のガスを炉に充填すると好ましい。パージの場合も雰囲気用のガスには乾燥空気を適用することができる。

[0 3 8 2]

加熱後の冷却は自然放冷でよいが、規定温度から室温までの降温時間が 1 0 時間以上 5 0 時間以下に収まると好ましい。ただし、必ずしも室温までの冷却は要せず、次のステップが許容する温度まで冷却されればよい。

[0 3 8 3]

加熱に用いる炉として、ロータリーキルン又はローラーハースキルンを用いてもよい。ロータリーキルンによる加熱は、連続式、バッチ式いずれの場合でも攪拌しながら加熱することができる。

[0 3 8 4]

加熱の際に混合材料を収容する容器は、るつぼまたはセッター（さやともいう）が好ましい。容器の純度は 3 N（9 9 . 9 %）以上、好ましくは 4 N（9 9 . 9 9 %）以上が好ましい。なお、容器に蓋を配置してから加熱することで、材料の不要な揮発を防ぐことができる。また、るつぼ及びセッターの材質として、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム又はムライトコーディライトを用いてもよい。

[0 3 8 5]

また容器は新品のものよりも、複数回使用した容器を用いることが好ましい。本明細書等において新品の容器とは、リチウム、混合材料を入れて加熱する工程が 2 回以下のものをいう。また複数回使用した容器とは、混合材料を入れて加熱する工程を 3 回以上経たものという。新品の容器を用いると、

加熱の際に材料の一部が容器に吸収されるおそれ、及び／または当該材料の一部が容器に付着するおそれがあるためである。材料の一部が失われると、良質な正極活物質が得られない懸念が高まる。一方で複数回使用した容器では上記おそれが少なく、充放電サイクルにおける放電容量の低下が抑制されることがある。

[0386]

加熱が終わったあと、必要に応じて解砕し、さらにふるいを実施してもよい。加熱後の材料を回収する際に、混合材料を容器から乳鉢へ移動させたのち回収してもよい。また、当該乳鉢は酸化アルミニウムのもを用いると好適である。

[0387]

<ステップS114>

上述のステップを経て、図17に示すステップS114のように、コバルト酸リチウムを合成することができる。コバルト酸リチウムの粒子径、又はメディアン径(D50)は10 μ m以下とすると、充放電サイクルにおける放電容量の低下が抑制されるため好ましい。

[0388]

ステップS110乃至ステップS114のように固相法でコバルト酸リチウムを作製する例を示したが、共沈法でコバルト酸リチウムを作製してもよい。また水熱法でコバルト酸リチウムを作製してもよい。

[0389]

なお、ステップS114としてあらかじめ合成されたコバルト酸リチウムを用いてもよい。あらかじめ合成されたコバルト酸リチウムの粒子径、又はメディアン径(D50)は10 μ m以下とする。この場合、ステップS110乃至ステップS113を省略することができる。

[0390]

ステップS114に用いることができる、あらかじめ合成されたコバルト酸リチウムは、主成分以外の元素の濃度が一定の範囲にあると好ましい。なおコバルト酸リチウムの主成分の元素とは、リチウム、酸素及びコバルトを指し、主成分以外の元素とはリチウム、酸素及びコバルト以外を指す。後述する添加元素に該当する元素は、主成分以外の元素といえる。

[0391]

主成分の濃度及び主成分以外の元素の濃度について説明する。たとえばコバルト酸リチウムをGD-MSを用いて分析すると、各元素の濃度(単位: weight parts per million (wt ppm))を得ることができる。表1乃至表3には4種のコバルト酸リチウム(材料Sm-1、材料Sm-2、材料Sm-3、材料Sm-4)に対する、各元素の濃度を示す。また表において「Matrix」とあるのは主成分であることを意味し、「Binder」は補助電極を意味し、「Source」は測定装置の部材由来の影響があることを意味し、「<」は検出下限未満であったことを意味し、「 $\leq$ 」は妨害元素が重なっているが、数値以下であることを意味し、「 $\sim$ 」はばらつきがみられた、又は妨害元素が一部重なっているが、半定量値であることを意味する。

[0392]

[表2]

[wt ppm]

元素	Sm-1	Sm-2	Sm-3	Sm-4
Mg	30	25	44	800
Ni	18	7.4	140	0.42
Al	57	67	67	19
Ti	39	~ 3100	5.1	2.7
Mn	7.4	10	4.4	0.56
F	9.4	3.4	35	110
P	12	13	5.6	11
Li	Matrix	Matrix	Matrix	Matrix
Co	Matrix	Matrix	Matrix	Matrix
O	Matrix	Matrix	Matrix	Matrix
Be	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
B	2.5	4.3	1.5	6.6
Na	54	49	40	48
Si	94	44	80	37
S	67	520	340	580
Cl	~ 9.4	~ 6.7	~ 6.7	6.4

[0 3 9 3]

[表 3]

[wt ppm]				
元素	Sm-1	Sm-2	Sm-3	Sm-4
K	3.7	3.8	3.8	1
Ca	26	250	87	280
Sc	< 0.01	0.02	0.03	< 0.01
V	0.02	0.02	0.05	0.04
Cr	4.7	8	8	1.1
Fe	14	19	48	2.8
Cu	0.45	0.94	6.4	0.11
Zn	1.2	< 0.5	0.87	< 0.5
Ga	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Ge	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
As	≤ 32	≤ 740	≤ 1100	≤ 60
Se	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Br	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Rb	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Sr	3.4	31	8	2.3
Y	< 0.05	1.5	< 0.05	< 0.05
Zr	0.51	4	7.4	1.8
Nb	< 2	< 2	< 2	< 2
Mo	< 1	< 1	4.4	< 1
Ru	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Rh	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Pd	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Ag	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Cd	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
In	Binder	Binder	Binder	Binder
Sn	< 0.5	0.8	1	< 0.5
Sb	5.6	3.5	4.7	1.1
Te	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
I	≤ 140	≤ 94	≤ 110	≤ 57

[0 3 9 4]

[表 4]

[wt ppm]

元素	Sm-1	Sm-2	Sm-3	Sm-4
Cs	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Ba	≤ 1.3	≤ 19	≤ 25	≤ 1.0
La	0.48	0.74	0.41	0.87
Ce	< 0.1	0.48	0.67	< 0.1
Pr	< 0.1	< 0.1	0.27	0.38
Nd	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Sm	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Eu	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Gd	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Tb	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Dy	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Ho	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Er	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Tm	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Yb	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Lu	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Hf	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Ta	Source	Source	Source	Source
W	< 1	1.3	1.3	< 1
Re	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Os	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Ir	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Pt	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Au	< 10	< 10	< 10	< 10
Hg	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Tl	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Pb	< 0.05	< 0.05	4.5	0.09
Bi	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.19
Th	< 0.01	0.02	< 0.01	< 0.01
U	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01

[0395]

上述の表より、コバルト酸リチウム（材料Sm-1、材料Sm-2、材料Sm-3、材料Sm-4）が有する各元素の濃度範囲を読み取ることができる。たとえばステップS114に用いられるコバルト酸リチウムとして、材料Sm-1を用いる場合、上述の表より、マグネシウム濃度が40 wt ppm以下、チタン濃度が40 wt ppm以下が好ましいと読み取れる。

[0396]

<ステップS115>

次に、図17に示すステップS115として、コバルト酸リチウムを加熱する。コバルト酸リチウムに対する最初の加熱のため、ステップS115の加熱を初期加熱と呼ぶことがある。又は以下に示すステップS120の前に加熱するものであるため、予備加熱又は前処理と呼ぶことがある。本ステップに用いる容器及び／又は蓋等は、ステップS113で用いるものと同様である。初期加熱により次

の効果が期待されるが、本発明の一態様である正極活物質を得るために初期加熱は必須ではない。

[0397]

初期加熱により、上述したようにコバルト酸リチウムの表層部20aの一部からリチウムが脱離する。また内部20bの結晶性を高める効果が期待できる。またステップS111等で準備したリチウム源及び／又はコバルト源には、不純物が混入していることがある。ステップS114で完成したコバルト酸リチウムから不純物を低減させることが、初期加熱によって可能である。

[0398]

さらに初期加熱を経ることで、コバルト酸リチウムの表面がなめらかになる効果がある。表面がなめらかとは、凹凸が少なく、複合酸化物が全体的に丸みを帯び、さらに角部が丸みを帯びる様子をいう。さらに、表面へ付着した異物が少ない状態をなめらかと呼ぶ。異物は凹凸の要因となると考えられ、表面へ付着しない方が好ましい。

[0399]

この初期加熱には、リチウム源を用意しなくてよい。又は、添加元素源を用意しなくてよい。又は、融剤として機能する材料を用意しなくてよい。

[0400]

本工程の加熱時間は短すぎると十分な効果が得られないが、長すぎると生産性が低下する。例えばステップS113で説明した加熱条件から選択して実施することができる。当該加熱条件に補足すると、本工程の加熱温度は、コバルト酸リチウムの結晶構造を維持するため、ステップS113の温度より低くすると好ましい。また本工程の加熱時間は、コバルト酸リチウムの結晶構造を維持するため、ステップS113の時間より短くすると好ましい。例えば700℃以上1000℃以下の温度で、2時間以上20時間以下の加熱を行うとよい。

[0401]

また内部20bの結晶性を高める効果とは、例えばステップS113で作製したコバルト酸リチウムが有する収縮差等に由来する歪み、ずれ等を緩和する効果である。

[0402]

コバルト酸リチウムは、ステップS113の加熱によって、コバルト酸リチウムの表面と内部に温度差が生じることがある。温度差が生じると収縮差が誘発されることがある。温度差により、表面と内部の流動性が異なるため、収縮差が生じうる。収縮差に関連するエネルギーは、コバルト酸リチウムに内部応力の差を与えてしまう。内部応力の差は歪みとも称され、当該エネルギーを歪みエネルギーと呼ぶことがある。内部応力はステップS115の初期加熱により除去され、別言すると歪みエネルギーはステップS115の初期加熱により均質化されうる。歪みエネルギーが均質化されると、コバルト酸リチウムの歪みが緩和される。これに伴い、コバルト酸リチウムの表面がなめらかになる可能性がある。表面が改善されたとも称する。別言すると、ステップS115を経ると、コバルト酸リチウムに生じた収縮差が緩和され、コバルト酸リチウムの表面がなめらかになるため好ましい。

[0403]

また収縮差は上記コバルト酸リチウムにミクロなずれ、例えば結晶のずれを生じさせることがある。当該ずれを低減するためにも、本工程を実施すると好ましい。本工程を経ると、上記複合酸化物のずれを均一化させることが可能である。ずれが均一化されると、コバルト酸リチウムの表面がなめらかになる可能性がある。結晶粒の整列が行われたとも称する。別言すると、ステップS115を経るとコバルト酸リチウムに生じた結晶等のずれが緩和され、コバルト酸リチウムの表面がなめらかにな

るため好ましい。

[0404]

表面がなめらかなコバルト酸リチウムを正極活物質として用いると、二次電池として充放電した際の劣化が少なくなり、正極活物質のクラックを防ぐことができる。

[0405]

なお、ステップS114として、あらかじめ合成されたコバルト酸リチウムを用いてもよい。この場合、ステップS111乃至ステップS113を省略することができる。あらかじめ合成されたコバルト酸リチウムに対してステップS115を実施することで、表面がなめらかなコバルト酸リチウムを得ることができる。

[0406]

<ステップS120>

図17に示すステップS120のように、コバルト酸リチウムに添加元素を添加する。具体的には、添加元素を有する化合物（添加元素源と記す）を用意する。本実施の形態で説明する正極活物質の製造方法1では添加元素を複数のステップに分けて加えるため、図17に示すフローにおいて最初に用意する添加元素をA1、2回目に用意する添加元素をA2、3回目に用意する添加元素をA3として区別する。添加元素A1を有する化合物（A1源）は添加元素A2を有する化合物（A2源）と異なる化合物が好ましく、さらにA2源は添加元素A3を有する化合物（A3源）と異なる化合物であると好ましい。添加元素A1を添加するステップS120について、図19Aを用いて詳述する。

[0407]

<ステップS121>

図19Aに示すステップS121では、コバルト酸リチウムに添加するA1源を用意する。A1源と合わせて、リチウム源を準備してもよい。

[0408]

添加元素A1としては、マグネシウム、フッ素、ニッケル、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、鉄、マンガン、クロム、ニオブ、ヒ素、亜鉛、ケイ素、硫黄、リン及びホウ素から選ばれた一または二以上を用いることができる。

[0409]

添加元素にマグネシウムを選んだとき、A1源はマグネシウム源（図中Mg源）と呼ぶことができる。当該マグネシウム源としてはマグネシウム化合物を用いることができ、代表的にはフッ化マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、又は炭酸マグネシウム等を用いることができる。また上述したマグネシウム源を複数用いてもよい。

[0410]

添加元素にフッ素を選んだとき、A1源はフッ素源（図中F源）と呼ぶことができる。当該フッ素源としてはフッ素化合物を用いることができ、例えばフッ化リチウム（LiF）、フッ化マグネシウム（MgF₂）、フッ化アルミニウム（AlF₃）、フッ化チタン（TiF₄）、フッ化コバルト（CoF₂、CoF₃）、フッ化ニッケル（NiF₂）、フッ化ジルコニウム（ZrF₄）、フッ化バナジウム（VF₅）、フッ化マンガン、フッ化鉄、フッ化クロム、フッ化ニオブ、フッ化亜鉛（ZnF₂）、フッ化カルシウム（CaF₂）、フッ化ナトリウム（NaF）、フッ化カリウム（KF）、フッ化バリウム（BaF₂）、フッ化セリウム（CeF₃、CeF₄）、フッ化ランタン（LaF₃）、又は六フッ化アルミニウムナトリウム（Na₃AlF₆）等を用いることができる。なかでも、フッ化リチウムは融点が84

8℃と比較的低く、後述する加熱工程で溶融しやすいため好ましい。

[0411]

フッ化マグネシウムはフッ素源としてもマグネシウム源としても用いることができる。またフッ化リチウムはリチウム源としても用いることができる。ステップS121に用いられるその他のリチウム源は炭酸リチウムがある。

[0412]

またフッ素源は気体であると好ましく、フッ素(F_2)、フッ化炭素、フッ化硫黄、又はフッ化酸素(OF_2 、 O_2F_2 、 O_3F_2 、 O_4F_2 、 O_5F_2 、 O_6F_2 、 O_2F)、三フッ化窒素(NF_3)等を用い、気体を加熱雰囲気中に混合させてもよい。また気体として上述したフッ素源を複数用いてもよい。

[0413]

図19Aで説明する製造方法1では、添加元素A1としてマグネシウム及びフッ素を用いることとし、フッ素源にはフッ化リチウム(LiF)を用意し、マグネシウム源にはフッ化マグネシウム(MgF_2)を用意する。なおフッ化マグネシウムはマグネシウム源と呼ぶ。

[0414]

<ステップS122>

次に、図19Aに示すステップS122では、マグネシウム源及びフッ素源を粉砕及び混合する。本工程は、ステップS112で説明した粉砕及び混合の条件から選択して実施することができる。フッ化リチウムとフッ化マグネシウムは、 $LiF:MgF_2=65:35$ （モル比）程度で混合すると融点を下げる効果が最も高くなる。一方、フッ化リチウムが多くなると、リチウムが過剰になりすぎ、充放電サイクル特性が悪化する懸念がある。そのため、フッ化リチウムとフッ化マグネシウムのモル比は、 $LiF:MgF_2=x:1$ ($0 \leq x \leq 1.9$)であることが好ましく、 $LiF:MgF_2=x:1$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$)がより好ましく、 $LiF:MgF_2=x:1$ ($x=0.33$ またはその近傍)がさらに好ましい。なお本明細書等において近傍とは、その値の0.9倍より大きく1.1倍より小さい値とする。

[0415]

<ステップS123>

図19Aに示すステップS123では、上記で粉砕、混合した材料を回収して、A1源を得る。回収の際、必要に応じてふるいを実施してもよい。なお、ステップS123に示すA1源は、複数の出発材料を有するものであり、混合物と呼ぶことができる。

[0416]

上記混合物の粒子径又はメディアン径(D50)が600nm以上10 μm 以下であることが好ましく、1 μm 以上5 μm 以下であることがより好ましい。A1源として、一種の材料を用いた場合においても、粒子径又はメディアン径(D50)が600nm以上10 μm 以下であることが好ましく、1 μm 以上5 μm 以下であることがより好ましい。

[0417]

このような微粉化された混合物（添加元素が1種の場合も含む）であると、後の工程でコバルト酸リチウムと混合したときに、コバルト酸リチウムの粒子の表面に混合物を均一に付着させやすい。コバルト酸リチウムの粒子の表面に混合物が均一に付着していると、加熱後に正極活物質の表層部に均一に添加元素を拡散又は分布させやすいため好ましい。

[0418]

<ステップS 1 3 1>

図17に示すステップS 1 3 1では、コバルト酸リチウムと、A 1 源とを混合する。コバルト酸リチウム中のコバルトの原子数C o と、A 1 源が有するマグネシウムの原子数M g との比は、 $C o : M g = 100 : y$ ($0.1 \leq y \leq 3$) であることが好ましく、 $C o : M g = 100 : y$ ($0.3 \leq y \leq 1$) であることがより好ましい。

[0419]

ステップS 1 3 1の混合には、機械的エネルギーによる複合化処理を適用することができる。複合化処理とは、ロータ等を用いて粉体層に機械エネルギー（衝撃、圧縮、又はせん断に関するエネルギー）を与えて、メカノケミカル反応を起こし、新たな素材とさせるような処理である。複合化処理におけるロータの回転数は2000rpm以上4000rpm以下が好ましく、処理時間は5分以上30分以下が好ましい。また回転により熱を生じることがあるため、複合化処理装置は水冷機能を加えてもよい。

[0420]

またステップS 1 3 1の混合には、ボールミル又はビーズミル等を用いることができる。コバルト酸リチウムの粒子の形状を破壊させないためにステップS 1 1 2の混合よりも穏やかな条件とすることが好ましい。例えば、ステップS 1 1 2の混合よりも回転数が少ない、または時間が短い条件とすることが好ましい。また湿式よりも乾式のほうが穏やかな条件であると言える。

[0421]

<ステップS 1 3 2>

図17のステップS 1 3 2において、上記で混合した材料を回収し、混合物901を得る。回収の際、必要に応じてふるいを実施してもよい。

[0422]

<ステップS 1 3 3>

図17に示すステップS 1 3 3では、混合物901を加熱する。ステップS 1 1 3で説明した加熱条件から選択して実施することができる。

[0423]

ここで加熱温度について補足する。ステップS 1 3 3の加熱温度の下限は、コバルト酸リチウムと添加元素源との反応が進む温度以上である必要がある。反応が進む温度とは、コバルト酸リチウムと添加元素源との有する元素の相互拡散が起きる温度が好ましく、これらの材料の熔融温度よりも低くてもよい。酸化物を例にして説明するが、熔融温度 T_m の0.757倍（タンマン温度 T_d ）から固相拡散が起こることがわかっている。そのため、ステップS 1 3 3における加熱温度としては、650℃以上が好ましい。

[0424]

勿論、混合物901が有する材料から選ばれた一または二以上が熔融する温度以上であると、より反応が進みやすい。LiF及びMgF₂を有する場合、LiFとMgF₂の共融点は742℃付近であるため、ステップS 1 3 3の加熱温度は742℃以上とすると好ましい。フッ化リチウムをはじめとするフッ化物の融点が、他の添加元素源の融点より低い場合、その他の添加元素源の融点を下げる融剤（フラックス剤ともいう）として機能しうる。例えば、添加元素源として、LiF及びMgF₂を有する場合、LiFとMgF₂の共融点は742℃付近であるため、ステップS 1 3 3の加熱温度は742℃以上とすると好ましい。

[0425]

また、 $\text{LiCoO}_2 : \text{LiF} : \text{MgF}_2 = 100 : 0.33 : 1$ (モル比) となるように混合して得られた混合物903は、示差走査熱量測定 (DSC測定) において初期融解温度 T_{im} は 77.9°C 、融解ピーク温度 T_{pm} は 81.5°C 、融解終了温度 T_{em} は 82.6°C であった。よって、加熱温度は 82.6°C 以上とすると好ましい。

[0426]

加熱温度はコバルト酸リチウムの融点 (1130°C) 未満とする。なお融点近傍の温度では、微量ではあるがコバルト酸リチウムの融解が懸念される。さらに混合物903を加熱する際、フッ素源等に起因するフッ素またはフッ化物の分圧を適切な範囲に制御することが好ましい。温度が高すぎると、フッ化物が昇華により減少する。たとえばフッ化リチウムの蒸気圧は 900°C から急激に上昇する。そのため、加熱温度は 1000°C 以下であるとより好ましく、 950°C 以下であるとさらに好ましく、 900°C 以下であるとさらに好ましく、 850°C 以下であるとさらに好ましい。フッ化リチウムの昇華が抑制されると、正極活物質の表層部において、適切な濃度のフッ素及びリチウムを有することができる。さらに表層部が十分なりチウムを有すると、添加元素としてチタンを添加した際に異相 (MgTiO_3 等) を生成しにくくなる利点もある。

[0427]

これらを踏まえると、ステップS133における加熱温度としては、 650°C 以上 1130°C 以下が好ましく、 650°C 以上 1000°C 以下がより好ましく、 650°C 以上 950°C 以下がさらに好ましく、 650°C 以上 900°C 以下がさらに好ましい。また、 742°C 以上 1130°C 以下が好ましく、 742°C 以上 1000°C 以下がより好ましく、 742°C 以上 950°C 以下がさらに好ましく、 742°C 以上 900°C 以下がさらに好ましい。また、 826°C 以上 1100°C 以下が好ましく、 826°C 以上 1130°C 以下が好ましく、 826°C 以上 1000°C 以下がより好ましく、 826°C 以上 950°C 以下がさらに好ましく、 826°C 以上 900°C 以下がさらに好ましい。なおステップS133における加熱温度は、ステップS113よりも低いとよい。

[0428]

なお製造方法1では、例えばフッ素源であるLiFが融剤として機能する場合がある。この機能により加熱温度を例えば 742°C 以上 950°C 以下とすることができ生産性が向上する。しかし、LiFは酸素よりも気体状態での比重が軽いため、加熱によりLiFが昇華する可能性があり、昇華すると混合物903中のLiFが減少してしまう。すると融剤としての機能が弱くなってしまう。よって、LiFの昇華を抑制しつつ、加熱する必要がある。なお、フッ素源としてLiFを用いなかったとしても、コバルト酸リチウムの表面のLiとフッ素源のFが反応してLiFが生じ、当該LiFが昇華する可能性もある。そのため、LiFでないフッ素源を用いたとしても、同じように昇華の抑制が必要である。

[0429]

そこで、たとえば混合物を収容する容器に蓋を配置することで、LiFを含む雰囲気中で混合物901を加熱することが好ましい。混合物901中のLiFの昇華を抑制することができる。

[0430]

また加熱時の炉は酸素を有する雰囲気とする。酸素が不足すると、コバルト等が還元され、コバルト酸リチウムが層状岩塩型の結晶構造を保てなくなるおそれがある。例えば炉内は大気圧を超えた圧力としてもよい。

[0431]

本ステップは、混合物901の粒子同士が固着しないように加熱すると好ましい。加熱中に混合物901粒子同士が固着すると、添加元素（例えばフッ素）が拡散する経路を阻害することとなり、表層部への添加元素（例えばマグネシウム及びフッ素）の分布が悪化する可能性がある。さらに粒子同士の固着は、酸素との接触面積が減る恐れもある。

[0432]

ロータリーキルンによって加熱する場合は、炉内の酸素を含む雰囲気の流れを制御して加熱することが好ましい。また最初に雰囲気をパージし炉内に酸素雰囲気を導入した後は雰囲気の流れはしない。ローラーハースキルンによって加熱する場合は、例えば混合物901の入った容器に蓋を配置することでLiFを含む雰囲気で混合物901を加熱することができる。

[0433]

加熱温度は高い方が反応が進みやすく、加熱時間が短く済み、生産性が高く好ましい。加熱時間は2時間以上が好ましく、5時間以上20時間以下がより好ましい。

[0434]

加熱条件について補足する。加熱時間は、加熱温度、ステップS133のコバルト酸リチウムの粒子径又はメディアン径（D50）、及び組成等の条件により変化する。コバルト酸リチウムの粒子径又はメディアン径（D50）が小さい場合は、それが大きい場合よりも低い温度または短い時間がより好ましい場合がある。図17のステップS133のコバルト酸リチウムの粒子径又はメディアン径（D50）が7 μ m程度の場合、加熱温度は例えば650℃以上950℃以下が好ましく、750℃以上950℃以下がより好ましい。加熱時間は例えば5時間以上20時間以下が好ましく、8時間以上12時間以下がより好ましい。

[0435]

<ステップS134>

図17に示すステップS134では、加熱した材料を回収し、複合酸化物902を得る。本ステップにおいて、回収の後、必要に応じて解砕してもよい。

[0436]

<ステップS140>

図17に示すステップS140では、A2源を用意する。添加元素A2としては、ステップS121で説明した添加元素を用いることができ、添加元素A2は添加元素A1と異なる元素を選択すると好ましい。製造方法1では、添加元素A2としてニッケル及びアルミニウムを用いることとする。ニッケル源としてはニッケル化合物を用いることができ、代表的には酸化ニッケル、水酸化ニッケル等を用いることができる。アルミニウム源としてはアルミニウム化合物を用いることができ、代表的には酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、等を用いることができる。添加元素A2を添加するステップS140について、図19Bを用いて詳述する。

[0437]

<ステップS141乃至ステップS143>

図19BのステップS141では、ニッケル源（図中Ni源）及びアルミニウム源（図中Al源）を用意する。コバルト酸リチウム中のコバルトの原子数Coと、A2源が有するニッケルの原子数Niとの比は、 $Co : Ni = 100 : z1$ （ $0.2 \leq z1 \leq 0.7$ ）であることが好ましく、 $Co : Ni = 100 : z1$ （ $0.4 \leq z1 \leq 0.6$ ）であることがより好ましい。コバルト酸リチウム中のコバ

ルトの原子数 C_o と、A2源が有するアルミニウムの原子数 A_1 との比は、 $C_o : A_1 = 100 : z_2$ ($0.1 \leq z_2 \leq 0.5$)であることが好ましく、 $C_o : A_1 = 100 : z_2$ ($0.15 \leq z_2 \leq 0.3$)であることがより好ましい。さらに述べると本ステップにおいて、アルミニウムの添加濃度はニッケルの添加濃度より低くすると好ましい。

[0438]

次にステップS142では、ニッケル源及びアルミニウム源をそれぞれ粉砕する。粉砕の条件はステップS122の条件を参照することができる。その後ステップS143では、上記で粉砕した材料を混合して、A2源を得る。

[0439]

<ステップS151>

図17に示すステップS151では、複合酸化物902と、A2源とを混合する。混合条件はステップS131の記載を参照することができる。

[0440]

<ステップS152>

次に図17に示すステップS152において、上記で混合した材料を回収し、混合物903を得る。回収の際、ふるいを実施してもよい。

[0441]

<ステップS153>

次に図17に示すステップS153では、混合物903を加熱する。加熱条件はステップS133の記載を参照することができる。なお本ステップでも混合物を収容する容器に蓋を配置すると好ましい。また本ステップにおいて加熱時間について補足する。加熱時間が短いと生産性が高く好ましい。本ステップの加熱時間はステップS133よりも短くすることができる。具体的には、1時間以上が好ましく、1時間以上5時間以下がより好ましい。

[0442]

<ステップS154>

図17に示すステップS154では、加熱した材料を回収し、正極活物質21を得る。本ステップにおいて、回収の後、必要に応じて解砕してもよい。回収の際、ふるいを実施してもよい。以上のような製造方法1により、本発明の一態様の正極活物質を製造することができる。製造方法1は生産性の高い方法であり、コストを抑えた製造方法を提供することができる。

[0443]

《正極活物質の製造方法2》

本発明を実施する一形態であって、製造方法1とは異なる正極活物質21の製造方法2について、図18を用いて説明する。製造方法2は主に添加元素を加える回数が製造方法1と異なり、その他の記載は製造方法1の記載を参照することができる。

[0444]

製造方法1と同様にステップS154まで実施する。ただしステップS115の加熱処理は実施しなくともよい。

[0445]

<ステップS160>

図18に示すステップS160では、A3源を用意する。添加元素A3としては、ステップS121

で説明した添加元素を用いることができ、添加元素A 3は添加元素A 1及び添加元素A 2と異なる元素を選択すると好ましい。製造方法1では、添加元素A 3としてチタンを用いることとする。チタン源には、チタンを有する化合物（チタン化合物）を用いるが、チタン化合物にはチタン酸化物、チタン酸リチウム等が挙げられる。チタン酸化物には TiO_2 で示される化合物があり、チタン酸リチウムには Li_2TiO_3 、 $LiTiO_2$ で示される化合物がある。チタン源として上述した化合物から選ばれた一又は二以上を用いることができる。添加元素A 3を添加するステップS 160について、図19Cを用いて詳述する。

[0446]

<ステップS 161乃至ステップS 163>

図19CのステップS 160では、チタン源（図中Ti源）を用意する。コバルト酸リチウム中のコバルトの原子数Coと、A 3源が有するチタンの原子数Tiとの比は、 $Co:Ti=100:z3$ ($0.01 \leq z3 \leq 0.5$)であることが好ましく、 $Co:Ti=100:z3$ ($0.05 \leq z3 \leq 0.25$)であることがより好ましい。

[0447]

次にステップS 162では、チタン源を粉砕する。粉砕の条件はステップS 122の条件を参照することができる。その後ステップS 163では、上記で粉砕した材料を回収して、A 3源を得る。

[0448]

<ステップS 171>

図16に示すステップS 171では、複合酸化物904と、A 3源とを混合する。混合条件はステップS 131の記載を参照することができる。

[0449]

<ステップS 172>

次に図18に示すステップS 172において、上記で混合した材料を回収し、混合物905を得る。回収の際、ふるいを実施してもよい。

[0450]

<ステップS 173>

図18に示すステップS 173では、混合物905を加熱する。加熱条件はステップS 133の記載を参照することができる。なお本ステップでも混合物を収容する容器に蓋を配置すると好ましい。また本ステップにおいて加熱時間について補足する。加熱時間が短いと生産性が高く好ましい。本ステップの加熱時間はステップS 133よりも短くすることができる。具体的には、1時間以上が好ましく、1時間以上5時間以下がより好ましい。

[0451]

<ステップS 174>

図18に示すステップS 174では、加熱した材料を回収し、正極活物質21を得る。回収の際、ふるいを実施してもよい。以上のような製造方法1により、本発明の一態様の正極活物質を製造することができる。製造方法1は生産性の高い方法であり、コストを抑えた製造方法を提供することができる。

[0452]

《正極活物質の製造方法3》

本発明を実施する一形態であって、製造方法1及び2とは異なる正極活物質21の製造方法3につ

いて、図20A及び図20Bを用いて説明する。製造方法3は主に添加元素を加える回数が製造方法1と異なり、その他の記載は製造方法1の記載を参照することができる。

[0453]

製造方法2では添加元素A1としてマグネシウム及びフッ素、添加元素A2としてニッケル及びアルミニウムとして、異なるタイミングで添加させたが、マグネシウム、フッ素、ニッケル及びアルミニウムを同じステップで添加してもよい。図20A及び図20BのステップS120aのA1+A2源として、これらを同じステップで添加する方法を示す。この製造方法も、混合及び加熱工程を減らすことができるため生産性が高い方法であるといえ、コストを抑えた製造方法を提供することができる。

[0454]

《正極活物質の製造方法4》

本発明を実施する一形態であって、製造方法1乃至3とは異なる正極活物質21の製造方法4について説明する。正極活物質の製造方法4はステップS110において、リチウム源及びコバルト源に加えて、添加元素源(A0源)を用意する。製造方法4では、マグネシウム、フッ素、ニッケル及びアルミニウムを同じステップで添加させたが、これらのうち、マグネシウム源及びフッ素源をA0源として、リチウム源及びコバルト源と同じステップで用意する。この製造方法も、混合及び加熱工程を減らすことができるため生産性が高い方法であるといえ、コストを抑えた製造方法を提供することができる。

[0455]

なお、A0源がリチウム源及びコバルト源と同じステップで添加されたものとして、あらかじめ合成された、マグネシウム及びフッ素を有するコバルト酸リチウムを用いてもよい。この場合、ステップS111乃至ステップS113を省略することができる。

[0456]

《正極活物質の製造方法5》

本発明を実施する一形態であって、製造方法1乃至4とは異なる正極活物質21の製造方法4について説明する。製造方法5は、A1源を添加した後に、A2源+A3源としてアルミニウム源、ニッケル源及びチタン源等を添加する方法である。この製造方法も、混合及び加熱工程を減らすことができるため生産性が高い方法であるといえ、コストを抑えた製造方法を提供することができる。

[0457]

A3源としてチタン化合物を用いるが、少なくともA1源が先に添加された状態でA3源を添加する、又はA1源及びA2源が先に添加された状態で、A3源を添加する順序が、充放電サイクルにおける放電容量の低下を抑制するには好ましいステップである。

[0458]

製造方法1乃至5は適宜組み合わせることができる。

[0459]

また本実施の形態は、他の実施の形態と組み合わせて用いることができる。

[0460]

(実施の形態5)

本実施の形態では、二次電池の形態例について説明する。

[0461]

[コイン型二次電池]

コイン型二次電池の一例について説明する。図21Aはコイン型（単層偏平型）の二次電池の分解斜視図であり、図21Bは、外観図であり、図21Cは、その断面図である。コイン型二次電池は主に小型の電子機器に用いられる。本明細書等において、コイン型二次電池は、ボタン型二次電池を含む。

[0462]

図21Aでは、わかりやすくするために部材の重なり（上下関係、及び位置関係）がわかるように模式図としている。従って図21Aと図21Bは完全に一致する対応図とはしていない。

[0463]

図21Aでは、正極304、負極307、スペーサ342、ワッシャー332が重なり、負極缶302、正極缶301で封止する様子を示す。なお図21Aでは、上記実施の形態で説明した電解質及びセパレータは図示しない。スペーサ342、及びワッシャー332は、正極缶301と負極缶302を圧着する際に、内部を保護又は缶内の位置を固定するために用いられている。スペーサ342、又はワッシャー332はステンレス又は絶縁材料を用いる。

[0464]

正極集電体305上に正極活物質層306が形成された積層構造を正極304としている。

[0465]

図21Bは、完成したコイン型二次電池300の斜視図である。

[0466]

コイン型二次電池300は、正極端子を兼ねた正極缶301と負極端子を兼ねた負極缶302とが、ポリプロピレン等で形成されたガスケット303で絶縁シールされていてもよい。正極304は、正極集電体305と、これと接するように設けられた正極活物質層306により形成される。また、負極307は、負極集電体308と、これに接するように設けられた負極活物質層309により形成される。正極缶301は正極304と、負極缶302は負極307とそれぞれ電氣的に接続される。

[0467]

なお、コイン型二次電池300に用いる正極304及び負極307は、それぞれ活物質層は片面のみに形成すると好ましい。

[0468]

図21Cに示すように、正極缶301を下にして正極304、負極307、負極缶302をこの順で積層し、正極缶301と負極缶302とをガスケット303を介して圧着してコイン型二次電池300を製造する。

[0469]

コイン型二次電池300に、本発明の二次電池を用いることで、安全性の高い二次電池となる。

[0470]

[円筒型二次電池]

円筒型二次電池の例について図22Aを参照して説明する。円筒型の二次電池616は、図22Aに示すように、上面に正極キャップ（電池蓋）601を有し、側面及び底面に電池缶（外装缶）602を有している。これら正極キャップ601と電池缶（外装缶）602とは、ガスケット（絶縁パッキン）610によって絶縁されている。

[0471]

図22Bは、円筒型二次電池の断面を模式的に示した図である。図22Bに示す円筒型二次電池は、

上面に正極キャップ（電池蓋）601を有し、側面及び底面に電池缶（外装缶）602を有している。これら正極キャップと電池缶（外装缶）602とは、ガスケット（絶縁パッキン）610によって絶縁されている。

[0472]

中空円柱状の電池缶602の内側には、帯状の正極604と負極606とが電解質層605を間に挟んで捲回された電池素子が設けられている。図示しないが、電池素子は中心軸を中心に捲回されている。電池缶602は、一端が閉じられ、他端が開いている。電池缶602の内側において、正極、負極及びセパレータが捲回された電池素子は、対向する一对の絶縁板608、絶縁板609により挟まれている。また、電池素子が設けられた電池缶602の内部は、本発明の一態様の電解質（図示せず）が注入されている。

[0473]

円筒型の蓄電池に用いる正極及び負極は捲回するため、集電体の両面に活物質を形成することが好ましい。なお図22A乃至図22Dでは円筒の直径よりも円筒の高さの方が大きい二次電池616を図示したが、これに限らない。円筒の直径が、円筒の高さよりも大きい二次電池としてもよい。このような構成により、例えば二次電池の小型化を図ることができる。

[0474]

正極604には正極端子（正極集電リード）603が接続され、負極606には負極端子（負極集電リード）607が接続される。正極端子603は、アルミニウムなどの金属材料を用いることができる。負極端子607は、銅などの金属材料を用いることができる。正極端子603は安全弁機構613に、負極端子607は電池缶602の底にそれぞれ抵抗溶接される。安全弁機構613は、PTC（Positive Temperature Coefficient）素子611を介して正極キャップ601と電氣的に接続されている。安全弁機構613は電池の内圧の上昇が所定の閾値を超えた場合に、正極キャップ601と正極604との電氣的な接続を切断するものである。また、PTC素子611は温度が上昇した場合に抵抗が増大する熱感抵抗素子であり、抵抗の増大により電流量を制限して異常発熱を防止するものである。PTC素子には、チタン酸バリウム（BaTiO₃）系セラミックス材料等を用いることができる。

[0475]

図22Cは蓄電システム615の一例を示す。蓄電システム615は複数の二次電池616を有し、バッテリーパックと呼ぶこともある。それぞれの二次電池の正極は、絶縁体625で分離された導電体624に接触し、電氣的に接続されている。導電体624は配線623を介して、制御回路620に電氣的に接続されている。また、それぞれの二次電池の負極は、配線626を介して制御回路620に電氣的に接続されている。制御回路620として、過充電又は過放電を防止する保護回路等を適用することができる。

[0476]

図22Dは、蓄電システム615の一例を示す。蓄電システム615は複数の二次電池616を有し、複数の二次電池616は、導電板628及び導電板614の間に挟まれている。複数の二次電池616は、配線627により導電板628及び導電板614と電氣的に接続される。複数の二次電池616は、並列接続されていてもよいし、直列接続されていてもよいし、並列に接続された後さらに直列に接続されていてもよい。複数の二次電池616を有する蓄電システム615を構成することで、大きな電力を取り出すことができる。

[0477]

複数の二次電池 616 が、並列に接続された後、さらに直列に接続されてもよい。

[0478]

複数の二次電池 616 の間に温度制御装置を有していてもよい。二次電池 616 が過熱されたときは、温度制御装置により冷却し、二次電池 616 が冷えすぎているときは温度制御装置により加熱することができる。そのため蓄電システム 615 の性能が外気温に影響されにくくなる。

[0479]

また、図 22D において、蓄電システム 615 は制御回路 620 に配線 621 及び配線 622 を介して電氣的に接続されている。配線 621 は導電板 628 を介して複数の二次電池 616 の正極に、配線 622 は導電板 614 を介して複数の二次電池 616 の負極に、それぞれ電氣的に接続される。

[0480]

円筒型の二次電池 616 に、本発明の二次電池を用いることで、安全性の高い二次電池とすることができる。

[0481]

[二次電池の他の構造例]

二次電池の構造例について図 23 及び図 24 を用いて説明する。

[0482]

図 23A に示す二次電池 913 は、筐体 930 の内部に端子 951 と端子 952 が設けられた捲回体 950 を有する。捲回体 950 は、筐体 930 の内部で本発明の一形態の電解質に含浸される。端子 952 は、筐体 930 に接し、端子 951 は、絶縁材などを用いることにより筐体 930 に接していない。なお、図 23A では、便宜のため、筐体 930 を分離して図示しているが、実際は、捲回体 950 が筐体 930 に覆われ、端子 951 及び端子 952 が筐体 930 の外に延在している。筐体 930 としては、金属材料（例えばアルミニウムなど）又は金属材料と樹脂材料との積層体を用いることができる。

[0483]

なお、図 23B に示すように、図 23A に示す筐体 930 を複数の材料によって形成してもよい。例えば、図 23B に示す二次電池 913 は、筐体 930a と筐体 930b が貼り合わされており、筐体 930a 及び筐体 930b で囲まれた領域に捲回体 950 が設けられている。

[0484]

筐体 930a としては、金属材料と樹脂材料との積層体などを用いることができる。特に、アンテナが形成される面に樹脂材料である有機樹脂を形成することにより、二次電池 913 による電界を抑制できる。なお、筐体 930a による電界の遮蔽が小さければ、筐体 930a の内部にアンテナを設けてもよい。筐体 930b としては、例えば金属材料又は金属材料と樹脂材料との積層体を用いることができる。

[0485]

さらに、捲回体 950 の構造について図 23C に示す。捲回体 950 は、負極 931 と、正極 932 と、電解質層 933 と、を有する。捲回体 950 は、電解質層 933 を挟んで負極 931 と、正極 932 が重なり合って積層され、該積層シートを捲回させた捲回体である。なお、負極 931 と、正極 932 と、電解質層 933 と、の積層を、さらに複数重ねてもよい。

[0486]

また、図24A乃至図24Cに示すような捲回体950aを有する二次電池913としてもよい。図24Aに示す捲回体950aは、負極931と、正極932と、電解質層933と、を有する。負極931は負極活物質層931aを有する。正極932は正極活物質層932aを有する。

[0487]

電解質層933は、負極活物質層931a及び正極活物質層932aよりも広い幅を有し、負極活物質層931a及び正極活物質層932aと重畳するように捲回されている。また正極活物質層932aよりも負極活物質層931aの幅が広いことが安全性の点で好ましい。またこのような形状の捲回体950aは安全性及び生産性がよく好ましい。

[0488]

図24Bに示すように、負極931は端子951と電氣的に接続される。端子951は端子911aと電氣的に接続される。また正極932は端子952と電氣的に接続される。端子952は端子911bと電氣的に接続される。

[0489]

図24Cに示すように、筐体930により捲回体950aが覆われ、二次電池913となる。筐体930には安全弁、過電流保護素子等を設けることが好ましい。安全弁は筐体930の内部が所定の内圧で開放する弁であり、二次電池破裂を防止することができる。

[0490]

図24Bに示すように二次電池913は複数の捲回体950aを有していてもよい。複数の捲回体950aを用いることで、より充放電容量の大きい二次電池913とすることができる。図24A及び図24Bに示す二次電池913の他の要素は、図23A乃至図23Cに示す二次電池913の記載を参考にすることができる。

[0491]

捲回体を有する二次電池913に、本発明の二次電池を用いることで、安全性の高い二次電池とすることができる。

[0492]

本実施の形態の内容は、他の実施の形態の内容と適宜組み合わせることができる。

[0493]

(実施の形態6)

本実施の形態では、図25A乃至図25Cを用いて電気自動車(EV)に適用する例を示す。

[0494]

図25Aに示すように電気自動車には、メインの駆動用の二次電池として第1のバッテリー1301a、1301bと、モータ1304を始動させるインバータ1312に電力を供給する第2のバッテリー1311が設置されている。第1のバッテリー1301a、1301bに、本発明の二次電池を用いることで、安全性の高い二次電池とすることができる。

[0495]

第2のバッテリー1311はクランキングバッテリー(スターターバッテリーとも呼ばれる)とも呼ばれる。第2のバッテリー1311は高出力でできればよく、大容量はそれほど必要とされず、第2のバッテリー1311の容量は第1のバッテリー1301a、1301bと比較して小さい。

[0496]

第1のバッテリー1301aの内部構造は、捲回型であってもよいし、積層型であってもよい。また、

第1のバッテリー1301aは、全固体電池を用いてもよい。第1のバッテリー1301aに全固体電池を用いることで高容量とすることができ、安全性が向上し、小型化、軽量化することができる。

[0497]

本実施の形態では、第1のバッテリー1301a、1301bを2つ並列に接続させている例を示しているが3つ以上並列に接続させてもよい。また、第1のバッテリー1301aで十分な電力を貯蔵できるのであれば、第1のバッテリー1301bはなくてもよい。複数の二次電池を有する電池パックを構成することで、大きな電力を取り出すことができる。複数の二次電池は、並列接続されていてもよいし、直列接続されていてもよいし、並列に接続された後、さらに直列に接続されていてもよい。複数の二次電池を組電池とも呼ぶ。

[0498]

また、車載用の二次電池において、複数の二次電池からの電力を遮断するため、工具を使わずに高電圧を遮断できるサービスプラグ又はサーキットブレーカを有しており、第1のバッテリー1301aに設けられる。

[0499]

また、第1のバッテリー1301a、1301bの電力は、主にモータ1304を回転させることに使用されるが、DCDC回路1306を介して42V系の車載部品（電動パワステ1307、ヒータ1308、デフォッグ1309など）に電力を供給する。後輪にリアモータ1317を有している場合にも、第1のバッテリー1301aがリアモータ1317を回転させることに使用される。

[0500]

また、第2のバッテリー1311は、DCDC回路1310を介して14V系の車載部品（オーディオ1313、パワーウィンドウ1314、ランプ類1315など）に電力を供給する。

[0501]

また、第1のバッテリー1301aについて、図25Bを用いて説明する。

[0502]

図25Bでは9個の角型二次電池1300を一つの電池パック1415としている例を示している。また、9個の角型二次電池1300を直列接続し、一方の電極を絶縁体からなる固定部1413で固定し、もう一方の電極を絶縁体からなる固定部1414で固定している。本実施の形態では固定部1413、1414で固定する例を示しているが電池収容ボックス（筐体とも呼ぶ）に収納させる構成としてもよい。車両は外部（路面など）から振動又は揺れが加えられることを想定されているため、固定部1413、1414及び電池収容ボックスなどで複数の二次電池を固定することが好ましい。また、一方の電極は配線1421によって制御回路部1320に電氣的に接続されている。他方の電極は配線1422によって制御回路部1320に電氣的に接続されている。

[0503]

また、制御回路部1320は、酸化物半導体を用いたトランジスタを含むメモリ回路を用いてもよい。酸化物半導体を用いたトランジスタを含むメモリ回路を有する充電制御回路、又は電池制御システムを、BTOS（Battery operating system、又はBattery oxide semiconductor）と呼称する場合がある。

[0504]

酸化物半導体として機能する金属酸化物を用いることが好ましい。例えば、酸化物として、In-M-Zn酸化物（元素Mは、アルミニウム、ガリウム、イットリウム、銅、バナジウム、ベリリウム、

ホウ素、チタン、鉄、ニッケル、ゲルマニウム、ジルコニウム、モリブデン、ランタン、セリウム、ネオジム、ハフニウム、タンタル、タングステン、又はマグネシウムから選ばれた一種、又は複数種)等の金属酸化物を用いるとよい。特に、酸化物として適用できる In-M-Zn 酸化物は、CAAC-OS (C-Axis Aligned Crystal Oxide Semiconductor)、CAC-OS (Cloud-Aligned Composite Oxide Semiconductor)であることが好ましい。また、酸化物として、In-Ga 酸化物、In-Zn 酸化物を用いてもよい。CAAC-OSは、複数の結晶領域を有し、当該複数の結晶領域はc軸が特定の方向に配向している酸化物半導体である。なお、特定の方向とは、CAAC-OS膜の厚さ方向、CAAC-OS膜の被形成面の法線方向、又はCAAC-OS膜の表面の法線方向である。また、結晶領域とは、原子配列に周期性を有する領域である。なお、原子配列を格子配列とみなすと、結晶領域とは、格子配列の揃った領域でもある。さらに、CAAC-OSは、AB面方向において複数の結晶領域が連結する領域を有し、当該領域は歪みを有する場合がある。なお、歪みとは、複数の結晶領域が連結する領域において、格子配列の揃った領域と、別の格子配列の揃った領域と、の間で格子配列の向きが変化している箇所を指す。つまり、CAAC-OSは、c軸配向し、AB面方向には明らかな配向をしていない酸化物半導体である。

[0505]

また、低温環境下で使用可能であるため、制御回路部1320は酸化物半導体を用いるトランジスタを用いることが好ましい。プロセスを簡略なものとするため、制御回路部1320は単極性のトランジスタを用いて形成してもよい。半導体層に酸化物半導体を用いるトランジスタは、動作周囲温度が単結晶Siよりも広く-40℃以上150℃以下であり、二次電池が加熱しても特性変化が単結晶に比べて小さい。酸化物半導体を用いるトランジスタのオフ電流は、150℃であっても温度によらず測定下限以下であるが、単結晶Siトランジスタのオフ電流特性は、温度依存性が大きい。例えば、150℃では、単結晶Siトランジスタはオフ電流が上昇し、電流オン／オフ比が十分に大きくなる。制御回路部1320は、安全性を向上することができる。

[0506]

酸化物半導体を用いたトランジスタを含むメモリ回路を用いた制御回路部1320は、マイクロショート等の10項目の不安定性の原因に対し、二次電池の自動制御装置として機能させることもできる。10項目の不安定性の原因を解消する機能としては、過充電の防止、過電流の防止、充電時過熱制御、組電池でのセルバランス、過放電の防止、残量計、温度に応じた充電電圧及び電流量自動制御、劣化度に応じた充電電流量制御、マイクロショート異常挙動検知、マイクロショートに関する異常予測などが挙げられ、そのうちの少なくとも一つの機能を制御回路部1320が有する。また、二次電池の自動制御装置の超小型化が可能である。

[0507]

また、マイクロショートとは内部ショートの一であり、二次電池の内部の微小な短絡のことを指す。マイクロショートの原因の一つは、充放電が複数回行われることによって、正極活物質の不均一な分布により、正極の一部と負極の一部で局所的な電流の集中が生じ、又は副反応による副反応物の発生によりミクロな短絡が生じていると言われている。

[0508]

また、マイクロショートの検知だけでなく、制御回路部1320は、二次電池の端子電圧を検知し、二次電池の充放電状態を管理するとも言える。例えば、過充電を防ぐために充電回路の出力トランジ

スタと遮断用スイッチの両方をほぼ同時にオフ状態とすることができる。

[0509]

また、図25Bに示す電池パック1415のブロック図の一例を図25Cに示す。

[0510]

制御回路部1320は、少なくとも過充電を防止するスイッチと、過放電を防止するスイッチを含むスイッチ部1324と、スイッチ部1324を制御する制御回路1322と、第1のバッテリー1301aの電圧測定部と、を有する。制御回路部1320は、使用する二次電池の上限電圧と下限電圧が設定されており、外部からの電流上限、及び外部への出力電流の上限などを制限している。二次電池の下限電圧以上上限電圧以下の範囲内は、使用が推奨されている電圧範囲内であり、その範囲外となるとスイッチ部1324が作動し、保護回路として機能する。また、制御回路部1320は、スイッチ部1324を制御して過放電及び過充電を防止するため、保護回路とも呼べる。例えば、過充電となりそうな電圧を制御回路1322で検知した場合にスイッチ部1324のスイッチをオフ状態とすることで電流を遮断する。さらに充放電経路中にPTC素子を設けて温度の上昇に応じて電流を遮断する機能を設けてもよい。また、制御回路部1320は、外部端子1325(+IN)と、外部端子1326(-IN)とを有している。

[0511]

スイッチ部1324は、nチャネル型のトランジスタ及びpチャネル型のトランジスタを組み合わせ構成することができる。スイッチ部1324は、単結晶シリコンを用いるSiトランジスタを有するスイッチに限定されず、例えば、Ge(ゲルマニウム)、SiGe(シリコンゲルマニウム)、GaAs(ガリウムヒ素)、GaAlAs(ガリウムアルミニウムヒ素)、InP(リン化インジウム)、SiC(シリコンカーバイド)、ZnSe(セレン化亜鉛)、GaN(窒化ガリウム)、GaO_x(酸化ガリウム;xは0より大きい実数)などを有するパワートランジスタでスイッチ部1324を形成してもよい。また、OSトランジスタを用いた記憶素子は、Siトランジスタを用いた回路上などに積層することで自由に配置可能であるため、集積化を容易に行うことができる。スイッチ部1324上にOSトランジスタを用いた制御回路部1320を積層し、集積化することで1チップとすることもでき、小型化が可能となる。

[0512]

第1のバッテリー1301a、1301bは、主に42V系(高電圧系)の車載機器に電力を供給し、第2のバッテリー1311は14V系(低電圧系)の車載機器に電力を供給する。第2のバッテリー1311は鉛蓄電池がコスト上有利のため採用されることが多い。第2のバッテリー1311を二次電池とすることでメンテナンスフリーとするメリットがあるが、長期間の使用、例えば3年以上となると、製造時には判別できない異常発生が生じる恐れがある。特にインバータを起動する第2のバッテリー1311が動作不能となると、第1のバッテリー1301a、1301bに残容量があってもモータが起動できないことがある。第2のバッテリー1311が鉛蓄電池の場合は、第1のバッテリーから第2のバッテリーに電力を供給し、常に満充電状態を維持するように充電されているため、上記のようなモータが動作できなくなることはない。

[0513]

本実施の形態では、第1のバッテリー1301aと第2のバッテリー1311の両方に二次電池を用いる一例を示すが、第2のバッテリー1311は鉛蓄電池、全固体電池、又は電気二重層キャパシタを用いてもよい。上述した二次電池に、本発明の二次電池を用いることで、安全性の高い二次電池とする

ことができる。

[0514]

また、タイヤ1316の回転による回生エネルギーは、ギア1305を介してモータ1304に送られ、モータコントローラ1303及びバッテリーコントローラ1302から制御回路部1321を介して第2のバッテリー1311に充電される。又はバッテリーコントローラ1302から制御回路部1320を介して第1のバッテリー1301aに充電される。又はバッテリーコントローラ1302から制御回路部1320を介して第1のバッテリー1301bに充電される。回生エネルギーを効率よく充電するためには、第1のバッテリー1301a、1301bが急速充電可能であることが望ましい。

[0515]

バッテリーコントローラ1302は第1のバッテリー1301a、1301bの充電電圧及び充電電流などを設定することができる。バッテリーコントローラ1302は、用いる二次電池の充電特性に合わせて充電条件を設定し、急速充電することができる。

[0516]

また、図示していないが、外部の充電器と接続させる場合、充電器のコンセント又は充電器の接続ケーブルは、バッテリーコントローラ1302に電氣的に接続される。外部の充電器から供給された電力はバッテリーコントローラ1302を介して第1のバッテリー1301a、1301bに充電する。また、充電器によっては、制御回路が設けられており、バッテリーコントローラ1302の機能を用いない場合もあるが、過充電を防ぐため制御回路部1320を介して第1のバッテリー1301a、1301bを充電することが好ましい。また、接続ケーブル又は充電器の接続ケーブルに制御回路を備えている場合もある。制御回路部1320は、ECU (Electronic Control Unit) と呼ばれることもある。ECUは、電動車両に設けられたCAN (Controller Area Network) に接続される。CANは、車内LANとして用いられるシリアル通信規格の一つである。また、ECUは、マイクロコンピュータを含む。また、ECUは、CPU又はGPUを用いる。

[0517]

充電スタンドなどに設置されている外部の充電器は、100Vコンセント、200Vコンセント、3相200V且つ50kWなどがある。また、非接触給電方式等により外部の充電設備から電力供給を受けて、充電することもできる。

[0518]

次に、本発明の一態様である二次電池を車両、代表的には輸送用車両に実装する例について説明する。

[0519]

また、二次電池を車両に搭載すると、ハイブリッド車 (HV)、電気自動車 (EV)、又はプラグインハイブリッド車 (PHV) 等の次世代クリーンエネルギー自動車を実現できる。また、農業機械、電動アシスト自転車を含む原動機付自転車、自動二輪車、電動車椅子、電動カート、小型又は大型船舶、潜水艦、固定翼機及び回転翼機等の航空機、ロケット、人工衛星、宇宙探査機、惑星探査機、宇宙船などの輸送用車両に二次電池を搭載することもできる。

[0520]

図26A乃至図26Dにおいて、本発明の一態様を用いた輸送用車両を例示する。図26Aに示す自動車2001は、走行のための動力源として電気モータを用いる電気自動車である。又は、走行のた

めの動力源として電気モータとエンジンを適宜選択して用いることが可能なハイブリッド自動車である。二次電池を車両に搭載する場合、上記実施の形態で示した二次電池の一例を一箇所又は複数個所に設置する。車両に搭載する二次電池に、本発明の二次電池を用いることで、安全性の高い二次電池とすることができる。

[0521]

図26Aに示す自動車2001は、電池パック2200を有し、電池パックは、複数の二次電池が接続された電池モジュールを有する。さらに電池パック2200は、電池モジュールに電氣的に接続された充電制御装置を有すると好ましい。

[0522]

また、自動車2001は、自動車2001が有する二次電池にプラグイン方式及び非接触給電方式等により外部の充電設備から電力供給を受けて、充電することができる。充電に際しては、充電方法及びコネクタの規格等はCHAdeMO（登録商標）又はコンボ等の所定の方式で適宜行えばよい。充電設備は、商用施設に設けられた充電ステーションであると好ましく、また家庭の電源であつてもよい。例えば、プラグイン技術によって、外部からの電力供給により自動車2001に搭載された蓄電装置を充電することができる。充電は、ACDCコンバータ等の変換装置を介して、交流電力を直流電力に変換して行うことができる。

[0523]

また、図示しないが、受電装置を車両に搭載し、地上の送電装置から電力を非接触で供給して充電することもできる。この非接触給電方式の場合には、道路又は外壁に送電装置を組み込むことで、停車中に限らず走行中に充電を行うこともできる。また、この非接触給電の方式を利用して、2台の車両同士で電力の送受電を行ってもよい。さらに、車両の外装部に太陽電池を設け、停車時及び走行時に二次電池の充電を行ってもよい。このような非接触での電力の供給には、電磁誘導方式又は磁界共鳴方式を用いることができる。

[0524]

図26Bは、輸送用車両の一例として電気により制御するモータを有した大型の輸送車2002を示している。輸送車2002の電池モジュールは、例えば公称電圧3.0V以上5.0V以下の二次電池を4個セルユニットとし、48セルを直列に接続した170Vの最大電圧とする。電池パック2201の二次電池の数などが違う以外は、図26Bと同様な機能を備えているので説明は省略する。電池パック2201の二次電池に、本発明の二次電池を用いることで、安全性の高い二次電池とすることができる。

[0525]

図26Cは、一例として電気により制御するモータを有した大型の輸送車両2003を示している。輸送車両2003の電池モジュールは、例えば公称電圧3.0V以上5.0V以下の二次電池を百個以上直列に接続した600Vの最大電圧とする。また、電池パック2202の電池モジュールを構成する二次電池の数などが違う以外は、図25Bと同様な機能を備えているので説明は省略する。モジュールが有する二次電池に、本発明の二次電池を用いることで、安全性の高い二次電池とすることができる。

[0526]

図26Dは、一例として燃料を燃焼するエンジンを有した航空機2004を示している。図26Dに示す航空機2004は、離着陸用の車輪を有しているため、輸送車両の一部とも言え、複数の二次電

池を接続させて電池モジュールを構成し、電池モジュールと充電制御装置とを含む電池パック 2 2 0 3 を有している。

[0527]

航空機 2 0 0 4 の電池モジュールは、例えば 4 V の二次電池を 8 個直列に接続した 3 2 V の最大電圧とする。電池パック 2 2 0 3 の電池モジュールを構成する二次電池の数などが違う以外は、図 2 5 B と同様な機能を備えているので説明は省略する。

[0528]

本実施の形態の内容は、他の実施の形態の内容と適宜組み合わせることができる。

[0529]

(実施の形態 7)

本実施の形態では、二輪車、自転車等の車両に本発明の一態様である二次電池を搭載する例を示す。

[0530]

図 2 7 A は、本発明の一態様の二次電池を用いた電動自転車の一例である。図 2 7 A に示す電動自転車 8 7 0 0 に、本発明の一態様の二次電池を適用することができる。本発明の一態様の二次電池は保護回路を有してもよい。

[0531]

電動自転車 8 7 0 0 は、蓄電装置 8 7 0 2 を備える。蓄電装置 8 7 0 2 は、運転者をアシストするモータに電気を供給することができる。また、蓄電装置 8 7 0 2 は、持ち運びができ、図 2 7 B に自転車から取り外した状態を示している。また、蓄電装置 8 7 0 2 は、本発明の一態様の二次電池 8 7 0 1 が複数内蔵されており、そのバッテリー残量などを表示部 8 7 0 3 で表示できるようにしている。二次電池 8 7 0 1 に、本発明の二次電池を用いることで、安全性の高い二次電池とすることができる。

[0532]

また蓄電装置 8 7 0 2 は、二次電池の充電制御又は異常検知が可能な制御回路 8 7 0 4 を有する。制御回路 8 7 0 4 は、二次電池 8 7 0 1 の正極及び負極と電気的に接続されている。二次電池による火災等の事故撲滅に大きく寄与することができる。

[0533]

図 2 7 C は、本発明の一態様の二次電池を用いた二輪車の一例である。図 2 7 C に示すスクータ 8 6 0 0 は、蓄電装置 8 6 0 2、サイドミラー 8 6 0 1、方向指示灯 8 6 0 3 を備える。蓄電装置 8 6 0 2 は、方向指示灯 8 6 0 3 に電気を供給することができる。二次電池に、本発明の二次電池を用いることで、安全性の高い二次電池とすることができる。

[0534]

図 2 7 C に示すスクータ 8 6 0 0 は、座席下収納 8 6 0 4 に、蓄電装置 8 6 0 2 を収納することができる。蓄電装置 8 6 0 2 は、座席下収納 8 6 0 4 が小型であっても、座席下収納 8 6 0 4 に収納することができる。

[0535]

本実施の形態の内容は、他の実施の形態内容と適宜組み合わせることができる。

[0536]

(実施の形態 8)

本実施の形態では、本発明の一態様である二次電池を電子機器に実装する例について説明する。二次電池を実装する電子機器として、例えば、テレビジョン装置（テレビ、又はテレビジョン受信機とも

いう)、コンピュータ用などのモニタ、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、デジタルフォトフレーム、携帯電話機(携帯電話、携帯電話装置ともいう)、携帯型ゲーム機、携帯情報端末、音響再生装置、パチンコ機などの大型ゲーム機などが挙げられる。携帯情報端末としてはノート型パーソナルコンピュータ、タブレット型端末、電子書籍端末、携帯電話機などがある。

[0537]

図28Aは、携帯電話機の一例を示している。携帯電話機2100は、筐体2101に組み込まれた表示部2102の他、操作ボタン2103、外部接続ポート2104、スピーカ2105、マイク2106などを備えている。なお、携帯電話機2100は、二次電池2107を有している。二次電池に、本発明の二次電池を用いることで、安全性の高い二次電池とすることができる。

[0538]

携帯電話機2100は、移動電話、電子メール、文章閲覧及び作成、音楽再生、インターネット通信、コンピュータゲームなどの種々のアプリケーションを実行することができる。

[0539]

操作ボタン2103は、時刻設定のほか、電源のオン、オフ動作、無線通信のオン、オフ動作、マナーモードの実行及び解除、省電力モードの実行及び解除など、様々な機能を持たせることができる。例えば、携帯電話機2100に組み込まれたオペレーティングシステムにより、操作ボタン2103の機能を自由に設定することもできる。

[0540]

また、携帯電話機2100は、通信規格された近距離無線通信を実行することが可能である。例えば無線通信可能なヘッドセットと相互通信することによって、ハンズフリーで通話することもできる。

[0541]

また、携帯電話機2100は外部接続ポート2104を備え、他の情報端末とコネクタを介して直接データのやりとりを行うことができる。また外部接続ポート2104を介して充電を行うこともできる。なお、充電動作は外部接続ポート2104を介さずに無線給電により行ってもよい。

[0542]

携帯電話機2100はセンサを有することが好ましい。センサとして例えば、指紋センサ、脈拍センサ、体温センサ等の人体センサ、タッチセンサ、加圧センサ、加速度センサ、等が搭載されることが好ましい。

[0543]

図28Bは複数のローター2302を有する無人航空機2300である。無人航空機2300はドローンと呼ばれることもある。無人航空機2300は、本発明の一態様である二次電池2301と、カメラ2303と、アンテナ(図示しない)を有する。無人航空機2300はアンテナを介して遠隔操作することができる。二次電池に、本発明の二次電池を用いることで、安全性の高い二次電池とすることができる。

[0544]

図28Cは、ロボットの一例を示している。図28Cに示すロボット6400は、二次電池6409、照度センサ6401、マイクロフォン6402、上部カメラ6403、スピーカ6404、表示部6405、下部カメラ6406及び障害物センサ6407、移動機構6408、演算装置等を備える。

[0545]

マイクロフォン6402は、使用者の話し声及び環境音等を検知する機能を有する。また、スピーカ

6404は、音声を発する機能を有する。ロボット6400は、マイクroフォン6402及びスピーカ6404を用いて、使用者とコミュニケーションをとることが可能である。

[0546]

表示部6405は、種々の情報の表示を行う機能を有する。ロボット6400は、使用者の望みの情報を表示部6405に表示することが可能である。表示部6405は、タッチパネルを搭載していてもよい。また、表示部6405は取り外しができる情報端末であっても良く、ロボット6400の定位置に設置することで、充電及びデータの受け渡しを可能とする。

[0547]

上部カメラ6403及び下部カメラ6406は、ロボット6400の周囲を撮像する機能を有する。また、障害物センサ6407は、移動機構6408を用いてロボット6400が前進する際の進行方向における障害物の有無を察知することができる。ロボット6400は、上部カメラ6403、下部カメラ6406及び障害物センサ6407を用いて、周囲の環境を認識し、安全に移動することが可能である。

[0548]

ロボット6400は、その内部領域に本発明の一態様に係る二次電池6409と、半導体装置又は電子部品を備える。二次電池に、本発明の二次電池を用いることで、安全性の高い二次電池とすることができる。

[0549]

図28Dは、掃除ロボットの一例を示している。掃除ロボット6300は、筐体6301上面に配置された表示部6302、側面に配置された複数のカメラ6303、ブラシ6304、操作ボタン6305、二次電池6306、各種センサなどを有する。図示されていないが、掃除ロボット6300には、タイヤ、吸い込み口等が備えられている。掃除ロボット6300は自走し、ゴミ6310を検知し、下面に設けられた吸い込み口からゴミを吸引することができる。

[0550]

例えば、掃除ロボット6300は、カメラ6303が撮影した画像を解析し、壁、家具又は段差などの障害物の有無を判断することができる。また、画像解析により、配線などブラシ6304に絡まりそうな物体を検知した場合は、ブラシ6304の回転を止めることができる。掃除ロボット6300は、その内部領域に本発明の一態様に係る二次電池6306と、半導体装置又は電子部品を備える。二次電池に、本発明の二次電池を用いることで、安全性の高い二次電池とすることができる。

[0551]

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

[0552]

(実施の形態9)

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

[0553]

図29Aには、宇宙用機器の一例として、人工衛星6800を示している。人工衛星6800は、機体6801と、ソーラーパネル6802と、アンテナ6803と、二次電池6805と、を有する。ソーラーパネルは、太陽電池モジュールと呼ばれる場合がある。

[0554]

ソーラーパネル6802に太陽光が照射されることにより、人工衛星6800が動作するために必

要な電力が生成される。しかしながら、たとえばソーラーパネルに太陽光が照射されない状況、またはソーラーパネルに照射される太陽光の光量が少ない状況では、生成される電力が少なくなる。よって、人工衛星6800が動作するために必要な電力が生成されない可能性がある。生成される電力が少ない状況下であっても人工衛星6800を動作させるために、人工衛星6800に二次電池6805を設けるとよい。二次電池に、本発明の二次電池を用いることで、安全性の高い二次電池とすることができる。

[0555]

人工衛星6800は、信号を生成することができる。当該信号は、アンテナ6803を介して送信され、たとえば地上に設けられた受信機、または他の人工衛星が信号を受信することができる。人工衛星6800が送信した信号を受信することにより、たとえば当該信号を受信した受信機の位置を測定することができる。以上より、人工衛星6800は、たとえば衛星測位システムを構成することができる。

[0556]

または、人工衛星6800は、センサを有する構成とすることができる。たとえば、可視光センサを有する構成とすることにより、人工衛星6800は、地上に設けられている物体に当たって反射された太陽光を検出する機能を有することができる。または、熱赤外センサを有する構成とすることにより、人工衛星6800は、地表から放出される熱赤外線を検出する機能を有することができる。以上より、人工衛星6800は、たとえば地球観測衛星としての機能を有することができる。

[0557]

図29Bには、宇宙用機器の一例として、ソーラーセイル（太陽帆ともいう）を有する探査機6900を示している。探査機6900は、機体6901と、ソーラーセイル6902と、二次電池6905と、を有する。二次電池に、本発明の二次電池を用いることで、信頼性の高い二次電池とすることができる。さらに二次電池に、本発明の二次電池を用いることで安全性の高い二次電池とすることができる。太陽から発せられる光子がソーラーセイル6902の表面に当たるとき、ソーラーセイル6902に運動量が伝達される。そのため、ソーラーセイル6902の表面は、高反射率の薄膜を有するとよく、さらに太陽の方向に面することが好ましい。

[0558]

またソーラーセイル6902は大気圏外に出るまで、小さく折り畳まれた状態であり、地球の大気圏外（宇宙空間）では図29Bに示すように大きなシート状に展開されるように設計してもよい。

[0559]

図29Cには、宇宙用機器の一例として、宇宙船6910を示している。宇宙船6910は、機体6911と、ソーラーパネル6912と、二次電池6913と、を有する。二次電池に、本発明の二次電池を用いることで、安全性の高い二次電池とすることができる。機体6911はたとえば与圧室と非与圧室を有することができる。与圧室は乗員が乗り込める仕様としてもよい。ソーラーパネル6912に太陽光が照射されることで生じた電力は、二次電池6913に充電することができる。

[0560]

図29Dには、宇宙用機器の一例として、探査車6920を示している。探査車6920は、機体6921と、二次電池6923と、を有する。二次電池に、本発明の二次電池を用いることで、安全性の高い二次電池とすることができる。探査車6920は、ソーラーパネル6922を有していてもよい。

[0561]

探査車6920は乗員が乗り込める仕様としてもよい。ソーラーパネル6912に太陽光が照射されることで生じた電力を二次電池6923に充電してもよいし、その他の動力源、たとえば燃料電池、放射性同位体熱電気転換器等により生成した電力を二次電池6923に充電してもよい。

[0562]

本実施の形態の内容は、他の実施の形態内容と適宜組み合わせることができる。

[実施例]

[0563]

<正極活物質の製造方法>

本実施例では図17および図19等に基づき本発明の一態様である正極活物質を製造した。製造条件等について詳述する。

[0564]

図17のステップS114の LiCoO_2 として、添加元素を特に有さない市販のコバルト酸リチウム（日本化学工業株式会社製、セルシードC-10N）を用意した。レーザ回折式粒度分布測定装置SALD-2200を用いて、セルシードC-10Nの粒度分布を測定したところ、メディアン径（D50）は $12.5\mu\text{m}$ であった。さらにセルシードC-10NはGD-MSにより得られた各元素濃度が上記実施の形態の材料Sm-1を満たし、コバルト、酸素、リチウム以外の元素濃度が低いコバルト酸リチウムであった。

[0565]

図17のステップS115として、セルシードC-10Nを加熱した。加熱の際、セルシードC-10Nをさやに入れ、蓋を配置した。さやをローラーハースキルンシミュレーター炉（株式会社ノリタケカンパニー製）にいれて、 850°C 及び2時間加熱した。炉内は酸素を $10\text{L}/\text{分}$ でフローした（ O_2 フロー）。炉の排気口の開口幅を調整して、炉の差圧計が 5Pa となるように酸素フロー量を調節した。加熱後、炉内を冷却する際、 $200^\circ\text{C}/\text{時間}$ の速度で冷却し、炉の温度が 200°C になるまで酸素のフローを止めなかった。本ステップの加熱を経たセルシードC-10Nは、表面の凹凸がなくなったか少なくなった。

[0566]

図17のステップS120、具体的には図19AのステップS120乃至ステップS123に従って、添加元素A1としてマグネシウムおよびフッ素を添加した。まず、図19AのステップS121に示すように、マグネシウム源としてフッ化マグネシウム（ MgF_2 ）、フッ素源としてフッ化リチウム（ LiF ）を用意した。 $\text{LiF}:\text{MgF}_2$ を $1:3$ （モル比）となるように、 LiF と MgF_2 を秤量した。次に脱水アセトン中で LiF 及び MgF_2 を、 500rpm の回転速度で20時間混合した（ステップS122）。混合にはボールミルを用い、メディアとして酸化ジルコニウムボール（ $1\text{mm}\phi$ ）を用いた。混合後、酸化ジルコニウムボール（ $1\text{cm}\phi$ ）及び目開き $300\mu\text{m}$ の篩を用いてふるい、添加元素源（A1源）を得た（ステップS123）。

[0567]

図17のステップS131として、A1源に含まれる MgF_2 が、コバルト酸リチウムに対して $1\text{mol}\%$ となるように秤量して、A1源とコバルト酸リチウムとを乾式で混合した。混合には複合化処理用の装置として、ロータとしてノビルタを設置したピコライン（ホソカワミクロン製）を用いた。当該装置を用いて、 3000rpm の回転速度で10分攪拌して、混合物901を得た（ステップS

132)。複合化処理中は冷却水を用いて発熱を抑えた。

[0568]

次にステップS133として、混合物901を加熱した。加熱の際、混合物901をさやに入れ、蓋を配置した。さやをローラーハースキルンシミュレーター炉（株式会社ノリタケカンパニー製）に入れて、900℃及び2時間加熱した。炉内は酸素を10L/分でフローした（O₂フロー）。炉の排気口の開口幅を調整して、炉の差圧計が5Paとなるように酸素フロー量を調節した。加熱後、炉内を冷却する際、200℃/時間の速度で冷却し、炉の温度が200℃になるまで酸素のフローを止めなかった。加熱によりMg及びFを有する複合酸化物902を得た（ステップS134）。

[0569]

図17のステップS140、具体的には図19BのステップS141乃至ステップS143に従って、添加元素A2としてニッケルおよびアルミニウムを添加した。図19Bに示すように、ニッケル源として粉碎工程（ステップS142）を経た水酸化ニッケル（Ni(OH)₂）を用意し、アルミニウム源として粉碎工程（ステップS142）を経た水酸化アルミニウム（Al(OH)₃）を用意した。ニッケル源及びアルミニウム源の粉碎条件はともに、ボールミルを用い、メディアとして酸化ジルコニウムボール（1mmφ）を用い、500rpmの回転速度で20時間粉碎した。

[0570]

図17のステップS151に示すように、水酸化ニッケルがコバルト酸リチウムに対して0.50mol%となり、水酸化アルミニウムがコバルト酸リチウムに対して0.50mol%となるようにそれぞれ秤量して、複合酸化物902と乾式で混合した。混合には複合化処理用の装置として、ロータとしてノビルタを設置したピコライン（ホソカワミクロン製）を用いた。当該装置を用いて、3000rpmの回転速度で10分攪拌して、混合物903を得た（ステップS152）。複合化処理中は冷却水を用いて発熱を抑えた。

[0571]

図17のステップS153として、混合物903をさやに入れ、蓋を配置した。さやをローラーハースキルンシミュレーター炉（株式会社ノリタケカンパニー製）にいれて、850℃及び10時間加熱した。炉内は酸素を10L/分でフローした（O₂フロー）。炉の排気口の開口幅を調整して、炉の差圧計が5Paとなるように酸素フロー量を調節した。加熱後、炉内を冷却する際、200℃/時間の速度で冷却し、炉の温度が200℃になるまで酸素のフローを止めなかった。加熱によりMg、F、Ni、及びAlを有する複合酸化物904を得た（ステップS154）。本実施例ではこれを正極活物質Aとした。

[0572]

<正極Aの製造方法>

正極活物質A、及び各導電材等を有する正極Aの製造方法について説明する。

[0573]

図15のステップS11に示すように、繊維状の導電材1としてCNT（Multi-walled CNT、GELON製）を用意し170℃で48時間乾燥させた。有機溶媒2としてNMP（富士フイルム和光純薬製）を用意し、分散剤3としてPVP（K25、富士フイルム和光純薬製）を用意した。CNT:PVP:NMP=0.5:0.1:99.4（重量比）となるように秤量し、ステップS12に示すように超音波処理を実施した。超音波処理は周波数20kHz、7分半として、NMPが揮発しないように冷却しながら行った。得られた分散液X1ではCNTは凝集せず、NMP中に均

一に分散していると考えられた（ステップS 1 3）。これは超音波処理によりCNTの凝集が解れたところに、PVPが入り、PVPがCNTの表面に吸着し、CNTを親水化することで、NMPに分散しやすくなるため好ましい。

[0 5 7 4]

図15のステップS 1 5に示すようにバインダ4としてポリフッ化ビニリデン（PVDF）を用意した。有機溶媒5としてNMPを用意した。なお、本ステップでは、PVDFとNMPとの混合材料（GE 5 1 3 0 5、ソルベイ製）として用意した。また本ステップでは、正極活物質2 1を用意した。

[0 5 7 5]

図15のステップS 1 6に示すように、分散液X 1、PVDF及びNMPの混合材料、正極活物質2 1を混合した。本ステップでは、ポリプロピレン製容器（PP製容器）に上記材料をすべて入れて、自転・公転方式ミキサーにより混合した。その後、スパチュラを用いた混練作業を実施した。本ステップでは、上記自転・公転方式ミキサー及びスパチュラによる混練作業を繰り返して混合スラリーを得た。

[0 5 7 6]

図15のステップS 1 7に示すように、新たに分散液X 2を用意して、混合スラリーと加えて、ステップS 1 8に示すように攪拌を行った。その後、ステップS 1 9に示すように、正極用スラリーにおける適切な粘度であるかを確認した。粘度が低い場合は、NMPを揮発させて粘度を調整した。このようにして正極用スラリーを得た（ステップS 2 0）。正極用スラリーを正極集電体へ塗工して正極を得た。これを正極Aと呼ぶ。

[0 5 7 7]

<比較例>

比較例として、図15のステップS 1 1乃至ステップS 1 3に代わりに、CNTを分散させずに凝集した粉末のまま用いて、正極用スラリーXを得た。また別の比較例として、図15のステップS 1 1で分散剤を添加せずに超音波処理を施し、分散が不十分な状態の液体を用いて、正極用スラリーYを得た。

[0 5 7 8]

正極用スラリーXを正極集電体へ塗工して正極を得た。これを正極Xと呼ぶ。正極用スラリーYを正極集電体へ塗工して正極を得た。これを正極Yと呼ぶ。正極X及び正極Yを比較例にすると正極Aの効果が理解しやすくなる。

[0 5 7 9]

<プレス圧>

正極A、正極X及び正極Yに対して、ロールプレス機を用いてプレスを行った。ロールプレス機は上ロール及び下ロールを有し、上ロール及び下ロールの間を正極A、正極X及び正極Yを通過させてプレスを行った。プレス条件として、上ロール及び下ロールはそれぞれ1 2 0℃とし、線圧は2 1 0 k N/mとした。

[0 5 8 0]

<表面SEM観察>

正極A、正極X及び正極Yの表面をSEM観察した。SEM像の観察には、日立ハイテクノロジーズ製のS 4 8 0 0を用いた。加速電圧は1 k Vとした。倍率5 0 0 0倍及び倍率2 0 0 0 0倍とし、オートフォーカス観察とした。図30には、正極A、正極X及び正極Yに対する表面SEM像を示す。

正極A、正極X及び正極Yそれぞれにおいて、正極活物質粒子は $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であつた。また正極X及び正極YはCNTが塊で存在することが観察された。正極Aは1本のCNTを確認できる程度に解かれ、正極活物質粒子を包んでいることが観察された。正極Aのように良好な分散状態のCNTを用いることで、CNTが正極活物質粒子を包むことがわかった。

[0581]

<ハーフセルの作製>

正極A、正極X及び正極Yを有するハーフセルとしてコインセル(CR2032タイプ、直径 20mm 高さ 3.2mm)を組み立てた。当該コインセルをセルA、セルX及びセルYとする。コインセルに用いた電解液、セパレータ及び対極等について説明する。

[0582]

<電解液>

電解液は、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)を $\text{EC}:\text{DEC}=3:7$ (体積比)で混合したものに、 1mol/L の六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を溶解させた混合液を用意した。さらに、添加材としてビニレンカーボネート(VC)を混合液の総量に対して $2\text{wt}\%$ 加えた。

[0583]

<セパレータ>

セパレータは、ポリプロピレンの多孔質フィルムを用いた。

[0584]

<対極>

対極(負極)はリチウム金属を用いた。

[0585]

<充放電サイクル試験>

セルA、セルX及びセルYに対して6つの条件で充放電サイクル試験を実施し、正極活物質重量当たりの放電容量(mAh/g)、放電容量維持率(%)を取得した。その結果を図31A乃至図36Bに示す。

[0586]

条件1では、セルA、セルX及びセルYを配置する恒温槽の温度を 25°C とし、以下の充放電条件のサイクルを50回繰り返した。

充電条件:CCCV充電、 0.5C レート、 4.6V 、 0.05C カットオフ

放電条件:CC放電、 0.5C レート、 2.5V カットオフ

[0587]

条件2では、セルA、セルX及びセルYを配置する恒温槽の温度を 45°C とし、以下の充放電条件のサイクルを50回繰り返した。

充電条件:CCCV充電、 0.5C レート、 4.6V 、 0.05C カットオフ

放電条件:CC放電、 0.5C レート、 2.5V カットオフ

[0588]

条件3では、セルA、セルX及びセルYを配置する恒温槽の温度を 25°C とし、以下の充放電条件のサイクルを50回繰り返した。

充電条件:CCCV充電、 0.5C レート、 4.65V 、 0.05C カットオフ

放電条件：CC放電、0.5Cレート、2.5Vカットオフ

[0589]

条件4では、セルA、セルX及びセルYを配置する恒温槽の温度を45℃とし、以下の充放電条件のサイクルを50回繰り返した。

充電条件：CCCV充電、0.5Cレート、4.65V、0.05Cカットオフ

放電条件：CC放電、0.5Cレート、2.5Vカットオフ

[0590]

条件5では、セルA、セルX及びセルYを配置する恒温槽の温度を25℃とし、以下の充放電条件のサイクルを50回繰り返した。

充電条件：CCCV充電、0.5Cレート、4.7V、0.05Cカットオフ

放電条件：CC放電、0.5Cレート、2.5Vカットオフ

[0591]

条件6では、セルA、セルX及びセルYを配置する恒温槽の温度を45℃とし、以下の充放電条件のサイクルを50回繰り返した。

充電条件：CCCV充電、0.5Cレート、4.7V、0.05Cカットオフ

放電条件：CC放電、0.5Cレート、2.5Vカットオフ

[0592]

本充放電サイクル試験において、1Cに相当する電流値は正極活物質重量あたり200mA/gとした。充電条件のカットオフ電流まで到達しない場合、時間で停止する（時間でカットするといひ、カット時間と呼ぶ）こともある。本充放電サイクル試験ではカット時間を3時間とした。充電条件の4.6V等は上限電圧と呼び、CV充電の期間は上限電圧に保持される。放電条件の2.5Vは下限電圧と呼ばれる。充電と放電との間には休止期間を設けることとし、本充放電サイクル試験における休止期間を10分とした。

[0593]

図31Aに条件1の放電容量の結果を示し、図31Bに条件2の放電容量の結果を示し、図32Aに条件3の放電容量の結果を示し、図32Bに条件4の放電容量の結果を示し、図33Bに条件4の放電容量の結果を示し、図34Aに条件5の放電容量の結果を示し、図34Bに条件6の放電容量の結果を示す。図31A乃至図33Bのグラフにおいて横軸はサイクル（回）縦軸は放電容量（mAh/g）とした。

[0594]

図34Aに条件1の放電容量維持率の結果を示し、図34Bに条件2の放電容量維持率の結果を示し、図35Aに条件3の放電容量維持率の結果を示し、図35Bに条件4の放電容量維持率の結果を示し、図36Aに条件5の放電容量維持率の結果を示し、図36Bに条件6の放電容量の結果を示す。図34A乃至図36Bのグラフにおいて横軸はサイクル（回）、縦軸は放電容量維持率（%）とした。

[0595]

セルAはセルX及びセルYよりも放電容量の値が高く、放電容量維持率も良好であった。すなわちCNTが適切に分散し、正極活物質を包んだ正極Aは、良好な電池特性を示すことが分かった。

[0596]

<レート別放電容量測定>

次に、レート別放電容量測定のために、セルA、セルX及びセルYを用意した。本測定では、セルA、

セルX及びセルYのそれぞれについて、正極活物質の担持量が異なる8つのセルを用意した。

[0597]

はじめにセルA、セルX及びセルYに対してエージング処理を実施した。エージング処理は各ハーフセルを配置する恒温槽の温度を25℃とし、以下の充放電条件のサイクルを2回繰り返した。

充電条件：CCCV充電、0.2Cレート、4.6V、0.02Cカットオフ

放電条件：CC放電、0.2Cレート、2.5V

本エージング処理において、1Cに相当する電流値は正極活物質重量あたり200mA/gとした。充電条件の4.6V等は上限電圧と呼び、CV充電の期間は上限電圧に保持される。放電条件の2.5Vは下限電圧と呼ばれる。充電と放電との間には休止期間を設けることとし、本エージング処理における休止期間を10分とした。

[0598]

次いで、セルA、セルX及びセルYを配置する恒温槽の温度を25℃とし、上限電圧4.6Vのレート別放電容量を測定した。レート別放電容量の充電条件は上記充放電サイクル試験の条件1と同じであり、充放電を繰り返す際、充電条件を固定した。放電条件は2.5Vになるまでのレートを0.2C、0.5C、1C、2C、3C、4C、5C、0.2Cとして順に異ならせた。

[0599]

0.2Cレートの放電容量の値を100としたときの、0.5Cレートの放電容量の割合を、図37Aに示す。0.2Cレートの放電容量の値を100としたときの、1Cレートの放電容量の割合を、図37Bに示す。0.2Cレートの放電容量の値を100としたときの、2Cレートの放電容量の割合を、図38Aに示す。0.2Cレートの放電容量の値を100としたときの、3Cレートの放電容量の割合を、図38Bに示す。0.2Cレートの放電容量の値を100としたときの、4Cレートの放電容量の割合を、図39Aに示す。0.2Cレートの放電容量の値を100としたときの、5Cレートの放電容量の割合を、図39Bに示す。図37A乃至図39Bのグラフにおいて横軸は実測の担持量(mg/cm^2)、縦軸は0.2Cレートの放電容量で規格化した放電容量の割合(%)を示す。

[0600]

セルAはレート特性が良好であった。すなわちCNTが適切に分散し、正極活物質を包んだ正極Aは、良好なレート特性を示すことが分かった。特に4Cレートである図39Aに着目すると、セルA3はセルX及びセルYより0.2Cレートの放電容量で規格化した放電容量の割合が高く、特に横軸の担持量が約 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ のときに顕著な差が確認された。

[符号の説明]

[0601]

20：正極活物質粒子、20a：表層部、20b：内部、21：正極活物質、21b：正極活物質、24：被覆部、30：正極用スラリー、30b：正極用スラリー、100：二次電池、103：正極、103a：第1の正極、103b：第2の正極、103t：突出部、105：セパレータ、105a：第1のセパレータ、105b：第2のセパレータ、105c：第3のセパレータ、105d：第4のセパレータ、106：負極、106a：第1の負極、106b：第2の負極、106c：第3の負極、106t：突出部、107a：正極リード、107b：負極リード、109a：接合部、109b：接合部、110：正極集電体、111：正極活物質層、120：第1の正極活物質粒子、121：第2の正極活物質粒子、123：第1の導電材、124：第2の導電材、125：空隙

請求の範囲

[請求項 1]

正極を有し、
前記正極は、正極活物質粒子と、繊維状の導電材とを有し、
前記正極活物質粒子はコバルト酸リチウムを有し、
前記正極活物質粒子は岩塩型の結晶構造を有する表層部と、層状岩塩型の結晶構造を有する内部とを有し、
前記表層部は、コバルト、ニッケル、マグネシウム及びフッ素を有し、
前記内部は、コバルト及びアルミニウムを有し、
前記正極の上面視又は前記正極の断面視において、前記繊維状の導電材が前記正極活物質粒子の概略全体を包む領域を有する、二次電池。

[請求項 2]

請求項 1 において、
前記繊維状の導電材は少なくとも、前記正極活物質粒子のエッジ面を包む領域を有する、二次電池。

[請求項 3]

正極を有し、
前記正極は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する第 1 の正極活物質粒子と、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子径を有する第 2 の正極活物質粒子と、繊維状の導電材とを有し、
前記第 2 の正極活物質粒子はコバルト酸リチウムを有し、
前記第 2 の正極活物質粒子は岩塩型の結晶構造を有する表層部と、層状岩塩型の結晶構造を有する内部とを有し、
前記表層部は、コバルト、ニッケル、マグネシウム及びフッ素を有し、
前記内部は、コバルト及びアルミニウムを有し、
前記正極の上面視又は前記正極の断面視において、前記繊維状の導電材が前記第 2 の正極活物質粒子の概略全体を包む領域を有する、二次電池。

[請求項 4]

正極を有し、
前記正極は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する第 1 の正極活物質粒子と、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子径を有する第 2 の正極活物質粒子と、繊維状の導電材とを有し、
前記第 2 の正極活物質粒子はコバルト酸リチウムを有し、
前記第 2 の正極活物質粒子は岩塩型の結晶構造を有する表層部と、層状岩塩型の結晶構造を有する内部とを有し、
前記表層部は、コバルト、ニッケル、チタン、マグネシウム及びフッ素を有し、
前記内部は、コバルト及びアルミニウムを有し、
前記正極の上面視又は前記正極の断面視において、前記繊維状の導電材が前記第 2 の正極活物質粒子の概略全体を包む領域を有する、二次電池。

[請求項 5]

正極を有し、
前記正極は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する第 1 の正極活物質粒子と、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子径を有する第 2 の正極活物質粒子と、繊維状の導電材とを有し、

前記第 1 の正極活物質粒子はコバルト酸リチウムを有し、

前記第 1 の正極活物質粒子は岩塩型の結晶構造を有する表層部と、層状岩塩型の結晶構造を有する内部とを有し、

前記表層部は、コバルト、ニッケル、マグネシウム及びフッ素を有し、

前記内部は、コバルト及びアルミニウムを有し、

前記正極の上面視又は前記正極の断面視において、前記繊維状の導電材が前記第 1 の正極活物質粒子の概略全体を包む領域を有する、二次電池。

[請求項 6]

正極を有し、

前記正極は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する第 1 の正極活物質粒子と、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子径を有する第 2 の正極活物質粒子と、繊維状の導電材とを有し、

前記第 1 の正極活物質粒子はコバルト酸リチウムを有し、

前記第 1 の正極活物質粒子は岩塩型の結晶構造を有する表層部と、層状岩塩型の結晶構造を有する内部とを有し、

前記表層部は、コバルト、ニッケル、チタン、マグネシウム及びフッ素を有し、

前記内部は、コバルト及びアルミニウムを有し、

前記正極の上面視又は前記正極の断面視において、前記繊維状の導電材が前記第 1 の正極活物質粒子の概略全体を包む領域を有する、二次電池。

[請求項 7]

請求項 1、請求項 3 乃至請求項 6 のいずれか一において、

前記繊維状の導電材は炭素繊維を有する、二次電池。

[請求項 8]

請求項 1、請求項 3 乃至請求項 6 のいずれか一において、

前記繊維状の導電材はカーボンナノチューブを有する、二次電池。

図1A

100

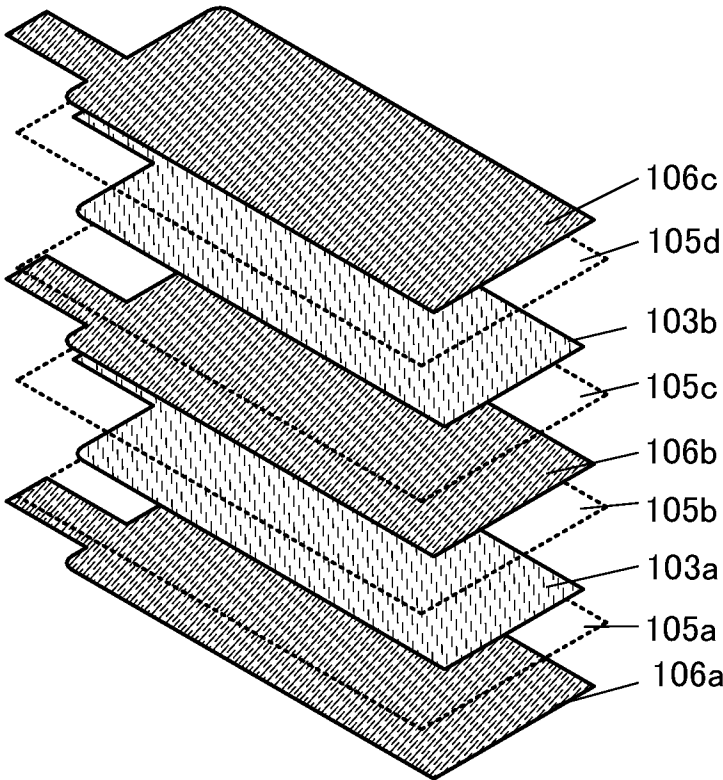
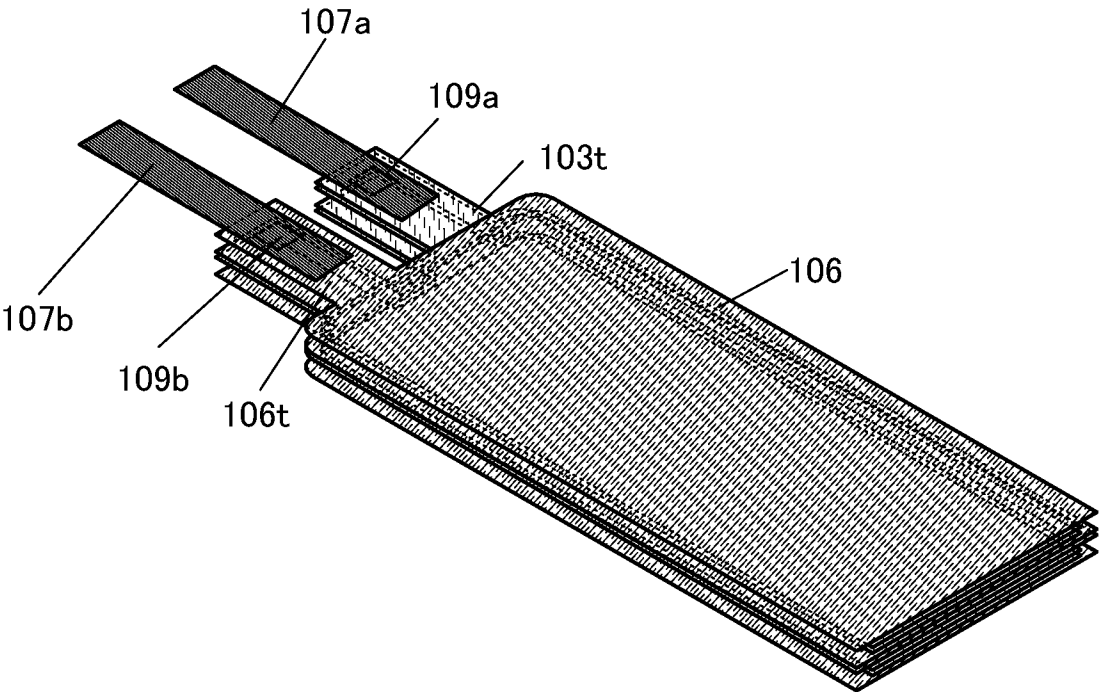


図1B

100



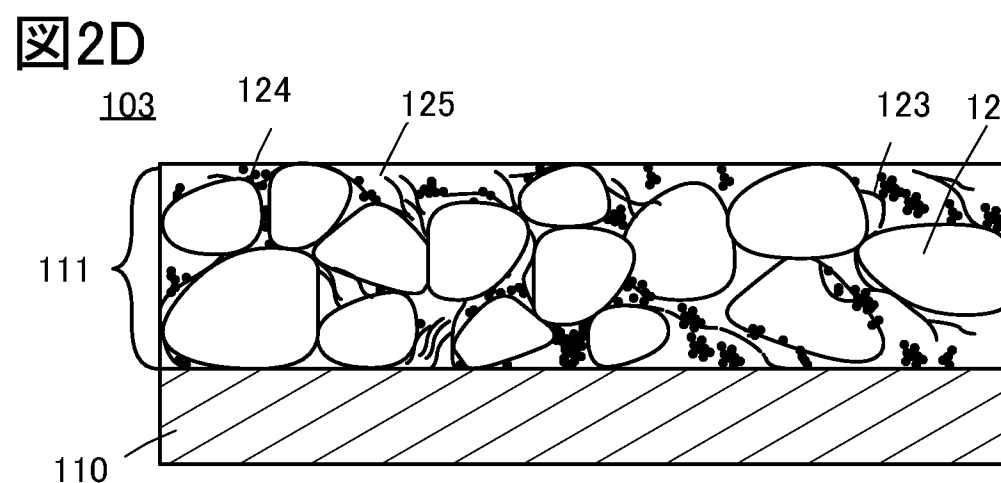
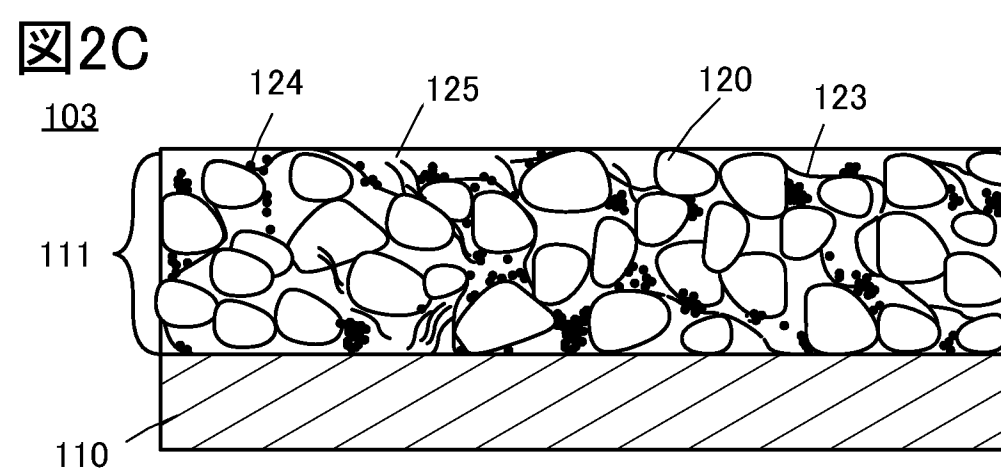
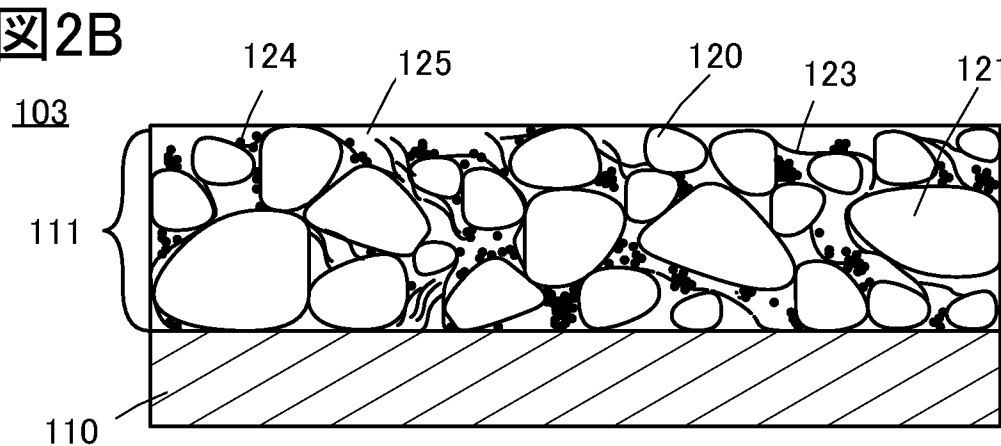
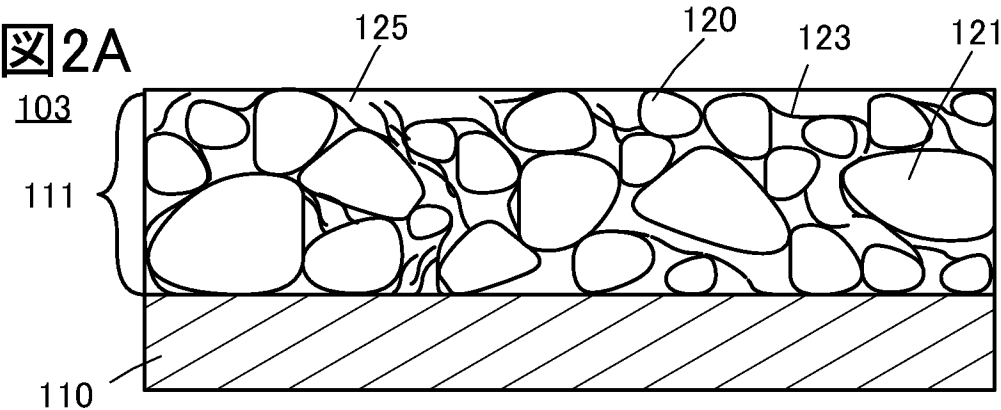


図3A

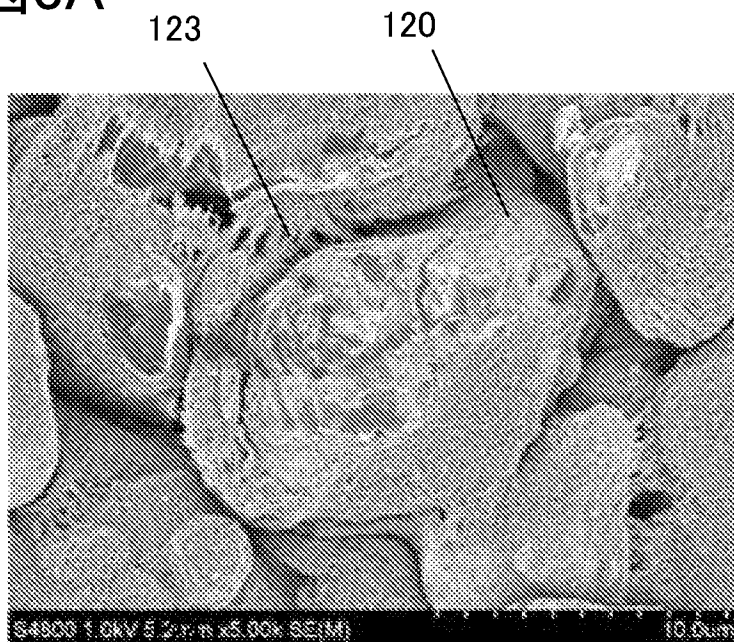


図3B

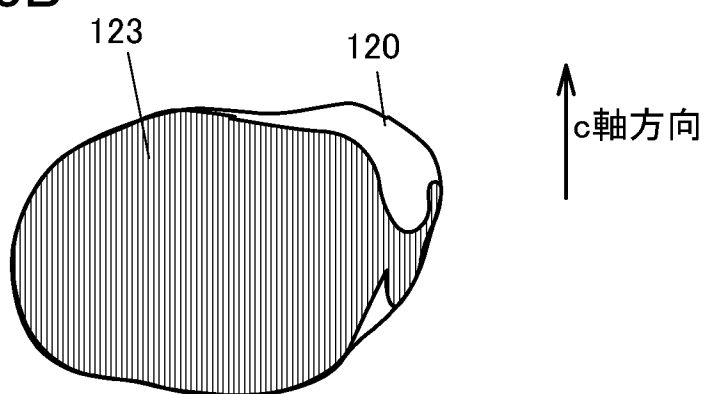


図4A

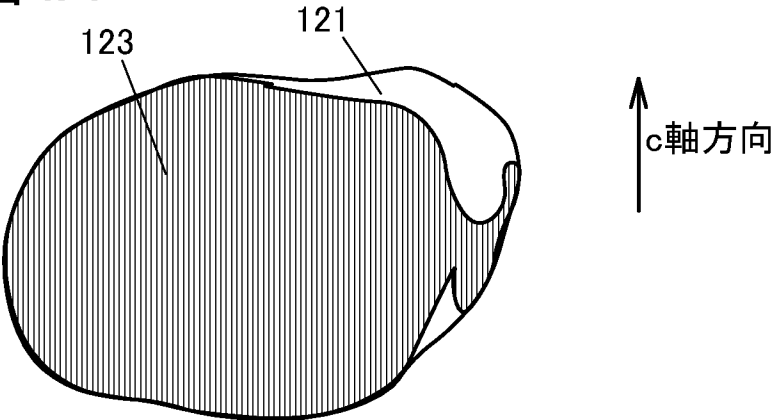


図4B

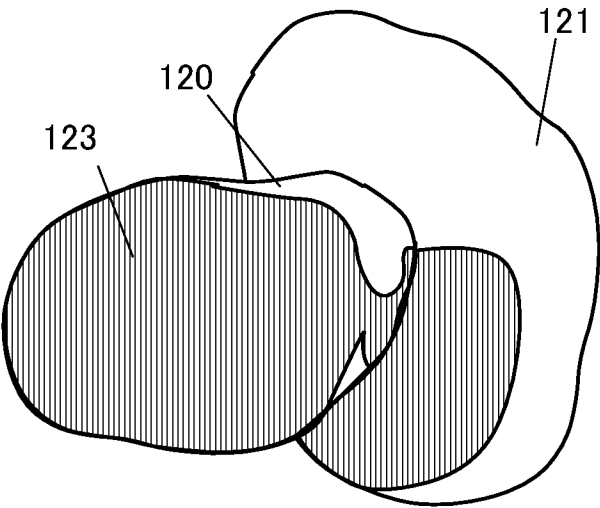


図4C

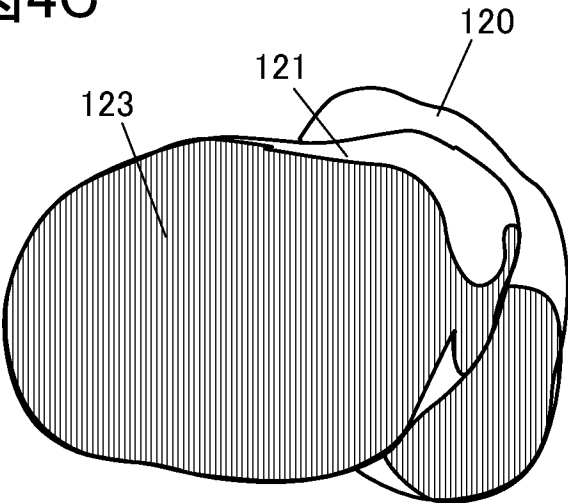


図5A

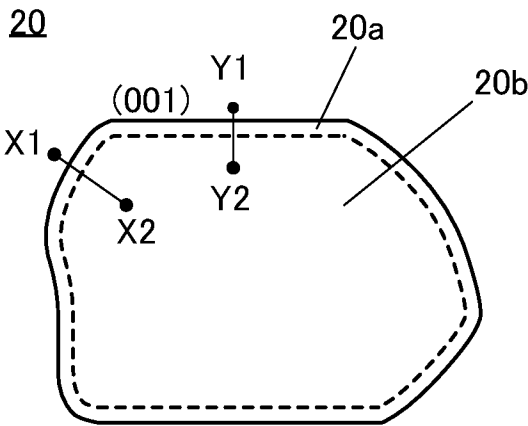


図5B

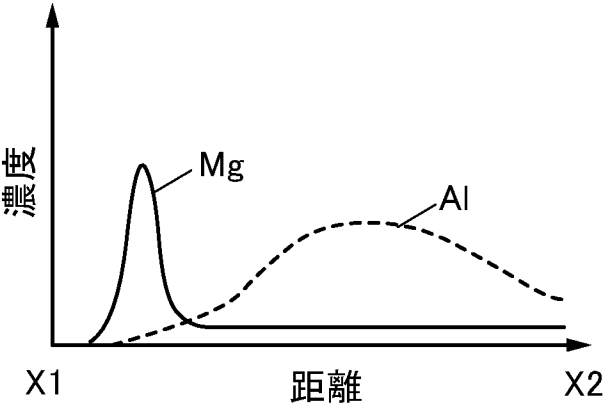


図5C

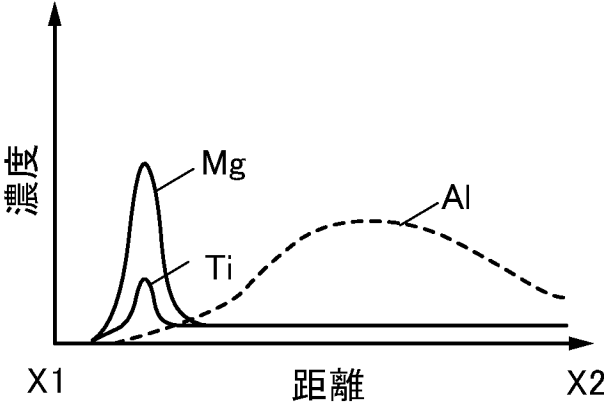


図5D

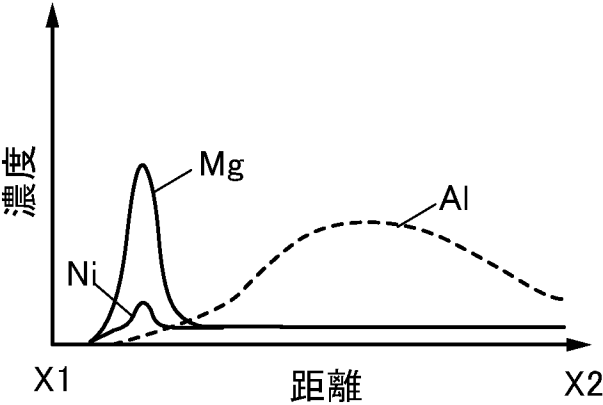
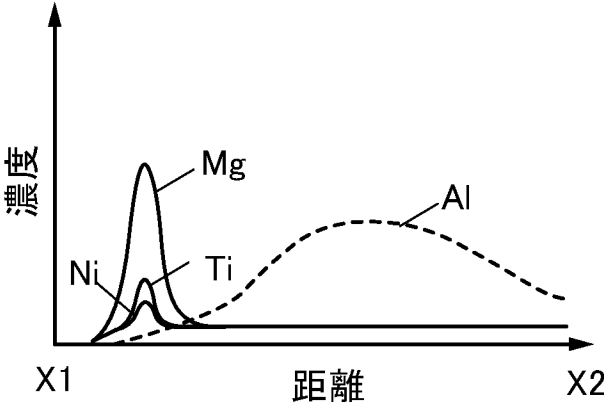
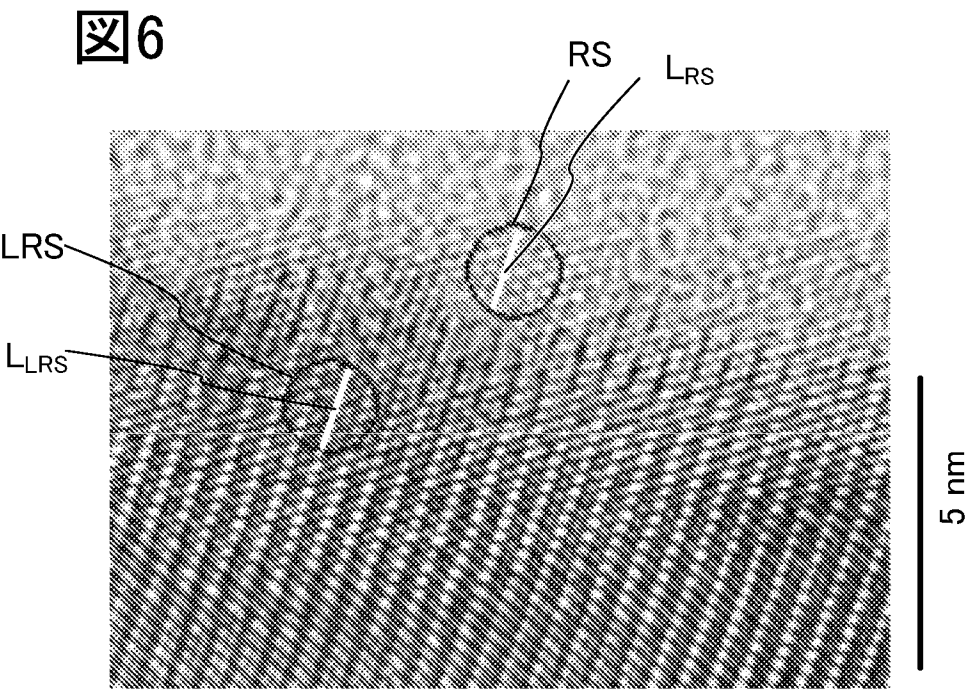


図5E





7/39

図7A

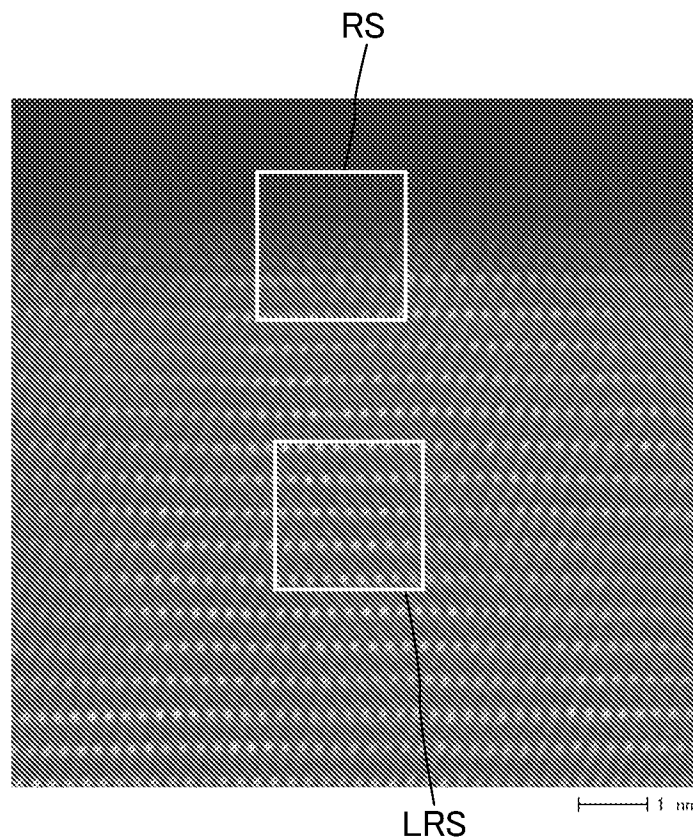
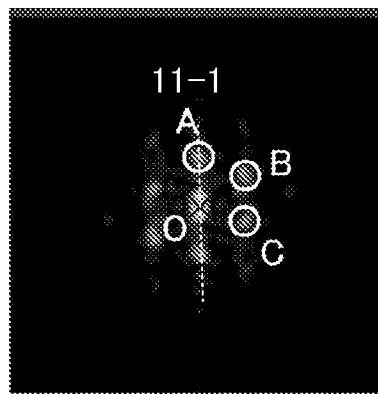


図7B

CoO(48-1719)

$OA:(1\ 1\ -1) \Rightarrow d=0.25\text{nm}$
 $OB:(2\ 0\ 0) \Rightarrow d=0.21\text{nm}$
 $OC:(1\ -1\ 1) \Rightarrow d=0.25\text{nm}$
 $\angle AOB=54.7^\circ$
 $\angle BOC=54.8^\circ$
 $\angle AOC=109.5^\circ$
 $\Rightarrow [0\ 1\ 1]$ incidence

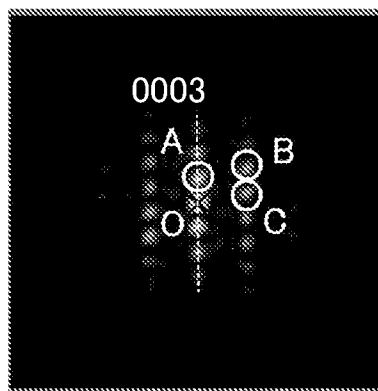


$dOA=0.24\text{nm}$
 $dOB=0.21\text{nm}$
 $dOC=0.25\text{nm}$
 $\angle AOB=55.0^\circ$
 $\angle BOC=54.3^\circ$
 $\angle AOC=109.3^\circ$

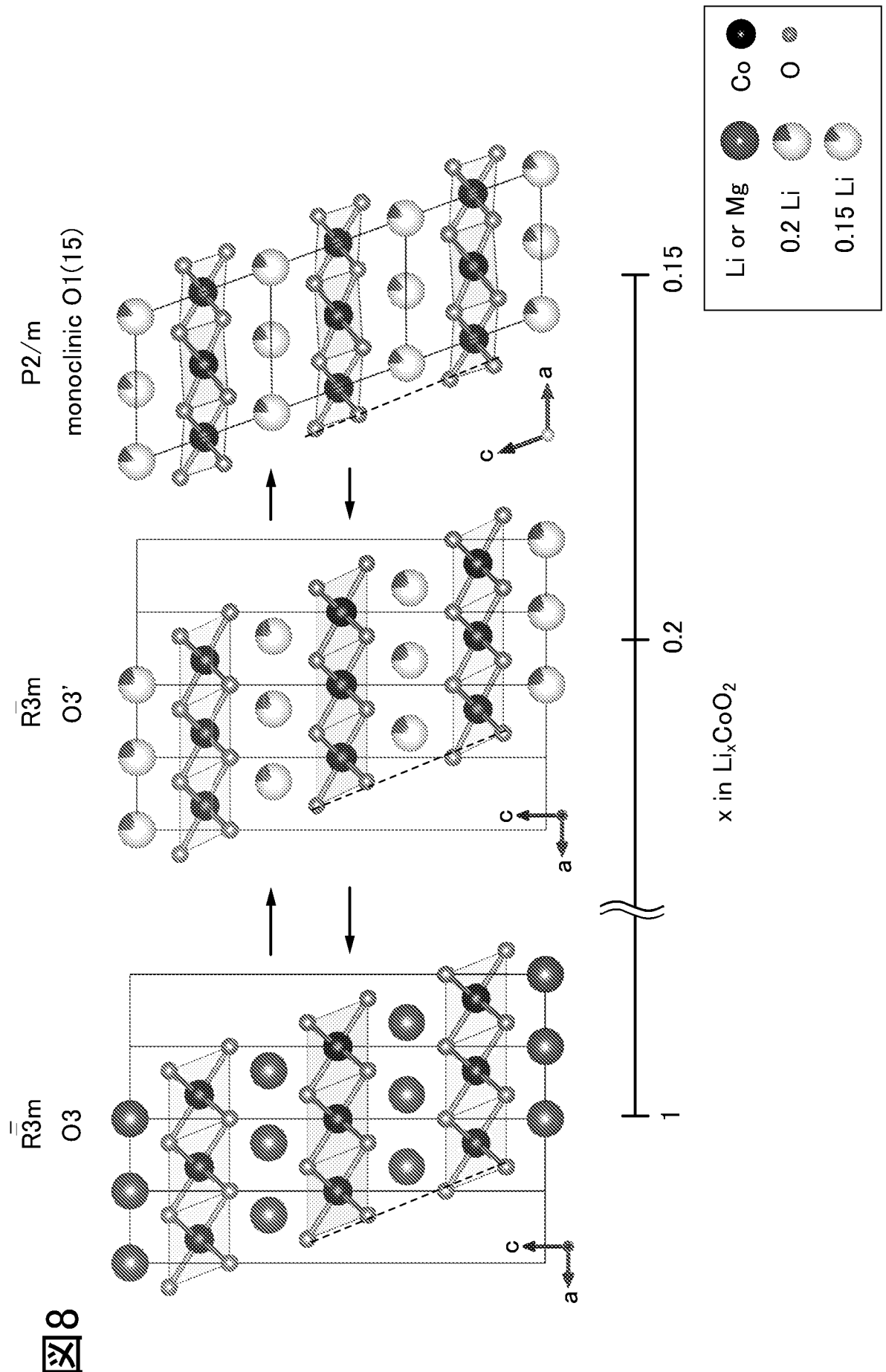
図7C

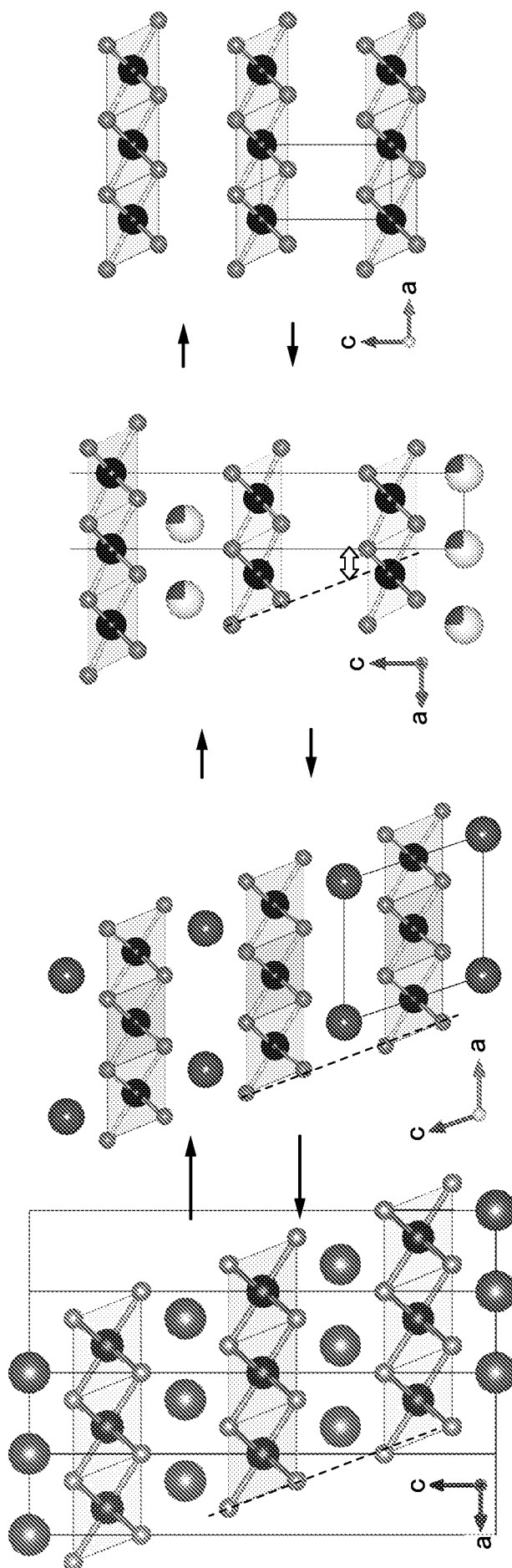
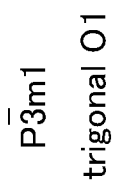
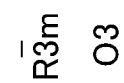
LiCoO₂(50-0653)

$OA:(0\ 0\ 0\ 3) \Rightarrow d=0.47\text{nm}$
 $OB:(1\ 0\ -1\ 4) \Rightarrow d=0.20\text{nm}$
 $OC:(1\ 0\ -1\ 1) \Rightarrow d=0.24\text{nm}$
 $\angle AOB=55.2^\circ$
 $\angle BOC=24.9^\circ$
 $\angle AOC=80.1^\circ$
 $\Rightarrow [1\ -2\ 1\ 0]$ incidence



$dOA=0.28\text{nm}$
 $dOB=0.20\text{nm}$
 $dOC=0.25\text{nm}$
 $\angle AOB=53.5^\circ$
 $\angle BOC=24.0^\circ$
 $\angle AOC=77.5^\circ$





9/39

図10

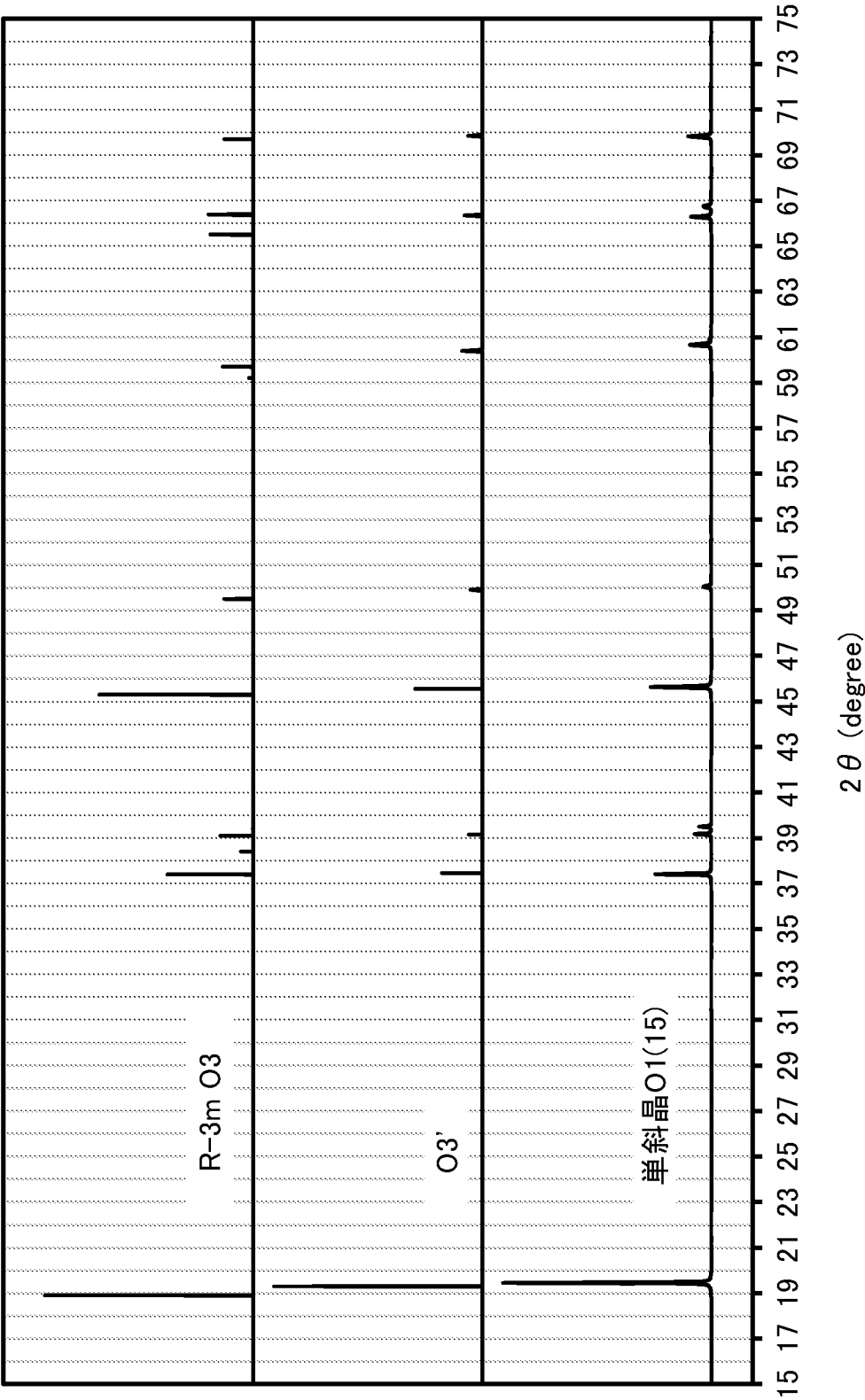


図11

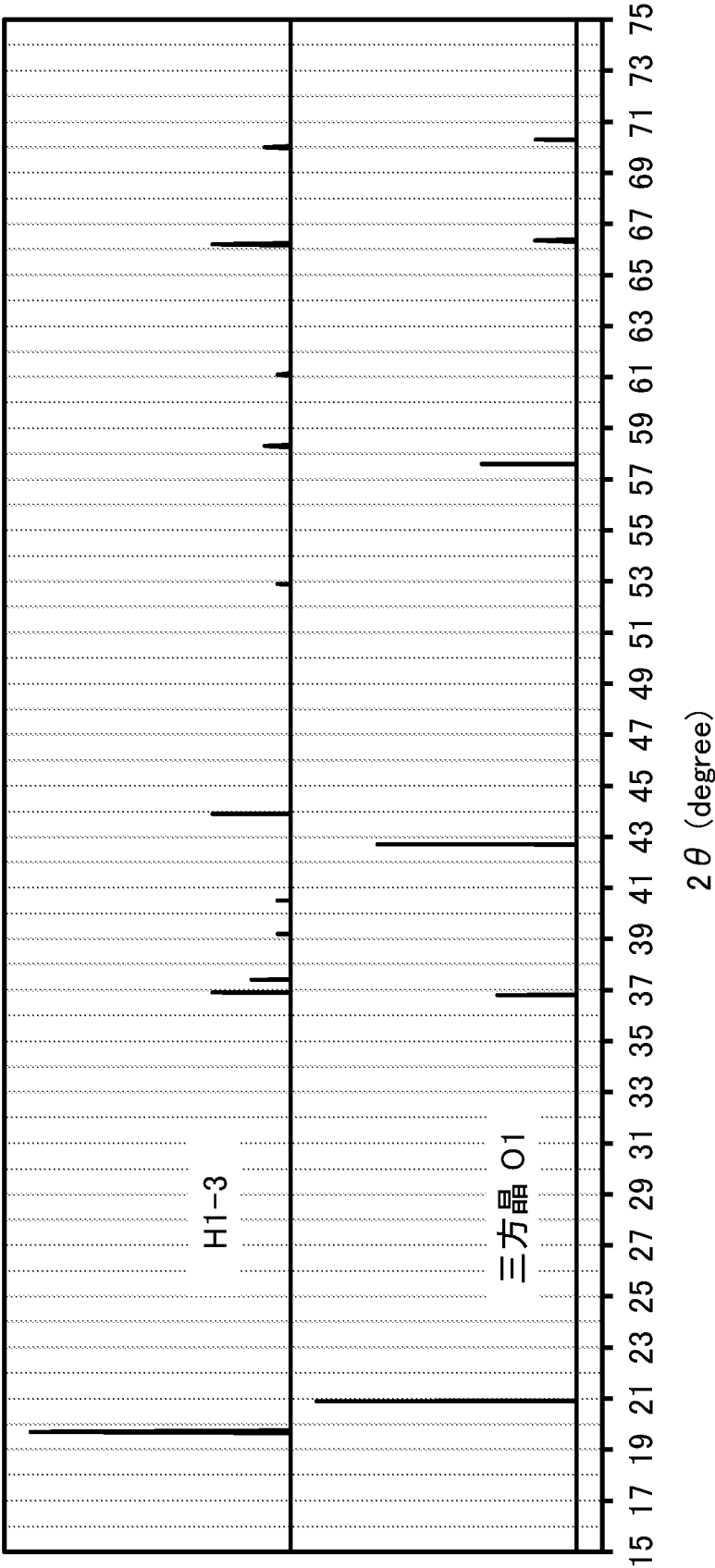


図12A

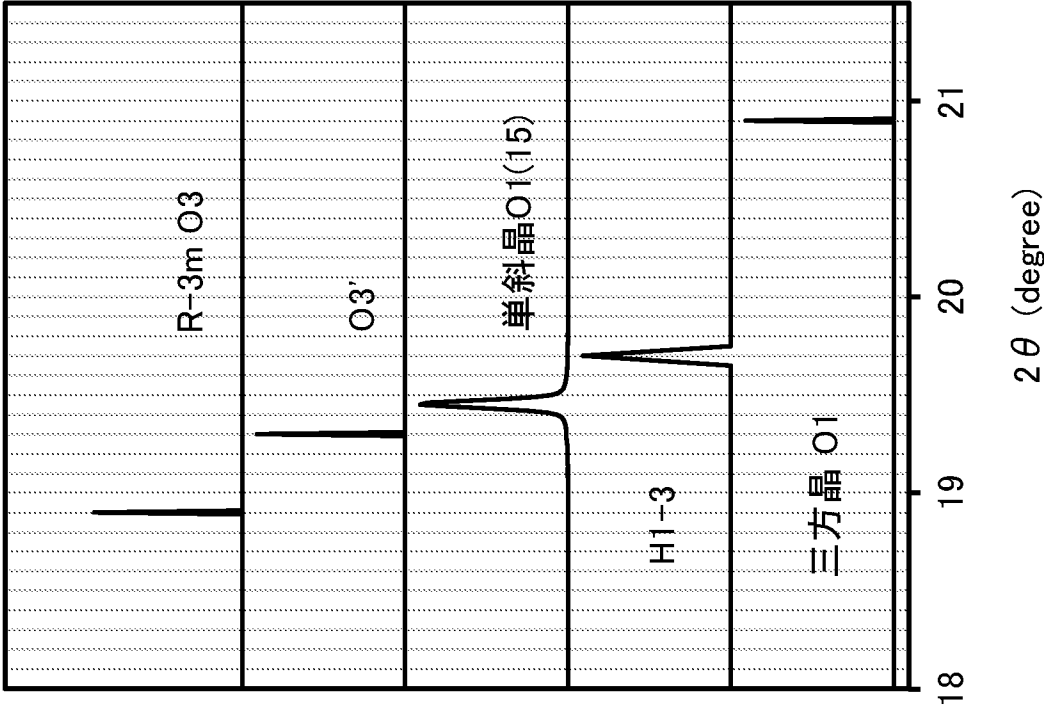


図12B

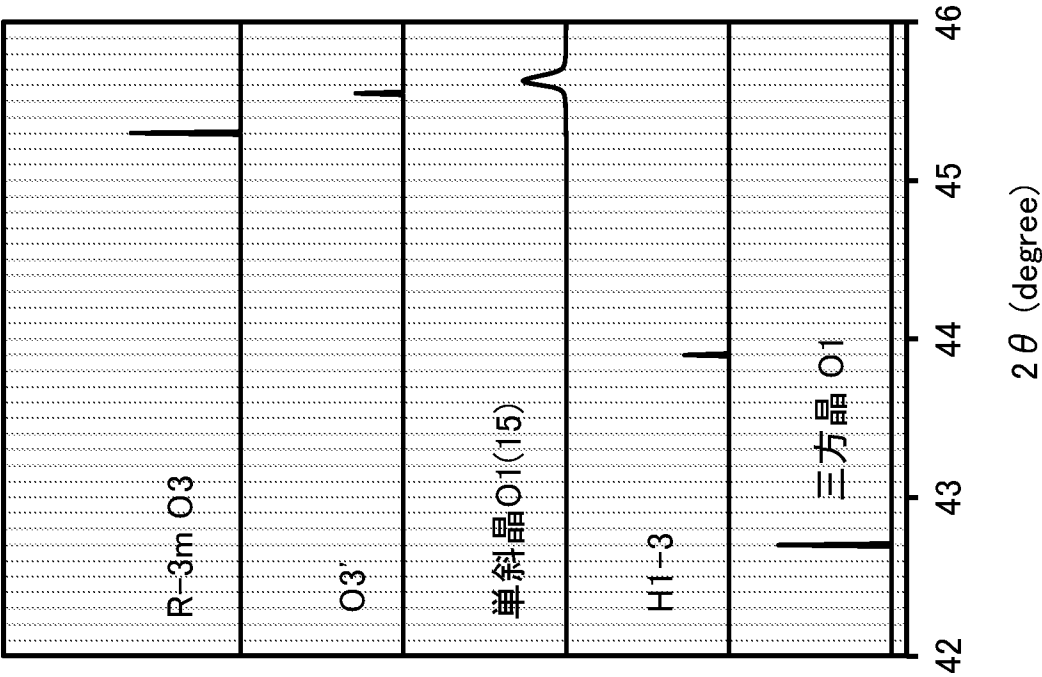


図13

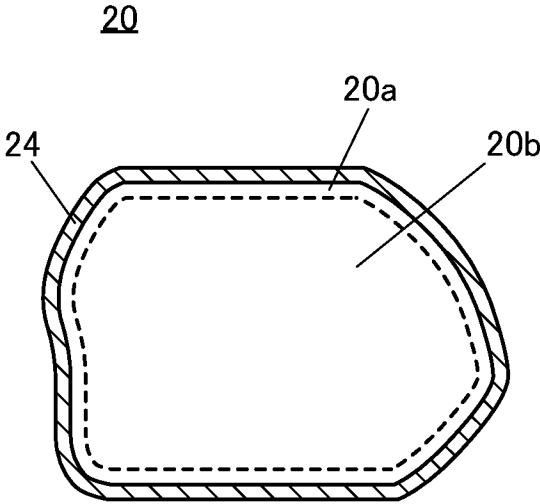


図14A

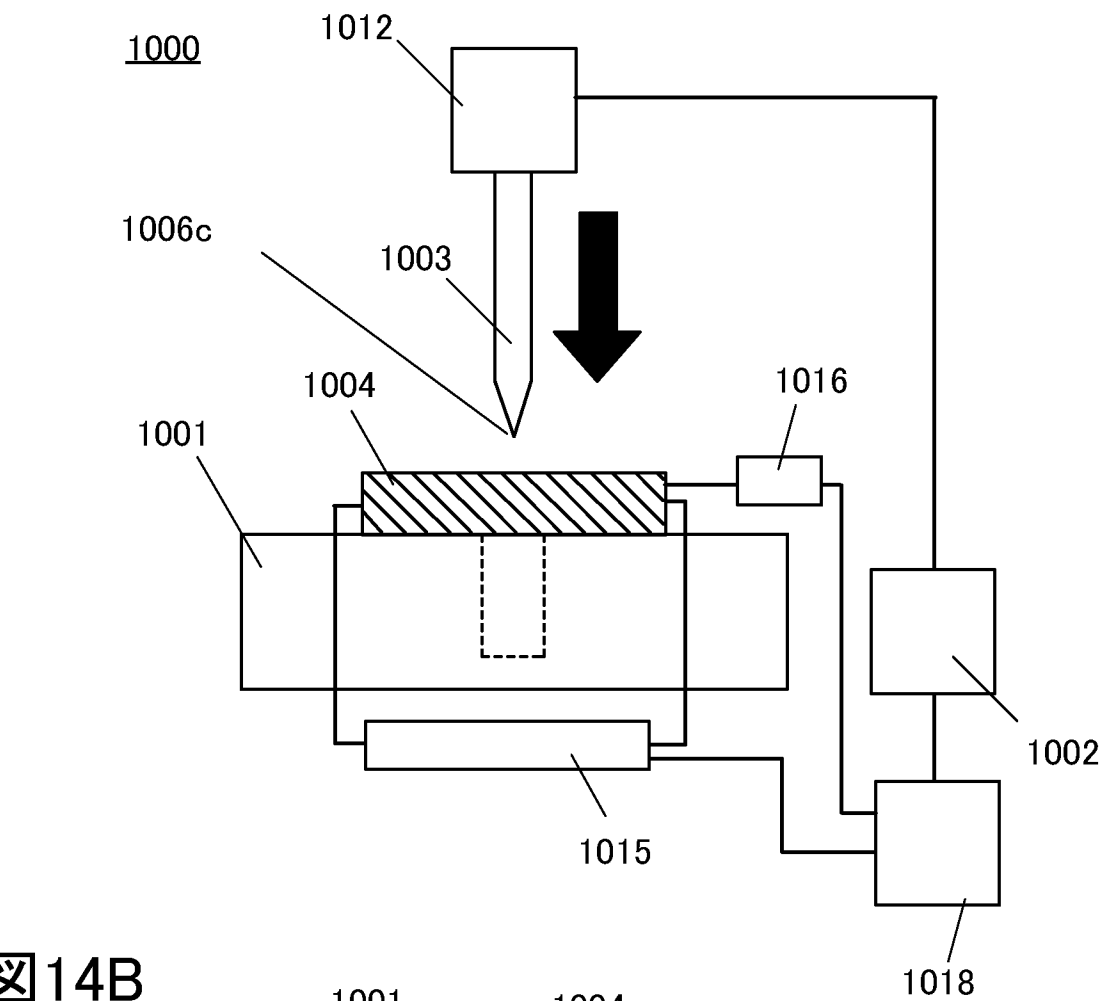


図14B

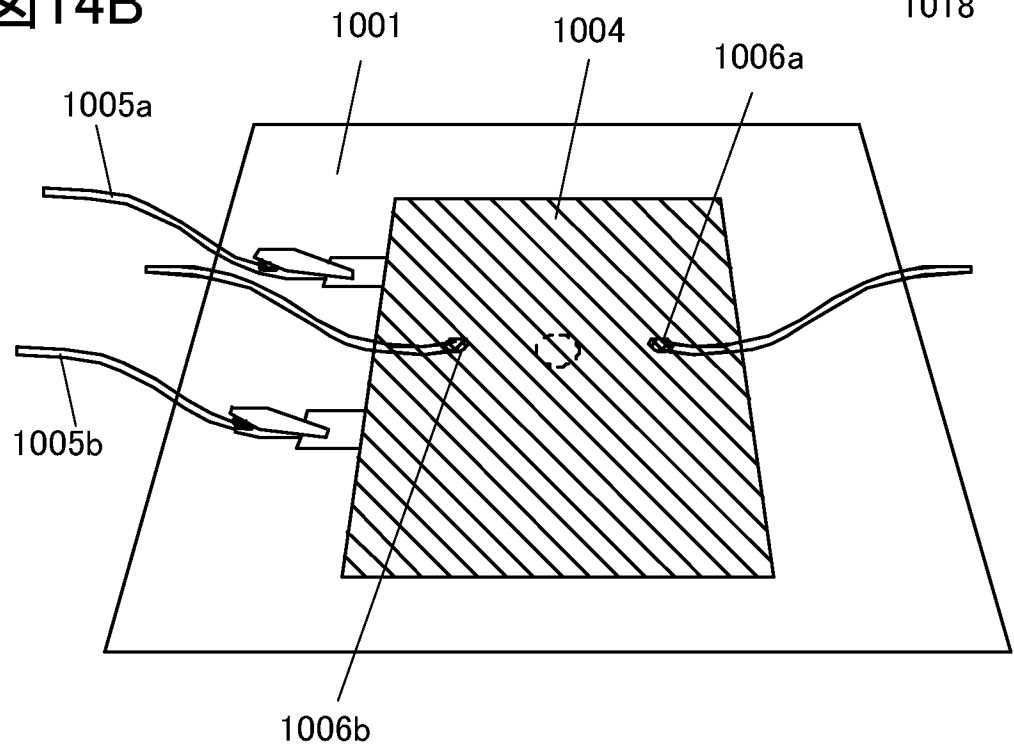


図15

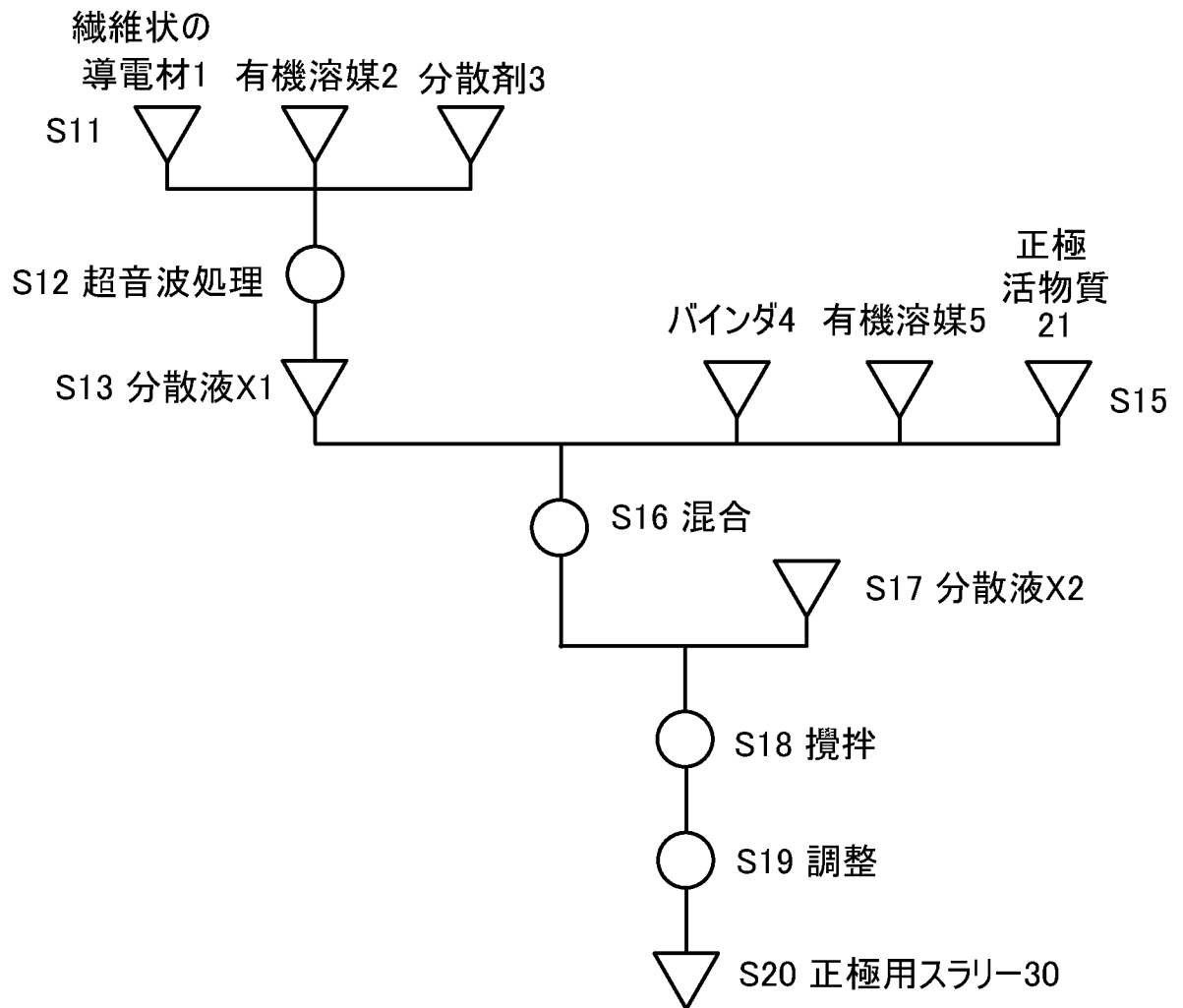


図16

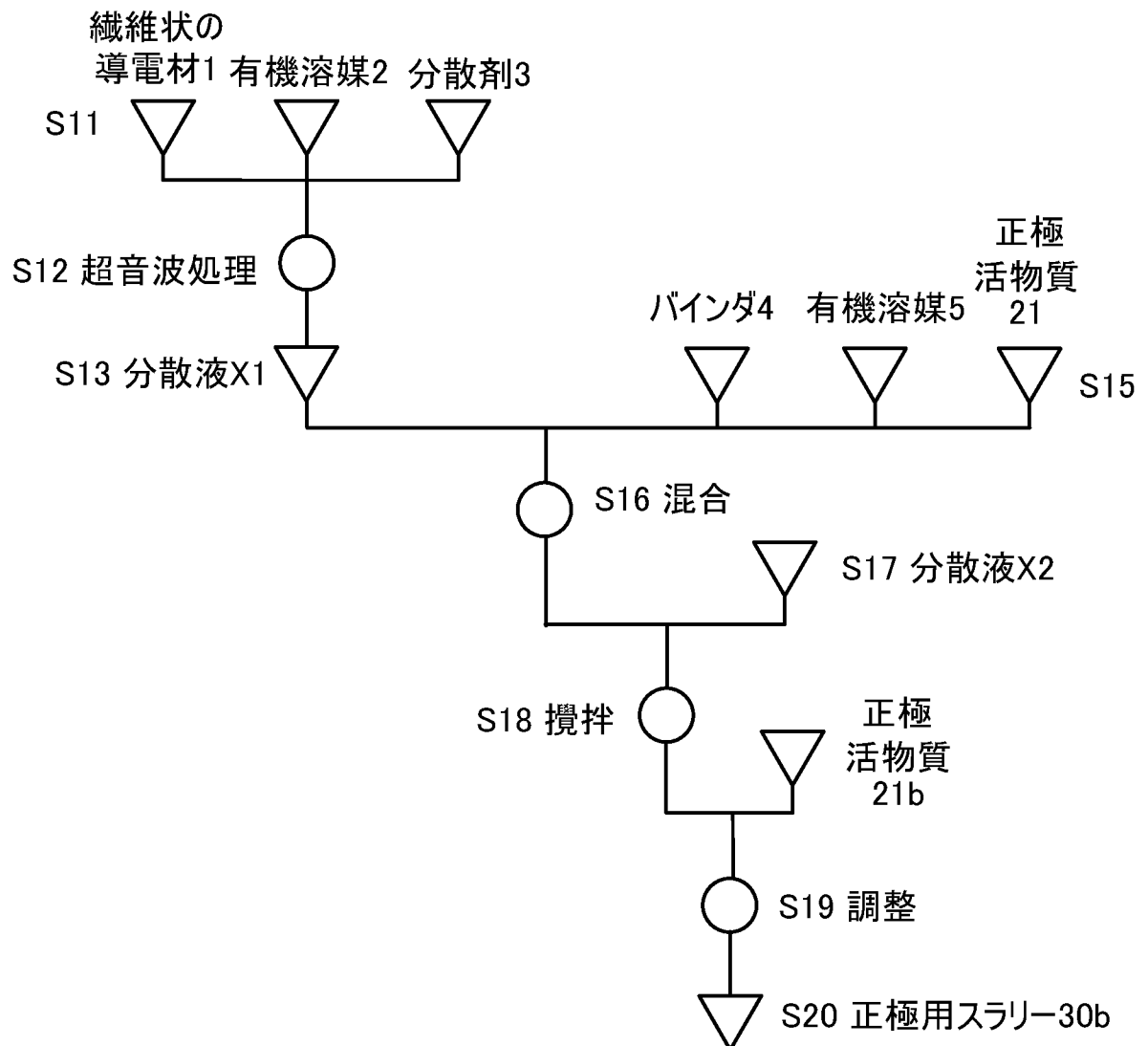


図17

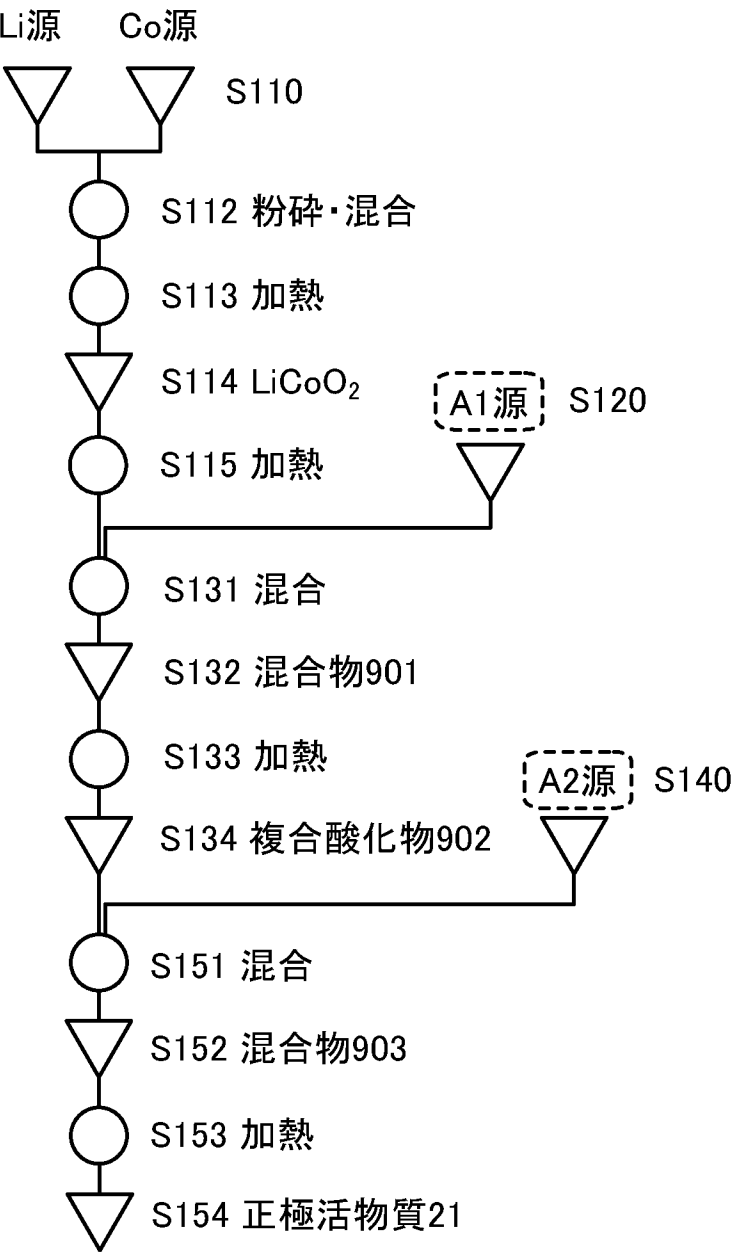


図18

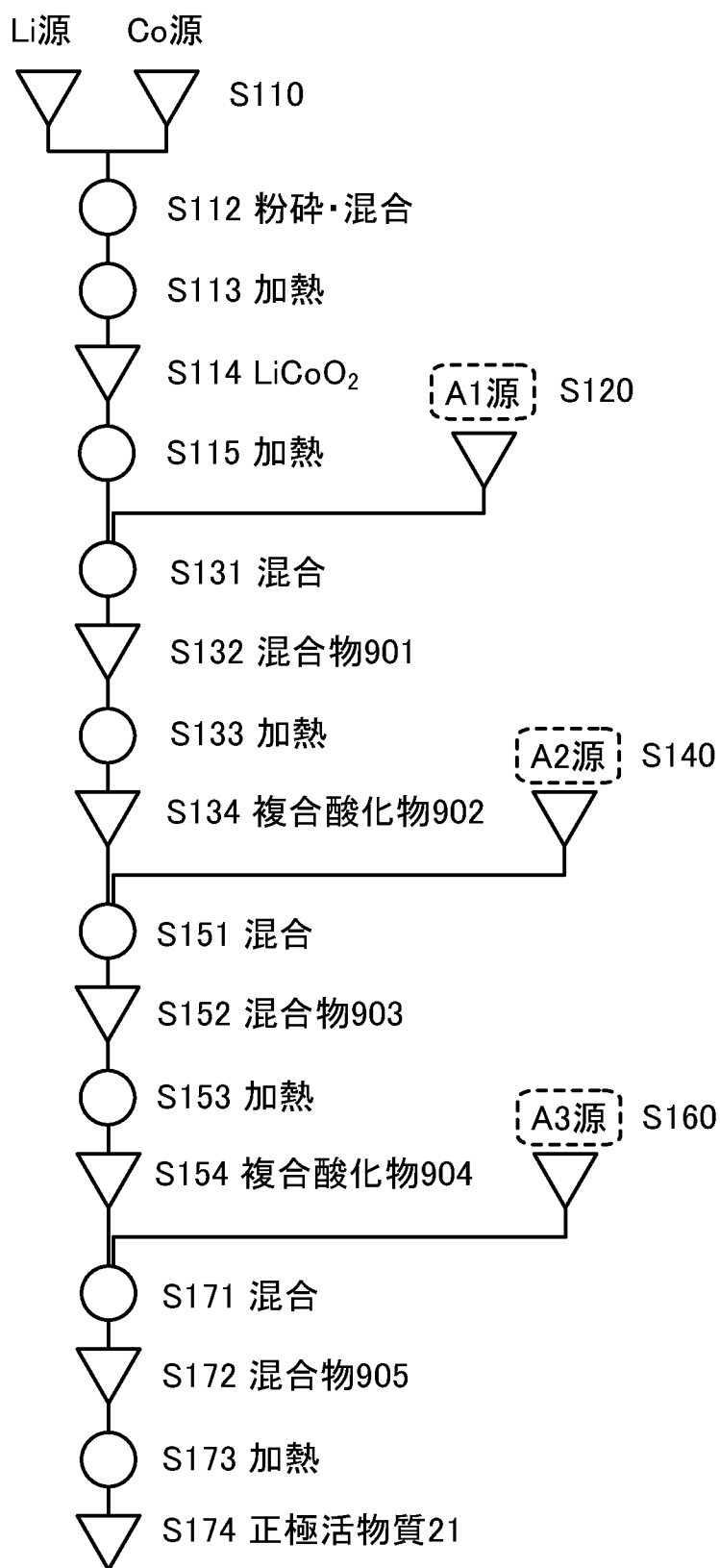


図19A

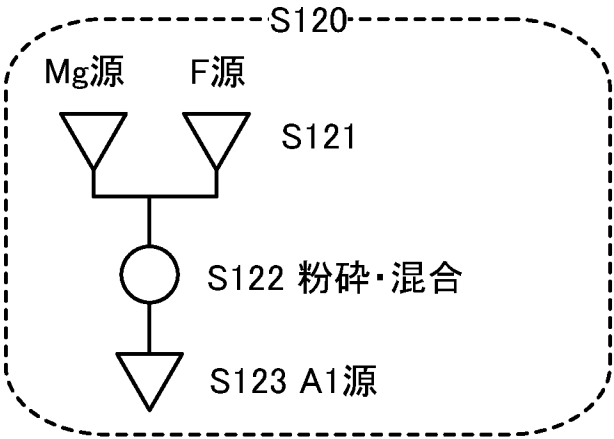


図19B

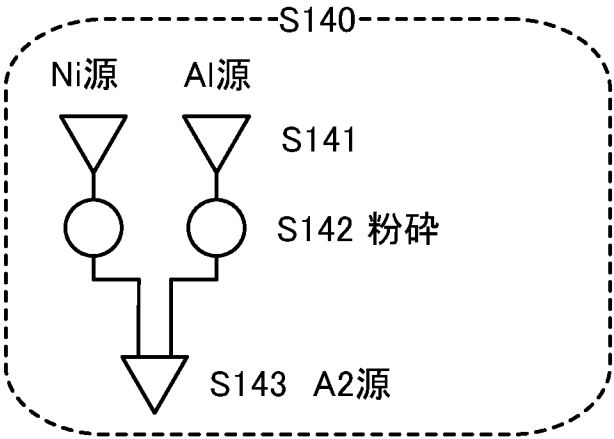


図19C

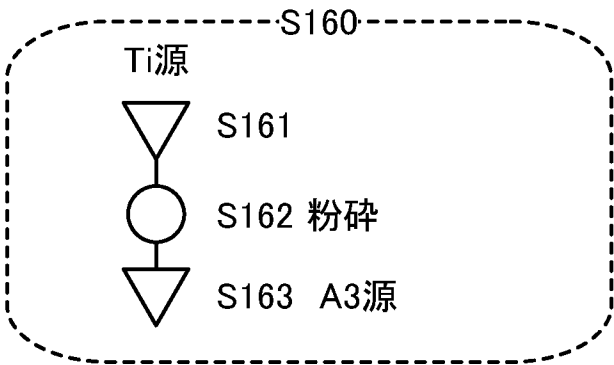


図20A

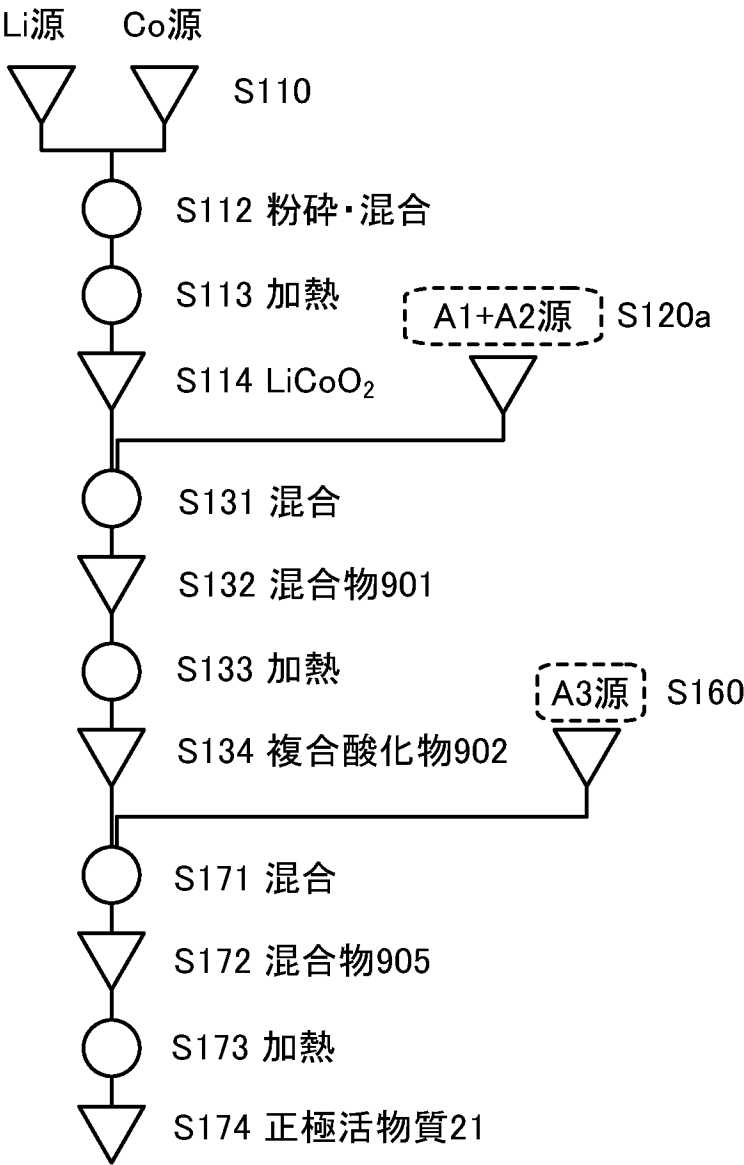


図20B

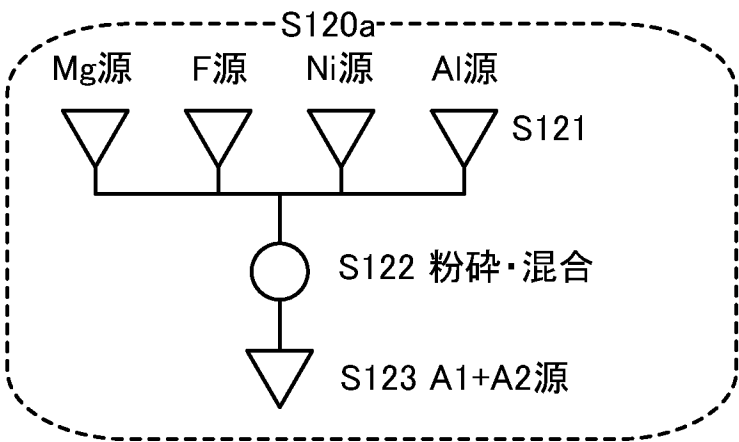


図21A

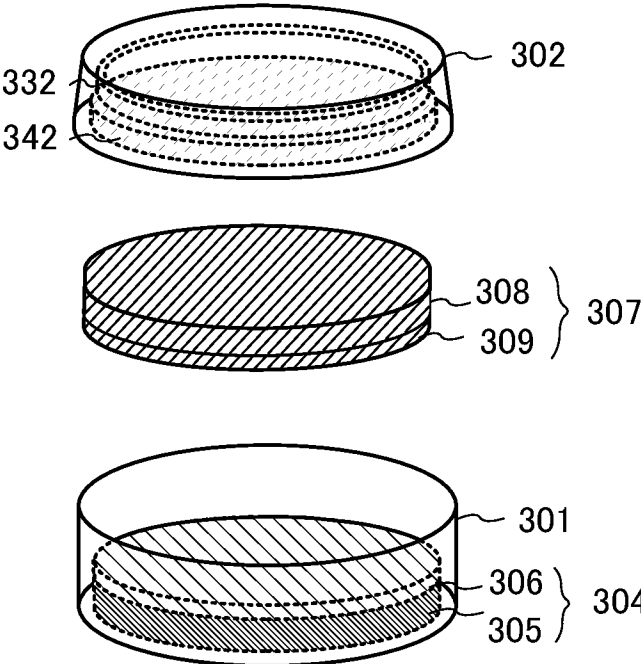


図21B

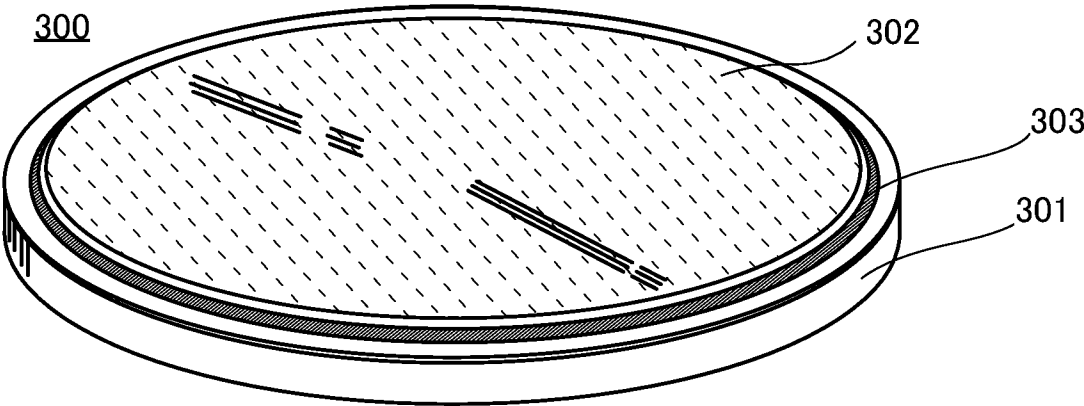
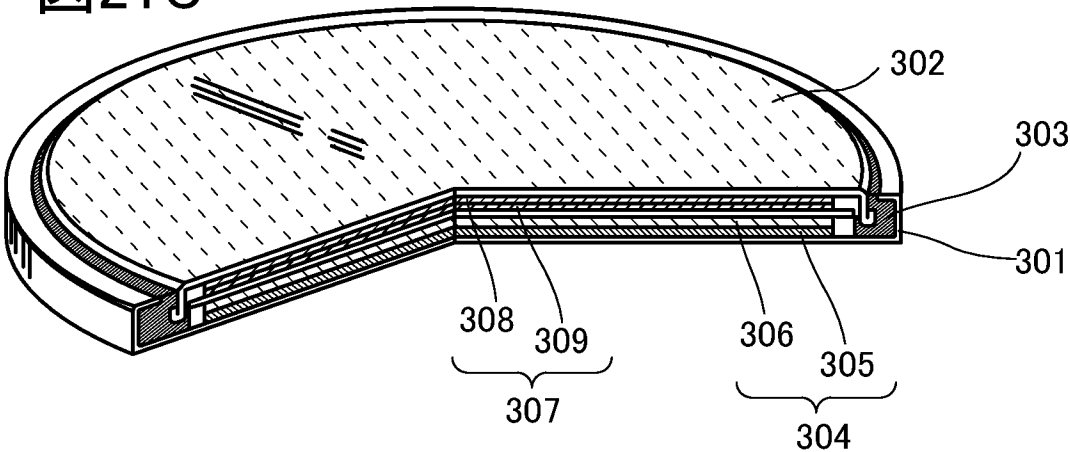


図21C



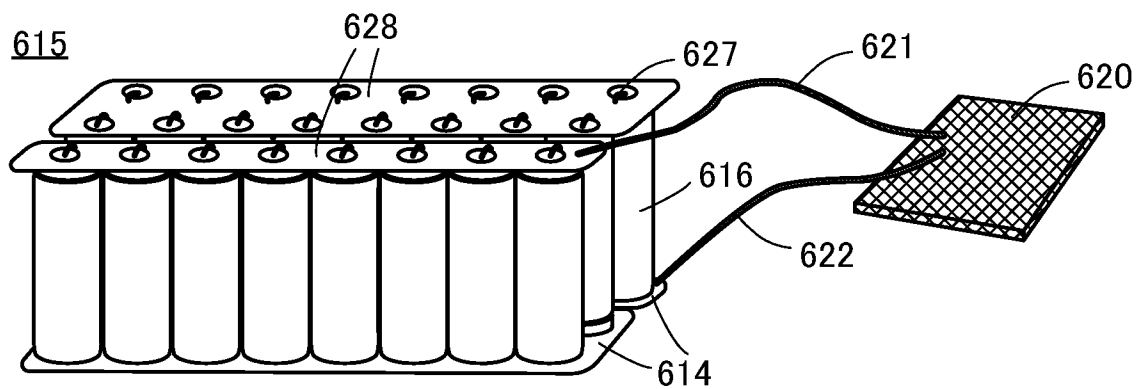
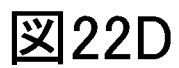
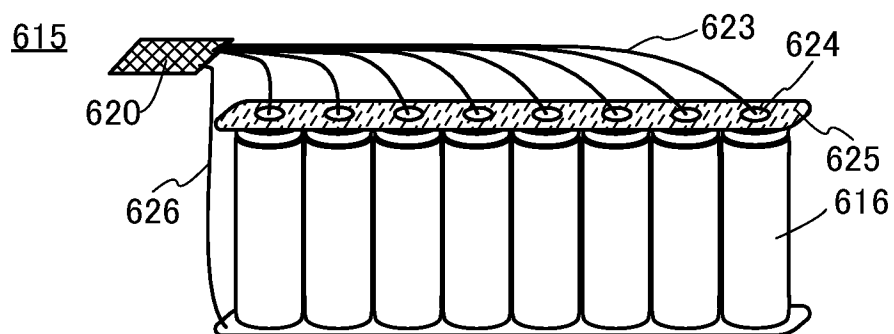
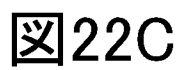
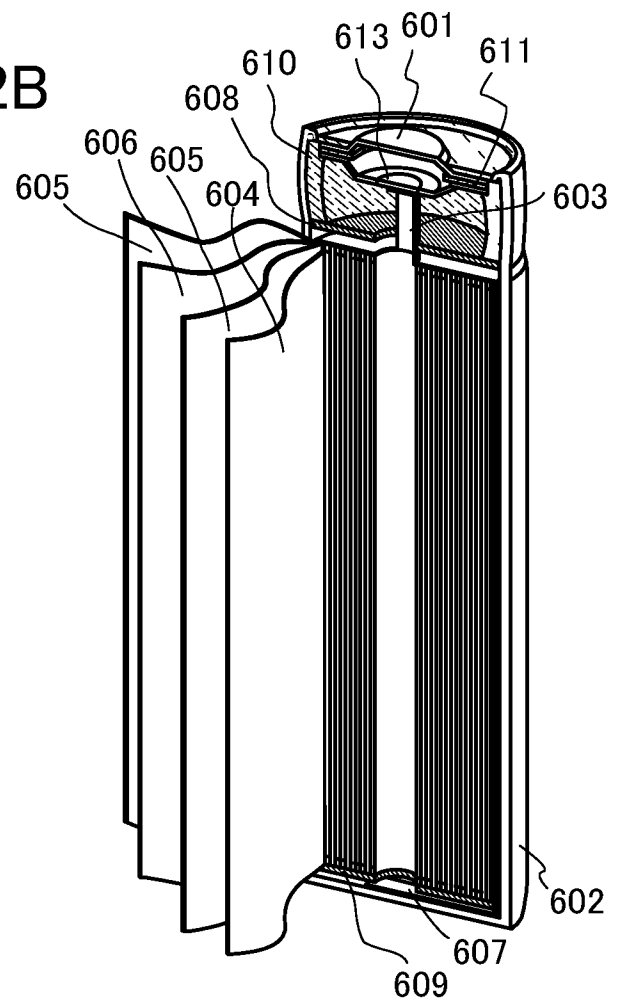
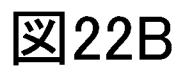
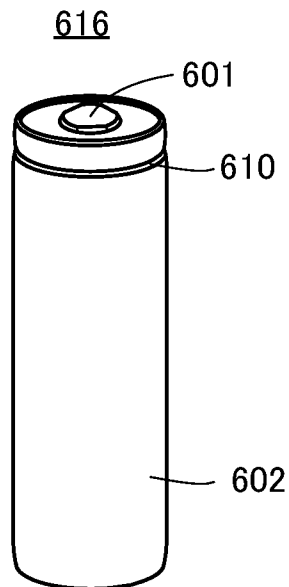
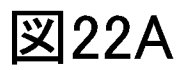


図23A

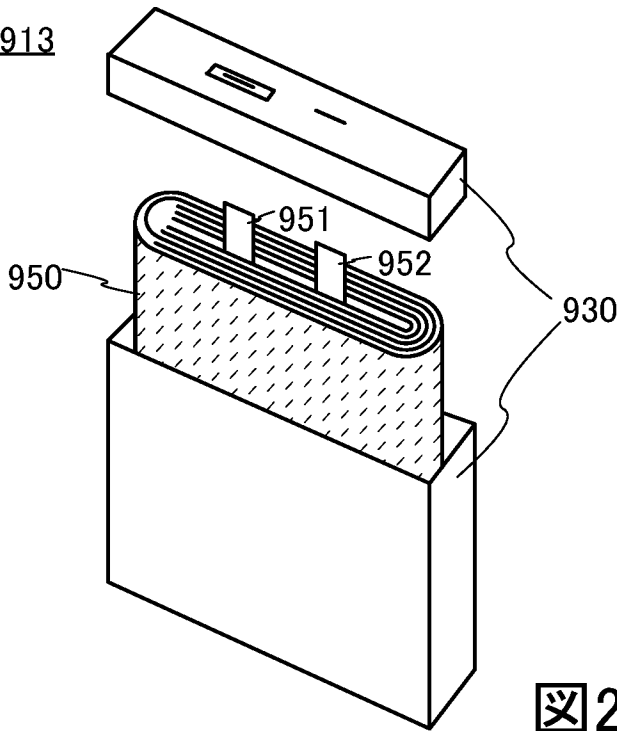


図23B

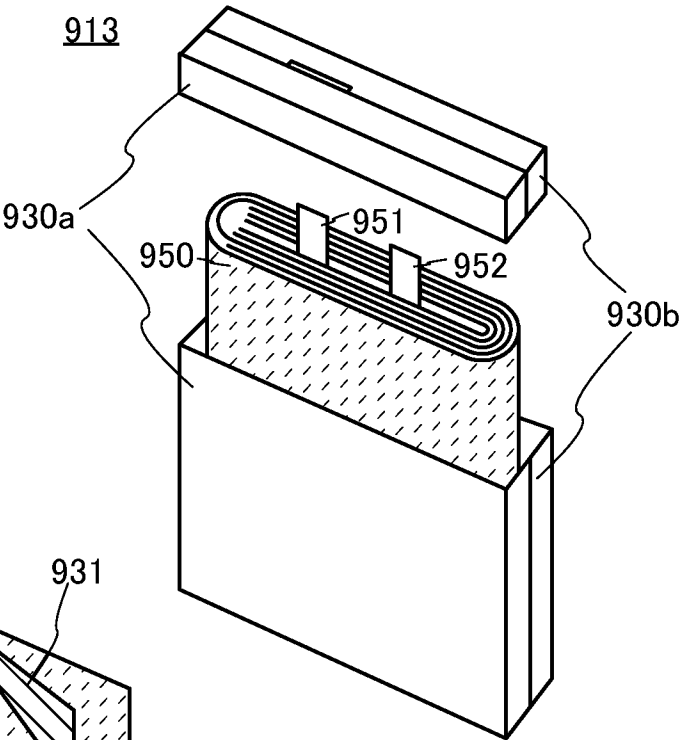


図23C

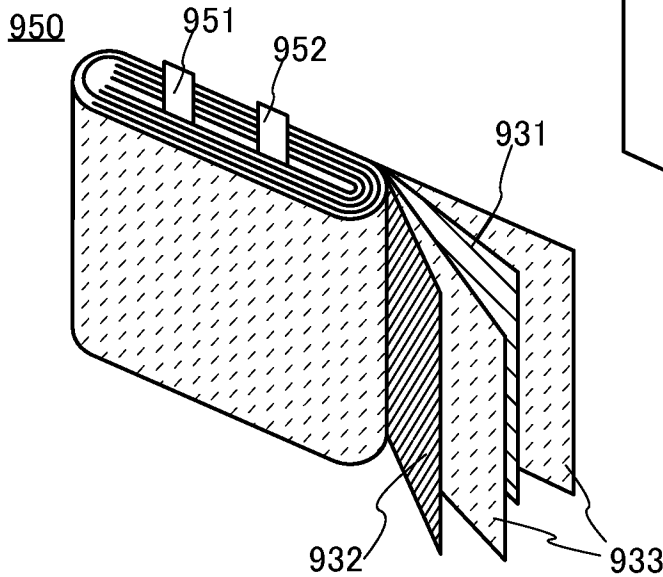


図24A

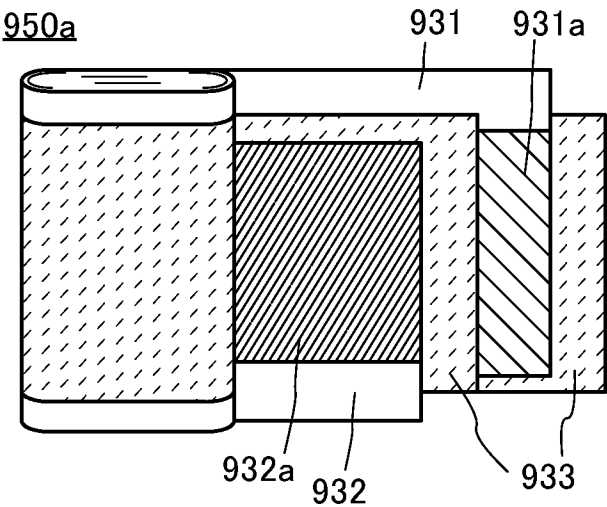


図24B

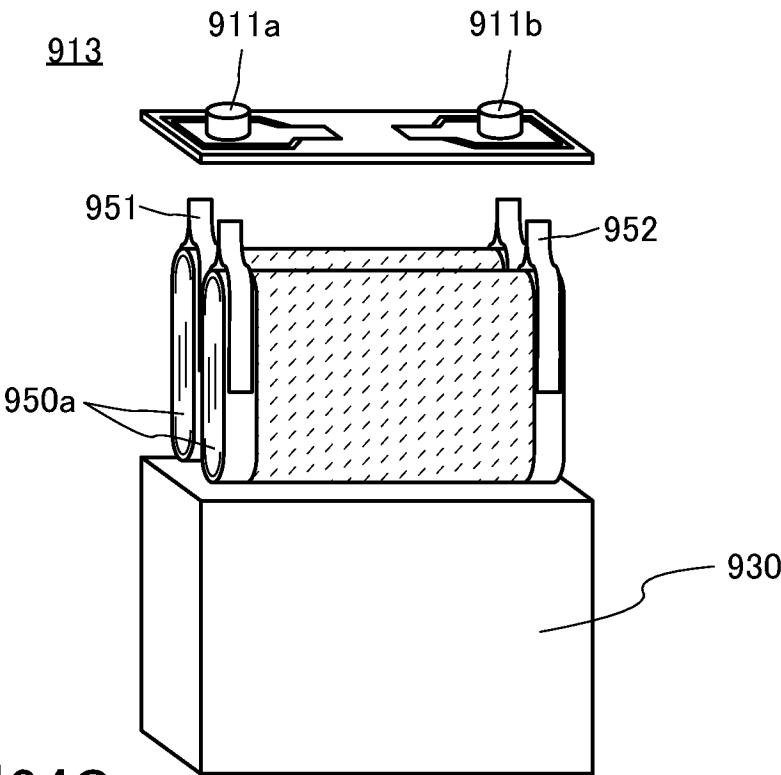
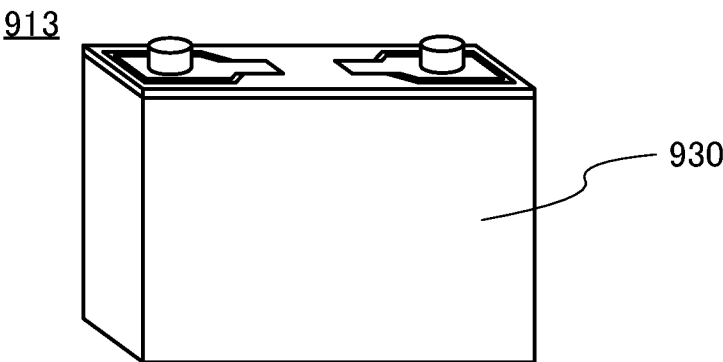


図24C



25/39

図25A

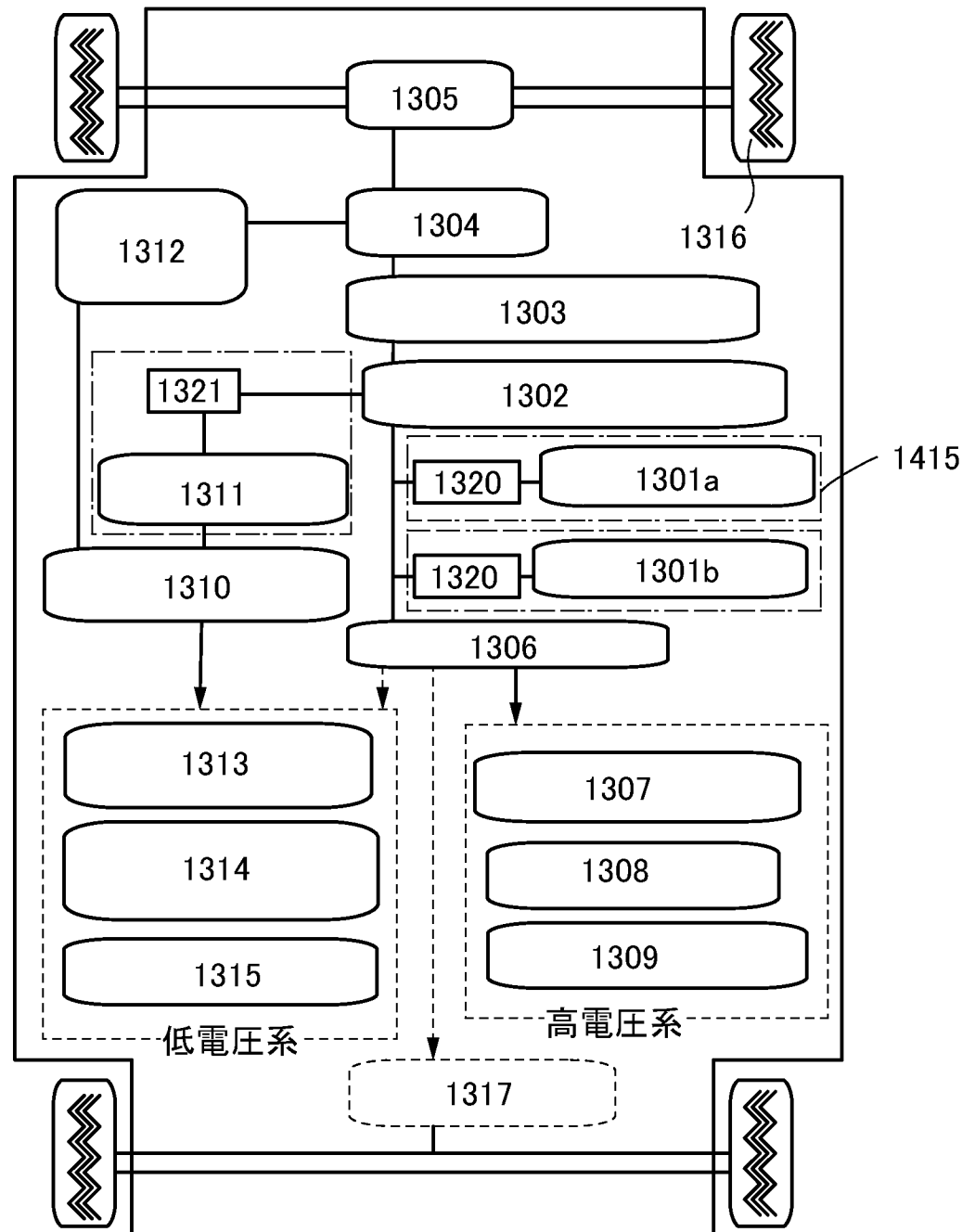


図25B

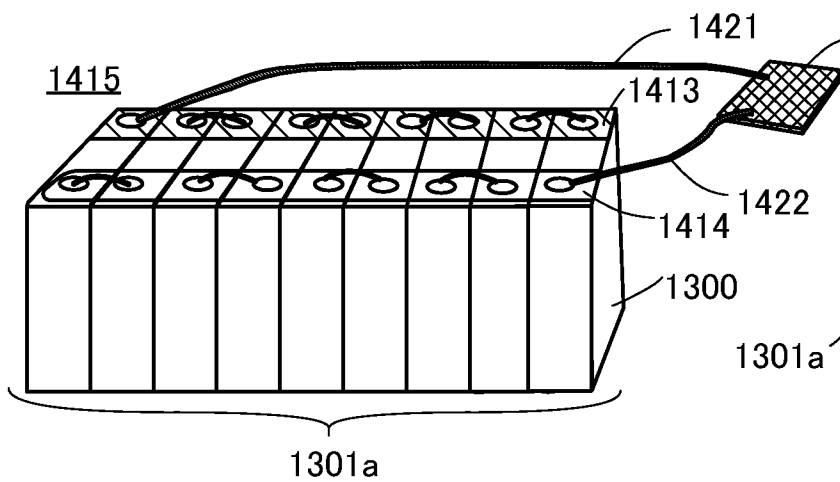


図25C

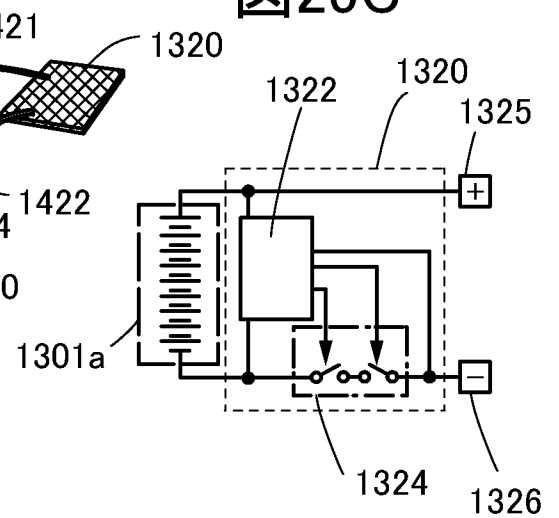


図26A

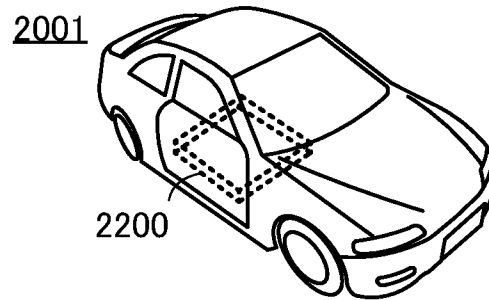


図26B 2002

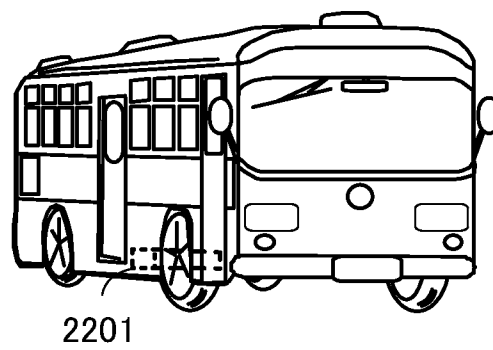


図26C

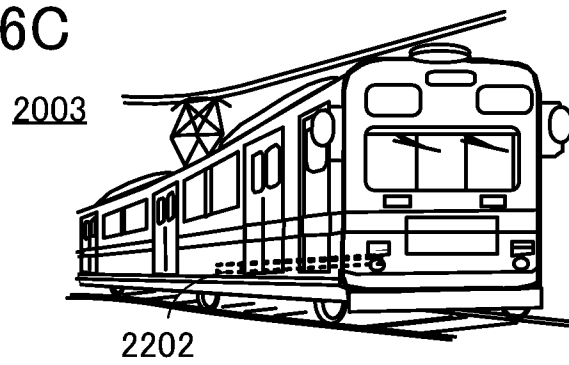
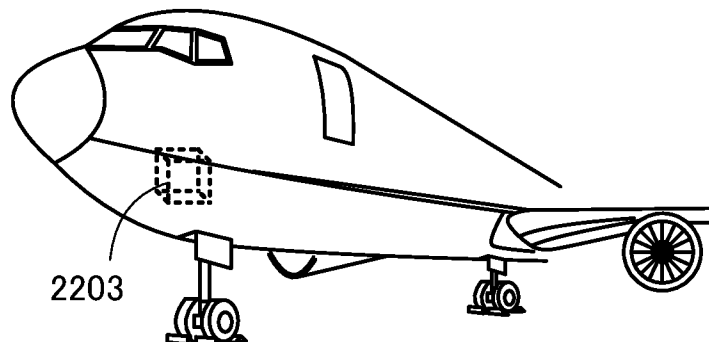


図26D

2004



27/39

図27A

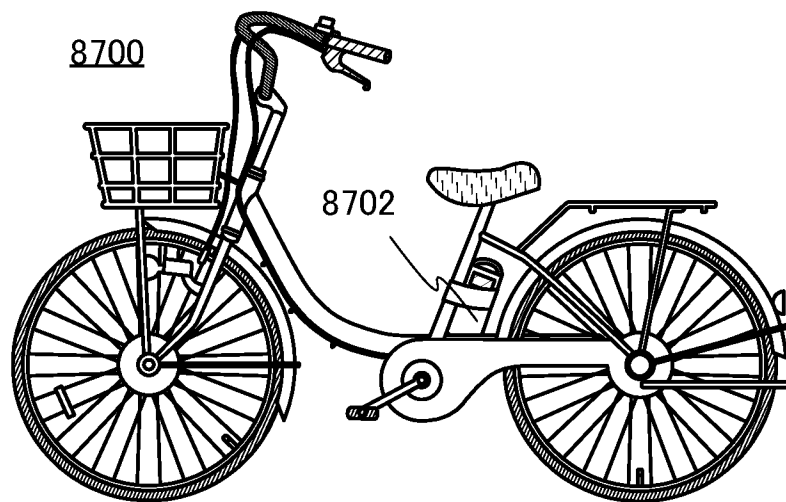


図27B

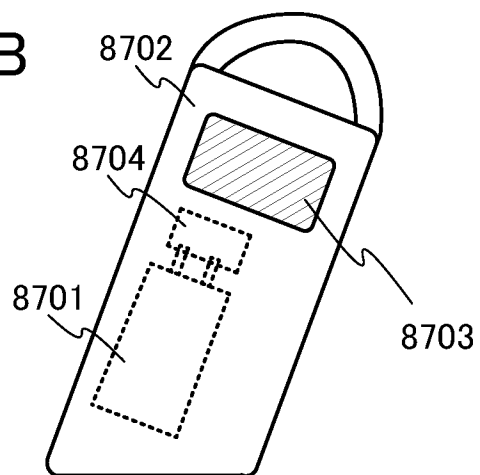


図27C

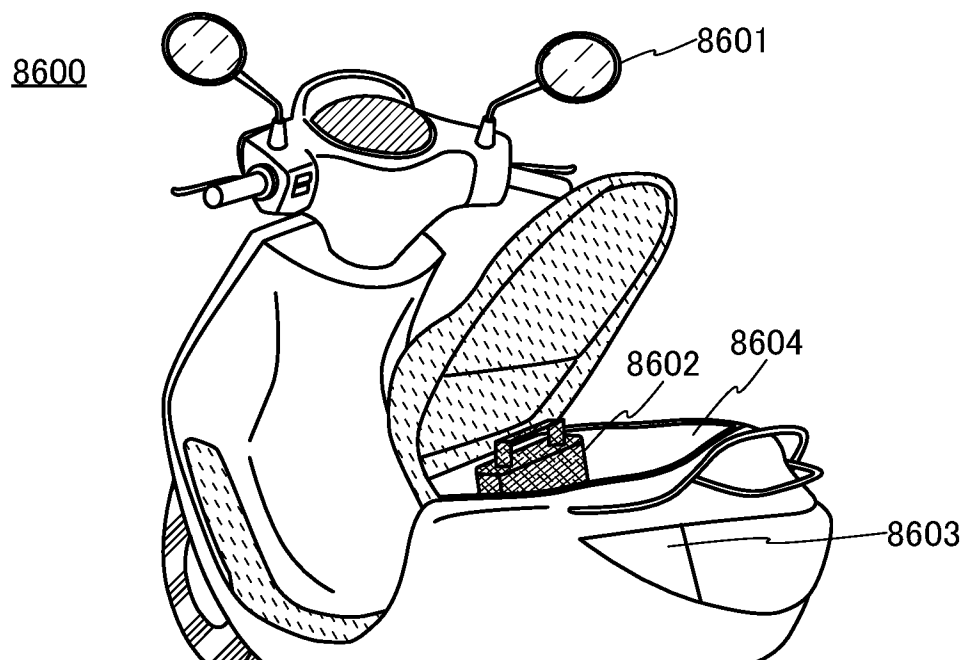


図28A

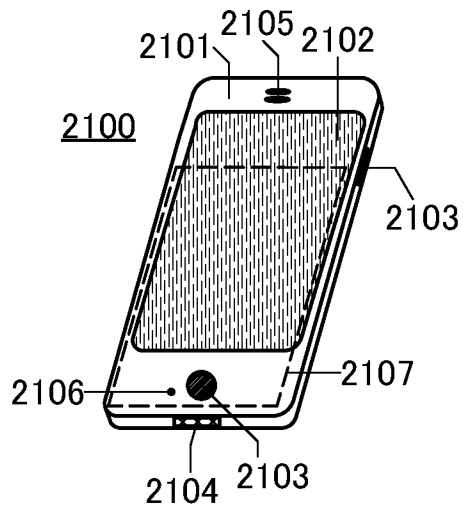


図28B

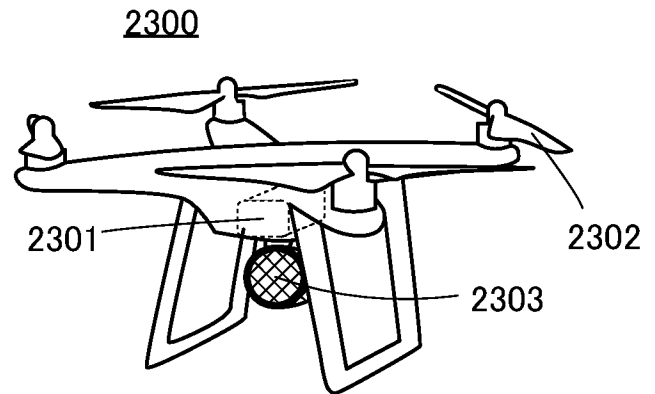


図28C

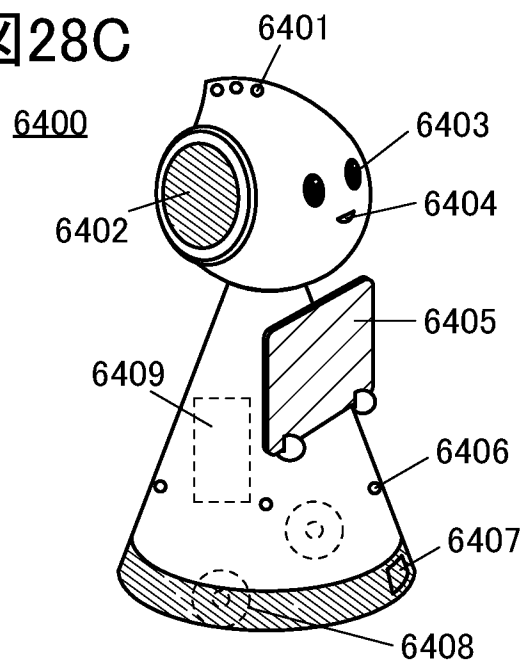


図28D

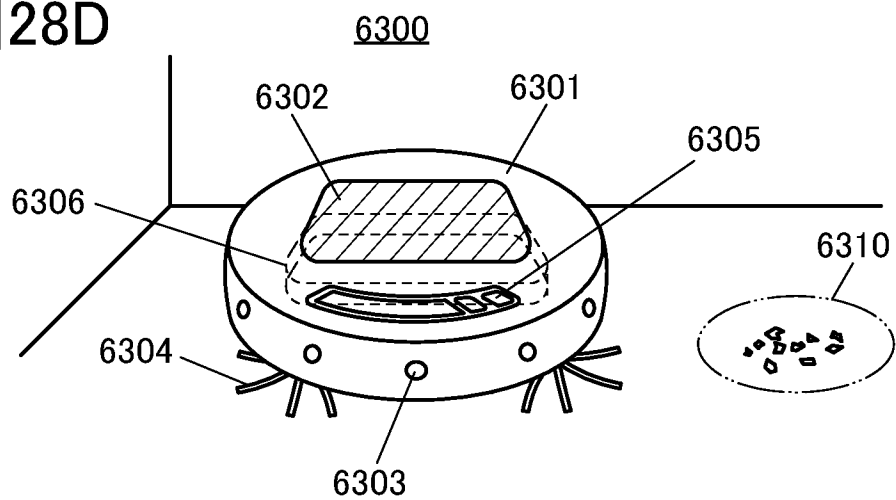


図29A

6800

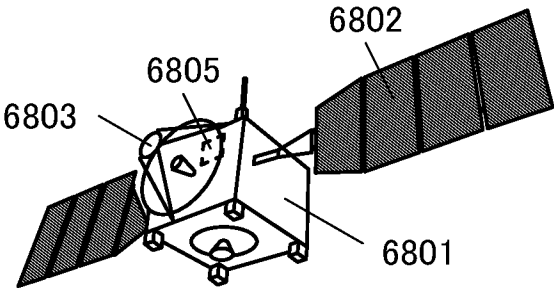


図29B

6900

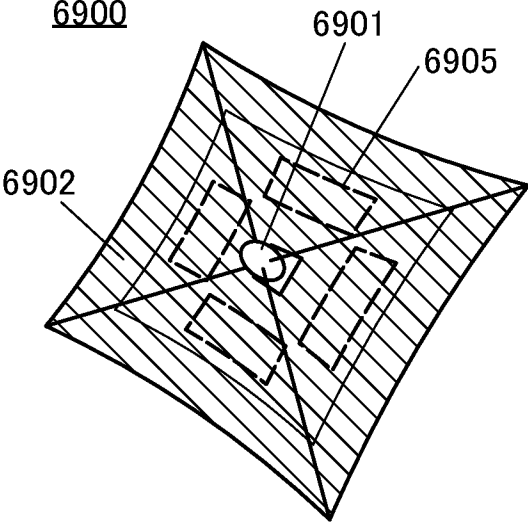


図29C

6910

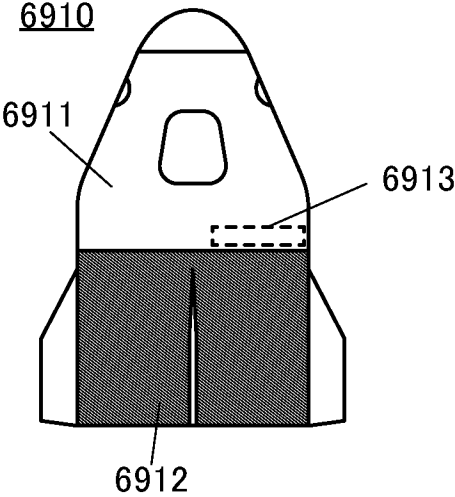


図29D

6920

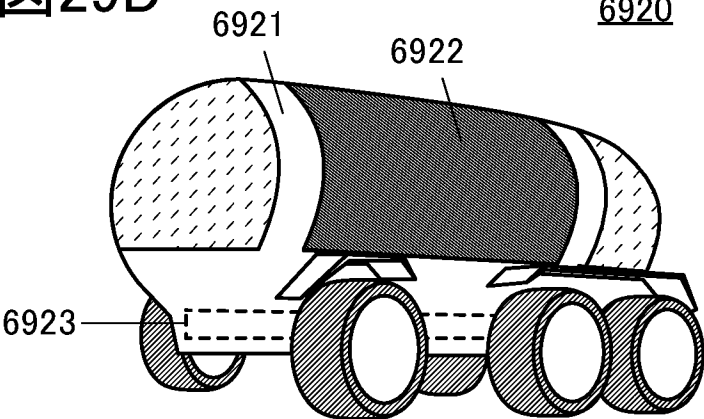


図30

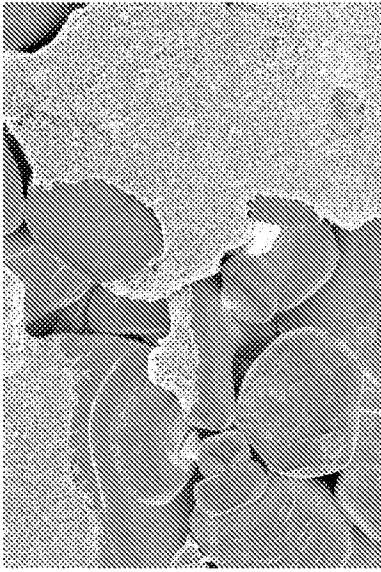
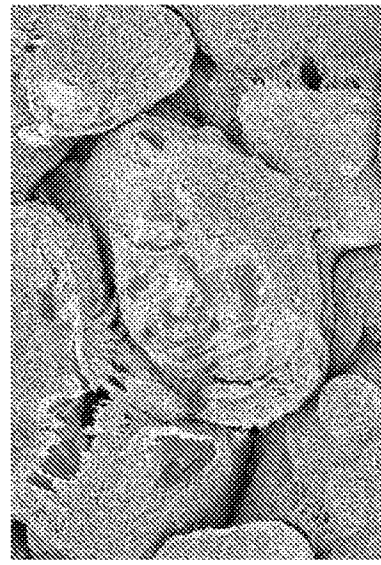
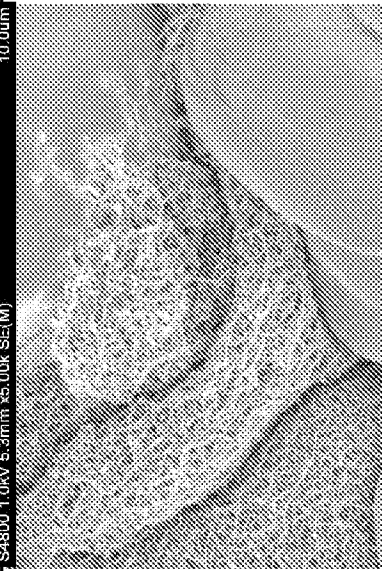
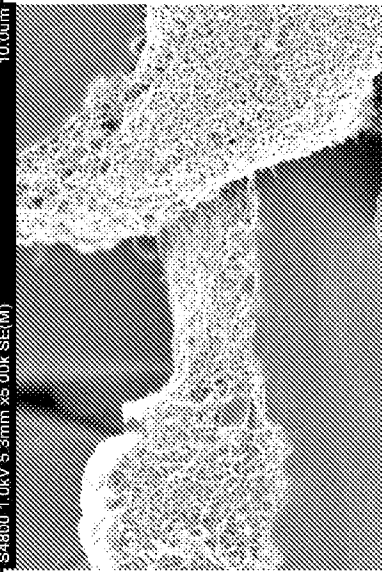
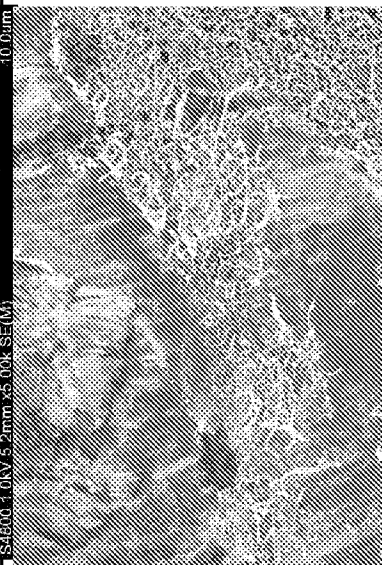
	正極X	正極Y	正極A
5000倍			
20000倍			

図31A 31/39

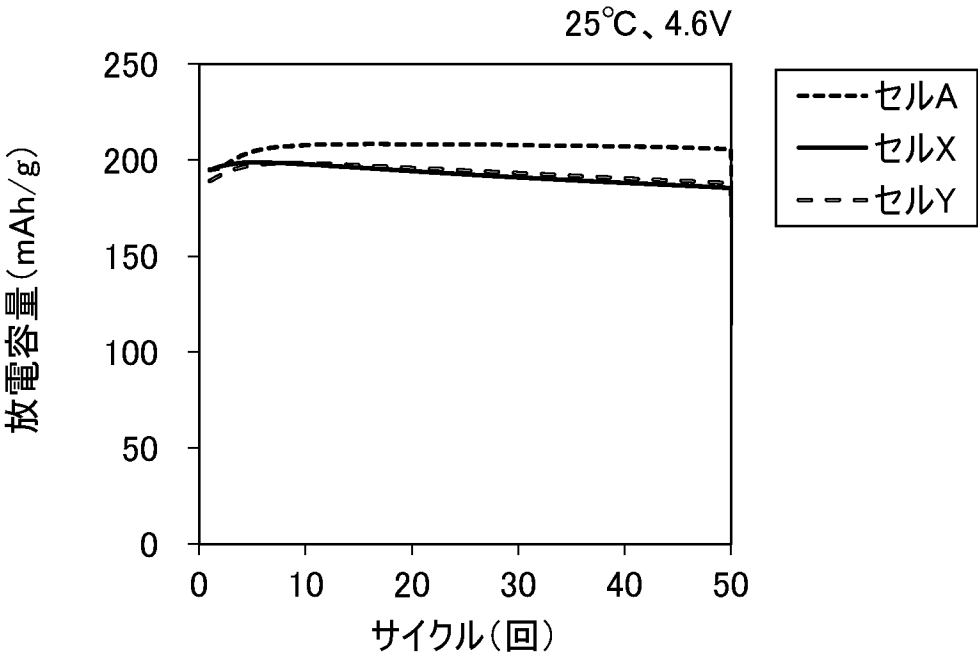
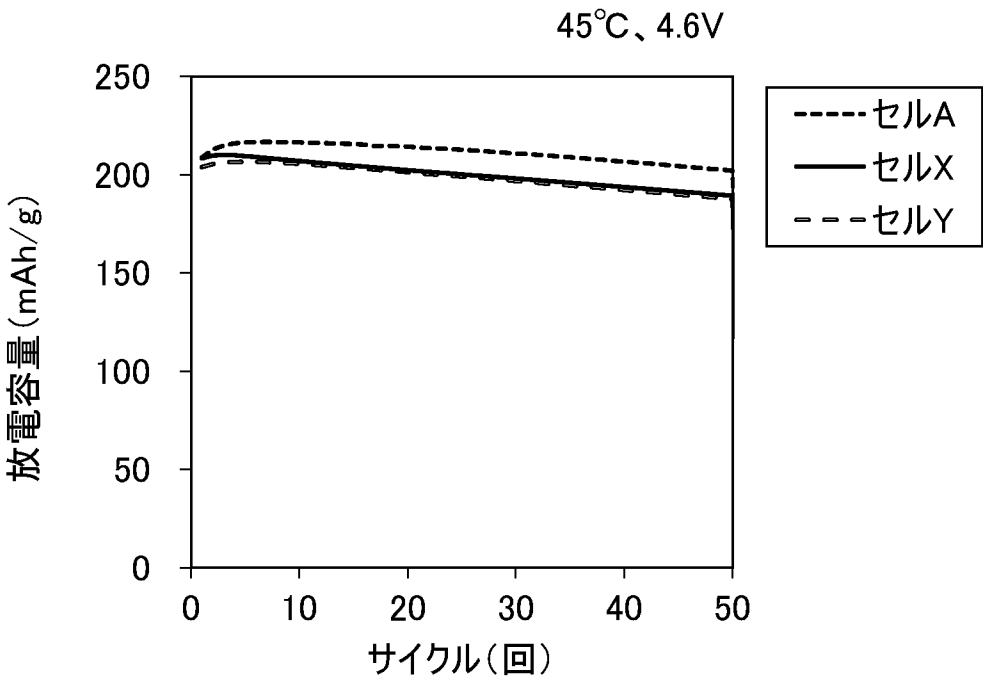


図31B



32/39

図32A

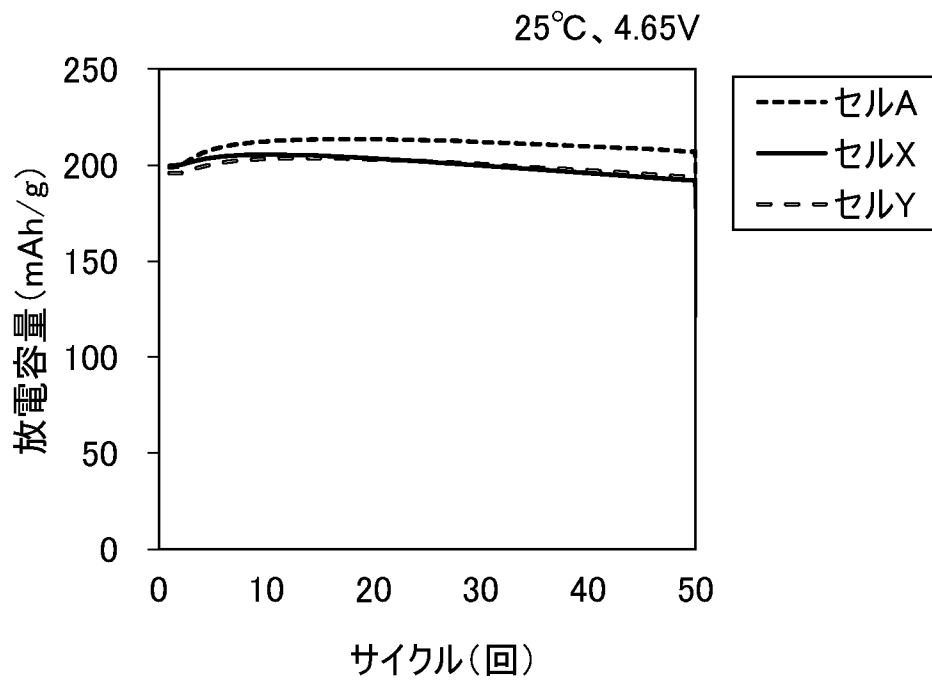


図32B

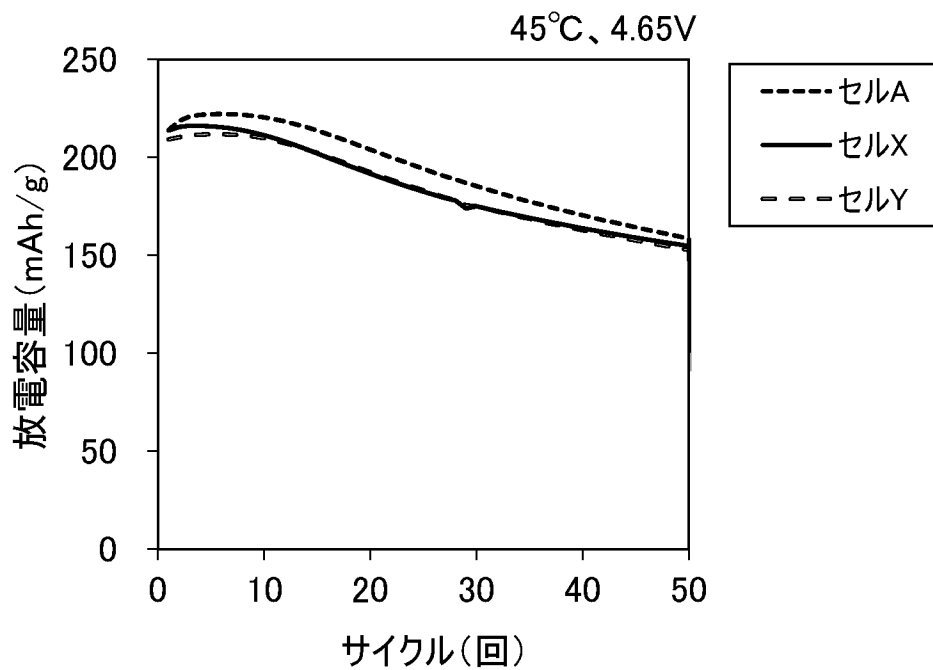


図33A 33/39

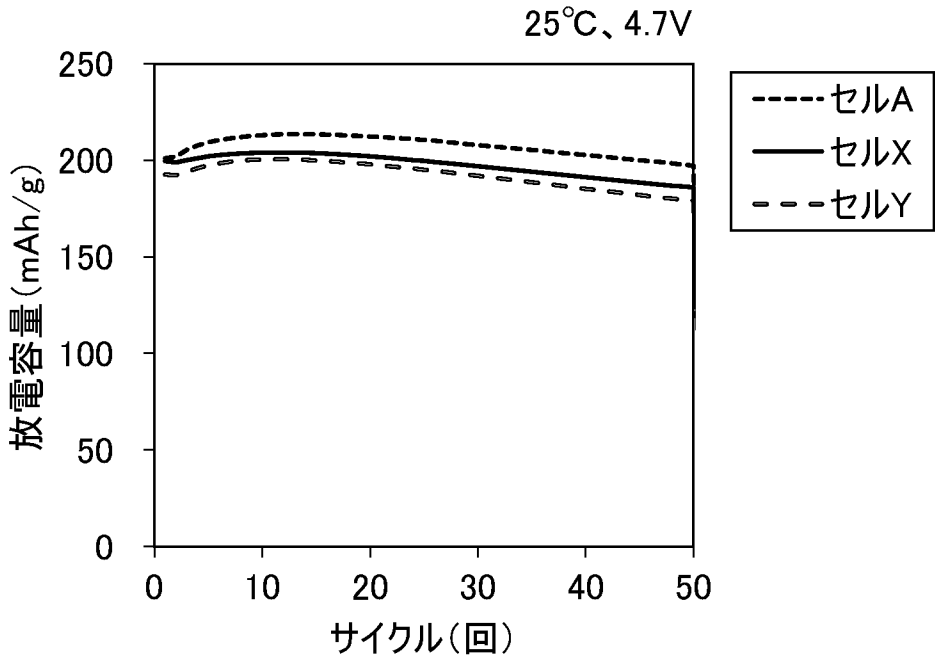


図33B

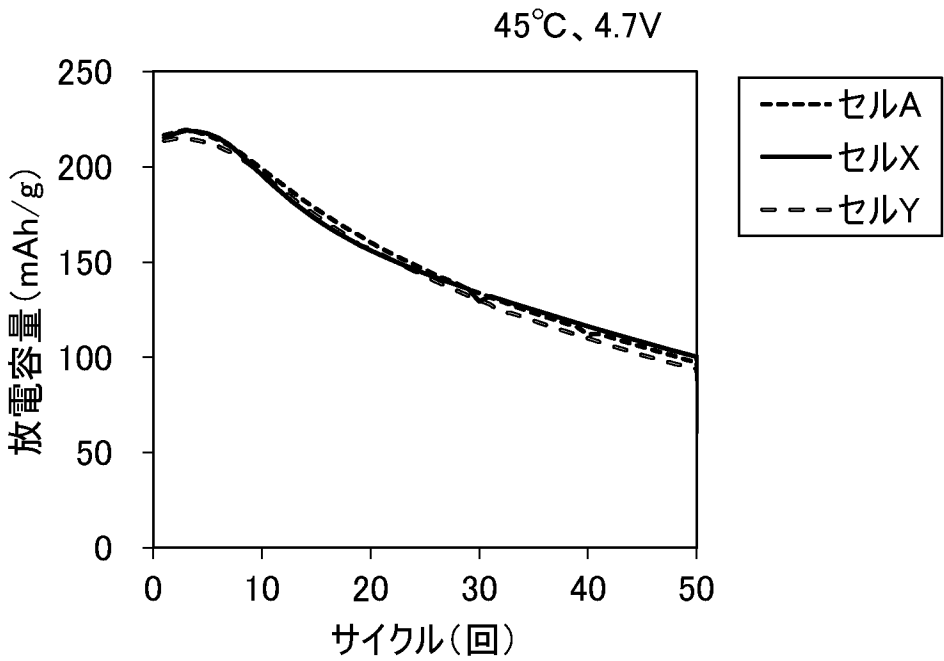


図34A 34/39

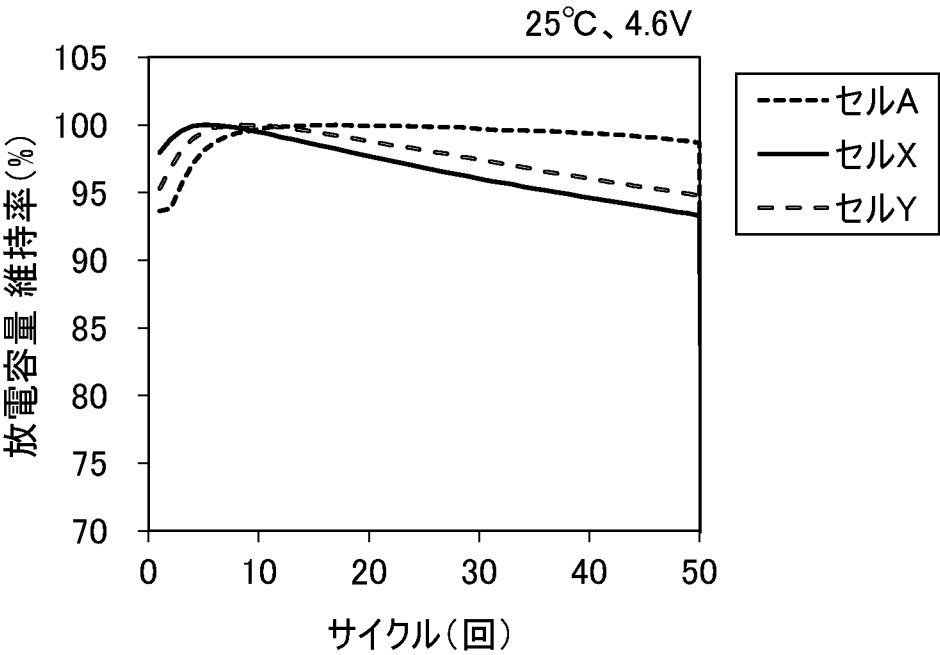


図34B

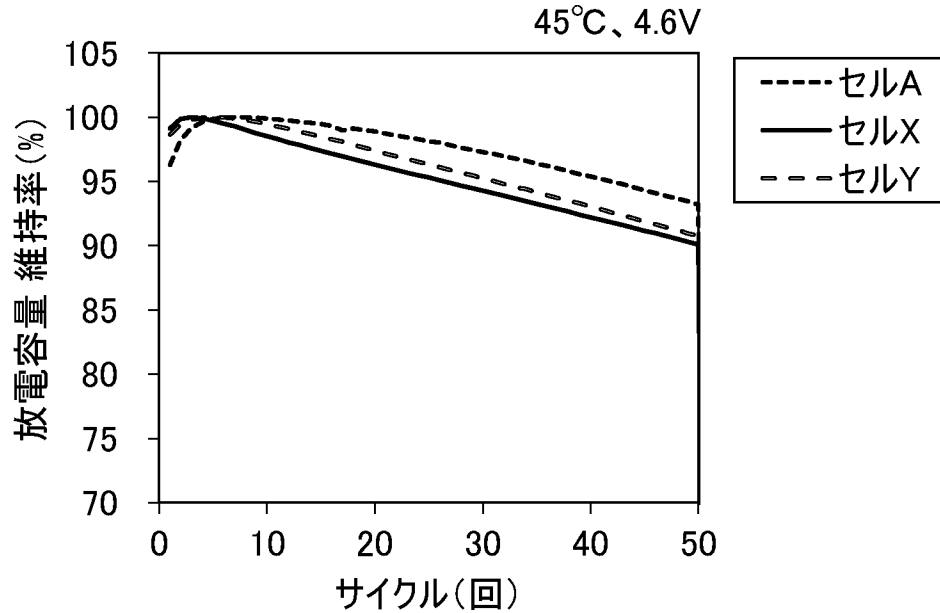


図35A 35/39

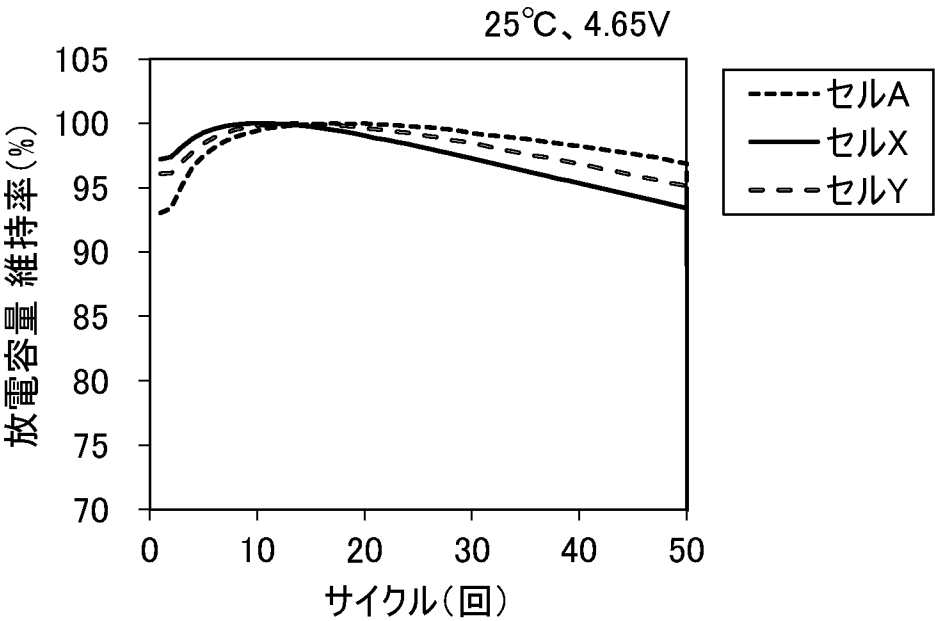


図35B 45°C、4.65V

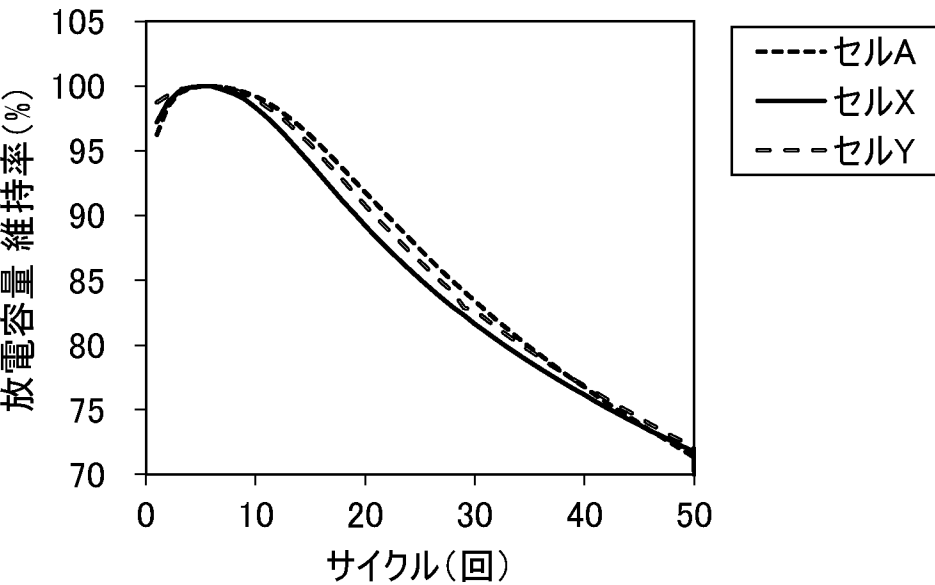


図36A 36/39

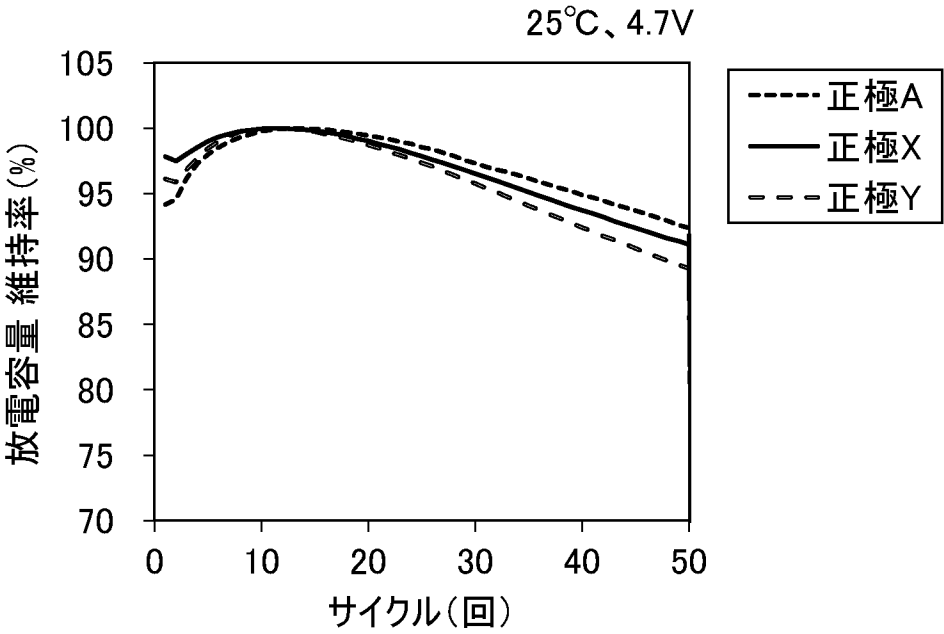
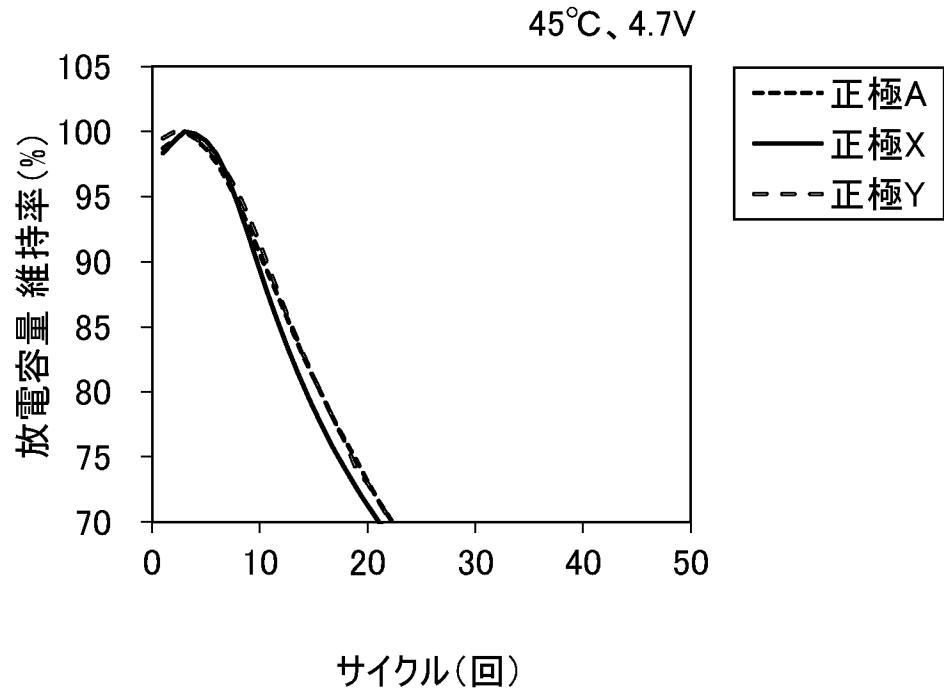


図36B



37/39

図37A

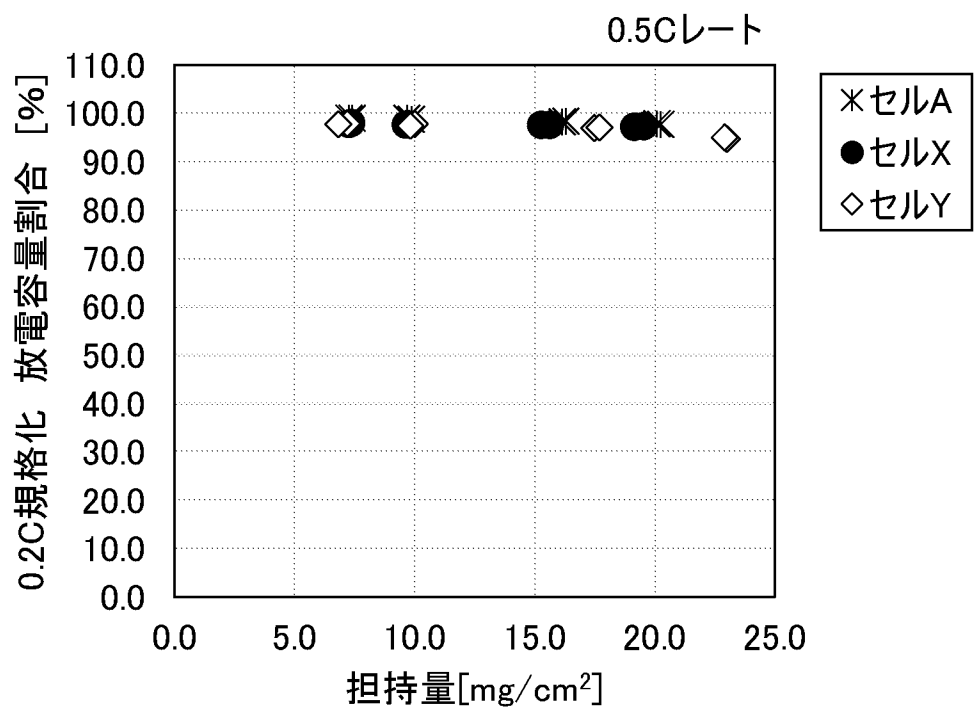


図37A

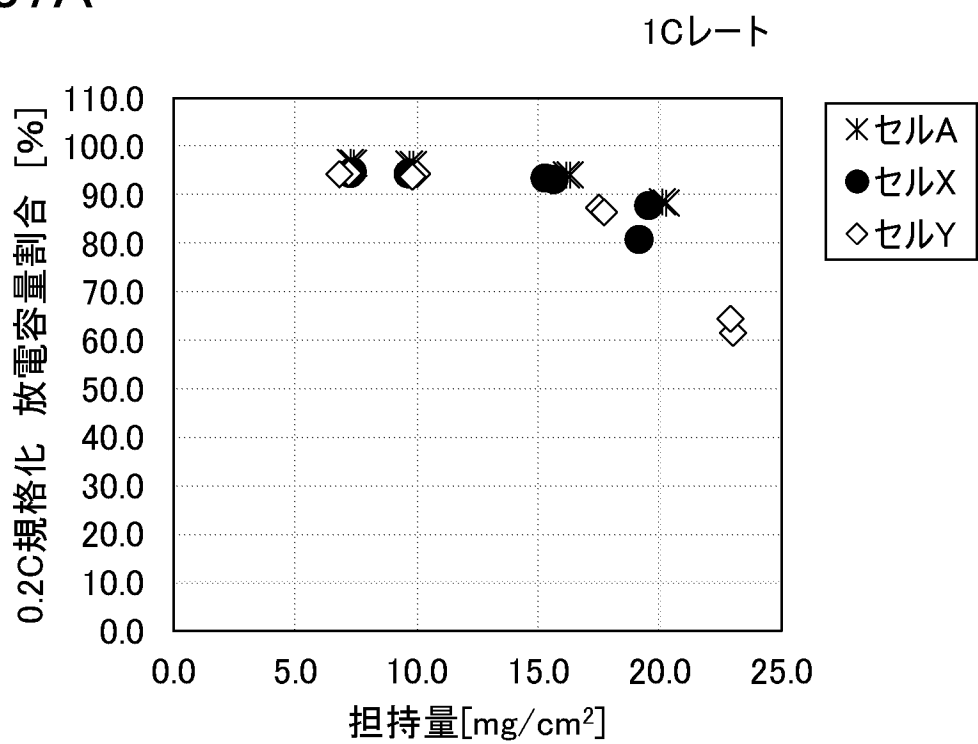


図38A

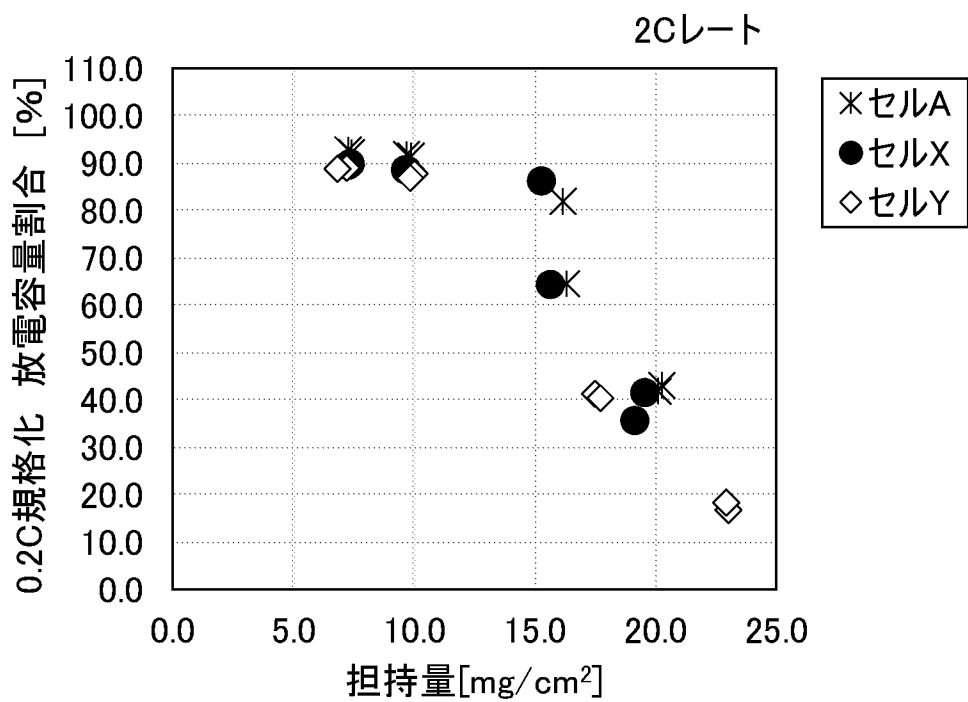
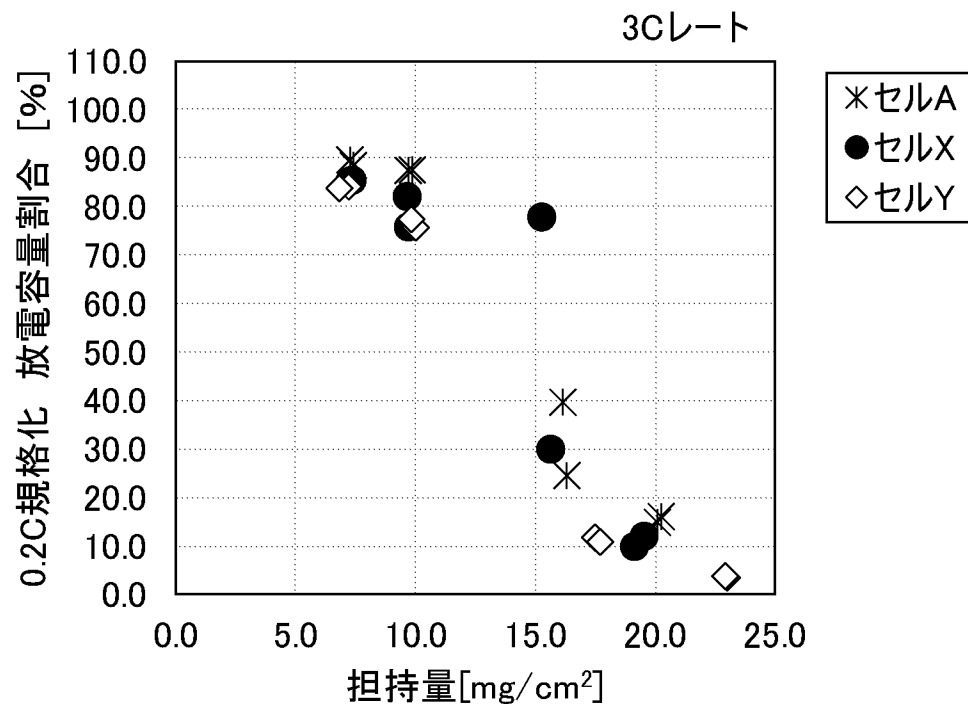


図38A



39/39

図39A

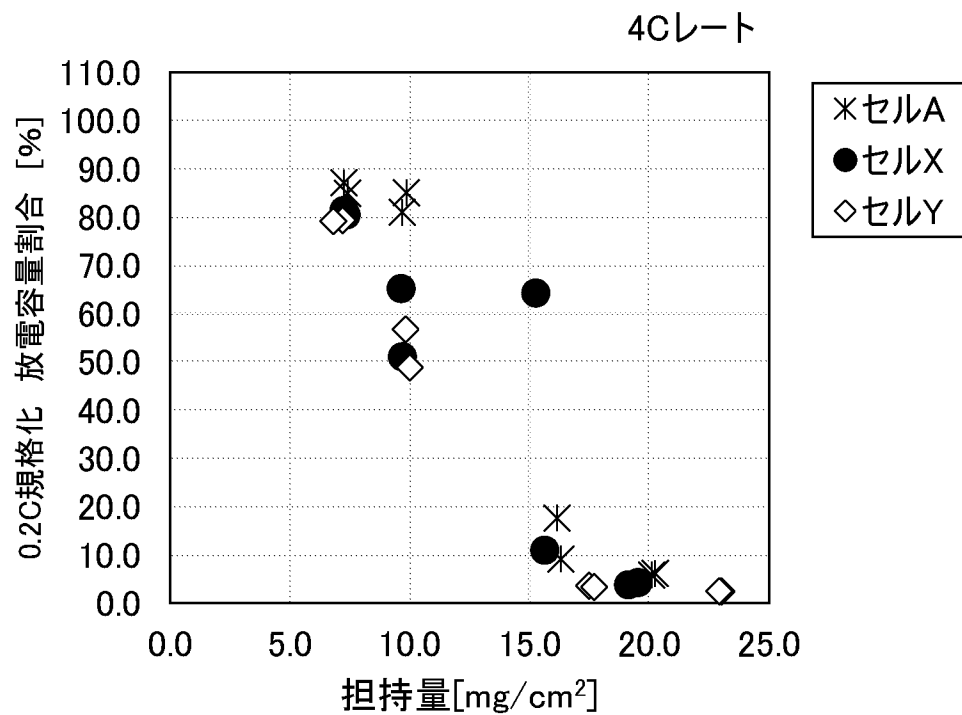
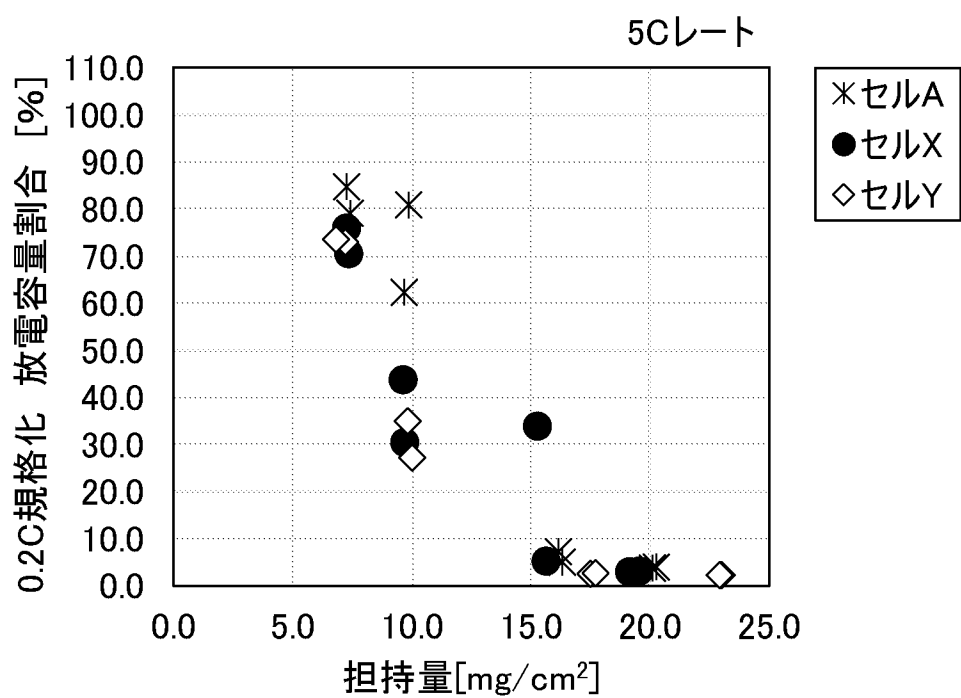


図39B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2024/061763

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 4/36**(2006.01)i; **H01M 4/131**(2010.01)i; **H01M 4/525**(2010.01)i

FI: H01M4/62 Z; H01M4/525; H01M4/36 C; H01M4/131; H01M4/36 D

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/00-4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2025

Registered utility model specifications of Japan 1996-2025

Published registered utility model applications of Japan 1994-2025

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2023-162337 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) 08 November 2023 (2023-11-08) claims, paragraphs [0008]-[0105], [0284]-[0291]	1-8
Y	JP 2023-542196 A (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 05 October 2023 (2023-10-05) paragraphs [0050]-[0062]	1-8
Y	JP 7183464 B1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 05 December 2022 (2022-12-05) paragraphs [0017]-[0022]	1-8
Y	WO 2021/024789 A1 (PANASONIC CORPORATION) 11 February 2021 (2021-02-11) paragraphs [0004]-[0032]	4, 6
A	JP 2021-163742 A (TDK CORPORATION) 11 October 2021 (2021-10-11)	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 February 2025

Date of mailing of the international search report

11 March 2025

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/IB2024/061763

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2023-162337	A	08 November 2023	US 2023/0216079 A1 claims, paragraphs [0010]- [0137], [0315]-[0321] CN 115966675 A KR 10-2018-0058628 A	
JP	2023-542196	A	05 October 2023	US 2023/0348294 A1 paragraphs [0062]-[0074] WO 2022/103105 A1 EP 4203100 A1 KR 10-2022-0063757 A CN 116057733 A	
JP	7183464	B1	05 December 2022	(Family: none)	
WO	2021/024789	A1	11 February 2021	US 2022/0271284 A1 paragraphs [0004]-[0032] EP 4012807 A1 CN 114207877 A	
JP	2021-163742	A	11 October 2021	US 2021/0305563 A1 CN 113471403 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i
FI: H01M4/62 Z; H01M4/525; H01M4/36 C; H01M4/131; H01M4/36 D

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

H01M4/00-4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2025年

日本国実用新案登録公報

1996-2025年

日本国登録実用新案公報

1994-2025年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2023-162337 A（株式会社半導体エネルギー研究所）08.11.2023（2023-11-08） 請求の範囲、段落0008-0105、0284-0291	1-8
Y	JP 2023-542196 A（エルジー エナジー ソリューション リミテッド）05.10.2023 （2023-10-05） 段落0050-0062	1-8
Y	JP 7183464 B1（積水化学工業株式会社）05.12.2022（2022-12-05） 段落0017-0022	1-8
Y	WO 2021/024789 A1（パナソニック株式会社）11.02.2021（2021-02-11） 段落0004-0032	4, 6
A	JP 2021-163742 A（TDK株式会社）11.10.2021（2021-10-11）	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.02.2025

国際調査報告の発送日

11.03.2025

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

井原 純 4M 2358

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/IB2024/061763

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2023-162337	A	08.11.2023	US 2023/0216079 A1 請求の範囲、段落 0 0 1 0 － 0 1 3 7、0 3 1 5－0 3 2 1 CN 115966675 A KR 10-2018-0058628 A	
JP	2023-542196	A	05.10.2023	US 2023/0348294 A1 段落 0 0 6 2－0 0 7 4 WO 2022/103105 A1 EP 4203100 A1 KR 10-2022-0063757 A CN 116057733 A	
JP	7183464	B1	05.12.2022	(ファミリーなし)	
WO	2021/024789	A1	11.02.2021	US 2022/0271284 A1 段落 0 0 0 4－0 0 3 2 EP 4012807 A1 CN 114207877 A	
JP	2021-163742	A	11.10.2021	US 2021/0305563 A1 CN 113471403 A	