(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
2024年12月5日(05.12.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/246719 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 10/0569* (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/IB2024/055123

(22) 国際出願日： 2024年5月27日(27.05.2024)

(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 2023-091391 2023年6月2日(02.06.2023) JP
特願 2024-039774 2024年3月14日(14.03.2024) JP

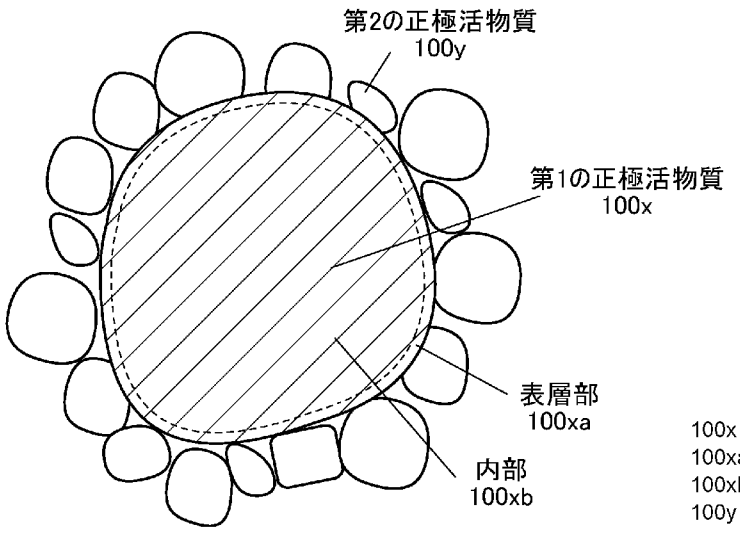
(71) 出願人: 株式会社半導体エネルギー研究所 **(SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.)** [JP/JP]; 〒2430036 神奈川県厚木市長谷398 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 山崎 舜平 **(YAMAZAKI, Shunpei)**; 〒2430036 神奈川県厚木市長谷398株式会社半導体エネルギー研究所内 Kanagawa (JP). 川月惇史**(KAWATSUKI, Atsushi)**; 〒2430036 神奈川県厚木市長谷398株式会社半導体エネルギー研究所内 Kanagawa (JP). 佐々木宏輔**(SASAKI, Kousuke)**; 〒2430036 神奈川県厚木市長谷398株式会社半導体エネルギー研究所内 Kanagawa (JP). 栗城和貴**(KURIKI, Kazutaka)**; 〒2430036

(54) **Title:** SECONDARY BATTERY, ELECTRONIC APPARATUS, AND VEHICLE

(54) 発明の名称： 二次電池、電子機器及び車両

図1A



(57) **Abstract:** Provided are: a positive electrode that is stable in a high electric potential state or a high temperature state, and a highly safe secondary battery. The secondary battery comprises a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte. The positive electrode has a first positive electrode active material and a second positive electrode active material, the first positive electrode active material is represented by LiM1O2 (M1 represents one or more selected from Fe, Ni, Co, Mn, and Al), the second positive electrode active material is represented by LiM2PO4 (M2 represents one or more selected from Fe, Ni, Co, and Mn), the first positive electrode active material has, in the surface layer portion, an added

WO 2024/246719 A1

［続葉有］

神奈川県厚木市長谷398株式会社半導体エネルギー研究所内 Kanagawa (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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

— 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。

element X (X comprises one or more selected from nickel, cobalt, magnesium, calcium, chlorine, fluorine, aluminum, manganese, titanium, zirconium, yttrium, vanadium, iron, chromium, niobium, lanthanum, hafnium, zinc, silicon, sulfur, phosphorus, boron, and arsenic), the negative electrode comprises graphite, and the graphite has a specific surface area of 0.8 m2/g to 8 m2/g measured by the BET method.

(57) 要約：高電位状態又は高温状態において安定な正極、及び高安全な二次電池を提供する。 正極と、負極と、電解質と、を有し、正極は、第１の正極活物質と、第２の正極活物質と、を有し、第１の正極活物質は、ＬｉＭ１Ｏ２（Ｍ１は、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、ＡＩから選ばれた一又は二以上を表すである。）で表され、第２の正極活物質は、ＬｉＭ２ＰＯ４（Ｍ２は、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎから選ばれた一又は二以上を表す。）で表され、第１の正極活物質は、表層部に添加元素Ｘ（Ｘは、ニッケル、コバルト、マグネシウム、カルシウム、塩素、フッ素、アルミニウム、マンガン、チタン、ジルコニウム、イットリウム、バナジウム、鉄、クロム、ニオブ、ランタン、ハフニウム、亜鉛、ケイ素、硫黄、リン、ホウ素、及びヒ素から選ばれた一又は二以上を有する。）を有し、負極は、黒鉛を有し、黒鉛は、ＢＥＴ法により測定された比表面積が０．８ｍ２／ｇ以上８ｍ２／ｇである、二次電池。

明細書

発明の名称

二次電池、電子機器及び車両

技術分野

［０００１］

本発明は二次電池に関する。または二次電池を有する電子機器及び車両に関する。

［０００２］

本発明の技術分野は上記に限定されるものではない。例えば本発明は正極活物質に関する。さらに上述した技術分野に対応した作製方法又は製造方法に関する。

［０００３］

なお、本明細書中において電子機器とは、正極活物質または二次電池を有する装置全般を指し、代表的には電気光学装置又は情報端末装置などが含まれる。

［０００４］

なお、本明細書中において蓄電装置とは、蓄電機能を有する素子及び装置全般を指すものであり、代表的にはリチウムイオン二次電池、リチウムイオンキャパシタまたは電気二重層キャパシタなどが含まれる。

背景技術

［０００５］

近年、リチウムイオン二次電池またはリチウムイオンキャパシタ等、種々の蓄電装置の開発が盛んに行われている。特に高出力、高エネルギー密度であるリチウムイオン二次電池は、携帯電話、スマートフォンもしくはノート型コンピュータ等の電子機器又は電気自動車（ＥＶ）等の車両など、多くに適用され、繰り返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。

［０００６］

リチウムイオン二次電池の正極活物質には、層状岩塩構造を有するコバルト酸リチウム、ニッケルーコバルトーマンガン酸リチウムなどの複合酸化物が広く使われている。これらの材料は、高容量であり、放電電圧が高いという、蓄電装置用の活物質材料として有用な特性が備わるが、高容量を発現するためには、充電時において、正極は高い対リチウム電位にさらされる。このような高電位状態では、リチウムが多く脱離することで、結晶構造の安定性が低下し、充放電サイクルでの劣化が大きくなる場合がある。このような背景のもと、高容量及び安定性の高い二次電池に向けて、二次電池の正極が有する正極活物質の改良が盛んに行われている（例えば特許文献１乃至特許文献３）。

［０００７］

正極活物質の結晶構造に関する研究も行われている（非特許文献１乃至非特許文献４）。

［０００８］

またＸＲＤ（Ｘ－ｒａｙ　Ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ、Ｘ線回折）は、正極活物質の結晶構造の解析に用いられる手法の一つである。非特許文献５に紹介されているＩＣＳＤ（Ｉｎｏｒｇａｎｉｃ　Ｃｒｙｓｔａｌ　Ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ　Ｄａｔａｂａｓｅ）を用いることにより、ＸＲＤデータの解析を行うことができる。例えば非特許文献６に記載されているコバルト酸リチウムの格子定数を、ＩＣＳＤから参照することができる。またリートベルト法解析には、例えば解析プログラムＲＩＥＴＡＮ－ＦＰ（非特許文献７）を用いることができる。

［０００９］

また画像処理ソフトとして、例えばＩｍａｇｅＪ（非特許文献８乃至非特許文献１０）が知られている。当該ソフトを用いることで、例えば正極活物質の形状について分析することができる。

［００１０］

極微電子線回折も、正極活物質の結晶構造、特に表層部の結晶構造の同定に有効である。電子線回折パターンの解析には、例えば解析プログラムＲｅｃｉＰｒｏ（非特許文献１１）を用いることができる。

［００１１］

また蛍石(フッ化カルシウム)等のフッ化物は古くから製鉄などにおいて融剤として用いられており、物性の研究がされてきた（非特許文献１２）。

［００１２］

またリチウムイオン二次電池にて、高容量であることと、安全性を両立させることは難しいと言われている。たとえば層状岩塩型結晶構造を有する正極活物質は、充電時にリチウムイオンが脱離しすぎると、結晶構造が壊れるため熱暴走に至りやすいとされており、安全性の観点で課題を抱えていた。たとえばリチウムイオン二次電池は、充電時に温度が上昇すると、いくつかの状態を経て熱暴走に至ることが知られている（非特許文献１３）。さらにリチウムイオン二次電池の信頼性及び安全性についても様々な研究及び開発が行われている。例えば非特許文献１４では正極活物質と電解液の熱安定性について記載がある。

［００１３］

たとえば非特許文献１５のようにシャノンのイオン半径が知られている。

［先行技術文献］

［特許文献］

［００１４］

［特許文献１］特開２０１８－０８８４００号公報

［特許文献２］ＷＯ２０１８／２０３１６８号パンフレット

［特許文献３］特開２０２０－１４０９５４号公報

［非特許文献］

［００１５］

［非特許文献１］Ｔｏｙｏｋｉ Ｏｋｕｍｕｒａ ｅｔ ａｌ.,”Ｃｏｒｒｅｌａｔｉｏｎ ｏｆ ｌｉｔｈｉｕｍ ｉｏｎ ｄｉｓｔｒｉｂｕｔｉｏｎ ａｎｄ Ｘ－ｒａｙ ａｂｓｏｒｐｔｉｏｎ ｎｅａｒ－ｅｄｇｅ ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ ｉｎ Ｏ３－ａｎｄ Ｏ２－ｌｉｔｈｉｕｍ ｃｏｂａｌｔ ｏｘｉｄｅｓ ｆｒｏｍ ｆｉｒｓｔ－ｐｒｉｎｃｉｐｌｅ ｃａｌｃｕｌａｔｉｏｎ”, Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ, ２０１２, ２２, ｐ. １７３４０－１７３４８

［非特許文献２］Ｍｏｔｏｈａｓｈｉ, Ｔ. ｅｔ ａｌ.,”Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃ ｐｈａｓｅ ｄｉａｇｒａｍ ｏｆ ｔｈｅ ｌａｙｅｒｅｄ ｃｏｂａｌｔ ｏｘｉｄｅ ｓｙｓｔｅｍ Li_xCoO_2 （０．０≦ｘ≦１．０）”, Ｐｈｙｓｉｃａｌ Ｒｅｖｉｅｗ Ｂ, ８０（１６）；１６５１１４

［非特許文献３］Ｚｈａｏｈｕｉ Ｃｈｅｎ ｅｔ ａｌ., “Ｓｔａｇｉｎｇ Ｐｈａｓｅ Ｔｒａｎｓｉｔｉｏｎｓ ｉｎ Li_xCoO_2”, Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｔｈｅ Ｅｌｅｃｔｒ

ochemical Society, 2002, 149 (12) A1604－A1609
[非特許文献4] G. G. Amatucci et al., “CoO_2, The End Member of the Li_xCoO_2 Solid Solution” J. Electrochem. Soc. 143 (3) 1114 (1996).
[非特許文献5] Belsky, A. et al., “New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): accessibility in support of materials research and design”, Acta Cryst., (2002) B58 364－369.
[非特許文献6] Akimoto, J.; Gotoh, Y.; Oosawa, Y. “Synthesis and structure refinement of $LiCoO_2$ single crystals” Journal of Solid State Chemistry (1998) 141, p. 298－302.
[非特許文献7] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom., 130, 15－20 (2007)
[非特許文献8] Rasband, W. S., ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, http://rsb.info.nih.gov/ij/, 1997－2012.
[非特許文献9] Schneider, C. A., Rasband, W. S., Eliceiri, K. W. ”NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis”, Nature Methods 9, 671－675, 2012.
[非特許文献10] Abramoff, M. D., Magelhaes, P. J., Ram, S. J., ”Image Processing with ImageJ”, Biophotonics International, volume 11, issue 7, pp. 36－42, 2004.
[非特許文献11] Seto, Y. & Ohtsuka, M., “ReciPro: free and open－source multipurpose crystallographic software integrating a crystal model database and viewer, diffraction and microscopy simulators, and diffraction data analysis tools” (2022) J. Appl. Cryst., 55.
[非特許文献12] W. E. Counts, R. Roy, and E. F. Osborn, “Fluoride Model Systems: II, The Binary Systems CaF_2－BeF_2, MgF_2－BeF_2, and LiF－MgF_2”, Journal of the American Ceramic Society, 36 [1] 12－17 (1953).
[非特許文献13] 江田信夫 2－4 発熱のメカニズム データに学ぶ Liイオン電池の充放電技術 CQ出版 2020年4月4日発行 P. 68－72
[非特許文献14] 北野真也等 GSYuasaテクニカルレポート第2巻第2号 2015年1

２月　Ｐ１８－２４
［非特許文献１５］Ｓｈａｎｎｏｎ　ｅｔ　ａｌ．，　Ａｃｔａ　Ａ，　３２　（１９７６）　７５１．

発明の概要

発明が解決しようとする課題

［００１６］

コバルト酸リチウム（ＬｉＣｏＯ$_2$、ＬＣＯと記すことがある）は、充電によりリチウムイオンが脱離しすぎると、熱安定性が低いと言われている。またリチウムイオン二次電池は釘刺し試験により内部短絡が生じると、ジュール熱が生じるため、コバルト酸リチウムは高温となり、酸素を放出する。コバルト酸リチウムから放出された酸素は電解液等と反応するため、熱暴走に至ることがある。上記特許文献１乃至３にて正極活物質の改良が盛んに行われているが、二次電池には、安全性、放電容量、サイクル特性、信頼性又はコストといった様々な面で改善の余地が残されている。

［００１７］

そこで、本発明の一態様は、安全性の高い二次電池を提供することを課題の一とする。または、本発明の一態様は、高電位状態、及び／又は高温状態において安定な二次電池を提供することを課題の一とする。または、本発明の一態様は、充放電を繰り返しても結晶構造が崩れにくい正極活物質を備えた二次電池を提供することを課題の一とする。または、本発明の一態様は、充放電サイクル特性に優れた正極活物質を備えた二次電池を提供することを課題の一とする。または、本発明の一態様は、放電容量が大きい正極活物質を備えた二次電池を提供することを課題の一とする。

［００１８］

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

課題を解決するための手段

［００１９］

上記記載を鑑み本発明の一態様は、正極活物質複合体を有する二次電池とする。本明細書等において正極活物質複合体とは、第１の正極活物質と第１の正極活物質の表面の少なくとも一部を覆う第２の正極活物質とを有する構成を指し、好ましくは、第１の正極活物質の表面の概略全体を第２の正極活物質で覆う構造である。ここで表面の概略全体を覆う状態とは、第１の正極活物質と電解質とが直接触れない程度に第２の正極活物質が覆っている状態のことをいう。たとえば第１の正極活物質の断面において、表面の８０％以上、好ましくは９５％以上、さらに好ましくは９５％以上を第２の正極活物質が覆っている状態であれば、第１の正極活物質が電解質と直接触れない状態といえる。

［００２０］

好ましい形態は、第１の正極活物質の粒径（代表的にはメディアン径Ｄ５０）が、第２の正極活物質の粒径（代表的にはメディアン径Ｄ５０）の１／１０以下、好ましくは１／５０以下、さらに好ましくは１／１００以下という関係を満たすとよい。この場合、１０個以上、好ましくは１５個以上、さらに好ましくは２０個以上の第２の正極活物質を用意して、第１の正極活物質の表面を覆う構成が好ましい。

［００２１］

第１の正極活物質と第２の正極活物質との界面は明確であるとよいが、焼成工程を経ることで、上記

界面が確認できなくなることがある。

［００２２］

さらに好ましい形態は、第１の正極活物質の組成が第２の正極活物質の組成と異なるとよい。別の好ましい形態は第２の正極活物質は第１の正極活物質よりも高電圧充電状態での結晶構造の安定性が高いものであるとよい。別の好ましい形態は第１の正極活物質のみを正極に用いた二次電池の電池特性が第２の正極活物質のみを正極に用いた二次電池の電池特性と異なるとよい。

［００２３］

上述した本発明の一態様により、第１の正極活物質の表面の電位を下げることが期待できる。第１の正極活物質の表面の電圧を下げることを、本明細書等では正極活物質への電界を緩和するという場合がある。すなわち第１の正極活物質の少なくとも一部を第２の正極活物質で覆うことにより、電界を緩和する機能が期待でき、安全性の高い二次電池を提供できる。

［００２４］

また上述した本発明の一態様により、第１の正極活物質が電解質と直接接する領域が減少する又は電解質と接する領域がないため、高電圧充電状態にさらされても、第１の正極活物質から遷移金属元素及び／又は酸素が脱離することを抑制できるため、充放電の繰り返しによる放電容量低下を抑制できる。

［００２５］

また、結晶構造がより安定な第２の正極活物質で第１の正極活物質が覆われることで、高温での安定性が向上した二次電池又は耐火性が向上した二次電池を提供できる。特に、第１の正極活物質にも結晶構造が安定な材料、具体的には、マグネシウム及びフッ素が添加されたコバルト酸リチウム、マグネシウム、フッ素、アルミニウム、ニッケルが添加されたコバルト酸リチウム、ニッケルーコバルトーマンガン酸リチウム（ニッケル：コバルト：マンガン＝８：１：１又はニッケル：コバルト：マンガン＝９：０．５：０．５等の比率が好ましい）を用いることで、高温での安定性が一層向上した二次電池又は耐火性が一層向上した二次電池を提供できる。ニッケルーコバルトーマンガン酸リチウムは二次粒子であると好ましい。さらにニッケルーコバルトーマンガン酸リチウムは酸化アルミニウムで被覆されたものが好ましい。特定の酸化物で被覆された二次粒子を本明細書等では金属酸化物被覆複合酸化物（Ｍｅｔａｌ　ｏｘｉｄｅ　ｃｏａｔｅｄ　ｃｏｍｐｏｓｉｔｅ　ｏｘｉｄｅ）と呼ぶことがある。上述した第１の正極活物質に適用しうる材料は、高電圧充電状態での安定性に優れているため、耐熱性及び／又は耐火性が向上した二次電池を提供できる。なお、マグネシウム、フッ素、アルミニウム、ニッケルが添加されたコバルト酸リチウムについては後述するが、正極活物質の表層部にマグネシウム、フッ素、アルミニウムが多くなるように分布し、粒子全体にニッケルが広く分布する特徴がある特異なコバルト酸リチウムである。このような特異なコバルト酸リチウムは第１の正極活物質として特に好ましい。

［００２６］

第２の正極活物質として$LiM2PO_4$（Ｍ２は、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎから選ばれる一以上）を用いると好ましい。$LiM2PO_4$（Ｍ２は、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎから選ばれる一以上）は安定性、特に高温での安定性が高く、さらに高電圧充電状態においても結晶構造が安定である。よって、本発明の一態様の正極における第２の正極活物質の混合比率が高いほど、二次電池の耐火性及び耐熱性を高めることができる。上記混合の比率の好ましい例として、第１の正極活物質：第２の正極活物質が、７：３、８：２、９：１を満たすとよい。第２の正極活物質の混合比率が下がった場合にお

いても、第２の正極活物質を用いた二次電池は、第２の正極活物質を用いない二次電池と比較して、耐火性を有することができる。

［００２７］

上記ＬｉＭ２ＰＯ$_4$（Ｍ２は、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎから選ばれる一以上）はカーボンコートされていてもよい。カーボンコート層のことを本明細書等では炭素層と呼ぶことがある。

［００２８］

本発明の正極として、第１の正極活物質と第２の正極活物質との間に、つまりこれらの界面に相当する位置に、カーボンコート層をはじめとする炭素層を有してもよい。炭素層は、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、グラフェン化合物、アセチレンブラック（ＡＢ）等の導電材が含まれた層であってよい。該炭素層とともに又は該炭素層に代えてバインダを有していてもよい。第１の正極活物質と第２の正極活物質との間に炭素層及び／又はバインダが位置した構成であっても、第１の正極活物質と電解質との接触面積が第２の正極活物質によって低減されていればよい。

［００２９］

本発明の一態様は、正極と、負極と、電解質と、を有し、正極は、第１の正極活物質と、第２の正極活物質と、を有し、第１の正極活物質は、ＬｉＭ１Ｏ$_2$（Ｍ１は、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ａｌから選ばれた一又は二以上を表す）で表され、第２の正極活物質は、ＬｉＭ２ＰＯ$_4$（Ｍ２は、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎから選ばれた一又は二以上を表す。）で表され、第１の正極活物質は、表層部に添加元素Ｘ（Ｘは、ニッケル、コバルト、マグネシウム、カルシウム、塩素、フッ素、アルミニウム、マンガン、チタン、ジルコニウム、イットリウム、バナジウム、鉄、クロム、ニオブ、ランタン、ハフニウム、亜鉛、ケイ素、硫黄、リン、ホウ素、及びヒ素から選ばれた一又は二以上を表す。）を有し、負極は、黒鉛を有し、黒鉛は、ＢＥＴ法により測定された比表面積が０．８ｍ^2／ｇ以上８ｍ^2／ｇである、二次電池である。

［００３０］

本発明の別の一態様は、正極と、負極と、電解質と、を有し、正極は、第１の正極活物質と、第２の正極活物質と、を有し、第１の正極活物質は、ＬｉＭ１Ｏ$_2$（Ｍ１は、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ａｌから選ばれる一以上を表すである。）で表され、第２の正極活物質は、ＬｉＭ２ＰＯ$_4$（Ｍ２は、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎから選ばれる一以上を表す。）で表され、第１の正極活物質は、表層部に添加元素Ｘ（Ｘは、ニッケル、コバルト、マグネシウム、カルシウム、塩素、フッ素、アルミニウム、マンガン、チタン、ジルコニウム、イットリウム、バナジウム、鉄、クロム、ニオブ、ランタン、ハフニウム、亜鉛、ケイ素、硫黄、リン、ホウ素、及びヒ素から選ばれる一以上を表す。）を有し、負極は、黒鉛を有し、黒鉛は、レーザ回折法により測定されたメディアン径（Ｄ５０）が３μｍ以上５０μｍ以下である、二次電池である。

［００３１］

本発明において、電解質は溶媒としてフッ化環状カーボネートとフッ化鎖状カーボネートとを有すると好ましい。

［００３２］

本発明において、電解質は溶媒としてフルオロエチレンカーボネートと、トリフルオロプロピオン酸メチルと、を有し、フルオロエチレンカーボネート及びトリフルオロプロピオン酸メチルの合計の体積を１００ｖｏｌ％としたとき、フルオロエチレンカーボネートとトリフルオロプロピオン酸メチルとの体積比が、ｙ：１００－ｙ（ただし、５≦ｙ≦３０である）であると好ましい。

［００３３］

本発明において、添加元素Ｘは少なくともマグネシウム及びフッ素を有し、第１の正極活物質の断面をＳＴＥＭ－ＥＤＸ線分析すると、フッ素の濃度のピークは、マグネシウムの濃度のピークより表面側に位置すると好ましい。

［００３４］

本発明の別の一態様は、二次電池を有する車両又は電子機器である。

発明の効果

［００３５］

本発明の一態様により、安全性の高い二次電池を提供することができる。または本発明の一態様により、高電位状態、及び／又は高温状態において安定な二次電池を提供することができる。または、本発明の一態様により、充放電を繰り返しても結晶構造が崩れにくい正極活物質を備えた二次電池を提供することができる。または、本発明の一態様により、充放電サイクル特性に優れた正極活物質を備えた二次電池を提供することができる。または、本発明の一態様により、放電容量が大きい正極活物質を備えた二次電池を提供することができる。

［００３６］

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

図面の簡単な説明

［００３７］

図１Ａ及び図１Ｂは、本発明の一態様の正極活物質複合体を説明する断面図である。

図２Ａ及び図２Ｂは、本発明の一態様の正極活物質複合体を説明する断面図である。

図３Ａ及び図３Ｂは、本発明の一態様の正極活物質複合体を説明する断面図である。

図４Ａ及び図４Ｂは、本発明の一態様の正極活物質複合体の作製方法を説明する図である。

図５Ａ乃至図５Ｃは、本発明の一態様の正極活物質複合体の作製方法を説明する図である。

図６Ａ及び図６Ｂは、釘刺し試験を説明する図である。

図７は、釘刺し動作を説明する図である。

図８は、内部短絡が生じた二次電池における内部温度が上昇したときの変化を示すグラフである。

図９は、二次電池の内部温度が上昇したときの変化を示すグラフである。

図１０は本発明の一態様の正極活物質の結晶構造を説明する図である。

図１１は正極活物質の充電深度と結晶構造を説明する図である。

図１２は結晶構造から計算されるＸＲＤパターンである。

図１３は結晶構造から計算されるＸＲＤパターンである。

図１４Ａ及び図１４Ｂは結晶構造から計算されるＸＲＤパターンである。

図１５Ａ及び図１５Ｂは添加元素の分布を説明する図である。

図１６Ａ乃至図１６Ｃは正極活物質の作製方法の例を説明する図である。

図１７Ａ乃至図１７Ｃは正極活物質の作製方法の例を説明する図である。

図１８は正極活物質の作製方法の例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の例を説明する図である。

図２０Ａはコイン型二次電池の分解斜視図であり、図２０Ｂはコイン型二次電池の外観図であり、図２０Ｃはその断面斜視図である。

図２１Ａは、円筒型の二次電池の例を示す。図２１Ｂは、円筒型の二次電池の例を示す。図２１Ｃは、複数の円筒型の二次電池を有する蓄電システムの例を示す。図２１Ｄは、複数の円筒型の二次電池を有する蓄電システムの例を示す。

図２２Ａ及び図２２Ｂは二次電池の例を説明する図であり、図２２Ｃは二次電池の内部の様子を示す図である。

図２３Ａ乃至図２３Ｃは二次電池の例を説明する図である。

図２４Ａ、及び図２４Ｂは二次電池の外観を示す図である。

図２５Ａ乃至図２５Ｃは二次電池及び二次電池の作製方法を説明する図である。

図２６Ａ乃至図２６Ｃは、電池パックの構成例を示す図である。

図２７Ａ及び図２７Ｂは二次電池の例を説明する図である。

図２８Ａ乃至図２８Ｃは二次電池の例を説明する図である。

図２９Ａ及び図２９Ｂは二次電池の例を説明する図である。

図３０Ａは本発明の一態様を示す電池パックの斜視図であり、図３０Ｂは電池パックのブロック図であり、図３０Ｃはモータを有する車両のブロック図である。

図３１Ａ乃至図３１Ｄは、輸送用車両の一例を説明する図である。

図３２Ａ及び図３２Ｂは、本発明の一態様に係る蓄電装置を説明する図である。

図３３Ａは電動自転車を示す図であり、図３３Ｂは電動自転車の二次電池を示す図であり、図３３Ｃは電動バイクを説明する図である。

図３４Ａ乃至図３４Ｄは、電子機器の一例を説明する図である。

図３５Ａはウェアラブルデバイスの例を示しており、図３５Ｂは腕時計型デバイスの斜視図を示しており、図３５Ｃは、腕時計型デバイスの側面を説明する図である。図３５Ｄは、ワイヤレスイヤホンの例を説明する図である。

図３６はＤＳＣ測定結果のグラフである。

図３７Ａ及び図３７Ｂは、充放電曲線のグラフである。

図３８Ａ及び図３８Ｂは、サイクル試験のグラフである。

図３９Ａ及び図３９Ｂは、釘差し試験の写真である。

図４０はＤＳＣ測定結果のグラフである。

発明を実施するための形態

［００３８］

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

［００３９］

二次電池は例えば正極及び負極を有する。正極を構成する材料として、正極活物質がある。正極活物質は例えば、充放電の容量に寄与する反応を行う物質である。なお、正極活物質は、その一部に、充放電の容量に寄与しない物質が含まれていることがある。

［００４０］

本明細書等において、本発明の一態様の正極活物質は、正極材料、あるいは二次電池用正極材、複合

酸化物、等と表現される場合がある。また本明細書等において、本発明の一態様の正極活物質は、化合物を有することが好ましい。また本明細書等において、本発明の一態様の正極活物質は、組成物を有することが好ましい。また本明細書等において、本発明の一態様の正極活物質は、複合体を有することが好ましい。

［００４１］

また本明細書等において粒子とは球形（断面形状が円）のみを指すことに限定されず、個々の粒子の断面形状が楕円形、長方形、台形、錐形、角が丸まった四角形、非対称の形状などが挙げられ、さらに個々の粒子は不定形であってもよい。

［００４２］

粒子径は、例えば、レーザ回折式粒度分布測定を行うことができ、Ｄ５０の数値で比較することができる。ここでＤ５０とは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、すなわちメディアン径である。粒子の大きさの測定は、レーザ回折式粒度分布測定に限定されず、レーザ回折式粒度分布測定の測定下限以下の場合には、ＳＥＭ（Ｓｃａｎｎｉｎｇ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ）またはＴＥＭ（Ｔｒａｎｓｍｉｓｓｉｏｎ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ）などの分析によって、粒子断面の長径を測定してもよい。

［００４３］

また、本明細書等において結晶面及び方向の表記にはミラー指数を用いる。結晶面を示す個別面は（　）で表す。結晶面、方向及び空間群の表記は、結晶学上、数字に上付きのバーを付すが、本明細書等では出願表記の制約上、数字の上にバーを付す代わりに、数字の前に－（マイナス符号）を付して表現する場合がある。

［００４４］

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

［００４５］

また、本明細書等において、岩塩型の結晶構造とは、陽イオンと陰イオンが交互に配列している構造をいう。なお結晶構造の一部に、陽イオンまたは陰イオンの欠損があってもよい。

［００４６］

また、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が全て脱離した場合の電気量をいう。例えば、$LiFePO_4$の理論容量は活物質重量当たり１７０ｍＡｈ／ｇ、$LiCoO_2$の理論容量は活物質重量当たり２７４ｍＡｈ／ｇ、$LiNiO_2$の理論容量は活物質重量当たり２７５ｍＡｈ／ｇ、$LiMn_2O_4$の理論容量は活物質重量当たり１４８ｍＡｈ／ｇである。

［００４７］

また、本明細書等において、挿入脱離可能なリチウムが全て挿入されているときの充電深度を０、正極活物質が有する挿入脱離可能なリチウムが全て脱離したときの充電深度を１ということとする。

［００４８］

また、本明細書等において、本発明の一態様の正極及び正極活物質を用いた二次電池として、対極にリチウム金属を用いる例を示す場合があるが、本発明の一態様の二次電池はこれに限らない。負極に他の材料、例えば黒鉛、チタン酸リチウム等を用いてもよい。本発明の一態様の正極及び正極活物質の、充放電を繰り返しても結晶構造が崩れにくく、良好なサイクル特性を得られる等の性質は、負極の材料に影響されない。また本発明の一態様の二次電池は正極活物質と負極活物質との相乗効果によりサイクル特性がよくなることが見込まれる。

［００４９］

なお、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２ｃｍ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。

［００５０］

例えば、正極活物質に層状岩塩型のＬｉＣｏO_2を用いる場合、理論的には、Ｏの原子数比／Ｃｏの原子数比は２である。一方、熱暴走によりＬｉＣｏO_2から酸素が放出されると、Ｏ／Ｃｏ比は低下する。そのため、例えば釘刺し試験終了後に、刺した箇所から２ｃｍ以上離れた場所において、エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＥＤＸ：Ｅｎｅｒｇｙ　Ｄｉｓｐｅｒｓｉｖｅ　Ｘ－ｒａｙ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）分析におけるＯ／Ｃｏ比が１．３未満である場合、熱暴走が起きたという。逆にいうと、刺した箇所から２ｃｍ以上離れた場所において、ＥＤＸ分析におけるＯ／Ｃｏ比が１．３以上である場合には、熱暴走は生じていないということができる。

［００５１］

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。

［００５２］

なお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、電解液、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及びバーンイン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。例えば、単電池又は組電池でなる二次電池の定格容量の９７％以上の放電容量を有する場合は、劣化前の状態と言うことができる。定格容量は、ポータブル機器用二次電池の場合ＪＩＳ　Ｃ　８７１１：２０１９に準拠する。これ以外の二次電池の場合、上記ＪＩＳ規格に限らず電動車両推進用、産業用などの各ＪＩＳ、ＩＥＣ規格等に準拠する。

［００５３］

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、又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、使用中品又は使用中の状態、あるいは使用済み品又は使用済み状態と呼称する場合がある。

［００５４］

本明細書等においてリチウムイオン二次電池は、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場合、二次電池と記すことがある。

［００５５］

本明細書等において、（００１）面、及び（００３）面などを、まとめて（００ｌ）面として呼ぶ場合がある。なお本明細書等において、（００ｌ）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は、二次元の拡散経路を有する。すなわちリチウム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、つまりリチウムが挿入脱離する面（具体的には（００ｌ）面）以外の面を、エッジ面と呼ぶことがある。

［００５６］

本明細書等において、担持量とは、集電体の表面単位面積あたりの活物質の重量である。負極活物質の担持量は正極の容量に合わせて調整することができる。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とすると好ましい。担持量が少ないと放電容量が少なくなる。そのため、正極活物質の担持量は８．０ｍｇ／ｃｍ^{2}以上が好ましい。

［００５７］

本明細書等において、二次粒子とは一次粒子が凝集することにより形成された粒子を指す。また本明細書等において、単粒子とは一次粒子と同義である。また本明細書等において単結晶粒子とは、粒子の内部に粒界が存在しない状態の結晶粒子を指し、多結晶粒子は粒子の内部に粒界が存在した状態の結晶粒子を指す。多結晶粒子は複数の結晶子の集合体と言ってもよく、粒界とは２つ以上の結晶子の間に存在する界面といってもよい。

［００５８］

本明細書等において、カーボネートとは、分子構造に炭酸エステルを少なくとも一つ有する有機化合物を指し、特に断りがない限り、環状カーボネート及び鎖状カーボネートが含まれる。また、鎖状とは、直鎖状または分岐鎖状の両方が含まれる。

［００５９］

本明細書等において、「Ａ及び／又はＢ」と記載することがあるが、これはＡのみ、Ｂのみ、及びＡ及びＢを包含するときの一記載例である。

［００６０］

（実施の形態１）

実施の形態では、本発明の一態様の正極活物質について説明する。なお正極活物質を有する層を正極活物質層と呼び、正極活物質層は導電材及び／又はバインダを少なくとも有する。本明細書等では、正極活物質層及び正極集電体を合わせて正極と呼ぶ。

［００６１］

本発明の一態様の正極活物質層は図１Ａに示すような正極活物質複合体１００αを有する。正極活物質複合体１００αは、第１の正極活物質１００ｘと、第２の正極活物質１００ｙと、を有する。なお、第１の正極活物質１００ｘと、第２の正極活物質１００ｙとの結合状態は本発明において何ら限定されない。すなわち第１の正極活物質１００ｘが第２の正極活物質１００ｙに付着している状態も正極活物質複合体１００αに含まれ、第１の正極活物質１００ｘが第２の正極活物質１００ｙと固着している状態も正極活物質複合体１００αに含まれる。なお固着している状態には、焼結状態が

含まれる。

［００６２］

第１の正極活物質１００ｘは、平均粒径９μｍ以上２０μｍ未満、最大粒径３０μｍ未満であると好ましく、大口径（大粒径ともいう）を満たすとよい。第１の正極活物質１００ｘに二次粒子を用いてもよく、当該二次粒子が平均粒径９μｍ以上２０μｍ未満、最大粒径３０μｍ未満を満たすとよい。第１の正極活物質１００ｘにはコバルト酸リチウムを用いることができる。第２の正極活物質１００ｙは、平均粒径５μｍ以下、０．１μｍ以上５μｍ以下、最大粒径９μｍ未満であると好ましく、小口径（小粒径ともいう）を満たすとよい。第２の正極活物質１００ｙには、リン酸鉄リチウムを用いることができる。本明細書等において、平均粒径はメディアン径（Ｄ５０）を用いることができる。また本明細書等において、最大粒径は１００μｍ四方の正極の一断面で確認できる粒径を用いることができる。

［００６３］

第１の正極活物質１００ｘは表層部１００ｘａと内部１００ｘｂとを有する構成が望ましく、図１Ａでは表層部１００ｘａと内部１００ｘｂの界面を破線で示す。後述するが表層部１００ｘａにはマグネシウム等の添加元素Ｘを有する特異な層状岩塩型の結晶構造を有する複合酸化物、代表的にはコバルト酸リチウムを、第１の正極活物質１００ｘに用いるとよい。図１Ａでは表層部と内部とを有さない第２の正極活物質１００ｙを示すが、第２の正極活物質１００ｙも表層部と内部を有してもよい。

［００６４］

本明細書等において、正極活物質の表層部とは、深さが１００ｎｍ以内の領域、好ましくは深さが５０ｎｍ以内の領域をいう。表層部は、表面近傍、表面近傍領域と同義である。なお深さとは、正極活物質の表面から内部に向かった距離を指し、表面に対して垂直又は略垂直な方向に向かう距離とする。表面に対して略垂直とは、表面とのなす角が８０°以上１００°以下（ただし９０°を除く）を指す。また正極活物質の表層部より深い領域を、内部と呼ぶ。内部は、バルク又はコアと同義である。

［００６５］

本発明の一態様の正極活物質層は、第１の正極活物質１００ｘに加えて第２の正極活物質１００ｙを有することで、安全性の高い正極を提供することができる。例えば第２の正極活物質１００ｙに用いられる材料に、オリビン型の結晶構造を有するもの、代表的にはリン酸鉄リチウムを用いる場合、当該オリビン型の結晶構造ではリチウムサイトの隣にPO_4構造が存在するため、リチウムイオンが脱離した状態でも結晶構造を維持することができるため安全性が高い。このような第２の正極活物質１００ｙを第１の正極活物質１００ｘに加えることで、二次電池の安全性を高めることが期待される。さらに述べると、第２の正極活物質１００ｙが第１の正極活物質１００ｘの周囲に存在する場合、第１の正極活物質１００ｘからの酸素および／またはコバルトの溶出を抑制することが可能となり、二次電池の安全性が高まると言える。または、正極活物質層は、第１の正極活物質１００ｘに加えて第２の正極活物質１００ｙを有することで、正極における電極密度、つまり単位面積又は単位体積当たりの正極活物質（第１の正極活物質及び第２の正極活物質を含む）の重量を高めることができる。さらに第２の正極活物質１００ｙは小粒径であるため、正極製造時のプレスの圧力を高めたとしても劈開することが極めて少ない。よって第２の正極活物質１００ｙを有する正極は第２の正極活物質１００ｙを有さない正極と比較して、プレス圧を高めることが可能となり、劈開を抑制しながら電極密度を高めることができる。つまり正極活物質層において第２の正極活物質１００ｙを加え

ることで正極の電極密度を高めることができる。

［００６６］

＜プレス圧＞

上述のプレスは、正極用スラリーを正極集電体に塗工した後にプレス機で加圧される工程を指す。プレスがきっかけとなり正極活物質にクラックが生じることがあるが、第２の正極活物質１００ｙは小粒径であるため上記クラックが生じにくい。このような正極活物質複合体１００α は、高い圧力でのプレス工程及び／又は多段でプレスする工程にも対応可能である。高い圧力とは代表的に、プレス機の線圧が１０００ｋＮ／ｍ以上２０００ｋＮ／ｍ以下、好ましくは１２００ｋＮ／ｍ以上１５００ｋＮ／ｍ以下である。本プレスには２回以上の工程を利用してもよい。２回以上の工程でプレスする場合、任意の回数のプレス工程で線圧を１０００ｋＮ／ｍ以上２０００ｋＮ／ｍ以下、好ましくは１２００ｋＮ／ｍ以上１５００ｋＮ／ｍ以下とすると好ましい。例えば２回のプレスを行うときは、当該２回目のプレスが１０００ｋＮ／ｍ以上２０００ｋＮ／ｍ以下、好ましくは１２００ｋＮ／ｍ以上１５００ｋＮ／ｍ以下とすると好ましい。さらに１回目の線圧を２回目の線圧より低くすることで、クラックの発生を抑制できるため好ましい。なお上記１回目は線圧が１００ｋＮ／ｍ以上３００ｋＮ／ｍ以下、好ましくは１８０ｋＮ／ｍ以上２５０ｋＮ／ｍ以下であるとよい。このような低い線圧のみを用いてプレスした場合であっても、正極活物質複合体１００α は電極密度を高くすることが可能である。

［００６７］

＜電極密度＞

正極の電極密度は、２．９ｇ／ｃｍ^{3}以上４．５ｇ／ｃｍ^{3}以下、好ましくは３．５ｇ／ｃｍ^{3}以上４．３ｇ／ｃｍ^{3}以下であるとよい。上述した線圧を満たすときに、当該電極密度の範囲となると考えられる。または正極活物質複合体１００α を製造する際、加熱工程を経ると、第１の正極活物質１００ｘと第２の正極活物質１００ｙとが焼結することがあるが、当該焼結後に、当該電極密度の範囲となると考えられる。一般に電極密度が高いと安全性が欠如する場合が想定されうるが、本発明では正極活物質複合体１００α を適用することから、高い電極密度と安全性を両立させることが可能である。

［００６８］

さらに正極活物質層において、第１の正極活物質１００ｘが電解質と接しない構成とすることは難しいが、第２の正極活物質１００ｙの存在により、第１の正極活物質１００ｘが電解質と接する面積を減少させることができる。よって、より安全性の高い正極を提供することができる。第１の正極活物質１００ｘが電解質と接するわずかな領域、つまり第１の正極活物質１００ｘの表面の一部には、電解質の分解生成物が付着していてもよい。また第２の正極活物質１００ｙの表面全体又は表面の一部には、電解質の分解生成物が付着していてもよい。電解質の分解生成物とは、電解液の分解生成物と読み替えることができる。上述の分解生成物は、電解質との過剰な反応を抑制することができると考えられるため、安全性の高い正極を提供することができる。そのため、本発明の一態様である正極活物質複合体１００α が有する正極活物質に分解生成物が付着していてもよい。

［００６９］

さらに、第２の正極活物質１００ｙの存在により、第１の正極活物質１００ｘに印加される電位を下げることが期待できる。よって、第１の正極活物質１００ｘに層状岩塩型の結晶構造を有する活物質を用いて、高電圧状態にさらした場合であっても、第１の正極活物質１００ｘ表面の電圧が下がるた

め電解質の分解を抑制することができ、より安全性の高い正極を提供することができる。電圧が下がることで、放電容量の低下が懸念されるが、本発明では上述のとおり電極密度を高めることができるため、放電容量の低下を払拭することができる。さらに第２の正極活物質１００ｙもキャリアイオンの吸蔵放出が可能な活物質であるため、放電容量の低下を払拭することができる。

［００７０］

＜正極活物質の表面がなめらかであること＞

正極活物質複合体１００α が有する正極活物質の表面の形状について述べる。当該正極活物質は、全体的になめらかであるとよい。別言すると、正極活物質の表面は全体的につやつやであることが好ましい。このような正極活物質は角がない、または丸みを帯びているといえる。第１の正極活物質１００ｘと第２の正極活物質１００ｙとが焼結した状態においても、全体的になめらかであるとよい。

［００７１］

上記記載を満たすため少なくとも第１の正極活物質１００ｘの粉体評価にて、表面に極微小粒が付着していないか、極めて少ないことが好ましい。本明細書等において極微小粒とは、０．００１μｍ以上０．１μｍ以下の粒径の金属酸化物粒子を言うこととする。極微小粒は、正極活物質の破片、及び／または反応しなかった添加元素Ｘの出発材料（添加元素源）等である場合がある。

［００７２］

該極微小粒の粒径は、表面ＳＥＭ（Ｓｃａｎｎｉｎｇ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ、走査電子顕微鏡）像から測定されるＦｅｒｅｔ径または投影円相当径とする。たとえば表面ＳＥＭ像において、該極微小粒が１０個／ｃｍ^{2}以下、好ましくは５個／ｃｍ^{2}以下であれば、極微小粒がないか極めて少ないと言うことができる。

［００７３］

第１の正極活物質１００ｘの断面ＳＥＭ像から表面のなめらかさを数値化することができる。まず第１の正極活物質１００ｘをＦＩＢ等により加工して断面を露出させる。このとき保護膜、保護剤等で第１の正極活物質１００ｘを覆うことが好ましい。次に保護膜等と第１の正極活物質１００ｘとの界面のＳＥＭ像を撮影する。該ＳＥＭ像に画像処理ソフトでノイズ処理を行う。たとえばガウスぼかし（σ＝２）を行った後、二値化を行う。さらに画像処理ソフトで界面抽出を行う。さらにｍａｇｉｃ　ｈａｎｄツール等で保護膜等と第１の正極活物質１００ｘとの界面ラインを選択し、データを表計算ソフト等に抽出する。なおノイズ処理、界面抽出等を行う画像処理ソフトについては特に限定されないが、たとえば「ＩｍａｇｅＪ」を用いることができる。

［００７４］

次に、表計算ソフト等の機能を用いて、回帰曲線（二次回帰）から補正を行い、傾き補正後データからラフネス算出用パラメータを求め、標準偏差を算出した二乗平均平方根表面粗さ（ＲＭＳ）を求める。表計算ソフト等についても特に限定されないが、たとえばＭｉｃｒｏｓｏｆｔ　Ｏｆｆｉｃｅ　Ｅｘｃｅｌを用いることができる。このようにして求めた表面粗さは、第１の正極活物質１００ｘの外周の４００ｎｍにおける表面粗さである。

［００７５］

第１の正極活物質１００ｘの粒子表面においては、ラフネスの指標である二乗平均平方根（ＲＭＳ）表面粗さは３ｎｍ未満、好ましくは１ｎｍ未満、さらに好ましくは０．５ｎｍ未満の二乗平均平方根（ＲＭＳ）表面粗さであることが好ましい。

［００７６］

表面がなめらかであることについて、第１の正極活物質１００ｘの粉体評価を用いて説明したが、第２の正極活物質１００ｙ及び正極活物質複合体１００α が有する他の正極活物質の粉体評価においても第１の正極活物質１００ｘと同様な状態であるとよい。

［００７７］

＜結晶性＞

正極活物質複合体１００α が有する正極活物質の結晶性について述べる。当該結晶性は、高いことが好ましく、単結晶又は多結晶であるとより好ましい。特に正極活物質が単結晶であると、充放電によって正極活物質に体積変化が生じても、クラックが発生しづらく好ましい。さらに正極活物質が単結晶であると、正極活物質を用いた二次電池は安全性が高く好ましい。

［００７８］

上記記載を満たすため少なくとも第１の正極活物質１００ｘの粉体評価にて、単結晶又は多結晶を示すことが望ましい。また第２の正極活物質１００ｙ及び正極活物質複合体１００α が有する他の正極活物質の粉体評価においても第１の正極活物質１００ｘと同様に粉体評価にて、単結晶又は多結晶を示すことが望ましい。

［００７９］

＜転位＞

第１の正極活物質１００ｘ、特に内部１００ｘｂは、転位を含む欠陥が少ないことが好ましい。なお転位とは結晶欠陥の一種であり、点欠陥とは異なるものである。このような転位はたとえばＴＥＭで観察することができる。転位等の欠陥の密度が十分に低い場合、観察試料の特定の１μｍ四方に転位等の欠陥は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、点欠陥とは異なるものである。また第２の正極活物質１００ｙ及び正極活物質複合体１００α が有する他の正極活物質の粉体評価においても第１の正極活物質１００ｘと同様に転位を含む欠陥が少ないことが好ましい。

［００８０］

＜結晶子サイズ＞

正極活物質複合体１００α が有する正極活物質の結晶子サイズについて述べる。当該結晶子サイズはＸＲＤにより測定される。具体的には結晶子サイズは、たとえば３００ｎｍ以上が好ましい。上述のＴＥＭにより観察される領域にて転位が少ないほど、ＸＲＤにより測定される結晶子サイズは大きくなるという関係がある。

［００８１］

結晶子サイズの算出には、たとえばＸＲＤ装置としてＢｒｕｋｅｒ　Ｄ８　ＡＤＶＡＮＣＥを用い、Ｘ線源としてＣｕＫα$_1$源、２θは１５°以上９０°以下、ｉｎｃｒｅｍｅｎｔ　０．００５°、検出器をＬＹＮＸＥＹＥ　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　ｃｏｌｌ．ｃｏｄｅ．１７２９０９と用いる。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る。本手法で算出された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。

［００８２］

結晶子サイズを算出する際の回折パターンは、測定対象を正極活物質のみとして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、正極の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、有機溶剤等を用いて正極活物質層中のバインダ等を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、当該粉末を付着させるといった方法により回折パターンを取得することも可能である。

［００８３］

＜示差走査熱量分析＞

示差走査熱量測定（Ｄｉｆｆｅｒｅｎｔｉａｌ　ｓｃａｎｎｉｎｇ　ｃａｌｏｒｉｍｅｔｒｙ測定；ＤＳＣ測定）において正極活物質複合体１００α は第１の正極活物質１００ｘのみを測定した場合よりも熱量が小さいことが期待される。ＤＳＣ測定はリガク製高感度示差走査熱量計（Ｔｈｅｒｍｏｐｌｕｓ　ＥＶＯ２　ＤＳＣ８２３１）を用いることができる。

［００８４］

本発明の一態様の正極活物質層は図１Ｂに示すような正極活物質複合体１００αを有していてもよい。図１Ｂに示す正極活物質複合体１００αは、第２の正極活物質１００ｙの平均粒径及び最大粒径がそれぞれ平均粒径０．１μｍ以上５μｍ以下、最大粒径９μｍ未満を満たしつつ、図１Ａに示す第２の正極活物質１００ｙよりも小さいものを示す。第２の正極活物質１００ｙの平均粒径及び／又は最大粒径が小さくなるにつれて、第１の正極活物質１００ｘとの接触面積、つまり第１の正極活物質１００ｘとの界面が増えていくことがわかる。図１Ｂに示す正極活物質複合体１００αは第１の正極活物質１００ｘが電解質と接する面積をより減少させることができる好ましい形態である。図１Ｂの他の構成は図１Ａで説明した内容と同様である。

［００８５］

本発明の一態様の正極活物質層は図２Ａに示すような正極活物質複合体１００αを有していてもよい。図２Ａに示すように、本発明の一態様の正極活物質複合体１００αは、炭素層１０２で覆われた第２の正極活物質１００ｙを有してもよい。第２の正極活物質１００ｙに用いる材料は電気抵抗が高いほど安全性が向上する。そこで、上記炭素層１０２を用いて抵抗を適度に低くした構成が望ましい。さらに炭素層１０２により覆われた第２の正極活物質１００ｙにより、第１の正極活物質１００ｘに印加される電位を一層下げることが期待できる。図２Ａの他の構成は図１Ａ及び図１Ｂで説明した内容と同様である。

［００８６］

本発明の一態様の正極活物質層は図２Ｂに示すような正極活物質複合体１００αを有していてもよい。図２Ｂに示すように、本発明の一態様の正極活物質複合体１００αは、第１の正極活物質１００ｘと、第２の正極活物質１００ｙとの間に炭素層１０３を有していてもよい。炭素層１０３は、アセチレンブラック、及びファーネスブラックなどのカーボンブラック、人造黒鉛及び天然黒鉛などの黒鉛、カーボンナノファイバー及びカーボンナノチューブなどの炭素繊維、ならびにグラフェン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。さらに炭素層１０３は、上記導電材に加えてバインダを有していてもよく、導電材の混合比がバインダより高ければよい。炭素層１０３を有することで、第１の正極活物質１００ｘに印加される電位を一層下げることが期待できる。図２Ｂの他の構成は図１Ａ乃至図２Ａで説明した内容と同様である。

［００８７］

本発明の一態様の正極活物質層は図３Ａに示すような正極活物質複合体１００αを有していてもよい。図３Ａに示すように、本発明の一態様の正極活物質複合体１００αは、第１の正極活物質１００

ｘ及び第２の正極活物質１００ｙに加えて、第３の正極活物質１００ｚを有してもよい。第２の正極活物質１００ｙは図１Ｂのように平均粒径及び最大粒径を満たす範囲で小さな粒径を満たすものとする。第３の正極活物質１００ｚは、平均粒径５μｍ以上９μｍ以下であると好ましく、中口径（中粒径ともいう）を満たすとよい。第３の正極活物質１００ｚの含有量は、第２の正極活物質１００ｙの含有量より少なくてよい。含有量とは質量％で表した数値を用いることができる。粒径の異なる２以上の正極活物質を第１の正極活物質１００ｘに加えることで、正極活物質層において電池反応に寄与する正極活物質の密度を高めることもできる。第３の正極活物質１００ｚは第２の正極活物質１００ｙと同じ組成であってもよく、第１の正極活物質１００ｘと同じ組成であってもよい。図３Ａの他の構成は図１Ａ乃至図２Ｂで説明した内容と同様である。

［００８８］

本発明の一態様の正極活物質層は図３Ｂに示すような正極活物質複合体１００αを有していてもよい。図３Ｂに示すように、本発明の一態様の正極活物質複合体１００αは、第１の正極活物質１００ｘ及び第２の正極活物質１００ｙに加えて、第３の正極活物質１００ｚを有してもよい。第３の正極活物質１００ｚは第２の正極活物質１００ｙと同じ組成であってもよく、第１の正極活物質１００ｘと同じ組成であってもよい。さらに第３の正極活物質１００ｚは表層部１００ｚａ及び内部１００ｚｂを有していると好ましい。表層部１００ｚａは上記表層部１００ｘａと同じ組成を有することができ、内部１００ｚｂは上記内部１００ｘｂと同じ組成を有することができる。第３の正極活物質１００ｚの含有量は、第２の正極活物質１００ｙの含有量より少なくてよい。含有量とは質量％で表した数値を用いることができる。粒径の異なる２以上の正極活物質を第１の正極活物質１００ｘに加えることで、正極活物質層において電池反応に寄与する正極活物質の密度を高めることもできる。図３Ｂの他の構成は図１Ａ乃至図３Ａで説明した内容と同様である。

［００８９］

［正極活物質複合体］

本発明の一態様の正極活物質複合体について、第１の正極活物質１００ｘと、第２の正極活物質１００ｙとを有する構成、及び第１の正極活物質１００ｘと、第２の正極活物質１００ｙと、第３の正極活物質１００ｚとを有する構成について説明したが、正極活物質複合体の望ましい形態は、なめらかな表面を有する第１の正極活物質１００ｘの表面の少なくとも一部を、第２の正極活物質１００ｙで覆う構成である。または正極活物質複合体の望ましい形態は、なめらかな表面を有する第１の正極活物質１００ｘの表面の少なくとも一部を、第２の正極活物質１００ｙ及び第３の正極活物質１００ｚで覆う構成である。

［００９０］

ここで、第１の正極活物質１００ｘを覆うとは、第１の正極活物質１００ｘの表面の概略全体を少なくとも第２の正極活物質１００ｙで覆う構造が望ましく、概略全体を覆う状態とは第１の正極活物質１００ｘが電解質と直接触れない理想的な状態のことをいう。そのため本発明において、第３の正極活物質１００ｚで第１の正極活物質１００ｘの表面の一部が覆われていてもよい。別言すると上記のような状態は、正極活物質複合体の一断面において、第２の正極活物質１００ｙ及び／又は第３の正極活物質１００ｚが第１の正極活物質１００ｘを８０％以上、好ましくは９０％以上覆った状態である。

［００９１］

第１の正極活物質１００ｘの表面の少なくとも一部を、第２の正極活物質１００ｙ及び／又は第３

の正極活物質１００ｚで覆う状態により、第１の正極活物質１００ｘが電解質と直接接する領域が減少する。よって、高電圧充電状態で、第１の正極活物質１００ｘから遷移金属元素及び／又は酸素が脱離することを抑制できる。さらに高電圧充電状態で、第１の正極活物質１００ｘから添加元素Ｘ及び／又は酸素が脱離することを抑制できる。そのため、充放電の繰り返しによる容量低下を抑制できる。

［００９２］

また、第１の正極活物質１００ｘの表面の少なくとも一部を、第２の正極活物質１００ｙ及び／又は第３の正極活物質１００ｚ等で覆う状態は、第１の正極活物質１００ｘと、第２の正極活物質１００ｙ及び／又は第３の正極活物質１００ｚを単に混合した場合とは異なる充放電特性が得られる可能性がある。

［００９３］

また、高電圧充電状態においても結晶構造が安定な第２の正極活物質１００ｙ及び／又は第３の正極活物質１００ｚを用いることで、本発明の一態様の正極活物質複合体を用いた二次電池は、安全性が向上するなどの効果を得ることが可能となる。特に、第１の正極活物質１００ｘとして、マグネシウム及びフッ素が添加されたコバルト酸リチウム、及びマグネシウム、フッ素、アルミニウム、ニッケルが添加されたコバルト酸リチウム、ならびにニッケル：コバルト：マンガン＝８：１：１、及びニッケル：コバルト：マンガン＝９：０．５：０．５等の比率のニッケルーコバルトーマンガン酸リチウムの二次粒子が酸化アルミニウムで被覆された、金属酸化物被覆複合酸化物などの、高電圧充電状態での安定性に優れた材料を用いることで、上記した正極活物質複合体の、高電圧充電での耐久性、及び安定性をさらに向上することができる。また、上記した正極活物質複合体を用いた二次電池の耐熱性、及び／又は耐火性をさらに向上することができる。なお、マグネシウム、フッ素、アルミニウム、ニッケルが添加されたコバルト酸リチウムは、正極活物質粒子の表層部にマグネシウム、フッ素、アルミニウムを多く有し、粒子全体にニッケルが広く分布する特徴がある。よって、後述する初期加熱を行った場合には、高電圧での充放電の繰り返し特性が顕著に優れる。したがって、上述のコバルト酸リチウムは、第１の正極活物質１００ｘとして特に好ましい材料である。

［００９４］

なお、実施の形態では、本発明の正極として、正極活物質複合体の表面の少なくとも一部を、グラフェン化合物等を有する炭素層１０３で覆う構造も説明したが、炭素層１０３が第１の正極活物質１００ｘを覆う状態とは、正極活物質複合体の一断面において、炭素層１０３が第１の正極活物質１００ｘを８０％以上、好ましくは９０％以上覆った状態である。

［００９５］

［正極活物質］

第１の正極活物質１００ｘとして、層状岩塩型の結晶構造を有する、$LiM1O_2$（Ｍ１は、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ａｌから選ばれた一又は二以上）で表される複合酸化物を用いることができる。また、第１の正極活物質１００ｘとして、$LiM1O_2$で表される複合酸化物に添加元素Ｘが添加されたものを用いることができる。第１の正極活物質１００ｘが有する添加元素Ｘとしては、ニッケル、コバルト、マグネシウム、カルシウム、塩素、フッ素、アルミニウム、マンガン、チタン、ジルコニウム、イットリウム、バナジウム、鉄、クロム、ニオブ、ランタン、ハフニウム、亜鉛、ケイ素、硫黄、リン、ホウ素、及びヒ素から選ばれた一又は二以上を用いることが好ましい。これらの元素が、第１の正極活物質１００ｘが有する結晶構造をより安定化させる場合がある。マグネシウムはコバ

ルト酸リチウムのCoO_2層のずれを抑制することができる元素であり、第１の正極活物質１００ｘは、マグネシウムが添加されたコバルト酸リチウムを適用すると好ましい。その他、第１の正極活物質１００ｘは、マグネシウム及びフッ素が添加されたコバルト酸リチウム、マグネシウム、フッ素、アルミニウム及びニッケルが添加されたコバルト酸リチウム、マグネシウム、フッ素及びチタンが添加されたコバルト酸リチウム、マグネシウム及びフッ素が添加されたニッケルーコバルト酸リチウム、マグネシウム及びフッ素が添加されたコバルトーアルミニウム酸リチウム、マグネシウム及びフッ素が添加されたニッケルーコバルトーアルミニウム酸リチウム、マグネシウム及びフッ素が添加されたニッケルーコバルトーマンガン酸リチウム等を用いると好ましい。勿論、添加元素Ｘを有さないコバルト酸リチウム、ニッケルーコバルトーアルミニウム酸リチウム又はニッケルーコバルトーマンガン酸リチウム等を第１の正極活物質１００ｘに用いてもよい。なお、ニッケルーコバルトーマンガン酸リチウムの遷移金属比率として、ニッケル比率が高いと好ましく、例えば、ニッケル：コバルト：マンガン＝８：１：１、ニッケル：コバルト：マンガン＝９：０．５：０．５の比率（重量比）の材料が好ましい。また、上記のニッケルーコバルトーマンガン酸リチウムの場合、添加元素Ｘはカルシウムを用いると好ましい。

［００９６］

また、第１の正極活物質１００ｘとして、$LiM1O_2$（Ｍ１は、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ａｌから選ばれた一又は二以上）で表される複合酸化物の二次粒子を、金属酸化物で被覆したものを用いてもよい。金属酸化物としては、Ａｌ、Ｔｉ、Ｎｂ、Ｚｒ、Ｌａ、及びＬｉから選ばれた一又は二以上の金属の酸化物を用いることができる。例えば、$LiM1O_2$（Ｍ１は、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ａｌから選ばれる一以上）で表される複合酸化物の二次粒子が、酸化アルミニウムで被覆された、金属酸化物被覆複合酸化物を第１の正極活物質１００ｘとして用いることができる。例えば、ニッケル：コバルト：マンガン＝８：１：１、ニッケル：コバルト：マンガン＝９：０．５：０．５の比率（重量比）のニッケルーコバルトーマンガン酸リチウムの二次粒子が、酸化アルミニウムで被覆された、金属酸化物被覆複合酸化物を用いることができる。ここで、被覆層は薄いことが好ましく、例えば１ｎｍ以上２００ｎｍ以下、より好ましくは１ｎｍ以上１００ｎｍ以下である。また、上記のニッケルーコバルトーマンガン酸リチウムの場合、添加元素Ｘはカルシウムを用いると好ましい。

［００９７］

第１の正極活物質１００ｘの作製方法としては、後述の実施の形態に記載の作製方法を用いることができる。

［００９８］

第２の正極活物質１００ｙとして、オリビン型の結晶構造を有する$LiM2PO_4$（Ｍ２は、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎから選ばれた一又は二以上）を用いることができる。$LiMPO_4$の例として、$LiFePO_4$、$LiNiPO_4$、$LiCoPO_4$、$LiMnPO_4$、$LiFe_aNi_bPO_4$、$LiFe_aCo_bPO_4$、$LiFe_aMn_bPO_4$、$LiNi_aCo_bPO_4$、$LiNi_aMn_bPO_4$（ａ＋ｂは１以下、０＜ａ＜１、０＜ｂ＜１）、$LiFe_cNi_dCo_ePO_4$、$LiFe_cNi_dMn_ePO_4$、$LiNi_cCo_dMn_ePO_4$（ｃ＋ｄ＋ｅは１以下、０＜ｃ＜１、０＜ｄ＜１、０＜ｅ＜１）、$LiFe_fNi_gCo_hMn_iPO_4$（ｆ＋ｇ＋ｈ＋ｉは１以下、０＜ｆ＜１、０＜ｇ＜１、０＜ｈ＜１、０＜ｉ＜１）等がある。また、第２の正極活物質１００ｙの粒子表面に、炭素層１０２を有していてもよい。

［００９９］

第２の正極活物質１００ｙの作製方法としては、公知の作製方法を用いることができる。

［０１００］

［炭素層］

正極活物質複合体１００α が有する炭素層１０３について改めて説明する。炭素層１０３は、アセチレンブラック及びファーネスブラックなどのカーボンブラック、人造黒鉛、及び天然黒鉛などの黒鉛、カーボンナノファイバー及びカーボンナノチューブなどの炭素繊維、ならびにグラフェン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。

［０１０１］

本明細書等においてグラフェン化合物とは、多層グラフェン、マルチグラフェン、酸化グラフェン、多層酸化グラフェン、マルチ酸化グラフェン、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、還元されたマルチ酸化グラフェン等を含む。グラフェン化合物とは、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。また屈曲した形状を有することが好ましい。平板状、シート状等の形状を有するグラフェン化合物は炭素シートといってもよい。官能基を有することが好ましい。またグラフェン化合物は丸まってカーボンナノファイバーのようになっていてもよい。

［０１０２］

本明細書等において酸化グラフェンとは例えば、炭素と、酸素を有し、シート状の形状を有し、官能基、特にエポキシ基、カルボキシ基またはヒドロキシ基を有するものをいう。

［０１０３］

本明細書等において還元された酸化グラフェンとは例えば、炭素と、酸素を有し、シート状の形状を有し、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。還元された酸化グラフェンは、炭素シートといってもよい。還元された酸化グラフェンは１枚でも機能するが、複数枚が積層されていてもよい。還元された酸化グラフェンは、炭素の濃度が８０ａｔｏｍｉｃ％より大きく、酸素の濃度が２ａｔｏｍｉｃ％以上１５ａｔｏｍｉｃ％以下である部分を有することが好ましい。このような炭素濃度及び酸素濃度とすることで、少量でも導電性の高い導電材として機能することができる。また還元された酸化グラフェンは、ラマンスペクトルにおけるＧバンドとＤバンドの強度比Ｇ／Ｄが１以上であることが好ましい。このような強度比である還元された酸化グラフェンは、少量でも導電性の高い導電材として機能することができる。

［０１０４］

酸化グラフェンを還元することにより、グラフェン化合物に孔を設けることができる場合がある。つまりグラフェン化合物は、炭素シートの一部に孔を有することが好ましい。グラフェン化合物において、炭素シートの一部にリチウムイオンなどのキャリアイオンが通過できる孔が設けられることにより、グラフェン化合物に覆われた活物質表面において、キャリアイオンの挿入脱離がしやすくなり、二次電池のレート特性を高めることができる。炭素シートの一部に設けられる孔は、空孔、欠陥あるいは空隙と呼ばれる場合がある。

［０１０５］

酸化グラフェンを還元する方法は、グラフェン化合物として酸化グラフェンを用い、活物質と混合して活物質層となる層を形成後に還元すると好ましい。つまり完成後の活物質層は還元された酸化グラフェンを有することが好ましい。グラフェン化合物の形成に、極性溶媒中での分散性が極めて高い酸化グラフェンを用いることにより、グラフェン化合物を活物質層において概略均一に分散させることができる。均一に分散した酸化グラフェンを含有する分散媒から溶媒を揮発除去し、酸化グラフ

ェンを還元するため、活物質層に残留するグラフェン化合物は部分的に重なり合い、互いに面接触する程度に分散していることで三次元的な導電パスを形成することができる。なお、酸化グラフェンの還元は、例えば熱処理により行ってもよいし、還元剤を用いて行ってもよい。

［０１０６］

また炭素層１０３は、グラフェンの端部がフッ素で終端された材料を有してもよい。

［０１０７］

上述したグラフェン化合物はシート状をなす。そのため活物質層の断面において、シート状のグラフェン化合物が分散している状態が確認されることがある。複数のグラフェン化合物は、複数の粒状の活物質を一部覆うように、あるいは複数の粒状の活物質の表面上に貼り付くように形成されているため、互いに面接触している。

［０１０８］

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

［０１０９］

また、スプレードライ装置を用いることで、活物質の表面全体を覆って導電材であるグラフェン化合物を被膜として形成することも可能である。活物質同士間にグラフェン化合物が位置するため、当該グラフェン化合物が電気的に接続し、導電パスが形成される。

［０１１０］

またグラフェン化合物と共に、グラフェン化合物を形成する際に用いる触媒を有していてもよい。グラフェン化合物を形成する際の触媒としてはたとえば、酸化ケイ素（SiO_2、SiO_x（$x<2$））、酸化アルミニウム、鉄、ニッケル、ルテニウム、イリジウム、プラチナ、銅、ゲルマニウム等を有する粒子が挙げられる。該粒子はＤ５０が１μｍ以下であると好ましく、１００ｎｍ以下であることがより好ましい。

［０１１１］

［正極活物質複合体の作製方法］

上述した正極活物質複合体１００α は、用意された各正極活物質を複合化処理することによって得られる。複合化処理としては、例えば、メカノケミカル法、メカノフュージョン法、及びボールミル法などの機械的エネルギーによる複合化処理を用いることができる。また別の複合化処理としては、共沈法、水熱法、及びゾルーゲル法などの液相反応による複合化処理を用いることができる。また別の複合化処理としては、バレルスパッタ法、ＡＬＤ（Ａｔｏｍｉｃ　Ｌａｙｅｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）法、蒸着法、及びＣＶＤ（Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｖａｐｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）法などの気相反応による複合化処理を用いることができる。すなわち複合化処理には上述した方法から選ばれた一又は二以上の処理を適用することができる。また、複合化処理の後に、加熱処理をおこなってもよい。

［０１１２］

本実施の形態では第１の正極活物質１００ｘと、第２の正極活物質１００ｙとを機械的エネルギー

による複合化処理を施した作製方法について図４Ａ及び図４Ｂを用いて説明する。ただし、本発明はこれらの記載内容に限定して解釈されるものではない。

［０１１３］

図４Ａのステップ Ｓ１０１では、第１の正極活物質１００ｘを準備し、ステップＳ１０２では、第２の正極活物質１００ｙを準備する。

［０１１４］

第１の正極活物質１００ｘとして、$LiM1O_2$（Ｍ１は、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ａｌから選ばれる一以上）で表される複合酸化物を用いるとよく、さらに当該複合酸化物に添加元素Ｘが添加されたもの、例えば、マグネシウム及びフッ素が添加されたコバルト酸リチウム、マグネシウム、フッ素、アルミニウム、ニッケルが添加されたコバルト酸リチウムを用いることが好ましい。特に、コバルト酸リチウムは初期加熱を経たものを用いると好ましい。初期加熱により滑らかな表面を有するコバルト酸リチウムを得ることができる。初期加熱とはコバルト酸リチウムに対する加熱を指し、添加元素Ｘを導入する前に初期加熱を施すことが、なめらかな表面を得るために好適である。

［０１１５］

第１の正極活物質１００ｘの他の例として、ニッケルーコバルトーマンガン酸リチウムを用いることができる。ここで、ニッケルーコバルトーマンガン酸リチウムの遷移金属比率として、高ニッケル比率が好ましく、例えば、ニッケル：コバルト：マンガン＝８：１：１、ニッケル：コバルト：マンガン＝９：０．５：０．５の比率の材料が好ましい。

［０１１６］

さらに第１の正極活物質１００ｘの他の例として、上記ニッケルーコバルトーマンガン酸リチウムの二次粒子が、金属酸化物、代表的には酸化アルミニウムで被覆された、金属酸化物被覆複合酸化物を用いることができる。金属酸化物の厚みは小さい方が好ましく、例えば１ｎｍ以上２００ｎｍ以下、より好ましくは１ｎｍ以上１００ｎｍ以下である。

［０１１７］

第２の正極活物質１００ｙとしてオリビン型の結晶構造を有する$LiM2PO_4$（Ｍ２は、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎから選ばれる一以上）を用いることができる。$LiM2PO_4$として上述した材料、例えば$LiFePO_4$、$LiMnPO_4$、$LiFe_aMn_bPO_4$（ａ＋ｂは１以下、０＜ａ＜１、０＜ｂ＜１）、$LiFe_aNi_bPO_4$（ａ＋ｂは１以下、０＜ａ＜１、０＜ｂ＜１）、を用いることができる。また、第２の正極活物質１００ｙの表面に、炭素層１０２を有していてもよい。なお第２の正極活物質１００ｙは上述した小粒径を満たせばよいため、第１の正極活物質１００ｘで述べた正極活物質と同じ組成を用いることも可能である。

［０１１８］

なお、第１の正極活物質１００ｘ及び第２の正極活物質１００ｙの組み合わせとして、二次電池に要求される特性に応じて、充放電カーブにおいて段差が生じづらい組み合わせを選ぶことが望ましい。または第１の正極活物質１００ｘ及び第２の正極活物質１００ｙの組み合わせとして、所望の充電率において、充放電カーブにおいて段差が生じる組み合わせを選ぶことが望ましい。充放電カーブにおいて段差が生じる場合、回路設計に影響のない充電率で当該段差が位置すると好ましい。

［０１１９］

次に、ステップＳ１０３として、上記の第１の正極活物質１００ｘ及び第２の正極活物質１００ｙの複合化処理をおこなう。機械的エネルギーによる複合化処理する場合、メカノケミカル法で複合化処

理することができる。また、メカノフュージョン法を用いて処理してもよい。

［０１２０］

また、ステップＳ１０３として、ボールミルを用いる場合は、例えばメディアとしてジルコニアボールを用いることが好ましい。ボールミル処理として、混合を目的とする場合は乾式での処理が望ましい。ボールミル処理を湿式での処理をおこなう場合はアセトンを用いることができる。湿式のボールミル処理をおこなう場合、水分含有量を１００ｐｐｍ以下、望ましくは１０ｐｐｍ以下の脱水アセトンを用いるとよい。

［０１２１］

ステップＳ１０３での複合化処理によって、第１の正極活物質１００ｘの粒子表面の少なくとも一部を、望ましくは概略全体を、第２の正極活物質１００ｙで覆う状態を作製することができる。

［０１２２］

以上の工程により、本発明の一態様の正極活物質複合体１００α を作製することができる（ステップＳ１０４）。

［０１２３］

図４Ｂで示す作製方法では、ステップＳ１０３までは、図４Ａで示した作製方法と同様であり、ステップＳ１０３の後に、ステップＳ１０４として加熱処理を行う。ステップＳ１０４の加熱は、酸素を含む雰囲気又は窒素を含む雰囲気において、５００℃以上９５０℃以下、好ましくは６００℃以上８５０℃以下で、１時間以上６０時間以下、好ましくは２時間以上２０時間以下の条件で行うとよい。酸素を含む雰囲気又は窒素を含む雰囲気において、６００℃以上８５０℃以下で加熱すると正極活物質複合体１００αの電極密度を高めることができる。

［０１２４］

以上の工程により、本発明の一態様の正極活物質複合体１００α を作製することができる（ステップＳ１０５）。

［０１２５］

なお、複合化処理において、良好な被覆状態を得るためには、第２の正極活物質１００ｙの粒子径と第１の正極活物質１００ｘの粒子径との比率（第２の正極活物質１００ｙの粒子径／第１の正極活物質１００ｘの粒子径）が、１／５０以上１／２以下であることが好ましく、１／２０以上１／５以下であることがより好ましい。

［０１２６］

［フッ素化処理］

用意された各正極活物質に対してフッ素化処理を施してもよい。各正極活物質の表面のフッ素濃度を高めることができる。フッ素濃度の高い正極活物質は、添加元素Ｘ及び／又は遷移金属が正極活物質から溶出することを抑制することができる。

［０１２７］

フッ素化処理としては、例えばフッ素ガス又はフッ素ガス及び不活性ガスの混合ガスと直接反応させる方法が挙げられる。例えば、処理すべき正極活物質をフッ素ガス又は混合ガス中で一定時間放置する。または処理すべき正極活物質をフッ素ガス又は混合ガスを用いてプラズマ処理を行う。その結果、表面にフッ素が存在する正極活物質が得られる。フッ素化処理としては、フッ酸等を用いた処理でも構わない。フッ素化処理により、表層部１００ｘａに存在しうる酸化マグネシウムの酸素の一部はフッ素で置換されることがある。つまり表層部１００ｘａに存在する添加元素Ｘを有する酸化物

の酸素の一部はフッ素で置換されることがある。フッ素は電気陰性度が高いため酸素の一部に置換することができる。さらに添加元素Ｘを有する酸化物に酸素欠損などがあれば、当該欠損にフッ素が結合することがある。上述したフッ素は少なくとも正極活物質の最表面に存在することが好ましい。当該最表面は電解質と接する領域であるため、一般的には最初に劣化する領域であるが、フッ素が存在することで劣化を抑制することができる。つまりフッ素化処理により電解質に対する耐性を向上させることができる。さすれば、釘刺し試験において発火しづらく安全性の高い二次電池を提供することができる。

［０１２８］

図５Ａで示す作製方法では、ステップＳ１０２までは、図４Ａで示した作製方法と同様であり、ステップＳ１０１の後に、ステップＳ２０３として上述したフッ素化処理を行う。その後、ステップＳ１０３を経るが、当該ステップＳ１０３は図４Ａで示した作製方法と同様である。

［０１２９］

以上の工程により、本発明の一態様の正極活物質複合体１００α を作製することができる（ステップＳ１０４）。

［０１３０］

図５Ｂで示す作製方法では、ステップＳ２０３までは、図５Ａで示した作製方法と同様であり、ステップＳ１０２の後に、ステップＳ２０４として上述したフッ素化処理を行う。その後、ステップＳ１０３を経るが、当該ステップＳ１０３は図４Ａで示した作製方法と同様である。

［０１３１］

以上の工程により、本発明の一態様の正極活物質複合体１００α を作製することができる（ステップＳ１０４）。

［０１３２］

図５Ｃで示す作製方法では、ステップＳ１０２までは、図４Ａで示した作製方法と同様であり、第１の正極活物質１００ｘと第２の正極活物質１００ｙとを混合した状態で、ステップＳ２０３として上述したフッ素化処理を行う。その後、ステップＳ１０３を経るが、当該ステップＳ１０３は図４Ａで示した作製方法と同様である。

［０１３３］

以上の工程により、本発明の一態様の正極活物質複合体１００α を作製することができる（ステップＳ１０４）。

［０１３４］

図４及び図５では第１の正極活物質１００ｘ及び第２の正極活物質１００ｙを用いた方法について説明したが、第３の正極活物質１００ｚを加える際も、同様の手順に従うことができる。

［０１３５］

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて実施することが可能である。

［０１３６］

（実施の形態２）

本実施の形態では釘刺し試験について説明する。釘刺し試験とは二次電池の安全性を確認する試験の一つであり、二次電池を満充電状態として、２ｍｍ以上１０ｍｍ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。

［０１３７］

＜釘刺し試験装置＞

まず釘刺し試験装置について説明する。図６Ａには、釘刺し試験装置１０００の横面図、図６Ｂには、釘刺し試験装置１０００のステージの斜視図を示す。図６Ａに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（Ｓｔａｔｅ　Ｏｆ　Ｃｈａｒｇｅ：ＳＯＣ１００％に等しい状態）としておき、またこの動作を釘刺し動作と呼ぶ。なお、図６Ａ中に示す破線は、釘刺し動作において、貫通後の釘１００３を収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。

［０１３８］

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。

［０１３９］

図６Ｂ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、電気的に接続される。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１００５ａ及び配線１００５ｂはそれぞれ、二次電池１００４の正極側タブ、及び負極側タブと電気的に接続され、二次電池１００４の電圧を測定することができる。二次電池１００４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１０１６として温度センサを用いる場合、温度センサが二次電池１００４の外装体の表面に接するように設ける。

［０１４０］

図６Ｂでは第１の温度センサ１００６ａ及び第２の温度センサ１００６ｂを配置した例を示すが、温度センサは１つ、又は３つ以上配置してもよい。図６Ｂでは、配線１００５ａ及び配線１００５ｂが配置されない辺側に第１の温度センサ１００６ａを設け、配線１００５ａ及び配線１００５ｂが配置された辺側に第２の温度センサ１００６ｂを設けている。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。

［０１４１］

さらに配線１００５ａ及び配線１００５ｂが配置された辺には溶着領域があるが、配線１００５ａ及び配線１００５ｂが配置されない辺では外装体は折り返されるため、上記溶着領域がない。したがって外装体が膨張した場合であっても、配線１００５ａ及び配線１００５ｂが配置されない辺側の膨張が抑制され、第１の温度センサ１００６ａは第２の温度センサ１００６ｂよりも剥がれにくく好ましい。

［０１４２］

図６Ｂ中に示す破線の楕円は、釘１００３が、釘刺し動作において二次電池１００４を貫通する領域である。第１の温度センサ１００６ａ及び第２の温度センサ１００６ｂは、釘１００３が貫通する領

域から等距離となる領域に設けるとよい。代表的には、釘１００３が貫通する領域から５ｃｍ以内、好ましくは２ｃｍ以内に、第１の温度センサ１００６ａ及び第２の温度センサ１００６ｂを設けるとよい。釘１００３が貫通する領域近傍の温度変化を把握することができ好ましい。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±５℃以内、好ましくは±２℃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。

［０１４３］

＜釘刺し試験における二次電池＞

次に、釘刺し試験における二次電池の状態を、図７等を用いて改めて説明する。釘刺し試験は二次電池１００４を満充電状態として、２ｍｍ以上１０ｍｍ以下から選ばれた所定の直径を満たす釘１００３を、所定の速度で二次電池１００４へ刺しこむ試験である。図７は二次電池１００４に釘１００３を刺した状態の断面図を示す。二次電池１００４は正極５０３、セパレータ５０８、負極５０６、及び電解液５３０が外装体５４１に収容された構造を有する。正極５０３は正極集電体５０１と、その両面に形成された正極活物質層５０２を有する。正極活物質層に上記実施の形態で説明した構成を適用すると好ましい。負極５０６は負極集電体５２１と、その両面に形成された負極活物質層５１２を有する。

［０１４４］

図７に示すように、二次電池１００４に釘１００３が刺しこまれると、具体的には、釘１００３が正極５０３と負極５０６とを貫通することで、内部短絡が生じる。すると釘１００３の電位が負極５０６の電位と等しくなり、釘１００３等を介して、黒矢印で示したように電子（e^-）が正極５０３へ流れ、内部短絡箇所及びその近傍にはジュール熱が発生する。また内部短絡により、負極５０６から脱離したキャリアイオン、代表的にはリチウムイオン（Li^+）は白抜き矢印のように電解液へ放出される。ただし、負極からリチウムイオンが放出し切る前に、内部短絡で発生するジュール熱により電池温度が急速に上昇するため、負極表面で電解液が還元分解し始める。これは電気化学反応の一つであり、負極による電解液の還元反応と呼ぶ。

［０１４５］

またジュール熱により二次電池１００４の温度が上昇する場合、正極活物質にコバルト酸リチウムを用いているとき、コバルト酸リチウムがＨ１－３型の結晶構造、Ｏ１型の結晶構造への相変化（つまり構造変化）を起こし、さらに発熱が生じることがある。なおＨ１－３型の結晶構造、Ｏ１型の結晶構造については後述する。

［０１４６］

そして正極５０３に流れてきた電子（e^-）により、充電状態のコバルト酸リチウムにおいて４価であったＣｏが還元されて３価又は２価となり、この還元反応によりコバルト酸リチウムから酸素が放出され、また電解液５３０は当該酸素による酸化反応によって分解される。これは電気化学反応の一つであり、正極による電解液の酸化反応と呼ぶ。第１の正極活物質１００ｘ等へ電流が流れ込む速度は、当該正極活物質の絶縁性によって多少異なり、電流が流れる速度が上記電気化学反応に影響を及ぼすとも考えられる。

［０１４７］

上述したように二次電池の内部短絡が生じると、温度が図８に示すグラフのように変化すると考えられる。図８は、非特許文献１３の第７０頁［図２－１２］に示したグラフを引用し、一部修正した図であり、時間に対する二次電池の温度（具体的には内部温度）のグラフである。（Ｐ０）で内部短

絡が生じると、時間とともに二次電池の温度が上昇する。（Ｐ１）に示すように、内部短絡によるジュール熱による発熱によって、二次電池の温度が１００℃の近傍まで上昇すると、二次電池の熱暴走に至らない限界の温度である基準温度（Ｔｓ）を超えてしまう場合がある。すると（Ｐ２）では、負極（黒鉛を用いた場合、負極はC_6Liとなる）による電解液の還元と発熱が生じ、（Ｐ３）では、正極による電解液の酸化と発熱が生じ、（Ｐ４）では、電解液の熱分解による発熱が生じる。そして二次電池は熱暴走に至り、発火又は発煙等に至る。

［０１４８］

このとき正極活物質では、急激に正極活物質に流入する電子により、コバルトがCo^{4+}からCo^{2+}に還元され、正極活物質から酸素が放出される反応が生じている。この反応は発熱反応であるため、熱暴走を加速させてしまう。すなわちこの反応を抑制できれば熱暴走しにくい、安全な二次電池とすることができる。

［０１４９］

上記反応を抑制するために、たとえば正極活物質の表層部は酸素を放出させにくい添加元素Ｘを有し、さらにその添加元素Ｘの濃度が内部と比べて高いことが好ましい。正極活物質から酸素が放出されなければ、上記還元反応（たとえばCo^{4+}からCo^{2+}になる反応）も抑制される。酸素を放出させにくい添加元素Ｘとして、たとえばマグネシウム、アルミニウム等が挙げられる。マグネシウムは、当該マグネシウムと近い酸素ほど、脱離するためのエネルギーが大きくなるため、酸素を放出しにくい添加元素Ｘとして好適である。またニッケルも、リチウムサイトに存在する場合は酸素放出を抑制する効果があると考えられる。

［０１５０］

また、コバルト等が還元されても、酸素放出に至る前にリチウムイオンを正極活物質に挿入できれば電気的中性が保たれるため、酸素放出は生じない。そのため、正極活物質に急激に電子が流入しても、リチウムイオンが負極から電解液を経て正極活物質に挿入されるまでの間、正極活物質の結晶構造が安定に保たれていればよいと言える。

［０１５１］

また釘刺し試験で発煙、発熱等を生じさせないためには、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こと、がよいと考えられる。具体的には第１の正極活物質１００ｘが、酸素放出しない、特に高温に曝されても酸素放出しないという安定な構造を有すると好ましい。または正極活物質へ流れる電流の速度が緩やかとなる構造を第１の正極活物質１００ｘが有すると好ましい。さすれば熱暴走しづらく、発火等に至りにくいという顕著な効果が期待される。後述するが、本発明の一態様である第１の正極活物質１００ｘは上記安定な構造と、電流の速度を緩やかにする構造を併せ持つことができる。

［０１５２］

＜二次電池の熱暴走＞

二次電池が熱暴走する原理について、非特許文献１３の第６９頁［図２－１１］に示したグラフを引用し、一部修正した図を図９に示す。上述したような二次電池は例えば充電時、温度（具体的には内部温度）が上昇すると、いくつかの状態を経て熱暴走に至る。図９は時間に対する二次電池の温度のグラフであり、例えば二次電池の温度が１００℃又はその近傍になると、（１）負極のＳＥＩ（Ｓｏｌｉｄ　Ｅｌｅｃｔｒｏｌｙｔｅ　Ｉｎｔｅｒｐｈａｓｅ）の崩壊と発熱が生じる。また二次電池の温度が１００℃を超えると、（２）負極（黒鉛を用いた場合、負極はC_6Liとなる）による電解液の

還元と発熱が生じ、（３）１５０℃又はその近傍では正極による電解液の酸化と発熱が生じる。そして、二次電池の温度が１８０℃又はその近傍になると、（４）電解液の熱分解が生じ、（５）正極からの酸素放出と正極の熱分解（当該熱分解には正極活物質の構造変化が含まれる）が生じる。その後、二次電池の温度が２００℃を超えると、（６）負極の分解が生じ、最後に、（７）正極と負極の直接接触となる。このような状態、特に（５）の状態、（６）の状態、又は（７）の状態を経て、二次電池は熱暴走に至る。

［０１５３］

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よいと考えられる。

［０１５４］

＜釘刺し試験における二次電池の特徴＞

上記実施の形態１等で説明した正極活物質複合体を有する正極を含む二次電池に対して、釘刺し試験を実施したときの、当該二次電池の特徴について説明する。

［０１５５］

釘刺し試験を行ったときの二次電池の温度上昇、すなわち釘刺し試験前の温度と釘刺し後に到達した最高温度の差（上昇温度ΔＴとも呼ぶ）は、１３０℃以下が好ましく、１００℃以下がより好ましく、７０℃以下がより好ましく、５０℃以下がさらに好ましい。温度は釘穴から５ｃｍ以内、好ましくは２ｃｍ以内の温度とし、具体的には釘穴から５ｃｍ以内、好ましくは２ｃｍ以内に配置された温度センサを用いて出力された値とする。温度センサは二次電池の外装体に接するように設けるとよい。

［０１５６］

また釘刺し試験時の最高温度は、２５０℃以下が好ましく、２００℃以下がより好ましく、１８０℃以下がより好ましい。より好ましくは、正極からの酸素放出と正極の熱分解が生じる温度より低いとよい。

［０１５７］

さらに釘刺し試験時の最高温度は、１５０℃以下が好ましく、１００℃以下がより好ましく、８０℃以下がより好ましい。より好ましくは、正極による電解液の酸化が生じる温度より低いとよい。さらに好ましくは当該最高温度が、電解液に用いられる混合溶媒の引火点より低いとよい。混合溶媒の引火点が不明な場合、各溶媒の引火点を参考にすることができる。さらに好ましくは、セパレータの軟化点より低いと好ましい。例えばセパレータに適用できるポリプロピレンの軟化点は約１５５℃である。

［０１５８］

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて実施することが可能である。

［０１５９］

（実施の形態３）

本実施の形態では、第１の正極活物質１００ｘについて説明する。

［０１６０］

＜含有元素＞

第１の正極活物質１００ｘは、リチウムと、遷移金属Ｍ１と、酸素と、添加元素Ｘと、を有する。第１の正極活物質１００ｘは$LiM1O_2$で表される複合酸化物に複数の添加元素Ｘが添加されたも

のといってもよい。ただし本発明の一態様の正極活物質は$LiM1O_2$で表されるリチウム複合酸化物の結晶構造を有すると好ましく、その組成が厳密にＬｉ：Ｍ１：Ｏ＝１：１：２に限定されるものではない。

［０１６１］

第１の正極活物質１００ｘが有する遷移金属Ｍ１としては、リチウムとともに空間群Ｒ－３ｍに属する層状岩塩型の複合酸化物を形成しうる金属を用いことが好ましい。たとえばマンガン、コバルト、ニッケルのうち少なくとも一を用いることができる。つまり第１の正極活物質１００ｘが有する遷移金属としてコバルトのみを用いてもよいし、ニッケルのみを用いてもよいし、コバルトとマンガンの２種、またはコバルトとニッケルの２種を用いてもよいし、コバルト、マンガン、ニッケルの３種を用いてもよい。つまり第１の正極活物質１００ｘは、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、コバルトの一部がマンガンで置換されたコバルト酸リチウム、コバルトの一部がニッケルで置換されたコバルト酸リチウム、ニッケルーマンガンーコバルト酸リチウム等の、リチウムと遷移金属Ｍ１を含む複合酸化物を有することができる。

［０１６２］

特に第１の正極活物質１００ｘが有する遷移金属Ｍ１としてコバルトを７５原子％以上、好ましくは９０原子％以上、さらに好ましくは９５原子％以上用いると、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など利点が多い。

［０１６３］

一方第１の正極活物質１００ｘが有する遷移金属Ｍ１としてニッケルを３３原子％以上、好ましくは６０原子％以上、さらに好ましくは８０原子％以上用いると、コバルトが多い場合と比較して原料が安価になる場合があり、また重量あたりの放電容量が増加する場合があり好ましい。

［０１６４］

さらに遷移金属Ｍ１としてコバルトと共に一部ニッケルを有すると、コバルトと酸素の八面体からなる層状構造のずれを抑制する場合がある。そのため特に高温での充電状態において結晶構造がより安定になる場合があり好ましい。これは、ニッケルがコバルト酸リチウム中の内部まで拡散しやすく、また放電時はコバルトサイトに存在しつつも充電時はカチオンミキシングしてリチウムサイトに位置しうる考えられるためである。充電時にリチウムサイトに存在するニッケルは、コバルトと酸素の八面体からなる層状構造を支える柱として機能し、結晶構造の安定化に寄与すると考えられる。

［０１６５］

なお遷移金属Ｍ１として、必ずしもマンガンを含まなくてもよい。また必ずしもニッケルを含まなくてもよい。また必ずしもコバルトを含まなくてもよい。

［０１６６］

添加元素Ｘとしては、マグネシウム、フッ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、イットリウム、バナジウム、鉄、クロム、ニオブ、ランタン、ハフニウム、亜鉛、ケイ素、硫黄、リン、ホウ素、ヒ素のうち少なくとも一を用いることが好ましい。添加元素Ｘとしてリンを用いると、連続充電耐性を向上させることができ、安全性の高い二次電池とすることができ好ましい。

［０１６７］

また、マンガン、チタン、バナジウム、及びクロムは安定して４価を取りやすい材料であるため、第１の正極活物質１００ｘの遷移金属Ｍ１に用いることで、構造安定性への寄与を高めることができる場合がある。

［０１６８］

これらの添加元素Ｘが、第１の正極活物質１００ｘが有する結晶構造をより安定化させる場合がある。つまり第１の正極活物質１００ｘは、マグネシウム及びフッ素が添加されたコバルト酸リチウム、マグネシウム及びフッ素が添加されたニッケルーコバルト酸リチウム、マグネシウム及びフッ素が添加されたコバルトーアルミニウム酸リチウム、ニッケルーコバルトーアルミニウム酸リチウム、マグネシウム及びフッ素が添加されたニッケルーコバルトーアルミニウム酸リチウム、マグネシウム及びフッ素が添加されたニッケルーマンガンーコバルト酸リチウム、等を有することができる。なお本明細書等において添加元素Ｘの代わりに混合物、原料の一部、不純物などといってもよい。

［０１６９］

また第１の正極活物質１００ｘ中の添加元素Ｘは、$LiM1O_2$で表される複合酸化物の結晶性を大きく変えることのない濃度で添加されることが好ましい。例えばヤーン・テラー効果等を発現しない程度の量であることが好ましい。

［０１７０］

なお添加元素Ｘとして、必ずしもマグネシウム、フッ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、イットリウム、バナジウム、鉄、クロム、ニオブ、ランタン、ハフニウム、亜鉛、ケイ素、硫黄、リン、ホウ素、ヒ素を含まなくてもよい。

［０１７１］

＜内部１００ｘｂ＞

内部１００ｘｂは、リチウムと、遷移金属と、酸素と、を有する。内部１００ｘｂはリチウムと遷移金属を含む複合酸化物を有するといってもよい。内部１００ｘｂは、上述したマグネシウム及びフッ素が添加されたコバルト酸リチウム、マグネシウム及びフッ素が添加されたニッケルーコバルト酸リチウム、マグネシウム及びフッ素が添加されたコバルトーアルミニウム酸リチウム、ニッケルーコバルトーアルミニウム酸リチウム、マグネシウム及びフッ素が添加されたニッケルーコバルトーアルミニウム酸リチウム、マグネシウム及びフッ素が添加されたニッケルーマンガンーコバルト酸リチウム、等を有することができる。

［０１７２］

内部１００ｘｂは、層状岩塩型の結晶構造を有すると好ましい。層状岩塩型の結晶構造は、リチウムが二次元的に拡散しやすいため内部１００ｘｂとして好ましい。また、内部１００ｘｂが層状岩塩型の結晶構造を有する場合、添加元素Ｘ、代表的にはマグネシウムが表層部１００ｘａへ偏析しやすいため好ましい。しかし内部１００ｘｂのすべてが層状岩塩型の結晶構造でなくてもよい。たとえば内部１００ｘｂの一部に結晶欠陥があってもよいし、内部１００ｘｂの一部は非晶質であってもよいし、その他の結晶構造を有していてもよい。内部１００ｘｂは第１の領域と呼ぶことがある。

［０１７３］

＜表層部１００ｘａ＞

表層部１００ｘａは、少なくとも添加元素Ｘを有する。たとえば表層部１００ｘａは添加元素Ｘとしてマグネシウムを有する場合、岩塩型の結晶構造となる酸化マグネシウムを有することがある。酸化マグネシウムの酸素の一部がフッ素で置換されていてもよい。表層部１００ｘａが有する酸化マグネシウムは電気化学的に安定な材料であるため、充放電を繰り返しても劣化が生じにくく被覆層として好適である。

［０１７４］

表層部１００ｘａは、薄すぎると被覆層としての機能が低下するが、厚くなりすぎても容量の低下を招く。そのため、表層部１００ｘａの厚さは０．５ｎｍ以上５０ｎｍ以下が好ましく、０．５ｎｍ以上３ｎｍ以下がより好ましい。表層部１００ｘａの厚さは正極活物質の一断面を用いて計測することができる。

［０１７５］

表層部１００ｘａは、岩塩型の結晶構造を有すると、内部１００ｘｂと結晶の配向が一致しやすく、安定した被覆層として機能しやすいため好ましい。しかし、表層部１００ｘａのすべてが岩塩型の結晶構造でなくてもよい。たとえば表層部１００ｘａの一部は非晶質であってもよいし、その他の結晶構造を有していてもよい。

［０１７６］

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

［０１７７］

二つの領域の結晶の配向が概略一致することは、ＴＥＭ（透過型電子顕微鏡）像、ＳＴＥＭ（走査透過型電子顕微鏡）像、ＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ（高角散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡）像、ＡＢＦ－ＳＴＥＭ（環状明視野走査透過電子顕微鏡）像等から判断することができる。Ｘ線回折（ＸＲＤ）、電子線回折、中性子線回折等も判断の材料にすることができる。結晶の配向が概略一致していると、ＴＥＭ像等で、直線状に陽イオンと陰イオンが交互に配列した列の方向の差が５度以下、より好ましくは２．５度以下である様子が観察できる。なお、ＴＥＭ像等では酸素、フッ素をはじめとする軽元素は明確に観察できない場合があるが、その場合は金属元素の配列で配向の一致を判断することができる。

［０１７８］

ただし表層部１００ｘａがＭｇＯのみ、またはＭｇＯとＣｏＯ（ＩＩ）が固溶した構造のみでは、リチウムの挿入脱離が難しくなってしまう。そのため表層部１００ｘａは少なくともコバルトを有し、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。また、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。

［０１７９］

一般的に、正極活物質は、充放電を繰り返すにつれ、コバルト及びマンガン等の遷移金属が電解液に溶出する、酸素が脱離する、添加元素Ｘが溶出する及び／又は結晶構造が不安定になる、といった副反応が生じ、劣化が進んでゆく。しかしながら本発明の一態様の第１の正極活物質１００ｘは、表層部１００ｘａを有するため、内部１００ｘｂが有するリチウムと遷移金属を含む複合酸化物の結晶構造をより安定にすることが可能である。

［０１８０］

第１の正極活物質１００ｘの表層部１００ｘａは内部１００ｘｂのCoO_2層の構造が壊れないようにする補強機能を有する。特に充電により第１の正極活物質１００ｘからリチウムイオンが抜け

たときに、表層部１００ｘａは内部１００ｘｂのＣｏO_2層の構造が壊れないように補強機能を有する。表層部１００ｘａのことを第１の正極活物質１００ｘのバリア膜と呼ぶ。なお上述の補強には、第１の正極活物質１００ｘの酸素の脱離を抑制することが含まれる。また上述の補強には、ＣｏO_2層の構造のずれを抑制することが含まれる。また上述の補強には、表層部１００ｘａ及び内部１００ｘｂの構造変化を抑制することが含まれる。また上述の補強には、電解質が第１の正極活物質１００ｘの表面で分解されることを抑制することをいう。

［０１８１］

表層部１００ｘａは充放電により不安定になりやすく、結晶構造の劣化が始まりやすい領域の一つである。そこで、表層部１００ｘａは、内部１００ｘｂよりも室温で安定な組成及び結晶構造を有すると好ましい。例えば、表層部１００ｘａの少なくとも一部が、岩塩型の結晶構造を有することが好ましい。または表層部１００ｘａは、層状岩塩型と岩塩型の結晶構造の両方の結晶構造を有していることが好ましい。このように表層部１００ｘａは、内部１００ｘｂと異なる結晶構造を有することで上述の補強の効果を顕著に奏することができる。勿論、上述の補強の効果を発現する限りにおいて、表層部１００ｘａは、内部１００ｘｂと同じ結晶構造を有していてもよい。

［０１８２］

表層部１００ｘａは、添加元素Ｘを有するが、さらに内部１００ｘｂと同じ遷移金属を有することが好ましい。また表層部１００ｘａと内部１００ｘｂが同じ遷移金属を有する場合、これら２つの領域では遷移金属の価数が異なっていることが好ましい。より具体的には、内部１００ｘｂが有する遷移金属は３価の原子が他の価数の原子より多いことが好ましく、表層部１００ｘａが有する遷移金属は２価の原子が他の価数の原子より多いことが好ましい。

［０１８３］

表層部１００ｘａに２価の遷移金属、代表的には二価のコバルトが多いと、ＣｏＯ（ＩＩ）、ＭｎＯ（ＩＩ）、Ｎｉ（ＩＩ）のような、遷移金属：酸素＝１：１（原子数比）の金属酸化物が多くなる。これらの金属酸化物は、同じく２価の金属の酸化物である、酸化マグネシウムと安定した固溶体を形成しやすい。そのため、表層部１００ｘａがより安定で良好な被覆層になりうる。

［０１８４］

＜添加元素Ｘの分布＞

第１の正極活物質１００ｘ中の添加元素Ｘは適切に分布していることが好ましい。本明細書等において、ある元素の分布とは、任意の分析手法で、当該元素がノイズでない範囲で検出される場合に、当該元素が連続的に存在していることを指す。また当該元素の濃度が連続的に変化することを濃度勾配と呼ぶことがある。分布における極大値をピークと呼ぶことがある。なおピークを特定する際、ある領域に限った分布を対象にすることができる。上述した分布は正規分布に限らない。正規分布に相当する場合、分布の半値幅を定めることもできる。

［０１８５］

第１の正極活物質１００ｘの表層部１００ｘａは内部１００ｘｂよりも、添加元素Ｘの濃度が高く、内部１００ｘｂと異なる組成であることが好ましい。またその組成として室温（２５℃）で安定な結晶構造をとることが好ましい。そのため、表層部１００ｘａは内部１００ｘｂと異なる結晶構造を有していてもよい。例えば、上述したとおり第１の正極活物質１００ｘの表層部１００ｘａの少なくとも一部が、岩塩型の結晶構造を有していてもよい。また表層部１００ｘａと内部１００ｘｂが異なる結晶構造を有する場合、表層部１００ｘａと内部１００ｘｂの結晶の配向が概略一致していること

が好ましい。

［０１８６］

ただし表層部１００ｘａが添加元素Ｘ元素と酸素のみ、たとえばＭｇＯのみ、またはＭｇＯとＣｏＯ（ＩＩ）が固溶した構造のみでは、リチウムの挿入脱離が難しくなってしまう。そのため表層部１００ｘａは少なくとも遷移金属Ｍ１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。また、それぞれの添加元素Ｘよりも遷移金属Ｍ１の濃度が高いことが好ましい。

［０１８７］

なお本発明の一態様の第１の正極活物質１００ｘはこれに限らない。濃度勾配を有さない添加元素Ｘを有していてもよい。

［０１８８］

添加元素Ｘ元素が上述の分布であることで、充放電を経ても第１の正極活物質１００ｘの劣化を低減できる。つまり、二次電池の劣化を抑制できる。また、安全性の高い二次電池とすることができる。

［０１８９］

［添加元素Ｘの種類］

添加元素Ｘにマグネシウムを用いることができる。マグネシウムイオンは２価であり、層状岩塩型の結晶構造における遷移金属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。マグネシウムが表層部１００ｘａのリチウムサイトに適切な濃度で存在することで、層状岩塩型の結晶構造を保持しやすくできる。またマグネシウムは酸素との結合力が強いため、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。マグネシウムは、適切な濃度であれば充放電に伴うリチウムの挿入及び脱離に悪影響を及ぼさず好ましい。しかしながら、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。

［０１９０］

添加元素Ｘにアルミニウムを用いることができる。アルミニウムイオンは３価であり、層状岩塩型の結晶構造における遷移金属サイトに存在しうる。アルミニウムは周囲のコバルトの溶出を抑制することができる。またアルミニウムは酸素との結合力が強いため、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。そのため添加元素Ｘとしてアルミニウムを有すると充放電を繰り返しても結晶構造が崩れにくい第１の正極活物質１００ｘとすることができる。

［０１９１］

添加元素Ｘにフッ素を用いることができる。フッ素イオンは１価の陰イオンであり、表層部１００ｘａ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価数の変化が、フッ素を有さない場合は３価から４価、フッ素を有する場合は２価から３価と、酸化還元電位が異なることによる。そのため第１の正極活物質１００ｘの表層部１００ｘａ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スに起きやすいと言える。そのため二次電池に用いたときに充放電特性、レート特性等が向上し好ましい。

［０１９２］

チタン酸化物は超親水性を有することが知られている。そのため、表層部１００ｘａにチタン酸化物を有する第１の正極活物質１００ｘとすることで、極性の高い溶媒に対して濡れ性がよくなる可能性がある。つまり添加元素Ｘにチタンを用いることができる。二次電池としたときに第１の正極活物

質１００ｘと、極性の高い電解液との界面の接触が良好となり、抵抗の上昇を抑制できる可能性がある。なお、本明細書等において、電解液は、電解質と読み替えて用いてもよい。

［０１９３］

添加元素Ｘにリンを用いることができる。リンを用いた場合には、電解液の分解により発生したフッ化水素とリンが反応し、電解液中のフッ化水素濃度が低下する可能性がある。

［０１９４］

電解液が$LiPF_6$を有する場合、加水分解により、フッ化水素が発生する場合がある。また、正極の構成要素として用いられるＰＶＤＦとアルカリとの反応によりフッ化水素が発生する場合もある。電解液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／または被膜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。

［０１９５］

第１の正極活物質１００ｘがクラックを有する場合、その内部にリン、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、クラックの進行が抑制される場合がある。

［０１９６］

二次電池の充電電圧の上昇に伴い、正極の電圧は一般的に上昇する。本発明の一態様の正極活物質は、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容量の低下を抑制することができる。

［０１９７］

また、二次電池のショートは二次電池の充電動作、及び／または放電動作における不具合を引き起こすのみでなく、発熱及び発火を招く恐れがある。安全な二次電池を実現するためには、高い充電電圧においてもショート電流が抑制されることが好ましい。本発明の一態様の第１の正極活物質１００ｘは、高い充電電圧においてもショート電流が抑制される。そのため高い容量と安全性と、を両立した二次電池とすることができる。

［０１９８］

本発明の一態様の第１の正極活物質１００ｘを用いた二次電池は好ましくは、高い容量、優れた充放電サイクル特性、及び安全性を同時に満たす。

［０１９９］

添加元素Ｘの濃度勾配は、例えば、エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＥＤＸ：Ｅｎｅｒｇｙ　Ｄｉｓｐｅｒｓｉｖｅ　Ｘ－ｒａｙ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）を用いて評価できる。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面分析と呼ぶ場合がある。また、ＥＤＸの面分析から、線状の領域のデータを抽出し、原子濃度について正極活物質粒子内の分布を評価することを線分析と呼ぶ場合がある。

［０２００］

ＥＤＸ面分析（例えば元素マッピング）により、第２の正極活物質１００ｙの表層部１００ｘａ、内部１００ｘｂ及び結晶粒界近傍等における、添加元素Ｘ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Ｘの濃度のピークを分析することができる。

［０２０１］

第１の正極活物質１００ｘについてＥＤＸ線分析をしたとき、表層部１００ｘａのマグネシウム濃度のピークは、第１の正極活物質１００ｘの表面から中心に向かった深さ３ｎｍまでに存在するこ

とが好ましく、深さ１ｎｍまでに存在することがより好ましく、深さ０．５ｎｍまでに存在することがさらに好ましい。

［０２０２］

また第１の正極活物質１００ｘが有するフッ素の分布は、マグネシウムの分布と重畳することが好ましい。さらにフッ素のピークはマグネシウムのピークより第１の正極活物質１００ｘの表面側に位置すると好ましい。ＥＤＸ線分析をしたとき、表層部１００ｘａのフッ素濃度のピークは、第１の正極活物質１００ｘの表面から中心に向かった深さ３ｎｍまでに存在することが好ましく、深さ１ｎｍまでに存在することがより好ましく、深さ０．５ｎｍまでに存在することがさらに好ましい。

［０２０３］

なお、全ての添加元素Ｘが同様の濃度分布でなくてもよい。例えば第１の正極活物質１００ｘが添加元素Ｘとしてアルミニウムを有する場合はマグネシウム及びフッ素と若干異なる分布となっていることが好ましい。例えばＥＤＸ線分析をしたとき、表層部１００ｘａのアルミニウム濃度のピークよりも、マグネシウム濃度のピークが表面に近いことが好ましい。例えばアルミニウム濃度のピークは第１の正極活物質１００ｘの表面から中心に向かった深さ０．５ｎｍ以上２０ｎｍ以下に存在することが好ましく、深さ１ｎｍ以上５ｎｍ以下に存在することがより好ましい。

［０２０４］

また第１の正極活物質１００ｘについて線分析または面分析をしたとき、結晶粒界近傍における添加元素Ｘと遷移金属Ｍ１の比（Ｘ／Ｍ１）は、０．０２０以上０．５０以下が好ましい。さらには０．０２５以上０．３０以下が好ましい。さらには０．０３０以上０．２０以下が好ましい。例えば添加元素Ｘがマグネシウム、遷移金属Ｍ１がコバルトであるときは、マグネシウムとコバルトの原子数の比（Ｍｇ／Ｃｏ）は、０．０２０以上０．５０以下が好ましい。さらには０．０２５以上０．３０以下が好ましい。さらには０．０３０以上０．２０以下が好ましい。

［０２０５］

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い、他の領域より高い濃度で存在することを指す。偏りと同義である。固溶して偏在したことを偏析と呼ぶ。

［０２０６］

≪粒界≫

第１の正極活物質１００ｘが有する添加元素Ｘは、内部にランダムかつ希薄に存在していてもよいが、一部は粒界に偏析していることがより好ましい。

［０２０７］

換言すれば、第１の正極活物質１００ｘの結晶粒界及びその近傍の添加元素Ｘの濃度も、内部の他の領域よりも高いことが好ましい。

［０２０８］

粒子表面と同様、結晶粒界も面欠陥である。そのため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Ｘの濃度が高ければ、結晶構造の変化をより効果的に抑制することができる。

［０２０９］

また、結晶粒界及びその近傍の添加元素Ｘの濃度が高い場合、第１の正極活物質１００ｘの粒子の結晶粒界に沿ってクラックが生じた場合でも、クラックにより生じた表面の近傍で添加元素Ｘの濃度が高くなる。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酸に対する耐食性を高める

ことができる。

［０２１０］

なお本明細書等において、結晶粒界の近傍とは、粒界から１０ｎｍ程度までの領域をいうこととする。

［０２１１］

＜正極活物質の結晶構造＞

コバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）などの層状岩塩型の結晶構造を有する材料は、放電容量が高く、二次電池の正極活物質として優れることが知られている。コバルト酸リチウムの放電状態と充電状態の結晶構造について、図１０及び図１１を用いて説明する。図１０は本発明の一形態の第１の正極活物質１００ｘを示し、図１１は従来の正極活物質を示す。従来の正極活物質は、特に添加元素を有さないコバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）である。また図１０及び図１１では、リチウムサイトには全てリチウムイオンが存在するように示すが、図１０ではリチウムサイトの一部には添加元素Ｘ、代表的にはマグネシウムイオンが位置してもよい。

［０２１２］

≪Li_xCoO_2中のｘが１のとき≫

図１０及び図１１の横軸はLi_xCoO_2中のｘを示し（Ｘ　ｉｎ　Li_xCoO_2と記す）、放電状態は、Li_xCoO_2のｘが１のときである。放電状態のとき、コバルト酸リチウムは空間群Ｒ－３ｍに帰属する層状岩塩型の結晶構造を有する。層状岩塩型の結晶構造では、リチウムイオンが８面体（Ｏｃｔａｈｅｄｒａｌ）サイトを占有し、ユニットセル中にCoO_2層が３層存在する。このため、空間群Ｒ－３ｍに帰属する層状岩塩型の結晶構造をＯ３型結晶構造と呼ぶ場合がある。なお、CoO_2層とは、コバルトに酸素が６配位した８面体構造が、稜共有の状態で平面に連続した構造を指す。

［０２１３］

図１０及び図１１では放電状態であるLi_xCoO_2中のｘ＝１のときの結晶構造を示し、図中Ｒ－３ｍ（Ｏ３）を付す。Ｒ－３ｍ（Ｏ３）で示される結晶構造は、ユニットセルの格子定数がａ＝２．８１６１０×10^{-10}（ｍ）、ｂ＝２．８１６１０×10^{-10}（ｍ）、ｃ＝１４．０５３６０×10^{-10}（ｍ）、α＝９０．０００、β＝９０．０００、γ＝１２０．０００である。また同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は、Ｌｉ（０、０、０）、Ｃｏ（０、０、０．５）、Ｏ（０、０、０．２３９５１）である。つまり放電状態では、添加元素Ｘの有無に寄らずコバルト酸リチウムの結晶構造は同じである。

［０２１４］

≪Li_xMO_2中のｘが小さい状態≫

次に充電状態の結晶構造を説明する。なお高電圧で充電した状態は、Li_xCoO_2のｘが０．１＜ｘ≦０．２４を満たすときとする。また高電圧とは、対極リチウム金属を基準として４．６Ｖ以上、好ましくは４．８Ｖ以上をいうこととする。

［０２１５］

まず従来の正極活物質における放電状態と高電圧での充電状態とにおける結晶構造の変化を図１１に示す。従来のコバルト酸リチウムは、Li_xCoO_2にて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、又は単斜晶Ｏ１（ｍｏｎｏｃｌｉｎｉｃＯ１）型と呼ぶ場合がある。

［０２１６］

また従来のコバルト酸リチウムは、Li_xCoO_2にてx＝0のとき、三方晶系の空間群P－3m1の結晶構造を有することが知られている。この構造でもユニットセル中にCoO_2層が1層存在する。そのためこの結晶構造を、O1型、又は三方晶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。

［0217］

また従来のコバルト酸リチウムは、Li_xCoO_2にて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。なお、実際にはH1－3型結晶構造は、ユニットセルあたりのコバルト原子の数が他の構造の2倍となっている。また実際のリチウムイオンの挿入脱離が正極活物質内で均一に生じるとは限らず、リチウムイオンに偏りが生じる、つまりリチウム濃度がまだらになるため、実験的にはLi_xCoO_2にてx＝0．25程度からH1－3型結晶構造が観測される。

［0218］

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±0．00016）、O1（0，0，0．27671±0．00045）、O2（0，0，0．11535±0．00045）と表すことができる。

［0219］

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の回折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。例えば、GOF（goodness of fit）の値が1に近いユニットセルを採用すると好ましい。

［0220］

Li_xCoO_2にてxが0．24以下になるような充電（代表的にはx＝0．12程度の充電）と、放電とを繰り返すと、従来のコバルト酸リチウムではH1－3型結晶構造と、R－3m（O3）の結晶構造とが繰り返され、これらの間の結晶構造の変化、つまり非平衡な相変化が繰り返される。これらの2つの結晶構造では、CoO_2層のずれが大きくなる。このようなダイナミックな構造変化は、結晶構造の安定性に悪影響を与えうる。

［0221］

さらにこれらの2つの結晶構造は体積の差も大きい。同数のコバルト原子あたりで比較した場合、H1－3型結晶構造の体積とR－3m（O3）型結晶構造の体積との差は3．5％を超え、代表的には3．9％以上である。

［0222］

加えて、H1－3型結晶構造が有する、三方晶O1型（trigonal O1）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。

［0223］

以上のことから従来のコバルト酸リチウムは、xが0．24以下になるような充電と放電を繰り返すと、結晶構造が崩れていく。結晶構造が崩れると、リチウムイオン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り、サイクル特性の悪化を引き起こす。

［0224］

一方、図10に示す第1の正極活物質100xでは、Li_xCoO_2にてx＝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、従来のコバルト酸リチウムよりも少ない。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層のずれが小さい。また同数のコバルトの原子あたりで比較した場合、Ｈ１－３型結晶構造の体積とＲ－３ｍ（Ｏ３）型結晶構造の体積との差を小さくすることができる。具体的には同じ数の遷移金属Ｍ１原子を有する第１の正極活物質１００ｘと従来の正極活物質を比較すると、第１の正極活物質１００ｘの体積変化は従来の正極活物質の体積変化より小さい。よって、第１の正極活物質１００ｘ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、リチウムイオンが安定して存在できるサイトが維持され、優れたサイクル特性を実現することができる。

［０２２５］

Li_xCoO_2にてｘ＝０．２程度及びｘ＝０．１５程度のときの第１の正極活物質１００ｘが有する結晶構造を図１０に示す。内部１００ｘｂは第１の正極活物質１００ｘの体積の大半を占めるため、図１０に示した結晶構造は第１の正極活物質１００ｘの内部１００ｘｂが有する結晶構造と言える。内部１００ｘｂは、充放電に大きく寄与する部分であるため、内部１００ｘｂにてCoO_2層のずれが少なく、及び内部１００ｘｂの体積変化が少ない方が好ましい。

［０２２６］

図１０に示すように、第１の正極活物質１００ｘ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、例えばｘ＝０．２程度及びｘ＝０．１５程度のとき、これと異なる構造の結晶を有する。

［０２２７］

＜ｘ＝０．２程度のとき＞

ｘ＝０．２程度のとき、第１の正極活物質１００ｘは、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Ｏ３と同じである。よって、この結晶構造をＯ３’型結晶構造と呼ぶこととする。または当該結晶構造は、スピネル構造ではないが、ＸＲＤパターンにおいて、スピネル構造に似たパターンが現れる場合があるため、擬スピネル構造と呼ぶことがある。図１０にてＲ－３ｍ（Ｏ３’）を付してこの結晶構造を示す。

［０２２８］

Ｏ３’型の結晶構造は、Ｍがコバルトのとき、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≦ｘ≦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$2.797\times10^{-10}\leqq a\leqq2.837\times10^{-10}$（ｍ）が好ましく、$2.807\times10^{-10}\leqq a\leqq2.827\times10^{-10}$（ｍ）がより好ましく、代表的にはａ＝$2.817\times10^{-10}$（ｍ）である。ｃ軸は$13.681\times10^{-10}\leqq c\leqq13.881\times10^{-10}$（ｍ）が好ましく、$13.751\times10^{-10}\leqq c\leqq13.811\times10^{-10}$（ｍ）がより好ましく、代表的にはｃ＝$13.781\times10^{-10}$（ｍ）である。

［０２２９］

＜ｘ＝０．１５程度のとき＞

ｘ＝０．１５程度のとき第１の正極活物質１００ｘは、単斜晶系の空間群Ｐ２／ｍに帰属される結晶構造を有する。これはユニットセル中にCoO_2層が１層存在する。またｘ＝０．１５程度とは、第１の正極活物質１００ｘ中に存在するリチウムは放電状態の１５原子％程度と考えてよい。よってこの結晶構造を単斜晶Ｏ１（１５）型結晶構造と呼ぶこととする。図１０にてＰ２／ｍ　単斜晶Ｏ１（１５）を付してこの結晶構造を示す。

［０２３０］

単斜晶Ｏ１（１５）型の結晶構造は、Ｍがコバルトのとき、ユニットセルにおけるコバルトと酸素の座標を、Ｃｏ１（０．５，０，０．５）、Ｃｏ２（０，０．５，０．５）、Ｏ１（X_{O1}，０，Z_{O1}）、０．２３≦X_{O1}≦０．２４、０．６１≦Z_{O1}≦０．６５、Ｏ２（X_{O2}，０．５，Z_{O2}）、０．７５≦X_{O2}≦０．７８、０．６８≦Z_{O2}≦０．７１、と示すことができる。またユニットセルの格子定数は、ａ＝０．４８８０±０．００５ｎｍ、ｂ＝０．２８１７±０．００５ｎｍ、ｃ＝０．４８３９±０．００５ｎｍ、α＝９０°、β＝１０９．６±０．１°、γ＝９０°である。

［０２３１］

なおこの結晶構造は、リートベルト法解析等において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≦Z_O≦０．２３、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＝０．２８１７±０．００２ｎｍ、ｃ＝１．３６８±０．０１ｎｍである。

［０２３２］

Ｏ３’型及び単斜晶Ｏ１（１５）型結晶構造のいずれにおいても、コバルト、ニッケル、マグネシウム等のイオンは酸素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。

［０２３３］

図１０で示すように、放電状態のＲ－３ｍ（Ｏ３）と、Ｏ３’型結晶構造とでは、CoO_2層のずれがほとんどない。また放電状態のＲ－３ｍ（Ｏ３）と、単斜晶Ｏ１（１５）型結晶構造とでは、CoO_2層のずれがほとんどない。

［０２３４］

また放電状態のＲ－３ｍ（Ｏ３）と、Ｏ３’型結晶構造の同数のコバルト原子あたりの体積の差は２．５％以下、より詳細には２．２％以下、代表的には１．８％である。

［０２３５］

また放電状態のＲ－３ｍ（Ｏ３）と、単斜晶Ｏ１（１５）型結晶構造の同数のコバルト原子あたりの体積の差は３．３％以下、より詳細には３．０％以下、代表的には２．５％である。

［０２３６］

このように本発明の一形態の第１の正極活物質１００ｘ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。そのため第１の正極活物質１００ｘは、ｘが０．２４以下になるような充電と、放電を繰り返しても結晶構造が崩れにくく、充放電サイクル試験における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イオンを安定して利用できるため、第１の正極活物質１００ｘは重量あたり及び体積あたりの放電容量が大きい。そのため第１の正極活物質１００ｘ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。

［０２３７］

なお第１の正極活物質１００ｘの内部１００ｘｂの粒子の全てが、Ｏ３’型及び／又は単斜晶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。

［０２３８］

またＬｉ$_x$ＣｏＯ$_2$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$_x$ＣｏＯ$_2$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。例えばリチウム金属の電位を基準として４．６Ｖ以上の電圧で、２５℃の環境でＣＣ／ＣＶ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。

［０２３９］

そのため本発明の一形態の第１の正極活物質１００ｘは、高い充電電圧、例えば２５℃において４．６Ｖ以上の電圧で充電しても、Ｒ－３ｍ（Ｏ３）型の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。さらに高い充電電圧、例えば２５℃において４．７Ｖ以上４．８Ｖ以下の電圧で充電したとき、単斜晶Ｏ１（１５）型の結晶構造を取り得るため好ましい、と言い換えることができる。

［０２４０］

本発明の一形態の第１の正極活物質１００ｘでも、さらに充電電圧を高めると、ようやくＨ１－３型結晶構造が観測される場合がある。つまり充放電条件によってはＯ３’型結晶構造を経てＨ１－３型の結晶構造になることがあるが、Ｏ３’型結晶構造を経た第１の正極活物質１００ｘがＨ１－３型の結晶構造になったとしても、酸素放出が抑制される効果を奏すると推定される。

［０２４１］

また上述したように、結晶構造は充放電サイクル数、充放電電流、温度、電解質等の影響を受けるため、充電電圧がより低い場合、例えば充電電圧が２５℃において４．５Ｖ以上４．６Ｖ未満でも、第１の正極活物質１００ｘはＯ３’型結晶構造を取り得る場合がある。同様に２５℃において４．６５Ｖ以上４．７Ｖ以下の電圧で充電したときに、単斜晶Ｏ１（１５）型の結晶構造を取り得る場合がある。

［０２４２］

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。

［０２４３］

ＣｏＯ$_2$層間、つまりリチウムサイトにランダムかつ希薄に存在する添加元素Ｘ、例えばマグネシウムは、ＣｏＯ$_2$層のずれを抑制する効果がある。そのためＣｏＯ$_2$層間にマグネシウムが存在すると、Ｏ３’型結晶構造になりやすい。そのためマグネシウムは本発明の一態様の第１の正極活物質１００ｘの粒子全体に分布していることが好ましい。またマグネシウムを粒子全体に分布させるために、本発明の一態様の第１の正極活物質１００ｘの作製工程において、加熱処理を行うことが好ましい。

［０２４４］

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

［０２４５］

そこで、マグネシウムを粒子全体に分布させるための加熱処理よりも前に、コバルト酸リチウムにフ

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

［０２４６］

なお、マグネシウム濃度を所望の値以上に高くすると、結晶構造の安定化への効果が小さくなってしまう場合がある。マグネシウムが、リチウムサイトに加えて、コバルトサイトにも入るようになるためと考えられる。本発明の一態様の正極活物質が有するマグネシウムの原子数は、コバルトの原子数の０．００１倍以上０．１倍以下が好ましく、０．０１倍より大きく０．０４未満がより好ましく、０．０２程度がさらに好ましい。ここで示すマグネシウムの濃度は例えば、ＩＣＰ－ＭＳ等を用いて正極活物質の粒子全体の元素分析を行った値であってもよいし、正極活物質の作製の過程における原料の配合の値に基づいてもよい。

［０２４７］

コバルト酸リチウムにコバルト以外に添加元素Ｘとして、例えばニッケル、アルミニウム、マンガン、チタン、バナジウム及びクロムから選ばれる一又は二以上を添加してもよく、特にニッケル及びアルミニウムの一以上を添加することが好ましい。マンガン、チタン、バナジウム及びクロムは安定に４価を取りやすい場合があり、構造安定性への寄与が高い場合がある。金属Ｚを添加することにより本発明の一態様の正極活物質では例えば、高電圧での充電状態において結晶構造がより安定になる場合がある。ここで、本発明の一態様の正極活物質において、金属Ｚは、コバルト酸リチウムの結晶性を大きく変えることのない濃度で添加されることが好ましい。例えば、前述のヤーン・テラー効果等を発現しない程度の量であることが好ましい。

［０２４８］

ニッケル、マンガンをはじめとする遷移金属及びアルミニウムはコバルトサイトに存在することが好ましいが、一部がリチウムサイトに存在していてもよい。またマグネシウムはリチウムサイトに存在することが好ましい。酸素は、一部がフッ素と置換されていてもよい。

［０２４９］

マグネシウム濃度が高くなるのに伴って正極活物質の容量が減少することがある。その要因として例えば、リチウムサイトにマグネシウムが入ることにより、充放電に寄与するリチウム量が減少する可能性が考えられる。また、過剰なマグネシウムが、充放電に寄与しないマグネシウム化合物を生成する場合もある。本発明の一態様の正極活物質がマグネシウムに加えて、添加元素Ｘとしてニッケルを有することにより、重量あたり及び体積あたりの容量を高めることができる場合がある。また本発明の一態様の正極活物質がマグネシウムに加えて、添加元素Ｘとしてアルミニウムを有することにより、重量あたり及び体積あたりの容量を高めることができる場合がある。また本発明の一態様の正極活物質がマグネシウムに加えてニッケル及びアルミニウムを有することにより、重量あたり及び体積あたりの容量を高めることができる場合がある。

［０２５０］

以下に、本発明の一態様の正極活物質が有する添加元素Ｘ等の濃度を、原子数を用いて表す。

［０２５１］

本発明の一態様の正極活物質が有するニッケルの原子数は、コバルトの原子数の１０％以下が好ましく、７．５％以下がより好ましく、０．０５％以上４％以下がさらに好ましく、０．１％以上２％

以下が特に好ましい。ここで示すニッケルの濃度は例えば、ＩＣＰ－ＭＳ等を用いて正極活物質の粒子全体の元素分析を行った値であってもよいし、正極活物質の作製の過程における原料の配合の値に基づいてもよい。

［０２５２］

高電圧で充電した状態を長時間保持すると、正極活物質から遷移金属が電解液に溶出し、結晶構造が崩れる恐れが生じる。しかし上記の割合でニッケルを有することで、第１の正極活物質１００ｘからの遷移金属の溶出を抑制できる場合がある。

［０２５３］

本発明の一態様の正極活物質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％以下がより好ましい。ここで示すアルミニウムの濃度は例えば、ＩＣＰ－ＭＳ等を用いて正極活物質の粒子全体の元素分析を行った値であってもよいし、正極活物質の作製の過程における原料の配合の値に基づいてもよい。

［０２５４］

＜分析方法＞

ある正極活物質が、高電圧で充電されたときＯ３’型結晶構造を示す第１の正極活物質１００ｘであるか否かは、高電圧で充電された正極を、ＸＲＤ、電子線回折、中性子線回折、電子スピン共鳴（ＥＳＲ）、核磁気共鳴（ＮＭＲ）等を用いて解析することで判断できる。特にＸＲＤは、正極活物質が有するコバルト等の遷移金属の対称性を高分解能で解析できる、結晶性の高さ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。

［０２５５］

第１の正極活物質１００ｘは、これまで述べたように高電圧で充電した状態と放電状態とで結晶構造の変化が少ないことが特徴である。高電圧で充電した状態で、放電状態との変化が大きな結晶構造が５０ｗｔ％以上を占める材料は、高電圧の充放電に耐えられないため好ましくない。そして添加元素Ｘを添加するだけでは目的の結晶構造をとらない場合があることに注意が必要である。例えばマグネシウム及びフッ素を有するコバルト酸リチウム、という点で共通していても、高電圧で充電した状態でＯ３’型結晶構造が６０ｗｔ％以上になる場合と、Ｈ１－３型結晶構造が５０ｗｔ％以上を占める場合と、がある。また、所定の電圧では、Ｏ３’型結晶構造がほぼ１００ｗｔ％になり、さらに当該所定の電圧をあげるとＨ１－３型結晶構造が生じる場合もある。そのため、第１の正極活物質１００ｘであるか否かを判断するには、ＸＲＤをはじめとする結晶構造についての解析が必要である。

［０２５６］

ただし、高電圧で充電した状態または放電状態の正極活物質は、大気に触れると結晶構造の変化を起こす場合がある。例えばＯ３’型結晶構造からＨ１－３型結晶構造に変化する場合がある。そのため、サンプルはすべてアルゴン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。

［０２５７］

≪充電方法≫

ある複合酸化物が、第１の正極活物質１００ｘであるか否かを判断するための高電圧充電は、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。

［０２５８］

より具体的には、正極には、正極活物質、導電助剤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したものを用いることができる。

［０２５９］

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。

［０２６０］

電解液が有する電解質には、１ｍｏｌ／Ｌの六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）を用い、電解液には、エチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）がＥＣ：ＤＥＣ＝３：７（体積比）、ビニレンカーボネート（ＶＣ）が２ｗｔ％で混合されたものを用いることができる。

［０２６１］

セパレータには厚さ２５μｍのポリプロピレンを用いることができる。

［０２６２］

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。

［０２６３］

上記条件で作製したコインセルを、４．６Ｖ、０．５Ｃで定電流充電し、その後電流値が０．０１Ｃとなるまで定電圧充電する（ＣＣＣＶ充電）。なおここでは１Ｃは正極活物質重量当たり２００ｍＡ／ｇとする。温度は２５℃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、高電圧で充電された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。

［０２６４］

≪ＸＲＤ≫

Ｏ３’型結晶構造と、Ｈ１－３型結晶構造のモデルから計算される、ＣｕＫα$_1$線による理想的な粉末ＸＲＤパターンを図１２乃至図１４に示す。また比較のため充電深度０のＬｉＣｏＯ$_2$（Ｏ３）と、充電深度１のＣｏＯ$_2$（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。なお、ＬｉＣｏＯ$_2$（Ｏ３）及びＣｏＯ$_2$（Ｏ１）のパターンはＩＣＳＤ（Ｉｎｏｒｇａｎｉｃ　Ｃｒｙｓｔａｌ　Ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ　Ｄａｔａｂａｓｅ）（非特許文献５参照）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λ１＝１．５４０５６２×１０$^{-10}$ｍ、λ２は設定なし、Ｍｏｎｏｃｈｒｏｍａｔｏｒはｓｉｎｇｌｅとした。Ｈ１－３型結晶構造のパターンは非特許文献３に記載の結晶構造情報から同様に作成した。Ｏ３’型結晶構造の結晶構造のパターンは本発明の一態様の正極活物質の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。

［０２６５］

図１２に示すように、Ｏ３’型結晶構造では、２θ＝１９．３０±０．２０°（１９．１０°以上１９．５０°以下）、及び２θ＝４５．５５±０．１０°（４５．４５°以上４５．６５°以下）に回折ピークが出現する。より詳しく述べれば、２θ＝１９．３０±０．１０°（１９．２０°以上１９．

４０°以下)、及び２θ＝４５．５５±０．０５°（４５．５０°以上４５．６０°以下）に鋭い回折ピークが出現する。しかし図１３に示すようにＨ１－３型結晶構造及びCoO_2（Ｐ－３ｍ１、Ｏ１）ではこれらの位置にピークは出現しない。そのため、高電圧で充電された状態で２θ＝１９．３０±０．２０°、及び２θ＝４５．５５±０．１０°のピークが出現することは、第１の正極活物質１００ｘの特徴であるといえる。

［０２６６］

これは、充電深度０の結晶構造と、高電圧充電したときの結晶構造で、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、両者の主な回折ピークのうち２つ以上、より好ましくは３つ以上において、ピークが出現する位置の差が、２θ＝０．７以下、より好ましくは２θ＝０．５以下であるということができる。

［０２６７］

なお、第１の正極活物質１００ｘは高電圧で充電したときＯ３’型結晶構造を有するが、粒子のすべてがＯ３’型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。ただし、ＸＲＤパターンについてリートベルト解析を行ったとき、Ｏ３’型結晶構造が５０ｗｔ％以上であることが好ましく、６０ｗｔ％以上であることがより好ましく、６６ｗｔ％以上であることがさらに好ましい。Ｏ３’型結晶構造が５０ｗｔ％以上、より好ましくは６０ｗｔ％以上、さらに好ましくは６６ｗｔ％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。

［０２６８］

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’型結晶構造が３５ｗｔ％以上であることが好ましく、４０ｗｔ％以上であることがより好ましく、４３ｗｔ％以上であることがさらに好ましい。

［０２６９］

また、正極活物質の粒子が有するＯ３’型結晶構造の結晶子サイズは、放電状態の$LiCoO_2$（Ｏ３）の１／１０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、高電圧充電後に明瞭なＯ３’型結晶構造のピークが確認できる。一方単純な$LiCoO_2$では、一部がＯ３’型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、ピークはブロードで小さくなる。結晶子サイズは、ＸＲＤピークの半値幅から求めることができる。

［０２７０］

≪ＥＤＸ≫

第１の正極活物質１００ｘが有する添加元素Ｘ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。また第１の正極活物質１００ｘは添加元素Ｘによって、濃度ピークの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Ｘの濃度勾配はたとえば、エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＥＤＸ：Ｅｎｅｒｇｙ　Ｄｉｓｐｅｒｓｉｖｅ　Ｘ－ｒａｙ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）等を用いて分析することで評価できる。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。さらに好ましくは添加元素の濃度勾配は、ＦＩＢ（Ｆｏｃｕｓｅｄ　Ｉｏｎ　Ｂｅａｍ）等により第１の正極活物質１００ｘの断面を露出させ、その断面に対して線分析すると好ましい。第

１の正極活物質１００ｘの断面はＳＴＥＭ観察することが望ましく、ＥＤＸ測定と合わせて、ＳＴＥＭ－ＥＤＸ線分析と呼ぶ。

［０２７１］

断面ＳＴＥＭ像等における第１の正極活物質１００ｘ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。またはＳＴＥＭ像の、表面からバルクに向かった輝度のプロファイルに引いた接線と、深さ方向の軸の交点とする。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。

［０２７２］

ＳＴＥＭ－ＥＤＸ線分析等における第１の正極活物質１００ｘの基準点は、正極活物質内部における遷移金属Ｍ１の特性Ｘ線の検出量の平均値M_{AVE}の５０％になる点とする。上記基準点の左側を正極活物質の外部、基準点の右側を正極活物質の内部として説明する場合、当該基準点を正極活物質の表面の位置と呼ぶことがある。またＳＴＥＭ－ＥＤＸ線分析等において、遷移金属Ｍ１の特性Ｘ線の検出量が基準点の左側で十分に下がらない場合、基準点より左の遷移金属Ｍ１の特性Ｘ線の検出量をバックグラウンドと呼び、当該バックグラウンドの上記遷移金属Ｍ１の特性Ｘ線の検出量の平均値M_{BG}と内部における遷移金属Ｍ１の検出量の平均値M_{AVE}の和の５０％になる点を基準点とすることがある。遷移金属Ｍ１に代えて、正極活物質内部における酸素の特性Ｘ線の検出量を用いてもよく、上記遷移金属Ｍ１を酸素に置き換えて基準点を求めることができる。ただし酸素は正極活物質の外部の影響を受けやすい元素のため、基準点は遷移金属Ｍ１の特性Ｘ線の検出量の平均値M_{AVE}の５０％から算出した方が好ましい。また内部における遷移金属Ｍ１の特性Ｘ線の検出量の平均値M_{AVE}の５０％と、内部における酸素の特性Ｘ線の検出量の平均値M_{AVE}の５０％になる点とが異なる場合は、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Ｍ１の特性Ｘ線の検出量の平均値M_{AVE}の５０％になる点を採用する方が好ましい。また遷移金属Ｍ１を複数有する正極活物質の場合、内部における特性Ｘ線の検出量が最も多い元素のM_{AVE}、またはM_{AVE}及びM_{BG}を用いて基準点を求めることができる。

［０２７３］

内部の遷移金属Ｍ１の特性Ｘ線の検出量の平均値M_{AVE}は、遷移金属Ｍ１の特性Ｘ線の検出量が飽和し安定した領域、例えば遷移金属Ｍ１の特性Ｘ線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。バックグラウンドの上記遷移金属Ｍ１の特性Ｘ線の検出量の平均値M_{BG}は、例えば遷移金属Ｍ１の特性Ｘ線の検出量が増加を始める近辺を避けて外側の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。内部の酸素の特性Ｘ線の検出量の平均値O_{BG}及びバックグラウンドの酸素の特性Ｘ線の検出量の平均値O_{AVE}も同様に求めることができる。

［０２７４］

ＳＴＥＭ－ＥＤＸの空間分解能は最小でも１ｎｍ程度である。そのため添加元素Ｘプロファイルの最大値は１ｎｍ程度ずれることがあり得る。たとえば上記で求めた表面より外側にマグネシウム等の添加元素Ｘプロファイルの最大値があっても、最大値と表面の差が１ｎｍ未満であれば、誤差とみなすことができる。

［０２７５］

ＳＴＥＭ－ＥＤＸ線分析におけるピークとは、各元素プロファイルにおける検出強度、または元素毎の特性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以下の半値幅の測定値などが考えられる。

［０２７６］

ＳＴＥＭ－ＥＤＸ線分析は、たとえば以下のように行うことができる。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。

［０２７７］

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。

［０２７８］

そして、ＳＴＥＭ－ＥＤＸ線分析は、たとえばＳＴＥＭ装置（日本電子製ＮＥＯＡＲＭ）を用いて、ＥＤＸ検出器は、ＪＥＯＬ製のＤｕａｌ　ＳＤＤ検出器を使用することができる。

［０２７９］

図１５Ａ及び図１５Ｂに、ＳＴＥＭ－ＥＤＸ線分析の一例を示す。（００１）面）以外の面を有する表層部における断面ＳＴＥＭ像に対するＥＤＸ線分析である。添加元素Ｘとしてマグネシウム、フッ素及びアルミニウムを検出した場合である。図１５Ａ及び図１５Ｂに示すように、マグネシウム濃度は表層部１００ｘａが内部１００ｘｂよりも高いことが好ましい。図１５Ａ及び図１５Ｂに示すように、フッ素濃度は表層部１００ｘａが内部１００ｘｂよりも高いことが好ましい。またＳＴＥＭ－ＥＤＸ線分析をしたとき、表層部１００ｘａのマグネシウム濃度のピークは、第１の正極活物質１００ｘ０の表面から中心に向かった深さ３ｎｍまでに存在することが好ましく、深さ１ｎｍまでに存在することがより好ましく、深さ０．５ｎｍまでに存在することがさらに好ましい。なおここでいう濃度のピークとは、濃度の極大値をいうこととする。

［０２８０］

図１５Ａ及び図１５Ｂに示すように、フッ素の分布は、マグネシウムの分布と重畳することが好ましい。たとえばフッ素濃度のピークと、マグネシウム濃度のピークの深さ方向の差が１０ｎｍ以内であると好ましく、３ｎｍ以内であるとより好ましく、１ｎｍ以内であるとさらに好ましい。

［０２８１］

またＳＴＥＭ－ＥＤＸ線分析をしたとき、表層部１００ｘａのフッ素濃度のピークは、第１の正極活物質１００ｘの表面から中心に向かった深さ３ｎｍまでに存在することが好ましく、深さ１ｎｍまでに存在することがより好ましく、深さ０．５ｎｍまでに存在することがさらに好ましい。図１５Ａ及び図１５Ｂに示すように、フッ素濃度のピークはマグネシウムの濃度のピークよりもわずかに表面側に存在すると、フッ酸への耐性が増してより好ましい。たとえばフッ素濃度のピークはマグネシウムの濃度のピークよりも０．５ｎｍ以上表面側であるとより好ましく、１．５ｎｍ以上表面側であるとさらに好ましい。図１５Ａ及び図１５Ｂに示すフッ素濃度の最大値は、上述したフッ素化処理を経ることで高まることができる。

［０２８２］

また第１の正極活物質１００ｘが添加元素Ｘとしてアルミニウムを有する場合は、図１５Ａ及び図

１５Ｂに示すように、ＳＴＥＭ－ＥＤＸ線分析をしたとき、表層部１００ｘａのアルミニウム濃度のピークよりも、マグネシウムの濃度のピーク及びフッ素の濃度のピークが表面に近いことが好ましい。図１５Ｂは図１５Ａより、アルミニウム濃度のピークが第１の正極活物質１００ｘの奥に位置したＳＴＥＭ－ＥＤＸ線分析の例である。図１５Ａ及び図１５Ｂに示すように、アルミニウムの分布は正規分布でないことがある。アルミニウム濃度のピークは第１の正極活物質１００ｘの表面から中心に向かった深さ０．５ｎｍ以上５０ｎｍ以下に存在することが好ましく、深さ５ｎｍ以上５０ｎｍ以下に存在することがより好ましい。

［０２８３］

図示しないが添加元素Ｘとしてニッケルを有する第１の正極活物質１００ｘでは、表層部１００ｘａのニッケル濃度のピークは、第１の正極活物質１００ｘの表面から中心に向かった深さ３ｎｍまでに存在することが好ましく、深さ１ｎｍまでに存在することがより好ましく、深さ０．５ｎｍまでに存在することがさらに好ましい。またマグネシウムおよびニッケルを有する第１の正極活物質１００ｘでは、ニッケルの分布は、マグネシウムの分布と重畳することが好ましい。たとえばニッケル濃度のピークと、マグネシウム濃度のピークの深さ方向の差が１０ｎｍ以内であると好ましく、３ｎｍ以内であるとより好ましく、１ｎｍ以内であるとさらに好ましい。

［０２８４］

≪ＸＰＳ≫

Ｘ線光電子分光（ＸＰＳ）では、表面から２ｎｍ乃至８ｎｍ程度（通常５ｎｍ程度）の深さまでの領域の分析が可能であるため、表層部１００ｘａの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、ナロース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％程度である。

［０２８５］

第１の正極活物質１００ｘについてＸＰＳ分析をしたとき、添加元素Ｘの原子数は遷移金属の原子数の０．３倍以上１．６倍以下が好ましく、０．４倍以上１．２倍未満がより好ましい。添加元素Ｘがマグネシウム、遷移金属がコバルトである場合は、マグネシウムの原子数はコバルトの原子数の０．４倍以上１．２倍以下が好ましく、０．４倍以上１．０倍未満がより好ましい。またフッ素等のハロゲンの原子数は、遷移金属の原子数の０．２倍以上１．５倍以下が好ましく、０．４倍以上１．０倍未満がより好ましい。

［０２８６］

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源を用いることができる。また、取出角は例えば４５°とすると好ましい。

［０２８７］

また、第１の正極活物質１００ｘ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６８２ｅＶ以上６８５ｅＶ未満であることが好ましく、６８４．３ｅＶ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６８５ｅＶ、及びフッ化マグネシウムの結合エネルギーである６８６ｅＶのいずれとも異なる値である。

［０２８８］

さらに、第１の正極活物質１００ｘ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、１３０２ｅＶ以上１３０４ｅＶ未満であることが好ましく、１３０３ｅＶ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１３０５ｅ

Ｖ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。

［０２８９］

表層部１００ｘａに多く存在することが好ましい添加元素Ｘ、例えばマグネシウム及びアルミニウムは、ＸＰＳ等で測定される濃度が、ＩＣＰ－ＭＳ（誘導結合プラズマ質量分析）、あるいはＧＤ－ＭＳ（グロー放電質量分析法）等で測定される濃度よりも高いことが好ましい。

［０２９０］

マグネシウム及びアルミニウムは、加工によりその断面を露出させ、断面をＴＥＭ－ＥＤＸを用いて分析する場合に、表層部１００ｘａの濃度が、内部１００ｘｂの濃度に比べて高いことが好ましい。加工は例えばＦＩＢにより行うことができる。

［０２９１］

ＸＰＳ（Ｘ線光電子分光）の分析において、マグネシウムの原子数はコバルトの原子数の０．４倍以上１．５倍以下であることが好ましい。一方ＩＣＰ－ＭＳの分析によるマグネシウムの原子数の比Ｍｇ／Ｃｏは０．００１以上０．０６以下であることが好ましい。

［０２９２］

一方、遷移金属に含まれるニッケルは表層部１００ｘａに偏在せず、第１の正極活物質１００ｘ全体に分布していることが好ましい。ただし前述した過剰な添加元素Ｘが偏在する領域が存在する場合はこの限りではない。

［０２９３］

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。

［０２９４］

《正極活物質の作製方法１》

第１の正極活物質１００ｘの作製方法１について、図１６Ａ乃至図１６Ｃを用いて説明する。初期加熱を経ることでなめらかな第１の正極活物質１００ｘを提供することができる。

［０２９５］

＜ステップＳ１１＞

図１６Ａに示すステップＳ１１では、出発材料であるリチウム及び遷移金属の材料として、それぞれリチウム源（Ｌｉ源）及びコバルト源（Ｃｏ源）を準備する。

［０２９６］

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９９．９９％以上の材料を用いるとよい。

［０２９７］

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。

［０２９８］

＜ステップＳ１２＞

次に、図１６Ａに示すステップＳ１２として、リチウム源及びコバルト源を粉砕及び混合して、混合材料を作製する。粉砕及び混合は、乾式又は湿式で行うことができる。湿式は、より小さく解砕することができるため好ましい。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

チルー２－ピロリドン（ＮＭＰ）等を用いることができる。リチウムと反応が起こりにくい、非プロトン性溶媒を用いることがより好ましい。

［０２９９］

粉砕及び混合の手段には、ボールミル、又はビーズミル等を用いることができる。ボールミルを用いる場合は、メディアとして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よい。酸化ジルコニウムボールは不純物の排出が少なく好ましい。また、ボールミル、又はビーズミル等を用いる場合、メディアからのコンタミネーションを抑制するために、周速を、１００ｍｍ／ｓ以上２０００ｍｍ／ｓ以下とすると好ましい。

［０３００］

＜ステップＳ１３＞

次に、図１６Ａに示すステップＳ１３として、上記混合材料を加熱する。加熱は、８００℃以上１１００℃以下で行うことが好ましく、９００℃以上１０００℃以下で行うことがより好ましく、９５０℃程度がさらに好ましい。

［０３０１］

加熱が終わった後、必要に応じて粉砕し、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、るつぼ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乳鉢又は酸化ジルコニウムの乳鉢を用いると好適である。

［０３０２］

＜ステップＳ１４＞

以上の工程により、図１６ＡのステップＳ１４に示すコバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）を合成することができる。

［０３０３］

ステップＳ１１乃至ステップＳ１４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。

［０３０４］

＜ステップＳ１５＞

次に、図１６Ａに示すステップＳ１５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Ｓ１５の加熱を初期加熱と呼ぶことがある。または次に示すステップＳ２０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。

［０３０５］

ステップＳ１５の加熱の際に用いるるつぼは、酸化アルミニウムのるつぼが好ましい。酸化アルミニウムのるつぼは不純物を放出しにくい材質である。本実施の形態においては、純度が９９．９％の酸化アルミニウムのるつぼを用いる。るつぼには蓋を配して加熱すると好ましい。材料の揮発又は昇華を防ぐことができる。蓋を配するとは、本ステップの昇温時から降温時において、材料の揮発又は昇華を防ぐことができればよく、必ずしも蓋によりるつぼを密閉しなくともよい。例えば上述したように、反応室内に酸素を充填することで、るつぼを密閉しないで本ステップを実施することも可能になる。

［０３０６］

また、るつぼは新品のものよりも、中古のものを用いることが好ましい。本明細書等において新品の

るつぼとは、コバルト酸リチウムを入れて加熱する工程を経た回数が２回以下のものをいうこととする。また中古のるつぼとは、コバルト酸リチウム及び／又は添加元素Ｘを含む材料を入れて加熱する工程を３回以上経たものをいうこととする。これは新品のるつぼを用いると、加熱の際にフッ化リチウムをはじめとする材料の一部がさやに吸収、拡散、移動及び／又は付着する恐れがあるためである。これらにより材料の一部が失われると、特に正極活物質の表層部の元素の分布が好ましい範囲にならない懸念が高まる。一方で中古のるつぼでは、この恐れが少ない。

［０３０７］

初期加熱により次の効果が期待されるが、本発明の一形態の正極活物質を得るために初期加熱は必須ではない。

［０３０８］

初期加熱により、コバルト酸リチウムの表層部１００ｘａの一部からリチウムが脱離する。また内部１００ｘｂの結晶性を高める効果が期待できる。またステップＳ１１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Ｓ１４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。

［０３０９］

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。コバルト酸リチウムの表面がなめらかとは、凹凸が少なく、コバルト酸リチウム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。コバルト酸リチウムの表面がなめらかとは、正極活物質粒子である複合酸化物の表面がなめらかであることを意味する。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。

［０３１０］

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。

［０３１１］

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Ｓ１３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Ｓ１３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Ｓ１３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。コバルト酸リチウムの結晶構造を維持するとは、正極活物質粒子である複合酸化物の結晶構造を維持することを意味する。

［０３１２］

また内部１００ｘｂの結晶性を高める効果とは、例えばステップＳ１３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。

［０３１３］

コバルト酸リチウムは、ステップＳ１３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、収縮差が生じるとも考えられる。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Ｓ１５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Ｓ１５の初期加熱により均質化されると考えられる。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Ｓ１５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、複合酸化物の表面がなめらかになると考えられる。

［０３１４］

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、上記コバルト酸リチウム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Ｓ１５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と考えられる。コバルト酸リチウムの表面がなめらかとは、正極活物質粒子である複合酸化物の表面がなめらかであることを意味する。

［０３１５］

表面がなめらかな複合酸化物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、正極活物質の割れを防ぐことができる。

［０３１６］

ステップＳ１５の初期加熱により、表層部１００ｘａの一部からリチウムイオンが脱離する影響で、添加元素Ｘの分布がさらに良好になる。また以下のような機序で、初期加熱により添加元素Ｘの互いの分布が異なりやすくなると考えられる。まず初期加熱により、表層部１００ｘａの一部からリチウムイオンが脱離する。次に、このリチウムイオンが欠乏した表層部１００ｘａを有するコバルト酸リチウムと、添加元素源を混合し加熱する。添加元素のうちマグネシウムは典型元素であり、２価のイオンとなる。そのため表層部１００ｘａの一部には、Mg^{2+}と、リチウムイオンの欠乏により還元されたCo^{2+}と、を有する岩塩型の相が形成される。これらが酸素と結合することで、岩塩型の酸化マグネシウム及び岩塩型の酸化コバルト（ＩＩ）が形成される。

［０３１７］

添加元素Ｘのうちニッケルは、表層部１００ｘａが層状岩塩型のコバルト酸リチウムの場合は固溶しやすく内部１００ｘｂまで拡散するが、表層部１００ｘａの一部が岩塩型の場合は表層部１００ｘａにとどまりやすい。そのため、初期加熱を行うことでニッケルをはじめとする２価の添加元素Ｘを表層部１００ｘａに留まりやすくすることができる。添加元素Ｘの分布が良好となる。初期加熱の効果は、特に第１の正極活物質１００ｘの（００１）配向以外の表面及びその表層部１００ｘａにおいて大きい。

［０３１８］

またこれらの岩塩型では、金属Ｍｅと酸素の結合距離（Ｍｅ－Ｏ距離）が層状岩塩型よりも長くなる傾向にある。

［０３１９］

例えば、岩塩型$Ni_{0.5}Mg_{0.5}O$におけるＭｅ－Ｏ距離は２．０９×10^{-10}ｍ、岩塩型ＭｇＯにおけるＭｅ－Ｏ距離は２．１１×10^{-10}ｍである。また仮に表層部１００ｘａの一部にスピネル型の相が形成されたとしても、スピネル型$NiAl_2O_4$のＭｅ－Ｏ距離は２．０１２５×10^{-10}ｍ、スピネル型$MgAl_2O_4$のＭｅ－Ｏ距離は２．０２×10^{-10}ｍである。いずれもＭｅ－Ｏ距離は２×10^{-10}ｍを超える。

［０３２０］

一方、層状岩塩型では、リチウム以外の金属と酸素の結合距離は上記より短い。例えば、層状岩塩型ＬｉＡｌO_2におけるＡｌ－Ｏ距離は１．９０５×１０$^{-10}$ｍ（Ｌｉ－Ｏ距離は２．１１×１０$^{-10}$ｍ）である。また層状岩塩型ＬｉＣｏO_2におけるＣｏ－Ｏ距離は１．９２２４×１０$^{-10}$ｍ（Ｌｉ－Ｏ距離は２．０９１６×１０$^{-10}$ｍ）である。

［０３２１］

なお非特許文献１５に記載されたシャノンのイオン半径によれば、６配位のアルミニウムのイオン半径は０．５３５×１０$^{-10}$ｍ、６配位の酸素のイオン半径は１．４×１０$^{-10}$ｍであり、これらの和は１．９３５×１０$^{-10}$ｍである。

［０３２２］

以上から、アルミニウムは、岩塩型よりも層状岩塩型のリチウム以外のサイトでより安定に存在すると考えられる。そのため、アルミニウムは表層部１００ｘａの中でも岩塩型の相を有する表面に近い領域よりも、層状岩塩型を有するより深い領域、及び／又は内部１００ｘｂに分布しやすい。

［０３２３］

なお、ステップＳ１４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Ｓ１１乃至ステップＳ１３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Ｓ１５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。

［０３２４］

＜ステップＳ２０＞

次にステップＳ２０に示すように、初期加熱を経たコバルト酸リチウムに添加元素Ａを加えることが好ましい。初期加熱を経たコバルト酸リチウムに添加元素Ａを加えると、添加元素Ａをムラなく添加することができる。よって、初期加熱後に添加元素Ａを添加する順が好ましい。添加元素Ａを添加するステップについて、図１６Ｂ及び図１６Ｃを用いて説明する。

［０３２５］

＜ステップＳ２１＞

図１６Ｂに示すステップＳ２１では、コバルト酸リチウムに添加する添加元素Ａ源（Ａ源）を用意する。添加元素Ａ源と合わせて、リチウム源を準備してもよい。

［０３２６］

添加元素Ａとしては、先の実施の形態で説明した添加元素Ｘのうち、具体的にはマグネシウム、フッ素、ニッケル、アルミニウム、チタン及びリンから選ばれた一又は二以上を用いることができる。

［０３２７］

添加元素にマグネシウムを選んだとき、添加元素源はマグネシウム源（Ｍｇ源）と呼ぶことができる。当該マグネシウム源としては、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。

［０３２８］

添加元素にフッ素を選んだとき、添加元素源はフッ素源（Ｆ源）と呼ぶことができる。当該フッ素源としては、例えばフッ化リチウム（ＬｉＦ）、フッ化マグネシウム（MgF_2）、フッ化アルミニウム（AlF_3）、フッ化チタン（TiF_4）、フッ化コバルト（CoF_2、CoF_3）、フッ化ニッケル（NiF_2）、フッ化ジルコニウム（ZrF_4）、フッ化バナジウム（VF_5）、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（ZnF_2）、フッ化カルシウム（CaF_2）、フッ化ナトリウム（NaF）、フッ化カリウム（KF）、フッ化バリウム（BaF_2）、フッ化セリウム（CeF_3、CeF_4）、フッ化ランタン（LaF_3）、又は六フッ化アルミニウムナトリウム（Na_3AlF_6）等を用いることができる。中でも、フッ化リチウムは融点が８４８℃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。

［０３２９］

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、フッ素源としてもリチウム源としても用いることができる。ステップＳ２１に用いられるその他のリチウム源としては、炭酸リチウムがある。

［０３３０］

またフッ素源は気体が好ましく、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）等の気体を用い、後述する加熱工程において雰囲気中に上記気体を混合させると好ましい。また上述したフッ素源を複数用いてもよい。

［０３３１］

本実施の形態では、フッ素源としてフッ化リチウム（ＬｉＦ）を準備し、フッ素源及びマグネシウム源としてフッ化マグネシウム（MgF_2）を準備する。フッ化リチウムとフッ化マグネシウムは、$LiF:MgF_2$＝６５：３５（ｍｏｌ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ｍｏｌ比は、$LiF:MgF_2$＝ｘ：１（０≦ｘ≦１．９）であることが好ましく、$LiF:MgF_2$＝ｘ：１（０．１≦ｘ≦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。ここでいう近傍とは、その値の０．９倍より大きく１．１倍より小さい値とする。

［０３３２］

＜ステップＳ２２＞

次に、図１６Ｂに示すステップＳ２２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Ｓ１２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。

［０３３３］

＜ステップＳ２３＞

次に、図１６Ｂに示すステップＳ２３では、上記で粉砕、混合した材料を回収して、添加元素Ａ源（Ａ源）を得ることができる。なお、ステップＳ２３に示す添加元素Ａ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。

［０３３４］

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

［０３３５］

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、加熱後に複合酸化物の表層部１００ｘａ

に均一に添加元素を分布又は拡散させやすいため好ましい。

［０３３６］

＜ステップＳ２１ａ＞

図１６Ｂとは異なる工程について、図１６Ｃを用いて説明する。図１６Ｃに示すステップＳ２１ａでは、コバルト酸リチウムに添加する添加元素源を４種用意する。すなわち図１６Ｃは、図１６Ｂとは添加元素源の種類が異なる。添加元素源と合わせて、リチウム源を準備してもよい。

［０３３７］

４種の添加元素源として、マグネシウム源（Ｍｇ源）、フッ素源（Ｆ源）、ニッケル源（Ｎｉ源）、及びアルミニウム源（Ａｌ源）を準備する。なお、マグネシウム源及びフッ素源は図１６Ｂで説明した化合物等から選択することができる。ニッケル源としては、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、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。

［０３３８］

＜ステップＳ２２及びステップＳ２３＞

図１６Ｃに示すステップＳ２２及びステップＳ２３は、図１６Ｂで説明したステップと同様である。

［０３３９］

＜ステップＳ３１＞

次に、図１６Ａに示すステップＳ３１では、コバルト酸リチウムと、添加元素Ａ源（Ａ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Ｃｏと、添加元素Ａ源が有するマグネシウムの原子数Ｍｇとの比は、Ｃｏ：Ｍｇ＝１００：ｙ（０．１≦ｙ≦６）であることが好ましく、Ｃｏ：Ｍｇ＝１００：ｙ（０．３≦ｙ≦３）であることがより好ましい。

［０３４０］

ステップＳ３１の混合は、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Ｓ１２の混合よりも穏やかな条件とすることが好ましい。例えば、ステップＳ１２の混合よりも回転数が少ない、又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方が穏やかな条件であると言える。混合には例えばボールミル、ビーズミル等を用いることができる。ボールミルを用いる場合は、例えばメディアとして酸化ジルコニウムボールを用いることが好ましい。

［０３４１］

本実施の形態では、直径１ｍｍの酸化ジルコニウムボールを用いたボールミルで、１５０ｒｐｍ、１時間、乾式で混合することとする。また当該混合は、露点が－１００℃以上－１０℃以下のドライルームで行うこととする。

［０３４２］

＜ステップＳ３２＞

次に、図１６ＡのステップＳ３２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、必要に応じて解砕した後にふるいを実施してもよい。

［０３４３］

なお図１６Ａ乃至図１６Ｃでは、初期加熱を経た後に添加元素Ｘを加える作製方法について説明しているが、本発明は上記方法に限定されない。添加元素Ｘは他のタイミングで加えてもよいし、複数回にわたって加えてもよい。添加元素Ｘによってタイミングを変えてもよい。

［０３４４］

例えば図１７Ａ乃至図１７Ｃに示すように、ステップＳ１１の段階、つまり複合酸化物の出発材料の段階で添加元素Ｘを、リチウム源及びコバルト源へ添加してもよい。図１７Ａでは、マグネシウム源を、リチウム源及びコバルト源へ添加するフローを示す。図１７Ｂでは、マグネシウム源及びアルミニウム源を、リチウム源及びコバルト源へ添加するフローを示す。図１７Ｃでは、マグネシウム源及びニッケル源を、リチウム源及びコバルト源へ添加するフローを示す。図１７Ａ乃至図１７Ｃに示した添加元素源は例示である。

［０３４５］

その後ステップＳ１２へ続き、ステップＳ１３を経て、ステップＳ１４で添加元素Ｘを有するコバルト酸リチウムを得ることができる。添加元素Ｘを添加するタイミングに従って、添加元素Ｘの分布を制御することも可能である。図１７Ａ乃至図１７Ｃのように添加した添加元素Ｘは、第１の正極活物質１００ｘの内部に位置することが期待される。また図１７Ａ乃至図１７Ｃに示すフローの場合、上述したステップＳ１１乃至ステップＳ１４の工程と、ステップＳ２１乃至ステップＳ２３の工程を分けなくともよいため、簡便で生産性が高い方法であるといえる。勿論、図１７Ａ乃至図１７Ｃに示すフローであっても、ステップＳ２０で新たな添加元素Ｘを添加してもよい。

［０３４６］

また、あらかじめ添加元素Ｘの一部を有するコバルト酸リチウムを用いてもよい。例えばマグネシウム及びフッ素が添加されたコバルト酸リチウムを用いれば、ステップＳ１１乃至ステップＳ１４、及びステップＳ２０の一部の工程を省略することができる。簡便で生産性が高い方法であるといえる。

［０３４７］

また、あらかじめマグネシウム及びフッ素が添加されたコバルト酸リチウムに対して、ステップＳ１５の加熱を行った後、ステップＳ２０のようにマグネシウム源及びフッ素源、又はマグネシウム源、フッ素源、ニッケル源、及びアルミニウム源を添加してもよい。

［０３４８］

＜ステップＳ３３＞

次に、図１６Ａに示すステップＳ３３では、混合物９０３を加熱する。当該加熱は、ステップＳ１５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。加熱時間は２時間以上が好ましい。このとき、加熱雰囲気の酸素分圧を高めるため、炉内は大気圧を超えた圧力であってもよい。加熱雰囲気の酸素分圧が不足すると、コバルト等が還元され、コバルト酸リチウム等が層状岩塩型の結晶構造を保てなくなる恐れがあるためである。

［０３４９］

ここで加熱温度について補足する。ステップＳ３３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の有する元素との相互拡散が起きる温度が好ましく、これらの材料の溶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、溶融温度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Ｓ３３における加熱温度としては、６５０℃以上が好ましい。

［０３５０］

勿論、混合物９０３が有する材料から選ばれた一又は二以上が溶融する温度以上であると、より反応が進みやすい。例えば、添加元素源として、ＬｉＦ及びMgF_2を有する場合、ＬｉＦとMgF_2の共融点は７４２℃付近であるため、ステップＳ３３の加熱温度の下限は７４２℃以上とすると好まし

い。

［０３５１］

また、$LiCoO_2$：ＬｉＦ：MgF_2＝１００：０．３３：１（ｍｏｌ比）となるように混合して得られた混合物９０３は、ＤＳＣ測定において８３０℃付近に吸熱ピークが観測される。よって、加熱温度の下限は８３０℃以上がより好ましい。

［０３５２］

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。

［０３５３］

加熱温度の上限は、コバルト酸リチウムの分解温度（融点１１３０℃）未満とする。分解温度の近傍の温度では、微量ではあるがコバルト酸リチウムの分解が懸念される。そのため、加熱温度の上限は、１０００℃以下であるとより好ましく、９５０℃以下であるとさらに好ましく、９００℃以下であるとさらに好ましい。

［０３５４］

これらを踏まえると、ステップＳ３３における加熱温度としては、６５０℃以上１１３０℃以下が好ましく、６５０℃以上１０００℃以下がより好ましく、６５０℃以上９５０℃以下がさらに好ましく、６５０℃以上９００℃以下がさらに好ましい。また、７４２℃以上１１３０℃以下が好ましく、７４２℃以上１０００℃以下がより好ましく、７４２℃以上９５０℃以下がさらに好ましく、７４２℃以上９００℃以下がさらに好ましい。また、８３０℃以上１１３０℃以下が好ましく、８３０℃以上１０００℃以下がより好ましく、８３０℃以上９５０℃以下がさらに好ましく、８３０℃以上９００℃以下がさらに好ましい。なおステップＳ３３における加熱温度は、ステップＳ１３の加熱温度よりも低いとよい。

［０３５５］

上記ステップＳ３３の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１０時間以上５０時間以下に収まると好ましく、例えば降温速度（以降、冷却速度とも呼ぶ）は８０℃／ｈ以上２５０℃／ｈ以下がよく、１８０℃／ｈ以上２１０℃／ｈ以下がより好ましい。本ステップＳ３３の冷却速度は、ステップＳ１３と比べて速いと好ましい。冷却速度の速いことを急冷と呼ぶ。上記溶融した後に急冷を実施すると、シェルを適切に作製することができる。具体的には、幅狭なシェルを作製することが可能になる。なお降温完了時の温度は必ずしも室温を要せず、次のステップが許容する温度まで冷却されればよい。

［０３５６］

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又はフッ素化合物の分圧を適切な範囲に制御することが好ましい。本ステップに用いるるつぼに蓋を配して加熱することで、分圧を制御することも可能である。なお上述したが蓋により、材料の揮発又は昇華を防ぐことができる。そのため、本ステップの昇温時から降温時において、材料の揮発又は昇華を防ぐことができればよく、必ずしも蓋によりるつぼを密閉しなくともよい。例えば、るつぼを置く反応室内に酸素を充填することで、るつぼを密閉しないで本ステップを実施することも可能になる。フッ素又はフッ素化合物を適切に有する正極活物質は、内部短絡した場合であっても発熱及び発煙を抑制することができるため好ましい。

［０３５７］

本実施の形態で説明する作製方法では、一部の材料、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コバルト酸リチウムの分解温度未満、例えば７４２℃以上９５０℃以下にまで低温化でき、表層部にマグネシウムをはじめとする添加元素Ｘを分布させ、良好な特性の正極活物質を作製できる。

［０３５８］

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が揮発又は昇華する可能性があり、揮発すると混合物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の揮発を抑制しつつ、加熱する必要がある。なお、フッ素源等としてＬｉＦを用いなかったとしても、$LiCoO_2$表面のＬｉとフッ素源のＦが反応して、ＬｉＦが生じ、揮発する可能性もある。そのため、ＬｉＦより融点が高いフッ素化合物を用いたとしても、同じように揮発の抑制が必要である。

［０３５９］

そこで、ＬｉＦを含む雰囲気で混合物９０３を加熱すること、すなわち、加熱炉内のＬｉＦの分圧が高い状態で混合物９０３を加熱することが好ましい。このような加熱により、混合物９０３中のＬｉＦの揮発を抑制することができる。ＬｉＦの揮発を抑制するためにも、るつぼに蓋を配置すると好ましい。

［０３６０］

本工程の加熱は、混合物９０３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９０３の粒子同士が固着すると、雰囲気中の酸素との接触面積が減る、及び添加元素Ｘ（例えばフッ素）が拡散する経路を阻害することにより、表層部への添加元素Ｘ（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。雰囲気中の酸素との反応を促進させるためにも、蓋によりるつぼを密閉しなくともよい。

［０３６１］

また、添加元素Ｘ（例えばフッ素）が表層部に均一に分布すると、なめらかで凹凸が少ない正極活物質を得られると考えられている。そのため本工程により、ステップＳ１５の加熱を経た後の表面がなめらかな状態を維持する、又は、より一層なめらかにするためには、混合物９０３の粒子同士が固着しない方がよい。

［０３６２］

また、ロータリーキルンによって加熱する場合は、キルン内の酸素を含む雰囲気の流量を制御して加熱することが好ましい。例えば酸素を含む雰囲気の流量を少なくする、最初に雰囲気をパージしキルン内に酸素雰囲気を導入した後は雰囲気のフローはしない、等が好ましい。酸素をフローするとフッ素源が蒸散する可能性があり、表面のなめらかさを維持するためには好ましくない。

［０３６３］

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９０３の入った容器に蓋を配することで、ＬｉＦを含む雰囲気で混合物９０３を加熱することができる。るつぼに配する蓋と同様である。

［０３６４］

加熱時間について補足する。加熱時間は、加熱温度、ステップＳ１４で得られるコバルト酸リチウムの大きさ、及び組成等の条件により変化する。コバルト酸リチウムが小さい場合は、大きい場合よりも低い温度又は短い時間がより好ましい場合がある。

［０３６５］

図１６ＡのステップＳ１４で得られるコバルト酸リチウムのメディアン径（Ｄ５０）が１２μｍ程度

の場合、加熱温度は、例えば６５０℃以上９５０℃以下が好ましい。加熱時間は、例えば３時間以上６０時間以下が好ましく、１０時間以上３０時間以下がより好ましく、２０時間程度がさらに好ましい。なお、加熱後の降温時間は、例えば１０時間以上５０時間以下とすることが好ましい。

［０３６６］

一方、ステップＳ１４で得られるコバルト酸リチウムのメディアン径（Ｄ５０）が５μｍ程度の場合、加熱温度は、例えば６５０℃以上９５０℃以下が好ましい。加熱時間は、例えば１時間以上１０時間以下が好ましく、５時間程度がより好ましい。なお、加熱後の降温時間は、例えば１０時間以上５０時間以下とすることが好ましい。

［０３６７］

＜ステップＳ３４＞

次に、図１６Ａに示すステップＳ３４では、加熱した材料を回収し、第１の正極活物質１００ｘを得る。また、回収された粒子をさらに、ふるいにかけてもよい。以上の工程により、本発明の一形態の第１の正極活物質１００ｘを作製することができる。本発明の一形態の正極活物質は表面がなめらかである。

［０３６８］

《正極活物質の作製方法２》

次に、本発明を実施する一形態であって、正極活物質の作製方法１とは異なる正極活物質の作製方法２について、図１８乃至図１９Ｃを用いて説明する。正極活物質の作製方法２は、主に添加元素Ｘを加える回数及び混合方法が作製方法１とは異なる。その他の記載は作製方法１の記載を参照することができる。

［０３６９］

図１８において、図１６Ａと同様にステップＳ１１乃至Ｓ１５までを行い、初期加熱を経たコバルト酸リチウムを準備する。

［０３７０］

＜ステップＳ２０ａ＞

次にステップＳ２０ａに示すように、初期加熱を経たコバルト酸リチウムに添加元素Ａ１を加えることが好ましい。

［０３７１］

＜ステップＳ２１＞

図１９Ａに示すステップＳ２１では、第１の添加元素源（Ａ１源）を準備する。第１の添加元素源としては、図１６Ｂに示すステップＳ２１で説明した添加元素の中から選択して用いることができる。例えば、第１の添加元素源としては、マグネシウム、及びフッ素から選ばれるいずれか一又は複数を好適に用いることができる。図１９Ａでは第１の添加元素源として、マグネシウム源（Ｍｇ源）、及びフッ素源（Ｆ源）を用いる場合を例示する。

［０３７２］

図１９Ａに示すステップＳ２１乃至ステップＳ２３については、図１６Ｂに示すステップＳ２１乃至ステップＳ２３と同様の条件で行うことができる。その結果、ステップＳ２３で第１の添加元素源を得ることができる。

［０３７３］

また、図１８に示すステップＳ３１乃至ステップＳ３３については、図１６Ａに示すステップＳ３１

乃至ステップＳ３３と同様の工程にて行うことができる。

［０３７４］

＜ステップＳ３４ａ＞

次に、ステップＳ３３で加熱した材料を回収し、第１の添加元素源を有するコバルト酸リチウムを作製する。ステップＳ１４の複合酸化物と区別するため、第２の複合酸化物とも呼ぶ。

［０３７５］

＜ステップＳ４０＞

図１８に示すステップＳ４０では、第２の添加元素源（Ａ２源）を添加する。図１９Ｂ及び図１９Ｃも参照しながら説明する。

［０３７６］

＜ステップＳ４１＞

図１９Ｂに示すステップＳ４１では、第２の添加元素源を準備する。第２の添加元素源としては、図１９Ａに示すステップＳ２１で説明した添加元素の中から選択して用いることができる。例えば、第２の添加元素源としては、ニッケル、チタン及びアルミニウムの中から選ばれるいずれか一又は複数を好適に用いることができる。図１９Ｂでは第２の添加元素源として、ニッケル源（Ｎｉ源）、及びアルミニウム源（Ａｌ源）を用いる場合を例示する。

［０３７７］

図１９Ｂに示すステップＳ４１乃至ステップＳ４３については、図１６Ｂに示すステップＳ２１乃至ステップＳ２３と同様の条件で行うことができる。その結果、ステップＳ４３で第２の添加元素源を得ることができる。

［０３７８］

また、図１９Ｃには、図１９Ｂを用いて説明したステップの変形例を示す。図１９Ｃに示すステップＳ４１では、ニッケル源（Ｎｉ源）、及びアルミニウム源（Ａｌ源）を準備し、ステップＳ４２ａでは、それぞれ独立に粉砕する。その結果、ステップＳ４３では、複数の第２の添加元素源を準備することとなる。図１９Ｃのステップは、ステップＳ４２ａにて、添加元素Ｘを独立に粉砕していることが図１９Ｂと異なる。

［０３７９］

＜ステップＳ５１乃至ステップＳ５４＞

次に、図１８に示すステップＳ５１乃至ステップＳ５４は、図１６Ａに示すステップＳ３１乃至ステップＳ３４と同様の条件にて行うことができる。加熱工程に関するステップＳ５３の条件は、ステップＳ３３より低い温度かつ短い時間でよい。以上の工程により、ステップＳ５４では、本発明の一形態の第１の正極活物質１００ｘを作製することができる。本発明の一形態の正極活物質は表面がなめらかである。

［０３８０］

図１８乃至図１９Ｃに示すように、作製方法２では、コバルト酸リチウムへの添加元素Ｘを第１の添加元素源と、第２の添加元素源とに分けて導入する。分けて導入することにより、各添加元素Ｘの深さ方向の存在位置等を変えることができる。例えば、第１の添加元素Ｘを内部に比べて表層部で高い濃度となるように位置させ、第２の添加元素Ｘを表層部に比べて内部で高い濃度となるように位置させることも可能である。

［０３８１］

本実施の形態で示した初期加熱は、コバルト酸リチウムに対して実施する。よって初期加熱は、コバルト酸リチウムを得るための加熱温度よりも低く、かつコバルト酸リチウムを得るための加熱時間よりも短い条件が好ましい。コバルト酸リチウムに添加元素Ｘを添加する工程は、初期加熱後が好ましい。当該添加工程は、２回以上に分けることが可能である。このような工程順に従うと、初期加熱で得られた表面のなめらかさが維持されるため好ましい。

［０３８２］

本実施の形態は、他の実施の形態と自由に組み合わせることができる。

［０３８３］

（実施の形態４）

本実施の形態では、本発明の一態様の正極活物質を含むリチウムイオン二次電池について説明する。二次電池は、外装体、集電体、活物質（正極活物質、或いは負極活物質）、導電助剤、及びバインダを少なくとも有している。また、リチウム塩などを溶解させた電解液を有している。電解液を用いる二次電池の場合、正極と、負極と、正極と負極の間にセパレータとを設ける。

［０３８４］

［正極］

正極は、正極活物質層及び正極集電体を有する。正極活物質層は実施の形態１で示した正極活物質複合体１００α を有することが好ましく、さらにバインダ、導電助剤等を有していてもよい。

［０３８５］

集電体は金属箔であり、金属箔上にスラリーを塗布して乾燥させることによって正極を形成する。乾燥後、さらにプレスを加える場合もある。正極は、集電体上に活物質層を形成したものである。

［０３８６］

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、少なくとも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助剤を混合させたものを指している。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場合には正極用スラリーを用い、負極活物質層を形成する場合には負極用スラリーと呼ばれることもある。

［０３８７］

導電助剤は、導電付与剤、導電材とも呼ばれ、炭素材料が用いられる。複数の活物質の間に導電助剤を付着させることで複数の活物質同士が電気的に接続され、導電性が高まる。なお、「付着」とは、活物質と導電助剤が物理的に密着していることのみを指しているのではなく、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、活物質の表面の一部を導電助剤が覆う場合、活物質の表面凹凸に導電助剤がはまりこむ場合、互いに接していなくとも電気的に接続される場合などを含む概念とする。

［０３８８］

導電助剤として用いられる炭素材料として代表的なものにカーボンブラック（ファーネスブラック、アセチレンブラック、黒鉛など）がある。

［０３８９］

二次電池の正極として、金属箔などの集電体と、活物質と、を固着させるために、バインダ（樹脂）を混合している。バインダは結着剤とも呼ばれる。バインダは高分子材料であり、バインダを多く含ませると正極における活物質の割合が低下して、二次電池の放電容量が小さくなる。そこでバインダの量は最小限に混合させている。

［０３９０］

グラフェンは電気的、機械的または化学的に驚異的な特性を有することから、グラフェンを利用した電界効果トランジスタ及び太陽電池等様々な分野の応用が期待される炭素材料である。

［０３９１］

グラフェンまたはグラフェン化合物は、高い導電性を有するという優れた電気特性と、高い柔軟性及び高い機械的強度を有するという優れた物理特性と、を有する場合がある。また、グラフェンまたはグラフェン化合物はシート状の形状を有する。グラフェンまたはグラフェン化合物は、湾曲面を有する場合があり、接触抵抗の低い面接触を可能とする。また、薄くても導電性が非常に高い場合があり、少ない量で効率よく活物質層内で導電パスを形成することができる。そのため、グラフェンまたはグラフェン化合物を導電材として用いることにより、活物質と導電材との接触面積を増大させることができる。なお、グラフェン化合物が活物質粒子の少なくとも一部にまとわりついていると好ましい。また、グラフェン化合物が活物質粒子の少なくとも一部の上に重なっていると好ましい。また、グラフェン化合物の形状が活物質粒子の形状の少なくとも一部に一致していると好ましい。該活物質粒子の形状とは、たとえば、単一の活物質粒子が有する凹凸、または複数の活物質粒子によって形成される凹凸をいう。また、グラフェン化合物が活物質粒子の少なくとも一部を囲んでいることが好ましい。また、グラフェン化合物は穴が空いていてもよい。

［０３９２］

実施の形態１で得られる正極活物質複合体１００α を正極に用いることで高エネルギー密度かつ安全性の高い二次電池を得ることができる。

［０３９３］

また、上記構成は、電解液を用いる二次電池の例を示したが特に限定されない。

［０３９４］

例えば、実施の形態１で示した正極活物質複合体１００α を用いて半固体電池または全固体電池を作製することもできる。

［０３９５］

本明細書等において半固体電池とは、電解質層、正極、負極の少なくとも一に、半固体材料を有する電池をいう。ここでいう半固体とは、固体材料の比が５０％であることは意味しない。半固体とは、体積変化が小さいといった固体の性質を有しつつも、柔軟性を有する等の液体に近い性質も一部持ち合わせることを意味する。これらの性質を満たせば、単一の材料でも、複数の材料であってもよい。たとえば液体の材料を、多孔質の固体材料に浸潤させた物であってもよい。

［０３９６］

また本明細書等において、ポリマー電解質二次電池とは、正極と負極の間の電解質層にポリマーを有する二次電池をいう。ポリマー電解質二次電池は、ドライ（または真性）ポリマー電解質電池、及びポリマーゲル電解質電池を含む。またポリマー電解質二次電池を半固体電池と呼ぶことがある。

［０３９７］

実施の形態１で示した正極活物質複合体１００α を用いて半固体電池を作製した場合、半固体電池は、放電容量の大きい二次電池となる。また、充放電電圧の高い半固体電池とすることができる。または、安全性または信頼性の高い半固体電池を実現することができる。

［０３９８］

また実施の形態１で説明した正極活物質複合体１００α と、他の正極活物質を混合して用いてもよ

い。

［０３９９］

他の正極活物質としてはたとえば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複合酸化物等がある。例えば、ＬｉＦｅＰＯ$_4$、ＬｉＦｅＯ$_2$、ＬｉＮｉＯ$_2$、ＬｉＭｎ$_2$Ｏ$_4$、Ｖ$_2$Ｏ$_5$、Ｃｒ$_2$Ｏ$_5$、ＭｎＯ$_2$等の化合物が挙げられる。

［０４００］

また、他の正極活物質としてＬｉＭｎ$_2$Ｏ$_4$等のマンガンを含むスピネル型の結晶構造を有するリチウム含有材料に、ニッケル酸リチウム（ＬｉＮｉＯ$_2$またはＬｉＮｉ$_{1-x}$Ｍ$_x$Ｏ$_2$（０＜ｘ＜１）（Ｍ＝Ｃｏ、Ａｌ等））を混合すると好ましい。該構成とすることによって、二次電池の特性を向上させることができる。

［０４０１］

また、他の正極活物質として、組成式Ｌｉ$_a$Ｍｎ$_b$Ｍ$_c$Ｏ$_d$で表すことができるリチウムマンガン複合酸化物を用いることができる。ここで、元素Ｍは、リチウム、マンガン以外から選ばれた金属元素、またはシリコン、リンを用いることが好ましく、ニッケルであることがさらに好ましい。また、リチウムマンガン複合酸化物の粒子全体を測定する場合、放電時に０＜ａ／（ｂ＋ｃ）＜２、かつｃ＞０、かつ０．２６≦（ｂ＋ｃ）／ｄ＜０．５を満たすことが好ましい。なお、リチウムマンガン複合酸化物の粒子全体の金属、シリコン、リン等の組成は、例えばＩＣＰ－ＭＳ（誘導結合プラズマ質量分析計）を用いて測定することができる。またリチウムマンガン複合酸化物の粒子全体の酸素の組成は、例えばＥＤＸ（エネルギー分散型Ｘ線分析法）を用いて測定することが可能である。また、ＩＣＰＭＳ分析と併用して、融解ガス分析、ＸＡＦＳ（Ｘ線吸収微細構造）分析の価数評価を用いることで求めることができる。なお、リチウムマンガン複合酸化物とは、少なくともリチウムとマンガンとを含む酸化物をいい、クロム、コバルト、アルミニウム、ニッケル、鉄、マグネシウム、モリブデン、亜鉛、インジウム、ガリウム、銅、チタン、ニオブ、シリコン、及びリンなどからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含んでいてもよい。

［０４０２］

＜バインダ＞

バインダとしては、例えば、スチレンーブタジエンゴム（ＳＢＲ）、スチレンーイソプレンースチレンゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、ブタジエンゴム、エチレンープロピレンー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。

［０４０３］

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、及び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。

［０４０４］

または、バインダとしては、ポリスチレン、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル（ポリメチルメタクリレート、ＰＭＭＡ）、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、ポリエチレンオキシド（ＰＥＯ）、ポリプロピレンオキシド、ポリイミド、ポリ塩化ビニル、ポリテ

トラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）、エチレンプロピレンジエンポリマー、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース等の材料を用いることが好ましい。

［０４０５］

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。

［０４０６］

例えば粘度調整効果の特に優れた材料と、他の材料とを組み合わせて使用してもよい。例えばゴム材料等は接着力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。このような場合には例えば、粘度調整効果の特に優れた材料と混合することが好ましい。粘度調整効果の特に優れた材料を増粘剤と呼ぶことがある。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。

［０４０７］

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及び他の構成要素との分散性を高めることもできる。本明細書においては、電極のバインダとして使用するセルロース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。

［０４０８］

水溶性高分子は水に溶解することにより粘度を安定化させ、また活物質、またはバインダとして組み合わせる他の材料、例えばスチレンブタジエンゴムなどを、水溶液中に安定して分散させることができる。また、官能基を有するために活物質表面に安定に吸着しやすいことが期待される。また、例えばカルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体は、例えば水酸基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。

［０４０９］

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

［０４１０］

＜正極集電体＞

正極集電体としては、ステンレス、金、白金、アルミニウム、チタン等の金属、及びこれらの合金など、導電性が高い材料を用いることができる。正極集電体にアルミニウムを用いる場合、内部短絡等の異常により二次電池が高温となったときに、正極活物質と、アルミニウムとのテルミット反応が生じる恐れがある。一度始まったテルミット反応を途中で止める事は困難であり、二次電池が発火し熱暴走してしまう恐れがある。本願発明の一態様である正極活物質複合体１００α は異常が発生して

も、アルミニウムとのテルミット反応を抑制する、つまり熱暴走を抑制することができる。

［０４１１］

また正極集電体に用いる材料は、正極の電位で溶出しないことが好ましい。また、シリコン、チタン、ネオジム、スカンジウム、モリブデンなどの耐熱性を向上させる元素が添加されたアルミニウム合金を用いることができる。また、シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成してもよい。シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、コバルト、ニッケル等がある。

［０４１２］

正極集電体は、箔状、板状、シート状、網状、パンチングメタル状、エキスパンドメタル状等の形状を適宜用いることができる。集電体は、厚みが５μｍ以上３０μｍ以下のものを用いるとよい。

［０４１３］

［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、さらに導電助剤及びバインダを有していてもよい。

［０４１４］

＜負極活物質＞

負極活物質としては、例えば合金材料または炭素材料、及びこれらの混合物等を用いることができる。

［０４１５］

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

［０４１６］

黒鉛としては、人造黒鉛及び天然黒鉛等が挙げられ、これらから選ばれた一以上を用いることができる。黒鉛構造の（００２）面の面間隔ｄ（００２）が０．３３５ｎｍ以上０．３３７ｎｍ以下にあるとよく、面間隔ｄ（００２）は代表的には粉末Ｘ線回折から求めることができる。この値から外れた黒鉛は良好な放電容量及び／又は充電容量を得られないことがある。

［０４１７］

人造黒鉛としては例えば、メソカーボンマイクロビーズ（ＭＣＭＢ）、コークス系人造黒鉛又はピッチ系人造黒鉛等が挙げられる。人造黒鉛は、球状の形状を有せしめることができ、これを球状黒鉛と呼ぶ。ＭＣＭＢは球状の形状を有する場合があり、球状黒鉛として好ましい。またＭＣＭＢは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材料の比表面積は、具体的にはＭＣＭＢが粉体特性として満たす比表面積は、ＢＥＴ法（Ｂｒｕｎａｕｅｒ　Ｅｍｍｅｔｔ　Ｔｅｌｌｅｒ法）で測定された値が０．８m^2／ｇ以上８m^2／ｇ、好ましくは１m^2／ｇ以上４．８m^2／ｇを満たすと好ましい。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比表面積は、自動比表面積測定装置トライスター２　３０２０を用いて測定することができる。

［０４１８］

粒子径（Ｄ５０）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。そのため炭素材料のメディアン径（Ｄ５０）は、具体的にはＭＣＭＢが粉体特性として満たすメディアン径（Ｄ５０）

は、３μｍ以上２５μｍ以下、好ましくは５μｍ以上１０μｍ以下を満たすとよい。上記メディアン径（Ｄ５０）は、代表的にはレーザ回折法により測定される。

［０４１９］

天然黒鉛としては例えば、鱗片状黒鉛又は球状化天然黒鉛等が挙げられる。鱗片状黒鉛は、粉砕機で粉砕し、メディアン径（Ｄ５０）を調整することが可能である。当該メディアン径（Ｄ５０）は、３μｍ以上２５μｍ以下、好ましくは５μｍ以上１０μｍ以下とすると好ましい。また天然黒鉛は球形化処理を施してもよい。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天然黒鉛が粉体特性として満たす比表面積は、ＢＥＴ法（Ｂｒｕｎａｕｅｒ　Ｅｍｍｅｔｔ　Ｔｅｌｌｅｒ法）で測定された値が０．８m^2／ｇ以上８m^2／ｇ、好ましくは１m^2／ｇ以上４．８m^2／ｇを満たすと好ましい。

［０４２０］

黒鉛はリチウムイオンが黒鉛に挿入されたとき（リチウム－黒鉛層間化合物の生成時）にリチウム金属と同程度に低い電位を示す（０．０１Ｖ以上０．３Ｖ以下　ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）。これにより、黒鉛を用いたリチウムイオン二次電池は高い作動電圧を示すことができる。さらに、黒鉛は、単位体積当たりの容量が比較的高い、体積膨張が比較的小さい、安価である、リチウム金属に比べて安全性が高い等の利点を有するため、好ましい。

［０４２１］

合金材料として、リチウムとの合金化・脱合金化反応により充放電反応を行うことが可能な元素を用いることができる。例えば、シリコン、スズ、ガリウム、アルミニウム、ゲルマニウム、鉛、アンチモン、ビスマス、銀、亜鉛、カドミウム、インジウム等のうち少なくとも一つを含む材料を用いることができる。このような元素は炭素と比べて容量が大きく、特にシリコンは理論容量が活物質重量当たり４２００ｍＡｈ／ｇと高い。このため、負極活物質にシリコンを用いることが好ましい。また、これらの元素を有する化合物を用いてもよい。例えば、ＳｉＯ、Mg_2Si、Mg_2Ge、ＳｎＯ、SnO_2、Mg_2Sn、SnS_2、V_2Sn_3、$FeSn_2$、$CoSn_2$、Ni_3Sn_2、Cu_6Sn_5、Ag_3Sn、Ag_3Sb、Ni_2MnSb、$CeSb_3$、$LaSn_3$、$La_3Co_2Sn_7$、$CoSb_3$、ＩｎＳｂ、ＳｂＳｎ等がある。このようなリチウムとの合金化・脱合金化反応により充放電反応を行うことが可能な元素、及び該元素を有する化合物等を合金材料と呼ぶ。

［０４２２］

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

［０４２３］

また、負極活物質として、二酸化チタン（TiO_2）、リチウムチタン酸化物（$Li_4Ti_5O_{12}$）、リチウム－黒鉛層間化合物（Li_xC_6）、五酸化ニオブ（Nb_2O_5）、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。

［０４２４］

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$Li_{3-x}M_xN$（Ｍ＝Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ）を用いることができる。例えば、$Li_{2.6}Co_{0.4}N$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。

［０４２５］

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。

［０４２６］

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

［０４２７］

負極活物質層が有することのできる導電助剤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助剤及びバインダと同様の材料を用いることができる。

［０４２８］

＜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。ただし負極集電体にはアルミニウムを用いることはできない。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。

［０４２９］

［セパレータ］

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。

［０４３０］

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。

［０４３１］

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。

［０４３２］

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。

［０４３３］

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。

［０４３４］

［電解質］

電解質の一つの形態として、溶媒と、溶媒に溶解した電解質と、を有する電解液を用いることができる。溶媒としては、非プロトン性有機溶媒が好ましく、例えば、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、酪酸メチル、１，３－ジオキサン、１，４－ジオキサン、ジメトキシエタン（ＤＭＥ）、ジメチルスルホキシド、ジエチルエーテル、メチルジグライム、アセトニトリル、ベンゾニトリル、テトラヒドロフラン、スルホラン、スルトン等の１種、又はこれらのうちの２種以上を任意の組み合わせ及び比率で用いることができる。

［０４３５］

＜有機溶媒＞

より好ましい溶媒として、フッ素を有する有機化合物を用いた有機溶媒について説明する。フッ素を有する有機化合物として、具体的にはフッ化環状カーボネート（フッ素化環状カーボネートと記すこともある）がある。またフッ素を有する有機化合物としてフッ化鎖状カーボネート（フッ素化鎖状カーボネートと記すこともある）がある。フッ化環状カーボネート及びフッ化鎖状カーボネートはいずれも、電子求引性を示す置換基を有している。電子求引性を示す置換基を有している有機化合物は、電子求引性を示す置換基を有さない有機化合物と比べると、リチウムイオンの溶媒和エネルギーが低くなる。このことから、フッ素を有する有機化合物は有機溶媒に好適であり、当該有機溶媒により良好な初期特性を示す二次電池を提供することができる。なお有機溶媒として、フッ化環状カーボネート及びフッ化鎖状カーボネートを共に含むとより好ましい。

［０４３６］

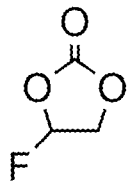
フッ化環状カーボネートとして、フルオロエチレンカーボネート（フッ化エチレンカーボネート、炭酸フルオロエチレンとも呼び、略称はＦＥＣ、Ｆ１ＥＣである）、ジフルオロエチレンカーボネート（略称はＤＦＥＣ、Ｆ２ＥＣである）、トリフルオロエチレンカーボネート（略称はＦ３ＥＣである）、またはテトラフルオロエチレンカーボネート（略称はＦ４ＥＣである）又はペンタフルオロエチレンカーボネート（略称はＦ５ＥＣである）等を用いることができる。なお、ＤＦＥＣには、シス－４，５、トランス－４，５等の異性体がある。いずれのフッ化環状カーボネートも電子求引性を示す置換基を有するため、フッ化環状カーボネートを用いた有機溶媒におけるリチウムイオンの溶媒和エネルギーは低いと考えられる。

［０４３７］

ＦＥＣの構造式を下記（Ｈ１１）に示す。ＦＥＣにおいて電子求引性の置換基はＦ基である。

［０４３８］

［化１］



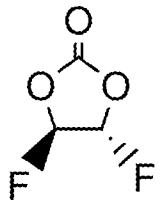
(H11)

［０４３９］

４、５－ジフルオロエチレンカーボネートの構造式を下記（Ｈ１２）に示す。４、５－ジフルオロエチレンカーボネートにおいて電子求引性の置換基はＦ基である。

［０４４０］

［化２］



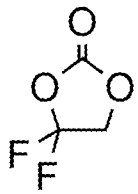
(H12)

［０４４１］

４、４－ジフルオロエチレンカーボネートの構造式を下記（Ｈ１３）に示す。４、４－ジフルオロエチレンカーボネートにおいて電子求引性の置換基はＦ基である。

［０４４２］

［化３］



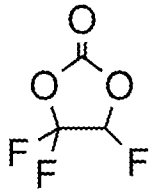
(H13)

［０４４３］

Ｆ３ＥＣの構造式を下記（Ｈ１４）に示す。Ｆ３ＥＣにおいて電子求引性の置換基はＦ基である。

［０４４４］

［化４］



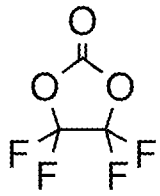
(H14)

［０４４５］

Ｆ４ＥＣの構造式を下記（Ｈ１５）に示す。Ｆ４ＥＣにおいて電子求引性の置換基はＦ基である。

［０４４６］

［化５］



(H15)

［０４４７］

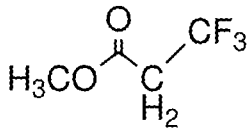
上述したフッ化環状カーボネートをまとめて環状分子と呼ぶことがある。

［０４４８］

フッ化鎖状カーボネートとしてトリフルオロプロピオン酸メチルがあり、代表的には３，３，３－トリフルオロプロピオン酸メチルがある。３，３，３－トリフルオロプロピオン酸メチルの構造式を下記（Ｈ２１）に示す。３，３，３－トリフルオロプロピオン酸メチルの略称は、「ＭＴＦＰ」である。ＭＴＦＰにおいて、電子求引性の置換基はCF_3基である。

［０４４９］

［化６］



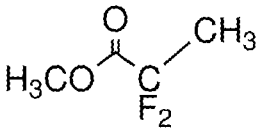
(H21)

［０４５０］

フッ化鎖状カーボネートとして、２，２－ジフルオロプロピオン酸メチルがある。２，２－ジフルオロプロピオン酸メチルの構造式を下記（Ｈ２２）に示す。２，２－ジフルオロプロピオン酸メチルにおいて電子求引性の置換基はCF_2基である。

［０４５１］

［化７］



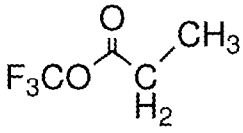
(H22)

［０４５２］

フッ化鎖状カーボネートとして、プロピオン酸トリフルオロメチルがある。プロピオン酸トリフルオロメチルの構造式を下記（Ｈ２３）に示す。プロピオン酸トリフルオロメチルにおいて電子求引性の置換基はCF_3基である。

［０４５３］

［化８］



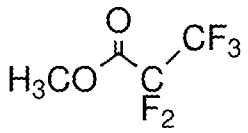
(H23)

［０４５４］

フッ化鎖状カーボネートとして、ペンタフルオロプロピオン酸メチルがある。ペンタフルオロプロピオン酸メチルの構造式を下記（Ｈ２４）に示す。ペンタフルオロプロピオン酸メチルにおいて電子求引性の置換基はＣＦ$_3$基である。

［０４５５］

［化９］



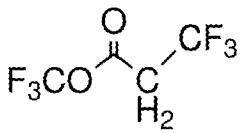
(H24)

［０４５６］

フッ化鎖状カーボネートとして、３，３，３－トリフルオロプロピオン酸トリフルオロメチルがある。３，３，３－トリフルオロプロピオン酸トリフルオロメチルの構造式を下記（Ｈ２５）に示す。３，３，３－トリフルオロプロピオン酸トリフルオロメチルにおいて電子求引性の置換基はＣＦ$_3$基である。

［０４５７］

［化１０］



(H25)

［０４５８］

上述したフッ化鎖状カーボネートをまとめて鎖状分子と呼ぶことがある。

［０４５９］

有機溶媒として、上述したフッ化環状カーボネートから選ばれた一以上及びフッ化鎖状カーボネートから選ばれた一以上を含むとよい。良好な初期特性を示す二次電池を提供することができる。さらに好ましくはＦＥＣと、ＭＴＦＰとを共に含む有機溶媒がよい。その理由を説明する。

［０４６０］

＜ＦＥＣ及びＭＴＦＰ＞

ＦＥＣは、環状カーボネートの一つであり、高い比誘電率を有する。このため、ＦＥＣを有機溶媒に用いると、リチウム塩の解離を促進させる効果が発現する。一方でＦＥＣは電子求引性を示す置換基を有するため、エチレンカーボネート（略称は「ＥＣ」である）よりも、リチウムイオンとの脱溶媒和が進みやすい。具体的にはＦＥＣはリチウムイオンの溶媒和エネルギーが、電子求引性を示す置換基を有さないＥＣよりも小さい。そのため、正極活物質表面及び負極活物質表面においてリチウムイオンを離しやすく、二次電池の内部抵抗を低くできる。さらにＦＥＣは最高被占有軌道（ＨＯＭＯ：Ｈｉｇｈｅｓｔ　Ｏｃｃｕｐｉｅｄ　Ｍｏｌｅｃｕｌａｒ　Ｏｒｂｉｔａｌ）準位及び／又は最低空軌道（ＬＵＭＯ：Ｌｏｗｅｓｔ　Ｕｎｏｃｃｕｐｉｅｄ　Ｍｏｌｅｃｕｌａｒ　Ｏｒｂｉｔａｌ）準位が深いと考えられる。ＨＯＭＯ準位が深いと酸化されにくく、電解質の耐酸化性が向上するため好ましい。一方で、ＦＥＣは粘度がやや高く、有機溶媒としてＦＥＣのみを用いた場合、インピーダンスが高くなる恐れがあった。そこで、ＦＥＣのみではなく、ＭＴＦＰを更に含んだ混合有機溶媒を

電解液に用いるとよい。ＭＴＦＰは、鎖状カーボネートの一つであり、粘度を下げる、又は粘度を維持する効果を発現する。粘度の維持は、特に二次電池の使用温度が低温になったときに必要とされるが室温においても重要である。ＭＴＦＰも電子求引性を示す置換基を有する。そのためＭＴＦＰは、電子求引性を有さないプロピオン酸メチル（略称は「ＭＰ」である）よりも溶媒和エネルギーが小さいが、リチウムイオンとの溶媒和を生成することがあってもよい。

［０４６１］

ＦＥＣ及びＭＴＦＰの配合比について説明する。ＦＥＣ及びＭＴＦＰの全含有量、つまり合計の体積を１００ｖｏｌ％として、体積比がＦＥＣ：ＭＴＦＰ＝ｙ：１００－ｙ（ただし、５≦ｙ≦３０、好ましくは１０≦ｙ≦２０である。）と満たすとよい。つまりＭＴＦＰはＦＥＣよりも多い方がよい。ＦＥＣ及びＭＴＦＰが混合された有機溶媒は、電解液として適切な粘性を発現する。そのため良好な初期特性を示す二次電池を提供できる。さらにＦＥＣ及びＭＴＦＰは電解液として適切な粘性を維持することができるため、二次電池の低温特性が良好となる。

［０４６２］

上記体積比は、有機溶媒として混合する前に計測したものとする。混合の際に揮発が多少あったとしても、良好な初期特性を示すことができる限りにおいて問題はない。また当該有機溶媒を混合する際、室温で行うこととする。

［０４６３］

上記ではＦＥＣを代表として説明したが、フッ化環状カーボネートとして述べたいずれの有機化合物においても、リチウム塩の解離を促進させる効果を有すること、リチウムイオンとの脱溶媒和が進みやすいこと、粘度が高くそれのみで用いると適切な粘度にならないことが当てはまる。また上記ではＭＴＦＰを代表として説明したが、フッ化鎖状カーボネートとして述べたいずれの有機化合物においても、電解質の粘度を下げる、又は粘度を維持する効果を発現することができる。よって、有機溶媒がフッ化環状カーボネートとフッ化鎖状カーボネートとを含むものであれば、良好な初期特性を示す二次電池を提供することができる。

［０４６４］

上述した有機溶媒は、粒状のごみ、または有機溶媒の構成分子以外の分子（以下、単に「不純物」とも呼び、酸素（O_2）、水（H_2O）又は水分が含まれる。）の含有量が少なく、高純度化されていることが好ましい。具体的には、電解質の不純物量が１００ｐｐｍ以下、好ましくは５０ｐｐｍ以下、さらに好ましくは１０ｐｐｍ未満とする。水分の濃度はカールフィッシャー滴定法によって検出することができる。

［０４６５］

また、電解液の溶媒として、難燃性及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、蓄電装置の破裂及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、及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及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。

［０４６６］

また、上記の溶媒に溶解させる電解質としては、例えば$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiBF_4$、$LiAlCl_4$、LiSCN、LiBr、LiI、Li_2SO_4、$Li_2B_{10}Cl_{10}$、$Li_2B_{12}Cl_{12}$、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiC(C_2F_5SO_2)_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_4F_9SO_2)(CF_3SO_2)$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、リチウムビス（オキサレート）ボレート（$Li(C_2O_4)_2$、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及び比率で用いることができる。

［０４６７］

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

［０４６８］

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。

［０４６９］

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、二次電池の薄型化及び軽量化が可能である。

［０４７０］

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、及びポリアクリロニトリル、及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。

［０４７１］

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

［０４７２］

よって、実施の形態１で得られる正極活物質複合体１００α は全固体電池にも応用が可能である。全固体電池に該正極スラリーまたは電極を応用することによって、安全性が高く、特性が良好な全固体電池を得ることができる。

［０４７３］

＜添加剤＞

また、安全性向上等を目的として、有機溶媒に対して添加剤を混合すると好ましい。添加剤は、ビニレンカーボネート（ＶＣ）、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）、ＳＵＮ（スベロニトリル）またはスクシノニトリルもしくはアジポニトリルのジニトリル化合物から選ば

れた一又は二以上を用いると好ましい。添加剤の濃度は、例えば有機溶媒の全体に対して０．１ｗｔ％以上５ｗｔ％以下を満たすと好ましい。本発明の一形態である電解質は、上述した添加剤を有さなくてもよい。また添加剤は有機溶媒とは異なる有機化合物を選ぶと好ましい。

［０４７４］

［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また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。

［０４７５］

本実施の形態に記載する内容は、他の実施の形態に記載する内容と組み合わせることができる。

［０４７６］

（実施の形態５）

本実施の形態では、先の実施の形態で説明した作製方法によって作製された正極または負極を有する二次電池の複数種類の形状の例について説明する。

［０４７７］

［コイン型二次電池］

コイン型の二次電池の一例について説明する。図２０Ａ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２０Ｂは、外観図であり、図２０Ｃは、その断面図である。コイン型の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、コイン型電池は、ボタン型電池を含む。

［０４７８］

図２０Ａ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２０Ａと図２０Ｂは完全に一致する対応図とはしていない。

［０４７９］

図２０Ａでは、正極３０４、セパレータ３１０、負極３０７、スペーサ３２２、ワッシャー３１２を重ねている。これらを負極缶３０２と正極缶３０１で封止している。なお、図２０Ａにおいて、封止のためのガスケットは図示していない。スペーサ３２２、ワッシャー３１２は、正極缶３０１と負極缶３０２を圧着する際に、内部を保護また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３２２、ワッシャー３１２はステンレスまたは絶縁材料を用いる。

［０４８０］

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。

［０４８１］

正極と負極の短絡を防ぐため、セパレータ３１０と、リング状絶縁体３１３を正極３０４の側面及び上面を覆うようにそれぞれ配置する。セパレータ３１０は、正極３０４よりも広い平面面積を有している。

［０４８２］

図２０Ｂは、完成したコイン型の二次電池の斜視図である。

［０４８３］

コイン型の二次電池３００は、正極端子を兼ねた正極缶３０１と負極端子を兼ねた負極缶３０２とが、ポリプロピレン等で形成されたガスケット３０３で絶縁シールされている。正極３０４は、正極集電体３０５と、これと接するように設けられた正極活物質層３０６により形成される。また、負極３０７は、負極集電体３０８と、これに接するように設けられた負極活物質層３０９により形成される。また、負極３０７は、積層構造に限定されず、リチウム金属箔またはリチウムとアルミニウムの合金箔を用いてもよい。

［０４８４］

なお、コイン型の二次電池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。

［０４８５］

正極缶３０１、負極缶３０２には、電解質に対して耐食性のあるニッケル、アルミニウム、チタン等の金属、又はこれらの合金、及びこれらと他の金属との合金（例えばステンレス鋼等）を用いることができる。また、電解質などによる腐食を防ぐため、ニッケル及びアルミニウム等を被覆することが好ましい。正極缶３０１は正極３０４と、負極缶３０２は負極３０７とそれぞれ電気的に接続する。

［０４８６］

これら負極３０７、正極３０４及びセパレータ３１０を電解液に浸し、図２０Ｃに示すように、正極缶３０１を下にして正極３０４、セパレータ３１０、負極３０７、負極缶３０２をこの順で積層し、正極缶３０１と負極缶３０２とをガスケット３０３を介して圧着してコイン形の二次電池３００を製造する。

［０４８７］

上記の構成を有することで、高容量、且つ、放電容量が高く、且つ、サイクル特性に優れたコイン型の二次電池３００とすることができる。なお、負極３０７、正極３０４の間に固体電解質を有する二次電池とする場合にはセパレータ３１０を不要とすることもできる。

［０４８８］

［円筒型二次電池］

円筒型の二次電池の例について図２１Ａを参照して説明する。円筒型の二次電池６１６は、図２１Ａ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。

［０４８９］

図２１Ｂは、円筒型の二次電池の断面を模式的に示した図である。図２１Ｂに示す円筒型の二次電池は、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。

［０４９０］

中空円柱状の電池缶６０２の内側には、帯状の正極６０４と負極６０６とがセパレータ６０５を間に挟んで捲回された電池素子が設けられている。図示しないが、電池素子は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には、電解液に対して耐腐食性のあるニッケル、アルミニウム、チタン等の金属、又はこれらの合金、及びこれらと他の金属との合金（例えば、ステンレス鋼等）を用いることができる。また、電解液による腐食を防ぐため、

ニッケル及びアルミニウム等を電池缶６０２に被覆することが好ましい。電池缶６０２の内側において、正極、負極及びセパレータが捲回された電池素子は、対向する一対の絶縁板６０８、６０９により挟まれている。また、電池素子が設けられた電池缶６０２の内部は、非水電解液（図示せず）が注入されている。非水電解液は、コイン型の二次電池と同様のものを用いることができる。

［０４９１］

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２１Ａ乃至図２１Ｄ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、たとえば二次電池の小型化を図ることができる。

［０４９２］

実施の形態１で得られる正極活物質複合体１００α を正極６０４に用いることで、高容量、且つ、放電容量が高く、且つ、サイクル特性に優れた円筒型の二次電池６１６とすることができる。

［０４９３］

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にはアルミニウムなどの金属材料を用いることができ、負極端子６０７に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と電気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との電気的な接続を切断するものである。また、ＰＴＣ素子６１１は温度が上昇した場合に抵抗が増大する熱感抵抗素子であり、抵抗の増大により電流量を制限して異常発熱を防止するものである。ＰＴＣ素子には、チタン酸バリウム（$BaTiO_3$）系半導体セラミックス等を用いることができる。

［０４９４］

図２１Ｃ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を有する。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、電気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に電気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に電気的に接続されている。制御回路６２０として、過充電また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。

［０４９５］

図２１Ｄ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と電気的に接続される。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。

［０４９６］

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。

［０４９７］

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。

［０４９８］

また、図２１Ｄ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を介して電気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、それぞれ電気的に接続される。

［０４９９］

［二次電池の他の構造例］

二次電池の構造例について図２２及び図２３を用いて説明する。

［０５００］

図２２Ａに示す二次電池９１３は、筐体９３０の内部に端子９５１と端子９５２が設けられた捲回体９５０を有する。捲回体９５０は、筐体９３０の内部で電解液中に浸される。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２２Ａ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。

［０５０１］

なお、図２２Ｂに示すように、図２２Ａ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２２Ｂ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。

［０５０２］

筐体９３０ａ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。アンテナが形成される面に樹脂材料を用いることにより、二次電池９１３による電界の遮蔽を抑制できる。なお、筐体９３０ａによる電界の遮蔽が小さければ、筐体９３０ａの内部にアンテナを設けてもよい。筐体９３０ｂ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。

［０５０３］

さらに、捲回体９５０の構造について図２２Ｃに示す。捲回体９５０は、負極９３１と、正極９３２と、セパレータ９３３と、を有する。捲回体９５０は、セパレータ９３３を挟んで負極９３１と、正極９３２が重なり合って積層され、該積層シートを捲回させた捲回体である。なお、負極９３１と、正極９３２と、セパレータ９３３と、の積層を、さらに複数重ねてもよい。

［０５０４］

また、図２３Ａ乃至図２３Ｃ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２３Ａに示す捲回体９５０ａは、負極９３１と、正極９３２と、セパレータ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。

［０５０５］

実施の形態１で得られる正極活物質複合体１００α を正極９３２に用いることで、高容量、且つ、放電容量が高く、且つ、サイクル特性に優れた二次電池９１３とすることができる。

［０５０６］

セパレータ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。

［０５０７］

図２３Ｂに示すように、図２３Ａの負極９３１は端子９５１と電気的に接続される。端子９５１は端子９１１ａと電気的に接続される。また図２３Ａの正極９３２は端子９５２と電気的に接続される。端子９５２は端子９１１ｂと電気的に接続される。

［０５０８］

図２３Ｃに示すように、筐体９３０により捲回体９５０ａ及び電解液が覆われ、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、電池破裂を防止するため、筐体９３０の内部が所定の内圧で開放する弁である。

［０５０９］

図２３Ｂ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、より放電容量の大きい二次電池９１３とすることができる。図２３Ａ及び図２３Ｂに示す二次電池９１３の他の要素は、図２２Ａ乃至図２２Ｃに示す二次電池９１３の記載を参照することができる。

［０５１０］

＜ラミネート型二次電池＞

次に、ラミネート型の二次電池の例について、外観図の一例を図２４Ａ及び図２４Ｂに示す。図２４Ａ及び図２４Ｂは、正極５０３、負極５０６、セパレータ５０７、外装体５０９、正極リード電極５１０及び負極リード電極５１１を有する。

［０５１１］

図２５Ａは正極５０３及び負極５０６の外観図を示す。正極５０３は正極集電体５０１を有し、正極活物質層５０２は正極集電体５０１の表面に形成されている。また、正極５０３は正極集電体５０１が一部露出する領域（以下、タブ領域という）を有する。負極５０６は負極集電体５０４を有し、負極活物質層５０５は負極集電体５０４の表面に形成されている。また、負極５０６は負極集電体５０４が一部露出する領域、すなわちタブ領域を有する。正極及び負極が有するタブ領域の面積及び形状は、図２５Ａに示す例に限られない。

［０５１２］

＜ラミネート型二次電池の作製方法＞

ここで、図２４Ａに外観図を示すラミネート型二次電池の作製方法の一例について、図２５Ａ乃至図２５Ｃを用いて説明する。

［０５１３］

まず、負極５０６、セパレータ５０７及び正極５０３を積層する。図２５Ｂに積層された負極５０６、セパレータ５０７及び正極５０３を示す。ここでは負極を５組、正極を４組使用する例を示す。負極とセパレータと正極からなる積層体とも呼べる。次に、正極５０３のタブ領域同士の接合と、最表面の正極のタブ領域への正極リード電極５１０の接合を行う。接合には、例えば超音波溶接等を用いればよい。同様に、負極５０６のタブ領域同士の接合と、最表面の負極のタブ領域への負極リード電極５１１の接合を行う。

［０５１４］

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

［０５１５］

次に、図２５Ｃに示すように、外装体５０９を破線で示した部分で折り曲げる。その後、外装体５０９の外周部を接合する。接合には例えば熱圧着等を用いればよい。この時、後に電解液を入れることができるように、外装体５０９の一部（または一辺）に接合されない領域（以下、導入口という）を設ける。

［０５１６］

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

［０５１７］

実施の形態１で得られる正極活物質複合体１００α を正極５０３に用いることで、高容量、且つ、放電容量が高く、且つ、サイクル特性に優れた二次電池５００とすることができる。

［０５１８］

［電池パックの例］

アンテナを用いて無線充電が可能な本発明の一態様の二次電池パックの例について、図２６Ａ乃至図２６Ｃを用いて説明する。

［０５１９］

図２６Ａは、二次電池パック５３１の外観を示す図であり、厚さの薄い直方体形状（厚さのある平板形状とも呼べる）である。図２６Ｂは二次電池パック５３１の構成を説明する図である。二次電池パック５３１は、回路基板５４０と、二次電池５１３と、を有する。二次電池５１３には、ラベル５２９が貼られている。回路基板５４０は、シール５１５により固定されている。また、二次電池パック５３１は、アンテナ５１７を有する。

［０５２０］

二次電池５１３の内部は、捲回体を有する構造にしてもよいし、積層体を有する構造にしてもよい。

［０５２１］

二次電池パック５３１において例えば、図２６Ｂに示すように、回路基板５４０上に、制御回路５９０を有する。また、回路基板５４０は、端子５１４と電気的に接続されている。また回路基板５４０は、アンテナ５１７、二次電池５１３の正極リード及び負極リードの一方５５１、正極リード及び負極リードの他方５５２と電気的に接続される。

［０５２２］

あるいは、図２６Ｃに示すように、回路基板５４０上に設けられる回路システム５９０ａと、端子５１４を介して回路基板５４０に電気的に接続される回路システム５９０ｂと、を有してもよい。

［０５２３］

なお、アンテナ５１７はコイル状に限定されず、例えば線状、板状であると好ましい。また、平面アンテナ、開口面アンテナ、進行波アンテナ、ＥＨアンテナ、磁界アンテナ、誘電体アンテナ等のアンテナを用いると好ましい。又は、アンテナ５１７は、平板状の導体を用いると好ましい。この平板状の導体は、電界結合用の導体の一つとして機能することができる。つまり、コンデンサの有する２つの導体のうちの一つの導体として、アンテナ５１７を機能させることができる。これにより、電磁界、磁界だけでなく、電界で電力のやり取りを行うこともできる。

［０５２４］

二次電池パック５３１は、アンテナ５１７と、二次電池５１３との間に層５１９を有する。層５１９は、例えば二次電池５１３による電磁界を遮蔽することができる機能を有する。層５１９としては、例えば磁性体を用いることができる。

［０５２５］

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。

［０５２６］

（実施の形態６）

本実施の形態では、実施の形態１で得られる正極活物質複合体１００α を用いて全固体電池を作製する例を示す。

［０５２７］

図２７Ａに示すように、本発明の一態様の二次電池４００は、正極４１０、固体電解質層４２０及び負極４３０を有する。

［０５２８］

正極４１０は正極集電体４１３及び正極活物質層４１４を有する。正極活物質層４１４は正極活物質４１１及び固体電解質４２１を有する。正極活物質４１１には、実施の形態１で得られる正極活物質複合体１００α を用いている。また正極活物質層４１４は、導電助剤及びバインダを有していてもよい。

［０５２９］

固体電解質層４２０は固体電解質４２１を有する。固体電解質層４２０は、正極４１０と負極４３０の間に位置し、正極活物質４１１及び負極活物質４３１のいずれも有さない領域である。

［０５３０］

負極４３０は負極集電体４３３及び負極活物質層４３４を有する。負極活物質層４３４は負極活物質４３１及び固体電解質４２１を有する。また負極活物質層４３４は、導電助剤及びバインダを有していてもよい。なお、負極活物質４３１として金属リチウムを用いる場合は粒子にする必要がないため、図２７Ｂのように、固体電解質４２１を有さない負極４３０とすることができる。負極４３０に金属リチウムを用いると、二次電池４００のエネルギー密度を向上させることができ好ましい。

［０５３１］

固体電解質層４２０が有する固体電解質４２１としては、例えば硫化物系固体電解質、酸化物系固体電解質、ハロゲン化物系固体電解質等を用いることができる。

［０５３２］

硫化物系固体電解質には、チオリシコン系（$Li_{10}GeP_2S_{12}$、$Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$等）、硫化物ガラス（$70Li_2S\cdot30P_2S_5$、$30Li_2S\cdot26B_2S_3\cdot44LiI$、$63Li_2S\cdot36SiS_2\cdot1Li_3PO_4$、$57Li_2S\cdot38SiS_2\cdot5Li_4SiO_4$、$50Li_2S\cdot50GeS_2$等）、硫化物結晶化ガラス（$Li_7P_3S_{11}$、$Li_{3.25}P_{0.95}S_4$等）が含まれる。硫化物系固体電解質は、高い伝導度を有する材料がある、低い温度で合成可能、また比較的やわらかいため充放電を経ても導電経路が保たれやすい等の利点がある。

［０５３３］

酸化物系固体電解質には、ペロブスカイト型結晶構造を有する材料（$La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$等）、ＮＡＳＩＣＯＮ型結晶構造を有する材料（$Li_{1-Y}Al_YTi_{2-Y}(PO_4)_3$等）、ガーネット型結晶

構造を有する材料（$Li_7La_3Zr_2O_{12}$等）、ＬＩＳＩＣＯＮ型結晶構造を有する材料（$Li_{14}ZnGe_4O_{16}$等）、ＬＬＺＯ（$Li_7La_3Zr_2O_{12}$）、酸化物ガラス（Li_3PO_4－Li_4SiO_4、５０Li_4SiO_4・５０Li_3BO_3等）、酸化物結晶化ガラス（$Li_{1.07}Al_{0.69}Ti_{1.46}(PO_4)_3$、$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$等）が含まれる。酸化物系固体電解質は、大気中で安定であるといった利点がある。

［０５３４］

ハロゲン化物系固体電解質には、$LiAlCl_4$、Li_3InBr_6、ＬｉＦ、ＬｉＣｌ、ＬｉＢｒ、ＬｉＩ等が含まれる。また、これらハロゲン化物系固体電解質を、ポーラス酸化アルミニウムまたはポーラスシリカの細孔に充填したコンポジット材料も固体電解質として用いることができる。

［０５３５］

また、異なる固体電解質を混合して用いてもよい。

［０５３６］

中でも、ＮＡＳＩＣＯＮ型結晶構造を有する$Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$（$0<x<1$）（以下、ＬＡＴＰ）は、アルミニウムとチタンという、本発明の一態様の二次電池４００に用いる正極活物質が有してもよい元素を含むため、サイクル特性の向上について相乗効果が期待でき好ましい。また、工程の削減による生産性の向上も期待できる。なお本明細書等において、ＮＡＳＩＣＯＮ型結晶構造とは、$M_2(XO_4)_3$（Ｍ：遷移金属、Ｘ：Ｓ、Ｐ、Ａｓ、Ｍｏ、Ｗ等）で表される化合物であり、MO_6八面体とXO_4四面体が頂点を共有して３次元的に配列した構造を有するものをいう。

［０５３７］

〔外装体と二次電池の形状〕

本発明の一態様の二次電池４００の外装体には、様々な材料及び形状のものを用いることができるが、正極、固体電解質層及び負極を加圧する機能を有することが好ましい。

［０５３８］

例えば図２８は、全固体電池の材料を評価するセルの一例である。

［０５３９］

図２８Ａは評価セルの断面模式図であり、評価セルは、下部部材７６１と、上部部材７６２と、それらを固定する固定ねじまたは蝶ナット７６４を有し、押さえ込みねじ７６３を回転させることで電極用プレート７５３を押して評価材料を固定している。ステンレス材料で構成された下部部材７６１と、上部部材７６２との間には絶縁体７６６が設けられている。また上部部材７６２と、押さえ込みねじ７６３の間には密閉するためのＯリング７６５が設けられている。

［０５４０］

評価材料は、電極用プレート７５１に載せられ、周りを絶縁管７５２で囲み、上方から電極用プレート７５３で押されている状態となっている。この評価材料周辺を拡大した斜視図が図２８Ｂである。

［０５４１］

評価材料としては、正極７５０ａ、固体電解質層７５０ｂ、負極７５０ｃの積層の例を示しており、断面図を図２８Ｃに示す。なお、図２８Ａ乃至図２８Ｃにおいて同じ箇所には同じ符号を用いる。

［０５４２］

正極７５０ａと電気的に接続される電極用プレート７５１及び下部部材７６１は、正極端子に相当するということができる。負極７５０ｃと電気的に接続される電極用プレート７５３及び上部部材７６２は、負極端子に相当するということができる。電極用プレート７５１及び電極用プレート７５

３を介して評価材料に押圧をかけながら電気抵抗などを測定することができる。

［０５４３］

また、本発明の一態様の二次電池の外装体には、気密性に優れたパッケージを使用することが好ましい。例えばセラミックパッケージまたは樹脂パッケージを用いることができる。また、外装体を封止する際には、外気を遮断し、密閉した雰囲気下、例えばグローブボックス内で行うことが好ましい。

［０５４４］

図２９Ａに、図２８と異なる外装体及び形状を有する本発明の一態様の二次電池の斜視図を示す。図２９Ａの二次電池は、外部電極７７１、７７２を有し、複数のパッケージ部材を有する外装体で封止されている。

［０５４５］

図２９Ａ中の一点破線で切断した断面の一例を図２９Ｂに示す。正極７５０ａ、固体電解質層７５０ｂ及び負極７５０ｃを有する積層体は、平板に電極層７７３ａが設けられたパッケージ部材７７０ａと、枠状のパッケージ部材７７０ｂと、平板に電極層７７３ｂが設けられたパッケージ部材７７０ｃと、で囲まれて封止された構造となっている。パッケージ部材７７０ａ、７７０ｂ、７７０ｃには、絶縁材料、例えば樹脂材料及びセラミックスを用いることができる。

［０５４６］

外部電極７７１は、電極層７７３ａを介して正極７５０ａと電気的に接続され、正極端子として機能する。また、外部電極７７２は、電極層７７３ｂを介して負極７５０ｃと電気的に接続され、負極端子として機能する。

［０５４７］

実施の形態１で得られる正極活物質複合体１００α を用いることで、高エネルギー密度かつ良好な出力特性をもつ全固体二次電池を実現することができる。

［０５４８］

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。

［０５４９］

（実施の形態７）

本実施の形態では、円筒型の二次電池である図２１Ｄとは異なる例である。図３０Ｃを用いて電気自動車（ＥＶ）等の車両に適用する例を示す。

［０５５０］

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１３１１が設置されている。第２のバッテリ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１３１１は高出力できればよく、大容量はそれほど必要とされず、第２のバッテリ１３１１の容量は第１のバッテリ１３０１ａ、１３０１ｂと比較して小さい。

［０５５１］

第１のバッテリ１３０１ａの内部構造は、図２２Ａまたは図２３Ｃに示した捲回型であってもよい。また、第１のバッテリ１３０１ａは、実施の形態５の全固体電池を用いてもよい。第１のバッテリ１３０１ａに実施の形態５の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。

［０５５２］

本実施の形態では、第１のバッテリ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。

［０５５３］

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またはサーキットブレーカを有しており、第１のバッテリ１３０１ａに設けられる。

［０５５４］

また、第１のバッテリ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、ヒーター１３０８、デフォッガ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１３０１ａがリアモータ１３１７を回転させることに使用される。

［０５５５］

また、第２のバッテリ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。

［０５５６］

また、第１のバッテリ１３０１ａについて、図３０Ａを用いて説明する。

［０５５７］

図３０Ａ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)から振動また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に電気的に接続されている。またもう一方の電極は配線１４２２によって制御回路部１３２０に電気的に接続されている。

［０５５８］

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。

［０５５９］

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、または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、ａ－ｂ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、ａ－ｂ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。また、ＣＡＣ－ＯＳとは、例えば、金属酸化物を構成する元素が、０．５ｎｍ以上１０ｎｍ以下、好ましくは、１ｎｍ以上３ｎｍ以下、またはその近傍のサイズで偏在した材料の一構成である。なお、以下では、金属酸化物において、一つまたは複数の金属元素が偏在し、該金属元素を有する領域が、０．５ｎｍ以上１０ｎｍ以下、好ましくは、１ｎｍ以上３ｎｍ以下、またはその近傍のサイズで混合した状態をモザイク状、またはパッチ状ともいう。

［０５６０］

また、図３０Ａに示す電池パック１４１５のブロック図の一例を図３０Ｂに示す。

［０５６１］

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。

［０５６２］

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て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。またＯＳトランジスタは、Ｓｉトランジスタと同様の製造装置を用いて作製することが可能であるため、低コストで作製可

能である。即ち、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る。制御回路部１３２０の占有体積を小さくすることができるため、小型化が可能となる。

［０５６３］

第１のバッテリ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１３１１は１４Ｖ系（低電圧系）の車載機器に電力を供給する。

［０５６４］

本実施の形態では、第１のバッテリ１３０１ａと第２のバッテリ１３１１の両方にリチウムイオン二次電池を用いる一例を示す。第２のバッテリ１３１１は鉛蓄電池、全固体電池、または電気二重層キャパシタを用いてもよい。例えば、実施の形態５の全固体電池を用いてもよい。第２のバッテリ１３１１に実施の形態５の全固体電池を用いることで高容量とすることができ、小型化、軽量化することができる。

［０５６５］

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１３１１に充電される。また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１３０１ａに充電される。また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１３０１ａ、１３０１ｂが急速充電可能であることが望ましい。

［０５６６］

バッテリーコントローラ１３０２は第１のバッテリ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。

［０５６７］

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または充電器の接続ケーブルは、バッテリーコントローラ１３０２に電気的に接続される。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１３０１ａ、１３０１ｂを充電することが好ましい。また、接続ケーブルまた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またはＧＰＵを用いる。

［０５６８］

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。

［０５６９］

急速充電を行う場合、短時間での充電を行うためには、高電圧での充電に耐えうる二次電池が望まれている。

［０５７０］

また、上述した本実施の形態の二次電池は、実施の形態１で得られる正極活物質複合体１００α を用いている。さらに、導電助剤としてグラフェンを用い、電極層を厚くして担持量を高くしても容量低下を抑え、高容量を維持することが相乗効果として大幅に電気特性が向上された二次電池を実現できる。特に車両に用いる二次電池に有効であり、車両全重量に対する二次電池の重量の割合を増加させることなく、航続距離が長い、具体的には一充電走行距離が５００ｋｍ以上の車両を提供することができる。

［０５７１］

特に上述した本実施の形態の二次電池は、実施の形態１で説明した正極活物質複合体１００α を用いることで二次電池の動作電圧を高くすることができ、充電電圧の増加に伴い、使用できる容量を増加させることができる。また、実施の形態１で説明した正極活物質複合体１００α を正極に用いることでサイクル特性に優れた車両用の二次電池を提供することができる。

［０５７２］

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。

［０５７３］

また、先の実施の形態で示し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。本発明の一態様の二次電池は高容量の二次電池とすることができる。そのため本発明の一態様の二次電池は、小型化、軽量化に適しており、輸送用車両に好適に用いることができる。

［０５７４］

図３１Ａ乃至図３１Ｄ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３１Ａ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。または、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、実施の形態４で示した二次電池の一例を一箇所または複数個所に設置する。図３１Ａに示す自動車２００１は、電池パック２２００を有し、電池パックは、複数の二次電池を接続させた二次電池モジュールを有する。さらに二次電池モジュールに電気的に接続する充電制御装置を有すると好ましい。

［０５７５］

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または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）また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ってもよい。例えば、プラグイン技術によって、外部からの電力供給により自動車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。

［０５７６］

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、道路また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、電磁誘導方式または磁界共鳴方式を用いることができる。

［０５７７］

図３１Ｂ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の二次電池モジュールは、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３１Ａと同様な機能を備えているので説明は省略する。

［０５７８］

図３１Ｃ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の二次電池モジュールは、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。実施の形態１で説明した正極活物質複合体１００αを正極用いた二次電池を用いることで、レート特性及び充放電サイクル特性の良好な二次電池を製造することができ、輸送車両２００３の高性能化及び長寿命化に寄与することができる。また、電池パック２２０２の二次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３１Ａと同様な機能を備えているので説明は省略する。

［０５７９］

図３１Ｄ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３１Ｄ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二次電池モジュールを構成し、二次電池モジュールと充電制御装置とを含む電池パック２２０３を有している。

［０５８０］

航空機２００４の二次電池モジュールは、例えば４Ｖの二次電池を８個直列に接続した３２Ｖの最大電圧とする。電池パック２２０３の二次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３１Ａと同様な機能を備えているので説明は省略する。

［０５８１］

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。

［０５８２］

（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建築物に実装する例について図３２Ａ及び図３２Ｂを用いて説明する。

［０５８３］

図３２Ａに示す住宅は、本発明の一態様である二次電池を有する蓄電装置２６１２と、ソーラーパネル２６１０を有する。蓄電装置２６１２は、ソーラーパネル２６１０と配線２６１１等を介して電気

的に接続されている。また蓄電装置２６１２と地上設置型の充電装置２６０４が電気的に接続されていてもよい。ソーラーパネル２６１０で得た電力は、蓄電装置２６１２に充電することができる。また蓄電装置２６１２に蓄えられた電力は、充電装置２６０４を介して車両２６０３が有する二次電池に充電することができる。蓄電装置２６１２は、床下空間部に設置されることが好ましい。床下空間部に設置することにより、床上の空間を有効的に利用することができる。あるいは、蓄電装置２６１２は床上に設置されてもよい。

［０５８４］

蓄電装置２６１２に蓄えられた電力は、住宅内の他の電子機器にも電力を供給することができる。よって、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時でも、本発明の一態様に係る蓄電装置２６１２を無停電電源として用いることで、電子機器の利用が可能となる。

［０５８５］

図３２Ｂに、本発明の一態様に係る蓄電装置の一例を示す。図３２Ｂに示すように、建物７９９の床下空間部７９６には、本発明の一態様に係る蓄電装置７９１が設置されている。また、蓄電装置７９１に制御回路を設けてもよく、実施の形態１で得られる正極活物質複合体１００αを正極に用いた二次電池を蓄電装置７９１に用いることで長寿命な蓄電装置７９１とすることができる。

［０５８６］

蓄電装置７９１には、制御装置７９０が設置されており、制御装置７９０は、配線によって、分電盤７０３と、蓄電コントローラ７０５（制御装置ともいう）と、表示器７０６と、ルータ７０９と、に電気的に接続されている。

［０５８７］

商業用電源７０１から、引込線取付部７１０を介して、電力が分電盤７０３に送られる。また、分電盤７０３には、蓄電装置７９１と、商業用電源７０１と、から電力が送られ、分電盤７０３は、送られた電力を、コンセント（図示せず）を介して、一般負荷７０７及び蓄電系負荷７０８に供給する。

［０５８８］

一般負荷７０７は、例えば、テレビ及びパーソナルコンピュータなどの電子機器であり、蓄電系負荷７０８は、例えば、電子レンジ、冷蔵庫、空調機などの電子機器である。

［０５８９］

蓄電コントローラ７０５は、計測部７１１と、予測部７１２と、計画部７１３と、を有する。計測部７１１は、一日（例えば、０時から２４時）の間に、一般負荷７０７、蓄電系負荷７０８で消費された電力量を計測する機能を有する。また、計測部７１１は、蓄電装置７９１の電力量と、商業用電源７０１から供給された電力量と、を計測する機能を有していてもよい。また、予測部７１２は、一日の間に一般負荷７０７及び蓄電系負荷７０８で消費された電力量に基づいて、次の一日の間に一般負荷７０７及び蓄電系負荷７０８で消費される需要電力量を予測する機能を有する。また、計画部７１３は、予測部７１２が予測した需要電力量に基づいて、蓄電装置７９１の充放電の計画を立てる機能を有する。

［０５９０］

計測部７１１によって計測された一般負荷７０７及び蓄電系負荷７０８で消費された電力量は、表示器７０６によって確認することができる。また、ルータ７０９を介して、テレビ及びパーソナルコンピュータなどの電子機器において、確認することもできる。さらに、ルータ７０９を介して、スマートフォン及びタブレットなどの携帯電子端末によっても確認することができる。また、表示器７０

６、電子機器、携帯電子端末によって、予測部７１２が予測した時間帯ごと（または一時間ごと）の需要電力量なども確認することができる。

［０５９１］

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。

［０５９２］

（実施の形態９）

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蓄電装置を搭載する例を示す。

［０５９３］

また、図３３Ａは、本発明の一態様の蓄電装置を用いた電動自転車の一例である。図３３Ａに示す電動自転車８７００に、本発明の一態様の蓄電装置を適用することができる。本発明の一態様の蓄電装置は例えば、複数の蓄電池と、保護回路と、を有する。

［０５９４］

電動自転車８７００は、蓄電装置８７０２を備える。蓄電装置８７０２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８７０２は、持ち運びができ、図３３Ｂ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８７０２は、本発明の一態様の蓄電装置が有する蓄電池８７０１が複数内蔵されており、そのバッテリ残量などを表示部８７０３で表示できるようにしている。また蓄電装置８７０２は、実施の形態６に一例を示した二次電池の充電制御または異常検知が可能な制御回路８７０４を有する。制御回路８７０４は、蓄電池８７０１の正極及び負極と電気的に接続されている。また、制御回路８７０４に図３０Ａ及び図３０Ｂで示した小型の固体二次電池を設けてもよい。また、実施の形態１で得られる正極活物質複合体１００αを正極に用いた二次電池と組み合わせることで安全性についての相乗効果が得られる。実施の形態１で得られる正極活物質複合体１００αを正極に用いた二次電池及び制御回路８７０４は、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。

［０５９５］

また、図３３Ｃは、本発明の一態様の蓄電装置を用いた二輪車の一例である。図３３Ｃに示すスクータ８６００は、蓄電装置８６０２、サイドミラー８６０１、方向指示灯８６０３を備える。蓄電装置８６０２は、方向指示灯８６０３に電気を供給することができる。また、実施の形態１で得られる正極活物質複合体１００αを正極に用いた二次電池を複数収納された蓄電装置８６０２は高容量とすることができ、小型化に寄与することができる。

［０５９６］

また、図３３Ｃに示すスクータ８６００は、座席下収納８６０４に、蓄電装置８６０２を収納することができる。蓄電装置８６０２は、座席下収納８６０４が小型であっても、座席下収納８６０４に収納することができる。

［０５９７］

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。

［０５９８］

（実施の形態１０）

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。

［０５９９］

図３４Ａ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。実施の形態１で説明した正極活物質複合体１００αを正極に用いた二次電池２１０７を備えることで高容量とすることができ、筐体の小型化に伴う省スペース化に対応できる構成を実現することができる。

［０６００］

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。

［０６０１］

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。

［０６０２］

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。

［０６０３］

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。

［０６０４］

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。

［０６０５］

図３４Ｂは複数のロータ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。実施の形態１で得られる正極活物質複合体１００αを正極に用いた二次電池は高エネルギー密度であり、安全性が高いため、長期間に渡って長時間の安全な使用ができ、無人航空機２３００に搭載する二次電池として好適である。

［０６０６］

図３４Ｃは、ロボットの一例を示している。図３４Ｃ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。

［０６０７］

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、マイクロフォン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。

［０６０８］

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は取り外しの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。

［０６０９］

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。

［０６１０］

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、半導体装置または電子部品を備える。実施の形態１で得られる正極活物質複合体１００α を正極に用いた二次電池は高エネルギー密度であり、安全性が高いため、長期間に渡って長時間の安全な使用ができ、ロボット６４００に搭載する二次電池６４０９として好適である。

［０６１１］

図３４Ｄ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。

［０６１２］

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、家具また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、半導体装置または電子部品を備える。実施の形態１で得られる正極活物質複合体１００α を正極に用いた二次電池は高エネルギー密度であり、安全性が高いため、長期間に渡って長時間の安全な使用ができ、掃除ロボット６３００に搭載する二次電池６３０６として好適である。

［０６１３］

図３５Ａは、ウェアラブルデバイスの例を示している。ウェアラブルデバイスは、電源として二次電池を用いる。また、使用者が生活または屋外で使用する場合において、防沫性能、耐水性能または防塵性能を高めるため、接続するコネクタ部分が露出している有線による充電だけでなく、無線充電も行えるウェアラブルデバイスが望まれている。

［０６１４］

例えば、図３５Ａに示すような眼鏡型デバイス４０００に本発明の一態様である二次電池を搭載す

ることができる。眼鏡型デバイス４０００は、フレーム４０００ａと、表示部４０００ｂを有する。湾曲を有するフレーム４０００ａのテンプル部に二次電池を搭載することで、軽量であり、且つ、重量バランスがよく継続使用時間の長い眼鏡型デバイス４０００とすることができる。実施の形態１で得られる正極活物質複合体１００αを正極に用いた二次電池は高エネルギー密度であり、筐体の小型化に伴う省スペース化に対応できる構成を実現することができる。

［０６１５］

また、ヘッドセット型デバイス４００１に本発明の一態様である二次電池を搭載することができる。ヘッドセット型デバイス４００１は、少なくともマイク部４００１ａと、フレキシブルパイプ４００１ｂと、イヤフォン部４００１ｃを有する。フレキシブルパイプ４００１ｂ内またはイヤフォン部４００１ｃ内に二次電池を設けることができる。実施の形態１で得られる正極活物質複合体１００αを正極に用いた二次電池は高エネルギー密度であり、筐体の小型化に伴う省スペース化に対応できる構成を実現することができる。

［０６１６］

また、身体に直接取り付け可能なデバイス４００２に本発明の一態様である二次電池を搭載することができる。デバイス４００２の薄型の筐体４００２ａの中に、二次電池４００２ｂを設けることができる。実施の形態１で得られる正極活物質複合体１００α を正極に用いた二次電池は高エネルギー密度であり、筐体の小型化に伴う省スペース化に対応できる構成を実現することができる。

［０６１７］

また、衣服に取り付け可能なデバイス４００３に本発明の一態様である二次電池を搭載することができる。デバイス４００３の薄型の筐体４００３ａの中に、二次電池４００３ｂを設けることができる。実施の形態１で得られる正極活物質複合体１００α を正極に用いた二次電池は高エネルギー密度であり、筐体の小型化に伴う省スペース化に対応できる構成を実現することができる。

［０６１８］

また、ベルト型デバイス４００６に本発明の一態様である二次電池を搭載することができる。ベルト型デバイス４００６は、ベルト部４００６ａ及びワイヤレス給電受電部４００６ｂを有し、ベルト部４００６ａの内部領域に、二次電池を搭載することができる。実施の形態１で得られる正極活物質複合体１００α を正極に用いた二次電池は高エネルギー密度であり、筐体の小型化に伴う省スペース化に対応できる構成を実現することができる。

［０６１９］

また、腕時計型デバイス４００５に本発明の一態様である二次電池を搭載することができる。腕時計型デバイス４００５は表示部４００５ａ及びベルト部４００５ｂを有し、表示部４００５ａまたはベルト部４００５ｂに、二次電池を設けることができる。実施の形態１で得られる正極活物質複合体１００α を正極に用いた二次電池は高エネルギー密度であり、筐体の小型化に伴う省スペース化に対応できる構成を実現することができる。

［０６２０］

表示部４００５ａには、時刻だけでなく、メール及び電話の着信等、様々な情報を表示することができる。

［０６２１］

また、腕時計型デバイス４００５は、腕に直接巻きつけるタイプのウェアラブルデバイスであるため、使用者の脈拍、血圧等を測定するセンサを搭載してもよい。使用者の運動量及び健康に関するデータ

を蓄積し、健康を管理することができる。

［０６２２］

図３５Ｂに腕から取り外した腕時計型デバイス４００５の斜視図を示す。

［０６２３］

また、側面図を図３５Ｃに示す。図３５Ｃには、内部領域に二次電池９１３を内蔵している様子を示している。二次電池９１３は実施の形態４に示した二次電池である。二次電池９１３は表示部４００５ａと重なる位置に設けられており、高密度、且つ、高容量とすることができ、小型、且つ、軽量である。

［０６２４］

腕時計型デバイス４００５においては、小型、且つ、軽量であることが求められるため、実施の形態１で得られる正極活物質複合体１００α を二次電池９１３の正極に用いることで、高エネルギー密度、且つ、小型の二次電池９１３とすることができる。

［０６２５］

図３５Ｄはワイヤレスイヤホンの例を示している。ここでは一対の本体４１００ａ及び本体４１００ｂを有するワイヤレスイヤホンを図示するが、必ずしも一対でなくてもよい。

［０６２６］

本体４１００ａ及び４１００ｂは、ドライバユニット４１０１、アンテナ４１０２、二次電池４１０３を有する。表示部４１０４を有していてもよい。また無線用ＩＣ等の回路が載った基板、充電用端子等を有することが好ましい。またマイクを有していてもよい。

［０６２７］

ケース４１１０は、二次電池４１１１を有する。また無線用ＩＣ、充電制御ＩＣ等の回路が載った基板、充電用端子を有することが好ましい。また表示部、ボタン等を有していてもよい。

［０６２８］

本体４１００ａ及び４１００ｂは、スマートフォン等の他の電子機器と無線で通信することができる。これにより他の電子機器から送られた音データ等を本体４１００ａ及び４１００ｂで再生することができる。また本体４１００ａ及び４１００ｂがマイクを有すれば、マイクで取得した音を他の電子機器に送り、該電子機器により処理をした後の音データ再び本体４１００ａ及び４１００ｂに送って再生することができる。これにより、たとえば翻訳機として用いることもできる。

［０６２９］

またケース４１１０が有する二次電池４１１１から、本体４１００ａが有する二次電池４１０３に充電を行うことができる。二次電池４１１１及び二次電池４１０３としては先の実施の形態のコイン型二次電池、円筒形二次電池等を用いることができる。実施の形態１で得られる正極活物質複合体１００α を正極に用いた二次電池は高エネルギー密度であり、二次電池４１０３及び二次電池４１１１に用いることで、ワイヤレスイヤホンの小型化に伴う省スペース化に対応できる構成を実現することができる。

［０６３０］

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて実施することが可能である。

［実施例１］

［０６３１］

本実施例では、各サンプルの特性を測定した。サンプルは次のとおりに作製した。

［０６３２］

＜サンプルＡ及びＢの作製＞

第１の正極活物質１００ｘ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、以下「Ｃ－１０Ｎ」と記す）を用意した。第２の正極活物質１００ｙとして、市販のリン酸鉄リチウム（ＭＴＩ社製、ＥＱ－Ｌｉｂ－ＬＦＰＯ（ＫＪ－２）、以下「ＬＦＰ」と記す）を用意した。

［０６３３］

正極活物質複合体１００αとして、上述のＣ－１０Ｎ：ＬＦＰが８０：２０（重量比）を満たすサンプルＡ、Ｃ－１０Ｎ：ＬＦＰが９０：１０（重量比）を満たすサンプルＢを作製した。混合条件は、後述する固練りとした。以下にサンプルＡ及びＢの条件をまとめて示す。

［０６３４］

［表１］

	第1の正極活物質	第2の正極活物質	第1の正極活物質:第2の正極活物質（重量比）
サンプルA	C-10N	LFP	80:20
サンプルB			90:10

［０６３５］

＜正極Ａ及びＢの作製＞

正極活物質として上記のサンプルＡ及びＢを用意し、導電材としてアセチレンブラック（ＡＢ）を用意し、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）を用意した。ＰＶＤＦはあらかじめＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）に対して重量比で５％の割合で溶解したものを用意した。次に、それぞれの正極活物質を用いて、正極活物質：ＡＢ：ＰＶＤＦ＝９５：３：２（重量比）で混合してスラリーを作製し、固練りを実施した。

［０６３６］

＜固練り工程＞

具体的な固練り工程について説明する。まずＮＭＰに溶解したＰＶＤＦと、ＡＢとを混錬装置で撹拌条件２０００ｒｐｍ、３分として混錬して混合物Ａを形成した。その後、サンプルＡを混合物Ａに追加して、混錬装置で撹拌条件２０００ｒｐｍ、３分として混錬して混合物Ｂを形成した。さらにＮＭＰに溶解したＰＶＤＦと、ＮＭＰとを混合物Ｂに追加して、混錬装置で撹拌条件２０００ｒｐｍ、３分として混錬して混合物Ｃを形成した。なお、上記ＮＭＰは混合物Ｃの粘度が適切になるように加えた。このような固練りを経てスラリーＡを得た。またサンプルＡに代えてサンプルＢを用いて、スラリーＢを得た。

［０６３７］

スラリーＡをアルミニウムの正極集電体に塗工し、８０℃、１時間乾燥してＮＭＰを揮発させた。その後、線圧が２１０ｋＮ／ｍとなる条件でプレスして正極Ａを完成させた。スラリーＢも同様にアルミニウムの正極集電体に塗工して、８０℃、１時間乾燥してＮＭＰを揮発させた。その後、線圧が２１０ｋＮ／ｍとなる条件でプレスして正極Ｂを完成させた。なお、正極Ａ及び正極Ｂにおける正極活物質担持量はともに約２１ｍｇ／ｃｍ^{2}であった。

［０６３８］

＜コインセルＡ及びＢの作製＞

上記で作製した正極Ａと、リチウム金属箔と、電解液と、セパレータと、正極缶と、負極缶を用いて、コインセルＡ（ＣＲ２０３２タイプ、直径２０ｍｍ高さ３．２ｍｍ）を作製した。同様に正極Ｂと、リチウム金属箔と、セパレータと、電解液と、正極缶と、負極缶を用いて、コインセルＢ（ＣＲ２０３２タイプ、直径２０ｍｍ高さ３．２ｍｍ）を作製した。

［０６３９］

電解液としては、エチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）をＥＣ：ＤＥＣ＝３：７（体積比）で混合した混合溶媒を用い、電解液が有するリチウム塩には、六フッ化リン酸リチウム（$LiPF_6$）を用いた。リチウム塩は混合溶媒に対して１ｍｏｌ／Ｌとなるように調整した。セパレータとしてはポリプロピレンを用いた。正極缶及び負極缶としてはステンレス（ＳＵＳ）を用いた。

［０６４０］

＜ＤＳＣ試験＞

ＤＳＣ試験の前処理として、２５℃の恒温器に配置されたコインセルＡ及びＢに対してエージングを実施した。エージングの条件を以下に示す。

＜エージング条件＞

充電：ＣＣＣＶ、０．１Ｃ、４．３Ｖ、０．００５Ｃカットオフ

放電：ＣＣ、０．１Ｃ、２．５Ｖカットオフ

１Ｃに相当する電流量：正極活物質重量あたり２００ｍＡ／ｇ

充電放電繰り返し回数：２回

［０６４１］

本実施例では第１の正極活物質及び第２の正極活物質の合計重量を正極活物質重量とする。

［０６４２］

エージングの後、ＤＳＣを測定した。ＤＳＣ測定時の充電条件を以下に示す。

充電：ＣＣＣＶ、０．１Ｃ、４．６Ｖ、０．００５Ｃカットオフ

［０６４３］

次いで、ＤＳＣを測定するためのサンプルを作製した。まず充電状態のコインセルＡ及びコインセルＢをアルゴン雰囲気のグローブボックス内で解体して正極Ａ及び正極Ｂをそれぞれ取り出し、ＤＭＣで洗浄して電解液を取り除いた。そして、取り出した正極Ａ及び正極Ｂをそれぞれ、３ｍｍφ に打ち抜いた。

［０６４４］

打ち抜いた正極Ａ及び正極Ｂをそれぞれ、ステンレス製の容器に入れた後、電解液を１．５μＬ滴下した。リチウム塩は、コインセルに使用したものと同じ条件で調製した。次に、上記ステンレス容器内の正極の上に、直径２ｍｍの酸化ジルコニウム製ボールを入れた。酸化ジルコニウム製ボールを入れることで、上記の正極が容器の底面から離れてしまうことを抑制する効果がある。その後、上記容器にステンレス製の蓋をして、密封した。

［０６４５］

＜ＤＳＣ測定＞

ＤＳＣ測定にはリガク製高感度示差走査熱量計Ｔｈｅｒｍｏ ｐｌｕｓ ＥＶＯ２ ＤＳＣ８２３１を用いた。測定条件は室温から４００℃の温度範囲、昇温レートを５℃／ｍｉｎとした。

［０６４６］

図３６にＤＳＣ測定のグラフを示す。横軸にはＴｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ（温度）、縦軸にはＨｅａｔＦｌｏｗ（熱流）を示す。なお、ＤＳＣ測定のグラフはバックグラウンド除去処理として、５０℃付近における測定値を起点とし、３９０℃付近における測定値を終点とする直線をベースラインとする補正を行っている。５０℃付近は４５℃以上５５℃以下であり、３９０℃付近は３８５℃以上３９５℃以下である。

［０６４７］

図３６のリファレンス１はＣ－１０Ｎを有する正極（リファレンス１と記す）である。図３６に示すように、４．６Ｖ充電状態の各正極における最大ピークは、サンプルＡを有する正極Ａは２６９．４℃であり、サンプルＢを有する正極Ｂは２６９．７℃であり、Ｃ－１０Ｎを有するリファレンス１は２６９．０℃であった。正極Ａ及び正極Ｂはリファレンス１と最大ピークに相当した温度に差がないが、最大ピークを有する領域の面積が小さくなることが分かった。

［０６４８］

ＤＳＣ測定により、ＬＦＰを加えると熱安定性が向上することがわかった。またＬＦＰの割合が増えるほど、熱安定性が向上することが分かった。

［０６４９］

＜充放電試験＞

コインセルＡ及びＢを新たに用意して、充放電試験を行った。充放電試験におけるコインセルでは正極活物質（つまり正極活物質複合体）の担持量は約７ｍｇ／ｃｍ^{2}とした。充放電測定器として東洋システム社製の充放電計測システム（ＴＯＳＣＡＴ－３０００）を用いた。

［０６５０］

エージングは実施せず、２５℃又は４５℃の恒温器に配置されたコインセルＡ、コインセルＢ、及びＣ－１０Ｎを有するコインセル（リファレンス１と記す）に対して次の条件で充放電試験を行った。充放電試験条件を以下に示す。

充電：ＣＣＣＶ充電、０．５Ｃレート、４．６Ｖ、０．０５Ｃカットオフ

放電：ＣＣ放電、０．５Ｃレート、２．５Ｖカットオフ

１Ｃに相当する電流量：正極活物質重量あたり２００ｍＡ／ｇ

充電放電繰り返し回数：５０回

休止期間：１０分

時間カット：３時間

［０６５１］

休止期間とは、充電終了後、次の放電までに、充電及び放電を実施しない期間である。時間カットとは、充電条件のカットオフ電流まで、所定の時間を経過しても到達しないときに、上記所定の時間で充電を終了する条件のことである。充電条件の４．６Ｖは上限電圧とよび、ＣＶ充電の期間は上限電圧に保持される。また放電条件の２．５Ｖは下限電圧と呼ばれる。

［０６５２］

＜充電容量及び放電容量＞

充放電サイクル試験では充放測定機を用いて電流を測定し、これを充電容量及び放電容量とする。充電および放電の測定において、二次電池に流れる電流は、４端子法で測定する。充電では正極端子から充放電測定機を通って負極端子に電子が流れるため、充電電流とは負極端子から充放電測定機を通って正極端子に流れる。また放電では負極端子から充放電測定器を通って正極端子に電子が流れ

るため、放電電流とは正極端子から充放電測定器を通って負極端子に流れる。充電電流及び放電電流は充放電測定器が有する電流計で測定される。１サイクルの充電において流れた電荷量の積算量が、充電容量に相当する。また１サイクルの放電において流れた電荷量の積算量が、放電容量に相当する。例えば１サイクル目の放電において流れた放電電流の積算量のことを１サイクル目の放電容量と呼ぶことができ、５０サイクル目の放電において流れた放電電流の積算量のことを５０サイクル目の放電容量と呼ぶことができる。放電容量は正極活物質重量当たりに換算され、当該放電容量が高いほど電池特性として望ましい。充電容量も同様に正極活物質重量当たりに換算される。

［０６５３］

＜放電容量維持率＞

ｎサイクル目の放電容量維持率（％）は、（ｎサイクル目の放電容量／１サイクル～ｎサイクル中の放電容量の最大値）×１００で計算した値とした。ｎはゼロを除く自然数であり、本実施例ではｎ＝５０とした。５０サイクル終了時の放電容量維持率が高いほど、充放電を繰り返した後の電池の容量低下が抑制されるため、電池特性として望ましい。

［０６５４］

図３７Ａに２５℃条件下の１サイクル目の充電曲線及び放電曲線（充放電曲線と記す）のグラフを示す。グラフの横軸は容量（ｍＡｈ／ｇ）であり、充電曲線では充電容量を示し、放電曲線では放電容量を示す。グラフの縦軸は電圧（Ｖ）であり、放電電圧及び充電電圧が示される。図３７Ｂに４５℃条件下の１サイクル目の充放電曲線のグラフを示す。

［０６５５］

図３７Ａに２５℃条件下の１サイクル目の充電曲線及び放電曲線（充放電曲線と記す）のグラフを示す。グラフの横軸は容量（ｍＡｈ／ｇ）であり、充電曲線では充電容量を示し、放電曲線では放電容量を示す。グラフの縦軸は電圧（Ｖ）であり、放電電圧及び充電電圧が示される。図３７Ｂに４５℃条件下の１サイクル目の充放電曲線のグラフを示す。

［０６５６］

図３８Ａに２５℃条件下のサイクル試験のグラフを示す。グラフの横軸はサイクル数（回）であり、縦軸は放電容量（ｍＡｈ／ｇ）である。図３８Ｂに４５℃条件下のサイクル試験のグラフを示す。

［０６５７］

これらよりＣ－１０ＮにＬＦＰを加えると放電容量が減少することがわかる。また放電容量の維持率も、Ｃ－１０ＮにＬＦＰを加えるとやや低下することがわかる。

［０６５８］

＜ラミネートセル＞

次に釘差し試験のためのラミネートセルを用意した。

［０６５９］

＜正極の用意＞

ラミネートセルの正極活物質として、上記サンプルＡ及びサンプルＢを改めて用意した。正極Ａ及びＢと同じ条件に従ってラミネートセルの正極を用意した。ただしラミネートセルの正極としては、両面塗工の状態（正極集電体の両面にスラリーを塗工したもの）とした。セルＡのために両面塗工の正極Ａを１６枚、セルＢのために両面塗工の正極Ｂを１７枚用意した。

［０６６０］

＜負極の作製＞

ラミネートセルの負極として、次のとおりに作製した。負極活物質として炭素材料、具体的にはメディアン径（Ｄ５０）が２０．９μｍ、比表面積が１．０１ｍ^2／ｇの球状化天然黒鉛（Ｆｏｒｍｕｌａ ＢＴ　１５２０、Ｓｕｐｅｒｉｏｒ　Ｇｒａｐｈｉｔｅ製）を用意した。比表面積は、ＢＥＴ法で測定された値である。結着剤としてＳＢＲを用意し、増粘剤としてＣＭＣを用意した。導電材として炭素繊維（昭和電工株式会社製、ＶＧＣＦ（登録商標））を用意した。次に、球状化天然黒鉛：ＶＧＣＦ：ＣＭＣ：ＳＢＲ＝９７：１：１：１（重量比）で混合してスラリーを作製した。スラリーの溶媒として水を用いた。当該スラリーを銅の負極集電体に塗工し、その後溶媒を揮発させた。銅の負極集電体の厚みは１８μｍであった。

［０６６１］

その後、上記負極活物質層の密度を高めるため、溶媒揮発後に、ロールプレス機によるプレス処理を行った。プレス処理の条件は、線圧２８ｋＮ／ｍとし、線圧は正極より低くした。

［０６６２］

ラミネートセルの負極としては、両面塗工の状態（負極集電体の両面にスラリーを塗工したもの）と、片面塗工の状態（負極集電体の片面にスラリーを塗工したもの）とした。ラミネートセルＡのために両面塗工の負極を１５枚、片面塗工の負極を２枚用意した。またラミネートセルＢのために両面塗工の負極を１６枚、片面塗工の負極を２枚用意した。本負極は上記正極Ａ又は正極Ｂと交互に配置されて積層体を形成する。片面塗工の負極は、積層体の外側に配置される。

［０６６３］

以上の工程により、負極を得た。

［０６６４］

＜セパレータ、電解液＞

ラミネートセルのセパレータとしてポリプロピレンを用いた。ラミネートセルの電解液として、エチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）をＥＣ：ＤＥＣ＝３：７（体積比）で混合した混合溶媒を用い、電解液が有するリチウム塩には、六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）を用いた。リチウム塩は混合溶媒に対して１ｍｏｌ／Ｌとなるように調整した。

［０６６５］

＜外装体＞

ラミネートセルの外装体として、アルミラミネートフィルムを用いた。アルミラミネートフィルムとは、外装体の内側から順に第１のポリプロピレン（ＰＰと記すことがあり、厚み２２．５μｍ）、第２のポリプロピレン（厚み２２．５μｍ）、アルミニウム箔（厚み４０μｍ）、ナイロン（厚み２５μｍ）を有する。第１のポリプロピレンは片面塗工の負極、具体的には負極集電体と接する領域を有する。またナイロンが外装体の外側に位置する。

［０６６６］

＜釘刺し試験用ラミネートセルの作製＞

上記正極Ａと、上記で作製した負極と、上記電解液と、セパレータと、外装体と、を用いて、ラミネートセルＡを作製した。また、上記正極Ａを正極Ｂに代えて、ラミネートセルＢを作製した。いずれのセルにおいても電解液１５ｍＬを注入した後は、減圧できる脱気シーラを用いて、－６０ｋＰａ設定で減圧してセルの封止を行った。

［０６６７］

ラミネートセルＡ及びＢにおける正極活物質担持量（正極活物質複合体の担持量）はともに約２１ｍ

ｇ／ｃｍ^{2}であった。また負極における負極活物質担持量は約１５ｍｇ／ｃｍ^{2}であった。両面塗工のとき、活物質担持量は集電体の片面にある活物質層当たりの値で示す。いずれのラミネートセルにおいても集電体の一方に塗工された正極の面積は約２１ｃｍ^{2}とし、負極の面積は約２４ｃｍ^{2}とした。ラミネートセルにおいて、負極の面積は正極の面積より大きいと好ましく、１．１倍以上１．３倍以下を満たすとよい。そのため、負極活物質の担持量は正極活物質の担持量（正極活物質複合体の担持量）より低くすると好ましい。

［０６６８］

下表には釘刺し試験用ラミネートセルの作製条件についてまとめて示す。

［０６６９］

［表２］

		ラミネートセルA	ラミネートセルB
正極	活物質複合体	サンプルA C-10N:LFP(8:2)	サンプルB C-10N:LFP(9:1)
	バインダー	PVDF	
	導電助剤	アセチレンブラック	
	担持量(片面当たり)	約21mg/cm^2	
	集電箔材質/厚み	Al(両鏡面)/20μm	
	活物質層厚み(片面当たり平均)	75μm	74μm
	プレス圧条件	210kN/m	
負極	活物質	FormulaBT SLC1520T(球状化天然黒鉛)	
	バインダー、増粘剤	SBR、CMC	
	導電助剤	VGCF	
	担持量(片面当たり)	約15mg/cm^2	
	集電箔材質/厚み	Cu/18μm	
	活物質層厚み(片面当たり平均)	127μm	125μm
	プレス圧条件	28kN/m	
セパレータ	材質/厚み	PP(ポリプロピレン)/25μm	
電解液	主溶媒/添加剤	EC:DEC(3:7)/なし	
	リチウム塩	1M $LiPF_6$	
セル条件	正極枚数	16枚(両面塗工)	17枚(両面塗工)
	負極枚数	15枚(両面塗工)＋外側2枚(片面塗工)	16枚(両面塗工)＋外側2枚(片面塗工)
	外装体	アルミラミネートフィルム (内側から順に、PP22.5μm、PP22.5μm、Al40μm、ナイロン25μm)	
	電解液注液量	15mL	

［０６７０］

＜エージング及び再封止＞

まずラミネートセルＡ及びＢのエージング及び再封止をおこなった。エージング及び再封止の方法を下表に示す。なおエージングのことを、初期充放電又はコンディショニングと呼ぶことがある。下表において１Ｃ＝２００ｍＡ／ｇ（正極活物質重量あたり）とした。下表のステップＡ４が再封止に

対応し、再封止のことをガス抜き再封止と呼ぶ。下表の環境温度は±５℃の誤差を許容する。

［０６７１］

［表３］

	充電／放電	条件
ステップA1	定電流充電	0．01C。環境温度23℃。 終止電圧4．5V、または終止容量15mAh/gの何れかを満たす時点で終了。
ステップA2	定電流充電	0．1C。環境温度23℃。 終止電圧4．5V、または終止容量105mAh/gの何れかを満たす時点で終了。
ステップA3	なし	60℃の恒温槽内に、24時間静置。
ステップA4	なし	グローブボックス内において、セルの一端を開封し、－60kPaの減圧環境下でセルを再封止する。
ステップA5	定電流－定電圧充電	0．1C、4．5V。環境温度23℃。 終止電流0．01C以下、または終止時間10時間の何れかを満たす時点で終了。
ステップA6	定電流放電	0．2C。環境温度23℃。 終止電圧2．5V、または終止時間8時間の何れかを満たす時点で終了。
ステップA7	定電流－定電圧充電	0．2C、4．5V。環境温度23℃。 終止電流0．02C以下、または終止時間8時間の何れかを満たす時点で終了。
ステップA8	定電流放電	0．2C。環境温度23℃。 終止電圧2．5V、または終止時間8時間の何れかを満たす時点で終了。
※ステップA7とステップA8を、計3回繰り返す。		

［０６７２］

＜充電容量測定＞

エージング処理後、表３のステップＡ７に従ってラミネートセルＡ及びＢを充電状態として、充電容量を測定した。充電容量を測定するための充放電測定器として東洋システム社製の充放電計測システム（ＴＯＳＣＡＴ－３０００）を用いた。下表にラミネートセルＡ及びＢの満充電状態の充電容量と、正極活物質重量当たりの充電容量について示す。いずれのラミネートセルも充電容量の設定値を２５００ｍＡｈとしたが、設定値に近い値を示し、充電容量の異常は認められなかった。ＬＦＰの割合が高いと充電容量が低下する傾向が確認された。

［０６７３］

［表４］

		ラミネートセルA	ラミネートセルB
釘差し条件	充電電圧	4.5V	
	充電容量	2887mAh	2936mAh
	正極活物質重量当たりの充電容量	199mAh/g	208mAh/g

［０６７４］

＜釘刺し試験＞

交流インピーダンス測定後、ラミネートセルＡ及びＢは満充電状態のままで釘刺し試験を行った。釘刺し試験には、図６Ａ及び図６Ｂに示したような試験機として、アドバンストセーフティーテスター（エスペック株式会社製）を用い、試験機を２５℃の環境下に設置した。

［０６７５］

釘刺し試験の前に、ラミネートセルＡ及びＢの外装体の温度が約２２℃になったことを確認した。本

実施例では温度センサを釘穴から２ｃｍの距離に配置し、当該温度センサから取得された値を外装体の温度とした。なお温度センサの配置条件を揃えることで外装体での温度勾配を加味した場合であっても、ラミネートセルＡ及びＢ間での外装体の温度の違いはない又は極めて小さいと考える。

［０６７６］

図６Ａ及び図６Ｂの釘１００３として、直径３ｍｍの釘を用いた。釘刺し速度は５ｍｍ／ｓとした。釘刺し量は二次電池の厚み＋５ｍｍとした。これ以外の点については、ＳＡＥ　Ｊ２４６４「電気・ハイブリッド自動車の蓄電システムに関する安全性・乱用試験」の記載に従って釘刺し試験を行った。

［０６７７］

ラミネートセルＡの釘刺し試験の様子を図３９Ａに示し、ラミネートセルＢの釘刺し試験の様子を図３９Ｂに示す。図３９Ａ及び図３９Ｂより、ラミネートセルＡ及びＢでは発火が確認できない、又は少量の発煙が確認されるにとどまったため、非発火と判断した。

［０６７８］

ラミネートセルＡ及びＢは、釘刺し動作の直後の電池温度（温度センサから取得した外装体の温度）は、最高温度となり、それぞれ５１℃、６０℃であった。ＬＦＰの割合が高いと到達最高温度が下がる傾向が確認された。釘刺し試験時に発熱したと考えられる温度は、温度センサから取得した最高値と、２２℃との差（上昇温度 ΔＴと呼ぶ）である。ラミネートセルＡの上昇温度 ΔＴは２９℃、ラミネートセルＢの上昇温度 ΔＴは３８℃であった。つまり釘刺し試験により非発火となるためにはセルの上昇温度 ΔＴが５０℃以下、好ましくは４５℃以下、さらに好ましくは４０℃以下を満たすとよいことがわかった。下表には釘刺し試験の判定及び到達最高温度を示す。

［０６７９］

［表５］

		ラミネートセルA	ラミネートセルB
釘差し試験	判定	発火せず・微発煙	発火せず・微発煙
	到達最高温度(℃)	51℃	60℃

［０６８０］

なおリファレンスであるＣ－１０Ｎを用いたラミネートセルに対して、同じ条件で釘差し試験を行った際、発火した。本実施例により、Ｃ－１０ＮにＬＦＰを混合することで釘差し試験における発火が抑制されると考える。つまりＬＣＯにＬＦＰを加えた二次電池は安全性が向上すると考えられる。ただし、ＬＦＰの割合が増えると充電容量が低下するため、正極活物質全体に対するＬＦＰの割合（ＬＦＰ／Ｃ－１０Ｎ＋ＬＦＰ）は５％以上２５％以下、より好ましくは１０％以上２０％以下、さらに好ましくは１０％程度がよい。

［実施例２］

［０６８１］

本実施例では、新たなサンプルを用意して、その特性を測定した。新たなサンプルは次のとおりに作製した。

［０６８２］

＜Ｍｇ、Ｆ、Ｎｉ、及びＡｌを有するコバルト酸リチウムの作製＞

Ｍｇ、Ｆ、Ｎｉ、及びＡｌを有するコバルト酸リチウムの作製条件について説明する。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、自動ふるい機でふるっておいた。自動ふるい機での処理として例えば、伊藤製作所製の電磁振動式篩

分器ＭＳ－２００を用い、ふるいの目は５３μｍ、タッピングボールを用いる条件で行うことができる。ステップＳ１５の初期加熱として、このコバルト酸リチウムをさやに入れて蓋をし、焼成炉として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）を用いて８５０℃、２時間加熱した。炉内は空気（圧縮空気であり、十分に乾燥されている）を１０Ｌ／分でフローした。炉の差圧計が５Ｐａとなるようにフロー量、具体的には排気口の開口幅を調整し、炉内を陽圧にした。初期加熱後、炉内を冷却する際、２００℃／時間の速度で冷却し、２００℃になるまで上記空気のフローを止めなかった。

［０６８３］

ステップＳ２０の添加元素Ａ源としてＭｇ源及びＦ源を用意した。Ｆ源としてＬｉＦを用意し、Ｍｇ源としてＭｇＦ$_2$を用意した。ＬｉＦ：ＭｇＦ$_2$が１：３（モル比）となるように秤量し、ステップＳ２２として、脱水アセトン中で、５００ｒｐｍの回転速度で２０時間混合した。ステップＳ２３として自動ふるい機でふるい、粒径のそろった添加元素源（Ａ１源）を作製した。

［０６８４］

ステップＳ３１として、Ａ１源のマグネシウムがコバルト酸リチウムのコバルトの１モル％となるように秤量して、Ａ１源と初期加熱後のコバルト酸リチウムとを、ピコボンド（ホソカワミクロン製）を用いて、３０００ｒｐｍの回転速度で１０分撹拌して、混合物９０３を得た（ステップＳ３２）。ピコボンドのロータとしてノビルタを用いた。次のステップＳ３３の前に、混合物９０３は自動ふるい機でふるっておいた。

［０６８５］

ステップＳ３３として、混合物９０３を加熱した。加熱条件は、９００℃及び２０時間とした。加熱の際、混合物９０３をさやに入れ、蓋をした。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、上記加熱温度で加熱した。炉内は酸素を１０Ｌ／分でフローした（Ｏ$_2$フロー）。炉の差圧計が５Ｐａとなるようにフロー量、具体的には排気口の開口幅を調整し、炉内を陽圧にした。初期加熱後、炉内を冷却する際、２００℃／時間の速度で冷却し、２００℃になるまで酸素のフローを止めなかった。このようにして、Ｍｇ、及びＦを有する複合酸化物を得た（ステップＳ３４ａ）。

［０６８６］

ステップＳ４０として、複合酸化物と添加元素源（Ａ２源）を用意した。まずステップＳ４１に従って、ニッケル源として粉砕工程を経た水酸化ニッケルを用意し、アルミニウム源として粉砕工程を経た水酸化アルミニウムを用意し、これらを添加元素源（Ａ２源）とした。粉砕工程として、脱水アセトン中で、水酸化ニッケル及び水酸化アルミニウムをそれぞれ、５００ｒｐｍの回転速度で２０時間混合した。その後、目開き３００μｍのふるいでふるっておいた。

［０６８７］

Ａ２源として、水酸化ニッケルのニッケルがコバルトの０．５モル％となり、水酸化アルミニウムのアルミニウムがコバルトの０．５モル％となるように秤量した。秤量した水酸化ニッケル、水酸化アルミニウム並びにＭｇ、及びＦを有する複合酸化物を、ピコボンド（ホソカワミクロン製）を用いて、３０００ｒｐｍの回転速度で１０分撹拌し、混合物９０４を得た（ステップＳ５２）。ピコボンドのロータとしてノビルタを用いた。次のステップＳ５３の前に、混合物９０４は自動ふるい機でふるっておいた。

［０６８８］

ステップＳ５３として、混合物９０４を加熱した。加熱条件は、８５０℃及び１０時間とした。加熱の際、混合物９０４をさやに入れ、蓋をした。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、上記加熱温度で加熱した。炉内は酸素を１０Ｌ／分でフローした（O_2フロー）。炉の差圧計が５Ｐａとなるようにフロー量、具体的には排気口の開口幅を調整し、炉内を陽圧とした。加熱後、炉内を冷却する際、２００℃／時間の速度で冷却し、２００℃になるまで酸素のフローを止めなかった。

［０６８９］

このようにして、Ｍｇ、Ｆ、Ｎｉ、及びＡｌを有するコバルト酸リチウムを得た（ステップＳ５４）。

［０６９０］

＜サンプルＣ及びＤの作製＞

第１の正極活物質１００ｘとして、Ｍｇ、Ｆ、Ｎｉ、及びＡｌを有するコバルト酸リチウム（ＬＣＯ２１と記す）を用意した。第２の正極活物質１００ｙとして、市販のリン酸鉄リチウム（ＭＴＩ社製、ＥＱ－Ｌｉｂ－ＬＦＰＯ（ＫＪ－２）、以下「ＬＦＰ」と記す）を用意した。

［０６９１］

正極活物質複合体１００αとして、上述のＬＣＯ２１：ＬＦＰが８０：２０（重量比）を満たすサンプルＣ、ＬＣＯ２１：ＬＦＰが９０：１０（重量比）を満たすサンプルＤを作製した。混合条件は、実施例１と同様に固練りとした。以下にサンプルＣ及びＤの条件をまとめて示す。

［０６９２］

［表６］

	第1の正極活物質	第2の正極活物質	第1の正極活物質:第2の正極活物質（重量比）
サンプルC	LCO21	LFP	80:20
サンプルD			90:10

［０６９３］

＜正極Ｃ及びＤの作製＞

正極活物質として上記のサンプルＣ及びＤを用意し、正極Ａ及びＢと同じ条件で正極Ｃ及びＤを作製した。

［０６９４］

＜コインセルＣ及びＤの作製＞

上記で作製した正極Ｃと、リチウム金属箔と、電解液と、セパレータと、正極缶と、負極缶を用いて、コインセルＣ（ＣＲ２０３２タイプ、直径２０ｍｍ高さ３．２ｍｍ）を作製した。同様に正極Ｄと、リチウム金属箔と、セパレータと、電解液と、正極缶と、負極缶を用いて、コインセルＤ（ＣＲ２０３２タイプ、直径２０ｍｍ高さ３．２ｍｍ）を作製した。

［０６９５］

コインセルＣ及びＤの電解液、セパレータ等はコインセルＡ及びＢと同じにした。

［０６９６］

＜ＤＳＣ試験＞

ＤＳＣ試験の前処理として、２５℃の恒温器に配置されたコインセルＣ及びＤに対してエージングを実施した。エージングの条件を以下に示す。

充電：ＣＣＣＶ、０．１Ｃ、４．６Ｖ、０．００５Ｃカットオフ

放電：ＣＣ、０．１Ｃ、２．５Ｖカットオフ

１Ｃに相当する電流量：正極活物質重量あたり２００ｍＡ／ｇ

充電放電繰り返し回数：２回

［０６９７］

エージングの後、ＤＳＣを測定した。ＤＳＣ測定時の充電条件を以下に示す。

充電：ＣＣＣＶ、０．１Ｃ、４．６Ｖ、０．００５Ｃカットオフ

［０６９８］

次いで、ＤＳＣを測定するためのサンプルを作製した。まず充電状態のコインセルＣ及びＤをアルゴン雰囲気のグローブボックス内で解体して正極Ｃ及びＤをそれぞれ取り出し、ＤＭＣで洗浄して電解液を取り除いた。そして、取り出した正極Ｃ及びＤをそれぞれ、３ｍｍφ に打ち抜いた。

［０６９９］

打ち抜いた正極Ｃ及びＤをそれぞれ、ステンレス製の容器に入れた後、電解液を１．５μＬ滴下した。リチウム塩は、コインセルに使用したものと同じ条件で調製した。次に、上記ステンレス容器内の正極の上に、直径２ｍｍの酸化ジルコニウム製ボールを入れた。酸化ジルコニウム製ボールを入れることで、上記の正極が容器の底面から離れてしまうことを抑制する効果がある。その後、上記容器にステンレス製の蓋をして、密封した。

［０７００］

＜ＤＳＣ測定＞

ＤＳＣ測定にはリガク製高感度示差走査熱量計Ｔｈｅｒｍｏ　ｐｌｕｓ　ＥＶＯ２　ＤＳＣ８２３１を用いた。測定条件は室温から４００℃の温度範囲、昇温レートを５℃／ｍｉｎとした。

［０７０１］

図４０にＤＳＣ測定のグラフを示す。横軸にはＴｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ（温度）、縦軸にはＨｅａｔＦｌｏｗ（熱流）を示す。なお、ＤＳＣ測定のグラフはバックグラウンド除去処理として、５０℃付近における測定値を起点とし、３９０℃付近における測定値を終点とする直線をベースラインとする補正を行っている。５０℃付近は４５℃以上５５℃以下であり、３９０℃付近は３８５℃以上３９５℃以下である。

［０７０２］

図４０のリファレンス２はＬＣＯ２１を有する正極（リファレンス２と記す）である。図４０に示すように、４．６Ｖ充電状態の各正極における最大ピークは、正極Ｃは２８４．３℃であり、正極Ｄは２８３．６℃であり、リファレンス２は２７６．１℃であった。正極Ｃ及びＤは、リファレンス２よりも最大ピークに相当する温度が高く、つまり複合体としたことで最大ピークに相当した温度が高温側へシフトし、さらに最大ピークを有する領域の面積が減少することが分かった。当該最大ピークを有する反応として、CoO_2からCo_3O_4とCoOへの酸素放出を伴う熱分解反応が挙げ、当該熱分解反応は２５０℃以上３００℃以下で生じると考えられる。すなわち、２５０℃以上３００℃以下にあるピークが、正極活物質複合体とすることで高温側へシフトし、当該正極活物質複合体を有する二次電池は安全性が向上することがわかった。

［０７０３］

実施例１に用いたＣ－１０Ｎ、及び実施例２に用いたＬＣＯ２１ともに、第２の正極活物質としてＬＦＰを混合させたことにより、CoO_2からCo_3O_4とCoOへの酸素放出を伴う熱分解反応が抑制されたと考えられる。すなわち、第１の正極活物質によらず、第２の正極活物質を混合させたことに

より、安全性の高い二次電池を提供できることがわかった。

［符号の説明］

［０７０４］

１００α：正極活物質複合体、１００ｘ：第１の正極活物質、１００ｘａ：表層部、１００ｘｂ：内部、１００ｙ：第２の正極活物質、１００ｚ：第３の正極活物質、１００ｚａ：表層部、１００ｚｂ：内部、１０２：炭素層、１０３：炭素層

請求の範囲

［請求項１］

正極と、負極と、電解質と、を有し、

前記正極は、第１の正極活物質と、第２の正極活物質と、を有し、

前記第１の正極活物質は、ＬｉＭ１O_2（Ｍ１は、Ｆ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ａｌから選ばれた一又は二以上を表す。）で表され、

前記第２の正極活物質は、ＬｉＭ２PO_4（Ｍ２は、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎから選ばれた一又は二以上を表す。）で表され、

前記第１の正極活物質は、表層部に添加元素Ｘ（Ｘは、ニッケル、コバルト、マグネシウム、カルシウム、塩素、フッ素、アルミニウム、マンガン、チタン、ジルコニウム、イットリウム、バナジウム、鉄、クロム、ニオブ、ランタン、ハフニウム、亜鉛、ケイ素、硫黄、リン、ホウ素、及びヒ素から選ばれた一又は二以上を有する。）を有し、

前記負極は、黒鉛を有し、

前記黒鉛は、ＢＥＴ法により測定された比表面積が０．８m^2／ｇ以上８m^2／ｇである、二次電池。

［請求項２］

正極と、負極と、電解質と、を有し、

前記正極は、第１の正極活物質と、第２の正極活物質と、を有し、

前記第１の正極活物質は、ＬｉＭ１O_2（Ｍ１は、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ａｌから選ばれる一以上を表す。）で表され、

前記第２の正極活物質は、ＬｉＭ２PO_4（Ｍ２は、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎから選ばれる一以上を表す。）で表され、

前記第１の正極活物質は、表層部に添加元素Ｘ（Ｘは、ニッケル、コバルト、マグネシウム、カルシウム、塩素、フッ素、アルミニウム、マンガン、チタン、ジルコニウム、イットリウム、バナジウム、鉄、クロム、ニオブ、ランタン、ハフニウム、亜鉛、ケイ素、硫黄、リン、ホウ素、及びヒ素から選ばれる一以上を有する。）を有し、

前記負極は、黒鉛を有し、

前記黒鉛は、レーザ回折法により測定されたメディアン径（Ｄ５０）が３μｍ以上５０μｍ以下である、二次電池。

［請求項３］

請求項１又は請求項２において、

前記電解質は溶媒としてフッ化環状カーボネートとフッ化鎖状カーボネートとを有する、二次電池。

［請求項４］

請求項１又は請求項２において、

前記電解質は溶媒としてフルオロエチレンカーボネートと、トリフルオロプロピオン酸メチルと、を有し、前記フルオロエチレンカーボネート及び前記トリフルオロプロピオン酸メチルの合計の体積を１００ｖｏｌ％としたとき、前記フルオロエチレンカーボネートと前記トリフルオロプロピオン酸メチルとの体積比が、ｙ：１００－ｙ（ただし、５≦ｙ≦３０である）である、二次電池。

［請求項５］

請求項１又は請求項２において、

前記添加元素Ｘは少なくともマグネシウム及びフッ素を有し、

前記第１の正極活物質の断面をＳＴＥＭ－ＥＤＸ線分析すると、フッ素の濃度のピークは、マグネシウムの濃度のピークより表面側に位置する、二次電池。

［請求項６］

請求項１又は請求項２に記載の二次電池を有する車両。

［請求項７］

請求項１又は請求項２に記載の二次電池を有する電子機器。

図1A

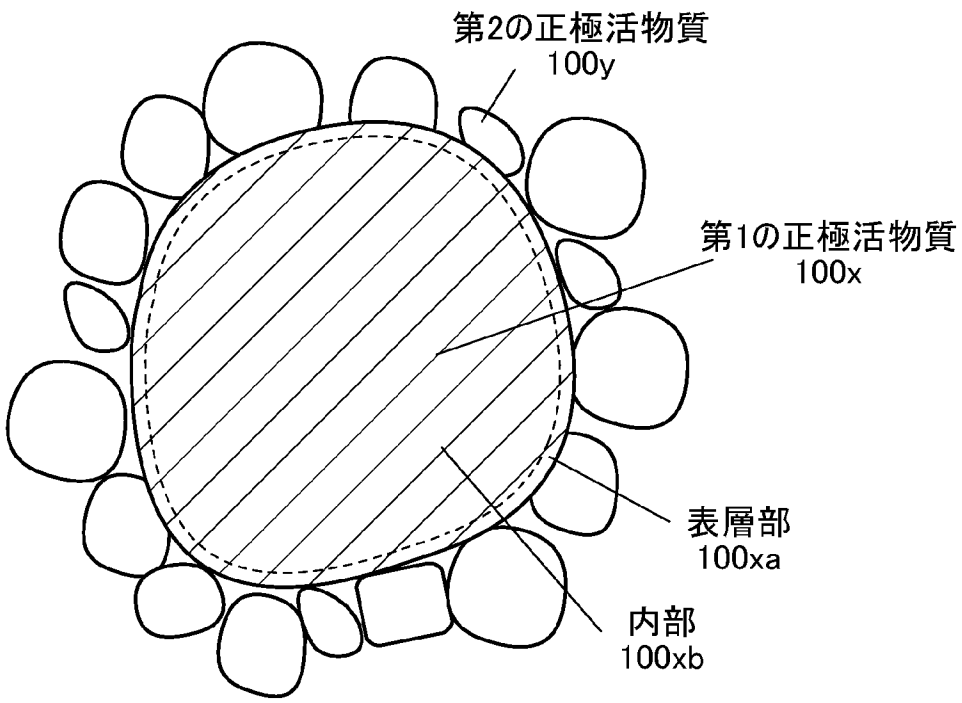

100α
第2の正極活物質
100y
第1の正極活物質
100x
表層部
100xa
内部
100xb

図1B

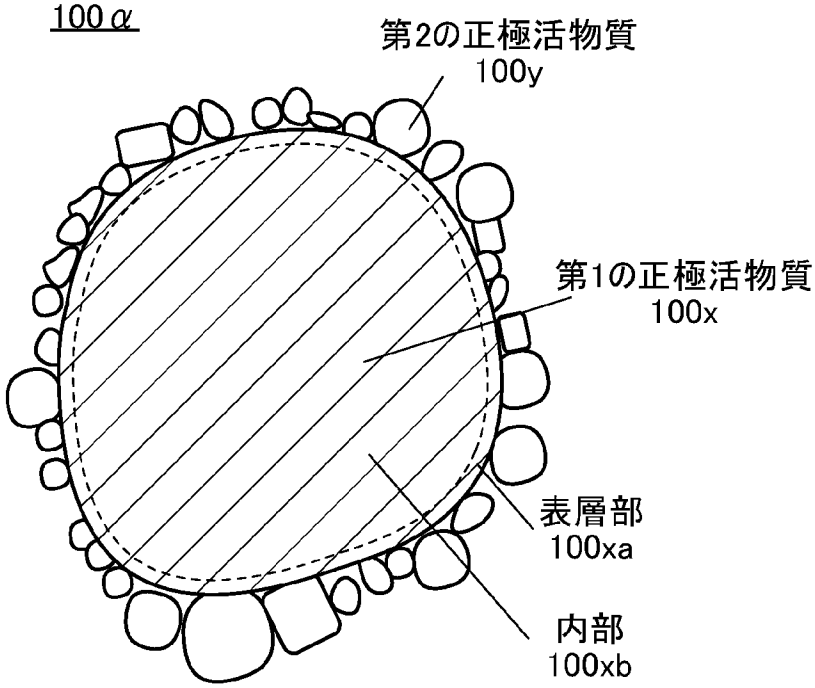

100α
第2の正極活物質
100y
第1の正極活物質
100x
表層部
100xa
内部
100xb

図2A

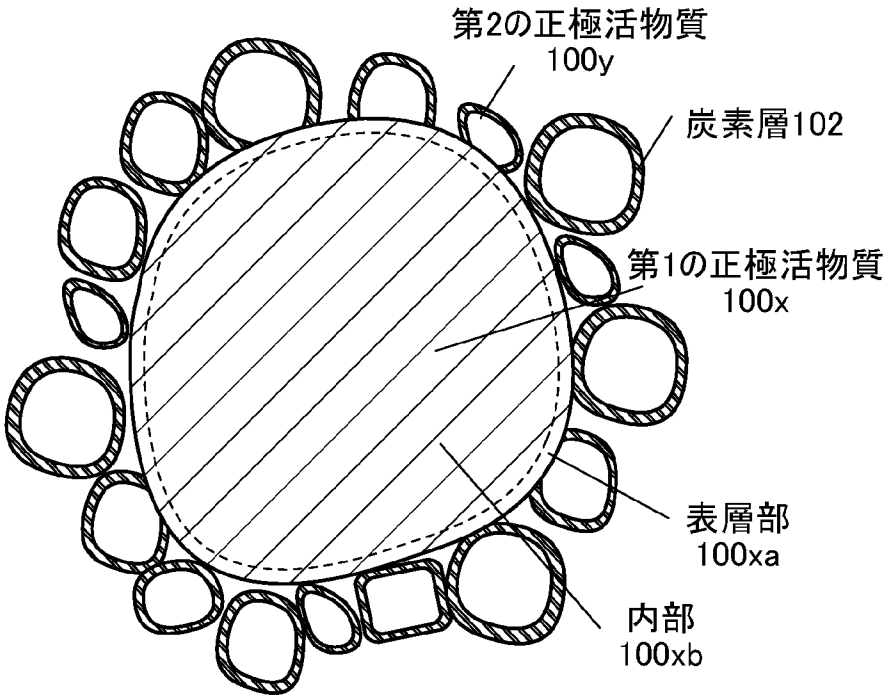

100α
第2の正極活物質
100y
炭素層102
第1の正極活物質
100x
表層部
100xa
内部
100xb

図2B

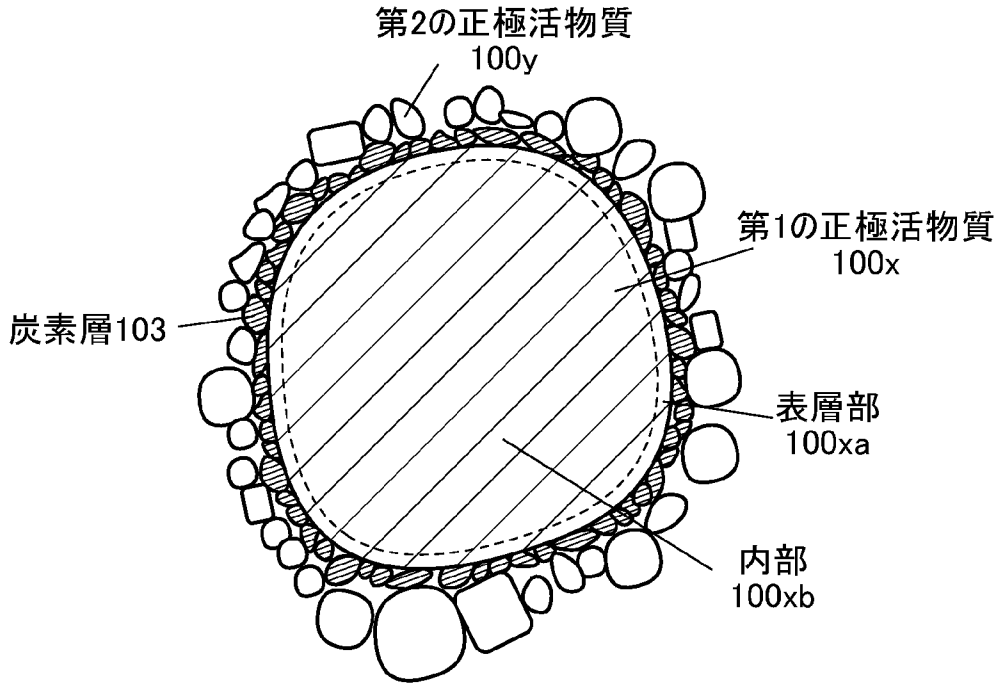

100α
第2の正極活物質
100y
第1の正極活物質
100x
炭素層103
表層部
100xa
内部
100xb

図3A

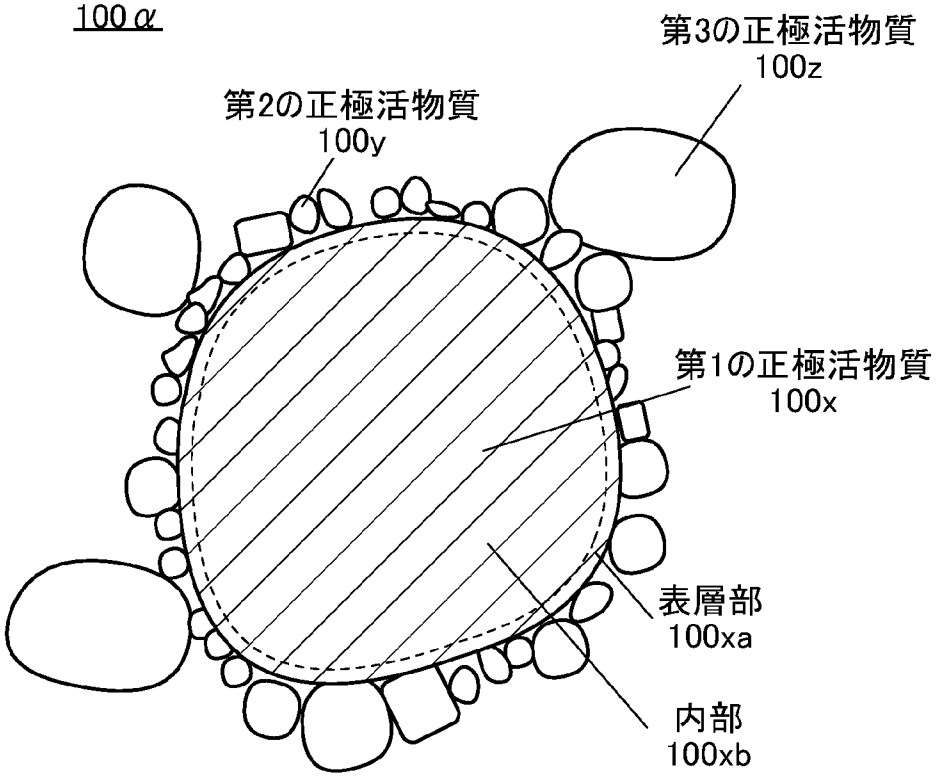

100α
第3の正極活物質
100z
第2の正極活物質
100y
第1の正極活物質
100x
表層部
100xa
内部
100xb

図3B

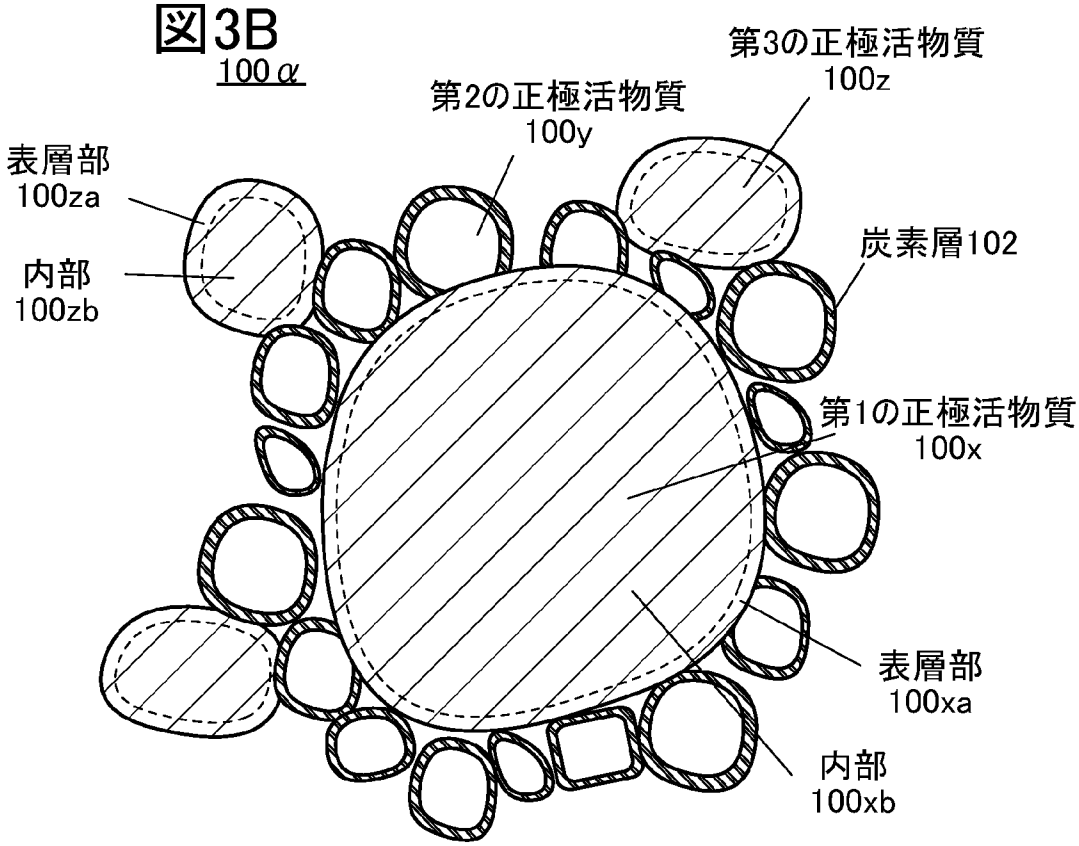

100α
第3の正極活物質
100z
第2の正極活物質
100y
表層部
100za
内部
100zb
炭素層102
第1の正極活物質
100x
表層部
100xa
内部
100xb

図4A

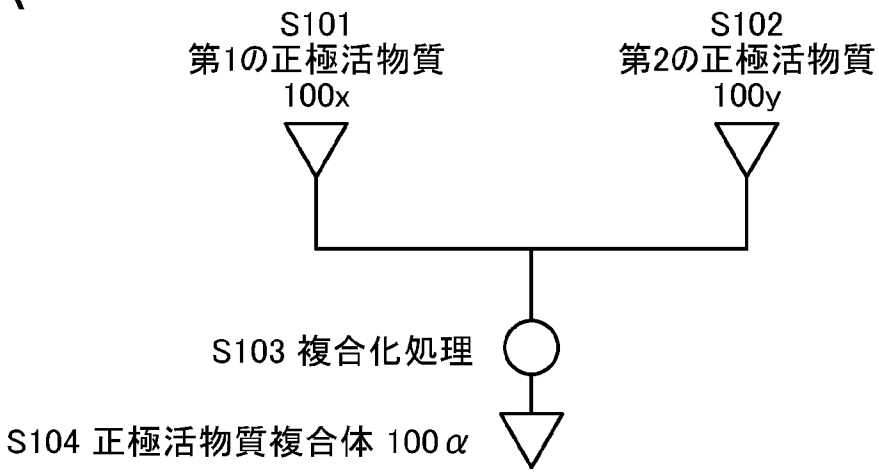

S101
第1の正極活物質
100x
S102
第2の正極活物質
100y
S103 複合化処理
S104 正極活物質複合体 100α

図4B

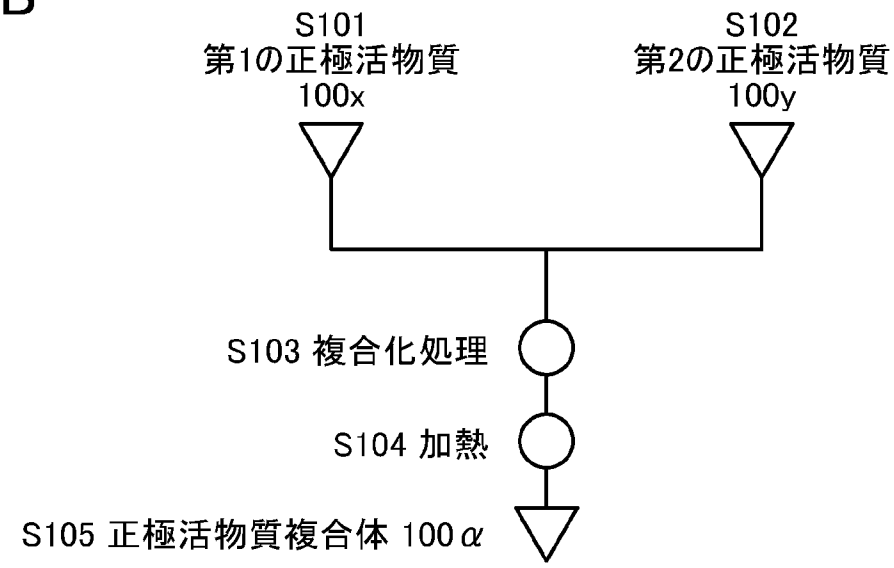

S101
第1の正極活物質
100x
S102
第2の正極活物質
100y
S103 複合化処理
S104 加熱
S105 正極活物質複合体 100α

図5A

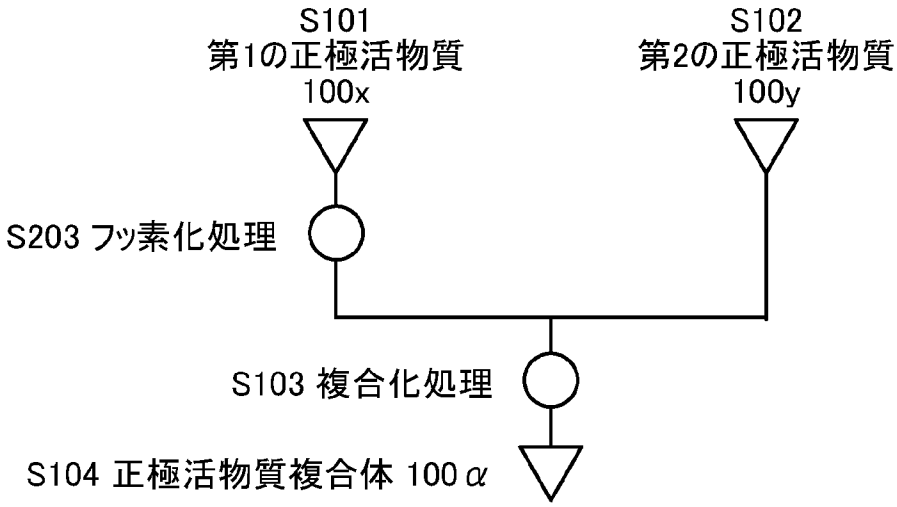

S101
第1の正極活物質
100x
S102
第2の正極活物質
100y
S203 フッ素化処理
S103 複合化処理
S104 正極活物質複合体 100α

図5B

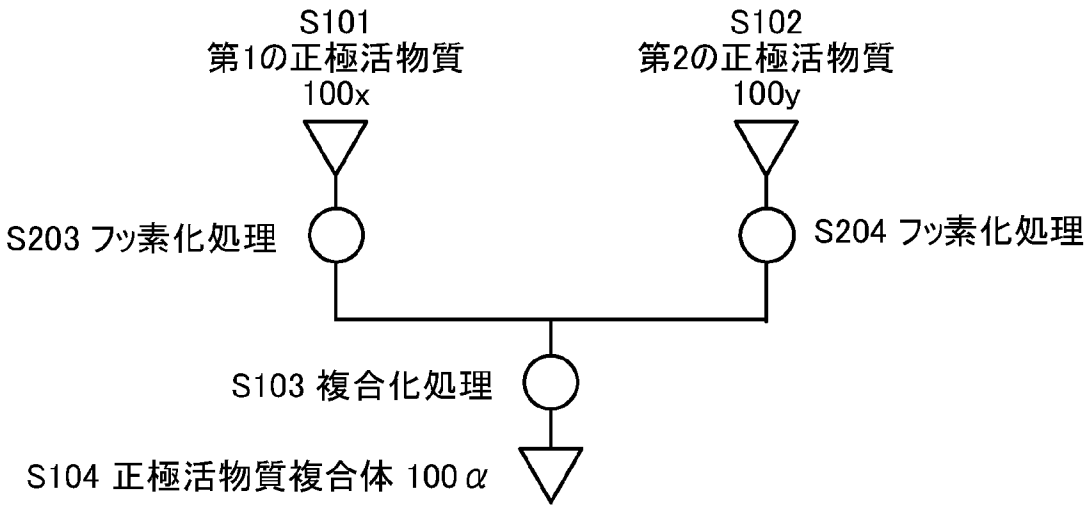

S101
第1の正極活物質
100x
S102
第2の正極活物質
100y
S203 フッ素化処理
S204 フッ素化処理
S103 複合化処理
S104 正極活物質複合体 100α

図5C

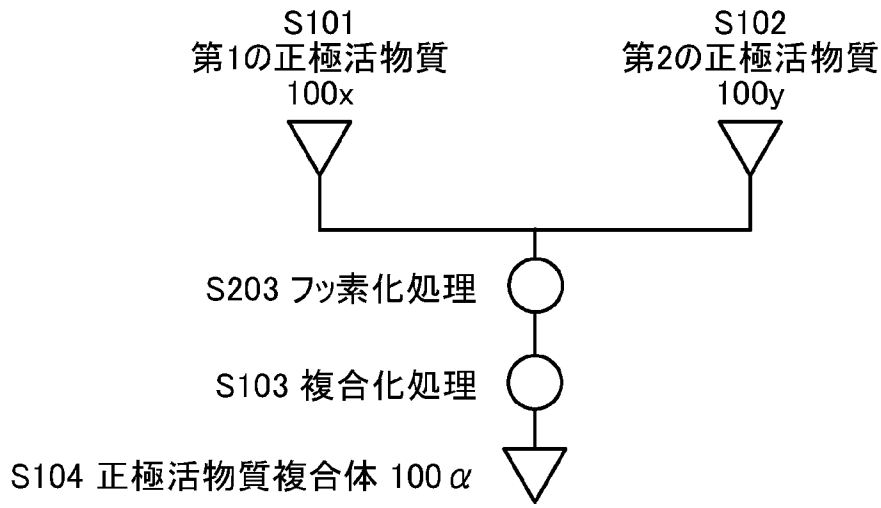

S101
第1の正極活物質
100x
S102
第2の正極活物質
100y
S203 フッ素化処理
S103 複合化処理
S104 正極活物質複合体 100α

図6A

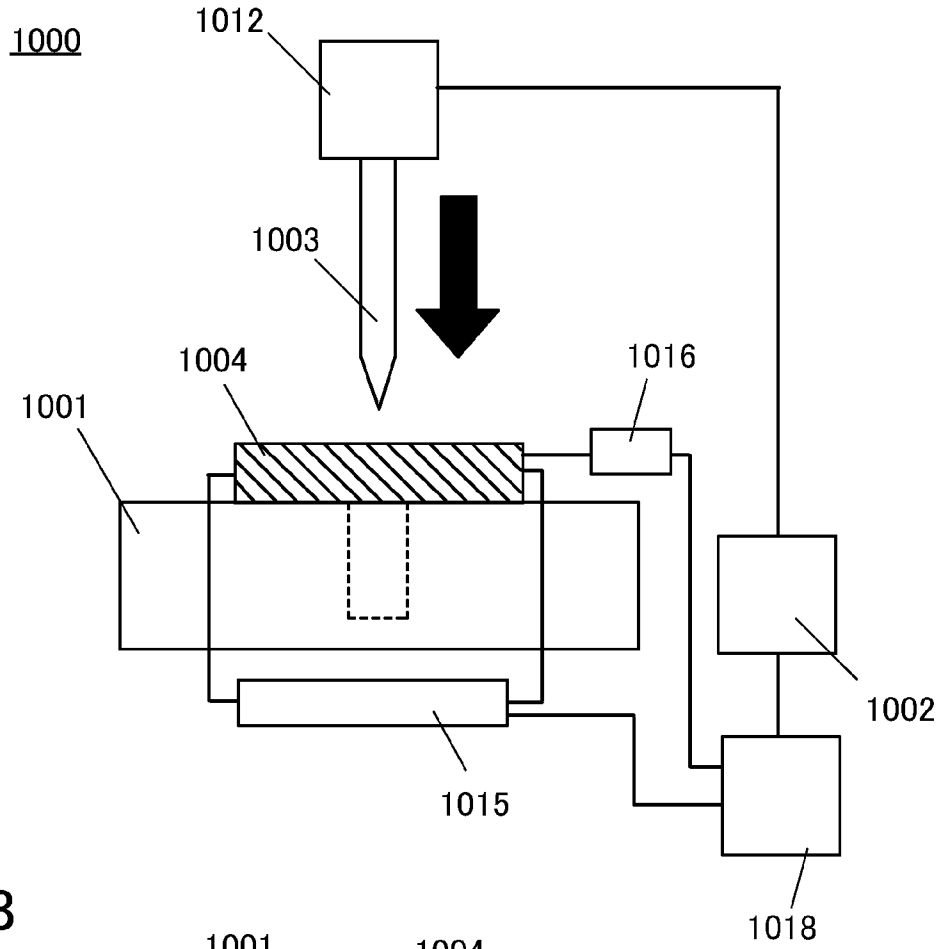

1000
1012
1003
1004
1016
1001
1002
1015
1018

図6B

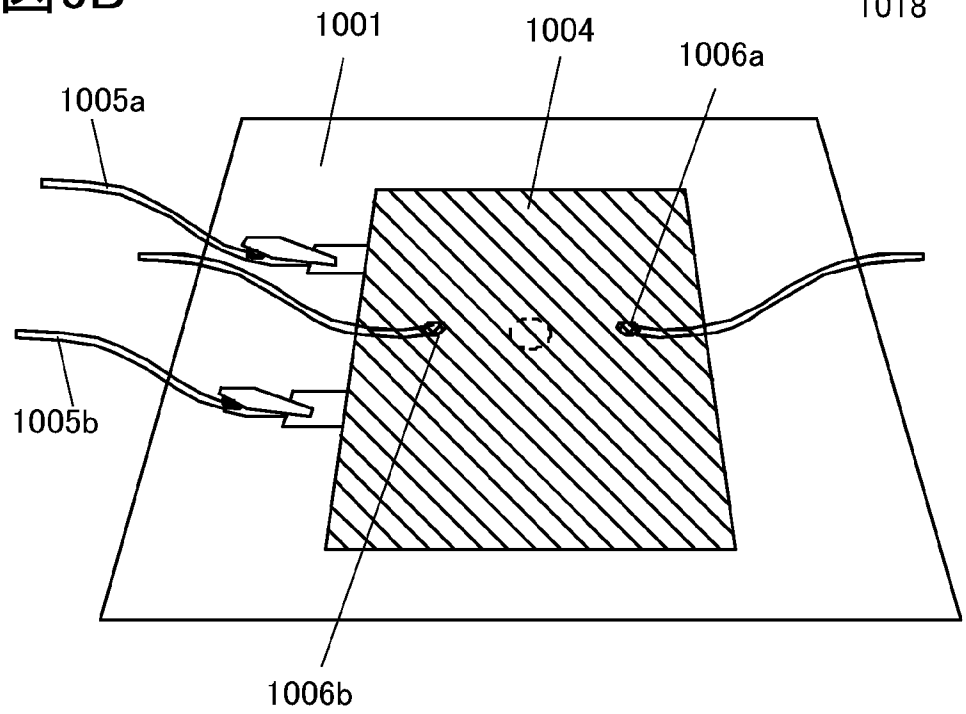

1001
1004
1006a
1005a
1005b
1006b

図7

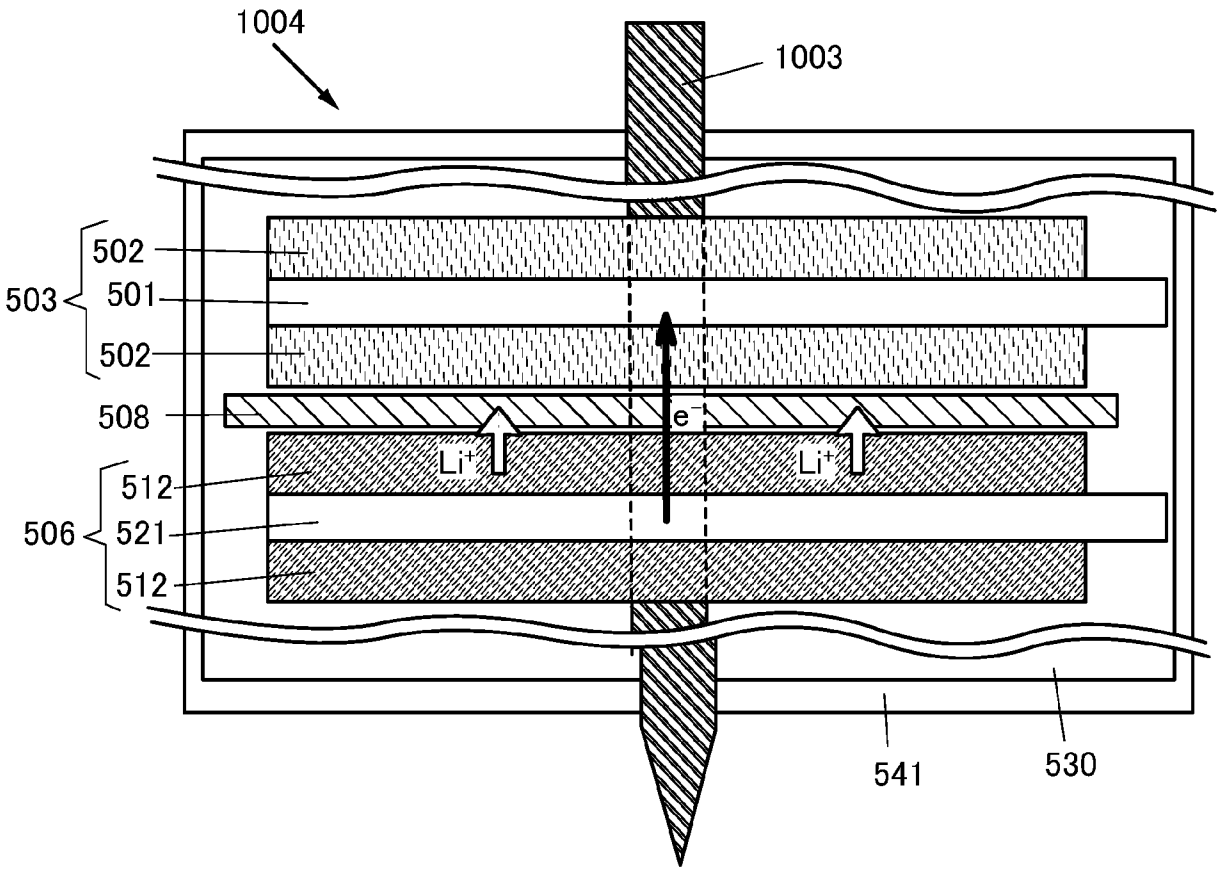


図8

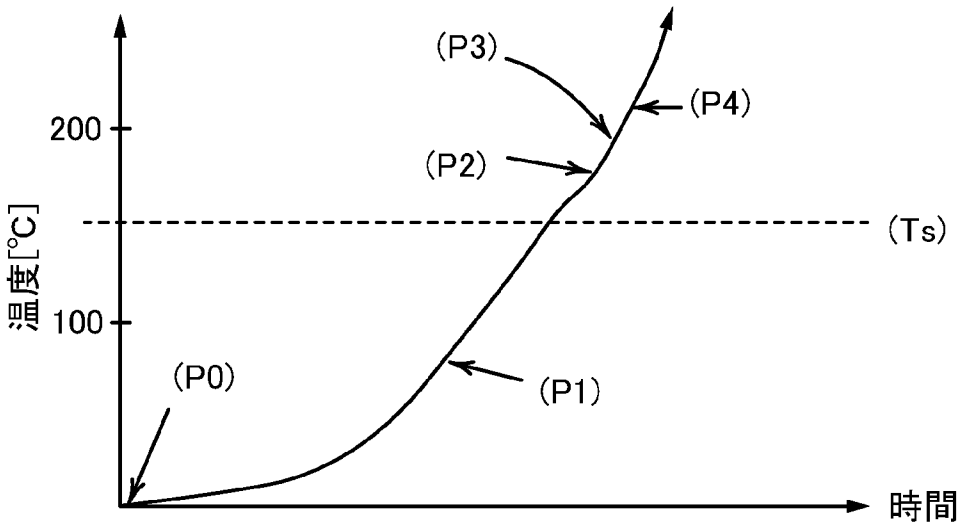


図9

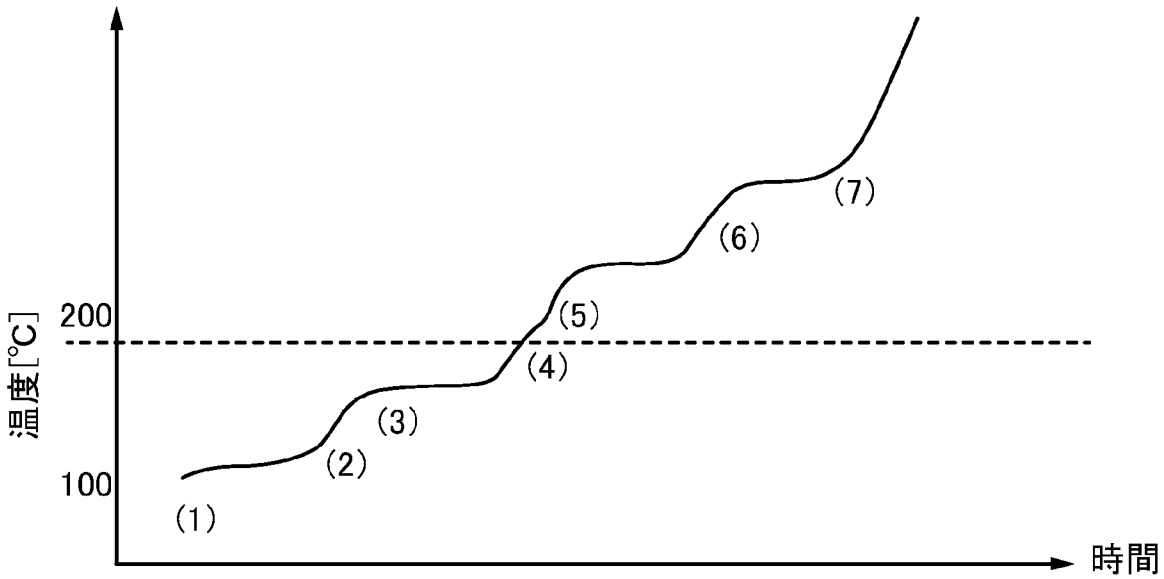


図10

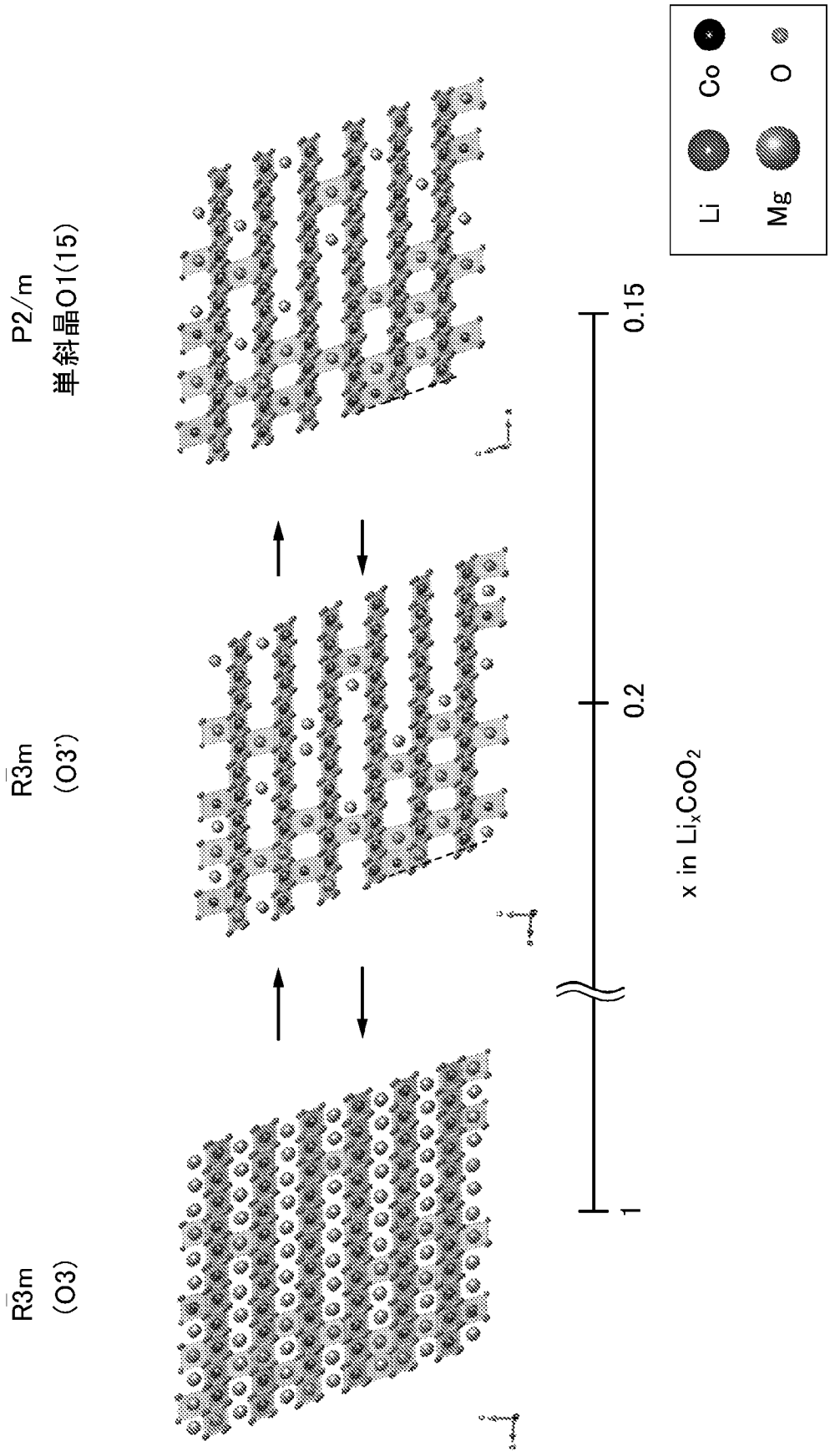


図11

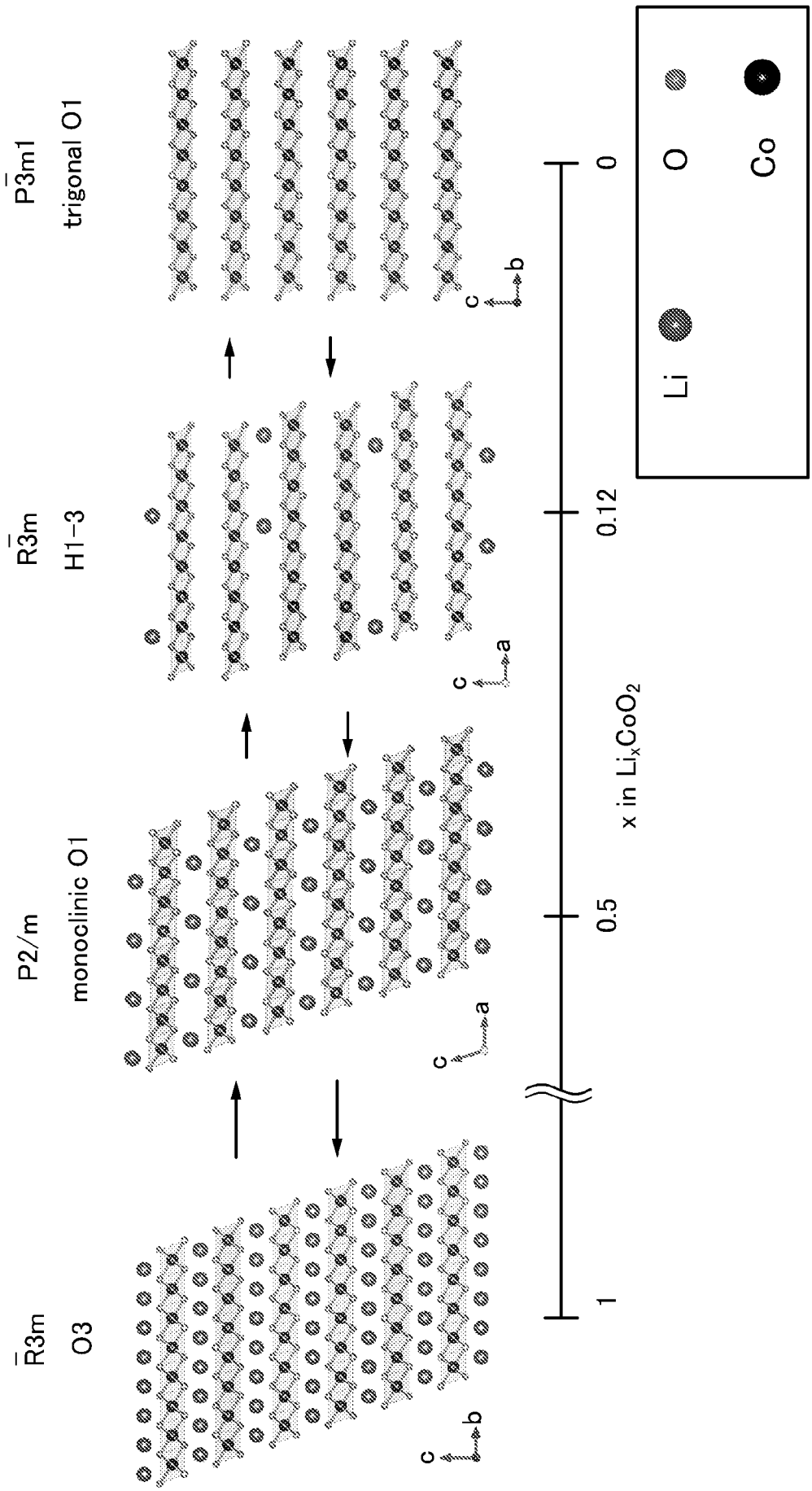

R3̄m
O3
P2/m
monoclinic O1
R3̄m
H1−3
P3̄m1
trigonal O1
c
b
a
1
0.5
0.12
0
x in Li_xCoO_2
Li
O
Co

図12

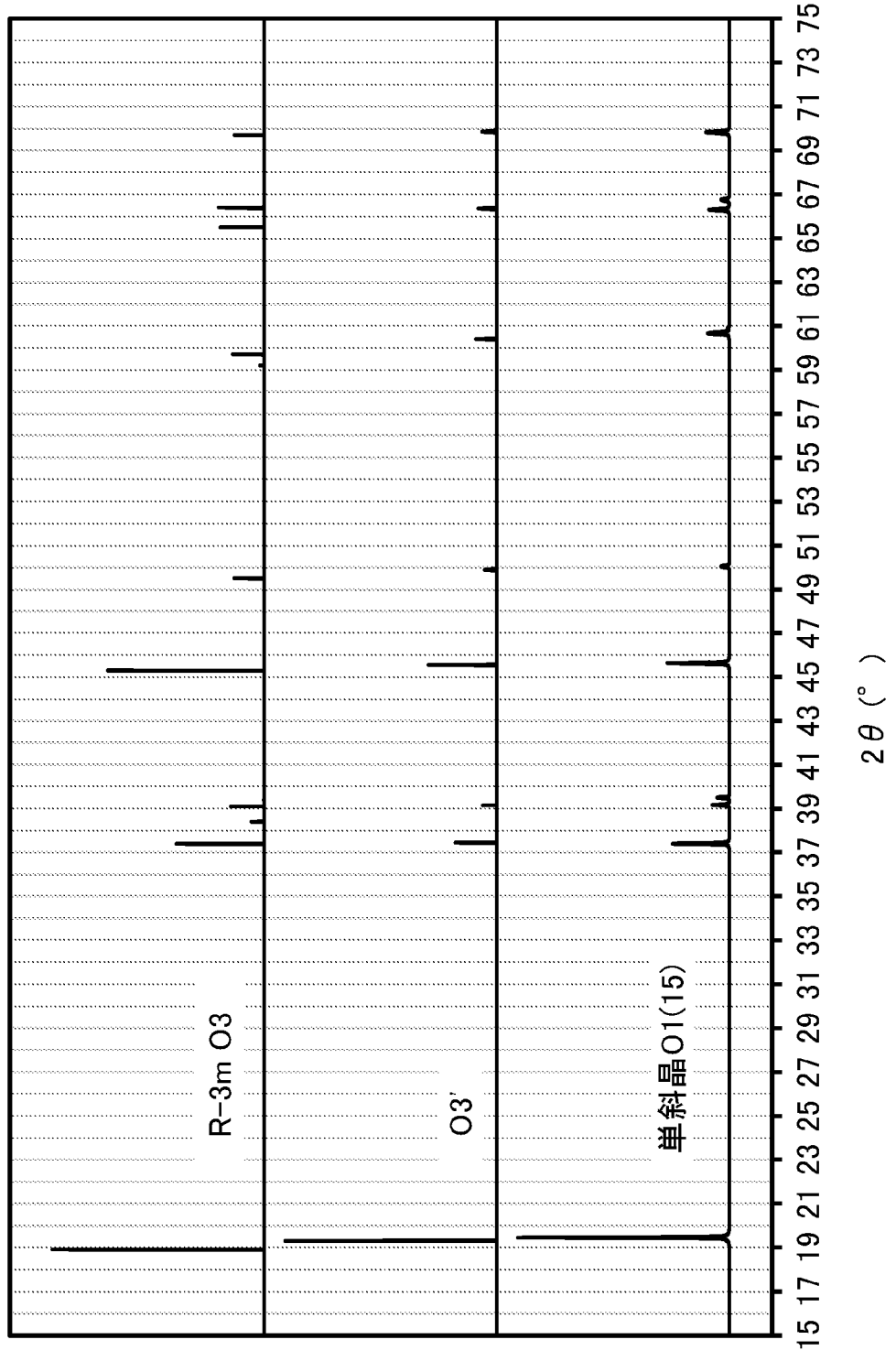

R-3m O3
O3'
単斜晶O1(15)
15 17 19 21 23 25 27 29 31 33 35 37 39 41 43 45 47 49 51 53 55 57 59 61 63 65 67 69 71 73 75
2θ (°)

図13

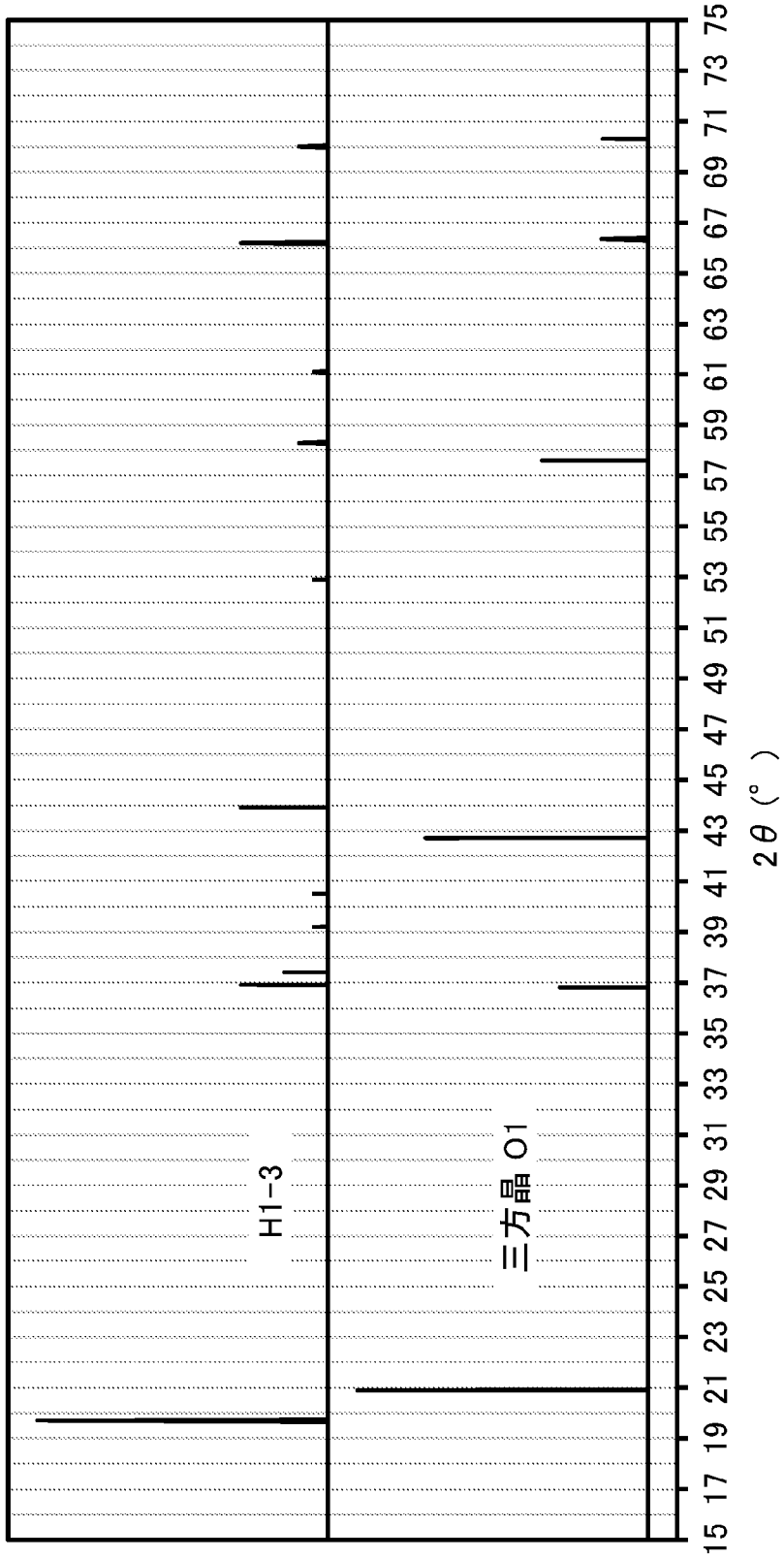

H1-3
三方晶 O1
15 17 19 21 23 25 27 29 31 33 35 37 39 41 43 45 47 49 51 53 55 57 59 61 63 65 67 69 71 73 75
2θ (°)

図14A

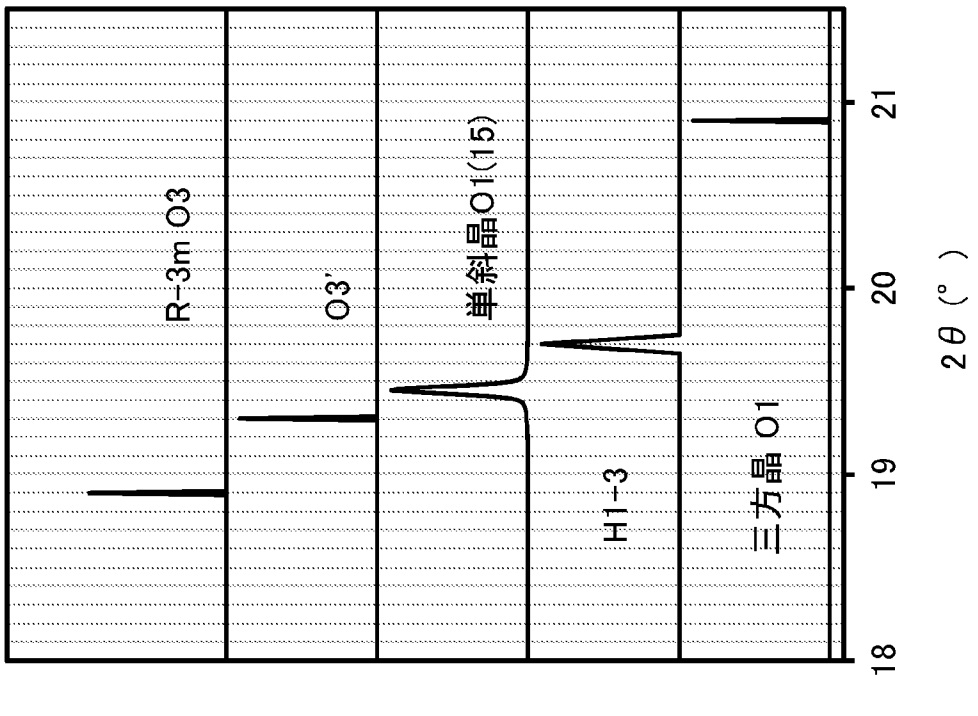

R-3m O3
O3'
単斜晶O1(15)
H1-3
三方晶 O1
18
19
20
21
2θ(°)

図14B

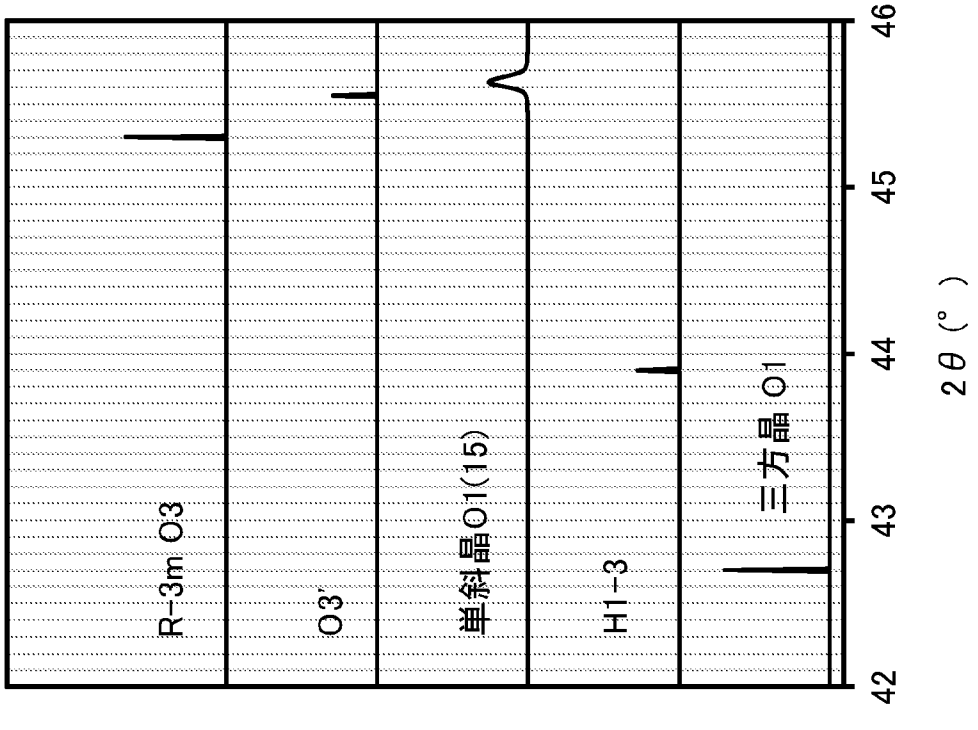

R-3m O3
O3'
単斜晶O1(15)
H1-3
三方晶 O1
42
43
44
45
46
2θ(°)

図15A

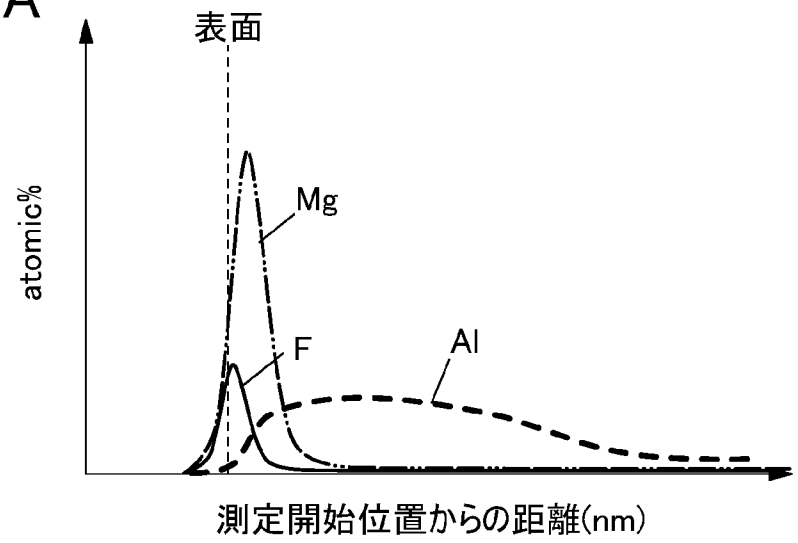

表面
atomic%
Mg
F
Al
測定開始位置からの距離(nm)

図15B

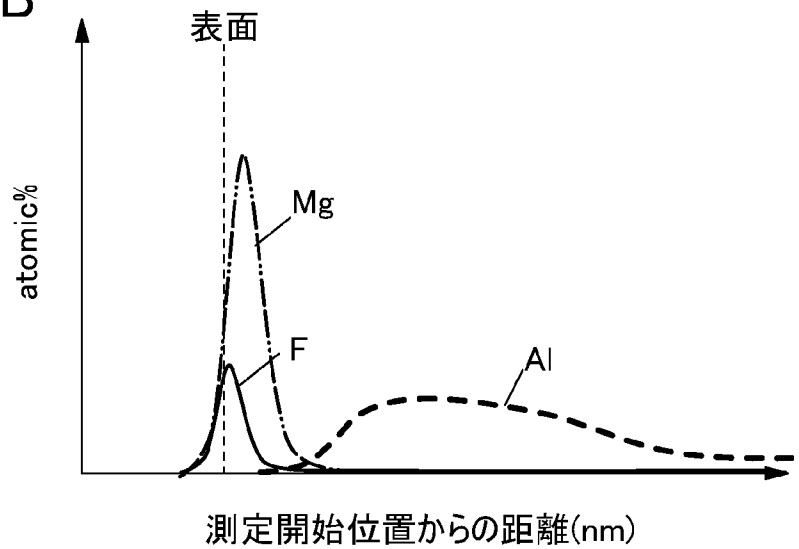

表面
atomic%
Mg
F
Al
測定開始位置からの距離(nm)

図16A

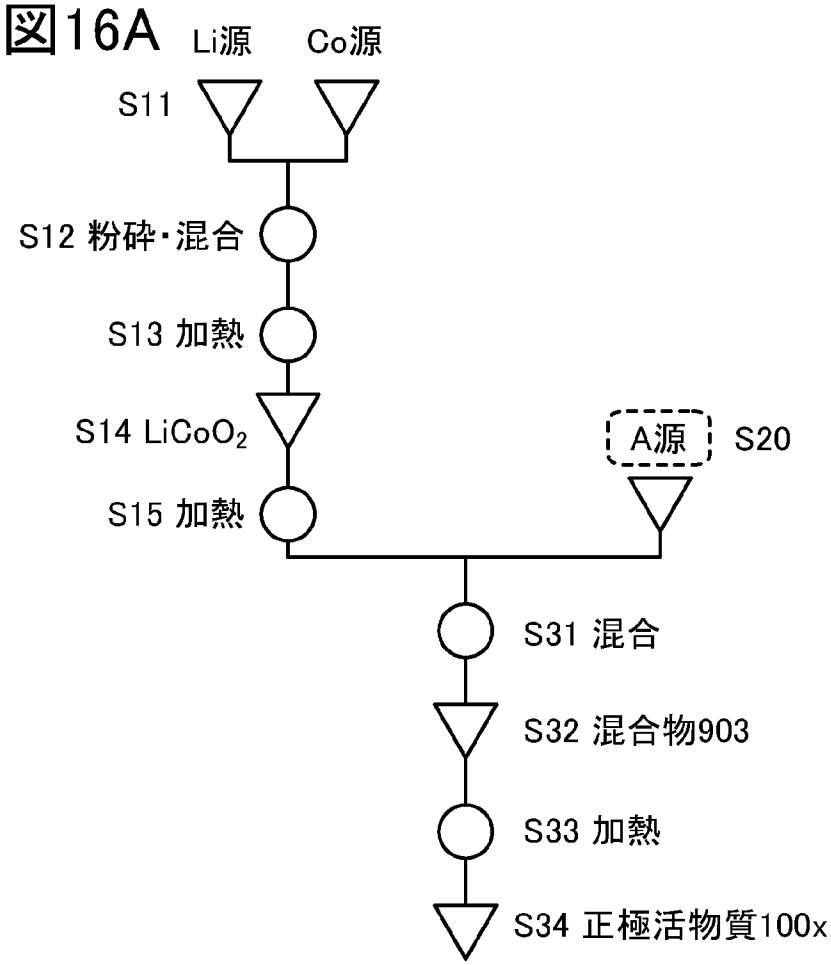


図16B

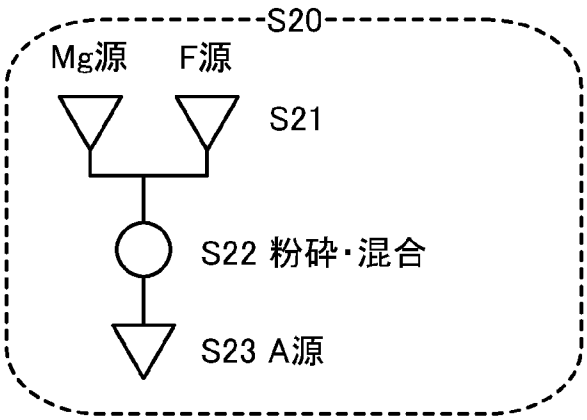


図16C

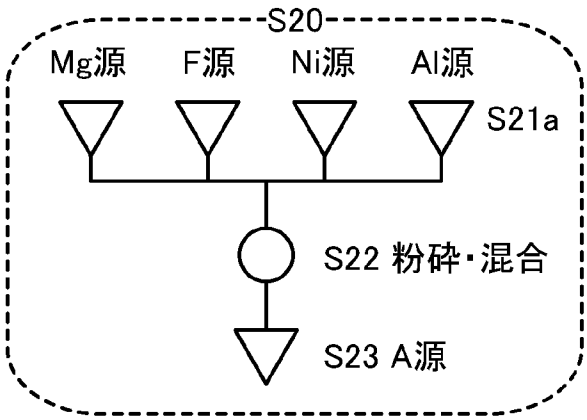


図17A

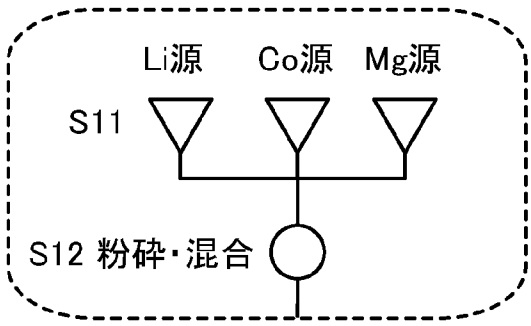


図17B

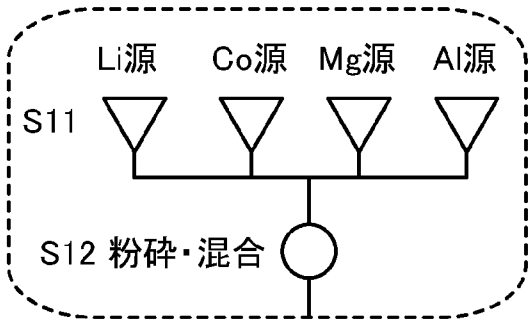


図17C

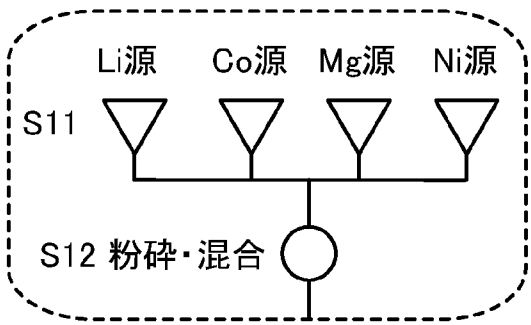


図18

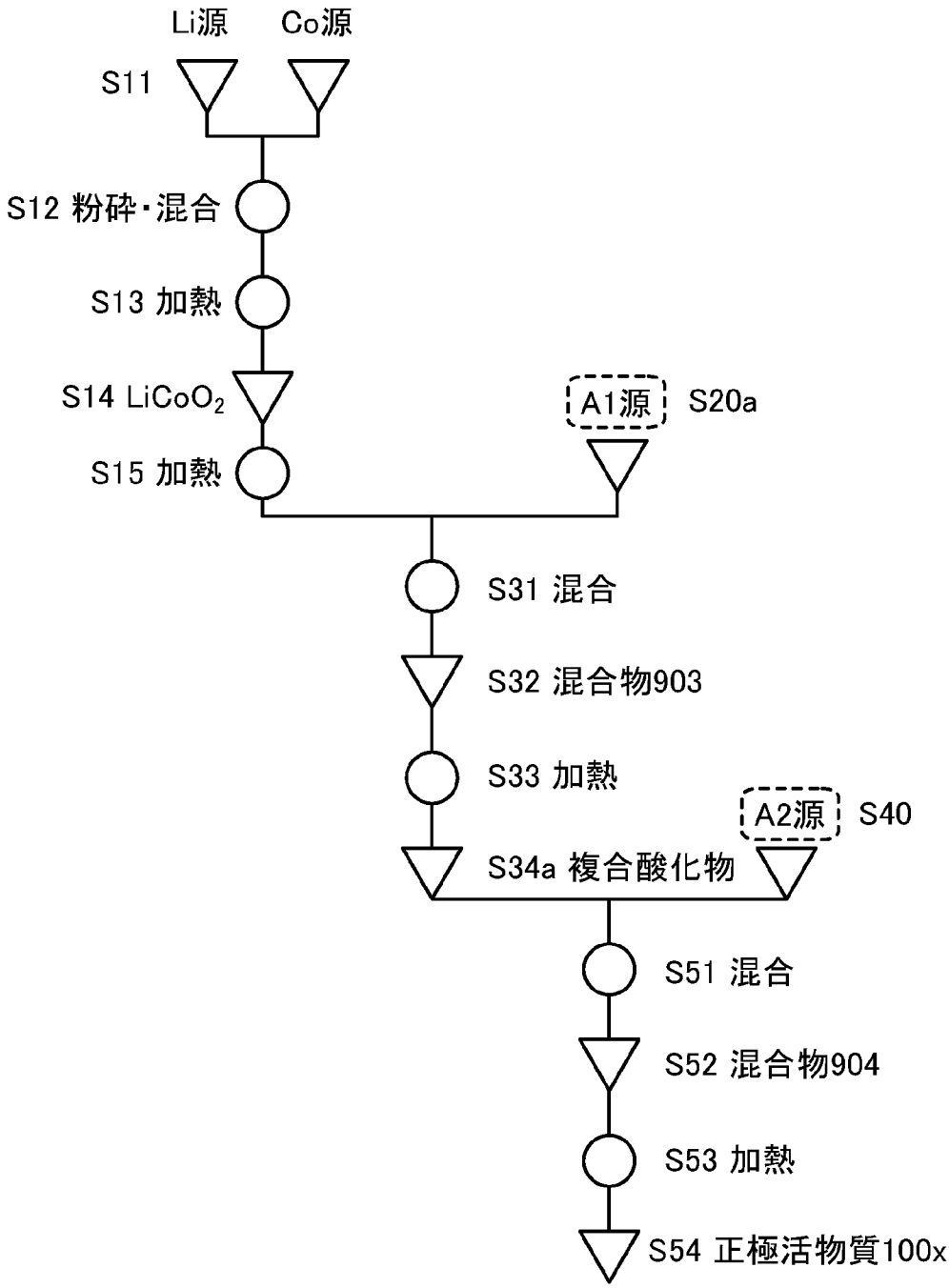

Li源
Co源
S11
S12 粉砕・混合
S13 加熱
S14 $LiCoO_2$
S15 加熱
A1源
S20a
S31 混合
S32 混合物903
S33 加熱
A2源
S40
S34a 複合酸化物
S51 混合
S52 混合物904
S53 加熱
S54 正極活物質100x

図19A

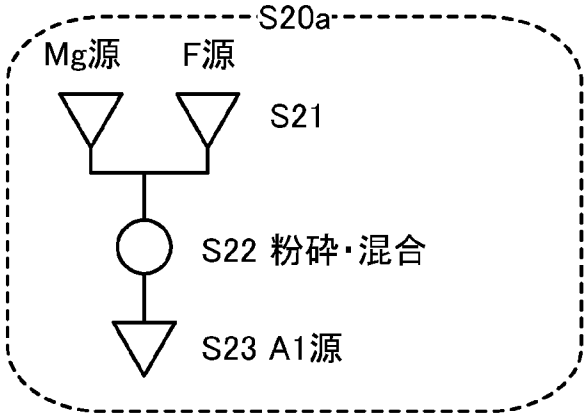


図19B

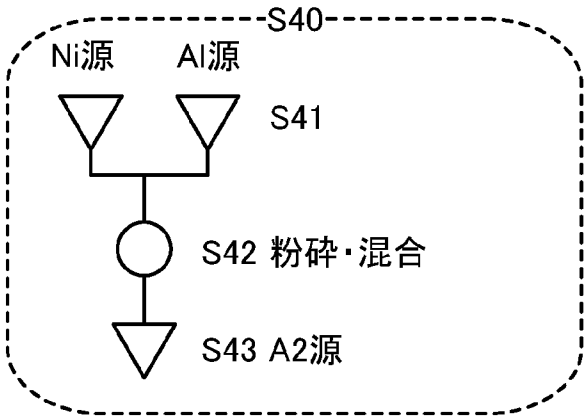


図19C

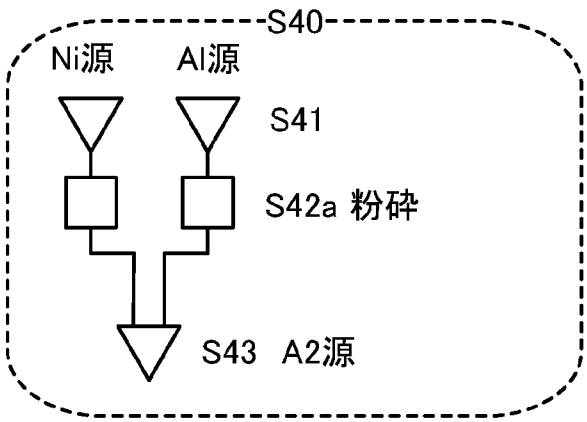


図20A

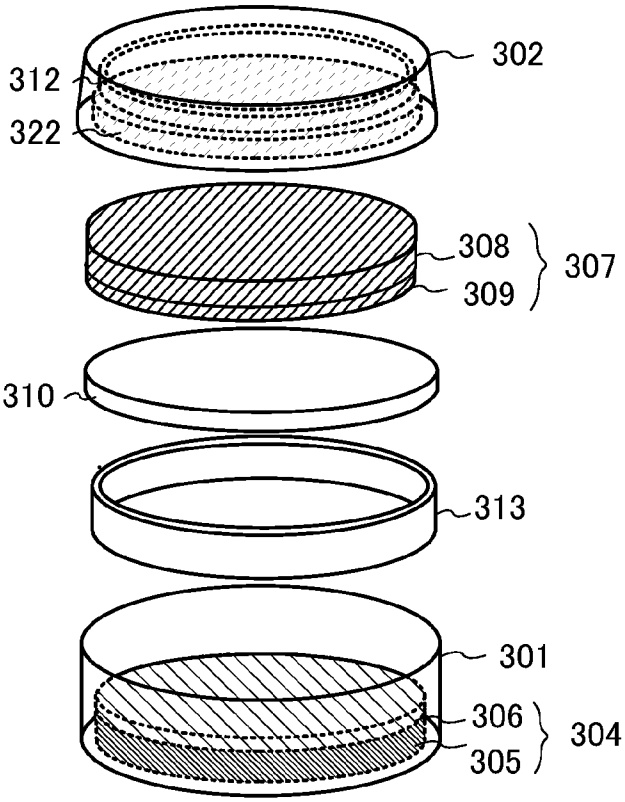


図20B

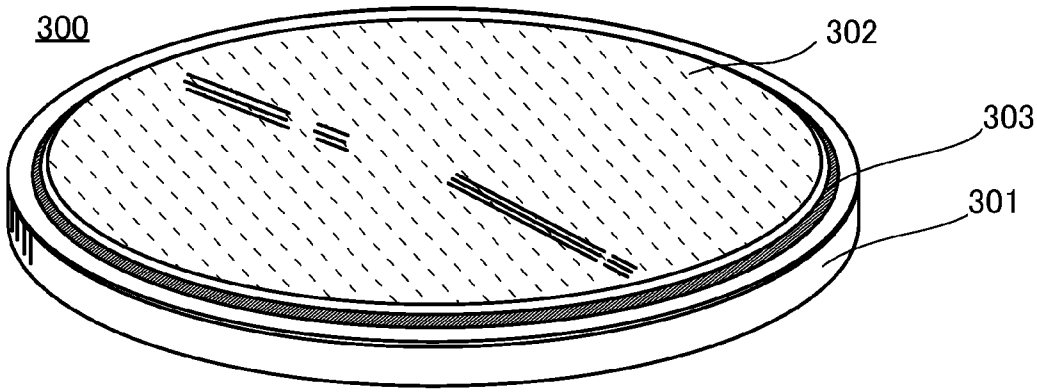


図20C

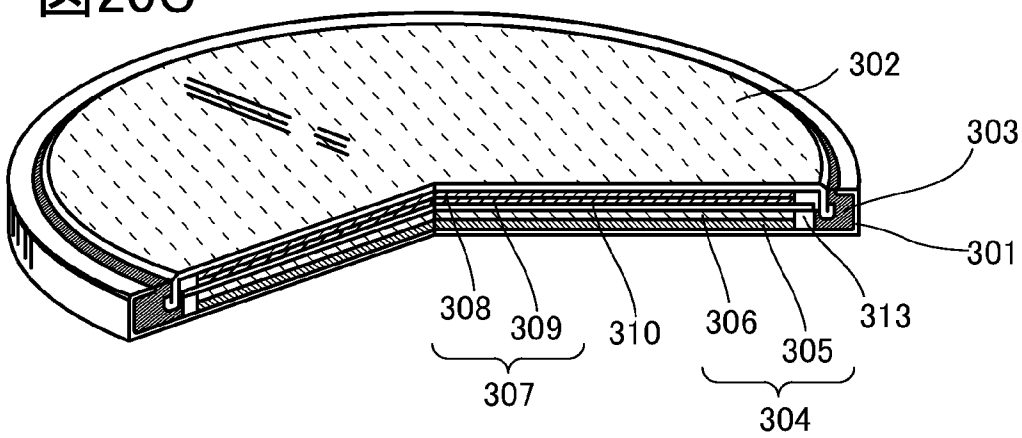


図21A

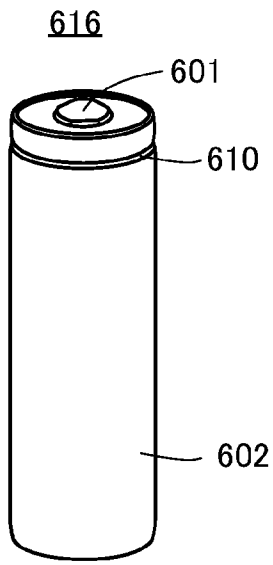


図21B

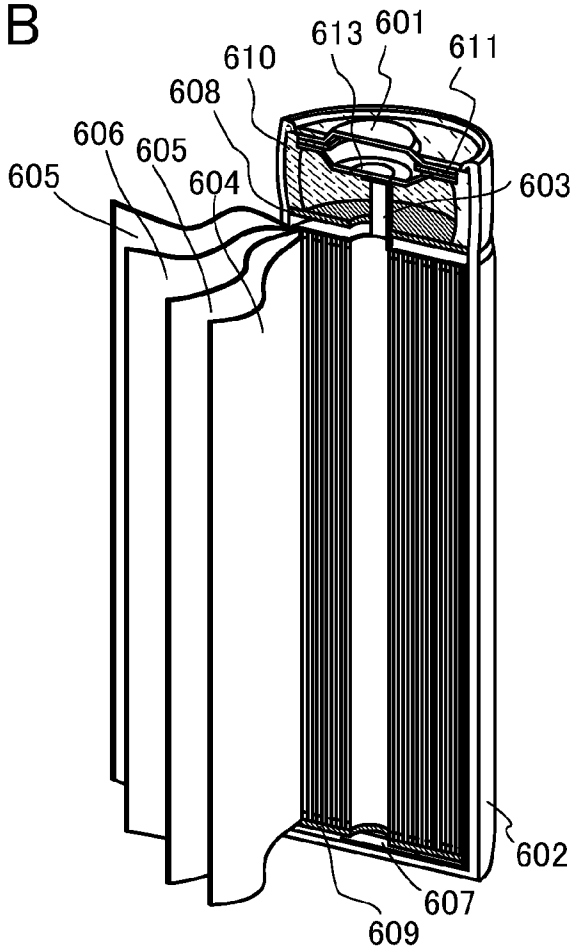


図21C

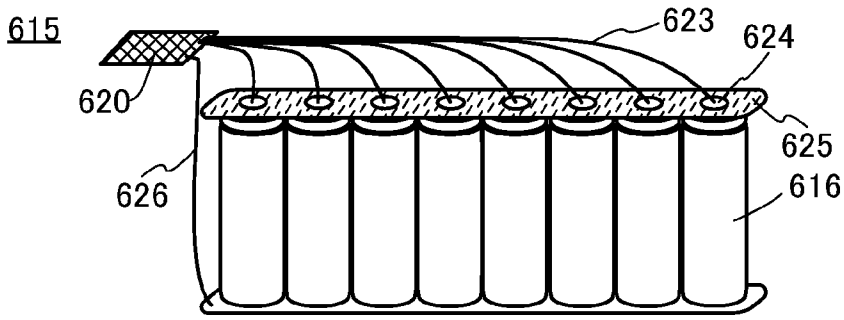


図21D

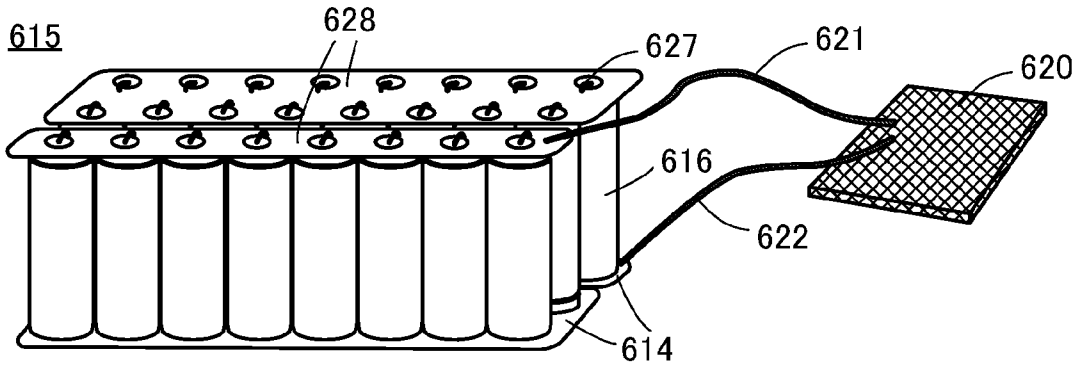


図22A

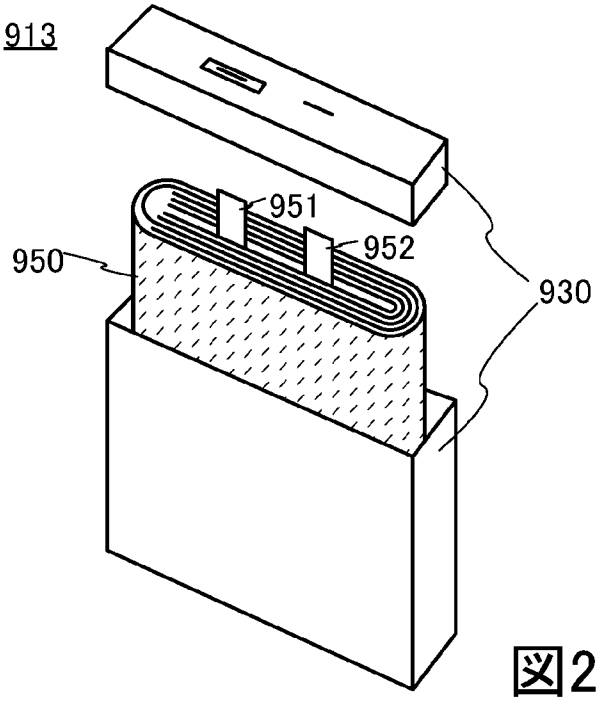


図22B

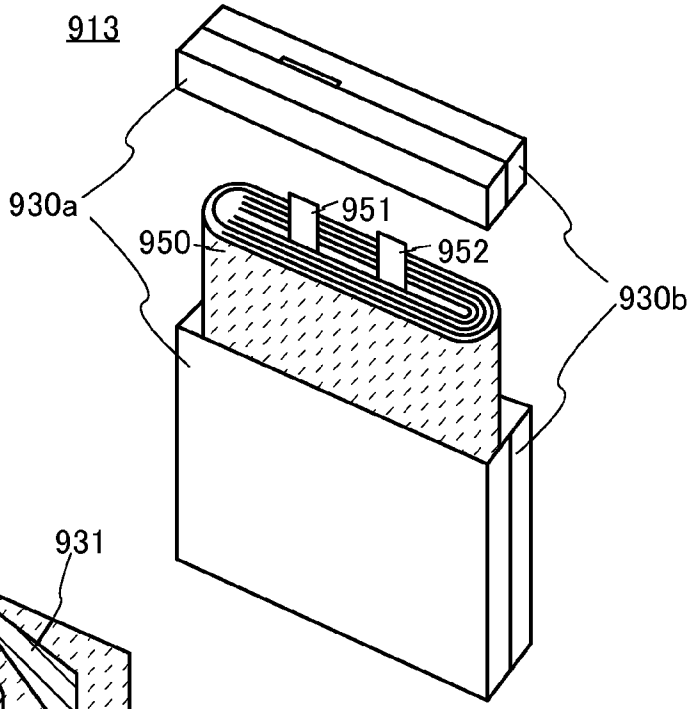


図22C

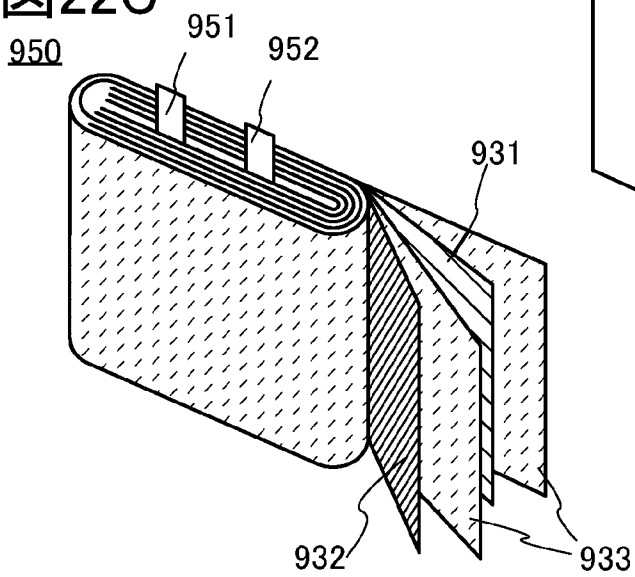


図23A

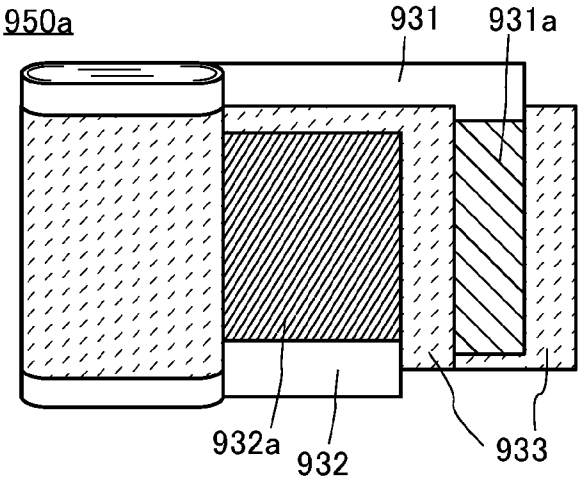


図23B

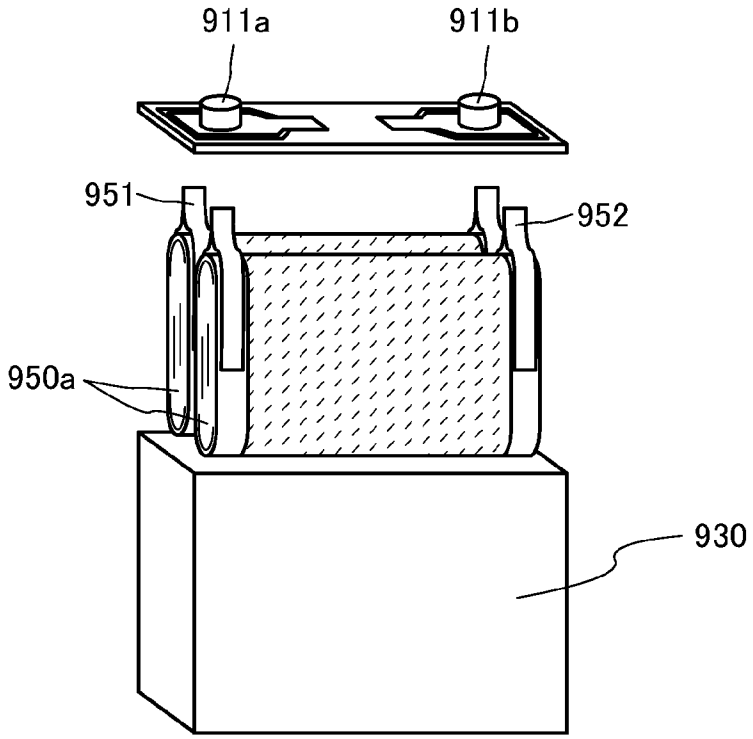


図23C

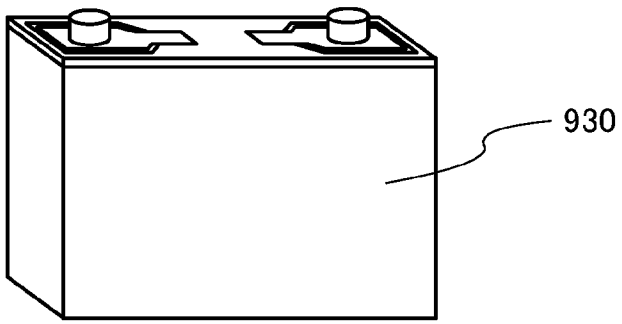


図24A

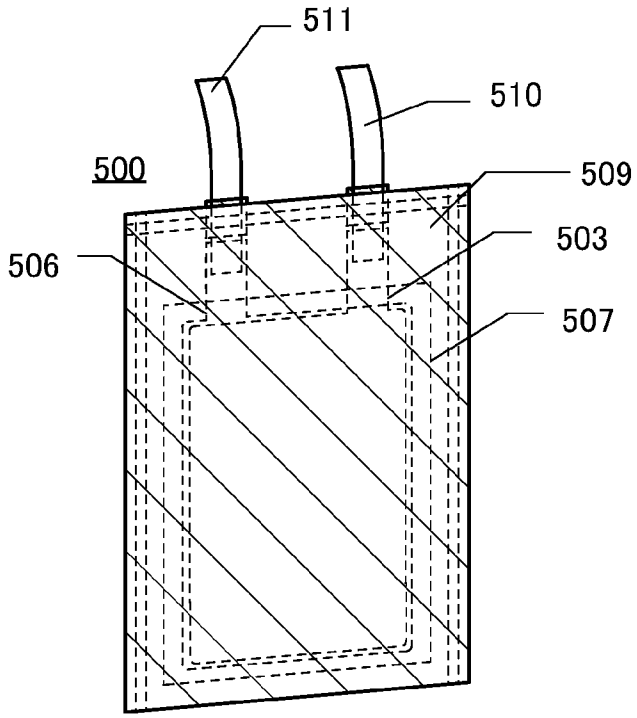


図24B

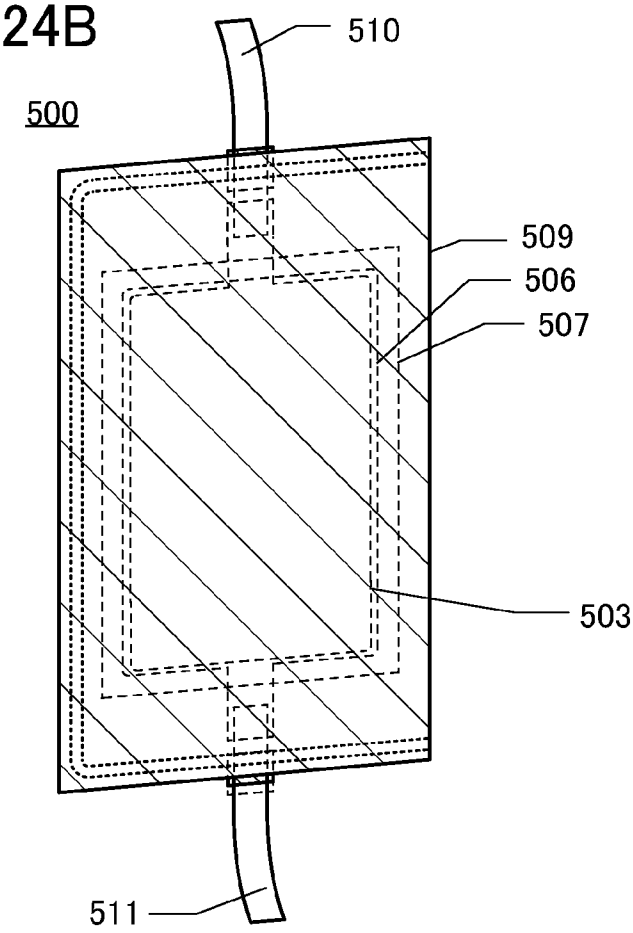


図25A

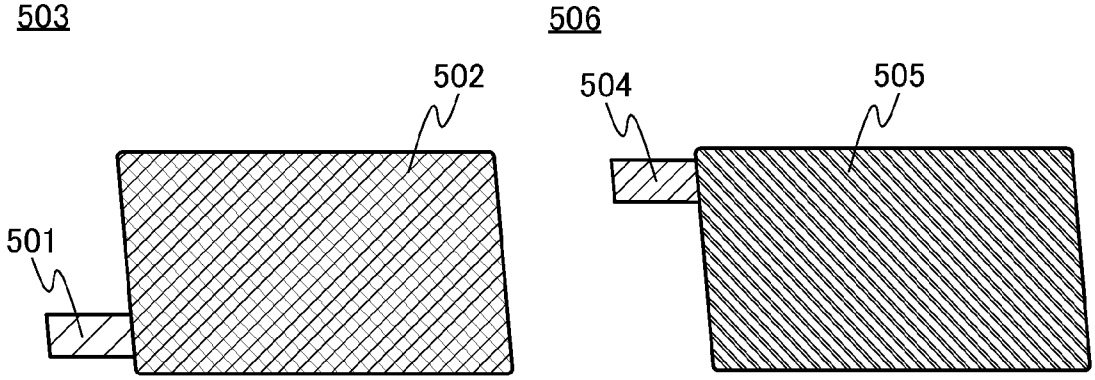


図25B

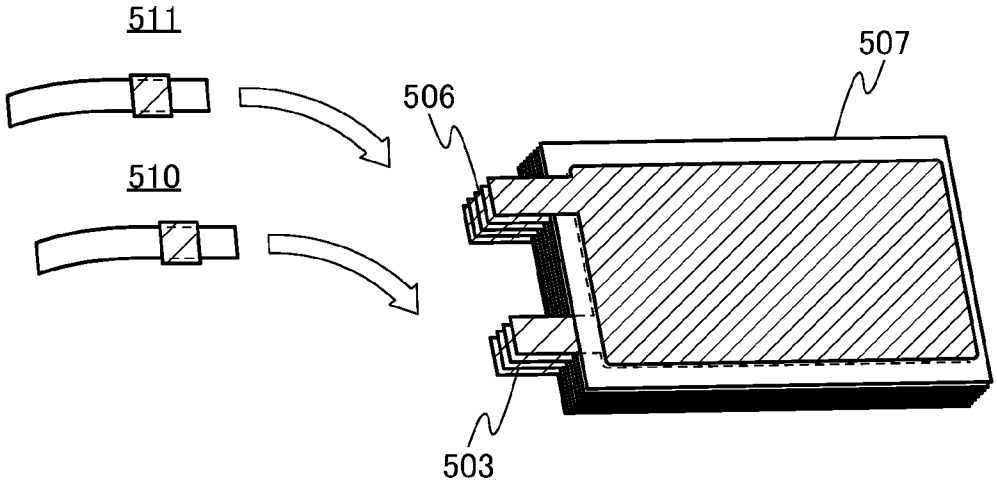


図25C

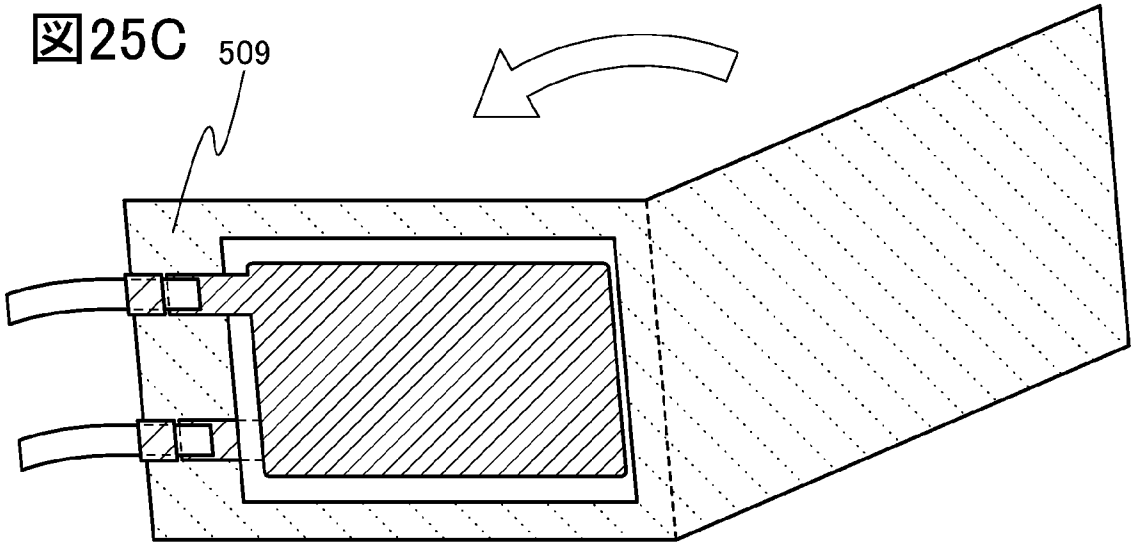


図26A

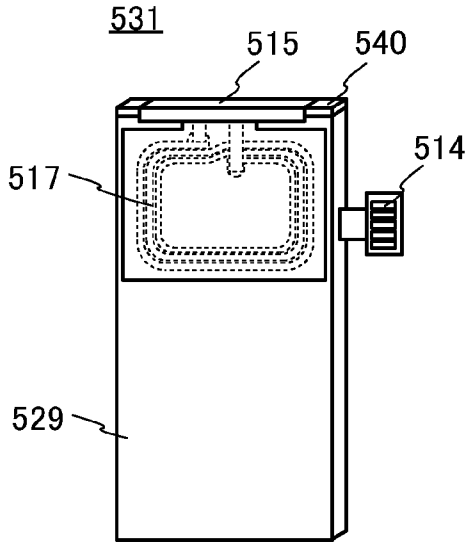


図26B

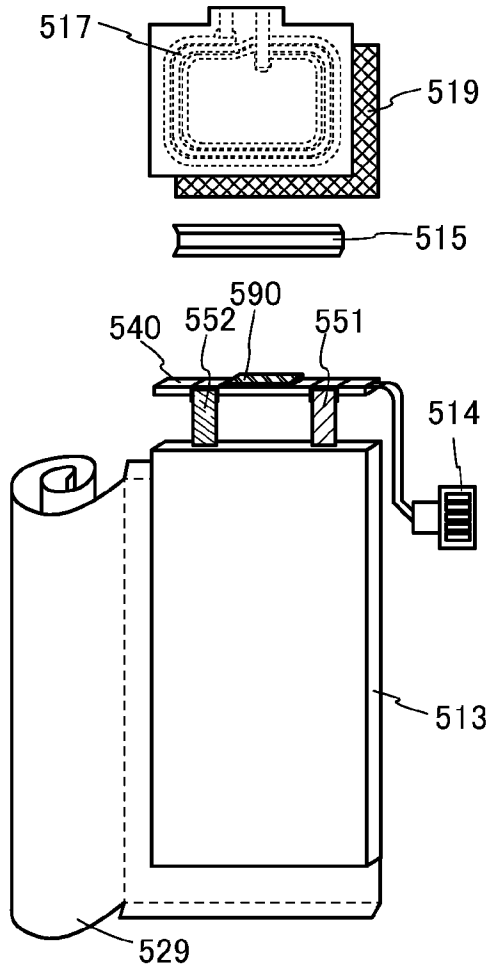


図26C

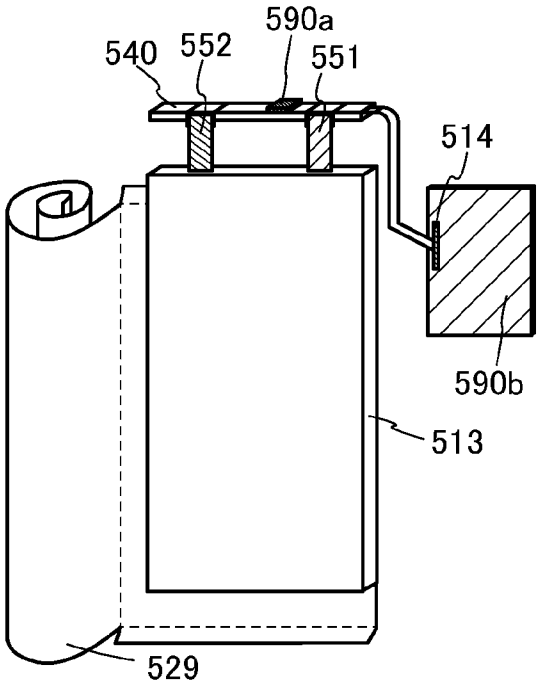


図27A

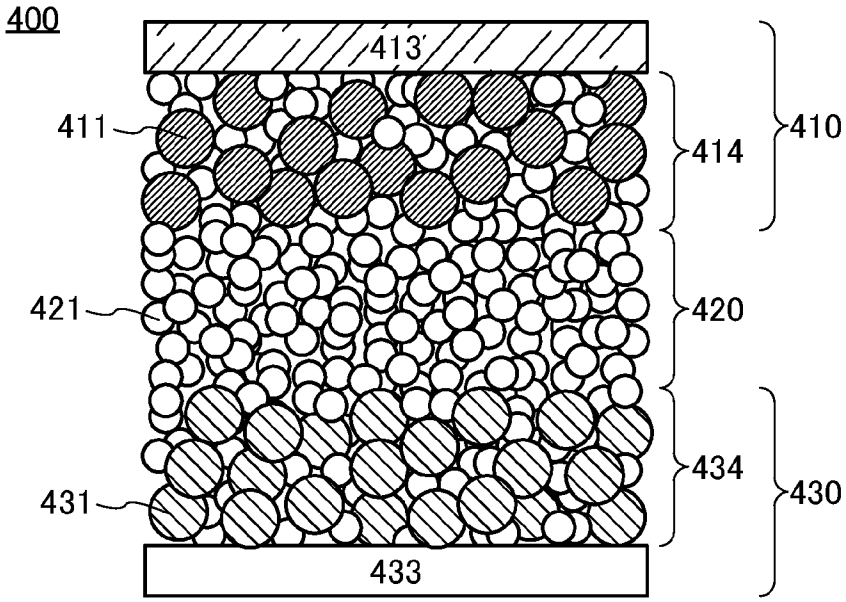

400
413
411
414
410
421
420
434
431
430
433

図27B

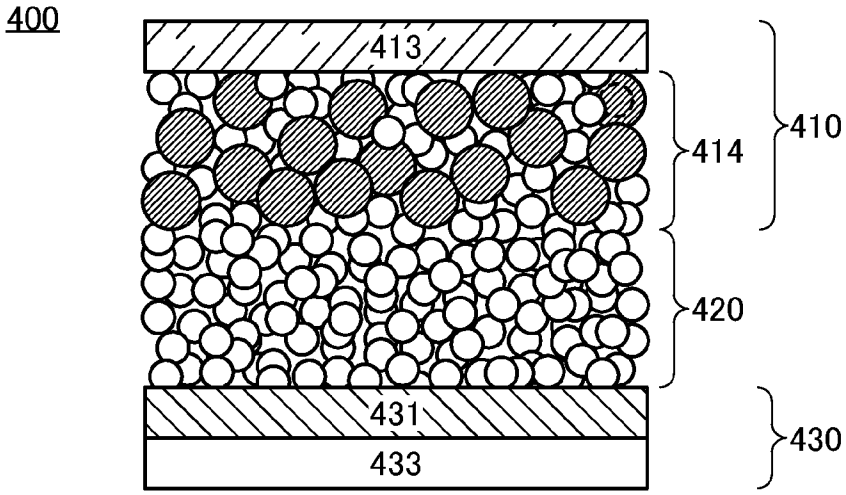

400
413
414
410
420
431
430
433

図28A

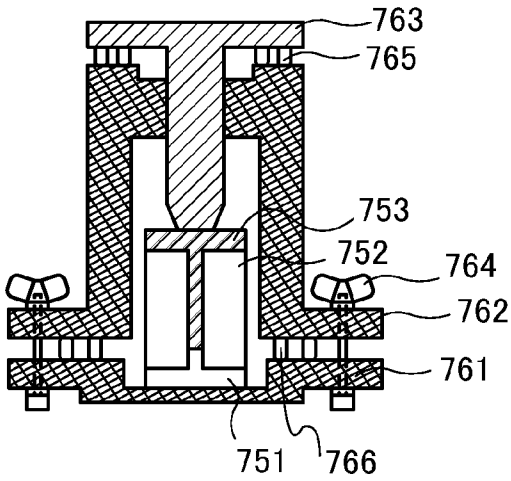


図28B

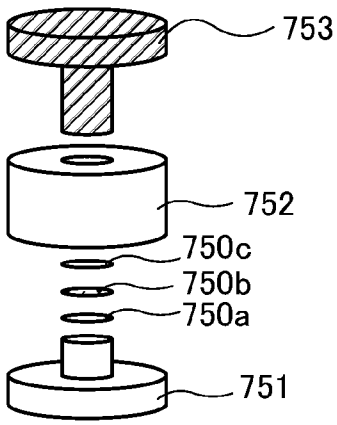


図28C

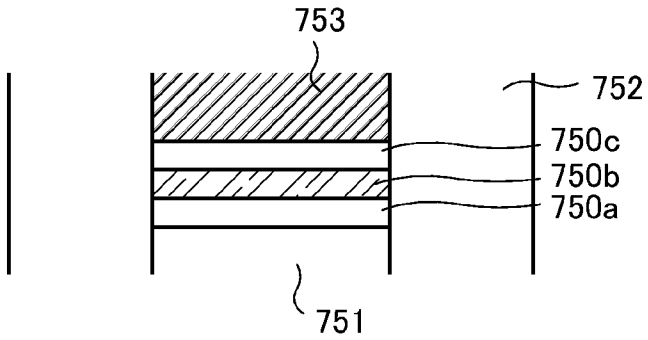


図29A

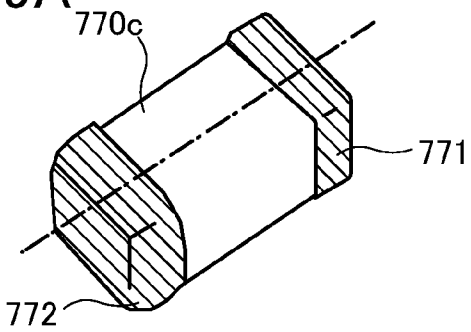


図29B

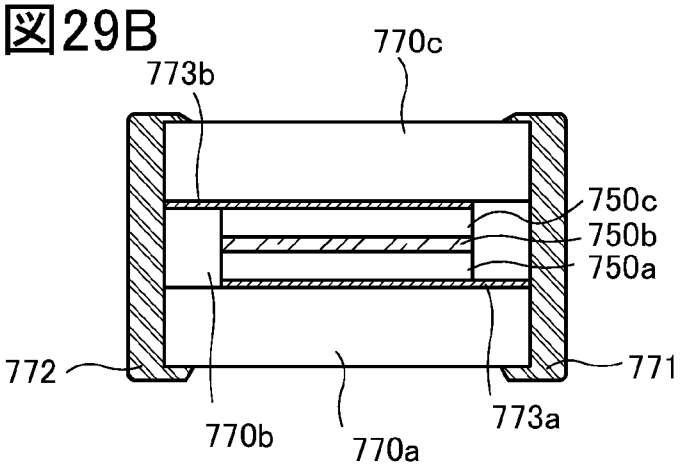


図30A

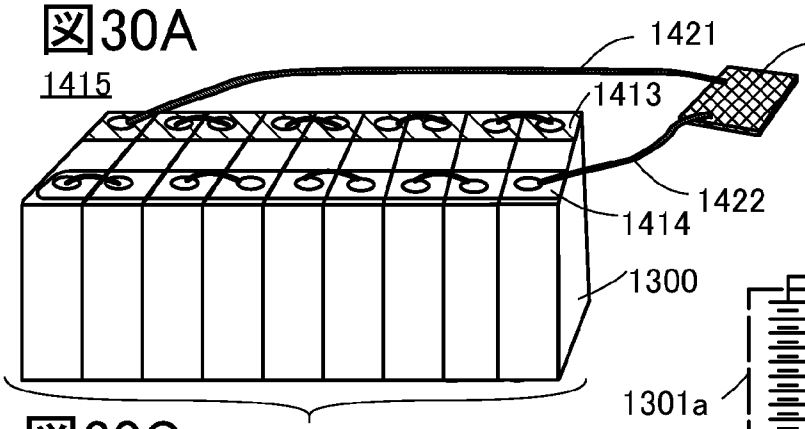


図30B

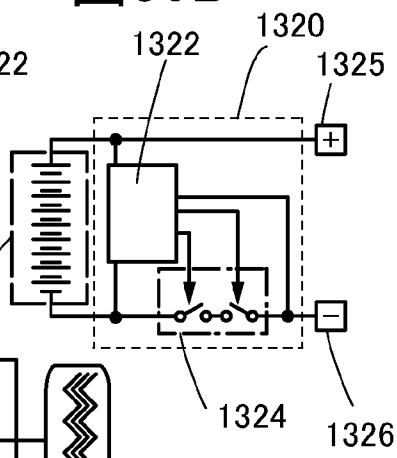


図30C

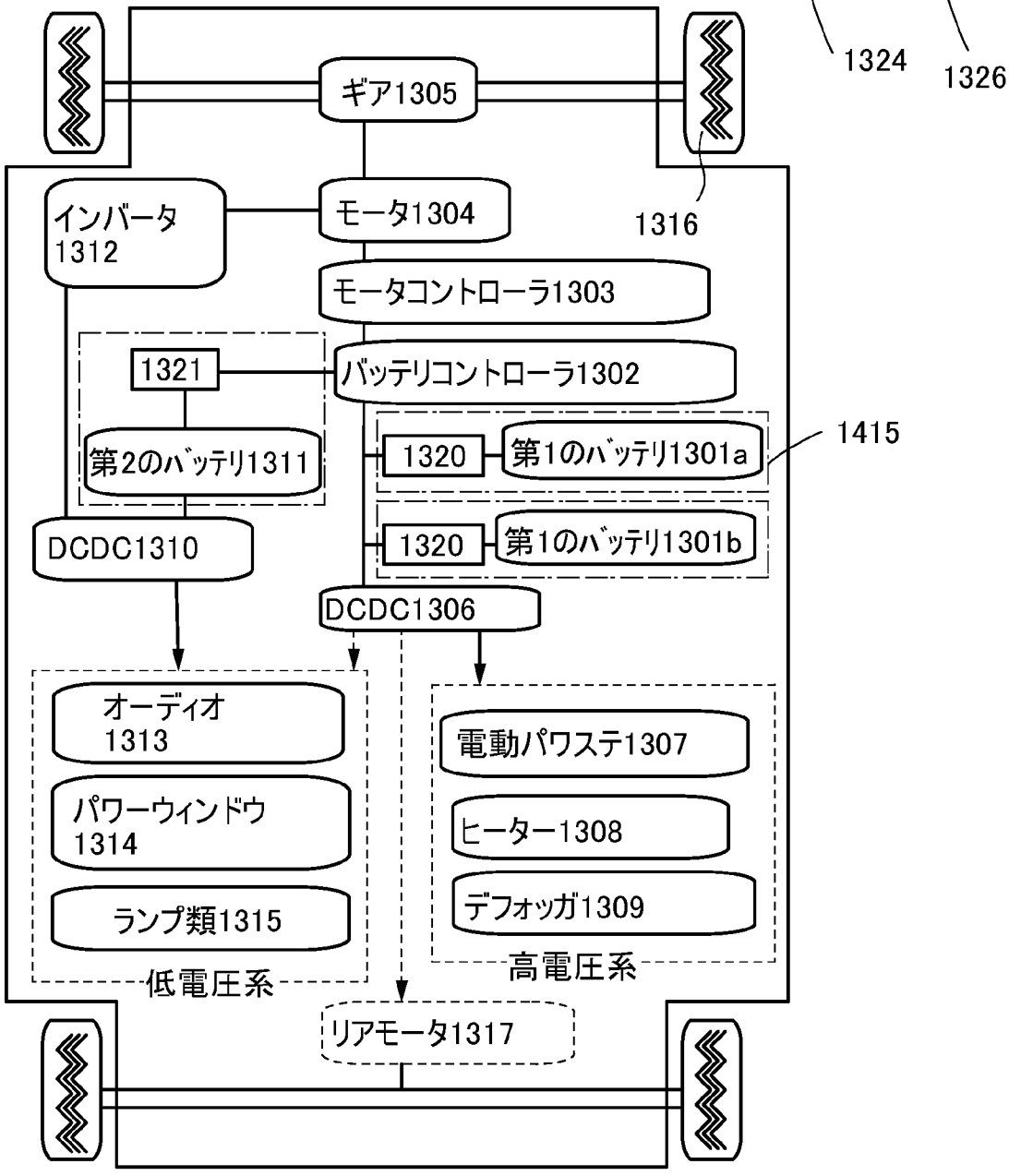


図31A

2001

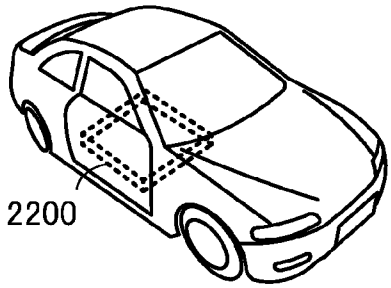


図31B

2002

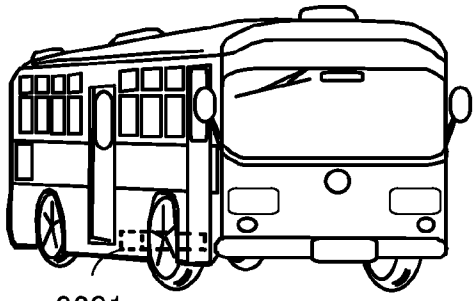


図31C

2003

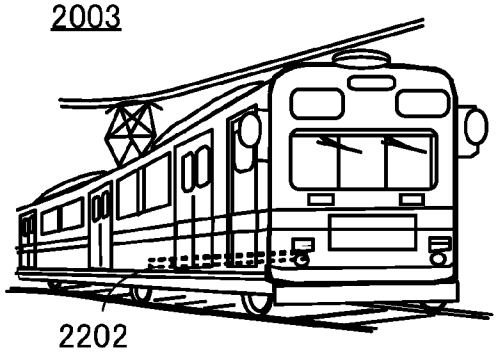


図31D

2004

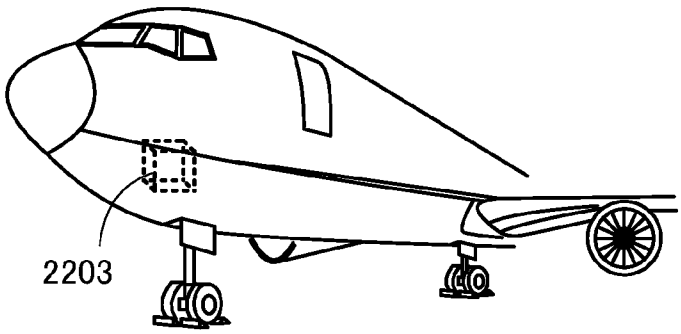


図32A

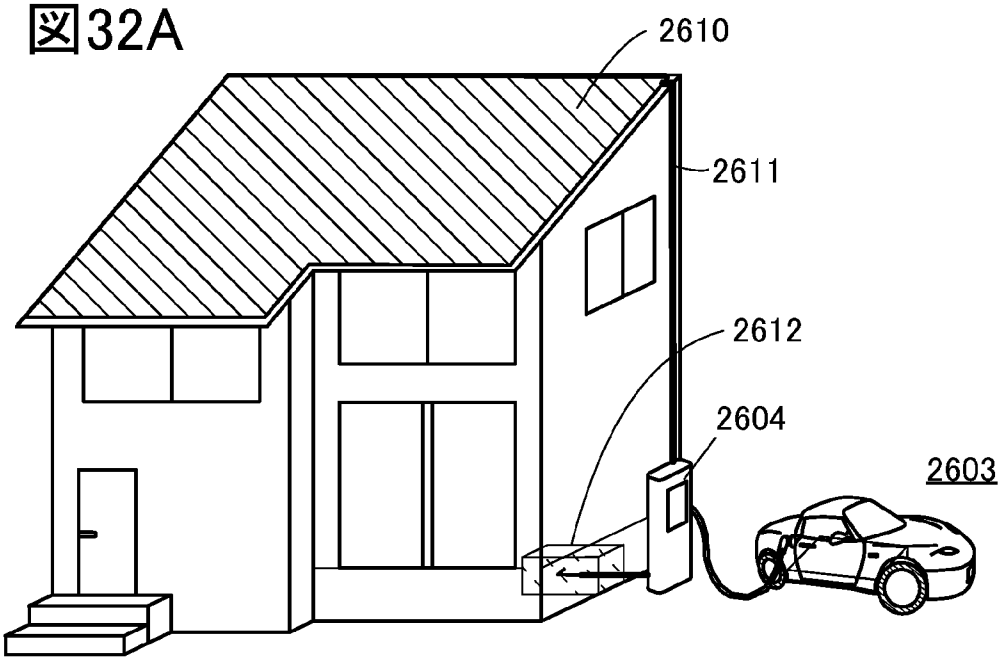

2610
2611
2612
2604
2603

図32B

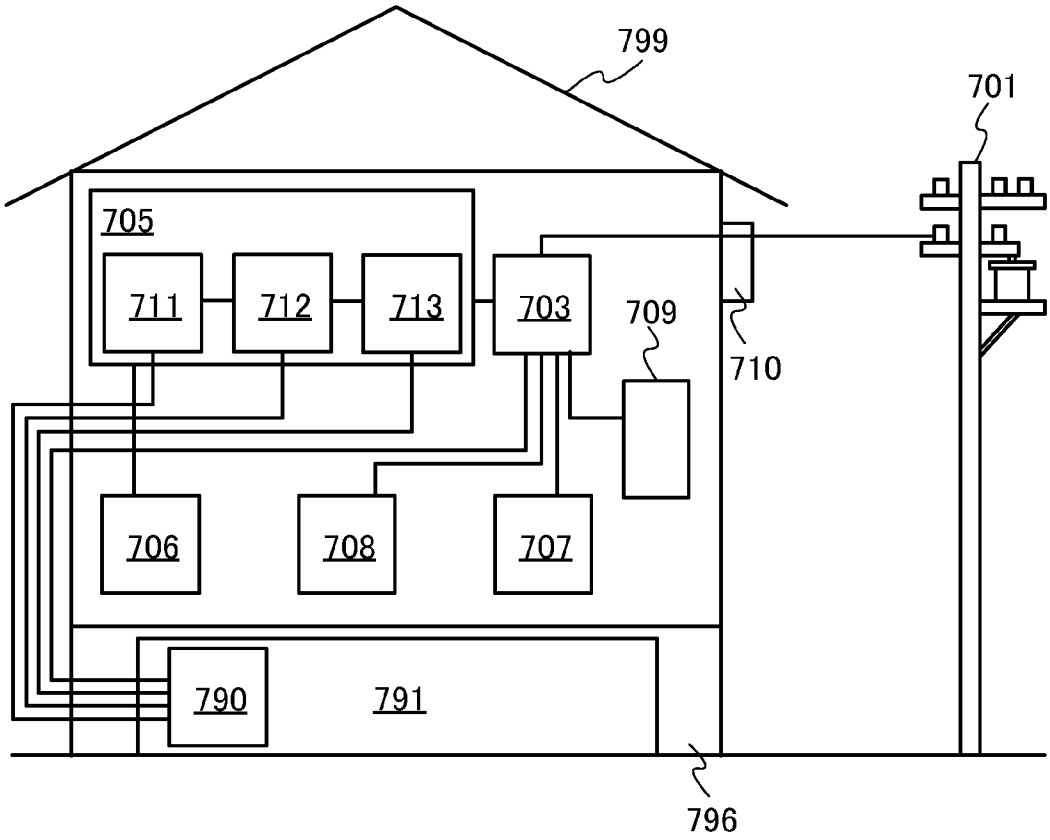

799
701
705
711
712
713
703
709
710
706
708
707
790
791
796

図33A

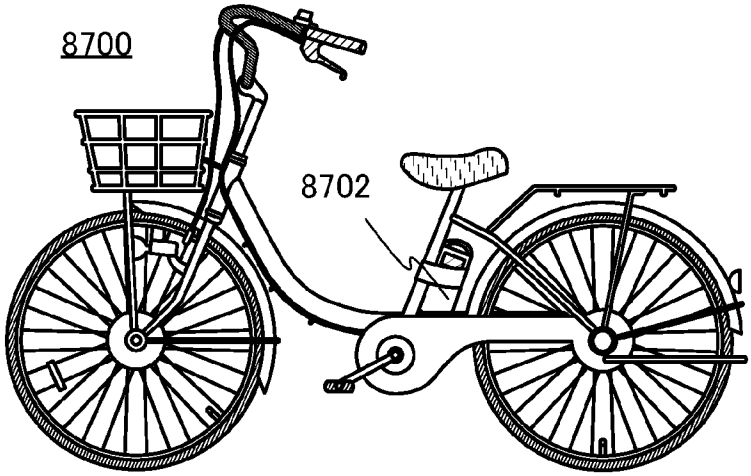


図33B

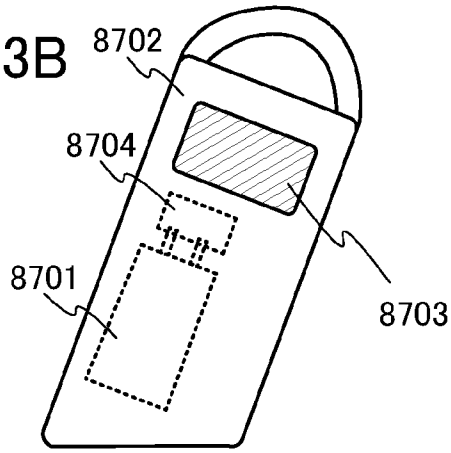


図33C

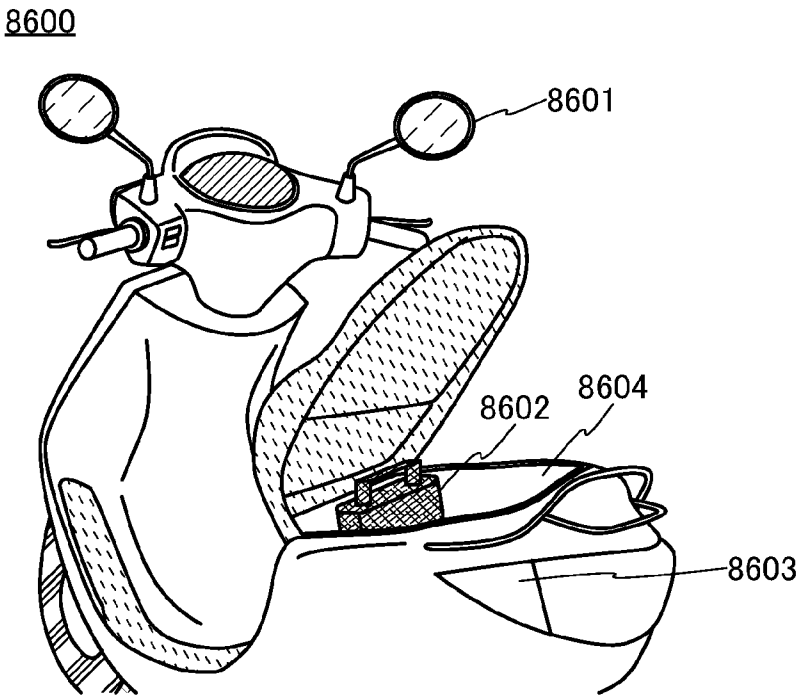


図34A

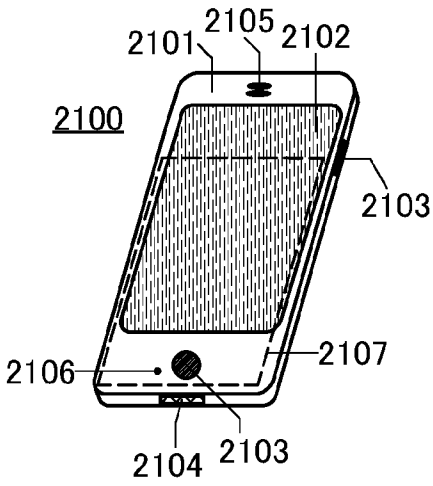


図34B

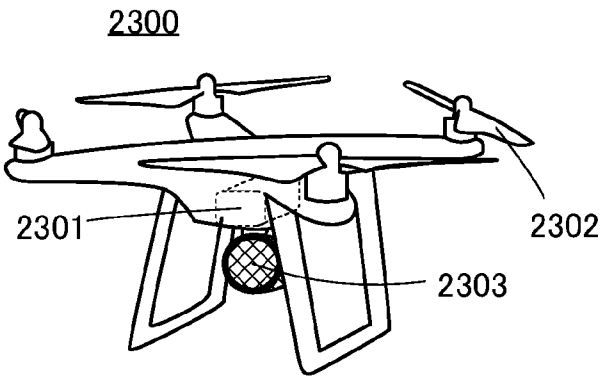


図34C

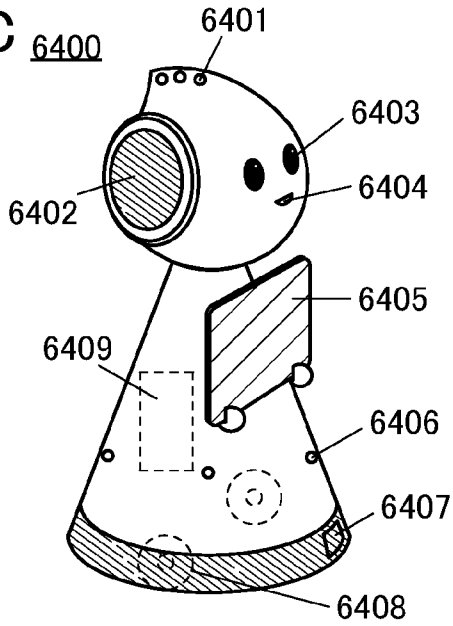


図34D

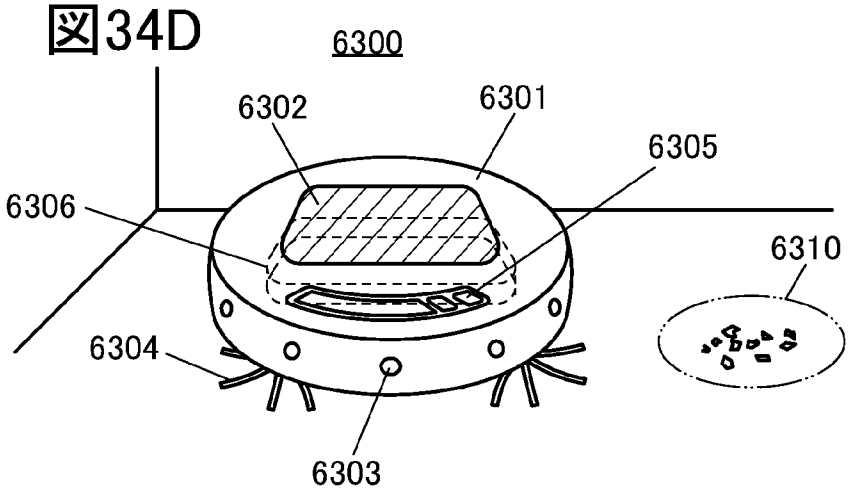


図35A

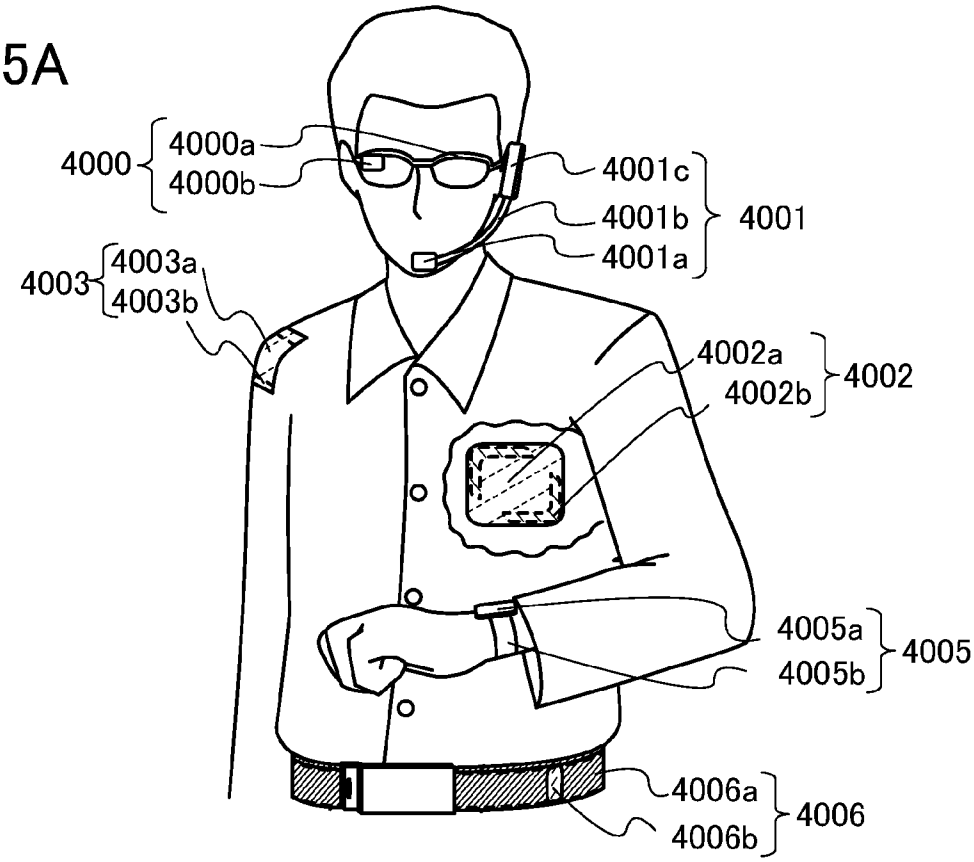


図35B

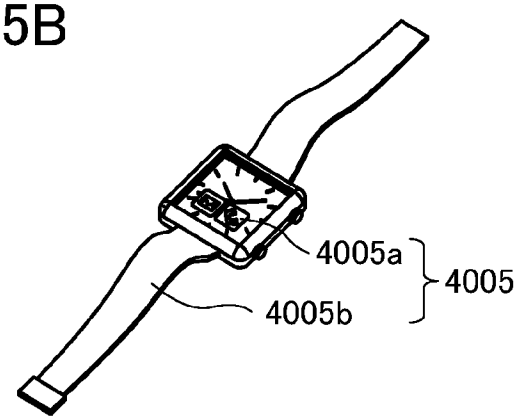


図35C

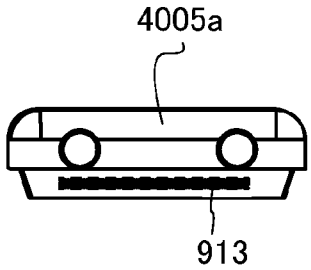


図35D

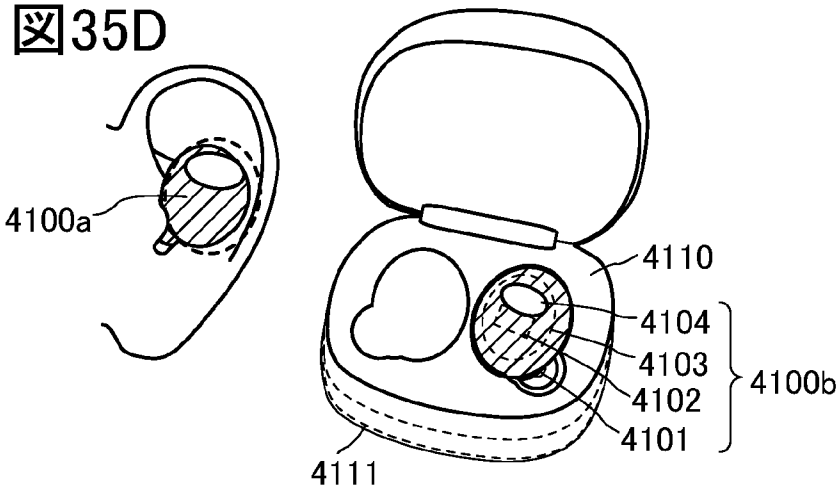


図36

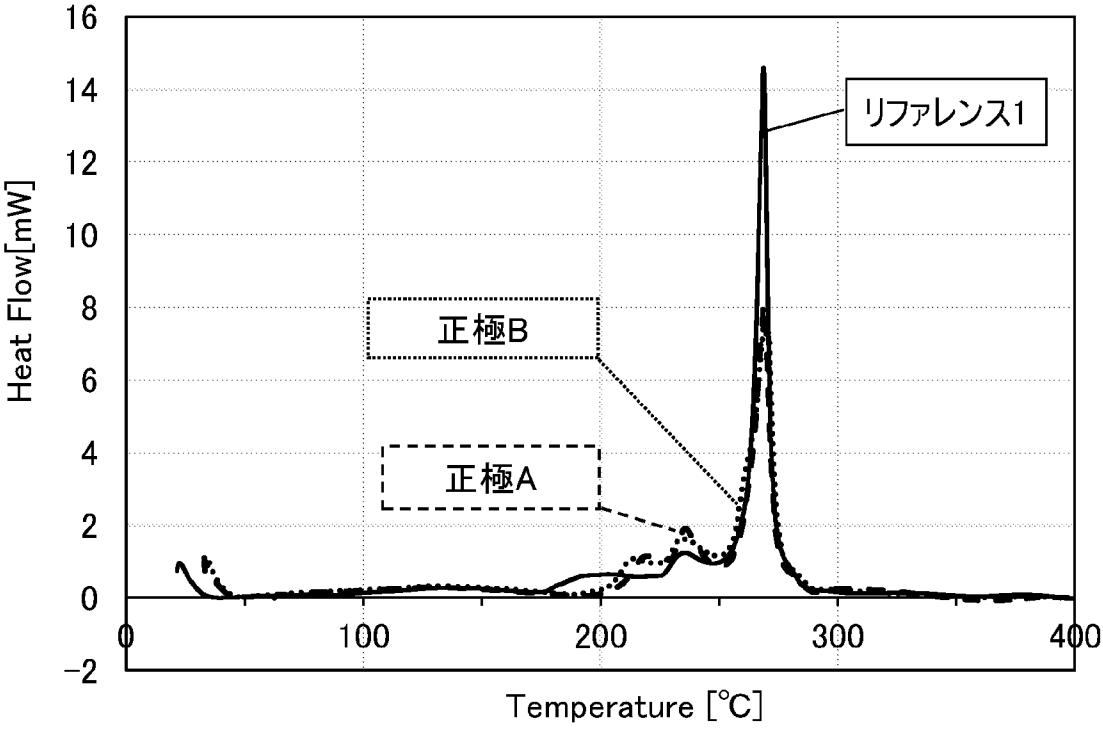

16
14
12
10
8
6
4
2
0
−2
Heat Flow[mW]
0
100
200
300
400
Temperature [℃]
リファレンス1
正極B
正極A

図37A

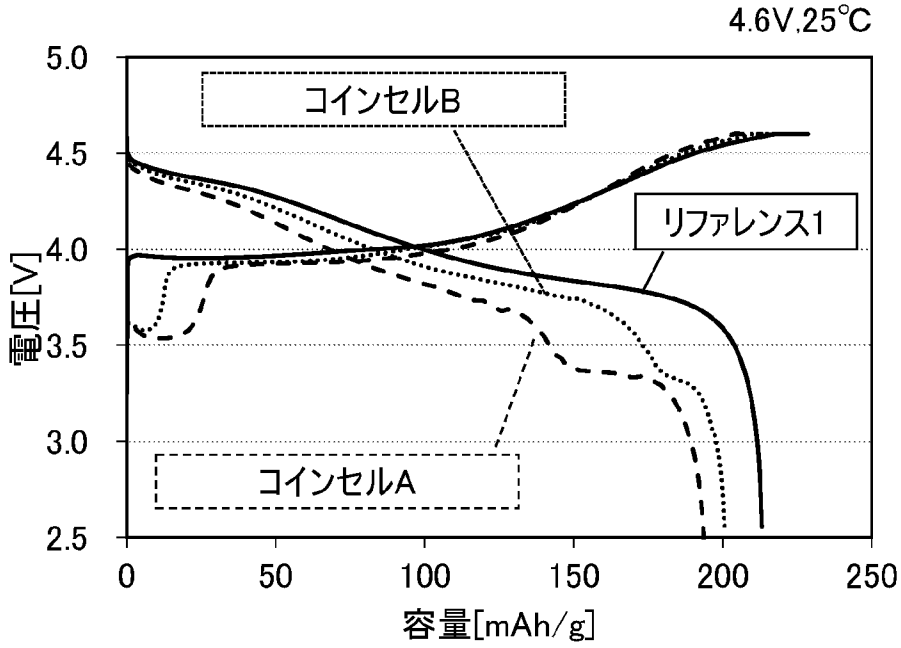

4.6V,25℃
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
電圧[V]
コインセルB
リファレンス1
コインセルA
0
50
100
150
200
250
容量[mAh/g]

図37B

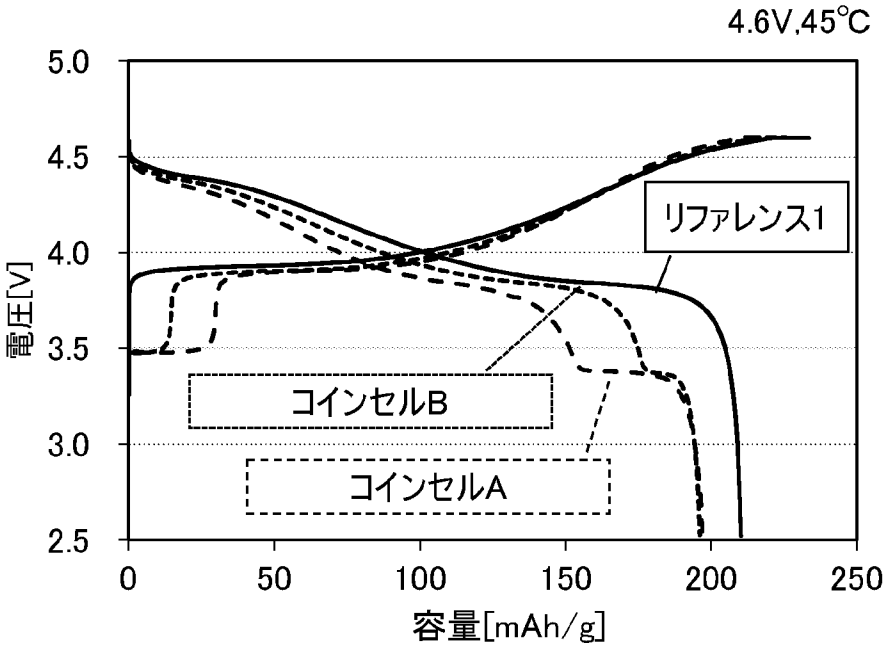

4.6V,45℃
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
電圧[V]
リファレンス1
コインセルB
コインセルA
0
50
100
150
200
250
容量[mAh/g]

図38A

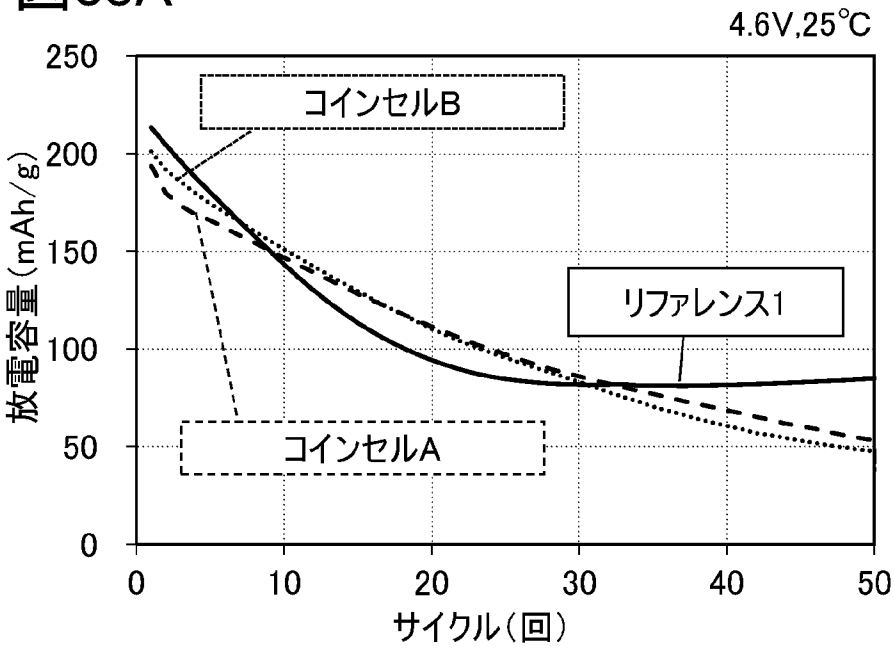

4.6V,25℃
250
200
150
100
50
0
放電容量（mAh/g）
コインセルB
リファレンス1
コインセルA
0
10
20
30
40
50
サイクル（回）

図38B

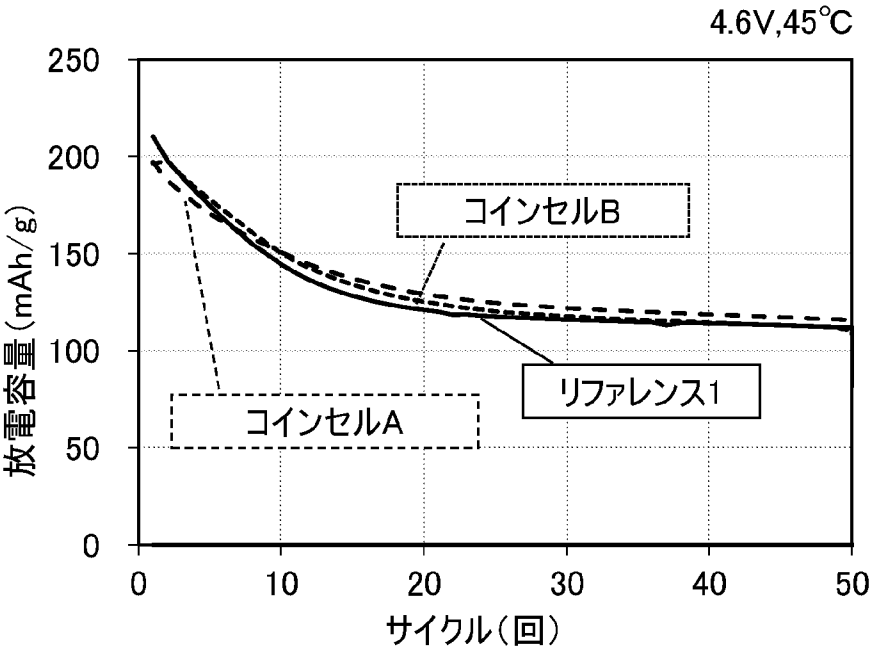

4.6V,45℃
250
200
150
100
50
0
放電容量（mAh/g）
コインセルB
リファレンス1
コインセルA
0
10
20
30
40
50
サイクル（回）

図39A

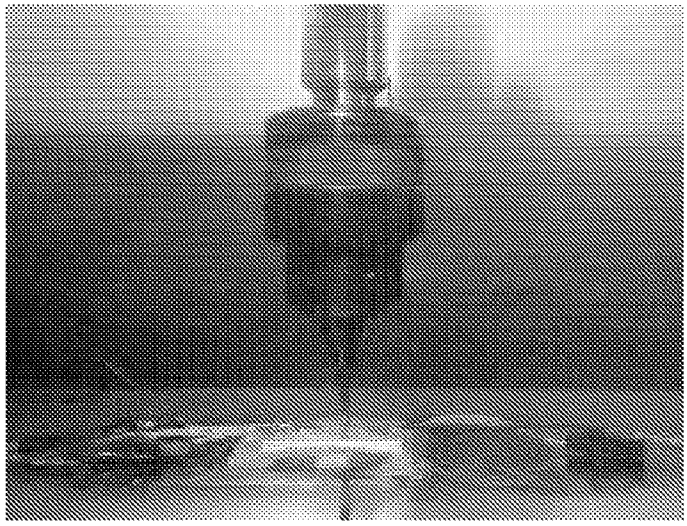


図39B

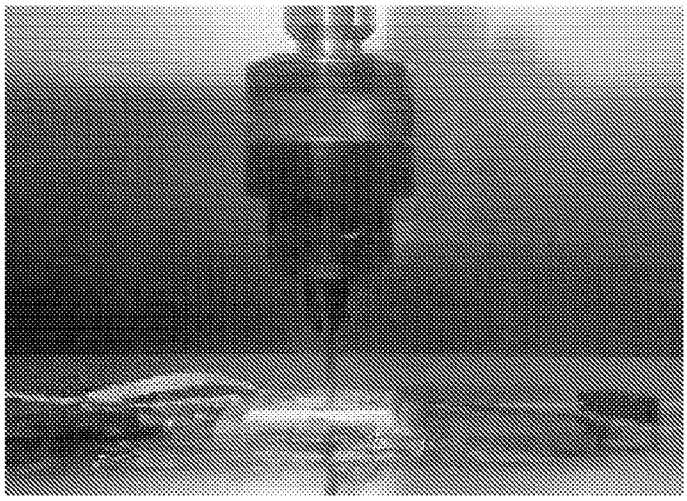
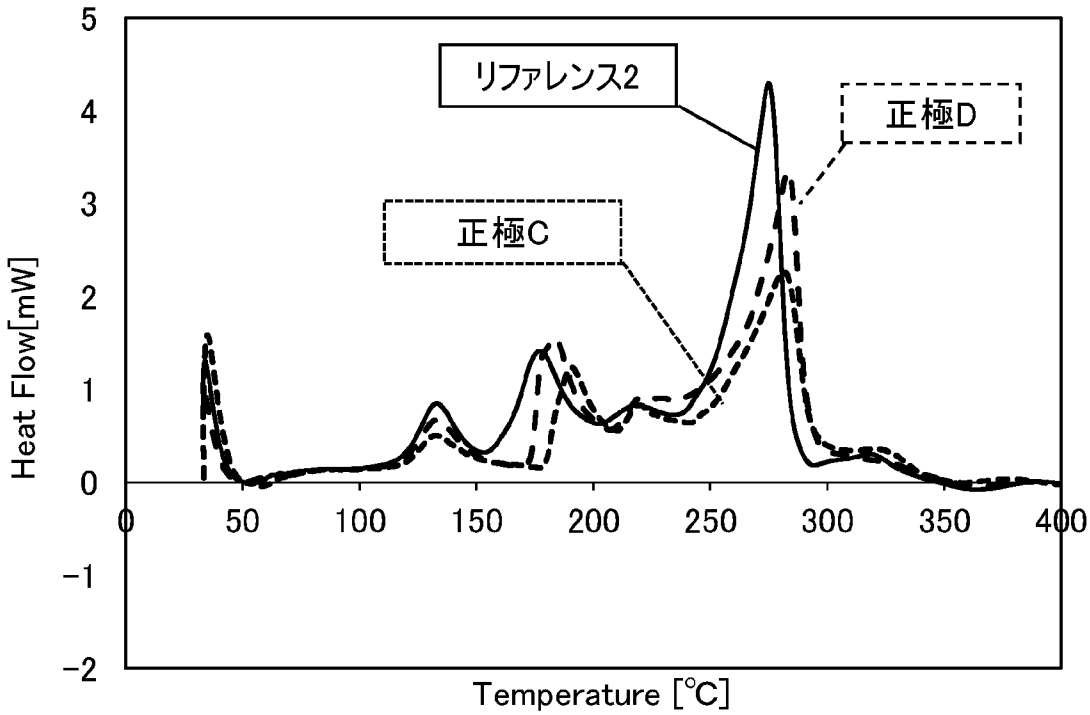


図40


リファレンス2
正極D
正極C
Heat Flow[mW]
Temperature [℃]
5
4
3
2
1
0
−1
−2
0
50
100
150
200
250
300
350
400

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2024/055123

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0525(2010.01)i; ***H01M 4/13***(2010.01)i; ***H01M 4/36***(2006.01)i; ***H01M 4/58***(2010.01)i; ***H01M 4/505***(2010.01)i; ***H01M 4/525***(2010.01)i; ***H01M 4/587***(2010.01)i; ***H01M 10/0569***(2010.01)i

FI: H01M10/0525; H01M4/36 E; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/58; H01M4/13; H01M4/36 A; H01M4/587; H01M10/0569; H01M4/36 C

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)

H01M10/0525; H01M4/13; H01M4/36; H01M4/58; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/587; H01M10/0569

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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 2010-251060 A (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO) 04 November 2010 (2010-11-04) claims, paragraphs [0014], [0015], [0022]	1, 5-7
Y	JP 2023-76432 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) 01 June 2023 (2023-06-01) paragraphs [0069]-[0098]	1-7
Y	WO 2017/013827 A1 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) 26 January 2017 (2017-01-26) paragraphs [0036], [0091], [0100], [0113], claims	2-7
Y	JP 2023-9361 A (TAIHEIYO CEMENT CORPORATION) 20 January 2023 (2023-01-20) claims, paragraph [0020]	1-4, 6-7

☑ 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	Date of mailing of the international search report
22 August 2024	**03 September 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2024/055123

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2016/006315 A1 (KANTO DENKA KOGYO CO., LTD.) 14 January 2016 (2016-01-14) paragraphs [0025]-[0029], [0094]	3-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/IB2024/055123

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2010-251060 A	04 November 2010	(Family: none)	
JP 2023-76432 A	01 June 2023	(Family: none)	
WO 2017/013827 A1	26 January 2017	(Family: none)	
JP 2023-9361 A	20 January 2023	(Family: none)	
WO 2016/006315 A1	14 January 2016	US 2017/0162909 A1 paragraphs [0029]-[0033], [0099] CN 106537680 A KR 10-2017-0028945 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/IB2024/055123

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 10/0569(2010.01)i
FI: H01M10/0525; H01M4/36 E; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/58; H01M4/13; H01M4/36 A; H01M4/587; H01M10/0569; H01M4/36 C

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））

H01M10/0525; H01M4/13; H01M4/36; H01M4/58; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/587; H01M10/0569

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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 2010-251060 A (株式会社豊田中央研究所) 04.11.2010 (2010-11-04) 特許請求の範囲，段落0014,0015,0022	1,5-7
Y	JP 2023-76432 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 01.06.2023 (2023-06-01) 段落0069-0098	1-7
Y	WO 2017/013827 A1 (株式会社豊田自動織機) 26.01.2017 (2017-01-26) 段落0036,0091,0100,0113，請求の範囲	2-7
Y	JP 2023-9361 A (太平洋セメント株式会社) 20.01.2023 (2023-01-20) 特許請求の範囲，段落0020	1-4,6-7
Y	WO 2016/006315 A1 (関東電化工業株式会社) 14.01.2016 (2016-01-14) 段落0025-0029,0094	3-4

☐ 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、一般的技術水準を示すもの
“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	国際調査報告の発送日
22.08.2024	03.09.2024

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）
渡部　朋也 4M 3641

電話番号 03-3581-1101 内線 3877

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/IB2024/055123

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2010-251060 A	04.11.2010	（ファミリーなし）	
JP 2023-76432 A	01.06.2023	（ファミリーなし）	
WO 2017/013827 A1	26.01.2017	（ファミリーなし）	
JP 2023-9361 A	20.01.2023	（ファミリーなし）	
WO 2016/006315 A1	14.01.2016	US 2017/0162909 A1 [0029]-[0033],[0099] CN 106537680 A KR 10-2017-0028945 A	