(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
2021年6月10日(10.06.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/111257 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01)　*H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)　*H01M 10/0567* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)　*H01M 10/0568* (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)　*H01M 10/0569* (2010.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/IB2020/061166

(22) 国際出願日：　2020年11月26日(26.11.2020)

(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 2019-219137　2019年12月3日(03.12.2019)　JP
特願 2019-223652　2019年12月11日(11.12.2019)　JP
特願 2020-185764　2020年11月6日(06.11.2020)　JP

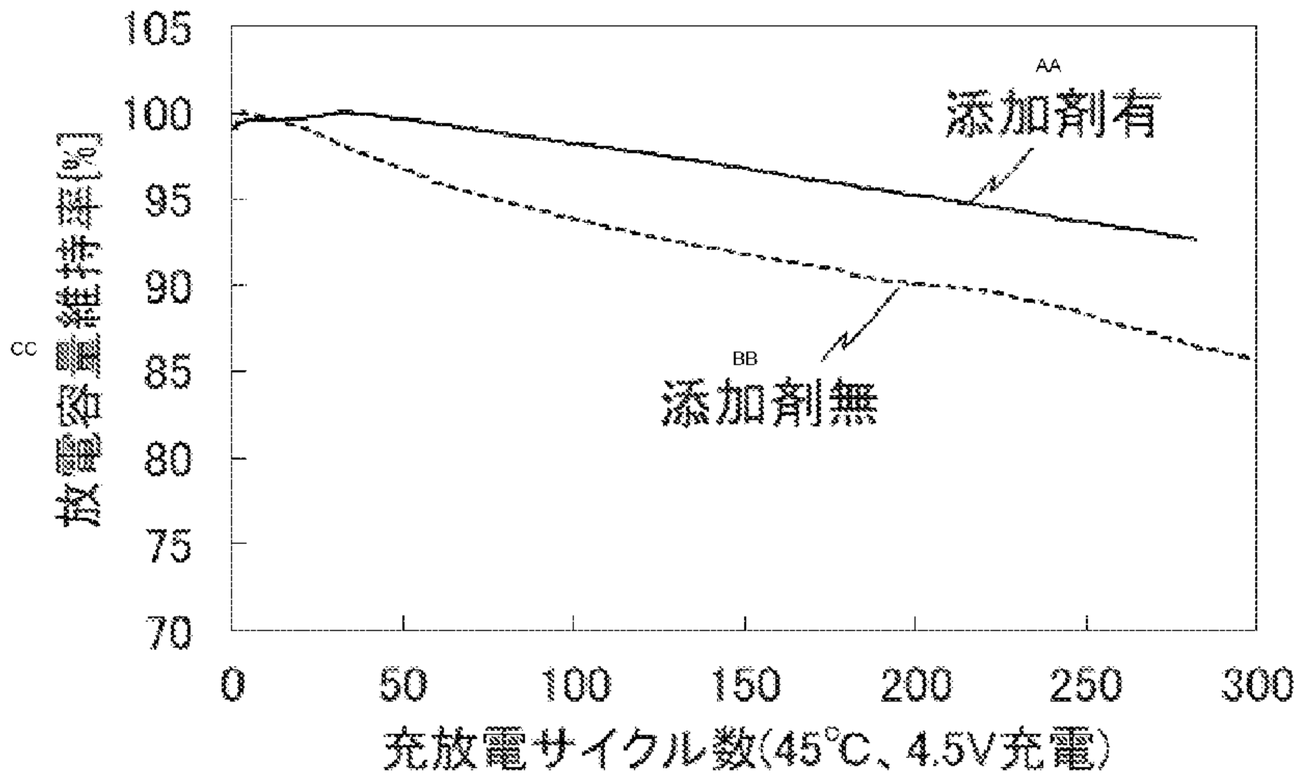
(71) 出願人: 株式会社半導体エネルギー研究所 **(SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.)** [JP/JP]; 〒2430036 神奈川県厚木市長谷398 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 栗城和貴 **(KURIKI, Kazutaka)**; 〒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). 米田祐美子 **(YONEDA, Yumiko)**; 〒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). 三上真弓 **(MIKAMI, Mayumi)**; 〒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). 門間裕史 **(KADOMA, Hiroshi)**; 〒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

(54) **Title:** SECONDARY BATTERY, MOBILE INFORMATION TERMINAL, AND VEHICLE

(54) 発明の名称： 二次電池、携帯情報端末、及び車両

図1A



AA　Additive included
BB　No additive
CC　Discharge capacity maintenance rate [%]
DD　Number of charge/discharge cycles (45°C, 4.5V charging)

(57) **Abstract:** The present invention provides at least a secondary battery having a structure that enables the secondary battery to withstand high temperatures. The secondary battery uses a positive electrode active material obtained by a production method having: a first step for producing a first mixture by turning each of magnesium fluoride, lithium fluoride, a nickel source, and an aluminum source into a fine powder and subsequently mixing these with a lithium cobalt oxide powder; and a second step for producing a second mixture by performing heating at a temperature lower than the

［続葉有］

WO 2021/111257 A1

Kanagawa (JP). 鈴木邦彦(**SUZUKI, Kunihiko**); 〒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). 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).

(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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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))

heatproof temperature of the lithium cobalt oxide. LiBOB is added to the electrolytic solution of the secondary battery.

(57) 要約:二次電池の構成を工夫することにより、少なくとも高温に耐えうる二次電池を実現する。フッ化マグネシウムと、フッ化リチウムと、ニッケル源と、アルミニウム源と、をそれぞれ微紛化した後にコバルト酸リチウム粉末と混合して第１の混合物を作製する第１のステップと、コバルト酸リチウムの耐熱温度未満の温度で加熱して第２の混合物を作製する第２のステップと、を有する作製方法により得られた正極活物質を用い、電解液にＬｉＢＯＢを加える二次電池である。

明細書

発明の名称

二次電池、携帯情報端末、及び車両

技術分野

［０００１］

本発明は、物、方法、または、製造方法に関する。または、本発明は、プロセス、マシン、マニュファクチャ、または、組成物（コンポジション・オブ・マター）に関する。特に、本発明の一態様は、半導体装置、表示装置、発光装置、二次電池、蓄電装置、記憶装置、それらの駆動方法、または、それらの製造方法に関する。特に、本発明の一態様は、二次電池、蓄電装置およびその作製方法に関する。

［０００２］

なお、本明細書中において二次電池または蓄電装置とは、蓄電機能を有する素子及び装置全般を指すものである。

背景技術

［０００３］

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

［０００４］

また、電気自動車（ＥＶ）は電動モータのみを駆動部とする車両であるが、エンジンなどの内燃機関と電動モータの両方を備えたハイブリッド自動車もある。自動車に用いられる二次電池を複数個を一つの電池パックとして、複数セットの電池パックが自動車の下部に配置されている。

［０００５］

このように、様々な分野又は用途でリチウムイオン二次電池は用いられている。そのなかで、リチウムイオン二次電池に求められる特性として、高エネルギー密度、高サイクル特性、及び様々な動作環境での安全性などがある。

［０００６］

特許文献１には、電解液にリチウムビスオキサレートボラート（ＬｉＢＯＢ）を添加している二次電池が開示されている。

［０００７］

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１）。

[先行技術文献]

[特許文献]

［０００８］

[特許文献１]

特開２０１９－１７９７５８号公報

［非特許文献］

［０００９］

［非特許文献１］

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）.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

［００１０］

電気自動車は動作状態や環境に依存して温度変化が起きやすいため、温度に対する安全対策が必要になる。電気自動車の搭載部品の中でも二次電池は電気自動車の動力源で最重要な機能を果たす。一方で、正常に動作できる温度範囲は電気自動車の使用される環境に対して許容範囲が狭いという問題がある。

［００１１］

温度環境が正常範囲から外れてしまうと、二次電池の充放電性能や寿命に大きな影響を及ぼす可能性があるため、できる限り一定の温度環境下で使用されることが望まれる。周辺環境の問題だけではなく、二次電池は充放電によって大量の電流が流れることでも二次電池自身の温度が上昇する。

［００１２］

また、二次電池の構成に用いられる電解液には有機溶媒が使用される。しかし、有機溶媒は揮発性および低引火点を有しており、この有機溶媒をリチウムイオン二次電池に用いた場合、内部短絡や過充電等に起因したリチウムイオン二次電池の内部温度の上昇によるリチウムイオン二次電池の破裂や発火等が生じる可能性がある。また、電解液の一部（リチウム塩）は、加水分解反応によりフッ酸が発生し、このフッ酸は金属を腐食させるため、電池の信頼性が懸念される。

［００１３］

そこで、二次電池の構成を工夫することにより、少なくとも高温に耐えうる二次電池を実現することを課題の一つとする。

［００１４］

また、電気自動車は大容量の二次電池を搭載しているため、容量が少なくなってから満充電とする際に充電時間が長時間になる場合がある。急速充電するためには高電圧での充電に耐える二次電池が求められている。本発明の一態様は、高い充電電圧で充電が可能な二次電池を提供することを課題の一とする。

［００１５］

または、本発明の一態様は、高温における劣化や、高い充電電圧における劣化が少ない蓄電装置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、新規な蓄電装置や電子機器等を提供することを課題の一とする。

課題を解決するための手段

［００１６］

二次電池に印加される充電電圧を上昇できれば、高い電圧で充電できる時間が伸びて単位時間あたりの充電量が大きくなり、充電時間が短縮される。リチウムイオン二次電池で代表される電気化学セルの分野において、電圧が４．５Ｖを超えるような高電圧になると、電池の劣化が生じる。

［００１７］

二次電池に印加される充電電圧を上昇させると、副反応が生じ電池性能が大幅に低下することがある。副反応とは、活物質または電解液が化学反応起こすことで生じる反応物の形成または酸化や電解液の分解が促進されることなどを指す。また、電解液の分解によりガスの発生、及び体積膨張が生じることもある。

［００１８］

本発明の一態様は、電解液にホウ素系添加剤を加える二次電池である。ホウ素系添加剤としては、ＬｉＢＯＢ、リチウムジフルオロオキサレートボラート（ＬｉＤＦＯＢ）を用いることもできる。

［００１９］

また、本発明の一態様は、フッ素を含有させた正極活物質粒子を用いる。

［００２０］

フッ素を含有させた正極活物質粒子の作製方法は、リチウム酸化物とフッ化物とが収容された容器を加熱炉内に配置する第１の工程と、加熱炉内を、酸素を含む雰囲気において加熱する第２の工程と、を有し、第２の工程の加熱温度は、７５０℃以上９５０℃以下である。第２の工程の加熱温度は、リチウム酸化物とフッ化物の有する元素の相互拡散が起こる温度であればよく、フッ化物がＬｉＦ及びMgF_2を有する場合、図１３に示すようにＬｉＦとMgF_2の共融点Ｐは７４２℃付近（Ｔ１）であるため、第２の工程の加熱温度を７４２℃以上とすると好ましい。

［００２１］

上記において、加熱温度は７７５℃以上９２５℃以下であると好ましい。さらに８００℃以上９００℃以下であると好ましい。

［００２２］

また上記において、加熱する前または加熱中に容器に蓋をする工程を含み、フッ化物がフッ化リチウムであると好ましい。加熱中は、容器内の空間内のガス化されたフッ化物の濃度が一定または低減しないように蓋をすることで状態を維持すると、粒子の表層部にフッ素を含ませることができる。蓋を用いることによって簡便かつ安価にフッ化物を含む雰囲気で正極活物質をアニールすることができる。本明細書等において、表層部とは正極活物質の表面から１０ｎｍ程度までの領域をいう。ひび、及び／またはクラックにより生じた面を表面といってもよい。また正極活物質の表層部より深い領域を、内部とする。また正極活物質の表層部を表面近傍と呼ぶこともある。

［００２３］

リチウム、遷移金属（コバルト、ニッケル、マンガンなど）および酸素を有する複合酸化物は欠陥およびひずみの少ない層状岩塩型の結晶構造を有することが好ましい。そのため、不純物の少ない複合酸化物であることが好ましい。リチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物に不純物が多く含まれると、欠陥またはひずみの多い結晶構造となる可能性が高い。

［００２４］

不純物を含ませないためにも、フッ化物を混合した後、蓋をして加熱することで正極活物質の表面改質を行うことが好ましい。蓋をするタイミングとしては、加熱前に容器にかぶせるように蓋をしてから加熱炉に配置する、または加熱炉に配置した後、容器にかぶせるように蓋をする、またはフ

ッ化物が溶融する前の加熱中に蓋をする、のいずれか一でよい。

［００２５］

上記作製方法とすることで、正極活物質粒子にフッ素を含有させ、フッ素は正極活物質表面の濡れ性をよくして均質化、平坦化をさせることができる。こうして得られる正極活物質粒子とＬｉＢＯＢの組み合わせは、高電圧の充放電の繰り返しにおいて、結晶構造が崩れにくくなり、こうして得られる正極活物質粒子とＬｉＢＯＢの組み合わせを有する二次電池は、サイクル特性が大幅に向上する。

［００２６］

また、ＬｉＢＯＢの添加量が多すぎると、初期容量が低下する恐れがあるため、電解液中における、ＬｉＢＯＢの占める割合は０．１重量％を超え３重量％未満とすることが好ましい。

［００２７］

また、正極活物質粒子は層状構造を有しており、遷移金属、具体的にはコバルトが溶出しないようにアルミニウムやマグネシウムを添加し、正極活物質粒子の外表面を含む領域（粒子の表層部）を機械的または化学的に丈夫にする。また、正極活物質粒子の外側にマンガンを入れることでも遷移金属、具体的にはニッケルまたはコバルトが溶出しないように抑制することができる。

［００２８］

なお、二次電池は、正極、負極、導電材、セパレータ、電解液、リチウム塩が少なくとも用いられる。

［００２９］

リチウム塩としては、例えば、塩化リチウム（ＬｉＣｌ）、フッ化リチウム（ＬｉＦ）、過塩素酸リチウム（$LiClO_4$）、硼弗化リチウム（$LiBF_4$）、ＬｉＡｓF_6、ＬｉPF_6、Ｌｉ（CF_3SO_3）、Ｌｉ（FSO_2）$_2$Ｎ（いわゆるＬｉＦＳＡ）、Ｌｉ（CF_3SO_2）$_2$Ｎ（いわゆるＬｉＴＦＳＡ）などが挙げられる。

［００３０］

リチウム塩は、電解液中のＬｉイオンの移動を助ける役割をしている。電極に用いられるアルミニウムとの相性、コスト面などから、ＬｉPF_6を用いることが好ましい。ただし、ＬｉPF_6は高温で不安定であり、ＬｉPF_6は高温による分解などによってフッ酸が発生し、二次電池の劣化の原因となる恐れがある。

［００３１］

電解液としては、キャリアイオンの移動が可能な材料を用いる。電解液の溶媒としては、非プロトン性有機溶媒が好ましい。非プロトン性有機溶媒の代表例としては、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、γ－ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等があり、これらの一つまたは複数を用いることができる。また、電解液の溶媒としてゲル化される高分子材料を用いることで、漏液性等に対する安全性が高まる。また、蓄電池の薄型化および軽量化が可能である。ゲル化される高分子材料の代表例としては、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がある。

［００３２］

中でも電解液のうち、エチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）は耐熱性

が高く、好ましい。

［００３３］

添加剤としてＬｉＢＯＢを用いることで、正極活物質表面に第１の被膜を形成し、負極活物質表面に第２の被膜を形成することで、遷移金属の溶出を防ぎ、$LiPF_6$の分解を防ぎ、電解液の分解を防ぐことができる。高い温度、且つ、４．５Ｖ以上の高電圧条件での充放電を行うと、遷移金属の溶出、また$LiPF_6$の分解が生じる恐れがある。第１の被膜及び第２の被膜は、二次電池セルの作製直後にはほとんど形成されず、二次電池の充放電によって、充放電時に生じる電荷を用いて形成される。二次電池セルの作製時にガス抜きのための通電、いわゆるエージング処理を行う場合には、通電の際に形成される場合もある。

［００３４］

また、$LiPF_6$は微量の分解であれば、フッ酸が負極界面の良質な被膜形成に寄与する場合がある。$LiPF_6$が分解して発生するフッ化物イオンが正極に用いられているアルミニウムの腐食、特にアルミニウムの孔食を良質な被膜によって防止する。

［００３５］

これらの組み合わせの構成により、高電圧の充電ができる正極活物質と、ＬｉＢＯＢを組み合わせることで、リチウム塩の一つである$LiPF_6$を用いても高温時の安定性を確保し、且つ、大幅な高温サイクル特性改善の効果があり、顕著な相乗効果が得られる。

発明の効果

［００３６］

充電電圧４．５Ｖとし、４５℃、または６０℃での二次電池のサイクル特性を向上させることができる。従って、急速充電のサイクル特性がよく、高温における劣化や、高い充電電圧における劣化が少ない蓄電装置を実現できる。

図面の簡単な説明

［００３７］

図１Ａ、図１Ｂは二次電池のサイクル特性を示す図である。

図２は添加量と放電容量の関係を示すグラフである。

図３は本発明の一態様を示す正極活物質の作製フローの一例である。

図４は本発明の一態様を示す正極活物質の作製フローの一例である。

図５Ａ、図５Ｂ、図５Ｃは二次電池の作製例を説明する図である。

図６Ａ、図６Ｂはラミネート型の二次電池を説明する図である。

図７Ａは、正極の上面図であり、図７Ｂは負極の上面図であり、図７Ｃは積層体を説明する図である。

図８Ａはラミネート型の二次電池の上面図、図８Ｂは断面図を説明する図である。

図９Ａは二次電池の斜視図であり、図９Ｂはその断面斜視図であり、図９Ｃは複数の二次電池を含む電池パックの斜視図であり、図９Ｄはその上面図である。

図１０は正極活物質の結晶構造と磁性を説明する図である。

図１１は従来例の正極活物質の結晶構造と磁性を説明する図である。

図１２Ａ、図１２Ｂ、図１２Ｃ、図１２Ｄ、図１２Ｅは、電子機器を示す斜視図である。

図１３はフッ化リチウムとフッ化マグネシウムの組成および温度の関係を示す相図である。

図１４Ａは二次電池内部における正極活物質と、その周りに配置される電解液、添加剤などの状況

を示したモデル図であり、図１４Ｂは従来を示すモデル図である。

図１５は化学反応式を示す図である。

図１６は化学反応式を示す図である。

図１７Ａはリチウム塩の一種を示す化学式を示し、図１７Ｂ、図１７Ｃ、図１７Ｄは電解液を示す化学式であり、図１７Ｅは添加剤を示す化学式であり、図１７Ｆ、図１７Ｇは電解液を示す化学式である。

図１８は本発明の一態様を示す二次電池の一部を拡大したモデル図である。

図１９は二次電池のサイクル特性を示す図である。

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、その形態および詳細を様々に変更し得ることは、当業者であれば容易に理解される。また、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。

［００３９］

（実施の形態１）

本実施の形態の二次電池は、リチウムと、遷移金属と、マグネシウムと、酸素と、フッ素を有する正極活物質と、リチウムビスオキサレートボラート（ＬｉＢＯＢ）を含む電解液と、を有する。遷移金属は、コバルト、ニッケル、マンガンの少なくとも一である。正極活物質は、さらにアルミニウムを含む。電解液は、リチウム塩と、該リチウム塩を溶解させるジエチルカーボネート、及びエチレンカーボネートを含む。リチウム塩は、ヘキサフルオロリン酸リチウムである。負極活物質は、人造黒鉛である。また、正極活物質に導電材を加えて混合物を用いてもよく、その導電材としてはアセチレンブラック（ＡＢ）やＶＧＣＦ（登録商標）や酸化グラフェン化合物を用いてもよい。中でも酸化グラフェン化合物は表面積が小さく、電解液の分解を抑制することができるため、好ましい。

［００４０］

グラフェン化合物は、高い導電性を有するという優れた電気特性と、高い柔軟性および高い機械的強度を有するという優れた物理特性と、を有する場合がある。また、グラフェン化合物は平面的な形状を有する。グラフェン化合物は、接触抵抗の低い面接触を可能とする。また、薄くても導電性が非常に高い場合があり、少ない量で効率よく活物質層内で導電パスを形成することができる。そのため、グラフェン化合物を導電助剤として用いることにより、活物質と導電助剤との接触面積を増大させることができるため好ましい。また、電気的な抵抗を減少できる場合があるため好ましい。ここでグラフェン化合物として例えば、グラフェン、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、グラフェン量子ドット等を含む。還元された酸化グラフェンは、Ｒｅｄｕｃｅｄ　Ｇｒａｐｈｅｎｅ　Ｏｘｉｄｅ（以下、ＲＧＯ）とも呼ばれる。ここで、ＲＧＯは例えば、酸化グラフェン（ＧＯ：Ｇｒａｐｈｅｎｅ　Ｏｘｉｄｅ）を還元して得られる化合物を指す。粒子径の小さい活物質粒子、例えば１μｍ以下の活物質粒子を用いる場合には、活物質粒子の比表面積が大きく、活物質粒子同士を繋ぐ導電パスがより多く必要となる。このような場合には、少ない量でも効率よく導電パスを形成することができるグラフェン化合物を用いることが、特に好ましい。また、本明細書等において酸化グラフェンとは、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。また、複数のグラフェン化合物同士が結合することにより、網目状のグラフェン化合物シート（以下グラフェン化合物ネットまたはグラフェンネットと呼ぶ）を形成することができる。活物質をグラフェンネットが被覆する場合に、グラフェンネットは活物質同士を結合するバインダとしても機能することができる。よって、バインダの量を少なくすることができる、又は使用しないことができるため、電極体積や電極重量に占める活物質の比率を向上させることができる。すなわち、二次電池の容量を増加させることができる。

［００４１］

図１Ａ及び図１Ｂに、リチウムと、コバルトと、ニッケルと、アルミニウムと、酸素と、フッ素を有する正極活物質と、リチウムビスオキサレートボラートを１重量％含む電解液とを有する二次電池のサイクル特性を示す。図１Ａは４５℃、４．５Ｖ充電の条件でのサイクル特性であり、図１Ｂが６０℃、４．５Ｖ充電の条件でのサイクル特性である。また、図１９に充電サイクル数の横軸を８００とした結果も示し、維持率８０％に相当するサイクル数が６００サイクルであることを指している。なお、図１９のサイクル数３００の部分が、図１Ａに相当する。

［００４２］

図１Ａにおいて、サイクル条件は、充電をＣＣＣＶ（０．５Ｃ、４．５Ｖ、終止電流０．２Ｃ）、放電をＣＣ（０．５Ｃ、３．０Ｖ）として４５℃においてサイクル特性を評価している。また、図１Ｂおいて、サイクル条件は、充電をＣＣＣＶ（０．５Ｃ、４．５Ｖ、終止電流０．２Ｃ）、放電をＣＣ（０．５Ｃ、３Ｖ）として６０℃においてサイクル特性を評価している。なお、図１Ａにおいて、添加剤有の二次電池の初期放電容量は、１９１．４ｍＡｈ／ｇであった。

［００４３］

なお、これらの二次電池の電解液は、ＬｉＢＯＢの他にリチウム塩であるヘキサフルオロリン酸リチウムと、該リチウム塩を溶解させるジエチルカーボネート、及びエチレンカーボネートを含む。エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの比は、３：７である。

［００４４］

添加剤であるＬｉＢＯＢは溶媒に溶けにくく、図２に示すように添加量が多くなると放電容量が低下してしまう。図２は、縦軸を最大放電容量とし、添加剤無の二次電池、ＬｉＢＯＢ１重量％の二次電池、ＬｉＢＯＢ１．５重量％の二次電池、ＬｉＢＯＢ２重量％の二次電池としたそれぞれの値を示すグラフを示している。なお、図２は、４５℃、３Ｖから４．５Ｖの間で０．５Ｃから０，２Ｃの充電を行い、カットオフ電圧まで達したら、０．５Ｃで放電した結果を示している。また、添加量が多すぎると、低温でＬｉＢＯＢの析出が生じる恐れがあるため、電解液中におけるＬｉＢＯＢの占める割合は０．１重量％を超え３重量％未満とすることが好ましい。

［００４５］

また、正極活物質も特徴を有しており、リチウムと、コバルトと、マグネシウムと、アルミニウムと、ニッケルと、酸素と、フッ素を有する正極活物質である。この正極活物質と、電解液と、添加剤とを組み合わせることで、図１に示すように顕著な効果が表れている。

［００４６］

正極活物質の作製について、図３に示す作製フローを用いて以下に示す。

［００４７］

＜ステップＳ２１＞

まず混合物９０１の材料として、フッ素源や塩素源等のハロゲン源、マグネシウム源、ニッケル源及びアルミニウム源を用意する。また、リチウム源も用意することが好ましい。

［００４８］

フッ素源としては、例えばフッ化リチウム、フッ化マグネシウム等を用いることができる。なかでも、フッ化リチウムは融点が８４８℃と比較的低く、後述するアニール工程で溶融しやすいため好ましい。塩素源としては、例えば塩化リチウム、塩化マグネシウム等を用いることができる。マグネシウム源としては、例えば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、炭酸マグネシウム等を用いることができる。リチウム源としては、例えばフッ化リチウム、炭酸リチウムを用いることができる。つまり、フッ化リチウムはリチウム源としてもフッ素源としても用いることができる。また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。

［００４９］

本実施の形態では、フッ素源およびリチウム源としてフッ化リチウムＬｉＦを用意し、フッ素源およびマグネシウム源としてフッ化マグネシウムMgF_2を用意することとする（図３のステップＳ２１）。

［００５０］

フッ化リチウムＬｉＦとフッ化マグネシウムMgF_2は、ＬｉＦ：MgF_2＝６５：３５（モル比）程度で混合すると融点を下げる効果が最も高くなる。一方、フッ化リチウムが多くなると、リチウムが過剰になりすぎ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ＬｉＦとフッ化マグネシウムMgF_2のモル比は、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近傍）がさらに好ましい。

［００７４］

ニッケル源としては、たとえば水酸化ニッケル（$Ni(OH)_2$）を用いることができる。このとき、ニッケル源は微粉化されていることが好ましい。たとえばボールミル、ビーズミル等を用い、アセトンを溶媒として水酸化ニッケルを混合および粉砕することで、微粉化された水酸化ニッケルを得ることができる。

［００７５］

アルミニウム源としては、たとえば水酸化アルミニウム（$Al(OH)_3$）を用いることができる。アルミニウム源は微粉化されていることが好ましい。たとえばボールミル、ビーズミル等を用い、アセトンを溶媒として水酸化アルミニウムを混合および粉砕することで、微粉化された水酸化アルミニウムを得ることができる。

［００５１］

また、次の混合および粉砕工程を湿式で行う場合は、溶媒を用意する。溶媒としてはアセトン等のケトン、エタノールおよびイソプロパノール等のアルコール、エーテル、ジオキサン、アセトニトリル、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）等を用いることができる。リチウムと反応が起こりにくい、非プロトン性溶媒を用いることがより好ましい。本実施の形態では、アセトンを用いることとする（図３のステップＳ２１参照）。

［００５２］

＜ステップＳ２２＞

次に、上記の混合物９０１の材料を混合および粉砕する（図３のステップＳ２２）。混合は乾式または湿式で行うことができるが、湿式はより小さく粉砕することができるため好ましい。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ジルコニアボールを用いることが好ましい。この混合および粉砕工程を十分に行い、混合物９０１を微粉化することが好ましい。

［００５３］

混合手段は、ブレンダー、ミキサー、ボールミルによる混合が好適である。

［００５４］

＜ステップＳ２３、ステップＳ２４＞

上記で混合、粉砕した材料を回収し（図３のステップＳ２３）、混合物９０１を得る（図３のステップＳ２４）。

［００５５］

混合物９０１は、例えばメディアン径（Ｄ５０）が６００ｎｍ以上２０μｍ以下であることが好ましく、１μｍ以上１０μｍ以下であることがより好ましい。このように微粉化された混合物９０１ならば、後の工程でリチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物と混合したときに、複合酸化物の粒子の表面に混合物９０１を均一に付着させやすい。複合酸化物の粒子の表面に混合物９０１が均一に付着していると、加熱後に複合酸化物粒子の表層部にもれなくハロゲンおよびマグネシウムを分布させやすいため好ましい。表層部にハロゲンおよびマグネシウムが含まれない領域があると、充電状態において前述の擬スピネル型の結晶構造になりにくいおそれがある。

［００５８］

＜ステップＳ２５＞

ステップＳ２５としてあらかじめ合成されたリチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物を用いる。

［００５９］

あらかじめ合成されたリチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物を用いる場合、不純物の少ないものを用いることが好ましい。本明細書等では、リチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物、および正極活物質について主成分をリチウム、コバルト、ニッケル、マンガン、アルミニウムおよび酸素とし、上記主成分以外の元素を不純物とする。例えばグロー放電質量分析法で分析したとき、不純物濃度があわせて１０，０００ｐｐｍ　ｗｔ以下であることが好ましく、５０００ｐｐｍ　ｗｔ以下がより好ましい。特に、チタン等の遷移金属およびヒ素の不純物濃度があわせて３０００ｐｐｍ　ｗｔ以下であることが好ましく、１５００ｐｐｍ　ｗｔ以下であることがより好ましい。

［００６０］

例えば、あらかじめ合成されたコバルト酸リチウムとして、日本化学工業株式会社製のコバルト酸リチウム粒子（商品名：セルシードＣ－１０Ｎ）を用いることができる。これはメディアン径（Ｄ５０）が約１２μｍであり、グロー放電質量分析法（ＧＤ－ＭＳ）による不純物分析において、マグネシウム濃度およびフッ素濃度が５０ｐｐｍ　ｗｔ以下、カルシウム濃度、アルミニウム濃度およびシリコン濃度が１００ｐｐｍ　ｗｔ以下、ニッケル濃度が１５０ｐｐｍ　ｗｔ以下、硫黄濃度が５００ｐｐｍ　ｗｔ以下、ヒ素濃度が１１００ｐｐｍ　ｗｔ以下、その他のリチウム、コバルトおよび酸素以外の元素濃度が１５０ｐｐｍ　ｗｔ以下である、コバルト酸リチウムである。

［００６１］

ステップＳ２５のリチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物は欠陥およびひずみの少ない層状岩塩型の結晶構造を有することが好ましい。そのため、不純物の少ない複合酸化物であることが好ましい。リチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物に不純物が多く含まれると、欠陥またはひずみの多い結晶構造となる可能性が高い。

［００６２］

＜ステップＳ３１＞

次に、混合物９０１と、リチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物を混合する（図３のステップＳ３１）。リチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物中の遷移金属の原子数ＴＭと、混合物９０２が有するマグネシウムの原子数ＭｇＭｉｘ１との比は、ＴＭ：ＭｇＭｉｘ１＝１：ｙ（０．００５≦ｙ≦０．０５）であることが好ましく、ＴＭ：ＭｇＭｉｘ１＝１：ｙ（０．００７≦ｙ≦０．０４）であることがより好ましく、ＴＭ：ＭｇＭｉｘ１＝１：０．０２程度がさらに好ましい。

［００６３］

ステップＳ３１の混合は、複合酸化物の粒子を破壊しないためにステップＳ２２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Ｓ２２の混合よりも回転数が少ない、または時間が短い条件とすることが好ましい。また湿式よりも乾式のほうが穏やかな条件であると言える。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ジルコニアボールを用いることが好ましい。

［００６４］

上記で混合した材料を回収し（図３のステップＳ３２）、混合物９０３を得る（図３のステップＳ３３）。

［００６５］

次に、混合物９０３を加熱する（図３のステップＳ３４）。本工程は、アニールまたは焼成という場合がある。アニールを行うことで$LiMO_2$が生成される。そのため、温度や時間、雰囲気等、アニールを行う混合物９０３の重量等、ステップＳ３４を行う条件が重要である。また、本明細書ではアニールは混合物９０３を加熱する場合や、少なくとも混合物９０３を配した加熱炉を加熱することもその意味に含まれる。本明細書において加熱炉とは、ある物質や混合物を熱処理（アニール）するために使用する設備であり、ヒーター部及び、フッ化物を含む雰囲気及び少なくとも６００℃に耐える内壁を有する。また、加熱炉には加熱炉内部を減圧する機能及び加圧する機能のうち少なくとも一方の機能を有するポンプが備え付けてあっても構わない。例えば、Ｓ３４のアニール中に加圧してもよい。

［００６６］

Ｓ３４のアニール温度はコバルト酸リチウム（Ｓ２５）とフッ化物の反応が進む温度以上である必要がある。ここでいう反応が進む温度とは、コバルト酸リチウムとフッ化物の有する元素の相互拡散が起こる温度であればよい。そのためこれらの材料の溶融温度より低くてもよい。例えば、酸化物では溶融温度T_mの０．７５７倍（タンマン温度T_d）から固相拡散が起こる。そのため例えば５００℃以上であればよい。

［００６７］

ただし混合物９０３の少なくとも一部が溶融する温度以上であるとより反応が進みやすく好ましい。

そのためアニール温度はフッ化物の共融点以上であることが好ましい。フッ化物がＬｉＦ及びMgF_2を有する場合、図１３（非特許文献１、図１４７１－Ａより引用し加筆）に示すようにＬｉＦとMgF_2の共融点Ｐは７４２℃付近（Ｔ１）であるため、Ｓ３４のアニール温度を７４２℃以上とすると好ましい。

［００６８］

Ｓ３４のアニール温度は高い方が反応が進みやすく、アニール時間が短く済み、生産性が高く好ましい。

［００６９］

ただしアニールする温度は$LiCoO_2$の分解温度（１１３０℃）以下である必要がある。また、$LiCoO_2$の分解温度は１１３０℃であるが、その近傍の温度では、微量ではあるが$LiCoO_2$の分解が懸念される。そのため、アニール温度としては、１１３０℃以下であることが好ましく、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。

［００７０］

よって、アニール温度としては、５００℃以上１１３０℃以下が好ましく、５００℃以上１０００℃以下がより好ましく、５００℃以上９５０℃以下がさらに好ましく、５００℃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、８００℃以上１１３０℃以下が好ましく、８００℃以上１０００℃以下がより好ましく、８００℃以上９５０℃以下がさらに好ましく、８００℃（Ｔ２）以上９００℃（Ｔ３）以下（範囲Ｌ）が最も好ましい。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。

［００７１］

より具体的には、フッ化物としてＬｉＦを用い、蓋をしてＳ３４のアニールを行うことでサイクル特性などが良好な正極活物質を作製できる。また、フッ化物として、ＬｉＦ及びMgF_2を用いると、$LiCoO_2$との反応が促進し、$LiMO_2$が生成すると考えられる。

［００７２］

また、本実施の形態において、フッ化物であるＬｉＦが融剤として機能すると考えられる。よって、加熱炉内部の容積が容器の容積に比べ大きく、酸素よりも軽いため、ＬｉＦが揮発し、混合物９０３中のＬｉＦが減少すると$LiMO_2$の生成が抑制されてしまうことが予想される。よって、ＬｉＦの揮発を抑制しつつ、加熱する必要がある。またＬｉＦを用いなかったとしても、コバルト酸リチウム表面のＬｉと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化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。

［００７３］

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を加熱することによって、混合物９０３中のＬｉＦの揮発を抑制する。共融混合物を形成するフッ化物（ＬｉＦまたはMgF）を用いて蓋をしてアニールすることで、アニール温度を$LiCoO_2$の分解温度（１１３０℃）以下、具体的には７４２℃以上１０００℃以下にまで低温化でき、$LiMO_2$の生成を効率よく進行させることができる。そのため、特性が良

好な正極活物質を作製でき、さらにアニール時間も短縮することができる。

［００７４］

上記ステップＳ３４のアニールは、適切な温度および時間で行うことが好ましい。適切な温度および時間は、コバルト酸リチウム（Ｓ２５）の粒子の大きさおよび組成等の条件により変化する。粒子が小さい場合は、大きい場合よりも低い温度または短い時間がより好ましい場合がある。Ｓ３４のアニール後に蓋をとる工程を有する。

［００７５］

例えばコバルト酸リチウム（Ｓ２５）の粒子のメディアン径（Ｄ５０）が１２μｍ程度の場合、アニール時間は例えば３時間以上が好ましく、１０時間以上がより好ましい。

［００７６］

一方、コバルト酸リチウム（Ｓ２５）の粒子のメディアン径（Ｄ５０）が５μｍ程度の場合、アニール時間は例えば１時間以上１０時間以下が好ましく、２時間程度がより好ましい。

［００７７］

アニール後の降温時間は、例えば１０時間以上５０時間以下とすることが好ましい。

［００７８］

上記でアニールした材料を回収する（図３のステップＳ３５）。さらに、粒子をふるいにかけることが好ましい。上記の工程で、本発明の一態様の正極活物質２００Ａを作製することができる（図３のステップＳ３６）。

［００７９］

また、正極活物質は、上記構成に限定されず、ニッケルとアルミニウムを用いない正極活物質であっても、この正極活物質と、電解液と、添加剤とを組み合わせることで、顕著な効果を得ることができる。

［００８０］

ニッケルとアルミニウムを用いない正極活物質の作製の他の例について、図４に示す作製フローを用いて以下に示す。

［００８１］

図４のステップＳ１１に示すように、まず混合物９０２の材料として、フッ素源であるフッ化リチウム、およびマグネシウム源であるフッ化マグネシウムを用意する。フッ化リチウムは融点が８４８℃と比較的低く、後述するアニール工程で溶融しやすいため好ましい。フッ化リチウムはリチウム源としてもフッ素源としても用いることができる。また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。

［００８２］

図４では、フッ素源およびリチウム源としてフッ化リチウムＬｉＦを用意し、フッ素源およびマグネシウム源としてフッ化マグネシウムMgF_2を用意することとする（図４のステップＳ１１）。フッ化リチウムＬｉＦとフッ化マグネシウムMgF_2のモル比は、$LiF:MgF_2=x:1$（$0 \leqq x \leqq 1.9$）であることが好ましく、$LiF:MgF_2=x:1$（$0.1 \leqq x \leqq 0.5$）がより好ましく、$LiF:MgF_2=x:1$（$x=0.33$近傍）がさらに好ましい。

［００８３］

また、次の混合および粉砕工程を湿式で行う場合は、溶媒を用意する。溶媒としてはアセトン等のケトン、エタノールおよびイソプロパノール等のアルコール、エーテル、ジオキサン、アセトニ

トリル、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）等を用いることができる。リチウムと反応が起こりにくい、非プロトン性溶媒を用いることがより好ましい。本実施の形態では、アセトンを用いることとする（図４のステップＳ１１参照）。

［００８４］

次に、上記の混合物９０２の材料を混合および粉砕する（図４のステップＳ１２）。混合は乾式または湿式で行うことができるが、湿式はより小さく粉砕することができるため好ましい。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ジルコニアボールを用いることが好ましい。この混合および粉砕工程を十分に行い、混合物９０２を微粉化することが好ましい。

［００８５］

上記で混合、粉砕した材料を回収し（図４のステップＳ１３）、混合物９０２を得る（図４のステップＳ１４）。

［００８６］

混合物９０２は、例えばＤ５０が６００ｎｍ以上２０μｍ以下であることが好ましく、１μｍ以上１０μｍ以下であることがより好ましい。このように微粉化された混合物９０２ならば、後の工程でリチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物と混合したときに、複合酸化物の粒子の表面に混合物９０２を均一に付着させやすい。複合酸化物の粒子の表面に混合物９０２が均一に付着していると、加熱後に複合酸化物粒子の表層部にもれなくハロゲンおよびマグネシウムを分布させやすいため好ましい。表層部にハロゲンおよびマグネシウムが含まれない領域があると、充電状態において前述の擬スピネル型の結晶構造になりにくいおそれがある。

［００８７］

次に、ステップＳ２５に示すようにリチウム源を用意する。ステップＳ２５としてあらかじめ合成されたリチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物を用いる。

［００８８］

例えば、あらかじめ合成されたコバルト酸リチウムとして、日本化学工業株式会社製のコバルト酸リチウム粒子（商品名：セルシードＣ－１０Ｎ）を用いることができる。これはメディアン径（Ｄ５０）が約１２μｍであり、グロー放電質量分析法（ＧＤ－ＭＳ）による不純物分析において、マグネシウム濃度およびフッ素濃度が５０ｐｐｍ　ｗｔ以下、カルシウム濃度、アルミニウム濃度およびシリコン濃度が１００ｐｐｍ　ｗｔ以下、ニッケル濃度が１５０ｐｐｍ　ｗｔ以下、硫黄濃度が５００ｐｐｍ　ｗｔ以下、ヒ素濃度が１１００ｐｐｍ　ｗｔ以下、その他のリチウム、コバルトおよび酸素以外の元素濃度が１５０ｐｐｍ　ｗｔ以下である、コバルト酸リチウムである。

［００８９］

ステップＳ２５のリチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物は欠陥およびひずみの少ない層状岩塩型の結晶構造を有することが好ましい。そのため、不純物の少ない複合酸化物であることが好ましい。リチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物に不純物が多く含まれると、欠陥またはひずみの多い結晶構造となる可能性が高い。

［００９０］

次に、混合物９０２と、リチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物と、を混合する（図４のステップＳ３１）。リチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物中の遷移金属の原子数ＴＭと、混合物９０２が有するマグネシウムの原子数ＭｇＭｉｘ１との比は、ＴＭ：ＭｇＭｉｘ１

＝１：ｙ（０．００５≦ｙ≦０．０５）であることが好ましく、ＴＭ：ＭｇＭｉｘ１＝１：ｙ（０．００７≦ｙ≦０．０４）であることがより好ましく、ＴＭ：ＭｇＭｉｘ１＝１：０．０２程度がさらに好ましい。

［００９１］

ステップＳ３１の混合は、複合酸化物の粒子を破壊し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、または時間が短い条件とすることが好ましい。また湿式よりも乾式のほうが穏やかな条件であると言える。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ジルコニアボールを用いることが好ましい。

［００９２］

上記で混合した材料を回収し（図４のステップＳ３２）、混合物Ｂを得る（図４のステップＳ３３）。

［００９３］

次に、混合物Ｂを加熱する（図４のステップＳ３４）。

［００９４］

アニールは、適切な温度および時間で行うことが好ましい。適切な温度および時間は、ステップＳ２５のリチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物の粒子の大きさおよび組成等の条件により変化する。粒子が小さい場合は、大きい場合よりも低い温度または短い時間がより好ましい場合がある。

［００９５］

例えばステップＳ２５の粒子のメディアン径（Ｄ５０）が１２μｍ程度の場合、アニール温度は例えば６００℃以上９５０℃以下が好ましい。アニール時間は例えば３時間以上が好ましく、１０時間以上がより好ましく、６０時間以上がさらに好ましい。

［００９６］

一方、ステップＳ２５の粒子のメディアン径（Ｄ５０）が５μｍ程度の場合、アニール温度は例えば６００℃以上９５０℃以下が好ましい。アニール時間は例えば１時間以上１０時間以下が好ましく、２時間程度がより好ましい。

［００９７］

アニール後の降温時間は、例えば１０時間以上５０時間以下とすることが好ましい。

［００９８］

混合物Ｂをアニールすると、まず混合物Ｂのうち融点の低い材料（例えばフッ化リチウム、融点８４８℃）が溶融し、複合酸化物粒子の表層部に分布すると考えられる。次に、この溶融した材料の存在により他の材料の融点降下が起こり、他の材料が溶融すると推測される。例えば、フッ化マグネシウム（融点１２６３℃）が溶融し、複合酸化物粒子の表層部に分布すると考えられる。

［００９９］

この混合物Ｂが有する元素の拡散は、複合酸化物粒子の内部よりも、表層部および粒界近傍の方が速い。そのためマグネシウムおよびハロゲンは、表層部および粒界近傍において、内部よりも高濃度となる。後述するが表層部および粒界近傍のマグネシウム濃度が高いと、結晶構造の変化をより効果的に抑制することができる。

［０１００］

上記でアニールした材料を回収し（図４のステップＳ３５）、正極活物質２００Ｂを得る（図４のステップＳ３６）。

［０１０１］

こうして得られる正極活物質２００Ｂを用いた二次電池に、ＬｉＢＯＢを添加した電解液を用いれば、４５℃以上のサイクル特性で良好な結果を得ることができる。

［０１０２］

（実施の形態２）

ラミネート型二次電池の作製方法の一例について、図５Ｂ及び図５Ｃを用いて説明する。

［０１０３］

まず、負極５０６、セパレータ５０７及び正極５０３を積層する。

［０１０４］

図５Ａ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。正極活物質、アセチレンブラック（ＡＢ）およびポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）を正極活物質：ＡＢ：ＰＶＤＦ＝９５：３：２（重量比）で混合したスラリーを正極集電体５０１に塗工し、線圧１２０ｋＮ／ｍで１２０℃のプレスを行って正極活物質層５０２を形成する。ＡＢは導電材（導電助剤とも呼ばれる）として用いている。混合の仕方は、まず活物質とＡＢと、４割のポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）を混合し、均一になるまで混錬した後、残り（６割）のＰＶＤＦをいれ、さらにＮＭＰを混合することにより粘度調整を行い、スラリーを作製する。塗工後は通風乾燥炉で８０℃、３０分の乾燥を行う。

［０１０５］

また、正極５０３は正極集電体５０１が一部露出する領域（以下、タブ領域という）を有する。負極５０６は負極集電体５０４を有し、負極活物質層５０５は負極集電体５０４の表面に形成されている。また、負極５０６は負極集電体５０４が一部露出する領域、すなわちタブ領域を有する。正極及び負極が有するタブ領域の面積や形状は、図５Ａに示す例に限られない。

［０１０６］

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

［０１０７］

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。

［０１０８］

次に、図５Ｃに示すように、外装体５０９を破線で示した部分で折り曲げる。その後、外装体５０９の外周部を接合する。接合には例えば熱圧着等を用いればよい。この時、後に電解液５０８を入れることができるように、外装体５０９の一部（または一辺）に接合されない領域（以下、導入口という）を設ける。

［０１０９］

次に、外装体５０９に設けられた導入口から、電解液５０８を外装体５０９の内側へ導入する。電解液５０８の導入は、減圧雰囲気下、或いは不活性雰囲気下で行うことが好ましい。本実施の形態

では、リチウム塩として１ｍｏｌ／ｌのＬｉＰＦ$_6$を用い、溶媒としてＥＣ：ＤＥＣを３：７の割合（体積比）とし、添加剤としてＬｉＢＯＢを１重量％とし、合計６００μＬを導入口から入れる。そして最後に、導入口を接合する。このようにして、ラミネート型の二次電池である二次電池５００を作製することができる。

［０１１０］

正極５０３に、先の実施の形態で説明した正極活物質粒子と、ＬｉＢＯＢを用いることで、劣化が少なく、安全性の高い二次電池５００とすることができる。

［０１１１］

次に、二次電池を作製した後のエージングについて説明する。二次電池を作製した後に、エージングを行うことが好ましい。エージング条件の一例について以下に説明する。まず初めに０．００１Ｃ以上０．２Ｃ以下のレートで充電を行う。温度は例えば室温以上、６０℃以下とすればよい。ここで、正極や負極の反応電位が電解液５０８の電位窓の範囲を超える場合には、二次電池の充放電により電解液の分解が生じる場合がある。電解液の分解によりガスが発生した場合には、そのガスがセル内にたまると、電解液が電極表面と接することができない領域が発生してしまう。つまり電極の実効的な反応面積が減少し、実効的な抵抗が高くなることに相当する。

［０１１２］

また、過度に抵抗が高くなると、負極電位が下がることによって、黒鉛へのリチウム挿入が起こると同時に、黒鉛表面へのリチウム析出も生じてしまう。このリチウム析出は容量の低下を招く場合がある。例えば、リチウムが析出した後、表面に被膜等が成長してしまうと、表面に析出したリチウムが再溶出できなくなり、容量に寄与しないリチウムが増えてしまう。また、析出したリチウムが物理的に崩落し、電極との導通を失った場合にも、やはり容量に寄与しないリチウムが生じてしまう。よって、負極電極の電位が充電電圧上昇によりリチウム電位まで到達する前に、ガスを抜くことが好ましい。

［０１１３］

また、ガス抜きを行った後に、室温よりも高い温度、好ましくは３０℃以上６０℃以下、より好ましくは３５℃以上５０℃以下において、例えば１時間以上１００時間以下、充電状態で保持してもよい。初めに行う充電の際に、表面で分解した電解液は黒鉛の表面に被膜を形成する。よって、例えばガス抜き後に室温よりも高い温度で保持することにより、形成された被膜が緻密化する場合も考えられる。

［０１１４］

また、ガス抜きを行った後に余分な電解液を除去する場合もある。ただし、微量であるため、電池の重量変化などにはほとんど影響しないとみなしている。

［０１１５］

ラミネート型の二次電池の例について、図６Ａ及び図６Ｂを参照して説明する。

［０１１６］

図６Ａにラミネート型の二次電池５００の外観図の一例を示す。また、図６Ｂにラミネート型の二次電池５００の外観図の他の一例を示す。

［０１１７］

図６Ａ及び図６Ｂ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。

［０１１８］

ラミネート型の二次電池５００は、短冊状の複数の正極５０３、セパレータ５０７および短冊状の複数の負極５０６を有する。

［０１１９］

図５では積層の例を示したが、捲回体を用いる場合もある。その場合には、セパレータ５０７を挟んで負極５０６と、正極５０３とが重なり合って積層され、該積層シートを捲回する。

［０１２０］

図７Ａに形状がＬ字状の正極集電体７０１および正極活物質層７０２を有する正極を示す。また、正極は正極集電体７０１が一部露出する領域（以下、タブ領域という）を有する。また、図７Ｂに形状がＬ字状の負極集電体７０４および負極活物質層７０５を有する負極を示す。負極は負極集電体７０４が一部露出する領域、すなわちタブ領域を有する。

［０１２１］

図７Ｃに正極７０３を４層、負極７０６を４層、それぞれ積層させた斜視図を示す。なお、図７Ｃにおいて、簡略のため、正極７０３と負極７０６の間に設けるセパレータは点線で図示している。

［０１２２］

図８Ａに示すラミネート型の二次電池は、Ｌ字状の正極集電体７０１および正極活物質層７０２を有する正極７０３と、Ｌ字状の負極集電体７０４および負極活物質層７０５を有する負極７０６と、セパレータ７０７と、電解液７０８と、外装体７０９と、を有する。外装体７０９内に設けられた正極７０３と負極７０６との間にセパレータ７０７が設置されている。また、外装体７０９内は、電解液７０８で満たされている。

［０１２３］

図８Ａに示すラミネート型の二次電池において、正極集電体７０１および負極集電体７０４は、外部との電気的接触を得る端子の役割も兼ねている。そのため、正極集電体７０１および負極集電体７０４の一部は、外装体７０９から外側に露出するように配置してもよい。また、正極集電体７０１および負極集電体７０４を、外装体７０９から外側に露出させず、リード電極を用いてそのリード電極と正極集電体７０１、或いは負極集電体７０４と超音波接合させてリード電極を外側に露出するようにしてもよい。

［０１２４］

ラミネート型の二次電池において、外装体７０９には、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、アイオノマー、ポリアミド等の材料からなる膜上に、アルミニウム、ステンレス、銅、ニッケル等の可撓性に優れた金属薄膜を設け、さらに該金属薄膜上に外装体の外面としてポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂等の絶縁性合成樹脂膜を設けた三層構造のラミネートフィルムを用いることができる。

［０１２５］

また、ラミネート型の二次電池の断面構造の一例を図８Ｂに示す。図８Ａでは簡略のため、省略しているが、実際は、複数の電極層で構成する。

［０１２６］

図８Ｂでは、一例として、電極層数を１６としている。図８Ｂでは負極集電体７０４が８層と、正極集電体７０１が８層の合計１６層の構造を示している。なお、図８Ｂは、図８Ａの鎖線で切断した正極の取り出し部の断面を示しており、８層の負極集電体７０４を超音波接合させている。勿論、

電極層数は１６に限定されず、多くてもよいし、少なくてもよい。電極層数が多い場合には、より多くの容量を有する二次電池とすることができる。また、電極層数が少ない場合には、薄型化できる。

［０１２７］

また、円筒型の二次電池の例について図９Ａ乃至図９Ｄを参照して説明する。円筒型の二次電池６００は、図９Ａに示すように、上面に正極キャップ（電池蓋）６０１を有し、側面および底面に電池缶（外装缶）６０２を有している。これら正極キャップと電池缶（外装缶）６０２とは、ガスケット（絶縁パッキン）６１０によって絶縁されている。

［０１２８］

図９Ｂは、円筒型の二次電池の断面を模式的に示した図である。中空円柱状の電池缶６０２の内側には、帯状の正極６０４と負極６０６とがセパレータ６０５を間に挟んで捲回された電池素子が設けられている。図示しないが、電池素子はセンターピンを中心に捲回されている。電池缶６０２は、一端が閉じられ、他端が開いている。電池缶６０２には、電解液に対して耐腐食性のあるニッケル、アルミニウム、チタン等の金属、又はこれらの合金やこれらと他の金属との合金（例えば、ステンレス鋼等）を用いることができる。また、電解液による腐食を防ぐため、ニッケルやアルミニウム等を被覆することが好ましい。電池缶６０２の内側において、正極、負極およびセパレータが捲回された電池素子は、対向する一対の絶縁板６０８、６０９により挟まれている。また、電池素子が設けられた電池缶６０２の内部は、非水電解液（図示せず）が注入されている。非水電解液は、コイン型の二次電池と同様のものを用いることができる。

［０１２９］

円筒型の蓄電池に用いる正極および負極は捲回するため、集電体の両面に活物質を形成することが好ましい。正極６０４には正極端子（正極集電リード）６０３が接続され、負極６０６には負極端子（負極集電リード）６０７が接続される。正極端子６０３および負極端子６０７は、ともにアルミニウムなどの金属材料を用いることができる。正極端子６０３は安全弁機構６１２に、負極端子６０７は電池缶６０２の底にそれぞれ抵抗溶接される。安全弁機構６１２は、ＰＴＣ素子（Ｐｏｓｉｔｉｖｅ　Ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ　Ｃｏｅｆｆｉｃｉｅｎｔ）６１１を介して正極キャップ６０１と電気的に接続されている。安全弁機構６１２は電池の内圧の上昇が所定の閾値を超えた場合に、正極キャップ６０１と正極６０４との電気的な接続を切断するものである。また、ＰＴＣ素子６１１は温度が上昇した場合に抵抗が増大する熱感抵抗素子であり、抵抗の増大により電流量を制限して異常発熱を防止するものである。ＰＴＣ素子には、チタン酸バリウム（$BaTiO_3$）系半導体セラミックス等を用いることができる。

［０１３０］

また、図９Ｃのように複数の二次電池６００を、導電板６１３および導電板６１４の間に挟んでモジュール６１５を構成してもよい。複数の二次電池６００は、並列接続されていてもよいし、直列接続されていてもよいし、並列に接続された後さらに直列に接続されていてもよい。複数の二次電池６００を有するモジュール６１５を構成することで、大きな電力を取り出すことができる。

［０１３１］

図９Ｄはモジュール６１５の上面図である。図を明瞭にするために導電板６１３を点線で示した。図９Ｄに示すようにモジュール６１５は、複数の二次電池６００を電気的に接続する導線６１６を有していてもよい。導線６１６上に導電板を重畳して設けることができる。また複数の二次電池６

００の間に温度制御装置６１７を有していてもよい。二次電池６００が過熱されたときは、温度制御装置６１７により冷却し、二次電池６００が冷えすぎているときは温度制御装置６１７により加熱することができる。そのためモジュール６１５の性能が外気温に影響されにくくなる。

［０１３２］

正極６０４に、先の実施の形態で説明した作製法により作製した正極活物質を用いることで、劣化が少なく、安全性の高い円筒型の二次電池６００とすることができる。

［０１３３］

（実施の形態３）

［正極活物質の構造］

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。層状岩塩型の結晶構造を有する材料として例えば、$LiMO_2$で表される複合酸化物が挙げられる。元素Mの一例としてＣｏ、Ｎｉ、Ｍｎより選ばれる一以上が挙げられる。また、元素Mの一例としてＣｏ、Ｎｉ、Ｍｎより選ばれる一以上に加えて、ＡｌおよびＭｇより選ばれる一以上が挙げられる。

［０１３４］

遷移金属化合物におけるヤーン・テラー効果は、遷移金属のｄ軌道の電子の数により、その効果の強さが異なることが知られている。

［０１３５］

ニッケルを有する化合物においては、ヤーン・テラー効果により歪みが生じやすい場合がある。よって、$LiNiO_2$において高電圧における充放電を行った場合、歪みに起因する結晶構造の崩れが生じる懸念がある。$LiCoO_2$においてはヤーン・テラー効果の影響が小さいことが示唆され、高電圧における充放電の耐性がより優れる場合があり好ましい。

［０１３６］

図１０および図１１を用いて、正極活物質について説明する。図１０および図１１では、正極活物質が有する遷移金属としてコバルトを用いる場合について述べる。

［０１３７］

＜従来の正極活物質＞

図１１に示す正極活物質は、ハロゲン及びマグネシウムが添加されないコバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）である。図１１に示すコバルト酸リチウムは、充電深度によって結晶構造が変化する。

［０１３８］

図１１に示すように、充電深度０（放電状態）であるコバルト酸リチウムは、空間群Ｒ－３ｍの結晶構造を有する領域を有し、リチウムが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。そのためこの結晶構造を、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いうこととする。

［０１３９］

また充電深度１のときは、空間群Ｐ－３ｍ１の結晶構造を有し、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型結晶構造と呼ぶ場合がある。

［０１４０］

また充電深度が０．８程度のときのコバルト酸リチウムは、空間群Ｒ－３ｍの結晶構造を有する。

この構造は、Ｐ－３ｍ１（Ｏ１）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。しかし図１１をはじめ本明細書では、他の構造と比較しやすくするためＨ１－３型結晶構造のｃ軸をユニットセルの１／２にした図で示すこととする。

［０１４１］

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）、Ｏ$_1$（０、０、０．２７６７１±０．０００４５）、Ｏ$_2$（０、０、０．１１５３５±０．０００４５）と表すことができる。Ｏ$_1$及びＯ$_2$はそれぞれ酸素原子である。このようにＨ１－３型結晶構造は、１つのコバルト及び２つの酸素を用いたユニットセルにより表される。一方、後述するように、本発明の一態様のＯ３’型結晶構造は好ましくは、１つのコバルト及び１つの酸素を用いたユニットセルにより表される。これは、Ｏ３’型結晶構造の場合とＨ１－３型構造の場合では、コバルトと酸素との対称性が異なり、Ｏ３’型結晶構造の方が、Ｈ１－３型構造に比べてＯ３の構造からの変化が小さいことを示す。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のがより好ましいか、の選択は例えば、ＸＲＤのリートベルト解析において、ＧＯＦ（ｇｏｏｄ　ｏｆ　ｆｉｔｎｅｓｓ）の値がより小さくなるように選択すればよい。

［０１４２］

充電電圧がリチウム金属の酸化還元電位を基準に４．６Ｖ以上になるような高電圧の充電、あるいは充電深度が０．８以上になるような深い深度の充電と、放電とを繰り返すと、コバルト酸リチウムはＨ１－３型結晶構造と、放電状態のＲ－３ｍ（Ｏ３）の構造と、の間で結晶構造の変化（つまり、非平衡な相変化）を繰り返すことになる。

［０１４３］

しかしながら、これらの２つの結晶構造は、ＣｏＯ$_2$層のずれが大きい。図１１に点線及び矢印で示すように、Ｈ１－３型結晶構造では、ＣｏＯ$_2$層がＲ－３ｍ（Ｏ３）から大きくずれている。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。

［０１４４］

さらに体積の差も大きい。同数のコバルト原子あたりで比較した場合、Ｈ１－３型結晶構造と放電状態のＯ３型結晶構造の体積の差は３．０％以上である。

［０１４５］

加えて、Ｈ１－３型結晶構造が有する、Ｐ－３ｍ１（Ｏ１）のようなＣｏＯ$_2$層が連続した構造は不安定である可能性が高い。

［０１４６］

そのため、高電圧の充放電を繰り返すとコバルト酸リチウムの結晶構造は崩れていく。結晶構造の崩れが、サイクル特性の悪化を引き起こす。これは、結晶構造が崩れることで、リチウムが安定して存在できるサイトが減少し、またリチウムの挿入脱離が難しくなるためだと考えられる。

［０１４７］

＜本発明の一態様の正極活物質＞

本発明の一態様で作製される正極活物質９０４は、高電圧の充放電の繰り返しにおいて、ＣｏＯ$_2$層のずれを小さくすることができる。さらに、体積の変化を小さくすることができる。よって、該

化合物は、優れたサイクル特性を実現することができる。また、該化合物は、高電圧の充電状態において安定な結晶構造を取り得る。よって、該化合物は、高電圧の充電状態を保持した場合において、ショートが生じづらい場合がある。そのような場合には安全性がより向上するため、好ましい。

［０１４８］

本発明の一態様の正極活物質では、十分に放電された状態と、高電圧で充電された状態における、結晶構造の変化及び同数の遷移金属原子あたりで比較した場合の体積の差が小さい。

［０１４９］

本発明の一態様の正極活物質９０４の充放電前後の結晶構造を、図１０に示す。正極活物質９０４はリチウムと、遷移金属としてコバルトと、酸素と、を有する複合酸化物である。上記に加えて添加元素としてマグネシウムを有することが好ましい。また添加元素としてフッ素、塩素等のハロゲンを有することが好ましい。

［０１５０］

図１０の充電深度０（放電状態）の結晶構造は、図１１と同じＲ－３ｍ（Ｏ３）である。一方、正極活物質９０４は、十分に充電された充電深度の場合、Ｈ１－３型結晶構造とは異なる構造の結晶を有する。本構造は、空間群Ｒ－３ｍであり、スピネル型結晶構造ではないものの、コバルト、マグネシウム等のイオンが酸素６配位位置を占め、陽イオンの配列がスピネル型と似た対称性を有する。また本構造のCoO_2層の対称性はＯ３型と同じである。よって、本構造を本明細書等では、Ｏ３’型結晶構造、または擬スピネル型の結晶構造と呼称する。したがって、Ｏ３’型結晶構造を、擬スピネル型の結晶構造と言い換えてもよい。なお、図１０に示されているＯ３’型結晶構造の図では、コバルト原子の対称性と酸素原子の対称性について説明するために、リチウムの表示を省略しているが、実際はCoO_2層の間にコバルトに対して例えば２０原子％以下のリチウムが存在する。また、Ｏ３型結晶構造及びＯ３’型結晶構造のいずれの場合も、CoO_2層の間、つまりリチウムサイトに、希薄にマグネシウムが存在することが好ましい。また、酸素サイトに、ランダムかつ希薄に、フッ素等のハロゲンが存在することが好ましい。

［０１５１］

なお、Ｏ３’型結晶構造は、リチ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、この場合もイオンの配列がスピネル型と似た対称性を有する。

［０１５２］

また、Ｏ３’型結晶構造は、層間にランダムにＬｉを有するものの$CdCl_2$型の結晶構造に類似する結晶構造であるということもできる。この$CdCl_2$型に類似した結晶構造は、ニッケル酸リチウムを充電深度０．９４まで充電したとき（$Li_{0.06}NiO_2$）の結晶構造と近いが、純粋なコバルト酸リチウム、またはコバルトを多く含む層状岩塩型の正極活物質では通常この結晶構造を取らないことが知られている。

［０１５３］

本発明の一態様の正極活物質９０４では、高電圧で充電し多くのリチウムが離脱したときの、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。例えば、図１０中に点線で示すように、これらの結晶構造ではCoO_2層のずれがほとんどない。

［０１５４］

より詳細に説明すれば、本発明の一態様の正極活物質９０４は、充電電圧が高い場合にも構造の安定性が高い。例えば従来の正極活物質において、リチウム金属の電位を基準として４．６Ｖ程度

の充電電圧ではＨ１－３型結晶構造となってしまうが、本発明の一態様の正極活物質９０４は、当該４．６Ｖ程度の充電、電圧においても、Ｒ－３ｍ（Ｏ３）の結晶構造を保持できる。さらに高い充電電圧、例えばリチウム金属の電位を基準として４．６５Ｖ乃至４．７Ｖ程度の電圧においても、本発明の一態様の正極活物質９０４はＯ３’型結晶構造を取り得る。さらに充電電圧を４．７Ｖより高めると、本発明の一態様の正極活物質９０４はようやくＨ１－３型結晶が観測される場合がある。また、充電電圧がより低い場合（たとえば充電電圧がリチウム金属の電位を基準として４．５Ｖ以上４．６Ｖ未満でも、本発明の一態様の正極活物質９０４はＯ３’型結晶構造を取り得る場合が有る。

［０１５５］

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には、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。そのため例えば負極活物質に黒鉛を用いた二次電池の電圧が４．３Ｖ以上４．５Ｖ以下においても本発明の一態様の正極活物質９０４はＲ－３ｍ（Ｏ３）の結晶構造を保持でき、さらに充電電圧を高めた領域、例えば二次電池の電圧が４．５Ｖを超えて４．６Ｖ以下においてもＯ３’型結晶構造を取り得る。さらには、充電電圧がより低い場合、例えば二次電池の電圧が４．２Ｖ以上４．３Ｖ未満でも、本発明の一態様の正極活物質９０４はＯ３’型結晶構造を取り得る場合が有る。

［０１５６］

そのため、本発明の一態様の正極活物質９０４においては、高電圧で充放電を繰り返しても結晶構造が崩れにくい。

［０１５７］

また正極活物質９０４では、充電深度０のＯ３型結晶構造と、充電深度０．８のＯ３’型結晶構造のユニットセルあたりの体積の差は２．５％以下、より詳細には２．２％以下である。

［０１５８］

なおＯ３’型結晶構造は、ユニットセルにおけるコバルトと酸素の座標を、Ｃｏ（０，０，０．５）、Ｏ（０，０，ｘ）、０．２０≦ｘ≦０．２５の範囲内で示すことができる。

［０１５９］

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、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正極活物質９０４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、本発明の一態様の正極活物質９０４の作製工程において、加熱処理を行うことが好ましい。

［０１６０］

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、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。

［０１６１］

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。

［０１６２］

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、遷移金属の原子数の０．００１倍以上０．１倍以下が好ましく、０．０１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。

［０１６３］

コバルト酸リチウムにコバルト以外の金属（添加元素）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以上の金属を添加してもよく、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。添加元素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、添加元素は、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。

［０１６４］

図１０中の凡例に示すように、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。

［０１６５］

本発明の一態様の正極活物質の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。

［０１６６］

以下に、本発明の一態様の正極活物質が有するマグネシウム等の元素の濃度を、原子数を用いて表す。

［０１６７］

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。

［０１６８］

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、正極活物質９０４からの遷移金属の溶出を抑制できる場合がある。

［０１６９］

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。

［０１７０］

本発明の一態様の正極活物質は、添加元素Ｘを有することが好ましく、添加元素Ｘとしてリンを用いることが好ましい。また、本発明の一態様の正極活物質は、リンと酸素を含む化合物を有することがより好ましい。

［０１７１］

本発明の一態様の正極活物質が添加元素Ｘを含む化合物を有することにより、高電圧の充電状態を保持した場合において、ショートが生じづらい場合がある。

［０１７２］

本発明の一態様の正極活物質が添加元素Ｘとしてリンを有する場合には、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。

［０１７３］

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。

［０１７４］

本発明の一態様の正極活物質が添加元素Ｘに加えてマグネシウムを有する場合、高電圧の充電状態における安定性が極めて高い。添加元素Ｘがリンである場合、リンの原子数は、コバルトの原子数の１％以上２０％以下が好ましく、２％以上１０％以下がより好ましく、３％以上８％以下がさらに好ましく、加えてマグネシウムの原子数は、コバルトの原子数の０．１％以上１０％以下が好ましく、０．５％以上５％以下がより好ましく、０．７％以上４％以下がより好ましい。ここで示すリン及び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。

［０１７５］

正極活物質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。

［０１７６］

なお図１０において矢印で示した酸素原子から明らかなように、Ｏ３型結晶構造とＯ３’型結晶構造では酸素原子の対称性がわずかに異なる。具体的にはＯ３型結晶構造では酸素原子が点線で示す（－１　０　２）面に沿って整列しているのに対して、Ｏ３’型結晶構造の酸素原子は（－１　０　２）面に厳密には整列しない。これはＯ３’型結晶構造ではリチウムの減少に伴い４価のコバルトが増加し、ヤーン・テラーひずみが大きくなりCoO_6の８面体構造がゆがんだことによる。またリチウムの減少に伴いCoO_2層の酸素同士の反発が強くなったことも影響する。

［０１７７］

マグネシウムは本発明の一態様の正極活物質９０４の粒子全体に分布していることが好ましいが、これに加えて表層部のマグネシウム濃度が、粒子全体の平均よりも高いことが好ましい。例えば、ＸＰＳ等で測定される表層部のマグネシウム濃度が、ＩＣＰ－ＭＳ等で測定される粒子全体の平均のマグネシウム濃度よりも高いことが好ましい。

［０１７８］

また、本発明の一態様の正極活物質９０４がコバルト以外の元素、例えばニッケル、アルミニウム、マンガン、鉄及びクロムから選ばれる一以上の金属を有する場合において、該金属の粒子表層部における濃度が、粒子全体の平均よりも高いことが好ましい。例えば、ＸＰＳ等で測定される表層部のコバルト以外の元素の濃度が、ＩＣＰ－ＭＳ等で測定される粒子全体の平均における該元素の濃度よりも高いことが好ましい。

［０１７９］

粒子表面は、いうなれば全て結晶欠陥である上に、充電時には表面からリチウムが抜けていくので内部よりもリチウム濃度が低くなりやすい部分である。そのため、不安定になりやすく結晶構造が崩れやすい部分である。表層部のマグネシウム濃度が高ければ、結晶構造の変化をより効果的に抑制することができる。また表層部のマグネシウム濃度が高いと、電解液が分解して生じたフッ酸に対する耐食性が向上することも期待できる。

［０１８０］

またフッ素等のハロゲンも、本発明の一態様の正極活物質９０４の表層部の濃度が、粒子全体の平均よりも高いことが好ましい。電解液に接する領域である表層部にハロゲンが存在することで、フッ酸に対する耐食性を効果的に向上させることができる。

［０１８１］

このように本発明の一態様の正極活物質９０４の表層部は内部よりも、添加元素、例えばマグネシウム及びフッ素の濃度が高い、内部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常温で安定な結晶構造をとることが好ましい。そのため、表層部は内部と異なる結晶構造を有していてもよい。例えば、本発明の一態様の正極活物質９０４の表層部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。また表層部と内部が異なる結晶構造を有する場合、表層部と内部の結晶の配向が概略一致していることが好ましい。

［０１８２］

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。Ｏ３’型結晶も、陰イオンは立方最密充填構造をとると推定される。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、層状岩塩型結晶及

びＯ３’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結晶及びＯ３’型結晶と、岩塩型結晶では異なる。本明細書では、層状岩塩型結晶、Ｏ３’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。

［０１８３］

二つの領域の結晶の配向が概略一致することは、ＴＥＭ（透過電子顕微鏡）像、ＳＴＥＭ（走査透過電子顕微鏡）像、ＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ（高角散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡）像、ＡＢＦ－ＳＴＥＭ（環状明視野走査透過電子顕微鏡）像等から判断することができる。Ｘ線回折（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。

［０１８４］

ただし表層部が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。

［０１８５］

また、添加元素Ｘは本発明の一態様の正極活物質９０４の粒子の表層部に位置することが好ましい。例えば本発明の一態様の正極活物質９０４は、添加元素Ｘを有する被膜に覆われていてもよい。

［０１８６］

≪粒界≫本発明の一態様の正極活物質９０４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。

［０１８７］

換言すれば、本発明の一態様の正極活物質９０４の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。

［０１８８］

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、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。

［０１８９］

また、粒界及びその近傍の添加元素Ｘの濃度が高い場合、本発明の一態様の正極活物質９０４の粒子の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。

［０１９０］

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。

［０１９１］

＜粒径＞

正極活物質９０４の粒径は、大きすぎるとリチウムの拡散が難しくなる、集電体に塗工したときに活物質層の表面が粗くなりすぎる、等の問題がある。一方、小さすぎると、集電体への塗工時に活物質層を担持しにくくなる、電解液との反応が過剰に進む等の問題点も生じる。そのため、平均粒子径（Ｄ５０：メディアン径ともいう。）が、１μｍ以上１００μｍ以下が好ましく、２μｍ以上４０μｍ以下であることがより好ましく、５μｍ以上３０μｍ以下がさらに好ましい。

［０１９２］

＜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、結晶性の高さおよび結晶の配向性を比較できる、格子の周期性歪みおよ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。

［０１９３］

本発明の一態様の正極活物質９０４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、本発明の一態様の正極活物質９０４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。

［０１９４］

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。

［０１９５］

（実施の形態４）

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

［０１９６］

まず実施の形態３の一部で説明した、二次電池を電子機器に実装する例を図１２Ａ乃至図１２Ｅに示す。二次電池を適用した電子機器として、例えば、テレビジョン装置（テレビ、又はテレビジョン受信機ともいう）、コンピュータ用などのモニタ、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、デジタルフォトフレーム、携帯電話機（携帯電話、携帯電話装置ともいう）、携帯型ゲーム機、携帯情報端末、音響再生装置、パチンコ機などの大型ゲーム機などが挙げられる。

［０１９７］

また、移動体、代表的には自動車に二次電池を適用することができる。自動車としては、ハイブリッド車（ＨＥＶ）、電気自動車（ＥＶ）、又はプラグインハイブリッド車（ＰＨＥＶ）等の次世代クリーンエネルギー自動車を挙げることができ、自動車に搭載する電源の一つとして二次電池を適用することができる。移動体は自動車に限定されない。例えば、移動体としては、電車、モノレール、船、飛行体（ヘリコプター、無人航空機（ドローン）、飛行機、ロケット）、電動自転車、電動バイクなども挙げることができ、これらの移動体に本発明の一態様の二次電池を適用することができる。

［０１９８］

また、住宅に設けられる地上設置型の充電装置や、商用施設に設けられた充電ステーションに本実施の形態の二次電池を適用してもよい。

［０１９９］

図１２Ａ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。

［０２００］

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。

［０２０１］

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。

［０２０２］

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。

［０２０３］

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ーを介して直接データのやりとりを行うことができる。また外部接続ポート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。

［０２０４］

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や、タッチセンサ、加圧センサ、加速度センサ、等が搭載されることが好ましい。

［０２０５］

図１２Ｂは複数のローター２３０２を有する無人航空機２３００である。無人航空機２３００はドローンと呼ばれることもある。無人航空機２３００は、本発明の一態様である二次電池２３０１と、カメラ２３０３と、アンテナ（図示しない）を有する。無人航空機２３００はアンテナを介して遠隔操作することができる。本発明の一態様の二次電池は安全性が高いため、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。

［０２０６］

また図１２Ｃに示すように、本発明の一態様の二次電池２６０１を複数有する二次電池２６０２を、ハイブリッド車（ＨＥＶ）、電気自動車（ＥＶ）、又はプラグインハイブリッド車（ＰＨＥＶ）、その他電子機器に搭載してもよい。

［０２０７］

図１２Ｄに、二次電池２６０２が搭載された車両の一例を示す。車両２６０３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。電動モータを用いる車両２６０３は、複数のＥＣＵ（Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃ　Ｃｏｎｔｒｏｌ　Ｕｎｉｔ）を有し、ＥＣＵによってエンジン制御などを行う。ＥＣＵは、マイクロコンピュータを含む。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。本発明の一態様の二次電池を用いることで、ＥＣＵの電源として機能させ、安全性が高く、航続距離の長い車両を実現することができる。

［０２０８］

二次電池は電気モータ（図示せず）を駆動するだけでなく、ヘッドライトやルームライトなどの発光装置に電力を供給することができる。また、二次電池は、車両２６０３が有するスピードメーター、タコメーター、ナビゲーションシステムなどの表示装置および半導体装置に電力を供給することができる。

［０２０９］

車両２６０３は、二次電池２６０２が有する二次電池にプラグイン方式や非接触給電方式等により外部の充電設備から電力供給を受けて、充電することができる。

［０２１０］

図１２Ｅは地上設置型の充電装置２６０４から、ケーブルを介して車両２６０３に充電している状態を示している。充電に際しては、充電方法やコネクターの規格等はＣＨＡｄｅＭＯ（登録商標）やコンボ等の所定の方式で適宜行えばよい。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車両２６０３に搭載された二次電池２６０２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。充電装置２６０４は、図１２Ｅのように住宅に備えられたものであってもよいし、商用施設に設けられた充電ステーションでもよい。

［０２１１］

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

［０２１２］

また図１２Ｅ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システム２６１２と、ソ

ーラーパネル２６１０を有する。蓄電システム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。また蓄電システム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、蓄電システム２６１２に充電することができる。また蓄電システム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２６０２に充電することができる。

［０２１３］

蓄電システム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システム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。

［０２１４］

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて用いることができる。

［０２１５］

（実施の形態５）

本実施の形態では、正極活物質粒子、電解液、添加剤などの関係について以下に述べる。

［０２１６］

図１４Ａは、実施の形態１または実施の形態２の二次電池内部における複数の正極活物質と、その周りに配置される電解液、添加剤などの状況を示したモデル図である。図１４Ａの左側に複数の粒子、右側に一つの粒子を拡大したモデル図を示している。

［０２１７］

図１４Ａに示すように、充放電を行うことによってLi^+イオンが正極活物質２００Ａの粒子内に移動または電解液中に移動している様子が示されている。

［０２１８］

正極活物質２００Ａの粒子の表層部には、Ｍｇ、Ａｌ、Ｎｉが偏在しており、さらに表面に添加剤の被膜が少なくとも一部形成されている様子を示している。添加剤の被膜は、ＬｉＢＯＢのホウ素（Ｂ）の部分が正極活物質２００Ａの粒子の一部に付着することで形成される。Ｍｇ、Ａｌ、Ｎｉが偏在している領域にはフッ素も含まれており、粒子内に含まれる遷移金属、代表的にはコバルト（またはマンガン、ニッケルなど）の電解液への溶出を抑えている。また、被膜も遷移金属の電解液への溶出を抑えている。また、被膜は電解液との副反応も抑えている。Ｍｇ、Ａｌ、Ｎｉが偏在している領域の存在と、被膜との相乗効果により、大幅に信頼性が向上している。

［０２１９］

また、比較例として図１４Ｂに従来の二次電池内部における複数の$LiCoO_2$粒子の充放電時の状況を示したモデル図である。図１４Ｂの左側に複数の粒子、右側に一つの粒子を拡大したモデル図を示している。また、図１８は、正極活物質粒子１０１と添加剤１０３の関係を示すモデルの一例である。図１８に示すように電解液にＬｉＢＯＢを添加することで、正極活物質粒子１０１の表層部１０２にＬｉＢＯＢが接触する箇所と接触しない箇所が生じ、充放電時にはＬｉＢＯＢが接触する箇所同士の隙間をＬｉが出入りする。電解液にＬｉＢＯＢを適量に添加することで正極活物質粒子１０１に含まれるニッケルやマンガンなどの溶出を抑えることができる。電解液に添加するＬｉＢＯＢの最適量は、正極活物質粒子１０１の表層部１０２に接触している状態とすることが好ましい。

［０２２０］

図１４Ｂに示すように、充放電を行うことによってＬｉ$^{+}$イオンがＬｉＣｏＯ$_{2}$粒子内に移動または電解液中に移動している様子が示されている。また、充放電を行うことによって、ＬｉＣｏＯ$_{2}$粒子内に含まれる遷移金属、代表的にはコバルト（またはマンガン、ニッケルなど）の電解液への溶出が示されている。溶出したコバルトは二次電池の負極に付着し、劣化が促進されてしまう課題を有している。

［０２２１］

また、実施の形態１または実施の形態２の二次電池では、電解液中にリチウム塩として図１７Ａに示すＬｉＰＦ$_{6}$を用いている。また、電解液として図１７Ｂに示すジエチルカーボネート（ＤＥＣ）と図１７Ｃに示すエチレンカーボネート（ＥＣ）を用いている。

［０２２２］

これらの二次電池内部で生じる化学反応としては図１５または図１６がある。

［０２２３］

また、他の電解液の溶媒として図１７Ｄに示すプロピレンカーボネート（ＰＣ）と、図１７Ｆに示すエチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）と、図１７Ｇに示すジメチルカーボネート（ＤＭＣ）を用いることができる。また、他の電解液の溶媒としては、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、酪酸メチル、１，３－ジオキサン、１，４－ジオキサン、ジメトキシエタン（ＤＭＥ）、ジメチルスルホキシド、ジエチルエーテル、メチルジグライム、アセトニトリル、ベンゾニトリル、テトラヒドロフラン、スルホラン、スルトン等の１種、又はこれらのうちの２種以上を任意の組み合わせおよび比率で用いることができる。また、本実施の形態では添加剤としてＬｉＢＯＢのみでなく、他の添加剤（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）、スクシノニトリル、アジポニトリル等のジニトリル化合物など）を加えてもよい。なお、図１７Ｅに示すビニレンカーボネート（ＶＣ）は添加剤である。

［０２２４］

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて用いることができる。

［符号の説明］

［０２２５］

２００Ａ：正極活物質、２００Ｂ：正極活物質、５００：二次電池、５０１：正極集電体、５０２：正極活物質層、５０３：正極、５０４：負極集電体、５０５：負極活物質層、５０６：負極、５０７：セパレータ、５０８：電解液、５０９：外装体、５１０：正極リード電極、５１１：負極リード電極、６００：二次電池、６０１：正極キャップ、６０２：電池缶、６０３：正極端子、６０４：正極、６０５：セパレータ、６０６：負極、６０７：負極端子、６０８：絶縁板、６０９：絶縁板、６１１：ＰＴＣ素子、６１２：安全弁機構、６１３：導電板、６１４：導電板、６１５：モジュール、６１６：導線、６１７：温度制御装置、９０２：混合物、９０３：混合物、２１００：携帯電話機、２１０１：筐体、２１０２：表示部、２１０３：操作ボタン、２１０４：外部接続ポート、２１０５：スピーカ、２１０６：マイク、２１０７：二次電池、２３００：無人航空機、２３０１：二次電池、２３０２：ローター、２３０３：カメラ、２６０１：二次電池、２６０２：二次電池、２６０３：車両、２６０４：充電装置、２６１０：ソーラーパネル、２６１１：配線、２６１２：蓄電システム

請求の範囲

［請求項１］

リチウムと、遷移金属と、マグネシウムと、酸素と、フッ素を有する正極活物質と、リチウムビスオキサレートボラートを含む電解液と、を有する二次電池。

［請求項２］

請求項１において、前記遷移金属は、コバルト、ニッケル、マンガンの少なくとも一である二次電池。

［請求項３］

請求項１または請求項２において、前記正極活物質は、さらにアルミニウムを含む二次電池。

［請求項４］

請求項１乃至３のいずれか一において、前記電解液は、リチウム塩と、該リチウム塩を溶解させるジエチルカーボネート、及びエチレンカーボネートを含む二次電池。

［請求項５］

請求項４において、前記リチウム塩は、ヘキサフルオロリン酸リチウムである二次電池。

［請求項６］

請求項１乃至５のいずれか一において、前記二次電池の負極活物質は、黒鉛である二次電池。

［請求項７］

請求項１乃至６のいずれか一において、前記電解液中における、前記リチウムビスオキサレートボラートの占める割合は、０．１重量％を超え３重量％未満である二次電池。

図1A

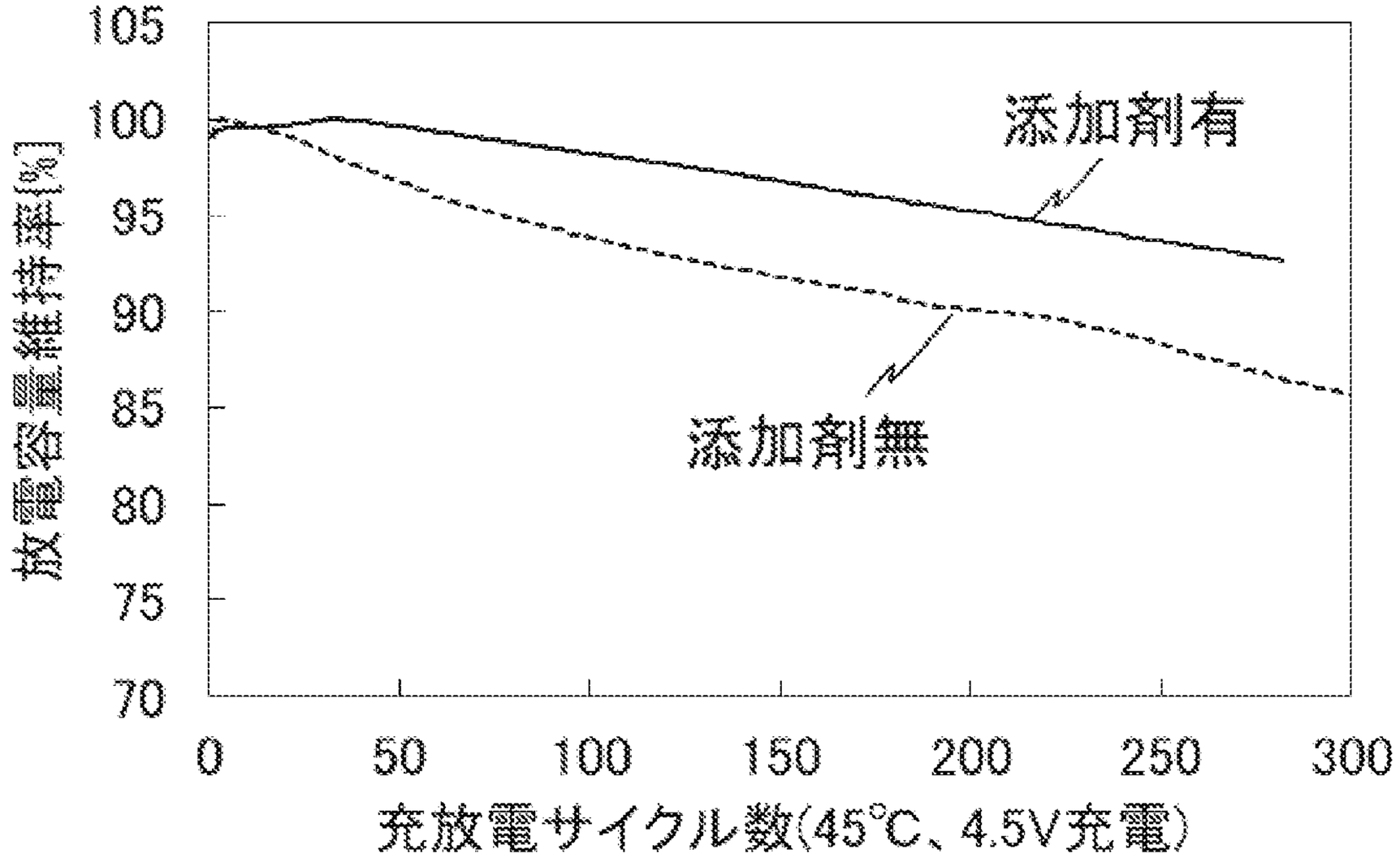

105
100
95
90
85
80
75
70
放電容量維持率[%]
添加剤有
添加剤無
0
50
100
150
200
250
300
充放電サイクル数(45℃、4.5V充電)

図1B

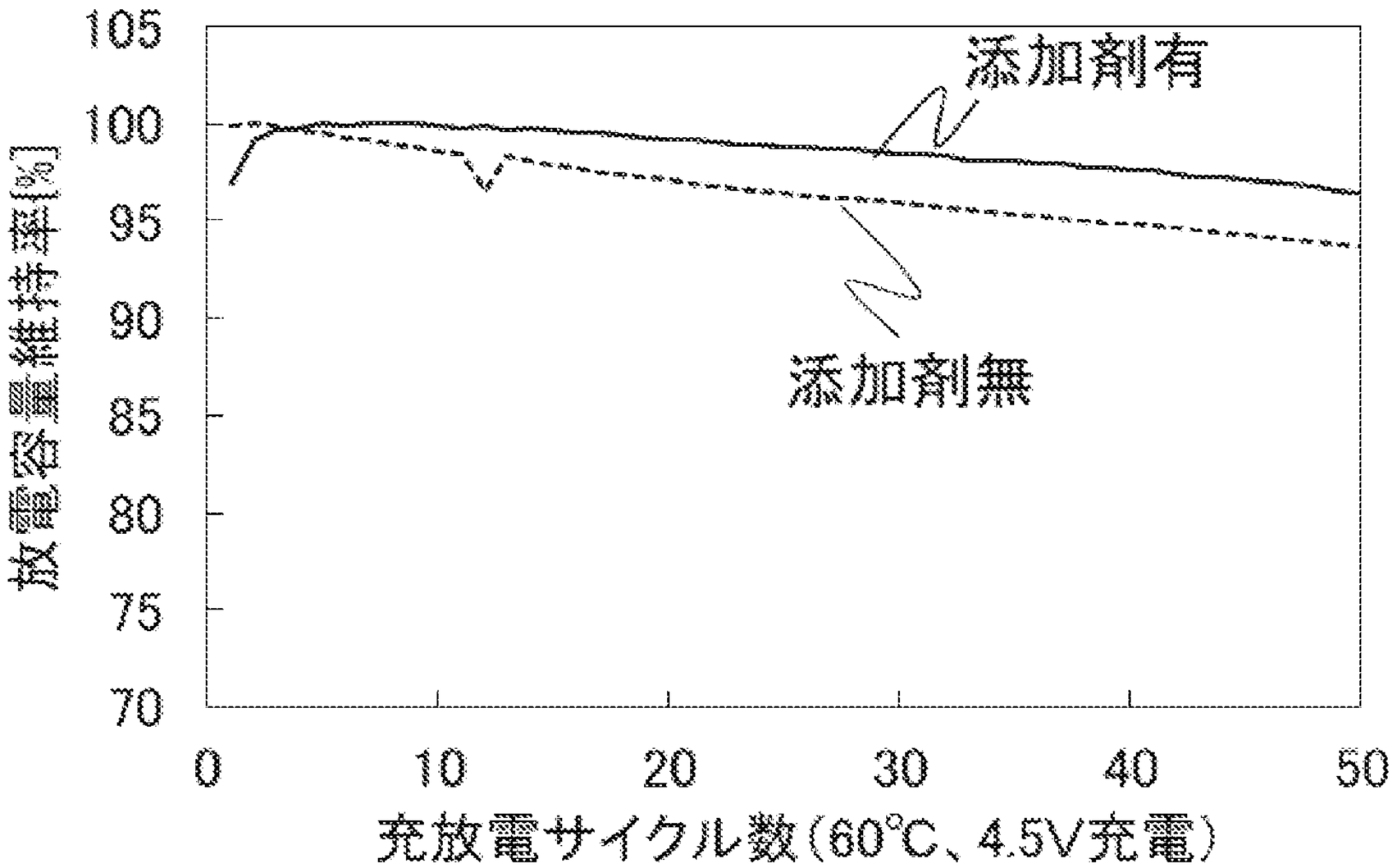

105
100
95
90
85
80
75
70
放電容量維持率[%]
添加剤有
添加剤無
0
10
20
30
40
50
充放電サイクル数(60℃、4.5V充電)

図2

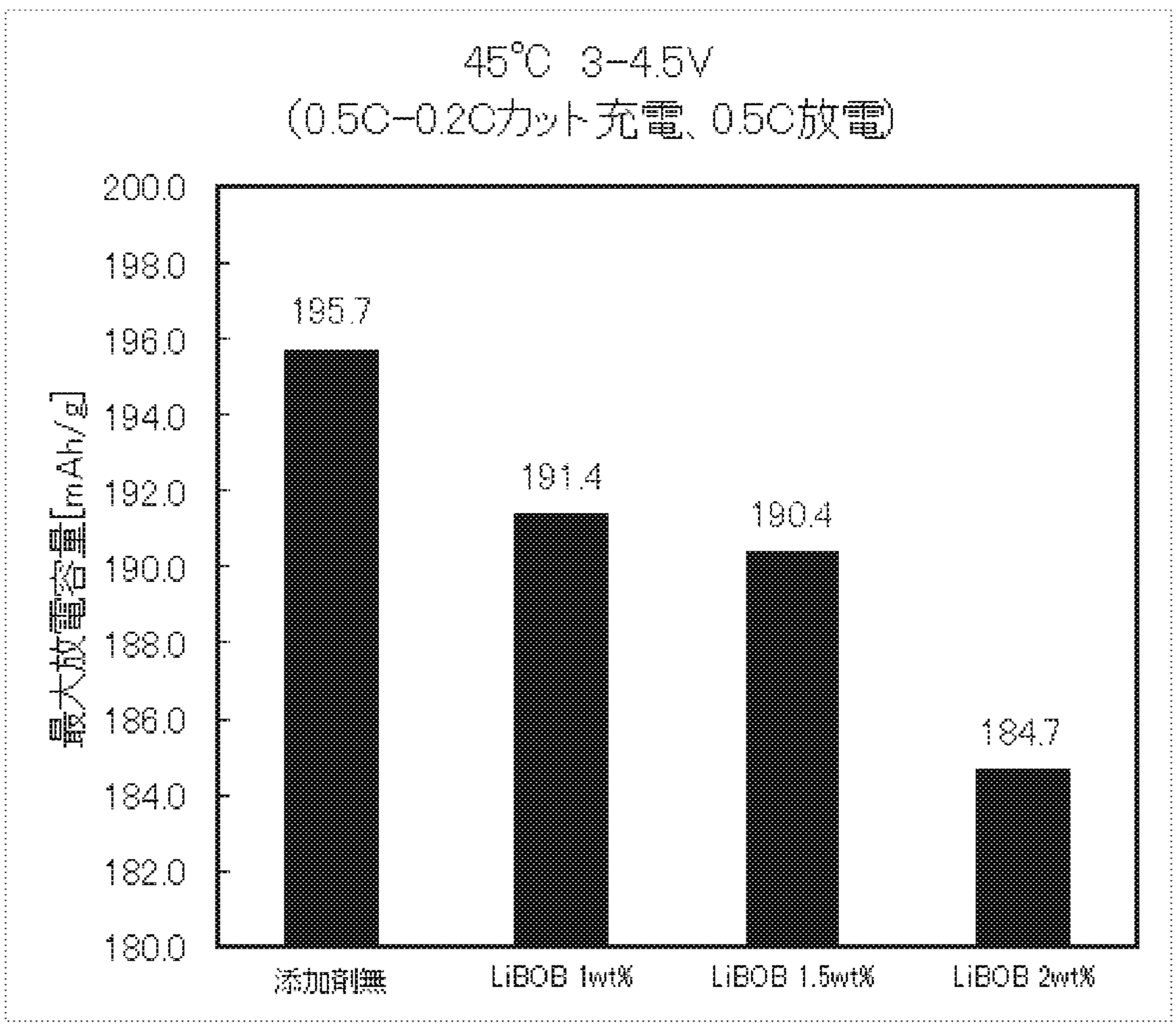

45℃ 3-4.5V
(0.5C-0.2Cカット充電、0.5C放電)
最大放電容量[mAh/g]
200.0
198.0
196.0
194.0
192.0
190.0
188.0
186.0
184.0
182.0
180.0
195.7
191.4
190.4
184.7
添加剤無
LiBOB 1wt%
LiBOB 1.5wt%
LiBOB 2wt%

図3

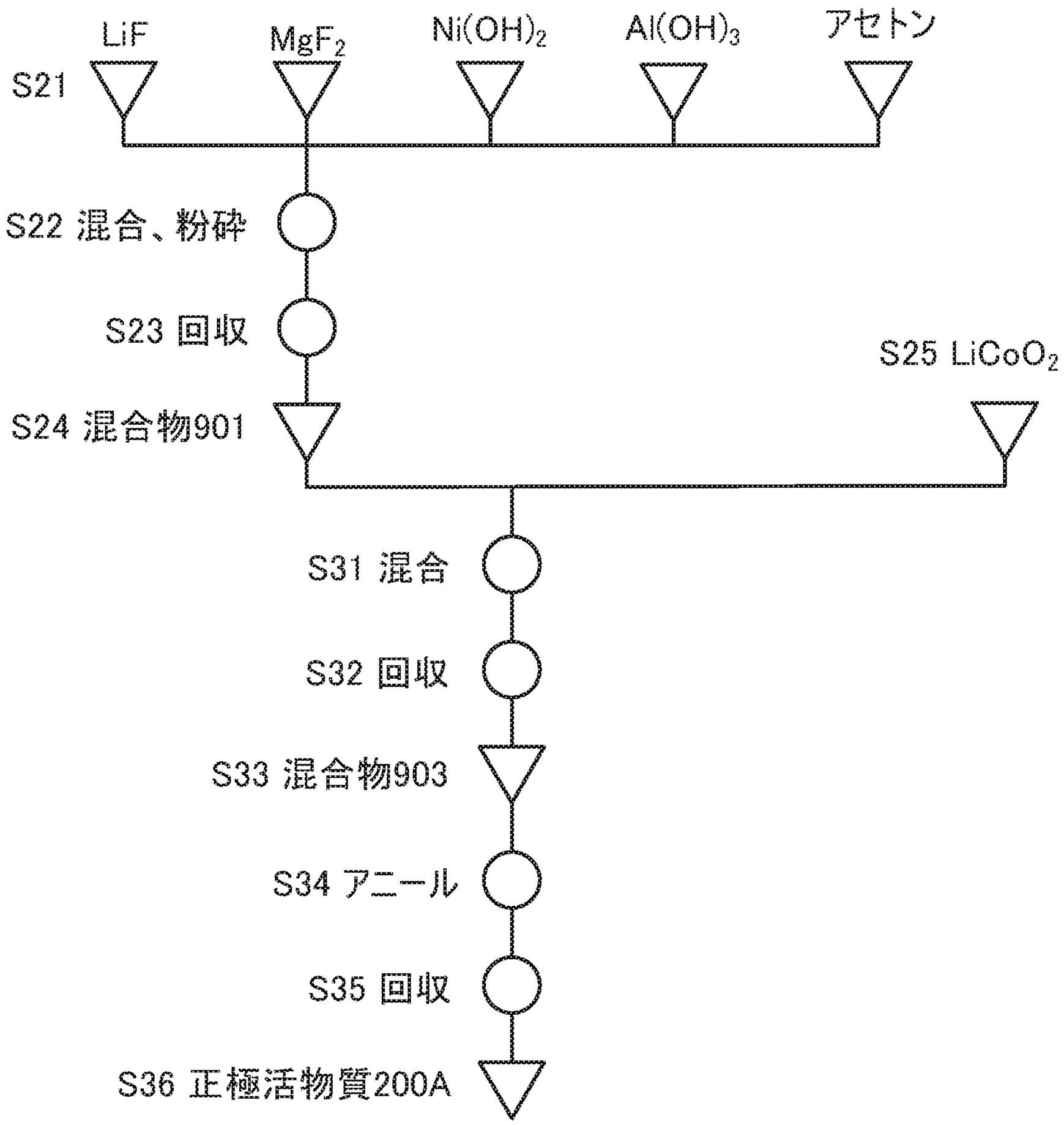

LiF
MgF_2
$Ni(OH)_2$
$Al(OH)_3$
アセトン
S21
S22 混合、粉砕
S23 回収
S24 混合物901
S25 $LiCoO_2$
S31 混合
S32 回収
S33 混合物903
S34 アニール
S35 回収
S36 正極活物質200A

図4

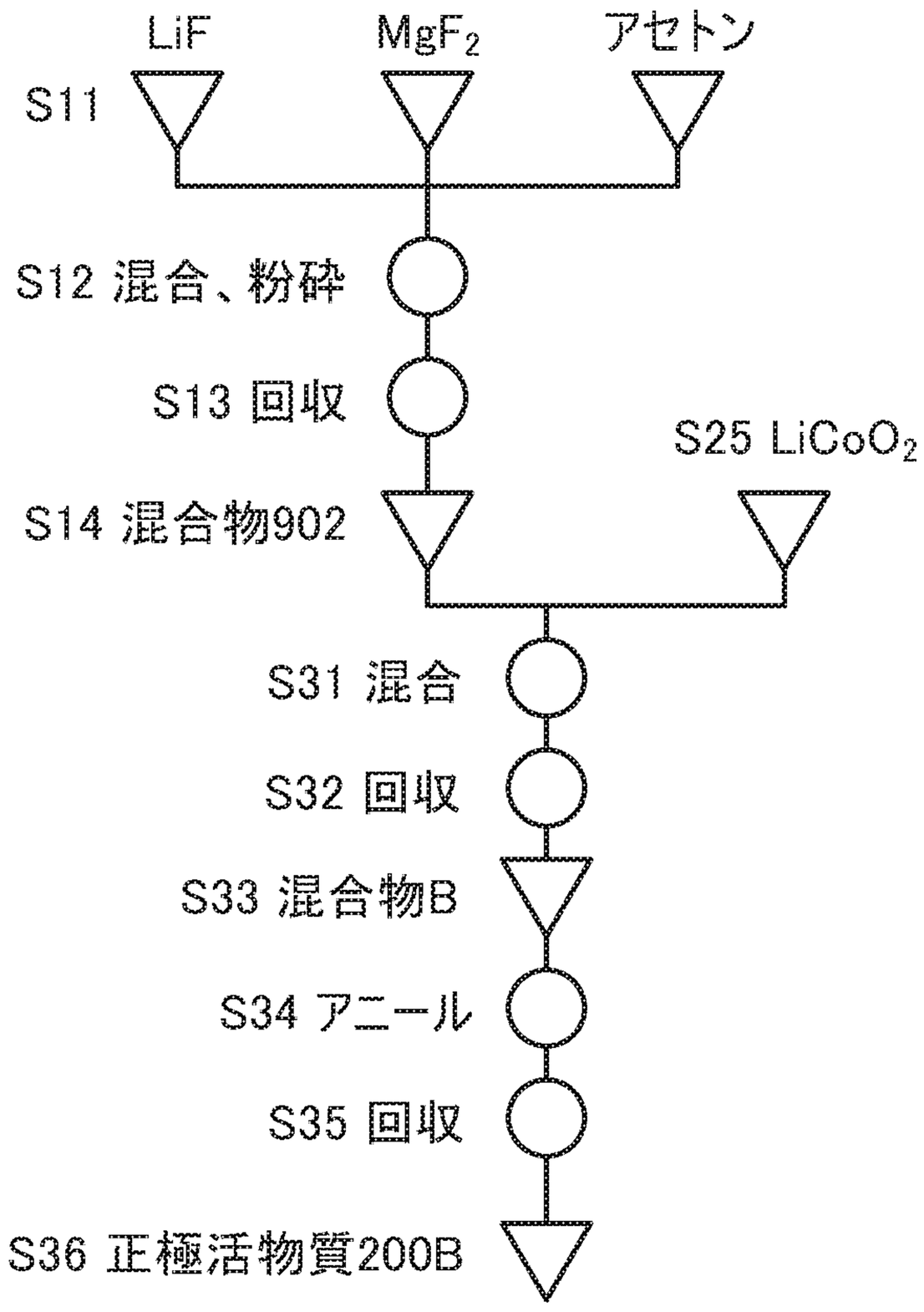

LiF
MgF_2
アセトン
S11
S12 混合、粉砕
S13 回収
S25 $LiCoO_2$
S14 混合物902
S31 混合
S32 回収
S33 混合物B
S34 アニール
S35 回収
S36 正極活物質200B

図5A

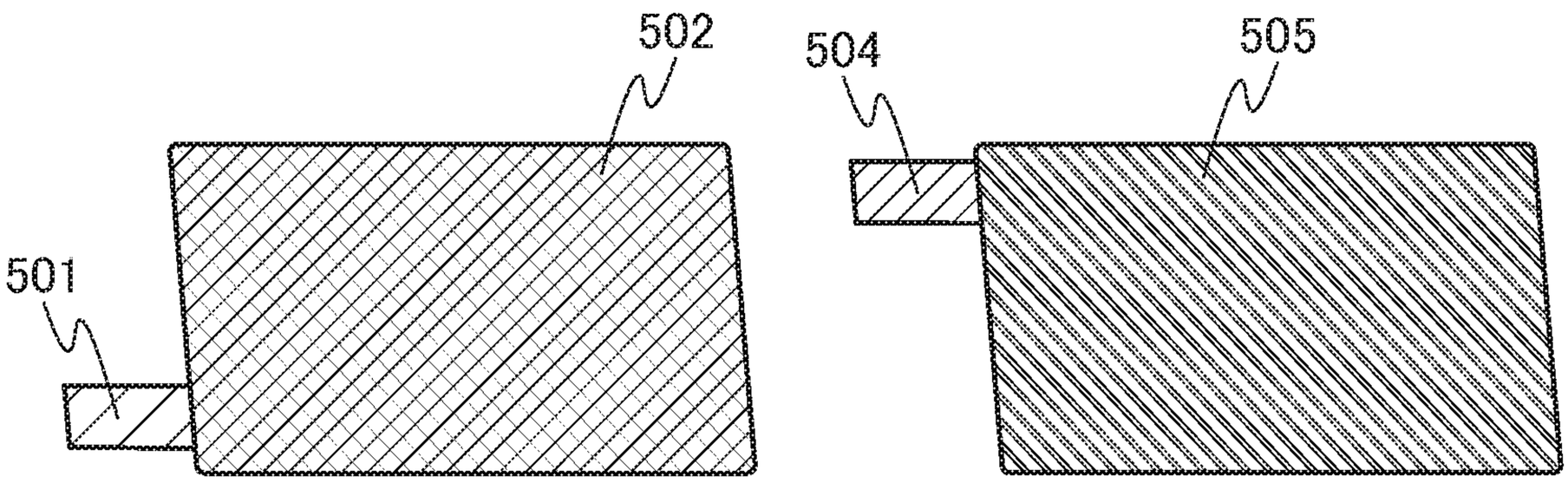


図5B

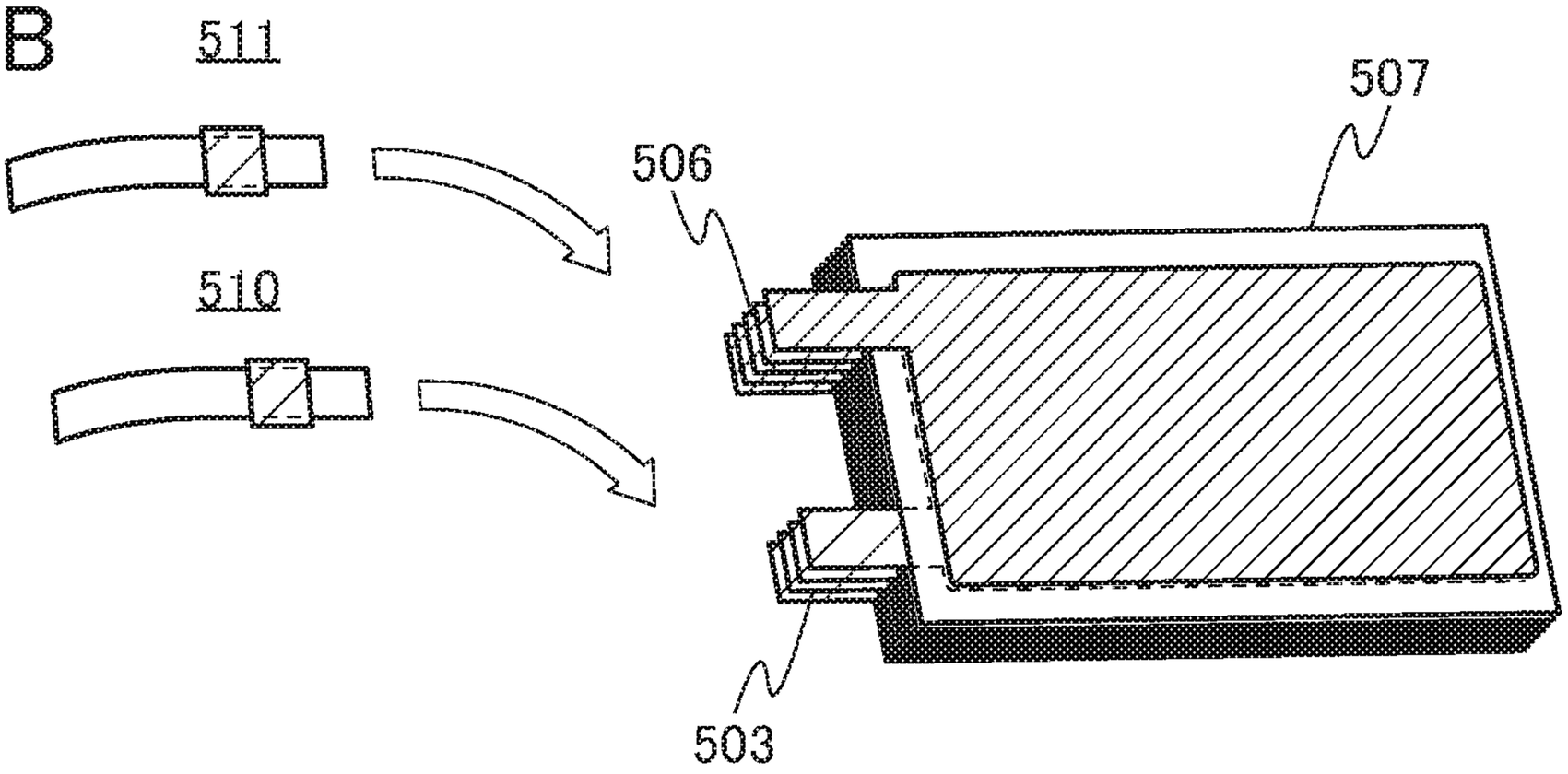


図5C

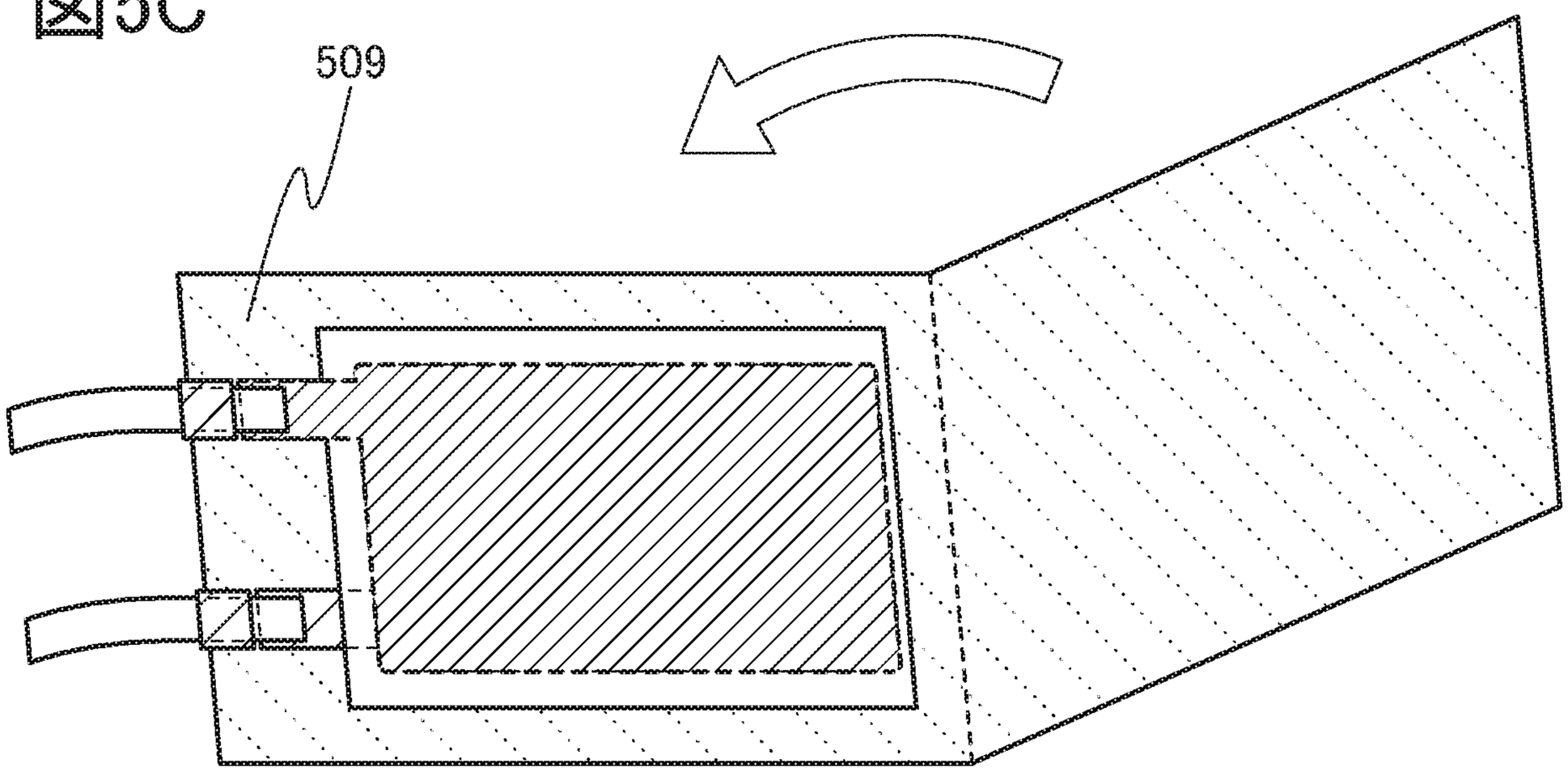


図6A

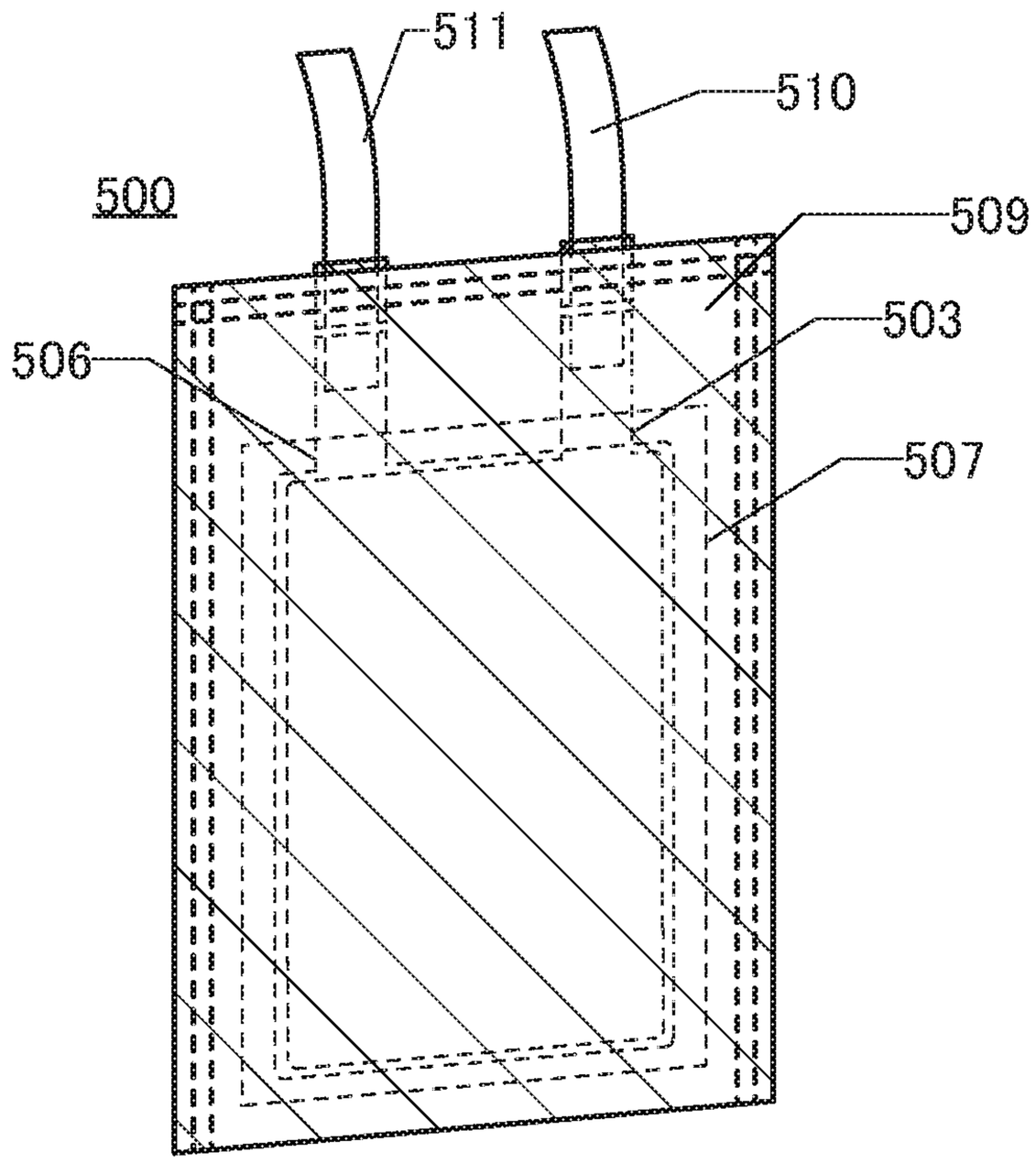


図6B

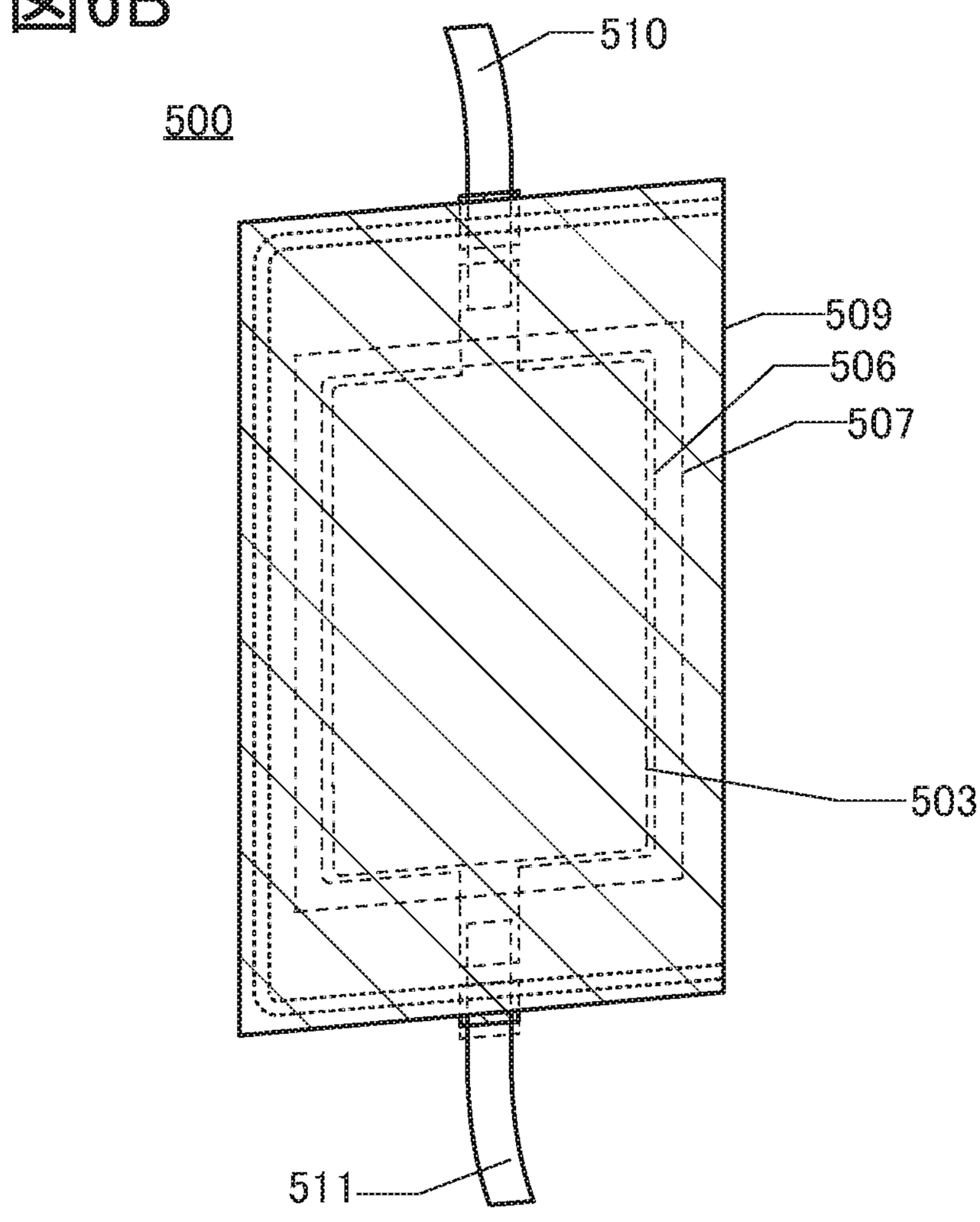


図7A

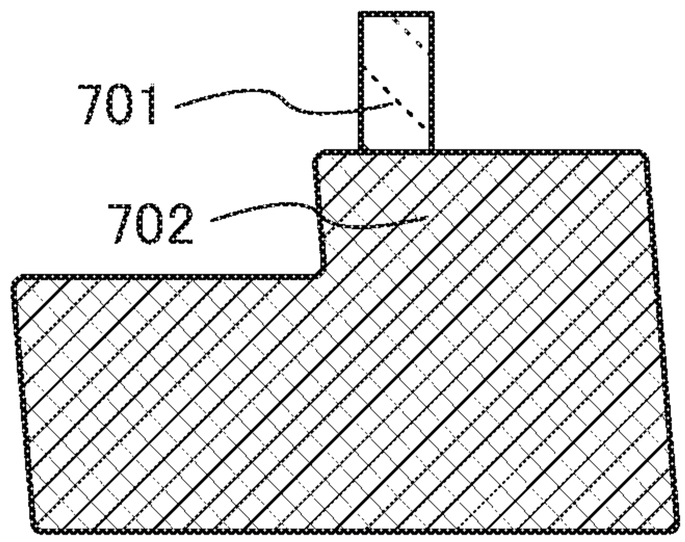


図7B

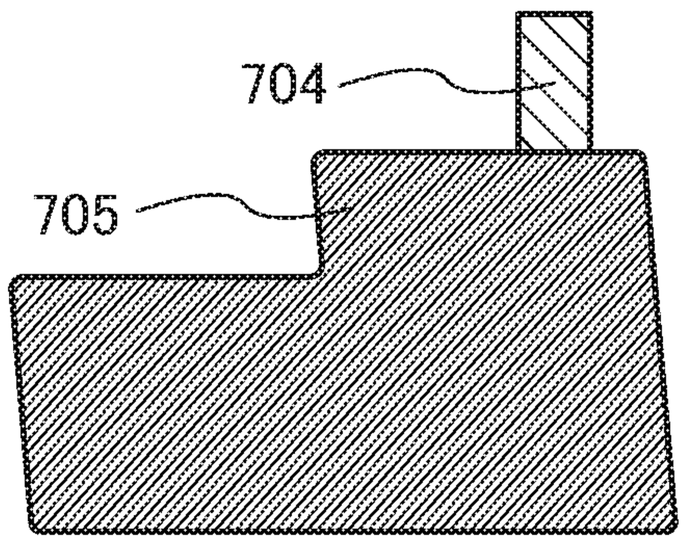


図7C

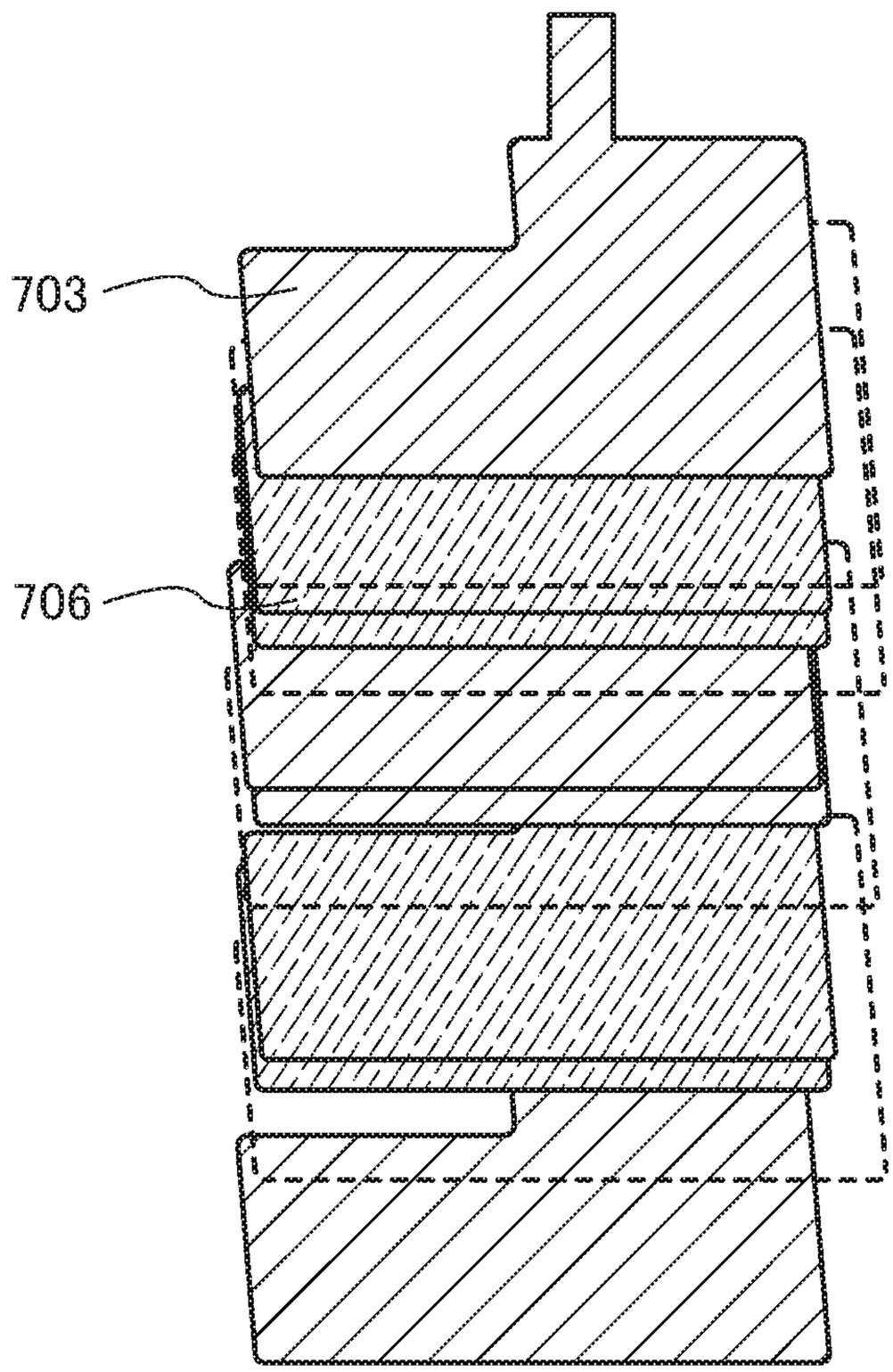


図8A

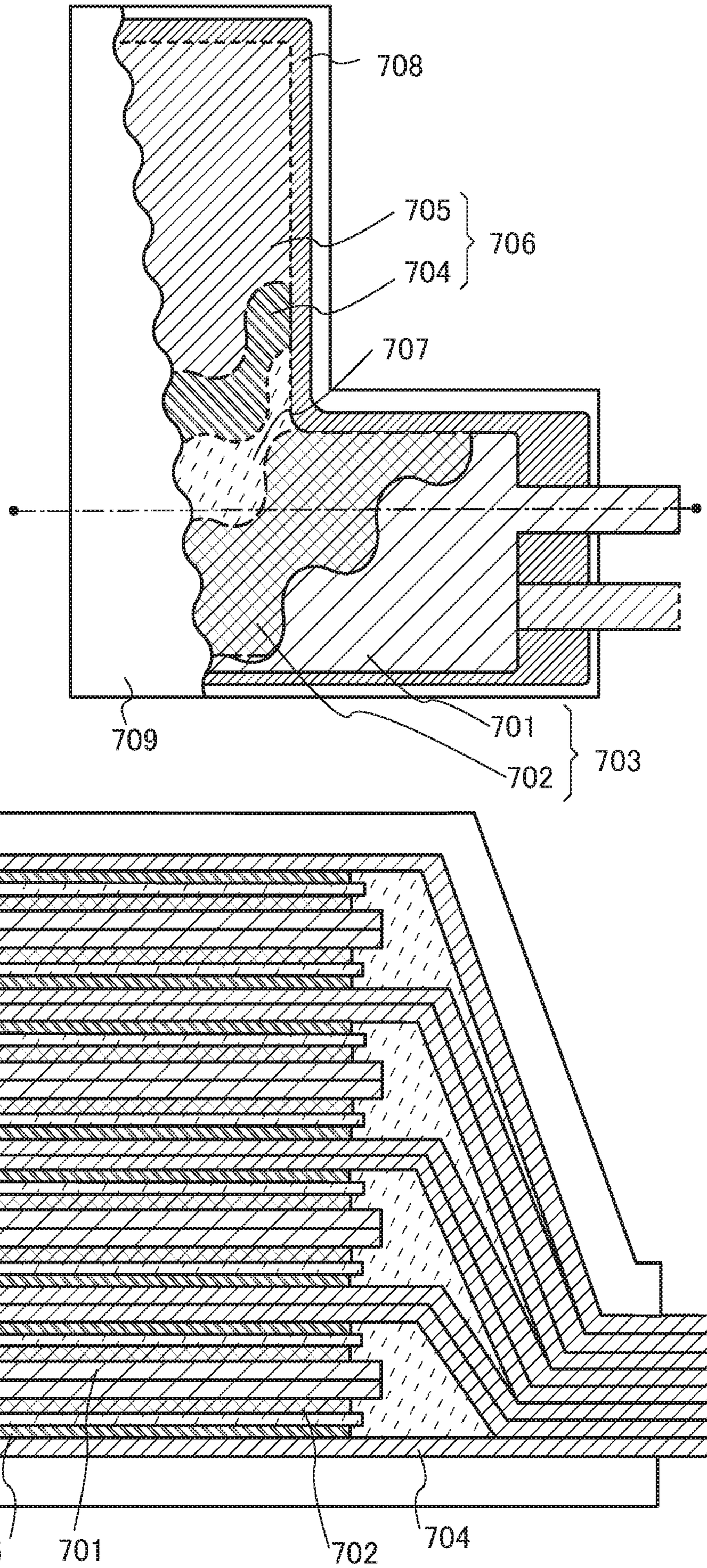


図8B

図9A

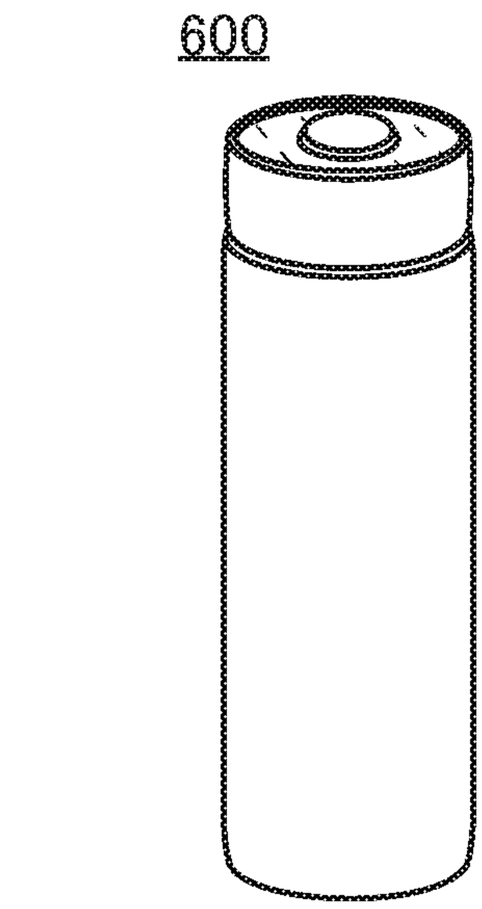


図9B

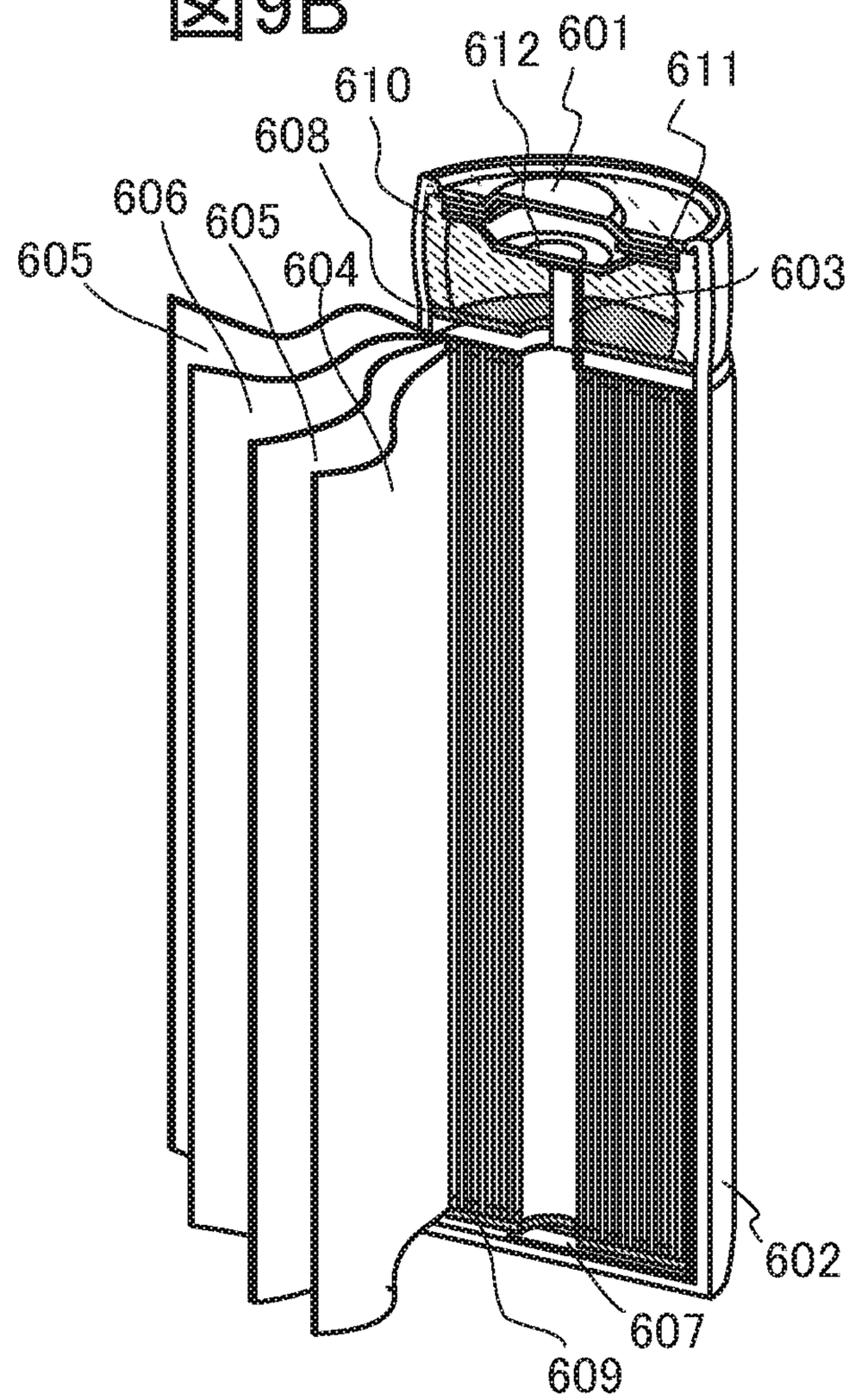


図9C

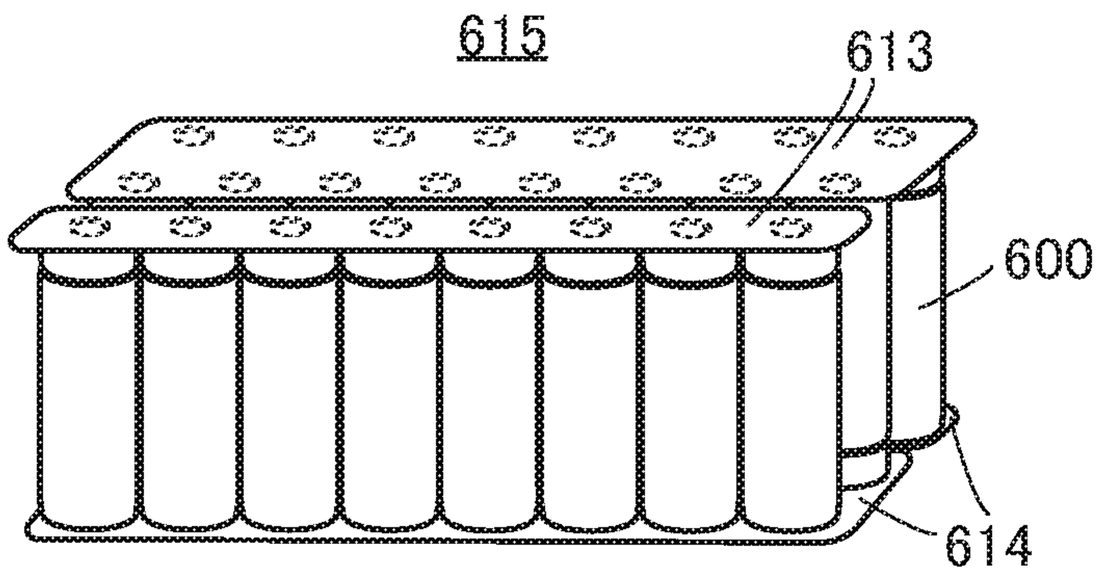
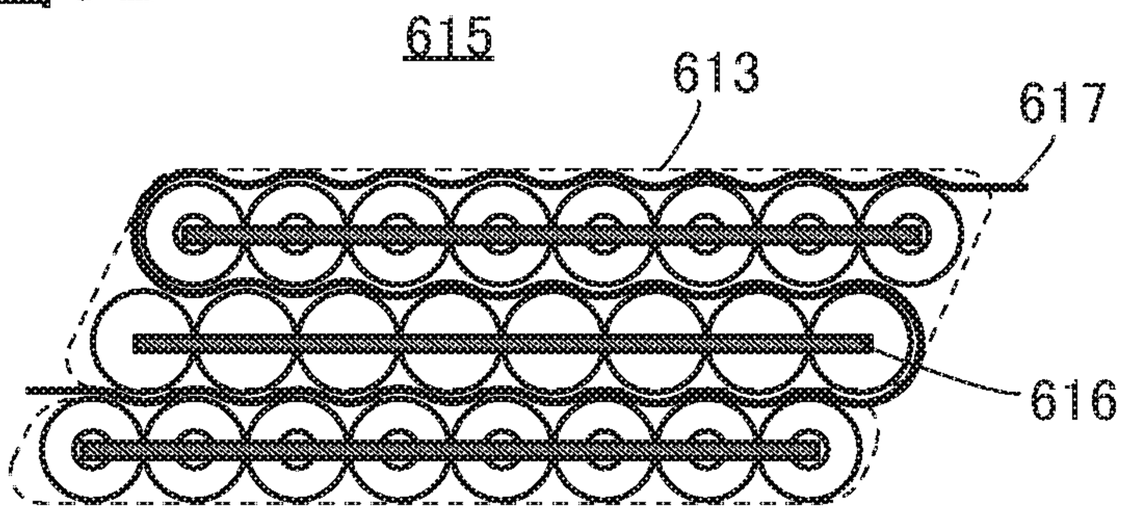


図9D



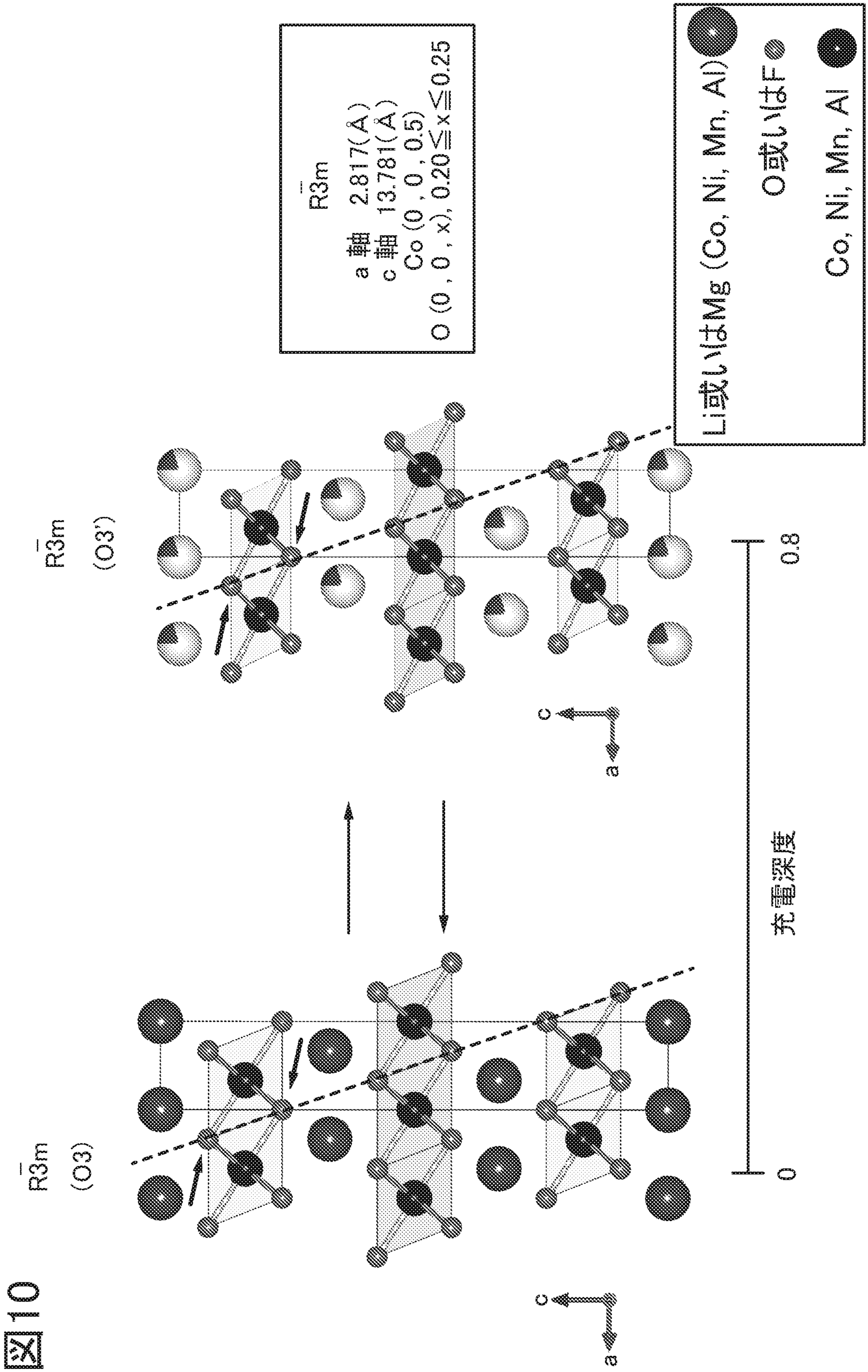

R3m
a 軸 2.817(Å)
c 軸 13.781(Å)
Co (0 , 0 , 0.5)
O (0 , 0 , x), 0.20≦x≦0.25
Li或いはMg (Co, Ni, Mn, Al)
O或いはF
Co, Ni, Mn, Al
R3m
(O3')
0.8
c
a
充電深度
0
R3m
(O3)
c
a

図10

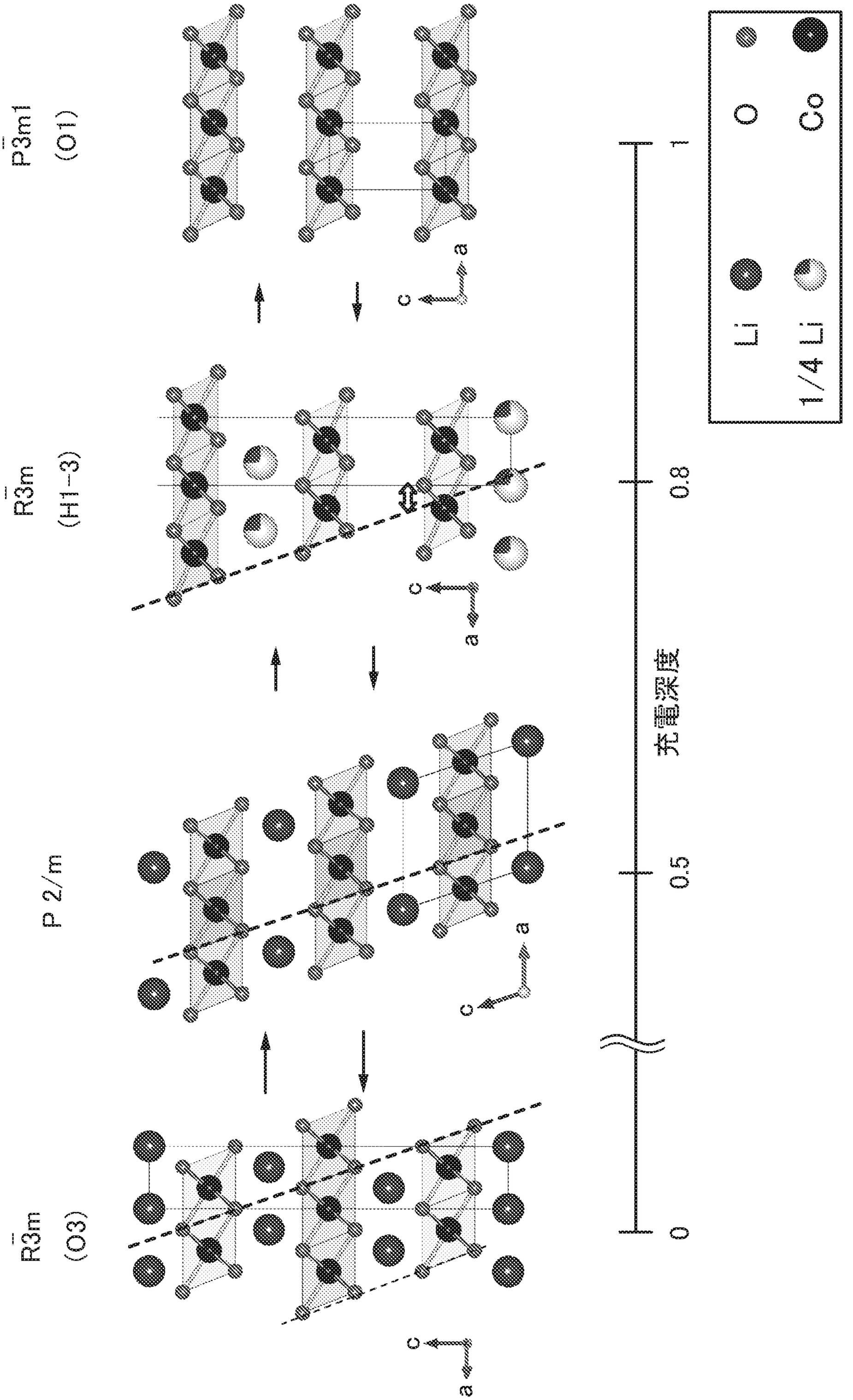


図 11

図12A

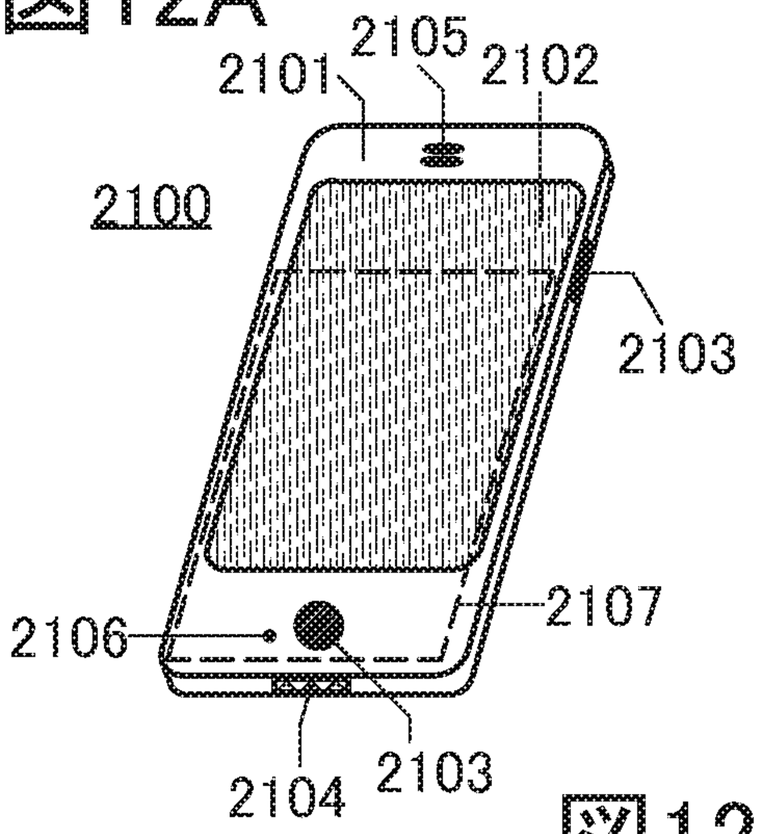


図12B

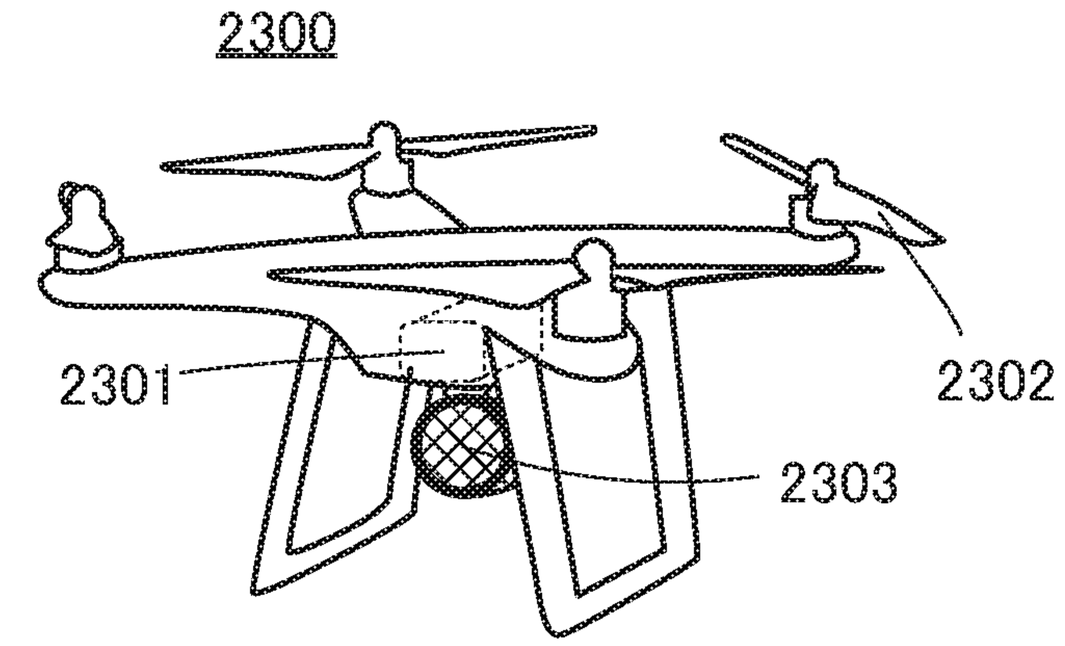


図12C

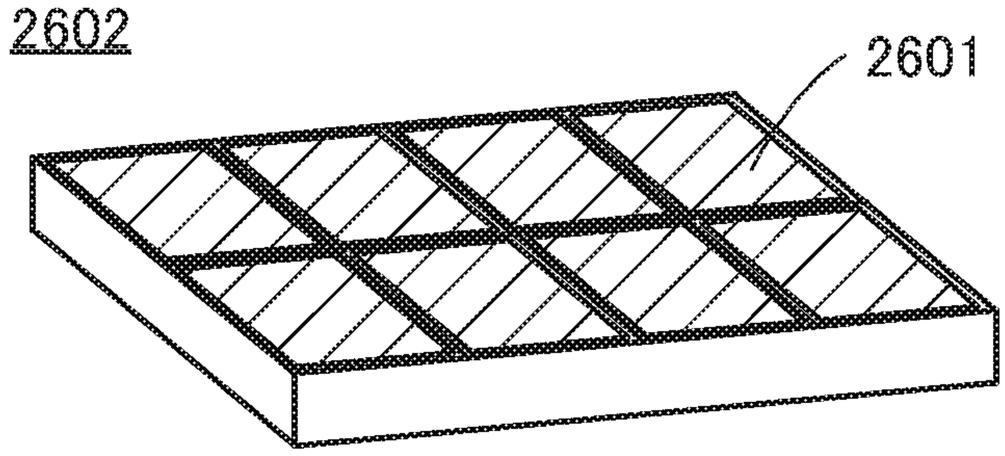


図12D

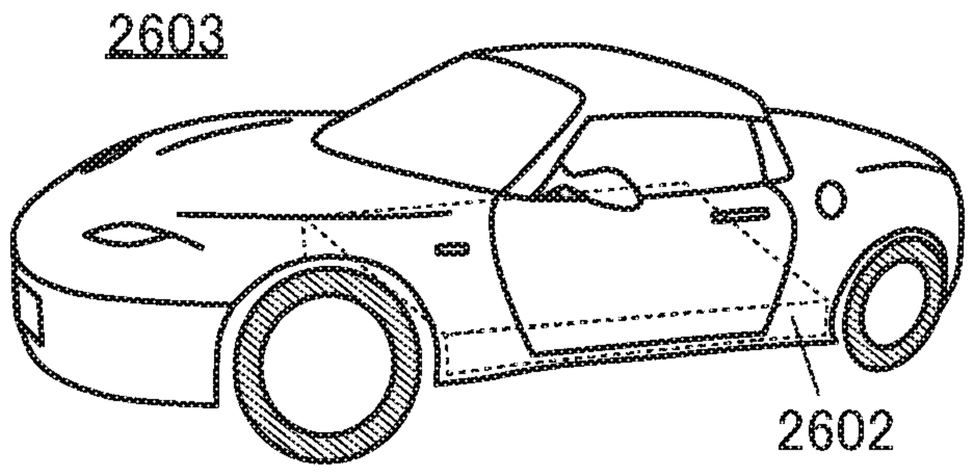


図12E

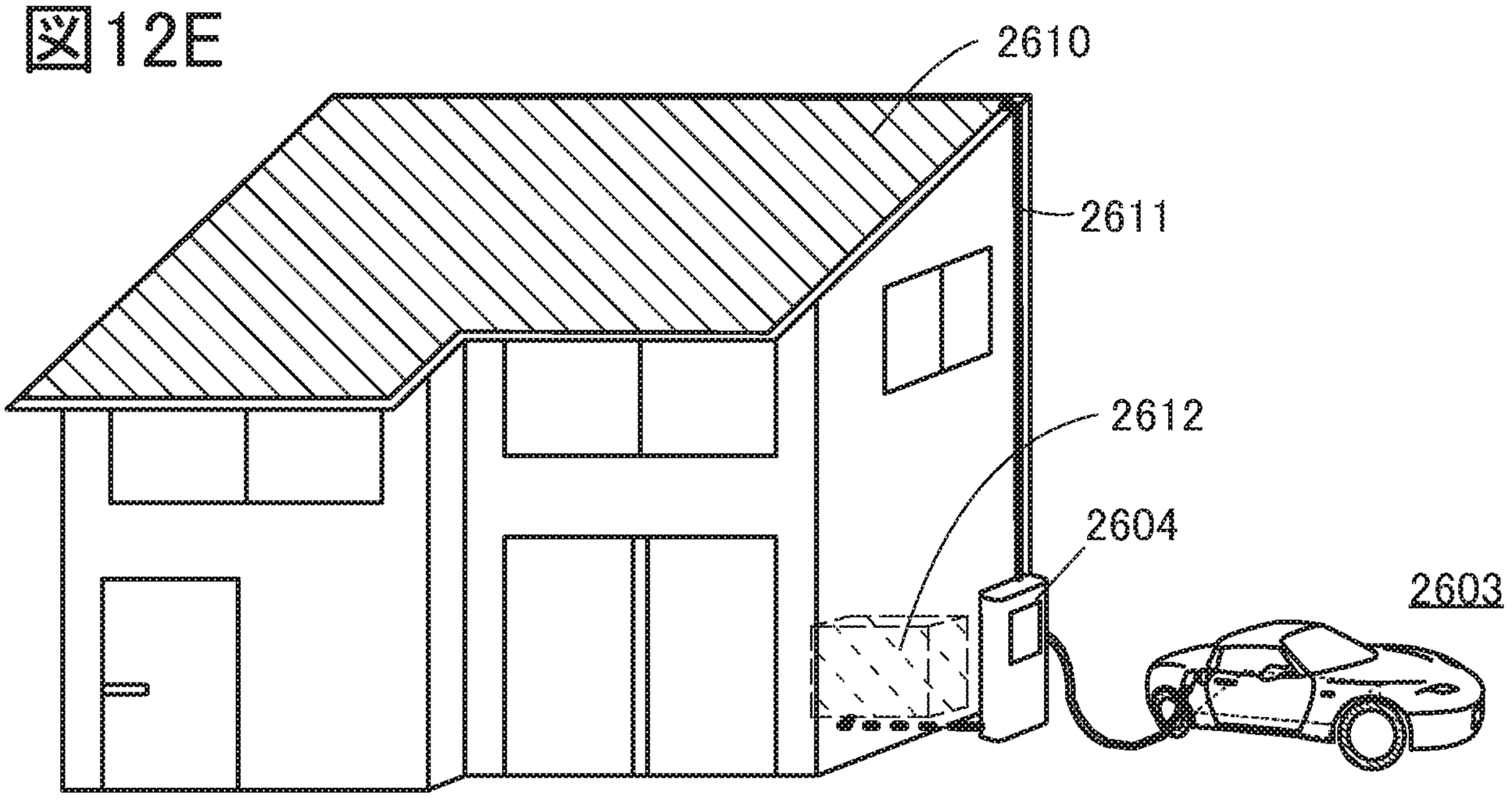


図13

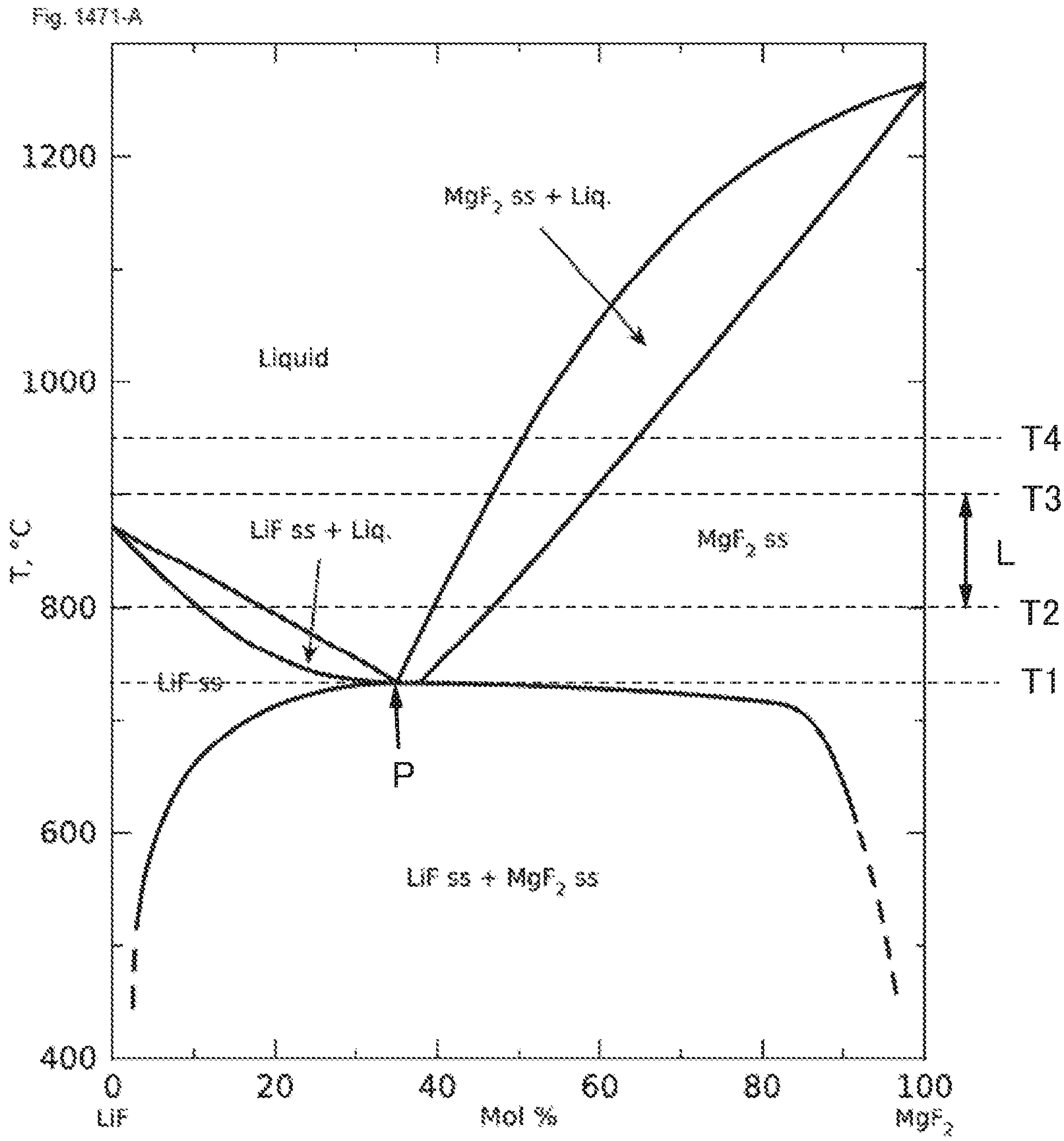


Fig. 1471-A
1200
1000
800
600
400
T, °C
MgF2 ss + Liq.
Liquid
LiF ss + Liq.
MgF2 ss
LiF ss
P
LiF ss + MgF2 ss
T4
T3
T2
T1
L
0
20
40
60
80
100
LiF
Mol %
MgF2

図14A

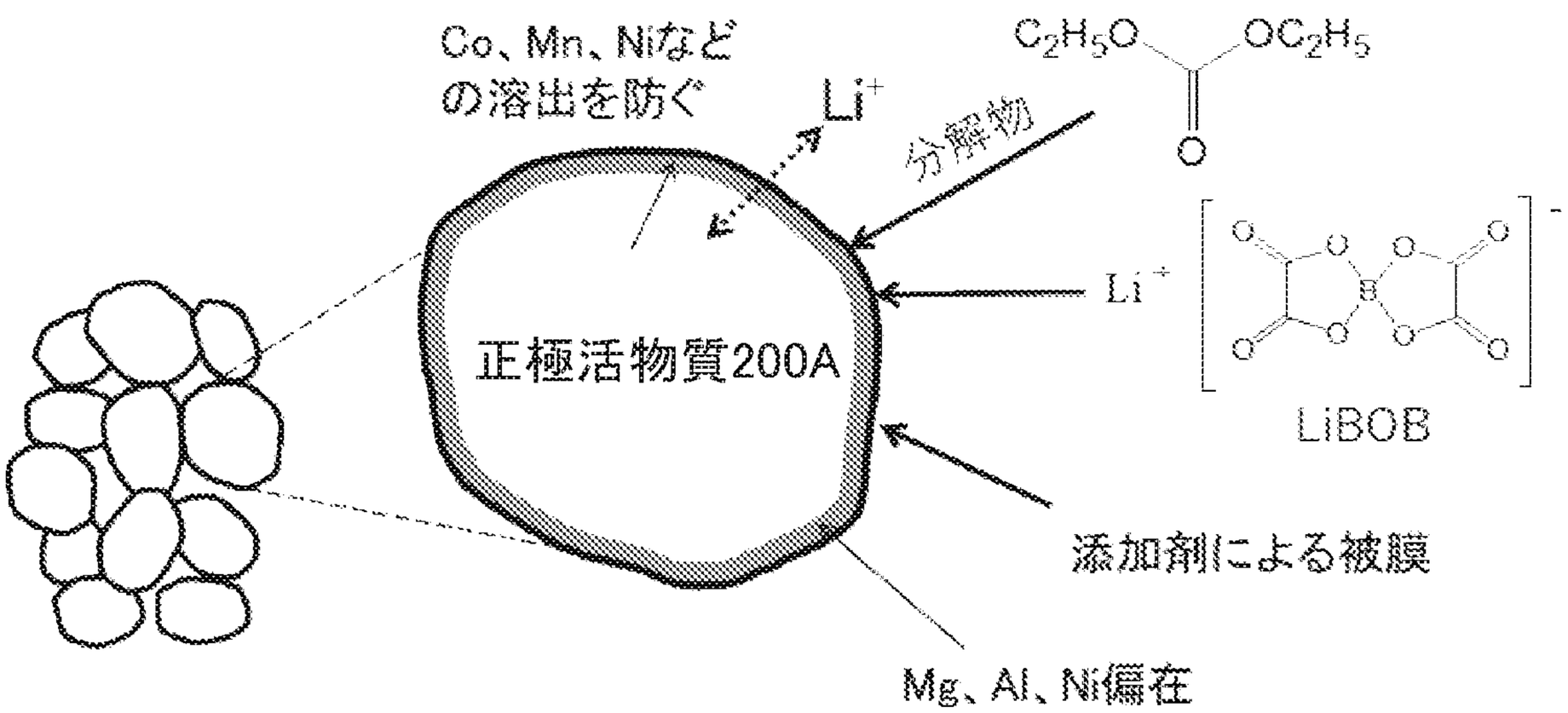


図14B

比較例

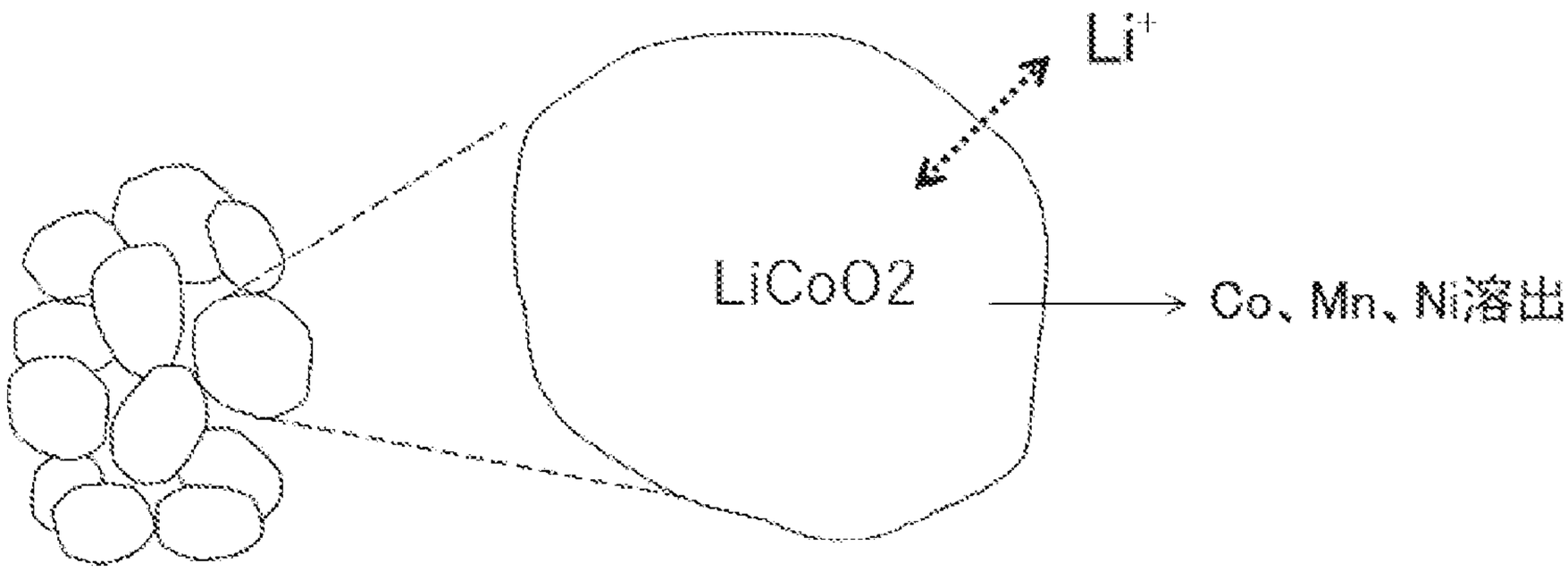


図15

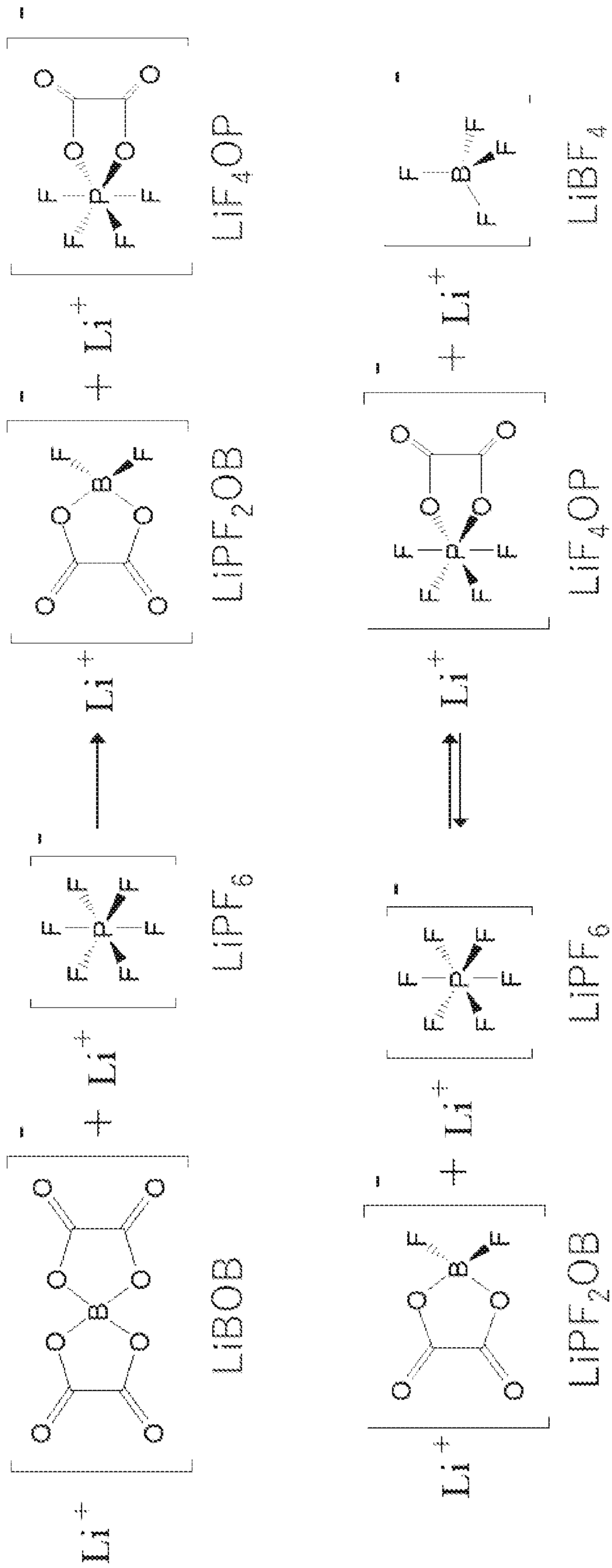

LiF4OP
LiBF4
+ Li+
LiPF2OB
Li+
LiF4OP
+ Li+
LiPF6
Li+
LiPF6
Li+
LiBOB
LiPF2OB
Li+

図16

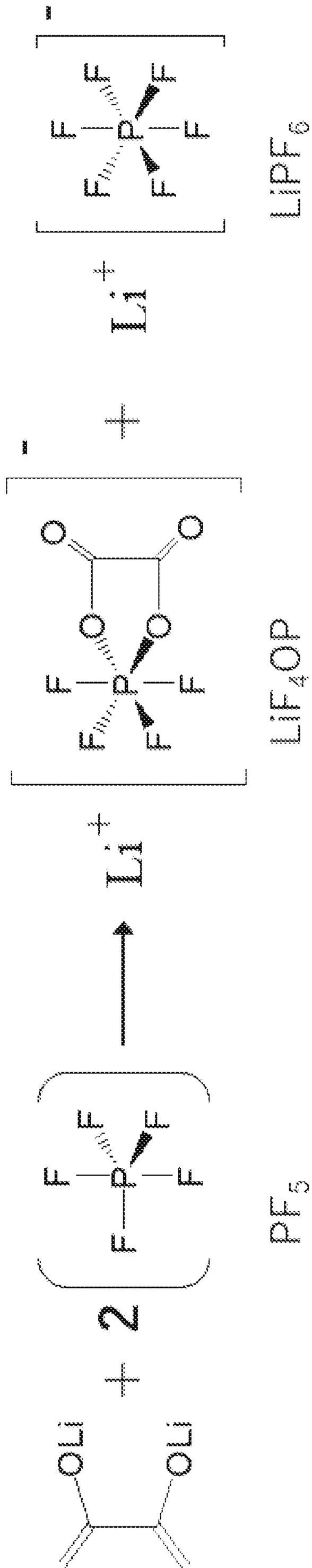


図17A

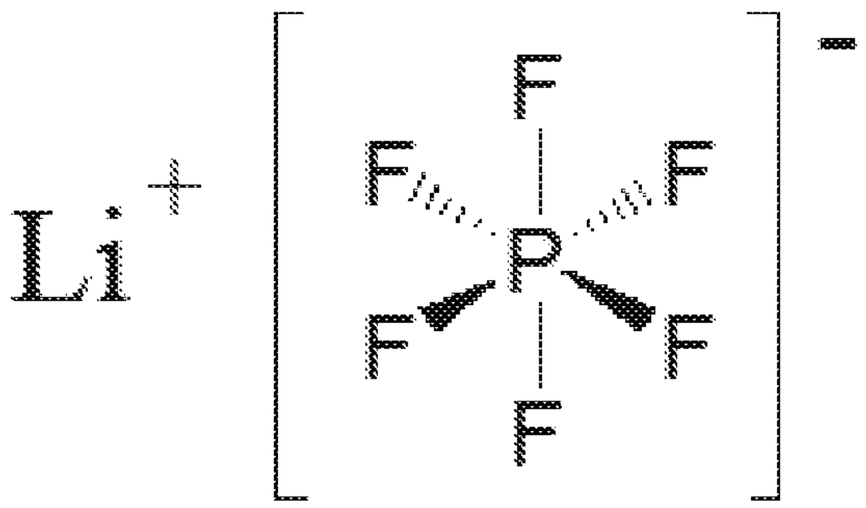


図17B

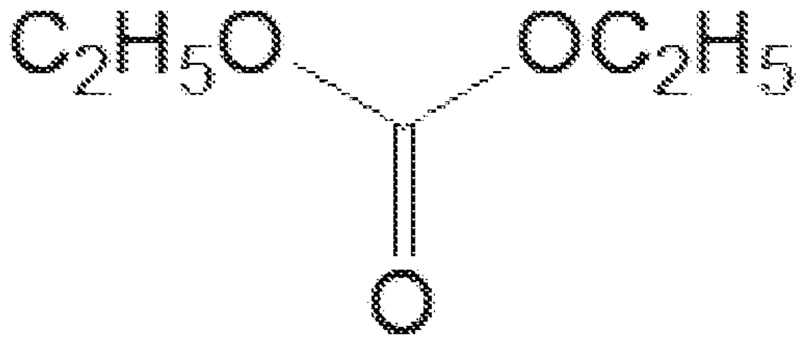


図17C

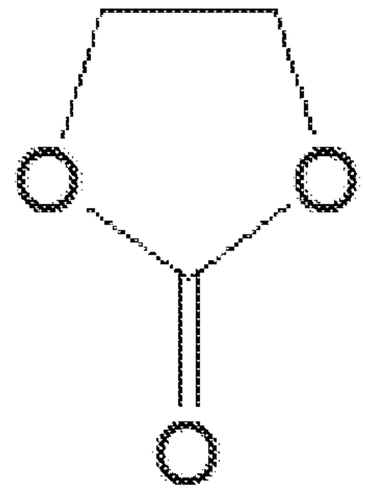


図17D

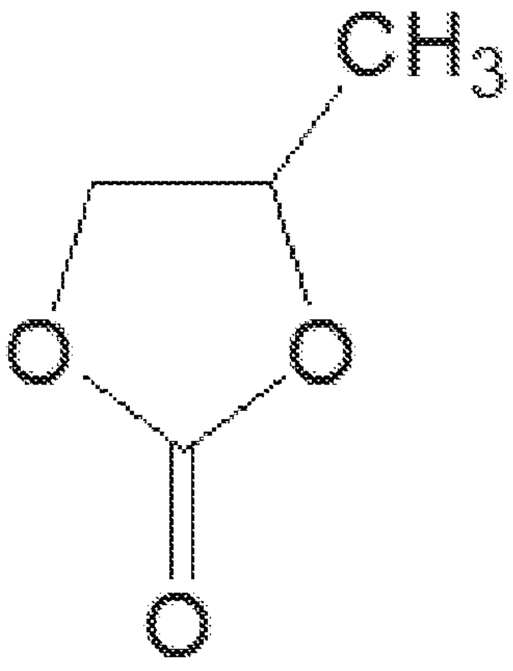


図17E

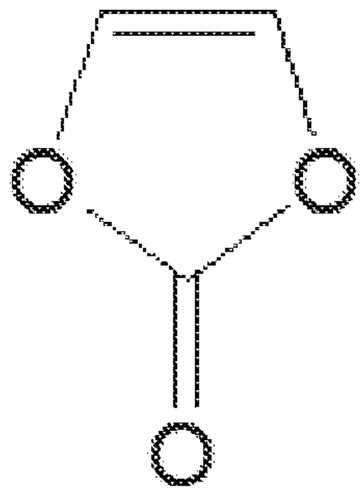


図17F

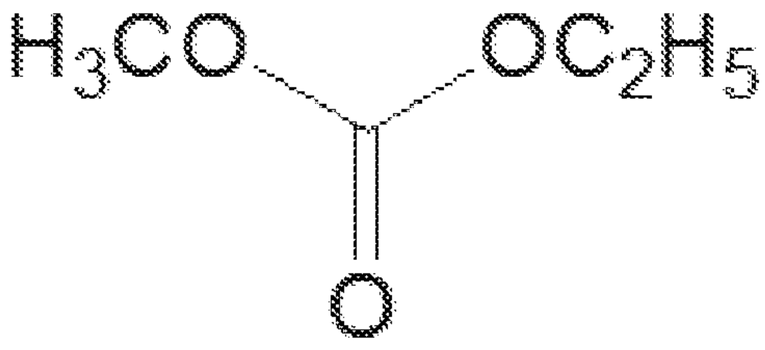


図17G

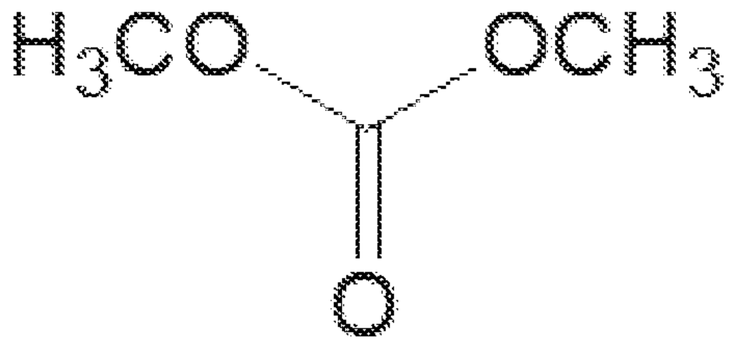


図18

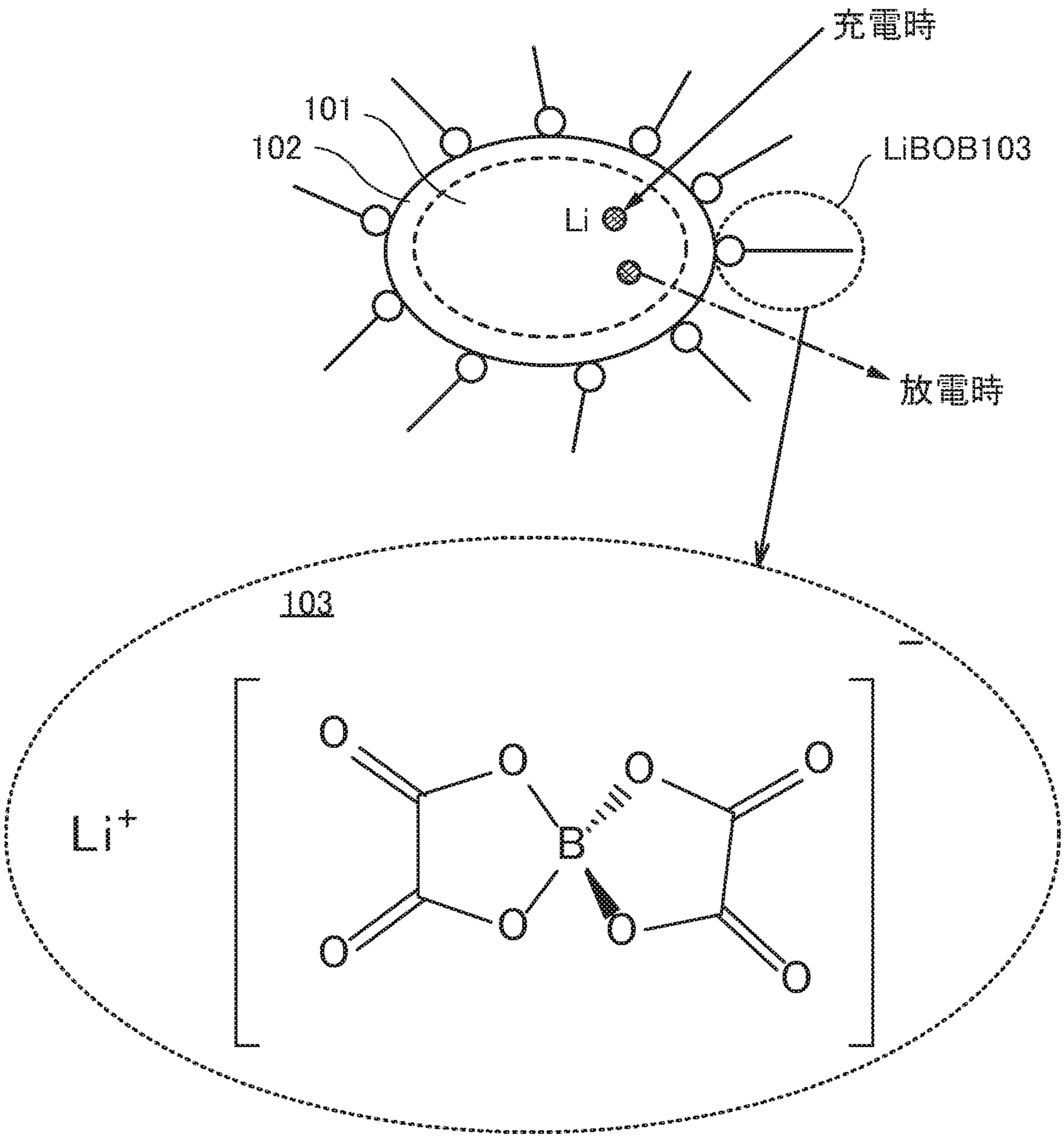
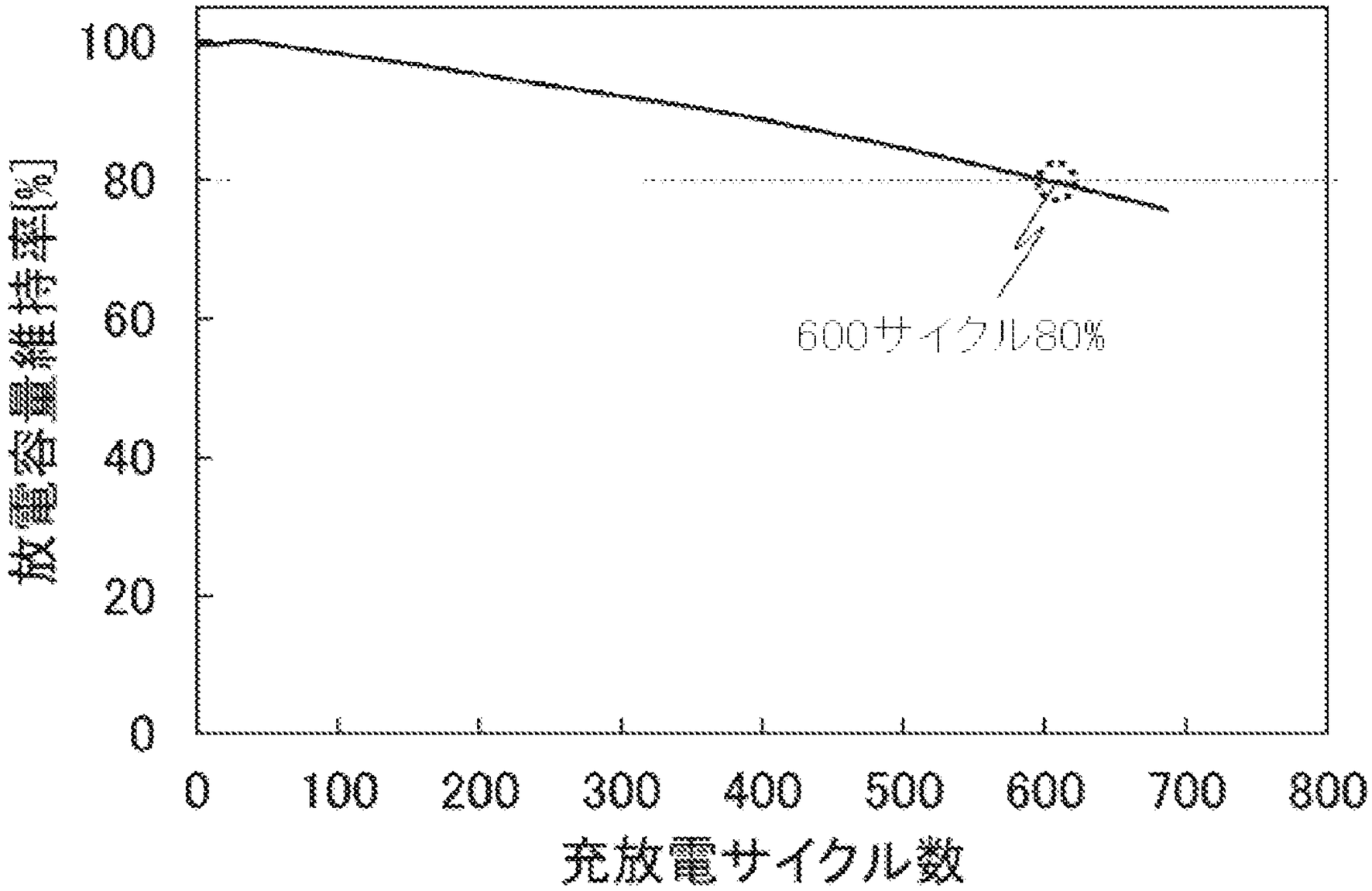


図19


放電容量維持率[%]
100
80
60
40
20
0
600サイクル80%
0
100
200
300
400
500
600
700
800
充放電サイクル数

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2020/061166

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/0568(2010.01)i; H01M 10/0569(2010.01)i
FI: H01M10/052; H01M10/0567; H01M10/0569; H01M10/0568; H01M10/0525; H01M4/525; H01M4/505; H01M4/587
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)
H01M10/052; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/587; H01M10/0525; H01M10/0567; H01M10/0568; 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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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	WO 2019/050282 A1 (LG CHEMICAL LTD.) 14 March 2019 (2019-03-14) paragraphs [0007]-[0013], [0066]-[0071], [0113], example 1	1-7
Y	JP 2013-164992 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 22 August 2013 (2013-08-22) paragraph [0011]	1-7
Y	JP 2014-532285 A (HUAWEI TECHNOLOGIES CO., LTD.) 04 December 2014 (2014-12-04) paragraph [0057]	1-7
Y	JP 2017-69184 A (PANASONIC CORP.) 06 April 2017 (2017-04-06) paragraphs [0047]-[0048]	1-7

☒ 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
"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
04 February 2021 (04.02.2021)	16 February 2021 (16.02.2021)

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

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2020/061166

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2019-179758 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) 17 October 2019 (2019-10-17)	1-7
A	JP 2004-103566 A (NICHIA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 02 April 2004 (2004-04-02)	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/IB2020/061166

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2019/050282 A1	14 Mar. 2019	US 2020/0020946 A1 paragraphs [0005]-[0010], [0028]-[0029], [0070], example 1 EP 3570352 A1 KR 10-2019-0028244 A CN 110366791 A JP 2020-517079 A	
JP 2013-164992 A	22 Aug. 2013	(Family: none)	
JP 2014-532285 A	04 Dec. 2014	US 2014/0295288 A paragraph [0073] WO 2013/097474 A1 DE 112012004415 T CN 102522590 A KR 10-2014-0063762 A	
JP 2017-69184 A	06 Apr. 2017	US 2017/0092979 A1 paragraphs [0051]-[0052] CN 106558733 A	
JP 2019-179758 A	17 Oct. 2019	WO 2019/003025 A1 EP 3646402 A1 TW 201907608 A CN 110337744 A KR 10-2020-0023409 A	
JP 2004-103566 A	02 Apr. 2004	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/IB2020/061166

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i;
H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/0568(2010.01)i; H01M 10/0569(2010.01)i
FI: H01M10/052; H01M10/0567; H01M10/0569; H01M10/0568; H01M10/0525; H01M4/525; H01M4/505; H01M4/587

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））

H01M10/052; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/587; H01M10/0525; H01M10/0567; H01M10/0568; 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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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	WO 2019/050282 A1 (LG CHEMICAL LTD) 14.03.2019 (2019-03-14) 段落[7]-[13],[66]-[71],[113],実施例1	1-7
Y	JP 2013-164992 A (トヨタ自動車株式会社) 22.08.2013 (2013-08-22) 段落[0011]	1-7
Y	JP 2014-532285 A (ホアウェイ技術有限公司) 04.12.2014 (2014-12-04) 段落[0057]	1-7
Y	JP 2017-69184 A (パナソニック株式会社) 06.04.2017 (2017-04-06) 段落[0047]-[0048]	1-7
A	JP 2019-179758 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 17.10.2019 (2019-10-17)	1-7
A	JP 2004-103566 A (日亜化学工業株式会社) 02.04.2004 (2004-04-02)	1-7

☐ 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
“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
04.02.2021	16.02.2021

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）
福井　晃三　4X 1192
電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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/IB2020/061166

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2019/050282 A1	14.03.2019	US 2020/0020946 A1 Paragraphs[0005]-[0010], [0028]-[0029],[0070], Example 1 EP 3570352 A1 KR 10-2019-0028244 A CN 110366791 A JP 2020-517079 A	
JP 2013-164992 A	22.08.2013	（ファミリーなし）	
JP 2014-532285 A	04.12.2014	US 2014/0295288 A1 Paragraph[0073] WO 2013/097474 A1 DE 112012004415 T CN 102522590 A KR 10-2014-0063762 A	
JP 2017-69184 A	06.04.2017	US 2017/0092979 A1 Paragraphs[0051]-[0052] CN 106558733 A	
JP 2019-179758 A	17.10.2019	WO 2019/003025 A1 EP 3646402 A1 TW 201907608 A CN 110337744 A KR 10-2020-0023409 A	
JP 2004-103566 A	02.04.2004	（ファミリーなし）	