(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
2023年11月2日(02.11.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/209477 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 50/105* (2021.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/IB2023/053761

(22) 国際出願日： 2023年4月13日(13.04.2023)

(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 2022-071925 2022年4月25日(25.04.2022) JP

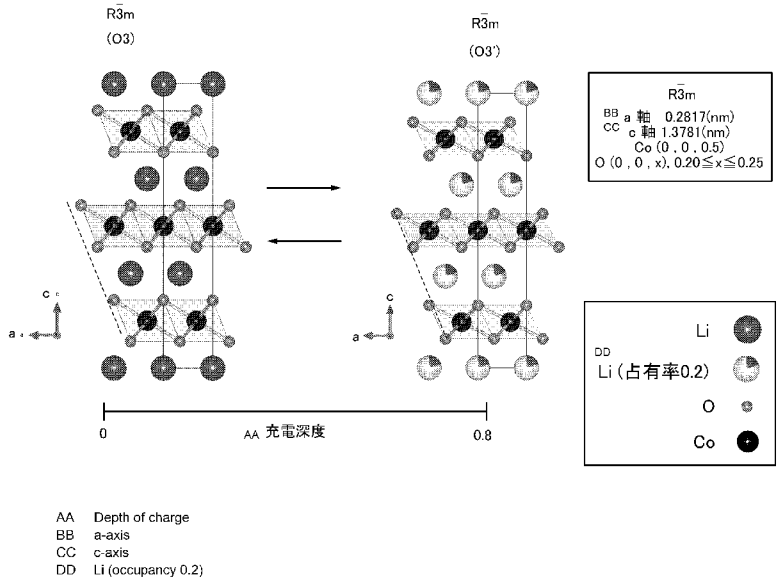
(71) 出願人: 株式会社半導体エネルギー研究所 (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2430036 神奈川県厚木市長谷398 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 池田隆之(IKEDA, Takayuki); 〒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). 門馬洋平(MOMMA, Yohei); 〒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). 和田理人(WADA, Rihito); 〒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).

(54) **Title:** LITHIUM ION BATTERY AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称： リチウムイオン電池、及び電子機器

図5



AA Depth of charge
BB a-axis
CC c-axis
DD Li (occupancy 0.2)

(57) **Abstract:** The present invention provides a lithium ion battery and an electronic device, each of which has high safety or high reliability. The present invention provides a lithium ion battery which has a positive electrode that comprises a positive electrode active material which contains lithium cobaltate that contains magnesium; the lithium cobaltate has an average crushing strength of 700 MPa or more; the positive electrode active material has an O3-type crystal structure in a discharged state; and if the positive electrode in a charged state is analyzed by means of powder X-ray diffractometry,

WO 2023/209477 A1

[続葉有]

(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。

the positive electrode active material has a crystal structure belonging to the space group R-3m, wherein the coordinates of cobalt are shown by (0, 0, 0.5) and the coordinates of oxygen are shown by (0, 0, x) (wherein $0.20 \leq x \leq 0.25$).

(57) 要約:本発明は安全性又は信頼性の高いリチウムイオン電池又は電子機器を提供する。正極を有するリチウムイオン電池であって、正極は、正極活物質を有し、正極活物質は、マグネシウムを含むコバルト酸リチウムを有し、コバルト酸リチウムの平均圧壊強度は７００ＭＰａ以上であり、正極活物質は、放電状態において、Ｏ３型結晶構造を有し、充電状態において、正極を粉末Ｘ線回折で分析したとき、空間群Ｒ－３ｍであり、コバルトの座標が（０，０，０．５）で示され、酸素の座標が（０，０，ｘ）（ただし０．２０≦ｘ≦０．２５）で示される結晶構造を有する。

明細書

発明の名称

リチウムイオン電池、及び電子機器

技術分野

［０００１］

本発明の一様態は、リチウムイオン電池及び電子機器に関する。また本発明は上記分野に限定されず、半導体装置、表示装置、発光装置、蓄電装置、照明装置、電子機器、車両及びこれらの製造方法に関する。上述の半導体装置、表示装置、発光装置、蓄電装置、照明装置、電子機器、及び車両は、必要な電源として、本発明のリチウムイオン電池を適用することができる。例えば上述の電子機器には、リチウムイオン電池を搭載した情報端末装置などが含まれる。さらに上述の蓄電装置には据置型の蓄電装置などが含まれる。

［０００２］

リチウムイオン電池（リチウムイオン二次電池と記すことがある）と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、又はマグネシ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又はマグネシ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限定されない電池として、二次電池と表記してもよい。

背景技術

［０００３］

近年、リチウムイオン電池、リチウムイオンキャパシタ、空気電池、全固体電池等、種々の蓄電池の開発が盛んに行われている。特に高出力、高容量であるリチウムイオン電池は半導体産業の発展と併せて急速にその需要が拡大し、充電可能なエネルギーの供給源として現代の情報化社会に不可欠なものとなっている。

［０００４］

なかでもモバイル電子機器向けリチウムイオン電池等では、重量あたりの放電容量が大きく、サイクル特性に優れたリチウムイオン電池の需要が高い。これらの需要に応えるため、リチウムイオン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）。さらに、リチウム金属複合酸化物の結晶を含む粒子に対して平均圧壊強度を求めるという評価が行われている（例えば特許文献４）。

［０００５］

また、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及び非特許文献２）。Ｘ線回折（ＸＲＤ）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３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。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。

［０００６］

また画像処理ソフトとして、例えばＩｍａｇｅＪ（非特許文献４乃至非特許文献６）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。

［先行技術文献］

［特許文献］

［０００７］

［特許文献１］特開２０１９－１７９７５８号公報

［特許文献２］ＷＯ２０２０／０２６０７８号パンフレット

［特許文献３］特開２０２０－１４０９５４号公報

［特許文献４］特開２０２１－１１４４０８号公報

［非特許文献］

［０００８］

［非特許文献１］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２］Ｚｈａｏｈｕｉ Ｃｈｅｎ ｅｔ ａｌ，“Ｓｔａｇｉｎｇ Ｐｈａｓｅ Ｔｒａｎｓｉｔｉｏｎｓ ｉｎ Li_xCoO_2”，Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｔｈｅ Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ，２００２，１４９（１２）Ａ１６０４－Ａ１６０９

［非特許文献３］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４］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５］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６］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７］Ｆ．Ｉｚｕｍｉ ａｎｄ Ｋ．Ｍｏｍｍａ，Ｓｏｌｉｄ Ｓｔａｔｅ Ｐｈｅｎｏｍ．，１３０，１５－２０（２００７）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

［０００９］

リチウムイオン電池及びそれに用いられる正極活物質は、放電容量、サイクル特性、信頼性、安全性、又はコストといった様々な面で改善の余地が残されている。そこで本発明の一態様は、リチウムイオン電池に用いることができ、充放電サイクルにおける放電容量の低下が抑制された正極活物

質または複合酸化物を提供することを課題の一とする。または、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または複合酸化物を提供することを課題の一とする。または、放電容量が大きい正極活物質または複合酸化物を提供することを課題の一とする。または、安全性又は信頼性の高いリチウムイオン電池を提供することを課題の一とする。

［００１０］

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

［００１１］

上記課題を解決するため、本発明の一態様は、正極を有するリチウムイオン電池であって、正極は、正極活物質を有し、正極活物質は、マグネシウムを含むコバルト酸リチウムを有し、コバルト酸リチウムの平均圧壊強度は７００ＭＰａ以上であり、正極活物質は、放電状態において、Ｏ３型結晶構造を有し、充電状態において、正極を粉末Ｘ線回折で分析したとき、空間群Ｒ－３ｍであり、コバルトの座標が（０，０，０．５）で示され、酸素の座標が（０，０，ｘ）（ただし０．２０≦ｘ≦０．２５）で示される結晶構造を有する。

［００１２］

本発明の別の一態様は、正極を有するリチウムイオン電池であって、正極は、正極活物質を有し、正極活物質は、マグネシウムを含むコバルト酸リチウムを有し、コバルト酸リチウムの平均圧壊強度は７００ＭＰａ以上であり、正極活物質は、放電状態において、Ｏ３型結晶構造を有し、充電状態において、正極をＣｕ線源で分析したときにｋα$_1$線に相当する波長で得られる回折ピークにおける、ピークトップの２θ の値が２θ＝１９．３０±０．２０°、及び２θ＝４５．５５±０．１０°である。

［００１３］

本発明の別の一態様は、正極を有するリチウムイオン電池であって、正極は、正極活物質を有し、正極活物質は、マグネシウムを含むコバルト酸リチウムを有し、コバルト酸リチウムの平均圧壊強度は７００ＭＰａ以上であり、正極活物質は、充電深度０．０６以下において、Ｏ３型結晶構造を有し、充電深度０．８以上において、正極を粉末Ｘ線回折で分析したとき、空間群Ｒ－３ｍでありコバルトの座標が（０，０，０．５）で示され、酸素の座標が（０，０，ｘ）（ただし０．２０≦ｘ≦０．２５）で示される結晶構造を有する。

［００１４］

本発明の別の一態様は、正極を有するリチウムイオン電池であって、正極は、正極活物質を有し、正極活物質は、マグネシウムを含むコバルト酸リチウムを有し、コバルト酸リチウムの平均圧壊強度は７００ＭＰａ以上であり、正極活物質は、充電深度０．０６以下において、Ｏ３型結晶構造を有し、充電深度０．８以上において、正極をＣｕ線源で分析したときにｋα$_1$線に相当する波長で得られる回折ピークにおける、ピークトップの２θ の値が２θ＝１９．３０±０．２０°、及び２θ＝４５．５５±０．１０°である。

［００１５］

本発明の別の一態様は、正極を有するリチウムイオン電池であって、正極は、正極活物質を有し、正極活物質は、マグネシウムを含むコバルト酸リチウムを有し、コバルト酸リチウムの平均圧壊強

度は７００ＭＰａ以上であり、正極活物質の表層部のマグネシウム濃度は、正極活物質の内部のマグネシウム濃度よりも高く、正極活物質は、充電深度０．０６以下において、Ｏ３型結晶構造を有し、充電深度０．８以上において、正極を粉末Ｘ線回折で分析したとき、空間群Ｒ－３ｍでありコバルトの座標が（０，０，０．５）で示され、酸素の座標が（０，０，ｘ）（ただし０．２０≦ｘ≦０．２５）で示される結晶構造を有する。

［００１６］

本発明の別の一態様は、正極を有するリチウムイオン電池であって、正極は、正極活物質を有し、正極活物質は、マグネシウムを含むコバルト酸リチウムを有し、コバルト酸リチウムの平均圧壊強度は７００ＭＰａ以上であり、正極活物質の表層部のマグネシウム濃度が、正極活物質の内部のマグネシウム濃度よりも高く、正極活物質は、充電深度０．０６以下において、Ｏ３型結晶構造を有し、充電深度０．８以上において、正極をＣｕ線源で分析したときにｋα$_1$線に相当する波長で得られる回折ピークにおける、ピークトップの２θ の値が２θ＝１９．３０±０．２０°、及び２θ＝４５．５５±０．１０°である。

［００１７］

本発明の別の一態様において、充電深度は、理論容量を基準としてすべてのリチウムイオンが挿入されているときが０、すべてのリチウムイオンが脱離したときが１である。

［００１８］

本発明の別の一態様において、充電深度０．０６以下は、正極と対極にリチウム金属を用いた電池において、電池の電圧が３Ｖ以下となるまで放電した状態である。

［００１９］

本発明の別の一態様において、充電深度０．８以上は、正極と対極にリチウム金属を用いた電池において、電池を４．６Ｖ以上まで充電した状態である。

［００２０］

本発明の別の一態様において、充電深度０．８以上は、正極と対極にリチウム金属を用いた電池において、電池の容量が２１９．２ｍＡｈ／ｇ以上となるまで充電した状態である。

［００２１］

本発明の別の一態様は、正極を有するリチウムイオン電池であって、正極は、正極活物質を有し、正極活物質は、マグネシウムを含むコバルト酸リチウムを有し、コバルト酸リチウムの平均圧壊強度は７００ＭＰａ以上であり、正極活物質の表層部のマグネシウム濃度が、正極活物質の内部のマグネシウム濃度よりも高く、正極と対極にリチウム金属を用いた電池において、電池を４．６Ｖで充電した状態で正極をＣｕＫα$_1$線による粉末Ｘ線回折で分析したとき、正極活物質は、空間群Ｒ－３ｍでありコバルトの座標が（０，０，０．５）で示され、酸素の座標が（０，０，ｘ）（ただし０．２０≦ｘ≦０．２５）で示される結晶構造を有する。

［００２２］

本発明の別の一態様は、正極を有するリチウムイオン電池であって、正極は、正極活物質を有し、正極活物質は、マグネシウムを含むコバルト酸リチウムを有し、コバルト酸リチウムの平均圧壊強度は７００ＭＰａ以上であり、正極活物質の表層部のマグネシウム濃度が、正極活物質の内部のマグネシウム濃度よりも高く、正極と対極にリチウム金属を用いた電池において、電池を４．６Ｖで充電した状態で正極活物質は、正極をＣｕ線源で分析したときにｋα$_1$線に相当する波長で得られる回折ピークにおける、ピークトップの２θ の値が２θ＝１９．３０±０．２０°、及び２θ＝４

５．５５±０．１０°である。

発明の効果

［００２３］

本発明の一態様により、リチウムイオン電池に用いることができ、充放電サイクルにおける放電容量の低下が抑制された正極活物質または複合酸化物を提供することができる。または、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または複合酸化物を提供することができる。または、放電容量が大きい正極活物質または複合酸化物を提供することができる。または、安全性又は信頼性の高いリチウムイオン電池を提供することができる。

［００２４］

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

図面の簡単な説明

［００２５］

図１Ａ及び図１Ｂは正極活物質の概念図である。

図２Ａ１及び図２Ａ２は正極活物質の断面図、図２Ｂ１乃至図２Ｃ２は正極活物質の断面図の一部である。

図３は結晶の配向が概略一致しているＴＥＭ像の例である。

図４Ａは結晶の配向が概略一致しているＳＴＥＭ像の例である。図４Ｂは岩塩型結晶ＲＳの領域のＦＦＴパターンである。図４Ｃは層状岩塩型結晶ＬＲＳの領域のＦＦＴパターンである。

図５は正極活物質の結晶構造を説明する図である。

図６は従来の正極活物質の結晶構造を説明する図である。

図７Ａ及び図７Ｂは正極活物質の断面図、図７Ｃ１及び図７Ｃ２は正極活物質の断面図の一部である。

図８は結晶構造から計算されるＸＲＤパターンを示す図である。

図９は結晶構造から計算されるＸＲＤパターンを示す図である。

図１０は正極活物質の断面図である。

図１１Ａ乃至図１１Ｃは正極活物質の作製方法を説明する図である。

図１２は正極活物質の作製方法を説明する図である。

図１３Ａ乃至図１３Ｃは正極活物質の作製方法を説明する図である。

図１４Ａ及び図１４Ｂは導電材としてグラフェン化合物を用いた場合の活物質層の断面図である。

図１５Ａ及び図１５Ｂはリチウムイオン電池の例を説明する図である。

図１６Ａ乃至図１６Ｃはリチウムイオン電池の例を説明する図である。

図１７Ａ及び図１７Ｂはリチウムイオン電池の例を説明する図である。

図１８Ａ乃至図１８Ｃはコイン型リチウムイオン電池を説明する図である。

図１９Ａ乃至図１９Ｄは円筒型リチウムイオン電池を説明する図である。

図２０Ａ及び図２０Ｂはリチウムイオン電池の例を説明する図である。

図２１Ａ乃至図２１Ｄはリチウムイオン電池の例を説明する図である。

図２２Ａ及び図２２Ｂはリチウムイオン電池の例を説明する図である。

図２３はリチウムイオン電池の例を説明する図である。
図２４Ａ乃至図２４Ｃはラミネート型のリチウムイオン電池を説明する図である。
図２５Ａ及び図２５Ｂはラミネート型のリチウムイオン電池を説明する図である。
図２６はリチウムイオン電池の外観を示す図である。
図２７はリチウムイオン電池の外観を示す図である。
図２８Ａ乃至図２８Ｃはリチウムイオン電池の作製方法を説明する図である。
図２９Ａ乃至図２９Ｈは電子機器の一例を説明する図である。
図３０Ａ乃至図３０Ｃは電子機器の一例を説明する図である。
図３１は電子機器の一例を説明する図である。
図３２Ａ乃至図３２Ｄは電子機器の一例を説明する図である。
図３３Ａ乃至図３３Ｃは、電子機器の一例を示す図である。
図３４Ａ乃至図３４Ｃは車両の一例を説明する図である。
図３５Ａ及び図３５Ｂは計算のモデルを説明する図である。
図３６Ａ及び図３６Ｂは計算結果を示すグラフである。
図３７Ａ乃至図３７Ｃはサイクル試験結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

［００２６］
本明細書等では空間群は国際表記（またはＨｅｒｍａｎｎ－Ｍａｕｇｕｉｎ記号）のＳｈｏｒｔ ｎｏｔａｔｉｏｎを用いて表記する。またミラー指数を用いて結晶面及び結晶方向を表記する。結晶面を示す個別面は（　）を用いて表記する。空間群、結晶面、及び結晶方向の表記は、結晶学上、数字に上付きのバーを付すが、本明細書等では書式の制約上、数字の上にバーを付す代わりに、数字の前に－（マイナス符号）を付して表現する場合がある。

［００２７］
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。

［００２８］
本明細書等において、正極活物質とは、リチウムイオンの挿入脱離が可能な、遷移金属と酸素を有する化合物をいう。正極活物質の作製後に吸着した炭酸、ヒドロキシ基等は含まないとする。また正極活物質に付着した電解質、有機溶媒、バインダ、導電材、またはこれら由来の化合物も含まないとする。

［００２９］
本明細書等において、正極活物質の理論容量とは、正極活物質が有する挿入脱離可能なリチウムイオンが全て脱離した場合の電気量をいう。例えば、$LiCoO_2$の理論容量は活物質重量当たり２７４ｍＡｈ／ｇ、$LiNiO_2$の理論容量は活物質重量当たり２７４ｍＡｈ／ｇ、$LiMn_2O_4$の理論容量は活物質重量当たり１４８ｍＡｈ／ｇである。

［００３０］
本明細書等において、充電深度とは正極活物質の理論容量を基準として、どれほどの容量が充電された状態か、換言すると、どれほどの量のリチウムイオンが正極活物質から脱離した状態か、を示す値である。理論容量を基準としてすべてのリチウムイオンが挿入されているとき、別言するとＬ

ｉＣｏO_2のときが０とし、全てのリチウムイオンが脱離したとき、別言するＣｏO_2のときを充電深度１とする。

［００３１］

本明細書等において、リチウムサイトにリチウムイオン以外、代表的にはマグネシウムイオンが置換された場合も、リチウムサイトにリチウムイオンがあると仮定して充電深度を求めることができる。つまり、リチウムサイトにリチウムイオン以外が置換された場合もＬｉＣｏO_2の理論容量を基準として充電深度を求めることができる。理論容量の２７４ｍＡｈ／ｇを基準とした場合、充電深度が０の場合は正極からリチウムイオンが脱離していない状態をいい、充電深度が０．５の場合は活物質重量当たり１３７ｍＡｈ／ｇに相当するリチウムイオンが正極活物質から脱離した状態をいい、充電深度が０．８の場合は活物質重量当たり２１９．２ｍＡｈ／ｇに相当するリチウムイオンが正極活物質から脱離した状態をいう。

［００３２］

さらにコバルト酸リチウム（ＬｉＣｏO_2）の場合は、充電深度０．８以上の状態は、コバルト酸リチウムを有するリチウムイオン電池に対して、電圧が４．６Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）以上となるまで充電した状態であり、充電深度０．０６以下の状態は、上記リチウムイオン電池に対して電圧が３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）以下となるまで放電した状態である。

［００３３］

本明細書等において、正極活物質中に挿入脱離可能なリチウムイオンがどの程度残っているかを、組成式中のｘ、例えばLi_xCoO_2中のｘ、またはLi_xMO_2中のｘで示すこともできる。ここでＭはリチウムイオンの挿入脱離に伴い酸化還元する遷移金属を意味する。本明細書中のLi_xCoO_2は適宜Li_xMO_2に読み替えることができる。リチウムイオン電池中の正極活物質の場合、ｘ＝（理論容量－充電容量）／理論容量とすることができる。例えばＬｉＣｏO_2を正極活物質に用いたリチウムイオン電池を活物質重量当たり２１９．２ｍＡｈ／ｇ充電した場合、$Li_{0.2}CoO_2$またはｘ＝０．２ということができる。Li_xCoO_2中のｘが小さいとは、例えば０．１＜ｘ≦０．２４をいう。

［００３４］

コバルト酸リチウムが化学量論比をおよそ満たす場合、ＬｉＣｏO_2でありリチウムサイトのＬｉの占有率ｘ＝１である。また放電が終了したリチウムイオン電池も、ＬｉＣｏO_2であり、ｘ＝１といってよい。ここでいう放電が終了したとは、例えば正極活物質重量当たり１００ｍＡ／ｇの電流で、電圧が２．５Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）以下となった状態をいう。リチウムイオン電池では、リチウムサイトのリチウムイオンの占有率がｘ＝１となり、それ以上リチウムイオンが入らなくなると、電圧が急激に低下する。このとき、放電が終了したといえる。一般的にＬｉＣｏO_2を用いたリチウムイオン電池では、放電電圧が２．５Ｖになるまでに放電電圧が急激に降下するため、上記の条件で放電が終了したとする。

［００３５］

Li_xCoO_2中のｘの算出に用いる充電容量及び／または放電容量は、短絡及び／または電解質の分解の影響がないか、少ない条件で計測することが好ましい。例えば短絡とみられる急激な容量の変化が生じたリチウムイオン電池のデータはｘの算出に使用してはならない。

［００３６］

また結晶構造の空間群はＸＲＤ、電子線回折、中性子線回折等によって同定されるものである。そ

のため本明細書等において、ある空間群に帰属する、ある空間群に属する、またはある空間群であるとは、ある空間群に同定されると言い換えることができる。

［００３７］

本明細書等において、陰イオンがＡＢＣＡＢＣのように３層が互いにずれて積み重なる構造であれば、立方最密充填構造と呼ぶこととする。そのため陰イオンは厳密に立方格子でなくてもよい。同時に現実の結晶は必ず欠陥を有するため、分析結果が必ずしも理論通りとならなくてもよい。例えば電子線回折パターンまたはＴＥＭ（Ｔｒａｎｓｍｉｓｓｉｏｎ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ、透過型電子顕微鏡）像等のＦＦＴ（高速フーリエ変換）パターンにおいて、理論上の位置と若干異なる位置にスポットが現れてもよい。例えば理論上の位置との方位とのずれが５度以下、または２．５度以下であれば立方最密充填構造をとるといってよい。

［００３８］

本明細書等において、正極活物質の表層部とは、表面から内部に向かって、表面から垂直または略垂直に５０ｎｍ以内の領域、または１０ｎｍ以内の領域、または５ｎｍ以内の領域をいう。表層部は、表面近傍、表面近傍領域またはシェルと同義である。なお垂直または略垂直とは、具体的には表面から８０°以上１００°以下の範囲をいう。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、バルクまたはコアと同義である。

［００３９］

本明細書等において、正極活物質の表面からの深さとは、表面から垂直又は概略垂直方向に向かった距離のことを指す。

［００４０］

本明細書等において均質とは、複数の元素（例えばＡ，Ｂ，Ｃ）からなる固体において、ある元素（例えばＡ）が特定の領域に同様の特徴を有して分布する現象をいう。なお特定の領域同士の元素の濃度が実質的に同一であればよい。例えば特定領域同士の元素濃度の差が１０％以内であればよい。特定の領域としては例えば表層部、表面、凸部、凹部、内部などが挙げられる。

［００４１］

本明細書等においてクラックとは、正極活物質の作製工程で生じたものに限らず、その後の加圧および充放電等により生じたものを含むとする。

［００４２］

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（００１）面）以外の面を、エッジ面と呼ぶことがある。

［００４３］

本明細書等において添加元素を有する正極活物質を複合酸化物、正極材、正極材料、リチウムイオン電池用正極材、等と表現する場合がある。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。

［００４４］

また特に言及しない限り、リチウムイオン電池が有する材料（正極活物質、負極活物質、電解質等）は、劣化前の状態について説明するものとする。例えば、リチウムイオン電池の定格容量の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、ＪＩＳ　Ｃ　８７１１：２０１９に準拠する。なお、本明細書等において、リチウムイオン電池が有する材料の劣化前の状態を、初期品、または初期状態と呼称し、劣化後の状態（リチウムイオン電池の定格容量の９７％未満の放電容量を有する場合の状態）を、使用中品または使用中の状態、あるいは使用済み品または使用済み状態と呼称する場合がある。

［００４５］

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、又はＡ及びＢを包含するときの一記載例である。

［００４６］

（実施の形態１）

本実施の形態では、本発明の一態様のリチウムイオン電池に用いることのできる正極活物質及びその作製方法について、図２Ａ１乃至図１３を用いて説明する。

［００４７］

［正極活物質］

図２Ａ１は本発明の一態様のリチウムイオン電池に用いることのできる正極活物質１００の断面図である。図２Ａ１に示すように正極活物質１００は表面がなめらかであることが好ましい。後述する平均圧壊強度を満たすためにも、表面がなめらかであると好ましい。ただし正極活物質１００は結晶粒界を有してもよい。また正極活物質１００はクラックを有してもよい。また正極活物質１００は凸部を有してもよい。結晶粒界、クラック及び／又は凸部を有する場合であっても、正極活物質１００は平均圧壊強度を満たすことが可能である。図２Ａ２には点破線で示す結晶粒界１０１、クラック１０２及び凸部１０３を有する正極活物質１００の断面図を示す。さらに図２Ａ１及び図２Ａ２に示すように、正極活物質１００は、表層部１００ａと、内部１００ｂを有する。図中、表層部１００ａと内部１００ｂの境界を破線で示す。また図２Ａ１中のＡ－Ｂ付近を拡大した図を図２Ｂ１及び図２Ｂ２に示す。図２Ａ１中のＣ－Ｄ付近を拡大した図を図２Ｃ１及び図２Ｃ２に示す。図２Ｂ１乃至図２Ｃ２においても、表層部１００ａと内部１００ｂの境界を破線で示す。

［００４８］

正極活物質１００は平均圧壊強度が７００ＭＰａ以上、好ましくは６５０ＭＰａ以上を満たすと好ましい。正極活物質１００は少なくとも放電状態で平均圧壊強度が７００ＭＰａ以上、好ましくは６５０ＭＰａ以上を満たすと好ましい。なお本明細書等で述べる正極活物質１００の平均圧壊強度は、リチウムイオン電池を解体して得られた正極活物質で満たしていることが望ましいが、リチウムイオン電池を組み立てる前の正極活物質で満たせばよい。別言すると、リチウムイオン電池を解体して得られた正極活物質は電解液等の副反応の影響を受けることがあるため、上記平均圧壊強度を正確に判断できないことがある。なお定格容量の９７％以上の放電容量を有するリチウムイオン電池であれば、上記副反応の影響がない又は生じていてもわずかであるため、定格容量の９７％以上の放電容量を有するリチウムイオン電池を解体して得られた正極活物質は上記平均圧壊強度を満たすことが望ましい。

［００４９］

正極活物質１００はリチウムイオンの挿入脱離が可能な遷移金属Ｍ（例えばＣｏ、Ｎｉ、Ｍｎ及びＦｅから選ばれた一以上）と酸素を有する化合物であり、当該化合物はリチウムと遷移金属との複合酸化物とも呼べる。

［００５０］

正極活物質１００の表面とは、上記表層部１００ａ、内部１００ｂ、及び凸部１０３等を含む複合酸化物の表面をいうこととする。そのため正極活物質１００は、作製後に化学吸着した炭酸塩、ヒドロキシ基等は含まないとする。また正極活物質１００に付着した電解質、バインダ、導電材、またはこれら由来の化合物も含まないとする。正極活物質１００に遷移金属M及び酸素が存在しない領域が存在する場合、正極活物質１００の表面は、遷移金属M及び酸素が存在する領域と、遷移金属M及び酸素が存在しない領域の界面とする。またスリップ、ひび及び／またはクラックにより生じた面も正極活物質の表面といってよい。

［００５１］

エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＥＤＸ：Ｅｎｅｒｇｙ Ｄｉｓｐｅｒｓｉｖｅ Ｘ－ｒａｙ Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）の線分析等における正極活物質の表面とは、上記のとおりリ遷移金属M及び酸素が存在しない領域を排除した上で、上記遷移金属または酸素が内部の検出量の平均値の５０％の値に最も近い点とする。なお、上記遷移金属と酸素の内部の検出量の平均値の５０％の値に最も近い測定値が異なった場合、より外側にある方を採用することができる。または接線法により、上記遷移金属または酸素のＥＤＸ線分析の強度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。なお、当該交点の値が異なった場合においても、より外側にある交点を採用することができる。

［００５２］

ＳＴＥＭ（Ｓｃａｎｎｉｎｇ Ｔｒａｎｓｍｉｓｓｉｏｎ Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ、走査透過電子顕微鏡）像等における正極活物質の表面とは、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、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、表面から内部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、例えば電子エネルギー損失分光法（Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｅｎｅｒｇｙ Ｌｏｓｓ Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ，ＥＥＬＳ）等の分析結果と併せて判断してもよい。ＳＴＥＭ像は正極活物質１００の断面を観察することができ、これを断面ＳＴＥＭ像と呼ぶ。

［００５３］

また結晶粒界１０１とは、例えば正極活物質１００同士が固着している部分、正極活物質１００内部で結晶方位が変わる部分、つまりＳＴＥＭ像等における明線と暗線の繰り返しが不連続になった部分、結晶欠陥を多く含む部分、結晶構造が乱れている部分等をいう。また結晶欠陥とは断面ＴＥＭ（透過型電子顕微鏡）像、断面ＳＴＥＭ像等で観察可能な欠陥、つまり格子間に他の元素が入り込んだ構造、空洞等をいうこととする。結晶粒界１０１は、面欠陥の一つといえる。また結晶粒界１０１の近傍とは、結晶粒界１０１から１０ｎｍ以内の領域をいうこととする。

［００５４］

またクラック１０２とは結晶面がずれた領域、又は結晶面で割れた領域と呼んでもよく、（００ｌ）面に沿うように生じることが多い。

［００５５］

＜含有元素＞

正極活物質１００は、リチウムと、遷移金属Ｍと、酸素と、添加元素Ａと、を有する。または正極活物質１００はリチウムと遷移金属Ｍを有する複合酸化物（組成式は$LiMO_2$である）に添加元素Ａが加えられたもの有することができる。ただし複合酸化物の組成は厳密にＬｉ：Ｍ：Ｏ＝１：１：２に限定されるものではない。また添加元素Ａが添加された正極活物質も複合酸化物という場合がある。

［００５６］

リチウムイオン電池の正極活物質は、リチウムイオンが挿入脱離しても電荷中性を保つために、酸化還元が可能な遷移金属を有する必要がある。本発明の一態様の正極活物質１００は酸化還元反応を担う遷移金属Ｍとして主にコバルトを用いることが好ましい。コバルトに加えて、ニッケル及びマンガンから選ばれる少なくとも一または二以上を用いてもよい。正極活物質１００が有する遷移金属Ｍのうち、コバルトが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％以上であると、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く好ましい。

［００５７］

また正極活物質１００の遷移金属Ｍのうちコバルトが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％以上であると、ニッケル酸リチウム（ＬｉＮｉO_2）等のニッケルが遷移金属Ｍの過半を占めるような正極活物質と比較して、Li_xCoO_2中のｘが小さいときの安定性がより優れる。これはニッケルよりもコバルトの方が、ヤーン・テラー効果による歪みの影響が小さいためと考えられる。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。ニッケル酸リチウム等の８面体配位の低スピンニッケル（ＩＩＩ）が過半を占めるような層状岩塩型の正極活物質は、ヤーン・テラー効果の影響が大きく、ニッケルと酸素の８面体からなる層に歪みが生じやすい。そのため充放電サイクルにおいて結晶構造の崩れが生じる懸念が高まる。またニッケルイオンはコバルトイオンと比較して大きく、リチウムイオンの大きさに近い。そのためニッケル酸リチウムのようにニッケルが過半を占めるような層状岩塩型の正極活物質ではニッケルとリチウムのカチオンミキシングが生じやすいという課題がある。

［００５８］

一方、正極活物質１００が有する遷移金属Ｍ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。

［００５９］

正極活物質１００が有する添加元素Ａとしては、マグネシウム、フッ素、ニッケル、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、鉄、マンガン、クロム、ニオブ、ヒ素、亜鉛、ケイ素、硫黄、リン、ホウ素、臭素、及びベリリウムから選ばれた一または二以上を用いることが好ましい。

［００６０］

つまり正極活物質１００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、フッ素及びアルミニウム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、ニッケル及びアルミニウムが添加されたコバルト酸リチウム、等を有することができる。

［００６１］

これらの添加元素Ａが、後述するように正極活物質１００が有する結晶構造をより安定化させる。なお本明細書等において添加元素Ａは混合物、原料の一部と同義である。

［００６２］

なお添加元素Ａとして、必ずしもマグネシウム、フッ素、ニッケル、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、鉄、マンガン、クロム、ニオブ、ヒ素、亜鉛、ケイ素、硫黄、リン、ホウ素、臭素、またはベリリウムを含まなくてもよい。

［００６３］

例えばマンガンを実質的に含まない正極活物質１００とすると、合成が比較的容易で取り扱いやすく、優れたサイクル特性を有するといった上記の利点がより大きくなる。正極活物質１００に含まれるマンガンの重量は例えば６００ｐｐｍ以下、より好ましくは１００ｐｐｍ以下であることが好ましい。マンガンの重量は例えばＧＤ－ＭＳ（グロー放電質量分析法）を用いて分析することができる。

［００６４］

＜結晶構造＞

≪放電状態のとき≫

本発明の一態様の正極活物質１００であるコバルト酸リチウム（ＬＣＯ）は放電状態のとき、空間群Ｒ－３ｍに帰属する層状岩塩型の結晶構造を有することが好ましい。さらに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、ユニットセル中にはCoO_2層が３層存在する。そのため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いうこととする。本明細書等において「放電状態」とは、Li_xCoO_2中のｘが０．９４以上の場合、充電深度が０．０６以下の場合、又はＳＯＣ（Ｓｔａｔｅ　ｏｆ　Ｃｈａｒｇｅ）１００％の場合といってもよい。図５では、充電深度が０と重なる位置にＯ３型結晶構造を示す。「放電状態」とは、対極にリチウム金属を用いた場合、電圧が３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）以下、代表的には２．５Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）の状態を指す。

［００６５］

コバルト酸リチウムのような層状岩塩型の結晶構造を持つ正極活物質は、放電容量が高く、二次元的なリチウムイオンの拡散経路を有しリチウムイオンの挿入／脱離反応に適しており、リチウムイオン電池の正極活物質として優れる。そのため特に、正極活物質１００の体積の大半を占める内部１００ｂが層状岩塩型の結晶構造を有することが好ましい。

［００６６］

本発明の一態様の正極活物質１００の表層部１００ａは、充電により正極活物質１００からリチウムイオンが抜けても、内部１００ｂのCoO_2層の層状構造が壊れないよう補強する機能を有することが好ましい。または表層部１００ａが正極活物質１００のバリア膜として機能することが好ましい。または正極活物質１００の外周部である表層部１００ａが正極活物質１００を補強することが好ましい。ここでいう補強とは、酸素の脱離をはじめとする正極活物質１００の表層部１００ａ及び内部１００ｂの構造変化を抑制すること、及び／または電解質が正極活物質１００の表面で酸

化分解されることを抑制することをいう。

［００６７］

そのため表層部１００ａは、内部１００ｂと異なる結晶構造を有していることが好ましい。また表層部１００ａは、内部１００ｂよりも室温（２５℃）で安定な組成及び結晶構造であることが好ましい。例えば、本発明の一態様の正極活物質１００の表層部１００ａ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１００ａ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。または表層部１００ａは、層状岩塩型と岩塩型の結晶構造の両方の特徴を有することが好ましい。

［００６８］

表層部１００ａは充電時にリチウムイオンが最初に脱離する領域であり、内部１００ｂよりもリチウム濃度が低くなりやすい領域である。また表層部１００ａが有する正極活物質１００の表面の原子は、一部の結合が切断された状態ともいえる。そのため表層部１００ａは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といえる。一方で表層部１００ａを十分に安定にできれば、Li_xCoO_2中のｘが小さいときでも、例えばｘが０．２４以下でも内部１００ｂにおけるCoO_2層からなる層状構造を壊れにくくすることができる。さらには、内部１００ｂのCoO_2層からなる層のずれを抑制することができる。Li_xCoO_2中のｘが小さいとき例えば０．２４以下の状態は、充電深度０．８以上の状態と読み替えてもよい。

［００６９］

表層部１００ａを安定な組成及び結晶構造とするために、表層部１００ａは添加元素Ａを有することが好ましく、添加元素Ａとして選ばれる元素を複数有することがより好ましい。また表層部１００ａは内部１００ｂよりも添加元素Ａから選ばれた一または二以上の濃度が高いことが好ましい。また正極活物質１００が有する添加元素Ａから選ばれた一または二以上は濃度勾配を有していることが好ましい。また正極活物質１００は添加元素Ａごとに分布が異なっていることがより好ましい。例えば添加元素Ａごとに、濃度を示すピーク（濃度ピーク）の位置、つまり表面からの深さが異なっていることがより好ましい。濃度ピークとは、添加元素Ａの検出量の極大値に等しいと言える。添加元素Ａは表層部１００ａに位置させることが好ましいため、上記濃度ピークは表層部１００ａに存在する、または表面から深さ５０ｎｍ以下に存在するとよい。

［００７０］

添加元素Ａの一部、例えばマグネシウム、フッ素、ニッケル、チタン、ケイ素、リン、ホウ素、カルシウム等は図２Ｂ１にハッチの濃さで示すように、表層部１００ａにおいて、内部１００ｂから表面に向かって高くなる濃度勾配を有することが好ましい。このような濃度勾配を有する元素を添加元素Ｘと呼ぶこととする。

［００７１］

別の添加元素Ａ、例えばアルミニウム、マンガン等は図２Ｂ２にハッチの濃さで示すように、濃度勾配を有しかつ図２Ｂ１よりも深い領域に濃度のピークを有することが好ましい。すなわち別の添加元素Ａは表層部１００ａだけでなく内部１００ｂに存在してもよい。そして別の添加元素Ａの濃度ピークは表層部１００ａに存在してもよいし、表層部１００ａより深くてもよい。例えば表面から深さ５ｎｍ以上３０ｎｍ以下の領域に濃度ピークを有することが好ましい。このような濃度勾配を有する元素を添加元素Ｙと呼ぶこととする。

［００７２］

＜マグネシウム＞

例えば添加元素Ｘの一つであるマグネシウムは２価で、マグネシウムイオンは層状岩塩型の結晶構造におけるコバルトサイトよりもリチウムサイトに存在する方が安定なことがあり、リチウムサイトに入りやすい。マグネシウムは添加元素Ｙのような分布を有してもよい。

［００７３］

マグネシウムが表層部１００ａ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。これはリチウムサイトに存在するマグネシウムが、CoO_2層同士を支える柱として機能するためと推測される。またマグネシウムが存在することで、Li_xCoO_2中のｘが例えば０．２４以下の状態においてマグネシウムの周囲の酸素の脱離を抑制することができる。またマグネシウムが存在することで正極活物質１００の密度が高くなることが期待できる。また表層部１００ａのマグネシウム濃度が高いと、電解液が分解して生じたフッ化水素に対する耐食性が向上することも期待できる。

［００７４］

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イオンの挿入及び脱離に悪影響を及ぼさず上記のメリットを享受できる。しかしマグネシウムが過剰であるとリチウムイオンの挿入及び脱離に悪影響が出る恐れがある。さらに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。これはマグネシウムが、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。加えて、リチウムサイトにもコバルトサイトにも置換しない、不要なマグネシウム化合物（酸化物又はフッ化物等）が正極活物質の表面等に偏析し、リチウムイオン電池の抵抗成分となる恐れがある。また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放電容量が減少することがある。これはリチウムサイトにマグネシウムイオンが入りすぎ、充放電に寄与するリチウム量が減少するためと考えられる。

［００７５］

そのため、正極活物質１００全体が有するマグネシウムが適切な量であることが好ましい。例えば本発明の一態様の正極活物質１００が有する、コバルトに対するマグネシウムの原子数比（Ｍｇ／Ｃｏ）は、０．２５％以上５％以下が好ましく、０．５％以上２％以下がより好ましく、１％程度がさらに好ましい。ここでいう正極活物質１００全体が有するマグネシウムの量とは、例えばＧＤ－ＭＳ、ＩＣＰ－ＭＳ等を用いて正極活物質１００の全体の元素分析を行った値であってもよいし、正極活物質１００の作製の過程における原料の配合の値に基づいたものであってもよい。

［００７６］

＜ニッケル＞

また添加元素Ｘの一つであるニッケルは、コバルトサイトとリチウムサイトのどちらにも存在しうる。コバルトサイトに存在する場合、コバルトと比較して酸化還元電位が低くなるため放電容量増加につながり好ましい。ニッケルは添加元素Ｙのような分布を有してもよい。

［００７７］

またニッケルがリチウムサイトに存在する場合、CoO_2層からなる層状構造のずれが抑制されうる。また充放電に伴う体積の変化が抑制される。また弾性係数が大きくなる、つまり硬くなる。これはリチウムサイトに存在するニッケルも、CoO_2層同士を支える柱として機能するためと推測される。そのため特に高温、例えば４５℃以上での充電状態において結晶構造がより安定になることが期待でき好ましい。

［００７８］

一方でニッケルが過剰であるとヤーン・テラー効果による歪みの影響が強まる恐れが生じる。またニッケルが過剰であるとリチウムイオンの挿入及び脱離に悪影響が出る恐れがある。

［００７９］

そのため正極活物質１００全体が有するニッケルが適切な量であることが好ましい。例えば正極活物質１００が有するニッケルの原子数は、コバルトの原子数の０％より高く７．５％以下が好ましく、０．０５％以上４％以下が好ましく、０．１％以上２％以下が好ましく、０．２％以上１％以下がより好ましい。または０％より高く４％以下が好ましい。または０％より高く２％以下が好ましい。または０．０５％以上７．５％以下が好ましい。または０．０５％以上２％以下が好ましい。または０．１％以上７．５％以下が好ましい。または０．１％以上４％以下が好ましい。ここで示すニッケルの量は例えば、ＧＤ－ＭＳ、ＩＣＰ－ＭＳ等を用いて正極活物質の全体の元素分析を行って得られ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。

［００８０］

＜アルミニウム＞

また添加元素Ｙの一つであるアルミニウムは層状岩塩型の結晶構造におけるコバルトサイトに存在しうる。アルミニウムは３価の典型元素であり価数が変化しないため、充放電の際もアルミニウム周辺のリチウムは移動しにくい。そのためアルミニウムとその周辺のリチウムが柱として機能し、結晶構造の変化を抑制しうる。またアルミニウムは周囲のコバルトの溶出を抑制し、連続充電耐性を向上する効果がある。またＡｌ－Ｏの結合はＣｏ－Ｏ結合よりも強いため、アルミニウムの周囲の酸素の脱離を抑制することができる。これらの効果により、熱安定性が向上する。そのため添加元素ＹとしてアルミニウムをＸすると、リチウムイオン電池に用いたときの安全性を向上できる。また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１００とすることができる。アルミニウムは添加元素Ｘのような分布を有してもよい。

［００８１］

一方でアルミニウムが過剰であるとリチウムイオンの挿入及び脱離に悪影響が出る恐れがある。

［００８２］

そのため正極活物質１００全体が有するアルミニウムが適切な量であることが好ましい。例えば正極活物質１００の全体が有するアルミニウムの原子数は、コバルトの原子数の０．０５％以上４％以下が好ましく、０．１％以上２％以下が好ましく、０．３％以上１．５％以下がより好ましい。または０．０５％以上２％以下が好ましい。または０．１％以上４％以下が好ましい。ここでいう正極活物質１００全体が有する量とは例えば、ＧＤ－ＭＳ、ＩＣＰ－ＭＳ等を用いて正極活物質１００の全体の元素分析を行って得られた値であってもよいし、正極活物質１００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。

［００８３］

＜フッ素＞

また添加元素Ｘの一つであるフッ素は１価の陰イオンであり、表層部１００ａにおいて酸素の一部がフッ素に置換されていると、リチウムイオン脱離エネルギーが小さくなる。これは、リチウムイオン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価となり、酸化還元電位が異なることによる。そのため正極活物質１００

の表層部１００ａ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。そのためリチウムイオン電池に用いたときに充放電特性、電流特性等を向上させることができる。また電解液に接する部分である表面を有する表層部１００ａにフッ素が存在することで、フッ化水素に対する耐食性を効果的に向上させることができる。フッ素は添加元素Ｙのような分布を有してもよい。

［００８４］

また、フッ化リチウムをはじめとするフッ化物の融点が、フッ化物以外の添加元素Ａ源の融点より低い場合、その他の添加元素Ａ源の融点を下げる融剤（フラックス剤ともいう）として機能しうる。

［００８５］

＜チタン＞

また添加元素Ｘの一つであるチタンの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１００ａにチタン酸化物を有する正極活物質１００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。リチウムイオン電池としたときに正極活物質１００と、極性の高い電解液との界面の接触が良好となり、内部抵抗の上昇を抑制できる可能性がある。チタンは添加元素Ｙのような分布を有してもよい。

［００８６］

＜リン＞

また添加元素Ｘの一つであるリンを表層部１００ａに有すると、Li_xCoO_2中のｘが小さい状態を保持した場合において、ショートを抑制できる場合があり好ましい。例えばリンと酸素を含む化合物として表層部１００ａに存在することが好ましい。リンは添加元素Ｙのような分布を有してもよい。

［００８７］

正極活物質１００がリンを有する場合には、電解質の分解により発生したフッ化水素とリンが反応し、電解質中のフッ化水素濃度を低下できる可能性があり好ましい。

［００８８］

電解質（リチウム塩）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恐れがある。例えばリンとフッ化水素とが反応することで、電解液中のフッ化水素濃度が低下するため、集電体の腐食及び／または被膜のはがれを抑制できる場合がある。また、バインダとして用いられるポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）とアルカリとの反応によりフッ化水素が発生する恐れもある。例えばリンとフッ化水素とが反応することで、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。

［００８９］

さらに正極活物質１００がマグネシウムと共にリンを有すると、Li_xCoO_2中のｘが小さい状態における安定性が極めて高くなり好ましい。正極活物質１００がリンを有する場合、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い。または１％以上１０％以下が好ましい。または１％以上８％以下が好ましい。または２％以上２０％以下が好ましい。または２％以上８％以下が好ましい。または３％以上２０％以下が好ましい。または３％以上１０％以下が好ましい。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。または０．１％以上５％以下が好ましい。ま

たは０．１％以上４％以下が好ましい。または０．５％以上１０％以下が好ましい。または０．５％以上４％以下が好ましい。または０．７％以上１０％以下が好ましい。または０．７％以上５％以下が好ましい。ここで示すリン及びマグネシウムの濃度は例えば、ＧＣ－ＭＳ、ＩＣＰ－ＭＳ等を用いて正極活物質１００の全体の元素分析を行って得られた値であってもよいし、正極活物質１００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。

［００９０］

また正極活物質１００がクラック１０２を有する場合、クラック１０２を表面とした正極活物質の凹部（埋め込み部とも呼ぶ）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１０２の進行が抑制されうる。

［００９１］

さらに表層部１００ａにマグネシウムとニッケルを併せて有する場合、２価のニッケルの近くでは２価のマグネシウムがより安定に存在できる可能性がある。そのためLi_xCoO_2中のｘが小さい状態でもマグネシウムの溶出が抑制されうる。そのため表層部１００ａの安定化に寄与しうる。

［００９２］

また正極活物質１００が添加元素Ｘと添加元素Ｙのように分布が異なる添加元素Ａを併せて有すると、より広い領域の結晶構造を安定化でき好ましい。例えば正極活物質１００は添加元素Ｘの一部であるマグネシウム及びニッケルと、添加元素Ｙの一であるアルミニウムと、を共に有すると、添加元素Ｘと添加元素Ｙの一方しか有さない場合よりも広い領域の結晶構造を安定化できる。このように正極活物質１００が添加元素Ｘと添加元素Ｙを併せて有する場合は、表面の安定化はマグネシウム等の添加元素Ｘによって十分に果たせるため、アルミニウムなどの添加元素Ｙは表面に必須ではない。むしろアルミニウムは表層部より深い領域にまで広く分布する方が好ましく、例えば表面からの深さが５ｎｍ以上５０ｎｍ以内の領域に広く分布することでより内部１００ｂの結晶構造を安定化でき好ましい。

［００９３］

上記のように複数の添加元素Ａを有すると、それぞれの添加元素Ａの効果が相乗し表層部１００ａのさらなる安定化に寄与しうる。特にマグネシウム、ニッケル及びアルミニウムを有すると安定な組成及び結晶構造とする効果が高く好ましい。

［００９４］

ただし表層部１００ａが添加元素Ａと酸素の化合物のみで占められると、リチウムイオンの挿入脱離が難しくなってしまうため好ましくない。例えば表層部１００ａが、ＭｇＯ、ＭｇＯとＮｉＯ（ＩＩ）が固溶した構造、及び／またはＭｇＯとＣｏＯ（ＩＩ）が固溶した構造のみで占められるのは好ましくない。そのため表層部１００ａ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、リチウムイオンの挿入脱離の経路を有している必要がある。正極活物質１００の表面においてリチウムイオンの挿入脱離する入り口を窓又は窓枠と呼ぶことがある。

［００９５］

十分にリチウムイオンの挿入脱離の経路を確保するために、表層部１００ａはマグネシウムよりもコバルトの濃度が高いことが好ましい。例えばマグネシウムの原子数Ｍｇとコバルトの原子数Ｃｏの比Ｍｇ／Ｃｏは０．６２以下であることが好ましい。また表層部１００ａはニッケルよりもコバルトの濃度が高いことが好ましい。また表層部１００ａはアルミニウムよりもコバルトの濃度が高いことが好ましい。また表層部１００ａはフッ素よりもコバルトの濃度が高いことが好ましい。

［００９６］

さらにニッケルが多すぎるとリチウムイオンの拡散を阻害する恐れがあるため、表層部１００ａはニッケルよりもマグネシウムの濃度が高いことが好ましい。例えばニッケルの原子数はマグネシウムの原子数の１／６以下であることが好ましい。

［００９７］

また添加元素Ａの一部、特にマグネシウム、ニッケル及びアルミニウムは、内部１００ｂよりも表層部１００ａの濃度が高いことが好ましいものの、内部１００ｂにもランダムかつ希薄に存在することが好ましい。マグネシウム及びアルミニウムが内部１００ｂのリチウムサイトに適切な濃度で存在すると、上記と同様に層状岩塩型の結晶構造を保持しやすくできるといった効果がある。またニッケルが内部１００ｂに適切な濃度で存在すると、上記と同様にCoO_2層からなる層状構造のずれが抑制されうる。またマグネシウムとニッケルを併せて有する場合も、２価のニッケルの近くでは２価のマグネシウムがより安定に存在できる可能性があるため、マグネシウムの溶出を抑制する相乗効果が期待できる。

［００９８］

また上述のような添加元素Ａの濃度勾配に起因して、内部１００ｂから、表面に向かって結晶構造が連続的に変化することが好ましい。結晶構造が連続的に変化する場合、表層部１００ａと内部１００ｂとの境界が明確なものとならないことがある。または表層部１００ａと内部１００ｂの結晶の配向が一致又は概略一致していることが好ましい。

［００９９］

例えば層状岩塩型の内部１００ｂから、岩塩型、または岩塩型と層状岩塩型の両方の特徴を有する表面及び表層部１００ａに向かって結晶構造が連続的に変化することが好ましい。または岩塩型、または岩塩型と層状岩塩型の両方の特徴を有する表層部１００ａと、層状岩塩型の内部１００ｂの配向が一致又は概略一致していることが好ましい。

［０１００］

コバルトをはじめとする遷移金属Ｍを含む正極活物質が有する、空間群Ｒ－３ｍに帰属する層状岩塩型の結晶構造とは、陽イオンと陰イオンが交互に配列する岩塩型のイオン配列を有し、遷移金属Ｍとリチウムが規則配列して二次元平面を形成するため、リチウムイオンの二次元的拡散が可能である結晶構造をいう。なお層状岩塩型の結晶構造において、陽イオンまたは陰イオンの欠損等の欠陥があってもよい。また、層状岩塩型結晶構造は、厳密に言えば、岩塩型結晶の格子が歪んだ構造となっている場合がある。

［０１０１］

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

［０１０２］

また正極活物質１００が層状岩塩型と岩塩型の結晶構造の特徴の両方を有することは、電子線回折、ＴＥＭ像、断面ＳＴＥＭ像等によって判断することができる。

［０１０３］

岩塩型は陽イオンのサイトに区別がないが、層状岩塩型の結晶構造は陽イオンのサイトが２種あり、１つはリチウムが大半を占有し、もう１つは遷移金属Ｍが占有する。陽イオンの二次元平面と陰イ

オンの二次元平面とが交互に配列する積層構造は、岩塩型も層状岩塩型も同じである。この二次平面を形成する結晶面に対応する電子線回折パターンの輝点の中で、中心のスポット（透過斑点）を原点０００とした際、中心のスポットに最も近い輝点は、岩塩型では例えば（１１１）面、層状岩塩型では例えば（００３）面になる。例えば岩塩型ＭｇＯと層状岩塩型$LiCoO_2$の電子線回折パターンを比較する場合、$LiCoO_2$の（００３）面の輝点は、ＭｇＯの（１１１）面の輝点の距離のおよそ半分程度の距離に観察される。そのため分析領域に、例えば岩塩型ＭｇＯと層状岩塩型$LiCoO_2$の２相を有する場合、電子線回折パターンでは、強い輝度の輝点と、弱い輝度の輝点とが交互に配列する面方位が存在する。岩塩型と層状岩塩型で共通する輝点は強い輝度となり、層状岩塩型のみで生じる輝点は弱い輝度となる。

［０１０４］

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

［０１０５］

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。後述する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。そのため層状岩塩型結晶と岩塩型結晶が接するとき、陰イオンにより構成される立方最密充填構造の向きが揃う結晶面が存在する。

［０１０６］

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

［０１０７］

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）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、結晶の配向が一致又は概略一致する、またはトポタキシ（ｔｏｐｏｔａｘｙ）である、またはエピタキシ（ｅｐｉｔａｘｙ）である、と言う場合がある。

［０１０８］

トポタキシとは結晶の配向が一致又は概略一致するような三次元的な構造上の類似性を有すること、または結晶学的に同じ配向であることをいう。またエピタキシとは二次元界面の構造上の類似性をいう。

［０１０９］

二つの領域の結晶の配向が一致又は概略一致することは、ＴＥＭ像、ＳＴＥＭ像、ＨＡＡＤＦ－Ｓ

ＴＥＭ（Ｈｉｇｈ－ａｎｇｌｅ Ａｎｎｕｌａｒ Ｄａｒｋ Ｆｉｅｌｄ Ｓｃａｎｎｉｎｇ ＴＥＭ、高角散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡）像、ＡＢＦ－ＳＴＥＭ（Ａｎｎｕｌａｒ Ｂｒｉｇｈｔ－Ｆｉｅｌｄ Ｓｃａｎｎｉｎｇ Ｔｒａｎｓｍｉｓｓｉｏｎ Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ、環状明視野走査透過電子顕微鏡）像、ｅＨＣＩ－ＴＥＭ（ｅｎｈａｎｃｅｄ Ｈｏｌｌｏｗ－Ｃｏｎｅ Ｉｌｌｕｍｉｎａｔｉｏｎ－ＴＥＭ、改良ホローコーン照明透過電子顕微鏡）像、電子線回折パターン、ＴＥＭ像及びＳＴＥＭ像等のＦＦＴパターン等から判断することができる。ＸＲＤ（Ｘ－ｒａｙ Ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ、Ｘ線回折）、電子線回折、中性子線回折等も判断の材料にすることができる。

［０１１０］

図３に、層状岩塩型結晶ＬＲＳと岩塩型結晶ＲＳの配向が一致又は概略一致しているＴＥＭ像の例を示す。ＴＥＭ像、ＳＴＥＭ像、ＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ像、ＡＢＦ－ＳＴＥＭ像等では、結晶構造を反映した像が得られる。

［０１１１］

例えばＴＥＭの高分解能像等では、結晶面に由来するコントラストが得られる。電子線の回折及び干渉によって、例えば層状岩塩型の複合六方格子のｃ軸と垂直に電子線が入射した場合、（０００３）面に由来するコントラストが明るい帯（明るいストリップ）と暗い帯（暗いストリップ）の繰り返しとして得られる。そのためＴＥＭ像において明線と暗線の繰り返しが観察され、明線同士（例えば図３に示すＬＲＳとＬＬＲＳ）の角度が０度以上５度以下、または０度以上２．５度以下である場合、結晶面が一致又は概略一致している、すなわち結晶の配向が一致又は概略一致していると判断することができる。同様に、暗線同士の角度が５度以下、または２．５度以下である場合も、結晶の配向が一致又は概略一致していると判断することができる。なお、一般に、「完全一致」と「概略一致」の差を明確に区分けするのは困難である。このため、本明細書において「一致」とは、完全に一致している場合（例えば明線同士の角度が０度の場合）と、概略一致している場合のいずれも含むものとする。

［０１１２］

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

［０１１３］

そのためＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ像において、結晶構造の異なる二つの領域で明線と暗線の繰り返しが観察され、明線同士の角度が５度以下、または２．５度以下である場合、原子の配列が一致又は概略一致している、すなわち結晶の配向が一致又は概略一致していると判断することができる。同様に、暗線同士の角度が５度以下、または２．５度以下である場合も、結晶の配向が一致又は概略一致していると判断することができる。

［０１１４］

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

［０１１５］

図４Ａに層状岩塩型結晶ＬＲＳと岩塩型結晶ＲＳの配向が一致又は概略一致しているＳＴＥＭ像の例を示す。岩塩型結晶ＲＳの領域のＦＦＴを図４Ｂに、層状岩塩型結晶ＬＲＳの領域のＦＦＴを図４Ｃに示す。図４Ｂ及び図４Ｃの左に組成、ＪＣＰＤＳ（Ｊｏｉｎｔ　Ｃｏｍｍｉｔｔｅｅ　ｏｎ　Ｐｏｗｄｅｒ　Ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ　Ｓｔａｎｄａｒｄ）のカードナンバー、及びこれから計算されるｄ値及び角度を示す。右に実測値を示す。Ｏを付したスポットは０次回折であり、該スポットの中心位置にＸを付す。

［０１１６］

図４ＢでＡを付したスポットは立方晶の１１－１反射に由来するものである。図４ＣでＡを付したスポットは層状岩塩型の０００３反射に由来するものである。図４Ｂ及び図４Ｃから、立方晶の１１－１反射の方位と、層状岩塩型の０００３反射の方位と、が一致又は概略一致していることがわかる。すなわち図４ＢのＡＯを通る直線と、図４ＣのＡＯを通る直線と、が概略平行であることがわかる。ここでいう一致又は概略一致及び概略平行とは、角度が０度以上５度以下、または０度以上２．５度以下であることをいう。

［０１１７］

このようにＦＦＴ及び電子線回折では、層状岩塩型結晶と岩塩型結晶の配向が一致又は概略一致していると、層状岩塩型の〈０００３〉方位と、岩塩型の〈１１－１〉方位と、が一致又は概略一致する場合がある。このとき、これらの逆格子点はスポット状であること、つまり他の逆格子点と連続していないことが好ましい。逆格子点がスポット状で、他の逆格子点と連続していないことは、結晶性が高いことを意味する。

［０１１８］

また、上述のように立方晶の１１－１反射の方位と、層状岩塩型の０００３反射の方位と、が一致又は概略一致している場合、電子線の入射方位によっては、層状岩塩型の０００３反射の方位とは異なる逆格子空間上に、層状岩塩型の０００３反射由来ではないスポットが観測されることがある。例えば図４ＣでＢを付したスポットは、層状岩塩型の１０１４反射に由来するものである。これは、層状岩塩型の０００３反射由来の逆格子点（図４ＣのＡ）の方位から、５２°以上５６°以下の角度であり（すなわち∠ＡＯＢが５２°以上５６°以下であり）、ｄが０．１９ｎｍ以上０．２１ｎｍ以下の箇所に観測されることがある。なおこの指数は一例であり、必ずしもこれに一致している必要は無い。例えば、それぞれにおける等価な逆格子点でも良い。

［０１１９］

同様に立方晶の１１－１反射が観測された方位とは別の逆格子空間上に、立方晶の１１－１反射由来ではないスポットが観測されることがある。例えば、図４ＢでＢを付したスポットは、立方晶の２００反射に由来するものである。これは、立方晶の１１－１由来の反射（図４ＢのＡ）の方位から、５４°以上５６°以下の角度である（すなわち∠ＡＯＢが５４°以上５６°以下である）箇所に回折スポットが観測されることがある。なおこの指数は一例であり、必ずしもこれに一致している必要は無い。例えば、それぞれにおける等価な逆格子点でも良い。

［０１２０］

なお、コバルト酸リチウムをはじめとする層状岩塩型の正極活物質は、（０００３）面及びこれと等価な面、並びに（１０－１４）面及びこれと等価な面が結晶面として現れやすいことが知られている。そのため正極活物質の形状を走査電子顕微鏡（Ｓｃａｎｎｉｎｇ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ；ＳＥＭ）等でよく観察することで、（０００３）面が観察しやすいように、例えばＴＥＭ等において電子線が［１２－１０］入射となるように観察サンプルをＦＩＢ等で薄片加工することが可能である。結晶の配向の一致について判断したいときは、層状岩塩型の（０００３）面が観察しやすいよう薄片化することが好ましい。

［０１２１］

≪充電状態のとき≫

本発明の一態様の正極活物質１００は、放電状態において上述のような添加元素Ａの分布及び／または結晶構造を有することに起因して、充電状態での結晶構造が、従来の正極活物質と異なる。本明細書等において「充電状態」とは、Li_xCoO_2中のｘが小さい場合、又は充電深度が大きい場合といってもよい。なおここでｘが小さいとは、０．１＜ｘ≦０．２４をいうこととする。なおここで、充電深度が大きいとは、０．８以上をいうこととする。「充電状態」とは、対極にリチウム金属を用いた場合、電圧が４．６Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）以上の状態を指し、このとき電池の容量は活物質重量当たり２１９．２ｍＡｈ／ｇ以上である。

［０１２２］

図５乃至図９を用いて、Li_xCoO_2中のｘの変化に伴う結晶構造の変化について、従来の正極活物質と本発明の一態様の正極活物質１００を比較しながら説明する。

［０１２３］

従来の正極活物質の結晶構造の変化を図６に示す。図６に示す従来の正極活物質は、特に添加元素Ａを有さないコバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）である。特に添加元素Ａを有さないコバルト酸リチウムの結晶構造の変化は非特許文献１及び非特許文献２等に述べられているが、放電状態では、図５及び図６ともにＯ３型結晶構造である。図５及び図６では、充電深度が０と重なる位置にＯ３型結晶構造を示す。

［０１２４］

また従来のコバルト酸リチウムは、充電深度が０．５（Li_xCoO_2中のｘ＝０．５）程度のときリチウムの対称性が高まり、単斜晶系の空間群Ｐ２／ｍに帰属する結晶構造を有することが知られている。この構造はユニットセル中にCoO_2層が１層存在する。そのためＯ１型、または単斜晶Ｏ１型と呼ぶ場合がある。図６では、充電深度が０．５と重なる位置に空間群Ｐ２／ｍに帰属するＯ１型結晶構造を示す。

［０１２５］

また充電深度が１（Li_xCoO_2中のｘ＝０）のときの正極活物質は、三方晶系の空間群Ｐ－３ｍ１の結晶構造を有し、やはりユニットセル中にCoO_2層が１層存在する。そのためこの結晶構造を、Ｏ１型、または三方晶Ｏ１型と呼ぶ場合がある。また三方晶を複合六方格子に変換し、六方晶Ｏ１型と呼ぶ場合もある。図６では、充電深度が１と重なる位置に空間群Ｐ－３ｍ１に帰属するＯ１型結晶構造を示す。

［０１２６］

また充電深度が０．８８（Li_xCoO_2中のｘ＝０．１２）程度のときの従来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、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、実際のリチウムイオンの挿入脱離にはムラが生じうるため、実験的には充電深度が０．７５（Ｌｉ$_x$ＣｏＯ$_2$中のｘ＝０．２５）程度からＨ１－３型結晶構造が観測される。また実際には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６をはじめ本明細書では、他の結晶構造と比較しやすくするためＨ１－３型結晶構造のｃ軸をユニットセルの１／２にした図で示すこととする。

［０１２７］

Ｈ１－３型結晶構造は一例として、非特許文献２に記載があるように、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。Ｏ１及びＯ２はそれぞれ酸素原子である。正極活物質が有する結晶構造をいずれのユニットセルを用いて表すべきかは、例えばＸＲＤパターンのリートベルト解析により判断することができる。この場合はＧＯＦ（ｇｏｏｄｎｅｓｓ　ｏｆ　ｆｉｔ）の値が小さくなるユニットセルを採用すればよい。

［０１２８］

充電深度が０．８８以下になるような充電、つまりＬｉ$_x$ＣｏＯ$_2$中のｘが０．２４以下になるような充電と、放電とを繰り返すと、従来のコバルト酸リチウムはＨ１－３型結晶構造と、放電状態のＲ－３ｍ（Ｏ３）の構造と、の間で結晶構造の変化（つまり非平衡な相変化）を繰り返すことになる。

［０１２９］

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６のＨ１－３型結晶構造に点線及び矢印で示すように、Ｈ１－３型結晶構造では、ＣｏＯ$_2$層が放電状態の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。

［０１３０］

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型結晶構造と放電状態のＲ－３ｍ（Ｏ３）型結晶構造の体積の差は３．５％を超え、代表的には３．９％以上である。

［０１３１］

加えて、Ｈ１－３型結晶構造が有する、三方晶Ｏ１型のようにＣｏＯ$_2$層が連続した構造は不安定である可能性が高い。

［０１３２］

そのため、充電深度が０．８８以下になるような充電、つまりＬｉ$_x$ＣｏＯ$_2$中のｘが０．２４以下になるような充電と、放電とを繰り返すと従来のコバルト酸リチウムの結晶構造は崩れていく。結晶構造の崩れが、サイクル特性の悪化を引き起こす。これは、結晶構造が崩れることで、リチウムが安定して存在できるサイトが減少し、またリチウムイオンの挿入脱離が難しくなるためである。

［０１３３］

一方図５に示す本発明の一態様の正極活物質１００では、充電深度０、つまりＬｉ$_x$ＣｏＯ$_2$中のｘが１の放電状態と、充電深度が０．８８、つまりｘが０．２４以下の充電状態における結晶構造の

変化が従来の正極活物質よりも少ない。より具体的には、充電深度０、つまりｘが１の放電状態と、充電深度が０．８８、つまりｘが０．２４以下の充電状態におけるCoO_2層のずれを小さくすることができる。またコバルト原子あたりで比較した場合の体積の変化を小さくすることができる。よって、本発明の一態様の正極活物質１００は、充電深度が０．８８、つまりｘが０．２４以下になるような充電と、放電とを繰り返しても結晶構造が崩れにくく、優れたサイクル特性を実現することができる。また、本発明の一態様の正極活物質１００は、充電深度が０．８８、つまりLi_xCoO_2中のｘが０．２４以下の充電状態において従来の正極活物質よりも安定な結晶構造を取り得る。よって、リチウムイオン電池の安全性がより向上し好ましい。

［０１３４］

なお図５に示す結晶構造は、Li_xCoO_2中のｘが１及び０．２程度のときの正極活物質１００の内部１００ｂが有するものである。内部１００ｂは正極活物質１００の体積の大半を占め、充放電に大きく寄与する部分であるため、CoO_2層のずれ及び体積の変化が最も問題となる部分といえる。

［０１３５］

図５に示す結晶構造は、正極活物質１００はｘ＝１のとき、従来のコバルト酸リチウムと同じＲ－３ｍ（Ｏ３）の結晶構造を有する。しかし図５に示す正極活物質１００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充電深度が０．８８、つまりｘが０．２４以下、例えば０．２程度または０．１２程度のとき、これと異なる構造の結晶を有する。

［０１３６］

充電深度が０．８程度、つまりｘ＝０．２程度のときの本発明の一態様の正極活物質１００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。図５では、充電深度が０．８と重なる位置にＲ－３ｍ（Ｏ３’）を付してＯ３’型結晶構造を示す。

［０１３７］

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）（ただし０．２０≦ｘ≦０．２５の範囲内である）と示すことができる。またユニットセルの格子定数は、ａ軸は０．２７９７≦ａ≦０．２８３７（ｎｍ）が好ましく、０．２８０７≦ａ≦０．２８２７（ｎｍ）がより好ましく、代表的にはａ＝０．２８１７（ｎｍ）である。ｃ軸は１．３６８１≦ｃ≦１．３８８１（ｎｍ）が好ましく、１．３７５１≦ｃ≦１．３８１１（ｎｍ）がより好ましく、代表的にはｃ＝１．３７８１（ｎｍ）である。

［０１３８］

Ｏ３’型結晶構造は、コバルト、ニッケル、マグネシウム等のイオンが酸素６配位位置を占める。なおリチウム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。

［０１３９］

図５のＯ３’型結晶構造中に点線で示すように、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。

［０１４０］

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。

［０１４１］

このように本発明の一態様の正極活物質１００では、充電深度が深いとき、つまりＬｉ$_x$ＣｏＯ$_2$中のｘが小さいとき、つまり多くのリチウムイオンが脱離したときの結晶構造の変化が、従来の正極活物質よりも抑制されている。また同数のコバルト原子あたりで比較した場合の体積の変化も抑制されている。そのため正極活物質１００は、充電深度が０．８８、つまりｘが０．２４以下になるような充電と、放電とを繰り返しても結晶構造が崩れにくい。そのため、正極活物質１００は充放電サイクル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、正極活物質１００は重量あたり及び体積あたりの放電容量が大きい。そのため正極活物質１００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リチウムイオン電池を作製できる。

［０１４２］

なお正極活物質１００は、充電深度が０．８５以下０．７６以上、つまりＬｉ$_x$ＣｏＯ$_2$中のｘが０．１５以上０．２４以下のときＯ３’型の結晶構造を有する場合があることが確認され、充電深度が０．７６より小さく０．７３以上、つまりｘが０．２４より高く０．２７以下でもＯ３’型の結晶構造を有すると推定されている。しかし結晶構造は充電深度またはＬｉ$_x$ＣｏＯ$_2$中のｘだけでなく充放電サイクル数、充放電電流、温度、電解質等の影響を受けるため、必ずしも上記の数値範囲に限定されない。

［０１４３］

そのため正極活物質１００は充電深度が０．９より小さく０．７６以上のとき、Ｌｉ$_x$ＣｏＯ$_2$中のｘが０．１より高く０．２４以下のとき、正極活物質１００の内部１００ｂのすべてがＯ３’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。

［０１４４］

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。そのため充電深度が深い状態、つまり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。また本明細書等において、特に言及しない場合、充電電圧はリチウム金属の電位を基準として表すとする。

［０１４５］

そのため本発明の一態様の正極活物質１００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）の対称性を有する結晶構造を保持できるため好ましい、と言い換えることができる。またより高い充電電圧、例えば２５℃において４．６５Ｖ以上４．７Ｖ以下の電圧で充電したときＯ３’型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。

［０１４６］

正極活物質１００でもさらに充電電圧を高めるとようやく、Ｈ１－３型結晶が観測される場合がある。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、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、本発明の一態様の正極活物質１００はＯ３’型結晶構造を取り得る場合が有る。

［０１４７］

なお、リチウムイオン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とリチウム金属の電位の差分だけリチウムイオン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リチウムイオン電池の場合は、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。

［０１４８］

また図５のＯ３’型結晶構造ではリチウムイオンが全てのリチウムサイトに等しい確率で存在するように示したが、これに限らない。一部のリチウムサイトに偏って存在していてもよいし、例えば図６に示す単斜晶Ｏ１（$Li_{0.5}CoO_2$）のような対称性を有していてもよい。リチウムの分布は、例えば中性子回折により分析することができる。

［０１４９］

またＯ３’型結晶構造は、層間にランダムにリチウムを有するものの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$Li_{0.06}NiO_2$まで充電したとき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ＣｄＣｌ$_2$型の結晶構造を取らないことが知られている。

［０１５０］

また添加元素Ａの濃度勾配は、正極活物質１００の表層部１００ａの複数個所において同じような勾配であることが好ましい。つまり添加元素Ａに由来する補強が表層部１００ａに均質に存在することが好ましい。表層部１００ａの一部に補強があっても、補強のない部分が存在すれば、ない部分に応力が集中する恐れがある。正極活物質１００の一部に応力が集中すると、そこからクラック等の欠陥が生じ、正極活物質の割れ及び放電容量の低下につながる恐れがある。

［０１５１］

ただし必ずしも、正極活物質１００の表層部１００ａ全てにおいて添加元素Ａが同じような濃度勾配を有していなくてもよい。図２Ａ１のＣ－Ｄ付近の添加元素Ｘの分布の例を図２Ｃ１に、Ｃ－Ｄ付近の添加元素Ｙの分布の例を図２Ｃ２に示す。

［０１５２］

ここで、Ｃ－Ｄ付近はＲ－３ｍの層状岩塩型の結晶構造を有し、表面が（００１）面を有し、（００１）配向した表層部であるとする。（００１）配向した表層部では複数の（００１）面が互いに一致する又は概略一致する領域を有する。（００１）配向した表層部は、その他の表面を有する表層部とで添加元素Ａの分布、例えば深さ方向の分布が異なっていてもよい。（００１）配向した表層部は、添加元素Ｘ及び添加元素Ｙから選ばれた一または二以上の分布が、（００１）面以外の面に配向した表層部と比較して表面から浅い部分に限定されていてもよい。または、（００１）配向した表層部は、（００１）面以外の面に配向した表層部と比較して添加元素Ｘ及び添加元素Ｙから選ばれた一または二以上の濃度が低くてもよい。なお（００１）面以外の面に配向した表層部では複数の（００１）面以外の面が互いに一致する又は概略一致する領域を有する。

［０１５３］

Ｒ－３ｍの層状岩塩型の結晶構造では、（００１）面に平行に陽イオンが配列している。これはCoO_2層と、リチウム層と、が（００１）面と平行に交互に積層した構造であるということができる。そのためリチウムイオンの拡散経路も（００１）面に平行に存在する。

［０１５４］

CoO_2層は比較的安定であるため、CoO_2層が表面に存在する（００１）面は比較的安定である。（００１）面には充放電におけるリチウムイオンの主な拡散経路は露出していない。

［０１５５］

一方、（００１）面以外の表面ではリチウムイオンの拡散経路が露出している。そのため（００１）面以外の表面及び当該面を有する表層部は、リチウムイオンの拡散経路を保つために重要な領域であると同時に、リチウムイオンが最初に脱離する領域であるため不安定になりやすい。そのため（００１）面以外の面及び当該面を有する表層部を補強することが、正極活物質１００全体の結晶構造を保つために極めて重要である。

［０１５６］

そのため本発明の別の一態様の正極活物質１００では、（００１）面以外の面及び当該面を有する表層部の添加元素Ａの分布が図２Ｂ１及び図２Ｂ２に示すような分布となっていることが重要である。一方、（００１）面及び当該面を有する表層部では上述のように添加元素Ａの濃度は低くてもよいし、またはなくてもよい。

［０１５７］

後の実施の形態で説明する、純度の高い$LiCoO_2$を作製した後に、添加元素Ａを混合して加熱する作製方法は、主にリチウムイオンの拡散経路を介して添加元素Ａが広がる。そのため（００１）面以外の面及び当該面を有する表層部の添加元素Ａの分布を好ましい範囲にしやすい。

［０１５８］

また、正極活物質１００の表面はなめらかで凹凸が少ないことが好ましいが、必ずしも、正極活物質１００の全てがそうでなくてもよい。Ｒ－３ｍの層状岩塩型の結晶構造を有する正極活物質１００は、（００１）面に平行な面、例えばリチウムが配列した面においてスリップが生じやすい。例えば図７Ａのように（００１）面が存在する場合は、プレス等の工程を経ることで図７Ｂ中に矢印で示したように（００１）面と平行にスリップが起こり、変形する場合がある。

［０１５９］

この場合、スリップした結果新たに生じた表面及びその表層部１００ａには、添加元素Ａが存在しない場合がある。図７Ｂ中のＥ－Ｆはスリップした結果新たに生じた表面及びその表層部の例である。Ｅ－Ｆ付近を拡大した図を図７Ｃ１及び図７Ｃ２に示す。図７Ｃ１及び図７Ｃ２では、図２Ｂ１乃至図２Ｃ２と異なり添加元素Ｘ及び添加元素Ｙが分布しない。

［０１６０］

しかしスリップは（００１）面に平行に生じやすいため、新たに生じた表面及びその表層部は（００１）配向した領域となりやすい。この場合リチウムイオンの拡散経路が露出せず、比較的安定であるため、添加元素Ａが存在しなくても問題がほとんどない。

［０１６１］

なお上述のように、組成が$LiCoO_2$、結晶構造がＲ－３ｍの層状岩塩型を有する正極活物質１００では、（００１）面と平行にコバルトが配列する。またＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ像では、$LiCoO_2$のうち原子番号の最も大きいコバルトの輝度が最も高くなる。そのためＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ像において、輝度の高い原子の配列はコバルトの配列と考えてよい。この輝度の高い配列の繰り返しは、結晶縞または格子縞と同義である。

［０１６２］

≪結晶粒界≫

本発明の一態様の正極活物質１００が有する添加元素Ａは、上記のような分布に加え、少なくとも一部は結晶粒界１０１及びその近傍に偏在していることがより好ましい。なお本明細書等において、偏在とはある領域における元素の濃度が、他の領域と異なることをいう。偏析、析出、不均一、偏り、または濃度が高い箇所と濃度が低い箇所が混在する、と同義である。例えば正極活物質１００の結晶粒界１０１及びその近傍のマグネシウム濃度が、内部１００ｂの他の領域よりも高いことが好ましい。また結晶粒界１０１及びその近傍のフッ素濃度も内部１００ｂの他の領域より高いことが好ましい。また結晶粒界１０１及びその近傍のニッケル濃度も内部１００ｂの他の領域より高いことが好ましい。また結晶粒界１０１及びその近傍のアルミニウム濃度も内部１００ｂの他の領域より高いことが好ましい。

［０１６３］

結晶粒界１０１は面欠陥の一つである。そのため表面と同様不安定になりやすく結晶構造の変化が始まりやすい。そのため、結晶粒界１０１及びその近傍の添加元素Ａ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、結晶粒界１０１及びその近傍のマグネシウム濃度及びフッ素濃度が高い場合、本発明の一態様の正極活物質１００の結晶粒界１０１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マグネシウム濃度及びフッ素濃度が高くなる。そのためクラックが生じた後の正極活物質においてもフッ化水素に対する耐食性を高めることができる。

［０１６４］

＜粒径＞

本発明の一態様の正極活物質１００の粒径は、大きすぎるとリチウムイオン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、メディアン径（Ｄ５０）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。または１μｍ以上４０μｍ以下が好ましい。または１μｍ以上３０μｍ以下が好ましい。または２μｍ以上１００μｍ以下が好ましい。または２μｍ以上３０μｍ以下が好ましい。または５μｍ以上１００μｍ以下が好ましい。または５μｍ以上４０μｍ以下が好ましい。

［０１６５］

＜分析方法＞

ある正極活物質が、Li_xCoO_2中のｘが小さいときＯ３’型の結晶構造を有する本発明の一態様の正極活物質１００であるか否かは、Li_xCoO_2中のｘが小さい正極活物質を有する正極を、ＸＲＤ、電子線回折、中性子回折、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。

［０１６６］

特にＸＲＤは、正極活物質が有するコバルト等の遷移金属Ｍ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、リチウムイオン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。ＸＲＤのなかでも粉体ＸＲＤでは、正極活物質１００の体積の大半を占める正極活物質１００の内部１００ｂの結晶構造を反映した回折ピークが得られる。

［０１６７］

本発明の一態様の正極活物質１００は、これまで述べたようにLi_xCoO_2中のｘが１のときと、０．２４以下のときで結晶構造の変化が少ないことが特徴である。高電圧で充電したとき、結晶構造の変化が大きな結晶構造が５０％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。

［０１６８］

また添加元素Ａを添加するだけではＯ３’型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、またはマグネシウム及びアルミニウム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、添加元素Ａの濃度及び分布次第で、Li_xCoO_2中のｘが０．２４以下でＯ３’型の結晶構造が６０％以上になる場合と、Ｈ１－３型結晶構造が５０％以上を占める場合と、がある。

［０１６９］

また本発明の一態様の正極活物質１００でも、ｘが０．１以下など小さすぎる場合、または充電電圧が４．９Ｖを超えるような条件ではＨ１－３型または三方晶Ｏ１型の結晶構造が生じる場合もある。そのため、本発明の一態様の正極活物質１００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と、充電容量または充電電圧等の情報が必要である。

［０１７０］

ただし、ｘが小さい状態の正極活物質は、大気に触れると結晶構造の変化を起こす場合がある。例えばＯ３’型の結晶構造からＨ１－３型結晶構造に変化する場合がある。そのため、結晶構造の分析に供するサンプルはすべてアルゴン雰囲気等の不活性雰囲気でハンドリングすることが好ましい。

［０１７１］

またある正極活物質が有する添加元素Ａの分布が、上記で説明したような状態であるか否かは、例えばＸＰＳ、ＥＤＸ、ＥＰＭＡ（電子プローブ微小分析）等を用いて解析することで判断できる。

［０１７２］

また表層部１００ａ、結晶粒界１０１等の結晶構造は、正極活物質１００の断面の電子線回折等で分析することができる。

［０１７３］

≪充電方法≫

ある正極活物質が、本発明の一態様の正極活物質１００であるか否かは、高電圧充電を行うことにより判断できる。例えば、正極に当該正極活物質を用い、負極（対極とも記す）にリチウム金属を用いて電池（試験用電池、コインセルと呼ぶことがある）を作製し、高電圧充電を行えばよい。上記電池はＣＲ２０３２タイプ、直径２０ｍｍ、高さ３．２ｍｍとすることができる。

［０１７４］

より具体的には、正極には、正極活物質、導電材及びバインダを混合したスラリーを、アルミニウム箔の正極集電体に塗工したものを用いることができる。

［０１７５］

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、リチウムイオン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。

［０１７６］

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）で混合したものに、ビニレンカーボネート（ＶＣ）が２ｗｔ％で添加されたものを用いることができる。

［０１７７］

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

［０１７８］

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。

［０１７９］

上記条件で作製したコインセルを、任意の電圧（例えば４．５Ｖ、４．５５Ｖ、４．６Ｖ、４．６５Ｖ、４．７Ｖ、４．７５Ｖまたは４．８Ｖ）まで、活物質重量当たり電流値１０ｍＡ／ｇで定電流充電する。正極活物質の相変化を観測するためには、このような小さい電流値で充電を行うことが望ましい。温度は２５℃とするとよい。このようにして充電した後に、コインセルをアルゴン雰囲気のグローブボックス中で解体して正極を取り出せば、任意の充電容量の正極活物質を得られる。この後に各種分析を行う際、大気成分との反応を抑制するため、アルゴン雰囲気で密封することが好ましい。例えばＸＲＤは、アルゴン雰囲気の密閉容器内に封入して行うことができる。また充電完了後、速やかに正極を取り出し分析に供することが好ましい。具体的には充電完了後１時間以内が好ましく、３０分以内がより好ましい。

［０１８０］

また放電は３．０Ｖ、活物質重量当たり１００ｍＡ／ｇで定電流放電とすることができる。

［０１８１］

また複数回充放電した後の充電状態の結晶構造を分析する場合、該複数回の充放電条件は上記の充電条件と異なっていてもよい。例えば充電は任意の電圧（例えば４．６Ｖ、４．６５Ｖ、４．７Ｖ、４．７５Ｖまたは４．８Ｖ）まで、活物質重量当たりの電流値１００ｍＡ／ｇで定電流充電し、その後電流値が１０ｍＡ／ｇとなるまで定電圧充電し、放電は３．０Ｖまで、活物質重量当たりの電流値１００ｍＡ／ｇで定電流放電とすることができる。

［０１８２］

さらに複数回充放電した後の放電状態の結晶構造を分析する場合も、例えば上記３．０Ｖ、電流値１００ｍＡ／ｇで定電流放電とすることができる。

［０１８３］

≪ＸＲＤ≫

ＸＲＤは、指定した範囲内のＸＲＤパターンを取得することができる。ＸＲＤパターンには回折ピークが確認され、当該回折ピークにおけるピークトップの２θ の値等により、物理量として面間距離、又は格子定数がわかるため、結晶構造の情報が得られる。ＸＲＤ測定は下記のような装置及び条件とすることができる。

ＸＲＤ装置　：Ｂｒｕｋｅｒ　ＡＸＳ社製、Ｄ８　ＡＤＶＡＮＣＥ

Ｘ線源　：ＣｕＫα線

出力　：４０ｋＶ、４０ｍＡ

発散角　：Ｄｉｖ．Ｓｌｉｔ、０．５°

検出器：ＬＹＮＸＥＹＥ

スキャン方式　：２θ／θ 連続スキャン
測定範囲（２θ）　：１５°以上９０°以下
ステップ幅（２θ）　：０．０１°設定
計数時間　：１秒間／ステップ
試料台回転　：１５ｒｐｍ

［０１８４］

Ｘ線源にＣｕＫα線を用いると、０．１５４２ｎｍのＸ線と、０．１３９２ｎｍのＸ線とが放出される。０．１５４２ｎｍのＸ線をＫα 輻射と呼び、０．１３９２ｎｍのＸ線をＫβ 輻射と呼ぶ。ＸＲＤ測定の際には，Ｋβ 輻射は取り除いておくことが一般的であり、例えば上記装置にＫβ 除去フィルターを用いてもよく、具体的にはニッケルフィルタを用いることができる。またＸＲＤパターンにおいてＫα 輻射に対応したＫα 線が確認できるが、Ｋα 線が２本のピークに分裂して見えることがあり、強度の高い方を$K\alpha_1$線と呼び、小さい方を$K\alpha_2$線と呼ぶ。ＸＲＤ測定において、Ｃｕ線源で分析した時に、強度の高い$K\alpha_1$線を用いた回折ピークを$CuK\alpha_1$線に相当する波長で得られる回折ピークと呼ぶこともできる。

［０１８５］

測定サンプルが粉末の場合、粉末Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定と呼ぶ。粉末ＸＲＤ測定ではサンプルをガラスのフォルダーに入れる、またはグリースを塗ったシリコン無反射板に振りかける等の手法でＸＲＤ装置にセッティングすることができる。測定サンプルが正極活物質の場合は、正極活物質を含む粉末を用意すればよい。測定サンプルが正極の場合、当該正極を基板に両面テープで貼り付け、装置の測定面に正極活物質層が向き合うようにセッティングすることもできる。

［０１８６］

図８に、比較のためのＬｉＣｏO_2（Ｏ３）と、Ｏ３’型の結晶構造とについて、ＸＲＤパターンを示す。また図９に、比較のためのＬｉＣｏO_2（Ｏ３）と、Ｈ１－３型の結晶構造と、ＣｏO_2（Ｏ１）とについて、ＸＲＤパターンを示す。なお、ＬｉＣｏO_2はLi_xCoO_2のｘが１のときであり、ＣｏO_2はｘが０のときである。またＬｉＣｏO_2（Ｏ３）及びＣｏO_2（Ｏ１）のＸＲＤパターンはＩＣＳＤ（Ｉｎｏｒｇａｎｉｃ　Ｃｒｙｓｔａｌ　Ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ　Ｄａｔａｂａｓｅ）（非特許文献３参照）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。Ｈ１－３型の結晶構造のパターンは非特許文献２に記載の結晶構造情報から、Ｒｅｆｌｅｘ　Ｐｏｗｄｅｒ　Ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎを用いて作成した。

［０１８７］

Ｏ３’型の結晶構造のＸＲＤパターンは、充電状態の正極活物質に対して、上記装置及び上記条件で粉末ＸＲＤ測定を実施し、粉末ＸＲＤ用のソフトウェアを用いて、ＸＲＤパターンを作成することができる。上記ソフトウェアにＤＩＦＦＲＡＣ．ＥＶＡ（Ｂｒｕｋｅｒ社製）を用いることができ、出力値から$K\alpha_2$線をカットすることができる。またソフトウェアとしてＴＯＰＡＳ（Ｂｒｕｋｅｒ社製を用いて、物理量的に優位なパラメータを決定することができる。例えばＴＯＰＡＳを用いて、格子定数を取得することができる。

［０１８８］

図８に示すように、Ｏ３’型の結晶構造では、$CuK\alpha_1$線による粉末Ｘ線回析で分析したとき、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。

［０１８９］

しかし図９に示すように、Ｈ１－３型結晶構造及び三方晶Ｏ１ではこれらの位置にピークは出現しない。そのため、Li_xCoO_2中のｘが小さい状態で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ことは、本発明の一態様の正極活物質１００の特徴であるといえる。

［０１９０］

これは、ｘ＝１と、ｘ≦０．２４の結晶構造で、ＸＲＤの回折ピークが出現する位置が近いということもできる。より具体的には、ｘ＝１と、ｘ≦０．２４の結晶構造の主な回折ピークのうち２θが４２°以上４６°以下に出現するピークについて、２θ の差が、０．７°以下、より好ましくは０．５°以下であるということができる。

［０１９１］

なお、本発明の一態様の正極活物質１００はLi_xCoO_2中のｘが小さいときＯ３’型の結晶構造を有するが、すべてがＯ３’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。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’型の結晶構造が５０％以上であることが好ましく、６０％以上であることがより好ましく、６６％以上であることがさらに好ましい。Ｏ３’型の結晶構造が５０％以上、より好ましくは６０％以上、さらに好ましくは６６％以上あれば、十分にサイクル特性に優れた正極活物質とすることができる。

［０１９２］

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

［０１９３］

リートベルト法による解析には、例えば解析プログラムＲＩＥＴＡＮ－ＦＰ（非特許文献７参照）を用いることができる。

［０１９４］

またＸＲＤパターンにおける回折ピークの鋭さは結晶性の高さを示す。そのため、充電後の各回折ピークは鋭い、すなわち半値幅が狭い方が好ましい。半値幅は、同じ結晶相から生じたピークでも、ＸＲＤの測定条件、又は２θ の値によっても異なる。上述した測定条件の場合は、２θ＝４３°以上４６°以下に観測されるピークにおいて、半値幅は例えば０．２°以下が好ましく、０．１５°以下がより好ましく、０．１２°以下がさらに好ましい。なお必ずしも全てのピークがこの要件を満たしていなくてもよい。一部のピークがこの要件を満たせば、その結晶相の結晶性が高いことがいえる。このような高い結晶性は、十分に充電後の結晶構造の安定化に寄与する。

［０１９５］

また、正極活物質１００が有するＯ３’型の結晶構造の結晶子サイズは、放電状態の$LiCoO_2$（Ｏ３）の１／２０程度までしか低下しない。そのため、充放電前の正極と同じＸＲＤの測定条件であっても、Li_xCoO_2中のｘが小さいとき明瞭なＯ３’型の結晶構造のピークが確認できる。一方従来の$LiCoO_2$では、一部がＯ３’型の結晶構造に似た構造を取りえたとしても、結晶子

サイズが小さくなり、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。

［０１９６］

≪ＸＰＳ≫

Ｘ線光電子分光（ＸＰＳ）では、無機酸化物の場合で、Ｘ線源として単色化アルミニウムのＫα 線を用いると、表面から２ｎｍ乃至８ｎｍ程度（代表的には５ｎｍ以下）の深さまでの領域の分析が可能であるため、表層部１００ａの深さに対して約半分の領域について、各元素の濃度を定量的に分析することができる。また、ナロー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、検出下限は元素にもよるが約１原子％である。

［０１９７］

本発明の一態様の正極活物質１００は、添加元素Ａから選ばれた一または二以上の濃度が内部１００ｂよりも表層部１００ａにおいて高いことが好ましい。これは表層部１００ａにおける添加元素Ａから選ばれた一または二以上の濃度が、正極活物質１００全体の平均よりも高いことが好ましい、と同義である。そのため例えば、ＸＰＳ等で測定される表層部１００ａから選ばれた一または二以上の添加元素Ａの濃度が、ＩＣＰ－ＭＳ（誘導結合プラズマ質量分析）、あるいはＧＤ－ＭＳ等で測定される正極活物質１００全体の平均の添加元素Ａの濃度よりも高いことが好ましい、ということができる。例えばＸＰＳ等で測定される表層部１００ａの少なくとも一部のマグネシウムの濃度が、正極活物質１００全体のマグネシウム濃度よりも高いことが好ましい。また表層部１００ａの少なくとも一部のニッケルの濃度が、正極活物質１００全体のニッケル濃度よりも高いことが好ましい。また表層部１００ａの少なくとも一部のアルミニウムの濃度が、正極活物質１００全体のアルミニウム濃度よりも高いことが好ましい。また表層部１００ａの少なくとも一部のフッ素の濃度が、正極活物質１００全体のフッ素濃度よりも高いことが好ましい。

［０１９８］

なお本発明の一態様の正極活物質１００の表面及び表層部１００ａには、正極活物質１００作製後に化学吸着した炭酸塩、ヒドロキシ基等は含まないとする。また正極活物質１００の表面に付着した電解液、バインダ、導電材、またはこれら由来の化合物も含まないとする。そのため正極活物質が有する元素を定量するときは、ＸＰＳをはじめとする表面分析で検出されうる炭素、水素、過剰な酸素、過剰なフッ素等を除外する補正をしてもよい。例えば、ＸＰＳでは結合の種類を解析で分離することが可能であり、バインダ由来のＣ－Ｆ結合を除外する補正をおこなってもよい。

［０１９９］

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

［０２００］

また添加元素Ａの濃度は、コバルトとの比で比較してもよい。コバルトとの比を用いることにより、正極活物質を作製後に化学吸着した炭酸等の影響を減じて比較することができ好ましい。例えばＸＰＳの分析によるマグネシウムとコバルトの原子数の比Ｍｇ／Ｃｏは、０．４以上１．５以下であることが好ましい。一方ＩＣＰ－ＭＳの分析によるＭｇ／Ｃｏは０．００１以上０．０６以下であ

ることが好ましい。

［０２０１］

同様に正極活物質１００は、十分にリチウムイオンの挿入脱離の経路を確保するために、表層部１００ａにおいて各添加元素Ａよりもリチウム及びコバルトの濃度が高いことが好ましい。これはＸＰＳ等で測定される表層部１００ａが有する添加元素Ａから選ばれた一または二以上の各添加元素Ａの濃度よりも、表層部１００ａのリチウム及びコバルトの濃度が高いことが好ましい、ということができる。例えばＸＰＳ等で測定される表層部１００ａの少なくとも一部のマグネシウムの濃度よりも、ＸＰＳ等で測定される表層部１００ａの少なくとも一部のコバルトの濃度が高いことが好ましい。同様にマグネシウムの濃度よりも、リチウムの濃度が高いことが好ましい。またニッケルの濃度よりも、コバルトの濃度が高いことが好ましい。同様にニッケルの濃度よりも、リチウムの濃度が高いことが好ましい。またアルミニウムよりもコバルトの濃度が高いことが好ましい。同様にアルミニウムの濃度よりも、リチウムの濃度が高いことが好ましい。またフッ素よりもコバルトの濃度が高いことが好ましい。同様にフッ素よりもリチウムの濃度が高いことが好ましい。

［０２０２］

さらにアルミニウムをはじめとする添加元素Ｙは深い領域、例えば表面からの深さが５ｎｍ以上５０ｎｍ以内の領域に広く分布する方がより好ましい。そのため、ＩＣＰ－ＭＳ、ＧＤ－ＭＳ等を用いた正極活物質１００全体の分析ではアルミニウムをはじめとする添加元素Ｙが検出されるものの、ＸＰＳ等ではこれが検出下限以下であってもよい。

［０２０３］

さらに本発明の一態様の正極活物質１００についてＸＰＳ分析をしたとき、コバルトの原子数に対して、マグネシウムの原子数は０．４倍以上１．２倍以下が好ましく、０．６５倍以上１．０倍以下がより好ましい。またコバルトの原子数に対して、ニッケルの原子数は０．１５倍以下が好ましく、０．０３倍以上０．１３倍以下がより好ましい。またコバルトの原子数に対して、アルミニウムの原子数は０．１２倍以下が好ましく、０．０９倍以下がより好ましい。またコバルトの原子数に対して、フッ素の原子数は０．３倍以上０．９倍以下が好ましく、０．１倍以上１．１倍以下がより好ましい。

［０２０４］

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Ｋα 線を用いることができる。また、取出角は例えば４５°とすればよい。例えば下記の装置及び条件で測定することができる。

測定装置　：ＰＨＩ社製Ｑｕａｎｔｅｒａ ＩＩ

Ｘ線源　：単色化Ａｌ　Ｋα（１４８６．６ｅＶ）線

検出領域　：１００μｍφ

検出深さ　：約４～５ｎｍ（取出角４５°）

測定スペクトル　：ワイドスキャン，各検出元素のナロースキャン

［０２０５］

また本発明の一態様の正極活物質１００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。つまり、本発明の一態様の正極活物質１００がフッ素を有する場合、フッ化リチウム及びフッ化マグネシウ

ム以外の結合であることが好ましい。

［０２０６］

さらに、本発明の一態様の正極活物質１００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１３０５ｅＶ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。つまり、本発明の一態様の正極活物質１００がマグネシウムを有する場合、フッ化マグネシウム以外の結合であることが好ましい。

［０２０７］

≪ＥＤＸ≫

正極活物質１００が有する添加元素Ａから選ばれた一または二以上は濃度勾配を有していることが好ましい。また正極活物質１００は添加元素Ａ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Ａの濃度勾配は例えば、ＦＩＢ（Ｆｏｃｕｓｅｄ　Ｉｏｎ　Ｂｅａｍ）等により正極活物質１００の断面を露出させ、その断面をエネルギー分散型Ｘ線分光法（ＥＤＸ：Ｅｎｅｒｇｙ　Ｄｉｓｐｅｒｓｉｖｅ　Ｘ－ｒａｙ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）、ＥＰＭＡ（電子プローブ微小分析）等を用いて分析することで評価できる。

［０２０８］

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。

［０２０９］

ＥＤＸ面分析（例えば元素マッピング）により、正極活物質１００の表層部１００ａ、内部１００ｂ及び結晶粒界１０１近傍等における、添加元素Ａの濃度を半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Ａの濃度分布及び最大値を分析することができる。また断面ＳＴＥＭ－ＥＤＸのようにサンプルを薄片化する分析は、奥行き方向の分布の影響を受けずに、特定の領域における正極活物質の表面から深さ方向の濃度分布を分析でき、より好適である。

［０２１０］

そのため本発明の一態様の正極活物質１００についてＥＤＸ面分析またはＥＤＸ点分析したとき、表層部１００ａの各添加元素Ａ、特に添加元素Ｘの濃度が、内部１００ｂのそれよりも高いことが好ましい。

［０２１１］

例えば添加元素ＸとしてマグネシウムをＸする正極活物質１００についてＥＤＸ面分析またはＥＤＸ点分析したとき、表層部１００ａのマグネシウム濃度が、内部１００ｂのマグネシウム濃度よりも高いことが好ましい。またＥＤＸ線分析をしたとき、表層部１００ａのマグネシウム濃度のピークは、正極活物質１００の表面から中心に向かった深さ３ｎｍまでに存在することが好ましく、深さ１ｎｍまでに存在することがより好ましく、深さ０．５ｎｍまでに存在することがさらに好ましい。またマグネシウムの濃度はピークトップから深さ１ｎｍの点でピークの６０％以下に減衰することが好ましい。またピークトップから深さ２ｎｍの点でピークの３０％以下に減衰することが好ましい。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。

［０２１２］

また添加元素Ｘとしてマグネシウム及びフッ素を有する正極活物質１００では、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。例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。

［０２１３］

またＥＤＸ線分析をしたとき、表層部１００ａのフッ素濃度のピークは、正極活物質１００の表面から中心に向かった深さ３ｎｍまでに存在することが好ましく、深さ１ｎｍまでに存在することがより好ましく、深さ０．５ｎｍまでに存在することがさらに好ましい。また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、フッ化水素への耐性が増してより好ましい。例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。

［０２１４］

また添加元素Ｘとしてニッケルを有する正極活物質１００では、表層部１００ａのニッケル濃度のピークは、正極活物質１００の表面から中心に向かった深さ３ｎｍまでに存在することが好ましく、深さ１ｎｍまでに存在することがより好ましく、深さ０．５ｎｍまでに存在することがさらに好ましい。またマグネシウム及びニッケルを有する正極活物質１００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。例えばマグネシウム濃度のピークと、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。

［０２１５］

また正極活物質１００が添加元素Ｙとしてアルミニウムを有する場合は、ＥＤＸ線分析をしたとき、表層部１００ａのアルミニウム濃度のピークよりも、マグネシウム、ニッケルまたはフッ素の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正極活物質１００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。

［０２１６］

また正極活物質１００についてＥＤＸ線分析、面分析または点分析をしたとき、マグネシウム濃度のピークにおけるマグネシウムＭｇとコバルトＣｏの原子数の比（Ｍｇ／Ｃｏ）は０．０５以上０．６以下が好ましく、０．１以上０．４以下がより好ましい。アルミニウム濃度のピークにおけるアルミニウムＡｌとコバルトＣｏの原子数の比（Ａｌ／Ｃｏ）は０．０５以上０．６以下が好ましく、０．１以上０．４５以下がより好ましい。ニッケル濃度のピークにおけるニッケルＮｉとコバルトＣｏの原子数の比（Ｎｉ／Ｃｏ）は０以上０．２以下が好ましく、０．０１以上０．１以下がより好ましい。フッ素濃度のピークにおけるフッ素Ｆとコバルトの原子数の比（Ｆ／Ｃｏ）は０以上１．６以下が好ましく、０．１以上１．４以下がより好ましい。

［０２１７］

なおＥＤＸ線分析結果における正極活物質１００の表面は、例えば以下のように推定することができる。正極活物質１００の内部１００ｂにおいて均一に存在する元素、例えば酸素またはコバルトについて、内部１００ｂの検出量の１／２となった点を表面とする。

［０２１８］

正極活物質１００は複合酸化物であるため、酸素の検出量を用いて表面を推定することができる。具体的には、まず内部１００ｂの酸素の検出量が安定している領域から酸素濃度の平均値O_{ave}を求める。このとき明らかに表面より外と判断できる領域に化学吸着またはバックグラウンドによると考えられる酸素$O_{background}$が検出される場合は、測定値から$O_{background}$を減じて酸素濃度の平均値O_{ave}とすることができる。この平均値O_{ave}の１／２の値、つまり１／２O_{ave}に最も近い測定値を示した測定点を、正極活物質の表面であると推定することができる。

［０２１９］

またコバルトの検出量を用いても上記と同様に表面を推定することができる。または複数の遷移金属の検出量の和を用いて同様に推定することもできる。コバルトをはじめとする遷移金属の検出量は化学吸着の影響を受けにくい点で、表面の推定に好適である。

［０２２０］

また正極活物質１００について線分析または面分析をしたとき、結晶粒界１０１近傍における添加元素ＡとコバルトＣｏの原子数比（Ａ／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。または０．０２０以上０．３０以下が好ましい。または０．０２０以上０．２０以下が好ましい。または０．０２５以上０．５０以下が好ましい。または０．０２５以上０．２０以下が好ましい。または０．０３０以上０．５０以下が好ましい。または０．０３０以上０．３０以下が好ましい。

［０２２１］

例えば添加元素Ｘがマグネシウムのとき、正極活物質１００について線分析または面分析をしたとき、結晶粒界１０１近傍におけるマグネシウムとコバルトの原子数比（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。または０．０２０以上０．３０以下が好ましい。または０．０２０以上０．２０以下が好ましい。または０．０２５以上０．５０以下が好ましい。または０．０２５以上０．２０以下が好ましい。または０．０３０以上０．５０以下が好ましい。または０．０３０以上０．３０以下が好ましい。

［０２２２］

≪電子スピン共鳴法（ＥＳＲ：Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｓｐｉｎ　Ｒｅｓｏｎａｎｃｅ）≫

本発明の一態様の正極活物質１００はコバルトを有し、添加元素Ａとしてニッケル及びマグネシウムを有することが好ましい。その結果一部のCo^{3+}がNi^{3+}に置換され、また一部のLi^{+}がMg^{2+}に置換されることが好ましい。Li^{+}がMg^{2+}に置換されることに伴い、当該Ni^{3+}は還元されて、Ni^{2+}になることがある。また、一部のLi^{+}がMg^{2+}に置換され、それに伴いMg^{2+}近傍のCo^{3+}が還元されてCo^{2+}になる場合がある。また、一部のCo^{3+}がMg^{2+}に置換され、それに伴いMg^{2+}近傍のCo^{3+}が酸化されてCo^{4+}になる場合がある。

［０２２３］

したがって正極活物質１００は、Ni^{2+}、Ni^{3+}、Co^{2+}及びCo^{4+}のいずれか一以上を有することが好ましい。また、正極活物質１００の重量当たりのNi^{2+}、Ni^{3+}、Co^{2+}及びCo^{4+}のいずれか一以上に起因するスピン密度が、2.0×10^{17}ｓｐｉｎｓ／ｇ以上1.0×10^{21}ｓｐｉｎｓ／ｇ以下であることが好ましい。前述のスピン密度を有する正極活物質１００とすることで、特に充電状態での結晶構造が安定となり好ましい。なお、マグネシウム濃度が高すぎると、Ni^{2+}、Ni^{3+}、Co^{2+}及びCo^{4+}のいずれか一以上に起因するスピン密度が低くなる場合がある。

［０２２４］

正極活物質中のスピン密度は、例えばＥＳＲなどを用いて分析することができる。

［０２２５］

≪表面粗さと比表面積≫

本発明の一態様の正極活物質１００は、表面がなめらかで凹凸が少ないことが好ましい。表面がなめらかで凹凸が少ないことは、後述する融剤の効果が十分に発揮されて、添加元素Ａ源と複合酸化物の表面が溶融したことを示す。そのため表層部１００ａにおける添加元素Ａの分布が良好であることを示す一つの要素である。分布が良好であるとは、例えば表層部１００ａにおける添加元素Ａの濃度の分布が均一であることをいう。

［０２２６］

表面がなめらかで凹凸が少ないことは、例えば正極活物質１００の断面ＳＥＭ像または断面ＴＥＭ像、正極活物質１００の比表面積等から判断することができる。

［０２２７］

例えば以下のように、正極活物質１００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。

［０２２８］

まず正極活物質１００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、保護剤等で正極活物質１００を覆うことが好ましい。次に保護膜等と正極活物質１００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。例えばガウスぼかし（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。さらに自動選択ツール等で保護膜等と正極活物質１００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。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。

［０２２９］

本実施の形態の正極活物質１００の表面においては、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。

［０２３０］

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、例えば非特許文献４乃至非特許文献６に記載の「ＩｍａｇｅＪ」を用いることができる。また表計算ソフト等についても特に限定されないが、例えばＭｉｃｒｏｓｏｆｔ　Ｏｆｆｉｃｅ　Ｅｘｃｅｌを用いることができる。

［０２３１］

また例えば、定容法によるガス吸着法にて測定した実際の比表面積S_Rと、理想的な比表面積S_iとの比からも、正極活物質１００の表面のなめらかさを数値化することができる。

［０２３２］

理想的な比表面積S_iは、すべての正極活物質の直径がＤ５０と同じであり、重量が同じであり、形状は理想的な球であるとして計算して求める。

［０２３３］

メディアン径（Ｄ５０）は、レーザ回折・散乱法を用いた粒度分布計等によって測定することがで

きる。比表面積は、例えば定容法によるガス吸着法を用いた比表面積測定装置等によって測定することができる。

［０２３４］

本発明の一態様の正極活物質１００は、メディアン径（Ｄ５０）から求めた理想的な比表面積A_iと、実際の比表面積S_Rの比S_R/S_iが２．１以下であることが好ましい。

［０２３５］

または、下記のような方法によっても正極活物質１００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。

［０２３６］

まず正極活物質１００の表面ＳＥＭ像を取得する。このとき観察前処理として導電性コーティングを施してもよい。観察面は電子線と垂直であることが好ましい。複数のサンプルを比較する場合は測定条件及び観察面積を同じとする。

［０２３７］

次に画像処理ソフト（例えば「ＩｍａｇｅＪ」）を用いて上記のＳＥＭ像を例えば８ビットに変換した画像（これをグレースケール画像と呼ぶ）を取得する。グレースケール画像は輝度（明るさ情報）を含んでいる。例えば８ビットのグレースケール画像では、輝度を２の８乗＝２５６階調で表すことができる。暗い部分は階調数が低くなり、明るい部分は階調数が高くなる。階調数と関連付けて輝度変化を数値化することができる。当該数値をグレースケール値と呼ぶ。グレースケール値を取得することで正極活物質の凹凸を数値として評価することが可能となる。

［０２３８］

さらに対象領域の輝度変化をヒストグラムで表すことも可能となる。ヒストグラムとは対象領域における階調分布を立体的に示したもので、輝度ヒストグラムとも呼ぶ。輝度ヒストグラムを取得することで正極活物質の凹凸を視覚的にわかりやすく、評価することが可能となる。

［０２３９］

本発明の一態様の正極活物質１００は、上記グレースケール値の最大値と最小値との差が１２０以下であることが好ましく、１１５以下であることがより好ましく、７０以上１１５以下であることがさらに好ましい。またグレースケール値の標準偏差は、１１以下となることが好ましく、８以下であることがより好ましく、４以上８以下であることがさらに好ましい。

［０２４０］

≪電流休止法≫

本発明の一態様の正極活物質１００が表層部に有するマグネシウムをはじめとする添加元素Ａは、充放電を繰り返す過程で分布が若干変化する場合がある。例えば添加元素Ａの分布がより良好になり、電子伝導抵抗が低下する場合がある。そのため充放電サイクルの初期において電気的な抵抗、すなわち電流休止法により測定される応答が速い抵抗成分Ｒ（０．１ｓ）が下がる場合がある。

［０２４１］

例えばｎ（ｎは１より大きい整数）回目の充電と、ｎ＋１回目の充電を比較したとき、電流休止法により測定される応答が速い抵抗成分Ｒ（０．１ｓ）がｎ回目よりもｎ＋１回目で低くなる場合がある。これに伴い、ｎ回目の放電容量よりも、ｎ＋１回目の放電容量が高い場合がある。ｎが１の場合、つまり初回充電と２回目の充電を比較したとき、２回目の充電容量が大きくなることは、特に添加元素を含まない正極活物質でもありうるため、ｎは例えば２以上１０以下であることが好ま

しい。ただし充放電サイクルの初期であればこれに限らない。定格容量と同程度、例えば定格容量の９７％以上の放電容量を有する場合はサイクルの初期ということができる。

［０２４２］

＜追加の特徴＞

正極活物質１００は被覆部を有する場合がある。被覆部は正極活物質の全てを覆っていなくてもよい。被覆部は、正極活物質の作製時に形成される無機化合物である場合もあるし、充放電に伴い電解質及び有機電解液の分解物が堆積して形成されたものである場合もある。

［０２４３］

被覆部が電解液及び有機電解液の分解物を有する場合、炭素、酸素及びフッ素を有することが好ましい。さらに電解液の一部にＬｉＢＯＢ、及び／またはＳＵＮ（スベロニトリル）を用いた場合などは良質な被膜を得られやすい。そのため、ホウ素、窒素、硫黄及びフッ素から選ばれた一または二以上を有する被覆部は良質な被膜である場合があり好ましい。

［０２４４］

また正極活物質１００は凹部、クラック、窪み、断面Ｖ字形などを有する場合がある。これらは欠陥の一つであり、充放電を繰り返すとこれらから遷移金属Ｍの溶出、結晶構造の崩れ、本体の割れ、酸素の脱離などが生じる恐れがある。しかしこれらを埋め込むように図２Ａ２に示すようなクラック１０２が存在すると、遷移金属Ｍの溶出などを抑制することができる。そのため信頼性及びサイクル特性の優れた正極活物質１００とすることができる。

［０２４５］

また正極活物質１００は添加元素Ａが偏在する領域として図２Ａ２に示すように凸部１０３を有していてもよい。

［０２４６］

上述したように正極活物質１００が有する添加元素Ａは、過剰であるとリチウムイオンの挿入及び脱離に悪影響が出る恐れがある。またリチウムイオン電池としたときに内部抵抗の上昇、放電容量の低下等を招く恐れもある。一方、不足であると表層部１００ａ全体に分布せず、結晶構造の劣化を抑制する効果が不十分になる恐れがある。このように添加元素Ａは正極活物質１００において適切な濃度である必要があるが、その調整は容易ではない。

［０２４７］

そのため正極活物質１００が、添加元素Ａが偏在する領域を有していると、過剰な添加元素Ａの一部が正極活物質１００の内部１００ｂから除かれ、内部１００ｂにおいて適切な添加元素Ａ濃度とすることができる。これによりリチウムイオン電池としたときの内部抵抗の上昇、放電容量の低下等を抑制することができる。リチウムイオン電池の内部抵抗の上昇を抑制できることは、特に大電流での充放電、例えば活物質重量当たりの電流値４００ｍＡ／ｇ以上での充放電において極めて好ましい特性である。

［０２４８］

また添加元素Ａが偏在している領域を有する正極活物質１００では、作製工程においてある程度過剰に添加元素Ａを混合することが許容される。そのため生産におけるマージンが広くなり好ましい。

［０２４９］

また正極活物質は、４．５Ｖ以上で充電するような条件、または高温、例えば４５℃以上の環境で充放電することにより、表面から内部に向かって深くまで進む進行性の欠陥が生じる場合がある。

正極活物質において欠陥が進行して穴を形成する現象を孔食（Ｐｉｔｔｉｎｇ　Ｃｏｒｒｏｓｉｏｎ）とも呼ぶことができ、この現象で発生した穴を本明細書ではピットとも呼ぶ。

［０２５０］

図１０にピットを有する正極活物質５１の断面模式図を示す。陽イオンの配列と平行な結晶面５５を併せて示した。図１０は断面図であるためピット５４及びピット５８を穴として示しているが、これらの開口形状は円ではなく奥行きがあり溝のような形状を有する。またピット５４及びピット５８に示すように、凹部５２と異なりリチウムイオンの配列と平行に生じやすい。

［０２５１］

また正極活物質５１のうち添加元素Ａの存在する表層部を５３及び５６で示す。ピットが生じた表層部は添加元素Ａが５３及び５６よりも少なく、バリア膜の機能が減じていると予想される。またピットができる近傍では正極活物質５１の結晶構造が崩れ、層状岩塩型とは異なった結晶構造になると考えられる。結晶構造が崩れるとキャリアイオンであるリチウムイオンの拡散及び放出を阻害するため、ピットはサイクル特性劣化の要因と考えられる。

［０２５２］

ピットの発生源は点欠陥の可能性がある。正極活物質が有する点欠陥が充放電を繰り返すことで変化し、周囲の電解質等によって化学的または電気化学的に侵食されるか、若しくは材質が劣化して生じると考えられる。この劣化は、正極活物質の表面で均一に発生するのではなく、局部的に集中して生じる。

［０２５３］

また、図１０のクラック５７に示すように、充放電による正極活物質の膨張及び収縮によりクラック（割れ目とも呼ぶ）などの欠陥が発生する場合もある。本明細書において、クラックとピットは異なる。クラックは正極活物質のプレスにより生じることもあるため、作製直後にクラックは存在してもピットは存在しない。ピットは、例えば４．５Ｖ以上の高電圧条件または高温（４５℃以上）下で充放電することにより、遷移金属M及び酸素が何層分か抜けた穴とも言え、遷移金属Mが溶出した箇所ともいえる。クラックは例えば物理的な圧力が加えられることで生じる新たな面、或いは結晶粒界１０１が起因となって生じた割れ目を指す。充放電による正極活物質の膨張及び収縮によりクラックが発生する場合もある。また、クラック及び／または正極活物質内部の空洞からピットが発生する場合もある。

［０２５４］

《正極活物質の作製方法１》

＜ステップＳ１１＞

図１１Ａ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Mの材料として、それぞれリチウム源（Ｌｉ源）及び遷移金属M源（M源）を準備する。

［０２５５］

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。

［０２５６］

遷移金属Mは、周期表に示す４族乃至１３族に記載された元素から選ぶことができ、例えば、マンガン、コバルト、及びニッケルから選ばれた一又は二以上を用いる。遷移金属Mとして、コバルト

のみを用いる場合、ニッケルのみを用いる場合、コバルトとマンガンの２種を用いる場合、コバルトとニッケルの２種を用いる場合、または、コバルト、マンガン、ニッケルの３種を用いる場合がある。コバルトのみを用いる場合、得られる正極活物質はコバルト酸リチウム（ＬＣＯ）を有し、コバルト、マンガン、及びニッケルの３種を用いる場合、得られる正極活物質はニッケルーコバルトーマンガン酸リチウム（ＮＣＭ）を有する。

［０２５７］

遷移金属M源としては、上記遷移金属Mを有する化合物を用いると好ましく、例えば上記遷移金属Mとして例示した金属の酸化物、又は例示した金属の水酸化物等を用いることができる。コバルト源であれば、酸化コバルト、水酸化コバルト等を用いることができる。マンガン源であれば、酸化マンガン、水酸化マンガン等を用いることができる。ニッケル源であれば、酸化ニッケル、水酸化ニッケル等を用いることができる。遷移金属Mではないがアルミニウム源を用いてもよい。アルミニウム源であれば、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。

［０２５８］

遷移金属M源は純度が高いと好ましく、例えば純度が３Ｎ（９９．９％）以上、好ましくは４Ｎ（９９．９９％）以上、より好ましくは４Ｎ５（９９．９９５％）以上、さらに好ましくは５Ｎ（９９．９９９％）以上の材料を用いるとよい。高純度の材料を用いることで、正極活物質の不純物を制御することができる。その結果、リチウムイオン電池の容量が高まり、及び／またはリチウムイオン電池の信頼性が向上する。

［０２５９］

加えて、遷移金属M源の結晶性が高いと好ましく、例えば単結晶粒を有するとよい。遷移金属M源の結晶性の評価としては、ＴＥＭ像、ＳＴＥＭ像、ＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ像、ＡＢＦ－ＳＴＥＭ像等による評価、またはＸＲＤ、電子線回折、中性子線回折等の評価がある。なお、上記の結晶性の評価に関する手法は、遷移金属M源だけではなく、その他の結晶性の評価にも適用することができる。

［０２６０］

また、２以上の遷移金属源Mを用いる場合、当該２以上の遷移金属M源を層状岩塩型の結晶構造をとりうるような割合（混合比）で用意すると好ましい。

［０２６１］

＜ステップＳ１２＞

次に、図１１Ａに示すステップＳ１２として、リチウム源及び遷移金属M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、乾式また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－２－ピロリドン（ＮＭＰ）等を用いることができる。リチウムイオンと反応が起こりにくい、非プロトン性溶媒を用いることがより好ましい。本実施の形態では、純度が９９．５％以上の脱水アセトンを用いることとする。水分含有量を１０ｐｐｍ以下まで抑えた、純度が９９．５％以上の脱水アセトンにリチウム源及び遷移金属M源を混合して、粉砕及び混合を行うと好適である。上記のような純度の脱水アセトンを用いることで、混入しうる不純物を低減することができる。

［０２６２］

粉砕及び混合の手段にはボールミル、またはビーズミル等を用いることができる。ボールミルを用いる場合は、粉砕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、また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以下とするとよい。本実施の形態では、周速８３８ｍｍ／ｓ（回転数４００ｒｐｍ、ボールミルの直径４０ｍｍ）として実施する。

［０２６３］

＜ステップＳ１３＞

次に、図１１Ａ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。温度が低すぎると、リチウム源及び遷移金属M源の分解及び溶融が不十分となるおそれがある。一方温度が高すぎると、リチウム源からリチウムが蒸散すること、及び／または遷移金属M源として用いる金属が過剰に還元されること、などが原因となり欠陥が生じるおそれがある。当該欠陥としては、例えば遷移金属Mとしてコバルトを用いる場合、過剰に還元されるとコバルトが３価から２価へ変化し、酸素欠陥などを誘発されることがある。

［０２６４］

加熱時間は１時間以上１００時間以下とするとよく、２時間以上２０時間以下とすることがさらに好ましい。昇温レートは、加熱温度の到達温度によるが、８０℃／ｈ以上２５０℃／ｈ以下がよい。例えば１０００℃で１０時間加熱する場合、昇温レートは２００℃／ｈとするとよい。

［０２６５］

加熱は、乾燥空気等の水が少ない雰囲気で行うことが好ましく、例えば露点が－５０℃以下、より好ましくは露点が－８０℃以下の雰囲気がよい。本実施の形態においては、露点－９３℃の雰囲気にて、加熱を行うこととする。また材料中に混入しうる不純物を抑制するためには、加熱雰囲気におけるCH_4、ＣＯ、CO_2、及びH_2等の不純物濃度を、それぞれ５ｐｐｂ（ｐａｒｔｓ　ｐｅｒ　ｂｉｌｌｉｏｎ）以下にするとよい。

［０２６６］

加熱雰囲気として酸素を有する雰囲気が好ましい。例えば反応室に乾燥空気を導入し続ける方法がある。この場合、乾燥空気の流量は１０Ｌ／ｍｉｎとすることが好ましい。酸素を反応室へ導入し続け、酸素が反応室内を流れている方法をフローと呼ぶ。

［０２６７］

加熱雰囲気を、酸素を有する雰囲気とする場合、フローさせないやり方でもよい。例えば反応室を減圧してから酸素を充填し（パージし、といってもよい）、以降、雰囲気が反応室から出ないように、または外部から入らないようにする方法でもよい。例えば反応室を－９７０ｈＰａまで減圧してから、５０ｈＰａまで酸素を充填すればよい。

［０２６８］

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い。ただし、必ずしも室温までの冷却は要せず、次のステップが許容する温度まで冷却されればよい。

［０２６９］

本工程の加熱は、ロータリーキルン又はローラーハースキルンによる加熱を行ってもよい。ロータ

リーキルンによる加熱は、連続式、バッチ式いずれの場合でも攪拌しながら加熱することができる。

［０２７０］

加熱の際に用いる、さやは酸化アルミニウム製が好ましい。酸化アルミニウム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さやを用いる。さやには蓋を配置して加熱すると好ましい。材料の揮発を防ぐことができる。さやに変えてるつぼを用いてもよく、さや及びるつぼは単に容器と呼んでもよい。るつぼに蓋を配置する又は容器に蓋を配置することで材料の蒸散を抑制できる。

［０２７１］

加熱が終わったあと、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。酸化アルミニウムの乳鉢は不純物を放出しにくい材質である。具体的には、純度が９０％以上、好ましくは純度が９９％以上の酸化アルミニウムの乳鉢を用いる。なお、ステップＳ１３以外の後述の加熱の工程においても、ステップＳ１３と同等の加熱条件を適用できる。

［０２７２］

＜ステップＳ１４＞

以上の工程により、図１１Ａに示すステップＳ１４で遷移金属Ｍを有する複合酸化物を得ることができる。複合酸化物は、$LiMO_2$で表されるリチウム複合酸化物であればよく、その組成は厳密にＬｉ：Ｍ：Ｏ＝１：１：２に限定されるものではない。遷移金属Ｍとしてコバルトを用いた場合、リチウム及びコバルトを有する複合酸化物と称し、$LiCoO_2$で表される。組成については厳密にＬｉ：Ｃｏ：Ｏ＝１：１：２に限定されるものではない。$LiCoO_2$は層状岩塩型の結晶構造を有するとよい。

［０２７３］

ステップＳ１１乃至ステップＳ１４のように固相法でリチウム複合酸化物を作製する例を示したが、共沈法でリチウム複合酸化物を作製してもよい。また水熱法でリチウム複合酸化物を作製してもよい。

［０２７４］

＜ステップＳ１５＞

次に、図１１Ａに示すステップＳ１５として、上記リチウム複合酸化物を加熱する。リチウム複合酸化物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。初期加熱を経ると、リチウム複合酸化物の強度を高くすることができる。強度が高いとは、リチウム複合酸化物の硬度が高いことが含まれる。すなわち方法によりリチウム複合酸化物をハードニングすることも可能である。初期加熱の効果であるハードニングにより、リチウム複合酸化物に生じていたクラック又は結晶欠陥等を修復することができる。初期加熱を経た正極活物質を、本明細書等ではハードニングされた正極活物質と呼ぶことがある。例えばリチウム複合酸化物の平均圧壊強度が７００ＭＰａ以上、好ましくは６５０ＭＰａ以上を満たすことはハードニングされたリチウム複合酸化物であるといえる。

［０２７５］

また初期加熱を経ると、リチウム複合酸化物の表面がなめらかになる。表面がなめらかとは、凹凸が少なく、リチウム複合酸化物が全体的に丸みを帯び、さらに角部が丸みを帯びる様子をいう。さ

らに、表面へ付着した異物が少ない状態をなめらかと呼ぶ。異物は凹凸の要因となると考えられ、表面へ付着しない方が好ましい。

［０２７６］

初期加熱は、リチウム複合酸化物として完成した状態の後に加熱するというものであり、本発明者らは表面をなめらかにすることを目的として初期加熱を行うことで充放電後の劣化を低減できることを見出した。表面をなめらかにするための初期加熱においては、リチウム源を用意しなくてよい。

［０２７７］

または、表面をなめらかにするための初期加熱においては、添加元素源を用意しなくてよい。

［０２７８］

または、表面をなめらかにするための初期加熱においては、フラックス剤を用意しなくてよい。

［０２７９］

初期加熱は、以下に示すステップＳ２０の前に加熱するものであり、予備加熱又は前処理と呼ぶことがある。

［０２８０］

ステップＳ１１等で準備したリチウム源及び／または遷移金属M源には、不純物が混入していることがある。ステップＳ１４で完成したリチウム複合酸化物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。

［０２８１］

本工程の加熱条件は上記リチウム複合酸化物の表面がなめらかになるものであればよい。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。当該加熱条件について補足すると、本工程の加熱温度は、リチウム複合酸化物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よい。また本工程の加熱時間は、リチウム複合酸化物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よい。例えば７００℃以上１０００℃以下の温度で、２時間以上の加熱を行うとよい。

［０２８２］

上記リチウム複合酸化物は、ステップＳ１３の加熱によって、リチウム複合酸化物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、リチウム複合酸化物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リチウム複合酸化物の歪みが緩和される。そのためステップＳ１５を経るとリチウム複合酸化物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を経るとリチウム複合酸化物に生じた収縮差が緩和され、リチウム複合酸化物の表面がなめらかになると考えられる。

［０２８３］

また収縮差は上記リチウム複合酸化物にミクロなずれ、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よい。本工程を経ると、上記リチウム複合酸化物のずれを均一化させることが可能である。ずれが均一化されると、リチウム複合酸化物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

を経るとリチウム複合酸化物に生じた結晶等のずれが緩和され、リチウム複合酸化物の表面がなめらかになると考えられる。

［０２８４］

表面がなめらかなリチウム複合酸化物を正極活物質として用いると、リチウムイオン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。

［０２８５］

リチウム複合酸化物の表面がなめらかな状態は、リチウム複合酸化物の一断面において、表面の凹凸情報を測定データより数値化したとき、１０ｎｍ以下の表面粗さを有するということができる。一断面の観察には、例えば断面ＳＴＥＭ像を用いればよい。

［０２８６］

なお、ステップＳ１４としてあらかじめ合成されたリチウム複合酸化物を用いてもよい。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リチウム複合酸化物に対してステップＳ１５を実施することで、表面がなめらかなリチウム複合酸化物を得ることができる。

［０２８７］

初期加熱によりリチウム複合酸化物のリチウムが減少する場合が考えらえる。減少したリチウムのおかげで、次のステップＳ２０等で説明する添加元素がリチウム複合酸化物に入りやすくなる可能性がある。

［０２８８］

＜ステップＳ２０＞

層状岩塩型の結晶構造をとりうる範囲で、表面がなめらかなリチウム複合酸化物に添加元素Ａを加えてもよい。表面がなめらかなリチウム複合酸化物に添加元素Ａを加えると、添加元素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を添加する順が好ましい。添加元素を添加するステップについて、図１１Ｂ、及び図１１Ｃを用いて説明する。

［０２８９］

＜ステップＳ２１＞

図１１Ｂに示すステップＳ２１では、リチウム複合酸化物に添加する添加元素源を用意する。添加元素源と合わせて、リチウム源を準備してもよい。

［０２９０］

添加元素としては、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、及びヒ素の中から選ばれる一または複数を用いることができる。また、添加元素としては、臭素、及びベリリウムから選ばれる一または複数を用いることができる。ただし、臭素、及びベリリウムについては、生物に対し毒性を有する元素であるため、先に述べた添加元素を用いる方が好適である。

［０２９１］

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。

［０２９２］

添加元素にフッ素を選んだとき、添加元素源はフッ素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。なかでも、フッ化リチウムは融点が８４８℃と比較的低く、後述する加熱工程で溶融しやすいため好ましい。

［０２９３］

フッ化マグネシウムはフッ素源としてもマグネシウム源としても用いることができる。またフッ化リチウムはリチウム源としても用いることができる。ステップＳ２１に用いられるその他のリチウム源は炭酸リチウムがある。

［０２９４］

またフッ素源は気体でもよく、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）等を用い、後述する加熱工程において雰囲気中に混合させてもよい。また上述したフッ素源を複数用いてもよい。

［０２９５］

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（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、フッ化リチウムとフッ化マグネシウムのモル比は、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。なお本明細書等において近傍とは、その値の０．９倍より大きく１．１倍より小さい値とする。

［０２９６］

同時に、マグネシウムの添加量は、$LiCoO_2$を基準にして０．１原子％より高く３原子％以下が好ましく、０．５原子％以上２原子％以下がより好ましく、０．５原子％以上１原子％以下がさらに好ましい。マグネシウムの添加量が０．１原子％以下であると、初回の放電容量は高いものの充電深度が高くなるような充放電を繰り返すことで急激に放電容量が低下する。マグネシウムの添加量が０．１原子％より高く３原子％以下の場合は、充電深度が高くなるような充放電を繰り返しても初回放電特性及び充放電サイクル特性共に良好である。一方、マグネシウムの添加量が３原子％を超えると初回の放電容量、充放電サイクル特性ともに徐々に悪化する傾向がある。

［０２９７］

＜ステップＳ２２＞

次に、図１１Ｂ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。

［０２９８］

必要に応じてステップＳ２２の後に加熱工程を行ってもよい。加熱工程はステップ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。加熱時間は２時間以上が好ましく、加熱温度は８００℃以上１１００℃以下が好ましい。

［０２９９］

＜ステップＳ２３＞

次に、図１１Ｂ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。

［０３００］

上記混合物の粒径は、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。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。

［０３０１］

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、後の工程でリチウム複合酸化物と混合したときに、リチウム複合酸化物の粒子の表面に混合物を均一に付着させやすい。リチウム複合酸化物の粒子の表面に混合物が均一に付着していると、加熱後にリチウム複合酸化物の表層部に均一にフッ素及びマグネシウムを分布又は拡散させやすいため好ましい。フッ素及びマグネシウムが分布した領域を表層部と呼ぶこともできる。表層部にフッ素及びマグネシウムが含まれない領域があると、充電状態において後述するＯ３’型及びＯ３”型結晶構造になりにくいおそれがある。なおフッ素を用いて説明したが、フッ素は塩素でもよく、これらを含むものとしてハロゲンと読み替えることができる。

［０３０２］

＜ステップＳ２１＞

図１１Ｂとは異なる工程について図１１Ｃを用いて説明する。図１１Ｃに示すステップＳ２１では、リチウム複合酸化物に添加する添加元素源を４種用意する。すなわち図１１Ｃは図１１Ｂ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。

［０３０３］

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１１Ｂ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。

［０３０４］

＜ステップＳ２２及びステップＳ２３＞

図１１Ｃに示すステップＳ２２及びステップＳ２３は、図１１Ｂで説明したステップと同様である。

［０３０５］

＜ステップＳ３１＞

次に、図１１Ａに示すステップＳ３１では、リチウム複合酸化物と、添加元素源（Ａ源）とを混合する。リチウム複合酸化物中の遷移金属の原子数Ｍと、Ａ源が有するマグネシウムの原子数Ｍｇとの比は、Ｍ：Ｍｇ＝１００：ｙ（０．１≦ｙ≦６）であることが好ましく、Ｍ：Ｍｇ＝１００：ｙ

（０．３≦ｙ≦３）であることがより好ましい。

［０３０６］

ステップＳ３１の混合は、リチウム複合酸化物の粒子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、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酸化ジルコニウムボールを用いることが好ましい。

［０３０７］

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。

［０３０８］

＜ステップＳ３２＞

次に、図１１Ａ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。

［０３０９］

なお、本実施の形態では、フッ素源としてフッ化リチウム、及びマグネシウム源としてフッ化マグネシウムを、初期加熱を経たリチウム複合酸化物にあとから添加する方法について説明している。しかしながら、本発明は上記方法に限定されない。ステップＳ１１の段階、つまりリチウム複合酸化物の出発材料の段階でマグネシウム源及びフッ素源等をリチウム源及び遷移金属Ｍ源へ添加することができる。その後ステップＳ１３で加熱してマグネシウム及びフッ素が添加された$LiMO_2$を得ることができる。この場合は、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の工程を分ける必要がない。簡便で生産性が高い方法であるといえる。

［０３１０］

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を用いてもよい。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Ｓ３２、及びステップＳ２０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。

［０３１１］

または、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Ｓ２０に従いさら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。

［０３１２］

＜ステップＳ３３＞

次に、図１１Ａに示すステップＳ３３では、混合物９０３を加熱する。加熱を経ると、混合物９０３の強度を高くすることができる。強度が高いとは、リチウム複合酸化物の硬度が高いことが含まれ、例えばステップＳ３３を経たリチウム複合酸化物の平均圧壊強度が７００ＭＰａ以上、好ましくは６５０ＭＰａ以上を満たすとよい。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。加熱時間は２時間以上が好ましい。

［０３１３］

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、リチウム複合酸化物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、$LiMO_2$と添加元素源との有する元素の相互拡散が起きる温度であればよく、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、５００℃以上であればよい。

［０３１４］

勿論、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。

［０３１５］

また、$LiCoO_2$：ＬｉＦ：MgF_2＝１００：０．３３：１（モル比）となるように混合して得られた混合物９０３は、示差走査熱量測定（ＤＳＣ測定）において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。

［０３１６］

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。

［０３１７］

加熱温度の上限は$LiMO_2$の分解温度（$LiCoO_2$の分解温度は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$LiMO_2$の分解が懸念される。そのため、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。

［０３１８］

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、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１１００℃以下、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よりも高いとよい。

［０３１９］

さらに混合物９０３を加熱する際、フッ素源等に起因するフッ素またはフッ化物の分圧を適切な範囲に制御することが好ましい。

［０３２０］

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リチウム複合酸化物の分解温度未満、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を分布させ、良好な特性の正極活物質を作製できる。

［０３２１］

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、$LiMO_2$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。

［０３２２］

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。

［０３２３］

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（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（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。

［０３２４］

また、添加元素（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。そのため本工程でステップＳ１５の加熱を経た、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なるためには、粒子同士が固着しない方がよい。

［０３２５］

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。

［０３２６］

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。

［０３２７］

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の$LiMO_2$の粒子の大きさ、及び組成等の条件により変化する。粒子が小さい場合は、粒子が大きい場合よりも低い温度または短い時間がより好ましい場合がある。

［０３２８］

図１１ＡのステップＳ１４のリチウム複合酸化物のメディアン径（Ｄ５０）が１２μｍ程度の場合、加熱温度は、例えば６００℃以上９５０℃以下が好ましい。加熱時間は例えば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。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。

［０３２９］

一方、ステップＳ１４のリチウム複合酸化物のメディアン径（Ｄ５０）が５μｍ程度の場合、加熱温度は例えば６００℃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、２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。

［０３３０］

＜ステップＳ３４＞

次に、図１１Ａに示すステップＳ３４では、加熱した材料を回収して、正極活物質１００を得る。回収後は必要に応じて解砕してもよい。またこのとき、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、本発明の一形態の正極活物質１００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。

［０３３１］

《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とは異なる方法について説明する。

［０３３２］

図１２において、図１１Ａと同様にステップＳ１１乃至Ｓ１５までを行い、表面がなめらかなリチウム複合酸化物を準備する。

［０３３３］

＜ステップＳ２０ａ＞

層状岩塩型の結晶構造をとりうる範囲で、リチウム複合酸化物に添加元素Ｘを加えてもよいことは上述した通りであるが、本作製方法２では添加元素を２回以上に分けて添加するステップについて、図１３も参照しながら説明する。

［０３３４］

＜ステップＳ２１＞

図１３Ａに示すステップＳ２１では、第１の添加元素源を準備する。第１の添加元素源としては、図１１Ｂに示すステップＳ２１で説明した添加元素Ｘの中から選択して用いることができる。例えば、添加元素Ｘ１としては、マグネシウム、フッ素、及びカルシウムの中から選ばれるいずれか一または複数を好適に用いることができる。図１３Ａでは添加元素Ｘ１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。

［０３３５］

図１３Ａに示すステップＳ２１乃至ステップＳ２３については、図１１Ｂ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で添加元素源（Ｘ１源）を得ることができる。

［０３３６］

また、図１２に示すステップＳ３１乃至Ｓ３３については、図１１Ａに示すステップＳ３１乃至Ｓ３３と同様の工程にて行うことができる。

［０３３７］

＜ステップＳ３４ａ＞

次に、ステップＳ３３で加熱した材料を回収し、添加元素Ｘ１を有するリチウム複合酸化物を作製する。ステップＳ１４のリチウム複合酸化物と区別するため第２のリチウム複合酸化物とも呼ぶ。

［０３３８］

＜ステップＳ４０＞

図１２に示すステップＳ４０では、第２の添加元素源を添加する。図１３Ｂ及び図１３Ｃも参照しながら説明する。

［０３３９］

＜ステップＳ４１＞

図１３Ｂ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１１Ｂに示すステップＳ２１で説明した添加元素Ｘの中から選択して用いることができる。例えば、添加元素Ｘ２としては、ニッケル、チタン、ホウ素、ジルコニウム、及びアルミニウムの中から選ばれるいずれか一または複数を好適に用いることができる。図１３Ｂでは添加元素Ｘ２として、ニッケル、及びアルミニウムを用いる場合を例示する。

［０３４０］

図１３Ｂに示すステップＳ４１乃至ステップＳ４３については、図１１Ｂ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で添加元素源（Ｘ２源）を得ることができる。

［０３４１］

また、図１３Ｃには、図１３Ｂを用いて説明したステップの変形例を示す。図１３Ｃ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（Ｘ２源）を準備することとなる。図１３Ｃのステップは、ステップＳ４２ａにて添加元素を独立に粉砕していることが図１３Ｂと異なる。

［０３４２］

＜ステップＳ５１乃至ステップＳ５３＞

次に、図１２に示すステップＳ５１乃至ステップＳ５３は、図１１Ａ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より低い温度且つ短い時間でよい。加熱を経ると、混合物９０４の強度を高くすることができる。強度が高いとは、リチウム複合酸化物の硬度が高いことが含まれ、例えばリチウム複合酸化物の平均圧壊強度が７００ＭＰａ以上、好ましくは６５０ＭＰａ以上を満たすとよい。

［０３４３］

以上の工程により、ステップＳ５４では、本発明の一形態の正極活物質１００を作製することができる。本発明の一形態の正極活物質１００はハードニングされた正極活物質であるとよく、さらに表面がなめらかな正極活物質となるとよい。

［０３４４］

図１２及び図１３に示すように、作製方法２では、リチウム複合酸化物への添加元素を添加元素Ｘ１と、添加元素Ｘ２とに分けて導入する。分けて導入することにより、各添加元素の深さ方向の分布の状態を変えることができる。例えば、添加元素Ｘ１を内部に比べて表層部で高い濃度となるようにプロファイルし、添加元素Ｘ２を表層部に比べて内部で高い濃度となるようにプロファイルすることも可能である。

［０３４５］

本実施の形態で示した初期加熱を経ると表面がなめらかな正極活物質を得ることができる。

［０３４６］

本実施の形態で示した初期加熱は、リチウム複合酸化物に対して実施する。よって初期加熱は、リチウム複合酸化物を得るための加熱温度よりも低く、かつリチウム複合酸化物を得るための加熱時間よりも短い条件が好ましい。リチウム複合酸化物に添加元素を添加する場合は、初期加熱後に添

加工程を実施すると好ましい。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は維持されるため好ましい。リチウム複合酸化物は遷移金属としてコバルトを有する場合、コバルトを有するリチウム複合酸化物と読み替えることができる。

［０３４７］

本発明の一態様の正極活物質１００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放電容量の低下を抑制することができる。

［０３４８］

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。

［０３４９］

（実施の形態２）

本実施の形態では、本発明の一態様のリチウムイオン電池に用いることのできる正極活物質について説明する。実施の形態１でも述べたが、正極活物質の表層部に層状岩塩型の結晶構造に加えて岩塩型の結晶構造が一部存在していることが好ましい。表層部には表面が含まれるため、正極活物質の表面に層状岩塩型の結晶構造に加えて岩塩型の結晶構造が一部確認できるということもできる。岩塩型の結晶構造は、層状岩塩型の結晶構造よりも硬度が高いと言われている。そのため岩塩型の結晶構造を、少なくとも表面又は表層部の一部に位置させることで正極活物質の強度が高まり、リチウムイオン電池のサイクル特性を向上させることができる。このような正極活物質は具体的には、放電状態で平均圧壊強度が７００ＭＰａ以上、好ましくは６５０ＭＰａ以上を満たすと好ましい。

［０３５０］

またリチウムイオン電池の正極はリチウムイオンの挿入脱離により体積膨張が生じうるため、体積膨張に追従することも必要である。層状岩塩型の結晶構造はｃ軸方向に沿って結晶構造の伸縮が可能なため、正極活物質には層状岩塩型の結晶構造も必要になる。さらに岩塩型の結晶構造にリチウムイオンが拡散する経路が存在しないと考えられるため、表層部は岩塩型の結晶構造よりも層状岩塩型の結晶構造が多い方が好ましい。なお、岩塩型の結晶構造は充放電を繰り返すと生成されることがあるため、充放電を繰り返したリチウムイオン電池から取り出した正極活物質１００で岩塩型の結晶構造が確認されることがある。

［０３５１］

次に、図１Ａ及び図１Ｂを用いて正極活物質の概念について説明する。図１Ａは本発明の一態様のリチウムイオン電池に用いることのできる正極活物質１００の概念図である。正極活物質１００はリチウムイオン（Li^+）の挿入脱離に伴い価数変化が可能な遷移金属と、酸素とを有する化合物を用いればよく、遷移金属にはコバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）、マンガン（Ｍｎ）、及び鉄（Ｆｅ）等から選ばれた一または二以上を用いることができる。例えば遷移金属にＣｏを用いた化合物としてコバルト酸リチウム（ＬＣＯ）を、正極活物質１００に適用することができる。また例えば遷移金属にＮｉ、Ｃｏ及びＭｎを用いた化合物としてニッケルーコバルトーマンガン酸リチウム（ＮＣＭ）を、正極活物質１００に適用することができる。

［０３５２］

さらに本発明の一態様の正極活物質１００は、添加元素を有するとよい。添加元素にはマグネシウム（Ｍｇ）、フッ素（Ｆ）、ニッケル（Ｎｉ）、アルミニウム（Ａｌ）、チタン（Ｔｉ）、ジルコ

ニウム（Ｚｒ）、バナジウム（Ｖ）、鉄（Ｆｅ）、マンガン（Ｍｎ）、クロム（Ｃｒ）、ニオブ（Ｎｂ）、ヒ素（Ａｓ）、亜鉛（Ｚｎ）、ケイ素（Ｓｉ）、硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）、ホウ素（Ｂ）、臭素（Ｂｒ）、及びベリリウム（Ｂｅ）等から選ばれた一または二以上を用いることが好ましい。添加元素は正極活物質１００の結晶構造をより安定化させる機能を有する。さらに添加元素により、高電圧で充電した状態の正極活物質１００の結晶構造を安定にさせることができる。

［０３５３］

選ばれた添加元素に従って正極活物質１００に用いられる化合物を、Ｍｇを含むＬＣＯ、Ｍｇ及びＦを含むＬＣＯ、Ｍｇ、Ｆ及びＴｉを含むＬＣＯ、Ｍｇ、Ｆ及びＡｌを含むＬＣＯ、Ｍｇ、Ｆ及びＮｉを含むＬＣＯ、Ｍｇ、Ｆ、Ｎｉ及びＡｌを含むＬＣＯ、Ｍｇを含むＮＣＭ、Ｍｇ及びＦを含むＮＣＭ、Ｍｇ、Ｆ及びＴｉを含むＮＣＭ、Ｍｇ、Ｆ及びＡｌを含むＮＣＭ、Ｍｇ、Ｆ及びＮｉを含むＮＣＭ、Ｍｇ、Ｆ、Ｎｉ及びＡｌを含むＮＣＭ等と呼ぶことができる。上述したような添加元素を有するコバルト酸リチウムの平均圧壊強度が７００ＭＰａ以上、好ましくは６５０ＭＰａ以上であるとより好ましい。

［０３５４］

図１Ａでは、正極活物質１００としてＭｇを含むＬＣＯを例示する。図１Ｂには、図１Ａの破線で囲まれた表面の一部を拡大した概念図を示す。図１Ｂに示すように、Ｍｇを有する場合、Ｍｇは少なくとも正極活物質１００の表面に位置すると好ましい。Ｍｇを含むＬＣＯは、空間群Ｒ－３ｍに帰属する層状岩塩型の結晶構造を有し、当該結晶構造は充電状態のときに有することで結晶構造を安定にすることができる。

［０３５５］

Ｍｇを含むＬＣＯは層状岩塩型の結晶構造を有し、Li^+はCoO_2層間を二次元的に拡散することができる。この状況を正極活物質１００がLi^+が二次元的拡散することのできる経路を有すると記し、さらに図１Ａに示すように上記経路の入り口があると記す。上記経路の入り口を窓又は窓枠と呼ぶことがあり、窓及び窓枠をイメージすることでLi^+が挿入脱離する入り口の概念が分かりやすくなることがある。図１Ａでは正極活物質１００が窓を有し、当該窓に向かう矢印を添えてLi^+が挿入脱離することが可能であることを示す。

［０３５６］

さらに図１Ｂにおいて窓にはＭｇが位置するように示したが、これはＭｇが窓を支える、柱のような機能を奏するためである。別言すると、窓を支えるために、Ｍｇは少なくとも正極活物質１００の表面、つまり表層部に位置することが好ましいと考えらえる。さらにLi^+が挿入脱離することのできる経路そのものが、Ｍｇにより支えられてもよい。そのため、Ｍｇは表層部に加えて内部にも位置していてもよい。このような条件を満たす正極活物質は、代表的には表層部のマグネシウム濃度が内部のマグネシウム濃度よりも高くなる。

［０３５７］

Li^+が挿入脱離することのできる経路、及び当該経路の窓は、正極活物質１００で偏ることなく適切に分布している方がリチウムイオン電池にとって好適である。そのため経路及び／又は窓を支える機能を奏するＭｇはＬＣＯに偏析することなく、好ましくはＬＣＯ表層部に適切に分布しているとよい。これらを踏まえると、Ｍｇは表層部において特定の領域に偏析せずに、表層部全体に分布していることがより好ましい。

［０３５８］

しかしながら、ＬＣＯの（００１）面は比較的安定であり、Li^+の主な拡散経路が露出しないとも考えられる。そのため、上述した経路の入り口である窓は、ＬＣＯの（００１）面以外の面を有する表層部に偏在していることは好ましい。よって上述した経路の窓はベーサル面よりもエッジ面に多く存在し、当該窓を支えるべきＭｇの濃度もベーサル面よりもエッジ面の方が高い方がより好ましい。Ｍｇの濃度がベーサル面よりもエッジ面の方が高いとき、Ｍｇがエッジ面に偏在すると呼ぶこともできる。このようにＭｇは表層部の全体に分布することなく、エッジ面に偏在してもよい。

［０３５９］

CoO_2層におけるコバルトは、放電状態であれば、CoO_2層間のリチウムサイトにLi^+が位置するため３価で化学的に安定であるが、充電状態のように、当該Li^+が脱離すると４価となる。このように充放電に従ってコバルトの価数が変化すると、コバルトと結合していた酸素が脱離しやすくなると考えられる。層状岩塩型の結晶構造を有するCoO_2から酸素が脱離することで、岩塩型の結晶構造を有する酸化コバルト（ＣｏＯと表せ、コバルトは２価で化学的に安定と考えられる）となってしまうと考えられる。岩塩型の結晶構造であるＣｏＯには上述した窓が存在せずに、Li^+を通さない。この様子を図１Ａでは矢印にバツ印を重ねることで、ＣｏＯはLi^+を通さないという概念を示す。すなわち岩塩型の結晶構造のＣｏＯが生成されると窓が確認されない、層状岩塩型の結晶構造で確認された窓は消失すると考えられる。そのため、表層部では層状岩塩型の結晶構造を維持し、Ｍｇが窓を支えた構造とすることが好ましい。

［０３６０］

さらに図１Ｂでは表面に４つの窓が位置する概念を示し、４つの窓内にはそれぞれＭｇを示す。またＭｇは、層状岩塩型の結晶構造においてリチウムサイトに存在したマグネシウムイオンを含むものである。そのため、窓には充放電に寄与するＬｉも示し、CoO_2層に対応した位置にはＣｏも示す。なお窓の大きさは特に限定されないが、少なくともキャリアイオンであるリチウムイオンが通過できる大きさとする。

［０３６１］

ここで表層部に位置するＭｇの効果について説明する。実施例としても後述するが、Ｍｇに最も近い酸素（第１近接の酸素と呼ぶ）は脱離しにくく、第１近接の酸素に最も近く、Ｍｇと結合していない酸素（第２近接の酸素と呼ぶ）も脱離しにくいことが計算により求められる。第２近接酸素の脱離しにくさは、第１近接酸素の脱離しにくさより劣るが、Ｍｇによる酸素の脱離を抑制する効果は、第１近接の酸素だけでなく、第２近接の酸素の脱離までも抑制していると考えられる。酸素脱離が抑制されることは、Li^+が脱離したときにおいてもCoO_2層で酸素とＣｏとの結合が維持されることであり、ＣｏＯの生成を抑制する。すなわち、Ｍｇにより新たなＣｏＯが生成されることがなく、窓を支えることができると言える。Ｍｇの位置によるが、上記原理に従えばCoO_2層の層間を支えるということもできる。

［０３６２］

すなわちＭｇは酸素脱離を抑制する効果が期待されるため、エッジ面の方がベーサル面よりも酸素が脱離しやすいのであれば、エッジ面におけるマグネシウム濃度を、ベーサル面におけるマグネシウム濃度よりも高くすることでエッジ面の酸素脱離抑制効果を向上させることができる。

［０３６３］

このように本願発明の一態様である正極活物質１００は、表層部にＣｏＯがあるという点において、硬度が向上すると考えられ、ハードニングされたものであるといえる。ハードニングされた正極活

物質１００は劣化が抑制される。正極活物質１００をリチウムイオン電池に適用することで、表層部がＣｏＯだと充放電できないが、表層部にＭｇがあることで充放電を可能にするといえる。このように本発明の一態様である正極活物質１００は、Li^+の挿入脱離を可能にする窓をＭｇの周囲に位置させることができ、劣化が抑制されたリチウムイオン電池を得ることができる。

［０３６４］

本実施の形態で示した正極活物質１００は、Ｍｇを有するＬＣＯを例にして説明したが、Ｍｇを有する層状岩塩型の結晶構造を有する酸化物、例えばＭｇを有するＮＣＭにおいても、Ｍｇの効果を享受することができる。またＭｇに加えて上述した添加元素、例えばニッケル、及び／又はアルミニウムを有する場合においても、Ｍｇにより酸素脱離しにくいという効果を発現でき、Ｍｇの近傍は岩塩構造でなく層状岩塩構造になりやすいと考えられる。

［０３６５］

また添加元素としてＭｇに加えてフッ素を用いた場合、Ｍｇに近傍の酸素がフッ素に置換することも考えられる。酸素の一部がフッ素に置換されていると、リチウムイオン脱離エネルギーが小さくなり、フッ素近傍のLi^+の脱離及び挿入がスムースに起きやすいと言える。このような効果を奏するフッ素は表層部に位置するとよい。そのため正極活物質１００をリチウムイオン電池に適用したときに充放電特性、電流特性等を向上させることができる。

［０３６６］

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。

［０３６７］

（実施の形態３）

本実施の形態では、図１４乃至図１７を用いて本発明の一態様のリチウムイオン電池の例について説明する。

［０３６８］

＜リチウムイオン電池の構成例１＞

以下に、正極、負極及び電解液が、外装体に包まれているリチウムイオン電池を例にとって説明する。

［０３６９］

〔正極〕

正極は、正極活物質層及び正極集電体を有する。正極活物質層は正極活物質を有し、導電材（導電助剤といってもよい）及びバインダを有していてもよい。正極活物質には、先の実施の形態で説明した作製方法を用いて作製した正極活物質を用いる。また先の実施の形態で説明した正極活物質と、他の正極活物質を混合して用いてもよい。

［０３７０］

他の正極活物質としては例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、$LiFePO_4$、$LiFeO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$、V_2O_5、Cr_2O_5、MnO_2等の化合物が挙げられる。

［０３７１］

また、他の正極活物質として$LiMn_2O_4$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$LiNi_{1-x}M_xO_2$（$0<x<1$）（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、リチウムイオン電池

の特性を向上させることができる。

［０３７２］

また、他の正極活物質として、組成式$Li_aMn_bM_cO_d$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$0.26\leqq(b+c)/d<0.5$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、ＩＣＰ－ＭＳ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。

［０３７３］

以下に一例として、活物質層２００に導電材としてグラフェンまたはグラフェン化合物を用いる場合の断面構成例を説明する。

［０３７４］

図１４Ａに、活物質層２００の縦断面図を示す。活物質層２００は、粒状の正極活物質１００と、導電材としてのグラフェンまたはグラフェン化合物２０１と、バインダ（図示せず）と、を含む。

［０３７５］

本明細書等においてグラフェン化合物２０１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、グラフェン量子ドット等を含む。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。該炭素６員環で形成された二次元的構造は炭素シートといってもよい。グラフェン化合物は官能基を有してもよい。またグラフェン化合物は屈曲した形状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。

［０３７６］

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。

［０３７７］

本明細書等において還元された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、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。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。

［０３７８］

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、グラフェン化合物はシート状の形状を有する。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。グラフェン化合物は活物質の８０％以上の面積を覆っているとよい。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、例えば、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。

［０３７９］

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と好ましい。

［０３８０］

上述のような性質を有するため、急速充電及び急速放電が要求されるリチウムイオン電池には、グラフェン化合物を導電材として用いることが特に有効である。例えば２輪または４輪の車両用リチウムイオン電池、ドローン用リチウムイオン電池などは急速充電及び急速放電が要求される場合がある。またモバイル電子機器などでは急速充電特性が要求される場合がある。急速充電及び急速放電は、高レートの充電及び高レートの放電といってもよい。例えば１Ｃ、２Ｃ、または５Ｃ以上の充電及び放電をいうこととする。

［０３８１］

活物質層２００の縦断面においては、図１４Ｂに示すように、活物質層２００の内部において概略均一にシート状のグラフェンまたはグラフェン化合物２０１が分散する。図１４Ｂにおいてはグラフェンまたはグラフェン化合物２０１を模式的に太線で表しているが、実際には炭素分子の単層又は多層の厚みを有する薄膜である。複数のグラフェンまたはグラフェン化合物２０１は、複数の粒状の正極活物質１００を一部覆うように、あるいは複数の粒状の正極活物質１００の表面上に張り付くように形成されているため、互いに面接触している。

［０３８２］

ここで、複数のグラフェンまたは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、リチウムイオン電池の放電容量を増加させることができる。

［０３８３］

ここで、グラフェンまたはグラフェン化合物２０１として酸化グラフェンを用い、活物質と混合して活物質層２００となる層を形成後、還元することが好ましい。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。グラフェンまたはグラフェン化合物２０１の形成に、極性溶媒中での分散性が極めて高い酸化グラフェンを用いることにより、グラフェンまたはグラフェン化合物２０１を活物質層２００の内部において概略均一に分散させることができる。均一に分散した酸化グラフェンを含有する分散媒から溶媒を揮発除去し、酸化グラフェンを還元するため、活物質層２００に残留するグラフェンまたはグラフェン化合物２０１は部分的に重なり合い、互いに面接触する程度に分散していることで三次元的な導電パスを形成することができる。なお、酸化グラフェンの還元は、例えば熱処理により行ってもよいし、還元剤を用いて行ってもよい。

［０３８４］

従って、活物質と点接触するアセチレンブラック等の粒状の導電材と異なり、グラフェンまたはグラフェン化合物２０１は接触抵抗の低い面接触を可能とするものであるから、通常の導電材よりも少量で粒状の正極活物質１００とグラフェンまたはグラフェン化合物２０１との電気伝導性を向上させることができる。よって、正極活物質１００の活物質層２００における比率を増加させることができる。これにより、リチウムイオン電池の放電容量を増加させることができる。

［０３８５］

また、予め、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し、さらに活物質同士間をグラフェン化合物で導電パスを形成することもできる。

［０３８６］

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材料を混合して活物質層２００に用いてもよい。例えばグラフェン化合物を形成する際の触媒として用いる粒子を、グラフェン化合物と共に混合してもよい。グラフェン化合物を形成する際の触媒としては例えば、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。該粒子はメディアン径（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。

［０３８７］

［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。

［０３８８］

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、澱粉などのうち一以上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。

［０３８９］

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。

［０３９０］

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。

［０３９１］

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／または弾性力に優れる反面、溶媒に混合した場合に粘度調整が難しい場合がある。このような場合には例えば、粘度調整効果の特に優れた材料と混合することが好ましい。粘度調整効果の特に優れた材料としては、例えば水溶性高分子を用いるとよい。また、粘度調整効果に特に優れた水溶性高分子としては、前述の多糖類、例えばカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース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、澱粉などを用いることができる。

［０３９２］

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及び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。

［０３９３］

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、また活物質及び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、例えば水酸基及び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。

［０３９４］

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。

［０３９５］

［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。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。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。正極集電体は、厚みが５μｍ以上３０μｍ以下のものを用いるとよい。

［０３９６］

〔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、導電材及びバインダを有していてもよい。

［０３９７］

［負極活物質］

負極活物質としては、例えば合金系材料及び／または炭素材料等を用いることができる。

［０３９８］

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

［０３９９］

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

［０４００］

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。

［０４０１］

黒鉛としては、人造黒鉛、天然黒鉛等が挙げられる。人造黒鉛としては例えば、メソカーボンマイクロビーズ（ＭＣＭＢ）、コークス系人造黒鉛、ピッチ系人造黒鉛等が挙げられる。ここで人造黒鉛として、球状の形状を有する球状黒鉛を用いることができる。例えば、ＭＣＭＢは球状の形状を有する場合があり、好ましい。また、ＭＣＭＢはその表面積を小さくすることが比較的容易であり、好ましい場合がある。天然黒鉛としては例えば、鱗片状黒鉛、球状化天然黒鉛等が挙げられる。

［０４０２］

黒鉛は、リチウムイオンが黒鉛に挿入されたとき（リチウム黒鉛層間化合物の生成時）にリチウム金属と同程度に低い電位を示す（０．０５Ｖ以上０．３Ｖ以下　ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）。これにより、リチウムイオン電池は高い作動電圧を示すことができる。さらに、黒鉛は、単位体積当たりの放電容量が比較的高い、体積膨張が比較的小さい、安価である、リチウム金属に比べて安全性が高い等の利点を有するため、好ましい。

［０４０３］

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$_4$Ｔｉ$_5$Ｏ$_{12}$）、リチウム黒鉛層間化合物（Ｌｉ$_x$Ｃ$_6$）、五酸化ニオブ（Ｎｂ$_2$Ｏ$_5$）、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。

［０４０４］

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$_3$Ｎ型構造をもつＬｉ$_{3-x}$Ｍ$_x$Ｎ（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（９００ｍＡｈ／ｇ、１８９０ｍＡｈ／ｃｍ^3）を示し好ましい。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$_2$Ｏ$_5$、Ｃｒ$_3$Ｏ$_8$等の材料と組み合わせることができ好ましい。

［０４０５］

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

［０４０６］

［負極集電体］

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

［０４０７］

〔電解液〕

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

［０４０８］

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、リチウムイオン電池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、リチウムイオン電池の破裂及び／または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。

［０４０９］

また、上記の溶媒に溶解させるリチウム塩としては、例えば$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiBF_4$、$LiAlCl_4$、ＬｉＳＣＮ、ＬｉＢｒ、ＬｉＩ、Li_2SO_4、$Li_2B_{10}Cl_{10}$、$Li_2B_{12}Cl_{12}$、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiC(C_2F_5SO_2)_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_4F_9SO_2)(CF_3SO_2)$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$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。

［０４１０］

また、電解液にビニレンカーボネート、プロパンスルトン（ＰＳ）、ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン（ＴＢＢ）、フルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）、リチウムビス（オキサレート）ボレート（ＬｉＢＯＢ）、またスクシノニトリル、アジポニトリル等のジニトリル化合物などの添加剤を添加してもよい。添加する材料の濃度は、例えば溶媒全体に対して０．１ｗｔ％以上５ｗｔ％以下とすればよい。ＶＣまたはＬｉＢＯＢは良好な被膜を形成しやすく、特に好ましい。

［０４１１］

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

［０４１２］

また、電解液の代わりに、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、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等を用いることができる。固体電解質を用いる場合には、セパレータ及び／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。

［０４１３］

〔セパレータ〕

またリチウムイオン電池は、セパレータを有することが好ましい。セパレータとしては、例えば、紙、不織布、ガラス繊維、セラミックス、或いはナイロン（ポリアミド）、ビニロン（ポリビニルアルコール系繊維）、ポリエステル、アクリル、ポリオレフィン、ポリウレタンを用いた合成繊維等で形成されたものを用いることができる。セパレータはエンベロープ状に加工し、正極または負極のいずれか一方を包むように配置することが好ましい。

［０４１４］

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。

［０４１５］

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、リチウムイオン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、リチウムイオン電池の安全性を向上させることができる。

［０４１６］

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。

［０４１７］

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リチウムイオン電池の安全性を保つことができるため、リチウムイオン電池の体積あたりの放電容量を大きくすることができる。

［０４１８］

〔外装体〕

リチウムイオン電池が有する外装体としては、例えばアルミニウムなどの金属材料及び／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。

［０４１９］

＜リチウムイオン電池の構成例２＞

以下に、リチウムイオン電池の構成の一例として、固体電解質層を用いたリチウムイオン電池の構成について説明する。

［０４２０］

図１５Ａに示すように、本発明の一態様のリチウムイオン電池４００は、正極４１０、固体電解質層４２０及び負極４３０を有する。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、先の実施の形態で説明した作製方法を用いて作製した正極活物質を用いる。また正極活物質層４１４は、導電材及びバインダを有していてもよい。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。

［０４２１］

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、導電材及びバインダを有していてもよい。なお、負極４３０にリチウム金属を用いる場合は、図１５Ｂ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にリチウム金属を用いると、リチウ

ムイオン電池４００のエネルギー密度を向上させることができ好ましい。

［０４２２］

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。

［０４２３］

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（$70Li_2S・30P_2S_5$、$30Li_2S・26B_2S_3・44LiI$、$63Li_2S・36SiS_2・1Li_3PO_4$、$57Li_2S・38SiS_2・5Li_4SiO_4$、$50Li_2S・50GeS_2$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。

［０４２４］

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（$Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$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。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及び／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。また、異なる固体電解質を混合して用いてもよい。

［０４２５］

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、本発明の一態様のリチウムイオン電池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。

［０４２６］

〔外装体とリチウムイオン電池の形状〕

本発明の一態様のリチウムイオン電池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。

［０４２７］

例えば図１６は、全固体電池の材料を評価するセルの一例である。図１６Ａ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。

［０４２８］

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１６Ｂである。

［０４２９］

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１６Ｃに示す。なお、図１６Ａ乃至図１６Ｃにおいて同じ箇所には同じ符号を用いる。

［０４３０］

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７５３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。

［０４３１］

また、本発明の一態様のリチウムイオン電池の外装体には、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及び／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。

［０４３２］

図１７Ａに、図１６と異なる外装体及び形状を有する本発明の一態様のリチウムイオン電池の斜視図を示す。図１７Ａのリチウムイオン電池は、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。

［０４３３］

図１７Ａ中の一点破線で切断した断面の一例を図１７Ｂ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／またはセラミックスを用いることができる。

［０４３４］

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。

［０４３５］

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。

［０４３６］

（実施の形態４）

本実施の形態では、先の実施の形態で説明した正極を有するリチウムイオン電池の形状の例について説明する。本実施の形態で説明するリチウムイオン電池に用いる材料は、先の実施の形態の記載を参照することができる。

［０４３７］

＜コイン型リチウムイオン電池＞

まずコイン型のリチウムイオン電池の一例について説明する。図１８Ａはコイン型（単層偏平型）のリチウムイオン電池の外観図であり、図１８Ｂは、その断面図である。コイン型のリチウムイオン電池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。なお、コイン型のリチウムイオン電池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ればよい。

［０４３８］

正極缶３０１、負極缶３０２には、電解液に対して耐食性のあるニッケル、アルミニウム、チタン等の金属、又はこれらの合金及び／または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／または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。

［０４３９］

これら負極３０７、正極３０４及びセパレータ３１０を電解質に含浸させ、図１８Ｂ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リチウムイオン電池３００を製造する。

［０４４０］

正極３０４に、先の実施の形態で説明した正極活物質を用いることで、放電容量が高くサイクル特性に優れたコイン型のリチウムイオン電池３００とすることができる。

［０４４１］

ここで図１８Ｃを用いてリチウムイオン電池の充電時の電流の流れを説明する。リチウムを用いたリチウムイオン電池を一つの閉回路とみなした時、リチウムイオンの動きと電流の流れは同じ向きになる。なお、リチウムを用いたリチウムイオン電池では、充電と放電でアノード（陽極）とカソード（陰極）が入れ替わり、酸化反応と還元反応とが入れ替わることになるため、反応電位が高い電極を正極と呼び、反応電位が低い電極を負極と呼ぶ。したがって、本明細書においては、充電中であっても、放電中であっても、逆パルス電流を流す場合であっても、充電電流を流す場合であっても、正極は「正極」または「＋極（プラス極）」と呼び、負極は「負極」または「－極（マイナス極）」と呼ぶこととする。酸化反応及び還元反応に関連したアノード（陽極）及びカソード（陰極）という用語を用いると、充電時と放電時とでは、逆になってしまい、混乱を招く可能性がある。したがって、アノード（陽極）及びカソード（陰極）という用語は、本明細書においては用いないこととする。仮にアノード（陽極）及びカソード（陰極）という用語を用いる場合には、充電時か放電時かを明記し、正極（プラス極）と負極（マイナス極）のどちらに対応するものかも併記することとする。

［０４４２］

図１８Ｃに示す２つの端子には充電器が接続され、リチウムイオン電池３００が充電される。リチ

ウムイオン電池３００の充電が進めば、電極間の電位差は大きくなる。

［０４４３］

＜円筒型リチウムイオン電池＞

次に円筒型のリチウムイオン電池の例について図１９を参照して説明する。円筒型のリチウムイオン電池６００の外観図を図１９Ａに示す。図１９Ｂは、円筒型のリチウムイオン電池６００の断面を模式的に示した図である。図１９Ｂに示すように、円筒型のリチウムイオン電池６００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。

［０４４４］

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、又はこれらの合金及び／または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／または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、コイン型のリチウムイオン電池と同様のものを用いることができる。

［０４４５］

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。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及び負極端子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（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。

［０４４６］

また、図１９Ｃのように複数のリチウムイオン電池６００を、導電板６１３及び導電板６１４の間に挟んでモジュール６１５を構成してもよい。複数のリチウムイオン電池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。複数のリチウムイオン電池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。

［０４４７］

図１９Ｄ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１９Ｄに示すようにモジュール６１５は、複数のリチウムイオン電池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。また複数のリチウムイオン電池６００の間に温度制御装置６１７を有していてもよい。リチウムイオン電池６００が過熱されたときは、温度制御装置６１７により冷却し、リチウムイオン電池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。温度制御装置６１７が有する熱媒体は絶縁性と不燃性を有することが好ましい。

［０４４８］

正極６０４に、先の実施の形態で説明した正極活物質を用いることで、放電容量が高くサイクル特性に優れた円筒型のリチウムイオン電池６００とすることができる。

［０４４９］

＜リチウムイオン電池の構造例＞

リチウムイオン電池の別の構造例について、図２０乃至図２４を用いて説明する。

［０４５０］

図２０Ａ及び図２０Ｂは、電池パックの外観図を示す図である。電池パックは、リチウムイオン電池９１３と、回路基板９００と、を有する。リチウムイオン電池９１３は、回路基板９００を介して、アンテナ９１４に接続されている。また、リチウムイオン電池９１３には、ラベル９１０が貼られている。さらに、図２０Ｂに示すように、リチウムイオン電池９１３は、端子９５１と、端子９５２と、に接続されている。また回路基板９００は、シール９１５で固定されている。

［０４５１］

回路基板９００は、端子９１１と、回路９１２と、を有する。端子９１１は、端子９５１、端子９５２、アンテナ９１４、及び回路９１２に接続される。なお、端子９１１を複数設けて、複数の端子９１１のそれぞれを、制御信号入力端子、電源端子などとしてもよい。

［０４５２］

回路９１２は、回路基板９００の裏面に設けられていてもよい。なお、アンテナ９１４は、コイル状に限定されず、例えば線状、板状であってもよい。また、平面アンテナ、開口面アンテナ、進行波アンテナ、ＥＨアンテナ、磁界アンテナ、誘電体アンテナ等のアンテナを用いてもよい。又は、アンテナ９１４は、平板状の導体でもよい。この平板状の導体は、電界結合用の導体の一つとして機能することができる。つまり、コンデンサの有する２つの導体のうちの一つの導体としてアンテナ９１４を機能させてもよい。これにより、電磁界、磁界だけでなく、電界で電力のやり取りを行うこともできる。

［０４５３］

電池パックは、アンテナ９１４と、リチウムイオン電池９１３との間に層９１６を有する。層９１６は、例えばリチウムイオン電池９１３による電磁界を遮蔽することができる機能を有する。層９１６としては、例えば磁性体を用いることができる。

［０４５４］

なお、電池パックの構造は、図２０に限定されない。

［０４５５］

例えば、図２１Ａ及び図２１Ｂに示すように、図２０Ａ及び図２０Ｂに示すリチウムイオン電池９１３のうち、対向する一対の面のそれぞれにアンテナを設けてもよい。図２１Ａは、上記一対の面

の一方を示した外観図であり、図２１Ｂは、上記一対の面の他方を示した外観図である。なお、図２０Ａ及び図２０Ｂに示すリチウムイオン電池と同じ部分については、図２０Ａ及び図２０Ｂに示すリチウムイオン電池の説明を適宜参照できる。

［０４５６］

図２１Ａに示すように、リチウムイオン電池９１３の一対の面の一方に層９１６を挟んでアンテナ９１４が設けられ、図２１Ｂに示すように、リチウムイオン電池９１３の一対の面の他方に層９１７を挟んでアンテナ９１８が設けられる。層９１７は、例えばリチウムイオン電池９１３による電磁界を遮蔽することができる機能を有する。層９１７としては、例えば磁性体を用いることができる。

［０４５７］

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

［０４５８］

又は、図２１Ｃに示すように、図２０Ａ及び図２０Ｂに示すリチウムイオン電池９１３に表示装置９２０を設けてもよい。表示装置９２０は、端子９１１に電気的に接続される。なお、表示装置９２０が設けられる部分にラベル９１０を設けなくてもよい。なお、図２０Ａ及び図２０Ｂに示すリチウムイオン電池と同じ部分については、図２０Ａ及び図２０Ｂに示すリチウムイオン電池の説明を適宜参照できる。

［０４５９］

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

［０４６０］

又は、図２１Ｄに示すように、図２０Ａ及び図２０Ｂに示すリチウムイオン電池９１３にセンサ９２１を設けてもよい。センサ９２１は、端子９２２を介して端子９１１に電気的に接続される。なお、図２０Ａ及び図２０Ｂに示すリチウムイオン電池と同じ部分については、図２０Ａ及び図２０Ｂに示すリチウムイオン電池の説明を適宜参照できる。

［０４６１］

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

［０４６２］

さらに、リチウムイオン電池９１３の構造例について図２２及び図２３を用いて説明する。

［０４６３］

図２２Ａに示すリチウムイオン電池９１３は、筐体９３０の内部に端子９５１と端子９５２が設けられた捲回体９５０を有する。捲回体９５０は、筐体９３０の内部で電解液に含浸される。端子９５２は、筐体９３０に接し、端子９５１は、絶縁材などを用いることにより筐体９３０に接していない。なお、図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）又は樹脂材料を用いることができる。

［０４６４］

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に示すリチウムイオン電池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。

［０４６５］

筐体９３０ａとしては、有機樹脂など、絶縁材料を用いることができる。特に、アンテナが形成される面に有機樹脂などの材料を用いることにより、リチウムイオン電池９１３による電界の遮蔽を抑制できる。なお、筐体９３０ａによる電界の遮蔽が小さければ、筐体９３０ａの内部にアンテナ９１４などのアンテナを設けてもよい。筐体９３０ｂとしては、例えば金属材料を用いることができる。

［０４６６］

さらに、捲回体９５０の構造について図２３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。

［０４６７］

負極９３１は、端子９５１及び端子９５２の一方を介して図２０に示す端子９１１に接続される。正極９３２は、端子９５１及び端子９５２の他方を介して図２０に示す端子９１１に接続される。

［０４６８］

正極９３２に、先の実施の形態で説明した正極活物質を用いることで、放電容量が高くサイクル特性に優れたリチウムイオン電池９１３とすることができる。

［０４６９］

＜ラミネート型リチウムイオン電池＞

次に、ラミネート型のリチウムイオン電池の例について、図２４乃至図２８Ａを参照して説明する。ラミネート型のリチウムイオン電池は、可撓性を有する構成とすれば、可撓性を有する部位を少なくとも一部有する電子機器に実装すれば、電子機器の変形に合わせてリチウムイオン電池も曲げることもできる。

［０４７０］

図２４を用いて、ラミネート型のリチウムイオン電池９８０について説明する。ラミネート型のリチウムイオン電池９８０は、図２４Ａに示す捲回体９９３を有する。捲回体９９３は、負極９９４と、正極９９５と、セパレータ９９６と、を有する。捲回体９９３は、図２３で説明した捲回体９５０と同様に、セパレータ９９６を挟んで負極９９４と、正極９９５とが重なり合って積層され、該積層シートを捲回したものである。

［０４７１］

なお、負極９９４、正極９９５及びセパレータ９９６からなる積層の積層数は、必要な放電容量と素子体積に応じて適宜設計すればよい。負極９９４はリード電極９９７及びリード電極９９８の一方を介して負極集電体（図示せず）に接続され、正極９９５はリード電極９９７及びリード電極９９８の他方を介して正極集電体（図示せず）に接続される。

［０４７２］

図２４Ｂに示すように、外装体となるフィルム９８１と、凹部を有するフィルム９８２とを熱圧着などにより貼り合わせて形成される空間に上述した捲回体９９３を収納することで、図２４Ｃに示すようにリチウムイオン電池９８０を作製することができる。捲回体９９３は、リード電極９９７及びリード電極９９８を有し、フィルム９８１と、凹部を有するフィルム９８２との内部で電解液に含浸される。

［０４７３］

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

［０４７４］

また、図２４Ｂ及び図２４Ｃでは２枚のフィルムを用いる例を示しているが、１枚のフィルムを折り曲げることによって空間を形成し、その空間に上述した捲回体９９３を収納してもよい。

［０４７５］

正極９９５に、先の実施の形態で説明した正極活物質を用いることで、放電容量が高くサイクル特性に優れたリチウムイオン電池９８０とすることができる。

［０４７６］

また図２４では外装体となるフィルムにより形成された空間に捲回体を有するリチウムイオン電池９８０の例について説明したが、例えば図２５のように、外装体となるフィルムにより形成された空間に、短冊状の複数の正極、セパレータ及び負極を有するリチウムイオン電池としてもよい。

［０４７７］

図２５Ａに示すラミネート型のリチウムイオン電池５００は、正極集電体５０１及び正極活物質層５０２を有する正極５０３と、負極集電体５０４及び負極活物質層５０５を有する負極５０６と、セパレータ５０７と、電解液５０８と、外装体５０９と、を有する。外装体５０９内に設けられた正極５０３と負極５０６との間にセパレータ５０７が設置されている。また、外装体５０９内は、電解液５０８で満たされている。電解液５０８には、実施の形態３で示した電解液を用いることができる。

［０４７８］

図２５Ａに示すラミネート型のリチウムイオン電池５００において、正極集電体５０１及び負極集電体５０４は、外部との電気的接触を得る端子の役割も兼ねている。そのため、正極集電体５０１及び負極集電体５０４の一部は、外装体５０９から露出するように配置してもよい。また、正極集電体５０１及び負極集電体５０４を、外装体５０９から外側に露出させず、リード電極を用いてそのリード電極と正極集電体５０１、或いは負極集電体５０４と超音波接合させてリード電極を外側に露出するようにしてもよい。

［０４７９］

ラミネート型のリチウムイオン電池５００において、外装体５０９には、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、アイオノマー、ポリアミド等の材料からなる膜上に、アルミニウム、ステンレス、銅、ニッケル等の可撓性に優れた金属薄膜を設け、さらに該金属薄膜上に外装体の外面としてポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂等の絶縁性合成樹脂膜を設けた三層構造のラミネートフィルムを用いることができる。

［０４８０］

また、ラミネート型のリチウムイオン電池５００の断面構造の一例を図２５Ｂに示す。図２５Ａでは簡略のため、２つの集電体で構成する例を示しているが、実際は、図２５Ｂに示すように、複数の電極層で構成する。

［０４８１］

図２５Ｂでは、一例として、電極層数を１６としている。なお、電極層数を１６としてもリチウムイオン電池５００は、可撓性を有する。図２５Ｂでは負極集電体５０４が８層と、正極集電体５０１が８層の合計１６層の構造を示している。なお、図２５Ｂは負極の取り出し部の断面を示しており、８層の負極集電体５０４を超音波接合させている。勿論、電極層数は１６に限定されず、多くてもよいし、少なくてもよい。電極層数が多い場合には、より多くの放電容量を有するリチウムイオン電池とすることができる。また、電極層数が少ない場合には、薄型化でき、可撓性に優れたリチウムイオン電池とすることができる。

［０４８２］

ここで、ラミネート型のリチウムイオン電池５００の外観図の一例を図２６及び図２７に示す。図２６及び図２７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。

［０４８３］

図２８Ａ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２８Ａに示す例に限られない。

［０４８４］

＜ラミネート型リチウムイオン電池の作製方法＞

ここで、図２６に外観図を示すラミネート型リチウムイオン電池の作製方法の一例について、図２８Ｂ、図２８Ｃを用いて説明する。

［０４８５］

まず、負極５０６、セパレータ５０７及び正極５０３を積層する。図２８Ｂ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。

［０４８６］

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。

［０４８７］

次に、図２８Ｃ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。

［０４８８］

次に、外装体５０９に設けられた導入口から、電解液５０８（図示しない。）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。そして最後に、導入口を接合する。このようにして、ラミネート型のリチウムイオン電池５００を作製することができる。

［０４８９］

正極５０３に、先の実施の形態で説明した正極活物質を用いることで、放電容量が高くサイクル特性に優れたリチウムイオン電池５００とすることができる。

［０４９０］

全固体電池においては、積層した正極及び負極の積層方向に所定の圧力を加えることで、内部における界面の接触状態を良好に保つことができる。正極及び負極の積層方向に所定の圧力を加えることで、全固体電池の充放電によって積層方向に膨張することを抑えることができ、全固体電池の信頼性を向上させることができる。

［０４９１］

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。

［０４９２］

（実施の形態５）

本実施の形態では、本発明の一態様であるリチウムイオン電池を電子機器に実装する例について説明する。

［０４９３］

まず、先の実施の形態で説明した、曲げることのできるリチウムイオン電池を電子機器に実装する例を、図２９Ａ乃至図２９Ｇに示す。曲げることのできるリチウムイオン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。また、フレキシブルな形状を備えるリチウムイオン電池を、家屋、ビル等の内壁または外壁、自動車の内装または外装の曲面に沿って組み込むことも可能である。

［０４９４］

図２９Ａは、携帯電話機の一例を示している。携帯電話機７４００は、筐体７４０１に組み込まれた表示部７４０２の他、操作ボタン７４０３、外部接続ポート７４０４、スピーカ７４０５、マイク７４０６などを備えている。なお、携帯電話機７４００は、リチウムイオン電池７４０７を有している。上記のリチウムイオン電池７４０７に本発明の一態様のリチウムイオン電池を用いることで、軽量で長寿命な携帯電話機を提供できる。

［０４９５］

図２９Ｂは、携帯電話機７４００を湾曲させた状態を示している。携帯電話機７４００を外部の力により変形させて全体を湾曲させると、その内部に設けられているリチウムイオン電池７４０７も湾曲される。また、その時、曲げられたリチウムイオン電池７４０７の状態を図２９Ｃに示す。リチウムイオン電池７４０７は薄型の蓄電池である。リチウムイオン電池７４０７は曲げられた状態で固定されている。なお、リチウムイオン電池７４０７は集電体と電気的に接続されたリード電極を有している。例えば、集電体は銅箔であり、一部ガリウムと合金化させて、集電体と接する活物質層との密着性を向上し、リチウムイオン電池７４０７が曲げられた状態での信頼性が高い構成となっている。

［０４９６］

図２９Ｄは、バングル型の表示装置の一例を示している。携帯表示装置７１００は、筐体７１０１、表示部７１０２、操作ボタン７１０３、及びリチウムイオン電池７１０４を備える。また、図２９Ｅに曲げられたリチウムイオン電池７１０４の状態を示す。リチウムイオン電池７１０４は曲げられた状態で使用者の腕への装着時に、筐体が変形してリチウムイオン電池７１０４の一部または全部の曲率が変化する。なお、曲線の任意の点における曲がり具合を相当する円の半径の値で表したものを曲率半径と呼び、曲率半径の逆数を曲率と呼ぶ。具体的には、曲率半径が４０ｍｍ以上１５０ｍｍ以下の範囲内で筐体またはリチウムイオン電池７１０４の主表面の一部または全部が変化する。リチウムイオン電池７１０４の主表面における曲率半径が４０ｍｍ以上１５０ｍｍ以下の範囲であれば、高い信頼性を維持できる。上記のリチウムイオン電池７１０４に本発明の一態様のリチウムイオン電池を用いることで、軽量で長寿命な携帯表示装置を提供できる。

［０４９７］

図２９Ｆは、腕時計型の携帯情報端末の一例を示している。携帯情報端末７２００は、筐体７２０１、表示部７２０２、バンド７２０３、バックル７２０４、操作ボタン７２０５、入出力端子７２０６などを備える。携帯情報端末７２００は、移動電話、電子メール、文章閲覧及び作成、音楽再生、インターネット通信、コンピュータゲームなどの種々のアプリケーションを実行することができる。

［０４９８］

表示部７２０２はその表示面が湾曲して設けられ、湾曲した表示面に沿って表示を行うことができる。また、表示部７２０２はタッチセンサを備え、指またはスタイラスなどで画面に触れることで操作することができる。例えば、表示部７２０２に表示されたアイコン７２０７に触れることで、アプリケーションを起動することができる。

［０４９９］

操作ボタン７２０５は、時刻設定のほか、電源のオン、オフ動作、無線通信のオン、オフ動作、マナーモードの実行及び解除、省電力モードの実行及び解除など、様々な機能を持たせることができる。例えば、携帯情報端末７２００に組み込まれたオペレーティングシステムにより、操作ボタン７２０５の機能を自由に設定することもできる。

［０５００］

また、携帯情報端末７２００は、通信規格された近距離無線通信を実行することが可能である。例えば無線通信可能なヘッドセットと相互通信することによって、ハンズフリーで通話することもできる。

［０５０１］

また、携帯情報端末７２００は入出力端子７２０６を備え、他の情報端末とコネクタを介して直接データのやりとりを行うことができる。また入出力端子７２０６を介して充電を行うこともできる。なお、充電動作は入出力端子７２０６を介さずに無線給電により行ってもよい。

［０５０２］

携帯情報端末７２００の表示部７２０２には、本発明の一態様のリチウムイオン電池を有している。本発明の一態様のリチウムイオン電池を用いることで、軽量で長寿命な携帯情報端末を提供できる。例えば、図２９Ｅに示したリチウムイオン電池７１０４を、筐体７２０１の内部に湾曲した状態で、またはバンド７２０３の内部に湾曲可能な状態で組み込むことができる。携帯情報端末７２００はセンサを有することが好ましい。センサとして例えば、指紋センサ、脈拍センサ、体温センサ等の人体センサ、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。

［０５０３］

図２９Ｇは、腕章型の表示装置の一例を示している。表示装置７３００は、表示部７３０４を有し、本発明の一態様のリチウムイオン電池を有している。また、表示装置７３００は、表示部７３０４にタッチセンサを備えることもでき、また、携帯情報端末として機能させることもできる。表示部７３０４はその表示面が湾曲しており、湾曲した表示面に沿って表示を行うことができる。また、表示装置７３００は、通信規格された近距離無線通信などにより、表示状況を変更することができる。

［０５０４］

また、表示装置７３００は入出力端子を備え、他の情報端末とコネクタを介して直接データのやりとりを行うことができる。また入出力端子を介して充電を行うこともできる。なお、充電動作は入出力端子を介さずに無線給電により行ってもよい。表示装置７３００が有するリチウムイオン電池として本発明の一態様のリチウムイオン電池を用いることで、軽量で長寿命な表示装置を提供できる。

［０５０５］

また、先の実施の形態で示したサイクル特性のよいリチウムイオン電池を電子機器に実装する例を図２９Ｈ、図３０及び図３１を用いて説明する。

［０５０６］

日用電子機器にリチウムイオン電池として本発明の一態様のリチウムイオン電池を用いることで、軽量で長寿命な製品を提供できる。例えば、日用電子機器として、電動歯ブラシ、電気シェーバー、電動美容機器などが挙げられ、それらの製品のリチウムイオン電池としては、使用者の持ちやすさを考え、形状をスティック状とし、小型、軽量、且つ、放電容量の大きなリチウムイオン電池が望まれている。

［０５０７］

図２９Ｈはタバコ収容喫煙装置（電子タバコ）とも呼ばれる装置の斜視図である。図２９Ｈにおいて電子タバコ７５００は、加熱素子を含むアトマイザ７５０１と、アトマイザに電力を供給するリチウムイオン電池７５０４と、液体供給ボトル及びセンサなどを含むカートリッジ７５０２で構成されている。安全性を高めるため、リチウムイオン電池７５０４の過充電及び／または過放電を防ぐ保護回路をリチウムイオン電池７５０４に電気的に接続してもよい。図２９Ｈに示したリチウムイオン電池７５０４は、充電機器と接続できるように外部端子を有している。リチウムイオン電池

７５０４は持った場合に先端部分となるため、トータルの長さが短く、且つ、重量が軽いことが望ましい。本発明の一態様のリチウムイオン電池は放電容量が高く、良好なサイクル特性を有するため、長期間に渡って長時間の使用ができる小型であり、且つ、軽量の電子タバコ７５００を提供できる。

［０５０８］

次に、図３０Ａ及び図３０Ｂに、２つ折り可能なタブレット型端末の一例を示す。図３０Ａ及び図３０Ｂに示すタブレット型端末９６００は、筐体９６３０ａ、筐体９６３０ｂ、筐体９６３０ａと筐体９６３０ｂを接続する可動部９６４０、表示部９６３１ａと表示部９６３１ｂを有する表示部９６３１、スイッチ９６２５乃至スイッチ９６２７、留め具９６２９、操作スイッチ９６２８、を有する。表示部９６３１には、可撓性を有するパネルを用いることで、より広い表示部を有するタブレット端末とすることができる。図３０Ａは、タブレット型端末９６００を開いた状態を示し、図３０Ｂは、タブレット型端末９６００を閉じた状態を示している。

［０５０９］

また、タブレット型端末９６００は、筐体９６３０ａ及び筐体９６３０ｂの内部に蓄電体９６３５を有する。蓄電体９６３５は、可動部９６４０を通り、筐体９６３０ａと筐体９６３０ｂに渡って設けられている。

［０５１０］

表示部９６３１は、全て又は一部の領域をタッチパネルの領域とすることができ、また当該領域に表示されたアイコンを含む画像、文字、入力フォームなどに触れることでデータ入力をすることができる。例えば、筐体９６３０ａ側の表示部９６３１ａの全面にキーボードボタンを表示させて、筐体９６３０ｂ側の表示部９６３１ｂに文字、画像などの情報を表示させて用いてもよい。

［０５１１］

また、筐体９６３０ｂ側の表示部９６３１ｂにキーボードを表示させて、筐体９６３０ａ側の表示部９６３１ａに文字、画像などの情報を表示させて用いてもよい。また、表示部９６３１にタッチパネルのキーボード表示切り替えボタンを表示するようにして、当該ボタンに指またはスタイラスなどで触れることで表示部９６３１にキーボードを表示するようにしてもよい。

［０５１２］

また、筐体９６３０ａ側の表示部９６３１ａのタッチパネルの領域と筐体９６３０ｂ側の表示部９６３１ｂのタッチパネルの領域に対して同時にタッチ入力することもできる。

［０５１３］

また、スイッチ９６２５乃至スイッチ９６２７は、タブレット型端末９６００を操作するためのインターフェースだけでなく、様々な機能の切り替えを行うことができるインターフェースとしてもよい。例えば、スイッチ９６２５乃至スイッチ９６２７の少なくとも一は、タブレット型端末９６００の電源のオン・オフを切り替えるスイッチとして機能してもよい。また、例えば、スイッチ９６２５乃至スイッチ９６２７の少なくとも一は、縦表示又は横表示などの表示の向きを切り替える機能、又は白黒表示とカラー表示を切り替える機能を有してもよい。また、例えば、スイッチ９６２５乃至スイッチ９６２７の少なくとも一は、表示部９６３１の輝度を調整する機能を有してもよい。また、表示部９６３１の輝度は、タブレット型端末９６００に内蔵している光センサで検出される使用時の外光の光量に応じて最適なものとすることができる。なお、タブレット型端末は光センサだけでなく、ジャイロ、加速度センサ等の傾きを検出するセンサなどの他の検出装置を内蔵さ

せてもよい。

［０５１４］

また、図３０Ａでは筐体９６３０ａ側の表示部９６３１ａと筐体９６３０ｂ側の表示部９６３１ｂの表示面積とがほぼ同じ例を示しているが、表示部９６３１ａ及び表示部９６３１ｂのそれぞれの表示面積は特に限定されず、一方のサイズと他方のサイズが異なっていてもよく、表示の品質も異なっていてもよい。例えば一方が他方よりも高精細な表示を行える表示パネルとしてもよい。

［０５１５］

図３０Ｂは、タブレット型端末９６００を２つ折りに閉じた状態であり、タブレット型端末９６００は、筐体９６３０、太陽電池９６３３、ＤＣＤＣコンバータ９６３６を含む充放電制御回路９６３４を有する。また、蓄電体９６３５として、本発明の一態様に係るリチウムイオン電池を用いる。

［０５１６］

なお、上述の通り、タブレット型端末９６００は２つ折りが可能であるため、非使用時に筐体９６３０ａ及び筐体９６３０ｂを重ね合せるように折りたたむことができる。折りたたむことにより、表示部９６３１を保護できるため、タブレット型端末９６００の耐久性を高めることができる。また、本発明の一態様のリチウムイオン電池を用いた蓄電体９６３５は放電容量が高く、良好なサイクル特性を有するため、長期間に渡って長時間の使用ができるタブレット型端末９６００を提供できる。

［０５１７］

また、この他にも図３０Ａ及び図３０Ｂに示したタブレット型端末９６００は、様々な情報（静止画、動画、テキスト画像など）を表示する機能、カレンダー、日付又は時刻などを表示部に表示する機能、表示部に表示した情報をタッチ入力操作又は編集するタッチ入力機能、様々なソフトウェア（プログラム）によって処理を制御する機能、等を有することができる。

［０５１８］

タブレット型端末９６００の表面に装着された太陽電池９６３３によって、電力をタッチパネル、表示部、又は映像信号処理部等に供給することができる。なお、太陽電池９６３３は、筐体９６３０の片面又は両面に設けることができ、蓄電体９６３５の充電を効率的に行う構成とすることができる。なお蓄電体９６３５としては、リチウムイオン電池を用いると、小型化を図れる等の利点がある。

［０５１９］

また、図３０Ｂに示す充放電制御回路９６３４の構成、及び動作について図３０Ｃにブロック図を示し説明する。図３０Ｃには、太陽電池９６３３、蓄電体９６３５、ＤＣＤＣコンバータ９６３６、コンバータ９６３７、スイッチＳＷ１乃至ＳＷ３、表示部９６３１について示しており、蓄電体９６３５、ＤＣＤＣコンバータ９６３６、コンバータ９６３７、スイッチＳＷ１乃至ＳＷ３が、図３０Ｂに示す充放電制御回路９６３４に対応する箇所となる。

［０５２０］

まず外光により太陽電池９６３３により発電がされる場合の動作の例について説明する。太陽電池で発電した電力は、蓄電体９６３５を充電するための電圧となるようＤＣＤＣコンバータ９６３６で昇圧又は降圧がなされる。そして、表示部９６３１の動作に太陽電池９６３３からの電力が用いられる際にはスイッチＳＷ１をオンにし、コンバータ９６３７で表示部９６３１に必要な電圧に昇圧又は降圧をすることとなる。また、表示部９６３１での表示を行わない際には、ＳＷ１をオフに

し、ＳＷ２をオンにして蓄電体９６３５の充電を行う構成とすればよい。

［０５２１］

なお太陽電池９６３３については、発電手段の一例として示したが、特に限定されず、圧電素子（ピエゾ素子）及び熱電変換素子（ペルティエ素子）などの他の発電手段による蓄電体９６３５の充電を行う構成であってもよい。例えば、無線（非接触）で電力を送受信して充電する無接点電力伝送モジュール、さらに他の充電手段を組み合わせて行う構成としてもよい。

［０５２２］

図３１に、他の電子機器の例を示す。図３１において、表示装置８０００は、本発明の一態様に係るリチウムイオン電池８００４を用いた電子機器の一例である。具体的に、表示装置８０００は、ＴＶ放送受信用の表示装置に相当し、筐体８００１、表示部８００２、スピーカ部８００３、リチウムイオン電池８００４等を有する。本発明の一態様に係るリチウムイオン電池８００４は、筐体８００１の内部に設けられている。表示装置８０００は、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、リチウムイオン電池８００４に蓄積された電力を用いることもできる。よって、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時でも、本発明の一態様に係るリチウムイオン電池８００４を無停電電源として用いることで、表示装置８０００の利用が可能となる。

［０５２３］

表示部８００２には、液晶表示装置、有機ＥＬ素子などの発光素子を各画素に備えた発光装置、電気泳動表示装置、ＤＭＤ（Ｄｉｇｉｔａｌ　Ｍｉｃｒｏｍｉｒｒｏｒ　Ｄｅｖｉｃｅ）、ＰＤＰ（Ｐｌａｓｍａ　Ｄｉｓｐｌａｙ　Ｐａｎｅｌ）、ＦＥＤ（Ｆｉｅｌｄ　Ｅｍｉｓｓｉｏｎ　Ｄｉｓｐｌａｙ）などの、半導体表示装置を用いることができる。

［０５２４］

なお、表示装置には、ＴＶ放送受信用の他、パーソナルコンピュータ用、広告表示用など、全ての情報表示用表示装置が含まれる。

［０５２５］

図３１において、据え付け型の照明装置８１００は、本発明の一態様に係るリチウムイオン電池８１０３を用いた電子機器の一例である。具体的に、照明装置８１００は、筐体８１０１、光源８１０２、リチウムイオン電池８１０３等を有する。図３１では、リチウムイオン電池８１０３が、筐体８１０１及び光源８１０２が据え付けられた天井８１０４の内部に設けられている場合を例示しているが、リチウムイオン電池８１０３は、筐体８１０１の内部に設けられていても良い。照明装置８１００は、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、リチウムイオン電池８１０３に蓄積された電力を用いることもできる。よって、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時でも、本発明の一態様に係るリチウムイオン電池８１０３を無停電電源として用いることで、照明装置８１００の利用が可能となる。

［０５２６］

なお、図３１では天井８１０４に設けられた据え付け型の照明装置８１００を例示しているが、本発明の一態様に係るリチウムイオン電池は、天井８１０４以外、例えば側壁８１０５、床８１０６等に設けられた据え付け型の照明装置に用いることもできるし、卓上型の照明装置などに用いることもできる。

［０５２７］

また、光源８１０２には、電力を利用して人工的に光を得る人工光源を用いることができる。具体

的には、白熱電球、蛍光灯などの放電ランプ、ＬＥＤ及び有機ＥＬ素子などの発光素子が、上記人工光源の一例として挙げられる。

［０５２８］

図３１において、室内機８２００及び室外機８２０４を有するエアコンディショナーは、本発明の一態様に係るリチウムイオン電池８２０３を用いた電子機器の一例である。具体的に、室内機８２００は、筐体８２０１、送風口８２０２、リチウムイオン電池８２０３等を有する。図３１では、リチウムイオン電池８２０３が、室内機８２００に設けられている場合を例示しているが、リチウムイオン電池８２０３は室外機８２０４に設けられていても良い。或いは、室内機８２００と室外機８２０４の両方に、リチウムイオン電池８２０３が設けられていても良い。エアコンディショナーは、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、リチウムイオン電池８２０３に蓄積された電力を用いることもできる。特に、室内機８２００と室外機８２０４の両方にリチウムイオン電池８２０３が設けられている場合、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時でも、本発明の一態様に係るリチウムイオン電池８２０３を無停電電源として用いることで、エアコンディショナーの利用が可能となる。

［０５２９］

なお、図３１では、室内機と室外機で構成されるセパレート型のエアコンディショナーを例示しているが、室内機の機能と室外機の機能とを１つの筐体に有する一体型のエアコンディショナーに、本発明の一態様に係るリチウムイオン電池を用いることもできる。

［０５３０］

図３１において、電気冷凍冷蔵庫８３００は、本発明の一態様に係るリチウムイオン電池８３０４を用いた電子機器の一例である。具体的に、電気冷凍冷蔵庫８３００は、筐体８３０１、冷蔵室用扉８３０２、冷凍室用扉８３０３、リチウムイオン電池８３０４等を有する。図３１では、リチウムイオン電池８３０４が、筐体８３０１の内部に設けられている。電気冷凍冷蔵庫８３００は、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、リチウムイオン電池８３０４に蓄積された電力を用いることもできる。よって、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時でも、本発明の一態様に係るリチウムイオン電池８３０４を無停電電源として用いることで、電気冷凍冷蔵庫８３００の利用が可能となる。

［０５３１］

なお、上述した電子機器のうち、電子レンジ等の高周波加熱装置、電気炊飯器などの電子機器は、短時間で高い電力を必要とする。よって、商用電源では賄いきれない電力を補助するための補助電源として、本発明の一態様に係るリチウムイオン電池を用いることで、電子機器の使用時に商用電源のブレーカーが落ちるのを防ぐことができる。

［０５３２］

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

［０５３３］

本発明の一態様により、リチウムイオン電池のサイクル特性が良好となり、信頼性を向上させることができる。また、本発明の一態様によれば、放電容量が高いリチウムイオン電池とすることができ、よって、リチウムイオン電池の特性を向上することができ、よって、リチウムイオン電池自体を小型軽量化することができる。そのため本発明の一態様であるリチウムイオン電池を、本実施の形態で説明した電子機器に搭載することで、より長寿命で、より軽量な電子機器とすることができる。

［０５３４］

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。

［０５３５］

（実施の形態６）

本実施の形態では、先の実施の形態で説明したリチウムイオン電池を用いた電子機器の例について図３２Ａ乃至図３３Ｃを用いて説明する。

［０５３６］

図３２Ａ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、電源としてリチウムイオン電池を用いる。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。

［０５３７］

例えば、図３２Ａ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リチウムイオン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のテンプル部にリチウムイオン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。本発明の一態様であるリチウムイオン電池を備えることで、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。

［０５３８］

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リチウムイオン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内及び／またはイヤフォン部４００１ｃ内にリチウムイオン電池を設けることができる。本発明の一態様であるリチウムイオン電池を備えることで、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。

［０５３９］

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リチウムイオン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、リチウムイオン電池４００２ｂを設けることができる。本発明の一態様であるリチウムイオン電池を備えることで、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。

［０５４０］

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リチウムイオン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、リチウムイオン電池４００

３ｂを設けることができる。本発明の一態様であるリチウムイオン電池を備えることで、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。

［０５４１］

また、ベルト型デバイス４００６に本発明の一態様であるリチウムイオン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の内部に、リチウムイオン電池を搭載することができる。本発明の一態様であるリチウムイオン電池を備えることで、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。

［０５４２］

また、腕時計型デバイス４００５に本発明の一態様であるリチウムイオン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、リチウムイオン電池を設けることができる。本発明の一態様であるリチウムイオン電池を備えることで、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。

［０５４３］

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。

［０５４４］

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。

［０５４５］

図３２Ｂ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。

［０５４６］

また、側面図を図３２Ｃに示す。図３２Ｃには、内部にリチウムイオン電池９１３を内蔵している様子を示している。リチウムイオン電池９１３は実施の形態４に示したリチウムイオン電池である。リチウムイオン電池９１３は表示部４００５ａと重なる位置に設けられており、小型、且つ、軽量である。

［０５４７］

図３２Ｄ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。

［０５４８］

本体４１００ａ及び４１００ｂは、ドライバユニット４１０１、アンテナ４１０２、リチウムイオン電池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。

［０５４９］

ケース４１１０は、リチウムイオン電池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。

［０５５０］

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を再び本体４１００ａ及び４１００ｂに送って再生することができる。これにより、例えば翻訳機として用いることもできる。

［０５５１］

またケース４１１０が有するリチウムイオン電池４１１１から、本体４１００ａが有するリチウムイオン電池４１０３に充電を行うことができる。リチウムイオン電池４１１１及びリチウムイオン電池４１０３としては先の実施の形態のコイン型リチウムイオン電池、円筒形リチウムイオン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１００を正極に用いたリチウムイオン電池は高エネルギー密度であり、リチウムイオン電池４１０３及びリチウムイオン電池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。

［０５５２］

図３３Ａ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、リチウムイオン電池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。

［０５５３］

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、その内部に本発明の一態様に係るリチウムイオン電池６３０６と、半導体装置または電子部品を備える。本発明の一態様に係るリチウムイオン電池６３０６を掃除ロボット６３００に用いることで、掃除ロボット６３００を稼働時間が長く信頼性の高い電子機器とすることができる。

［０５５４］

図３３Ｂは、ロボットの一例を示している。図３３Ｂに示すロボット６４００は、リチウムイオン電池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。

［０５５５］

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。

［０５５６］

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。

［０５５７］

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。

［０５５８］

ロボット６４００は、その内部に本発明の一態様に係るリチウムイオン電池６４０９と、半導体装置または電子部品を備える。本発明の一態様に係るリチウムイオン電池をロボット６４００に用いることで、ロボット６４００を稼働時間が長く信頼性の高い電子機器とすることができる。

［０５５９］

図３３Ｃは、飛行体の一例を示している。図３３Ｃに示す飛行体６５００は、プロペラ６５０１、カメラ６５０２、及びリチウムイオン電池６５０３などを有し、自律して飛行する機能を有する。

［０５６０］

例えば、カメラ６５０２で撮影した画像データは、電子部品６５０４に記憶される。電子部品６５０４は、画像データを解析し、移動する際の障害物の有無などを察知することができる。また、電子部品６５０４によってリチウムイオン電池６５０３の蓄電容量の変化から、バッテリ残量を推定することができる。飛行体６５００は、その内部に本発明の一態様に係るリチウムイオン電池６５０３を備える。本発明の一態様に係るリチウムイオン電池を飛行体６５００に用いることで、飛行体６５００を稼働時間が長く信頼性の高い電子機器とすることができる。

［０５６１］

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。

［０５６２］

（実施の形態７）

本実施の形態では、車両に本発明の一態様であるリチウムイオン電池を搭載する例を示す。リチウムイオン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。

［０５６３］

図３４において、本発明の一態様であるリチウムイオン電池を用いた車両を例示する。図３４Ａに示す自動車８４００は、走行のための動力源として電気モーターを用いる電気自動車である。または、走行のための動力源として電気モーターとエンジンを適宜選択して用いることが可能なハイブリッド自動車である。本発明の一態様を用いることで、航続距離の長い車両を実現することができる。また、自動車８４００はリチウムイオン電池を有する。リチウムイオン電池は、車内の床部分に対して、図１９Ｃ及び図１９Ｄに示したリチウムイオン電池のモジュールを並べて使用すればよい。また、図２２に示すリチウムイオン電池を複数組み合わせた電池パックを車内の床部分に対して設置してもよい。リチウムイオン電池は電気モーター８４０６を駆動するだけでなく、ヘッドライト８４０１及びルームライト（図示せず）などの発光装置に電力を供給することができる。また、リチウムイオン電池は、自動車８４００が有するスピードメーター、タコメーターなどの表示装置に電力を供給することができる。また、リチウムイオン電池は、自動車８４００が有するナビゲーションシステムなどの半導体装置に電力を供給することができる。

［０５６４］

図３４Ｂに示す自動車８５００は、自動車８５００が有するリチウムイオン電池にプラグイン方式及び／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。図３４Ｂに、地上設置型の充電装置８０２１から自動車８５００に搭載されたリチウムイオン電池８０２４に、ケーブル８０２２を介して充電を行っている状態を示す。充電に際しては、充電方法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。充電装置８０２１は、商用施設に設けられた充電ステーションでもよく、また家庭の電源であってもよい。例えば、プラグイン技術によって、外部からの電力供給により自動車８５００に搭載されたリチウムイオン電池８０２４を充電することができる。充電は、ＡＣＤＣコンバータ等の変換装置を介して、交流電力を直流電力に変換して行うことができる。

［０５６５］

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、道路及び／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、車両同士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、停車時及び／または走行時にリチウムイオン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、電磁誘導方式及び／または磁界共鳴方式を用いることができる。

［０５６６］

また、図３４Ｃは、本発明の一態様のリチウムイオン電池を用いた二輪車の一例である。図３４Ｃに示すスクータ８６００は、リチウムイオン電池８６０２、サイドミラー８６０１、方向指示灯８６０３を備える。リチウムイオン電池８６０２は、方向指示灯８６０３に電気を供給することができる。また、図３４Ｃに示すスクータ８６００は、座席下収納８６０４に、リチウムイオン電池８６０２を収納することができる。リチウムイオン電池８６０２は、座席下収納８６０４が小型であっても、座席下収納８６０４に収納することができる。リチウムイオン電池８６０２は、取り外し可能となっており、充電時にはリチウムイオン電池８６０２を屋内に持って運び、充電し、走行する前に収納すればよい。

［０５６７］

本発明の一態様によれば、リチウムイオン電池のサイクル特性が良好となり、リチウムイオン電池の放電容量を大きくすることができる。よって、リチウムイオン電池自体を小型軽量化することができる。リチウムイオン電池自体を小型軽量化できれば、車両の軽量化に寄与するため、航続距離を向上させることができる。また、車両に搭載したリチウムイオン電池を車両以外の電力供給源として用いることもできる。この場合、例えば電力需要のピーク時に商用電源を用いることを回避することができる。電力需要のピーク時に商用電源を用いることを回避できれば、省エネルギー、及び二酸化炭素の排出の削減に寄与することができる。また、サイクル特性が良好であればリチウムイオン電池を長期に渡って使用できるため、コバルトをはじめとする希少金属の使用量を減らすことができる。

［０５６８］

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］

［０５６９］

本実施例では、ＬＣＯのＬｉサイトにＭｇが存在すると、Ｍｇの周囲の酸素脱離を抑制できること

を計算により確認した。まず図３５Ａに示すようなＬＣＯの表面のモデルを作成した。また図３５ＢにはＬＣＯの表面を上面から表示したモデルを示す。充電状態になるとＬｉが脱離するが、図３５ＢではＬｉがある程度脱離して、Ｌｉが脱離した層が確認できる場合とする。Ｌｉが脱離した層のあるＬｉサイト（Ｓ）に、空孔が存在する場合（条件１）、Ｌｉが存在する場合（条件２）、Ｍｇが存在する場合（条件３）について、酸素の脱離しにくさを計算した。

［０５７０］

図３６Ａおよび図３６Ｂには、各条件におけるＬｉサイト（Ｓ）に近接する酸素の脱離しにくさを不安定化エネルギーΔＥ（ｅＶ）を用いて示す。不安定化エネルギーとは酸素脱離後の全エネルギーと酸素脱離前の全エネルギーの差であり、ΔＥの値が大きいほど、酸素が脱離しにくいことを表すものである。図３６Ａに第１近接酸素（１個）について、ΔＥを求めた結果を示し、図３６Ｂには、第２近接酸素（１個）について、ΔＥを求めた結果を示す。なお、図３５Ｂに示す通り、第１近接の酸素とはＭｇと結合した酸素を表し、第２近接の酸素とはＭｇと結合していない酸素を表す。

［０５７１］

図３５Ａ及び図３５Ｂのモデルにおいて、ＬｉサイトにＭｇが存在すると、Ｍｇの第１近接の酸素だけでなく、第２近接の酸素の一部も、少し脱離しにくくなるという結果であった。

［０５７２］

このようにＭｇは周囲の酸素の脱離を抑制することがわかった。酸素脱離が抑制されるとＬＣＯは岩塩型の結晶構造を取りにくいため、層状岩塩型の結晶構造が維持される。層状岩塩型の結晶構造を有するＬＣＯは$Ｌｉ^{+}$の拡散経路を確保することができる。Ｍｇが表層部に位置することで、ＬＣＯは$Ｌｉ^{+}$の拡散経路に対応した窓を有することができる。

［実施例２］

［０５７３］

本実施例では、ＬＣＯの平均圧壊強度を測定した。平均圧壊強度は、次のように測定した。

［０５７４］

＜ＬＣＯの作製＞

まず、図１２および図１３に示す作製方法を参照しながらＬＣＯを作製した。図１２のステップＳ１４の$ＬｉＭＯ_{2}$として、遷移金属Ｍとしてコバルトを有し、添加元素を特に有さない市販のコバルト酸リチウム（日本化学工業株式会社製、セルシードＣ－１０Ｎ）を用意した。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るつぼに入れ、蓋をし、８５０℃、２時間、マッフル炉にて加熱した。マッフル炉内は酸素雰囲気とした後、フローしなかった（$Ｏ_{2}$パージ）。初期加熱後の回収量を確認すると重量がやや減少していることがわかった。ＬＣＯから不純物が除去されたため重量が減少した可能性がある。

［０５７５］

図１３Ａおよび図１３Ｃで示したステップＳ２１およびステップＳ４１に従って、添加元素としてＭｇ、Ｆ、Ｎｉ、Ａｌを分けて添加した。図１３Ａで示したステップＳ２１に従って、Ｆ源としてＬｉＦを用意し、Ｍｇ源として$ＭｇＦ_{2}$を用意し、$ＬｉＦ：ＭｇＦ_{2}$を１：３（モル比）となるように秤量した。次に脱水アセトン中へＬｉＦ，及び$ＭｇＦ_{2}$を混合し、４００ｒｐｍの回転速度で１２時間攪拌した。混合手段にはボールミルを用い、粉砕メディアとして酸化ジルコニウムボールを用いた。攪拌後目開きが３００μｍのふるいでふるい、粒径の揃った添加元素源（Ｘ１源）を得た。

［０５７６］

次に、図１２で示したステップＳ３１に従って、添加元素源（Ｘ１源）がコバルトに対して１原子％となるように秤量して、初期加熱後のＬＣＯと乾式で混合した。このとき１５０ｒｐｍの回転速度で１時間攪拌した。これは添加元素源（Ｘ１源）を得るときの攪拌より緩やかな条件である。最後に目開き３００μｍのふるいでふるい、粒径の揃った混合物９０３を得た。

［０５７７］

次に、図１２で示したステップＳ３３に従って、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をいれたるつぼに蓋を配した。るつぼ内は酸素を有する雰囲気とし、当該酸素の出入りは遮断した。このようにして図１２のステップＳ３４ａとして、Ｍｇ，及びＦを有するＬＣＯ（複合酸化物Ａ）を得た。

［０５７８］

次に、複合酸化物Ａと添加元素源（Ｘ２源）とを混合する。まず添加元素源（Ｘ２源）を図１３Ｃで示したステップＳ４１乃至Ｓ４３に従って用意する。Ｎｉ源として水酸化ニッケルを用意し、Ａｌ源として水酸化アルミニウムを用意した。水酸化ニッケルがコバルトの０．５原子％となり、水酸化アルミニウムがコバルトの０．５原子％となるように秤量して、図１２で示したステップＳ５１に従い、複合酸化物Ａと乾式で混合した。このとき１５０ｒｐｍの回転速度で１時間攪拌した。混合にはボールミルを用い、粉砕メディアとして酸化ジルコニウムボールを用いた。これは添加元素源（Ｘ１源）を得るときの攪拌より緩やかな条件である。最後に目開き３００μｍのふるいでふるい、粒径の揃った混合物９０４を得た。

［０５７９］

次に図１２で示したステップＳ５３に従い、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をいれたるつぼに蓋を配した。るつぼ内は酸素を有する雰囲気とし、当該酸素の出入りは遮断した。このようにして図１２のステップＳ５４として、Ｍｇ，Ｆ、Ｎｉ、及びＡｌを有するＬＣＯを得た。これをサンプル１とした。

［０５８０］

＜圧壊試験＞

微小粒子圧壊力測定装置ＮＳ－Ａ３００（株式会社ナノシーズ社製）を用いて、圧壊試験を行った。上記装置の針でサンプル１を加圧することにより、つぶれる際の極微弱な力を直接測定する方法であり、上記針でサンプル１に圧力を加えて、サンプル１の変化量を測定するものである。上記装置のステージに、サンプル１に対応した粒子を複数散布し、光学顕微鏡で観察しながら、圧壊試験を行う。圧壊試験の対象となるのにふさわしい粒子を見定め、当該粒子に針を当て圧力をゆっくり上げていくと、圧力が一定、且つサンプル１の変位量が最大となるときがある。このときの圧壊力：Ｆ（単位Ｎ）を、下記数式（１）に代入して圧壊強度：Ｓ（単位Ｐａ）を算出した。なお数式（１）は平松らの式にもとづくものであり、当該数式おいて、Ｄ（単位ｍ）は粒子径であり、光学顕微鏡の観察像より測長した。

［０５８１］

［数１］

$$S=2.8F/(\pi\cdot D^2)\cdots(1)$$

［０５８２］

同じ条件での圧壊試験を２０回以上繰り返して平均圧壊強度を求めるとよい。ＬＣＯはベーサル面とエッジ面とを有することがあるがいずれの面が支配的であるかによって圧壊強度が異なることがあるため、２０回以上繰り返すことで圧壊強度の特異点の影響を抑制することができる。そこで本実施例ではサンプル１に対しては同じ条件での圧壊試験を２６回繰り返して、平均圧壊強度が７５６ＭＰａとわかった。また圧壊強度の最大値は２４６７ＭＰａであり、最小値は２９４ＭＰａであった。

［０５８３］

このようにサンプル１の平均圧壊強度を確認でき平均圧壊強度が７００ＭＰａであるとわかった。適切な平均圧壊強度を有するサンプル１をリチウムイオン電池に適用すると、サイクル特性が向上するため好ましい。

［実施例３］

［０５８４］

＜ハーフセルのサイクル特性＞

本実施例では、上記サンプル１を正極活物質に用いて、ハーフセルを組み立ててサイクル特性を評価した。ハーフセルに対するサイクル特性を評価することで正極単体の性能を把握する。以下にハーフセルの条件を説明する。

［０５８５］

上記サンプル１を用意し、導電材にアセチレンブラック（ＡＢ）を用意し、バインダにポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）を用意し、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、該スラリーをアルミニウムの集電体に塗工した。スラリーの溶媒としてＮＭＰを用いた。

［０５８６］

集電体にスラリーを塗工した後、溶媒を揮発させた。以上の工程により、正極を得た。正極の活物質担持量はおよそ７ｍｇ／ｃｍ^{2}とした。

［０５８７］

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）をＥＣ：ＤＥＣ＝３：７（体積比）で混合したものに、添加剤としてビニレンカーボネート（ＶＣ）を２ｗｔ％加えたものを用い、電解液が有するリチウム塩には、１ｍｏｌ／Ｌの六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）を用いた。セパレータにはポリプロピレンを用いた。

［０５８８］

対極にはリチウム金属を用意して、上記正極等を備えたコイン型のハーフセルを形成し、サイクル試験を実施し、サイクル特性特性を測定した。

［０５８９］

サイクル条件の放電レート及び充電レートについて説明する。放電レートとは、電池容量に対する放電時の電流の相対的な比率であり、単位Ｃで表される。定格容量Ｘ（Ａｈ）の電池において、１Ｃ相当の電流は、Ｘ（Ａ）である。２Ｘ（Ａ）の電流で放電させた場合は、２Ｃで放電させたといい、Ｘ／５（Ａ）の電流で放電させた場合は、０．２Ｃで放電させたという。また、充電レートも同様であり、２Ｘ（Ａ）の電流で充電させた場合は、２Ｃで充電させたといい、Ｘ／５（Ａ）の電流で充電させた場合は、０．２Ｃで充電させたという。

［０５９０］

サイクル特性を環境温度２５℃として測定した放電容量維持率について図３７Ａ乃至図３７Ｃに示す。なお環境温度とは上記ハーフセルを配置した恒温槽の温度である。

［０５９１］

サイクル試験の充電条件は、充電を０．５Ｃで定電流充電（ＣＣ充電）した後、定電圧充電（ＣＶ充電）として、ＣＶ充電の終止電圧をそれぞれ４．６Ｖ、４．６５Ｖ、４．７Ｖと異ならせた。サイクル試験の放電条件は、上記ＣＣ充電の後、電流値が０．０５Ｃに対応するまで定電圧充電（ＣＶ充電）をした。定電圧充電の後、放電は０．５Ｃで定電流放電（ＣＣ放電）とし、終止電圧を２．５Ｖとした。その他の条件は、次の充電まで休止時間を１０分とした。なお本サイクル試験では１Ｃ＝２００ｍＡ／ｇ（正極活物質重量当たりの電流値）とした。上記をサイクル条件と呼び、同じサイクル条件で充放電を繰り返した。

［０５９２］

本明細書等では、充電と放電を１サイクルとして、サイクル数を５０回繰り返し、（５０サイクル目の放電容量／５０サイクル中の放電容量の最大値）×１００で計算した値を、５０サイクル目の放電容量維持率（ｃａｐａｃｉｔｙ　ｒｅｔｅｎｔｉｏｎ）（％）とした。すなわち充放電のサイクルを５０回繰り返す試験を行い、サイクルごとに放電容量を計測した場合に、５０サイクル目に計測された放電容量の値が、全５０サイクル中の放電容量の最大値（最大放電容量と記す）に対してどのくらいの割合かを求めた。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。

［０５９３］

充電及び放電の測定において、電池電圧及び電池に流れる電流は、４端子法で測定することが好ましい。充電では正極端子から充放電測定器を通って負極端子に電子が流れるため、充電電流は負極端子から充放電測定器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、１回の充電及び１回の放電において流れた電流の積算量が、それぞれ充電容量及び放電容量である。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。

［０５９４］

図３７Ａは終止電圧を４．６Ｖとしたサイクル条件で５０サイクル充放電を繰り返したときの放電容量維持率の結果を示す。図３７Ａは終止電圧を４．６５Ｖとしたサイクル条件で５０サイクル充放電を繰り返したときの放電容量維持率の結果を示す。図３７Ｃは終止電圧が４．７Ｖとしたサイクル条件で５０サイクル充放電を繰り返したときの放電容量維持率の結果を示す。

［０５９５］

最大放電容量は、終止電圧４．６Ｖのサイクル試験では活物質重量当たり２０５．８（ｍＡｈ／ｇ）、終止電圧４．６５Ｖのサイクル試験では活物質重量当たり２１０．７（ｍＡｈ／ｇ）、終止電圧４．７Ｖのサイクル試験では活物質重量当たり２１０．０（ｍＡｈ／ｇ）であった。放電容量の大きい正極活物質及びリチウムイオン二次電池を提供できることがわかった。またこれらは５０サイクル中の放電容量の最大値であって放電容量維持率の基準に使用した。

［０５９６］

図３７Ａ乃至図３７ＣよりサンプルＡ１を用いると、放電容量維持率が高く、サイクル試験における

放電容量の低下が抑制された正極活物質を提供できることがわかった。具体的には終止電圧が４．６Ｖ、４．６５Ｖ、４．７Ｖという高電圧充電においても、９０％以上、好ましくは９３％以上、さらに好ましくは９５％の放電容量維持率を示した。これによりサンプル１はサイクルを繰り返しても結晶構造が崩れにくい正極活物質であると分かった。またサンプル１に対応した正極活物質を有するリチウムイオン二次電池は放電容量が高く、さらに優れたサイクル特性を示すことがわかった。

［符号の説明］

［０５９７］

１００ａ：表層部、１００ｂ：内部、１００：正極活物質、１０１：結晶粒界、１０２：埋め込み部、１０３：凸部

請求の範囲

［請求項１］

正極を有するリチウムイオン電池であって、

前記正極は、正極活物質を有し、

前記正極活物質は、マグネシウムを含むコバルト酸リチウムを有し、

前記コバルト酸リチウムの平均圧壊強度は７００ＭＰａ以上であり、

前記正極活物質は、

放電状態において、Ｏ３型結晶構造を有し、

充電状態において、前記正極を粉末Ｘ線回折で分析したとき、空間群Ｒ－３ｍであり、コバルトの座標が（０，０，０．５）で示され、酸素の座標が（０，０，ｘ）（ただし０．２０≦ｘ≦０．２５）で示される結晶構造を有する、

リチウムイオン電池。

［請求項２］

正極を有するリチウムイオン電池であって、

前記正極は、正極活物質を有し、

前記正極活物質は、マグネシウムを含むコバルト酸リチウムを有し、

前記コバルト酸リチウムの平均圧壊強度は７００ＭＰａ以上であり、

前記正極活物質は、

放電状態において、Ｏ３型結晶構造を有し、

充電状態において、前記正極をＣｕ線源で分析したときにｋα_1線に相当する波長で得られる回折ピークが少なくとも２θ＝１９．３０±０．２０°及び２θ＝４５．５５±０．１０°を有する、

リチウムイオン電池。

［請求項３］

正極を有するリチウムイオン電池であって、

前記正極は、正極活物質を有し、

前記正極活物質は、マグネシウムを含むコバルト酸リチウムを有し、

前記コバルト酸リチウムの平均圧壊強度は７００ＭＰａ以上であり、

前記正極活物質は、

充電深度０．０６以下において、Ｏ３型結晶構造を有し、

充電深度０．８以上において、前記正極を粉末Ｘ線回折で分析したとき、空間群Ｒ－３ｍでありコバルトの座標が（０，０，０．５）で示され、酸素の座標が（０，０，ｘ）（ただし０．２０≦ｘ≦０．２５）で示される結晶構造を有する、

リチウムイオン電池。

［請求項４］

正極を有するリチウムイオン電池であって、

前記正極は、正極活物質を有し、

前記正極活物質は、マグネシウムを含むコバルト酸リチウムを有し、

前記コバルト酸リチウムの平均圧壊強度は７００ＭＰａ以上であり、

前記正極活物質は、

充電深度０．０６以下において、Ｏ３型結晶構造を有し、

充電深度０．８以上において、前記正極をＣｕ線源で分析したときにｋα$_1$線に相当する波長で得られる回折ピークが少なくとも２θ＝１９．３０±０．２０°及び２θ＝４５．５５±０．１０°を有する、

リチウムイオン電池。

［請求項５］

正極を有するリチウムイオン電池であって、

前記正極は、正極活物質を有し、

前記正極活物質は、マグネシウムを含むコバルト酸リチウムを有し、

前記コバルト酸リチウムの平均圧壊強度は７００ＭＰａ以上であり、

前記正極活物質の表層部のマグネシウム濃度は、前記正極活物質の内部のマグネシウム濃度よりも高く、

前記正極活物質は、

充電深度０．０６以下において、Ｏ３型結晶構造を有し、

充電深度０．８以上において、前記正極を粉末Ｘ線回折で分析したとき、空間群Ｒ－３ｍでありコバルトの座標が（０，０，０．５）で示され、酸素の座標が（０，０，ｘ）（ただし０．２０≦ｘ≦０．２５）で示される結晶構造を有する、

リチウムイオン電池。

［請求項６］

正極を有するリチウムイオン電池であって、

前記正極は、正極活物質を有し、

前記正極活物質は、マグネシウムを含むコバルト酸リチウムを有し、

前記コバルト酸リチウムの平均圧壊強度は７００ＭＰａ以上であり、

前記正極活物質の表層部のマグネシウム濃度が、前記正極活物質の内部のマグネシウム濃度よりも高く、

前記正極活物質は、

充電深度０．０６以下において、Ｏ３型結晶構造を有し、

充電深度０．８以上において、前記正極をＣｕ線源で分析したときにｋα$_1$線に相当する波長で得られる回折ピークが少なくとも２θ＝１９．３０±０．２０°及び２θ＝４５．５５±０．１０°を有する、

リチウムイオン電池。

［請求項７］

請求項３乃至請求項６のいずれか一において、

前記充電深度は、理論容量を基準としてすべてのリチウムイオンが挿入されているときが０、すべてのリチウムイオンが脱離したときが１である、リチウムイオン電池。

［請求項８］

請求項３乃至請求項６のいずれか一において、

前記充電深度０．０６以下は、前記正極と対極にリチウム金属を用いた電池において、前記電池の電圧が３Ｖ以下となるまで放電した状態である、リチウムイオン電池。

［請求項９］

請求項３乃至請求項６のいずれか一において、

前記充電深度０．８以上は、前記正極と対極にリチウム金属を用いた電池において、前記電池を４．６Ｖ以上まで充電した状態である、リチウムイオン電池。

［請求項１０］

請求項３乃至請求項６のいずれか一において、

前記充電深度０．８以上は、前記正極と対極にリチウム金属を用いた電池において、前記電池の容量が２１９．２ｍＡｈ／ｇ以上となるまで充電した状態である、リチウムイオン電池。

［請求項１１］

正極を有するリチウムイオン電池であって、

前記正極は、正極活物質を有し、

前記正極活物質は、マグネシウムを含むコバルト酸リチウムを有し、

前記コバルト酸リチウムの平均圧壊強度は７００ＭＰａ以上であり、

前記正極活物質の表層部のマグネシウム濃度が、前記正極活物質の内部のマグネシウム濃度よりも高く、

前記正極と対極にリチウム金属を用いた電池において、前記電池を４．６Ｖで充電した状態で前記正極をＣｕＫα_1線による粉末Ｘ線回折で分析したとき、前記正極活物質は、空間群Ｒ－３ｍでありコバルトの座標が（０，０，０．５）で示され、酸素の座標が（０，０，ｘ）（ただし０．２０≦ｘ≦０．２５）で示される結晶構造を有する、

リチウムイオン電池。

［請求項１２］

正極を有するリチウムイオン電池であって、

前記正極は、正極活物質を有し、

前記正極活物質は、マグネシウムを含むコバルト酸リチウムを有し、

前記コバルト酸リチウムの平均圧壊強度は７００ＭＰａ以上であり、

前記正極活物質の表層部のマグネシウム濃度が、前記正極活物質の内部のマグネシウム濃度よりも高く、

前記正極と対極にリチウム金属を用いた電池において、前記電池を４．６Ｖで充電した状態で前記正極活物質は、前記正極をＣｕ線源で分析したときにｋα_1線に相当する波長で得られる回折ピークが少なくとも2θ＝１９．３０±０．２０°及び2θ＝４５．５５±０．１０°を有する、

リチウムイオン電池。

［請求項１３］

請求項５、６、１１、及び１２のいずれか一において、

前記表層部は、表面から１０ｎｍまでの領域である、リチウムイオン電池。

［請求項１４］

正極を有するラミネート型リチウムイオン電池を備えた電子機器であって、

前記正極は、正極活物質を有し、

前記正極活物質は、マグネシウムを含むコバルト酸リチウムを有し、

前記コバルト酸リチウムの平均圧壊強度は７００ＭＰａ以上であり、

前記正極活物質は、

放電状態において、Ｏ３型結晶構造を有し、

充電状態において、前記正極を粉末Ｘ線回折で分析したとき、空間群Ｒ－３ｍであり、コバルトの座標が（０，０，０．５）で示され、酸素の座標が（０，０，ｘ）（ただし０．２０≦ｘ≦０．２５）で示される結晶構造を有する、

電子機器。

［請求項１５］

正極を有するラミネート型リチウムイオン電池を備えた電子機器であって、

前記正極は、正極活物質を有し、

前記正極活物質は、マグネシウムを含むコバルト酸リチウムを有し、

前記コバルト酸リチウムの平均圧壊強度は７００ＭＰａ以上であり、

前記正極活物質は、

放電状態において、Ｏ３型結晶構造を有し、

充電状態において、前記正極をＣｕ線源で分析したときにｋα_1線に相当する波長で得られる回折ピークが少なくとも２θ＝１９．３０±０．２０°及び２θ＝４５．５５±０．１０°を有する、

電子機器。

図1A

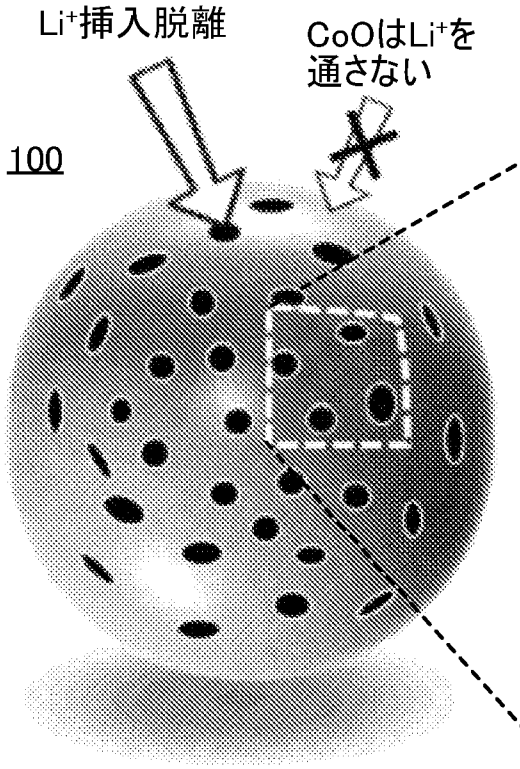

Li+挿入脱離
CoOはLi+を
通さない
100

図1B

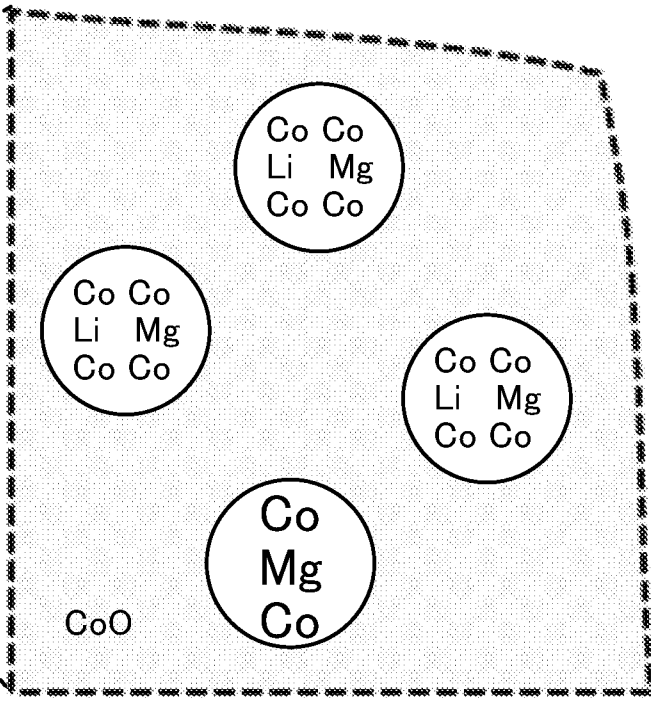

Co Co
Li Mg
Co Co
Co Co
Li Mg
Co Co
Co Co
Li Mg
Co Co
Co
Mg
Co
CoO

図2A1

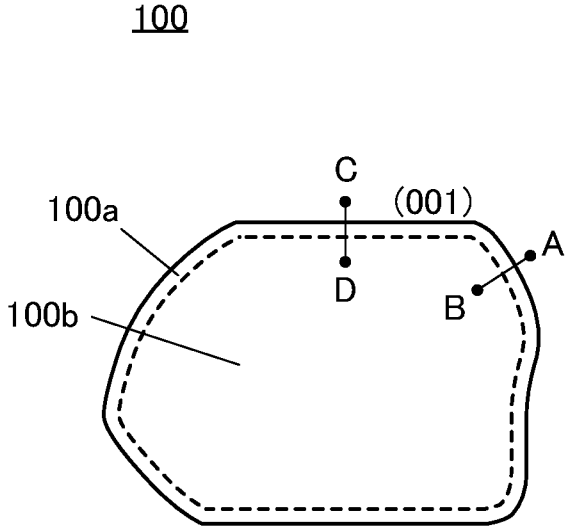


図2A2

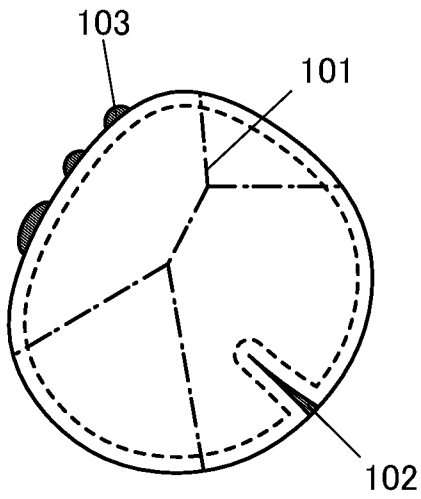


図2B1

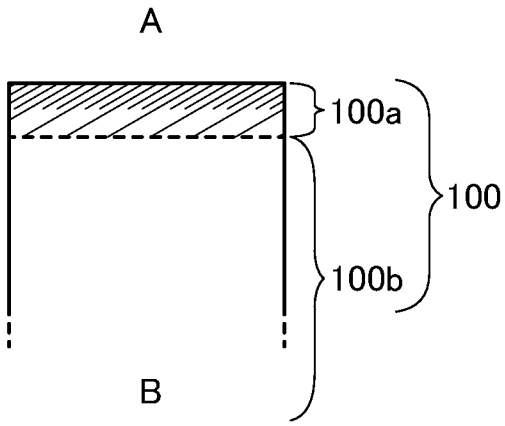


図2B2

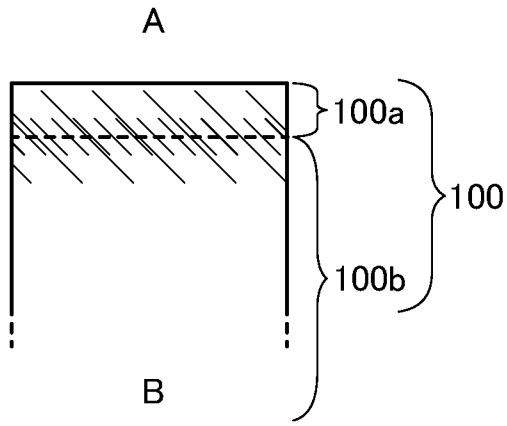


図2C1

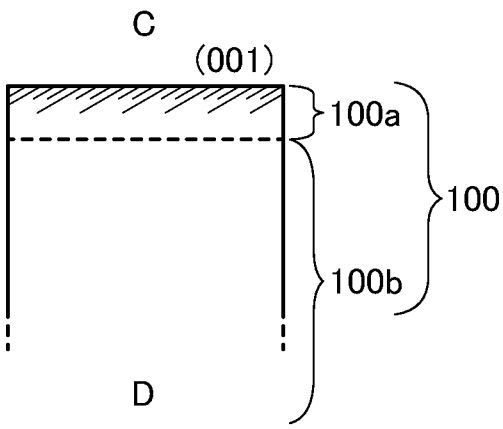


図2C2

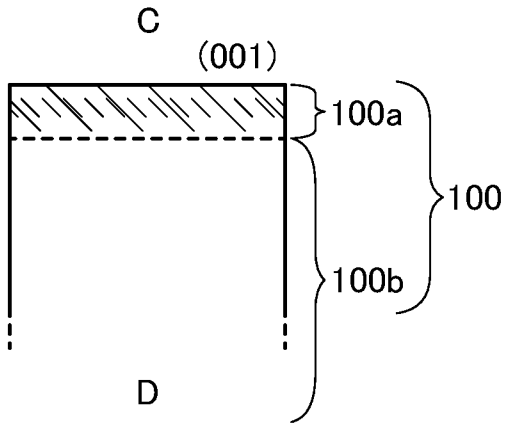


図3

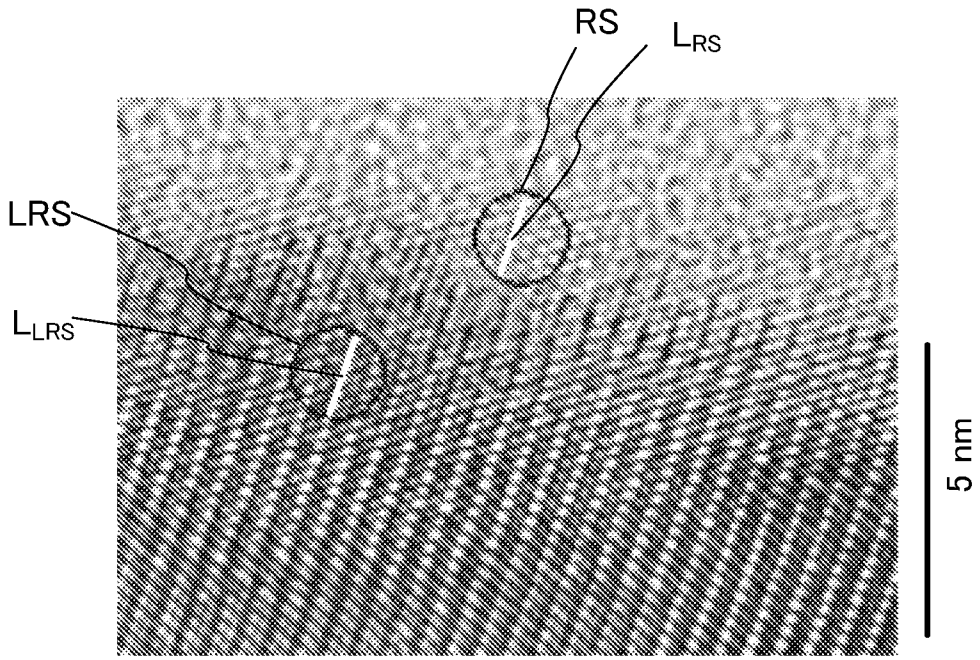


図4A

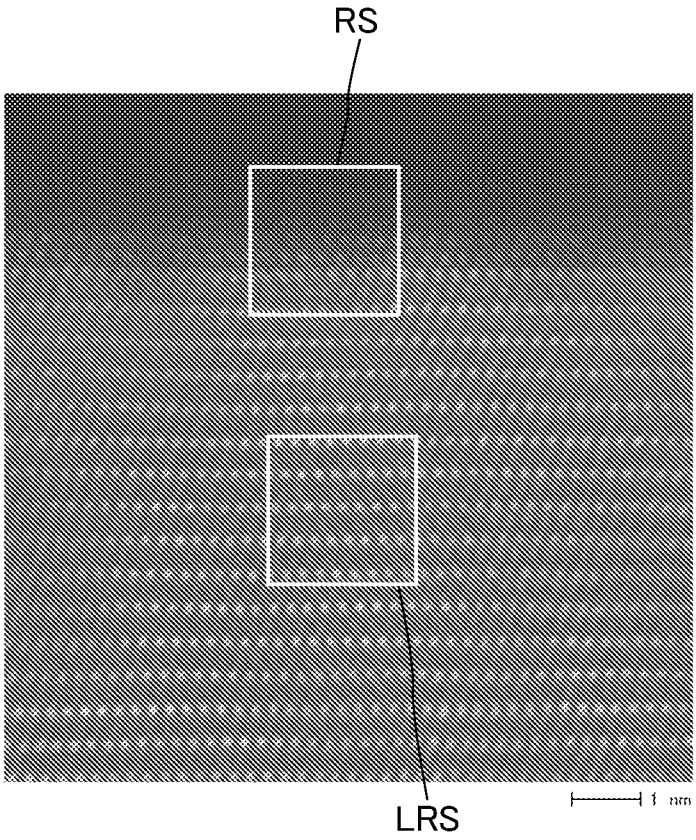
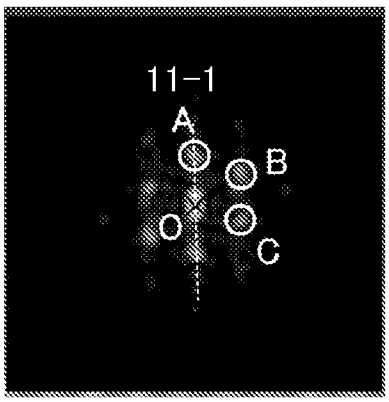


図4B

CoO(48-1719)

OA:(1 1 -1)⇒d=0.25nm
OB:(2 0 0) ⇒d=0.21nm
OC:(1 -1 1)⇒d=0.25nm
∠AOB=54.7°
∠BOC=54.8°
∠AOC=109.5°
⇒[0 1 1]入射

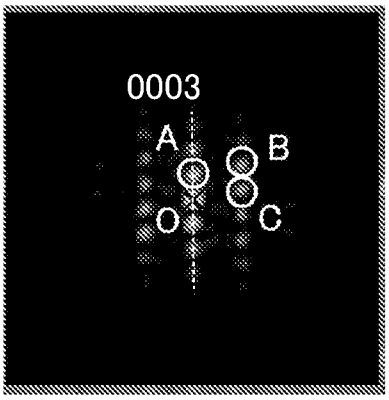


dOA=0.24nm
dOB=0.21nm
dOC=0.25nm
∠AOB=55.0°
∠BOC=54.3°
∠AOC=109.3°

図4C

$LiCoO_2$(50-0653)

OA:(0 0 0 3)⇒d=0.47nm
OB:(1 0 -1 4)⇒d=0.20nm
OC:(1 0 -1 1)⇒d=0.24nm
∠AOB=55.2°
∠BOC=24.9°
∠AOC=80.1°
⇒[1 -2 1 0]入射



dOA=0.28nm
dOB=0.20nm
dOC=0.25nm
∠AOB=53.5°
∠BOC=24.0°
∠AOC=77.5°

図5

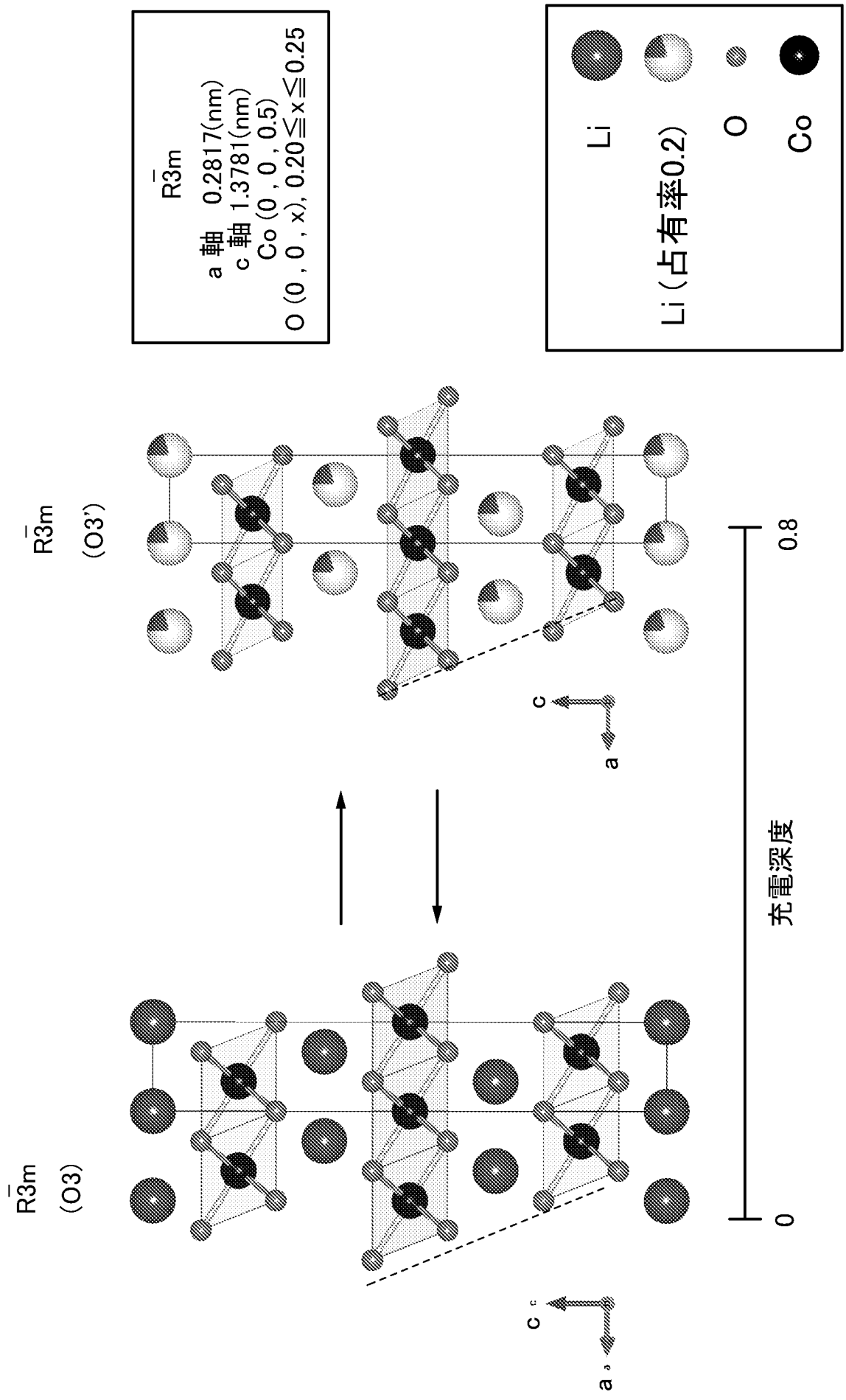

R3̄m
a 軸 0.2817(nm)
c 軸 1.3781(nm)
Co (0 , 0 , 0.5)
O (0 , 0 , x), 0.20≦x≦0.25
Li
Li（占有率0.2）
O
Co
R3̄m
(O3)
R3̄m
(O3')
c
a
0
0.8
充電深度

図6

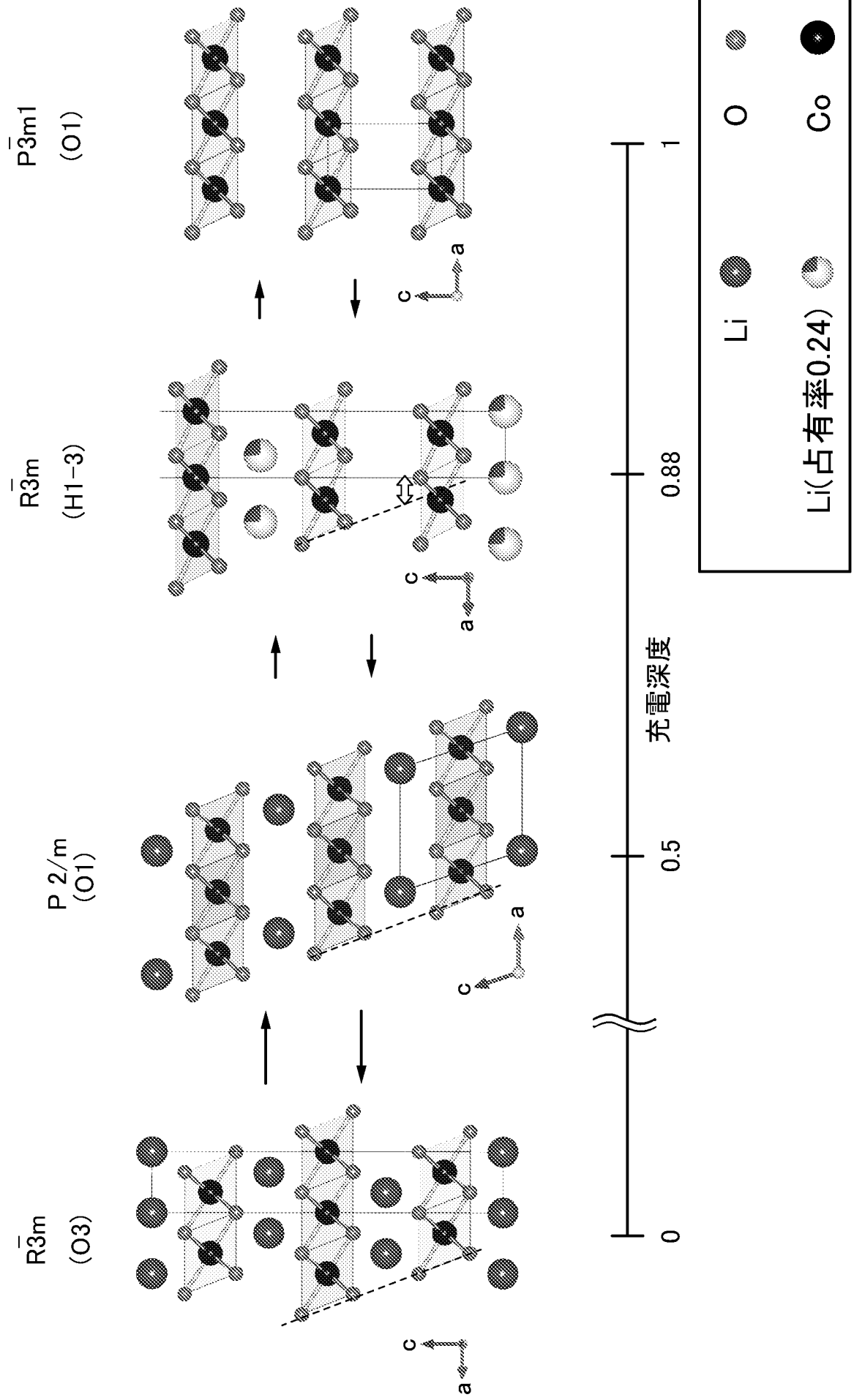


図7A

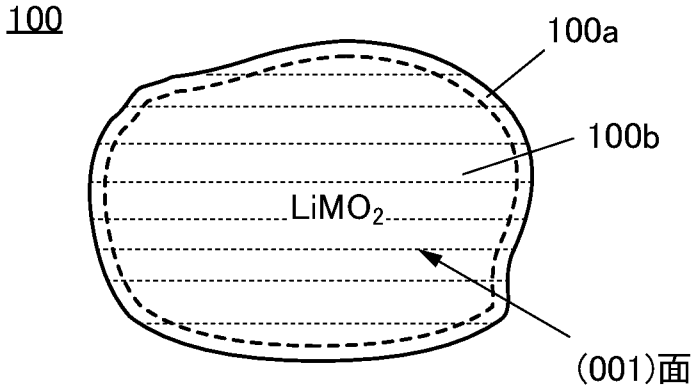


図7B

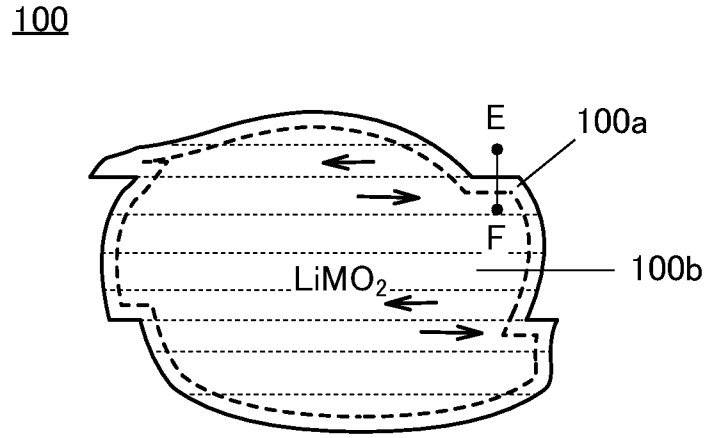


図7C1

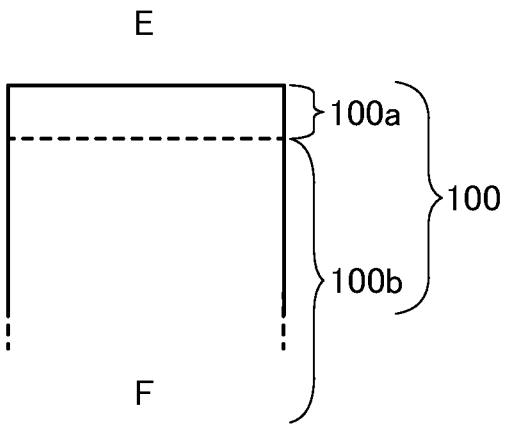


図7C2

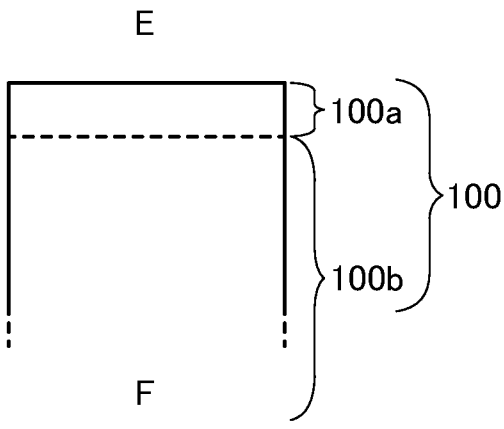


図8

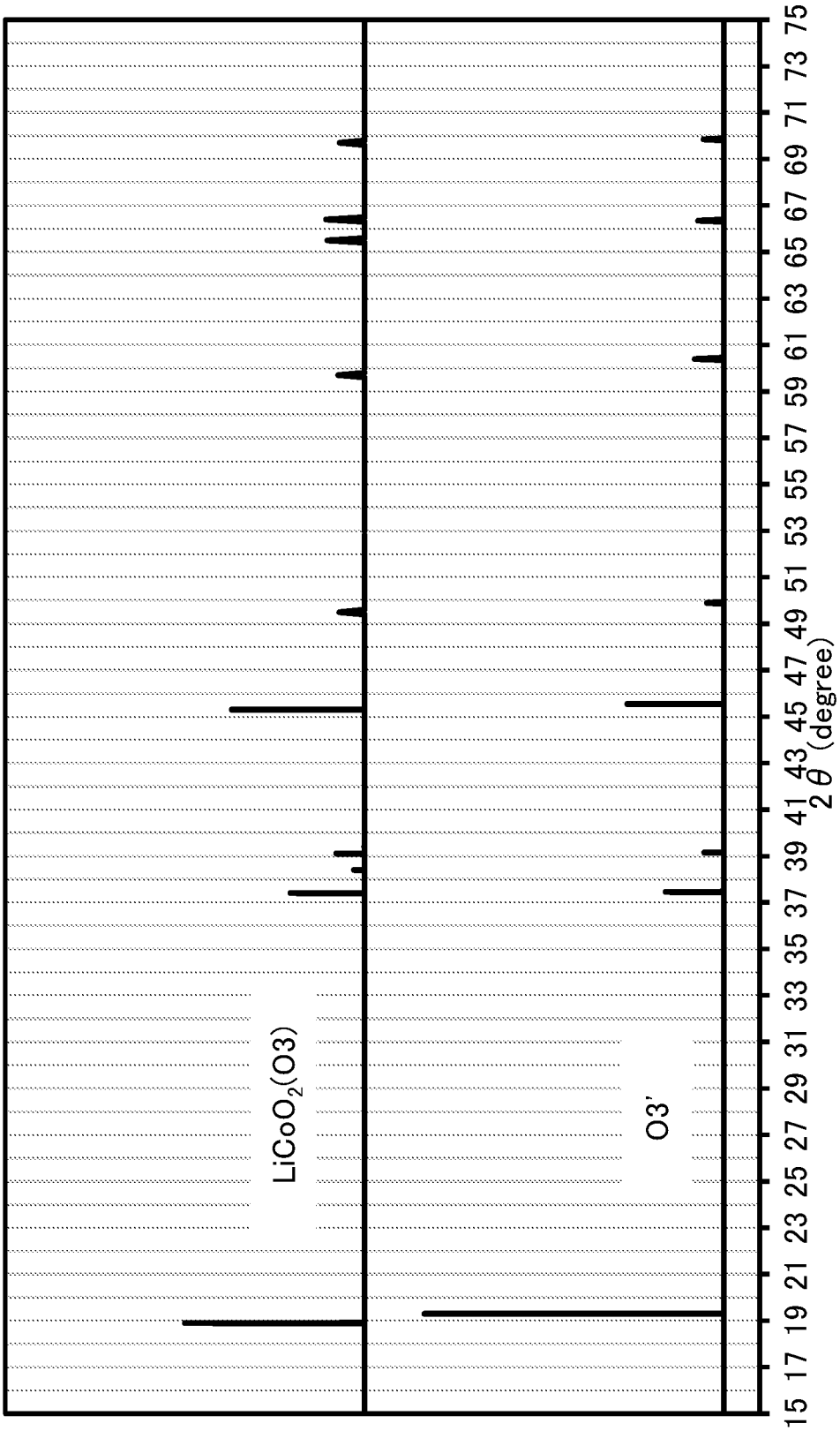
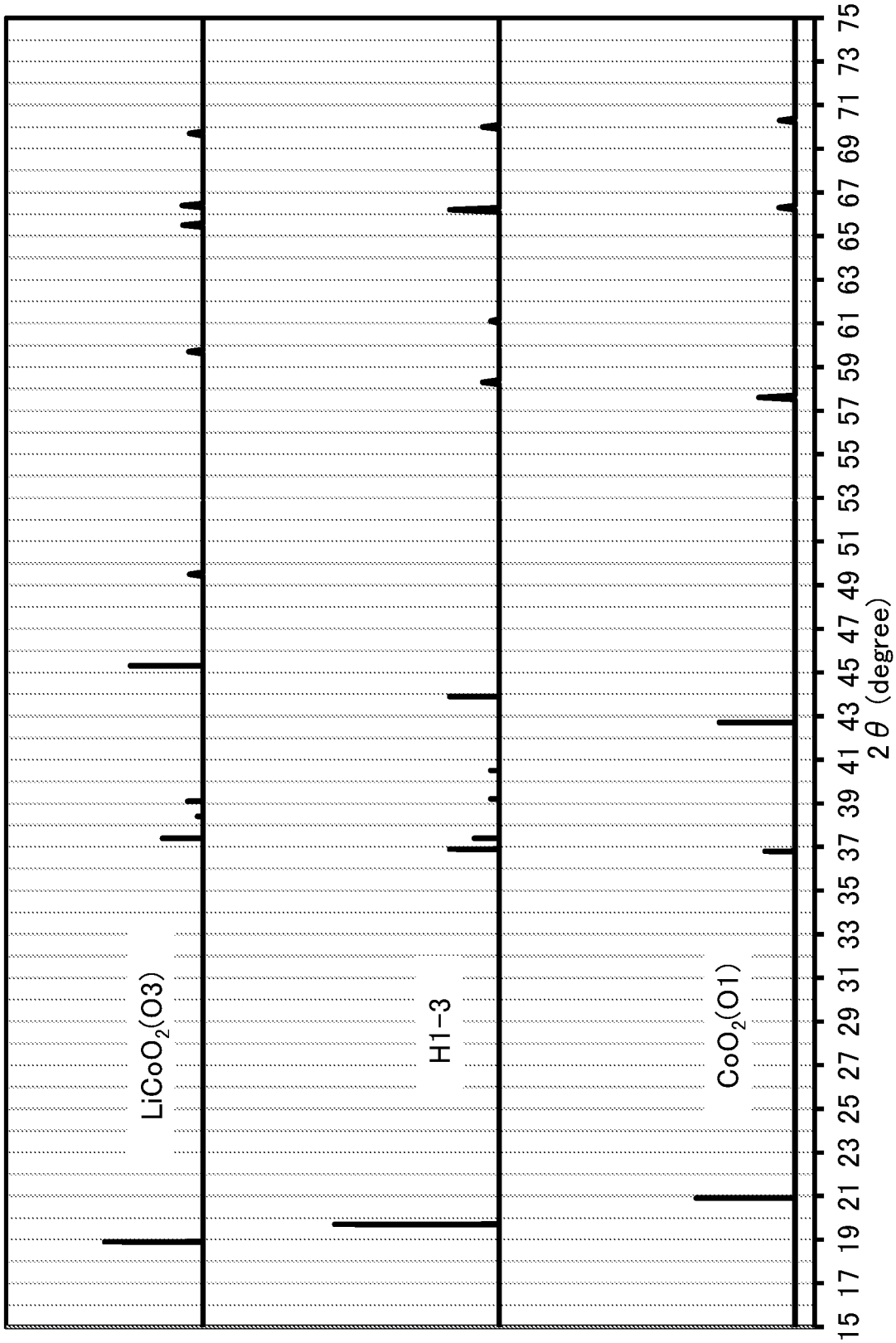

$LiCoO_2$(O3)
O3'
15 17 19 21 23 25 27 29 31 33 35 37 39 41 43 45 47 49 51 53 55 57 59 61 63 65 67 69 71 73 75
2θ (degree)

図9


LiCoO2(O3)
H1-3
CoO2(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 (degree)

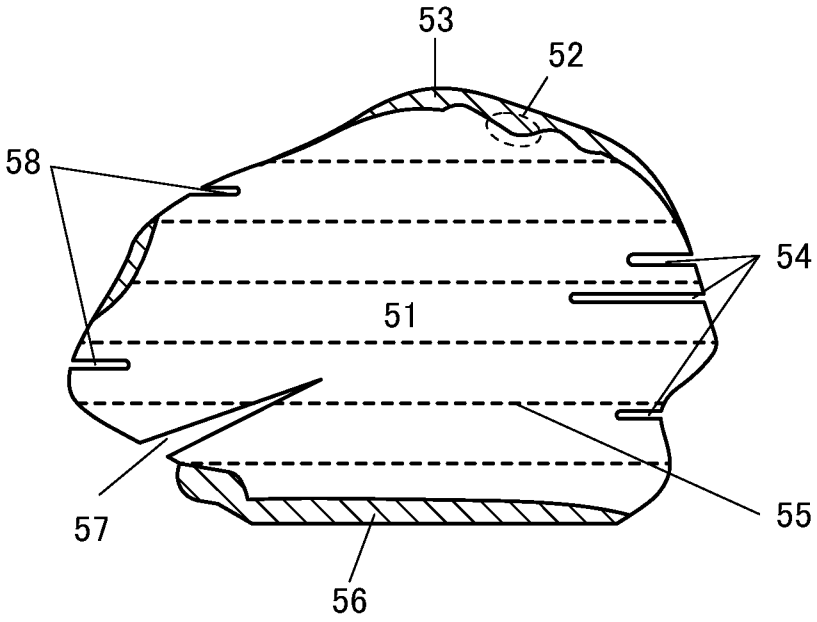

53
52
58
54
51
57
55
56

図11A

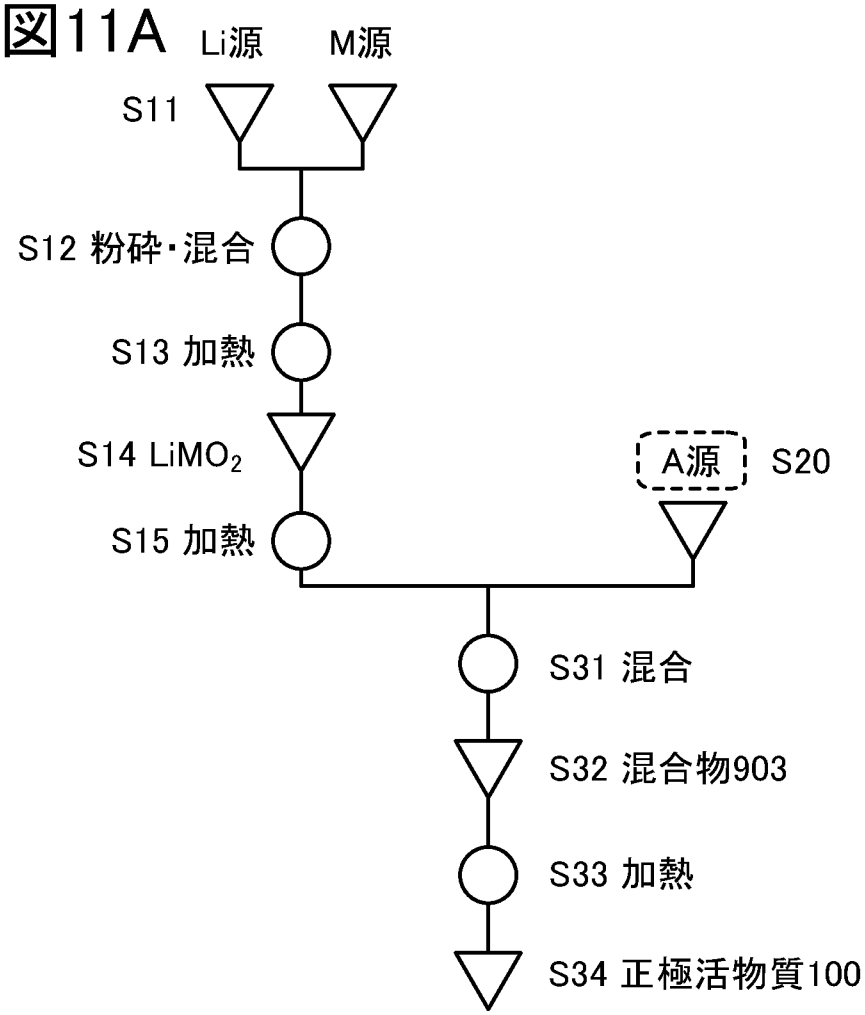


図11B

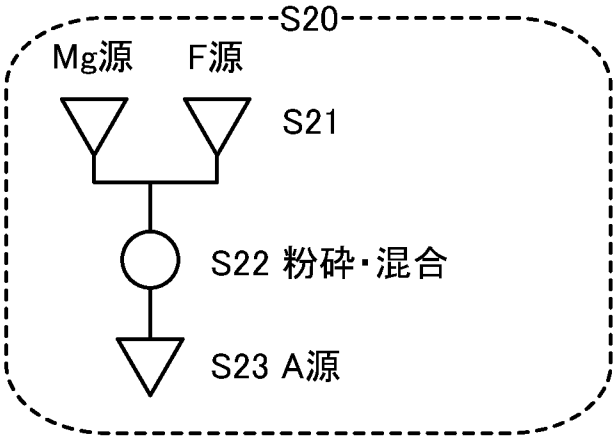


図11C

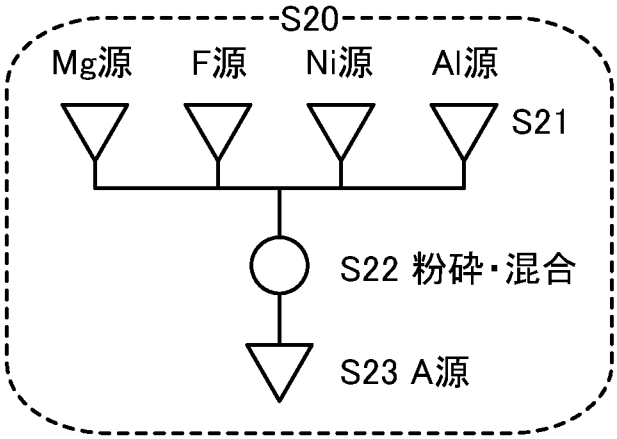


図12

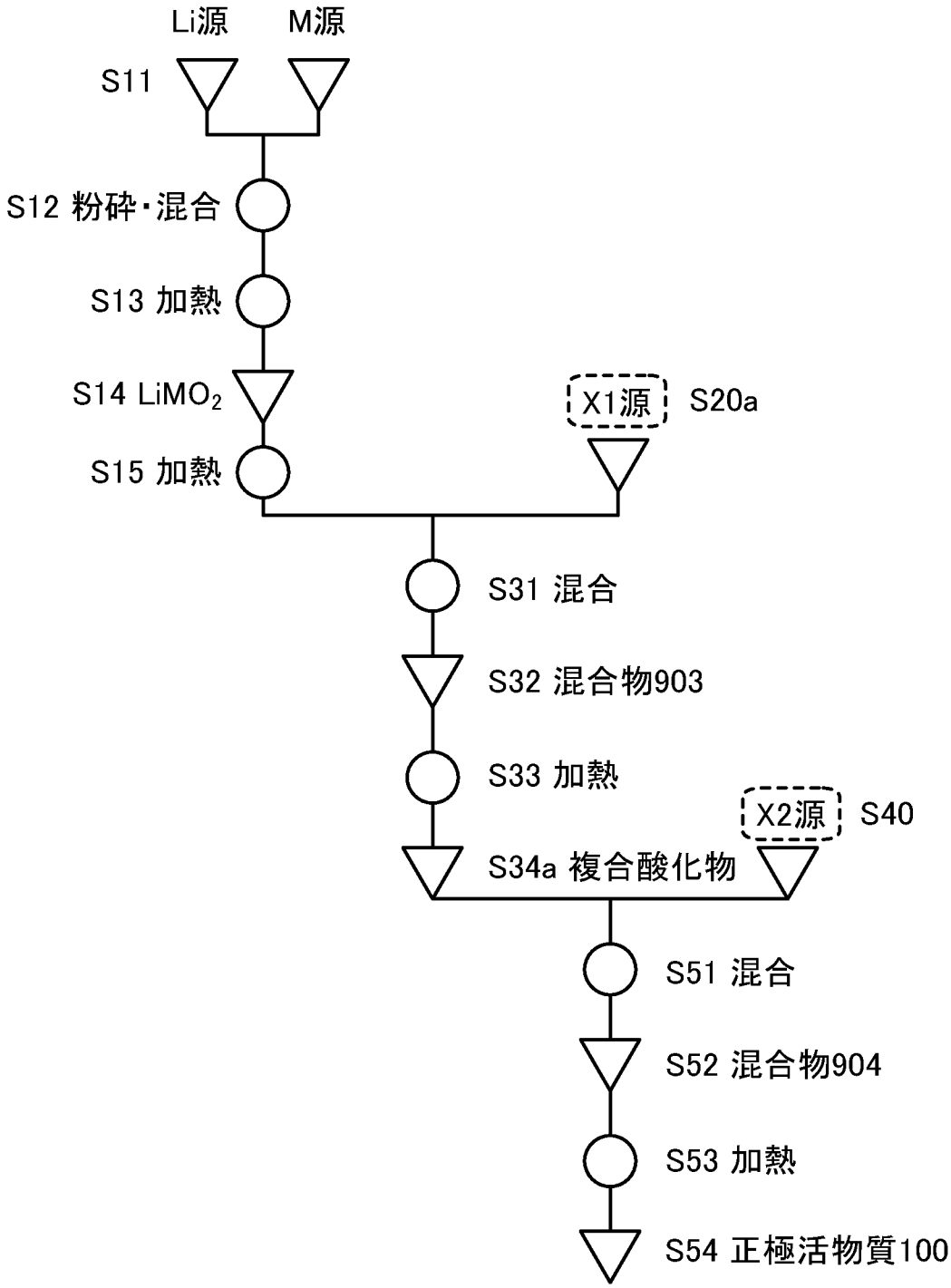

Li源
M源
S11
S12 粉砕・混合
S13 加熱
S14 $LiMO_2$
S15 加熱
X1源
S20a
S31 混合
S32 混合物903
S33 加熱
X2源
S40
S34a 複合酸化物
S51 混合
S52 混合物904
S53 加熱
S54 正極活物質100

図13A

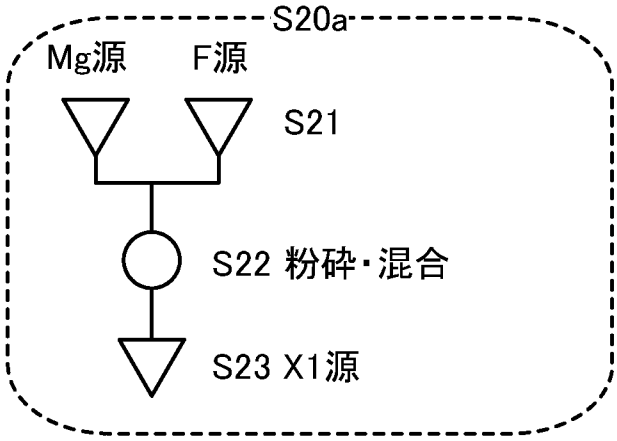


図13B

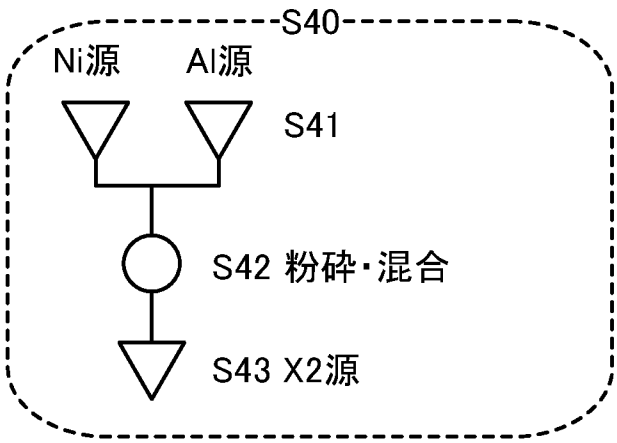


図13C

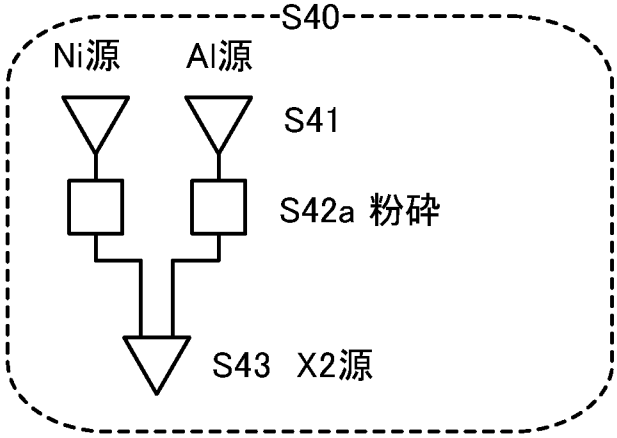


図14A

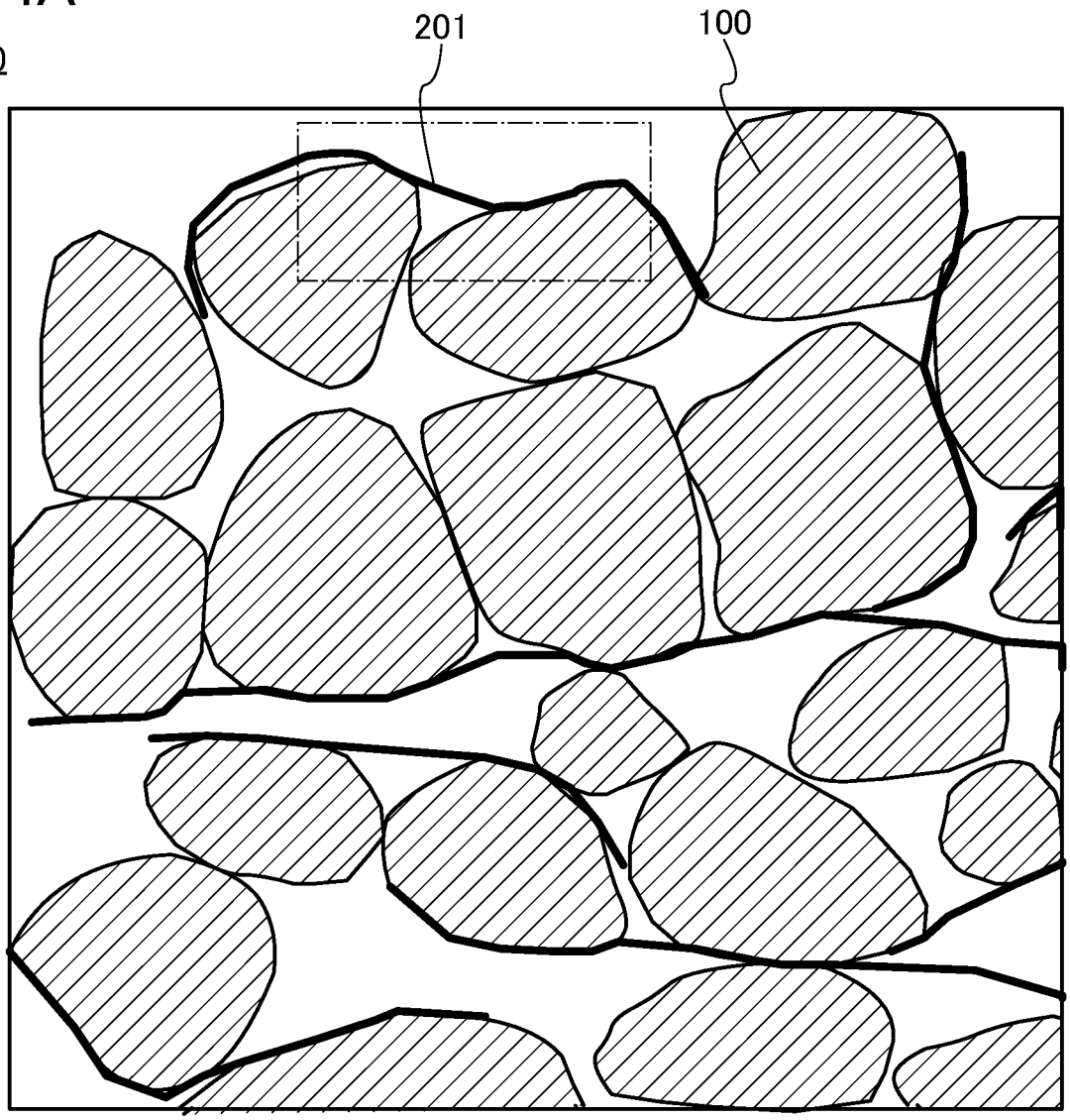


図14B

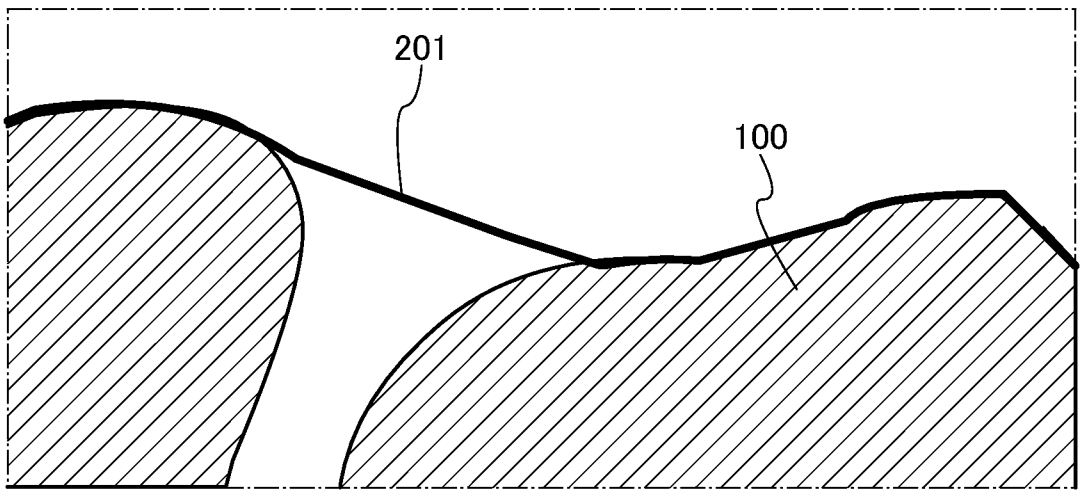


図15A

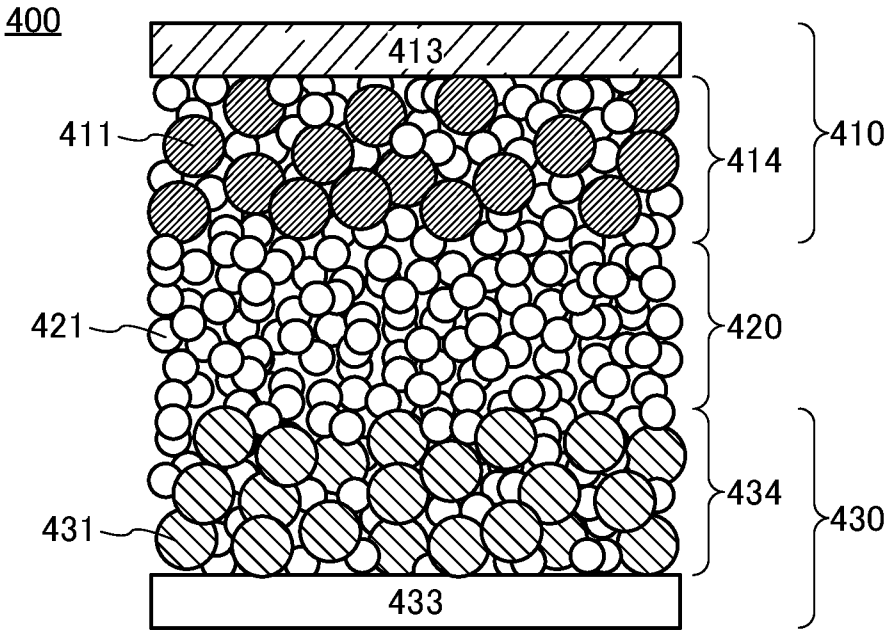

400
413
411
414
410
421
420
434
431
430
433

図15B

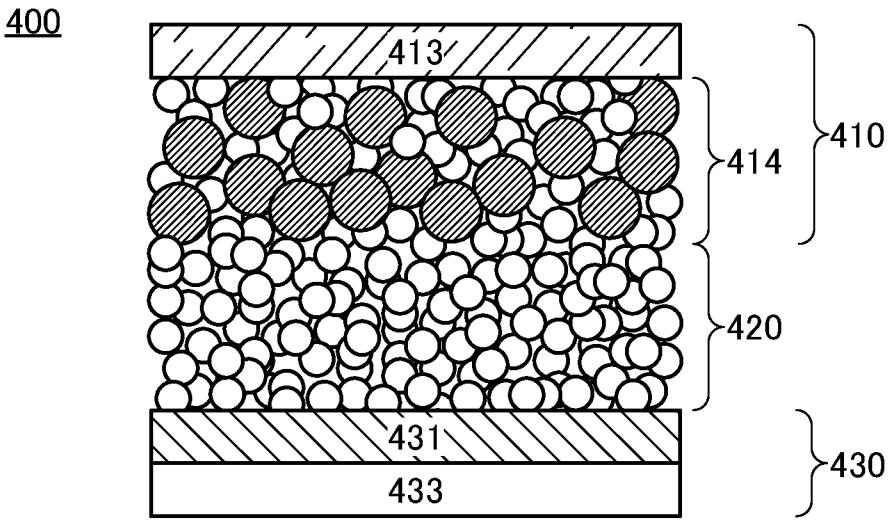

400
413
414
410
420
431
430
433

図16A

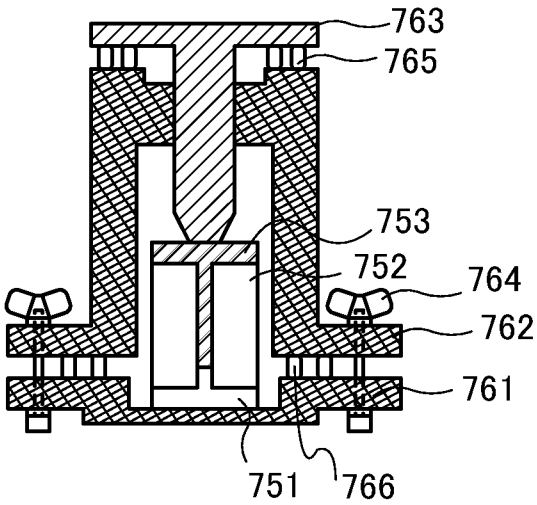


図16B

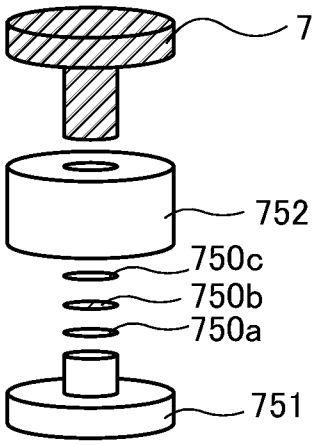


図16C

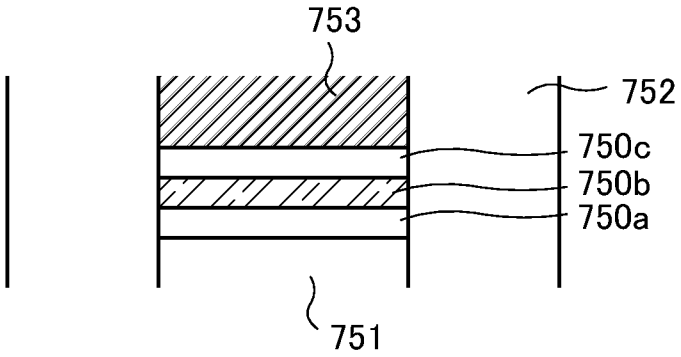


図17A

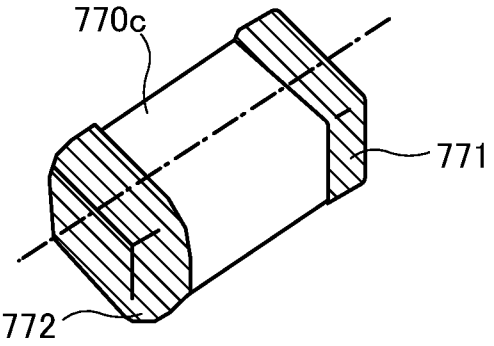


図17B

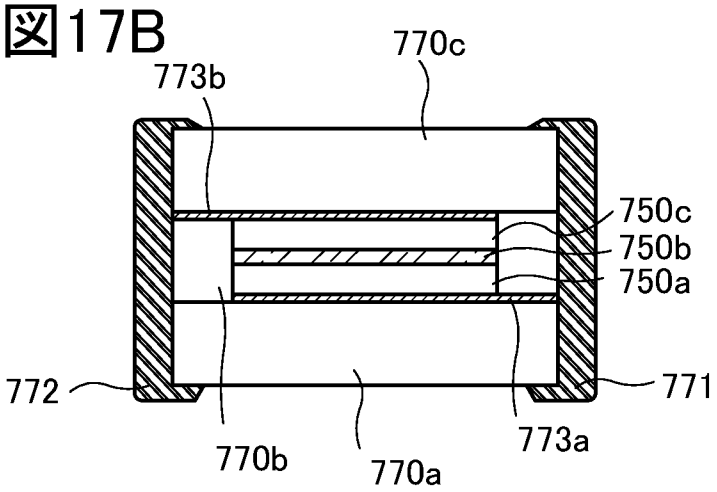


図18A

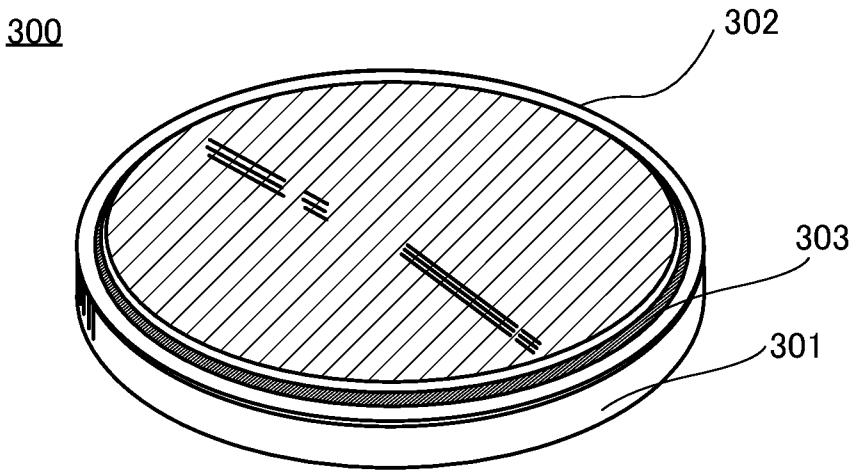


図18B

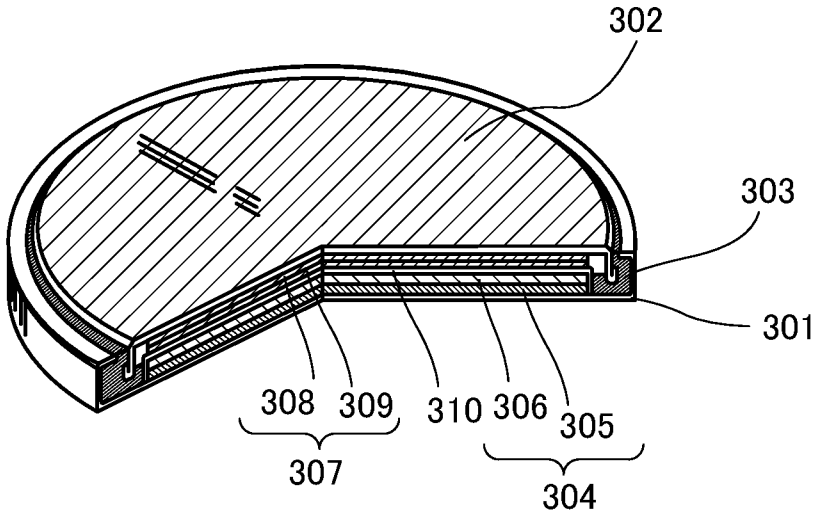


図18C

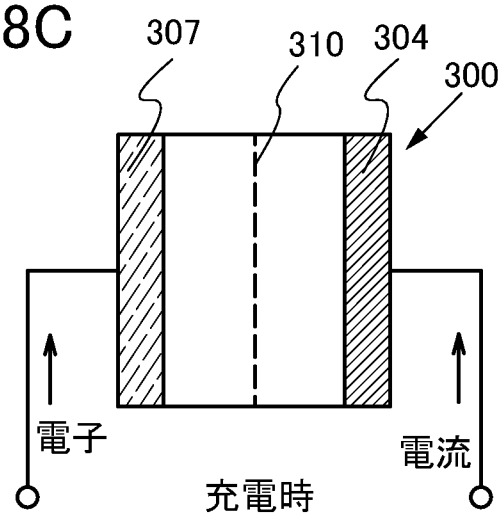


図19A

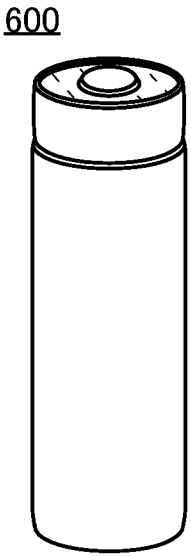


図19B

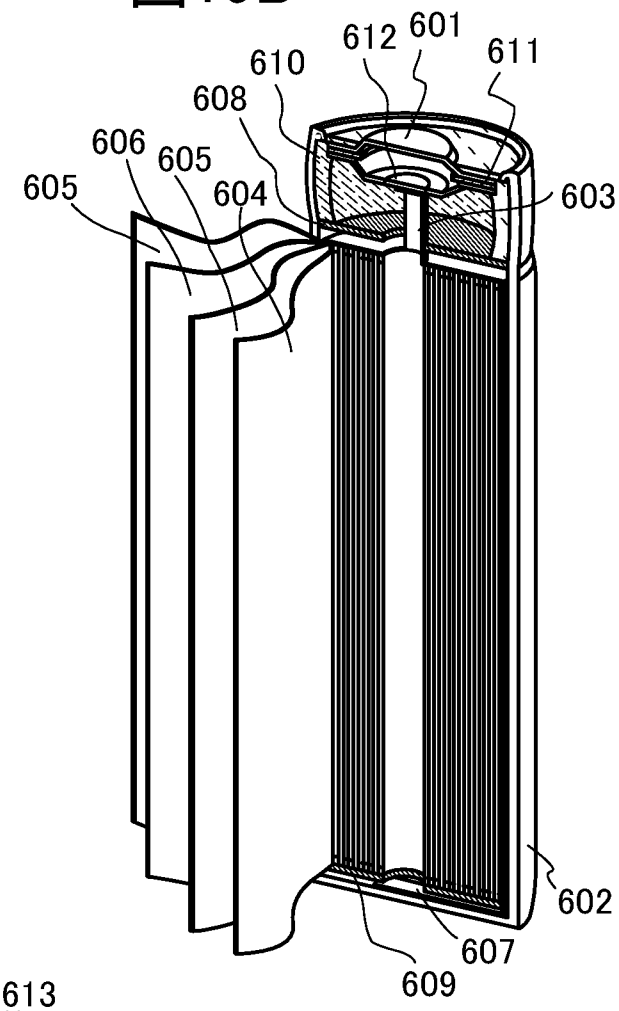


図19C

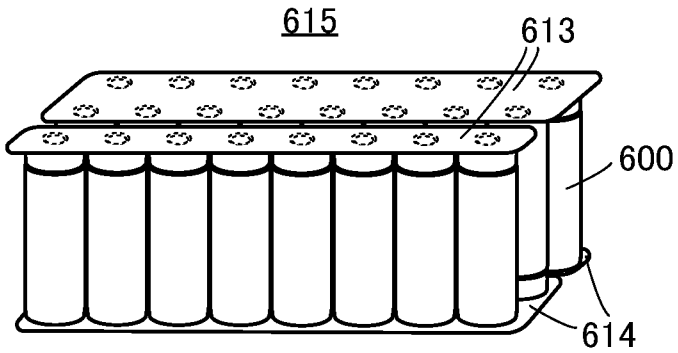


図19D

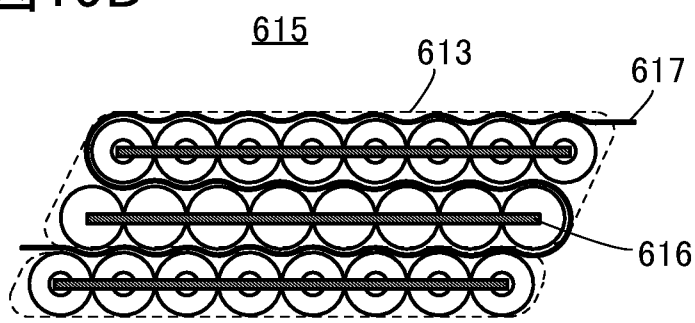


図20A

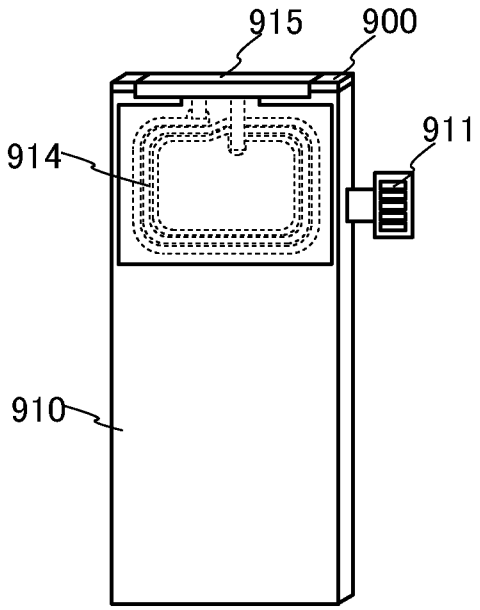


図20B

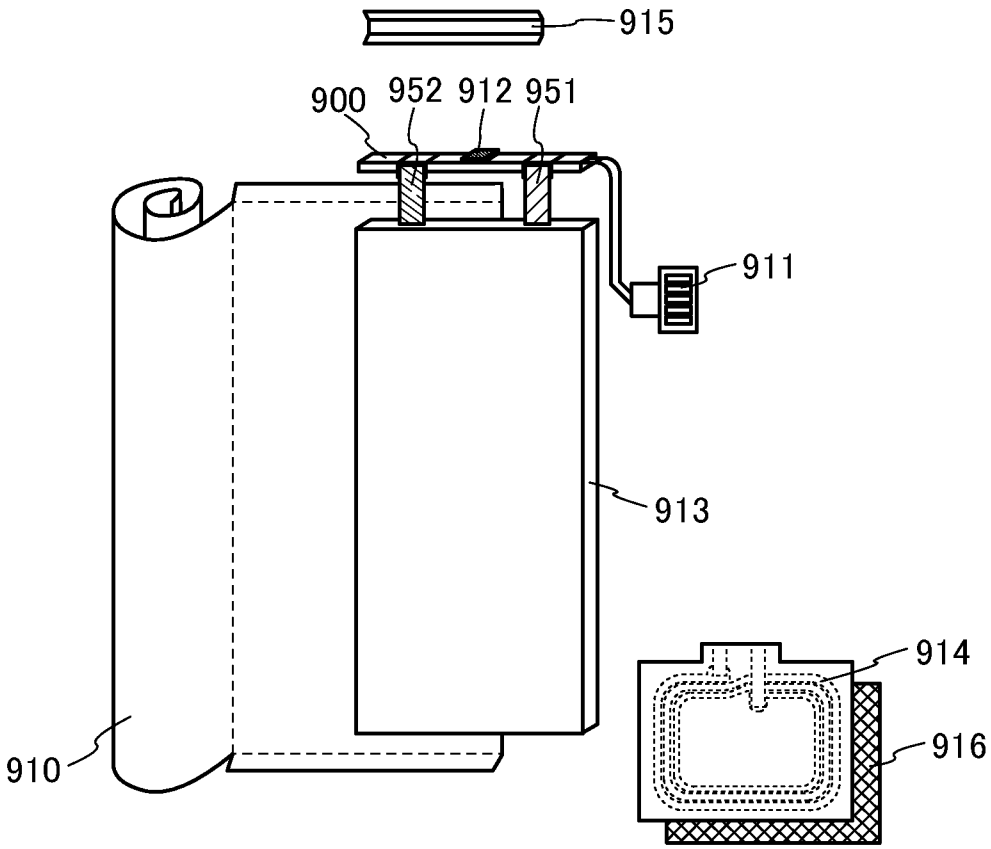


図21A

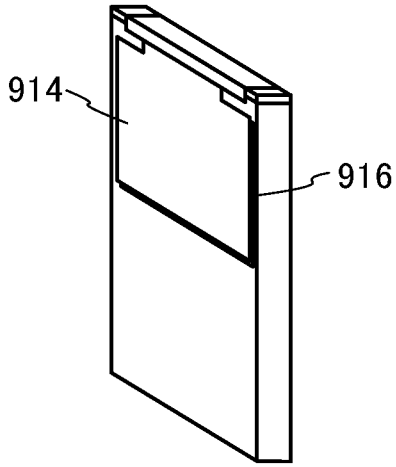


図21B

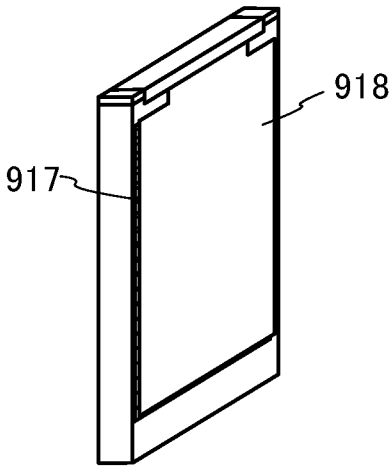


図21C

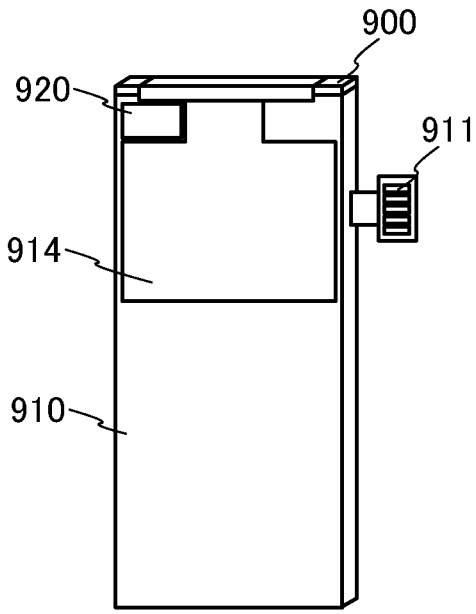


図21D

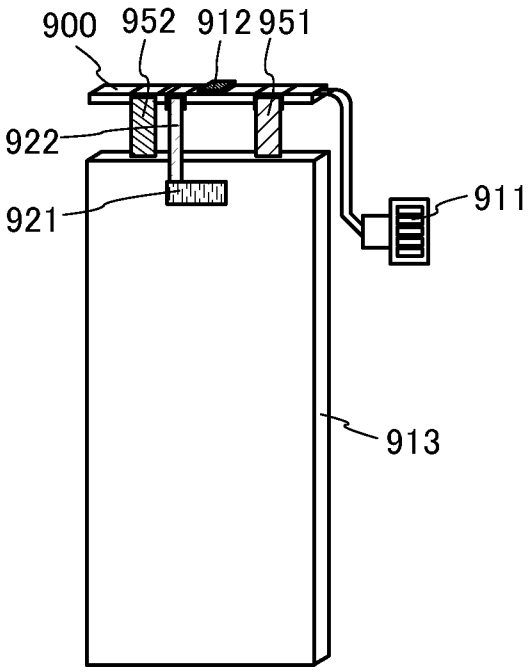


図22A

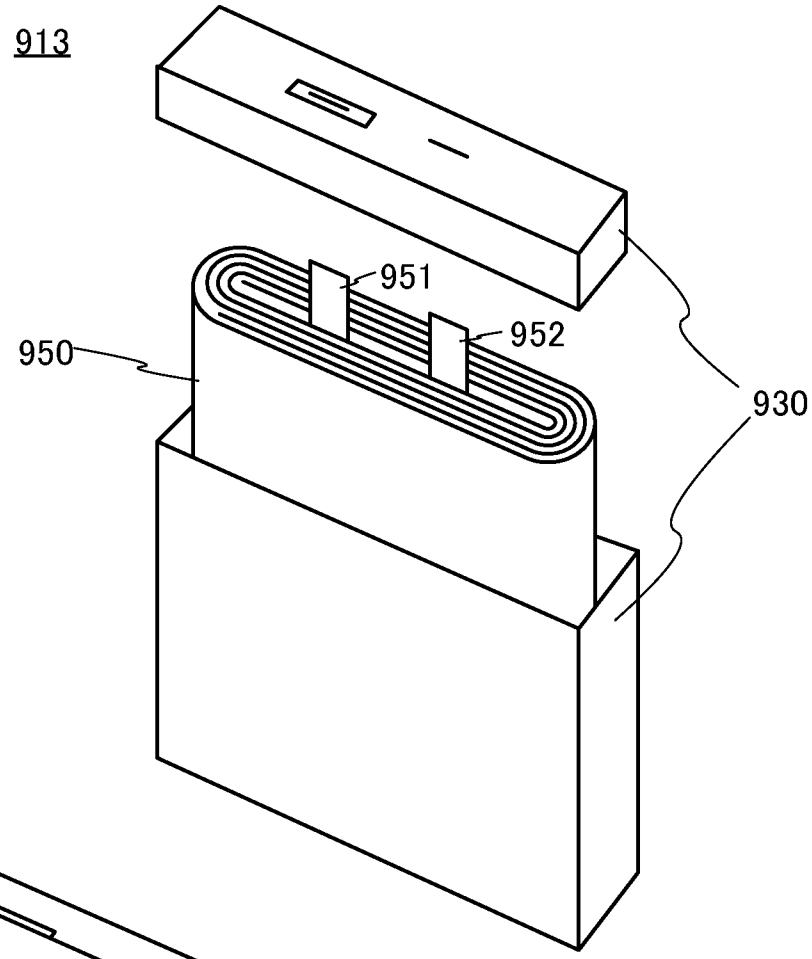


図22B

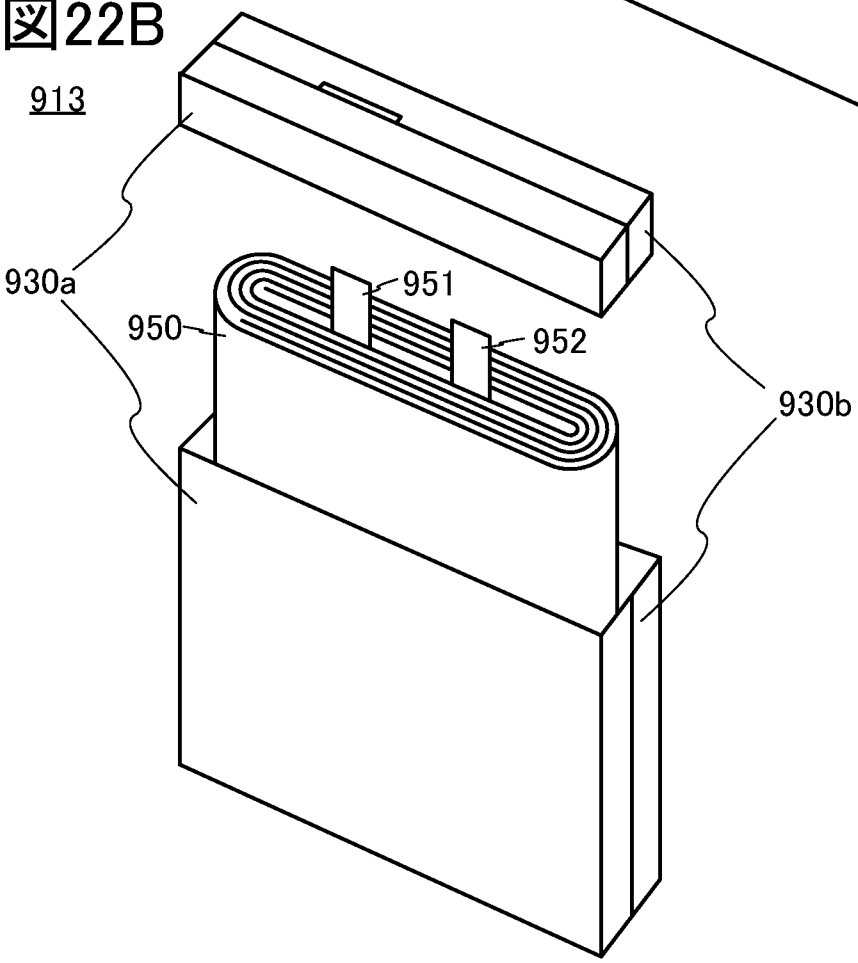


図23

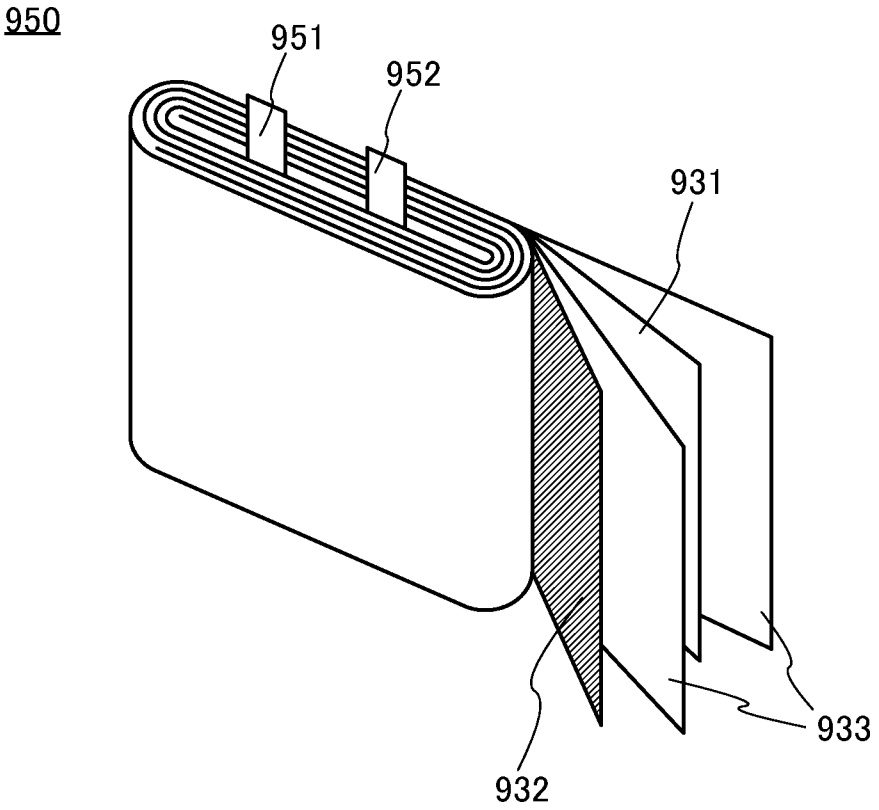


図24A

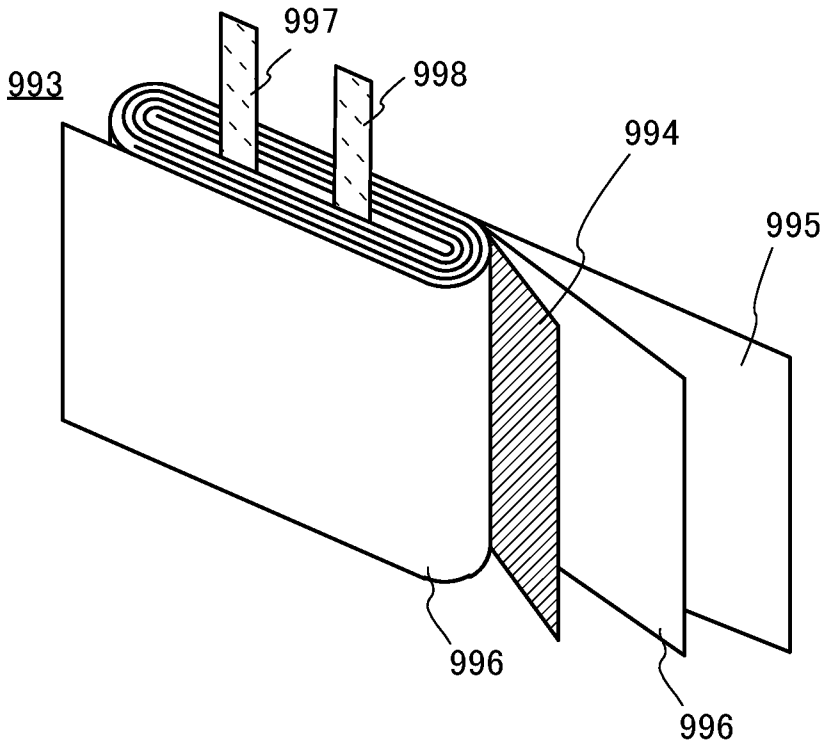


図24B

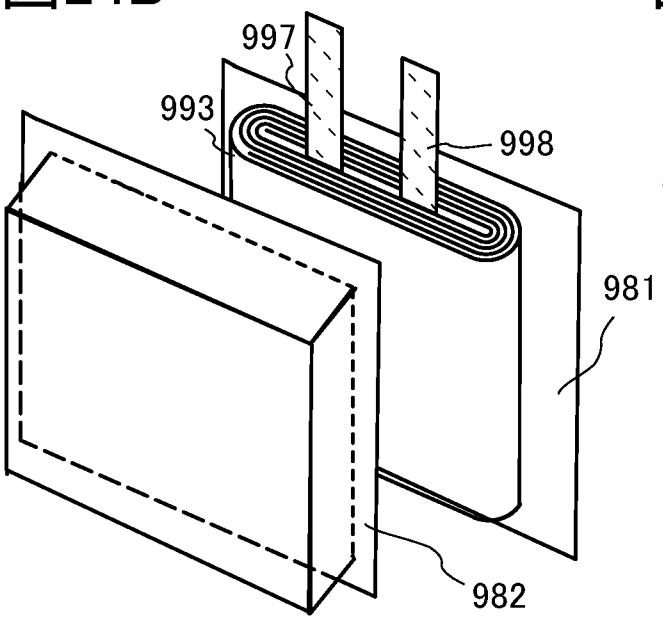


図24C

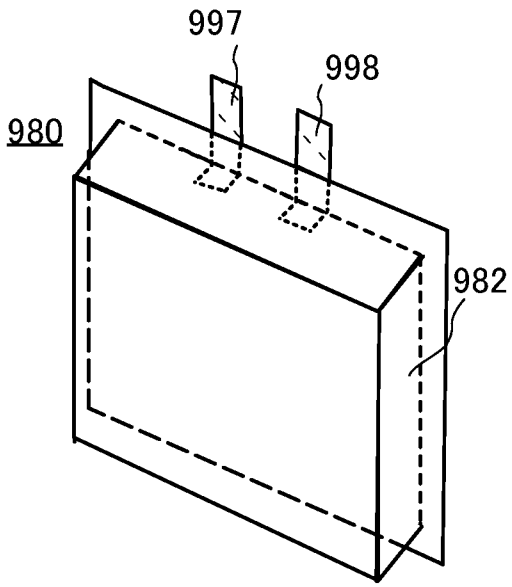


図25A

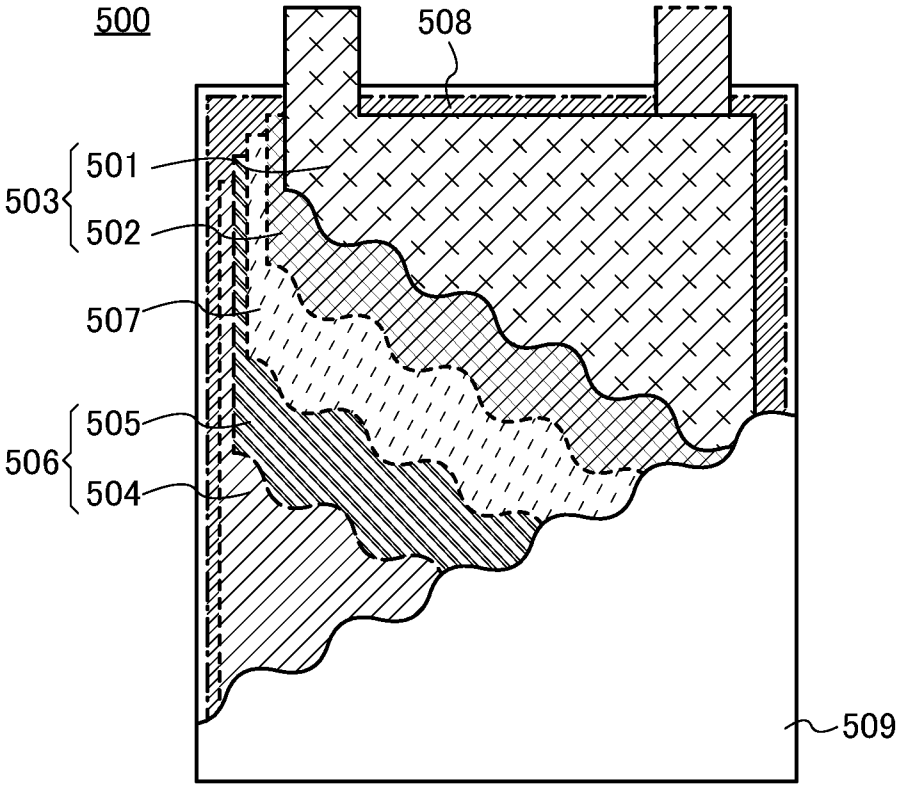

500
508
501
503
502
507
505
506
504
509

図25B

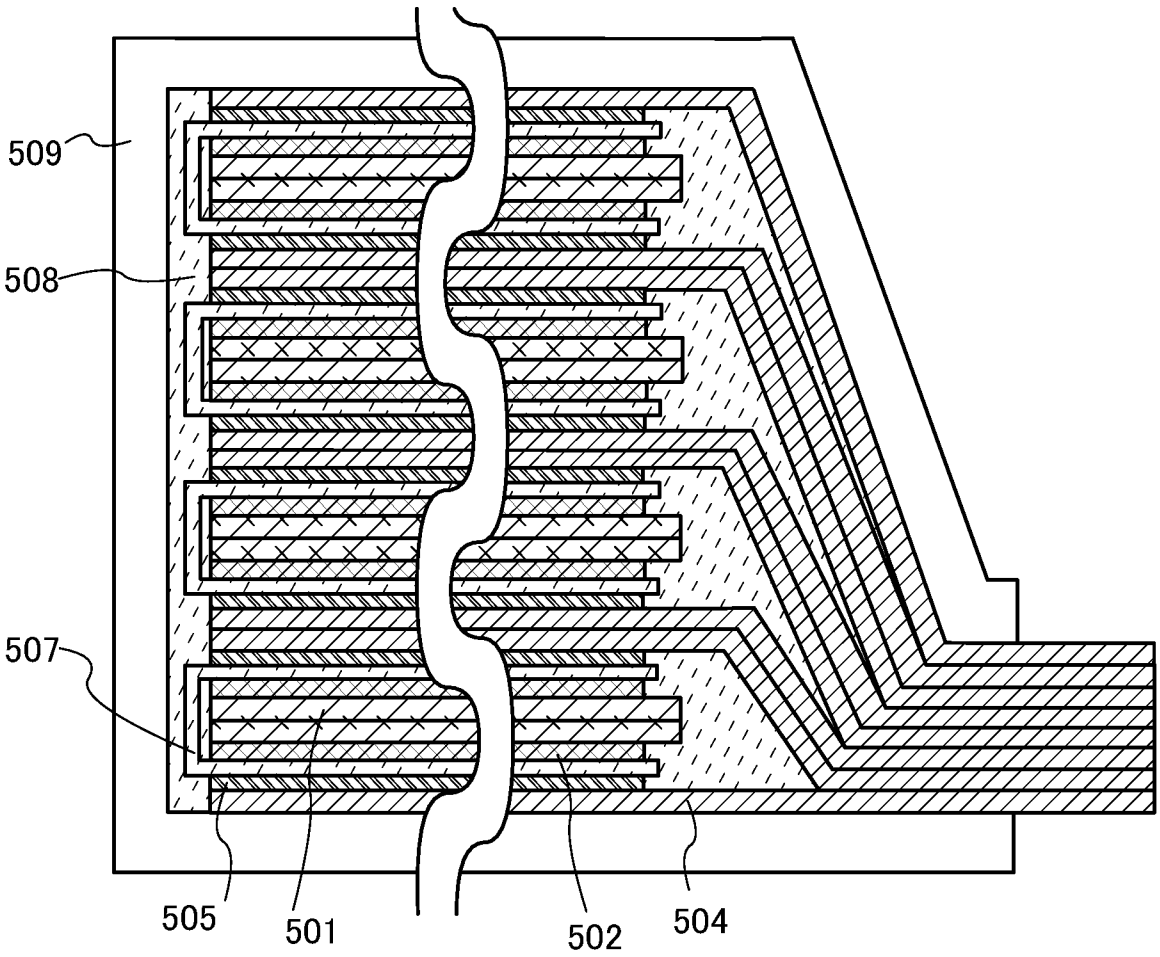

509
508
507
505
501
502
504

図20

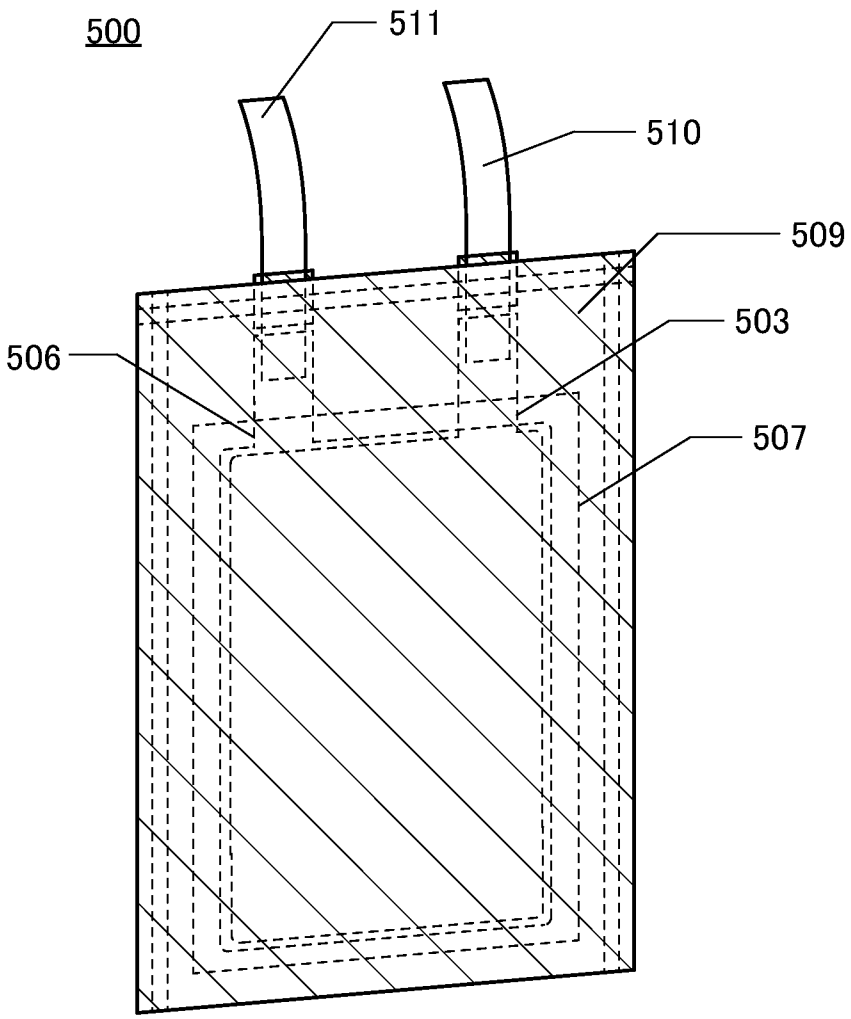


図27

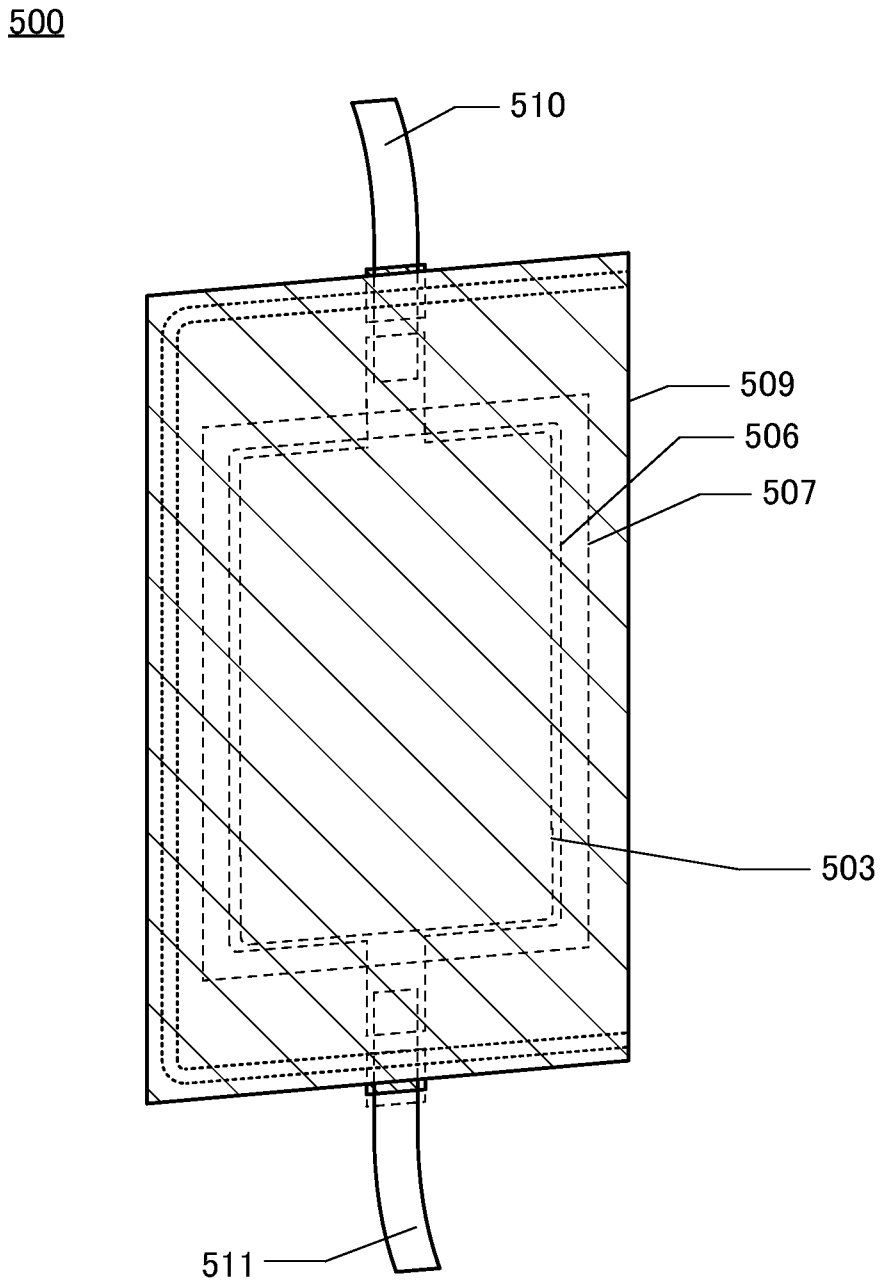


図28A

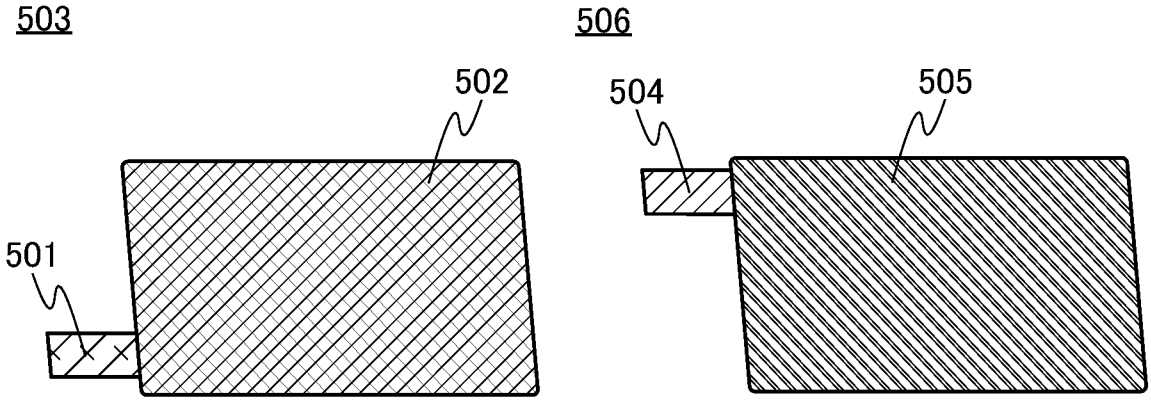


図28B

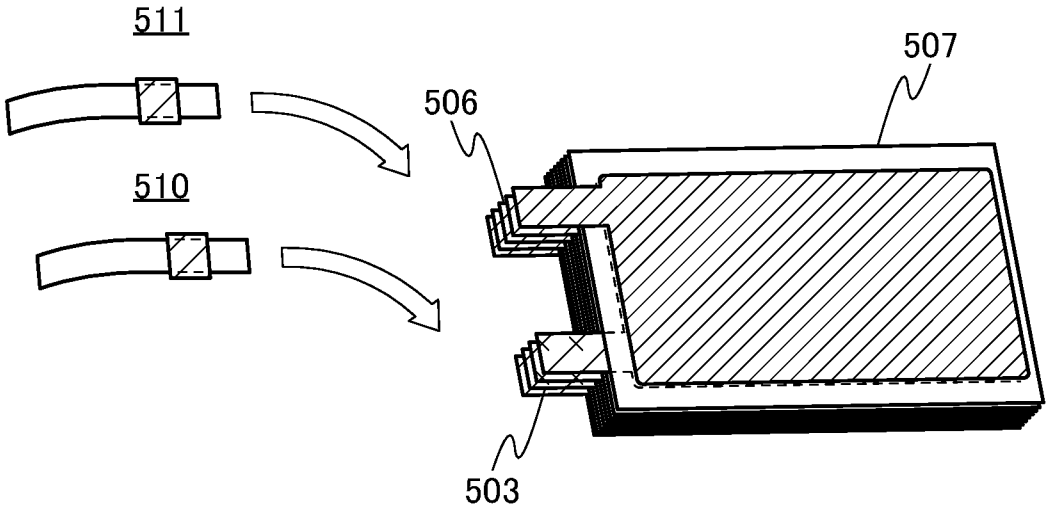


図28C

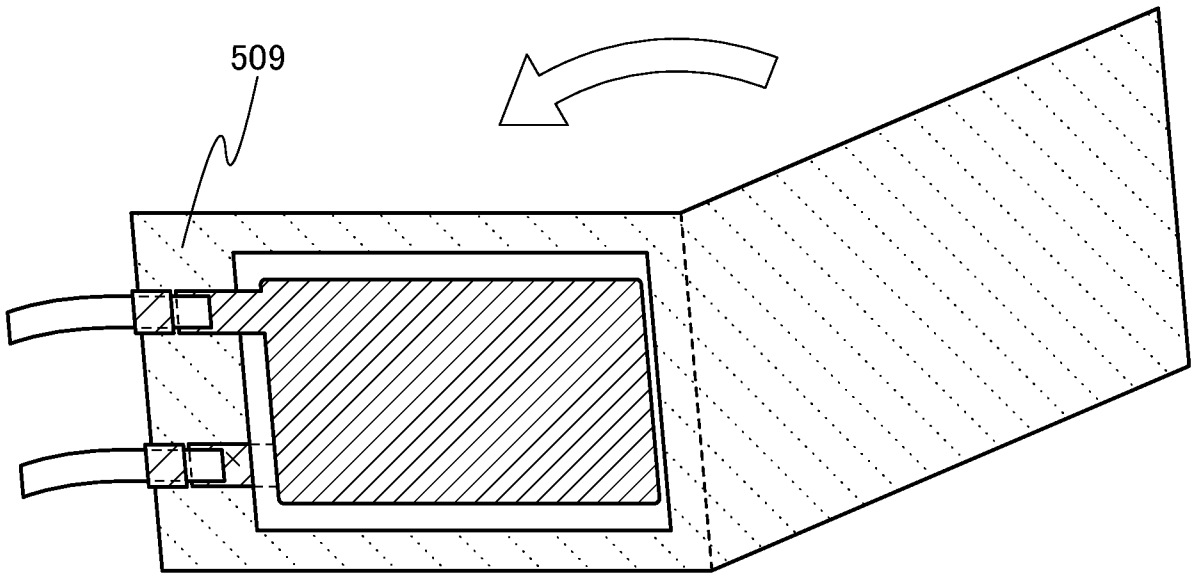


図29A

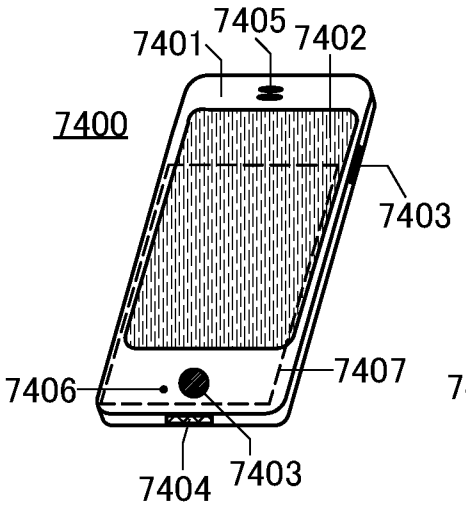


図29B

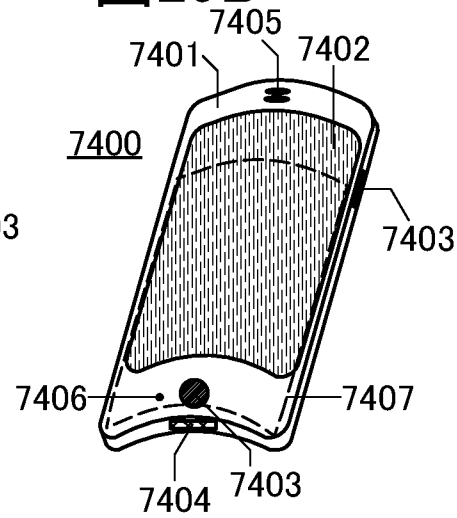


図29C

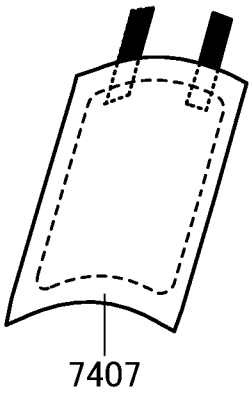


図29D

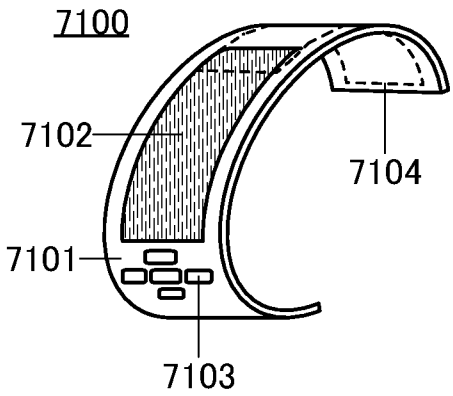


図29E

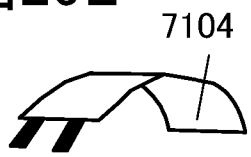


図29F

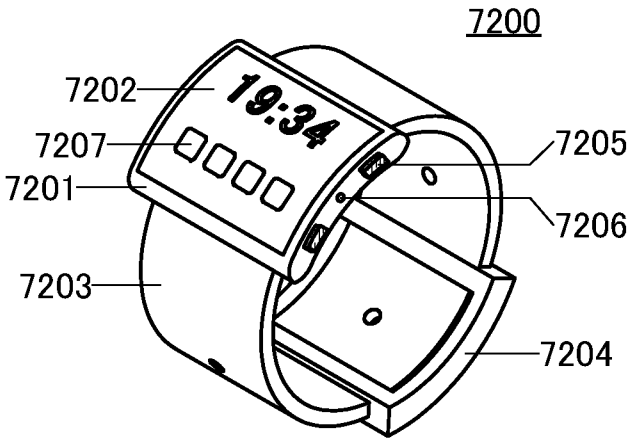


図29G

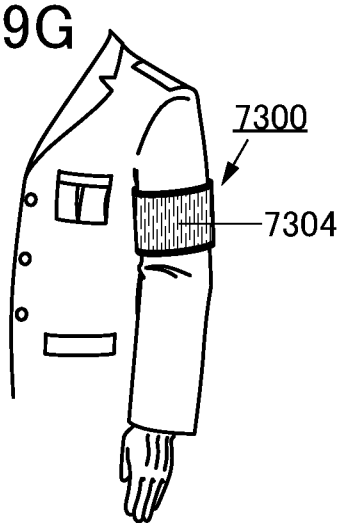


図29H

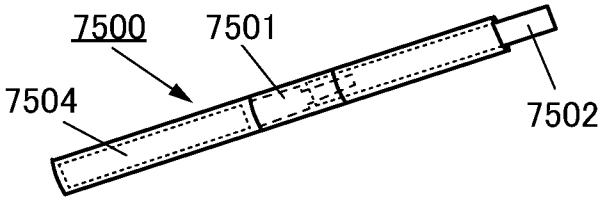


図30A

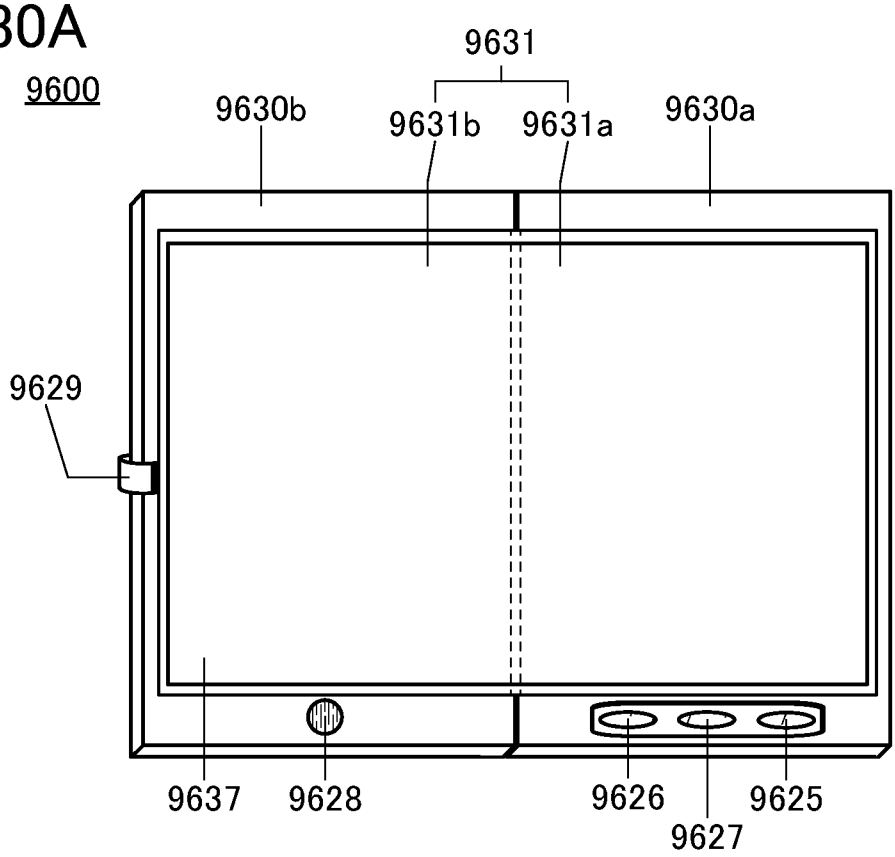


図30B

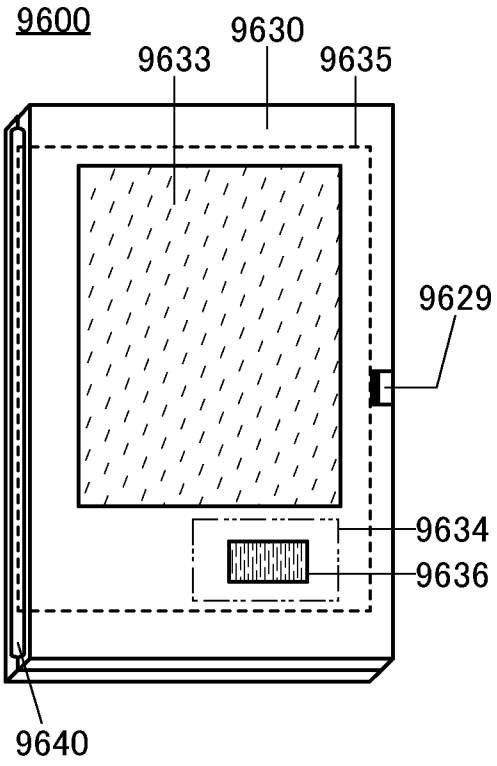
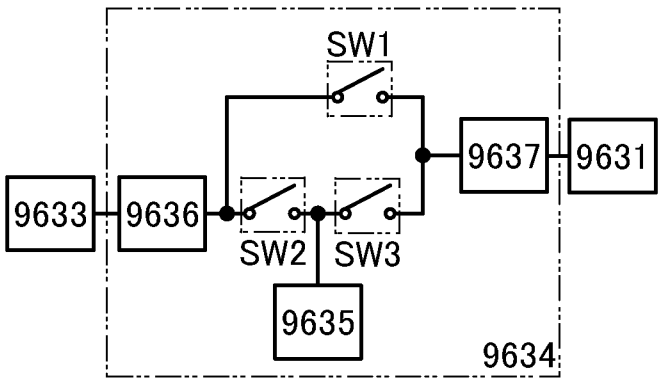


図30C



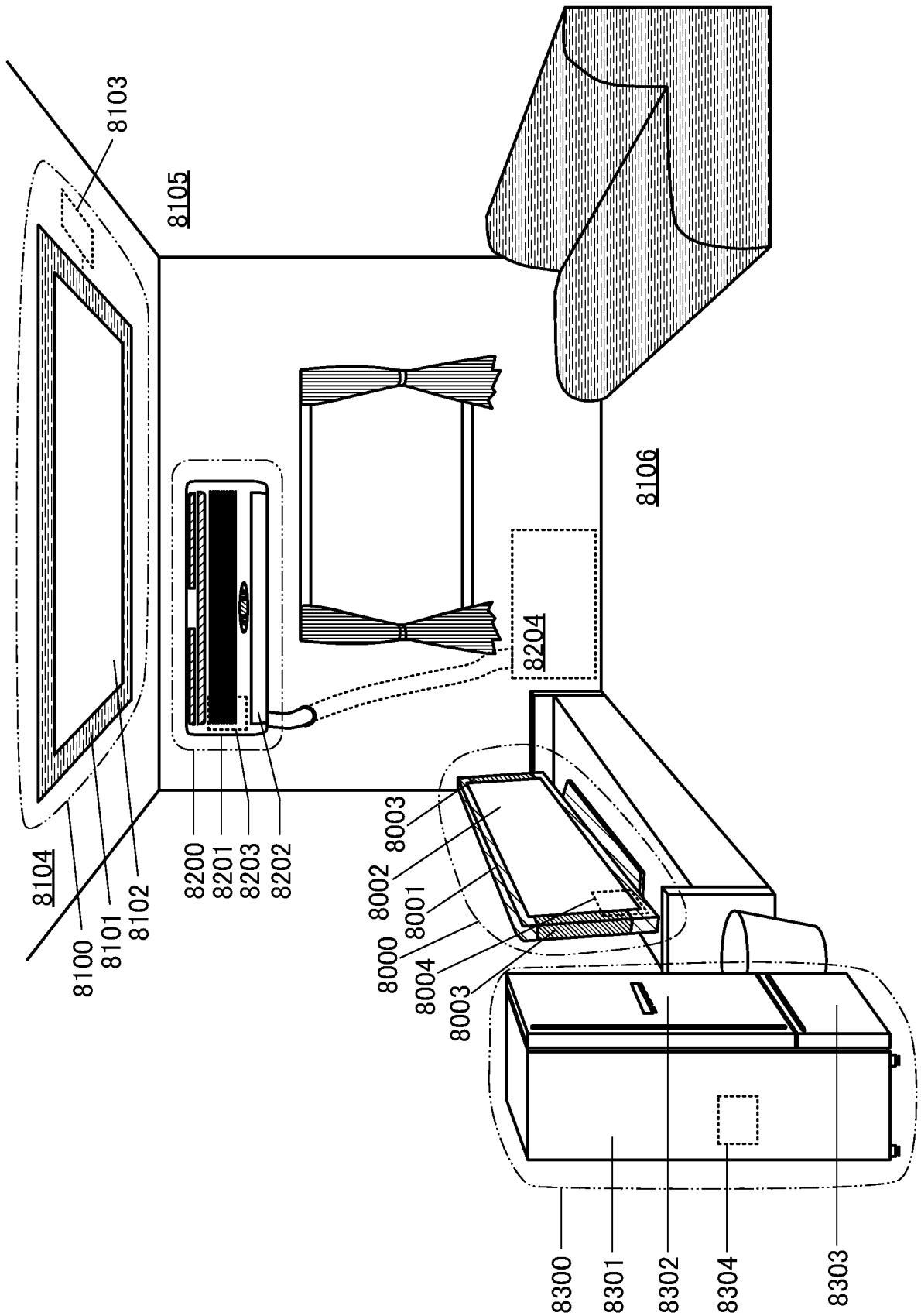

8103
8105
8106
8204
8104
8100
8101
8102
8200
8201
8203
8202
8003
8002
8001
8000
8004
8003
8300
8301
8302
8304
8303

図31

図32A

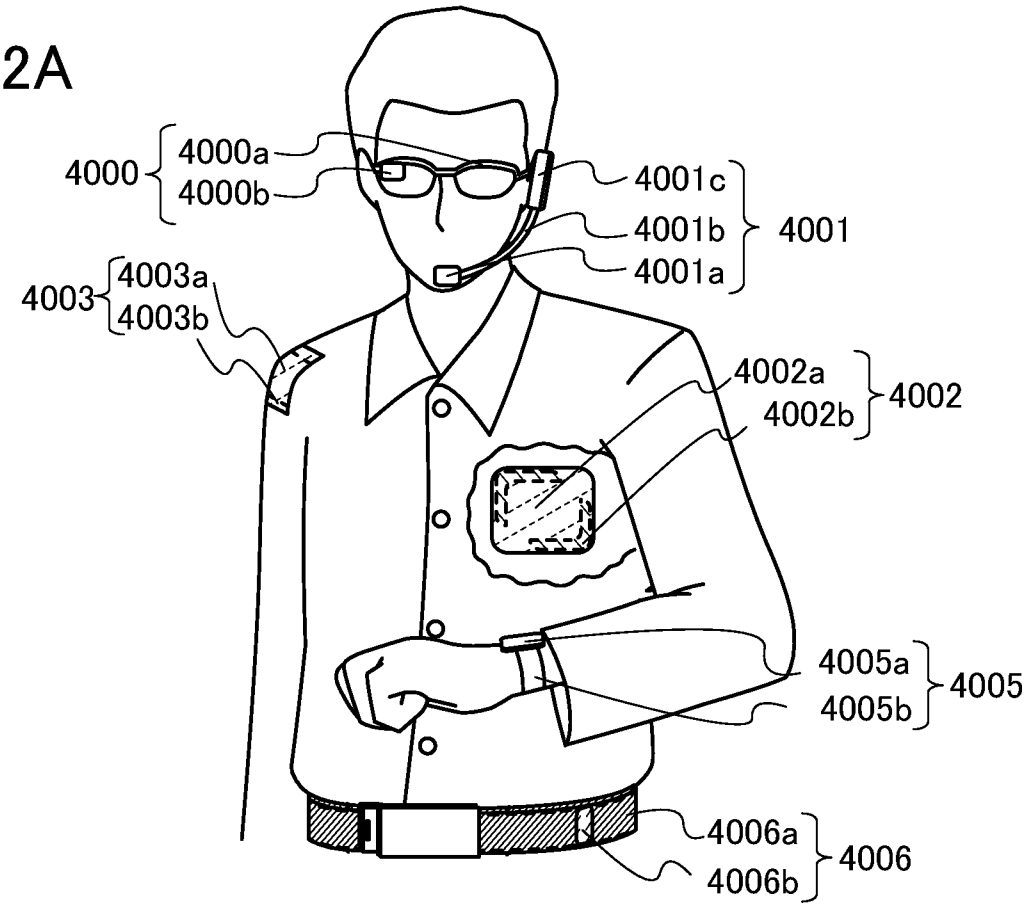


図32B

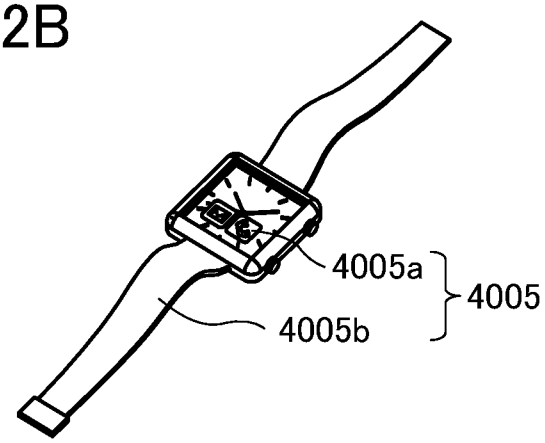


図32C

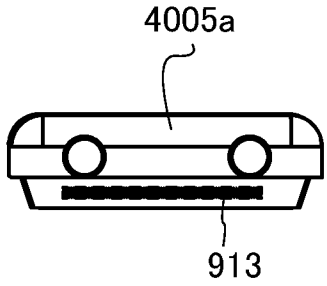


図32D

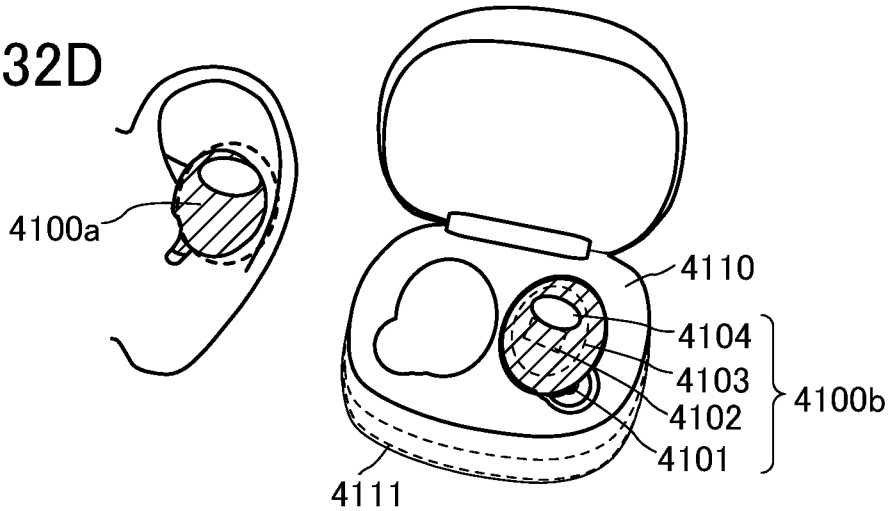


図33A

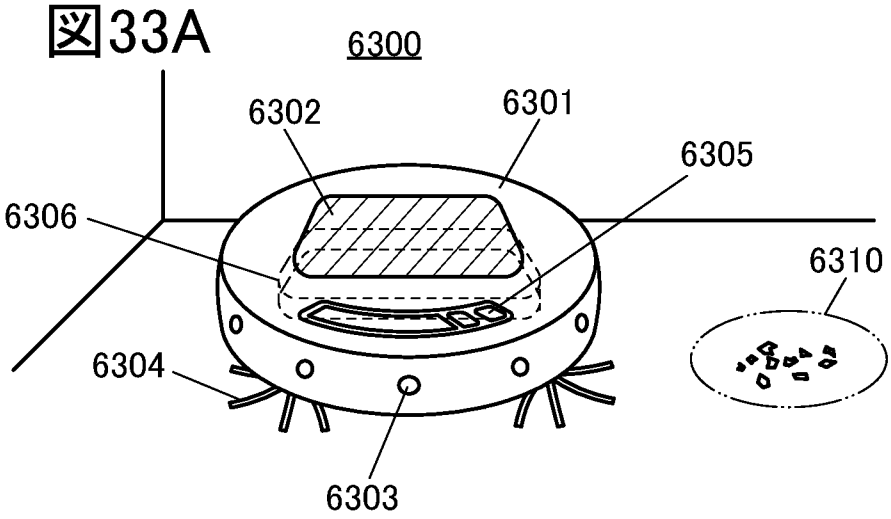


図33B

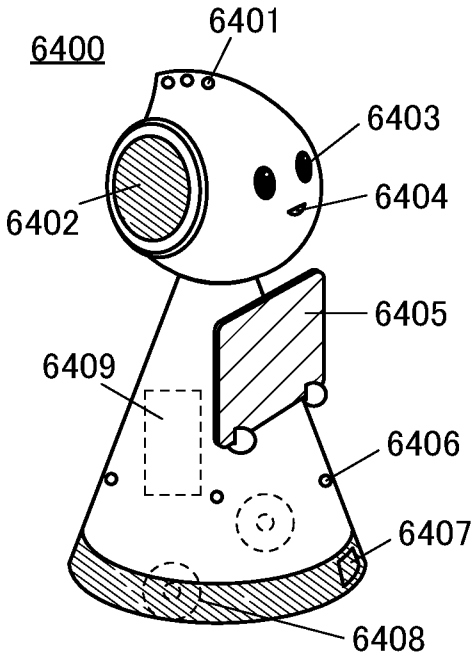


図33C

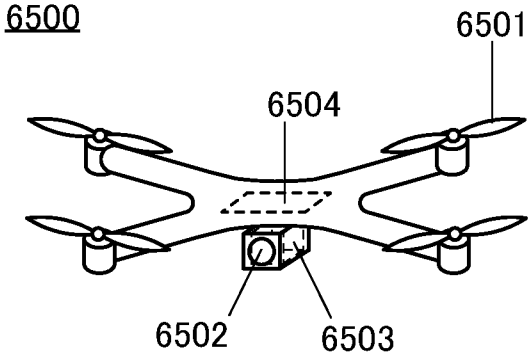


図34A

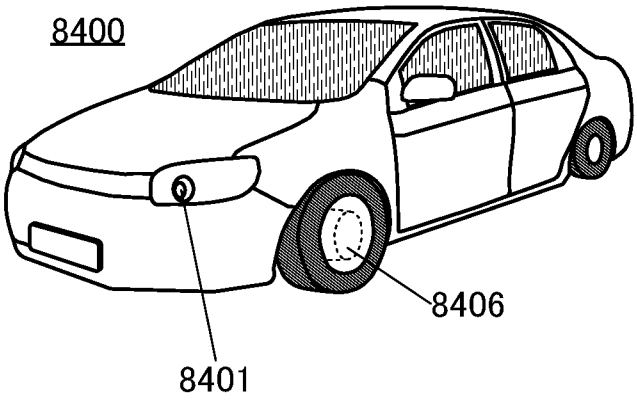


図34B

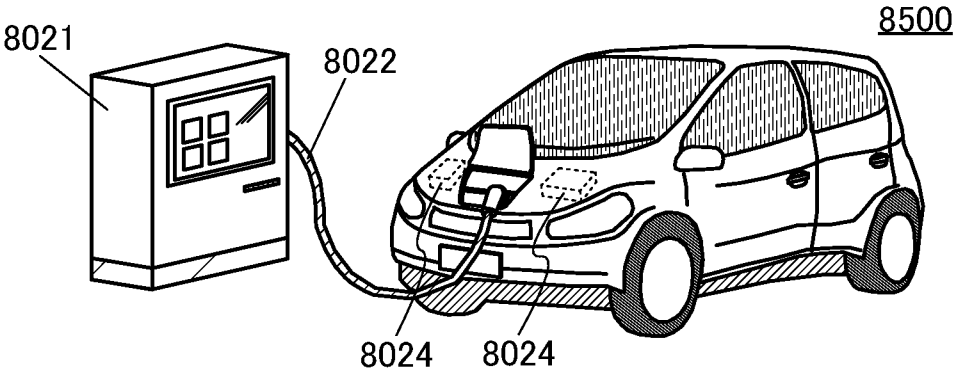


図34C

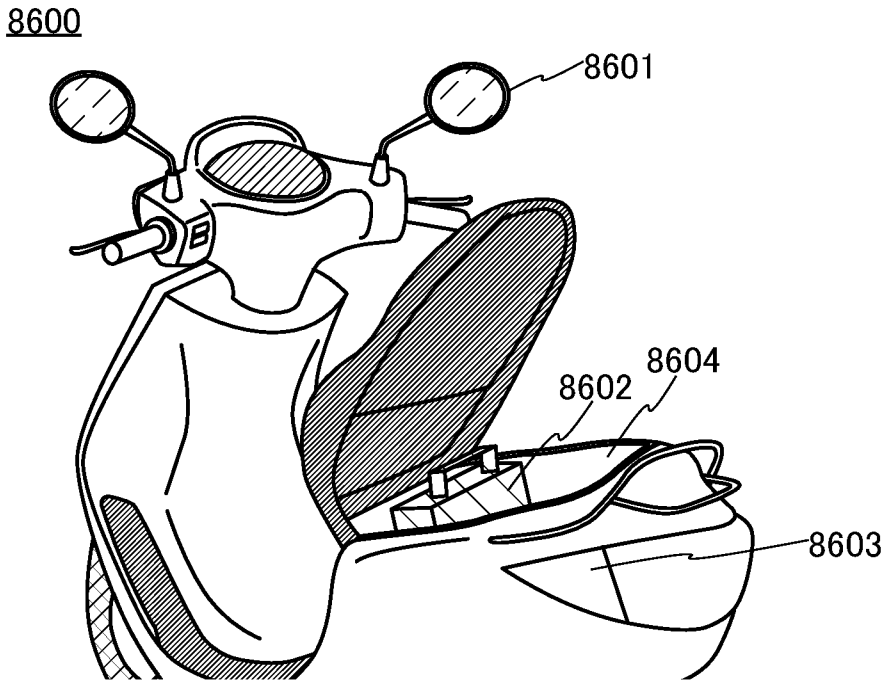


図35A

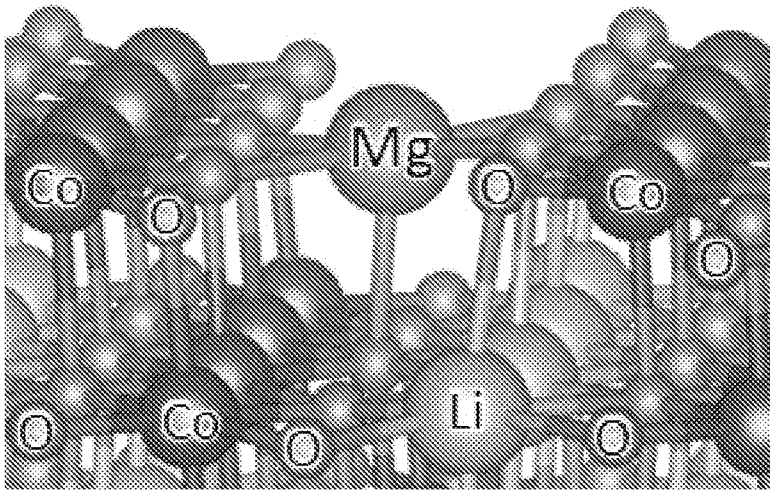

Mg
Co
O
Co
O
O
Co
Li
O

図35B

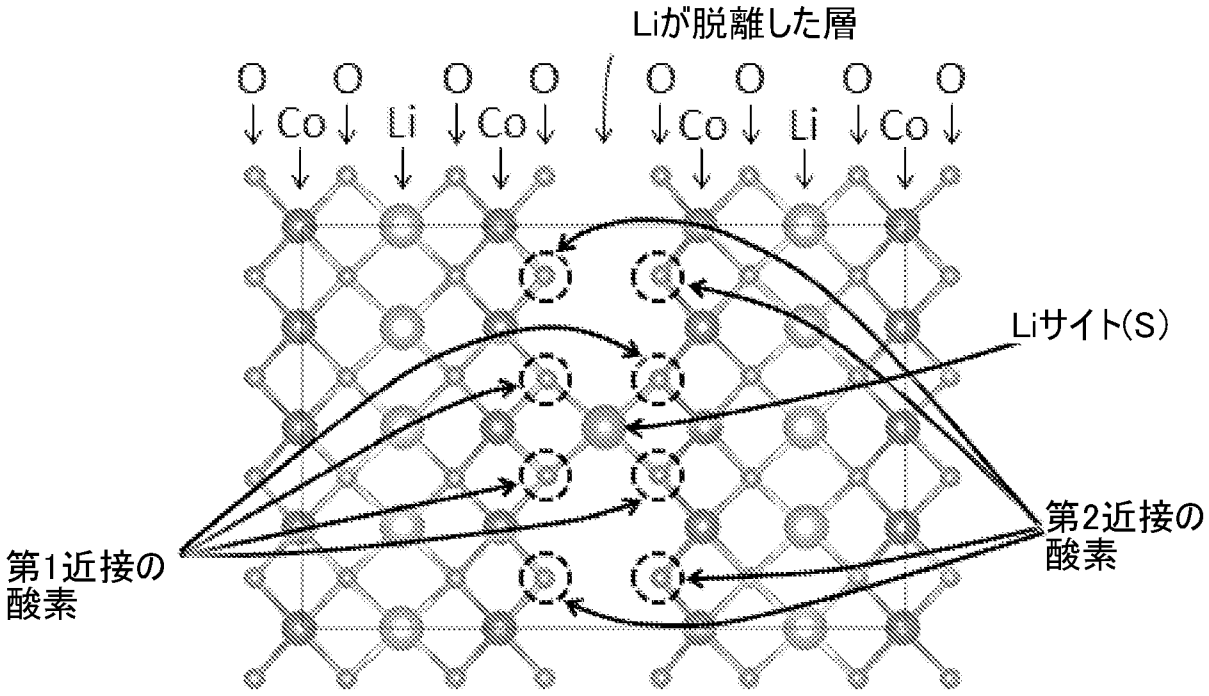

Liが脱離した層
O O O O O O O O
Co Li Co Co Li Co
Liサイト(S)
第1近接の酸素
第2近接の酸素

図36A

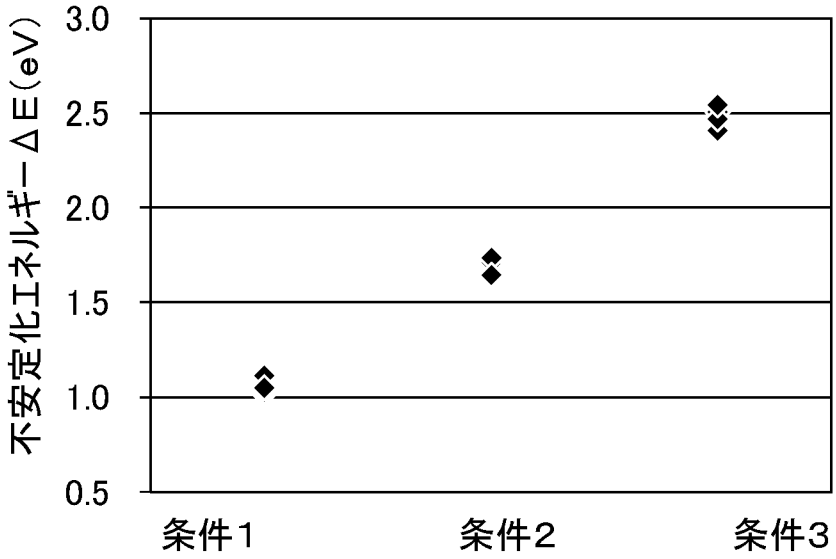

3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
不安定化エネルギーΔE（eV）
条件1
条件2
条件3

図36B

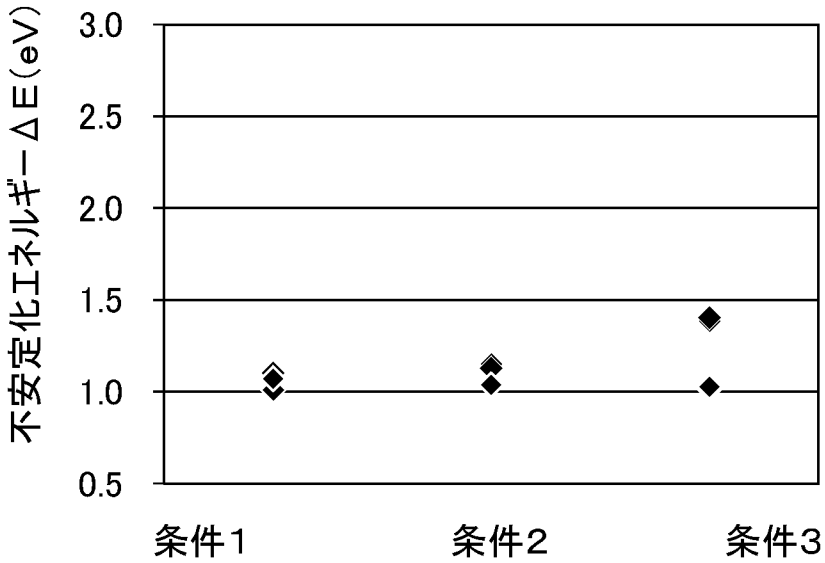

3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
不安定化エネルギーΔE（eV）
条件1
条件2
条件3

図37A

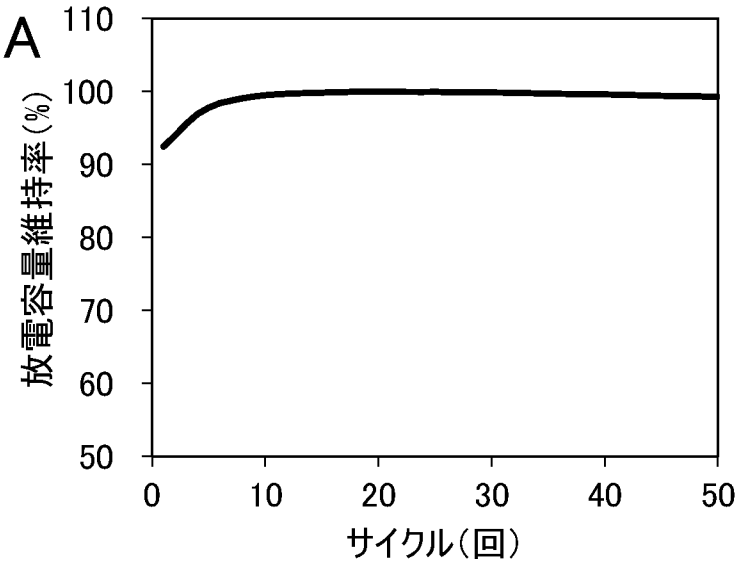


図37B

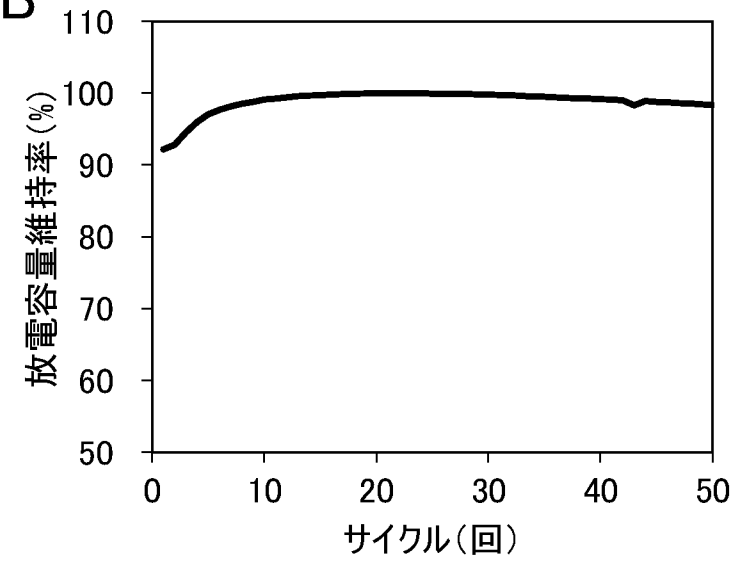
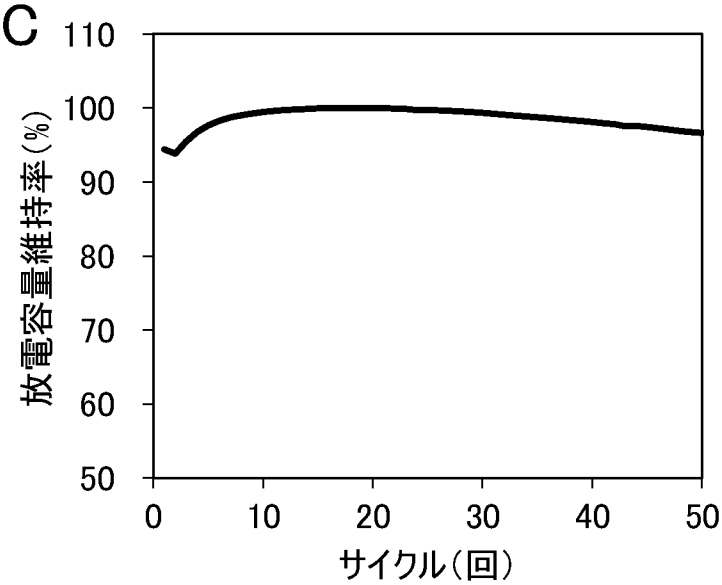


図37C



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2023/053761

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/525(2010.01)i; ***H01M 10/052***(2010.01)i; ***H01M 50/105***(2021.01)i
FI: H01M4/525; H01M10/052; H01M50/105

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/525; H01M10/052; H01M50/105

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
X	JP 2020-140954 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD) 03 September 2020 (2020-09-03) claims, example 5, fig. 42, paragraphs [0001]-[0002], [0023], [0045], [0054]-[0055], [0083]-[0084], [0145], [0152], [0293]-[0313], [0420]	1-15
X	WO 2020/026078 A1 (SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD) 06 February 2020 (2020-02-06) claim 2, examples, sample 35, fig. 35, paragraphs [0026], [0035]-[0036], [0056], [0062]-[0063], [0079]-[0085], [0310]-[0320]	1-10, 13-15
X	JP 2020-24942 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD) 13 February 2020 (2020-02-13) claims, examples, samples 1, 7, 52, fig. 33, 56, paragraphs [0029], [0038]-[0039], [0097], [0100]-[0101], [0108]-[0111], [0128]-[0129], [0257]-[0277]	1-15
X	JP 2020-24941 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD) 13 February 2020 (2020-02-13) claims 3, 5, examples, samples 1-4, fig. 27-30, paragraphs [0009], [0023], [0032]-[0033], [0046], [0049]-[0050], [0058]-[0063], [0080], [0235]-[0255]	1-15

☑ 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
16 June 2023	**04 July 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2023/053761

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2019/044205 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 07 March 2019 (2019-03-07)	1-15
A	JP 2021-48120 A (NIPPON CHEMICAL IND) 25 March 2021 (2021-03-25)	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/IB2023/053761

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-140954 A	03 September 2020	US 2022/0029159 A1 claims, example 5, fig. 42, paragraphs [0001]-[0002], [0030], [0052], [0060]-[0061], [0133]-[0134], [0196], [0203], [0345]-[0365], [0472] WO 2020/121109 A1 CN 113165910 A KR 10-2021-0100130 A	
WO 2020/026078 A1	06 February 2020	JP 2022-87324 A US 2021/0313571 A1 claim 8, examples, sample 35, fig. 35A, paragraphs [0071], [0080]-[0081], [0101], [0107]-[0108], [0124]-[0130], [0356]-[0376] JP 2022-100355 A JP 2022-116279 A JP 2023-18014 A JP 2023-21182 A JP 2023-21181 A US 2022/0246931 A1 US 2022/0263089 A1 CN 111095631 A KR 10-2021-0035206 A KR 10-2022-0080206 A KR 10-2022-0082091 A CN 114853084 A CN 115000365 A KR 10-2023-0009528 A KR 10-2023-0010816 A	
JP 2020-24942 A	13 February 2020	JP 2019-179758 A US 2020/0176770 A1 claims, examples, samples 1, 7, 52, fig. 33, 56, paragraphs [0091], [0100]-[0101], [0159], [0162]-[0163], [0170]-[0173], [0190]-[0191], [0319]-[0339] JP 2020-123575 A JP 2020-145202 A JP 2020-205274 A JP 2021-7100 A US 2021/0020935 A1 US 2021/0028456 A1 EP 3646402 A1 EP 3783707 A1 CN 110337744 A KR 10-2020-0023409 A KR 10-2020-0096703 A KR 10-2020-0118246 A KR 10-2020-0119888 A CN 111933906 A	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/IB2023/053761

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		CN 112201844 A	
JP 2020-24941 A	13 February 2020	JP 2018-195581 A	
		US 2022/0285681 A1 claim 3, examples, samples 1-4, fig. 27-30, paragraphs [0002], [0071], [0080]-[0081], [0094], [0097]-[0098], [0106]-[0111], [0128], [0283]-[0303]	
		JP 2020-205277 A	
		JP 2021-5563 A	
		JP 2022-87098 A	
		JP 2022-87323 A	
		JP 2022-104643 A	
		JP 2022-105757 A	
		JP 2022-116282 A	
		JP 2022-172318 A	
		JP 2023-21179 A	
		JP 2023-21178 A	
		US 2021/0083281 A1	
		US 2022/0255076 A1	
		EP 3625842 A1	
		CN 110574193 A	
		KR 10-2020-0009034 A	
		KR 10-2020-0094803 A	
		CN 111900358 A	
		KR 10-2022-0111734 A	
		KR 10-2022-0111735 A	
		CN 115036578 A	
		CN 115117444 A	
		KR 10-2023-0005406 A	
		KR 10-2023-0005407 A	
WO 2019/044205 A1	07 March 2019	US 2020/0185712 A1	
		CN 110637384 A	
JP 2021-48120 A	25 March 2021	JP 2021-170540 A	
		US 2022/0298025 A1	
		WO 2021/049310 A1	
		CN 114375514 A	
		KR 10-2022-0062307 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/IB2023/053761

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/525(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 50/105(2021.01)i
FI: H01M4/525; H01M10/052; H01M50/105

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M4/525; H01M10/052; H01M50/105

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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
X	JP 2020-140954 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 03.09.2020 (2020-09-03) 特許請求の範囲，実施例５，図４２，［０００１］－［０００２］，［００２３］，［００４５］，［００５４］－［００５５］，［００８３］－［００８４］，［０１４５］，［０１５２］，［０２９３］－［０３１３］，［０４２０］	1-15
X	WO 2020/026078 A1 (株式会社半導体エネルギー研究所) 06.02.2020 (2020-02-06) 請求項２，実施例，サンプル３５，図３５，［００２６］，［００３５］－［００３６］，［００５６］，［００６２］－［００６３］，［００７９］－［００８５］，［０３１０］－［０３２０］	1-10,13-15
X	JP 2020-24942 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 13.02.2020 (2020-02-13) 特許請求の範囲，実施例，サンプル１，７，５２，図３３，５６，［００２９］，［００３８］－［００３９］，［００９７］，［０１００］－［０１０１］，［０１０８］－［０１１１］，［０１２８］－［０１２９］，［０２５７］－［０２７７］	1-15

☑ 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
16.06.2023	04.07.2023

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）
石井　徹 4X 4428

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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
X	JP 2020-24941 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 13.02.2020 (2020-02-13) 請求項３，５，実施例，サンプル１－４，図２７－３０，［０００９］，［００２３］，［００３２］－［００３３］，［００４６］，［００４９］－［００５０］，［００５８］－［００６３］，［００８０］，［０２３５］－［０２５５］	1-15
A	WO 2019/044205 A1 (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 07.03.2019 (2019-03-07)	1-15
A	JP 2021-48120 A (日本化学工業株式会社) 25.03.2021 (2021-03-25)	1-15

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/IB2023/053761

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-140954 A	03.09.2020	US 2022/0029159 A1 claims,example5,FIG.42, [0001] -[0002],[0030], [0052],[0060]-[0061], [0133]-[0134],[0196], [0203],[0345]-[0365], [0472] WO 2020/121109 A1 CN 113165910 A KR 10-2021-0100130 A	
WO 2020/026078 A1	06.02.2020	JP 2022-87324 A US 2021/0313571 A1 claim8,examples,sample35,FIG.35A, [0071],[0080]-[0081], [0101],[0107]-[0108], [0124]-[0130],[0356]- [0376] JP 2022-100355 A JP 2022-116279 A JP 2023-18014 A JP 2023-21182 A JP 2023-21181 A US 2022/0246931 A1 US 2022/0263089 A1 CN 111095631 A KR 10-2021-0035206 A KR 10-2022-0080206 A KR 10-2022-0082091 A CN 114853084 A CN 115000365 A KR 10-2023-0009528 A KR 10-2023-0010816 A	
JP 2020-24942 A	13.02.2020	JP 2019-179758 A US 2020/0176770 A1 claims,examples,sample1,7,52,FIG.33,56, [0091],[0100]-[0101], [0159],[0162]-[0163], [0170]-[0173],[0190]- [0191],[0319]-[0339] JP 2020-123575 A JP 2020-145202 A JP 2020-205274 A JP 2021-7100 A US 2021/0020935 A1 US 2021/0028456 A1 EP 3646402 A1 EP 3783707 A1 CN 110337744 A KR 10-2020-0023409 A KR 10-2020-0096703 A KR 10-2020-0118246 A KR 10-2020-0119888 A	

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/IB2023/053761

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
		CN 111933906 A	
		CN 112201844 A	
JP 2020-24941 A	13.02.2020	JP 2018-195581 A	
		US 2022/0285681 A1 claim3,examples,samples1-4,FIG.27-30, [0002],[0071],[0080]- [0081],[0094],[0097]- [0098],[0106]-[0111], [0128],[0283]-[303]	
		JP 2020-205277 A	
		JP 2021-5563 A	
		JP 2022-87098 A	
		JP 2022-87323 A	
		JP 2022-104643 A	
		JP 2022-105757 A	
		JP 2022-116282 A	
		JP 2022-172318 A	
		JP 2023-21179 A	
		JP 2023-21178 A	
		US 2021/0083281 A1	
		US 2022/0255076 A1	
		EP 3625842 A1	
		CN 110574193 A	
		KR 10-2020-0009034 A	
		KR 10-2020-0094803 A	
		CN 111900358 A	
		KR 10-2022-0111734 A	
		KR 10-2022-0111735 A	
		CN 115036578 A	
		CN 115117444 A	
		KR 10-2023-0005406 A	
		KR 10-2023-0005407 A	
WO 2019/044205 A1	07.03.2019	US 2020/0185712 A1	
		CN 110637384 A	
JP 2021-48120 A	25.03.2021	JP 2021-170540 A	
		US 2022/0298025 A1	
		WO 2021/049310 A1	
		CN 114375514 A	
		KR 10-2022-0062307 A	