

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7706588号
(P7706588)

(45)発行日 令和7年7月11日(2025.7.11)

(24)登録日 令和7年7月3日(2025.7.3)

(51)国際特許分類		F I	
H O 1 M	4/525(2010.01)	H O 1 M	4/525
H O 1 M	4/505(2010.01)	H O 1 M	4/505
H O 1 M	4/36 (2006.01)	H O 1 M	4/36 C
H O 1 M	4/62 (2006.01)	H O 1 M	4/62 Z
H O 1 M	10/0567(2010.01)	H O 1 M	10/0567
請求項の数 31 (全70頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2024-25893(P2024-25893)	(73)特許権者	000153878
(22)出願日	令和6年2月22日(2024.2.22)		株式会社半導体エネルギー研究所
(62)分割の表示	特願2022-117242(P2022-117242)の分割	(72)発明者	高橋 正弘
原出願日	平成30年5月1日(2018.5.1)		神奈川県厚木市長谷3 9 8 番地 株式会
(65)公開番号	特開2024-45754(P2024-45754A)		社半導体エネルギー研究所内
(43)公開日	令和6年4月2日(2024.4.2)	(72)発明者	落合 輝明
審査請求日	令和6年3月6日(2024.3.6)		神奈川県厚木市長谷3 9 8 番地 株式会
(31)優先権主張番号	特願2017-95476(P2017-95476)		社半導体エネルギー研究所内
(32)優先日	平成29年5月12日(2017.5.12)	(72)発明者	門馬 洋平
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		神奈川県厚木市長谷3 9 8 番地 株式会
早期審査対象出願		(72)発明者	鶴田 彩恵
			神奈川県厚木市長谷3 9 8 番地 株式会
			社半導体エネルギー研究所内
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質粒子を備えたリチウムイオン二次電池であって、
前記正極活物質粒子は、 $LiNi_xMnyCo_zO_w$ で表される酸化物を有し、
前記xは0.5またはその近傍、前記yは0.3またはその近傍、前記zは0.2またはその近傍、前記wは2またはその近傍を表し、前記xの近傍、前記yの近傍、前記zの近傍および前記wの近傍は、それぞれの0.9倍より大きく1.1倍よりも小さく、
前記酸化物は、層状岩塩型の結晶構造を有し、
前記正極活物質粒子は、複数の結晶粒と、結晶欠陥と、を有し、
前記正極活物質粒子は、隣接する結晶粒の結晶粒界と前記結晶粒界の近傍の領域において、前記結晶粒の内部よりマグネシウム濃度が高い領域を有し、
前記結晶粒界は、マグネシウムと、フッ素と、酸素と、を有し、
前記正極活物質粒子は、前記結晶欠陥と前記結晶欠陥の近傍の領域において、前記結晶粒の内部よりマグネシウム濃度が高い領域を有し、
前記正極活物質粒子は、前記結晶粒の内部におけるニッケル、マンガンおよびコバルトの原子濃度の総数に対する、前記結晶粒界と前記結晶粒界の近傍の領域におけるマグネシウムの原子濃度の比が、0.010以上0.50以下である領域を有する、リチウムイオン二次電池。

【請求項2】

正極活物質粒子を備えたリチウムイオン二次電池であって、

前記正極活物質粒子は、リチウム、ニッケル、マンガンおよびコバルトを含む酸化物を有し、

前記正極活物質粒子は、複数の結晶粒と、結晶欠陥と、を有し、

前記正極活物質粒子は、隣接する結晶粒の結晶粒界と前記結晶粒界の近傍の領域において、前記結晶粒の内部よりマグネシウム濃度が高い領域を有し、

前記結晶粒界は、マグネシウムと、フッ素と、酸素と、を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶欠陥と前記結晶欠陥の近傍の領域において、前記結晶粒の内部よりマグネシウム濃度が高い領域を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒の内部におけるニッケル、マンガンおよびコバルトの原子濃度の総数に対する、前記結晶粒界と前記結晶粒界の近傍の領域におけるマグネシウムの原子濃度の比が、 0.010 以上 0.50 以下である領域を有する、リチウムイオン二次電池。

【請求項3】

正極活物質粒子を備えたリチウムイオン二次電池であって、

前記正極活物質粒子は、 $LiNi_xMn_yCo_zO_w$ で表される酸化物を有し、

前記 x は $1/3$ またはその近傍、前記 y は $1/3$ またはその近傍、前記 z は $1/3$ またはその近傍、前記 w は 2 またはその近傍を表し、前記 x の近傍、前記 y の近傍、前記 z の近傍および前記 w の近傍は、それぞれの 0.9 倍より大きく 1.1 倍よりも小さく、

前記酸化物は、層状岩塩型の結晶構造を有し、

前記正極活物質粒子は、複数の結晶粒と、結晶欠陥と、を有し、

前記正極活物質粒子は、隣接する結晶粒の結晶粒界と前記結晶粒界の近傍の領域において、前記結晶粒の内部よりマグネシウム濃度が高い領域を有し、

前記結晶粒界は、マグネシウムと、フッ素と、酸素と、を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶欠陥と前記結晶欠陥の近傍の領域において、前記結晶粒の内部よりマグネシウム濃度が高い領域を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒の内部におけるニッケル、マンガンおよびコバルトの原子濃度の総数に対する、前記結晶粒界と前記結晶粒界の近傍の領域におけるマグネシウムの原子濃度の比が、 0.010 以上 0.50 以下である領域を有する、リチウムイオン二次電池。

【請求項4】

正極活物質粒子を備えたリチウムイオン二次電池であって、

前記正極活物質粒子は、 $LiNi_xMn_yCo_zO_w$ で表される酸化物を有し、

前記 x は 0.6 またはその近傍、前記 y は 0.2 またはその近傍、前記 z は 0.2 またはその近傍、前記 w は 2 またはその近傍を表し、前記 x の近傍、前記 y の近傍、前記 z の近傍および前記 w の近傍は、それぞれの 0.9 倍より大きく 1.1 倍よりも小さく、

前記酸化物は、層状岩塩型の結晶構造を有し、

前記正極活物質粒子は、複数の結晶粒と、結晶欠陥と、を有し、

前記正極活物質粒子は、隣接する結晶粒の結晶粒界と前記結晶粒界の近傍の領域において、前記結晶粒の内部よりマグネシウム濃度が高い領域を有し、

前記結晶粒界は、マグネシウムと、フッ素と、酸素と、を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶欠陥と前記結晶欠陥の近傍の領域において、前記結晶粒の内部よりマグネシウム濃度が高い領域を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒の内部におけるニッケル、マンガンおよびコバルトの原子濃度の総数に対する、前記結晶粒界と前記結晶粒界の近傍の領域におけるマグネシウムの原子濃度の比が、 0.010 以上 0.50 以下である領域を有する、リチウムイオン二次電池。

【請求項5】

正極活物質粒子を備えたリチウムイオン二次電池であって、

前記正極活物質粒子は、リチウム、ニッケル、マンガンおよびコバルトを含む酸化物を有し、

前記酸化物は、層状岩塩型の結晶構造を有し、

前記正極活物質粒子は、複数の結晶粒と、結晶欠陥と、を有し、

前記正極活物質粒子は、隣接する結晶粒の結晶粒界と前記結晶粒界の近傍の領域において、前記結晶粒の内部よりマグネシウム濃度およびフッ素濃度が高い領域を有し、

前記結晶粒界は、マグネシウムと、フッ素と、酸素と、を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶欠陥と前記結晶欠陥の近傍の領域において、前記結晶粒の内部よりマグネシウム濃度およびフッ素濃度が高い領域を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒の内部におけるニッケル、マンガンおよびコバルトの原子濃度の総数に対する、前記結晶粒界と前記結晶粒界の近傍の領域におけるマグネシウムの原子濃度の比が、 0.010 以上 0.50 以下である領域を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒の内部におけるニッケル、マンガンおよびコバルトの原子濃度の総数に対する、前記結晶粒界と前記結晶粒界の近傍の領域におけるフッ素の原子濃度の比が、 0.020 以上 1.00 以下である領域を有する、リチウムイオン二次電池。

【請求項 6】

正極活物質粒子を備えたリチウムイオン二次電池であって、

前記正極活物質粒子は、リチウム、ニッケル、マンガンおよびコバルトを含む酸化物を有し、

前記正極活物質粒子は、複数の結晶粒と、結晶欠陥と、を有し、

前記正極活物質粒子は、隣接する結晶粒の結晶粒界と前記結晶粒界の近傍の領域において、前記結晶粒の内部よりマグネシウム濃度が高い領域を有し、

前記結晶粒界は、マグネシウムと、フッ素と、酸素と、を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒界と前記結晶粒界の近傍の領域において、マグネシウムが偏析する領域を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶欠陥と前記結晶欠陥の近傍の領域において、マグネシウムが偏析する領域を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒の内部におけるニッケル、マンガンおよびコバルトの原子濃度の総数に対する、前記結晶粒界と前記結晶粒界の近傍の領域におけるマグネシウムの原子濃度の比が、 0.010 以上 0.50 以下である領域を有する、リチウムイオン二次電池。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれかーにおいて、

前記結晶粒の内部は、前記結晶粒界から離れた位置にある、リチウムイオン二次電池。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 のいずれかーにおいて、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒界と前記結晶粒界の近傍の領域において、前記結晶粒の内部よりコバルト濃度が低い領域を有する、リチウムイオン二次電池。

【請求項 9】

請求項 1 乃至 8 のいずれかーにおいて、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒の内部におけるニッケル、マンガンおよびコバルトの原子濃度の総数に対する、前記結晶粒界と前記結晶粒界の近傍の領域におけるマグネシウムの原子濃度の比が、 0.030 以上 0.20 以下である領域を有する、リチウムイオン二次電池。

【請求項 10】

請求項 1 乃至 9 のいずれかーにおいて、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒界と前記結晶粒界の近傍の領域において、リンおよび硫黄がエネルギー分散型 X 線分析における検出下限レベルの領域を有する、リチウムイオン二次電池。

【請求項 11】

請求項 1 乃至 10 のいずれかーにおいて、

前記結晶粒界と前記結晶粒界の近傍の領域は、前記結晶粒界を挟んで1 nm以上10 nm以下の領域である、リチウムイオン二次電池。

【請求項12】

正極活物質粒子を備えたリチウムイオン二次電池であって、

前記正極活物質粒子は、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_w$ で表される酸化物を有し、

前記xは0.5またはその近傍、前記yは0.3またはその近傍、前記zは0.2またはその近傍、前記wは2またはその近傍を表し、前記xの近傍、前記yの近傍、前記zの近傍および前記wの近傍は、それぞれの0.9倍より大きく1.1倍よりも小さく、

前記酸化物は、層状岩塩型の結晶構造を有し、

前記正極活物質粒子は、隣接する結晶粒と、前記隣接する結晶粒の結晶粒界と、結晶欠陥と、を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒において、マグネシウムの原子濃度がエネルギー分散型X線分析における検出下限レベルの領域を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒界において、前記結晶粒の領域と比較して、マグネシウム濃度が高い領域を有し、

前記結晶粒界は、マグネシウムと、フッ素と、酸素と、を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶欠陥において、前記結晶粒の領域と比較して、マグネシウム濃度が高い領域を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒界において、前記結晶粒の領域におけるニッケル、マンガンおよびコバルトの原子濃度の総数に対する、マグネシウムの原子濃度の比が、0.010以上0.50以下である領域を有する、リチウムイオン二次電池。

【請求項13】

正極活物質粒子を備えたリチウムイオン二次電池であって、

前記正極活物質粒子は、リチウム、ニッケル、マンガンおよびコバルトを含む酸化物を有し、

前記正極活物質粒子は、隣接する結晶粒と、前記隣接する結晶粒の結晶粒界と、結晶欠陥と、を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒において、マグネシウムの原子濃度がエネルギー分散型X線分析における検出下限レベルの領域を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒界において、前記結晶粒の領域と比較して、マグネシウム濃度が高い領域を有し、

前記結晶粒界は、マグネシウムと、フッ素と、酸素と、を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶欠陥において、前記結晶粒の領域と比較して、マグネシウム濃度が高い領域を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒界において、前記結晶粒の領域におけるニッケル、マンガンおよびコバルトの原子濃度の総数に対する、マグネシウムの原子濃度の比が、0.010以上0.50以下である領域を有する、リチウムイオン二次電池。

【請求項14】

正極活物質粒子を備えたリチウムイオン二次電池であって、

前記正極活物質粒子は、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_w$ で表される酸化物を有し、

前記xは $1/3$ またはその近傍、前記yは $1/3$ またはその近傍、前記zは $1/3$ またはその近傍、前記wは2またはその近傍を表し、前記xの近傍、前記yの近傍、前記zの近傍および前記wの近傍は、それぞれの0.9倍より大きく1.1倍よりも小さく、

前記酸化物は、層状岩塩型の結晶構造を有し、

前記正極活物質粒子は、隣接する結晶粒と、前記隣接する結晶粒の結晶粒界と、結晶欠陥と、を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒において、マグネシウムの原子濃度がエネルギー分散型X線分析における検出下限レベルの領域を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒界において、前記結晶粒の領域と比較して、マグネシウム濃度が高い領域を有し、

前記結晶粒界は、マグネシウムと、フッ素と、酸素と、を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶欠陥において、前記結晶粒の領域と比較して、マグネシウム濃度が高い領域を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒界において、前記結晶粒の領域におけるニッケル、マンガンおよびコバルトの原子濃度の総数に対する、マグネシウムの原子濃度の比が、 0.010 以上 0.50 以下である領域を有する、リチウムイオン二次電池。

【請求項15】

正極活物質粒子を備えたリチウムイオン二次電池であって、

前記正極活物質粒子は、 $LiNi_xMn_yCo_zO_w$ で表される酸化物を有し、

前記 x は 0.6 またはその近傍、前記 y は 0.2 またはその近傍、前記 z は 0.2 またはその近傍、前記 w は 2 またはその近傍を表し、前記 x の近傍、前記 y の近傍、前記 z の近傍および前記 w の近傍は、それぞれの 0.9 倍より大きく 1.1 倍よりも小さく、

前記酸化物は、層状岩塩型の結晶構造を有し、

前記正極活物質粒子は、隣接する結晶粒と、前記隣接する結晶粒の結晶粒界と、結晶欠陥と、を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒において、マグネシウムの原子濃度がエネルギー分散型X線分析における検出下限レベルの領域を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒界において、前記結晶粒の領域と比較して、マグネシウム濃度が高い領域を有し、

前記結晶粒界は、マグネシウムと、フッ素と、酸素と、を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶欠陥において、前記結晶粒の領域と比較して、マグネシウム濃度が高い領域を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒界において、前記結晶粒の領域におけるニッケル、マンガンおよびコバルトの原子濃度の総数に対する、マグネシウムの原子濃度の比が、 0.010 以上 0.50 以下である領域を有する、リチウムイオン二次電池。

【請求項16】

正極活物質粒子を備えたリチウムイオン二次電池であって、

前記正極活物質粒子は、リチウム、ニッケル、マンガンおよびコバルトを含む酸化物を有し、

前記酸化物は、層状岩塩型の結晶構造を有し、

前記正極活物質粒子は、隣接する結晶粒と、前記隣接する結晶粒の結晶粒界と、結晶欠陥と、を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒において、マグネシウムの原子濃度がエネルギー分散型X線分析における検出下限レベルの領域を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒界において、前記結晶粒の領域と比較して、マグネシウム濃度およびフッ素濃度が高い領域を有し、

前記結晶粒界は、マグネシウムと、フッ素と、酸素と、を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶欠陥において、前記結晶粒の領域と比較して、マグネシウム濃度およびフッ素濃度が高い領域を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒界において、前記結晶粒の領域におけるニッケル、マンガンおよびコバルトの原子濃度の総数に対する、マグネシウムの原子濃度の比が、 0.010 以上 0.50 以下である領域を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒界において、前記結晶粒の領域におけるニッケル、マンガンおよびコバルトの原子濃度の総数に対する、フッ素の原子濃度の比が、 0.020 以上 1.00 以下である領域を有する、リチウムイオン二次電池。

【請求項17】

正極活物質粒子を備えたリチウムイオン二次電池であって、

前記正極活物質粒子は、リチウム、ニッケル、マンガンおよびコバルトを含む酸化物を有し、

前記正極活物質粒子は、隣接する結晶粒と、前記隣接する結晶粒の結晶粒界と、結晶欠

10

20

30

40

50

陥と、を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒界において、前記結晶粒の領域と比較して、マグネシウム濃度が高い領域を有し、

前記結晶粒界は、マグネシウムと、フッ素と、酸素と、を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒において、マグネシウムの原子濃度がエネルギー分散型X線分析における検出下限レベルの領域を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒界において、マグネシウムが偏析する領域を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶欠陥において、マグネシウムが偏析する領域を有し、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒界において、前記結晶粒の領域におけるニッケル、マンガンおよびコバルトの原子濃度の総数に対する、マグネシウムの原子濃度の比が、 0.010 以上 0.50 以下である領域を有する、リチウムイオン二次電池。

10

【請求項18】

請求項12乃至17のいずれかーにおいて、

前記結晶粒の領域は、前記結晶粒界から離れた位置にある、リチウムイオン二次電池。

【請求項19】

請求項12乃至18のいずれかーにおいて、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒界において、前記結晶粒の領域よりコバルト濃度が低い領域を有する、リチウムイオン二次電池。

【請求項20】

請求項12乃至19のいずれかーにおいて、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒の領域におけるニッケル、マンガンおよびコバルトの原子濃度の総数に対する、前記結晶粒界におけるマグネシウムの原子濃度の比が、 0.030 以上 0.20 以下である領域を有する、リチウムイオン二次電池。

20

【請求項21】

請求項12乃至20のいずれかーにおいて、

前記正極活物質粒子は、前記結晶粒界において、リンおよび硫黄がエネルギー分散型X線分析における検出下限レベルの領域を有する、リチウムイオン二次電池。

【請求項22】

請求項1乃至21のいずれかーにおいて、

前記マグネシウム濃度は、TEMまたはSTEMで観察された前記正極活物質粒子の断面に対するエネルギー分散型X線分析によって測定された、リチウムイオン二次電池。

30

【請求項23】

請求項5および16のいずれかーにおいて、

前記フッ素濃度は、TEMまたはSTEMで観察された前記正極活物質粒子の断面に対するエネルギー分散型X線分析によって測定された、リチウムイオン二次電池。

【請求項24】

請求項12乃至17のいずれかーにおいて、

前記エネルギー分散型X線分析では、ビーム径を $0.1\text{ nm}\phi$ とした、リチウムイオン二次電池。

【請求項25】

請求項12乃至17のいずれかーにおいて、

前記検出下限は、エネルギー分散型X線分析においてX線の検出にはSiドリフト検出器を用いたとき、 $1\text{ atomic}\%$ である、リチウムイオン二次電池。

40

【請求項26】

請求項1乃至25のいずれかーにおいて、

前記リチウムイオン二次電池は、さらに導電助剤を有し、

前記導電助剤は前記正極活物質粒子と面接触した領域を有する、リチウムイオン二次電池。

【請求項27】

請求項1乃至25のいずれかーにおいて、

50

前記リチウムイオン二次電池は、さらに導電助剤を有し、

前記導電助剤は、炭素繊維である、リチウムイオン二次電池。

【請求項 28】

請求項 27 において、

前記炭素繊維は、カーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバーである、リチウム二次イオン電池。

【請求項 29】

請求項 1 乃至 28 のいずれかーにおいて、

前記リチウムイオン二次電池はさらに電解液を有し、

前記電解液は、ビニレンカーボネートを有する、リチウムイオン二次電池。

【請求項 30】

請求項 1 乃至 29 のいずれかーにおいて、

前記結晶欠陥は T E M で観察可能な体欠陥、面欠陥、点欠陥又は結晶中に他の元素が入り込んだ構造を有する、リチウムイオン二次電池。

【請求項 31】

請求項 1 乃至 30 のいずれかーにおいて、

前記リチウムイオン二次電池は、さらに被膜を有し、

前記被膜は、前記正極活物質粒子を覆う領域を有する、リチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の一様態は、物、方法、又は、製造方法に関する。または、本発明の一様態は、プロセス、マシン、マニュファクチャ、又は、組成物（コンポジション・オブ・マター）に関する。本発明の一様態は、半導体装置、表示装置、発光装置、蓄電装置、照明装置または電子機器の製造方法に関する。特に、二次電池に用いることのできる正極活物質、二次電池、および二次電池を有する電子機器に関する。

【0002】

なお、本明細書中において、蓄電装置とは、蓄電機能を有する素子及び装置全般を指すものである。例えば、リチウムイオン二次電池などの蓄電池（二次電池ともいう）、リチウムイオンキャパシタ、及び電気二重層キャパシタなどを含む。

【0003】

また、本明細書中において電子機器とは、蓄電装置を有する装置全般を指し、蓄電装置を有する電気光学装置、蓄電装置を有する情報端末装置などは全て電子機器である。

【背景技術】

【0004】

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

【0005】

そのため、リチウムイオン二次電池のサイクル特性の向上および高容量化のために、正極活物質の改良が検討されている（特許文献 1 および特許文献 2）。

【0006】

また、蓄電装置に要求されている特性としては、様々な動作環境での安全性、長期信頼性の向上などがある。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

20

30

40

50

【0007】

【文献】特開2012-018914号公報

【文献】特開2016-076454号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

リチウムイオン二次電池およびそれに用いられる正極活物質には、容量、サイクル特性、充放電特性、信頼性、安全性、又はコストといった様々な面で、改善が望まれる。

【0009】

上記に鑑み、本発明の一態様は、劣化が少ない正極活物質粒子を提供することを課題の一とする。または、本発明の一態様は、新規な正極活物質粒子を提供することを課題の一とする。または、本発明の一態様は、劣化が少ない蓄電装置を提供することを課題の一とする。または、本発明の一態様は、安全性の高い蓄電装置を提供することを課題の一とする。または、本発明の一態様は、新規な蓄電装置を提供することを課題の一とする。

10

【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】

本発明の一態様は、第1の結晶粒と、第2の結晶粒と、第1の結晶粒及び第2の結晶粒の間に位置する結晶粒界と、を有し、第1の結晶粒及び第2の結晶粒は、リチウムと、遷移金属と、酸素と、を有し、結晶粒界は、マグネシウムと、酸素と、を有する、正極活物質粒子である。

20

【0012】

前述の正極活物質粒子において、遷移金属の原子濃度に対する、マグネシウムの原子濃度の比が、0.010以上0.50以下の領域を有することが好ましい。

【0013】

前述の正極活物質粒子において、結晶粒界はさらにフッ素を有することが好ましい。

【0014】

前述の正極活物質粒子において、遷移金属の原子濃度に対する、フッ素の原子濃度の比が、0.020以上1.00以下の領域を有することが好ましい。

30

【0015】

前述の正極活物質粒子は、遷移金属として、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、クロム、チタン、バナジウム及びニオブのいずれか一以上を有することが好ましい。

【発明の効果】

【0016】

本発明の一態様により、劣化が少ない正極活物質粒子を提供できる。また、新規な正極活物質粒子を提供できる。また、劣化が少ない蓄電装置を提供できる。また、安全性の高い蓄電装置を提供できる。また、新規な蓄電装置を提供できる。

40

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】正極活物質粒子の一例を説明する図。

【図2】正極活物質粒子内の濃度分布を説明する図。

【図3】正極活物質粒子の作製方法の一例を説明する図。

【図4】導電助剤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。

【図5】コイン型二次電池を説明する図。

【図6】円筒型二次電池を説明する図。

【図7】二次電池の例を説明する図。

【図8】二次電池の例を説明する図。

50

- 【図 9】二次電池の例を説明する図。
- 【図 10】二次電池の例を説明する図。
- 【図 11】二次電池の例を説明する図。
- 【図 12】ラミネート型の二次電池を説明する図。
- 【図 13】ラミネート型の二次電池を説明する図。
- 【図 14】二次電池の外観を示す図。
- 【図 15】二次電池の外観を示す図。
- 【図 16】二次電池の作製方法を説明する図。
- 【図 17】曲げることのできる二次電池を説明する図。
- 【図 18】曲げることのできる二次電池を説明する図。
- 【図 19】電子機器の一例を説明する図。
- 【図 20】電子機器の一例を説明する図。
- 【図 21】電子機器の一例を説明する図。
- 【図 22】電子機器の一例を説明する図。
- 【図 23】実施例に係る正極活物質粒子の断面の TEM 像とその模式図。
- 【図 24】実施例に係る正極活物質粒子の断面の STEM 像。
- 【図 25】実施例に係る正極活物質粒子の HAADF-STEM 像及び EDX の点分析を説明する図。
- 【図 26】実施例に係る正極活物質粒子の EDX スペクトル及び定量結果を示す図。
- 【図 27】実施例に係る正極活物質粒子の EDX スペクトル及び定量結果を示す図。
- 【図 28】実施例に係る正極活物質粒子の EDX スペクトル及び定量結果を示す図。
- 【図 29】実施例に係る正極活物質粒子の EDX スペクトル及び定量結果を示す図。
- 【図 30】実施例に係る正極活物質粒子の EDX スペクトル及び定量結果を示す図。
- 【図 31】実施例に係る正極活物質粒子の EDX の面分析におけるマッピング像。
- 【図 32】実施例に係る正極活物質粒子の EDX の面分析におけるマッピング像。
- 【図 33】実施例に係る正極活物質粒子の EDX の線分析を説明する図。
- 【図 34】実施例に係る正極活物質粒子の EDX の線分析における原子濃度を示す図。
- 【図 35】実施例に係る正極活物質粒子の EDX の線分析における原子濃度を示す図。
- 【図 36】実施例に係る正極活物質粒子の EDX の線分析における原子数の比を示す図。
- 【図 37】実施例に係る正極活物質粒子の EDX の面分析におけるマッピング像。
- 【図 38】実施例に係る正極活物質粒子の EDX の面分析におけるマッピング像。
- 【図 39】実施例に係る正極活物質粒子の EDX の線分析における原子濃度を示す図。
- 【図 40】実施例に係る正極活物質粒子の EDX の線分析における原子濃度を示す図。
- 【図 41】実施例に係る正極活物質粒子の EDX の線分析における原子数の比を示す図。
- 【図 42】実施例に係る正極活物質粒子の断面の TEM 像とその模式図。
- 【図 43】実施例に係る正極活物質粒子の断面の STEM 像。
- 【図 44】実施例に係る正極活物質粒子の EDX の面分析におけるマッピング像。
- 【図 45】実施例に係る正極活物質粒子の EDX の面分析におけるマッピング像。
- 【図 46】実施例に係る正極活物質粒子の EDX の線分析を説明する図。
- 【図 47】実施例に係る正極活物質粒子の EDX の線分析における原子濃度を示す図。
- 【図 48】実施例に係る正極活物質粒子の EDX の線分析における原子濃度を示す図。
- 【図 49】実施例に係る正極活物質粒子の EDX の線分析における原子数の比を示す図。
- 【図 50】実施例に係る正極活物質粒子の EDX の面分析におけるマッピング像。
- 【図 51】実施例に係る正極活物質粒子の EDX の面分析におけるマッピング像。
- 【図 52】実施例に係る正極活物質粒子の EDX の線分析における原子濃度を示す図。
- 【図 53】実施例に係る正極活物質粒子の EDX の線分析における原子濃度を示す図。
- 【図 54】実施例に係る正極活物質粒子の EDX の線分析における原子数の比を示す図。
- 【発明を実施するための形態】
- 【0018】

以下では、本発明の実施の形態について図面を用いて詳細に説明する。ただし、本発明は

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

【0019】

なお、本明細書で説明する各図において、正極、負極、活物質層、セパレータ、外装体などの各構成要素の大きさや厚さ等は、個々に説明の明瞭化のために誇張されている場合がある。よって、必ずしも各構成要素はその大きさに限定されず、また各構成要素間での相対的な大きさに限定されない。

【0020】

また、本明細書等で説明する本発明の構成において、同一部分又は同様の機能を有する部分には同一の符号を異なる図面間で共通して用い、その繰り返しの説明は省略する。また、同様の機能を有する部分を指す場合には、ハッチパターンを同じくし、特に符号を付さない場合がある。

10

【0021】

また、結晶面および方向の表記は、結晶学上、数字に上付きのバーを付すが、本明細書等における結晶面および方向の表記は、出願表記の制約上、数字の上にバーを付す代わりに、数字の前に－（マイナス符号）を付して表現する。また、結晶内の方向を示す個別方位は〔 〕で、等価な方向すべてを示す集合方位は〈 〉で、結晶面を示す個別面は（ ）で、等価な対称性を有する集合面は { } でそれぞれ表現する。

【0022】

本明細書等において、偏析とは、複数の元素（例えば A，B，C）を有する固体において、ある元素（例えば B）の濃度が不均一に分布する現象をいう。

20

【0023】

（実施の形態 1）

〔正極活物質の構造〕

本発明の一態様である正極活物質粒子 100 について、図 1（A）乃至図 1（C）、図 2（A）乃至図 2（C）を用いて説明する。

【0024】

図 1（A）に、正極活物質粒子 100 の外観を示す。正極活物質粒子 100 は、不定形の粒子である。なお、図 1（A）に示した正極活物質粒子 100 の形状は一例であり、これに限られない。

30

【0025】

正極活物質粒子 100 は、複数の結晶粒 101 及び複数の結晶粒界 103 を有する。図 1（B）に、正極活物質粒子 100 が有する結晶粒 101 及び結晶粒界 103 を示す。図 1（B）において、結晶粒界 103 を破線で示しているが、結晶粒 101 と結晶粒界 103 の境界が明確でない場合がある。なお、図 1（B）に示した結晶粒 101 及び結晶粒界 103 の形状及び数は一例であり、これに限られない。

【0026】

結晶粒 101 は結晶粒内の結晶方位が略一定の粒子である。隣り合う結晶粒 101 はそれぞれ異なる結晶方位を有し、隣り合う結晶粒と結晶粒の間に結晶粒界 103 を有する。つまり、正極活物質粒子 100 は、結晶粒界 103 を挟んで、複数の結晶粒 101 を有する。正極活物質粒子 100 は、多結晶であるとも言える。正極活物質粒子 100 は、結晶欠陥 105 を有してもよく、非晶質の領域を有してもよい。なお、本明細書等において、結晶欠陥とは TEM 像等で観察可能な体欠陥、面欠陥、点欠陥又は結晶中に他の元素が入り込んだ構造等を指す。なお、結晶粒を結晶子と呼ぶ場合がある。

40

【0027】

正極活物質粒子 100 内の結晶粒 101 及び結晶粒界 103 の確認には、X 線回折（XRD：X-ray Diffraction）、中性子線回折、電子線回折（ED：Electron Diffraction）、透過型電子顕微鏡（TEM：Transmission Electron Microscope）像、走査透過電子顕微鏡（STE

50

M: Scanning Transmission Electron Microscopy) 像、TEM像またはSTEM像で得られた格子像に対する高速フーリエ変換 (FFT: Fast Fourier Transformation) 解析、高角散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM: High-Angle Annular Dark Field Scanning TEM) 像、環状明視野走査透過電子顕微鏡 (ABF-STEM: Annular Bright-Field Scanning TEM) 像、ラマン分光法 (Raman Spectroscopy)、電子後方散乱回折法 (EBSD: Electron Backscatter Diffraction) 等を用いることができる。なお、電子後方散乱回折法はEBSP (Electron Backscatter Diffraction Pattern) と呼ばれる場合がある。例えば、TEM像において、TEM像の濃度 (輝度) が略均一であれば結晶方位は略一定である、つまり単結晶であると判断できる場合がある。また、結晶方位によりTEM像の濃度 (輝度) が異なるため、濃度 (輝度) が変化する領域が粒界であると判断できる場合がある。しかし、必ずしも各種分析によって、結晶粒101及び結晶粒界103の明確な境界を観察できなくてもよい。

10

【0028】

結晶粒101及び結晶粒界103は、異なる組成を有する。結晶粒101はリチウム、遷移金属及び酸素を有する。結晶粒界103はマグネシウム及び酸素を有する。また、結晶粒界103はさらにフッ素を有すると好ましい。

【0029】

結晶粒101及び結晶粒界103は、エネルギー分散型X線分析 (EDX: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)、飛行時間型二次イオン質量分析 (ToF-SIMS: Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry)、X線光電子分光 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)、オージェ電子分光 (AES: Auger Electron Spectroscopy)、電子エネルギー損失分光法 (EELS: Electron Energy-Loss Spectroscopy) 等によって、異なる組成を有することを確認できる。ただし、必ずしも各種分析によって、結晶粒101及び結晶粒界103の明確な境界を観察できなくてもよい。また、分析手法などによっては、所望の分析対象元素が検出されない場合がある。または、分析対象元素の濃度が極めて低い場合においても、当該分析対象元素が検出されない場合がある。

20

30

【0030】

<結晶粒界>

本発明の一態様である正極活物質粒子100が有する結晶粒界103は、マグネシウム及び酸素を有する。結晶粒界103は酸化マグネシウムを有する。また、結晶粒界103はさらにフッ素を有すると好ましい。酸化マグネシウムが有する一部の酸素がフッ素で置換されていてもよい。酸化マグネシウムが部分的にフッ素で置換されることにより、例えばリチウムの拡散性を高めることができ、充放電を妨げない。結晶粒界103はフッ素を有することで、フッ酸に溶けにくい場合がある。

40

【0031】

結晶粒101と比較して、結晶粒界103はマグネシウム濃度が高い領域を有する。結晶粒界103は、マグネシウムが偏析している領域を有するともいえる。

【0032】

結晶粒101と比較して、結晶粒界103はフッ素濃度が高い領域を有する。結晶粒界103は、フッ素が偏析している領域を有するともいえる。

【0033】

図2 (A) に示す正極活物質粒子100の一点鎖線A1-A2間の、マグネシウム濃度分布の一例を図2 (B)、フッ素濃度分布の一例を図2 (C) に示す。図2 (B) 及び図2 (C) において、横軸は図2 (A) における一点鎖線A1-A2間の距離を示し、縦軸は

50

それぞれマグネシウム濃度 (Mg Concentration) 及びフッ素濃度 (F Concentration) を示す。

【0034】

結晶粒101と比較して、結晶粒界103及び結晶粒界103の近傍はマグネシウム及びフッ素の濃度が高い領域を有する。また、結晶欠陥105においても、マグネシウム及びフッ素の濃度が高い領域を有する場合がある。なお、図2(B)及び図2(C)において、結晶粒界103及び結晶欠陥105が同じ濃度である例を示しているが、これに限られない。また、マグネシウム及びフッ素の濃度分布の形状は、図2(B)及び図2(C)に示した形状に限られない。

【0035】

ここで、結晶粒101における遷移金属の原子数をTr-Metalと表す。結晶粒101の遷移金属の原子数(Tr-Metal)とは、結晶粒101が有する各遷移金属の原子数の総数を指す。

【0036】

正極活物質粒子100は、結晶粒101における遷移金属の原子数に対する、結晶粒界103におけるマグネシウムの原子数の比(Mg/Tr-Metal)が、0.010以上0.50以下の領域を有することが好ましい。さらには、正極活物質粒子100は、Mg/Tr-Metalが0.020以上0.30以下の領域を有することが好ましい。さらには、正極活物質粒子100は、Mg/Tr-Metalが0.030以上0.20以下の領域を有することが好ましい。前述のMg/Tr-Metalとすることで、正極活物質の劣化を低減できる。つまり、蓄電装置の劣化を抑制できる。また、安全性の高い蓄電装置とすることができる。

【0037】

なお、本明細書等において、遷移金属とは周期表の第3族乃至第12族に属する元素を指す。前述の族番号は、国際純正・応用化学連合(IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry)の無機化学命名法改訂版(1989年)において第1族乃至第18族に分類される周期表に基づく。

【0038】

一般的に、蓄電装置が充放電を繰り返すにつれ、蓄電装置が有する正極活物質粒子からコバルトやマンガン等の遷移金属が電解液に溶出する、酸素が脱離する、結晶構造が不安定になる、といった副反応が生じ、正極活物質粒子の劣化が進む場合がある。正極活物質粒子が劣化することで、蓄電装置の容量が低下する等の劣化が進む場合がある。なお、本明細書等において、正極活物質粒子の遷移金属が電解液に溶出する、酸素が脱離する、結晶構造が不安定になる等、正極活物質粒子が化学的、構造的に変化することを正極活物質粒子の劣化と呼ぶ場合がある。本明細書等において、蓄電装置の容量が低下することを蓄電装置の劣化と呼ぶ場合がある。

【0039】

正極活物質粒子から溶出した金属は、負極で還元されて析出し、負極の電極反応を妨げる場合がある。負極に金属が析出することで、容量低下などの劣化が進む場合がある。

【0040】

充放電に伴うリチウムの挿入、脱離によって、正極活物質粒子の結晶格子が膨張、収縮し、結晶格子の体積変化及びゆがみが生じる場合がある。結晶格子の体積変化及びゆがみは、正極活物質粒子が割れる原因となり、容量低下などの劣化が進む場合がある。また、正極活物質粒子の割れは、結晶粒界が起点となる場合がある。

【0041】

蓄電装置内部が高温になり、正極活物質粒子から酸素が脱離すると、蓄電装置の安全性が損なわれる可能性が考えられる。また、酸素の脱離により、正極活物質粒子の結晶構造が変化し、容量低下などの劣化が進む場合がある。なお、充放電に伴うリチウムの挿入、脱離によっても正極活物質粒子から酸素が脱離する場合がある。

10

20

30

40

50

【0042】

一方、酸化マグネシウムは化学的、構造的に安定な材料である。リチウムイオン二次電池などの蓄電装置において、正極活物質粒子が有する酸化マグネシウムは、それ自体は電池反応にほぼ関与しない。つまり、酸化マグネシウムでリチウムの挿入、脱離が起こりづらいため、酸化マグネシウム自体は充放電を経ても化学的、構造的に安定である。

【0043】

本発明の一態様である正極活物質粒子100は結晶粒界103に酸化マグネシウムを有することにより、正極活物質粒子100が化学的、構造的に安定し、充放電による構造変化、体積変化及びゆがみを抑制できる。つまり、正極活物質粒子100の結晶構造がより安定となり、充放電を繰り返しても結晶構造が変態するのを抑制できる。また、正極活物質粒子100の割れを抑制できる。つまり、容量低下などの劣化を抑制でき、好ましい。充電電圧が高く、充電時に正極に存在するリチウムの量がより少なくなる場合、結晶構造が不安定になり、劣化しやすくなる。本発明の一態様である正極活物質粒子100の結晶構造はより安定であるため、容量低下などの劣化を抑制でき、特に好ましい。

10

【0044】

本発明の一態様である正極活物質粒子100は、結晶構造が安定であることから、正極活物質粒子から遷移金属が溶出するのを抑制できる。つまり、容量低下などの劣化を抑制でき、好ましい。

【0045】

また、本発明の一態様である正極活物質粒子100が結晶粒界に沿って割れた場合、割れた後の正極活物質粒子の表面に酸化マグネシウムを有する。つまり、割れた後の正極活物質においても副反応を抑制でき、正極活物質の劣化を低減できる。つまり、蓄電装置の劣化を抑制できる。

20

【0046】

本発明の一態様である正極活物質粒子100は結晶粒界103に酸化マグネシウムを有することにより、正極活物質粒子100が有する酸素が結晶粒界を拡散するのが抑制され、正極活物質粒子100から酸素が脱離するのを抑制できる。正極活物質粒子100を用いることで、安全性の高い蓄電装置とすることができる。

【0047】

また、結晶欠陥105が酸化マグネシウムを有すると、正極活物質粒子100の結晶構造が安定化し、好ましい。

30

【0048】

正極活物質粒子100は、結晶粒101における遷移金属の原子数に対する、結晶粒界103におけるフッ素の原子数の比($F/Tr-Metal$)が、0.020以上1.00以下の領域を有することが好ましい。さらには、正極活物質粒子100は、 $F/Tr-Metal$ が0.040以上0.60以下の領域を有することが好ましい。さらには、正極活物質粒子100は、 $F/Tr-Metal$ が0.060以上0.40以下の領域を有することが好ましい。前述の $F/Tr-Metal$ とすることで、結晶粒界及びその近傍に効率良くマグネシウムを偏析させられる。つまり、正極活物質の劣化を低減できる。蓄電装置の劣化を抑制できる。また、安全性の高い蓄電装置とすることができる。

40

【0049】

<結晶粒>

本発明の一態様である正極活物質粒子100が有する結晶粒101は、リチウム、遷移金属及び酸素を含む。例えば、結晶粒101は、リチウム、遷移金属及び酸素を含む複合酸化物を有する。また、遷移金属として、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、クロム、チタン、バナジウム、ニオブ等の一以上を用いることができる。

【0050】

結晶粒101として例えば、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を用いることができる。また、結晶粒101として例えば、ポリアニオン系の正極材料を用いることができる。ポリアニオン系の正極材料として例えば、オリビン

50

型の結晶構造を有する材料、ナシコン型の材料、等が挙げられる。また、結晶粒 101 として例えば、硫黄を有する正極材料を用いることができる。

【0051】

結晶粒 101 として、様々な複合酸化物を用いることができる。例えば、 LiFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 等の化合物を用いることができる。

【0052】

層状岩塩型の結晶構造を有する材料として例えば、 LiMO_2 で表される複合酸化物を用いることができる。元素 M は、Co または Ni より選ばれる一以上であることが好ましい。 LiCoO_2 は、容量が大きいこと、大気中で安定であること、熱的に比較的安定であること等の利点があるため、好ましい。また、元素 M として、Co および Ni より選ばれる一以上に加えて、Al および Mn より選ばれる一以上を有してもよい。

【0053】

例えば、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_w$ (x 、 y 、 z および w はそれぞれ例えば $x = y = z = 1/3$ またはその近傍、 $w = 2$ またはその近傍) を用いることができる。また、例えば、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_w$ (x 、 y 、 z および w はそれぞれ例えば $x = 0.8$ またはその近傍、 $y = 0.1$ またはその近傍、 $z = 0.1$ またはその近傍、 $w = 2$ またはその近傍) を用いることができる。また、例えば、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_w$ (x 、 y 、 z および w はそれぞれ例えば $x = 0.5$ またはその近傍、 $y = 0.3$ またはその近傍、 $z = 0.2$ またはその近傍、 $w = 2$ またはその近傍) を用いることができる。また、例えば、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_w$ (x 、 y 、 z および w はそれぞれ例えば $x = 0.6$ またはその近傍、 $y = 0.2$ またはその近傍、 $z = 0.2$ またはその近傍、 $w = 2$ またはその近傍) を用いることができる。また、例えば、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_w$ (x 、 y 、 z および w はそれぞれ例えば $x = 0.4$ またはその近傍、 $y = 0.4$ またはその近傍、 $z = 0.2$ またはその近傍、 $w = 2$ またはその近傍) を用いることができる。

【0054】

近傍とは例えば、その値の 0.9 倍より大きく 1.1 倍より小さい値である。

【0055】

結晶粒 101 が有する遷移金属やリチウムの一部を Fe、Co、Ni、Cr、Al、Mg などから選ばれる一以上の元素で置換した材料や、結晶粒 101 に Fe、Co、Ni、Cr、Al、Mg などから選ばれる一以上の元素をドーピングした材料を結晶粒 101 として使用してもよい。

【0056】

スピネル型の結晶構造を有する材料として例えば、 LiM_2O_4 で表される複合酸化物を用いることができる。元素 M として Mn を有することが好ましい。例えば、 LiMn_2O_4 を用いることができる。また元素 M として、Mn に加えて Ni を有することにより、二次電池の放電電圧が向上し、エネルギー密度が向上する場合があります、好ましい。また、 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、少量のニッケル酸リチウム (LiNiO_2 や $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Co}$ 、Al 等)) を混合することにより、二次電池の特性を向上させることができ好ましい。

【0057】

正極活物質は例えば、一次粒子の平均粒子径が、1 nm 以上 100 μm 以下であることが好ましく、50 nm 以上 50 μm 以下であることがより好ましく、1 μm 以上 30 μm 以下であることがより好ましい。また比表面積が $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。また、二次粒子の平均粒子径は、5 μm 以上 50 μm 以下であることが好ましい。なお平均粒子径は、走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) または TEM による観察、またはレーザ回折・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。また比表面積は、ガス吸着法により測定することができる。

【0058】

正極活物質の表面に炭素層などの導電性材料を設けてもよい。炭素層などの導電性材料を設けることで、電極の導電性を向上させることができる。例えば、正極活物質への炭素層の被覆は、正極活物質の焼成時にグルコース等の炭水化物を混合することで形成することができる。また、導電性材料として、グラフェン、マルチグラフェン、酸化グラフェン（GO: Graphene Oxide）又はRGO（Reduced Graphene Oxide）を用いることができる。ここで、RGOは例えば、酸化グラフェン（GO）を還元して得られる化合物を指す。

【0059】

正極活物質の表面に酸化物又はフッ化物の一以上を有する層を設けてもよい。酸化物は、結晶粒101と異なる組成を有してもよい。また、酸化物は、結晶粒101と同じ組成を有してもよい。

【0060】

ポリアニオン系の正極材料として例えば、酸素と、元素Xと、金属Aと、金属Mと、を有する複合酸化物を用いることができる。金属MはFe、Mn、Co、Ni、Ti、V、Nbの一以上であり、金属AはLi、Na、Mgの一以上であり、元素XはS、P、Mo、W、As、Siの一以上である。

【0061】

オリビン型の結晶構造を有する材料として例えば、複合材料（一般式 LiMPO_4 （Mは、Fe（II）、Mn（II）、Co（II）、Ni（II）の一以上））を用いることができる。一般式 LiMPO_4 の代表例としては、 LiFePO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiFe}_a\text{Ni}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ （ $a+b$ は1以下、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ ）、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Co}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_c\text{Co}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ （ $c+d+e$ は1以下、 $0 < c < 1$ 、 $0 < d < 1$ 、 $0 < e < 1$ ）、 $\text{LiFe}_f\text{Ni}_g\text{Co}_h\text{Mn}_i\text{PO}_4$ （ $f+g+h+i$ は1以下、 $0 < f < 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $0 < h < 1$ 、 $0 < i < 1$ ）等のリチウム化合物を用いることができる。

【0062】

特に LiFePO_4 は、安全性、安定性、高容量密度、初期酸化（充電）時に引き抜けるリチウムイオンの存在等、正極活物質に求められる事項をバランスよく満たしているため、好ましい。

【0063】

オリビン型の結晶構造を有する正極活物質は例えば、一次粒子の平均粒子径が、1 nm以上20 μm 以下であることが好ましく、10 nm以上5 μm 以下であることがより好ましく、50 nm以上2 μm 以下であることがより好ましい。また比表面積が1 m^2/g 以上20 m^2/g 以下であることが好ましい。また、二次粒子の平均粒子径は、5 μm 以上50 μm 以下であることが好ましい。

【0064】

また、一般式 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ （Mは、Fe（II）、Mn（II）、Co（II）、Ni（II）の一以上、 $0 \leq j \leq 2$ ）等の複合材料を用いることができる。一般式 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ の代表例としては、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{NiSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{CoSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Ni}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ （ $k+l$ は1以下、 $0 < k < 1$ 、 $0 < l < 1$ ）、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Co}_q\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ （ $m+n+q$ は1以下、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $0 < q < 1$ ）、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_r\text{Ni}_s\text{Co}_t\text{Mn}_u\text{SiO}_4$ （ $r+s+t+u$ は1以下、 $0 < r < 1$ 、 $0 < s < 1$ 、 $0 < t < 1$ 、 $0 < u < 1$ ）等がある。

【0065】

10

20

30

40

50

また、 $A_x M_2 (XO_4)_3$ ($A = Li, Na, Mg, M = Fe, Mn, Ti, V, Nb$ 、 $X = S, P, Mo, W, As, Si$) の一般式で表されるナシコン型化合物を用いることができる。ナシコン型化合物としては、 $Fe_2 (MnO_4)_3$ 、 $Fe_2 (SO_4)_3$ 、 $Li_3 Fe_2 (PO_4)_3$ 等がある。また、結晶粒 101 として、 $Li_2 MPO_4 F$ 、 $Li_2 MP_2 O_7$ 、 $Li_5 MO_4$ ($M = Fe, Mn$) の一般式で表される化合物を用いることができる。

【0066】

また、結晶粒 101 として、 $NaFeF_3$ 、 FeF_3 等のペロブスカイト型フッ化物、 TiS_2 、 MoS_2 等の金属カルコゲナイド（硫化物、セレン化物、テルル化物）、 $LiMVO_4$ 等の逆スピネル型の結晶構造を有する酸化物、バナジウム酸化物（ V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 LiV_3O_8 等）、マンガン酸化物、有機硫黄化合物等の材料を用いることができる。

10

【0067】

また、結晶粒 101 として、一般式 $LiMBO_3$ (M は、 $Fe(II)$ 、 $Mn(II)$ 、 $Co(II)$ の一以上) で表されるホウ酸塩系正極材料を用いることができる。

【0068】

また、結晶粒 101 として例えば、複合酸化物を複数組み合わせた固溶体を用いることができる。 $LiMaO_2$ と Li_2MbO_3 の固溶体 (M_a 、 M_b はそれぞれ独立に遷移金属から選ばれる一以上) はリチウム過剰酸化物と呼ばれる場合がある。例えば、 $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ ($x, y, z > 0$ 、 $x + y + z = 1$) と Li_2MnO_3 の固溶体を結晶粒 101 として用いることができる。

20

【0069】

また、結晶粒 101 として、組成式 $Li_a Mn_b M_c O_d$ で表すことができるリチウムマンガン複合酸化物を用いることができる。ここで、元素 M は、リチウム、マンガン以外から選ばれた金属元素、またはシリコン、リンを用いることが好ましく、ニッケルであることがさらに好ましい。また、リチウムマンガン複合酸化物の粒子全体を測定する場合、放電時に $0 < a / (b + c) < 2$ 、かつ $c > 0$ 、かつ $0.26 \leq (b + c) / d < 0.5$ を満たすことが好ましい。なお、高容量を発現させるために、表層部と中心部で、結晶構造、結晶方位または酸素含有量が異なる領域を有するリチウムマンガン複合酸化物とすることが好ましい。このようなリチウムマンガン複合酸化物とするためには例えば、 $1.6 \leq a \leq 1.848$ 、 $0.19 \leq c / b \leq 0.935$ 、 $2.5 \leq d \leq 3$ とすることが好ましい。さらに、 $Li_{1.68} Mn_{0.8062} Ni_{0.318} O_3$ の組成式であらわされるリチウムマンガン複合酸化物を用いることが特に好ましい。本明細書等において、 $Li_{1.68} Mn_{0.8062} Ni_{0.318} O_3$ の組成式であらわされるリチウムマンガン複合酸化物とは、原料材料の量の割合（モル比）を、 $Li_2CO_3 : MnCO_3 : NiO = 0.84 : 0.8062 : 0.318$ とすることにより形成したリチウムマンガン複合酸化物をいう。そのため該リチウムマンガン複合酸化物は、組成式 $Li_{1.68} Mn_{0.8062} Ni_{0.318} O_3$ で表されるが、この組成からずれることもある。

30

【0070】

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）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、およ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。

40

【0071】

なお、キャリアイオンとして、リチウムの代わりに、ナトリウム、カリウム、ストロンチ

50

ウム、バリウム、ベリリウム等を用いてもよい。例えばナトリウム含有層状酸化物を用いることができる。

【0072】

ナトリウムを有する材料として例えば、 NaFeO_2 や、 $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 NaVPO_4F 、 NaMPO_4 （Mは、Fe(II)、Mn(II)、Co(II)、Ni(II)の一以上）、 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、などのナトリウム含有酸化物を正極活物質として用いることができる。

【0073】

また、正極活物質として、リチウム含有金属硫化物を用いることができる。例えば、 Li_2TiS_3 、 Li_3NbS_4 などが挙げられる。

【0074】

これまで、正極活物質粒子100が結晶粒101及び結晶粒界103を有する例について説明したが、本発明の一態様はこれに限らない。例えば図1(C)に示すように、正極活物質粒子100は領域107を有していてもよい。領域107は、例えば、結晶粒101の少なくとも一部と接するように設けることができる。領域107は、グラフェン化合物をはじめとする炭素を有する被膜であってもよいし、リチウムまたは電解液の分解生成物を有する被膜であってもよい。領域107が炭素を有する被膜である場合、正極活物質粒子100同士、および正極活物質粒子100と集電体との導電性を高めることができる。また領域107がリチウムまたは電解液の分解生成物を有する被膜である場合、電解液との過剰な反応を抑制し、二次電池に用いた際サイクル特性を向上させることができる。

【0075】

正極活物質粒子100の粒子径は、大きすぎるとリチウムの拡散が難しくなる。一方、小さすぎると、電極のかさ密度が減少してしまう、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、粒子径は $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上 $70\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。ここで、粒子径とは、例えば体積基準で累積50%の値(D50)を指す。

【0076】

〔正極活物質の作製方法〕

結晶粒101及び結晶粒界103を有する正極活物質粒子100の作製方法を、図3を用いて説明する。結晶粒101は、リチウム、遷移金属(M)及び酸素を含む複合酸化物を有する。結晶粒界103はマグネシウム、フッ素及び酸素を有する。

【0077】

まず、出発原料を準備する(ステップS11)。具体的には、リチウム源、遷移金属(M)源、マグネシウム源およびフッ素源をそれぞれ秤量する。

【0078】

リチウム源として、例えば炭酸リチウム、フッ化リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウム等を用いることができる。

【0079】

遷移金属(M)源として、例えばコバルト化合物、ニッケル化合物、マンガン化合物、鉄化合物、バナジウム化合物、チタン化合物、モリブデン化合物、亜鉛化合物、インジウム化合物、ガリウム化合物、銅化合物、ニオブ化合物等の一以上を用いることができる。

【0080】

コバルト化合物として、例えば酸化コバルト、水酸化コバルト、オキシ水酸化コバルト、炭酸コバルト、シュウ酸コバルト、硫酸コバルト等の一以上を用いることができる。

【0081】

ニッケル化合物として、例えば酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、ギ酸ニッケル等の一以上を用いることができる。

10

20

30

40

50

【0082】

マンガン化合物として、例えば酸化マンガ、水酸化マンガ、炭酸マンガ、塩化マンガ、ヨウ化マンガ、硫酸マンガ、硝酸マンガの一以上を用いることができる。

【0083】

鉄化合物として、例えばフッ化鉄、塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄、硫酸鉄、リン酸鉄、シュウ酸鉄、酢酸鉄等の一以上を用いることができる。

【0084】

バナジウム化合物として、例えば酸化バナジウム、水酸化バナジウム、塩化バナジウム、硫酸バナジウムの一以上を用いることができる。

【0085】

チタン化合物として、例えばフッ化チタン、塩化チタン、臭化チタン、ヨウ化チタン、酸化チタン、硫化チタン、硫酸チタン等の一以上を用いることができる。

【0086】

モリブデン化合物として、例えば酸化モリブデン、モリブデン酸ニアンモニウム、リンモリブデン酸等の一以上を用いることができる。

【0087】

亜鉛化合物として、例えば酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、炭酸亜鉛等の一以上を用いることができる。

【0088】

インジウム化合物として、例えば塩化インジウム、硫酸インジウム、硝酸インジウム、酸化インジウム、水酸化インジウム等の一以上を用いることができる。

【0089】

ガリウム化合物として、例えば塩化ガリウム、フッ化ガリウム等の一以上を用いることができる。

【0090】

銅化合物として、例えば硫酸銅、塩化銅、硝酸銅等の一以上を用いることができる。

【0091】

ニオブ化合物として、例えば酸化ニオブ、塩化ニオブ、酸化硫酸ニオブ、フッ化ニオブ等の一以上を用いることができる。

【0092】

マグネシウム源としては、例えば酸化マグネシウム、フッ化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム等の一以上を用いることができる。

【0093】

フッ素源としては、例えばフッ化リチウム、フッ化マグネシウム等の一以上を用いることができる。つまり、フッ化リチウムはリチウム源としてもフッ素源としても用いることができるし、フッ化マグネシウムはマグネシウム源としてもフッ素源としても用いることができる。

【0094】

また、結晶粒101が、遷移金属(M)に加えて遷移金属以外の金属を有する場合、その遷移金属以外の金属源を秤量する。遷移金属以外の金属としてアルミニウムを有する場合、金属源として例えばアルミニウム化合物を用いることができる。アルミニウム化合物として、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、炭酸アルミニウム、塩化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム等の一以上を用いることができる。

【0095】

原料の遷移金属(M)とマグネシウムの原子数の比について説明する。原料の遷移金属の原子数M(r)に対する、原料のマグネシウムの原子数Mg(r)の比mは0.0050以上0.050以下、つまり遷移金属の原子数M(r):マグネシウムの原子数Mg(r)=1.0:mにおいて、 $0.0050 \leq m \leq 0.050$ が好ましい。さらには遷移金属の原子数に対する、マグネシウムの原子数の比mは0.010またはその近傍(1.0%)

10

20

30

40

50

またはその近傍)が好ましい。前述の原子数の比とすることで、結晶粒界103にマグネシウムを有する正極活物質を効率的に作製できる。なお、複数の種類の遷移金属を原料とする場合は、前述の遷移金属の原子数M(r)に、複数の種類の遷移金属原子の総数を用いて計算してもよい。

【0096】

近傍とは例えば、その値の0.9倍より大きく1.1倍より小さい値である。

【0097】

原料のマグネシウムとフッ素の原子数の比について説明する。原料のマグネシウムの原子数Mg(r)に対する、フッ素の原子数F(r)の比nは1.50以上4.0以下、つまりマグネシウムの原子数Mg(r):フッ素の原子数F(r)=1.0:nにおいて、1.50≤n≤4.0が好ましい。さらにはマグネシウムの原子数に対する、フッ素の原子数の比nは2.0またはその近傍、つまりマグネシウムの原子数Mg(r):フッ素の原子数F(r)=1.0:2.0またはその近傍であることがより好ましい。前述の原子数の比とすることで結晶粒界103にマグネシウム及びフッ素を効率的に偏析させることができる。

【0098】

原料の遷移金属、マグネシウム及びフッ素の原子数比は、数式1で示すことができる。ここで、mは遷移金属の原子数M(r)に対する、マグネシウムの原子数Mg(r)の比を示す。前述したように、0.0050≤m≤0.050が好ましく、さらにはm=0.010またはその近傍が好ましい。nはマグネシウムの原子数Mg(r)に対する、フッ素の原子数F(r)の比を示す。前述したように、1.50≤n≤4.0が好ましく、さらにはn=2.0またはその近傍が好ましい。

【0099】

【数1】

$$M(r):Mg(r):F(r)=1.0:m:m \times n \quad \dots(1)$$

【0100】

正極活物質粒子として、LiCoO₂を作製する場合の、原料の比について一例を示す。コバルトの原子数に対するマグネシウムの原子数の比mを0.010とする。マグネシウムの原子数に対するフッ素の原子数の比nを2.0とする。数式1に基づいて、原料のコバルト、マグネシウム及びフッ素の原子数の比を、Co:Mg:F=1.0:0.010:0.020とすることができる。

【0101】

なお、前述した原料の原子数比と、合成して得られる正極活物質粒子100の組成は、一致しない場合がある。

【0102】

原料のリチウム化合物及び遷移金属(M)化合物のmol比については、想定する結晶粒の組成に対応する値を用いればよい。また、例えば、原料のリチウム化合物のmol比に対し、得られる結晶粒のリチウム組成が少ない場合は、原料のリチウム化合物のmol比を大きくしてもよい。

【0103】

次に、秤量した出発原料を混合する(ステップS12)。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。

【0104】

次に、ステップS12で混合した材料に、第1の加熱を行う(ステップS13)。第1の加熱は800℃以上1050℃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い。加熱時間は、2時間以上20時間以下とすることが好ましい。第1の加熱は、酸素を有する雰囲気で行うことが好ましい。例えば、乾燥空気の雰囲気で行うことが好ましい。

【0105】

ステップS13の第1の加熱により、結晶粒101が有する、リチウムと遷移金属(M)を含む複合酸化物を合成することができる。また、この第1の加熱により、出発原料に含まれたマグネシウムとフッ素の一部がリチウムと遷移金属(M)を含む複合酸化物の表層部に偏析する。ただしこの時点では、マグネシウムとフッ素の他の一部はリチウムと遷移金属(M)を含む複合酸化物に固溶している状態である。

【0106】

次に、ステップS13で加熱した材料を室温まで冷却する(ステップS14)。冷却後、合成された材料に解砕処理を行うと、正極活物質粒子100の粒子径を小さくすることができ好ましい。

10

【0107】

次に、ステップS14で冷却した材料に、第2の加熱を行う(ステップS15)。第2の加熱は規定温度での保持時間を100時間以下で行うことが好ましく、1時間以上70時間以下で行うことがより好ましく、2時間以上50時間以下で行うことがより好ましく、2時間以上35時間以下で行うことがより好ましい。規定温度としては500℃以上1200℃以下が好ましく、700℃以上1000℃以下がより好ましく、800℃程度がさらに好ましい。第2の加熱は、酸素を有する雰囲気で行うことが好ましい。例えば、乾燥空気の雰囲気で行うことが好ましい。

【0108】

ステップS15の第2の加熱を行うことで、出発原料に含まれたマグネシウムとフッ素が、結晶粒界へ偏析することを促進できる。

20

【0109】

最後に、S15で加熱した材料を室温まで冷却し、回収して(ステップS16)、正極活物質粒子100を得ることができる。

【0110】

前述したように、マグネシウム源とフッ素源を出発材料として混合することで、結晶粒界103に酸化マグネシウムを有する正極活物質を効率的に作製できる。

【0111】

また、マグネシウム源とフッ素源を出発材料として混合することにより、結晶粒界103にマグネシウムが偏析しやすくなる場合がある。

30

【0112】

マグネシウムと結合する酸素がフッ素と置換されることにより、置換したフッ素の周辺においてマグネシウムが移動しやすくなる場合がある。

【0113】

また、酸化マグネシウムにフッ化マグネシウムを加えると、融点が下がる場合がある。融点が下がることにより、加熱処理において原子の移動がしやすくなる。

【0114】

また、フッ素は酸素と比べて電気陰性度が大きい。よって、酸化マグネシウムのような安定な化合物においても、フッ素を加えることにより、電荷の偏りが生じ、マグネシウムと酸素との結合を弱める場合がある。

40

【0115】

これらの理由により、マグネシウム源とフッ素源を出発材料として混合することにより、マグネシウムが移動しやすくなり、結晶粒界103にマグネシウムが偏析しやすくなる場合がある。

【0116】

本実施の形態で説明した正極活物質粒子100を用いることで、劣化が少なく、安全性の高い二次電池とすることができる。本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて用いることができる。

【0117】

(実施の形態2)

50

本実施の形態では、先の実施の形態で説明した正極活物質粒子100を有する二次電池に用いることのできる材料の例について説明する。本実施の形態では、正極、負極および電解液が、外装体に包まれている二次電池を例にとって説明する。

【0118】

〔正極〕

正極は、正極活物質層および正極集電体を有する。

【0119】

＜正極活物質層＞

正極活物質層は、正極活物質粒子を有する。また、正極活物質層は、導電助剤およびバインダを有していてもよい。

【0120】

正極活物質粒子としては、先の実施の形態で説明した正極活物質粒子100を用いることができる。先の実施の形態で説明した正極活物質粒子100を用いることで、劣化が少なく、安全性の高い二次電池とすることができる。

【0121】

導電助剤としては、炭素材料、金属材料、又は導電性セラミックス材料等を用いることができる。また、導電助剤として繊維状の材料を用いてもよい。活物質層の総量に対する導電助剤の含有量は、1wt%以上10wt%以下が好ましく、1wt%以上5wt%以下がより好ましい。

【0122】

導電助剤により、電極中に電気伝導のネットワークを形成することができる。導電助剤により、正極活物質粒子どうしの電気伝導の経路を維持することができる。活物質層中に導電助剤を添加することにより、高い電気伝導性を有する活物質層を実現することができる。

【0123】

導電助剤としては、例えば天然黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ等の人造黒鉛、炭素繊維などを用いることができる。炭素繊維としては、例えばメソフェーズピッチ系炭素繊維、等方性ピッチ系炭素繊維等の炭素繊維を用いることができる。また炭素繊維として、カーボンナノファイバーやカーボンナノチューブなどを用いることができる。カーボンナノチューブは、例えば気相成長法などで作製することができる。また、導電助剤として、例えばカーボンブラック（アセチレンブラック（AB）など）、グラファイト（黒鉛）粒子、グラフェン、フラーレンなどの炭素材料を用いることができる。また、例えば、銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金などの金属粉末や金属繊維、導電性セラミックス材料等を用いることができる。

【0124】

また、導電助剤としてグラフェン化合物を用いてもよい。

【0125】

グラフェン化合物は、高い導電性を有するという優れた電気特性と、高い柔軟性および高い機械的強度を有するという優れた物理特性と、を有する場合がある。また、グラフェン化合物は平面的な形状を有する。グラフェン化合物は、接触抵抗の低い面接触を可能とする。また、薄くても導電性が非常に高い場合があり、少ない量で効率よく活物質層内で導電パスを形成することができる。そのため、グラフェン化合物を導電助剤として用いることにより、活物質と導電助剤との接触面積を増大させることができるため好ましい。また、電気的な抵抗を減少できる場合があるため好ましい。ここでグラフェン化合物として例えば、グラフェンまたはマルチグラフェンまたはReduced Graphene Oxide（以下、RGO）を用いることが特に好ましい。ここで、RGOは例えば、酸化グラフェン（GO: Graphene Oxide）を還元して得られる化合物を指す。

【0126】

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。そのため

10

20

30

40

50

導電助剤の量が多くなり、相対的に活物質の担持量が減少する場合がある。活物質の担持量が減少すると、二次電池の容量が減少してしまう。このような場合には、導電助剤としてグラフェン化合物を用いると、グラフェン化合物は少量でも効率よく導電パスを形成できるため、活物質の担持量を減らさずに済み、特に好ましい。

【0127】

以下では一例として、活物質層200に、導電助剤として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。

【0128】

図4(A)に、活物質層200の縦断面図を示す。活物質層200は、粒状の正極活物質粒子100と、導電助剤としてのグラフェン化合物201と、バインダ(図示せず)と、を含む。ここで、グラフェン化合物201として例えばグラフェンまたはマルチグラフェンを用いればよい。ここで、グラフェン化合物201はシート状の形状を有することが好ましい。また、グラフェン化合物201は、複数のマルチグラフェン、または(および)複数のグラフェンが部分的に重なりシート状となっていてよい。

【0129】

活物質層200の縦断面においては、図4(A)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化合物201が分散する。図4(A)において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。複数のグラフェン化合物201は、複数の粒状の正極活物質粒子100を包むように、覆うように、あるいは複数の粒状の正極活物質粒子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。

【0130】

ここで、複数のグラフェン化合物同士が結合することにより、網目状のグラフェン化合物シート(以下グラフェン化合物ネットまたはグラフェンネットと呼ぶ)を形成することができる。活物質をグラフェンネットが被覆する場合に、グラフェンネットは活物質同士を結合するバインダとしても機能することができる。よって、バインダの量を少なくすることができる、又は使用する必要がないため、電極体積や電極重量に占める活物質の比率を向上させることができる。すなわち、蓄電装置の容量を増加させることができる。

【0131】

ここで、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。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。

【0132】

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助剤と異なり、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、通常の導電助剤よりも少量で粒状の正極活物質粒子100とグラフェン化合物201との電気伝導性を向上させることができる。よって、正極活物質粒子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、蓄電装置の放電容量を増加させることができる。

【0133】

バインダとしては、例えば、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、スチレン-イソプレン-スチレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体などのゴム材料を用いることが好ましい。またバインダとして、フッ素ゴムを用いることができる。

【0134】

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や、澱粉などを用いることができる。また、これらの水溶性の高分子を、前述のゴム材料と併用して用いると、さらに好ましい。

【0135】

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（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。

【0136】

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。

【0137】

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使用してもよい。例えばゴム材料等は接着力や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およ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や、澱粉を用いることができる。

【0138】

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や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や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およ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。

【0139】

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、また活物質や、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、例えば水酸基や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。

【0140】

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。

【0141】

<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もちいることができる。また正極集電体に用いる材料

10

20

30

40

50

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

【0142】

〔負極〕

負極は、負極活物質層および負極集電体を有する。また、負極活物質層は、導電助剤およびバインダを有していてもよい。

【0143】

＜負極活物質＞

負極活物質としては、例えば合金系材料や炭素系材料等を用いることができる。

【0144】

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 、 $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$ 、 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、およ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。

【0145】

本明細書等において、 SiO は例えば一酸化シリコンを指す。あるいは SiO は、 SiO_x と表すこともできる。ここで x は 1 またはその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。

【0146】

炭素系材料としては、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。

【0147】

黒鉛としては、人造黒鉛や、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。

【0148】

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、リチウムイオン二次電池は高い作動電圧を示すことができる。さらに、黒鉛は、単位体積当たりの容量が比較的高い、体積膨張が比較的小さい、安価である、リチウム金属に比べて安全性が高い等の利点を有するため、好ましい。

【0149】

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

【0150】

また、負極活物質として、リチウムと遷移金属の複窒化物である、 Li_3N 型構造をもつ $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) を用いることができる。例えば、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}_3$ は大きな充放電容量 (900mAh/g 、 1890mAh/cm^3) を示し好ましい。

【0151】

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

【0152】

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

【0153】

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

【0154】

<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。

【0155】

[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、メチルジグリム、アセトニトリル、ベンゾニトリル、テトラヒドロフラン、スルホラン、スルトン等の1種、又はこれらのうちの2種以上を任意の組み合わせおよび比率で用いることができる。

【0156】

また、電解液の溶媒として難燃性であるフッ素を有するリン酸エステル化合物、またはフッ素を有する炭酸エステル化合物を用いることで、蓄電装置の破裂や発火などを防ぐことができる。フッ素を有するリン酸エステル化合物としては、例えば、トリス (2,2,2-トリフルオロエチル) ホスフェート (TFFEP) などがある。フッ素を有する炭酸エステル化合物としては、例えば、ビス (2,2,2-トリフルオロエチル) カーボネート (TFFEC) などがある。

【0157】

また、電解液の溶媒としてゲル化される高分子材料を用いることで、漏液性等に対する安全性が高まる。また、二次電池の薄型化および軽量化が可能である。ゲル化される高分子材料の代表例としては、シリコーンゲル、アクリルゲル、アクリロニトリルゲル、ポリエチレンオキサイド系ゲル、ポリプロピレンオキサイド系ゲル、フッ素系ポリマーのゲル等がある。

【0158】

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

【0159】

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

【0160】

蓄電装置に用いる電解液は、粒状のごみや電解液の構成元素以外の元素（以下、単に「不純物」ともいう。）の含有量が少ない高純度化された電解液を用いることが好ましい。具体的には、電解液に対する不純物の重量比を1%以下、好ましくは0.1%以下、より好ましくは0.01%以下とすることが好ましい。

【0161】

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、トリイソプロポキシボロキシン（TiPBx）、スルホラン、ハイドロフルオロエーテル（HFE）、酢酸ビニル（VA）などを添加してもよい。添加する材料の濃度は、例えば溶媒全体に対して0.1weight%以上5weight%以下とすればよい。

【0162】

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。

【0163】

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

【0164】

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。ポリマーとしては、例えばポリエチレンオキシド（PEO）などのポリアルキレンオキシド構造を有するポリマーや、PVDF、およびポリアクリロニトリル等、およびそれらを含む共重合体等を用いることができる。例えばPVDFとヘキサフルオロプロピレン（HFP）の共重合体であるPVDF-HFPを用いること

ができる。また、形成されるポリマーは、多孔質形状を有してもよい。

【0165】

また、電解液の代わりに、硫化物系や酸化物系の無機物材料等を有する固体電解質や、ポリエチレンオキッド（PEO）系の高分子材料等を有する固体電解質を用いることができる。固体電解質を用いる場合には、セパレータや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。

【0166】

〔セパレータ〕

また二次電池は、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、紙をはじめとするセルロースを有する繊維、不織布、ガラス繊維、セラミックス、或いはナイロン（ポリアミド）、ビニロン（ポリビニルアルコール系繊維）、ポリエステル、アクリル、ポリオレフィン、ポリウレタンを用いた合成繊維等で形成されたものを用いることができる。セパレータは袋状に加工し、正極または負極のいずれか一方を包むように配置することが好ましい。

【0167】

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。

【0168】

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

【0169】

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。

【0170】

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

【0171】

（実施の形態3）

本実施の形態では、先の実施の形態で説明した正極活物質粒子100を有する二次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二次電池に用いる材料は、先の実施の形態の記載を参酌することができる。

【0172】

〔コイン型二次電池〕

まずコイン型の二次電池の一例について説明する。図5（A）はコイン型（単層偏平型）の二次電池の外観図であり、図5（B）は、その断面図である。

【0173】

コイン型の二次電池300は、正極端子を兼ねた正極缶301と負極端子を兼ねた負極缶302とが、ポリプロピレン等で形成されたガスケット303で絶縁シールされている。正極304は、正極集電体305と、これと接するように設けられた正極活物質層306により形成される。また、負極307は、負極集電体308と、これに接するように設けられた負極活物質層309により形成される。

【0174】

なお、コイン型の二次電池300に用いる正極304および負極307は、それぞれ活物質層は片面のみに形成すればよい。

【0175】

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、又はこれらの合金やこれらと他の金属との合金（例えばステンレス鋼等）を用いることができる。また、電解液による腐食を防ぐため、ニッケルやアルミニウム等を被覆することが好ましい。正極缶301は正極304と、負極缶302は負極307とそれぞれ電氣的に接続する。

【0176】

これら負極307、正極304およびセパレータ310を電解質に含浸させ、図5（B）に示すように、正極缶301を下にして正極304、セパレータ310、負極307、負極缶302をこの順で積層し、正極缶301と負極缶302とをガスケット303を介して圧着してコイン形の二次電池300を製造する。

【0177】

正極304に、先の実施の形態で説明した正極活物質粒子100を用いることで、劣化が少なく、安全性の高いコイン型の二次電池300とすることができる。

【0178】

【円筒型二次電池】

円筒型の二次電池の例について図6（A）乃至図6（D）を参照して説明する。円筒型の二次電池600は、図6（A）に示す円筒型の二次電池600は、図6（B）の断面模式図に示すように、上面に正極キャップ（電池蓋）601を有し、側面および底面に電池缶（外装缶）602を有している。これら正極キャップと電池缶（外装缶）602とは、ガスケット（絶縁パッキン）610によって絶縁されている。

【0179】

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

【0180】

円筒型の二次電池に用いる正極および負極は捲回するため、集電体の両面に活物質を形成することが好ましい。正極604には正極端子（正極集電リード）603が接続され、負極606には負極端子（負極集電リード）607が接続される。正極端子603および負極端子607は、ともにアルミニウムなどの金属材料を用いることができる。正極端子603は安全弁機構612に、負極端子607は電池缶602の底にそれぞれ抵抗溶接される。安全弁機構612は、PTC素子（Positive Temperature Coefficient）611を介して正極キャップ601と電氣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との電氣的な接続を切断するものである。また、PTC素子611は温度が上昇した場合に抵抗が増大する熱感抵抗素子であり、抵抗の増大により電流量を制限して異常発熱を防止するものである。PTC素子には、チタン酸バリウム（BaTiO₃）系半導体セラミックス等を用いることができる。

【0181】

また、図6（C）のように複数の二次電池600を、導電板613および導電板614の

10

20

30

40

50

間に挟んでモジュール 6 1 5 を構成してもよい。複数の二次電池 6 0 0 は、並列接続されていてもよいし、直列接続されていてもよいし、並列に接続された後さらに直列に接続されていてもよい。複数の二次電池 6 0 0 を有するモジュール 6 1 5 を構成することで、大きな電力を取り出すことができる。

【0182】

図 6 (D) はモジュール 6 1 5 の上面図である。図を明瞭にするために導電板 6 1 3 を点線で示した。図 6 (D) に示すようにモジュール 6 1 5 は、複数の二次電池 6 0 0 を電氣的に接続する導線 6 1 6 を有していてもよい。導線 6 1 6 上に導電板 6 1 3 を重畳して設けることができる。また複数の二次電池 6 0 0 の間に温度制御装置 6 1 7 を有していてもよい。二次電池 6 0 0 が過熱されたときは、温度制御装置 6 1 7 により冷却し、二次電池 6 0 0 が冷えすぎているときは温度制御装置 6 1 7 により加熱することができる。そのためモジュール 6 1 5 の性能が外気温に影響されにくくなる。

10

【0183】

正極 6 0 4 に、先の実施の形態で説明した正極活物質粒子 1 0 0 を用いることで、劣化が少なく、安全性の高い円筒型の二次電池 6 0 0 とすることができる。

【0184】

〔蓄電装置の構造例〕

蓄電装置の別の構造例について、図 7 乃至図 1 1 を用いて説明する。

【0185】

図 7 (A) 及び図 7 (B) は、蓄電装置の外観図を示す図である。蓄電装置は、回路基板 9 0 0 と、二次電池 9 1 3 と、を有する。二次電池 9 1 3 には、ラベル 9 1 0 が貼られている。さらに、図 7 (B) に示すように、蓄電装置は、端子 9 5 1 と、端子 9 5 2 と、アンテナ 9 1 4 と、アンテナ 9 1 5 と、を有する。

20

【0186】

回路基板 9 0 0 は、端子 9 1 1 と、回路 9 1 2 と、を有する。端子 9 1 1 は、端子 9 5 1 、端子 9 5 2 、アンテナ 9 1 4 、アンテナ 9 1 5 、及び回路 9 1 2 に接続される。なお、端子 9 1 1 を複数設けて、複数の端子 9 1 1 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。

【0187】

回路 9 1 2 は、回路基板 9 0 0 の裏面に設けられていてもよい。なお、アンテナ 9 1 4 及びアンテナ 9 1 5 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 9 1 4 若しくはアンテナ 9 1 5 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 9 1 4 若しくはアンテナ 9 1 5 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。

30

【0188】

アンテナ 9 1 4 の線幅は、アンテナ 9 1 5 の線幅よりも大きいことが好ましい。これにより、アンテナ 9 1 4 により受電する電力量を大きくできる。

40

【0189】

蓄電装置は、アンテナ 9 1 4 及びアンテナ 9 1 5 と、二次電池 9 1 3 との間に層 9 1 6 を有する。層 9 1 6 は、例えば二次電池 9 1 3 による電磁界を遮蔽する機能を有する。層 9 1 6 としては、例えば磁性体を用いることができる。

【0190】

なお、蓄電装置の構造は、図 7 に限定されない。

【0191】

例えば、図 8 (A-1) 及び図 8 (A-2) に示すように、図 7 (A) 及び図 7 (B) に示す二次電池 9 1 3 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 8 (A-1) は、上記一対の面の一方側の外観図であり、図 8 (A-2) は、上記一対の

50

面の他方側の外観図である。なお、図 7 (A) 及び図 7 (B) に示す蓄電装置と同じ部分については、図 7 (A) 及び図 7 (B) に示す蓄電装置の説明を適宜援用できる。

【0192】

図 8 (A-1) に示すように、二次電池 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 8 (A-2) に示すように、二次電池 913 の一対の面の他方に層 917 を挟んでアンテナ 915 が設けられる。層 917 は、例えば二次電池 913 による電磁界を遮蔽する機能を有する。層 917 としては、例えば磁性体を用いることができる。

【0193】

上記構造にすることにより、アンテナ 914 及びアンテナ 915 の両方のサイズを大きくすることができる。

10

【0194】

又は、図 8 (B-1) 及び図 8 (B-2) に示すように、図 7 (A) 及び図 7 (B) に示す二次電池 913 のうち、対向する一対の面のそれぞれに別のアンテナを設けてもよい。図 8 (B-1) は、上記一対の面の一方側の外観図であり、図 8 (B-2) は、上記一対の面の他方側の外観図である。なお、図 7 (A) 及び図 7 (B) に示す蓄電装置と同じ部分については、図 7 (A) 及び図 7 (B) に示す蓄電装置の説明を適宜援用できる。

【0195】

図 8 (B-1) に示すように、二次電池 913 の一対の面の一方に層 916 を挟んでアンテナ 914 及びアンテナ 915 が設けられ、図 8 (B-2) に示すように、二次電池 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。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 及びアンテナ 915 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 を介した蓄電装置と他の機器との通信方式としては、NFC など、蓄電装置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。

20

【0196】

又は、図 9 (A) に示すように、図 7 (A) 及び図 7 (B) に示す二次電池 913 に表示装置 920 を設けてもよい。表示装置 920 は、端子 919 を介して端子 911 に電氣的に接続される。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 7 (A) 及び図 7 (B) に示す蓄電装置と同じ部分については、図 7 (A) 及び図 7 (B) に示す蓄電装置の説明を適宜援用できる。

30

【0197】

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。

【0198】

又は、図 9 (B) に示すように、図 7 (A) 及び図 7 (B) に示す二次電池 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 に電氣的に接続される。なお、図 7 (A) 及び図 7 (B) に示す蓄電装置と同じ部分については、図 7 (A) 及び図 7 (B) に示す蓄電装置の説明を適宜援用できる。

40

【0199】

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、蓄電装置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。

【0200】

さらに、二次電池 913 の構造例について図 10 及び図 11 を用いて説明する。

50

【0201】

図10(A)に示す二次電池913は、筐体930の内部に端子951と端子952が設けられた捲回体950を有する。捲回体950は、筐体930の内部で電解液に含浸される。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10(A)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。

【0202】

なお、図10(B)に示すように、図10(A)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10(B)に示す二次電池913は、筐体930aと筐体930bが貼り合わされており、筐体930a及び筐体930bで囲まれた領域に捲回体950が設けられている。

10

【0203】

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、二次電池913による電界の遮蔽を抑制できる。なお、筐体930aによる電界の遮蔽が小さければ、筐体930aの内部にアンテナ914やアンテナ915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。

【0204】

さらに、捲回体950の構造について図11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。

20

【0205】

負極931は、端子951及び端子952の一方を介して図7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7に示す端子911に接続される。

【0206】

正極932に、先の実施の形態で説明した正極活物質粒子100を用いることで、劣化が少なく、安全性の高い二次電池913とすることができる。

30

【0207】

[ラミネート型二次電池]

次に、ラミネート型の二次電池の例について、図12乃至図17を参照して説明する。ラミネート型の二次電池は、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二次電池も曲げることもできる。

【0208】

図12を用いて、ラミネート型の二次電池980について説明する。ラミネート型の二次電池980は、図12(A)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11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。

40

【0209】

なお、負極994、正極995およびセパレータ996からなる積層の積層数は、必要な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およびリード電極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およびリード電極998の他方を介して正極集電体（図示せず）に接続される。

【0210】

50

図 1 2 (B) に示すように、外装体となるフィルム 9 8 1 と、凹部を有するフィルム 9 8 2 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 9 9 3 を収納することで、図 1 2 (C) に示すように二次電池 9 8 0 を作製することができる。捲回体 9 9 3 は、リード電極 9 9 7 およびリード電極 9 9 8 を有し、フィルム 9 8 1 と、凹部を有するフィルム 9 8 2 とに囲まれた空間の内部は電解液に含浸される。

【 0 2 1 1 】

フィルム 9 8 1 と、凹部を有するフィルム 9 8 2 は、例えばアルミニウムなどの金属材料や樹脂材料を用いることができる。フィルム 9 8 1 および凹部を有するフィルム 9 8 2 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 9 8 1 と、凹部を有するフィルム 9 8 2 を変形させることができ、可撓性を有する二次電池を作製することができる。

10

【 0 2 1 2 】

また、図 1 2 (B) 及び図 1 2 (C) 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 9 9 3 を収納してもよい。

【 0 2 1 3 】

正極 9 9 5 に、先の実施の形態で説明した正極活物質粒子 1 0 0 を用いることで、劣化が少なく、安全性の高い二次電池 9 8 0 とすることができる。

【 0 2 1 4 】

また図 1 2 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二次電池 9 8 0 の例について説明したが、例えば図 1 3 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、セパレータおよび負極を有する二次電池としてもよい。

20

【 0 2 1 5 】

図 1 3 (A) に示すラミネート型の二次電池 5 0 0 は、正極集電体 5 0 1 および正極活物質層 5 0 2 を有する正極 5 0 3 と、負極集電体 5 0 4 および負極活物質層 5 0 5 を有する負極 5 0 6 と、セパレータ 5 0 7 と、電解液 5 0 8 と、外装体 5 0 9 と、を有する。外装体 5 0 9 内に設けられた正極 5 0 3 と負極 5 0 6 との間にセパレータ 5 0 7 が設置されている。また、外装体 5 0 9 内は、電解液 5 0 8 で満たされている。電解液 5 0 8 には、実施の形態 2 で示した電解液を用いることができる。

30

【 0 2 1 6 】

図 1 3 (A) に示すラミネート型の二次電池 5 0 0 において、正極集電体 5 0 1 および負極集電体 5 0 4 は、外部との電氣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 5 0 1 および負極集電体 5 0 4 の一部は、外装体 5 0 9 から外側に露出するように配置してもよい。また、正極集電体 5 0 1 および負極集電体 5 0 4 を、外装体 5 0 9 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 5 0 1、或いは負極集電体 5 0 4 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。

【 0 2 1 7 】

ラミネート型の二次電池 5 0 0 において、外装体 5 0 9 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。

40

【 0 2 1 8 】

また、ラミネート型の二次電池 5 0 0 の断面構造の一例を図 1 3 (B) に示す。図 1 3 (A) 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、複数の電極層で構成する。

【 0 2 1 9 】

図 1 3 (B) では、一例として、電極層数を 1 6 としている。なお、電極層数を 1 6 としても二次電池 5 0 0 は、可撓性を有する。図 1 3 (B) では負極集電体 5 0 4 が 8 層と、

50

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 13 (B) 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、より多くの容量を有する二次電池とすることができる。また、電極層数が少ない場合には、薄型化でき、可撓性に優れた二次電池とすることができる。

【0220】

ここで、ラミネート型の二次電池 500 の外観図の一例を図 14 及び図 15 に示す。図 14 及び図 15 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。

【0221】

図 16 (A) 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や形状は、図 16 (A) に示す例に限られない。

【0222】

〔ラミネート型二次電池の作製方法〕

ここで、図 14 に外観図を示すラミネート型二次電池の作製方法の一例について、図 16 (B) 及び図 16 (C) を用いて説明する。

【0223】

まず、負極 506、セパレータ 507 及び正極 503 を積層する。図 16 (B) 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。

【0224】

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。

【0225】

次に、図 16 (C) 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。

【0226】

次に、外装体 509 に設けられた導入口から、電解液 508 を外装体 509 の内側へ導入する。電解液 508 の導入は、減圧雰囲気下、或いは不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。そして最後に、導入口を接合する。このようにして、ラミネート型の二次電池である二次電池 500 を作製することができる。

【0227】

正極 503 に、先の実施の形態で説明した正極活物質粒子 100 を用いることで、劣化が少なく、安全性の高い二次電池 500 とすることができる。

【0228】

〔曲げることのできる二次電池〕

次に、曲げることのできる二次電池の例について図 17 及び図 18 を参照して説明する。

【0229】

図 17 (A) に、曲げることのできる電池 250 の上面概略図を示す。図 17 (B1)、図 17 (B2) 及び図 17 (C) にはそれぞれ、図 17 (A) 中の切断線 C1-C2、切断線 C3-C4、切断線 A1-A2 における断面概略図である。電池 250 は、外装体 2

10

20

30

40

50

5 1 と、外装体 2 5 1 の内部に收容された正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b を有する。正極 2 1 1 a と電氣的に接続されたリード 2 1 2 a、および負極 2 1 1 b と電氣的に接続されたリード 2 1 2 b は、外装体 2 5 1 の外側に延在している。また外装体 2 5 1 で囲まれた領域には、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b に加えて電解液（図示しない）が封入されている。

【0230】

電池 2 5 0 が有する正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b について、図 1 8 を用いて説明する。図 1 8 (A) は、正極 2 1 1 a、負極 2 1 1 b およびセパレータ 2 1 4 の積層順を説明する斜視図である。図 1 8 (B) は正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b に加えて、リード 2 1 2 a およびリード 2 1 2 b を示す斜視図である。

10

【0231】

図 1 8 (A) に示すように、電池 2 5 0 は、複数の短冊状の正極 2 1 1 a、複数の短冊状の負極 2 1 1 b および複数のセパレータ 2 1 4 を有する。正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b はそれぞれ突出したタブ部分と、タブ以外の部分を有する。正極 2 1 1 a の一方の面のタブ以外の部分に正極活物質層が形成され、負極 2 1 1 b の一方の面のタブ以外の部分に負極活物質層が形成される。

【0232】

正極 2 1 1 a の正極活物質層の形成されていない面同士、および負極 2 1 1 b の負極活物質層の形成されていない面同士が接するように、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b は積層される。

20

【0233】

また、正極 2 1 1 a の正極活物質層が形成された面と、負極 2 1 1 b の負極活物質層が形成された面の間にはセパレータ 2 1 4 が設けられる。図 1 8 では見やすくするためセパレータ 2 1 4 を点線で示す。

【0234】

また図 1 8 (B) に示すように、複数の正極 2 1 1 a とリード 2 1 2 a は、接合部 2 1 5 a において電氣的に接続される。また複数の負極 2 1 1 b とリード 2 1 2 b は、接合部 2 1 5 b において電氣的に接続される。

【0235】

次に、外装体 2 5 1 について図 1 7 (B 1)、図 1 7 (B 2)、図 1 7 (C) 及び図 1 7 (D) を用いて説明する。

30

【0236】

外装体 2 5 1 は、フィルム状の形状を有し、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b を挟むように 2 つに折り曲げられている。外装体 2 5 1 は、折り曲げ部 2 6 1 と、一対のシール部 2 6 2 と、シール部 2 6 3 と、を有する。一対のシール部 2 6 2 は、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b を挟んで設けられ、サイドシールとも呼ぶことができる。また、シール部 2 6 3 は、リード 2 1 2 a 及びリード 2 1 2 b と重なる部分を有し、トップシールとも呼ぶことができる。

【0237】

外装体 2 5 1 は、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b と重なる部分に、稜線 2 7 1 と谷線 2 7 2 が交互に並んだ波形状を有することが好ましい。また、外装体 2 5 1 のシール部 2 6 2 及びシール部 2 6 3 は、平坦であることが好ましい。

40

【0238】

図 1 7 (B 1) は、稜線 2 7 1 と重なる部分で切断した断面であり、図 1 7 (B 2) は、谷線 2 7 2 と重なる部分で切断した断面である。図 1 7 (B 1) 及び図 1 7 (B 2) は共に、電池 2 5 0 及び正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b の幅方向の断面に対応する。

【0239】

ここで、負極 2 1 1 b の幅方向の端部、すなわち負極 2 1 1 b の端部と、シール部 2 6 2 との間の距離を距離 L_a とする。電池 2 5 0 に曲げるなどの変形を加えたとき、後述するように正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b が長さ方向に互いにずれるように変形する。その

50

際、距離 L_a が短すぎると、外装体 251 と正極 211a および負極 211b とが強く擦れ、外装体 251 が破損してしまう場合がある。特に外装体 251 の金属フィルムが露出すると、当該金属フィルムが電解液により腐食されてしまう恐れがある。したがって、距離 L_a を出来るだけ長く設定することが好ましい。一方で、距離 L_a を大きくしすぎると、電池 250 の体積が増大してしまう。

【0240】

また、積層された正極 211a および負極 211b の合計の厚さが厚いほど、負極 211b と、シール部 262 との間の距離 L_a を大きくすることが好ましい。

【0241】

より具体的には、積層された正極 211a および負極 211b の合計の厚さを厚さ t としたとき、距離 L_a は、厚さ t の 0.8 倍以上 3.0 倍以下、好ましくは 0.9 倍以上 2.5 倍以下、より好ましくは 1.0 倍以上 2.0 倍以下であることが好ましい。距離 L_a をこの範囲とすることで、コンパクトで、且つ曲げに対する信頼性の高い電池を実現できる。

10

【0242】

また、一对のシール部 262 の間の距離を距離 L_b としたとき、距離 L_b を正極 211a および負極 211b の幅（ここでは、負極 211b の幅 W_b ）よりも十分大きくすることが好ましい。これにより、電池 250 に繰り返し曲げるなどの変形を加えたときに、正極 211a および負極 211b と外装体 251 とが接触しても、正極 211a および負極 211b の一部が幅方向にずれることができるため、正極 211a および負極 211b と外装体 251 とが擦れてしまうことを効果的に防ぐことができる。

20

【0243】

例えば、一对のシール部 262 の間の距離 L_b と、負極 211b の幅 W_b との差が、正極 211a および負極 211b の厚さ t の 1.6 倍以上 6.0 倍以下、好ましくは 1.8 倍以上 5.0 倍以下、より好ましくは、2.0 倍以上 4.0 倍以下であることが好ましい。

【0244】

言い換えると、距離 L_b 、幅 W_b 、及び厚さ t が、下記数式 2 の関係を満たすことが好ましい。

【0245】

【数 2】

$$\frac{L_b - W_b}{2t} \geq a \quad \dots (2)$$

30

【0246】

ここで、 a は、0.8 以上 3.0 以下、好ましくは 0.9 以上 2.5 以下、より好ましくは 1.0 以上 2.0 以下である。

【0247】

また、図 17 (C) はリード 212a を含む断面であり、電池 250、正極 211a および負極 211b の長さ方向の断面に対応する。図 17 (C) に示すように、折り曲げ部 261 において、正極 211a および負極 211b の長さ方向の端部と、外装体 251 との間に空間 273 を有することが好ましい。

40

【0248】

図 17 (D) に、電池 250 を曲げたときの断面概略図を示している。図 17 (D) は、図 17 (A) 中の切断線 B1-B2 における断面に相当する。

【0249】

電池 250 を曲げると、曲げの外側に位置する外装体 251 の一部は伸び、内側に位置する他の一部は縮むように変形する。より具体的には、外装体 251 の外側に位置する部分は、波の振幅が小さく、且つ波の周期が大きくなるように変形する。一方、外装体 251

50

の内側に位置する部分は、波の振幅が大きく、且つ波の周期が小さくなるように変形する。このように、外装体 251 が変形することにより、曲げに伴って外装体 251 にかかる応力が緩和されるため、外装体 251 を構成する材料自体が伸縮する必要がない。その結果、外装体 251 は破損することなく、小さな力で電池 250 を曲げることができる。

【0250】

また、図 17 (D) に示すように、電池 250 を曲げると、正極 211a および負極 211b とがそれぞれ相対的にずれる。このとき、複数の積層された正極 211a および負極 211b は、シール部 263 側の一端が固定部材 217 で固定されているため、折り曲げ部 261 に近いほどずれ量が大きくなるように、それぞれずれる。これにより、正極 211a および負極 211b にかかる応力が緩和され、正極 211a および負極 211b 自体が伸縮する必要がない。その結果、正極 211a および負極 211b が破損することなく電池 250 を曲げることができる。

10

【0251】

また、正極 211a および負極 211b と外装体 251 との間に空間 273 を有していることにより、曲げた時、内側に位置する正極 211a および負極 211b が、外装体 251 に接触することなく、相対的にずれることができる。

【0252】

図 17 及び図 18 で例示した電池 250 は、繰り返し曲げ伸ばしを行っても、外装体の破損、正極 211a および負極 211b の破損などが生じにくく、電池特性も劣化しにくい電池である。電池 250 が有する正極 211a に、先の実施の形態で説明した正極活物質粒子 100 を用いることで、さらに劣化が少なく、安全性の高い二次電池とすることができる。

20

【0253】

(実施の形態 4)

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

【0254】

まず実施の形態 3 の一部で説明した、曲げることのできる二次電池を電子機器に実装する例を図 19 に示す。曲げることのできる二次電池を適用した電子機器として、例えば、テレビジョン装置（テレビ、又はテレビジョン受信機ともいう）、コンピュータ用などのモニタ、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、デジタルフォトフレーム、携帯電話機（携帯電話、携帯電話装置ともいう）、携帯型ゲーム機、携帯情報端末、音響再生装置、パチンコ機などの大型ゲーム機などが挙げられる。

30

【0255】

また、フレキシブルな形状を備える二次電池を、家屋やビルの内壁または外壁や、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。

【0256】

図 19 (A) 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、二次電池 7407 を有している。

40

【0257】

図 19 (B) 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二次電池 7407 も湾曲される。また、その時、曲げられた二次電池 7407 の状態を図 19 (C) に示す。二次電池 7407 は薄型の二次電池である。二次電池 7407 は曲げられた状態で固定されている。なお、二次電池 7407 は集電体と電氣的に接続されたリード電極を有している。

【0258】

図 19 (D) は、バンブル型の表示装置の一例を示している。携帯表示装置 7100 は、

50

筐体 7101、表示部 7102、操作ボタン 7103、及び二次電池 7104を備える。また、図 19 (E) に曲げられた二次電池 7104の状態を示す。二次電池 7104は曲げられた状態で使用者の腕への装着時に、筐体に変形して二次電池 7104の一部または全部の曲率に変化する。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 40 mm以上 150 mm以下の範囲内で筐体または二次電池 7104の主表面の一部または全部が変化する。二次電池 7104の主表面における曲率半径が 40 mm以上 150 mm以下の範囲であれば、高い信頼性を維持できる。

【0259】

図 19 (F) 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。

10

【0260】

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。

【0261】

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、指や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。

20

【0262】

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。

【0263】

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。

30

【0264】

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。

【0265】

携帯情報端末 7200の表示部 7202には、本発明の一態様の二次電池を有している。例えば、図 19 (E) に示した二次電池 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。

【0266】

40

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や、タッチセンサ、加圧センサ、加速度センサ、等が搭載されることが好ましい。

【0267】

図 19 (G) 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、本発明の一態様の二次電池を有している。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。

【0268】

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

50

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。

【0269】

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。

【0270】

次に、図 20 (A) 及び図 20 (B) に、2 つ折り可能なタブレット型端末の一例を示す。図 20 (A) 及び図 20 (B) 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 9631、表示モード切り替えスイッチ 9626、電源スイッチ 9627、省電力モード切り替えスイッチ 9625、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 20 (A) は、タブレット型端末 9600 を開いた状態を示し、図 20 (B) は、タブレット型端末 9600 を閉じた状態を示している。

【0271】

また、タブレット型端末 9600 は、筐体 9630a および筐体 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。

【0272】

表示部 9631 は、一部をタッチパネルの領域とすることができ、表示された操作キーにふれることでデータ入力を行うことができる。また、タッチパネルのキーボード表示切り替えボタンが表示されている位置に指やスタイラスなどでふれることで表示部 9631 にキーボードボタン表示することができる。

【0273】

また、表示モード切り替えスイッチ 9626 は、縦表示又は横表示などの表示の向きを切り替え、白黒表示やカラー表示の切り替えなどを選択できる。省電力モード切り替えスイッチ 9625 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表示の輝度を最適なものとすることができる。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。

【0274】

図 20 (B) は、閉じた状態であり、タブレット型端末は、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二次電池を用いる。

【0275】

なお、タブレット型端末 9600 は 2 つ折り可能なため、非使用時に筐体 9630a および筐体 9630b を重ね合わ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、本発明の一態様の二次電池を用いた蓄電体 9635 は高容量、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を提供できる。

【0276】

また、この他にも図 20 (A) 及び図 20 (B) に示したタブレット型端末は、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によって操作又は編集する、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。

【0277】

タブレット型端末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、

10

20

30

40

50

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 9 6 3 3 は、筐体 9 6 3 0 の片面又は両面に設けることができ、蓄電体 9 6 3 5 の充電を効率的に行う構成とすることができる。

【0278】

また、図 2 0 (B) に示す充放電制御回路 9 6 3 4 の構成、および動作について図 2 0 (C) にブロック図を示し説明する。図 2 0 (C) には、太陽電池 9 6 3 3、蓄電体 9 6 3 5、D C D C コンバータ 9 6 3 6、コンバータ 9 6 3 7、スイッチ S W 1 乃至 S W 3、表示部 9 6 3 1 について示しており、蓄電体 9 6 3 5、D C D C コンバータ 9 6 3 6、コンバータ 9 6 3 7、スイッチ S W 1 乃至 S W 3 が、図 2 0 (B) に示す充放電制御回路 9 6 3 4 に対応する箇所となる。

【0279】

まず外光により太陽電池 9 6 3 3 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 9 6 3 5 を充電するための電圧となるよう D C D C コンバータ 9 6 3 6 で昇圧又は降圧がなされる。そして、表示部 9 6 3 1 の動作に太陽電池 9 6 3 3 からの電力が用いられる際にはスイッチ S W 1 をオンにし、コンバータ 9 6 3 7 で表示部 9 6 3 1 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 9 6 3 1 での表示を行わない際には、スイッチ S W 1 をオフにし、スイッチ S W 2 をオンにして蓄電体 9 6 3 5 の充電を行う構成とすればよい。

【0280】

なお太陽電池 9 6 3 3 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）や熱電変換素子（ペルティエ素子）などの他の発電手段による蓄電体 9 6 3 5 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や、また他の充電手段を組み合わせる構成としてもよい。

【0281】

図 2 1 に、他の電子機器の例を示す。図 2 1 において、表示装置 8 0 0 0 は、本発明の一態様に係る二次電池 8 0 0 4 を用いた電子機器の一例である。具体的に、表示装置 8 0 0 0 は、T V 放送受信用の表示装置に相当し、筐体 8 0 0 1、表示部 8 0 0 2、スピーカ部 8 0 0 3、二次電池 8 0 0 4 等を有する。本発明の一態様に係る二次電池 8 0 0 4 は、筐体 8 0 0 1 の内部に設けられている。表示装置 8 0 0 0 は、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池 8 0 0 4 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二次電池 8 0 0 4 を無停電電源として用いることで、表示装置 8 0 0 0 の利用が可能となる。

【0282】

表示部 8 0 0 2 には、液晶表示装置、有機 E L 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、D M D (D i g i t a l M i c r o m i r r o r D e v i c e)、P D P (P l a s m a D i s p l a y P a n e l)、F E D (F i e l d E m i s s i o n D i s p l a y) などの、半導体表示装置を用いることができる。

【0283】

なお、表示装置には、T V 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。

【0284】

図 2 1 において、据え付け型の照明装置 8 1 0 0 は、本発明の一態様に係る二次電池 8 1 0 3 を用いた電子機器の一例である。具体的に、照明装置 8 1 0 0 は、筐体 8 1 0 1、光源 8 1 0 2、二次電池 8 1 0 3 等を有する。図 2 1 では、二次電池 8 1 0 3 が、筐体 8 1 0 1 及び光源 8 1 0 2 が据え付けられた天井 8 1 0 4 の内部に設けられている場合を例示しているが、二次電池 8 1 0 3 は、筐体 8 1 0 1 の内部に設けられていても良い。照明装置 8 1 0 0 は、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池 8 1 0 3 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

10

20

30

40

50

受けられない時でも、本発明の一態様に係る二次電池 8 1 0 3 を無停電電源として用いることで、照明装置 8 1 0 0 の利用が可能となる。

【0285】

なお、図 2 1 では天井 8 1 0 4 に設けられた据え付け型の照明装置 8 1 0 0 を例示しているが、本発明の一態様に係る二次電池は、天井 8 1 0 4 以外、例えば側壁 8 1 0 5、床 8 1 0 6、窓 8 1 0 7 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。

【0286】

また、光源 8 1 0 2 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 や有機 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。

10

【0287】

図 2 1 において、室内機 8 2 0 0 及び室外機 8 2 0 4 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二次電池 8 2 0 3 を用いた電子機器の一例である。具体的に、室内機 8 2 0 0 は、筐体 8 2 0 1、送風口 8 2 0 2、二次電池 8 2 0 3 等を有する。図 2 1 では、二次電池 8 2 0 3 が、室内機 8 2 0 0 に設けられている場合を例示しているが、二次電池 8 2 0 3 は室外機 8 2 0 4 に設けられていても良い。或いは、室内機 8 2 0 0 と室外機 8 2 0 4 の両方に、二次電池 8 2 0 3 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、二次電池 8 2 0 3 に蓄積された電力を用いることもできる。特に、室内機 8 2 0 0 と室外機 8 2 0 4 の両方に二次電池 8 2 0 3 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二次電池 8 2 0 3 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。

20

【0288】

なお、図 2 1 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二次電池を用いることもできる。

【0289】

図 2 1 において、電気冷凍冷蔵庫 8 3 0 0 は、本発明の一態様に係る二次電池 8 3 0 4 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 8 3 0 0 は、筐体 8 3 0 1、冷蔵室用扉 8 3 0 2、冷凍室用扉 8 3 0 3、二次電池 8 3 0 4 等を有する。図 2 1 では、二次電池 8 3 0 4 が、筐体 8 3 0 1 の内部に設けられている。電気冷凍冷蔵庫 8 3 0 0 は、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池 8 3 0 4 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二次電池 8 3 0 4 を無停電電源として用いることで、電気冷凍冷蔵庫 8 3 0 0 の利用が可能となる。

30

【0290】

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、二次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 8 3 0 0 の場合、気温が低く、冷蔵室用扉 8 3 0 2、冷凍室用扉 8 3 0 3 の開閉が行われない夜間において、二次電池 8 3 0 4 に電力を蓄える。そして、気温が高くなり、冷蔵室用扉 8 3 0 2、冷凍室用扉 8 3 0 3 の開閉が行われる昼間において、二次電池 8 3 0 4 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。

40

【0291】

上述の電子機器の他、本発明の一態様の二次電池はあらゆる電子機器に搭載することができる。本発明の一態様により、劣化が少なく、安全性の高い二次電池とすることができる。そのため本発明の一態様である二次電池を、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、より安全性の高い電子機器とすることができる。本実施の形態

50

は、他の実施の形態と適宜組み合わせることで実施することが可能である。

【0292】

(実施の形態5)

本実施の形態では、車両に本発明の一態様である二次電池を搭載する例を示す。

【0293】

二次電池を車両に搭載すると、ハイブリッド車（HEV）、電気自動車（EV）、又はプラグインハイブリッド車（PHEV）等の次世代クリーンエネルギー自動車を実現できる。

【0294】

図22において、本発明の一態様である二次電池を用いた車両を例示する。図22（A）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。本発明の一態様である二次電池を用いることで、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は二次電池を有する。二次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やルームライト（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。

【0295】

また、二次電池は、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、二次電池は、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。

【0296】

図22（B）に示す自動車8500は、自動車8500が有する二次電池8024にプラグイン方式や非接触給電方式等により外部の充電設備から電力供給を受けて、充電することができる。図22（B）に、地上設置型の充電装置8021から自動車8500に搭載された二次電池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、充電方法やコネクタ等はCHAdeMO（登録商標）やコンボ等の規格を適宜採用すればよい。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に搭載された二次電池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。

【0297】

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

【0298】

また、図22（C）は、本発明の一態様の二次電池を用いた二輪車の一例である。図22（C）に示すスクータ8600は、二次電池8602、サイドミラー8601、方向指示灯8603を備える。二次電池8602は、方向指示灯8603に電気を供給することができる。

【0299】

また、図22（C）に示すスクータ8600は、座席下収納8604に、二次電池8602を収納することができる。二次電池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。

【0300】

本発明の一態様によれば、劣化が少なく、安全性の高い二次電池とすることができる。そのため、車両に搭載することで、航続距離や加速性能などの低下を抑えることができる。

10

20

30

40

50

また、安全性の高い車両とすることができる。また、車両に搭載した二次電池を車両以外の電力供給源としても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、およ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、劣化が少なく、安全性の高い二次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。

【0301】

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】

【0302】

本実施例では、結晶粒界及びその近傍にマグネシウム、フッ素及び酸素を有する正極活物質粒子を作製し、TEM観察及びSTEM-EDX分析により、活物質中の結晶粒及び結晶粒界の濃度分布を確認した。試料は、本発明の一態様である試料Aの1試料である。試料Aとして、結晶粒界及びその近傍にマグネシウム、フッ素及び酸素を有するニッケル-マンガン-コバルト酸リチウムを作製した。ニッケル-マンガン-コバルト酸リチウムの組成は、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を想定した。 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ は、層状岩塩型の結晶構造を有する。

【0303】

<試料Aの作製>

試料Aの作製について説明する。

【0304】

図3のフローのステップS11に示すように、出発原料を準備した。リチウム源として炭酸リチウム(Li_2CO_3)、ニッケル源として酸化ニッケル(NiO)、マンガン源として二酸化マンガン(MnO_2)、コバルト源として四酸化三コバルト(Co_3O_4)、マグネシウム源として酸化マグネシウム(MgO)、フッ素源としてフッ化リチウム(LiF)を秤量した。具体的には、 Li_2CO_3 を3.1398g(42.49mmol)、 NiO を2.1159g(28.33mmol)、 MnO_2 を2.4627g(28.33mmol)、 Co_3O_4 を2.2033g(9.15mmol)、 MgO を0.0343g(0.85mmol)、 LiF を0.0441g(1.70mmol)秤量した。これは、ニッケル、マンガン及びコバルトの原子数の総数に対する、マグネシウムの原子数の比mが0.010(1.0%)となる量である。また、マグネシウムの原子数に対する、フッ素の原子数の比nが2.0となる量である。なお、 Li_2CO_3 は高純度化学研究所社製(カタログ番号:LIH06XB)を用いた。 NiO は高純度化学研究所社製(カタログ番号:NI004PB)を用いた。 MnO_2 は高純度化学研究所社製(カタログ番号:MNO03PB)を用いた。 Co_3O_4 は高純度化学研究所社製(カタログ番号:COO09PB)を用いた。 MgO は高純度化学研究所社製(カタログ番号:MGO12PB)を用いた。 LiF は高純度化学研究所社製(カタログ番号:LIH10XB)を用いた。

【0305】

次に、ステップS12に示すように、ステップS11で秤量した各出発原料を混合した。混合には湿式ボールミルを用いた。具体的には、3mmφのボール、溶媒としてアセトンを用い、回転数300rpmで2時間、粉碎、混合を行った。

【0306】

次に、ステップS13に示すように、ステップS12で混合した材料に第1の加熱を行った。第1の加熱は、マッフル炉を用い、室温から200℃/hrの昇温レートで1000℃まで昇温し、1000℃で10時間加熱を行った。加熱は乾燥空気雰囲気で行い、乾燥空気流量を10L/minとした。

【0307】

ステップS13の第1の加熱により、ニッケル-マンガン-コバルト酸リチウムを合成することができる。なお、この時点では、マグネシウム及びフッ素の一部は、結晶粒界及び

10

20

30

40

50

結晶粒に固溶している状態と考えられる。

【0308】

次に、ステップS14に示すように、ステップS13で加熱した材料を室温まで冷却し、合成物1を得た。冷却後、得られた合成物1の解砕処理を行い、合成物1の粒子径を小さくした。解砕処理には、53 μm のメッシュを用いた。

【0309】

次に、ステップS15に示すように、ステップS14で得られた合成物1に第2の加熱を行った。第2の加熱は、マッフル炉を用い、室温から200°C/hの昇温レートで800°Cまで昇温し、800°Cで2時間加熱を行った。加熱は乾燥空気雰囲気で行い、乾燥空気流量を10 L/minとした。

【0310】

ステップS15の第2の加熱を行うことで、出発原料に含まれたマグネシウム及びフッ素が、ニッケル-マンガン-コバルト酸リチウムの結晶粒界へ偏析することを促進できる。

【0311】

次に、ステップS16に示すように、ステップS15で加熱した合成物1を室温まで冷却、回収して試料Aを得た。

【0312】

<TEM観察、STEM観察、EDX測定>

次に、試料Aを集束イオンビーム(FIB: Focused Ion Beam)により薄片化し、試料Aの断面をTEM及びSTEMで観察した。また、試料Aの断面を、EDX測定で組成分析を行った。TEM、STEM観察及びEDX測定には、日本電子社製JEM-ARM200Fを用い、加速電圧は200 kV、ビーム径は約0.1 nm ϕ とした。

【0313】

EDX測定において、元素分析装置は日本電子社製エネルギー分散型X線分析装置JED-2300Tを用い、X線の検出にはSiドリフト検出器を用いた。EDXの面分析において、検出下限は約1 atomic%であった。なお、EDX測定は原子番号5のホウ素(B)から原子番号92のウラン(U)までの元素(Element)の検出が可能である。

【0314】

試料Aの断面のTEM像(明視野像)を図23(A)に示す。図23(A)の倍率は10万倍である。図23(A)において、TEM像の濃度(輝度)が略均一の領域は結晶方位が略一定であり、単結晶と考えられる。また、TEM像の濃度(輝度)が変化する領域が粒界と考えられる。図23(A)に対応する模式図を図23(B)に示す。図23(A)及び図23(B)に示すように、正極活物質粒子は複数の結晶粒1101と、結晶粒の間に結晶粒界1103を有することを確認できた。

【0315】

試料Aの断面のSTEM像(明視野像)を図24(A)、同じ箇所のHAADF-STEM像を図24(B)に示す。図24(A)及び図24(B)の倍率は800万倍である。図24(A)及び図24(B)において、結晶粒の領域で結晶格子像を確認できた。

【0316】

次に、試料Aの断面のEDXスペクトルについて説明する。EDX測定では測定点に電子線照射を行い、これにより発生する特性X線のエネルギーと発生回数を測定し、EDXスペクトルを得た。試料Aの断面のHAADF-STEM像及びEDX測定箇所を図25に示す。EDX測定箇所は、point1乃至point5の5か所である。point2乃至point4は結晶粒界及びその近傍、point1及びpoint5は結晶粒界から離れた位置、つまり結晶粒内とした。point1のEDXスペクトル及び定量結果を図26、point2を図27、point3を図28、point4を図29、point5を図30に示す。図26乃至図30において、横軸は特性X線エネルギー(Energy) [keV]を示し、縦軸は特性X線強度[Counts]を示す。

10

20

30

40

50

【0317】

point1乃至point5において、炭素（C）、酸素（O）、フッ素（F）、マグネシウム（Mg）、シリコン（Si）、リン（P）、硫黄（S）、カルシウム（Ca）、マンガン（Mn）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、それぞれのK殻への電子遷移に由来するピークが観察された。得られたスペクトルをそれぞれの元素に分離し、原子濃度を得た。

【0318】

次に、EDXの面分析について説明する。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面分析と呼ぶ場合がある。本実施例において、EDX測定を、領域内の縦256点×横256点で行った。

【0319】

試料AのEDXの面分析を行った領域のHAADF-STEM像を図31（A）に示す。EDXの面分析は、結晶粒及び結晶粒界を含む領域で行った。図31（A）に示した領域のEDXの面分析における、炭素のマッピング像を図31（B）、酸素を図31（C）、フッ素を図31（D）、マグネシウムを図31（E）、シリコンを図31（F）、リンを図32（A）、硫黄を図32（B）、カルシウムを図32（C）、マンガンを図32（D）、コバルトを図32（E）、ニッケルを図32（F）に示す。

【0320】

図31（B）乃至図31（F）、図32（A）乃至図32（F）は、EDX測定による特性X線強度のマッピングを示しており、特性X線強度が低い測定点を淡色（白色）、特性X線強度が高い測定点ほど濃色（黒色）で示している。つまり、淡色（白色）の測定点は原子濃度が低く、濃色（黒色）の測定点は原子濃度が高いことを示している。なお、図31（B）乃至図31（F）、図32（A）乃至図32（F）は、領域内の分布が分かりやすいように、元素毎に特性X線強度のスケールを変えている。

【0321】

図31（B）乃至図31（F）、図32（A）乃至図32（F）に示すように、結晶粒界及びその近傍で、フッ素、マグネシウム、シリコン及びカルシウムの濃度が高くなっていることを確認できた。なお、シリコン及びカルシウムは原料として用いた試薬に含まれていたと考えられる。

【0322】

図31（B）乃至図31（F）、図32（A）乃至図32（F）に示したEDXの面分析から、線状の領域のデータを抽出し、原子濃度について正極活物質粒子内の分布を評価した。このように、線状の領域を1次元に評価することを線分析と呼ぶ場合がある。

【0323】

試料AのEDXの線分析を行った領域のHAADF-STEM像を図33（A）に示す。図33（A）において、EDXの線分析を行った領域を矢印で示している。EDXの線分析は、結晶粒、結晶粒界、結晶粒をまたがる領域で行った。

【0324】

図33（A）に示した領域のEDXの線分析における、炭素の原子濃度を図34（A）、酸素を図34（B）、フッ素を図34（C）、マグネシウムを図34（D）、シリコンを図34（E）、リンを図34（F）、硫黄を図35（A）、カルシウムを図35（B）、マンガンを図35（C）、コバルトを図35（D）、ニッケルを図35（E）に示す。

【0325】

図34（A）乃至図34（F）、図35（A）乃至図35（E）において、横軸は距離（Distance）[nm]を示し、縦軸は原子濃度[atomic%]を示す。横軸の距離は、図34（A）に示した矢印の一端の黒丸を始点（距離＝0nm）とし、他方の端（終点）に向かって距離が大きくなるように示している。縦軸の原子濃度は、炭素、酸素、フッ素、マグネシウム、シリコン、リン、硫黄、カルシウム、マンガン、コバルト及びニッケルの原子数の総数を100atomic%とした場合の、それぞれの元素の原子数の比率を示している。

10

20

30

40

50

【0326】

図33(A)、図34(A)乃至図34(F)、図35(A)乃至図35(E)に示すように、結晶粒の領域と比較して、結晶粒界及びその近傍はフッ素、マグネシウム、シリコン及びカルシウムの濃度が高くなっていることを確認できた。また、結晶粒界及びその近傍は、幅が1 nm以上10 nm以下である領域を有することが分かった。

【0327】

結晶粒界及びその近傍は、酸素、マグネシウム及びフッ素を有することを確認できた。結晶粒界及びその近傍は酸化マグネシウムを有することが分かった。また、酸化マグネシウムが有する一部の酸素がフッ素で置換されていると考えられる。

【0328】

一方、結晶粒の領域で、フッ素、マグネシウム、シリコン及びカルシウムは検出下限レベルであった。

【0329】

リン及び硫黄は、結晶粒及び結晶粒界とも検出下限レベルであった。

【0330】

なお、炭素が結晶粒及び結晶粒界で検出されているが、保護膜としてカーボンコート膜を用いており、前述の炭素濃度にはカーボンコート膜に起因する炭素が含まれていると考えられる。したがって、結晶粒及び結晶粒界が有する真の炭素濃度は判断できなかった。

【0331】

結晶粒と比較して、結晶粒界及びその近傍は遷移金属であるマンガン、コバルト及びニッケルの原子濃度が低くなっていることを確認できた。

【0332】

遷移金属であるニッケル、マンガン及びコバルトの原子濃度の総数を図35(F)に示す。図35(F)において、横軸は距離(Distance) [nm]を示し、縦軸はニッケル、マンガン及びコバルトの原子濃度の総数(Ni+Mn+Co) [atomic%]を示す。具体的にニッケル、マンガン及びコバルトの原子濃度の総数(Ni+Mn+Co)とは、EDXの測定点毎に、ニッケル、マンガン及びコバルトの原子濃度を合計した値である。試料Aにおいて、ニッケル、マンガン及びコバルトの原子濃度の総数(Ni+Mn+Co)は、遷移金属の原子濃度ともいえる。図35(F)に示すように、結晶粒の領域と比較して、結晶粒界及びその近傍は遷移金属の原子濃度が低い傾向であることが分かった。また、結晶粒の領域においては、遷移金属の原子濃度に大きなばらつきは無く、略一様であることが分かった。

【0333】

結晶粒における遷移金属の原子濃度に対する、マグネシウム(Mg)の原子濃度の比を図36(A)に示す。図36(A)において、横軸は距離(Distance) [nm]を示し、縦軸は結晶粒における遷移金属の原子濃度に対するマグネシウムの原子濃度の比(Mg/Transition Metal) (arb. unit)を示す。

【0334】

結晶粒における遷移金属の原子濃度(Transition Metal)について説明する。結晶粒における遷移金属の原子濃度(Transition Metal)として、結晶粒における遷移金属の原子濃度の平均値を採用した。具体的には、マグネシウム(Mg)の原子濃度が検出下限レベルの領域を結晶粒の領域とし、その領域で遷移金属の原子濃度の平均値を算出した。平均値の算出に用いた結晶粒の領域を図35(F)中に矢印で示す。

【0335】

図36(A)に示すように、結晶粒界及びその近傍は、結晶粒における遷移金属の原子濃度に対するマグネシウムの原子濃度の比(Mg/Transition Metal)が0.030以上となる領域を有することが分かった。結晶粒界及びその近傍は、マグネシウムが偏析していることが分かった。結晶粒界及びその近傍は、酸化マグネシウムを有すると考えられる。本発明の一態様である試料Aは、結晶粒界及びその近傍に酸化マグネシウムを有することで、正極活物質粒子が化学的、構造的に安定になり、遷移金属が電解液に溶出する、酸素

10

20

30

40

50

が脱離する、結晶構造が不安定になるといった正極活物質の劣化を抑制できる。また、正極活物質粒子が割れるのを抑制できる。また、正極活物質粒子から酸素が脱離するのを抑制できる。このような正極活物質粒子を用いることで、蓄電装置の劣化を抑制できる。また、安全性の高い蓄電装置とすることができる。充電電圧を高くする場合、充電時に正極に含まれるリチウムの量が減少するため、正極活物質粒子の結晶構造が変態しやすくなることから、正極活物質粒子として試料Aは、特に好ましい。

【0336】

結晶粒における遷移金属の原子濃度 ($Tr-Metal$) に対する、フッ素の原子濃度の比を図36 (B) に示す。図36 (B) において、横軸は距離 ($Distance$) [nm] を示し、縦軸は結晶粒における遷移金属の原子濃度に対するフッ素の原子濃度の比 ($F/Tr-Metal$ と記す) を示す。

10

【0337】

図36 (B) に示すように、結晶粒界及びその近傍は、結晶粒における遷移金属の原子濃度に対するフッ素の原子濃度の比 ($F/Tr-Metal$) が0.030以上となる領域を有することが分かった。結晶粒界及びその近傍にフッ素を有することで、結晶粒界及びその近傍に効率良くマグネシウムを偏析させられることが分かった。

【0338】

なお、本明細書等において、「原子濃度の比」と「原子数の比」は同義であり、「原子濃度の比」を「原子数の比」と置き換えることができる。つまり、 $Mg/Tr-Metal$ の値は、結晶粒における遷移金属の原子濃度に対するマグネシウムの原子濃度の比であり、また、結晶粒における遷移金属の原子数に対するマグネシウムの原子数の比であるともいえる。

20

【0339】

EDX測定箇所毎の、ニッケル、マンガン及びコバルトの原子濃度の総数 ($Ni+Mn+Co$) に対する、マグネシウム (Mg) の原子濃度の比を図36 (C) に示す。図36 (C) において、横軸は距離 ($Distance$) [nm] を示し、縦軸はEDX測定箇所毎の、ニッケル、マンガン及びコバルトの原子濃度の総数に対する、マグネシウムの原子濃度の比 ($Mg/(Ni+Mn+Co)$) を示す。

【0340】

EDX測定箇所毎の、ニッケル、マンガン及びコバルトの原子濃度の総数 ($Ni+Mn+Co$) は、図35 (F) に示したデータと同じものである。

30

【0341】

図36 (C) に示すように、結晶粒界及びその近傍は、結晶粒におけるニッケル、マンガン及びコバルトの原子濃度の総数に対するマグネシウムの原子濃度の比 ($Mg/(Ni+Mn+Co)$) が0.030以上となる領域を有することが分かった。結晶粒界及びその近傍は、マグネシウムが偏析していることが分かった。

【0342】

EDX測定箇所毎の、ニッケル、マンガン及びコバルトの原子濃度の総数 ($Ni+Mn+Co$) に対する、フッ素の原子濃度の比を図36 (D) に示す。図36 (D) において、横軸は距離 ($Distance$) [nm] を示し、縦軸はEDX測定箇所毎の、ニッケル、マンガン及びコバルトの原子濃度の総数に対する、フッ素の原子濃度の比 ($F/(Ni+Mn+Co)$) を示す。

40

【0343】

図36 (D) に示すように、結晶粒界及びその近傍は、結晶粒における遷移金属の原子濃度に対するフッ素の原子濃度の比 ($F/(Ni+Mn+Co)$) が0.030以上となる領域を有することが分かった。結晶粒界及びその近傍にフッ素を有することで、結晶粒界及びその近傍に効率良くマグネシウムを偏析させられることが分かった。

【0344】

試料Aの別の箇所において、同様にEDX測定を行った。

【0345】

50

試料AのEDXの面分析を行った領域のHAADF-STEM像を図37(A)に示す。EDXの面分析は、結晶粒及び結晶粒界を含む領域で行った。図37(A)に示した領域のEDXの面分析における、炭素のマッピング像を図37(B)、酸素を図37(C)、フッ素を図37(D)、マグネシウムを図37(E)、シリコンを図37(F)、リンを図38(A)、硫黄を図38(B)、カルシウムを図38(C)、マンガンを図38(D)、コバルトを図38(E)、ニッケルを図38(F)に示す。

【0346】

図37(B)乃至図37(F)、図38(A)乃至図38(F)は、EDX測定による特性X線強度のマッピングを示しており、特性X線強度が低い測定点を淡色(白色)、特性X線強度が高い測定点ほど濃色(黒色)で示している。つまり、淡色(白色)の測定点は原子濃度が低く、濃色(黒色)の測定点は原子濃度が高いことを示している。なお、図37(B)乃至図37(F)、図38(A)乃至図38(F)は、領域内の分布が分かりやすいように、元素毎に特性X線強度のスケールを変えている。

10

【0347】

図37(B)乃至図37(F)、図38(A)乃至図38(F)に示すように、結晶粒界及びその近傍で、フッ素、マグネシウム、シリコン及びカルシウムの濃度が高くなっていることを確認できた。なお、シリコン及びカルシウムは原料として用いた試薬に含まれていたと考えられる。

【0348】

図37(B)乃至図37(F)、図38(A)乃至図38(F)に示したEDXの面分析から、線状の領域のデータを抽出し、原子濃度について正極活物質粒子内の分布を評価した。

20

【0349】

試料AのEDXの線分析を行った領域のHAADF-STEM像を図33(B)に示す。図33(B)において、EDXの線分析を行った領域を矢印で示している。EDXの線分析は、結晶粒、結晶粒界、結晶粒をまたがる領域で行った。

【0350】

図33(B)に示した領域のEDXの線分析における、炭素の原子濃度を図39(A)、酸素を図39(B)、フッ素を図39(C)、マグネシウムを図39(D)、シリコンを図39(E)、リンを図39(F)、硫黄を図40(A)、カルシウムを図40(B)、マンガンを図40(C)、コバルトを図40(D)、ニッケルを図40(E)に示す。

30

【0351】

図39(A)乃至図39(F)、図40(A)乃至図40(E)において、横軸は距離(Distance) [nm]を示し、縦軸は原子濃度[atomic%]を示す。横軸の距離は、図33(B)に示した矢印の一端の黒丸を始点(距離=0nm)とし、他方の端(終点)に向かって距離が大きくなるように示している。縦軸の原子濃度は、炭素、酸素、フッ素、マグネシウム、シリコン、リン、硫黄、カルシウム、マンガン、コバルト及びニッケルの原子数の総数を100atomic%とした場合の、それぞれの元素の原子数の比率を示している。

【0352】

図33(B)、図39(A)乃至図39(F)、図40(A)乃至図40(E)に示すように、結晶粒の領域と比較して、結晶粒界及びその近傍はフッ素、マグネシウム、シリコン及びカルシウムの濃度が高くなっていることを確認できた。また、結晶粒界及びその近傍は、幅が1nm以上10nm以下である領域を有することが分かった。

40

【0353】

結晶粒界及びその近傍は、酸素、マグネシウム及びフッ素を有することを確認できた。結晶粒界及びその近傍は酸化マグネシウムを有することが分かった。また、酸化マグネシウムが有する一部の酸素がフッ素で置換されていると考えられる。

【0354】

一方、結晶粒の領域で、フッ素、マグネシウム、シリコン及びカルシウムは検出下限レベ

50

ルであった。

【0355】

リン及び硫黄は、結晶粒及び結晶粒界とも検出下限レベルであった。

【0356】

なお、炭素が結晶粒及び結晶粒界で検出されているが、保護膜としてカーボンコート膜を用いており、前述の炭素濃度にはカーボンコート膜に起因する炭素が含まれていると考えられる。したがって、結晶粒及び結晶粒界が有する真の炭素濃度は判断できなかった。

【0357】

結晶粒と比較して、結晶粒界及びその近傍は遷移金属であるマンガン、コバルト及びニッケルの原子濃度が低くなっていることを確認できた。

【0358】

遷移金属であるニッケル、マンガン及びコバルトの原子濃度の総数を図40(F)に示す。図40(F)において、横軸は距離(Distance) [nm] を示し、縦軸はニッケル、マンガン及びコバルトの原子濃度の総数(Ni+Mn+Co) [atomic%] を示す。試料Aにおいて、ニッケル、マンガン及びコバルトの原子濃度の総数(Ni+Mn+Co)は、遷移金属の原子濃度ともいえる。図40(F)に示すように、結晶粒の領域と比較して、結晶粒界及びその近傍は遷移金属の原子濃度が低い傾向であることが分かった。また、結晶粒の領域においては、遷移金属の原子濃度に大きなばらつきは無く、略一様であることが分かった。

【0359】

結晶粒における遷移金属の原子濃度に対する、マグネシウム(Mg)の原子濃度の比を図41(A)に示す。図41(A)において、横軸は距離(Distance) [nm] を示し、縦軸は結晶粒における遷移金属の原子濃度に対するマグネシウムの原子濃度の比(Mg/Transition Metal)を示す。

【0360】

結晶粒における遷移金属の原子濃度(Transition Metal)として、結晶粒における遷移金属の原子濃度の平均値を採用した。平均値の算出に用いた結晶粒の領域を図40(F)中に矢印で示す。

【0361】

図41(A)に示すように、結晶粒界及びその近傍は、結晶粒における遷移金属の原子濃度に対するマグネシウムの原子濃度の比(Mg/Transition Metal)が0.030以上となる領域を有することが分かった。結晶粒界及びその近傍はマグネシウムが偏析していることが分かった。結晶粒界及びその近傍は、酸化マグネシウムを有すると考えられる。本発明の一態様である試料Aは、結晶粒界及びその近傍に酸化マグネシウムを有することで、正極活物質粒子が化学的、構造的に安定になり、遷移金属が電解液に溶出する、酸素が脱離する、結晶構造が不安定になるといった正極活物質の劣化を抑制できる。また、正極活物質粒子が割れるのを抑制できる。また、正極活物質粒子から酸素が脱離するのを抑制できる。このような正極活物質粒子を用いることで、蓄電装置の劣化を抑制できる。また、安全性の高い蓄電装置とすることができる。充電電圧を高くする場合、充電時に正極に含まれるリチウムの量が減少するため、正極活物質粒子の結晶構造が変態しやすくなることから、正極活物質粒子として試料Aは、特に好ましい。

【0362】

結晶粒における遷移金属の原子濃度(Transition Metal)に対する、フッ素の原子濃度の比を図41(B)に示す。図41(B)において、横軸は距離(Distance) [nm] を示し、縦軸は結晶粒における遷移金属の原子濃度に対するフッ素の原子濃度の比(F/Transition Metalと記す)を示す。

【0363】

図41(B)に示すように、結晶粒界及びその近傍は、結晶粒における遷移金属の原子濃度に対するフッ素の原子濃度の比(F/Transition Metal)が0.030以上となる領域を有することが分かった。結晶粒界及びその近傍にフッ素を有することで、結晶粒界及び

10

20

30

40

50

その近傍に効率良くマグネシウムを偏析させられることが分かった。

【0364】

EDX測定箇所毎の、ニッケル、マンガン及びコバルトの原子濃度の総数 ($Ni + Mn + Co$) に対する、マグネシウム (Mg) の原子濃度の比を図41 (C) に示す。図41 (C) において、横軸は距離 ($Distance$) [nm] を示し、縦軸はEDX測定箇所毎の、ニッケル、マンガン及びコバルトの原子濃度の総数に対する、マグネシウムの原子濃度の比 ($Mg / (Ni + Mn + Co)$) を示す。

【0365】

EDX測定箇所毎の、ニッケル、マンガン及びコバルトの原子濃度の総数 ($Ni + Mn + Co$) は、図40 (F) に示したデータと同じものである。

10

【0366】

図41 (C) に示すように、結晶粒界及びその近傍は、結晶粒におけるニッケル、マンガン及びコバルトの原子濃度の総数に対するマグネシウムの原子濃度の比 ($Mg / (Ni + Mn + Co)$) が0.030以上となる領域を有することが分かった。結晶粒界及びその近傍は、マグネシウムが偏析していることが分かった。

【0367】

EDX測定箇所毎の、ニッケル、マンガン及びコバルトの原子濃度の総数 ($Ni + Mn + Co$) に対する、フッ素の原子濃度の比を図41 (D) に示す。図41 (D) において、横軸は距離 ($Distance$) [nm] を示し、縦軸はEDX測定箇所毎の、ニッケル、マンガン及びコバルトの原子濃度の総数に対する、フッ素の原子濃度の比 ($F / (Ni + Mn + Co)$) を示す。

20

【0368】

図41 (D) に示すように、結晶粒界及びその近傍は、結晶粒における遷移金属の原子濃度に対するフッ素の原子濃度の比 ($F / (Ni + Mn + Co)$) が0.030以上となる領域を有することが分かった。結晶粒界及びその近傍にフッ素を有することで、結晶粒界及びその近傍に効率良くマグネシウムを偏析させられることが分かった。

【0369】

本実施例より、正極活物質粒子の出発材料としてマグネシウム及びフッ素を添加することで、マグネシウムが正極活物質粒子の結晶粒界及びその近傍に偏析することが明らかとなった。本発明の一態様である正極活物質粒子は結晶粒界及びその近傍に酸化マグネシウムを有することにより、正極活物質粒子が化学的、構造的に安定し、充放電による構造変化、体積変化及びゆがみを抑制できる。つまり、正極活物質粒子の結晶構造がより安定となり、充放電を繰り返しても結晶構造が変態するのを抑制できる。また、正極活物質粒子の割れを抑制できる。つまり、容量低下などの劣化を抑制できる。

30

【0370】

このような正極活物質粒子を有する蓄電装置は劣化が少ないため、携帯電子機器に好適である。さらに自動車をはじめとする車両に適用すれば、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も可能であり、省エネルギーおよび二酸化炭素の排出の削減に寄与することもできる。また、安全性の高い蓄電装置となる。

【実施例2】

40

【0371】

本実施例では、結晶粒界及びその近傍にマグネシウム、フッ素及び酸素を有する正極活物質粒子を作製し、TEM観察及びSTEM-EDX分析により、活物質中の結晶粒及び結晶粒界の濃度分布を確認した。試料は、本発明の一態様である試料Bの1試料である。試料Bとして、結晶粒界及びその近傍にマグネシウム、フッ素及び酸素を有するコバルト酸リチウムを作製した。コバルト酸リチウムの組成は、 $LiCoO_2$ を想定した。 $LiCoO_2$ は、層状岩塩型の結晶構造を有する。

【0372】

<試料Bの作製>

試料Bの作製について説明する。

50

【0373】

図3のフローのステップS11に示すように、出発原料を準備した。リチウム源として炭酸リチウム (Li_2CO_3)、コバルト源として四酸化三コバルト (Co_3O_4)、マグネシウム源として酸化マグネシウム (MgO)、フッ素源としてフッ化リチウム (LiF) を秤量した。具体的には、 Li_2CO_3 を 3.1489 g (42.62 mmol)、 Co_3O_4 を 6.7726 g (28.13 mmol)、 MgO を 0.0344 g (0.85 mmol)、 LiF を 0.0442 g (1.70 mmol) 秤量した。これは、コバルトの原子数に対する、マグネシウムの原子数の比 m が 0.010 (1.0%) となる量である。また、マグネシウムの原子数に対する、フッ素の原子数の比 n が 2.0 となる量である。なお、 Li_2CO_3 は高純度化学研究所社製 (カタログ番号: LIH06XB) を用いた。10
 MgO は高純度化学研究所社製 (カタログ番号: MGO12PB) を用いた。 LiF は高純度化学研究所社製 (カタログ番号: LIH10XB) を用いた。

【0374】

次に、ステップS12に示すように、ステップS11で秤量した各出発原料を混合した。混合の詳細は試料Aの記載を参照できるため、説明を省略する。

【0375】

次に、ステップS13に示すように、ステップS12で混合した材料に第1の加熱を行った。第1の加熱の詳細は試料Aの記載を参照できるため、説明を省略する。

【0376】

次に、ステップS14に示すように、ステップS13で加熱した材料を室温まで冷却し、合成物2を得た。冷却後、得られた合成物2の解砕処理を行い、合成物2の粒子径を小さくした。解砕処理には、53 μm のメッシュを用いた。20

【0377】

次に、ステップS15に示すように、ステップS14で得られた合成物2に第2の加熱を行った。第2の加熱の詳細は試料Aの記載を参照できるため、説明を省略する。

【0378】

ステップS15の第2の加熱を行うことで、出発原料に含まれたマグネシウム及びフッ素が、コバルト酸リチウムの結晶粒界へ偏析することを促進できる。

【0379】

次に、ステップS16に示すように、ステップS15で加熱した合成物2を室温まで冷却、回収して試料Bを得た。30

【0380】

<TEM観察、STEM観察、EDX測定>

次に、試料Bを集束イオンビーム (FIB) により薄片化し、試料Bの断面をTEM及びSTEMで観察した。また、試料Bの断面を、EDX測定で組成分析を行った。TEM、STEM観察及びEDX測定の詳細は試料Aの記載を参照できるため、説明を省略する。

【0381】

試料Bの断面のTEM像 (明視野像) を図42 (A) に示す。図42 (A) の倍率は10万倍である。図42 (A) において、TEM像の濃度 (輝度) が略均一の領域は結晶方位が略一定であり、単結晶と考えられる。また、TEM像の濃度 (輝度) が変化する領域が粒界と考えられる。図42 (A) に対応する模式図を図42 (B) に示す。図42 (A) 及び図42 (B) に示すように、正極活物質粒子は複数の結晶粒1201と、結晶粒の間に結晶粒界1203を有することを確認できた。40

【0382】

試料Bの断面のSTEM像 (明視野像) を図43 (A)、同じ箇所のHAADF-STEM像を図43 (B) に示す。図43 (A) 及び図43 (B) の倍率は800万倍である。図43 (A) 及び図43 (B) において、結晶粒の領域で結晶格子像を確認できた。

【0383】

試料BのEDXの面分析を行った領域のHAADF-STEM像を図44 (A) に示す。EDXの面分析は、結晶粒及び結晶粒界を含む領域で行った。本実施例において、EDX50

測定を、領域内の縦256点×横256点で行った。

【0384】

炭素、酸素、フッ素、マグネシウム、シリコン、リン、硫黄、カルシウム、マンガン、コバルト、ニッケル、それぞれのK殻への電子遷移に由来するピークが観察された。得られたスペクトルをそれぞれの元素に分離し、原子濃度を求めた。

【0385】

図44(A)に示した領域のEDXの面分析における、炭素のマッピング像を図44(B)、酸素を図44(C)、フッ素を図44(D)、マグネシウムを図44(E)、シリコンを図44(F)、リンを図45(A)、硫黄を図45(B)、カルシウムを図45(C)、コバルトを図45(D)に示す。

10

【0386】

図44(B)乃至図44(F)、図45(A)乃至図45(D)は、EDX測定による特性X線強度のマッピングを示しており、特性X線強度が低い測定点を淡色(白色)、特性X線強度が高い測定点ほど濃色(黒色)で示している。つまり、淡色(白色)の測定点は原子濃度が低く、濃色(黒色)の測定点は原子濃度が高いことを示している。なお、図44(B)乃至図44(F)、図45(A)乃至図45(D)は、領域内の分布が分かりやすいように、元素毎に特性X線強度のスケールを変えている。

【0387】

図44(B)乃至図44(F)、図45(A)乃至図45(D)に示すように、結晶粒界及びその近傍で、マグネシウム及びカルシウムの濃度が高くなっていることを確認できた。フッ素に関しては、EDXの面分析を行った領域ではほとんど観察されなかった。これは、EDXでは軽元素であるフッ素が検出されにくいためと考えられる。なお、カルシウムは原料として用いた試薬に含まれていたと考えられる。

20

【0388】

図44(B)乃至図44(F)、図45(A)乃至図45(D)に示したEDXの面分析から、線状の領域のデータを抽出し、原子濃度について正極活物質粒子内の分布を評価した。

【0389】

試料BのEDXの線分析を行った領域のHAADF-STEM像を図46(A)に示す。図46(A)において、EDXの線分析を行った領域を矢印で示している。EDXの線分析は、結晶粒、結晶粒界、結晶粒をまたがる領域で行った。

30

【0390】

図46(A)に示した領域のEDXの線分析における、炭素の原子濃度を図47(A)、酸素を図47(B)、フッ素を図47(C)、マグネシウムを図47(D)、シリコンを図47(E)、リンを図47(F)、硫黄を図48(A)、カルシウムを図48(B)、コバルトを図48(C)に示す。

【0391】

図47(A)乃至図47(F)、図48(A)乃至図48(C)において、横軸は距離(Distance) [nm]を示し、縦軸は原子濃度[atomic%]を示す。横軸の距離は、図46(A)に示した矢印の一端の黒丸を始点(距離=0nm)とし、他方の端(終点)に向かって距離が大きくなるように示している。縦軸の原子濃度は、炭素、酸素、フッ素、マグネシウム、シリコン、リン、硫黄、カルシウム及びコバルトの原子数の総数を100atomic%とした場合の、それぞれの元素の原子数の比率を示している。

40

【0392】

図46(A)、図47(A)乃至図47(F)、図48(A)乃至図48(C)に示すように、結晶粒の領域と比較して、結晶粒界及びその近傍はマグネシウム及びカルシウムの濃度が高くなっていることを確認できた。また、結晶粒界及びその近傍は、幅が1nm以上10nm以下である領域を有することが分かった。

【0393】

結晶粒界及びその近傍は、酸素及びマグネシウムを有していることを確認できた。結晶粒界及

50

びその近傍は酸化マグネシウムを有することが分かった。

【0394】

一方、結晶粒の領域で、フッ素、マグネシウム、シリコン及びカルシウムは検出下限レベルであった。

【0395】

リン及び硫黄は、結晶粒及び結晶粒界とも検出下限レベルであった。

【0396】

なお、炭素が結晶粒及び結晶粒界で検出されているが、保護膜としてカーボンコート膜を用いており、前述の炭素濃度にはカーボンコート膜に起因する炭素が含まれていると考えられる。したがって、結晶粒及び結晶粒界が有する真の炭素濃度は判断できなかった。

【0397】

結晶粒と比較して、結晶粒界及びその近傍は遷移金属であるコバルトの原子濃度が低くなっていることを確認できた。

【0398】

試料Bにおいて、コバルトの原子濃度は、遷移金属の原子濃度ともいえる。図48(C)に示すように、結晶粒の領域と比較して、結晶粒界及びその近傍は遷移金属の原子濃度が低い傾向であることが分かった。また、結晶粒の領域においては、遷移金属の原子濃度に大きなばらつきは無く、略一様であることが分かった。

【0399】

結晶粒における遷移金属の原子濃度に対する、マグネシウム(Mg)の原子濃度の比を図49(A)に示す。図49(A)において、横軸は距離(Distance) [nm]を示し、縦軸は結晶粒における遷移金属の原子濃度に対するマグネシウムの原子濃度の比(Mg/Transition Metal)を示す。

【0400】

結晶粒における遷移金属の原子濃度(Transition Metal)として、結晶粒における遷移金属の原子濃度の平均値を採用した。平均値の算出に用いた結晶粒の領域を図48(D)中に矢印で示す。

【0401】

図49(A)に示すように、結晶粒界及びその近傍は、結晶粒における遷移金属の原子濃度に対するマグネシウムの原子濃度の比(Mg/Transition Metal)が0.030以上となる領域を有することが分かった。結晶粒界及びその近傍はマグネシウムが偏析していることが分かった。結晶粒界及びその近傍は、酸化マグネシウムを有すると考えられる。本発明の一態様である試料Bは、結晶粒界及びその近傍に酸化マグネシウムを有することで、正極活物質粒子が化学的、構造的に安定になり、遷移金属が電解液に溶出する、酸素が脱離する、結晶構造が不安定になるといった正極活物質の劣化を抑制できる。また、正極活物質粒子が割れるのを抑制できる。また、正極活物質粒子から酸素が脱離するのを抑制できる。このような正極活物質粒子を用いることで、蓄電装置の劣化を抑制できる。また、安全性の高い蓄電装置とすることが出来る。充電電圧を高くする場合、充電時に正極に含まれるリチウムの量が減少するため、正極活物質粒子の結晶構造が変態しやすくなることから、正極活物質粒子として試料Bは、特に好ましい。

【0402】

結晶粒における遷移金属の原子濃度(Transition Metal)に対する、フッ素の原子濃度の比を図49(B)に示す。図49(B)において、横軸は距離(Distance) [nm]を示し、縦軸は結晶粒における遷移金属の原子濃度に対するフッ素の原子濃度の比(F/Transition Metalと記す)を示す。

【0403】

図47(C)及び図49(B)に示すように、試料Bにおいては、結晶粒及び結晶粒界のフッ素濃度は検出下限以下であった。EDXでは軽元素であるフッ素が検出されにくいためと考えられる。

【0404】

EDX測定箇所毎の、コバルトの原子濃度（Co）に対する、マグネシウム（Mg）の原子濃度の比を図49（C）に示す。図49（C）において、横軸は距離（Distance）[nm]を示し、縦軸はEDX測定箇所毎の、コバルトの原子濃度に対する、マグネシウムの原子濃度の比（Mg/Co）を示す。

【0405】

図49（C）に示すように、結晶粒界及びその近傍は、結晶粒におけるコバルトの原子濃度に対するマグネシウムの原子濃度の比（Mg/Co）が0.030以上となる領域を有することが分かった。結晶粒界及びその近傍は、マグネシウムが偏析していることが分かった。

【0406】

EDX測定箇所毎の、コバルトの原子濃度（Co）に対する、フッ素の原子濃度の比を図49（D）に示す。図49（D）において、横軸は距離（Distance）[nm]を示し、縦軸はEDX測定箇所毎の、コバルトの原子濃度に対する、フッ素の原子濃度の比（F/Co）を示す。試料Bにおいては、結晶粒及び結晶粒界のフッ素濃度は検出下限以下であった。

【0407】

試料Bの別の箇所において、同様にEDX測定を行った。

【0408】

試料BのEDXの面分析を行った領域のHAADF-STEM像を図50（A）に示す。EDXの面分析は、結晶粒及び結晶粒界を含む領域で行った。図50（A）に示した領域のEDXの面分析における、炭素のマッピング像を図50（B）、酸素を図50（C）、フッ素を図50（D）、マグネシウムを図50（E）、シリコンを図50（F）、リンを図51（A）、硫黄を図51（B）、カルシウムを図51（C）、コバルトを図51（D）に示す。

【0409】

図50（B）乃至図50（F）、図51（A）乃至図51（D）は、EDX測定による特性X線強度のマッピングを示しており、特性X線強度が低い測定点を淡色（白色）、特性X線強度が高い測定点ほど濃色（黒色）で示している。つまり、淡色（白色）の測定点は原子濃度が低く、濃色（黒色）の測定点は原子濃度が高いことを示している。なお、図50（B）乃至図50（F）、図51（A）乃至図51（D）は、領域内の分布が分かりやすいように、元素毎に特性X線強度のスケールを変えている。

【0410】

図50（B）乃至図50（F）、図51（A）乃至図51（D）に示すように、結晶粒界及びその近傍で、マグネシウム及びカルシウムの濃度が高くなっていることを確認できた。フッ素に関しては、EDXの面分析を行った領域ではほとんど観察されなかった。これは、EDXでは軽元素であるフッ素が検出されにくいと考えられる。なお、カルシウムは原料として用いた試薬に含まれていたと考えられる。

【0411】

図50（B）乃至図50（F）、図51（A）乃至図51（D）に示したEDXの面分析から、線状の領域のデータを抽出し、原子濃度について正極活物質粒子内の分布を評価した。

【0412】

試料BのEDXの線分析を行った領域のHAADF-STEM像を図46（B）に示す。図46（B）において、EDXの線分析を行った領域を矢印で示している。EDXの線分析は、結晶粒、結晶粒界、結晶粒をまたがる領域で行った。

【0413】

図46（B）に示した領域のEDXの線分析における、炭素の原子濃度を図52（A）、酸素を図52（B）、フッ素を図52（C）、マグネシウムを図52（D）、シリコンを図52（E）、リンを図52（F）、硫黄を図53（A）、カルシウムを図53（B）、コバルトを図53（C）に示す。

【0414】

図52 (A) 乃至図52 (F)、図53 (A) 乃至図53 (C) において、横軸は距離 (Distance) [nm] を示し、縦軸は原子濃度 [atomic %] を示す。横軸の距離は、図46 (B) に示した矢印の一端の黒丸を始点 (距離 = 0 nm) とし、他方の端 (終点) に向かって距離が大きくなるように示している。縦軸の原子濃度は、炭素、酸素、フッ素、マグネシウム、シリコン、リン、硫黄、カルシウム及びコバルトの原子数の総数を 100 atomic % とした場合の、それぞれの元素の原子数の比率を示している。

【0415】

図46 (B)、図52 (A) 乃至図52 (F)、図53 (A) 乃至図53 (C) に示すように、結晶粒の領域と比較して、結晶粒界及びその近傍はマグネシウムの濃度が高くなっていることを確認できた。また、結晶粒界及びその近傍は、幅が 1 nm 以上 10 nm 以下である領域を有することが分かった。

10

【0416】

結晶粒界及びその近傍は、酸素及びマグネシウムを有することを確認できた。結晶粒界及びその近傍は酸化マグネシウムを有することが分かった。

【0417】

一方、結晶粒の領域で、フッ素、マグネシウム、シリコン及びカルシウムは検出下限レベルであった。

【0418】

リン及び硫黄は、結晶粒及び結晶粒界とも検出下限レベルであった。

20

【0419】

なお、炭素が結晶粒及び結晶粒界で検出されているが、保護膜としてカーボンコート膜を用いており、前述の炭素濃度にはカーボンコート膜に起因する炭素が含まれていると考えられる。したがって、結晶粒及び結晶粒界が有する真の炭素濃度は判断できなかった。

【0420】

結晶粒と比較して、結晶粒界及びその近傍は遷移金属であるコバルトの原子濃度が低くなっていることを確認できた。

【0421】

試料Bにおいて、コバルトの原子濃度は、遷移金属の原子濃度ともいえる。図53 (C) に示すように、結晶粒の領域と比較して、結晶粒界及びその近傍は遷移金属の原子濃度が低い傾向であることが分かった。また、結晶粒の領域においては、遷移金属の原子濃度に大きなばらつきは無く、略一様であることが分かった。

30

【0422】

結晶粒における遷移金属の原子濃度に対する、マグネシウム (Mg) の原子濃度の比を図54 (A) に示す。図54 (A) において、横軸は距離 (Distance) [nm] を示し、縦軸は結晶粒における遷移金属の原子濃度に対するマグネシウムの原子濃度の比 (Mg / Transition Metal) を示す。

【0423】

結晶粒における遷移金属の原子濃度 (Transition Metal) として、結晶粒における遷移金属の原子濃度の平均値を採用した。平均値の算出に用いた結晶粒の領域を図53 (D) 中に矢印で示す。

40

【0424】

図54 (A) に示すように、結晶粒界及びその近傍は、結晶粒における遷移金属の原子濃度に対するマグネシウムの原子濃度の比 (Mg / Transition Metal) が 0.030 以上となる領域を有することが分かった。結晶粒界及びその近傍はマグネシウムが偏析していることが分かった。結晶粒界及びその近傍は、酸化マグネシウムを有すると考えられる。本発明の一態様である試料Bは、結晶粒界及びその近傍に酸化マグネシウムを有することで、正極活物質粒子が化学的、構造的に安定になり、遷移金属が電解液に溶出する、酸素が脱離する、結晶構造が不安定になるといった正極活物質の劣化を抑制できる。また、正極活物質粒子が割れるのを抑制できる。また、正極活物質粒子から酸素が脱離するのを抑制

50

できる。このような正極活物質粒子を用いることで、蓄電装置の劣化を抑制できる。また、安全性の高い蓄電装置とすることができる。充電電圧を高くする場合、正極活物質粒子の結晶構造が変態しやすくなることから、正極活物質粒子として試料Bは、特に好ましい。

【0425】

結晶粒における遷移金属の原子濃度（ $Tr-Metal$ ）に対する、フッ素の原子濃度の比を図54（B）に示す。図54（B）において、横軸は距離（ $Distance$ ）[nm]を示し、縦軸は結晶粒における遷移金属の原子濃度に対するフッ素の原子濃度の比（ $F/Tr-Metal$ と記す）を示す。

【0426】

図52（C）及び図54（B）に示すように、試料Bにおいては、結晶粒及び結晶粒界のフッ素濃度は検出下限以下であった。EDXでは軽元素であるフッ素が検出されにくいためと考えられる。

【0427】

EDX測定箇所毎の、コバルトの原子濃度（ Co ）に対する、マグネシウム（ Mg ）の原子濃度の比を図54（C）に示す。図54（C）において、横軸は距離（ $Distance$ ）[nm]を示し、縦軸はEDX測定箇所毎の、コバルトの原子濃度に対する、マグネシウムの原子濃度の比（ Mg/Co ）を示す。

【0428】

図54（C）に示すように、結晶粒界及びその近傍は、結晶粒におけるコバルトの原子濃度に対するマグネシウムの原子濃度の比（ Mg/Co ）が0.030以上となる領域を有することが分かった。結晶粒界及びその近傍は、マグネシウムが偏析していることが分かった。

【0429】

EDX測定箇所毎の、コバルトの原子濃度（ Co ）に対する、フッ素の原子濃度の比を図54（D）に示す。図54（D）において、横軸は距離（ $Distance$ ）[nm]を示し、縦軸はEDX測定箇所毎の、コバルトの原子濃度に対する、フッ素の原子濃度の比（ F/Co ）を示す。試料Bにおいては、結晶粒及び結晶粒界のフッ素濃度は検出下限以下であった。

【符号の説明】

【0430】

100：正極活物質粒子、101：結晶粒、103：結晶粒界、105：結晶欠陥、107：領域、200：活物質層、201：グラフェン化合物、211a：正極、211b：負極、212a：リード、212b：リード、214：セパレータ、215a：接合部、215b：接合部、217：固定部材、250：電池、251：外装体、261：折り曲げ部、262：シール部、263：シール部、271：稜線、272：谷線、273：空間、300：二次電池、301：正極缶、302：負極缶、303：ガスケット、304：正極、305：正極集電体、306：正極活物質層、307：負極、308：負極集電体、309：負極活物質層、310：セパレータ、500：二次電池、501：正極集電体、502：正極活物質層、503：正極、504：負極集電体、505：負極活物質層、506：負極、507：セパレータ、508：電解液、509：外装体、510：正極リード電極、511：負極リード電極、600：二次電池、601：正極キャップ、602：電池缶、603：正極端子、604：正極、605：セパレータ、606：負極、607：負極端子、608：絶縁板、609：絶縁板、611：PTC素子、612：安全弁機構、900：回路基板、910：ラベル、911：端子、912：回路、913：二次電池、914：アンテナ、915：アンテナ、916：層、917：層、918：アンテナ、919：端子、920：表示装置、921：センサ、922：端子、930：筐体、930a：筐体、930b：筐体、931：負極、932：正極、933：セパレータ、950：捲回体、951：端子、952：端子、980：二次電池、993：捲回体、994：負極、995：正極、996：セパレータ、997：リード電極、998：リー

10

20

30

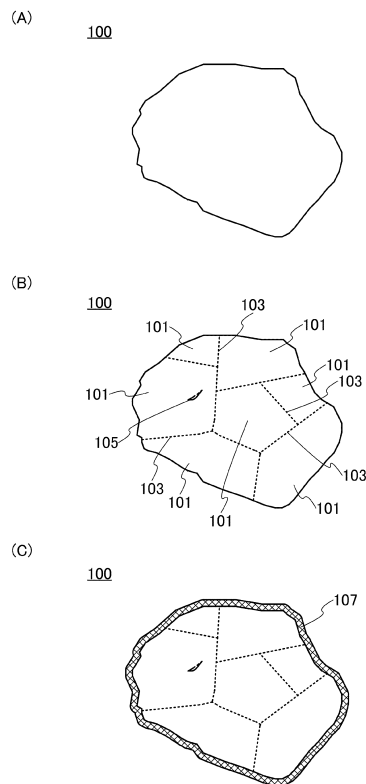
40

50

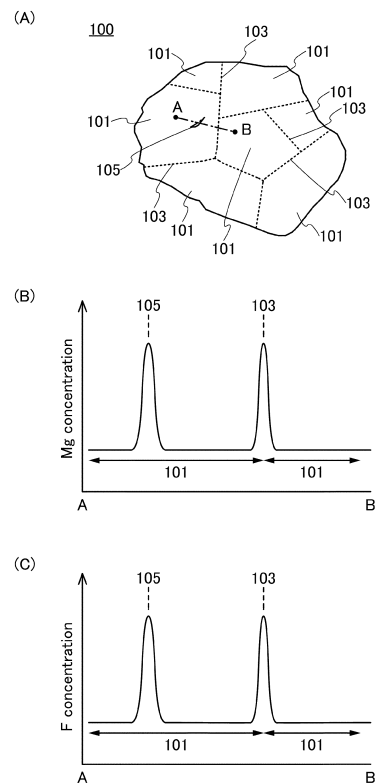
ド電極、1101：結晶粒、1103：結晶粒界、1201：結晶粒、1203：結晶粒界、7100：携帯表示装置、7101：筐体、7102：表示部、7103：操作ボタン、7104：二次電池、7200：携帯情報端末、7201：筐体、7202：表示部、7203：バンド、7204：バックル、7205：操作ボタン、7206：入出力端子、7207：アイコン、7300：表示装置、7304：表示部、7400：携帯電話機、7401：筐体、7402：表示部、7403：操作ボタン、7404：外部接続ポート、7405：スピーカ、7406：マイク、7407：二次電池、8000：表示装置、8001：筐体、8002：表示部、8003：スピーカ部、8004：二次電池、8021：充電装置、8022：ケーブル、8024：二次電池、8100：照明装置、8101：筐体、8102：光源、8103：二次電池、8104：天井、8105：側壁、8106：床、8107：窓、8200：室内機、8201：筐体、8202：送風口、8203：二次電池、8204：室外機、8300：電気冷凍冷蔵庫、8301：筐体、8302：冷蔵室用扉、8303：冷凍室用扉、8304：二次電池、8400：自動車、8401：ヘッドライト、8406：電気モーター、8500：自動車、8600：スクータ、8601：サイドミラー、8602：二次電池、8603：方向指示灯、8604：座席下収納、9600：タブレット型端末、9625：スイッチ、9626：スイッチ、9627：電源スイッチ、9628：操作スイッチ、9629：留め具、9630：筐体、9630a：筐体、9630b：筐体、9631：表示部、9633：太陽電池、9634：充放電制御回路、9635：蓄電体、9636：DCDCコンバータ、9637：コンバータ、9640：可動部

【図面】

【図1】



【図2】



10

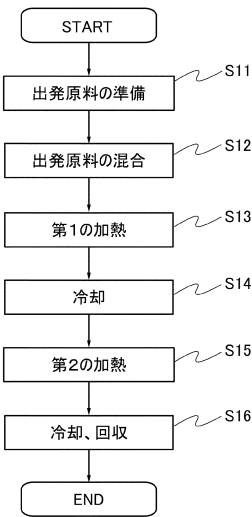
20

30

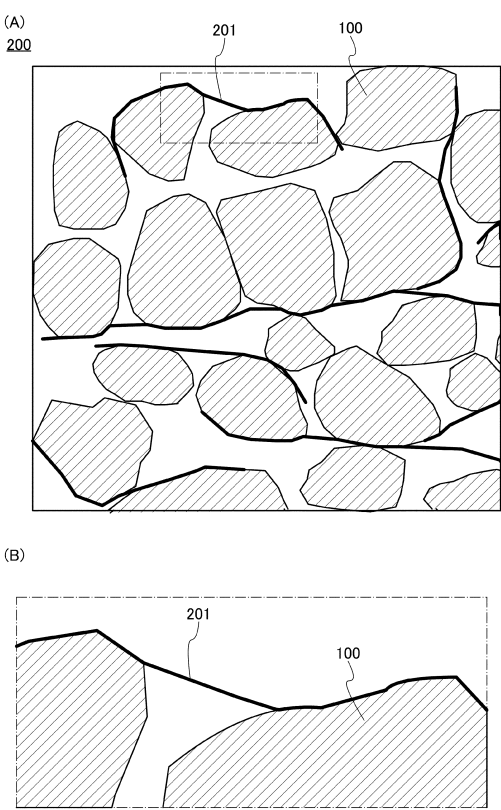
40

50

【図 3】



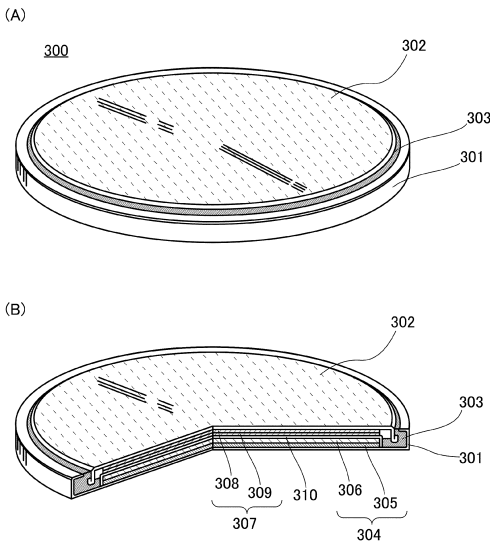
【図 4】



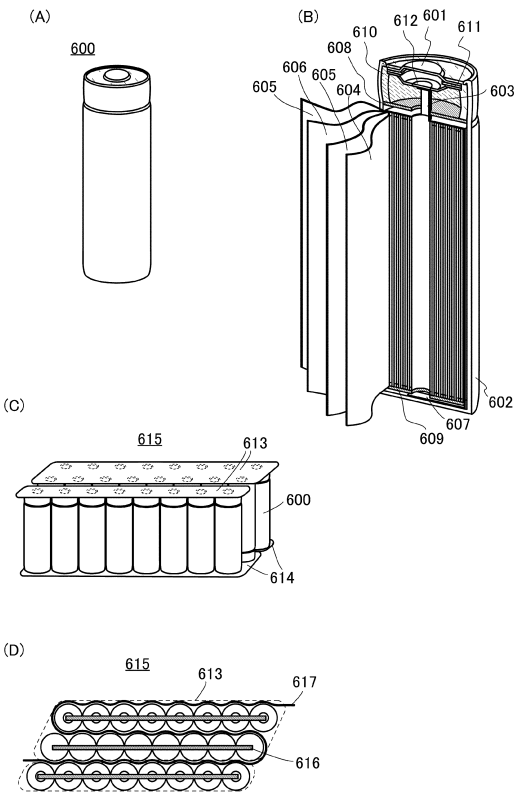
10

20

【図 5】



【図 6】

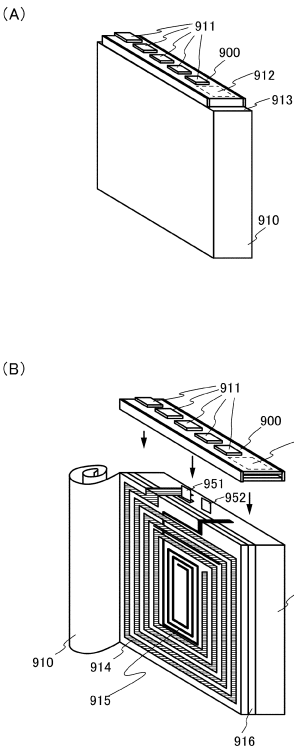


30

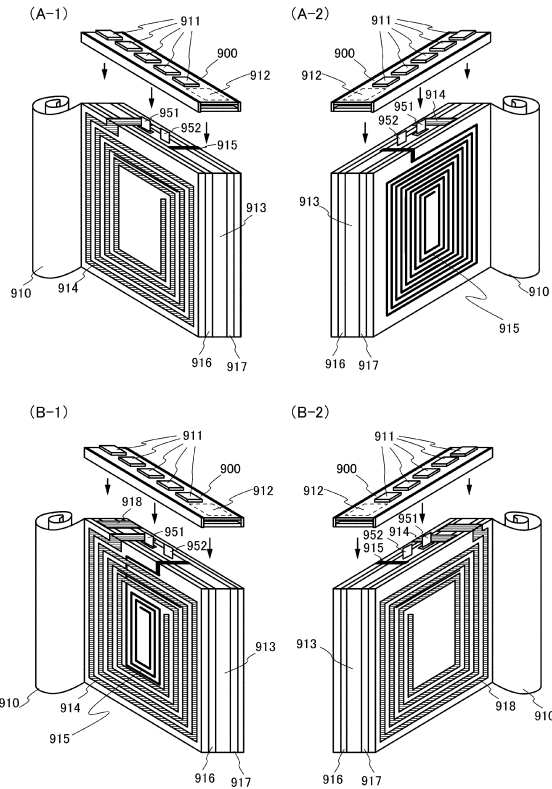
40

50

【図 7】



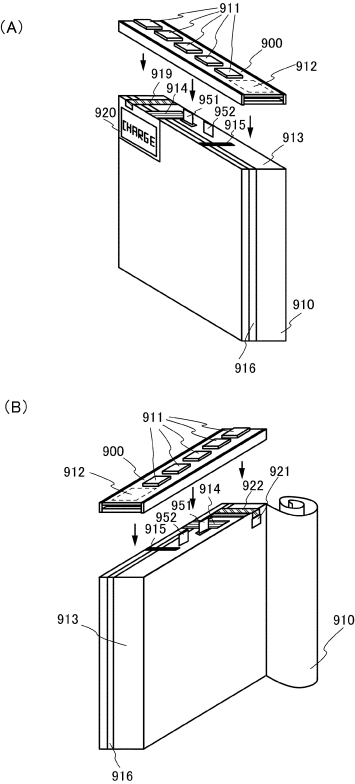
【図 8】



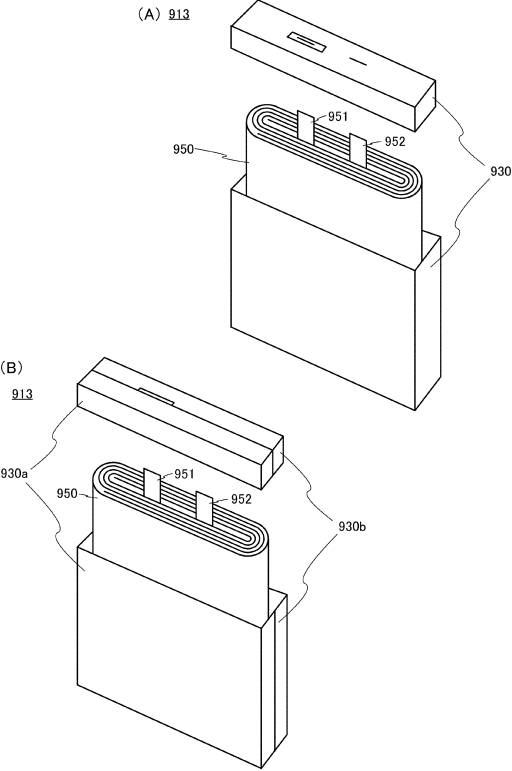
10

20

【図 9】



【図 10】

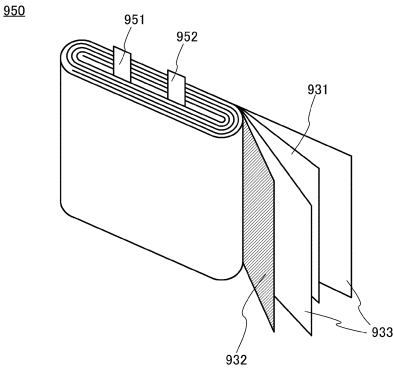


30

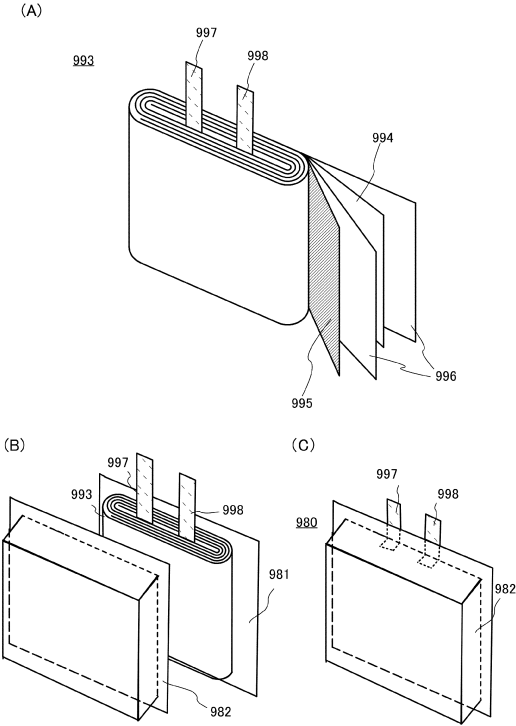
40

50

【図 1 1】



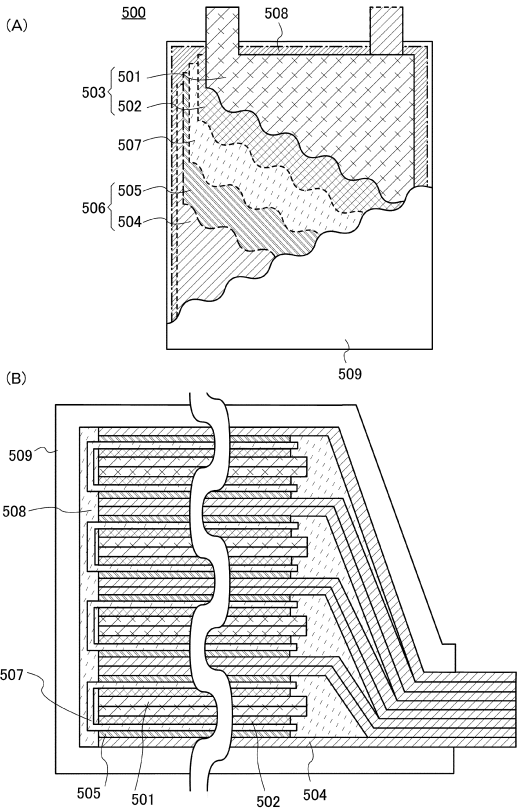
【図 1 2】



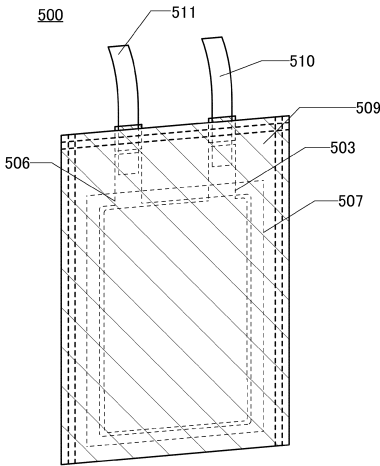
10

20

【図 1 3】



【図 1 4】

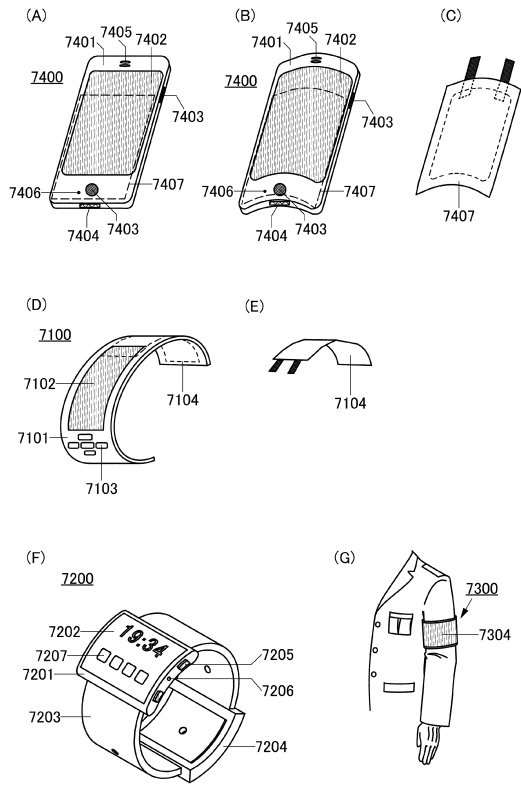


30

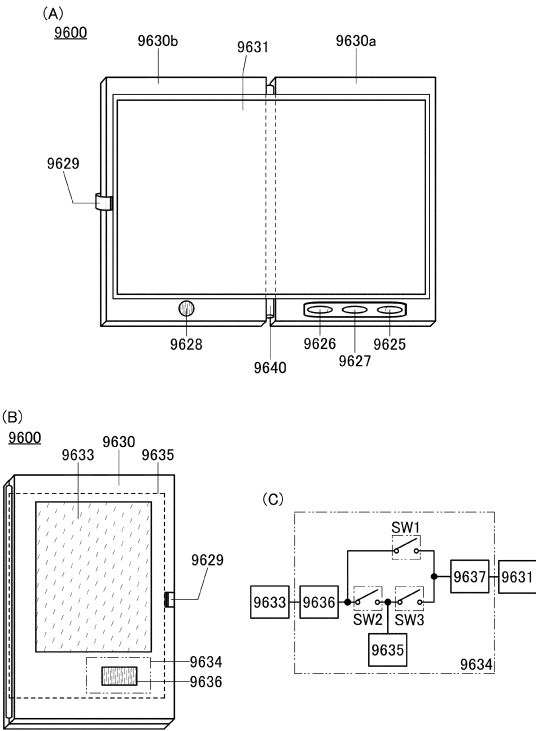
40

50

【図 19】



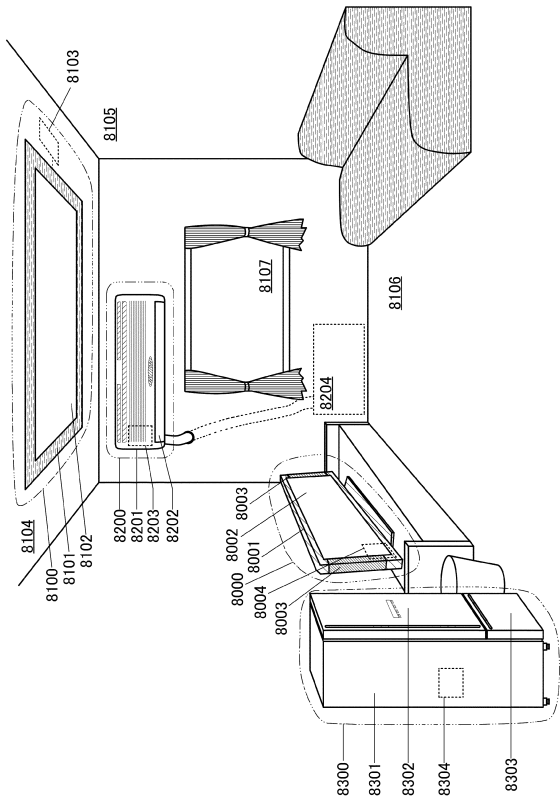
【図 20】



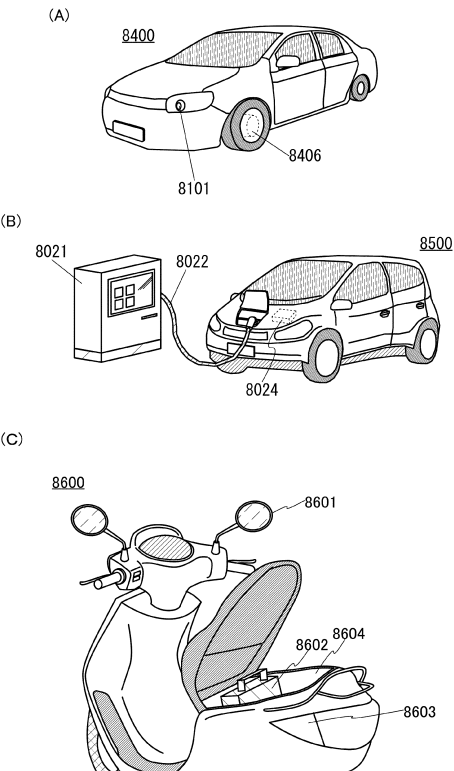
10

20

【図 21】



【図 22】

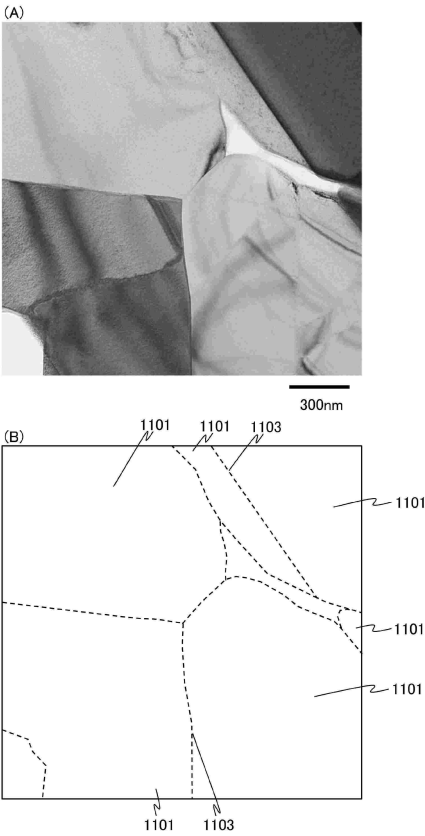


30

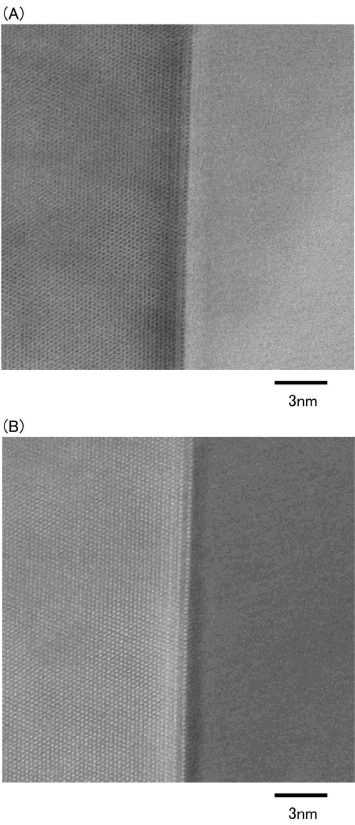
40

50

【図 2 3】



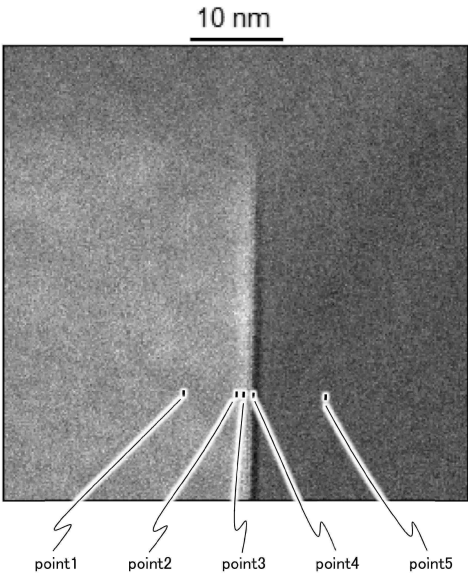
【図 2 4】



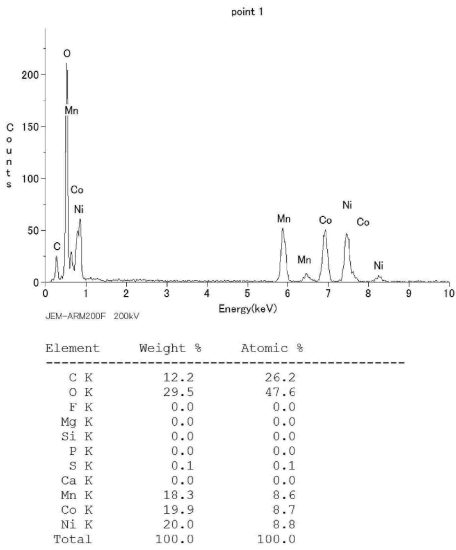
10

20

【図 2 5】



【図 2 6】

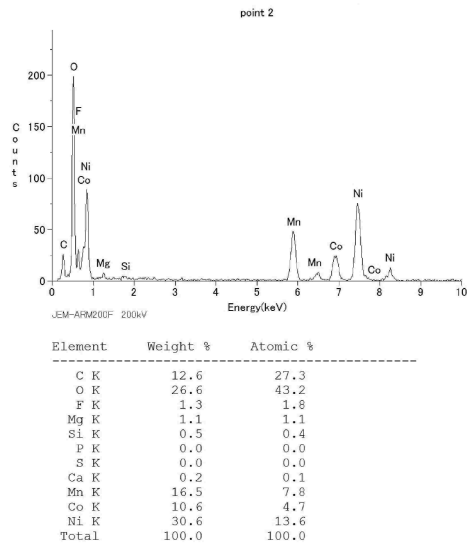


30

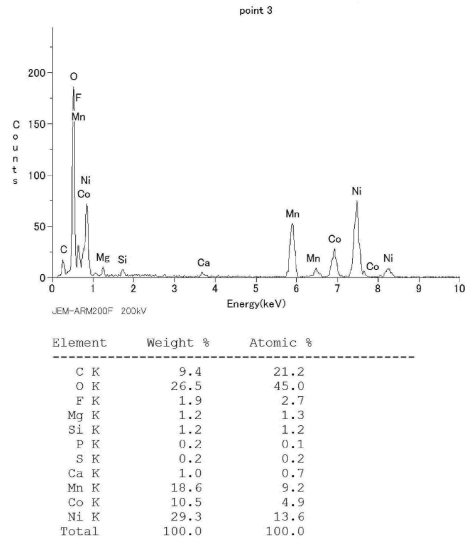
40

50

【図 2 7】

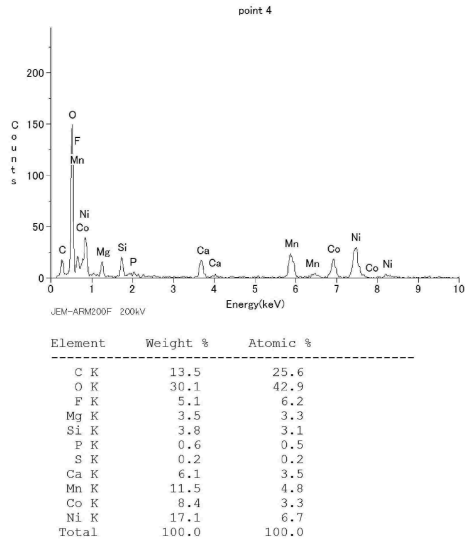


【図 2 8】

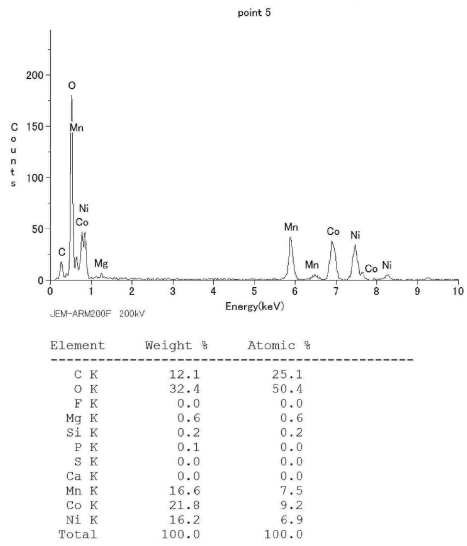


10

【図 2 9】



【図 3 0】



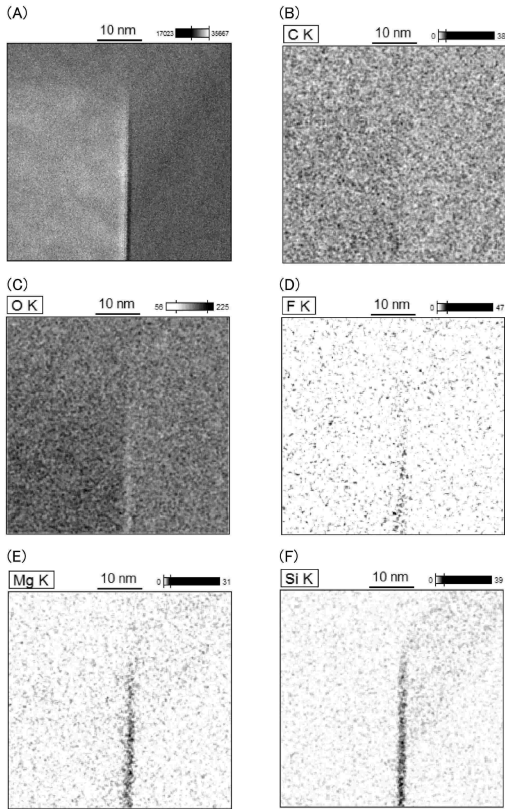
20

30

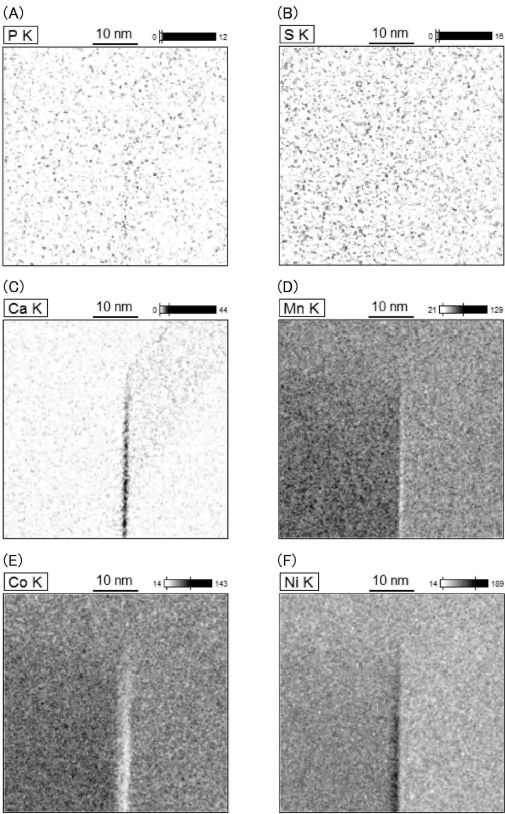
40

50

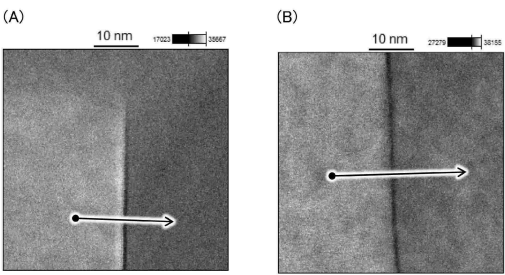
【図 3 1】



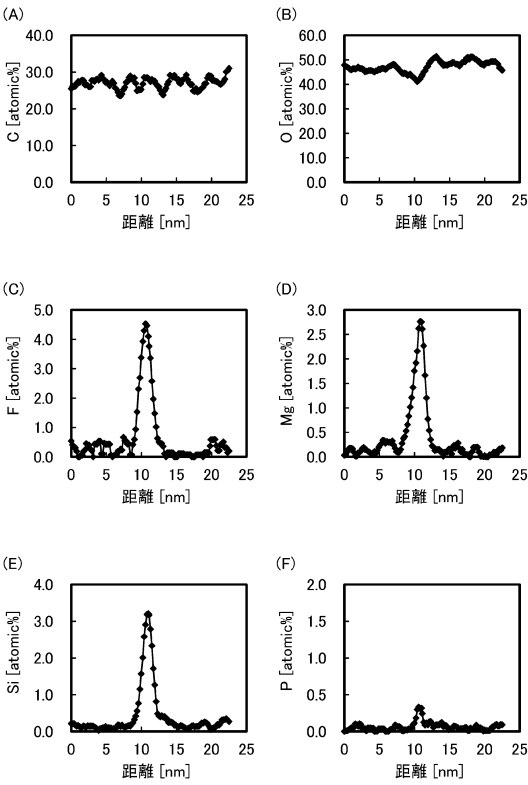
【図 3 2】



【図 3 3】



【図 3 4】



10

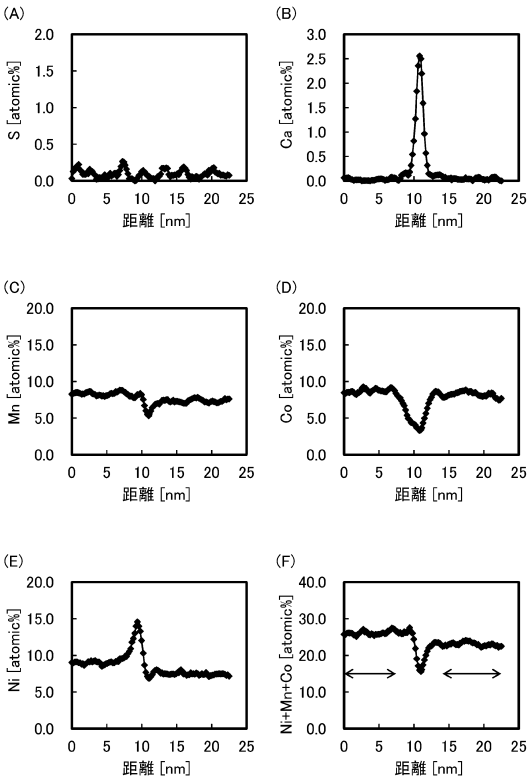
20

30

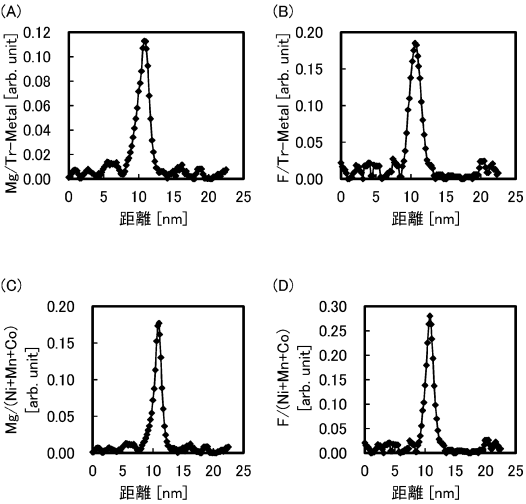
40

50

【図 3 5】



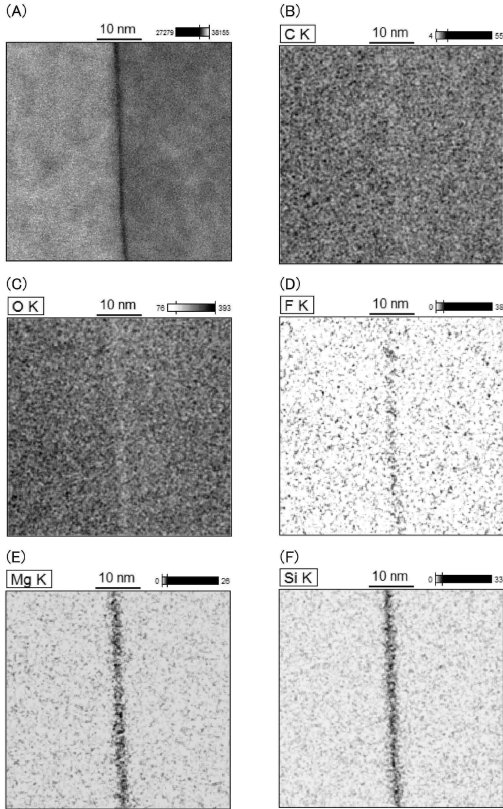
【図 3 6】



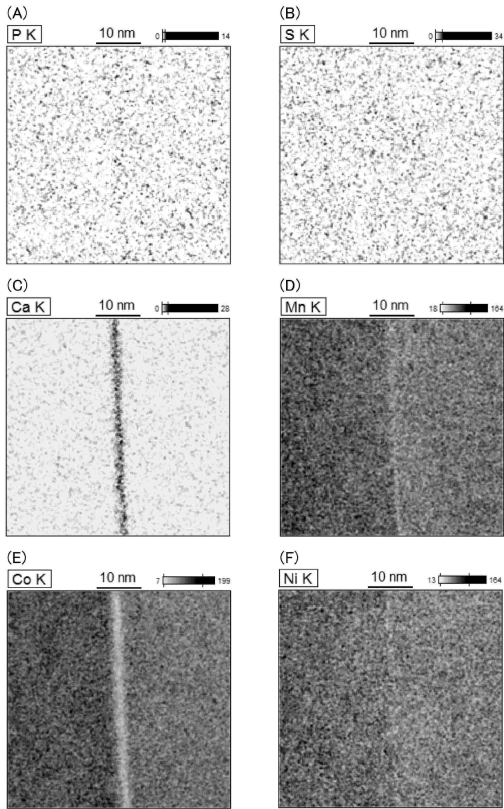
10

20

【図 3 7】



【図 3 8】

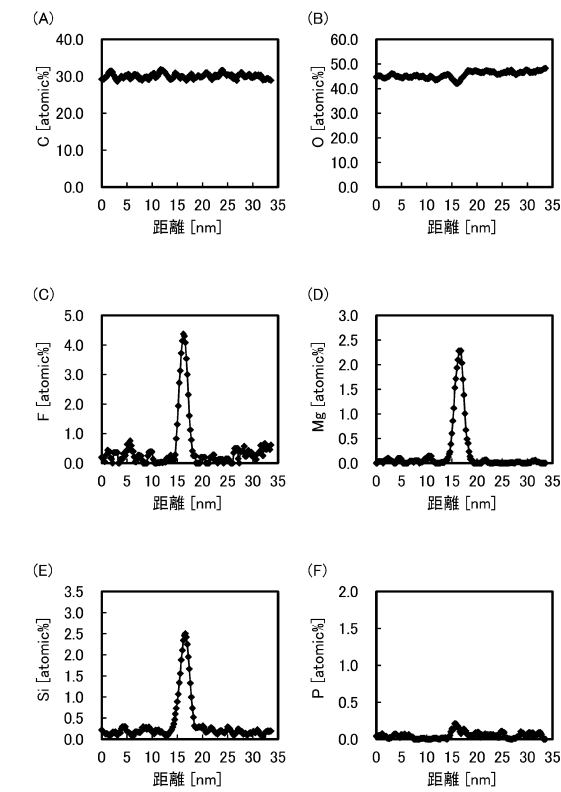


30

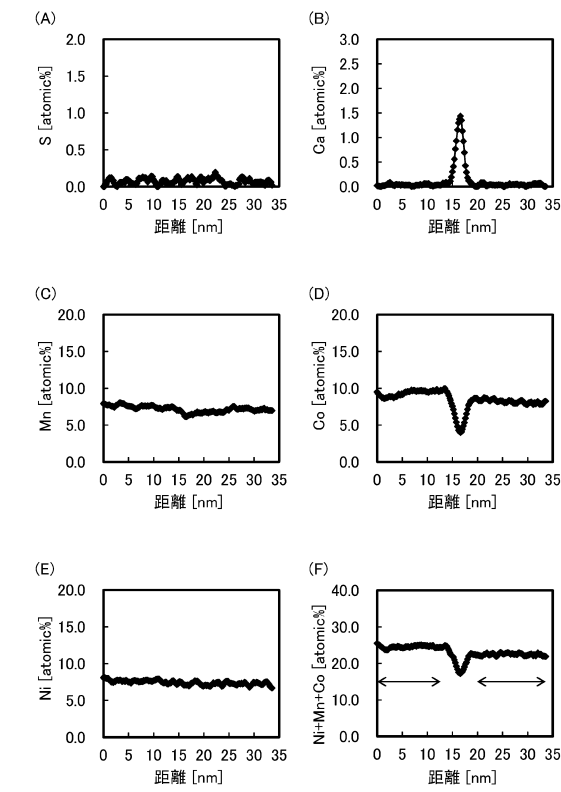
40

50

【図 39】



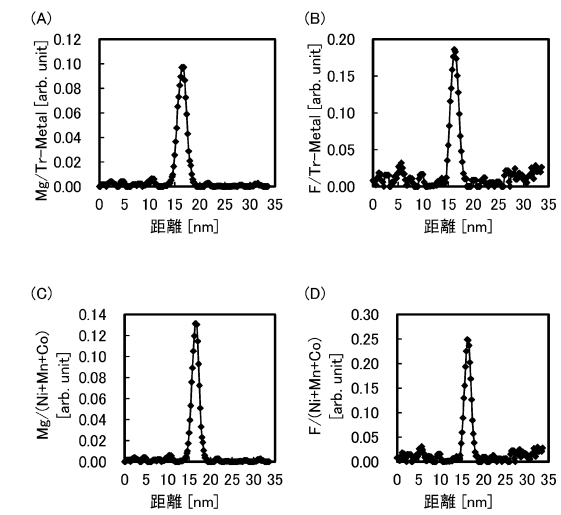
【図 40】



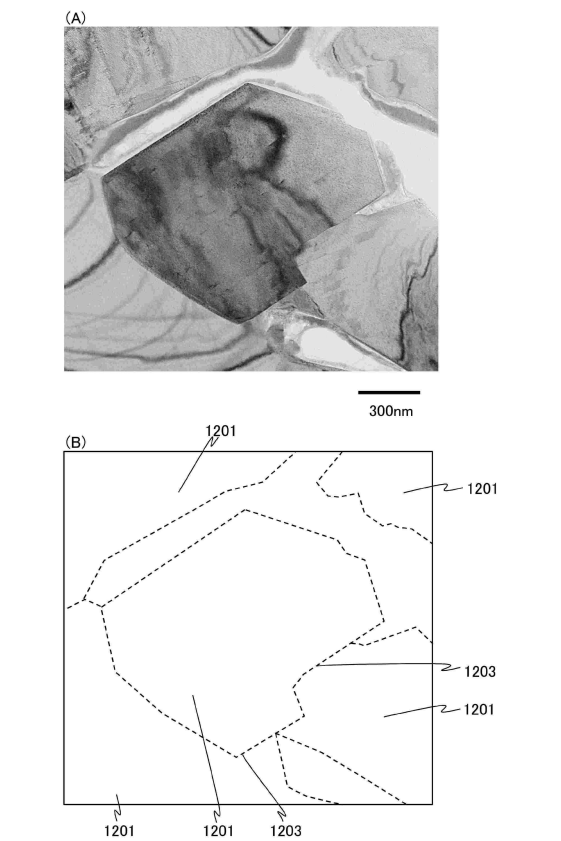
10

20

【図 41】



【図 42】

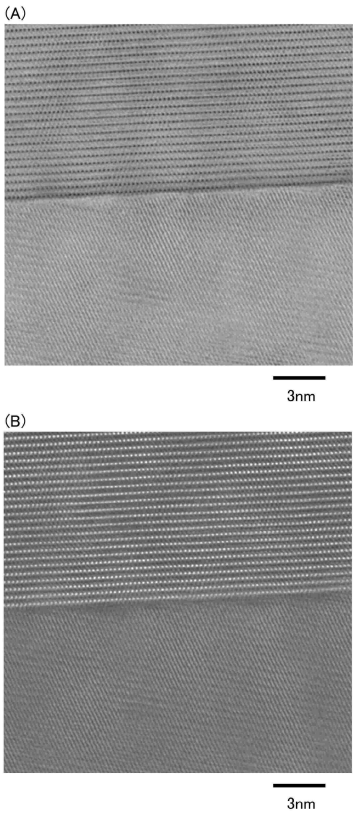


30

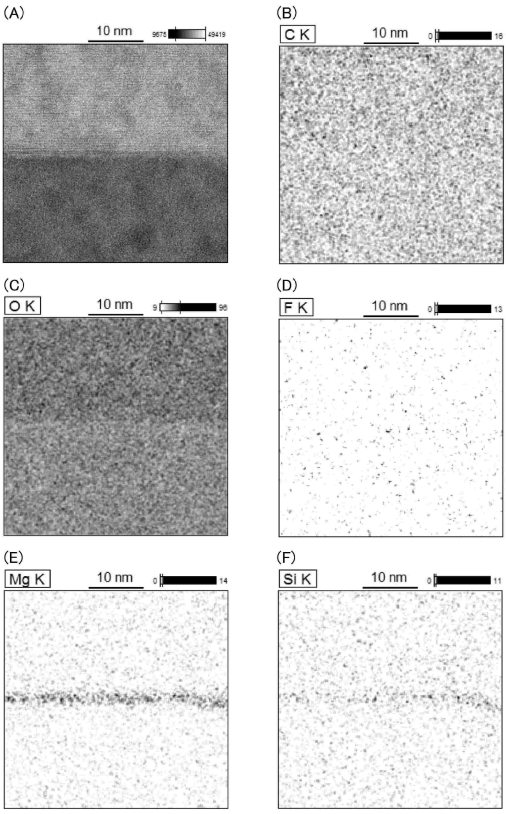
40

50

【図 4 3】



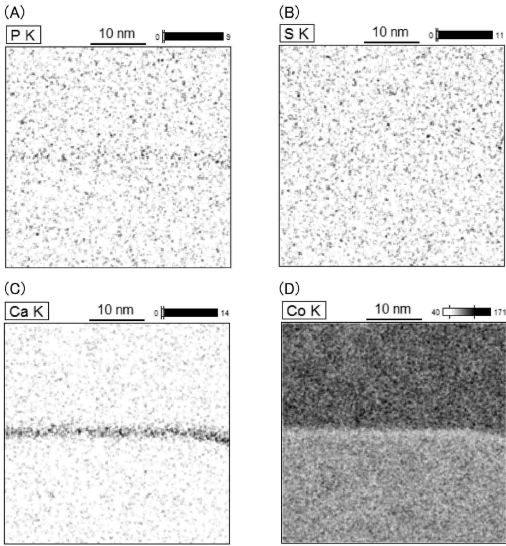
【図 4 4】



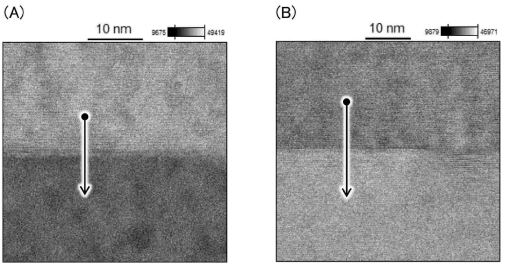
10

20

【図 4 5】



【図 4 6】

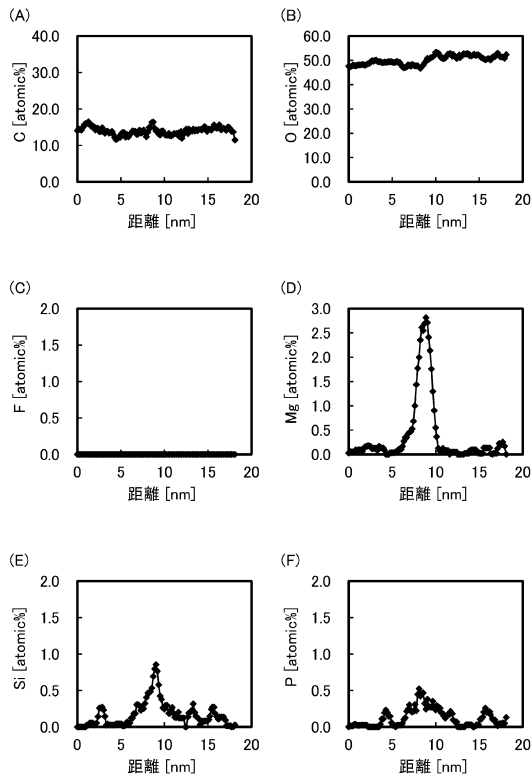


30

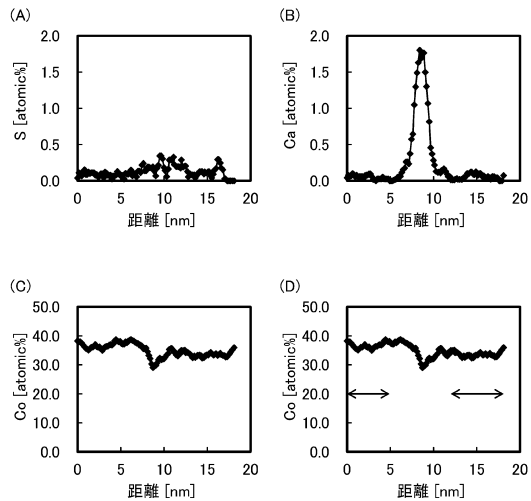
40

50

【図 4 7】



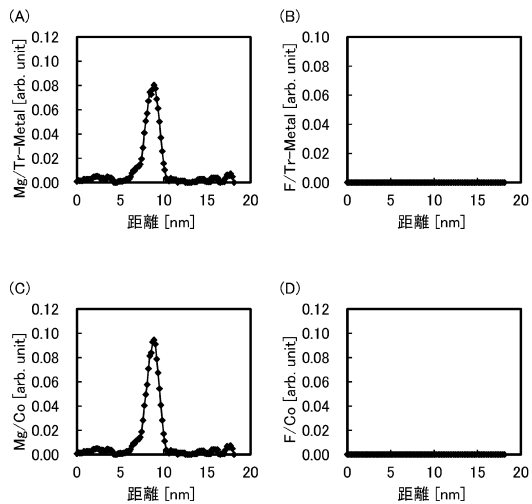
【図 4 8】



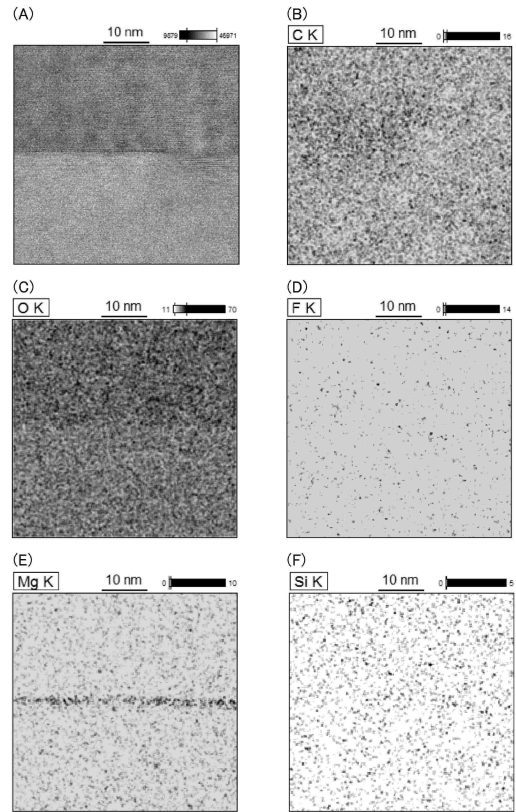
10

20

【図 4 9】



【図 5 0】

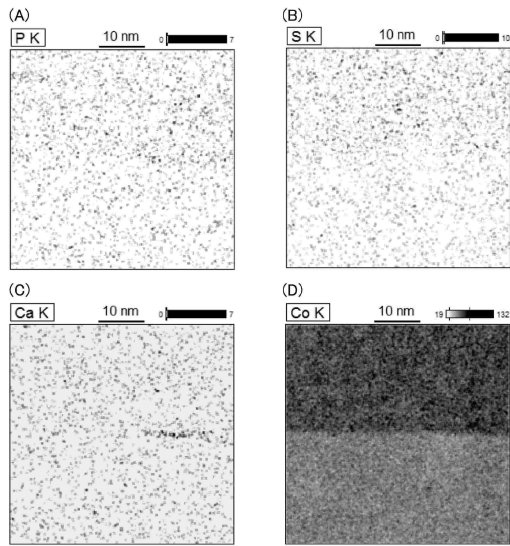


30

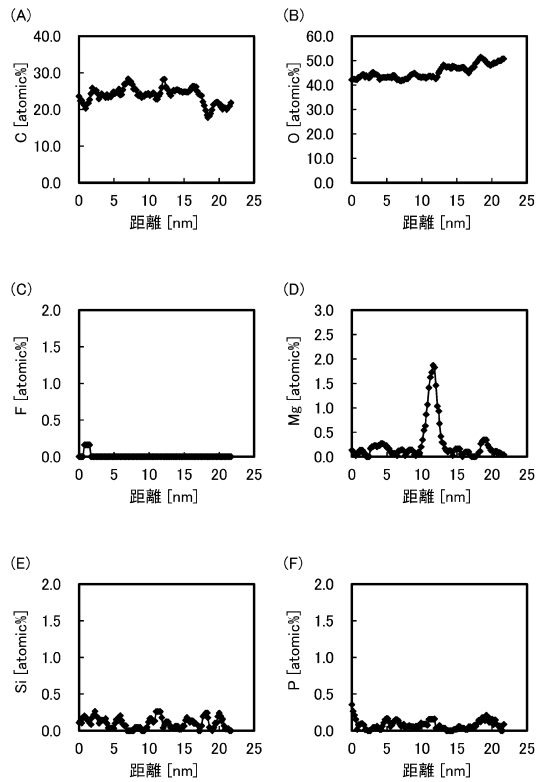
40

50

【図 5 1】



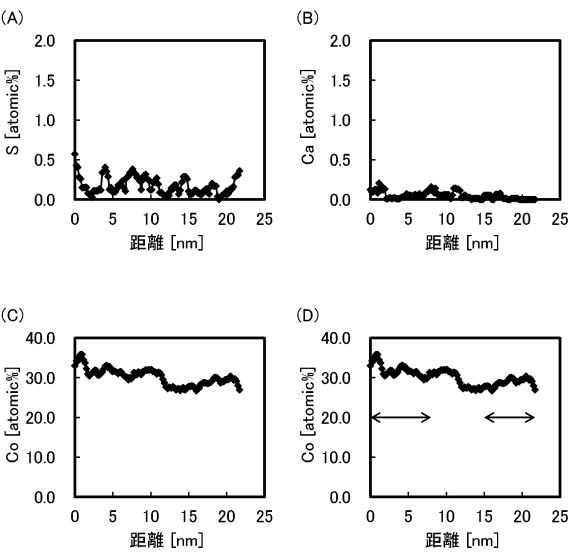
【図 5 2】



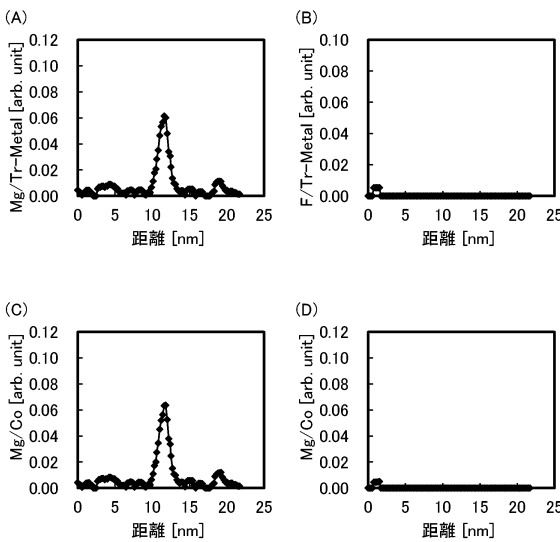
10

20

【図 5 3】



【図 5 4】



30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
H 0 1 M 10/052 (2010.01) H 0 1 M 10/052

審査官 松嶋 秀忠

(56)参考文献 特開 2 0 2 2 - 1 3 7 2 9 9 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 0 6 8 3 0 6 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 3 / 0 6 9 7 0 2 (W O , A 1)
中国特許出願公開第 1 7 1 5 1 9 3 (C N , A)
特開 2 0 1 6 - 0 5 4 1 5 1 (J P , A)
(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
H 0 1 M 4 / 1 3 - 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 0 5 8 7