

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-181105

(P2015-181105A)

(43) 公開日 平成27年10月15日(2015.10.15)

(51) Int.Cl.

HO 1 M	4/13	(2010.01)
HO 1 M	4/36	(2006.01)
HO 1 M	4/133	(2010.01)
HO 1 M	10/05	(2010.01)

F 1

HO 1 M	4/13
HO 1 M	4/36
HO 1 M	4/133
HO 1 M	10/05

テーマコード(参考)

5 H 0 2 9

E 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2015-43951 (P2015-43951)
 (22) 出願日 平成27年3月5日 (2015.3.5)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-45546 (P2014-45546)
 (32) 優先日 平成26年3月7日 (2014.3.7)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000153878
 株式会社半導体エネルギー研究所
 神奈川県厚木市長谷398番地
 (72) 発明者 桃 純平
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内
 (72) 発明者 井上 信洋
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内
 (72) 発明者 川上 貴洋
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内
 (72) 発明者 門馬 洋平
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内

最終頁に続く

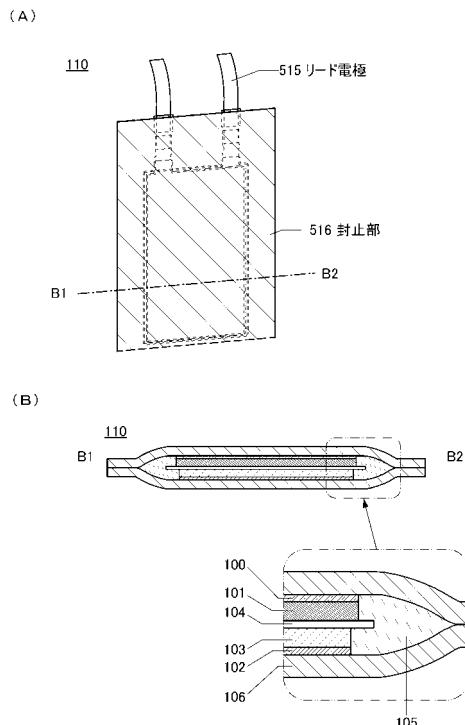
(54) 【発明の名称】二次電池

(57) 【要約】

【課題】容量の大きいリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】第1の電極と、第2の電極と、を有し、第1の電極は、第1の電極活物質を有し、第2の電極は、第2の電極活物質及び第3の電極活物質を有し、第2の電極活物質は、第1の電極活物質の充放電効率よりも大きい充放電効率を有し、第3の電極活物質は、第2の電極活物質の充放電効率よりも小さい充放電効率を有し、第2の電極活物質の充放電効率と第1の電極活物質の充放電効率との差と第2の電極活物質の容量との積は、第1の電極活物質の充放電効率と第3の電極活物質の充放電効率との差と第3の電極活物質の容量との積よりも大きく、第2の電極活物質と第3の電極活物質との全体に対する第2の電極活物質の配合比は、第2の電極活物質と第3の電極活物質との全体に対する第3の電極活物質の配合比よりも小さいリチウムイオン二次電池である。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

第1の電極と、第2の電極と、を有し、

前記第1の電極は、第1の電極活物質を有し、

前記第2の電極は、第2の電極活物質及び第3の電極活物質を有し、

前記第2の電極活物質の充放電効率は、前記第3の電極活物質の充放電効率とは異なる二次電池。

【請求項 2】

第1の電極と、第2の電極と、を有し、

前記第1の電極は、第1の電極活物質を有し、

前記第2の電極は、第2の電極活物質及び第3の電極活物質を有し、

前記第2の電極活物質は、前記第1の電極活物質の充放電効率よりも大きい充放電効率を有し、

前記第3の電極活物質は、前記第2の電極活物質の充放電効率よりも小さい充放電効率を有する二次電池。

【請求項 3】

第1の電極と、第2の電極と、を有し、

前記第1の電極は、第1の電極活物質を有し、

前記第2の電極は、第2の電極活物質及び第3の電極活物質を有し、

前記第2の電極活物質は、前記第1の電極活物質の充放電効率よりも大きい充放電効率を有し、

前記第3の電極活物質は、前記第2の電極活物質の充放電効率よりも小さい充放電効率を有し、

前記第2の電極活物質の充放電効率と前記第1の電極活物質の充放電効率との差と前記第2の電極活物質の容量との積は、前記第1の電極活物質の充放電効率と前記第3の電極活物質の充放電効率との差と前記第3の電極活物質の容量との積よりも大きく、

前記第2の電極活物質と前記第3の電極活物質との全体に対する前記第2の電極活物質の配合比は、前記第2の電極活物質と前記第3の電極活物質との全体に対する前記第3の電極活物質の配合比よりも小さい二次電池。

【請求項 4】

第1の電極と、第2の電極と、を有し、

前記第1の電極は、第1の電極活物質を有し、

前記第2の電極は、第2の電極活物質及び第3の電極活物質を有し、

前記第2の電極活物質は、前記第1の電極活物質の充放電効率よりも大きい充放電効率を有し、

前記第3の電極活物質は、前記第2の電極活物質の充放電効率よりも小さい充放電効率を有し、

前記第2の電極活物質の充放電効率と前記第1の電極活物質の充放電効率との差と前記第2の電極活物質の容量との積は、前記第1の電極活物質の充放電効率と前記第3の電極活物質の充放電効率との差と前記第3の電極活物質の容量との積よりも小さく、

前記第2の電極活物質と前記第3の電極活物質との全体に対する前記第2の電極活物質の配合比は、前記第2の電極活物質と前記第3の電極活物質との全体に対する前記第3の電極活物質の配合比よりも大きい二次電池。

【請求項 5】

第1の電極と、第2の電極と、を有し、

前記第1の電極は、第1の電極活物質を有し、

前記第2の電極は、第2の電極活物質及び第3の電極活物質を有し、

前記第2の電極活物質と前記第3の電極活物質との全体に対する前記第2の電極活物質の配合比は、下記数式（1）を満たす二次電池。

10

20

30

40

【数1】

$$R_2 = \frac{Q_3(E_1 - E_3)}{Q_2(E_2 - E_1) + Q_3(E_1 - E_3)}$$

(1)

ただし、前記数式(1)において、 R_2 は前記第2の電極活物質の配合比を示し、 E_1 は前記第1の電極活物質の充放電効率を示し、 Q_2 は前記第2の電極活物質の容量を示し、 E_2 は前記第2の電極活物質の充放電効率を示し、 Q_3 は前記第3の電極活物質の容量を示し、 E_3 は前記第3の電極活物質の充放電効率を示す。

10

【請求項6】

請求項1乃至請求項4のいずれか一において、

前記第1の電極は正極であり、

前記第2の電極は負極で二次電池。

【請求項7】

請求項1乃至請求項5のいずれか一において、

前記第2の電極活物質は炭素を有する二次電池。

【請求項8】

請求項1乃至請求項6のいずれか一において、

前記第3の電極活物質は珪素と酸素を有する二次電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の一態様は、リチウムイオン二次電池、及びその製造方法に関する。

【0002】

なお、本発明の一態様は、上記の技術分野に限定されない。本明細書等で開示する発明の一態様の技術分野は、物、方法、または、製造方法に関するものである。または、本発明の一態様は、プロセス、マシン、マニュファクチャ、または、組成物(コンポジション・オブ・マター)に関するものである。そのため、より具体的に本明細書で開示する本発明の一態様の技術分野としては、半導体装置、表示装置、発光装置、蓄電装置、記憶装置、それらの駆動方法、または、それらの製造方法、を一例として挙げることができる。

30

【背景技術】

【0003】

二次電池としては、ニッケル水素電池や、鉛二次電池や、リチウムイオン二次電池などが挙げられる。

【0004】

これらの二次電池は、携帯電話などで代表される携帯情報端末の電源として用いられている。中でも、リチウムイオン二次電池は、高容量、且つ、小型化が図れるため、開発が盛んに行われている。

【0005】

リチウムイオン二次電池の高容量化は、モバイル機器用途においては使用時間の延長や軽量化に、自動車用途においては走行距離の長距離化に繋がるため、大きな開発方針となっている。例えば、正極活物質は電池反応に寄与するリチウムイオンの量を決定する重要な要素である。また、負極活物質は正極で反応するリチウムイオン量と同量の可逆的反応を起こす必要があるため同様に重要な要素である。

40

【0006】

例えば、リチウムイオン二次電池において、正極活物質材料として例えば、特許文献1に示されている、リン酸鉄リチウム(LiFePO₄)、リン酸マンガンリチウム(LiMnPO₄)、リン酸コバルトリチウム(LiCoPO₄)、リン酸ニッケルリチウム(LiNiPO₄)などの、リチウムと鉄、マンガン、コバルトまたはニッケルとを含むオリ

50

ピン構造を有するリン酸化合物などが知られている。また、負極活物質材料として例えば、黒鉛材料のほかに、高容量を示す材料としてシリコン、錫およびそれらの酸化物が例えれば特許文献2に示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平11-25983号公報

【特許文献2】特開2007-106634号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0008】

リチウムの標準電極電位(平衡電位)は、-3.045V(v.s.SHE)と非常に小さく、たとえば負極において多くの有機溶媒が還元されて分解してしまう電位である。しかし、一部の有機溶媒においては、還元分解に伴って、分解物が表面に留まり被膜となってそれ以上の有機溶媒の分解を抑制するため、被膜が形成されるに従って、不可逆容量である電解液分解反応が、可逆反応であるリチウムイオンの反応に比べて生じにくくなる。つまり、主に初回の充放電においては不可逆反応が生じ、可逆反応と不可逆反応を併せた電荷量が移動する。

【0009】

初回の充電においては、正極からのリチウムイオンの放出に伴う可逆反応に加えて、不可逆反応の分、移動する電荷量が大きくなる。不可逆反応に伴う電荷の移動量を不可逆容量と呼び、それに対して可逆的反応に伴う電荷の移動量を可逆容量と呼び、併せて初回の充電容量となる。

20

【0010】

一方、初回の放電においては正極とリチウムイオンとの可逆的な化学反応により、可逆容量分の電荷の移動が発生するが、不可逆反応分の電荷の移動は生じない。すなわち可逆容量が放電容量となる。ここで、放電容量の充電容量に対する割合を充放電効率と呼ぶ。不可逆容量が大きいと充放電効率が低いということになる。

【0011】

正極活物質の材料は正極の不可逆容量を決定する要素の一つであり、不可逆容量の少ない正極活物質材料が好ましく、充放電効率の高い正極活物質材料であることが好ましい。

30

【0012】

しかし、サイクル特性が良好で高容量の正極活物質材料であるほど、不可逆容量が比較的大きく、充放電効率は比較的低いものとなる場合が多い。正極活物質材料に充放電効率の比較的低い材料を用いた場合、初回の充電において、可逆容量に加え不可逆容量に相当する電荷の移動が発生する。ここで、電池反応においては、正極反応の電荷量と負極反応の電荷量が一致する。そのため、負極においては可逆容量に加えて不可逆容量に相当する電荷のために、その分多く負極活物質材料を必要とする。すると負極の質量と体積が増加し、単位質量及び体積あたりの電池の容量の低下を招く結果となる。しかも、2回目以降の充放電においては、多くなつた負極活物質材料は電池反応に寄与することなく、無駄である。

40

【0013】

一方、負極においても同様の事情がある。すなわち高容量の負極活物質材料は、不可逆容量が相対的に大きく、充放電効率が低いものとなる場合が多い。そのため、高容量の負極活物質材料を二次電池の負極に用いた場合、負極反応の電荷量と正極反応の電荷量とは一致するため、不可逆容量に対応するために、余分に正極活物質材料を準備しなければならなくなる。すると正極の質量と体積が増加し、単位質量及び体積あたりの電池の容量の低下を招く結果となる。また、多くなつた正極活物質材料は電池反応に寄与することなく、無駄である。

【0014】

50

本発明の一態様は、単位質量及び体積あたりの容量の大きな二次電池を提供することを課題の一つとする。また、電極活物質材料の無駄を抑制して使用する二次電池を提供することを課題の一つとする。また、適切な配合割合の電極活物質を提供することを課題の一つとする。適切な電極活物質の配合割合を決定して二次電池を製造する方法を提供することを課題の一つとする。また、本発明の一態様は、単位質量及び体積あたりの容量の大きな二次電池の製造方法を提供することを課題の一つとする。または、本発明の一態様は、新規な二次電池、新規な蓄電装置、新規な二次電池の製造方法、または、新規な蓄電装置の製造方法を提供することを課題の一つとする。

【0015】

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、必ずしも、これらの課題の全てを解決する必要はない。なお、これら以外の課題は、明細書、図面、請求項などの記載から、自ずと明らかとなるものであり、明細書、図面、請求項などの記載から、これら以外の課題を抽出することが可能である。

10

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明の一態様は、第1の電極と、第2の電極と、を有し、第1の電極は、第1の電極活物質を有し、第2の電極は、第2の電極活物質及び第3の電極活物質を有し、第2の電極活物質の充放電効率は、第3の電極活物質の充放電効率とは異なるリチウムイオン二次電池である。

20

【0017】

本発明の他の一態様は、第1の電極と、第2の電極と、を有し、第1の電極は、第1の電極活物質を有し、第2の電極は、第2の電極活物質及び第3の電極活物質を有し、第2の電極活物質は、第1の電極活物質の充放電効率よりも大きい充放電効率を有し、第3の電極活物質は、第2の電極活物質の充放電効率よりも小さい充放電効率を有するリチウムイオン二次電池である。

【0018】

本発明の他の一態様は、第1の電極と、第2の電極と、を有し、第1の電極は、第1の電極活物質を有し、第2の電極は、第2の電極活物質及び第3の電極活物質を有し、第2の電極活物質は、第1の電極活物質の充放電効率よりも大きい充放電効率を有し、第3の電極活物質は、第2の電極活物質の充放電効率よりも小さい充放電効率を有し、第2の電極活物質の充放電効率と第1の電極活物質の充放電効率との差と第2の電極活物質の容量との積は、第1の電極活物質の充放電効率と第3の電極活物質の充放電効率との差と第3の電極活物質の容量との積よりも大きく、第2の電極活物質と第3の電極活物質との全体に対する第2の電極活物質の配合割合は、第2の電極活物質と第3の電極活物質との全体に対する第3の電極活物質の配合割合よりも小さいリチウムイオン二次電池である。

30

【0019】

また、本発明の他の一態様は、第1の電極と、第2の電極と、を有し、第1の電極は、第1の電極活物質を有し、第2の電極は、第2の電極活物質及び第3の電極活物質を有し、第2の電極活物質は、第1の電極活物質の充放電効率よりも大きい充放電効率を有し、第3の電極活物質は、第2の電極活物質の充放電効率よりも小さい充放電効率を有し、第2の電極活物質の充放電効率と第1の電極活物質の充放電効率との差と第2の電極活物質の容量との積は、第1の電極活物質の充放電効率と第3の電極活物質の充放電効率との差と第3の電極活物質の容量との積よりも小さく、第2の電極活物質と第3の電極活物質との全体に対する第2の電極活物質の配合割合は、第2の電極活物質と第3の電極活物質との全体に対する第3の電極活物質の配合割合よりも大きいリチウムイオン二次電池である。

40

【0020】

また、本発明の他の一態様は、第1の電極と、第2の電極と、を有し、第1の電極は、第1の電極活物質を有し、第2の電極は、第2の電極活物質及び第3の電極活物質を有し、第2の電極活物質と第3の電極活物質との全体に対する第2の電極活物質の配合割合は、下記数式(1)を満たす二次電池である。

50

【数1】

$$R_2 = \frac{Q_3(E_1 - E_3)}{Q_2(E_2 - E_1) + Q_3(E_1 - E_3)}$$

(1)

ただし、数式(1)において、 R_2 は第2の電極活物質の配合割合を示し、 E_1 は第1の電極活物質の充放電効率を示し、 Q_2 は第2の電極活物質の容量を示し、 E_2 は第2の電極活物質の充放電効率を示し、 Q_3 は第3の電極活物質の容量を示し、 E_3 は第3の電極活物質の充放電効率を示す。

10

【0021】

なお、本発明の一態様においては、第1の電極は正極、第2の電極は負極としてもよい。また、第2の電極活物質は炭素を有していてもよく、第3の電極活物質は珪素と酸素を有していてもよい。

【0022】

比較的充放電効率の低い正極活物質材料と比較的充放電効率の低い負極活物質材料とを用いて高容量の二次電池を作製すると、不可逆容量による問題を相殺することができ、単位質量及び体積あたりの電池の容量の低下を抑制し、電極活物質材料を無駄なく使うことができる。

20

【0023】

例えば、正極活物質材料の充放電効率が負極活物質材料の充放電効率よりも相対的に高い場合、正極活物質材料の不可逆容量による、初回の充電に伴う電荷の移動量の増加分は、負極活物質材料の不可逆容量による電荷の移動量の増加分の範囲で充当し、不可逆容量による問題を相殺することができる。そのため、充当した分だけ正極活物質材料を増やさずに済み、電池の質量及び体積の増加を抑制することができる。また、無駄となる正極活物質材料を減らすことができる。したがって、単位質量及び体積あたりの電池の容量を増加させることができる。

【0024】

一方で、負極活物質材料の充放電効率が正極活物質材料の充放電効率よりも相対的に高い場合、負極活物質材料の不可逆容量の分だけ負極活物質材料を増やさずに済む。電池の質量及び体積の増加を抑えることができる。また、無駄となる正極活物質材料を減らすことができる。したがって、単位質量及び体積あたりの電池の容量を増加させることができる。

30

【0025】

ここで、正極活物質材料の充放電効率と負極活物質材料の充放電効率とを近づけることができれば、このような相殺の効果を大きくすることができます、電池の単位質量及び体積あたりの容量を大きくすることができ、電極活物質材料の無駄を無くすことができる。しかし、電極活物質材料として選択できる物質には限りがあり、その他の種々の要求を満たす範囲で正極活物質材料と負極活物質材料の組み合わせを選択しなければならない。

40

【0026】

バランスよく電極活物質材料を二次電池に使用するための方法として、一方の電極において異なる2種以上の電極活物質材料を用意して、もう一方の電極活物質材料の充放電効率に合わせた充放電効率となるよう配合量を決めて用いる方法がよい。例えば、負極活物質材料を2種用いる場合、正極活物質材料の充放電効率よりも高い充放電効率を有する負極活物質材料と、正極活物質材料の充放電効率よりも低い充放電効率を有する負極活物質材料と、を配合して併せて負極活物質として使用することにより、正極及び負極の充放電効率を近づけることができる。さらに、2種の負極活物質材料のうち正極活物質材料の充放電効率により近い充放電効率を有する材料を、もう一方の負極活物質材料よりも多い配合で用いることにより、合わせた負極活物質の充放電効率を正極活物質材料の充放電効率に

50

より近づけることができる。また、同様に正極活物質材料を2種以上用いてもよく、双方の活物質材料をそれぞれ2種以上用いてもよい。

【0027】

また、計算に従って正極及び負極の充放電効率を一致させるよう電極活物質材料の配合割合を決めるこことにより、容量の高く活物質材料に無駄の無い二次電池としてもよい。

【0028】

本発明の一態様により、充放電効率の比較的低い電極活物質材料を電池の容量の低下を抑制しつつ使用することができるが、充放電効率の比較的低い電極活物質材料の多くは、そもそも容量が大きいため、そのような材料を使用できることによりさらに電池の容量の増大させることができる。

10

【発明の効果】

【0029】

本発明の一態様により、単位質量及び体積あたりの容量の大きな二次電池を提供することができる。また、電極活物質材料の無駄を抑制して使用する二次電池を提供することができる。また、適切な配合割合の電極活物質を提供することができる。また、適切な電極活物質の配合割合を決定して二次電池を製造する方法を提供することができる。また、本発明の一態様により、単位質量及び体積あたりの容量の大きな二次電池の製造方法を提供することができる。または、本発明の一態様により、新規な二次電池、新規な蓄電装置、新規な二次電池の製造方法、または、新規な蓄電装置の製造方法を提供することができる。

20

【0030】

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

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】本発明の一態様に係る二次電池を示す図。

【図2】曲率半径を説明する図。

【図3】曲率半径を説明する図。

30

【図4】本発明の一態様に係る二次電池を搭載した電子機器を示す図。

【図5】本発明の一態様に係る二次電池を搭載した電子機器を示す図。

【図6】本発明の一態様に係る二次電池を搭載した電子機器の側面を示す図。

【図7】リチウムマンガン複合酸化物のX線回折測定(XRD)の結果を示す図。

30

【図8】ハーフセルの充放電特性を示す図。

【図9】コインセルの充放電特性を示す図。

【図10】ハーフセルの充放電特性を示す図。

【図11】二次電池の充放電特性を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0032】

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。

40

【0033】

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、外装体などの大きさや厚さ等の各構成要素の大きさは、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。

【0034】

また、本明細書等において、第1、第2、第3などとして付される序数詞は、便宜上用い

50

るものであって工程の順番や上下の位置関係などを示すものではない。そのため、例えば、「第1の」を「第2の」又は「第3の」などと適宜置き換えて説明することができる。また、本明細書等に記載されている序数詞と、本発明の一態様を特定するために用いられる序数詞は一致しない場合がある。

【0035】

また、本明細書等で説明する本発明の一態様の構成において、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、ハッシュパターンを同じくし、特に符号を付さない場合がある。

【0036】

また、この発明を実施するための形態に記載の内容は、適宜組み合わせて用いることができる。

【0037】

(実施の形態1)

本発明の一態様にかかるリチウムイオン二次電池110の作製方法について図1(A)及び(B)を用い、以下に説明する。図1(B)は、リチウムイオン二次電池110の断面図である。正極集電体100と、正極活物質層101と、セパレータ104と、負極活物質層103と、負極集電体102とを積み重ね、電解液105とともに外装体106により封止された状態の断面模式図である。なお、活物質層は集電体の両面に形成することもでき、二次電池を積層構造とすることも可能である。

10

20

【0038】

正極について説明する。正極は、正極活物質層101と、正極集電体100とを少なくとも含む。本実施の形態では、正極活物質層101に用いられる材料としてリン酸鉄リチウム(LiFePO₄)を用い正極を形成する工程を以下に説明する。

【0039】

正極活物質としては、リチウムイオン等のキャリアアイオンの挿入及び脱離が可能な材料を用いることができ、例えば、オリビン型の結晶構造、層状岩塩型の結晶構造、又はスピネル型の結晶構造を有するリチウム含有材料等が挙げられる。

【0040】

オリビン型構造のリチウム含有材料(一般式LiMPO₄(Mは、Fe(II)、Mn(II)、Co(II)またはNi(II)))の代表例としては、LiFePO₄、LiNiPO₄、LiCoPO₄、LiMnPO₄、Li_aFe_aNi_bPO₄、Li_aFe_aCo_bPO₄、Li_aNi_aCo_bPO₄、Li_aNi_aMn_bPO₄(a+bは1以下、0<a<1、0<b<1)、Li_aFe_aNi_dCo_ePO₄、LiFe_cNi_dMn_ePO₄、LiNi_cCo_dMn_ePO₄(c+d+eは1以下、0<c<1、0<d<1、0<e<1)、LiFe_fNi_gCo_hMn_iPO₄(f+g+h+iは1以下、0<f<1、0<g<1、0<h<1、0<i<1)等がある。

30

【0041】

例えば、リン酸鉄リチウム(LiFePO₄)は、安全性、安定性、高容量密度、高電位、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。

40

【0042】

層状岩塩型の結晶構造を有するリチウム含有材料としては、例えば、コバルト酸リチウム(LiCoO₂)、LiNiO₂、LiMnO₂、Li₂MnO₃、LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂等のNiCo系(一般式は、LiNi_xCo_{1-x}O₂(0<x<1))、LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂等のNiMn系(一般式は、LiNi_xMn_{1-x}O₂(0<x<1))、LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂等のNiMnCo系(NMCともいう。一般式は、LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O₂(x>0、y>0、x+y<1))が挙げられる。さらに、Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O₂、Li₂MnO₃-LiMO₂(MはCo、NiまたはMn)等も挙げられる。

50

【0043】

特に、 LiCoO_2 は、容量が大きいこと、 LiNiO_2 に比べて大気中で安定であることと、 LiNiO_2 に比べて熱的に安定であること等の利点があるため、好ましい。

【0044】

スピネル型の結晶構造を有するリチウム含有材料としては、例えば、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{MnAl})_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等が挙げられる。

【0045】

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 $\text{LiNi}_{1-x}\text{MO}_2$ ($M = \text{Co}, \text{Al}$ 等))を混合すると、マンガンの溶出を抑制する、電解液の分解を抑制する等の利点があり好ましい。

【0046】

また、正極活物質として、一般式 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ (M は、 Fe (II)、 Mn (II)、 Co (II)、または Ni (II))(j は0以上2以下)で表される複合酸化物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、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{NiSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{CoSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Ni}_1\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Co}_1\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Mn}_1\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Co}_1\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Mn}_1\text{SiO}_4$ ($k+1$ は1以下、 $0 < k < 1$ 、 $0 < 1$)、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Co}_q\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ ($m+n+q$ 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、 $0 < r < 1$ 、 $0 < s < 1$ 、 $0 < t < 1$ 、 $0 < u < 1$)等が挙げられる。

【0047】

また、正極活物質として、 $A_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ (A は Li 、 Na 、または、 Mg)(M は Fe 、 Mn 、 Ti 、 V 、 Nb 、または、 Al)(X は S 、 P 、 Mo 、 W 、 As 、または、 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、 $\text{Fe}_2(\text{MnO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等が挙げられる。また、正極活物質として、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ 、 Li_5MO_4 (M は Fe または Mn)の一般式で表される化合物、 NaF_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ト(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リチウム含有材料、バナジウム酸化物系(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。

【0048】

なお、キャリアイオンが、リチウムイオン以外のアルカリ金属イオンや、アルカリ土類金属イオンの場合、正極活物質として、上記化合物や酸化物において、リチウムの代わりに、アルカリ金属(例えば、ナトリウムやカリウム等)、アルカリ土類金属(例えば、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ベリリウム、マグネシウム等)を用いてもよい。例えば、 NaFeO_2 や、 $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ などのナトリウム含有層状酸化物を正極活物質として用いることができる。

【0049】

また、正極活物質として、上記材料を複数組み合わせた材料を用いてもよい。例えば、上記材料を複数組み合わせた固溶体を正極活物質として用いることができる。例えば、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ と Li_2MnO_3 の固溶体を正極活物質として用いることができる。

【0050】

正極活物質は、一次粒子の平均粒径が50nm以上100μm以下のものを用いるとよい

10

20

30

40

50

。

【0051】

正極活物質の材料は正極の不可逆容量を決定する要素の一つであり、不可逆容量の少ない正極活物質材料が好ましく、充放電効率の高い正極活物質材料であることが好ましい。しかし、サイクル特性が良好で高容量の正極活物質材料であるほど、不可逆容量が比較的大きく、充放電効率は比較的低いものとなる場合が多い。正極の充放電効率が低いとその分負極活物質材料を多量に用意せねばならず、電池の体積及び質量の増加を招き、かえって電池の容量が低下する結果となる。すなわち、充放電効率の比較的低い正極活物質材料をそのままリチウムイオン二次電池に用いることは容易ではなかった。そこで、充放電効率の比較的低い正極活物質材料を用いるために、負極活物質材料を検討したが、詳細は後述する。

10

【0052】

電極の導電助剤として、アセチレンブラック（A B）、グラファイト（黒鉛）粒子、カーボンナノチューブ、グラフェン、フラーレンなどを用いることができる。

【0053】

導電助剤により、電極中に電子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、正極活物質どうしの電気伝導の経路を維持することができる。正極活物質層中に導電助剤を添加することにより、高い電子伝導性を有する正極活物質層101を実現することができる。

20

【0054】

また、バインダーとして、代表的なポリフッ化ビニリデン（P V D F）の他、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルクロライド、エチレンプロピレンジエンポリマー、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース等を用いることができる。

【0055】

正極活物質層101の総量に対するバインダーの含有量は、1wt%以上10wt%以下が好ましく、2wt%以上8wt%以下がより好ましく、3wt%以上5wt%以下がさらに好ましい。また、正極活物質層101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。

30

【0056】

塗布法を用いて正極活物質層101を形成する場合は、正極活物質とバインダーと導電助剤と分散媒を混合して電極ペースト（スラリー）を作製し、正極集電体100上に塗布して乾燥させればよい。本実施の形態で正極集電体100としてアルミニウムを主成分とする金属材を用いる。

【0057】

なお、正極集電体にはステンレス、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、導電性の高く、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できる。また、シリコン、チタン、ネオジム、スカンジウム、モリブデンなどの耐熱性を向上させる元素が添加されたアルミニウム合金を用いることができる。また、シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成してもよい。シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、コバルト、ニッケル等がある。正極集電体は、箔状、板状（シート状）、網状、パンチングメタル状、エキスパンドメタル状等の形状を適宜用いることができる。

40

【0058】

以上の工程でリチウムイオン二次電池の正極を作製することができる。

【0059】

次に負極について図1（A）を用いて説明する。負極は、負極活物質層103と、負極集電体102とを少なくとも含む。負極を形成する工程を以下に説明する。

50

【0060】

負極活物質として、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がある。黒鉛としては、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、コークス系人造黒鉛、ピッチ系人造黒鉛等の人造黒鉛や、球状化天然黒鉛等の天然黒鉛がある。また、黒鉛の形状としては鱗片状のものや球状のものなどがある。

【0061】

負極活物質として、炭素系材料以外に、リチウムとの合金化・脱合金化反応により充放電反応を行うことが可能な材料も用いることができる。例えば、Ga、Si、Al、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Ag、Zn、Cd、In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と高く好ましい。このような元素を用いた合金系材料（化合物系材料）としては、例えば、SiO、Mg₂Si、Mg₂Ge、SnO、SnO₂、Mg₂Sn、SnS₂、V₂Sn₃、FeSn₂、CoSn₂、Ni₃Sn₂、Cu₆Sn₅、Ag₃Sn、Ag₃Sb、Ni₂MnSb、CeSb₃、LaSn₃、La₃Co₂Sn₇、CoSb₃、InSb、SbSn等がある。

10

【0062】

また、負極活物質として、二酸化チタン（TiO₂）、リチウムチタン酸化物（Li₄Ti₅O₁₂）、リチウム-黒鉛層間化合物（Li_xC₆）、五酸化ニオブ（Nb₂O₅）²⁰、酸化タンゲステン（WO₂）、酸化モリブデン（MoO₂）等の酸化物を用いることができる。

20

【0063】

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、Li₃N型構造をもつLi_{3-x}M_xN（MはCo、NiまたはCu）を用いることができる。例えば、Li_{2.6}Co_{0.4}N₃は大きな充放電容量（900mAh/g、1890mAh/cm³）を示し好ましい。

30

【0064】

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V₂O₅、Cr₃O₈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。

40

【0065】

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ができる。例えば、酸化コバルト（CoO）、酸化ニッケル（NiO）、酸化鉄（FeO）等の、リチウムと合金化反応を行わ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、Fe₂O₃、CuO、Cu₂O、RuO₂、Cr₂O₃等の酸化物、CoS_{0.89}、Ni₃S、Cu₃S等の硫化物、Zn₃N₂、Cu₃N、Ge₃N₄等の窒化物、Ni₃P₂、FeP₂、CoP₃等のリン化物、FeF₃、BiF₃等のフッ化物でも起こる。

40

【0066】

負極活物質は、一例としては、粒径が50nm以上100μm以下のものを用いるとよい。

【0067】

負極の充放電効率は、充電容量に対する放電容量の比であり、負極活物質材料に依存する。また、複数の負極活物質材料を用いる場合は、負極の充放電効率は、各材料の充放電効率や容量に加え、各材料の配合割合により決定される。例えば、s種類（sは2以上の自然数）の負極活物質材料を混合する場合、t番目（tは1からsまでの自然数）の負極活物質材料の単位質量あたりの容量をQ_t、配合割合をR_t、充放電効率をE_tとすると、負極の充放電効率E_nは、式（2）で表される。

50

【0068】

【数2】

$$\frac{Q_1 R_1 E_1 + Q_2 R_2 E_2 + \cdots + Q_s R_s E_s}{Q_1 R_1 + Q_2 R_2 + \cdots + Q_s R_s} = E_n$$

(2)

【0069】

負極活物質に単一の材料を用いる場合も、複数の材料を用いる場合も、前述した充放電効率の低い正極活物質材料を二次電池に用いるために、負極の充放電効率を正極の充放電効率に近づけるとよい。正極の場合と同様、負極活物質材料に充放電効率の低い活物質材料を用いると、負極の不可逆容量に対応するために正極活物質材料が多く必要となるが、当該正極活物質材料の増加分は正極の不可逆容量として失われてもよい。すなわち、活物質材料の充放電効率が低いことにより生じる問題を相殺することができる。正極活物質材料及び負極活物質材料は、ともに容量の大きな材料は充放電効率が低い場合が多く、当該相殺の効果を利用することで、容量の大きな材料を使用しても不可逆容量により無駄となる材料の問題を減じることができる。

10

【0070】

さらに、活物質材料を複数用いることにより、正極及び負極の充放電効率をより近づけることができる。すると、容量が大きいが充放電効率が比較的低い材料を他の活物質材料に配合させることにより使用可能となるため、活物質材料の選択の幅が広くなる。また、リチウムイオン二次電池が有する活物質材料の無駄をより減じて利用することができ、リチウムイオン二次電池の容量を高めることができる。

20

【0071】

例えば、2種の負極活物質材料を用いるとき、電極活物質を無駄なく利用し質量の増加を防ぎ、単位質量及び体積あたりの容量の大きなリチウムイオン二次電池を作製するには、負極全体の充放電効率 E_n を正極の充放電効率を E_p に対応させればよく、そのために2種の負極活物質材料の配合割合を検討すればよい。ここで、第1の負極活物質の単位質量あたりの容量を Q_1 、配合割合を R_1 、充放電効率を E_1 とし、第2の負極活物質の単位質量あたりの容量を Q_2 、配合割合を R_2 、充放電効率を E_2 とすると、負極全体の充放電効率 E_n は式(3)で表される。

30

【0072】

【数3】

$$\frac{Q_1 R_1 E_1 + Q_2 R_2 E_2}{Q_1 R_1 + Q_2 R_2} = E_n$$

(3)

【0073】

40

ここで、2種の負極活物質の配合割合の和は1である。すなわち $R_1 + R_2 = 1$ である。また、正極の充放電効率と負極の充放電効率を一致させる ($E_p = E_n$) には、式(3)から第1の負極活物質の配合割合を式(4)に示す値とすればいいことがわかる。

【0074】

【数4】

$$R_1 = \frac{Q_2 (E_p - E_2)}{Q_1 (E_1 - E_p) + Q_2 (E_p - E_2)}$$

(4)

50

【0075】

ここで、R、Q、Eの各値は正の値をとるため、例えば $E_1 - E_p$ の値及び $E_p - E_2$ の値の双方を正又は双方を負とすれば式(4)が成立し得ることがわかる。すなわち、 E_1 と E_2 の一方を E_p より大きな値とし、もう一方を E_p より小さな値とすればよいことがわかる。ただし、本条件を満たしても式(4)を必ずしも満たすわけではないが、本条件を満たせば上述の相殺効果を少なくとも得られる。

【0076】

さらに、第1の負極活物質材料の充放電効率よりも正極活物質材料の充放電効率が大きく、第2の負極活物質材料の充放電効率よりも正極活物質材料の充放電効率が小さい場合、 $Q_1 (E_1 - E_p)$ と $Q_2 (E_p - E_2)$ が同じ値であれば、式(4)から R_1 は50%となる。また、 $Q_1 (E_1 - E_p)$ が $Q_2 (E_p - E_2)$ より大きければ R_1 は50%よりも小さくなり、 R_2 は R_1 よりも大きくなる。 $Q_1 (E_1 - E_p)$ が $Q_2 (E_p - E_2)$ より小さければ R_1 は50%よりも大きくなり、 R_2 は R_1 よりも小さくなる。

10

【0077】

すなわち、第1の活物質材料の充放電効率と正極の活物質材料の充放電効率との差($E_1 - E_p$)と第1の活物質材料の容量(Q_1)の積が、正極の活物質材料の充放電効率と第2の活物質材料の充放電効率との差($E_p - E_2$)と第2の活物質材料の容量(Q_2)の積よりも大きければ、第1の活物質材料の配合割合は第2の活物質材料の配合割合よりも小さくなる。第1の活物質材料の充放電効率と正極の活物質材料の充放電効率との差($E_1 - E_p$)と第1の活物質材料の容量(Q_1)の積が、正極の活物質材料の充放電効率と第2の活物質材料の充放電効率との差($E_p - E_2$)と第2の活物質材料の容量(Q_2)の積よりも小さければ、第1の活物質材料の配合割合は第2の活物質材料の配合割合よりも大きくなる。ただし、本条件を満たしても式(4)を必ずしも満たすわけではないが、本条件を満たせば上述の相殺効果を少なくとも得られる。

20

【0078】

なお、これらの条件は正極と負極の関係を入れ替えても成立するものである。すなわち正極の活物質材料を複数用いる場合でも同様の条件が成立する。

30

【0079】

電極の導電助剤として、アセチレンブラック(AB)、グラファイト(黒鉛)粒子、カーボンナノチューブ、グラフェン、フラーレンなどを用いることができる。

【0080】

導電助剤により、電極中に電子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、負極活物質どうしの電気伝導の経路を維持することができる。負極活物質層中に導電助剤を添加することにより、高い電子伝導性を有する負極活物質層103を実現することができる。

40

【0081】

また、バインダーとして、代表的なポリフッ化ビニリデン(PVDF)の他、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルクロライド、エチレンプロピレンジエンポリマー、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース等を用いることができる。

【0082】

負極活物質層103の総量に対するバインダーの含有量は、1wt%以上10wt%以下が好ましく、2wt%以上8wt%以下がより好ましく、3wt%以上5wt%以下がさらに好ましい。また、負極活物質層103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。

【0083】

次いで、負極集電体102上に負極活物質層103を形成する。塗布法を用いて負極活物質層103を形成する場合は、負極活物質とバインダーと導電助剤と分散媒を混合して電極ペースト(スラリー)を作製し、負極集電体102に塗布して乾燥させる。また、乾燥

50

後に必要があればプレス処理を行ってもよい。

【0084】

本実施の形態で負極集電体102として銅の金属箔を用い、スラリーとしては、メソカーボンマイクロビーズとバインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVDF)とを混合させたものを用いる。

【0085】

なお、負極集電体102には、ステンレス、金、白金、鉄、銅、チタン、タンタル等の金属、及びこれらの合金など、導電性の高く、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できる。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。負極集電体102は、箔状、板状(シート状)、網状、円柱状、コイル状、パンチングメタル状、エキスピンドメタル状等の形状を適宜用いることができる。負極集電体102は、厚みが5μm以上30μm以下のものを用いるとよい。また、電極集電体の表面の一部に、グラファイトなどを用いてアンダーコート層を設けてもよい。

10

【0086】

以上の工程でリチウムイオン二次電池の負極を作製することができる。

20

【0087】

セパレータ104について説明する。セパレータ104の材料としては、紙、不織布、ガラス纖維、あるいは、ナイロン(ポリアミド)、ビニロン(ポリビニルアルコール系纖維)、ポリエステル、アクリル、ポリオレフィン、ポリウレタンといった合成纖維等を用いればよい。ただし、後述の電解液に溶解しない材料を選ぶ必要がある。

30

【0088】

より具体的には、セパレータ104の材料として、例えば、フッ素系ポリマー、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソブレン、ポリウレタン系高分子及びこれらの誘導体、セルロース、紙、不織布、ガラス纖維から選ばれる一種を単独で、又は二種以上を組み合せて用いることができる。

30

【0089】

セパレータ104は、両極の接触を防ぐ絶縁性能、電解液を保持する性能、イオンの伝導性がなければならない。セパレータとしての機能を有する膜を製造する方法として、膜の延伸による方法がある。例えば、溶融したポリマー材料を展開して放熱させ、得られた膜を膜と平行の二軸方向に延伸して孔を形成する、延伸開孔法がある。

40

【0090】

次に、セパレータ104を二次電池に組み込む方法としては、セパレータを正極及び負極の間に挟みこむ方法が可能である。また、正極又は負極の一方にセパレータ104を載置し、正極又は負極のもう一方を併せる方法も可能である。正極、負極、及びセパレータを外装体に収納し、電解液を含ませることにより、二次電池を形成することができる。

【0091】

また、セパレータ104を正極または負極の一方の両面を覆うことができる大きさのシート状若しくはエンベロープ状に形成し、セパレータ104に包まれた電極とすると、二次電池の製造上、電極を機械的な損傷から保護することができ、電極の取り扱いが容易となる。セパレータに包まれた電極ともう一方の電極とを、併せて外装体に収納し、電解液を含ませることにより、二次電池を形成することができる。

50

【0092】

さらに、セパレータ 104 は複数層としてもよい。セパレータ 104 は、上述の方法で形成できるが、構成材料と膜の機械的強度のために、膜の孔の大きさや膜の厚さの範囲には制限がある。第 1 のセパレータ及び第 2 のセパレータをそれぞれ延伸法により作製して、これを併せて二次電池に用いることができる。第 1 のセパレータ及び第 2 のセパレータを構成する材料には、上記の材料または上記以外の材料から 1 種類以上を選択して用いることができ、膜の形成の条件及び延伸の条件等により、膜中の孔の大きさ、孔の占める体積の割合（空隙率ともいう）、膜の厚さ等の特性をそれぞれ決定することができる。特性の異なる第 1 のセパレータ及び第 2 のセパレータを併せて用いることにより、一方の膜を単独で用いる場合と比べ、二次電池のセパレータの性能を多彩に選択することができるようになる。

10

【0093】

さらに、二次電池が可撓性を有していてもよい。可撓性を有する二次電池に変形応力がかかる場合にも、第 1 のセパレータと第 2 のセパレータとの界面において、両セパレータが摺動することにより応力を緩和することができるため、2 つのセパレータを用いた構造は、可撓性を有する二次電池のセパレータの構造としても適している。

【0094】

リチウムイオン二次電池において用いることができる電解液 105 は、電解質（溶質）を含む非水溶液（溶媒）とすることが好ましい。

【0095】

電解液 105 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、-ブチロラクトン、-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、酪酸メチル、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン（DME）、ジメチルスルホキシド、ジエチルエーテル、メチルジグライム、アセトニトリル、ベンゾニトリル、テトラヒドロフラン、スルホラン、スルトン等の 1 種、又はこれらのうちの 2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で用いることができる。

20

【0096】

また、電解液 105 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、リチウムイオン二次電池の薄型化及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、ポリプロピレンオキサイド、フッ素系ポリマー等がある。

30

【0097】

また、電解液の溶媒として、難燃性及び難蒸発性であるイオン液体（常温溶融塩ともいう）を一つまたは複数用いることで、リチウムイオン二次電池の内部短絡や、過充電等によって内部温度が上昇しても、リチウムイオン二次電池の破裂や発火などを防ぐことができる。これにより、リチウムイオン二次電池の安全性を高めることができる。

40

【0098】

また、上記の溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiAlCl₄、LiSCN、LiBr、LiI、Li₂SO₄、Li₂B₁₀Cl₁₀、Li₂B₁₂Cl₁₂、LiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃、LiC(CF₃SO₂)₃、LiC(C₂F₅SO₂)₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₄F₉SO₂)(CF₃SO₂)、LiN(C₂F₅SO₂)₂ 等のリチウム塩を一種、又はこれらのうちの二種以上を任意の組み合わせ及び比率で用いることができる。

【0099】

なお、上記の電解質では、キャリアイオンがリチウムイオンである場合について説明したが、リチウムイオン以外のキャリアイオンも用いることができる。リチウムイオン以外の

50

キャリアイオンとしては、アルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンの場合、電解質として、上記リチウム塩において、リチウムの代わりに、アルカリ金属（例えば、ナトリウムやカリウム等）、アルカリ土類金属（例えば、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ベリリウム、またはマグネシウム等）を用いてもよい。

【0100】

また、二次電池に用いる電解液は、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質量比を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。また、電解液にビニレンカーボネートなどの添加剤を加えてよい。

10

【0101】

次に、外装体106について説明する。外装体106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、ポリエスチル系樹脂等の絶縁性合成樹脂膜を設けた三層構造のフィルムを用いることができる。このような三層構造とすることで、電解液や気体の透過を遮断するとともに、絶縁性を確保し、併せて耐電解液性を有する。外装体を内側に折り曲げて重ねて、または、2つの外装体それぞれの内面を向い合せて重ねて熱を加えることにより、内面の材料が融け2つの外装体を融着することができ、封止構造を作製することができる。

20

【0102】

外装体が融着等され封止構造が形成されている箇所を封止部とすると、外装体を内側に折り曲げて重ねた場合は、折り目以外の個所に封止部が形成され、外装体の第1の領域と、該第1の領域と重なる第2の領域とが融着等された構造となる。また、2枚の外装体を重ねた場合は熱融着等の方法で外周すべてに封止部が形成される。

【0103】

本実施の形態にて示された各部材の材料から、可撓性を有する材料を選択して用いると、可撓性を有するリチウムイオン二次電池を作製することができる。近年、変形可能なデバイスの研究及び開発が盛んである。そのようなデバイスに用いる二次電池として、可撓性を有する二次電池の需要が生じている。

30

【0104】

2枚のフィルムを外装体として電極・電解液など1805を挟む二次電池を湾曲させた場合には、二次電池の曲率中心1800に近い側のフィルム1801の曲率半径1802は、曲率中心1800から遠い側のフィルム1803の曲率半径1804よりも小さい（図2（A））。二次電池を湾曲させて断面を円弧状とすると曲率中心1800に近いフィルムの表面には圧縮応力がかかり、曲率中心1800から遠いフィルムの表面には引っ張り応力がかかる（図2（B））。

【0105】

可撓性を有するリチウムイオン二次電池を変形させたとき、外装体に大きな応力がかかるが、外装体の表面に凹部または凸部で形成される模様を形成すると、二次電池の変形により圧縮応力や引っ張り応力がかかったとしても、ひずみによる影響を抑えることができる。そのため、二次電池は、曲率中心に近い側の外装体の曲率半径が30mmとなるまで変形することができ、さらには10mmとなるまで変形することができる場合がある。

40

【0106】

面の曲率半径について、図3を用いて説明する。図3（A）において、曲面1700を切断した平面1701において、曲面1700に含まれる曲線1702の一部を円の弧に近似して、その円の半径を曲率半径1703とし、円の中心を曲率中心1704とする。図3（B）に曲面1700の上面図を示す。図3（C）に、平面1701で曲面1700を切断した断面図を示す。曲面を平面で切断するとき、曲面に対する平面の角度や切断する位置に応じて、断面に現れる曲線の曲率半径は異なるものとなるが、本明細書等では、最

50

も小さい曲率半径を面の曲率半径とする。

【0107】

なお、二次電池の断面形状は、単純な円弧状に限定されず、一部が円弧を有する形状にすることもでき、例えば図2(C)に示す形状や、波状(図2(D))、S字形状などとすることもできる。二次電池の曲面が複数の曲率中心を有する形状となる場合は、複数の曲率中心それそれぞれにおける曲率半径の中で、最も曲率半径が小さい曲面において、2枚の外装体の曲率中心に近い方の外装体の曲率半径が、30mmとなるまで変形することができ、さらには10mmとなるまで二次電池が変形することができる場合がある。

【0108】

なお、本実施の形態では、一例として、リチウムイオン二次電池に適用した場合を示したが、本発明の一態様は、これに限定されない。様々な二次電池、例えば、鉛二次電池、リチウムイオンポリマー二次電池、ニッケル・水素二次電池、ニッケル・カドミウム二次電池、ニッケル・鉄二次電池、ニッケル・亜鉛二次電池、酸化銀・亜鉛二次電池、固体電池、空気電池、などに適用することも可能である。または、様々な蓄電装置に適用することが可能であり、例えば、一次電池、コンデンサ、リチウムイオンキャパシタなどに適用することも可能である。

【0109】

本実施の形態は、他の実施の形態および実施例と適宜組み合わせて実施することが可能である。

【0110】

(実施の形態2)

本実施の形態においては、先の実施の形態で説明した二次電池を有する電子機器の一例について図4及び図5を用いて説明を行う。

【0111】

二次電池を適用した電子機器として、例えば、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ等のカメラ、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、音響再生装置などが挙げられる。これらの電子機器の具体例を図4及び図5に示す。

【0112】

図4(A)は、携帯電話機の一例を示している。携帯電話機800は、筐体801に組み込まれた表示部802の他、操作ボタン803、スピーカ805、マイク806などを備えている。なお、携帯電話機800内部に本発明の一態様の二次電池804を用いることにより軽量化される。

【0113】

図4(A)に示す携帯電話機800は、表示部802を指などで触れることで、情報を入力することができる。また、電話を掛ける、或いはメールを作成するなどの操作は、表示部802を指などで触れることにより行うことができる。

【0114】

表示部802の画面は主として3つのモードがある。第1は、画像の表示を主とする表示モードであり、第2は、文字等の情報の入力を主とする入力モードである。第3は表示モードと入力モードの二つのモードが混合した表示+入力モードである。

【0115】

例えば、電話を掛ける、或いはメールを作成する場合は、表示部802を文字の入力を主とする文字入力モードとし、画面に表示させた文字の入力操作を行えばよい。

【0116】

また、携帯電話機800内部に、ジャイロセンサ、加速度センサ等の傾きを検出するセンサを有する検出装置を設けることで、携帯電話機800の向き(縦か横か)を判断して、表示部802の画面表示を自動的に切り替えるようにすることができる。

【0117】

また、画面モードの切り替えは、表示部802を触れること、又は筐体801の操作ボタ

10

20

30

40

50

ン 8 0 3 の操作により行われる。また、表示部 8 0 2 に表示される画像の種類によって切り替えるようにすることもできる。例えば、表示部に表示する画像信号が動画のデータであれば表示モード、テキストデータであれば入力モードに切り替える。

【 0 1 1 8 】

また、入力モードにおいて、表示部 8 0 2 の光センサで検出される信号を検知し、表示部 8 0 2 のタッチ操作による入力が一定期間ない場合には、画面のモードを入力モードから表示モードに切り替えるように制御してもよい。

【 0 1 1 9 】

表示部 8 0 2 は、イメージセンサとして機能させることもできる。例えば、表示部 8 0 2 に掌や指で触れ、掌紋、指紋等を撮像することで、本人認証を行うことができる。また、表示部に近赤外光を発光するバックライト又は近赤外光を発光するセンシング用光源を用いれば、指静脈、掌静脈などを撮像することもできる。

10

【 0 1 2 0 】

図 4 (B) は、携帯電話機 8 0 0 を湾曲させた状態を示している。携帯電話機 8 0 0 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 8 0 4 も湾曲される。また、その時、曲げられた二次電池 8 0 4 の状態を図 4 (C) に示す。二次電池 8 0 4 は積層型の二次電池である。

20

【 0 1 2 1 】

図 4 (D) は、腕章型の表示装置の一例を示している。腕章型表示装置 7 2 0 0 は、筐体 7 2 0 1 、表示部 7 2 0 2 を備える。図示しないが、腕章型表示装置 7 2 0 0 は可撓性を有する二次電池を有しており、腕章型表示装置 7 2 0 0 の形状変化に応じて、可撓性を有する二次電池も形状を変化する。

20

【 0 1 2 2 】

なお、本実施の形態に示す構成などは、他の実施の形態に示す構成と適宜組み合わせて用いることができる。

【 0 1 2 3 】

(実施の形態 3)

本実施の形態では、実施の形態 1 を用いて得られるリチウムイオン二次電池を組み込んだ電子機器の一例を示す。図 5 (A) は、実施の形態 1 を用いて得られるリチウムイオン二次電池を組み込んだ電子機器の外観写真図であり、図 5 (B) は、該電子機器を側面から撮影した写真図であり、図 5 (C) は該電子機器を背面からの写真図である。図 6 は、該電子機器を側面から見たときの構造模式図である。

30

【 0 1 2 4 】

また、図 5 及び図 6 に示す電子機器は、腕に装着することができる表示装置であり、映像や情報を表示することができる。リチウムイオン二次電池が可撓性を有するため、腕に合う形状を実現することができる。外観もデザイン性に優れており、アクセサリー（装身具）しての利用もできる。

30

【 0 1 2 5 】

図 5 及び図 6 に示す電子機器は、支持構造体 1 0 0 1 、二次電池 1 0 0 2 、制御基板 1 0 0 4 、表示モジュール 1 0 1 1 、保護部材 1 0 1 3 、カバー 1 0 1 2 を有する。具体的には、支持構造体 1 0 0 1 に二次電池 1 0 0 2 を有し、二次電池 1 0 0 2 上に制御基板 1 0 0 4 を有し、制御基板 1 0 0 4 上に保護部材 1 0 1 3 を有し、保護部材 1 0 1 3 上に表示モジュール 1 0 1 1 、およびカバー 1 0 1 2 を有している。また、電子機器はワイヤレス充電のためのアンテナ 1 0 0 5 を有し、Qi 規格によるワイヤレス充電を行うことができる。また、電子機器は表示に用いるデータを外部の機器と無線通信するための通信装置 1 0 0 7 を有している。

40

【 0 1 2 6 】

実施の形態 1 を用いて得られる一態様の二次電池 1 0 0 2 は、外装体が薄く柔軟性を有するフィルムであり、曲面を有する支持構造体 1 0 0 1 に貼り付け、支持構造体 1 0 0 1 の曲率半径の大きい領域の曲面部分に追随して変形させることができる。

50

【0127】

図5(B)及び(C)に示すように、電子機器は、支持構造体1001に、透光性を有するプラスチック基板が用いられると、電子機器の背面側から二次電池1002が視認でき、二次電池1002のエンボス加工されたフィルム表面を観察できる。

【0128】

また、支持構造体1001は可撓性を有している。よって、支持構造体1001は、容易に湾曲させることができる。なお、支持構造体1001としてプラスチック以外の材料を用いることもできる。支持構造体1001の形状は、帯状の構造物を湾曲させた腕輪型とする。また、支持構造体1001は少なくとも一部が柔軟性を有しており、支持構造体1001を変形させながら手首にはめ込むことができる。

10

【0129】

保護部材1013は外部からの予期せぬ衝撃から電子機器の内部の構造物、特に制御基板1004を保護する。電子機器の一部として変形するため、支持構造体1001と同様の材料を用いることができる。但し、保護部材1013の材料に、支持構造体1001とは異なる材料を用いてもよい。

【0130】

カバー1012は、一方の面に接着剤が塗布された遮光性を有するフィルムで、電子機器全体を包み、各構造物を一体とする機能を有し、表示部1015において開口を有する。カバー1012は遮光性を有するため内部構造を隠すことができ、電子機器のデザイン性を向上することができる。ただし、電子機器は、外部から内部構造を視認できることを意図したデザインとすることも可能であり、そのデザインを採用する場合カバー1012は遮光性を有していなくてもよい。また、保護部材1013が遮光性を有する場合にも、カバー1012は遮光性を有していなくてもよい。

20

【0131】

制御基板1004は、曲がるためのスリットを有し、Blueooth(登録商標。IEEE802.15.1に同じ。)規格の通信装置1007、マイコン、記憶装置、FPGA、DAコンバータ、充電制御IC、レベルシフタなどを設けた構成を有する。また、制御基板1004は、入出力コネクタ1014を介して表示部1015を有する表示モジュール1011と接続する。また、制御基板1004は、配線1008を通じてアンテナ1005と接続されており、配線1003と接続部1010を通じて二次電池1002と接続されている。電源制御回路1006が二次電池1002の充放電を制御する。

30

【0132】

表示モジュール1011は少なくともFPC1009まで取り付けられた表示パネルのことを指している。図6に示す電子機器は、表示部1015とFPC1009と駆動回路を有し、さらに二次電池1002から給電するためのコンバータを設けることが好ましい。

【0133】

表示モジュール1011は、表示部1015が可撓性を有し、柔軟性を有するフィルム上に表示素子を有する。また、二次電池1002と表示部が一部重なる位置に配置することが好ましく、一部または全部が重なる位置に配置することで、二次電池1002から表示部1015までの電力経路を短縮、即ち配線距離を短縮し、消費電力を低減する。また、保護部材1013とカバー1012の間に表示モジュールを設けることにより、しわや捩れ等の予期せぬ変形から表示モジュール1011を保護することができ、電子機器の製品としての寿命を向上させることができる。

40

【0134】

柔軟性を有するフィルム上に表示素子を作製する方法としては、柔軟性を有するフィルム上に表示素子を直接作製する方法や、ガラス基板などの剛性を有する基板上に表示素子を含む層を形成した後、基板をエッティングや研磨などにより除去した後、その表示素子を含む層と柔軟性を有するフィルムを接着する方法や、ガラス基板などの剛性を有する基板上に剥離層を設け、その上に表示素子を含む層を形成した後、剥離層を利用して剛性を有する基板と表示素子を含む層を分離し、その表示素子を含む層と柔軟性を有するフィルムを

50

接着する方法などがある。

【0135】

また、表示部1015にタッチパネルを搭載し、そのタッチパネルで電子機器への情報入力や操作などが可能となるようにしてもよい。

【0136】

なお、本実施の形態に示す構成などは、他の実施の形態に示す構成と適宜組み合わせて用いることができる。

【0137】

なお、ある一つの実施の形態の中で述べる内容（一部の内容でもよい）は、その実施の形態で述べる別の内容（一部の内容でもよい）、及び／又は、一つ若しくは複数の別の実施の形態で述べる内容（一部の内容でもよい）に対して、適用、組み合わせ、又は置き換えなどを行うことが出来る。

10

【0138】

なお、実施の形態の中で述べる内容とは、各々の実施の形態において、様々な図を用いて述べる内容、又は明細書に記載される文章を用いて述べる内容のことである。

【0139】

なお、ある一つの実施の形態において述べる図（一部でもよい）は、その図の別の部分、その実施の形態において述べる別の図（一部でもよい）、及び／又は、一つ若しくは複数の別の実施の形態において述べる図（一部でもよい）に対して、組み合わせることにより、さらに多くの図を構成させることが出来る。

20

【0140】

なお、明細書の中の図面や文章において規定されていない内容について、その内容を除くことを規定した発明の一態様を構成することが出来る。または、ある値について、上限値と下限値などで示される数値範囲が記載されている場合、その範囲を任意に狭めることで、または、その範囲の中の一点を除くことで、その範囲を一部除いた発明の一態様を規定することができる。これらにより、例えば、従来技術が本発明の一態様の技術的範囲に入らないことを規定することができる。

【0141】

具体例としては、ある回路において、第1乃至第5のトランジスタを用いている回路図が記載されているとする。その場合、その回路が、第6のトランジスタを有していないことを発明として規定することが可能である。または、その回路が、容量素子を有していないことを規定することが可能である。さらに、その回路が、ある特定の接続構造をとっているような第6のトランジスタを有していない、と規定して発明を構成することができる。または、その回路が、ある特定の接続構造をとっている容量素子を有していない、と規定して発明を構成することができる。例えば、ゲートが第3のトランジスタのゲートと接続されている第6のトランジスタを有していない、と発明を規定することが可能である。または、例えば、第1の電極が第3のトランジスタのゲートと接続されている容量素子を有していない、と発明を規定することができる。

30

【0142】

別の具体例としては、ある値について、例えば、「ある電圧が、3V以上10V以下であることが好適である」と記載されているとする。その場合、例えば、ある電圧が、-2V以上1V以下である場合を除く、と発明の一態様を規定することが可能である。または、例えば、ある電圧が、13V以上である場合を除く、と発明の一態様を規定することが可能である。なお、例えば、その電圧が、5V以上8V以下であると発明を規定すること也可能である。なお、例えば、その電圧が、概略9Vであると発明を規定すること也可能である。なお、例えば、その電圧が、3V以上10V以下であるが、9Vである場合を除くと発明を規定すること也可能である。なお、ある値について、「このような範囲であることが好ましい」、「これらを満たすことが好適である」となどと記載されていたとしても、ある値は、それらの記載に限定されない。つまり、「好ましい」、「好適である」などと記載されていたとしても、必ずしも、それらの記載には、限定されない。

40

50

【 0 1 4 3 】

別の具体例としては、ある値について、例えば、「ある電圧が、10Vであることが好適である」と記載されているとする。その場合、例えば、ある電圧が、-2V以上1V以下である場合を除く、と発明の一態様を規定することが可能である。または、例えば、ある電圧が、13V以上である場合を除く、と発明の一態様を規定することが可能である。

【 0 1 4 4 】

別の具体例としては、ある物質の性質について、例えば、「ある膜は、絶縁膜である」と記載されているとする。その場合、例えば、その絶縁膜が、有機絶縁膜である場合を除く、と発明の一態様を規定することが可能である。または、例えば、その絶縁膜が、無機絶縁膜である場合を除く、と発明の一態様を規定することが可能である。または、例えば、その膜が、導電膜である場合を除く、と発明の一態様を規定することが可能である。または、例えば、その膜が、半導体膜である場合を除く、と発明の一態様を規定することが可能である。

10

【 0 1 4 5 】

別の具体例としては、ある積層構造について、例えば、「A膜とB膜との間に、ある膜が設けられている」と記載されているとする。その場合、例えば、その膜が、4層以上の積層膜である場合を除く、と発明を規定することが可能である。または、例えば、A膜とその膜との間に、導電膜が設けられている場合を除く、と発明を規定することが可能である。

20

【 0 1 4 6 】

なお、本明細書等において記載されている発明の一態様は、さまざまな人が実施することが出来る。しかしながら、その実施は、複数の人にまたがって実施される場合がある。例えば、送受信システムの場合において、A社が送信機を製造および販売し、B社が受信機を製造および販売する場合がある。別の例としては、トランジスタおよび発光素子を有する発光装置の場合において、トランジスタが形成された半導体装置は、A社が製造および販売する。そして、B社がその半導体装置を購入して、その半導体装置に発光素子を成膜して、発光装置として完成させる、という場合がある。

20

【 0 1 4 7 】

このような場合、A社またはB社のいずれに対しても、特許侵害を主張できるような発明の一態様を、構成することが出来る。つまり、A社のみが実施するような発明の一態様を構成することが可能であり、別の発明の一態様として、B社のみが実施するような発明の一態様を構成することが可能である。また、A社またはB社に対して、特許侵害を主張できるような発明の一態様は、明確であり、本明細書等に記載されていると判断する事が出来る。例えば、送受信システムの場合において、送信機のみの場合の記載や、受信機のみの場合の記載が本明細書等になかったとしても、送信機のみで発明の一態様を構成することができ、受信機のみで別の発明の一態様を構成することができ、それらの発明の一態様は、明確であり、本明細書等に記載されていると判断する事が出来る。別の例としては、トランジスタおよび発光素子を有する発光装置の場合において、トランジスタが形成された半導体装置のみの場合の記載や、発光素子を有する発光装置のみの場合の記載が本明細書等になかったとしても、トランジスタが形成された半導体装置のみで発明の一態様を構成することができ、発光素子を有する発光装置のみで発明の一態様を構成することができ、それらの発明の一態様は、明確であり、本明細書等に記載されていると判断する事が出来る。

30

【 0 1 4 8 】

なお、本明細書等においては、能動素子（トランジスタ、ダイオードなど）、受動素子（容量素子、抵抗素子など）などが有するすべての端子について、その接続先を特定しなくても、当業者であれば、発明の一態様を構成することは可能な場合がある。つまり、接続先を特定しなくても、発明の一態様が明確であると言える。そして、接続先が特定された内容が、本明細書等に記載されている場合、接続先を特定しない発明の一態様が、本明細書等に記載されていると判断することが可能な場合がある。特に、端子の接続先が複数の

40

50

ケース考えられる場合には、その端子の接続先を特定の箇所に限定する必要はない。したがって、能動素子（トランジスタ、ダイオードなど）、受動素子（容量素子、抵抗素子など）などが有する一部の端子についてのみ、その接続先を特定することによって、発明の一態様を構成することが可能な場合がある。

【0149】

なお、本明細書等においては、ある回路について、少なくとも接続先を特定すれば、当業者であれば、発明を特定することが可能な場合がある。または、ある回路について、少なくとも機能を特定すれば、当業者であれば、発明を特定することが可能な場合がある。つまり、機能を特定すれば、発明の一態様が明確であると言える。そして、機能が特定された発明の一態様が、本明細書等に記載されていると判断することが可能な場合がある。したがって、ある回路について、機能を特定しなくても、接続先を特定すれば、発明の一態様として開示されているものであり、発明の一態様を構成することが可能である。または、ある回路について、接続先を特定しなくても、機能を特定すれば、発明の一態様として開示されているものであり、発明の一態様を構成することが可能である。

10

【0150】

なお、本明細書等においては、ある一つの実施の形態において述べる図または文章において、その一部分を取り出して、発明の一態様を構成することは可能である。したがって、ある部分を述べる図または文章が記載されている場合、その一部分の図または文章を取り出した内容も、発明の一態様として開示されているものであり、発明の一態様を構成することが可能であるものとする。そして、その発明の一態様は明確であると言える。そのため、例えば、能動素子（トランジスタ、ダイオードなど）、配線、受動素子（容量素子、抵抗素子など）、導電層、絶縁層、半導体層、有機材料、無機材料、部品、装置、動作方法、製造方法などが単数もしくは複数記載された図面または文章において、その一部分を取り出して、発明の一態様を構成することが可能であるものとする。例えば、N個（Nは整数）の回路素子（トランジスタ、容量素子等）を有して構成される回路図から、M個（Mは整数で、M < N）の回路素子（トランジスタ、容量素子等）を抜き出して、発明の一態様を構成することは可能である。別の例としては、N個（Nは整数）の層を有して構成される断面図から、M個（Mは整数で、M < N）の層を抜き出して、発明の一態様を構成することは可能である。さらに別の例としては、N個（Nは整数）の要素を有して構成されるフローチャートから、M個（Mは整数で、M < N）の要素を抜き出して、発明の一態様を構成することは可能である。さらに別の例としては、「Aは、B、C、D、E、または、Fを有する」と記載されている文章から、一部の要素を任意に抜き出して、「Aは、BとEとを有する」、「Aは、EとFとを有する」、「Aは、CとEとFとを有する」、または、「Aは、BとCとDとEとを有する」などの発明の一態様を構成することは可能である。

20

【0151】

なお、本明細書等においては、ある一つの実施の形態において述べる図または文章において、少なくとも一つの具体例が記載される場合、その具体例の上位概念を導き出すことは、当業者であれば容易に理解される。したがって、ある一つの実施の形態において述べる図または文章において、少なくとも一つの具体例が記載される場合、その具体例の上位概念も、発明の一態様として開示されているものであり、発明の一態様を構成することが可能である。そして、その発明の一態様は、明確であると言える。

30

【0152】

なお、本明細書等においては、少なくとも図に記載した内容（図の中の一部でもよい）は、発明の一態様として開示されているものであり、発明の一態様を構成することが可能である。したがって、ある内容について、図に記載されていれば、文章を用いて述べていなくても、その内容は、発明の一態様として開示されているものであり、発明の一態様を構成することが可能である。同様に、図の一部を取り出した図についても、発明の一態様として開示されているものであり、発明の一態様を構成することが可能である。そして、その発明の一態様は明確であると言える。

40

50

【実施例 1】

【0153】

本実施例では、負極活物質として炭素系材料（黒鉛）と酸素と珪素を有する化合物系材料とを混合して用いた負極の作製工程について説明する。

【0154】

[負極の作製]

炭素系材料（黒鉛）と、酸素と珪素を有する化合物系材料とを活物質に用いて電極を作製した。電極は4種類作製し、炭素系材料（黒鉛）と酸素と珪素を有する化合物系材料の配合比はそれぞれ100:0（比較用）、95:5、93:7、90:10であり、それぞれ電極A、電極B、電極C、電極Dとした。

10

【0155】

電極の条件として、炭素系材料（黒鉛）と酸素と珪素を有する化合物系材料を前述の配合比で配合した活物質： $V G C F : C M C : S B R = 96 : 1 : 1 : 2$ の塗布電極を作製した。導電助剤として、気相成長炭素繊維であるV G C F（登録商標）-H（昭和电工（株）製、繊維径150nm、比表面積 $13\text{ m}^2/\text{g}$ ）を用いた。

【0156】

次に、電極の作製方法について説明する。電極作製に用いたC M C - N aの重合度は600から800、1%水溶液として用いた場合の水溶液粘度は300mPa·sから500mPa·sの範囲の値であった。次に、ペーストの作製を行った。混練は、遊星方式の混練機を用いて行った。混練の際に用いた容器の容量は、5mL以上250mL以下のものを用いた。

20

【0157】

まずC M C - N aを純水に均一に溶解させ水溶液を調整した。次に、炭素系材料（黒鉛）と酸素と珪素を有する化合物系材料とを秤量し、V G C Fを秤量し、C M C - N aの水溶液を添加した。

【0158】

次に、これらの混合物を混練機で5分間、5回の固練りを行った。ここで固練りとは、高粘度による混練のことである。

【0159】

次に、これらの混合物にS B Rの50wt%水分散液を添加し、混練機で5分混練した。

30

【0160】

次に減圧脱泡を行った。これらの混合物の入った混練機を減圧し、20分間の脱泡を行った。圧力は、大気圧との差圧が0.096MPa以下となるようにした。以上の工程により、ペーストを作製した。

【0161】

次に、連続塗工機を用いて、集電体にペーストの塗布を行った。集電体には膜厚 $18\text{ }\mu\text{m}$ の圧延銅箔を用いた。ここで担持量が約 8 mg/cm^2 とする。塗工速度は 1 m/min とした。

【0162】

次に、塗布した電極を、乾燥炉を用いて乾燥した。乾燥条件は、大気雰囲気下で、50で90秒間の乾燥後、さらに75で90秒間の乾燥を行った。

40

【0163】

乾燥炉で乾燥を行った後、さらに100、10時間で減圧環境下にて乾燥を行った。

【0164】

以上の工程により、電極A、電極B、電極Cおよび電極Dを作製した。

【実施例 2】

【0165】

本実施例では、実施例1で作製した電極を用いてハーフセルを作製し、充放電特性の測定を行った。

【0166】

50

[ハーフセル特性]

実施例 1 で作製した電極に、それぞれ対極としてリチウム金属を組み合わせてハーフセルを作製した。特性の評価には C R 2 0 3 2 タイプ（直径 2 0 m m 高さ 3 . 2 m m ）のコイン型の二次電池を用いた。セパレータにはポリプロピレンと W h a t m a n 社製のガラス纖維濾紙である G F / C を積層して用いた。また電解液には、エチレンカーボネート（ E C ）とジエチルカーボネート（ D E C ）とを体積比で 3 : 7 の割合で混合した混合溶液中へ六フッ化リン酸リチウム（ L i P F 6 ）を 1 モル / リットルの濃度で溶解したものを用いた。正極缶及び負極缶として、ステンレス鋼（ S U S ）で形成されているものを用いた。

【 0 1 6 7 】

次に、作製したハーフセルの充放電を行った。用いた電極の担持量は 8 m g / c m 2 であった。測定温度は 2 5 とした。1 サイクル目および 2 サイクル目の充放電の条件を以下に説明する。放電（ L i 挿入）は、0 . 1 C のレートで 0 . 0 1 V を下限として定電流放電を行った後、0 . 0 1 V の電圧で 0 . 0 1 C に相当する電流値を下限として定電圧放電を行った。また充電（ L i 脱離）は、0 . 1 C のレートで 1 V を上限として定電流充電を行った。初回の充放電効率は初回の充電容量を放電容量で割って得た（充電容量 ÷ 放電容量 × 1 0 0 [%] ）。これを 2 0 サイクル行った。

【 0 1 6 8 】

1 サイクル目の放電容量に対する充電容量を初回充放電効率（充電容量 ÷ 放電容量 × 1 0 0 [%] ）として、表 1 に示す。また、参考として炭素系材料の配合割合を 0 とした電極（電極 E ）の値を表 1 に併せて示す。

【 0 1 6 9 】

【 表 1 】

	電極 A (参考)	電極 B	電極 C	電極 D	電極 E (参考)
配合比 (炭素系材料:化合物系材料)	100:0	95:5	93:7	90:10	0:100
充電容量 (mA/g)	381.6	479.1	526.5	581.5	3026
放電容量 (mA/g)	361.2	412.3	438.5	466.8	2088
充放電効率	94.65%	86.06%	83.29%	80.28%	69.00%

【 実施例 3 】

【 0 1 7 0 】

本実施例では、実施の形態 1 に示した作製方法を用いて、正極活物質材料に用いられるリチウムマンガン複合酸化物を合成した。

【 0 1 7 1 】

[リチウムマンガン複合酸化物の合成]

まず、リチウムマンガン複合酸化物を用いた正極活物質を作製する。出発材料として L i 2 C O 3 と M n C O 3 と N i O を用い、モル比率が L i 2 C O 3 : M n C O 3 : N i O = 0 . 8 4 : 0 . 8 0 6 2 : 0 . 3 1 8 となるようにそれぞれを秤量した。また比較試料となる比較試料 B を作製するために出発材料として L i 2 C O 3 と M n C O 3 を用い、モル比率が L i 2 C O 3 : M n C O 3 = 1 : 1 となるように秤量した。

【 0 1 7 2 】

次に、これらの粉末にエタノールを加えた後、ビーズミルで 0 . 5 m m のビーズを用い、周速 1 0 m / s で混合時間を 3 0 分間として混合粉末を調製した。

【 0 1 7 3 】

次いで、エタノールを揮発させるための加熱を行い、混合原料を得た。

【 0 1 7 4 】

10

20

30

40

50

次いで、坩堝に混合原料を入れ、正極活物質を合成した。ここでは 1000 、 10 時間の条件で焼成を行った。焼成ガスに空気を用い、流量は 10 L / min. とした。

【 0175 】

次いで、焼成した粒子の焼結を解くために解碎処理を行った。解碎処理は、エタノールを加えた後、ビーズミルで 0.5 mm のビーズを用い、周速 4 m / s で解碎時間を 10 時間とした。

【 0176 】

次いで、解碎処理後にエタノールを揮発させるための加熱を行い、その後真空乾燥を行った。以上の工程により、正極活物質であるリチウムマンガン複合酸化物を得た。

【 0177 】

上記のように作製されたリチウムマンガン複合酸化物の X 線回折測定 (XRD) を行った。測定結果を図 7 に示す。上記のように作製されたリチウムマンガン複合酸化物の X 線回折の主たるピークは I C S D (無機結晶構造データベース) から引用した層状岩塩型構造の Li_2MnO_3 (空間群 C 12 / m 1 、 C o l l C o d e 1 8 7 4 9 9) のピークとおおむね一致した。

10

【 0178 】

上記のように作製されたリチウムマンガン複合酸化物の粉体比表面積を自動比表面積細孔分布測定装置 (トライスター I I 3 0 2 0 、島津製作所製) を用いて測定した。比表面積は、 10.4 m² / g であった。

20

【 実施例 4 】

【 0179 】

本実施例では、実施例 3 で作製した正極活物質であるリチウムマンガン複合酸化物を用いてハーフセルを作製し、放電特性を評価した。

【 0180 】

[電極の作製]

実施例 1 で作製した正極活物質と、 P V d F (ポリフッ化ビニリデン) と、アセチレンブラックと、を極性溶媒の一つである N M P (N - メチル - 2 - ピロリドン) と混合し、スラリーを得た。

【 0181 】

次に、あらかじめアンダーコートを施した集電体を準備した。該スラリーをアンダーコートを施した集電体上に塗布した後、乾燥させ、同一のシートから電極を打ち抜いて電極を得た。

30

【 0182 】

[セルの作製]

作製した電極を用いてハーフセルを作製した。なお、対極には金属リチウムを用いた。作製した電極の充放電を行った。

【 0183 】

なお電解液は、塩として $LiPF_6$ を用い、非プロトン性有機溶媒であるエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを 1 : 1 の体積比で混合させた混合溶液を用いた。また、セパレータとしてはポリプロピレン (P P) を用いた。

40

【 0184 】

[放電特性評価]

作製したハーフセルの充電容量、および放電容量を測定した。結果を図 8 に示す。充電条件は、電流密度 30 mA / g 、定電流充電、終止電圧 4.8 V であった。また、放電条件は、電流密度 30 mA / g 、定電流放電、終止電圧 2.0 V であった。ここで電流密度は正極活物質重量あたりの値を算出している。充放電測定を行った温度は 25 であった。電極を用いたハーフセルでは、1 サイクル目の充電容量は 294.1 mA / g 、1 サイクル目の放電容量は 236.4 mA / g 、2 サイクル目の充電容量は 273.2 mA / g 、2 サイクル目の放電容量は 266.3 mA / g であった。また、1 サイクル目の充放電効率は 80.38 % であった。

50

【実施例 5】

【0185】

本実施例では、負極に実施例 1 で作製した電極を、正極に実施例 3 で作製した電極を用いた二次電池について説明する。

【0186】

[コインセルの作製]

作製した正極および負極を用いて、コインセルを作製した。リチウムマンガン複合酸化物と組み合わせる負極は、炭素系材料（黒鉛）と、酸素と珪素を有する化合物系材料の配合比が 90 : 10 の電極を用いた。正極の初回の充放電効率は 80.38 % であったため、近い値の初回の充放電効率を示す負極を選択した。特性の評価には C R 2032 タイプ（直径 20 mm 高さ 3.2 mm）のコインセルを用いた。セパレータにはポリプロピレンと Whatman 社製のガラス纖維濾紙である GF/C を積層して用いた。また電解液には、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）とを体積比で 3 : 7 の割合で混合した混合溶液中へ六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を 1 モル / リットルの濃度で溶解したものを用いた。正極缶及び負極缶として、ステンレス鋼（SUS）で形成されているものを用いた。

【0187】

次に、作製したコインセルの充放電を行った。用いた負極の担持量は 8 mg / cm² であり、正極の担持量は 10 mg / cm² であった。測定温度は 25 とした。1 サイクル目の充放電の条件を以下に説明する。充電は、0.03 C のレートで 4.6 V を上限として定電流充電を行った後、4.6 V の電圧で 0.01 C に相当する電流値を下限として定電圧放電を行った。

【0188】

図 9 に、1 サイクル目の充放電曲線を示し、併せて放電容量に対する充電容量を充放電効率（充電容量 ÷ 放電容量 × 100 [%]）として値を示す。図 9 に示す通り、初回充放電効率は 72.6 % を示し、図 10 のリチウムマンガン複合酸化物のハーフセルの充放電効率に近い値となった。これは、リチウムマンガン複合酸化物の初回不可逆容量が、負極活物質の初回不可逆容量に使用されたことを示す結果である。

【0189】

[二次電池の作製]

次に、作製した正極および負極を用いて、単層の薄型二次電池を作製した。リチウムマンガン複合酸化物と組み合わせる負極は炭素系材料（黒鉛）と酸素と珪素を有する化合物系材料の配合比が 90 : 10 の電極を用いた（セル A）。比較例として正極活物質材料に LiCoO₂、組み合わせる負極の活物質材料に黒鉛を用いた（酸素と珪素を有する化合物系材料を含まない）電極を用いた薄型二次電池も作製した（セル B）。外装体として熱溶着樹脂で覆われたアルミのフィルムを用いた。電極面積は、正極が 20.5 cm²、負極が 23.8 cm² であった。また、セパレータには 25 μm 厚のポリプロピレン（PP）を用いた。

【0190】

電解液は、溶媒として EC, DEC およびエチルメチルカーボネート（EMC）を主として用い、VC 等の添加剤を加えたものを用いた。また、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）が約 1.2 モル / リットルの濃度で溶解している。

【0191】

次に、作製した二次電池のエージングを行った。なお、正極にリチウムマンガン複合酸化物を用いた場合（セル A）は 240 mAh / g を基準として、LiCoO₂ を用いた場合（セル B）は 137 mAh / g を基準として、レートの算出を行った。セル A については、25.0.01 C で 10 mAh / g の充電を行った後にガス抜きを行い、再封止後に 25 で引き続き充電を行った。充電は C C C V、即ち定電流 0.05 C で 4.6 V となるまで印加した後、電流値が 0.01 C となるまで定電圧 4.6 V で保持する事で行なった。その後、40 で 24 時間保存を行った後、再びガス抜きを行い、25 で下限 2 V

10

20

30

40

50

として放電を行った。その後、0.2Cのレートで充放電を2回行った。セルBについては、25、0.01Cで10mA h / gの充電を行った後にガス抜きを行い、再封止後に25で引き続き充電を行った。充電はCCCV、即ち定電流0.05Cで4.1Vとなるまで印加した後、電流値が0.01Cとなるまで定電圧4.1Vで保持する事で行なった。その後、40で24時間保存を行った後、25で下限2.5Vとして放電を行った。その後、0.2Cのレートで充放電を2回行った。

【0192】

次に、作製した薄型の二次電池のサイクル特性を評価した。初回充放電は、0.2Cのレートで定電流充放電した。正極にリチウムマンガン複合酸化物を用い、負極に炭素系材料（黒鉛）と酸素と珪素を有する化合物系材料を用いた二次電池については、充放電の上限電圧を4.6V、下限電圧は2Vとした。正極にLiCoO₂を用い、負極に黒鉛を用いた二次電池については、充放電の上限電圧を4.1V、下限電圧は2.5Vとした。また、測定温度は室温で行った。1サイクル目の充放電曲線を図11(A)及び図11(B)にそれぞれ示す。

10

【0193】

正極にリチウムマンガン複合酸化物を用い、負極に炭素系材料（黒鉛）と酸素と珪素を有する化合物系材料を用いた二次電池（セルA）については、セル容量が126mA h / gであった。一方で、正極にLiCoO₂を用いた負極に黒鉛を用いた比較用二次電池（セルB）については、セル容量は78.2mA h / gであった。セルAに用いた電極は、正極・負極とも活物質材料は容量は大きいが初回の充放電効率が80%程度の材料である。そのため、不可逆容量の問題を有する電極であったが、不可逆容量の相殺の効果を利用して活物質材料の総質量の増加を抑えることができたため、比較用二次電池（セルB）と比較し、活物質材料の単位質量あたりの電池容量の大きな二次電池を作製することに成功した。なお、負極の2つの活物質材料の容量、充放電効率、配合比は、実施の形態1の式(4)の関係をおおむね満たす。

20

【符号の説明】

【0194】

100 正極集電体

30

101 正極活物質層

102 負極集電体

103 負極活物質層

104 セパレータ

105 電解液

106 外装体

110 リチウムイオン二次電池

40

800 携帯電話機

801 筐体

802 表示部

803 操作ボタン

804 二次電池

805 スピーカ

806マイク

1001 支持構造体

1002 二次電池

1003 配線

1004 制御基板

1005 アンテナ

1006 電源制御回路

1007 通信装置

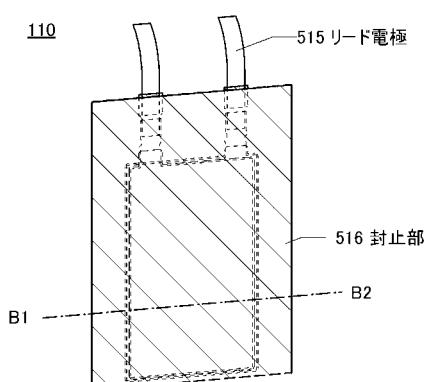
1008 配線

50

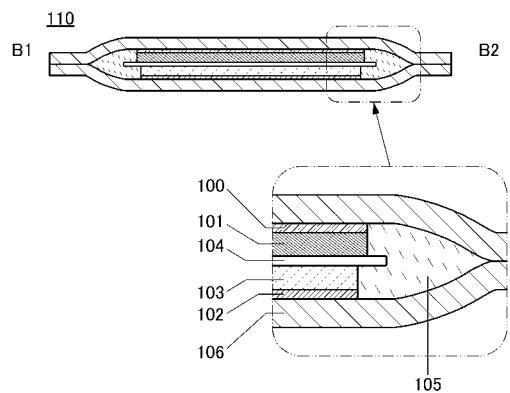
1 0 0 9	F P C	
1 0 1 0	接続部	
1 0 1 1	表示モジュール	
1 0 1 2	カバー	
1 0 1 3	保護部材	
1 0 1 4	入出力コネクタ	
1 0 1 5	表示部	
1 7 0 0	曲面	
1 7 0 1	平面	
1 7 0 2	曲面の形状である曲線	10
1 7 0 3	曲率半径	
1 7 0 4	曲率中心	
1 8 0 0	曲率中心	
1 8 0 1	フィルム	
1 8 0 2	曲率半径	
1 8 0 3	フィルム	
1 8 0 4	曲率半径	
1 8 0 5	電極・電解液など	
7 1 0 0	携帯表示装置	
7 1 0 1	筐体	20
7 1 0 2	表示部	
7 1 0 3	操作ボタン	
7 1 0 4	二次電池	
7 2 0 0	腕章型表示装置	
7 2 0 1	筐体	
7 2 0 2	表示部	

【図1】

(A)



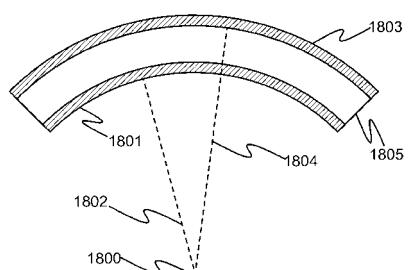
(B)



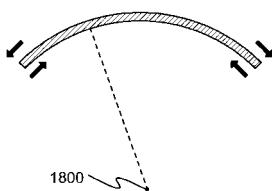
【図2】

【図2】

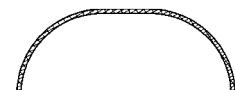
(A)



(B)



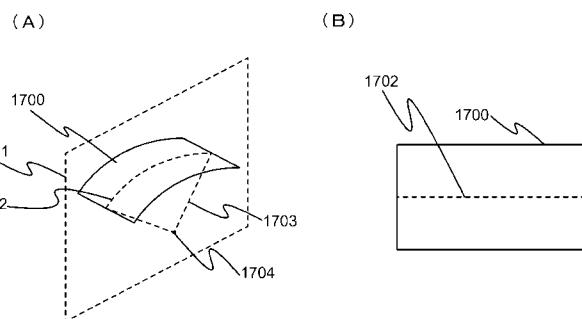
(C)



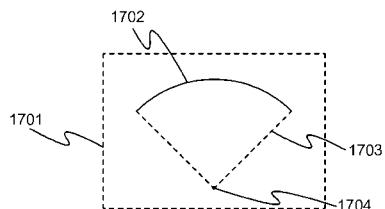
(D)



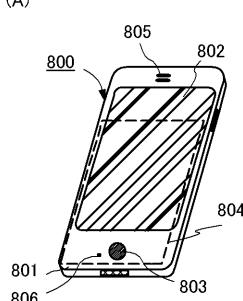
【図3】



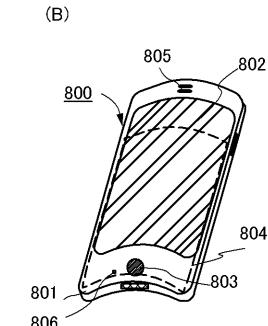
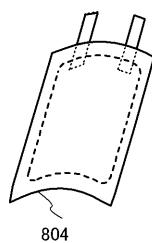
(C)



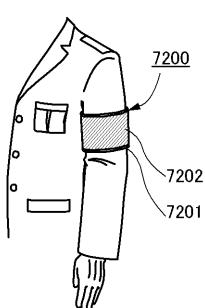
【図4】



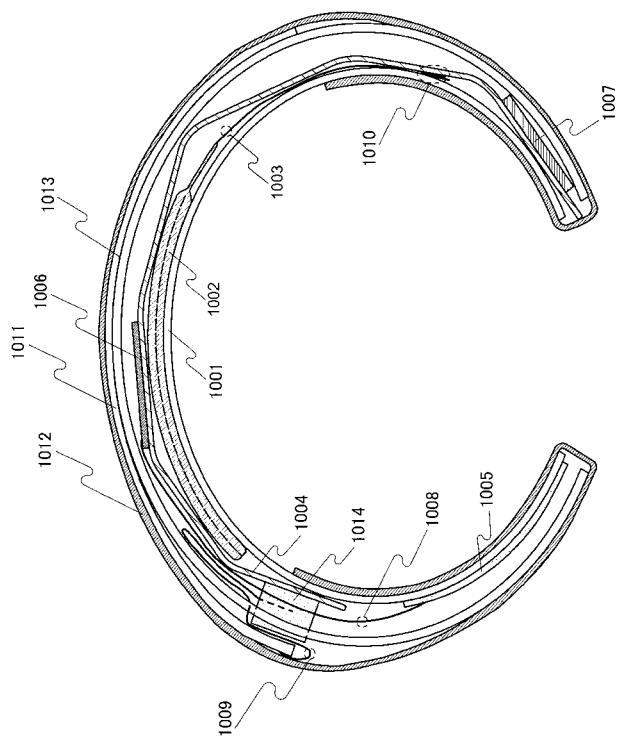
(C)



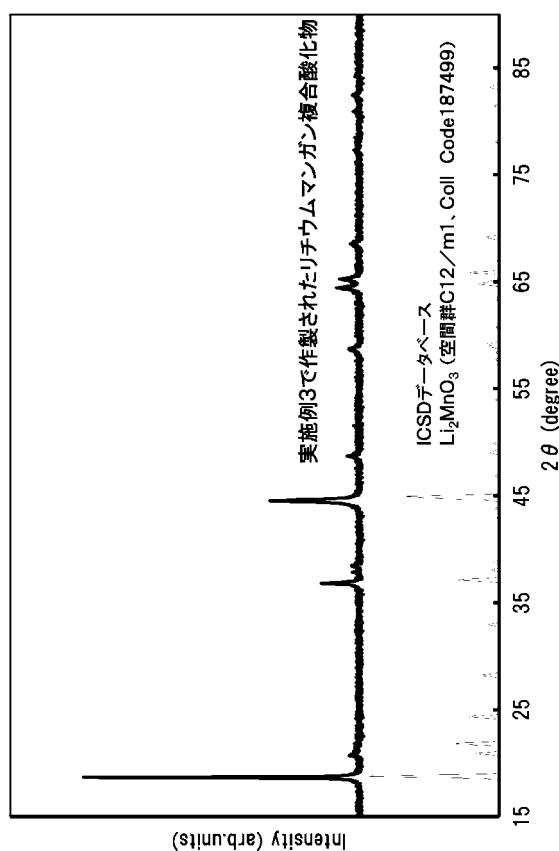
(D)



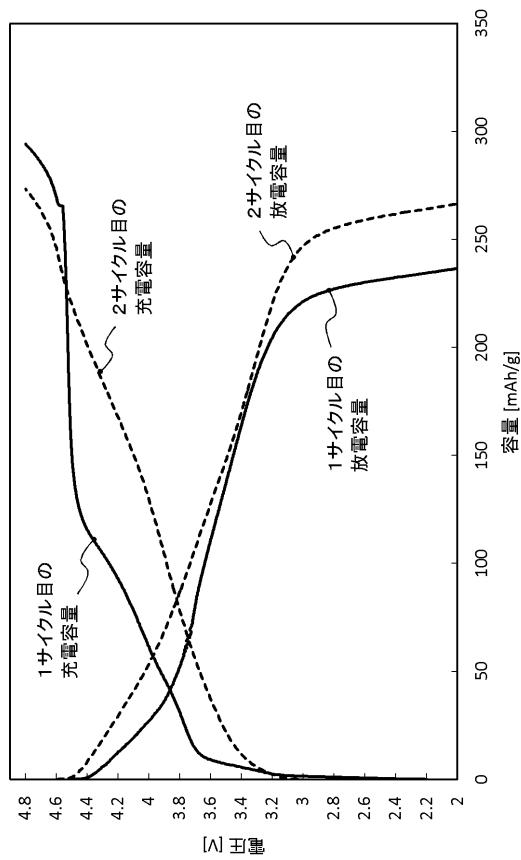
【図6】



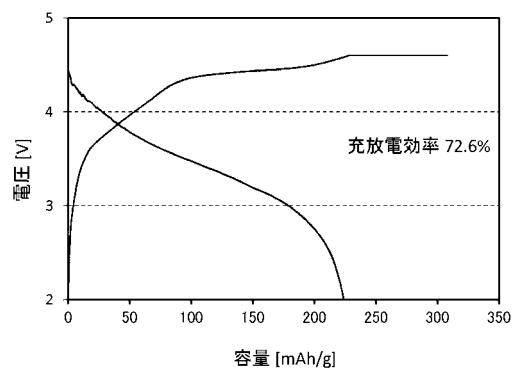
【図7】



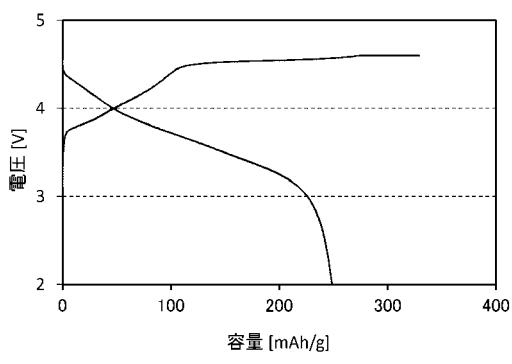
【図8】



【図9】

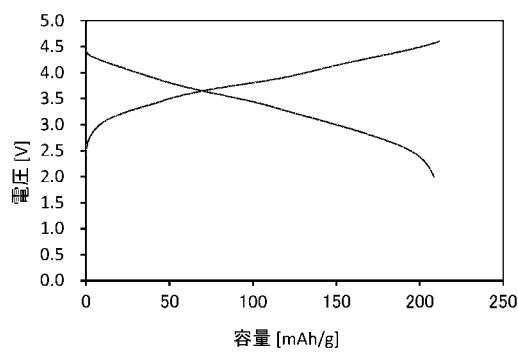


【図10】

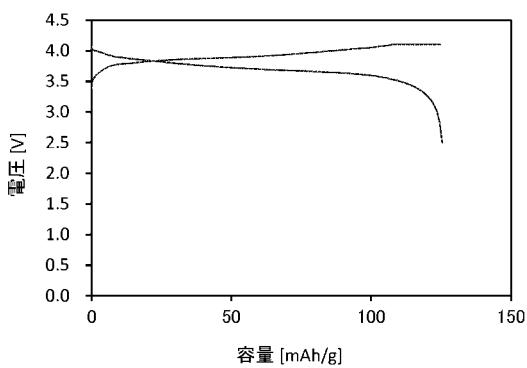


【図 1 1】

【図11(A)】

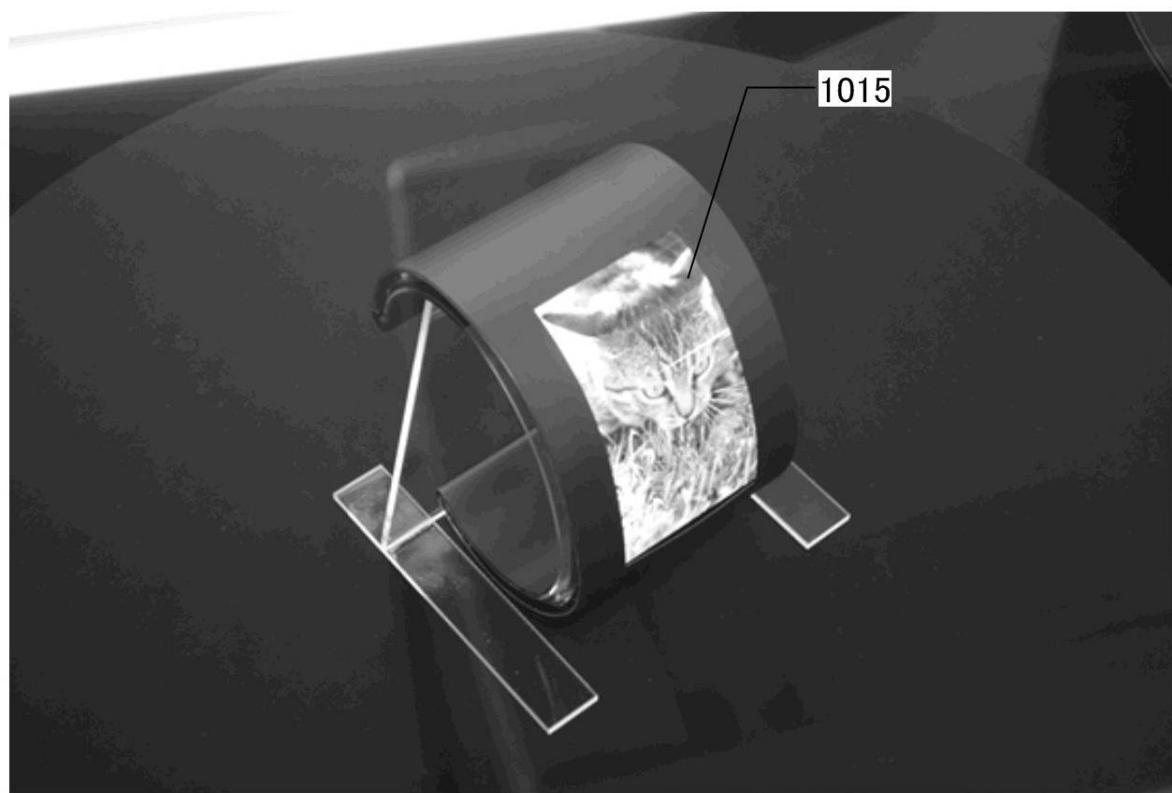


【図11(B)】

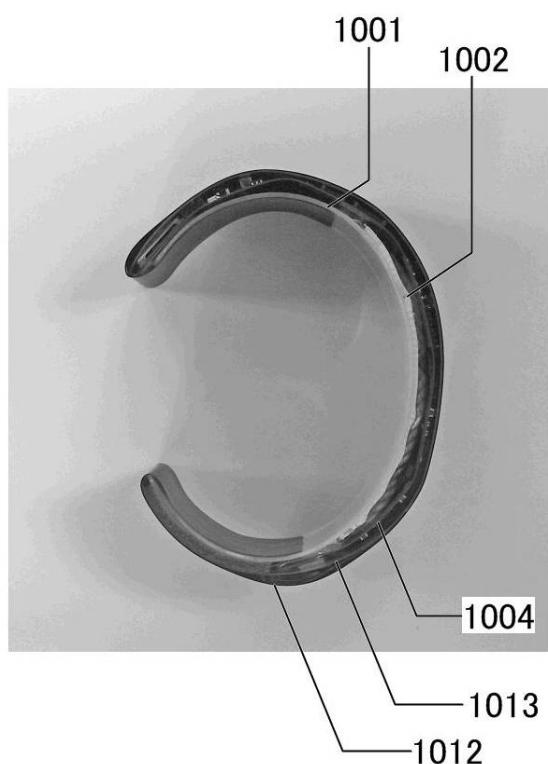


【図5】

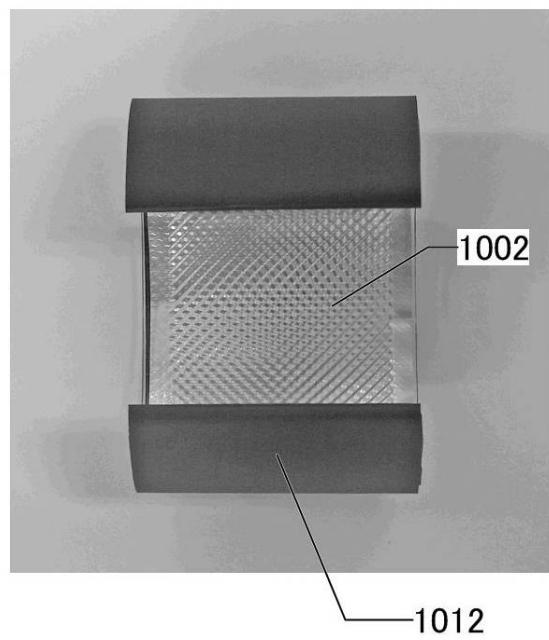
(A)



(B)



(C)



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AK01 AK02 AK03 AK05 AK15 AK18 AL01 AL02 AL03
AL04 AL06 AL07 AL08 AL11 AL18 AM02 AM03 AM04 AM05
AM07 AM09 AM16 HJ01 HJ16 HJ19
5H050 AA08 BA08 BA15 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11 CA19
CA29 CB01 CB02 CB03 CB04 CB05 CB07 CB08 CB09 CB11
CB29 EA08 EA27 EA28 HA01 HA16 HA19