

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 10 月 1 日(01.10.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/145288 A1

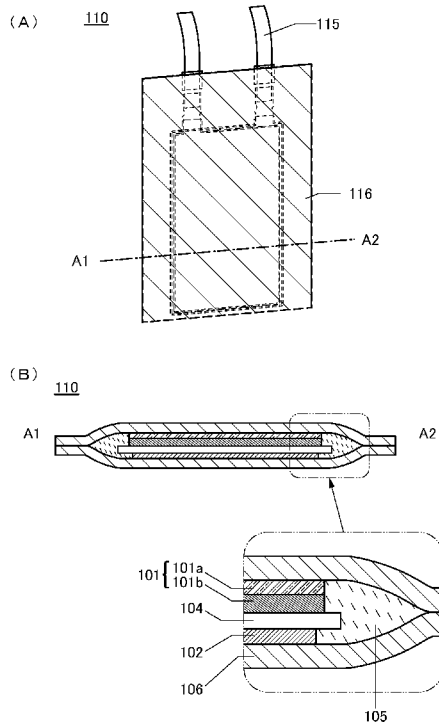
- (51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 4/66 (2006.01) H01M 10/058 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/IB2015/051793
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 12 日(12.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-059420 2014 年 3 月 24 日(24.03.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社半導体エネルギー研究所
(SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒2430036 神奈川県厚木市長谷 3 9
8 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 栗原 直輝(KURIHARA, Naoki). 桃 純平
(MOMO, Junpei); 〒2430036 神奈川県厚木市長谷
3 9 8 株式会社半導体エネルギー研究所
Kanagawa (JP). 田島 亮太(TAJIMA, Ryota).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池

[図 1]



(57) Abstract: Provided is a lithium ion secondary battery which does not use an active material in the negative electrode. One embodiment of the present invention is a lithium ion secondary battery which comprises a positive electrode, a negative electrode, an electrolyte solution and a separator arranged between the positive electrode and the negative electrode. The negative electrode comprises a negative electrode collector, and the negative electrode collector has a region that is in direct contact with the electrolyte solution and/or the separator. The electrolyte solution contains fluorine, and the negative electrode collector has a function that enables precipitation of a precipitate containing lithium on the surface during charging. This lithium ion secondary battery may additionally comprise a spacer between the separator and the negative electrode. The electrolyte solution may additionally contain an organic compound containing fluorine. By supplying fluorine from the electrolyte solution to the lithium precipitated on the negative electrode surface, subsequent precipitation of lithium is able to be suppressed in having a form of dendrite (whisker).

(57) 要約: 負極に活物質を用いないリチウムイオン二次電池を提供する。本発明の一態様は、正極と、負極と、電解液と、正極と負極との間のセパレータと、を有し、負極は、負極集電体を有し、負極集電体は、電解液若しくはセパレータの少なくとも一方と直接接する領域を有し、電解液は、フッ素を有しており、負極集電体は、充電時にリチウムを有する析出物が表面に析出することができる機能を有するリチウムイオン二次電池である。さらに、セパレータと負極との間にスペーサを有していてもよい。電解液は、さらに、フッ素を有する有機化合物を有していてもよい。電解液から負極表面に析出したリチウムにフッ素を供給することにより、さらなる析出においてリチウムがデンドライト状(ウィスカ状)に析出することを抑制することができる。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明細書

発明の名称

リチウムイオン二次電池

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。

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は、電極集電体、電極活物質、電解液、セパレータ、外装体リード電極等の多種の部材からなり、多数の工程を経て作製される。リチウムイオン二次電池の広範な用途を鑑みるに、低廉なコストで製造できることが重要であり、使用する部材、製造に要する工程数、製造に要する時間が少なければ少ない程製造コストを抑えることができる。

[0006]

ところで、リチウムイオン二次電池の負極は、一般的に負極集電体上に炭素材料でなる活物質を塗工して作製される。活物質とは、キャリアであるイオン（リチウムイオン）の挿入・脱離に関わる物質であり、活物質を集電体上に塗工して作製される活物質層には、活物質のほかに導電助剤、バインダー等が含まれる場合がある。

[0007]

負極に適する材料としては、酸化還元電位が低いこと、単位体積・重量あたりの比容量が高いことから金属リチウムが好ましい特性を有している。しかし、二次電池においては、充電時にリチウム金属上に電解液中のリチウムがデンドライト状（ウィスカ状）に析出

し、セパレータを突き破って短絡の原因となる場合があり、また、放電時にデンドライト（ウィスカー）の根本が電解液中に溶出し孤立したリチウムが生成され、サイクル特性が低下するという問題が生じる。そのため、実用化されているリチウムイオン二次電池においては、炭素材料でなる活物質を集電体上に塗工して活物質層が設けられ、リチウムイオンの吸蔵放出反応が負極反応として利用されている（非特許文献1）。

[0008]

しかし、活物質層を作製する際は、装置としてスラリーを作製するための混練装置、スラリーを塗工するためのコーター、スラリーを乾燥するための乾燥機等、多くの設備が必要となる。また、これらの装置を使用した各工程に時間を必要とする。さらに、活物質、導電助剤、バインダー等の部材にもコストがかかる。また、活物質層を用いる電極の場合、二次電池において活物質の反応電位分だけセル電位が低下し、エネルギー密度が小さくなる。一方で、リチウムを集電体に直接析出させる方式を採用することができれば、二次電池内部の全ての系の中で負極が最も低電位になるため、最も高エネルギー密度の二次電池を作製することができる。

[先行技術文献]

[特許文献]

[0009]

[特許文献1] 特開平4-328277号公報

[特許文献2] 特開2007-106634号公報

[非特許文献]

[0010]

[非特許文献1] 小久見善八編著、「リチウム二次電池」、第1版、株式会社オーム社、2008年3月20日、p. 104

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011]

本発明の一態様は、炭素系材料からなる活物質を用いずに負極を作製することを課題の一つとする。負極活物質層を形成することに伴う時間的及び金銭的成本を生じずにリチウムイオン二次電池を提供することを課題の一つとする。また、充電時に負極において金属リチウム表面に析出して形成されるデンドライト状（ウィスカー状）のリチウムを低減することを課題の一つとする。また、良好なサイクル特性を有するリチウムイオン二次電池を提供することを課題の一つとする。また、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。

[0012]

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。

課題を解決するための手段

[0013]

本発明の一態様は、正極と、負極と、電解液と、正極と負極との間のセパレータと、を有し、負極は、負極集電体を有し、負極集電体は、電解液若しくはセパレータの少なくとも一方と直接接する領域を有し、電解液は、フッ素を有しており、負極集電体は、充電時にリチウムを有する析出物を表面に析出させることができる機能を有するリチウムイオン二次電池である。

[0014]

また、本発明の他の一態様は、正極と、負極と、電解液と、正極と負極との間のセパレータと、セパレータと負極との間のスペーサと、を有し、負極は、負極集電体を有し、負極集電体は、スペーサと直接接し、電解液は、フッ素を有しており、セパレータと負極集電体との間の領域においてリチウムを有する析出物を析出させることができる機能を有するリチウムイオン二次電池である。

[0015]

また、本発明の他の一態様は、正極と、負極と、電解液と、正極と負極との間のセパレータと、セパレータと負極との間のシート状のスペーサと、を有し、シート状のスペーサは、セパレータよりも空隙率が高く、負極は、負極集電体を有し、負極集電体は、スペーサと直接接し、電解液は、フッ素を有しており、セパレータと負極集電体との間の領域においてリチウムを有する析出物が析出することができる機能を有するリチウムイオン二次電池である。

[0016]

また、本発明の他の一態様は、正極と、負極と、電解液と、正極と前記負極との間のセパレータと、セパレータと負極との間のスペーサと、を有し、負極は、負極集電体を有し、負極集電体は、スペーサと直接接し、電解液は、フッ素を有しており、正極、負極、セパレータ、及びスペーサは可撓性を有し、セパレータと負極集電体との間の領域においてリチウムを有する析出物を析出させることができる機能を有するリチウムイオン二次電池である。

[0017]

なお、本発明の一態様において、フッ素は、前記電解液中の有機化合物又は無機塩に含まれており、電解液において、有機化合物又は無機塩は、電解液の重量に対して2wt%以上の重量で存在するリチウムイオン二次電池としてもよい。また、有機化合物はフルオロエチレンカーボネートであるリチウムイオン二次電池としてもよい。さらに、無機塩は、

四フッ化ホウ酸リチウムまたは六フッ化リン酸リチウムであるリチウムイオン二次電池としてもよい。また、負極は活物質層を有さないリチウムイオン二次電池としてもよい。また、負極集電体は、銅を有するリチウムイオン二次電池としてもよい。また、リチウムを有する析出物は、フッ化リチウムである、リチウムイオン二次電池としてもよい。

[0018]

炭素材料でなる活物質層を用いずに、例えば銅で形成された負極集電体上に直接リチウムを析出させる場合、集電体上に膜状にリチウムが形成され、充電に伴って膜成長していくことが理想的である。しかし、負極集電体上にリチウムが析出するときにデンドライト状（ウィスカ状）のリチウムを生じ、問題となる。そこで、充電時にウィスカを生じさせない条件を検討した結果、集電体表面のフッ素の存在がウィスカの形成を抑制することが見いだされた。

[0019]

即ち、二次電池の有する電解液にリチウムを有する塩として、フッ素をさらに含む塩、例えば、四フッ化ホウ酸リチウムまたは六フッ化リン酸リチウムを用いると、負極集電体表面のデンドライト状（ウィスカ状）のリチウムの形成を抑制できることが確認できた。また、二次電池のサイクル特性が向上し、単位重量及び体積当たりの電池の容量も増大することができた。

[0020]

さらに、電解液に添加剤としてフッ素を有する有機化合物、例えばフルオロエチレンカーボネートを加えることで、サイクル特性はさらに改善され、単位重量及び体積当たりの電池の容量もさらに増大することが確認できた。また、電解質としてフッ素を含む塩を用いなくとも、電解液に添加剤としてフッ素を有する有機化合物が存在することにより、負極表面にフッ素が供給されるため、サイクル特性が向上する。

[0021]

また、セパレータと負極集電体との間に、スペーサを有していると、セパレータと負極集電体との間にリチウムが析出することができる領域を確保することができる。スペーサが無くとも負極集電体表面にリチウムは析出することができるが、スペーサによりリチウムが析出することができる領域をより大きくすることができる。なお、該領域をより大きく確保するためには、スペーサが占める体積は小さい方が好ましい。例えばシート状に形成されたスペーサを用いるときは、空隙率が高いことが望ましい。空隙率の高いスペーサとすれば、リチウムイオン二次電池の重量もより小さくすることができる。

[0022]

一方で、スペーサはリチウムイオン二次電池の構造を支える必要はないため、一定形状のスペーサを用いる必要はなく、可撓性を有するスペーサを用いることができる。可撓性を有するスペーサは、可撓性を有するリチウムイオン二次電池に適用することもでき、リチウムイオン二次電池の変形に応じて、スペーサも変形することができる。

[0023]

負極を、活物質層を設けることなくリチウムイオン二次電池に使用することができるため、活物質層を形成する工程に伴う、設備的、時間的、金銭的なコストを抑えて二次電池を作製することができる。

発明の効果

[0024]

本発明の一態様により、炭素系材料からなる活物質を用いずに負極を作製することができる。負極活物質層を形成することに伴う時間的及び金銭的成本を生じずにリチウムイオン二次電池を提供することができる。また、充電時に負極において金属リチウム表面に析出して形成されるデンドライト状（ウィスカ状）のリチウムを低減することができる。また、良好なサイクル特性を有するリチウムイオン二次電池を提供することができる。また、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ができる。

[0025]

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

[0026]

- [図1] 本発明の一態様に係る二次電池を示す図。
- [図2] 本発明の一態様に係る二次電池の負極表面のXPS分析の結果を示す図。
- [図3] 本発明の一態様に係る二次電池の負極表面のSEMによる観察像を示す図。
- [図4] 本発明の一態様に係る二次電池の充放電曲線を示す図。
- [図5] 本発明の一態様に係る二次電池の充放電曲線を示す図。
- [図6] 本発明の一態様に係る二次電池のサイクル特性を示す図。
- [図7] 曲率半径を説明する図。
- [図8] 曲率半径を説明する図。
- [図9] 本発明の一態様に係る二次電池を有する電子機器を示す図。
- [図10] 本発明の一態様に係る二次電池を有する電子機器を示す図。
- [図11] 本発明の一態様に係る二次電池を有する電子機器の側面から観察した図。
- [図12] 二次電池の負極表面のSEMによる観察像を示す図。
- [図13] 本発明の一態様に係る二次電池を示す図。

発明を実施するための形態

[0027]

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。

[0028]

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。

[0029]

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。また、本明細書等において発明を特定するための事項として固有の名称を示すものではない。

[0030]

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、ハッチパターンを同じくし、特に符号を付さない場合がある。

[0031]

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。

[0032]

(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101aと、正極活物質層101bと、セパレータ104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、二次電池を積層構造とすることも可能である。正極101は、正極集電体101aと、正極活物質層101bが含まれるが、負極は、負極活物質層を有さない。そのため、負極集電体102が負極を構成する主要な部材である。負極集電体102はセパレータ104と直接接する場合もあり、その場合、負極集電体102はセパレータ104の有する開孔に存在する電解液105と直接接触する。一方で、セパレータ104と負極集電体102が接触しない場合、電解液105は負極集電体102が有する少なくともひとつの面の全域において負極集電体102と接触する。

[0033]

負極について説明する。負極は活物質層を有さず、負極集電体102が負極を構成する主

要な部材である。

[0034]

負極集電体102には、ステンレス、金、白金、亜鉛、鉄、銅、アルミニウム、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。

[0035]

酸化還元電位が低いこと、単位体積・重量あたりの比容量が高いことから金属リチウムが好ましい特性を有しているが、金属リチウムの大気中における反応性に伴い、安全性を考慮した取扱が必要となり、問題である。そのため、負極集電体には金属リチウムを用いないことが好ましい。二次電池の充電により集電体上に金属リチウムが析出しても、二次電池が密閉されているため、当該問題は生じない。

[0036]

負極集電体102は、活物質層により覆わずに、電解液105又はセパレータと直接することができる領域を少なくとも有する。すると、充電による反応により負極集電体102の該領域にリチウムが析出する。しかし、充電が進行するとリチウム上に電解液中のリチウムがデンドライト状（ウィスカ状）に析出する。さらに充電が進行すると、デンドライト状（ウィスカ状）のリチウムが成長し、セパレータを突き破って短絡の原因となる場合がある。また、放電時にデンドライト（ウィスカ）の根本が電解液中に溶出して孤立したリチウムが生成され、電池反応を経ずに電解液中に失われるリチウムにより容量が減少し、サイクル特性が低下するという問題が生じる。

[0037]

負極集電体上に、例えば炭素材料からなる活物質層を設けることにより当該問題を回避することも可能である。しかし、活物質層を作製する際は、装置としてスラリーを作製するための混練装置、スラリーを塗工するためのコーター、スラリーを乾燥するための乾燥機等、多くの設備が必要となる。また、これらの装置を使用した各工程に時間を必要とする。さらに、活物質、導電助剤、バインダー等の部材にもコストがかかる。本発明の一態様に係る二次電池においては、負極集電体上に活物質層を設けないために、二次電池の製造設備の一部を省略することができ、製造コストを下げることができる。

[0038]

また、活物質層を用いる電極の場合、二次電池において活物質の反応電位分だけセル電位が低下し、エネルギー密度が小さくなる。一方で、本発明の一態様に係る二次電池におい

ては、リチウムを集電体に直接析出させるため、二次電池内部の全ての系の中で負極が最も低電位になるため、最も高エネルギー密度の二次電池を作製することができる。

[0039]

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。

[0040]

正極101について説明する。

[0041]

正極101は、正極集電体101aと、正極活物質層101bと、を少なくとも含む。

[0042]

正極活物質としては、リチウムイオン等のキャリ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。

[0043]

オリビン型構造のリチウム含有材料（一般式 LiMPO_4 （Mは、 Fe(II) 、 Mn(II) 、 Co(II) または Ni(II) ）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、 $0 < f < 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $0 < h < 1$ 、 $0 < i < 1$ ）等がある。

[0044]

特にリン酸鉄リチウム（ LiFePO_4 ）は、安全性、安定性、高容量密度、高発生電位、初期酸化（充電）時に引き抜けるリチウムの存在等、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。

[0045]

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（ LiCoO_2 ）、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 Li_2MnO_3 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 等のNiCo系（一般式は、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ （ $0 < x < 1$ ））、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 等のNiMn系（一般式は、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ （ $0 < x < 1$ ））、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 等のNiMnCo系（NMCともいう。一般式は、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ （ $x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $x+y < 1$ ））が挙げられる。さらに、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{--LiMO}_2$ （MはCo、NiまたはMn）等も挙げられる。

[0046]

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、

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。

[0047]

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。

[0048]

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化物に、少量のニッケル酸リチウム (LiNiO_2 や $\text{LiNi}_{1-x}\text{MO}_2$ ($\text{M}=\text{Co}$ 、 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るので好ましい。

[0049]

また、正極活物質として、一般式 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ (M は、 $\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 、または $\text{Ni}(\text{II})$) (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、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{NiSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{CoSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Ni}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ ($k+l$ 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、 $0 < r < 1$ 、 $0 < s < 1$ 、 $0 < t < 1$ 、 $0 < u < 1$)等が挙げられる。

[0050]

また、正極活物質として、 $\text{A}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ (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、 NaFeF_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リチウム含有材料化物、バナジウム酸化物系 (V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 LiV_3O_8 等)、マンガン酸化物系、有機硫黄系等の材料を用いることができる。

[0051]

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、アルカリ土類金属イオン、ベリリウムイオン、又はマグネシウムイオンの場合、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、バリウム等)、ベリリウム、又はマグネシウムを用いてもよい。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。

[0052]

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。

[0053]

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

[0054]

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。

[0055]

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101bを実現することができる。

[0056]

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、スチレンーブタジエンゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、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。

[0057]

正極活物質層101b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101b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。

[0058]

塗布法を用いて正極活物質層101b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スラリーを作製し、正極集電体101a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101aとしてアルミニウムを主成分とする金属材料を用いる。

[0059]

なお、正極集電体101a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。

[0060]

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。

[0061]

セパレータ104について説明する。

[0062]

セパレータ104の材料としては、紙、不織布、ガラス繊維、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、ポリウレタンといった合成繊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。

[0063]

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、ポリイソプレン、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、ガラス繊維から選ばれる一種を単独で、又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

[0064]

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。

[0065]

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。

[0066]

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。

[0067]

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。

[0068]

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。

[0069]

負極に活物質層を設けないリチウムイオン二次電池において、セパレータと負極集電体の間には活物質層が存在しない。そのため、後述の電界液がセパレータと負極集電体の間を満たし、負極集電体の少なくとも一部はセパレータと直接接する場合もある。また、セパレータと負極集電体との距離を保つためのスペーサが存在しなければ、負極集電体の少なくとも一部はセパレータと直接接触する場合もある。その場合、セパレータは開孔を有するため、開孔に存在する電解液は活物質層を通さずに直接負極集電体と接触することになる。なお、負極集電体とセパレータとの間に意図的に距離を設けたい場合、負極集電体とセパレータとの間にスペーサを設けることもできる。

[0070]

スペーサについて説明する。

[0071]

本発明の一態様に係るリチウムイオン二次電池において、負極集電体とセパレータの間にスペーサを設けることができる。セパレータと負極集電体との間に、スペーサを有していると、セパレータと負極集電体との間にリチウムが析出することができる領域を確保することができる。スペーサが無くとも負極集電体表面にリチウムは析出することができるが、

スペーサによりリチウムが析出することができる領域をより大きくすることができる。またスペーサが無くともセパレータ中の空隙にリチウムが析出することができるが、セパレータ中に析出したリチウムが正負極間を短絡させる事故をスペーサを用いることで防ぐことができる。

[0072]

図13に、セパレータ104と負極集電体106との間に、スペーサ108を配した本発明の一態様に係るリチウムイオン二次電池の断面図を示す。

[0073]

なお、該領域をより大きく確保するためには、セパレータと負極集電体との間の空間に占めるスペーサの体積は小さい方が好ましい。例えばシート状に形成されたスペーサを用いるときは、空隙率が高いことが望ましく、セパレータの空隙率よりも高いことが好ましい。空隙率の高いスペーサとすれば、リチウムが析出することができる領域を大きくすることができるだけでなく、スペーサの重量を軽くすることができるため、リチウムイオン二次電池の重量を重くせずに済む。

[0074]

なお、スペーサは必ずしもリチウムイオン二次電池の構造を支える必要はないため、剛性の高い一定形状のスペーサを用いる必要はなく、可撓性を有するスペーサを用いることができる。可撓性を有するスペーサは、可撓性を有するリチウムイオン二次電池に適用することもでき、リチウムイオン二次電池の変形に応じて、スペーサも変形することができるため、スペーサがセパレータと負極集電体を破壊せず、スペーサ自身も破壊されない。ただし、剛性の高いスペーサを排除しない。

[0075]

また、セパレータと負極集電体との間にスペーサを有する場合でも、セパレータと負極集電体とを完全に引き離している必要はなく、部分的にセパレータと負極集電体とが接していてもよい。もちろん、セパレータと負極集電体とが直接接していなくてもよい。スペーサを有さない場合と比較して、リチウムが析出することができる領域をより大きく確保することができるればよい。

[0076]

スペーサの形状としては、上述のシート状の他、球状または柱状でもよい。シート状のスペーサであればセパレータと負極集電体の間に挟み込むことで設けることができ、球状または柱状のスペーサであれば、セパレータまたは負極集電体上に散布して設けることができる。また、セパレータまたは負極集電体上に膜を形成し、これをパターンニングすることで所定の位置に所定の形状のスペーサを設けることもできる。

[0077]

なお、スペーサの材料としては、セパレータに用いられる材料と同様に、紙、不織布、ガラス繊維、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、ポリウレタンといった合成繊維等を用いることができる。また、ナイロン（ポリアミド）の一種として、特にアラミドを用いることができる。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。

[0078]

電解液105について説明する。

[0079]

リチウムイオン二次電池において、電解液は、正極と負極の間の電荷の移動を担うリチウムイオンの経路となる、液体の電解質を指す。ただし、水溶液系電解質はリチウムによって電気分解するため使用できない。そのため、有機溶媒にリチウムを有する塩を溶解させたものを電解液として使用する。

[0080]

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。

[0081]

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、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、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及び比率で用いることができる。

[0082]

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、漏液性を含めた安全性が高まる。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。

[0083]

また、電解液105の溶媒として、難燃性及び難蒸発性であるイオン液体（常温熔融塩ともいう）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。

[0084]

また、上記の溶媒に溶解させる電解質としては、フッ素を有する無機塩、例えば、LiP

F_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 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及び比率で用いることができる。

[0085]

例えば、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) または六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を有する電解液を、活物質の形成されていない領域を有する負極集電体を用いた二次電池に用いると、充電初期に負極集電体上にリチウムが析出し、リチウムとフッ素が化合しフッ化リチウムが形成される様子が確認できる。また、析出したリチウムのデンドライト (ウィスカー) の発生が低減できていることが確認される。また、負極に活物質を用いない二次電池において、電解液にフッ素を有する無機塩を用いた場合、電解液にフッ素を有する無機塩を用いない場合よりも初回の充電容量が大きくなる。

[0086]

このようにフッ素を有する無機塩を電解液に用いることで、負極に活物質を用いない二次電池において、負極表面にデンドライト状 (ウィスカー状) のリチウムの形成を抑制でき、電池反応に寄与しないリチウムの発生を抑制し、放電容量を維持し、結果的に放電容量が大きくすることができる。このように、負極に活物質層を設けない二次電池において、フッ素を有する無機塩を電解液に用いると、フッ素を有する無機塩の新規で顕著な効果を得ることができる。

[0087]

電解液にフッ素を有することで、集電体表面に析出したリチウムにフッ素を提供することができるが、さらにフッ素を有する有機化合物を添加剤として電解液に加えてもよく、デンドライト状 (ウィスカー状) のリチウムの形成を抑制でき、電池反応に寄与しないリチウムの発生を抑制し、放電容量を維持し、結果的に放電容量が大きくすることができる。

[0088]

電解液に添加される添加剤は、フッ素を含有するエチレンカーボネート、例えば、フルオロエチレンカーボネート (4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、FEC) が一例として挙げられる。電解液にこのような添加剤が加えられると、添加する量に応じてサイクル特性が改善されることを確認できる。このように、負極に活物質層を設けない二次電池において、フッ素を有する有機化合物を電解液に添加すると、フッ素を有する有機化合物の添加による新規で顕著な効果を得ることができる。

[0089]

なお、上記では、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キャリアイオンとしては、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、ベリリウムイオン、またはマグネシウムイオンの場合、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、バリウム等）、ベリリウム、またはマグネシウムを用いてもよい。

[0090]

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もよい。

[0091]

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内面の上に、アルミニウム、ステンレス、銅、ニッケル等の可撓性に優れた金属薄膜を設け、さらに該金属薄膜上に外装体の外面としてポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂等の絶縁性合成樹脂膜を設けた三層構造のフィルムを用いることができる。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、内面の材料が融けて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。

[0092]

外装体が融着等されて封止構造を形成し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。

[0093]

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。

[0094]

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7（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7（B））。

[0095]

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好ましくは10mmとなる範囲で変形することができる。

[0096]

面の曲率半径について、図8を用いて説明する。図8(A)において、曲面1700を切断した平面1701において、曲面の形状である曲線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8(B)に曲面1700の上面図を示す。図8(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、切断する平面により、曲面の形状である曲線の曲率半径は異なるものとなるが、曲面を、最も曲率半径の小さい曲線を有する平面で切断したときにおいて、曲面の断面形状である曲線の曲率半径を面の曲率半径とする。

[0097]

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ができ、例えば図7(C)に示す形状や、波状(図7(D))、S字形状などすることもできる。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好ましくは10mmとなる範囲で二次電池が変形することができる。

[0098]

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も可能であり、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。

[0099]

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る実施することができる。

[0100]

(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9を用いて説明を行う。

[0101]

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、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9に示す。

[0102]

図9（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。

[0103]

図9（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。

[0104]

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。

[0105]

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。

[0106]

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。

[0107]

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の操作ボタン803の操作により行われる。また、表示部802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。

[0108]

また、入力モードにおいて、表示部802の光センサで検出される信号を検知し、表示部802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。

[0109]

表示部802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802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。

[0110]

図9（B）は、携帯電話機800を湾曲させた状態を示している。携帯電話機800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804も湾曲される。また、その時、曲げられた二次電池804の状態を図9（C）に示す。二次電池804は積層型の二次電池である。

[0111]

図9（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7200は、筐体7201、表示部7202を備える。図示しないが、腕章型表示装置7200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7200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。

[0112]

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ることができる。

[0113]

（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10（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10（B）は、該電子機器を側面から撮影した写真図であり、図10（C）は該電子機器を背面からの写真図である。図11は、該電子機器を側面から見たときの構造模式図である。

[0114]

また、図10及び図11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用いたため、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（装身具）しての利用もできる。

[0115]

図10及び図11に示す電子機器は、支持構造体1001、二次電池1002、制御基板1004、表示モジュール1011、保護部材1013、カバー1012を有する。具体的には、支持構造体1001に二次電池1002を有し、二次電池1002上に制御基板1004を有し、制御基板1004上に保護部材1013を有し、保護部材1013上に表示モジュール1011、およびカバー1012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1005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1007を有している。

[0116]

実施の形態1を用いて得られる一態様の二次電池1002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1001に貼り付け、支持構造体1001の曲率半径の大きい領域の曲面部分に追従して変形させることができる。

[0117]

図10(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。

[0118]

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。

[0119]

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。

[0120]

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。

[0121]

制御基板1004は、曲がるためのスリットを有し、Bluetooth（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。

[0122]

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11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。

[0123]

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1011の間に表示モジュールを設けることにより、しわや振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。

[0124]

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、基板をエッチ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接着する方法などがある。

[0125]

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。

[0126]

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を用いることができる。

[0127]

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できる。

[0128]

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。

[0129]

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。

[0130]

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内に入らないことを規定することができる。

[0131]

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。

[0132]

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。

実施例1

[0133]

本実施例では、本発明の一態様である、負極に活物質を用いないリチウムイオン二次電池について、充電時の負極集電体表面に析出したリチウムについて、SEMによる観察結果を説明する。

[0134]

[正極及び負極の作製]

まず、負極について説明する。負極には、集電体として圧延銅箔集電体（ $18\mu\text{m}$ ）を用いた。

[0135]

なお、本発明の一態様の二次電池においては集電体上に活物質層を形成しない。そのため、負極集電体上に活物質を設ける工程に必要とされる装置、すなわち、スラリーを作製する

ための混練装置、スラリーを塗工するためのコーター、スラリーを乾燥するための乾燥機等の装置等が不要である。そのため、これらの装置を使用した場合に各工程においてかかる時間を省略することができた。さらに、活物質、導電助剤、バインダー等の部材のコストがかからなかった。さらに、負極集電体上に活物質を設ける工程の歩留まりを考慮する必要がなく、二次電池の製造工程全体を通しての歩留まりを上げることができた。

[0136]

次に、正極の製造工程について説明する。正極として、活物質に LiFePO_4 、導電助剤に酸化グラフェン(GO)および、バインダーにPVDFを用い、 $\text{LiFePO}_4 : \text{GO} : \text{PVDF} = 94.4 : 0.6 : 5$ (weight%) の配合とし、溶媒にN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を用いて電極用のスラリーを作製した。

[0137]

次に、作製したスラリーを、あらかじめアンダーコートを施したアルミ集電体($20\mu\text{m}$)に塗布した後、乾燥を行った。塗工条件として、連続塗工機を用い、塗工方式はスロットダイ、供給方式は定量ポンプ、塗工速度 $1.0\text{m}/\text{min}$ で行った。大気圧下 80°C でNMPが完全に蒸発するまで乾燥を行った。その後、酸化グラフェンの化学還元を行った。

[0138]

化学還元条件については、還元剤を含む溶媒中で反応させ、酸化グラフェンの還元を行った。還元処理は、 60°C で4.5時間行った。還元剤として、アスコルビン酸を用いた。また、溶媒にはエタノールを用い、還元剤の濃度は $13.5\text{g}/\text{L}$ であった。その後、エタノールで洗浄し、 70°C で10時間の乾燥を行った。乾燥は、真空雰囲気下で行った。

[0139]

次に、ロールプレス法によりプレスして圧密化して正極活物質層を形成した。

[0140]

[二次電池の作製]

次に、作製した正極および負極を用いて、二次電池を作製した。特性の評価にはCR2032タイプ(直径 20mm 、高さ 3.2mm)のコイン型の二次電池を用いた。セパレータには正極側に $25\mu\text{m}$ 厚のポリプロピレンと、負極側にセルロース繊維を積層して用いた。正極、負極は、 1.13cm^2 の面積のものを用いた。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。

[0141]

電解液として、電解液A、電解液B、比較用電解液Aの3種類を作製した。ここで、各電解液の溶媒には、EC(エチレンカーボネート)及びDEC(ジエチルカーボネート)を体積比で1:1の割合で混合した混合溶媒を用いた。この混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を約1モル/リットルの濃度で溶解させて電解液Aを作製して、電解液Aを用いて二次電池Aを作製した。また、混合溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF_4)を約1モル/リットルの濃度で溶解させて電解液Bを作製して、電解液Bを用いて二

次電池Bを作製した。

[0142]

さらに、混合溶媒に、過塩素酸リチウム (LiClO_4) を約1モル/リットルの濃度でさせて比較用電解液Aを作製し、比較用電解液Aを用いて比較用二次電池Aを作製した。

[0143]

次に、作製した3種類の薄型の二次電池それぞれの充放電を行った。充放電は、1.7mAの電流で定電流充放電した。充放電の上限電圧を4V、下限電圧は2Vとした。また、充放電は25℃の温度条件下で行った。

[0144]

[SEM観察]

初回充電において、上限電圧である4Vに達した所で電池動作を停止させ、電池を解体して、リチウムが析出した状態の負極を取り出し、洗浄を行った。洗浄液には、ジメチルカーボネートを用いた。この負極の表面を、走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) により観察を行った。SEM観察の結果を図3及び図12(A)に示す。

[0145]

図3(A)は電解液に塩として六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を有する二次電池 (二次電池A) から取り出された負極のSEM観察像であり、図3(B)は電解液に塩として四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) を有する二次電池 (二次電池B) から取り出された負極のSEM観察像である。図12(A)は、電解液に塩として過塩素酸リチウム (LiClO_4) を有する二次電池 (比較用二次電池A) から取り出された負極のSEM観察像である。

[0146]

図3(A)に示す通り、二次電池Aから取り出した集電体上に、ウィスカー状のリチウムが多く確認された。一方、図3(B)に示す通り、二次電池Bから取り出した集電体においては、二次電池Aから取り出した集電体と比べ、デンドライト状 (ウィスカー状) のリチウムが少ないことが確認された。また、図12(A)に示す通り、比較用二次電池Aから取り出した集電体上では、析出したリチウムは、最も多くデンドライト状 (ウィスカー状) となっていることが確認された。SEMによる観察の結果から、電解液にフッ素を有する無機塩を使用した二次電池の負極において、リチウムのデンドライト (ウィスカー) 200の発生が低減できていることが確認できた。

[0147]

電解液とデンドライト状 (ウィスカー状) のリチウムの析出との関係については、後述する。

実施例2

[0148]

本実施例では、本発明の一態様である、負極に活物質を用いないリチウムイオン二次電池について、充電時の負極集電体表面に析出したリチウムについて、XPSによる分析した結果を説明する。

[0149]

本実施例で作製した二次電池について説明する。正極及び負極の作製条件は実施例1で示した正極及び負極の作製条件と同じであるから、説明を省略する。電解液の作製条件以外の二次電池の作製条件も実施例1に示した作製条件と同じであるから、一部を除き説明を省略する。

[0150]

[二次電池の作製]

本実施例にて作製した二次電池に用いた電解液について説明する。電解液は、電解液C及び電解液Dの2種類を用いた。電解液Cは、溶媒としてECとDECが体積比で3:7の割合で混合した混合溶媒を用い、混合溶媒に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させて作製した。電解液Cを用いて二次電池Cを作製した。また、電解液Dは、溶媒としてECとDECが体積比で1:1の割合で混合した混合溶媒を用い、混合溶媒中に四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)を約1モル/リットルの濃度で溶解させて作製した。電解液Dを用いて二次電池Dを作製した。

[0151]

次に、作製した2種類の薄型の二次電池それぞれの充放電を行った。充放電は、1.7mAの電流で定電流充放電した。充放電の上限電圧を4V、下限電圧は2Vとした。また、充放電は25℃の温度条件下で行った。

[0152]

[XPS分析]

初回充電において、上限電圧である4Vに達した所で電池動作を停止させ、電池を解体して、リチウムが析出した状態の負極を取り出し、洗浄を行った。洗浄液には、ジメチルカーボネートを用いた。この負極の表面を、X線光電子分光法(XPS)を用いて分析を行った結果を図2に示す。

[0153]

図2は、フッ化リチウムに帰属されるピークが現れる領域のXPSスペクトルである。二次電池Dから取り出した負極の表面からは、フッ化リチウムに帰属されるピークが強く観測された。また、二次電池Cから取り出した負極の表面からも、比較的小さいながらもフッ化リチウムに帰属されるピークが観測された。本分析から、両電池とも負極表面に析出したリチウムの表面に、フッ化リチウムを含むことが確認された。また、その量は、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を用いた二次電池Cの負極よりも、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)を用いた二次電池Dの負極の方が多いことが確認された。

[0154]

電解液と負極表面に析出したフッ化リチウムとの関係については、後述する。

実施例 3

[0155]

本実施例では、本発明の一態様である、負極に活物質を用いないリチウムイオン二次電池について、充放電特性を説明する。

[0156]

本実施例で作製した二次電池について説明する。負極については、実施例 1 に示した条件と同じであるから説明を省略する。電解液の作製条件以外の二次電池の作製条件も実施例 1 に示した作製条件と同じであるから、一部を除き説明を省略する。

[0157]

[正極の作製]

まず、 LiFePO_4 、アセチレンブラック（以下 AB とする）及び PVDF を、 $\text{LiFePO}_4 : \text{AB} : \text{PVDF} = 90 : 5 : 5$ (weight %) の割合で配合し、溶媒として NMP を用いて正極用のスラリーを作製した。

[0158]

次に、作製したスラリーを、あらかじめアンダーコートを施したアルミニウム集電体 ($20 \mu\text{m}$) に塗布した後、乾燥を行った。乾燥は、大気圧下 80°C で行い、NMP が完全に蒸発するまで乾燥を行った。次に、正極活物質層を、ロールプレス法によりプレスして圧密化した。

[0159]

次に、正極の容量の計算に用いた値について、説明する。正極の容量を計算する際には、 LiFePO_4 の容量として 170mAh/g を用いた。

[0160]

[二次電池の作製]

本実施例にて作製した二次電池に用いた電解液について説明する。電解液として、電解液 E、電解液 F の 2 種類を用いた。電解液 E は、溶媒として EC と DEC が体積比で 1 : 1 の割合で混合した混合溶媒を用い、混合溶媒中に六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1 モル／リットルの濃度で溶解させて作製した。電解液 E を用いて二次電池 E を作製した。電解液 F は、溶媒として EC と DEC が体積比で 1 : 1 の割合で混合した混合溶媒を用い、混合溶媒中に四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) を 1 モル／リットルの濃度で溶解させて作製した。電解液 F を用いて二次電池 F を作製した。

[0161]

[充放電特性]

次に、作製した二次電池の充放電を行った。充放電は、 1.7mA の電流で定電流充放電した。充放電の上限電圧を 4V 、下限電圧は 2V とした。また、充放電は 25°C の温度で行い、充放電を繰り返し行った。初回の充放電特性を図 4 に示す。

[0162]

図4に示される通り、初回の放電容量は、電解液に四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) を用いた二次電池Fは、電解液に六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を用いた二次電池Eよりも、放電容量が高いことが確認できた。

[0163]

負極に活物質を用いるリチウムイオン二次電池においては、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) は六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) に比べ、化学的に安定性に欠け分解しやすく、電解液に用いた場合に放電容量も比較的低い。しかしながら、図4に示された結果はこれに反し、電解液に四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) を用いた二次電池Fは、電解液に六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を用いた二次電池Eよりも、放電容量が比較的高いとの結果となった。

[0164]

実施例1乃至3で示された結果をまとめる。即ち、電解液中の四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) が一部分解されると、負極集電体表面に析出したリチウムにフッ素を提供し、フッ化リチウムが形成される。負極表面に形成されたフッ化リチウムがさらなる二次電池の充電においてデンドライト状 (ウィスカー状) のリチウムの形成を抑制する。その結果、放電時においてウィスカーの根本が溶出するなどして電池反応に寄与しないリチウムが発生することを抑制し、放電容量が失われることなく維持できたため、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) と比較して放電容量が大きくなる。

[0165]

ただし、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を用いた二次電池においてもXPSの結果により表面にフッ化リチウムの形成が確認されるため、比較的少ないながらもフッ化リチウムの形成による効果を享受できていることが確認できる。

[0166]

このようにフッ素を有する無機塩を電解液に用いることで、デンドライト状 (ウィスカー状) のリチウムの形成を抑制でき、電池反応に寄与しないリチウムの発生を抑制し、放電容量を維持し、結果的に二次電池の放電容量が大きくすることができた。

実施例4

[0167]

本実施例では、本発明の一態様である、電解液にフッ素を含有するエチレンカーボネートを添加剤として加えた、負極に活物質を用いないリチウムイオン二次電池について説明する。

[0168]

本実施例で作製した二次電池について説明する。負極については、実施例1に示した条件と同じであるから説明を省略する。正極については、実施例3に示した条件と同じであるから説明を省略する。電解液の作製条件以外の二次電池の作製条件も実施例1に示した作

製条件と同じであるから、一部を除き説明を省略する。

[0169]

[二次電池の作製]

本実施例にて作製した二次電池に用いた電解液Gについて説明する。まず、溶媒としてPC（プロピレンカーボネート）を用い、溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム（ LiBF_4 ）を1モル／リットルの濃度で溶解させた。作製した溶液に、4種類の条件でFEC（フルオロエチレンカーボネート）を添加剤として加え、電解液G-1乃至電解液G-4を作製した。

[0170]

すなわち、電解液G-2は、溶液の重量に対して2wt%の重量でFECを添加し混合して作製した。電解液G-3は、溶液の重量に対して20wt%の重量でFECを添加し混合して作製した。電解液G-4は、溶液の重量に対して50wt%の重量でFECを添加し混合して作製した。電解液G-1は、FECを添加しない溶液である。

[0171]

電解液G-1乃至電解液G-4を用いて、二次電池G-1乃至二次電池G-4を作製した。

[0172]

[充放電特性]

次に、作製した二次電池の充放電を行った。充放電は、1.7mAの電流で定電流充放電した。充放電の上限電圧を4V、下限電圧は2Vとした。また、充放電は25℃の温度で行い、充放電を繰り返し行った。初回の充放電特性を図5に示す。サイクル特性を図6に示す。

[0173]

図5に示される通り、二次電池の電解液にFECを添加することにより、大幅に放電容量が向上している。FECを添加したことによる効果は添加重量2wt%から現れており、添加重量20wt%でさらに効果が顕著である。添加重量が50wt%となると効果が飽和している傾向にあるものの、FECの添加重量の増大に伴い放電容量が向上していることが確認できた。

[0174]

これは、負極集電体表面において、充電により析出したリチウムに対してFECがフッ素を供給しており、析出したリチウムの表面にフッ化リチウムが形成され、これがさらなる充電によるリチウムの析出において、リチウムがデンドライト状（ウィスカ状）に析出することを抑制し、電池反応に寄与しないリチウムとして失われるリチウムを減少させ、放電容量の低下量を抑えていることによる。

[0175]

図6に示すサイクル特性から、FECの添加重量に従いサイクル特性が改善した様子が確認できる。FECの添加により電池反応に寄与しないリチウムとして失われるリチウムを減少させ、放電容量を維持していることによる。

[0176]

[SEMによる観察]

また、二次電池G-3と同条件で二次電池を作製し、初回充電において、上限電圧である4Vに達した所で電池動作を停止させ、電池を解体して、リチウムが析出した状態の負極を取り出し、洗浄を行った。洗浄液には、ジメチルカーボネートを用いた。この負極の表面を、走査型電子顕微鏡（SEM: Scanning Electron Microscope）により観察を行った。SEM観察の結果を図12（B）に示す。図12（B）に、二次電池G-3から取り出した集電体上には、デンドライト状（ウィスカ状）のリチウムの析出は確認されなかった。電解液中の四フッ化ホウ酸リチウム（ LiBF_4 ）だけでなく、FECからも負極表面のリチウムにフッ素が供給され、フッ化リチウムが形成されたことにより、デンドライト状（ウィスカ状）のリチウムの形成が抑制された。

[0177]

以上の実施例から、電解液から負極表面にフッ素を供給することにより、充電時に負極表面にリチウムがデンドライド状（ウィスカ状）に析出することを抑えることができるため、負極活物質を用いずにリチウムイオン二次電池を作製することができることを確認した。フッ素は電解液の塩に含ませてもよく、電解液の添加剤として含ませていてもよい。

[符号の説明]

[0178]

- 101 正極
- 101a 正極集電体
- 101b 正極活物質層
- 102 負極集電体
- 104 セパレータ
- 105 電解液
- 106 外装体
- 108 スペーサ
- 110 リチウムイオン二次電池
- 115 リード電極
- 116 封止部
- 200 デンドライト（ウィスカ）
- 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
1009	F P C
1010	接続部
1011	表示モジュール
1012	カバー
1013	保護部材
1014	入出力コネクタ
1015	表示部
1700	曲面
1701	平面
1702	曲面の形状である曲線
1703	曲率半径
1704	曲率中心
1800	曲率中心
1801	フィルム
1802	曲率半径
1803	フィルム
1804	曲率半径
1805	電極・電解液など
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	腕章型表示装置
7201	筐体
7202	表示部

請求の範囲

[請求項 1]

正極と、負極と、電解液と、
前記正極と前記負極との間のセパレータと、を有し、
前記負極は、負極集電体を有し、
前記負極集電体は、前記電解液若しくは前記セパレータの少なくとも一方と直接接する領域を有し、
前記電解液は、フッ素を有しており、
前記負極集電体は、充電時にリチウムを有する析出物が表面に析出することができる機能を有するリチウムイオン二次電池。

[請求項 2]

請求項 1 において、
更に前記セパレータと前記負極との間のスペーサを有し、
前記スペーサは負極集電体と直接接するリチウムイオン二次電池。

[請求項 3]

正極と、負極と、電解液と、
前記正極と前記負極との間のセパレータと、
前記セパレータと前記負極との間のシート状のスペーサと、を有し、
前記シート状のスペーサは、前記セパレータよりも空隙率が高く、
前記負極は、負極集電体を有し、
前記負極集電体は、前記スペーサと直接接し、
前記電解液は、フッ素を有しており、
前記セパレータと前記負極集電体との間の領域においてリチウムを有する析出物が析出することができる機能を有するリチウムイオン二次電池。

[請求項 4]

正極と、負極と、電解液と、
前記正極と前記負極との間のセパレータと、
前記セパレータと前記負極との間のスペーサと、を有し、
前記負極は、負極集電体を有し、
前記負極集電体は、前記スペーサと直接接し、
前記電解液は、フッ素を有しており、
前記正極、前記負極、前記セパレータ、及び前記スペーサは可撓性を有し、
前記セパレータと前記負極集電体との間の領域においてリチウムを有する析出物が析出することができる機能を有するリチウムイオン二次電池。

[請求項 5]

請求項 1 乃至請求項 4 において、

前記フッ素は、前記電解液中の有機化合物又は無機塩に含まれており、
前記電解液において、前記有機化合物又は無機塩は、前記電解液の重量に対して 2 w t %
以上の重量で存在するリチウムイオン二次電池。

〔請求項 6〕

請求項 5 において、
前記有機化合物はフルオロエチレンカーボネートであるリチウムイオン二次電池。

〔請求項 7〕

請求項 5 において、
前記無機塩は、四フッ化ホウ酸リチウムまたは六フッ化リン酸リチウムであるリチウムイ
オン二次電池。

〔請求項 8〕

請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかーにおいて、
前記負極は活物質層を有さないリチウムイオン二次電池。

〔請求項 9〕

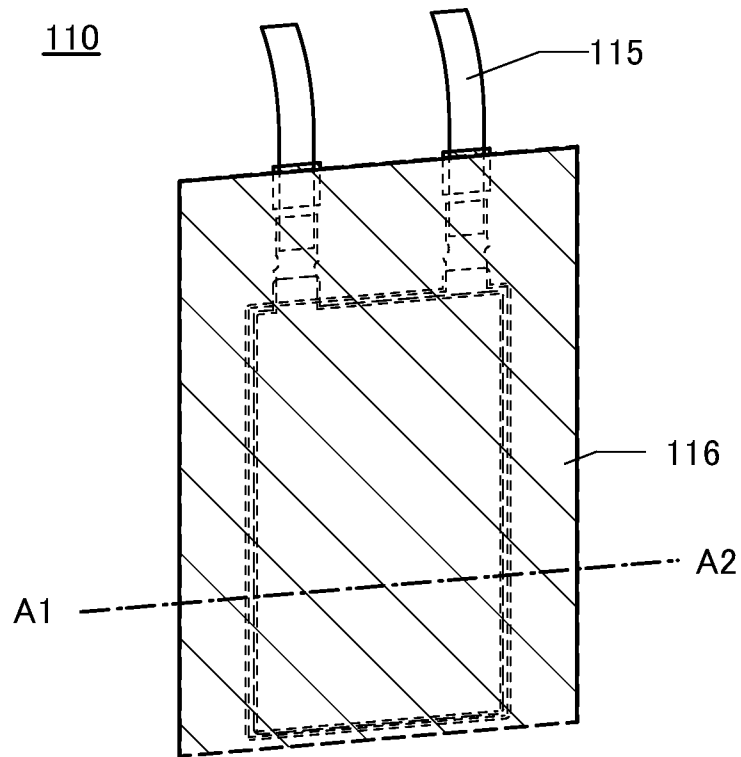
請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかーにおいて、
前記負極集電体は、銅を有するリチウムイオン二次電池。

〔請求項 10〕

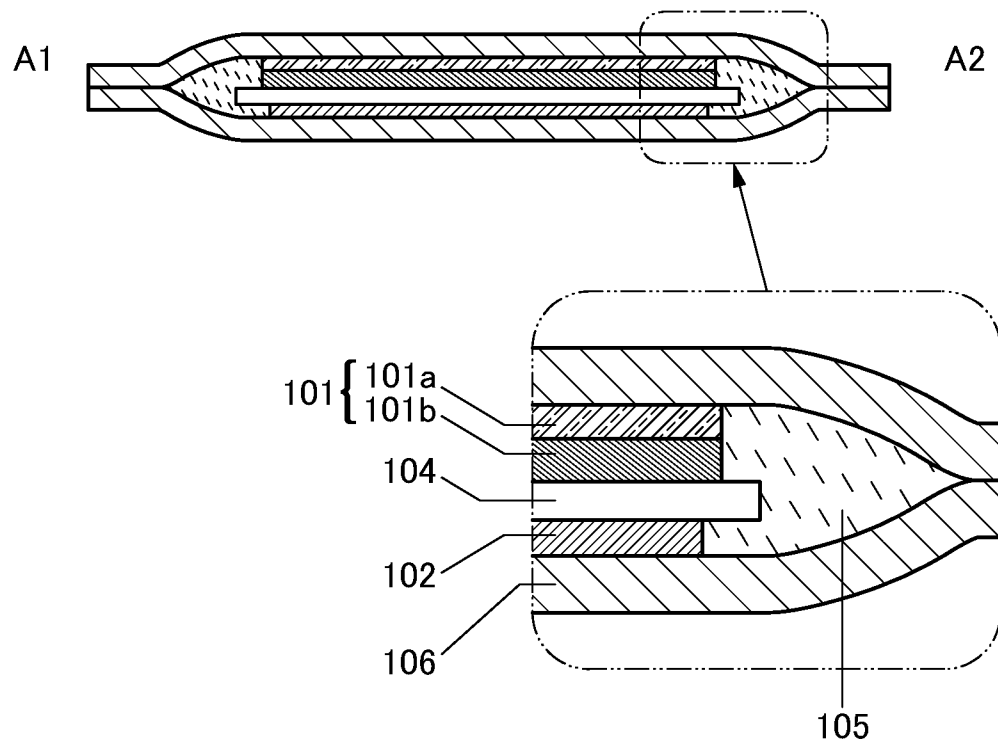
請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかーにおいて、
前記リチウムを有する析出物は、フッ化リチウムである、リチウムイオン二次電池。

[図1]

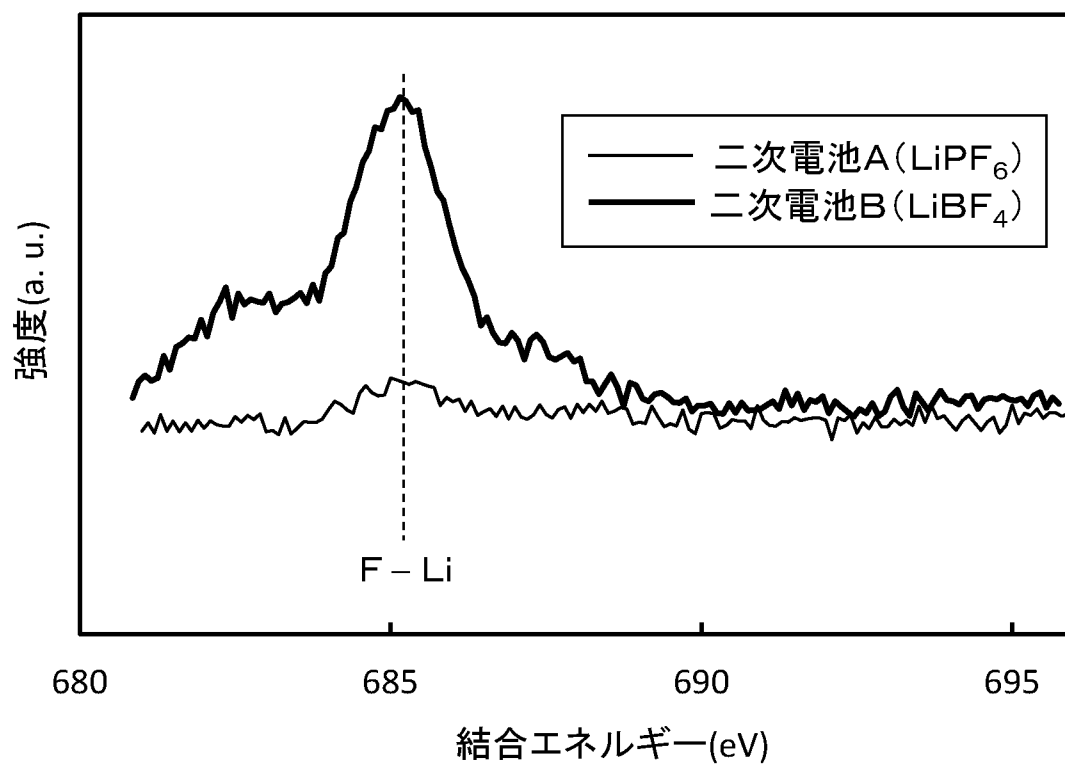
(A) 110



(B) 110

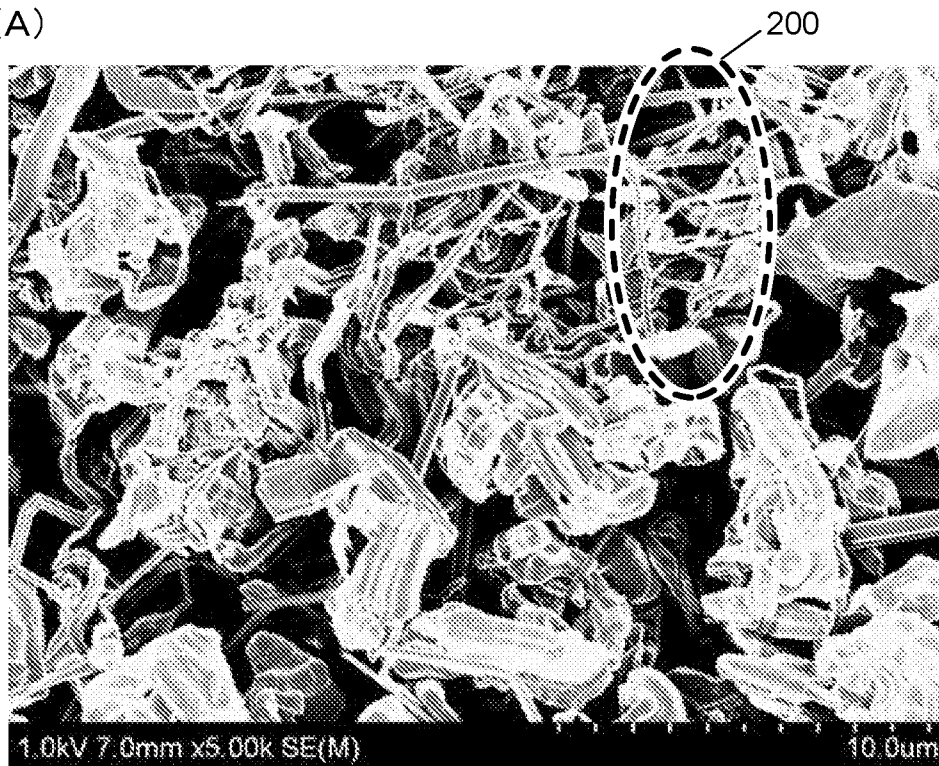


[図2]

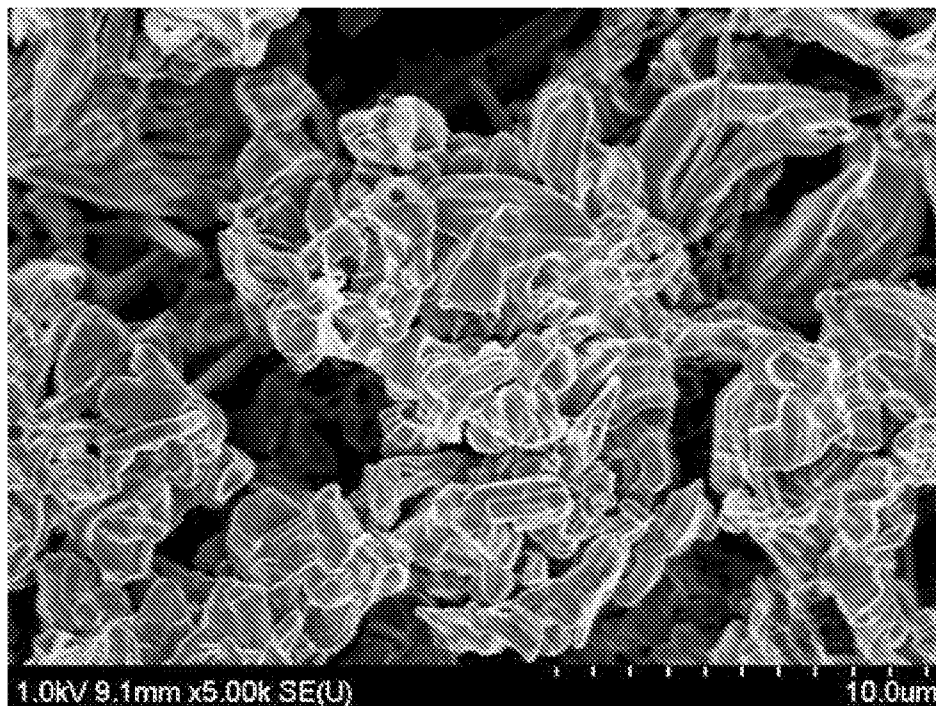


[図3]

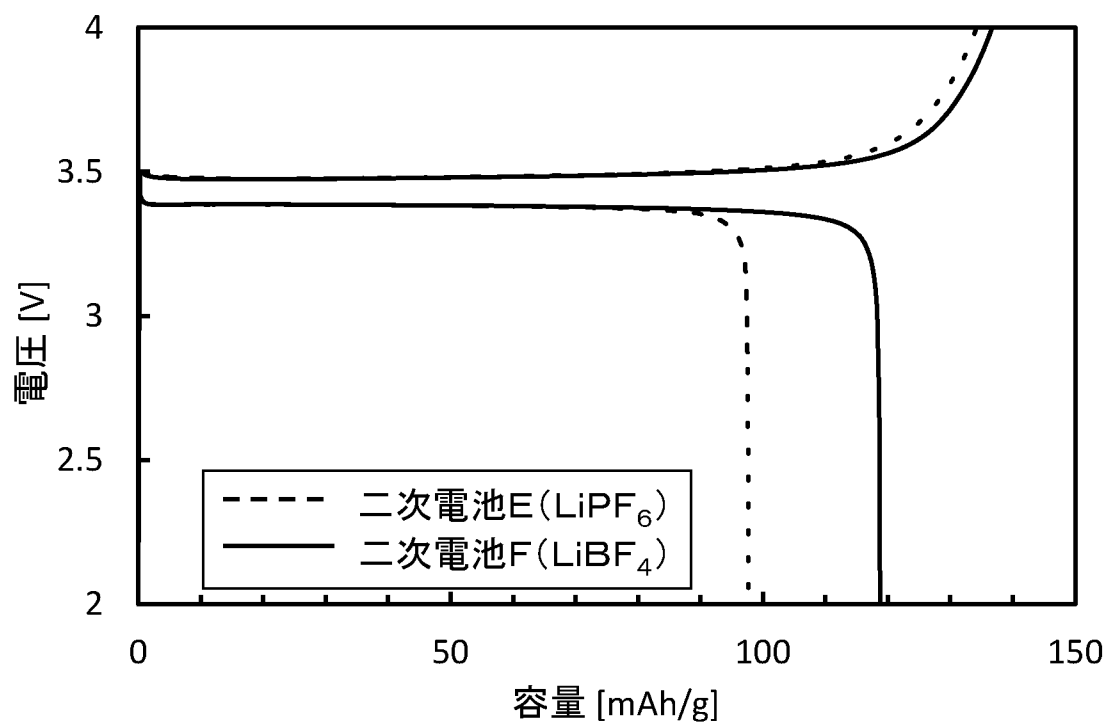
(A)



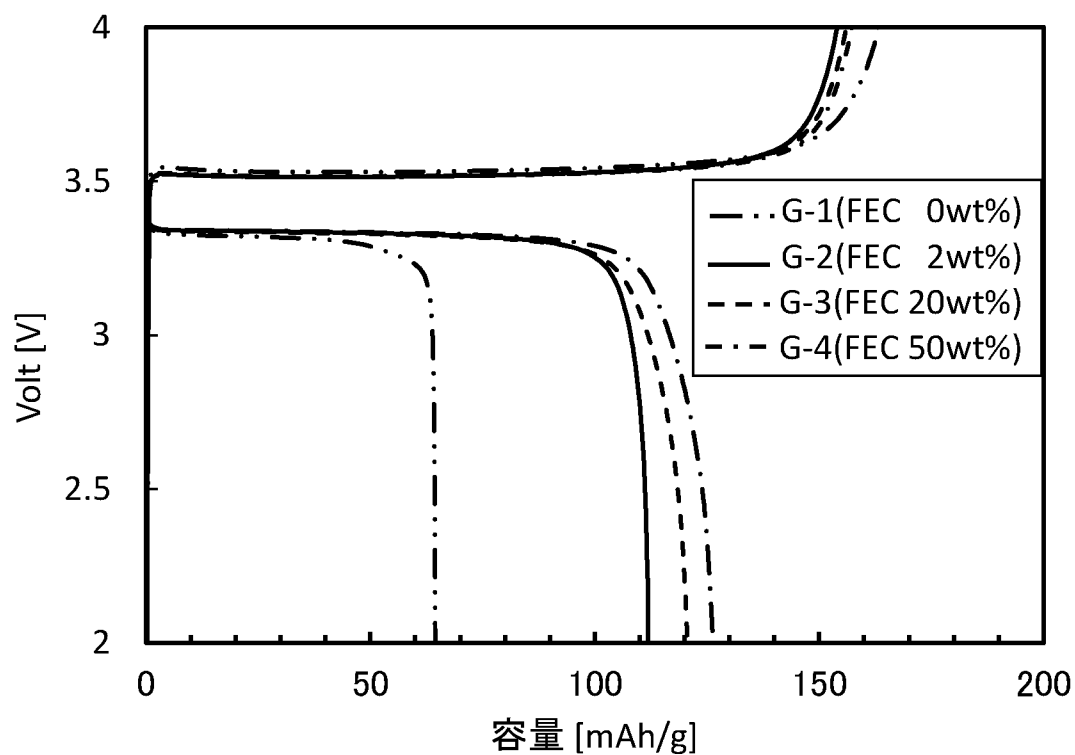
(B)



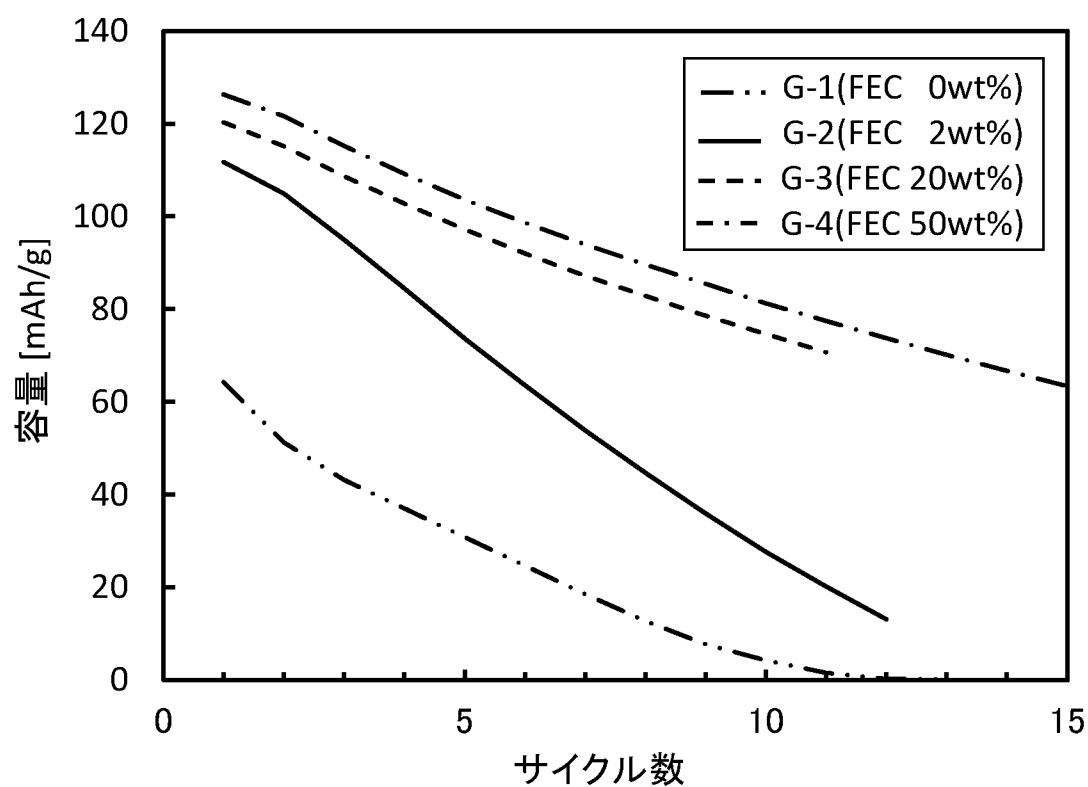
[図4]



[図5]

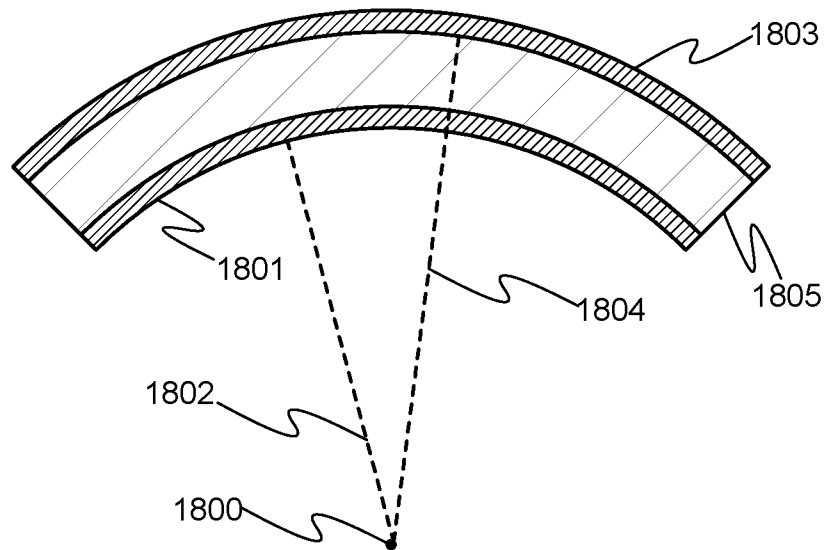


[図6]

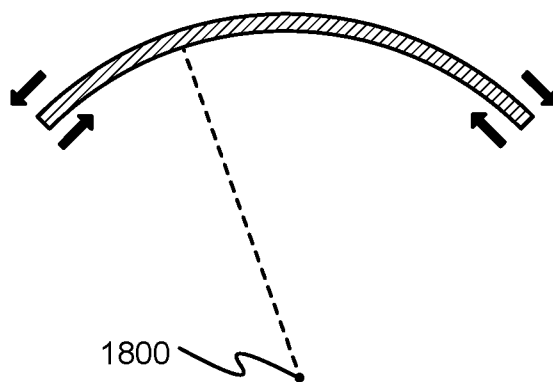


[図7]

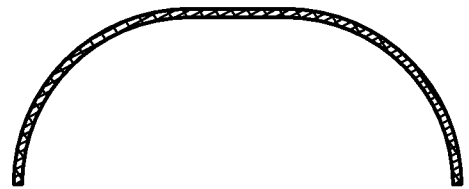
(A)



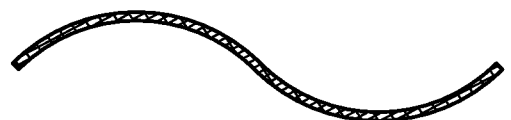
(B)



(C)

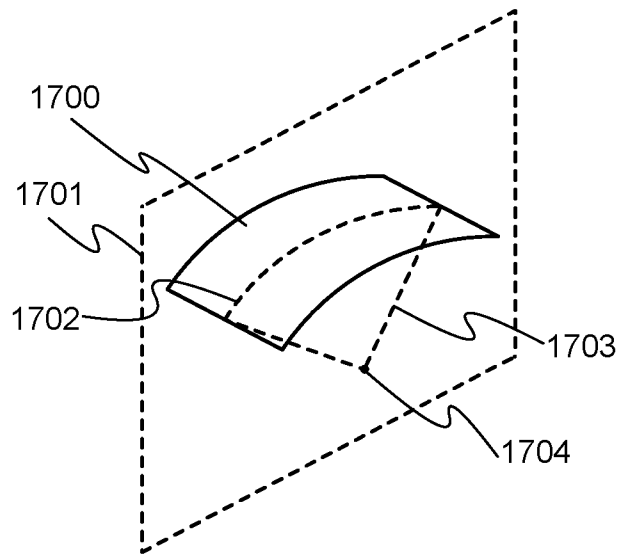


(D)

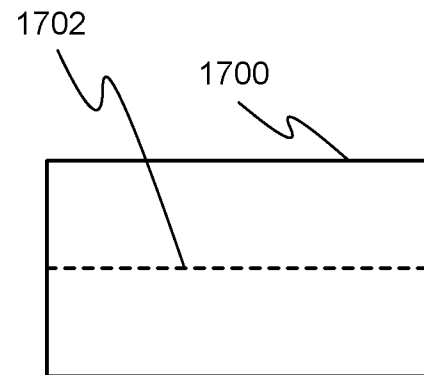


[図8]

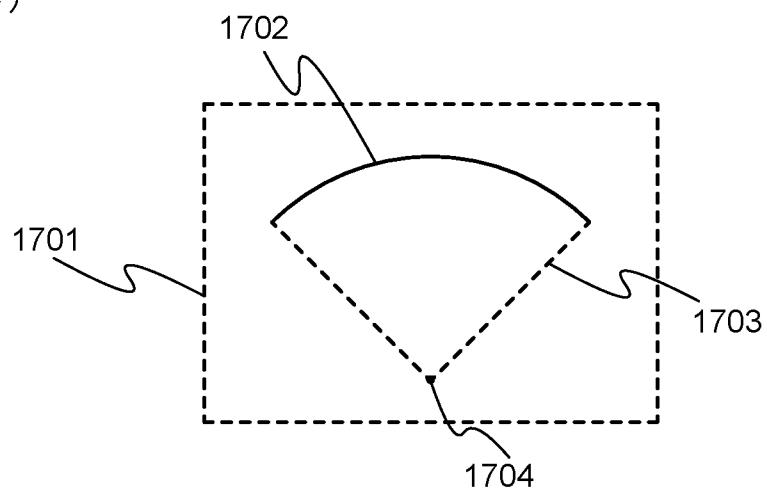
(A)



(B)

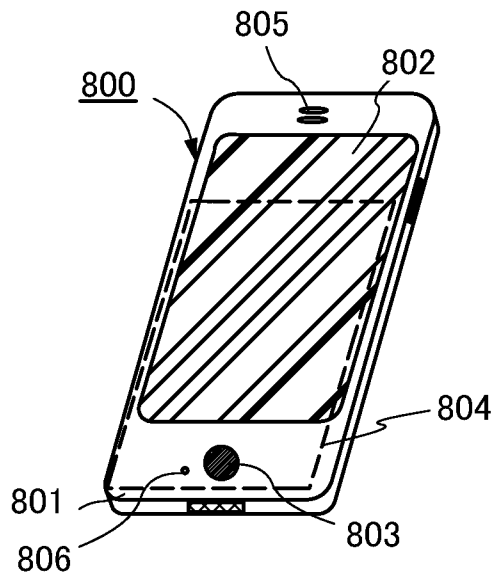


(C)

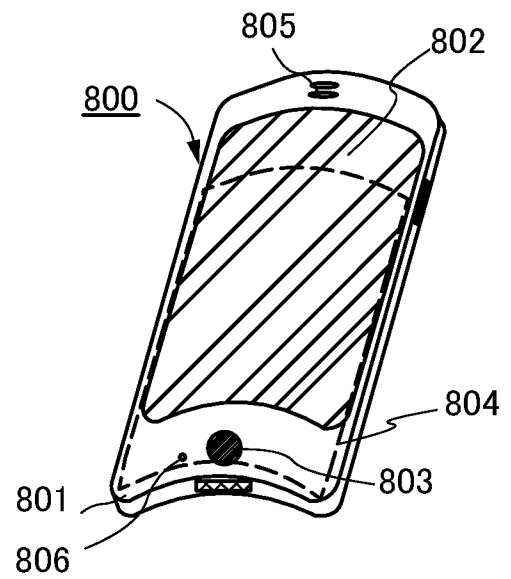


[図9]

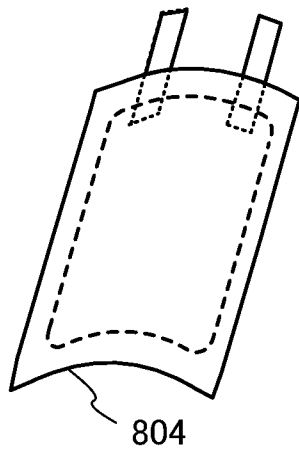
(A)



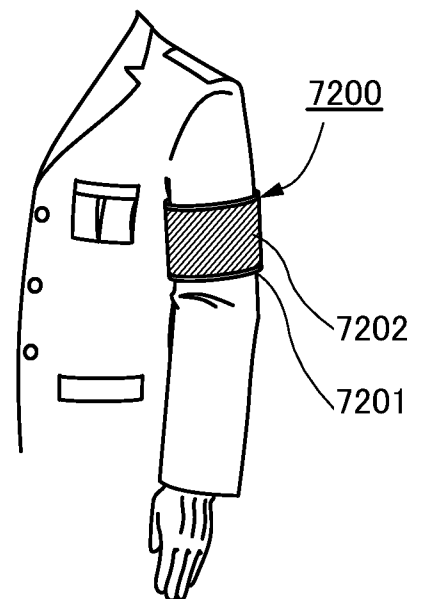
(B)



(C)

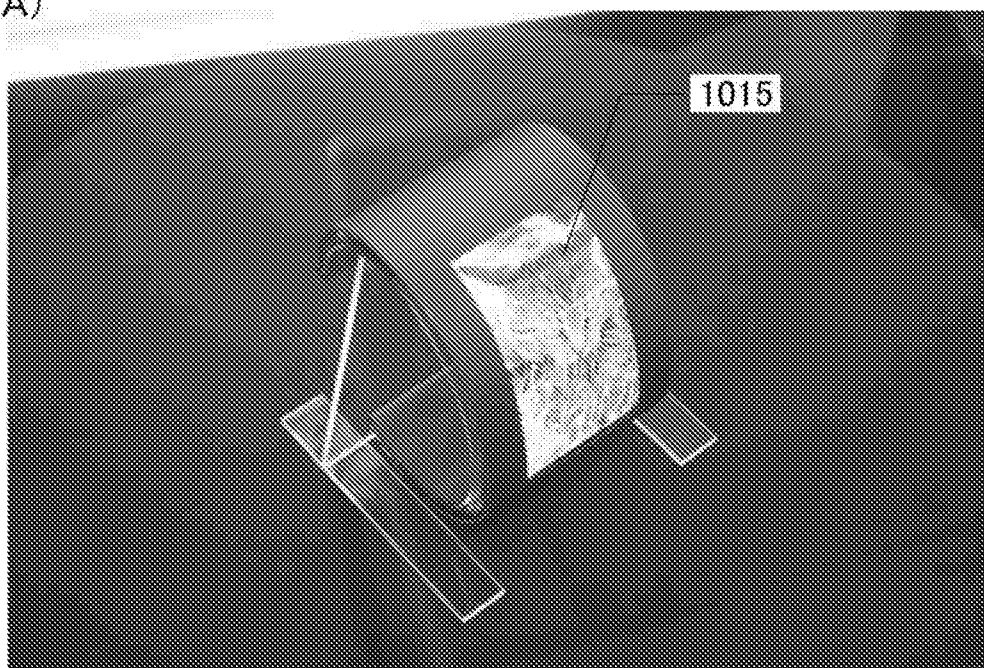


(D)

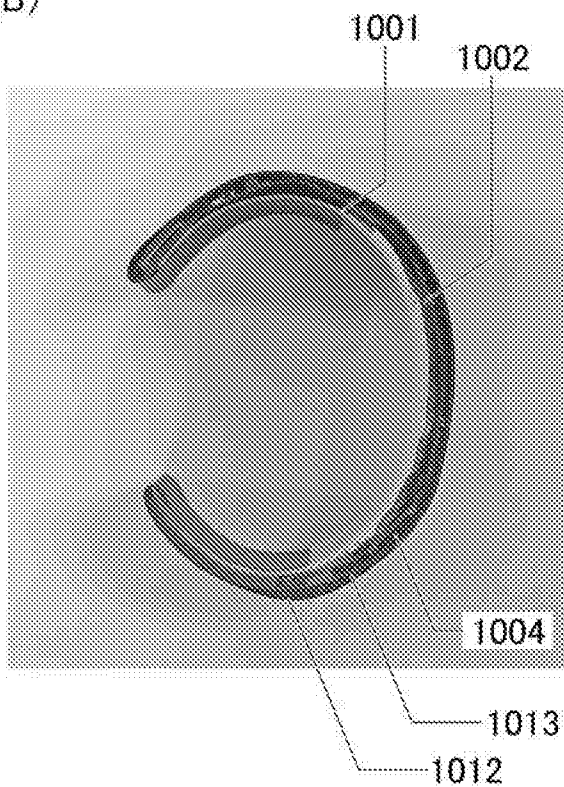


[図10]

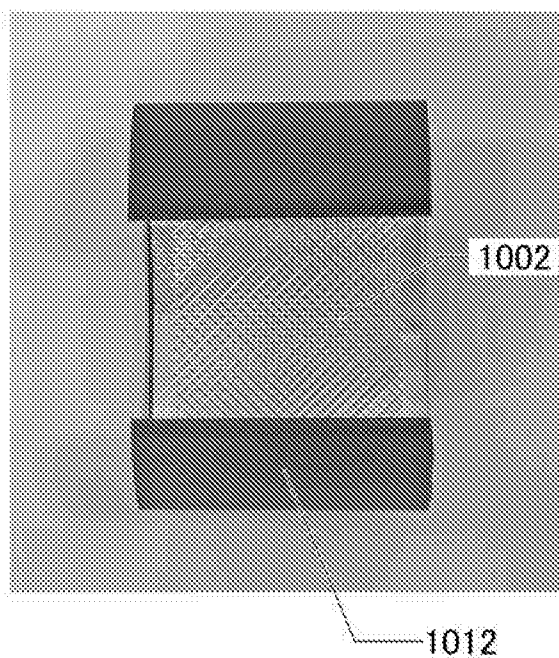
(A)



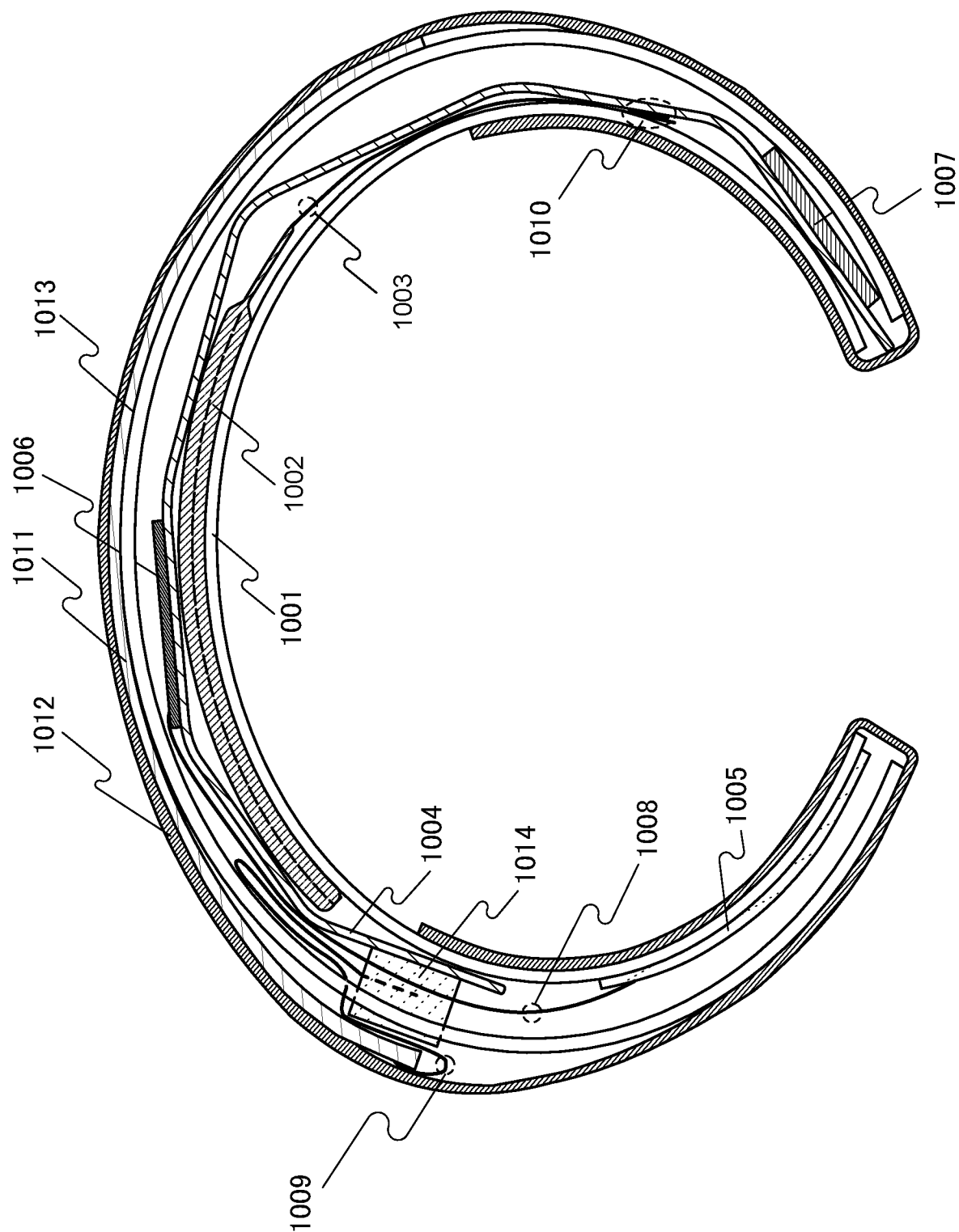
(B)



(C)

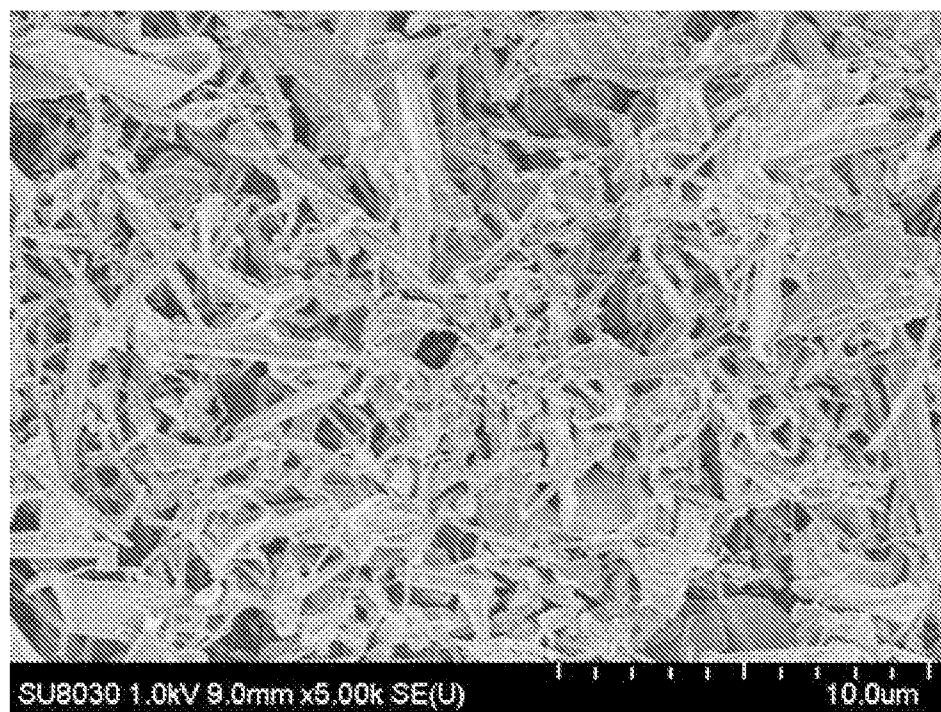


[図11]

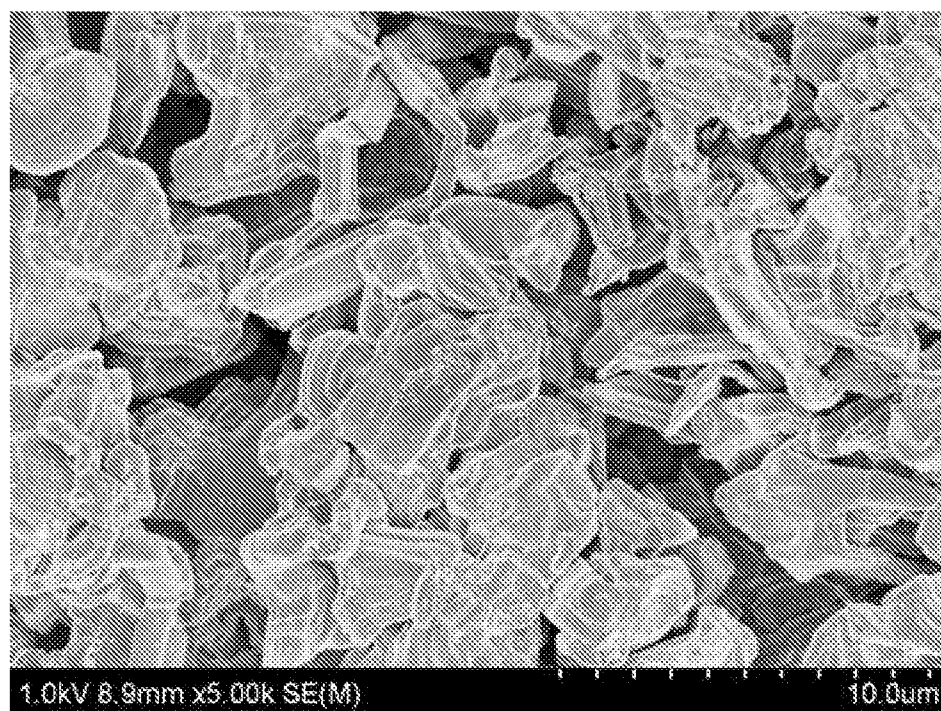


[図12]

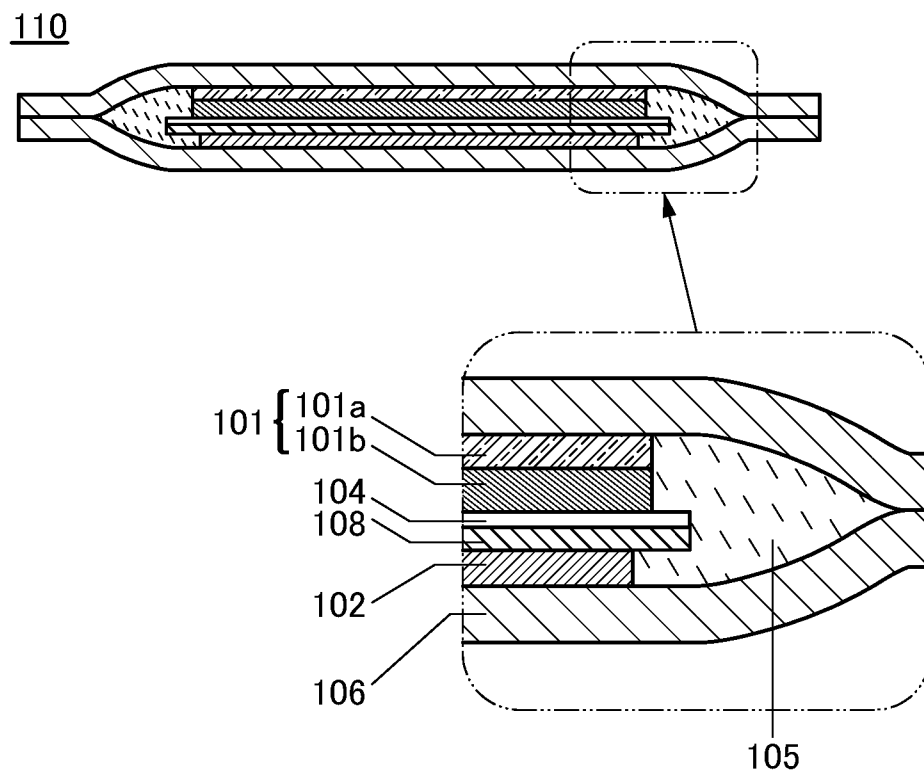
(A)



(B)



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2015/051793

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/052(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/66(2006.01)i,
H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i, H01M10/058(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/05-10/0587, H01M10/36-10/39, H01M4/00-4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X <u>Y</u> A	JP 2012-018914 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 26 January 2012 (26.01.2012), paragraphs [0110] to [0137]; fig. 3 & US 2011/0300441 A1 & WO 2011/152183 A1	1, 5, 7, 9, 10 6 2-4, 8
Y	JP 2014-035956 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 24 February 2014 (24.02.2014), paragraphs [0045] to [0049] & WO 2014/024990 A1	6
A	JP 2001-068162 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 16 March 2001 (16.03.2001), entire text (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 June 2015 (08.06.15)

Date of mailing of the international search report
16 June 2015 (16.06.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2015/051793

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-036401 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 12 February 1993 (12.02.1993), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2002-298921 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 11 October 2002 (11.10.2002), entire text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M10/052(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M10/0567(2010.01)i,
H01M10/0568(2010.01)i, H01M10/058(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M10/05-10/0587, H01M10/36-10/39, H01M4/00-4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2012-018914 A（株式会社半導体エネルギー研究所）2012.01.26, 段落【0110】－【0137】、図3 & US 2011/0300441 A1 & WO 2011/152183 A1	1, 5, 7, 9, 10 6 2-4, 8
Y	JP 2014-035956 A（三菱化学株式会社）2014.02.24, 段落【004 5】－【0049】 & WO 2014/024990 A1	6
A	JP 2001-068162 A（松下電器産業株式会社）2001.03.16, 全文（フ ァミリーなし）	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.06.2015

国際調査報告の発送日

16.06.2015

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

太田 一平

4X

3841

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 5-036401 A (日本電池株式会社) 1993. 02. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2002-298921 A (三洋電機株式会社) 2002. 10. 11, 全文 (ファミリーなし)	1-10