

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7600331号
(P7600331)

(45)発行日 令和6年12月16日(2024.12.16)

(24)登録日 令和6年12月6日(2024.12.6)

(51)国際特許分類	F I	
H 0 1 M 10/052(2010.01)	H 0 1 M	10/052
H 0 1 M 10/0569(2010.01)	H 0 1 M	10/0569
H 0 1 M 4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/525
H 0 1 M 4/36(2006.01)	H 0 1 M	4/36 C
H 0 1 M 4/62(2006.01)	H 0 1 M	4/62 Z
請求項の数 12 (全50頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2023-138735(P2023-138735)	(73)特許権者	000153878
(22)出願日	令和5年8月29日(2023.8.29)		株式会社半導体エネルギー研究所
(62)分割の表示	特願2022-58310(P2022-58310)の分割	(72)発明者	落合 輝明
原出願日	平成29年11月23日(2017.11.23)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会
(65)公開番号	特開2023-162337(P2023-162337 A)	(72)発明者	川上 貴洋
(43)公開日	令和5年11月8日(2023.11.8)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会
審査請求日	令和5年9月27日(2023.9.27)	(72)発明者	三上 真弓
(31)優先権主張番号	特願2016-227494(P2016-227494)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会
(32)優先日	平成28年11月24日(2016.11.24)	(72)発明者	門馬 洋平
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		神奈川県厚木市長谷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】 リチウムイオン二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極と、負極と、電解液と、を有するリチウムイオン二次電池であって、
前記正極は、集電体と、正極活物質層と、を有し、
前記正極活物質層は、コバルト酸リチウムを有する正極活物質粒子を有し、
前記電解液は、ピニレンカーボネートを有し、
前記正極活物質粒子は、
アルミニウムを有し、且つ層状岩塩型の結晶構造を有する第1の領域と、
マグネシウムと、フッ素と、を有し、且つ岩塩型の結晶構造を有する第2の領域と、を
有し、
前記第2の領域は、前記第1の領域を被覆する領域を有し、
前記第2の領域の厚さは、0.5nm以上50nm以下であり、
前記第2の領域は、酸化マグネシウムを有し、前記酸化マグネシウムが有する酸素の一
部は、フッ素で置換されている、
リチウムイオン二次電池。

【請求項2】

正極と、負極と、電解液と、を有するリチウムイオン二次電池であって、
前記正極は、集電体と、正極活物質層と、を有し、
前記正極活物質層は、コバルト酸リチウムを有する正極活物質粒子を有し、
前記電解液は、ピニレンカーボネートを有し、

前記正極活物質粒子は、
アルミニウムを有し、且つ層状岩塩型の結晶構造を有する第1の領域と、
マグネシウムと、フッ素と、を有し、且つ岩塩型の結晶構造を有する第2の領域と、を
有し、
前記第2の領域は、前記第1の領域を被覆する領域を有し、
前記第2の領域の厚さは、0.5 nm以上50 nm以下であり、
前記第2の領域は、酸化マグネシウムを有し、前記酸化マグネシウムが有するマグネシ
ウムの一部は、フッ素と結合している、
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、を有するリチウムイオン二次電池であって、
前記正極は、集電体と、正極活物質層と、を有し、
前記正極活物質層は、コバルト酸リチウムを有する正極活物質粒子を有し、
前記電解液は、ビニレンカーボネートを有し、
前記正極活物質粒子は、
アルミニウムを有し、且つ層状岩塩型の結晶構造を有する第1の領域と、
マグネシウムと、フッ素と、を有し、且つ岩塩型の結晶構造を有する第2の領域と、を
有し、
前記第2の領域は、前記第1の領域を被覆する領域を有し、
前記第2の領域の厚さは、0.5 nm以上50 nm以下であり、
前記第2の領域は、酸化マグネシウムを有し、前記酸化マグネシウムが有する酸素の一
部は、フッ素で置換されており、
前記第2の領域は、前記正極活物質粒子の表層部に存在する、
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、を有するリチウムイオン二次電池であって、
前記正極は、集電体と、正極活物質層と、を有し、
前記正極活物質層は、コバルト酸リチウムを有する正極活物質粒子を有し、
前記電解液は、ビニレンカーボネートを有し、
前記正極活物質粒子は、
アルミニウムを有し、且つ層状岩塩型の結晶構造を有する第1の領域と、
マグネシウムと、フッ素と、を有し、且つ岩塩型の結晶構造を有する第2の領域と、を
有し、
前記第2の領域は、前記第1の領域を被覆する領域を有し、
前記第2の領域の厚さは、0.5 nm以上50 nm以下であり、
前記第2の領域は、酸化マグネシウムを有し、前記酸化マグネシウムが有するマグネシ
ウムの一部は、フッ素と結合しており、
前記第2の領域は、前記正極活物質粒子の表層部に存在する、
リチウムイオン二次電池。

【請求項5】

請求項1乃至4のいずれか一において、
前記第2の領域の厚さは、0.5 nm以上3 nm以下である、リチウムイオン二次電池。

【請求項6】

請求項1乃至5のいずれか一において、
前記正極は、さらに導電助剤を有し、
前記導電助剤は、炭素繊維を有する、リチウムイオン二次電池。

【請求項7】

請求項6において、
前記炭素繊維は、カーボンナノファイバー又はカーボンナノチューブである、
リチウムイオン二次電池。

10

20

30

40

50

【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 のいずれかーにおいて、

前記電解液は、さらにジニトリル化合物を有する、リチウムイオン二次電池。

【請求項 9】

請求項 8 において、

前記ジニトリル化合物は、スクシノニトリル又はアジポニトリルである、リチウムイオン二次電池。

【請求項 10】

請求項 1 乃至 9 のいずれかーにおいて、

前記正極活物質層が有する複数の正極活物質粒子の表面において X 線光電子分光を用いて測定したマグネシウム / コバルトの原子数比は、0.25 より大きく 0.3 より小さい、リチウムイオン二次電池。

10

【請求項 11】

請求項 1 乃至 10 のいずれかーにおいて、

前記正極活物質層が有する複数の正極活物質粒子の表面において X 線光電子分光を用いて測定したフッ素 / コバルトの原子数比は、0.05 より大きく 0.15 より小さい、リチウムイオン二次電池。

【請求項 12】

請求項 1 乃至 11 のいずれかーにおいて、

前記正極活物質層が有する複数の正極活物質粒子の表面において X 線光電子分光を用いて測定したリチウム / コバルトの原子数比は 0.5 より大きく、0.85 より小さい、リチウムイオン二次電池。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明の一様態は、物、方法、又は、製造方法に関する。または、本発明は、プロセス、マシン、マニュファクチャ、又は、組成物（コンポジション・オブ・マター）に関する。本発明の一様態は、半導体装置、表示装置、発光装置、蓄電装置、照明装置、電子機器、またはそれらの製造方法に関する。または、電子機器およびそのオペレーティングシステムに関する。

30

【0002】

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

【0003】

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

【背景技術】**【0004】**

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

40

【0005】

リチウムイオン二次電池に要求されている特性としては、さらなる高容量化、サイクル特性の向上及び様々な動作環境での安全性、長期信頼性の向上などがある。

【0006】

50

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

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特開2012-018914号公報

【文献】特開2016-076454号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

このようにリチウムイオン二次電池およびそれに用いられる正極活物質には、容量、サイクル特性、充放電特性、信頼性、安全性、又はコストといった様々な面で改善の余地が残されている。

【0009】

本発明の一態様は、リチウムイオン二次電池に用いることで、充放電サイクルにおける容量の低下が抑制される正極活物質粒子を提供することを課題の一とする。または、本発明の一態様は、高容量の二次電池を提供することを課題の一とする。または、本発明の一態様は、充放電特性の優れた二次電池を提供することを課題の一とする。または、本発明の一態様は、安全性又は信頼性の高い二次電池を提供することを課題の一とする。

【0010】

または、本発明の一態様は、新規な物質、活物質粒子、蓄電装置、又はそれらの作製方法を提供することを課題の一とする。

【0011】

なお、これらの課題の記載は、他の課題の存在を妨げるものではない。なお、本発明の一態様は、これらの課題の全てを解決する必要はないものとする。なお、明細書、図面、請求項の記載から、これら以外の課題を抽出することが可能である。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の一態様は、第1の領域と、第2の領域と、を有する正極活物質粒子であり、第2の領域は、第1の領域の外側に接する領域を有し、第1の領域は、リチウムと、元素Mと、酸素と、を有し、元素Mは、コバルト、マンガン、およびニッケルより選ばれる一以上の元素であり、第2の領域は、元素Mと、酸素と、マグネシウムと、フッ素と、を有し、X線光電子分光で測定される元素Mに対するリチウムの原子数比(Li/M)は0.5以上0.85以下であり、X線光電子分光で測定される元素Mに対するマグネシウムの原子数比(Mg/M)は0.2以上0.5以下である正極活物質粒子である。X線光電子分光は例えば、正極活物質粒子の表面より分析を行う。

【0013】

また、上記構成において、第2の領域の厚さは0.5nm以上50nm以下であることが好ましい。

【0014】

また、上記構成において、第1の領域は層状岩塩型の結晶構造を有し、第2の領域は岩塩型の結晶構造を有することが好ましい。

【0015】

また、上記構成において、第1の領域の結晶構造は空間群R-3mで表され、第2の領域の結晶構造は空間群Fm-3mで表されることが好ましい。

【0016】

また、上記構成において、X線光電子分光で測定される元素Mに対するフッ素の原子数比(F/M)は0.02以上0.15以下であることが好ましい。

【0017】

また、上記構成において、元素Mはコバルトであることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0018】

または、本発明の一態様は、第1の領域と、第2の領域と、を有する正極活物質粒子であり、第2の領域は、第1の領域の外側に接する領域を有し、第1の領域は、リチウムと、元素Mと、酸素と、を有し、元素Mは、コバルト、マンガン、およびニッケルより選ばれる一以上の元素であり、第2の領域は、元素Mと、酸素と、マグネシウムと、フッ素と、を有し、粒子は、複数の原料を用いて形成され、複数の原料が有する元素Mの原子数の合計に対する、複数の原料が有するリチウムの原子数の合計の比(Li/M)は1.02より大きく1.05より小さい正極活物質粒子である。

【0019】

また、上記構成において、複数の材料が有する元素Mの原子数の合計に対する、複数の原料が有するマグネシウムの原子数は0.005以上0.05以下であることが好ましい。

10

【0020】

また、上記構成において、複数の材料が有する元素Mの原子数の合計に対する、複数の原料が有するフッ素の原子数は0.01以上0.1以下であることが好ましい。

【0021】

また、上記構成において、複数の原料の一は元素Mを有する化合物であり、複数の原料の他の一はリチウムを有する化合物であり、複数の原料の他の一はマグネシウムを有する化合物であることが好ましい。

【0022】

また、上記構成において、第2の領域の厚さは0.5nm以上50nm以下であることが好ましい。

20

【発明の効果】

【0023】

本発明の一態様により、リチウムイオン二次電池に用いることで、充放電サイクルにおける容量の低下が抑制される正極活物質を提供することができる。また、高容量の二次電池を提供することができる。また、充放電特性の優れた二次電池を提供することができる。また、安全性又は信頼性の高い二次電池を提供することができる。また、新規な物質、活物質粒子、蓄電装置、又はそれらの作製方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

30

【0024】

【図1】正極活物質粒子の一例を説明する図。

【図2】正極活物質粒子の作製方法の一例を説明する図。

【図3】導電助剤としてグラフェン化合物を用いた場合の活物質層の断面図。

【図4】コイン型二次電池を説明する図。

【図5】円筒型二次電池を説明する図。

【図6】蓄電装置の例を説明する図。

【図7】蓄電装置の例を説明する図。

【図8】蓄電装置の例を説明する図。

【図9】蓄電装置の例を説明する図。

40

【図10】蓄電装置の例を説明する図。

【図11】ラミネート型の二次電池を説明する図。

【図12】ラミネート型の二次電池を説明する図。

【図13】二次電池の外観を示す図。

【図14】二次電池の外観を示す図。

【図15】二次電池の作製方法を説明するための図。

【図16】曲げることのできる二次電池を説明する図。

【図17】曲げることのできる二次電池を説明する図。

【図18】電子機器の一例を説明する図。

【図19】電子機器の一例を説明する図。

50

【図20】電子機器の一例を説明する図。

【図21】電子機器の一例を説明する図。

【図22】SEM観察結果。

【図23】SEM観察結果。

【図24】SEM観察結果。

【図25】粒度分布測定結果。

【図26】粒度分布測定結果。

【図27】XPSの測定結果。

【図28】XPSの測定結果。

【図29】XPSの測定結果。

10

【図30】HAADF-STEM像を示す図。

【図31】二次電池のエネルギー密度の維持率を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0025】

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。

【0026】

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

20

【0027】

本明細書等において、偏析とは、複数の元素(たとえばA, B, C)からなる固体において、ある元素(たとえばB)が不均一に分布する現象をいう。

【0028】

本明細書等において、リチウムと遷移金属を含む複合酸化物が有する層状岩塩型の結晶構造とは、陽イオンと陰イオンが交互に配列する岩塩型のイオン配列を有し、遷移金属とリチウムが規則配列して二次元平面を形成するため、リチウムの二次元的拡散が可能である結晶構造をいう。なお陽イオンまたは陰イオンの欠損があってもよい。

30

【0029】

また本明細書等において、二次元界面の構造に類似性があることをエピタキシという。また二次元界面の構造に類似性を有する結晶成長を、エピタキシャル成長という。また三次元的な構造上の類似性を有すること、または結晶学的に同じ配向であることをトポタキシという。そのためトポタキシである場合、断面の一部を観察すると、二つの領域(たとえば下地となった領域と成長して形成された領域)の結晶の配向が一致する。

【0030】

岩塩型の結晶構造とは、陽イオンと陰イオンが交互に配列している構造をいう。なお陽イオンまたは陰イオンの欠損があってもよい。

40

【0031】

層状岩塩型結晶および岩塩型結晶の陰イオンは立方最密充填構造(面心立方格子構造)をとる。層状岩塩型結晶と岩塩型結晶が接するとき、陰イオンにより構成される立方最密充填構造が一致する結晶面が存在する。ただし、なお、層状岩塩型結晶の空間群はR-3mであり、岩塩型結晶の空間群Fm-3mとは異なるため、上記の条件を満たす結晶面の指数は層状岩塩型結晶と岩塩型結晶では異なる。本明細書では、層状岩塩型結晶及び岩塩型結晶において上記条件を満たす結晶面の方向が互いに一致するとき結晶の配向が一致する、と言う事が出来る。

【0032】

50

たとえば層状岩塩型の結晶構造を有するコバルト酸リチウムと、岩塩型の結晶構造を有する酸化マグネシウムが接するとき、結晶の配向が一致するのは、コバルト酸リチウムの(1-1-4)面と酸化マグネシウムの{001}面が接する場合、コバルト酸リチウムの(104)面と酸化マグネシウムの{001}面が接する場合、コバルト酸リチウムの(0-14)面と酸化マグネシウムの{001}面が接する場合、コバルト酸リチウムの(001)面と酸化マグネシウムの{111}面が接する場合、コバルト酸リチウムの(012)面と酸化マグネシウムの{111}面が接する場合、等である。

【0033】

二つの領域の結晶の配向が一致することは、TEM(透過電子顕微鏡)像、STEM(走査透過電子顕微鏡)像、HAADF-STEM(高角散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡)像、ABF-STEM(環状明視野走査透過電子顕微鏡)像等から判断することができる。X線回折(XRD: X-ray diffraction)、電子線回折、中性子線回折等も判断の材料にすることができる。結晶の配向が一致していると、TEM像等で、直線上に陽イオンと陰イオンが交互に配列した列の方向の差が5度以下、より好ましくは2.5度以下である様子が観察できる。なお、TEM像等では酸素、フッ素をはじめとする軽元素は明確に観察できない場合があるが、その場合は金属元素の配列で配向の一致を判断することができる。

【0034】

空間群は例えば、X線回折、電子線回折、STEM像およびTEM像のFFT(高速フーリエ変換)、等から構造を解析し、求めることができる。例えば、STEM像のFFT像を解析し、ICDD(International Centre for Diffraction Data)データベースなどのデータベースと照合し、結晶構造を同定する。

【0035】

(実施の形態1)

本実施の形態では、本発明の一態様である正極活物質粒子について説明する。

【0036】

[正極活物質の構造]

まず図1を用いて、本発明の一態様である正極活物質粒子100について説明する。図1(A)に示すように、正極活物質粒子100は、第1の領域101と、第1の領域101の外側に接する第2の領域102を有する。第2の領域102は、第1の領域101の少なくとも一部を被覆するといってもよい。

【0037】

第2の領域102は、層状の領域であることが好ましい。

【0038】

第1の領域101と第2の領域102は、互いに異なる組成を有する領域である。なお、二つの領域の境界は明瞭でない場合がある。図1(A)では、第1の領域101と第2の領域102を点線で分け、点線をまたいである元素が濃度勾配を有する様子をグレーの濃淡で示した。図1(B)以降では便宜上、第1の領域101と第2の領域102の境界を点線のみで示すこととする。第1の領域101と第2の領域102の境界の詳細については後述する。

【0039】

また図1(B)に示すように、正極活物質粒子100の内部に第2の領域102が存在してもよい。たとえば第1の領域101が多結晶であるとき、粒界に第2の領域102が偏析していてもよい。また、正極活物質粒子100の結晶欠陥のある部分に、第2の領域102が偏析していてもよい。なお本明細書等において、結晶欠陥とはTEMにより観察可能な体欠陥、または結晶中に他の元素の入り込んだ構造等をいうこととする。

【0040】

また、第2の領域102は、第1の領域101の全てを被覆していなくてもよい。

【0041】

10

20

30

40

50

言い換えれば、第1の領域101は、正極活物質粒子100の内部に存在し、第2の領域102は、正極活物質粒子100の表層部に存在する。さらに第2の領域102は、正極活物質粒子100の内部に存在していてもよい。

【0042】

また第1の領域101は、例えば固相Aといってもよい。また第2の領域102は、たとえば固相Bといってもよい。

【0043】

<第1の領域101>

第1の領域101は、リチウムと、元素Mと、酸素と、を有する。元素Mは複数の元素であってもよい。元素Mは例えば遷移金属より選ばれる一以上の元素である。例えば、第1の領域101はリチウムと遷移金属を含む複合酸化物を有する。

10

【0044】

元素Mとしては、リチウムとともに層状岩塩型の複合酸化物を形成しうる遷移金属を用いることが好ましい。たとえばマンガン、コバルト、ニッケルのうち一つもしくは複数を用いることができる。つまり第1の領域101が有する遷移金属としてコバルトのみを用いてもよいし、コバルトとマンガンの2種を用いてもよいし、コバルト、マンガン、ニッケルの3種を用いてもよい。また例えば元素Mとして遷移金属に加えて、アルミニウムをはじめとする遷移金属以外の金属を用いてもよい。

【0045】

つまり第1の領域101は、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、コバルトの一部がマンガンを置換されたコバルト酸リチウム、ニッケル-マンガン-コバルト酸リチウム、ニッケル-コバルト-アルミニウム酸リチウム等の、リチウムと遷移金属を含む複合酸化物を有することができる。

20

【0046】

層状岩塩型の結晶構造は、リチウムが二次元的に拡散しやすいため第1の領域101として好ましい。また、第1の領域101が層状岩塩型の結晶構造を有する場合、意外にも、後述する酸化マグネシウムの偏析が起こりやすい。しかし第1の領域101のすべてが層状岩塩型の結晶構造でなくてもよい。たとえば第1の領域101の一部に結晶欠陥があってもよいし、第1の領域101の一部は非晶質であってもよいし、その他の結晶構造を有していてもよい。

30

【0047】

第1の領域101は、空間群R-3mで表される場合がある。

【0048】

<第2の領域102>

第2の領域は、元素Mと、酸素と、を有する。例えば第2の領域は、元素Mの酸化物を有する。

【0049】

また第2の領域は、元素Mおよび酸素に加えて、マグネシウムを有することが好ましい。また第2の領域はフッ素を有することが好ましい。第2の領域がマグネシウムやフッ素を有することにより、二次電池の充放電における安定性が向上する場合があります、好ましい。ここで二次電池の安定性が高いとは例えば、正極活物質粒子100の結晶構造の変化が抑制されることを指す。あるいは、容量の変化が小さいことを指す。あるいは、第2の領域102が有する遷移金属、例えばコバルトの価数変化が抑制されることを指す。

40

【0050】

第2の領域102は例えば酸化マグネシウムを有し、酸素の一部がフッ素で置換されていてもよい。酸化マグネシウムは化学的に安定な材料であるため、充放電を繰り返しても劣化が生じにくく被覆層として好適である。

【0051】

酸化マグネシウムが部分的にフッ素により置換されることにより、例えばリチウムの拡散性を高めることができ、充放電を妨げない。また、正極活物質の表層部、例えば第2の

50

領域 1 0 2 付近にフッ素が存在することで、フッ酸に溶けにくい場合がある。

【 0 0 5 2 】

第 2 の領域 1 0 2 は、薄すぎると被覆層としての機能が低下するが、厚くなりすぎても容量の低下を招く。そのため、第 2 の領域 1 0 2 の厚さは 0 . 5 n m 以上 5 0 n m 以下が好ましく、0 . 5 n m 以上 3 n m 以下がより好ましい。

【 0 0 5 3 】

第 2 の領域 1 0 2 の厚さは T E M により測定することができる。例えば正極活物質粒子に加工を行い、断面を露出させた後に T E M により観察を行えばよい。

【 0 0 5 4 】

第 2 の領域 1 0 2 は、岩塩型の結晶構造を有すると、第 1 の領域 1 0 1 と結晶の配向が一致しやすく、安定した被覆層として機能しやすいため好ましい。しかし、第 2 の領域 1 0 2 のすべてが岩塩型の結晶構造でなくてもよい。たとえば第 2 の領域 1 0 2 の一部は非晶質であってもよいし、その他の結晶構造を有していてもよい。

10

【 0 0 5 5 】

第 2 の領域 1 0 2 は、空間群 F m - 3 m で表される場合がある。

【 0 0 5 6 】

一般的に、正極活物質粒子 1 0 0 は、充放電を繰り返すにつれ、コバルトやマンガン等の遷移金属が電解液に溶出する、酸素が離脱する、結晶構造が不安定になる、といった副反応が生じ、劣化が進んでゆく。しかしながら本発明の一態様の正極活物質粒子 1 0 0 は、表層部に第 2 の領域 1 0 2 を有するため、第 1 の領域 1 0 1 が有するリチウムと遷移金属を含む複合酸化物の結晶構造をより安定にすることが可能である。

20

【 0 0 5 7 】

本発明の一態様の正極活物質の作製プロセスにおける元素 M に対するリチウムの原子数比と、形成される第 2 の領域との関係について説明する。作製プロセスにおいて、余剰な元素 M が表面に多く分布し、第 2 の領域を形成する。元素 M に対するリチウムの原子数比（以下、L i / M と表す）を小さくすることにより余剰な元素 M が生じ、第 2 の領域を形成することができる。

【 0 0 5 8 】

第 1 の領域と比較して第 2 の領域においては、リチウムに対する元素 M の割合が高い（すなわち L i / M が小さい）。あるいは、第 2 の領域においては、リチウムが検出されない場合がある。

30

【 0 0 5 9 】

一方、L i / M を大きくすることにより、正極活物質粒子 1 0 0 の平均粒径が大きくなる場合がある。平均粒径が大きくなるのに伴い、比表面積が小さくなる。二次電池において電解液の分解などの副反応が生じる場合を考える。このような場合には、活物質粒子の比表面積を小さくすることにより電解液と接する面積が減少し、副反応の量を減少させることができる。ここで副反応とは例えば、二次電池の充放電における不可逆な反応を指す。

【 0 0 6 0 】

また図 1 (B) に示すように第 1 の領域 1 0 1 の内部にも第 2 の領域 1 0 2 が存在すると、第 1 の領域 1 0 1 が有するリチウムと遷移金属を含む複合酸化物の結晶構造をさらに安定化することができ好ましい。

40

【 0 0 6 1 】

また第 2 の領域 1 0 2 が有するフッ素は、M g F ₂、L i F、C o F ₂ 以外の結合状態で存在していることが好ましい。具体的には、正極活物質粒子 1 0 0 の表面を X P S (X 線光電子分光) により分析したとき、フッ素の結合エネルギーのピーク位置は 6 8 2 e V 以上 6 8 5 e V 以下であることが好ましく、6 8 4 . 3 e V 程度であることがより好ましい。これは M g F ₂、L i F のいずれとも一致しない結合エネルギーである。

【 0 0 6 2 】

なお本明細書等において、X P S 分析したときのある元素の結合エネルギーのピーク位

50

置とは、その元素の結合エネルギーに該当する範囲で、エネルギースペクトルの強度が極大となる結合エネルギーの値をいうこととする。

【0063】

<第1の領域101と第2の領域102>

第1の領域101と第2の領域102は、TEM像、STEM像、FFT（高速フーリエ変換）解析、EDX（エネルギー分散型X線分析）、ToF-SIMS（飛行時間型二次イオン質量分析法）による深さ方向の分析、XPS、オージェ電子分光法、TDS（昇温脱離ガス分析法）等によって異なる組成を有することを確認できる。たとえばTEM像およびSTEM像では、構成元素の違いが像の明るさの違いとなって観察されるため、第1の領域101と第2の領域102の構成元素が異なることが観察できる。またEDXの元素分布像でも第1の領域101と第2の領域102が異なる元素を有することが観察できる。しかし必ずしも、各種分析によって第1の領域101と第2の領域102の明確な境界が観察できなくてもよい。

10

【0064】

リチウム、元素M、マグネシウムおよびフッ素の濃度は、ToF-SIMS、XPS、オージェ電子分光法、TDS等により分析することができる。

【0065】

なおXPSは正極活物質粒子100の表面から5nmほどを定量的に分析可能である。そのため第2の領域102の厚さが5nm未満の場合は第2の領域102および第1の領域101の一部を合わせた領域、第2の領域102の厚さが表面から5nm以上の場合は第2の領域102の、元素濃度を定量的に分析することができる。

20

【0066】

正極活物質粒子100においてXPSを用いて測定したLi/Mは例えば、0.5以上0.85以下である。

【0067】

また、正極活物質粒子100においてXPSを用いて測定した元素Mに対するマグネシウムの原子数比（以下、Mg/Mと表す）は0.15より大きいことが好ましく、0.2以上0.5以下であることが好ましく、0.3以上0.4以下であることが好ましい。

【0068】

また、正極活物質粒子100においてXPSを用いて測定した元素Mに対するフッ素の原子数比（以下、F/Mと表す）は0.02以上0.15以下であることが好ましい。

30

【0069】

第1の領域101および第2の領域102の結晶構造は例えば、電子回折像、またはTEM像の高速逆フーリエ変換像を解析することにより評価することができる。

【0070】

<第3の領域103>

なおこれまで正極活物質粒子100が第1の領域101および第2の領域102を有する例について説明したが、本発明の一態様はこれに限らない。たとえば図1(C)に示すように、正極活物質粒子100は第3の領域103を有していてもよい。第3の領域103は、たとえば、第2の領域102の少なくとも一部と接するように設けることができる。第3の領域103は、グラフェン化合物をはじめとする炭素を有する被膜であってもよいし、リチウムまたは電解液の分解生成物を有する被膜であってもよい。第3の領域103が炭素を有する被膜である場合、正極活物質粒子100同士、および正極活物質粒子100と集電体との導電性を高めることができる。また第3の領域103がリチウムまたは電解液の分解生成物を有する被膜である場合、電解液との過剰な反応を抑制し、二次電池に用いた際、サイクル特性を向上させることができる。

40

【0071】

[作製方法]

第1の領域101および第2の領域102を有し、第2の領域102を偏析によって形成する場合の正極活物質粒子100の作製方法を、図2を用いて説明する。

50

【0072】

まず、出発原料を準備する(S11)。具体的には、リチウム源、元素M源、マグネシウム源およびフッ素源をそれぞれ秤量する。リチウム源としてはたとえば炭酸リチウム、フッ化リチウム、水酸化リチウム等を用いることができる。元素Mがコバルトの場合には例えば、コバルト源として酸化コバルト、水酸化コバルト、オキシ水酸化コバルト、炭酸コバルト、シュウ酸コバルト、硫酸コバルト等を用いることができる。またマグネシウム源としては、たとえば酸化マグネシウム、フッ化マグネシウム等を用いることができる。またフッ素源としては、たとえばフッ化リチウム、フッ化マグネシウム等を用いることができる。つまり、フッ化リチウムはリチウム源としてもフッ素源としても用いることができるし、フッ化マグネシウムはマグネシウム源としてもフッ素源としても用いることができる。

10

【0073】

本実施の形態では、リチウム源として炭酸リチウム(Li_2CO_3)、コバルト源として酸化コバルト(Co_3O_4)、マグネシウム源として酸化マグネシウム(MgO)、リチウム源およびフッ素源としてフッ化リチウム(LiF)を用いることとする。

【0074】

本発明の一態様においては、マグネシウム源とフッ素源を出発原料として同時に混合することで、マグネシウムおよびフッ素を有する第2の領域102を、正極活物質粒子100の表層部に形成させることができた。

【0075】

ここで、出発原料が有するリチウムの原子数の合計を、元素Mの原子数の合計で割った値を $(\text{Li}/\text{M})_R$ とする。

20

【0076】

次に、秤量した出発原料を混合する(S12)。混合には例えばボールミル、ビーズミル等を用いることができる。

【0077】

次に、S12で混合した材料に第1の加熱を行う(S13)。第1の加熱は800 以上1050 以下で行うことが好ましく、900 以上1000 以下で行うことがより好ましい。加熱時間は、2時間以上20時間以下とすることが好ましい。乾燥空気等の雰囲気において、加熱処理を行うことが好ましい。本実施の形態では、1000 で10時間加熱することとし、昇温は200 /h、乾燥空気の流量は10L/minとする。

30

【0078】

S13の第1の加熱により、第1の領域101が形成される。ここで $(\text{Li}/\text{M})_R$ を小さくすることにより、元素Mが余剰となる。余剰な元素Mにより、第1の領域101の外側に余剰な元素Mを主成分とする層が形成されやすくなる。例えば、第1の領域101が有する複合酸化物の Li/M に対して、正極活物質粒子100全体の Li/M を小さくする、すなわち元素Mを余剰状態とすることにより、第1の領域101の外側に、元素Mおよび酸素を有する第2の領域102が形成される。

【0079】

なお、リチウムの一部はS13の第1の加熱により、系外(作製される粒子の外)へ出る場合がある。すなわち、リチウムの一部が失われる。よって $(\text{Li}/\text{M})_R$ (原料における元素Mに対するリチウムの比)に比べて、S16を経た後の正極活物質粒子全体における Li/M が小さくなる場合がある。

40

【0080】

以下に、より具体的に第1の領域101および第2の領域102の形成について説明する。

【0081】

例えば元素Mがコバルトであり、第1の領域101がコバルト酸リチウムを有する場合を考える。コバルト酸リチウムの Li/M は1近傍の値となる。正極活物質粒子全体の Li/M を1より小さくすることにより、第1の領域101の外側に、元素Mおよび酸素を

50

有する第2の領域102が形成される。

【0082】

リチウムの一部が失われることを鑑みて、(Li/M)_Rを例えば1.05より小さくすることにより、第1の領域101の外側にコバルトを有する第2の領域102が形成される。

【0083】

また、(Li/M)_Rを大きくすることにより、正極活物質粒子の比表面積が小さくなる場合がある。

【0084】

第2の領域102は、二次電池の充放電過程においても安定であることが好ましい。遷移金属以外の金属、例えばマグネシウムは価数がほぼ変化しないため、その化合物は遷移金属化合物に比べて、リチウムイオン電池等の酸化還元反応を用いる二次電池において、より安定であるといえる。第2の領域102がマグネシウムを有することにより、正極活物質粒子100の表面における副反応が抑制される。よって第2の領域102はマグネシウムを有することが好ましい。

10

【0085】

しかしながら発明者らの実験に依れば、(Li/M)_R(ここで元素Mはコバルト)が大きくなると、すなわち原料の合計に占めるコバルトの原子数比が小さくなると、第2の領域102が薄くなる、あるいは第2の領域102が形成されづらい場合があった。

【0086】

また第2の領域102が形成されづらい場合には、第1の領域101のマグネシウム濃度が高まる場合がある。第1の領域101に存在するマグネシウムは、充放電を阻害する場合がある。例えば、放電容量を減少させる、またはサイクル特性を低下させる場合がある。

20

【0087】

発明者らはコバルトを余剰状態にすることにより、第1の領域101としてコバルト酸リチウムを有する領域を形成し、第2の領域102としてコバルトを骨格とした領域を形成した後、あるいは形成するのと同時に、マグネシウムを第2の領域102に偏析させることにより、マグネシウムを有し、かつ、岩塩型構造を有する第2の領域102が形成されることを発見した。

30

【0088】

マグネシウムとフッ素は、S13の第1の加熱により、その一部が第2の領域102に偏析する。マグネシウムは例えば、第2の領域102が有するコバルトとその一部が置換されてもよい。また、フッ素は例えば、第2の領域102が有する酸素とその一部が置換されてもよい。ただしこの時点では、マグネシウムとフッ素の他の一部はリチウムと遷移金属を含む複合酸化物に固溶している状態である。

【0089】

また、本発明の一態様の正極活物質にフッ素を添加することにより、第2の領域102にマグネシウムが偏析しやすくなる場合がある。

【0090】

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

40

【0091】

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

【0092】

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

【0093】

50

これらの理由により、本発明の一態様の正極活物質にフッ素を添加することにより、マグネシウムが移動しやすくなり、第2の領域にマグネシウムが偏析しやすくなる場合がある。

【0094】

次に、S13で加熱した材料を室温まで冷却する(S14)。

【0095】

次に、S14で冷却した材料に第2の加熱を行う(S15)。第2の加熱は規定温度での保持時間を50時間以下で行うことが好ましく、2時間以上10時間以下で行うことがより好ましい。規定温度としては500以上1200以下が好ましく、700以上1000以下がより好ましく、800程度がさらに好ましい。また、酸素を含む雰囲気中で加熱することが好ましい。本実施の形態では、800で2時間加熱することとし、昇温は200/h、乾燥空気の流量は10L/minとする。

10

【0096】

S15の第2の加熱を行うことで、出発原料に含まれたマグネシウムとフッ素の、リチウムと遷移金属を含む複合酸化物の表層部への偏析が促進され、第2の領域102のマグネシウム濃度とフッ素濃度を高めることができる。

【0097】

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

【0098】

本実施の形態で説明した正極活物質粒子を用いることで、高容量でサイクル特性の良好な二次電池とすることができる。本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせ用いることができる。

20

【0099】

(実施の形態2)

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

【0100】

[正極]

正極は、正極活物質層および正極集電体を有する。

【0101】

<正極活物質層>

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

【0102】

正極活物質粒子としては、先の実施の形態で説明した正極活物質粒子100を用いることができる。先の実施の形態で説明した正極活物質粒子100を用いることで、高容量でサイクル特性に優れた二次電池とすることができる。

【0103】

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

40

【0104】

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

【0105】

50

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

【0106】

また、導電助剤としてグラフェン化合物を用いてもよい。

【0107】

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

【0108】

粒径の小さい活物質粒子、例えば1 μm以下の活物質粒子を用いる場合には、活物質粒子の比表面積が大きく、活物質粒子同士を繋ぐ導電パスがより多く必要となる。このような場合には、少ない量でも効率よく導電パスを形成することができるグラフェン化合物を用いることが、特に好ましい。

【0109】

以下では一例として、活物質層200に、導電助剤としてグラフェン化合物を用いる場合の断面構成例を説明する。

【0110】

図3(A)に、活物質層200の縦断面図を示す。活物質層200は、粒状の正極活物質粒子100と、導電助剤としてのグラフェン化合物201と、バインダ（図示せず）と、を含む。ここで、グラフェン化合物201として例えばグラフェンまたはマルチグラフェンを用いればよい。ここで、グラフェン化合物201はシート状の形状を有することが好ましい。また、グラフェン化合物201は、複数のマルチグラフェン、または（および）複数のグラフェンが部分的に重なりシート状となってもよい。

【0111】

活物質層200の縦断面においては、図3(A)に示すように、活物質層200の内部において概略均一にシート状のグラフェン化合物201が分散する。図3(A)においてはグラフェン化合物201を模式的に太線で表しているが、実際には炭素分子の単層又は多層の厚みを有する薄膜である。複数のグラフェン化合物201は、複数の粒状の正極活物質粒子100を包むように、覆うように、あるいは複数の粒状の正極活物質粒子100の表面上に張り付くように形成されているため、互いに面接触している。

【0112】

ここで、複数のグラフェン化合物同士が結合することにより、網目状のグラフェン化合物シート（以下グラフェン化合物ネットまたはグラフェンネットと呼ぶ）を形成することができる。活物質をグラフェンネットが被覆する場合に、グラフェンネットは活物質同士を結合するバインダとしても機能することができる。よって、バインダの量を少なくする

10

20

30

40

50

ことができる、又は使用しないことができるため、電極体積や電極重量に占める活物質の比率を向上させることができる。すなわち、蓄電装置の容量を増加させることができる。

【0113】

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

10

【0114】

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

【0115】

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

20

【0116】

また、バインダとしては、例えば水溶性の高分子を用いることが好ましい。水溶性の高分子としては、例えば多糖類などを用いることができる。多糖類としては、カルボキシメチルセルロース(CMC)、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ジアセチルセルロース、再生セルロースなどのセルロース誘導体や、澱粉などを用いることができる。また、これらの水溶性の高分子を、前述のゴム材料と併用して用いると、さらに好ましい。

30

【0117】

または、バインダとしては、ポリスチレン、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル(ポリメチルメタクリレート(PMMA))、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリプロピレンオキシド、ポリイミド、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリアクリロニトリル(PAN)、エチレンプロピレンジエンポリマー、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース等の材料を用いることが好ましい。

【0118】

バインダは上記のうち複数を組み合わせて使用してもよい。

40

【0119】

例えば粘度調整効果の特に優れた材料と、他の材料とを組み合わせ使用してもよい。例えばゴム材料等は接着力や弾性力に優れる反面、溶媒に混合した場合に粘度調整が難しい場合がある。このような場合には例えば、粘度調整効果の特に優れた材料と混合することが好ましい。粘度調整効果の特に優れた材料としては、例えば水溶性高分子を用いるとよい。また、粘度調整効果に特に優れた水溶性高分子としては、前述の多糖類、例えばカルボキシメチルセルロース(CMC)、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースおよびジアセチルセルロース、再生セルロースなどのセルロース誘導体や、澱粉を用いることができる。

【0120】

50

なお、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体は、例えばカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩やアンモニウム塩などの塩とすることにより溶解度が上がり、粘度調整剤としての効果を発揮しやすくなる。溶解度が高くなることにより電極のスラリーを作製する際に活物質や他の構成要素との分散性を高めることもできる。本明細書においては、電極のバインダとして使用するセルロースおよびセルロース誘導体としては、それらの塩も含むものとする。

【0121】

水溶性高分子は水に溶解することにより粘度を安定化させ、また活物質や、バインダとして組み合わせる他の材料、例えばスチレンブタジエンゴムなどを、水溶液中に安定して分散させることができる。また、官能基を有するために活物質表面に安定に吸着しやすいことが期待される。また、例えばカルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体は、例えば水酸基やカルボキシル基などの官能基を有する材料が多く、官能基を有するために高分子同士が相互作用し、活物質表面を広く覆って存在することが期待される。

10

【0122】

活物質表面を覆う、または表面に接するバインダが膜を形成する場合には、不動態膜としての役割を果たして電解液の分解を抑える効果も期待される。ここで、不動態膜とは、電気の伝導性のない膜、または電気伝導性の極めて低い膜であり、例えば活物質の表面に不動態膜が形成された場合には、電池反応電位において、電解液の分解を抑制することができる。また、不動態膜は、電気の伝導性を抑えるとともに、リチウムイオンは伝導できるとさらに望ましい。

20

【0123】

< 正極集電体 >

正極集電体としては、ステンレス、金、白金、アルミニウム、チタン等の金属、及びこれらの合金など、導電性が高い材料をもちいることができる。また正極集電体に用いる材料は、正極の電位で溶出しにくいことが好ましい。また、シリコン、チタン、ネオジム、スカンジウム、モリブデンなどの耐熱性を向上させる元素が添加されたアルミニウム合金を用いることができる。また、シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成してもよい。シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、コバルト、ニッケル等がある。集電体は、箔状、板状（シート状）、網状、パンチングメタル状、エキスパンドメタル状等の形状を適宜用いることができる。集電体は、厚みが5 μm以上30 μm以下のものを用いるとよい。

30

【0124】

[負極]

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

【0125】

< 負極活物質 >

負極活物質としては、例えば合金系材料や炭素系材料等を用いることができる。

【0126】

負極活物質として、リチウムとの合金化・脱合金化反応により充放電反応を行うことが可能な元素を用いることができる。例えば、シリコン、スズ、ガリウム、アルミニウム、ゲルマニウム、鉛、アンチモン、ビスマス、銀、亜鉛、カドミウム、インジウム等のうち少なくとも一つを含む材料を用いることができる。このような元素は炭素と比べて容量が大きく、特にシリコンは理論容量が4200 mAh/gと高い。このため、負極活物質にシリコンを用いることが好ましい。また、これらの元素を有する化合物を用いてもよい。例えば、SiO、Mg₂Si、Mg₂Ge、SnO、SnO₂、Mg₂Sn、SnS₂、V₂Sn₃、FeSn₂、CoSn₂、Ni₃Sn₂、Cu₆Sn₅、Ag₃Sn、Ag₃Sb、Ni₂MnSb、CeSb₃、LaSn₃、La₃Co₂Sn₇、CoSb₃、InSb、SbSn等がある。ここで、リチウムとの合金化・脱合金化反応により充放電

40

50

反応を行うことが可能な元素、および該元素を有する化合物等を合金系材料と呼ぶ場合がある。

【0127】

本明細書等において、SiOは例えば一酸化シリコンを指す。あるいはSiOは、SiO_xと表すこともできる。ここでxは1近傍の値を有することが好ましい。例えばxは、0.2以上1.5以下が好ましく、0.3以上1.2以下が好ましい。

【0128】

炭素系材料としては、黒鉛、易黒鉛化性炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化性炭素（ハードカーボン）、カーボンナノチューブ、グラフェン、カーボンブラック等を用いればよい。

【0129】

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

【0130】

黒鉛はリチウムイオンが黒鉛に挿入されたとき（リチウム - 黒鉛層間化合物の生成時）にリチウム金属と同程度に低い電位を示す（0.05V以上0.3V以下 vs. Li/Li⁺）。これにより、リチウムイオン二次電池は高い作動電圧を示すことができる。さらに、黒鉛は、単位体積当たりの容量が比較的高い、体積膨張が比較的小さい、安価である、リチウム金属に比べて安全性が高い等の利点を有するため、好ましい。

【0131】

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）、酸化タングステン（WO₂）、酸化モリブデン（MoO₂）等の酸化物を用いることができる。

【0132】

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 = Co、Ni、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。

【0133】

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好ましい。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。

【0134】

また、コンバージョン反応が生じる材料を負極活物質として用いることもできる。例えば、酸化コバルト（CoO）、酸化ニッケル（NiO）、酸化鉄（FeO）等の、リチウムとの合金を作らない遷移金属酸化物を負極活物質に用いてもよい。コンバージョン反応が生じる材料としては、さらに、Fe₂O₃、CuO、Cu₂O、RuO₂、Cr₂O₃等の酸化物、CoS_{0.89}、NiS、CuS等の硫化物、Zn₃N₂、Cu₃N、Ge₃N₄等の窒化物、NiP₂、FeP₂、CoP₃等のリン化物、FeF₃、BiF₃等のフッ化物でも起こる。

【0135】

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

10

20

30

40

50

【0136】

<負極集電体>

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

【0137】

[電解液]

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

10

【0138】

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

20

【0139】

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

30

【0140】

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

40

【0141】

また、電解液にビニレンカーボネート、プロパンスルトン(PS)、tert-ブチルベンゼン(TBB)、フルオロエチレンカーボネート(FEC)、リチウムビス(オキサレート)ボレート(LiBOB)、またスクシノニトリル、アジボニトリル等のジニトリル化合物などの添加剤を添加してもよい。添加剤の濃度は、例えば溶媒全体に対して0.1weight%以上5weight%以下とすればよい。

【0142】

また、ポリマーを電解液で膨潤させたポリマーゲル電解質を用いてもよい。

【0143】

50

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

【0144】

ゲル化されるポリマーとして、シリコーンゲル、アクリルゲル、アクリロニトリルゲル、ポリエチレンオキサイド系ゲル、ポリプロピレンオキサイド系ゲル、フッ素系ポリマーのゲル等を用いることができる。例えばポリエチレンオキサイド（PEO）などのポリアルキレンオキサイド構造を有するポリマーや、PVDF、およびポリアクリロニトリル等、およびそれらを含む共重合体等を用いることができる。例えばPVDFとヘキサフルオロプロピレン（HFP）の共重合体であるPVDF-HFPを用いることができる。また、形成されるポリマーは、多孔質形状を有してもよい。

10

【0145】

また、電解液の代わりに、硫化物系や酸化物系等の無機物材料を有する固体電解質や、ポリエチレンオキサイド（PEO）系等の高分子材料を有する固体電解質を用いることができる。固体電解質を用いる場合には、セパレータやスペーサの設置が不要となる。また、電池全体を固体化できるため、漏液のおそれなくなり安全性が飛躍的に向上する。

【0146】

[セパレータ]

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

20

【0147】

セパレータは多層構造であってもよい。たとえばポリプロピレン、ポリエチレン等の有機材料フィルムに、セラミック系材料、フッ素系材料、ポリアミド系材料、またはこれらを混合したもの等をコートすることができる。セラミック系材料としては、たとえば酸化アルミニウム粒子、酸化シリコン粒子等を用いることができる。フッ素系材料としては、たとえばPVDF、ポリテトラフルオロエチレン等を用いることができる。ポリアミド系材料としては、たとえばナイロン、アラミド（メタ系アラミド、パラ系アラミド）等を用いることができる。

30

【0148】

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

【0149】

たとえばポリプロピレンのフィルムの両面に酸化アルミニウムとアラミドの混合材料をコートしてもよい。また、ポリプロピレンのフィルムの、正極と接する面に酸化アルミニウムとアラミドの混合材料をコートし、負極と接する面にフッ素系材料をコートしてもよい。

40

【0150】

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

【0151】

（実施の形態3）

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

50

【 0 1 5 2 】

[コイン型二次電池]

まずコイン型の二次電池の一例について説明する。図 4 (A) はコイン型 (単層偏平型) の二次電池の外観図であり、図 4 (B) は、その断面図である。

【 0 1 5 3 】

コイン型の二次電池 3 0 0 は、正極端子を兼ねた正極缶 3 0 1 と負極端子を兼ねた負極缶 3 0 2 とが、ポリプロピレン等で形成されたガスケット 3 0 3 で絶縁シールされている。正極 3 0 4 は、正極集電体 3 0 5 と、これと接するように設けられた正極活物質層 3 0 6 により形成される。また、負極 3 0 7 は、負極集電体 3 0 8 と、これに接するように設けられた負極活物質層 3 0 9 により形成される。

10

【 0 1 5 4 】

なお、コイン型の二次電池 3 0 0 に用いる正極 3 0 4 および負極 3 0 7 は、それぞれ活物質層は片面のみに形成すればよい。

【 0 1 5 5 】

正極缶 3 0 1、負極缶 3 0 2 には、電解液に対して耐食性のあるニッケル、アルミニウム、チタン等の金属、又はこれらの合金やこれらと他の金属との合金 (例えばステンレス鋼等) を用いることができる。また、電解液による腐食を防ぐため、ニッケルやアルミニウム等を被覆することが好ましい。正極缶 3 0 1 は正極 3 0 4 と、負極缶 3 0 2 は負極 3 0 7 とそれぞれ電氣的に接続する。

【 0 1 5 6 】

これら負極 3 0 7、正極 3 0 4 およびセパレータ 3 1 0 を電解質に含浸させ、図 4 (B) に示すように、正極缶 3 0 1 を下にして正極 3 0 4、セパレータ 3 1 0、負極 3 0 7、負極缶 3 0 2 をこの順で積層し、正極缶 3 0 1 と負極缶 3 0 2 とをガスケット 3 0 3 を介して圧着してコイン形の二次電池 3 0 0 を製造する。

20

【 0 1 5 7 】

正極 3 0 4 に、先の実施の形態で説明した正極活物質粒子を用いることで、高容量でサイクル特性に優れたコイン型の二次電池 3 0 0 とすることができる。

【 0 1 5 8 】

[円筒型二次電池]

次に円筒型の二次電池の例について図 5 を参照して説明する。円筒型の二次電池 6 0 0 は、図 5 (A) に示すように、上面に正極キャップ (電池蓋) 6 0 1 を有し、側面および底面に電池缶 (外装缶) 6 0 2 を有している。これら正極キャップと電池缶 (外装缶) 6 0 2 とは、ガスケット (絶縁パッキン) 6 1 0 によって絶縁されている。

30

【 0 1 5 9 】

図 5 (B) は、円筒型の二次電池の断面を模式的に示した図である。中空円柱状の電池缶 6 0 2 の内側には、帯状の正極 6 0 4 と負極 6 0 6 とがセパレータ 6 0 5 を間に挟んで捲回された電池素子が設けられている。図示しないが、電池素子はセンターピンを中心に捲回されている。電池缶 6 0 2 は、一端が閉じられ、他端が開いている。電池缶 6 0 2 には、電解液に対して耐腐食性のあるニッケル、アルミニウム、チタン等の金属、又はこれらの合金やこれらと他の金属との合金 (例えば、ステンレス鋼等) を用いることができる。また、電解液による腐食を防ぐため、ニッケルやアルミニウム等を被覆することが好ましい。電池缶 6 0 2 の内側において、正極、負極およびセパレータが捲回された電池素子は、対向する一対の絶縁板 6 0 8、6 0 9 により挟まれている。また、電池素子が設けられた電池缶 6 0 2 の内部は、非水電解液 (図示せず) が注入されている。非水電解液は、コイン型の二次電池と同様のものを用いることができる。

40

【 0 1 6 0 】

円筒型の二次電池に用いる正極および負極は捲回するため、集電体の両面に活物質を形成することが好ましい。正極 6 0 4 には正極端子 (正極集電リード) 6 0 3 が接続され、負極 6 0 6 には負極端子 (負極集電リード) 6 0 7 が接続される。正極端子 6 0 3 および負極端子 6 0 7 は、ともにアルミニウムなどの金属材料を用いることができる。正極端子

50

603は安全弁機構612に、負極端子607は電池缶602の底にそれぞれ抵抗溶接される。安全弁機構612は、PTC素子(Positive Temperature Coefficient)611を介して正極キャップ601と電氣的に接続されている。安全弁機構612は電池の内圧の上昇が所定の閾値を超えた場合に、正極キャップ601と正極604との電氣的な接続を切断するものである。また、PTC素子611は温度が上昇した場合に抵抗が増大する熱感抵抗素子であり、抵抗の増大により電流量を制限して異常発熱を防止するものである。PTC素子には、チタン酸バリウム(BaTiO_3)系半導体セラミックス等を用いることができる。

【0161】

正極604に、先の実施の形態で説明した正極活物質粒子を用いることで、高容量でサイクル特性に優れた円筒型の二次電池600とすることができる。

10

【0162】

[蓄電装置の構造例]

蓄電装置の別の構造例について、図6乃至図10を用いて説明する。

【0163】

図6(A)及び図6(B)は、蓄電装置の外観図を示す図である。蓄電装置は、回路基板900と、二次電池913と、を有する。二次電池913には、ラベル910が貼られている。さらに、図6(B)に示すように、蓄電装置は、端子951と、端子952と、アンテナ914と、アンテナ915と、を有する。

【0164】

回路基板900は、端子911と、回路912と、を有する。端子911は、端子951、端子952、アンテナ914、アンテナ915、及び回路912に接続される。なお、端子911を複数設けて、複数の端子911のそれぞれを、制御信号入力端子、電源端子などとしてもよい。

20

【0165】

回路912は、回路基板900の裏面に設けられていてもよい。なお、アンテナ914及びアンテナ915は、コイル状に限定されず、例えば線状、板状であってもよい。また、平面アンテナ、開口面アンテナ、進行波アンテナ、EHアンテナ、磁界アンテナ、誘電体アンテナ等のアンテナを用いてもよい。又は、アンテナ914若しくはアンテナ915は、平板状の導体でもよい。この平板状の導体は、電界結合用の導体の一つとして機能することができる。つまり、コンデンサの有する2つの導体のうちの一つの導体として、アンテナ914若しくはアンテナ915を機能させてもよい。これにより、電磁界、磁界だけでなく、電界で電力のやり取りを行うこともできる。

30

【0166】

アンテナ914の線幅は、アンテナ915の線幅よりも大きいことが好ましい。これにより、アンテナ914により受電する電力量を大きくできる。

【0167】

蓄電装置は、アンテナ914及びアンテナ915と、二次電池913との間に層916を有する。層916は、例えば二次電池913による電磁界を遮蔽する機能を有する。層916としては、例えば磁性体を用いることができる。

40

【0168】

なお、蓄電装置の構造は、図6に限定されない。

【0169】

例えば、図7(A-1)及び図7(A-2)に示すように、図6(A)及び図6(B)に示す二次電池913のうち、対向する一对の面のそれぞれにアンテナを設けてもよい。図7(A-1)は、上記一对の面の一方側方向から見た外観図であり、図7(A-2)は、上記一对の面の他方側方向から見た外観図である。なお、図6(A)及び図6(B)に示す蓄電装置と同じ部分については、図6(A)及び図6(B)に示す蓄電装置の説明を適宜援用できる。

【0170】

50

図7(A-1)に示すように、二次電池913の一对の面の一方に層916を挟んでアンテナ914が設けられ、図7(A-2)に示すように、二次電池913の一对の面の他方に層917を挟んでアンテナ915が設けられる。層917は、例えば二次電池913による電磁界を遮蔽する機能を有する。層917としては、例えば磁性体を用いることができる。

【0171】

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

【0172】

又は、図7(B-1)及び図7(B-2)に示すように、図6(A)及び図6(B)に示す二次電池913のうち、対向する一对の面のそれぞれに別のアンテナを設けてもよい。図7(B-1)は、上記一对の面の一方側方向から見た外観図であり、図7(B-2)は、上記一对の面の他方側方向から見た外観図である。なお、図6(A)及び図6(B)に示す蓄電装置と同じ部分については、図6(A)及び図6(B)に示す蓄電装置の説明を適宜援用できる。

10

【0173】

図7(B-1)に示すように、二次電池913の一对の面の一方に層916を挟んでアンテナ914及びアンテナ915が設けられ、図7(B-2)に示すように、二次電池913の一对の面の他方に層917を挟んでアンテナ918が設けられる。アンテナ918は、例えば、外部機器とのデータ通信を行うことができる機能を有する。アンテナ918には、例えばアンテナ914及びアンテナ915に適用可能な形状のアンテナを適用することができる。アンテナ918を介した蓄電装置と他の機器との通信方式としては、NFCなど、蓄電装置と他の機器との間で用いることができる応答方式などを適用することができる。

20

【0174】

又は、図8(A)に示すように、図6(A)及び図6(B)に示す二次電池913に表示装置920を設けてもよい。表示装置920は、端子919を介して端子911に電気的に接続される。なお、表示装置920が設けられる部分にラベル910を設けなくてもよい。なお、図6(A)及び図6(B)に示す蓄電装置と同じ部分については、図6(A)及び図6(B)に示す蓄電装置の説明を適宜援用できる。

30

【0175】

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

【0176】

又は、図8(B)に示すように、図6(A)及び図6(B)に示す二次電池913にセンサ921を設けてもよい。センサ921は、端子922を介して端子911に電気的に接続される。なお、図6(A)及び図6(B)に示す蓄電装置と同じ部分については、図6(A)及び図6(B)に示す蓄電装置の説明を適宜援用できる。

40

【0177】

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

【0178】

さらに、二次電池913の構造例について図9及び図10を用いて説明する。

【0179】

図9(A)に示す二次電池913は、筐体930の内部に端子951と端子952が設

50

けられた捲回体 950 を有する。捲回体 950 は、筐体 930 の内部で電解液に含浸される。端子 952 は、筐体 930 に接し、端子 951 は、絶縁材などを用いることにより筐体 930 に接していない。なお、図 9 (A) では、便宜のため、筐体 930 を分離して図示しているが、実際は、捲回体 950 が筐体 930 に覆われ、端子 951 及び端子 952 が筐体 930 の外に延在している。筐体 930 としては、金属材料（例えばアルミニウムなど）又は樹脂材料を用いることができる。

【0180】

なお、図 9 (B) に示すように、図 9 (A) に示す筐体 930 を複数の材料によって形成してもよい。例えば、図 9 (B) に示す二次電池 913 は、筐体 930 a と筐体 930 b が貼り合わされており、筐体 930 a 及び筐体 930 b で囲まれた領域に捲回体 950 が設けられている。

10

【0181】

筐体 930 a としては、有機樹脂など、絶縁材料を用いることができる。特に、アンテナが形成される面に有機樹脂などの材料を用いることにより、二次電池 913 による電界の遮蔽を抑制できる。なお、筐体 930 a による電界の遮蔽が小さければ、筐体 930 a の内部にアンテナ 914 やアンテナ 915 などのアンテナを設けてもよい。筐体 930 b としては、例えば金属材料を用いることができる。

【0182】

さらに、捲回体 950 の構造について図 10 に示す。捲回体 950 は、負極 931 と、正極 932 と、セパレータ 933 と、を有する。捲回体 950 は、セパレータ 933 を挟んで負極 931 と、正極 932 が重なり合っ

20

【0183】

て積層され、該積層シートを捲回させた捲回体である。なお、負極 931 と、正極 932 と、セパレータ 933 と、の積層を、さらに複数重ねてもよい。

【0184】

負極 931 は、端子 951 及び端子 952 の一方を介して図 6 に示す端子 911 に接続される。正極 932 は、端子 951 及び端子 952 の他方を介して図 6 に示す端子 911 に接続される。

【0185】

[ラミネート型二次電池]

次に、ラミネート型の二次電池の例について、図 11 乃至図 17 を参照して説明する。ラミネート型の二次電池は、可撓性を有する構成とすれば、可撓性を有する部位を少なくとも一部有する電子機器に実装すれば、電子機器の変形に合わせて二次電池も曲げることができる。

【0186】

図 11 を用いて、ラミネート型の二次電池 980 について説明する。ラミネート型の二次電池 980 は、図 11 (A) に示す捲回体 993 を有する。捲回体 993 は、負極 994 と、正極 995 と、セパレータ 966 と、を有する。捲回体 993 は、図 10 で説明した捲回体 950 と同様に、セパレータ 966 を挟んで負極 994 と、正極 995 とが重なり合っ

40

【0187】

て積層され、該積層シートを捲回したものである。なお、負極 994、正極 995 およびセパレータ 966 からなる積層の積層数は、必要な容量と素子体積に応じて適宜設計すればよい。負極 994 はリード電極 997 およびリード電極 998 の一方を介して負極集電体（図示せず）に接続され、正極 995 はリード電極 997 およびリード電極 998 の他方を介して正極集電体（図示せず）に接続される。

【0188】

図 11 (B) に示すように、外装体となるフィルム 981 と、凹部を有するフィルム 9

50

8 2 とを熱圧着などにより貼り合わせて形成される空間に上述した捲回体 9 9 3 を収納することで、図 1 1 (C) に示すように二次電池 9 8 0 を作製することができる。捲回体 9 9 3 は、リード電極 9 9 7 およびリード電極 9 9 8 を有し、フィルム 9 8 1 と、凹部を有するフィルム 9 8 2 との内部で電解液に含浸される。

【 0 1 8 9 】

フィルム 9 8 1 と、凹部を有するフィルム 9 8 2 は、例えばアルミニウムなどの金属材料や樹脂材料を用いることができる。フィルム 9 8 1 および凹部を有するフィルム 9 8 2 の材料として樹脂材料を用いれば、外部から力が加わったときにフィルム 9 8 1 と、凹部を有するフィルム 9 8 2 を変形させることができ、可撓性を有する二次電池を作製することができる。

10

【 0 1 9 0 】

また、図 1 1 (B) および図 1 1 (C) では 2 枚のフィルムを用いる例を示しているが、1 枚のフィルムを折り曲げることによって空間を形成し、その空間に上述した捲回体 9 9 3 を収納してもよい。

【 0 1 9 1 】

正極 9 9 5 に、先の実施の形態で説明した正極活物質粒子 1 0 0 を用いることで、高容量でサイクル特性に優れた二次電池 9 8 0 とすることができる。

【 0 1 9 2 】

また図 1 1 では外装体となるフィルムにより形成された空間に捲回体を有する二次電池 9 8 0 の例について説明したが、たとえば図 1 2 のように、外装体となるフィルムにより形成された空間に、短冊状の複数の正極、セパレータおよび負極を有する二次電池としてもよい。

20

【 0 1 9 3 】

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

【 0 1 9 4 】

30

図 1 2 (A) に示すラミネート型の二次電池 5 0 0 において、正極集電体 5 0 1 および負極集電体 5 0 4 は、外部との電氣的接触を得る端子の役割も兼ねている。そのため、正極集電体 5 0 1 および負極集電体 5 0 4 の一部は、外装体 5 0 9 から外側に露出するように配置してもよい。また、正極集電体 5 0 1 および負極集電体 5 0 4 を、外装体 5 0 9 から外側に露出させず、リード電極を用いてそのリード電極と正極集電体 5 0 1、或いは負極集電体 5 0 4 と超音波接合させてリード電極を外側に露出するようにしてもよい。

【 0 1 9 5 】

ラミネート型の二次電池 5 0 0 において、外装体 5 0 9 には、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、アイオノマー、ポリアミド等の材料からなる膜上に、アルミニウム、ステンレス、銅、ニッケル等の可撓性に優れた金属薄膜を設け、さらに該金属薄膜上に外装体の外面としてポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂等の絶縁性合成樹脂膜を設けた三層構造のラミネートフィルムを用いることができる。

40

【 0 1 9 6 】

また、ラミネート型の二次電池 5 0 0 の断面構造の一例を図 1 2 (B) に示す。図 1 2 (A) では簡略のため、2 つの集電体で構成する例を示しているが、実際は、複数の電極層で構成する。

【 0 1 9 7 】

図 1 2 (B) では、一例として、電極層数を 1 6 としている。なお、電極層数を 1 6 としても二次電池 5 0 0 は、可撓性を有する。図 1 2 (B) では負極集電体 5 0 4 が 8 層と、正極集電体 5 0 1 が 8 層の合計 1 6 層の構造を示している。なお、図 1 2 (B) は負極

50

の取り出し部の断面を示しており、8層の負極集電体504を超音波接合させている。勿論、電極層数は16に限定されず、多くてもよいし、少なくてもよい。電極層数が多い場合には、より多くの容量を有する二次電池とすることができる。また、電極層数が少ない場合には、薄型化でき、可撓性に優れた二次電池とすることができる。

【0198】

ここで、ラミネート型の二次電池500の外観図の一例を図13及び図14に示す。図13及び図14は、正極503、負極506、セパレータ507、外装体509、正極リード電極510及び負極リード電極511を有する。

【0199】

図15(A)は正極503及び負極506の外観図を示す。正極503は正極集電体501を有し、正極活物質層502は正極集電体501の表面に形成されている。また、正極503は正極集電体501が一部露出する領域(以下、タブ領域という)を有する。負極506は負極集電体504を有し、負極活物質層505は負極集電体504の表面に形成されている。また、負極506は負極集電体504が一部露出する領域、すなわちタブ領域を有する。正極及び負極が有するタブ領域の面積や形状は、図15(A)に示す例に限られない。

10

【0200】

[ラミネート型二次電池の作製方法]

ここで、図13に外観図を示すラミネート型二次電池の作製方法の一例について、図15(B)、(C)を用いて説明する。

20

【0201】

まず、負極506、セパレータ507及び正極503を積層する。図15(B)に積層された負極506、セパレータ507及び正極503を示す。ここでは負極を5組、正極を4組使用する例を示す。次に、正極503のタブ領域同士の接合と、最表面の正極のタブ領域への正極リード電極510の接合を行う。接合には、例えば超音波溶接等を用いればよい。同様に、負極506のタブ領域同士の接合と、最表面の負極のタブ領域への負極リード電極511の接合を行う。

【0202】

次に外装体509上に、負極506、セパレータ507及び正極503を配置する。

【0203】

次に、図15(C)に示すように、外装体509を破線で示した部分で折り曲げる。その後、外装体509の外周部を接合する。接合には例えば熱圧着等を用いればよい。この時、後に電解液508を入れることができるように、外装体509の一部(または一辺)に接合されない領域(以下、導入口という)を設ける。

30

【0204】

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

【0205】

正極503に、先の実施の形態で説明した正極活物質粒子100を用いることで、高容量でサイクル特性に優れた二次電池500とすることができる。

40

【0206】

[曲げることのできる二次電池]

次に、曲げることのできる二次電池の例について図16および図17を参照して説明する。

【0207】

図16(A)に、曲げることのできる電池250の上面概略図を示す。図16(B1)、(B2)、(C)にはそれぞれ、図16(A)中の切断線C1-C2、切断線C3-C4、切断線A1-A2における断面概略図である。電池250は、外装体251と、外装

50

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

【 0 2 0 8 】

電池 2 5 0 が有する正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b について、図 1 7 を用いて説明する。図 1 7 (A) は、正極 2 1 1 a、負極 2 1 1 b およびセパレータ 2 1 4 の積層順を説明する斜視図である。図 1 7 (B) は正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b に加えて、リード 2 1 2 a およびリード 2 1 2 b を示す斜視図である。

【 0 2 0 9 】

図 1 7 (A) に示すように、電池 2 5 0 は、複数の短冊状の正極 2 1 1 a、複数の短冊状の負極 2 1 1 b および複数のセパレータ 2 1 4 を有する。正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b はそれぞれ突出したタブ部分と、タブ以外の部分を有する。正極 2 1 1 a の一方の面のタブ以外の部分に正極活物質層が形成され、負極 2 1 1 b の一方の面のタブ以外の部分に負極活物質層が形成される。

【 0 2 1 0 】

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

【 0 2 1 1 】

また、正極 2 1 1 a の正極活物質層が形成された面と、負極 2 1 1 b の負極活物質層が形成された面の間にはセパレータ 2 1 4 が設けられる。図 1 7 では見やすくするためセパレータ 2 1 4 を点線で示す。

【 0 2 1 2 】

また図 1 7 (B) に示すように、複数の正極 2 1 1 a とリード 2 1 2 a は、接合部 2 1 5 a において電氣的に接続される。また複数の負極 2 1 1 b とリード 2 1 2 b は、接合部 2 1 5 b において電氣的に接続される。

【 0 2 1 3 】

次に、外装体 2 5 1 について図 1 6 (B 1)、(B 2)、(C)、(D) を用いて説明する。

【 0 2 1 4 】

外装体 2 5 1 は、フィルム状の形状を有し、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b を挟むように 2 つに折り曲げられている。外装体 2 5 1 は、折り曲げ部 2 6 1 と、一对のシール部 2 6 2 と、シール部 2 6 3 と、を有する。一对のシール部 2 6 2 は、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b を挟んで設けられ、サイドシールとも呼ぶことができる。また、シール部 2 6 3 は、リード 2 1 2 a 及びリード 2 1 2 b と重なる部分を有し、トップシールとも呼ぶことができる。

【 0 2 1 5 】

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

【 0 2 1 6 】

図 1 6 (B 1) は、稜線 2 7 1 と重なる部分で切断した断面であり、図 1 6 (B 2) は、谷線 2 7 2 と重なる部分で切断した断面である。図 1 6 (B 1)、(B 2) は共に、電池 2 5 0 及び正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b の幅方向の断面に対応する。

【 0 2 1 7 】

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

10

20

30

40

50

擦れ、外装体 2 5 1 が破損してしまう場合がある。特に外装体 2 5 1 の金属フィルムが露出すると、当該金属フィルムが電解液により腐食されてしまう恐れがある。したがって、距離 L a を出来るだけ長く設定することが好ましい。一方で、距離 L a を大きくしすぎると、電池 2 5 0 の体積が増大してしまう。

【 0 2 1 8 】

また、積層された正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b の合計の厚さが厚いほど、負極 2 1 1 b と、シール部 2 6 2 との間の距離 L a を大きくすることが好ましい。

【 0 2 1 9 】

より具体的には、積層された正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b の合計の厚さを厚さ t としたとき、距離 L a は、厚さ t の 0 . 8 倍以上 3 . 0 倍以下、好ましくは 0 . 9 倍以上 2 . 5 倍以下、より好ましくは 1 . 0 倍以上 2 . 0 倍以下であることが好ましい。距離 L a をこの範囲とすることで、コンパクトで、且つ曲げに対する信頼性の高い電池を実現できる。

10

【 0 2 2 0 】

また、一对のシール部 2 6 2 の間の距離を距離 L b としたとき、距離 L b を正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b の幅（ここでは、負極 2 1 1 b の幅 W b ）よりも十分大きくすることが好ましい。これにより、電池 2 5 0 に繰り返し曲げるなどの変形を加えたときに、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b と外装体 2 5 1 とが接触しても、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b の一部が幅方向にずれることができるため、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b と外装体 2 5 1 とが擦れてしまうことを効果的に防ぐことができる。

20

【 0 2 2 1 】

例えば、一对のシール部 2 6 2 の間の距離 L a と、負極 2 1 1 b の幅 W b との差が、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b の厚さ t の 1 . 6 倍以上 6 . 0 倍以下、好ましくは 1 . 8 倍以上 5 . 0 倍以下、より好ましくは、2 . 0 倍以上 4 . 0 倍以下を満たすことが好ましい。

【 0 2 2 2 】

言い換えると、距離 L b 、幅 W b 、及び厚さ t が、下記数式 1 の関係を満たすことが好ましい。

【 0 2 2 3 】

【数 1】

$$\frac{Lb - Wb}{2t} \geq a \quad (\text{数式 1})$$

30

【 0 2 2 4 】

ここで、a は、0 . 8 以上 3 . 0 以下、好ましくは 0 . 9 以上 2 . 5 以下、より好ましくは 1 . 0 以上 2 . 0 以下を満たす。

【 0 2 2 5 】

また、図 1 6 (C) はリード 2 1 2 a を含む断面であり、電池 2 5 0 、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b の長さ方向の断面に対応する。図 1 6 (C) に示すように、折り曲げ部 2 6 1 において、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b の長さ方向の端部と、外装体 2 5 1 との間に空間 2 7 3 を有することが好ましい。

40

【 0 2 2 6 】

図 1 6 (D) に、電池 2 5 0 を曲げたときの断面概略図を示している。図 1 6 (D) は、図 1 6 (A) 中の切断線 B 1 - B 2 における断面に相当する。

【 0 2 2 7 】

電池 2 5 0 を曲げると、曲げの外側に位置する外装体 2 5 1 の一部は伸び、内側に位置する他の一部は縮むように変形する。より具体的には、外装体 2 5 1 の外側に位置する部分は、波の振幅が小さく、且つ波の周期が大きくなるように変形する。一方、外装体 2 5

50

1の内側に位置する部分は、波の振幅が大きく、且つ波の周期が小さくなるように変形する。このように、外装体251が変形することにより、曲げに伴って外装体251にかかる応力が緩和されるため、外装体251を構成する材料自体が伸縮する必要がない。その結果、外装体251は破損することなく、小さな力で電池250を曲げることができる。

【0228】

また、図16(D)に示すように、電池250を曲げると、正極211aおよび負極211bとがそれぞれ相対的にずれる。このとき、複数の積層された正極211aおよび負極211bは、シール部263側の一端が固定部材217で固定されているため、折り曲げ部261に近いほどずれ量が大きくなるように、それぞれずれる。これにより、正極211aおよび負極211bにかかる応力が緩和され、正極211aおよび負極211b自体が伸縮する必要がない。その結果、正極211aおよび負極211bが破損することなく電池250を曲げることができる。

10

【0229】

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

【0230】

図16および図17で例示した電池250は、繰り返し曲げ伸ばしを行っても、外装体の破損、正極211aおよび負極211bの破損などが生じにくく、電池特性も劣化しにくい電池である。電池250が有する正極211aに、先の実施の形態で説明した正極活物質粒子100を用いることで、さらに高容量でサイクル特性に優れた電池とすることができる。

20

【0231】

(実施の形態4)

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

【0232】

まず実施の形態3の一部で説明した、曲げることのできる二次電池を電子機器に実装する例を図18(A)乃至(G)に示す。曲げることのできる二次電池を適用した電子機器として、例えば、テレビジョン装置(テレビ、又はテレビジョン受信機ともいう)、コンピュータ用などのモニタ、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、デジタルフォトフレーム、携帯電話機(携帯電話、携帯電話装置ともいう)、携帯型ゲーム機、携帯情報端末、音響再生装置、パチンコ機などの大型ゲーム機などが挙げられる。

30

【0233】

また、フレキシブルな形状を備える二次電池を、家屋やビルの内壁または外壁や、自動車の内装または外装の曲面に沿って組み込むことも可能である。

【0234】

図18(A)は、携帯電話機の一例を示している。携帯電話機7400は、筐体7401に組み込まれた表示部7402の他、操作ボタン7403、外部接続ポート7404、スピーカ7405、マイク7406などを備えている。なお、携帯電話機7400は、二次電池7407を有している。上記の二次電池7407に本発明の一態様の二次電池を用いることで、軽量で長寿命な携帯電話機を提供できる。

40

【0235】

図18(B)は、携帯電話機7400を湾曲させた状態を示している。携帯電話機7400を外部の力により変形させて全体を湾曲させると、その内部に設けられている二次電池7407も湾曲される。また、その時、曲げられた二次電池7407の状態を図18(C)に示す。二次電池7407は薄型の二次電池である。二次電池7407は曲げられた状態で固定されている。なお、二次電池7407は集電体7409と電気的に接続されたリード電極を有している。

【0236】

50

図18(D)は、バングル型の表示装置の一例を示している。携帯表示装置7100は、筐体7101、表示部7102、操作ボタン7103、及び二次電池7104を備える。また、図18(E)に曲げられた二次電池7104の状態を示す。二次電池7104は曲げられた状態で使用者の腕への装着時に、筐体に変形して二次電池7104の一部または全部の曲率が変化する。なお、曲線の任意の点における曲がり具合を相当する円の半径の値で表したものを曲率半径であり、曲率半径の逆数を曲率と呼ぶ。具体的には、曲率半径が40mm以上150mm以下の範囲内で筐体または二次電池7104の主表面の一部または全部が変化する。二次電池7104の主表面における曲率半径が40mm以上150mm以下の範囲であれば、高い信頼性を維持できる。上記の二次電池7104に本発明の一態様の二次電池を用いることで、軽量で長寿命な携帯表示装置を提供できる。

10

【0237】

図18(F)は、腕時計型の携帯情報端末の一例を示している。携帯情報端末7200は、筐体7201、表示部7202、バンド7203、バックル7204、操作ボタン7205、入出力端子7206などを備える。

【0238】

携帯情報端末7200は、移動電話、電子メール、文章閲覧及び作成、音楽再生、インターネット通信、コンピュータゲームなどの種々のアプリケーションを実行することができる。

【0239】

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

20

【0240】

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

【0241】

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

30

【0242】

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

【0243】

携帯情報端末7200の表示部7202には、本発明の一態様の二次電池を有している。本発明の一態様の二次電池を用いることで、軽量で長寿命な携帯情報端末を提供できる。例えば、図18(E)に示した二次電池7104を、筐体7201の内部に湾曲した状態で、またはバンド7203の内部に湾曲可能な状態で組み込むことができる。

40

【0244】

携帯情報端末7200はセンサを有することが好ましい。センサとして例えば、指紋センサ、脈拍センサ、体温センサ等の人体センサや、タッチセンサ、加圧センサ、加速度センサ、等が搭載されることが好ましい。

【0245】

図18(G)は、腕章型の表示装置の一例を示している。表示装置7300は、表示部7304を有し、本発明の一態様の二次電池を有している。また、表示装置7300は、表示部7304にタッチセンサを備えることもでき、また、携帯情報端末として機能させ

50

することもできる。

【0246】

表示部7304はその表示面が湾曲しており、湾曲した表示面に沿って表示を行うことができる。また、表示装置7300は、通信規格された近距離無線通信などにより、表示状況を変更することができる。

【0247】

また、表示装置7300は入出力端子を備え、他の情報端末とコネクタを介して直接データのやりとりを行うことができる。また入出力端子を介して充電を行うこともできる。なお、充電動作は入出力端子を介さずに無線給電により行ってもよい。

【0248】

表示装置7300が有する二次電池として本発明の一態様の二次電池を用いることで、軽量で長寿命な表示装置を提供できる。

【0249】

また、先の実施の形態で示したサイクル特性のよい二次電池を電子機器に実装する例を図18(H)、図19および図20を用いて説明する。

【0250】

日用電子機器に二次電池として本発明の一態様の二次電池を用いることで、軽量で長寿命な製品を提供できる。例えば、日用電子機器として、電動歯ブラシ、電気シェーバー、電動美容機器などが挙げられ、それらの製品の二次電池としては、使用者の持ちやすさを考え、形状をスティック状とし、小型、軽量、且つ、大容量の二次電池が望まれている。

【0251】

図18(H)はタバコ収容喫煙装置(電子タバコ)とも呼ばれる装置の斜視図である。図18(H)において電子タバコ7500は、加熱素子を含むアトマイザ7501と、アトマイザ7501に電力を供給する二次電池7504と、液体供給ボトルやセンサなどを含むカートリッジ7502で構成されている。安全性を高めるため、二次電池7504の過充電や過放電を防ぐ保護回路を二次電池7504に電気的に接続してもよい。図18(H)に示した二次電池7504は、充電機器と接続できるように外部端子を有している。二次電池7504は持った場合に先端部分となるため、トータルの長さが短く、且つ、重量が軽いことが望ましい。本発明の一態様の二次電池は大容量、良好なサイクル特性を有するため、長期間に渡って長時間の使用ができる小型であり、且つ、軽量の電子タバコ7500を提供できる。

【0252】

次に、図19(A)および図19(B)に、2つ折り可能なタブレット型端末の一例を示す。図19(A)および図19(B)に示すタブレット型端末9600は、筐体9630a、筐体9630b、筐体9630aと筐体9630bを接続する可動部9640、表示部9631、表示モード切り替えスイッチ9626、電源スイッチ9627、省電力モード切り替えスイッチ9625、留め具9629、操作スイッチ9628、を有する。表示部9631には、可撓性を有するパネルを用いることで、より広い表示部を有するタブレット端末とすることができる。図19(A)は、タブレット型端末9600を開いた状態を示し、図19(B)は、タブレット型端末9600を閉じた状態を示している。

【0253】

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

【0254】

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

【0255】

10

20

30

40

50

また、表示モード切り替えスイッチ9626は、縦表示又は横表示などの表示の向きを切り替え、白黒表示やカラー表示の切り替えなどを選択できる。省電力モード切り替えスイッチ9625は、タブレット型端末9600に内蔵している光センサで検出される使用時の外光の光量に応じて表示の輝度を最適なものとすることができる。タブレット型端末は光センサだけでなく、ジャイロ、加速度センサ等の傾きを検出するセンサなどの他の検出装置を内蔵させてもよい。

【0256】

図19(B)は、閉じた状態であり、タブレット型端末は、筐体9630、太陽電池9633、DCDCコンバータ9636を含む充放電制御回路9634を有する。また、蓄電体9635として、本発明の一態様に係る二次電池を用いる。

10

【0257】

なお、タブレット型端末9600は2つ折り可能なため、未使用時に筐体9630aおよび筐体9630bを重ね合わせるように折りたたむことができる。折りたたむことにより、表示部9631を保護できるため、タブレット型端末9600の耐久性を高めることができる。また、本発明の一態様の二次電池を用いた蓄電体9635は高容量、良好なサイクル特性を有するため、長期間に渡って長時間の使用ができるタブレット型端末9600を提供できる。

【0258】

また、この他にも図19(A)および図19(B)に示したタブレット型端末は、様々な情報(静止画、動画、テキスト画像など)を表示する機能、カレンダー、日付又は時刻などを表示部に表示する機能、表示部に表示した情報をタッチ入力によって操作又は編集する、タッチ入力機能、様々なソフトウェア(プログラム)によって処理を制御する機能、等を有することができる。

20

【0259】

タブレット型端末の表面に装着された太陽電池9633によって、電力をタッチパネル、表示部、又は映像信号処理部等に供給することができる。なお、太陽電池9633は、筐体9630の片面又は両面に設けることができ、蓄電体9635の充電を効率的に行う構成とすることができる。

【0260】

また、図19(B)に示す充放電制御回路9634の構成、および動作について図19(C)にブロック図を示し説明する。図19(C)には、太陽電池9633、蓄電体9635、DCDCコンバータ9636、コンバータ9637、スイッチSW1乃至SW3、表示部9631について示しており、蓄電体9635、DCDCコンバータ9636、コンバータ9637、スイッチSW1乃至SW3が、図19(B)に示す充放電制御回路9634に対応する箇所となる。

30

【0261】

まず外光により太陽電池9633により発電がされる場合の動作の例について説明する。太陽電池で発電した電力は、蓄電体9635を充電するための電圧となるようDCDCコンバータ9636で昇圧又は降圧がなされる。そして、表示部9631の動作に太陽電池9633からの電力が用いられる際にはスイッチSW1をオンにし、コンバータ9637で表示部9631に必要な電圧に昇圧又は降圧をすることとなる。また、表示部9631での表示を行わない際には、スイッチSW1をオフにし、スイッチSW2をオンにして蓄電体9635の充電を行う構成とすればよい。

40

【0262】

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

【0263】

50

図20に、他の電子機器の例を示す。図20において、表示装置8000は、本発明の一態様に係る二次電池8004を用いた電子機器の一例である。具体的に、表示装置8000は、TV放送受信用の表示装置に相当し、筐体8001、表示部8002、スピーカ部8003、二次電池8004等を有する。本発明の一態様に係る二次電池8004は、筐体8001の内部に設けられている。表示装置8000は、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池8004に蓄積された電力を用いることもできる。よって、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時でも、本発明の一態様に係る二次電池8004を無停電電源として用いることで、表示装置8000の利用が可能となる。

【0264】

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

【0265】

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

【0266】

図20において、据え付け型の照明装置8100は、本発明の一態様に係る二次電池8103を用いた電子機器の一例である。具体的に、照明装置8100は、筐体8101、光源8102、二次電池8103等を有する。図20では、二次電池8103が、筐体8101及び光源8102が据え付けられた天井8104の内部に設けられている場合を例示しているが、二次電池8103は、筐体8101の内部に設けられていても良い。照明装置8100は、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池8103に蓄積された電力を用いることもできる。よって、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時でも、本発明の一態様に係る二次電池8103を無停電電源として用いることで、照明装置8100の利用が可能となる。

【0267】

なお、図20では天井8104に設けられた据え付け型の照明装置8100を例示しているが、本発明の一態様に係る二次電池は、天井8104以外、例えば側壁8105、床8106、窓8107等に設けられた据え付け型の照明装置に用いることもできるし、卓上型の照明装置などに用いることもできる。

【0268】

また、光源8102には、電力を利用して人工的に光を得る人工光源を用いることができる。具体的には、白熱電球、蛍光灯などの放電ランプ、LEDや有機EL素子などの発光素子が、上記人工光源の一例として挙げられる。

【0269】

図20において、室内機8200及び室外機8204を有するエアコンディショナーは、本発明の一態様に係る二次電池8203を用いた電子機器の一例である。具体的に、室内機8200は、筐体8201、送風口8202、二次電池8203等を有する。図20では、二次電池8203が、室内機8200に設けられている場合を例示しているが、二次電池8203は室外機8204に設けられていても良い。或いは、室内機8200と室外機8204の両方に、二次電池8203が設けられていても良い。エアコンディショナーは、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池8203に蓄積された電力を用いることもできる。特に、室内機8200と室外機8204の両方に二次電池8203が設けられている場合、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時でも、本発明の一態様に係る二次電池8203を無停電電源として用いることで、エアコンディショナーの利用が可能となる。

【0270】

なお、図20では、室内機と室外機で構成されるセパレート型のエアコンディショナー

10

20

30

40

50

を例示しているが、室内機の機能と室外機の機能とを1つの筐体に有する一体型のエアコンディショナーに、本発明の一態様に係る二次電池を用いることもできる。

【0271】

図20において、電気冷凍冷蔵庫8300は、本発明の一態様に係る二次電池8304を用いた電子機器の一例である。具体的に、電気冷凍冷蔵庫8300は、筐体8301、冷蔵室用扉8302、冷凍室用扉8303、二次電池8304等を有する。図20では、二次電池8304が、筐体8301の内部に設けられている。電気冷凍冷蔵庫8300は、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池8304に蓄積された電力を用いることもできる。よって、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時でも、本発明の一態様に係る二次電池8304を無停電電源として用いることで、電気冷凍冷蔵庫8300の利用が可能となる。

10

【0272】

また、電子機器が使用されない時間帯、特に、商用電源の供給元が供給可能な総電力量のうち、実際に使用される電力量の割合（電力使用率と呼ぶ）が低い時間帯において、二次電池に電力を蓄えておくことで、上記時間帯以外において電力使用率が高まるのを抑えることができる。例えば、電気冷凍冷蔵庫8300の場合、気温が低く、冷蔵室用扉8302、冷凍室用扉8303の開閉が行われない夜間において、二次電池8304に電力を蓄える。そして、気温が高くなり、冷蔵室用扉8302、冷凍室用扉8303の開閉が行われる昼間において、二次電池8304を補助電源として用いることで、昼間の電力使用率を低く抑えることができる。

20

【0273】

上述の電子機器の他、本発明の一態様の二次電池はあらゆる電子機器に搭載することができる。本発明の一態様により、二次電池のサイクル特性が良好となる。また、本発明の一態様によれば、高容量の二次電池とすることができ、よって、二次電池自体を小型軽量化することができる。そのため本発明の一態様である二次電池を、本実施の形態で説明した電子機器に搭載することで、より長寿命で、より軽量の電子機器とすることができる。本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることで実施することが可能である。

【0274】

(実施の形態5)

本実施の形態では、車両に本発明の一態様である二次電池を搭載する例を示す。

30

【0275】

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

【0276】

図21において、本発明の一態様である二次電池を用いた車両を例示する。図21(A)に示す自動車8400は、走行のための動力源として電気モーターを用いる電気自動車である。または、走行のための動力源として電気モーターとエンジンを適宜選択して用いることが可能なハイブリッド自動車である。本発明の一態様である二次電池を用いることで、航続距離の長い車両を実現することができる。また、自動車8400は二次電池を有する。二次電池は電気モーター8406を駆動するだけでなく、ヘッドライト8401やルームライト(図示せず)などの発光装置に電力を供給することができる。

40

【0277】

また、二次電池は、自動車8400が有するスピードメーター、タコメーターなどの表示装置に電力を供給することができる。また、二次電池は、自動車8400が有するナビゲーションシステムなどの半導体装置に電力を供給することができる。

【0278】

図21(B)に示す自動車8500は、自動車8500が有する二次電池8024にプラグイン方式や非接触給電方式等により外部の充電設備から電力供給を受けて、充電することができる。図21(B)に、地上設置型の充電装置8021から自動車8500に搭

50

載された二次電池 8024 に、ケーブル 8022 を介して充電を行っている状態を示す。充電に際しては、充電方法やコネクタの規格等は CHADEMO（登録商標）やコンボ等の所定の方式で適宜行えばよい。充電装置 8021 は、商用施設に設けられた充電ステーションでもよく、また家庭の電源であってもよい。例えば、プラグイン技術によって、外部からの電力供給により自動車 8500 に搭載された二次電池 8024 を充電することができる。充電は、ACDCコンバータ等の変換装置を介して、交流電力を直流電力に変換して行うことができる。

【0279】

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

10

【0280】

また、図 21(C) は、本発明の一態様の二次電池を用いた二輪車の一例である。図 21(C) に示すスクータ 8600 は、二次電池 8602、サイドミラー 8601、方向指示灯 8603 を備える。二次電池 8602 は、方向指示灯 8603 に電気を供給することができる。

【0281】

また、図 21(C) に示すスクータ 8600 は、座席下収納 8604 に、二次電池 8602 を収納することができる。二次電池 8602 は、座席下収納 8604 が小型であっても、座席下収納 8604 に収納することができる。

20

【0282】

本発明の一態様によれば、二次電池のサイクル特性が良好となり、二次電池の容量を大きくすることができる。よって、二次電池自体を小型軽量化することができる。二次電池自体を小型軽量化できれば、車両の軽量化に寄与するため、航続距離を向上させることができる。また、車両に搭載した二次電池を車両以外の電力供給源としても用いることもできる。この場合、例えば電力需要のピーク時に商用電源を用いることを回避することができる。電力需要のピーク時に商用電源を用いることを回避できれば、省エネルギー、および二酸化炭素の排出の削減に寄与することができる。また、サイクル特性が良好であれば二次電池を長期に渡って使用できるため、コバルトをはじめとする希少金属の使用量を減らすことができる。

30

【0283】

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることで実施することが可能である。

【実施例 1】

【0284】

本実施例では、元素 M としてコバルトを用いた正極活物質粒子を作製し、評価を行った。

【0285】

< 正極活物質粒子の作製 >

リチウム源およびコバルト源の濃度を変えた、Sample 1 から Sample 10 までの正極活物質粒子を作製した。出発原料として、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、四酸化三コバルト (Co_3O_4)、酸化マグネシウム (MgO) およびフッ化リチウム (LiF) を用いた。

40

【0286】

それぞれのサンプルについて、出発原料の炭酸リチウム、四酸化三コバルト、酸化マグネシウムおよびフッ化リチウムのモル比を、表 1 に示す値となるように秤量した。

【0287】

50

【表 1】

	Li ₂ CO ₃ : Co ₃ O ₄ : MgO : LiF	Li/Co_R
Sample 1	0.485 : 0.33 : 0.01 : 0.02	1.000
Sample 2	0.49 : 0.33 : 0.01 : 0.02	1.010
Sample 3	0.495 : 0.33 : 0.01 : 0.02	1.020
Sample 4	0.5 : 0.33 : 0.01 : 0.02	1.030
Sample 5	0.5025 : 0.33 : 0.01 : 0.02	1.035
Sample 6	0.505 : 0.33 : 0.01 : 0.02	1.040
Sample 7	0.51 : 0.33 : 0.01 : 0.02	1.051
Sample 8	0.515 : 0.33 : 0.01 : 0.02	1.061
Sample 9	0.525 : 0.33 : 0.01 : 0.02	1.081
Sample 10	0.55 : 0.33 : 0.01 : 0.02	1.131

10

【0288】

表 1 より、四酸化三コバルトに含まれるコバルトの原子数に対し、炭酸リチウムとフッ化リチウムのそれぞれに含まれるリチウムの原子数の和は、Sample 1 では 1.000 倍、Sample 2 では 1.010 倍、Sample 3 では 1.020 倍、Sample 4 では 1.030 倍、Sample 5 では 1.035 倍、Sample 6 では 1.040 倍、Sample 7 では 1.051 倍、Sample 8 では 1.061 倍、Sample 9 では 1.081 倍、Sample 10 では 1.131 倍である。また、表 1 より、四酸化三コバルトに含まれるコバルトの原子数に対し、酸化マグネシウムに含まれるマグネシウムの原子数は 0.010 倍である。また、表 1 より、四酸化三コバルトに含まれるコバルトの原子数に対し、フッ化リチウムに含まれるフッ素の原子数は 0.020 倍である。

20

【0289】

上記の 10 サンプルについて、それぞれ実施の形態 1 に記載した作製方法と同様に、出発原料を混合し、第 1 の加熱を行い、冷却した後解砕処理を行い、第 2 の加熱を行い、冷却し、回収して、Sample 1 から Sample 10 までの正極活物質粒子を得た。第 1 の加熱条件として、乾燥空気雰囲気下、1000 において 10 時間の処理を行った。第 2 の加熱条件として、乾燥空気雰囲気下、800 において 2 時間の処理を行った。

30

【0290】

<SEM 観察>

得られたそれぞれのサンプルについて、走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) により観察を行った。Sample 1 および Sample 4 の観察結果を図 22 (A) および (B) に、Sample 7 および Sample 8 の観察結果を図 23 (A) および (B) に、Sample 9 および Sample 10 の観察結果を図 24 (A) および (B) に、それぞれ示す。Li/Co が大きくなるのに伴い、粒子が大きくなる様子がみられ、Sample 4 では 5 μm 程度の粒径の粒子が多くみられるのに対し、Sample 8 では 20 μm 程度の粒径の粒子が多くみられ、Sample 10 では 50 μm を超える粒径の粒子がみられた。

40

【0291】

<粒度分布>

次に、得られたそれぞれのサンプルのうち、Sample 1 から Sample 4 まで、および Sample 6 から Sample 10 までについて、粒度分布の測定を行った。測定には、レーザー回折粒度分布測定装置 (SALD-2200 形、島津製作所製) を用いた。Sample 1 から Sample 4 まで、および Sample 6 から Sample 10 までの測定結果を図 25 に示す。図 25 (A) は Sample 1 から 4、および Sample 6 の結果を、図 25 (B) は Sample 7 から Sample 10 までの結果を、それぞれ示す。図 25 において縦軸は相対強度、横軸は粒径である。

50

【 0 2 9 2 】

また図 2 6 には、横軸に、炭酸リチウムとフッ化リチウムのそれぞれに含まれるリチウムの原子数の和を四酸化三コバルトに含まれるコバルトの原子数で割った値（ $(Li/Co)_{-R}$ ）を示し、縦軸に相対強度のピーク値、ここでは相対強度が極大値となった粒度を示す。

【 0 2 9 3 】

$(Li/Co)_{-R}$ が大きくなるのに伴い、粒度のピーク値は増大する傾向がみられた。また、 $(Li/Co)_{-R}$ の値が 1.05 近傍でピーク値の増大が急峻になる傾向がみられた。

【 実施例 2 】

【 0 2 9 4 】

本実施例では、実施例 1 で得られた Sample 1 から Sample 10 までについて XPS 分析を行った。

【 0 2 9 5 】

< XPS 分析 >

XPS 分析により得られた組成を表 2 に示す。

【 0 2 9 6 】

【 表 2 】

	[atomic%]								
	Li	Co	O	Mg	F	C	Ca	Na	Zr
Sample 1	10.0	19.5	47.8	5.3	1.6	13.4	0.5	1.5	0.5
Sample 2	12.0	17.9	47.5	5.1	1.4	13.7	0.6	1.4	0.4
Sample 3	10.3	19.3	48.4	5.3	1.7	12.7	0.4	1.2	0.7
Sample 4	12.5	15.9	46.6	5.5	1.4	14.7	0.7	2.2	0.3
Sample 5	12.8	19.8	46.2	6.4	2.1	9.5	0.5	2.2	0.4
Sample 6	12.1	17.6	48.0	6.6	1.9	9.8	0.9	2.8	0.3
Sample 7	11.1	16.5	50.1	5.7	1.5	10.6	0.6	3.5	0.4
Sample 8	13.6	16.4	43.5	1.6	4.8	16.9	0.8	1.8	0.6
Sample 9	13.1	16.3	45.4	0.5	4.2	16.9	1.3	1.6	0.6
Sample 10	12.9	16.7	45.4	0.0	3.7	16.6	0.2	4.3	0.1

【 0 2 9 7 】

各サンプルにおいて XPS で得られた原子数比を図 2 7、図 2 8 および図 2 9 に示す。図 2 7 にはコバルトに対するリチウムの比（ Li/Co ）を、図 2 8 にはコバルトに対するマグネシウムの比（ Mg/Co ）を、図 2 9 にはコバルトに対するフッ素の比（ F/Co ）を、それぞれ示す。なお図 2 8 および図 2 9 には、正極活物質粒子の作製工程において、第 2 の加熱の前（図中の白色）と、作製完了後、すなわち第 2 の加熱の後（図中の黒色）と、における分析結果を示す。

【 0 2 9 8 】

図 2 7 より、各サンプルにおいて、XPS により得られた Li/Co は 0.5 より大きく 0.85 より小さかった。また、Sample 8 以降、 Li/Co の値は大きくなる傾向がみられた。後述する図 2 8 の結果より Sample 8 以降は第 2 の領域 102 が薄い、またはほとんど形成されていない可能性がある。XPS により測定される領域に占める第 1 の領域 101 の割合が高くなり、 Li/Co の値が、コバルト酸リチウムにおけるコバルトに対するリチウムの比の値である 1 に近づいたと考えられる。

【 0 2 9 9 】

また、図 2 8 より、 Mg/Co は第 2 の加熱を行った後に増加する傾向がみられた。よって、第 2 の加熱により、マグネシウムの偏析がさらに進行することが示唆される。

【 0 3 0 0 】

図 2 8 より、Sample 1、Sample 2 および Sample 3 では XPS により得られた Mg/Co は 0.25 より大きく 0.3 より小さかった。また、Sample

l e 4、S a m p l e 5およびS a m p l e 6ではX P Sにより得られたM g / C oが0.3より大きく0.4より小さかった。また、S a m p l e 8およびS a m p l e 9ではX P Sにより得られたM g / C oが0.1以下であった。またS a m p l e 10ではM gはX P Sでは検出下限以下となり検出されなかった。出発原料の比である(L i / C o) _ Rが1.061となるS a m p l e 8以降は、マグネシウムの濃度が低く、正極活物質粒子の表面において、第2の領域102が薄い、またはほとんど形成されていない可能性がある。

【0301】

図29より、S a m p l e 1からS a m p l e 6まではX P Sにより得られたF / C oが0.05より大きく0.15より小さかった。またS a m p l e 8からS a m p l e 10まではX P Sにより得られたF / C oが0.2より大きく0.3より小さかった。出発原料の比である(L i / C o) _ Rが1.061となるS a m p l e 8以降は、フッ素の濃度が顕著に高くなる傾向がみられた。これは、マグネシウム濃度が低くなるのに伴い相対的に増加した可能性も考えられる。

10

【実施例3】

【0302】

本実施例では、実施例1で得られたS a m p l e 4およびS a m p l e 9について、断面T E M観察を行った。

【0303】

< T E M観察 >

20

F I B (F o c u s e d I o n B e a m S y s t e m : 集束イオンビーム加工観察装置)により各サンプルを薄片化加工した後、H A A D F - S T E M像を観察した。観察には日本電子製J E M - A R M 2 0 0 Fを用いた。図30(A)にS a m p l e 4の観察結果を、図30(B)にS a m p l e 9の観察結果を、それぞれ示す。

【0304】

図30(A)では、1.5nm程度の厚さを有する、第2の領域102が粒子表面に形成されている。また該領域は、内側に位置する第1の領域101と結晶構造あるいは結晶の方位が異なることが示唆される。一方、図30(B)では、粒子の表面には層状の領域は顕著には観測されていない。

【0305】

30

S a m p l e 4では表面に層状の領域が形成され、X P Sの結果から該領域にはマグネシウムが比較的高い濃度で分布している。一方、S a m p l e 9では粒子の表面においてマグネシウムの濃度が低く、顕著な層状の領域も観測されなかった。

【実施例4】

【0306】

本実施例では、実施例1で得られたS a m p l e 1からS a m p l e 8までを用いてC R 2 0 3 2タイプ(直径20mm高さ3.2mm)のコイン型の二次電池を作製し、サイクル特性を評価した。

【0307】

正極には、上記で作製した正極活物質粒子と、アセチレンブラック(A B)と、ポリフッ化ビニリデン(P V D F)を正極活物質粒子:A B:P V D F=95:2.5:2.5(重量比)で混合したスラリーを集電体に塗工したものをを用いた。S a m p l e 8からS a m p l e 10までを用いた正極については、プレス処理を施した。

40

【0308】

対極にはリチウム金属を用いた。

【0309】

電解液が有する電解質には、1mol/Lの六フッ化リン酸リチウム(L i P F₆)を用い、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)がE C:D E C=3:7(体積比)、ビニレンカーボネート(V C)が2wt%で混合されたものをを用いた。

50

【0310】

正極缶及び負極缶には、ステンレス（SUS）で形成されているものを用いた。

【0311】

サイクル特性試験の測定温度は25℃とした。充電は、活物質重量あたりの電流密度68.5 mA/g（約0.3 C相当）の定電流、上限電圧4.6 Vで行い、その後電流密度1.37 mA/g（約0.005 C相当）となるまで定電圧充電を行った。放電は、活物質重量あたりの電流密度68.5 mA/g（約0.3 C相当）の定電流、下限電圧2.5 Vで行った。それぞれ30サイクル充放電を行った。

【0312】

図31（A）に、Sample 1からSample 8までの正極活物質粒子を用いた二次電池のサイクル特性のグラフを示す。横軸にはサイクル数、縦軸にはエネルギー密度の維持率を示す。エネルギー密度とは、放電容量と平均放電電圧との積である。ここでエネルギー密度の維持率は、初期の放電容量あるいは放電容量の極大値を100%として表す。Sample 1からSample 6までの結果をみやすくするために縦軸を拡大して表示した図を図31（B）に示す。

10

【0313】

Sample 1、Sample 2およびSample 3に比べ、Sample 4では容量維持率が向上し、Sample 5およびSample 6ではさらに容量維持率が向上した。出発原料の比である（Li/Co）_Rが高くなるのに伴い、容量維持率が向上し、（Li/Co）_Rが1.035以上で優れた特性が得られた。一方、（Li/Co）_Rが1.05を超えるSample 7では容量維持率が低下し、Sample 1からSample 3までの容量維持率に比べてさらに低かった。Sample 8では容量維持率はさらに低下した。

20

【0314】

（Li/Co）_Rを1.05より小さくすることにより容量維持率を高めることができ、さらに、1.02より大きくすることにより容量維持率をさらに高めることができた。

【符号の説明】

【0315】

- 100 正極活物質粒子
- 101 第1の領域
- 102 第2の領域
- 103 第3の領域
- 200 活物質層
- 201 グラフェン化合物
- 211 a 正極
- 211 b 負極
- 212 a リード
- 212 b リード
- 214 セパレータ
- 215 a 接合部
- 215 b 接合部
- 217 固定部材
- 250 電池
- 251 外装体
- 261 折り曲げ部
- 262 シール部
- 263 シール部
- 271 稜線
- 272 谷線
- 273 空間

30

40

50

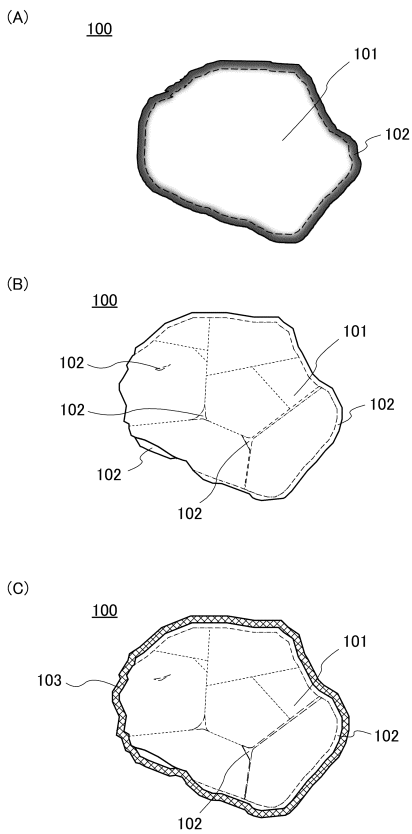
3 0 0	二次電池	
3 0 1	正極缶	
3 0 2	負極缶	
3 0 3	ガスケット	
3 0 4	正極	
3 0 5	正極集電体	
3 0 6	正極活物質層	
3 0 7	負極	
3 0 8	負極集電体	
3 0 9	負極活物質層	10
3 1 0	セパレータ	
5 0 0	二次電池	
5 0 1	正極集電体	
5 0 2	正極活物質層	
5 0 3	正極	
5 0 4	負極集電体	
5 0 5	負極活物質層	
5 0 6	負極	
5 0 7	セパレータ	
5 0 8	電解液	20
5 0 9	外装体	
5 1 0	正極リード電極	
5 1 1	負極リード電極	
6 0 0	二次電池	
6 0 1	正極キャップ	
6 0 2	電池缶	
6 0 3	正極端子	
6 0 4	正極	
6 0 5	セパレータ	
6 0 6	負極	30
6 0 7	負極端子	
6 0 8	絶縁板	
6 0 9	絶縁板	
6 1 0	ガスケット	
6 1 1	P T C 素子	
6 1 2	安全弁機構	
9 0 0	回路基板	
9 1 0	ラベル	
9 1 1	端子	
9 1 2	回路	40
9 1 3	二次電池	
9 1 4	アンテナ	
9 1 5	アンテナ	
9 1 6	層	
9 1 7	層	
9 1 8	アンテナ	
9 1 9	端子	
9 2 0	表示装置	
9 2 1	センサ	
9 2 2	端子	50

9 3 0	筐体	
9 3 0 a	筐体	
9 3 0 b	筐体	
9 3 1	負極	
9 3 2	正極	
9 3 3	セパレータ	
9 5 0	巻回体	
9 5 1	端子	
9 5 2	端子	
9 8 0	二次電池	10
9 9 3	巻回体	
9 9 4	負極	
9 9 5	正極	
9 6 6	セパレータ	
9 9 7	リード電極	
9 9 8	リード電極	
7 1 0 0	携帯表示装置	
7 1 0 1	筐体	
7 1 0 2	表示部	
7 1 0 3	操作ボタン	20
7 1 0 4	二次電池	
7 2 0 0	携帯情報端末	
7 2 0 1	筐体	
7 2 0 2	表示部	
7 2 0 3	バンド	
7 2 0 4	バックル	
7 2 0 5	操作ボタン	
7 2 0 6	入出力端子	
7 2 0 7	アイコン	
7 3 0 0	表示装置	30
7 3 0 4	表示部	
7 4 0 0	携帯電話機	
7 4 0 1	筐体	
7 4 0 2	表示部	
7 4 0 3	操作ボタン	
7 4 0 4	外部接続ポート	
7 4 0 5	スピーカ	
7 4 0 6	マイク	
7 4 0 7	二次電池	
7 4 0 9	集電体	40
7 5 0 0	電子タバコ	
7 5 0 1	アトマイザ	
7 5 0 2	カートリッジ	
7 5 0 4	二次電池	
8 0 0 0	表示装置	
8 0 0 1	筐体	
8 0 0 2	表示部	
8 0 0 3	スピーカ部	
8 0 0 4	二次電池	
8 0 2 1	充電装置	50

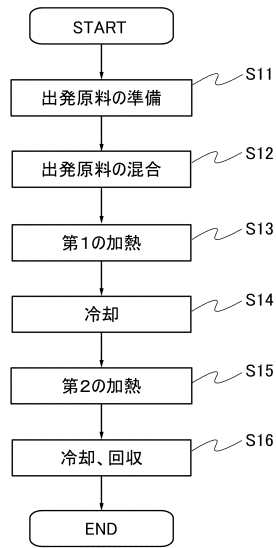
8 0 2 2	ケーブル	
8 0 2 4	二次電池	
8 1 0 0	照明装置	
8 1 0 1	筐体	
8 1 0 2	光源	
8 1 0 3	二次電池	
8 1 0 4	天井	
8 1 0 5	側壁	
8 1 0 6	床	
8 1 0 7	窓	10
8 2 0 0	室内機	
8 2 0 1	筐体	
8 2 0 2	送風口	
8 2 0 3	二次電池	
8 2 0 4	室外機	
8 3 0 0	電気冷凍冷蔵庫	
8 3 0 1	筐体	
8 3 0 2	冷蔵室用扉	
8 3 0 3	冷凍室用扉	
8 3 0 4	二次電池	20
8 4 0 0	自動車	
8 4 0 1	ヘッドライト	
8 4 0 6	電気モーター	
8 5 0 0	自動車	
8 6 0 0	スクータ	
8 6 0 1	サイドミラー	
8 6 0 2	二次電池	
8 6 0 3	方向指示灯	
8 6 0 4	座席下収納	
9 6 0 0	タブレット型端末	30
9 6 2 5	スイッチ	
9 6 2 6	スイッチ	
9 6 2 7	電源スイッチ	
9 6 2 8	操作スイッチ	
9 6 2 9	留め具	
9 6 3 0	筐体	
9 6 3 0 a	筐体	
9 6 3 0 b	筐体	
9 6 3 1	表示部	
9 6 3 3	太陽電池	40
9 6 3 4	充放電制御回路	
9 6 3 5	蓄電体	
9 6 3 6	D C D C コンバータ	
9 6 3 7	コンバータ	
9 6 4 0	可動部	

【図面】

【図 1】



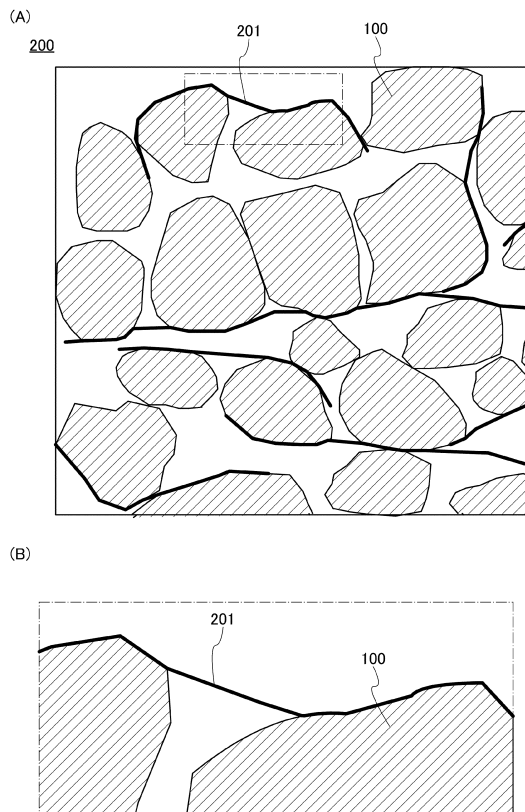
【図 2】



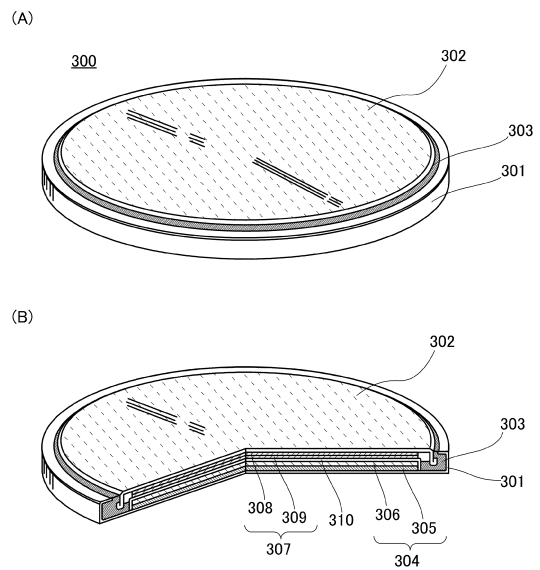
10

20

【図 3】



【図 4】

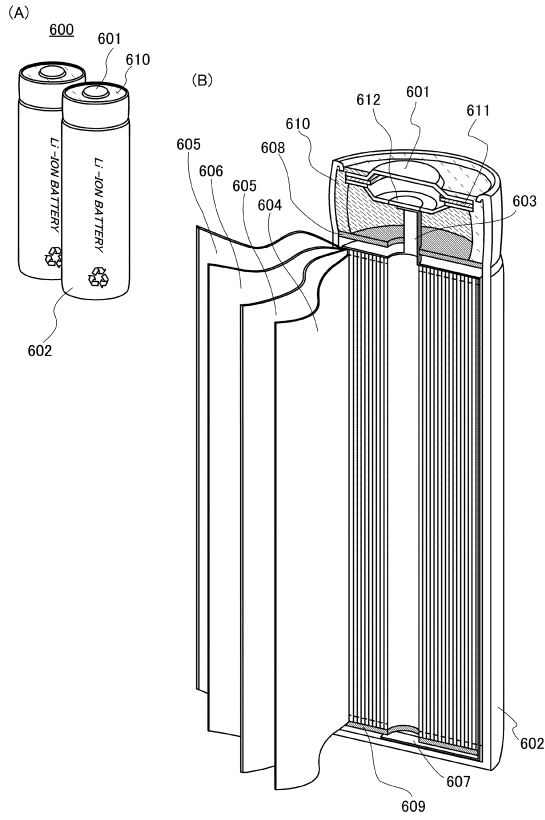


30

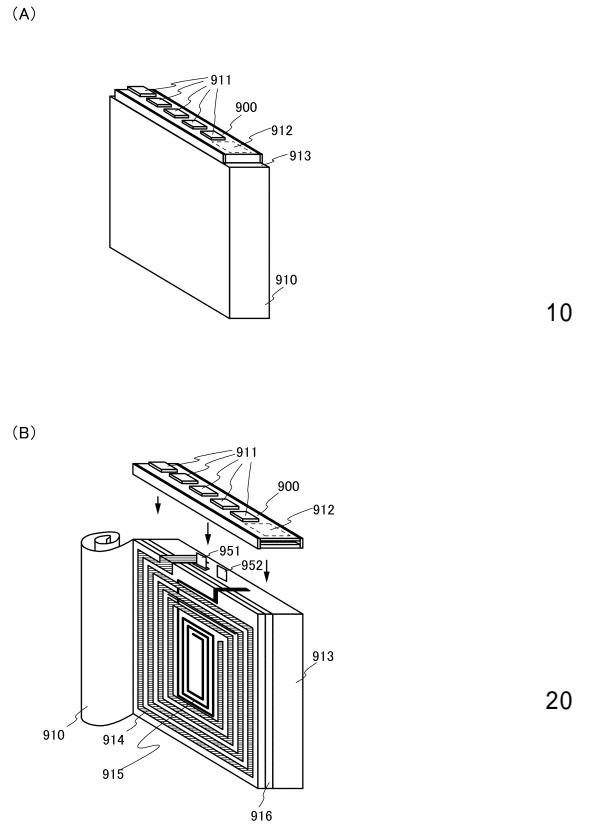
40

50

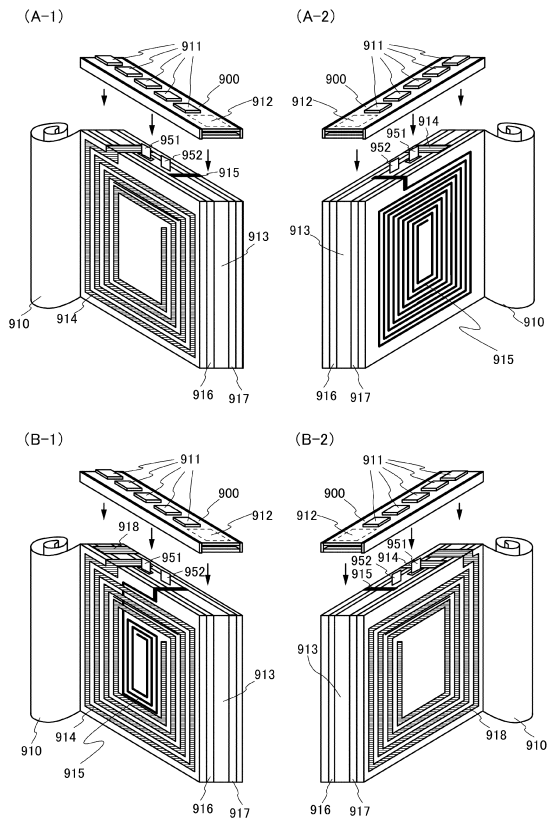
【 5 】



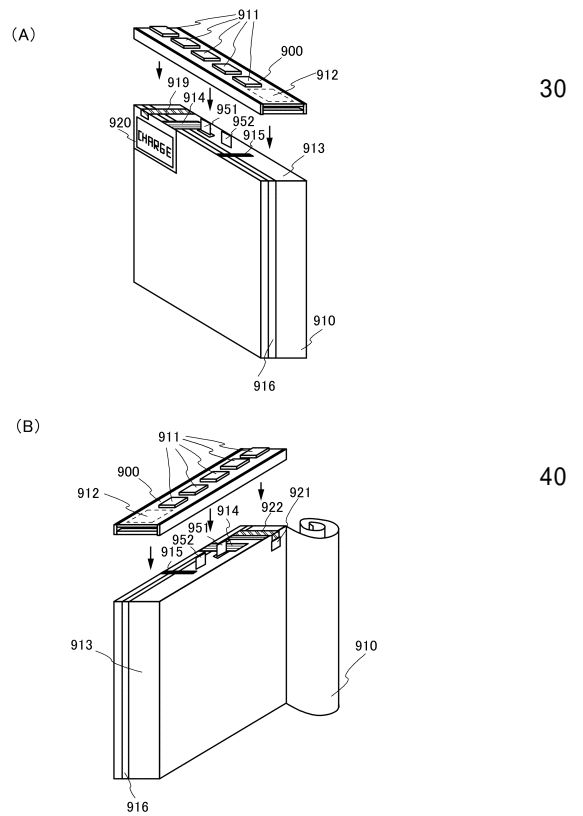
【 6 】



【 7 】



【 8 】



10

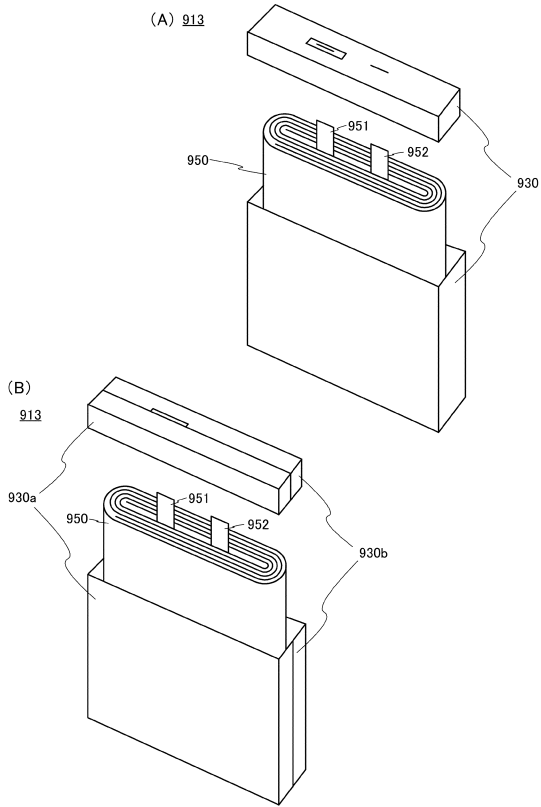
20

30

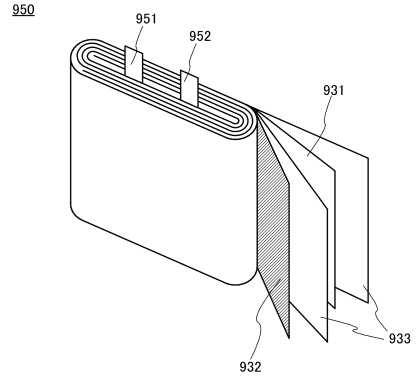
40

50

【 図 9 】

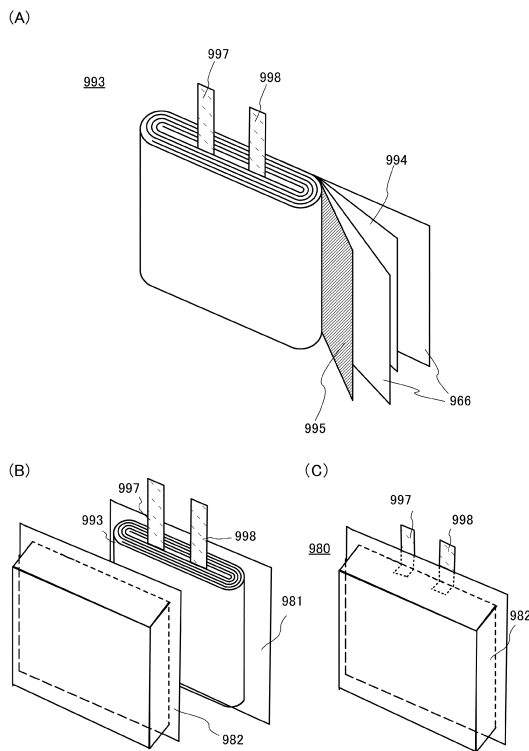


【 図 10 】

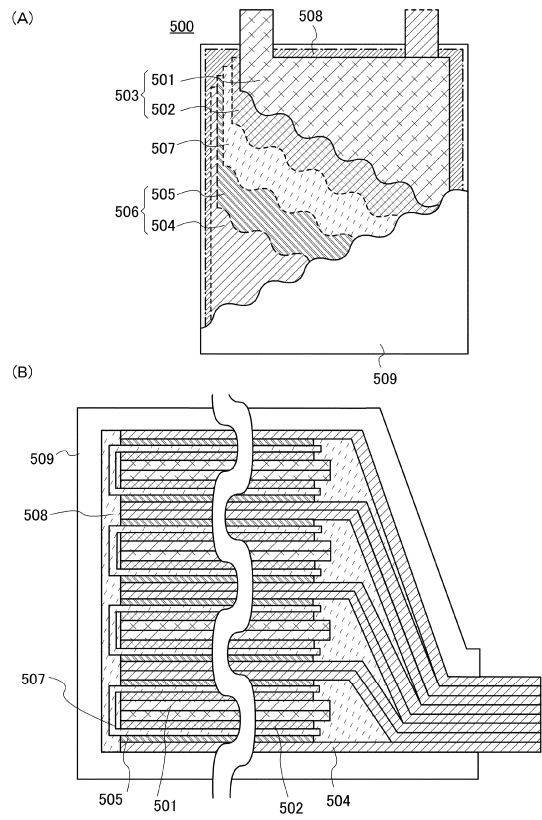


10

【 図 11 】



【 図 12 】

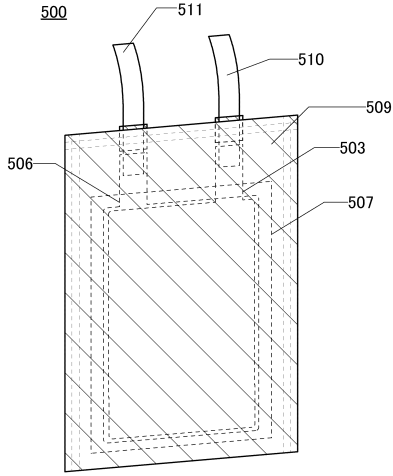


30

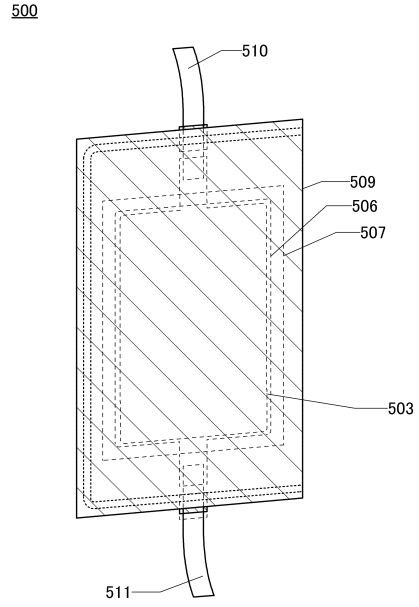
40

50

【 図 1 3 】

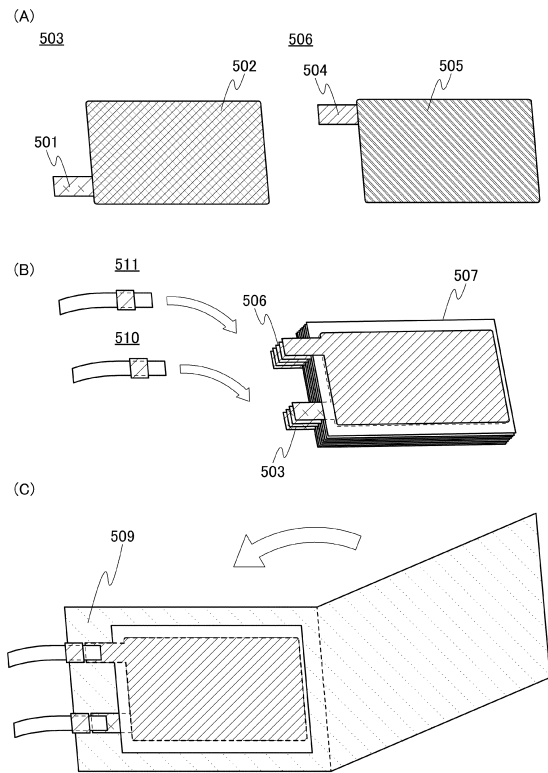


【 図 1 4 】

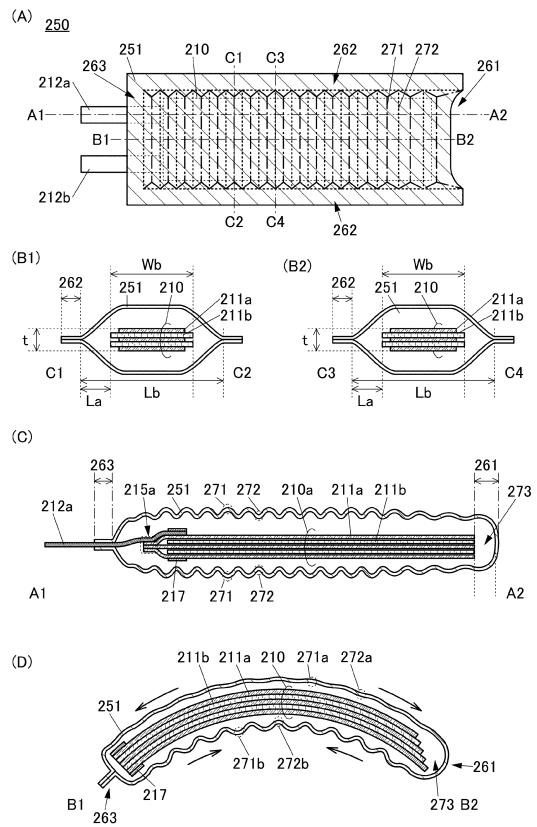


10

【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



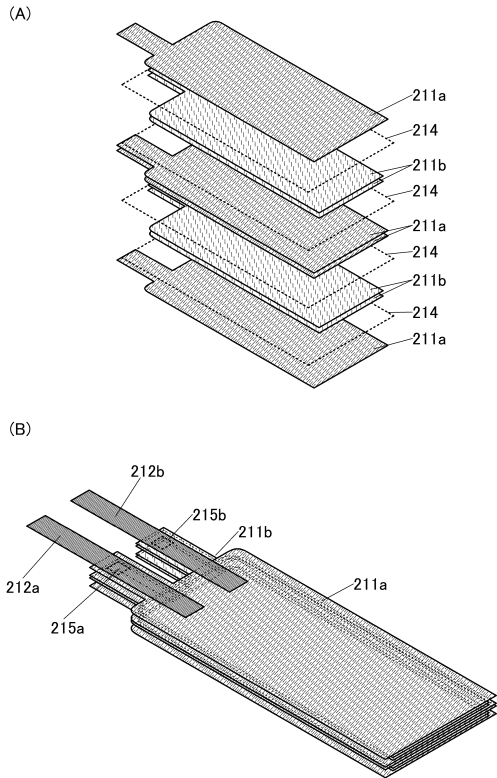
20

30

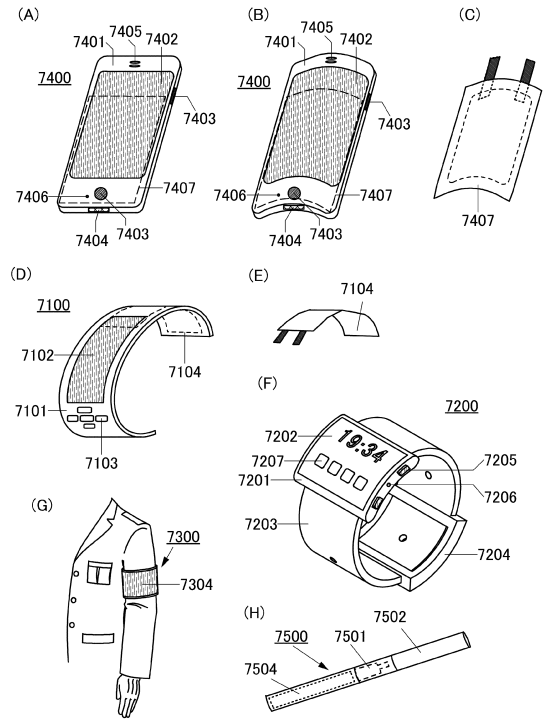
40

50

【 17 】



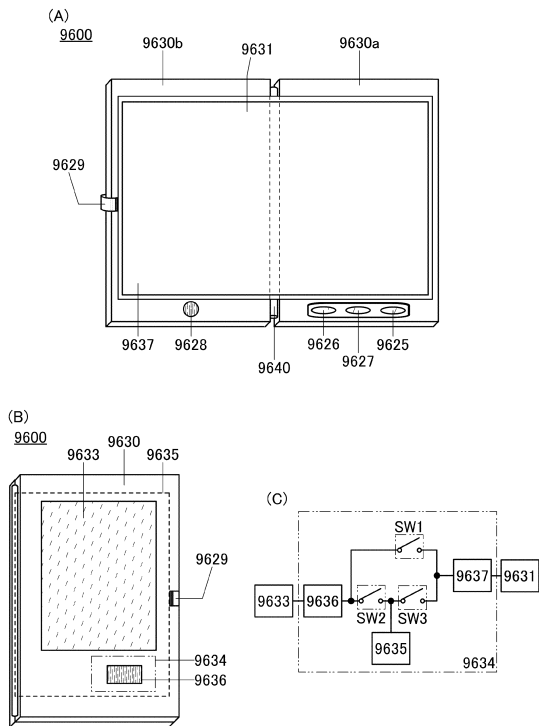
【 18 】



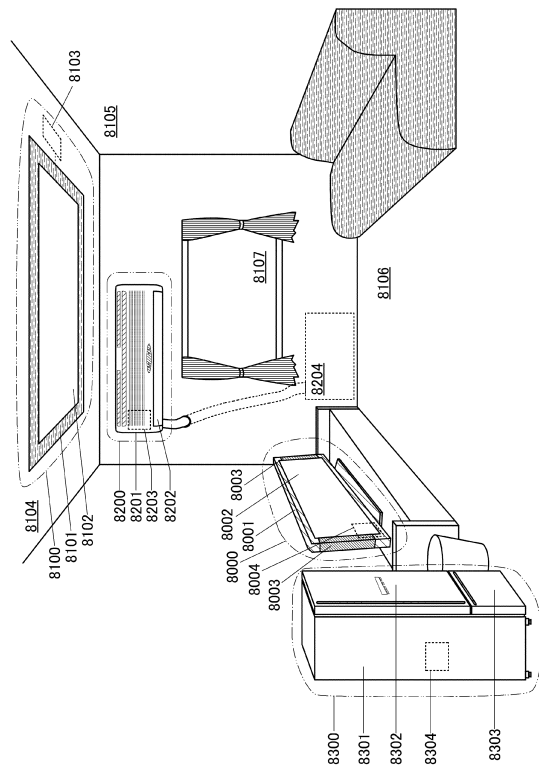
10

20

【 19 】



【 20 】

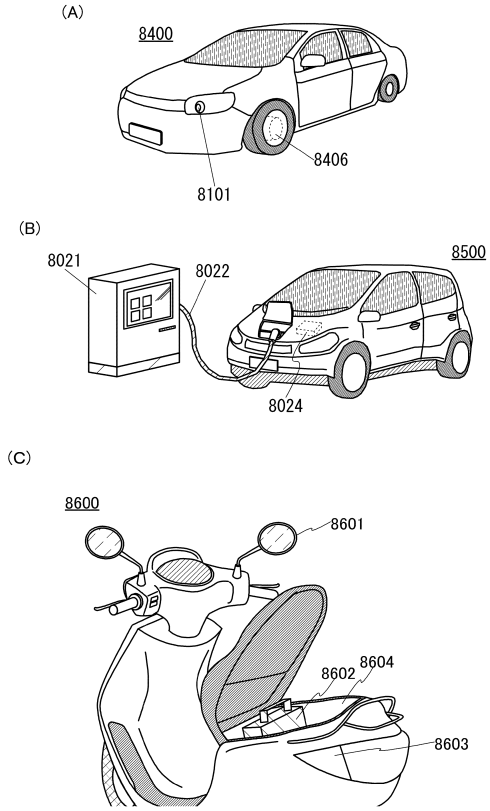


30

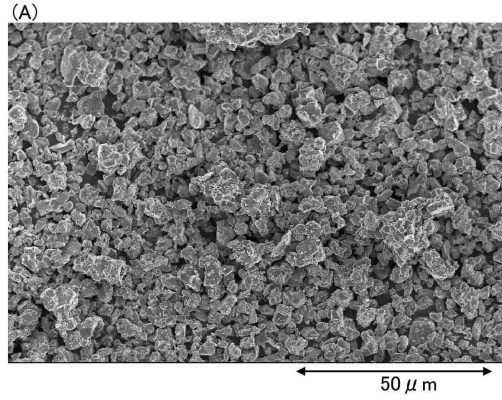
40

50

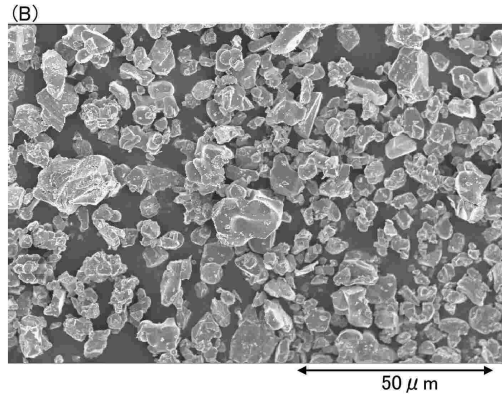
【 図 2 1 】



【 図 2 2 】

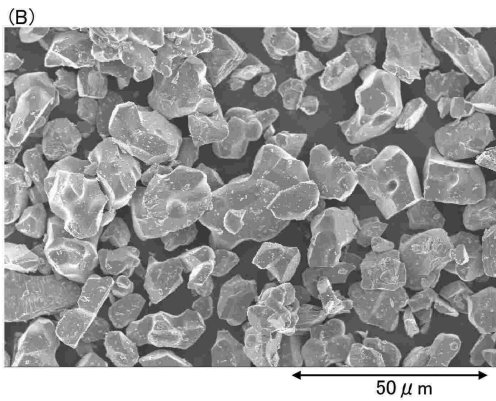
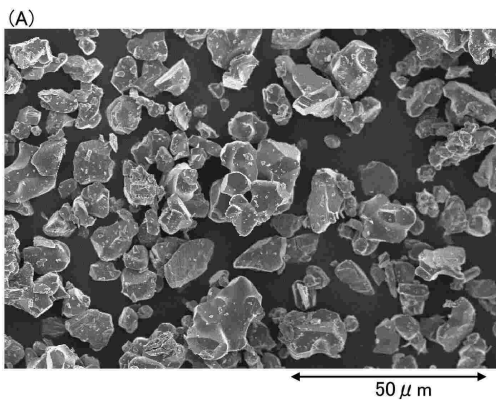


10

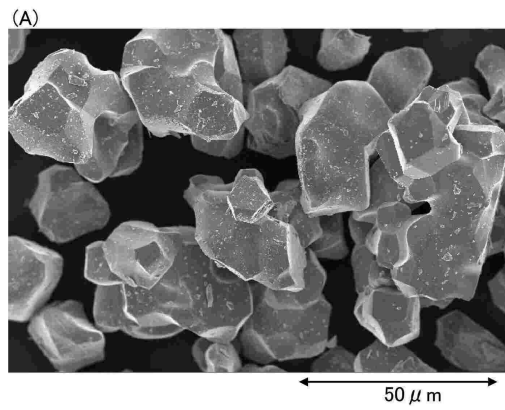


20

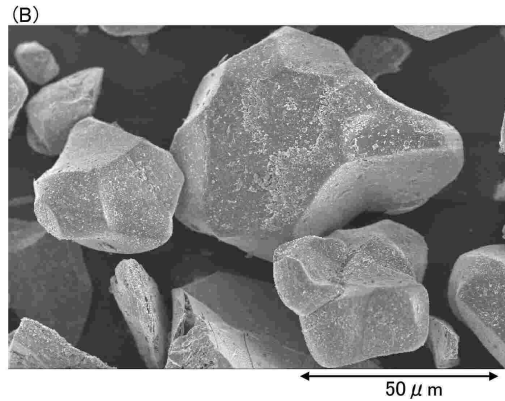
【 図 2 3 】



【 図 2 4 】



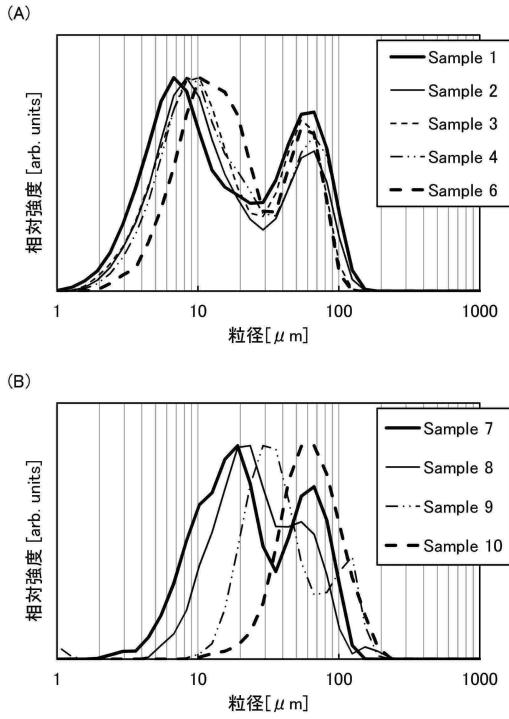
30



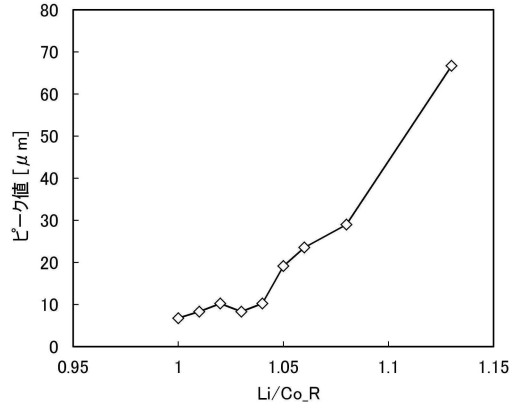
40

50

【 図 2 5 】



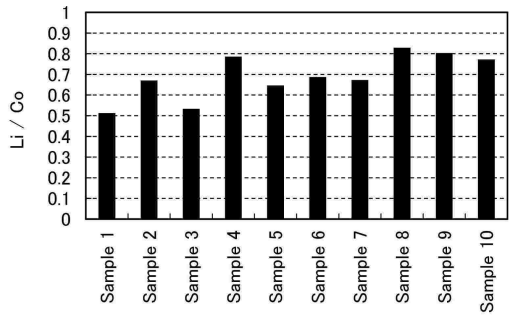
【 図 2 6 】



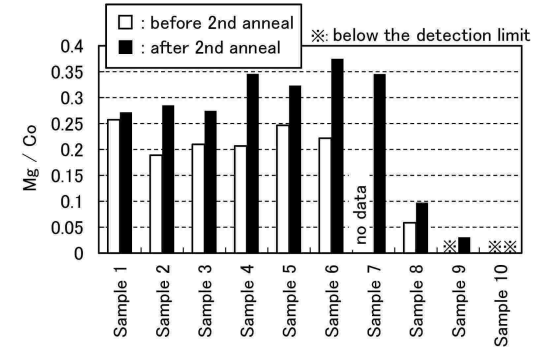
10

20

【 図 2 7 】



【 図 2 8 】

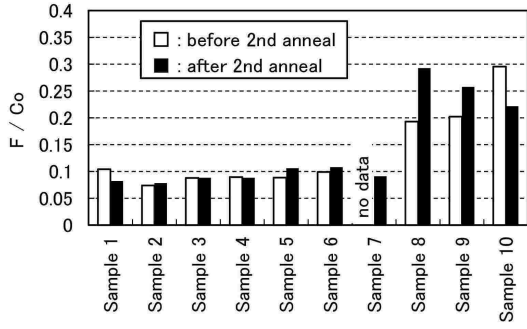


30

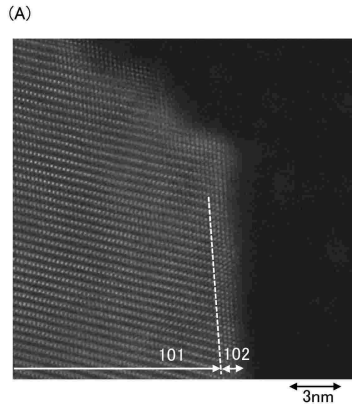
40

50

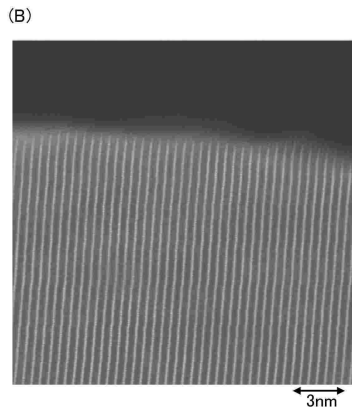
【 図 2 9 】



【 図 3 0 】

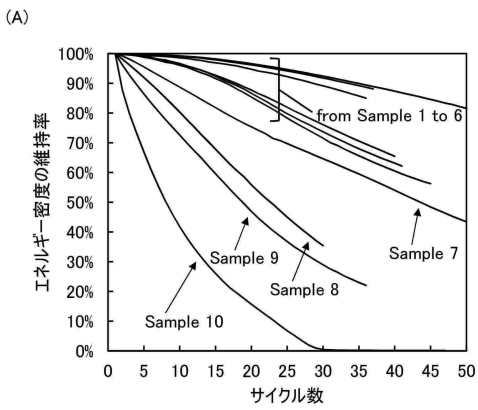


10

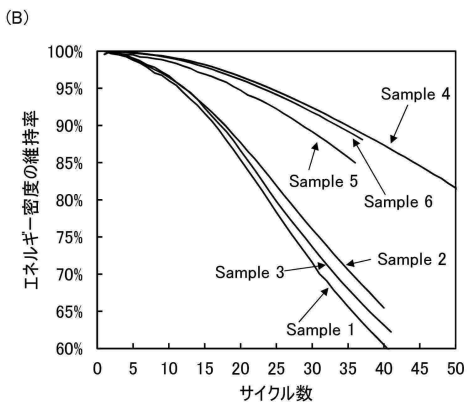


20

【 図 3 1 】



30



40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 4/131(2010.01)

H 0 1 M 4/131

H 0 1 M 10/0567(2010.01)

H 0 1 M 10/0567

(72)発明者 鶴田 彩恵

神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

(72)発明者 高橋 正弘

神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

審査官 富士 美香

(56)参考文献 特開 2 0 2 3 - 1 0 1 5 9 9 (J P , A)

特開 2 0 2 3 - 1 2 3 8 3 5 (J P , A)

特開 2 0 2 3 - 9 6 1 0 6 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 2

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 9

H 0 1 M 4 / 5 2 5

H 0 1 M 4 / 3 6

H 0 1 M 4 / 6 2

H 0 1 M 4 / 1 3 1

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 7