

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7487179号
(P7487179)

(45)発行日 令和6年5月20日(2024.5.20)

(24)登録日 令和6年5月10日(2024.5.10)

(51)国際特許分類

F I

H O 1 M 4/525(2010.01) H O 1 M 4/525

H O 1 M 4/505(2010.01) H O 1 M 4/505

C O 1 G 51/00 (2006.01) C O 1 G 51/00 A

請求項の数 18 (全67頁)

(21)出願番号	特願2021-513024(P2021-513024)	(73)特許権者	000153878
(86)(22)出願日	令和2年3月30日(2020.3.30)		株式会社半導体エネルギー研究所
(86)国際出願番号	PCT/IB2020/052989		神奈川県厚木市長谷398番地
(87)国際公開番号	WO2020/208459	(72)発明者	門馬 洋平
(87)国際公開日	令和2年10月15日(2020.10.15)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会
審査請求日	令和5年3月7日(2023.3.7)		社半導体エネルギー研究所内
(31)優先権主張番号	特願2019-76181(P2019-76181)	(72)発明者	落合 輝明
(32)優先日	平成31年4月12日(2019.4.12)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		社半導体エネルギー研究所内
		(72)発明者	三上 真弓
			神奈川県厚木市長谷398番地 株式会
			社半導体エネルギー研究所内
		(72)発明者	町川 一仁
			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】 正極活物質の作製方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

元素Xを有する化合物と、ハロゲンおよびアルカリ金属を有する化合物と、金属フッ化物と、をそれぞれ微粉化した後に金属酸化物の粉末と混合して第1の混合物を作製する第1のステップと、

700℃以上950℃以下の温度で加熱する第2のステップと、を有し、

前記元素Xはマグネシウム、カルシウム、ジルコニウム、ランタンおよびバリウムから選ばれる一以上であり、

前記金属フッ化物は、ニッケル、アルミニウム、マンガン、チタン、バナジウム、鉄およびクロムから選ばれる一以上を有し、

前記金属酸化物は金属Mを有し、

前記金属Mは、コバルト、マンガン、ニッケルおよび鉄から選ばれる一以上である正極活物質の作製方法。

【請求項2】

元素Xを有する化合物と、ハロゲンおよびアルカリ金属を有する化合物と、金属フッ化物と、をそれぞれ微粉化した後に金属酸化物の粉末と混合して第1の混合物を作製する第1のステップと、

820℃以上1000℃以下の温度で加熱する第2のステップと、を有し、

前記元素Xはマグネシウム、カルシウム、ジルコニウム、ランタンおよびバリウムから選ばれる一以上であり、

前記金属フッ化物は、ニッケル、アルミニウム、マンガン、チタン、バナジウム、鉄およびクロムから選ばれる一以上を有し、

前記金属酸化物は金属Mを有し、

前記金属Mは、コバルト、マンガン、ニッケルおよび鉄から選ばれる一以上である正極活物質の作製方法。

【請求項3】

請求項1又は請求項2において、前記正極活物質の平均粒子径は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下である正極活物質の作製方法。

【請求項4】

請求項1乃至請求項3のいずれか一において、前記金属酸化物は、空間群R-3mで表される結晶構造を有する正極活物質の作製方法。

【請求項5】

請求項1乃至請求項4のいずれか一において、前記金属酸化物はコバルト酸リチウムである正極活物質の作製方法。

【請求項6】

フッ化マグネシウムと、フッ化リチウムと、フッ化アルミニウムと、をそれぞれ微粉化した後に金属酸化物の粉末と混合して第1の混合物を作製する第1のステップと、

700°C 以上 950°C 以下の温度で加熱する第2のステップと、を有し、

前記金属酸化物は金属Mを有し、

前記金属Mはコバルト、マンガン、ニッケルおよび鉄から選ばれる一以上である正極活物質の作製方法。

【請求項7】

請求項6において、前記第1の混合物における前記フッ化マグネシウムが有するマグネシウムの原子数は、前記金属酸化物が有する前記金属Mの原子数の 0.005 倍以上 0.05 倍以下である正極活物質の作製方法。

【請求項8】

請求項6または請求項7において、

前記第1の混合物において、前記フッ化アルミニウムが有するアルミニウムの原子数は、前記金属酸化物が有する前記金属Mの原子数と前記フッ化アルミニウムが有するアルミニウムの原子数の和の 0.0005 倍以上 0.02 倍以下である正極活物質の作製方法。

【請求項9】

請求項6乃至請求項8のいずれか一において、前記正極活物質の平均粒子径は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下である正極活物質の作製方法。

【請求項10】

請求項6乃至請求項9のいずれか一において、前記金属酸化物は、空間群R-3mで表される結晶構造を有する正極活物質の作製方法。

【請求項11】

請求項6乃至請求項10のいずれか一において、前記金属酸化物はコバルト酸リチウムである正極活物質の作製方法。

【請求項12】

フッ化マグネシウムと、フッ化リチウムと、ニッケル化合物と、フッ化アルミニウムと、をそれぞれ微粉化した後に金属酸化物の粉末と混合して第1の混合物を作製する第1のステップと、

700°C 以上 950°C 以下の温度で加熱する第2のステップと、を有し、

前記金属酸化物は金属Mを有し、前記金属Mはコバルト、マンガン、ニッケルおよび鉄から選ばれる一以上である正極活物質の作製方法。

【請求項13】

請求項12において、前記ニッケル化合物は、水酸化ニッケルである正極活物質の作製方法。

【請求項14】

10

20

30

40

50

請求項 1 2 または請求項 1 3 において、前記第 1 の混合物における前記フッ化マグネシウムが有するマグネシウムの原子数は、前記金属酸化物が有する前記金属 M の原子数の 0 . 0 0 5 倍以上 0 . 0 5 倍以下である正極活物質の作製方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 2 乃至請求項 1 4 のいずれかーにおいて、

前記第 1 の混合物において、前記フッ化アルミニウムが有するアルミニウムの原子数は、前記金属酸化物が有する前記金属 M の原子数と前記フッ化アルミニウムが有するアルミニウムの原子数の和の 0 . 0 0 0 5 倍以上 0 . 0 2 倍以下である正極活物質の作製方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 2 乃至請求項 1 5 のいずれかーにおいて、前記正極活物質の平均粒子径は、1 μm 以上 1 0 0 μm 以下である正極活物質の作製方法。

【請求項 1 7】

請求項 1 2 乃至請求項 1 6 のいずれかーにおいて、前記金属酸化物は、空間群 R - 3 m で表される結晶構造を有する正極活物質の作製方法。

【請求項 1 8】

請求項 1 2 乃至請求項 1 7 のいずれかーにおいて、前記金属酸化物はコバルト酸リチウムである正極活物質の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明の一態様は、物、方法、又は、製造方法に関する。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、又は、組成物（コンポジション・オブ・マター）に関する。本発明の一態様は、半導体装置、表示装置、発光装置、蓄電装置、照明装置または電子機器、またはそれらの製造方法に関する。特に、二次電池に用いることのできる正極活物質、二次電池、および二次電池を有する電子機器に関する。

【0 0 0 2】

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。

【0 0 0 3】

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】

【0 0 0 4】

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、高エネルギー密度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、タブレット、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、次世代クリーンエネルギー自動車（ハイブリッド車（H V）、電気自動車（E V）、プラグインハイブリッド車（P H V）等）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。

【0 0 0 5】

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、さらなる高エネルギー密度化、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。

【0 0 0 6】

そこで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を目指した、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）。また、正極活物質の結晶構造に関する研究も行われている（非特許文献 1 乃至非特許文献 3）。

【0 0 0 7】

非特許文献 4 には、金属フッ化物の物性について述べられている。

10

20

30

40

50

【0008】

X線回折（XRD）は、正極活物質の結晶構造の解析に用いられる手法の一つである。非特許文献5に紹介されているICSD（Inorganic Crystal Structure Database）を用いることにより、XRDデータの解析を行うことができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】特開2002-216760号公報

【文献】特開2006-261132号公報

【非特許文献】

【0010】

【文献】Toyoki Okumura et al, "Correlation of lithium ion distribution and X-ray absorption near-edge structure in O3- and O2- lithium cobalt oxides from first-principle calculation", Journal of Materials Chemistry, 2012, 22, p. 17340-17348

【文献】Motohashi, T. et al, "Electronic phase diagram of the layered cobalt oxide system $\text{Li}_x\text{CoO}_{2-x}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$)", Physical Review B, 80 (16); 165114

【文献】Zhaohui Chen et al, "Staging Phase Transitions in $\text{Li}_x\text{CoO}_{2-x}$ ", Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149 (12) A1604-A1609

【文献】W. E. Counts et al, "Fluoride Model Systems: II, The Binary Systems CaF_2 - BeF_2 , MgF_2 - BeF_2 , and LiF - MgF_2 ", Journal of the American Ceramic Society, (1953) 36 [1] 12-17. Fig. 01471

【文献】Belsky, A. et al., "New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): accessibility in support of materials research and design", Acta Cryst., (2002) B58 364-369

【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、高容量で充放電サイクル特性に優れた、リチウムイオン二次電池用正極活物質、およびその作製方法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、生産性のよい正極活物質の作製方法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、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、高電圧で充電した状態を長時間保持した場合でもコバルト等の遷移金属の溶出が抑制された正極活物質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。

【0012】

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。

【0013】

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】

【0014】

本発明の一態様は、元素Xを有する化合物と、ハロゲンおよびアルカリ金属を有する化合物と、金属フッ化物と、をそれぞれ微粉化した後に金属酸化物の粉末と混合して第1の混合物を作製する第1のステップと、700℃以上950℃以下の温度で加熱する第2のステップと、を有し、元素Xはマグネシウム、カルシウム、ジルコニウム、ランタンおよびバリウムから選ばれる一以上であり、金属フッ化物は、ニッケル、アルミニウム、マンガ

10

ン、チタン、バナジウム、鉄およびクロムから選ばれる一以上を有し、金属酸化物は、コバルト、マンガ

20

【0015】

また上記構成において、得られる正極活物質の平均粒子径は、1μm以上100μm以下であることが好ましい。また上記構成において、金属酸化物は、空間群R-3mで表される構造を有することが好ましい。また上記構成において、金属酸化物はコバルト酸リチウムであることが好ましい。

【0016】

または、本発明の一態様は、フッ化マグネシウムと、フッ化リチウムと、フッ化アルミニウムと、をそれぞれ微粉化した後に金属酸化物の粉末と混合して第1の混合物を作製する第1のステップと、700℃以上950℃以下の温度で加熱する第2のステップと、を有し、金属酸化物は金属Mを有し、金属Mは、コバルト、マンガ

30

ン、チタン、バナジウム、鉄およびクロムから選ばれる一以上を有し、金属酸化物は、空間群R-3mで表される構造を有することが好ましい。また上記構成において、金属酸化物はコバルト酸リチウムであることが好ましい。

【0017】

また上記構成において、第1の混合物において、フッ化マグネシウムが有するマグネシウムの原子数は、金属酸化物が有する金属Mの原子数の0.005倍以上0.05倍以下であることが好ましい。また上記構成において、第1の混合物において、フッ化アルミニウムが有するアルミニウムの原子数は、金属酸化物が有する金属Mの原子数とフッ化アルミニウムが有するアルミニウムの原子数の和の0.0005倍以上0.02倍以下であることが好ましい。また上記構成において、得られる正極活物質の平均粒子径は、1μm以上100μm以下であることが好ましい。また上記構成において、金属酸化物は、空間群R-3mで表される構造を有することが好ましい。また上記構成において、金属酸化物はコバルト酸リチウムであることが好ましい。

40

【0018】

または、本発明の一態様は、フッ化マグネシウムと、フッ化リチウムと、ニッケル化合物と、フッ化アルミニウムと、をそれぞれ微粉化した後に金属酸化物の粉末と混合して第1の混合物を作製する第1のステップと、700℃以上950℃以下の温度で加熱する第2のステップと、を有し、金属酸化物は金属Mを有し、金属Mはコバルト、マンガ

ン、チタン、バナジウム、鉄およびクロムから選ばれる一以上である正極活物質の作製方法である。

50

【0019】

また上記構成において、ニッケル化合物は、水酸化ニッケルであることが好ましい。また上記構成において、第1の混合物において、フッ化マグネシウムが有するマグネシウムの原子数は、金属酸化物が有する金属Mの原子数の0.005倍以上0.05倍以下であることが好ましい。また上記構成において、第1の混合物において、フッ化アルミニウムが有するアルミニウムの原子数は、金属酸化物が有する金属Mの原子数とフッ化アルミニウムが有するアルミニウムの原子数の和の0.0005倍以上0.02倍以下であること

が好ましい。また上記構成において、得られる正極活物質の平均粒子径は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また上記構成において、金属酸化物は、空間群 $R\bar{3}m$ で表される構造を有することが好ましい。また上記構成において、金属酸化物はコバルト酸リチウムであることが好ましい。

【発明の効果】

【0020】

本発明の一態様により、高容量で充放電サイクル特性に優れた、リチウムイオン二次電池用正極活物質、およびその作製方法を提供することができる。また、生産性のよい正極活物質の作製方法を提供することができる。また、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、高電圧で充電した状態を長時間保持した場合でもコバルト等の遷移金属の溶出が抑制された正極活物質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】

【0021】

図1Aは、物質の作製方法を説明する図である。図1Bは、物質の作製方法を説明する図である。

図2Aは、正極活物質の作製方法を説明する図である。図2Bは、正極活物質の作製方法を説明する図である。

図3は、正極活物質の作製方法を説明する図である。

図4は、正極活物質の作製方法を説明する図である。

図5Aは、コイン型二次電池を説明する図である。図5Bは、コイン型二次電池を説明する図である。図5Cは、二次電池の充電を説明する図である。

図6Aは、円筒型二次電池を説明する図である。図6Bは、円筒型二次電池を説明する図である。図6Cは、円筒型二次電池を説明する図である。図6Dは、円筒型二次電池を説明する図である。

図7Aは、二次電池の例を説明する図である。図7Bは、二次電池の例を説明する図である。

図8Aは、二次電池の例を説明する図である。図8Bは、二次電池の例を説明する図である。図8Cは、二次電池の例を説明する図である。図8Dは、二次電池の例を説明する図である。

図9Aは、二次電池の例を説明する図である。図9Bは、二次電池の例を説明する図である。

図10は、二次電池の例を説明する図である。

図11Aは、ラミネート型の二次電池を説明する図である。図11Bは、ラミネート型の二次電池を説明する図である。図11Cは、ラミネート型の二次電池を説明する図である。

図12Aは、ラミネート型の二次電池を説明する図である。図12Bは、ラミネート型の二次電池を説明する図である。

図13は、二次電池の外観を示す図である。

図14は、二次電池の外観を示す図である。

図15Aは、二次電池の作製方法を説明するための図である。図15Bは、二次電池の作製方法を説明するための図である。図15Cは、二次電池の作製方法を説明するための図である。

図16Aは、曲げることのできる二次電池を説明する図である。図16Bは、曲げることのできる二次電池を説明する図である。図16Cは、曲げることのできる二次電池を説明する図である。図16Dは、曲げることのできる二次電池を説明する図である。図16Eは、曲げることのできる二次電池を説明する図である。

図17Aは、曲げることのできる二次電池を説明する図である。図17Bは、曲げること

10

20

30

40

50

のできる二次電池を説明する図である。

図 1 8 A は、電子機器の一例を説明する図である。図 1 8 B は、電子機器の一例を説明する図である。図 1 8 C は、二次電池の一例を説明する図である。図 1 8 D は、電子機器の一例を説明する図である。図 1 8 E は、二次電池の一例を説明する図である。図 1 8 F は、電子機器の一例を説明する図である。図 1 8 G は、電子機器の一例を説明する図である。図 1 8 H は、電子機器の一例を説明する図である。

図 1 9 A は、電子機器の一例を説明する図である。図 1 9 B は、電子機器の一例を説明する図である。図 1 9 C は、電子機器の一例を説明する図である。

図 2 0 は、電子機器の一例を説明する図である。

図 2 1 A は、車両の一例を説明する図である。図 2 1 B は、車両の一例を説明する図である。図 2 1 C は、車両の一例を説明する図である。

図 2 2 A は、電子機器の一例を説明する図である。図 2 2 B は、電子機器の一例を説明する図である。図 2 2 C は、電子機器の一例を説明する図である。

図 2 3 は、D S C を示す図である。

図 2 4 は、D S C を示す図である。

図 2 5 は、D S C を示す図である。

図 2 6 A は、二次電池のサイクル特性を示す図である。図 2 6 B は、二次電池のサイクル特性を示す図である。

図 2 7 A は、二次電池のサイクル特性を示す図である。図 2 7 B は、二次電池のサイクル特性を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

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。

【0023】

また、本明細書等において結晶面および方向はミラー指数で示す。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、本明細書等で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）を付して表現する場合がある。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。

【0024】

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

【0025】

本明細書等において、活物質等の粒子の表層部とは、表面から 10 nm 程度までの領域をいう。ひびやクラックにより生じた面も表面といってよい。また表層部より深い領域を、内部という。

【0026】

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等の欠陥があってもよい。また、層状岩塩型結晶構造は、厳密に言えば、岩塩型結晶の格子が歪んだ構造となっている場合がある。

【0027】

また本明細書等において、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。

10

20

30

40

50

【0028】

また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擬スピネル型の結晶構造とは、空間群 $R-3m$ であり、スピネル型結晶構造ではないものの、コバルト、マグネシウム等のイオンが酸素 6 配位位置を占め、陽イオンの配列がスピネル型と似た対称性を有する結晶構造をいう。なお、擬スピネル型の結晶構造は、リチウムなどの軽元素は酸素 4 配位位置を占める場合があり、この場合もイオンの配列がスピネル型と似た対称性を有する。

【0029】

また擬スピネル型の結晶構造は、層間にランダムに Li を有するものの $CdCl_2$ 型の結晶構造に類似する結晶構造であるということもできる。この $CdCl_2$ 型に類似した結晶構造は、ニッケル酸リチウムを充電深度 0.94 まで充電したとき ($Li_{0.06}NiO_2$) の結晶構造と近いが、純粋なコバルト酸リチウム、またはコバルトを多く含む層状岩塩型の正極活物質では通常この結晶構造を取らないことが知られている。

【0030】

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。擬スピネル型結晶も、陰イオンは立方最密充填構造をとると推定される。これらが接するとき、陰イオンにより構成される立方最密充填構造の向きが揃う結晶面が存在する。ただし、層状岩塩型結晶および擬スピネル型結晶の空間群は $R-3m$ であり、岩塩型結晶の空間群 $Fm-3m$ （一般的な岩塩型結晶の空間群）および $Fd-3m$ （最も単純な対称性を有する岩塩型結晶の空間群）とは異なるため、上記の条件を満たす結晶面のミラー指数は層状岩塩型結晶および擬スピネル型結晶と、岩塩型結晶では異なる。本明細書では、層状岩塩型結晶、擬スピネル型結晶、および岩塩型結晶において、陰イオンにより構成される立方最密充填構造の向きが揃うとき、結晶の配向が概略一致する、と言う場合がある。

【0031】

二つの領域の結晶の配向が概略一致することは、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）、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。TEM像等では、陽イオンと陰イオンの配列が、明線と暗線の繰り返しとして観察できる。層状岩塩型結晶と岩塩型結晶において立方最密充填構造の向きが揃うと、結晶間で、明線と暗線の繰り返しのなす角度が 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。

【0032】

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

【0033】

また本明細書等において、挿入脱離可能なリチウムが全て挿入されているときの充電深度を 0、正極活物質が有する挿入脱離可能なリチウムが全て脱離したときの充電深度を 1 ということとする。

【0034】

また本明細書等において、充電とは、電池内において正極から負極にリチウムイオンを移動させ、外部回路において正極から負極に電子を移動させることをいう。正極活物質については、リチウムイオンを離脱させることを充電という。また充電深度が 0.7 以上 0.9 以下の正極活物質を、高電圧で充電された正極活物質と呼ぶ場合がある。

【0035】

同様に、放電とは、電池内において負極から正極にリチウムイオンを移動させ、外部回路において負極から正極に電子を移動させることをいう。正極活物質については、リチウムイオンを挿入することを放電という。また充電深度が0.06以下の正極活物質、または高電圧で充電された状態から充電容量の90%以上の容量を放電した正極活物質を、十分に放電された正極活物質ということとする。

【0036】

また本明細書等において、非平衡な相変化とは、物理量の非線形変化を起こす現象をいうこととする。例えば容量(Q)を電圧(V)で微分(dQ/dV)することで得られる dQ/dV 曲線におけるピークの前後では、非平衡な相変化が起き、結晶構造が大きく変わっていると考えられる。

【0037】

二次電池は例えば正極および負極を有する。正極を構成する材料として、正極活物質がある。正極活物質は例えば、充放電の容量に寄与する反応を行う物質である。なお、正極活物質は、その一部に、充放電の容量に寄与しない物質を含んでもよい。

【0038】

本明細書等において、本発明の一態様の正極活物質は、正極材料、あるいは二次電池用正極材、等と表現される場合がある。また本明細書等において、本発明の一態様の正極活物質は、化合物を有することが好ましい。また本明細書等において、本発明の一態様の正極活物質は、組成物を有することが好ましい。また本明細書等において、本発明の一態様の正極活物質は、複合体を有することが好ましい。

【0039】

放電レートとは、電池容量に対する放電時の電流の相対的な比率であり、単位Cで表される。定格容量X(Ah)の電池において、1C相当の電流は、X(A)である。2X(A)の電流で放電させた場合は、2Cで放電させたといい、 $X/5$ (A)の電流で放電させた場合は、0.2Cで放電させたという。また、充電レートも同様であり、2X(A)の電流で充電させた場合は、2Cで充電させたといい、 $X/5$ (A)の電流で充電させた場合は、0.2Cで充電させたという。

【0040】

定電流充電とは例えば、充電レートを一定として充電を行う方法を指す。定電圧充電とは例えば、充電において上限電圧に達したら、電圧を一定とし、充電を行う方法を指す。定電流放電とは例えば、放電レートを一定として放電を行う方法を指す。

【0041】

(実施の形態1)

本実施の形態では、本発明の一態様の正極活物質と、その作製方法について説明する。

【0042】

本発明の一態様の正極活物質は、金属A、遷移金属Mt、元素X、金属M(2)および酸素を有する。また、本発明の一態様の正極活物質は、金属M(1)を有してもよい。

【0043】

金属Aはアルカリ金属である。あるいは、金属Aとしてアルカリ土類金属を用いてもよい。

【0044】

遷移金属Mtは例えば、コバルト、マンガン、ニッケルおよび鉄の一以上であることが好ましい。

【0045】

元素Xは例えば、マグネシウム、カルシウム、ジルコニウム、ランタンおよびバリウムから選ばれる一以上である。

【0046】

本発明の一態様の正極活物質が元素Xを有することにより、本発明の一態様の正極活物質を用いた二次電池において例えば、高い充電電圧においても、正極活物質の構造の安定性を高めることができる。充電電圧を高めることにより、放電容量およびエネルギー密度

10

20

30

40

50

を高めることができる。また、構造の安定性が高まることにより、サイクル特性等を向上させることができる。

【0047】

金属M(2)は例えば、ニッケル、アルミニウム、マンガン、チタン、バナジウム、鉄およびクロムから選ばれる一以上であり、特にニッケルおよびアルミニウムの一以上であることが好ましく、アルミニウムであることがより好ましい。金属M(1)は例えば、ニッケル、アルミニウム、マンガン、チタン、バナジウム、鉄およびクロムから選ばれる一以上であり、かつ、金属M(2)とは異なる金属であることが好ましい。

【0048】

遷移金属Mtは好ましくは、金属M(2)とは異なる金属である。また遷移金属Mtは、より好ましくは、金属M(1)および金属M(2)とは異なる金属である。

10

【0049】

本発明の一態様の正極活物質が元素Xに加えて金属M(2)を有することにより、本発明の一態様の正極活物質を用いた二次電池において例えば、安全性が高まる場合がある。また、高い充電電圧において、正極活物質の構造の安定性をさらに高めることができる場合がある。また、充電電圧をさらに高めることができる場合がある。

【0050】

本発明の一態様の正極活物質が元素Xおよび金属M(2)に加えて、金属M(1)を有することにより、本発明の一態様の正極活物質を用いた二次電池において例えば、高い充電電圧において、正極活物質の構造の安定性をさらに高めることができる場合がある。また、放電容量がさらに増大する場合がある。

20

【0051】

<正極活物質の作製方法1>

以下に、本発明の一態様の正極活物質の作製方法について、図1Aおよび図1Bを用いて説明する。

【0052】

図1Aに示す作製フローでは、金属Aおよび遷移金属Mtを有する金属酸化物(以下、金属酸化物95)と、複数の物質(以下、物質91、物質92、物質93および物質94)と、を混合し、アニールを行い(ステップS34)、正極活物質100を得る(ステップS36)。ここでは複数の物質として四の物質を例に示すが、複数の物質は三以下でもよく、五以上でもよい。例えば、複数の物質は物質91、物質92および物質94の三でもよい。

30

【0053】

図1Bに示す作製フローでは、物質91乃至物質94を準備し、ステップS12において混合および粉碎を行って混合物902を作製し(ステップS14)、混合物902と金属酸化物95を混合し、アニールを行い(ステップ34)、正極活物質100を得る(ステップS36)。

【0054】

物質91乃至物質94をあらかじめ粉碎することにより、ステップS34のアニール工程において、金属酸化物95の表面に物質91乃至物質94が付着しやすい場合がある。また、金属酸化物95と物質91乃至物質94の接触面積が増大する場合がある。よって、金属酸化物95に物質91乃至物質94が有する元素の一以上を添加しやすくなる場合がある。

40

【0055】

また図1Bにおいては、物質91乃至物質94とともに溶媒を準備し、湿式により混合を行う例を示すが、乾式により混合を行う場合には、溶媒を準備しなくてもよい。

【0056】

金属酸化物95は粒子であることが好ましい。

【0057】

あるいは、金属酸化物95は、CVD(Chemical vapor deposit

50

i o n) 法、スパッタリング法、蒸着法等を用いて形成される薄膜でもよい。薄膜は例えば基板上に形成される。基板として例えば、後述する、集電体に用いることのできる材料の箔や、ガラス基板、樹脂基板、等、様々な形態を用いることができる。

【0058】

金属酸化物95として例えば、層状岩塩型の結晶構造を有する酸化物を用いることができる。あるいは例えば、スピネル型の結晶構造を有する酸化物を用いることができる。あるいは例えば、金属酸化物95として、リン酸化合物、ケイ酸化合物、等を用いてもよい。

【0059】

金属酸化物95が層状岩塩型の結晶構造を有する酸化物の場合には、遷移金属M_tとして例えば、コバルト、マンガン、ニッケル、アルミニウム等を用いればよい。このような遷移金属M_tを有する材料としては例えば、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、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、コバルトの一部がニッケルで置換されたコバルト酸リチウム、またはニッケル-マンガン-コバルト酸リチウムが挙げられる。

【0060】

金属酸化物95として例えば、空間群R-3mで表される構造を有する酸化物を用いればよい。

【0061】

金属酸化物95がスピネル型の結晶構造を有する酸化物の場合には、遷移金属M_tとして例えば、マンガン、ニッケル等を用いればよい。

【0062】

物質91乃至物質94が有する元素の一部は、上記の混合およびアニールにより、金属酸化物95の表面および表面近傍の領域、あるいは内部に添加されることが好ましい。また上記の混合およびアニールにより、金属酸化物95が有する元素の一部が、物質91乃至物質94が有する元素の一部と置換される場合がある。

【0063】

物質91乃至物質94が有する元素の一部が金属酸化物95に添加されることにより、本発明の一態様の正極活物質を用いた二次電池において例えば、容量の向上、エネルギー密度の向上、サイクル特性の向上、信頼性の向上、または安全性の向上、等を実現することができる。

【0064】

物質91として、金属Aを有するハロゲン化合物を用いることができる。

【0065】

金属Aとしてリチウムを用いる場合には、物質91として例えば、フッ化リチウム、塩化リチウム、等を用いることができる。特にフッ化リチウムは、後述するアニール工程で溶融しやすいため好ましい。金属Aとしてナトリウムを用いる場合には、物質91として例えば、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、等を用いることができる。金属Aとしてカリウムを用いる場合は、物質91として例えば、フッ化カリウム、等を用いることができる。金属Aとしてカルシウムを用いる場合には、物質91として例えば、塩化カルシウム、等を用いることができる。

【0066】

物質92は、元素Xを有する化合物である。

【0067】

元素Xとしてマグネシウムを用いる場合には、物質92として例えば、フッ化マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、塩化マグネシウム、等を用いることができる。

【0068】

上記で述べた元素Xを有する化合物と、金属Aを有するハロゲン化合物との混合物のアニールを行うことにより、共融反応が生じ、元素Xを有する化合物の融点よりも低い温度で、該混合物の少なくとも一部の領域において、溶融を生じさせることができる。

【0069】

元素Xが正極活物質の充放電反応に寄与しない元素の場合には、その添加量を増やしすぎると、得られる放電容量が顕著に低下する懸念がある。本発明の一態様の正極活物質の作製方法を用いることにより、金属酸化物95において、表面および表面近傍の元素Xの濃度を、内部の濃度に比べてより高くすることができる。金属酸化物95において元素Xの濃度勾配を生じさせ、表面および表面近傍においてその濃度をより高めることにより、正極活物質全体に添加される元素Xの量が少なくても、効率良く効果が得られる場合がある。

【0070】

例えば、表面からの距離が20nm以上200nm以下である第1の領域における、元素Xの原子数(Ax1)と遷移金属Mtの原子数(Am1)の比の値{(Ax1)/(Am1)}は、表面からの距離が1μm以上3μm以下である第2の領域における、元素Xの原子数(Ax2)と遷移金属Mtの原子数(Am2)の比の値{(Ax2)/(Am2)}よりも高い。

10

【0071】

物質91と物質92は、混合し、アニールを行うことにより、共融反応が生じることが好ましい。あるいは、共融点が低下することが好ましい。あるいは、共晶反応が生じることが好ましい。あるいは共晶点が低下することが好ましい。以下、物質91と物質92との共融反応について述べる場合には、その記載を共融点の低下、共晶反応、共晶点の低下にあてはめてもよい。

20

【0072】

物質91と物質92を混合し、アニールを行う場合に、物質91と物質92の間に共融反応が生じることにより、物質91と物質92の融点よりも低い温度において、物質91と物質92の混合物の溶融が生じ、物質91と物質92が有する元素のうち、一以上が金属酸化物95に添加されやすくなる。

【0073】

物質93は金属M(1)を有する化合物である。物質94は金属M(2)を有する化合物である。物質93および物質94は、本発明の一態様の正極活物質の作製において、金属源として機能することが好ましい。

【0074】

金属酸化物95において金属M(2)の濃度勾配を生じさせ、表面および表面近傍においてその濃度をより高めることにより、正極活物質全体に添加される金属M(2)の量が少なくても、効率良く効果が得られる場合がある。

30

【0075】

例えば、表面からの距離が20nm以上200nm以下である第1の領域における、金属M(2)の原子数(Amb1)と遷移金属Mtの原子数(Am1)の比の値{(Amb1)/(Am1)}は、表面からの距離が1μm以上3μm以下である第2の領域における、元素Xの原子数(Amb2)と遷移金属Mtの原子数(Am2)の比の値{(Amb2)/(Am2)}よりも高い。

【0076】

物質93および物質94の一方、または両方が物質91と物質92の共融反応を顕著に阻害してしまう場合には、図2Aおよび図2Bに示すように、アニールを2回に分けてもよい。より具体的には、共融反応を阻害する物質以外の物質を混合し、アニールを行い(ステップS34)、物質91と物質92の少なくとも一方が有する元素の一以上を金属酸化物95に添加したのち、共融反応を阻害する物質を加えて混合し、アニールを行い(ステップS55)、正極活物質100を得る(ステップS36)。

40

【0077】

図2Aにおいては物質91、物質92および金属酸化物95を混合し、アニールを行い(ステップS34)、物質93、物質94、およびアニールされた混合物を混合し、アニールを行い(ステップS55)、正極活物質100を得る(ステップS36)。図2Bに

50

においては物質 9 1、物質 9 2、物質 9 3 および金属酸化物 9 5 を混合し、アニールを行い（ステップ S 3 4）、物質 9 4 およびアニールされた混合物を混合し、アニールを行い（ステップ S 5 5）、正極活物質 1 0 0 を得る（ステップ S 3 6）。

【0078】

例えば物質 9 4 による共融反応の阻害が顕著な場合には、図 2 A または図 2 B の工程を用いればよい。また例えば物質 9 3 および物質 9 4 の両方が、共融反応を顕著に阻害する場合には、図 2 A の工程を用いればよい。

【0079】

アニールを 2 回行くと、生産性が低下し、コストの上昇を招くため、図 1 A に示すように、アニール工程を 1 回とすることが好ましい。よって、物質 9 3 および物質 9 4 は、物質 9 1 と物質 9 2 の共融反応を極力、阻害しないことが好ましい。より具体的には例えば、物質 9 3 および物質 9 4 は、物質 9 1 と物質 9 2 の共融反応が生じる温度よりも低い温度において、安定性が高いことが好ましい。例えば、該共融反応が生じる温度よりも低い温度において、元素 X との反応性が低いことが好ましい。

【0080】

一方、物質 9 3 および物質 9 4 の安定性が高すぎると、アニール工程において、金属酸化物 9 5 への添加がされづらい場合がある。よって、物質 9 3 および物質 9 4 の融点はアニール工程の温度よりも高すぎないことが好ましい。例えば、物質 9 3 および物質 9 4 の融点がアニール工程の温度よりも高い場合には、アニール工程の温度と融点との差は好ましくは 5 0 0 °C 以下、より好ましくは 4 0 0 °C 以下、さらに好ましくは 3 0 0 °C 以下である。また、物質 9 1 と物質 9 2 に加えて、物質 9 3 と物質 9 4 のいずれか、または両方が、共融反応を生じてよい。

【0081】

共融反応については例えば、DSC（示差走査熱量測定：Differential scanning calorimetry）を用いて評価することができる。

【0082】

<DSC>

DSC では、測定温度を走査し、熱量の変化を観測する。この熱量の変化は例えば、融解などの吸熱反応や、結晶化などの発熱反応により生じる。

【0083】

物質 9 1 と物質 9 2 との間に共融反応が生じると、反応温度、およびその近傍において例えば、吸熱反応を示唆する熱量の変化が観測される。

【0084】

以下に、元素 X としてマグネシウム、金属 M（2）としてアルミニウムを用いる場合の物質 9 1、物質 9 2 および物質 9 4 の一例と、DSC による評価の結果を図 2 3、図 2 4 および図 2 5 に示す。図 2 3、図 2 4 および図 2 5 の横軸は温度（Temperature）、縦軸は熱流（Heat Flow）をそれぞれ示す。

【0085】

図 2 3 には、物質 9 1 と物質 9 2 の混合物の DSC の一例を示す。ここでは物質 9 1 としてフッ化リチウム、物質 9 2 としてフッ化マグネシウムを用いる。

【0086】

図 2 4 には、物質 9 1、物質 9 2 および物質 9 4 の混合物の DSC の一例を示す。ここでは物質 9 1 としてフッ化リチウム、物質 9 2 としてフッ化マグネシウム、物質 9 4 として水酸化アルミニウムを用いる。

【0087】

図 2 5 には、物質 9 1、物質 9 2 および物質 9 4 の混合物の DSC の一例を示す。ここでは物質 9 1 としてフッ化リチウム、物質 9 2 としてフッ化マグネシウム、物質 9 4 としてフッ化アルミニウムを用いる。

【0088】

表 1 には、図 2 3、図 2 4 および図 2 5 と対応する物質 9 1、物質 9 2 および物質 9 4

10

20

30

40

50

を示す。

【0089】

【表1】

	物質91	物質92	物質94
図23	フッ化リチウム	フッ化マグネシウム	—
図24	フッ化リチウム	フッ化マグネシウム	水酸化アルミニウム
図25	フッ化リチウム	フッ化マグネシウム	フッ化アルミニウム

10

【0090】

まず、図23より、およそ735℃に吸熱反応を示唆するピークが観測された。フッ化リチウムの融点は848℃、フッ化マグネシウムの融点は1263℃である。およそ735℃に観測されたピークは共融反応によるフッ化リチウムの融点の低下等を示唆すると考えられる。

20

【0091】

次に、図24より、およそ727℃に吸熱反応を示唆するピークがわずかに観測されたものの、図23にて観測されるおよそ735℃のピークと比較して、顕著にピークが小さい。すなわち、当該温度におけるエネルギー変化が少ない。このことから、水酸化アルミニウムを加えることにより、フッ化リチウムとフッ化マグネシウムの共融反応の阻害が示唆される。一方、およそ490℃に発熱反応を示唆するピークが観測されたことからフッ化マグネシウムに含まれるマグネシウムは、水酸化アルミニウムに含まれるアルミニウムと結合していることが示唆される。よって、水酸化アルミニウムの存在により、フッ化リチウムと共融反応するフッ化マグネシウムが不足し、フッ化リチウムとフッ化マグネシウムとの共融反応が阻害されることが考えられる。

30

【0092】

次に、図25より、およそ752℃に吸熱反応を示唆するピークが観測され、図23と比較してピーク強度の顕著な低下はみられなかった。このことから、フッ化アルミニウムはフッ化リチウムとフッ化マグネシウムの共融反応への影響が小さく、物質94として好適であることがわかる。

【0093】

フッ化アルミニウムが図25に示す特性を示す理由として例えば、フッ化アルミニウムは物質91と物質92の共融反応、ここでは例えばフッ化リチウムとフッ化マグネシウムの共融反応が生じる温度よりも低い温度において安定性が高く、フッ化マグネシウムに含まれるマグネシウムとの反応が生じづらいことが考えられる。

40

【0094】

図23、図24および図25に示すDSCにおける測定温度の走査速度は20℃/min.とした。

【0095】

図23、図24および図25に示すDSCより、本発明の一態様の正極活物質の作製方法において、金属M(2)を有する化合物として、金属Aを有するハロゲン化合物と元素Xを有する化合物の共融反応が生じる温度よりも低い温度において安定性が高いフッ化アルミニウムを用いることが好適である。

【0096】

50

<正極活物質の作製方法 2>

以下に、図 3 を用いて本発明の一態様の正極活物質の作製方法の一例について説明する。

【0097】

<ステップ S 1 1>

まず混合物 9 0 2 の材料を用意する。

【0098】

物質 9 1 として、フッ素を有する化合物を用いる場合には例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。なかでも、フッ化リチウムを用いることが好ましい。

【0099】

物質 9 2 として、マグネシウムを有する化合物を用いる場合には例えばフッ化マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム等を用いることができる。リチウム源としては、例えばフッ化リチウム、炭酸リチウムを用いることができる。

【0100】

本実施の形態では、物質 9 1 としてフッ化リチウム LiF を用意し、物質 9 2 としてフッ化マグネシウム MgF_2 を用意することとする（図 3 のステップ S 1 1）。

【0101】

フッ化リチウム LiF とフッ化マグネシウム MgF_2 は、 $\text{LiF}:\text{MgF}_2=65:35$ （モル比）程度で混合すると融点を下げる効果が最も高くなる（非特許文献 4）。一方、フッ化リチウムが多くなると、リチウムが過剰になりすぎサイクル特性が悪化する懸念がある。そのため、フッ化リチウム LiF とフッ化マグネシウム MgF_2 のモル比は、 $\text{LiF}:\text{MgF}_2=x:1$ （ $0 \leq x \leq 1.9$ ）であることが好ましく、 $\text{LiF}:\text{MgF}_2=x:1$ （ $0.1 \leq x \leq 0.5$ ）がより好ましく、 $\text{LiF}:\text{MgF}_2=x:1$ （ $x=0.33$ 近傍）がさらに好ましい。

【0102】

また、次の混合および粉碎工程を湿式で行う場合は、溶媒を用意する。溶媒としてはアセトン等のケトン、エタノールおよびイソプロパノール等のアルコール、エーテル、ジオキサン、アセトニトリル、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等を用いることができる。リチウムと反応が起こりにくい、非プロトン性溶媒を用いることがより好ましい。本実施の形態では、アセトンを用いることとする（図 3 のステップ S 1 1 参照）。

【0103】

<ステップ S 1 2>

次に、上記の混合物 9 0 2 の材料を混合および粉碎する（図 3 のステップ S 1 2）。混合は乾式または湿式で行うことができるが、湿式はより小さく粉碎することができるため好ましい。混合には例えばボールミル、ビーズミル等を用いることができる。ボールミルを用いる場合は、例えばメディアとしてジルコニアボールを用いることが好ましい。この混合および粉碎工程を十分に行うことにより、後の工程で微粉化された混合物 9 0 2 を得ることができる。

【0104】

混合手段は、ブレンダー、ミキサー、ボールミルによる混合が好適である。

【0105】

<ステップ S 1 3、ステップ S 1 4>

上記で混合、粉碎した材料を回収し（図 3 のステップ S 1 3）、混合物 9 0 2 を得る（図 3 のステップ S 1 4）。

【0106】

混合物 9 0 2 は、例えば平均粒径（ D_{50} ）が 600 nm 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。このように微粉化された混合物 9 0 2 ならば、後の工程で金属酸化物 9 5 と混合したときに、金属酸化物 9 5 の粒子の表面に混合物 9 0 2 を均一に付着させやすい。金属酸化物 9 5 の粒子の表面に混合物 9 0 2 が均一に付着していると、加熱後に金属酸化物 9 5 の粒子の表層部にもれなくハ

10

20

30

40

50

ロゲンおよびマグネシウムを分布させやすいため好ましい。

【0107】

＜ステップS15、ステップS16、ステップS17＞

また、ステップS31で混合するために、物質93を準備する。ここでは物質93として微粉化した水酸化ニッケルを用意する。水酸化ニッケルとアセトンを混合、粉碎し（ステップS15）、回収し（ステップS16）、微粉化した水酸化ニッケルが得られる（ステップS17）。

【0108】

＜ステップS18、ステップS19、ステップS20＞

また、ステップS31で混合するために、物質94を準備する。物質94として微粉化したフッ化アルミニウムを用意する。フッ化アルミニウムとアセトンを混合、粉碎し（ステップS18）、回収し（ステップS19）、微粉化したフッ化アルミニウムが得られる（ステップS20）。

【0109】

フッ化アルミニウムは、後のステップS34におけるアニールを行う際に、物質91と物質92の共融反応への影響が極めて小さく、物質94として好適である。

【0110】

＜ステップS25＞

また、ステップS31で混合するため、ステップS25として金属酸化物95を用意する。

【0111】

金属酸化物95として不純物の少ないものを用いることが好ましい。本明細書等では、金属Aおよび遷移金属Mtを有する金属酸化物95について主成分を金属A、遷移金属Mtおよび酸素とし、上記主成分以外の元素を不純物とする。例えばグロー放電質量分析法で分析したとき、不純物濃度があわせて10,000ppmwt以下であることが好ましく、5000ppmwt以下がより好ましい。特に、チタンおよびヒ素等の遷移金属の不純物濃度があわせて3000ppmwt以下であることが好ましく、1500ppmwt以下であることがより好ましい。

【0112】

例えば、金属酸化物95として、日本化学工業株式会社製のコバルト酸リチウム粒子（商品名：セルシードC-10N）を用いることができる。これは平均粒子径（D50）が約12μmであり、グロー放電質量分析法（GD-MS）による不純物分析において、マグネシウム濃度およびフッ素濃度が50ppmwt以下、カルシウム濃度、アルミニウム濃度およびシリコン濃度が100ppmwt以下、ニッケル濃度が150ppmwt以下、硫黄濃度が500ppmwt以下、ヒ素濃度が1100ppmwt以下、その他のリチウム、コバルトおよび酸素以外の元素濃度が150ppmwt以下である、コバルト酸リチウムである。

【0113】

ステップS25の金属酸化物95は欠陥およびひずみの少ない層状岩塩型の結晶構造を有することが好ましい。そのため、不純物の少ない金属酸化物であることが好ましい。金属酸化物95に不純物が多く含まれると、欠陥またはひずみの多い結晶構造となる可能性が高い。

【0114】

＜ステップS31＞

次に、混合物902と、金属酸化物95と、微粉化したフッ化アルミニウムと、微粉化した水酸化ニッケルを混合する（図3のステップS31）。

【0115】

金属酸化物95の遷移金属Mtの原子数TMと、混合物902が有する元素Xの原子数TXとの比は、 $TM:TX=1:y$ ($0.005 \leq y \leq 0.05$) であることが好ましく、 $TM:TX=1:y$ ($0.007 \leq y \leq 0.04$) であることがより好ましく、TM:

10

20

30

40

50

$T_X = 1 : 0.02$ 程度がさらに好ましい。

【0116】

金属酸化物95の遷移金属Mtの原子数TMとし、物質94が有する金属M(2)の原子数T2とする。ステップS31において、 $(T_M + T_2) : T_2 = 1 : z$ ($0.0005 \leq z \leq 0.02$)であることが好ましく、 $(T_M + T_2) : T_2 = 1 : z$ ($0.001 \leq y \leq 0.015$)であることがより好ましく、 $(T_M + T_2) : T_2 = 1 : z$ ($0.001 \leq y \leq 0.009$)がさらに好ましい。

【0117】

金属酸化物95の遷移金属Mtの原子数TMとし、物質94が有する金属M(1)の原子数T1とする。ステップS31において、 $(T_M + T_1) : T_1 = 1 : z$ ($0.0005 \leq z \leq 0.02$)であることが好ましく、 $(T_M + T_1) : T_1 = 1 : z$ ($0.001 \leq y \leq 0.015$)であることがより好ましく、 $(T_M + T_1) : T_1 = 1 : z$ ($0.001 \leq y \leq 0.009$)がさらに好ましい。

【0118】

ステップS31の混合は、複合酸化物の粒子を破壊しないためにステップS12の混合よりも穏やかな条件とすることが好ましい。例えば、ステップS12の混合よりも回転数が少ない、または時間が短い条件とすることが好ましい。また湿式よりも乾式のほうが穏やかな条件であると言える。混合には例えばボールミル、ビーズミル等を用いることができる。ボールミルを用いる場合は、例えばメディアとしてジルコニアボールを用いることが好ましい。

【0119】

<ステップS32、ステップS33>

上記で混合した材料を回収し(図3のステップS32)、混合物903を得る(図3のステップS33)。

【0120】

<ステップS34>

次に、混合物903を加熱する(図3のステップS34)。本工程は、アニールまたは焼成という場合がある。

【0121】

アニールは、適切な温度および時間で行うことが好ましい。適切な温度および時間は、ステップS25の金属酸化物95の粒子の大きさおよび組成等の条件により変化する。粒子が小さい場合は、大きい場合よりも低い温度または短い時間がより好ましい場合がある。

【0122】

アニール温度は混合物902が熔融する温度以上であることが好ましい。混合物903をアニールすると、混合物902が熔融すると推測される。例えば、 MgF_2 (融点 $1263^\circ C$)及び LiF (融点 $848^\circ C$)の混合物が熔融し、複合酸化物粒子の表層部に分布すると考えられる。 MgF_2 が熔融することで、 $LiCoO_2$ との反応が促進し、 $LiMO_2$ が生成すると考えられる。よって、フッ化物とマグネシウム源は共融混合物を形成する組み合わせであると好ましい。

【0123】

また、アニール温度は混合物903が熔融する温度以上であるとより好ましい。フッ化物(例えば LiF)、マグネシウム源(例えば MgF_2)及びリチウム酸化物(例えば $LiCoO_2$)が共有混合物を形成することで、 $LiMO_2$ の生成が促進されると考えられる。

【0124】

アニール温度は、図23に示すDSCにより吸熱ピークが観測される温度以上、例えば $735^\circ C$ 以上が好ましく、 $820^\circ C$ 以上がより好ましい。また、 $LiCoO_2$ の分解温度はおおよそ $1100^\circ C$ 程度であるが、その近傍の温度では、微量ではあるが $LiCoO_2$ の分解が懸念される。そのため例えば、アニール温度としては、 $1050^\circ C$ 以下であることが好ましく、 $1000^\circ C$ 以下であることがより好ましい。

【0125】

よって、アニール温度としては、735℃以上1050℃以下が好ましく、735℃以上1000℃以下がより好ましい。また、820℃以上1050℃以下が好ましく、820℃以上1000℃以下がより好ましい。

【0126】

アニール時間は例えば3時間以上が好ましく、10時間以上がより好ましい。

【0127】

アニール後の降温時間は、例えば10時間以上50時間以下とすることが好ましい。

【0128】

この混合物903が有する元素の拡散は、金属酸化物95の粒子の内部よりも、表層部および粒界近傍の方が速い。そのためマグネシウムおよびハロゲンは、表層部および粒界近傍において、内部よりも高濃度となる。後述するが表層部および粒界近傍のマグネシウム濃度が高いと、結晶構造の変化をより効果的に抑制することができる。よって、粒子の表面が滑らかで、表面粗さの小さい正極活物質を得ることができる。

【0129】

<ステップS35、ステップS36>

上記でアニールした材料を回収する（図3のステップS35）。さらに、粒子をふるいにかけることが好ましい。上記の工程で、本発明の一態様の正極活物質100を作製することができる（図3のステップS36）。

【0130】

<正極活物質の作製方法3>

以下に、図4を用いて本発明の一態様の正極活物質の作製方法の一例について説明する。

【0131】

図4に示す作製方法は、図3と一部異なる以外は同一であるため、同一の部分の説明は簡略化のため、省略することとする。

【0132】

<ステップS21>

図4のステップS21に示すように、まず混合物904の材料として、物質91、物質92、物質93および物質94を用意する。

【0133】

本実施の形態では、物質91としてフッ化リチウムLiFを用意し、物質92としてフッ化マグネシウムMgF₂を用意し、物質93として水酸化ニッケルを用意し、物質94としてフッ化アルミニウムを用意する（ステップS21）。

【0134】

フッ化アルミニウムは、後のステップS34におけるアニールを行う際に、物質91と物質92の共融反応への影響が極めて小さく、物質94として好適である。

【0135】

また、共融反応の生じやすさは、アニールの雰囲気、圧力、およびアニール装置の処理室の体積に対するアニールされる材料の全分量により、変化する可能性がある。特に、アニールされる材料の全分量が多い場合、より均一に処理を行うためには、物質94としてフッ化アルミニウムを用いることが好適である。

【0136】

例えば、粉体の全分量が多い場合には、粉体の表面がアニール雰囲気に露出されづらくなる場合がある。そのような場合にも、正極活物質の作製における各反応をより安定に行うためには、物質94としてフッ化アルミニウムを用いることが好適である。

【0137】

また、次の混合および粉碎工程を湿式で行う溶媒を用意する。溶媒としてはアセトンを用いる。

【0138】

<ステップS22>

10

20

30

40

50

次に、上記材料を混合および粉碎する（図４のステップＳ２２）。混合は乾式または湿式で行うことができるが、湿式はより小さく粉碎することができるため好ましい。混合には例えばボールミル、ビーズミル等を用いることができる。ボールミルを用いる場合は、例えばメディアとしてジルコニアボールを用いることが好ましい。この混合および粉碎工程を十分に行之、上記材料を微粉化することが好ましい。

【０１３９】

<ステップＳ２３、ステップＳ２４>

上記で混合、粉碎した材料を回収し（ステップＳ２３）、混合物９０４を得る（ステップＳ２４）。

【０１４０】

<ステップＳ２５>

また、ステップＳ２５として金属酸化物９５を用いる。

【０１４１】

<ステップＳ３１>

次に、混合物９０４と、金属酸化物９５と、を混合する（ステップＳ３１）。

【０１４２】

ステップＳ３１以降の作製手順は図３と同一であるため、詳細な説明は省略することとする。ステップＳ３１以降の作製手順に従えば、ステップＳ３６で正極活物質が得られる。

【０１４３】

本実施の形態は、図３におけるステップＳ１５からステップＳ２０を省略することができる。

【０１４４】

<正極活物質>

次に、正極活物質の構造の一例について説明する。

【０１４５】

[正極活物質の構造１]

正極活物質は、キャリアイオンとなる金属（以降、元素Ａ）を有することが好ましい。元素Ａとして例えばリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、およびカルシウム、ベリリウム、マグネシウム等の第２族の元素を用いることができる。

【０１４６】

正極活物質において、充電に伴いキャリアイオンが正極活物質から脱離する。元素Ａの脱離が多ければ、二次電池の容量に寄与するイオンが多く、容量が増大する。一方、元素Ａの脱離が多いと、正極活物質が有する化合物の結晶構造が崩れやすくなる。正極活物質の結晶構造の崩れは、充放電サイクルに伴う放電容量の低下を招く場合がある。本発明の一態様の正極活物質が元素Ｘを有することにより、二次電池の充電時にキャリアイオンが脱離する際の結晶構造の崩れが抑制される場合がある。元素Ｘは例えば、その一部が元素Ａの位置に置換される。元素Ｘとしてマグネシウム、カルシウム、ジルコニウム、ランタン、バリウム等の元素を用いることができる。また例えば元素Ｘとして銅、カリウム、ナトリウム、亜鉛等の元素を用いることができる。また元素Ｘとして上記に示す元素のうち二以上を組み合わせ用いてもよい。

【０１４７】

また、本発明の一態様の正極活物質は、元素Ｘに加えてハロゲンを有することが好ましい。フッ素、塩素等のハロゲンを有することが好ましい。本発明の一態様の正極活物質が該ハロゲンを有することにより、元素Ｘの元素Ａの位置への置換が促進される場合がある。

【０１４８】

また、本発明の一態様の正極活物質は、二次電池の充電および放電により価数に変化する金属（以降、元素Ｍｅ）を有する。元素Ｍｅは例えば、遷移金属である。本発明の一態様の正極活物質は例えば元素Ｍｅとしてコバルト、ニッケル、マンガンのうち一以上を有し、特にコバルトを有する。また、元素Ｍｅの位置に、アルミニウムなど、価数変化がなく、かつ元素Ｍｅと同じ価数を取り得る元素、より具体的には例えば三価の典型元素を有

10

20

30

40

50

してもよい。前述の元素Xは例えば、元素Meの位置に置換されてもよい。また本発明の一態様の正極活物質が酸化物である場合には、元素Xは酸素の位置に置換されてもよい。

【0149】

本発明の一態様の正極活物質として例えば、層状岩塩型結晶構造を有するリチウム複合酸化物を用いることが好ましい。より具体的には例えば層状岩塩型結晶構造を有するリチウム複合酸化物として、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、ニッケル、マンガンおよびコバルトを有するリチウム複合酸化物、ニッケル、コバルトおよびアルミニウムを有するリチウム複合酸化物、等を用いることができる。また、これらの正極活物質は空間群 $R-3m$ で表されることが好ましい。

【0150】

層状岩塩型結晶構造を有する正極活物質において、充電深度を高めると結晶構造の崩れが生じる場合がある。ここで結晶構造の崩れとは例えば層のズレである。結晶構造の崩れが不可逆な場合には、充電と放電の繰り返しの伴い二次電池の容量の低下が生じる場合がある。

【0151】

本発明の一態様の正極活物質が元素Xを有することにより例えば、充電深度が深くなっても、上記の層のズレが抑制される。ズレを抑制することにより、充放電における体積の変化を小さくすることができる。よって、本発明の一態様の正極活物質は、優れたサイクル特性を実現することができる。また、本発明の一態様の正極活物質は、高電圧の充電状態において安定な結晶構造を取り得る。よって、本発明の一態様の正極活物質は、高電圧の充電状態を保持した場合において、ショートが生じづらい場合がある。そのような場合には安全性がより向上するため、好ましい。

【0152】

本発明の一態様の正極活物質では、十分に放電された状態と、高電圧で充電された状態における、結晶構造の変化および同数の遷移金属原子あたりで比較した場合の体積の差が小さい。

【0153】

本発明の一態様の正極活物質は化学式 AM_yO_z ($y > 0$ 、 $z > 0$) で表わされる場合がある。例えばコバルト酸リチウムは $LiCoO_2$ で表される場合がある。また例えばニッケル酸リチウムは $LiNiO_2$ で表される場合がある。

【0154】

元素Xを有する、本発明の一態様の正極活物質では、充電深度が0.8以上の場合において、空間群 $R-3m$ で表され、スピネル型結晶構造ではないものの、元素Me（例えばコバルト）、元素X（例えばマグネシウム）、等のイオンが酸素6配位位置を占め、陽イオンの配列がスピネル型と似た対称性を有する場合がある。本構造を本明細書等では擬スピネル型の結晶構造と呼ぶ。なお、擬スピネル型の結晶構造は、リチウムなどの軽元素は酸素4配位位置を占める場合があり、この場合もイオンの配列がスピネル型と似た対称性を有する。

【0155】

充電に伴うキャリアイオンの脱離により、正極活物質の構造は不安定となる。擬スピネル型結晶構造は、キャリアイオンが脱離したにもかかわらず、高い安定性を保つことができる構造である、といえる。

【0156】

本発明の充電深度が高い場合において、擬スピネル型構造を有する正極活物質を二次電池に用いることにより、例えばリチウム金属の電位を基準として4.6V程度の電圧において、より好ましくは4.65V乃至4.7V程度の電圧において、正極活物質の構造が安定であり、充放電による容量低下を抑制することができる。なお、二次電池において例えば負極活物質として黒鉛を用いる場合には、例えば二次電池の電圧が4.3V以上4.5V以下において、より好ましくは4.35V以上4.55V以下において、正極活物質の構造が安定であり、充放電による容量低下を抑制することができる。

10

20

30

40

50

【0157】

また擬スピネル型の結晶構造は、層間にランダムにLiを有するもののCdCl₂型の結晶構造に類似する結晶構造であるということもできる。このCdCl₂型に類似した結晶構造は、ニッケル酸リチウムを充電深度0.94まで充電したとき(Li_{0.06}NiO₂)の結晶構造と近いが、純粋なコバルト酸リチウム、またはコバルトを多く含む層状岩塩型の正極活物質では通常この結晶構造を取らないことが知られている。

【0158】

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。擬スピネル型結晶も、陰イオンは立方最密充填構造をとると推定される。これらが接するとき、陰イオンにより構成される立方最密充填構造の向きが揃う結晶面が存在する。ただし、層状岩塩型結晶および擬スピネル型結晶の空間群はR-3mであり、岩塩型結晶の空間群Fm-3m（一般的な岩塩型結晶の空間群）およびFd-3m（最も単純な対称性を有する岩塩型結晶の空間群）とは異なるため、上記の条件を満たす結晶面のミラー指数は層状岩塩型結晶および擬スピネル型結晶と、岩塩型結晶では異なる。本明細書では、層状岩塩型結晶、擬スピネル型結晶、および岩塩型結晶において、陰イオンにより構成される立方最密充填構造の向きが揃うとき、結晶の配向が概略一致する、という場合がある。

【0159】

擬スピネル型の結晶構造は、ユニットセルにおけるコバルトと酸素の座標を、Co(0, 0, 0.5)、O(0, 0, x)、0.20 ≤ x ≤ 0.25の範囲内で示すことができる。

【0160】

本発明の一態様の正極活物質において、充電深度0の体積におけるユニットセルの体積と、充電深度0.82の擬スピネル型結晶構造のユニットセルあたりの体積の差は2.5%以下が好ましく、2.2%以下がさらに好ましい。

【0161】

擬スピネル型の結晶構造では、2θ = 19.30 ± 0.20° (19.10°以上19.50°以下)、および2θ = 45.55 ± 0.10° (45.45°以上45.65°以下)に回折ピークが出現する。より詳しく述べれば、2θ = 19.30 ± 0.10° (19.20°以上19.40°以下)、および2θ = 45.55 ± 0.05° (45.50°以上45.60°以下)に鋭い回折ピークが出現する。

【0162】

なお、本発明の一態様の正極活物質は高電圧で充電したとき擬スピネル型の結晶構造を有するが、粒子のすべてが擬スピネル型の結晶構造でなくてもよい。他の結晶構造を含んでもよいし、一部が非晶質であってもよい。ただし、XRDパターンについてリートベルト解析を行ったとき、擬スピネル型の結晶構造が50wt%以上であることが好ましく、60wt%以上であることがより好ましく、66wt%以上であることがさらに好ましい。擬スピネル型の結晶構造が50wt%以上、より好ましくは60wt%以上、さらに好ましくは66wt%以上あれば、十分にサイクル特性に優れた正極活物質とすることができる。

【0163】

元素Xの原子数は、元素Meの原子数の0.001倍以上0.1倍以下が好ましく、0.01倍より大きく0.04倍未満がより好ましく、0.02倍程度がさらに好ましい。ここで示す元素Xの濃度は例えば、ICP-MS等を用いて正極活物質の粒子全体の元素分析を行った値であってもよいし、正極活物質の作製の過程における原料の配合の値に基づいてもよい。

【0164】

元素Meとしてコバルトおよびニッケルを有する場合には、コバルトとニッケルの原子数の和(Co + Ni)に占める、ニッケルの原子数(Ni)の割合Ni / (Co + Ni)が、0.1未満であることが好ましく、0.075以下であることがより好ましい。

【0165】

＜金属酸化物95＞

次に、金属酸化物95として用いることができる材料の一例について説明する。

【0166】

金属酸化物95として、様々な複合酸化物を用いることができる。例えば、 LiFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 等の化合物を用いることができる。

【0167】

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

【0168】

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

【0169】

近傍とは例えば、その値の0.9倍より大きく1.1倍より小さい値である。

【0170】

また、金属酸化物95として例えば、複合酸化物を複数組み合わせた固溶体を用いることができる。例えば、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (x 、 y 、 $z>0$ 、 $x+y+z=1$)と Li_2MnO_3 の固溶体を用いることができる。

【0171】

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

【0172】

金属酸化物95は例えば、一次粒子の平均粒子径が、1nm以上100μm以下であることが好ましく、50nm以上50μm以下であることがより好ましく、1μm以上30μm以下であることがより好ましい。また比表面積が1m²/g以上20m²/g以下であることが好ましい。また、二次粒子の平均粒子径は、5μm以上50μm以下であることが好ましい。なお平均粒子径は、SEM(走査型電子顕微鏡)またはTEMによる観察、またはレーザ回折・散乱法を用いた粒度分布計等によって測定することができる。また比表面積は、ガス吸着法により測定することができる。

【0173】

金属酸化物95の表面に炭素層などの導電性材料を設けてもよい。炭素層などの導電性

10

20

30

40

50

材料を設けることで、電極の導電性を向上させることができる。例えば、金属酸化物 95 への炭素層の被覆は、金属酸化物 95 の焼成時にグルコース等の炭水化物を混合することで形成することができる。また、導電性材料として、グラフェン、マルチグラフェン、酸化グラフェン (GO: Graphene Oxide) 又は RGO (Reduced Graphene Oxide) を用いることができる。ここで、RGO は例えば、酸化グラフェン (GO) を還元して得られる化合物を指す。

【0174】

金属酸化物 95 の表面に酸化物又はフッ化物の一以上を有する層を設けてもよい。酸化物は、金属酸化物 95 と異なる組成を有してもよい。また、酸化物は、金属酸化物 95 と同じ組成を有してもよい。

【0175】

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

【0176】

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

【0177】

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

【0178】

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

【0179】

また、 $\text{A}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Li}$ 、 Na 、 Mg 、 $\text{M} = \text{Fe}$ 、 Mn 、 Ti 、 V 、 Nb 、 $\text{X} = \text{S}$ 、 P 、 Mo 、 W 、 As 、 Si) の一般式で表されるナシコン型化合物を用いることができる。ナシコン型化合物としては、 $\text{Fe}_2(\text{MnO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等がある。また、金属酸化物 95 として、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ 、 Li_5MO_4 ($\text{M} = \text{Fe}$ 、 Mn) の一般式で表される化合物を用いることができる。

10

20

30

40

50

【0180】

また、金属酸化物95として、 NaFeF_3 、 FeF_3 等のペロブスカイト型フッ化物、 TiS_2 、 MoS_2 等の金属カルコゲナイド（硫化物、セレン化物、テルル化物）、 LiMVO_4 等の逆スピネル型の結晶構造を有する酸化物、バナジウム酸化物系（ V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 LiV_3O_8 等）、マンガン酸化物、有機硫黄化合物等の材料を用いることができる。

【0181】

また、金属酸化物95として、一般式 LiMBO_3 （Mは、 Fe(II) 、 Mn(II) 、 Co(II) ）で表されるホウ酸塩系正極材料を用いることができる。

【0182】

また、金属酸化物95として、組成式 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{O}_d$ で表すことができるリチウムマンガン複合酸化物を用いることができる。ここで、元素Mは、リチウム、マンガン以外から選ばれた金属元素、またはシリコン、リンを用いることが好ましく、ニッケルであることがさらに好ましい。また、リチウムマンガン複合酸化物の粒子全体を測定する場合、放電時に $0 < a / (b + c) < 2$ 、かつ $c > 0$ 、かつ $0.26 \leq (b + c) / d < 0.5$ を満たすことが好ましい。なお、高容量を発現させるために、表層部と中心部で、結晶構造、結晶方位または酸素含有量が異なる領域を有するリチウムマンガン複合酸化物とすることが好ましい。このようなリチウムマンガン複合酸化物とするためには例えば、 $1.6 \leq a \leq 1.848$ 、 $0.19 \leq c / b \leq 0.935$ 、 $2.5 \leq d \leq 3$ とすることが好ましい。

【0183】

ナトリウムを有する材料として例えば、 NaFeO_2 や、 $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 NaVPO_4F 、 NaMPO_4 （Mは、 Fe(II) 、 Mn(II) 、 Co(II) 、 Ni(II) ）、 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、などのナトリウム含有酸化物を金属酸化物95として用いることができる。

【0184】

また、金属酸化物95として、リチウム含有金属硫化物を用いることができる。例えば、 Li_2TiS_3 、 Li_3NbS_4 などが挙げられる。

【0185】

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて用いることができる。

【0186】

（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。

【0187】

[正極]

正極は、正極活物質層および正極集電体を有する。

【0188】

<正極活物質層>

正極活物質層は、少なくとも正極活物質を有する。また、正極活物質層は、正極活物質に加えて、活物質表面の被膜、導電助剤またはバインダなどの他の物質を含んでもよい。

【0189】

正極活物質としては、先の実施の形態で説明した正極活物質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。

【0190】

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

10

20

30

40

50

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、1 w t %以上1 0 w t %以下が好ましく、1 w t %以上5 w t %以下がより好ましい。

【0191】

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。

【0192】

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（A B）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。

【0193】

また、導電助剤としてグラフェン化合物を用いてもよい。

【0194】

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。スプレードライ装置を用いることで、活物質の表面全体を覆って導電助剤であるグラフェン化合物を被膜として形成することが好ましい。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、マルチグラフェン、又はR G Oを用いることが特に好ましい。ここで、R G Oは例えば、酸化グラフェン（`graphene oxide : G O`）を還元して得られる化合物を指す。

【0195】

粒径の小さい活物質、例えば1 μ m以下の活物質を用いる場合には、活物質の比表面積が大きく、活物質同士を繋ぐ導電パスがより多く必要となる。そのため導電助剤の量が多くなりがちであり、相対的に活物質の担持量が減少してしまう傾向がある。活物質の担持量が減少すると、二次電池の容量が減少してしまう。このような場合には、導電助剤としてグラフェン化合物を用いると、グラフェン化合物は少量でも効率よく導電パスを形成することができるため、活物質の担持量を減らさずに済み、特に好ましい。

【0196】

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を用いればよい。ここで、グラフェン化合物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。

【0197】

活物質層の縦断面においては、活物質層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が分散することが好ましい。複数のグラフェン化合物は、複数の粒状の正極活物質を一部覆うように、あるいは複数の粒状の正極活物質の表面上に張り付くように形成され、互いに面接触することが好ましい。

【0198】

ここで、複数のグラフェン化合物同士が結合することにより、網目状のグラフェン化合物シート（以下グラフェン化合物ネットまたはグラフェンネットと呼ぶ）を形成することができる。活物質をグラフェンネットが被覆する場合に、グラフェンネットは活物質同士を結合するバインダとしても機能することができる。よって、バインダの量を少なくすることができる、又は使用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、二次電池の容量を増加させることができる。

【0199】

ここで、グラフェン化合物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、グラフェン化合物を活物質層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、活物質層に残留するグラフェン化合物は部分的に重なり合い、互いに面接触する程度に分散していることで三次元的な導電パスを形成することができる。なお、酸化グラフェンの還元は、例えば熱処理により行ってもよいし、還元剤を用いて行ってもよい。

【0200】

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とグラフェン化合物との電気伝導性を向上させることができる。よって、正極活物質の活物質層における比率を増加させることができる。これにより、二次電池の放電容量を増加させることができる。

【0201】

また、予め、スプレードライ装置を用いることで、活物質の表面全体を覆って導電助剤であるグラフェン化合物を被膜として形成し、さらに活物質同士間をグラフェン化合物で導電パスを形成することもできる。

【0202】

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

【0203】

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。

【0204】

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。

【0205】

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。

【0206】

例えば粘度調整効果の特に優れた材料と、他の材料とを組み合わせて使用してもよい。例えばゴム材料等は接着力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

10

20

30

40

50

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。

【0207】

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。

10

【0208】

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。

20

【0209】

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。

【0210】

<正極集電体>

正極集電体としては、ステンレス、金、白金、アルミニウム、チタン等の金属、及びこれらの合金など、導電性が高い材料を用いることができる。また正極集電体に用いる材料は、正極の電位で溶出しないことが好ましい。また、シリコン、チタン、ネオジム、スカンジウム、モリブデンなどの耐熱性を向上させる元素が添加されたアルミニウム合金を用いることができる。また、シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成してもよい。シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、コバルト、ニッケル等がある。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

【0211】

[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。

40

【0212】

<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。

【0213】

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

50

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 、 Mg_2Si 、 Mg_2Ge 、 SnO 、 SnO_2 、 Mg_2Sn 、 SnS_2 、 V_2Sn_3 、 FeSn_2 、 CoSn_2 、 Ni_3Sn_2 、 Cu_6Sn_5 、 Ag_3Sn 、 Ag_3Sb 、 Ni_2MnSb 、 CeSb_3 、 LaSn_3 、 $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$ 、 CoSb_3 、 InSb 、 SbSn 等がある。ここで、リチウムとの合金化・脱合金化反応により充放電反応を行うことが可能な元素、および該元素を有する化合物等を合金系材料と呼ぶ場合がある。

【0214】

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。あるいは、 x は例えば、0.2 以上 1.5 以下が好ましく、0.3 以上 1.2 以下がより好ましい。

【0215】

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。

【0216】

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。

【0217】

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（ 0.05 V 以上 0.3 V 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。

【0218】

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

【0219】

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

【0220】

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

【0221】

また、コンバージョン反応が生じる材料を負極活物質として用いることもできる。例えば、酸化コバルト（ CoO ）、酸化ニッケル（ NiO ）、酸化鉄（ FeO ）等の、リチウムとの合金を作らない遷移金属酸化物を負極活物質に用いてもよい。コンバージョン反応が生じる材料としては、さらに、 Fe_2O_3 、 CuO 、 Cu_2O 、 RuO_2 、 Cr_2O_3 等

10

20

30

40

50

の酸化物、 $\text{CoS}_{0.89}$ 、 NiS 、 CuS 等の硫化物、 Zn_3N_2 、 Cu_3N 、 Ge_3N_4 等の窒化物、 NiP_2 、 FeP_2 、 CoP_3 等のリン化物、 FeF_3 、 BiF_3 等のフッ化物でも起こる。

【0222】

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。

【0223】

<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。

【0224】

[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。

【0225】

また、電解液の溶媒として、難燃性および難揮発性であるイオン液体（常温熔融塩）を一つ又は複数用いることで、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、二次電池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。

【0226】

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。

【0227】

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。

【0228】

また、電解液にビニレンカーボネート、プロパンスルトン（PS）、tert-ブチルベンゼン（TBB）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、リチウムビス（オキサレート）ボレート（LiBOB）、またスクシノニトリル、アジポニトリル等のジニトリ

10

20

30

40

50

ル化合物などの添加剤を添加してもよい。添加する材料の濃度は、例えば溶媒全体に対して0.1wt%以上5wt%以下とすればよい。

【0229】

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。

【0230】

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。

【0231】

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。

【0232】

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

【0233】

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、PEO（ポリエチレンオキシド）系等の高分子材料を有する固体電解質を用いることができる。固体電解質を用いる場合には、セパレータやスパ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。

【0234】

硫化物系固体電解質には、チオシリコン系（ $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{GeO}_{2.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 等）、硫化物ガラス（ $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$ 、 $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$ 等）、硫化物結晶化ガラス（ $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 等）が含まれる。硫化物系固体電解質は、高い伝導度を有する材料がある、低い温度で合成可能、また比較的やわらかいため充放電を経ても導電経路が保たれやすい等の利点がある。

【0235】

酸化物系固体電解質には、ペロブスカイト型結晶構造を有する材料（ $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 等）、NASICON型結晶構造を有する材料（ $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 等）、ガーネット型結晶構造を有する材料（ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 等）、LISICON型結晶構造を有する材料（ $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 等）、LLZO（ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ）、酸化物ガラス（ $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $50\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 50\text{Li}_3\text{BO}_3$ 等）、酸化物結晶化ガラス（ $\text{Li}_{1.07}\text{Al}_{0.69}\text{Ti}_{1.46}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 等）が含まれる。酸化物系固体電解質は、大気中で安定であるといった利点がある。

【0236】

ハロゲン化物系固体電解質には、 LiAlCl_4 、 Li_3InBr_6 、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 等が含まれる。また、これらハロゲン化物系固体電解質を、ポーラスアルミナやポーラスシリカの細孔に充填したコンポジット材料も固体電解質として用いることができる。

【0237】

また、異なる固体電解質を混合して用いてもよい。

【0238】

中でも、NASICON型結晶構造を有する $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ （ $0 < x < 1$ ）（以下、LATP）は、アルミニウムとチタンという、本発明の一態様の二次電池に用いる正極活物質が有してもよい元素を含むため、サイクル特性の向上について

10

20

30

40

50

相乗効果が期待でき好ましい。また、工程の削減による生産性の向上も期待できる。なお本明細書等において、N A S I C O N型結晶構造とは、 $M_2(XO_4)_3$ （M：遷移金属、X：S、P、As、Mo、W等）で表される化合物であり、 MO_6 八面体と XO_4 四面体が頂点を共有して3次元的に配列した構造を有するものをいう。

【0239】

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

10

【0240】

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

【0241】

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。

20

【0242】

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

【0243】

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。

30

【0244】

〔外装体〕

二次電池が有する外装体としては、例えばアルミニウムなどの金属材料や樹脂材料を用いることができる。また、フィルム状の外装体を用いることもできる。フィルムとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、アイオノマー、ポリアミド等の材料からなる膜上に、アルミニウム、ステンレス、銅、ニッケル等の可撓性に優れた金属薄膜を設け、さらに該金属薄膜上に外装体の外面としてポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂等の絶縁性合成樹脂膜を設けた三層構造のフィルムを用いることができる。

40

【0245】

（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。

【0246】

〔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5Aはコイン型（単層偏平型）の二次電池の外観図であり、図5Bは、その断面図である。

【0247】

50

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

【0248】

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

【0249】

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

【0250】

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

【0251】

正極 304 に、先の実施の形態で説明した正極活物質を用いることで、高容量でサイクル特性に優れたコイン型の二次電池 300 とすることができる。

【0252】

ここで図 5C を用いて二次電池の充電時の電流の流れを説明する。リチウムを用いた二次電池を一つの閉回路とみなした時、リチウムイオンの動きと電流 78i の流れは同じ向きになる。なお、リチウムを用いた二次電池では、充電と放電でアノード（陽極）とカソード（陰極）が入れ替わり、酸化反応と還元反応とが入れ替わることになるため、反応電位が高い電極を正極と呼び、反応電位が低い電極を負極と呼ぶ。したがって、本明細書においては、充電中であっても、放電中であっても、逆パルス電流を流す場合であっても、充電電流を流す場合であっても、正極は「正極」または「+極（プラス極）」と呼び、負極は「負極」または「-極（マイナス極）」と呼ぶこととする。酸化反応や還元反応に関連したアノード（陽極）やカソード（陰極）という用語を用いると、充電時と放電時とでは、逆になってしまい、混乱を招く可能性がある。したがって、アノード（陽極）やカソード（陰極）という用語は、本明細書においては用いないこととする。仮にアノード（陽極）やカソード（陰極）という用語を用いる場合には、充電時か放電時かを明記し、正極（プラス極）と負極（マイナス極）のどちらに対応するものかも併記することとする。

【0253】

図 5C に示す 2 つの端子には充電器が接続され、二次電池 300 が充電される。二次電池 300 の充電が進めば、電極間の電位差は大きくなる。

【0254】

〔円筒型二次電池〕

次に円筒型の二次電池の例について図 6 を参照して説明する。円筒型の二次電池 600 の外観図を図 6A に示す。図 6B は、円筒型の二次電池 600 の断面を模式的に示した図である。図 6B に示すように、円筒型の二次電池 600 は、上面に正極キャップ（電池蓋）601 を有し、側面および底面に電池缶（外装缶）602 を有している。これら正極キャップと電池缶（外装缶）602 とは、ガasket（絶縁パッキン）610 によって絶縁されている。

【0255】

中空円柱状の電池缶 602 の内側には、帯状の正極 604 と負極 606 とがセパレータ 605 を間に挟んで捲回された電池素子が設けられている。図示しないが、電池素子はセ

10

20

30

40

50

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

【0256】

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

【0257】

また、図 6C のように複数の二次電池 600 を、導電板 613 および導電板 614 の間に挟んでモジュール 615 を構成してもよい。複数の二次電池 600 は、並列接続されていてもよいし、直列接続されていてもよいし、並列に接続された後さらに直列に接続されていてもよい。複数の二次電池 600 を有するモジュール 615 を構成することで、大きな電力を取り出すことができる。

【0258】

図 6D はモジュール 615 の上面図である。図を明瞭にするために導電板 613 を点線で示した。図 6D に示すようにモジュール 615 は、複数の二次電池 600 を電氣的に接続する導線 616 を有していてもよい。導線 616 上に導電板を重畳して設けることができる。また複数の二次電池 600 の間に温度制御装置 617 を有していてもよい。二次電池 600 が過熱されたときは、温度制御装置 617 により冷却し、二次電池 600 が冷えすぎているときは温度制御装置 617 により加熱することができる。そのためモジュール 615 の性能が外気温に影響されにくくなる。温度制御装置 617 が有する熱媒体は絶縁性と不燃性を有することが好ましい。

【0259】

正極 604 に、先の実施の形態で説明した正極活物質を用いることで、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。

【0260】

〔二次電池の構造例〕

二次電池の別の構造例について、図 7 乃至図 11 を用いて説明する。

【0261】

図 7A 及び図 7B は、電池パックの外観図を示す図である。電池パックは、回路基板 900 および二次電池 913 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 7B に示すように、二次電池 913 は、端子 951 と、端子 952 を有する。また回路基板 900 は、シール 915 で固定されている。

【0262】

回路基板 900 は、端子 911 と、回路 912 と、を有する。端子 911 は、回路基板

10

20

30

40

50

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

【０２６３】

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

10

【０２６４】

電池パックは、アンテナ９１４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ことができる機能を有する。層９１６としては、例えば磁性体を用いることができる。

【０２６５】

なお、二次電池の構造は、図７に限定されない。

【０２６６】

例えば、図８Ａ及び図８Ｂに示すように、図７Ａ及び図７Ｂに示す二次電池９１３のうち、対向する一対の面のそれぞれにアンテナを設けてもよい。図８Ａは、上記一対の面の一方を示した外観図であり、図８Ｂは、上記一対の面の他方を示した外観図である。なお、図７Ａ及び図７Ｂに示す二次電池と同じ部分については、図７Ａ及び図７Ｂに示す二次電池の説明を適宜援用できる。

20

【０２６７】

図８Ａに示すように、二次電池９１３の一対の面の一方に層９１６を挟んでアンテナ９１４が設けられ、図８Ｂに示すように、二次電池９１３の一対の面の他方に層９１７を挟んでアンテナ９１８が設けられる。層９１７は、例えば二次電池９１３による電磁界を遮蔽することができる機能を有する。層９１７としては、例えば磁性体を用いることができる。

【０２６８】

上記構造にすることにより、アンテナ９１４及びアンテナ９１８の両方のサイズを大きくすることができる。アンテナ９１８は、例えば、外部機器とのデータ通信を行うことができる機能を有する。アンテナ９１８には、例えばアンテナ９１４に適用可能な形状のアンテナを適用することができる。アンテナ９１８を介した二次電池と他の機器との通信方式としては、ＮＦＣ（近距離無線通信）など、二次電池と他の機器との間で用いることができる応答方式などを適用することができる。

30

【０２６９】

又は、図８Ｃに示すように、図７Ａ及び図７Ｂ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９１１に電氣的に接続される。なお、表示装置９２０が設けられる部分にラベル９１０を設けなくてもよい。なお、図７Ａ及び図７Ｂに示す二次電池と同じ部分については、図７Ａ及び図７Ｂに示す二次電池の説明を適宜援用できる。

40

【０２７０】

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。

【０２７１】

又は、図８Ｄに示すように、図７Ａ及び図７Ｂに示す二次電池９１３にセンサ９２１を設けてもよい。センサ９２１は、端子９２２を介して端子９１１に電氣的に接続される。

50

なお、図 7 A 及び図 7 B に示す二次電池と同じ部分については、図 7 A 及び図 7 B に示す二次電池の説明を適宜援用できる。

【0272】

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、二次電池が置かれている環境を示すデータ（温度など）を検出し、回路 912 内のメモリに記憶しておくこともできる。

【0273】

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。

10

【0274】

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。

【0275】

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。

20

【0276】

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 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。

【0277】

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。

30

【0278】

負極 931 は、端子 951 及び端子 952 の一方を介して図 7 に示す端子 911 に接続される。正極 932 は、端子 951 及び端子 952 の他方を介して図 7 に示す端子 911 に接続される。

【0279】

正極 932 に、先の実施の形態で説明した正極活物質を用いることで、高容量でサイクル特性に優れた二次電池 913 とすることができる。

40

【0280】

[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。

【0281】

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

50

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 996 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 996 を挟んで負極 994 と、正極 995 とが重なり合って積層され、該積層シートを捲回したものである。

【0282】

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

【0283】

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 982 とを熱圧着などにより貼り合わせて形成される空間に上述した捲回体 993 を収納することで、図 11 C に示すように二次電池 980 を作製することができる。捲回体 993 は、リード電極 997 およびリード電極 998 を有し、フィルム 981 と、凹部を有するフィルム 982 との内部で電解液に含浸される。

【0284】

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

【0285】

また、図 11 B および図 11 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 993 を収納してもよい。

【0286】

正極 995 に、先の実施の形態で説明した正極活物質を用いることで、高容量でサイクル特性に優れた二次電池 980 とすることができる。

【0287】

また図 11 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 980 の例について説明したが、例えば図 12 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。

【0288】

図 12 A に示すラミネート型の二次電池 500 は、正極集電体 501 および正極活物質層 502 を有する正極 503 と、負極集電体 504 および負極活物質層 505 を有する負極 506 と、セパレータ 507 と、電解液 508 と、外装体 509 と、を有する。外装体 509 内に設けられた正極 503 と負極 506 との間にセパレータ 507 が設置されている。また、外装体 509 内は、電解液 508 で満たされている。電解液 508 には、実施の形態 2 で示した電解液を用いることができる。

【0289】

図 12 A に示すラミネート型の二次電池 500 において、正極集電体 501 および負極集電体 504 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 501 および負極集電体 504 の一部は、外装体 509 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 501 および負極集電体 504 を、外装体 509 から外側に露出させず、リード電極を用いてそのリード電極と正極集電体 501、或いは負極集電体 504 と超音波接合させてリード電極を外側に露出するようにしてもよい。

【0290】

ラミネート型の二次電池 500 において、外装体 509 には、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、アイオノマー、ポリアミド等の材料からなる膜上に、

10

20

30

40

50

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。

【0291】

また、ラミネート型の二次電池500の断面構造の一例を図12Bに示す。図12Aでは簡略のため、2つの集電体で構成する例を示しているが、実際は、図12Bに示すように、複数の電極層で構成する。

【0292】

図12Bでは、一例として、電極層数を16としている。なお、電極層数を16としても二次電池500は、可撓性を有する。図12Bでは負極集電体504が8層と、正極集電体501が8層の合計16層の構造を示している。なお、図12Bは負極の取り出し部の断面を示しており、8層の負極集電体504を超音波接合させている。勿論、電極層数は16に限定されず、多くてもよいし、少なくともよい。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。

【0293】

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。

【0294】

図15A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15Aに示す例に限られない。

【0295】

【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15B、図15Cを用いて説明する。

【0296】

まず、負極506、セパレータ507及び正極503を積層する。図15B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。

【0297】

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。

【0298】

次に、図15C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。

【0299】

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

10

20

30

40

50

【0300】

正極503に、先の実施の形態で説明した正極活物質を用いることで、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。

【0301】

[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。

【0302】

図16Aに、曲げることのできる二次電池250の上面概略図を示す。図16B、図16C、図16Dはそれぞれ、図16A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。二次電池250は、外装体251と、外装体251の内部に收容された電極積層体210を有する。電極積層体210は少なくとも、正極211aおよび負極211bを有する。正極211aと電氣的に接続されたリード212a、および負極211bと電氣的に接続されたリード212bは、外装体251の外側に延在している。また外装体251で囲まれた領域には、正極211aおよび負極211bに加えて電解液（図示しない）が封入されている。

10

【0303】

二次電池250が有する正極211aおよび負極211bについて、図17を用いて説明する。図17Aは、正極211a、負極211bおよびセパレータ214の積層順を説明する斜視図である。図17Bは正極211aおよび負極211bに加えて、リード212aおよびリード212bを示す斜視図である。

20

【0304】

図17Aに示すように、二次電池250は、複数の短冊状の正極211a、複数の短冊状の負極211bおよび複数のセパレータ214を有する。正極211aおよび負極211b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211a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211b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。

【0305】

正極211aの正極活物質層の形成されていない面同士、および負極211b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211aおよび負極211bは積層される。

30

【0306】

また、正極211aの正極活物質層が形成された面と、負極211bの負極活物質層が形成された面の間にはセパレータ214が設けられる。図17Aでは見やすくするためセパレータ214を点線で示す。

【0307】

また図17Bに示すように、複数の正極211aとリード212aは、接合部215aにおいて電氣的に接続される。また複数の負極211bとリード212bは、接合部215bにおいて電氣的に接続される。

【0308】

次に、外装体251について図16B、図16C、図16D、図16Eを用いて説明する。

40

【0309】

外装体251は、フィルム状の形状を有し、正極211aおよび負極211bを挟むように2つに折り曲げられている。外装体251は、折り曲げ部261と、一対のシール部262と、シール部263と、を有する。一対のシール部262は、正極211aおよび負極211b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263は、リード212a及びリード212b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。

【0310】

50

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。

【0311】

図 1 6 B 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 C 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、図 1 6 C は共に、二次電池 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。

【0312】

ここで、正極 2 1 1 a および負極 2 1 1 b の幅方向の端部、すなわち正極 2 1 1 a および負極 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。二次電池 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、二次電池 2 5 0 の体積が増大してしまう。

【0313】

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、正極 2 1 1 a および負極 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。

【0314】

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 および図示しないがセパレータ 2 1 4 の合計の厚さを 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。

【0315】

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、二次電池 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。

【0316】

例えば、一对のシール部 2 6 2 の間の距離 L_b 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。

【0317】

また、図 1 6 D はリード 2 1 2 a を含む断面であり、二次電池 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 D 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。

【0318】

図 1 6 E に、二次電池 2 5 0 を曲げたときの断面概略図を示している。図 1 6 E 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。

【0319】

二次電池 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

10

20

30

40

50

251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、小さな力で二次電池250を曲げることができる。

【0320】

また、図16Eに示すように、二次電池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二次電池250を曲げることができる。

10

【0321】

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。

【0322】

図16および図17で例示した二次電池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。二次電池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を用いることで、さらにサイクル特性に優れた電池とすることができる。

20

【0323】

(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。

【0324】

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18A乃至図18G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

【0325】

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。

【0326】

図18A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

【0327】

図18B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18Cに示す。二次電池7407は薄型の蓄電池である。二次電池7407は曲げられた状態で固定されている。なお、二次電池7407は集電体と電気的に接続されたリード電極を有している。例えば、集電体は銅箔であり、一部ガリウムと合金化させて、集電体と接する活物質層との密着性を向上し、二次電池7407が曲げられた状態での信頼性が高い構成とな

50

っている。

【0328】

図18D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18E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わる。なお、曲線の任意の点における曲がり具合を相当する円の半径の値で表したものを曲率半径と呼び、曲率半径の逆数を曲率と呼ぶ。具体的には、曲率半径が40mm以上150mm以下の範囲内で筐体または二次電池7104の主表面の一部または全部が変わる。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

【0329】

図18F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。

【0330】

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。

20

【0331】

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。

【0332】

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。

30

【0333】

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。

【0334】

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。

【0335】

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18E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

【0336】

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。

【0337】

図18G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73

50

04を有し、本発明の一態様の二次電池を有している。また、表示装置7300は、表示部7304にタッチセンサを備えることもでき、また、携帯情報端末として機能させることもできる。

【0338】

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。

【0339】

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。

【0340】

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。

【0341】

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18H、図19および図20を用いて説明する。

【0342】

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。

【0343】

図18H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18Hにおいて電子タバコ7500は、加熱素子を含むアトマイザ7501と、アトマイザに電力を供給する二次電池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18H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小型であり、且つ、軽量の電子タバコ7500を提供できる。

【0344】

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

【0345】

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。

【0346】

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

10

20

30

40

50

報を表示させて用いてもよい。

【0347】

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

【0348】

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

【0349】

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

【0350】

また、図19Aでは筐体9630a側の表示部9631aと筐体9630b側の表示部9631bの表示面積とがほぼ同じ例を示しているが、表示部9631a及び表示部9631bのそれぞれの表示面積は特に限定されず、一方のサイズと他方のサイズが異なってもよく、表示の品質も異なってもよい。例えば一方が他方よりも高精細な表示を行える表示パネルとしてもよい。

【0351】

図19Bは、タブレット型端末9600を2つ折りに閉じた状態であり、タブレット型端末9600は、筐体9630、太陽電池9633、DCDCコンバータ9636を含む充放電制御回路9634を有する。また、蓄電体9635として、本発明の一態様に係る蓄電体を用いる。

【0352】

なお、上述の通り、タブレット型端末9600は2つ折りが可能であるため、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。

【0353】

また、この他にも図19Aおよび図19Bに示したタブレット型端末9600は、様々な情報（静止画、動画、テキスト画像など）を表示する機能、カレンダー、日付又は時刻などを表示部に表示する機能、表示部に表示した情報をタッチ入力操作又は編集するタッチ入力機能、様々なソフトウェア（プログラム）によって処理を制御する機能、等を有することができる。

【0354】

タブレット型端末9600の表面に装着された太陽電池9633によって、電力をタッチパネル、表示部、又は映像信号処理部等に供給することができる。なお、太陽電池96

10

20

30

40

50

３３は、筐体９６３０の片面又は両面に設けることができ、蓄電体９６３５の充電を効率的に行う構成とすることができる。なお蓄電体９６３５としては、リチウムイオン電池を用いると、小型化を図れる等の利点がある。

【０３５５】

また、図１９Ｂに示す充放電制御回路９６３４の構成、および動作について図１９Ｃにブロック図を示し説明する。図１９Ｃ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、ＳＷ２および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１９Ｂに示す充放電制御回路９６３４に対応する箇所となる。

10

【０３５６】

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

【０３５７】

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で行う構成としてもよい。

20

【０３５８】

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。

30

【０３５９】

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。

【０３６０】

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。

40

【０３６１】

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

50

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

【0362】

なお、図 20 では天井 8 1 0 4 に設けられた据え付け型の照明装置 8 1 0 0 を例示しているが、本発明の一態様に係る二次電池は、天井 8 1 0 4 以外、例えば側壁 8 1 0 5、床 8 1 0 6、窓 8 1 0 7 等に設けられた据え付け型の照明装置に用いることもできるし、卓上型の照明装置などに用いることもできる。

【0363】

また、光源 8 1 0 2 には、電力を利用して人工的に光を得る人工光源を用いることができる。具体的には、白熱電球、蛍光灯などの放電ランプ、LED や有機 EL 素子などの発光素子が、上記人工光源の一例として挙げられる。

【0364】

図 20 において、室内機 8 2 0 0 及び室外機 8 2 0 4 を有するエアコンディショナーは、本発明の一態様に係る二次電池 8 2 0 3 を用いた電子機器の一例である。具体的に、室内機 8 2 0 0 は、筐体 8 2 0 1、送風口 8 2 0 2、二次電池 8 2 0 3 等を有する。図 20 では、二次電池 8 2 0 3 が、室内機 8 2 0 0 に設けられている場合を例示しているが、二次電池 8 2 0 3 は室外機 8 2 0 4 に設けられていても良い。或いは、室内機 8 2 0 0 と室外機 8 2 0 4 の両方に、二次電池 8 2 0 3 が設けられていても良い。エアコンディショナーは、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池 8 2 0 3 に蓄積された電力を用いることもできる。特に、室内機 8 2 0 0 と室外機 8 2 0 4 の両方に二次電池 8 2 0 3 が設けられている場合、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時でも、本発明の一態様に係る二次電池 8 2 0 3 を無停電電源として用いることで、エアコンディショナーの利用が可能となる。

【0365】

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。

【0366】

図 20 において、電気冷凍冷蔵庫 8 3 0 0 は、本発明の一態様に係る二次電池 8 3 0 4 を用いた電子機器の一例である。具体的に、電気冷凍冷蔵庫 8 3 0 0 は、筐体 8 3 0 1、冷蔵室用扉 8 3 0 2、冷凍室用扉 8 3 0 3、二次電池 8 3 0 4 等を有する。図 20 では、二次電池 8 3 0 4 が、筐体 8 3 0 1 の内部に設けられている。電気冷凍冷蔵庫 8 3 0 0 は、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池 8 3 0 4 に蓄積された電力を用いることもできる。よって、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時でも、本発明の一態様に係る二次電池 8 3 0 4 を無停電電源として用いることで、電気冷凍冷蔵庫 8 3 0 0 の利用が可能となる。

【0367】

なお、電子レンジ等の高周波加熱装置、電気炊飯器などの電子機器は、短時間で高い電力を必要とする。よって、商用電源では賄いきれない電力を補助するための補助電源として、本発明の一態様に係る二次電池を用いることで、電子機器の使用時に商用電源のブレーカーが落ちるのを防ぐことができる。

【0368】

また、電子機器が使用されない時間帯、特に、商用電源の供給元が供給可能な総電力量のうち、実際に使用される電力量の割合（電力使用率と呼ぶ）が低い時間帯において、二次電池に電力を蓄えておくことで、上記時間帯以外において電力使用率が高まるのを抑えることができる。例えば、電気冷凍冷蔵庫 8 3 0 0 の場合、気温が低く、冷蔵室用扉 8 3 0 2、冷凍室用扉 8 3 0 3 の開閉が行われない夜間において、二次電池 8 3 0 4 に電力を蓄える。そして、気温が高くなり、冷蔵室用扉 8 3 0 2、冷凍室用扉 8 3 0 3 の開閉が行われる昼間において、二次電池 8 3 0 4 を補助電源として用いることで、昼間の電力使用率を低く抑えることができる。

【0369】

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り、信頼性を向上させることができる。また、本発明の一態様によれば、高容量の二次電池とすることができ、よって、二次電池の特性を向上することができ、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。

【0370】

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。

【0371】

(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。

【0372】

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。

【0373】

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21A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、車内の床部分に対して、図6Cおよび図6Dに示した二次電池のモジュールを並べて使用すればよい。また、図9に示す二次電池を複数組み合わせた電池パックを車内の床部分に対して設置してもよい。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。

【0374】

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。

【0375】

図21Bに示す自動車8500は、自動車8500が有する二次電池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21Bに、地上設置型の充電装置8021から自動車8500に搭載された二次電池8024に、ケーブル8022を介して充電を行っている状態を示す。充電に際しては、充電方法やコネクタの規格等は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および二次電池8025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。

【0376】

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。

【0377】

また、図21C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21C

に示すスクータ 8 6 0 0 は、二次電池 8 6 0 2、サイドミラー 8 6 0 1、方向指示燈 8 6 0 3 を備える。二次電池 8 6 0 2 は、方向指示燈 8 6 0 3 に電気を供給することができる。

【0378】

また、図 2 1 C に示すスクータ 8 6 0 0 は、座席下収納 8 6 0 4 に、二次電池 8 6 0 2 を収納することができる。二次電池 8 6 0 2 は、座席下収納 8 6 0 4 が小型であっても、座席下収納 8 6 0 4 に収納することができる。二次電池 8 6 0 2 は、取り外し可能となっており、充電時には二次電池 8 6 0 2 を屋内に持って運び、充電し、走行する前に収納すればよい。

【0379】

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。

【0380】

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。

【0381】

(実施の形態 6)

本実施の形態では、本発明の一態様の正極活物質を有する二次電池を搭載することのできるウェアラブルデバイスの一例を示す。

【0382】

図 2 2 A は、ウェアラブルデバイスの例を示している。ウェアラブルデバイスは、電源として二次電池を用いる。また、使用者が生活または屋外で使用する場合において、水による耐水性を高めるため、接続するコネクタ部分が露出している有線による充電だけでなく、無線充電も行えるウェアラブルデバイスが望まれている。

【0383】

例えば、図 2 2 A に示すような眼鏡型デバイス 4 0 0 に搭載することができる。眼鏡型デバイス 4 0 0 は、フレーム 4 0 0 a と、表示部 4 0 0 b を有する。湾曲を有するフレーム 4 0 0 a のテンプル部に二次電池を搭載することで、軽量であり、且つ、重量バランスがよく継続使用時間の長い眼鏡型デバイス 4 0 0 とすることができる。

【0384】

また、ヘッドセット型デバイス 4 0 1 に搭載することができる。ヘッドセット型デバイス 4 0 1 は、少なくともマイク部 4 0 1 a と、フレキシブルパイプ 4 0 1 b と、イヤフォン部 4 0 1 c を有する。フレキシブルパイプ 4 0 1 b 内やイヤフォン部 4 0 1 c 内に二次電池を設けることができる。

【0385】

また、身体に直接取り付け可能なデバイス 4 0 2 に搭載することができる。デバイス 4 0 2 の薄型の筐体 4 0 2 a の中に、二次電池 4 0 2 b を設けることができる。

【0386】

また、衣服に取り付け可能なデバイス 4 0 3 に搭載することができる。デバイス 4 0 3 の薄型の筐体 4 0 3 a の中に、二次電池 4 0 3 b を設けることができる。

【0387】

また、ベルト型デバイス 4 0 6 に搭載することができる。ベルト型デバイス 4 0 6 は、ベルト部 4 0 6 a およびワイヤレス給電受電部 4 0 6 b を有し、ベルト部 4 0 6 a の内部に、二次電池を搭載することができる。

【0388】

また、腕時計型デバイス 405 に搭載することができる。腕時計型デバイス 405 は表示部 405 a およびベルト部 405 b を有し、表示部 405 a またはベルト部 405 b に、二次電池を設けることができる。

【0389】

表示部 405 a には、時刻だけでなく、メールや電話の着信等、様々な情報を表示することができる。

【0390】

また、腕時計型デバイス 405 は、腕に直接巻きつけるタイプのウェアラブルデバイスであるため、使用者の脈拍、血圧等を測定するセンサを搭載してもよい。使用者の運動量および健康に関するデータを蓄積し、健康維持に役立てることができる。

10

【0391】

図 22 A に示した腕時計型デバイス 405 について、以下に詳細な説明を行う。

【0392】

図 22 B に腕から取り外した腕時計型デバイス 405 の斜視図を示す。

【0393】

また、側面図を図 22 C に示す。図 22 C には、内部に二次電池 913 を内蔵している様子を示している。二次電池 913 は表示部 405 a と重なる位置に設けられており、小型、且つ、軽量である。

【0394】

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて実施することが可能である。

20

【実施例 1】

【0395】

本実施例では、本発明の一態様の正極活物質を用いて二次電池を作製し、評価を行った。

【0396】

<正極活物質の作製>

図 3 に示す作製フローを参照し、正極活物質である Sample 1、Sample 2、Sample 3 および Sample 4 を作製した。

【0397】

まずマグネシウムおよびフッ素を有する混合物 902 を作製した（ステップ S11 乃至ステップ S14）。LiF と MgF_2 のモル比が、 $LiF : MgF_2 = 1 : 3$ となるよう秤量し、溶媒としてアセトンを加えて湿式で混合および粉碎をした。混合および粉碎はジルコニアボールを用いたボールミルで行い、400 rpm、12 時間行った。処理後の材料を回収し、混合物 902 とした。

30

【0398】

次に、金属源である水酸化ニッケルと、アセトンと、を混合し、微粉化した水酸化ニッケルを作製した（ステップ S15 乃至ステップ S17）。

【0399】

次に、Sample 1 および Sample 2 については、金属源であるフッ化アルミニウムと、アセトンと、を混合し、微粉化したフッ化アルミニウムを作製した（ステップ S18 乃至ステップ S20）。一方、Sample 3 および Sample 4 については、金属源としてフッ化アルミニウムを用いず、代わりに水酸化アルミニウムを用い、微粉化した水酸化アルミニウムを作製した。

40

【0400】

次に、リチウムおよびコバルトを有する複合酸化物として、コバルト酸リチウムを準備した。より具体的には、日本化学工業株式会社製のセルシード C-10N を準備した（ステップ S25）。

【0401】

次に、ステップ S31 において、混合物 902 と、水酸化ニッケルと、フッ化アルミニウムまたは水酸化アルミニウムと、コバルト酸リチウムと、を混合した。コバルト酸リチウムのモル数に対して、混合物 902 のリチウムのモル数が 0.0033 倍、水酸化ニッ

50

ケルのニッケルのモル数が0.005倍、フッ化アルミニウムまたは水酸化アルミニウムのアルミニウムのモル数が0.005倍にそれぞれなるように、配合した。混合は、乾式で混合した。混合はジルコニアボールを用いたボールミルで行い、150rpm、1時間行った。

【0402】

次に、処理後の材料を回収し、混合物903を得た（ステップS32およびステップS33）。

【0403】

次に、混合物903を酸化アルミニウム坩堝に入れ、酸素雰囲気のマッフル炉にて900℃、20時間アニールした（ステップS34）。

【0404】

アニールを行う混合物903の量として、Sample 1は30g、Sample 2は2.4g、Sample 3は30g、Sample 4は2.4gとした。

【0405】

アニールの際には、酸化アルミニウム坩堝に蓋をした。酸素の流量は10L/minとした。昇温レートは200℃/hrとし、降温は10時間以上かけて行った。加熱処理後の材料を回収し、ふるいにかける（ステップS35）、正極活物質であるSample 1、Sample 2、Sample 3およびSample 4を得た（ステップS36）。

【0406】

<二次電池の作製>

Sample 1、Sample 2、Sample 3およびSample 4を正極活物質として用い、CR2032タイプ（直径20mm、高さ3.2mm）のコイン型の二次電池を作製した。

【0407】

上記で作製したSample 1、Sample 2、Sample 3およびSample 4をそれぞれ正極活物質として用い、アセチレンブラック（AB）およびポリフッ化ビニリデン（PVDF）と、正極活物質：AB：PVDF=95：3：2（重量比）の比となるように混合し、スラリーを作製し、集電体に塗工し、正極を作製した。

【0408】

対極にはリチウム金属を用いた。

【0409】

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（LiPF₆）を用い、電解液には、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）がEC：DEC=3：7（体積比）、ビニレンカーボネート（VC）が2wt%で混合されたものを用いた。

【0410】

セパレータには厚さ25μmのポリプロピレンを用いた。

【0411】

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。

【0412】

<サイクル特性>

作製した二次電池を用いて、25℃または45℃において、充電をCCCV（0.5C、4.6V、終止電流0.05C）、放電をCC（0.5C、2.5V）で繰り返し充放電を行い、サイクル特性を評価した。図26A、図26B、図27Aおよび図27Bに結果を示す。図26A、図26B、図27Aおよび図27Bの横軸はサイクル、縦軸は放電容量である。

【0413】

図26Aおよび図26Bには、Sample 1およびSample 2をそれぞれ正極活物質として用いた二次電池のサイクル特性を示す。Sample 1を実線、Sample 2を点線でそれぞれ示す。図26Aは25℃におけるサイクル特性の結果を示し、

10

20

30

40

50

図 2 6 B は 4 5 °C におけるサイクル特性の結果を示す。

【 0 4 1 4 】

図 2 7 A および図 2 7 B には、S a m p l e 3 および S a m p l e 4 をそれぞれ正極活物質として用いた二次電池のサイクル特性を示す。S a m p l e 3 を実線、S a m p l e 4 を点線でそれぞれ示す。図 2 7 A は 2 5 °C におけるサイクル特性の結果を示し、図 2 7 B は 4 5 °C におけるサイクル特性の結果を示す。

【 0 4 1 5 】

アニールにおける混合物 9 0 3 の量が 2 . 4 g の場合には、アルミニウム源としてフッ化アルミニウムを用いる場合と水酸化アルミニウムを用いる場合の両方において、優れたサイクル特性が得られた。

【 0 4 1 6 】

一方、アニールにおける混合物 9 0 3 の量が 3 0 g の場合のサイクル特性を比較すると、フッ化アルミニウムを用いる場合において、水酸化アルミニウムを用いる場合と比較して顕著な効果が得られた。前述の通り、D S C の結果より、フッ化アルミニウムが、フッ化アルミニウムとフッ化マグネシウムの共融反応を阻害しづらいことが示唆されている。本発明の一態様の正極活物質の作製において、フッ化アルミニウムを用いることにより、正極活物質の作製において、反応を好ましく制御することができ、優れた特性を有する二次電池が得られた。

【符号の説明】

【 0 4 1 7 】

S W 1 : スイッチ、S W 2 : スイッチ、S W 3 : スイッチ、7 8 i : 電流、9 1 : 物質、9 2 : 物質、9 3 : 物質、9 4 : 物質、9 5 : 金属酸化物、1 0 0 : 正極活物質、2 1 0 : 電極積層体、2 1 1 a : 正極、2 1 1 b : 負極、2 1 2 a : リード、2 1 2 b : リード、2 1 4 : セパレータ、2 1 5 a : 接合部、2 1 5 b : 接合部、2 1 7 : 固定部材、2 5 0 : 二次電池、2 5 1 : 外装体、2 6 1 : 折り曲げ部、2 6 2 : シール部、2 6 3 : シール部、2 7 1 : 稜線、2 7 2 : 谷線、2 7 3 : 空間、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、3 1 0 : セパレータ、4 0 0 : 眼鏡型デバイス、4 0 0 a : フレーム、4 0 0 b : 表示部、4 0 1 : ヘッドセット型デバイス、4 0 1 a : マイク部、4 0 1 b : フレキシブルパイプ、4 0 1 c : イヤフォン部、4 0 2 : デバイス、4 0 2 a : 筐体、4 0 2 b : 二次電池、4 0 3 : デバイス、4 0 3 a : 筐体、4 0 3 b : 二次電池、4 0 5 : 腕時計型デバイス、4 0 5 a : 表示部、4 0 5 b : ベルト部、4 0 6 : ベルト型デバイス、4 0 6 a : ベルト部、4 0 6 b : ワイヤレス給電受電部、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、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、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、6 1 3 : 導電板、6 1 4 : 導電板、6 1 5 : モジュール、6 1 6 : 導線、6 1 7 : 温度制御装置、9 0 0 : 回路基板、9 0 2 : 混合物、9 0 3 : 混合物、9 0 4 : 混合物、9 1 0 : ラベル、9 1 1 : 端子、9 1 2 : 回路、9 1 3 : 二次電池、9 1 4 : アンテナ、9 1 5 : シール、9 1 6 : 層、9 1 7 : 層、9 1 8 : アンテナ、9 2 0 : 表示装置、9 2 1 : センサ、9 2 2 : 端子、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 : 捲回体、9 5 1 : 端子、9 5 2 : 端子、9 8 0 : 二次電池、9 8 1 : フィルム、9 8 2 : フィルム、9 9 3 : 捲回体、9 9 4 : 負極、9 9 5 : 正極、9 9 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、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

10

20

30

40

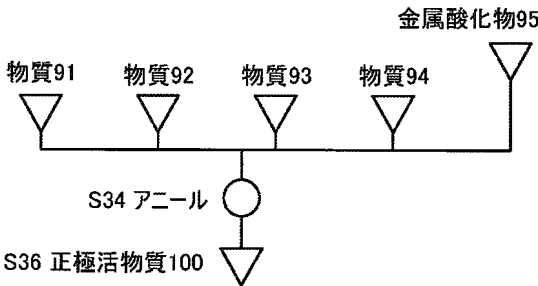
50

端子、7207：アイコン、7300：表示装置、7304：表示部、7400：携帯電話機、7401：筐体、7402：表示部、7403：操作ボタン、7404：外部接続ポート、7405：スピーカ、7406：マイク、7407：二次電池、7500：電子タバコ、7501：アトマイザ、7502：カートリッジ、7504：二次電池、8000：表示装置、8001：筐体、8002：表示部、8003：スピーカ部、8004：二次電池、8021：充電装置、8022：ケーブル、8024：二次電池、8025：二次電池、8100：照明装置、8101：筐体、8102：光源、8103：二次電池、8104：天井、8105：側壁、8106：床、8107：窓、8200：室内機、8201：筐体、8202：送風口、8203：二次電池、8204：室外機、8300：電気冷凍冷蔵庫、8301：筐体、8302：冷蔵室用扉、8303：冷凍室用扉、8304：二次電池、8400：自動車、8401：ヘッドライト、8406：電気モーター、8500：自動車、8600：スクータ、8601：サイドミラー、8602：二次電池、8603：方向指示灯、8604：座席下収納、9600：タブレット型端末、9625：スイッチ、9626：スイッチ、9627：スイッチ、9628：操作スイッチ、9629：留め具、9630：筐体、9630a：筐体、9630b：筐体、9631：表示部、9631a：表示部、9631b：表示部、9633：太陽電池、9634：充放電制御回路、9635：蓄電体、9636：DCDCコンバータ、9637：コンバータ、9640：可動部

【図面】

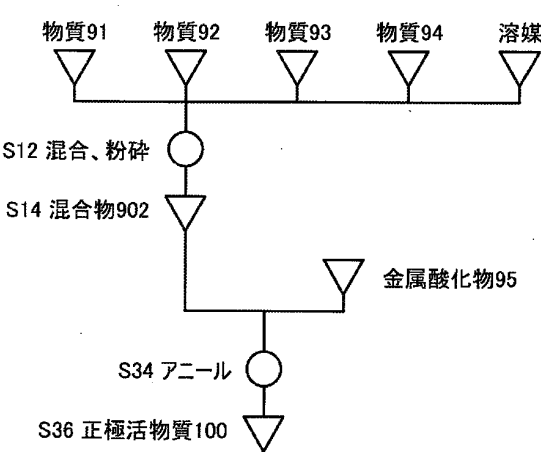
【図1A】

図1A



【図1B】

図1B



10

20

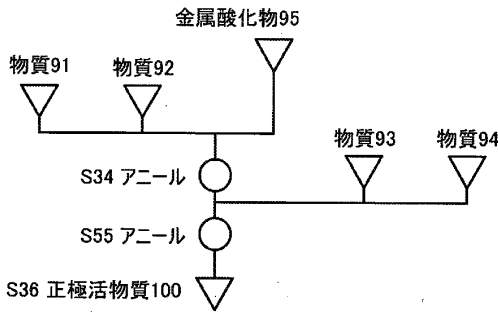
30

40

50

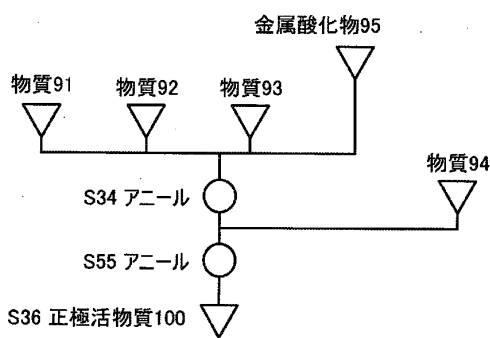
【図 2 A】

図2A



【図 2 B】

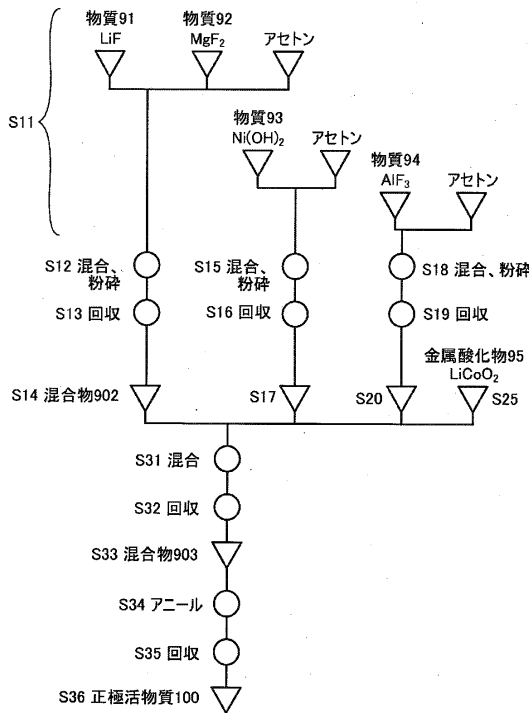
図2B



10

【図 3】

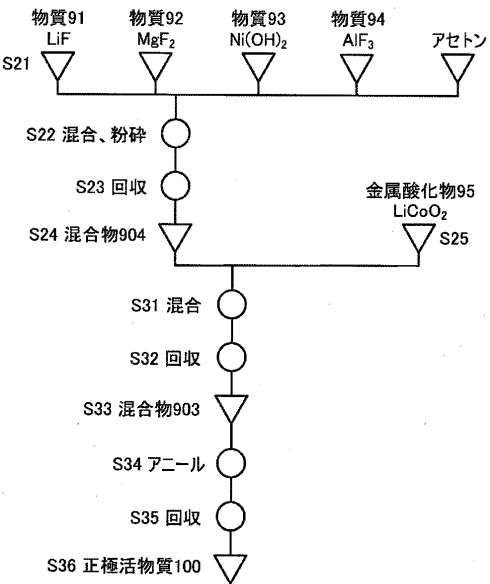
図3



20

【図 4】

図4



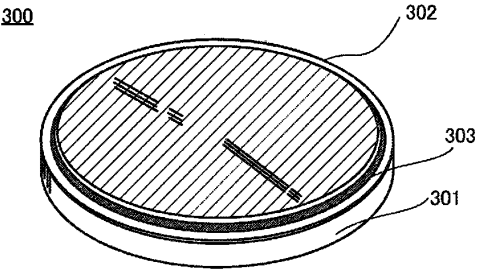
30

40

50

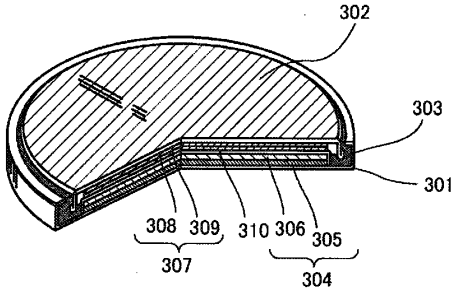
【図 5 A】

図5A



【図 5 B】

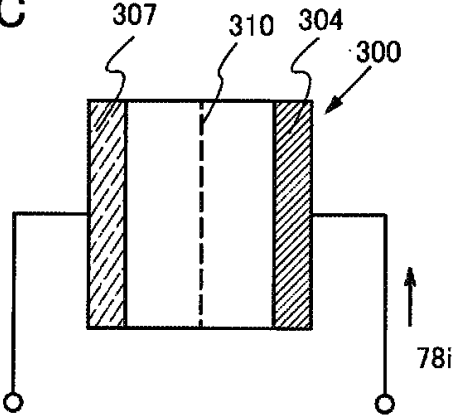
図5B



10

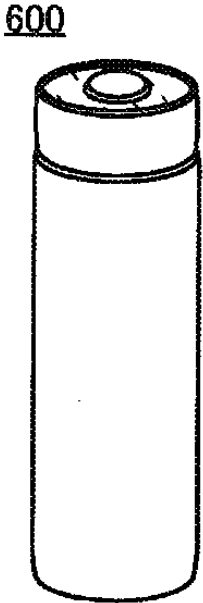
【図 5 C】

図5C



【図 6 A】

図6A



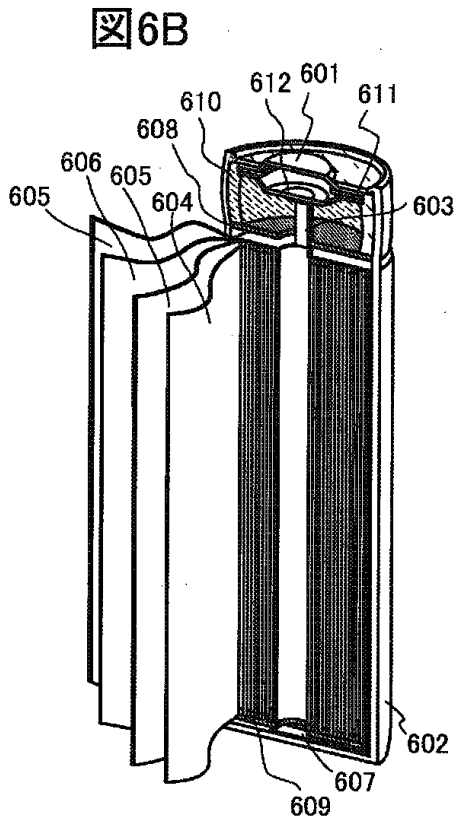
20

30

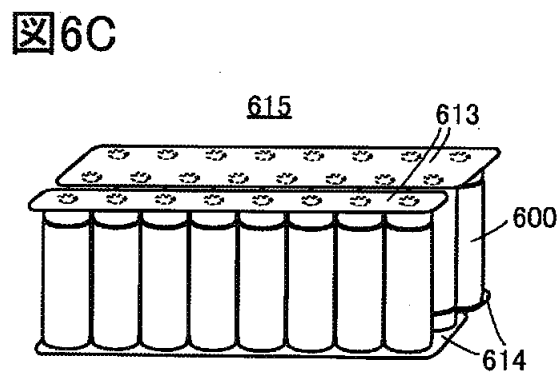
40

50

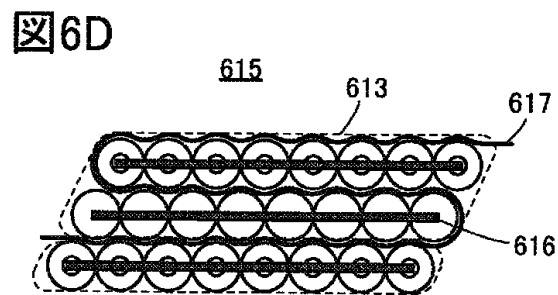
【図 6 B】



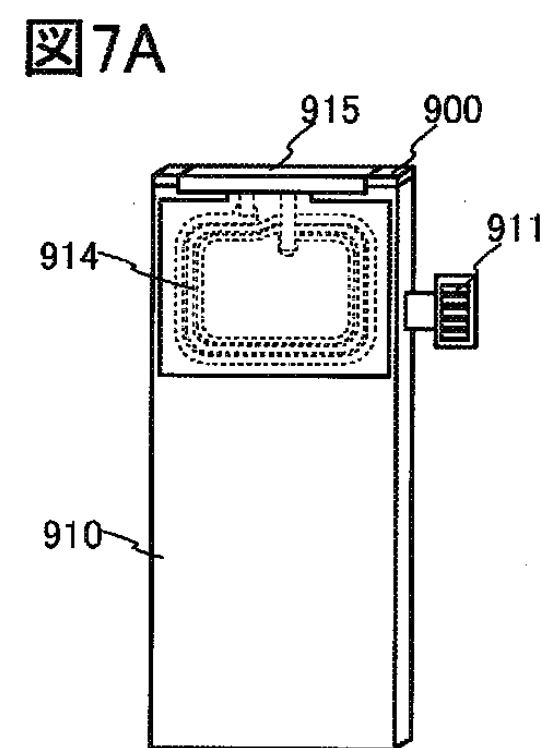
【図 6 C】



【図 6 D】



【図 7 A】



10

20

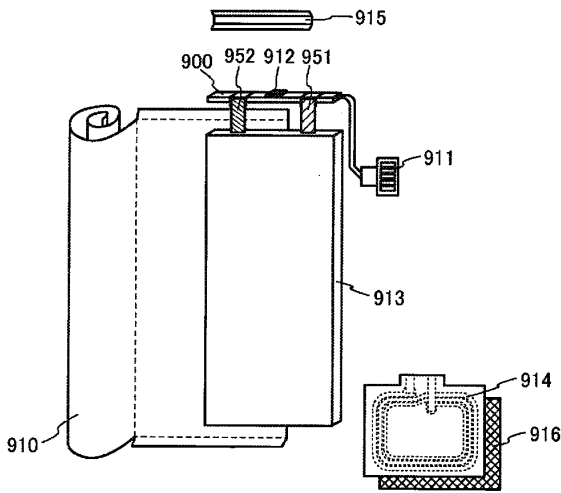
30

40

50

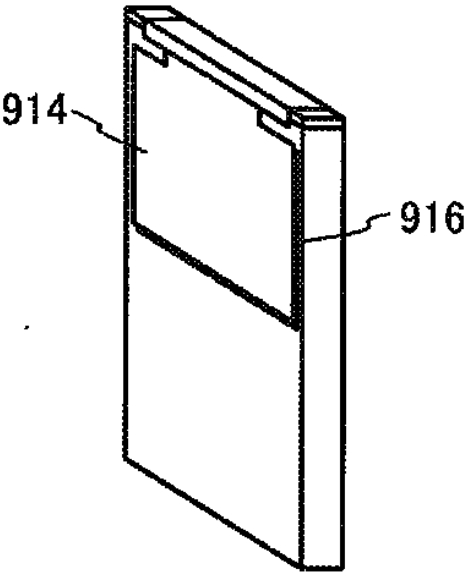
【図 7 B】

図7B



【図 8 A】

図8A

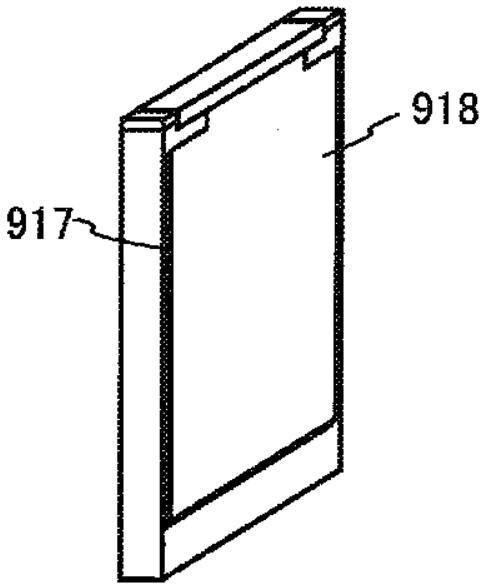


10

20

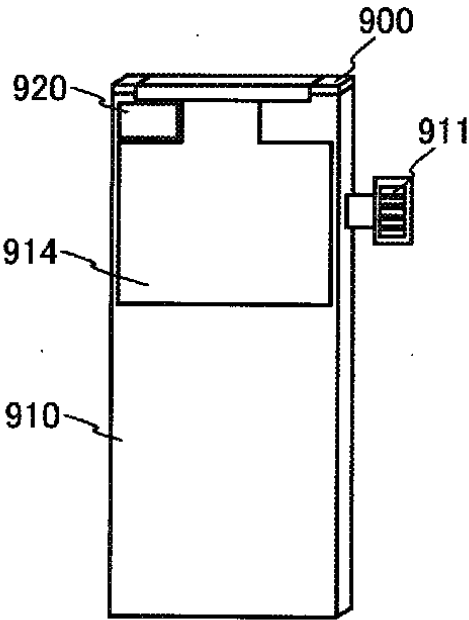
【図 8 B】

図8A



【図 8 C】

図8C



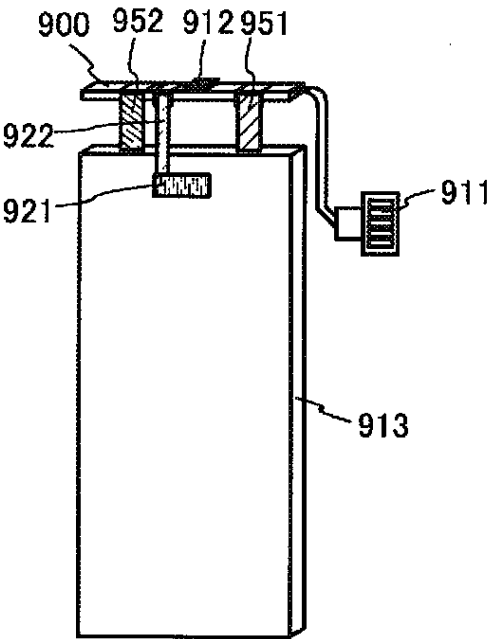
30

40

50

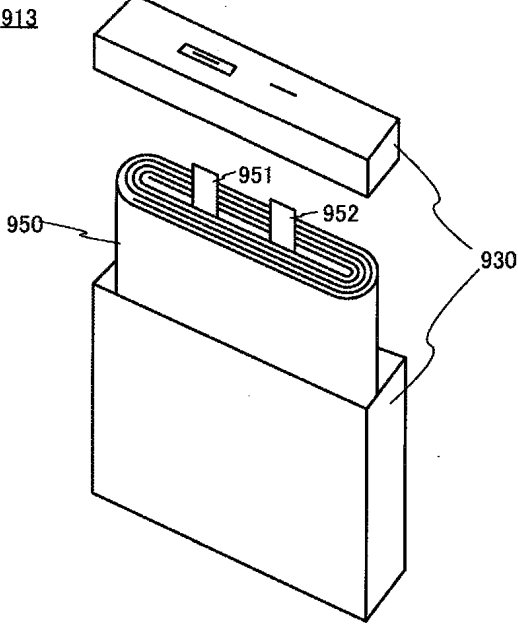
【図 8 D】

図8D



【図 9 A】

図9A

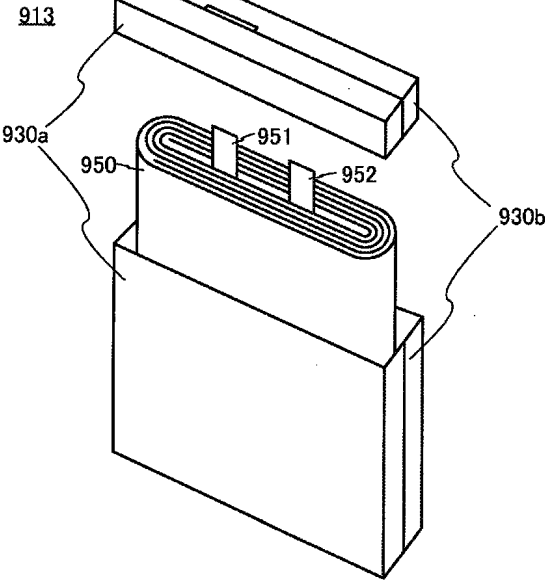


10

20

【図 9 B】

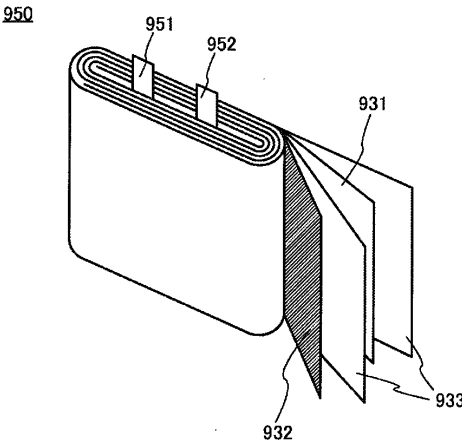
図9B



30

【図 1 0】

図10

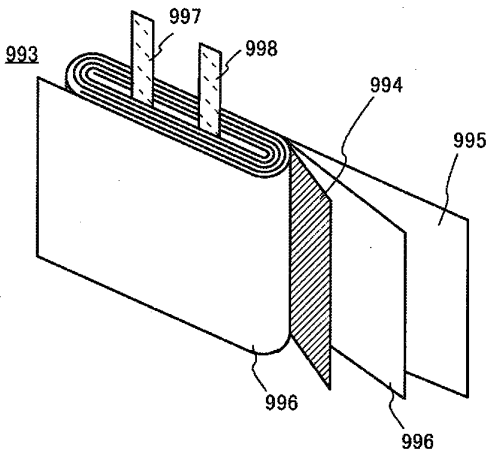


40

50

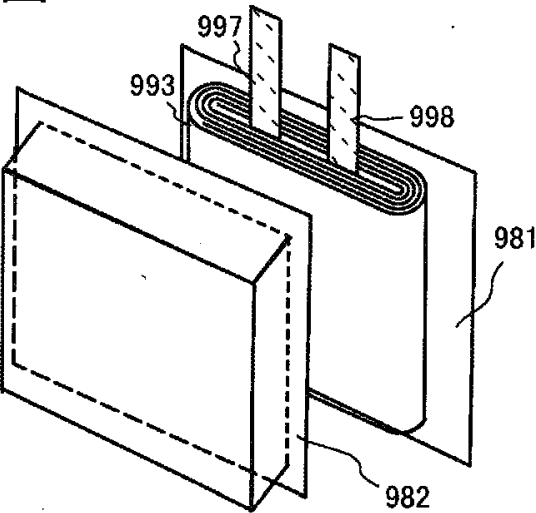
【図 1 1 A】

図11A



【図 1 1 B】

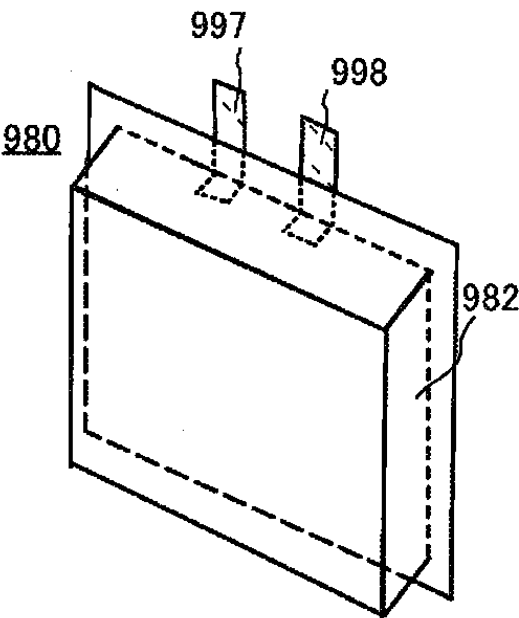
図11B



10

【図 1 1 C】

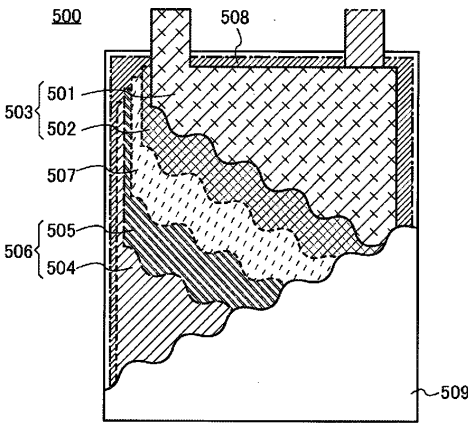
図11C



20

【図 1 2 A】

図12A



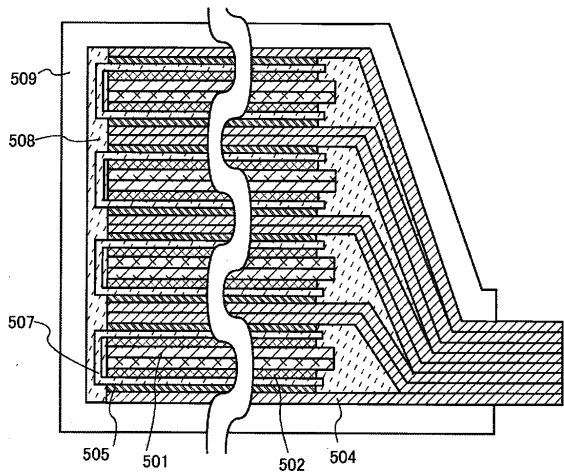
30

40

50

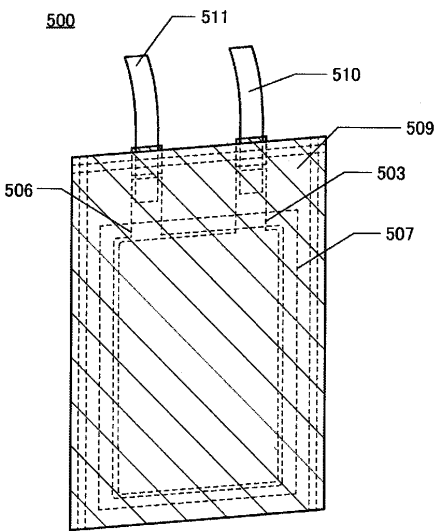
【図 1 2 B】

図12B



【図 1 3】

図13

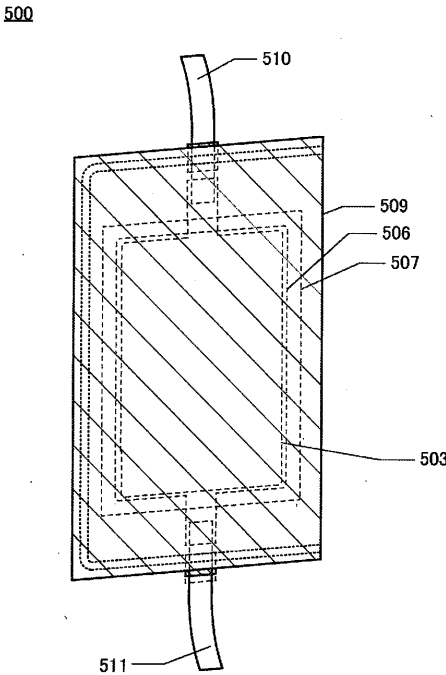


10

20

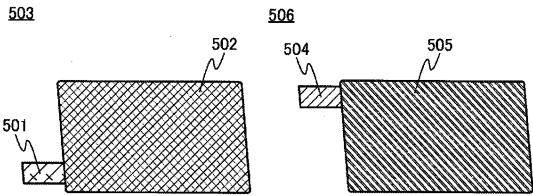
【図 1 4】

図14



【図 1 5 A】

図15A



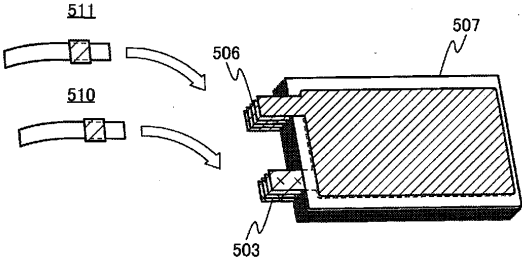
30

40

50

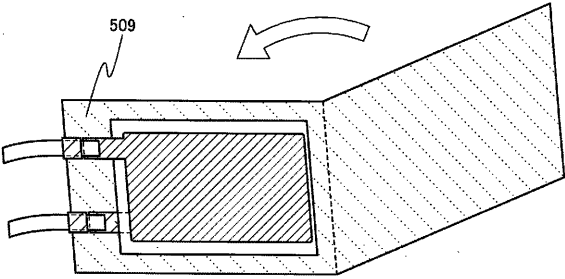
【図 1 5 B】

図15B



【図 1 5 C】

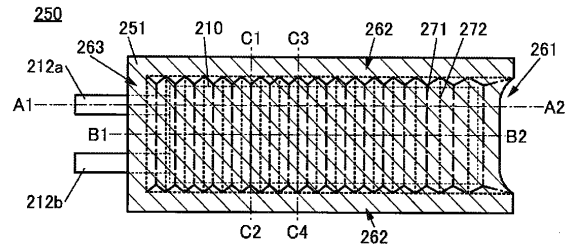
図15C



10

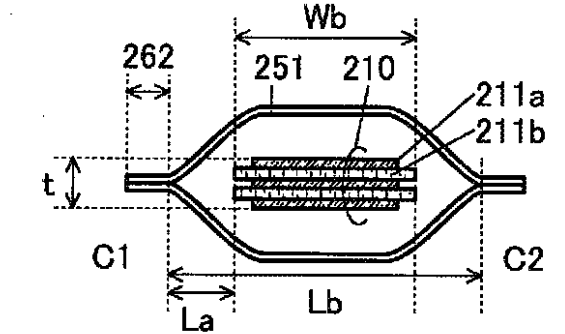
【図 1 6 A】

図16A



【図 1 6 B】

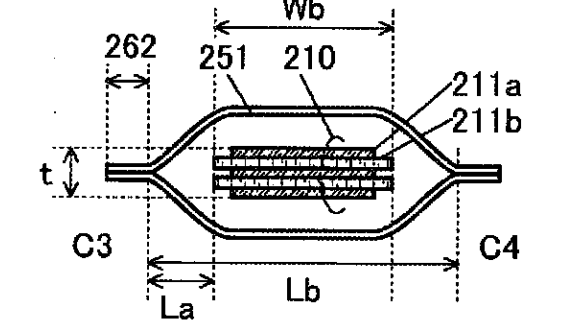
図16B



20

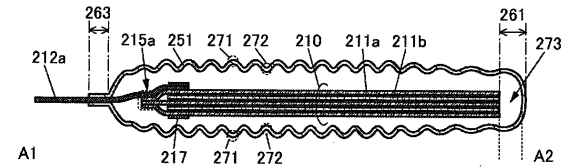
【図 1 6 C】

図16C



【図 1 6 D】

図16D



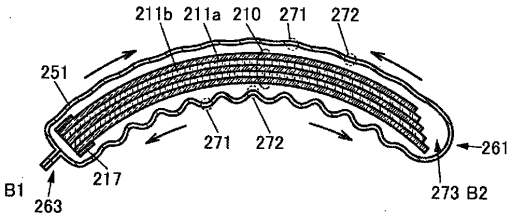
30

40

50

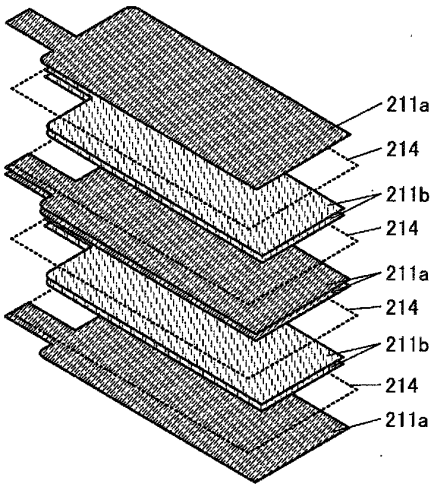
【図 1 6 E】

図16E



【図 1 7 A】

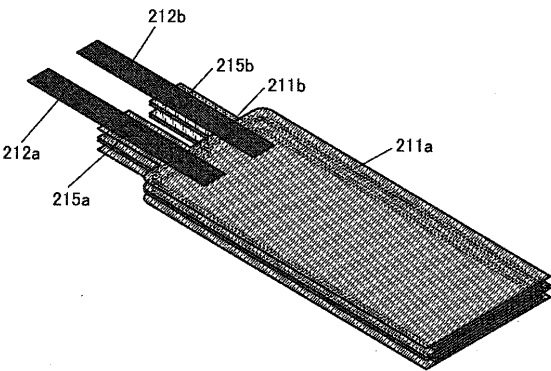
図17A



10

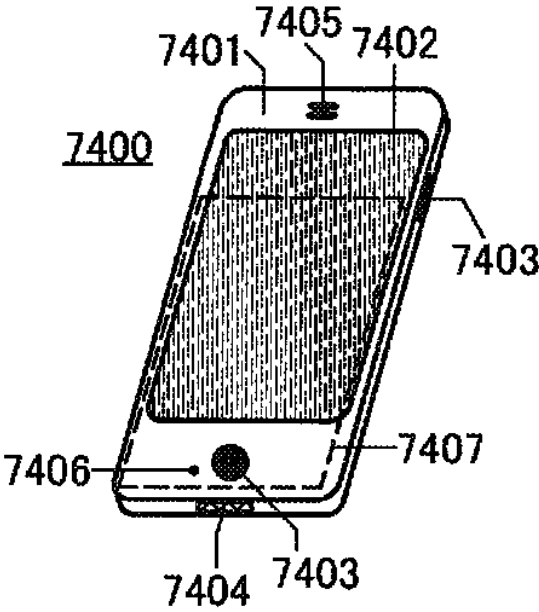
【図 1 7 B】

図17B



【図 1 8 A】

図18A



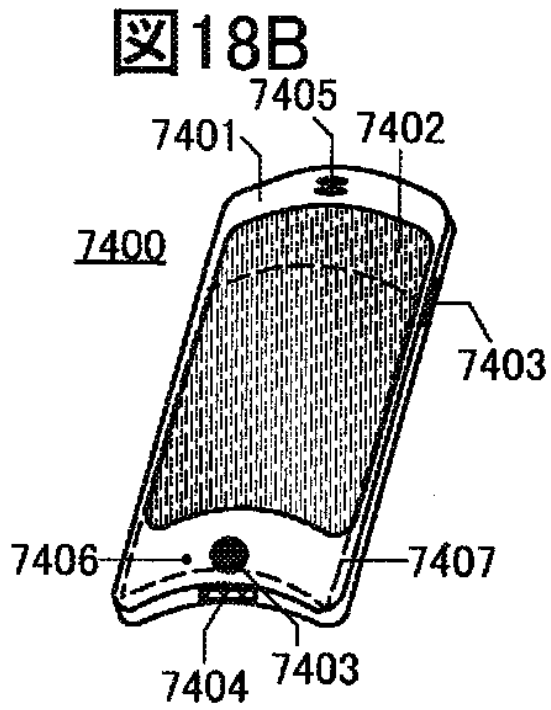
20

30

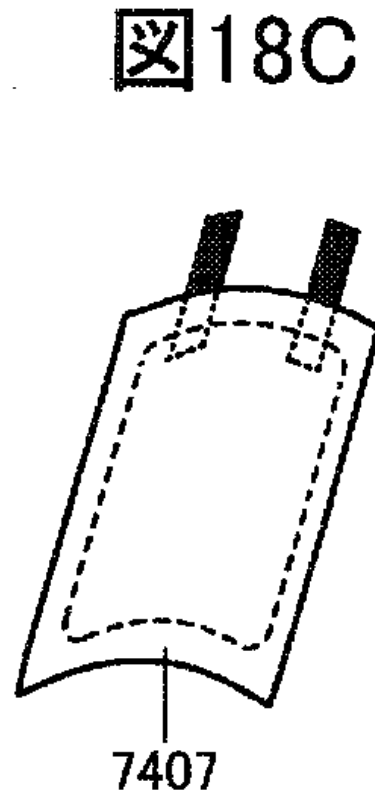
40

50

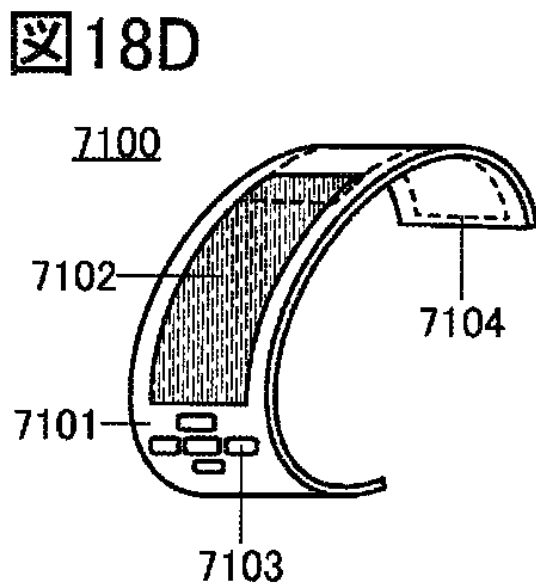
【図18B】



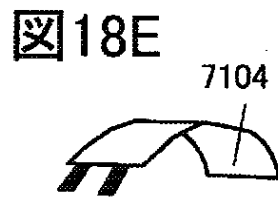
【図18C】



【図18D】



【図18E】



10

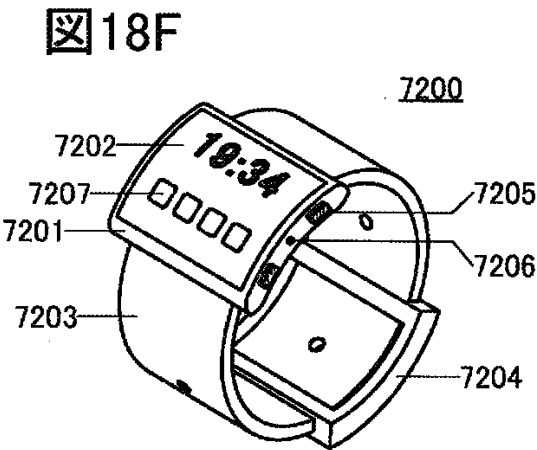
20

30

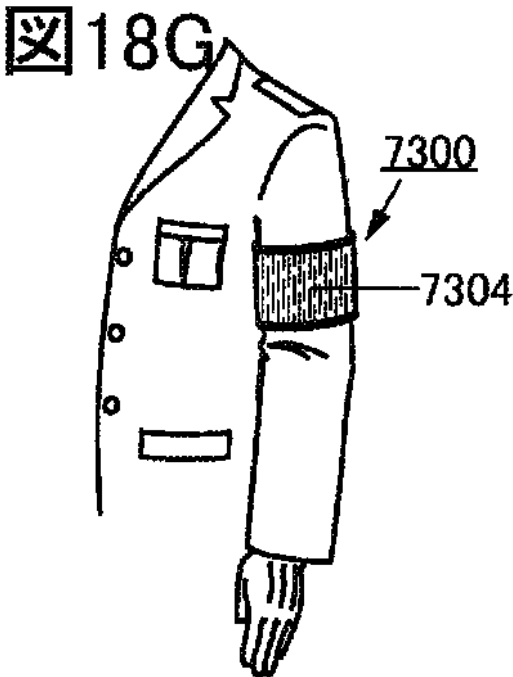
40

50

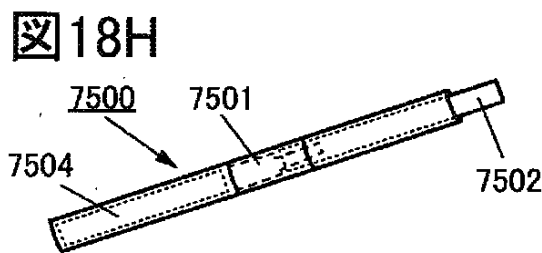
【図 18 F】



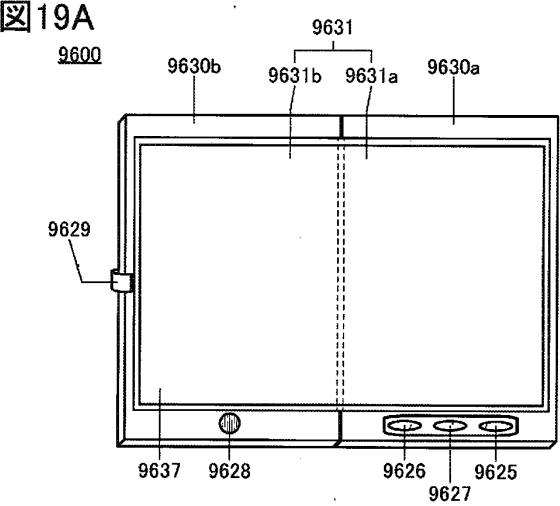
【図 18 G】



【図 18 H】



【図 19 A】



10

20

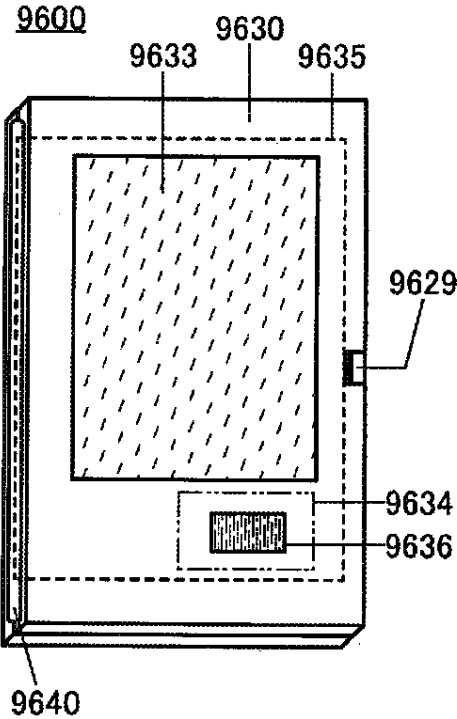
30

40

50

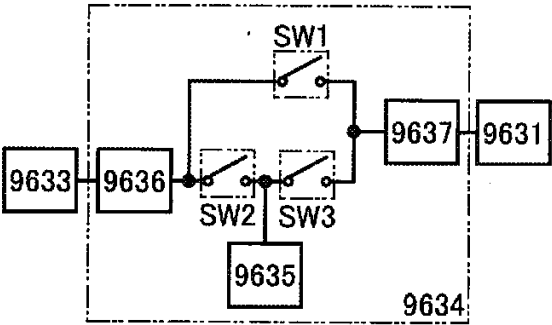
【図 19 B】

図 19B



【図 19 C】

図 19C



10

20

【図 20】

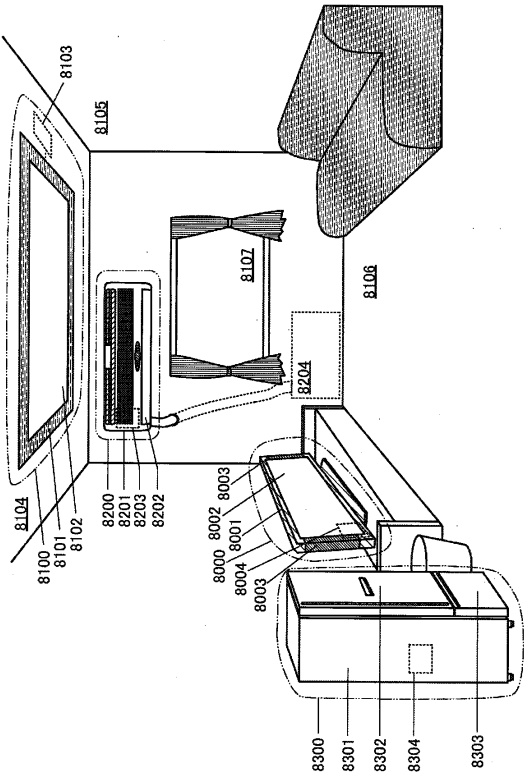
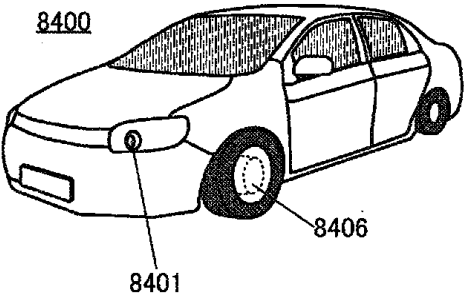


図 20

【図 21 A】

図 21A



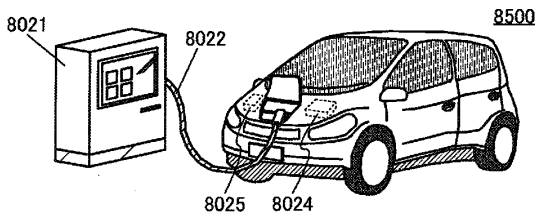
30

40

50

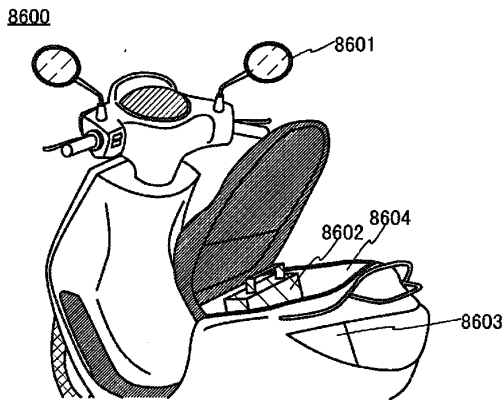
【図 2 1 B】

図21B



【図 2 1 C】

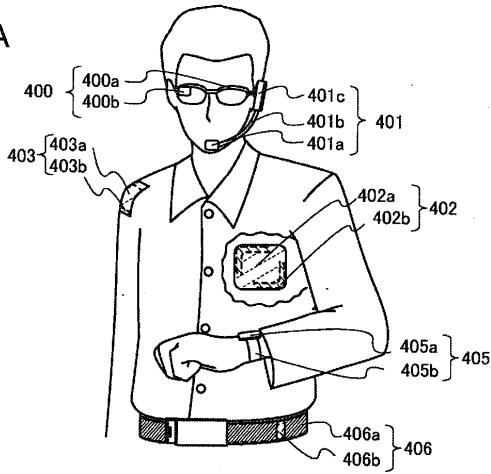
図21C



10

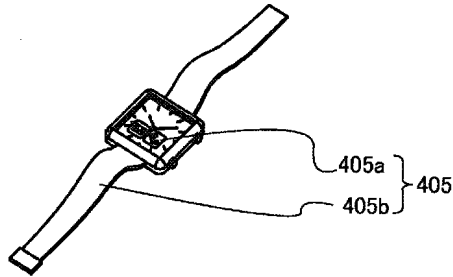
【図 2 2 A】

図22A



【図 2 2 B】

図22B



20

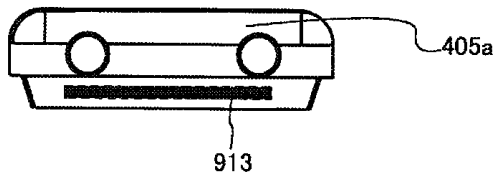
30

40

50

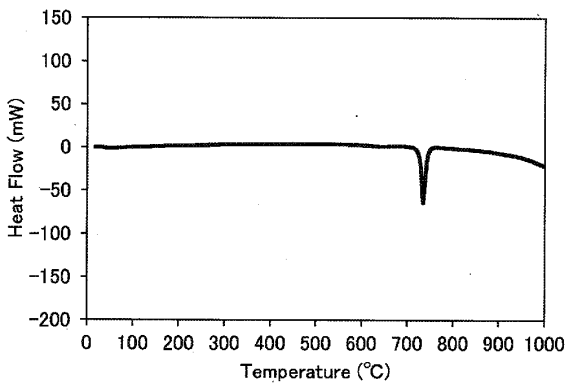
【図 2 2 C】

図22C



【図 2 3】

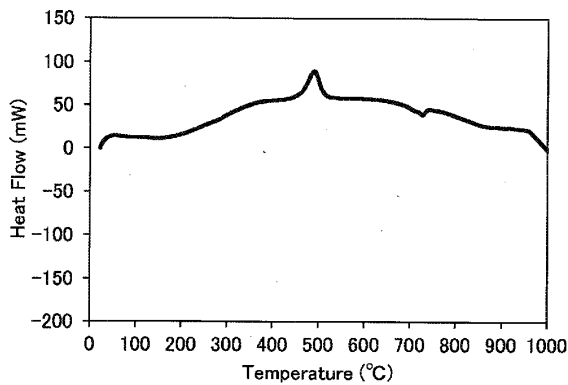
図23



10

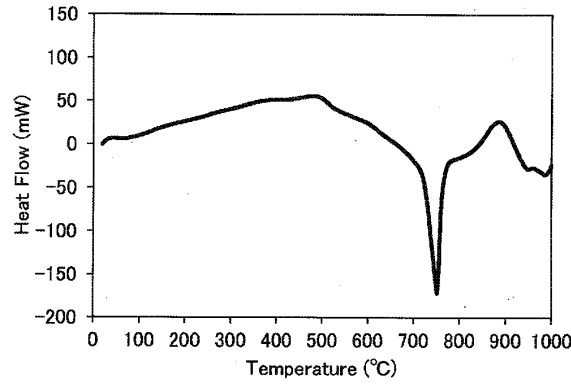
【図 2 4】

図24



【図 2 5】

図25



20

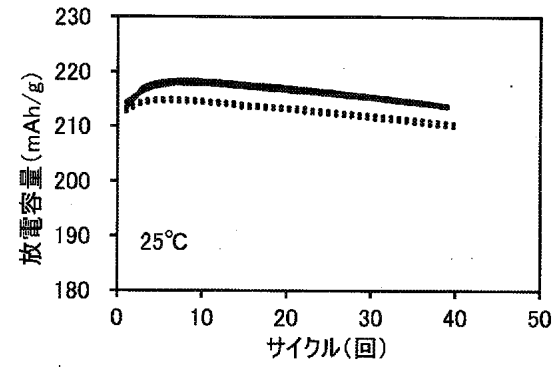
30

40

50

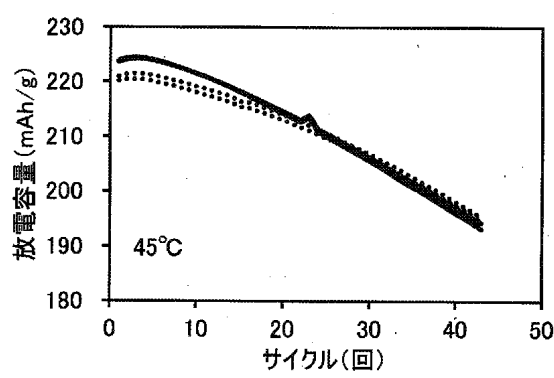
【図 2 6 A】

図26A



【図 2 6 B】

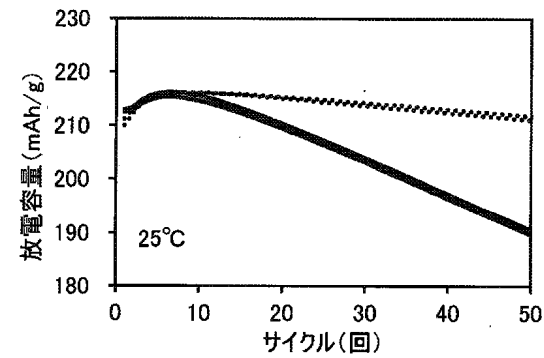
図26B



10

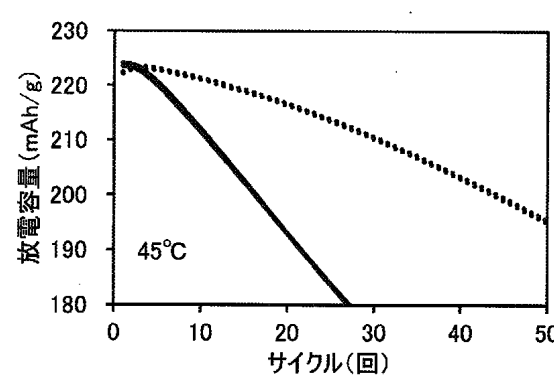
【図 2 7 A】

図27A



【図 2 7 B】

図27B



20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 齊藤 丞
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 結城 佐織
- (56)参考文献 特開 2 0 1 9 - 3 2 9 5 4 (J P , A)
特開 2 0 1 5 - 1 4 4 1 0 8 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
- H 0 1 M 4 / 5 2 5
H 0 1 M 4 / 5 0 5
C 0 1 G 5 1 / 0 0