

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年5月27日(27.05.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/106950 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) C01B 32/182 (2017.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/IB2021/060243

(22) 国際出願日: 2021年11月5日(05.11.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2020-191190 2020年11月17日(17.11.2020) JP

(71) 出願人: 株式会社半導体エネルギー研究所
(SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2430036 神奈川県厚木
市長谷398 Kanagawa (JP).

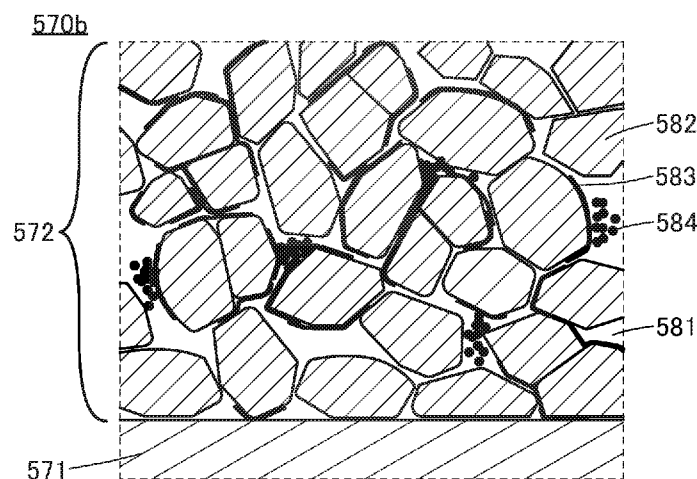
(72) 発明者: 山崎 舜平 (YAMAZAKI, Shunpei);
〒2430036 神奈川県厚木市長谷398株式会社半
導体エネルギー研究所内 Kanagawa (JP). 栗
城和貴(KURIKI, Kazutaka); 〒2430036 神奈川
県厚木市長谷398株式会社半導体エネルギー
研究所内 Kanagawa (JP). 中尾泰介(NAKAO,
Taisuke); 〒2430036 神奈川県厚木市長谷398株
式会社半導体エネルギー研究所内 Kanagawa
(JP). 落合輝明(OCHIAI, Teruaki); 〒2430036
神奈川県厚木市長谷398株式会社半導体エ
ネルギー研究所内 Kanagawa (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,

(54) Title: GRAPHENE, ELECTRODE, SECONDARY BATTERY, VEHICLE, AND ELECTRONIC EQUIPMENT

(54) 発明の名称: グラフェン、電極、二次電池、車両および電子機器

図1B



(57) Abstract: Provided is a novel graphene. Also provided is a novel graphene compound. Also provided is an electrode having a high output. Also provided is a novel electrode. Also provided is a secondary battery with little deterioration. Also provided is a secondary battery having high safety. The graphene has pores formed by multi-membered rings of at least 9-membered rings composed of carbon atoms. In addition, at least one of the carbon atoms constituting the multi-membered ring is terminated by fluorine.

(57) 要約: 新規なグラフェンを提供する。または、新規なグラフェン化合物を提供する。または、高い出力を有する電極を提供する。または、新規な電極を提供する。または、劣化が少ない二次電池を提供する。または、安全性の高い二次電池を提供する。炭素原子で構成される9員環以上の多員環により構成される孔を有するグラフェンである。また、多員環を構成する炭素原子の一以上はフッ素により終端される。

HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 国際調査報告 (条約第21条(3))
- 白黒。出願原本にはカラー又はグレースケールの情報が含まれており、PATENTSCOPE からのダウンロードが可能。

明細書

発明の名称

グラフェン、電極、二次電池、車両および電子機器

技術分野

[0001]

負極活物質を用いる二次電池及びその作製方法に関する。または、正極活物質を用いる二次電池およびその作製方法に関する。または、グラフェンを用いる二次電池及びその作製方法に関する。または、二次電池を有する携帯情報端末等の電子機器、車両等に関する。

[0002]

本発明の一様態は、物、方法、又は、製造方法に関する。または、本発明は、プロセス、マシン、マニュファクチャ、又は、組成物（コンポジション・オブ・マター）に関する。本発明の一様態は、半導体装置、表示装置、発光装置、蓄電装置、照明装置、電子機器、またはそれらの製造方法に関する。

[0003]

なお、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。

[0004]

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装置（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。

背景技術

[0005]

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、もしくはノート型コンピュータ等の携帯情報端末、携帯音楽プレーヤ、デジタルカメラ、医療機器、又は、ハイブリッド車（HV）、電気自動車（EV）、もしくはプラグインハイブリッド車（PHV）等の次世代クリーンエネルギー自動車など、半導体産業の発展と併せて急速にその需要が拡大し、繰り返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。

[0006]

リチウムイオン二次電池に関して、正極活物質の結晶構造に関する研究が行われている（非特許文献1）。

[0007]

またリチウムイオン二次電池のサイクル特性の向上および高容量化のために、被膜を有する負極改良が検討されている（特許文献1）。

[0008]

フッ素は電気陰性度が高く、その反応性については様々な研究が行われてきた。非特許文献2には、フッ素を有する化合物の反応について述べられている。

[0009]

ケイ素系材料は容量が高く、二次電池の活物質として用いられている。ケイ素材料はNMRスペ

クトルから得られるケミカルシフト値により特徴づけることができる（特許文献2）。

[先行技術文献]

[特許文献]

[0010]

[特許文献1] 特開2015-88482号公報

[特許文献2] 特開2015-156355号公報

[非特許文献]

[0011]

[非特許文献1] Zhao hui Chen et al, “Staging Phase Transitions in Li_xCoO_2 ”, Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149 (12) A1604-A1609

[非特許文献2] W. E. Counts et al, “Fluoride Model Systems: II, The Binary Systems $\text{CaF}_2\text{-BeF}_2$, $\text{MgF}_2\text{-BeF}_2$, and LiF-MgF_2 ,” Journal of the American Ceramic Society, (1953) 36 [1] 12-17. Fig. 01471

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012]

本発明の一態様は、新規なグラフェンを提供することを課題の一とする。または、本発明の一態様は、新規なグラフェン化合物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、高い出力を有する電極を提供することを課題の一とする。または、本発明の一態様は、新規な電極を提供することを課題の一とする。

[0013]

または、本発明の一態様は、グラフェンの新規な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、グラフェン化合物の新規な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、電極の新規な作製方法を提供することを課題の一とする。

[0014]

または、本発明の一態様は、劣化が少ない二次電池を提供することを課題の一とする。または、本発明の一態様は、安全性の高い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、新規な二次電池を提供することを課題の一とする。

[0015]

または、本発明の一態様は、新規な物質、活物質粒子、二次電池、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。

[0016]

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

[0017]

本発明の一態様は、炭素原子で構成される9員環以上の多員環により構成される孔を有するグラフェンである。

[0018]

また上記グラフェンにおいて、多員環を構成する炭素原子の一以上はフッ素により終端されることが好ましい。

[0019]

またラマン分光法による上記グラフェンの分析において、 1580 cm^{-1} またはその近傍に観測される第1のピークと、 1360 cm^{-1} またはその近傍に観測される第2のピークと、を有することが好ましい。

[0020]

または本発明の一態様は、活物質粒子と、グラフェンと、を有し、グラフェンは、炭素原子で構成される9員環以上の多員環により構成される孔を有し、グラフェンは、活物質粒子の表面の少なくとも一部を覆う電極である。

[0021]

また上記電極が有するグラフェンにおいて、多員環を構成する炭素原子の一以上はフッ素により終端されることが好ましい。

[0022]

また上記電極において、グラフェンは、ラマン分光法による分析において、 1580 cm^{-1} またはその近傍に観測される第1のピークと、 1360 cm^{-1} またはその近傍に観測される第2のピークと、を有することが好ましい。

[0023]

また上記構成において、活物質粒子は、正極活物質粒子であることが好ましい。

[0024]

また上記構成において、活物質粒子は、負極活物質粒子であることが好ましい。

[0025]

または本発明の一態様は、上記のいずれかに記載の電極と、電解質と、を有する二次電池である。

[0026]

または本発明の一態様は、上記に記載の二次電池を有する電子機器である。

[0027]

または本発明の一態様は、上記に記載の二次電池を有する車両である。

発明の効果

[0028]

本発明の一態様により、新規なグラフェンを提供することができる。また、本発明の一態様により、新規なグラフェン化合物を提供することができる。また、本発明の一態様により、高い出力を有する電極を提供することができる。また、本発明の一態様により、新規な電極を提供することができる。

[0029]

また、本発明の一態様により、グラフェンの新規な作製方法を提供することができる。また、本

発明の一態様により、グラフェン化合物の新規な作製方法を提供することができる。また、本発明の一態様により、電極の新規な作製方法を提供することができる。

[0030]

また、本発明の一態様により、劣化が少ない二次電池を提供することができる。また、本発明の一態様により、安全性の高い二次電池を提供することができる。また、本発明の一態様により、新規な二次電池を提供することができる。

[0031]

また、本発明の一態様により、新規な物質、活物質粒子、二次電池、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。

[0032]

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

図面の簡単な説明

[0033]

図1 A、図1 Bおよび図1 Cは、電極の断面の一例を示す図である。

図2 Aおよび図2 Bは、電極の断面の一例を示す図である。

図3は、正極活物質の結晶構造を説明する図である。

図4は、正極活物質の結晶構造を説明する図である。

図5は、相図である。

図6 Aおよび図6 Bは、作製方法の一例を示す図である。

図7は、本発明の一態様の電極の作製方法の一例を示す図である。

図8 A、図8 Bは、本発明の一態様の正極活物質の作製方法の一例を説明する図である。

図9は、本発明の一態様の正極活物質の作製方法の一例を説明する図である。

図10は、本発明の一態様の正極活物質の作製方法の一例を説明する図である。

図11は、本発明の一態様の正極活物質の作製方法の一例を説明する図である。

図12 A及び図12 Bは、二次電池の断面図の一例である。

図13 A及び図13 Bは、二次電池の外観の一例を示す図である。

図14 A及び図14 Bは二次電池の作製方法を説明する図である。

図15 A及び図15 Bは二次電池の作製方法を説明する図である。

図16は、二次電池の外観の一例を示す図である。

図17は、二次電池の製造装置の一例を示す上面図である。

図18は、二次電池の作製方法の一例を示す断面図である。

図19 A乃至図19 Cは、二次電池の作製方法の一例を示す斜視図である。図19 Dは、図19 Cに対応する断面図である。

図20 A乃至図20 Fは、二次電池の作製方法の一例を示す斜視図である。

図21は、二次電池の一例を示す断面図である。

図22 Aは、二次電池の一例を示す図である。図22 B及び図22 Cは、積層体の作製方法の一例を示す図である。

図 2 3 A 乃至図 2 3 C は、二次電池の作製方法の一例を示す図である。

図 2 4 A 及び図 2 4 B は、積層体の一例を示す断面図である。図 2 4 C は、二次電池の一例を示す断面図である。

図 2 5 A 及び図 2 5 B は、二次電池の一例を示す図である。図 2 5 C は、二次電池の内部の様子を示す図である。

図 2 6 A 乃至図 2 6 C は、二次電池の一例を示す図である。

図 2 7 A は、電池パックの一例を示す斜視図である。図 2 7 B は、電池パックの一例を示すブロック図である。図 2 7 C は、モータを有する車両の一例を示すブロック図である。

図 2 8 A 乃至図 2 8 E は、輸送用車両の一例を示す図である。

図 2 9 A は、電動自転車を示す図であり、図 2 9 B は、電動自転車の二次電池を示す図であり、図 2 9 C は電動バイクを説明する図である。

図 3 0 A 及び図 3 0 B は、蓄電装置の一例を示す図である。

図 3 1 A 乃至図 3 1 E は、電子機器の一例を示す図である。

図 3 2 A 乃至図 3 2 H は、電子機器の一例を説明する図である。

図 3 3 A 乃至図 3 3 C は、電子機器の一例を説明する図である。

図 3 4 は電子機器の一例を説明する図である。

図 3 5 A 乃至図 3 5 C は、電子機器の一例を説明する図である。

図 3 6 A 乃至図 3 6 C は、電子機器の一例を示す図である。

図 3 7 は、光学顕微鏡写真である。

図 3 8 A、図 3 8 B および図 3 8 C は、ラマン分光の評価結果である。

図 3 9 は、ラマンスペクトルである。

図 4 0 は、TEM 像である。

図 4 1 A および図 4 1 B は、TEM 像の FFT フィルタリング像である。

図 4 2 A および図 4 2 B は、TEM 像の FFT フィルタリング像である。図 4 2 C は、計算により得られた TEM 像である。

図 4 3 A は、STEM 像である。図 4 3 B は、EDX 分析結果である。

発明を実施するための形態

[0034]

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。

[0035]

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 $[\quad]$ で、等価な方向すべてを示す集合方位は $\langle \quad \rangle$ で、結晶面を示す個別面は $(\quad)$ で、等価な対称性を有する集合面は $\{ \quad \}$ でそれぞれ表現する。

[0036]

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。

[0037]

本明細書等において、活物質等の粒子の表層部とは例えば、好ましくは表面から50 nm以内、より好ましくは35 nm以内、さらに好ましくは20 nm以内の領域である。ひび及び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。

[0038]

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正極活物質に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。

[0039]

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。

[0040]

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。

[0041]

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。

[0042]

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。

[0043]

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。

[0044]

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。

[0045]

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、充電が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。

[0046]

(実施の形態1)

本実施の形態では、本発明の一態様のグラフェンおよび電極について説明する。

[0047]

本発明の一態様のグラフェンは、炭素で構成される多員環により構成される孔を有する。多員環は、9員環以上であることが好ましい。また、9員環以上の多員環の一例として、12員環、18員環、および22員環が挙げられる。

[0048]

本発明の一態様のグラフェンが有する孔は、第1の材料としてグラフェンとなる材料と、第2の材料としてハロゲンを含む化合物と、第3の材料として第2の材料との共融反応を生じる化合物と、を混合して加熱を行うことにより設けられることが好ましい。グラフェンとなる材料として例えば、酸化グラフェンを用いることができる。

[0049]

また本発明の一態様のグラフェンは、ハロゲンを含むことが好ましい。多員環を構成する炭素の一以上は、ハロゲン原子により終端されることが好ましい。ハロゲンとして特にフッ素が好ましい。

[0050]

本発明の一態様のグラフェンは、官能基を含むことが好ましい。本発明の一態様のグラフェンが有する官能基の一例として、ヒドロキシ基、エポキシ基およびカルボキシ基が挙げられる。また本発明の一態様のグラフェンが有する官能基は、本発明の一態様のグラフェンが有する多員環を構成する炭素に結合していてもよい。

[0051]

本発明の一態様のグラフェンは、シート状の形状を有する。グラフェンは、炭素6員環で形成された二次元的構造を有する。グラフェンは、炭素6員環で形成された二次元的構造を有するシートである、と換言することもでき、本発明の一態様のグラフェンは、該シートの一部に、炭素多員環により構成される孔を有する。

[0052]

本発明の一態様の電極は、活物質粒子と、グラフェンと、を有する。グラフェンは活物質粒子の表面の少なくとも一部を覆うことが好ましい。

[0053]

本発明の一態様の電極は、活物質粒子と、複数のグラフェンと、を有する。活物質粒子の表面の少なくとも一部は、複数のグラフェンに覆われていてもよい。複数のグラフェンは、互いに重なる領域と、重ならない領域と、を有してもよい。複数のグラフェンの一部を互いに重ねることにより、より大きな面積を有するシートを構成することができる。例えば、第1のグラフェンは、活物質粒子と、第2のグラフェンと、と互いに重なり合う第1の領域を有する。第1の領域は活物質粒子の表面上に配置される。第1の領域は活物質粒子と第2のグラフェンに挟まれる。第1のグラフェンの第1の領域に第2のグラフェンを重ねることにより例えば、第1のグラフェンと第2のグラフェン

ンの一部を互いに重ねることができる。また、第1のグラフェンと第2のグラフェンは、互いに重なる領域において、結合を有する場合がある。また、互いに重なる領域において、分子間力で引き合う場合がある。

[0054]

グラフェンは、活物質粒子の表面にまわりつくように設けられる。またグラフェンは、活物質粒子と面接触する領域を有することが好ましい。またグラフェンは、活物質の表面に貼りつくように設けられることが好ましい。

[0055]

また、本発明の一態様の電極は、複数の活物質粒子と、グラフェンと、を有する。グラフェンは複数の活物質の表面において、それぞれの表面の少なくとも一部を覆うことが好ましい。またグラフェンは、複数の活物質粒子にわたって、まわりつくことが好ましい。

[0056]

また、本発明の一態様の電極は、複数の活物質粒子と、複数のグラフェンと、を有する。複数のグラフェンは互いに重なり合う領域を有することにより、より大きな面積を有するシートを構成することができる。該シートは、複数の活物質粒子の表面において、それぞれの表面の少なくとも一部を覆うことが好ましい。また該シートは、複数の活物質にわたって、まわりつくことが好ましい。

[0057]

また、本発明の一態様の電極において、グラフェンは袋状の領域を形成する。袋状の領域は、複数のグラフェンにより構成されてもよい。例えば、複数のグラフェンは互いに重なり合う領域を有することにより、袋状の領域を形成することができる。複数の活物質粒子は、袋状の領域に内包される。

[0058]

本発明の一態様の電極において、複数のグラフェンは三次元の導電パスを形成することができる。また、本発明の一態様の電極において、複数のグラフェンは三次元の網目構造を構成する場合がある。

[0059]

本発明の一態様の電極は例えば、集電体と、活物質層と、を有する。活物質層は集電体上に設けられる。活物質層は活物質と、グラフェンと、を有する。また、活物質層は、バインダを有してもよい。

[0060]

集電体として、ステンレス、金、白金、亜鉛、鉄、銅、アルミニウム、チタン等の金属、及びこれらの合金など、導電性の高く、リチウム等のキャリアイオンと合金化しない材料を用いることができる。また、シリコン、チタン、ネオジム、スカンジウム、モリブデンなどの耐熱性を向上させる元素が添加されたアルミニウム合金を用いることができる。また、シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成してもよい。シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、コバルト、ニッケル等がある。集電体は、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10 μm 以上30 μm 以下のものを用いるとよい。

[0061]

なお、負極に用いる集電体として、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。

[0062]

集電体として上記に示す金属元素の上に積層して、チタン化合物を設けてもよい。チタン化合物として例えば、窒化チタン、酸化チタン、窒素の一部が酸素に置換された窒化チタン、酸素の一部が窒素に置換された酸化チタン、および酸化窒化チタン (TiO_zN_w 、 $0 < z < 2$ 、 $0 < w < 1$) から選ばれる一を、あるいは二以上を混合または積層して、用いることができる。中でも窒化チタンは導電性が高くかつ酸化を抑制する機能が高いため、特に好ましい。チタン化合物を集電体の表面に設けることにより例えば、集電体上に形成される活物質層が有する材料と金属との反応が抑制される。活物質層が酸素を有する化合物を含む場合には、金属元素と酸素との酸化反応を抑制することができる。例えば集電体としてアルミニウムを用い、活物質層が後述する酸化グラフェンを用いて形成される場合には、酸化グラフェンが有する酸素とアルミニウムとの酸化反応が懸念される場合がある。このような場合において、アルミニウムの上にチタン化合物を設けることにより、集電体と酸化グラフェンとの酸化反応を抑制することができる。

[0063]

本発明の一態様の電極において、複数のグラフェンが三次元にわたって広がり活物質を覆うように電極内に分布することにより、活物質層の強度を高めることができる。活物質層の強度を高めることにより例えば、活物質層の崩落を抑制できる。また、複数のグラフェンにおいて、それぞれの一部が集電体に接することにより例えば、活物質層の集電体からの剥離を抑制することができる。グラフェンは電極内において、導電パスを付与する導電剤として機能するとともに、活物質層および電極の強度を高めるバインダとして機能する場合がある。

[0064]

活物質層の縦断面においては、活物質層の内部領域において概略均一にシート状のグラフェンが分散する。複数のグラフェンは、複数の粒状の活物質を一部覆うように、あるいは複数の粒状の活物質の表面上に張り付くように形成されているため、互いに面接触している。ここで、活物質層の縦断面とは例えば、集電体に概略垂直な面を指す。

[0065]

ここで、複数のグラフェン同士が結合することにより三次元の導電パスを形成することができる。このように、複数のグラフェン同士の結合により形成された三次元の導電パスを以下において、グラフェンネットと呼ぶ。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、電極体積および電極重量に占める活物質の比率を高めることができる。すなわち、二次電池の充放電容量を増加させることができる。

[0066]

活物質層は例えば、酸化グラフェンと活物質を用いて作製することができる。ここで、活物質層の作製において、酸化グラフェンを活物質と混合して活物質層となる層を形成後、酸化グラフェンを還元してグラフェンを得ることが好ましい。つまり完成後の活物質層は還元された酸化グラフェンを有することが好ましい。活物質層の作製において、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、酸化グラフェンと活物質とを含むスラリーにおいて、酸化グラフェン

ンを均一に分散させることができる。よって、作製された活物質層において、グラフェンを活物質層の内部領域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。なお、スラリーとは例えば、活物質層の原料と、溶媒との混合物である。

[0067]

また、スプレードライ装置を用いて予め、活物質表面の少なくとも一部を覆って導電剤であるグラフェンを被膜として形成し、グラフェンの被膜が形成された活物質同士間をさらにグラフェンで電氣的に接続し、導電パスを形成することもできる。

[0068]

本明細書等においてグラフェンとは例えば、グラフェン、多層グラフェン、マルチグラフェン、酸化グラフェン、多層酸化グラフェン、マルチ酸化グラフェン、還元された酸化グラフェン、還元された多層酸化グラフェン、還元されたマルチ酸化グラフェン、グラフェン量子ドット等を含む場合がある。グラフェンとは、炭素を有し、平板状、シート状等の形状を有し、炭素6員環で形成された二次元的構造を有するものをいう。該炭素6員環で形成された二次元的構造は炭素シートといってもよい。グラフェンは官能基を有してもよい。またグラフェンは屈曲した形状を有することが好ましい。またグラフェンは丸まってカーボンナノファイバーのようになってもよい。

[0069]

本明細書等において酸化グラフェンとは例えば、炭素と、酸素を有し、シート状の形状を有し、官能基、特にエポキシ基、カルボキシ基またはヒドロキシ基を有するものをいう。

[0070]

本明細書等において還元された酸化グラフェンとは例えば、炭素と、酸素を有し、シート状の形状を有し、炭素6員環で形成された二次元的構造を有するものをいう。炭素シートといってもよい。還元された酸化グラフェンは1枚でも機能するが、複数枚が積層されていてもよい。還元された酸化グラフェンは、炭素の濃度が80 atomic %より大きく、酸素の濃度が2 atomic %以上15 atomic %以下である部分を有することが好ましい。このような炭素濃度または酸素濃度の少なくとも一方、あるいは両方とすることで、少量でも導電性の高い導電剤として機能することができる。

[0071]

酸化グラフェンを還元することにより、グラフェンに孔を設けることができる場合がある。

[0072]

また、グラフェンの端部がハロゲン原子、特にフッ素で終端されていてもよい。

[0073]

ラマン分光法によるグラフェンの分析を行うと、Gバンドと呼ばれるピークが観測される場合がある。Gバンドはラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} またはその近傍のピークを指す。Gバンドの観測は、炭素のsp²結合を示唆する。また、グラフェンが孔などの欠陥を有する場合には、Dバンドと呼ばれるピークが観測される場合がある。Dバンドはラマンスペクトルにおける 1360 cm^{-1} またはその近傍のピークを指す。

[0074]

Gバンドに対するDバンドのピーク強度の比 (D/G) が1未満である場合には例えば、グラフェンの欠陥密度が低いことが示唆される。また、グラフェンが孔などの欠陥を有する場合には、 D/G は1以上となる場合があり、例えば1以上3以下、あるいは1以上2以下である。

[0075]

グラフェンが有する孔を構成する結合、あるいは孔を構成する原子に結合する官能基をTOF-SIMSで観察できる可能性がある。またTEM観察により、グラフェンが有する孔を観察できる場合がある。

[0076]

高分解能TEM像によりグラフェンを観察すると、多員環で構成される孔が観測される場合がある。

[0077]

本発明の一態様のグラフェンは、TEM観察により、多員環で構成される孔が観測されることが好ましい。また、本発明の一態様のグラフェンは、TEM観察により特に、9員環以上の多員環で構成される孔が観測されることが好ましい。

[0078]

グラフェンは例えば、TEMのFFTフィルタリング像により、観測することができる。FFTフィルタリング像とは、TEM像にFFT（高速フーリエ変換：Fast Fourier Transform）処理を行って得られる像に、IFFT（逆高速フーリエ変換：Inverse Fast Fourier Transform）処理を行って得られる像を指す。

[0079]

本発明の一態様の電極は、リチウムイオン二次電池に好適に用いることができる。本発明の一態様の電極において、グラフェンが孔を有することにより、キャリアイオンであるリチウムイオンが孔を通過することができる。よって、グラフェンが活物質表面を覆う場合においても、活物質へのリチウムの挿入及び脱離を阻害せず、優れた二次電池特性を実現することができる。例えば、グラフェンが9員環以上の多員環で構成される孔を有すると、リチウムイオンが孔を通過しやすく、好ましい。9員環より小さい多員環においては、リチウムイオンが孔を通過する場合において、孔を構成する炭素原子とリチウムイオンとの距離が近い場合、リチウムイオンが孔を通過する障壁エネルギーが高くなる場合がある。

[0080]

9員環以上の多員環においては、孔を構成する炭素原子とリチウムイオンとの距離が適度に離れており、エネルギーが安定し、リチウムイオンが孔を通過する障壁エネルギーが低くなる場合がある。また、ハロゲン、特にフッ素は電気陰性度が高く、負の電荷を帯びやすい。よって、孔を構成する炭素原子がハロゲンにより終端される場合には、正の電荷を帯びたリチウムイオンが近づくことにより相互作用が生じ、エネルギーが安定し、リチウムイオンが孔を通過する障壁エネルギーを低くすることができる。

[0081]

ハロゲン、特にフッ素は水素原子と水素結合を形成することができる。本発明の一態様のグラフェンはハロゲンを有し、活物質が水素終端された領域、あるいは水素原子を有する官能基で終端された領域を有する場合には、水素結合を形成する事ができ、グラフェンを活物質にまわりつけさせることができる。

[0082]

本発明の一態様の電極は、二次電池の正極および負極に用いることができる。本発明の一態様の二次電池は、本発明の一態様のグラフェンを有する正極と、本発明の一態様のグラフェンを有する負極と、を有する。

[0083]

本発明の一態様の電極を正極として用いる場合、活物質として正極活物質を用いればよい。本発明の一態様の電極を負極として用いる場合、活物質として負極活物質を用いればよい。

[0084]

<電極の一例>

図1Aは、本発明の一態様の電極を示す断面模式図である。図1Aに示す電極570は、二次電池が有する正極および負極に適用することができる。電極570は、集電体571及び集電体571に接して形成された活物質層572を少なくとも含む。

[0085]

図1B、図1C、図2Aおよび図2Bは、図1Aにおいて、破線で囲まれた四角の領域570bの拡大図である。活物質層572は電解質581と、粒子582と、グラフェン583と、を有する。

[0086]

図1Bに示す活物質層572は、グラフェン583に覆われる粒子582を有する。また、図1Bにおいて、グラフェン583は複数の粒子582の表面を覆う場合もある。

[0087]

図1Cに示す活物質層572において、粒子582の表面の一部がグラフェン583に覆われる。また、グラフェン583は、複数の粒子582の表面を覆う場合もある。また、グラフェン583は、電極内に三次元の導電パスを構成するように分布する。

[0088]

図2Aに示す活物質層572において、複数の粒子582は凝集している。凝集した複数の粒子582のうち、いくつかの粒子をグラフェン583が覆っている。また、グラフェン583は、電極内に三次元の導電パスを構成するように分布する。

[0089]

図2Bに示す活物質層572において、複数のグラフェン583は三次元の網目状の構造を構成し、複数のグラフェン583の間に粒子582が配置される。

[0090]

粒子582は活物質として機能することが好ましい。粒子582として、活物質として機能する材料を用いることができる。あるいは粒子582は例えば、活物質として機能する材料を有することが好ましい。本明細書等では、粒子582を活物質粒子と呼ぶ。粒子582として、様々な材料を用いることができる。粒子582として用いることができる材料については、後述する。

[0091]

活物質層572は、グラフェン583を有する。グラフェン583は導電剤として機能することができる。

[0092]

また活物質層572はグラフェンに加えて、カーボンブラック、黒鉛、炭素繊維、フラーレン、

等の炭素系材料を有することが好ましい。カーボンブラックとして例えばアセチレンブラック（A B）等を用いることができる。黒鉛として例えば天然黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ等の人造黒鉛、等を用いることができる。これらの炭素系材料は導電性が高く、活物質層において、導電剤として機能することができる。なお、これらの炭素系材料は、活物質として機能してもよい。図1 B、図1 Cには、活物質層572がアセチレンブラック584を有する例を示す。

[0093]

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、カーボンナノチューブ、等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。

[0094]

また活物質層は導電剤として銅、ニッケル、アルミニウム、銀、および金などの金属粉末、金属繊維、ならびに導電性セラミックス材料等から選ばれる一以上を有してもよい。

[0095]

活物質層の総量に対する導電助剤の含有量は、1wt%以上10wt%以下が好ましく、1wt%以上5wt%以下がより好ましい。また、活物質層がグラフェンを有し、グラフェンとなる材料として酸化グラフェンを用いる場合には、活物質層を形成するためのスラリーにおいて、活物質、酸化グラフェンおよびバインダの総量に対して、酸化グラフェンの含有量は、1wt%以上10wt%以下が好ましく、1wt%以上5wt%以下がより好ましい。

[0096]

活物質と点接触するカーボンブラック等の粒状の導電剤と異なり、グラフェンは接触抵抗の低い面接触を可能とするものであるから、通常の導電剤よりも少量で粒状の活物質とグラフェンとの電気伝導性を向上させることができる。よって、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。

[0097]

また、本発明の一態様のグラフェンはリチウムが通過しやすいため、二次電池の充放電レートを高めることができる。

[0098]

カーボンブラック、黒鉛、等の粒子状の炭素含有化合物、およびカーボンナノチューブ等の繊維状の炭素含有化合物は微小な空間に入りやすい。微小な空間とは例えば、複数の活物質の間の領域等を指す。微小な空間に入りやすい炭素含有化合物と、複数の粒子にわたって導電性を付与できるグラフェンなどのシート状の炭素含有化合物と、を組み合わせ使用することにより、電極の密度を高め、優れた導電パスを形成することができる。また、二次電池が本発明の一態様の電解質を有することにより、二次電池の動作の安定性を高めることができる。すなわち、本発明の一態様の二次電池は、エネルギー密度の高さと、安定性とを兼ね備えることができ、車載用の二次電池として有効である。二次電池の数を増やして車両の重量が増加すると、移動させるのに必要なエネルギーが増加するため、航続距離も短くなる。高密度の二次電池を用いることで、同じ重量の二次電池を搭載する車両の総重量をほとんど変えることなく航続距離を長くすることができる。

[0099]

また、車両の二次電池が高容量になると充電する電力が多く必要とされるため、短時間で充電を終了させるためには高レート充電条件での充電を行うことが望ましい。また、車両のブレーキをか

けた時に一時的に発電させて、それを充電する、いわゆる回生充電において高レート充電条件での充電が行われるため、良好なレート特性が車両用二次電池に求められている。

[0100]

グラフェンは高い導電性を有するため、電極における比率を低くすることができる。よって、電極において、導電剤の表面積を小さくすることができるため、電解液の分解を抑制することができる。電解液の分解は特に高い温度において、顕著に生じる場合がある。よって、本発明の一態様の電極を用いた二次電池は、高い温度における劣化を抑制することができる。また、グラフェンは高い導電性を有するため、低温においても高い出力で二次電池を動作させることができる。よって、本発明の一態様の電極を用いることにより、広い動作温度範囲を有する車載用の二次電池を得ることができる。また、電解質としてイオン液体を用いることにより、高温での電解液の分解を抑制することができ、高い温度で動作する二次電池とすることができる。

[0101]

また、本発明の一態様の二次電池はエネルギー密度が高いために小型化が可能であり、導電性が高いために急速充電も可能である。よって本発明の一態様の二次電池の構成は携帯情報端末においても有効である。

[0102]

活物質層572は、バインダ（図示せず）を有することが好ましい。バインダは例えば、電解質と活物質とを束縛または固定する。またバインダは、電解質と炭素系材料、活物質と炭素系材料、複数の活物質同士、複数の炭素系材料、等を束縛または固定することができる。

[0103]

バインダとして、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。

[0104]

ポリイミドは熱的、機械的、化学的に非常に優れた安定な性質を有する。また、バインダとしてポリイミドを用いる場合には、脱水反応および環化（イミド化）反応を行う。これらの反応は例えば、加熱処理により行うことができる。本発明の一態様の電極において、グラフェンとして酸素を含む官能基を有するグラフェン、バインダとしてポリイミドを用いる場合には、該加熱処理により、グラフェンの還元も行うことができ、工程の簡略化が可能となる。また耐熱性に優れることから、例えば200℃以上の加熱温度にて加熱処理を行うことができる。200℃以上の加熱温度にて加熱処理を行うことにより、グラフェンの還元反応を充分に行うことができ、電極の導電性を、より高めることができる。

[0105]

フッ素を有する高分子材料であるフッ素ポリマー、具体的にはポリフッ化ビニリデン（PVDF）などを用いることができる。PVDFは融点を134℃以上169℃以下の範囲に有する樹脂であり、熱安定性に優れた材料である。

[0106]

またバインダとして、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、スチレンーイソプレンーsty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。

[0107]

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、および再生セルロースなどのセルロース誘導体、ならびに澱粉などから選ばれる一以上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。

[0108]

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。

[0109]

また、グラフェン583はフレキシブルであり、可撓性を有し、粒子582に、納豆のようにまとわりつくことができる。また例えば粒子582を大豆に、グラフェン583を粘り成分、例えばポリグルタミン酸に、それぞれたとえることができる。グラフェン583を活物質層572が有する電解質、複数の活物質、複数の炭素系材料、等の材料の間にわたって配置させることにより、活物質層572内に良好な導電パスを形成するだけでなく、グラフェン583を用いてこれらの材料を束縛または固定することができる。また例えば、複数のグラフェン583により三次元の網目構造、多角形が配列した構造、例えば六角形がマトリックス状に配列したハニカム構造を構成し、網目に電解質、複数の活物質、複数の炭素系材料、等の材料を配置させることにより、グラフェンが三次元の導電パスを形成するとともに、集電体からの電解質の脱落を抑制することができる。また、上記多角形が配列した構造において、異なる辺の数を有する多角形が入り混じって配列してもよい。よって、グラフェン583は、活物質層572において、導電剤として機能するとともに、バインダとして機能する場合がある。

[0110]

粒子582は丸みを帯びた形状、角を有する形状、等、様々な形状を有することができる。また、電極の断面において、粒子582は円、楕円、曲線を有する図形、多角形、等、様々な断面形状を有することができる。例えば図2Aには一例として粒子582の断面形状が丸みを帯びた形状を有する例を示すが、粒子582の断面形状において、角を有してもよい。また、一部が丸みを帯び、一部が角を有してもよい。

[0111]

<負極活物質の一例>

電極570が負極の場合には、粒子582として、負極活物質を有する粒子を用いることができる。負極活物質として、二次電池のキャリアイオンとの反応が可能な材料、キャリアイオンの挿入および脱離が可能な材料、キャリアイオンとなる金属との合金化反応が可能な材料、キャリアイオンとなる金属の溶解および析出が可能な材料、等を用いることが好ましい。

[0112]

負極活物質として、シリコンを用いることができる。電極 570 は、粒子 582 として、シリコンを有する粒子を用いることが好ましい。

[0113]

また、負極活物質として、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、インジウムから選ばれる一以上の元素を有する金属、または化合物を用いることができる。このような元素を用いた合金系化合物としては、例えば、 Mg_2Si 、 Mg_2Ge 、 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 等が挙げられる。

[0114]

また、シリコンに不純物元素としてリン、ヒ素、ホウ素、アルミニウム、ガリウム等を添加し、低抵抗化した材料を用いてもよい。また、リチウムをプリドープしたシリコン材料を用いても良い。プリドープの方法としてはフッ化リチウム又は炭酸リチウム等とシリコンを混合してアニールする、リチウム金属とシリコンとのメカニカルアロイ、等の方法がある。また、電極として形成した後にリチウム金属等の電極と組み合わせて充放電反応によりリチウムをドープし、その後、ドープされた電極を用いて対極となる電極（例えば、プリドープされた負極に対して、正極）を組み合わせて二次電池を作製してもよい。

[0115]

粒子 582 として例えば、シリコンナノ粒子を用いることができる。シリコンナノ粒子の平均径は例えば、好ましくは 5 nm 以上 1 μm 未満、より好ましくは 10 nm 以上 300 nm 以下、さらに好ましくは 10 nm 以上 100 nm 以下である。

[0116]

シリコンナノ粒子は結晶性を有してもよい。また、シリコンナノ粒子が、結晶性を有する領域と、非晶質の領域と、を有してもよい。

[0117]

シリコンを有する材料として例えば、 SiO_z （ z は好ましくは 2 より小さく、より好ましくは 0.5 以上 1.6 以下）で表される材料を用いることができる。

[0118]

シリコンを有する材料として例えば、一つの粒子内に複数の結晶粒を有する形態を用いることができる。例えば、一つの粒子内に、シリコンの結晶粒を一または複数有する形態を用いることができる。また、該一つの粒子は、シリコンの結晶粒の周囲に酸化シリコンを有してもよい。また、該酸化シリコンは非晶質であってもよい。シリコンの 2 次粒子にグラフェンをまわりつかせた粒子であってもよい。

[0119]

また、シリコンを有する化合物として例えば、 Li_2SiO_3 および Li_4SiO_4 を用いることができる。 Li_2SiO_3 および Li_4SiO_4 はそれぞれ結晶性を有してもよく、非晶質であってもよい。

[0120]

シリコンを有する化合物の分析は、NMR、XRD、ラマン分光、SEM、TEM、EDX 等を用いて行うことができる。

[0121]

また負極活物質として例えば、黒鉛、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素、カーボンナノチューブ、カーボンブラックおよびグラフェンなどの炭素系材料を用いることができる。

[0122]

また、負極活物質として例えば、チタン、ニオブ、タングステンおよびモリブデンから選ばれる一以上の元素を有する酸化物を用いることができる。

[0123]

負極活物質として上記に示す金属、材料、化合物、等を複数組み合わせる用いることができる。

[0124]

負極活物質として例えば、 SnO 、 SnO_2 、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_zC_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。

[0125]

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 $\text{Li}_{3-z}\text{M}_z\text{N}$ ($\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Cu 、 z は0以上3未満)を用いることができる。例えば、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}_3$ は大きな充放電容量 (900mAh/g)を示し好ましい。

[0126]

リチウムと遷移金属の複窒化物を負極材料として用いると、正極材料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好ましい。なお、正極材料にリチウムイオンを含む材料を用いる場合でも、あらかじめ正極材料に含まれるリチウムイオンを脱離させることで、負極材料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。

[0127]

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、リチウムと合金化反応を行わない遷移金属酸化物を負極活物質に用いてもよい。コンバージョン反応が生じる材料としては、さらに、 Fe_2O_3 、 CuO 、 Cu_2O 、 RuO_2 、 Cr_2O_3 等の酸化物、 $\text{CoS}_{0.89}$ 、 NiS 、 CuS 等の硫化物、 Zn_3N_2 、 Cu_3N 、 Ge_3N_4 等の窒化物、 NiP_2 、 FeP_2 、 CoP_3 等のリン化物、 FeF_3 、 BiF_3 等のフッ化物が挙げられる。なお、上記フッ化物の電位は高いため、正極材料として用いてもよい。

[0128]

また、粒子582は、充放電で体積変化が生じる場合があるが、電極内において、複数の粒子582の間にフッ素を有する電解質を配置させることで充放電時に体積変化が生じても滑りやすく、クラックの生成を抑制するため、サイクル特性が飛躍的に向上するという効果がある。電極を構成する複数の活物質の間にはフッ素を有する有機化合物が存在していることが重要である。

[0129]

<正極活物質の一例>

電極570が正極の場合には、粒子582として正極活物質を有する粒子を用いることができる。正極活物質として例えばオリビン型の結晶構造、層状岩塩型の結晶構造、またはスピネル型の結晶構造を有する複合酸化物等がある。例えば、 LiFePO_4 、 LiFeO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 等の化合物があげられる。

[0130]

また、正極活物質として 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、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2 または $\text{LiNi}_{1-z}\text{Mj}_z\text{O}_2$ ($0 < z < 1$) ($\text{Mj} = \text{Co}, \text{Al}$ 等)) を混合すると好ましい。該構成とすることによって、二次電池の特性を向上させることができる。

[0131]

また、正極活物質として、組成式 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Mk}_c\text{O}_d$ 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 Mk 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、リチウムマンガン複合酸化物の粒子全体の金属、シリコン、リン等の組成は、例えばICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析計) を用いて測定することができる。またリチウムマンガン複合酸化物の粒子全体の酸素の組成は、例えばEDX (エネルギー分散型X線分析法) を用いて測定することが可能である。また、ICP-MS分析と併用して、融解ガス分析、XAFS (X線吸収微細構造) 分析の価数評価を用いることで求めることができる。なお、リチウムマンガン複合酸化物とは、少なくともリチウムとマンガンとを含む酸化物をいい、クロム、コバルト、アルミニウム、ニッケル、鉄、マグネシウム、モリブデン、亜鉛、インジウム、ガリウム、銅、チタン、ニオブ、シリコン、およびリンなどからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含んでいてもよい。

[0132]

また、正極活物質として、上記に挙げた正極活物質を複数有する粒子を用いてもよい。例えば、上記に挙げた正極活物質の一と、他の一と、を用い、正極活物質の一方の少なくとも一部を、他方が覆う構造を有する粒子、としてもよい。このような、一方の少なくとも一部を他方が覆う構造を有する粒子を、正極活物質複合体と呼ぶ場合がある。複合化処理としては、例えば、メカノケミカル法、メカノフュージョン法、及びボールミル法などの機械的エネルギーによる複合化処理、共沈法、水熱法、及びゾルーゲル法などの液相反応による複合化処理、ならびに、バレルスパッタ法、ALD (Atomic Layer Deposition) 法、蒸着法、及びCVD (Chemical Vapor Deposition) 法などの気相反応による複合化処理、のいずれか一以上の複合化処理をおこなうことができる。また、複合化処理の後に、加熱処理を行うことが好ましい。なお、複合化処理とは、表面コーティング処理、又はコーティング処理、と呼ばれる場合もある。

[0133]

なお、正極活物質粒子は、二次粒子を形成する場合がある。例えば図1Bおよび図1Cに示す構造において、粒子582を、正極活物質粒子が形成する二次粒子に置き換えた構造としてもよい。

[0134]

[正極活物質の構造]

コバルト酸リチウム (LiCoO_2) などの層状岩塩型の結晶構造を有する材料は、放電容量が高く、二次電池の正極活物質として優れることが知られている。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が挙げられる。元素 M は例えば、遷移金属を含む一以上の元素である。また元素 M は例えば、コバルトを含む1種以上の金属である。また、元素

Mは例えば、コバルトを含む1種以上の金属に加えてさらに、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、銅、カリウム、ナトリウム、亜鉛から選ばれる一以上の元素を含むことができる。

[0135]

または、本発明の一態様の正極活物質は、リチウムと、元素Mと、添加元素Xと、を有する。添加元素Xとして例えば、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、銅、カリウム、ナトリウム、亜鉛、チタン、イットリウム、ニッケル、アルミニウム、コバルト、マンガ、バナジウム、鉄、クロム、ニオブ、ハフニウム、ケイ素、硫黄、リン、ホウ素、ヒ素、塩素、及びフッ素が挙げられる。

[0136]

遷移金属化合物におけるヤーン・テラー効果は、遷移金属のd軌道の電子の数により、その効果の強さが異なることが知られている。

[0137]

ニッケルを有する化合物においては、ヤーン・テラー効果により歪みが生じやすい場合がある。よって、 LiNiO_2 において高電圧における充放電を行った場合、歪みに起因する結晶構造の崩れが生じる懸念がある。 LiCoO_2 においてはヤーン・テラー効果の影響が小さいことが示唆され、高電圧における充放電の耐性がより優れる場合があり好ましい。

[0138]

ここで、 LiMO_2 で表されるリチウム複合酸化物の組成は $\text{Li}:\text{M}:\text{O}=1:1:2$ には限定されない。また LiMO_2 で表され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-コバルト-マンガン酸リチウム、ニッケル-コバルト-アルミニウム酸リチウム、およびニッケル-コバルト-マンガン-アルミニウム酸リチウム、等が挙げられる。

[0139]

元素Mとしてコバルトを75原子%以上、好ましくは90原子%以上、さらに好ましくは95原子%以上用いると、合成が比較的容易で取り扱いやすく、優れたサイクル特性を有するなど利点が多い。

[0140]

一方、元素Mとしてニッケルを33原子%以上、好ましくは60原子%以上、さらに好ましくは80原子%以上用いると、コバルトが多い場合と比較して原料が安価になる場合があり、また重量あたりの充放電容量が増加する場合があり好ましい。

[0141]

また、元素Mとしてニッケルを33原子%以上、好ましくは60原子%以上、さらに好ましくは80原子%以上用いると、粒子径が小さくなる場合がある。よって例えば、上述の第3の粒子は、元素Mとしてニッケルを33原子%以上、好ましくは60原子%以上、さらに好ましくは80原子%以上有することが好ましい。

[0142]

さらに元素Mとしてコバルトと共に一部ニッケルを有すると、コバルトと酸素の八面体からなる層状構造のずれを抑制する場合がある。そのため特に高温での充電状態において結晶構造がより安定になる場合があり好ましい。これは、ニッケルがコバルト酸リチウム中の内部まで拡散しやすく、また放電時はコバルトサイトに存在しつつも充電時はカチオンミキシングしてリチウムサイトに位

置しうると考えられるためである。充電時にリチウムサイトに存在するニッケルは、コバルトと酸素の八面体からなる層状構造を支える柱として機能し、結晶構造の安定化に寄与すると考えられる。

[0143]

なお元素Mとして、必ずしもマンガンを含まなくてもよい。また必ずしもニッケルを含まなくてもよい。また必ずしもコバルトを含まなくてもよい。

[0144]

充電時には粒子の表面からリチウムが抜けていくので、粒子の表層部は内部よりもリチウム濃度が低くなりやすく、結晶構造が崩れやすい。

[0145]

本発明の一態様の粒子は、リチウムと、元素Mと、酸素と、を有する。また、本発明の一態様の粒子は、 LiMO_2 で表されるリチウム複合酸化物を含む。また、本発明の一態様の粒子は、表層部にマグネシウム、フッ素、アルミニウム、ニッケルから選ばれる一以上を有する。本発明の一態様の粒子が表層部にこれらの元素の一以上を有することにより、粒子の表層部において、充放電に伴う構造変化を小さくし、クラックの生成を抑制することができる。また、粒子の表層部における不可逆的な構造変化を抑制することができ、充放電の繰り返しの伴う容量低下を抑制することができる。また、表層部におけるこれらの元素の濃度は、粒子全体におけるこれらの元素の濃度よりも高いことが好ましい。また、本発明の一態様の粒子は、表層部において例えば、該リチウム複合酸化物において、原子の一部がマグネシウム、フッ素、アルミニウム、ニッケルから選ばれる一以上に置換された構造を有する場合がある。

[0146]

図3および図4を用いて、正極活物質について説明する。

[0147]

本明細書等において、リチウムと、コバルトをはじめとする遷移金属と、を含む複合酸化物が有する、空間群 $R-3m$ に帰属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。

[0148]

また本明細書等において、岩塩型の結晶構造とは、空間群 $Fm-3m$ をはじめとする立方晶系の結晶構造を有し、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。

[0149]

二つの領域の結晶の配向が概略一致することは、TEM (Transmission Electron Microscope、透過電子顕微鏡) 像、STEM (Scanning Transmission Electron Microscope、走査透過電子顕微鏡) 像、HAADF-STEM (High-angle Annular Dark Field Scanning TEM、高角散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡) 像、ABF-STEM (Annular Bright-Field Scanning Transmission Electron Microscope、環状明視野走査透過電子顕微鏡) 像等から判断することができる。X線回折

(XRD: X-ray Diffraction)、電子線回折、中性子線回折等も判断の材料にすることができる。TEMの高分解能像等では、結晶面に由来するコントラストが得られる。電子線の回折および干渉によって、たとえば層状岩塩型の複合六方格子のc軸と垂直に電子線が入射した場合、(0003)面に由来するコントラストが明るい帯(明るいストリップ)と暗い帯(暗いストリップ)の繰り返しとして得られる。そのためTEM像において、明線同士の角度が0度以上5度以下、または0度以上2.5度以下である場合、結晶面が概略一致している、すなわち結晶の配向が概略一致していると判断することができる。同様に、暗線同士の角度が5度以下、または2.5度以下である場合も、結晶の配向が概略していると判断することができる。

[0150]

本発明の一態様で作製される正極活物質は、高電圧の充放電の繰り返しにおいて、 CoO_2 層のずれを小さくすることができる。さらに、体積の変化を小さくすることができる。よって、該化合物は、優れたサイクル特性を実現することができる。また、該化合物は、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、該化合物は、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。

[0151]

該化合物では、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。

[0152]

正極活物質の充放電前後の結晶構造の一例を、図3に示す。図3に示す正極活物質は、放電状態において空間R-3mに帰属する層状岩塩型の結晶構造を有することが好ましい。また、正極活物質の表層部は、層状岩塩型構造で表される領域に加えて、あるいは替えて、チタン、マグネシウムおよび酸素を有し、層状岩塩型構造と異なる構造で表される結晶を有してもよい。例えば、チタン、マグネシウムおよび酸素を有し、スピネル構造で表される結晶を有してもよい。

[0153]

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。

[0154]

また正極活物質中に挿入脱離可能なリチウムがどの程度残っているかを、組成式中のx、たとえば Li_xCoO_2 中のx、または Li_xMO_2 中のxで示す。本明細書中の Li_xCoO_2 は適宜 Li_xMO_2 に読み替えることができる。二次電池中の正極活物質の場合、 $x = (\text{理論容量} - \text{充電容量}) / \text{理論容量}$ とすることができる。たとえば LiCoO_2 を正極活物質に用いた二次電池を 219.2mAh/g 充電した場合、 $\text{Li}_{0.2}\text{CoO}_2$ または $x = 0.2$ とすることができる。 Li_xCoO_2 中のxが小さいとは、たとえば $0.1 < x \leq 0.24$ をいう。

[0155]

正極に用いる前の、適切に合成したコバルト酸リチウムが化学量論比をおよそ満たす場合、 LiCoO_2 でありリチウムサイトのLiの占有率 $x = 1$ である。また放電が終了した二次電池も、 LiCoO_2 であり、 $x = 1$ といってよい。ここでいう放電が終了したとは、たとえば 100mA/g の電流で、電圧が 2.5V (対極リチウム)以下となった状態をいう。リチウムイオン二次電池では、リチウムサイトのリチウムの占有率が $x = 1$ となり、それ以上リチウムが入らなくなると、

電圧が急激に低下する。このとき、放電が終了したといえる。一般的に LiCoO_2 を用いたリチウムイオン二次電池では、放電電圧が 2.5 V になるまでに放電電圧が急激に降下するため、上記の条件で放電が終了したとする。

[0156]

充電深度 0 とは例えば、上記において $x = 1$ の状態を指す。また、充電深度が大きくなるとは例えば、上記において x の値が小さくなることを指す。

[0157]

Li_xCoO_2 中の x の算出に用いる充電容量および／または放電容量は、短絡および／または電解質の分解の影響がないか、少ない条件で計測することが好ましい。たとえば短絡とみられる急激な容量の変化が生じた二次電池のデータは x の算出に使用してはならない。

[0158]

図 3 の充電深度 0（放電が終了した状態）の結晶構造は、図 4 と同じ $R-3m$ ($O3$) である。一方、図 3 に示す正極活物質は、十分に充電された充電深度の場合、例えば上記において x が 0.24 以下、例えば 0.2 程度、あるいは 0.12 程度のとき、 $H1-3$ 型結晶構造とは異なる構造の結晶を有する。本構造は、空間群 $R-3m$ であり、 CoO_2 層の対称性は $O3$ 型と同じである。よって、本構造を本明細書等では $O3'$ 型結晶構造と呼ぶ。なお、図 3 に示されている $O3'$ 型結晶構造の図では、 $x = 0.2$ の場合、いずれのリチウムサイトにも約 20% の確率でリチウムが存在しうるとしているが、これに限らない。特定の一部のリチウムサイトにのみ存在していてもよい。また、 $O3$ 型結晶構造および $O3'$ 型結晶構造のいずれの場合も、 CoO_2 層の間、つまりリチウムサイトに、希薄にマグネシウムが存在することが好ましい。また、酸素サイトに、ランダムかつ希薄に、フッ素等のハロゲンが存在してもよい。

[0159]

なお、 $O3'$ 型結晶構造は、空間群 $R-3m$ であり、コバルト、マグネシウム等のイオンが酸素 6 配位位置を占める。なお、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る。

[0160]

また $O3'$ 型結晶構造は、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 ($\text{Li}_{0.06}\text{NiO}_2$) 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。

[0161]

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。 $O3'$ 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。そのため層状岩塩型結晶と岩塩型結晶が接するとき、陰イオンにより構成される立方最密充填構造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 $O3'$ 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）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 $O3'$ 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、 $O3'$ 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。

[0162]

図3に示す正極活物質では、高電圧で充電し多くのリチウムが離脱したときの、結晶構造の変化が、図4に示す正極活物質と比較して、さらに抑制されている。例えば、図3中に点線で示すように、これらの結晶構造では CoO_2 層のずれがほとんどない。

[0163]

より詳細に説明すれば、図3に示す正極活物質は、充電電圧が高い場合にも構造の安定性が高い。例えば、図4においてはH1-3型結晶構造となる充電電圧、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も、図3に示す正極活物質ではR-3m(O3)の結晶構造を保持できる。さらに高い充電電圧、例えばリチウム金属の電位を基準として4.65V乃至4.7V程度の電圧においても、図3に示す正極活物質では、O3'型結晶構造を取り得る領域が存在する。さらに充電電圧を4.7Vより高めると、図3に示す正極活物質において、H1-3型結晶が観測される場合がある。また、充電電圧がより低い場合においても（例えば充電電圧がリチウム金属の電位を基準として4.5V以上4.6V未満でも）、図3の正極活物質がO3'型結晶構造を取り得る場合がある。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、上記のリチウム金属の電位を基準とした電圧よりも黒鉛の電位の分だけ二次電池の電圧が低下する。黒鉛の電位はリチウム金属の電位を基準として0.05V乃至0.2V程度である。そのため例えば負極活物質に黒鉛を用いた二次電池の電圧が4.3V以上4.5V以下においても、図3に示す正極活物質はR-3m(O3)の結晶構造を保持でき、さらに充電電圧を高めた領域、例えば二次電池の電圧が4.5Vを超えて4.6V以下においてもO3'型結晶構造を取り得る領域が存在する。さらには、充電電圧がより低い場合、例えば二次電池の電圧が4.2V以上4.3V未満でも、図3に示す正極活物質はO3'型結晶構造を取り得る場合がある。

[0164]

そのため、図3に示す正極活物質においては、高電圧で充放電を繰り返しても結晶構造が崩れにくい。

[0165]

図4に示す結晶構造には、R-3m(O3)を付しており、これは Li_xCoO_2 中の $x=1$ のコバルト酸リチウムが有する結晶構造である。この結晶構造はリチウムが8面体(Octahedral)サイトを占有し、ユニットセル中に CoO_2 層が3層存在する。そのためこの結晶構造をO3型結晶構造と呼ぶ場合がある。なお、 CoO_2 層とはコバルトに酸素が6配位した8面体構造が、稜共有の状態で平面に連続した構造をいうこととする。これをコバルトと酸素の8面体からなる層、という場合もある。

[0166]

図4に示すコバルト酸リチウムは、 $x=0.5$ 程度のときリチウムの対称性が高まり、単斜晶系の空間群 $P2/m$ に帰属する結晶構造を有することが知られている。この構造はユニットセル中に CoO_2 層が1層存在する。そのためO1型、または単斜晶O1型と呼ぶ場合がある。

[0167]

また $x=0$ のときの正極活物質は、三方晶系の空間群 $P-3m1$ の結晶構造を有し、やはりユニットセル中に CoO_2 層が1層存在する。そのためこの結晶構造を、O1型、または三方晶O1型と呼ぶ場合がある。また三方晶を複合六方格子に変換し、六方晶O1型と呼ぶ場合もある。

[0168]

また $x=0.12$ 程度のとき、図4に示すコバルト酸リチウムは、空間群R-3mの結晶構造を有

する。この構造は、三方晶O1型のような CoO_2 の構造と、 $R-3m$ (O3) のような LiCoO_2 の構造と、が交互に積層された構造ともいえる。そのためこの結晶構造を、H1-3型結晶構造と呼ぶ場合がある。なお、実際のリチウムの挿入離脱にはムラが生じうるため、実験的には $x = 0.25$ 程度からH1-3型結晶構造が観測される。また実際にはH1-3型結晶構造は、ユニットセルあたりのコバルト原子の数が他の構造の2倍となっている。しかし本明細書等では、他の結晶構造と比較しやすくするためH1-3型結晶構造の c 軸をユニットセルの $1/2$ にした図で示す場合がある。

[0169]

H1-3型結晶構造は一例として、非特許文献1に記載があるように、ユニットセルにおけるコバルトと酸素の座標を、 Co (0, 0, 0.42150 $\pm$ 0.00016)、 O1 (0, 0, 0.27671 $\pm$ 0.00045)、 O2 (0, 0, 0.11535 $\pm$ 0.00045) と表すことができる。 O1 および O2 はそれぞれ酸素原子である。正極活物質が有する結晶構造をいずれのユニットセルを用いて表すべきかは、例えばXRDパターンのリートベルト解析により判断することができる。この場合はGOF (goodness of fit) の値が小さくなるユニットセルを採用すればよい。

[0170]

図3に示す正極活物質は、 Li_xCoO_2 中の x が1の放電状態と、 x が0.24以下の状態における結晶構造の変化が、図4と比較してさらに少ない。より具体的には、 x が1の状態と、 x が0.24以下の状態における CoO_2 層のずれを小さくすることができる。またコバルト原子あたりで比較した場合の体積の変化を小さくすることができる。

[0171]

また、図3に示す正極活物質では、放電状態の $R-3m$ (O3) と、 O3' 型結晶構造の同数のコバルト原子あたりの体積の差は2.5%以下、より詳細には2.2%以下、代表的には1.8%である。

[0172]

なお O3' 型結晶構造は、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)、 $0.20 \leq x \leq 0.25$ の範囲内で示すことができる。またユニットセルの格子定数は、 a 軸は $0.2797 \leq a \leq 0.2837$ (nm) が好ましく、 $0.2807 \leq a \leq 0.2827$ (nm) がより好ましく、代表的には $a = 0.2817$ (nm) である。 c 軸は $1.3681 \leq c \leq 1.3881$ (nm) が好ましく、 $1.3751 \leq c \leq 1.3811$ (nm) がより好ましく、代表的には $c = 1.3781$ (nm) である。

[0173]

CoO_2 層間、つまりリチウムサイトにランダムかつ希薄に存在するマグネシウムは、高電圧で充電した時に、 CoO_2 層のずれを抑制する効果がある。そのため CoO_2 層間にマグネシウムが存在すると、 O3' 型結晶構造になりやすい。

[0174]

しかしながら、加熱処理の温度が高すぎると、カチオンミキシングが生じてマグネシウムがコバルトサイトに入る可能性が高まる。コバルトサイトに存在するマグネシウムは、高電圧充電時において $R-3m$ の構造を保つ効果が小さい場合がある。さらに、加熱処理の温度が高すぎると、コバルトが還元されて2価になってしまう、リチウムが蒸散するなどの悪影響も懸念される。

[0175]

そこで、マグネシウムを粒子全体に分布させるための加熱処理よりも前に、コバルト酸リチウムにフッ素化合物等のハロゲン化合物を加えておくことが好ましい。ハロゲン化合物を加えることでコバルト酸リチウムの融点降下が起こる。融点降下させることで、カチオンミキシングが生じにくい温度で、マグネシウムを粒子全体に分布させることが容易となる。さらにフッ素化合物が存在すれば、電解質が分解して生じたフッ酸に対する耐食性が向上することが期待できる。

[0176]

なお、マグネシウム濃度を所望の値以上に高くすると、結晶構造の安定化への効果が小さくなってしまう場合がある。マグネシウムが、リチウムサイトに加えて、コバルトサイトにも入るようになるためと考えられる。本発明の一態様によって作製された正極活物質が有するマグネシウムの原子数は、コバルトの原子数の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。ここで示すマグネシウムの濃度は例えば、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。

[0177]

正極活物質が有するニッケルの原子数は、コバルトの原子数の7.5%以下が好ましく、0.05%以上4%以下が好ましく、0.1%以上2%以下がより好ましい。ここで示すニッケルの濃度は例えば、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。

[0178]

<粒径>

正極活物質の粒径は、大きすぎるとリチウムの拡散が難しくなる、集電体に塗工したときに活物質層の表面が粗くなりすぎる、等の問題がある。一方、小さすぎると、集電体への塗工時に活物質層を担持しにくくなる、電解質との反応が過剰に進む等の問題点も生じる。そのため、平均粒子径(D50:メディアン径ともいう。)が、1 μ m以上100 μ m以下が好ましく、2 μ m以上40 μ m以下であることがより好ましく、5 μ m以上30 μ m以下がさらに好ましい。

[0179]

<分析方法>

ある正極活物質が、高電圧で充電されたときO3'型結晶構造を示す否かは、高電圧で充電された正極を、XRD、電子線回折、中性子線回折、電子スピン共鳴(ESR)、核磁気共鳴(NMR)等を用いて解析することで判断できる。特にXRDは、正極活物質が有するコバルト等の遷移金属の対称性を高分解能で解析できる、結晶性の高さおよび結晶の配向性を比較できる、格子の周期性歪みおよび結晶子サイズの解析ができる、二次電池を解体して得た正極をそのまま測定しても十分な精度を得られる、等の点で好ましい。

[0180]

正極活物質は、これまで述べたように高電圧で充電した状態と放電状態とで結晶構造の変化が少ないことが特徴である。高電圧で充電した状態で、放電状態との変化が大きな結晶構造が50wt%以上を占める材料は、高電圧の充放電に耐えられないため好ましくない。そして不純物元素を添加するだけでは目的の結晶構造をとらない場合があることに注意が必要である。例えばマグネシウムおよびフッ素を有するコバルト酸リチウム、という点で共通していても、高電圧で充電した状

態でO3'型結晶構造が60wt%以上になる場合と、H1-3型結晶構造が50wt%以上を占める場合と、がある。また、所定の電圧では、O3'型結晶構造がほぼ100wt%になり、さらに当該所定の電圧をあげるとH1-3型結晶構造が生じる場合もある。そのため、正極活物質はXRD等により結晶構造が分析されると好ましい。XRD等の測定と組み合わせて用いることにより、さらに詳細に分析を行うことができる。

[0181]

ただし、高電圧で充電した状態または放電状態の正極活物質は、大気に触れると結晶構造の変化を起こす場合がある。例えばO3'型結晶構造からH1-3型結晶構造に変化する場合がある。そのため、サンプルはすべてアルゴンを含む雰囲気等の不活性雰囲気でハンドリングすることが好ましい。

[0182]

図4に示す正極活物質は、添加元素Xが添加されないコバルト酸リチウム(LiCoO₂)である。図4に示すコバルト酸リチウムは、充電深度によって結晶構造が変化する。

[0183]

図4に示すように、充電深度0(放電状態)であるコバルト酸リチウムは、空間群R-3mの結晶構造を有する領域を有し、ユニットセル中にCoO₂層が3層存在する。そのためこの結晶構造を、O3型結晶構造と呼ぶ場合がある。なお、CoO₂層とはコバルトに酸素が6配位した8面体構造が、稜共有の状態と平面に連続した構造をいうこととする。

[0184]

また充電深度1のときは、空間群P-3m1の結晶構造を有し、ユニットセル中にCoO₂層が1層存在する。そのためこの結晶構造を、O1型結晶構造と呼ぶ場合がある。

[0185]

また充電深度が0.8程度のときのコバルト酸リチウムは、空間群R-3mの結晶構造を有する。この構造は、P-3m1(O1)のようなCoO₂の構造と、R-3m(O3)のようなLiCoO₂の構造と、が交互に積層された構造ともいえる。そのためこの結晶構造を、H1-3型結晶構造と呼ぶ場合がある。なお、実際にはH1-3型結晶構造は、ユニットセルあたりのコバルト原子の数が他の構造の2倍となっている。しかし図4をはじめ本明細書等では、他の構造と比較しやすくするためH1-3型結晶構造のc軸をユニットセルの1/2にした図で示すこととする。

[0186]

H1-3型結晶構造は一例として、ユニットセルにおけるコバルトと酸素の座標を、Co(0、0、0.42150±0.00016)、O₁(0、0、0.27671±0.00045)、O₂(0、0、0.11535±0.00045)と表すことができる。O₁およびO₂はそれぞれ酸素原子である。このようにH1-3型結晶構造は、1つのコバルトおよび2つの酸素を用いたユニットセルにより表される。一方、本発明の一態様のO3'型結晶構造は好ましくは、1つのコバルトおよび1つの酸素を用いたユニットセルにより表される。これは、O3'型結晶構造の場合とH1-3型構造の場合では、コバルトと酸素との対称性が異なり、O3'型結晶構造の方が、H1-3型構造に比べてO3の構造からの変化が小さいことを示す。正極活物質が有する結晶構造をいずれのユニットセルを用いて表すのがより好ましいか、の選択は例えば、XRDパターンのリートベルト解析において、GOF(good of fitness)の値がより小さくなるように選択すればよい。

[0187]

充電電圧がリチウム金属の酸化還元電位を基準に4.6V以上になるような高電圧の充電、あるいは充電深度が0.8以上になるような深い深度の充電と、放電とを繰り返すと、コバルト酸リチウムはH1-3型結晶構造と、放電状態のR-3m(O3)の構造と、の間に結晶構造の変化(つまり、非平衡な相変化)を繰り返すことになる。

[0188]

しかしながら、これらの2つの結晶構造は、 CoO_2 層のずれが大きい。図4に点線および両矢印で示すように、H1-3型結晶構造では、 CoO_2 層がR-3m(O3)から大きくずれている。このようなダイナミックな構造変化は、結晶構造の安定性に悪影響を与えうる。

[0189]

さらに体積の差も大きい。同数のコバルト原子あたりで比較した場合、H1-3型結晶構造と放電状態のO3型結晶構造の体積の差は3.0%以上である。

[0190]

加えて、H1-3型結晶構造が有する、P-3m1(O1)のような CoO_2 層が連続した構造は不安定である可能性が高い。

[0191]

そのため、高電圧の充放電を繰り返すとコバルト酸リチウムの結晶構造は崩れていく。結晶構造の崩れが、サイクル特性の悪化を引き起こす。これは、結晶構造が崩れることで、リチウムが安定して存在できるサイトが減少し、またリチウムの挿入脱離が難しくなるためだと考えられる。

[0192]

<グラフェンの作製方法の一例>

以下に、本発明の一態様のグラフェンの作製方法の一例を示す。

[0193]

グラフェン583は、材料801としてグラフェンとなる材料と、材料802としてハロゲンを有する化合物と、を混合し、加熱処理を行うことにより作製することができる。材料801としてここでは例えば、酸化グラフェンを用いることができる。

[0194]

また材料802に加えて、材料803として、材料802との共融反応を生じる材料を混合してもよい。また、共融反応による共融点は、材料802の融点および材料803の融点の少なくとも一方と比較して、低いことが好ましい。共融反応により融点が低下することにより、加熱処理の際に材料802および材料803が、材料801と反応しやすくなる場合がある。また、加熱処理の際に材料801の表面に材料802および材料803が覆いやすくなり、被覆性を高めることができる場合がある。

[0195]

また、材料802および材料803として、二次電池の反応においてそのイオンがキャリアイオンとして機能する金属を有する化合物を用いることにより、負極活物質に該金属が含まれる場合に、キャリアイオンとして充放電に寄与できる場合がある。材料801、材料802及び材料803を用いた作製方法の詳細な例の一について、図6を用いて後述する。

[0196]

材料803としては例えば、酸素および炭素を有する化合物を用いることができる。酸素および

炭素を有する化合物として例えば、炭酸塩を用いることができる。あるいは酸素および炭素を有する化合物として例えば、有機化合物を用いることができる。

[0197]

あるいは材料803として、水酸化物を用いてもよい。

[0198]

炭酸塩、水酸化物、等は安価で安全性が高い材料が多く、好ましい。また炭酸塩、水酸化物、等は、ハロゲンを含む化合物との共融点を生じる場合があり、好ましい。

[0199]

材料802および材料803について、より具体的な一例を述べる。材料802としてフッ化リチウムを用いる場合、材料801と混合し、加熱を行う際、フッ化リチウムが熔融しづらく、材料801との反応が生じづらい場合がある。このような場合には、材料803としてフッ化リチウムと共融反応を生じる化合物を用いることにより、フッ化リチウムと材料803との共融反応により、フッ化リチウムが有するフッ素と、材料801と、の反応が生じやすくなる。

[0200]

フッ化リチウムとの共融反応を生じる材料803の一例として、炭酸リチウムについて説明する。

[0201]

図5はLiFと Li_2CO_3 の比率および温度の関係を示す相図である。図5はFACTSALT Phase Diagramsのデータを引用したものである。図5に示す通り、LiFの融点はおおよそ850℃であるが、 Li_2CO_3 を混合することにより融点を下げることができる。よって例えば同じ加熱温度において、LiFのみを用いる場合に比べて、LiFと Li_2CO_3 を混合して用いる方が、溶解しやすいため、材料801との反応が生じやすくなる。また、加熱における温度を下げることができる。

[0202]

また、共融反応を用いることにより、材料801の表面との親和性を高めることができる。例えば、材料801としてグラフェンを用いる場合に、グラフェンが有するC-H結合は例えば、フッ素との親和性が低い場合がある。LiFと Li_2CO_3 の共融反応により、C-H結合と、フッ素を有する材料との親和性が向上し、反応性を高めることができる。

[0203]

また図5に示す点Pにおいて、LiFと Li_2CO_3 のモル量の合計に対するLiFのモル量 $[\text{LiF} / (\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{LiF})]$ がおおよそ0.48であり、融点が最も低くなる。すなわち、LiFと Li_2CO_3 のモル比を $\text{LiF} : \text{Li}_2\text{CO}_3 = a1 : (1 - a1)$ とすると、a1を0.48近傍とすることにより融点を最も低くすることができる。点Pの温度はおおよそ615℃である。

[0204]

a1は例えば0.2より大きな値が好ましく、0.3以上がより好ましい。特に、a1を0.48よりも大きい値とすることにより、グラフェンのフッ素含有量をより高くすることができる。しかしながらフッ素含有量が高すぎると、融点の上昇により被覆性が悪くなる場合がある。a1は例えば、0.9より小さい値が好ましく、0.8以下がより好ましい。

[0205]

図6Aに示すフロー図を用いて、本発明の一態様のグラフェンの作製方法の一例について説明する。

[0206]

ステップS21において材料801を準備する。材料801は本発明の一態様のグラフェンの原料である。材料801は例えば、フッ素添加を行う前のグラフェンである。材料801は例えば、還元を行う前のグラフェンである。材料801として、ここでは酸化グラフェンを用いる。

[0207]

ステップS22において材料802として、ハロゲンを有する化合物を準備する。ハロゲンを有する化合物として、金属A1を有するハロゲン化合物を用いることができる。金属A1として例えば、リチウム、マグネシウム、アルミニウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、バリウム、ランタン、セリウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、ジルコニウム、チタン、バナジウムおよびニオブから選ばれる一以上を用いることができる。ハロゲン化合物として例えば、フッ化物または塩化物を用いることができる。なお、ハロゲンを有する化合物が有するハロゲンを元素Zと表す。Zとして例えばフッ素、塩素、等が挙げられる。

[0208]

ここでは例としてフッ化リチウムを準備する。

[0209]

ステップS23において材料803として、酸素および炭素を有する化合物を準備する。酸素および炭素を有する化合物として例えば、金属A2を有する炭酸塩を用いることができる。金属A2として例えば、リチウム、マグネシウム、アルミニウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、バリウム、ランタン、セリウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトおよびニッケルから選ばれる一以上を用いることができる。

[0210]

ここでは例として炭酸リチウムを準備する。

[0211]

次にステップS31において、材料801と、材料802と、材料803と、を混合し、ステップS32において混合物を回収し、ステップS33において混合物804を得る。

[0212]

材料802と、材料803と、は、 $(\text{材料}802) : (\text{材料}803) = a1 : (1 - a1)$ [単位はmol] の比率で混合することが好ましく、 $a1$ は好ましくは0.2より大きく0.9より小さく、より好ましくは0.3以上0.8以下である。

[0213]

また、材料801と、材料802と、は、 $(\text{材料}801) : (\text{材料}802) = 1 : b1$ [単位はmol] の比率で混合することが好ましく、 $b1$ は好ましくは0.001以上0.2以下である。

[0214]

次にステップS51において、混合物804の加熱を行う。

[0215]

加熱を還元雰囲気下で行うことにより、材料801の表面の酸化を抑制することができるため、好ましい。還元雰囲気下として例えば、窒素雰囲気下、希ガス雰囲気下で行えばよい。また、窒素および希ガスのうち、2種類以上のガスを混合して用いてもよい。また、加熱は減圧下で行ってもよい。

[0216]

材料 8 0 2 の融点を M_2 [K] と表す場合において、加熱の温度は例えば $(M_2 - 550)$ [K] より高く $(M_2 + 50)$ [K] より低いことが好ましく、 $(M_2 - 400)$ [K] 以上 M_2 [K] 以下であることがより好ましい。

[0217]

また、化合物は、タンマン温度以上の温度において、固相拡散が生じやすくなる。タンマン温度は例えば、酸化物であれば融点の 0.757 倍である。よって例えば、加熱の温度は共融点の 0.757 倍以上、あるいはその近傍の温度より高い温度であることが好ましい。

[0218]

また、材料 8 0 2 の代表例として、フッ化リチウムにおいては、融点以上で蒸発量が急激に上昇する。よって例えば、加熱の温度は材料 8 0 2 の融点以下であることが好ましい。

[0219]

材料 8 0 2 と、材料 8 0 3 と、の共融点を M_{23} [K] と表す場合において、加熱の温度は例えば $(M_{23} \times 0.7)$ [K] より高く $(M_2 + 50)$ [K] より低いことが好ましく、 $(M_{23} \times 0.75)$ [K] 以上 $(M_2 + 20)$ [K] 以下であることが好ましく、 M_{23} [K] より高く $(M_2 + 10)$ [K] より低いことが好ましく、 $(M_{23} \times 0.8)$ [K] 以上 M_2 [K] 以下であることがより好ましく、 M_{23} [K] 以上 M_2 [K] 以下であることがより好ましい。

[0220]

材料 8 0 2 としてフッ化リチウム、材料 8 0 3 として炭酸リチウムを用いる場合には、加熱の温度は例えば、 350°C より大きく 900°C より小さいことが好ましく、 390°C 以上 850°C 以下がより好ましく、 520°C 以上 910°C 以下がさらに好ましく、 570°C 以上 860°C 以下がさらに好ましく、 610°C 以上 860°C 以下がさらに好ましい。

[0221]

加熱時間は例えば、1 時間以上 60 時間以下が好ましく、3 時間以上 20 時間以下がより好ましい。

[0222]

次にステップ S 5 2 において、加熱された混合物を回収し、ステップ S 5 3 において、グラフェン 5 8 3 を得る。ここで示す例において作製されたグラフェン 5 8 3 は例えば、フッ素が添加されたグラフェンである。ここで示す例において作製されたグラフェン 5 8 3 は例えば、還元された酸化グラフェンであり、フッ素が添加されたグラフェンである。

[0223]

以上に示すステップにより、本発明の一態様のグラフェンを得ることができる。

[0224]

<粒子の作製方法の一例>

また、図 6 B に示すように、ステップ S 2 4 において粒子 5 8 2 を用い、ステップ S 3 1 b において、材料 8 0 1、材料 8 0 2 および材料 8 0 3 にさらに、粒子 5 8 2 を加えて混合し、ステップ S 3 2 b において回収し、ステップ S 3 3 b において、混合物 8 0 4 b を得てもよい。図 6 B に示すフローを用いることにより、グラフェンに覆われた粒子を作製することができる。ステップ S 3 1 b およびステップ S 3 2 b についてはそれぞれ、ステップ S 3 1 およびステップ S 3 2 を参照することができる。

[0225]

ステップS 5 1 bにおいて混合物8 0 4 bを加熱し、ステップS 5 2 bにおいて加熱された混合物を回収し、ステップS 5 3 bにおいて、グラフェンに覆われた粒子5 8 2（以下、粒子5 8 2 b）を得る。ステップS 5 1 bおよびステップS 5 2 bについてはそれぞれ、ステップS 5 1およびステップS 5 2を参照することができる。また、ステップS 5 3 bにおいて、粒子5 8 2 bとともに、グラフェンに覆われない粒子5 8 2および粒子5 8 2を覆わないグラフェンが得られる場合がある。粒子5 8 2 bは例えば、フッ素が添加されたグラフェンに覆われた粒子5 8 2である。また、粒子5 8 2 bは例えば、グラフェンに覆われた粒子5 8 2であり、フッ素を有する。

[0 2 2 6]

<電極の作製方法>

図7は、本発明の一態様の電極の作製方法の一例を示すフロー図である。

[0 2 2 7]

まず、ステップS 7 1において、粒子5 8 2を準備する。ここではシリコンを有する粒子を準備する。また、粒子5 8 2に替えて、上記で作製方法を述べた粒子5 8 2 bを用いてもよい。

[0 2 2 8]

次に、ステップS 7 2において、溶媒を準備する。溶媒として例えば、水、メタノール、エタノール、アセトン、テトラヒドロフラン（THF）、ジメチルホルムアミド（DMF）、N-メチルピロリドン（NMP）及びジメチルスルホキシド（DMSO）のいずれか一種又は二種以上の混合液を用いることができる。

[0 2 2 9]

次に、ステップS 7 3において、ステップS 7 1で準備した粒子5 8 2と、ステップS 7 2で準備した溶媒と、を混合し、ステップS 7 4において、混合物を回収し、ステップS 7 5において、混合物E-1を得る。混合には混練機等を用いることができる。混練機として例えば、自転公転ミキサーなどを用いることができる。

[0 2 3 0]

次に、ステップS 8 0において、後にグラフェンとなる、材料5 8 4 bを準備する。ここでは材料5 8 4 bとして、酸化グラフェンを用いることができる。あるいは、ここで、図6に示すフローを用いて作製したグラフェン5 8 3を用いてもよい。

[0 2 3 1]

次に、ステップS 8 1において、混合物E-1と、ステップS 8 0にて準備した材料5 8 4 bとを混合し、ステップS 8 2において、混合物を回収し、混合物E-2を得る（ステップS 8 6）。なお、混合において、固練り（高粘度における混練）を行ってもよい。固練りを行う場合は、固練りを行った後、溶媒を追加して粘度を低くして、さらに混合を行ってもよい。

[0 2 3 2]

次に、ステップS 8 7において、バインダを準備する。バインダとして、上記に記載の材料を用いることができる。ここではポリイミドを用いる。なお、ステップS 8 7においては、バインダとして用いる材料の前駆体を準備する場合がある。例えば、ポリイミドの前駆体を準備する。

[0 2 3 3]

次に、ステップS 8 8において、混合物E-2と、ステップS 8 7で準備したバインダ、あるいはバインダの前駆体と、を混合する。次に、ステップS 8 9において、粘度の調整を行う。具体的には例えば、ステップS 7 2において準備した溶媒と同じ種類の溶媒を準備し、ステップS 8 8に

において得られた混合物に添加する。粘度の調整を行うことにより例えば、後のステップS 9 7において得られる電極の厚さ、密度、等を調整することができる場合がある。

[0 2 3 4]

次に、ステップS 8 9において粘度の調整を行った混合物を、ステップS 9 0において混合し、ステップS 9 1において回収し、混合物E-3を得る（ステップS 9 2）。ステップS 9 2において得られる混合物E-3は例えば、スラリーと呼ばれる。

[0 2 3 5]

次にステップS 9 3において集電体を準備する。

[0 2 3 6]

次にステップS 9 4において、ステップS 9 3にて準備した集電体上に、混合物E-3を塗工する。塗工には、スロットダイ方式、グラビア、ブレード法、およびそれらを組み合わせた方式等を用いることができる。また、塗布には連続塗工機などを用いてもよい。

[0 2 3 7]

次に、ステップS 9 5において、第1の加熱を行う。第1の加熱により、溶媒が揮発する。第1の加熱は、50℃以上200℃以下、好ましくは60℃以上150℃以下の温度範囲で行うとよい。

[0 2 3 8]

例えば、30℃以上70℃以下、10分以上の条件で大気雰囲気下でホットプレートで加熱処理を行い、その後、例えば、室温以上100℃以下、1時間以上10時間以下の条件で減圧環境下にて加熱処理を行えばよい。

[0 2 3 9]

あるいは、乾燥炉等を用いて加熱処理を行ってもよい。乾燥炉を用いる場合は、例えば30℃以上120℃以下の温度で、30秒以上2時間以下の加熱処理を行えばよい。

[0 2 4 0]

または、温度は段階的に上げてよい。例えば、60℃以下で10分以下の加熱処理を行った後、65℃以上の温度で更に1分以上の加熱処理を行ってもよい。

[0 2 4 1]

次に、ステップS 9 6において、第2の加熱を行う。バインダとしてポリイミドを用いる場合には、第2の加熱により、ポリイミドの環化付加反応が生じることが好ましい。また、第2の加熱により、ポリイミドの脱水反応が生じる場合がある。あるいは、第1の加熱によりポリイミドの脱水反応が生じる場合がある。また、第1の加熱において、ポリイミドの環化反応が生じてよい。また、第2の加熱において、材料5 8 4 bの還元反応が生じることが好ましい。

[0 2 4 2]

ステップS 9 7において、集電体上に活物質層が設けられた電極を得る。ステップS 9 7において得られる電極は、グラフェンを有する電極である。

[0 2 4 3]

このようにして形成された活物質層の厚さは、例えば好ましくは5 μm 以上300 μm 以下、より好ましくは10 μm 以上150 μm 以下であればよい。また、活物質層の活物質担持量は、例えば好ましくは2 mg/cm^2 以上50 mg/cm^2 以下であればよい。

[0 2 4 4]

活物質層は集電体の両面に形成されていてもよいし、片面のみに形成されていてもよい。または、

部分的に両面に活物質層が形成されている領域を有しても構わない。

[0245]

活物質層から溶媒を揮発させた後、ロールプレス法および平板プレス法等の圧縮方法によりプレスを行ってもよい。プレスを行う際に、熱を加えてもよい。

[0246]

本発明の一態様の作製方法を用いて電極を作製することにより、複数のグラフェンを用いた三次元の導電パスを電極の活物質層内に構成することができる。また、複数のグラフェンを網目状に電極内に構成することができる。

[0247]

<グラフェンについて>

ここで、本発明の一態様のグラフェンは、図6AのステップS53、図6BのステップS53bおよび図7のステップS97において得ることができる。それぞれのステップにおいて得られるグラフェンは、フッ素の濃度および孔の頻度が異なる場合がある。また、それぞれのステップにおいて得られるグラフェンは、酸素濃度が異なる場合がある。

[0248]

図6BのステップS53bにおいて得られる本発明の一態様のグラフェンの少なくとも一部は例えば、粒子582を覆う。

[0249]

図7のステップS97において得られる本発明の一態様のグラフェンは、電極の内部に含まれる。また、図7のステップS97において得られる本発明の一態様のグラフェンの少なくとも一部は例えば、粒子582を覆う。また図7のステップS97において得られる本発明の一態様のグラフェンの複数は、電極内に3次元の構造を構成する。

[0250]

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせる用いることができる。

[0251]

(実施の形態2)

本実施の形態では、本発明の一態様の正極活物質の作製方法の一例を示す。

[0252]

以下に、層状岩塩型の結晶構造を有する材料であり、 LiMO_2 で表される材料の作製方法の一例を示す。金属Mは金属Me1を含む。金属Me1は、コバルトを含む1種以上の金属である。また、金属Mは金属Me1に加えてさらに、金属Xを含むことができる。金属Xは、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、銅、カリウム、ナトリウム、亜鉛から選ばれる一以上の金属である。

[0253]

[正極活物質の作製方法1]

<ステップS11>

図8AのステップS11では、リチウム、遷移金属の材料として、リチウム源及び遷移金属源を準備する。なお、図面において、遷移金属源をMe1源として図示している。

[0254]

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

[0255]

遷移金属源としては、例えば、マンガン、コバルト、ニッケルのうち少なくとも一を用いることができる。例えば、遷移金属源としては、コバルトのみを用いる場合、ニッケルのみを用いる場合、コバルトとマンガンの2種を用いる場合、コバルトとニッケルの2種を用いる場合、または、コバルト、マンガン、ニッケルの3種を用いる場合がある。

[0256]

なお、合成の際に用いる遷移金属源としては、高純度の材料を用いると好ましい。具体的には、当該材料の純度としては、3N（99.9%）以上、好ましくは4N（99.99%）以上、より好ましくは4N5（99.995%）以上、さらに好ましくは5N（99.999%）以上である。高純度の材料を用いることで、二次電池の容量を高めること、及び／または二次電池の信頼性を高めることができる。

[0257]

加えて、このときの遷移金属源の結晶性が高いと好適である。例えば、遷移金属源は、単結晶粒を有すると好適である。遷移金属源の結晶性の評価としては、例えば、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。また、遷移金属源の結晶性の評価としては、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。なお、上記の結晶性の評価は、遷移金属源だけではなく、一次粒子、または二次粒子の結晶性の評価の際にも適用することができる。

[0258]

また、層状岩塩型の複合酸化物を形成しうる金属を用いる場合、層状岩塩型の結晶構造をとりうる範囲のコバルト、マンガン、ニッケルの混合比とすることが好ましい。また、層状岩塩型の結晶構造をとりうる範囲で、これらの遷移金属に添加元素Xを加えてもよい。添加元素Xを加える工程の一例を、図8Bに示す。ステップS11において、リチウム源、遷移金属源、及び添加元素X源を準備し、その後、ステップS12を行えばよい。

[0259]

添加元素Xとしては、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、チタン、イットリウム、ニッケル、アルミニウム、コバルト、マンガン、バナジウム、鉄、クロム、ニオブ、銅、カリウム、ナトリウム、亜鉛、塩素、フッ素、ハフニウム、ケイ素、硫黄、リン、ホウ素およびヒ素の中から選ばれる一または複数を用いることができる。また、添加元素Xとしては、上記の元素に加え、臭素、及びベリリウムを用いてもよい。ただし、臭素、及びベリリウムについては、生物に対し毒性を有する元素であるため、上述の添加元素Xを用いる方が好適である。

[0260]

また、遷移金属源としては、遷移金属として例示した上記金属の酸化物、水酸化物等を用いることができる。コバルト源としては、例えば酸化コバルト、水酸化コバルト等を用いることができる。

[0261]

また、マンガン源としては、酸化マンガン、水酸化マンガン等を用いることができる。ニッケル源としては、酸化ニッケル、水酸化ニッケル等を用いることができる。アルミニウム源としては、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、等を用いることができる。

[0262]

<ステップS 1 2>

次に、ステップS 1 2として、上記のリチウム源及び遷移金属源を解砕、及び混合する。解砕、及び混合は、乾式または湿式で行うことができる。特に水分含有量を10 ppm以下まで抑えた、純度が99.5%以上の脱水アセトンを用いて、解砕を行うと好適である。なお、本明細書等において、解砕と記載している文言は、粉碎と読み替えてもよい。また、混合には例えばボールミル、または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。また、ボールミル、またはビーズミル等を用いる場合、メディアまたは材料からのコンタミネーションを抑制するために、周速を、100 mm/s以上2000 mm/s以下とすることが好ましい。例えば、周速838 mm/s（回転数400 rpm、ボールミルの直径40 mm）として実施してもよい。また、解砕、及び混合において、上述の脱水アセトンを用いることで、材料に混入しうる不純物を低減することができる。

[0263]

<ステップS 1 3>

次に、ステップS 1 3として、上記で混合した材料を加熱する。本工程の加熱温度は、800℃以上1100℃未満で行うことが好ましく、900℃以上1000℃以下で行うことがより好ましく、950℃程度がさらに好ましい。温度が低すぎると、リチウム源及び遷移金属源の分解及び溶解が不十分となるおそれがある。一方温度が高すぎると、リチウム源からリチウムが蒸散する、及び／または遷移金属源として用いる金属が過剰に還元される、などの原因で欠陥が生じるおそれがある。例えば、遷移金属としてコバルトを用いた場合、コバルトが2価となる欠陥が生じうる。

[0264]

加熱時間は例えば1時間以上100時間以下とすることができ、2時間以上20時間以下とすることが好ましい。加熱は、乾燥空気等の水が少ない雰囲気（例えば露点が-50℃以下、より好ましくは露点が-80℃以下）で行うことが好ましい。例えば、露点-93℃の雰囲気にて、加熱を行ってもよい。また、加熱は、CH₄、CO、CO₂、及びH₂の不純物濃度が、それぞれ5 ppb（parts per billion）以下の雰囲気で行うと、材料中に混入しうる不純物が抑制できるため好適である。

[0265]

また、例えば、1000℃で10時間加熱する場合、昇温は200℃/h、乾燥空気の流量は10 L/minとすることが好ましい。その後、加熱した材料を室温まで冷却することができる。例えば規定温度から室温までの降温時間を10時間以上50時間以下とすることが好ましい。ただし、ステップS 1 3における室温までの冷却は必須ではない。

[0266]

なお、ステップS 1 3の加熱の際に用いる、るつぼは不純物を放出しにくい材質であると好適である。例えば、純度が99.9%のアルミナのるつぼを用いてもよい。

[0267]

また、ステップS 1 3にて加熱が終わった材料を回収する際に、るつぼから乳鉢へ移動させたのち回収すると、材料に不純物が混入しないため好適である。また、当該乳鉢についても、不純物を放出しにくい材質であると好適である。具体的には、純度が90%以上、好ましくは純度が99%以上のアルミナの乳鉢を用いると好適である。なお、ステップS 1 3以外の後述の加熱の工程においても、ステップS 1 3と同等の条件を適用できる。

[0268]

<ステップS14>

以上の工程により、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（ステップS14）。なお、正極活物質100は、リチウム、遷移金属、及び酸素を有する複合酸化物（ LiMO_2 ）として、表す場合がある。ただし、本発明の一態様の正極活物質は、 LiMO_2 で表されるリチウム複合酸化物の結晶構造を有すればよく、その組成が厳密に $\text{Li}:\text{M}:\text{O}=1:1:2$ に限定されるものではない。

[0269]

合成の際に用いる遷移金属源に高純度の材料を用い、且つ合成時において、不純物の混入が少ない工程にて正極活物質を作製することにより、不純物濃度が低い、別言すると、高純度化された材料をえることができる。また、このような正極活物質の作製方法によって得られた正極活物質は、高い結晶性を有する材料である。また、本発明の一態様の正極活物質の作製方法によって得られた正極活物質は、二次電池の容量を高めること、及び／または二次電池の信頼性を高めることができる。

[0270]

[正極活物質の作製方法2]

次に、本発明の一態様の正極活物質の作製方法の他の一例について、図9を用いて説明を行う。

[0271]

図9において、図8Aと同様にステップS11乃至S14までを行い、リチウム、遷移金属、及び酸素を有する複合酸化物（ LiMO_2 ）を準備する。

[0272]

なお、ステップS14としてあらかじめ合成された複合酸化物を用いてもよい。この場合、ステップS11乃至ステップS13を省略することができる。なお、あらかじめ合成された複合酸化物を準備する場合、高純度の材料を用いると好ましい。当該材料の純度としては、99.5%以上、好ましくは99.9%以上、さらに好ましくは99.99%以上である。

[0273]

なお、ステップS14と次のステップS20との間に、加熱を行うステップを設けてもよい。該加熱により例えば、複合酸化物の表面を滑らかにすることができる。該加熱は例えば、ステップS33の雰囲気および温度と同じ条件を用い、処理時間はステップS33より短くすればよい。表面が滑らかとは、凹凸が少なく、全体的に丸みを帯び、さらに角部が丸みを帯びる様子をいう。さらに、表面へ付着した異物が少ない状態を滑らかと呼ぶ。異物は凹凸の要因となると考えられ、表面へ付着しない方が好ましい。

[0274]

<ステップS20>

図9のステップS20として、添加元素X源を準備する。添加元素X源としては、先に記載の材料を用いることができる。また、添加元素Xとしては、複数の元素を用いてもよい。添加元素Xの添加は、固相法、ゾルゲル法をはじめとする液相法、スパッタリング法、蒸着法、CVD（化学気相成長）法、PLD（パルスレーザーデポジション）法等の方法を適用することができる。

[0275]

ここでは添加元素X源として、マグネシウム源（Mg源）と、フッ素源（F源）と、を準備する。

また、マグネシウム源、及びフッ素源と合わせて、リチウム源を準備してもよい。

[0276]

マグネシウム源としては、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。

[0277]

フッ素源としては、例えばフッ化リチウム (LiF)、フッ化マグネシウム (MgF_2)、フッ化アルミニウム (AlF_3)、フッ化チタン (TiF_4)、フッ化コバルト (CoF_2 、 CoF_3)、フッ化ニッケル (NiF_2)、フッ化ジルコニウム (ZrF_4)、フッ化バナジウム (VF_5)、フッ化マンガン、フッ化鉄、フッ化クロム、フッ化ニオブ、フッ化亜鉛 (ZnF_2)、フッ化カルシウム (CaF_2)、フッ化ナトリウム (NaF)、フッ化カリウム (KF)、フッ化バリウム (BaF_2)、フッ化セリウム (CeF_2)、フッ化ランタン (LaF_3)、六フッ化アルミニウムナトリウム (Na_3AlF_6) 等を用いることができる。またフッ素源は固体に限られず、例えばフッ素 (F_2)、フッ化炭素、フッ化硫黄、フッ化酸素 (OF_2 、 O_2F_2 、 O_3F_2 、 O_4F_2 、 O_2F) 等を用い、後述する加熱工程において雰囲気中に混合してもよい。また複数のフッ素源を混合して用いてもよい。なかでも、フッ化リチウムは融点が 848°C と比較的低温、後述する加熱工程で溶融しやすいため好ましい。

[0278]

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。つまり、フッ化リチウムはリチウム源としてもフッ素源としても用いることができる。またフッ化マグネシウムはフッ素源としてもマグネシウム源としても用いることができる。

[0279]

本実施の形態では、フッ素源としてフッ化リチウム LiF を準備し、フッ素源及びマグネシウム源としてフッ化マグネシウム MgF_2 を準備することとする。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2)。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、 $\text{LiF} : \text{MgF}_2 = k : 1$ ($0 \leq k \leq 1.9$) であることが好ましく、 $\text{LiF} : \text{MgF}_2 = k : 1$ ($0.1 \leq k \leq 0.5$) がより好ましく、 $\text{LiF} : \text{MgF}_2 = k : 1$ ($k = 0.33$ およびその近傍) がさらに好ましい。なお本明細書等において近傍とは、その値の 0.9 倍より大きく 1.1 倍より小さい値とする。

[0280]

また、次の混合及び解砕工程を湿式で行う場合は、溶媒を準備する。溶媒としてはアセトン等のケトン、エタノール及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) 等の、リチウムとの反応が起こりにくいプロトン性溶媒を用いることが好ましい。

[0281]

次に、上記の材料を混合及び解砕する。混合は乾式または湿式で行うことができるが、湿式はより小さく解砕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、または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。ボールミル、またはビーズミル等の条件については、ステップ S12 と同様の

条件とすればよい。

[0282]

次に、上記で解砕、混合した材料を回収して、添加元素X源を得る。なお、この添加元素X源は、複数の材料から形成されているため、混合物と呼称してもよい。

[0283]

上記混合物は、例えばD50（メディアン径）が600nm以上20 μ m以下であることが好ましく、1 μ m以上10 μ 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であると、後の工程でリチウム、遷移金属及び酸素を有する複合酸化物と混合したときに、複合酸化物の粒子の表面に混合物を均一に付着させやすい。複合酸化物の粒子の表面に混合物が均一に付着していると、加熱後に複合酸化物粒子の表面近傍にもれなくハロゲン及びマグネシウムを分布させやすいため好ましい。表面近傍にハロゲン及びマグネシウムが含まれない領域があると、充電状態において上述したO3'型結晶構造になりにくいおそれがある。

[0284]

なお、上記では2種の材料を混合する方法について例示したがこれに限定されない。例えば、4種の材料（マグネシウム源（Mg源）、フッ素源（F源）、ニッケル源（Ni源）、及びアルミニウム源（Al源））を混合し、添加元素X源を準備してもよい。または、単一の材料、すなわち1種の材料を用いて、添加元素X源を準備してもよい。なお、ニッケル源としては、酸化ニッケル、水酸化ニッケル等を用いることができる。アルミニウム源としては、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、等を用いることができる。

[0285]

<ステップS31>

次に、図9のステップS31において、ステップS14で得られるLiMO₂と、添加元素X源と、を混合する。リチウム、遷移金属及び酸素を有する複合酸化物中の遷移金属の原子数Mと、添加元素Xが有するマグネシウムの原子数Mgとの比は、 $M:Mg=100:y$ （ $0.1 \leq y \leq 6$ ）であることが好ましく、 $M:Mg=100:y$ （ $0.3 \leq y \leq 3$ ）であることがより好ましい。

[0286]

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。

[0287]

本実施の形態では、直径1mmのジルコニアボールを用いたボールミルで、150rpm、1時間、乾式で混合することとする。また該混合は、露点が-100℃以上-10℃以下のドライルームで行うこととする。

[0288]

<ステップS32>

次に、図9のステップS32において、上記で混合した材料を回収し、混合物903を得る。

[0289]

なお、本実施の形態ではフッ化リチウム及びフッ化マグネシウムの混合物を、不純物の少ないコ

バルト酸リチウムに添加する方法について説明しているが、本発明の一態様はこれに限らない。ステップS 3 2の混合物9 0 3の代わりに、コバルト酸リチウムの出発材料にマグネシウム源及びフッ素源等を添加して加熱したものを用いてもよい。この場合は、ステップS 1 1乃至ステップS 1 4の工程と、ステップS 2 1乃至ステップS 2 3の工程を分ける必要がないため簡便で生産性が高い。

[0 2 9 0]

または、あらかじめマグネシウム及びフッ素が添加されたコバルト酸リチウムを用いてもよい。マグネシウム及びフッ素が添加されたコバルト酸リチウムを用いれば、ステップS 3 2までの工程を省略することができより簡便である。

[0 2 9 1]

または、あらかじめマグネシウム及びフッ素が添加されたコバルト酸リチウムに、さらにマグネシウム源及びフッ素源を添加してもよい。

[0 2 9 2]

<ステップS 3 3>

次に、ステップS 3 3において、混合物9 0 3を、酸素を含む雰囲気中で加熱する。該加熱は、混合物9 0 3の粒子同士が固着しないように加熱すると好ましい。

[0 2 9 3]

添加物は、粒子の表面全体において、偏らずに均一に添加されることが好ましい。しかしながら加熱中に混合物9 0 3の粒子同士が固着すると、添加物が表面全体の一部に偏って添加されてしまう場合がある。また、なめらかで凹凸が少ないことが好ましい粒子の表面も、粒子同士が固着すると凹凸が増え、ひび、及び／またはクラック等の欠陥が増える可能性がある。これは混合物9 0 3同士が固着することで、雰囲気中の酸素との接触面積が減る、及び添加物が拡散する経路を阻害することによる影響だと考えられる。

[0 2 9 4]

また、ステップS 3 3の加熱において、ロータリーキルンによる加熱を行ってもよい。ロータリーキルンによる加熱は、連続式、バッチ式いずれの場合でも攪拌しながら加熱することができる。また、ステップS 3 3の加熱において、ローラーハースキルンによって加熱してもよい。

[0 2 9 5]

ステップS 3 3における加熱温度は、 LiMO_2 と添加元素X源との反応が進む温度以上である必要がある。ここでいう反応が進む温度とは、 LiMO_2 と添加元素X源との有する元素の相互拡散が起きる温度であればよい。そのため、これらの材料の溶融温度より低くできる場合がある。例えば、酸化物では溶融温度 T_m [K]の0. 757倍（タンマン温度 T_d ）以上から固相拡散が起こる。そのため、ステップS 3 3における加熱温度としては、例えば500℃以上であればよい。

[0 2 9 6]

ただし、混合物9 0 3の少なくとも一部が溶融する温度以上であると、より反応が進みやすく好ましい。例えば、添加元素X源として、 LiF 及び MgF_2 を有する場合、 LiF と MgF_2 の共融点は742℃付近であるため、ステップS 3 3の加熱温度を742℃以上とすると好ましい。

[0 2 9 7]

また、 $\text{LiCoO}_2 : \text{LiF} : \text{MgF}_2 = 100 : 0.33 : 1$ （モル比）となるように混合した混合物9 0 3は、示差走査熱量測定（DSC測定）において830℃付近に吸熱ピークが観測され

る。よって、加熱温度としては830℃以上がより好ましい。

[0298]

加熱温度は高い方が反応が進みやすく、加熱時間が短く済み、生産性が高く好ましい。

[0299]

ただし、加熱温度は LiMO_2 の分解温度 (LiCoO_2 の場合は1130℃) 未満である必要がある。また分解温度の近傍の温度では、微量ではあるが LiMO_2 の分解が懸念される。そのため、ステップS33における加熱温度としては、1130℃未満であることが好ましく、1000℃以下であるとより好ましく、950℃以下であるとさらに好ましく、900℃以下であるとさらに好ましい。

[0300]

よって、ステップS33における加熱温度としては、500℃以上1130℃以下が好ましく、500℃以上1000℃以下がより好ましく、500℃以上950℃以下がさらに好ましく、500℃以上900℃以下がさらに好ましい。また、742℃以上1130℃以下が好ましく、742℃以上1000℃以下がより好ましく、742℃以上950℃以下がさらに好ましく、742℃以上900℃以下がさらに好ましい。また、830℃以上1130℃以下が好ましく、830℃以上1000℃以下がより好ましく、830℃以上950℃以下がさらに好ましく、830℃以上900℃以下がさらに好ましい。

[0301]

さらに混合物903を加熱する際、雰囲気中のフッ素またはフッ化物の分圧を適切な範囲に制御することが好ましい。

[0302]

本実施の形態で説明する作製方法では、一部の材料、例えばフッ素源である LiF が融剤として機能する場合がある。この機能により加熱温度を LiMO_2 の分解温度以下、例えば742℃以上950℃以下にまで低温化でき、表面近傍にマグネシウムをはじめとする添加物を分布させ、良好な特性の正極活物質を作製できる。

[0303]

しかし、 LiF は酸素よりも気体状態での比重が軽いため、加熱により LiF が揮発すると混合物903中の LiF が減少する。すると融剤としての機能が弱くなってしまう。よって、 LiF の揮発を抑制しつつ、加熱する必要がある。なお、フッ素源等として LiF を用いなかったとしても、 LiMO_2 表面の Li と F が反応して、 LiF が生じ、揮発する可能性もある。そのため、 LiF より融点が高いフッ化物を用いたとしても、同じように揮発の抑制が必要である。

[0304]

そこで、 LiF を含む雰囲気中で混合物903を加熱すること、すなわち、加熱炉内の LiF の分圧が高い状態で混合物903を加熱することが好ましい。このような加熱により混合物903中の LiF の揮発を抑制することができる。

[0305]

また、ロータリーキルンによって加熱する場合は、キルン内の酸素を含む雰囲気の流れを制御して混合物903を加熱することが好ましい。例えば酸素を含む雰囲気の流れを少なくする、最初に雰囲気をパージしキルン内に酸素雰囲気を導入した後は雰囲気の流れはしない、等が好ましい。

[0306]

ローラーハースキルンによって加熱する場合は、例えば混合物 903 の入った容器に蓋を配することで LiF を含む雰囲気中で混合物 903 を加熱することができる。

[0307]

加熱は、適切な時間で行うことが好ましい。加熱時間は、加熱温度、ステップ S14 の LiMO_2 の粒子の大きさ、及び組成等の条件により変化する。粒子が小さい場合は、粒子が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。

[0308]

例えば、図 9 のステップ S14 の複合酸化物の平均粒子径 (D_{50}) が $12\text{ }\mu\text{m}$ 程度の場合、加熱温度は、例えば 600°C 以上 950°C 以下が好ましい。加熱時間は例えば 3 時間以上が好ましく、10 時間以上がより好ましく、60 時間以上がさらに好ましい。

[0309]

一方、ステップ S14 の複合酸化物の平均粒子径 (D_{50}) が $5\text{ }\mu\text{m}$ 程度の場合、加熱温度は例えば 600°C 以上 950°C 以下が好ましい。加熱時間は例えば 1 時間以上 10 時間以下が好ましく、2 時間程度がより好ましい。なお、加熱後の降温時間は、例えば 10 時間以上 50 時間以下とすることが好ましい。

[0310]

<ステップ S34>

次に、加熱した材料を回収し、正極活物質 100 を作製する。このとき、回収された粒子をさらに、ふるいにかけることが好ましい。以上の工程により、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 (ステップ S34)。

[0311]

[正極活物質の作製方法 3]

次に、本発明の一態様の正極活物質の作製方法の他の一例について、図 10 を用いて説明を行う。

[0312]

図 10 において、図 8A と同様にステップ S11 乃至 S14 までを行い、リチウム、遷移金属、及び酸素を有する複合酸化物 (LiMO_2) を準備する。

[0313]

なお、ステップ S14 としてあらかじめ合成されたリチウム、遷移金属及び酸素を有する複合酸化物を用いてもよい。この場合、ステップ S11 乃至ステップ S13 を省略することができる。

[0314]

図 9 において述べたのと同様に、ステップ S14 とステップ S20 の間に加熱を行うステップを設けてもよい。該加熱は例えば、ステップ S33 の雰囲気および温度と同じ条件を用い、処理時間はステップ S33 より短くすればよい。

[0315]

<ステップ S20a>

図 10 のステップ S20a として、添加元素 X1 源を準備する。添加元素 X1 源としては、先に記載の添加元素 Xの中から選択して用いることができる。例えば、添加元素 X1 としては、マグネシウム、フッ素、及びカルシウムの中から選ばれるいずれか一または複数を好適に用いることができる。添加元素 X1 の添加は、固相法、ゾルゲル法をはじめとする液相法、スパッタリング法、蒸着法、CVD (化学気相成長) 法、PLD (パルスレーザーデポジション) 法等の方法を適用するこ

とができる。

[0316]

ここでは第1の添加元素X1として、マグネシウム源(Mg源)、およびフッ素源(F源)を用意する。次に、図9に示すステップS20を参照し、マグネシウム源とフッ素源の粉碎、混合、加熱等を適宜行い、添加元素源(X1源)を得ることができる。

[0317]

また、図10に示すステップS31乃至S33については、図9に示すステップS31乃至S33と同様の工程にて作製することができる。

[0318]

<ステップS34a>

次に、ステップS33で加熱した材料を回収し、複合酸化物を作製する。

[0319]

<ステップS40>

図10のステップS40として、添加元素X2源を準備する。添加元素X2源としては、先に記載の添加元素Xの中から選択して用いることができる。例えば、添加元素X2としては、ニッケル、チタン、ホウ素、ジルコニウム、及びアルミニウムの中から選ばれるいずれか一または複数を好適に用いることができる。本実施の形態においては、添加元素X2として、ニッケル、及びアルミニウムを用いる。添加元素X2の添加は、固相法、ゾルゲル法をはじめとする液相法、スパッタリング法、蒸着法、CVD(化学気相成長)法、PLD(パルスレーザーデポジション)法等の方法を適用することができる。

[0320]

図10に示すステップS40については、図9に示すステップS20を参照し、粉碎、混合、加熱等を適宜行い、添加元素源(X2源)を得ることができる。

[0321]

また、第2の添加元素源として複数の元素を有する場合、それぞれ独立して粉碎まで行って用意してもよい。その結果、ステップS40では、複数の第2の添加元素源(X2源)を独立して用意することとなる。

[0322]

ここで、添加元素X2の添加として、ゾルゲル法を用いる場合には、添加元素X2源に加えて、ゾルゲル法に用いる溶媒を準備する。ゾルゲル法の金属源として例えば金属アルコキシドを用いることができ、溶媒として例えば、アルコールを用いることができる。例えば、アルミニウムの添加を行う場合には金属源としてアルミニウムイソプロポキシドを用い、溶媒としてイソプロパノール(2-プロパノール)を用いることができる。例えば、ジルコニウムの添加を行う場合には例えば、金属源としてジルコニウム(IV)テトラプロポキシドを用いることができ、溶媒としてイソプロパノールを用いることができる。

[0323]

<ステップS51乃至ステップS53>

次に、図10のステップS51としては、ステップS34aにて作製された複合酸化物と、ステップS40で作製された添加元素X2源と、を混合する工程である。なお、図10のステップS51としては、図9に示すステップS31と同様の工程にて処理を行うことができる。また、図10

のステップS 5 2としては、図9に示すステップS 3 2と同様の工程にて処理を行うことができる。なお、図10のステップS 5 2で作製される材料としては、混合物9 0 4となる。混合物9 0 4としては、混合物9 0 3の材料に加え、ステップS 4 0で添加した添加元素X 2源が含まれる材料となる。また、図10のステップS 5 3としては、図9に示すステップS 3 3と同様の工程にて処理を行うことができる。

[0 3 2 4]

<ステップS 5 4>

次に、加熱した材料を回収し、正極活物質1 0 0を作製する。このとき、回収された粒子をさらに、ふるいにかけることが好ましい。以上の工程により、本発明の一態様の正極活物質1 0 0を作製することができる（ステップS 5 4）。

[0 3 2 5]

図10に示すように、遷移金属と、添加元素X 1、及び添加元素X 2と、を導入する工程を分けることにより、それぞれの元素の深さ方向のプロファイルを変えることができる場合がある。例えば、粒子の内部に比べて表面近傍で添加物の濃度を高めることができる。また、遷移金属の原子数を基準とし、該基準に対する添加物元素の原子数の比を、内部よりも表面近傍において、より高くすることができる。

[0 3 2 6]

また、合成の際に用いる遷移金属源に高純度の材料を用い、且つ合成時において、不純物の混入が少ない工程を用い、遷移金属源と、合成時における不純物の混入を徹底的に排除し、且つ所望の添加元素（添加元素X、添加元素X 1、または添加元素X 2）を制御して、正極活物質内に導入する作製方法とすることで、不純物濃度が低い領域と、添加元素が導入された領域と、が制御された正極活物質を得ることができる。また、高い結晶性を有する正極活物質を得ることができる。また、本発明の一態様の正極活物質の作製方法によって得られた正極活物質は、二次電池の容量を高めること、及び／または二次電池の信頼性を高めることができる。

[0 3 2 7]

[正極活物質の作製方法4]

次に、本発明を実施する一形態であって、正極活物質の作製方法1乃至3とは異なる方法について説明する。

[0 3 2 8]

層状岩塩型の結晶構造をとりうる範囲で、複合酸化物に添加元素Xを加えてもよいことは上述した通りであり、図11において、図10と同様にステップS 1 1乃至S 3 4 aまでを行う。本作製方法4では第2の添加元素（X 2）を2回以上に分けて添加するステップについて、説明する。

[0 3 2 9]

<ステップS 4 0 a>

図11に示すステップS 4 0 aでは、第2の添加元素源の一（以下、X 2 a源を添える）を用意する。X 2 a源としては、図9に示すステップS 2 0で説明した添加元素Xの中から選択して用いることができる。例えば、添加元素X 2 aとしては、ニッケル、チタン、ホウ素、ジルコニウム、およびアルミニウムの中から選ばれるいずれか一または複数を好適に用いることができる。

[0 3 3 0]

添加元素X 2 aの添加は、固相法、ゾルゲル法をはじめとする液相法、スパッタリング法、蒸着

法、CVD（化学気相成長）法、またはPLD（パルスレーザーデポジション）法等を適用することができる。

[0331]

図11では添加元素X2aとして、ニッケルを用いる場合を例示する。

[0332]

図11に示すステップS40aにより、図9に示すステップS20を参照し、粉碎、混合、加熱等を適宜行い、第2の添加元素源（X2a源）を得ることができる。例えば固相法を用いて第2の添加元素源（X2a源）としてニッケル源を得る。

[0333]

また、複数の添加元素源を用意する場合、それぞれ独立に粉碎してもよい。

[0334]

<ステップS40b>

図11に示すステップS40bにより第2の添加元素源の他（以下、X2b源を添える）を得ることができる。例えばゾルゲル法を用いて第2の添加元素源（X2b源）を得る。このようにステップS40aと異なり、ゾルゲル法を用いて用意する場合、工程を独立させて用意すると好ましい。ゾルゲル法を用いた第2の添加元素源（X2b源）の作製工程について説明する。

[0335]

ゾルゲル法を用いる場合、第2の添加元素（X2b）に加えて、ゾルゲル法に用いる溶媒を用意する。ゾルゲル法の金属源として例えば金属アルコキシドを用いることができ、溶媒として例えば、アルコールを用いることができる。アルミニウム源を用意する場合、アルミニウムアルコキシドとして、アルミニウムイソプロポキシドを用いることができ、ジルコニウム源を用意する場合、ジルコニウムアルコキシドとしてジルコニウムイソプロポキシドを用いることができ、溶媒としてイソプロパノールを用いることができる。

[0336]

次に、アルミニウムアルコキシドと、ジルコニウムアルコキシドと、イソプロパノールと、を混合（攪拌）する。ここでゾルゲル反応を進行させてもよいし、次のステップでゾルゲル反応を進行させてもよい。ゾルゲル反応を進行させる場合、混合の際に加熱してもよい。このようにして第2の添加元素源（X2b源）として、アルミニウム源およびジルコニウム源を含む混合物（混合液とも呼ぶ）を用意する。

[0337]

<ステップS51乃至ステップS53>

次に、図11に示すステップS51乃至ステップS53は、図9に示すステップS31乃至ステップS33と同様の条件にて作製することができる。以上の工程により、ステップS54では、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。ステップS53でゾルゲル反応を進めることができる。

[0338]

本実施の形態は、他の実施の形態と組み合わせて用いることができる。

[0339]

（実施の形態3）

本実施の形態では、図12Aを用いて本発明の一態様の二次電池の例について説明する。二次電

池は、外装体（図示せず）、正極503、負極506、セパレータ507、および、リチウム塩などを溶解させた電解質を有する。セパレータ507は、正極503と負極506との間に設けられる。

[0340]

正極503は、正極活物質を有する。また、正極503は正極集電体501上に設けられる正極活物質層502を有する。正極活物質層502は例えば、正極活物質と、導電剤と、バインダと、を有する。本発明の一態様の正極として、先の実施の形態に記載の電極を用いることができる。

[0341]

負極506は、負極活物質を有する。また、負極506は負極集電体504上に設けられる負極活物質層505を有する。負極活物質層505は例えば、負極活物質と、導電剤と、バインダと、を有する。本発明の一態様の負極として、先の実施の形態に記載の電極を用いることができる。

[0342]

〔電解質〕

電解質は、溶媒と、キャリアイオンとなる金属の塩と、を有することが好ましい。電解質の溶媒としては、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、またはこれらのうちの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。

[0343]

また、電解質の溶媒として、難燃性および難揮発性であるイオン液体（常温熔融塩）を一つまたは複数用いることで、二次電池の内部短絡および過充電等によって内部温度が上昇しても、二次電池の破裂および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とを含む。電解質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、イミダゾリウムカチオン、ならびに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、電解質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。

[0344]

また、上記の溶媒に溶解させる塩としては、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、また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。

[0345]

二次電池に用いる電解質は、粒状のごみ、および電解質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、電解質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。

[0346]

また、電解質にビニレンカーボネート（VC）、プロパンスルトン（PS）、tert-ブチルベンゼン（TBB）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、リチウムビス（オキサレート）ボレート（LiBOB）、またスクシノニトリル、アジポニトリル等のジニトリル化合物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。VCまたはLiBOBは良好な被膜を形成しやすく、特に好ましい。

[0347]

溶媒と、キャリアイオンとなる塩と、を有する溶液を電解液と呼ぶ場合がある。

[0348]

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。

[0349]

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。

[0350]

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。

[0351]

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、PVDF、およびポリアクリロニトリル等を用いることができる。また、こ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。

[0352]

また、電解質として、硫化物系および酸化物系等の無機物材料を有する固体電解質、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、セパレータおよびスペーサの一以上の設置が不要となる。また、電池全体を固体化できるため、漏液のおそれがなくなり安全性が飛躍的に向上する。

[0353]

[セパレータ]

セパレータ507には、例えば、紙、不織布、ガラス繊維、セラミックス等で形成されたものを用いることができる。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、ポリプロピレン、ポリエチレン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。

[0354]

また、セパレータ507に、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド等を有するポリマー膜を用いることが出来る。ポリイミドはイオン液体の濡れ性がよく、セパレータ507の材料として、より好ましい場合がある。

[0355]

ポリプロピレン、ポリエチレン等を有するポリマー膜は、乾式法または湿式法で作製することができる。乾式法とはポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド等を有するポリマー膜を加熱しながら延伸することで結晶と結晶の間に隙間を生じさせ、微細な孔を空ける製法である。湿式法は、あらかじめ樹脂に溶剤を混ぜ込みフィルム状に成形した後、溶剤を抽出して孔を空ける製法である。

[0356]

図12B左図は、セパレータ507の一例（湿式法により作製した場合）として、領域507aの拡大図を示す。この例では、ポリマー膜588に複数の孔587が空いた構造が示されている。また、図12B右図は、セパレータ507の別の一例（乾式法により作製した場合）として、領域507bの拡大図を示す。この例では、ポリマー膜586に複数の孔585が空いた構造が示されている。

[0357]

セパレータの孔の径は、充放電後に正極に向かい合う面の表層部と、負極に向かい合う面の表層部とで異なることがある。本明細書等において、セパレータの表層部とは例えば、表面から5 μm 以内、より好ましくは3 μm 以内の領域であることが好ましい。

[0358]

セパレータは多層構造であってもよい。例えば、二種類のポリマー材料を積層した構造を用いてもよい。

[0359]

また、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド等を有するポリマー膜上に、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した構造を用いることができる。また例えば不織布上に、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した構造を用いることができる。ポリイミドはイオン液体の濡れ性がよく、コートを行う材料として、より好ましい場合がある。

[0360]

フッ素系材料としては、例えばPVDF、ポリテトラフルオロエチレン等を用いることができる。

[0361]

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。

[0362]

[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、および樹脂材料から選ばれる一以上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。

[0363]

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせ用いることができる。

[0364]

(実施の形態4)

本実施の形態では、二次電池の作製方法を説明する。

[0365]

<ラミネート型の二次電池の作製方法1>

ここで、図13A及び図13Bに外観図を示すラミネート型の二次電池の作製方法の一例について、図14A及び図14Bならびに図15A及び図15Bを用いて説明する。図13A及び図13Bに示す二次電池500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。なお、図13A等 to 示すラミネート型の二次電池の断面図として例えば、後述する図18に示すように、正極、セパレータおよび負極を積層し、外装体で囲んだ構造を用いることができる。

[0366]

まず、正極503、負極506及びセパレータ507を準備する。図14Aは正極503及び負極506の一例を示す。正極503は、正極集電体501上に正極活物質層502を有する。また、正極503は、正極集電体501が露出したタブ領域を有することが好ましい。負極506は、負極集電体504上に負極活物質層505を有する。また、負極506は、負極集電体504が露出したタブ領域を有することが好ましい。

[0367]

次に、負極506、セパレータ507及び正極503を積層する。図14B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。負極とセパレータと正極からなる積層体とも呼べる。

[0368]

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。

[0369]

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。

[0370]

次に、図15A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、後に電解質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516という）を設ける。

[0371]

次に、図15Bに示すように、外装体509に設けられた導入口516から、電解質508を外装体509の内側へ導入する。電解質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516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。

[0372]

上記では、正極リード電極 510 と負極リード電極 511 を同じ辺から外装体の外に導出し、図 13A に示す二次電池 500 を作製した。正極リード電極 510 と負極リード電極 511 を向かい合う辺からそれぞれ外装体の外に導出することにより図 13B に示す二次電池 500 を作製することもできる。

[0373]

<ラミネート型の二次電池の作製方法 2>

次に、図 16 に外観図を示すラミネート型の二次電池 600 の作製方法の一例について、図 17、図 18、図 19A 乃至図 19D、及び図 20A 乃至図 20F を用いて説明する。図 16 に示す二次電池 600 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。外装体 509 は領域 514 において封止されている。

[0374]

ラミネート型の二次電池 600 は、例えば、図 17 に示す製造装置を用いて作製することが出来る。図 17 に示す製造装置 670 は、部材投入室 671、搬送室 672、処理室 673、及び、部材取り出し室 676 を有する。各室は、使用用途に応じて、各種排気機構と接続される構成を適用できる。また、各室は、使用用途に応じて、各種ガス供給機構と接続される構成を適用できる。製造装置 670 内に不純物が侵入することを抑制するため、製造装置 670 内には、不活性ガスが供給されることが好ましい。なお、製造装置 670 の内部に供給されるガスは、製造装置 670 内に導入される前にガス精製機により高純度化されたものを用いることが好ましい。部材投入室 671 は、正極、セパレータ、負極、外装体等を製造装置 670 内に投入するための部屋である。搬送室 672 は、搬送機構 680 を有する。処理室 673 は、ステージ及び電解質滴下機構を有する。部材取り出し室 676 は、作製された二次電池を製造装置 670 の外部に取り出すための部屋である。

[0375]

ラミネート型の二次電池 600 の作製手順は以下の通りである。

[0376]

まず、処理室 673 のステージ 691 上に、外装体 509b を配置してから、外装体 509b 上に、正極 503 を配置する（図 19A 及び図 19B）。次に、ノズル 694 から正極 503 上に、電解質 515a を滴下する（図 19C 及び図 19D）。図 19D は、図 19C の一点鎖線 A-B に対応する断面である。なお、図面が煩雑となるのを避けるため、ステージ 691 の記載を省く場合がある。滴下の方法は、例えば、ディスペンス法、スプレー法、インクジェット法などのうちいずれか一を用いることができる。また、電解質の滴下には、ODF (One Drop Fill) 方式を用いることができる。

[0377]

ノズル 694 を動かすことにより、正極 503 の全面にわたって電解質 515a を滴下することができる。または、ステージ 691 を動かすことにより、正極 503 の全面にわたって電解質 515a を滴下してもよい。

[0378]

電解質は、被滴下面からの最短距離 X が、0 mm より大きく 1 mm 以下である位置から滴下されることが好ましい。

[0379]

また、ノズルなどから滴下する電解質の粘度は適宜調節することが好ましい。電解質全体の粘度が室温（25℃）において、0.3 mPa・s以上1000 mPa・s以下の範囲内であればノズルから滴下することができる。

[0380]

また、電解質の粘度は、電解質の温度により変化するため、滴下する電解質の温度も、適宜調節することが好ましい。電解質の温度は、当該電解質の融点以上、沸点以下、または、引火点以下が好ましい。

[0381]

次に、正極503上に、セパレータ507を正極503の一面全体と重なるように配置する（図20A）。続いて、ノズル694を用いて、セパレータ507上に電解質515bを滴下する（図20B）。その後、セパレータ507上に、負極506を配置する（図20C）。負極506は、上面視においてセパレータ507からはみ出さないように、重ねて配置する。続いて、ノズル694を用いて、負極506上に電解質515cを滴下する（図20D）。その後、正極503、セパレータ507、及び、負極506の積層体をさらに積層することにより、図18に示す積層体512を作製することができる。次に、外装体509a及び外装体509bによって、正極503、セパレータ507、及び、負極506を封止する（図20E及び図20F）。

[0382]

図18において、正極と負極は、正極活物質層と負極活物質層がセパレータを挟むように配置される。なお、本発明の一態様の二次電池においては、負極活物質層が正極活物質層と向かい合わない領域が少ない、あるいは有さないことが好ましい。電解質がイオン液体を有し、負極活物質層が正極活物質層と向かい合わない領域を有する場合において、二次電池の充放電効率が低下する場合がある。よって、本発明の一態様の二次電池においては例えば、正極活物質層の端部と、負極活物質層の端部と、が極力揃うことが好ましい。よって、上面からみた場合の正極活物質層と負極活物質層の面積を揃えることが好ましい。あるいは、正極活物質層の端部が、負極活物質層の端部よりも内側に位置することが好ましい。

[0383]

外装体509b上に複数の積層体512を配置することで、多面取りを行うことができる。積層体512を1つずつ、活物質層を囲むように、領域514で外装体509aと509bを封止した後、領域514の外側で分断することで、複数の二次電池を個々に分離することができる。

[0384]

封止の際、まず、外装体509b上に枠状の樹脂層513を形成する。次に、減圧下で、樹脂層513の少なくとも一部に光を照射することで、樹脂層513の少なくとも一部を硬化する。次に、大気圧下で熱圧着または溶着により、領域514で封止を行う。また、上記の光照射による封止を行わずに熱圧着または溶着による封止のみを行ってもよい。

[0385]

なお、図16には外装体509を四辺で封止する（四方シールと呼ばれる場合がある）例を示したが、図13A及び図13Bに示すように、三辺で封止（三方シールと呼ばれる場合がある）してもよい。

[0386]

以上の工程を経て、ラミネート型の二次電池600を作製することが出来る。

[0387]

<その他の二次電池とその作製方法1>

本発明の一態様の積層体の断面図の一例を図21に示す。図21に示す積層体550は、1枚のセパレータを折り曲げながら正極と負極との間に配置することで作製される。

[0388]

積層体550では、1枚のセパレータ507が正極活物質層502と負極活物質層505の間に挟まれるように複数回折り返されている。図21では、正極503及び負極506を6層ずつ積層しているため、セパレータ507を少なくとも5回折り返す。セパレータ507は、正極活物質層502と負極活物質層505の間に挟まれるように設けるだけでなく、延在部をさらに折り曲げることで、複数の正極503と負極506をひとまとめにテープなどで結束するようにしてもよい。

[0389]

本発明の一態様の二次電池の作製方法では、正極503を配置した後に、正極503に対して電解質を滴下することができる。同様に、負極506を配置した後に、負極506に対して電解質を滴下することができる。また、本発明の一態様の二次電池の作製方法では、セパレータを折り曲げる前、または、セパレータ507を折り曲げて負極506または正極503と重ねた後に、セパレータ507に対して電解質を滴下することができる。負極506、セパレータ507、及び、正極503の少なくとも一つに、電解質を滴下することで、負極506、セパレータ507、または、正極503に電解質を含浸させることができる。

[0390]

図22Aに示す二次電池970は、筐体971の内部に積層体972を有する。積層体972には端子973b及び端子974bが電氣的に接続される。端子973bの少なくとも一部と、端子974bの少なくとも一部と、は筐体971の外部に露出する。

[0391]

積層体972として、正極、負極、及び、セパレータが積層された構造を適用することができる。また、積層体972として、正極、負極、及び、セパレータが捲回された構造、等を適用することができる。

[0392]

例えば、積層体972として、図21に示す、セパレータを折り返した構造を有する積層体を用いることができる。

[0393]

図22B及び図22Cを用いて、積層体972の作製方法の一例を説明する。

[0394]

まず、図22Bに示すように、正極975a上に帯状のセパレータ976を重ね、セパレータ976を間に挟んで正極975aに負極977aを重ねる。その後、セパレータ976を折り返して負極977a上に重ねる。次に、図22Cに示すように、セパレータ976を間に挟んで負極977a上に正極975bを重ねる。このように、セパレータを折り返して順に正極、負極を配置していくことにより、積層体972を作製することができる。このように作製された積層体を含む構造を「つづら折り構造」と呼ぶ場合がある。

[0395]

次に、図23A～図23Cを用いて、二次電池970の作製方法の一例を説明する。

[0396]

まず、図23Aに示すように、積層体972が有する正極に正極リード電極973aを電氣的に接続する。具体的には、例えば、積層体972が有する正極のそれぞれにタブ領域を設け、それぞれのタブ領域と、正極リード電極973aと、を溶接等により電氣的に接続することができる。また、積層体972が有する負極に負極リード電極974aを電氣的に接続する。

[0397]

筐体971の内部に一の積層体972が配置されてもよいし、複数の積層体972が配置されてもよい。図23Bには積層体972を2組準備する例を示す。

[0398]

次に、図23Cに示すように、準備した積層体972を筐体971内に収納し、端子973b及び端子974bを装着し、筐体971を封止する。複数の積層体972が有するそれぞれの正極リード電極973aには、導電体973cを電氣的に接続することが好ましい。また、複数の積層体972が有するそれぞれの負極リード電極974aには、導電体974cを電氣的に接続することが好ましい。端子973bは導電体973cに、端子974bは導電体974cに、それぞれ電氣的に接続される。なお、導電体973cは、導電性を有する領域と、絶縁性を有する領域と、を有してもよい。また、導電体974cは、導電性を有する領域と、絶縁性を有する領域と、を有してもよい。

[0399]

筐体971として、金属材料（例えばアルミニウムなど）を用いることができる。また、筐体971として金属材料を用いる場合には、表面を樹脂等で被覆することが好ましい。また、筐体971として樹脂材料を用いることができる。

[0400]

筐体971には安全弁または過電流保護素子等を設けることが好ましい。安全弁は、電池破裂を防止するため、筐体971の内部が所定の圧力となった場合にガスを開放する弁である。

[0401]

<その他の二次電池とその作製方法2>

本発明の別の態様の二次電池の断面図の一例を図24Cに示す。図24Cに示す二次電池560は、図24Aに示す積層体130と、図24Bに示す積層体131と、を用いて作製される。なお、図24Cでは図を明瞭にするため、積層体130、積層体131、及び、セパレータ507を抜粋して示す。

[0402]

図24Aに示すように、積層体130は、正極集電体の両面に正極活物質層を有する正極503、セパレータ507、負極集電体の両面に負極活物質層を有する負極506、セパレータ507、正極集電体の両面に正極活物質層を有する正極503がこの順に積層されている。

[0403]

図24Bに示すように、積層体131は、負極集電体の両面に負極活物質層を有する負極506、セパレータ507、正極集電体の両面に正極活物質層を有する正極503、セパレータ507、負極集電体の両面に負極活物質層を有する負極506がこの順に積層されている。

[0404]

本発明の一態様の二次電池の作製方法は、積層体の作製時に応用することができる。具体的には、積層体を作製するために、負極５０６、セパレータ５０７、及び、正極５０３を積層する際に、負極５０６、セパレータ５０７、及び、正極５０３の少なくとも一つに、電解質を滴下する。電解質を複数滴、滴下することで、負極５０６、セパレータ５０７、または、正極５０３に電解質を含浸させることができる。

[０４０５]

図２４Ｃに示すように、複数の積層体１３０と、複数の積層体１３１と、は、捲回したセパレータ５０７によって覆われている。

[０４０６]

また、本発明の一態様の二次電池の作製方法では、積層体１３０を配置した後に、積層体１３０に対して電解質を滴下することができる。同様に、積層体１３１を配置した後に、積層体１３１に対して電解質を滴下することができる。また、セパレータ５０７を折り曲げる前、または、セパレータ５０７を折り曲げて積層体と重ねた後に、セパレータ５０７に対して電解質を滴下することができる。電解質を複数滴、滴下することで、積層体１３０、積層体１３１、または、セパレータ５０７に電解質を含浸させることができる。

[０４０７]

<その他の二次電池とその作製方法３>

本発明の別の一態様の二次電池について、図２５及び図２６を用いて説明する。ここで示す二次電池は、捲回型の二次電池などと呼ぶことができる。

[０４０８]

図２５Ａ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の内部で電解質中に浸される。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２５Ａ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。

[０４０９]

なお、図２５Ｂに示すように、図２５Ａ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２５Ｂに示す二次電池９１３は、筐体９３０ａと筐体９３０ｂが貼り合わされており、筐体９３０ａ及び筐体９３０ｂで囲まれた領域に捲回体９５０が設けられている。

[０４１０]

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

[０４１１]

さらに、捲回体９５０の構造について図２５Ｃ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。

[0412]

本発明の一態様の二次電池の作製方法では、負極931、セパレータ933、及び、正極932を積層する際に、負極931、セパレータ933、及び、正極932の少なくとも一つに、電解質を滴下する。つまり、上記積層シートを捲回させる前に、電解質を滴下することが好ましい。電解質を複数滴、滴下することで、負極931、セパレータ933、または、正極932に電解質を含浸させることができる。

[0413]

また、図26Aに示すような捲回体950aを有する二次電池913としてもよい。図26Aに示す捲回体950aは、負極931と、正極932と、セパレータ933と、を有する。負極931は負極活物質層931aを有する。正極932は正極活物質層932aを有する。

[0414]

セパレータ933は、負極活物質層931a及び正極活物質層932aよりも広い幅を有し、負極活物質層931a及び正極活物質層932aと重畳するように捲回されている。また、正極活物質層932aよりも負極活物質層931aの幅が広いことが安全性の点で好ましい。また、このような形状の捲回体950aは安全性及び生産性がよく好ましい。

[0415]

図26Bに示すように、負極931は端子951と電氣的に接続される。端子951は端子911aと電氣的に接続される。正極932は端子952と電氣的に接続される。端子952は端子911bと電氣的に接続される。

[0416]

図26Cに示すように、筐体930により捲回体950a及び電解質が覆われ、二次電池913となる。筐体930には安全弁、過電流保護素子等を設けることが好ましい。安全弁は、電池破裂を防止するため、筐体930の内部が所定の内圧を超えた時のみ一時的に開放する。

[0417]

図26Bに示すように二次電池913は複数の捲回体950aを有していてもよい。複数の捲回体950aを用いることで、より充放電容量の大きい二次電池913とすることができる。

[0418]

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ができる。

[0419]

(実施の形態5)

本実施の形態では、本発明の一態様の二次電池の適用例について図27～図36を用いて説明する。

[0420]

[車両]

まず、本発明の一態様の二次電池を電気自動車(EV)に適用する例を示す。

[0421]

図27Cに、モータを有する車両のブロック図を示す。電気自動車には、メインの駆動用の二次電池として第1のバッテリー1301a、1301bと、モータ1304を始動させるインバータ1312に電力を供給する第2のバッテリー1311が設置されている。第2のバッテリー1311はクラッキングバッテリーまたはスターターバッテリーとも呼ばれる。第2のバッテリー1311は高出力で

あればよく、大容量はそれほど必要とされず、第2のバッテリー1311の容量は第1のバッテリー1301a、1301bと比較して小さい。

[0422]

例えば、第1のバッテリー1301a、1301bの一方または双方に、本発明の一態様に係る二次電池の作製方法を用いて作製された二次電池を用いることができる。

[0423]

本実施の形態では、第1のバッテリー1301a、1301bを2つ並列に接続させている例を示しているが3つ以上並列に接続させてもよい。また、第1のバッテリー1301aで十分な電力を貯蔵できるのであれば、第1のバッテリー1301bはなくてもよい。複数の二次電池を有する電池パックを構成することで、大きな電力を取り出すことができる。複数の二次電池は、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。複数の二次電池を組電池とも呼ぶ。

[0424]

また、車載用の二次電池において、複数の二次電池からの電力を遮断するため、工具を使わずに高電圧を遮断できるサービスプラグまたはサーキットブレーカを有しており、第1のバッテリー1301aに設けられる。

[0425]

また、第1のバッテリー1301a、1301bの電力は、主にモータ1304を回転させることに使用されるが、DCDC回路1306を介して42V系（高電圧系）の車載部品（電動パワステ1307、ヒーター1308、デフォッグ1309など）に電力を供給する。後輪にリアモータ1317を有している場合にも、第1のバッテリー1301aがリアモータ1317を回転させることに使用される。

[0426]

また、第2のバッテリー1311は、DCDC回路1310を介して14V系（低電圧系）の車載部品（オーディオ1313、パワーウィンドウ1314、ランプ類1315など）に電力を供給する。

[0427]

また、第1のバッテリー1301aについて、図27Aを用いて説明する。

[0428]

図27Aに大型の電池パック1415の一例を示す。電池パック1415の一方の電極は配線1421によって制御回路部1320に電氣的に接続されている。またもう一方の電極は配線1422によって制御回路部1320に電氣的に接続されている。なお、電池パックは、複数の二次電池を直列接続した構成であってもよい。

[0429]

また、制御回路部1320は、酸化物半導体を用いたトランジスタを含むメモリ回路を用いてもよい。酸化物半導体を用いたトランジスタを含むメモリ回路を有する充電制御回路、または電池制御システムを、BTOS（Battery operating system、またはBattery oxide semiconductor）と呼称する場合がある。

[0430]

制御回路部1320は、二次電池の端子電圧を検知し、二次電池の充放電状態を管理する。例え

ば、過充電を防ぐために充電回路の出力トランジスタと遮断用スイッチの両方をほぼ同時にオフ状態とすることができる。

[0431]

また、図27Aに示す電池パック1415のブロック図の一例を図27Bに示す。

[0432]

制御回路部1320は、少なくとも過充電を防止するスイッチと、過放電を防止するスイッチと、を含むスイッチ部1324と、スイッチ部1324を制御する制御回路1322と、第1のバッテリー1301aの電圧測定部と、を有する。制御回路部1320は、使用する二次電池の上限電圧と下限電圧を設定しており、外部からの電流上限、または、外部への出力電流の上限などを制限している。二次電池の下限電圧以上上限電圧以下の範囲内は、使用が推奨されている電圧範囲内であり、その範囲外となるとスイッチ部1324が作動し、保護回路として機能する。また、制御回路部1320は、スイッチ部1324を制御して過放電または過充電を防止するため、保護回路とも呼べる。例えば、過充電となりそうな電圧を制御回路1322で検知した場合にスイッチ部1324のスイッチをオフ状態とすることで電流を遮断する。さらに充放電経路中にPTC素子を設けて温度の上昇に応じて電流を遮断する機能を設けてもよい。また、制御回路部1320は、外部端子1325(+IN)と、外部端子1326(-IN)とを有している。

[0433]

スイッチ部1324は、nチャネル型のトランジスタ及びpチャネル型のトランジスタの一方または双方を組み合わせて構成することができる。スイッチ部1324は、単結晶シリコンを用いるSiトランジスタを有するスイッチに限定されず、例えば、Ge(ゲルマニウム)、SiGe(シリコンゲルマニウム)、GaAs(ガリウムヒ素)、GaAlAs(ガリウムアルミニウムヒ素)、InP(リン化インジウム)、SiC(シリコンカーバイド)、ZnSe(セレン化亜鉛)、GaN(窒化ガリウム)、GaO_z(酸化ガリウム; zは0より大きい実数)などを有するパワー transistor でスイッチ部1324を形成してもよい。また、OSトランジスタを用いた記憶素子は、Siトランジスタを用いた回路上などに積層することで自由に配置可能であるため、集積化を容易に行うことができる。またOSトランジスタは、Siトランジスタと同様の製造装置を用いて作製することが可能であるため、低コストで作製可能である。即ち、スイッチ部1324上にOSトランジスタを用いた制御回路部1320を積層し、集積化することで1チップとすることもできる。制御回路部1320の占有体積を小さくすることができるため、小型化が可能となる。

[0434]

第1のバッテリー1301a、1301bは、主に42V系(高電圧系)の車載機器に電力を供給し、第2のバッテリー1311は14V系(低電圧系)の車載機器に電力を供給する。第2のバッテリー1311には、鉛蓄電池がコスト上有利のため採用されることが多い。

[0435]

本実施の形態では、第1のバッテリー1301aと第2のバッテリー1311の両方にリチウムイオン二次電池を用いる一例を示す。第2のバッテリー1311は鉛蓄電池、全固体電池、または電気二重層キャパシタを用いてもよい。

[0436]

また、タイヤ1316の回転による回生エネルギーは、ギア1305を介してモータ1304に送られ、モータコントローラ1303またはバッテリーコントローラ1302から制御回路部132

1を介して第2のバッテリー1311に充電される。またはバッテリーコントローラ1302から制御回路部1320を介して第1のバッテリー1301aに充電される。またはバッテリーコントローラ1302から制御回路部1320を介して第1のバッテリー1301bに充電される。回生エネルギーを効率よく充電するためには、第1のバッテリー1301a、1301bが急速充電可能であることが望ましい。

[0437]

バッテリーコントローラ1302は第1のバッテリー1301a、1301bの充電電圧及び充電電流などを設定することができる。バッテリーコントローラ1302は、用いる二次電池の充電特性に合わせて充電条件を設定し、急速充電することができる。

[0438]

また、図示していないが、外部の充電器と接続させる場合、充電器のコンセントまたは充電器の接続ケーブルは、バッテリーコントローラ1302に電氣的に接続される。外部の充電器から供給された電力はバッテリーコントローラ1302を介して第1のバッテリー1301a、1301bに充電する。また、充電器によっては、制御回路が設けられており、バッテリーコントローラ1302の機能を用いない場合もあるが、過充電を防ぐため制御回路部1320を介して第1のバッテリー1301a、1301bを充電することが好ましい。また、接続ケーブルまたは充電器の接続ケーブルに制御回路を備えている場合もある。制御回路部1320は、ECU (Electronic Control Unit) と呼ばれることもある。ECUは、電動車両に設けられたCAN (Controller Area Network) に接続される。CANは、車内LANとして用いられるシリアル通信規格の一つである。また、ECUは、マイクロコンピュータを含む。また、ECUは、CPUまたはGPUを用いる。

[0439]

次に、本発明の一態様の二次電池を、車両、代表的には輸送用車両に実装する例について説明する。

[0440]

本発明の一態様の二次電池を車両に搭載すると、ハイブリッド車(HV)、電気自動車(EV)、またはプラグインハイブリッド車(PHV)等の次世代クリーンエネルギー自動車を実現できる。また、電動トラクタなどの農業機械、電動アシスト自転車を含む原動機付自転車、自動二輪車、電動車椅子、電動カート、小型または大型船舶、潜水艦、固定翼機または回転翼機等の航空機、ロケット、人工衛星、宇宙探査機または惑星探査機、宇宙船などの輸送用車両に二次電池を搭載することもできる。本発明の一態様に係る二次電池の作製方法を用いることで、大型の二次電池とすることができる。そのため、本発明の一態様の二次電池は、輸送用車両に好適に用いることができる。

[0441]

図28A乃至図28Eに、本発明の一態様の二次電池を用いた輸送用車両を示す。図28Aに示す自動車2001は、走行のための動力源として電気モータ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。二次電池を車両に搭載する場合、二次電池は一箇所または複数箇所に設置する。図28Aに示す自動車2001は、図27Aに示した電池パック1415を有する。電池パック1415は、二次電池モジュールを有する。電池パック1415は、さらに二次電池モジュールに電氣的に接続する充電制御装置を有すると好ましい。二次電池モジュールは単数または複数の二次電池

を有する。

[0442]

また、自動車2001は、自動車2001が有する二次電池にプラグイン方式または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。充電に際しては、充電方法またはコネクタの規格等はCHAdemo（登録商標）またはコンボ等の所定の方式で適宜行えばよい。充電装置は、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2001に搭載された二次電池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。

[0443]

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、道路または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、2台の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、停車時または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、電磁誘導方式または磁界共鳴方式を用いることができる。

[0444]

図28Bは、輸送用車両の一例として電気により制御するモータを有した大型の輸送車2002を示している。輸送車2002の二次電池モジュールは、例えば3.5V以上4.7V以下の二次電池を4個セルユニットとし、48セルを直列に接続した170Vの最大電圧とする。電池パック2201の二次電池モジュールを構成する二次電池の数などが違う以外は、図28Aと同様な機能を備えているため説明は省略する。

[0445]

図28Cは、一例として電気により制御するモータを有した大型の輸送車両2003を示している。輸送車両2003の二次電池モジュールは、例えば3.5V以上4.7V以下の二次電池を百個以上直列に接続した600Vの最大電圧とする。従って、特性バラツキの小さい二次電池が求められる。本発明の一態様に係る二次電池の作製方法を用いることで、安定した電池特性を有する二次電池を製造することができ、歩留まりの観点から低コストで大量生産が可能である。また、電池パック2202の二次電池モジュールを構成する二次電池の数などが違う以外は、図28Aと同様な機能を備えているため説明は省略する。

[0446]

図28Dは、一例として燃料を燃焼するエンジンを有した航空機2004を示している。図28Dに示す航空機2004は、離着陸用の車輪を有しているため、輸送車両の一部とも言え、複数の二次電池を接続させて二次電池モジュールを構成し、二次電池モジュールと充電制御装置とを含む電池パック2203を有している。

[0447]

航空機2004の二次電池モジュールは、例えば4Vの二次電池を8個直列に接続した32Vの最大電圧とする。電池パック2203の二次電池モジュールを構成する二次電池の数などが違う以外は、図28Aと同様な機能を備えているため説明は省略する。

[0448]

図 28E は、一例として貨物を輸送する輸送車両 2005 を示している。電気により制御するモータを有し、電池パック 2204 の二次電池モジュールを構成する二次電池から電力を供給することで、様々な作業を実行する。また、輸送車両 2005 は人間が運転者として乗り、操作すること限定されず、CAN 通信などにより無人での操作も可能である。図 28E ではフォークリフトを図示しているが特に限定されず、CAN 通信などにより操作可能である産業用機械、例えば、自動輸送機、作業用ロボット、または小型建機などに本発明の一態様に係る二次電池を有する電池パックを搭載することができる。

[0449]

また、図 29A は、本発明の一態様の二次電池を用いた電動自転車の一例である。図 29A に示す電動自転車 2100 に、本発明の一態様の二次電池を適用することができる。図 29B に示す蓄電装置 2102 は例えば、複数の二次電池と、保護回路と、を有する。

[0450]

電動自転車 2100 は、蓄電装置 2102 を備える。蓄電装置 2102 は、運転者をアシストするモータに電気を供給することができる。また、蓄電装置 2102 は、持ち運びができ、図 29B に自転車から取り外した状態を示している。また、蓄電装置 2102 は、本発明の一態様の二次電池 2101 が複数内蔵されており、そのバッテリー残量などを表示部 2103 で表示できるようにしている。また蓄電装置 2102 は、本発明の一態様に一例を示した二次電池の充電制御または異常検知が可能な制御回路 2104 を有する。制御回路 2104 は、二次電池 2101 の正極及び負極と電氣的に接続されている。また、制御回路 2104 に小型の固体二次電池を設けてもよい。小型の固体二次電池を制御回路 2104 に設けることで制御回路 2104 の有するメモリ回路のデータを長時間保持することに電力を供給することもできる。また、本発明の一態様に係る正極活物質 100 を正極に用いた二次電池と組み合わせることで安全性についての相乗効果が得られる。本発明の一態様に係る正極活物質 100 を正極に用いた二次電池及び制御回路 2104 は、二次電池による火災等の事故撲滅に大きく寄与することができる。

[0451]

また、図 29C 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 29C に示すスクータ 2300 は、蓄電装置 2302、サイドミラー 2301、方向指示灯 2303 を備える。蓄電装置 2302 は、方向指示灯 2303 に電気を供給することができる。また、本発明の一態様に係る正極活物質 100 を正極に用いた二次電池を複数収納された蓄電装置 2302 は高容量とすることができ、小型化に寄与することができる。安全性を高めるため、二次電池の過充電、及び／又は過放電を防ぐ保護回路を二次電池に電氣的に接続してもよい。

[0452]

また、図 29C に示すスクータ 2300 は、座席下収納 2304 に、蓄電装置 2302 を収納することができる。蓄電装置 2302 は、座席下収納 2304 が小型であっても、座席下収納 2304 に収納することができる。

[0453]

[建築物]

次に、本発明の一態様の二次電池を建築物に実装する例について図 30 を用いて説明する。

[0454]

図 30A に示す住宅は、本発明の一態様に係る二次電池の作製方法を用いることで、安定した電

池特性を有する二次電池を有する蓄電装置 2612 と、ソーラーパネル 2610 を有する。蓄電装置 2612 は、ソーラーパネル 2610 と配線 2611 等を介して電氣的に接続されている。また蓄電装置 2612 と地上設置型の充電装置 2604 が電氣的に接続されていてもよい。ソーラーパネル 2610 で得た電力は、蓄電装置 2612 に充電することができる。また蓄電装置 2612 に蓄えられた電力は、充電装置 2604 を介して車両 2603 が有する二次電池に充電することができる。蓄電装置 2612 は、床下空間部に設置されることが好ましい。床下空間部に設置することにより、床上の空間を有効的に利用することができる。あるいは、蓄電装置 2612 は床上に設置されてもよい。

[0455]

蓄電装置 2612 に蓄えられた電力は、住宅内の他の電子機器にも供給することができる。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、蓄電装置 2612 を無停電電源として用いることで、電子機器の利用が可能となる。

[0456]

図 30B に、本発明の一態様に係る蓄電装置の適用例を示す。図 30B に示すように、建物 799 の床下空間部 796 には、本発明の一態様に係る二次電池の作製方法で得られる大型の蓄電装置 791 が設置されている。

[0457]

蓄電装置 791 には、制御装置 790 が設置されており、制御装置 790 は、配線によって、分電盤 703 と、蓄電コントローラ 705（制御装置ともいう）と、表示器 706 と、ルータ 709 と、に電氣的に接続されている。

[0458]

商業用電源 701 から、引込線取付部 710 を介して、電力が分電盤 703 に送られる。また、分電盤 703 には、蓄電装置 791 と、商業用電源 701 と、から電力が送られ、分電盤 703 は、送られた電力を、コンセント（図示せず）を介して、一般負荷 707 及び蓄電系負荷 708 に供給する。

[0459]

一般負荷 707 は、例えば、テレビまたはパーソナルコンピュータなどの電気機器であり、蓄電系負荷 708 は、例えば、電子レンジ、冷蔵庫、空調機などの電気機器である。

[0460]

蓄電コントローラ 705 は、計測部 711 と、予測部 712 と、計画部 713 と、を有する。計測部 711 は、一日（例えば、0時から24時）の間に、一般負荷 707、蓄電系負荷 708 で消費された電力量を計測する機能を有する。また、計測部 711 は、蓄電装置 791 の電力量と、商業用電源 701 から供給された電力量と、を計測する機能を有していてもよい。また、予測部 712 は、一日の間に一般負荷 707 及び蓄電系負荷 708 で消費された電力量に基づいて、次の一日の間に一般負荷 707 及び蓄電系負荷 708 で消費される需要電力量を予測する機能を有する。また、計画部 713 は、予測部 712 が予測した需要電力量に基づいて、蓄電装置 791 の充放電の計画を立てる機能を有する。

[0461]

計測部 711 によって計測された一般負荷 707 及び蓄電系負荷 708 で消費された電力量は、表示器 706 によって確認することができる。また、ルータ 709 を介して、テレビまたはパーソ

ナルコンピュータなどの電気機器において、確認することもできる。さらに、ルータ709を介して、スマートフォンまたはタブレットなどの携帯電子端末によっても確認することができる。また、表示器706、電気機器、携帯電子端末によって、予測部712が予測した時間帯ごと（または一時間ごと）の需要電力量なども確認することができる。

[0462]

[電子機器]

本発明の一態様の二次電池は、例えば、電子機器及び照明装置の一方または双方に用いることができる。電子機器としては、例えば、携帯電話、スマートフォン、もしくはノート型コンピュータ等の携帯情報端末、携帯型ゲーム機、携帯音楽プレーヤ、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラなどが挙げられる。

[0463]

図31Aに示すパーソナルコンピュータ2800は、筐体2801、筐体2802、表示部2803、キーボード2804、及びポインティングデバイス2805等を有する。筐体2801の内側に二次電池2807を備え、筐体2802の内側に二次電池2806を備える。安全性を高めるため、二次電池2807の過充電、及び／又は過放電を防ぐ保護回路を二次電池2807に電気的に接続してもよい。また表示部2803には、タッチパネルが適用されている。パーソナルコンピュータ2800は、図31Bに示すように筐体2801と筐体2802を取り外し、筐体2802のみでタブレット端末として使用することができる。

[0464]

本発明の一態様に係る二次電池の作製方法で得られる大型の二次電池を、二次電池2806及び二次電池2807の一方または双方に適用することができる。本発明の一態様に係る二次電池の作製方法で得られる二次電池は、外装体の形状を変えることにより形状を自由に変更することができる。二次電池2806、2807を例えば、筐体2801、2802の形状に合わせた形状とすることにより、二次電池の容量を高め、パーソナルコンピュータ2800の使用時間を長くすることができる。また、パーソナルコンピュータ2800を軽量化することができる。

[0465]

また筐体2802の表示部2803にはフレキシブルディスプレイが適用されている。二次電池2806には、本発明の一態様に係る二次電池の作製方法で得られる大型の二次電池が適用されている。本発明の一態様に係る二次電池の作製方法で得られる大型の二次電池において、外装体に可撓性を有するフィルムを用いることにより、曲げることが可能な二次電池とすることができる。これにより、図31Cに示すように、筐体2802を折り曲げて使用することができる。このとき、図31Cに示すように、表示部2803の一部をキーボードとして使用することもできる。

[0466]

また、図31Dに示すように表示部2803が内側になるように筐体2802を折り畳むこと、または、図31Eに示すように表示部2803が外側になるように筐体2802を折り畳むこともできる。

[0467]

本発明の一態様の二次電池を、曲げることのできる二次電池に適用し、電子機器に実装することが可能である。また、家屋、ビルの内壁または外壁、あるいは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。

[0468]

図32A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。安全性を高めるため、二次電池7407の過充電、及び／又は過放電を防ぐ保護回路を二次電池7407に電気的に接続してもよい。

[0469]

図32B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32C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っている。

[0470]

図32D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。安全性を高めるため、二次電池7104の過充電、及び／又は過放電を防ぐ保護回路を二次電池7104に電気的に接続してもよい。また、図32Eに曲げられた二次電池7104の状態を示す。二次電池7104は曲げられた状態で使用者の腕への装着時に、筐体に変形して二次電池7104の一部または全部の曲率に変化する。なお、曲線の任意の点における曲がり具合を相当する円の半径の値で表したものを曲率半径と呼び、曲率半径の逆数を曲率と呼ぶ。具体的には、曲率半径が40mm以上150mm以下の範囲内で筐体または二次電池7104の主表面の一部または全部が変化する。二次電池7104の主表面における曲率半径が40mm以上150mm以下の範囲であれば、高い信頼性を維持できる。上記の二次電池7104に本発明の一態様の二次電池を用いることで、軽量で長寿命な携帯表示装置を提供できる。

[0471]

図32F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。

[0472]

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。

[0473]

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、または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。

[0474]

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。

[0475]

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。

[0476]

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。

[0477]

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。安全性を高めるため、二次電池の過充電、及び／又は過放電を防ぐ保護回路を二次電池に電気的に接続してもよい。例えば、図 32E 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。

[0478]

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、タッチセンサ、加圧センサ、または加速度センサ、等が搭載されることが好ましい。

[0479]

図 32G は、腕章型の表示装置の一例を示している。表示装置 7300 は、表示部 7304 を有し、本発明の一態様の二次電池を有している。安全性を高めるため、二次電池の過充電、及び／又は過放電を防ぐ保護回路を二次電池に電気的に接続してもよい。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。

[0480]

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。

[0481]

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。

[0482]

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。

[0483]

また、本発明の一態様に係る、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3 2 H、図3 3 および図3 4 を用いて説明する。

[0 4 8 4]

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。

[0 4 8 5]

図3 2 Hはタバコ収容喫煙装置（電子タバコ）とも呼ばれる装置の斜視図である。図3 2 Hにおいて電子タバコ7 5 0 0は、加熱素子を含むアトマイザ7 5 0 1と、アトマイザに電力を供給する二次電池7 5 0 4と、液体供給ボトル、またはセンサなどを含むカートリッジ7 5 0 2で構成されている。安全性を高めるため、二次電池7 5 0 4の過充電、及び／又は過放電を防ぐ保護回路を二次電池7 5 0 4に電氣的に接続してもよい。図3 2 Hに示した二次電池7 5 0 4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7 5 0 4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7 5 0 0を提供できる。

[0 4 8 6]

次に、図3 3 Aおよび図3 3 Bに、2つ折り可能なタブレット型端末の一例を示す。図3 3 Aおよび図3 3 Bに示すタブレット型端末7 6 0 0は、筐体7 6 3 0 a、筐体7 6 3 0 b、筐体7 6 3 0 aと筐体7 6 3 0 bを接続する可動部7 6 4 0、表示部7 6 3 1 aと表示部7 6 3 1 bを有する表示部7 6 3 1、スイッチ7 6 2 5乃至スイッチ7 6 2 7、留め具7 6 2 9、操作スイッチ7 6 2 8、を有する。表示部7 6 3 1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3 3 Aは、タブレット型端末7 6 0 0を開いた状態を示し、図3 3 Bは、タブレット型端末7 6 0 0を閉じた状態を示している。

[0 4 8 7]

また、タブレット型端末7 6 0 0は、筐体7 6 3 0 aおよび筐体7 6 3 0 bの内部に蓄電体7 6 3 5を有する。蓄電体7 6 3 5は、可動部7 6 4 0を通り、筐体7 6 3 0 aと筐体7 6 3 0 bに渡って設けられている。

[0 4 8 8]

表示部7 6 3 1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7 6 3 0 a側の表示部7 6 3 1 aの全面にキーボードボタンを表示させて、筐体7 6 3 0 b側の表示部7 6 3 1 bに文字、画像などの情報を表示させて用いてもよい。

[0 4 8 9]

また、筐体7 6 3 0 b側の表示部7 6 3 1 bにキーボードを表示させて、筐体7 6 3 0 a側の表示部7 6 3 1 a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7 6 3 1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、またはスタイラスなどで触れることで表示部7 6 3 1にキーボードを表示するようにしてもよい。

[0 4 9 0]

また、筐体7630a側の表示部7631aのタッチパネルの領域と筐体7630b側の表示部7631b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。

[0491]

また、スイッチ7625乃至スイッチ7627は、タブレット型端末7600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7625乃至スイッチ7627の少なくとも一は、タブレット型端末7600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7625乃至スイッチ7627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、または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7625乃至スイッチ7627の少なくとも一は、表示部7631の輝度を調整する機能を有してもよい。また、表示部7631の輝度は、タブレット型端末7600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。

[0492]

また、図33Aでは筐体7630a側の表示部7631aと筐体7630b側の表示部7631bの表示面積とがほぼ同じ例を示しているが、表示部7631a及び表示部7631b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。

[0493]

図33Bは、タブレット型端末7600を2つ折りに閉じた状態であり、タブレット型端末7600は、筐体7630、太陽電池7633、DCDCコンバータ7636を含む充放電制御回路7634を有する。また、蓄電体7635として、本発明の一態様に係る二次電池を用いる。

[0494]

なお、上述の通り、タブレット型端末7600は2つ折りが可能であるため、非使用時に筐体7630aおよび筐体7630bを重ね合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7631を保護できるため、タブレット型端末7600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7635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7600を提供できる。安全性を高めるため、蓄電体7635が有する二次電池の過充電、及び／又は過放電を防ぐ保護回路を当該二次電池に電氣的に接続してもよい。

[0495]

また、この他にも図33Aおよび図33Bに示したタブレット型端末7600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。

[0496]

タブレット型端末7600の表面に装着された太陽電池7633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7633は、筐体7630の片面又は両面に設けることができ、蓄電体7635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7635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。

[0497]

また、図33Bに示す充放電制御回路7634の構成、および動作について図33Cにブロック図を示し説明する。図33Cには、太陽電池7633、蓄電体7635、DCDCコンバータ7636、コンバータ7637、スイッチSW1乃至スイッチSW3、表示部7631について示しており、蓄電体7635、DCDCコンバータ7636、コンバータ7637、スイッチSW1乃至スイッチSW3が、図33Bに示す充放電制御回路7634に対応する箇所となる。

[0498]

まず外光により太陽電池7633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7635を充電するための電圧となるようDCDCコンバータ7636で昇圧又は降圧がなされる。そして、表示部7631の動作に太陽電池7633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7637で表示部7631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7631での表示を行わない際には、スイッチSW1をオフにし、スイッチSW2をオンにして蓄電体7635の充電を行う構成とすればよい。

[0499]

なお太陽電池7633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）、または熱電変換素子（ペルティエ素子）などの他の発電手段による蓄電体7635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、または他の充電手段を組み合わせで行う構成としてもよい。

[0500]

図34に、他の電子機器の例を示す。図34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。安全性を高めるため、二次電池8004の過充電、及び／又は過放電を防ぐ保護回路を二次電池8004に電氣的に接続してもよい。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。

[0501]

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。

[0502]

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。

[0503]

図34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。安全性を高めるため、二次電池 8103 の過充電、及び／又は過放電を防ぐ保護回路を二次電池 8103 に電氣的に接続してもよい。図 34 では、二次電池 8103 が、筐体 8101 及び光源 8102 が据え付けられた天井 8104 の内部に設けられている場合を例示しているが、二次電池 8103 は、筐体 8101 の内部に設けられていても良い。照明装置 8100 は、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池 8103 に蓄積された電力を用いることもできる。よって、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時でも、本発明の一態様に係る二次電池 8103 を無停電電源として用いることで、照明装置 8100 の利用が可能となる。

[0504]

なお、図 34 では天井 8104 に設けられた据え付け型の照明装置 8100 を例示しているが、本発明の一態様に係る二次電池は、天井 8104 以外、例えば側壁 8105、床 8106、窓 8107 等に設けられた据え付け型の照明装置に用いることもできるし、卓上型の照明装置などに用いることもできる。

[0505]

また、光源 8102 には、電力を利用して人工的に光を得る人工光源を用いることができる。具体的には、白熱電球、蛍光灯などの放電ランプ、LED、及び／又は有機 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。

[0506]

図 34 において、室内機 8200 及び室外機 8204 を有するエアコンディショナーは、本発明の一態様に係る二次電池 8203 を用いた電子機器の一例である。具体的に、室内機 8200 は、筐体 8201、送風口 8202、二次電池 8203 等を有する。安全性を高めるため、二次電池 8203 の過充電、及び／又は過放電を防ぐ保護回路を二次電池 8203 に電氣的に接続してもよい。図 34 では、二次電池 8203 が、室内機 8200 に設けられている場合を例示しているが、二次電池 8203 は室外機 8204 に設けられていても良い。或いは、室内機 8200 と室外機 8204 の両方に、二次電池 8203 が設けられていても良い。エアコンディショナーは、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池 8203 に蓄積された電力を用いることもできる。特に、室内機 8200 と室外機 8204 の両方に二次電池 8203 が設けられている場合、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時でも、本発明の一態様に係る二次電池 8203 を無停電電源として用いることで、エアコンディショナーの利用が可能となる。

[0507]

なお、図 34 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。

[0508]

図 34 において、電気冷凍冷蔵庫 8300 は、本発明の一態様に係る二次電池 8304 を用いた電子機器の一例である。具体的に、電気冷凍冷蔵庫 8300 は、筐体 8301、冷蔵室用扉 8302、冷凍室用扉 8303、二次電池 8304 等を有する。安全性を高めるため、二次電池 8304 の過充電、及び／又は過放電を防ぐ保護回路を二次電池 8304 に電氣的に接続してもよい。図 34 では、二次電池 8304 が、筐体 8301 の内部に設けられている。電気冷凍冷蔵庫 8300 は、

商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池 8304 に蓄積された電力を用いることもできる。よって、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時でも、本発明の一態様に係る二次電池 8304 を無停電電源として用いることで、電気冷凍冷蔵庫 8300 の利用が可能となる。

[0509]

なお、上述した電子機器のうち、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。

[0510]

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

[0511]

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。

[0512]

図 35A 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、防沫性能、耐水性能、または防塵性能を高めるため、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。

[0513]

例えば、図 35A に示すような眼鏡型デバイス 9000 に本発明の一態様である二次電池を搭載することができる。眼鏡型デバイス 9000 は、フレーム 9000a と、表示部 9000b を有する。湾曲を有するフレーム 9000a 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 9000 とすることができる。安全性を高めるため、二次電池の過充電、及び／又は過放電を防ぐ保護回路を二次電池に電氣的に接続してもよい。本発明の一態様である二次電池を備えることで、筐体の小型化に伴う省スペース化に対応できる構成を実現することができる。

[0514]

また、ヘッドセット型デバイス 9001 に本発明の一態様である二次電池を搭載することができる。ヘッドセット型デバイス 9001 は、少なくともマイク部 9001a と、フレキシブルパイプ 9001b と、イヤフォン部 9001c を有する。フレキシブルパイプ 9001b 内、またはイヤ

フォン部 9001c 内に二次電池を設けることができる。安全性を高めるため、二次電池の過充電、及び／又は過放電を防ぐ保護回路を二次電池に電氣的に接続してもよい。本発明の一態様である二次電池を備えることで、筐体の小型化に伴う省スペース化に対応できる構成を実現することができる。

[0515]

また、身体に直接取り付け可能なデバイス 9002 に本発明の一態様である二次電池を搭載することができる。デバイス 9002 の薄型の筐体 9002a の中に、二次電池 9002b を設けることができる。安全性を高めるため、二次電池 9002b の過充電、及び／又は過放電を防ぐ保護回路を二次電池 9002b に電氣的に接続してもよい。本発明の一態様である二次電池を備えることで、筐体の小型化に伴う省スペース化に対応できる構成を実現することができる。

[0516]

また、衣服に取り付け可能なデバイス 9003 に本発明の一態様である二次電池を搭載することができる。デバイス 9003 の薄型の筐体 9003a の中に、二次電池 9003b を設けることができる。安全性を高めるため、二次電池 9003b の過充電、及び／又は過放電を防ぐ保護回路を二次電池 9003b に電氣的に接続してもよい。本発明の一態様である二次電池を備えることで、筐体の小型化に伴う省スペース化に対応できる構成を実現することができる。

[0517]

また、ベルト型デバイス 9006 に本発明の一態様である二次電池を搭載することができる。ベルト型デバイス 9006 は、ベルト部 9006a およびワイヤレス給電受電部 9006b を有し、ベルト部 9006a の内部に、二次電池を搭載することができる。安全性を高めるため、二次電池の過充電、及び／又は過放電を防ぐ保護回路を二次電池に電氣的に接続してもよい。本発明の一態様である二次電池を備えることで、筐体の小型化に伴う省スペース化に対応できる構成を実現することができる。

[0518]

また、腕時計型デバイス 9005 に本発明の一態様である二次電池を搭載することができる。腕時計型デバイス 9005 は表示部 9005a およびベルト部 9005b を有し、表示部 9005a またはベルト部 9005b に、二次電池を設けることができる。安全性を高めるため、二次電池の過充電、及び／又は過放電を防ぐ保護回路を二次電池に電氣的に接続してもよい。本発明の一態様である二次電池を備えることで、筐体の小型化に伴う省スペース化に対応できる構成を実現することができる。

[0519]

表示部 9005a には、時刻だけでなく、メール、及び／又は電話の着信等、様々な情報を表示することができる。

[0520]

また、腕時計型デバイス 9005 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、健康を管理することができる。

[0521]

図 35B に腕から取り外した腕時計型デバイス 9005 の斜視図を示す。

[0522]

また、側面図を図 3 5 C に示す。図 3 5 C には、内部に本発明の一態様に係る二次電池 9 1 3 を内蔵している様子を示している。二次電池 9 1 3 は表示部 9 0 0 5 a と重なる位置に設けられており、小型、且つ、軽量である。

[0 5 2 3]

図 3 6 A は、掃除ロボットの一例を示している。掃除ロボット 9 3 0 0 は、筐体 9 3 0 1 上面に配置された表示部 9 3 0 2、側面に配置された複数のカメラ 9 3 0 3、ブラシ 9 3 0 4、操作ボタン 9 3 0 5、二次電池 9 3 0 6、各種センサなどを有する。安全性を高めるため、二次電池 9 3 0 6 の過充電、及び／又は過放電を防ぐ保護回路を二次電池 9 3 0 6 に電氣的に接続してもよい。図示されていないが、掃除ロボット 9 3 0 0 には、タイヤ、吸い込み口等が備えられている。掃除ロボット 9 3 0 0 は自走し、ゴミ 9 3 1 0 を検知し、下面に設けられた吸い込み口からゴミを吸引することができる。

[0 5 2 4]

例えば、掃除ロボット 9 3 0 0 は、カメラ 9 3 0 3 が撮影した画像を解析し、壁、家具または段差などの障害物の有無を判断することができる。また、画像解析により、配線などブラシ 9 3 0 4 に絡まりそうな物体を検知した場合は、ブラシ 9 3 0 4 の回転を止めることができる。掃除ロボット 9 3 0 0 は、その内部に本発明の一態様に係る二次電池 9 3 0 6 と、半導体装置または電子部品を備える。本発明の一態様に係る二次電池 9 3 0 6 を掃除ロボット 9 3 0 0 に用いることで、掃除ロボット 9 3 0 0 を稼働時間が長く信頼性の高い電子機器とすることができる。

[0 5 2 5]

図 3 6 B は、ロボットの一例を示している。図 3 6 B に示すロボット 9 4 0 0 は、二次電池 9 4 0 9、照度センサ 9 4 0 1、マイクロフォン 9 4 0 2、上部カメラ 9 4 0 3、スピーカ 9 4 0 4、表示部 9 4 0 5、下部カメラ 9 4 0 6 および障害物センサ 9 4 0 7、移動機構 9 4 0 8、演算装置等を備える。安全性を高めるため、二次電池 9 4 0 9 の過充電、及び／又は過放電を防ぐ保護回路を二次電池 9 4 0 9 に電氣的に接続してもよい。

[0 5 2 6]

マイクロフォン 9 4 0 2 は、使用者の話し声及び環境音等を検知する機能を有する。また、スピーカ 9 4 0 4 は、音声を発する機能を有する。ロボット 9 4 0 0 は、マイクロフォン 9 4 0 2 およびスピーカ 9 4 0 4 を用いて、使用者とコミュニケーションをとることが可能である。

[0 5 2 7]

表示部 9 4 0 5 は、種々の情報の表示を行う機能を有する。ロボット 9 4 0 0 は、使用者の望みの情報を表示部 9 4 0 5 に表示することが可能である。表示部 9 4 0 5 は、タッチパネルを搭載していてもよい。また、表示部 9 4 0 5 は取り外しのできる情報端末であっても良く、ロボット 9 4 0 0 の定位置に設置することで、充電およびデータの受け渡しを可能とする。

[0 5 2 8]

上部カメラ 9 4 0 3 および下部カメラ 9 4 0 6 は、ロボット 9 4 0 0 の周囲を撮像する機能を有する。また、障害物センサ 9 4 0 7 は、移動機構 9 4 0 8 を用いてロボット 9 4 0 0 が前進する際の進行方向における障害物の有無を察知することができる。ロボット 9 4 0 0 は、上部カメラ 9 4 0 3、下部カメラ 9 4 0 6 および障害物センサ 9 4 0 7 を用いて、周囲の環境を認識し、安全に移動することが可能である。

[0 5 2 9]

ロボット9400は、その内部に本発明の一態様に係る二次電池9409と、半導体装置または電子部品を備える。本発明の一態様に係る二次電池をロボット9400に用いることで、ロボット9400を稼働時間が長く信頼性の高い電子機器とすることができる。

[0530]

図36Cは、飛行体の一例を示している。図36Cに示す飛行体9500は、プロペラ9501、カメラ9502、および二次電池9503などを有し、自律して飛行する機能を有する。安全性を高めるため、二次電池9503の過充電、及び／又は過放電を防ぐ保護回路を二次電池9503に電氣的に接続してもよい。

[0531]

例えば、カメラ9502で撮影した画像データは、電子部品9504に記憶される。電子部品9504は、画像データを解析し、移動する際の障害物の有無などを察知することができる。また、電子部品9504によって二次電池9503の蓄電容量の変化から、バッテリー残量を推定することができる。飛行体9500は、その内部に本発明の一態様に係る二次電池9503を備える。本発明の一態様に係る二次電池を飛行体9500に用いることで、飛行体9500を稼働時間が長く信頼性の高い電子機器とすることができる。

[0532]

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

[実施例1]

[0533]

本実施例では、本発明の一態様のグラフェンを作製し、その物性を評価した。

[0534]

<グラフェンの作製>

図6に示すフローを参照して、フッ素を有するグラフェンを作製した。

[0535]

ステップS21において、材料801として酸化グラフェンを準備した。ステップS22において、材料802としてフッ化リチウムを用いた。ステップS23において、材料803として炭酸リチウムを用いた。

[0536]

ステップS31において、酸化グラフェン0.25gと、フッ化リチウム0.0125gと、炭酸リチウム0.0125gと、を混合し、ステップS32において回収し、ステップS33において混合物804を得た。

[0537]

ステップS51において、加熱を行った。加熱条件は、850℃、10時間、窒素雰囲気とした。

[0538]

ステップS52において、加熱を行った混合物を回収し、ステップS53において、グラフェン583を得た。本実施例で得られたグラフェン583を以後、試料Sm1と表す。

[0539]

<ラマン分光>

日本分光製NRS-5500を用いて、試料Sm1のラマンスペクトルを取得した。励起波長は532nmとした。測定は大気雰囲気、室温にて行った。

[0540]

試料S m 1の光学顕微鏡写真を図37に示す。ラマンスペクトルにおいて、Dバンドのピーク強度の面内分布を図38Aに、Gバンドのピーク強度の面内分布を図38Bに、Gバンドのピーク強度に対するDバンドのピーク強度の比（Dバンドピーク強度／Gバンドピーク強度）を図38Cに、それぞれ示す。また試料S m 1の任意箇所のラマンスペクトルを図39に示す。

[0541]

Gバンド（G－b a n d）が観測されたことにより、炭素のs p 2結合が示唆され、得られた試料S m 1がグラフェンを有することが示唆された。また、Dバンド（D－b a n d）が観測されたことにより、得られたグラフェンが欠陥を有することが示唆された。

[0542]

<TEM観察>

次に、試料S m 1のTEM観察を行った。観察には、日本電子製J E M－A R M 2 0 0 Fを用いた。加速電圧は80 k Vとした。得られたTEM像を図40に示す。また、図40に四角で示す領域91のFFTフィルタリング像を図41Aおよび図42Aに示す。図41Bは、図41Aにおいて四角で囲んだ領域の拡大図であり、図42Bは、図42Aにおいて四角で囲んだ領域の拡大図である。

[0543]

FFTフィルタリング像とは、TEM像にFFT処理を行って得られる像に、IFFT処理を行って得られる像を指す。

[0544]

図41Bに示すように、7員環の存在が示唆された。

[0545]

図42Bに示すように、12員環の存在が示唆された。なお、12員環の存在は、第一原理計算により得られた像を用いた考察により、示唆された。

[0546]

図42Cは、12員環を有するグラフェンのTEM像を、計算により求めた結果を示す。12員環を有するグラフェンの構造を、平面波基底と擬ポテンシャルを用いた第一原理計算により求めた。交換相関汎関数としてG G A－P B Eを用いた。第一原理計算により求めたグラフェンの構造を基に、電子線の光学系の絞り半径、収束角および球面収差係数を用いて焦点位置からデフォーカス状態とした場合の像を計算により求めた。加速電圧を80 k V、対物絞り半径を6 n m⁻¹、収束角を0.3 m r a dとし、デフォーカス値を－10 n mとした。

[0547]

本実施例で得られた本発明の一態様のグラフェンは、7員環以上の多員環を有することが示唆され、12員環で構成される孔を有することも示唆された。

[0548]

<EDX>

次に、試料S m 1のSTEM像の観察およびEDX分析を行った。

[0549]

STEM観察およびEDX分析には日本電子製J E M－A R M 2 0 0 Fを用いた。加速電圧は80 k Vとした。EDX分析装置として、日本電子製J E D－2 3 0 0 Tを用いた。図43Aには、

図40に示す領域92のSTEM像を示す。また、図43Bには、図43Aに示す観察箇所に対応するEDXの面分析像を示す。図中に四角で示す領域Aおよび領域Bにおいてスペクトルを解析したところ、それぞれ、フッ素が検出された。また、フッ素はその他の領域でも検出されており、面内に広くフッ素が分布していると考えられる。

[符号の説明]

[0550]

91：領域、92：領域、100：正極活物質、130：積層体、131：積層体、500：二次電池、501：正極集電体、502：正極活物質層、503：正極、504：負極集電体、505：負極活物質層、506：負極、507：セパレータ、507a：領域、507b：領域、508：電解質、509：外装体、509a：外装体、509b：外装体、510：正極リード電極、511：負極リード電極、512：積層体、513：樹脂層、514：領域、515a：電解質、515b：電解質、515c：電解質、516：導入口、550：積層体、560：二次電池、570：電極、570b：領域、571：集電体、572：活物質層、581：電解質、582：粒子、582b：粒子、583：グラフェン、584：アセチレンブラック、584b：材料、585：孔、586：ポリマー膜、587：孔、588：ポリマー膜、600：二次電池、670：製造装置、671：部材投入室、672：搬送室、673：処理室、676：部材取り出し室、680：搬送機構、691：ステージ、694：ノズル、701：商業用電源、703：分電盤、705：蓄電コントローラ、706：表示器、707：一般負荷、708：蓄電系負荷、709：ルータ、710：引込線取付部、711：計測部、712：予測部、713：計画部、790：制御装置、791：蓄電装置、796：床下空間部、799：建物、801：材料、802：材料、803：材料、804：混合物、804b：混合物、903：混合物、904：混合物、911a：端子、911b：端子、913：二次電池、930：筐体、930a：筐体、930b：筐体、931：負極、931a：負極活物質層、932：正極、932a：正極活物質層、933：セパレータ、950：捲回体、950a：捲回体、951：端子、952：端子、970：二次電池、971：筐体、972：積層体、973a：正極リード電極、973b：端子、973c：導電体、974a：負極リード電極、974b：端子、974c：導電体、975a：正極、975b：正極、976：セパレータ、977a：負極、1301a：バッテリー、1301b：バッテリー、1302：バッテリーコントローラ、1303：モータコントローラ、1304：モータ、1305：ギア、1306：DCDC回路、1307：電動パワステ、1308：ヒーター、1309：デフロッガ、1310：DCDC回路、1311：バッテリー、1312：インバータ、1313：オーディオ、1314：パワーウィンドウ、1315：ランプ類、1316：タイヤ、1317：リアモータ、1320：制御回路部、1321：制御回路部、1322：制御回路、1324：スイッチ部、1325：外部端子、1326：外部端子、1415：電池パック、1421：配線、1422：配線、2001：自動車、2002：輸送車、2003：輸送車両、2004：航空機、2005：輸送車両、2100：電動自転車、2101：二次電池、2102：蓄電装置、2103：表示部、2104：制御回路、2201：電池パック、2202：電池パック、2203：電池パック、2204：電池パック、2300：スクータ、2301：サイドミラー、2302：蓄電装置、2303：方向指示灯、2304：座席下収納、2603：車両、2604：充電装置、2610：ソーラーパネル、2611：配線、2612：蓄電装置、2800：パーソナルコンピュータ、2801：筐体、2802：筐体、2803：表示部、2804：キーボード、2805：ポインティ

ングデバイス、2806：二次電池、2807：二次電池、7100：携帯表示装置、7101：筐体、7102：表示部、7103：操作ボタン、7104：二次電池、7200：携帯情報端末、7201：筐体、7202：表示部、7203：バンド、7204：バックル、7205：操作ボタン、7206：入出力端子、7207：アイコン、7300：表示装置、7304：表示部、7400：携帯電話機、7401：筐体、7402：表示部、7403：操作ボタン、7404：外部接続ポート、7405：スピーカ、7406：マイク、7407：二次電池、7500：電子タバコ、7501：アトマイザ、7502：カートリッジ、7504：二次電池、7600：タブレット型端末、7625：スイッチ、7627：スイッチ、7628：操作スイッチ、7629：留め具、7630：筐体、7630a：筐体、7630b：筐体、7631：表示部、7631a：表示部、7631b：表示部、7633：太陽電池、7634：充放電制御回路、7635：蓄電体、7636：DCDCコンバータ、7637：コンバータ、7640：可動部、8000：表示装置、8001：筐体、8002：表示部、8003：スピーカ部、8004：二次電池、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：冷蔵庫用扉、8303：冷凍室用扉、8304：二次電池、9000：眼鏡型デバイス、9000a：フレーム、9000b：表示部、9001：ヘッドセット型デバイス、9001a：マイク部、9001b：フレキシブルパイプ、9001c：イヤフォン部、9002：デバイス、9002a：筐体、9002b：二次電池、9003：デバイス、9003a：筐体、9003b：二次電池、9005：腕時計型デバイス、9005a：表示部、9005b：ベルト部、9006：ベルト型デバイス、9006a：ベルト部、9006b：ワイヤレス給電受電部、9300：掃除ロボット、9301：筐体、9302：表示部、9303：カメラ、9304：ブラシ、9305：操作ボタン、9306：二次電池、9310：ゴミ、9400：ロボット、9401：照度センサ、9402：マイクロフォン、9403：上部カメラ、9404：スピーカ、9405：表示部、9406：下部カメラ、9407：障害物センサ、9408：移動機構、9409：二次電池、9500：飛行体、9501：プロペラ、9502：カメラ、9503：二次電池、9504：電子部品

請求の範囲

[請求項 1]

炭素原子で構成される 9 員環以上の多員環により構成される孔を有するグラフェン。

[請求項 2]

請求項 1 において、

前記多員環を構成する前記炭素原子の一以上はフッ素により終端されるグラフェン。

[請求項 3]

請求項 1 または請求項 2 において、

ラマン分光法による分析において、 1580 cm^{-1} またはその近傍に観測される第 1 のピークと、 1360 cm^{-1} またはその近傍に観測される第 2 のピークと、を有するグラフェン。

[請求項 4]

活物質粒子と、グラフェンと、を有し、

前記グラフェンは、炭素原子で構成される 9 員環以上の多員環により構成される孔を有し、

前記グラフェンは、前記活物質粒子の表面の少なくとも一部を覆う電極。

[請求項 5]

請求項 4 において、

前記多員環を構成する前記炭素原子の一以上はフッ素により終端される電極。

[請求項 6]

請求項 4 または請求項 5 において、

前記グラフェンは、ラマン分光法による分析において、 1580 cm^{-1} またはその近傍に観測される第 1 のピークと、 1360 cm^{-1} またはその近傍に観測される第 2 のピークと、を有する電極。

[請求項 7]

請求項 4 乃至請求項 6 のいずれか一において、

前記活物質粒子は、正極活物質粒子である電極。

[請求項 8]

請求項 4 乃至請求項 6 のいずれか一において、

前記活物質粒子は、負極活物質粒子である電極。

[請求項 9]

請求項 4 乃至請求項 8 のいずれか一に記載の電極と、電解質と、を有する二次電池。

[請求項 10]

請求項 9 に記載の二次電池を有する電子機器。

[請求項 11]

請求項 9 に記載の二次電池を有する車両。

図1A

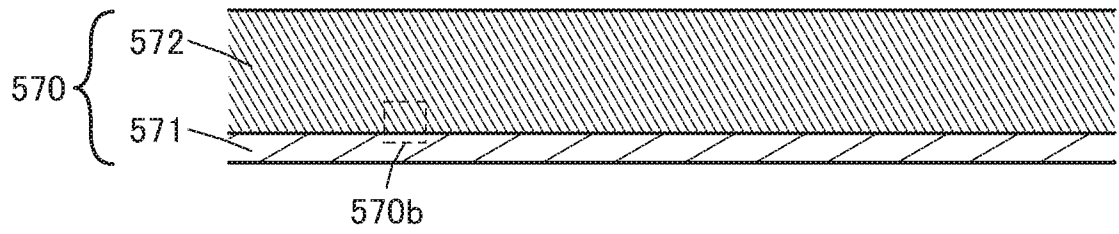


図1B

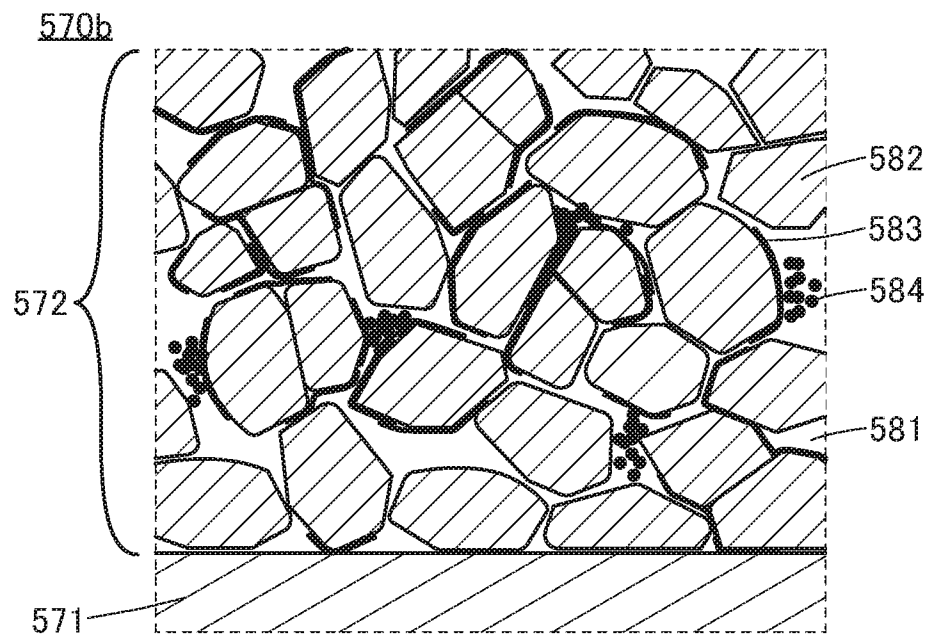


図1C

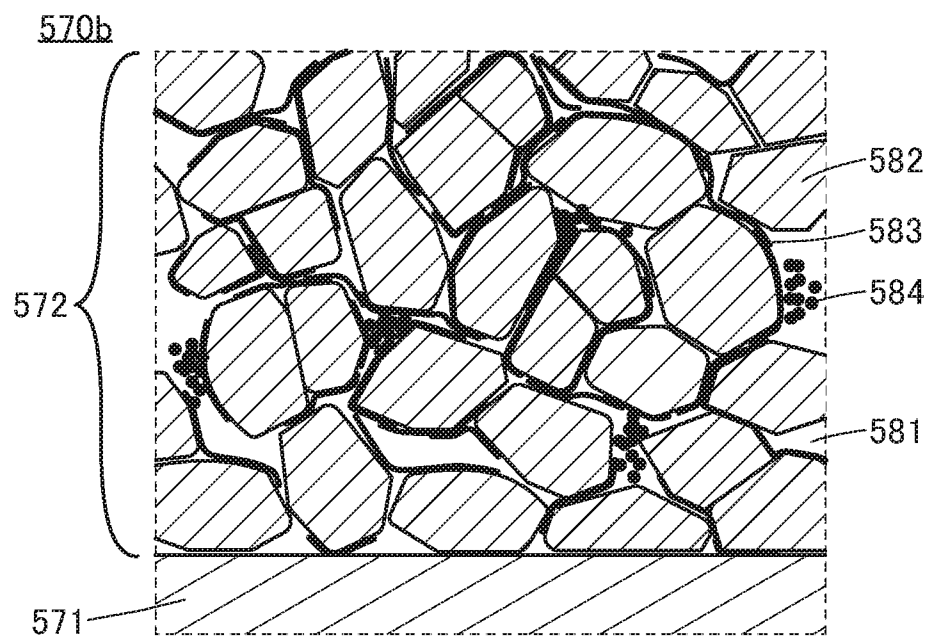


図2A

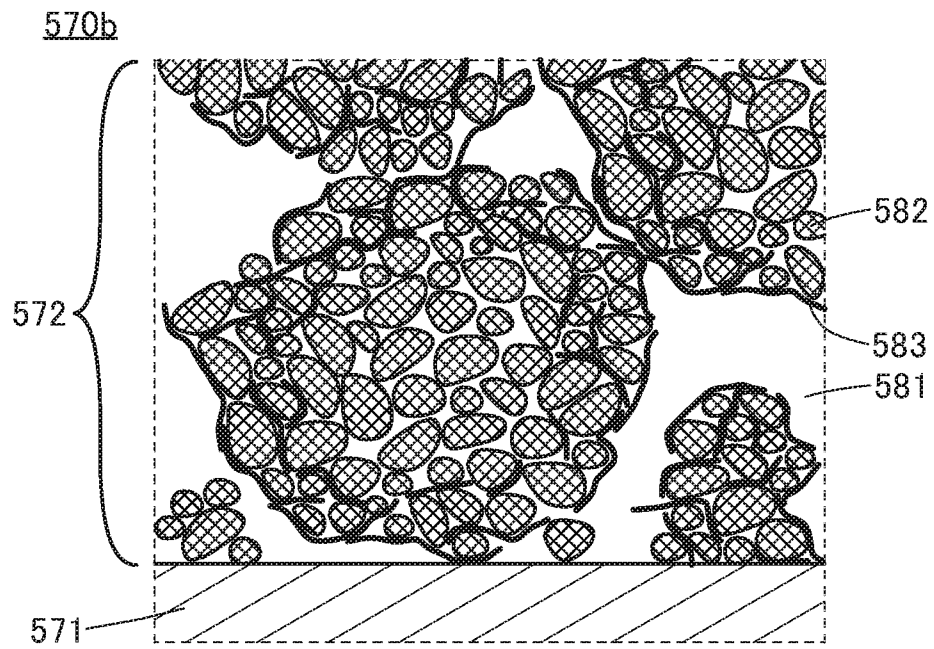


図2B

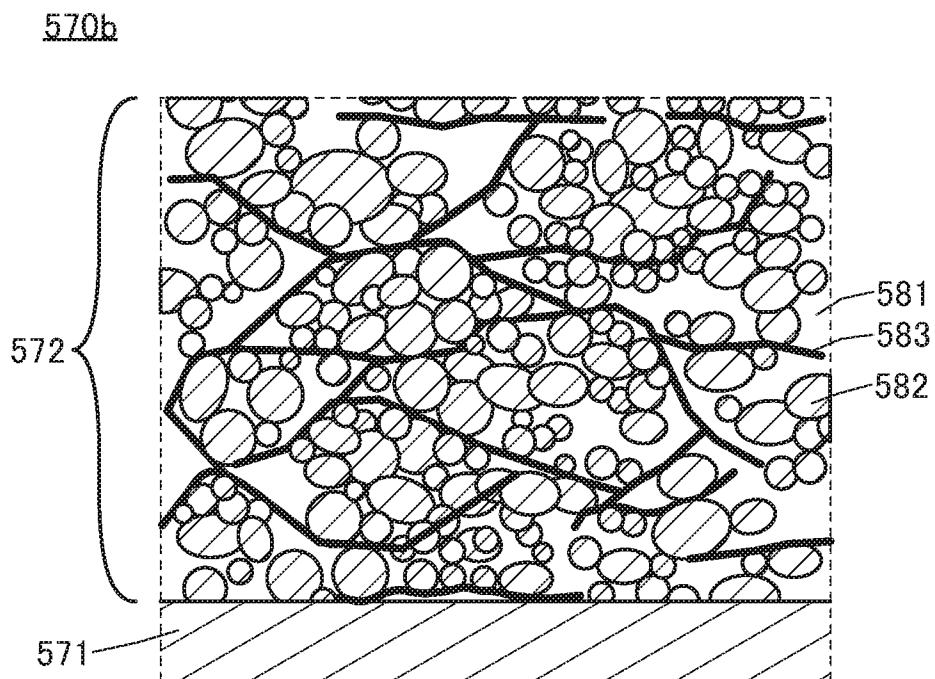


図3

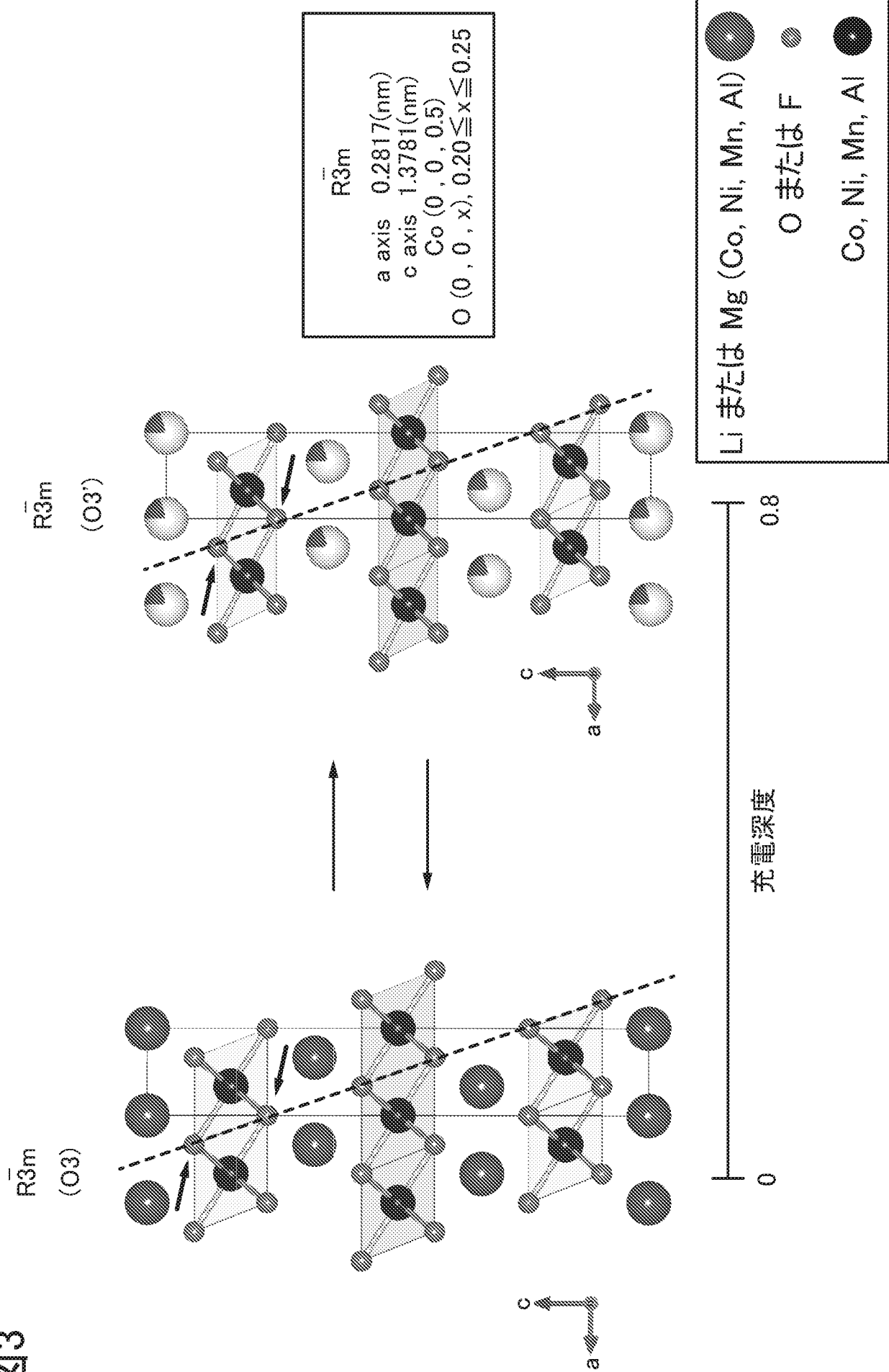


図4

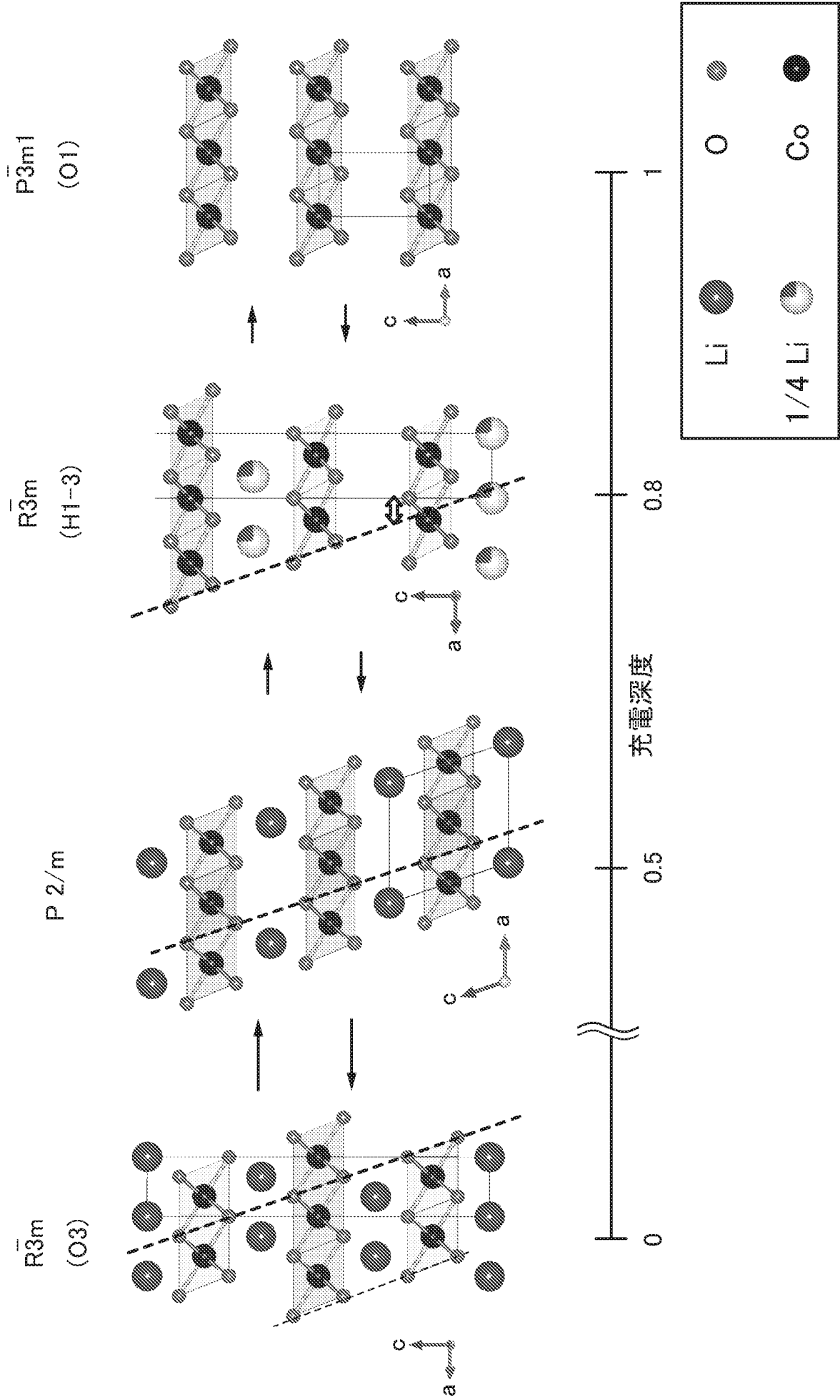


図5

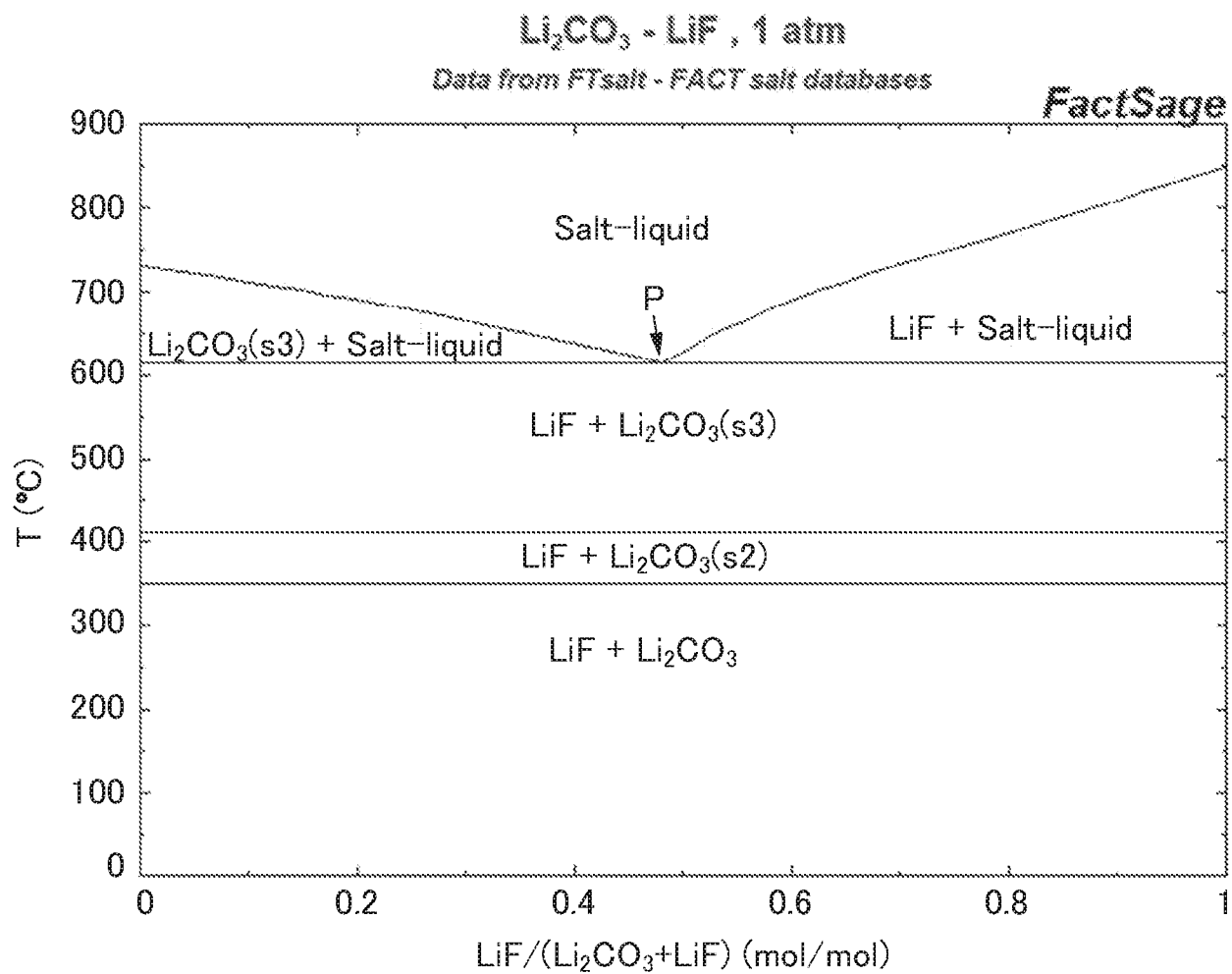


図6A

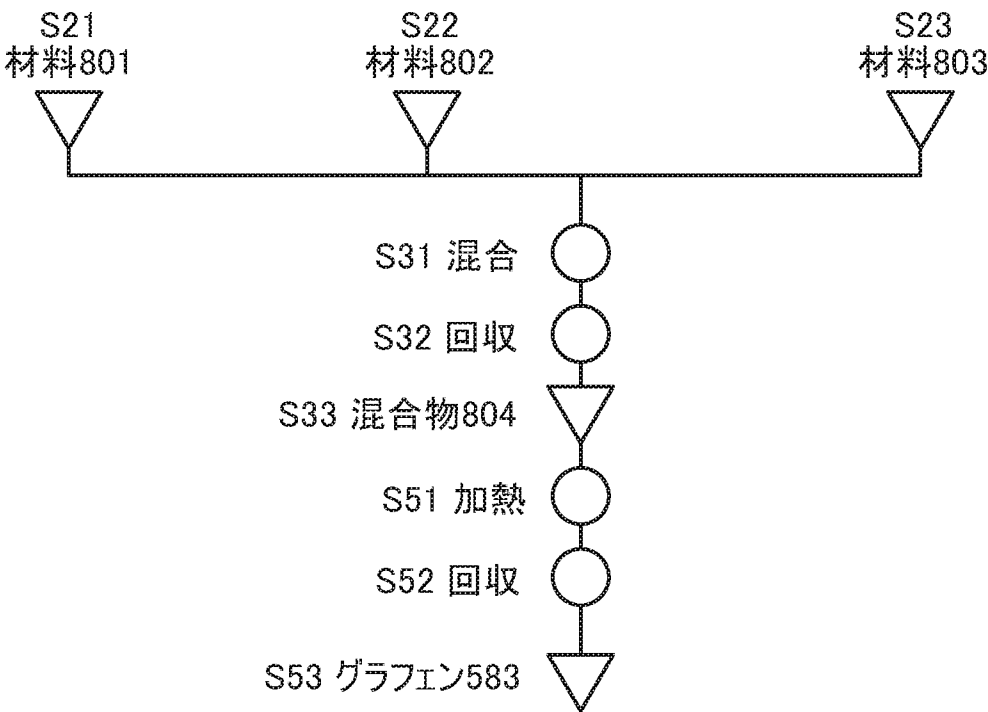


図6B

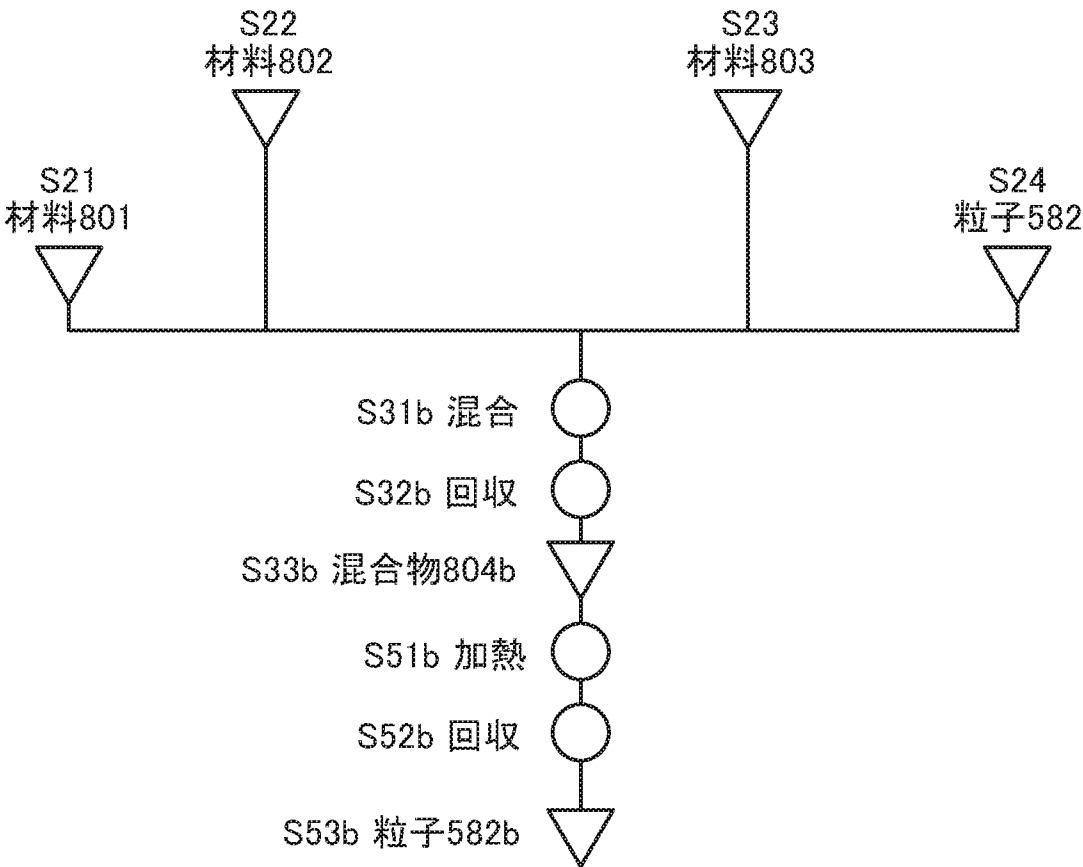


図7

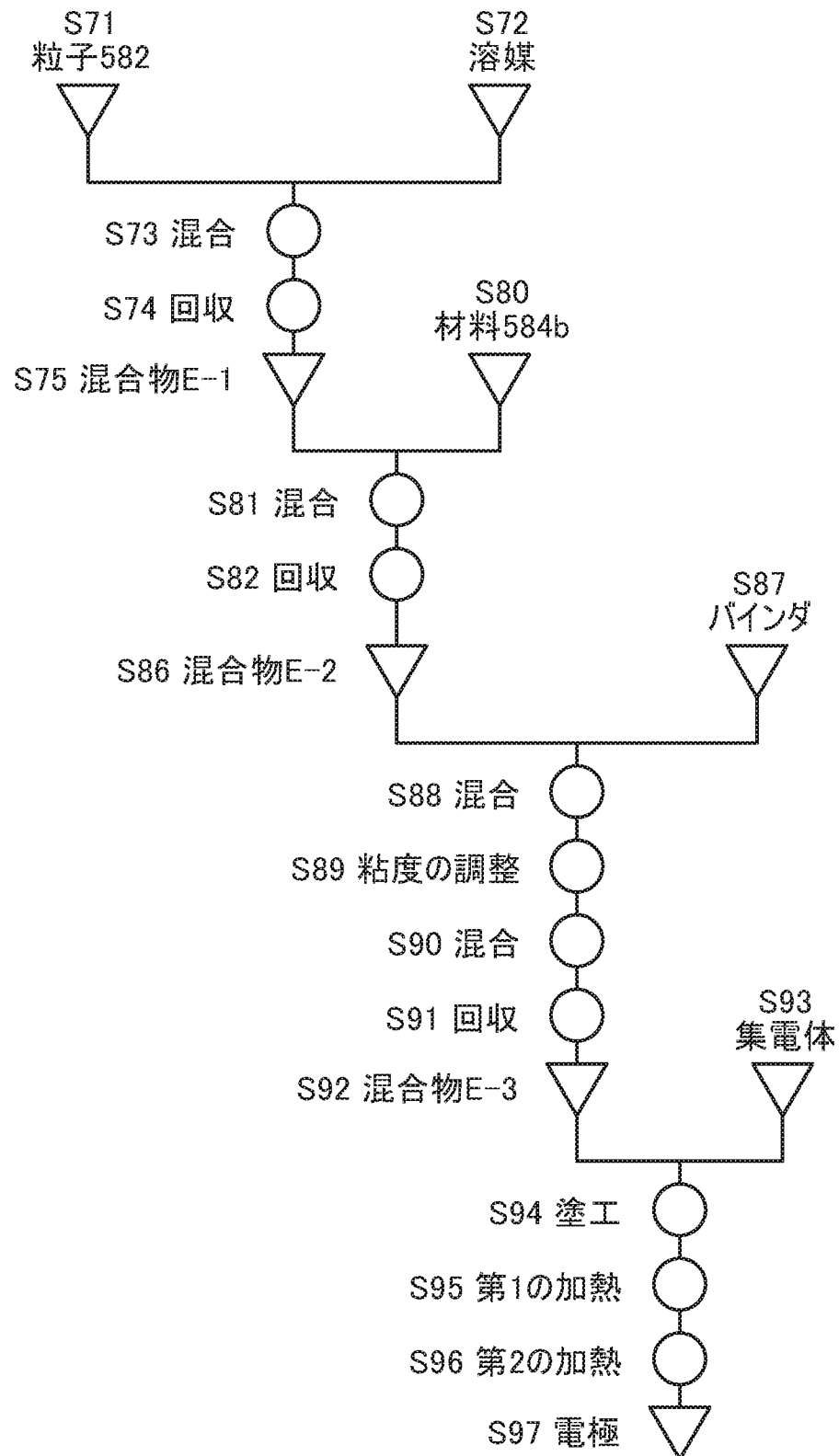


図8A

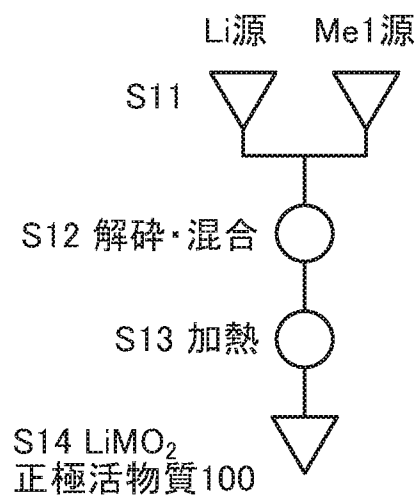


図8B

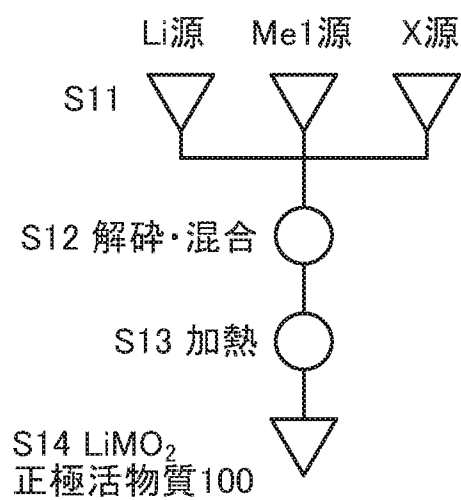


図9

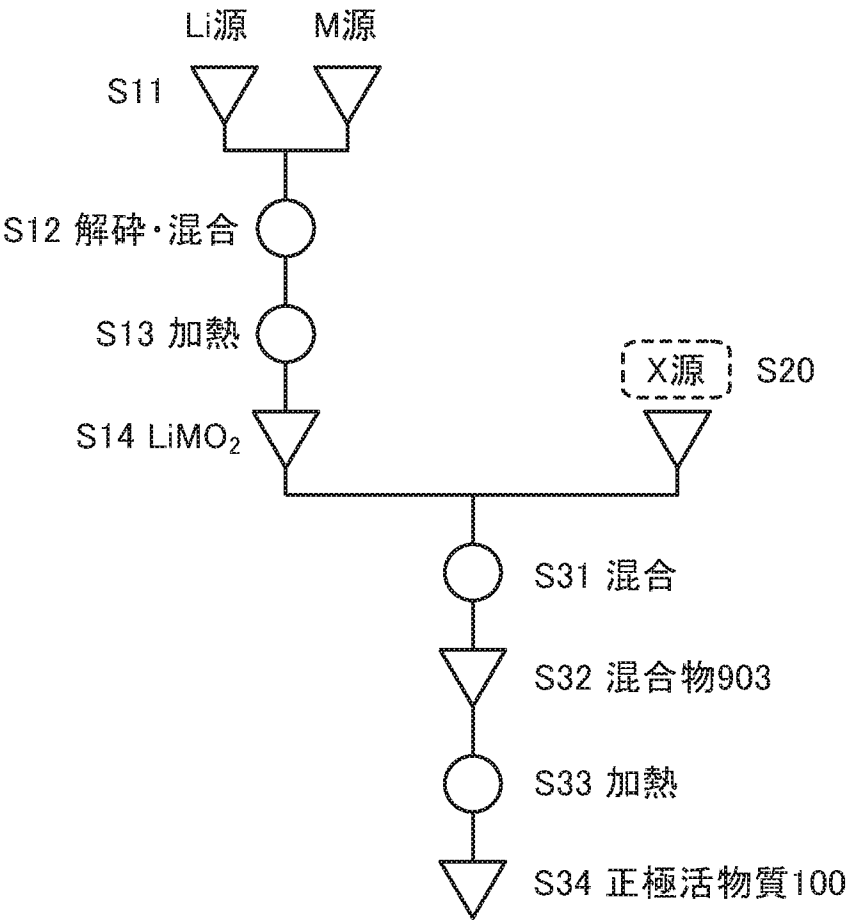


図10

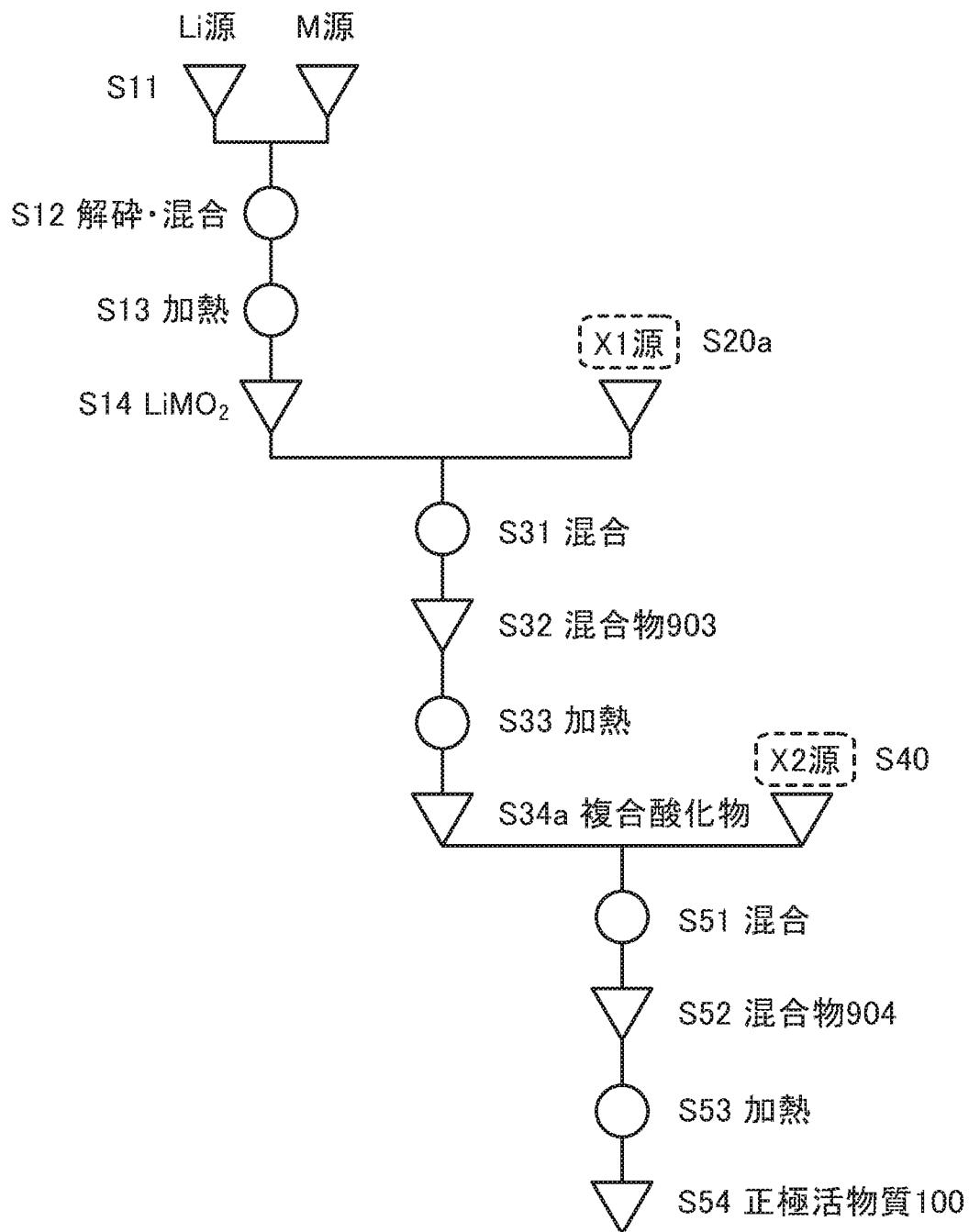
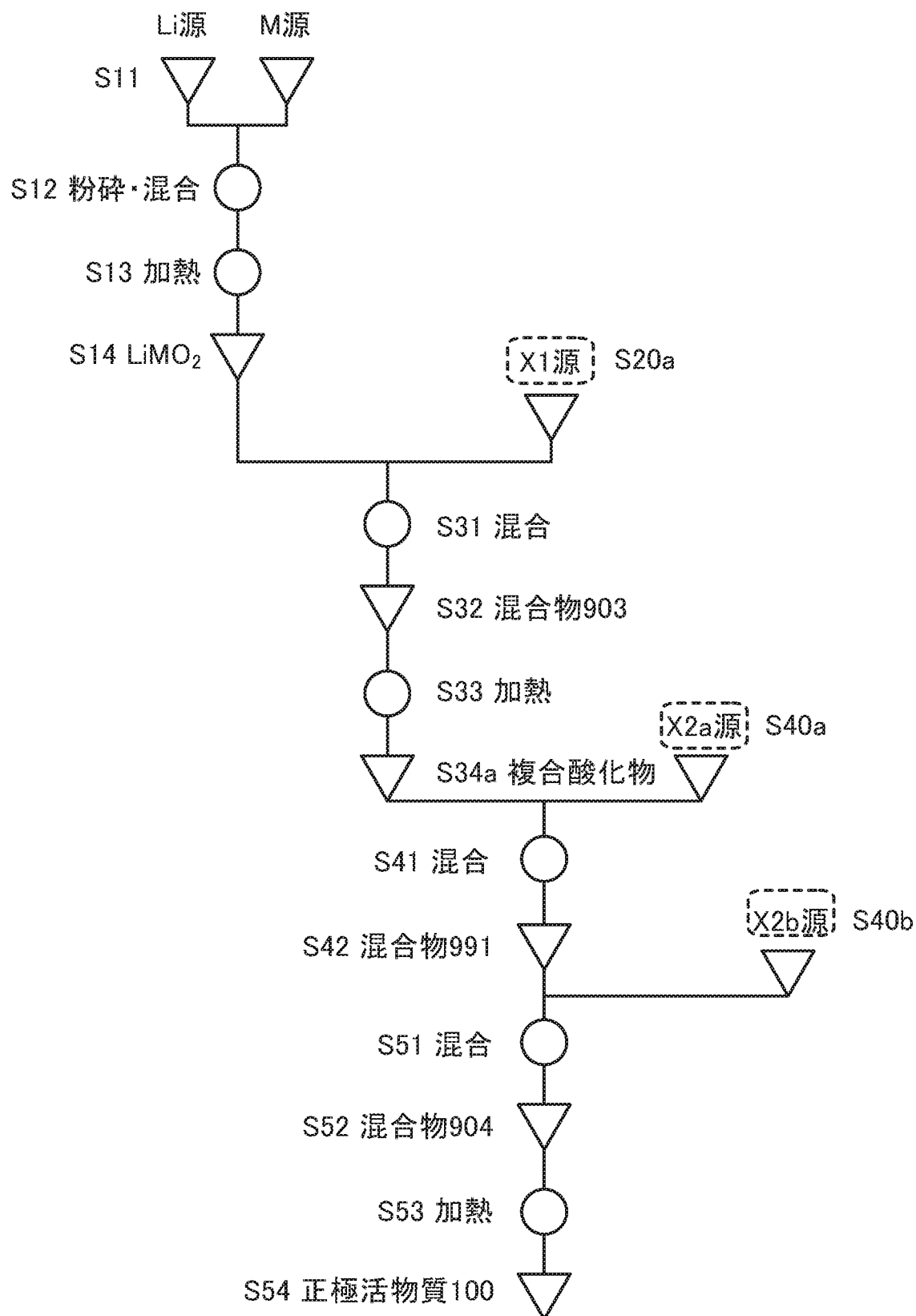


図11



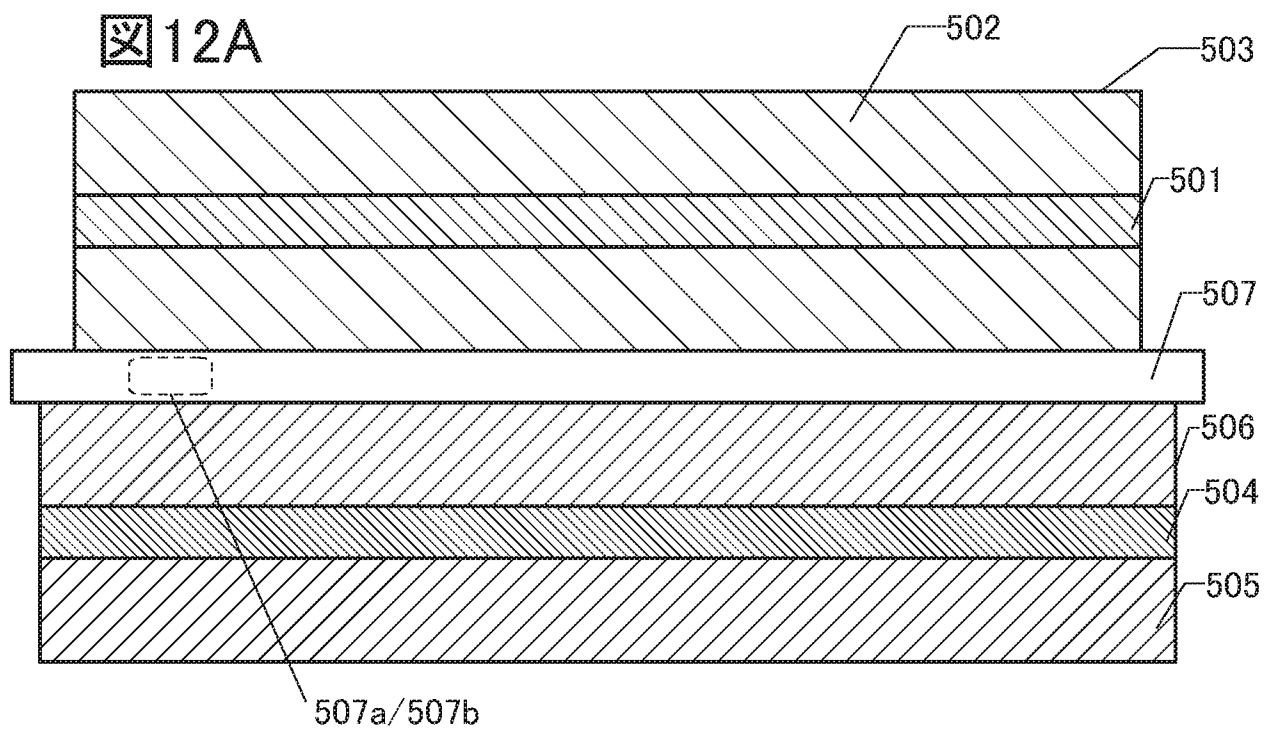


図 12B

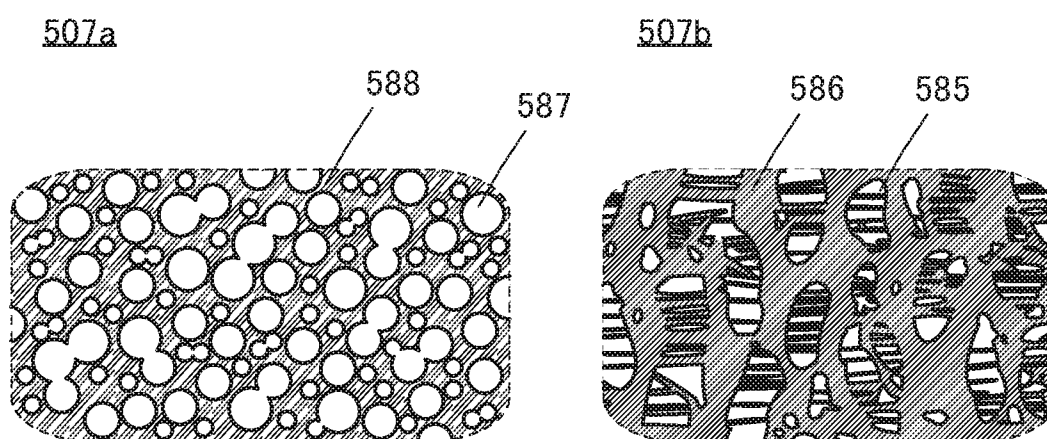


図13A

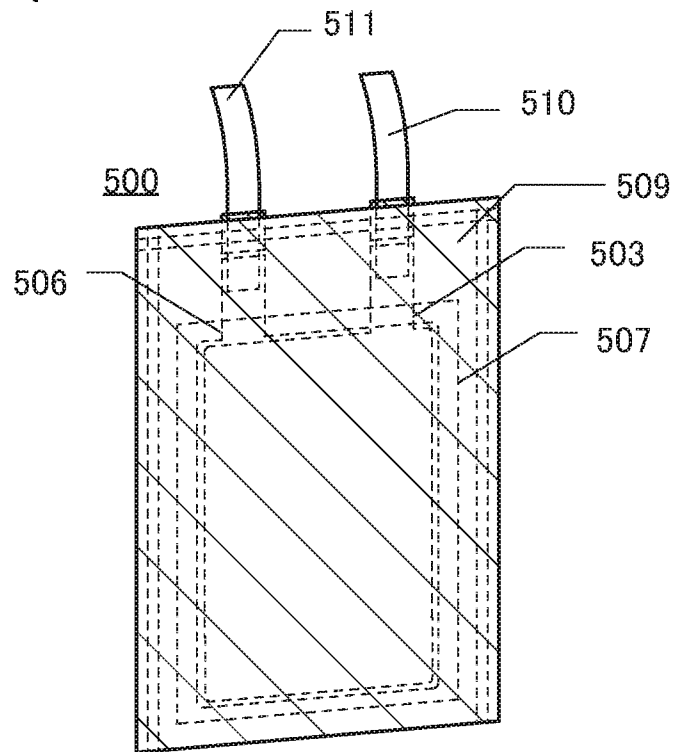


図13B

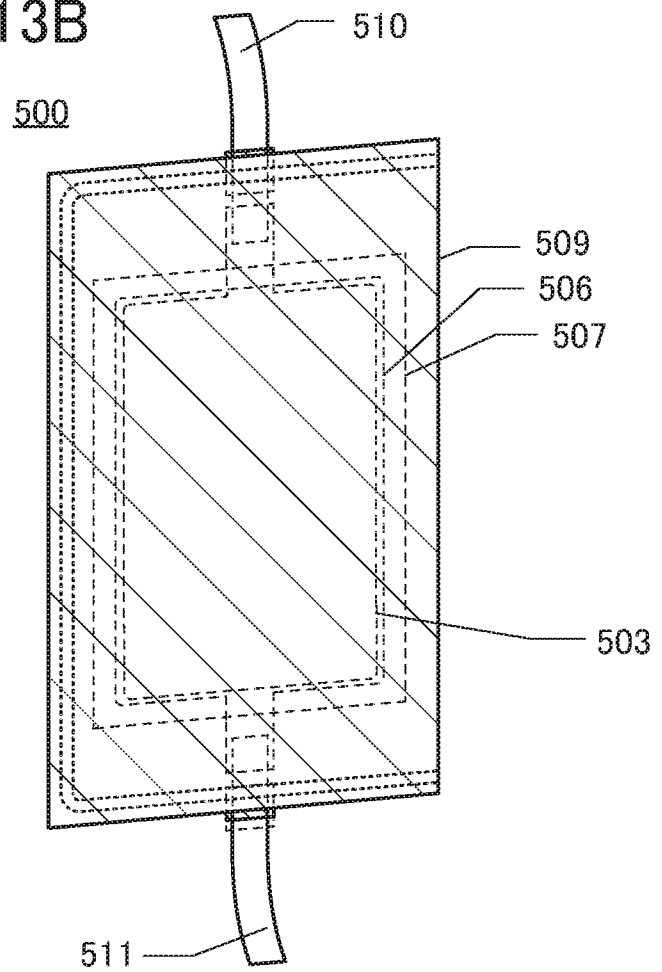


図14A

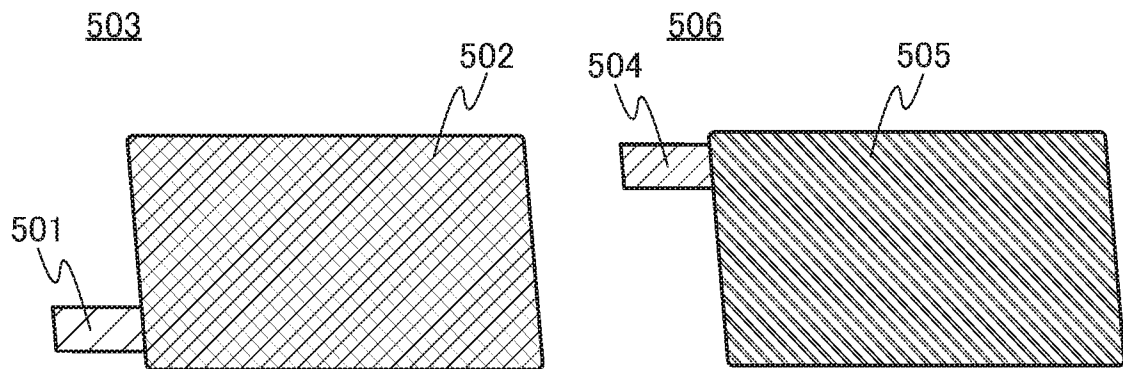


図14B

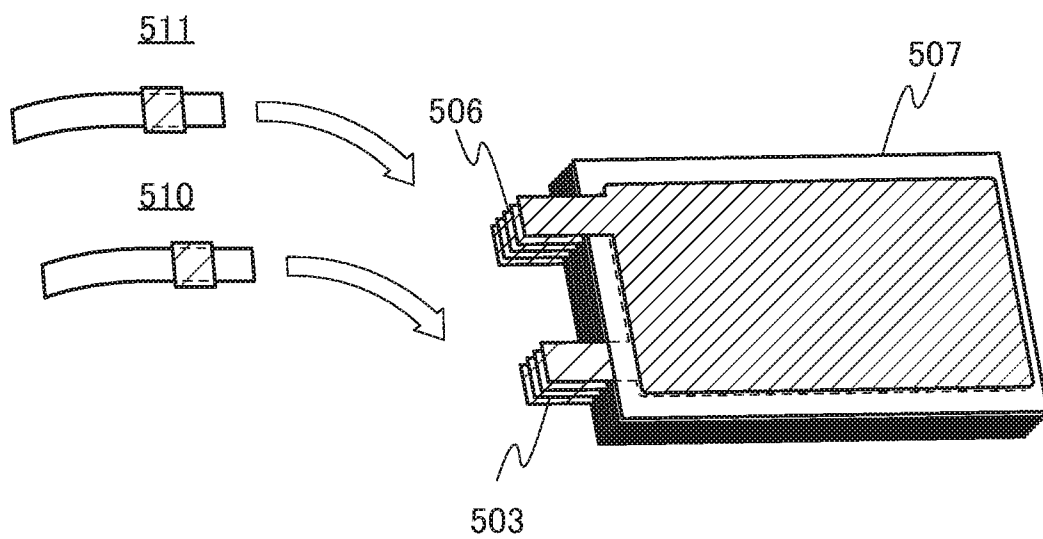


図15A

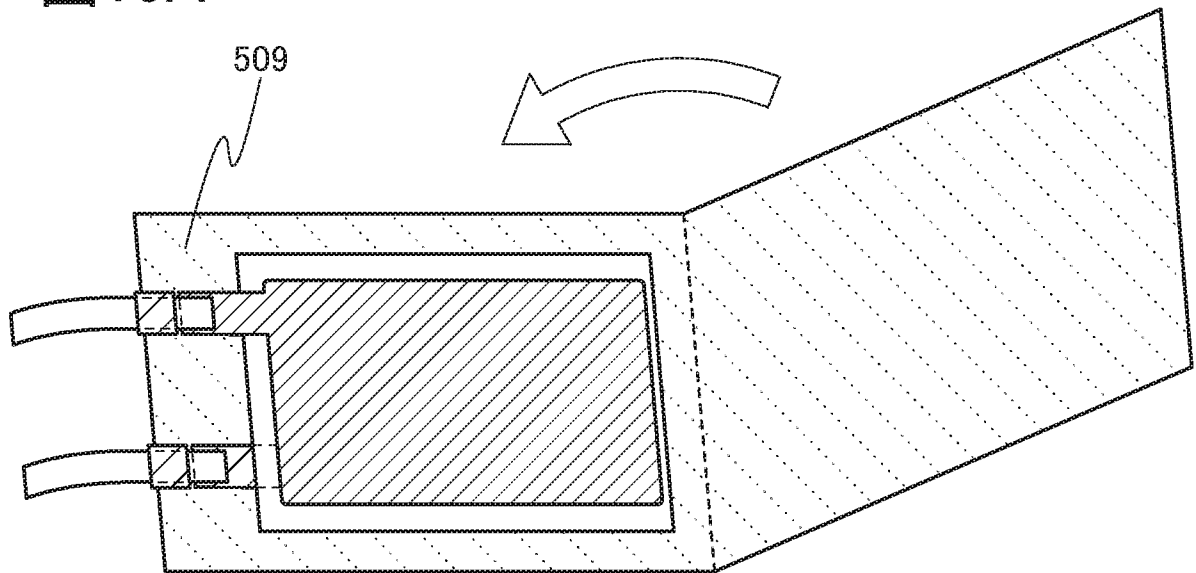


図15B

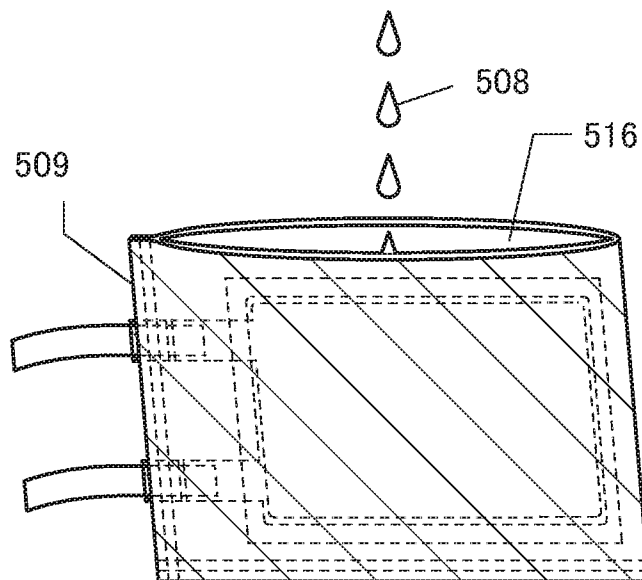


図16

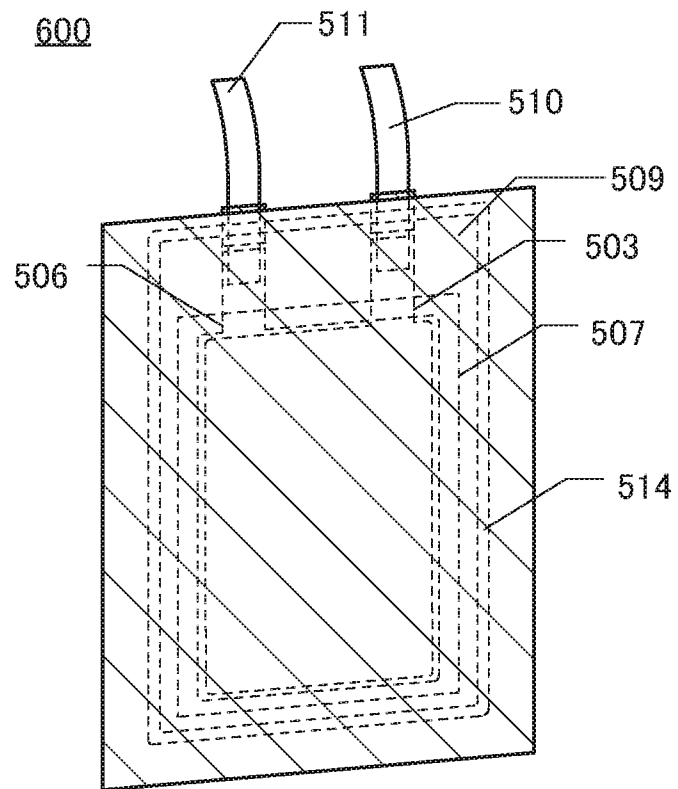


図 17

670

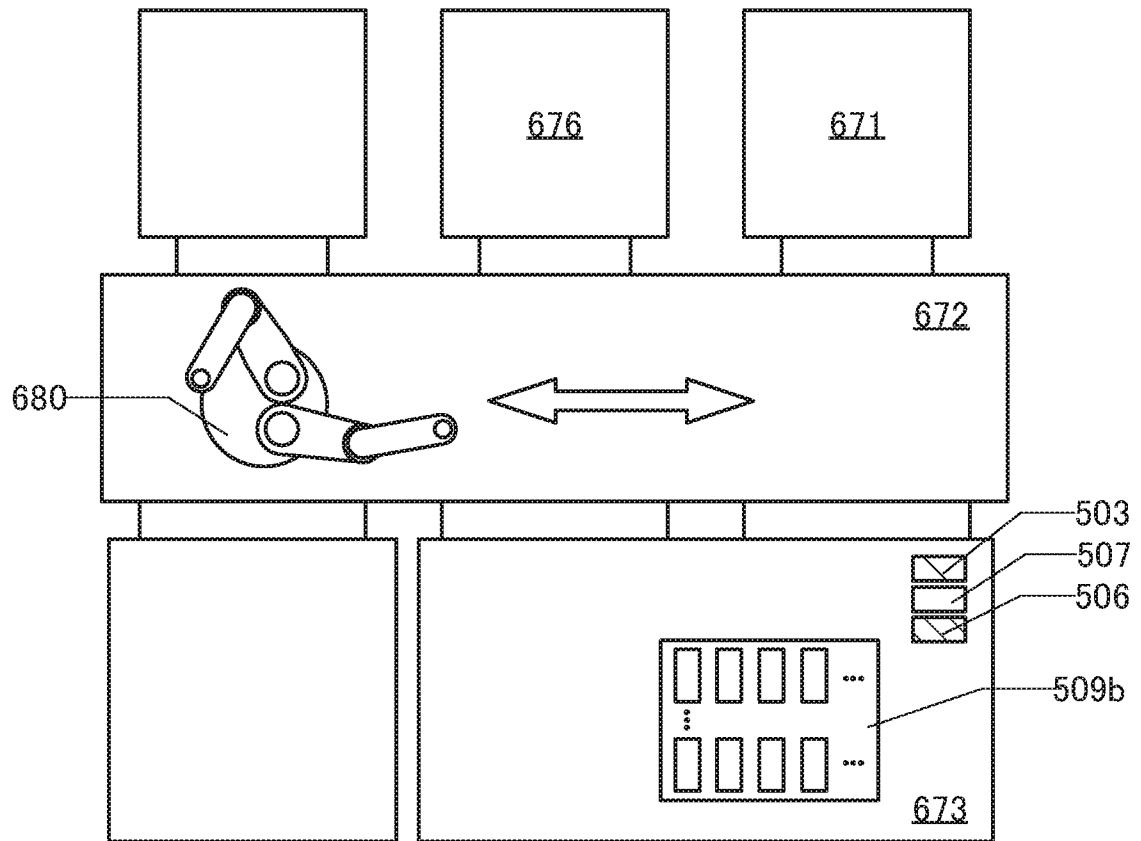


図18

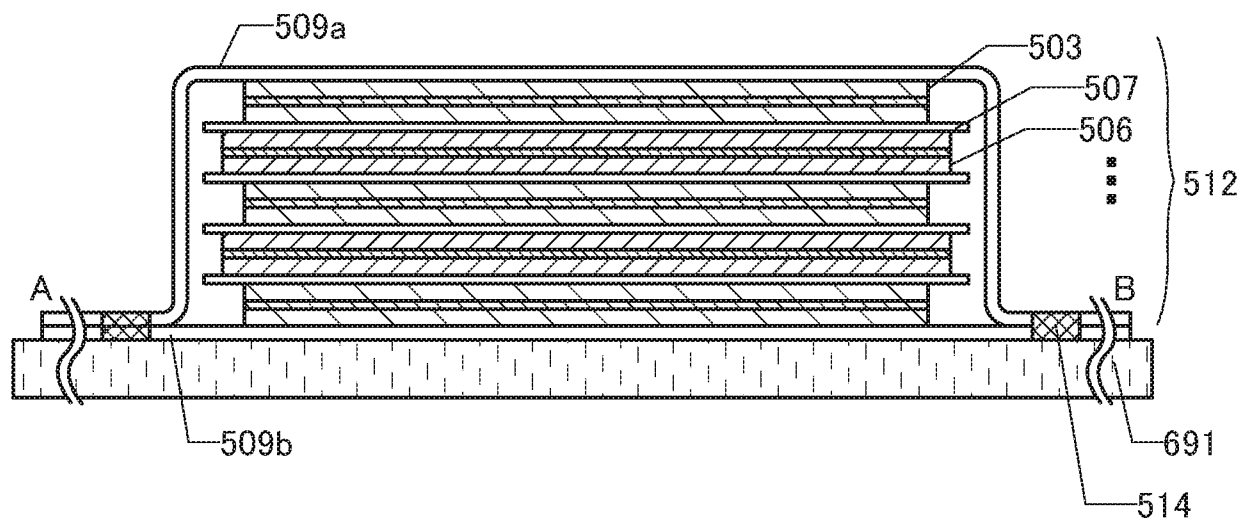


図19A

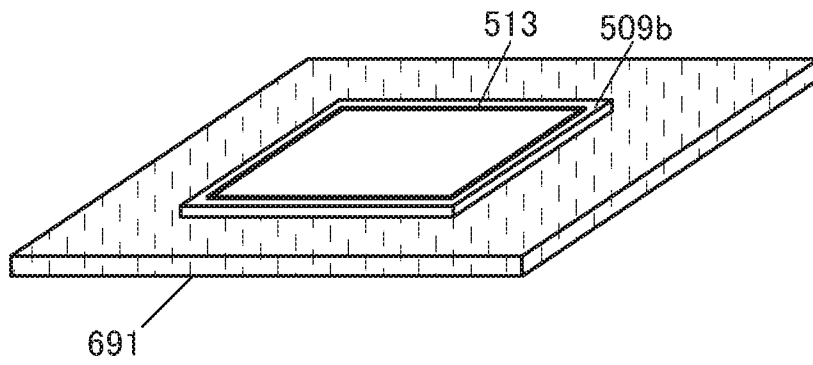


図19B

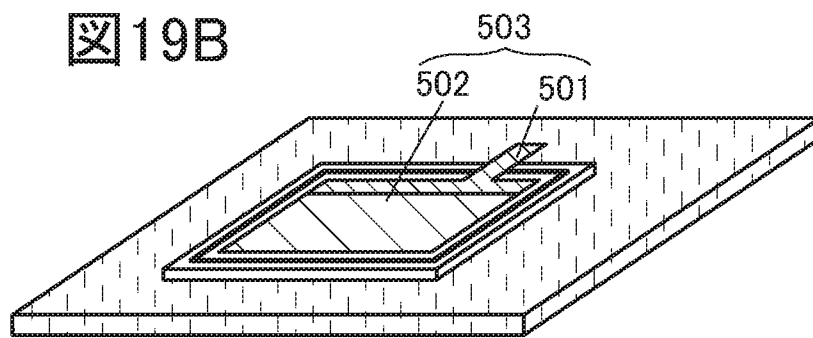


図19C

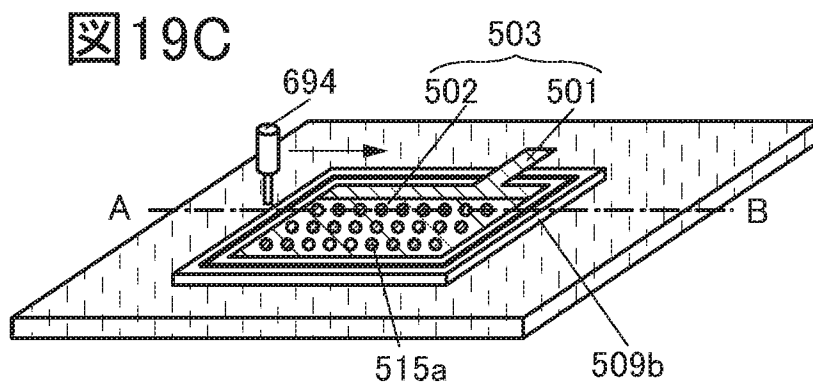


図19D

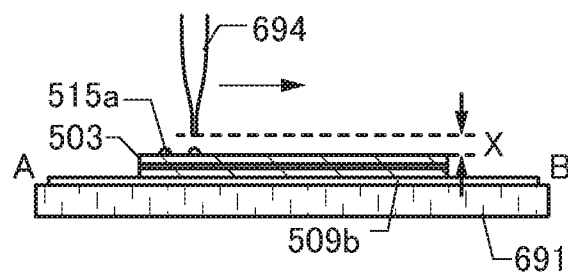


図20A

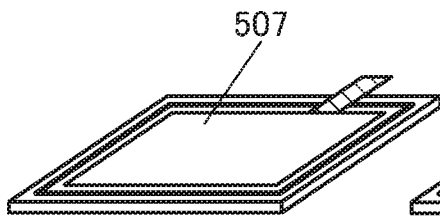


図20B

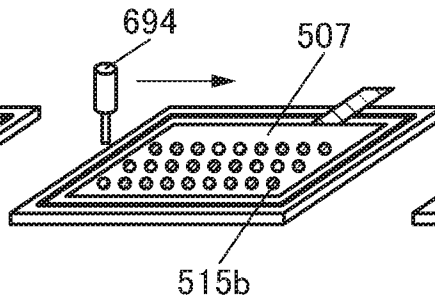


図20C

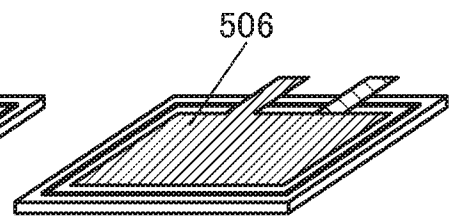


図20D

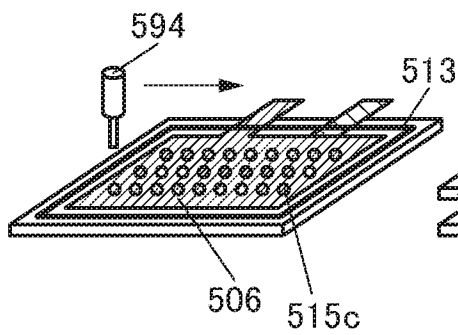


図20E

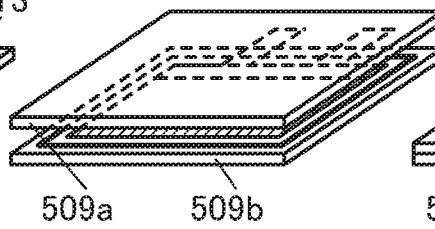


図20F

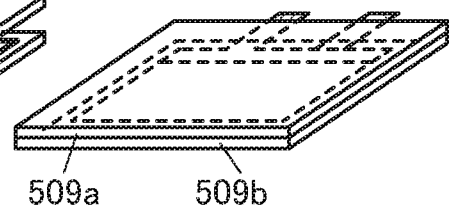


図21

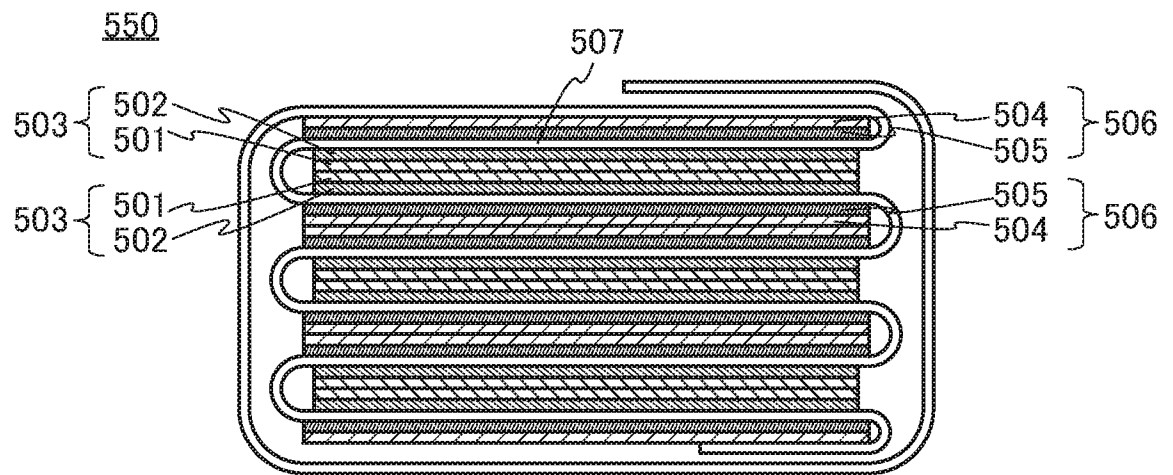


図22A

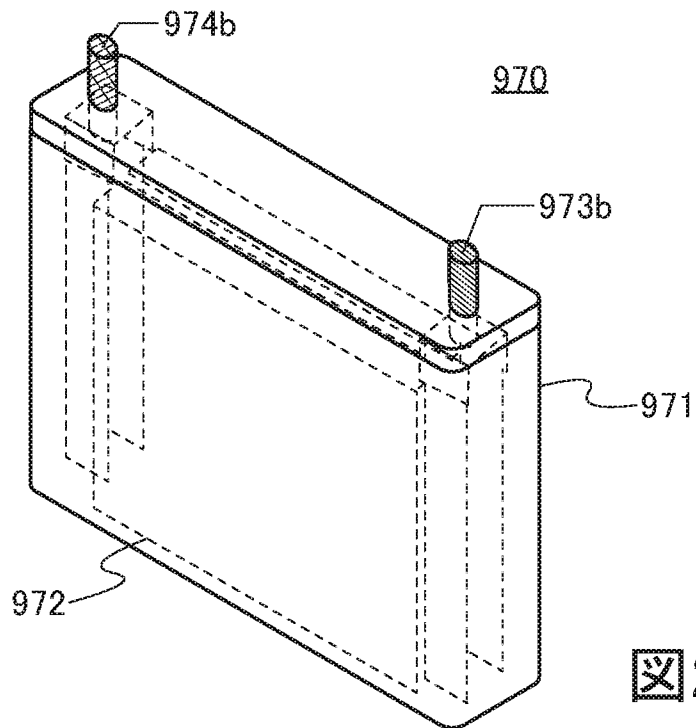


図22B

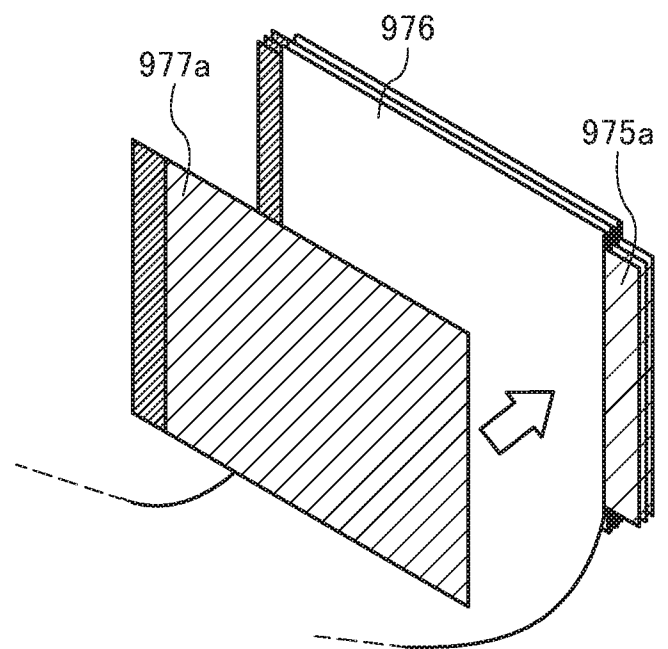


図22C

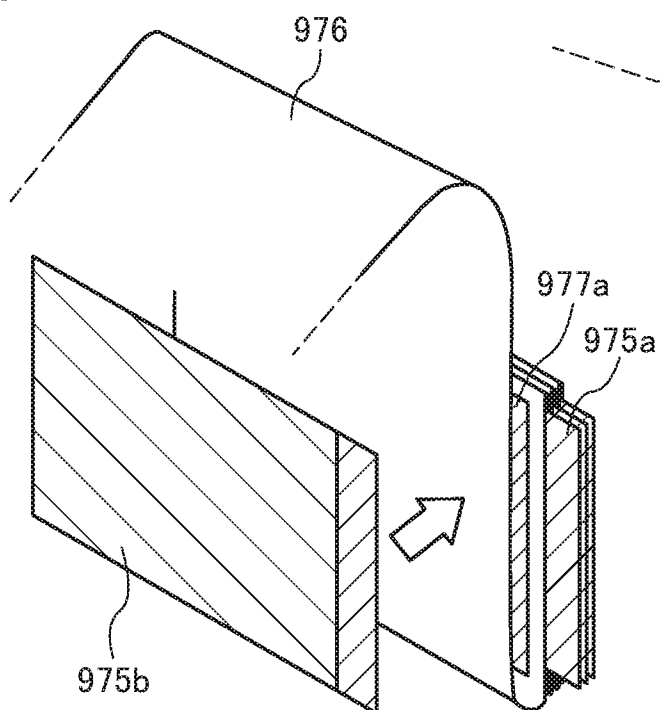


図23A

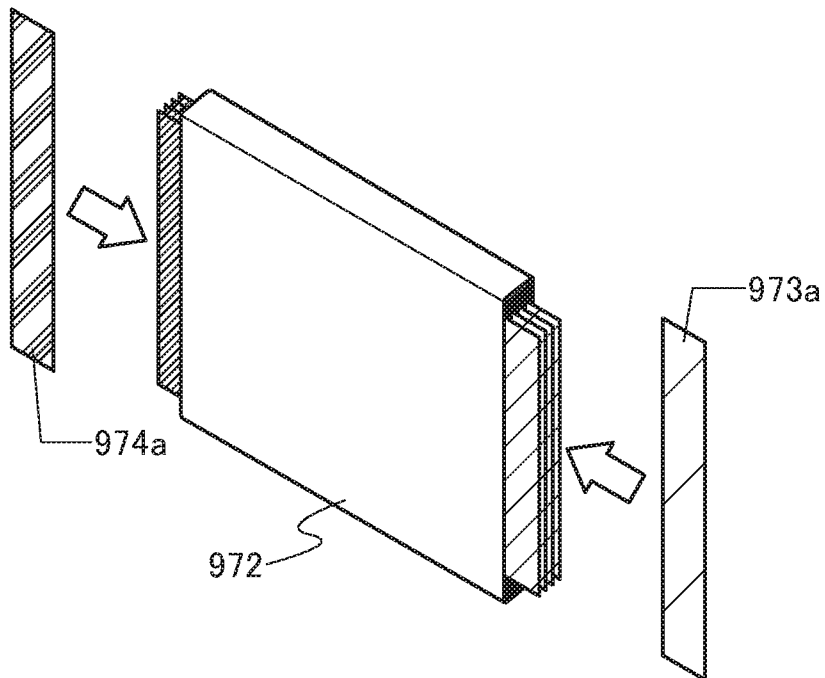


図23B

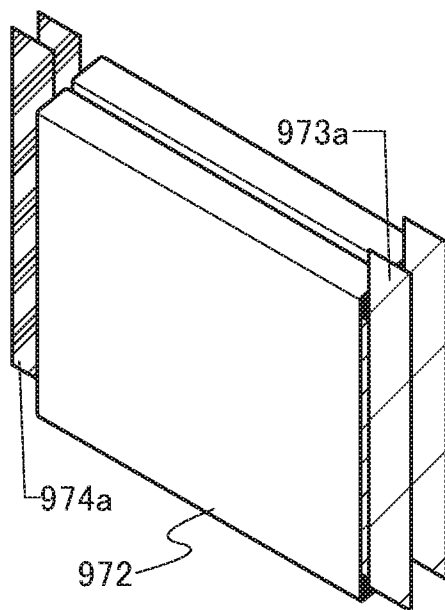


図23C

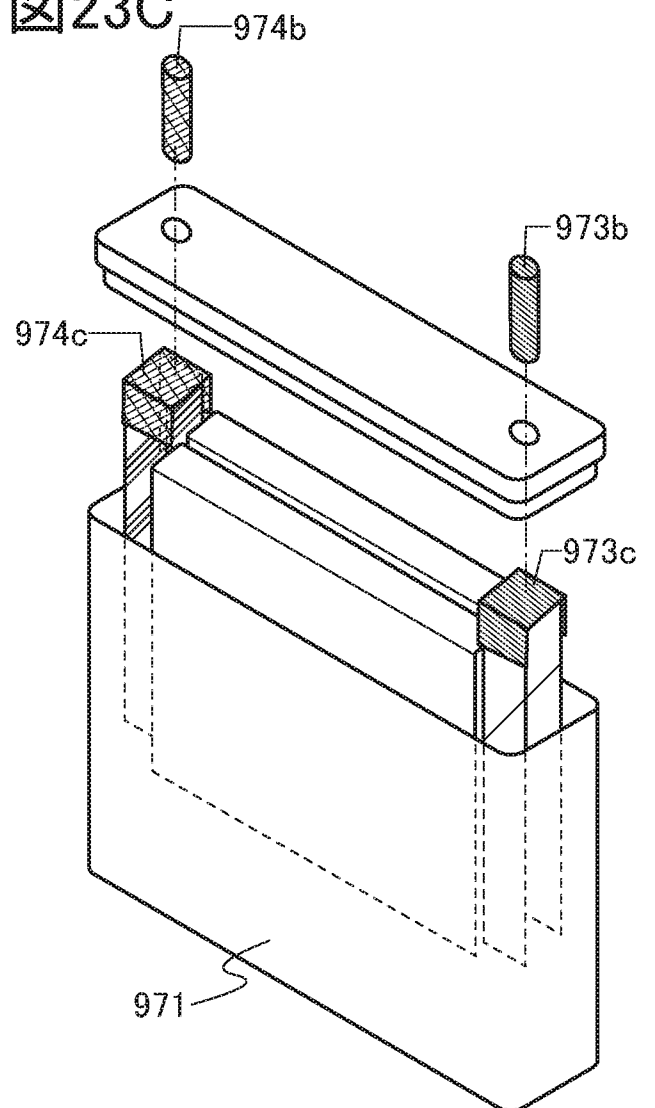


図24A

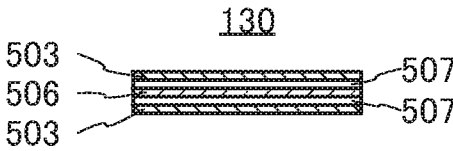


図24B

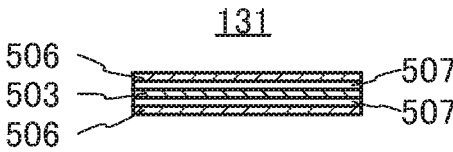


図24C

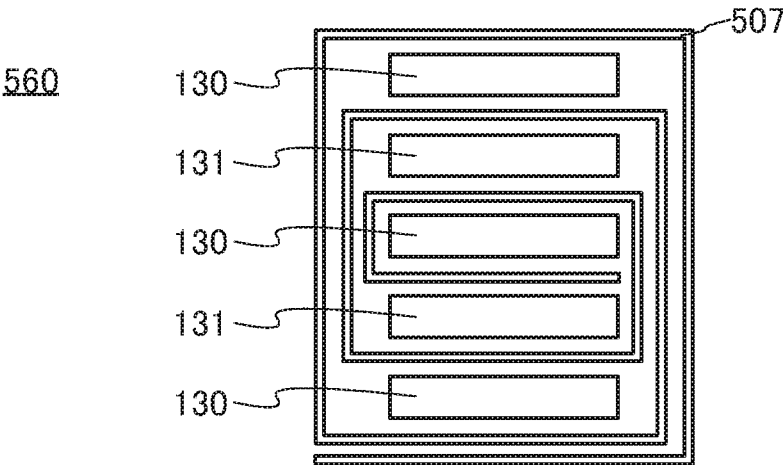


図25A

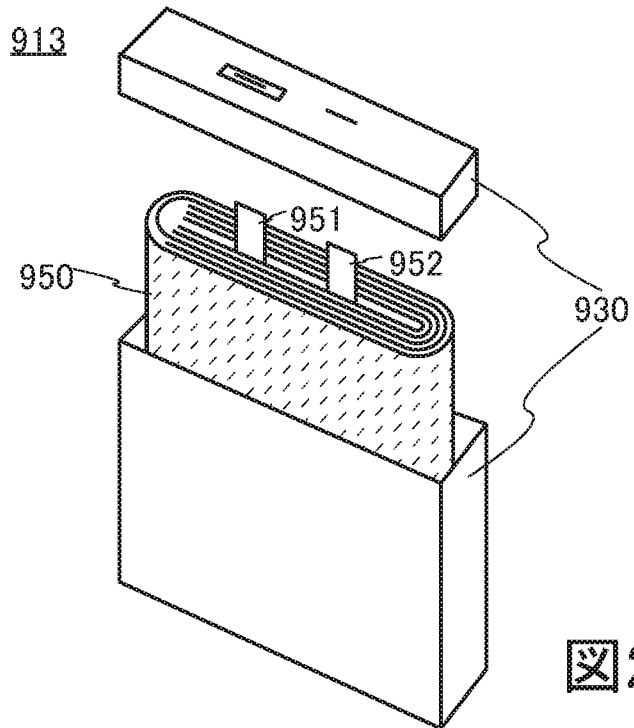


図25B

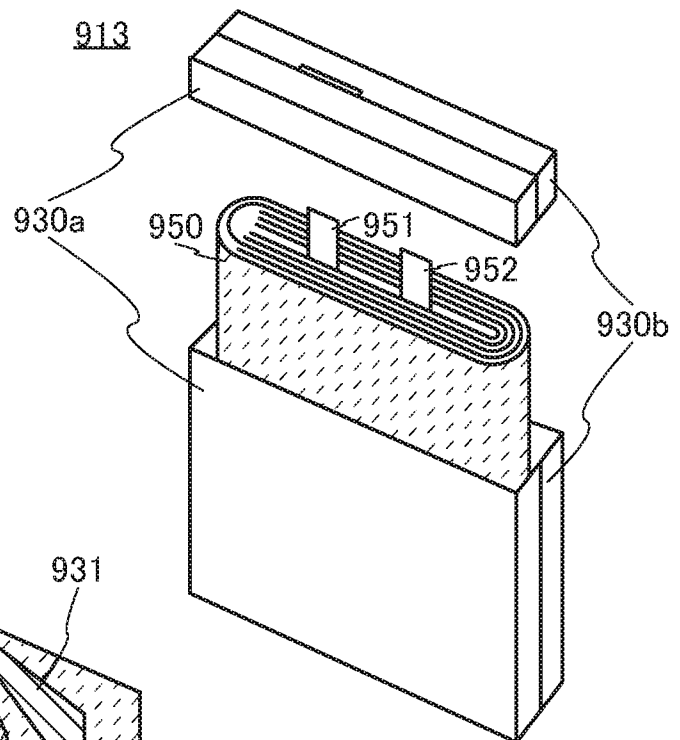


図25C

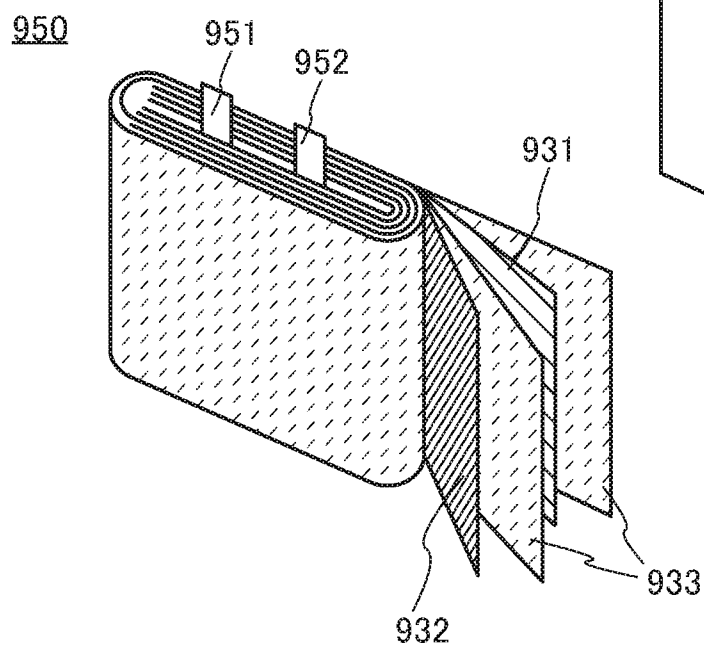


図26A

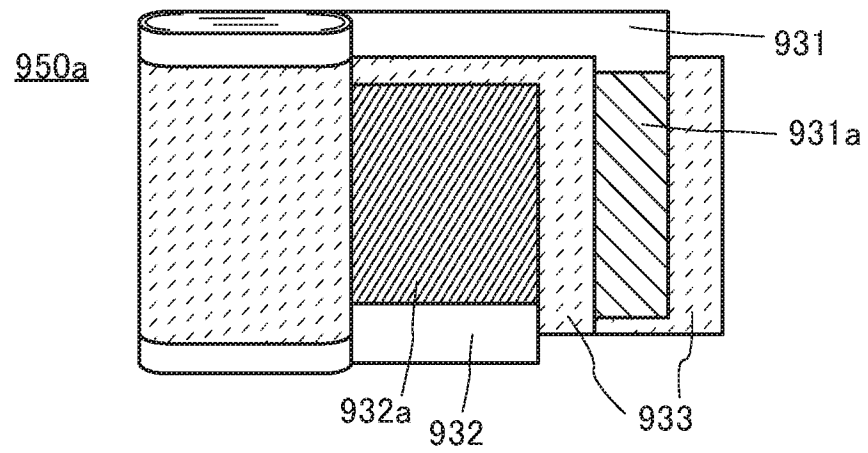


図26B

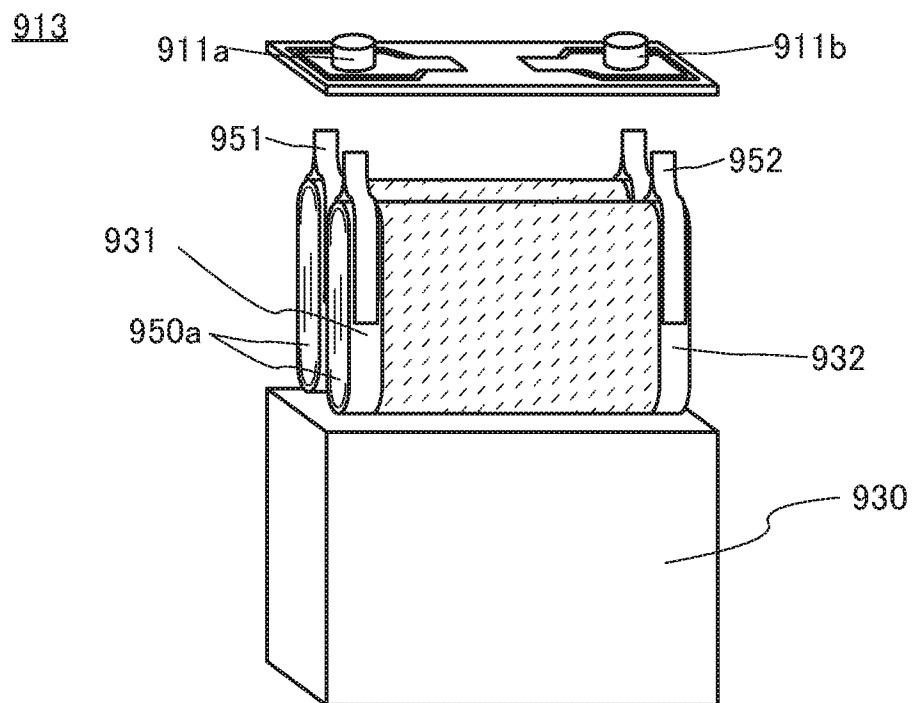


図26C

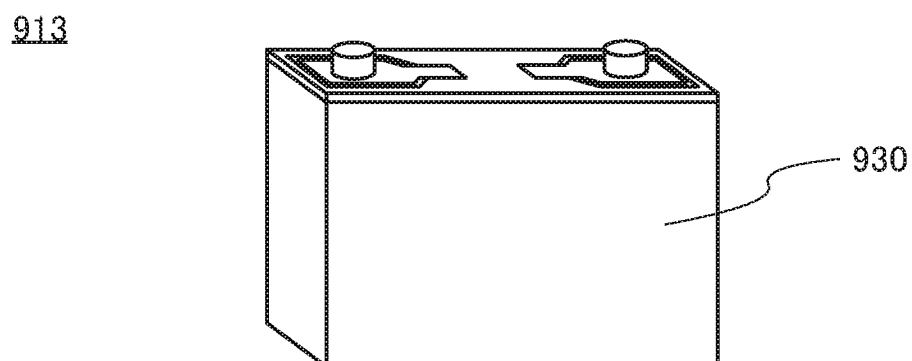


図27A

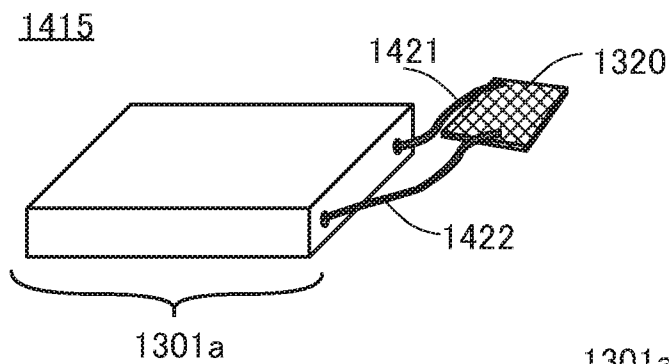


図27B

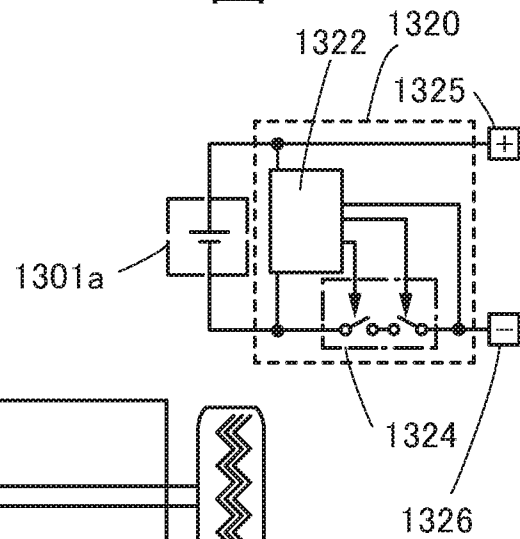


図27C

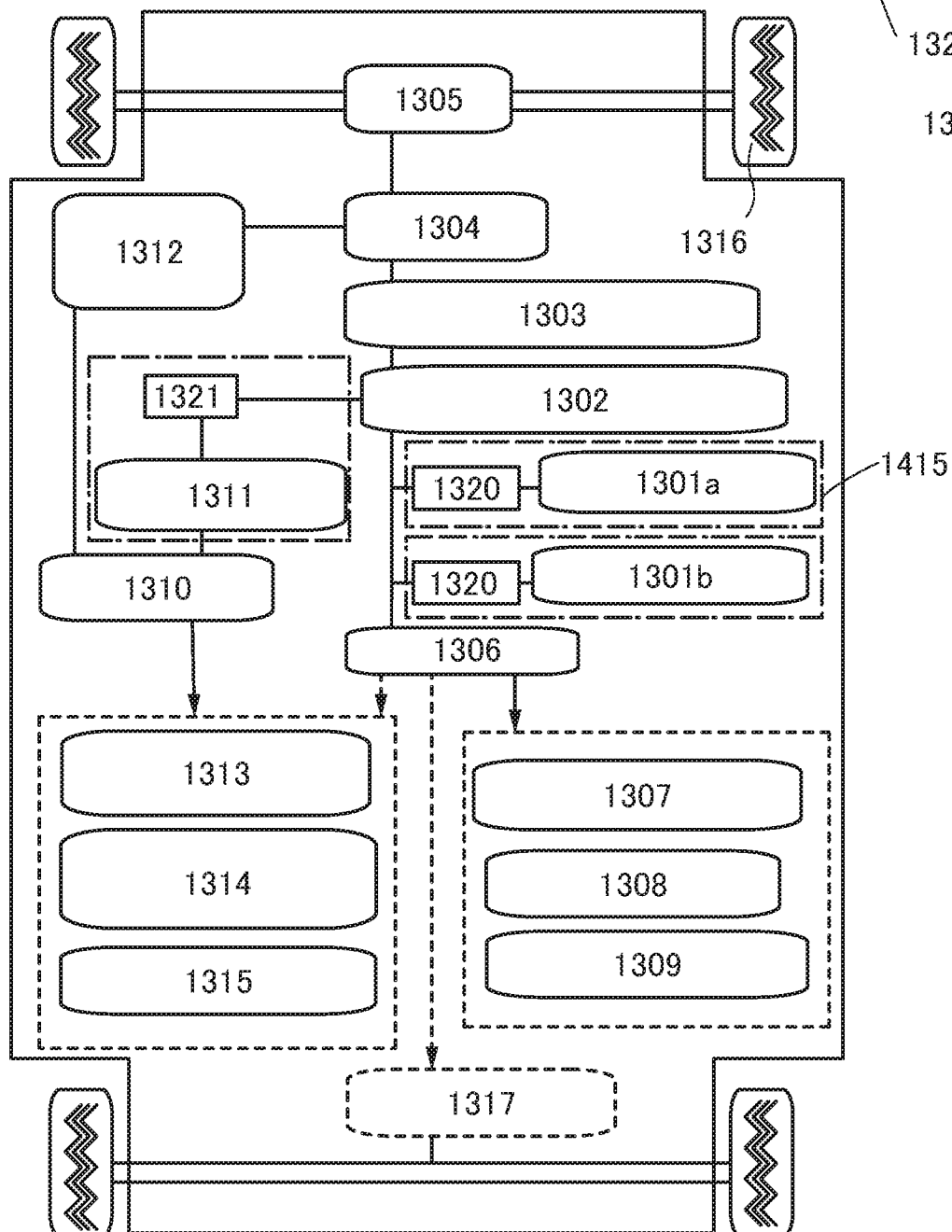


図28A

2001

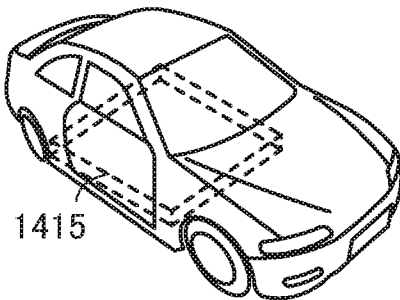


図28B

2002

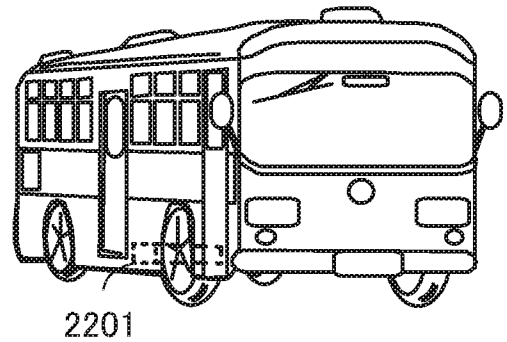


図28C

2003

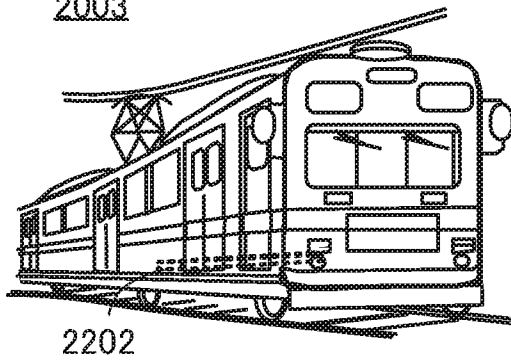


図28D 2004

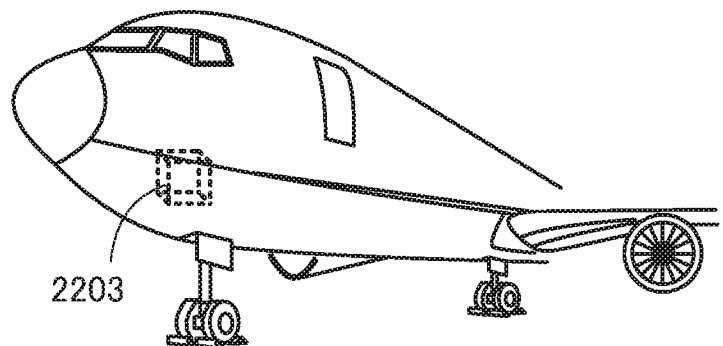


図28E

2005

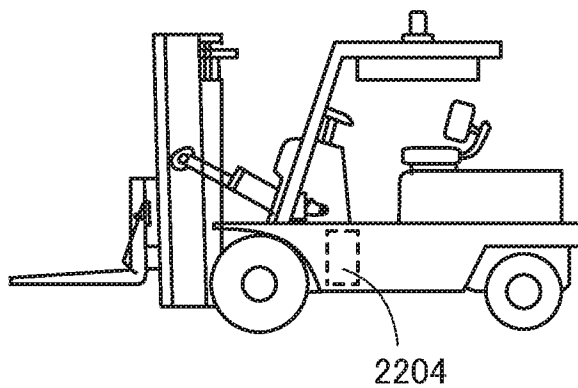


図29A

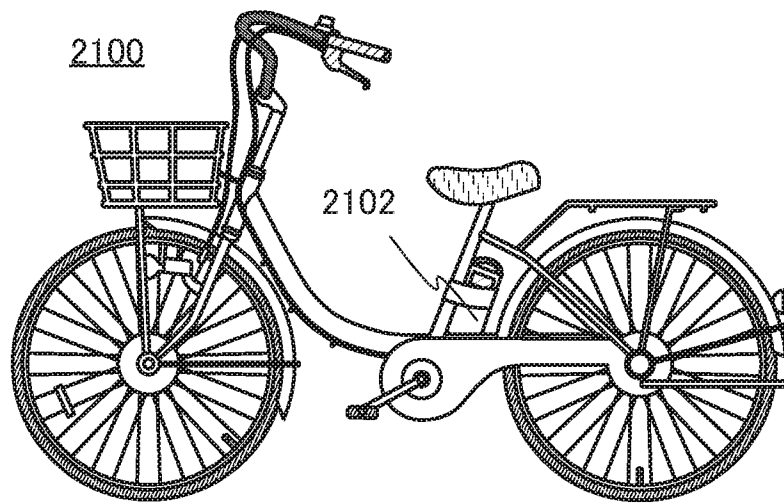


図29B

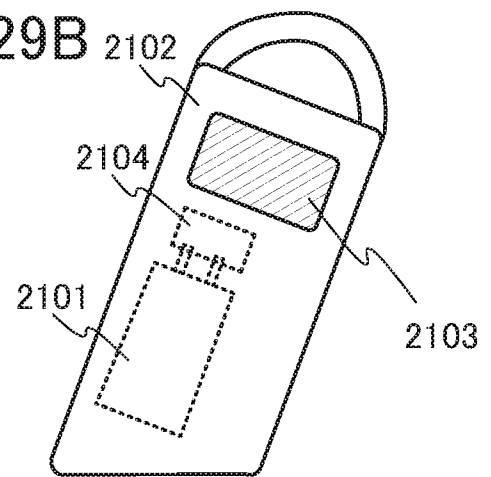


図29C

2300

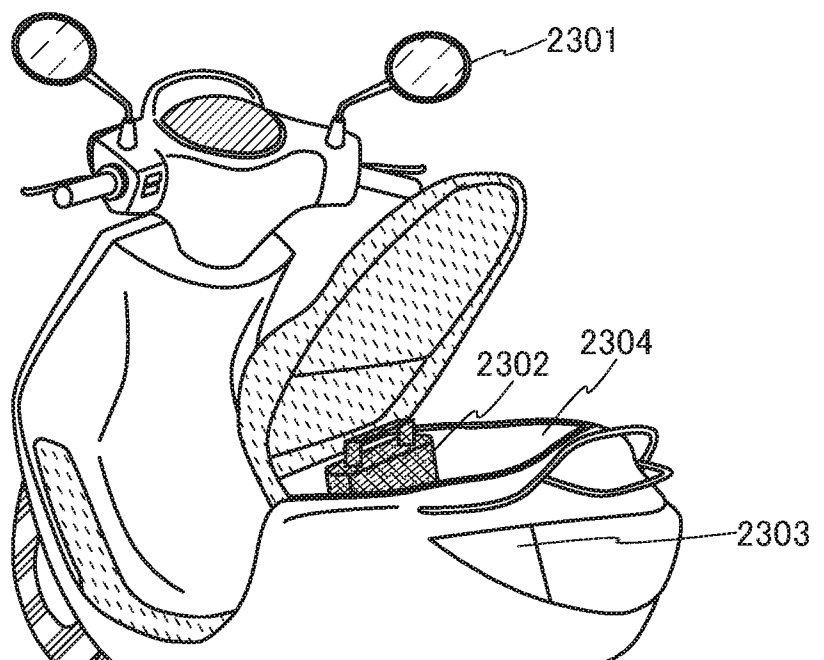


図30A

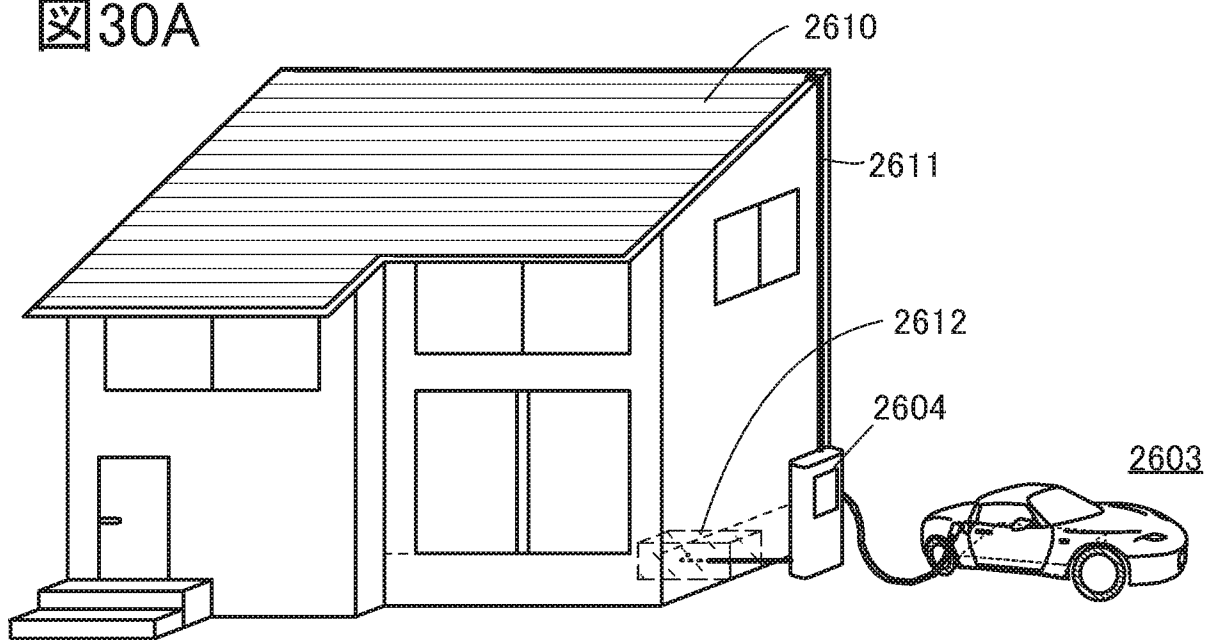


図30B

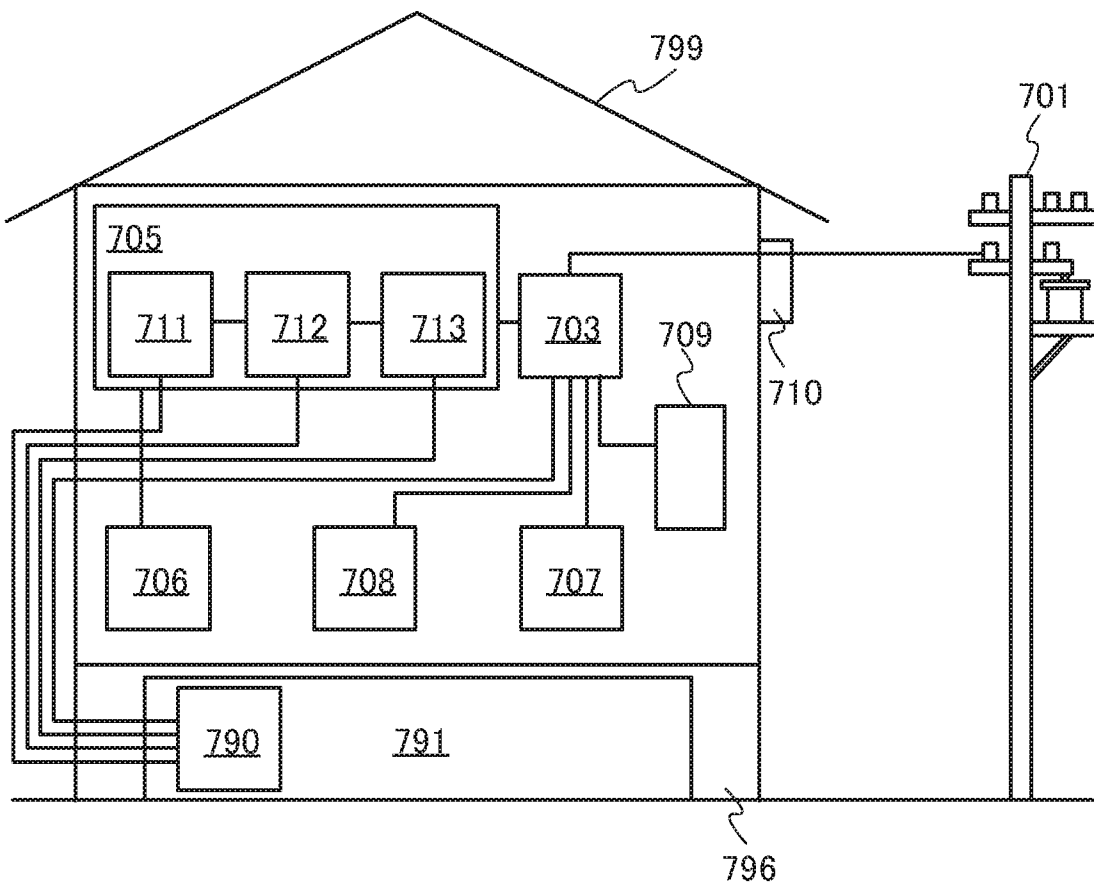


图31A
2800

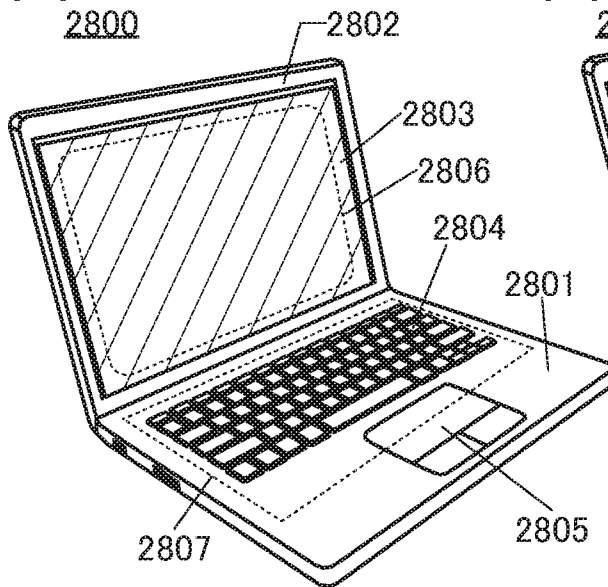


图31B
2800

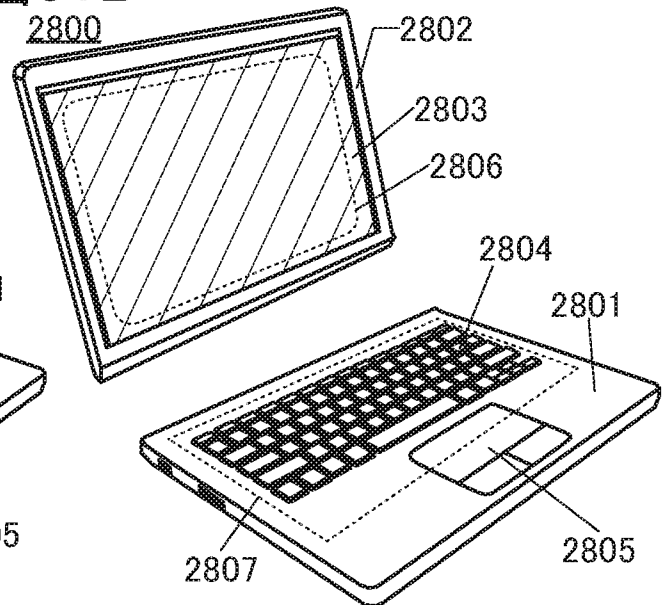


图31C

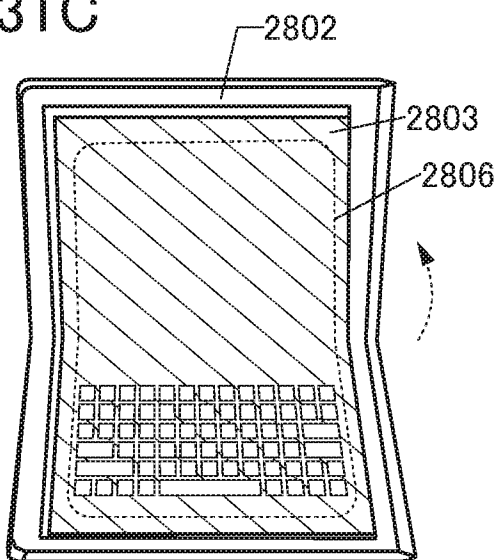


图31D

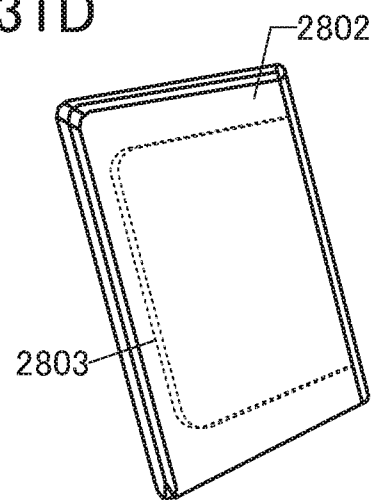


图31E

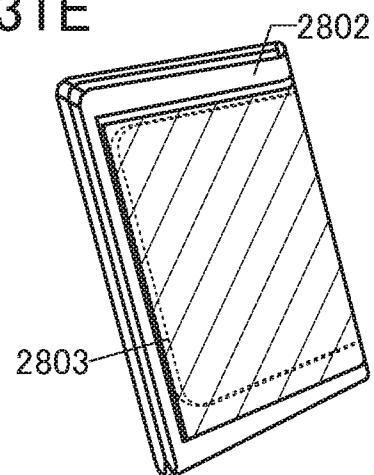


图32A

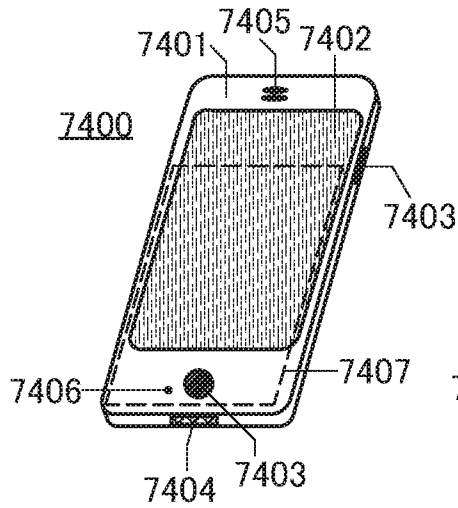


图32B

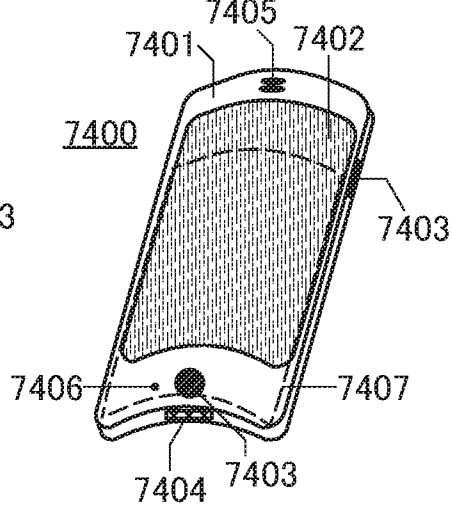


图32C

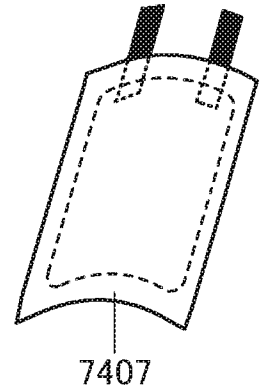


图32D

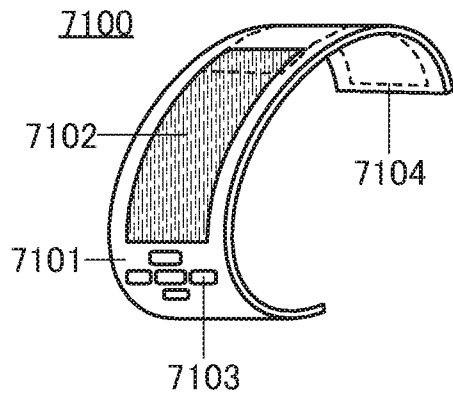


图32E

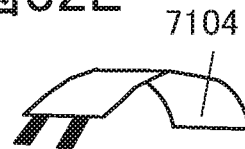


图32F

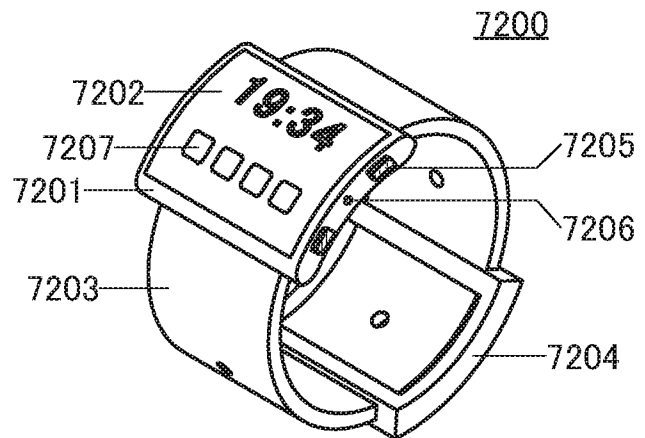


图32G

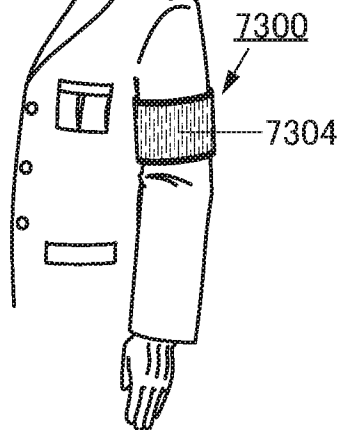


图32H

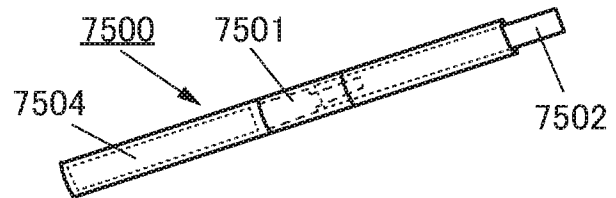


図33A

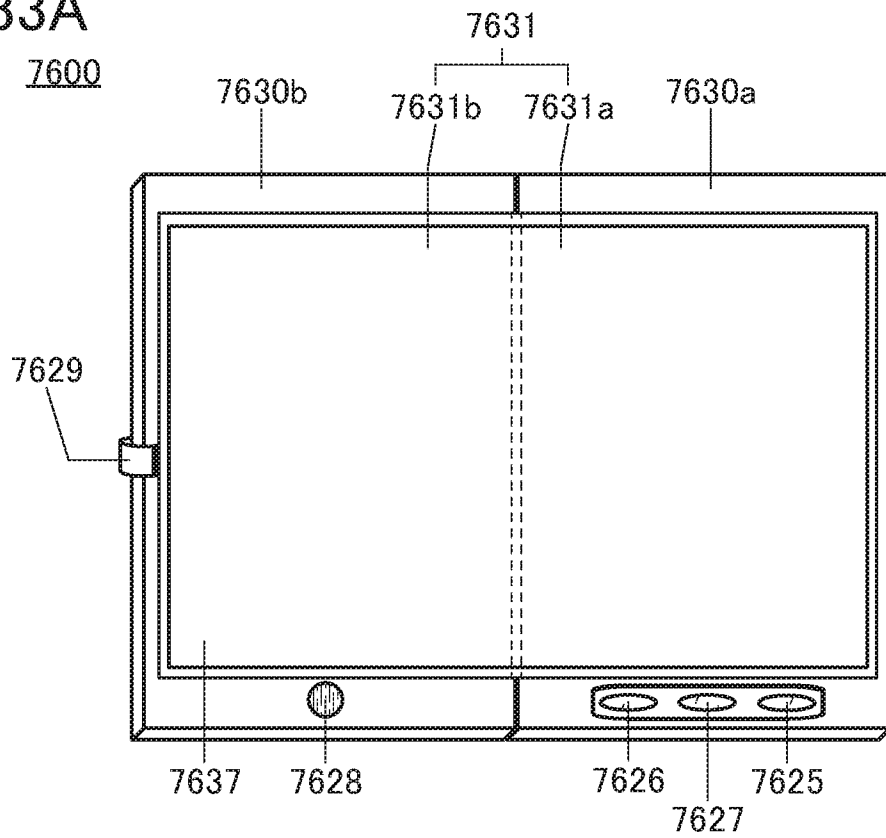


図33B

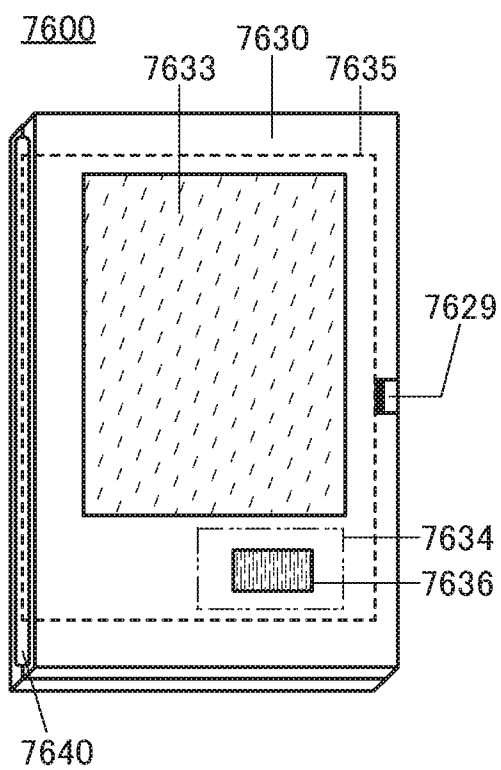


図33C

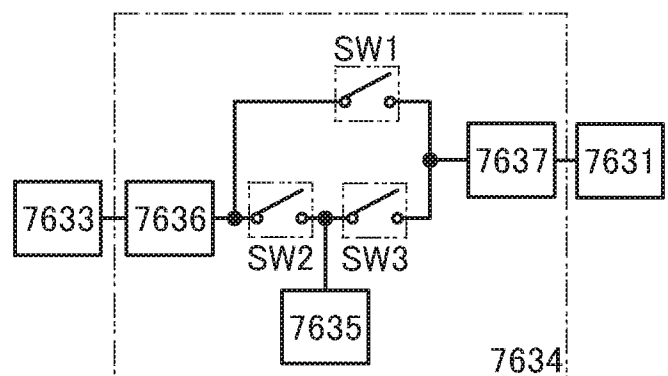


图 34

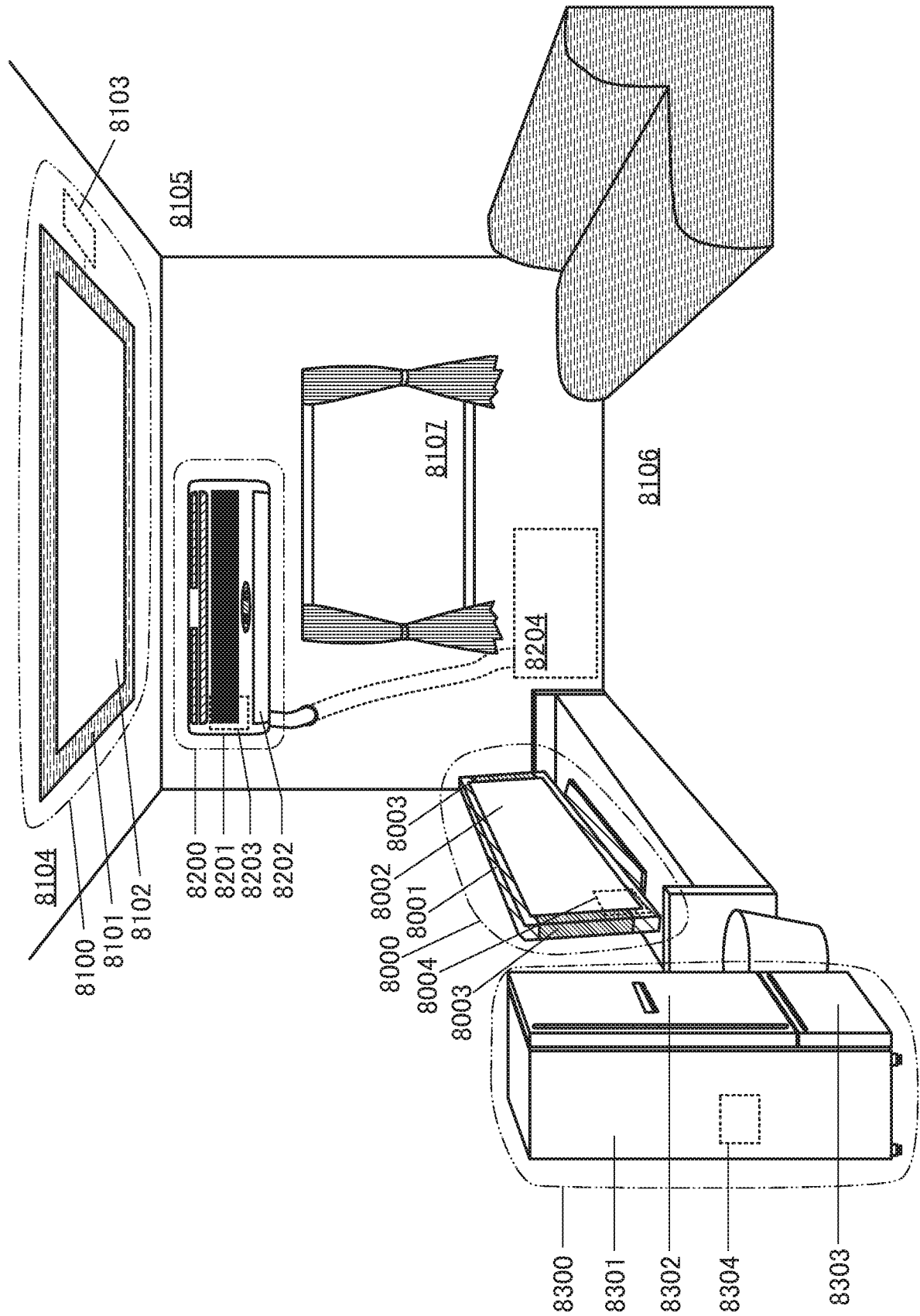


図35A

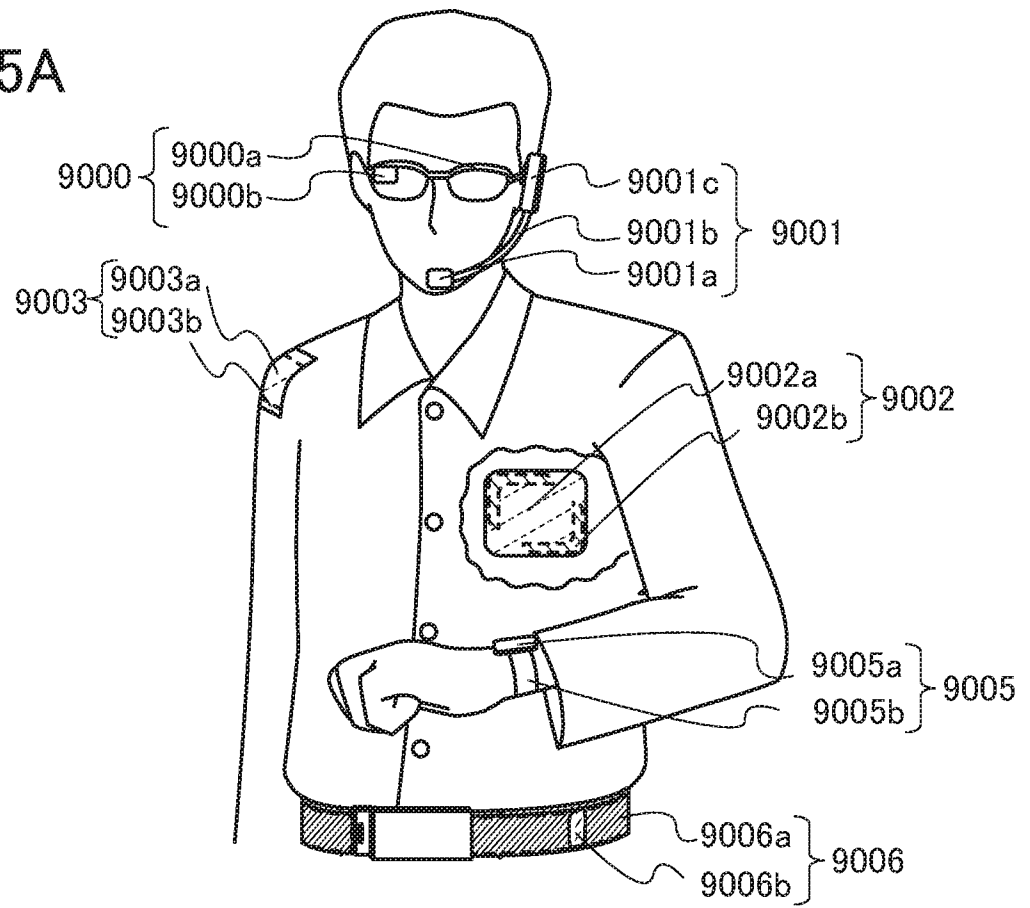


図35B

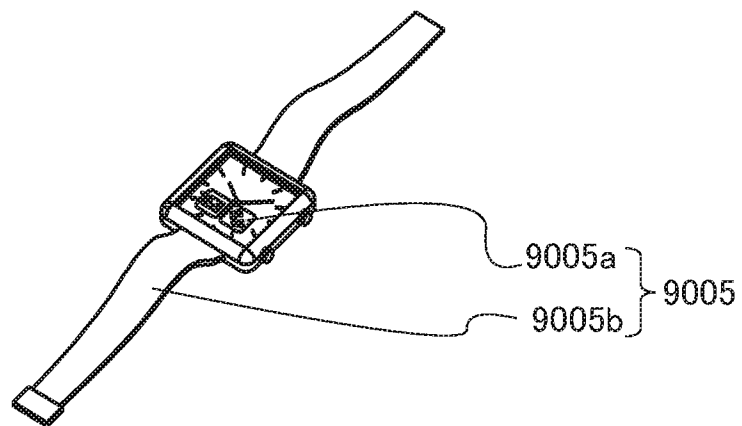
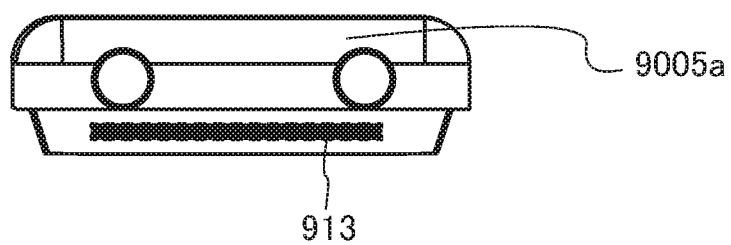


図35C



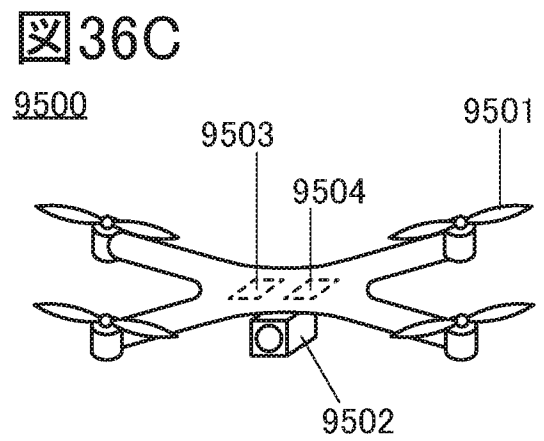
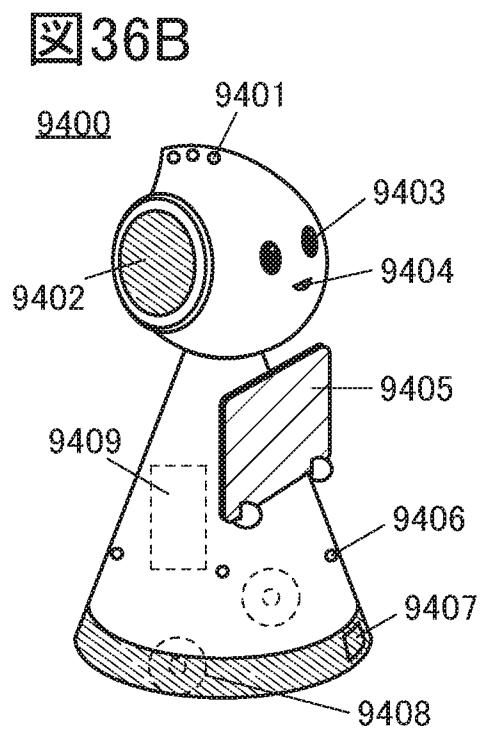
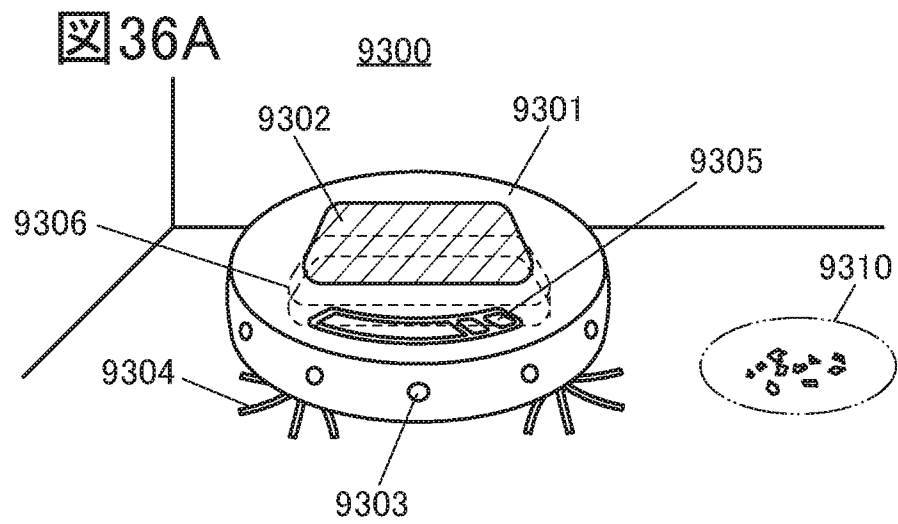


図37

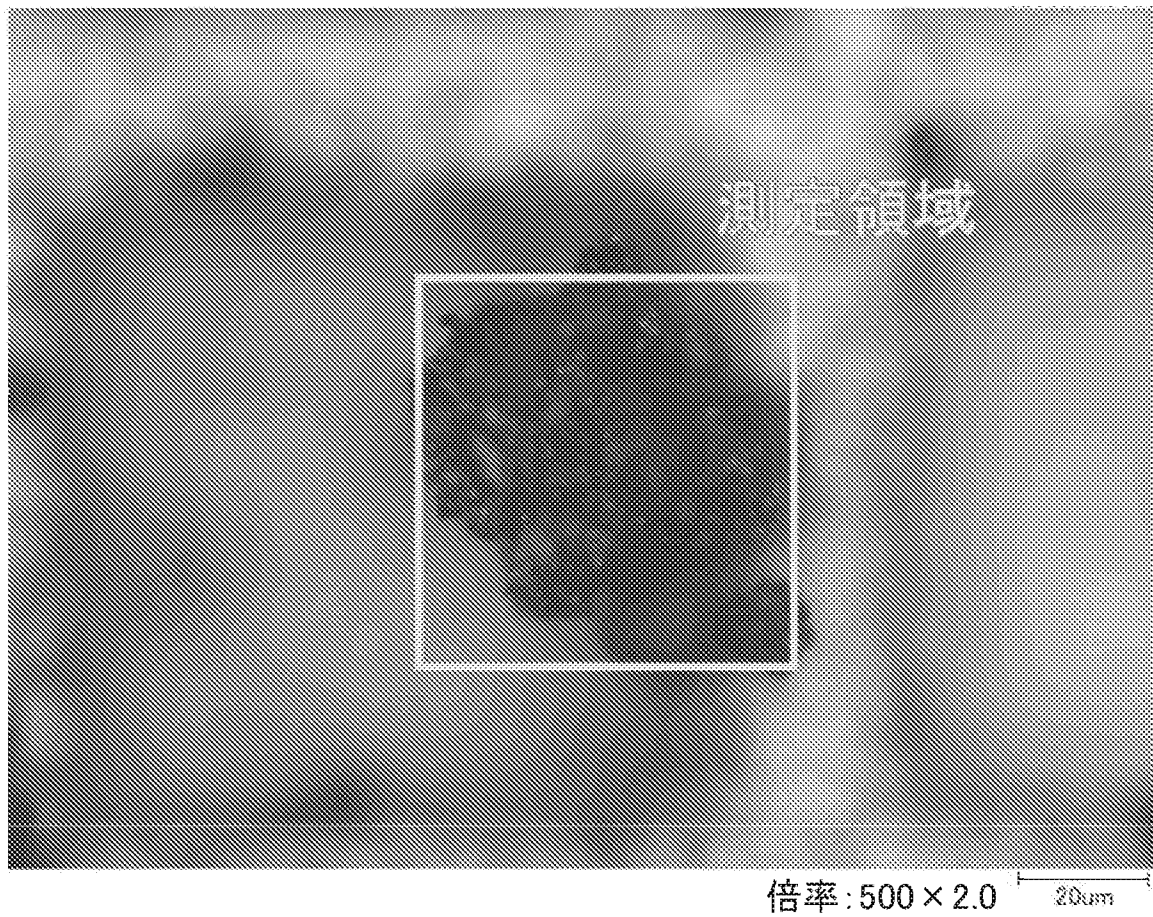


図38A

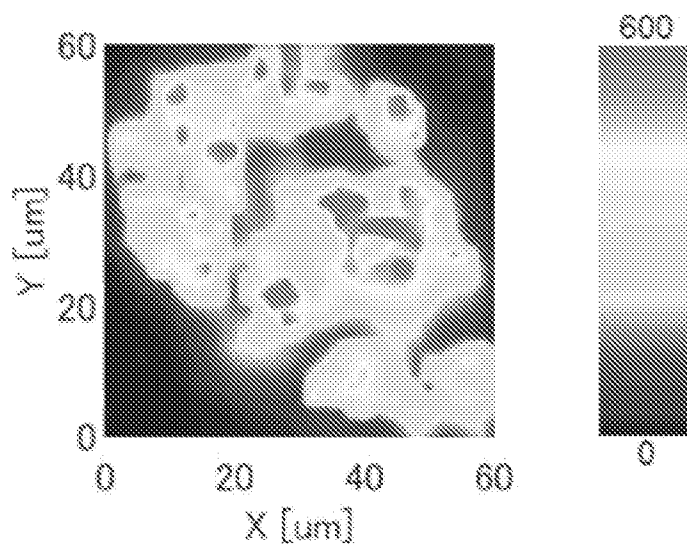


図38B

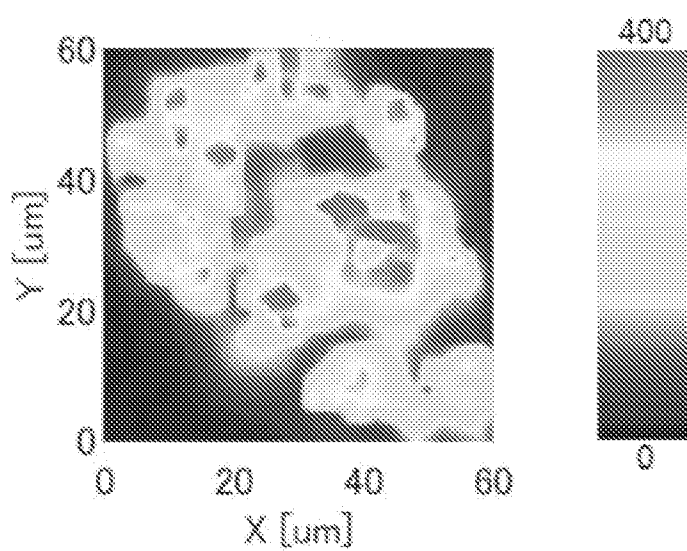


図38C

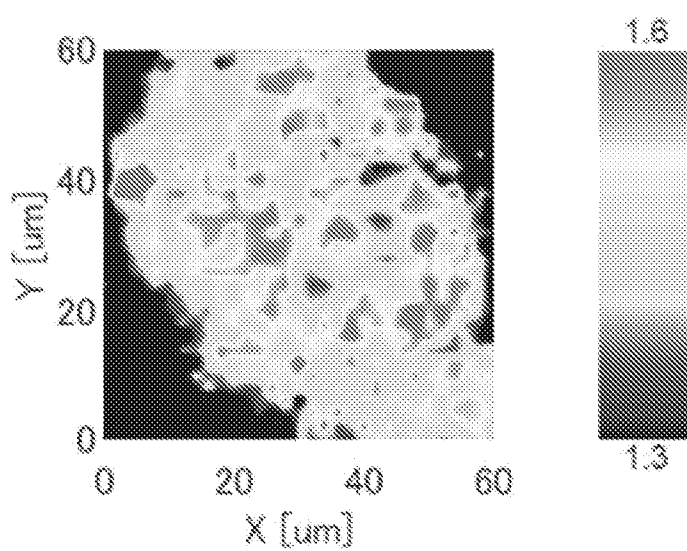


図39

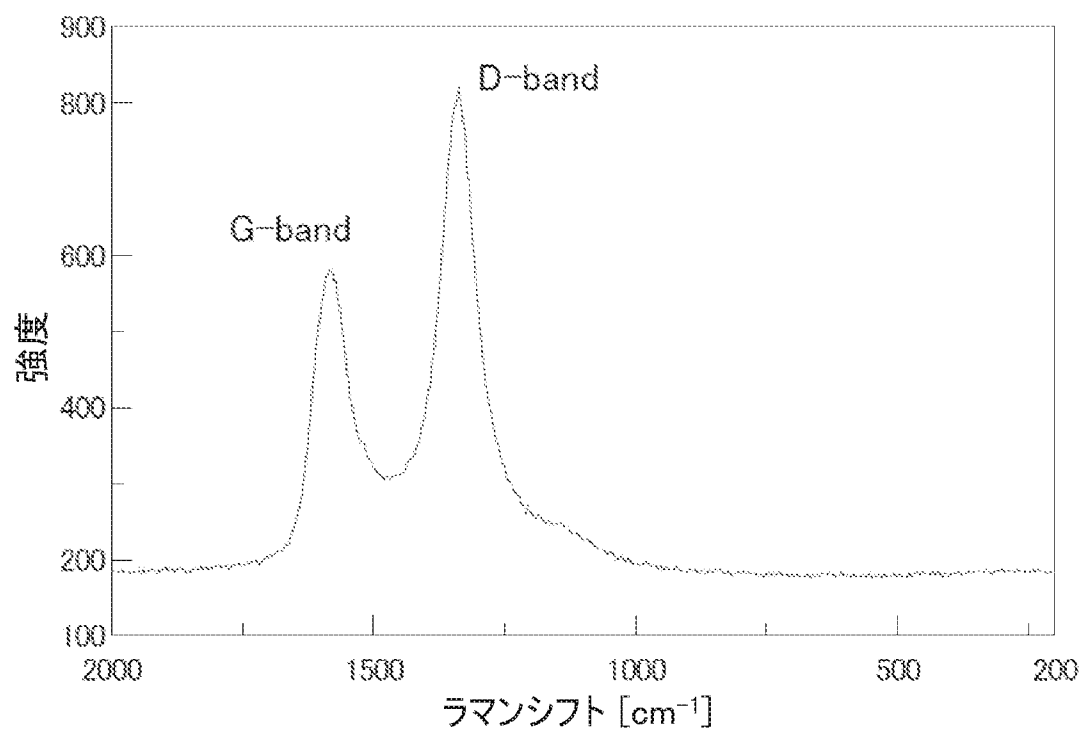


図40

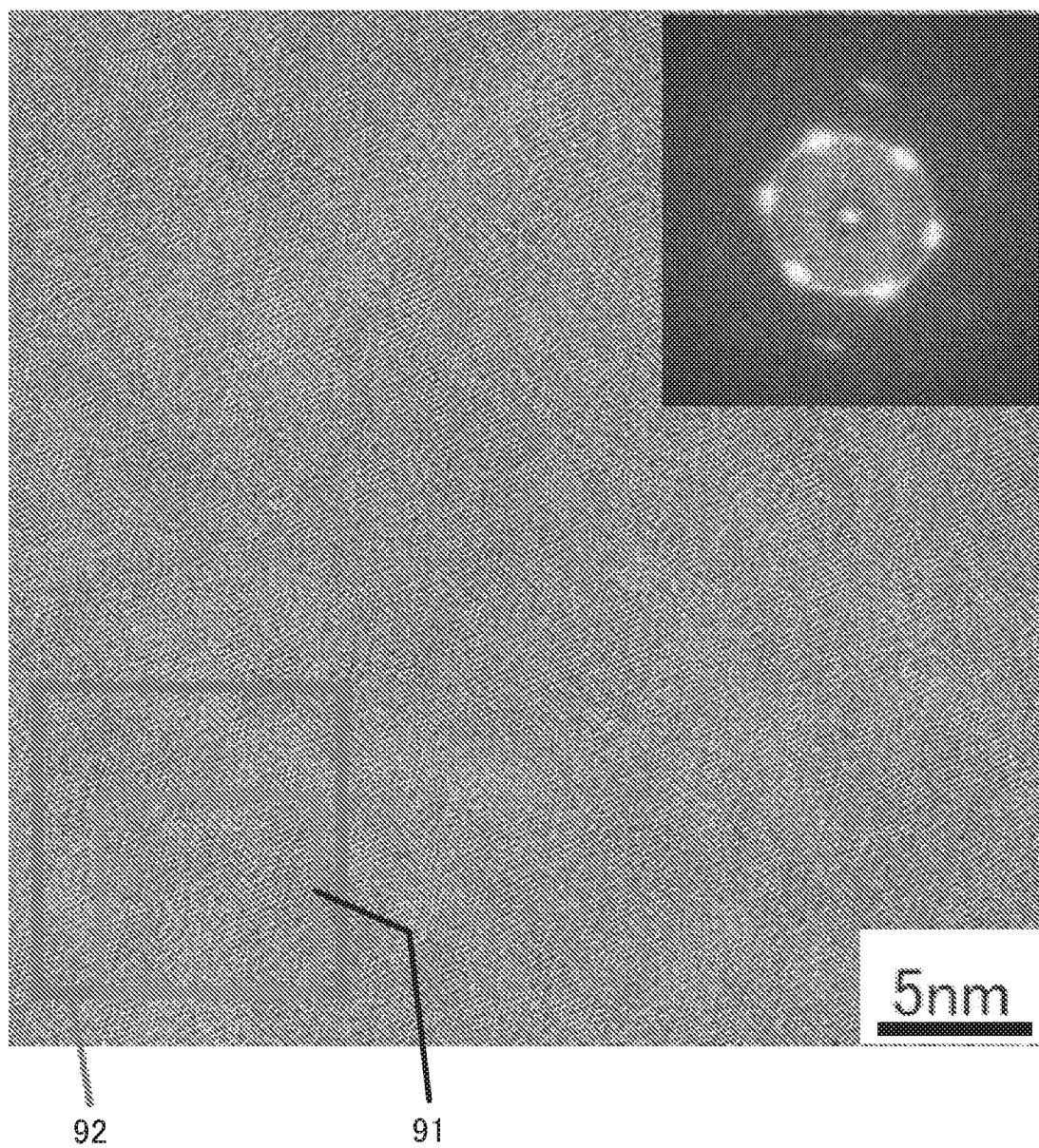


図41A

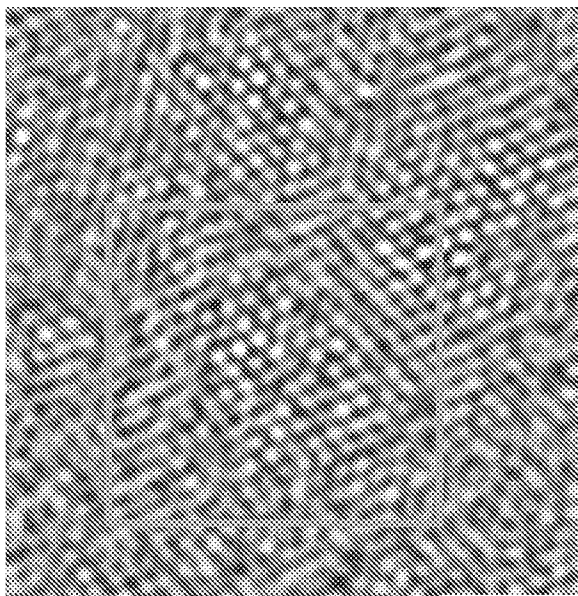
1nm

図41B

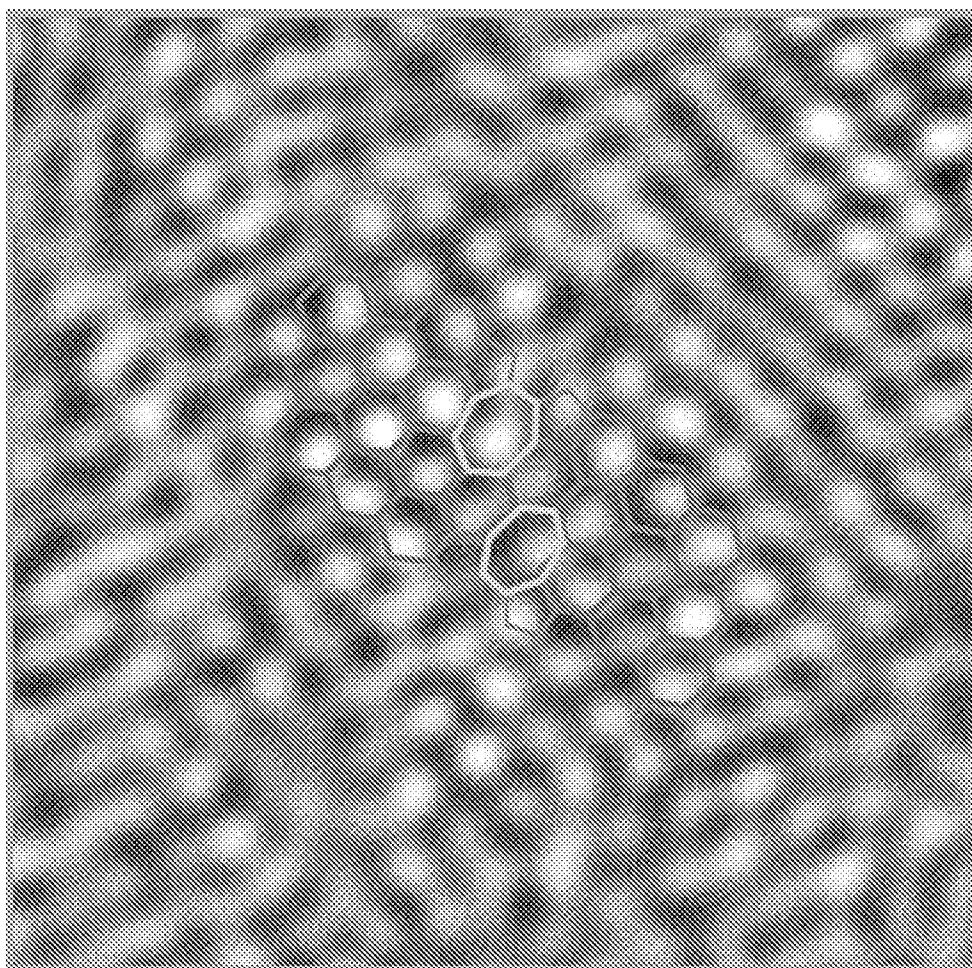
0.5nm

図42A

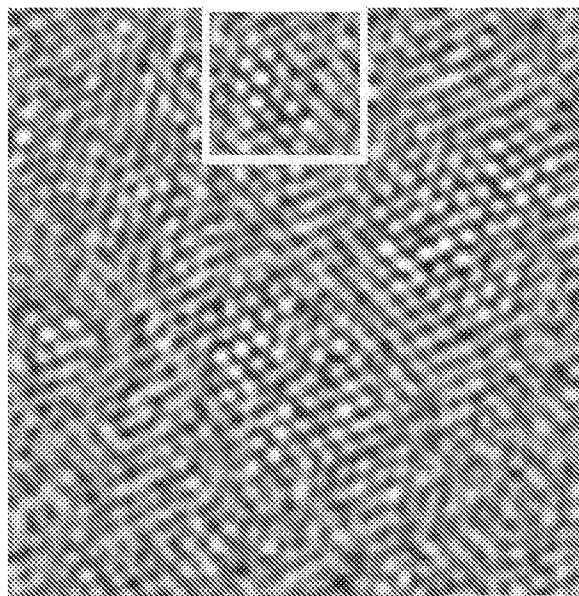
1nm

図42B

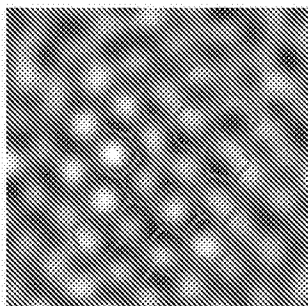


図42C

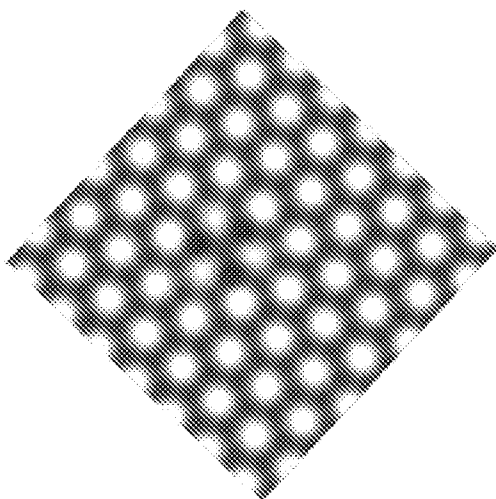


図43A

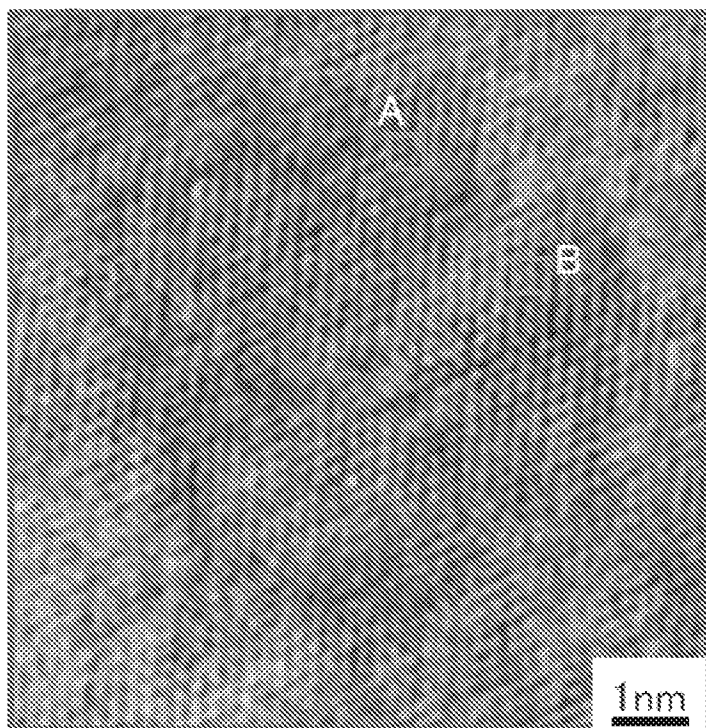
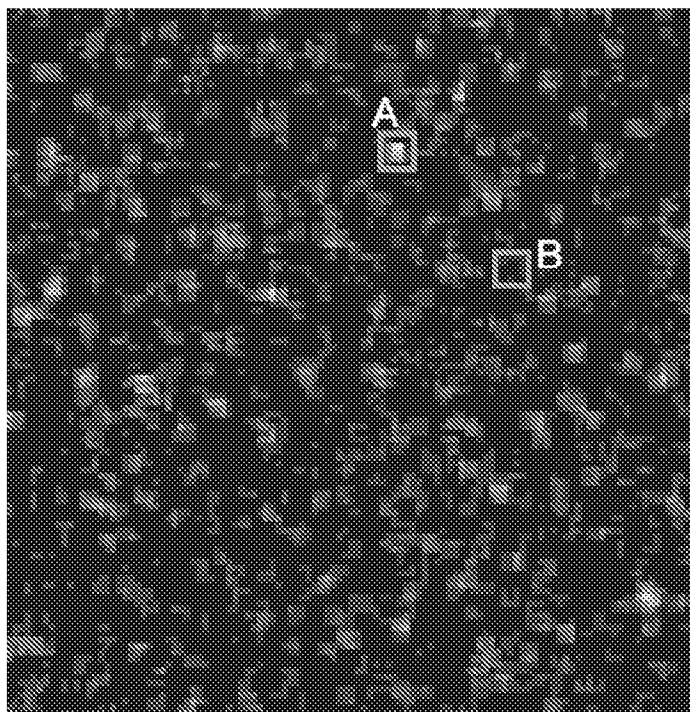


図43B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2021/060243

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 4/13**(2010.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **C01B 32/182**(2017.01)i

FI: C01B32/182; H01M4/62 Z; H01M4/13

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/13; H01M4/62; C01B32/182

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-030472 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LAB. CO., LTD.) 07 February 2013 (2013-02-07)	1-11
Y	claims 1-3, fig. 1(A), 1(B), paragraphs [0006], [0025], [0028]-[0031], [0069]-[0070]	2, 4-11
X	JP 2015-146328 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LAB. CO., LTD.) 13 August 2015 (2015-08-13)	1, 3-4, 6-11
Y	claim 1, paragraphs [0027]-[0028], [0041]-[0105]	2, 4-11
X	JP 2017-081821 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LAB. CO., LTD.) 18 May 2017 (2017-05-18)	1, 3-4, 6-11
Y	claim 1, paragraphs [0058]-[0059], [0074]-[0131]	2, 4-11
X	JP 2015-525186 A (BASF SE) 03 September 2015 (2015-09-03)	1-3
Y	claim 1, fig. 5-8, paragraphs [0002], [0031]-[0033]	4-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 December 2021

Date of mailing of the international search report

28 December 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/IB2021/060243

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2013-030472	A	07 February 2013	US 2012/0328951 A1	
				claims 1, 5, 9, fig. 1(A), 1(B), paragraphs [0011], [0033], [0035]-[0039], [0078]-[0079]	
				CN 102842719 A	
				KR 10-2013-0001141 A	
JP	2015-146328	A	13 August 2015	US 2012/0328956 A1	
				claim 1, paragraphs [0037]-[0038], [0051]-[0115]	
				CN 102838109 A	
JP	2017-081821	A	18 May 2017	US 2013/0273428 A1	
				claim 1, paragraphs [0065]-[0066], [0081]-[0138]	
				CN 103035922 A	
				KR 10-2013-0038160 A	
JP	2015-525186	A	03 September 2015	US 2015/0158850 A1	
				claim 1, fig. 5-8, paragraphs [0002], [0028]-[0030]	
				WO 2013/175342 A1	
				EP 2855344 A1	
				CN 104379497 A	
				KR 10-2015-0020556 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; C01B 32/182(2017.01)i FI: C01B32/182; H01M4/62 Z; H01M4/13		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/13; H01M4/62; C01B32/182		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2013-030472 A（株式会社半導体エネルギー研究所）07.02.2013（2013-02-07） 請求項1-3、図1（A）、（B）、第[0006]段落、第[0025]段落、第[0028]-[0031]段落、第[0069]-[0070]段落	1-11
Y		2, 4-11
X	JP 2015-146328 A（株式会社半導体エネルギー研究所）13.08.2015（2015-08-13） 請求項1、第[0027]-[0028]段落、第[0041]-[0105]段落	1, 3-4, 6-11
Y		2, 4-11
X	JP 2017-081821 A（株式会社半導体エネルギー研究所）18.05.2017（2017-05-18） 請求項1、第[0058]-[0059]段落、第[0074]-[0131]段落	1, 3-4, 6-11
Y		2, 4-11
X	JP 2015-525186 A（ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ）03.09.2015 （2015-09-03） 請求項1、図5-8、第[0002]段落、第[0031]-[0033]段落	1-3
Y		4-11
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 17.12.2021		国際調査報告の発送日 28.12.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 印出 亮太 4G 6217 電話番号 03-3581-1101 内線 3465

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/IB2021/060243

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2013-030472	A	07.02.2013	US 2012/0328951 A1 請求項 1、5、9、図 1 (A)、(B)、第 [0011] 段落、第 [0033] 段落、第 [0035] - [0039] 段落、 第 [0078] - [0079] 段落 CN 102842719 A KR 10-2013-0001141 A	
JP	2015-146328	A	13.08.2015	US 2012/0328956 A1 請求項 1、第 [0037] - [0038] 段落、第 [0051] - [0115] 段落 CN 102838109 A	
JP	2017-081821	A	18.05.2017	US 2013/0273428 A1 請求項 1、第 [0065] - [0066] 段落、第 [0081] - [0138] 段落 CN 103035922 A KR 10-2013-0038160 A	
JP	2015-525186	A	03.09.2015	US 2015/0158850 A1 請求項 1、図 5 - 8、第 [0002] 段落、第 [0028] - [0030] 段落 WO 2013/175342 A1 EP 2855344 A1 CN 104379497 A KR 10-2015-0020556 A	