

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7696906号
(P7696906)

(45)発行日 令和7年6月23日(2025.6.23)

(24)登録日 令和7年6月13日(2025.6.13)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M	10/04 (2006.01)	H 0 1 M	10/04	Z
H 0 1 M	10/052 (2010.01)	H 0 1 M	10/052	
H 0 1 M	10/0568(2010.01)	H 0 1 M	10/0568	
H 0 1 M	10/058 (2010.01)	H 0 1 M	10/058	
H 0 1 M	10/0567(2010.01)	H 0 1 M	10/0567	

請求項の数 8 (全45頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2022-538488(P2022-538488)
 (86)(22)出願日 令和3年7月13日(2021.7.13)
 (86)国際出願番号 PCT/IB2021/056266
 (87)国際公開番号 WO2022/018573
 (87)国際公開日 令和4年1月27日(2022.1.27)
 審査請求日 令和6年7月12日(2024.7.12)
 (31)優先権主張番号 特願2020-125998(P2020-125998)
 (32)優先日 令和2年7月24日(2020.7.24)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 000153878
 株式会社半導体エネルギー研究所
 神奈川県厚木市長谷398番地
 (72)発明者 山崎 舜平
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会
 社半導体エネルギー研究所内
 (72)発明者 掛端 哲弥
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会
 社半導体エネルギー研究所内
 (72)発明者 石谷 哲二
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会
 社半導体エネルギー研究所内
 (72)発明者 吉富 修平
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会
 社半導体エネルギー研究所内
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二次電池の作製方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

外装フィルム上に複数の積層体を並べ、
 前記積層体に対して電解質を滴下し、
 減圧下で封止した後、前記外装フィルムを分断して、二次電池を個々に分離する二次電池の作製方法であり、

前記積層体は、正極、セパレータ、及び負極のうち、少なくとも二以上である二次電池の作製方法。

【請求項2】

請求項1において、
 前記積層体は、前記外装フィルムに包まれるように収納する二次電池の作製方法。

【請求項3】

請求項1または請求項2において、前記電解質は、フッ素を含む二次電池の作製方法。

【請求項4】

請求項1乃至3のいずれかにおいて、前記電解質は、イオン液体を含む二次電池の作製方法。

【請求項5】

第1の外装フィルム上に正極を配置し、
 前記正極に第1の電解質を滴下し、
 前記正極上にセパレータを配置し、

前記セパレータに第2の電解質を滴下し、
前記セパレータ上に負極を配置し、
前記負極に第3の電解質を滴下し、
前記正極、前記セパレータ、及び前記負極の積層体を減圧下に配置し、
前記積層体を間に挟んで前記第1の外装フィルムと第2の外装フィルムを用いて封止する二次電池の作製方法。

【請求項6】

請求項1乃至5のいずれか一において、前記正極、または前記負極のいずれか一または複数は、グラフェンを含む二次電池の作製方法。

【請求項7】

請求項1乃至6のいずれか一において、前記正極は、正極集電体の一方の面または両面に正極活物質層を有する二次電池の作製方法。

【請求項8】

請求項1乃至7のいずれか一において、前記負極は、負極集電体の一方の面または両面に負極活物質層を有する二次電池の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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、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は、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）またはリン酸鉄リチウム（ LiFePO_4 ）などの正極活物質を含む正極と、リチウムの吸蔵・放出が可能な黒鉛等の炭素材料などの負極活物質を含む負極と、エチレンカーボネート（EC）またはジエチルカーボネート（DEC）などの有機溶媒などを含む電解質により構成される。

【0007】

また、リチウムイオン二次電池には、高容量、高性能化、及びさまざまな動作環境での安全性などが求められている。

【0008】

10

20

30

40

50

特許文献 1 には製造の効率化を図ることのできる積層電池の製造装置が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】特開 2017 - 117729 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

二次電池の作製を自動化できる作製方法を実現することを課題とする。また、二次電池の作製を効率よく、短時間に行うことのできる作製方法を実現することも課題の一つとする。

10

【0011】

または、比較的サイズの大きな二次電池の作製する場合の作製方法を実現することも課題の一つとする。

【0012】

または、製造コストが低減された二次電池の作製方法を提供することも課題の一とする。

【0013】

または、安全性または信頼性の高い二次電池の作製方法を提供することも課題の一とする。

【0014】

20

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】

【0015】

従来では、正極、セパレータ、負極の積層体を缶または袋状の外装体に入れ、その後に電解液を注入し、その後、封止するといった手順で二次電池が作製されることが多い。従来の方法では、リチウムイオンが注入口から外方拡散しやすい恐れがある。また、従来の方法では、工程数が多くなりやすく、また、電解液を注入する量を精度よく調節することが困難な場合がある。二次電池に必要な量の電解液を正確に提供することが、均一な特性を有する二次電池の大量生産につながると言える。

30

【0016】

本明細書で開示する発明の一つは、正極、セパレータ、及び負極のいずれか一または複数に対して電解質を複数滴下することで、均一に含浸させる。その後、正極、セパレータ、負極の積層体を外装フィルムで挟み、外周縁（二次電池の立体形状が薄い直方体の場合、上面から見て四辺）を隙間なく封止する。ここでは主に薄型電池（ラミネート型とも呼ばれる）の例で示す。なお、外部取り出しのための端子（引き出し配線、またはリード電極（リード端子とも呼ばれる）など）は外装フィルムの外側に突出させるものとする。リード端子は、二次電池の正極または負極を外装フィルムの外側へ引き出すために設けられる。なお、封止の際は、不純物を混入させないために少なくとも大気圧よりも低い圧力とした減圧下で行うことが好ましい。

40

【0017】

電解質を複数滴下する際には、被滴下面の平面に対して均一のピッチで一回または複数回に分けて滴下する。滴下の方法は、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。ディスペンス法とは、液体定量吐出装置を用いた方法であり、ノズルから一定量の滴下を行うことができる。複数の液体定量吐出装置を用いれば、製造時間短縮を図ることもできる。ノズルまたは滴下する対象物（正極、セパレータ、及び負極のいずれか一または複数）を相対的に移動させることによって一定の距離間隔で滴下を行うこともできる。あるノズル径での一箇所への滴下量を 0.01 cc とすると、 n ($n > 1$) 箇所滴下することで $0.01 \text{ cc} \times n$ の電解質の量を含浸させるこ

50

とができるため、滴下する落下点または滴下総量を精密制御することができる。平面に対して n ($n > 1$)箇所滴下することは、例えば正極の場合、正極一点のみへの滴下に比べて、正極複数箇所滴下するほうが正極全体に含浸させる時間を短縮することができる、製造時間の短縮を図ることができる。

【0018】

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、 $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $95 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 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。なお、粘度測定には回転式の粘度計(東機産業のTVE-35L)を用いる。

【0019】

滴下する電解質としては、有機溶媒またはイオン液体を用いることができる。

【0020】

また、電解質の滴下後には減圧下にして封止することが好ましい。従って、連続的に滴下と封止を行う場合には、同一チャンバーまたは、連結された複数のチャンバーを用いることが好ましい。例えば、第1のチャンバー内で電解質の滴下を行った後、大気に曝すことなく、第2のチャンバーに搬送し、第2のチャンバー内を減圧した後、第2のチャンバー内で積層体を外装フィルムによって封止するとゴミなどの不純物が混入せず、好ましい。または同一チャンバー内で電解質の滴下と、外装フィルムによる封止を連続的に行ってもよく、効率よく二次電池の作製を行うことができる。

【0021】

封止を行うチャンバーは、真空排気処理室と連結されており、真空排気して真空にすることもでき、真空排気した後、不活性ガスを導入して大気圧にすることもできる。真空排気処理室としては、磁気浮上型のターボ分子ポンプ、クライオポンプ、またはドライポンプが備えられている。これにより封止を行うチャンバーの到達真空度を 10^{-5} Pa から 10^{-6} Pa 程度にすることが可能であり、さらにポンプ側および排気系からの不純物の逆拡散を制御することができる。装置内部に不純物が導入されるのを防ぐため、導入するガスとしては、窒素または希ガス等の不活性ガスを用いる。装置内部に導入されるこれらのガスは、装置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。

【0022】

減圧下ではイオン液体は高真空であっても揮発もほとんどないため、好ましい。また、電解質として、イオン液体に有機溶媒を混合させたものを用いてもよい。電解質として有機溶媒を含む場合、チャンバー内の真空度は $5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 程度よりも低真空とする。

【0023】

本明細書で開示する発明の構成は、正極、負極、及びセパレータのいずれか一または複数に電解質を滴下し、正極、負極、及びセパレータのいずれか一または複数に電解質を含浸させた後、減圧し、外装フィルムによって正極、セパレータ、及び負極の積層体を封止する。

【0024】

また、広い面積の外装フィルムを用いることで一度に多くの二次電池を作製することもできる。例えば、外装フィルムサイズが、 $320 \text{ mm} \times 400 \text{ mm}$ 、 $370 \text{ mm} \times 470 \text{ mm}$ 、 $550 \text{ mm} \times 650 \text{ mm}$ 、 $600 \text{ mm} \times 720 \text{ mm}$ 、 $680 \text{ mm} \times 880 \text{ mm}$ 、 $1000 \text{ mm} \times 1200 \text{ mm}$ 、 $1100 \text{ mm} \times 1250 \text{ mm}$ 、 $1150 \text{ mm} \times 1300 \text{ mm}$ のような大面積の外装フィルムに対して、1枚の大面積の外装フィルムから効率よく複数の二次電池を作製する方法を提供することができる。さらには、外装フィルムサイズが、 $1500 \text{ mm} \times 1800 \text{ mm}$ 、 $1800 \text{ mm} \times 2000 \text{ mm}$ 、 $2000 \text{ mm} \times 2100 \text{ mm}$ 、 $2200 \text{ mm} \times 2600 \text{ mm}$ 、 $2600 \text{ mm} \times 3100 \text{ mm}$ のような大面積の外装フィルムを用いる量産に適した二次電池の作製方法を提供する。

【0025】

本明細書で開示する他の作製方法に関する構成は、外装フィルム上に複数の積層体を並べ、積層体に対して電解質を複数滴下し、減圧下で封止した後、外装フィルムを分断して、

10

20

30

40

50

二次電池を個々に分離する二次電池の作製方法であり、積層体は、正極、セパレータ、及び負極のうち、少なくとも二以上の積層である。なお、外装フィルムの分断はレーザー光などを用いて行うことができる。

【0026】

外装フィルムとして金属箔（アルミニウム、ステンレスなど）と樹脂（熱融着性樹脂）の積層を含むフィルム（ラミネートフィルムとも呼ぶ）を用いると、金属缶を用いた二次電池よりも軽量であり、薄型の二次電池を作製することができる。金属箔の一方の面または両方の面に接着層を有するものを用いる。第1のラミネートフィルムの第1の接着層と、第2のラミネートフィルムの第2の接着層とを第1の接着層及び第2の接着層が内側になるよう密着させた状態で熱圧着を行うことでシール領域が形成される。また、熱圧着に限

10

【0027】

シール領域は、枠状、または閉ループ状とする。シール領域に囲まれた領域内に正極、セパレータ、及び負極の積層体を配置して密閉する。従って、シール領域に囲まれた領域の面積は、二次電池の正極の面積よりも少なくとも広くする。

【0028】

二次電池の外装体に用いるフィルムは金属フィルム（アルミニウム、ステンレス、ニッケル鋼、金、銀、銅、チタン、ニクロム、鉄、錫、タンタル、ニオブ、モリブデン、ジルコニウム、亜鉛など金属箔となる金属または合金など）、有機材料からなるプラスチックフ

20

【0029】

また、二次電池の封止構造は、1枚の長方形の外装フィルムを中央で折り曲げて、四隅のうち、曲げる箇所を挟む2つの端部を重ね、4辺を接着層で固定して閉塞させる構造とする。このような構成とすると、正極、セパレータ、及び負極の積層体は、外装フィルムに包まれるように収納される。または、2枚の外装フィルムを重ね、外装フィルムの4辺を接着層で固定して閉塞させる構造とする。また、本明細書において、外装フィルムで封止した後は、外装フィルムと呼ばず、外装体と呼ぶ場合がある。

30

【0030】

2枚の外装フィルムを用いる場合も作製方法に特徴を有しており、その構成は、第1の外装フィルム上に正極を配置し、正極に第1の電解質を滴下し、正極上にセパレータを配置し、セパレータに第2の電解質を滴下し、セパレータ上に負極を配置し、負極に第3の電解質を滴下し、正極、セパレータ、及び負極の積層体を減圧下に配置し、積層体を間に挟んで第1の外装フィルムと第2の外装フィルムを用いて封止する二次電池の作製方法である。封止とはある密閉領域を外気から遮断することを指し、二次電池においては積層体およびその周縁を密閉領域として、密閉領域の外側を外装フィルム1枚または2枚で囲み、外気から遮断することを封止とする。また、封止後は、外装フィルムの端部を折り曲げて封止強度を上げ、外部からの不純物侵入または内部からのガスなどの放出を防止する。

40

【0031】

上記構成において、第1の電解質、第2の電解質、及び第3の電解質は同一の材料を用いてもよく、異なる材料を用いてもよい。また、上記各構成において、積層体は、正極、セパレータ、及び負極の順に積層されたものであってもよいし、負極、セパレータ、及び正極の順に積層されたものであってもよい。また、セパレータは正極と負極の短絡防止のために用いており、容量を大きくするため積層体を重ねる構成とする場合には、部品点数を低減するため、折り曲げて1枚の共通のセパレータを用いる構成としてもよい。

【0032】

接着層（ヒートシール層とも呼ぶ）は、熱可塑性フィルム材料、熱硬化型接着剤、または嫌気型接着剤、紫外線硬化型接着剤など光硬化型の接着剤、反応硬化型接着剤を用いるこ

50

とができる。これらの接着剤の材質としてはエポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、またはフェノール樹脂などを用いることができる。

【0033】

また、正極集電体または負極集電体などの集電体としては、ステンレス、金、白金、亜鉛、鉄、ニッケル、銅、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属、及びこれらの合金など、導電性の高く、リチウムイオン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、ネオジウム、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。また、集電体は、箔状、板状（シート状）、網状、円柱状、コイル状、パンチングメタル状、エキス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。

10

【0034】

以上、薄型電池（ラミネート型）の例を主に説明したが、特に限定されず、捲回型に応用することも可能である。捲回型の場合は、捲回体に電解質を滴下する、或いは捲回体とする前、即ち捲回する前に滴下すればよい。捲回体とは、帯状の正極、帯状のセパレータ、帯状の負極の順で重ね、重ねたまま捲回させたものを指す。

【発明の効果】

20

【0035】

二次電池の封止工程数が少ないため、二次電池の作製工程を大幅に短縮することができる。従って、製造コストが低減された二次電池の作製方法を提供することができる。または、二次電池の作製を効率よく、短時間に行うことのできる作製方法を実現できる。または、二次電池の作製を自動化できる作製方法を実現できる。または、二次電池の作製を歩留まりよく行うことのできる作製方法を実現できる。

【0036】

または、比較的サイズの大きな大型の二次電池を作製する場合の作製方法を実現できる。大容量の二次電池を搭載する場合、小型の二次電池を搭載する個数に比べて、搭載する大型の二次電池の個数を低減することができる。搭載する大型の二次電池の個数を低減することができれば、個々の制御が容易となり、充電制御回路の負担が低減される。

30

【0037】

または、本明細書に開示する作製方法で得られた二次電池は、一度の封止工程により強固に封止できるため、安全性または信頼性の高い二次電池とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0038】

図1Aは本発明の一態様を示す二次電池の断面模式図であり、図1Bは電解質の滴下後の上面図であり、図1Cは多面取りを行う場合の上面図の一例である。

図2は本発明の一態様の二次電池の作製方法の一例を説明するフローである。

図3A、図3B、図3C、図3D、図3Eは本発明の一態様の二次電池の作製方法の一例を説明する断面図である。

40

図4は正極活物質の結晶構造を説明する図である。

図5は正極活物質の結晶構造を説明する図である。

図6A、図6B、図6Cは二次電池の外観を示す図である。

図7A、図7Bは二次電池の外観を示す図である。

図8A、図8B、図8Cは二次電池の作製方法を説明する図である。

図9Aは電池パックを示す斜視図であり、図9Bは電池パックのブロック図であり、図9Cはモータを有する車両のブロック図である。

図10A乃至図10Dは、輸送用車両の一例を説明する図である。

図11A、及び図11Bは、蓄電装置を説明する図である。

50

図 1 2 A、図 1 2 B、図 1 2 C、図 1 2 D、図 1 2 E は本発明の一態様を示す電子機器の斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0039】

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。

【0040】

(実施の形態 1)

本実施の形態では、本発明の一態様の二次電池、およびその作製方法等について説明する。

【0041】

本発明の一態様の二次電池の例について、図 1 A を用いて説明する。

【0042】

図 1 A に示す二次電池 5 0 0 は、外装体 5 0 9 と、外装体 5 0 9 内に配置される積層体 5 1 2 と、を有する。積層体 5 1 2 は、正極 5 0 3、負極 5 0 6 およびセパレータ 5 0 7 を有する。積層体 5 1 2 において、正極 5 0 3 と負極 5 0 6 は重畳し、間にセパレータ 5 0 7 が配置される。

【0043】

正極 5 0 3 は、正極集電体 5 0 1 と、正極集電体 5 0 1 の両面に設けられる正極活物質層 5 0 2 と、を有する。なお、正極活物質層 5 0 2 は、正極集電体 5 0 1 の片面のみに設けられてもよい。

【0044】

負極 5 0 6 は、負極集電体 5 0 4 と、負極集電体 5 0 4 の両面に設けられる負極活物質層 5 0 5 と、を有する。なお、負極活物質層 5 0 5 は、負極集電体 5 0 4 の片面のみに設けられてもよい。

【0045】

正極活物質層 5 0 2 と負極活物質層 5 0 5 は、セパレータ 5 0 7 を挟んで互いに向かい合うように配置されることが好ましい。図 1 A には二次電池が、セパレータ 5 0 7 を挟んで向かい合う正極活物質層 5 0 2 と負極活物質層 5 0 5 を 4 組、有する例を示す。

【0046】

正極 5 0 3 は正極集電体 5 0 1 が一部露出する領域（以下、タブ領域という）を有する。負極 5 0 6 は負極集電体 5 0 4 が一部露出する領域、すなわちタブ領域を有する。

【0047】

複数の正極集電体 5 0 1 においては例えば、各々のタブ領域は重ねて配置される。重なり合ったタブ領域と、正極リード電極と、を重ね合わせ、超音波溶接等を用いて接合してもよい。また複数の負極集電体 5 0 4 においては例えば、各々のタブ領域は重ねて配置される。重なり合ったタブ領域と、負極リード電極と、を重ね合わせ、超音波溶接等を用いて接合してもよい。超音波溶接等を用いて接合するタイミングは実施者が適宜選択すればよく、封止前でも封止後でもよい。

【0048】

本発明の一態様の二次電池は、正極、負極、及びセパレータのいずれか一または複数に対して電解質を複数滴下することで、均一に含浸させることができる。図 1 B は、負極に対して電解質を複数滴下した例を示す。負極は、負極集電体上に負極活物質層を有しており、負極活物質層は、負極活物質または導電材またはバインダなどを有しており、その間には隙間を有している。滴下した電解質は、滴下位置から負極活物質層の隙間に移動し、均一に電解質が含浸された状態として、理想的には空隙のない状態とすることが好ましい。図 1 B では負極上に等間隔で 1 4 0 箇所（7 列 × 2 0 行）の電解質 5 1 5 c の液滴を図示しているが、特に限定されず、実施者が適宜決定すればよい。一つのノズルを用いる場合には、滴下位置を CCD などを確認しながら順次走査すればよく、複数のノズルから同時

10

20

30

40

50

に液滴を滴下する場合には、滴下の処理時間を短縮でき、好ましい。

【0049】

本発明の一態様の二次電池は、正極、負極、及びセパレータのいずれか一または複数に対して電解質を複数滴下することで、均一に含浸させた後、正極、セパレータ、負極の積層体512を、外装体となる外装フィルムで挟み、外周縁（二次電池の外観が薄い直方体の場合、上面から見て四辺）を隙間なく封止することにより、二次電池を作製することができる。例えば図1Bに示すシール領域513において、外周縁を封止すればよい。封止は、大気圧下でも行うことができ、その場合にはアルゴンガスまたは窒素ガスなどの不活性雰囲気下で行う。減圧下で封止を行うと、外装フィルムで囲まれた密閉領域に不純物または空気が入りにくいいため好ましい。本実施の形態では、封止を約 4×10^4 Paの圧力と

10

【0050】

また、図1Cに示すように、外装フィルム上に複数の積層体512を配置することで、多面取りを行うことができる。多面取りとは、1枚の大きな外装フィルム上に複数の積層体を配置し、二次電池を作製した後、積層体ごとに平面的に分割することにより、複数の二次電池を作製する方式のことを指している。多面取りを行うことによって1つの二次電池あたりの作製時間を短縮することができる。

【0051】

図2は、本発明の一態様の二次電池の作製方法を説明するフローである。また、図3は、本発明の一態様の二次電池の作製方法を説明する断面図であり、図1Cに示す二点鎖線A-Bに対応する。

20

【0052】

図2に示すフローに沿って、本発明の一態様の二次電池の作製方法の一例について説明する。

【0053】

ステップS000において、処理を開始する。

【0054】

ステップS001において、正極を配置する。正極は、外装体509となる外装フィルム509b上に配置する。外装フィルム509bはステージ516上に配置される。正極、外装フィルム、及びステージのいずれもチャンバー内に配置されているが、簡略化のため、ここではチャンバー内壁などを図示しない。

30

【0055】

次に、ステップS002において、電解質を滴下する。図3Aは、外装フィルム509b上に正極503を配置し、ノズル514から電解質515aを滴下する様子を示す。ノズル514を動かすことにより、図3Bに示すように、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。あるいは、ステージ516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。

【0056】

次に、ステップS003において、正極503上に重畳して、セパレータ507を配置する。次に、ステップS004において、セパレータ507に電解質515bを滴下する。図3Cは、セパレータ上に電解質515bを滴下した様子を示す。

40

【0057】

次に、ステップS005において、正極503およびセパレータ507上に重畳して、負極を配置する。次に、ステップS006において、電解質515cを滴下する。図3Dは、負極上に電解質515cを滴下した様子を示す。

【0058】

ステップS006の後に、正極、セパレータ、及び負極の積層体をさらに積層することもできる。例えばステップS006の後に、セパレータ、正極、セパレータ、負極、セパレータ、正極、を順に積層することにより、図1Aに示す積層体512を作製することができる。正極、負極およびセパレータをそれぞれ配置した後、電解質を滴下することが好ま

50

しい。

【0059】

なお、正極、負極およびセパレータをそれぞれ配置する工程において、電解質を滴下しなくてもよい場合がある。例えば、正極および負極を配置する工程においてのみ、電解質を滴下してもよい。あるいは例えば、セパレータを配置する工程においてのみ、電解質を滴下してもよい。

【0060】

次に、ステップS007において、外装フィルム509bを減圧下で封止する。図3Eは、外装フィルム509bを封止した様子を示す。

【0061】

以上の工程を経て、ステップS008において、処理を終了する。

【0062】

(実施の形態2)

本実施の形態では、本発明の一態様の二次電池の例について説明する。

【0063】

<二次電池の構成例1>

以下に、正極、負極および電解液が、外装体に包まれている二次電池を例にとって説明する。

【0064】

[正極]

正極は、正極活物質層および正極集電体を有する。正極活物質層は正極活物質を有し、上記に記載の導電材およびバインダを有していてもよい。

【0065】

[負極]

負極は、負極活物質層および負極集電体を有する。負極活物質層は負極活物質を有し、上記に記載の導電材および上記に記載のバインダを有していてもよい。

【0066】

[集電体]

正極集電体および負極集電体として、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。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10μm以上30μm以下のものを用いるとよい。

【0067】

なお負極集電体は、リチウム等のキャリアイオンと合金化しない材料を用いることが好ましい。

【0068】

集電体として上記に示す金属の上に積層して、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_xN_y 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$)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。

【0069】

10

20

30

40

50

正極活物質層、負極活物質層、等の活物質層は、導電材を有することが好ましい。導電材としてグラフェン化合物、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く、特にグラフェン化合物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（ＡＢ）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。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。

【 0 0 7 0 】

炭素繊維としては、例えばメソフェーズピッチ系炭素繊維、等方性ピッチ系炭素繊維等の炭素繊維を用いることができる。また炭素繊維として、カーボンナノファイバーまたはカーボンナノチューブなどを用いることができる。カーボンナノチューブは、例えば気相成長法などで作製することができる。

10

【 0 0 7 1 】

また活物質層は導電材として銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金などの金属粉末または金属繊維、導電性セラミックス材料等を有してもよい。

【 0 0 7 2 】

活物質層の総量に対する導電材の含有量は、 $1\text{wt}\%$ 以上 $10\text{wt}\%$ 以下が好ましく、 $1\text{wt}\%$ 以上 $5\text{wt}\%$ 以下がより好ましい。

【 0 0 7 3 】

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

20

【 0 0 7 4 】

カーボンブラック、黒鉛、等の粒子状の炭素含有化合物または、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、を組み合わせることで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。本発明の一態様の作製方法で得られる二次電池は、安定性を備えることができ、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すと制御が複雑となる。大型の二次電池を用いることで、二次電池の数を低減し、充電制御回路の負担を軽減することができる。

30

【 0 0 7 5 】

活物質層は、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。

【 0 0 7 6 】

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。

40

【 0 0 7 7 】

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。

【 0 0 7 8 】

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。

50

【 0 0 7 9 】

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

【 0 0 8 0 】

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 (C M C)、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ジアセチルセルロース、再生セルロースなどのセルロース誘導体または、澱粉などを用いることができる。また、これらの水溶性の高分子を、前述のゴム材料と併用して用いると、さらに好ましい。

10

【 0 0 8 1 】

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。

【 0 0 8 2 】

< グラフェン化合物 >

本明細書等においてグラフェン化合物とは、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。グラフェン化合物とは、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。グラフェン化合物は官能基を有してもよい。またグラフェン化合物は屈曲した形状を有することが好ましい。またグラフェン化合物は丸まってカーボンナノファイバーのようになっていてもよい。

20

【 0 0 8 3 】

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。

【 0 0 8 4 】

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 8 0 a t o m i c % より大きく、酸素の濃度が 2 a t o m i c % 以上 1 5 a t o m i c % 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および酸素濃度とすることで、少量でも導電性の高い導電材として機能することができる。また還元された酸化グラフェンは、ラマンスペクトルにおける G バンドと D バンドの強度比 G / D が 1 以上であることが好ましい。このような強度比である還元された酸化グラフェンは、少量でも導電性の高い導電材として機能することができる。

30

【 0 0 8 5 】

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

40

【 0 0 8 6 】

また、グラフェンの端部をフッ素で終端させた材料を用いてもよい。

【 0 0 8 7 】

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化合物が分散する。複数のグラフェン化合物は、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。

【 0 0 8 8 】

ここで、複数のグラフェン化合物同士が結合することにより、網目状のグラフェン化合

50

物シート（以下グラフェン化合物ネットまたはグラフェンネットと呼ぶ）を形成することができる。活物質をグラフェンネットが被覆する場合に、グラフェンネットは活物質同士を結合するバインダとしても機能することができる。よって、バインダの量を少なくすることができる、又は使用しないことができるため、電極体積または電極重量に占める活物質の比率を向上させることができる。すなわち、二次電池の充放電容量を増加させることができる。

【0089】

ここで、グラフェン化合物として酸化グラフェンを用い、活物質と混合して活物質層となる層を形成後、還元することが好ましい。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。グラフェン化合物の形成に、極性溶媒中での分散性が極めて高い酸化グラフェンを用いることにより、グラフェン化合物を活物質層の内部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化合物は部分的に重なり合い、互いに面接触する程度に分散していることで三次元的な導電パスを形成することができる。なお、酸化グラフェンの還元は、例えば熱処理により行ってもよいし、還元剤を用いて行ってもよい。

10

【0090】

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

20

【0091】

またグラフェン化合物と共に、グラフェン化合物を形成する際に用いる材料を混合して活物質層に用いてもよい。たとえばグラフェン化合物を形成する際の触媒として用いる粒子を、グラフェン化合物と共に混合してもよい。グラフェン化合物を形成する際の触媒としてはたとえば、酸化ケイ素（ SiO_2 、 SiO_x （ $x < 2$ ））、酸化アルミニウム、鉄、ニッケル、ルテニウム、イリジウム、プラチナ、銅、ゲルマニウム等を有する粒子が挙げられる。該粒子はD50が $1\ \mu\text{m}$ 以下であると好ましく、 $100\ \text{nm}$ 以下であることがより好ましい。

【0092】

<負極活物質の一例>

30

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。

【0093】

以下に、負極活物質の一例について説明する。

【0094】

また、負極活物質として、シリコン、スズ、ガリウム、アルミニウム、ゲルマニウム、鉛、アンチモン、ビスマス、銀、亜鉛、カドミウム、インジウム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。

40

【0095】

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、リチウムをブリドーブしたシリコン材料を用いても良い。ブリドーブの方法としてはフッ化リチウム、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ブし、その後、ドーブされた電極を用いて対極となる電極（例えば、

50

ブリードされた負極に対して、正極)を組み合わせることで二次電池を作製してもよい。

【0096】

負極活物質として例えば、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。

【0097】

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。

【0098】

シリコンを有する材料として例えば、 SiO_x (x 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。

10

【0099】

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化合物などの炭素系材料を用いることができる。

【0100】

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。

【0101】

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ことで用いることができる。

20

【0102】

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($Li_4Ti_5O_{12}$)、リチウム-黒鉛層間化合物(Li_xC_6)、五酸化ニオブ(Nb_2O_5)、酸化タングステン(WO_2)、酸化モリブデン(MoO_2)等の酸化物を用いることができる。

【0103】

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 $Li_{3-x}M_xN$ ($M = Co, Ni, Cu$)を用いることができる。例えば、 $Li_{2.6}Co_{0.4}N_3$ は大きな充放電容量(900 mAh/g)を示し好ましい。

30

【0104】

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。

【0105】

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は、さらに、 Fe_2O_3 、 CuO 、 Cu_2O 、 RuO_2 、 Cr_2O_3 等の酸化物、 $CoS_{0.89}$ 、 NiS 、 CuS 等の硫化物、 Zn_3N_2 、 Cu_3N 、 Ge_3N_4 等の窒化物、 NiP_2 、 FeP_2 、 CoP_3 等のリン化物、 FeF_3 、 BiF_3 等のフッ化物でも起こる。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。

40

【0106】

<正極活物質の一例>

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、又はスピネル型の結晶構造を有するリチウム含有材料等が挙げられる。

【0107】

本発明の一態様の正極活物質として層状の結晶構造を有する正極活物質を用いることが

50

好ましい。

【0108】

層状の結晶構造として例えば、層状岩塩型の結晶構造が挙げられる。層状岩塩型の結晶構造を有するリチウム含有材料として例えば、 LiM_xO_y ($x > 0$ かつ $y > 0$ 、より具体的には例えば $y = 2$ かつ $0.8 < x < 1.2$) で表されるリチウム含有材料を用いることができる。ここでMは金属元素であり、好ましくはコバルト、マンガン、ニッケルおよび鉄から選ばれる一以上である。あるいはMは例えば、コバルト、マンガン、ニッケル、鉄、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ランタン、銅、亜鉛から選ばれる二以上である。

【0109】

LiM_xO_y で表されるリチウム含有材料として例えば、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 等が挙げられる。また、 LiM_xO_y で表されるリチウム含有材料として例えば、 $LiNi_xCo_{1-x}O_2$ ($0 < x < 1$) で表されるNiCo系、 $LiNi_xMn_{1-x}O_2$ ($0 < x < 1$) で表されるNiMn系、等が挙げられる。

【0110】

また、 $LiMO_2$ で表されるリチウム含有材料として例えば、 $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ ($x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $0.8 < x + y + z < 1.2$) で表されるNiCoMn系(NCMともいう)が挙げられる。具体的には例えば、 $0.1x < y < 8x$ かつ $0.1x < z < 8x$ を満たすことが好ましい。一例として、 x 、 y および z は、 $x : y : z = 1 : 1 : 1$ またはその近傍の値を満たすことが好ましい。または一例として、 x 、 y および z は、 $x : y : z = 5 : 2 : 3$ またはその近傍の値を満たすことが好ましい。または一例として、 x 、 y および z は、 $x : y : z = 8 : 1 : 1$ またはその近傍の値を満たすことが好ましい。または一例として、 x 、 y および z は、 $x : y : z = 6 : 2 : 2$ またはその近傍の値を満たすことが好ましい。または一例として、 x 、 y および z は、 $x : y : z = 1 : 4 : 1$ またはその近傍の値を満たすことが好ましい。

【0111】

また、層状岩塩型の結晶構造を有するリチウム含有材料として例えば、 Li_2MnO_3 、 $Li_2MnO_3 - LiMeO_2$ (MeはCo、Ni、Mn)等が挙げられる。

【0112】

上記のリチウム含有材料に代表されるような層状の結晶構造を有する正極活物質では、体積あたりのリチウム含有量が大きく体積あたりの容量が高い二次電池を実現することができる場合がある。このような正極活物質では、充電に伴う体積あたりのリチウムの脱離量も多く、安定した充放電を行うためには、脱離した後の結晶構造の安定化が求められる。また充放電において結晶構造が崩れることにより高速充電または高速放電が阻害される場合がある。

【0113】

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 $LiNi_{1-x}M_xO_2$ ($0 < x < 1$) ($M = Co, Al$ 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。

【0114】

また、正極活物質として、組成式 $Li_aMn_bM_cO_d$ で表すことができるリチウムマンガン複合酸化物を用いることができる。ここで、元素Mは、リチウム、マンガン以外から選ばれた金属元素、またはシリコン、リンを用いることが好ましく、ニッケルであることがさらに好ましい。また、リチウムマンガン複合酸化物の粒子全体を測定する場合、放電時に $0 < a / (b + c) < 2$ 、かつ $c > 0$ 、かつ $0.26 < (b + c) / d < 0.5$ 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-

10

20

30

40

50

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。

【0115】

[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。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1以上の金属である。

10

【0116】

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、 $x = \text{充電容量} / \text{理論容量}$ 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、 $\text{Li}_{0.8}\text{CoO}_2$ または $x = 0.8$ といえることができる。 Li_xCoO_2 中のxが小さいとは、たとえば $0.1 < x < 0.24$ をいう。

20

【0117】

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。

【0118】

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。

30

【0119】

図4および図5を用いて、正極活物質について説明する。

【0120】

<結晶構造>

Li_xCoO_2 中のxが1のとき

本発明の一態様の正極活物質は放電状態、つまり Li_xCoO_2 中の $x = 1$ の場合に、空間群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。層状岩塩型の複合酸化物は、放電容量が高く、二次元的なリチウムイオンの拡散経路を有しリチウムイオンの挿入/脱離反応に適しており、二次電池の正極活物質として優れる。そのため特に、正極活物質の体積の大半を占める内部が層状岩塩型の結晶構造を有することが好ましい。図4に層状岩塩型の結晶構造をR-3m O3を付して示す。

40

【0121】

表層部は充電時にリチウムイオンが最初に離脱する領域であり、内部よりもリチウム濃度が低くなりやすい領域である。また表層部が有する正極活物質の表面の原子は、一部の結合が切断された状態ともいえる。そのため表層部は不安定になりやすく、結晶構造の劣化が始まりやすい領域といえる。一方で表層部を十分に安定にできれば、 Li_xCoO_2 中のxが小さいときでも、たとえばxが0.24以下でも内部の遷移金属Mと酸素の8面体からなる層状構造を壊れにくくすることができる。さらには、内部の遷移金属Mと酸素の

50

8面体からなる層のずれを抑制することができる。

【0122】

表層部を安定な組成および結晶構造とするために、表層部は添加元素Aを有することが好ましく、添加元素Aを複数有することがより好ましい。また表層部は内部よりも添加元素Aから選ばれた一または二以上の濃度が高いことが好ましい。また正極活物質が有する添加元素Aから選ばれた一または二以上は濃度勾配を有していることが好ましい。また正極活物質は添加元素Aによって分布が異なっていることがより好ましい。たとえば添加元素Aによって濃度ピークの表面からの深さが異なっていることがより好ましい。ここでいう濃度ピークとは、表層部または表面から50nm以下における濃度の極大値をいうこととする。

10

【0123】

たとえば添加元素Aの一部、マグネシウム、フッ素、チタン、ケイ素、リン、ホウ素、カルシウム等は、内部から表面に向かって高くなる濃度勾配を有することが好ましい。このような濃度勾配を有する元素を添加元素Xと呼ぶこととする。

【0124】

たとえば添加元素Xの一つであるマグネシウムは2価で、マグネシウムイオンは層状岩塩型の結晶構造における遷移金属Mサイトよりもリチウムサイトに存在する方が安定であるため、リチウムサイトに入りやすい。マグネシウムが表層部のリチウムサイトに適切な濃度で存在することで、層状岩塩型の結晶構造を保持しやすくできる。これはリチウムサイトに存在するマグネシウムが、 CoO_2 層同士を支える柱として機能するためと推測される。またマグネシウムが存在することで、 Li_xCoO_2 中のxがたとえば0.24以下の状態においてマグネシウムの周囲の酸素の離脱を抑制することができる。またマグネシウムが存在することで正極活物質の密度が高くなることが期待できる。また表層部のマグネシウム濃度が高いと、電解液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も期待できる。

20

【0125】

マグネシウムは、適切な濃度であれば充放電に伴うリチウムの挿入および離脱に悪影響を及ぼさず上記のメリットを享受できる。しかしマグネシウムが過剰であるとリチウムの挿入および離脱に悪影響が出る恐れがある。さらに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。これはマグネシウムが、リチウムサイトに加えて遷移金属Mサイトにも入るようになるためと考えられる。加えて、リチウムサイトにも遷移金属Mサイトにも置換しない、不要なマグネシウム化合物（酸化物やフッ化物等）が正極活物質の表面等に偏析し、二次電池の抵抗成分となる恐れがある。また正極活物質のマグネシウム濃度が高くなるのに伴って正極活物質の放電容量が減少することがある。これはリチウムサイトにマグネシウムが入りすぎ、充放電に寄与するリチウム量が減少するためと考えられる。

30

【0126】

そのため、正極活物質全体が有するマグネシウムが適切な量であることが好ましい。たとえば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。ここでいう正極活物質全体が有するマグネシウムの量とは、例えばGD-MS、ICP-MS等を用いて正極活物質の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たものであってもよい。

40

【0127】

また添加元素Yの一つであるアルミニウムは層状岩塩型の結晶構造における遷移金属Mサイトに存在しうる。アルミニウムは3価の典型元素であり価数が変化しないため、充放電の際もアルミニウム周辺のリチウムは移動しにくい。そのためアルミニウムとその周辺のリチウムが柱として機能し、結晶構造の変化を抑制しうる。またアルミニウムは周囲の遷移金属Mの溶出を抑制し、連続充電耐性を向上する効果がある。またAl-Oの結合はCo-O結合よりも強いいため、アルミニウムの周囲の酸素の離脱を抑制することができる。これらの効果により、熱安定性が向上する。そのため添加元素Yとしてアルミニウムを有

50

すると、二次電池に用いたときの安全性を向上できる。また充放電を繰り返しても結晶構造が崩れにくい正極活物質とすることができる。

【0128】

一方でアルミニウムが過剰であるとリチウムの挿入および脱離に悪影響が出る恐れがある。

【0129】

そのため正極活物質全体が有するアルミニウムが適切な量であることが好ましい。たとえば正極活物質の全体が有するアルミニウムの原子数は、コバルトの原子数の0.05%以上4%以下が好ましく、0.1%以上2%以下が好ましく、0.3%以上1.5%以下がより好ましい。または0.05%以上2%以下が好ましい。または0.1%以上4%以下が好ましい。ここでいう正極活物質全体が有する量とはたとえば、GD-MS、ICP-MS等を用いて正極活物質の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。

10

【0130】

たとえば層状岩塩型の内部から、岩塩型、または岩塩型と層状岩塩型の両方の特徴を有する表面および表層部に向かって結晶構造が連続的に変化することが好ましい。または岩塩型、または岩塩型と層状岩塩型の両方の特徴を有する表層部と、層状岩塩型の内部の配向が概略一致していることが好ましい。

【0131】

なお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M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M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。

20

【0132】

また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。

【0133】

また層状岩塩型と岩塩型の結晶構造の特徴の両方を有することは、電子線回折、TEM像、断面STEM像等によって判断することができる。

30

【0134】

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。後述するO3'型結晶（擬スピネル型結晶とも呼ぶ）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。

【0135】

または、以下のように説明することもできる。立方晶の結晶構造の{111}面における陰イオンは三角格子を有する。層状岩塩型は空間群R-3mであって、菱面体構造であるが、構造の理解を容易にするため一般に複合六方格子で表現され、層状岩塩型の(0001)面は六角格子を有する。立方晶{111}面の三角格子は、層状岩塩型の(0001)面の六角格子と同様の原子配列を有する。両者の格子が整合性を持つことを、立方最密充填構造の向きが揃うということが出来る。

40

【0136】

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'型および岩塩型結晶において、陰イオンにより構成される立方最密充填構造の向きが揃うとき、結晶の配向が概略一致する、と言う場合がある。

【0137】

50

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 Microscopy、環状明視野走査透過電子顕微鏡) 像、電子線回折、TEM 像および STEM 像等のFFT等から判断することができる。XRD (X-ray Diffraction、X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。

10

【0138】

図5に $R-3m\ O_3$ を付して 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を示す。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 O_3 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。

【0139】

また従来の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 O_1 型、または単斜晶 O_1 型と呼ぶ場合がある。

20

【0140】

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、 O_1 型、または三方晶 O_1 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 O_1 型と呼ぶ場合もある。

【0141】

また $x=0.24$ 程度のときの従来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、三方晶 O_1 型のような CoO_2 の構造と、 $R-3m\ O_3$ 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5をはじめ本明細書では、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 $1/2$ にした図で示すこととする。

30

【0142】

図4中に点線で示すように、放電状態の $R-3m(O_3)$ と、 O_3' 型結晶構造とでは CoO_2 層のずれがほとんどない。

【0143】

また放電状態の $R-3m(O_3)$ と、 O_3' 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。

40

【0144】

このように本発明の一態様の正極活物質では、 Li_xCoO_2 中の x が小さいとき、つまり多くのリチウムが離脱したときの結晶構造の変化が、従来の正極活物質よりも抑制されている。また同数のコバルト原子あたりで比較した場合の体積の変化も抑制されている。そのため正極活物質は、 x が 0.24 以下になるような充放電を繰り返しても結晶構造が崩れにくい。そのため、正極活物質は充放電サイクルにおける充放電容量の低下が抑制される。また従来の正極活物質よりも多くのリチウムを安定して利用できるため、正極活物質は重量あたりおよび体積あたりの放電容量が大きい。そのため正極活物質を用いることで、重量あたりおよび体積あたりの放電容量の高い二次電池を作製できる。

50

【0145】

なお正極活物質は、 Li_xCoO_2 中の x が0.15以上0.24以下のとき $O3'$ 型の結晶構造を有する場合があることが確認され、 x が0.24を超えて0.27以下でも $O3'$ 型の結晶構造を有すると推定されている。しかし結晶構造は Li_xCoO_2 中の x だけでなく充放電サイクル数、充放電電流、温度、電解質等の影響を受けるため、必ずしも上記の x の範囲に限定されない。

【0146】

そのため正極活物質は Li_xCoO_2 中の x が0.1を超えて0.24以下のとき、正極活物質の内部のすべてが $O3'$ 型の結晶構造でなくてもよい。他の結晶構造を含んでいてもよいし、一部が非晶質であってもよい。

10

【0147】

また Li_xCoO_2 中の x が小さい状態にするには、一般的には高い充電電圧で充電する必要がある。そのため Li_xCoO_2 中の x が小さい状態を、高い充電電圧で充電した状態と言い換えることができる。たとえばリチウム金属の電位を基準として4.6V以上の電圧で、25℃の環境でCC/CV充電すると、従来の正極活物質では $H1-3$ 型結晶構造が現れる。そのためリチウム金属の電位を基準として4.6V以上の充電電圧は高い充電電圧ということができる。また本明細書等において、特に言及しない場合、充電電圧はリチウム金属の電位を基準として表すとする。

【0148】

そのため本発明の一態様の正極活物質は、高い充電電圧、たとえば25℃において4.6V以上の電圧で充電しても、 $R-3m-O3$ の対称性を有する結晶構造を保持できるため好ましい、と言い換えることができる。またより高い充電電圧、例えば25℃において4.65V以上4.7V以下の電圧で充電したとき $O3'$ 型の結晶構造を取り得るため好ましい、と言い換えることができる。

20

【0149】

正極活物質でもさらに充電電圧を高めるとようやく、 $H1-3$ 型結晶が観測される場合がある。また上述したように結晶構造は充放電サイクル数、充放電電流、電解質等の影響を受けるため、充電電圧がより低い場合、たとえば充電電圧が25℃において4.5V以上4.6V未満でも、本発明の一態様の正極活物質は $O3'$ 型結晶構造を取り得る場合がある。

30

【0150】

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、上記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。そのため負極活物質として黒鉛を用いた二次電池の場合は、上記の電圧から黒鉛の電位を差し引いた電圧のとき同様の結晶構造を有する。

【0151】

<粒径>

本発明の一態様の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、電解液との反応が過剰に進む等の問題点も生じる。そのため、メディアン径(D_{50})が、1 μm 以上100 μm 以下が好ましく、2 μm 以上40 μm 以下であることがより好ましく、5 μm 以上30 μm 以下がさらに好ましい。または1 μm 以上40 μm 以下が好ましい。または1 μm 以上30 μm 以下が好ましい。または2 μm 以上100 μm 以下が好ましい。または2 μm 以上30 μm 以下が好ましい。または5 μm 以上100 μm 以下が好ましい。または5 μm 以上40 μm 以下が好ましい。

40

【0152】

<分析方法>

ある正極活物質が、 Li_xCoO_2 中の x が小さいとき $O3'$ 型の結晶構造を有する本発明の一態様の正極活物質であるか否かは、 Li_xCoO_2 中の x が小さい正極活物質を有す

50

る正極を、XRD、電子線回折、中性子回折、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。

【0153】

特にXRDは、正極活物質が有するコバルト等の遷移金属M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。XRDのなかでも粉体XRDでは、正極活物質の体積の大半を占める正極活物質の内部の結晶構造を反映した回折ピークが得られる。

【0154】

本発明の一態様の正極活物質は、これまで述べたように Li_xCoO_2 中の x が1のときと、0.24以下のときで結晶構造の変化が少ないことが特徴である。高電圧で充電したとき、結晶構造の変化が大きな結晶構造が50%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。

10

【0155】

また添加元素Aを添加するだけでは $O3'$ 型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、またはマグネシウムおよびアルミニウム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、添加元素Aの濃度および分布次第で、 Li_xCoO_2 中の x が0.24以下で $O3'$ 型の結晶構造が60%以上になる場合と、 $H1-3$ 型結晶構造が50%以上を占める場合と、がある。

20

【0156】

また本発明の一態様の正極活物質でも、 x が0.1以下など小さすぎる場合、または充電電圧が4.9Vを超えるような条件では $H1-3$ 型または三方晶 $O1$ 型の結晶構造が生じる場合もある。そのため、本発明の一態様の正極活物質であるか否かを判断するには、XRDをはじめとする結晶構造についての解析と、充電容量または充電電圧等の情報が必要である。

【0157】

ただし、 x が小さい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 $O3'$ 型の結晶構造から $H1-3$ 型結晶構造に変化する場合がある。そのため、結晶構造の分析に供するサンプルはすべてアルゴン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。

30

【0158】

またある正極活物質が有する添加元素Aの分布が、上記で説明したような状態であるか否かは、たとえばXPS、エネルギー分散型X線分光法（EDX: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy）、EPMA（電子プローブ微小分析）等を用いて解析することで判断できる。

【0159】

また表層部、結晶粒界等の結晶構造は、正極活物質の断面の電子線回折等で分析することができる。

【0160】

$H1-3$ 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、 $Co(0, 0, 0.42150 \pm 0.00016)$ 、 $O1(0, 0, 0.27671 \pm 0.00045)$ 、 $O2(0, 0, 0.11535 \pm 0.00045)$ 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。

40

【0161】

Li_xCoO_2 中の x が0.24以下になるような充電と、放電とを繰り返すと、従来の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

50

で結晶構造の変化（つまり非平衡な相変化）を繰り返すことになる。

【0162】

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5に点線および矢印で示すように、H1-3型結晶構造では、 CoO_2 層が放電状態のR-3m O_3 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。

【0163】

さらにこれらの2つの結晶構造は体積の差も大きい。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R-3m O_3 型結晶構造の体積の差は3.5%を超え、代表的には3.9%以上である。

10

【0164】

加えて、H1-3型結晶構造が有する、三方晶 O_1 型のように CoO_2 層が連続した構造は不安定である可能性が高い。

【0165】

そのため、 x が0.24以下になるような充放電を繰り返すと従来の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である。

【0166】

<電解質>

20

二次電池に液状の電解質層を用いる場合、例えば、電解質層として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、 α -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-ジオキサソラン、1,4-ジオキサソラン、ジメトキシエタン（DME）、ジメチルスルホキシド、ジエチルエーテル、メチルジグリム、アセトニトリル、ベンゾニトリル、テトラヒドロフラン、スルホラン、スルトン等の1種、又はこれらのうちの2種以上を任意の組み合わせおよび比率で用いることができる。

30

【0167】

また、電解質はフッ素を含むことが好ましい。フッ素を含む電解質として例えば、フッ素化環状カーボネートの一種または二種以上と、リチウムイオンと、を有する電解質を用いることができる。フッ素化環状カーボネートは不燃性を向上させ、リチウムイオン二次電池の安全性を高めることができる。

【0168】

フッ素化環状カーボネートとして、フッ化エチレンカーボネート、例えば、モノフルオロエチレンカーボネート（炭酸フルオロエチレン、FEC、F1EC）、ジフルオロエチレンカーボネート（DFEC、F2EC）、トリフルオロエチレンカーボネート（F3EC）、テトラフルオロエチレンカーボネート（F4EC）などを用いることができる。なお、DFECには、シス-4,5、トランス-4,5などの異性体がある。電解質として、フッ素化環状カーボネートを一種または二種以上を用いてリチウムイオンを溶媒和させて、充放電時に電極が含む電解質内において輸送させることが低温で動作させる上で重要である。フッ素化環状カーボネートを少量の添加剤としてではなく、充放電時のリチウムイオンの輸送に寄与させると低温での動作が可能となる。二次電池内においてリチウムイオンは数個以上数十個程度の塊で移動する。

40

【0169】

フッ素化環状カーボネートを電解質に用いることで、電極が含む電解質内において溶媒和しているリチウムイオンが活物質粒子へ入る際に必要となる脱溶媒和のエネルギーを小さくする。この脱溶媒和のエネルギーを小さくできれば、低温範囲においてもリチウムイ

50

オンが活物質粒子へ挿入或いは脱離しやすくなる。なお、リチウムイオンは溶媒和した状態のまま移動することもあるが、配位する溶媒分子が入れ替わるホッピング現象が生じる場合もある。リチウムイオンが脱溶媒和しやすくなると、ホッピング現象による移動がしやすくなり、リチウムイオンの移動がしやすくなる場合がある。二次電池の充放電における電解質の分解生成物が、活物質の表面にまとわりつくことにより、二次電池の劣化が起こる懸念がある。しかしながら電解質がフッ素を有する場合には電解質がさらさらであり、電解質の分解生成物は活物質の表面に付着しづらくなる。このため、二次電池の劣化を抑制することができる。

【0170】

溶媒和したリチウムイオンは、電解質において、複数がクラスタを形成し、負極内、正極と負極の間、正極内、等を移動する場合がある。

10

【0171】

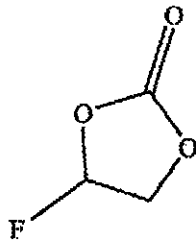
以下に、フッ素化環状カーボネートの一例を示す。

【0172】

モノフルオロエチレンカーボネート(FEC)は、下記式(1)で表される。

【0173】

【化1】



式(1)

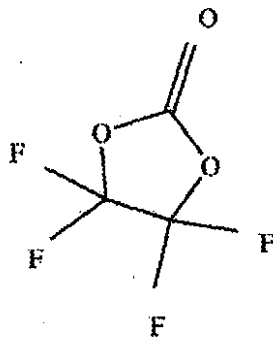
20

【0174】

テトラフルオロエチレンカーボネート(F4EC)は、下記式(2)で表される。

【0175】

【化2】



式(2)

30

40

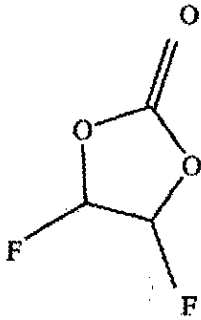
【0176】

ジフルオロエチレンカーボネート(DFEC)は、下記式(3)で表される。

【0177】

50

【化3】



式(3)

10

【0178】

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）を一つ又は複数用いることで、二次電池の内部領域短絡や、過充電等によって内部領域温度が上昇しても、二次電池の破裂や発火などを防ぐことができる。イオン液体は、カチオンとアニオンからなり、有機カチオンとアニオンを含む。有機カチオンとして、四級アンモニウムカチオン、三級スルホニウムカチオン、および四級ホスホニウムカチオン等の脂肪族オニウムカチオンや、イミダゾリウムカチオンおよびピリジニウムカチオン等の芳香族カチオンが挙げられる。また、アニオンとして、1価のアミド系アニオン、1価のメチド系アニオン、フルオロスルホン酸アニオン、パーフルオロアルキルスルホン酸アニオン、テトラフルオロボレートアニオン、パーフルオロアルキルボレートアニオン、ヘキサフルオロホスフェートアニオン、またはパーフルオロアルキルホスフェートアニオン等が挙げられる。

20

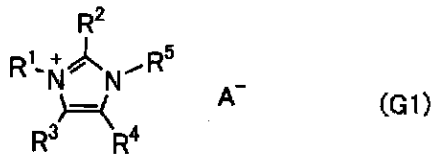
【0179】

イミダゾリウムカチオンを有するイオン液体として例えば、下記一般式（G1）で表されるイオン液体を用いることができる。一般式（G1）中において、 R^1 は、炭素数が1以上10以下のアルキル基を表し、 R^2 乃至 R^4 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数が1以上4以下のアルキル基を表し、 R^5 は、炭素数が1以上6以下のアルキル基、または、C、O、Si、N、S、Pの原子から選択された2つ以上で構成される主鎖を表す。また、 R^5 の主鎖に置換基が導入されていてもよい。導入される置換基としては、たとえば、アルキル基、アルコキシ基などが挙げられる。

30

【0180】

【化4】



(G1)

【0181】

一般式（G1）で表されるカチオンの一例として、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-メチル-3-(プロポキシエチル)イミダゾリウムカチオン、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムカチオン等が挙げられる。

40

【0182】

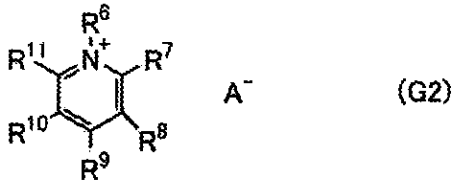
ピリジニウムカチオンを有するイオン液体として例えば、下記一般式（G2）で表されるイオン液体を用いてもよい。一般式（G2）中において、 R^6 は、炭素数が1以上6以下のアルキル基、または、C、O、Si、N、S、Pの原子から選択された2つ以上で構成される主鎖を表し、 R^7 乃至 R^{11} は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数が1以上4以下のアルキル基を表す。また、 R^6 の主鎖に置換基が導入されていてもよい。導入され

50

る置換基としては、たとえば、アルキル基、アルコキシ基などが挙げられる。

【0183】

【化5】



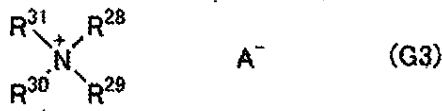
10

【0184】

四級アンモニウムカチオンを有するイオン液体として例えば、下記一般式(G3)、(G4)、(G5)および(G6)で表されるイオン液体を用いることができる。

【0185】

【化6】



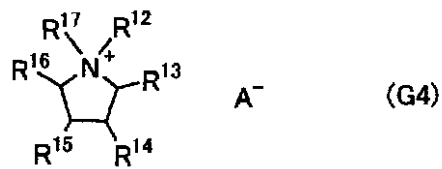
20

【0186】

一般式(G3)中、R²⁸乃至R³¹は、それぞれ独立に、炭素数が1以上20以下のアルキル基、メトキシ基、メトキシメチル基、メトキシエチル基、または水素原子のいずれかを表す。

【0187】

【化7】



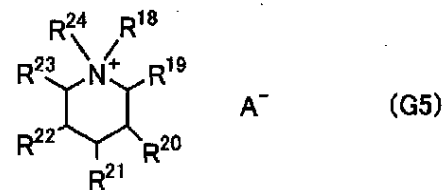
30

【0188】

一般式(G4)中、R¹²及びR¹⁷は、それぞれ独立に、炭素数が1以上3以下のアルキル基を表す。R¹³乃至R¹⁶は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数が1以上3以下のアルキル基のいずれかを表す。一般式(G4)で表されるカチオンの一例として、1-メチル-1-プロピルピロリジニウムカチオンなどがある。

【0189】

【化8】



40

【0190】

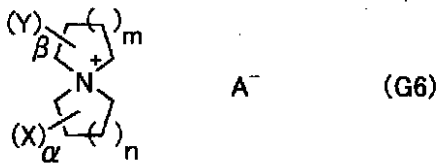
一般式(G5)中、R¹⁸及びR²⁴は、それぞれ独立に、炭素数が1以上3以下のアルキル基を表す。R¹⁹乃至R²³は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数が1以上3以下のアルキル基を表す。一般式(G5)で表されるカチオンの一例として、N-メチル-N

50

- プロピルピペリジニウムカチオン、1,3-ジメチル-1-プロピルピペリジニウムカチオンなどがある。

【0191】

【化9】



10

【0192】

一般式(G6)中、n及びmは1以上3以下である。は0以上6以下とし、nが1の場合 は0以上4以下であり、nが2の場合 は0以上5以下であり、nが3の場合 は0以上6以下である。は0以上6以下とし、mが1の場合 は0以上4以下であり、mが2の場合 は0以上5以下であり、mが3の場合 は0以上6以下である。なお、 または が0であるとは、無置換であることを表す。また、 と が共に0である場合は除くものとする。X又はYは、置換基として炭素数が1以上4以下の直鎖状若しくは側鎖状のアルキル基、炭素数が1以上4以下の直鎖状若しくは側鎖状のアルコキシ基、又は炭素数が1以上4以下の直鎖状若しくは側鎖状のアルコシアルキル基を表す。

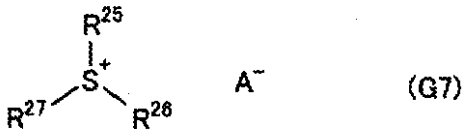
【0193】

三級スルホニウムカチオンを有するイオン液体として例えば、下記一般式(G7)で表されるイオン液体を用いることができる。一般式(G7)中において、R²⁵乃至R²⁷は、それぞれ独立に、水素原子、または炭素数が1以上4以下のアルキル基、またはフェニル基、を表す。または、R²⁵乃至R²⁷として、C、O、Si、N、S、Pの原子から選択された2つ以上で構成される主鎖を用いてもよい。

20

【0194】

【化10】



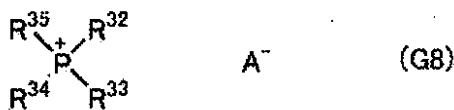
30

【0195】

四級ホスホニウムカチオンを有するイオン液体として例えば、下記一般式(G8)で表されるイオン液体を用いることができる。一般式(G8)中において、R³²乃至R³⁵は、それぞれ独立に、水素原子、または炭素数が1以上4以下のアルキル基、またはフェニル基、を表す。または、R³²乃至R³⁵として、C、O、Si、N、S、Pの原子から選択された2つ以上で構成される主鎖を用いてもよい。

【0196】

【化11】



40

【0197】

一般式(G1)乃至(G8)に示すA⁻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

50

オロホスフェートアニオン、およびパーフルオロアルキルホスフェートアニオン等の一以上を用いることができる。

【0198】

1価のアミド系アニオンとしては、 $(C_n F_{2n+1} S O_2)_2 N^-$ ($n = 0$ 以上3以下)、1価の環状のアミド系アニオンとしては、 $(C F_2 S O_2)_2 N^-$ などを用いることができる。1価のメチド系アニオンとしては、 $(C_n F_{2n+1} S O_2)_3 C^-$ ($n = 0$ 以上3以下)、1価の環状のメチド系アニオンとしては、 $(C F_2 S O_2)_2 C^-$ ($C F_3 S O_2$)などを用いることができる。フルオロアルキルスルホン酸アニオンとしては、 $(C_m F_{2m+1} S O_3)^-$ ($m = 0$ 以上4以下)などが挙げられる。フルオロアルキルボレートアニオンとしては、 $\{B F_n (C_m H_k F_{2m+1-k})_{4-n}\}^-$ ($n = 0$ 以上3以下、 $m = 1$ 以上4以下、 $k = 0$ 以上2以下)などが挙げられる。フルオロアルキルホスフェートアニオンとしては、 $\{P F_n (C_m H_k F_{2m+1-k})_{6-n}\}^-$ ($n = 0$ 以上5以下、 $m = 1$ 以上4以下、 $k = 0$ 以上2以下)などが挙げられる。

10

【0199】

また、一価のアミド系アニオンとして例えば、ビス(フルオロスルホニル)アミドアニオンおよびビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドアニオンの一以上を用いることができる。

【0200】

また、イオン液体は、ヘキサフルオロホスフェートアニオンおよびテトラフルオロボレートアニオンの一以上を有してもよい。

20

【0201】

以降、 $(F S O_2)_2 N^-$ で表されるアニオンをFSAアニオン、 $(C F_3 S O_2)_2 N^-$ で表されるアニオンをTFSAアニオンと表す場合がある。

【0202】

本発明の一態様の二次電池は例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオンなどのアルカリ金属イオンや、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン、ベリリウムイオン、マグネシウムイオンなどのアルカリ土類金属イオンをキャリアイオンとして有する。

【0203】

キャリアイオンとしてリチウムイオンを用いる場合には例えば、電解質はリチウム塩を含む。リチウム塩として例えば、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiSCN$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $Li_2B_{10}Cl_{10}$ 、 $Li_2B_{12}Cl_{12}$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiC(C_2F_5SO_2)_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_4F_9SO_2)(CF_3SO_2)$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 等を用いることができる。

30

【0204】

本明細書において、電解質は、固体、液体、または半固体の材料などを含む総称である。

【0205】

二次電池内に存在する界面、例えば活物質と電解質との界面で劣化が生じやすい。本発明の一態様の二次電池においては、フッ素を有する電解質を有することで、活物質と電解質との界面で生じうる、劣化、代表的には電解質の変質または電解質の高粘度化を防ぐことができる。また、フッ素を有する電解質に対して、バインダやグラフェン化合物などをまとわりつかせる、または保持させる構成としてもよい。当該構成とすることで、電解質の粘度を低下させた状態、別言すると電解質のさらさらな状態を維持することが可能となり、二次電池の信頼性を向上させることができる。フッ素が2つついているDFECや4つつ結合しているF4ECは、フッ素が1つつ結合しているFECに比べて、粘度が低く、さらさらであり、リチウムとの配位結合が弱くなる。従って、活物質粒子に粘度の高い分解物が付着することを低減することができる。活物質粒子に粘度の高い分解物が付着する、或いはまとわりつくると活物質粒子の界面でリチウムイオンが移動しにくくなる。フッ素を有する電解質は、溶媒和することで活物質(正極活物質または負極活物質)表面につく分

40

50

解物の生成を緩和する。また、フッ素を有する電解質を用いることにより、分解物が付着することを防ぐことでデンドライトの発生および成長を防止することができる。

【0206】

また、フッ素を有する電解質を主成分として用いることも特徴の一つであり、フッ素を有する電解質は、5体積%以上、10体積%以上、好ましくは30体積%以上100体積%以下とする。

【0207】

本明細書において、電解質の主成分とは、二次電池の電解質全体の5体積%以上であることを指している。また、ここでいう二次電池の電解質全体の5体積%以上とは二次電池の製造時に計量された電解質全体の占める割合を指している。また、二次電池を作製後に分解する場合には、複数種類の電解質がそれぞれどれくらいの割合であったかを定量することは困難であるが、ある一種類の有機化合物が電解質全体の5体積%以上であるかは判定することができる。

10

【0208】

フッ素を有する電解質を用いることで幅広い温度範囲、具体的には、-40以上150以下、好ましくは-40以上85以下で動作可能な二次電池を実現することができる。

【0209】

また、電解質にビニレンカーボネート、プロパンスルトン(PS)、tert-ブチルベンゼン(TBB)、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。添加剤の濃度は、例えば電解質全体に対して0.1体積%以上5体積%未満とすればよい。

20

【0210】

また、電解質は上記の他に、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等の非プロトン性有機溶媒の一つまたは複数を有してもよい。

【0211】

また、電解質がゲル化される高分子材料を有することで、漏液性等に対する安全性が高まる。ゲル化される高分子材料の代表例としては、シリコーンゲル、アクリルゲル、アクリロニトリルゲル、ポリエチレンオキサイド系ゲル、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がある。

30

【0212】

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

【0213】

〔セパレータ〕

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

40

【0214】

セパレータは20nm程度の大きさの孔、好ましくは6.5nm以上の大きさの孔、さらに好ましくは少なくとも直径2nmの孔を有する多孔質材料である。

【0215】

セパレータは多層構造であってもよい。例えばポリプロピレン、ポリエチレン等の有機材料フィルムに、セラミック系材料、フッ素系材料、ポリアミド系材料、またはこれらを

50

混合したもの等をコートすることができる。セラミック系材料としては、例えば酸化アルミニウム粒子、酸化シリコン粒子等を用いることができる。フッ素系材料としては、例えばP V D F、ポリテトラフルオロエチレン等を用いることができる。ポリアミド系材料としては、例えばナイロン、アラミド（メタ系アラミド、パラ系アラミド）等を用いることができる。

【0216】

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

10

【0217】

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

【0218】

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

【0219】

〔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を用いる缶タイプまたは樹脂材料を用いるケースタイプとすることができる。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。また、フィルムとしてフッ素樹脂フィルムを用いることが好ましい。フッ素樹脂フィルムは酸、アルカリ、有機溶剤、等に対する安定性が高く、二次電池の反応などに伴う副反応、腐食、等を抑制し、優れた二次電池を実現することができる。フッ素樹脂フィルムとしてP T F E（ポリテトラフルオロエチレン）、P F A（パーフルオロアルコキシアリカン：テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体）、F E P（パーフルオロエチレンプロペンコポリマー：テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体）、E T F E（エチレンテトラフルオロエチレンコポリマー：テトラフルオロエチレンとエチレンの共重合体）等が挙げられる。

20

【0220】

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて用いることができる。

【0221】

（実施の形態3）

本実施の形態では、先の実施の形態で説明した二次電池の具体的な構成例について説明する。

30

【0222】

本発明の一態様の二次電池の構成例について、外観図の一例を図6及び図7に示す。

【0223】

図6Aに示す二次電池は、正極503、負極506、セパレータ507および外装体509を有する。外装体509は、シール領域513により封止される。正極503、負極506およびセパレータ507は積層され、外装体509の内部に配置される。

【0224】

図6Aにおいて、正極503には正極リード電極510が接合される。正極リード電極510は外装体509の外側に露出される。また負極506には負極リード電極511が接

40

50

合され、負極リード電極 5 1 1 が外装体 5 0 9 の外側に露出される。

【 0 2 2 5 】

リード電極の接合について、図 8 A、図 8 B および図 8 C を用いて説明する。

【 0 2 2 6 】

図 8 A は正極 5 0 3 の外観図を示す。正極 5 0 3 は正極集電体 5 0 1 を有し、正極活物質層 5 0 2 は正極集電体 5 0 1 の表面に形成されている。また、正極 5 0 3 は正極集電体 5 0 1 が一部露出する領域（以下、タブ領域という）を有する。

【 0 2 2 7 】

図 8 B は負極 5 0 6 の外観図を示す。負極 5 0 6 は負極集電体 5 0 4 を有し、負極活物質層 5 0 5 は負極集電体 5 0 4 の表面に形成されている。また、負極 5 0 6 は負極集電体 5 0 4 が一部露出する領域、すなわちタブ領域を有する。正極及び負極が有するタブ領域の面積または形状は、図 8 A および図 8 B に示す例に限られない。

【 0 2 2 8 】

図 8 C は、リード電極の接合について説明する図である。まず、負極 5 0 6、セパレータ 5 0 7 及び正極 5 0 3 を積層する。図 8 C に積層された負極 5 0 6、セパレータ 5 0 7 及び正極 5 0 3 を示す。ここでは、負極とセパレータと正極からなる積層体は、負極を 5 組、正極を 4 組有する。正極 5 0 3 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 5 1 0 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 5 0 6 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 5 1 1 の接合を行う。

【 0 2 2 9 】

図 6 B に示す外観図は、外装体 5 0 9 の側面の 2 辺において、端部を折り畳む例を示す。外装体 5 0 9 の端部を折り畳むことにより、外装体 5 0 9 の強度を高めることができる。例えば二次電池 5 0 0 に外力が加わった場合、あるいは外装体 5 0 9 の内部においてガス等が発生して二次電池 5 0 0 が膨張した場合、等において、封止が緩む等の不具合を抑制することができる。また、図 6 C には 3 辺を折り畳む例を示す。

【 0 2 3 0 】

図 6 A、図 6 B および図 6 C においては、正極リード電極 5 1 0 と負極リード電極 5 1 1 を同じ辺に配置する例を示すが、正極リード電極 5 1 0 と負極リード電極 5 1 1 を異なる辺、例えば図 7 A に示すように上下の辺にそれぞれ配置してもよい。図 7 B は、図 7 A において、外装体 5 0 9 の左辺および右辺を折り畳む例を示す。

【 0 2 3 1 】

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて用いることができる。

【 0 2 3 2 】

（実施の形態 4）

本実施の形態では、二次電池を電気自動車（EV）に適用する例を示す。

【 0 2 3 3 】

図 9 C に示すように電気自動車には、メインの駆動用の二次電池として第 1 のバッテリー 1 3 0 1 a、1 3 0 1 b と、モータ 1 3 0 4 を始動させるインバータ 1 3 1 2 に電力を供給する第 2 のバッテリー 1 3 1 1 が設置されている。第 2 のバッテリー 1 3 1 1 はクランキングバッテリー（スターターバッテリー）とも呼ばれる。第 2 のバッテリー 1 3 1 1 は高出力できればよく、大容量はそれほど必要とされず、第 2 のバッテリー 1 3 1 1 の容量は第 1 のバッテリー 1 3 0 1 a、1 3 0 1 b と比較して小さい。

【 0 2 3 4 】

第 1 のバッテリー 1 3 0 1 a は、実施の形態 1 に示す二次電池の作製方法を用いた二次電池を用いることができる。

【 0 2 3 5 】

本実施の形態では、第 1 のバッテリー 1 3 0 1 a、1 3 0 1 b 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 1 3 0 1 a 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 1 3 0 1 b はなくてもよい。複数

10

20

30

40

50

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。

【0236】

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。

【0237】

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。

【0238】

また、第2のバッテリー1311は、DCDC回路1310を介して14V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。

【0239】

また、第1のバッテリー1301aについて、図9Aを用いて説明する。

【0240】

図9Aでは9個の角型二次電池1300を一つの電池パック1415としている例を示している。また、9個の角型二次電池1300を直列接続し、一方の電極を絶縁体からなる固定部1413で固定し、もう一方の電極を絶縁体からなる固定部1414で固定している。本実施の形態では固定部1413、1414で固定する例を示しているが電池収容ボックス（筐体とも呼ぶ）に収納させる構成としてもよい。車両は外部（路面など）から振動または揺れが加えられることを想定されているため、固定部1413、1414により電池収容ボックスなどで複数の二次電池を固定することが好ましい。また、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。

【0241】

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、又は電池制御システムを、BTOS（Battery operating system、又はBattery oxide semiconductor）と呼称する場合がある。

【0242】

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。

【0243】

また、図9Aに示す電池パック1415のブロック図の一例を図9Bに示す。

【0244】

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とが設定されており、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

10

20

30

40

50

りそのよ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。

【0245】

スイッチ部 1324 は、nチャネル型のトランジスタまたは pチャネル型のトランジスタを組み合わせる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_x (酸化ガリウム; x は 0 より大きい実数) などを有するパワー トランジスタでスイッチ部 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。

10

【0246】

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 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。

20

【0247】

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 は鉛蓄電池または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。

【0248】

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 1321 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。

30

【0249】

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。

【0250】

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、E

40

50

C Uは、C P UまたはG P Uを用いる。

【0251】

次に、本発明の一態様である二次電池を車両、代表的には輸送用車両に実装する例について説明する。

【0252】

また、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（H V）、電気自動車（E V）、又はプラグインハイブリッド車（P H V）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、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、小型又は大型船舶、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。実施の形態1に示す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。

10

【0253】

図10A乃至図10Dにおいて、本発明の一態様を用いた輸送用車両を例示する。図10A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個所に設置する。図10Aに示す自動車2001は、電池パック2200を有し、電池パックは、複数の二次電池を接続させた二次電池モジュールを有する。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。

20

【0254】

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C H A d e M O（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。二次電池は、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に搭載された蓄電装置を充電することができる。充電は、A C D C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。

30

【0255】

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。

【0256】

図10B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10Aと同様な機能を備えているため説明は省略する。

40

【0257】

図10C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。実施の形態1に示す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

50

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 10A と同様な機能を備えているため説明は省略する。

【0258】

図 10D 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 10D 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。

【0259】

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 10A と同様な機能を備えているため説明は省略する。

10

【0260】

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて用いることができる。

【0261】

(実施の形態 5)

本実施の形態では、本発明の一態様である二次電池を建築物に実装する例について図 11A および図 11B を用いて説明する。

【0262】

図 11A に示す住宅は、実施の形態 1 に示す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。

20

【0263】

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電力を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。

30

【0264】

図 11B に、本発明の一態様に係る蓄電装置 700 の一例を示す。図 11B に示すように、建物 799 の床下空間部 796 には、実施の形態 1 に示す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。

【0265】

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。

40

【0266】

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。

【0267】

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。

【0268】

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

50

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。

【0269】

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。

10

【0270】

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて用いることができる。

【0271】

（実施の形態 6）

図 12A 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 2806 を備え、筐体 2802 の内側に二次電池 2807 を備える。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 12B 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。

20

【0272】

実施の形態 1 に示す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 2807 に適用することができる。実施の形態 1 に示す二次電池の作製方法で得られる二次電池は、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。

30

【0273】

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 2807 には、実施の形態 1 に示す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。実施の形態 1 に示す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 12C 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 12C 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。

【0274】

また、図 12D 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 12E 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。

40

【0275】

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて用いることができる。

【0276】

（本明細書等の記載に関する付記）

また、本明細書等において結晶面および方向はミラー指数で示す。結晶面および方向の表記は、結晶学上、数字に上付きのバーを付すが、本明細書等では出願表記の制約上、数字の上にバーを付す代わりに、数字の前に -（マイナス符号）を付して表現する場合がある。また、結晶内の方向を示す個別方位は [] で、等価な方向すべてを示す集合方位は <

50

>で、結晶面を示す個別面は()で、等価な対称性を有する集合面は{ }でそれぞれ表現する。

【0277】

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。

【0278】

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、表面から50nm以内、より好ましくは35nm以内、さらに好ましくは20nm以内の領域であることが好ましい。ひび、またはクラックにより生じた面も表面といてよい。また表層部より深い領域を、内部という。

10

【0279】

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

【0280】

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

20

【0281】

二つの領域の結晶の配向が概略一致することは、TEM(透過電子顕微鏡)像、STEM(走査透過電子顕微鏡)像、HAADF-STEM(高角散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡)像、ABF-STEM(環状明視野走査透過電子顕微鏡)像等から判断することができる。X線回折(XRD)、電子線回折、中性子線回折等も判断の材料にすることができる。TEM像等では、陽イオンと陰イオンの配列が、明線と暗線の繰り返しとして観察できる。層状岩塩型結晶と岩塩型結晶において立方最密充填構造の向きが揃うと、結晶間で、明線と暗線の繰り返しのなす角度が5度以下、より好ましくは2.5度以下である様子が観察できる。なお、TEM像等では酸素、フッ素をはじめとする軽元素は明確に観察できない場合があるが、その場合は金属元素の配列で配向の一致を判断することができる。

30

【0282】

また本明細書等において、正極活物質の理論容量とは、正極活物質が有する挿入脱離可能なリチウムが全て脱離した場合の電気量をいう。例えばLiCoO₂の理論容量は274mAh/g、LiNiO₂の理論容量は274mAh/g、LiMn₂O₄の理論容量は148mAh/gである。

【0283】

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

40

【0284】

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。

【0285】

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

50

分に放電された正極活物質ということとする。

【0286】

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。

【0287】

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。

10

【符号の説明】

【0288】

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、509：外装体、510：正極リード電極、511：負極リード電極、513：シール領域、514：ノズル、515a、515b、515c：電解質、700：蓄電装置、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、1300：角型二次電池、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：デフォッグ、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、1413：固定部、1414：固定部、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、2200：電池パック、2201：電池パック、2202：電池パック、2203：電池パック、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

20

30

40

50

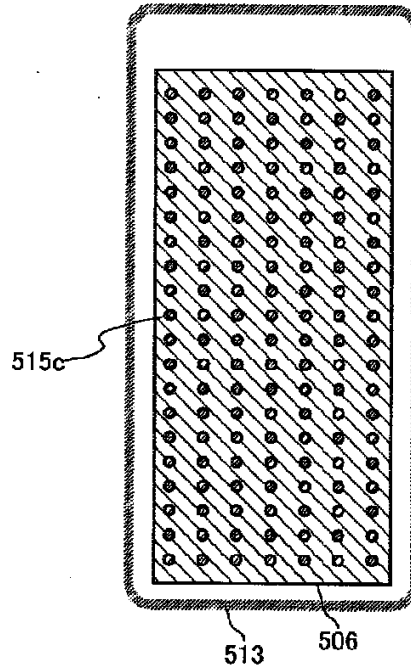
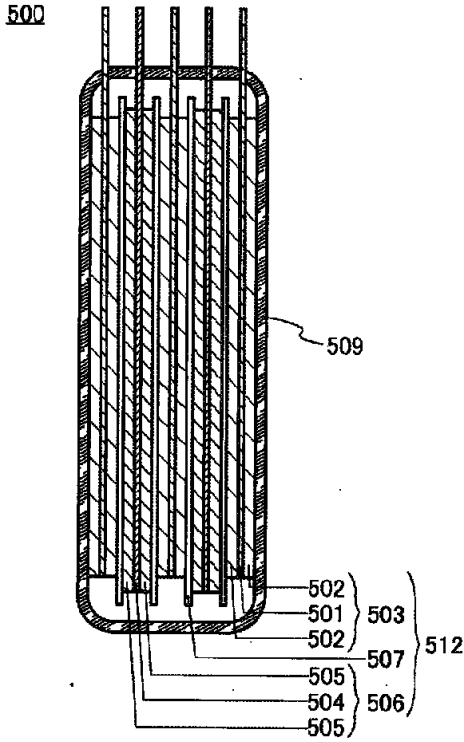
【図面】

【図1A】

【図1B】

図1A

図1B



10

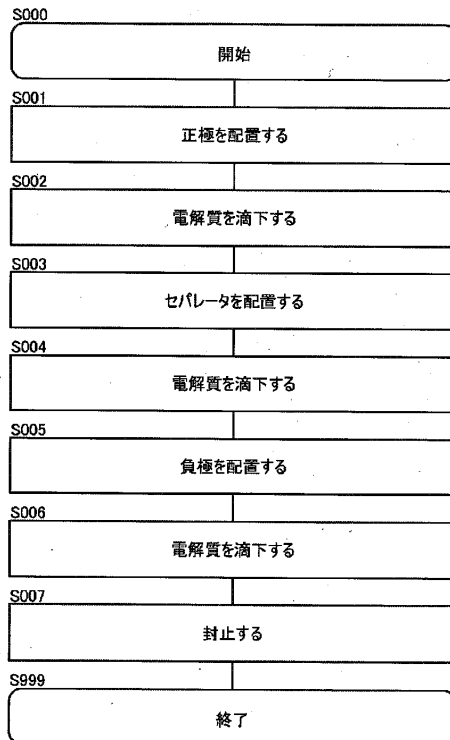
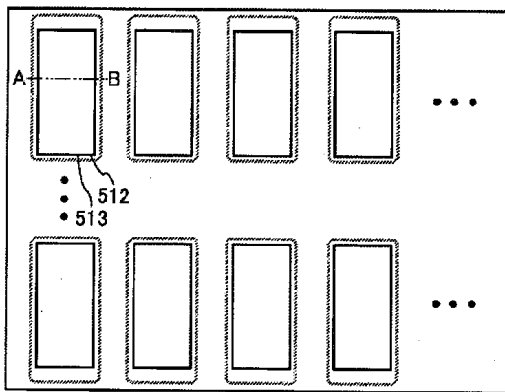
20

【図1C】

【図2】

図1C

図2

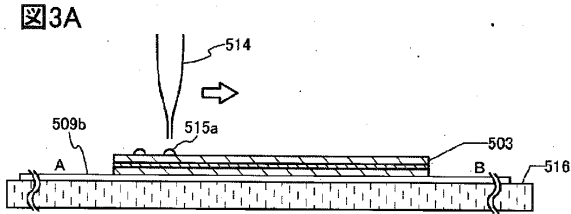


30

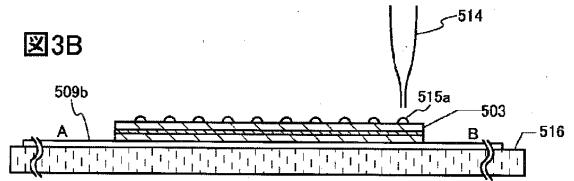
40

50

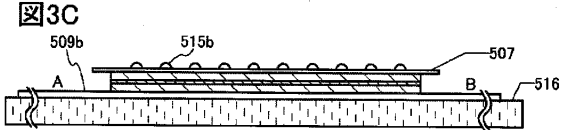
【図3A】



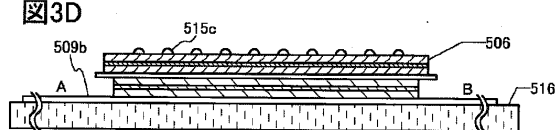
【図3B】



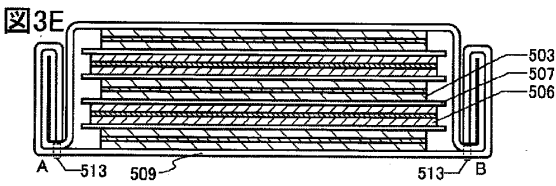
【図3C】



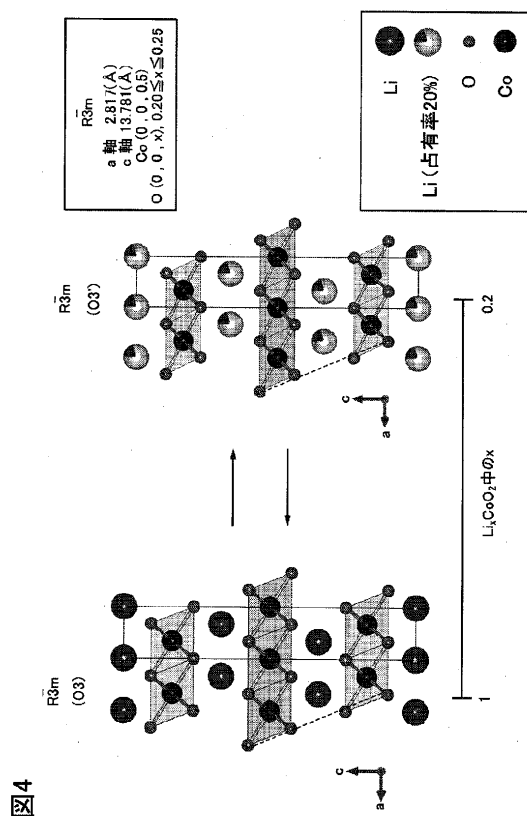
【図3D】



【図3E】



【図4】



10

20

30

40

50

【図5】

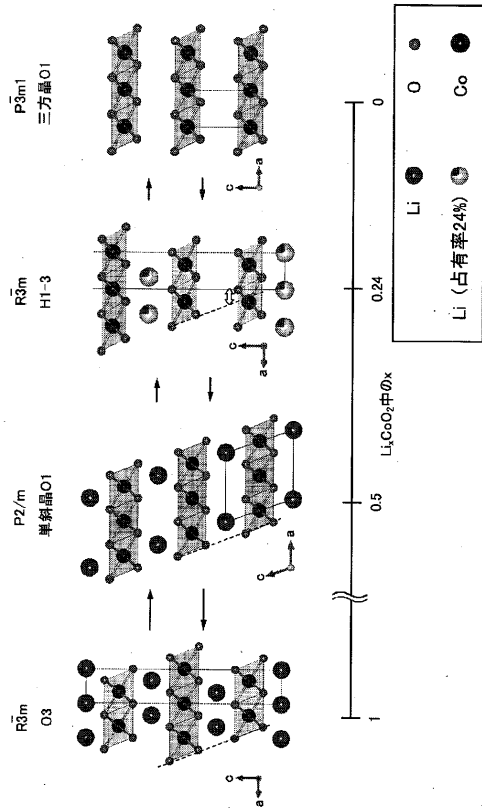
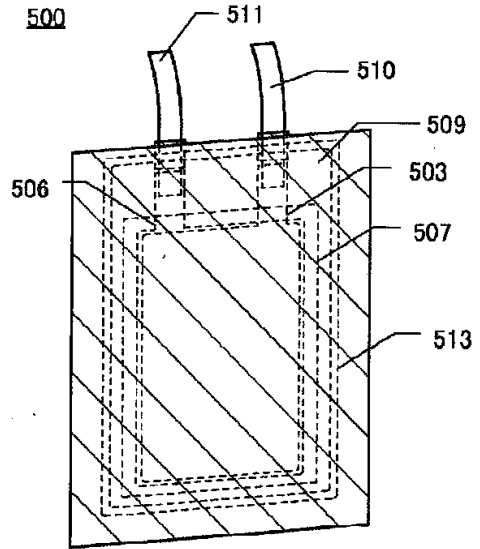


図5

【図6A】

図6A

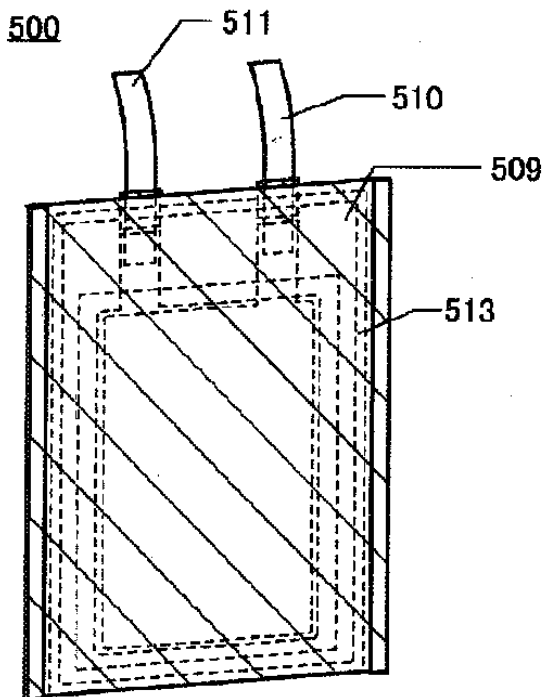


10

20

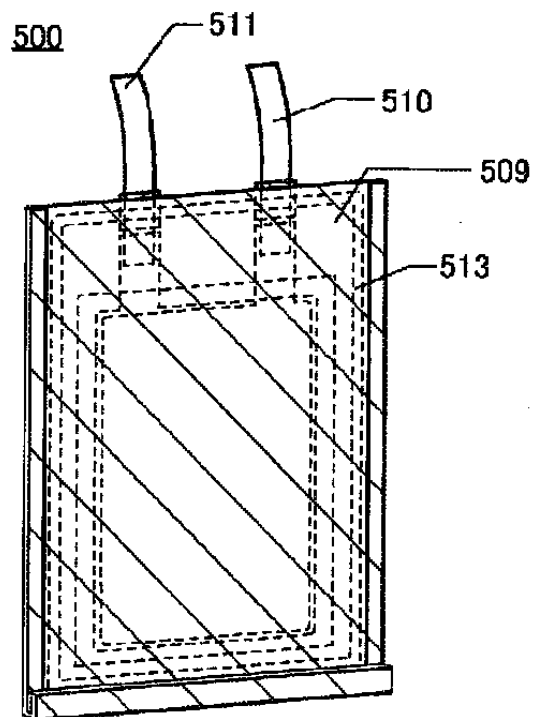
【図6B】

図6B



【図6C】

図6C



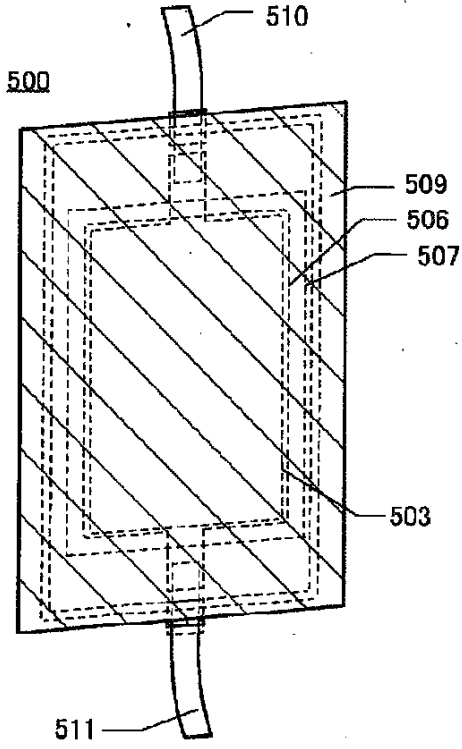
30

40

50

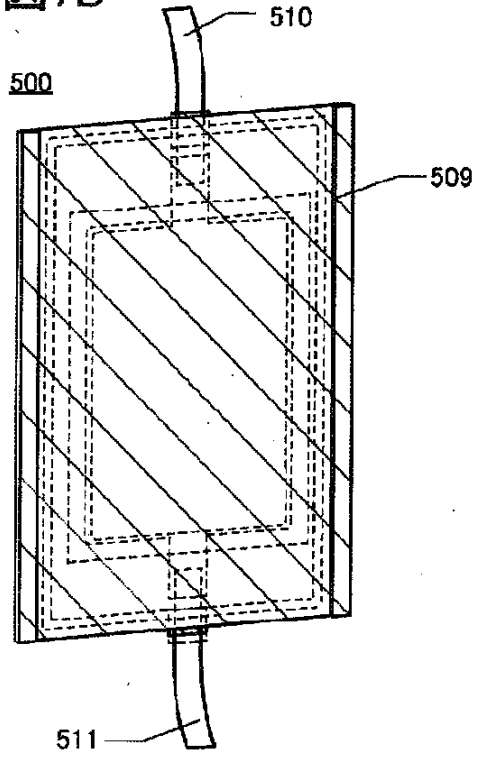
【図7A】

図7A



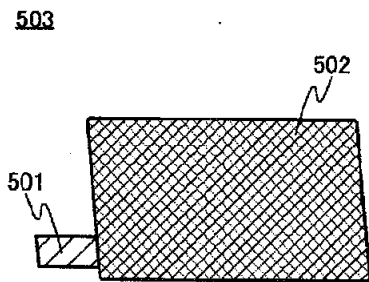
【図7B】

図7B



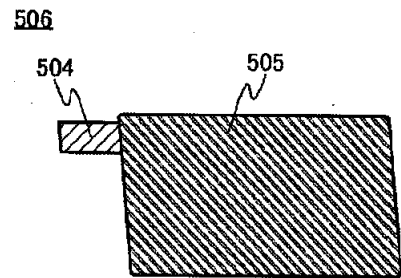
【図8A】

図8A



【図8B】

図8B



10

20

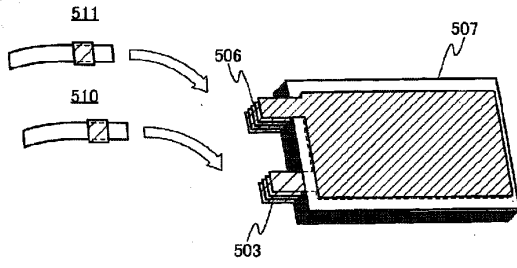
30

40

50

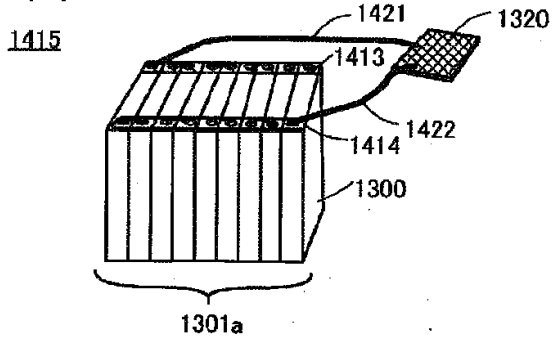
【図8C】

図8C



【図9A】

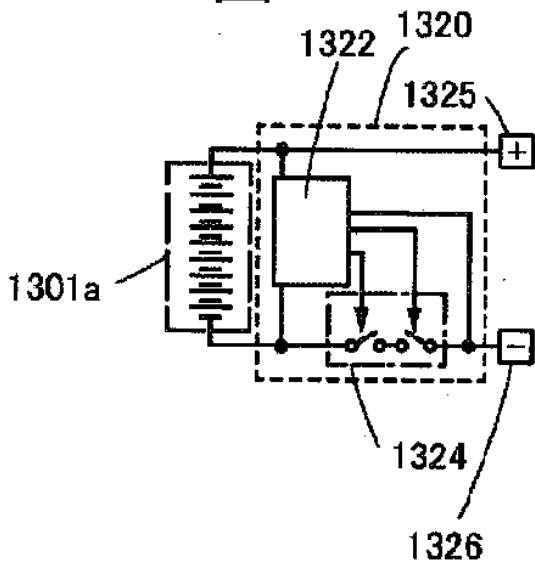
図9A



10

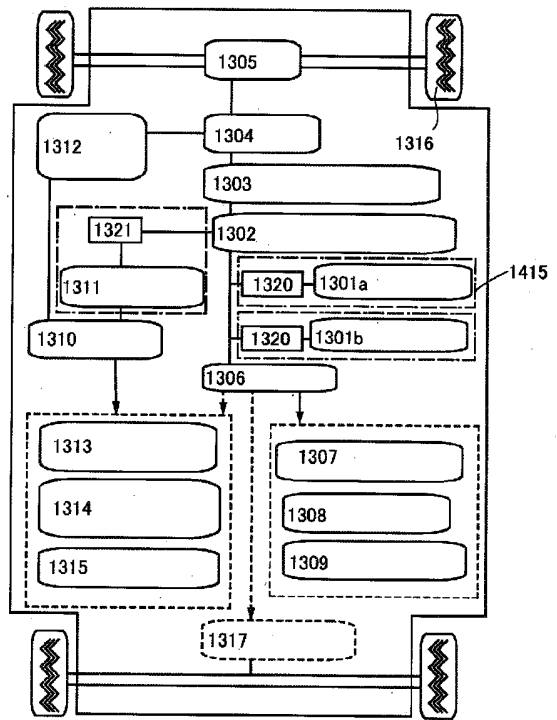
【図9B】

図9B



【図9C】

図9C



20

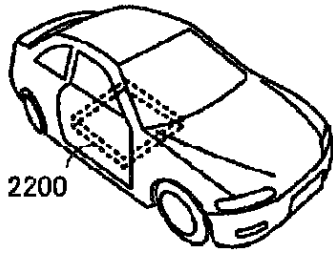
30

40

50

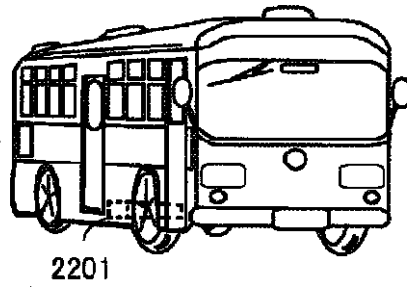
【図10A】

図10A
2001



【図10B】

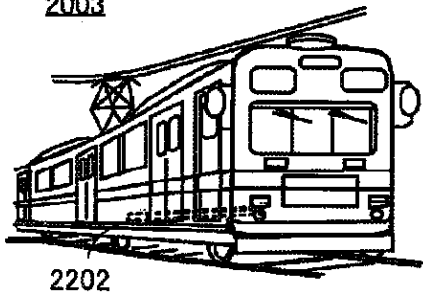
図10B
2002



10

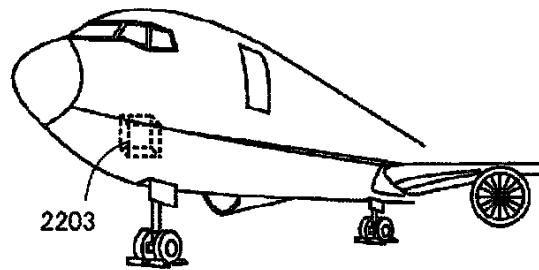
【図10C】

図10C
2003



【図10D】

図10D
2004



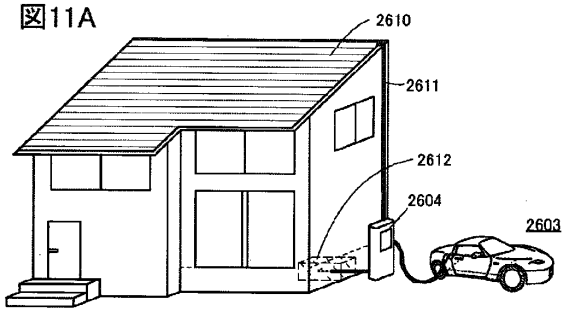
20

30

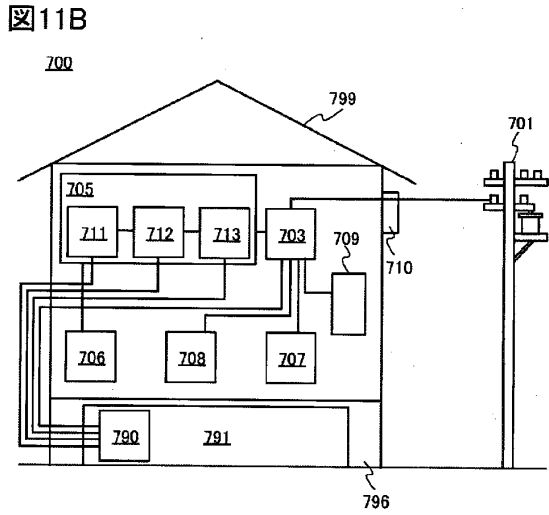
40

50

【図11A】

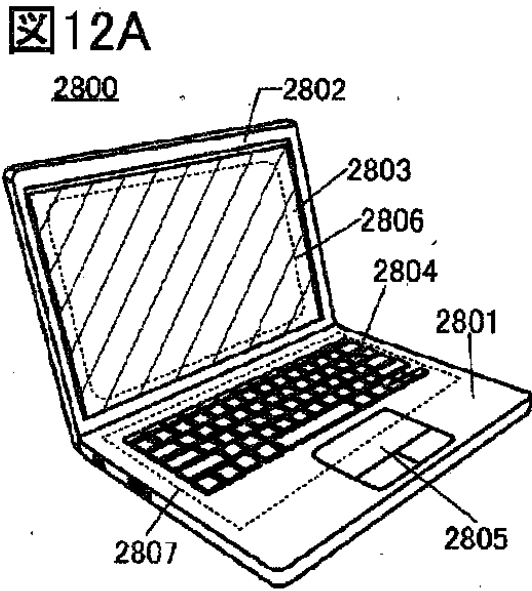


【図11B】

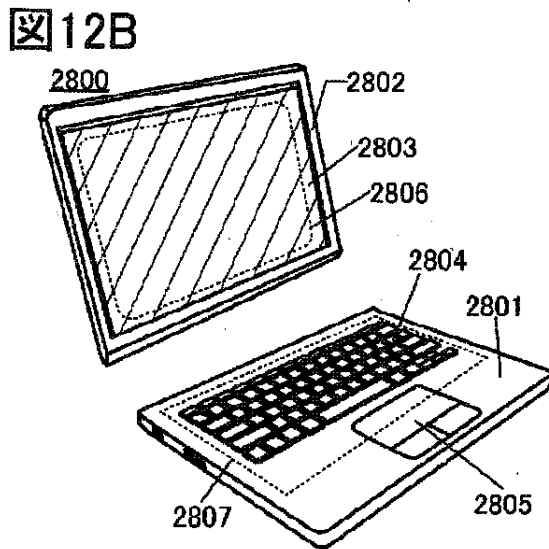


10

【図12A】



【図12B】



20

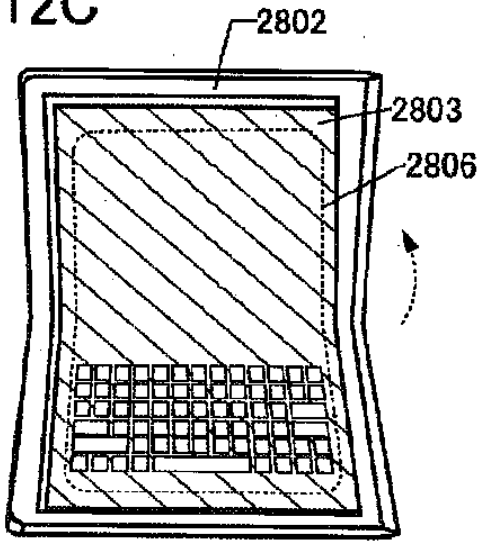
30

40

50

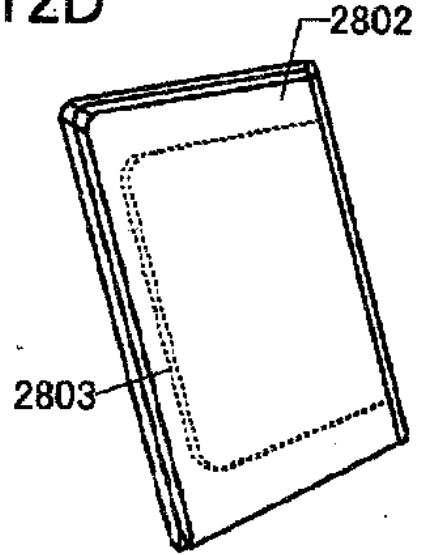
【図12C】

図12C



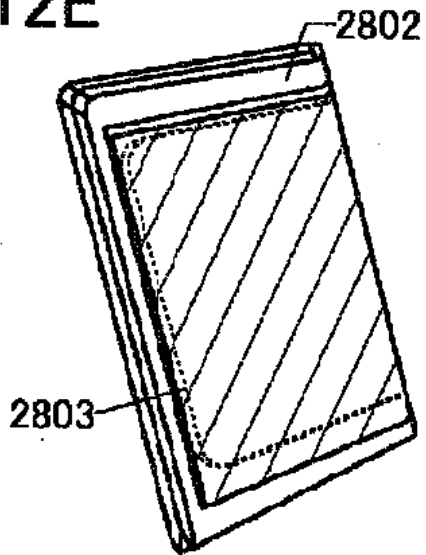
【図12D】

図12D



【図12E】

図12E



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
H 0 1 M 4/62 (2006.01) H 0 1 M 4/62 Z
H 0 1 M 50/105 (2021.01) H 0 1 M 50/105

審査官 富士 美香

(56)参考文献 特開 2 0 1 0 - 1 2 3 2 8 7 (J P , A)

特開 2 0 1 0 - 1 0 0 9 5 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 1 0 / 0 4

H 0 1 M 1 0 / 0 5 2

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 8

H 0 1 M 1 0 / 0 5 8

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 7

H 0 1 M 4 / 6 2

H 0 1 M 5 0 / 1 0 5