

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)公開特許公報(A)

(11)公開番号  
特開2022-85884  
(P2022-85884A)

(43)公開日 令和4年6月8日(2022.6.8)

(51)国際特許分類		F I	テマコード(参考)	
H 01 M	10/052(2010.01)	H 01 M	10/052	5 H 0 2 9
H 01 M	10/0566(2010.01)	H 01 M	10/0566	5 H 0 3 0
H 01 M	10/0562(2010.01)	H 01 M	10/0562	5 H 0 3 1
H 01 M	10/0565(2010.01)	H 01 M	10/0565	
H 01 M	10/48 (2006.01)	H 01 M	10/48	3 0 1
		審査請求 未請求 請求項の数	11 O L (全39頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号	特願2021-191841(P2021-191841)	(71)出願人	000153878
(22)出願日	令和3年11月26日(2021.11.26)		株式会社半導体エネルギー研究所
(31)優先権主張番号	特願2020-197235(P2020-197235)		神奈川県厚木市長谷398番地
(32)優先日	令和2年11月27日(2020.11.27)	(72)発明者	木村 将之
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
		(72)発明者	荻田 香 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	田中 文子 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	村権 将太郎 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

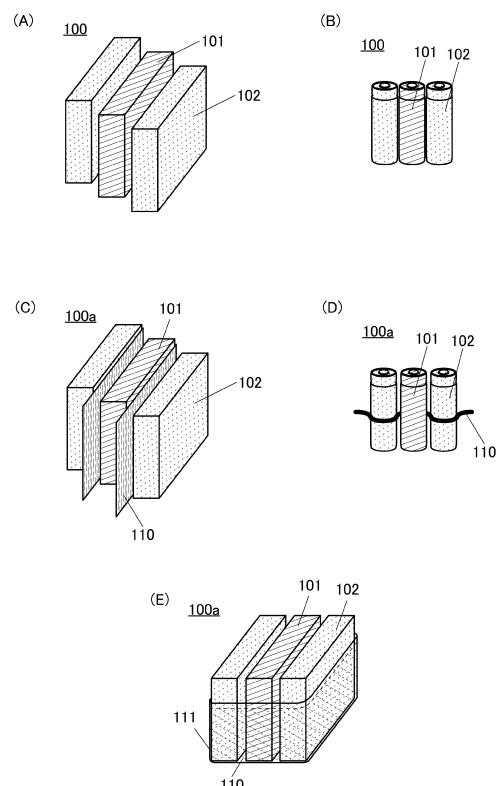
## (54)【発明の名称】 蓄電池、および蓄電池を有する車両

## (57)【要約】

【課題】環境温度に影響を受けにくい蓄電池を提供する。低温環境でも充放電が可能な蓄電池を提供する。

【解決手段】低温でも充放電できる二次電池と、一般的な二次電池と、を隣接させた蓄電池とする。このような構成の蓄電池は、低温環境において、低温でも充放電できる二次電池の充放電に伴って発生する熱を、内部熱源として用いることができる。具体的には、第1のリチウムイオン二次電池と、第2のリチウムイオン二次電池と、を隣接して有する蓄電池であって、第1のリチウムイオン二次電池は、イオン液体、分子結晶電解質、半固体電解質、全固体電解質、チタン酸リチウムの少なくとも一を有し、第2のリチウムイオン二次電池は、有機電解液を有する。

【選択図】図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

第1のリチウムイオン二次電池と、第2のリチウムイオン二次電池と、を隣接して有する蓄電池であって、

前記第1のリチウムイオン二次電池は、イオン液体、分子結晶電解質、半固体電解質、全固体電解質、チタン酸リチウムの少なくとも一を有し、

前記第2のリチウムイオン二次電池は、有機電解液を有する、蓄電池。

**【請求項 2】**

請求項1において、

前記蓄電池は、さらに温度センサと、制御回路と、を有し、

10

前記第1のリチウムイオン二次電池は、第1の温度範囲を使用温度範囲とし、

前記第2のリチウムイオン二次電池は、前記第1の温度範囲の上限を含む第2の温度範囲を使用温度範囲とし、

前記第1の温度範囲の下限は、前記第2の温度範囲の下限よりも低く、

前記温度センサは前記第2のリチウムイオン二次電池の温度を検出する機能を有し、

前記制御回路は、

前記温度センサが検出した温度が前記第2の温度範囲よりも低い温度である場合、前記第1のリチウムイオン二次電池を自己発熱させて加熱し、前記第2のリチウムイオン二次電池の温度を第2の温度範囲内にする機能を有する、蓄電池。

20

**【請求項 3】**

請求項1または請求項2のいずれか一において、

前記第1のリチウムイオン二次電池は余熱源の機能を有し、

前記第2のリチウムイオン二次電池は、前記第2の温度範囲内になった後、外部へ放電を開始する機能を有する、蓄電池。

**【請求項 4】**

請求項1乃至請求項3のいずれか一において、

前記第1のリチウムイオン二次電池の数は、前記第2のリチウムイオン二次電池の数よりも少ない、蓄電池。

**【請求項 5】**

請求項1乃至請求項4のいずれか一において、

30

前記第1のリチウムイオン二次電池および前記第2のリチウムイオン二次電池は直方体であり、面積の最も大きい面同士が対向して配置される、蓄電池。

**【請求項 6】**

請求項5において、

前記前記第1のリチウムイオン二次電池および前記第2のリチウムイオン二次電池の間に、空気より熱伝導率の高い材料を有する、蓄電池。

**【請求項 7】**

請求項1乃至請求項4のいずれか一において、

前記第1のリチウムイオン二次電池および前記第2のリチウムイオン二次電池は円筒形であり、

40

前記第1のリチウムイオン二次電池および前記第2のリチウムイオン二次電池の間に、空気より熱伝導率の高い材料を有する、蓄電池。

**【請求項 8】**

請求項2において、

前記蓄電池は複数の前記第1のリチウムイオン二次電池と、インバータを有し、

前記制御回路は、前記温度センサが検出した温度が前記第2の温度範囲よりも低い温度である場合、

ある前記第1のリチウムイオン二次電池の放電電流を、前記インバータにより交流電流に変換し、前記交流電流を用いて別の前記第1のリチウムイオン二次電池に充放電を繰り返す機能を有する、蓄電池。

50

**【請求項 9】**

請求項 2 において、

前記制御回路は過充電、過放電または過電流の少なくとも一を検知し、前記第 1 のリチウムイオン二次電池および前記第 2 のリチウムイオン二次電池を保護する機能を有する、蓄電池。

**【請求項 10】**

請求項 1 乃至請求項 9 のいずれか一において、

前記第 1 のリチウムイオン二次電池は、イオン液体および有機電解液を有する、蓄電池。

**【請求項 11】**

請求項 1 乃至請求項 10 のいずれか一に記載の蓄電池を有する車両。

10

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

蓄電池及びその作製方法に関する。または、蓄電池を有する車両等に関する。

**【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。本発明の一態様は、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。

20

**【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。

30

**【0006】**

しかし一般的なリチウムイオン二次電池は、低温状態または高温状態において充放電に問題がある。特に氷点下の低温度では、有機溶媒を有する二次電池では有機溶媒の粘度が上昇し、十分な充放電特性を得られないという問題がある。しかし二次電池としては環境に関わらず安定した性能を発揮できることが望まれるため、加温用のヒーターを二次電池の周囲に設けるといった対策がとられてきた（たとえば特許文献 1）。

40

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0007】**

【特許文献 1】特開平 08 - 138762 号公報

**【非特許文献】****【0008】**

【非特許文献 1】Shannon et al., Acta A 32 (1976)  
751.

**【発明の概要】**

50

**【発明が解決しようとする課題】****【0009】**

しかしヒーターなどの外部熱源を設ければ、それだけコストが増大し、故障のリスクも上昇する。そこで本発明の一態様では、ヒーターなどの外部熱源を用いずに二次電池の温度調節を行い、環境に関わらず、安定した性能を発揮できる蓄電池を提供することを課題の一とする。また、安全性の高い蓄電池を提供することも課題の一とする。

**【0010】**

また本発明の一態様はこれらの作製方法を提供することを課題の一とする。

**【0011】**

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

10

**【課題を解決するための手段】****【0012】**

上記課題を解決するために本発明の一態様では、低温でも充放電できる二次電池と、一般的な二次電池と、を隣接させた蓄電池とすることとした。このような構成の蓄電池は、低温環境において、低温でも充放電できる二次電池の充放電に伴って発生する熱を、内部熱源として用いることができる。

**【0013】**

本発明の一態様は、第1のリチウムイオン二次電池と、第2のリチウムイオン二次電池と、を隣接して有する蓄電池であって、第1のリチウムイオン二次電池は、イオン液体、分子結晶電解質、半固体電解質、全固体電解質、チタン酸リチウムの少なくとも一を有し、第2のリチウムイオン二次電池は、有機電解液を有する、蓄電池である。

20

**【0014】**

上記において、蓄電池は、さらに温度センサと、制御回路と、を有し、第1のリチウムイオン二次電池は、第1の温度範囲を使用温度範囲とし、第2のリチウムイオン二次電池は、第1の温度範囲の上限を含む第2の温度範囲を使用温度範囲とし、第1の温度範囲の下限は、第2の温度範囲の下限よりも低く、温度センサは第2のリチウムイオン二次電池の温度を検出する機能を有し、制御回路は、温度センサの温度が第2の温度範囲よりも低い温度である場合、第1のリチウムイオン二次電池を自己発熱させて加熱し、第2のリチウムイオン二次電池の温度を第2の温度範囲内にする機能を有することができる。

30

**【0015】**

また上記において、第1のリチウムイオン二次電池は余熱源の機能を有し、第2のリチウムイオン二次電池は、第2の温度範囲内にした後、外部へ放電を開始する機能を有することが好ましい。

**【0016】**

また上記において、第1のリチウムイオン二次電池の数は、第2のリチウムイオン二次電池の数よりも少ないことが好ましい。

40

**【0017】**

また上記において、第1のリチウムイオン二次電池および第2のリチウムイオン二次電池は略直方体であり、面積の最も大きい面同士が対向して配置されることが好ましい。

**【0018】**

また上記において、第1のリチウムイオン二次電池および第2のリチウムイオン二次電池の間に、空気より熱伝導率の高い材料を有することが好ましい。

**【0019】**

また上記において、第1のリチウムイオン二次電池および第2のリチウムイオン二次電池は略円筒形であり、第1のリチウムイオン二次電池および第2のリチウムイオン二次電池の間に、空気より熱伝導率の高い材料を有することが好ましい。

**【0020】**

また上記において、蓄電池は複数の第1のリチウムイオン二次電池と、インバータを有し

50

、制御回路は、温度センサの温度が第2の温度範囲よりも低い温度である場合、ある第1のリチウムイオン二次電池の放電電流を、インバータにより交流電流に変換し、交流電流を用いて別の第1のリチウムイオン二次電池に充放電を繰り返す機能を有することが好ましい。

#### 【0021】

また上記において、制御回路は過充電、過放電または過電流の少なくとも一を検知し、第1のリチウムイオン二次電池および第2のリチウムイオン二次電池を保護する機能を有することが好ましい。

#### 【0022】

また上記において、第1のリチウムイオン二次電池は、イオン液体および有機電解液を有することが好ましい。

#### 【0023】

また本発明の別の一態様は、上記に記載の蓄電池を有する車両である。

#### 【発明の効果】

#### 【0024】

本発明の一態様により、外部熱源を設けずに、二次電池の温度調節を行い、環境に関わらず、安定した性能を発揮できる蓄電池を提供することができる。また、コストを抑制した蓄電池を提供することができる。また、故障リスクが低減された蓄電池を提供することができる。また、安全性の高い蓄電池を提供することができる。

#### 【0025】

また本発明の一態様により、これらの作製方法を提供することができる。

#### 【0026】

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】

#### 【0027】

【図1】図1(A)乃至図1(E)は蓄電池を説明する図である。

【図2】図2(A)および図2(B)は蓄電池を説明する図である。

【図3】図3(A)乃至図3(D)は蓄電池を説明する図である。

【図4】図4(A)乃至図4(C)は蓄電池を説明する図である。

【図5】図5(A)および図5(B)は蓄電池を説明する図である。

【図6】図6(A)および図6(B)は二次電池の斜視図であり、図6(C)は捲回体の斜視図である。

【図7】図7(A)は捲回体の斜視図であり、図7(B)は二次電池の内部構造を示す図であり、図7(C)は二次電池の外観を示す図である。

【図8】図8(A)および図8(B)は、二次電池の外観を示す図である。

【図9】図9(A)は正極及び負極を示す図であり、図9(B)は電極タブを取り付ける様子を示す図であり、図9(C)は外装体で包む様子を示す図である。

【図10】図10(A)は円筒型二次電池の外観を示す図であり、図10(B)は円筒型二次電池の分解斜視図である。

【図11】図11(A)は半固体電池の断面図を示す図であり、図11(B)は正極を示す断面図であり、図11(C)は電解質を示す断面図である。

【図12】図12(A)乃至図12(D)は正極の断面図である。

【図13】図13(A)および図13(B)は、蓄電池を有する車両のブロック図である。

【図14】図14(A)は電動車両の図であり、図14(B)および図14(C)は輸送用車両の例を説明する図であり、図14(D)は航空機の例を説明する図である。

【図15】図15(A)は持ち運び可能な蓄電池の例を説明する図であり、図15(B)

10

20

30

40

50

は据え置き型蓄電池の例を説明する図であり、図15(C)は太陽光発電装置と接続された蓄電池の例を説明する図である。

【図16】図16(A)および図16(B)は蓄電池が設けられた建築物の例を説明する図である。

【図17】図17は実施例の二次電池の放電容量を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0028】

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。

【0029】

(実施の形態1)

本実施の形態では、図1(A)乃至図3(D)を用いて本発明の一態様の蓄電池の例について説明する。

【0030】

図1(A)に本発明の一態様の蓄電池100の例を示す。蓄電池100は、リチウムイオン二次電池101と、リチウムイオン二次電池102と、を隣接して有する。リチウムイオン二次電池101と、リチウムイオン二次電池102と、が接しているとより好ましい。

【0031】

リチウムイオン二次電池101は、低温でも充放電が可能な二次電池である。低温とはたとえば0以下、より好ましくは-20以下をいう。低温においても充放電を可能とするため、リチウムイオン二次電池101は電解液としてイオン液体を有することが好ましい。または、電解質として分子結晶電解質、半固体電解質または全固体電解質を有することが好ましい。または、負極活物質としてチタン酸リチウムを有することが好ましい。これらの特徴は、いずれか一種だけでなく、二種以上を用いることもできる。

【0032】

リチウムイオン二次電池102は、中温域で高い充放電特性およびサイクル特性を得られる二次電池である。中温域とはたとえば0以上45以下をいう。中温域で高い充放電特性を得るために、リチウムイオン二次電池102は電解液として有機溶媒を有することが好ましい。また電解液として有機溶媒を用いることで、より安価に製造することができる。

【0033】

このような構成とすることで、低温環境において、リチウムイオン二次電池101の充放電に伴って発生する熱を内部熱源として用い、リチウムイオン二次電池102を加温することができる。リチウムイオン二次電池102を加温し中温域にする、または中温域に近づけることで、リチウムイオン二次電池102の高い充放電特性を生かすことができる。

【0034】

なお本明細書等においてAとBとが隣接しているとは、AとBが必ずしも接していないてもよいが、熱伝導が生じる程度の距離にあることをいう。たとえば同一の入れ物、箱、束などにAとBが入っていれば隣接しているということができる。

【0035】

またイオン液体とは、常温溶融塩、低融点溶融塩などともよばれる、液体で存在する塩をいう。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。電解液に用いる有機カチオンとして、四級アンモニウムカチオン、三級スルホニウムカチオン、および四級ホスホニウムカチオン等の脂肪族オニウムカチオン、イミダゾリウムカチオンおよびピリジニウムカチオン等の芳香族カチオンが挙げられる。また、電解液に用いるアニオンとして、1価のアミド系アニオン、1価のメチド系アニオン、フルオロスルホン酸アニオン、パーカルオロアルキルスルホン酸アニオン、テトラカルオロボレートアニ

10

20

30

40

50

オン、パーカ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、またはパーカルオロアルキルホスフェートアニオン等が挙げられる。これらを一つ又は複数用いることで、低温での充放電特性が向上する場合がある。またイオン液体は難燃性および難揮発性であるため、二次電池の内部短絡または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。

【0036】

また分子結晶電解質とは、複数の分子が分子間相互作用で結合し、結晶構造を有し、かつリチウムイオン伝導性を有する材料をいう。分子結晶電解質は、たとえば第1の化合物と第2の化合物の複合材料であることが好ましい。第1の化合物として、ニトリル溶媒を用いることができ、たとえばアセトニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、及びアジポニトリル、のいずれか一種又は二種以上を用いることができる。第2の化合物として、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド( $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 、略称： $\text{LiFSI}$ )、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド( $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、略称： $\text{LiTFSI}$ )、及びリチウムビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミド( $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、略称： $\text{LiBETI}$ )、のいずれか一種又は二種以上を用いることができる。分子結晶電解質はバインダの機能を兼ねるため、電極密度の向上に寄与しうる。

10

【0037】

また半固体電解質とは、ドライ(または真性)ポリマー電解質またはポリマーゲル電解質をいう。ここでいう半固体とは、固体材料の比が50%であることは意味しない。半固体とは、体積変化が小さいといった固体の性質を有しつつも、柔軟性を有する等の液体に近い性質も一部持ち合わせることを意味する。これらの性質を満たせば、単一の材料でも、複数の材料であってもよい。

20

【0038】

半固体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。

20

【0039】

ポリマーゲル電解質として、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。

30

【0040】

ドライポリマー電解質としては、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、ポリアクリロニトリル、および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。

【0041】

また本明細書等において全固体電解質とは、リチウムイオン伝導性を有する固体をいう。例えばリチウムイオン二次電池101の電解質として硫化物系固体電解質、酸化物系固体電解質、ハロゲン化物系固体電解質等を用いることができる。

40

【0042】

硫化物系固体電解質には、チオリシコン系( $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 等)、硫化物ガラス( $70\text{Li}_2\text{S}\cdot30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $30\text{Li}_2\text{S}\cdot26\text{B}_2\text{S}_3\cdot44\text{LiI}$ 、 $63\text{Li}_2\text{S}\cdot36\text{SiS}_2\cdot1\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $57\text{Li}_2\text{S}\cdot38\text{SiS}_2\cdot5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $50\text{Li}_2\text{S}\cdot50\text{GeS}_2$ 等)、硫化物結晶化ガラス( $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 等)が含まれる。硫化物系固体電解質は、高い伝導度を有する材料がある、低い温度で合成可能、また比較的やわらかいため充放電を経ても導電経路が保たれやすい等の利点がある。

【0043】

酸化物系固体電解質には、ペロブスカイト型結晶構造を有する材料( $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}$

50

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

#### 【0044】

ハロゲン化物系固体電解質には、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{InBr}_6$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$  等が含まれる。また、これらハロゲン化物系固体電解質を、ポーラス酸化アルミニウムまたはポーラスシリカの細孔に充填したコンポジット材料も固体電解質として用いることができる。10

#### 【0045】

また、異なる固体電解質を混合して用いてもよい。

#### 【0046】

中でも、NASICON 型結晶構造を有する  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $0 < x < 1$ ) (以下、LATP) は、アルミニウムとチタンという、本発明の一態様の二次電池に用いる正極活物質が有してもよい元素を含むため、サイクル特性の向上について相乗効果が期待でき好ましい。また、工程の削減による生産性の向上も期待できる。なお本明細書等において、NASICON 型結晶構造とは、 $\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$  ( $\text{M}$  : 遷移金属、 $\text{X}$  : S、P、As、Mo、W 等) で表される化合物であり、 $\text{MO}_6$  八面体と  $\text{XO}_4$  四面体が頂点を共有して 3 次元的に配列した構造を有するものをいう。20

#### 【0047】

また分子結晶電解質、半固体電解質および固体電解質も難燃性および難揮発性であるため、二次電池の内部短絡または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。

#### 【0048】

リチウムイオン二次電池 102 の電解液が有する有機溶媒としては、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、-ブチロラクトン、-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、メチルジグライム、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

#### 【0049】

また、上記の有機溶媒に溶解させる電解質としては、例えば  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_0_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_1\text{OCl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_1\text{Cl}_{12}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  等のリチウム塩を一種、又はこれらのうちの二種以上を任意の組み合わせおよび比率で用いることができる。40

#### 【0050】

リチウムイオン二次電池 101 およびリチウムイオン二次電池 102 に用いる電解液は、粒状のごみおよび電解液の構成元素以外の元素 (以下、単に「不純物」ともいう。) の含有量が少ない高純度化された電解液を用いることが好ましい。具体的には、電解液に対する不純物の重量比を 1 % 以下、好ましくは 0.1 % 以下、より好ましくは 0.01 % 以下

10

20

30

40

50

とすることが好ましい。

【0051】

また、電解液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。

【0052】

図1(A)では蓄電池100が有するリチウムイオン二次電池101とリチウムイオン二次電池102がいずれも直方体であり、面積の最も大きい面同士が対向して配置される例を示す。このような配置とすることで、熱伝導の効率をあげることができる。

10

【0053】

直方体とは、全ての面が長方形で構成される6面体である。本明細書等においてこれらの長方形は厳密な長方形でなくてもよく、厳密に平坦でなくてもよい。たとえばある面に正極端子および/または負極端子があってもよいし、強度を増すための凹凸があってもよい。またこのような形状を略直方体といつてもよい。

【0054】

図1(B)では蓄電池100が有するリチウムイオン二次電池101とリチウムイオン二次電池102がいずれも円筒形である例を示す。

20

【0055】

本明細書等において円筒形とは、底面と上面が円である立体をいう。これらの円は厳密な円でなくてもよく、厳密に平坦でなくてもよい。たとえば正極端子および/または負極端子があってもよいし、強度を増すための凹凸があってもよい。またこのような形状を略円筒形といつてもよい。

【0056】

図1(C)に、直方体のリチウムイオン二次電池101とリチウムイオン二次電池102に加えて箔状の熱伝導材料110を有する蓄電池100aの例を示す。図1(D)に、円筒形のリチウムイオン二次電池101とリチウムイオン二次電池102に加えてワイヤ状の熱伝導材料110を有する蓄電池100aの例を示す。図1(E)に、直方体のリチウムイオン二次電池101とリチウムイオン二次電池102に加えて液状の熱伝導材料110と容器111を有する蓄電池100aの例を示す。

30

【0057】

図1(C)乃至図1(E)に示す蓄電池100aはいずれも、リチウムイオン二次電池101とリチウムイオン二次電池102の間に熱伝導材料110を有することで、より熱伝導の効率をあげることができる。

【0058】

熱伝導材料110は、空気より熱伝導率の高い材料であればよい。たとえば銅箔をはじめとする金属箔、金属ワイヤ、グラファイトシート、シリコーン油、エチレングリコールをはじめとする不凍液などを用いることができる。またこれらを組み合わせて用いてもよい。たとえば、金属のチューブ中を熱伝導率の高い液体を循環させる構成としてもよい。図1(E)のように二次電池と液状の熱伝導材料110が接する場合は、絶縁性の熱伝導材料110を用いると安全性が向上し好ましい。

40

【0059】

また図1(A)乃至図1(E)では使用温度範囲の異なる2種のリチウムイオン二次電池を有する例について説明したが、本発明の一態様はこれに限らない。使用温度範囲の異なる3種以上のリチウムイオン二次電池を有していてもよい。

【0060】

図2(A)に、リチウムイオン二次電池101aと、リチウムイオン二次電池101bと、リチウムイオン二次電池102と、を有する蓄電池100bの例を示す。リチウムイオ

50

ン二次電池 101a は低温域、たとえば 0 以下でも動作する二次電池である。リチウムイオン二次電池 101b は極低温域、たとえば -20 以下でも動作する二次電池である。リチウムイオン二次電池 102 は中温域で高い充放電特性を得られる二次電池である。

【0061】

図 2 (B) に、リチウムイオン二次電池 101a と、リチウムイオン二次電池 101b と、リチウムイオン二次電池 102a と、リチウムイオン二次電池 103 と、を有する蓄電池 100c の例を示す。リチウムイオン二次電池 101a は低温域、たとえば 0 以下でも動作する二次電池である。リチウムイオン二次電池 101b は極低温域、たとえば -20 以下でも動作する二次電池である。リチウムイオン二次電池 102a は中低温域、たとえば 0 以上 25 以下の温度範囲で高い充放電特性とサイクル特性を得られる二次電池である。リチウムイオン二次電池 103 は中高温域、たとえば 25 以上 50 以下の温度範囲で高い充放電特性およびサイクル特性を得られる二次電池である。

10

【0062】

使用温度範囲の異なる二次電池は、たとえば電解液におけるイオン液体と有機溶媒の混合比を変えることで作製することができる。たとえば極低温域で動作するリチウムイオン二次電池 101b は電解液としてイオン液体のみを用い、低温域で動作するリチウムイオン二次電池 101a は電解液としてイオン液体と有機溶媒の混合物を用いることができる。また、たとえば中高温域で動作するリチウムイオン二次電池 103 には電解液および/または電解質としてイオン液体、半固体電解質および全固体電解質を用いることができる。またより低温域で動作するリチウムイオン二次電池よりも導電材の割合を増やすと、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を抑制し、中高温域において良好な特性を得ることができる。また導電材としてカーボンナノチューブ、グラフェンおよびグラフェン化合物などの導電率のよいものを用いるとより好ましい。

20

【0063】

このような構成とすることで、たとえば極低温環境ではリチウムイオン二次電池 101b の充放電に伴って発生する熱を内部熱源として用い、その他の二次電池を加温することができる。また中温以上の環境では高い充放電特性とサイクル特性を発揮することができる。そのためさらに使用温度範囲の広い蓄電池とすることができます。

30

【0064】

また蓄電池 100 は、低温環境で動作するリチウムイオン二次電池 101 を囲むように、または挟むようにリチウムイオン二次電池 102 を配置することが好ましい。リチウムイオン二次電池 101 を内側に配置することが好ましいといつてもよい。

40

【0065】

図 3 (A) に 1 つのリチウムイオン二次電池 101 を挟むように、6 つのリチウムイオン二次電池 102 を有する蓄電池 100 の例を示す。図 3 (B) に 3 つのリチウムイオン二次電池 101 と 4 つのリチウムイオン二次電池 102 を交互に有する蓄電池 100 の例を示す。図 3 (C) に 1 つのリチウムイオン二次電池 101 を囲むように、8 つのリチウムイオン二次電池 102 を有する蓄電池 100 の例を示す。図 3 (D) に 4 つのリチウムイオン二次電池 101 を囲むように、14 個のリチウムイオン二次電池 102 を有する蓄電池 100 の例を示す。

【0066】

このような構成とすることで、リチウムイオン二次電池 101 から発生した熱を効率よくリチウムイオン二次電池 102 に伝えることができる。またコストが高くなりがちなリチウムイオン二次電池 101 の数が少なくてても、使用温度範囲の広い蓄電池とすることができます。

【0067】

使用温度範囲の異なる 3 種以上のリチウムイオン二次電池を有する場合も同様に、使用温度範囲がより低い二次電池を内側に配置することが好ましい。

【0068】

また、蓄電池 100 はさらに温度センサと、制御回路と、を有することが好ましい。温度

50

センサは少なくともリチウムイオン二次電池102の温度を検出する機能を有する。制御回路は、リチウムイオン二次電池102が使用温度範囲よりも低温であった場合に、リチウムイオン二次電池101を自己発熱させ、リチウムイオン二次電池102を使用温度範囲となるまで加熱する機能を有することが好ましい。

【0069】

たとえば、使用温度範囲が-20以上0以下であるリチウムイオン二次電池101と、使用温度範囲が0以上45であるリチウムイオン二次電池102と、温度センサと、制御回路と、を有する蓄電池100の場合、制御回路は、温度センサによりリチウムイオン二次電池102の温度が0を下回っていることが検出されたときに、リチウムイオン二次電池101を自己発熱させて加熱し、リチウムイオン二次電池102を0以上45以下の範囲内にする機能を有することが好ましい。  
10

【0070】

なおリチウムイオン二次電池102の使用温度範囲内であるとき、リチウムイオン二次電池101は駆動、すなわち充放電を行ってもよいし、駆動しなくてもよい。たとえば制御回路は、25を下回るときはリチウムイオン二次電池101を駆動させ、25以上のときはリチウムイオン二次電池101を駆動させない機能を有していてもよい。

【0071】

リチウムイオン二次電池101を自己発熱させる方法は特に限定されない。通常の充放電を行うことでもリチウムイオン二次電池101の自己発熱は生じる。

【0072】

さらに複数のリチウムイオン二次電池101と、インバータを有する蓄電池100としてもよい。この構成とすることで、あるリチウムイオン二次電池101の放電電流を、インバータにより交流電流に変換し、該交流電流を用いて別のリチウムイオン二次電池101に充放電を繰り返すことができる。この動作によってもリチウムイオン二次電池101の自己発熱が生じる。  
20

【0073】

たとえば、2つ以上の使用温度範囲が-20以上0以下であるリチウムイオン二次電池101と、使用温度範囲が0以上45であるリチウムイオン二次電池102と、温度センサと、制御回路と、インバータと、を有する蓄電池100の場合、制御回路は、温度センサによりリチウムイオン二次電池102の温度が0を下回っていることが検出されたときに、あるリチウムイオン二次電池101の放電電流を、インバータにより交流電流に変換し、該交流電流を用いて別のリチウムイオン二次電池101に充放電を繰り返すことで自己発熱させて加熱し、リチウムイオン二次電池102を0以上45以下の範囲内にする機能を有することが好ましい。  
30

【0074】

また制御回路は温度のコントロールだけでなく、過充電、過放電または過電流の少なくとも一を検知し、リチウムイオン二次電池101およびリチウムイオン二次電池102を保護する機能を有することがより好ましい。

【0075】

また、リチウムイオン二次電池102の使用温度範囲を下回る場合は外部への放電をせず、リチウムイオン二次電池101により加熱されてリチウムイオン二次電池102が使用温度範囲内になった後に外部への放電を開始する蓄電池100としてもよい。このとき、リチウムイオン二次電池101は余熱源としての機能を有することができる。  
40

【0076】

なお、温度センサと制御回路の説明では、2種のリチウムイオン二次電池を有する蓄電池を例として説明したが、本発明の一態様はこれに限らない。3種以上のリチウムイオン二次電池と、温度センサと、制御回路を有する蓄電池の場合も、上記の記載を参照して温度センサおよび制御回路の機能を設定することができる。

【0077】

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。

## 【 0 0 7 8 】

## (実施の形態 2 )

本実施の形態では、図 4 ( A ) 乃至図 5 ( B ) を用いて本発明の一態様の蓄電池のより具体的な例について説明する。

## 【 0 0 7 9 】

図 4 ( A ) は本発明の一態様である蓄電池の例である。蓄電池 220 は、複数の二次電池 200 と、複数の二次電池 200 が収納されるケース 222 と、制御回路 221 と、を有する。複数の二次電池 200 の組み合わせについては先の実施の形態を参照することができる。

## 【 0 0 8 0 】

図 4 ( B ) は本発明の一態様の蓄電池の斜視図、図 4 ( C ) は本発明の一態様の蓄電池の上面図である。蓄電池 230 は、複数の二次電池 600 と、熱伝導材料 231 とを有する。図を簡明にするため、図 4 ( B ) では二次電池 600 を抜粋して示す。一部の二次電池 600 は導線 232 により電気的に接続されている。図 4 ( C ) に示す熱伝導材料 231 は金属のチューブ中を熱伝導率の高い液体を循環させる構成である。このように二次電池 600 の間を這わせるように熱伝導材料 231 を設けることで、熱伝導の効率を高めることができる。複数の二次電池 600 の組み合わせについては先の実施の形態を参照することができる。

## 【 0 0 8 1 】

図 5 ( A ) は本発明の一態様の蓄電池の構成を説明する図、図 5 ( B ) は本発明の一態様の蓄電池の斜視図である。蓄電池 240 は、複数の二次電池 241 と、複数の二次電池 241 と電気的に接続される導電材 242a および導電材 242b 、およびこれらを収納するための保持材 243a 、保持材 243b および保持材 243c を有する。保持材の一部には、導電材 242a および導電材 242b と電気的に接続される正極端子および負極端子が設けられることが好ましい。複数の二次電池 241 の組み合わせについては先の実施の形態を参照することができる。

## 【 0 0 8 2 】

二次電池 241 のように細長い形状の二次電池を複数配列させることで、蓄電池 240 の強度を高めることができる。

## 【 0 0 8 3 】

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。

## 【 0 0 8 4 】

## (実施の形態 3 )

本実施の形態では、図 6 ( A ) 乃至図 10 ( B ) を用いて本発明の一態様の蓄電池に用いることのできる二次電池およびその材料の例について説明する。

## 【 0 0 8 5 】

まず略直方体の二次電池の構造例について図 6 ( A ) 乃至図 7 ( C ) を用いて説明する。図 6 ( A ) に示す二次電池 913 は、筐体 930 の内部に端子 951 と端子 952 が設けられた捲回体 950 を有する。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 6 ( A ) では、便宜のため、筐体 930 を分離して図示しているが、実際は、捲回体 950 が筐体 930 に覆われ、端子 951 及び端子 952 が筐体 930 の外に延在している。筐体 930 としては、金属材料 ( 例えはアルミニウムなど ) 又は樹脂材料を用いることができる。

## 【 0 0 8 6 】

なお、図 6 ( B ) に示すように、図 6 ( A ) に示す筐体 930 を複数の材料によって形成してもよい。例えば、図 6 ( B ) 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。

## 【 0 0 8 7 】

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

10

20

30

40

50

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。

#### 【0088】

さらに、捲回体 950 の構造について図 6 (C) 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。

10

#### 【0089】

また、図 7 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 7 (A) 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。

20

#### 【0090】

セパレータ 933 は、負極活物質層 931a および正極活物質層 932a よりも広い幅を有し、負極活物質層 931a および正極活物質層 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 は安全性および生産性がよく好ましい。

20

#### 【0091】

図 7 (B) に示すように、負極 931 は端子 951 と電気的に接続される。端子 951 は端子 911a と電気的に接続される。また正極 932 は端子 952 と電気的に接続される。端子 952 は端子 911b と電気的に接続される。図 7 (B) に示すように、捲回体 950a は、2つが一つの筐体 930 に収納される。

30

#### 【0092】

図 7 (C) に示すように、筐体 930 により捲回体 950a などが覆われ、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で開放する弁である。

30

#### 【0093】

図 7 (B) 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 とすることができます。図 7 (A) および (B) に示す二次電池 913 の他の要素は、図 6 (A) 乃至 (C) に示す二次電池 913 の記載を参照することができる。

40

#### 【0094】

次にラミネート型の二次電池の例について、外観図の一例を図 8 (A) 及び図 8 (B) に示す。図 8 (A) 及び図 8 (B) 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。

#### 【0095】

図 9 (A) は正極 503 及び負極 506 の外観図を示す。正極 503 は正極集電体 501 を有し、正極活物質層 502 は正極集電体 501 の表面に形成されている。また、正極 503 は正極集電体 501 が一部露出する領域 (以下、タブ領域という) を有する。負極 506 は負極集電体 504 を有し、負極活物質層 505 は負極集電体 504 の表面に形成されている。また、負極 506 は負極集電体 504 が一部露出する領域、すなわちタブ領域を有する。正極及び負極が有するタブ領域の面積および形状は、図 9 (A) に示す例に限られない。

#### 【0096】

ここで、図 8 (A) に外観図を示すラミネート型二次電池の作製方法の一例について、図

50

9 ( B )、図 9 ( C )を用いて説明する。

【 0 0 9 7 】

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 9 ( B ) 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。次に、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 0 9 8 】

次に外装体 5 0 9 上に、負極 5 0 6、セパレータ 5 0 7 及び正極 5 0 3 を配置する。

10

【 0 0 9 9 】

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

【 0 1 0 0 】

図 1 0 ( B ) は、円筒型の二次電池の断面を模式的に示した図である。中空円柱状の電池缶 6 0 2 の内側には、帯状の正極 6 0 4 と負極 6 0 6 とがセパレータ 6 0 5 を間に挟んで捲回された電池素子が設けられている。図示しないが、電池素子はセンターピンを中心に捲回されている。電池缶 6 0 2 は、一端が閉じられ、他端が開いている。電池缶 6 0 2 には、溶媒に対して耐腐食性のあるニッケル、アルミニウム、チタン等の金属、又はこれらの合金およびこれらと他の金属との合金 ( 例えは、ステンレス鋼等 ) を用いることができる。また、溶媒による腐食を防ぐため、ニッケルまたはアルミニウム等を被覆することが好ましい。電池缶 6 0 2 の内側において、正極、負極およびセパレータが捲回された電池素子は、対向する一対の絶縁板 6 0 8、6 0 9 により挟まれている。また、電池素子が設けられた電池缶 6 0 2 の内部は、非水電解質 ( 図示せず ) が注入されている。非水電解質は、先の実施の形態の二次電池と同様のものを用いることができる。

20

【 0 1 0 1 】

円筒型の蓄電池に用いる正極および負極は捲回するため、集電体の両面に活物質を形成することが好ましい。正極 6 0 4 には正極端子 ( 正極集電リード ) 6 0 3 が接続され、負極 6 0 6 には負極端子 ( 負極集電リード ) 6 0 7 が接続される。正極端子 6 0 3 および負極端子 6 0 7 は、ともにアルミニウムなどの金属材料を用いることができる。正極端子 6 0 3 は安全弁機構 6 1 3 に、負極端子 6 0 7 は電池缶 6 0 2 の底にそれぞれ抵抗溶接される。安全弁機構 6 1 3 は、PTC 素子 ( Positive Temperature Coefficient ) 6 1 1 を介して正極キャップ 6 0 1 と電気的に接続されている。安全弁機構 6 1 3 は電池の内圧の上昇が所定の閾値を超えた場合に、正極キャップ 6 0 1 と正極 6 0 4 との電気的な接続を切断するものである。また、PTC 素子 6 1 1 は温度が上昇した場合に抵抗が増大する熱感抵抗素子であり、抵抗の増大により電流量を制限して異常発熱を防止するものである。PTC 素子には、チタン酸バリウム ( BaTiO<sub>3</sub> ) 系半導体セラミックス等を用いることができる。

30

【 0 1 0 2 】

[ 負極 ]

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

【 0 1 0 3 】

< 負極活物質 >

負極活物質としては、例えは合金系材料および / または炭素系材料等を用いることができる。

【 0 1 0 4 】

負極活物質として、リチウムとの合金化・脱合金化反応により充放電反応を行うことが可

40

50

能な元素を用いることができる。例えば、シリコン、スズ、ガリウム、アルミニウム、ゲルマニウム、鉛、アンチモン、ビスマス、銀、亜鉛、カドミウム、インジウム等のうち少なくとも一つを含む材料を用いることができる。このような元素は炭素と比べて容量が大きく、特にシリコンは理論容量が 4 2 0 0 m A h / g と高い。このため、負極活物質にシリコンを用いることが好ましい。また、これらの元素を有する化合物を用いてもよい。例えば、 $\text{SiO}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Ge}$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Mg}_2\text{Sn}$ 、 $\text{SnS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{Sn}_3$ 、 $\text{FeSn}_2$ 、 $\text{CoSn}_2$ 、 $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ 、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 、 $\text{Ag}_3\text{Sn}$ 、 $\text{Ag}_3\text{Sb}$ 、 $\text{Ni}_2\text{MnSb}$ 、 $\text{CeSb}_3$ 、 $\text{LaSn}_3$ 、 $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$ 、 $\text{CoSb}_3$ 、 $\text{InSb}$ 、 $\text{SbSn}$ 等がある。ここで、リチウムとの合金化・脱合金化反応により充放電反応を行うことが可能な元素、および該元素を有する化合物等を合金系材料と呼ぶ場合がある。

10

## 【0105】

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

## 【0106】

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

20

## 【0107】

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

## 【0108】

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

30

## 【0109】

また、負極活物質として、二酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）、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（ $\text{Li}_x\text{C}_6$ ）、五酸化ニオブ（ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ）、酸化タンゲステン（ $\text{WO}_2$ ）、酸化モリブデン（ $\text{MoO}_2$ ）等の酸化物を用いることができる。

30

## 【0110】

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、 $\text{Li}_3\text{N}$ 型構造をもつ $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ （ $\text{M} = \text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ ）を用いることができる。例えば、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}_3$ は大きな充放電容量（900 m A h / g、1890 m A h / cm<sup>3</sup>）を示し好ましい。

40

## 【0111】

リチウムと遷移金属の複窒化物を用いると、負極活物質中にリチウムイオンを含むため、正極活物質としてリチウムイオンを含まない $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_3\text{O}_8$ 等の材料と組み合わせることができ好ましい。なお、正極活物質にリチウムイオンを含む材料を用いる場合でも、あらかじめ正極活物質に含まれるリチウムイオンを脱離させることで、負極活物質としてリチウムと遷移金属の複窒化物を用いることができる。

## 【0112】

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

50

、酸化コバルト(  $\text{CoO}$  )、酸化ニッケル(  $\text{NiO}$  )、酸化鉄(  $\text{FeO}$  )等の、リチウムとの合金を作らない遷移金属酸化物を負極活物質に用いてもよい。コンバージョン反応が生じる材料としては、さらに、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等の酸化物、 $\text{CoS}_0.89$ 、 $\text{NiS}$ 、 $\text{CuS}$ 等の硫化物、 $\text{Zn}_3\text{N}_2$ 、 $\text{Cu}_3\text{N}$ 、 $\text{Ge}_3\text{N}_4$ 等の窒化物、 $\text{NiP}_2$ 、 $\text{FeP}_2$ 、 $\text{CoP}_3$ 等のリン化物、 $\text{FeF}_3$ 、 $\text{BiF}_3$ 等のフッ化物でも起こる。

#### 【 0 1 1 3 】

負極活物質層が有することのできる導電材としては、代表的なものにカーボンブラック( ファーネスブラック、アセチレンブラック、黒鉛など )がある。また導電材としてグラフェンおよびグラフェン化合物を用いてもよい。

10

#### 【 0 1 1 4 】

グラフェンは電気的、機械的または化学的に驚異的な特性を有することから、グラフェンを利用した電界効果トランジスタおよび太陽電池等様々な分野の応用が期待される炭素材料である。

#### 【 0 1 1 5 】

本明細書等においてグラフェン化合物とは、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。また屈曲した形状を有することが好ましい。炭素シートといつてもよい。官能基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 1 1 6 】

グラフェンおよびグラフェン化合物は、高い導電性を有するという優れた電気特性と、高い柔軟性および高い機械的強度を有するという優れた物理特性と、を有する場合がある。また、グラフェンおよびグラフェン化合物はシート状の形状を有する。グラフェンおよびグラフェン化合物は、湾曲面を有する場合があり、接触抵抗の低い面接触を可能とする。また、薄くても導電性が非常に高い場合があり、少ない量で効率よく活物質層内で導電パスを形成することができる。そのため、グラフェンおよびグラフェン化合物を導電材として用いることにより、活物質と導電材との接触面積を増大させることができる。なお、グラフェンまたはグラフェン化合物が活物質の少なくとも一部にまとわりついていると好ましい。また、グラフェンまたはグラフェン化合物が活物質の少なくとも一部の上に重なっていると好ましい。また、グラフェンまたはグラフェン化合物の形状が活物質の形状の少なくとも一部に一致していると好ましい。該活物質の形状とは、たとえば、単一の活物質粒子が有する凹凸、または複数の活物質粒子によって形成される凹凸をいう。また、グラフェンまたはグラフェン化合物が活物質の少なくとも一部を囲んでいることが好ましい。また、グラフェンまたはグラフェン化合物は穴が空いていてもよい。

30

#### 【 0 1 1 7 】

負極活物質層が有することのできるバインダとしては、例えば、スチレン-ブタジエンゴム(  $\text{SBR}$  )、スチレン-イソブレン-スチレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体などのゴム材料を用いることが好ましい。またバインダとして、フッ素ゴムが挙げられる。また本明細書等においてバインダとは、活物質、導電材等を集電体上に結着するためのみに混合される高分子化合物をいう。

40

#### 【 0 1 1 8 】

< 負極集電体 >

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

#### 【 0 1 1 9 】

[ セパレータ ]

50

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纖維、不織布、ガラス纖維、セラミックス、或いはナイロン(ポリアミド)、ビニロン(ポリビニルアルコール系纖維)、ポリエステル、アクリル、ポリオレフィン、ポリウレタンを用いた合成纖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できる。

#### 【0120】

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

10

#### 【0121】

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

20

#### 【0122】

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。

#### 【0123】

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。

#### 【0124】

##### [正極]

正極は、正極活物質層および正極集電体を有する。また、正極活物質層は、導電材およびバインダを有していてもよい。

30

#### 【0125】

##### <正極活物質>

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

#### 【0126】

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

40

#### 【0127】

また、正極活物質は、元素Xに加えてハロゲンを有することが好ましい。フッ素、塩素等のハロゲンを有することが好ましい。正極活物質が該ハロゲンを有することにより、元素

50

Xの元素Aの位置への置換が促進される場合がある。

【0128】

正極活物質が元素Xを有する場合、あるいは元素Xに加えてハロゲンを有する場合、正極活物質の表面における電気伝導度が抑制される場合がある。

【0129】

また、正極活物質は、二次電池の充電および放電により価数が変化する金属（以降、元素M）を有する。元素Mは例えば、遷移金属である。正極活物質は例えば元素Mとしてコバルト、ニッケル、マンガンのうち一以上を有し、特にコバルトを有する。また、元素Mの位置に、アルミニウムなど、価数変化がなく、かつ元素Mと同じ価数をとり得る元素、より具体的には例えば三価の典型元素を有してもよい。前述の元素Xは例えば、元素Mの位置に置換されてもよい。また正極活物質が酸化物である場合には、元素Xは酸素の位置に置換されてもよい。

10

【0130】

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

20

【0131】

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

【0132】

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

30

【0133】

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

【0134】

正極活物質は化学式AM<sub>y</sub>O<sub>z</sub> (y > 0, z > 0)で表わされる場合がある。例えばコバルト酸リチウムはLiCoO<sub>2</sub>で表される場合がある。また例えばニッケル酸リチウムはLiNiO<sub>2</sub>で表される場合がある。

【0135】

元素Xの原子数は、元素Mの原子数の0.001倍以上0.1倍以下が好ましく、0.01倍より大きく0.04倍未満がより好ましく、0.02倍程度がさらに好ましい。ここで示す元素Xの濃度は例えば、ICP-MS等を用いて正極活物質の粒子全体の元素分析を行った値であつてもよいし、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よい。

40

【0136】

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

【0137】

正極活物質は、上記に挙げた材料に限られない。

50

## 【0138】

正極活物質として例えば、スピネル型結晶構造を有する複合酸化物等を用いることができる。また、正極活物質として例えば、ポリアニオン系の材料を用いることができる。ポリアニオン系の材料として例えば、オリビン型の結晶構造を有する材料、ナシコン型の材料、等が挙げられる。また、正極活物質として例えば、硫黄を有する材料を用いることができる。

## 【0139】

スピネル型の結晶構造を有する材料として例えば、 $LiM_2O_4$ で表される複合酸化物を用いることができる。元素MとしてMnを有することが好ましい。例えば、 $LiMn_2O_4$ を用いることができる。また元素Mとして、Mnに加えてNiを有することにより、二次電池の放電電圧が向上し、エネルギー密度が向上する場合があり、好ましい。また、 $LiMn_2O_4$ 等のマンガンを含むスピネル型の結晶構造を有するリチウム含有材料に、少量のニッケル酸リチウム( $LiNiO_2$ または $LiNi_{1-x}M_xO_2$ (M=Co、Al等))を混合することにより、二次電池の特性を向上させることができ好ましい。

## 【0140】

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

## 【0141】

オリビン型の結晶構造を有する材料として例えば、複合材料(一般式 $LiMPO_4$ (Mは、Fe(II)、Mn(II)、Co(II)、Ni(II)の一以上))を用いることができる。一般式 $LiMPO_4$ の代表例としては、 $LiFePO_4$ 、 $LiNiPO_4$ 、 $LiCoPO_4$ 、 $LiMnPO_4$ 、 $LiFeaNi_bPO_4$ 、 $LiFeaCo_bPO_4$ 、 $LiFeaMn_bPO_4$ 、 $LiNi_aCo_bPO_4$ 、 $LiNi_aMn_bPO_4$ (a+bは1以下、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ )、 $LiFe_cNi_dCo_ePO_4$ 、 $LiFe_cNi_dMn_ePO_4$ 、 $LiNi_cCo_dMn_ePO_4$ (c+d+eは1以下、 $0 < c < 1$ 、 $0 < d < 1$ 、 $0 < e < 1$ )、 $LiFe_fNi_gCo_hMn_iPO_4$ (f+g+h+iは1以下、 $0 < f < 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $0 < h < 1$ 、 $0 < i < 1$ )等のリチウム化合物を用いることができる。

## 【0142】

また、一般式 $Li(2-j)MSiO_4$ (Mは、Fe(II)、Mn(II)、Co(II)、Ni(II)の一以上、 $0 < j < 2$ )等の複合材料を用いることができる。一般式 $Li(2-j)MSiO_4$ の代表例としては、 $Li(2-j)FeSiO_4$ 、 $Li(2-j)NiSiO_4$ 、 $Li(2-j)CoSiO_4$ 、 $Li(2-j)MnSiO_4$ 、 $Li(2-j)Fe_kNi_lSiO_4$ 、 $Li(2-j)Fe_kCo_lSiO_4$ 、 $Li(2-j)Fe_kMn_lSiO_4$ 、 $Li(2-j)Ni_kCo_lSiO_4$ 、 $Li(2-j)Ni_kMn_lSiO_4$ (k+lは1以下、 $0 < k < 1$ 、 $0 < l < 1$ )、 $Li(2-j)Fe_mNi_nCo_qSiO_4$ 、 $Li(2-j)Fe_mNi_nMn_qSiO_4$ 、 $Li(2-j)Ni_mCo_nMn_qSiO_4$ (m+n+qは1以下、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $0 < q < 1$ )、 $Li(2-j)Fe_rNi_sCo_tMn_uSiO_4$ (r+s+t+uは1以下、 $0 < r < 1$ 、 $0 < s < 1$ 、 $0 < t < 1$ 、 $0 < u < 1$ )等のリチウム化合物を用いることができる。

## 【0143】

また、 $A_xM_2(XO_4)_3$ (A=Li、Na、Mg、M=Fe、Mn、Ti、V、Nb、X=S、P、Mo、W、As、Si)の一般式で表されるナシコン型化合物を用いることができる。ナシコン型化合物としては、 $Fe_2(MnO_4)_3$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 、 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 等がある。また、正極活物質として、 $Li_2MPO_4F$ 、 $Li_2MP_2O_7$ 、 $Li_5MO_4$ (M=Fe、Mn)の一般式で表される化合物を用いることができる。

## 【0144】

10

20

30

40

50

また、正極活物質として、 $\text{NaFeF}_3$ 、 $\text{FeF}_3$ 等のペロブスカイト型フッ化物、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 等の金属カルコゲナイト（硫化物、セレン化物、テルル化物）、 $\text{LiMVO}_4$ 等の逆スピネル型の結晶構造を有する酸化物、バナジウム酸化物系（ $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 等）、マンガン酸化物、有機硫黄化合物等の材料を用いてもよい。

【0145】

また、正極活物質として、一般式 $\text{LiMBO}_3$ （Mは、 $\text{Fe}$ （II）、 $\text{Mn}$ （II）、 $\text{Co}$ （II））で表されるホウ酸塩系材料を用いてもよい。

【0146】

ナトリウムを有する材料として例えば、 $\text{NaFeO}_2$ 、 $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]_{\text{O}}_2$ 、 $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]_{\text{O}}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 $\text{NaVPO}_4\text{F}$ 、 $\text{NaMPO}_4$ （Mは、 $\text{Fe}$ （II）、 $\text{Mn}$ （II）、 $\text{Co}$ （II）、 $\text{Ni}$ （II））、 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、などのナトリウム含有酸化物を正極活物質として用いてよい。

【0147】

また、正極活物質として、リチウム含有金属硫化物を用いてもよい。例えば、 $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{NbS}_4$ などが挙げられる。

【0148】

本実施の形態に用いる正極活物質として、上記に挙げる材料のうち、二以上を混合して用いてよい。

【0149】

本実施の形態は他の実施の形態と自由に組み合わせることができる。

【0150】

（実施の形態4）

本実施の形態では、実施の形態1に示した低温で動作する二次電池として半固体電池を作製する例を示す。

【0151】

図11（A）は本発明の一態様の二次電池1000の断面模式図である。二次電池1000は、正極1006と、電解質層1003と、負極1007を有する。正極1006は正極集電体1001と、正極活物質層1002を有する。負極1007は負極集電体1005と、負極活物質層1004を有する。

【0152】

図11（B）は正極1006の断面模式図である。正極1006が有する正極活物質層1002は、正極活物質1011と、電解質1010と、導電材（導電助材とも呼ぶ）を有する。電解質1010は、リチウムイオン導電性ポリマーとリチウム塩を有する。また正極活物質層1002は、バインダを有さないことが好ましい。

【0153】

図11（C）は電解質層1003の断面模式図である。電解質層1003は、リチウムイオン導電性ポリマーとリチウム塩を有する電解質1010を有する。

【0154】

本明細書等においてリチウムイオン導電性ポリマーとは、リチウム等のカチオンの導電性を有するポリマーである。より具体的にはカチオンが配位できる極性基を有する高分子化合物である。極性基としては、エーテル基、エステル基、ニトリル基、カルボニル基、シロキサン等を有していることが好ましい。

【0155】

リチウムイオン導電性ポリマーとしてはたとえば、ポリエチレンオキシド（PEO）、主鎖としてポリエチレンオキシドを有する誘導体、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリシロキサン、ポリフォスファゼン等を用いることができる。

【0156】

10

20

30

40

50

リチウムイオン導電性ポリマーは、分岐していてもよく、架橋していてもよい。また共重合体であってもよい。分子量はたとえば1万以上であることが好ましく、10万以上であることがより好ましい。

### 【0157】

リチウムイオン導電性ポリマーはポリマー鎖の部分運動（セグメント運動ともいう）により相互作用する極性基を変えながらリチウムイオンが移動していく。たとえばPEOならば、エーテル鎖のセグメント運動により相互作用する酸素を変えながらリチウムイオンが移動する。温度がリチウムイオン導電性ポリマーの融点または軟化点に近いか、それより高いときは結晶領域が溶解して非晶質領域が増大し、またエーテル鎖の運動が活発になるため、イオン伝導度が高くなる。そのためリチウムイオン導電性ポリマーとしてPEOを使用する場合は60以上で充放電を行うことが好ましい。

10

### 【0158】

シャノンのイオン半径（Shannon et al., Acta A 32 (1976) 751.）によれば、1価のリチウムイオンの半径は4配位のとき0.0590nm、6配位のとき0.076nm、8配位のとき0.092nmである。また2価の酸素イオンの半径は、2配位のとき0.135nm、3配位のとき0.136nm、4配位のとき0.138nm、6配位のとき0.140nm、8配位のとき0.142nmである。隣り合うリチウムイオン導電性ポリマー鎖が有する極性基間の距離は、上記のようなイオン半径を保った状態でリチウムイオンおよび極性基が有する陰イオンが安定に存在できる距離以上であることが好ましい。かつリチウムイオンと極性基間の相互作用が十分に生じる距離であることが好ましい。ただし上述したようにセグメント運動が生じるため、常に一定の距離を保っている必要はない。リチウムイオンが通過するときに適切な距離であればよい。

20

### 【0159】

またリチウム塩としては、例えばリチウムと共に、リン、フッ素、窒素、硫黄、酸素、塩素、ヒ素、ホウ素、アルミニウム、臭素、ヨウ素のうち少なくとも一つと、を有する化合物を用いることができる。たとえばLiPF<sub>6</sub>、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（Li(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N、略称：LiFSI）、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiSCN、LiBr、LiI、Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>B<sub>10</sub>C<sub>11</sub>O、Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>C<sub>11</sub>2、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>、LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、LiC(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>)(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、リチウムビス（オキサレート）ボレート（LiBOB）等のリチウム塩を一種、又はこれらのうちの二種以上を任意の組み合わせおよび比率で用いることができる。

30

### 【0160】

特にLiFSIを用いると、低温特性が良好となり好ましい。またLiFSI及びLiTFSIは、LiPF<sub>6</sub>等と比較して水と反応しにくい。そのためLiFSIを用いた電極および電解質層を作製する際の露点の制御が容易となる。たとえば水分を極力排除したアルゴンなどの不活性雰囲気、および露点を制御したドライルームだけでなく、通常の大気雰囲気でも取り扱うことができる。そのため生産性が向上し好ましい。また、LiFSIおよびLiTFSIのような高解離性で可塑化効果のあるLi塩を用いた方が、エーテル鎖のセグメント運動を利用したリチウム伝導を用いる際は、広い温度範囲で使用できるため特に好ましい。

40

### 【0161】

リチウムイオン導電性ポリマーは高分子化合物であるため、よく混合して正極活物質層1002に用いることで正極活物質1011および導電材を正極集電体1001上に結着することが可能となる。そのためバインダを使用しなくても正極1006を作製できる。バインダは充放電反応に寄与しない材料である。そのためバインダが少ないほど活物質、電解質等の充放電に寄与する材料を増やすことができる。そのため放電容量、レート特性、サイクル特性等が向上した二次電池1000とすることができる。

50

## 【 0 1 6 2 】

また正極活物質層 1 0 0 2 および電解質層 1 0 0 3 の両方が電解質 1 0 1 0 を有することで、正極活物質層 1 0 0 2 および電解質層 1 0 0 3 の界面の接触が良好となる。そのためレート特性、放電容量、サイクル特性等が向上した二次電池 1 0 0 0 とすることができます。

## 【 0 1 6 3 】

有機溶媒がない、または非常に少ないことで、引火発火しにくい二次電池とすることができます、安全性が向上し好ましい。また有機溶媒がない、または非常に少ない電解質 1 0 1 0 を用いた電解質層 1 0 0 3 であれば、セパレータを有さなくても十分な強度があり正極と負極を電気的に絶縁することが可能である。セパレータを用いなくてよいため生産性の高い二次電池とすることができます。無機フィラーを有する電解質 1 0 1 0 とすればさらに強度が増し、より安全性の高い二次電池とすることができます。

## 【 0 1 6 4 】

有機溶媒がない、または非常に少ない電解質 1 0 1 0 とするために、電解質 1 0 1 0 は十分に乾燥させてあることが好ましい。なお本明細書等では、90 で 1 時間減圧乾燥させたときの電解質 1 0 1 0 の重量変化が 5 % 以内である場合に、十分に乾燥させてあるということとする。

## 【 0 1 6 5 】

また電解質層 1 0 0 3 は、ビニレンカーボネート、プロパンスルトン ( P S ) 、tert - ブチルベンゼン ( T B B ) 、フルオロエチレンカーボネート ( F E C ) 、リチウムビス ( オキサレート ) ボレート ( L i B O B ) 、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有していてもよい。添加する材料の濃度は、例えば電解質層 1 0 0 3 全体に対して 0 . 1 w t % 以上 5 w t % 以下とすればよい。

## 【 0 1 6 6 】

なお二次電池に含まれるリチウムイオン導電性ポリマー、リチウム塩、バインダおよび添加剤等の材料の同定には、たとえば核磁気共鳴 ( N M R ) を用いることができる。またラマン分光法、フーリエ変換赤外分光法 ( F T - I R ) 、飛行時間型二次イオン質量分析法 ( T O F - S I M S ) 、ガスクロマトグラフィ質量分析法 ( G C / M S ) 、熱分解ガスクロマトグラフィ質量分析法 ( P y - G C / M S ) 、液体クロマトグラフィ質量分析法 ( L C / M S ) 等の分析結果を判断の材料にしてもよい。なお正極活物質層 1 0 0 2 を溶媒に懸濁し、正極活物質 1 0 1 1 とその他の材料を分離してから N M R 等の分析に供することが好ましい。

## 【 0 1 6 7 】

本実施の形態は、図 1 1 ( B ) の正極の断面に限定されない。例えば図 1 1 ( B ) とは異なる例として、図 1 2 ( A ) 、図 1 2 ( B ) 、図 1 2 ( C ) 、及び図 1 2 ( D ) に正極の断面図を示す。

## 【 0 1 6 8 】

二次電池の正極として、金属箔などの集電体 5 5 0 と、活物質 5 5 1 と、を固着させるために、バインダー ( 樹脂 ) を混合している。バインダーは結着材とも呼ばれる。バインダーは高分子材料であり、バインダーを多く含ませると正極における活物質の割合が低下して、二次電池の放電容量が小さくなる。そこでバインダーの量は最小限に混合させている。図 1 2 ( A ) において、正極活物質である活物質 5 5 1 、第 2 の活物質 5 5 2 、アセチレンブラック 5 5 3 で埋まっていない領域は、空隙またはバインダーを指している。

## 【 0 1 6 9 】

図 1 2 ( A ) では、導電材としてアセチレンブラック 5 5 3 を図示している。また、図 1 2 ( A ) では、活物質 5 5 1 よりも粒径の小さい第 2 の活物質 5 5 2 を混合している例を示している。大きさの異なる粒子を混合することで高密度の正極を得ることができる。なお、活物質 5 5 1 は、コアシェル構造を有している。なお、「コア」は粒子全体の核という意味ではなく、粒子の中心部と外殻の位置関係を示すために用いている。また、「コア」は芯材とも呼べる。例えば、活物質 5 5 1 は、コアに第 1 の N C M 、シェルに第 2 の N

10

20

30

40

50

CMを用いる。第1のNCMとして、 $x : y : z = 8 : 1 : 1$ 、または $x : y : z = 9 : 0.5 : 0.5$ で表される $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 複合酸化物を用い、第2のNCMとして、 $x : y : z = 1 : 1 : 1$ で表される $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 複合酸化物を用いることができる。なお、第2のNCMの原子数比は上記に限定されない。例えば、第1のNCMよりもニッケルの比率を小さくすることで、上記の原子数比と同様の効果を奏する場合がある。

【0170】

また、図12(A)では活物質551のコア領域とシェル領域の境界を活物質551の内部に点線で示している。図12(A)では、活物質551を球形として図示した例を示しているが、特に限定されず、色々な形状であってもよい。活物質551の断面形状は橢円形、長方形、台形、三角形、角が丸まった四角形、または非対称の形状であってもよい。

10

【0171】

図12(B)では、活物質551が色々な形状として図示している例を示している。図12(B)は、図12(A)と異なる例を示している。

【0172】

また、図12(B)の正極では、導電材として用いられる炭素材料として、グラフェン54を用いている。

【0173】

グラフェンは電気的、機械的または化学的に驚異的な特性を有することから、グラフェンを利用した電界効果トランジスタおよび太陽電池等色々な分野の応用が期待される炭素材料である。

20

【0174】

図12(B)は集電体550上に活物質551、グラフェン554、アセチレンブラック553を有する正極活物質層を形成している。

【0175】

なお、グラフェン554、アセチレンブラック553を混合し、電極スラリーを得る工程において、混合するカーボンブラックの重量はグラフェンの1.5倍以上20倍以下、好みしくは2倍以上9.5倍以下の重量とすることが好ましい。

【0176】

また、グラフェン554とアセチレンブラック553の混合を上記範囲とすると、スラリー調製時に、アセチレンブラック553の分散安定性に優れ、凝集部が生じにくい。また、グラフェン554とアセチレンブラック553の混合を上記範囲とすると、アセチレンブラック553のみを導電材に用いる正極よりも高い電極密度とすることができます。電極密度を高くすることで、単位重量当たりの容量を大きくすることができる。具体的には、重量測定による正極活物質層の密度は、3.5 g / ccより高くすることができる。また、活物質551を正極に用い、且つ、グラフェン554とアセチレンブラック553の混合を上記範囲とすると、二次電池がより高容量となることについて相乗効果が期待でき、好みしい。

30

【0177】

これらのこととは、車載用の二次電池として有効である。

40

【0178】

二次電池の数を増やして車両の重量が増加すると、移動させるエネルギーが増加するため、航続距離を延ばすことが難しい。高密度の二次電池を用いることで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。

【0179】

また、車両の二次電池が高容量になると充電により多くの電力が必要とされるため、充電速度が高いことが望ましい。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。

【0180】

50

活物質 551 を正極に用い、且つ、アセチレンブラックとグラフェンの混合比を最適範囲とすることで、電極の高密度化とイオン伝導に必要な適切な隙間を作り出すことの両立が可能となり、高エネルギー密度かつ良好な出力特性をもつ車載用の二次電池を得ることができる。

【0181】

また、図12(B)中、活物質551のコア領域とシェル領域の境界を活物質551の内部に点線で示している。なお、図12(B)において、活物質551、グラフェン554、アセチレンブラック553で埋まっている領域は、空隙またはバインダを指している。空隙は溶媒の浸み込みに必要であるが、多すぎると電極密度が低下し、少なすぎると溶媒が浸み込みます、二次電池とした後も空隙として残ってしまうと効率が低下してしまう。

10

【0182】

図12(C)では、グラフェンに代えてカーボンナノチューブ555を用いる正極の例を図示している。図12(C)は、図12(B)と異なる例を示している。カーボンナノチューブ555を用いるとアセチレンブラック553などのカーボンブラックの凝集を防ぎ、分散性を高めることができる。

【0183】

なお、図12(C)において、活物質551、カーボンナノチューブ555、アセチレンブラック553で埋まっている領域は、空隙またはバインダを指している。

【0184】

また、他の正極の例として、図12(D)を図示している。また、図12(D)では活物質551がコアシェル構造でない例を示している。また、図12(D)では、グラフェン554に加えてカーボンナノチューブ555を用いる例を示している。グラフェン554及びカーボンナノチューブ555の両方を用いると、アセチレンブラック553などのカーボンブラックの凝集を防ぎ、分散性をより高めることができる。

20

【0185】

なお、図12(D)において、活物質551、カーボンナノチューブ555、グラフェン554、アセチレンブラック553で埋まっている領域は、空隙またはバインダを指している。

【0186】

図12(A)、図12(B)、図12(C)及び図12(D)のいずれか一の正極を用い、正極上に電解質1010を重ね、電解質1010上に負極を重ねた積層体を収容する容器(外装体、金属缶など)などに入れることで半固体二次電池を作製することができる。

30

【0187】

また、上記構成は、半固体二次電池の例を示したが、特に限定されず、溶媒を用いる二次電池としてもよい。溶媒を用いる二次電池の場合は、正極上にセパレータを重ね、セパレータ上に負極を重ねた積層体を収容する容器(外装体、金属缶など)などに入れ、容器に溶媒を充填させることで二次電池を作製する。

【0188】

また本明細書等において、ポリマー電解質二次電池とは、正極と負極の間の電解質層にポリマーを有する二次電池をいう。ポリマー電解質二次電池は、ドライ(または真性)ポリマー電解質電池、およびポリマーゲル電解質電池を含む。またポリマー電解質二次電池を半固体電池と呼んでもよい。

40

【0189】

活物質551を用いて半固体電池を作製した場合、半固体電池は、充放電容量の大きい二次電池となる。また、充放電電圧の高い半固体電池とすることができます。または、安全性または信頼性の高い半固体電池を実現することができます。

【0190】

本実施の形態は、他の実施の形態と自由に組み合わせることができます。

【0191】

(実施の形態5)

50

本実施の形態では、図13( A )乃至図16( B )を用いて本発明の一態様の蓄電池を有する車両、電子機器および建築物の例について説明する。

【 0 1 9 2 】

蓄電池を適用した電子機器として、例えば、テレビジョン装置(テレビ、又はテレビジョン受信機ともいう)、コンピュータ用などのモニタ、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、デジタルフォトフレーム、携帯電話機(携帯電話、携帯電話装置ともいう)、携帯型ゲーム機、携帯情報端末、音響再生装置、パチンコ機などの大型ゲーム機などが挙げられる。

【 0 1 9 3 】

また、移動体、代表的には自動車に蓄電池を適用することができる。自動車としては、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 E V または P H V ともいう)等の次世代クリーンエネルギー自動車を挙げることができ、自動車に搭載する電源の一つとして蓄電池を適用することができる。移動体は自動車に限定されない。例えば、移動体としては、電車、モノレール、船、飛行体(ヘリコプター、無人航空機(ドローン)、飛行機、ロケット)、電動自転車、電動バイクなども挙げることができ、これらの移動体に本発明の一態様の蓄電池を適用することができる。

【 0 1 9 4 】

また、住宅に設けられる地上設置型の充電装置、または商用施設に設けられた充電ステーションに本実施の形態の蓄電池を適用してもよい。

【 0 1 9 5 】

まず実施の形態1の一部で説明した蓄電池を電気自動車( E V )に適用する例を図13( A )に示す。

【 0 1 9 6 】

電気自動車には、メインの駆動用の電池として第1の蓄電池1301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の蓄電池1311が設置されている。第2の蓄電池1311はクランки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の蓄電池1311は高出力であればよく、大容量は必要とされず、第2の蓄電池1311の容量は第1の蓄電池1301と比較して小さい。

【 0 1 9 7 】

第1の蓄電池1301が有する二次電池については、先の実施の形態1を参照することができる。

【 0 1 9 8 】

本実施の形態では、第1の蓄電池1301が1つである例を示しているが複数並列に接続させてもよい。複数の第1の蓄電池1301を有する構成することで、大きな電力を取り出すことができる。複数の第1の蓄電池1301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。複数の第1の蓄電池1301を組電池とも呼ぶ。

【 0 1 9 9 】

また、自動車に搭載される第1の蓄電池1301は、工具を使わずに他の蓄電池等との電気的接続を遮断できる、サービスプラグまたはサーキットブレーカを有している。

【 0 2 0 0 】

また、第1の蓄電池1301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、D C D C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、デフォッガ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の蓄電池1301がリアモータ1317を回転させることに使用される。

【 0 2 0 1 】

また、第2の蓄電池1311は、D C D C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。

10

20

30

40

50

## 【0202】

また、第1の蓄電池1301は制御回路部1320に電気的に接続されている。

## 【0203】

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。

## 【0204】

酸化物半導体として機能する金属酸化物を用いることが好ましい。例えば、金属酸化物として、In-M-Zn酸化物(元素Mは、アルミニウム、ガリウム、イットリウム、銅、バナジウム、ベリリウム、ホウ素、チタン、鉄、ニッケル、ゲルマニウム、ジルコニウム、モリブデン、ランタン、セリウム、ネオジム、ハフニウム、タンタル、タンゲステン、又はマグネシウム等から選ばれた一種、又は複数種)等の金属酸化物を用いるとよい。特に、金属酸化物として適用できるIn-M-Zn酸化物は、CAAC-OS(C-Axis Aligned Crystal Oxide Semiconductor)、CAC-OS(Cloud-Aligned Composite Oxide Semiconductor)であることが好ましい。また、金属酸化物として、In-Ga酸化物、In-Zn酸化物を用いてもよい。CAAC-OSは、複数の結晶領域を有し、当該複数の結晶領域はc軸が特定の方向に配向している酸化物半導体である。なお、特定の方向とは、CAAC-OS膜の厚さ方向、CAAC-OS膜の被形成面の法線方向、またはCAAC-OS膜の表面の法線方向である。また、結晶領域とは、原子配列に周期性を有する領域である。なお、原子配列を格子配列とみなすと、結晶領域とは、格子配列の揃った領域でもある。さらに、CAAC-OSは、a-b面方向において複数の結晶領域が連結する領域を有し、当該領域は歪みを有する場合がある。なお、歪みとは、複数の結晶領域が連結する領域において、格子配列の揃った領域と、別の格子配列の揃った領域との間で格子配列の向きが変化している箇所を指す。つまり、CAAC-OSは、c軸配向し、a-b面方向には明らかな配向をしていない酸化物半導体である。また、CAC-OSとは、例えば、金属酸化物を構成する元素が、0.5nm以上10nm以下、好ましくは、1nm以上3nm以下、またはその近傍のサイズで偏在した材料の一構成である。なお、以下では、金属酸化物において、一つまたは複数の金属元素が偏在し、該金属元素を有する領域が、0.5nm以上10nm以下、好ましくは、1nm以上3nm以下、またはその近傍のサイズで混合した状態をモザイク状、またはパッチ状ともいう。

## 【0205】

さらに、CAC-OSとは、第1の領域と、第2の領域と、に材料が分離することでモザイク状となり、当該第1の領域が、膜中に分布した構成(以下、クラウド状ともいう。)である。つまり、CAC-OSは、当該第1の領域と、当該第2の領域とが、混合している構成を有する複合金属酸化物である。

## 【0206】

ここで、In-Ga-Zn酸化物におけるCAC-OSを構成する金属元素に対するIn、Ga、およびZnの原子数比のそれぞれを、[In]、[Ga]、および[Zn]と表記する。例えば、In-Ga-Zn酸化物におけるCAC-OSにおいて、第1の領域は、[In]が、CAC-OS膜の組成における[In]よりも大きい領域である。また、第2の領域は、[Ga]が、CAC-OS膜の組成における[Ga]よりも大きい領域である。または、例えば、第1の領域は、[In]が、第2の領域における[In]よりも大きく、且つ、[Ga]が、第2の領域における[Ga]よりも小さい領域である。また、第2の領域は、[Ga]が、第1の領域における[Ga]よりも大きく、且つ、[In]が、第1の領域における[In]よりも小さい領域である。

## 【0207】

具体的には、上記第1の領域は、インジウム酸化物、インジウム亜鉛酸化物などが主成分

10

20

30

40

50

である領域である。また、上記第2の領域は、ガリウム酸化物、ガリウム亜鉛酸化物などが主成分である領域である。つまり、上記第1の領域を、Inを主成分とする領域と言い換えることができる。また、上記第2の領域を、Gaを主成分とする領域と言い換えることができる。

【0208】

なお、上記第1の領域と、上記第2の領域とは、明確な境界が観察できない場合がある。

【0209】

例えば、In-Ga-Zn酸化物におけるCAC-OSでは、EDXを用いて取得したEDXマッピングにより、Inを主成分とする領域（第1の領域）と、Gaを主成分とする領域（第2の領域）とが、偏在し、混合している構造を有することが確認できる。

10

【0210】

CAC-OSをトランジスタに用いる場合、第1の領域に起因する導電性と、第2の領域に起因する絶縁性とが、相補的に作用することにより、スイッチングさせる機能（On/Offさせる機能）をCAC-OSに付与することができる。つまり、CAC-OSとは、材料の一部では導電性の機能と、材料の一部では絶縁性の機能とを有し、材料の全体では半導体としての機能を有する。導電性の機能と絶縁性の機能とを分離させることで、双方の機能を最大限に高めることができる。よって、CAC-OSをトランジスタに用いることで、高いオン電流（Ion）、高い電界効果移動度（μ）、および良好なスイッチング動作を実現することができる。

20

【0211】

酸化物半導体は、多様な構造をとり、それぞれが異なる特性を有する。本発明の一態様の酸化物半導体は、非晶質酸化物半導体、多結晶酸化物半導体、a-like OS、CAC-OS、n c - OS、CAAC-OSのうち、二種以上を有していてもよい。

【0212】

また、高温環境下で使用可能であるため、制御回路部1320は酸化物半導体を用いるトランジスタを用いることが好ましい。プロセスを簡略なものとするため、制御回路部1320は単極性のトランジスタを用いて形成してもよい。半導体層に酸化物半導体を用いるトランジスタは、動作周囲温度が単結晶Siよりも広く-40以上150以下であり、二次電池が過熱しても特性変化が単結晶に比べて小さい。酸化物半導体を用いるトランジスタのオフ電流は、温度によらず測定下限以下であるが、単結晶Siトランジスタのオフ電流特性は、温度依存性が大きい。例えば、150では、単結晶Siトランジスタはオフ電流が上昇し、電流オン/オフ比が十分に大きくならない。制御回路部1320は、二次電池による火災等の事故撲滅に寄与することができる。

30

【0213】

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た制御回路部1320は、マイクロショート等の不安定性の原因に対し、二次電池の自動制御装置として機能させることもできる。不安定性の原因を解消する機能としては、過充電の防止、過電流の防止、充電時過熱制御、組電池でのセルバランスの保持、過放電の防止、残量計、温度に応じた充電電圧及び電流量自動制御、劣化度に応じた充電電流量制御、マイクロショート異常挙動検知、マイクロショートに関する異常予測などが挙げられ、そのうちの少なくとも一つの機能を制御回路部1320が有する。また、二次電池の自動制御装置の超小型化が可能である。

40

【0214】

また、マイクロショートとは、二次電池の内部の微小な短絡のことを指しており、二次電池の正極と負極が短絡して充放電不可能の状態になるというほどではなく、微小な短絡部でわずかに短絡電流が流れてしまう現象を指している。比較的短時間、且つ、わずかな箇所であっても大きな電圧変化が生じるため、その異常な電圧値がその後の異常予測に影響を与える恐れがある。

【0215】

マイクロショートの原因の一つは、充放電が複数回行われることによって、正極活物質の

50

不均一な分布により、正極の一部と負極の一部で局所的な電流の集中が生じ、正極と負極の電気的な絶縁の一部が機能しなくなる箇所が発生、または副反応による副反応物の発生によりミクロな短絡が生じていると言われている。

【0216】

また、マイクロショートの検知だけでなく、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とも言える。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ができる。

【0217】

また制御回路部1320のブロック図の一例を図13(B)に示す。

10

【0218】

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の蓄電池1301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、外部からの電流および外部への出力電流が上限以下に収まるよう制限している。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を制御して過放電および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。

20

【0219】

スイッチ部1324は、nチャネル型のトランジスタおよびpチャネル型のトランジスタ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)、GaOx(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できるため、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。

30

【0220】

第1の蓄電池1301は、主に42V系(高電圧系)の車載機器に電力を供給し、第2の蓄電池1311は14V系(低電圧系)の車載機器に電力を供給する。第2の蓄電池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。

40

【0221】

本実施の形態では、第1の蓄電池1301と第2の蓄電池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の蓄電池1311は鉛蓄電池、無機系の全固体電池および/または電気二重層キャパシタを用いてもよい。

【0222】

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および/またはバッテリコントローラ1302から制御回路部1321を介して第2の蓄電池1311に充電される。またはバッテリコントローラ1302から制御回路部1320を介して第1の蓄電池1301に充電され

50

る。回生エネルギーを効率よく充電するためには、第1の蓄電池1301が急速充電可能であることが望ましい。

#### 【0223】

バッテリコントローラ1302は第1の蓄電池1301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。

#### 【0224】

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、バッテリコントローラ1302に電気的に接続される。外部の充電器から供給された電力はバッテリコントローラ1302を介して第1の蓄電池1301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の蓄電池1301を充電することが好ましい。また、充電器のコンセント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)と呼ばれることがある。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。

#### 【0225】

充電スタンドなどに設置されている外部の充電器は、100Vコンセント、200Vコンセント、3相200V且つ50kWなどがある。また、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、充電することもできる。

#### 【0226】

急速充電を行う場合、短時間での充電を行うためには、高電圧での充電に耐えうる二次電池が望まれている。

#### 【0227】

上述した本実施の形態の蓄電池は、低温で駆動する二次電池と、中温域で駆動する二次電池と、を有する。そのため、低温でも安定した出力を得られる蓄電池とすることができます。そのため該蓄電池を適用することで寒冷地でも安全に走行可能な車両とすることができます。

#### 【0228】

本発明の一態様を用いた輸送用車両の例を図14(A)、図14(B)、図14(C)、及び図14(D)に示す。図14(A)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、実施の形態1で示した低温用二次電池、温度センサ、ヒータを搭載させる。また、実施の形態5で説明した半固体二次電池を用いることで安全性についての相乗効果が得られる。図14(A)に示す自動車2001は、先の実施の形態で説明した蓄電池240を有する。さらに蓄電池240に電気的に接続する蓄電池240の温度制御システムを有すると好ましい。

#### 【0229】

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および/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、充電方法およびコネクターの規格等は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に搭載された低温用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。

10

20

30

40

50

## 【0230】

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、道路および／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ふこともできる。また、この非接触給電の方式を利用して、2台の車両どうして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、停車時および／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。

## 【0231】

図14(B)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の電池パック2201は先の実施の形態で説明した蓄電池を有する。蓄電池は、低温で駆動する二次電池と、中温域で駆動する二次電池と、を有するため該蓄電池を適用することで寒冷地でも安全に走行可能な輸送車2002とすることができる。

## 【0232】

図14(C)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の電池パック2202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。また、電池パック2202は先の実施の形態で説明した蓄電池を有する。蓄電池は、低温で駆動する二次電池と、中温域で駆動する二次電池と、を有するため該蓄電池を適用することで寒冷地でも安全に走行可能な輸送車両2003とすることができる。

## 【0233】

図14(D)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14(D)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る。航空機2004は電池パック2203を有し、電池パック2203は先の実施の形態で説明した蓄電池を有する。

## 【0234】

航空機2004の蓄電池は例えば32Vの最大電圧とする。本発明の一態様の蓄電池を適用することで環境温度に影響を受けにくい航空機2004とすることができる。

## 【0235】

先の実施の形態で説明した蓄電池をポータブルバッテリーに適用する例を図15(A)に示す。ポータブルバッテリー700は蓄電池701と、表示部702と、端子703a、端子703b、端子703cを有する。先の実施の形態で説明した蓄電池を用いることで、寒冷地でも使用可能なポータブルバッテリー700とすることができる。

## 【0236】

先の実施の形態で説明した蓄電池を定置用蓄電システムに適用する例を図15(B)に示す。定置用蓄電システム710は、蓄電池711を有する。定置用蓄電システム710は分電盤を介して商業用電源と電気的に接続されることが好ましい。先の実施の形態で説明した蓄電池を用いることで、寒冷地でも使用可能な定置用蓄電システム710とすることができる。

## 【0237】

先の実施の形態で説明した蓄電池を太陽光発電システムに適用する例を図15(C)に示す。太陽光発電システム715は、蓄電池716と、太陽光発電パネル717を有する。太陽光発電パネルで得られた電力を蓄電池716に充電することができる。先の実施の形態で説明した蓄電池を用いることで、寒冷地でも安定した電力供給を行う太陽光発電システム715とすることができる。

## 【0238】

次に本発明の一態様である蓄電池を建築物に実装する例について図16(A)および図16(B)を用いて説明する。

10

20

30

40

50

## 【0239】

図16(A)に示す住宅は、本発明の一態様である二次電池を有する蓄電装置2612と、太陽光発電パネル2610を有する。蓄電装置2612は、太陽光発電パネル2610と配線2611等を介して電気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が電気的に接続されてもよい。太陽光発電パネル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。

10

## 【0240】

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、本発明の一態様に係る蓄電装置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。先の実施の形態で説明した蓄電池を蓄電装置2612に用いることで、寒冷地でも安定した電力供給を行うことができる。

## 【0241】

図16(B)に、本発明の一態様に係る蓄電装置の一例を示す。図16(B)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蓄電装置791が設置されている。

20

## 【0242】

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723と、蓄電コントローラ725(制御装置ともいう)と、表示器726と、ルータ729と、に電気的に接続されている。

## 【0243】

商業用電源721から、引込線取付部730を介して、電力が分電盤723に送られる。また、分電盤723には、蓄電装置791と、商業用電源721と、から電力が送られ、分電盤723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727及び蓄電系負荷728に供給する。

30

## 【0244】

一般負荷727は、例えば、テレビおよび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728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。

## 【0245】

蓄電コントローラ725は、計測部731と、予測部732と、計画部733と、を有する。計測部731は、一日(例えば、0時から24時)の間に、一般負荷727、蓄電系負荷728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731は、蓄電装置791の電力量と、商業用電源721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732は、一日の間に一般負荷727及び蓄電系負荷728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727及び蓄電系負荷728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733は、予測部732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。

40

## 【0246】

計測部731によって計測された一般負荷727及び蓄電系負荷728で消費された電力量は、表示器726によって確認することができる。また、ルータ729を介して、テレビおよび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729を介して、スマートフォンおよびタブレットなどの携帯電子端末によって確認することができる。また、表示器726、電気機器、携帯電子端末によって、予測部732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。

## 【0247】

50

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。

【実施例】

【0248】

本実施例では、電解液にイオン液体を有する二次電池を作製し、低温での放電特性を評価した。

【0249】

電解液1として、カチオンがEMI(1-エチル-3-メチルイミダゾリウム)、アニオンがFSI(ビス(フルオロスルホニル)イミド)であるイオン液体(以下、EMI-FSI)に、2.15mol/LのLiFSI(リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド)を混合したものを作製した。

10

【0250】

電解液2として、EMI-FSIと、環状カーボネートであるEC(エチレンカーボネート)を7:3(体積比)で混合したものに、2.15mol/LのLiFSIを混合したものを作製した。

【0251】

電解液3として、EMI-FSIと、環状カーボネートであるFEC(フルオロエチレンカーボネート)を7:3(体積比)で混合したものに、2.15mol/LのLiFSIを混合したものを作製した。

【0252】

電解液4として、EMI-FSIと、鎖状カーボネートであるDEC(ジエチルカーボネート)を7:3(体積比)で混合したものに、2.15mol/LのLiFSIを混合したものを作製した。

20

【0253】

電解液5として、EMI-FSIと、鎖状カーボネートであるEMC(エチルメチルカーボネート)を7:3(体積比)で混合したものに、2.15mol/LのLiFSIを混合したものを作製した。

【0254】

正極が有する正極活物質として、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム(MTI社製)を用いた。導電材としてアセチレンブラック(AB)を用意し、バインダとしてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を用意した。そして正極活物質:AB:PVDF=95:3:2(重量比)で混合してスラリーを作製し、該スラリーをアルミニウムの集電体に塗工した。スラリーの溶媒としてNMP(N-メチル-2-ピロリドン)を用いた。集電体にスラリーを塗工した後、溶媒を揮発させた。以上の工程により、正極を得た。

30

【0255】

セパレータにはポリプロピレンとガラス纖維濾紙(ワットマン社製)を重ねて用い、正極側にポリプロピレンを配置した。

【0256】

対極にはリチウム金属を用意した。

【0257】

上記の電解液1乃至電解液5、正極、セパレータ、負極を用いてコイン型のハーフセルを形成した。

40

【0258】

電解液1乃至電解液5の作製条件と、-15における粘度を表1に示す。

【0259】

50

## 【表1】

サンプル名 混合条件	組成	粘度(-15°C)
電解液1 イオン液体のみ	2.15M-LiFSI EMI-FSI	534 mPa·s
電解液2 イオン液体+環状カーボネート	2.15M-LiFSI EMI-FSI:EC =7 : 3	512 mPa·s
電解液3 イオン液体+環状カーボネート	2.15M-LiFSI EMI-FSI:FEC =7 : 3	368 mPa·s
電解液4 イオン液体+鎖状カーボネート	2.15M-LiFSI EMI-FSI:DEC =7 : 3	363 mPa·s
電解液5 イオン液体+鎖状カーボネート	2.15M-LiFSI EMI-FSI:EMC =7 : 3	306 mPa·s

10

20

30

40

50

## 【0260】

電解液1乃至電解液5を用いた二次電池について、-20において充放電試験を行った。0.02°Cで50時間充電した後、0.2°Cで5時間放電したときの放電容量を、図17に示す。

## 【0261】

図17に示すように、イオン液体のみを用いた電解液1、およびイオン液体と環状カーボネートを用いた電解液2および電解液3は比較的良好な放電容量であった。一方、イオン液体と鎖状カーボネートを用いた電解液4および電解液5は、粘度は相対的に低いにもかかわらず、放電容量は低下していた。

## 【0262】

以上から、電解液としてイオン液体のみ、またはイオン液体と環状カーボネートを用いることで、-20という低温環境においても比較的放電容量の高い二次電池とすることができますが明らかとなった。特に、フッ素を有する環状カーボネートを用いると放電容量が高いことが明らかとなった。

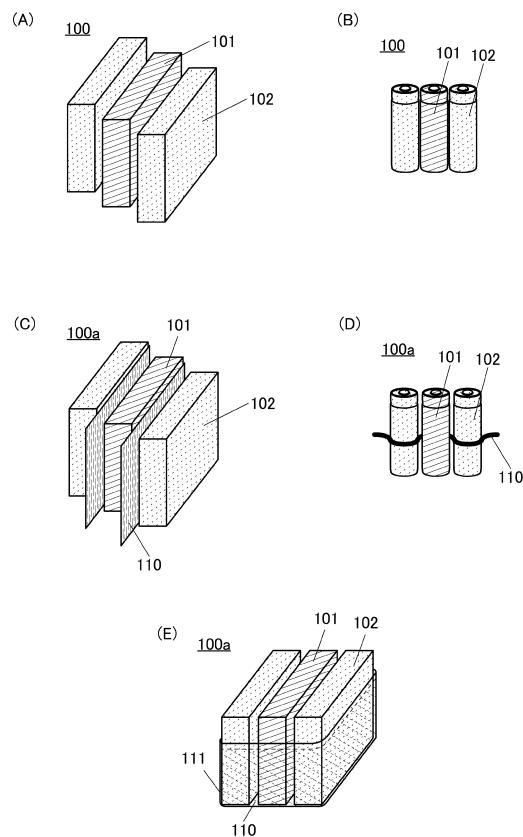
## 【符号の説明】

## 【0263】

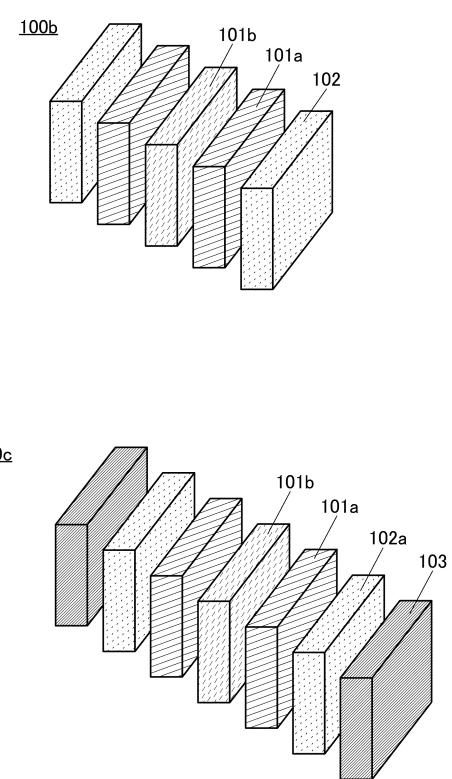
100	蓄電池
100 a	蓄電池
100 b	蓄電池
100 c	蓄電池
101	リチウムイオン二次電池
101 a	リチウムイオン二次電池
101 b	リチウムイオン二次電池
102	リチウムイオン二次電池
102 a	リチウムイオン二次電池
103	リチウムイオン二次電池
110	熱伝導材料
111	容器

## 【図面】

## 【図1】



## 【図2】



10

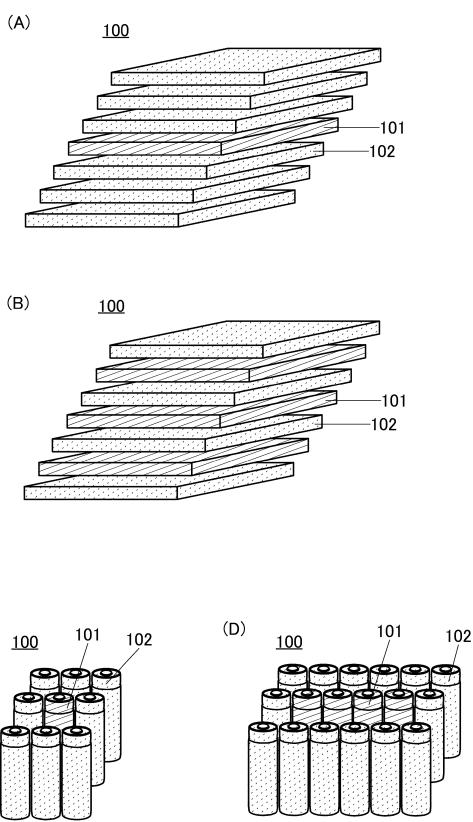
20

30

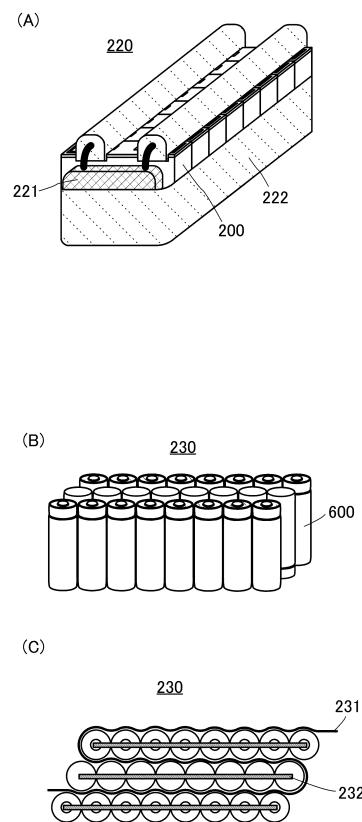
40

50

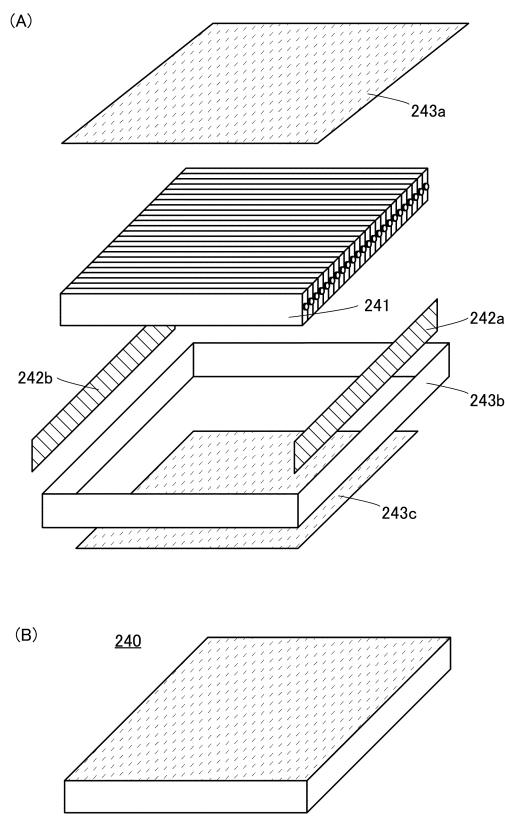
## 【図3】



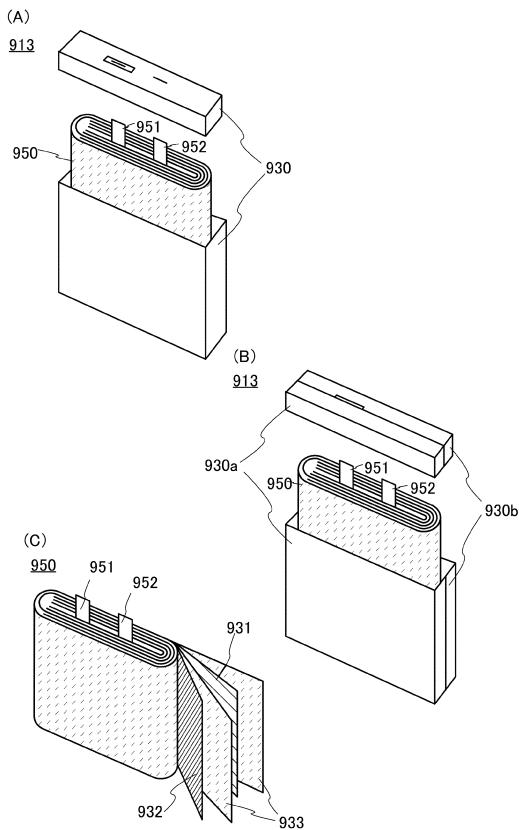
## 【図4】



【図5】



【図6】



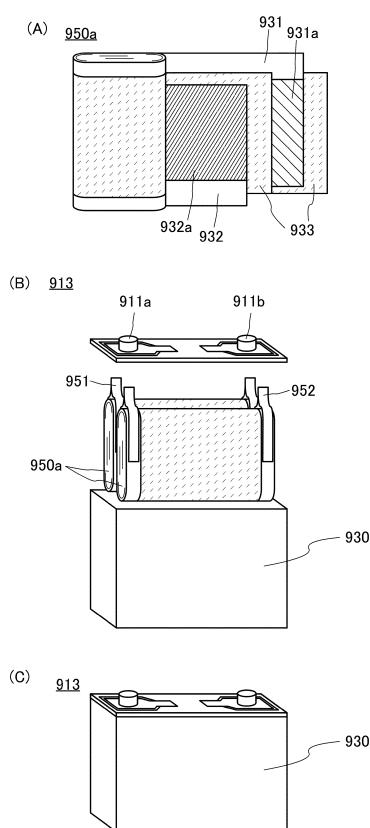
10

20

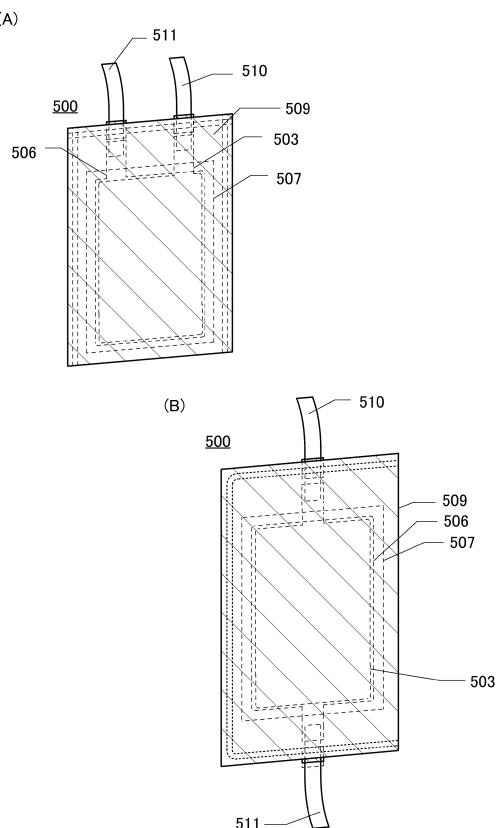
30

40

【図7】

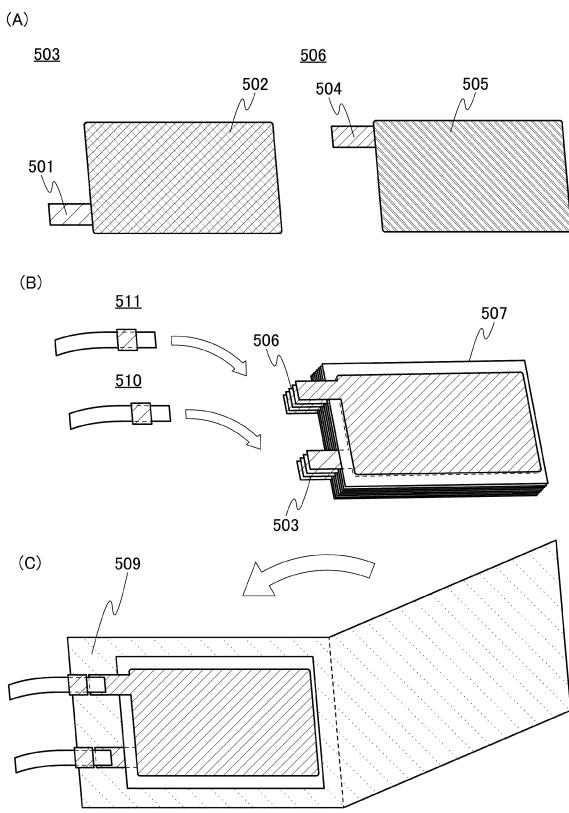


【図8】

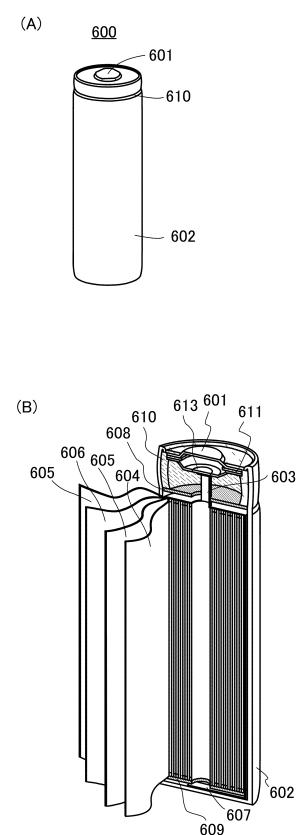


50

【図9】



【図10】



10

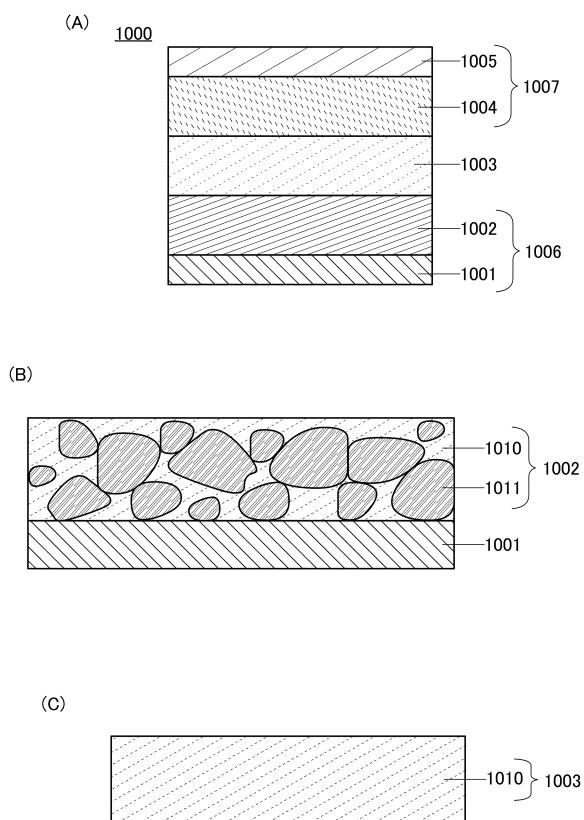
20

30

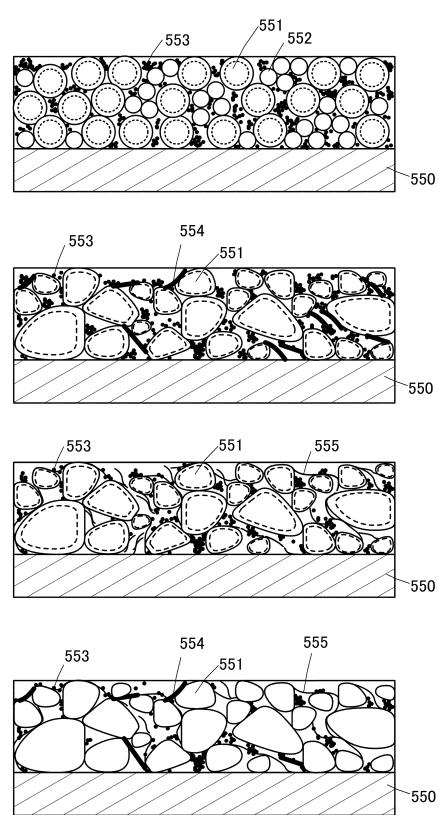
40

50

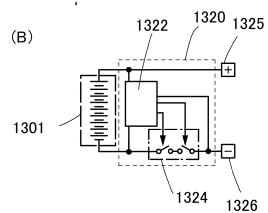
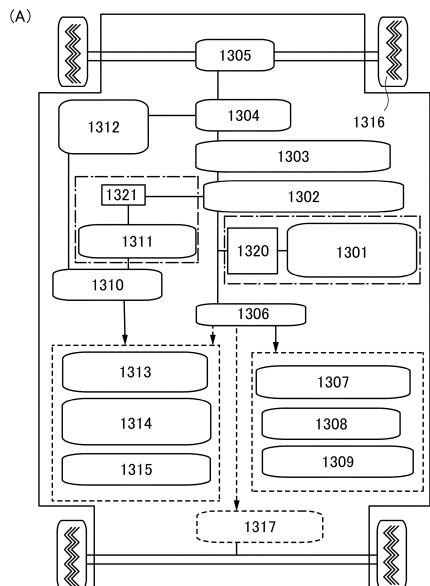
【図11】



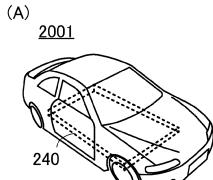
【図12】



【図13】

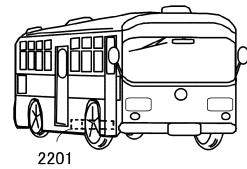


【図14】

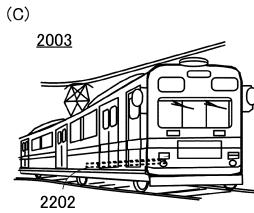


240

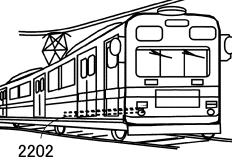
(B) 2002



2201



2003



(D) 2004

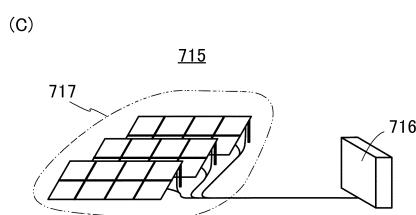
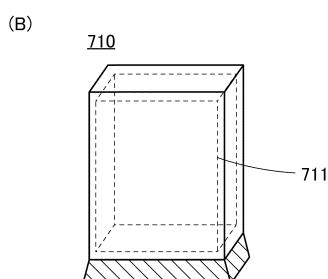
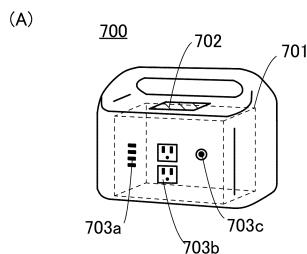
10

20

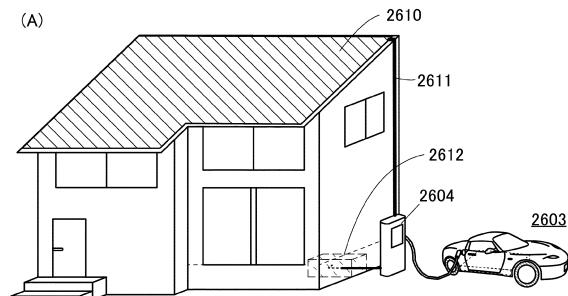
30

40

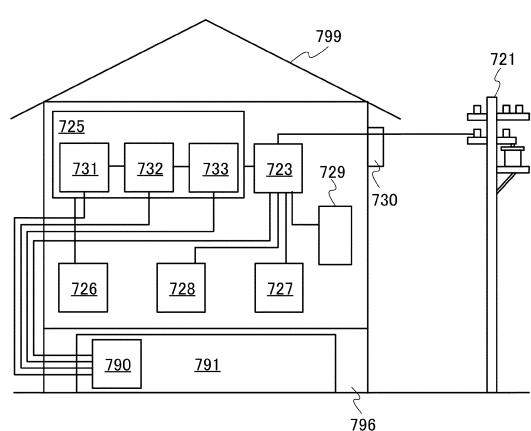
【図15】



【図16】

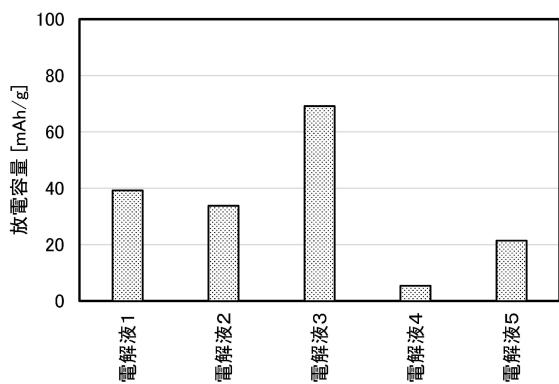


(B)



50

【図17】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I テーマコード(参考)  
H 01M 10/655 (2014.01) H 01M 10/655  
H 01M 10/44 (2006.01) H 01M 10/44 Z  
H 01M 10/44 P  
H 01M 10/48 P

F ターム(参考) 5H029 AJ12 AK01 AK02 AK03 AK05 AL01 AL02 AL03 AL06 AL07  
AL08 AL11 AL18 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 AM11 AM16 BJ02  
5H030 AA06 AA10 AS08 AS11 BB09 BB14 DD09 FF22 FF42 FF43  
FF44  
5H031 EE01 EE02