

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年2月7日(07.02.2019)



(10) 国際公開番号
WO 2019/027016 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 10/0567* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/029114

(22) 国際出願日: 2018年8月2日(02.08.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-150950 2017年8月3日(03.08.2017) JP

(71) 出願人: 株式会社パワーフォー (POWER IV, INC.) [JP/JP]; 〒1020074 東京都千代田区九段南一丁目5番6号りそな九段ビル7階 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中島 潤二 (NAKAJIMA, Junji); 〒4610040 愛知県名古屋市東区矢田3丁目1

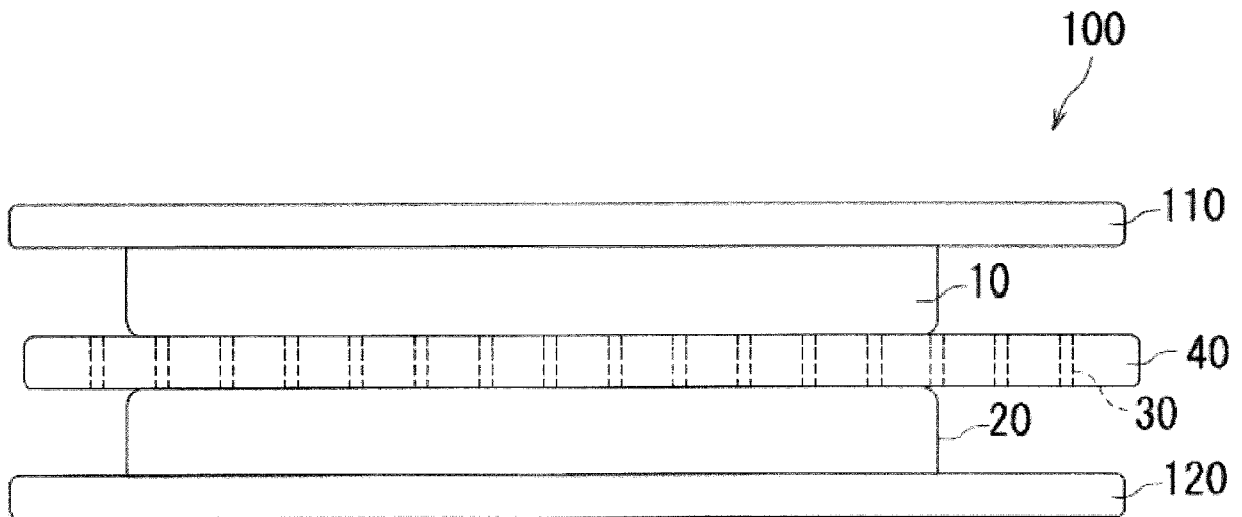
2-69 名大矢田町宿舎1棟143号室 Aichi (JP). 藤原 祥雅(FUJIWARA, Yoshimasa); 〒5730093 大阪府枚方市東中振2-9-1-1017 Osaka (JP). 出川 章理(DEGAWA, Akimichi); 〒1040051 東京都中央区佃1-1-9-1505 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人後藤特許事務所(GOTOH & PARTNERS); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目3番1号尚友会館 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池



(57) Abstract: This secondary battery is provided with a first electrode (10), a second electrode (20), a separator that contains a ceramic material, and an electrolyte. The second electrode (20) contains a silicon-containing substance that has a particle diameter of 30-200 nm, a multilayer graphene, a graphite material and a binder.

(57) 要約: 二次電池は、第1電極(10)と、第2電極(20)と、セラミック材料を含有するセパレータと、電解質と、を備え、第2電極(20)は、粒径が30~200nmのシリコン含有物質と、多層グラフェンと、グラファイト材料と、結着剤と、を含む。



WO 2019/027016 A1

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類 :

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：二次電池

技術分野

[0001] 本発明は二次電池に関する。

背景技術

[0002] 電池は、内部に入っている化学物質の化学エネルギーを電気化学的酸化還元反応によって電気エネルギーに変換する。近年、電池は、電子、通信、コンピュータなどの携帯型電子機器を中心に世界的に広く使用されている。また、電池は、今後、電気自動車等の移動体、および、電力負荷平準化システム等の定置用電池といった大型デバイスとしての実用化が望まれており、益々、重要なキーデバイスとなっている。

[0003] 電池の中でも、リチウムイオン二次電池は、現在広く普及されている。一般的なリチウムイオン二次電池は、リチウム含有遷移金属複合酸化物を活物質とする正極と、リチウムイオンを吸蔵および放出することが可能な材料（例えば、リチウム金属、リチウム合金、金属酸化物またはカーボン）を活物質とする負極と、非水電解液と、セパレータとを備えている（JP2015-002167A参照）。

発明の概要

[0004] しかしながら、従来のリチウムイオン二次電池は、単位重さあたりの出力および容量に限界を有しており、新たな二次電池が期待されている。

[0005] JP2015-002167Aには、従来のリチウムイオン二次電池では得られなかった高容量且つ高出力を得られる二次電池が開示されているが、電気自動車の普及には、高入力、急速充電性能を更に向上させることが期待される。また、JP2015-002167Aに開示された二次電池では、3000サイクル程度の寿命が確認できるが、電気自動車やスマートグリッドの普及には更に寿命性能を向上させることが期待されている。

[0006] 本発明の目的は、高寿命であり且つ、高出入力および高容量を実現可能な

二次電池を提供することにある。

[0007] 本発明のある実施形態による二次電池は、第1電極と、第2電極と、セラミック材料を含有するセパレータと、電解質と、を備え、第2電極は、粒径が30～200nmのシリコン含有物質と、多層グラフェンと、グラファイト材料と、結着剤と、を含む。

[0008] ある実施形態において、第2電極は、グラファイト材料と多層グラフェンの重量比及びシリコン含有物質と多層グラフェンの重量比が以下の割合である。

$$20 \geq \text{グラファイト材料重量} / \text{多層グラフェン重量} \geq 3$$

$$30 \geq \text{シリコン含有物質重量} / \text{多層グラフェン重量} \geq 4$$

[0009] ある実施形態において、電解質は、プロピニルメタンサルフォネートを含む。

[0010] ある実施形態において、電解質は、固体電解質であり、燐と硫黄元素を含有する。

[0011] ある実施形態において、電解質は、ペロブスカイト構造を有する層を有する。

[0012] ある実施形態において、二次電池は、シリコン含有物質が充電時に膨張することでペロブスカイト層に外力が加わることで蓄電機構が発現する機構を有する。

[0013] ある実施形態において、第1電極は、リチウムとニッケルを含有する材料により成る。

発明の効果

[0014] 本発明のある実施形態によれば、高寿命であり且つ、高出力および高容量を実現可能な二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、本発明の実施形態に係る二次電池の模式図である。

[図2]図2は、本発明の実施形態に係る二次電池とリチウムイオン電池との重量エネルギー密度を示すグラフである。

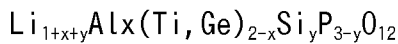
発明を実施するための形態

- [0016] 以下、図面を参照して、本発明の実施形態の二次電池について説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されない。
- [0017] 図1に、本実施形態の二次電池100の模式図を示す。二次電池100は、電極10と、電極20と、イオン伝達部材30と、ホール伝達部材40とを備えている。電極10はイオン伝達部材30およびホール伝達部材40を介して電極20と対向しており、イオン伝達部材30およびホール伝達部材40の少なくとも一方により、電極10は電極20と物理的に接触しない。
- [0018] ここでは、電極（第1電極）10は正極として機能し、電極（第2電極）20は負極として機能する。放電を行う際、電極10の電位は電極20の電位よりも高く、電流は、電極10から外部負荷（図示せず）を介して電極20に流れる。また、充電を行う際、外部電源（図示せず）の高電位端子が電極10と電氣的に接続され、外部電源（図示せず）の低電位端子が電極20と電氣的に接続される。また、ここでは、電極10は集電体（第1集電体）110と接触して正極を形成しており、電極20は集電体（第2集電体）120と接触して負極を形成している。
- [0019] イオン伝達部材30は電極10および電極20と接触している。図1では、模式的に、イオン伝達部材30が、電極10と電極20の間を繋ぐようにホール伝達部材40に設けられた孔に位置している場合を示す。これに代わり、孔がなくNASICONのようなイオン伝導性膜である場合であってもよい。孔に位置しているイオン伝達部材30は、例えば、液体（具体的には、電解液）である。あるいは、イオン伝達部材30は固体またはゲル体であってもよい。放電の際、電極20において発生したイオン（カチオン）は、イオン伝達部材30を介して電極10に移動する。一方、充電の際、電極10において発生したイオンは、イオン伝達部材30を介して電極20に移動する。イオンが電極10から電極20に移動することにより、電極10の電位は電極20の電位よりも高くなるようなことも想定され、また、他のメカニズム動作も想定できる。それは、充電の際は、電極20に電子挿入することで、電

電極 10 内に過剰なカチオンを起因として、ホールを発生させ、ホールが電極 20 方向に向かい、イオン伝達部材 30 とホール伝達部材 40 に電極 10 から発生したホールが衝突してホール伝達部材 40 もしくはイオン伝達部材 30 を含む部分に含有していた多価カチオンになり得る含材料から乖離し、多価カチオンを輸送し、電極 20 に多価カチオンが衝突し、ホールを起因させる。その電極 20 内のホールは電極 10 での電界方向と垂直方向に進行するとともに電子もホールと反対方向に蓄積されて行く。これは電極 20 に用いているグラフェン (Graphene) に起因する現象であることをこの度見出している。この時、電極 10 はドーピングにより p 型化させた半導体材料であり、電極 20 は含有しているシリコンを n 型化させた半導体材料である。その結果、急速充電を実現し、高入力性能を得ることができる。

[0020] また、放電時は、誘電分極反応を起こし、電極 20 の電子蓄積層に蓄積された電子は一気に電極内から外部に放出され、電極 20 内のホールが電極 10 側に移動することで高出力を得る結果に結びつく。

[0021] ここで、NASICONとは、次の構造物質である。



[0022] このように電極 10 と電極 20 での現象の異なり、2つの電池が存在するような仕組みであるバイポーラ構造も得られた電池となることも見出された。これによって、これまでにない高安全、高寿命、高出力、高容量の電池を得ることが出来ることを見出した。

[0023] 例えば、イオンは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のイオンである。電極 10 はアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む化合物を含有している。電極 20 はアルカリ金属のイオンまたはアルカリ土類金属のイオンを吸蔵および放出可能である。二次電池 100 が放電する際に、アルカリ金属のイオンまたはアルカリ土類金属のイオンは電極 20 から放出され、イオン伝達部材 30 を介して電極 10 まで移動する。また、二次電池 100 を充電する際に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のイオンが電極 10 からイオン伝達部材 30 を介して電極 20 まで移動し、電極 20 に吸蔵される。な

お、イオン伝達部材30を伝達するイオンは、アルカリ金属のイオンおよびアルカリ土類金属のイオンの両方であってもよい。

[0024] 本実施形態の二次電池100では、電極10はp型半導体を有している。充電および放電のそれぞれの場合において、ホールが電極10を介して移動する。

[0025] ホール伝達部材40は、電極10および電極20と接触している。放電の際、電極10のホールは、外部負荷（図示せず）を介して電極20に移動し、また、電極10は、ホール伝達部材40を介してホールを受け取る。一方、充電の際、電極10のホールは、ホール伝達部材40を介して電極20に移動し、また、電極10は外部電源（図示せず）からホールを受け取る。

[0026] 本実施形態の二次電池100では、充電および放電のそれぞれの際に、イオンだけでなくホールも移動する。具体的には、放電の際に、電極20において発生したイオンがイオン伝達部材30を介して電極10に移動するだけでなく、電極10と電極20との電位差に起因して、ホールは、電極10、外部負荷（図示せず）、電極20、ホール伝達部材40の順番に循環する。また、充電の際に、電極10において発生したイオンがイオン伝達部材30を介して電極20に移動するだけでなく、ホールは、電極10、ホール伝達部材40、電極20、外部電源（図示せず）の順番に循環する場合も想定できるが、この度、ここ請求項に示す条件により、以下の現象を見出した。放電の際に、電極20において存在する電子は外部回路に放出され、同時に電極20に存在するホールはホール伝達部材40に到達するものと、イオン伝達部材30の多価カチオンに衝突し、多価カチオンが各金属含有物に戻るものが存在する。ホール伝達部材40を伝って電極10内をホールが移動することで、電極10内の電子との電極内量子バランスが均衡を得る。すなわち、電極20における電子蓄積が高入力と容量に起因し、その作動のきっかけ機能として電極10が有る機構を備えたバイポーラ構造を得る。電極20の材料はグラフェンとシリコンの含有物であるため、ホールを従来のイオン電池よりも多く確保できることから電子蓄積も従来のイオン電池よりも多く

できる。更に、イオン伝達部材30とホール伝達部材40がペロブスカイト層を有すことで、充電時のシリコンの膨張による圧力がペロブスカイトに伝わることで、イオン伝達速度もホール伝達速度も加速されることを見出した。また、シリコン含有物質とグラフェンの割合やグラファイトとグラフェンの割合が以下の条件の時、最も有効的に、今回の発明効果を得ることができた。

$$20 \geq \text{グラファイト重量} / \text{グラフェン重量} \geq 3$$

$$30 \geq \text{シリコン含有物質重量} / \text{グラフェン重量} \geq 4$$

[0027] 更に、シリコン含有物質は粒径が30~200nmであり、グラフェンは多層構造であるものを用いることで本発明を効果的に発現させ、従来にはない本発明効果を得ることができるとも見出した。

[0028] このように、本実施形態の二次電池100では、電極10または電極20において発生したイオンは、イオン伝達部材30を介して電極10と電極20との間を移動する。イオンが電極10と電極20との間を移動するため、二次電池100は、高容量を実現できる。また、本実施形態の二次電池100では、ホールは、ホール伝達部材40を介して電極10と電極20との間を移動する。ホールは、イオンよりも小さく、かつ、高い移動度を有しているため、二次電池100は、高出力を実現できる。

[0029] また、ここに見出したる条件によれば、ホール伝達部材40及びイオン伝達部材30では、イオンとホールを置換する役目も見出した。これによって、高安全で高寿命であり、高容量、高出入力を実現する結果を得た。

[0030] 更に、電池内部にプロピニルメタンサルフォネートを含むことでシリコンとグラフェン表面に抵抗成分が形成されることを防ぐことができ、イオンとホールの伝達を阻害するのを防ぐことができ、性能向上及び寿命向上することも見出した。なお、プロピニルメタンサルフォネートは、電池内部のうち電解質内に含有させることが好ましい。

[0031] 図2は、本実施形態の二次電池100および一般的なリチウムイオン電池の重量エネルギー密度を示すグラフである。図2から理解されるように、本

実施形態の二次電池 100 によれば、従来の電池と比較して容量性能特性を大きく改善することができる。

[0032] 以上により、本実施形態の二次電池 100 は、高容量および高出力を実現している。本実施形態の二次電池 100 は、イオン伝達部材 30 を介してイオンの伝達を行う化学電池、および、p 型半導体である電極 10 からホール伝達部材 40 を介してホールの伝達を行う半導体電池の両方の特性を有しており、二次電池 100 は、化学電池および物理電池（半導体電池）のハイブリッド電池といえる。

[0033] もしくは、電極 20 の部分が半導体電池であり、電極 10 の部分が半導体電池のきっかけを起こす電池であるバイポーラ電池とも言える。

[0034] 本実施形態の二次電池 100 では、イオン伝達部材 30 としての電解液量を低減させることができるため、仮に、電極 10 と電極 20 とが接触して内部を短絡させても、二次電池 100 の温度の上昇を抑制できるし、引火し難い。また、本実施形態の二次電池 100 は、急速放電での容量低下も少なく、サイクル特性に優れている。

[0035] なお、電極 10 を p 型半導体とすることに加えて、電極 20 を n 型半導体とすることにより、本発明効果を得やすく、二次電池 100 の容量および出力特性をさらに向上させることができる。

[0036] 電極 10 および電極 20 がそれぞれ p 型半導体および n 型半導体であるか否かは、ホール効果 (Hall effect) を測定することによって判定できる。ホール効果により、電流を流しながら磁場を印加すると、電流が流れる方向および磁場の印加方向と直角する方向に電圧が発生する。その電圧の向きにより、p 型半導体であるか n 型半導体であるか判定できる。

[0037] なお、図 1 では、模式的に、イオン伝達部材 30 は、ホール伝達部材 40 に設けられた孔内に位置していたが、本発明はこれに限定されない。イオン伝達部材 30 はホール伝達部材 40 から離れた場所に位置していてもよい。

[0038] また、上述した説明では、充電および放電のそれぞれの際に、イオン伝達部材 30 およびホール伝達部材 40 を介してイオンおよびホールがそれぞれ

伝達したが、充電および放電のうち的一方の際に、イオン伝達部材 30 およびホール伝達部材 40 の一方を介してイオンまたはホールが伝達してもよい。例えば、放電時に、イオン伝達部材（例えば、電解液）30 がなくてもよく、ホールのみが伝達されてもよい。あるいは、充電時に、ホール伝達部材 40 がなくてもよく、イオンがイオン伝達部材 30 を介して電極 10 から電極 20 に伝達されてもよい。

[0039] また、ホール伝達部材 40 はイオン伝達部材 30 と一体的に形成されてもよい。すなわち、同一の部材がイオンおよびホールの両方を伝達してもよい。

[0040] イオン伝達部材 30 にプロピニルメタンサルフォネートを含有させると尚好ましく、容易に寿命及び出入力性能が大幅に向上する。メカニズムは今後明らかにして行くが、現状では、プロピニルメタンサルフォネートがグラフェンと電解液の界面での還元反応を抑制させる効果が確認されており、また、グラフェン層間への電子やホール移動の抵抗を下げる効果も今回確認でき、また、シリコン表面に抵抗成分が形成されるのを阻害する効果も確認でき、このことが起因していると考えられる。これらの結果、本効果が得られるものとする。

[0041] [電極 10 について]

電極 10 は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有する複合酸化物を有している。例えば、アルカリ金属はリチウムおよびナトリウムの少なくとも 1 種であり、アルカリ土類金属はマグネシウムである。複合酸化物は、二次電池 100 の正極活物質として機能する。例えば、電極 10 は、複合酸化物および正極結着剤を混合した正極電極材から形成される。また、正極電極材には、さらに導電材が混合されてもよい。なお、複合酸化物は、1 種類に限られず、複数種類であってもよい。

[0042] 複合酸化物は、p 型半導体である p 型複合酸化物を含む。例えば、p 型半導体として機能するように、p 型複合酸化物は、アンチモン、鉛、燐、ホウ素、アルミニウムおよびガリウムからなる群から選択された少なくとも 1 種

をドーピングしたりリチウムおよびニッケルを有する。この複合酸化物は、 $Li_xNi_yM_zO_\alpha$ と表される。ここで、 $0 < x < 3$ 、 $y + z = 1$ 、 $1 < \alpha < 4$ である。また、ここでは、Mは、p型半導体として機能させるための元素であり、Mは、アンチモン、鉛、燐、ホウ素、アルミニウムおよびガリウムからなる群から選択された少なくとも1種である。ドーピングにより、p型複合酸化物には構造的な欠損が生じており、これにより、ホールが形成される。

[0043] 例えば、p型複合酸化物は、金属元素のドーピングされたニッケル酸リチウムを含むことが好ましい。一例として、p型複合酸化物は、アンチモンをドーピングしたニッケル酸リチウムである。

[0044] なお、複合酸化物は、複数種類混合されることが好ましい。例えば、複合酸化物は、p型複合酸化物と固溶体を形成する固溶体状複合酸化物を含むことが好ましい。固溶体は、p型複合酸化物および固溶体状複合酸化物から形成される。例えば、固溶体状複合酸化物は、ニッケル酸と層状の固溶体を形成しやすく、固溶体はホールを移動させやすい構造になる。例えば、固溶体状複合酸化物はリチウムマンガン酸化物 (Li_2MnO_3) であり、この場合、リチウムの価数は2である。

[0045] 例えば、電極10の活物質として、ニッケル酸リチウム、リン酸マンガンリチウム、マンガン酸リチウム、ニッケルマンガン酸リチウム、マンガンニオブ酸リチウムおよび、これらの固溶体、ならびに、各々の変性体（アンチモンやアルミニウムやマグネシウム等の金属を共晶させたもの）などの複合酸化物や各々の材料を化学的または物理的に合成したものが挙げられる。

[0046] なお、複合酸化物はフッ素を含有してもよい。例えば、複合酸化物として、 $LiMnPO_4F$ を用いてもよい。これにより、電解液が六フッ化リン酸リチウムを含むためにフッ酸が発生しても、複合酸化物の特性の変化を抑制することができる。

[0047] 電極10は、複合酸化物、正極結着剤および導電材を混合した正極電極材から形成される。

[0048] なお、電極結着剤に用いられるゴム状高分子として、分子量の比較的高い

高分子と分子量の比較的低い高分子とが混合されていることが好ましい。このように、分子量の異なる高分子が混合していることにより、フッ酸に強く、ホール移動の妨害が抑制される。

[0049] 例えば、負極結着剤は、増粘効果のあるカルボキシメチルセルロース (Carboxymethylcellulose: CMC) である。例えば、日本製紙株式会社製MAC-350HCおよび変性アクリロニトリルゴム (日本ゼオン株式会社製BM-451Bなど) と混合して作製される。正極結着剤としてアクリル基を有するポリアクリル酸モノマーからなる結着剤 (日本ゼオン株式会社製SX9172) を用いることが好ましい。また、導電剤として、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、および、各種グラファイトやグラフェンやカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバーを単独または組み合わせて用いてもよい。

[0050] 上述した材料を電極結着剤とすることにより、二次電池100を組み立てる際、電極10にクラックが生じにくく、歩留を高く維持できる。また、正極結着剤としてアクリル基を有する材料を用いることにより、内部抵抗が低くなり、電極10のp型半導体の性質の阻害を抑制できる。

[0051] なお、アクリル基を有する正極結着剤内にグラフェンやイオン伝導性ガラスまたは燐元素が存在していることが好ましい。これにより、正極結着剤が抵抗体とならず、電子がトラップしにくくなり、電極10の発熱が抑制される。具体的には、アクリル基を有する正極結着剤内にグラフェンや燐元素またはイオン伝導性ガラスが存在すると、リチウムイオン電池の場合、リチウムの解離反応および拡散が促進される。これらの材料が含まれることにより、アクリル樹脂層は活物質を覆うことができ、活物質と電解液との反応によってガスが生じることを抑制できる。更に、本電池のような場合も、電池内部抵抗が低く保てられるため、電極20での動作を効率良く行える結果をもたらす。

[0052] さらに、アクリル樹脂層内にグラフェンや燐元素またはイオン伝導性ガラス材料が存在すると、リチウムイオン電池の場合、電位が緩和されて活物質

に到達する酸化電位を下げることになる一方で、リチウムは緩衝されずに移動できる。また、アクリル樹脂層は耐電圧に優れている。このため、電極10内に、高電圧で高容量かつ高出力を実現できるイオン伝導機構を形成できる。また、拡散速度が速く、抵抗が低くなることで、高出力時の温度上昇も抑制されるため、寿命および安全性を向上させることもできる。本電池のような場合も、同様に電池内部抵抗を下げることができ、高効率で高性能であり、高寿命も保つことができる。

[0053] [電極20について]

電極20は電極10において発生するイオンやホール、電子を吸蔵および放出可能である。電極20の活物質として、少なくともグラファイトとグラフェンとシリコン含有物を有し、加えて、各種天然黒鉛、人造黒鉛、シリコン系複合材料（シリサイド）、酸化シリコン系材料、チタン合金系材料、および各種合金組成材料を単独または混合して用いることができる。

[0054] 例えば、電極20はグラフェンとシリコンの混合物を含有する。更に、酸化燐や硫黄酸化物を高せん断力分散機（例えば、プライミクス株式会社製フィルミックス（登録商標））で添加分散することで、この場合、電極20はn型半導体となる。ここでは、グラフェンは、層数が10層以下のナノレベルの層である。グラフェンには、カーボンナノチューブ（Carbon nanotube：CNT）が含有されてもよい。

[0055] 特に、電極20は、グラファイトと、グラフェンと、シリコンもしくは酸化シリコンと、の混合物を含有することが好ましい。この場合、電極20のイオン（カチオン）やホールの吸蔵効率を向上させることができると同時に電子蓄積層を設けることができる。また、グラフェンおよび酸化シリコンはそれぞれ発熱体として機能しにくいいため、二次電池100の安全性を向上及び寿命を向上させることができる。なお、シリコン含有物質とグラフェンの割合やグラファイトとグラフェンの割合が以下の条件の時、最も有効的に、今回の発明効果を得ることができた。

$$20 \geq \text{グラファイト重量} / \text{グラフェン重量} \geq 3$$

30 ≧ シリコン含有物質重量/グラフェン重量 ≧ 4

[0056] 更に、シリコン含有物質は粒径が30~200nmであり、グラフェンは多層構造であるものを用いることで本発明を効果的に発現させ、従来にはない本発明効果を得ることができることも見出した。

[0057] 上述したように、電極20はn型半導体となることが好ましい。電極20は、グラフェンおよびシリコンを含む物質を有する。シリコンを含む物質は、例えば、 SiO_x ($x < 2$) である。また、電極20に、グラフェンおよび/またはシリコンを用いることにより、二次電池100の内部短絡が生じた場合でも、発熱しにくく、二次電池100の破裂を抑制することができる。

[0058] また、電極20に、ドナーがドーピングされてもよい。例えば、電極20には、ドナーとして金属元素がドーピングされている。金属元素は、例えば、アルカリ金属または遷移金属である。アルカリ金属として、例えば、銅、リチウム、ナトリウムおよびカリウムのいずれかがドーピングされてもよい。あるいは、遷移金属として、チタンまたは亜鉛がドーピングされてもよい。また、酸化燐や硫黄酸化物を用いても良い。

[0059] 電極20は、リチウムのドーピングされたグラフェンを有してもよい。例えば、電極20の材料に有機リチウムを含有させて加熱もしくは、前述のフィルムミックスを用いて高分散状況下で物質の衝突熱を利用することにより、リチウムのドーピングを行ってもよい。あるいは、電極20にリチウム金属を貼り付けることにより、リチウムのドーピングを行ってもよい。好ましくは、電極20は、リチウムがドーピングされたグラフェン、リチウムがドーピングされたグラファイト、又はリチウムがドーピングされたシリコンを含有する。

[0060] 電極20はハロゲンを含有しても良く、寿命が更に向上することも確認した。ハロゲンを含有することにより、電解液として六フッ化リン酸リチウムを用いてフッ酸が発生しても、電極20の特性の変化が抑制される。例えば、ハロゲンはフッ素を含む。例えば、電極20は $SiO_x F$ を含有してもよい。あるいは、ハロゲンはヨウ素を含む。

[0061] 電極20は、負極活物質および負極結着剤を混合した負極電極材から形成される。負極結着剤として、正極結着剤と同様の物を用いることができる。なお、負極電極材には、さらに導電材が混合されてもよい。

[0062] [イオン伝達部材30について]

イオン伝達部材30は、液体、ゲル体および固体のいずれかである。イオン伝達部材30として、好適には、液体（電解液）が用いられる。その電解液には少なくともプロピニルメタンサルフォネート（propynyl methanesulfonate）を含むことが好ましい。

[0063] また、電解液には、溶媒に塩が溶解されている。塩としてLiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiSbF₆、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂C₂F₅)₂、LiC(SO₂CF₃)₃、LiN(SO₃CF₃)₂、LiC₄F₉SO₃、LiAlO₄、LiAlCl₄、LiCl、LiI、リチウムビス（ペンタフルオロエタンスルホニル）イミド（LiN(SO₂C₂F₅)₂:Lithium Bis(pentafluoro-ethane-sulfonyl)imide:LiBETI)、および、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（Lithium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)imide:LiTFS）からなる群から選択される1種または2種以上を混合した混合物が用いられる。

[0064] また、溶媒として、エチレンカーボネート（Ethylene Carbonate:EC）、フッ化エチレンカーボネート（Fluorinated Ethylene Carbonate:FEC）、ジメチルカーボネート（Dimethyl Carbonate:DMC）、ジエチルカーボネート（Diethyl Carbonate:DEC）、および、メチルエチルカーボネート（Methyl Ethyl Carbonate:MEC）からなる群から選択される1種または2種以上を混合した混合物が用いられる。

[0065] また、電解液には、過充電時の安定性を保証するために、ビニレンカーボ

ネート (Vinylene Carbonate: VC)、シクロヘキシルベンゼン (Cyclohexylbenzene: CHB)、プロパンスルトン (Propane Sultone: PS)、プロピレンサルファイト (Propylene Sulfite: PRS)、エチレンサルファイト (Ethylene Sulfite: ES) 等およびその変性体を添加してもよい。

[0066] [ホール伝達部材40について]

ホール伝達部材40は固体またはゲル体である。ホール伝達部材40は、電極10および電極20の少なくとも一方と接着されている。もしくは、電解質を介して接着されている。好ましくは、電解質は、ペロブスカイト構造を有する層を有する。これによって、充電時のシリコンの膨張により、ペロブスカイト層に圧力が加わり、ホール移動を加速させる機能が備わり、従来にない急速充電を可能とすることを見出した。

[0067] イオン伝達部材30として電解液を用いる場合、ホール伝達部材40は、多孔質層を有していることが好ましい。この場合、電解液は多孔質層の孔を介して電極10と電極20とを連絡している。

[0068] 例えば、ホール伝達部材40は、セラミック材料を有している。一例として、ホール伝達部材40は、無機酸化物フィラーを含有する多孔膜層を有している。例えば、無機酸化物フィラーは、アルミナ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) を主成分とすることが好ましく、ホールはアルミナの表面を移動する。また、多孔膜層は、 $\text{ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ をさらに含有してもよい。あるいは、ホール伝達部材40として、酸化チタンまたはシリカもしくは、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x(\text{Ti, Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ を混合用いてもよい。

[0069] ホール伝達部材40は、温度変化に関わらず収縮しにくいことが好ましい。また、ホール伝達部材40の抵抗は低いことが好ましい。例えば、ホール伝達部材40として、セラミック材料を担持する不織布や多孔質フィルムが用いられる。不織布は、温度変化に関わらず収縮しにくい。また、不織布や多孔質フィルムは、耐電圧性および耐酸化性を示し、低抵抗を示す。このた

め、不織布や多孔質フィルムは、ホール伝達部材40の材料として好適に用いられる。

[0070] ホール伝達部材40はいわゆるセパレータとして機能することが好ましい。ホール伝達部材40は、二次電池100の使用範囲に耐えうる組成であり、二次電池100における半導体機能を失わなければ特に限定されない。ホール伝達部材40として、不織布もしくは多孔質フィルムにアルミナ (α - Al_2O_3) を担持したものをを用いることが好ましい。ホール伝達部材40の厚さは、特に限定されないが、設計容量を得られる膜厚内となるように、 $6\ \mu\text{m}$ ~ $25\ \mu\text{m}$ と設計することが好ましい。

[0071] また、アルミナに、 ZrO_2 - P_2O_5 を混合させることがさらに好ましい。更に、アンチモン、アルミニウム、マグネシウム等の金属もしくは、化合物もしくは錯体を混合することも好ましい。この場合、結果的にホールをより伝達しやすくすることができる。

[0072] [集電体110、120について]

例えば、第1集電体110および第2集電体120はステンレス鋼もしくはニッケル箔から形成されている。これにより、低コストで電位幅を拡大させることができる。

実施例

[0073] 以下に、本発明の実施例を説明する。ただし、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0074] (比較例1)

住友スリーエム株式会社製ニッケルマンガンコバルト酸リチウムBC-618、株式会社クレハ製PVDF #1320 (固形分12重量部のN-メチルピロリドン (NMP) 溶液)、および、アセチレンブラックを重量比率3:1:0.09で、さらなるN-メチルピロリドン (NMP) とともに双腕式練合機にて攪拌し、正極電極材を作製した。厚さ13.3 μm のアルミニウム箔に正極電極材を塗布して乾燥させた後、総厚が155 μm となるように圧延し、その後、特定の大きさに切り出して正極の電極を形成した。

[0075] 一方、人造黒鉛、日本ゼオン株式会社製のスチレン-ブタジエン共重合体ゴム粒子結着剤BM-400B（固形分40重量部）、および、カルボキシメチルセルロース（Carboxymethylcellulose：CMC）を重量比率100：2.5：1で適量の水とともに双腕式練合機にて攪拌し、負極電極材を作製した。厚さ10 μ mの銅箔に負極電極材を塗布して乾燥させた後、総厚が180 μ mとなるように圧延し、その後、特定な大きさに切り出して負極の電極を形成した。

[0076] 厚さ20 μ mのポリプロピレン微多孔フィルムをセパレータとして正極および負極のそれぞれの電極で挟持して積層構成し、所定の大きさに切断して電槽缶内に挿入した。エチレンカーボネート（Ethylene Carbonate：EC）、ジメチルカーボネート（Dimethyl Carbonate：DMC）およびメチルエチルカーボネート（Methyl Ethyl Carbonate：MEC）を混合した混合溶媒にLiPF₆を1M溶解させた電解液をドライエア環境下で電槽缶に注入して一定期間放置した後、0.1Cに相当する電流で20分程度予備充電を行った後で封口し、積層型リチウムイオン二次電池を作製した。なお、その後、常温環境下で一定期間エージング放置した。

[0077] （比較例2）

ニッケル酸リチウム（住友金属鉱山株式会社製）にアンチモン（Sb）を0.7重量%ドーブした材料、Li_{1.2}MnPO₄（Dow Chemical Company製のLithiated Metal Phosphate 11）、および、Li₂MnO₃（Zhenhua E-Chem co., Ltd製のZHFL-01）をそれぞれ重量比率54.7重量%、18.2重量%、18.2重量%となるように混合し、ホソカワミクロン株式会社製のAMS-LAB（メカノフュージョン）において回転速度1500rpmで3分間処理し、電極10の活物質を作製した。次に、活物質、導電部材であるアセチレンブラック、および、アクリル基を有するポリアクリル酸モノマーからなる結着剤（日本ゼオン株式会社製SX9172）を固形分重量

比率92 : 3 : 5で、N-メチルピロリドン (NMP) とともに双腕式練合機にて攪拌し、正極電極材を作製した。

[0078] 正極電極材を厚さ13 μm のSUS製集電箔 (新日鉄住金マテリアルズ株式会社製) に塗布し、乾燥させた後、面密度26.7 mg/cm^2 となるように圧延した。その後、特定の大きさに切断し、電極10を得た。この電極10のホール効果を測定したところ、電極10はp型半導体であることが確認された。

[0079] 一方、グラフェン材料 (XG Sciences, Inc. 製の「xGnP Graphene Nanoplatelets H type」)、および、酸化シリコン SiO_x (上海杉杉科技有限公司製の「 SiO_x 」) を重量比率56.4 : 37.6で混合し、ホソカワミクロン株式会社製NOB-130 (ノビルタ) において回転速度800 rpmで3分間処理し、負極活物質を作製した。次に、負極活物質、および、アクリル基を有するポリアクリル酸モノマーからなる負極結着剤 (日本ゼオン株式会社製SX9172) を固形分重量比率95 : 5で、N-メチルピロリドン (NMP) とともに双腕式練合機にて攪拌し、負極電極材を作製した。

[0080] 厚さ13 μm のSUS製集電箔 (新日鉄住金マテリアルズ株式会社製) に負極電極材を塗布し、乾燥させた後、面密度5.2 mg/cm^2 となるように圧延した。その後、特定の大きさに切断し、電極20を形成した。

[0081] 厚さ20 μm の不織布に α アルミナを担持したシート (三菱製紙株式会社製「Nano X」) を電極10と電極20との間に挟持させて積層構造を形成し、積層構造を所定の大きさに切断して電池容器内に挿入した。 α -アルミナを担持した不織布シートには、Novolyte technologies社の「Novolyte EEL-003」 (ビニレンカーボネート (Vinylene Carbonate: VC) およびリチウムビス (オキサラト) ホウ酸塩 (Lithium bis (oxalate) borate: LiBOB) をそれぞれ2重量%および1重量%添加したもの) を染み込ませるように処理した。

[0082] 次に、EC（エチレンカーボネート）、DMC（ジメチルカーボネート）、EMC（エチルメチルカーボネート）を容積比率1：1：1で混合させた混合溶媒を用意し、この混合溶媒にLiPF₆を1M溶解させた電解液を形成した。その後、ドライエア環境下で電池容器内に電解液を注入して一定期間放置した後、0.1Cに相当する電流で20分程度予備充電を行い、その後、封口し、常温環境下で一定期間エージング放置して二次電池を作製した。

[0083] （実施例1）

ニッケル酸リチウム（JFEミネラル株式会社製）にアンチモン（Sb）（高純度科学製）を0.4重量%相当添加した材料に、導電部材であるグラフェン（XG Sciencess社製Graphene type-R）、および、アクリル基を有するポリアクリル酸モノマーからなる結着剤（日本ゼオン株式会社製SX9172）を固形分重量比率92：3：5で、N-メチルピロリドン（NMP）とともにプライミクス株式会社製薄膜旋回型高速ミキサーであるフィルミックスにて攪拌分散し、正極電極材を作製した。

[0084] 正極電極材を厚さ13μmのSUS製集電箔（新日鉄住金マテリアルズ株式会社製）に塗布し、乾燥させた後、面密度26.7mg/cm²となるように圧延した。その後、特定の大きさに切断し、電極10を得た。この電極10のホール効果を測定したところ、電極10はp型半導体であることが確認された。

[0085] 一方、1～10μmの長軸粒径のグラファイト（上海杉杉科技有限公司製）に30～200nmの球状粒径のシリコン（上海杉杉科技有限公司製）を重量比1：1でホソカワミクロン(株)製NOB-130（ノビルタ）にて800rpm3分間処理混合し、その混合物と、グラフェン材料（XG Sciences, Inc. 製の「xGnP Graphene Nanoplatelets H type」）と、cmc（日本製紙株式会社製MAC350HC）を水に1.4重量%溶解させたものと、ポリアクリル酸モノマーのエマルジョンからなる結着剤（日本ゼオン株式会社製BM451B）を重量比率90.8%、4.32%、1.96%、2.92の配合割合で双腕式ミキサーで一定時間攪拌した

後、この攪拌混合物に対して重量比1 : 0.005の割合で五酸化燐（株式会社高純度科学研究所製）を添加し、フィルミックス（プライミクス株式会社製）にて負極塗料化した。この時、グラファイト重量はグラフェン重量3倍から20倍であり、シリコン重量はグラフェン重量の4倍から30倍の範囲内であることが重要である。その範囲外であると、後記の通り課題が見られ、本発明特徴を有効的に得にくくなる。

[0086] 厚さ13 μm のSUS製集電箔（新日鉄住金マテリアルズ株式会社製）に負極電極材を塗布し、乾燥させた後、面密度5.2 mg/cm^2 となるように圧延した。その後、特定の大きさに切断し、電極20を形成した。

[0087] 厚さ25 μm のセラミック材料を担持したフィルムシート（宇部興産株式会社製「CPORE」）を電極10と電極20との間に挟持させて積層構造を形成し、積層構造を所定の大きさに切断して電池容器内に挿入した。

[0088] 次に、EC（エチレンカーボネート）、DMC（ジメチルカーボネート）、EMC（エチルメチルカーボネート）を容積比率1 / 1 / 1で混合させた混合溶媒を用意し、この混合溶媒にLiPF₆を1M溶解させ、更に、（ビニレンカーボネート（Vinylene Carbonate : VC）を1.5重量%、フッ化エチレンカーボネート（FEC）を2.0重量%、プロピニルメタンサルフォネート（propynyl methanesulfonate : PMS）を0.5重量%およびプロパンサルトン（1,3-Propanesultone : PS）1重量%を添加させて電解液を作製した。ドライ環境下で前記セラミック材料を担持したフィルムにこの電解液を浸み込ませるように処理した。その後、ドライエア環境下で電池容器内に一定期間放置した後、0.1Cに相当する電流で20分程度予備充電を行い、その後、封口し、常温環境下で一定期間エージング放置して二次電池を作製した。

[0089] （比較例3）

比較例3では、実施例1においてシリコンを200nmより大きなものを用いて電池化した。今回、最小粒径210nm近傍で平均粒度227nmで500nm以下の粒径のシリコンを用いた。また、シリコンを30nmよりも小さなものは製造コストが

2倍以上になり、生産上課題であるのが現状である。

[0090] (比較例4)

比較例4では、実施例1においてグラファイト重量/グラフェン重量の比が3より小さい場合の電池であり、今回、この比が2.9の仕様の条件で電池を作製した。また、この3より小さい仕様は先行例の示すところも含まれることを意味する。

[0091] (比較例5)

比較例5では、実施例1においてグラファイト重量/グラフェン重量の比が20よりも大きい場合の電池であり、今回、この比が21となる組成割合設計で電池化した。

[0092] (比較例6)

比較例6では、シリコン/グラフェンの重量比が4よりも小さい場合である。今回、この比が3.9となるように組成割合設計して電池化した。また、先行例はこの範囲に含まれる。

[0093] (比較例7)

比較例7では、シリコン/グラフェンの重量比が30よりも大きい場合である。今回は、この比が31となるように組成割合設計して電池化した。

[0094] (実施例2)

実施例2では、実施例1の負極表面にN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)に溶かした PbI_2 溶液濃度40%をマイクログラビアで塗工乾燥し、更に、 CH_3NH_3I を2-プロパノールに濃度45%溶解させたものをその上からマイクログラビアで塗工乾燥し、更に、真空乾燥 $-100kPa$ の減圧下で $105^\circ C$ 72時間保管したものをを用いて電池化した。この手法で得た負極表面には $CH_3NH_3PbI_3$ が $4\sim 6\mu m$ 程度形成できていることをTOF-SIMS等により確認した。

[0095] なお、上記のように作製した実施例1、実施例2および比較例1から比較例7の電池を、以下に示す方法にて評価した。

[0096] (電池初期容量評価)

比較例 1 の仕様電位範囲 2 V - 4.3 V における 1 C 放電容量を 100 と
して各二次電池の容量比較性能評価を行った。また、電池の形状は、今回、
角型電池缶を用い、積層電池とした。また、容量評価は 2 V - 4.6 V の電
位範囲でも各二次電池の容量比較性能評価を行った。さらに、10 C / 1 C の
放電容量比を測定した。これによって、出力性能を評価する。同様に 10 C
/ 1 C 充電容量比を測定した。これによって入力性能、急速充電性を評価す
る。

[0097] (釘刺試験)

満充電した二次電池に対して、2.7 mm 径の鉄製丸釘を常温環境下で 5
mm / 秒の速度で貫通させた時の発熱状態及び外観を観測した。下記表 1 に
結果を示す。表 1 では、二次電池の温度及び外観の変化が生じなかった二次
電池を「OK」と示し、二次電池の温度及び外観の変化が生じた二次電池を
「NG」と示している。

[0098] (過充電試験)

充電率 200% を電流維持し、15 分以上外観に変化が生じるか否かを判
定した。下記表 1 に結果を示す。表 1 では、異常を起こさなかった二次電池
を「OK」と示し、変化（膨れまたは破裂等）が生じた二次電池を「NG」
と示している。

[0099] (常温寿命特性)

実施例 1、実施例 2 及び比較例 1 から比較例 7 の二次電池を仕様電位範囲
2 V - 4.3 V 仕様の場合、25℃で 1 C / 4.3 V で充電した後、1 C /
2 V 放電を 3000 サイクル及び 1 万サイクル実施し、初回目の容量に対し
て容量低下を比較した。

[0100] (評価結果)

表 1 に上述した評価結果を示す。

[0101]

[表1]

	1C放電における容量比	容量(1C) [mAh/g] 2-4.3V	容量(1C) [mAh/g] 2-4.6V	10C/1C放 電容量比	10C/1C充 電容量比	3000cycle寿 命試験(容量 維持率)[%]	10000cycle寿 命試験(容量 維持率)[%]	安全性試験	
								過充電	釘刺試験
比較例1	100	168	NG 劣化	0.04	0.03	58	0	NG	NG
比較例2	573	962	985	0.92	0.68	90	48	OK	OK
実施例1	741	1245	1384	0.96	0.93	92	87	OK	OK
比較例3	576	968	972	0.92	0.71	89	51	OK	OK
比較例4	573	963	978	0.91	0.66	88	45	OK	OK
比較例5	183	307	324	0.21	0.23	71	14	OK	OK
比較例6	191	321	333	0.24	0.29	86	74	OK	OK
比較例7	654	1099	1114	0.14	0.13	37	4	OK	OK
実施例2	880	1478	1503	0.98	0.98	93	89	OK	OK

[0102] 比較例1の二次電池は、いわゆる一般的なリチウムイオン二次電池である。比較例1の二次電池では、釘刺速度の如何に関わらず1秒後に過熱が顕著であったのに対し、実施例1の二次電池では、釘刺後において温度上昇が殆どなく、大幅に抑制された。釘刺試験後の電池を分解し調べたところ、比較例1の二次電池では、セパレータが広範囲に及んで溶融していたが、実施例1の二次電池では、セラミック含有フィルムがその原形を留めていた。このことから、セラミック含有フィルムは、釘刺後に起こる短絡による発熱においても構造が破壊されず、短絡箇所の拡大を抑止できたため、大幅な過熱を防げたと考えられる。また、実施例の形態であれば、釘刺し後、釘を抜くと、電池として動作することも確認できた。比較例1では、電池動作するものはなかった。これは、本発明の電池がイオン電池ではなく、ホール移動を利用した半導体の仕組みからなる電池であることからと考えられる。一部分が破壊されても半導体の仕組みが成り立ては動作ができることを意味しており、従来のイオン電池では得られなかった耐衝撃性の良い電池となり、今回、この特徴を見出すことによって、高安全な高容量高出力電池を得ることができた。

[0103] ここで、ペロブスカイト層、今回は鉛とヨウ素を含む層を形成した電池が最も出力性能が高く、高性能化していることが伺える。これは、充電時にシリコンの膨張により、ペロブスカイト層に圧力が加わることでホールを多く誘発することで急速充電できる結果となったと考える。また、放電時にシリコンの収縮でペロブスカイト層の内圧が弱まることで充電時とは逆方向へのホール移動が加速されることで高出力を得られるものと考えられる。

[0104] 比較例2は先行文献に示される実施例である。先行例ではシリコン粒径の厳密な規定がなく、本発明の範囲規定によれば大きく性能改善できることを示すものである。これは、実施例1と比較例3に示されるように、容量性能面にも寿命の面でも大きな差が有る。

[0105] また、グラファイトとグラフェンの比率やシリコンとグラフェンの比率範囲を規定することで従来にない高性能な結果をもたらすことを見出した。例

例えば、比較例4に示されるようにグラファイトの量がグラフェンの量の3倍より少なければ、急速充電性能や寿命が落ちる。これはグラフェンが多いことで電極内の密度が下がることが影響していると考えられる。比較例5に示されるようにグラファイトの量がグラフェンの量の20倍より多いと、従来のリチウムイオン電池に近い性能になる。これは、本発明の半導体機能が発現し難くなることを意味するものと考えられる。比較例6に示されるようにシリコンの含有量がグラフェンの量の4倍よりも小さい場合、容量性能が格段に落ちると共にレート性能も落ちる。これはグラフェン主体では電荷貯蔵がされ難いことを意味することもわかった。比較例7に示されるように、シリコンの量がグラフェンの量の30倍よりも多いと容量性能は良いものの寿命性能が格段に落ちる。また、レート性能も落ちるため、高出力も急速充電も不利になることがわかる。

[0106] 実施例1において、4.6V充電時に、電極20内の電子分布を各ブロックに輪切りにして、電流、抵抗測定によって評価したところ、電界とは垂直方向に一方の方向に分布偏りが見られることも分かった。同時にホール測定も行ったところ、電子分布とは逆方向で電界方向とほぼ垂直方向に偏りが見られた。このことより、電子とホールはお互い逆方向で電界とはほぼ垂直方向に電極20内を移動する現象も見出すことができた。そして、電子蓄積層が充電時に電極20内に設けられることも見出した。

[0107] 以上、本発明の実施形態について説明したが、上記実施形態は本発明の適用例の一部を示したに過ぎず、本発明の技術的範囲を上記実施形態の具体的な構成に限定する趣旨ではない。

[0108] 本願は2017年8月3日に日本国特許庁に出願された特願2017-150950に基づく優先権を主張し、この出願の全ての内容は参照により本明細書に組み込まれる。

産業上の利用可能性

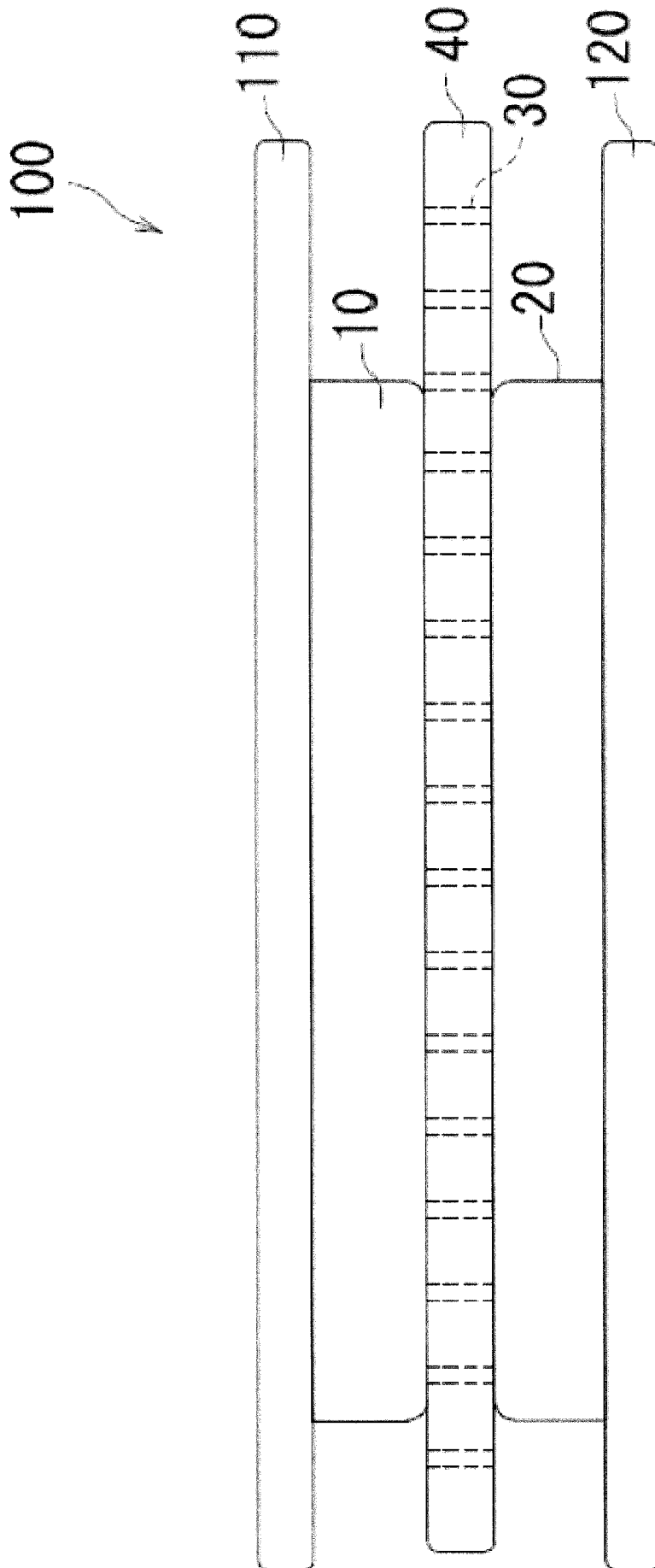
[0109] 本発明の二次電池は高出力で急速充電を可能とする高容量を実現可能であり、高安全な大型蓄電池等として好適に用いられる。例えば、本発明の二次

電池は、地熱発電、風力発電、太陽発電、水力発電および波力発電といった発電力の安定しない発電機構の蓄電池として好適に用いられる。また、本発明の二次電池は、電気自動車等の移動体にも好適に用いられる。更に、高安全であるため、カード用電池から携帯電話、モバイル端末にも幅広く用いられる。

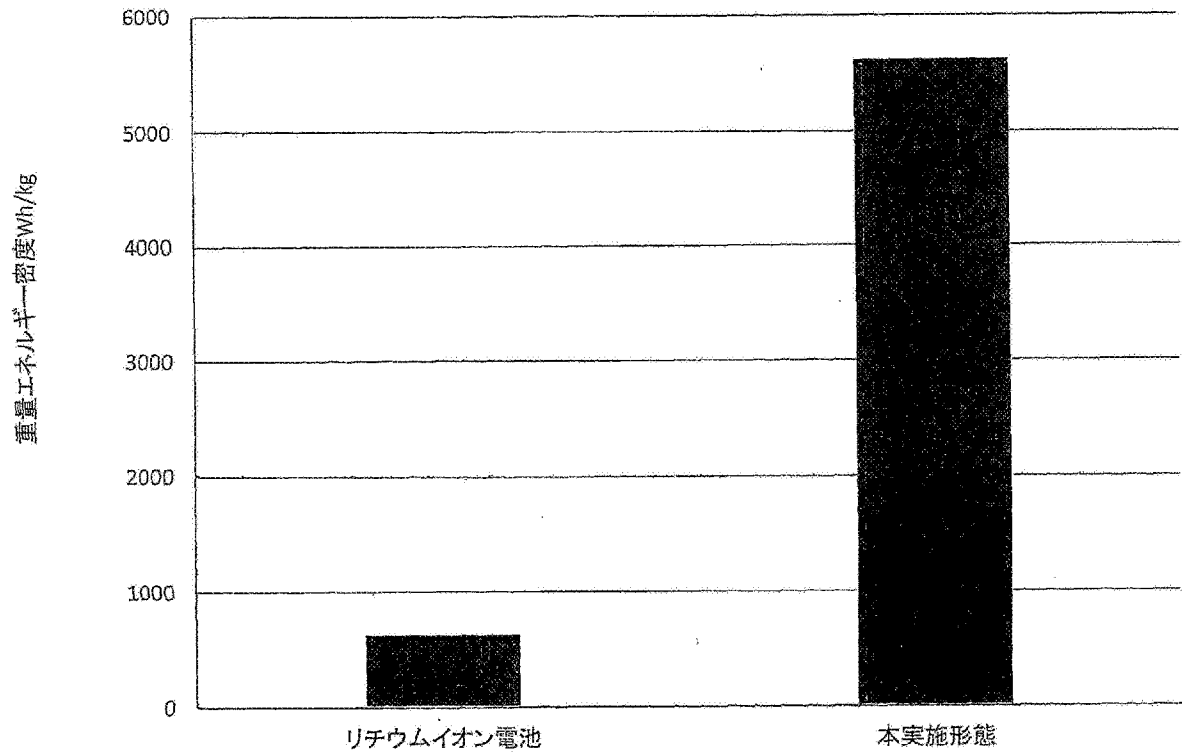
請求の範囲

- [請求項1] 第1電極と、第2電極と、セラミック材料を含有するセパレータと、電解質と、を備え、前記第2電極は、粒径が30~200nmのシリコン含有物質と、多層グラフェンと、グラファイト材料と、結着剤と、を含む二次電池。
- [請求項2] 請求項1に記載の二次電池であって、
前記第2電極は、前記グラファイト材料と前記多層グラフェンの重量比及び前記シリコン含有物質と前記多層グラフェンの重量比が以下の割合である二次電池。
 $20 \geq \text{グラファイト材料重量} / \text{多層グラフェン重量} \geq 3$
 $30 \geq \text{シリコン含有物質重量} / \text{多層グラフェン重量} \geq 4$
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の二次電池であって、
前記電解質は、プロピニルメタンサルフォネートを含む二次電池。
- [請求項4] 請求項1又は2に記載の二次電池であって、
前記電解質は、固体電解質であり、磷と硫黄元素を含有する二次電池。
- [請求項5] 請求項1、2、及び4のいずれか一つに記載の二次電池であって、
前記電解質は、ペロブスカイト構造を有する層を有する二次電池。
- [請求項6] 請求項5に記載の二次電池であって、
前記ペロブスカイト構造を有する層は、鉛元素とヨウ素元素を含有している二次電池。
- [請求項7] 請求項5又は6に記載の二次電池であって、
前記シリコン含有物質が充電時に膨張することでペロブスカイト層に外力が加わることで蓄電機構が発現する機構を有する二次電池。
- [請求項8] 請求項1から7のいずれか一つに記載の二次電池であって、
前記第1電極は、リチウムとニッケルを含有する材料により成る二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/029114

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. H01M4/13 (2010.01) i, H01M4/38 (2006.01) i, H01M4/62 (2006.01) i,
 H01M10/0562 (2010.01) i, H01M10/0567 (2010.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 Int.Cl. H01M4/13, H01M4/38, H01M4/62, H01M10/0562, H01M10/0567

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2016/114321 A1 (NAKAJIMA, Junji) 21 July 2016, paragraphs [0041]-[0144], fig. 1-3 & TW 201640730 A	1, 3-5, 7, 8
Y	EP 3133690 A1 (COMMISSARIAT AL'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES) 22 February 2017, paragraphs [0005]-[0009], [0035], [0100] & WO 2017/013111 A1 & CN 107925124 A & KR 10-2018-0030566 A	1, 3-5, 7, 8

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

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 12 October 2018 (12.10.2018)	Date of mailing of the international search report 23 October 2018 (23.10.2018)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/029114

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 104300125 A (SUN YAT-SEN UNIVERSITY) 21 January 2015, paragraph [0023] (Family: none)	1, 3-5, 7, 8
Y	JP 9-245834 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 19 September 1997, paragraphs [0003]-[0008] (Family: none)	3
Y	JP 10-116632 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.) 06 May 1998, claims 1-4 (Family: none)	5, 7
A	CN 105895916 A (PEKING UNIVERSITY) 24 August 2016 (Family: none)	1-8
A	JP 2015-2168 A (GREENFUL NEW ENERGY CO., LTD.) 05 January 2015 & US 2014/0370381 A1 & EP 2814084 A1 & CN 104241679 A & KR 10-2014-0145913 A & TW 201508976 A	1-8
A	JP 2015-2169 A (GREENFUL NEW ENERGY CO., LTD.) 05 January 2015 & US 2014/0370392 A1 & EP 2814094 A1 & CN 104241678 A & KR 10-2014-0145915 A & TW 201508979 A	1-8
A	JP 2015-2170 A (GREENFUL NEW ENERGY CO., LTD.) 05 January 2015 & US 2014/0370389 A1 & EP 2814093 A1 & CN 104241623 A & KR 10-2014-0145914 A & TW 201448333 A	1-8
A	JP 2015-2171 A (GREENFUL NEW ENERGY CO., LTD.) 05 January 2015 & US 2014/0370391 A1 & EP 2814092 A1 & CN 104241597 A & KR 10-2014-0145916 A & TW 201448329 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0562(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/13, H01M4/38, H01M4/62, H01M10/0562, H01M10/0567

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2016/114321 A1 (中島 潤二) 2016.07.21, [0041]-[0144], 図 1-3 & TW 201640730 A	1, 3-5, 7, 8
Y	EP 3133690 A1 (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES) 2017.02.22, [0005]-[0009], [0035], [0100] & WO 2017/013111 A1 & CN 107925124 A & KR 10-2018-0030566 A	1, 3-5, 7, 8

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.10.2018

国際調査報告の発送日

23.10.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井原 純

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

9354

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	CN 104300125 A (中山大学) 2015. 01. 21, [0023] (ファミリーなし)	1, 3-5, 7, 8
Y	JP 9-245834 A (三菱化学株式会社) 1997. 09. 19, [0003]-[0008] (ファミリーなし)	3
Y	JP 10-116632 A (日本電池株式会社) 1998. 05. 06, [請求項 1]-[請求項 4] (ファミリーなし)	5, 7
A	CN 105895916 A (北京大学) 2016. 08. 24, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2015-2168 A (上海緑孚新能源科技有限公司) 2015. 01. 05, & US 2014/0370381 A1 & EP 2814084 A1 & CN 104241679 A & KR 10-2014-0145913 A & TW 201508976 A	1-8
A	JP 2015-2169 A (上海緑孚新能源科技有限公司) 2015. 01. 05, & US 2014/0370392 A1 & EP 2814094 A1 & CN 104241678 A & KR 10-2014-0145915 A & TW 201508979 A	1-8
A	JP 2015-2170 A (上海緑孚新能源科技有限公司) 2015. 01. 05, & US 2014/0370389 A1 & EP 2814093 A1 & CN 104241623 A & KR 10-2014-0145914 A & TW 201448333 A	1-8
A	JP 2015-2171 A (上海緑孚新能源科技有限公司) 2015. 01. 05, & US 2014/0370391 A1 & EP 2814092 A1 & CN 104241597 A & KR 10-2014-0145916 A & TW 201448329 A	1-8