

(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
2021年12月2日(02.12.2021)



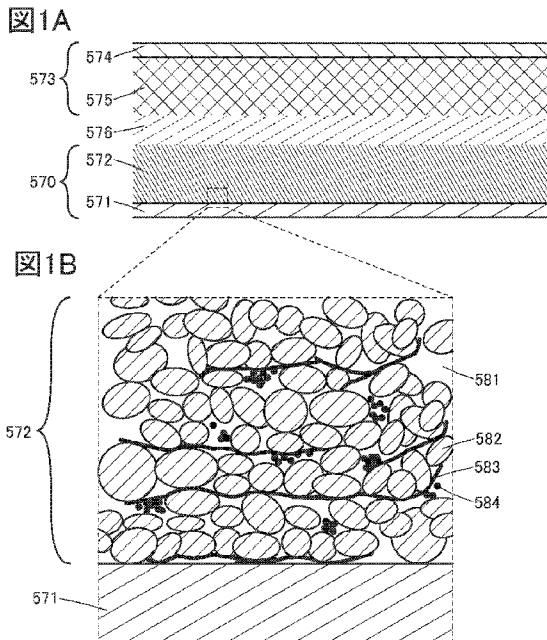
(10) 国際公開番号

WO 2021/240298 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/IB2021/054234
- (22) 国際出願日: 2021年5月18日(18.05.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-094390 2020年5月29日(29.05.2020) JP
- (71) 出願人: 株式会社半導体エネルギー研究所
(SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2430036 神奈川県厚木市長谷398 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 山崎 舜平 (YAMAZAKI, Shunpei); 〒2430036 神奈川県厚木市長谷398株式会社半導体エネルギー研究所内 Kanagawa (JP). 岩城裕司 (IWAKI, Yuji); 〒2430036 神奈川県厚木市長谷398株式会社半導体エネルギー研究所内 Kanagawa (JP). 鈴木邦彦 (SUZUKI, Kunihiko); 〒2430036 神奈川県厚木市長谷398株式会社半導体エネルギー研究所内 Kanagawa (JP). 門間裕史 (KADOMA, Hiroshi).
- (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,

(54) Title: SECONDARY BATTERY AND VEHICLE

(54) 発明の名称: 二次電池および車両



(57) Abstract: Provided is a negative electrode that is not susceptible to deterioration. Also provided is a novel negative electrode. This secondary battery has a positive electrode and a negative electrode, wherein the negative electrode includes a fluorine-containing solvent, a current collector, a negative electrode active material, and graphene. The negative electrode further includes a solid electrolyte material which is an oxide. The negative electrode active material may contain fluorine. The secondary battery may also have a plurality of different electrolytes. The negative electrode active material is, for



WO 2021/240298 A1

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

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

添付公開書類 :

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

example, a material containing at least one element selected from among silicon, tin, gallium, aluminum, germanium, lead, antimony, bismuth, silver, zinc, cadmium, and indium.

(57) 要約 : 劣化が少ない負極を提供する。または、新規な負極を提供する。正極と負極とを有し、負極は、フッ素を含む溶媒と、集電体と、負極活物質と、グラフェンと、を有する二次電池。負極は、さらに固体電解質材料を含み、固体電解質材料は酸化物である。負極活物質は、フッ素を含んでもよい。また二次電池は、複数の異なる電解質を有してもよい。負極活物質は例えば、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、カドミウムおよびインジウムから選ばれる一以上の元素を有する材料である。

明細書

発明の名称

二次電池および車両

技術分野

[0001]

電解質を有する二次電池及びその作製方法に関する。または、二次電池を有する携帯情報端末、車両等に関する。

[0002]

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

[0003]

なお、本明細書中において電子機器とは、蓄電装置を有する装置全般を指し、蓄電装置を有する電気光学装置、蓄電装置を有する情報端末装置などは全て電子機器である。

[0004]

なお、本明細書中において、蓄電装置とは、蓄電機能を有する素子及び装置全般を指すものである。例えば、リチウムイオン二次電池などの蓄電装置（二次電池ともいう）、リチウムイオンキャパシタ、及び電気二重層キャパシタなどを含む。

背景技術

[0005]

近年、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンキャパシタ、空気電池等、種々の蓄電装置の開発が盛んに行われている。特に高出力、高エネルギー密度であるリチウムイオン二次電池は、携帯電話、スマートフォン、もしくはノート型コンピュータ等の携帯情報端末、携帯音楽プレーヤ、デジタルカメラ、医療機器、又は、ハイブリッド車（HV）、電気自動車（EV）、もしくはプラグインハイブリッド車（PHV）等の次世代クリーンエネルギー自動車など、半導体産業の発展と併せて急速にその需要が拡大し、繰り返し充電可能なエネルギーの供給源として現代の情報化社会に不可欠なものとなっている。

[0006]

リチウムイオン二次電池は、低温状態または高温状態において充放電に問題がある。二次電池は化学反応を利用した電力貯蔵手段であるため、特に氷点下の低温下では十分な性能を発揮することが困難である。また、リチウムイオン二次電池は、高温下においては二次電池の寿命が短くなる場合があり、異常が発生する恐れがある。

[0007]

二次電池として使用時または保存時の環境温度に関わらず、安定した性能を発揮できるものが望まれている。

[0008]

特許文献1には二次電池にフッ素を有する有機化合物を用いるリチウムイオン二次電池が開示されている。

[0009]

また、二次電池の安定性に加えて、二次電池が高容量であることが重要である。ケイ素系材料は容量が高く、二次電池の活物質として用いられている。ケイ素材料はNMRスペクトルから得られるケミカルシフト値により特徴づけることができる（特許文献2）。

[先行技術文献]

[特許文献]

[0010]

[特許文献1]

米国特許第10483522号公報

[特許文献2]

特開2015-156355号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011]

本発明の一態様は、劣化しにくい負極を提供することを課題とする。または、本発明の一態様は、新規な負極を提供することを課題とする。

[0012]

または、本発明の一態様は、劣化しにくい二次電池を提供することを課題とする。または、本発明の一態様は、安全性の高い二次電池を提供することを課題とする。または、本発明の一態様は、新規な二次電池を提供することを課題とする。

[0013]

また本発明の一態様は、新規な物質、活物質粒子、又はそれらの作製方法を提供することを課題の一とする。

[0014]

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

課題を解決するための手段

[0015]

本発明の一態様は、正極と負極とを有し、負極は、フッ素を含む溶媒と、集電体と、負極活物質と、グラフェンと、を有する二次電池である。

[0016]

また上記構成において、負極は、さらに固体電解質材料を含み、固体電解質材料は酸化物であることが好ましい。

[0017]

また上記構成において、負極活物質は、フッ素を含むことが好ましい。

[0018]

また上記構成において、二次電池は、複数の異なる電解質を有することが好ましい。

[0019]

また上記構成において、二次電池は、フッ素を含まない溶媒を有することが好ましい。

[0020]

また上記構成において、負極活物質は、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、カドミウムおよびインジウムから選ばれる一以上の元素を有する材料であることが好ましい。

[0021]

または、本発明の一態様は、上記のいずれかに記載の二次電池を有する車両である。

発明の効果

[0022]

本発明の一態様により、二次電池の広い温度範囲、具体的には -40°C 以上 150°C 以下での使用が可能となる。従って、本発明の一態様の二次電池を搭載した車両の車外温度が -40°C 以上 25°C 未満であっても、 25°C 以上 85°C 以下であっても二次電池を電源として用いて車両を動かすことができる。

[0023]

また、二次電池に用いる材料を難燃性または不燃性とすることで、耐熱性の高い二次電池、さらには燃えない二次電池を実現できる。また、電解質がフッ素を含むことにより、飛躍的に安全性が高められた二次電池を提供することもできる。

[0024]

本発明の一態様により、劣化が少ない負極を提供することができる。また、本発明の一態様により、新規な負極を提供することができる。

[0025]

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

[0026]

また本発明の一態様により、新規な物質、活物質粒子、又はそれらの作製方法を提供することができる。

[0027]

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

[0028]

図1Aは二次電池の断面の一例を示す図である。図1Bは負極の断面の一例を示す図である。図1Cは二次電池の断面の一例を示す図である。

図2は負極の断面の一例を示す図である。

図3は多層グラフェンと活物質の断面模式図である。

図4は負極の断面の一例を示す図である。

図5Aは比較例であり、図5B及び図5Cは本発明の一態様を示す化学式及び、算出したリチウムイオンと配位する酸素原子の電荷である。

図6は本発明の一態様を示すリチウムイオンに対し、それぞれの有機化合物が1つから4つまで配

位した状態の溶媒和エネルギーを算出したグラフである。

図7は本発明の一態様を示すリチウムイオンと配位する酸素原子の電荷と溶媒和エネルギーを解析したグラフである。

図8は、正極活物質が有する構造の例を示す図である。

図9は、正極活物質が有する構造の例を示す図である。

図10Aは、コイン型二次電池の分解斜視図であり、図10Bはコイン型二次電池の斜視図であり、図10Cはその断面斜視図である。

図11A及び図11Bは、円筒型の二次電池の例であり、図11Cは、複数の円筒型の二次電池の例であり、図11Dは、複数の円筒型の二次電池を有する蓄電システムの例である。

図12A及び図12Bは二次電池の例を説明する図であり、図12Cは二次電池の内部の様子を示す図である。

図13A、図13B、図13Cは二次電池の例を説明する図である。

図14A、及び図14Bは二次電池の外観を示す図である。

図15A、図15B、図15Cは二次電池の作製方法を説明する図である。

図16Aは本発明の一態様の電池パックを示す斜視図であり、図16Bは電池パックのブロック図であり、図16Cはモータを有する車両のブロック図である。

図17A、図17B、図17C、図17Dは、輸送用車両の一例を説明する図である。

図18A、及び図18Bは、本発明の一態様に係る蓄電装置を説明する図である。

図19A、図19B、図19C、図19Dは、電子機器の一例を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0029]

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。

[0030]

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

[0031]

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

[0032]

本明細書等において、活物質等の粒子の表層部とは例えば、表面から50nm以内、より好ましくは35nm以内、さらに好ましくは20nm以内の領域であることが好ましい。ひびまたはクラックにより生じた面も表面といてよい。また表層部より深い領域を、内部という。

[0033]

本明細書等において、リチウムと遷移金属を含む複合酸化物が有する層状岩塩型の結晶構造とは、陽イオンと陰イオンが交互に配列する岩塩型のイオン配列を有し、遷移金属とリチウムが規則配列

して二次元平面を形成するため、リチウムの二次元的拡散が可能である結晶構造をいう。なお陽イオンまたは陰イオンの欠損等の欠陥があってもよい。また、層状岩塩型結晶構造は、厳密に言えば、岩塩型結晶の格子が歪んだ構造となっている場合がある。

[0034]

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

[0035]

また本明細書等において、リチウムと遷移金属を含む複合酸化物が有する擬スピネル型の結晶構造とは、空間群 $R-3m$ であり、スピネル型結晶構造ではないものの、コバルト、マグネシウム等のイオンが酸素6配位位置を占め、陽イオンの配列がスピネル型と似た対称性を有する結晶構造をいう。

[0036]

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

[0037]

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

[0038]

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

[0039]

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

[0040]

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

[0041]

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

[0042]

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

[0043]

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

[0044]

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

[0045]

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

[0046]

(実施の形態1)

本実施の形態では、本発明の一態様の二次電池、負極、等について述べる。

[0047]

本発明の一態様は、正極と負極とを有する二次電池である。二次電池として例えば、リチウムイオン電池が挙げられる。

[0048]

[電解質]

本発明の一態様の負極は、フッ素を含む電解質を有する。フッ素を含む電解質は、フッ素化環状カーボネートの一種または二種以上と、リチウムイオンと、を有する。フッ素化環状カーボネートは、電解質の難燃性を向上させ、リチウムイオン二次電池の安全性を高めることができる。

[0049]

フッ素化環状カーボネートとして、フッ化エチレンカーボネート、例えば、モノフルオロエチレンカーボネート（炭酸フルオロエチレン、 FEC 、 $F1EC$ ）、ジフルオロエチレンカーボネート（ $DFEC$ 、 $F2EC$ ）、トリフルオロエチレンカーボネート（ $F3EC$ ）、テトラフルオロエチレンカーボネート（ $F4EC$ ）などを用いることができる。なお、 $DFEC$ には、シスー4、5、トランスー4、5などの異性体がある。電解質として、フッ素化環状カーボネートを一種または二

種以上を用いてリチウムイオンを溶媒和させて、充放電時に負極内においてフッ素化環状カーボネートに溶媒和させたリチウムイオンを輸送させることが低温で動作させる上で重要である。フッ素化環状カーボネートを少量の添加剤としてではなく、充放電時のリチウムイオンの輸送に寄与させると低温での動作が可能となる。二次電池内においてリチウムイオンは数個以上数十個程度の塊で移動する。

[0050]

リチウムイオンが溶媒和されることにより、リチウムイオンと負極との間に溶媒が入り、リチウムイオンが負極にリチウムとして析出する反応が生じづらくなり、負極活物質表面におけるリチウムのデンドライト形成を抑制することができる。また、リチウムイオンと負極との間に溶媒が入ることにより電界が緩和され、リチウムイオンと負極との反応を抑制し、例えば不可逆反応による電池容量の低下等を抑制することができる。また、充放電におけるリチウムと負極との間の電気化学反応を、負極表面において均一に生じさせることができる。

[0051]

フッ素化環状カーボネートを電解質に用いることで、負極内において、溶媒和されているリチウムイオンが負極活物質粒子へ入る際に必要となる脱溶媒和のエネルギーを小さくできる。この脱溶媒和のエネルギーを小さくできれば、低温範囲においてもリチウムイオンが負極活物質粒子へ挿入或いは負極活物質粒子から脱離しやすくなる。なお、リチウムイオンは溶媒和された状態のまま移動することもあるが、配位する溶媒分子が入れ替わるホッピング現象が生じる場合もある。リチウムイオンから溶媒が脱溶媒和しやすくなると、ホッピング現象による移動がしやすくなり、リチウムイオンの移動がしやすくなる場合がある。二次電池の充放電における電解質の分解生成物が、負極活物質の表面にまとわりつくことにより、二次電池の劣化が起こる懸念がある。しかしながら電解質がフッ素を有する場合には電解質がさらさらであり、粘度が低く、電解質の分解生成物は負極活物質の表面に付着しづらくなる。このため、二次電池の劣化を抑制することができる。

[0052]

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

[0053]

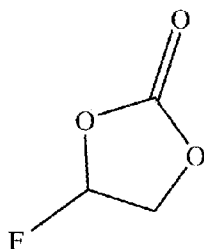
以下に、フッ素化環状カーボネートの一例を示す。

[0054]

モノフルオロエチレンカーボネート (FEC) は、下記式 (1) で表される。

[0055]

[化1]



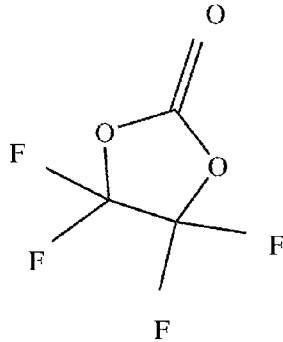
式(1)

[0056]

テトラフルオロエチレンカーボネート (F₄EC) は、下記式 (2) で表される。

[0057]

[化2]



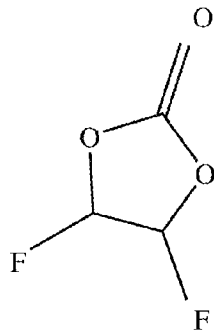
式(2)

[0058]

ジフルオロエチレンカーボネート (DFEC) は、下記式 (3) で表される。

[0059]

[化3]



式(3)

[0060]

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

[0061]

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

とができる。

[0062]

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

[0063]

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

[0064]

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

[0065]

また、負極が有する電解質はフッ素化環状カーボネートに加えて、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC) 等の環状カーボネートを有してもよい。負極が有する電解質において、EC、PC等もリチウムイオンに配位してリチウムイオンと溶媒和している場合がある。

[0066]

また、負極が有する電解質は鎖状エステルを有してもよく、鎖状エステルもリチウムイオンに配位してリチウムイオンと溶媒和している場合がある。

[0067]

本発明の一態様の二次電池はキャリアイオンとしてリチウムイオンを有する。また本発明の一態様の二次電池は、ナトリウムイオン、およびカリウムイオンなどのアルカリ金属イオン、ならびにカルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン、ベリリウムイオン、およびマグネシウムイオンなどのアルカリ土類金属イオンから選ばれる一以上をキャリアイオンとして有してもよい。電解質が有するフッ素化環状カーボネート等の材料は、これらのキャリアイオンに配位することができる。

[0068]

電解質のリチウムイオンの濃度は、電解質が有するフッ素化環状カーボネートなどに加えるリチウム塩の濃度により調整することができる。該リチウム塩として例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等を用いることができる。

[0069]

また、電解質にビニレンカーボネート、プロパンスルトン (PS)、tert-ブチルベンゼン (TBB)、リチウムビス(オキサレート)ボレート (LiBOB)、またスクシノニトリル、アジポニトリル等のジニトリル化合物などの添加剤を添加してもよい。添加剤の濃度は、例えば電解質全体に対して0.1体積%以上5体積%未満とすればよい。

[0070]

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

[0071]

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

[0072]

高分子材料としては、例えばポリエチレンオキサイド（PEO）などのポリアルキレンオキサイド構造を有するポリマー、PVDF、およびポリアクリロニトリル等、ならびにそれらを含む共重合体等から選ばれる一以上を用いることができる。例えばPVDFとヘキサフルオロプロピレン（HFP）の共重合体であるPVDF-HFPを用いることができる。また、形成される高分子は、多孔質形状を有してもよい。

[0073]

[二次電池]

図1Aは、二次電池の内部の様子を示す断面模式図である。負極570は、負極集電体571及び負極集電体571に接して形成された負極活物質層572を少なくとも含み、正極573は、正極集電体574及び正極集電体574に接して形成された正極活物質層575を少なくとも含む。また二次電池は、負極570と正極573の間に電解質576を有する。また、図1Aにおいては二次電池が電解質として高分子系固体電解質（PEOなど）を用いる場合を示すが、図1Cに示すように、二次電池は正極と負極との間にセパレータ577を有してもよい。

[0074]

[負極の一例]

図1Bは、図1Aにおいて、破線で囲む領域の拡大図である。図1Bに示すように、負極活物質層572は電解質581と、負極活物質582と、を有する。電解質581は、フッ素を有する有機化合物と、リチウムイオンと、を有する。負極活物質582として、様々な材料を用いることができる。負極活物質582として用いることができる材料については、後述する。また負極活物質として、粒子を用いることが好ましい。

[0075]

負極活物質層572は、グラフェン、カーボンブラック、黒鉛、炭素繊維、フラーレン、等の炭素系材料を有することが好ましい。カーボンブラックとして例えばアセチレンブラック（AB）等を用いることができる。黒鉛として例えば天然黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ等の人造黒鉛、等を用いることができる。これらの炭素系材料は導電性が高く、負極活物質層において、導電剤として機能することができる。なお、これらの炭素系材料は、負極活物質として機能してもよい。図1Bには、負極活物質層572がグラフェン583およびAB584を有する例を示す。

[0076]

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

る。

[0077]

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

[0078]

負極活物質層の総量に対する導電剤の含有量は、1wt%以上10wt%以下が好ましく、1wt%以上5wt%以下がより好ましい。

[0079]

活物質と点接触するカーボンブラック等の粒状の導電材と異なり、グラフェン化合物は接触抵抗の低い面接触を可能とするものであるから、通常の導電材よりも少量で粒状の活物質とグラフェン化合物との電気伝導性を向上させることができる。よって、活物質の活物質層における比率を増加させることができる。これにより、二次電池の放電容量を増加させることができる。

[0080]

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

[0081]

また、車両の二次電池が高容量になると充電する電力が必要とされるため、短時間で充電を終了させることが望ましい。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。

[0082]

図1Bに示す負極活物質層572において、複数のグラフェン583は面と面が向かい合うように配置し、複数のグラフェン583の間に負極活物質582を有する。また、図2に示す負極活物質層572のように、グラフェンが三次元の網目状に配置されてもよい。

[0083]

本発明の一態様の電解質を用いることにより、広い温度範囲を有する車載用の二次電池を得ることができる。

[0084]

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

[0085]

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

[0086]

バインダとして、難燃性の高分子材料または不燃性の高分子材料を用いることが好ましい。

例えば、フッ素を有する高分子材料であるフッ素ポリマー、具体的にはポリフッ化ビニリデン（PVDF）などを用いることができる。PVDFは融点を134℃以上169℃以下の範囲に有する樹脂であり、熱安定性に優れた材料である。他のバインダとしてはポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂などを用いることができる。

[0087]

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

[0088]

また、バインダとしては、例えば水溶性の高分子を用いることが好ましい。水溶性の高分子としては、例えば多糖類などを用いることができる。多糖類としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ジアセチルセルロース、および再生セルロースなどのセルロース誘導体、ならびに澱粉などから選ばれる一以上を用いることができる。また、これらの水溶性の高分子を、前述のゴム材料と併用して用いると、さらに好ましい。

[0089]

バインダは上記のうち複数のを組み合わせて使用してもよい。

[0090]

本明細書において、「不燃性」とは、UL94規格などの燃焼試験規格、あるいはJISの酸素指数（OI）において、高分子材料に炎を点火しても全く着火しない性質を言う。また、「難燃性」とは、UL94規格などの燃焼試験規格、あるいはJISの酸素指数（OI）において、高分子材料に炎を点火してもほとんど化学反応しない性質を言う。

[0091]

また、グラフェン583は負極活物質582に、納豆のようにまとわりつくことができる。また例えば負極活物質582を大豆に、グラフェン583を粘り成分に、それぞれたとえることができる。グラフェン583を負極活物質層572が有する電解質、複数の負極活物質、複数の炭素系材料、等の材料の間にわたって配置させることにより、負極活物質層572内に良好な導電パスを形成するだけでなく、グラフェン583を用いてこれらの材料を束縛または固定することができる。また例えば、複数のグラフェン583により三次元の網目構造を構成し、網目に電解質、複数の負極活物質、複数の炭素系材料、等の材料を配置させることにより、グラフェン583が三次元の導電パスを形成するとともに、集電体からの負極電解質の脱落を抑制することができる。よって、グラフェン583は、負極活物質層572において、導電剤として機能するとともに、バインダとして機能する場合がある。

[0092]

本発明の一態様の二次電池に用いる電解質は、フッ素を有する電解質のみに限定されず、例えば、広い温度範囲で使用でき、環境温度に影響を受けにくい二次電池を提供する目的を成就するためであれば、負極内のフッ素を有する電解質と、正極と負極の間の電解質は異なるものを用いることもでき、正極と負極の間の電解質はフッ素を含まない電解質を用いることもできる。本発明の一態様は、少なくとも負極内にフッ素を有する電解質を用いる構成であればよく、他の構成は特に限定されないといえることができる。

[0093]

また、上記各構成において、さらに負極に固体電解質材料を含ませて、難燃性を向上させてもよい。固体電解質材料として酸化物系固体電解質を用いることが好ましい。

[0094]

酸化物系固体電解質としては、 LiPON 、 Li_2O 、 Li_2CO_3 、 Li_2MoO_4 、 Li_3PO_4 、 Li_3VO_4 、 Li_4SiO_4 、 LLT ($\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$)、 LLZ ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) 等のリチウム複合酸化物および酸化リチウム材料が挙げられる。

[0095]

LLZ は、 Li と La と Zr を含有するガーネット型酸化物であり、 Al 、 Ga 、または Ta を含む化合物としてもよい。

[0096]

また、塗布法等により形成する PEO (ポリエチレンオキシド) 等の高分子系固体電解質を用いてもよい。このような高分子系固体電解質はバインダとしても機能させることができるため、高分子系固体電解質を用いる場合には負極の構成要素を減らせ、製造コストを低減することもできる。

[0097]

負極活物質582は丸みを帯びた形状、角を有する形状、等、様々な形状を有することができる。また、負極の断面において、負極活物質582は円、楕円、曲面を有する図形、多角形、等、様々な断面形状を有することができる。例えば図1Bには一例として負極活物質582の断面が丸みを帯びた形状を有する例を示すが、負極活物質582の断面は例えば図2に示すように、角を有してもよい。また、一部が丸みを帯び、一部が角を有してもよい。

[0098]

<負極活物質の一例>

負極活物質として、二次電池のキャリアイオンとの反応が可能な材料、キャリアオンの挿入および脱離が可能な材料、キャリアイオンとなる金属との合金化反応が可能な材料、キャリアイオンとなる金属の溶解および析出が可能な材料、等を用いることが好ましい。

[0099]

また、負極活物質として例えば、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、インジウムから選ばれる一以上の元素を有する金属、材料または化合物を用いることができる。このような元素を用いた合金系材料としては、例えば、 Mg_2Si 、 Mg_2Ge 、 Mg_2Sn 、 SnS_2 、 V_2Sn_3 、 FeSn_2 、 CoSn_2 、 Ni_3Sn_2 、 Cu_6Sn_5 、 Ag_3Sn 、 Ag_3Sb 、 Ni_2MnSb 、 CeSb_3 、 LaSn_3 、 $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$ 、 CoSb_3 、 InSb 、 SbSn 等が挙げられる。

[0100]

また、シリコンに不純物元素としてリン、ヒ素、ホウ素、アルミニウム、ガリウム等を添加し、低

抵抗化してもよい。

[0101]

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

[0102]

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

[0103]

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

[0104]

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

[0105]

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

[0106]

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

[0107]

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

[0108]

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

[0109]

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

[0110]

負極活物質として例えば、 SnO 、 SnO_2 、二酸化チタン (TiO_2)、リチウムチタン酸化物 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、リチウム-黒鉛層間化合物 (Li_xC_6)、五酸化ニオブ (Nb_2O_5)、酸化タングステン (WO_2)、酸化モリブデン (MoO_2) 等の酸化物を用いることができる。

[0111]

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

[0112]

リチウムと遷移金属の複窒化物を用いると、負極活物質中にリチウムイオンを含むため、正極活物質としてリチウムイオンを含まない V_2O_5 、 Cr_3O_8 等の材料と組み合わせることができ好ましい。

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。

[0113]

また、コンバージョン反応が生じる材料を負極活物質として用いることもできる。例えば、酸化コバルト (CoO)、酸化ニッケル (NiO)、酸化鉄 (FeO) 等の、リチウムと合金化反応を行わない遷移金属酸化物を負極活物質に用いてもよい。コンバージョン反応が生じる材料としては、さらに、Fe₂O₃、CuO、Cu₂O、RuO₂、Cr₂O₃等の酸化物、CoS_{0.89}、NiS、CuS等の硫化物、Zn₃N₂、Cu₃N、Ge₃N₄等の窒化物、NiP₂、FeP₂、CoP₃等のリン化物、FeF₃、BiF₃等のフッ化物でも起こる。なお、上記フッ化物の電位は高いため、正極活物質として用いてもよい。

[0114]

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

[0115]

本発明の一態様の負極活物質は表層部にフッ素を有することが好ましい。

[0116]

二次電池においては、電極と電解質との反応に代表される不可逆反応により、充放電効率が低下する場合がある。充放電効率の低下は特に初回の充放電において顕著に生じる場合がある。

[0117]

本発明の一態様の負極活物質が表層部にハロゲンを有することにより、充放電効率の低下を抑制することができる。本発明の一態様の負極活物質が表層部にハロゲンを有することにより、活物質表面における電解質との反応を抑制されると考えられる。また、本発明の一態様の負極活物質は、ハロゲンを含む領域により、表面の少なくとも一部が覆われている場合がある。該領域は例えば、膜状であってもよい。

[0118]

表層部とは例えば、表面から50nm以内、より好ましくは35nm以内、さらに好ましくは20nm以内の領域であることが好ましい。また表層部より深い領域を内部という。

[0119]

また、本発明の一態様の負極活物質が表層部にハロゲンを有することにより、電解液においてキャリアイオンに溶媒和した溶媒が、負極活物質表面において脱離しやすくなる可能性がある。溶媒和した溶媒が脱離しやすくなることにより、二次電池において、高い充放電レートにおいて優れた特性を実現できる可能性がある。負極活物質をハロゲンで終端させた材料を用いることが好ましい。例えばシリコンをフッ素などのハロゲンで終端させた材料を負極活物質として用いることができる。

[0120]

本発明の一態様の負極活物質は、ハロゲンとして特にフッ素を有することが好ましい。負極活物質をX線光電子分光により測定する場合において、フッ素の濃度は、フッ素、酸素、リチウムおよび炭素の濃度の合計に対して、1atomic%以上であることが好ましい。

[0121]

フッ素は電気陰性度が大きく、負極活物質が表層部にフッ素を有することにより、負極活物質の表面において、溶媒和した溶媒を脱離しやすくする効果を有する可能性がある。

[0122]

また、負極活物質に加えて、本発明の一態様の負極活物質層が有する導電剤もフッ素により修飾されてもよい。例えばグラフェン、カーボンブラック、黒鉛、炭素繊維、フラーレン、等の炭素系材料にフッ素を含ませることが好ましい。フッ素を含ませた炭素系材料は、粒子状または繊維状のフッ素化炭素材料とも呼べる。炭素系材料をX線光電子分光により測定する場合において、フッ素の濃度は、フッ素、酸素、リチウムおよび炭素の濃度の合計に対して、1 a t o m i c %以上であることが好ましい。

[0123]

負極活物質および導電剤へのフッ素修飾は例えば、フッ素を有するガスによる処理あるいは加熱処理、フッ素を有するガス雰囲気中におけるプラズマ処理、等により行うことができる。フッ素を有するガスとして例えば、フッ素ガス、フッ化メタン (C F₄) 等の低級フッ素炭化水素ガス、などを用いることができる。

[0124]

あるいは、負極活物質および導電剤へのフッ素修飾として例えば、フッ酸、四フッ化ホウ素酸、六フッ化リン酸などを有する溶液、フッ素含有エーテル化合物を含む溶液、等に浸漬してもよい。

[0125]

負極活物質および導電剤へのフッ素修飾を行うことにより、構造が安定し、二次電池の充放電過程において、副反応が抑制されることが期待される。副反応の抑制により充放電効率を向上させることができる。また、充放電の繰り返しに伴う容量の低下を抑制することができる。よって、本発明の一態様の負極において、フッ素修飾された負極活物質および導電剤を用いることにより、優れた二次電池を実現することができる。

[0126]

また、負極活物質および導電剤の構造が安定化することにより、導電特性が安定化し、高い出力特性を実現できる場合がある。

[0127]

フッ素含有材料は安定であり、二次電池の構成要素として用いることにより、特性の安定化、長寿命、等を実現することができる。よって、セパレータ、外装体に用いることが好ましい。セパレータ、外装体について、詳細は後述する。

[0128]

<グラフェン化合物>

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

よい。

[0129]

導電剤として、上記に述べた材料を組み合わせ用いることができる。

[0130]

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

[0131]

本明細書等において還元された酸化グラフェンとは、炭素と、酸素を有し、シート状の形状を有し、炭素6員環で形成された二次元的構造を有するものをいう。炭素シートといってもよい。還元された酸化グラフェンは1枚でも機能するが、複数枚が積層されていてもよい。還元された酸化グラフェンは、炭素の濃度が80 atomic%より大きく、酸素の濃度が2 atomic%以上15 atomic%以下である部分を有することが好ましい。このような炭素濃度および酸素濃度とすることで、少量でも導電性の高い導電材として機能することができる。また還元された酸化グラフェンは、ラマンスペクトルにおけるGバンドとDバンドの強度比G/Dが1以上であることが好ましい。このような強度比である還元された酸化グラフェンは、少量でも導電性の高い導電材として機能することができる。

[0132]

また、グラフェンの端部をフッ素で終端させた材料を用いてもよい。また、リチウムイオンが通過することのできる穴の開いた多層グラフェンを用いてもよい。

[0133]

活物質層の縦断面においては、活物質層の内部領域において概略均一にシート状のグラフェン化合物が分散する。複数のグラフェン化合物は、複数の粒状の負極活物質を一部覆うように、あるいは複数の粒状の負極活物質の表面上に張り付くように形成されているため、互いに面接触している。

[0134]

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

[0135]

ここで、グラフェン化合物として酸化グラフェンを用い、活物質と混合して活物質層となる層を形成後、還元することが好ましい。つまり完成後の活物質層は還元された酸化グラフェンを有することが好ましい。グラフェン化合物の形成に、極性溶媒中での分散性が極めて高い酸化グラフェンを用いることにより、グラフェン化合物を活物質層の内部領域において概略均一に分散させることができる。均一に分散した酸化グラフェンを含有する分散媒から溶媒を揮発除去し、酸化グラフェンを還元するため、活物質層に残留するグラフェン化合物は部分的に重なり合い、互いに面接触する程度に分散していることで三次元的な導電パスを形成することができる。なお、酸化グラフェンの還元は、例えば熱処理により行ってもよいし、還元剤を用いて行ってもよい。

[0136]

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

[0137]

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

[0138]

また、間隙（穴とも呼ぶ場合がある）を有する多層グラフェンと活物質の様子を示す模式図を図3に示す。充放電によってリチウムイオンがグラフェン202の面内を移動し、間隙204に到達すると、グラフェン202に接する電極201（二次電池であれば活物質）が負の電位の場合は下層のグラフェンに移動する（電極201が正の電位の場合は上層のグラフェンに移動する）。

[0139]

また、図3においては、負極活物質の近傍に配置された多層グラフェンの場合だけでなく、正極活物質の近傍に多層グラフェンを配置する場合にも同様のことが生じる。

[0140]

また、図3等においては簡略化のため、リチウムイオン1つを図示しているが実際には単体のリチウムではなく、複数のリチウムの集合体が負極活物質内を移動する。このことは従来の公知の文献、および従来 of 書籍（教科書などを含む）には記載されていない思想であり、発明者らが発見した新しい溶媒和のモデルである。また、用いるフッ素を含む電解質によっては、結合するフッ素の数で溶媒和の仕方が異なると考えられる。

[0141]

<有機化合物のエネルギー>

[0142]

図4は二次電池において、負極活物質582付近の様子を示す模式図であり、負極内において、リチウムイオンが溶媒和されている様子を示す。図4には、負極内でリチウムイオン一つに4つの溶媒分子が配位した状態と、リチウムイオン一つに2つの溶媒分子が配位した状態とを図示している。また図4では、二次電池の充放電において負極活物質582内から移動（または拡散）するリチウムイオンの動きを示している。具体的には、充電時にはリチウムイオンが負極活物質内へ移動する。また、放電時には負極活物質内からリチウムイオンが放出される。

[0143]

充放電に伴って負極活物質から放出されたリチウムイオンは、負極内の電解質の一部と結びついた状態となる。ただし、この結びつきは、静電気力などの弱い結合（配位）による。この配位によって結びついている状態を溶媒和物と呼ぶ場合がある。リチウムイオンと溶媒和しうる有機化合物がフッ素を含むことで、溶媒和されているリチウムイオンが負極活物質粒子へ入る際に必要となる脱溶媒和のエネルギーが小さくなる。

[0144]

図5には、リチウムイオンと、リチウムイオンと溶媒和しうる3種類の有機化合物例を図示している。なお、図5Aに示すエチレンカーボネート(EC)は比較例であり、図5Bに示すモノフルオロエチレンカーボネート(炭酸フルオロエチレン、FEC)と、図5Cに示すジフルオロエチレンカーボネート(DFEC)の化学式及び、算出したリチウムイオンと配位する酸素原子の電荷を図示している。図5B及び図5Cに示すように、リチウムイオンと溶媒和しうる有機化合物がフッ素を含むと、そのフッ素が電子を求引することで、リチウムイオンと配位する酸素原子の電子密度が低下し、リチウムイオンと有機化合物のクーロン力が比較例(EC)よりも弱められる。なお、計算には、量子化学計算プログラムのGaussian 09を使用した。汎関数としてB3LYP、基底関数として6-311G(d, p)を用いた。

[0145]

また、ジフルオロエチレンカーボネート(DFEC)よりもフッ素が多い化合物であるテトラフルオロエチレンカーボネート(F4EC)の溶媒和エネルギーを算出し、図6に図示した。図6では、リチウムイオンに対し、それぞれの有機化合物が1つから4つまで配位した状態を算出した結果を示している。また、シアノ基を有する環状カーボネート(CNEC)の溶媒和エネルギーの算出結果も図6に示している。

[0146]

図6に示すように、比較例(EC)に比べていずれも溶媒和エネルギーが小さく、テトラフルオロエチレンカーボネート(F4EC)が最も小さい溶媒和エネルギー値となっている。

[0147]

また、溶媒和エネルギーの大きさの違いが、リチウムイオンと電解質の間のクーロン力に影響しているかを調べるため、リチウムイオンと配位する酸素原子の電荷を解析した。解析結果を図7に示す。

[0148]

図7の結果から、リチウムイオンと配位する酸素原子の負の電荷が減少するほど、溶媒和によるエネルギーの安定化が小さくなる傾向があることがわかる。

[0149]

電子求引基であるシアノ基またはフルオロ基を多く分子に導入することで、脱溶媒和に関わる電極と電解質の界面抵抗を軽減化できる。

[0150]

従って、シアノ基またはフルオロ基を有する有機化合物を電解質に用いることで低温(-40℃以上25℃未満)であっても高温(25℃以上85℃以下)であっても二次電池を動作させることができる。

[0151]

[二次電池2]

上記に記載の負極を用い、負極上にセパレータを重ね、セパレータ上に正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、容器に電解質を充填させることで二次電池を作製することができる。図1Cには、本発明の一態様の二次電池の一例を示す。

[0152]

図1Cに示す二次電池は負極570、正極573および電解質576を有する。負極570は、負極集電体571及び負極集電体571に接して形成された負極活物質層572を少なくとも含み、

正極 573 は、正極集電体 574 及び正極集電体 574 に接して形成された正極活物質層 575 を少なくとも含む。また二次電池は、負極 570 と正極 573 の間にセパレータ 577 を有する。

[0153]

二次電池に液状の電解質層を用いる場合、フッ素を含む電解質に限定されず、他の材料も用いることができる。例えば、電解質層としてエチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、酪酸メチル、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン (DME)、ジメチルスルホキシド、ジエチルエーテル、メチルジグリム、アセトニトリル、ベンゾニトリル、テトラヒドロフラン、スルホラン、スルトン等の 1 種、又はこれらのうちの 2 種以上を任意の組み合わせおよび比率で用いることができる。

[0154]

また、電解質の溶媒として、難燃性および難揮発性であるイオン液体 (常温溶融塩) を一つ又は複数用いることで、二次電池の内部領域短絡、および過充電等による内部領域温度の上昇が生じる場合においても、二次電池の破裂および発火などを防ぐことができる。イオン液体は、カチオンとアニオンからなり、有機カチオンとアニオンとを含む。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、ならびに、イミダゾリウムカチオンおよびピリジニウムカチオン等の芳香族カチオンが挙げられる。また、アニオンとして、1 価のアミド系アニオン、1 価のメチド系アニオン、フルオロスルホン酸アニオン、パーフルオロアルキルスルホン酸アニオン、テトラフルオロボレートアニオン、パーフルオロアルキルボレートアニオン、ヘキサフルオロホスフェートアニオン、またはパーフルオロアルキルホスフェートアニオン等が挙げられる。

[0155]

また、上記の溶媒に溶解させる塩としては、例えば LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を一種、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。

[0156]

また、上記構成は、液状の電解質を用いる二次電池の例を示したが特に限定されない。例えば、半固体電池または全固体電池を作製することもできる。

[0157]

本明細書等において液状の電解質を用いる二次電池の場合も、半固体電池の場合も正極と負極の間に配置される層を電解質層と呼ぶこととする。半固体電池の電解質層は成膜で形成される層と言え、液状の電解質層と区別することができる。

[0158]

また、本明細書等において半固体電池とは、電解質層、正極、負極の少なくとも一に、半固体材料を有する電池をいう。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。たとえば液体の材料を、多孔質の固体材料に浸潤させた物であってもよい。

[0159]

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。

[0160]

本発明の一態様の負極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る。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る。

[0161]

ここで図1Aを用い、負極内にフッ素を有する電解質を用いて半固体電池を作製する例を示す。

[0162]

図1Aは本発明の一態様の二次電池の断面模式図である。本発明の一態様の二次電池は負極570および正極573を有する。負極570は、負極集電体571及び負極集電体571に接して形成された負極活物質層572を少なくとも含み、正極573は、正極集電体574及び正極集電体574に接して形成された正極活物質層575を少なくとも含む。また二次電池は、負極570と正極573の間に電解質576を有する。

[0163]

電解質576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。

[0164]

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。

[0165]

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。

[0166]

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。

[0167]

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、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°C以上で充放電を行うことが好ましい。

[0168]

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配位の時0.590 Å、6配位の時0.76 Å (0.076 nm)、8配位の時0.92 Å (0.092 nm) である。また2価の酸素イオンの半径は、2配位の時1.35 Å (0.135 nm)、3配位の時1.36 Å (0.136 nm)、4配位の時1.38 Å (0.138 nm)、6配位の時1.40 Å (0.140 nm)、8配位の時1.42 Å (0.142 nm) 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。

[0169]

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以上と、を有する化合物を用いることができる。たとえばLiPF₆、LiN(FSO₂)₂ (リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド、LiFSI)、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiAlCl₄、LiSCN、LiBr、LiI、Li₂SO₄、Li₂B₁₀Cl₁₀、Li₂B₁₂Cl₁₂、LiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃、LiC(CF₃SO₂)₃、LiC(C₂F₅SO₂)₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₄F₉SO₂)(CF₃SO₂)、LiN(C₂F₅SO₂)₂、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。

[0170]

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LiTFSAは、LiPF₆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事ができる。そのため生産性が向上し好ましい。また、LiFSAおよびLiTFSA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。

[0171]

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。たとえばポリフッ化ビニリデン(PVDF)、スチレンーブタジエンゴム(SBR)、スチレンーイソプレンーすチレンゴム、ブタジエンゴム、エチレンープロピレンージエン共重合体などのゴム材料、フッ素ゴム、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、エチレンプロピレンジエンポリマー等の材料をいう。

[0172]

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、よく混合して負極活物質層 572 に用いることで負極活物質 582 および導電材を負極集電体 571 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負極 570 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、またはサイクル特性等が向上した二次電池とすることができる。

[0173]

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、安全性が向上し好ましい。また、電解質 576 が、有機溶媒がない、または非常に少ない電解質層であれば、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氣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る。電解質 576 を無機フィラーを有する電解質層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る。

[0174]

電解質 576 を、有機溶媒がない、または非常に少ない電解質層とするために、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°C で 1 時間減圧乾燥させたときの電解質層の重量変化が 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。

[0175]

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 (NMR) 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 (FT-IR)、飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS)、ガスクロマトグラフィ質量分析法 (GC/MS)、熱分解ガスクロマトグラフィ質量分析法 (Py-GC/MS)、液体クロマトグラフィ質量分析法 (LC/MS) 等の分析結果を判断の材料にしてもよい。なお活物質層を溶媒に懸濁し、活物質とその他の材料を分離してから NMR 等の分析に供することが好ましい。

[0176]

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて用いることができる。

[0177]

(実施の形態 2)

本実施の形態では、本発明の一態様の正極活物質について説明する。

[0178]

正極活物質としてたとえばオリビン型の結晶構造、層状岩塩型の結晶構造、またはスピネル型の結晶構造を有する複合酸化物等がある。例えば、 LiFePO_4 、 LiFeO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 等の化合物があげられる。

[0179]

また、正極活物質として LiMn_2O_4 等のマンガンを含むスピネル型の結晶構造を有するリチウム含有材料に、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2 または $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) ($\text{M} = \text{Co}$ 、 Al 等)) を混合すると好ましい。該構成とすることによって、二次電池の特性を向上させることができる。

[0180]

また、正極活物質として、組成式 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{O}_d$ で表すことができるリチウムマンガン複合酸化

物を用いることができる。ここで、元素Mは、リチウム、マンガン以外から選ばれた金属元素、またはシリコン、リンを用いることが好ましく、ニッケルであることがさらに好ましい。また、リチウムマンガン複合酸化物の粒子全体を測定する場合、放電時に $0 < a / (b + c) < 2$ 、かつ $c > 0$ 、かつ $0.26 \leq (b + c) / d < 0.5$ を満たすことが好ましい。なお、リチウムマンガン複合酸化物の粒子全体の金属、シリコン、リン等の組成は、例えば ICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析計）を用いて測定することができる。またリチウムマンガン複合酸化物の粒子全体の酸素の組成は、例えば EDX（エネルギー分散型 X 線分析法）を用いて測定することが可能である。また、ICPMS 分析と併用して、融解ガス分析、XAFS（X 線吸収微細構造）分析の価数評価を用いることで求めることができる。なお、リチウムマンガン複合酸化物とは、少なくともリチウムとマンガンを含む酸化物をいい、クロム、コバルト、アルミニウム、ニッケル、鉄、マグネシウム、モリブデン、亜鉛、インジウム、ガリウム、銅、チタン、ニオブ、シリコン、およびリンなどからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含んでいてもよい。

[0181]

[正極活物質の構造]

コバルト酸リチウム (LiCoO_2) などの層状岩塩型の結晶構造を有する材料は、放電容量が高く、二次電池の正極活物質として優れることが知られている。層状岩塩型の結晶構造を有する材料として例えば、 LiMO_2 で表される複合酸化物が挙げられる。金属Mは金属Me1を含む。金属Me1は、コバルトを含む1種以上の金属である。また、金属Mは金属Me1に加えてさらに、金属Xを含むことができる。金属Xは、マグネシウム、カルシウム、ジルコニウム、ランタン、バリウム、銅、カリウム、ナトリウム、亜鉛から選ばれる一以上の金属である。

[0182]

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

[0183]

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

[0184]

図8および図9を用いて、正極活物質について説明する。

[0185]

本発明の一態様で作製される正極活物質は、充電深度が高い充放電の繰り返しにおいて、後述する通り例えばコバルト酸リチウムにおいて、 CoO_2 層のずれを小さくすることができる。さらに、体積の変化を小さくすることができる。よって、本発明の一態様の正極活物質は、優れたサイクル特性を実現することができる。また、本発明の一態様の正極活物質は、充電深度が高い充電状態において安定な結晶構造を取り得る。よって、本発明の一態様の正極活物質は、充電深度が高い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。

[0186]

本発明の一態様の正極活物質が有する結晶は、十分に放電された状態と、充電深度が高い充電され

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。

[0187]

本発明の一態様の正極活物質は、第1の領域を有する。正極活物質が粒子状の形態を有する場合には、第1の領域は、粒子の表層部よりも内側の領域を含むことが好ましい。また、粒子の表層部の少なくとも一部が第1の領域に含まれてもよい。

[0188]

第1の領域は、層状岩塩型構造で表されることが好ましい。第1の領域は、空間R-3mで表される。第1の領域は、リチウム、金属Me1、酸素および金属Xを有する領域である。

[0189]

図8には、本発明の一態様の正極活物質が有する第1の領域の充放電前後の結晶構造の一例を示す。図9には金属Xが添加されないコバルト酸リチウムの充放電前後の結晶構造の一例を示す。

[0190]

また、正極活物質の表層部は、以下の図8等に説明する層状岩塩型構造で表される領域に加えて、あるいは替えて、チタン、マグネシウムおよび酸素を有し、層状岩塩型構造と異なる構造で表される結晶を有してもよい。例えば、チタン、マグネシウムおよび酸素を有し、スピネル構造で表される結晶を有してもよい。

[0191]

図8の充電深度0（放電状態）の結晶構造は、図9と同じR-3m（O3）である。一方、図8において十分に充電された充電深度の場合、H1-3型結晶構造とは異なる構造の結晶を有する。本構造は、空間群R-3mであり、スピネル型結晶構造ではないものの、コバルト、マグネシウム等のイオンが酸素6配位位置を占め、陽イオンの配列がスピネル型と似た対称性を有する。また、本構造のCoO₂層の対称性はO3型と同じである。よって、本構造を本明細書等ではO3'型結晶構造または擬スピネル型の結晶構造と呼ぶ。なお、図8に示されているO3'型結晶構造の図では、いずれのリチウムサイトにも約20%の確率でリチウムが存在しうるとしているが、これに限らない。特定の一部のリチウムサイトにのみ存在していてもよい。また、O3型結晶構造およびO3'型結晶構造のいずれの場合も、CoO₂層の間、つまりリチウムサイトに、希薄にマグネシウムが存在することが好ましい。また、酸素サイトに、ランダムかつ希薄に、フッ素等のハロゲンが存在してもよい。

[0192]

なお、O3'型結晶構造は、リチウムなどの軽元素は酸素4配位位置を占める場合があり、この場合もイオンの配列がスピネル型と似た対称性を有する。

[0193]

またO3'型結晶構造は、層間にランダムにLiを有するもののCdCl₂型の結晶構造に類似する結晶構造であるということもできる。このCdCl₂型に類似した結晶構造は、ニッケル酸リチウムを充電深度0.94まで充電したとき(Li_{0.06}NiO₂)の結晶構造と近いが、純粋なコバルト酸リチウム、またはコバルトを多く含む層状岩塩型の正極活物質では通常この結晶構造を取らないことが知られている。

[0194]

層状岩塩型結晶、および岩塩型結晶の陰イオンは立方最密充填構造（面心立方格子構造）をとる。

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

[0195]

図8に示す構造においては、充電深度が高く充電し多くのリチウムが離脱したときの、結晶構造の変化が、図9に示す構造よりも抑制されている。例えば、図8中に点線で示すように、図8に示す結晶構造では CoO_2 層のずれがほとんどない。

[0196]

より詳細に説明すれば、図8に示す構造においては、充電電圧が高い場合にも構造の安定性が高い。例えば、比較例においては $H1-3$ 型結晶構造となる充電電圧、例えばリチウム金属の電位を基準として4.6V程度の電圧では $H1-3$ 型結晶構造となってしまうが、本発明の一態様の正極活物質は当該4.6V程度の充電電圧においても、 $R-3m(O3)$ の結晶構造を保持できる。さらに高い充電電圧、例えばリチウム金属の電位を基準として4.65V乃至4.7V程度の電圧においても $O3'$ 型結晶構造を取り得る領域が存在する。さらに充電電圧を4.7Vより高めると、本発明の一態様の正極活物質はようやく、 $H1-3$ 型結晶が観測される場合がある。また、充電電圧がより低い場合（例えば充電電圧がリチウム金属の電位を規準として4.5V以上4.6V未満でも）、本発明の一態様の正極活物質は $O3'$ 型結晶構造を取り得る場合がある。なお、二次電池において例えば負極活物質として黒鉛を用いる場合には、上記よりも黒鉛の電位の分だけ二次電池の電圧が低下する。黒鉛の電位はリチウム金属の電位を規準として0.05V乃至0.2V程度である。そのため例えば負極活物質に黒鉛を用いた二次電池の電圧が4.3V以上4.5V以下においても本発明の一態様の正極活物質は $R-3m(O3)$ の結晶構造を保持でき、さらに充電電圧を高めた領域、例えば二次電池の電圧が4.5Vを超えて4.6V以下においても $O3'$ 型結晶構造を取り得る領域が存在する。さらには、充電電圧がより低い場合、例えば二次電池の電圧が4.2V以上4.3V未満でも、本発明の一態様の正極活物質は $O3'$ 型結晶構造を取り得る場合がある。

[0197]

そのため、図8に示す構造においては、充電深度が高い充放電を繰り返しても結晶構造が崩れにくい。

[0198]

また本発明の一態様の正極活物質では、充電深度0の $O3$ 型結晶構造と、充電深度0.8の $O3'$ 型結晶構造のユニットセルあたりの体積の差は2.5%以下、より詳細には2.2%以下である。なお $O3'$ 型結晶構造は、ユニットセルにおけるコバルトと酸素の座標を、 $Co(0, 0, 0.5)$ 、 $O(0, 0, x)$ 、 $0.20 \leq x \leq 0.25$ の範囲内で示すことができる。またユニットセルの格子定数は、 a 軸は $2.797 \leq a \leq 2.837$ (Å) が好ましく、 $2.807 \leq a \leq 2.827$ (Å) がより好ましく、代表的には $a = 2.817$ (Å) である。 c 軸は $13.681 \leq c \leq 13.881$ (Å) が好ましく、 $13.751 \leq c \leq 13.811$ がより好ましく、代表的には c

= 13.781 (Å) である。

[0199]

CoO₂層間、つまりリチウムサイトにランダムかつ希薄に存在するマグネシウムは、充電深度が高い充電を行った時に、CoO₂層のずれを抑制する効果がある。そのためCoO₂層間にマグネシウムが存在すると、O3'型結晶構造になりやすい。

[0200]

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

[0201]

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

[0202]

なお、マグネシウム濃度を所望の値以上に高くすると、結晶構造の安定化への効果が小さくなってしまう場合がある。マグネシウムが、リチウムサイトに加えて、コバルトサイトにも入るようになるためと考えられる。加えて、リチウムサイトにもコバルトサイトにも置換しない、不要なマグネシウム化合物（たとえば酸化物やフッ化物）が正極活物質の表面等に偏在し、抵抗成分となる恐れがある。本発明の一態様によって作製された正極活物質が有するマグネシウムの原子数は、コバルトの原子数の0.001倍以上0.1倍以下が好ましく、0.01より大きく0.04未満がより好ましく、0.02程度がさらに好ましい。ここで示すマグネシウムの濃度は例えば、ICP-MS等を用いて正極活物質の粒子全体の元素分析を行った値であってもよいし、正極活物質の作製の過程における原料の配合の値に基づいてもよい。

[0203]

正極活物質が有するニッケルの原子数は、コバルトの原子数の7.5%以下が好ましく、0.05%以上4%以下が好ましく、0.1%以上2%以下がより好ましい。ここで示すニッケルの濃度は例えば、ICP-MS等を用いて正極活物質の粒子全体の元素分析を行った値であってもよいし、正極活物質の作製の過程における原料の配合の値に基づいてもよい。

[0204]

<粒径>

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

[0205]

<分析方法>

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

[0206]

正極活物質は、これまで述べたように高い充電深度で充電した状態と放電状態とで結晶構造の変化が少ないことが特徴である。高い充電深度で充電した状態で、放電状態との変化が大きな結晶構造が50wt%以上を占める材料は、高い充電深度での充放電に耐えられないため好ましくない。そして不純物元素を添加するだけでは目的の結晶構造をとらない場合があることに注意が必要である。例えばマグネシウムおよびフッ素を有するコバルト酸リチウム、という点で共通していても、高い充電深度で充電した状態でO3'型結晶構造が60wt%以上になる場合と、H1-3型結晶構造が50wt%以上を占める場合と、がある。また、所定の電圧では、O3'型結晶構造がほぼ100wt%になり、さらに当該所定の電圧をあげるとH1-3型結晶構造が生じる場合もある。そのため、正極活物質はXRD等により結晶構造が分析されると好ましい。XRD等の測定と組み合わせるにより、さらに詳細に分析を行うことができる。

[0207]

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

[0208]

図9に示す正極活物質は、金属Xが添加されないコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）である。図9に示すコバルト酸リチウムは、充電深度によって結晶構造が変化する。

[0209]

図9に示すように、充電深度0（放電状態）であるコバルト酸リチウムは、空間群R-3mの結晶構造を有する領域を有し、ユニットセル中に CoO_2 層が3層存在する。そのためこの結晶構造を、O3型結晶構造と呼ぶ場合がある。なお、 CoO_2 層とはコバルトに酸素が6配位した8面体構造が、稜共有の状態に連続した構造をいうこととする。

[0210]

また充電深度1のときは、空間群P-3m1の結晶構造を有し、ユニットセル中に CoO_2 層が1層存在する。そのためこの結晶構造を、O1型結晶構造と呼ぶ場合がある。

[0211]

また充電深度が0.88程度のときのコバルト酸リチウムは、空間群R-3mの結晶構造を有する。この構造は、P-3m1（O1）のような CoO_2 の構造と、R-3m（O3）のような LiCoO_2 の構造と、が交互に積層された構造ともいえる。そのためこの結晶構造を、H1-3型結晶構造と呼ぶ場合がある。なお、実際にはH1-3型結晶構造は、ユニットセルあたりのコバルト原子の数が他の構造の2倍となっている。しかし図9をはじめ本明細書では、他の構造と比較しやすくするためH1-3型結晶構造のc軸をユニットセルの1/2にした図で示すこととする。

[0212]

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

[0213]

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

[0214]

しかしながら、これらの2つの結晶構造は、CoO₂層のずれが大きい。図9に点線および矢印で示すように、H1-3型結晶構造では、CoO₂層がR-3m (O3) から大きくずれている。このようなダイナミックな構造変化は、結晶構造の安定性に悪影響を与えうる。

[0215]

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

[0216]

加えて、H1-3型結晶構造が有する、P-3m1 (O1) のようなCoO₂層が連続した構造は不安定である可能性が高い。

[0217]

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

[0218]

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることができる。

[0219]

(実施の形態3)

本実施の形態では、本発明の一態様の二次電池の例について説明する。

[0220]

<二次電池の構成例1>

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

[0221]

〔負極〕

負極として、先の実施の形態に示す負極を用いることができる。

〔0222〕

〔集電体〕

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

〔0223〕

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

〔0224〕

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

〔0225〕

〔正極〕

正極は、正極活物質層および正極集電体を有する。正極活物質層は正極活物質を有し、導電材およびバインダを有していてもよい。正極活物質には、先の実施の形態で説明した作製方法を用いて作製した正極活物質を用いる。

〔0226〕

正極活物質層が有することのできる導電材およびバインダとしては、負極活物質層が有することのできる導電材およびバインダと同様の材料を用いることができる。

〔0227〕

〔セパレータ〕

正極と負極の間にセパレータを配置する。セパレータとしては、例えば、紙をはじめとするセルロースを有する繊維、不織布、ガラス繊維、セラミックス、或いはナイロン（ポリアミド）、ビニロン（ポリビニルアルコール系繊維）、ポリエステル、アクリル、ポリオレフィン、ポリウレタンを

用いた合成繊維等で形成されたものを用いることができる。セパレータは袋状に加工し、正極または負極のいずれか一方を包むように配置することが好ましい。

[0228]

セパレータは20nm程度の大きさの穴、好ましくは6.5nm以上の大きさの穴、さらに好ましくは少なくとも直径2nmの穴を有する多孔質材料である。上述した半固体二次電池の場合は、セパレータを省略することもできる。

[0229]

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。

[0230]

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、高い充電深度での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。

[0231]

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。

[0232]

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。

[0233]

[外装体]

二次電池が有する外装体としては、例えばアルミニウムなどの金属材料および樹脂材料から選ばれる一以上を用いることができる。また、フィルム状の外装体を用いることもできる。フィルムとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、アイオノマー、ポリアミド等の材料からなる膜上に、アルミニウム、ステンレス、銅、ニッケル等の可撓性に優れた金属薄膜を設け、さらに該金属薄膜上に外装体の外面としてポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂等の絶縁性合成樹脂膜を設けた三層構造のフィルムを用いることができる。また、フィルムとしてフッ素樹脂フィルムを用いることが好ましい。フッ素樹脂フィルムは酸、アルカリ、有機溶剤、等に対する安定性が高く、二次電池の反応などに伴う副反応、腐食、等を抑制し、優れた二次電池を実現することができる。フッ素樹脂フィルムとしてPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、PFA（パーフルオロアルコキシアルカン：テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体）、FEP（パーフルオロエチレンプロペンコポリマー：テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体）、ETFE（エチレンテトラフルオロエチレンコポリマー：テ

トランフルオロエチレンとエチレンの共重合体) 等が挙げられる。

[0234]

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせ用いることができる。

[0235]

(実施の形態4)

本実施の形態では、先の実施の形態で説明した作製方法によって作製された正極または負極を有する二次電池の複数種類の形状の例について説明する。

[0236]

[コイン型二次電池]

コイン型の二次電池の一例について説明する。図10Aはコイン型(単層偏平型)の二次電池の分解斜視図であり、図10Bは、外観図であり、図10Cは、その断面図である。コイン型の二次電池は主に小型の電子機器に用いられる。

[0237]

図10Aでは、わかりやすくするために部材の重なり(上下関係、及び位置関係)がわかるように模式図としている。従って図10Aと図10Bは完全に一致する対応図とはしていない。

[0238]

図10Aでは、正極304、セパレータ310、負極307、スペーサ322、ワッシャー312を重ねている。これらを負極缶302と正極缶301で封止している。なお、図10Aにおいて、封止のためのガスケットは図示していない。スペーサ322、ワッシャー312は、正極缶301と負極缶302を圧着する際に、内部を保護または缶内の位置を固定するために用いられている。スペーサ322、ワッシャー312はステンレスまたは絶縁材料を用いる。

[0239]

正極集電体305上に正極活物質層306が形成された積層構造を正極304としている。

[0240]

正極と負極の短絡を防ぐため、セパレータ310と、リング状絶縁体313を正極304の側面及び上面を覆うようにそれぞれ配置する。セパレータ310は、正極304よりも広い平面面積を有している。

[0241]

図10Bは、完成したコイン型の二次電池の斜視図である。

[0242]

コイン型の二次電池300は、正極端子を兼ねた正極缶301と負極端子を兼ねた負極缶302とが、ポリプロピレン等で形成されたガスケット303で絶縁シールされている。正極304は、正極集電体305と、これと接するように設けられた正極活物質層306により形成される。また、負極307は、負極集電体308と、これに接するように設けられた負極活物質層309により形成される。また、負極307は、積層構造に限定されず、リチウム金属箔またはリチウムとアルミニウムの合金箔を用いてもよい。

[0243]

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

[0244]

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

[0245]

これら負極 307、正極 304およびセパレータ 310を電解質に浸し、図 10C に示すように、正極缶 301を下にして正極 304、セパレータ 310、負極 307、負極缶 302をこの順で積層し、正極缶 301と負極缶 302とをガスケット 303を介して圧着してコイン形の二次電池 300を製造する。

[0246]

二次電池とすることで、高容量、且つ、充放電容量が高く、且つ、サイクル特性に優れたコイン型の二次電池 300とすることができる。なお、負極 307、正極 304の間に二次電池とする場合にはセパレータ 310を不要とすることもできる。

[0247]

[円筒型二次電池]

円筒型の二次電池の例について図 11Aを参照して説明する。円筒型の二次電池 616は、図 11Aに示すように、上面に正極キャップ（電池蓋）601を有し、側面及び底面に電池缶（外装缶）602を有している。電池缶（外装缶）602は金属材料で形成され、透水バリア性とガスバリア性がともに優れている。これら正極キャップ 601と電池缶（外装缶）602とは、ガスケット（絶縁パッキン）610によって絶縁されている。

[0248]

図 11Bは、円筒型の二次電池の断面を模式的に示した図である。図 11Bに示す円筒型の二次電池は、上面に正極キャップ（電池蓋）601を有し、側面および底面に電池缶（外装缶）602を有している。これら正極キャップと電池缶（外装缶）602とは、ガスケット（絶縁パッキン）610によって絶縁されている。

[0249]

中空円柱状の電池缶 602の内側には、帯状の正極 604と負極 606とがセパレータ 605を間に挟んで捲回された電池素子が設けられている。図示しないが、電池素子はセンターピンを中心に捲回されている。電池缶 602は、一端が閉じられ、他端が開いている。電池缶 602には、電解質に対して耐腐食性のある材料を用いることができる。例えば、ニッケル、アルミニウム、チタン等の金属、又はこれらの金属の合金、又はこれらの金属と他の金属との合金（例えば、ステンレス鋼等）を用いることができる。また、電解質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電池缶 602に被覆することが好ましい。電池缶 602の内側において、正極、負極およびセパレータが捲回された電池素子は、対向する一対の絶縁板 608、絶縁板 609により挟まれている。また、電池素子が設けられた電池缶 602の内部は、電解質（図示せず）が注入されている。電解質は、コイン形の二次電池と同様のものを用いることができる。

[0250]

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。

[0251]

実施の形態1で得られる負極を用いることで、高容量、且つ、充放電容量が高く、且つ、サイクル特性に優れた円筒型の二次電池616とすることができる。

[0252]

正極604には正極端子（正極集電リード）603が接続され、負極606には負極端子（負極集電リード）607が接続される。正極端子603および負極端子607は、ともにアルミニウムなどの金属材料を用いることができる。正極端子603は安全弁機構613に、負極端子607は電池缶602の底にそれぞれ抵抗溶接される。安全弁機構613は、PTC素子（Positive Temperature Coefficient）611を介して正極キャップ601と電氣的に接続されている。安全弁機構613は電池の内圧の上昇が所定の閾値を超えた場合に、正極キャップ601と正極604との電氣的な接続を切断するものである。また、PTC素子611は温度が上昇した場合に抵抗が増大する熱感抵抗素子であり、抵抗の増大により電流量を制限して異常発熱を防止するものである。PTC素子には、チタン酸バリウム（BaTiO₃）系半導体セラミックス等を用いることができる。

[0253]

図11Cは蓄電システム615の一例を示す。蓄電システム615は複数の二次電池616を有する。それぞれの二次電池の正極は、絶縁体625で分離された導電体624に接触し、電氣的に接続されている。導電体624は配線623を介して、制御回路620に電氣的に接続されている。また、それぞれの二次電池の負極は、配線626を介して制御回路620に電氣的に接続されている。制御回路620として、充放電などを行う充放電制御回路および過充電または過放電を防止する保護回路を適用することができる。制御回路620は例えば、充電の制御、放電の制御、充電電圧の測定、放電電圧の測定、充電電流の測定、放電電流の測定、および電荷量の積算を用いた残量の測定のうち一以上を行う機能を有する。また制御回路620は例えば、過充電の検出、過放電の検出、充電過電流の検出、および放電過電流の検出のうち一以上を行う機能を有する。また制御回路620はこれらの検出結果に基づき、充電の停止、放電の停止、充電条件の変更および放電条件の変更のうち一以上を行う機能を有することが好ましい。

[0254]

図11Dは、蓄電システム615の一例を示す。蓄電システム615は複数の二次電池616を有し、複数の二次電池616は、導電板628及び導電板614の間に挟まれている。複数の二次電池616は、配線627により導電板628及び導電板614と電氣的に接続される。複数の二次電池616は、並列接続されていてもよいし、直列接続されていてもよいし、並列に接続された後さらに直列に接続されていてもよい。複数の二次電池616を有する蓄電システム615を構成することで、大きな電力を取り出すことができる。

[0255]

複数の二次電池616が、並列に接続された後、さらに直列に接続されてもよい。

[0256]

複数の二次電池616の間に温度制御装置を有していてもよい。二次電池616が過熱されたときは、温度制御装置により冷却し、二次電池616が冷えすぎているときは温度制御装置により加熱することができる。そのため蓄電システム615の性能が外気温に影響されにくくなる。

[0257]

また、図11Dにおいて、蓄電システム615は制御回路620に配線621及び配線622を介して電氣的に接続されている。配線621は導電板628を介して複数の二次電池616の正極に、配線622は導電板614を介して複数の二次電池616の負極に、それぞれ電氣的に接続される。

[0258]

[二次電池の他の構造例]

二次電池の構造例について図12及び図13を用いて説明する。

[0259]

図12Aに示す二次電池913は、筐体930の内部に端子951と端子952が設けられた捲回体950を有する。捲回体950は、筐体930の内部で電解質中に浸される。端子952は、筐体930に接し、端子951は、絶縁材などを用いることにより筐体930に接していない。なお、図12Aでは、便宜のため、筐体930を分離して図示しているが、実際は、捲回体950が筐体930に覆われ、端子951及び端子952が筐体930の外に延在している。筐体930としては、金属材料（例えばアルミニウムなど）又は樹脂材料を用いることができる。

[0260]

なお、図12Bに示すように、図12A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12B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。

[0261]

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

[0262]

さらに、捲回体950の構造について図12C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。

[0263]

また、図13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13A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。

[0264]

実施の形態1で得られる負極構造、即ち、フッ素を有する電解質を負極931に用いることで、高容量、且つ、充放電容量が高く、且つ、サイクル特性に優れた二次電池913とすることができる。

[0265]

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良く好ましい。

[0266]

図13A及び図13Bに示すように、負極931は端子951と電氣的に接続される。端子951は端子911aと電氣的に接続される。また正極932は端子952と電氣的に接続される。端子952は端子911bと電氣的に接続される。

[0267]

図13Cに示すように、筐体930により捲回体950aおよび電解質が覆われ、二次電池913となる。筐体930には安全弁、過電流保護素子等を設けることが好ましい。安全弁は、電池破裂を防止するため、筐体930の内部が所定の圧力となった場合に開放する弁である。

[0268]

図13Bに示すように二次電池913は複数の捲回体950aを有していてもよい。複数の捲回体950aを用いることで、より充放電容量の大きい二次電池913とすることができる。図13Aおよび図13Bに示す二次電池913の他の要素は、図12A乃至図12Cに示す二次電池913の記載を参酌することができる。

[0269]

<ラミネート型二次電池>

次に、ラミネート型の二次電池の例について、外観図の一例を図14A及び図14Bに示す。図14A及び図14B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。

[0270]

図14A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14Aに示す例に限られない。

[0271]

<ラミネート型二次電池の作製方法>

ここで、図14Aに外観図を示すラミネート型二次電池の作製方法の一例について、図15B、図15Cを用いて説明する。

[0272]

まず、負極506、セパレータ507及び正極503を積層する。図15Bに積層された負極506、セパレータ507及び正極503を示す。ここでは負極を5組、正極を4組使用する例を示す。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503のタブ領域同士の接合と、最表面の正極のタブ領域への正極リード電極510の接合を行う。接合には、例えば超音波溶接等を用いればよい。同様に、負極506のタブ領域同士の接合と、最表面の負極のタブ領域への負極リード電極511の接合を行う。

[0273]

次に外装体509上に、負極506、セパレータ507及び正極503を配置する。

[0274]

次に、図15Cに示すように、外装体509を破線で示した部分で折り曲げる。その後、外装体509の外周部を接合する。接合には例えば熱圧着等を用いればよい。この時、後に電解質508を

入れることができるように、外装体509の一部（または一辺）に接合されない領域（以下、導入口という）を設ける。外装体509は、透水バリア性とガスバリア性がともに優れているフィルムを用いることが好ましい。また、外装体509は、積層構造とし、その中間層の一つを金属箔（例えばアルミニウム箔）とすることで高い透水バリア性とガスバリア性を実現することができる。

[0275]

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

[0276]

実施の形態1で得られる負極構造、即ち、フッ素を有する電解質を負極506に用いることで、高容量、且つ、充放電容量が高く、且つ、サイクル特性に優れた二次電池500とすることができる。

[0277]

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせる用いることができる。

[0278]

（実施の形態5）

本発明の一態様の二次電池は以下に示すように、自動車、列車、航空機、等の移動体に搭載することができる。本実施の形態では、円筒型の二次電池である図11Dとは異なる例を示す。図16Cを用いて電気自動車（EV）に適用する例を示す。

[0279]

電気自動車には、メインの駆動用の二次電池として第1のバッテリー1301a、1301bと、モータ1304を始動させるインバータ1312に電力を供給する第2のバッテリー1311が設置されている。第2のバッテリー1311はクランキングバッテリー（スターターバッテリーとも呼ばれる）とも呼ばれる。第2のバッテリー1311は高出力でできればよく、大容量はそれほど必要とされず、第2のバッテリー1311の容量は第1のバッテリー1301a、1301bと比較して小さい。

[0280]

第1のバッテリー1301aの内部構造は、図12Aに示した巻回型であってもよいし、図14A、及び図14Bに示した積層型であってもよい。

[0281]

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

[0282]

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

[0283]

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

[0284]

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

[0285]

また、第1のバッテリー1301aについて、図16Aを用いて説明する。

[0286]

図16Aでは9個の角型二次電池1300を一つの電池パック1415としている例を示している。また、9個の角型二次電池1300を直列接続し、一方の電極を絶縁体からなる固定部1413で固定し、もう一方の電極を絶縁体からなる固定部1414で固定している。本実施の形態では固定部1413、1414で固定する例を示しているが電池収容ボックス（筐体とも呼ぶ）に収納させる構成としてもよい。車両は外部（路面など）から振動または揺れが加えられることを想定されているため、固定部1413、1414や、電池収容ボックスなどで複数の二次電池を固定することが好ましい。また、一方の電極は配線1421によって制御回路部1320に電氣的に接続されている。またもう一方の電極は配線1422によって制御回路部1320に電氣的に接続されている。

[0287]

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。

[0288]

制御回路部1320は、二次電池の端子電圧を検知し、二次電池の充放電状態を管理する。例えば、過充電を防ぐために充電回路の出力トランジスタと遮断用スイッチの両方をほぼ同時にオフ状態とすることができる。

[0289]

また、図16Aに示す電池パック1415のブロック図の一例を図16Bに示す。

[0290]

制御回路部1320は、少なくとも過充電を防止するスイッチと、過放電を防止するスイッチを含むスイッチ部1324と、スイッチ部1324を制御する制御回路1322と、第1のバッテリー1301aの電圧測定部と、を有する。制御回路部1320は、使用する二次電池の上限電圧と下限電圧を設定しており、外部からの電流上限、および外部への出力電流の上限などを制限している。二次電池の下限電圧以上上限電圧以下の範囲内は、使用が推奨されている電圧範囲内であり、その範囲外となるとスイッチ部1324が作動し、保護回路として機能する。また、制御回路部1320は、スイッチ部1324を制御して過放電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。

[0291]

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

[0292]

第1のバッテリー1301a、1301bは、主に42V系(高電圧系)の車載機器に電力を供給し、第2のバッテリー1311は14V系(低電圧系)の車載機器に電力を供給する。第2のバッテリー1311は鉛蓄電池がコスト上有利のため採用されることが多い。鉛蓄電池はリチウムイオン二次電池と比べて自己放電が大きく、サルフェーションとよばれる現象により劣化しやすい欠点がある。第2のバッテリー1311をリチウムイオン二次電池とすることでメンテナンスフリーとするメリットがあるが、長期間の使用、例えば3年以上となると、製造時には判別できない異常発生が生じる恐れがある。特にインバータを起動する第2のバッテリー1311が動作不能となると、第1のバッテリー1301a、1301bに残容量があってもモータを起動させることができなくなることを防ぐため、第2のバッテリー1311が鉛蓄電池の場合は、第1のバッテリーから第2のバッテリーに電力を供給し、常に満充電状態を維持するように充電されている。

[0293]

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

[0294]

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およびバッテリーコントローラ1302の一方または両方から制御回路部1321を介して第2のバッテリー1311に充電される。またはバッテリーコントローラ1302から制御回路部1320を介して第1のバッテリー1301aに充電される。またはバッテリーコントローラ1302から制御回路部1320を介して第1のバッテリー1301bに充電される。回生エネルギーを効率よく充電するためには、第1のバッテリー1301a、1301bが急速充電可能であることが望ましい。

[0295]

バッテリーコントローラ1302は第1のバッテリー1301a、1301bの充電電圧及び充電電流などを設定することができる。バッテリーコントローラ1302は、用いる二次電池の充電特性

に合わせて充電条件を設定し、急速充電することができる。

[0296]

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

[0297]

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

[0298]

また、図11D、図16Aのいずれか一に示した二次電池を車両に搭載すると、ハイブリッド車(HV)、電気自動車(EV)、又はプラグインハイブリッド車(PHV)等の次世代クリーンエネルギー自動車を実現できる。また、農業機械、電動アシスト自転車を含む原動機付自転車、自動二輪車、電動車椅子、電動カート、小型又は大型船舶、潜水艦、固定翼機又は回転翼機等の航空機、ロケット、人工衛星、宇宙探査機又は惑星探査機、宇宙船などの輸送用車両に二次電池を搭載することもできる。本発明の一態様の二次電池は高容量の二次電池とすることができる。そのため本発明の一態様の二次電池は、小型化、軽量化に適しており、輸送用車両に好適に用いることができる。

[0299]

図17A乃至図17Dにおいて、本発明の一態様を用いた輸送用車両を例示する。図17A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4で示した二次電池の一例を一箇所または複数個所に設置する。図17Aに示す自動車2001は、電池パック2200を有し、電池パックは、複数の二次電池を接続させた二次電池モジュールを有する。さらに二次電池モジュールに電氣的に接続する充電制御装置を有すると好ましい。

[0300]

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非接触給電方式等のうち一以上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。二次電池は、商用施設に設けられた充電ステーションでもよく、また家庭の電源であってもよい。例えば、プラグイン技術によって、外部からの電力供給により自動車2001に搭載された蓄電装置を充電することができる。充電は、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。

[0301]

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、道路および外壁の一方または両方に送電装置を組み込むことで、停車中に限らず走行中に充電を行うこともできる。また、この非接触給電の方式を利用して、2台の車両どうしで電力の送受信を行ってもよい。さらに、車両の外装部に太陽電池を設け、停車時または走行時に二次電池の充電を行ってもよい。このような非接触での電力の供給には、電磁誘導方式および磁界共鳴方式のうち一以上を用いることができる。

[0302]

図17Bは、輸送用車両の一例として電気により制御するモータを有した大型の輸送車2002を示している。輸送車2002の二次電池モジュールは、例えば3.5V以上4.7V以下の二次電池を4個セルユニットとし、48セルを直列に接続した170Vの最大電圧とする。電池パック2201の二次電池モジュールを構成する二次電池の数などが違う以外は、図17Aと同様な機能を備えているので説明は省略する。

[0303]

図17Cは、一例として電気により制御するモータを有した大型の輸送車両2003を示している。輸送車両2003の二次電池モジュールは、例えば3.5V以上4.7V以下の二次電池を百個以上直列に接続した600Vの最大電圧とする。従って、特性バラツキの小さい二次電池が求められる。実施の形態1で説明した負極構造、即ち、フッ素を有する電解質を負極内に有する構造を用いた二次電池を用いることで、安定した電池特性を有する二次電池を製造することができ、歩留まりの観点から低コストで大量生産が可能である。また、電池パック2202の二次電池モジュールを構成する二次電池の数などが違う以外は、図17Aと同様な機能を備えているので説明は省略する。

[0304]

図17D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17Dに示す航空機2004は、離着陸用の車輪を有しているため、輸送車両の一部とも言え、複数の二次電池を接続させて二次電池モジュールを構成し、二次電池モジュールと充電制御装置とを含む電池パック2203を有している。

[0305]

航空機2004の二次電池モジュールは、例えば4Vの二次電池を8個直列に接続した32Vの最大電圧とする。電池パック2203の二次電池モジュールを構成する二次電池の数などが違う以外は、図17Aと同様な機能を備えているので説明は省略する。

[0306]

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせ用いることができる。

[0307]

(実施の形態6)

本実施の形態では、本発明の一態様である二次電池を建築物に実装する例について図18Aおよび図18Bを用いて説明する。

[0308]

図18A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、ソーラーパネル2610を有する。蓄電装置2612は、ソーラーパネル2610と配線2611等を介して電氣的に接続されている。また蓄電装置2612と地上設置型の充電装置2604が電氣的に接続

されていてもよい。ソーラーパネル 2610 で得た電力は、蓄電装置 2612 に充電することができる。また蓄電装置 2612 に蓄えられた電力は、充電装置 2604 を介して車両 2603 が有する二次電池に充電することができる。蓄電装置 2612 は、床下空間部に設置されることが好ましい。床下空間部に設置することにより、床上の空間を有効的に利用することができる。あるいは、蓄電装置 2612 は床上に設置されてもよい。

[0309]

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。

[0310]

図 18B に、本発明の一態様に係る蓄電装置 700 の一例を示す。図 18B 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。

[0311]

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

[0312]

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

[0313]

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

[0314]

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

[0315]

計測部 711 によって計測された一般負荷 707 及び蓄電系負荷 708 で消費された電力量は、表示器 706 によって確認することができる。また、ルータ 709 を介して、テレビまたはパーソナルコンピュータなどの電気機器において、確認することもできる。さらに、ルータ 709 を介して、スマートフォンまたはタブレットなどの携帯電子端末によっても確認することができる。また、表示器 706、電気機器、携帯電子端末によって、予測部 712 が予測した時間帯ごと（または一時間ごと）の需要電力量なども確認することができる。

[0316]

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることができる。

[0317]

(実施の形態7)

本実施の形態では、本発明の一態様である二次電池を電子機器に実装する例について説明する。二次電池を実装する電子機器として、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。携帯情報端末としてはノート型パーソナルコンピュータ、タブレット型端末、電子書籍、携帯電話機などがある。

[0318]

図19Aは、携帯電話機の一例を示している。携帯電話機2100は、筐体2101に組み込まれた表示部2102の他、操作ボタン2103、外部接続ポート2104、スピーカ2105、マイク2106などを備えている。なお、携帯電話機2100は、二次電池2107を有している。実施の形態1に示した負極構造、即ち、フッ素を有する電解質を負極内に有する構造を用いた二次電池2107を備えることで高容量とすることができ、筐体の小型化に伴う省スペース化に対応できる構成を実現することができる。

[0319]

携帯電話機2100は、移動電話、電子メール、文章閲覧及び作成、音楽再生、インターネット通信、コンピュータゲームなどの種々のアプリケーションを実行することができる。

[0320]

操作ボタン2103は、時刻設定のほか、電源のオン、オフ動作、無線通信のオン、オフ動作、マナーモードの実行及び解除、省電力モードの実行及び解除など、様々な機能を持たせることができる。例えば、携帯電話機2100に組み込まれたオペレーティングシステムにより、操作ボタン2103の機能を自由に設定することもできる。

[0321]

また、携帯電話機2100は、通信規格された近距離無線通信を実行することが可能である。例えば無線通信可能なヘッドセットと相互通信することによって、ハンズフリーで通話することもできる。

[0322]

また、携帯電話機2100は外部接続ポート2104を備え、他の情報端末とコネクタを介して直接データのやりとりを行うことができる。また外部接続ポート2104を介して充電を行うこともできる。なお、充電動作は外部接続ポート2104を介さずに無線給電により行ってもよい。

[0323]

携帯電話機2100はセンサを有することが好ましい。センサとして例えば、指紋センサ、脈拍センサ、および体温センサ等の人体センサ、タッチセンサ、加圧センサ、ならびに加速度センサ、等から選ばれる一以上が搭載されることが好ましい。

[0324]

図19Bは複数のローター2302を有する無人航空機2300である。無人航空機2300はドローンと呼ばれることもある。無人航空機2300は、本発明の一態様である二次電池2301と、

カメラ2303と、アンテナ（図示しない）を有する。無人航空機2300はアンテナを介して遠隔操作することができる。実施の形態1に示した負極構造、即ち、フッ素を有する電解質を負極内に有する構造を用いた二次電池は高エネルギー密度であり、安全性が高いため、長期間に渡って長時間の安全な使用ができ、無人航空機2300に搭載する二次電池として好適である。

[0325]

図19Cは、ロボットの一例を示している。図19Cに示すロボット6400は、二次電池6409、照度センサ6401、マイクロフォン6402、上部カメラ6403、スピーカ6404、表示部6405、下部カメラ6406および障害物センサ6407、移動機構6408、演算装置等を備える。

[0326]

マイクロフォン6402は、使用者の話し声及び環境音等を検知する機能を有する。また、スピーカ6404は、音声を発する機能を有する。ロボット6400は、マイクロフォン6402およびスピーカ6404を用いて、使用者とコミュニケーションをとることが可能である。

[0327]

表示部6405は、種々の情報の表示を行う機能を有する。ロボット6400は、使用者の望みの情報を表示部6405に表示することが可能である。表示部6405は、タッチパネルを搭載していてもよい。また、表示部6405は取り外しのできる情報端末であっても良く、ロボット6400の定位置に設置することで、充電およびデータの受け渡しを可能とする。

[0328]

上部カメラ6403および下部カメラ6406は、ロボット6400の周囲を撮像する機能を有する。また、障害物センサ6407は、移動機構6408を用いてロボット6400が前進する際の進行方向における障害物の有無を察知することができる。ロボット6400は、上部カメラ6403、下部カメラ6406および障害物センサ6407を用いて、周囲の環境を認識し、安全に移動することが可能である。

[0329]

ロボット6400は、その内部領域に本発明の一態様に係る二次電池6409と、半導体装置または電子部品を備える。実施の形態1に示した負極構造、即ち、フッ素を有する電解質を負極内に有する構造を用いた二次電池は高エネルギー密度であり、安全性が高いため、長期間に渡って長時間の安全な使用ができ、ロボット6400に搭載する二次電池6409として好適である。

[0330]

図19Dは、掃除ロボットの一例を示している。掃除ロボット6300は、筐体6301上面に配置された表示部6302、側面に配置された複数のカメラ6303、ブラシ6304、操作ボタン6305、二次電池6306、各種センサなどを有する。図示されていないが、掃除ロボット6300には、タイヤ、吸い込み口等が備えられている。掃除ロボット6300は自走し、ゴミ6310を検知し、下面に設けられた吸い込み口からゴミを吸引することができる。

[0331]

例えば、掃除ロボット6300は、カメラ6303が撮影した画像を解析し、壁、家具または段差などの障害物の有無を判断することができる。また、画像解析により、配線などブラシ6304に絡まりそうな物体を検知した場合は、ブラシ6304の回転を止めることができる。掃除ロボット6300は、その内部領域に本発明の一態様に係る二次電池6306と、半導体装置または電子部

品を備える。実施の形態1に示した負極構造、即ち、フッ素を有する電解質を負極内に有する構造を用いた二次電池は高エネルギー密度であり、安全性が高いため、長期間に渡って長時間の安全な使用ができ、掃除ロボット6300に搭載する二次電池6306として好適である。

[0332]

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

[符号の説明]

[0333]

201：電極、202：グラフェン、204：間隙、300：二次電池、301：正極缶、302：負極缶、303：ガスカート、304：正極、305：正極集電体、306：正極活物質層、307：負極、308：負極集電体、309：負極活物質層、310：セパレータ、312：ワッシャー、313：リング状絶縁体、322：スペーサ、500：二次電池、501：正極集電体、502：正極活物質層、503：正極、504：負極集電体、505：負極活物質層、506：負極、507：セパレータ、508：電解質、509：外装体、510：正極リード電極、511：負極リード電極、570：負極、571：負極集電体、572：負極活物質層、573：正極、574：正極集電体、575：正極活物質層、576：電解質、577：セパレータ、581：電解質、582：負極活物質、583：グラフェン、584：AB、601：正極キャップ、602：電池缶、603：正極端子、604：正極、605：セパレータ、606：負極、607：負極端子、608：絶縁板、609：絶縁板、611：PTC素子、613：安全弁機構、614：導電板、615：蓄電システム、616：二次電池、620：制御回路、621：配線、622：配線、623：配線、624：導電体、625：絶縁体、626：配線、627：配線、628：導電板、700：蓄電装置、701：商用電源、703：分電盤、705：蓄電コントローラ、706：表示器、707：一般負荷、708：蓄電系負荷、709：ルータ、710：引込線取付部、711：計測部、712：予測部、713：計画部、790：制御装置、791：蓄電装置、796：床下空間部、799：建物、911a：端子、911b：端子、913：二次電池、930：筐体、930a：筐体、930b：筐体、931：負極、931a：負極活物質層、932：正極、932a：正極活物質層、933：セパレータ、950：捲回体、950a：捲回体、951：端子、952：端子、1300：角型二次電池、1301a：バッテリー、1301b：バッテリー、1302：バッテリーコントローラ、1303：モータコントローラ、1304：モータ、1305：ギア、1306：DCDC回路、1307：電動パワーステ、1308：ヒーター、1309：デフォッグ、1310：DCDC回路、1311：バッテリー、1312：インバータ、1313：オーディオ、1314：パワーウィンドウ、1315：ランプ類、1316：タイヤ、1317：リアモータ、1320：制御回路部、1321：制御回路部、1322：制御回路、1324：スイッチ部、1325：外部端子、1326：外部端子、1413：固定部、1414：固定部、1415：電池パック、1421：配線、1422：配線、2001：自動車、2002：輸送車、2003：輸送車両、2004：航空機、2100：携帯電話機、2101：筐体、2102：表示部、2103：操作ボタン、2104：外部接続ポート、2105：スピーカ、2106：マイク、2107：二次電池、2200：電池パック、2201：電池パック、2202：電池パック、2203：電池パック、2300：無人航空機、2301：二次電池、2302：ローター、2303：カメラ、2603：車両、2604：充電装置、2610：ソーラーパネル、2611：配線、2612：蓄電装置、6300：掃除ロボット、6301：筐体、6302：表示部、6303：

カメラ、6304：ブラシ、6305：操作ボタン、6306：二次電池、6310：ゴミ、6400：ロボット、6401：照度センサ、6402：マイクロフォン、6403：上部カメラ、6404：スピーカ、6405：表示部、6406：下部カメラ、6407：障害物センサ、6408：移動機構、6409：二次電池

請求の範囲

[請求項 1]

正極と負極とを有し、
前記負極は、フッ素を含む溶媒と、集電体と、負極活物質と、グラフェンと、を有する二次電池。

[請求項 2]

請求項 1 において、前記負極は、さらに固体電解質材料を含み、
前記固体電解質材料は酸化物である二次電池。

[請求項 3]

請求項 1 または請求項 2 において、前記負極活物質は、フッ素を含む二次電池。

[請求項 4]

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一において、複数の異なる電解質を有する二次電池。

[請求項 5]

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一において、
フッ素を含まない溶媒を有する二次電池。

[請求項 6]

請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一において、
前記負極活物質は、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、カドミウムおよびインジウムから選ばれる一以上の元素を有する材料である
二次電池。

[請求項 7]

請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか一に記載の二次電池を有する車両。

図1A

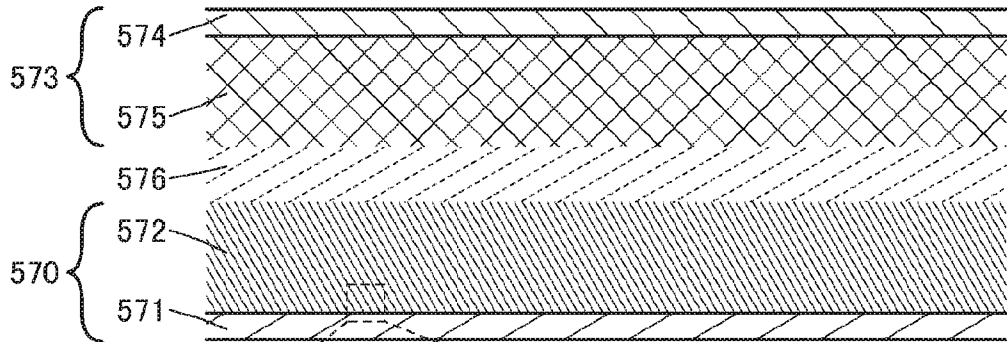


図1B

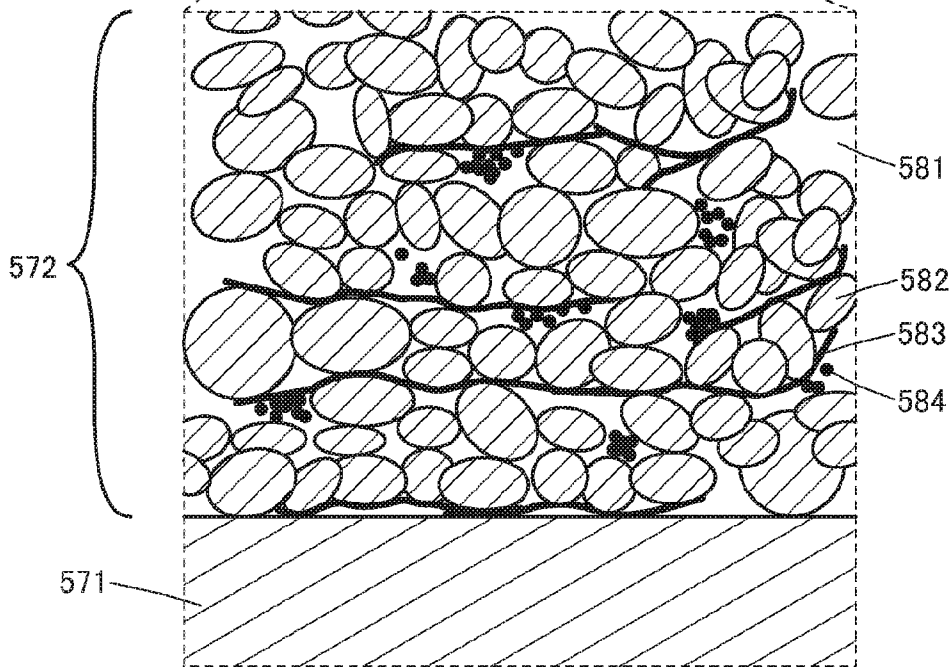


図1C

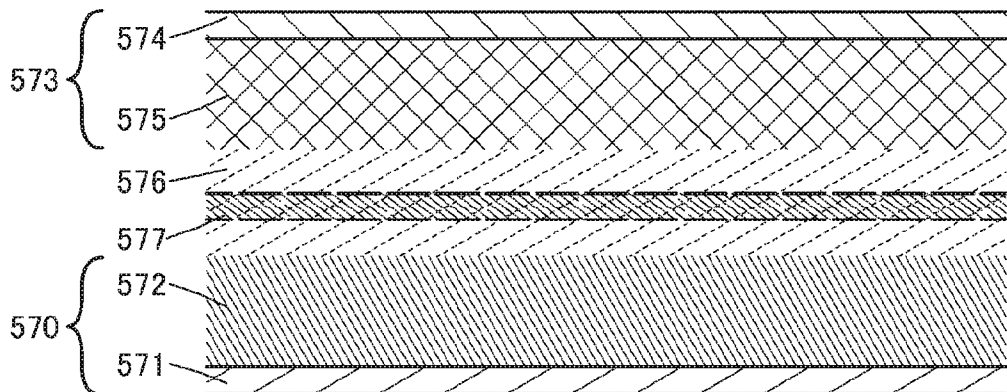


图2

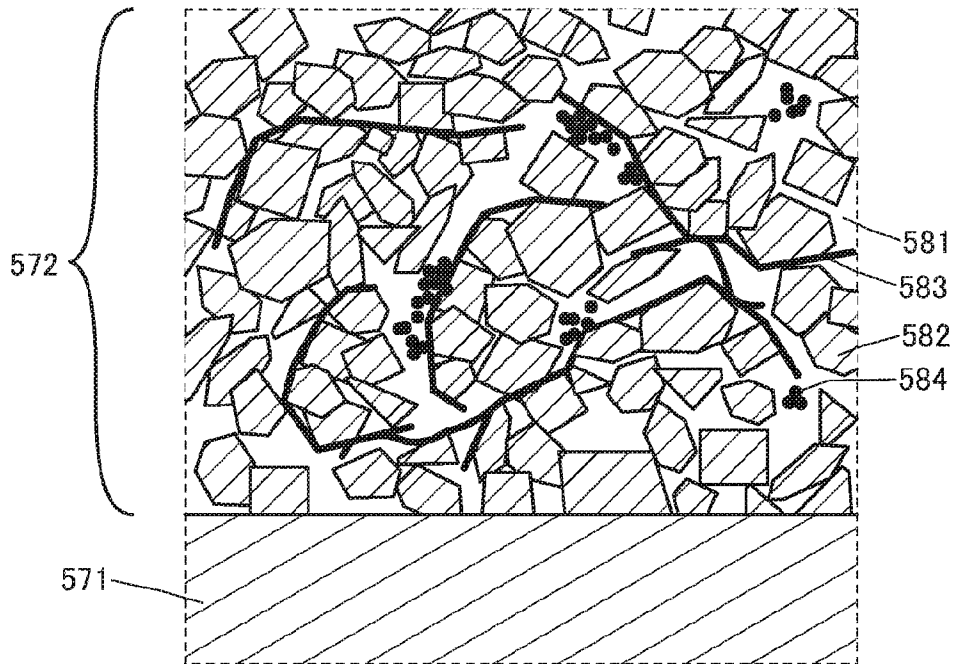


図3

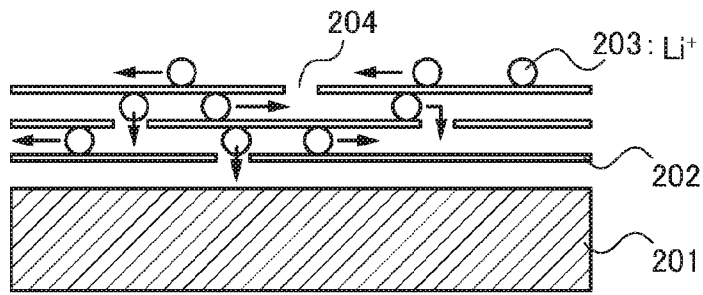
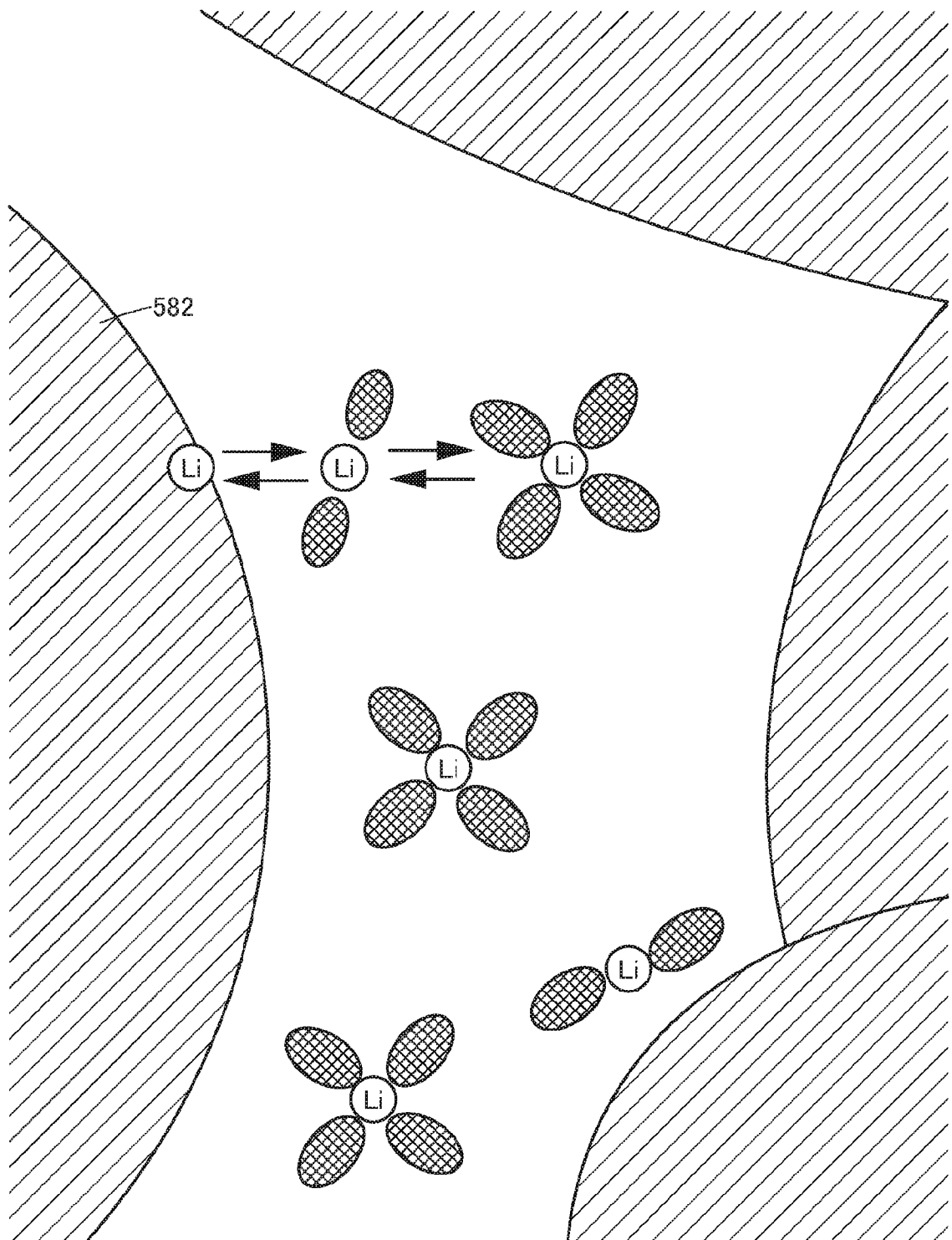


図4



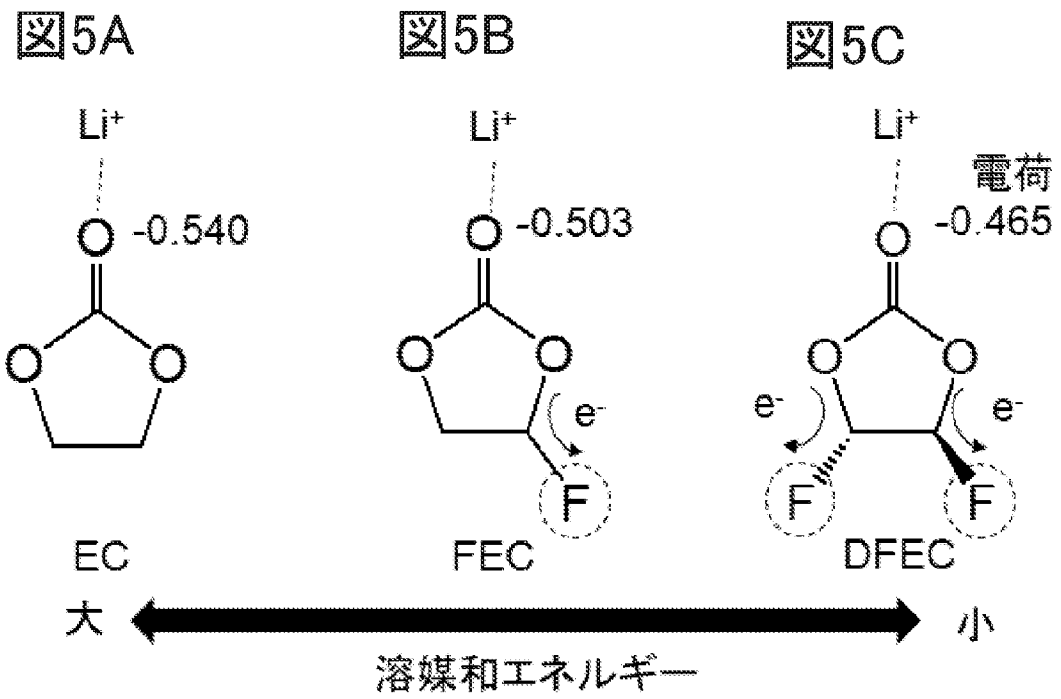


図6

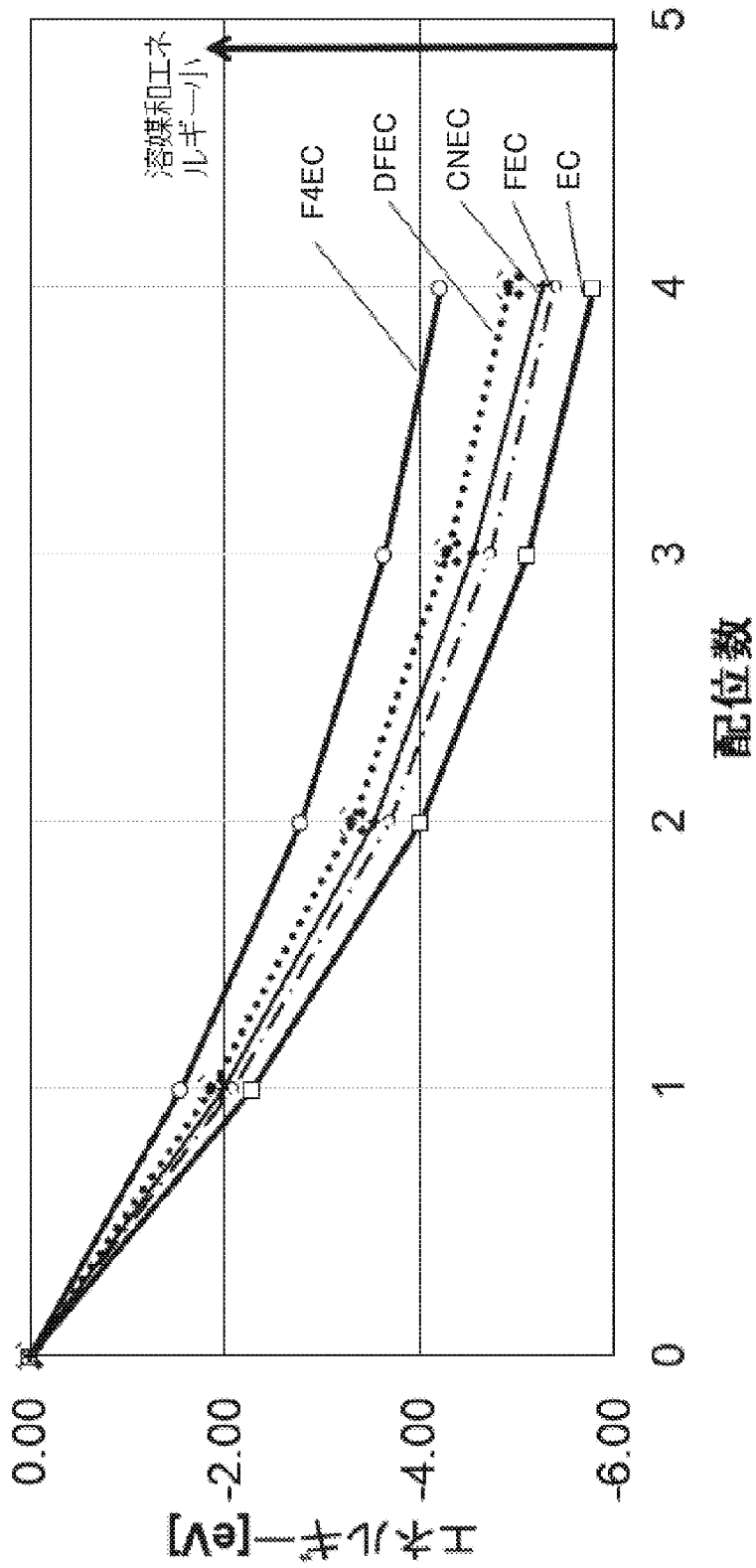
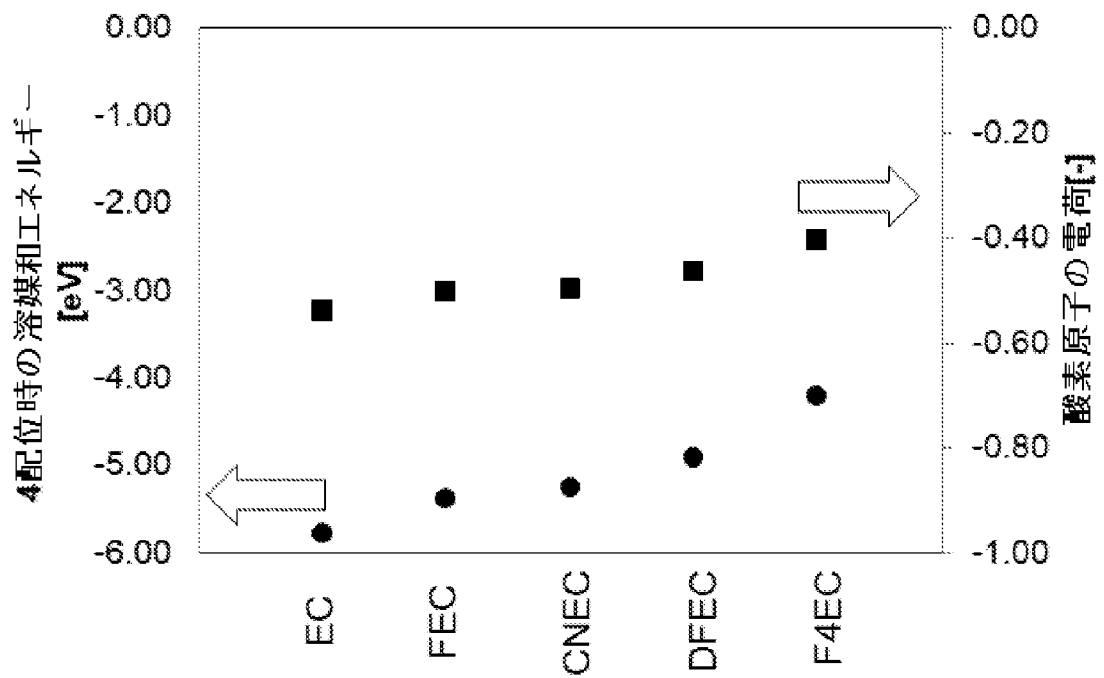
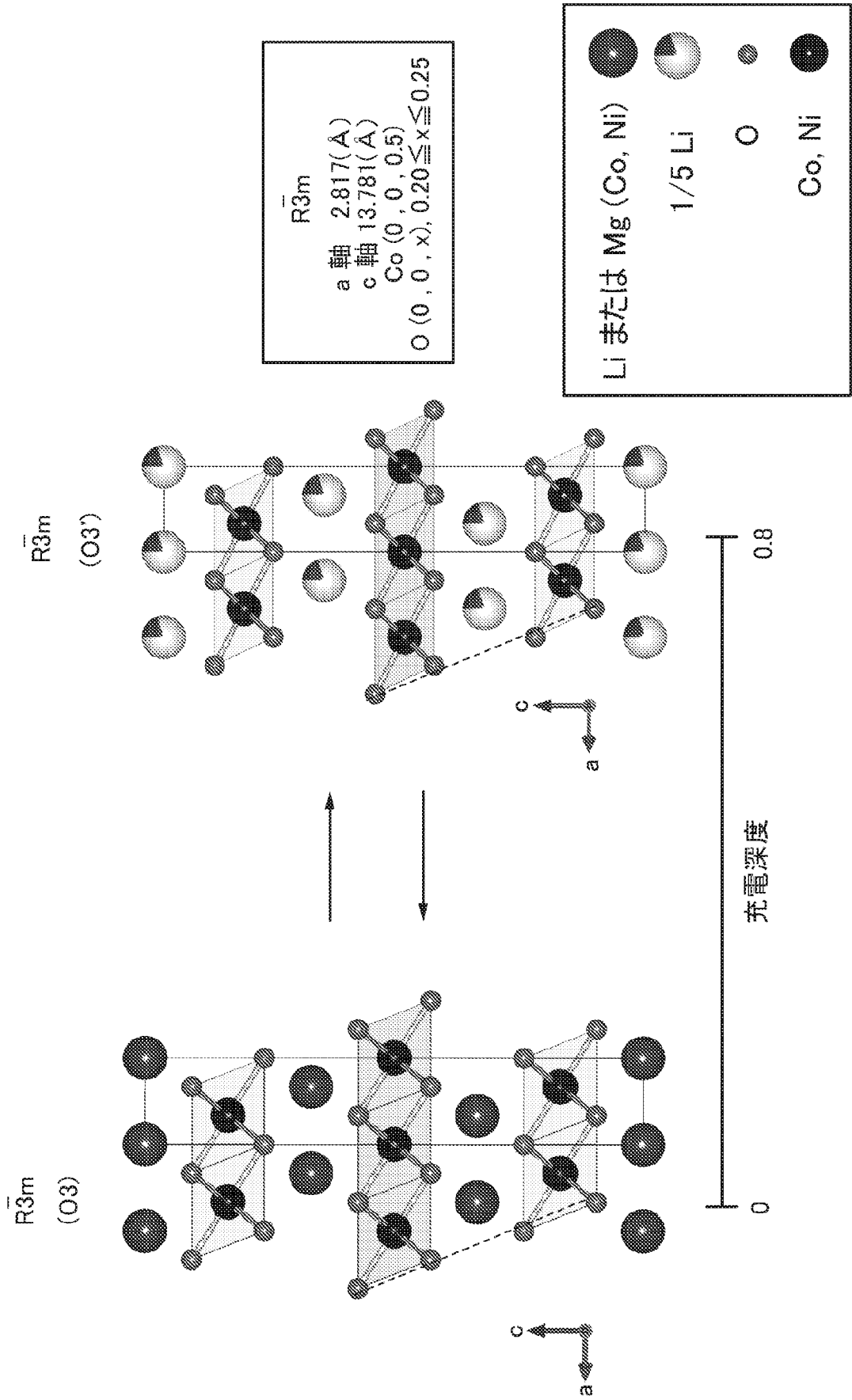


図7





9

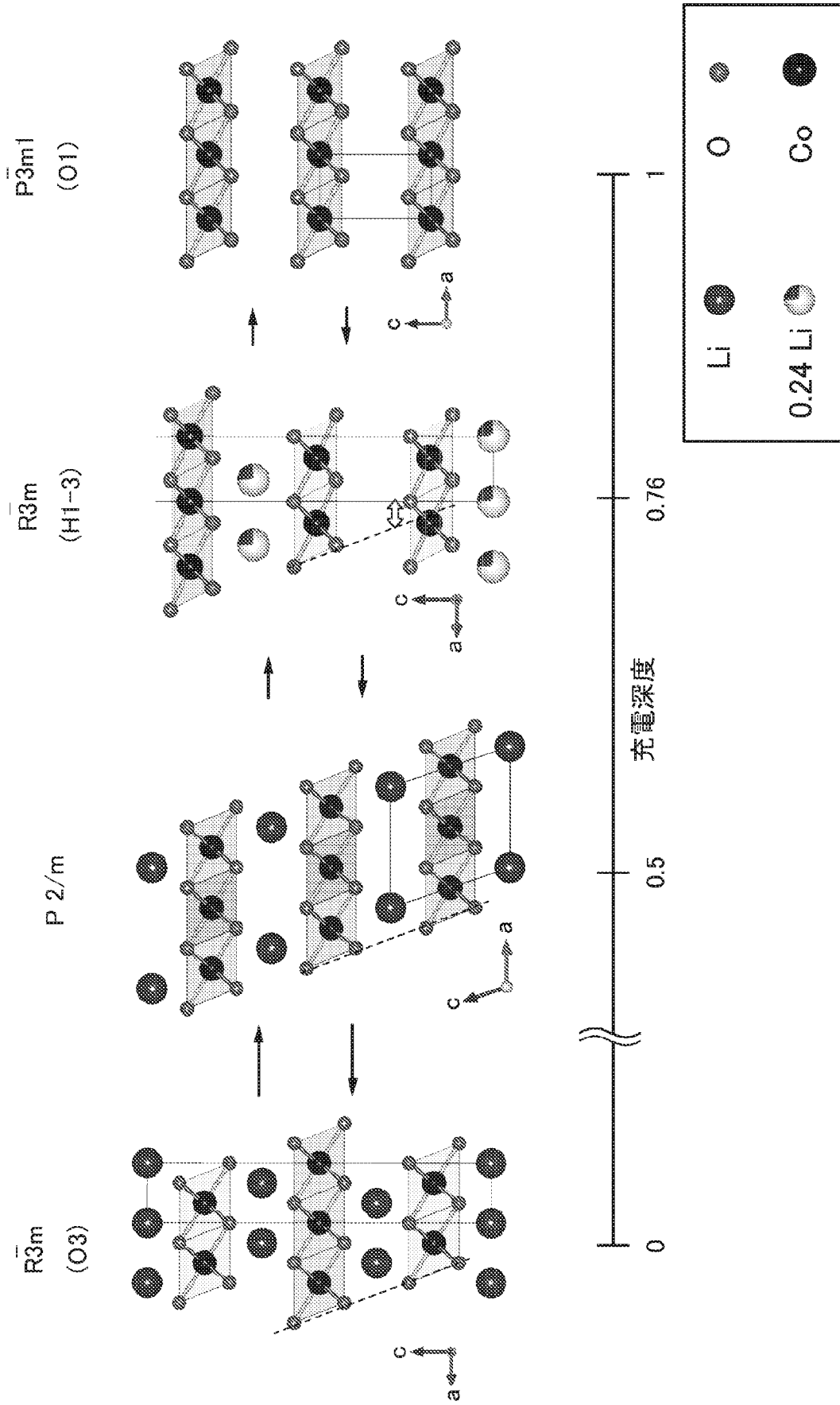


図10A

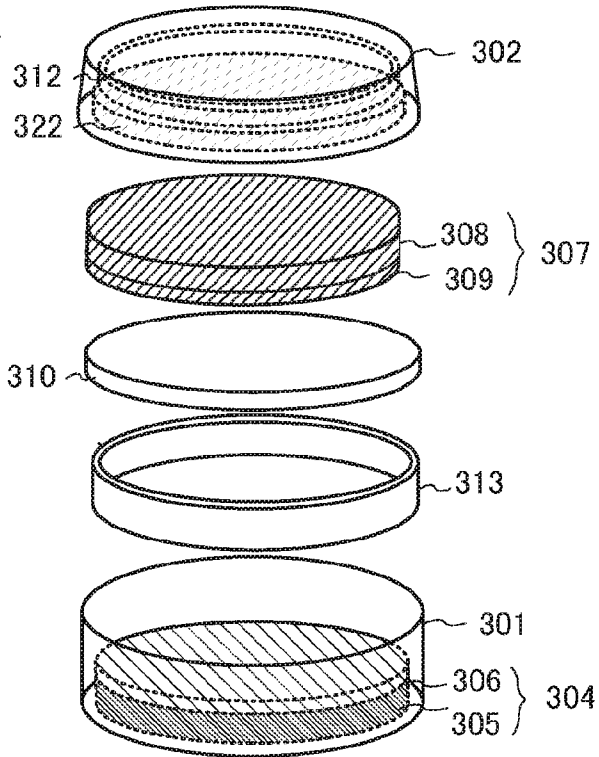


図10B

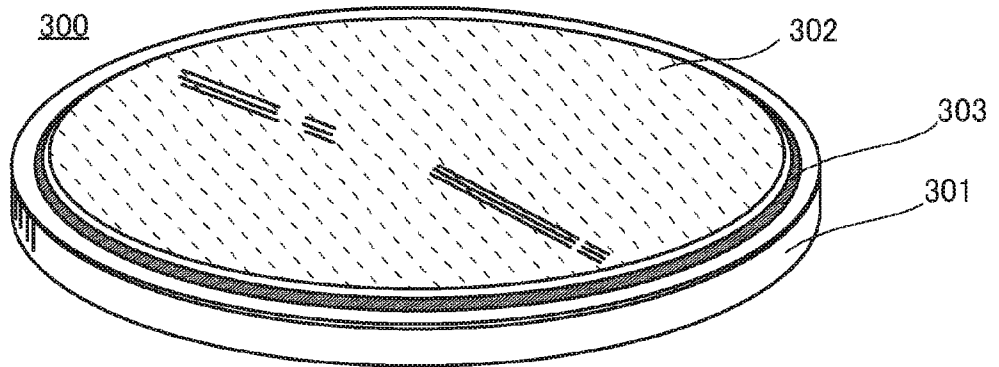


図10C

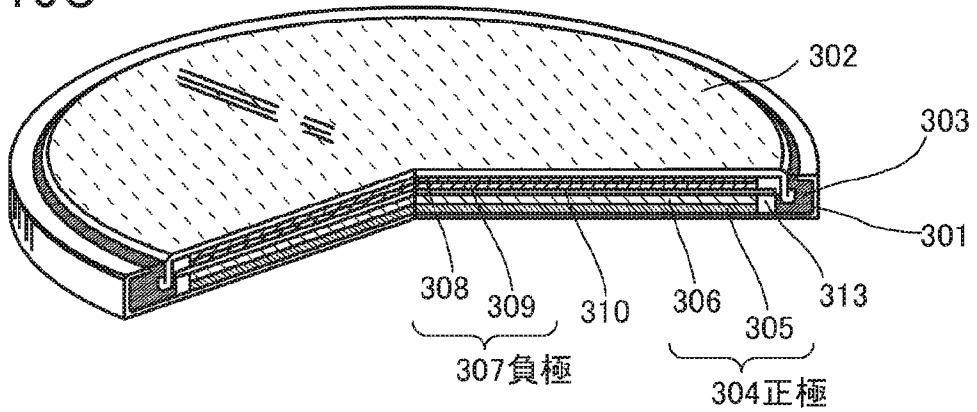


图 11A

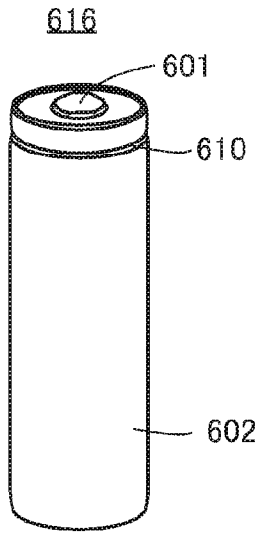


图 11B

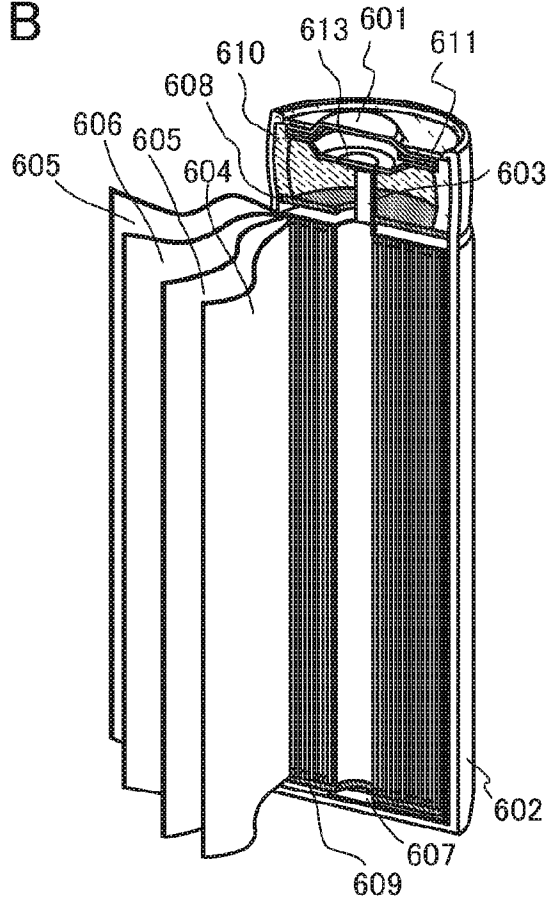


图 11C

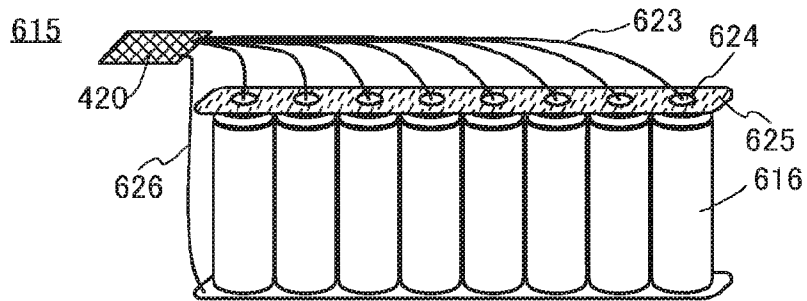


图 11D

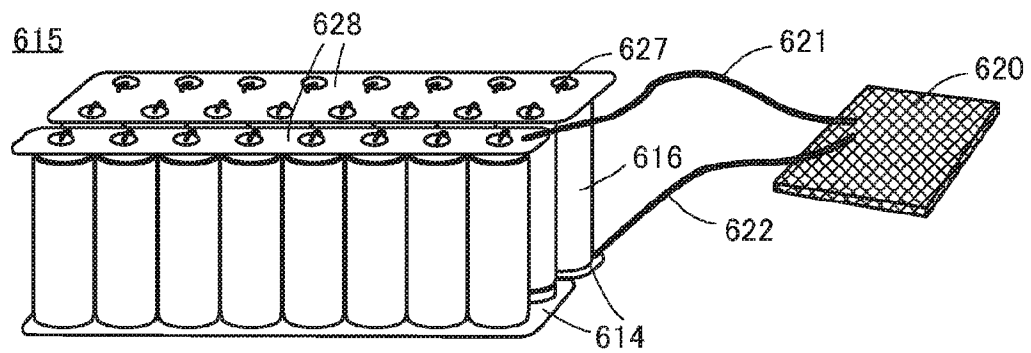


図 12A

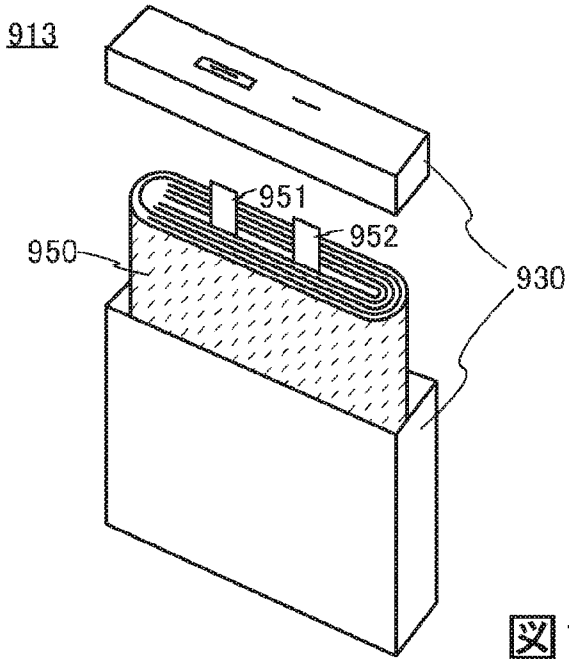


図 12B

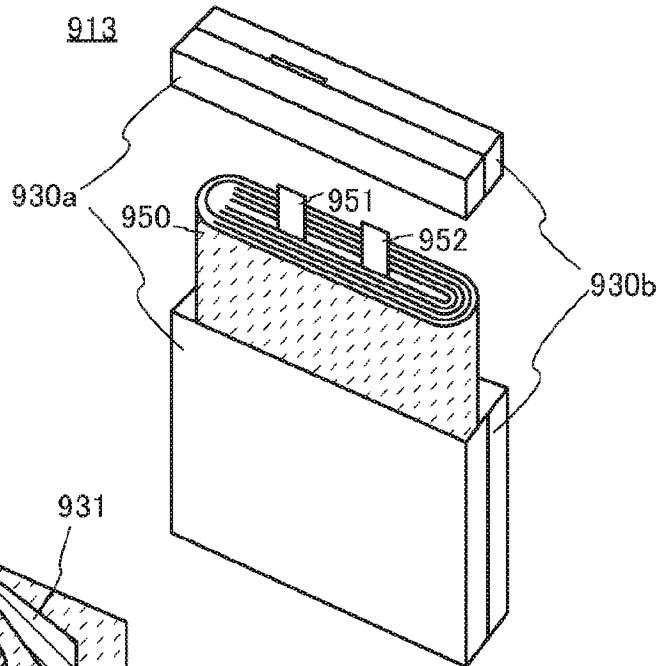
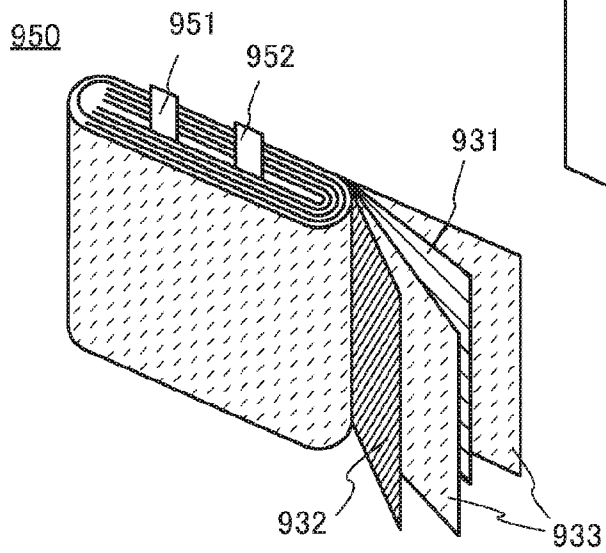
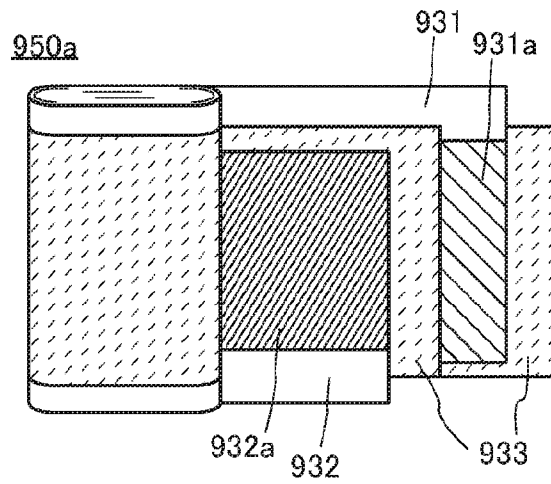


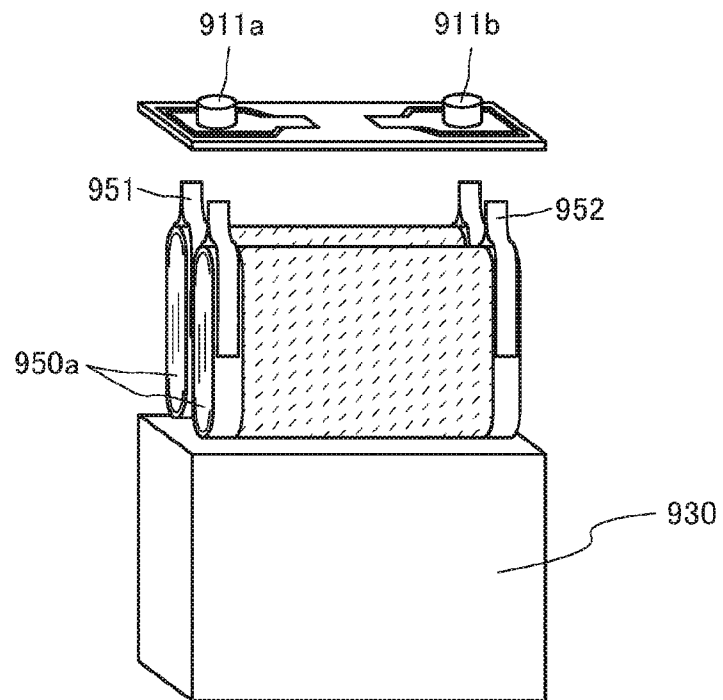
図 12C



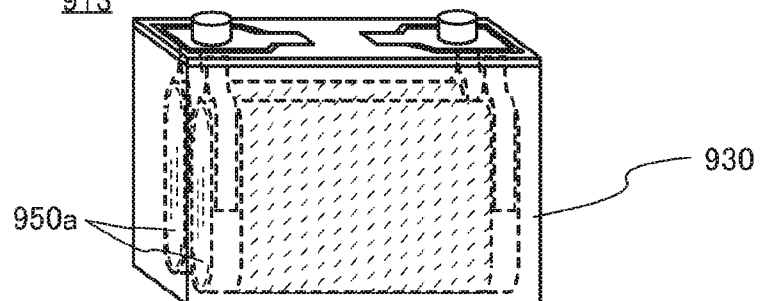
13A



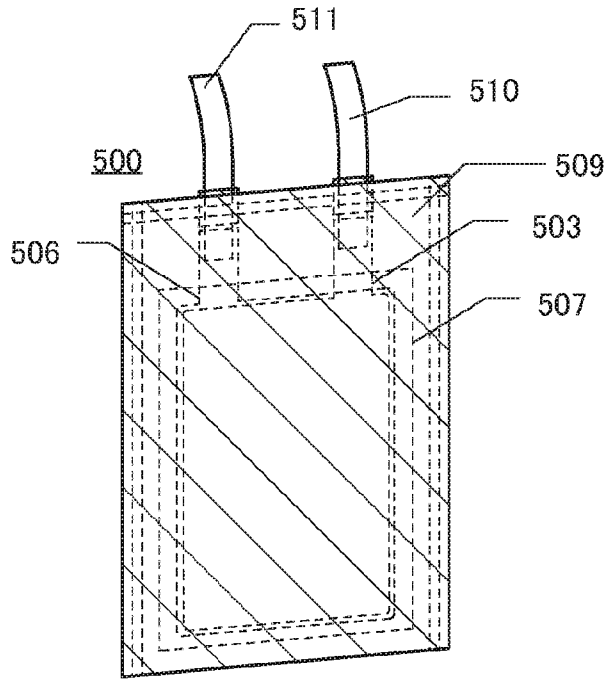
13B 913



13C 913



14A



14B

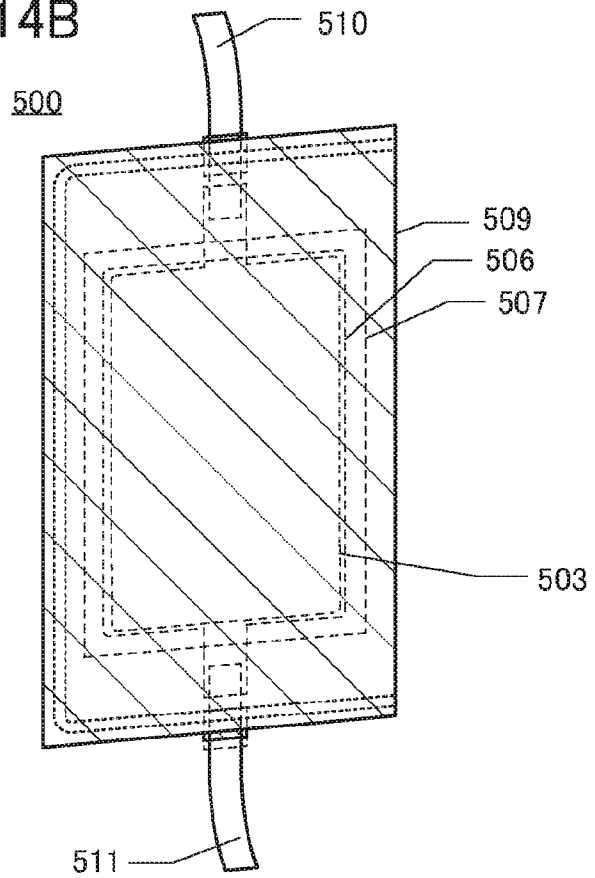


図15A

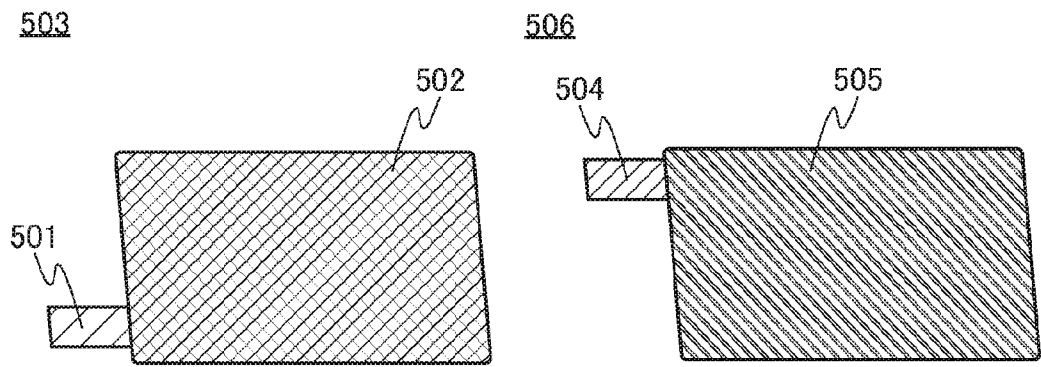


図15B

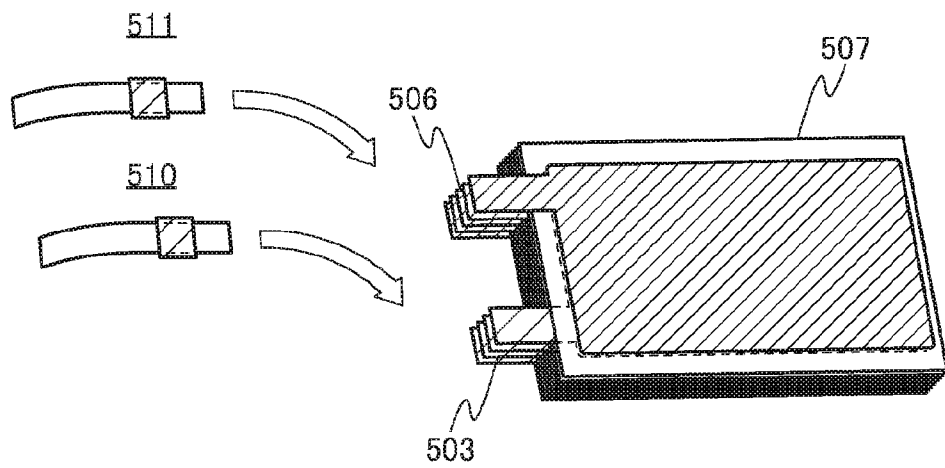
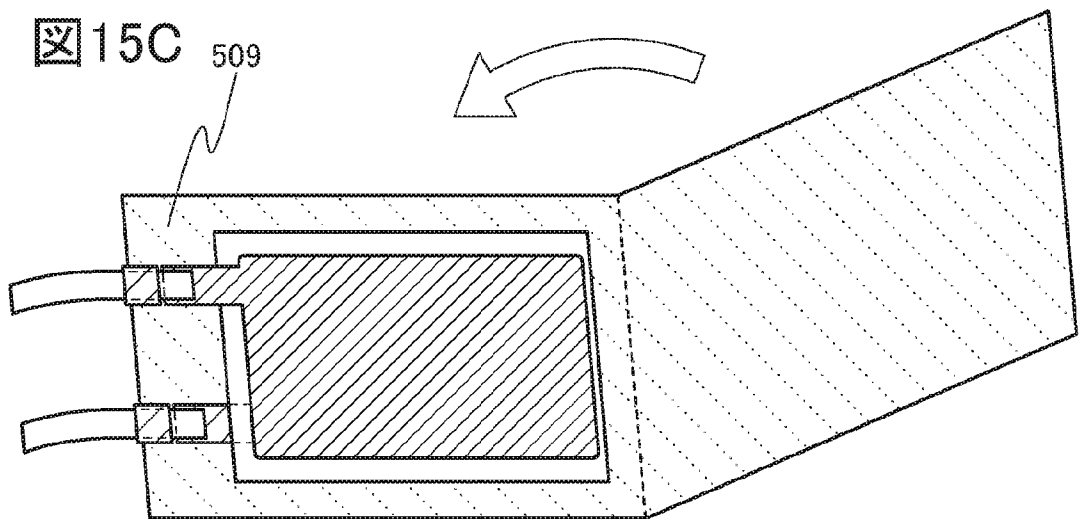


図15C



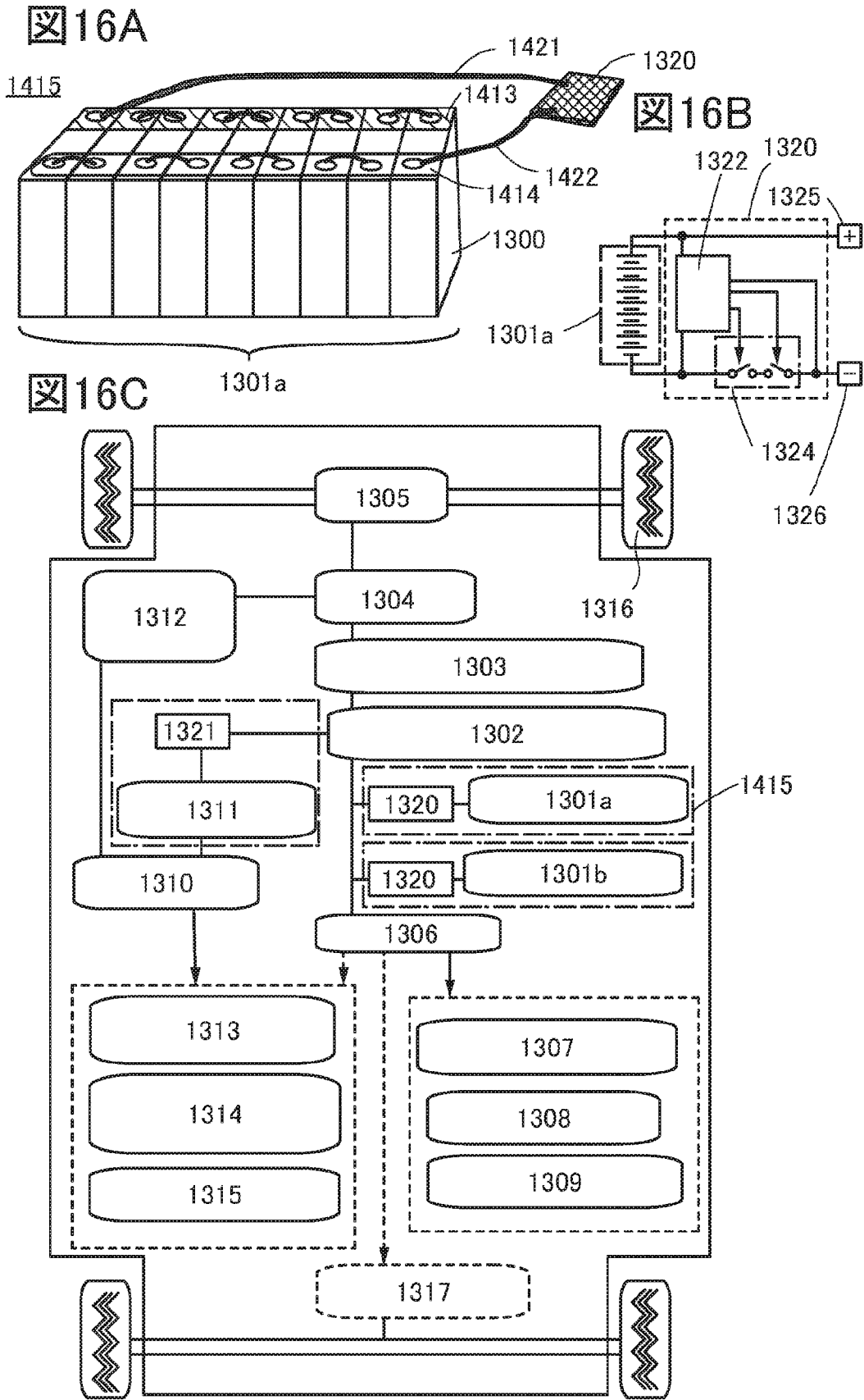


図17A
2001

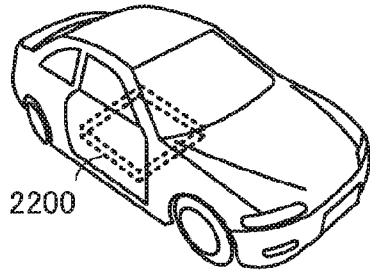


図17B
2002

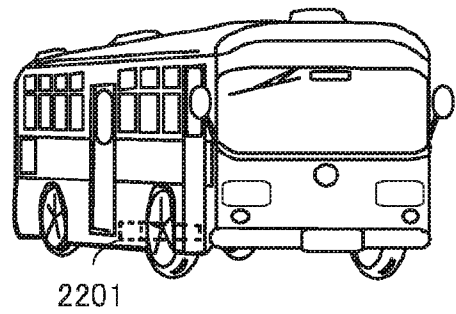


図17C
2003

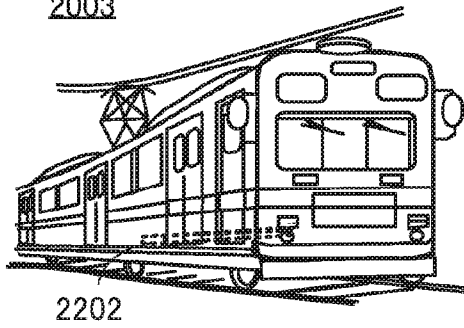


図17D
2004

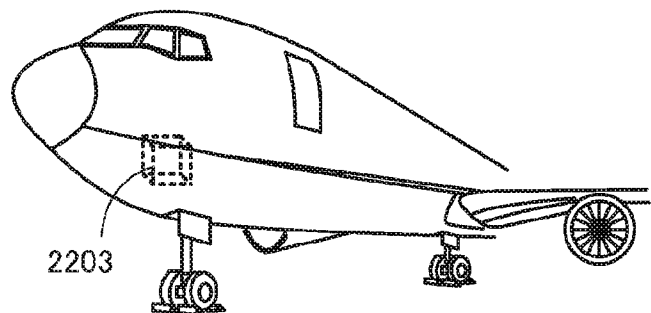


図18A

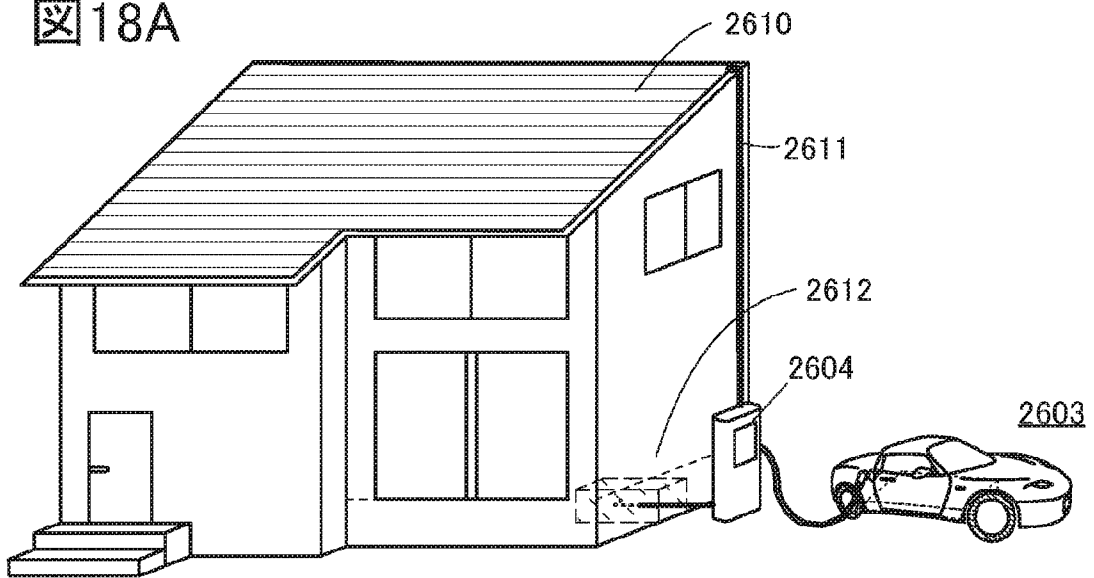


図18B

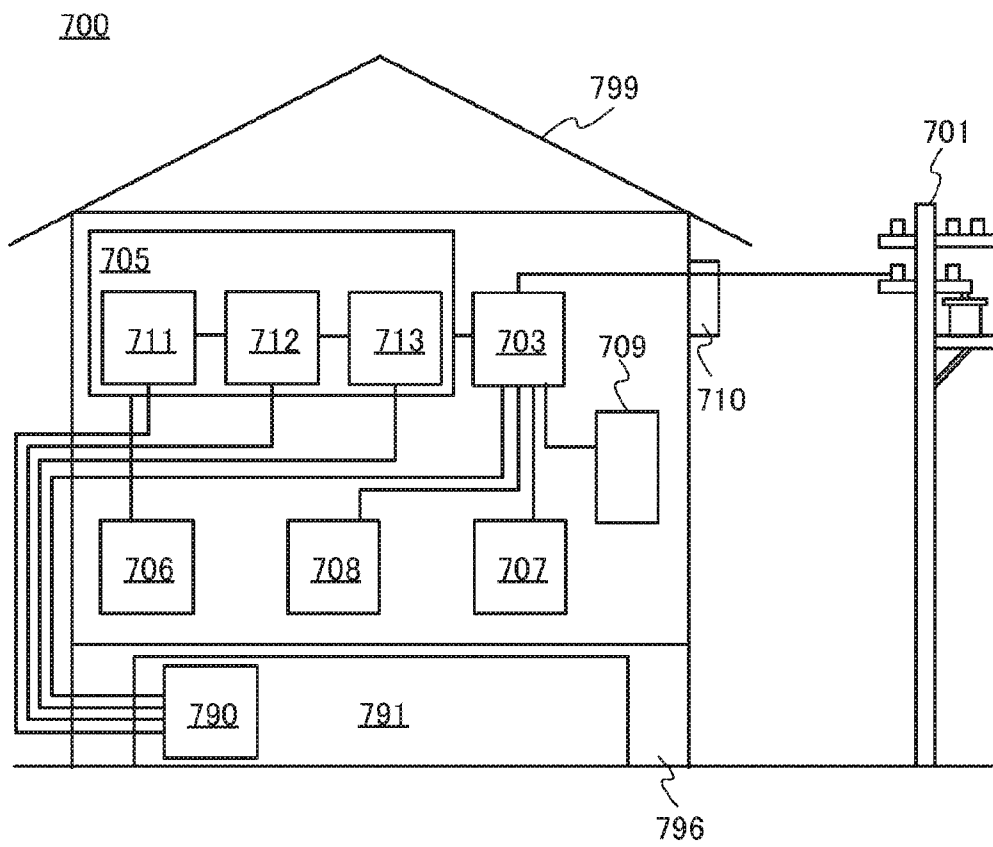


図19A

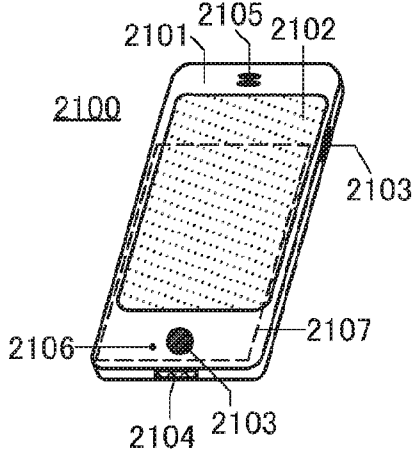


図19B

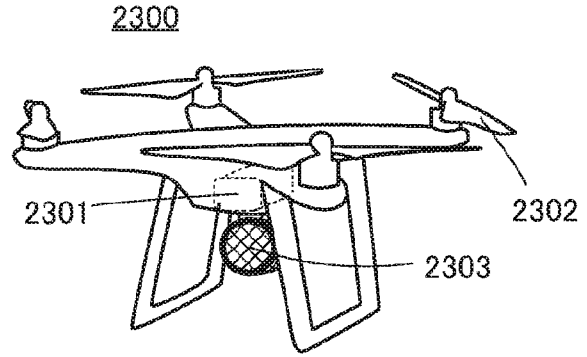


図19C

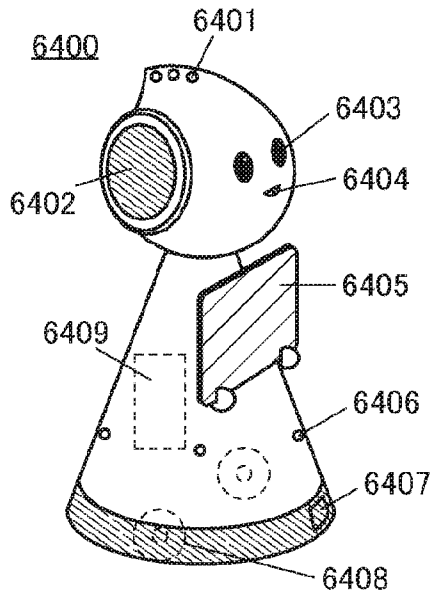
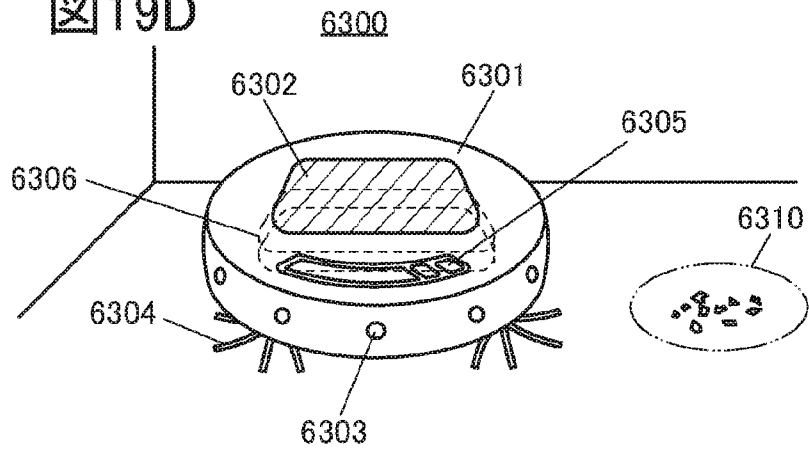


図19D



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2021/054234

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/13 (2010.01) i; H01M 4/134 (2010.01) i; H01M 4/62 (2006.01) i FI: H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M4/134 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/13; H01M4/134; H01M4/62 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2018-048070 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 29 March 2018 (2018-03-29) paragraphs [0181], [0182], [0213]-[0217], [0239]-[0243]	1, 4-7 2, 3
X Y	WO 2019/112167 A1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 13 June 2019 (2019-06-13) paragraph [0120], production example 1, example 1	1, 4-7 2, 3
X Y	WO 2019/193450 A1 (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) 10 October 2019 (2019-10-10) claims 1- 7, paragraphs [0033], [0034], [0036], [0184]	1, 2, 4-7 2, 3
Y	JP 2019-021451 A (TOYOTA INDUSTRIES CORPORATION) 07 February 2019 (2019-02-07) claims 1-8, paragraph [0052]	3
Y	JP 2017-041407 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 23 February 2017 (2017-02-23) claims 1-4, paragraphs [0031]-[0033]	3
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 July 2021 (16.07.2021)		Date of mailing of the international search report 27 July 2021 (27.07.2021)
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
Information on patent family members

International application No.
PCT/IB2021/054234

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-048070 A	29 Mar. 2018	US 2018/0083272 A1 paragraphs [0192], [0221]-[0225], [0246]-[0249] KR 10-2018-0031585 A CN 107845785 A	
WO 2019/112167 A1	13 Jun. 2019	KR 10-2019-0065817 A CN 111433946 A	
WO 2019/193450 A1	10 Oct. 2019	(Family: none)	
JP 2019-021451 A	07 Feb. 2019	(Family: none)	
JP 2017-041407 A	23 Feb. 2017	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i FI: H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M4/134		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/13; H01M4/134; H01M4/62 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2018-048070 A (三星電子株式会社) 29.03.2018 (2018-03-29) 段落0181、0182、0213-0217、0239-0243	1, 4-7
Y		2, 3
X	WO 2019/112167 A1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 13.06.2019 (2019-06-13) 段落0120、製造例1、実施例1	1, 4-7
Y		2, 3
X	WO 2019/193450 A1 (株式会社半導体エネルギー研究所) 10.10.2019 (2019-10-10) 請求項1-7、段落0033、0034、0036、0184	1, 2, 4-7
Y		2, 3
Y	JP 2019-021451 A (株式会社豊田自動織機) 07.02.2019 (2019-02-07) 請求項1-8、段落0052	3
Y	JP 2017-041407 A (日産自動車株式会社) 23.02.2017 (2017-02-23) 請求項1-4、段落0031-0033	3
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 16.07.2021	国際調査報告の発送日 27.07.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 村岡 一磨 4X 3448 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/IB2021/054234

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-048070	A	29.03.2018	US 2018/0083272 A1 段落0192、0221- 0225、0246-02 49 KR 10-2018-0031585 A CN 107845785 A	
WO	2019/112167	A1	13.06.2019	KR 10-2019-0065817 A CN 111433946 A	
WO	2019/193450	A1	10.10.2019	(ファミリーなし)	
JP	2019-021451	A	07.02.2019	(ファミリーなし)	
JP	2017-041407	A	23.02.2017	(ファミリーなし)	