

(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9月16日(16.09.2021)



(10) 国際公開番号  
**WO 2021/181191 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 10/052* (2010.01)    *H01M 4/38* (2006.01)  
*H01M 4/13* (2010.01)    *H01M 4/62* (2006.01)  
*H01M 4/134* (2010.01)   *H01M 10/0565* (2010.01)  
*H01M 4/139* (2010.01)   *H01M 10/058* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/IB2021/051669

(22) 国際出願日: 2021年3月1日(01.03.2021)

(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 2020-044156 2020年3月13日(13.03.2020) JP  
特願 2020-119494 2020年7月10日(10.07.2020) 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: 門間裕史(KADOMA, Hiroshi). 栗城和  
貴(KURIKI, Kazutaka); 〒2430036 神奈川県厚  
木市長谷398 株式会社半導体エネルギー研

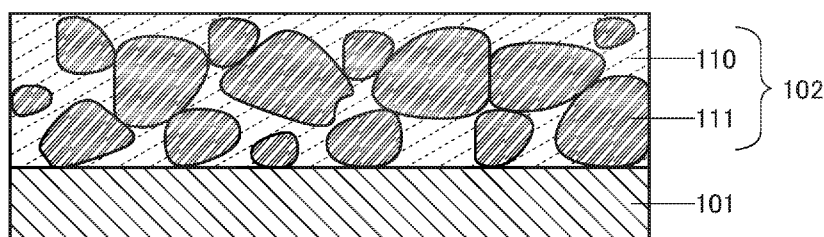
究所内 Kanagawa (JP). 米田祐美子(YONEDA,  
Yumiko); 〒2430036 神奈川県厚木市長谷398株  
式会社半導体エネルギー研究所内 Kanagawa  
(JP). 荻田香(OGITA, Kaori); 〒2430036 神奈  
川県厚木市長谷398 株式会社半導体エネ  
ルギー研究所内 Kanagawa (JP). 田中文子  
(TANAKA, Fumiko); 〒2430036 神奈川県厚木  
市長谷398株式会社半導体エネルギー研究所  
内 Kanagawa (JP). 門馬洋平(MOMMA, Yohei);  
〒2430036 神奈川県厚木市長谷398株式会社  
半導体エネルギー研究所内 Kanagawa (JP).  
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).

(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, IT, JO, JP, KE, KG, KH,  
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: SECONDARY BATTERY, METHOD FOR PRODUCING SECONDARY BATTERY, ELECTRONIC DE-  
VICE AND VEHICLE

(54) 発明の名称: 二次電池、二次電池の作製方法、電子機器および車両

図1B



(57) Abstract: The present invention achieves a good contact at the interface between a polymer electrolyte and an active material layer. The present invention provides a secondary battery which has an improved discharge capacity. A secondary battery which comprises a positive electrode, a negative electrode and an electrolyte layer arranged between the positive electrode and the negative electrode, wherein: the positive electrode comprises, on a positive electrode collector, a positive electrode active material, a first lithium ion conductive polymer, a first lithium salt and a conductive material; and the electrolyte layer comprises a second lithium ion conductive polymer and a second lithium salt. It is preferable that the conductive material is graphene. It is also preferable that the negative electrode comprises, on a negative electrode collector, a negative electrode active material, a third lithium ion conductive polymer, a third lithium salt and a second conductive material.



WO 2021/181191 A1

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。

---

(57) 要約 : ポリマー電解質と活物質層との界面の接触を良好にする。放電容量の向上した二次電池を提供する。正極と、負極と、正極と負極の間の電解質層と、を有する二次電池であって、正極は、正極集電体上に、正極活物質と、第1のリチウムイオン導電性ポリマーと、第1のリチウム塩と、導電材と、を有し、電解質層は、第2のリチウムイオン導電性ポリマーと、第2のリチウム塩と、を有する二次電池。導電材はグラフェンであることが好ましい。また負極も、負極集電体上に、負極活物質と、第3のリチウムイオン導電性ポリマーと、第3のリチウム塩と、第2の導電材と、を有することが好ましい。

## 明細書

## 発明の名称

二次電池、二次電池の作製方法、電子機器および車両

## 技術分野

[0001]

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。また、本発明の一様態は、特に二次電池、二次電池の作製方法、二次電池を有する電子機器および車両に関する。

[0002]

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。

## 背景技術

[0003]

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、高容量であるリチウムイオン二次電池は半導体産業の発展と併せて急速にその需要が拡大し、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。

[0004]

現在使用されているほとんどのリチウムイオン電池には、極性を有する有機溶媒にリチウム塩を溶解した電解液（有機電解液ともいう）が用いられている。しかしこの有機溶媒は可燃性であるため、これを用いた二次電池には発火や引火の危険が伴う。

[0005]

自動車等に用いられる大型の二次電池では、信頼性、特に安全性への要求が高い。そこで正極と負極の間に電解液でなく固体電解質を有する固体電池が検討されている。固体電解質は無機系と有機系に大別される。無機系の固体電解質を用いたものは全固体電池とも呼ばれ、無機酸化物系および硫化物系の研究開発が盛んに行われている。有機系はポリマー電解質とも呼ばれ、リチウムイオン導電性を有する有機高分子化合物を電解質に用いるものである。たとえば特許文献1に、固体電解質として有機高分子化合物を有する二次電池が開示されている。

[先行技術文献]

[特許文献]

[0006]

[特許文献1] 特開2015-213007号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0007]

ポリマー電解質は、有機電解液と比較するとイオン伝導度が低く、またポリマー電解質と活物質層の界面の抵抗が高くなる傾向がある。そのためポリマー電解質二次電池はレート特性、放電容量、サイクル特性等に課題があった。

[0008]

そこで本発明の一態様では、ポリマー電解質と活物質層との界面の接触を良好にすることを課題の一とする。または、レート特性の向上した二次電池を提供することを課題の一とする。または、放電容量の向上した二次電池を提供することを課題の一とする。またはサイクル特性の向上した二次電池を提供することを課題の一とする。または、安全性の向上した二次電池を提供することを課題の一とする。

[0009]

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

[0010]

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

[0011]

上記課題を解決するために、本発明の一態様では、正極活物質層および負極活物質層に、ポリマー電解質を混合することとした。また正極活物質層および負極活物質層に、導電材としてグラフェン化合物を用いることとした。

[0012]

本発明の一態様は、正極と、負極と、正極と負極の間の電解質層と、を有する二次電池であって、正極は、正極集電体上に、正極活物質と、第1のリチウムイオン導電性ポリマーと、第1のリチウム塩と、第1の導電材と、を有し、電解質層は、第2のリチウムイオン導電性ポリマーと、第2のリチウム塩と、を有する二次電池である。

[0013]

また上記において、第1のリチウムイオン導電性ポリマーと、第2のリチウムイオン導電性ポリマーの少なくとも一は、ポリエチレンオキシドであることが好ましい。

[0014]

また上記において、第1のリチウム塩と、第2のリチウム塩の少なくとも一は、リチウムと、硫黄と、フッ素と、窒素を有することが好ましい。

[0015]

また上記において、電解質層は無機フィラーを有し、無機フィラーは酸化アルミニウム、酸化チタン、チタン酸バリウム、酸化ケイ素、ランタンリチウムチタネイト、ランタンリチウムジルコネイト、酸化ジルコニウム、イットリア安定化ジルコニウム、ニオブ酸リチウムまたはリン酸リチウムを有することが好ましい。

[0016]

また上記において、負極は、負極集電体上に、負極活物質と、第3のリチウムイオン導電性ポリマーと、第3のリチウム塩と、第2の導電材と、を有することが好ましい。また、第3のリチウムイオン導電性ポリマーは、ポリエチレンオキシドであることが好ましい。また、第3のリチウム塩はリチウムと、硫黄と、フッ素と、窒素を有することが好ましい。また、負極活物質は、シリコンナノ粒子を有することが好ましい。

[0017]

また上記において、第1の導電材と、第2の導電材の少なくとも一はグラフェンであることが好ましい。

[0018]

また上記において、正極集電体および負極集電体は、チタンを有することが好ましい。

[0019]

また本発明の別の態様は、リチウムイオン導電性ポリマーと、リチウム塩と、導電材と、活物質と、を有するスラリーを作製する工程と、スラリーを集電体に塗工した後、乾燥させる工程と、を有する電極の作製方法である。

[0020]

また本発明の別の態様は、第1のリチウムイオン導電性ポリマーと、第1のリチウム塩と、第1の導電材と、正極活物質と、を有する第1のスラリーを作製する工程と、第1のスラリーを正極集電体に塗工した後、乾燥させて正極を作製する工程と、第2のリチウムイオン導電性ポリマーと、第2のリチウム塩と、溶媒と、を有する混合物を容器に流し込む工程と、混合物を容器ごと加熱して混合物を乾燥させて電解質層を作製する工程と、第3のリチウムイオン導電性ポリマーと、第3のリチウム塩と、第2の導電材と、負極活物質と、を有する第2のスラリーを作製する工程と、第2のスラリーを負極集電体に塗工した後、乾燥させて負極を作製する工程と、正極と、電解質層と、負極とを重ね合わせる工程と、を有する二次電池の作製方法である。

#### 発明の効果

[0021]

本発明の一態様により、ポリマー電解質と活物質層との界面の接触を良好にすることができる。または、レート特性の向上した二次電池を提供することができる。または、放電容量の向上した二次電池を提供することができる。またはサイクル特性の向上した二次電池を提供することができる。または安全性の向上した二次電池を提供することができる。

[0022]

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

[0023]

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

[0024]

図1A乃至図1Cは本発明の一態様の二次電池を説明する図である。

図2A乃至図2Dは本発明の一態様の二次電池を説明する図である。

図3Aおよび図3Bは二次電池の作製方法を説明する図である。

図4A乃至図4Cはコイン型二次電池を説明する図である。

図5Aは二次電池を説明する上面図、図5Bは二次電池を説明する断面図である。

図6A乃至図6Cは二次電池を説明する図である。

図7A乃至図7Dは二次電池を説明する図である。

図8Aは本発明の一態様を示す電池パックの斜視図であり、図8Bは電池パックのブロック図であり、図8Cはモータを有する車両のブロック図である。

図9Aおよび図9B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10Aおよび図10Bは電子機器の例を説明する図である。図10C乃至図10Fは、輸送用車両の例を説明する図である。

図11Aは電動自転車を示す図であり、図11Bは電動自転車の二次電池を示す図であり、図11Cは電動バイクを説明する図である。

図12A乃至図12Cは電解質層の作製方法を説明する図であり、図12Dはコイン型の電池セルの断面模式図である。

図13は実施例1で作製した電解質層の写真である。

図14は実施例1で作製した正極の断面SEM像である。

図15Aは実施例1で作製した正極および電解質層の断面模式図であり、図15Bは実施例1で作製した正極および電解質層の断面SEM像である。

図16A乃至図16Cはポリエチレンオキシド（PEO）のリチウム伝導を説明する図である。

図17は実施例1で作製した二次電池の充放電特性を示すグラフである。

図18は実施例1で作製した二次電池の充放電特性を示すグラフである。

図19Aおよび図19Bは実施例2で作製した二次電池の充放電特性を示すグラフであり、図19Cは実施例2で作製した二次電池の充放電サイクル特性を示すグラフである。

図20Aおよび図20Bは実施例2で作製した二次電池の充放電特性を示すグラフである。

図21Aおよび図21Bは実施例2で作製した二次電池の充放電特性を示すグラフであり、図21Cは実施例2で作製した二次電池の充放電サイクル特性を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0025]

実施の形態について、図面を用いて詳細に説明する。但し、本発明は以下の説明に限定されず、本発明の趣旨およびその範囲から逸脱することなく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。従って、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。なお、以下に説明する発明の構成において、同一部分または同様な機能を有する部分には同一の符号を異なる図面間で共通して用い、その説明の繰り返しは省略する。

[0026]

また、図面等において示す各構成の、位置、大きさ、範囲などは、発明の理解を容易とするため、実際の位置、大きさ、範囲などを表していない場合がある。このため、開示する発明は、必ずしも、図面等に開示された位置、大きさ、範囲などに限定されない。

[0027]

なお、本明細書等において「上」および「下」の用語は、構成要素の位置関係が直上または直下で、かつ、直接接していることを限定するものではない。例えば、「集電体A上の活物質層B」の表現であれば、集電体Aの上に活物質層Bが直接接して形成されている必要はなく、集電体Aと活物質Bとの間に他の構成要素を含むものを除外しない。

[0028]

なお、本明細書等における「第1」、「第2」等の序数詞は、構成要素の混同を避けるために付す

ものであり、工程順または積層順など、なんらかの順番または順位を示すものではない。また、本明細書等において序数詞が付されていない用語であっても、構成要素の混同を避けるため、特許請求の範囲において序数詞が付される場合がある。また、本明細書等において序数詞が付されている用語であっても、特許請求の範囲において異なる序数詞が付される場合がある。また、本明細書等において序数詞が付されている用語であっても、特許請求の範囲などにおいて序数詞を省略する場合がある。

[0029]

また本明細書等において、本発明の一態様の正極および正極活物質用いた二次電池として、対極にリチウム金属を用いる例を示す場合があるが、本発明の一態様の二次電池はこれに限らない。負極に他の材料、例えば黒鉛、チタン酸リチウム等を用いてもよい。

[0030]

また本明細書等において電解質層とは、正極と負極を電氣的に絶縁し、かつリチウムイオン導電性を有する領域をいう。

[0031]

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。

[0032]

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。

[0033]

また本明細書等において、正極と負極をあわせて電極と呼ぶ場合がある。

[0034]

(実施の形態1)

本実施の形態では、図1A乃至図2Dを用いて本発明の一態様の二次電池の例について説明する。

[0035]

図1Aは本発明の一態様の二次電池100の断面図である。二次電池100は、正極106と、電解質層103と、負極107を有する。正極106は正極集電体101と、正極活物質層102を有する。負極107は負極集電体105と、負極活物質層104を有する。

[0036]

図1Bは正極106の断面図である。正極106が有する正極活物質層102は、正極活物質111と、電解質110と、導電材（図示せず）を有する。電解質110は、リチウムイオン導電性ポリマーとリチウム塩を有する。また正極活物質層102は、バインダを有さないことが好ましい。

[0037]

図1Cは電解質層103の断面図である。電解質層103は、リチウムイオン導電性ポリマーとリチウム塩を有する電解質110を有する。

[0038]

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。

[0039]

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。

[0040]

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。

[0041]

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℃以上で充放電を行うことが好ましい。

[0042]

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配位するとき0.590 Å、6配位するとき0.76 Å、8配位するとき0.92 Å である。また2価の酸素イオンの半径は、2配位するとき1.35 Å、3配位するとき1.36 Å、4配位するとき1.38 Å、6配位するとき1.40 Å、8配位するとき1.42 Å 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。なお1 Å = 10<sup>-10</sup> mである。

[0043]

またリチウム塩としてはたとえばリチウムと共に、リン、フッ素、窒素、硫黄、酸素、塩素、ヒ素、ホウ素、アルミニウム、臭素、ヨウ素のうち少なくとも一つと、を有する化合物を用いることができる。たとえばLiPF<sub>6</sub>、LiN(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (リチウムビス (フルオロスルホニル) イミド、LiFSI)、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiSCN、LiBr、LiI、Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>、Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>、LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、LiC(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>)(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、リチウムビス (オキサレート) ポレート (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。

[0044]

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、LiPF<sub>6</sub>等と比較して水と反応しにくい。そのためLiFSIを用いた電極および電解質層を作製する際の露点の制御が容易となる。たとえば水分を極力排除したアルゴンなどの不活性雰囲気、および露点を制御したドライルームだけでなく、通常の大気雰囲気でも取り扱う事ができる。そのため生産性が向上し好ましい。また、LiFSIおよび/または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。

[0045]

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-ブタジエンゴム(SBR)、スチレン-イソプレン-スチレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体などのゴム材料、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。

[0046]

リチウムイオン導電性ポリマーは高分子化合物であるため、よく混合して正極活物質層102に用いることで正極活物質111および導電材を正極集電体101上に結着することが可能となる。そのためバインダを使用しなくても正極106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、サイクル特性等が向上した二次電池100とすることができる。

[0047]

また正極活物質層102および電解質層103の両方が電解質110を有することで、正極活物質層102および電解質層103の界面の接触が良好となる。また、正極106および電解質層103の界面だけでなく、正極106の内部にある活物質が充放電に寄与できる。そのためレート特性、放電容量、サイクル特性等が向上した二次電池100とすることができる。

[0048]

また電解質110は有機溶媒を有さない、または非常に少ないことが好ましい。同様に電解質110はゲル化していないことが好ましい。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。また有機溶媒がない、または非常に少ない電解質110を用いた電解質層103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。無機フィラーを有する電解質110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。

[0049]

有機溶媒を有さない、または非常に少ない電解質110とするために、電解質110は十分に乾燥させてあることが好ましい。なお本明細書等では、90℃で1時間減圧乾燥させたときの電解質110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。

[0050]

また電解質 110 は、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)、エチレンカーボネート (EC)、フルオロエチレンカーボネート (FEC)、リチウムビス (オキサレート) ボレート (LiBOB)、またスクシノニトリル、アジポニトリル等のジニトリル化合物などの添加剤を有していてもよい。添加する材料の濃度は、例えば電解質 110 全体に対して 0.1 wt% 以上 5 wt% 以下とすればよい。

[0051]

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。なお正極活物質層 102 を溶媒に懸濁し、正極活物質 111 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。

[0052]

図 2A は負極 107 の断面図である。負極 107 が有する負極活物質層 104 は、負極活物質 113 と、電解質 110 と、導電材 (図示せず) を有する。

[0053]

正極 106 と同様に負極 107 においても、負極活物質層 104 はバインダを有さないことが好ましい。リチウムイオン導電性ポリマーを用いることで、バインダを使用せずに負極 107 を作製できる。そのため放電容量、サイクル特性等が向上した二次電池 100 とすることができる。または、負極活物質 113 と負極集電体 105 を兼ねる材料としてリチウム金属を用いてもよい。

[0054]

また負極活物質層 104 および電解質層 103 の両方が電解質 110 を有することで、負極活物質層 104 および電解質層 103 の界面の接触が良好となる。また、負極 107 および電解質層 103 の界面だけでなく、負極 107 の内部にある活物質が充放電に寄与できる。そのためレート特性、放電容量、サイクル特性等が向上した二次電池 100 とすることができる。

[0055]

また正極活物質層 102 および負極活物質層 104 が有する導電材としては、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、炭素繊維などを用いることができる。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および/またはカーボンナノチューブなどを用いることができる。カーボンナノチューブは、例えば気相成長法などで作製することができる。また、導電材として、例えばカーボンブラック (アセチレンブラック (AB) など)、グラファイト (黒鉛) 粒子、グラフェン、フラーレンなどの炭素材料を用いることができる。また、例えば、銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金などの金属粉末、および金属繊維、導電性セラミック材料等を用いることができる。なお本明細書等において導電材は導電助材または導電助剤と呼んでもよい。

[0056]

また、導電材としてグラフェンおよびグラフェン化合物 120 を用いることが特に好ましい。図 2B にグラフェンおよびグラフェン化合物 120 ならびにグラフェンおよびグラフェン化合物 120a を有する場合の正極 106 の断面図を示す。図 2C にグラフェンおよびグラフェン化合物 120

ならびにグラフェンおよびグラフェン化合物 1 2 0 a を有する場合の負極 1 0 7 の断面図を示す。

[ 0 0 5 7 ]

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

[ 0 0 5 8 ]

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正極活物質層 1 0 2 および負極活物質層 1 0 4 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 ( $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ))、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。触媒として用いる粒子はメディアン径 ( $D_{50}$ ) 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。

[ 0 0 5 9 ]

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

[ 0 0 6 0 ]

粒子径の小さい活物質粒子、例えば  $1 \mu\text{m}$  以下の活物質粒子を用いる場合には、活物質粒子の比表面積が大きく、活物質粒子同士を繋ぐ導電パスがより多く必要となる。このような場合には、少ない量でも効率よく導電パスを形成することができるグラフェン化合物を用いると好ましい。

[ 0 0 6 1 ]

上述のような性質を有するため、急速充電および急速放電が要求される二次電池には、グラフェン化合物を導電材として用いることが特に有効である。例えば 2 輪または 4 輪の車両用二次電池、ドローン用二次電池などは急速充電および急速放電特性が要求される場合がある。またモバイル電子機器などでは急速充電特性が要求される場合がある。急速充電および急速放電は、高レート of 充電および高レートの放電といってもよい。たとえば  $1 \text{C}$ 、 $2 \text{C}$ 、または  $5 \text{C}$  以上の充電および放電をいうこととする。

[0062]

なお二次電池に含まれる導電材材料の同定は、たとえばSEM、TEMによる活物質層の表面および断面の観察、電子線回折およびX線回折(XRD)分析による導電材の結晶構造の解析等により行うことができる。導電材としてグラフェン化合物を有する場合、SEM像等で平板状、シート状、網目状等の形状が観察できる場合がある。グラフェンおよびグラフェン化合物120が多層グラフェン、多層酸化グラフェンまたは還元された多層酸化グラフェン等である場合は、図2Bおよび図2Cのグラフェンおよびグラフェン化合物120aのように、SEM像等で板状に観察される場合がある。

[0063]

またラマン分光法、エネルギー分散型X線分析(EDX:Energy Dispersive X-ray spectroscopy)、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)等の分析結果を導電材材料の同定の判断の材料にしてもよい。

[0064]

また電解質層103は、無機フィラー115を有していてもよい。図2Dに無機フィラー115を有している場合の電解質層103の断面図を示す。

[0065]

電解質層103が有するリチウムイオン導電性ポリマーは、結晶化するとイオン導電性が低下する場合がある。そこで無機フィラー115を有することで、リチウムイオン導電性ポリマーの結晶化を抑制することができる。また電解質層103の強度を向上させることができる。また正極106または負極107表面に、リチウム金属のデンドライト、遷移金属の析出等が生じた場合であっても、無機フィラー115の存在によりこれらの成長を抑制し、内部短絡を抑制することができる。

[0066]

無機フィラー115としては正極および負極の材料と反応せず、かつ不導体である材料を用いることが好ましい。たとえば酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ケイ素、チタン酸バリウム等の材料を用いることができる。また無機フィラー115に無機系の固体電解質を用いてもよい。たとえば無機酸化物系の固体電解質として、ランタンリチウムチタネイト( $\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{TiO}_{2.94}$ 、LLTO)、ランタンリチウムジルコネイト( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、LLZO)、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ 、酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )、イットリア安定化ジルコニウム(YSZ)、ニオブ酸リチウム( $\text{LiNbO}_3$ )およびリン酸リチウム( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )等を用いることができる。また無機硫化物系の固体電解質として、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ および $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 等を用いることができる。

[0067]

また図2Dは無機フィラー115が粒子である場合の図であるがこれに限られず、無機フィラー115は繊維状であってもよい。たとえば無機フィラー115はガラスファイバーであってもよいし、鱗片状または多孔質の粒子であってもよい。

[0068]

また無機フィラー115は表面が修飾されていてもよい。たとえば表面がリン酸リチウム等のリチ

ウム化合物で被覆されていてもよい。修飾された無機フィラー115を用いることで、リチウムイオンの導電性を向上させることができる場合がある。

[0069]

また電解質層103に他の固体電解質を混合してもよい。たとえば硫化物系、酸化物系、ハロゲン化物系の固体電解質を混合してもよい。

[0070]

硫化物系固体電解質には、チオシリコン系 ( $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 等)、硫化物ガラス ( $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$ 、 $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$ 等)、硫化物結晶化ガラス ( $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 等)が含まれる。硫化物系固体電解質は、高い伝導度を有する材料がある、低い温度で合成可能、また比較的やわらかいため充放電を経ても導電経路が保たれやすい等の利点がある。

[0071]

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

[0072]

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

[0073]

正極集電体101および負極集電体105としては、ステンレス、金、白金、アルミニウム、銅、チタン等の金属、及びこれらの合金など、導電性が高い材料を用いることができる。また正極集電体に用いる材料は、正極の電位で溶出しないことが好ましい。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、箔状、板状、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。またパンチングメタル状、エキスパンドメタル状の多孔質な形状が立体的に積みあげられた3次元構造を集電体とし、これに電極層を埋め込んでもよい。またアンダーコートとしてカーボンブラックまたはグラフェンの層を有していてもよい。集電体は、厚みが $5\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下のものを用いるとよい。なお箔状とは厚みが $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であることを言う。

[0074]

また、特にリチウム塩として $\text{LiFSI}$ を用いる場合は、正極集電体101および負極集電体10

5はLiFSIによって腐食されにくい材料であることが好ましい。たとえばチタンおよびチタン化合物は腐食されにくく好ましい。またチタン、チタン化合物またはアルミニウムにカーボンコートをしたものも同様に好ましい。

[0075]

正極106が有する正極活物質111としては、たとえば層状岩塩型の結晶構造、スピネル型の結晶構造、オリビン型の結晶構造を有する材料を用いることができる。例えば、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、コバルトの一部がマンガンで置換されたコバルト酸リチウム、コバルトの一部がニッケルで置換されたコバルト酸リチウム、ニッケル-マンガン-コバルト酸リチウム、リン酸鉄リチウム、鉄酸リチウム、マンガン酸リチウム等のリチウムと遷移金属を有する複合酸化物を用いることができる。また正極活物質として機能する材料であれば必ずしもリチウムを有さなくてもよく、 $V_2O_5$ 、 $Cr_2O_5$ 、 $MnO_2$ 等を用いてもよい。

[0076]

負極107が有する負極活物質113としては、例えば合金系材料および/または炭素系材料等を用いることができる。

[0077]

負極活物質として、リチウムとの合金化・脱合金化反応により充放電反応を行うことが可能な元素を用いることができる。例えば、シリコン、スズ、ガリウム、アルミニウム、ゲルマニウム、鉛、アンチモン、ビスマス、銀、亜鉛、カドミウム、インジウム等のうち少なくとも一つを含む材料を用いることができる。このような元素は炭素と比べて充放電容量が大きく、特にシリコンは理論容量が $4200\text{mAh/g}$ と高い。このため、負極活物質にシリコンを用いることが好ましい。また、これらの元素を有する化合物を用いてもよい。例えば、 $SiO$ 、 $Mg_2Si$ 、 $Mg_2Ge$ 、 $SnO$ 、 $SnO_2$ 、 $Mg_2Sn$ 、 $SnS_2$ 、 $V_2Sn_3$ 、 $FeSn_2$ 、 $CoSn_2$ 、 $Ni_3Sn_2$ 、 $Cu_6Sn_5$ 、 $Ag_3Sn$ 、 $Ag_3Sb$ 、 $Ni_2MnSb$ 、 $CeSb_3$ 、 $LaSn_3$ 、 $La_3Co_2Sn_7$ 、 $CoSb_3$ 、 $InSb$ 、 $SbSn$ 等がある。ここで、リチウムとの合金化・脱合金化反応により充放電反応を行うことが可能な元素、および該元素を有する化合物等を合金系材料と呼ぶ場合がある。

[0078]

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

[0079]

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。また負極活物質にリチウムをプリドープしてもよい。

[0080]

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メディアン径( $D_{50}$ )は例えば、好ましくは $5\text{nm}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 未満、より好ましくは $10\text{nm}$ 以上 $300\text{nm}$ 以下、さらに好ましくは $10\text{nm}$ 以上 $100\text{nm}$ 以下である。

[0081]

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。

[0082]

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。

[0083]

また、シリコンを有する化合物として例えば、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ および $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ を用いることができる。 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ および $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 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。

[0084]

シリコンを有する化合物の分析は、XRD、ラマン分光法、EDX、X線光電分光法(XPS)等を用いて行うことができる。

[0085]

シリコンを使用する場合、まずグラフェン化合物とシリコンを混合することが好ましい。その後、リチウムイオン導電性ポリマーを一定の粘度になるまで少しずつ添加してから、残りのリチウムイオン導電性ポリマーを添加した後、溶媒を添加することが好ましい。このような工程とすることで、シリコン、グラフェン化合物およびリチウムイオン導電性ポリマーを均一に混合しやすくなる。なお、リチウムイオン導電性ポリマーの好ましい添加方法は溶媒の揮発性によって異なる場合がある。リチウムイオン導電性ポリマーの好ましい添加量はグラフェン化合物とシリコンの表面積に依存する場合がある。また、グラフェン化合物を還元する場合、還元するタイミングは特に限定されない。

[0086]

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

[0087]

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

[0088]

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

[0089]

また、負極活物質として、二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、リチウムチタン酸化物( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )、リチウム-黒鉛層間化合物( $\text{Li}_x\text{C}_6$ )、五酸化ニオブ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )、酸化タングステン( $\text{WO}_2$ )、酸化モリブデン( $\text{MoO}_2$ )等の酸化物を用いることができる。

[0090]

また、負極活物質として、リチウムと遷移金属の複窒化物である、 $Li_3N$ 型構造をもつ $Li_{3-x}M_xN$  ( $M=Co, Ni, Cu$ ) を用いることができる。例えば、 $Li_{2.6}Co_{0.4}N_3$ は大きな充放電容量 ( $900mAh/g$ 、 $1890mAh/cm^3$ ) を示し好ましい。

[0091]

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。

[0092]

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、リチウムとの合金を作らない遷移金属酸化物を負極活物質に用いてもよい。コンバージョン反応が生じる材料としては、さらに、 $Fe_2O_3$ 、 $CuO$ 、 $Cu_2O$ 、 $RuO_2$ 、 $Cr_2O_3$ 等の酸化物、 $CoS_{0.89}$ 、 $NiS$ 、 $CuS$ 等の硫化物、 $Zn_3N_2$ 、 $Cu_3N$ 、 $Ge_3N_4$ 等の窒化物、 $NiP_2$ 、 $FeP_2$ 、 $CoP_3$ 等のリン化物、 $FeF_3$ 、 $BiF_3$ 等のフッ化物でも起こる。

[0093]

また本発明の一態様の二次電池は、上記の構成に加え、外装体を有することが好ましい。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/または樹脂材料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。

[0094]

本実施の形態は、他の実施の形態と組み合わせて用いることができる。

[0095]

(実施の形態2)

本実施の形態では、図3Aおよび図3Bを用いて本発明の一態様の二次電池の作製方法の例について説明する。

[0096]

図3Aは正極106および負極107の作製方法を説明する図である。以降、正極106および負極107をあわせて電極と述べる。また正極活物質111および負極活物質113をあわせて活物質と述べる。

[0097]

まずステップS11として、リチウムイオン導電性ポリマー (図中ではポリマー)、リチウム塩、導電材、活物質および溶媒を用意する。

[0098]

リチウムイオン導電性ポリマー、リチウム塩、導電材および活物質としては先の実施の形態で説明

した材料を用いることができる。

[0099]

溶媒としては、アセトン等のケトン、エタノールおよびイソプロパノール等のアルコール、ジエチルエーテル等のエーテル、ジオキサン、アセトニトリル、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 等を用いることができる。リチウムと反応が起こりにくい、非プロトン性溶媒を用いることがより好ましい。本実施の形態ではアセトニトリルを用いることとする。

[0100]

次にステップS12として、リチウムイオン導電性ポリマーと、リチウム塩と、溶媒と、を混合する。たとえばリチウムイオン導電性ポリマー：リチウム塩=4：1（重量比）となるように混合することができる。

[0101]

次にステップS13として、リチウムイオン導電性ポリマーと、リチウム塩と、溶媒の混合物と、導電材とを混合する。

[0102]

次にステップS14として、同様に活物質を混合する。たとえば活物質：導電材：（ポリマー+リチウム塩）=90：5：5（重量比）となるように混合することができる。

[0103]

このようにして、スラリーを得る（ステップS15）

[0104]

上記ではリチウムイオン導電性ポリマーとリチウム塩を混合してから、導電材、活物質の順に混合する場合について説明したが、本発明の一態様はこれに限らない。混合する順番は適宜入れ替えることができる。すなわちステップS12乃至ステップS14は適宜入れ替えることができる。

[0105]

次にステップS16として、スラリーを集電体上に塗工する。

[0106]

次にステップS17として、集電体およびスラリーを乾燥させ溶媒を蒸発させる。たとえば通風乾燥炉にて80℃、30分乾燥することができる。その後必要に応じて所望の形状に打ち抜く。

[0107]

このようにして、電極を得る（ステップS18）。

[0108]

図3Bは電解質層103の作製方法を説明する図である。

[0109]

まずステップS21として、リチウムイオン導電性ポリマー、リチウム塩および溶媒を用意する。これらには図3Aで説明した材料を用いることができる。

[0110]

次にステップS22として、リチウムイオン導電性ポリマーと、リチウム塩と、溶媒と、を混合する。たとえばリチウムイオン導電性ポリマー：リチウム塩=4：1（重量比）となるように混合することができる。

[0111]

次にステップS23として、リチウムイオン導電性ポリマーと、リチウム塩と、溶媒の混合物を乾

燥用容器に塗布する。乾燥用容器としてはたとえばフッ素樹脂製のシャーレを用いることができる。

[0112]

次にステップS24として、塗布された混合物を乾燥する。この工程において十分に溶媒を蒸発させることが好ましい。たとえば乾燥用容器に入れて70℃で乾燥させた後、容器の底に残留した混合物を剥がし、該混合物をさらに室温で12時間減圧乾燥した後、90℃で3時間減圧乾燥することができる。

[0113]

このようにして、電解質層103を得る（ステップS25）。

[0114]

続いて、ステップS18で得られた正極と負極とを、ステップS25で得られた電解質層を挟んで重ね合わせる。その後、重ね合わせた正極と、電解質層と、負極とを外装体に入れて50℃以上100℃以下で加熱することにより密着させる。加熱時間は、たとえば1時間以上10時間以下が好ましい。なお、正極と、電解質層と、負極とを一体化してから二次電池を組んでもよい。正極と、電解質層と、負極とは、加熱によって一体化させてもよいし、加圧によって一体化させてもよい。室温近傍の軟化点を有する材料を用いる場合、加圧だけでも正極と、電解質層と、負極とを固着することができる。

[0115]

本実施の形態は、他の実施の形態と組み合わせて用いることができる。

[0116]

（実施の形態3）

本実施の形態では、図4A乃至図7Dを用いて本発明の一態様の二次電池の形状の例について説明する。

[0117]

<コイン型二次電池>

本発明の一態様の二次電池の形状の例として、まずコイン型の二次電池について説明する。図4Aはコイン型（単層偏平型）の二次電池の外観図であり、図4Bは、その断面図である。

[0118]

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カート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。

[0119]

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において、それぞれの活物質層は集電体の片面のみに形成すればよい。

[0120]

正極缶301、負極缶302には、電解液に対して耐食性のあるニッケル、アルミニウム、チタン等の金属、又はこれらの合金、およびこれらと他の金属との合金（例えばステンレス鋼等）を用いることができる。また、電解液による腐食を防ぐため、ニッケルまたはアルミニウム等を被覆することが好ましい。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。

[0121]

図4Bに示すように、正極缶301を下にして正極304、電解質層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。

[0122]

正極304に、先の実施の形態で説明した正極活物質を用いることで、充放電容量が高くサイクル特性に優れたコイン形の二次電池300とすることができる。

[0123]

ここで図4Cを用いて二次電池の充電時の電流の流れを説明する。リチウムを用いた二次電池を一つの閉回路とみなした時、リチウムイオンの動きと電流の流れは同じ向きになる。なお、リチウムを用いた二次電池では、充電と放電でアノード（陽極）とカソード（陰極）が入れ替わり、酸化反応と還元反応とが入れ替わることになるため、反応電位が高い電極を正極と呼び、反応電位が低い電極を負極と呼ぶ。したがって、本明細書においては、充電中であっても、放電中であっても、逆パルス電流を流す場合であっても、充電電流を流す場合であっても、正極は「正極」または「+極（プラス極）」と呼び、負極は「負極」または「-極（マイナス極）」と呼ぶこととする。酸化反応および還元反応に関連したアノード（陽極）およびカソード（陰極）という用語を用いると、充電時と放電時とでは、逆になってしまい、混乱を招く可能性がある。したがって、アノード（陽極）およびカソード（陰極）という用語は、本明細書においては用いないこととする。仮にアノード（陽極）およびカソード（陰極）という用語を用いる場合には、充電時か放電時かを明記し、正極（プラス極）と負極（マイナス極）のどちらに対応するものかも併記することとする。

[0124]

図4Cに示す2つの端子には充電器が接続され、二次電池300が充電される。二次電池300の充電が進めば、電極間の電位差は大きくなる。

[0125]

<積層型二次電池>

また本発明の一態様の二次電池は、図5Aおよび図5Bに示すように複数の電極を積層した二次電池700であってもよい。また電極および外装体は矩形に限られず、L字状であってもよい。

[0126]

図5Aに示すラミネート型の二次電池700は、L字状の正極集電体701および正極活物質層702を有する正極703と、L字状の負極集電体704および負極活物質層705を有する負極706と、電解質層707と、外装体709と、を有する。外装体709内に設けられた正極703と負極706との間に電解質層707が設置されている。

[0127]

図5Aに示すラミネート型の二次電池700において、正極集電体701および負極集電体704は、外部との電氣的接触を得る端子の役割も兼ねている。そのため、正極集電体701および負極集電体704の一部は、外装体709から外側に露出するように配置してもよい。また、正極集電体701および負極集電体704を、外装体709から外側に露出させず、リード電極を用いてそのリード電極と正極集電体701、或いは負極集電体704と超音波接合させてリード電極を外側に露出するようにしてもよい。

[0128]

ラミネート型の二次電池において、外装体709には、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ラミネートフィルムを用いることができる。

[0129]

また、ラミネート型の二次電池の断面構造の一例を図5Bに示す。図5Aでは図を明瞭にするため1組の電極と1枚の電解質層を抜粋して示しているが、実際は、図5Bに示すように複数の電極と複数の電解質層を有する構成であることが好ましい。

[0130]

図5Bでは、一例として電極数を16としている。図5Bでは負極集電体704が8層と、正極集電体701が8層の合計16層の構造を示している。なお、図5Bは、図5Aの鎖線で切断した正極の取り出し部の断面を示しており、8層の負極集電体704を超音波接合させている。勿論、電極層数は16に限定されず、多くてもよいし、少なくてもよい。電極層数が多い場合には、より多くの容量を有する二次電池とすることができる。また、電極層数が少ない場合には、薄型化できる。

[0131]

図6Aに二次電池700が有するL字状の正極集電体701および正極活物質層702を有する正極を示す。また、正極は正極集電体701が一部露出する領域（以下、タブ領域という）を有する。また、図6Bに二次電池700が有するL字状の負極集電体704および負極活物質層705を有する負極を示す。負極は負極集電体704が一部露出する領域、すなわちタブ領域を有する。

[0132]

図6Cに正極703を4層、負極706を4層、それぞれ積層させた斜視図を示す。なお、図6Cにおいて、簡略のため、正極703と負極706の間に設ける電解質層707は点線で図示している。

[0133]

<捲回型二次電池>

また本発明の一態様の二次電池は、図7A乃至図7Cに示すような外装体410の中に捲回体401を有する二次電池400であってもよい。図7Aに示す捲回体401は、負極107と、正極106と、電解質層103と、を有する。負極107は負極活物質層104および負極集電体105を有する。正極106は正極活物質層102および正極集電体101を有する。電解質層103は、負極活物質層104および正極活物質層102よりも広い幅を有し、負極活物質層104および正極活物質層102と重畳するように捲回されている。リチウムイオン導電性ポリマーとリチウム塩を有する電解質層103は柔軟性があるため、このように捲回することが可能である。なお正極活物質層102よりも負極活物質層104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401は安全性および生産性がよく好ましい。

[0134]

図7Bに示すように、負極107は端子411と電氣的に接続される。端子411は端子413と電氣的に接続される。また正極106は端子412と電氣的に接続される。端子412は端子414と電氣的に接続される。

[0135]

図7Bに示すように二次電池400は複数の捲回体401を有していてもよい。複数の捲回体401を用いることで、より充放電容量の大きい二次電池400とすることができる。

[0136]

正極106、電解質層103および負極107に、先の実施の形態で説明した正極106、電解質層103および負極107を用いることで、充放電容量が高くサイクル特性に優れた二次電池400とすることができる。

[0137]

また図7Dに示すように、複数の二次電池400を有するモジュール420としてもよい。モジュール420はバッテリーコントローラ421を有することが好ましい。バッテリーコントローラ421は二次電池の状態（たとえば充放電量、温度等）を把握し、過充電、過放電および過熱を防止する機能を有する。また複数の二次電池400は保護材422で保護および固定されていることが好ましい。

[0138]

本実施の形態は、他の実施の形態と組み合わせて用いることができる。

[0139]

(実施の形態4)

本実施の形態では、本発明の一態様である二次電池を車両、建築物、移動体または電子機器等に実装する例について説明する。

[0140]

二次電池を適用した電子機器として、例えば、テレビジョン装置（テレビ、又はテレビジョン受信機ともいう）、コンピュータ用などのモニタ、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、デジタルフォトフレーム、携帯電話機（携帯電話、携帯電話装置ともいう）、携帯型ゲーム機、携帯情報端末、音響再生装置、パチンコ機などの大型ゲーム機などが挙げられる。

[0141]

また、移動体、代表的には自動車に二次電池を適用することができる。自動車としては、ハイブリッド車（HV）、電気自動車（EV）、又はプラグインハイブリッド車（PHEVまたはPHVともいう）等の次世代クリーンエネルギー自動車を挙げることができ、自動車に搭載する電源の一つとして二次電池を適用することができる。移動体は自動車に限定されない。例えば、移動体としては、電車、モノレール、船、飛行体（ヘリコプター、無人航空機（ドローン）、飛行機、ロケット）、電動自転車、電動バイクなども挙げることができ、これらの移動体に本発明の一態様の二次電池を適用することができる。

[0142]

また、住宅に設けられる地上設置型の充電装置、または商用施設に設けられた充電ステーションに本実施の形態の二次電池を適用してもよい。

[0143]

まず実施の形態3の一部で説明した二次電池を電気自動車（EV）に適用する例を図8Cに示す。

[0144]

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またはスターターバッテリーとも呼ばれる。第2のバッテリー1311は高出力であればよく、大容量は必要とされず、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。

[0145]

第1のバッテリー1301aの内部構造は、図5Aに示した積層型であってもよいし、図7Aに示した巻回型であってもよい。

[0146]

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。

[0147]

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。

[0148]

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（電動パワーステアリング1307、ヒーター1308、デフォッグ1309など）に電力を供給する。後輪にリアモータ1317を有している場合にも、第1のバッテリー1301aがリアモータ1317を回転させることに使用される。

[0149]

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。

[0150]

また、第1のバッテリー1301aについて、図8Aを用いて説明する。

[0151]

図8A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および／または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。

[0152]

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。

[0153]

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

[0154]

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

[0155]

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

[0156]

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

[0157]

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

[0158]

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

[0159]

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

[0160]

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

[0161]

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

[0162]

酸化物半導体を用いたトランジスタを含むメモリ回路を用いた制御回路部1320は、マイクロショート等の10項目の不安定性の原因に対し、二次電池の自動制御装置として機能させることもできる。10項目の不安定性の原因を解消する機能としては、過充電の防止、過電流の防止、充電時過熱制御、組電池でのセルバランス、過放電の防止、残量計、温度に応じた充電電圧及び電流量自動制御、劣化度に応じた充電電流量制御、マイクロショート異常挙動検知、マイクロショートに関する異常予測などが挙げられ、そのうちの少なくとも一つの機能を制御回路部1320が有する。

また、二次電池の自動制御装置の超小型化が可能である。

[0163]

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

[0164]

マイクロショートの原因の一つは、充放電が複数回行われることによって、正極活物質の不均一な分布により、正極の一部と負極の一部で局所的な電流の集中が生じ、正極と負極の電氣的な絶縁の一部が機能しなくなる箇所が発生、または副反応による副反応物の発生によりマイクロな短絡が生じていると言われている。

[0165]

また、マイクロショートの検知だけでなく、制御回路部1320は、二次電池の端子電圧を検知し、二次電池の充放電状態を管理するとも言える。例えば、過充電を防ぐために充電回路の出力トランジスタと遮断用スイッチの両方をほぼ同時にオフ状態とすることができる。

[0166]

また、図8Aに示す電池パック1415のブロック図の一例を図8Bに示す。

[0167]

制御回路部1320は、少なくとも過充電を防止するスイッチと、過放電を防止するスイッチを含むスイッチ部1324と、スイッチ部1324を制御する制御回路1322と、第1のバッテリー1301aの電圧測定部と、を有する。制御回路部1320は、使用する二次電池の上限電圧と下限電圧とが設定されており、外部からの電流上限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。

[0168]

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<sub>x</sub>(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。

[0169]

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。

[0170]

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は鉛蓄電池や無機系の全固体電池および／または電気二重層キャパシタを用いてもよい。

[0171]

また、タイヤ1316の回転による回生エネルギーは、ギア1305を介してモータ1304に送られ、モータコントローラ1303および／またはバッテリーコントローラ1302から制御回路部1321を介して第2のバッテリー1311に充電される。またはバッテリーコントローラ1302から制御回路部1320を介して第1のバッテリー1301aに充電される。またはバッテリーコントローラ1302から制御回路部1320を介して第1のバッテリー1301bに充電される。回生エネルギーを効率よく充電するためには、第1のバッテリー1301a、1301bが急速充電可能であることが望ましい。

[0172]

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。

[0173]

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

[0174]

充電スタンドなどに設置されている外部の充電器は、100Vコンセント、200Vコンセント、3相200V且つ50kWなどがある。また、非接触給電方式等により外部の充電設備から電力供給を受けて、充電することもできる。

[0175]

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

れている。

[0176]

上述した本実施の形態の二次電池は、電解質にリチウムイオン導電性ポリマーを適用する。そのためより安全な二次電池とすることができる。そのため該二次電池を適用することでより安全な車両とすることができる。

[0177]

次に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9Aおよび図9Bを用いて説明する。

[0178]

図9A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。

[0179]

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。

[0180]

図9Bに、本発明の一態様に係る電力供給システム720の一例を示す。図9B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。

[0181]

蓄電装置791には、制御装置790が設置されており、制御装置790は、配線によって、分電盤723と、蓄電コントローラ725（制御装置ともいう）と、表示器726と、ルータ729と、に電氣的に接続されている。

[0182]

商業用電源721から、引込線取付部730を介して、電力が分電盤723に送られる。また、分電盤723には、蓄電装置791と、商業用電源721と、から電力が送られ、分電盤723は、送られた電力を、コンセント（図示せず）を介して、一般負荷727及び蓄電系負荷728に供給する。

[0183]

一般負荷727は、例えば、テレビおよびパーソナルコンピュータなどの電気機器であり、蓄電系負荷728は、例えば、電子レンジ、冷蔵庫、空調機などの電気機器である。

[0184]

蓄電コントローラ725は、計測部731と、予測部732と、計画部733と、を有する。計測部731は、一日（例えば、0時から24時）の間に、一般負荷727、蓄電系負荷728で消費された電力量を計測する機能を有する。また、計測部731は、蓄電装置791の電力量と、商業

用電源 7 2 1 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 7 3 2 は、一日の間に一般負荷 7 2 7 及び蓄電系負荷 7 2 8 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 7 2 7 及び蓄電系負荷 7 2 8 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 7 3 3 は、予測部 7 3 2 が予測した需要電力量に基づいて、蓄電装置 7 9 1 の充放電の計画を立てる機能を有する。

[0185]

計測部 7 3 1 によって計測された一般負荷 7 2 7 及び蓄電系負荷 7 2 8 で消費された電力量は、表示器 7 2 6 によって確認することができる。また、ルータ 7 2 9 を介して、テレビおよびパーソナルコンピュータなどの電気機器において、確認することもできる。さらに、ルータ 7 2 9 を介して、スマートフォンおよびタブレットなどの携帯電子端末によっても確認することができる。また、表示器 7 2 6、電気機器、携帯電子端末によって、予測部 7 3 2 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。

[0186]

次に本発明の一態様の二次電池を電子機器に実装する例を図 10 A および図 10 B に示す。図 10 A は、携帯電話機の一例を示している。携帯電話機 2 1 0 0 は、筐体 2 1 0 1 に組み込まれた表示部 2 1 0 2 の他、操作ボタン 2 1 0 3、外部接続ポート 2 1 0 4、スピーカ 2 1 0 5、マイク 2 1 0 6 などを備えている。なお、携帯電話機 2 1 0 0 は、二次電池 2 1 0 7 を有している。

[0187]

携帯電話機 2 1 0 0 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。

[0188]

操作ボタン 2 1 0 3 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 2 1 0 0 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 2 1 0 3 の機能を自由に設定することもできる。

[0189]

また、携帯電話機 2 1 0 0 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。

[0190]

また、携帯電話機 2 1 0 0 は外部接続ポート 2 1 0 4 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 2 1 0 4 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 2 1 0 4 を介さずに無線給電により行ってもよい。

[0191]

携帯電話機 2 1 0 0 はセンサを有することが好ましい。センサとして例えば、指紋センサ、脈拍センサ、体温センサ等の人体センサ、タッチセンサ、加圧センサ、加速度センサ、等が搭載されることが好ましい。

[0192]

図 10 B は複数のローター 2 3 0 2 を有する無人航空機 2 3 0 0 である。無人航空機 2 3 0 0 はドローンと呼ばれることもある。無人航空機 2 3 0 0 は、本発明の一態様である二次電池 2 3 0 1 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。本発明の一態様の二次電池は安全性が高いため、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。

[0193]

次に本発明の一態様を用いた輸送用車両の例を図10C乃至図10Fに示す。図10C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3で示した二次電池の一例を一箇所または複数箇所に設置する。図10C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。

[0194]

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）およびコンボ等の所定の方式で適宜行えばよい。充電装置は、商用施設に設けられた充電ステーションでもよく、また家庭の電源であってもよい。例えば、プラグイン技術によって、外部からの電力供給により自動車2001に搭載された二次電池を充電することができる。充電は、ACDCコンバータ等の変換装置を介して、交流電力を直流電力に変換して行うことができる。

[0195]

また、図示しないが、受電装置を車両に搭載し、地上の送電装置から電力を非接触で供給して充電することもできる。この非接触給電方式の場合には、道路および／または外壁に送電装置を組み込むことで、停車中に限らず走行中に充電を行うこともできる。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、停車時および／または走行時に二次電池の充電を行ってもよい。このような非接触での電力の供給には、電磁誘導方式および／または磁界共鳴方式を用いることができる。

[0196]

図10D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て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10Cと同様な機能を備えているので説明は省略する。

[0197]

図10E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て600Vの最大電圧とする。従って、特性バラツキの小さい二次電池が求められる。本発明の一態様の二次電池は、安全性が高く、歩留まりの観点から低コストで大量生産が可能であるため輸送車両2003の二次電池モジュールに好適である。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10Cと同様な機能を備えているので説明は省略する。

[0198]

図10F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10F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。

[0199]

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個直列に接続して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10Cと同様な機能を備えているので説明は省略する。本実施の形態では、二輪車、自転車に本発明の一態様である蓄電装置を搭載する例を示す。

[0200]

次に、本発明の一態様の二次電池を適用した電動自転車の例を図11Aに示す。図11Aに示す電動自転車8700に、本発明の一態様の蓄電装置を適用することができる。本発明の一態様の蓄電装置は例えば、複数の蓄電池と、保護回路と、を有する。

[0201]

電動自転車8700は、蓄電装置8702を備える。蓄電装置8702は、運転者をアシストするモータに電気を供給することができる。また、蓄電装置8702は、持ち運びができ、図11Bに自転車から取り外した状態を示している。また、蓄電装置8702は、本発明の一態様の蓄電装置が有する蓄電池8701が複数内蔵されており、そのバッテリー残量などを表示部8703で表示できるようにしている。また蓄電装置8702は、本発明の一態様の制御回路8704を有する。制御回路8704は、蓄電池8701の正極及び負極と電氣的に接続されている。

[0202]

次に、本発明の一態様の二次電池を適用した二輪車の例を図11Cに示す。図11Cに示すスクータ8600は、蓄電装置8602、サイドミラー8601、方向指示灯8603を備える。蓄電装置8602は、方向指示灯8603に電気を供給することができる。

[0203]

また、図11Cに示すスクータ8600は、座席下収納8604に、蓄電装置8602を収納することができる。蓄電装置8602は、座席下収納8604が小型であっても、座席下収納8604に収納することができる。

[0204]

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。

[実施例1]

[0205]

本実施例では本発明の一態様である、正極活物質層にリチウムイオン導電性ポリマーおよびリチウム塩を有する二次電池を作製し、その特性を評価した。

[0206]

<二次電池の作製>

まず正極は以下のように作製した。正極活物質としてコバルト酸リチウム(LCO)を用いた。導電材としてアセチレンブラック(AB)を用いた。リチウムイオン導電性ポリマーとしてポリエチレンオキシド(PEO、分子量約60万、ALDRICH製)を用いた。リチウム塩としてリチウ

ムビス（フルオロスルホニル）イミド（LiFSI、キシダ化学製）を用いた。溶媒にはアセトニトリルを用いた。バインダは用いなかった。

[0207]

まずPEOとLiFSIを1:0.25（重量比）となるよう秤量し、アセトニトリルに溶解させた。この溶液にABを加えて自転・公転ミキサー（あわとり練太郎、THINKY社製）で1500rpm、1分混合した。次にLCOを加えて1500rpm、1分混合した。さらに1500rpm、1分の混合を4回繰り返し、スラリーを作製した。混合比はLCO:AB:(PEO+LiFSI)=82:5:13（重量比）とした。

[0208]

該スラリーをアルミニウム箔（厚さ20 $\mu$ m、アンダーコートなし）に塗工した。そして通風乾燥炉にて溶媒を蒸発させた（80 $^{\circ}$ C、1時間）。以上の工程により、正極を得た。正極の担持量はおよそ7mg/cm<sup>2</sup>、正極活物質層の厚さは約46 $\mu$ mであった。

[0209]

電解質層は以下のように作製した。作製方法は図12A、図12Bおよび図12Cを用いて説明する。リチウムイオン導電性ポリマーとしてPEO（分子量約20万、ACROS ORGANIC S製）、リチウム塩としてLiFSIを用いた。PEOを1g、LiFSIを0.25g秤量し、20mlのアセトニトリルに容器1011内で溶解させた。図12Aに示した容器1011の溶液1012を図12Bに示す直径10cmのフッ素樹脂シャーレ1013に注ぎ、70 $^{\circ}$ Cで乾燥させた後、フッ素樹脂シャーレ1013の底に残留した混合物を剥がした。この混合物を終夜減圧乾燥した後、90 $^{\circ}$ Cで3時間減圧乾燥した。これを電解質層1014とした。図13は電解質層をピンセットでつまんだ写真である。図13に示すように、柔軟性のある電解質層が得られた。図12Cに示すように、直径10cmの電解質層1014を直径約20mmに打ち抜いたものをサンプルに用いた。

[0210]

負極には金属リチウムを用いた。

[0211]

上記の正極1015、電解質層1014および負極1016を用いて、CR2032タイプ（直径20mm高さ3.2mm）のコイン型の電池セルを作製した。図12Dにコイン型の電池セルの断面図を示す。図12Dに示すように、正極缶1017と負極缶1018との間に正極1015、電解質層1014、負極1016の積層を配置する。正極缶1017及び負極缶1018には、ステンレス（SUS）で形成されているものを用いた。なお図12Dはワッシャー、ガスケット、スペーサー等を省略しているが、実際には図4Bに示したような電池セルの断面構造とほぼ同じである。

[0212]

コインセルを作製後、正極1015、電解質層1014、および負極1016を密着させるため、充放電せずに85 $^{\circ}$ Cの恒温槽にて1時間放置した。これをサンプル1とした。

[0213]

次に比較例として、正極活物質層にリチウムイオン導電性ポリマーおよびリチウム塩を有さない二次電池を作製した。

[0214]

比較例の正極は以下のように作製した。正極活物質としてコバルト酸リチウム（LCO）を用いた。

導電材としてアセチレンブラック（AB）を用いた。バインダとしてポリフッ化ビニリデン（PVDF）を用いた。混合比がLCO：AB：PVDF＝95：3：2（重量比）となるようにスラリーを作製した。該スラリーをアルミニウム箔に塗工し、乾燥させた。その後、210 kN/mで加圧を行った後、さらに1467 kN/mで加圧を行った。正極の担持量はおよそ7 mg/cm<sup>2</sup>、正極活物質層の厚さは約19 μmであった。

[0215]

電解質層、負極およびコインセルはサンプル1と同様のものを用いた。85℃の恒温槽には入れなかった。これをサンプル2（比較例）とした。

[0216]

サンプル1およびサンプル2の作製条件を表1に示す。

[0217]

[表1]

	正極活物質層 混合比 (wt)	電解質層 混合比 (wt)	負極
サンプル1	LCO:AB:(PEO+LiFSI) = 82:5:13	PEO:LiFSI = 1:0.25	Li
サンプル2 (比較例)	LCO:AB:PVDF = 95:3:2	PEO:LiFSI = 1:0.25	Li

[0218]

<断面SEM>

図14にサンプル1の正極の断面SEM像を示す。図中に白の破線で示すように一部に空隙1001が観察されたが、空隙1001の数および体積は小さく、良好な正極が作製できたことがわかった。

[0219]

図15Aにサンプル2の正極および電解質層の断面図、図15Bにサンプル2の正極および電解質層の断面SEM像を示す。正極活物質層と電解質層の界面領域1002を破線で示す。バインダ（PVDF）を正極活物質層作製時に使用したサンプル2では大きな空隙1001が多数観察されたが、PEOを正極活物質層作製時に使用してバインダを用いていないサンプル1は正極活物質層における空隙の数および体積が小さかった。サンプル1は、電解質層を重ねる前の状態であるが、空隙を少なくすることが出来ている。

[0220]

電解質層に用いているPEOのリチウムイオン伝導を、図16A、図16B、及び図16Cに示す。図16A、図16B、及び図16Cは、経時変化順に示している。図16A、図16B、及び図16Cに示すように、ポリマーのエーテル鎖（酸素原子）の部分運動（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。そのため、高温にするほどリチウムイオンの伝導度が高くなる。なお、図16A乃至図16Cにおいて、PEO分子を簡略化して直線的に記載しているが、実際のPEO分子は複雑に曲がっている。エーテル鎖が複雑に曲がっていても部分運動（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。

[0221]

<充放電特性>

上記のように作製したサンプル1およびサンプル2の二次電池について充放電特性を評価した。充電はCC/CV (0.1C, 4.0V, 0.01Ccut)、放電はCC (0.1C, 2.5Vcut)とし、次の充電の前に10分休止時間を設けた。測定温度は60℃とした。なお本実施例等において1Cは200mA/gとした。

[0222]

図17にサンプル1の、図18にサンプル2の初回充放電曲線を示す。サンプル1の放電容量は86mAh/g、サンプル2の放電容量は49mAh/gであった。

[0223]

正極活物質層にPEOおよびLiFSIを混合したサンプル1は、混合しなかったサンプル2よりも活物質重量当たりの放電容量が大きくなった。上記から、正極内部にも電解質を有することで、正極内部の活物質と電解質が接触し内部の活物質も充放電に寄与できるようになることが明らかとなった。また活物質層に電解質を有することで、二次電池の放電容量が向上することが明らかになった。

[実施例2]

[0224]

本実施例では本発明の一態様である、正極活物質層にリチウムイオン導電性ポリマーおよびリチウム塩を有する二次電池について、導電材にアセチレンブラックを用いたものと、グラフェンを用いたものを作製し、その特性を評価した。

[0225]

<二次電池の作製>

正極の混合比をLCO:AB:(PEO+LiFSI)=90:5:5(重量比)とした他は実施例1のサンプル1と同様に作製した二次電池を、サンプル3とした。正極の担持量はおよそ2.5mg/cm<sup>2</sup>であった。またサンプル3のABに代えてグラフェン(Graphene SuperMarket製A-12)を用いた二次電池を、サンプル4とした。正極の担持量はおよそ1.8mg/cm<sup>2</sup>であった。

[0226]

サンプル3およびサンプル4の正極の混合条件と担持量を表2に示す。

[0227]

[表2]

	サンプル3	サンプル4
正極活物質	LCO 90wt%	LCO 90wt%
導電材	AB 5wt%	グラフェン 5wt%
半固体電解質	PEO+LiFSI 5wt%	PEO+LiFSI 5wt%
担持量	2.5 mg/cm <sup>2</sup>	1.8 mg/cm <sup>2</sup>

[0228]

<充放電特性>

サンプル3およびサンプル4の二次電池について、85℃、1時間のエージングを行ってから、充放電特性を評価した。充電はCC/CV (0.1C, 4.0V, 0.01Ccut)、放電はCC (0.1C, 2.5Vcut)とし、次の充電の前に10分休止時間を設けた。測定温度は60℃とした。なお本実施例等において1Cは200mA/gとした。

[0229]

図19Aにサンプル3の充放電曲線、図19Bにサンプル4の充放電曲線、図19Cにサンプル3とサンプル4のサイクル特性のグラフを示す。

[0230]

図19Aおよび図19B中に矢印で示すように、いずれも充放電サイクルを経るにつれ放電容量が減少したが、3回目の放電で放電容量11.1mAh/gまで減少したサンプル3と比較して、72回目の放電で放電容量35.9mAh/gが得られたサンプル4は良好なサイクル特性を示した。

[0231]

上記から、導電材としてグラフェンを有することで、半固体電池の充放電サイクル特性を向上できることが明らかとなった。

[0232]

<二次電池の作製>

正極の混合比をLCO:AB:(PEO+LiFSI)=82:5:13(重量比)とした他はサンプル3と同様に作製した二次電池をサンプル5とした。正極の担持量はおよそ6.9g/cm<sup>2</sup>であった。またサンプル5のABに代えてグラフェンを用いた二次電池を、サンプル6とした。正極の担持量はおよそ7.2mg/cm<sup>2</sup>であった。

[0233]

サンプル5およびサンプル6の正極の混合条件と担持量を表3に示す。

[0234]

[表3]

	サンプル5	サンプル6
正極活物質	LCO 82wt%	LCO 82wt%
導電材	AB 5wt%	グラフェン 5wt%
半固体電解質	PEO+LiFSI 13wt%	PEO+LiFSI 13wt%
担持量	6.9 mg/cm <sup>2</sup>	7.2 mg/cm <sup>2</sup>

[0235]

サンプル5およびサンプル6の二次電池についてサンプル3およびサンプル4と同様に充放電特性を評価した。図20Aにサンプル5の初回充放電曲線、図20Bにサンプル6の初回充放電曲線のグラフを示す。

[0236]

導電材としてABを用いたサンプル5では、図20Aに破線の丸で示したように、抵抗に由来する

とみられる電圧の低下が生じていた。一方グラフェンを用いたサンプル6では、放電容量が若干低下したものの、抵抗に由来するとみられる電圧の低下は生じなかった。

[0237]

上記から、導電材としてグラフェンを有することで、半固体電池の充放電特性を向上できることが明らかとなった。

[0238]

<二次電池の作製>

サンプル5と同じ正極の混合比で作製した二次電池をサンプル7とした。正極の担持量はおよそ4.4 g/cm<sup>2</sup>であった。またサンプル7のABに代えてグラフェンを用いた二次電池を、サンプル8とした。正極の担持量はおよそ7.2 g/cm<sup>2</sup>であった。

[0239]

サンプル7およびサンプル8の正極の混合条件と担持量を表4に示す。

[0240]

[表4]

	サンプル7	サンプル8
正極活物質	LCO 82wt%	LCO 82wt%
導電材	AB 5wt%	グラフェン 5wt%
半固体電解質	PEO+LiFSI 13wt%	PEO+LiFSI 13wt%
担持量	4.4 mg/cm <sup>2</sup>	7.2 mg/cm <sup>2</sup>

[0241]

サンプル7およびサンプル8の二次電池についてサンプル3およびサンプル4と同様に充放電サイクル特性を評価した。図21Aにサンプル7の充放電曲線、図21Bにサンプル8の充放電曲線、図21Cにサンプル7とサンプル8のサイクル特性のグラフを示す。

[0242]

導電材としてABを用いたサンプル7よりも、導電材としてグラフェンを用いたサンプル8が良好なサイクル特性を示した。

[0243]

またいずれも導電材としてグラフェンを用いているサンプル4とサンプル8では、担持量に4倍の差があるにもかかわらず、ほぼ同等の充放電サイクル特性を示した。20回目の放電容量は、サンプル4が84.7 mAh/gであるのに対して、サンプル8が90.0 mAh/gであった。

[0244]

上記から、導電材としてグラフェンを有することで、正極の担持量を増やしつつ半固体電池の充放電特性を向上できることが明らかとなった。

[符号の説明]

[0245]

100：二次電池、101：正極集電体、102：正極活物質層、103：電解質層、104：負

極活物質層、105：負極集電体、106：正極、107：負極、110：電解質、111：正極活物質、113：負極活物質、115：無機フィラー、120：グラフェンおよびグラフェン化合物、120a：グラフェンおよびグラフェン化合物、300：二次電池、301：正極缶、302：負極缶、303：ガスケット、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：電解質層、400：二次電池、401：捲回体、410：外装体、411：端子、412：端子、413：端子、414：端子、420：モジュール、421：バッテリーコントローラ、422：保護材、700：二次電池、701：正極集電体、702：正極活物質層、703：正極、704：負極集電体、705：負極活物質層、706：負極、707：電解質層、709：外装体、720：電力供給システム、721：商業用電源、723：分電盤、725：蓄電コントローラ、726：表示器、727：一般負荷、728：蓄電系負荷、729：ルータ、730：引込線取付部、731：計測部、732：予測部、733：計画部、790：制御装置、791：蓄電装置、796：床下空間部、799：建物、1001：空隙、1002：界面領域、1011：容器、1012：溶液、1013：フッ素樹脂シャーレ、1014：電解質層、1015：正極、1016：負極、1017：正極缶、1018：負極缶、1300：角型二次電池、1301a：バッテリー、1301b：バッテリー、1302：バッテリーコントローラ、1303：モータコントローラ、1304：モータ、1305：ギア、1306：DCDC回路、1307：電動パワステ、1308：ヒーター、1309：デフォッグ、1310：DCDC回路、1311：バッテリー、1312：インバータ、1313：オーディオ、1314：パワーウィンドウ、1315：ランプ類、1316：タイヤ、1317：リアモータ、1320：制御回路部、1321：制御回路部、1322：制御回路、1324：スイッチ部、1325：外部端子、1326：外部端子、1413：固定部、1414：固定部、1415：電池パック、1421：配線、1422：配線、2001：自動車、2002：輸送車、2003：輸送車両、2004：航空機、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、8600：スクータ、8601：サイドミラー、8602：蓄電装置、8603：方向指示灯、8604：座席下収納、8700：電動自転車、8701：蓄電池、8702：蓄電装置、8703：表示部、8704：制御回路

## 請求の範囲

## [請求項 1]

正極と、負極と、前記正極と前記負極の間の電解質層と、を有する二次電池であって、前記正極は、正極集電体上に、正極活物質と、第 1 のリチウムイオン導電性ポリマーと、第 1 のリチウム塩と、第 1 の導電材と、を有し、

前記電解質層は、第 2 のリチウムイオン導電性ポリマーと、第 2 のリチウム塩と、を有する二次電池。

## [請求項 2]

請求項 1 において、前記第 1 のリチウムイオン導電性ポリマーと、前記第 2 のリチウムイオン導電性ポリマーと、の少なくとも一は、ポリエチレンオキシドである二次電池。

## [請求項 3]

請求項 1 または請求項 2 において、前記第 1 のリチウム塩と、前記第 2 のリチウム塩の少なくとも一は、リチウムと、硫黄と、フッ素と、窒素を有する二次電池。

## [請求項 4]

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一において、前記電解質層は無機フィラーを有し、

前記無機フィラーは酸化アルミニウム、酸化チタン、チタン酸バリウム、酸化ケイ素、ランタンリチウムチタネイト、ランタンリチウムジルコネイト、酸化ジルコニウム、イットリア安定化ジルコニウム、ニオブ酸リチウムまたはリン酸リチウムを有する、二次電池。

## [請求項 5]

請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一において、前記負極は、負極集電体上に、負極活物質と、第 3 のリチウムイオン導電性ポリマーと、第 3 のリチウム塩と、第 2 の導電材と、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、前記第 1 の導電材と、前記第 2 の導電材の少なくとも一はグラフェンである、二次電池。

## [請求項 7]

請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか一において、前記負極活物質は、シリコンナノ粒子を有する、二次電池。

## [請求項 8]

請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか一に記載の二次電池を有する電子機器。

## [請求項 9]

請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか一に記載の二次電池を有する車両。

## [請求項 10]

リチウムイオン導電性ポリマーと、リチウム塩と、導電材と、活物質と、を有するスラリーを製作する工程と、

前記スラリーを集電体に塗工した後、乾燥させる工程と、を有する電極の作製方法。

## [請求項 11]

第 1 のリチウムイオン導電性ポリマーと、第 1 のリチウム塩と、第 1 の導電材と、正極活物質と、を有する第 1 のスラリーを製作する工程と、

前記第 1 のスラリーを正極集電体に塗工した後、乾燥させて正極を作製する工程と、

第2のリチウムイオン導電性ポリマーと、第2のリチウム塩と、溶媒と、を有する混合物を容器に流し込む工程と、

前記混合物を前記容器ごと加熱して前記混合物を乾燥させて電解質層を作製する工程と、

第3のリチウムイオン導電性ポリマーと、第3のリチウム塩と、第2の導電材と、負極活物質と、を有する第2のスラリーを作製する工程と、

前記第2のスラリーを負極集電体に塗工した後、乾燥させて負極を作製する工程と、

前記正極と前記負極とを前記電解質層を挟んで重ね合わせる工程と、

を有する二次電池の作製方法。

図1A

100

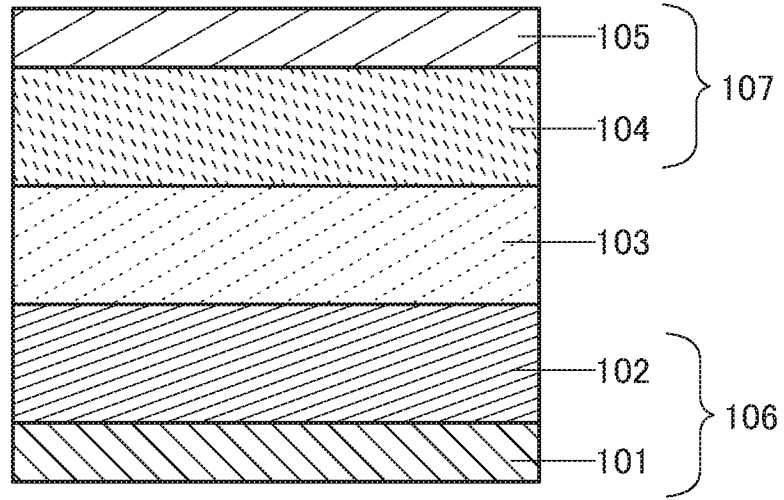


図1B

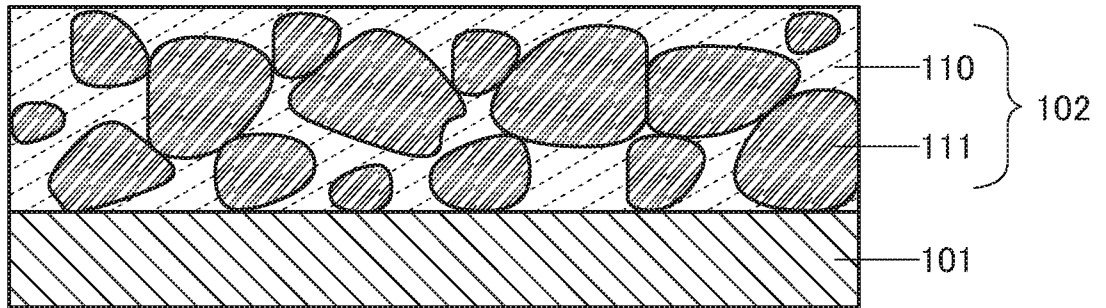


図1C

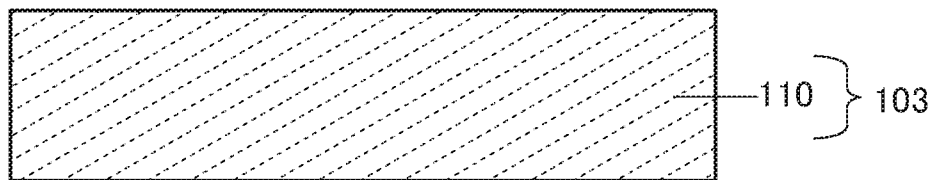


図2A

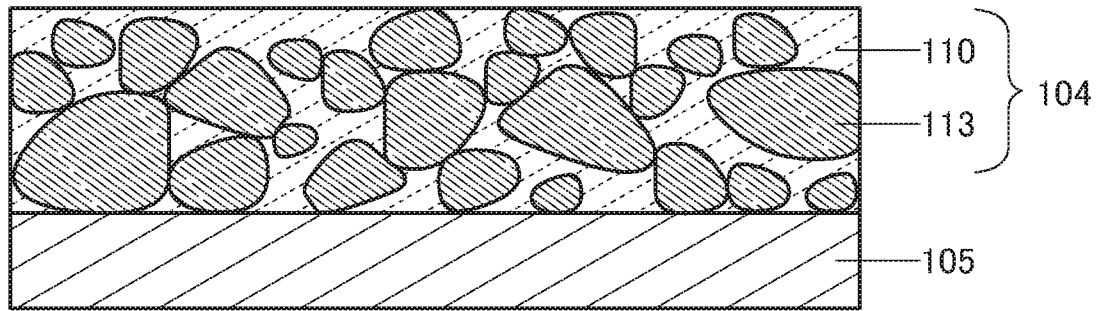


図2B

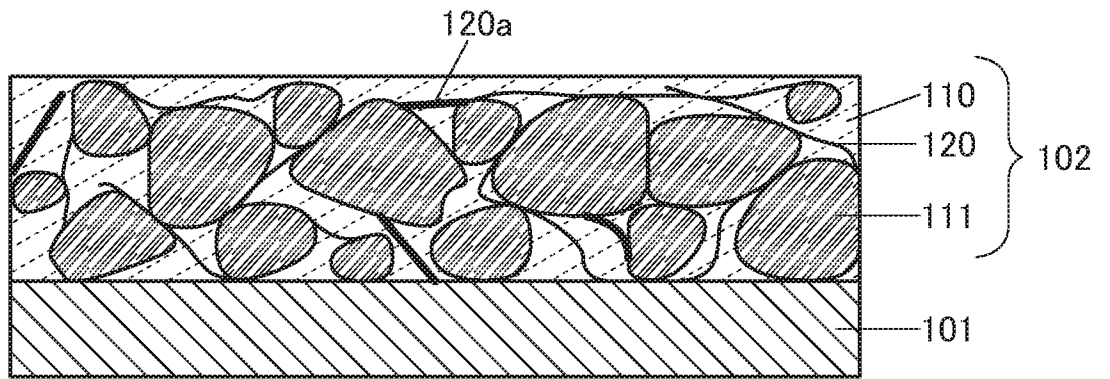


図2C

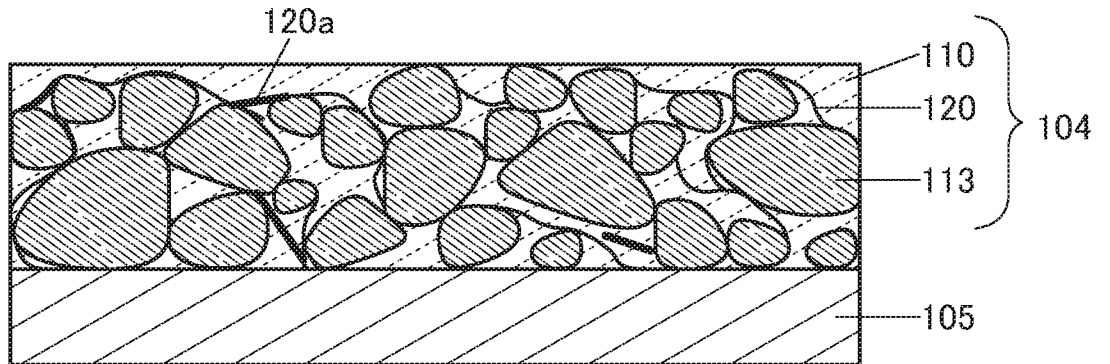


図2D

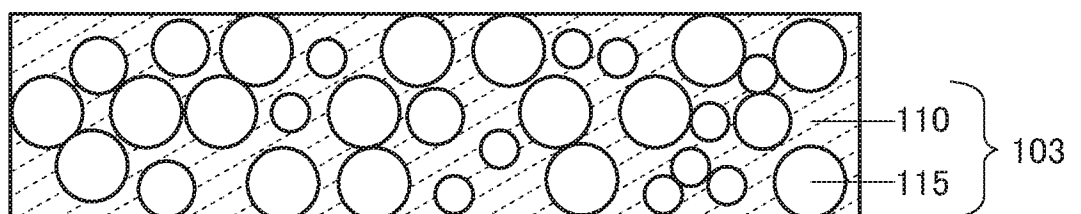


図3A

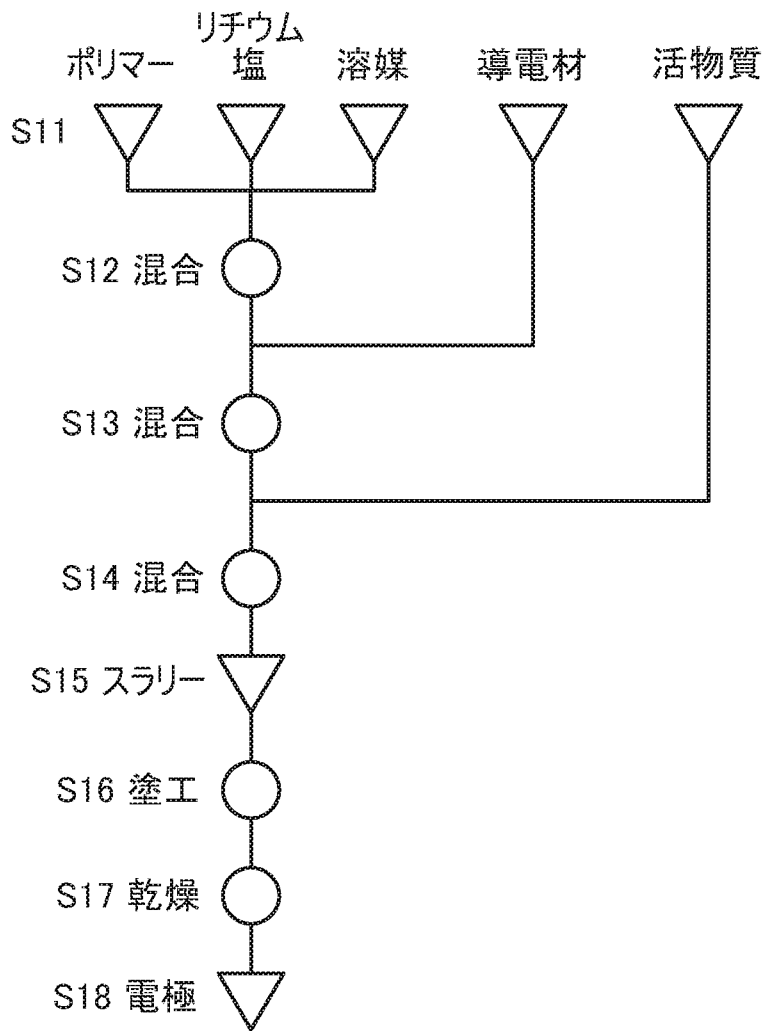


図3B

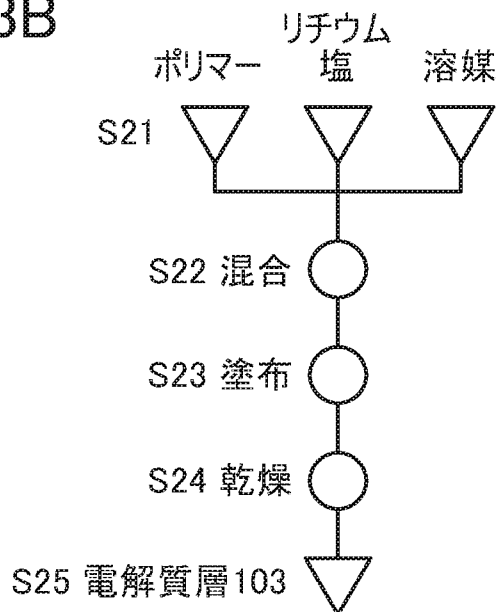


図4A

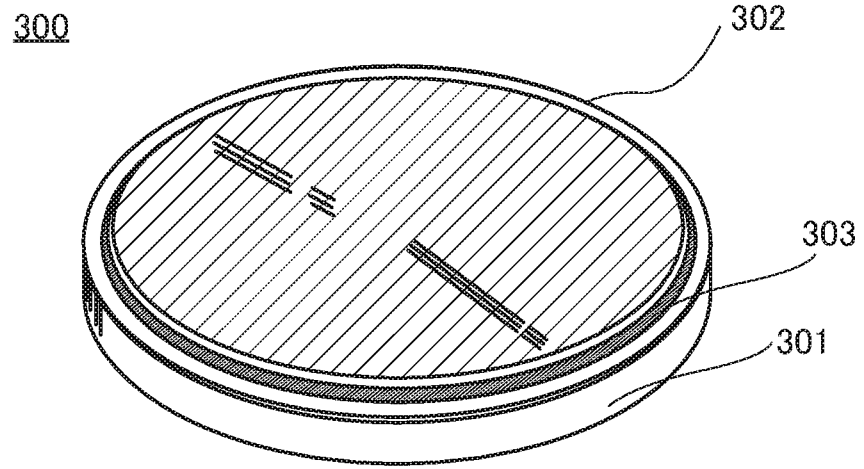


図4B

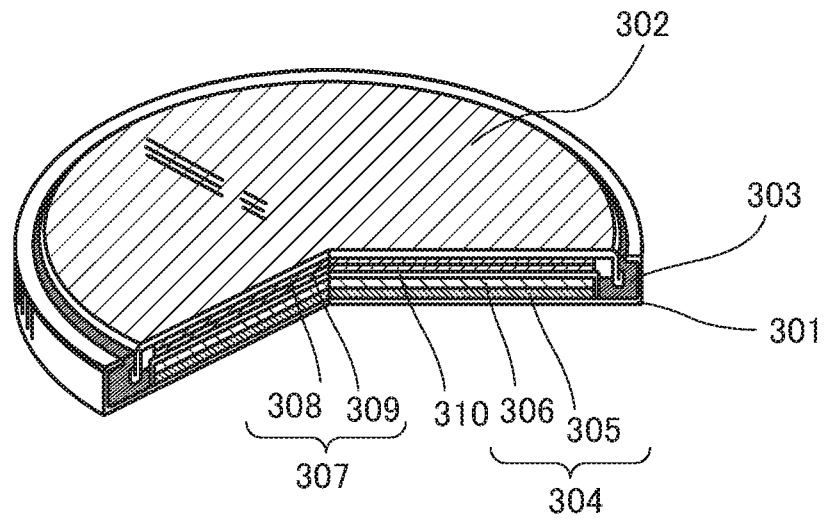
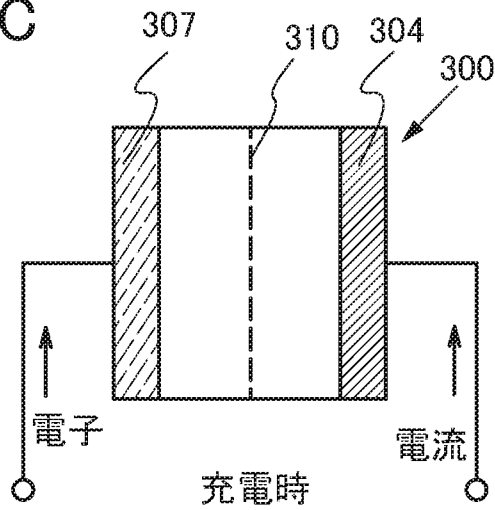
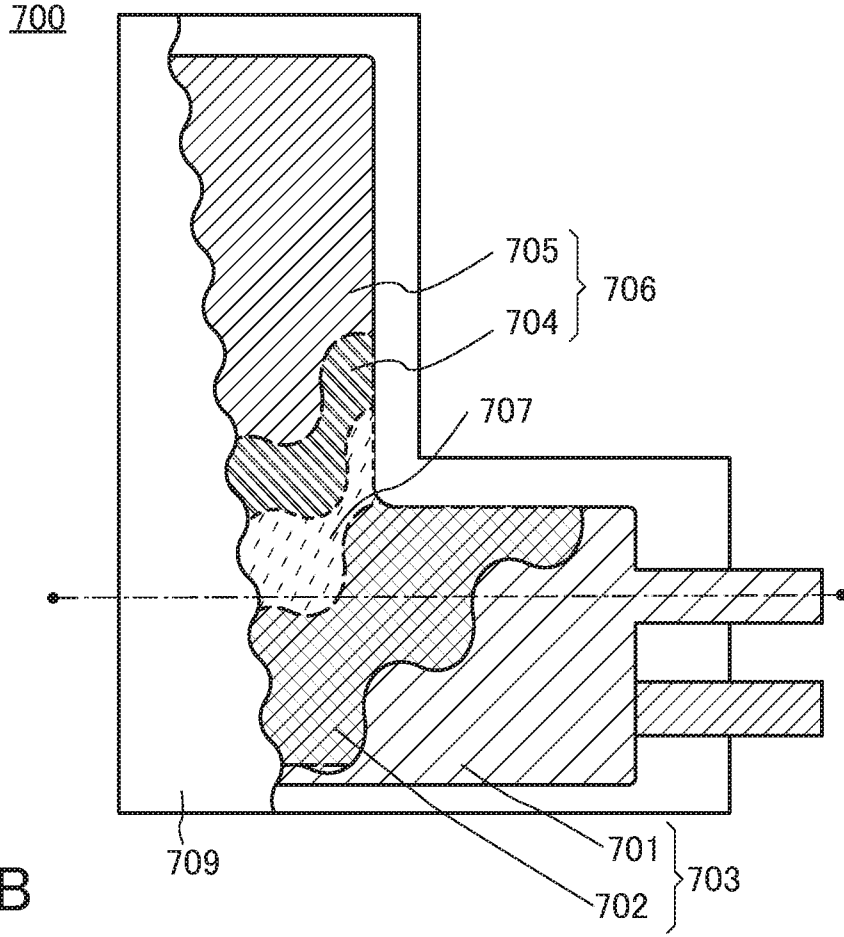


図4C



5A



5B

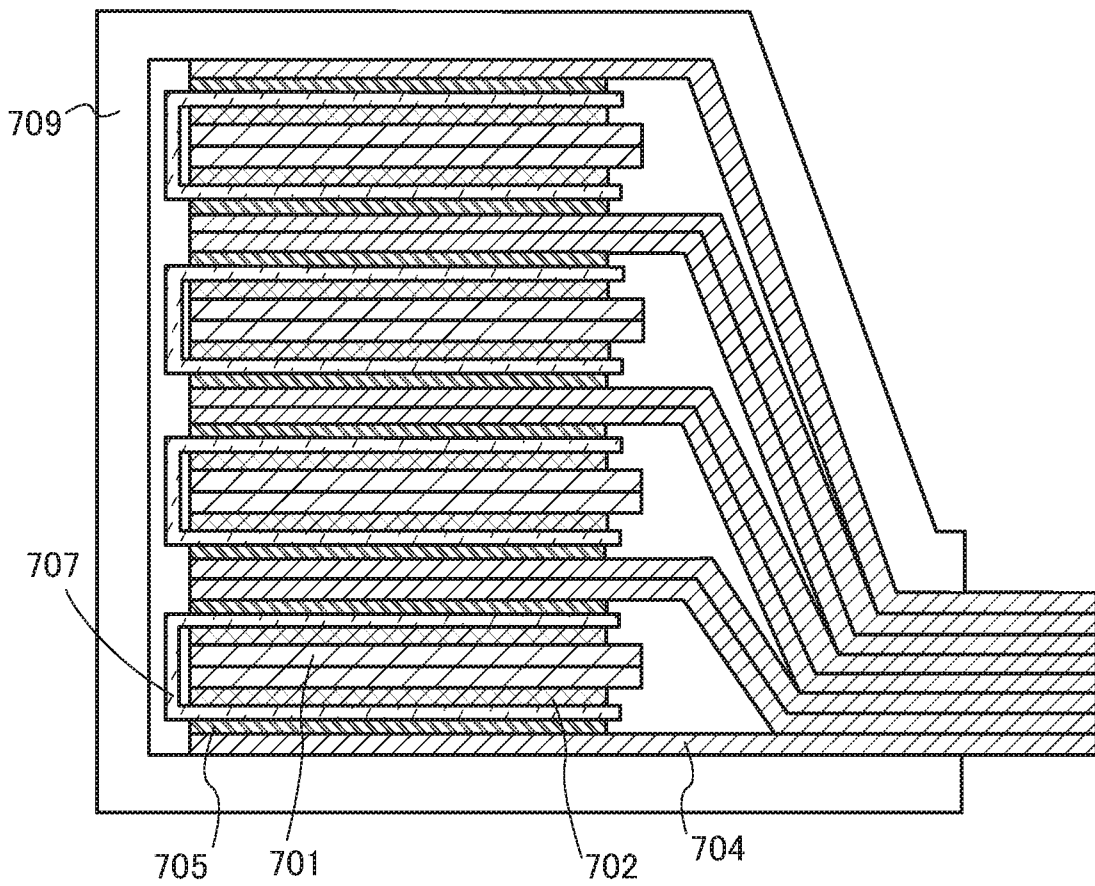


図6A

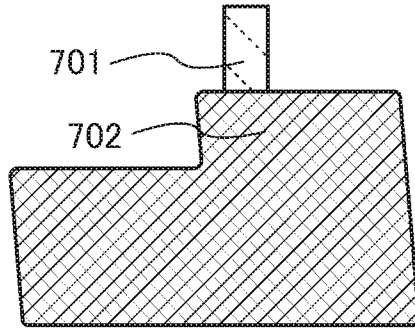


図6B

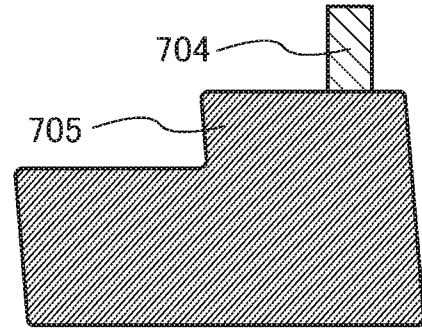


図6C

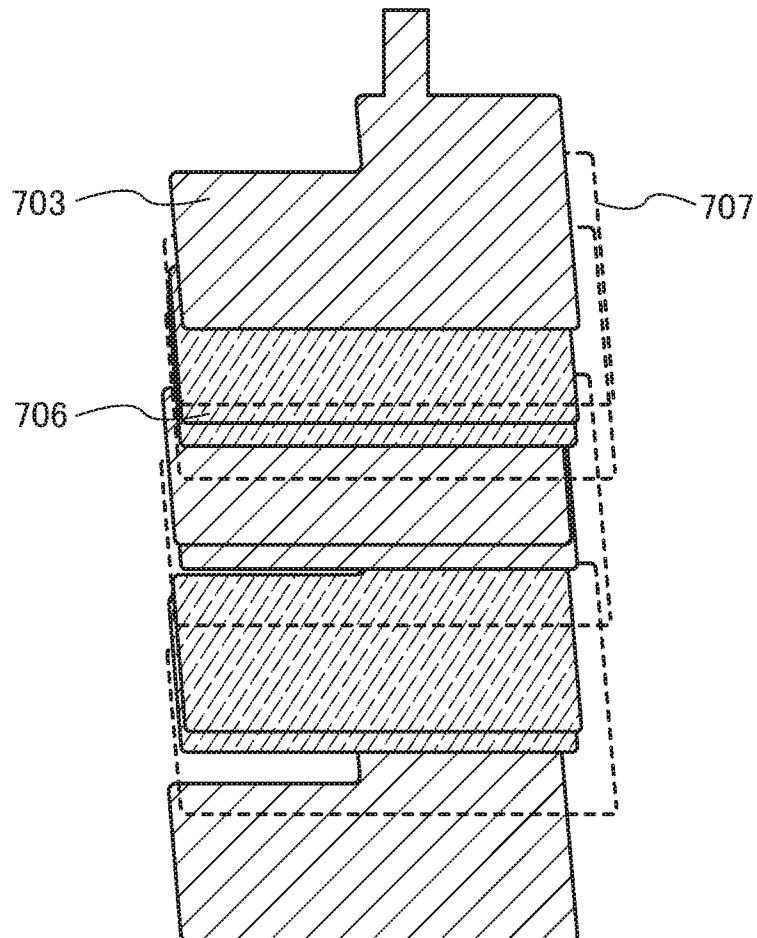


図7A

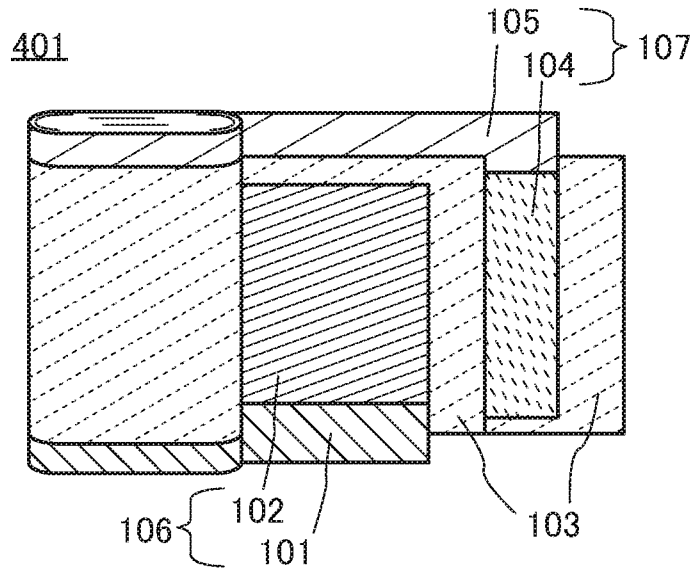


図7B

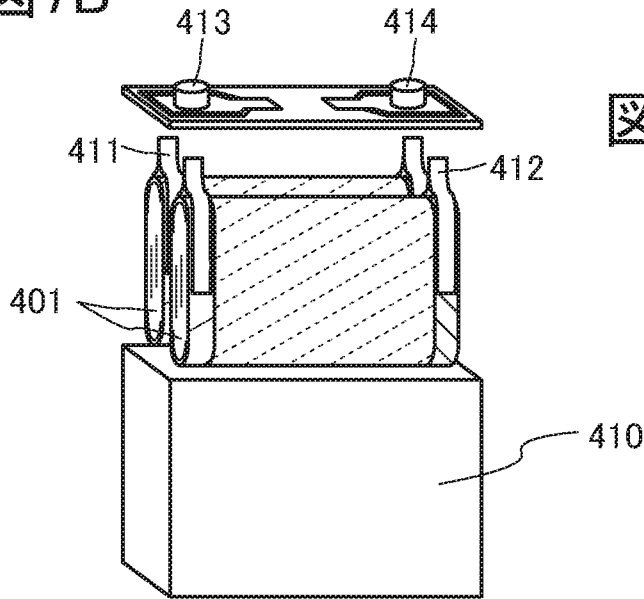


図7C

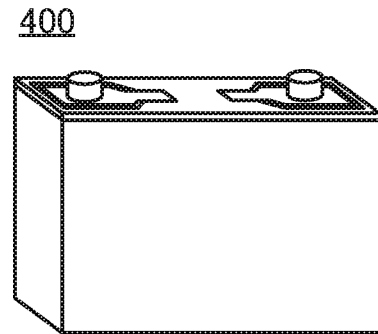
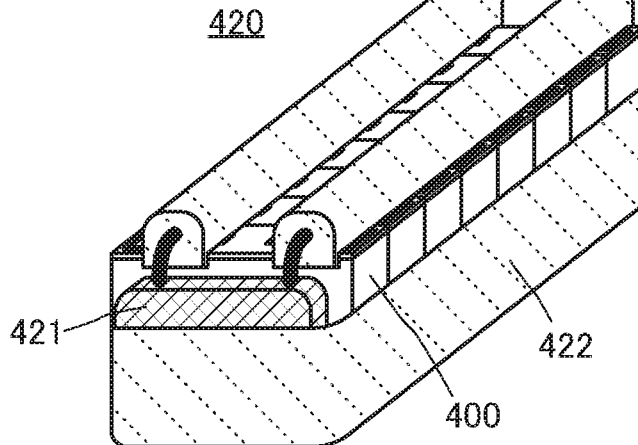
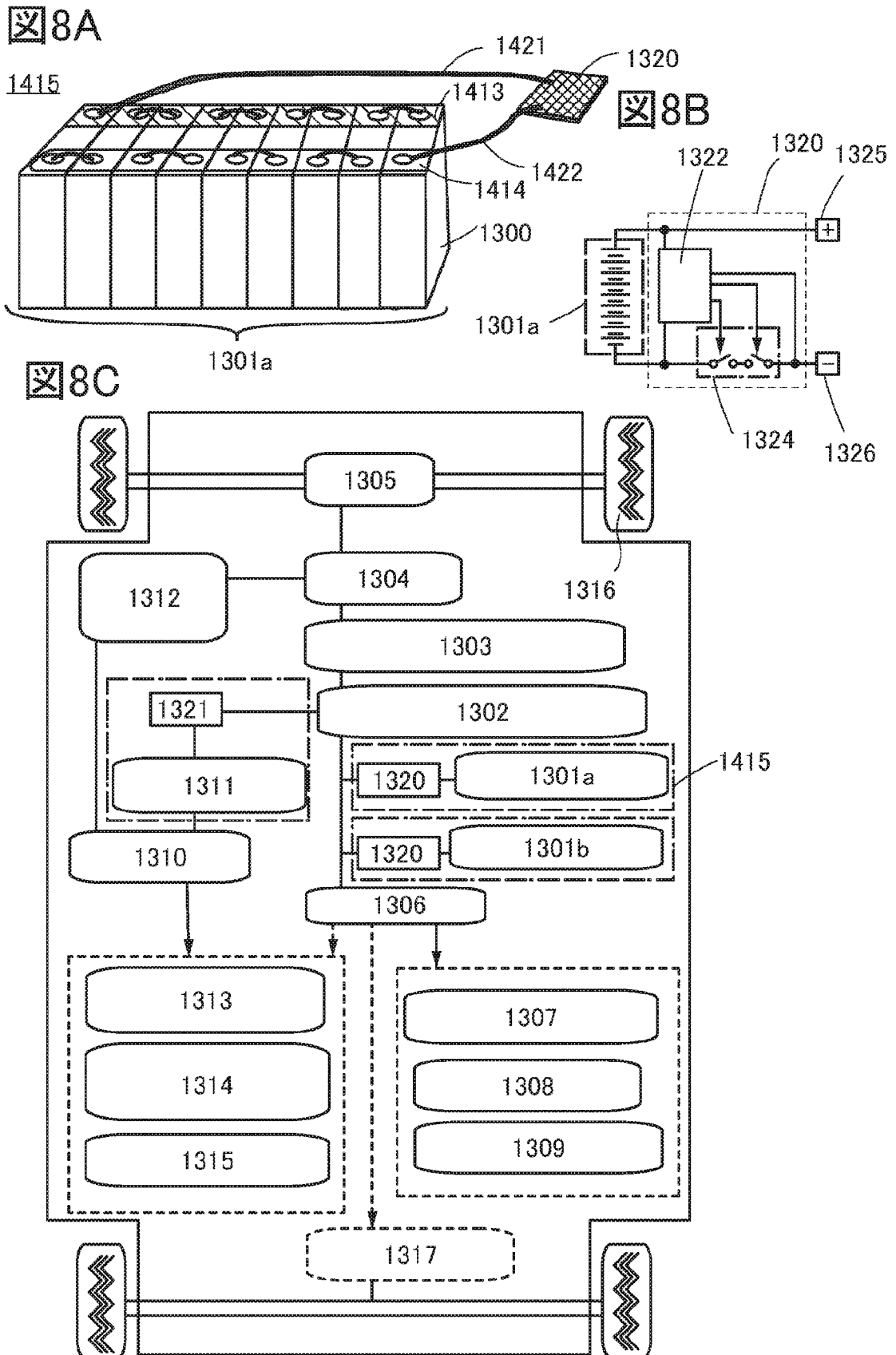
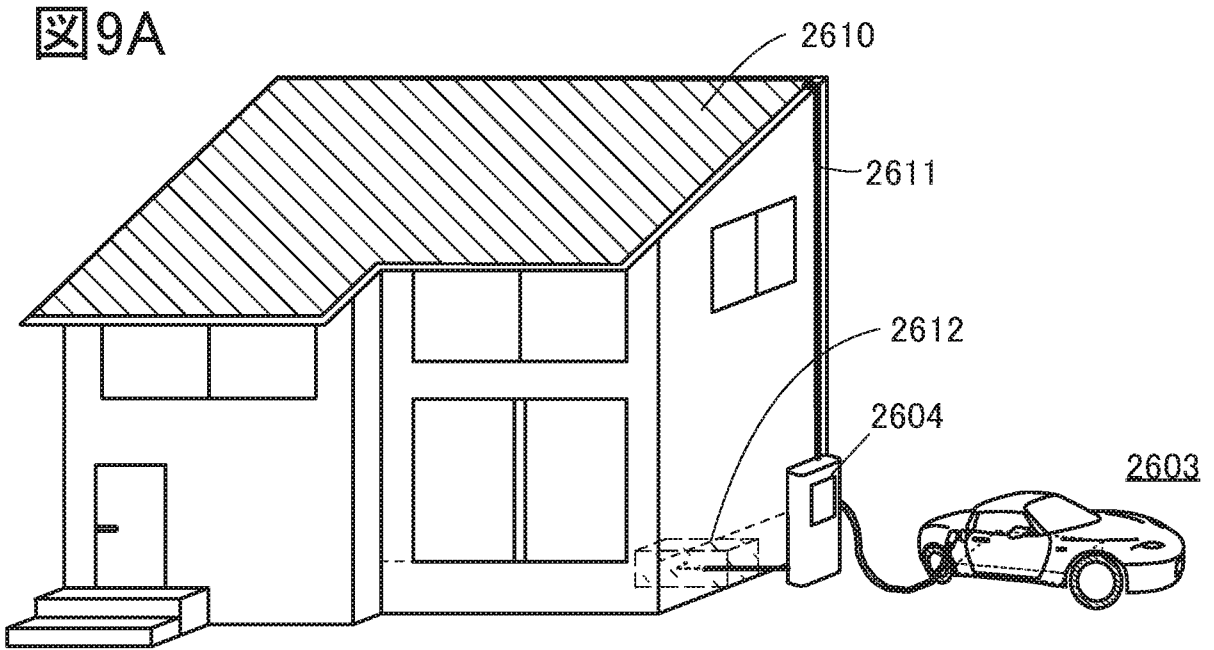


図7D







9B

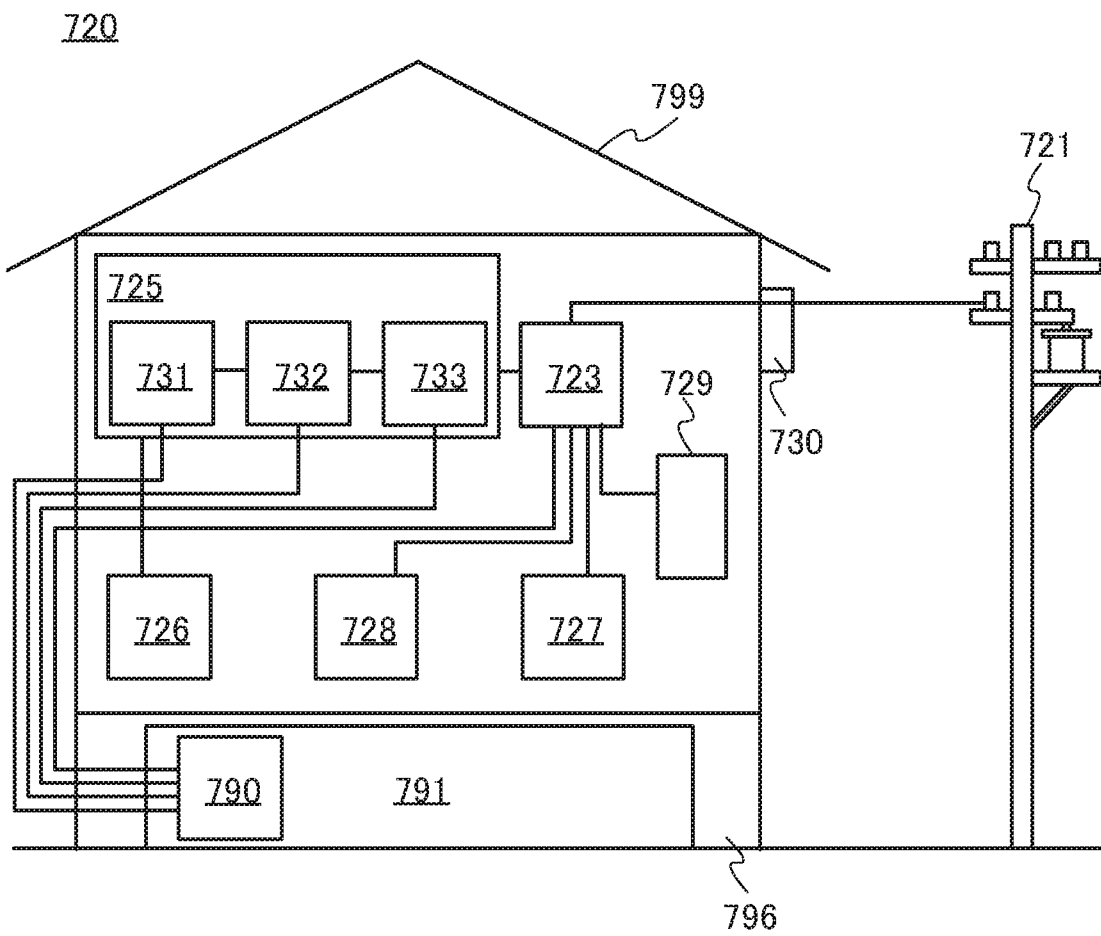


図10A

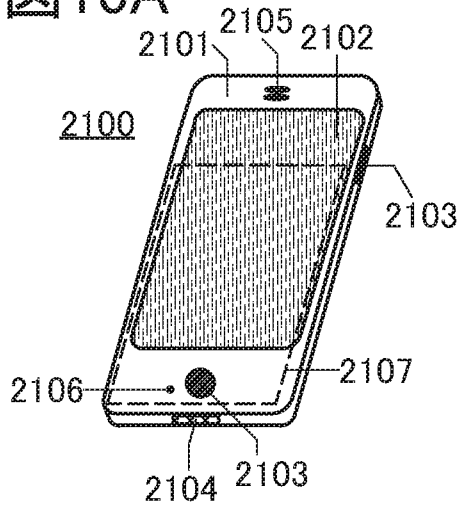


図10B

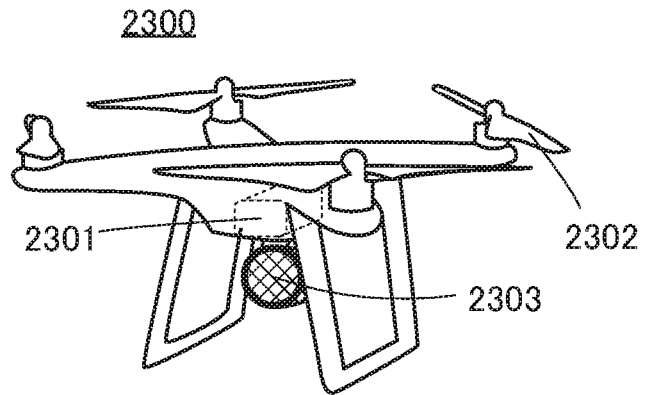


図10C

2001

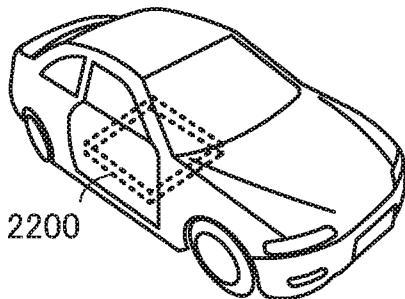


図10D

2002

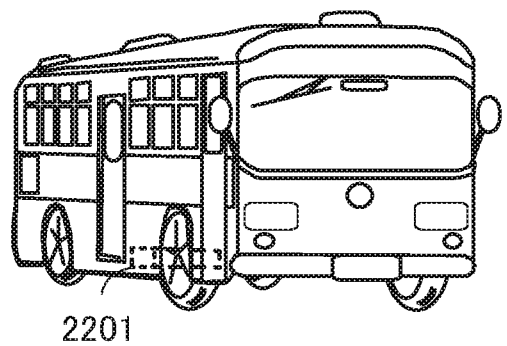


図10E

2003

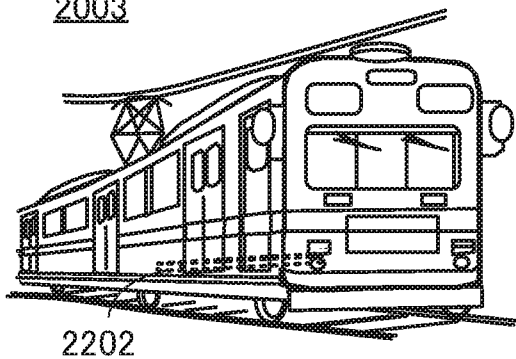


図10F

2004

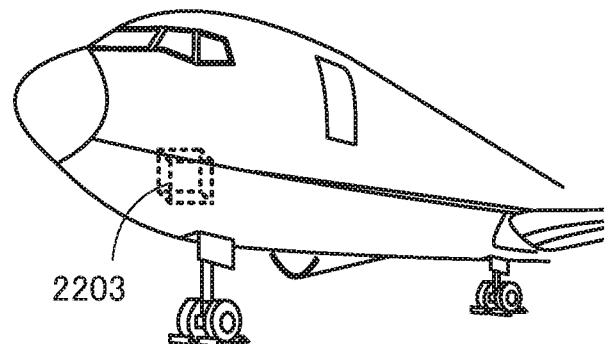


図11A

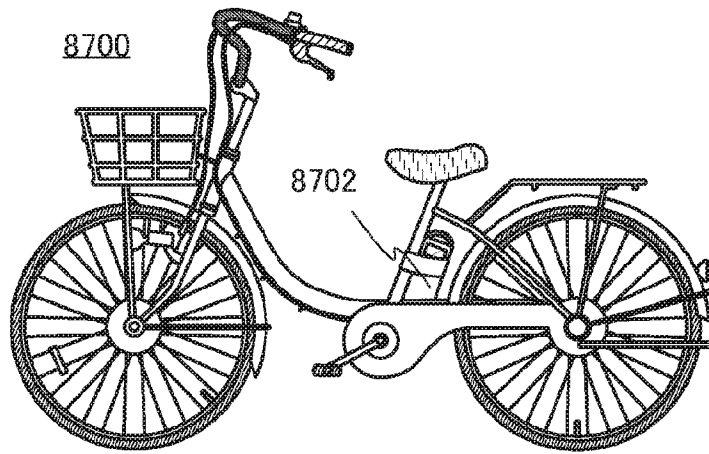


図11B

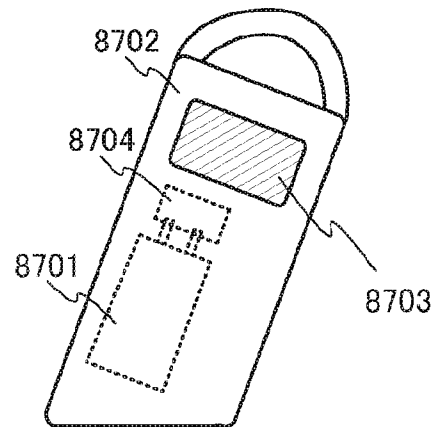


図11C

8600

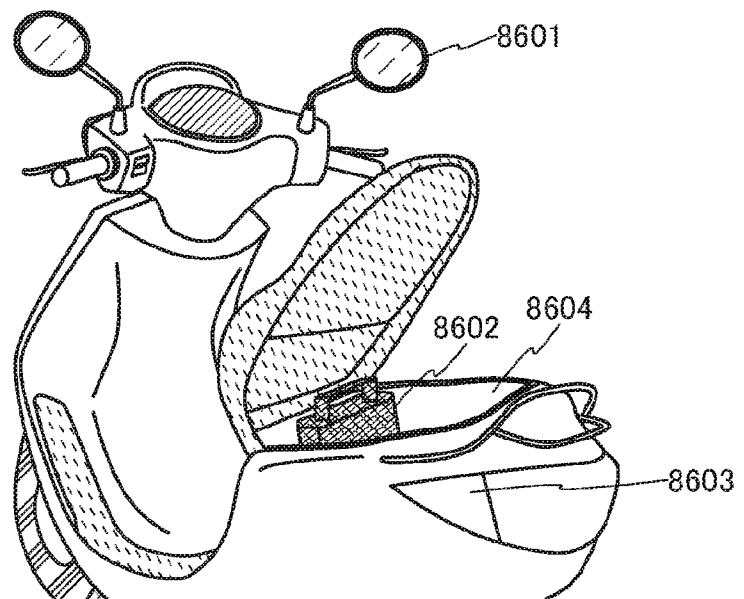


図12A

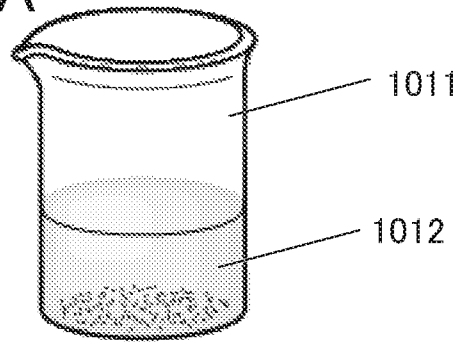


図12B

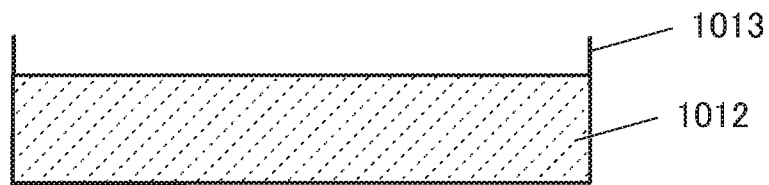


図12C

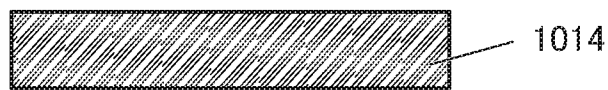


図12D

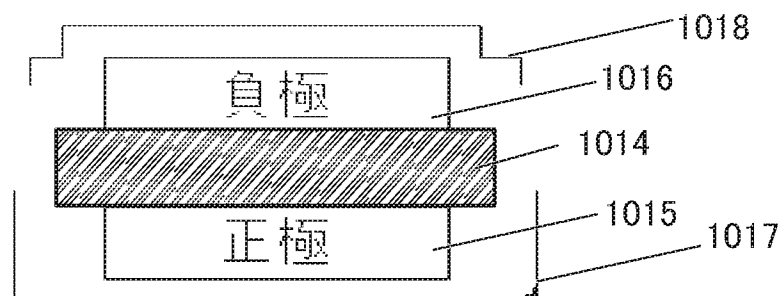


図13

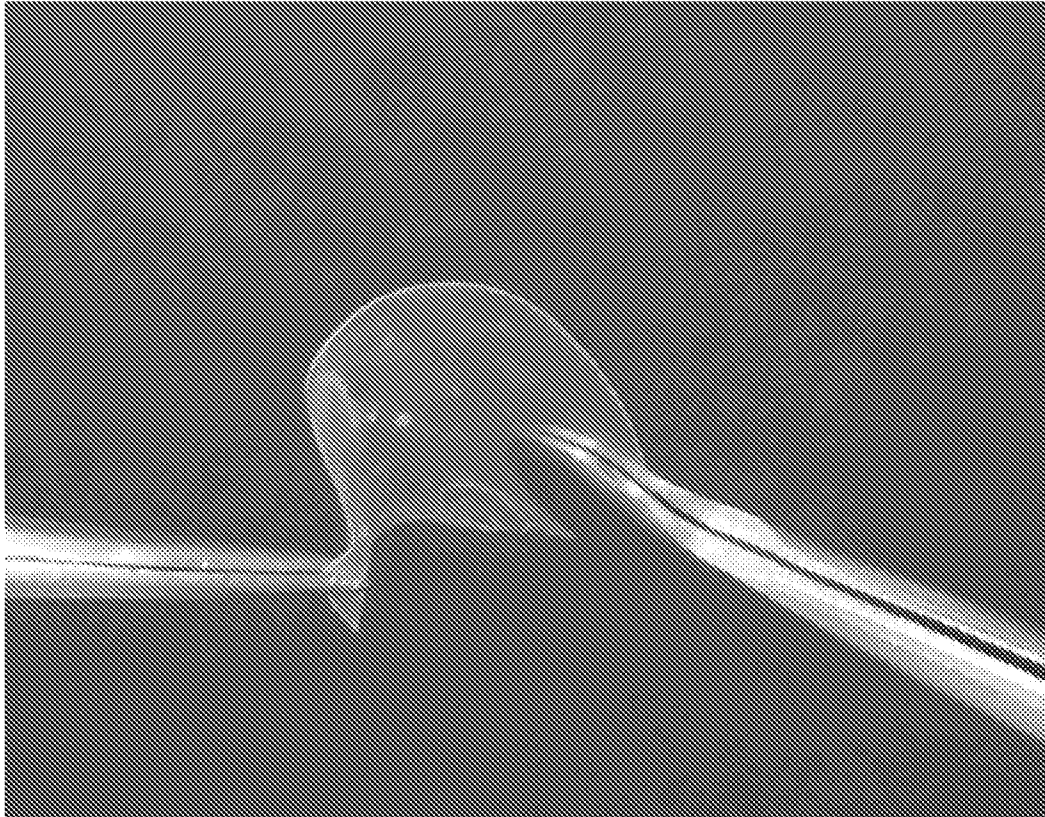


図14

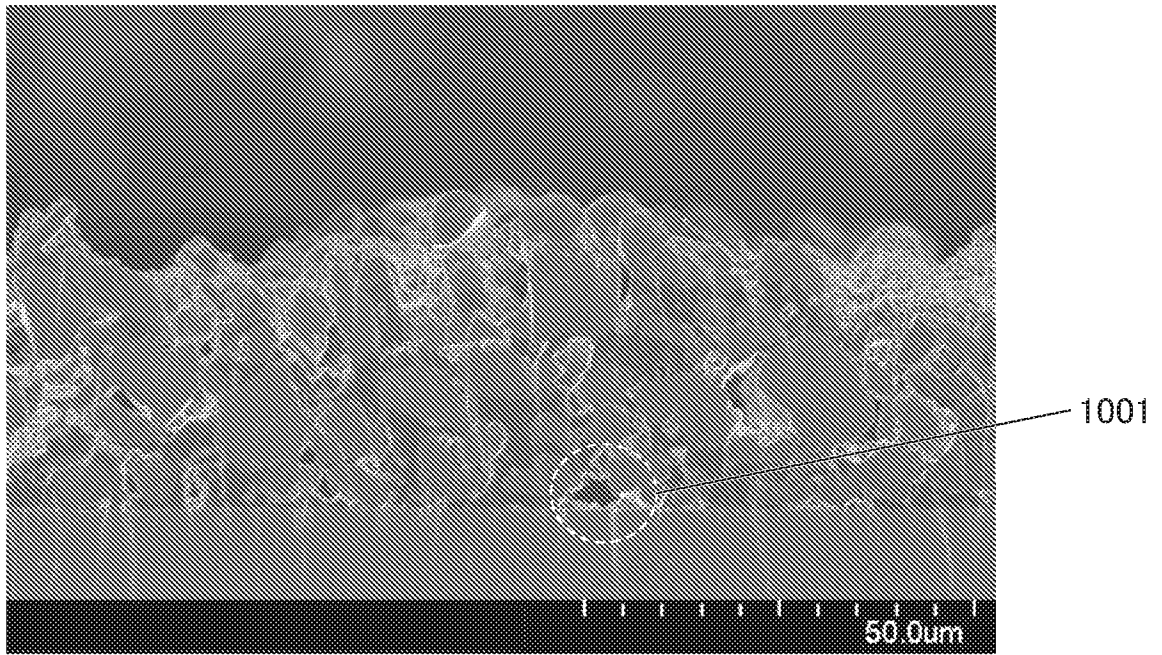


図15A

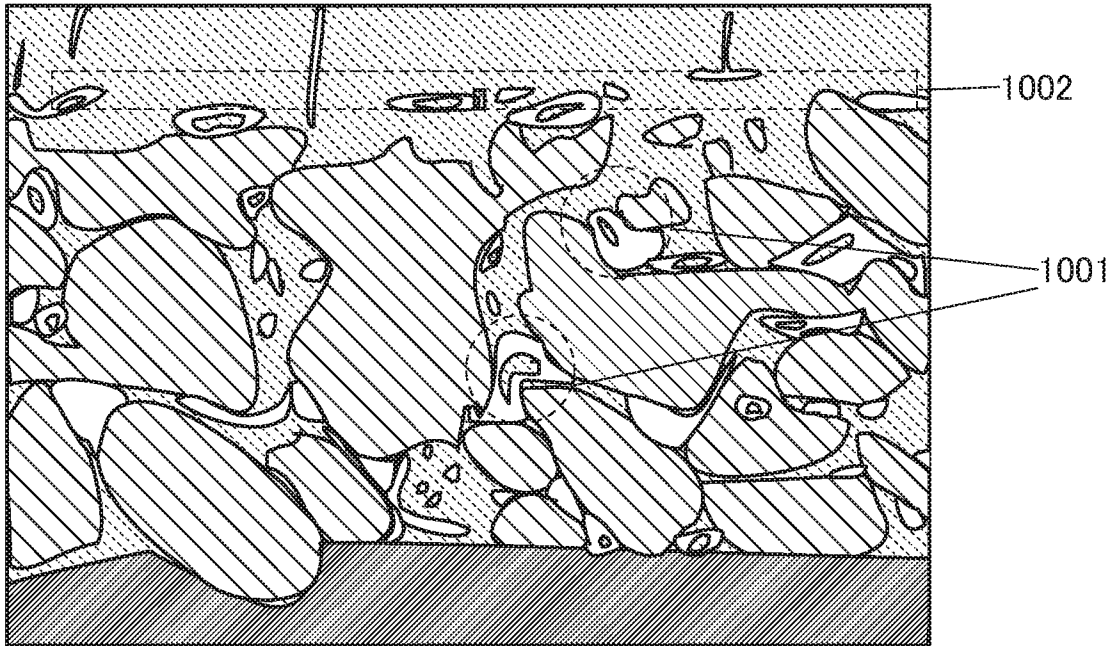


図15B

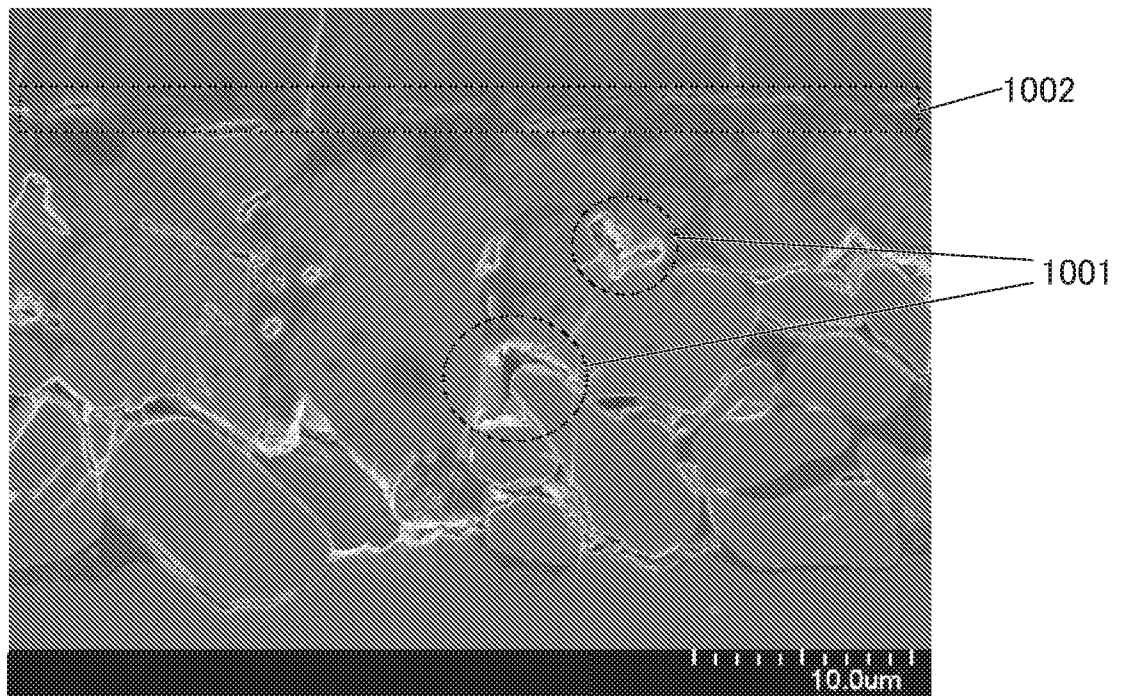


図 16A

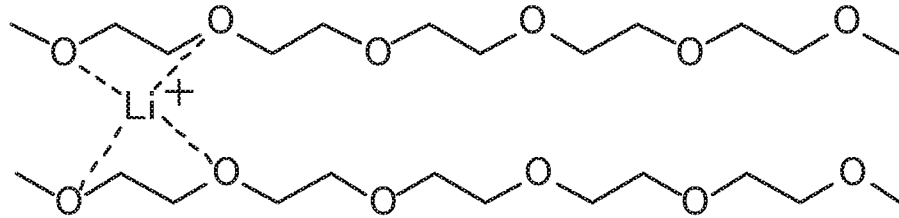


図 16B

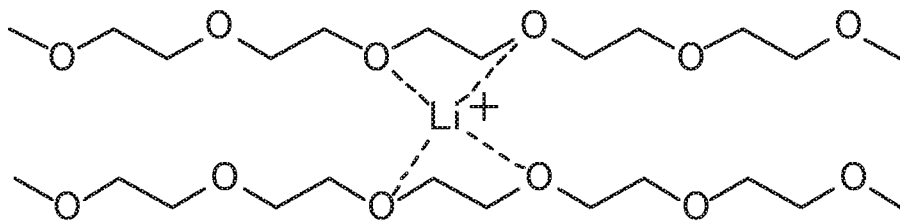


図 16C

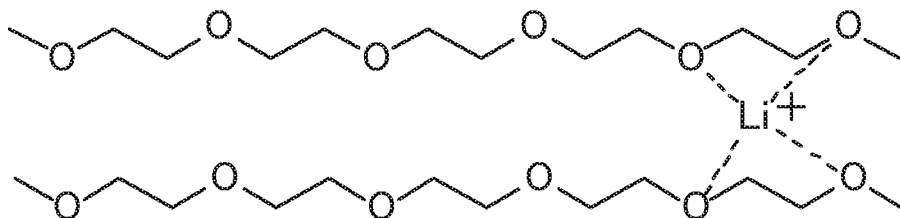


図17

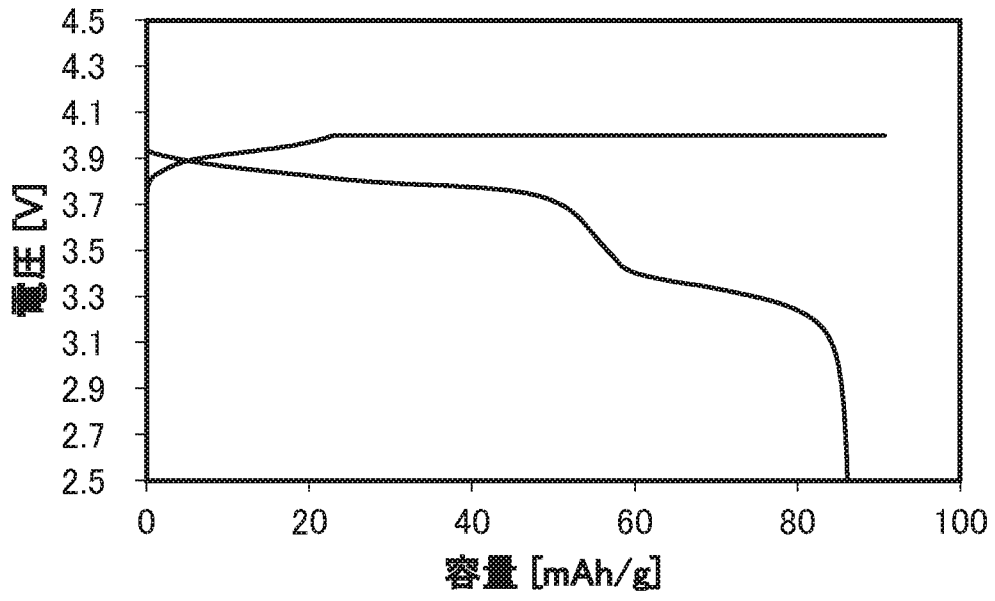


図 18

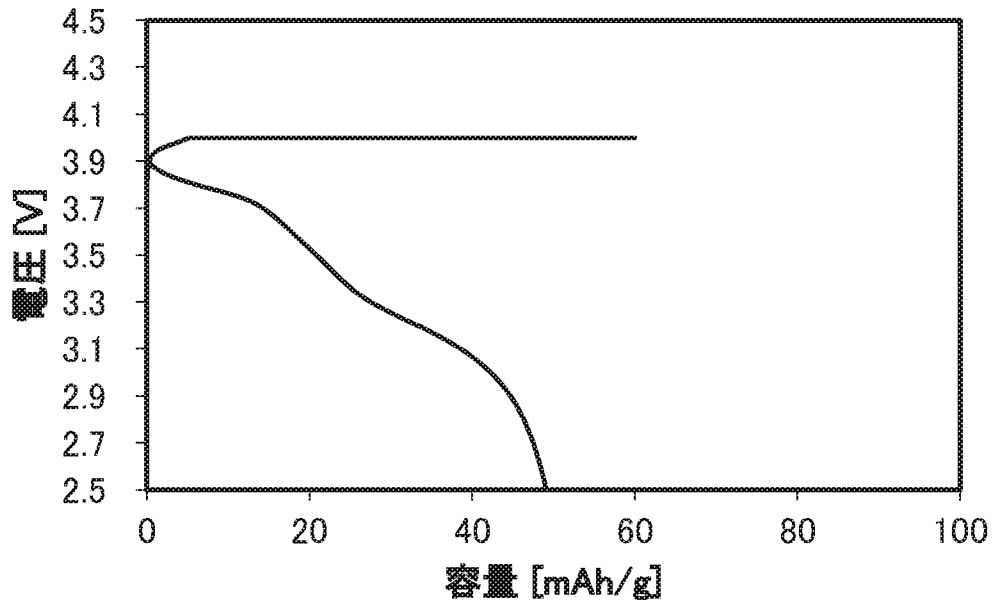


図19A

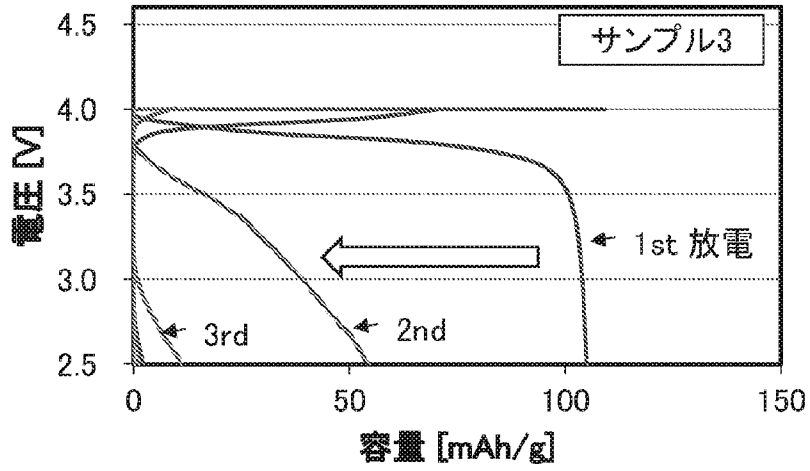


図19B

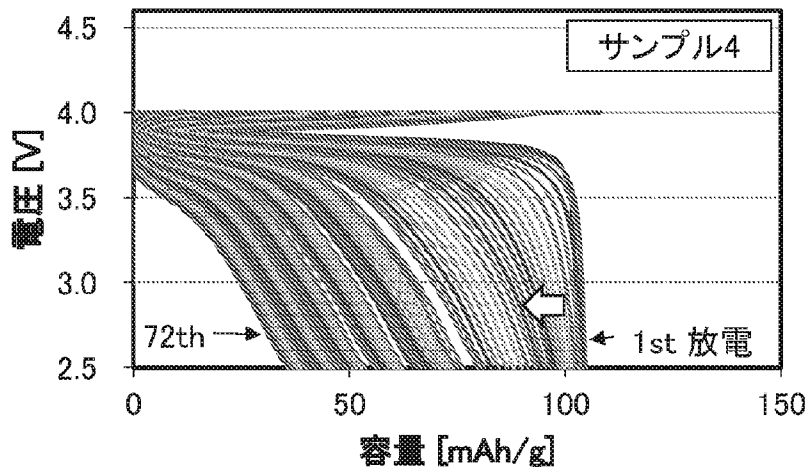


図19C

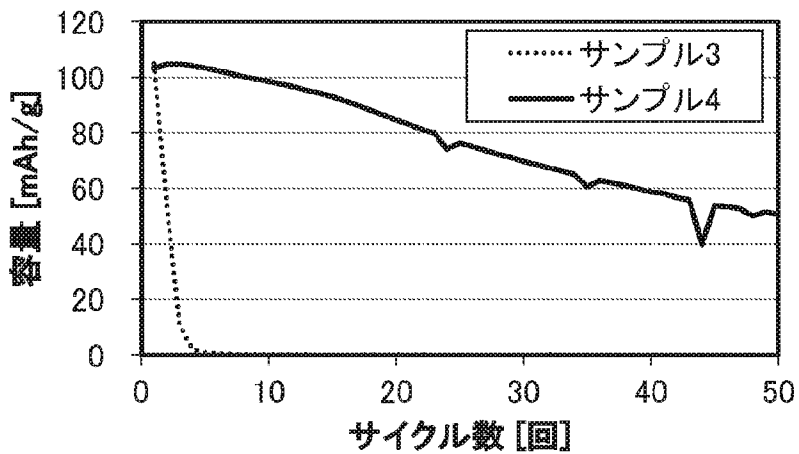


図20A

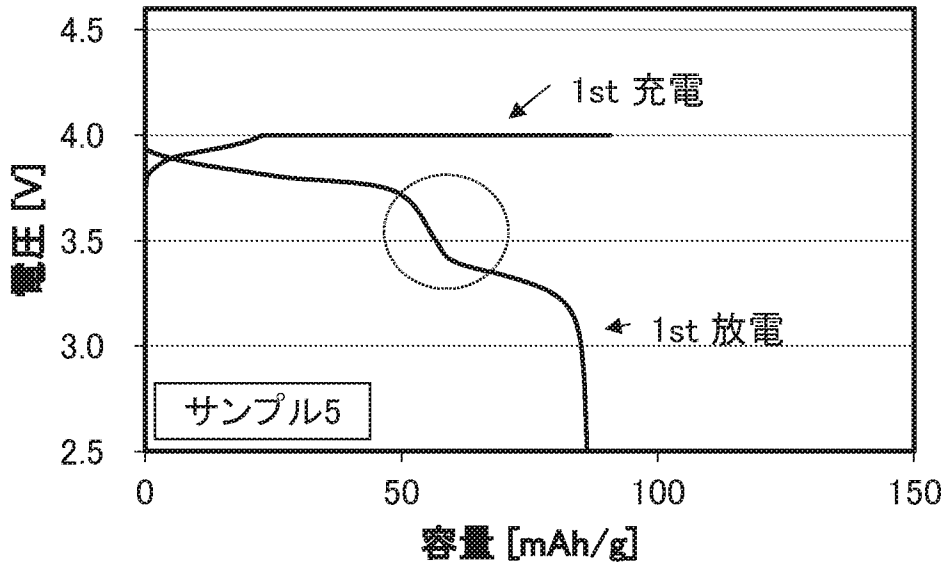


図20B

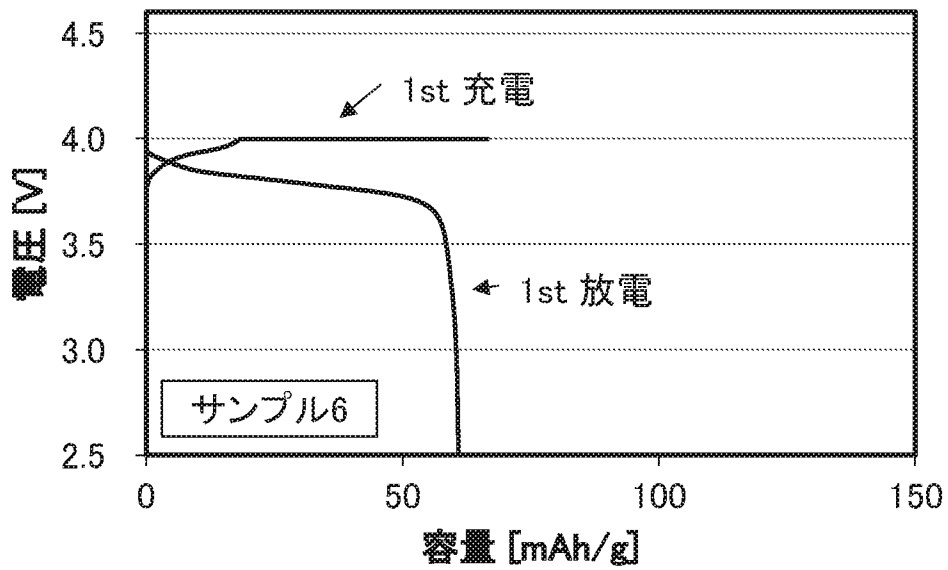


図21A

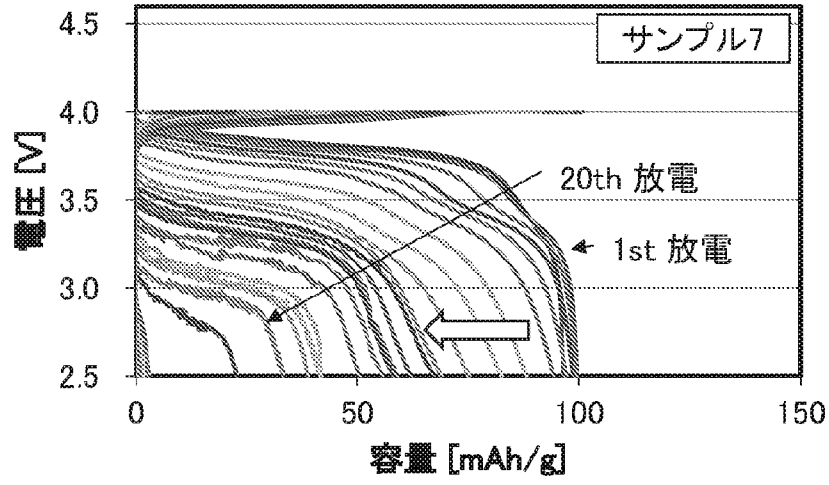


図21B

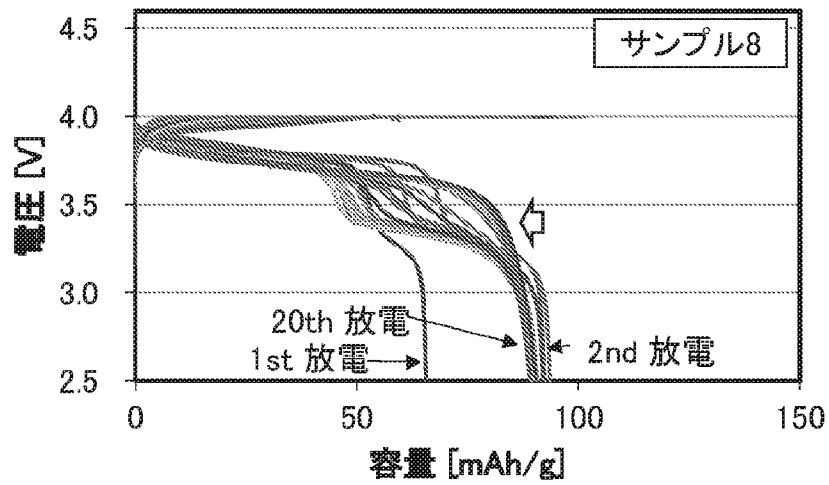
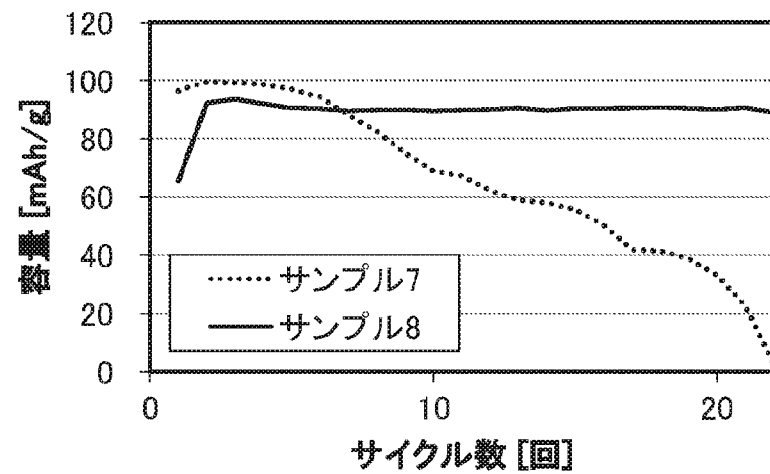


図21C



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/IB2021/051669

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0565(2010.01)i; H01M 10/058(2010.01)i  
 FI: H01M10/052; H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M10/0565; H01M4/139; H01M4/38 Z; H01M4/134; H01M10/058

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)

H01M10/052; H01M4/13; H01M4/134; H01M4/139; H01M4/38; H01M4/62; H01M10/0565; H01M10/058

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

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

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-138353 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) 19 July 2012 (2012-07-19) claims 2-6, paragraphs [0037], [0044], [0068], [0078]-[0079], [0085], [0110], [0117]-[0118]	1-10
Y	claims 2-6, paragraphs [0037], [0044], [0068], [0078]-[0079], [0085], [0110], [0117]-[0118]	11
X	JP 2002-280072 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 27 September 2002 (2002-09-27) paragraphs [0033], [0054]-[0055], [0060], [0062], [0065]	1-10
Y	paragraphs [0033], [0054]-[0055], [0060], [0062], [0065]	11

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

* Special categories of cited documents:	"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
"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 18 May 2021 (18.05.2021)	Date of mailing of the international search report 01 June 2021 (01.06.2021)
---	---

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

International application No.

PCT/IB2021/051669

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2016-126928 A (OSAKA PREFECTURE UNIV.) 11 July 2016 (2016-07-11) paragraph [0025]	11
A	JP 2013-239435 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) 28 November 2013 (2013-11-28) paragraphs [0112], [0114]	6-7

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

PCT/IB2021/051669

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2012-138353 A	19 Jul. 2012	US 2012/0148924 A1 claims 1-7, paragraphs [0050], [0057], [0081], [0091]-[0092], [0098], [0123], [0129]-[0130] WO 2012/077504 A1 TW 201232878 A CN 103283077 A TW 201614903 A	
JP 2002-280072 A	27 Sep. 2002	(Family: none)	
JP 2016-126928 A	11 Jul. 2016	(Family: none)	
JP 2013-239435 A	28 Nov. 2013	US 2013/0273405 A1 paragraphs [0130], [0132] CN 103378337 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i;                  H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0565(2010.01)i; H01M 10/058(2010.01)i                  FI: H01M10/052; H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M10/0565; H01M4/139; H01M4/38 Z; H01M4/134; H01M10/058</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M10/052; H01M4/13; H01M4/134; H01M4/139; H01M4/38; H01M4/62; H01M10/0565; H01M10/058</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			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													
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																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2012-138353 A（株式会社半導体エネルギー研究所）19.07.2012（2012-07-19） 請求項2-6，段落0037，0044，0068，0078-0079，0085，0110，0117-0118</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>請求項2-6，段落0037，0044，0068，0078-0079，0085，0110，0117-0118</td> <td>11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2002-280072 A（独立行政法人産業技術総合研究所）27.09.2002（2002-09-27） 段落0033，0054-0055，0060，0062，0065</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>段落0033，0054-0055，0060，0062，0065</td> <td>11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2016-126928 A（公立大学法人大阪府立大学）11.07.2016（2016-07-11） 段落0025</td> <td>11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013-239435 A（株式会社半導体エネルギー研究所）28.11.2013（2013-11-28） 段落0112，0114</td> <td>6-7</td> </tr> </tbody> </table>			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 2012-138353 A（株式会社半導体エネルギー研究所）19.07.2012（2012-07-19） 請求項2-6，段落0037，0044，0068，0078-0079，0085，0110，0117-0118	1-10	Y	請求項2-6，段落0037，0044，0068，0078-0079，0085，0110，0117-0118	11	X	JP 2002-280072 A（独立行政法人産業技術総合研究所）27.09.2002（2002-09-27） 段落0033，0054-0055，0060，0062，0065	1-10	Y	段落0033，0054-0055，0060，0062，0065	11	Y	JP 2016-126928 A（公立大学法人大阪府立大学）11.07.2016（2016-07-11） 段落0025	11	A	JP 2013-239435 A（株式会社半導体エネルギー研究所）28.11.2013（2013-11-28） 段落0112，0114	6-7
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 2012-138353 A（株式会社半導体エネルギー研究所）19.07.2012（2012-07-19） 請求項2-6，段落0037，0044，0068，0078-0079，0085，0110，0117-0118	1-10																					
Y	請求項2-6，段落0037，0044，0068，0078-0079，0085，0110，0117-0118	11																					
X	JP 2002-280072 A（独立行政法人産業技術総合研究所）27.09.2002（2002-09-27） 段落0033，0054-0055，0060，0062，0065	1-10																					
Y	段落0033，0054-0055，0060，0062，0065	11																					
Y	JP 2016-126928 A（公立大学法人大阪府立大学）11.07.2016（2016-07-11） 段落0025	11																					
A	JP 2013-239435 A（株式会社半導体エネルギー研究所）28.11.2013（2013-11-28） 段落0112，0114	6-7																					
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																							
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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										
* 引用文献のカテゴリー	“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																						
“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	“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																						
“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	“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																						
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献																						
“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																							
<p>国際調査を完了した日</p> <p>18.05.2021</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>01.06.2021</p>																						
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>松嶋 秀忠 4X 9836</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>																						

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/IB2021/051669

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2012-138353 A	19.07.2012	US 2012/0148924 A1 請求項1-7, 段落005 0, 0057, 0081, 0091-0092, 00 98, 0123, 0129 -0130 WO 2012/077504 A1 TW 201232878 A CN 103283077 A TW 201614903 A	
JP 2002-280072 A	27.09.2002	(ファミリーなし)	
JP 2016-126928 A	11.07.2016	(ファミリーなし)	
JP 2013-239435 A	28.11.2013	US 2013/0273405 A1 段落0130, 0132 CN 103378337 A	