

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6207923号
(P6207923)

(45) 発行日 平成29年10月4日(2017.10.4)

(24) 登録日 平成29年9月15日(2017.9.15)

(51) Int.Cl.

F 1

H01M 4/139 (2010.01)

H01M 4/139

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/36

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/62

C

Z

請求項の数 1 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2013-170469 (P2013-170469)
 (22) 出願日 平成25年8月20日 (2013.8.20)
 (65) 公開番号 特開2014-63724 (P2014-63724A)
 (43) 公開日 平成26年4月10日 (2014.4.10)
 審査請求日 平成28年7月29日 (2016.7.29)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-186404 (P2012-186404)
 (32) 優先日 平成24年8月27日 (2012.8.27)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000153878
 株式会社半導体エネルギー研究所
 神奈川県厚木市長谷398番地
 (72) 発明者 山梶 正樹
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内
 (72) 発明者 川上 貴洋
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内
 (72) 発明者 元吉 真子
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内
 (72) 発明者 矢田部 莉加
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】二次電池用正極の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

活物質の表面に炭素層を被覆し、

前記炭素層を被覆した活物質と、酸化グラフェンと、結着剤とを、前記酸化グラフェンの配合比が0.2wt%以上1.0wt%以下として混練することで混合物を形成し、

前記混合物を集電体上に配置し、

前記酸化グラフェンを、減圧雰囲気下、130℃以上200℃以下で加熱してグラフェンを含む活物質層を形成し、

放電レートを1Cとしたときに、放電容量の最大値が140mAh/g以上であり、かつ、測定した放電容量(mAh/g)の区間のうち60%以上の区間で放電曲線がプラトーであることを特徴とする二次電池用正極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池用正極、二次電池、及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の携帯電話、スマートフォン、電子書籍(電子ブック)、携帯型ゲーム機等の携帯型電子機器の著しい普及に伴い、その駆動電源であるリチウム二次電池に代表される二次電池が盛んに研究開発されている。また、地球環境の問題や石油資源の問題への対策の一環

としてハイブリッド自動車や電気自動車が注目されるなど、様々な用途において二次電池の重要性が増している。

【0003】

二次電池の中でも高エネルギー密度を有することで広く普及しているリチウム二次電池は、リチウムの吸蔵・放出が可能なコバルト酸リチウム(LiCoO_2)やリン酸鉄リチウム(LiFePO_4)等の活物質を含む正極と、リチウムの吸蔵・放出が可能な黒鉛等の炭素材料からなる負極と、エチレンカーボネートやジエチルカーボネートなどの有機溶媒に、 LiBF_4 や LiPF_6 等のリチウム塩からなる電解質を溶解させた電解液などにより構成される。リチウム二次電池の充放電は、二次電池中のリチウムイオンが電解液を介して正極 - 負極間を移動し、正極負極の活物質にリチウムイオンが挿入脱離することにより行われる。

10

【0004】

活物質どうしや活物質と集電体とを結着させるためには、結着剤(バインダともいう。)を混入する。結着剤は、絶縁性の PVDF(ポリフッ化ビニリデン)等の高分子有機化合物が一般的であるため電子伝導性が極めて低い。このため、活物質量に対して結着剤の混入量の割合を増加させると、電極中の活物質量が相対的に低下するため、結果として二次電池の充放電容量が低下してしまう。

【0005】

そこで、特許文献 1 では、アセチレンブラック(AB)やグラファイト(黒鉛)粒子などの導電助剤を混合することで活物質間又は活物質 - 集電体間の電子伝導性を向上させていく。これにより電子伝導性の高い正極活物質の提供を可能としている。

20

【0006】

しかし、一般に用いられるアセチレンブラック等の粒状の導電助剤は平均粒径が数 10 nm から数 100 nm と大きいため、活物質との面接触が難しく点接触となりやすい。このため活物質と導電助剤との接触抵抗は高いものとなる。一方、活物質と導電助剤との接点を増やすために導電助剤の量を増加すると、電極中の活物質量の比率が低下して、電池の充放電容量は低下する。

【0007】

これに対し特許文献 2 では、アセチレンブラック等の粒子状の導電助剤に代えて、グラフェンの単層又は積層(文献中ではこれを 2 次元カーボンとよんでいる)を導電助剤として用いることが開示されている。グラフェンの単層又は積層は 2 次元的な拡がりを有するため、活物質や導電助剤どうしの接着性を向上させ、ひいては電極の導電性を向上させる。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献 1】特開 2002-110162 号公報

【特許文献 2】特開 2012-64571 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

このような導電助剤に用いるグラフェンの単層又は積層の作製方法として、酸化グラフェンを原料として用いている方法がある。すなわち、酸化グラファイトから層を剥離することで酸化グラフェンを得、正極活物質を構成する主材料と混合して焼成すると、同時に酸化グラフェンも還元されて、導電助剤としてのグラフェンの単層又は積層が形成される。さらに、形成された正極活物質を構成する主材料とグラフェンとからなる正極活物質と、結着剤とを混合したスラリーを集電体に塗布し乾燥させることで正極としている。

40

【0010】

しかしながら、本発明者らは、上記のような酸化グラフェンを原料として形成したグラフェンの単層又は積層を導電助剤として用いた場合、作製した電極は、充放電特性は良好なもの、電極強度が十分でない場合があることを確認した。

50

【0011】

電極強度が十分でないとは、すなわち、集電体から活物質層が容易に剥離してしまうことを意味する。量産工程において、集電体上にスラリーが塗布された電極シートは、焼成の前後で搬送のためにロールに巻き取られる等により屈曲する。従って、電極強度が十分でない場合には、搬送の際の電極シートの湾曲により剥離が生じるため、量産工程には適さない。

【0012】

活物質層中のグラフェンの単層又は積層の量を増加させることは、電極の導電性の向上に大きく寄与する一方で、活物質層中の各材料間、及び活物質層と集電体との密着性を低下させてしまう。これは、グラフェンの単層又は積層の量が増加することで、グラフェンの単層又は積層と活物質との間やグラフェンの単層又は積層間に結着剤が十分入り込むことを困難にし、その結果、活物質層の密着性を低下させるものといえる。10

【0013】

一方で、活物質層中のグラフェンの単層又は積層の量を減少させた場合には、電極の抵抗が増大して充放電特性が低下してしまう。

【0014】

そこで、本発明者らは、導電助剤の原料となる酸化グラフェンの配合比を 2 wt % (重量パーセント濃度 (重量比)) 以下、同じ。) と固定し、結着剤であるポリフッ化ビニリデン (PVDF) の割合を、5 wt %、10 wt %、20 wt %とした場合のそれぞれの正極の電極強度を巻き付け試験により調べることで、必要な結着剤の配合比の確認を行った20。

【0015】

活物質としてはリン酸鉄リチウム (LiFePO₄) を用いた。すなわち、リン酸鉄リチウム : 酸化グラフェン : PVDF = (98 - x) : 2 : x (x は、5、10、20 のいずれか。単位は wt %) となるようにこれら材料を混練し、集電体上に塗布した。これを焼成した後、プレス工程や酸化グラフェンの還元処理工程を行わずに、電極強度の確認を行った。これは、量産工程において、プレス工程や還元処理工程前にローラに巻き付ける等の電極シートの湾曲を伴う搬送を前提としているためである。

【0016】

電極強度の確認は、シート状の正極を直径 6 mm の円筒に巻き付けて、活物質層が剥離するか否かを目視で観察して行った。その結果を表 1 に示す。集電体から活物質層の剥離のないものを丸印、集電体から活物質層の剥離があるものをバツ印とする。30

【0017】

【表 1】

PVDF配合比	5wt%	10wt%	20wt%
巻き付け試験(Φ6mm)	×	×	○

【0018】

この結果から、結着剤である PVDF は 20 wt % 以上の配合比で添加することが必要であることが分かった。40

【0019】

【表2】

PVDF配合比	膜厚 (μm)	電極密度 (g/cm^3)	活物質密度 (g/cm^3)	体積あたりの容量 (mAh/cm^3)
5wt%	38	1.98	1.84	268
10wt%	30	1.90	1.67	228
20wt%	28	1.71	1.33	171

【0020】

10

しかし、表2に示すように、結着剤の配合比が増すに従い、電極密度、活物質密度及び体積あたりの充放電容量のいずれもが低下していく。特に、結着剤の配合比の増加により活物質の配合比が低下したため、正極全体での体積あたりの充放電容量が低下してしまう。なお、電極密度とは活物質層の単位体積(cm^3)あたりの活物質、グラフェン及び結着剤の重量の総和であり、活物質密度とは活物質層の単位体積(cm^3)あたりの活物質の重量である。

【0021】

以上のことから、電極の導電性を向上させるために導電助剤の原料に酸化グラフェンの使用が有益であるが、電極強度の低下を招くおそれがある。一方、用いる酸化グラフェンを低減すると電極の抵抗増大により充放電特性が低下し、また電極強度の低下を防ぐため結着剤の配合比を高めると充放電容量が低下する結果となる。

20

【0022】

そこで、以上に鑑み本発明の一態様では、良好な電池特性と所定の電極強度とを両立した二次電池用正極、二次電池を提供することを課題の一とする。

【0023】

また、本発明の一態様では、良好な電池特性と所定の電極強度とを両立した二次電池用正極の製造方法を提供することを課題の一とする。

【課題を解決するための手段】

【0024】

本発明において、電極強度の低下を防ぐため、導電助剤として機能するグラフェンの添加量を減量する。すなわち、導電助剤の原料となる酸化グラフェンの添加量を減量する。一方で、電極の電気伝導性を確保して充放電容量等の電池特性を維持するために、活物質の表面に炭素層を設ける。これにより、酸化グラフェンを導電助剤の原料として用いた良好な電池特性と所定の電極強度とを両立した、二次電池用正極を製造することができる。

30

【0025】

すなわち、本発明の一態様は、集電体と、集電体上に設けられた活物質層と、を有し、活物質層は、活物質と、グラフェンと、結着剤とを含み、活物質の表面に炭素層を有し、活物質層におけるグラフェンの配合比は、0.1wt%以上1.0wt%以下である二次電池用正極である。

【0026】

40

グラフェンは、活物質どうし及び活物質・集電体間の電子伝導経路を形成する導電助剤としての機能を有する。本明細書において、グラフェンは単層のグラフェン、又は2層以上100層以下の多層グラフェンを含むものである。単層グラフェンとは、結合を有する1原子層の炭素分子のシートのことをいう。このグラフェンを、酸化グラフェンを還元して形成する場合には、酸化グラフェンに含まれる酸素は全て脱離されずに、一部の酸素はグラフェンに残存する。グラフェンに酸素が含まれる場合、酸素の割合は、グラフェン全体の2atomic%以上20atomic%以下、好ましくは3atomic%以上15atomic%以下である。なお、酸化グラフェンとは、上記グラフェンが酸化された化合物のことをいう。

【0027】

50

活物質の表面の炭素層は、導電助剤の原料として用いる酸化グラフェンの添加量の減量に伴う電極の導電性の低下を補填するものである。従って、活物質の表面に良好な導電性を有する炭素層を形成することで、活物質の導電性が高まり、負荷特性の低下を防止することができる。

【0028】

炭素層は非晶質の膜であり、粒状の活物質の表面を全体的に又は部分的に覆って設けられる。該炭素層の膜厚は、著しく薄い場合には電極の導電性向上に寄与しないが、厚すぎると活物質密度が低下する。このため、適宜所望の電池特性に合わせた適切な膜厚を設定するとよい。例えば、炭素層の膜厚は1 nm以上50 nm以下、好ましくは5 nm以上10 nm以下とするといよ。

10

【0029】

また、本発明の一態様は、集電体と、集電体上に設けられた活物質層と、を有し、活物質層は、活物質と、グラフェンと、結着剤とを含み、活物質の表面に炭素層を有し、直径6 mmの円筒を用いた巻き付け試験において、集電体と活物質層とが剥離せず、下限電圧を2 Vとし、放電レートを1 Cとしたときに、放電容量の最大値が140 mAh/g以上であり、かつ、測定した放電容量(mAh/g)の区間のうち60%以上の区間で放電曲線がプラトーである二次電池用正極である。

【0030】

ここで巻き付け試験とは、電極を、所定の大きさに打ち抜く、積層する、巻き取る際等の工程において、活物質層が集電体から剥離しないか(これを電極強度という)を確認するための試験である。円筒(円柱体)を用意してこれに電極を巻き付け、活物質層の剥離を目視することにより行う。用いる円筒は、直径が小さい程過酷な条件となり、本明細書においては直径が6 mmの円筒を用いて試験を行うが、さらに直径の小さい円筒を用いた試験においても剥離しない電極であることが好ましい。

20

【0031】

充電レートCとは、二次電池を充電する際の速さを表す。例えば、容量1 Ahの電池を1 Aで充電する場合の充電レートは1 Cである。また、放電レートCとは、二次電池を放電する際の速さを表す。例えば、容量1 Ahの電池を1 Aで放電する場合の放電レートは1 Cである。

【0032】

放電曲線がプラトーであるとは、放電容量(mAh/g)の値に依らず電圧が一定又は概略一定であることをいう。電圧が概略一定であるとは、放電容量の変化量が10 mAh/gに対して、電圧の変化の絶対値が5 mV以内であることをいう。

30

【0033】

また、本発明の一態様は、活物質の表面に炭素層を被覆し、炭素層を被覆した活物質と、酸化グラフェンと、結着剤とを、酸化グラフェンの配合比が0.2 wt%以上1.0 wt%以下として混練することで混合物を形成し、混合物を集電体上に配置し、酸化グラフェンを還元して、グラフェンを含む活物質層を形成する二次電池用正極の製造方法である。

【発明の効果】

【0034】

本発明の一態様により、良好な電池特性と所定の電極強度とを両立した二次電池用正極、二次電池を提供することができる。

40

【0035】

また、本発明の一態様により、良好な電池特性と所定の電極強度とを両立した二次電池用正極の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】二次電池用正極を説明する図。

【図2】正極の製造方法を説明するフローチャート。

【図3】コイン型及びラミネート型の二次電池を説明する図。

50

【図4】円筒型の二次電池を説明する図。

【図5】電子機器を説明する図。

【図6】電子機器を説明する図。

【図7】電子機器を説明する図。

【図8】SEMにより観察した活物質層の断面を説明する図。

【図9】放電特性を説明する図。

【図10】放電特性を説明する図。

【図11】放電特性を説明する図。

【発明を実施するための形態】

【0037】

10

以下、実施の形態について図面を参照しながら説明する。ただし、実施の形態は多くの異なる様様で実施することが可能であり、趣旨及びその範囲から逸脱することなくその形態及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、以下の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。

【0038】

(実施の形態1)

本実施の形態では、本発明の一態様に係る二次電池用正極について、図1を用いて説明する。

【0039】

20

図1(A)は正極を俯瞰した図である。正極100は、集電体101上に活物質層102が設けられた構造である。なお、図では集電体101の片面にのみ活物質層102が設けられているが、集電体101の両面に活物質層102が設けられていてもよい。

【0040】

30

集電体101には、ステンレス、金、白金、亜鉛、鉄、銅、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属、及びこれらの合金等、導電性が高く、リチウムイオン等のキャリアイオンと合金化しない材料を用いることができる。また、シリコン、チタン、ネオジム、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101は、箔状、板状(シート状)、網状、円柱状、コイル状、パンチングメタル状、エキスピ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101は、厚みが10μm以上30μm以下のものを用いるとよい。

【0041】

図1(B)は図1(A)の一部を拡大した正極100を示す図である。また、図1(C)は、正極100の厚み方向の断面の一部を示す図である。

【0042】

図1(C)に示すように、活物質層102は、活物質103、グラフェン104、及び接着剤(図示せず)を有する。

【0043】

40

活物質103は、リチウムイオン等のキャリアイオンの挿入及び脱離が可能な材料であればよく、例えば、 LiFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 等の化合物を用いることができる。

【0044】

または、オリビン型の結晶構造のリチウム含有複合リン酸塩(一般式 LiMPO_4 (Mは、Fe(II)、Mn(II)、Co(II)、Ni(II)の一以上))を用いることができる。一般式 LiMPO_4 の代表例としては、 LiFePO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiFe}_{a}\text{Ni}_{b}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{a}\text{Co}_{b}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{a}\text{Mn}_{b}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_{a}\text{Co}_{b}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_{a}\text{Mn}_{b}\text{PO}_4$ (a+bは1以下、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$)、 $\text{LiFe}_{c}\text{Ni}_{d}\text{Co}_{e}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{c}\text{Ni}_{d}\text{M}$

50

$\text{Li}_{\text{n}}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_{\text{c}}\text{Co}_{\text{d}}\text{Mn}_{\text{e}}\text{PO}_4$ ($\text{c} + \text{d} + \text{e}$ は1以下、 $0 < \text{c} < 1$ 、 $0 < \text{d} < 1$ 、 $0 < \text{e} < 1$)、 $\text{LiFe}_{\text{f}}\text{Ni}_{\text{g}}\text{Co}_{\text{h}}\text{Mn}_{\text{i}}\text{PO}_4$ ($\text{f} + \text{g} + \text{h} + \text{i}$ は1以下、 $0 < \text{f} < 1$ 、 $0 < \text{g} < 1$ 、 $0 < \text{h} < 1$ 、 $0 < \text{i} < 1$) 等が挙げられる。

【0045】

特に LiFePO_4 は、安全性、安定性、高容量密度、高電位、初期酸化(充電)時に引き抜けるリチウムイオンの存在等、正極活物質に求められる事項をバランスよく満たしているため、好ましい。

【0046】

層状岩塩型の結晶構造を有するリチウム含有複合金属酸化物としては、例えば、コバルト酸リチウム(LiCoO_2)、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 Li_2MnO_3 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 等のNiCo系(一般式は、 $\text{LiNi}_{\text{x}}\text{Co}_{1-\text{x}}\text{O}_2$ ($0 < \text{x} < 1$))、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 等のNiMn系(一般式は、 $\text{LiNi}_{\text{x}}\text{Mn}_{1-\text{x}}\text{O}_2$ ($0 < \text{x} < 1$))、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 等のNiMnCo系(NMCともいう。一般式は、 $\text{LiNi}_{\text{x}}\text{Mn}_{\text{y}}\text{Co}_{1-\text{x}-\text{y}}\text{O}_2$ ($\text{x} > 0$ 、 $\text{y} > 0$ 、 $\text{x} + \text{y} < 1$))が挙げられる。さらに、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiMO}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$)等も挙げられる。

【0047】

特に、 LiCoO_2 は、容量が大きい、 LiNiO_2 に比べて大気中で安定である、 LiNiO_2 に比べて熱的に安定である等の利点があるため、好ましい。

【0048】

スピネル型の結晶構造を有するリチウム含有複合マンガン酸化物としては、例えば、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{1+\text{x}}\text{Mn}_{2-\text{x}}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{MnAl})_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等が挙げられる。

【0049】

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複合マンガン酸化物に、少量のニッケル酸リチウム(LiNiO_2 や $\text{LiNi}_{1-\text{x}}\text{MO}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Al}$ 等))を混合すると、マンガンの溶出を抑制する等の利点があり好ましい。

【0050】

または、一般式 $\text{Li}_{(2-\text{j})}\text{MSiO}_4$ (M は、 Fe (II)、 Mn (II)、 Co (II)、 Ni (II)の一以上、 $0 < \text{j} < 2$)等のリチウム含有複合ケイ酸塩を用いることができる。一般式 $\text{Li}_{(2-\text{j})}\text{MSiO}_4$ の代表例としては、 $\text{Li}_{(2-\text{j})}\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-\text{j})}\text{NiSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-\text{j})}\text{CoSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-\text{j})}\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-\text{j})}\text{Fe}_k\text{Ni}_1\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-\text{j})}\text{Fe}_k\text{Co}_1\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-\text{j})}\text{Fe}_k\text{Mn}_1\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-\text{j})}\text{Ni}_k\text{Co}_1\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-\text{j})}\text{Ni}_k\text{Mn}_1\text{SiO}_4$ ($k+1$ は1以下、 $0 < k < 1$ 、 $0 < l < 1$)、 $\text{Li}_{(2-\text{j})}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Co}_q\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-\text{j})}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-\text{j})}\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ ($m+n+q$ は1以下、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $0 < q < 1$)、 $\text{Li}_{(2-\text{j})}\text{Fe}_r\text{Ni}_s\text{Co}_t\text{Mn}_u\text{SiO}_4$ ($r+s+t+u$ は1以下、 $0 < r < 1$ 、 $0 < s < 1$ 、 $0 < t < 1$ 、 $0 < u < 1$)等が挙げられる。

【0051】

また、活物質103として、 $\text{A}_{\text{x}}\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Al}$ 、 $\text{X} = \text{S}, \text{P}, \text{Mo}, \text{W}, \text{As}, \text{Si}$)的一般式で表されるナシコン型化合物を用いることができる。ナシコン型化合物としては、 $\text{Fe}_2(\text{MnO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等が挙げられる。また、活物質103として、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ 、 Li_5MO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$)的一般式で表される化合物、 NaF_3 、 FeF_3 等のペロブスカイト型フッ化物、 TiS_2 、 MoS_2 等の金属カルコゲナイト(硫化物、セレン化物、テルル化物)、 LiMVO_4 等の逆スピネル型の結晶構造を有するリチウム含有複合バナジウム酸化物、バナジウム酸化物系(V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 LiV_3O_8 等)、マンガン酸化物系、有機硫黄系等の材料を用いることができる。

10

20

30

40

50

【0052】

なお、キャリアイオンが、リチウマイオン以外のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、ベリリウマイオン、またはマグネシウムイオンの場合、活物質103として、上記リチウムを含む物質において、リチウムの代わりに、アルカリ金属（例えば、ナトリウムやカリウム等）、アルカリ土類金属（例えば、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等）、ベリリウム、またはマグネシウムを用いてもよい。

【0053】

活物質103には、原料化合物を所定の比率で混合し焼成した焼成物を、適当な手段により粉碎、造粒及び分級した、平均粒径や粒径分布を有する二次粒子からなる粒状の活物質を用いることができる。図1(C)においては、活物質103を模式的に球で示しているが、この形状に限られるものではない。10

【0054】

活物質103の二次粒子の平均粒径は、500nm以下、好ましくは50nm以上500nm以下のものを用いるとよい。

【0055】

活物質103の表面は、全面的に又は部分的に炭素層105で被覆されている。

【0056】

炭素層105により活物質103の表面を被覆することで、活物質103の表面に良好な導電性を付与することができる。このため導電助剤の原料として用いる酸化グラフェンの添加量を少量に抑えることができるとともに、活物質の導電性を高めることができる。20

【0057】

炭素層105は非晶質の膜であり、粒状の活物質の表面を全体的に又は部分的に覆って設けられる。該炭素層の膜厚は、著しく薄い場合には電極の導電性向上に寄与しないが、厚すぎると活物質密度が低下する。このため、適宜所望の電池特性に合わせた適切な膜厚を設定するとよい。例えば、炭素層の膜厚は1nm以上50nm以下、好ましくは5nm以上10nm以下とするとよい。

【0058】

接着剤は、活物質層102中の添加物どうしや、活物質層102と集電体101とを接着する機能を有する。

【0059】

接着剤（バインダ）には、代表的なポリフッ化ビニリデン（PVDF）の他、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルクロライド、エチレンプロピレンジエンポリマー、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース等を用いることができる。30

【0060】

グラフェン104は、活物質どうし及び活物質-集電体間の電子伝導経路を形成する導電助剤としての機能を有する。グラフェン104の原材料に酸化グラフェンを用い、該酸化グラフェンを還元してグラフェン104を形成する場合には、酸化グラフェンに含まれる酸素は全て脱離されずに、一部の酸素はグラフェン104に残存する。グラフェン104に酸素が含まれる場合、酸素の割合は、グラフェン全体の2atomic%以上20atomic%以下、好ましくは3atomic%以上15atomic%以下である。40

【0061】

グラフェン104は、複数の活物質103と面接触するために、一辺の長さが50nm以上100μm以下、好ましくは800nm以上20μm以下であると好ましい。

【0062】

本願発明の一態様において、活物質層102におけるグラフェンの配合比は、0.1wt%以上1.0wt%以下であるとよい。

【0063】

また、活物質103と接着剤の配合比は特に限定されないが、活物質103の配合比を増50

やすと活物質密度は増加するが、結着剤の量が減少して電極強度を維持することが難しくなる。逆に結着剤の配合比を増やすと電極強度は高まるが、活物質密度は低下する。このため、製造する電池の特性に応じて適宜設計することが好ましい。例えば、結着剤の配合比を 5 w t % 以上 8 w t % 以下とするとよい。

【 0 0 6 4 】

活物質層を上記の配合比とすることで、図 1 (C) に示すように、炭素層 105 に被覆された複数の活物質 103 どうしが接触するとともに、グラフェン 104 が複数の活物質 103 と面接觸するため、活物質層 102 中の導電性を向上させることができる。また一方で、活物質 103 の表面を炭素層 105 で被覆したため、導電助剤として用いるグラフェン 104 の添加量を抑制することができ、グラフェン 104 の添加量の増大に伴う電極強度の低下を防止することができる。10

【 0 0 6 5 】

以上の二次電池用正極とすることで、良好な電池特性と所定の電極強度とを両立することができます。

【 0 0 6 6 】

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて実施することが可能である。

【 0 0 6 7 】

(実施の形態 2)

本実施の形態においては、実施の形態 1 で説明した二次電池用正極の製造方法について、20 図 2 を用いて説明する。

【 0 0 6 8 】

図 2 は、本発明の一態様に係る二次電池用正極の製造方法を示すフロー チャート図である。まず、正極 100 の活物質層 102 に添加する活物質 103 を作製し、この活物質 103 の表面に炭素層 105 を形成する (ステップ S 11)。

【 0 0 6 9 】

活物質 103 は、実施の形態 1 で説明したリン酸鉄リチウム (LiFePO₄) 等の材料を用いることができる。このような活物質 103 の表面への炭素層 105 の形成は、例えば活物質 103 と炭素層の原料とをアセトンや水等の中で混練する方法により行うことができる。混練により、活物質 103 の表面を全体的に又は部分的に炭素層の原料が覆い、これを例えば 600 度の温度で焼成することにより炭素層の原料が炭素化して炭素層 105 が形成される。30

【 0 0 7 0 】

炭素層 105 の原料としては、グルコース、フルクトース、セルロース、キシロース、スクロースなどの糖類等の炭水化物を用いることができる。

【 0 0 7 1 】

炭素層 105 の形成により、導電性の高い活物質 103 を得ることができる。炭素層 105 は非晶質の膜であり、粒状の活物質の表面を全体的に又は部分的に覆って設けられる。該炭素層 105 の膜厚は、著しく薄い場合には電極の導電性向上に寄与しないが、厚すぎると活物質密度が低下する。このため、適宜所望の電池特性に合わせた適切な膜厚を設定するとよい。例えば、炭素層 105 の膜厚は 1 nm 以上 50 nm 以下、好ましくは 5 nm 以上 10 nm 以下とするとよい。40

【 0 0 7 2 】

次に、炭素層 105 で被覆した活物質と、結着剤と、酸化グラフェンとを混練し、混合物を調製する (ステップ S 12)。

【 0 0 7 3 】

結着剤としては、実施の形態 1 で説明したように、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルクロライド、エチレンプロピレンジエンポリマー、スチレン - ブタジエンゴム、アクリロニトリル - ブタジエンゴム、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース等を用いることができる。50

【 0 0 7 4 】

酸化グラフェンは、後に導電助剤として機能するグラフェン104の原材料として用いる。酸化グラフェンは、Hummers法、Modified Hummers法、又は黒鉛類の酸化等、種々の合成法を用いて作製することができる。なお、本発明に係る二次電池用正極の製造方法は、酸化グラフェンの剥離の程度により制限されるものではない。酸化グラフェンの剥離が容易でも困難でも正極は製造できる。

【 0 0 7 5 】

例えば、Hummers法は、鱗片状グラファイト等のグラファイトを酸化して、酸化グラファイトを形成する手法である。形成された酸化グラファイトは、グラファイトがところどころ酸化されることでカルボキシル基などのカルボニル基、ヒドロキシル基等の官能基が結合したものであり、グラファイトの結晶性が損なわれ、層間の距離が大きくなっている。このため超音波処理等により、容易に層間を分離して、酸化グラフェンを得ることができる。

10

【 0 0 7 6 】

また、酸化グラフェンの一辺の長さ(フレークサイズともいう。)は50nm以上100μm以下、好ましくは800nm以上20μm以下である。フレークサイズが粒状の活物質103の平均粒径よりも小さい場合、複数の活物質103との面接触がしにくくなるため、活物質層102の電子伝導性を向上させることができることが困難となる。

【 0 0 7 7 】

上記のような酸化グラフェン、炭素層105を被覆した活物質103及び接着剤を、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)やジメチルホルムアミド等の極性溶媒に添加して、混練してペースト状の混合物を調製する。

20

【 0 0 7 8 】

ここで、上記の極性溶媒を除いた混合物において(すなわち活物質103と、酸化グラフェンと、接着剤との混合物において)、酸化グラフェンの配合比が0.2wt%以上1.0wt%以下として混練するとよい。

【 0 0 7 9 】

なお、活物質103と接着剤の配合比は特に限定されないが、活物質103の配合比を増やすと活物質密度は増加するが、接着剤の量が減少して電極強度を維持することが難しくなる。逆に接着剤の配合比を増やすと電極強度は高まるが、活物質密度は低下する。このため、製造する電池の特性に応じて適宜設計することが好ましい。例えば、接着剤の配合比を5wt%以上8wt%以下とするよ。

30

【 0 0 8 0 】

ペースト状の混合物は、極性溶媒に、活物質103、接着剤及び酸化グラフェンを添加することで形成するが、極性溶媒への添加の順は特に限定されない。すなわち、例えば極性溶媒に、活物質103、酸化グラフェン、接着剤の順に添加してもよく、あるいは酸化グラフェン、活物質103、接着剤の順に添加してもよい。

【 0 0 8 1 】

また、混練工程において適宜超音波により振動を与え、溶質の分散を促進させてもよく、また適宜極性溶媒の添加を追加して、混合物の粘度の調整を行ってもよい。

40

【 0 0 8 2 】

次に、ステップS12により調製した混合物を、集電体101の片面又は両面に、アプリケータロールなどのロールコート法、スクリーン印刷法、ドクターブレード法、スピンドル法、バーコート法等の塗布方法などにより設ける(ステップS13)。

【 0 0 8 3 】

なお、混合物を設ける集電体101の表面に、活物質層102と集電体101との密着性を高めるため等の目的で、あらかじめ下地処理を施しておいてよい。

【 0 0 8 4 】

集電体101上に設けた該混合物を、通風乾燥又は減圧(真空)乾燥等の方法で乾燥させる(ステップS14)。この乾燥は、例えば、50以上170以下の熱風を用いて1

50

分以上 10 時間以下、好ましくは 1 分以上 1 時間以下の時間行うとよい。このステップにより、活物質層 102 中に含まれる極性溶媒を蒸発させる。なお、雰囲気は特に限定されない。

【0085】

次の酸化グラフェンの還元及び電極の乾燥を行うための熱処理を行う（ステップ S15）。本乾燥工程は、減圧雰囲気とし、例えば 130 以上 200 以下の温度で 10 時間以上 30 時間以下の間、加熱する。これにより、混合物中に残存した極性溶媒を蒸発させるとともに、酸化グラフェンに含まれる酸素を脱離させる。この結果、酸化グラフェンをグラフェンとすることができる。当該還元処理によって形成したグラフェンの重量は、酸化グラフェンの重量の概略半分である。

10

【0086】

なお、酸化グラフェンに含まれる酸素は全て脱離されず、一部の酸素は、グラフェンに残存してもよい。グラフェン 104 に酸素が含まれる場合、酸素の割合は、グラフェン全体の 2 atomic % 以上 20 atomic % 以下、好ましくは 3 atomic % 以上 15 atomic % 以下である。

【0087】

なお、酸化グラフェンの還元処理は上述のような加熱による還元（以下、熱還元という。）に限られず、ヒドラジン等の還元剤を用いた化学反応による還元（以下、化学還元という。）、電解液中で電極に酸化グラフェンが還元される電位を与えて行う電気化学的な還元（以下、電気化学還元という。）等、熱還元と異なる還元方法により行ってもよい。

20

【0088】

次に、電極をプレス（加圧）して、活物質層の圧縮を行う（ステップ S16）。

【0089】

なお、ステップ S14 とステップ S15との間にも、プレス工程を加えてもよい。ステップ S16 のプレスの間隔（gap）と同等の間隔でプレスを行い、電極の膜厚が約 20 % 減少する程度に圧縮する。これにより、電極密度及び活物質密度を向上させることができる。

【0090】

以上により作製した積層構造体を所定の形状に加工して、二次電池用正極を形成する（ステップ S17）。

30

【0091】

以上の製造方法により二次電池用正極を製造することで、良好な電池特性と所定の電極強度とを両立することができる。

【0092】

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて実施することが可能である。

【0093】

（実施の形態 3）

本実施の形態では、実施の形態 1 で示した二次電池用正極を用いた種々の二次電池について、図 3 及び図 4 を参照して説明する。

【0094】

40

（コイン型二次電池）

図 3 (A) は、コイン型（単層偏平型）の二次電池の外観図であり、部分的にその断面構造を併せて示した図である。

【0095】

コイン型の二次電池 450 は、正極端子を兼ねた正極缶 451 と負極端子を兼ねた負極缶 452 とが、ポリプロピレン等で形成されたガスケット 453 で絶縁シールされている。正極 454 は、正極集電体 455 と、これと接するように設けられた正極活物質層 456 により形成される。また、負極 457 は、負極集電体 458 と、これに接するように設けられた負極活物質層 459 により形成される。正極活物質層 456 と負極活物質層 459 との間には、セパレータ 460 と、電解液（図示せず）とを有する。

50

【0096】

正極454には、先の実施の形態で示した正極100を用いる。

【0097】

一方、負極457には、種々の負極を用いることができる。例えば、負極457は、負極集電体458とその上に設けられた負極活物質層459とで構成することができる。

【0098】

負極457は、負極集電体458上に、CVD法、スパッタリング法、又は塗布法等により、負極活物質層459を形成することで、作製される。

【0099】

負極集電体458には、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン等の金属、及びアルミニウム・ニッケル合金、アルミニウム・銅合金など、導電性の高い材料を用いることができる。負極集電体458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。負極集電体458は、厚みが $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものを用いるとよい。10

【0100】

負極活物質として、キャリアイオンの挿入・脱離が可能な材料であれば、特に限定されない。負極活物質としては、例えば、リチウム金属、炭素系材料、シリコンやスズ等の合金系材料などを用いることができる。例えば、炭素系材料としては、塊状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛や、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、ピッチ系炭素繊維、ピッチコーカス、キッシュ黒鉛、HOPG(高配向性熱分解黒鉛)等の人造黒鉛等の黒鉛や、カーボンブラック、活性炭、カーボンナノファイバ、コーラスなどを用いることができる。20

【0101】

負極活物質には、キャリアイオンとの合金化、脱合金化反応により充放電反応を行うことが可能な金属を用いることができる。該金属として、例えば、Mg、Ca、Al、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Ag、Au、Zn、Cd、Hg等を用いることができる。このような金属は黒鉛に対して容量が大きく、特にSi(シリコン)は理論容量が 4200 mAh/g と飛躍的に高い。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。このような元素を用いた合金系材料としては、例えば、SiO、Mg₂Si、Mg₂Ge、SnO、SnO₂、Mg₂Sn、SnS₂、V₂Sn₃、FeSn₂、CoSn₂、Ni₃Sn₂、Cu₆Sn₅、Ag₃Sn、Ag₃Sb、Ni₂MnSb、CeSb₃、LaSn₃、La₃Co₂Sn₇、CoSb₃、InSb、SbSn等が挙げられる。30

【0102】

また、負極活物質として、二酸化チタン(TiO₂)、リチウムチタン酸化物(Li₄Ti₅O₁₂)、リチウム・黒鉛層間化合物(LixC₆)、五酸化ニオブ(Nb₂O₅)、酸化タンクステン(WO₃)、酸化モリブデン(MoO₃)等の酸化物を用いることができる。

【0103】

また、負極活物質として、リチウムと遷移金属の窒化物である、Li₃N型構造を持つ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}N₃は大きな充放電容量(900mAh/g)を示し好ましい。40

【0104】

リチウムと遷移金属の窒化物を用いると、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V₂O₅、Cr₃O₈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ておくことで、負極活物質としてリチウムと遷移金属の窒化物を用いることができる。

【0105】

負極活物質をシリコンとする場合には、非晶質(アモルファス)シリコン、微結晶シリコ50

ン、多結晶シリコン又はこれらの組み合わせを用いることができる。一般に結晶性が高い程シリコンの電気伝導度が高いため、導電性の高い電極として、蓄電装置に利用することができる。一方、シリコンが非晶質の場合には、結晶質に比べてリチウムイオン等のキャリアイオンを吸収することができるため、放電容量を高めることができる。

【0106】

塗布法を用いて負極活物質層459を形成する場合は、負極活物質に、導電助剤や結着剤を添加して、負極ペーストを作製し、負極集電体458上に塗布して乾燥させればよい。

【0107】

次に、セパレータ460には、セルロース(紙)や、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)、ポリブテン、ナイロン、ポリエステル、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン等の多孔性絶縁体を用いることができる。また、ガラス纖維等の不織布や、ガラス纖維と高分子纖維を複合した隔膜を用いてもよい。

【0108】

電解液の溶媒としては、非プロトン性有機溶媒が好ましく、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、-ブチロラクトン、-バレロラクトン、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ギ酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチル、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン(DME)、ジメチルスルホキシド、ジエチルエーテル、メチルジグライム、アセトニトリル、ベンゼニトリル、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及び比率で用いることができる。また、電解液の溶媒としてゲル化される高分子材料を用いることで、漏洩性等に対する安全性が高まる。また、二次電池の薄型化及び軽量化が可能である。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、ポリプロピレンオキサイド、フッ素系ポリマー等がある。また、電解液の溶媒として、難燃性及び難揮発性であるイオン液体(常温溶融塩)を一つまたは複数用いることで、二次電池の内部短絡や、過充電等によって内部温度が上昇しても、二次電池の破裂や発火などを防ぐことができる。

【0109】

また、上記の溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiAlCl₄、LiSCN、LiBr、LiI、Li₂SO₄、Li₂B₁₀C₁₁O、Li₂B₁₂C₁₁₂、LiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃、LiC(CF₃SO₂)₃、LiC(C₂F₅SO₂)₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₄F₉SO₂)(CF₃SO₂)、LiN(C₂F₅SO₂)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及び比率で用いることができる。

【0110】

正極缶451、負極缶452には、二次電池の充放電時において電解液などの液体に対して耐腐食性を有するニッケル、アルミニウム、チタン等の金属、当該金属の合金、当該金属と他の金属との合金(例えば、ステンレスなど)、当該金属の積層、当該金属と前掲した合金との積層(例えば、ステンレス\アルミニウムなど)、当該金属と他の金属との積層(例えば、ニッケル\鉄\ニッケルなど)を用いることができる。正極缶451は正極454と、負極缶452は負極457とそれぞれ電気的に接続する。

【0111】

これら負極457、正極454及びセパレータ460を電解液に含浸させ、図3(A)に示すように、正極缶451を下にして正極454、セパレータ460、負極457、負極缶452をこの順で積層し、正極缶451と負極缶452とをガスケット453を介して圧着してコイン型の二次電池450を製造する。

【0112】

10

20

30

40

50

(ラミネート型二次電池)

次に、ラミネート型の二次電池の一例について、図3(B)を参照して説明する。図3(B)では、説明の便宜上、部分的にその内部構造を露出して記載している。

【0113】

図3(B)に示すラミネート型の二次電池470は、正極集電体471および正極活性物質層472を有する正極473と、負極集電体474および負極活性物質層475を有する負極476と、セパレータ477と、電解液(図示せず)と、外装体478と、を有する。外装体478内に設けられた正極473と負極476との間にセパレータ477が設置されている。また、外装体478内は、電解液で満たされている。なお、図3(B)においては、正極473、負極476、セパレータ477をそれぞれ一枚ずつ用いているが、これらを交互に積層した積層型の二次電池としてもよい。

10

【0114】

正極473には、先の実施の形態で示した正極100を用いる。

【0115】

また、電解液には、上述したコイン型の二次電池と同様の電解質及び溶媒を用いることができる。

【0116】

図3(B)に示すラミネート型の二次電池470において、正極集電体471および負極集電体474は、外部との電気的接触を得る端子(タブ)の役割も兼ねている。そのため、正極集電体471および負極集電体474の一部は、外装体478から外側に露出するように配置される。

20

【0117】

ラミネート型の二次電池470において、外装体478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、ポリエスチ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。このような三層構造とすることで、電解液や気体の透過を遮断するとともに、絶縁性を確保し、併せて耐電解液性を有する。

【0118】

30

(円筒型二次電池)

次に、円筒型の二次電池の一例について、図4を参照して説明する。円筒型の二次電池480は図4(A)に示すように、上面に正極キャップ(電池蓋)481を有し、側面及び底面に電池缶(外装缶)482を有している。これら正極キャップ481と電池缶(外装缶)482とは、ガスケット(絶縁パッキン)490によって絶縁されている。

【0119】

図4(B)は、円筒型の二次電池の断面を模式的に示した図である。中空円柱状の電池缶482の内側には、帯状の正極484と負極486とがセパレータ485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482は、一端が閉じられ、他端が開いている。

40

【0120】

正極484には、先の実施の形態で示した正極100を用いる。本願発明に係る二次電池用正極は所定の電極強度を有するため、捲回して用いることができる。

【0121】

電池缶482には、二次電池の充放電時において電解液などの液体に対して耐腐食性を有するニッケル、アルミニウム、チタン等の金属、当該金属の合金、当該金属と他の金属との合金(例えば、ステンレスなど)、当該金属の積層、当該金属と前掲した合金との積層(例えば、ステンレス\アルミニウムなど)、当該金属と他の金属との積層(例えば、ニッケル\鉄\ニッケルなど)を用いることができる。電池缶482の内側において、正極、負極及びセパレータが捲回された電池素子は、対向する一对の絶縁板488、489に

50

より挿まれている。

【0122】

また、電池素子が設けられた電池缶482の内部は、電解液(図示せず)が注入されている。電解液には、上述したコイン型やラミネート型の二次電池と同様の電解質及び溶媒を用いることができる。

【0123】

円筒型の二次電池に用いる正極484及び負極486は捲回するため、集電体の両面に活性物質を形成する。正極484には正極端子(正極集電リード)483が接続され、負極486には負極端子(負極集電リード)487が接続される。正極端子483及び負極端子487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483は安全弁機構492に、負極端子487は電池缶482の底にそれぞれ抵抗溶接される。安全弁機構492は、PTC素子(Positive Temperature Coefficient)491を介して正極キャップ481と電気的に接続されている。安全弁機構492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481と正極484との電気的な接続を切断するものである。また、PTC素子491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。

【0124】

なお、本実施の形態では、二次電池として、コイン型、ラミネート型及び円筒型の二次電池を示したが、その他の封止型二次電池、角型二次電池等様々な形状の二次電池を用いることができる。また、正極、負極、及びセパレータが複数積層された構造、正極、負極、及びセパレータが捲回された構造であってもよい。

【0125】

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて実施することが可能である。

【0126】

(実施の形態4)

本発明の一態様に係る二次電池は、電力により駆動する様々な電子機器の電源として用いることができる。

【0127】

本発明の一態様に係る二次電池を用いた電子機器の具体例として、テレビやモニタ等の表示装置、照明装置、デスクトップ型やノート型等のパソコンコンピュータ、ワードプロセッサ、DVD(Digital Versatile Disc)などの記録媒体に記憶された静止画又は動画を再生する画像再生装置、ポータブルCDプレーヤ、ラジオ、テープレコーダ、ヘッドホンステレオ、ステレオ、リモートコントローラ、置き時計、壁掛け時計、コードレス電話子機、トランシーバ、携帯電話、自動車電話、携帯型ゲーム機、歩数計、電卓、携帯情報端末、電子手帳、電子書籍、電子翻訳機、音声入力機器、ビデオカメラやデジタルスチルカメラ等のカメラ、玩具、電気シェーバ、電動歯ブラシ、電子レンジ等の高周波加熱装置、電気炊飯器、電気洗濯機、電気掃除機、温水器、扇風機、毛髪乾燥機、加湿器や除湿器やエアコンディショナ等の空気調和設備、食器洗い器、食器乾燥器、衣類乾燥器、布団乾燥器、電気冷蔵庫、電気冷凍庫、電気冷凍冷蔵庫、DNA保存用冷凍庫、懐中電灯、電動工具、煙感知器、補聴器、心臓ペースメーカー、透析装置等の医療機器などが挙げられる。さらに、誘導灯、信号機、ガスマータや水道メータ等の計量器、ベルトコンベア、エレベータ、エスカレータ、産業用ロボット、無線用中継局、携帯電話の基地局、電力貯蔵システム、電力の平準化やスマートグリッドのための蓄電装置等の産業機器が挙げられる。また、二次電池からの電力を用いて電動機により推進する移動体なども、電子機器の範疇に含まれるものとする。上記移動体として、例えば、電気自動車(EV)、内燃機関と電動機を併せ持ったハイブリッド車(HEV)、プラグインハイブリッド車(PHEV)、これらのタイヤ車輪を無限軌道に変えた装軌車両、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、ゴルフ用カート、小型又は大型船

10

20

30

40

50

船、潜水艦、固定翼機や回転翼機等の航空機、ロケット、人工衛星、宇宙探査機や惑星探査機、宇宙船などが挙げられる。

【0128】

なお、上記電子機器は、消費電力のほとんど全てを賄うための主電源として、本発明の一態様に係る二次電池を用いることができる。あるいは、上記電子機器は、主電源や商用電源からの電力の供給が停止した場合に、電子機器への電力の供給を行うことができる無停電電源として、本発明の一態様に係る二次電池を用いることができる。あるいは、上記電子機器は、主電源や商用電源からの電子機器への電力の供給と並行して、電子機器への電力の供給を行うための補助電源として、本発明の一態様に係る二次電池を用いることができる。

10

【0129】

図5に、上記電子機器の具体的な構成を示す。図5において、表示装置500は、本発明の一態様に係る二次電池用正極を有する二次電池504を用いた電子機器の一例である。具体的に、表示装置500は、TV放送受信用の表示装置に相当し、筐体501、表示部502、スピーカ部503、二次電池504等を有する。二次電池504は、筐体501の内部に設けられている。表示装置500は、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池504に蓄積された電力を用いることもできる。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、二次電池504を無停電電源として用いることで、表示装置500の利用が可能となる。

20

【0130】

表示部502には、液晶表示装置、有機EL素子などの発光素子を各画素に備えた発光装置、電気泳動表示装置、DMD(Digital Micromirror Device)、PDP(Plasma Display Panel)、FED(Field Emission Display)などの、半導体表示装置を用いることができる。

【0131】

なお、表示装置には、TV放送受信用の他、パーソナルコンピュータ用、広告表示用など、全ての情報表示用表示装置が含まれる。

【0132】

図5において、据え付け型の照明装置510は、本発明の一態様に係る二次電池用正極を有する二次電池513を用いた電子機器の一例である。具体的に、照明装置510は、筐体511、光源512、二次電池513等を有する。図5では、二次電池513が、筐体511及び光源512が据え付けられた天井514の内部に設けられている場合を例示しているが、二次電池513は、筐体511の内部に設けられていても良い。照明装置510は、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池513に蓄積された電力を用いることもできる。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、二次電池513を無停電電源として用いることで、照明装置510の利用が可能となる。

30

【0133】

なお、図5では天井514に設けられた据え付け型の照明装置510を例示しているが、二次電池は、天井514以外、例えば側壁515、床516、窓517等に設けられた据え付け型の照明装置に用いることもできるし、卓上型の照明装置などに用いることもできる。

40

【0134】

また、光源512には、電力を利用して人工的に光を得る人工光源を用いることができる。具体的には、白熱電球、蛍光灯などの放電ランプ、LEDや有機EL素子などの発光素子が、上記人工光源の一例として挙げられる。

【0135】

図5において、室内機520及び室外機524を有するエアコンディショナは、本発明の一態様に係る二次電池用正極を有する二次電池523を用いた電子機器の一例である。具体的に、室内機520は、筐体521、送風口522、二次電池523等を有する。図5

50

では、二次電池 523 が、室内機 520 に設けられている場合を例示しているが、二次電池 523 は室外機 524 に設けられていても良い。あるいは、室内機 520 と室外機 524 の両方に、二次電池 523 が設けられていても良い。エアコンディショナは、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池 523 に蓄積された電力を用いることもできる。特に、室内機 520 と室外機 524 の両方に二次電池 523 が設けられている場合、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、二次電池 523 を無停電電源として用いることで、エアコンディショナの利用が可能となる。

【 0136 】

なお、図 5 では、室内機と室外機で構成されるセパレート型のエアコンディショナを例示しているが、室内機の機能と室外機の機能とを 1 つの筐体に有する一体型のエアコンディショナに、本発明の一態様に係る二次電池用正極を有する二次電池を用いることもできる。
10

【 0137 】

図 5 において、電気冷凍冷蔵庫 530 は、本発明の一態様に係る二次電池用正極を有する二次電池 534 を用いた電子機器の一例である。具体的に、電気冷凍冷蔵庫 530 は、筐体 531、冷蔵室用扉 532、冷凍室用扉 533、二次電池 534 等を有する。図 5 では、二次電池 534 が、筐体 531 の内部に設けられている。電気冷凍冷蔵庫 530 は、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、二次電池 534 に蓄積された電力を用いることもできる。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、二次電池 534 を無停電電源として用いることで、電気冷凍冷蔵庫 530 の利用が可能となる。
20

【 0138 】

なお、上述した電子機器のうち、電子レンジ等の高周波加熱装置、電気炊飯器などの電子機器は、短時間で高い電力を必要とする。よって、商用電源では賄いきれない電力を補助するための補助電源として、二次電池を用いることで、電子機器の使用時に商用電源のブレーカーが落ちるのを防ぐことができる。

【 0139 】

また、電子機器が使用されない時間帯、特に、商用電源の供給元が供給可能な総電力量のうち、実際に使用される電力量の割合（電力使用率と呼ぶ）が低い時間帯において、二次電池に電力を蓄えておくことで、上記時間帯以外において電力使用率が高まるのを抑えることができる。例えば、電気冷凍冷蔵庫 530 の場合、気温が低く、冷蔵室用扉 532、冷凍室用扉 533 の開閉が行われない夜間ににおいて、二次電池 534 に電力を蓄える。そして、気温が高くなり、冷蔵室用扉 532、冷凍室用扉 533 の開閉が行われる昼間ににおいて、二次電池 534 を補助電源として用いることで、昼間の電力使用率を低く抑えることができる。
30

【 0140 】

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて実施することが可能である。

【 0141 】

(実施の形態 5)

次に、携帯型電子機器の一例として携帯情報端末について、図 6 を用いて説明する。
40

【 0142 】

図 6 (A) 及び図 6 (B) に 2 つ折り可能なタブレット型端末 600 を示す。図 6 (A) は、開いた状態であり、タブレット型端末 600 は、筐体 601、表示部 602a、表示部 602b、表示モード切り替えスイッチ 603、電源スイッチ 604、省電力モード切り替えスイッチ 605、操作スイッチ 607、を有する。

【 0143 】

表示部 602a は、一部をタッチパネルの領域 608a とすることができます、表示された操作キー 609 にふれることでデータ入力をすることができる。なお、表示部 602a においては、一例として半分の領域が表示のみの機能を有する構成、もう半分の領域がタッチパネルの機能を有する構成を示しているが該構成に限定されない。表示部 602a の全て
50

の領域がタッチパネルの機能を有する構成としても良い。例えば、表示部 602a の全面をキー ボードボタン表示させてタッチパネルとし、表示部 602b を表示画面として用いることができる。

【0144】

また、表示部 602b においても表示部 602a と同様に、表示部 602b の一部をタッチパネルの領域 608b とすることができる。また、タッチパネルのキー ボード表示切り替えボタン 610 が表示されている位置に指やスタイルスなどでふれることで表示部 602b にキー ボードボタン表示することができる。

【0145】

また、タッチパネルの領域 608a とタッチパネルの領域 608b に対して同時にタッチ入力することもできる。

10

【0146】

また、表示モード切り替えスイッチ 603 は、縦表示または横表示などの表示の向きを切り替え、白黒表示やカラー表示の切り替えなどを選択できる。省電力モード切り替えスイッチ 605 は、タブレット型端末に内蔵している光センサで検出される使用時の外光の光量に応じて表示の輝度を最適なものとすることができる。タブレット型端末は光センサだけでなく、ジャイロ、加速度センサ等の傾きを検出するセンサなどの他の検出装置を内蔵させてもよい。

【0147】

また、図 6 (A) では表示部 602b と表示部 602a の表示面積が同じ例を示しているが特に限定されず、一方のサイズともう一方のサイズが異なっていてもよく、表示の品質も異なっていてもよい。例えば一方が他方よりも高精細な表示を行える表示パネルとしてもよい。

20

【0148】

図 6 (B) は、閉じた状態であり、タブレット型端末 600 は、筐体 601、太陽電池 611、充放電制御回路 650、バッテリー 651、DCDC コンバータ 652 を有する。なお、図 6 (B) では充放電制御回路 650 の一例としてバッテリー 651、DCDC コンバータ 652 を有する構成について示しており、バッテリー 651 は、上記実施の形態で説明した本発明の一態様に係る二次電池用正極を有する二次電池を有している。

【0149】

30

なお、タブレット型端末 600 は 2 つ折り可能なため、未使用時に筐体 601 を閉じた状態にすることができる。従って、表示部 602a、表示部 602b を保護できるため、耐久性に優れ、長期使用の観点からも信頼性の優れたタブレット型端末 600 を提供することができる。

【0150】

また、この他にも図 6 (A) 及び図 6 (B) に示したタブレット型端末は、様々な情報（静止画、動画、テキスト画像等）を表示する機能、カレンダー、日付又は時刻などを表示部に表示する機能、表示部に表示した情報をタッチ入力操作又は編集するタッチ入力機能、様々なソフトウェア（プログラム）によって処理を制御する機能、等を有することができる。

40

【0151】

タブレット型端末の表面に装着された太陽電池 611 によって、電力をタッチパネル、表示部、または映像信号処理部等に供給することができる。なお、太陽電池 611 は、筐体 601 の片面又は両面に設けることができ、バッテリー 651 の充電を効率的に行う構成とすることができる。

【0152】

また、図 6 (B) に示す充放電制御回路 650 の構成、及び動作について図 6 (C) にブロック図を示し説明する。図 6 (C) には、太陽電池 611、バッテリー 651、DCDC コンバータ 652、コンバータ 653、スイッチ SW1 乃至 SW3、表示部 602 について示しており、バッテリー 651、DCDC コンバータ 652、コンバータ 653、ス

50

イッチ SW1 乃至 SW3 が、図 6 (B) に示す充放電制御回路 650 に対応する箇所となる。

【0153】

まず、外光により太陽電池 611 により発電がされる場合の動作の例について説明する。太陽電池で発電した電力は、バッテリー 651 を充電するための電圧となるよう D C D C コンバータ 652 で昇圧または降圧がなされる。そして、表示部 602 の動作に太陽電池 611 からの電力が用いられる際にはスイッチ SW1 をオンにし、コンバータ 653 で表示部 602 に必要な電圧に昇圧または降圧をすることとなる。また、表示部 602 での表示を行わない際には、SW1 をオフにし、SW2 をオンにしてバッテリー 651 の充電を行う構成とすればよい。

10

【0154】

なお、太陽電池 611 については、発電手段の一例として示したが、特に限定されず、圧電素子（ピエゾ素子）や熱電変換素子（ペルティエ素子）などの他の発電手段によるバッテリー 651 の充電を行う構成であってもよい。例えば、無線（非接触）で電力を送受信して充電する無接点電力伝送モジュールや、また他の充電手段を組み合わせて行う構成としてもよい。

【0155】

また、上記実施の形態で説明した本発明の一態様に係る二次電池用正極を有する二次電池を具備していれば、図 6 に示した電子機器に特に限定されることは言うまでもない。

20

【0156】

(実施の形態 6)

さらに、電子機器の一例である移動体の例について、図 7 を用いて説明する。

【0157】

先の実施の形態で説明した二次電池を制御用のバッテリーに用いることができる。制御用のバッテリーは、プラグイン技術や非接触給電による外部からの電力供給により充電をすることができる。なお、移動体が鉄道用電気車両の場合、架線や導電軌条からの電力供給により充電をすることができる。

【0158】

図 7 (A) 及び (B) は、電気自動車の一例を示している。電気自動車 660 には、バッテリー 661 が搭載されている。バッテリー 661 の電力は、制御回路 662 により出力が調整されて、駆動装置 663 に供給される。制御回路 662 は、図示しない ROM、RAM、CPU 等を有する処理装置 664 によって制御される。

30

【0159】

駆動装置 663 は、直流電動機若しくは交流電動機単体、又は電動機と内燃機関と、を組み合わせて構成される。処理装置 664 は、電気自動車 660 の運転者の操作情報（加速、減速、停止など）や走行時の情報（上り坂や下り坂等の情報、駆動輪にかかる負荷情報など）の入力情報に基づき、制御回路 662 に制御信号を出力する。制御回路 662 は、処理装置 664 の制御信号により、バッテリー 661 から供給される電気エネルギーを調整して駆動装置 663 の出力を制御する。交流電動機を搭載している場合は、図示していないが、直流を交流に変換するインバータも内蔵される。

40

【0160】

バッテリー 661 は、プラグイン技術による外部からの電力供給により充電することができる。例えば、商用電源から電源プラグを通じてバッテリー 661 に充電する。充電は、AC / DC コンバータ等の変換装置を介して、一定の電圧値を有する直流定電圧に変換して行うことができる。バッテリー 661 として、本発明の一態様に係る二次電池用正極を有する二次電池を搭載することで、電池の高容量化などに寄与することができ、利便性を向上させることができる。また、バッテリー 661 の特性の向上により、バッテリー 661 自体を小型軽量化できれば、車両の軽量化に寄与するため、燃費を向上させることができる。

【0161】

50

なお、本発明の一態様に係る二次電池用正極を有する二次電池を具備していれば、上記で示した電子機器に特に限定されることは言うまでもない。

【0162】

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて実施することが可能である。

【実施例1】

【0163】

(電極の作製)

実施例として、本願発明に係る正極を作製した。以下にその作製方法を示す。

【0164】

実施の形態2で説明した方法により作製した、炭素層を表面に設けたリン酸鉄リチウム(LiFePO_4)と、極性溶媒としてNMP(N-メチル-2-ピロリドン)を用意した。これらを混練機により2000 rpmで5分間攪拌・混合し、3分間超音波振動を加えた。さらに、2000 rpmでの攪拌・混合を1分間と超音波振動の付加を3分間とを2回行って混合物を作製した。次に、酸化グラフェンを該混合物に加え、混練機により2000 rpmでの5分間の攪拌・混合を5回行った。その後、結着剤としてPVDFを加え混練機により2000 rpmでの5分間の攪拌・混合を行い、さらに粘度調整のためNMPを添加して、2000 rpmでの1分間の攪拌・混合を行った。形成した混合物は、極性溶媒を除いた配合比が、炭素層を設けたリン酸鉄リチウム：酸化グラフェン：PVDF = 94.4 : 0.6 : 5(単位:w t %)となるように秤量して調整した。

【0165】

このようにして形成した混合物を、集電体となるアルミニウム箔上に塗工装置(アクリケータ)を用いて10 mm/secの速度で塗工した。これを80°の温度で40分間熱風乾燥して極性溶媒を揮発させた後、プレスにより電極膜厚が約20%低減するように活物質層を圧縮した。

【0166】

次に、減圧雰囲気下で170°の温度で10時間加熱して、電極を乾燥させるとともに、酸化グラフェンを還元して導電助剤として機能するグラフェンを形成した。

【0167】

その後、上記プレスと同一のギャップとなるように再度プレスを行って活物質層を圧縮し、これを打ち抜いて二次電池用正極を作製した。

【0168】

(活物質層の観察)

次に、活物質層の構造を視覚的に確認するため、上記の条件で作製した活物質層のSEM(Scanning Electron Microscope)による観察を行った。

【0169】

図8は、その活物質層の断面を観察したSEM像である。SEM像において、複数の粒状の活物質が確認される。部分的には、凝集した活物質も確認できる。ここで、白い糸状又は紐状に見えるものがグラフェンである。グラフェンは複数の粒状の活物質の隙間(ポイド)中では糸状又は紐状に確認できるが、粒状の活物質の表面にも付着している。図8(A)のSEM像中におけるグラフェンのいくつかを、図8(B)に強調して白い太線で示す。グラフェン701は複数の粒状の活物質700に面接觸して、活物質層中に3次元的に分散していることがわかる。このため、活物質層内部において、活物質層の導電性を向上させるためにグラフェンが電子伝導の経路を形成していることが確認できた。

【0170】

(放電特性の評価)

上記のように作製した二次電池用正極をハーフセルに組み込み、セルの放電特性を測定した。特性の評価は、CR2032タイプ(直径20mm高さ3.2mm)のコイン形セルの形態で行った。また、負極にはリチウム箔、セパレータには25μm厚のポリプロピレン(PP)膜、電解液には、エチレンカーボネット(EC)とジエチルカーボネット(DEC)とを体積比で1:1の割合で混合した混合溶液中へ六フッ化リン酸リチウム(Li

10

20

30

40

50

PF_6^-)を1モル/リットルの濃度で溶解したものを用いた。充電は、0.2CのレートでCCCV充電し、上限電圧を4.3Vとした。放電は0.2C、1C、5Cのレート全てについてCC放電により行い、下限電圧は2Vとした。また、測定温度は25℃で行った。下限電圧2Vでの放電容量を最大値とした。

【0171】

セルの放電特性の測定結果を図9に示す。横軸は活物質重量当たりの放電容量(単位:mAh/g)、縦軸は電圧(単位:Volt)を示す。放電レートを0.2Cとした結果が放電曲線710(太線)、放電レートを1Cとした結果が放電曲線711(実線)、放電レートを5Cとした結果が放電曲線712(破線)である。

【0172】

放電レートが0.2Cの場合では、放電曲線710は5mAh/g~130mAh/gにかけてプラトーな領域を有する良好な特性を示した。また、放電レートを1Cとした場合でも十分広いプラトーな領域が確認できた。測定した放電容量の区間のうち、60%以上の区間で放電曲線がプラトーであった。さらに、放電レートを5Cとした場合には、プラトーな領域は減少するものの二次電池用正極として十分機能することが確認できた。

【0173】

また、放電容量の最大値は、放電レートが0.2Cの場合152mAh/gであり、1Cでは143mAh/g、5Cでは125mAh/gであった。放電レートが1Cの場合に140mAh/g以上となり、良好な結果となった。

【0174】

以上のことから、極性溶媒を除いた混合物の配合比を、炭素層を設けたリン酸鉄リチウム：酸化グラフェン：PVDF=94.4:0.6:5(単位:w t %)として作製した活物質層を有する二次電池用正極が、優れた性能を有することが確認できた。

【0175】

次に、酸化グラフェンの混合物中の配合比をそれぞれ0w t %、0.2w t %、0.4w t %、1w t %としたセルを作製し、これらの放電特性を測定して既述の酸化グラフェンの配合比を0.6w t %としたセルの測定結果と比較した。

【0176】

ここで、PVDFの混合物中の配合比は5w t %に固定した。導電助剤の原料として用いる酸化グラフェンの配合比を変えた他は、正極の作製手順、セルの作製条件等は、既述の酸化グラフェンの配合比を0.6w t %としたセルと同様である。いずれも活物質の表面に炭素層を被覆している。

【0177】

酸化グラフェン(graphene oxide)の配合比を変えた場合のそれぞれのセルの放電特性を、図10に示す。横軸は活物質重量当たりの放電容量(単位:mAh/g)、縦軸は電圧(単位:Volt)を示す。放電曲線720は酸化グラフェンの配合比を0w t %とした場合であり、放電曲線721は酸化グラフェンの配合比を0.2w t %とした場合であり、放電曲線722は酸化グラフェンの配合比を0.4w t %とした場合であり、放電曲線724は酸化グラフェンの配合比を1w t %とした場合である。また、比較のため、既述の酸化グラフェンの配合比を0.6w t %とした場合の放電曲線を放電曲線723として図中に示す。いずれも放電レートは、1Cとして比較を行った。

【0178】

酸化グラフェンの配合比を0.6w t %とした既述のセルの放電曲線723に対し、さらに酸化グラフェンの配合比を高めた配合比1w t %のセルの放電曲線724はほぼ重なる結果となった。従って、酸化グラフェンの配合比を0.6w t %以上とした場合には、セルの放電曲線は同等のものとなるといえる。一方、混合物中の酸化グラフェンの配合比を0.4w t %、0.2w t %と低減して作製した正極を具備するセルにおいては、僅かに電圧が低下するものの、大きな電圧変化はなくプラトーの形状がほぼ維持され、また放電容量の最大値は酸化グラフェンの配合比を0.6w t %とした場合とほとんど変わりない。

10

20

30

40

50

【 0 1 7 9 】

この結果から、正極の活物質の表面に炭素層を被覆したために、活物質層の導電性が損なわれることなく、少量の酸化グラフェンの添加の場合であっても放電特性を維持することができるといえる。

【 0 1 8 0 】

一方、酸化グラフェンの配合比を 0 w t %とした場合、すなわち活物質層に導電助剤としてグラフェンを一切用いない場合においては、放電曲線 7 2 0 が示すように、グラフェンを有するその他のセルと比較して、著しく放電特性が劣化していることがわかる。

【 0 1 8 1 】

このことから、活物質層に添加された少量のグラフェンが、活物質層の導電性に大きく影響を与えていていることが確認された。活物質層にグラフェンを用いることで、活物質間の電気的な接触性を高め、炭素層をその表面に被覆した活物質間の導電性を維持しているものといえる。10

【 0 1 8 2 】

次に参考として、導電助剤としてグラフェンを用いた正極を具備するセルの放電特性と、導電助剤として従来のアセチレンブラック (A B) を用いた正極を具備するセルの放電特性とを、図 1 1 において比較する。

【 0 1 8 3 】

導電助剤としてグラフェンを用いた正極を具備するセルには、極性溶媒を除いた混合物の配合比を、炭素層を設けたリン酸鉄リチウム : 酸化グラフェン : P V D F = 9 4 . 4 : 0 . 6 : 5 (単位 : w t %) として作製した活物質層を有する既述の二次電池用正極である。20

【 0 1 8 4 】

これに対して、導電助剤として従来のアセチレンブラック (A B) を用いた正極を具備するセルでは、活物質に炭素層を設けていないリン酸鉄リチウムを用い、活物質層は、リン酸鉄リチウム : A B : P V D F = 8 5 : 8 : 7 (単位 : w t %) とした。

【 0 1 8 5 】

図 1 1 にそれぞれの放電曲線を示す。横軸は電極体積当たりの放電容量 (単位 : m A h / cm³) 、縦軸は電圧 (単位 : V o l t) を示す。導電助剤に従来のアセチレンブラックを用いたセルが示す放電曲線 7 3 1 は、ブロードな領域が狭く、放電容量の最大値が低い。これに対して、グラフェンを用いた正極を具備するセルが示す放電曲線 7 3 0 は、ブロードな領域が広く、放電容量の最大値が高い。30

【 0 1 8 6 】

以上のことから、導電助剤に A B を用いた従来の電極構造と比較して、本発明の一態様に係る二次電池用正極では、リン酸鉄リチウム等の活物質の性能を十分に発揮させることができることがわかった。

【 0 1 8 7 】**(電極強度の評価)**

次に、本発明の一態様に係る二次電池用正極について、電極強度の評価を上述の巻き付け試験により評価した。40

【 0 1 8 8 】

電極強度の確認は、酸化グラフェンの配合比を 0 . 2 w t % 、 0 . 6 w t % 、 1 w t % とした 3 つの二次電池用正極を上述の方法により作製し、それについて行った。巻き付け試験は、活物質層の厚さをいずれも 7 0 μm とした該正極を直径 6 mm の円筒に巻き付けて、活物質層が剥離するか否かを目視で観察して行った。その結果を表 3 に示す。集電体から活物質層の剥離のないものを丸印、集電体から活物質層のあるものをバツ印とする。

【 0 1 8 9 】

【表3】

酸化グラフェンの配合比	0.2wt%	0.6wt%	1wt%
巻き付け試験(Φ6mm)	○	○	○

【0190】

この試験結果から、酸化グラフェンの配合比を0.2wt%、0.6wt%、1wt%のいずれとした場合であっても集電体から活物質層が剥離しないことが確認できた。また、結着剤を5wt%と少量の配合比としても、剥離が生じないことが確認できた。すなわち、電極強度の高い二次電池用正極であることが確認できた。10

【0191】

従って、本発明の一態様に係る二次電池用正極では、酸化グラフェンの配合比を1wt%以下に低減することで、十分な電極強度を確保することが可能となった。

【0192】

以上のことから、本発明の一態様に係る二次電池用正極は、高い電極特性を有するとともに、電極強度を維持することを両立することができることが確認できた。

【符号の説明】

【0193】

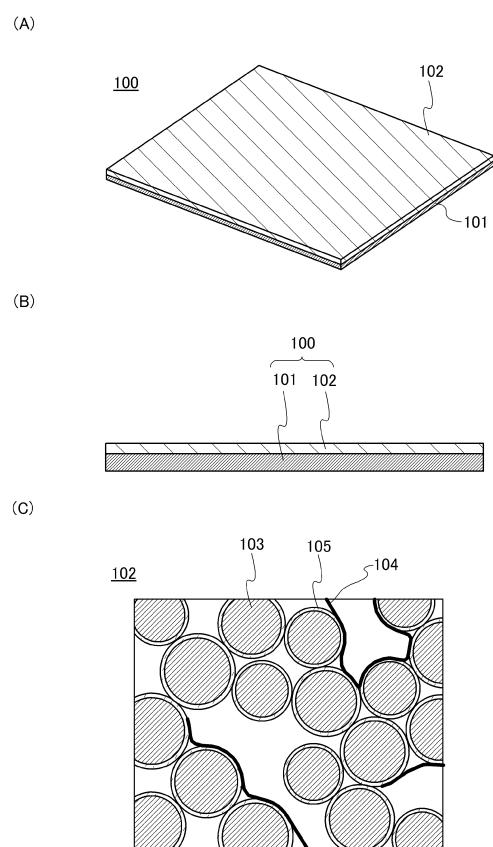
100	正極	20
101	集電体	
102	活物質層	
103	活物質	
104	グラフェン	
105	炭素層	
450	二次電池	
451	正極缶	
452	負極缶	
453	ガスケット	
454	正極	30
455	正極集電体	
456	正極活物質層	
457	負極	
458	負極集電体	
459	負極活物質層	
460	セパレータ	
470	二次電池	
471	正極集電体	
472	正極活物質層	
473	正極	40
474	負極集電体	
475	負極活物質層	
476	負極	
477	セパレータ	
478	外装体	
480	二次電池	
481	正極キャップ	
482	電池缶	
483	正極端子	
484	正極	50

4 8 5	セパレータ	
4 8 6	負極	
4 8 7	負極端子	
4 8 8	絶縁板	
4 8 9	絶縁板	
4 9 0	ガスケット(絶縁パッキン)	
4 9 1	P T C 素子	
4 9 2	安全弁機構	
5 0 0	表示装置	
5 0 1	筐体	10
5 0 2	表示部	
5 0 3	スピーカ部	
5 0 4	二次電池	
5 1 0	照明装置	
5 1 1	筐体	
5 1 2	光源	
5 1 3	二次電池	
5 1 4	天井	
5 1 5	側壁	
5 1 6	床	20
5 1 7	窓	
5 2 0	室内機	
5 2 1	筐体	
5 2 2	送風口	
5 2 3	二次電池	
5 2 4	室外機	
5 3 0	電気冷凍冷蔵庫	
5 3 1	筐体	
5 3 2	冷蔵室用扉	
5 3 3	冷凍室用扉	30
5 3 4	二次電池	
6 0 0	タブレット型端末	
6 0 1	筐体	
6 0 2	表示部	
6 0 2 a	表示部	
6 0 2 b	表示部	
6 0 3	表示モード切り替えスイッチ	
6 0 4	電源スイッチ	
6 0 5	省電力モード切り替えスイッチ	
6 0 7	操作スイッチ	40
6 0 8 a	領域	
6 0 8 b	領域	
6 0 9	操作キー	
6 1 0	キー ボード表示切り替えボタン	
6 1 1	太陽電池	
6 5 0	充放電制御回路	
6 5 1	パッテリー	
6 5 2	D C D C コンバータ	
6 5 3	コンバータ	
6 6 0	電気自動車	50

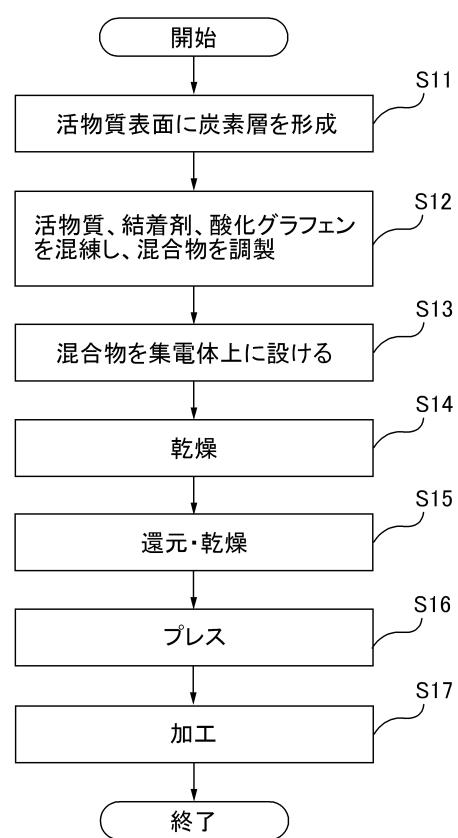
6 6 1 バッテリー
 6 6 2 制御回路
 6 6 3 駆動装置
 6 6 4 処理装置
 7 0 0 活物質
 7 0 1 グラフェン
 7 1 0 放電曲線
 7 1 1 放電曲線
 7 1 2 放電曲線
 7 2 0 放電曲線
 7 2 1 放電曲線
 7 2 2 放電曲線
 7 2 3 放電曲線
 7 2 4 放電曲線
 7 3 0 放電曲線
 7 3 1 放電曲線

10

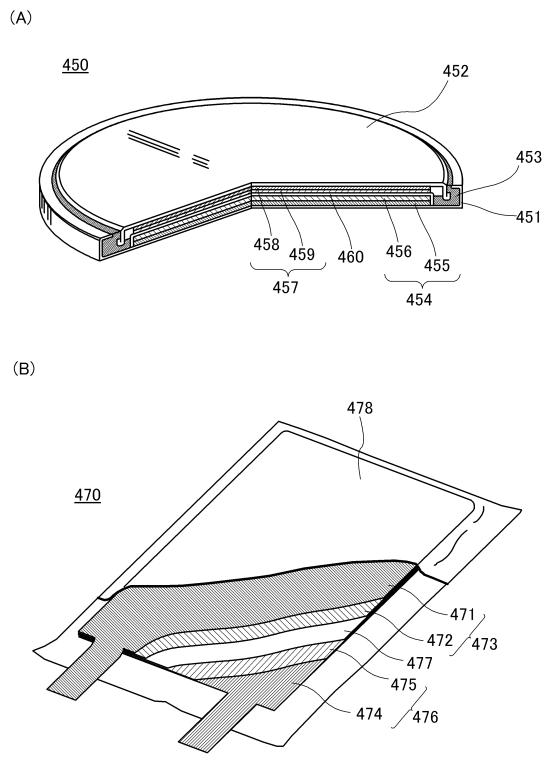
【図1】



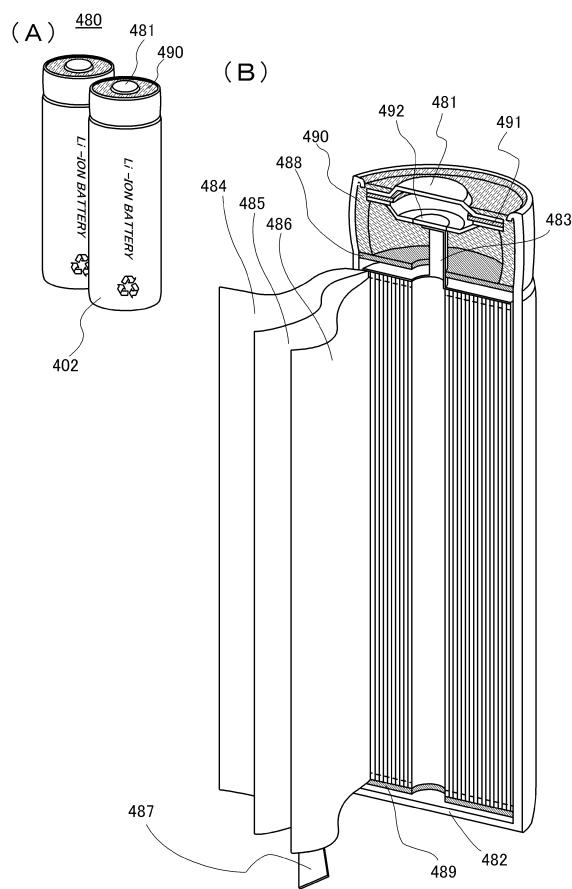
【図2】



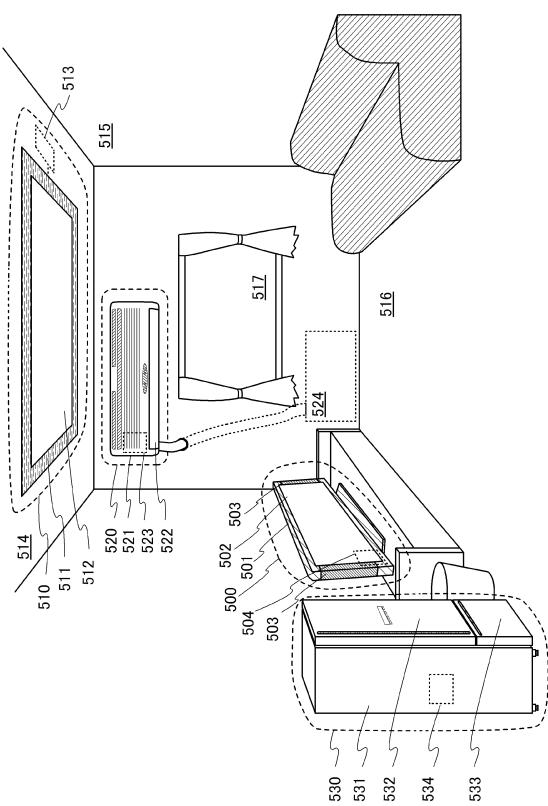
【図3】



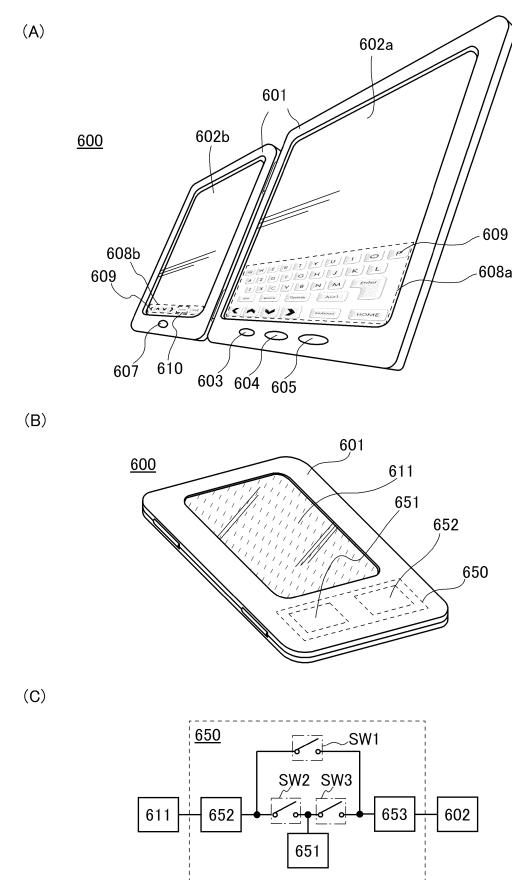
【 図 4 】



【図5】

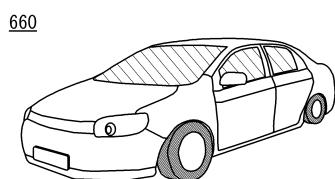


【 四 6 】

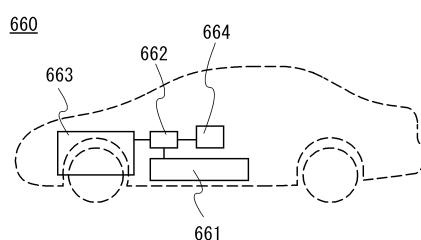


【図 7】

(A)

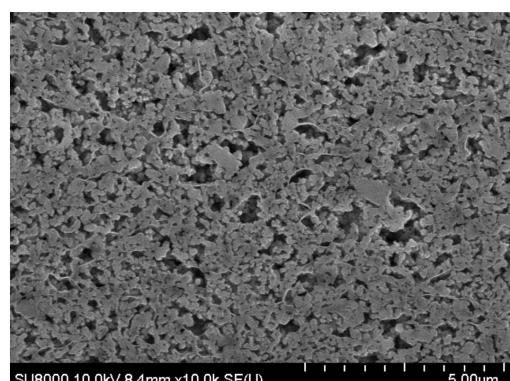


(B)

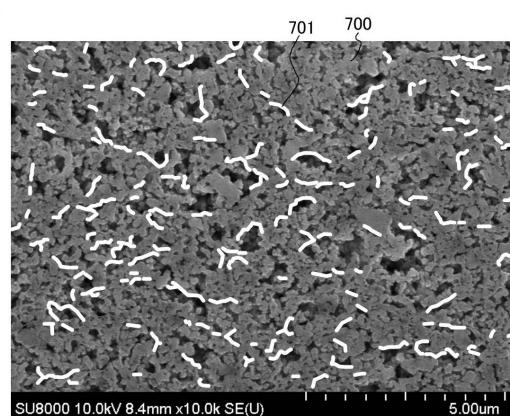


【図 8】

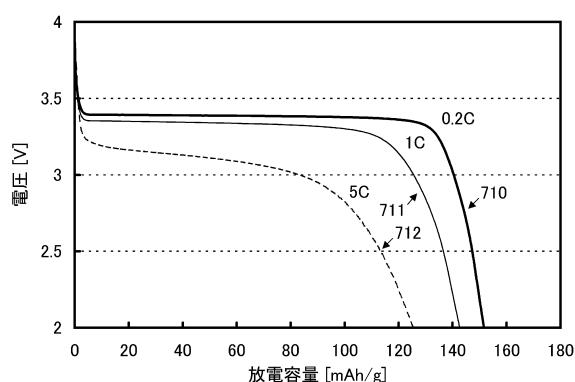
(A)



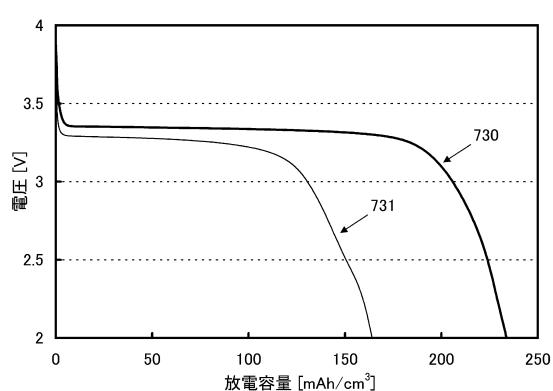
(B)



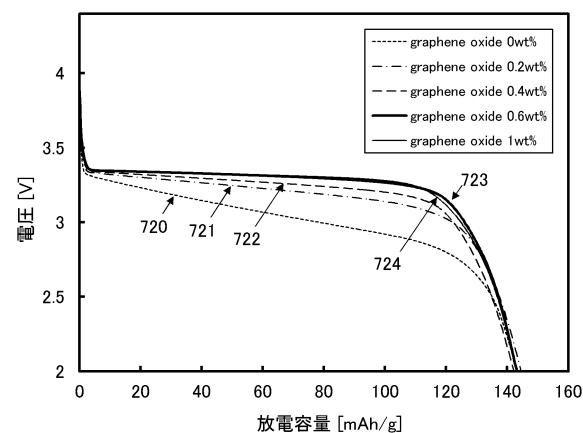
【図 9】



【図 11】



【図 10】



フロントページの続き

審査官 前田 寛之

(56)参考文献 特開2011-105593(JP,A)
米国特許出願公開第2012/0058397(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/00 - 4/62