

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6506513号  
(P6506513)

(45) 発行日 平成31年4月24日 (2019. 4. 24)

(24) 登録日 平成31年4月5日 (2019. 4. 5)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 4/1395 (2010. 01)

HO 1 M 4/1395

HO 1 M 4/38 (2006. 01)

HO 1 M 4/38

Z

HO 1 M 4/62 (2006. 01)

HO 1 M 4/62

Z

請求項の数 3 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2014-160438 (P2014-160438)  
 (22) 出願日 平成26年8月6日 (2014. 8. 6)  
 (65) 公開番号 特開2015-57767 (P2015-57767A)  
 (43) 公開日 平成27年3月26日 (2015. 3. 26)  
 審査請求日 平成29年8月3日 (2017. 8. 3)  
 (31) 優先権主張番号 特願2013-166869 (P2013-166869)  
 (32) 優先日 平成25年8月9日 (2013. 8. 9)  
 (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 荻野 清文  
 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  
 審査官 青木 千歌子

(56) 参考文献 国際公開第2013/114095 (W  
 O, A1)  
 特表2012-527735 (JP, A  
 )  
 特開2013-129913 (JP, A  
 )

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用電極の作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコン粒子と、酸化グラフェンとを混合し、  
 前記シリコン粒子及び前記酸化グラフェンの混合物に、ポリイミドの前駆体及び極性溶媒を含む混合液を混合して、スラリーを形成し、  
 前記スラリーを集電体上に塗布した後に、焼成することにより、  
 前記シリコン粒子を核として、一軸方向に細長く針状に伸びたシリコンナノワイヤーを形成し、前記酸化グラフェンを還元してグラフェンを形成し、かつ前記ポリイミドの前駆体をイミド化してポリイミドを形成し、  
 前記ポリイミドの前駆体及び極性溶媒を含む混合液の pH は、2 以上 4 以下である、  
 リチウムイオン二次電池用電極の作製方法。

10

【請求項 2】

請求項 1 において、  
 前記シリコン粒子の平均粒径は、10 nm 以上 1 μm 以下であるリチウムイオン二次電池用電極の作製方法。

【請求項 3】

請求項 1 あるいは請求項 2 において、  
 前記シリコン粒子と前記酸化グラフェンと前記ポリイミドの前駆体との混合比は、重量 % において、40 : 40 : 20 であるリチウムイオン二次電池用電極の作製方法。

【発明の詳細な説明】

20

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、物、方法、または、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、または、組成物（コンポジション・オブ・マター）に関する。特に、本発明の一態様は、蓄電装置、それらの駆動方法、または、それらの製造方法に関する。特に、本発明の一態様は、リチウムイオン二次電池用電極、及びその作製方法、並びにリチウムイオン二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、スマートフォンやタブレット等の携帯電子機器が急速に普及している。また、環境問題への関心の高まりから、ハイブリッドカーや電気自動車への注目が集まり、リチウムイオン二次電池をはじめとする二次電池の重要性が増している。

10

## 【0003】

二次電池の基本的な構成は、正極と負極との間に電解質（電解液または固体電解質）を介在させたものである。正極及び負極としては、それぞれ、集電体と、集電体上に設けられた活物質と、を有する構成が代表的である。リチウムイオン二次電池の場合は、リチウムを吸蔵および放出することができる材料を、正極および負極の活物質として用いる。

## 【0004】

二次電池に用いられる負極（以下、二次電池用負極という。）は、集電体の一表面に活物質を含む層（以下、活物質層という。）を形成することにより製造される。従来、負極活物質としては、キャリアとなるイオン（以下、キャリアイオンという。）の吸蔵及び放出が可能な材料である黒鉛が用いられてきた。すなわち、負極活物質である黒鉛と、導電助剤としてカーボンブラックと、結着剤としての樹脂を混練してスラリーを形成し、集電体上に塗布し、乾燥させることで負極を製造している。

20

## 【0005】

これに対して、負極活物質にシリコン、又はリン若しくはボロンなどがドーブされたシリコンを用いた場合には、炭素に比べ、約4倍のキャリアイオンを吸蔵することが可能であり、炭素（黒鉛）負極の理論容量372 mA h / g に対してシリコン負極の理論容量は4200 mA h / g と飛躍的に大きい。このため、二次電池の大容量化という点において最適な材料であり、高容量化を目的として負極活物質にシリコンを用いた二次電池の開発が今日盛んに行われている。

30

## 【0006】

しかしながら、キャリアイオンの吸蔵量が増えると、充放電サイクルにおけるキャリアイオンの吸蔵、脱離に伴い、シリコンの体積の変化が大きく、集電体とシリコンとの密着性が低下し、充放電により電池特性が劣化してしまう。さらに、場合によってはシリコンが変壊し、剥脱や微粉化することで電池としての機能を維持することができなくなるという重大な課題を有する。

## 【0007】

そこで、負極集電体上に、シリコンからなる層を堆積させて形成し、該シリコンからなる層上にグラファイトからなる層を設けることで、シリコンからなる層の膨張収縮による電池特性の劣化を低減している（特許文献1参照）。

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0008】

【特許文献1】特開2001-283834号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

しかしながら、特許文献1において、負極活物質層が柱状または粉末状のいずれの場合においても、当該文献に記載の10サイクルを超えて充放電を繰り返す場合には、キャリア

50

イオンが負極活物質に吸蔵及び脱離される以上、体積膨張及び収縮は避けることができない。このため、負極活物質層の変壊を防ぐことはできず、電池としての信頼性を維持することは困難である。

【0010】

特に、負極活物質であるシリコンを柱状の構造体として用いた場合、充放電の繰返しにより柱状の構造体は集電体から滑落してしまい、サイクル数の増加により充放電容量及び放電速度が著しく低下するおそれがある。これは、柱状構造体の場合には、柱状構造の全体が膨張及び収縮することに起因する。

【0011】

上記問題に鑑み、本発明の一態様では、信頼性の高いリチウムイオン二次電池用電極を提供することを目的の一とする。または、当該リチウムイオン二次電池用電極を用いて、信頼性の高いリチウムイオン二次電池を提供することを目的の一とする。または、新規な蓄電装置を提供することを目的の一とする。

10

【0012】

本発明の一態様は、上記課題の少なくとも一つを解決することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の一態様は、集電体及び活物質層を有する電極であって、活物質層は、活物質、グラフェン、及びポリイミドを有し、活物質は、シリコン粒子を核として、一軸方向に細長く針状に伸びたナノワイヤーを複数有し、グラフェンは、複数のナノワイヤーと接する領域を有し、ポリイミドは、グラフェンと接する領域を有する電極である。

20

【0014】

グラフェンとは、 $sp^2$ 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。グラフェンは、単層のグラフェン及び多層グラフェンを含む。また、グラフェンは、2 atomic %以上11 atomic %以下、好ましくは3 atomic %以上10 atomic %以下の酸素を含んでもよい。

【0015】

また、本発明の一態様は、正極及び負極を少なくとも有するリチウムイオン二次電池であって、負極は、負極集電体及び負極活物質層を有し、負極活物質層は、負極活物質、第1のグラフェン、及びポリイミドを有し、負極活物質は、シリコン粒子を核として、一軸方向に細長く針状に伸びたナノワイヤーを複数有し、第1のグラフェンは、複数のナノワイヤーと接する領域を有し、ポリイミドは、第1のグラフェンと接する領域を有し、正極は、正極集電体及び正極活物質層を有し、正極活物質層は、正極活物質、第2のグラフェン、及びポリフッ化ビニリデンを有し、第2のグラフェンは、正極活物質と接する領域を有する、リチウムイオン二次電池である。

30

【0016】

また、本発明の一態様は、シリコン粒子と、酸化グラフェンとを混合し、シリコン粒子及び酸化グラフェンの混合物に、ポリイミドの前駆体及び極性溶媒を含む混合液を混合して、スラリーを形成し、スラリーを集電体上に塗布した後に、焼成することにより、シリコン粒子を核として、一軸方向に細長く針状に伸びたナノワイヤーを形成し、酸化グラフェンを還元してグラフェンを形成し、かつポリイミドの前駆体をイミド化してポリイミドを形成する、リチウムイオン二次電池用電極の作製方法である。

40

【発明の効果】

【0017】

本発明の一態様では、キャリアイオンの吸蔵、脱離に伴う体積の変化が起こったとしても、シリコンの変壊を抑制することができるため、リチウムイオン二次電池用電極の信頼性を高めることができる。また、当該リチウムイオン二次電池用電極を、リチウムイオン二次電池に適用することにより、リチウムイオン二次電池の信頼性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 1 8 】

【図 1】リチウムイオン二次電池用電極の作製方法を説明する図。

【図 2】負極を説明する図。

【図 3】正極を説明する図。

【図 4】リチウムイオン二次電池を説明する図。

【図 5】電気機器を説明する図。

【図 6】リチウムイオン二次電池用電極の S E M 写真。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 9 】

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態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。

10

【 0 0 2 0 】

また、以下に発明する本発明の構成において、同一部分又は同様の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、その繰り返しの説明は省略する。また、同様の機能を有する部分を差す場合には、ハッチパターンを同じくし、特に符号を付さない場合がある。

【 0 0 2 1 】

(実施の形態 1)

20

本実施の形態では、本発明の一態様に係るリチウムイオン二次電池用電極の作製方法について、図 1 を参照して説明する。

【 0 0 2 2 】

図 1 に本発明の一態様に係るリチウムイオン二次電池用電極の製造方法を示すフローチャートを示す。まず、活物質、導電助剤、及びバインダを用意する。本実施の形態では、活物質としてシリコン、導電助剤としてグラフェン、及びバインダとしてポリイミドを用いる場合について説明する。

【 0 0 2 3 】

はじめに、ステップ S 1 1 に示すように、シリコン粒子、酸化グラフェン、ポリイミドの前駆体及び極性溶媒を混練し、スラリーを調整する。本実施の形態では、シリコン：酸化グラフェン：ポリイミド = 4 0 : 4 0 : 2 0 ( w t % ) の比率で作製する場合について説明する。

30

【 0 0 2 4 】

シリコンとしては、シリコン粒子を用いる。シリコン粒子の平均粒径は、1 0 n m 以上 1 μ m 以下とすることが好ましい。

【 0 0 2 5 】

まず、シリコンと極性溶媒とを混合する。極性溶媒として N M P ( N - メチルピロリドン、1 - メチル - 2 - ピロリドン、N - メチル - 2 - ピロリドンなどともいう。 ) やジメチルホルムアミド等を用いることができる。本実施の形態では、極性溶媒として N M P を用いる場合について説明する。

40

【 0 0 2 6 】

次に、シリコン粒子と N M P との混合物に、酸化グラフェン及び N M P を添加して、さらに混合する。

【 0 0 2 7 】

導電助剤としてグラフェンを用いる場合、酸化グラフェンに還元処理を行うことにより形成されるグラフェン ( R G O ( R e d u c e d G r a p h e n e O x i d e の略記 ) という。 ) を用いることが好ましい。酸化グラフェンは、H u m m e r s 法、M o d i f i e d H u m m e r s 法を用いて作製することができる。なお、本発明の一態様に係るリチウムイオン二次電池の電極の作製方法は、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。

50

## 【0028】

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エポキシ基、カルボニル基、カルボキシル基、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。

## 【0029】

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）は一辺の長さが50nm以上100μ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の平均粒径よりも小さい場合、複数の活物質と面接触しにくくなるとともに、グラフェンの相互の接続が難しくなるため、活物質層の電気伝導率を向上させることが困難となることがある。

## 【0030】

また、シリコン粒子の平均粒径は、小さくなれば小さくなるほど、粒子間の凝集力が強くなるため、スラリー中で均一に分散しにくくなってしまう。これにより、シリコン粒子が凝集した密な部分と凝集していない疎な部分とが局所的に発生すると、電子伝導に寄与する活物質の割合が低下する。

## 【0031】

また、スラリー作製時に酸化グラフェンではなく、グラフェン又は還元済みのグラフェンを用いる場合、これらはスラリー中での分散性が酸化グラフェンと比較して劣るため、スラリー中でグラフェン同士が凝集してしまう。グラフェン又は還元済みのグラフェンは、スラリー中での分散性に寄与する官能基を有していないためである。グラフェン同士が凝集すると、活物質との導電パスを形成しにくくなるため、電子伝導に寄与する活物質の割合が低下する。よって、電極においてグラフェンが接していないシリコン粒子の凝集部分については、シリコンが電池の放電容量形成に寄与しない結果となる。

## 【0032】

以上のことから、シリコン粒子の凝集、及び酸化グラフェンの凝集を防止するため、シリコンと酸化グラフェンとを極性溶媒を用いて固練りするように混合することが好ましい。酸化グラフェンは極性溶媒中においては、官能基中の酸素がマイナスに帯電するため、異なる酸化グラフェン同士では、凝集しにくい一方で、NMP等の極性溶媒との相互作用が大きい。したがって、酸化グラフェンが有するエポキシ基等の官能基と、極性溶媒との相互作用によって、酸化グラフェン同士の凝集が阻害され、結果としてスラリー中において酸化グラフェンが均一に分散させることができる。

## 【0033】

次に、シリコン粒子と酸化グラフェンと極性溶媒の混合物に、バインダを添加する。酸化グラフェンが複数のシリコン粒子と接触するように、均一に分散されている状態で、バインダを添加することにより、分散状態を維持したまま、シリコン粒子と酸化グラフェンとを結着することができる。また、シリコンと酸化グラフェンとの配合比によっては、バインダを添加しなくともよいが、バインダを添加した方がより電極強度を向上させることができる。

## 【0034】

バインダとしては、ポリイミドの他、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等も用いることができる。なお、この段階で添加するバインダは、極性溶媒（例えば、NMP）にポリイミド前駆体が混合した混合液であり、ステップS14において行う電極の焼成工程において、ポリイミド前駆体がイミド化され、ポリイミドとなる。また、ポリイミド前駆体と極性溶媒との混合液のpHは、2以上4以下とする。

## 【0035】

その後、これらの混合物に、所定の粘度になるまで極性溶媒を添加し、混練することで、スラリーを調整することができる。この工程において、混練と極性溶媒の添加とを複数回

10

20

30

40

50

繰り返し行っても良い。

【0036】

以上の工程により、活物質、酸化グラフェン、及びバインダの分散状態が均一なスラリーを作製することができる。

【0037】

なお、本実施の形態では、スラリーを調整する際の活物質、酸化グラフェン、及びバインダの配合比を、40 : 40 : 20として説明したが、本発明の一態様はこれに限定されない。例えば、シリコン粒子、酸化グラフェン、及びポリイミドの配合比を、30 : 20 : 50 ~ 95 : 1 : 4とすることができる。または、シリコン粒子を30 %以上95 %以下、酸化グラフェンを1 %以上50 %以下、ポリイミドを4 %以上60 %以下の範囲で適宜配合比を調整することができる。

10

【0038】

次に、ステップS12に示すように、スラリーを集電体の片面又は両面に設ける。集電体上にスラリーを設ける方法としては、アプリケーション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、スピンコート法、バーコート法等の塗布方法を適用することができる。

【0039】

また、集電体としては、例えば、ステンレス、鉄、銅、チタン、及びニッケル等の金属、及びこれらの合金など、電気伝導率が高く、リチウム等のキャリアイオンと合金化しない材料を用いることができる。

20

【0040】

なお、集電体上にスラリーを設ける前に、あらかじめ集電体上にアンダーコートを形成してもよい。集電体上にアンダーコートを形成することにより、後に形成される活物質層と集電体との界面抵抗を低減することができる。また、活物質層と集電体との密着性を高めることができる。なお、活物質層と集電体との密着性、電極強度、又は集電体と電極との間の界面抵抗に問題がなければ、アンダーコートは必ずしも集電体上に形成する必要はない。

【0041】

次に、ステップS13に示すように、集電体上に設けたスラリーを、通風乾燥又は減圧（真空）乾燥等の方法で乾燥させることにより活物質層を形成する。この乾燥は、例えば、50 以上180 以下の熱風を用いて行うとよい。例えば、80 で2時間行うとよい。このステップにより、活物質層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。

30

【0042】

ここで、この活物質層を、ロールプレス法や平板プレス法等の圧縮方法によりプレスして圧密化してもよい。また、プレスを行う際に、90 以上180 以下、好ましくは、120 以下の熱を加えることにより、アンダーコートや活物質層に含まれるバインダ（例えば、ポリイミド）を、電極の特性を変化させない程度に軟化させることにより、集電体と活物質層との密着性をさらに高めることができる。

【0043】

次に、ステップS14に示すように、スラリーが乾燥した電極の焼成を行う。

40

【0044】

スラリーが乾燥した電極の焼成は、真空炉を用いて行うことが好ましい。例えば、真空炉の真空度は、 $2 \times 10^{-2}$  [Pa] として行うことが好ましい。

【0045】

スラリーが乾燥した電極の焼成は、最高温度までの温度を段階的に制御することが好ましい。最高温度は、バインダの耐熱温度に合わせて設定すればよい。例えば、本実施の形態では、ポリイミドの前駆体がイミド化する温度である360 以上400 以下とすればよい。乾燥した電極の焼成温度は、例えば、室温から100 前後に上げて一定の時間焼成し、100 前後から200 前後に上げて一定の時間焼成し、200 前後から25

50

0 前後に上げて一定の時間焼成し、さらに、250 前後から370 前後に上げて一定の時間焼成する。最後に、温度を室温まで下げる。

【0046】

電極を焼成することにより、シリコン粒子を核として、一軸方向に細長く針状に伸びたナノワイヤーを生成することができる。ナノワイヤーの直径は、数nm以上数十nm以下となり、長さは数 $\mu$ m以上数十 $\mu$ m以下となる。シリコンのナノワイヤーは、シリコンの粒子を核として生成するため、シリコン粒子の粒径よりも、シリコンのナノワイヤーの径の方が小さくなることもある。また、生成されたナノワイヤーのそれぞれは、互いに絡まり合うため、シリコンナノワイヤーのネットワークを張り巡らせることができる。このようにして、シリコン粒子を核として、一軸方向に細長く針状に伸びたナノワイヤーが複数集合した活物質を形成することができる。なお、ナノワイヤーの核となるシリコン粒子は、局所的に密集または凝集していてもよい。

10

【0047】

活物質として、シリコン粒子をそのまま用いる場合、シリコンがキャリアイオンを吸蔵・放出すると、シリコン粒子の全方位に膨張・収縮が起きる。これにより、シリコン粒子の変壊が起りやすくなり、電極としての信頼性を維持することが困難となる。また、シリコン粒子の変壊が起きると、シリコン粒子の表面には、新たに被膜が形成される。被膜が新たに形成されることにより、不可逆容量が生じるため、放電容量の一部を損失する。これは、リチウムイオン二次電池が充電と放電を繰り返すと容量が低下する原因となる。また、充電と放電を繰り返すことにより容量が低下するため、リチウムイオン二次電池の充放電効率が低下する。

20

【0048】

これに対し、シリコンのナノワイヤーでは、リチウムを吸蔵・放出しても、膨張収縮がナノワイヤーの径の方向には膨張しやすいが、軸の方向には膨張しにくいという膨張・収縮による体積の変化に方向依存性があるため、シリコンの変壊が起りにくくなる。これにより、電極としての信頼性を向上させることができる。また、シリコン粒子の表面に、新たに被膜が形成されることが抑制されるため、不可逆容量が生じることを抑制し、放電容量の低下を抑制できる。また、リチウムイオン二次電池の容量が低下することを抑制することができるため、リチウムイオン二次電池の充放電効率を向上させることができる。

【0049】

また、電極の焼成において、酸化グラフェンを還元しグラフェンを形成することができる。ここで、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。グラフェンに酸素が含まれる場合、酸素の割合は、XPSで測定した場合にグラフェン全体の2at om i c %以上20at om i c %以下、好ましくは3at om i c %以上15at om i c %以下である。酸化グラフェンをスラリー中に均一に分散されているため、還元されたグラフェンも、活物質に対して均一に分散された状態で電極を形成することができる。シリコン粒子を核として生成したナノワイヤーは、互いに絡まり合っているため、グラフェンは、これらを覆うように形成される。グラフェンは、平面状であるため、互いに絡まり合うナノワイヤーに接触する面積が大きくなる。このため、ナノワイヤーとグラフェンとの接触抵抗を低減することができるため、電極内の抵抗を下げるができる。

30

40

【0050】

さらに、電極の焼成において、ポリイミド前駆体がイミド化されポリイミドとなる。スラリー作製時に、酸化グラフェンが複数のシリコン粒子と接触するように、均一に分散されている状態で、ポリイミド前駆体が添加されている。このため、電極の焼成後には、互いに絡まり合うナノワイヤーの集合体は、グラフェンで覆われており、さらに、その状態を維持するようにポリイミドが形成された状態となる。これにより、ナノワイヤーの膨張収縮が起きても、シリコンの変壊をさらに抑制することができる。

【0051】

電極の焼成は、バインダの耐熱温度以上の温度で熱処理を行うことができない。例えば、

50

バインダとしてP V D Fを用いる場合には、170 未満の温度で電極の焼成を行う必要がある。また、電極の焼成を170 未満で行う場合は、10数時間かけて熱処理を行わなければ、酸化グラフェンを十分に還元することができない。これに対し、バインダとしてポリイミドを用いる場合、ポリイミドの前駆体のイミド化の温度は、370 から400 であるため、P V D Fを用いる場合と比較して高温で熱処理を行うことができる。また、P V D Fを用いる場合と比較して、短時間で酸化グラフェンの還元を行うことができる。

#### 【0052】

本発明の一態様においては、スラリーの焼成時に、シリコン粒子を核としたナノワイヤーの生成、酸化グラフェンを還元することによるグラフェンの形成、及びポリイミド前駆体のイミド化を一つの工程で行うことができる。これにより、電極の作製時において、作製工程を削減することができる。

10

#### 【0053】

最後に、ステップS15に示すように、焼成後の電極を所望の形状に打ち抜くことにより、リチウムイオン二次電池用電極が完成する。

#### 【0054】

なお、図1に示すフローチャートにおいては、酸化グラフェンの還元工程を、電極の焼成と同時に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定されない。例えば、ステップS13に示す電極の乾燥工程の後、酸化グラフェンを化学還元にて還元してグラフェンを形成した後、さらに電極の焼成工程を行っても良い。本明細書等において、酸化グラフェンの化学還元とは、還元剤を用いた化学反応による還元のことをいう。

20

#### 【0055】

酸化グラフェンを還元液で反応させることにより、活物質層に含まれる酸化グラフェンは還元され、グラフェンが形成される。この還元処理は、室温以上150 以下、好ましくは室温以上80 以下の温度で行うことが好ましい。また、酸化グラフェンの還元時間は、3分以上10時間以下とすることができる。

#### 【0056】

還元液に含まれる還元剤としては、アスコルビン酸、ヒドラジン、ジメチルヒドラジン、ヒドロキノン、水素化硼素ナトリウム( $\text{NaBH}_4$ )、テトラブチルアンモニウムブロマイド(TBAB)、 $\text{LiAlH}_4$ 、N,N-ジエチルヒドロキシルアミンあるいはそれらの誘導体を用いることができる。例えば、アスコルビン酸及びヒドロキノンは、ヒドラジンや水酸化硼素ナトリウムに比べ還元力が弱い安全性が高く、工業的に利用しやすい点において好ましい。

30

#### 【0057】

還元液に含まれる溶媒には、極性溶媒を用いることができる。還元剤を溶解することができるものであれば、材料に限定されない。例えば、水、メタノール、エタノール、アセトン、テトラヒドロフラン(THF)、ジメチルホルムアミド(DMF)、N-メチル-ピロリドン(NMP)及びジメチルスルホキシド(DMSO)、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンのいずれか一種又は二種以上の混合液を用いることができる。

40

#### 【0058】

また、還元液のpHは、例えば、4以上11未満、好ましくは5以上7以下とする。還元液のpHを調整するために、還元液は、pH調整剤を含むことが好ましい。pH調整剤としては、各種アルカリ溶液、アルカリ塩を用いることができ、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化リチウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸リチウム等を用いることができる。

#### 【0059】

還元液としては、例えば、エタノール及びアスコルビン酸の混合液、または水、アスコルビン酸及び水酸化リチウムの混合液を用いることができる。

#### 【0060】

50



集電体上に形成された活物質層を還元液に浸すことにより、酸化グラフェンは、アスコルビン酸によりプロトンが付加される。その後、 $H_2O$ が脱離することにより、酸化グラフェンが還元され、グラフェンが形成され则认为られる。酸化グラフェンを還元液によって還元することにより、グラフェンから炭素が脱離することを抑制することができる。

【0061】

化学還元を行った後に、活物質層が形成された集電体を洗浄し、活物質層が形成された集電体を乾燥させる。活物質層が形成された集電体の洗浄は、例えば、還元液に含まれる溶媒として挙げた溶液を用いて行うとよい。なお、還元液に含まれる溶媒と同一の溶液としてもよいし、異なる溶液を用いてもよい。また、乾燥は、減圧（真空）下又は還元雰囲気下にて行うとよい。この乾燥工程は、例えば、50 以上200 以下の温度で、1時間以上48時間以下で行うとよい。この乾燥によって、活物質層に存在する極性溶媒や水分をよく蒸発あるいは除去させる。当該乾燥工程においても、酸化グラフェンの還元を促進させることができる。

10

【0062】

その後、電極の焼成を行うことにより、シリコン粒子を核としたナノワイヤーの生成、及びポリミドのイミド化を行えばよい。

【0063】

以上により、本発明の一態様に係るリチウムイオン二次電池用電極を作製することができる。

【0064】

本発明の一態様は、他の実施の形態と適宜組み合わせを行うことができる。

20

【0065】

（実施の形態2）

本実施の形態では、リチウムイオン二次電池及びその作製方法について、図2乃至図4を参照して説明する。

【0066】

はじめに、リチウムイオン二次電池に用いることができる負極について、図2を参照して説明する。

【0067】

図2（A）に、負極410の斜視図を示し、図2（B）に、負極410の断面図を示す。負極410は、負極集電体411と、負極集電体411上に塗布法、CVD法、又はスパッタリング法等により形成された負極活物質層412などにより構成される。また、図2（A）、（B）には、負極集電体411と負極活物質層412との間にはアンダーコート413を設ける例について示すが、アンダーコート413を設けない構成としてもよい。図2（A）においては、シート状（又は帯状）の負極集電体411の片面に負極活物質層412を設けた例を示しているが、これに限られず、負極活物質層412は、負極集電体411の両面に設けてもよい。また、図2（A）においては、負極活物質層412は、負極集電体411上の全域に設けているが、これに限られず、負極集電体411の一部に設けても良い。例えば、負極集電体411と負極タブとが接続する部分には、負極活物質層412を設けない構成とするとよい。

30

40

【0068】

負極集電体411には、ステンレス、鉄、銅、チタン、及びニッケル等の金属、及びこれらの合金など、電気伝導率が高く、リチウム等のキャリアイオンと合金化しない材料を用いることができる。負極集電体411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411は、厚みが6  $\mu m$ 以上30  $\mu m$ 以下のものを用いるとよい。

【0069】

負極活物質としては、リチウムの溶解・析出、又はリチウムイオンの挿入・脱離が可能な材料を用いることができる。例えば、本発明の一態様に係るシリコンのナノワイヤーの他、リチウム金属、炭素系材料、合金系材料等が挙げられる。

50

## 【 0 0 7 0 】

図 2 ( B ) においては、負極活物質として、シリコン粒子を核として一軸方向に細長く針状に伸びたナノワイヤーを複数有している。複数のナノワイヤーはそれぞれ互いに絡まり合っている。

## 【 0 0 7 1 】

塗布法を用いて負極活物質層 4 1 2 を形成する場合は、図 1 に示すように、負極活物質に、導電助剤やバインダを添加して、負極ペーストを作製し、負極集電体 4 1 1 上に塗布して乾燥させればよい。

## 【 0 0 7 2 】

なお、負極活物質層 4 1 2 にリチウムをブレドープしてもよい。ブレドープの方法としては、スパッタリング法により負極活物質層 4 1 2 表面にリチウム層を形成してもよい。また、負極活物質層 4 1 2 の表面にリチウム箔を設けることで、負極活物質層 4 1 2 にリチウムをブレドープすることもできる。

10

## 【 0 0 7 3 】

導電助剤としては、アセチレンブラック ( A B ) やケッチェンブラック ( K B ) などのカーボンブラック、グラファイト ( 黒鉛 ) 粒子、カーボンナノチューブなどを用いることができる。ここでは、グラフェンを用いる場合について説明する。なお、グラフェンは、活物質として機能する場合もある。

## 【 0 0 7 4 】

グラフェンは、単層グラフェンまたは多層グラフェンを含む。グラフェンは、長さが数  $\mu$  m のシート状である。

20

## 【 0 0 7 5 】

単層グラフェンは、 $s p^2$  軌道を有する 1 原子層の炭素分子のシートのことを言い、きわめて厚さが薄い。また、炭素で構成される六員環が平面方向に広がっており、一部に、七員環、八員環、九員環、十員環等の、六員環の一部の炭素結合が切断された多員環が形成される。

## 【 0 0 7 6 】

なお、多員環は、炭素及び酸素で構成される場合がある。または、多員環の炭素に酸素が結合する場合がある。グラフェンに酸素を含む場合、六員環の一部の炭素結合が切断され、結合が切断された炭素に酸素が結合し、多員環が形成される。このため、当該炭素及び酸素の結合の内部には、イオンの移動が可能な通路として機能する間隙を有する。すなわち、グラフェンに含まれる酸素の割合が多いほど、イオンの移動が可能な通路である間隙の割合が増加する。

30

## 【 0 0 7 7 】

なお、グラフェンに酸素が含まれる場合、酸素の割合は X P S で測定した場合にグラフェン全体の 2 a t o m i c % 以上 1 1 a t o m i c % 以下、好ましくは 3 a t o m i c % 以上 1 0 a t o m i c % 以下である。酸素の割合が低い程、グラフェンの導電性を高めることができる。また、酸素の割合を高める程、グラフェンにおいてイオンの通路となる間隙をより多く形成することができる。

## 【 0 0 7 8 】

40

グラフェンが多層グラフェンの場合、複数の単層グラフェンで構成され、代表的には、単層グラフェンが 2 層以上 1 0 0 層以下で構成されるため、極めて厚さが薄い。単層グラフェンが酸素を有することで、グラフェンの層間距離は 0 . 3 4 n m より大 0 . 5 n m 以下、好ましくは 0 . 3 8 n m 以上 0 . 4 2 n m 以下、さらに好ましくは 0 . 3 9 n m 以上 0 . 4 1 n m 以下となる。通常のグラファイトは、単層グラフェンの層間距離が 0 . 3 4 n m であり、グラフェンの方が、層間距離が長いから、単層グラフェンの表面と平行な方向におけるイオンの移動が容易となる。また、酸素を含み、多員環が構成される単層グラフェンまたは多層グラフェンで構成され、所々に間隙を有する。このため、グラフェンが多層グラフェンの場合、単層グラフェンの表面と平行な方向、即ち単層グラフェン同士の間隙と共に、グラフェンの表面に対する垂直方向、即ち単層グラフェンそれぞれに設けられ

50

る間隙の間をイオンが移動することが可能である。

【0079】

リチウムイオン二次電池において、活物質表面が電解質と接触することにより、電解質及び活物質が反応し、活物質の表面に被膜が形成される。当該被膜は、活物質と電解質との反応を緩和し、安定化させるために必要であると考えられている。しかしながら、当該被膜が厚くなると、キャリアイオンが電極に吸蔵されにくくなり、活物質と電解質間のリチウムイオン伝導性の低下、電解質の消耗などの問題が起こる。そこで、活物質（ここでは、シリコン粒子を核として、一軸方向に細長く針状に伸びたナノワイヤー）をグラフェンで覆うことにより、当該被膜の膜厚の増加を抑制することが可能であり、リチウムイオン伝導性の低下、電解質の消耗を抑制することができる。

10

【0080】

ここで、シリコン内におけるリチウムイオンの拡散係数は、 $1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ 程度といわれている。これは、黒鉛内におけるリチウムイオンの拡散係数 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ 以上 $1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ 以下と比較すると、小さいといえる。しかしながら、黒鉛を活物質として用いる場合には、数 $\mu\text{m}$ のサイズで用いるため、リチウムイオンが移動する距離は長い。本発明の一態様に係るシリコンのナノワイヤーでは、長さは、数 $\mu\text{m}$ から数十 $\mu\text{m}$ ではあるものの、径は数 $\text{nm}$ から数十 $\text{nm}$ である。そのため、拡散係数が黒鉛と比べて小さくとも、リチウムイオンが移動する距離は短いため、短時間でリチウムイオンの挿入・脱離が可能となる。

【0081】

また、シリコンは炭素と比較する電気伝導性が低いため、シリコンを活物質とする負極は抵抗が高くなる。しかしながら、グラフェンは電気伝導性が高いため、シリコンをグラフェンで覆うことにより、リチウムイオンが通過する場であるグラフェンにおいて電子の移動を高速化することができる。また、グラフェンは、複数のシリコンのナノワイヤーと接する領域を有する。グラフェンは厚さの薄いシート状であるため、複数のナノワイヤーを覆うことで、活物質層に含まれるシリコン量をより多くすることが可能であるとともに、リチウムイオンの移動がグラファイトに比べて容易となる。これらの結果、リチウムイオンの伝導性を高めることができ、活物質であるシリコン及びリチウムイオンの反応性を高めることが可能であり、リチウムイオンがシリコンに吸蔵されやすくなる。

20

【0082】

また、負極活物質として用いるシリコン粒子を核として、一軸方向に細長く針状に伸びたナノワイヤーは、リチウムを吸蔵しても、ナノワイヤーの径の方向には膨張しやすいが、軸の方向には膨張しにくいという体積の変化に方向依存性があるため、シリコンの変壊が起こりにくい。そのため、電極としての信頼性を向上させることができる。また、シリコンに、新たに被膜が形成されることが抑制されるため、不可逆容量が生じることを抑制し、放電容量の低下を抑制できる。

30

【0083】

また、負極活物質としてシリコンを用いる場合、バインダの材質としては、充放電におけるリチウムの吸蔵・放出に伴うシリコンの膨張・収縮によっても、負極活物質層の強度が保たれるとともに、シリコンの変形に追従した負極活物質層の変形が起こることが望まれる。このため、バインダとしては、機械的強度に優れ、弾性にも優れたものが好ましい。このようなバインダとしては、ポリイミドが好ましい。本発明の一態様に係る負極では、互いに絡まり合うナノワイヤーの集合体は、グラフェンで覆われており、さらにその状態を維持するように、ポリイミドと形成された状態となる。このため、ポリイミドは、少なくともグラフェンと接する領域を有する。なお、シリコンのナノワイヤーと接する領域を有していてもよい。

40

【0084】

以上により、本発明の一態様に係る電極を負極として用いることにより、リチウムイオン二次電池を急速に充放電することが可能となる。

【0085】

50

次に、リチウムイオン二次電池に用いることができる正極について、図3を参照して説明する。

【0086】

図3(A)に、正極400の斜視図を示し、図3(B)に、正極400の断面図を示す。正極400は、正極集電体401と、正極集電体401上に塗布法、CVD法、又はスパッタリング法等により形成された正極活物質層402などにより構成される。また、正極集電体401と正極活物質層402の間にはアンダーコート403を有する。図3(A)においては、シート状(又は帯状)の正極集電体401の片面に正極活物質層402を設けた例を示しているが、これに限られず、正極活物質層402は、正極集電体401の両面に設けてもよい。また、図3(A)においては、正極活物質層402は、正極集電体401上の全域に設けているが、これに限られず、正極集電体401の一部に設けてもよい。例えば、正極集電体401と正極タブとが接続する部分には、正極活物質層402を設けない構成とするとよい。

10

【0087】

正極集電体401には、ステンレス、金、白金、亜鉛、鉄、銅、アルミニウム、チタン等の金属、及びこれらの合金など、電気伝導率が高く、リチウム等のキャリアイオンと合金化しない材料を用いることができる。また、シリコン、チタン、ネオジム、スカンジウム、モリブデンなどの耐熱性を向上させる元素が添加されたアルミニウム合金を用いることができる。また、シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成してもよい。シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、コバルト、ニッケル等がある。正極集電体401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。正極集電体401は、厚みが10µm以上30µm以下のものを用いるとよい。

20

【0088】

また、アンダーコートとしては、例えば、アセチレンブラック(AB)と、ポリアクリル酸ナトリウム(PAA)との混合物、また、ABとPVDFの混合物などを用いることができる。また、黒鉛とPAAの配合比は、黒鉛:PAA=95:5~50:50、ABとPVDFの配合比は、AB:PVDF=70:30~50:50とすればよい。

【0089】

図3(C)は、正極活物質層402の縦断面を示した模式図である。正極活物質層402は、粒状の正極活物質404と、導電助剤としてのグラフェン405と、バインダ406とを含む。

30

【0090】

導電助剤としては、アセチレンブラック(AB)やケッチェンブラック、グラファイト(黒鉛)粒子、カーボンナノチューブなどを用いることができるが、ここでは、グラフェン405を用いた正極活物質層402について説明する。

【0091】

正極活物質404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正極活物質である。このため、図3(C)においては、正極活物質404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。

40

【0092】

正極活物質404としては、リチウムイオンの挿入及び脱離が可能な材料を用いることができ、例えば、オリビン型の結晶構造、層状岩塩型の結晶構造、又はスピネル型の結晶構造を有するリチウムおよび酸素を含む化合物等が挙げられる。

【0093】

オリビン型構造のリチウムおよび酸素を含む化合物としては、例えば、一般式 $\text{LiMPO}_4$ (Mは、Fe(II)、Mn(II)、Co(II)、Ni(II)の一以上)で表される複合酸化物が挙げられる。一般式 $\text{LiMPO}_4$ の代表例としては、 $\text{LiFePO}_4$ 、

50

$\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Ni}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$  ( $a+b$ は1以下、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ )、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Co}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_c\text{Co}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$  ( $c+d+e$ は1以下、 $0 < c < 1$ 、 $0 < d < 1$ 、 $0 < e < 1$ )、 $\text{LiFe}_f\text{Ni}_g\text{Co}_h\text{Mn}_i\text{PO}_4$  ( $f+g+h+i$ は1以下、 $0 < f < 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $0 < h < 1$ 、 $0 < i < 1$ )等が挙げられる。

#### 【0094】

特に、 $\text{LiFePO}_4$ 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。

10

#### 【0095】

層状岩塩型の結晶構造を有するリチウムおよび酸素を含む化合物としては、例えば、コバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 等のNiCo系(一般式は、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ))、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 等のNiMn系(一般式は、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ))、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 等のNiMnCo系(NMCともいう。一般式は、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$  ( $x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $x+y < 1$ ))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。

20

#### 【0096】

特に、 $\text{LiCoO}_2$ は、容量が大きい、 $\text{LiNiO}_2$ に比べて大気中で安定である、 $\text{LiNiO}_2$ 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。

#### 【0097】

スピネル型の結晶構造を有するリチウムおよび酸素を含む化合物としては、例えば、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{MnAl})_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等が挙げられる。

#### 【0098】

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 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および酸素を含む化合物に、少量のニッケル酸リチウム( $\text{LiNiO}_2$ や $\text{LiNi}_{1-x}\text{MO}_2$  ( $\text{M}=\text{Co}$ 、 $\text{Al}$ 等))を混合すると、マンガンの溶出を抑制する、電解液の分解を抑制する等の利点があり好ましい。

30

#### 【0099】

また、正極活物質として、一般式 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$  ( $\text{M}$ は、 $\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ の一以上、 $0 < j < 2$ )で表される複合酸化物を用いることができる。一般式 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ の代表例としては、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{NiSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{CoSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Ni}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$  ( $k+l$ は1以下、 $0 < k < 1$ 、 $0 < l < 1$ )、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Co}_q\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$  ( $m+n+q$ は1以下、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $0 < q < 1$ )、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_r\text{Ni}_s\text{Co}_t\text{Mn}_u\text{SiO}_4$  ( $r+s+t+u$ は1以下、 $0 < r < 1$ 、 $0 < s < 1$ 、 $0 < t < 1$ 、 $0 < u < 1$ )等が挙げられる。

40

#### 【0100】

また、正極活物質として、 $\text{A}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$  ( $\text{A}=\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{M}=\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{X}=\text{S}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Si}$ )の一般式で表されるナシコン型化合物を用いることができる。ナシコン型化合物としては、 $\text{Fe}_2(\text{MnO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等が挙げられる。また、正極活物質

50

として、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_5\text{MO}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ ) の一般式で表される化合物、 $\text{NaF}_3$ 、 $\text{FeF}_3$  等のペロブスカイト型フッ化物、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$  等の金属カルコゲナイド (硫化物、セレン化物、テルル化物)、 $\text{LiMVO}_4$  等の逆スピネル型の結晶構造を有するリチウムおよび酸素を含む化合物、バナジウム酸化物系 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{LiV}_3\text{O}_8$  等)、マンガン酸化物系、有機硫黄系等の材料を用いることができる。

#### 【0101】

なお、キャリアイオンが、リチウムイオン以外のアルカリ金属イオンや、アルカリ土類金属イオンの場合、正極活物質 404 として、上記化合物や酸化物において、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、ベリリウム、マグネシウム等) を用いてもよい。

10

#### 【0102】

なお、図示しないが、正極活物質 404 の表面に炭素層を設けてもよい。炭素層を設けることで、電極の電気伝導率を向上させることができる。正極活物質 404 への炭素層の被覆は、正極活物質の焼成時にグルコース等の炭水化物を混合することで形成することができる。

#### 【0103】

また、導電助剤として正極活物質層 402 に添加するグラフェン 405 は、負極を作製する場合と同様に、酸化グラフェンに還元処理を行うことによって形成することができる。また、正極活物質層 402 に用いる酸化グラフェンは、実施の形態 1 で説明した酸化グラフェンと同様のものを用いることができる。

20

#### 【0104】

また、グラフェンの一辺の長さ (フレークサイズともいう。) は一辺の長さが 50 nm 以上 100  $\mu\text{m}$  以下、好ましくは 800 nm 以上 20  $\mu\text{m}$  以下とするとよい。

#### 【0105】

図 3 (C) に示す正極活物質層 402 の断面図のように、複数の粒状の正極活物質 404 は、複数のグラフェン 405 によって被覆されている。シート状のグラフェン 405 は、複数の粒状の正極活物質 404 と接する領域を有する。特に、グラフェン 405 がシート状であるため、粒状の正極活物質 404 の表面の一部を包むように面接触することができる。正極活物質と点接触するアセチレンブラック等の粒状の導電助剤と異なり、グラフェン 405 は接触抵抗の低い面接触を可能とするものであるから、導電助剤の量を増加させることなく、粒状の正極活物質 404 とグラフェン 405 との電気伝導性を向上させることができる。

30

#### 【0106】

また、複数のグラフェン 405 どうしも面接触している。これはグラフェン 405 の形成に、極性溶媒中での分散性が極めて高い酸化グラフェンを用いるためである。均一に分散した酸化グラフェンを含有する極性溶媒から溶媒を蒸発除去し、酸化グラフェンを還元してグラフェンとするため、正極活物質層 402 に残留するグラフェン 405 は部分的に重なり合い、互いに面接触する程度に分散していることで電子伝導の経路を形成している。

40

#### 【0107】

また、グラフェン 405 の一部は正極活物質 404 の間に設けられる。また、グラフェン 405 は炭素分子の単層又はこれらの積層で構成される極めて薄い膜 (シート) であるため、個々の粒状の正極活物質 404 の表面をなぞるようにその表面の一部を覆って接触しており、正極活物質 404 と接していない部分は複数の粒状の正極活物質 404 の間で撓み、皺となり、あるいは引き延ばされて張った状態を呈する。

#### 【0108】

従って、複数のグラフェン 405 により正極 400 中に電子伝導のネットワークを形成している。このため正極活物質 404 どうしの電気伝導の経路が維持されている。以上のことから、酸化グラフェンを原料とし、電極形成後に還元することで、導電助剤としてのグ

50

ラフェンが生成される。すなわち高い電子伝導性を有する正極活物質層 4 0 2 を形成することができる。

【 0 1 0 9 】

また、正極活物質 4 0 4 とグラフェン 4 0 5 との接触点を増やすために、導電助剤の添加量を増加させなくてもよい。また、正極活物質 4 0 4 の正極活物質層 4 0 2 における比率を増加させることができる。これにより、リチウムイオン二次電池の放電容量を増加させることができる。

【 0 1 1 0 】

粒状の正極活物質 4 0 4 の一次粒子の平均粒径は、5 0 0 n m 以下、好ましくは 5 0 n m 以上 5 0 0 n m 以下のものを用いるとよい。この粒状の正極活物質 4 0 4 の複数と面接触するために、グラフェン 4 0 5 は一辺の長さが 5 0 n m 以上 1 0 0 μ m 以下、好ましくは 8 0 0 n m 以上 2 0 μ m 以下であると好ましい。

10

【 0 1 1 1 】

また、正極活物質層 4 0 2 に含まれるバインダ 4 0 6 には、代表的なポリフッ化ビニリデン ( P V D F ) 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。

【 0 1 1 2 】

以上に示した正極活物質層 4 0 2 は、正極活物質 4 0 4 、導電助剤としてのグラフェン 4 0 5 及びバインダを、正極活物質層 4 0 2 の総量に対して、それぞれ正極活物質を 9 0 w t % 以上 9 4 w t % 以下、グラフェンを 1 w t % 以上 5 w t % 以下、バインダを 1 w t % 以上 5 w t % 以下の割合で含有することが好ましい。

20

【 0 1 1 3 】

リチウムイオン二次電池において用いられるセパレータとしては、セルロースや、ポリプロピレン ( P P ) 、ポリエチレン ( P E ) 、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、ガラス繊維等の不織布や、ガラス繊維と高分子繊維を複合した隔膜を用いてもよい。

【 0 1 1 4 】

また、リチウムイオン二次電池において用いることができる電解液は、電解質 ( 溶質 ) を含む非水溶液 ( 溶媒 ) とすることが好ましい。

30

【 0 1 1 5 】

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 ( E C ) 、プロピレンカーボネート ( P C ) 、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、 $\gamma$ -ブチrolakton、 $\gamma$ -バレロラクトン、ジメチルカーボネート ( D M C ) 、ジエチルカーボネート ( D E C ) 、エチルメチルカーボネート ( E M C ) 、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 ( D M E ) 、ジメチルスルホキシド、ジエチルエーテル、メチルジグリム、アセトニトリル、ベンゾニトリル、テトラヒドロフラン、スルホラン、スルトン等の 1 種、又はこれらのうちの 2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で用いることができる。

40

【 0 1 1 6 】

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、漏液性を含めた安全性が高まる。また、リチウムイオン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。

【 0 1 1 7 】

また、電解液の溶媒として、難燃性及び難蒸発性であるイオン液体 ( 常温熔融塩ともいう ) を一つまたは複数用いることで、リチウムイオン二次電池の内部短絡や、過充電等によ

50

って内部温度が上昇しても、リチウムイオン二次電池の破裂や発火などを防ぐことができる。これにより、リチウムイオン二次電池の安全性を高めることができる。また、イオン液体を電解液の溶媒として用いることにより、有機溶媒を電解液の溶媒として用いた場合と比較して、低温領域（マイナスの温度領域）においても、リチウムイオン二次電池を良好に動作させることができる。

【0118】

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

10

【0119】

なお、上記の電解質では、キャリアイオンがリチウムイオンである場合について説明したが、リチウムイオン以外のキャリアイオンも用いることができる。リチウムイオン以外のキャリアイオンとしては、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンの場合、電解質として、上記リチウム塩において、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、ベリリウム、マグネシウム等）を用いてもよい。

20

【0120】

また、電解液の代わりに、硫化物系や酸化物系等の無機物材料を有する固体電解質や、PEO（ポリエチレンオキシド）系等の高分子材料を有する固体電解質を用いることができる。固体電解質を用いる場合には、セパレータの設置が不要となる。また、電池全体を固体化できるため、漏液のおそれがなくなり安全性が向上する。

【0121】

次に、リチウムイオン二次電池の構造について、図4を参照して説明する。

【0122】

図4（A）は、コイン型（単層偏平型）のリチウムイオン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。

30

【0123】

コイン型のリチウムイオン二次電池550は、正極端子を兼ねた正極缶551と負極端子を兼ねた負極缶552とが、ポリプロピレン等で形成されたガスケット553で絶縁シールされている。正極554は、正極集電体555と、これと接するように設けられた正極活物質層556により形成される。また、負極557は、負極集電体558と、これに接するように設けられた負極活物質層559により形成される。正極活物質層556と負極活物質層559との間には、セパレータ560と、電解液（図示せず）とを有する。

【0124】

負極557は負極集電体558上に負極活物質層559を有し、正極554は正極集電体555上に正極活物質層556を有する。

40

【0125】

正極554、負極557、セパレータ560、電解液には、それぞれ上述した部材を用いることができる。

【0126】

正極缶551、負極缶552には、電解液に対して耐腐食性のあるニッケル、アルミニウム、チタン等の金属、又はこれらの合金や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、ニッケルやアルミニウム等を被覆することが好ましい。正極缶551は正極554と、負極缶552は負極557とそれぞれ電氣的に接続する。

【0127】

50



これら負極 5 5 7、正極 5 5 4 及びセパレータ 5 6 0 を電解液に含浸させ、図 4 ( A ) に示すように、正極缶 5 5 1 を下にして正極 5 5 4、セパレータ 5 6 0、負極 5 5 7、負極缶 5 5 2 をこの順で積層し、正極缶 5 5 1 と負極缶 5 5 2 とをガスケット 5 5 3 を介して圧着してコイン型のリチウムイオン二次電池 5 5 0 を製造する。

【 0 1 2 8 】

また、リチウムイオン二次電池 5 5 0 の負極 5 5 7 として、例えば、グラファイト電極（黒鉛電極）を用い、正極 5 5 4 の活物質としては、例えば、リン酸鉄リチウム（ $\text{LiFePO}_4$ ）を用いることが好ましい。

【 0 1 2 9 】

次に、ラミネート型のリチウムイオン二次電池の一例について、図 4 ( B ) を参照して説明する。図 4 ( 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。

10

【 0 1 3 0 】

図 4 ( B ) に示すラミネート型のリチウムイオン二次電池 5 7 0 は、正極集電体 5 7 1 及び正極活物質層 5 7 2 を有する正極 5 7 3 と、負極集電体 5 7 4 及び負極活物質層 5 7 5 を有する負極 5 7 6 と、セパレータ 5 7 7 と、電解液（図示せず）と、外装体 5 7 8 と、を有する。外装体 5 7 8 内に設けられた正極 5 7 3 と負極 5 7 6 との間にセパレータ 5 7 7 が設置されている。また、外装体 5 7 8 内は、電解液で満たされている。なお、図 4 ( B ) においては、正極 5 7 3、負極 5 7 6、セパレータ 5 7 7 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リチウムイオン二次電池としてもよい。

20

【 0 1 3 1 】

正極、負極、セパレータ、電解液（電解質及び溶媒）には、それぞれ上述した部材を用いることができる。

【 0 1 3 2 】

図 4 ( B ) に示すラミネート型のリチウムイオン二次電池 5 7 0 において、正極集電体 5 7 1 及び負極集電体 5 7 4 は、外部との電氣的接触を得る端子（タブ）の役割も兼ねている。そのため、正極集電体 5 7 1 及び負極集電体 5 7 4 の一部は、外装体 5 7 8 から外側に露出するように配置される。

【 0 1 3 3 】

ラミネート型のリチウムイオン二次電池 5 7 0 において、外装体 5 7 8 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の上に、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。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。

30

【 0 1 3 4 】

次に、角型のリチウムイオン二次電池の一例について、図 4 ( C ) を参照して説明する。図 4 ( C ) に示す捲回体 5 8 0 は、負極 5 8 1 と、正極 5 8 2 と、セパレータ 5 8 3 と、を有する。捲回体 5 8 0 は、セパレータ 5 8 3 を挟んで負極 5 8 1 と、正極 5 8 2 とが重なり合って積層され、該積層シートを捲回したものである。この捲回体 5 8 0 を角型の封止缶などで覆うことにより角型のリチウムイオン二次電池が形成される。なお、負極 5 8 1、正極 5 8 2 及びセパレータ 5 8 3 からなる積層の積層数は、必要な容量と素子体積に応じて適宜設計すればよい。

40

【 0 1 3 5 】

円筒型のリチウムイオン二次電池と同様に、負極 5 8 1 は端子 5 8 4 及び端子 5 8 5 の一方を介して負極タブ（図示せず）に接続され、正極 5 8 2 は端子 5 8 4 及び端子 5 8 5 の他方を介して正極タブ（図示せず）に接続される。

【 0 1 3 6 】

以上のようにリチウムイオン二次電池として、コイン型、ラミネート型、及び角型のリチ

50

ウムイオン二次電池を示したが、その他様々な形状のリチウムイオン二次電池を用いることができる。また、正極と負極とセパレータとが複数積層された構造や、正極と負極とセパレータとが捲回された構造であってもよい。

【0137】

本発明の一態様に係るリチウムイオン二次電池用電極を、リチウムイオン二次電池の負極として用いることにより、リチウムイオン二次電池の容量を増加させることができる。

【0138】

また、本発明の一態様に係るリチウムイオン二次電池用電極（負極）は、シリコンを用いており、容量が大きい。そのため、負極活物質層の膜厚を小さくすることができる。負極活物質の膜厚を小さくすることにより、正極活物質層の膜厚を大きくできる。つまり、正極活物質の量を増やすことができるので、リチウムイオン二次電池のエネルギー密度を増加させることができる。

【0139】

また、本実施の形態は、他の実施の形態と自由に組み合わせることができる。

【0140】

（実施の形態3）

本発明の一態様に係るリチウムイオン二次電池は、電力により駆動する様々な電気機器の電源として用いることができる。

【0141】

本発明の一態様に係るリチウムイオン二次電池を用いた電気機器の具体例として、テレビ、モニタ等の表示装置、照明装置、デスクトップ型或いはノート型のパーソナルコンピュータ、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また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、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、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、デジタルスチルカメラ、玩具、電気シェーバ、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、エアコンディショナ、加湿器、除湿器などの空調設備、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、チェーンソー等の電動工具、煙感知器、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、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、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、リチウムイオン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、電気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、小型または大型船舶、潜水艦、ヘリコプター、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。

【0142】

なお、上記電気機器は、消費電力の殆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リチウムイオン二次電池を用いることができる。或いは、上記電気機器は、上記主電源や商用電源からの電力の供給が停止した場合に、電気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リチウムイオン二次電池を用いることができる。或いは、上記電気機器は、上記主電源や商用電源からの電気機器への電力の供給と並行して、電気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リチウムイオン二次電池を用いることができる。

【0143】

電気機器の一例である携帯情報端末について、図5を用いて説明する。

## 【0144】

図5(A)及び図5(B)に2つ折り可能なタブレット型端末650を示す。図5(A)は、開いた状態であり、タブレット型端末650は、筐体651、表示部652a、表示部652b、表示モード切り替えスイッチ653、電源スイッチ654、省電力モード切り替えスイッチ655、操作スイッチ656、を有する。

## 【0145】

表示部652aは、一部をタッチパネルの領域657aとすることができ、表示された操作キー658にふれることでデータ入力を行うことができる。なお、表示部652a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当該構成に限定されない。表示部652aの全10  
て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652a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652bを表示画面として用いることができる。

## 【0146】

また、表示部652bにおいても表示部652aと同様に、表示部652bの一部をタッチパネルの領域657bとすることができ、また、タッチパネルのキーボード表示切り替えボタン659が表示されている位置に指やスタイラスなどでふれることで表示部652bにキーボードボタン表示することができる。

## 【0147】

また、タッチパネルの領域657aとタッチパネルの領域657bに対して同時にタッチ20  
入力することもできる。

## 【0148】

表示部652a、652b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。

## 【0149】

また、表示モード切り替えスイッチ653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655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。

## 【0150】

また、図5(A)では表示部652bと表示部652a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もよく、表示の品質も異なってもよい。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。

## 【0151】

図5(B)は、閉じた状態であり、タブレット型端末650は、筐体651、太陽電池660、充放電制御回路670、バッテリー671、DCDCコンバータ672を有する。なお、図5(B)では充放電制御回路670の一例としてバッテリー671、DCDCコンバータ672を有する構成について示しており、バッテリー671は、上記実施の形態で説明したりチウムイオン二次電池を有している。

## 【0152】

なお、タブレット型端末650は2つ折り可能なため、未使用時に筐体651を閉じた状態にすることができる。従って、表示部652a、表示部652b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650を提供することができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 5 3 】

また、この他にも図 5 ( A ) 及び図 5 ( B ) に示したタブレット型端末は、様々な情報 ( 静止画、動画、テキスト画像など ) を表示する機能、カレンダー、日付また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また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。

## 【 0 1 5 4 】

タブレット型端末の表面に装着された太陽電池 6 6 0 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 6 6 0 は、筐体 6 5 1 の片面又は両面に設けることができ、バッテリー 6 7 1 の充電を効率的に行う構成とすることができる。なおバッテリー 6 7 1 としては、本発明の一態様に係るリチウムイオン二次電池を用いると、小型化を図ることができるなどの利点がある。

10

## 【 0 1 5 5 】

また、図 5 ( B ) に示す充放電制御回路 6 7 0 の構成、及び動作について図 5 ( C ) にブロック図を示し説明する。図 5 ( C ) には、太陽電池 6 6 0、バッテリー 6 7 1、D C D C コンバータ 6 7 2、コンバータ 6 7 3、スイッチ S W 1 乃至 S W 3、表示部 6 5 2 について示しており、バッテリー 6 7 1、D C D C コンバータ 6 7 2、コンバータ 6 7 3、スイッチ S W 1 乃至 S W 3 が、図 5 ( B ) に示す充放電制御回路 6 7 0 に対応する箇所となる。

## 【 0 1 5 6 】

20

まず、外光により太陽電池 6 6 0 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 6 6 0 で発電した電力は、バッテリー 6 7 1 を充電するための電圧となるよう D C D C コンバータ 6 7 2 で昇圧または降圧がなされる。そして、表示部 6 5 2 の動作に太陽電池 6 6 0 からの電力が用いられる際にはスイッチ S W 1 をオンにし、コンバータ 6 7 3 で表示部 6 5 2 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 6 5 2 での表示を行わない際には、S W 1 をオフにし、S W 2 をオンにしてバッテリー 6 7 1 の充電を行う構成とすればよい。

## 【 0 1 5 7 】

なお、太陽電池 6 6 0 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 6 7 1 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る構成としてもよい。

30

## 【 0 1 5 8 】

また、上記実施の形態で説明したリチウムイオン二次電池を具備していれば、図 5 に示した電気機器に特に限定されないことは言うまでもない。

## 【 実施例 1 】

## 【 0 1 5 9 】

本実施例では、実施の形態 1 に示すリチウムイオン二次電池用電極を作製して、S c a n n i n g E l e c t r o n M i c r o s c o p e ( S E M ) による観察を行い、当該電極をハーフセルに用い、充放電特性を測定し、充放電効率を求めた結果について説明する。

40

## 【 0 1 6 0 】

本実施例において作製したリチウムイオン二次電池の作製方法は、図 1 に示すフローチャートに従った。

## 【 0 1 6 1 】

本実施例の負極は、負極集電体として厚さ 1 8  $\mu$  m の銅箔を用いた。また、負極活物質となるシリコン粒子 ( 平均粒径 6 0 n m )、導電助剤となる酸化グラフェン、及びバインダとなるポリイミドの前駆体の混合比を、4 0 : 4 0 : 2 0 ( 重量 % )、より具体的には、シリコン粒子を 0 . 1 2 g、酸化グラフェンを 0 . 1 2 g、ポリイミドの原液を 0 . 2 g

50

としたものを混合した。なお、今回用いたポリイミドの原液は、固形分（ポリイミド前駆体）が30wt%混合されている。残り70wt%は溶媒（NMP）である。したがって、加熱工程後でイミド化してポリイミドとなる重量は、 $0.06\text{ g} (0.2\text{ g} \times 0.3)$ である。また、ポリイミドの前駆体及びNMPの混合物のpHは、およそ3であった。

#### 【0162】

図1のステップS11に示すように、活物質、バインダ、酸化グラフェンを混練することにより、スラリーを調整した。スラリーの調整は、まず、シリコン粒子と、極性溶媒としてNMPとを混合した。その後、シリコン粒子とNMPとの混合物に、酸化グラフェン及びNMPを添加してさらに混合した。次に、シリコン粒子と酸化グラフェンとNMPとの混合物に、ポリイミドの前駆体を添加して混合した。最後に、これらの混合物に、所定の粘度になるまでNMPを添加し、混練することで、スラリーを調整した。この後、スラリーを一日（約24時間）、大気雰囲気において放置した。

10

#### 【0163】

次に、ステップS12に示すように、調整したスラリーを銅箔に塗布した。スラリーの塗布は、塗工機に銅箔をセットし、銅箔上にスラリーを滴下した。次に、スラリーを滴下した箇所にドクターブレード（ギャップ100 $\mu\text{m}$ ）を置き、塗工機によりブレードを動かすことにより、スラリーを塗工した。

#### 【0164】

次に、ステップS13に示すように、スラリーの乾燥を行った。スラリーの乾燥は、通風乾燥機に、スラリーが塗布された銅箔を入れ、80℃で2時間行った。これにより、スラリーが乾燥した電極を形成した。

20

#### 【0165】

次に、ステップS14に示すように、スラリーが乾燥した電極の焼成は、真空炉を用いて行った。このとき、真空炉の真空度が $2 \times 10^{-2} [\text{Pa}]$ となったのちに、真空炉の温度の上昇を開始した。

#### 【0166】

スラリーが乾燥した電極の焼成は、真空炉の最高温度までの温度を段階的に制御することにより行った。まず、室温から120℃まで温度を上げて1時間、次に、120℃から200℃まで温度を上げて10分間、次に、200℃から250℃まで温度を上げて1時間、最後に250℃から372℃まで温度を上げて、30分焼成を行った。なお、真空炉の真空度は、処理中に、 $1 \times 10^{-6} [\text{Pa}]$ 程度にまで達した。

30

#### 【0167】

焼成が完了した電極について、SEM観察を行った。図6に、本実施例で作製した電極のSEM写真を示す。

#### 【0168】

図6に示すSEM写真から、シリコン粒子を核として、一軸方向に細長く針状に伸びたナノワイヤーが形成されていることが確認された。ナノワイヤーのそれぞれは互いに絡まり合い、ナノワイヤーのネットワークが張り巡らされている。さらに、互いに絡まり合うナノワイヤー上には、グラフェンが形成されている。グラフェンは、平面状であるため、互いに絡まり合うナノワイヤーに、面接触していることも確認できた。

40

#### 【0169】

図6の写真から、本発明の一態様に示すリチウムイオン二次電池用電極が作製できることが示された。

#### 【0170】

次に、本実施例で作製した電極を用いてハーフセルを作製し、充放電特性を測定し充放電効率を求めた結果について説明する。

#### 【0171】

本実施例で作製したハーフセルは、正極に金属リチウムを用い、負極に本実施例で作製した電極を用いた。また、当該ハーフセル作製において、日本トムセル製の基礎セルを用いた。

50

## 【 0 1 7 2 】

また、電解液には、六フッ化リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）を、エチレンカーボネート（ $\text{EC}$ ）及びジエチルカーボネート（ $\text{DEC}$ ）を 1 : 1 で混合した混合溶液に溶解させたものを用いた。また、セパレータには、ポリプロピレンを用いた。

## 【 0 1 7 3 】

本実施例で作製したハーフセルの充放電特性を測定した。ハーフセルの充放電特性の測定は、以下の条件にて行った。まず、1 サイクル目の充放電は 0 . 1 C（10 時間で充電）のレートで行い、2 サイクル以降の充放電は、1 C（1 時間で充電）とした。また、20 サイクル毎に 0 . 1 C（10 時間で充電）のレートで充放電を行い、180 サイクルまで充放電を行い、放電容量を確認した。また、定電流充放電とし、電圧範囲は 0 V 以上 1 V 以下とした。また、環境温度は 25 に設定して測定を行った。

10

## 【 0 1 7 4 】

ハーフセルの充放電特性から充放電効率を求めた結果、ハーフセルを 180 サイクル充放電行ったときの充放電効率は、平均 99 . 22 % であることがわかった。これは、ナノワイヤーにより、シリコンの変壊による充放電特性の低下が抑制されたからだと考えられる。

## 【 0 1 7 5 】

以上の結果から、本発明の一態様に係るリチウムイオン二次電池用電極は、信頼性が高く、リチウムイオン二次電池に適用することにより、充放電効率を向上させることができることが示された。

20

## 【 符号の説明 】

## 【 0 1 7 6 】

- 4 0 0 正極
- 4 0 1 正極集電体
- 4 0 2 正極活物質層
- 4 0 3 アンダーコート
- 4 0 4 正極活物質
- 4 0 5 グラフェン
- 4 0 6 バインダ
- 4 1 0 負極
- 4 1 1 負極集電体
- 4 1 2 負極活物質層
- 4 1 3 アンダーコート
- 5 5 0 リチウムイオン二次電池
- 5 5 1 正極缶
- 5 5 2 負極缶
- 5 5 3 ガスケット
- 5 5 4 正極
- 5 5 5 正極集電体
- 5 5 6 正極活物質層
- 5 5 7 負極
- 5 5 8 負極集電体
- 5 5 9 負極活物質層
- 5 6 0 セパレータ
- 5 7 0 リチウムイオン二次電池
- 5 7 1 正極集電体
- 5 7 2 正極活物質層
- 5 7 3 正極
- 5 7 4 負極集電体
- 5 7 5 負極活物質層

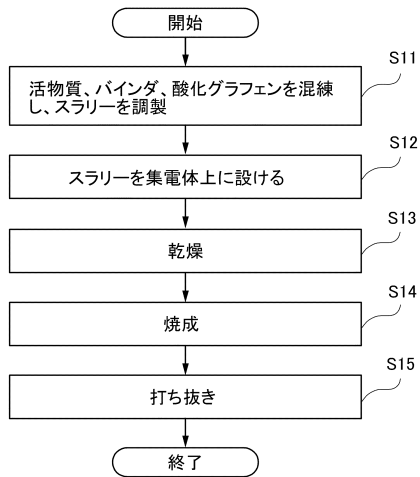
30

40

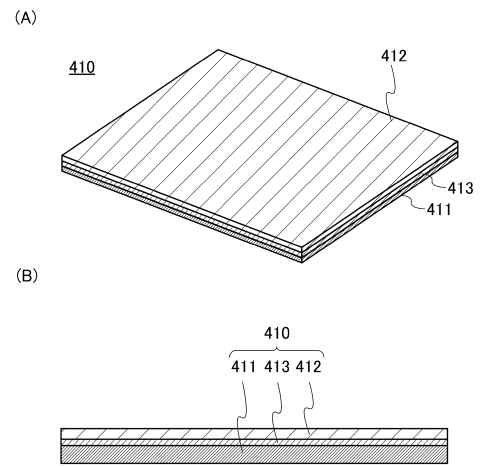
50

5 7 6	負極	
5 7 7	セパレータ	
5 7 8	外装体	
5 8 0	捲回体	
5 8 1	負極	
5 8 2	正極	
5 8 3	セパレータ	
5 8 4	端子	
5 8 5	端子	
6 5 0	タブレット型端末	10
6 5 1	筐体	
6 5 2	表示部	
6 5 2 a	表示部	
6 5 2 b	表示部	
6 5 3	スイッチ	
6 5 4	電源スイッチ	
6 5 5	スイッチ	
6 5 6	操作スイッチ	
6 5 7 a	領域	
6 5 7 b	領域	20
6 5 8	操作キー	
6 5 9	ボタン	
6 6 0	太陽電池	
6 7 0	充放電制御回路	
6 7 1	バッテリー	
6 7 2	D C D C コンバータ	
6 7 3	コンバータ	

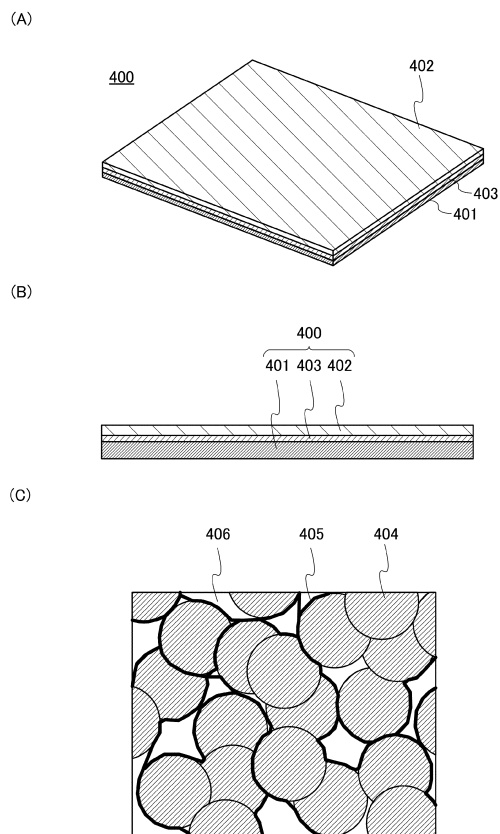
【図 1】



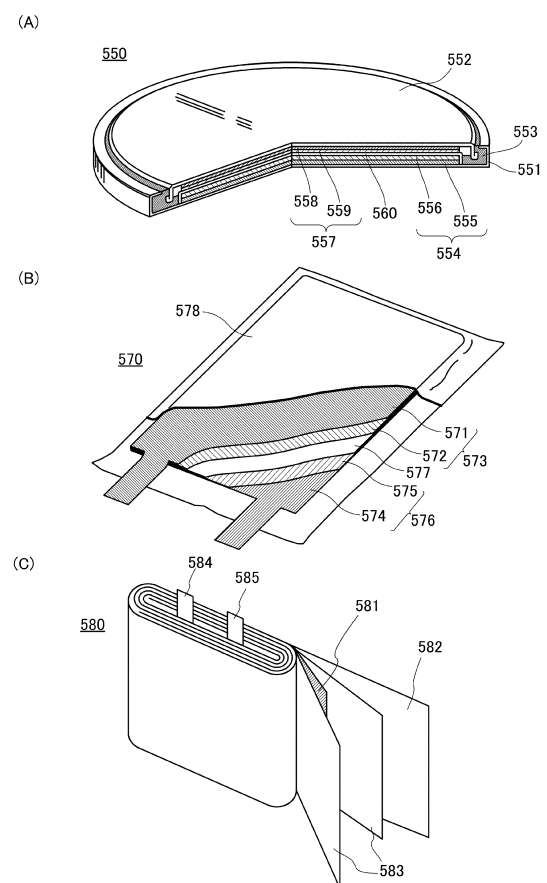
【図 2】



【図 3】

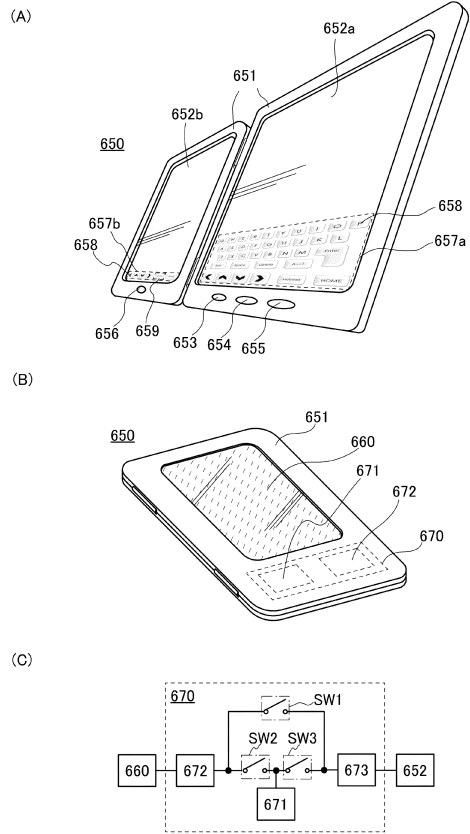


【図 4】

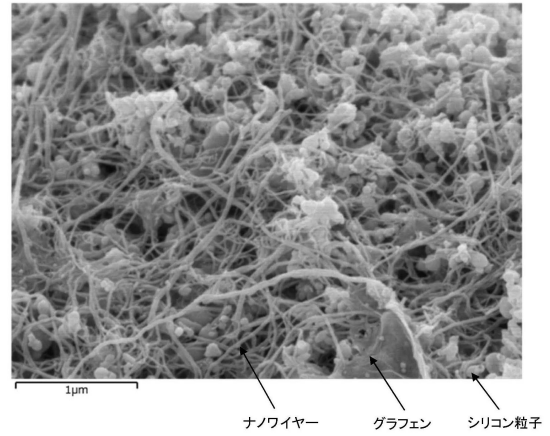




【図 5】



【図 6】



---

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M      4 / 0 0 -   4 / 6 2  
H 0 1 M      1 0 / 0 5 2