(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2020-21745
(P2020-21745A)
(43)公開日　令和2年2月6日(2020.2.6)

(51)Int.Cl.			F I		テーマコード（参考）
H01M	***4/139***	***(2010.01)***	H01M	4/139	5H050
H01M	***4/1391***	***(2010.01)***	H01M	4/1391	
H01M	***4/1397***	***(2010.01)***	H01M	4/1397	
H01M	***4/131***	***(2010.01)***	H01M	4/131	
H01M	***4/136***	***(2010.01)***	H01M	4/136	

審査請求 有　請求項の数 5　ＯＬ　（全 43 頁）　最終頁に続く

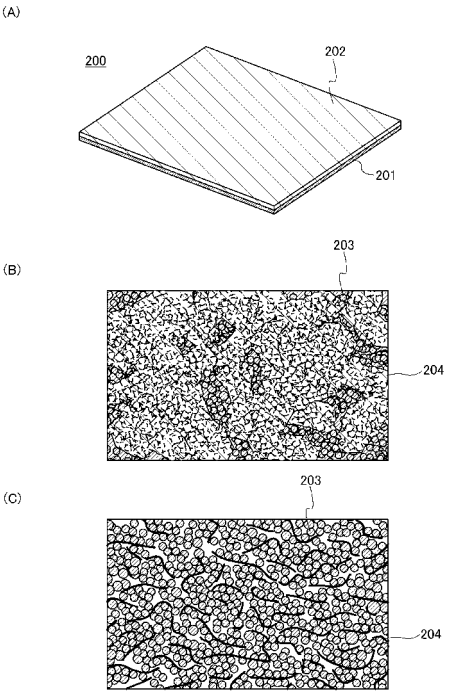
(21)出願番号　特願2019-198091 (P2019-198091)
(22)出願日　令和1年10月31日 (2019.10.31)
(62)分割の表示　特願2018-196310 (P2018-196310)の分割
原出願日　平成25年3月13日 (2013.3.13)
(31)優先権主張番号　特願2012-89346 (P2012-89346)
(32)優先日　平成24年4月10日 (2012.4.10)
(33)優先権主張国・地域又は機関　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願2012-125138 (P2012-125138)
(32)優先日　平成24年5月31日 (2012.5.31)
(33)優先権主張国・地域又は機関　日本国(JP)

(71)出願人　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　等々力　弘篤
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　湯川　幹央
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　米田　祐美子
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　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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】正極の作製方法

(57)【要約】
【課題】少量の導電助剤で電子伝導性の高い活物質層を形成するための導電助剤の原料として用いられる酸化グラフェンを提供する。また、該酸化グラフェンを導電助剤に用いた非水系二次電池用正極を提供する。
【解決手段】非水系二次電池用正極に用いる導電助剤の原料として用いられる酸化グラフェンであって、炭素に対する酸素の重量比が０．４０５以上である酸化グラフェンである。
【選択図】図３



【特許請求の範囲】
【請求項１】
正極の作製方法であって、
分散媒に、複数の正極活物質粒子を添加する工程と、
前記添加により作製された混合物を混練する工程と、
前記混練により作製された混練物に、結着剤を添加する工程と、
を有し、
前記分散媒は、炭素材料を含み、
前記結着剤は、前記複数の正極活物質粒子と前記炭素材料とを結着させる機能を有する、
正極の作製方法。
【請求項２】
正極の作製方法であって、
分散媒に、複数の正極活物質粒子及び結着剤を添加する工程と、
前記添加により作製された混合物を混練する工程と、
を有し、
前記分散媒は、炭素材料を含み、
前記結着剤は、前記複数の正極活物質粒子と前記炭素材料とを結着させる機能を有する、
正極の作製方法。
【請求項３】
正極の作製方法であって、
分散媒に、複数の正極活物質粒子を添加する工程と、
前記添加により作製された混合物を混練する工程と、
前記混練により作製された混練物に結着剤を添加する工程と、
前記結着剤が添加された混練物を正極集電体に塗布する工程と、
前記塗布された混練物から前記分散媒を揮発させる工程と、を有し、
前記分散媒は、炭素材料を含み、
前記結着剤は、前記複数の正極活物質粒子と前記炭素材料とを結着させる機能を有する、
正極の作製方法。
【請求項４】
正極の作製方法であって、
分散媒に、複数の正極活物質粒子と結着剤とを添加する工程と、
前記添加により作製された混合物を混練する工程と、
前記混練により作製された混練物を正極集電体に塗布する工程と、
前記塗布された混練物から前記分散媒を揮発させる工程と、を有し、
前記分散媒は、炭素材料を含み、
前記結着剤は、前記複数の正極活物質粒子と前記炭素材料とを結着させる機能を有する、
正極の作製方法。
【請求項５】
請求項１乃至請求項４のいずれか一において、
前記結着剤は、ポリフッ化ビニリデン、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、又はニトロセルロースを有する正極の作製方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】

本発明は、酸化グラフェン、それを用いた非水系二次電池用正極、及びその製造方法、非水系二次電池、電子機器に関する。

【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二次電池の小型化・大容量化の要求が高まっている。携帯型電子機器に用いられる二次電池として、高いエネルギー密度、大容量といった利点を有するリチウム二次電池に代表される非水系二次電池が広く利用されている。

【０００３】

非水系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、コバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）やリン酸鉄リチウム（$LiFePO_4$）などの活物質を含む正極と、リチウムイオンの吸蔵・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非水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非水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。

【０００４】

正極又は負極には、活物質と活物質や活物質と集電体とを結着させるために、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放電容量が低下してしまう。

【０００５】

そこで、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る。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（特許文献１参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】特開２００２－１１０１６２号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

しかしながら、導電助剤として用いられるアセチレンブラックは、平均粒径が数十ｎｍから数百ｎｍの嵩高い粒子であるため、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触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、電池の放電容量は低下する。

【０００８】

また、導電助剤としてグラファイト粒子を用いる際には、コストの問題から天然グラファイトを用いることが一般的であるが、その際にはグラファイト粒子中に不純物として含有している鉄、鉛、銅等が活物質や集電体と反応し、電池の電位低下や容量低下が生じる。

【０００９】

さらに、活物質は微粒子化に伴い粒子間の凝集力が強くなるため、結着剤や導電助剤に均一に分散するように混合することが困難となる。このため活物質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し、導電助剤の混入がなされていない活物質粒子の凝集部分においては、活物質粒子が電池の放電容量形成に寄与しない結果となる。

【００１０】

そこで、上記課題に鑑み、本発明の一態様では、少量の導電助剤で電子伝導性の高い活物質層を形成するための導電助剤の原料である酸化グラフェンを提供することを目的の一とする。また、少量の導電助剤で、充填量が高く高密度化された正極活物質層を含む非水系二次電池用正極を提供することを目的の一とする。また、該非水系二次電池用正極を用いることにより、電極体積当たりの容量が大きい非水系二次電池を提供することを目的の一とする。

【課題を解決するための手段】

【００１１】

本発明の一態様に係る非水系二次電池用正極は、正極活物質層に含まれる導電助剤として、グラフェンを用いる。

【００１２】

グラフェンは、炭素が形成する六角形の骨格を平面状に延ばした結晶構造をもつ炭素材料である。グラフェンはグラファイト結晶の一原子面を取り出したものであり、電気的、機械的又は化学的な性質に驚異的な特徴を有することから、グラフェンを利用した高移動度の電界効果トランジスタや高感度のセンサ、高効率な太陽電池、次世代向けの透明導電膜など、様々な分野での応用が期待され注目を浴びている。

【００１３】

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、π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。また、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。なお、酸化グラフェンを還元してグラフェンを形成する場合、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、全体の２ａｔｏｍｉｃ％以上２０ａｔｏｍｉｃ％以下、好ましくは３ａｔｏｍｉｃ％以上１５ａｔｏｍｉｃ％以下である。

【００１４】

ここで、グラフェンが多層グラフェンである場合、酸化グラフェンを還元したグラフェンを有することで、グラフェンの層間距離は０．３４ｎｍ以上０．５ｎｍ以下、好ましくは０．３８ｎｍ以上０．４２ｎｍ以下、さらに好ましくは０．３９ｎｍ以上０．４１ｎｍ以下である。通常のグラファイトは、単層グラフェンの層間距離が０．３４ｎｍであり、本発明の一態様に係る二次電池に用いるグラフェンの方が、その層間距離が長いため、多層グラフェンの層間におけるキャリアイオンの移動が容易となる。

【００１５】

本発明の一態様に係る非水系二次電池用正極は、グラフェンを、正極活物質層中で重なり合い、複数の正極活物質粒子と接するよう分散させる。別言すると、正極活物質層中に、グラフェンによる電子伝導のためのネットワークを形成するともいえる。これにより、複数の正極活物質粒子の結合が維持された状態となり、結果として電子伝導性の高い正極活物質層を形成することができる。

【００１６】

グラフェンを導電助剤として加えた正極活物質層は、以下の方法で作製することができる。まず分散媒（溶媒ともいう。）にグラフェンを分散させた後、正極活物質を添加して混練することで混合物を作製する。この混合物に結着剤（バインダともいう。）を添加して混練することで正極ペーストを作製する。最後に正極ペーストを正極集電体に塗布した後分散媒を揮発させ、グラフェンを導電助剤として加えた正極活物質層が作製される。

【００１７】

しかし、グラフェンを導電助剤に用いて正極活物質層中に電子伝導のネットワークを形成するためには、まずグラフェンが分散媒に均一に分散されなければならない。分散媒への分散性が直接正極活物質層へのグラフェンの分散性に依存するためであり、グラフェンの分散性が低い場合には、グラフェンが正極活物質層内で凝集し、局在することで該ネットワークの形成に至らない。従って、導電助剤に用いるグラフェンの分散媒への分散性は、正極活物質層の電子伝導性を高めるための極めて重要なファクタであるといえる。

【００１８】
そこで本願発明者らは、導電助剤としてグラフェンを活物質及び結着剤とともに分散媒に入れて作製した正極活物質層を確認したところ、分散性が十分でなく、結果として正極活物質層内に電子伝導のためのネットワークが形成できていないことを見いだした。さらに導電助剤としてグラフェンに替えて、酸化グラフェンを還元したグラフェン（以下、ＲＧＯ（Ｒｅｄｕｃｅｄ　Ｇｒａｐｈｅｎｅ　Ｏｘｉｄｅの略記）という。）を分散媒に入れて作製した正極活物質層においても同様の結果であった。
【００１９】
一方で、本願発明者らは、導電助剤として酸化グラフェン（ＧＯ（Ｇｒａｐｈｅｎｅ　Ｏｘｉｄｅの略記）ともいう。）を活物質及び結着剤とともに分散媒に入れて正極ペーストを作製した後、分散された酸化グラフェンを加熱処理により還元してグラフェンとした正極活物質層においては、活物質層内に電子伝導のネットワークが形成され、優れた電子伝導性を示すことを見いだした。
【００２０】
以上のことから、導電助剤の原料としてグラフェン又はＲＧＯを分散させた正極活物質層ではこれらの分散性が低いのに対し、酸化グラフェンを加えて正極ペースト化した後に還元したグラフェンは分散性が高いことが分かった。
【００２１】
このようなグラフェン又はＲＧＯと、酸化グラフェンを用いた正極ペーストの形成後に還元して形成したグラフェンとの活物質層中での分散性の差は、分散媒への分散性の差として、以下のように説明することができる。
【００２２】
図１（Ａ）に、分散媒として代表的なＮＭＰ（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。）の構造式を示す。ＮＭＰ１００は５員環の構造を有する化合物であり、極性溶媒の一つである。図１（Ａ）に、示すようにＮＭＰ中の酸素がマイナス（－）側に、酸素と二重結合する炭素がプラス（＋）側に電気的に偏っている。このような極性を有する希釈溶媒の中にグラフェン、ＲＧＯ又は酸化グラフェンを添加する。
【００２３】
グラフェンは、既述したように、六角形の骨格を平面状に延ばした炭素の結晶構造体であり、構造体中に官能基は実質的に含まれない。また、ＲＧＯは、当初有していた官能基を熱処理によって還元したものであり、構造体中の官能基の割合は１０ｗｔ％程度と低い。従って、図１（Ｂ）に示すように、グラフェン又はＲＧＯ１０１の表面は極性を持たないために、疎水性を示す。このため、分散媒であるＮＭＰ１００とグラフェン又はＲＧＯ１０１との相互作用は極めて小さく、むしろグラフェン又はＲＧＯ１０１どうしの相互作用によりグラフェン又はＲＧＯ１０１は凝集すると考えられる（図１（Ｃ）参照）。
【００２４】
一方、酸化グラフェン１０２は、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を有する極性物質である。酸化グラフェン１０２は官能基中の酸素がマイナスに帯電するため、極性溶媒中において異なる酸化グラフェンどうしで凝集しにくい一方で、極性溶媒であるＮＭＰ１００との相互作用が大きい（図２（Ａ）参照）。従って、図２（Ｂ）に示すように、酸化グラフェン１０２が有するエポキシ基等の官能基が極性溶媒と相互作用するため、酸化グラフェンどうしの凝集が阻害され、結果として分散媒中に酸化グラフェン１０２が均一に分散すると考えられる（図２（Ｂ）参照）。
【００２５】
以上のことから、グラフェンを導電助剤として用い、正極活物質層中に高い電子伝導性を有するネットワークを構築するためには、正極ペーストの作製時において、分散媒に分散性の高い酸化グラフェンを用いることが非常に効果的である。分散媒内の酸化グラフェンの分散性は、エポキシ基等の酸素を有する官能基の多寡（別の表現をするならば、酸化グラフェンの酸化度ともいえる。）に依存すると考えられる。

【００２６】
このため、本発明の一態様は、非水系二次電池用正極に用いる導電助剤の原料として用いられる酸化グラフェンであって、炭素に対する酸素の重量比が０．４０５以上である酸化グラフェンである。
【００２７】
ここで、炭素に対する酸素の重量比とは、酸化度を示す指標であり、酸化グラフェンの構成元素のうち炭素と酸素の重量を、炭素を基準とした比率としてみたものである。なお、酸化グラフェンを構成する元素の重量は、例えばＸ線光電子分光法（ＸＰＳ：Ｘ－ｒａｙ　Ｐｈｏｔｏｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）で測定することができる。
【００２８】
酸化グラフェンの炭素に対する酸素の重量比が０．４０５以上であるということは、極性溶媒中で酸化グラフェンが高い分散性を有するために、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十分に結合した極性物質となっていることを意味する。
【００２９】
よって、炭素に対する酸素の重量比が０．４０５以上である酸化グラフェンを、正極活物質及び結着剤とともに分散媒に分散させて混練し、正極集電体上に塗布して加熱することにより、分散性が高く電子伝導のネットワークを有するグラフェンを含んだ非水系二次電池用正極を形成することができる。
【００３０】
酸化グラフェンは、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。
【００３１】
また、本発明の一態様は、複数の粒状の正極活物質と、複数のグラフェンを含む導電助剤と、結着剤と、を含む正極活物質層を正極集電体上に有し、グラフェンは、粒状の正極活物質の平均粒径よりも大きく、グラフェンは、正極活物質層中において、隣接する他のグラフェンの一以上と互いに面接触する程度に分散し、グラフェンは、粒状の正極活物質の表面の一部を包むように面接触している非水系二次電池用正極である。
【００３２】
既に述べたように、酸化グラフェンは酸素を含む官能基を有する構造体であるため、ＮＭＰ等の極性溶媒中において酸化グラフェンどうしが凝集することなく、均一に分散する。分散した酸化グラフェンは複数の粒状の正極活物質と均一に混ざり合う。このため分散媒の揮発と該酸化グラフェンの還元処理とにより、酸化グラフェンから形成されたグラフェンは、他のグラフェンと面接触する程度に正極活物質層中に分散される。グラフェンはシート状であり、互いに部分的な面接触により電気的な接続を果たしているため、各グラフェンを一つの集合として捉えると、電子伝導のネットワークが形成されていると考えられる。またグラフェンどうしの接続が面接触であるため、接触抵抗を低く抑えることができ、電子伝導性の高いネットワークを構築する。
【００３３】
一方、それぞれのグラフェンは一辺の長さが５０ｎｍ以上１００μｍ以下、好ましくは８００ｎｍ以上２０μｍ以下のシートであり、粒状の正極活物質の平均粒径よりも大きいため、一枚のシート状のグラフェンが複数の粒状の正極活物質と接続することができる。特にグラフェンがシート状であるため、粒状の正極活物質の表面を覆うように面接触することができる。このため、導電助剤の量を増加させることなく、粒状の正極活物質とグラフェンとの接触抵抗を低減することができる。
【００３４】
なお、粒状の正極活物質としては、リン酸鉄リチウム等のキャリアイオンの挿入脱離が可能な材料を用いることができる。
【００３５】
また、本発明の一態様は、複数の粒状の正極活物質と、複数のグラフェンを含む導電助剤

と、結着剤と、を含む正極活物質層を正極集電体上に有し、正極活物質層に含まれる炭素の結合状態は、Ｃ＝Ｃ結合の割合が３５％以上であり、かつ、Ｃ－Ｏ結合の割合が５％以上２０％以下である非水系二次電池用正極である。

【００３６】

また、本発明の一態様は、炭素に対する酸素の重量比が０．４０５以上である酸化グラフェンを分散媒に分散させ、酸化グラフェンを分散させた分散媒に、正極活物質を添加して混練することで混合物を作製し、混合物に結着剤を添加して混練することで正極ペーストを作製し、正極ペーストを正極集電体に塗布し、塗布した正極ペーストに含まれる分散媒を揮発させた後又は揮発させると同時に、酸化グラフェンを還元して、グラフェンを含む正極活物質層を前記正極集電体上に形成する非水系二次電池用正極の製造方法である。

【００３７】

上記酸化グラフェン及びグラフェンは、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。

【００３８】

上記製造方法において、正極ペーストは還元雰囲気又は減圧下において乾燥させる。これにより、正極ペーストに含まれる分散媒を揮発させ、正極ペーストに含まれる酸化グラフェンを還元させることができる。

【００３９】

また、上記製造方法において、混合物に結着剤を添加して混練する際に、さらに分散媒を添加することで、正極ペーストの粘度を調整することができる。

【００４０】

正極活物質は、炭素に対する酸素の重量比が０．４０５以上である酸化グラフェンが分散された分散媒中に添加する。これを混練することでグラフェンの分散性の高い正極活物質層を形成する。酸化グラフェンは、正極活物質、導電助剤及び結着剤の混合物である正極ペーストの総重量に対して、少なくとも２ｗｔ％（重量パーセント）の割合で含まれていればよい。一方、正極ペーストを集電体に塗布し、還元した後のグラフェンは、正極活物質層の総重量に対して、少なくとも１ｗｔ％の割合で含まれていればよい。これは、酸化グラフェンの還元により、グラフェンの重量がほぼ半減するためである。

【００４１】

具体的には、正極ペーストの段階で、正極ペーストの総量に対して、酸化グラフェンを２ｗｔ％以上１０ｗｔ％以下添加し、正極活物質を８５ｗｔ％以上９３ｗｔ％以下添加し、結着剤を１ｗｔ％以上５ｗｔ％以下添加することが好ましい。また、正極ペーストを集電体に塗布して酸化グラフェンを還元した正極活物質層の段階では、正極活物質層の総量に対して、グラフェンを１ｗｔ％以上５ｗｔ％以下添加し、正極活物質を９０ｗｔ％以上９４ｗｔ％以下添加し、結着剤を１ｗｔ％以上５ｗｔ％以下添加することが好ましい。

【００４２】

正極ペーストを正極集電体に塗布した後、還元雰囲気又は減圧下で乾燥させることにより、酸化グラフェンに含まれる酸素を脱離させることで、グラフェンを含む正極活物質層を形成することができる。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いてもよい。

【００４３】

グラフェンに酸素が含まれる場合、酸素の割合は、全体の２ａｔｏｍｉｃ％以上２０ａｔｏｍｉｃ％以下、好ましくは３ａｔｏｍｉｃ％以上１５ａｔｏｍｉｃ％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、結果として電子伝導性の高いネットワークを形成することができる。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。

【００４４】

以上のように製造された正極と、負極と、電解液と、セパレータとを用いることにより、非水系二次電池を製造することができる。

【発明の効果】

【００４５】
少量の導電助剤で電子伝導性の高い活物質層を形成するための導電助剤の原料である酸化グラフェンを提供することができる。
【００４６】
また、該酸化グラフェンを導電助剤の原料に用いることで、少量の導電助剤で高い電子伝導性を有する正極活物質層を含む非水系二次電池用正極を提供することができる。また、少量の導電助剤で、充填量が高く高密度化された正極活物質層を含む非水系二次電池用正極を提供することができる。
【００４７】
また、該非水系二次電池用正極を用いることにより、電極体積当たりの容量が大きい非水系二次電池を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【００４８】
【図１】極性溶媒中の分散状態を説明する図。
【図２】極性溶媒中の分散状態を説明する図。
【図３】正極を説明する図。
【図４】正極の製造方法を説明するフローチャート。
【図５】コイン形の二次電池を説明する図。
【図６】電気泳動法及び電気化学還元法を説明する図。
【図７】ラミネート型の二次電池を説明する図。
【図８】円筒型の二次電池を説明する図。
【図９】電子機器を説明する図。
【図１０】電子機器を説明する図。
【図１１】電子機器を説明する図。
【図１２】充放電特性の比較を示す図。
【図１３】セルＡ及びセルＢの充放電特性を示す図。
【図１４】導電助剤の原料に酸化グラフェンを用いた正極活物質層のＳＥＭ像。
【図１５】導電助剤の原料に酸化グラフェンを用いた正極活物質層のＳＥＭ像。
【図１６】導電助剤の原料に酸化グラフェンを用いた正極活物質層のＳＥＭ像。
【図１７】導電助剤の原料にＲＧＯを用いた正極活物質層のＳＥＭ像。
【図１８】導電助剤の原料にグラフェンを用いた正極活物質層のＳＥＭ像。
【図１９】正極を説明する図。
【図２０】導電助剤の原料に酸化グラフェンを用いた正極活物質層のＳＥＭ像。
【図２１】導電助剤の原料に酸化グラフェンを用いた正極活物質層のＳＥＭ像。
【図２２】導電助剤の原料に酸化グラフェンを用いた正極活物質層のＳＥＭ像。
【発明を実施するための形態】
【００４９】
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。
【００５０】
なお、本明細書で説明する各図において、各構成の大きさ、膜の厚さ又は領域は、明瞭化のために誇張されている場合がある。よって、必ずしもそのスケールに限定されるものではない。
【００５１】
（実施の形態１）
本実施の形態では、本発明の一態様に係る非水系二次電池用正極について、図３及び図１９を参照して説明する。図３（Ａ）に正極の斜視図を、図３（Ｂ）に正極活物質層の平面図を、図３（Ｃ）及び図１９に、正極活物質層の縦断面図を示す。

【００５２】
図３（Ａ）は、正極２００の斜視図である。図３（Ａ）では正極２００を矩形のシート形状で示しているが、正極２００の形状はこれに限らず、任意の形状を適宜選択することができる。正極２００は、正極ペーストを正極集電体２０１上に塗布した後、還元雰囲気又は減圧下で乾燥させることで、正極活物質層２０２を形成することにより作製される。図３（Ａ）においては、正極活物質層２０２は正極集電体２０１の一方の面にのみ形成しているが、正極活物質層２０２は正極集電体２０１の両面に形成してもよい。また、正極活物質層２０２は正極集電体２０１の全面に形成する必要はなく、正極タブと接続するための領域等、非塗布領域を適宜設ける。
【００５３】
正極集電体２０１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、導電性の高く、リチウム等のキャリアイオンと合金化しない材料を用いることができる。また、シリコン、チタン、ネオジム、スカンジウム、モリブデンなどの耐熱性を向上させる元素が添加されたアルミニウム合金を用いることができる。また、シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成してもよい。シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、コバルト、ニッケル等がある。正極集電体２０１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２０１は、厚みが１０μｍ以上３０μｍ以下のものを用いるとよい。
【００５４】
図３（Ｂ）及び図３（Ｃ）は、正極活物質層２０２の上面及び縦断面をそれぞれ示した模式図である。正極活物質層２０２は、粒状の正極活物質２０３と、導電助剤としてのグラフェン２０４と、結着剤（バインダともいう。図示せず）と、を含む。
【００５５】
正極活物質２０３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砕、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（Ｂ）及び図３（Ｃ）においては、正極活物質２０３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。
【００５６】
正極活物質２０３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含有複合酸化物等が挙げられる。
【００５７】
オリビン型構造のリチウム含有複合酸化物としては、例えば、一般式$LiMPO_4$（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$LiMPO_4$の代表例としては、$LiFePO_4$、$LiNiPO_4$、$LiCoPO_4$、$LiMnPO_4$、$LiFe_aNi_bPO_4$、$LiFe_aCo_bPO_4$、$LiFe_aMn_bPO_4$、$LiNi_aCo_bPO_4$、$LiNi_aMn_bPO_4$（ａ＋ｂは１以下、０＜ａ＜１、０＜ｂ＜１）、$LiFe_cNi_dCo_ePO_4$、$LiFe_cNi_dMn_ePO_4$、$LiNi_cCo_dMn_ePO_4$（ｃ＋ｄ＋ｅは１以下、０＜ｃ＜１、０＜ｄ＜１、０＜ｅ＜１）、$LiFe_fNi_gCo_hMn_iPO_4$（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。
【００５８】
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。
【００５９】
層状岩塩型の結晶構造を有するリチウム含有複合酸化物としては、例えば、コバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）、$LiNiO_2$、$LiMnO_2$、Li_2MnO_3、$LiNi_{0.}$

$_{8}Co_{0.2}O_{2}$等のNiCo系（一般式は、$LiNi_{x}Co_{1-x}O_{2}$（0＜x＜1））、$LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_{2}$等のNiMn系（一般式は、$LiNi_{x}Mn_{1-x}O_{2}$（0＜x＜1））、$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_{2}$等のNiMnCo系（NMCともいう。一般式は、$LiNi_{x}Mn_{y}Co_{1-x-y}O_{2}$（x＞0、y＞0、x＋y＜1））が挙げられる。さらに、$Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O_{2}$、$Li_{2}MnO_{3}-LiMO_{2}$（M＝Co、Ni、Mn）等も挙げられる。

【0060】

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。

【0061】

スピネル型の結晶構造を有するリチウム含有複合酸化物としては、例えば、$LiMn_{2}O_{4}$、$Li_{1+x}Mn_{2-x}O_{4}$、$Li(MnAl)_{2}O_{4}$、$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_{4}$等が挙げられる。

【0062】

$LiMn_{2}O_{4}$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含有複合酸化物に、少量のニッケル酸リチウム（$LiNiO_{2}$や$LiNi_{1-x}MO_{2}$（M＝Co、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。

【0063】

また、正極活物質として、一般式$Li_{(2-j)}MSiO_{4}$（Mは、Fe（II）、Mn（II）、Co（II）、Ni（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$Li_{(2-j)}MSiO_{4}$の代表例としては、$Li_{(2-j)}FeSiO_{4}$、$Li_{(2-j)}NiSiO_{4}$、$Li_{(2-j)}CoSiO_{4}$、$Li_{(2-j)}MnSiO_{4}$、$Li_{(2-j)}Fe_{k}Ni_{l}SiO_{4}$、$Li_{(2-j)}Fe_{k}Co_{l}SiO_{4}$、$Li_{(2-j)}Fe_{k}Mn_{l}SiO_{4}$、$Li_{(2-j)}Ni_{k}Co_{l}SiO_{4}$、$Li_{(2-j)}Ni_{k}Mn_{l}SiO_{4}$（k＋lは1以下、0＜k＜1、0＜l＜1）、$Li_{(2-j)}Fe_{m}Ni_{n}Co_{q}SiO_{4}$、$Li_{(2-j)}Fe_{m}Ni_{n}Mn_{q}SiO_{4}$、$Li_{(2-j)}Ni_{m}Co_{n}Mn_{q}SiO_{4}$（m＋n＋qは1以下、0＜m＜1、0＜n＜1、0＜q＜1）、$Li_{(2-j)}Fe_{r}Ni_{s}Co_{t}Mn_{u}SiO_{4}$（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。

【0064】

また、正極活物質として、$A_{x}M_{2}(XO_{4})_{3}$（A＝Li、Na、Mg、M＝Fe、Mn、Ti、V、Nb、Al、X＝S、P、Mo、W、As、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、$Fe_{2}(MnO_{4})_{3}$、$Fe_{2}(SO_{4})_{3}$、$Li_{3}Fe_{2}(PO_{4})_{3}$等が挙げられる。また、正極活物質として、$Li_{2}MPO_{4}F$、$Li_{2}MP_{2}O_{7}$、$Li_{5}MO_{4}$（M＝Fe、Mn）の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ド（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酸化物、バナジウム酸化物系（$V_{2}O_{5}$、$V_{6}O_{13}$、$LiV_{3}O_{8}$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。

【0065】

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、アルカリ土類金属イオン、ベリリウムイオン、またはマグネシウムイオンの場合、正極活物質として、上記リチウム化合物及びリチウム含有複合酸化物において、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、バリウム等）、ベリリウム、またはマグネシウムを用いてもよい。

【0066】

また、導電助剤として正極活物質層202に添加するグラフェン204は、炭素に対する

酸素の重量比が０．４０５以上である酸化グラフェンに還元処理を行うことによって、形成される。

【００６７】

炭素に対する酸素の重量比が０．４０５以上である酸化グラフェンは、Ｈｕｍｍｅｒｓ法と呼ばれる酸化法を用いて作製することができる。

【００６８】

Ｈｕｍｍｅｒｓ法は、グラファイト粉末に、過マンガン酸カリウムの硫酸溶液、過酸化水素水等を加えて酸化反応させて酸化グラファイトを含む分散液を作製する。酸化グラファイトは、グラファイトの炭素の酸化により、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する。このため、複数のグラフェンの層間距離がグラファイトと比較して長くなり、層間の分離による薄片化が容易となる。次に、酸化グラファイトを含む分散液に、超音波振動を加えることで、層間距離が長い酸化グラファイトを劈開し、酸化グラフェンを分離するとともに、酸化グラフェンを含む分散液を作製することができる。そして、酸化グラフェンを含む分散液から溶媒を取り除くことで、粉末状の酸化グラフェンを得ることができる。

【００６９】

ここで、炭素に対する酸素の重量比が０．４０５以上である酸化グラフェンは、過マンガン酸カリウム等の酸化剤の量を適宜調整することで形成することができる。すなわち、グラファイト粉末に対して酸化剤の量を増加させることで、酸化グラフェンの酸化度（炭素に対する酸素の重量比）を高めることができる。従って、製造する酸化グラフェンの量に合わせて、原料となるグラファイト粉末に対する酸化剤の量を決定すればよい。

【００７０】

なお、酸化グラフェンの作製は過マンガン酸カリウムの硫酸溶液を用いたＨｕｍｍｅｒｓ法に限られず、例えば硝酸、塩素酸カリウム、硝酸ナトリウム等を使用するＨｕｍｍｅｒｓ法、又はＨｕｍｍｅｒｓ法以外の酸化グラフェンの作製方法を適宜用いてもよい。

【００７１】

また、酸化グラファイトの薄片化は、超音波振動の付加の他、マイクロ波やラジオ波、又は熱プラズマの照射や、物理的応力の付加により行ってもよい。

【００７２】

作製した酸化グラフェンは、エポキシ基、カルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基等を有する。酸化グラフェンはＮＭＰに代表される極性溶媒の中においては、官能基中の酸素がマイナスに帯電するため、ＮＭＰと相互作用する一方で異なる酸化グラフェンどうしとは反発し、凝集しにくい。このため、極性溶媒中においては、酸化グラフェンが均一に分散しやすい。

【００７３】

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。特にフレークサイズが粒状の正極活物質２０３の平均粒径よりも小さい場合、複数の正極活物質２０３との面接触がしにくくなるとともに、グラフェン相互の接続が難しくなるため、正極活物質層２０２の電子伝導性を向上させることが困難となる。

【００７４】

図３（Ｂ）に示す正極活物質層２０２の上面図のように、複数の粒状の正極活物質２０３は、複数のグラフェン２０４によって被覆されている。一枚のシート状のグラフェン２０４は、複数の粒状の正極活物質２０３と接続する。特に、グラフェン２０４がシート状であるため、粒状の正極活物質２０３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２０４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２０３とグラフェン２０４との電子伝導性を向上させるができる。

【００７５】

また、複数のグラフェン２０４どうしも面接触している。これはグラフェン２０４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分散媒から溶媒を揮発除去し、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２０２に残留するグラフェン２０４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。

【００７６】

図３（Ｂ）に示す正極活物質層２０２の上面図において、グラフェン２０４は必ずしも正極活物質層２０２の表面でのみ他のグラフェンと重なり合うものではなく、グラフェン２０４の一部は正極活物質層２０２の内部へ潜りこむ等、三次元的に配置されるように形成されている。また、グラフェン２０４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２０３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２０３と接していない部分は複数の粒状の正極活物質２０３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。

【００７７】

正極活物質層２０２の縦断面においては、図３（Ｃ）に示すように、正極活物質層２０２の内部において概略均一にシート状のグラフェン２０４が分散する。図３（Ｃ）においてはグラフェン２０４を模式的に太線で表しているが、実際には炭素分子の単層又は多層の厚みを有する薄膜である。正極活物質層２０２の上面についての説明と同様に、複数のグラフェン２０４は、複数の粒状の正極活物質２０３を包むように、あるいは覆うように形成されているため、互いに面接触している。また、グラフェン２０４どうしも互いに面接触することで複数のグラフェン２０４により電子伝導のネットワークを形成している。図３（Ｃ）をさらに拡大した模式図が図１９である。複数の粒状の正極活物質２０３の表面上に張り付くようにグラフェン２０４が被覆するとともに、グラフェンどうしもまた接触してネットワークを形成している。

【００７８】

図３（Ｂ）、図３（Ｃ）及び図１９で示したように、シート状の複数のグラフェン２０４は正極活物質層２０２の内部において三次元的に分散しており、これらが互いに面接触することで、三次元の電子伝導性のネットワークを形成している。また、それぞれのグラフェン２０４は、複数の粒状の正極活物質２０３を被覆し面接触している。このため正極活物質２０３どうしの結合が維持されている。以上のことから、炭素に対する酸素の重量比が０．４０５以上である酸化グラフェンを原料とし、ペーストの形成後に還元したグラフェンを導電助剤として用いることで、高い電子伝導性を有する正極活物質層２０２を形成することができる。

【００７９】

また、正極活物質２０３とグラフェン２０４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ため、正極活物質２０３の正極活物質層２０２における比率を増加させることができる。これにより、二次電池の放電容量を増加させることができる。

【００８０】

粒状の正極活物質２０３の一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。この粒状の正極活物質２０３の複数と面接触するために、グラフェン２０４は一辺の長さが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。

【００８１】

また、正極活物質層２０２に含まれる結着剤（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。

【００８２】

以上に示した正極活物質層２０２は、正極活物質２０３、導電助剤としてのグラフェン２０４及び結着剤を、正極活物質層２０２の総量に対して、それぞれ正極活物質２０３を９０ｗｔ％以上９４ｗｔ％以下、グラフェンを１ｗｔ％以上５ｗｔ％以下、結着剤を１ｗｔ％以上５ｗｔ％以下の割合で含有することが好ましい。

【００８３】

本実施の形態に示すように、粒状の正極活物質２０３の平均粒径よりも大きいグラフェン２０４が、正極活物質層２０２中において、隣接する他のグラフェン２０４の一以上と互いに面接触する程度に分散し、粒状の正極活物質２０３の表面の一部を包むように面接触していることで、少量の導電助剤で、充填量が高く高密度化された正極活物質層を含む非水系二次電池用正極を提供することができる。

【００８４】

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。

【００８５】

（実施の形態２）

次に、上述した正極活物質、導電助剤、結着剤、分散媒を用いて、正極ペーストを作製し、該正極ペーストを正極集電体２０１上に塗布して、還元雰囲気又は減圧下で乾燥させることで、正極活物質層２０２を含む正極２００を製造する方法について、図４を参照して説明する。

【００８６】

まず、分散媒としてＮＭＰを用意し（ステップＳ１１）、ＮＭＰ中に実施の形態１で説明した炭素に対する酸素の重量比が０．４０５以上である酸化グラフェンを分散させる（ステップＳ１２）。正極ペーストの総量に対して、酸化グラフェンの量が２ｗｔ％未満であると、正極活物質層２０２が形成された際に導電性が低下する。また、酸化グラフェンの量が１０ｗｔ％を超えると、正極活物質の粒径にもよるが、正極ペーストの粘度が高くなる。また、正極ペーストを正極集電体２０１に塗布した後の乾燥工程の際に、加熱により正極ペースト中で対流が生じ、軽くて薄い酸化グラフェンが移動・凝集することで、正極活物質層２０２がひび割れたり、正極活物質層２０２が正極集電体２０１から剥がれたりするおそれがある。したがって、酸化グラフェンの量は、正極ペースト（正極活物質、導電助剤、及び結着剤の総重量）に対して２ｗｔ％～１０ｗｔ％とするとよい。なお、酸化グラフェンは、後の熱処理工程によって還元されてグラフェンとなり重量がほぼ半減するため、正極活物質層２０２中の重量比は１ｗｔ％～５ｗｔ％となる。

【００８７】

次に、正極活物質として、リン酸鉄リチウムを添加する（ステップＳ１３）。リン酸鉄リチウムの一次粒子の平均粒径は、５０ｎｍ以上５００ｎｍ以下のものを用いるとよい。添加するリン酸鉄リチウムの量は、正極ペーストの総量に対して、８５ｗｔ％以上とすればよく、例えば、８５ｗｔ％以上９３ｗｔ％以下とすればよい。

【００８８】

なお、リン酸鉄リチウムの焼成時にグルコース等の炭水化物を混合して、リン酸鉄リチウムの粒子にカーボンを被覆してもよい。この処理により導電性が高まる。

【００８９】

次に、これらの混合物に固練り（高粘度の状態で混練）を行うことで、酸化グラフェン及びリン酸鉄リチウムの凝集をほどくことができる。また、酸化グラフェンは、官能基を有するため、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どうしで凝集しにくい。また、酸化グラフェンは、リン酸鉄リチウムとの相互作用が強い。このため、リン酸鉄リチウム中に酸化グラフェンをより均一に分散させることができる。

【００９０】

次に、これらの混合物に、結着剤としてＰＶＤＦを添加する（ステップＳ１４）。ＰＶＤＦの量は、酸化グラフェン及びリン酸鉄リチウムの量によって設定すればよく、正極ペーストに対して、１ｗｔ％以上５ｗｔ％以下添加すればよい。酸化グラフェンが、複数の正

極活物質粒子と面接触するように均一に分散されている状態で、結着剤を添加することにより、分散状態を維持したまま、正極活物質と酸化グラフェンとを結着することができる。また、リン酸鉄リチウムと酸化グラフェンの割合によっては、結着剤を添加しなくてもよいが、結着剤を添加した場合には正極の強度を向上させることができる。

【００９１】

次に、これらの混合物に、所定の粘度になるまでＮＭＰを添加し（ステップＳ１５）、混練することで正極ペーストを作製することができる（ステップＳ１６）。以上の工程で、正極ペーストを作製することによって、酸化グラフェン、正極活物質、及び結着剤の混練状態が均一な正極ペーストを作製することができる。

【００９２】

次に、正極集電体２０１上に、正極ペーストを塗布する（ステップＳ１７）。

【００９３】

次に、正極集電体２０１上に塗布された正極ペーストを乾燥させる（ステップＳ１８）。乾燥工程は、６０℃～１７０℃、１分～１０時間加熱することにより、ＮＭＰを蒸発させることによって行う。なお、雰囲気は特に限定されない。

【００９４】

次に、正極ペーストに対して還元雰囲気または減圧下にて乾燥を行う（ステップＳ１９）。還元雰囲気又は減圧下とし、温度を１３０℃～２００℃、１０時間～３０時間加熱することにより、正極ペーストに残ったＮＭＰや水を蒸発させ、酸化グラフェンに含まれる酸素を脱離させる。これにより、酸化グラフェンをグラフェンとすることができる。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。

【００９５】

以上の工程により、正極活物質２０３にグラフェン２０４が均一に分散された正極活物質層２０２を含む正極２００を作製することができる。なお、乾燥工程の後、正極２００に対して、加圧工程を行っても良い。

【００９６】

本実施の形態で説明したように、炭素に対する酸素の重量比が０．４０５以上である酸化グラフェンが分散された分散媒に、正極活物質を添加し、混練することで、正極活物質中に酸化グラフェンを均一に分散することができる。酸化グラフェンが、複数の正極活物質粒子と接するように分散された状態で、結着剤を添加することで、酸化グラフェンと複数の正極活物質粒子との接触を阻害することなく、結着剤を均一に分散させることができる。このようにして作製された正極ペーストを用いることで、正極活物質の充填量が高く、高密度化された正極活物質層を含む正極を作製することができる。また、該正極を用いて、電池を作製することで、高容量の非水系二次電池を製造することができる。さらに、結着剤によって、シート状のグラフェンが、複数の正極活物質と接した状態を維持させることができるため、正極活物質とグラフェンとの剥離を抑制することができるため、サイクル特性の良好な非水系二次電池を製造することができる。

【００９７】

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。

【００９８】

（実施の形態３）

本実施の形態では、非水系二次電池の構造及びその製造方法について、図５及び図６を参照して説明する。

【００９９】

図５（Ａ）は、コイン型（単層偏平型）の非水系二次電池の外観図であり、図５（Ｂ）は、その断面図である。

【０１００】

コイン型の二次電池３００は、正極端子を兼ねた正極缶３０１と負極端子を兼ねた負極缶３０２とが、ポリプロピレン等で形成されたガスケット３０３で絶縁シールされている。

正極３０４は、正極集電体３０５と、これと接するように設けられた正極活物質層３０６により形成される。また、負極３０７は、負極集電体３０８と、これに接するように設けられた負極活物質層３０９により形成される。正極活物質層３０６と負極活物質層３０９との間には、セパレータ３１０と、電解質（図示せず）とを有する。

【０１０１】

正極３０４は、実施の形態１及び実施の形態２に示す正極２００を用いることができる。

【０１０２】

負極３０７は、負極集電体３０８上に、ＣＶＤ法、スパッタリング法、または塗布法により、負極活物質層３０９を形成することで、形成される。

【０１０３】

負極集電体３０８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３０８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３０８は、厚みが１０μｍ以上３０μｍ以下のものを用いるとよい。

【０１０４】

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、例えば、リチウム金属、炭素系材料、合金系材料等が挙げられる。

【０１０５】

リチウム金属は、酸化還元電位が低く（標準水素電極に対して－３．０４５Ｖ）、重量及び体積当たりの比容量が大きい（それぞれ３８６０ｍＡｈ／ｇ、２０６２ｍＡｈ／ｃｍ^3）ため、好ましい。

【０１０６】

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が挙げられる。

【０１０７】

黒鉛としては、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の人造黒鉛や、球状化天然黒鉛等の天然黒鉛が挙げられる。

【０１０８】

黒鉛はリチウムイオンが黒鉛に挿入したとき（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卑な電位を示す（０．１～０．３Ｖ　ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）。これにより、リチウムイオン電池は高い作動電圧を示すことができる。さらに、黒鉛は、単位体積当たりの容量が比較的高い、体積膨張が小さい、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。

【０１０９】

負極活物質として、リチウム金属との合金化・脱合金化反応により充放電反応を行うことが可能な合金系材料も用いることができる。例えば、Ａｌ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ａｇ、Ｚｎ、Ｃｄ、Ｉｎ、Ｇａ等のうち少なくとも一つを含む材料が挙げられる。このような元素は炭素に対して容量が大きく、特にシリコンは理論容量が４２００ｍＡｈ／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、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等が挙げられる。

【０１１０】

また、負極活物質として、二酸化チタン（TiO_2）、リチウムチタン酸化物（$Li_4Ti_5O_{12}$）、リチウム－黒鉛層間化合物（Li_xC_6）、五酸化ニオブ（Nb_2O_5）、酸化タングステン（WO_2）、酸化モリブデン（MoO_2）等の酸化物を用いることができる。

【０１１１】
また、負極活物質として、リチウムと遷移金属の複窒化物である、Li_3N型構造をもつ$Li_{3-x}M_xN$（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）を示し好ましい。
【０１１２】
リチウムと遷移金属の複窒化物を用いると、負極活物質中にリチウムイオンを含むため、正極活物質としてリチウムイオンを含まないV_2O_5、Cr_3O_8等の材料と組み合わせることができ好ましい。なお、正極活物質にリチウムイオンを含む材料を用いる場合でも、あらかじめリチウムイオンを脱離させることでリチウムと遷移金属の複窒化物を用いることができる。
【０１１３】
また、コンバージョン反応が生じる材料を負極活物質として用いることもできる。例えば、酸化コバルト（ＣｏＯ）、酸化ニッケル（ＮｉＯ）、酸化鉄（ＦｅＯ）等の、リチウムと合金化反応を行わない遷移金属酸化物を負極活物質に用いてもよい。コンバージョン反応が生じる材料としては、さらに、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。なお、上記フッ化物の電位は高いため、正極活物質として用いてもよい。
【０１１４】
塗布法を用いて負極活物質層３０９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３０８上に塗布して乾燥させればよい。
【０１１５】
また、負極活物質として、シリコンを用いて負極活物質層３０９を形成する場合は、負極活物質層３０９の表面に、グラフェンを形成することが好ましい。シリコンは、充放電サイクルにおけるキャリアイオンの吸蔵・放出に伴う体積の変化が大きいため、負極集電体３０８と負極活物質層３０９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。そこで、シリコンを含む負極活物質層３０９の表面にグラフェンを形成することにより、充放電サイクルにおいて、シリコンの体積が変化したとしても、負極集電体３０８と負極活物質層３０９との密着性の低下を抑制することができ、電池特性の劣化が低減されるため好ましい。
【０１１６】
負極活物質層３０９表面に形成するグラフェンは、正極の作製方法と同様に、酸化グラフェンを還元することによって形成することができる。該酸化グラフェンは、実施の形態１で説明した酸化グラフェンを用いることができる。
【０１１７】
負極活物質層３０９に、電気泳動法を用いて酸化グラフェンを形成する方法について、図６（Ａ）を参照して説明する。
【０１１８】
図６（Ａ）は電気泳動法を説明するための断面図である。容器４０１には、実施の形態１で説明した分散媒に酸化グラフェンを分散させた分散液（以下、酸化グラフェン分散液４０２という。）が入っている。また、酸化グラフェン分散液４０２中に被形成物４０３を設けて、これを陽極とする。また、酸化グラフェン分散液４０２中に陰極となる導電体４０４を設ける。なお、被形成物４０３は、負極集電体３０８及びその上に形成された負極活物質層３０９とする。また、導電体４０４は、導電性を有する材料、例えば、金属材料又は合金材料とすればよい。
【０１１９】
陽極と陰極の間に適切な電圧を加えることで、被形成物４０３の表面、すなわち、負極活物質層３０９の表面に酸化グラフェンの層が形成される。これは、酸化グラフェンは、上記したように極性溶媒中において負に帯電するため、電圧を加えることで負に帯電した酸

化グラフェンは陽極に引き寄せられ、被形成物４０３に付着するからである。酸化グラフェンの負の帯電は、酸化グラフェンが有するヒドロキシル基、カルボキシル基等の置換基から水素イオンが離脱していることに由来し、物体と当該置換基とが結合することで中性化する。なお、加える電圧は一定でなくてもよい。また、陽極と陰極の間を流れる電荷量を測定することで、物体に付着した酸化グラフェンの層の厚さを見積もることができる。

【０１２０】

陽極と陰極の間に加える電圧は、０．５Ｖ乃至２．０Ｖの範囲とすると良い。より好ましくは、０．８Ｖ乃至１．５Ｖである。例えば陽極と陰極の間に加える電圧を１Ｖとすると、被形成物と酸化グラフェンの層との間に陽極酸化の原理により生じうる酸化膜が、形成されにくい。

【０１２１】

必要な厚さの酸化グラフェンが得られたら、被形成物４０３を酸化グラフェン分散液４０２から引き上げ、乾燥させる。

【０１２２】

電気泳動法による酸化グラフェンの電着において、酸化グラフェンで既に覆われている部分にさらに酸化グラフェンが積層することは少ない。これは、酸化グラフェンの導電率が十分に低いためである。一方、まだ酸化グラフェンに覆われていない部分には、酸化グラフェンが優先的に積層される。このため、被形成物４０３の表面に形成される酸化グラフェンの厚さは実用的に均一な厚さになる。

【０１２３】

電気泳動を行う時間（電圧を加える時間）は、被形成物４０３の表面が酸化グラフェンに覆われるのにかかる時間より長時間行えばよく、例えば、０．５分以上３０分以下、好ましくは５分以上２０分以下とすればよい。

【０１２４】

電気泳動法を用いると、イオン化した酸化グラフェンを電気的に活物質まで移動させることができるため、負極活物質層３０９の表面に凹凸を有していても、酸化グラフェンを均一に設けることが可能である。

【０１２５】

次に、還元処理を行い、形成された酸化グラフェンから酸素の一部を脱離させる。還元処理としてはグラフェンを用いた実施の形態１で説明した、加熱による還元処理等を行っても良いが、ここでは電気化学的な還元処理（以下、電気化学還元という。）について説明する。

【０１２６】

酸化グラフェンの電気化学還元は、加熱処理による還元とは異なり、電気エネルギーを用いた還元である。図６（Ｂ）に示すように負極活物質層３０９上に設けた酸化グラフェンを有する負極を導電体４０７として用いて閉回路を構成し、この導電体４０７に当該酸化グラフェンの還元反応が生じる電位、又は当該酸化グラフェンが還元される電位を供給し、当該酸化グラフェンをグラフェンに還元する。なお、本明細書では、酸化グラフェンの還元反応が生じる電位、又は当該酸化グラフェンが還元される電位を還元電位という。

【０１２７】

図６（Ｂ）を用いて酸化グラフェンの還元方法を具体的に記述する。容器４０５に電解液４０６を満たし、そこに酸化グラフェンを有する導電体４０７と、対極４０８とを挿入し、浸漬させる。次に、酸化グラフェンを有する導電体４０７を作用極とし、他に少なくとも対極４０８及び電解液４０６を用いて電気化学セル（開回路）を組み、当該導電体４０７（作用極）の電位に酸化グラフェンの還元電位を供給し、当該酸化グラフェンをグラフェンに還元する。なお、供給する還元電位は、対極４０８を基準にした場合の還元電位、又は電気化学セルに参照極を設けて、当該参照極を基準にした場合の還元電位とする。例えば、対極４０８及び参照極をリチウム金属とする場合、供給する還元電位はリチウム金属の酸化還元電位を基準とした還元電位（ｖｓ．Ｌｉ／$Ｌｉ^{+}$）となる。本工程によって、電気化学セル（閉回路）には、酸化グラフェンが還元される際に還元電流が流れる。そ

のため、酸化グラフェンの還元を確認するには、当該還元電流を連続的に確認すればよく、還元電流が一定値を下回った状態（還元電流に対応するピークが消失した状態）を、酸化グラフェンが還元された状態（還元反応が終了した状態）とすればよい。

【０１２８】

また、当該導電体４０７の電位を制御する際は、酸化グラフェンの還元電位以下に固定するだけではなく、酸化グラフェンの還元電位を含んで掃引してもよく、さらに当該掃引は、サイクリックボルタンメトリのように周期的に繰り返してもよい。また、当該導電体４０７の電位の掃引速度に限定はない。なお、当該導電体４０７の電位の掃引を行う場合は、高電位側から低電位側に掃引してもよいし、低電位側から高電位側に掃引してもよい。

【０１２９】

酸化グラフェンの還元電位は、その酸化グラフェンの構成（官能基の有無など）、及び電位制御の仕方（掃引速度など）によって値が多少異なるが、約２．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）程度である。具体的には、１．６Ｖ以上２．４Ｖ以下（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）の範囲で上記導電体４０７の電位を制御すればよい。

【０１３０】

以上の工程により、導電体４０７上にグラフェンを形成することができる。電気化学的還元処理を行った場合、加熱処理によって形成したグラフェンに比べてｓｐ^{2}結合である二重結合の炭素－炭素結合を有する割合が増大するため、導電性の高いグラフェンを負極活物質層３０９上に形成することができる。

【０１３１】

なお、導電体４０７上にグラフェンを形成した後、負極活物質層３０９にグラフェンを介してリチウムをプレドープしてもよい。リチウムのプレドープ方法としては、スパッタリング法により負極活物質層３０９表面にリチウム層を形成してもよい。または、負極活物質層３０９の表面にリチウム箔を設けることで、負極活物質層３０９にリチウムをプレドープすることができる。

【０１３２】

セパレータ３１０は、セルロース（紙）、または空孔が設けられたポリプロピレン、ポリエチレン等の絶縁体を用いることができる。

【０１３３】

電解液は、電解質として、キャリアイオンを有する材料を用いる。電解質の代表例としては、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiBF_4$、$LiPF_6$、$Li(C_2F_5SO_2)_2N$等のリチウム塩がある。

【０１３４】

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、アルカリ土類金属イオン、ベリリウムイオン、またはマグネシウムイオンの場合、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、バリウム等）、ベリリウム、またはマグネシウムを用いてもよい。

【０１３５】

また、電解液の溶媒としては、キャリアイオンの移送が可能な材料を用いる。電解液の溶媒としては、非プロトン性有機溶媒が好ましい。非プロトン性有機溶媒の代表例としては、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、γ－ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等があり、これらの一つまたは複数を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、漏液性等に対する安全性が高まる。また、非水系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。

【０１３６】

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、セパレータやスペーサ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飛躍的に向上する。

【０１３７】

正極缶３０１、負極缶３０２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３０１は正極３０４と、負極缶３０２は負極３０７とそれぞれ電気的に接続する。

【０１３８】

これら負極３０７、正極３０４及びセパレータ３１０を電解質に含浸させ、図５（Ｂ）に示すように、正極缶３０１を下にして正極３０４、セパレータ３１０、負極３０７、負極缶３０２をこの順で積層し、正極缶３０１と負極缶３０２とをガスケット３０３を介して圧着してコイン形の二次電池３００を製造する。

【０１３９】

次に、ラミネート型の二次電池の一例について、図７を参照して説明する。

【０１４０】

図７に示すラミネート型の二次電池５００は、正極集電体５０１および正極活物質層５０２を有する正極５０３と、負極集電体５０４および負極活物質層５０５を有する負極５０６と、セパレータ５０７と、電解液５０８と、外装体５０９と、を有する。外装体５０９内に設けられた正極５０３と負極５０６との間にセパレータ５０７が設置されている。また、外装体５０９内は、電解液５０８で満たされている。

【０１４１】

図７に示すラミネート型の二次電池５００において、正極集電体５０１および負極集電体５０４は、外部との電気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５０１および負極集電体５０４の一部は、外装体５０９から外側に露出するように配置される。

【０１４２】

ラミネート型の二次電池５００において、外装体５０９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。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。

【０１４３】

次に、円筒型の二次電池の一例について、図８を参照して説明する。円筒型の二次電池６００は図８（Ａ）に示すように、上面に正極キャップ（電池蓋）６０１を有し、側面及び底面に電池缶（外装缶）６０２を有している。これら正極キャップと電池缶（外装缶）６０２とは、ガスケット（絶縁パッキン）６１０によって絶縁されている。

【０１４４】

図８（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６０２の内側には、帯状の正極６０４と負極６０６とがセパレータ６０５を間に挟んで捲回された電池素子が設けられている。図示しないが、電池素子はセンターピンを中心に捲回されている。電池缶６０２は、一端が閉じられ、他端が開いている。電池缶６０２には、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６０２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、対向する一対の絶縁板６０８、６０９により挟まれている。また、電池素子が設けられた電池缶６０２の内部は、非水電解液（図示せず）が注入されている。非水電解液は、コイン形やラミネート型の非水系二次電池と同様のものを用いることができる。

【０１４５】

正極６０４及び負極６０６は、上述したコイン形の非水系二次電池の正極及び負極と同様に製造すればよいが、円筒型の非水系二次電池に用いる正極及び負極は捲回するため、集電体の両面に活物質を形成する点において異なる。正極６０４には正極端子（正極集電リード）６０３が接続され、負極６０６には負極端子（負極集電リード）６０７が接続される。正極端子６０３及び負極端子６０７は、ともにアルミニウムなどの金属材料を用いることができる。正極端子６０３は安全弁機構６１２に、負極端子６０７は電池缶６０２の底にそれぞれ抵抗溶接される。安全弁機構６１２は、ＰＴＣ素子（Ｐｏｓｉｔｉｖｅ Ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ Ｃｏｅｆｆｉｃｉｅｎｔ）６１１を介して正極キャップ６０１と電気的に接続されている。安全弁機構６１２は電池の内圧の上昇が所定の閾値を超えた場合に、正極キャップ６０１と正極６０４との電気的な接続を切断するものである。また、ＰＴＣ素子６１１は温度が上昇した場合に抵抗が増大する熱感抵抗素子であり、抵抗の増大により電流量を制限して異常発熱を防止するものである。ＰＴＣ素子には、チタン酸バリウム（$BaTiO_3$）系半導体セラミックス等を用いることができる。

【０１４６】

なお、本実施の形態では、二次電池として、コイン形、ラミネート型及び円筒型の非水系二次電池を示したが、その他の封止型非水系二次電池、角型非水系二次電池等様々な形状の非水系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。

【０１４７】

本実施の形態で示す二次電池３００、二次電池５００、二次電池６００の正極には、本発明の一態様に係る正極が用いられている。そのため、二次電池３００、二次電池５００、二次電池６００の放電容量を高めることができる。

【０１４８】

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。

【０１４９】

（実施の形態４）

本発明の一態様に係る非水系二次電池は、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。

【０１５０】

本発明の一態様に係る非水系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、デスクトップ型ある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、置き時計、壁掛け時計、コードレス電話子機、トランシーバ、携帯無線機、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、非水系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、小型又は大型船舶、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。

【０１５１】

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非水系二次電池を用いることができる。あるいは、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非水系二次電池を用いることができる。あるいは、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非水系二次電池を用いることができる。

【０１５２】

図９に、上記電気機器の具体的な構成を示す。図９において、表示装置７００は、本発明の一態様に係る非水系二次電池７０４を用いた電気機器の一例である。具体的に、表示装置７００は、ＴＶ放送受信用の表示装置に相当し、筐体７０１、表示部７０２、スピーカ部７０３、非水系二次電池７０４等を有する。本発明の一態様に係る非水系二次電池７０４は、筐体７０１の内部に設けられている。表示装置７００は、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、非水系二次電池７０４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、本発明の一態様に係る非水系二次電池７０４を無停電電源として用いることで、表示装置７００の利用が可能となる。

【０１５３】

表示部７０２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。

【０１５４】

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。

【０１５５】

図９において、据え付け型の照明装置７１０は、本発明の一態様に係る非水系二次電池７１３を用いた電気機器の一例である。具体的に、照明装置７１０は、筐体７１１、光源７１２、非水系二次電池７１３等を有する。図９では、非水系二次電池７１３が、筐体７１１及び光源７１２が据え付けられた天井７１４の内部に設けられている場合を例示しているが、非水系二次電池７１３は、筐体７１１の内部に設けられていても良い。照明装置７１０は、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、非水系二次電池７１３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、本発明の一態様に係る非水系二次電池７１３を無停電電源として用いることで、照明装置７１０の利用が可能となる。

【０１５６】

なお、図９では天井７１４に設けられた据え付け型の照明装置７１０を例示しているが、本発明の一態様に係る非水系二次電池は、天井７１４以外、例えば側壁７１５、床７１６、窓７１７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。

【０１５７】

また、光源７１２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。

【０１５８】

図９において、室内機７２０及び室外機７２４を有するエアコンディショナは、本発明の一態様に係る非水系二次電池７２３を用いた電気機器の一例である。具体的に、室内機７２０は、筐体７２１、送風口７２２、非水系二次電池７２３等を有する。図９では、非水系二次電池７２３が、室内機７２０に設けられている場合を例示しているが、非水系二次電池７２３は室外機７２４に設けられていても良い。あるいは、室内機７２０と室外機７２４の両方に、非水系二次電池７２３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、非水系二次電池７２３に蓄積された電力を用いることもできる。特に、室内機７２０と室外機７２４の両方に非水系二次電池７２３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、本発明の一態様に係る非水系二次電池７２３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。

【０１５９】

なお、図９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非水系二次電池を用いることもできる。

【０１６０】

図９において、電気冷凍冷蔵庫７３０は、本発明の一態様に係る非水系二次電池７３４を用いた電気機器の一例である。具体的に、電気冷凍冷蔵庫７３０は、筐体７３１、冷蔵室用扉７３２、冷凍室用扉７３３、非水系二次電池７３４等を有する。図９では、非水系二次電池７３４が、筐体７３１の内部に設けられている。電気冷凍冷蔵庫７３０は、商用電源から電力の供給を受けることもできるし、非水系二次電池７３４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、本発明の一態様に係る非水系二次電池７３４を無停電電源として用いることで、電気冷凍冷蔵庫７３０の利用が可能となる。

【０１６１】

なお、上述した電気機器のうち、電子レンジ等の高周波加熱装置、電気炊飯器などの電気機器は、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、本発明の一態様に係る非水系二次電池を用いることで、電気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。

【０１６２】

また、電気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、非水系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７３０の場合、気温が低く、冷蔵室用扉７３２、冷凍室用扉７３３の開閉が行われない夜間において、非水系二次電池７３４に電力を蓄える。そして、気温が高くなり、冷蔵室用扉７３２、冷凍室用扉７３３の開閉が行われる昼間において、非水系二次電池７３４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。

【０１６３】

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。

【０１６４】

（実施の形態５）

次に、電気機器の一例である携帯情報端末について、図１０を用いて説明する。

【０１６５】

図１０（Ａ）及び図１０（Ｂ）に２つ折り可能なタブレット型端末８００を示す。図１０（Ａ）は、開いた状態であり、タブレット型端末８００は、筐体８０１、表示部８０２ａ

、表示部８０２ｂ、表示モード切り替えスイッチ８０３、電源スイッチ８０４、省電力モード切り替えスイッチ８０５、操作スイッチ８０７、を有する。

【０１６６】

表示部８０２ａは、一部をタッチパネルの領域８０８ａとすることができ、表示された操作キー８０９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８０２ａ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８０２ａの全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８０２ａ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８０２ｂを表示画面として用いることができる。

【０１６７】

また、表示部８０２ｂにおいても表示部８０２ａと同様に、表示部８０２ｂの一部をタッチパネルの領域８０８ｂ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８１０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８０２ｂにキーボードボタン表示することができる。

【０１６８】

また、タッチパネルの領域８０８ａとタッチパネルの領域８０８ｂに対して同時にタッチ入力することもできる。

【０１６９】

また、表示モード切り替えスイッチ８０３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８０５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。

【０１７０】

また、図１０（Ａ）では表示部８０２ｂと表示部８０２ａ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。

【０１７１】

図１０（Ｂ）は、閉じた状態であり、タブレット型端末８００は、筐体８０１、太陽電池８１１、充放電制御回路８５０、バッテリー８５１、ＤＣＤＣコンバータ８５２を有する。なお、図１０（Ｂ）では充放電制御回路８５０の一例としてバッテリー８５１、ＤＣＤＣコンバータ８５２を有する構成について示しており、バッテリー８５１は、上記実施の形態で説明した非水系二次電池を有している。

【０１７２】

なお、タブレット型端末８００は２つ折り可能なため、未使用時に筐体８０１を閉じた状態にすることができる。従って、表示部８０２ａ、表示部８０２ｂ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８００を提供することができる。

【０１７３】

また、この他にも図１０（Ａ）及び図１０（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。

【０１７４】

タブレット型端末の表面に装着された太陽電池８１１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８１１は、筐体

８０１の片面又は両面に設けることができ、バッテリー８５１の充電を効率的に行う構成とすることができるため好適である。なおバッテリー８５１としては、本発明の一態様に係る非水系二次電池を用いると、小型化を図れる等の利点がある。

【０１７５】

また、図１０（Ｂ）に示す充放電制御回路８５０の構成、及び動作について図１０（Ｃ）にブロック図を示し説明する。図１０（Ｃ）には、太陽電池８１１、バッテリー８５１、ＤＣＤＣコンバータ８５２、コンバータ８５３、スイッチＳＷ１乃至ＳＷ３、表示部８０２について示しており、バッテリー８５１、ＤＣＤＣコンバータ８５２、コンバータ８５３、スイッチＳＷ１乃至ＳＷ３が、図１０（Ｂ）に示す充放電制御回路８５０に対応する箇所となる。

【０１７６】

まず、外光により太陽電池８１１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８５１を充電するための電圧となるようＤＣＤＣコンバータ８５２で昇圧または降圧がなされる。そして、表示部８０２の動作に太陽電池８１１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８５３で表示部８０２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８０２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８５１の充電を行う構成とすればよい。

【０１７７】

なお、太陽電池８１１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８５１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。

【０１７８】

また、上記実施の形態で説明した非水系二次電池を具備していれば、図１０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。

【０１７９】

（実施の形態６）

さらに、電気機器の一例である移動体の例について、図１１を用いて説明する。

【０１８０】

先の実施の形態で説明した非水系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。

【０１８１】

図１１（Ａ）及び（Ｂ）は、電気自動車の一例を示している。電気自動車８６０には、バッテリー８６１が搭載されている。バッテリー８６１の電力は、制御回路８６２により出力が調整されて、駆動装置８６３に供給される。制御回路８６２は、図示しないＲＯＭ、ＲＡＭ、ＣＰＵ等を有する処理装置８６４によって制御される。

【０１８２】

駆動装置８６３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８６４は、電気自動車８６０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８６２に制御信号を出力する。制御回路８６２は、処理装置８６４の制御信号により、バッテリー８６１から供給される電気エネルギーを調整して駆動装置８６３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。

【０１８３】

バッテリー８６１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８６１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８６１として、本発明の一態様に係る非水系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８６１の特性の向上により、バッテリー８６１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。

【０１８４】

なお、本発明の一態様の非水系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ないことは言うまでもない。

【０１８５】

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】

【０１８６】

以下、本発明について実施例を用いて具体的に説明する。本実施例では、実施の形態２で示した方法により、正極を作製した結果について説明する。なお、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。

【０１８７】

酸化グラフェン（ここでは炭素に対する酸素の重量比（又は酸化度。Ｏ／Ｃと表す。）を０．５４７とした。）を原料に用いた導電助剤を有する正極を組み込んだセルと、酸化度が極めて低いと考えられるＲＧＯ（Ｒｅｄｕｃｅｄ　Ｇｒａｐｈｅｎｅ　Ｏｘｉｄｅ）又はグラフェンを導電助剤として有する正極を組み込んだセルとの充放電特性を比較する。さらに、従来のアセチレンブラック（ＡＢ）を導電助剤として用いた正極を組み込んだセルの充放電特性とも比較する。

【０１８８】

（酸化グラフェンを原料とした導電助剤を有する正極の作製）

Ｏ／Ｃ＝０．５４７の酸化グラフェンを用いて正極を作製した。正極は、正極活物質（リン酸鉄リチウム（$LiFePO_4$））粒子、結着剤（ポリフッ化ビリニデン（ＰＶＤＦ）、呉羽化学社製）、及び導電助剤としての酸化グラフェンを混合して、正極ペーストを作製し、該正極ペーストを集電体（アルミニウム）に塗布し、乾燥及び還元することで作製した。作製の際の正極ペーストの配合比（$LiFePO_4$：導電助剤（酸化グラフェン）：ＰＶＤＦ）は、９３：２：５（単位ｗｔ％）とした。

【０１８９】

（ＲＧＯを導電助剤とした正極の作製）

ＲＧＯ（Ｒｅｄｕｃｅｄ　Ｇｒａｐｈｅｎｅ　Ｏｘｉｄｅ）とは、本明細書において、予め酸化グラフェンを還元したグラフェンをいい、分散媒に分散させる時点ではすでに還元されている。従って、還元反応によりエポキシ基等の官能基はほぼ消失していると考えられる。ＲＧＯは、実施の形態１に記載した方法で作製した酸化グラフェンを、真空中で１時間保持した後に１７０℃まで昇温し、１０時間保持する加熱処理により還元することで作製した。ＲＧＯは、還元により、表面のエポキシ基等の官能基が１０ｗｔ％（重量パーセント）程度まで低減されているものと考えられる。このＲＧＯをＮＭＰに混入し、リン酸鉄リチウム及びＰＶＤＦを加えて正極ペーストを作製した。集電体上に塗工した正極ペーストを加熱し、分散媒を揮発させて集電体上に正極活物質層を有する正極を作製した。正極活物質層の配合比（$LiFePO_4$：導電助剤（ＲＧＯ）：ＰＶＤＦ）は、９４：１：５とした。

【０１９０】

（グラフェンを導電助剤とした正極の作製）

グラフェンは、Ｇｒａｐｈｅｎｅ　Ｓｕｐｅｒｍａｒｋｅｔ社製のものを用いた。該グラフェンは、比表面積６００m^2／ｇ、フレークサイズ１０μｍ程度、厚み１ｎｍ以下であり、Ｏ／Ｃが０．０２である。上記のＲＧＯと同様に、酸化グラフェンと比べグラフェンも結合する官能基は極めて少ない。このグラフェンを、上記と同様の方法で１７０℃１０

時間加熱し、正極を作製した。正極は、活物質層の配合比（$LiFePO_4$：導電助剤（グラフェン）：ＰＶＤＦ）が９４：１：５のものと、９０：５：５の２種類を作製した。

【０１９１】

（アセチレンブラックを導電助剤とした正極の作製）

アセチレンブラック（ＡＢ）は、電気化学工業株式会社製の粉状品を用いた。比表面積６８m^2／ｇ、平均粒径は３５ｎｍである。正極活物質層の配合比（$LiFePO_4$：導電助剤（ＡＢ）：ＰＶＤＦ）は、８０：１５：５とした。

【０１９２】

（電極導電率測定）

酸化グラフェン、配合比１％のグラフェン、配合比５％のグラフェン、及びアセチレンブラックをそれぞれ用いた正極活物質層の導電率を測定した。測定により、以下の表１の結果が得られた。

【０１９３】

【表１】

正極活物質層	膜厚（μm）	密度（g/cm^3）	導電率（S/cm）
酸化グラフェンを用いた導電助剤を含有	30	2.6	1.3×10^{-6}
配合比1%のグラフェンを用いた導電助剤を含有	48	1.6	測定限界
配合比5%のグラフェンを用いた導電助剤を含有	43	1.5	5.6×10^{-3}
アセチレンブラック(AB)を用いた導電助剤を含有	23	1.4	1.4×10^{-3}

【０１９４】

導電率は、酸化グラフェンを用いた導電助剤を含有する正極活物質層が１．３×１０$^{-6}$Ｓ／ｃｍと最も低かった。これに対し、グラフェンやアセチレンブラックは導電率が２桁以上高い値となった。

【０１９５】

（充放電特性）

上記した酸化グラフェンを含むペーストを集電体に塗布後に還元したグラフェン、及びＲＧＯ、グラフェン、アセチレンブラック（ＡＢ）をそれぞれ導電助剤とした正極をハーフセルに組み込み、それぞれのセルの充放電特性をそれぞれ測定した。ここで便宜上、本発明にかかる酸化グラフェンを原料とした導電助剤を用いたセルをセルＤとし、ＲＧＯを用いたセルをセルＥとし、１％の配合比のグラフェンを用いたセルをセルＦとし、５％の配合比のグラフェンを用いたセルをセルＧとし、ＡＢを用いたセルをセルＨとする。充電レートは０．２Ｃ（但し、ＡＢを用いた正極のセル（セルＨ）については０．１６Ｃ）として測定した。また、放電レートは１Ｃ（但し、セルＨについては０．８２Ｃ）として測定した。

【０１９６】

測定の結果、ＲＧＯを導電助剤としたセルＥ、及び配合比１％のグラフェンを導電助剤としたセルＦでは、全く充放電ができなかった。

【０１９７】

これに対し、配合比５％のグラフェンを導電助剤としたセルＧ、及び従来のアセチレンブラックを導電助剤としたセルＨでは、電池特性が確認された。本発明にかかる酸化グラフェンを原料とした導電助剤を用いたセルＤと合わせて、充放電特性を図１２に示す。

【０１９８】

図１２は、充放電特性を示す図面であり、横軸に放電容量（ｍＡｈ／ｇ）を、縦軸に電圧（Ｖ）を示す。太線が、酸化グラフェンを原料とした導電助剤を用いた正極を有するセルＤの充放電特性を示す曲線である。これに対して細線が、配合比５％のグラフェンを導電助剤として加えたセルＧの充放電特性を示す曲線である。また、破線が、アセチレンブラ

ックを導電助剤としたセルＨの充放電特性を示す曲線である。
【０１９９】
セルＤでは、放電曲線９０１ａと充電曲線９０１ｂから、良好な充放電特性が得られていることがわかった。
【０２００】
一方、グラフェンを導電助剤としたセルＧは、放電曲線９０２ａと充電曲線９０２ｂにおいてプラトーな充放電領域が狭く、また放電容量が小さいものとなった。
【０２０１】
さらに、アセチレンブラックを導電助剤としたセルＨは、放電曲線９０３ａと充電曲線９０３ｂにプラトーな放電領域は確認されず、放電容量が小さいものとなった。
【０２０２】
以上のように、官能基をほとんど有していないＲＧＯやグラフェンを導電助剤として混入させた正極を用いた場合には、充放電特性が良好なセルとはならないのに対し、酸化反応により結合した官能基を有する酸化グラフェンを分散媒に分散させて作製した正極では、良好な充放電特性を示すセルとなった。このことから、酸化グラフェンを正極ペースト中に分散させた後に還元してグラフェンとした正極活物質層においては、グラフェンによって電子導電性の高いネットワークが形成されていると考えられる。一方、官能基をほとんど有していないＲＧＯ又はグラフェンを正極ペースト中に分散させて作製した正極活物質層は、電子導電性のネットワークが十分に形成されていないと考えられる。従って、官能基を有する酸化グラフェンを導電助剤の原料とすることが、正極活物質層の高い電子伝導性を発現させるために重要であることが分かった。
【実施例２】
【０２０３】
次に、酸化グラフェンの酸化度（エポキシ基等の酸素を有する官能基の多寡）の違いによる二次電池の充放電特性を確認するための実験を行った。
【０２０４】
（正極の作製）
まず、用いる酸化グラフェンの酸化度の違いによる二次電池の充放電特性を確認するため、それぞれ酸化度の異なる酸化グラフェンを用いた試料Ａ、試料Ｂ及び試料Ｃの３種類の正極を作製した。
【０２０５】
本実施例においては、酸化グラフェンの酸化度の違いによる二次電池の充放電特性の違いを確認するため、酸化度を振った酸化グラフェンを用意する必要があった。このため、実施の形態１で説明したグラファイト（黒鉛）粉末を用いず、官能基をほぼ有しないグラフェンを原料として用いた。これにより、一定量のグラフェンに対して酸化剤の量を変化させグラフェンを酸化して酸化グラフェンとすることで、酸化度の異なる酸化グラフェンを作製することができるためである。
【０２０６】
試料Ａ、試料Ｂ及び試料Ｃともに、Ｃｈｅａｐ　ｔｕｂｅｓ社製のグラフェンを使用した。該グラフェンは平均３ｎｍの厚さのものを使用した。試料Ａ、試料Ｂ及び試料Ｃともにグラフェンの重量を０．２５ｇとし、これに対して試料Ａでは酸化剤として過マンガン酸カリウム（$KMnO_4$）を１．５ｇ、試料Ｂでは同酸化剤を０．５ｇ、試料Ｃでは同酸化剤を０．２ｇ加えた硫酸４６ｍｌ中にグラフェンを混合して酸化した。酸化処理は、室温下で２．５時間撹拌して行った。その後、純水を加え、加熱して１５分撹拌し、さらに過酸化水素水を加えることで、酸化グラファイトを含む黄褐色の懸濁液を得た。
【０２０７】
作製した試料Ａ用の酸化グラフェン、試料Ｂ用の酸化グラフェン、試料Ｃ用の酸化グラフェンについて、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ：Ｘ－ｒａｙ　Ｐｈｏｔｏｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）により酸化度を測定した。測定は、Ｘ線源として単色光Ａｌ（１４８６．６ｅＶ）を用い、測定面積を１００μｍ径、取り出し角を４５°とした条件

で行った。測定結果を表２及び表３に示す。

【０２０８】

【表２】

試料名	C	O	N	S	O/C
試料A	66.7	32.5	−	0.8	0.487
試料B	70.7	28.6	−	0.7	0.405
試料C	75.3	23.4	0.8	0.4	0.311

単位：atomic%

【０２０９】

【表３】

試料名	C=C	C−C、C−H	C−O	C=O	O=C−O
試料A	0.0	25.0	32.0	7.1	2.7
試料B	0.0	30.4	33.1	4.7	2.5
試料C	0.0	40.6	27.5	4.0	3.2

単位：atomic%

【０２１０】

表２は、試料Ａ、試料Ｂ及び試料ＣそれぞれのＣ、Ｏ、Ｎ、Ｓ各元素の定量値（単位：ａｔｏｍｉｃ％）と、炭素に対する酸素の重量比（又は酸化度。Ｏ／Ｃと表す。）を示す。酸化剤を１．５ｇ用いた試料Ａ用の酸化グラフェンは、酸素の重量が他の試料よりも多く、Ｏ／Ｃは０．４８７であった。これに対し、酸化剤を０．５ｇ用いた試料Ｂ用の酸化グラフェンは、Ｏ／Ｃが０．４０５であり、酸化剤を０．２ｇ用いた試料Ｃ用の酸化グラフェンは、Ｏ／Ｃが０．３１１であった。以上のことから、グラフェンの酸化に用いる酸化剤の重量を調整することで、酸化度の異なる酸化グラフェンを準備することができた。

【０２１１】

表３は、上記試料Ａ乃至Ｃの酸化グラフェンにおける、表面の結合状態をその状態別に示したものである。Ｏ／Ｃが高いほどＣ－Ｃ、Ｃ－Ｈ、Ｏ＝Ｃ－Ｏの結合の割合が少なく、一方でＣ－Ｏの割合が多い傾向にある。

【０２１２】

次に、上記の条件で作製したそれぞれの酸化グラフェンを用いて、試料Ａ、試料Ｂ及び試料Ｃの正極を作製した。正極は、正極活物質（リン酸鉄リチウム（$LiFePO_4$））粒子、結着剤（ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、呉羽化学社製）、及び導電助剤として上記の条件で作製したそれぞれの酸化グラフェンを試料ごとに混合して、正極ペーストを作製し、該正極ペーストを集電体（アルミニウム）に塗布し、乾燥及び還元することで作製した。

【０２１３】

試料Ａ、試料Ｂ及び試料Ｃの正極活物質として共通して用いたリン酸鉄リチウムの作製方法について説明する。原料である炭酸リチウム（Li_2CO_3）、シュウ酸鉄（$FeC_2O_4・2H_2O$）、リン酸二水素アンモニウム（$NH_4H_2PO_4$）を１：２：２の重量比で秤量を行い、湿式ボールミル（ボール径３ｍｍ、溶媒としてアセトンを使用）で３００ｒｐｍ、２時間、粉砕・混合を行った。乾燥後、３５０℃、１０時間、窒素雰囲気で仮焼成を行った。

【０２１４】

次に、湿式ボールミル（ボール径３ｍｍ）で３００ｒｐｍ、２時間、粉砕・混合を行った。その後、６００℃、１０時間、窒素雰囲気で焼成した。

【０２１５】

次に、分散媒として極性溶媒であるＮＭＰ（東京化成工業株式会社製）を用意し、ＮＭＰ

に酸化グラフェンを分散させた後、リン酸鉄リチウムを添加して固練りを行った。酸化グラフェンとリン酸鉄リチウムの混合物に、結着剤としてＰＶＤＦを添加した後、さらに分散媒としてＮＭＰを添加して、混練することで正極ペーストを作製した。

【０２１６】

上述の方法で作製した正極ペーストを、集電体となる膜厚２０μｍのアルミニウム箔上に塗布し、大気雰囲気で、８０℃で、４０分乾燥させた後、減圧雰囲気で１７０℃、１０時間乾燥させることで正極ペースト中の酸化グラフェンを還元しグラフェンを形成した。正極ペーストの配合比は、リン酸鉄リチウム：酸化グラフェン：ＰＶＤＦ＝９３：２：５となるように作製した。この配合比は、酸化グラフェンの還元処理によって、概略リン酸鉄リチウム：グラフェン：ＰＶＤＦ＝９４：１：５の正極活物質層となる。ただし、この程度の配合比の変化は、二次電池の放電容量の試算にほとんど影響しない。なお、集電体と正極活物質層との界面抵抗の影響を除くため、試料Ａ、試料Ｂ及び試料Ｃのいずれにおいても、集電体の表面にアンカーコートを行った。

【０２１７】

以上のように、酸化度の異なる３種の酸化グラフェンを導電助剤の原料とした正極を、試料Ａ、試料Ｂ及び試料Ｃとして作製した。

【０２１８】

（充放電特性）

上記のように作製した試料Ａ、試料Ｂ及び試料Ｃの正極をハーフセルに組み込み、セルＡ、セルＢ、セルＣとしてそれぞれのセルの充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、エチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（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（$LiPF_6$）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、上限電圧４．３ＶとしたＣＣＣＶにより行った。放電は、０．２Ｃ、１Ｃ、２Ｃ、５Ｃ、１０Ｃのレート全てについてＣＣにより行い、下限電圧は２Ｖである。

【０２１９】

セルＡ及びセルＢの充放電特性の測定結果を図１３に示す。図１３（Ａ）は、Ｏ／Ｃが０．４８７である酸化グラフェンを原料にして形成したグラフェンを用いた試料Ａの正極を有するセルＡの、充放電特性の測定結果である。また、図１３（Ｂ）は、Ｏ／Ｃが０．４０５である酸化グラフェンを原料として形成したグラフェンを用いた試料Ｂの正極を有するセルＢの、充放電特性の測定結果である。それぞれ、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。

【０２２０】

図１３（Ａ）に示すように、セルＡは良好な電池特性を示した。

【０２２１】

また、図１３（Ｂ）に示すように、セルＢについても良好な電池特性を示した。

【０２２２】

一方、Ｏ／Ｃが０．３１１である酸化グラフェンを用いて形成したグラフェンを有する試料Ｃの正極については、これを用いたセルＣは電池として全く動作しなかった。

【０２２３】

以上のように、酸化度を示すＯ／Ｃが０．４０５以上の酸化グラフェンを原料に用いた導電助剤を含む正極を組み込んだセルＡ、セルＢにおいては、十分な充放電特性を得ることができた。一方で、Ｏ／Ｃが０．３１１の酸化グラフェンを原料に用いた導電助剤を含む正極を組み込んだセルＣにおいては、電池特性を得ることができなかった。このことから、Ｏ／Ｃが少なくとも０．４０５以上の酸化グラフェンを用いた場合には、酸化グラフェンと結合する酸素を有する官能基を十分有するため、分散媒中における酸化グラフェンが均一に分散していると考えられる。このため、正極ペーストの加熱による酸化グラフェンの還元処理によって形成されたグラフェンは、正極活物質中に高い分散性で混合され、か

つ互いに面接触するため、電子伝導性の高いネットワークを形成することで電池特性を得られるものと考えられる。

【０２２４】

一方で、Ｏ／Ｃが０．３１１以下の酸化グラフェンを原料に用いた導電助剤を含む正極を使用する場合には、正極ペースト中の酸化グラフェンの分散性が低い。このため還元により形成されたグラフェンは正極活物質中で十分分散せず、あるいは凝集するため、十分な電子伝導のネットワークを形成することができず、電池特性を得ることができなかったと考えられる。

【実施例３】

【０２２５】

官能基を有する酸化グラフェンを用いることで、正極活物質中への分散性が高まることを視覚的に確認するため、酸化グラフェンを導電助剤の原料として作製した正極活物質層のＳＥＭ（Ｓｃａｎｎｉｎｇ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ）による観察を行った。また、比較のため、ＲＧＯを導電助剤として用いた正極活物質層と、グラフェンを導電助剤として用いた正極活物質層とについてもＳＥＭ観察を行った。

【０２２６】

図１４（Ａ）に酸化グラフェンを導電助剤の原料として作製した正極活物質層の表面のＳＥＭ像を示す。像において色の濃い部分のみに限らず、全体的に還元したグラフェンが存在する。グラフェンは斑模様に付着しているように観察される。図１４（Ａ）の一部の拡大を、図１４（Ｂ）に示す。粒状の正極活物質１００１が複数観察される。粒状の正極活物質１００１は、その多くが数個又は数十個の単位で凝集している。また、図１４（Ｂ）において、例えば破線の丸内に示すように、色の濃い部分がグラフェン１００２である。図１５は、さらに図１４（Ｂ）の一部を拡大観察したＳＥＭ像である。凝集した複数個の粒状正極活物質１００１を覆うように、グラフェン１００２が広がっている様が確認できる。グラフェン１００２は薄いため、粒状の正極活物質の表面に沿って包むように面接触している。また、グラフェン１００２の正極活物質１００１と接していない部分は、引っ張られ、撓み、又は皺を形成している。また、グラフェン１００２は表面にのみ存在するものではなく、活物質層の内部にも確認される。

【０２２７】

図１６（Ａ）（Ｂ）、図２０（Ａ）（Ｂ）、図２１及び図２２は、酸化グラフェンを導電助剤の原料として作製した正極活物質層の断面を観察したＳＥＭ像である。

【０２２８】

リン酸鉄リチウムＬｉＦｅＰＯ$_4$：導電助剤（酸化グラフェン）：ＰＶＤＦ＝９３：２：５（単位ｗｔ％）の配合で作製した正極活物質層を、図１６（Ａ）（Ｂ）及び図２１に示す。図１６の正極活物質層は、クレハ製のＰＶＤＦ（１１００）を用いて作製した。図２１では、クレハ製のＰＶＤＦ（９１００）を用いて作製した。また図２１では、酸化グラフェンが観察しやすいよう、電位コントラストにて撮影した。

【０２２９】

図１６（Ａ）及び図２１のＳＥＭ像において、複数の粒状の正極活物質が確認される。部分的には、凝集した正極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。なお、グラフェンにおいて、層数の少ない多層グラフェンは、ＳＥＭ像で観察されない場合がある。また、離れて観察されるグラフェンであっても、ＳＥＭで観察されていない層数の少ない多層グラフェンで繋がっている場合がある。グラフェンは複数の正極活物質の隙間（ボイド）中では糸状又は紐状に確認できるが、正極活物質の表面にも付着している。図１６（Ａ）のＳＥＭ像中におけるグラフェンのいくつかを、図１６（Ｂ）に強調して太線で示す。図１６（Ｂ）および図２１双方において、グラフェン１００２は正極活物質１００１を包むように、正極活物質中に３次元的に分散していることがわかる。グラフェン１００２は複数の粒状の正極活物質１００１と面接触するとともに、グラフェン１００２どうしでも面接触している。このため、正極活物質層内部において、グラフェンどうしが接続しあい、電子伝導のネットワークを形成していることが確認で

きた。
【０２３０】
リン酸鉄リチウム：酸化グラフェン：ＰＶＤＦ＝９４：１：５（単位ｗｔ％）の配合で作製した正極活物質層を、図２０（Ａ）（Ｂ）に示す。図２０（Ａ）（Ｂ）のＳＥＭ像において、複数の粒状の正極活物質が確認される。部分的には、凝集した正極活物質も確認できる。図１６（Ａ）（Ｂ）および図２１の場合と同様に、グラフェンは複数の正極活物質の隙間（ボイド）中では糸状又は紐状に確認できるが、正極活物質の表面にも付着している。図２０（Ａ）のＳＥＭ像中におけるグラフェンのいくつかを、図２０（Ｂ）に強調して太線で示す。図２０においても、グラフェン１００２は正極活物質１００１を包むように、正極活物質中に３次元的に分散していることがわかる。
【０２３１】
リン酸鉄リチウム：酸化グラフェン：ＰＶＤＦ＝９４．４：０．６：５（単位ｗｔ％）の配合で作製した正極活物質層を、図２２に示す。図２２では、ＳＥＭ像中におけるグラフェンのいくつかを、強調して太線で示している。図１６（Ａ）（Ｂ）、図２０（Ａ）（Ｂ）、図２１の場合と同様に、グラフェン１００２は正極活物質１００１を包むように、正極活物質中に３次元的に分散していることがわかる。またグラフェン１００２は複数の粒状の正極活物質１００１と面接触するとともに、グラフェン１００２どうしでも面接触している。配合比０．６ｗｔ％でも、正極活物質層内部において、グラフェンどうしが接続しあい、電子伝導のネットワークを形成していることが確認できた。
【０２３２】
このように、ＰＶＤＦの種類が異なる場合、また酸化グラフェンの配合が異なる場合でも、正極活物質層中の酸化グラフェンは同様に三次元的に分散し、電子伝導のネットワークが形成できることが確認できた。
【０２３３】
次に、図１７において、ＲＧＯを導電助剤として用いた正極活物質層の表面のＳＥＭ観察結果を示す。図１７（Ａ）に示す中央やや下の色の濃い部分が、ＲＧＯが存在する部分である。このＲＧＯを拡大観察したＳＥＭ像を、図１７（Ｂ）に示す。粒状の正極活物質１００３とＲＧＯ１００４とが接触しているものの、図１７（Ｂ）において、ＲＧＯは像中央付近に見られるのみで他の領域にＲＧＯは確認されない。すなわち、ＲＧＯは正極活物質層表面において、分散性に乏しく、凝集して存在していた。
【０２３４】
次に、図１８において、グラフェンを導電助剤として用いた正極活物質層の表面のＳＥＭ観察結果を示す。図１８（Ａ）において、点状としていくつか確認される色の濃い部分がグラフェンである。図１８（Ａ）の一部の拡大を、図１８（Ｂ）に示す。複数の正極活物質１００５中にグラフェン１００６がいくつか点在する。ＲＧＯと同様に、グラフェンも分散性に乏しく、凝集して存在することが確認された。
【０２３５】
以上の結果から、酸化グラフェンを導電助剤の原料として用いた場合には、官能基を有するために極性溶媒への分散性が高く、その結果、還元して形成されたグラフェンが正極活物質層中に高い分散性で存在することが分かった。このため、グラフェンが正極活物質層中で電子伝導のネットワークを形成することができ、高い電子伝導性を有する正極の形成が可能となることが確認された。
【実施例４】
【０２３６】
次に、酸化グラフェンを含むペーストを集電体に塗布後に還元したグラフェンを含む、本願発明に係る正極について、正極作製後の正極活物質層の組成を確認するためにＸＰＳ分析を行った。
【０２３７】
分析は、配合比がリン酸鉄リチウム：酸化グラフェン：ＰＶＤＦ＝９３：２：５となる正極ペーストに、以下の異なる４条件の処理を施した４種の正極（正極ＧＮ１、正極ＧＮ２

、正極ＧＮ３及び正極ＧＮ４）について行った。

【０２３８】

（正極ＧＮ１）

正極ＧＮ１は、酸化グラフェンに対して還元処理を行っていない電極であり、一旦電解液に浸した後洗浄した電極である。浸した電解液はエチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（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（$LiPF_6$）を１モル／リットルの濃度で溶解したものである。また、リチウム塩を除去するための洗浄は、ＤＥＣを用いておこなった。なお、正極ＧＮ１を作製するに際し、分散媒を揮発させるための乾燥を行っているが、大気雰囲気において８０℃、４０分の処理であるため、酸化グラフェンは還元されない条件である。

【０２３９】

（正極ＧＮ２）

正極ＧＮ２は、酸化グラフェンに電気化学還元処理を施した電極であり、正極ＧＮ１と同様にＤＥＣにより洗浄したものである。電気化学還元処理は、対極にリチウムを用いたコインセルを作製して行った。酸化グラフェンの還元は、還元電位２．０Ｖ（ｖｓ．Li/Li^+）までは１Ｃのレートで放電させ、２．０Ｖで１０時間その電位を保持することで行った。

【０２４０】

（正極ＧＮ３）

正極ＧＮ３は、正極ＧＮ２と同一の電気化学還元を行った後、４．３Ｖまで０．２Ｃの電流で充電を行い、４．３Ｖにおいて電流値が０．０１Ｃとなるまで電位を保持したものである。また、セルから正極ＧＮ３を取り出し、該充電後にＤＥＣによる洗浄を行った。

【０２４１】

（正極ＧＮ４）

正極ＧＮ４は、酸化グラフェンに対して熱還元処理を行った電極である。熱還元処理は、減圧雰囲気で１７０℃、１０時間の条件で行った。その後、上記正極と同様に電解液に浸した後洗浄したものである。

【０２４２】

（ＸＰＳによる分析結果）

以上の正極ＧＮ１、正極ＧＮ２、正極ＧＮ３及び正極ＧＮ４の正極活物質層に対して、ＸＰＳ分析を行った結果を以下、表４及び表５に示す。

【０２４３】

【表４】

正極名	C=C	C-C C-H	C-O	C=O	O=C-O CF	CF2 金属-CO3
正極GN1	0.0	22.8	17.1	3.2	0.6	4.6
正極GN2	24.1	18.8	8.4	1.7	1.9	4.5
正極GN3	27.5	15.2	8.8	3.0	2.2	3.0
正極GN4	24.6	19.5	7.7	1.9	1.8	3.9

単位：atomic%

【０２４４】

【表５】

正極名	C=C	C-C C-H	C-O	C=O	O=C-O CF	CF2 金属-CO3
正極GN1	0.0	47.1	35.5	6.6	1.2	9.5
正極GN2	40.5	31.7	14.2	2.8	3.2	7.6
正極GN3	46.0	25.5	14.8	5.1	3.7	5.0
正極GN4	41.4	32.9	12.9	3.3	3.0	6.6

単位:%

【０２４５】
表４、表５は、正極ＧＮ１、正極ＧＮ２、正極ＧＮ３及び正極ＧＮ４それぞれの正極活物質層中に含まれる炭素の結合状態を、Ｃ１$_{S}$スペクトルを波形分離することにより解析し、その状態別に示したものである。表４は、ＸＰＳ分析より定量した炭素が有する結合状態の割合を示し、表５は、全結合状態に対する割合を示したものである。
【０２４６】
表４、表５に示すように、還元処理を行っていない正極ＧＮ１ではＣ＝Ｃ結合は定量されなかったのに対し、還元処理を行った正極ＧＮ２、正極ＧＮ３及び正極ＧＮ４においては、それぞれ２４．１ａｔｏｍｉｃ％（全状態に対して４０．５％）、２７．５ａｔｏｍｉｃ％（４６．０％）、２４．６ａｔｏｍｉｃ％（４１．４％）含まれていることが分かった。一方還元処理を行っていない正極ＧＮ１では、Ｃ－Ｏ結合を多く含むのに対し（１７．１ａｔｏｍｉｃ％）、還元処理を行った正極ＧＮ２、正極ＧＮ３及び正極ＧＮ４においては少ない（順に、８．４ａｔｏｍｉｃ％、８．８ａｔｏｍｉｃ％、７．７ａｔｏｍｉｃ％）。分析したそれぞれの電極の正極活物質層にはバインダも含まれるが、このような還元処理ではバインダの組成は変化しない。従って、還元処理により酸化グラフェンに結合する官能基が減少したため、Ｃ＝Ｃ結合が増加する一方で、Ｃ－Ｏ結合が減少したものと考えられる。
【０２４７】
以上のことから、正極ペーストを塗布後に還元処理を行うことで、正極ペースト中に含まれる酸化グラフェンが還元されたことが確認できた。
【０２４８】
このような還元処理によって作製された正極において、正極活物質層に含まれる炭素の結合状態は、Ｃ＝Ｃ結合の割合が３５％以上であり、かつ、Ｃ－Ｏ結合の割合が５％以上２０％以下、好ましくはＣ＝Ｃ結合の割合が４０％以上であり、かつ、Ｃ－Ｏ結合の割合が１０％以上１５％以下である。
【０２４９】
このような正極活物質層を用いることで、少量の導電助剤で高い電子伝導性を有する非水系二次電池用正極を提供することができる。また、少量の導電助剤で、充填量が高く高密度化された非水系二次電池用正極を提供することができる。
【０２５０】
なお、以上のＸＰＳ分析はバインダを含む正極活物質層に対して行ったものであるが、比較のため、粉体の状態における酸化グラフェン単体の熱還元前後のＸＰＳ分析結果を、表６及び表７に示す。表６は、粉体の酸化グラフェンが有する炭素の結合状態の重量比を示し、表７は、全結合状態に対する割合を示したものである。
【０２５１】

【表６】

正極名	C=C	C-C C-H	C-O	C=O	O=C-O CF	CF2
酸化グラフェン	0.0	26.6	25.8	10.0	3.7	0.0
熱還元後	40.5	20.5	7.1	2.9	1.7	0.0

単位：atomic%

【０２５２】

【表７】

正極名	C=C	C-C C-H	C-O	C=O	O=C-O CF	CF2
酸化グラフェン	0.0	40.3	39.0	15.2	5.6	0.0
熱還元後	55.7	28.1	9.8	4.0	2.3	0.0

単位：%

【０２５３】

熱還元によって、Ｃ＝Ｃ結合が増加する一方で、Ｃ－Ｏ結合が減少することがわかる。

【符号の説明】

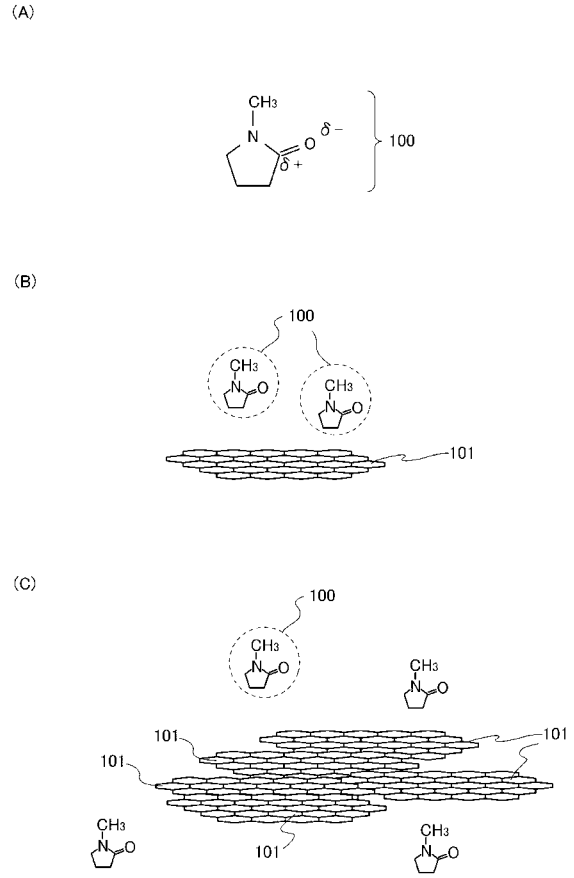
【０２５４】

１００　ＮＭＰ
１０１　グラフェン又はＲＧＯ
１０２　酸化グラフェン
２００　正極
２０１　正極集電体
２０２　正極活物質層
２０３　正極活物質
２０４　グラフェン
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　セパレータ
４０１　容器
４０２　酸化グラフェン分散液
４０３　被形成物
４０４　導電体
４０５　容器
４０６　電解液
４０７　導電体
４０８　対極
５００　二次電池
５０１　正極集電体

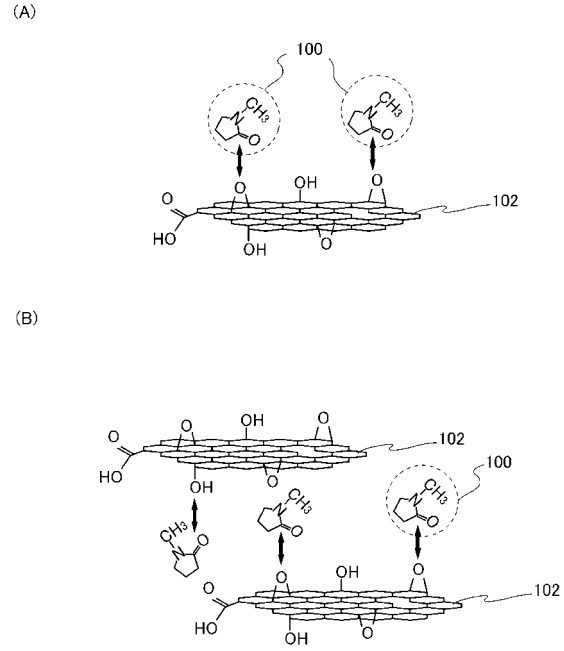
５０２　正極活物質層
５０３　正極
５０４　負極集電体
５０５　負極活物質層
５０６　負極
５０７　セパレータ
５０８　電解液
５０９　外装体
６００　二次電池
６０１　正極キャップ
６０２　電池缶
６０３　正極端子
６０４　正極
６０５　セパレータ
６０６　負極
６０７　負極端子
６０８　絶縁板
６０９　絶縁板
６１０　ガスケット（絶縁パッキン）
６１１　ＰＴＣ素子
６１２　安全弁機構
７００　表示装置
７０１　筐体
７０２　表示部
７０３　スピーカ部
７０４　非水系二次電池
７１０　照明装置
７１１　筐体
７１２　光源
７１３　非水系二次電池
７１４　天井
７１５　側壁
７１６　床
７１７　窓
７２０　室内機
７２１　筐体
７２２　送風口
７２３　非水系二次電池
７２４　室外機
７３０　電気冷凍冷蔵庫
７３１　筐体
７３２　冷蔵室用扉
７３３　冷凍室用扉
７３４　非水系二次電池
８００　タブレット型端末
８０１　筐体
８０２　表示部
８０２ａ　表示部
８０２ｂ　表示部
８０３　表示モード切り替えスイッチ

８０４　電源スイッチ
８０５　省電力モード切り替えスイッチ
８０７　操作スイッチ
８０８ａ　領域
８０８ｂ　領域
８０９　操作キー
８１０　キーボード表示切り替えボタン
８１１　太陽電池
８５０　充放電制御回路
８５１　バッテリー
８５２　ＤＣＤＣコンバータ
８５３　コンバータ
８６０　電気自動車
８６１　バッテリー
８６２　制御回路
８６３　駆動装置
８６４　処理装置
９０１ａ　セルＤの放電曲線
９０１ｂ　セルＤの充電曲線
９０２ａ　セルＧの放電曲線
９０２ｂ　セルＧの充電曲線
９０３ａ　セルＨの放電曲線
９０３ｂ　セルＨの充電曲線
１００１　正極活物質
１００２　グラフェン
１００３　正極活物質
１００４　ＲＧＯ
１００５　正極活物質
１００６　グラフェン

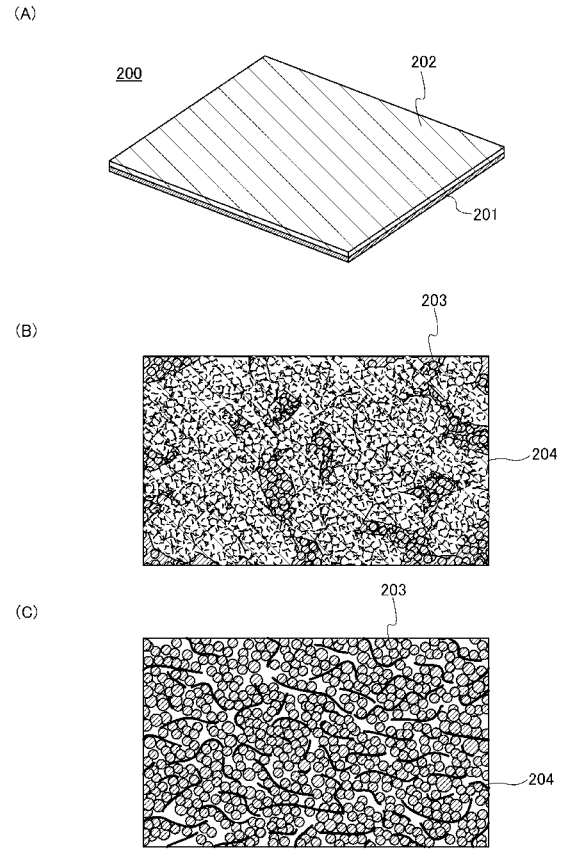
【図１】


(A)
CH3
N
O
δ−
δ+
100
(B)
100
CH3
101
(C)
100
CH3
101
101
101
101

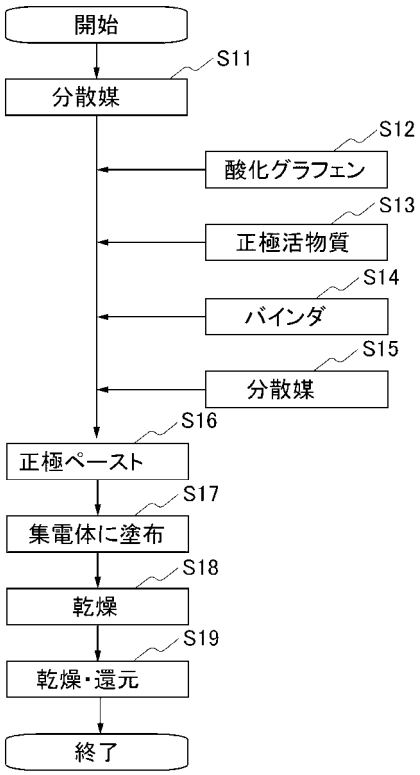
【図２】


(A)
100
CH3
OH
O
HO
102
(B)
102
100
CH3
OH
O
HO

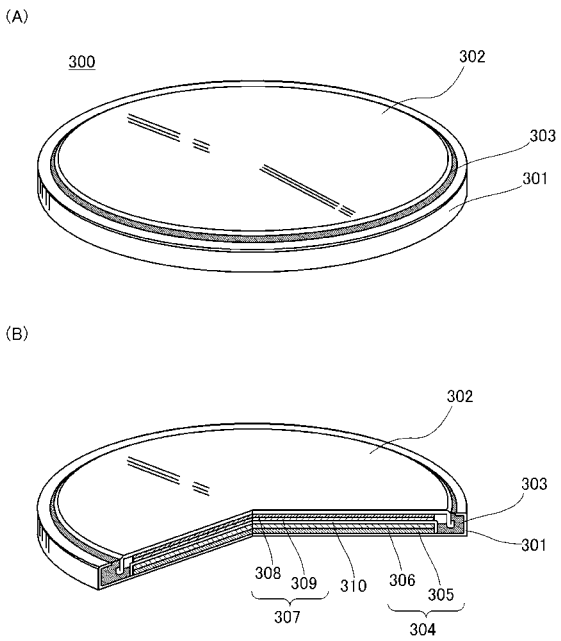
【図３】


(A)
200
202
201
(B)
203
204
(C)
203
204

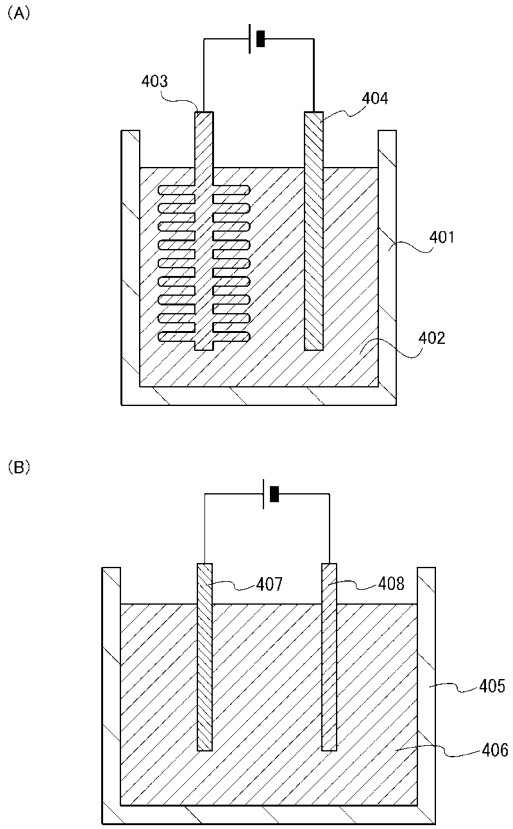
【図４】


開始
S11
分散媒
S12
酸化グラフェン
S13
正極活物質
S14
バインダ
S15
分散媒
S16
正極ペースト
S17
集電体に塗布
S18
乾燥
S19
乾燥・還元
終了

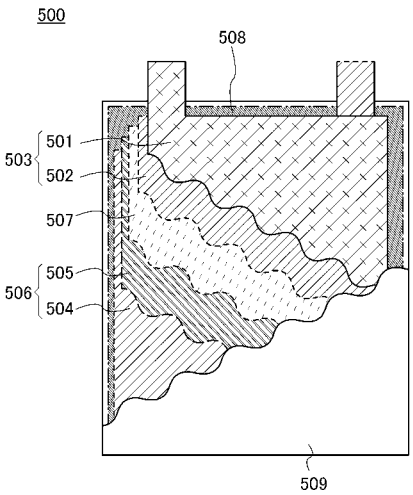
【図５】


(A)
300
302
303
301
(B)
302
303
301
308
309
310
306
305
307
304

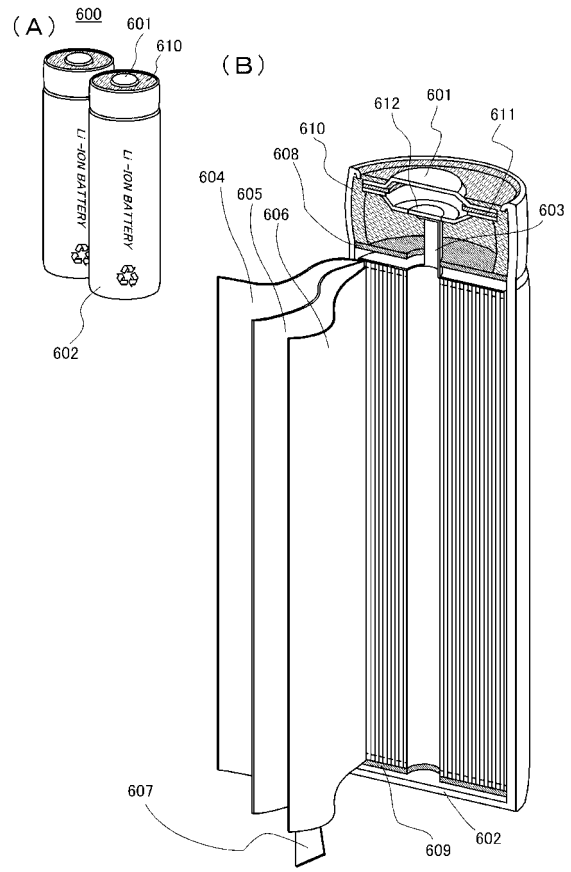
【図６】


(A)
403
404
401
402
(B)
407
408
405
406

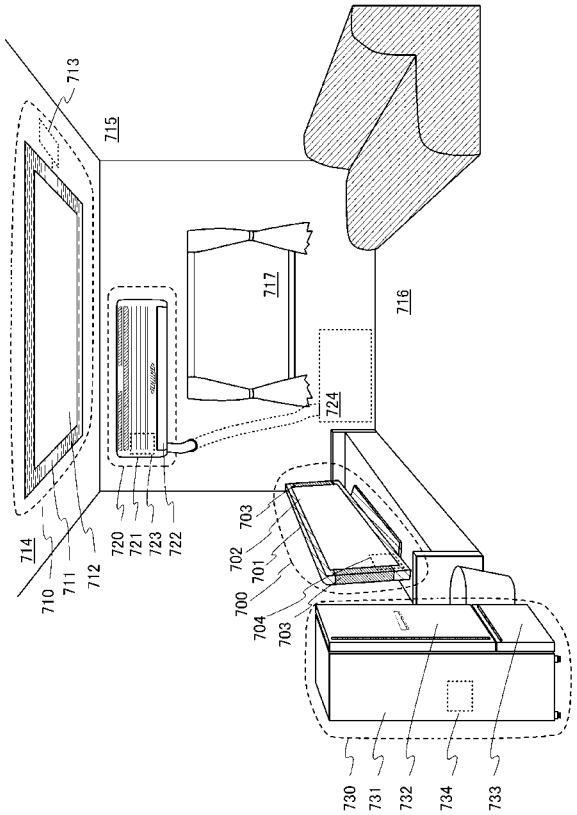
【図７】


500
508
501
503
502
507
505
506
504
509

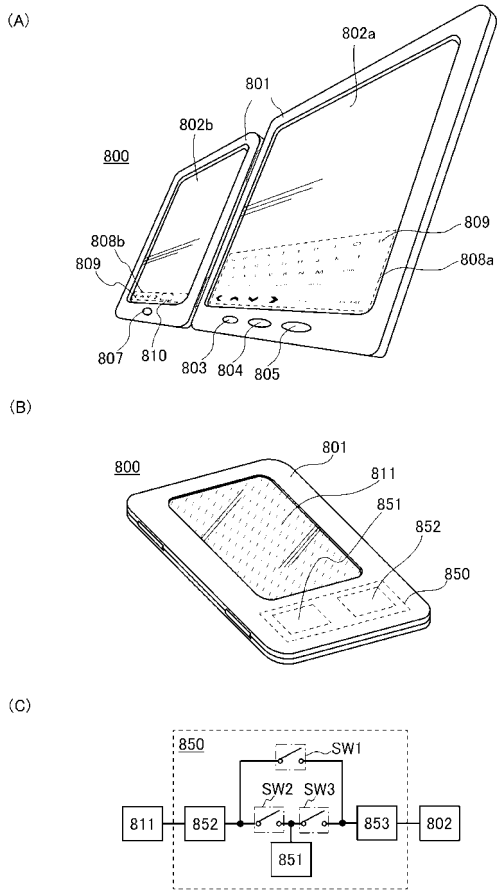
【図８】


(A)
600
601
610
LI-ION BATTERY
LI-ION BATTERY
602
(B)
612
601
611
610
608
604
605
606
603
607
609
602

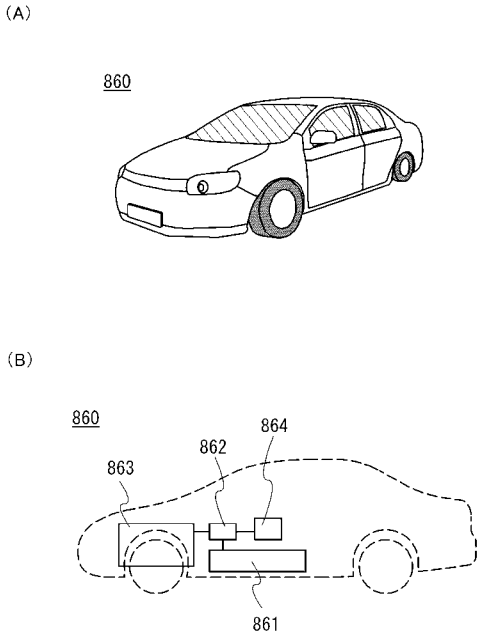
【図９】



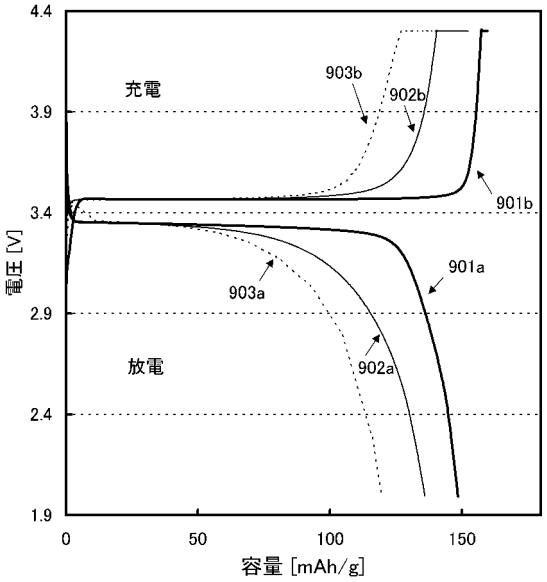
【図１０】



【図１１】

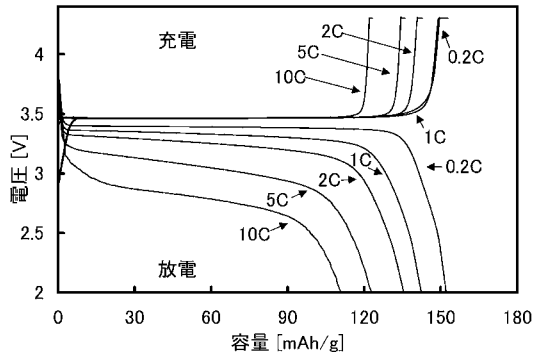


【図１２】

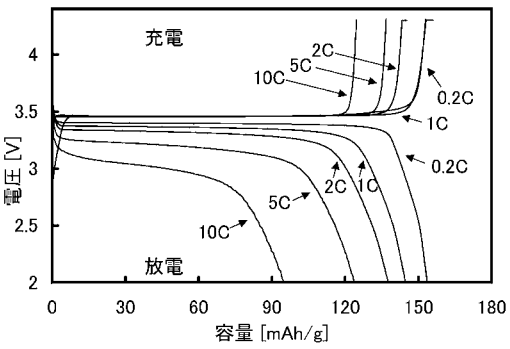


【図１３】

(A)

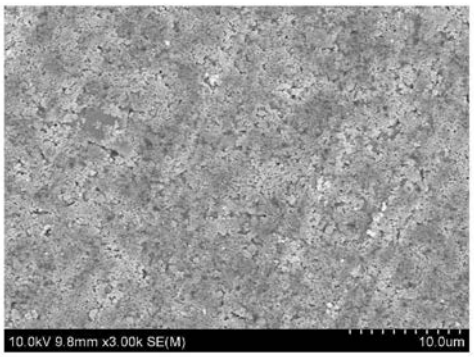


(B)

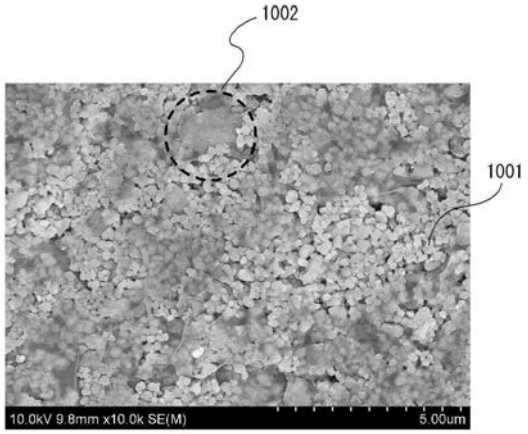


【図１４】

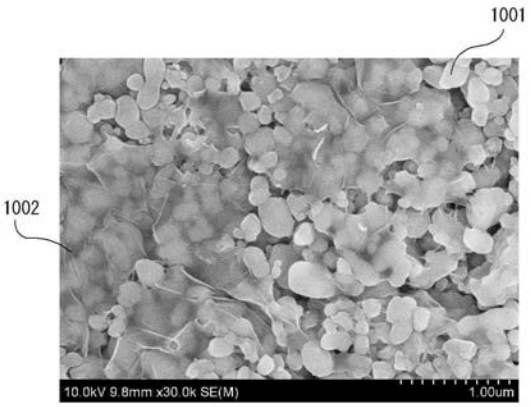
(A)



(B)

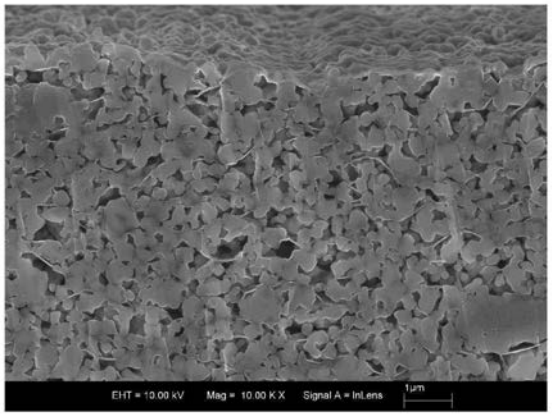


【図１５】

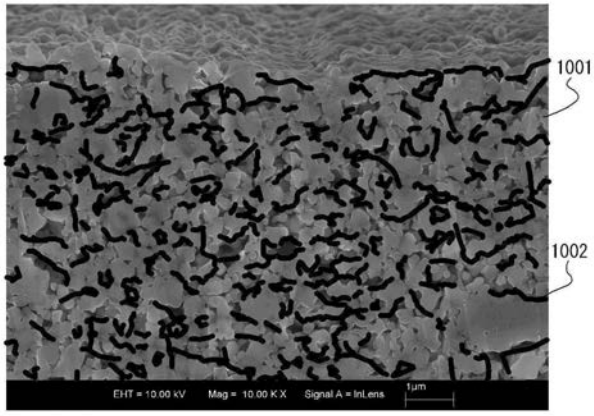


【図１６】

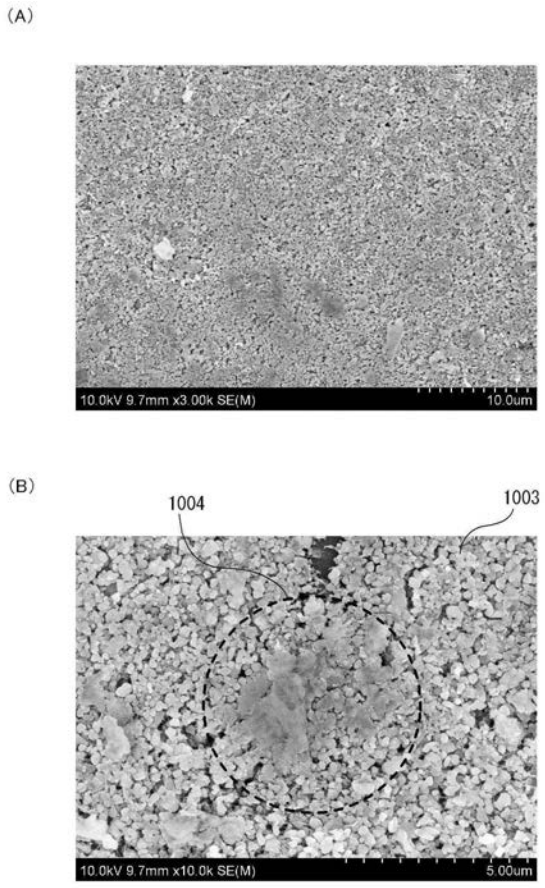
(A)



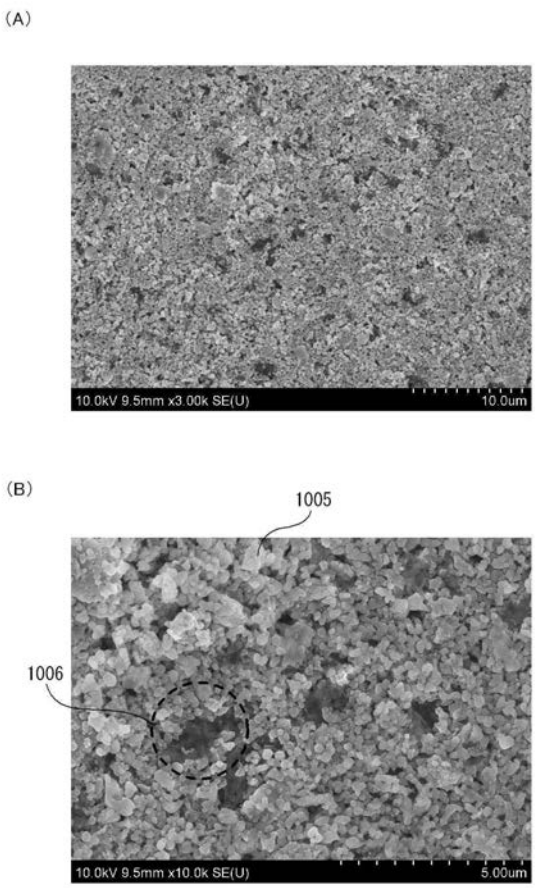
(B)



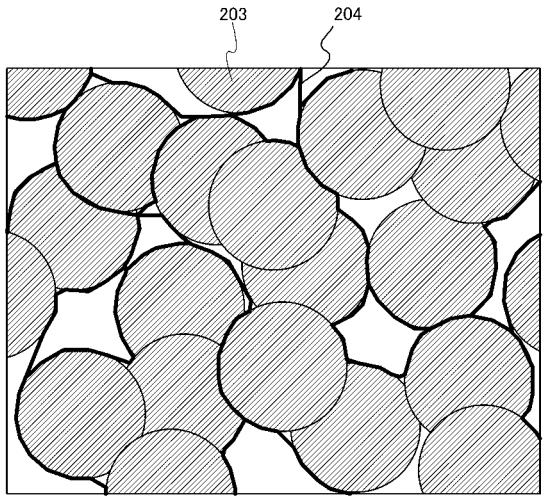
【図１７】



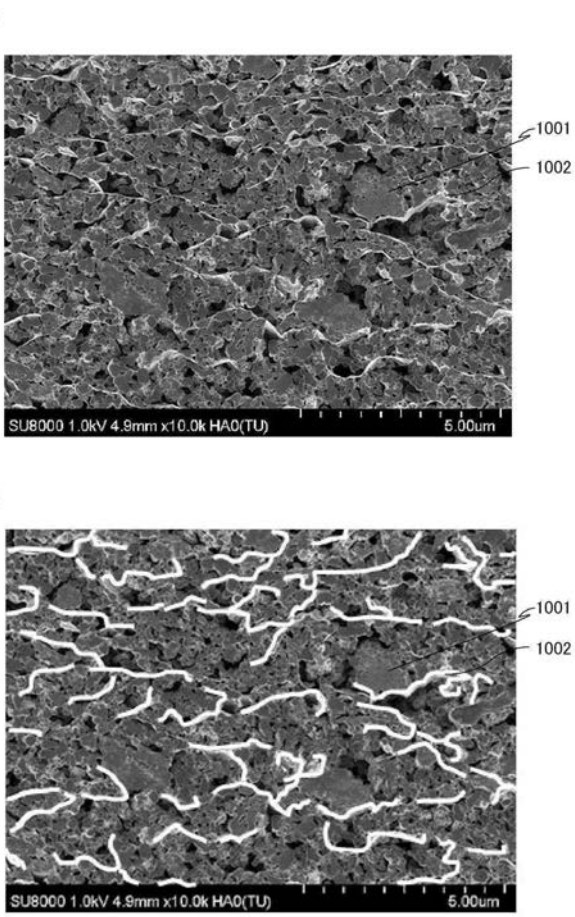
【図１８】



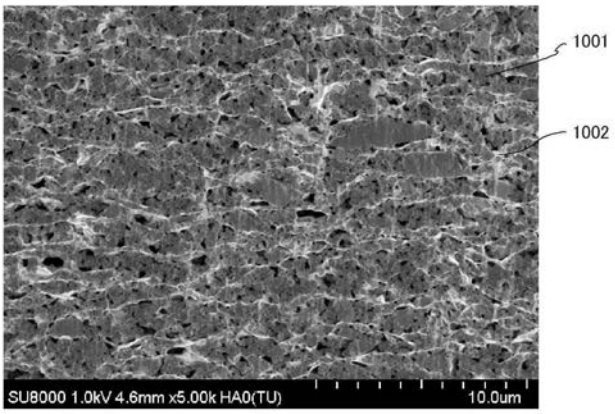
【図１９】



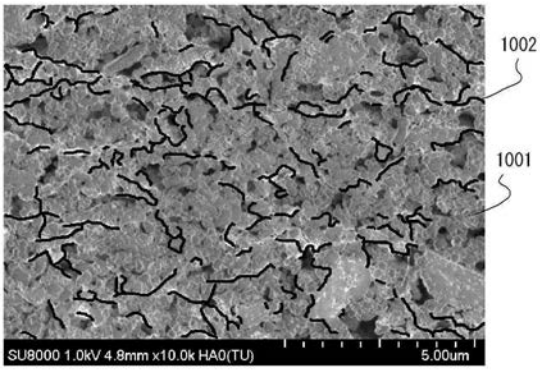
【図２０】



【図２１】


1001
1002
SU8000 1.0kV 4.6mm x5.00k HA0(TU)
10.0um

【図２２】


1002
1001
SU8000 1.0kV 4.8mm x10.0k HA0(TU)
5.00um

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01M 4/62	*(2006.01)*	H01M	4/62	Z	

(72)発明者 附田 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
(72)発明者 池沼 達也
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

Ｆターム(参考) 5H050 AA08 AA12 BA16 BA17 CA01 CA07 CA08 CA09 CB02 CB03
CB07 CB08 CB09 CB11 CB12 DA04 DA11 DA18 EA02 EA04
EA05 EA22 EA23 EA24 EA28 FA02 FA05 GA02 GA10 GA22