

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7691930号
(P7691930)

(45)発行日 令和7年6月12日(2025.6.12)

(24)登録日 令和7年6月4日(2025.6.4)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M	4/02 (2006.01)	H 0 1 M	4/02	Z
H 0 1 M	4/136(2010.01)	H 0 1 M	4/136	
H 0 1 M	4/58 (2010.01)	H 0 1 M	4/58	
H 0 1 M	4/13 (2010.01)	H 0 1 M	4/13	
H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z

請求項の数 6 (全33頁)

(21)出願番号 特願2021-553168(P2021-553168)
 (86)(22)出願日 令和2年10月14日(2020.10.14)
 (86)国際出願番号 PCT/IB2020/059620
 (87)国際公開番号 WO2021/079231
 (87)国際公開日 令和3年4月29日(2021.4.29)
 審査請求日 令和5年10月10日(2023.10.10)
 (31)優先権主張番号 特願2019-194493(P2019-194493)
 (32)優先日 令和1年10月25日(2019.10.25)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 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3 9 8番地
 (72)発明者 山崎 舜平
 神奈川県厚木市長谷3 9 8番地 株式会
 社半導体エネルギー研究所内
 (72)発明者 木村 将之
 神奈川県厚木市長谷3 9 8番地 株式会
 社半導体エネルギー研究所内
 審査官 上野 文城

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電極、二次電池および電子機器

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

集電体と、前記集電体上に設けられた活物質層と、を有し、
 前記活物質層は、複数の粒状の活物質と、複数の繊維状の炭素含有化合物と、を有し、
 前記複数の繊維状の炭素含有化合物のそれぞれは高分子化合物であり、
 前記高分子化合物のモノマーは、ベンゼン、フェノール、フタロシアニン、フラン、ア
 ズレンおよびこれらの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一であり、
 前記複数の繊維状の炭素含有化合物は、前記活物質層の表面まで達する網状構造体であり、
 前記網状構造体は、前記集電体の表面に接する、電極。

【請求項2】

集電体と、前記集電体上に設けられた活物質層と、を有し、
 前記活物質層は、活物質が凝集した第1の凝集体と、活物質が凝集した第2の凝集体と
 、複数の繊維状の炭素含有化合物と、を有し、
 前記第1の凝集体および前記第2の凝集体は、それぞれ、複数の一次粒子を有し、
 前記複数の繊維状の炭素含有化合物のそれぞれは高分子化合物であり、
 前記高分子化合物のモノマーは、ベンゼン、フェノール、フタロシアニン、フラン、ア
 ズレンおよびこれらの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一であり、
 前記複数の繊維状の炭素含有化合物は、前記活物質層の表面まで達する網状構造体であり、
 前記網状構造体は、前記集電体の表面に接する、電極。

【請求項3】

請求項 1 または請求項 2 において、
前記活物質は、オリビン型の結晶構造を有するリチウム含有複合酸化物である電極。

【請求項 4】

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一において、
前記活物質の一次粒子の平均粒径は、50 nm 以上 500 nm 以下である電極。

【請求項 5】

請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一に記載の電極を有する二次電池。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の二次電池が搭載される電子機器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の一態様は、物、方法、又は、製造方法に関する。または、本発明の一態様は、プロセス、マシン、マニファクチャ、又は、組成物（コンポジション・オブ・マター）に関する。本発明の一態様は、二次電池に用いることのできる活物質、電極、正極活物質、負極活物質、正極、負極、二次電池、および二次電池を有する電子機器に関する。

【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イオン二次電池に代表される二次電池が広く利用されている。

【0003】

二次電池の中でも高エネルギー密度を有することで広く普及しているリチウムイオン二次電池は、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。リチウムイオン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、活物質間又は活物質 - 集電体間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 P V D F（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（A B）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）。

【0006】

特許文献 2 および非特許文献 1 には、導電性高分子を有する複合体の製造方法が示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特開 2002 - 110162 号公報

【文献】特開 2016 - 62651 号公報

10

20

30

40

50

【非特許文献】

【0008】

【文献】Y. Koizumi et al., "Electropolymerization on wireless electrodes towards conducting polymer microfibre networks", NATURE COMMUNICATIONS, 7, 10404 (2016).

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

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を提供することを課題の一とする。また、少量の導電助剤で、充填量が高く高密度化された活物質層を含む電極を提供することを課題の一とする。また、電極体積当たりの容量が大きい電池を提供することを課題の一とする。また、新規な物質、活物質粒子、電池、二次電池、蓄電装置、又はそれらの作製方法を提供することを課題の一とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の一態様は、集電体と、活物質層と、を有し、活物質層は、複数の粒状の活物質と、複数の繊維状の炭素含有化合物と、を有し、複数の繊維状の炭素含有化合物のそれぞれは高分子化合物であり、高分子化合物のモノマーは、チオフェン、ベンゼン、ピオール、アニリン、フェノール、フタロシアニン、フラン、アズレンおよびこれらの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一である電極である。本発明の一態様の炭素含有化合物として、モノマーがチオフェン、ベンゼン、ピオール、アニリン、フェノール、フタロシアニン、フラン、アズレンおよびこれらの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一であるポリマーを用いることができる。

20

【0011】

また上記構成において、複数の繊維状の炭素含有化合物の平均径は0.01 μm以上50 μm以下であることが好ましい。

【0012】

また上記構成において、複数の繊維状の炭素含有化合物は、活物質層の表面まで達する網状構造体であることが好ましい。

30

【0013】

また上記構成において、集電体を有し、活物質層は集電体上に設けられ、網状構造体は、集電体の表面に接することが好ましい。

【0014】

また上記構成において、活物質は、オリビン型の結晶構造を有するリチウム含有複合酸化物であることが好ましい。

【0015】

また上記構成において、活物質の一次粒子の平均粒径は、50 nm以上500 nm以下であることが好ましい。

【0016】

または本発明の一態様は、集電体と、活物質層と、を有し、活物質層は、複数の粒状の活物質と、複数の繊維状の炭素含有化合物と、を有し、複数の繊維状の炭素含有化合物のそれぞれは高分子化合物であり、高分子化合物のモノマーは、チオフェン、ベンゼン、ピオール、アニリン、フェノール、フタロシアニン、フラン、アズレンおよびこれらの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一であり、複数の繊維状の炭素含有化合物は互いに接して活物質層を貫通する経路を形成する電極である。

40

【0017】

また上記構成において、複数の繊維状の炭素含有化合物の平均径は0.01 μm以上50 μm以下であることが好ましい。

【0018】

50

また上記構成において、活物質は、オリビン型の結晶構造を有するリチウム含有複合酸化物であることが好ましい。

【0019】

また上記構成において、活物質の一次粒子の平均粒径は、50nm以上500nm以下であることが好ましい。

【0020】

または本発明の一態様は、集電体と、活物質層と、を有し、活物質層は、活物質が凝集した第1の凝集体と、活物質が凝集した第2の凝集体と、複数の繊維状の炭素含有化合物と、を有し、第1の凝集体および第2の凝集体は、それぞれ、複数の一次粒子を有し、複数の繊維状の炭素含有化合物のそれぞれは高分子化合物であり、高分子化合物のモノマーは、チオフェン、ベンゼン、ピオール、アニリン、フェノール、フタロシアニン、フラン、アズレンおよびこれらの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一である電極である。

10

【0021】

また上記構成において、複数の繊維状の炭素含有化合物の平均径は0.01μm以上50μm以下であることが好ましい。

【0022】

また上記構成において、複数の繊維状の炭素含有化合物は、活物質層の表面まで達する網状構造体であることが好ましい。

【0023】

また上記構成において、活物質層は集電体上に設けられ、網状構造体は、集電体の表面に接することが好ましい。

20

【0024】

また上記構成において、活物質は、オリビン型の結晶構造を有するリチウム含有複合酸化物であることが好ましい。

【0025】

また上記構成において、活物質の一次粒子の平均粒径は、50nm以上500nm以下であることが好ましい。

【0026】

または本発明の一態様は、上記のいずれか一に記載の電極を有する二次電池である。

【0027】

または本発明の一態様は、上記に記載の二次電池が搭載される電子機器である。

30

【発明の効果】

【0028】

本発明の一態様により、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活物質層を含む電極を提供することができる。また、電極を用いることにより、電極体積当たりの容量が大きい電池を提供することができる。また、新規な物質、活物質粒子、電池、二次電池、蓄電装置、又はそれらの作製方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0029】

図1Aは電極を示す斜視図である。図1Bは活物質層の断面図である。

40

図2Aおよび図2Bは活物質層の断面図である。

図3は炭素含有化合物の一例を示す図である。

図4Aおよび図4Bは活物質層の断面図である。

図5Aおよび図5Bは活物質層の上面図である。

図6Aは活物質層の断面図である。図6Bおよび図6Cは本発明の一態様の活物質層の作製方法の一例を説明する図である。

図7は本発明の一態様の活物質層の作製方法の一例を示すフローチャートである。

図8A、図8Bおよび図8Cはグラフェンの一例を示す図である。

図9A、図9Bおよび図9Cは極性溶媒中の分散状態を説明する図である。

50

図 1 0 A および図 1 0 B は極性溶媒中の分散状態を説明する図である。

図 1 1 A および図 1 1 B はコイン形の二次電池を説明する図である。

図 1 2 はラミネート型の二次電池を説明する図である。

図 1 3 A および図 1 3 B は円筒型の二次電池を説明する図である。

図 1 4 は電子機器を説明する図である。

図 1 5 A、図 1 5 B および図 1 5 C は電子機器を説明する図である。

図 1 6 A および図 1 6 B は電子機器を説明する図である。

図 1 7 は電子機器を説明する図である。

図 1 8 は電子機器を説明する図である。

【発明を実施するための形態】

10

【0030】

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。

【0031】

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。

【0032】

20

(実施の形態 1)

本実施の形態では、本発明の一態様に係る二次電池用電極について説明する。

【0033】

図 1 A は、電極 2 0 0 の斜視図である。図 1 A では電極 2 0 0 を矩形のシート形状で示しているが、電極 2 0 0 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。電極 2 0 0 は、電極ペーストを集電体 2 0 1 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、活物質層 2 0 2 を形成することにより作製される。図 1 A においては、活物質層 2 0 2 は集電体 2 0 1 の一方の面にのみ形成しているが、活物質層 2 0 2 は集電体 2 0 1 の両面に形成してもよい。また、活物質層 2 0 2 は集電体 2 0 1 の全面に形成する必要はなく、電極のタブと接続するための領域等、非塗布領域を適宜設ける。

30

【0034】

集電体 2 0 1 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、ネオジウム、スカンジウム、モリブデンなどの耐熱性を向上させる元素が添加されたアルミニウム合金を用いることができる。また、シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成してもよい。シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、コバルト、ニッケル等がある。集電体 2 0 1 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。集電体 2 0 1 は、厚みが 1 0 μm 以上 3 0 μm 以下のものを用いるとよい。

40

【0035】

図 1 B は、活物質層 2 0 2 の縦断面を示した模式図である。活物質層 2 0 2 は、粒状の活物質 2 0 3 と、導電助剤としての炭素含有化合物 2 0 7 と、結着剤（バインダともいう。図示せず）と、を含む。

【0036】

活物質 2 0 3 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 1 B 等においては、活物質 2 0 3 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。

50

【0037】

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る。

【0038】

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、ベリリウム、マグネシウム等）を用いてもよい。

【0039】

活物質203が正極活物質である場合には例えば、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を用いることができる。

【0040】

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。

【0041】

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。

【0042】

一方、オリビン型構造のリチウム含有複合酸化物は、電気伝導性が低い場合がある。よって、二次電池において出力特性が低くなる場合がある。導電助剤により電極の導電性を高めることにより、出力特性を高めることができる。また例えば一次粒径を小さくすることにより、出力特性を高めることができる。

【0043】

本発明の一態様により、オリビン型構造のリチウム含有複合酸化物を有する電極において、優れた出力特性を実現することができる。

【0044】

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、 $LiNi_xCo_{1-x}O_2$ ($0 < x < 1$))、 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 等のNiMn系(一般式は、 $LiNi_xMn_{1-x}O_2$ ($0 < x < 1$))、 $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ 等のNiMnCo系(NMCともいう。一般式は、 $LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O_2$ ($x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $x + y < 1$))が挙げられる。さらに、 $Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$ 、 $Li_2MnO_3 - LiMO_2$ (M = Co、Ni、Mn)等も挙げられる。

【0045】

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。

【0046】

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、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ 、 $LiMn_{2-x}Al_xO_4$ 、 $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$

10

20

30

40

50

等が挙げられる。

【0047】

LiMn₂O₄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(LiNiO₂やLiNi_{1-x}M_xO₂(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。

【0048】

また、正極活物質として、一般式Li_(2-j)MSiO₄(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)MSiO₄の代表例としては、Li_(2-j)FeSiO₄、Li_(2-j)NiSiO₄、Li_(2-j)CoSiO₄、Li_(2-j)MnSiO₄、Li_(2-j)Fe_kNi_lSiO₄、Li_(2-j)Fe_kCo_lSiO₄、Li_(2-j)Fe_kMn_lSiO₄、Li_(2-j)Ni_kCo_lSiO₄、Li_(2-j)Ni_kMn_lSiO₄(k+lは1以下、0 < k < 1、0 < l < 1)、Li_(2-j)Fe_mNi_nCo_qSiO₄、Li_(2-j)Fe_mNi_nMn_qSiO₄、Li_(2-j)Ni_mCo_nMn_qSiO₄(m+n+qは1以下、0 < m < 1、0 < n < 1、0 < q < 1)、Li_(2-j)Fe_rNi_sCo_tMn_uSiO₄(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。

10

【0049】

また、正極活物質として、A_xM₂(XO₄)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、Fe₂(MnO₄)₃、Fe₂(SO₄)₃、Li₃Fe₂(PO₄)₃等が挙げられる。また、正極活物質として、Li₂MPO₄F、Li₂MP₂O₇、Li₅MO₄(M=Fe、Mn)の一般式で表される化合物、FeF₃等のペロブスカイト型フッ化物、TiS₂、MoS₂等の金属カルコゲナイド(硫化物、セレン化物、テルル化物)、LiMVO₄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(V₂O₅、V₆O₁₃、LiV₃O₈等)、マンガ酸化物、有機硫黄化合物等の材料を用いることができる。

20

【0050】

活物質203が負極活物質である場合には、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。

30

【0051】

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/cm³)ため、好ましい。

【0052】

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。

【0053】

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。

40

【0054】

黒鉛はリチウムイオンが黒鉛に挿入されたとき(リチウム-黒鉛層間化合物の生成時)にリチウム金属と同程度に卑な電位を示す(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。

【0055】

負極活物質として、リチウムとの合金化・脱合金化反応により充放電反応を行うことが

50

可能な合金系材料も用いることができる。キャリアイオンがリチウムイオンである場合、合金系材料として例えば、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、 Mg_2Si 、 Mg_2Ge 、 Mg_2Sn 、 SnS_2 、 V_2Sn_3 、 FeSn_2 、 CoSn_2 、 Ni_3Sn_2 、 Cu_6Sn_5 、 Ag_3Sn 、 Ag_3Sb 、 Ni_2MnSb 、 CeSb_3 、 LaSn_3 、 $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$ 、 CoSb_3 、 InSb 、 SbSn 等が挙げられる。

【0056】

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

【0057】

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

【0058】

リチウムと遷移金属の複窒化物を用いると、負極活物質中にリチウムイオンを含むため、正極活物質としてリチウムイオンを含まない V_2O_5 、 Cr_3O_8 等の材料と組み合わせることができ好ましい。なお、正極活物質にリチウムイオンを含む材料を用いる場合でも、あらかじめ正極活物質に含まれるリチウムイオンを脱離させることで負極活物質としてリチウムと遷移金属の複窒化物を用いることができる。

【0059】

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、 $\text{CoS}_{0.89}$ 、 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。

【0060】

また、導電助剤として活物質層202に添加する炭素含有化合物207は、繊維状であることが好ましい。あるいは、炭素含有化合物207は、糸状である。また複数の炭素含有化合物207が互いに接して導電パスを形成することが好ましい。複数の炭素含有化合物207が形成する導電パスは例えば、活物質203に接する。また複数の炭素含有化合物207が形成する導電パスは、活物質203と電氣的に接続されることが好ましい。炭素含有化合物207として気相成長炭素繊維(VGCF(登録商標): Vapor-Grown Carbon Fiber)を用いることができる。あるいは、炭素含有化合物207は繊維状のグラフェンであってもよいし、グラフェンが丸まってカーボンナノファイバーのようになっていてもよい。または炭素含有化合物207は、後述する導電性ポリマーを有することが好ましい。

【0061】

一、または複数の炭素含有化合物207が形成する導電パスは、集電体の表面に接し、活物質層202の表面まで達することが好ましい。導電パスが集電体表面から活物質層202の表面まで達することにより、活物質層202の厚さ方向の導電性を高めることができる。

【0062】

10

20

30

40

50

一、または複数の炭素含有化合物 207 が形成する導電パスは、枝分かれすることにより活物質層 202 に分散することができる。炭素含有化合物 207 の分散性を高めることにより、より少ない量の炭素含有化合物 207 で高い導電性を実現することができ、活物質層 202 に占める炭素含有化合物 207 の重量割合、および体積割合を低くすることができ、活物質層 202 に占める活物質 203 の重量割合、および体積割合を高めることができる。よって、二次電池のエネルギー密度を高めることができる。

【0063】

また、図 2 A に示すように、複数の活物質 203 により凝集体 208 を形成する場合がある。複数の活物質 203 により凝集体 208 を形成する場合には例えば、活物質層 202 の強度が高まる場合がある。活物質層 202 の強度とは例えば、剥離試験に対する耐性の強度、あるいは充放電後の活物質層 202 からの活物質の崩落の抑制、等を指す。あるいは、複数の活物質 203 により凝集体 208 を形成する場合には例えば、活物質層 202 の密度を高めやすい場合がある。活物質層 202 の密度を高めることにより例えば、二次電池のエネルギー密度を高めることができる。凝集体は例えば、複数の活物質が形成する凝集部である。

10

【0064】

複数の活物質 203 が凝集体を形成する場合には例えば図 2 B に示すように、複数の炭素含有化合物 207 は、凝集体 208 を包み込むような導電パスを形成することが好ましい。炭素含有化合物 207 が凝集体 208 を包み込むことにより、活物質層 202 の導電性が高まる場合がある。また、炭素含有化合物 207 が凝集体 208 を包み込むことにより、活物質層 202 の密度が高まる場合がある。また、炭素含有化合物 207 が凝集体 208 を包み込むことにより、活物質層 202 の強度が高まる場合がある。炭素含有化合物 207 が凝集体 208 を包み込むことにより、充放電の際におこる、正極活物質の膨張収縮の歪みを緩衝する作用もある。よって例えば活物質層の崩落が抑制され、二次電池のサイクル特性が向上する。

20

【0065】

あるいは、炭素含有化合物 207 は繊維状であることが好ましい。また、炭素含有化合物 207 が繊維状である場合、炭素含有化合物 207 は枝分かれを有してもよい。例えば、炭素含有化合物 207 は枝分かれを有する樹脂状の形態を有する。

【0066】

炭素含有化合物 207 が、グラフェンが丸まってカーボンナノファイバーのようになっている場合には例えば枝分かれ部において、3以上のカーボンナノファイバーが連結し、互いのカーボンナノファイバーは炭素が形成する六角形が連結して接続される。このとき、枝分かれ部においては炭素が形成する六角形が歪んでいてもよい。

30

【0067】

本発明の一態様の活物質層が有する炭素含有化合物として例えば、導電性ポリマーを用いることができる。導電性ポリマーのモノマーとして例えば、チオフェン、ベンゼン、ピロール、アニリン、フェノール、フタロシアニン、フラン、アズレンおよびこれらの誘導体が挙げられる。より具体的には例えば、3、4-エチレンジオキシチオフェン、ベンゾキノン、等を用いることができる。導電性ポリマーは例えば後述する通り、モノマーが電解重合して形成される。電解重合によりモノマーが結合して成長する際に例えば、成長の先端部が枝分かれして成長する場合がある。枝分かれは例えば成長の先端部に複数のモノマーが結合することにより生じると考えられる。

40

【0068】

炭素含有化合物 207 の平均径は特に制限されないが例えば、活物質 203 の粒径より小さいことが好ましい。例えば 0.01 μm 以上 1 μm 以下であることが好ましい。また、炭素含有化合物 207 の長さは特に制限されないが、例えば、1 μm 以上 300 μm 以下であることが好ましい。炭素含有化合物が樹脂状、あるいは繊維状である場合、炭素含有化合物の径とは例えば、断面の径を指す。

【0069】

50

図3には炭素含有化合物が枝分かれを有する樹脂状の形態を有する例を示す。図3において例えば、枝分かれする地点Pから、次の枝分かれする地点Qまでの経路長211は例えば、1 μ m以上300 μ m以下である。

【0070】

図4Aは、炭素含有化合物207が集電体表面から活物質層202の表面まで達する導電パスを形成せず、活物質層202の中間部等に固まって配置される例を示す図である。また、図4において炭素含有化合物207の一部は分散せず、凝集体209を形成している。炭素含有化合物207としてVGCfを用いる場合には例えば、炭素含有化合物207が活物質層202の中間部等に固まって配置され、凝集体209を形成する場合がある。

【0071】

図4Bは、図4Aに示す炭素含有化合物207（図4Bにおいては明確化のため炭素含有化合物207aと記す）に加えて、集電体表面から活物質層202の表面まで達する導電パスを形成する炭素含有化合物207b（明確化のために太線で示す）を有する例を示す。

【0072】

本発明の一態様の活物質層は、炭素含有化合物として、導電性ポリマーに加えて、グラフェン、VGCfおよびABから選ばれる一以上を有してもよい。

【0073】

図5Aは、活物質層202の上面を示した模式図である。図5Aにおいて、炭素含有化合物207は複数の活物質203を覆うように配置されている。

【0074】

図5Bに示すように、活物質層202は導電助剤として、炭素含有化合物207に加えてグラフェン204を有してもよい。図5Bに示すように、複数の粒状の活物質203は、複数のグラフェン204によって被覆されている。グラフェンは例えば平板状、シート状、等の形状を有する。またグラフェンは屈曲した形状を有することが好ましい。一枚のグラフェン204は、複数の粒状の活物質203と電氣的に接続する。また複数の粒状の活物質203が凝集体を形成する場合がある。グラフェン204は該凝集体を包むように配置されることが好ましい。また、一枚のグラフェン204は該凝集体が有する複数の粒状の活物質203と電氣的に接続する。

【0075】

図6Aは、図5Bの破線A-Bの断面の一例を示す図である。グラフェン204が屈曲した形状を有することにより、活物質203の表面の一部を包み込むように面接触することができる。

【0076】

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、粒状の活物質203とグラフェン204との電子伝導性を向上させることができる。また、複数のグラフェン204が面接触してもよい。またグラフェン204は必ずしも活物質層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の一部は複数の活物質層202の間に設けられる。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、活物質203と接していない部分は複数の粒状の活物質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】

グラフェン204は例えば、炭素に対する酸素の原子数比が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。

【0078】

炭素に対する酸素の原子数比が0.405以上である酸化グラフェンは、Hummer's法と呼ばれる酸化法を用いて作製することができる。

【0079】

10

20

30

40

50

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。

【0080】

ここで、炭素に対する酸素の原子数比が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原子数比）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。

【0081】

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。

【0082】

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。

【0083】

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同士とは反発し、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。

【0084】

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活物質203の平均粒径よりも小さい場合、複数の活物質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、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。

【0085】

図8A乃至図8Cは、様々な形状の酸化グラフェンの上面図の例を示す図である。

【0086】

図8Aは、酸化グラフェン214の一辺の長さ213の一例を示す図である。また図8Bに示すように、酸化グラフェン214の上面図において、酸化グラフェン214を含む最小円を作成し、その直径を一片の長さ213としてもよい。また図8Cに示すように突起部212は、一片の長さ213に含めないことが好ましい。

【0087】

粒状の活物質203の一次粒子の平均粒径は例えば10nm以上100μm以下である。また、一次粒子の平均粒径を小さくすることにより、二次電池の出力特性が高まる場合がある。本発明の一態様の正極活物質として、好ましくは500nm以下、より好ましくは50nm以上500nm以下のものを用いるとよい。

【0088】

また、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

10

20

30

40

50

- 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。

【0089】

以上に示した活物質層202は、活物質203、導電助剤及び結着剤を、活物質層202の総量に対して、それぞれ活物質203を85wt%以上94wt%以下、導電助剤を1wt%以上5wt%以下、結着剤を1wt%以上10wt%以下の割合で含有することが好ましい。また、導電助剤として導電性ポリマーとグラフェンをともに用いる場合には例えば、導電性ポリマーの割合はグラフェンの割合より多いことが好ましく、例えば1.5倍以上であることが好ましい。

【0090】

活物質層の密度は例えば、活物質として用いる材料の密度の好ましくは30%以上、より好ましくは50%以上、さらに好ましくは70%以上である。本発明の一態様の活物質層が活物質として LiFePO_4 を用いる場合には、活物質層の密度は好ましくは 1.1 g/cm^3 、より好ましくは 1.8 g/cm^3 以上、さらに好ましくは 2.6 g/cm^3 以上である。

【0091】

<作製方法の例1>

本発明の一態様の活物質層の作製方法の一例を図7のフローチャートに示す。

【0092】

ステップS11として、活物質203、炭素含有化合物のモノマー221、結着剤222および溶媒223を準備し、ステップS12として混合し、スラリーを作製する。

【0093】

溶媒として例えば、無極性溶媒、プロトン性極性溶媒、非プロトン性極性溶媒、等から選ばれる一、または二以上を混合して用いることができる。より具体的には例えば溶媒として水、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。)等を用いることができる。また、溶媒は、炭素含有化合物のモノマーに対して溶解度が低いことが好ましい。

【0094】

次に、ステップS13として、集電体201を準備し、ステップS14として、作製したスラリーを集電体201の一方の面に塗工し、ステップS15として、集電体201の一方の面上に第1の層を有する試料224を形成する。

【0095】

次に、ステップS16として、加熱により第1の層が含む溶媒を揮発させ、ステップS17として集電体201の一方の面上に層231aを有する試料225を形成する。加熱は減圧雰囲気で行ってもよい。

【0096】

さらに、集電体201の他方の面にスラリーを塗布し、溶媒を揮発させ、集電体201の他方の面上にも層231bを形成してもよい。

【0097】

次に、ステップS18として、溶液226、電極227および電極228を準備する。

【0098】

溶液226は、支持電解質および溶媒を有する。また溶液226にモノマーを分散させてもよい。

【0099】

溶液226が有する支持電解質として、公知の支持電解質を使用することができる。支持電解質は例えばカチオンとしてアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、遷移金属イオン、ピリジニウムイオン、イミダゾリウムイオン、四級ホスホニウムイオン、等を含む。また支持電解質は例えばアニオンとしてハロゲン、 PF_6 イオン、 ClO_4 イオン、 AsF_6 イオン、 BF_4 イオン、 AlCl_4 イオン、 SCN イオン、 SO_4 イオン、 $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ イオン、 $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ イオン、 CF_3SO_3 イオン、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ イオン、

10

20

30

40

50

$C(CF_3SO_2)_3$ イオン、 $C(C_2F_5SO_2)_3$ イオン、 $N(CF_3SO_2)_2$ イオン、 $N(C_4F_9SO_2)(CF_3SO_2)$ イオン、 $N(C_2F_5SO_2)_2$ イオン等を用いることができる。

【0100】

また溶液226が有する溶媒として例えば水、アセトニトリル、ニトロベンゼン、ヘキサン、トルエン、ジエチルエーテル、ベンゼン、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、酪酸メチル、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン(DME)、ジメチルスルホキシド、ジエチルエーテル、メチルジグリム、アセトニトリル、ベンゾニトリル、テトラヒドロフラン、スルホラン、スルトン等の1種、又はこれらのうちの2種以上を任意の組み合わせおよび比率で用いる。

10

【0101】

電極227および電極228は平板状であることが好ましい。

【0102】

次に、溶液226の中に試料225を浸す。溶液226内において、図6Bに示す一例のように、電極227および電極228は概略平行に配置されることが好ましい。また、試料225が有する集電体201が電極227および電極228に概略平行に配置されることが好ましい。また、図6Cに示すように、絶縁性のメッシュ232上に電極200を配置してもよい。

20

【0103】

次に、ステップS19として、電極227と電極228の間に電圧を印加する。電圧として直流電圧を印加する。または電圧として例えば、交流電圧を印加する。電圧の大きさや交流の周波数は適宜、調整して電圧を印加すればよい。電圧の印加により層231aおよび層231bが有する、炭素含有化合物のモノマーが電解重合し、ポリマーが形成される。ポリマーは、繊維の向きが集電体201の表面と概略垂直方向に沿って形成されることが好ましい。また、ポリマーは集電体201から金属層までを繋ぐ伝導パスを形成することが好ましい。

30

【0104】

電極227と電極228に交流電圧を印加する場合、電極227に正と負の一方の極性(ここでは例えば負の電圧)が印加される場合には例えば層231aが有するモノマーが電解重合してポリマーが形成され、電極228に正と負の一方の極性(ここでは例えば負の電圧)が印加される場合には例えば層231bが有するモノマーが電解重合する。

【0105】

ここで、複数の活物質203が凝集体208を形成する場合には、図2Bに一例を示すように、凝集体208と活物質203との間、あるいは複数の凝集体208の間を縫って、ポリマーが成長する可能性がある。このような場合には、ポリマーの成長が促進される可能性がある。また、ポリマーが凝集体208を包み込むように成長する可能性がある。

40

【0106】

また、以上の工程により、ステップS20において、集電体201の両面においてそれぞれ、導電性ポリマーを有する活物質層202が設けられた電極200を得ることができる。

【0107】

上述した作製方法のステップS12において、導電助剤となる材料として、炭素含有化合物のモノマーに加えて酸化グラフェンを加えてもよい。酸化グラフェンは官能基を有するため、スラリーにおける分散性が高い。

【0108】

酸化グラフェンは例えば、加熱工程により還元することができる。例えばステップS1

50

6における加熱により酸化グラフェンが還元される場合がある。あるいは、電圧を印加し、還元反応を生じさせることにより、酸化グラフェンが還元されることができ。例えばステップS15において、電圧を印加することにより、還元される場合がある。あるいは、還元剤を含む溶液に浸すことで、還元することができる。例えばステップS15において、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 (NaBH_4)、 LiAlH_4 、 N,N -ジエチルヒドロキシルアミン、等を溶液1に加えることで酸化グラフェンが還元される場合がある。

【0109】

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

【0110】

(実施の形態2)

本実施の形態では、本発明の一態様の二次電池が有する電極に含まれるグラフェンについて説明する。

【0111】

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、電氣的、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。

【0112】

本明細書において、グラフェンは単層のグラフェン、又は2層以上100層以下の多層グラフェンを含むものである。単層グラフェンとは、結合を有する1原子層の炭素分子のシートのことをいう。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、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、XPSで測定した場合にグラフェン全体の2 atomic %以上20 atomic %以下、好ましくは3 atomic %以上15 atomic %以下である。

【0113】

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0.34 nm以上0.5 nm以下、好ましくは0.38 nm以上0.42 nm以下、さらに好ましくは0.39 nm以上0.41 nm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0.34 nm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こと、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。

【0114】

本発明の一態様に係る二次電池用電極は、グラフェンを、活物質層中で重なり合い、複数の活物質粒子と接するよう分散させる。別言すると、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活物質層を形成することができる。

【0115】

グラフェンを導電助剤として加えた活物質層は、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、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電極ペーストを作製する。最後に電極ペーストを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活物質層が作製される。

【0116】

酸化グラフェンはグラフェンに比べて官能基を有するため、スラリーにおける酸化グラフェンの分散性を高めることができる。図9Aに、分散媒として代表的なNMPの構造式

10

20

30

40

50

を示す。NMP 100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9A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(+)側に電氣的に偏っている。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。

【0117】

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9B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同士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9C参照)。

10

【0118】

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同士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10A参照)。従って、図10B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、酸化グラフェン同士の凝集が阻害され、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10B参照)。

20

【0119】

以上のことから、グラフェンを導電助剤として用い、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、電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。

【0120】

このため、本発明の一態様は、二次電池用電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原子数比が0.405以上である酸化グラフェンである。

30

【0121】

ここで、炭素に対する酸素の原子数比とは、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。

【0122】

酸化グラフェンの炭素に対する酸素の原子数比が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。

40

【0123】

よって、炭素に対する酸素の原子数比が0.405以上である酸化グラフェンを、活物質及び結着剤とともに分散媒に分散させて混練し、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二次電池用電極を形成することができる。

【0124】

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。

【0125】

また、本発明の一態様は、複数の粒状の活物質と、複数のグラフェンを含む導電助剤と

50

、結着剤と、を含む活物質層を集電体上に有し、グラフェンは、粒状の活物質の平均粒径よりも大きく、グラフェンは、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、粒状の活物質の表面の一部を包むように面接触している二次電池用電極である。

【0126】

また、本発明の一態様は、複数の粒状の活物質と、複数のグラフェンを含む導電助剤と、結着剤と、を含む活物質層を集電体上に有し、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%以下である二次電池用電極である。

【0127】

また、本発明の一態様は、炭素に対する酸素の原子数比が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、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電極ペーストを作製し、電極ペーストを集電体に塗布し、塗布した電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、グラフェンを含む活物質層を前記集電体上に形成する二次電池用電極の製造方法である。

【0128】

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。

【0129】

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。

【0130】

(実施の形態3)

本実施の形態では、二次電池の構造について、図11を参照して説明する。

【0131】

図11Aは、コイン型(単層偏平型)の二次電池の外観図であり、図11Bは、その断面図である。

【0132】

コイン型の二次電池300は、正極端子を兼ねた正極缶301と負極端子を兼ねた負極缶302とが、ポリプロピレン等で形成されたガスカート303で絶縁シールされている。正極304は、正極集電体305と、これと接するように設けられた正極活物質層306により形成される。また、負極307は、負極集電体308と、これに接するように設けられた負極活物質層309により形成される。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。

【0133】

正極304および負極307の少なくとも一方には、実施の形態1に示す電極200を用いることができる。

【0134】

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。

【0135】

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、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiPF₆、Li(C₂F₅SO₂)₂N等のリチウム塩がある。また上述した溶液226が有する支持電解質が有するアニオンとして例示したアニオンを有する電解質を用いることができる。

【0136】

10

20

30

40

50

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、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。

【0137】

また、電解液の溶媒としては、キャリアイオンの移動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、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系ゲル、ポリプロピレンオキサイド系ゲル、フッ素系ポリマーのゲル等がある。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。

10

【0138】

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（ポリエチレンオキサイド）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、漏液のおそれなくなり安全性が飛躍的に向上する。

20

【0139】

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とそれぞれ電氣的に接続する。

【0140】

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11B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。

30

【0141】

次に、ラミネート型の二次電池の一例について、図12を参照して説明する。

【0142】

図12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。

40

【0143】

図12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、外部との電氣的接触を得る端子の役割も兼ねている。そのため、正極集電体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。

【0144】

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、

50

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。

【0145】

次に、円筒型の二次電池の一例について、図13を参照して説明する。円筒型の二次電池600は図13A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。

10

【0146】

図13B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、対向する一对の絶縁板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二次電池と同様のものを用いることができる。

20

【0147】

正極604及び負極606は、上述したコイン形の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と電氣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との電氣的な接続を切断するものである。また、PTC素子611は温度が上昇した場合に抵抗が増大する熱感抵抗素子であり、抵抗の増大により電流量を制限して異常発熱を防止するものである。PTC素子には、チタン酸バリウム(BaTiO_3)系半導体セラミックス等を用いることができる。

30

【0148】

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二次電池を示したが、その他の封止型二次電池、角型二次電池等様々な形状の二次電池を用いることができる。また、正極、負極、及びセパレータが複数積層された構造、正極、負極、及びセパレータが捲回された構造であってもよい。

40

【0149】

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。

【0150】

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

【0151】

50

(実施の形態4)

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

【0152】

本発明の一態様に係る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、電子書籍端末、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、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(HV)、プラグインハイブリッド車(PHV)、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。

【0153】

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二次電池を用いることができる。

【0154】

図14に、上記電気機器の具体的な構成を示す。図14において、表示装置700は、本発明の一態様に係る二次電池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、二次電池704等を有する。本発明の一態様に係る二次電池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、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。

【0155】

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。

【0156】

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。

【0157】

10

20

30

40

50

図14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、二次電池713等を有する。図14では、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、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、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。

【0158】

なお、図14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。

【0159】

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。

【0160】

図14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、二次電池723等を有する。図14では、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、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、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、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。

【0161】

なお、図14では、室内機と室外機で構成されるセパレート型のエアコンディショナを例示しているが、室内機の機能と室外機の機能とを1つの筐体に有する一体型のエアコンディショナに、本発明の一態様に係る二次電池を用いることもできる。

【0162】

図14において、電気冷凍冷蔵庫730は、本発明の一態様に係る二次電池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、二次電池734等を有する。図14では、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、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。

【0163】

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。

【0164】

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、二

10

20

30

40

50

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、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、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。

【0165】

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

【0166】

(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 15 を用いて説明する。

【0167】

図 15 A 及び図 15 B に 2 つ折り可能なタブレット型端末 800 を示す。図 15 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 802 a、表示部 802 b、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。

【0168】

表示部 802 a は、一部をタッチパネルの領域 808 a 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行うことができる。なお、表示部 802 a 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 802 a 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 802 a 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 802 b を表示画面として用いることができる。

【0169】

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

【0170】

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

【0171】

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。

【0172】

また、図 15 A では表示部 802 b と表示部 802 a 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。

【0173】

図 15 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 15 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二次電池を有している。

10

20

30

40

50

【0174】

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。

【0175】

また、この他にも図15A及び図15B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。

10

【0176】

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二次電池を用いると、小型化を図れる等の利点がある。

【0177】

また、図15Bに示す充放電制御回路850の構成、及び動作について図15Cにブロック図を示し説明する。図15C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15Bに示す充放電制御回路850に対応する箇所となる。

20

【0178】

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。

30

【0179】

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（ベルティエ素子）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る構成としてもよい。

【0180】

また、上記実施の形態で説明した二次電池を具備していれば、図15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。

40

【0181】

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせる実施することが可能である。

【0182】

（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16を用いて説明する。

【0183】

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

50

【0184】

図16A及び図16B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。

【0185】

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。

10

【0186】

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。

20

【0187】

なお、本発明の一態様の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。

【0188】

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせ実施することが可能である。

【0189】

（実施の形態7）

本実施の形態では、無停電電源装置の一例を示す。図17に示す無停電電源装置8700は、内部に二次電池と、保護回路と、充電制御回路と、ニューラルネットワーク部と、を少なくとも有し、有線により又は無線により通信を行う機構や、動作状態等を示すための表示パネル8702等を有していてもよい。

30

【0190】

無停電電源装置8700の電源コード8701は、系統電源8703と電氣的に接続する。無停電電源装置8700は、精密機器8704と電氣的に接続する。精密機器8704は、例えば、停電させたくないサーバー機器などを指している。無停電電源装置8700は、複数の二次電池を直列または並列に接続し、所望の電圧（例えば80V以上、100Vまたは200Vなど）としている。

【0191】

二次電池として本発明の一態様の二次電池を用いることができる。

40

【0192】

無停電電源装置8700は、さまざまな要因によって劣化が左右する。使用者が無停電電源装置8700を設置する箇所、例えば室内、または室外に設置する場合、設置される部屋の大きさ、部屋の温度、設置環境の温度変化などによっても劣化が左右される。

【0193】

本実施の形態により、無停電電源装置8700の二次電池に対して、AI（AI：Artificial Intelligence）による劣化予測を定期的に行い、使用者は結果を基に交換時期を判断することができる。

【0194】

また、定期的に分けられるデータをニューラルネットワーク部に入力し、学習を行うこと

50

により、ニューラルネットワーク処理における演算から特徴量が抽出され、二次電池の状態をより正確な解析が行われる。

【0195】

例えば、ニューラルネットワーク処理を二次電池の異常発生（具体的にはマイクロショート発生）の予測および検出に用いることができる。

【0196】

図18は、飛行体の一例を示している。図18に示す飛行体6500は、プロペラ6501、カメラ6502、およびバッテリー6503などを有し、自律して飛行する機能を有する。バッテリー6503として、本発明の一態様の二次電池を用いることができる。本発明の一態様の二次電池はエネルギー密度が高いため、飛行体6500の走行距離を長くすることができる。また本発明の一態様の二次電池は出力特性に優れるため、飛行体6500の加速時など、高い出力特性を要する場合に適している。

10

【0197】

例えば、カメラ6502で撮影した画像データは、電子部品6504に記憶される。電子部品6504は、画像データを解析し、移動する際の障害物の有無などを察知することができる。カメラ6502としては複数種類の方式の撮像装置を用いてもよい。

【0198】

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

【符号の説明】

【0199】

: 100: NMP、101: RGO、102: 酸化グラフェン、200: 電極、201: 集電体、202: 活物質層、203: 活物質、204: グラフェン、207: 炭素含有化合物、208: 凝集体、209: 凝集体、211: 経路長、212: 突起部、213: 一辺の長さ、214: 酸化グラフェン、221: モノマー、222: 結着剤、223: 溶媒、224: 試料、225: 試料、226: 溶液、227: 電極、228: 電極、231a: 層、231b: 層、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、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、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: 二次電池、710: 照明装置、711: 筐体、712: 光源、713: 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: 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: 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: スイッチ、804: 電源スイッチ、805: スイッチ、807: 操作スイッチ、808a: 領域、808b: 領域、809: 操作キー、810: 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、8700: 無停電電源装置、8701: 電源コード、8702: 表示パネル、8703: 系統電源、8704: 精密機器、

20

30

40

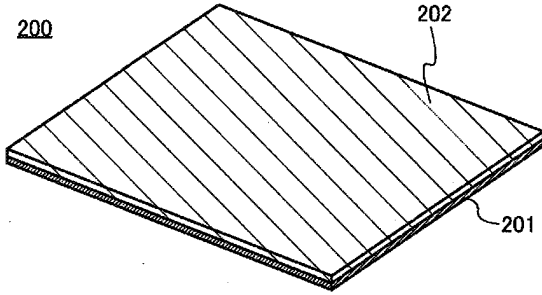
【0200】

50

【図面】

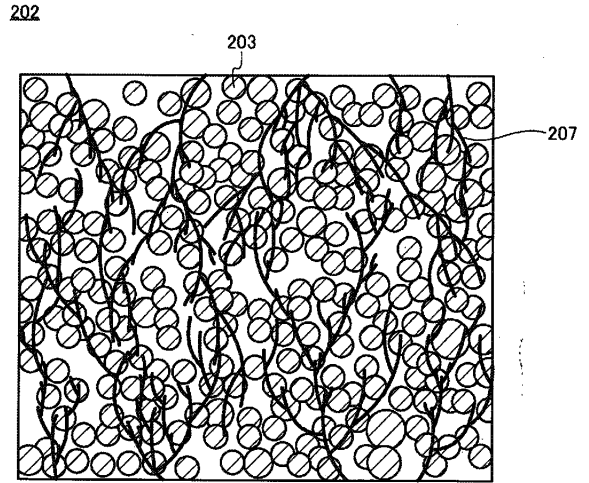
【図 1 A】

図1A



【図 1 B】

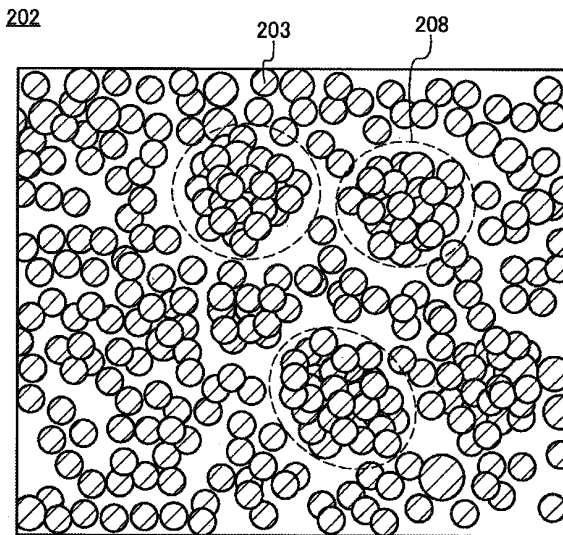
図1B



10

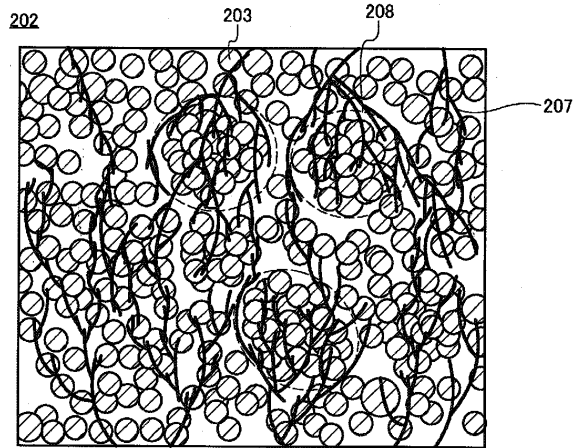
【図 2 A】

図2A



【図 2 B】

図2B



20

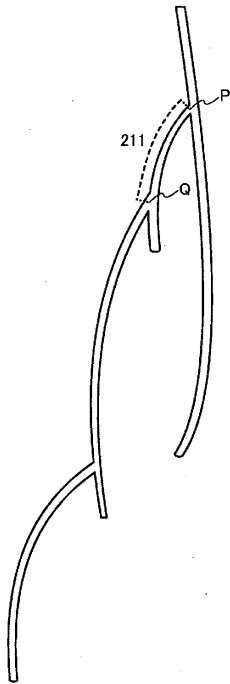
30

40

50

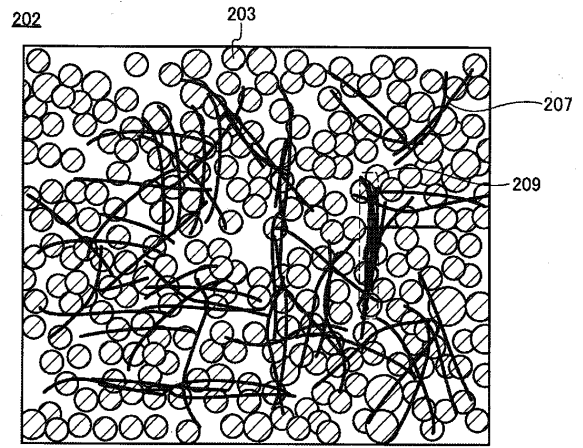
【 図 3 】

図3



【 図 4 A 】

図4A

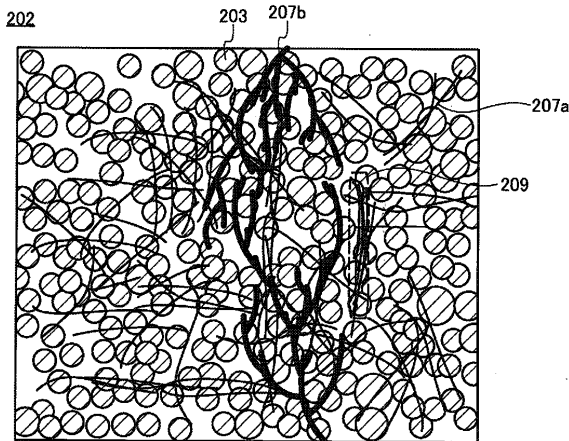


10

20

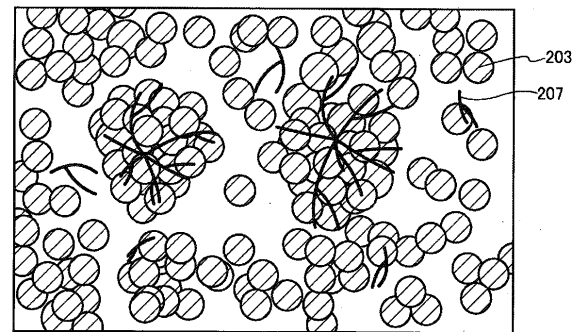
【 図 4 B 】

図4B



【 図 5 A 】

図5A



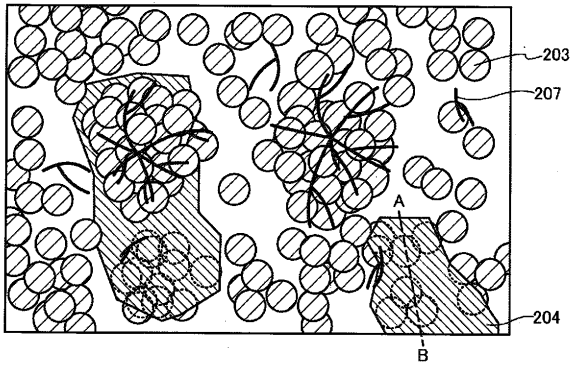
30

40

50

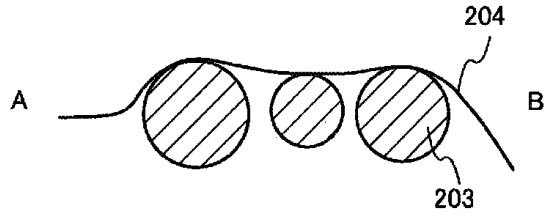
【図5B】

図5B



【図6A】

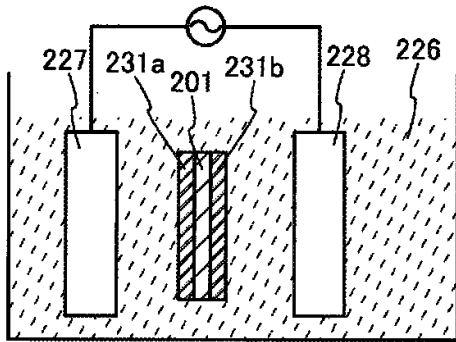
図6A



10

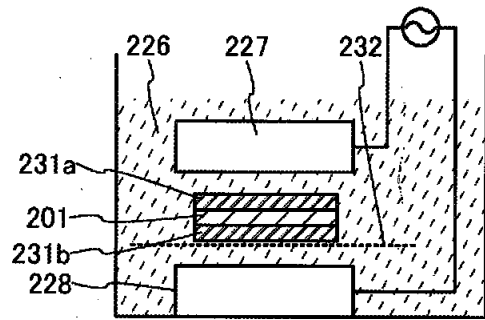
【図6B】

図6B



【図6C】

図6C



20

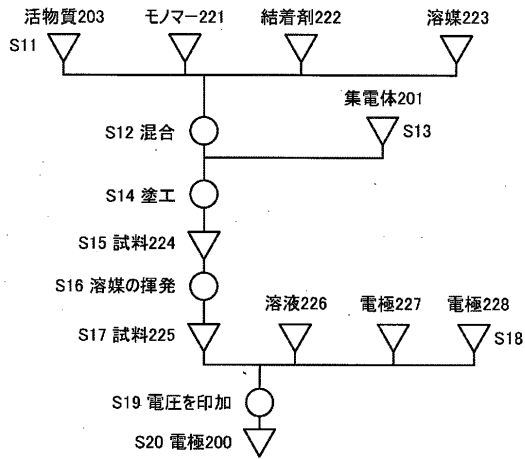
30

40

50

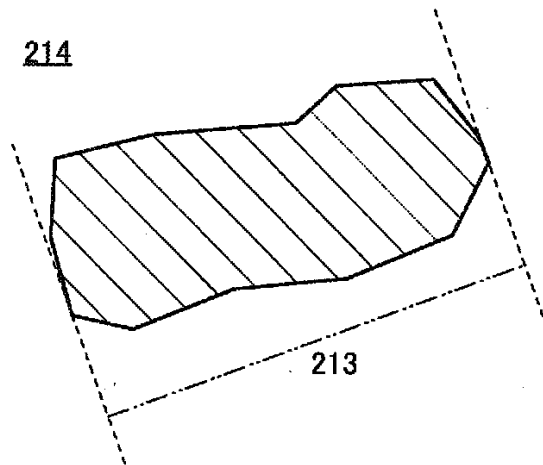
【図7】

図7



【図8A】

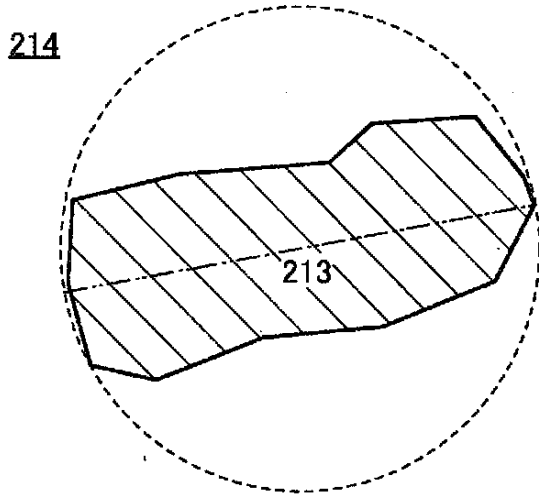
図8A



10

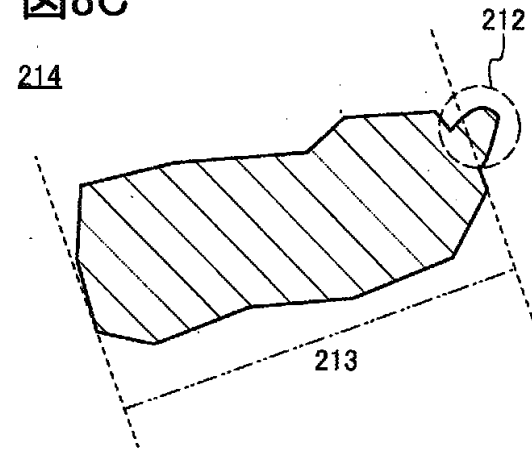
【図8B】

図8B



【図8C】

図8C



20

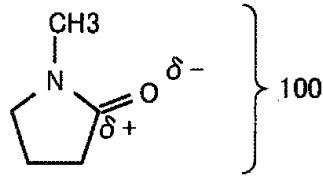
30

40

50

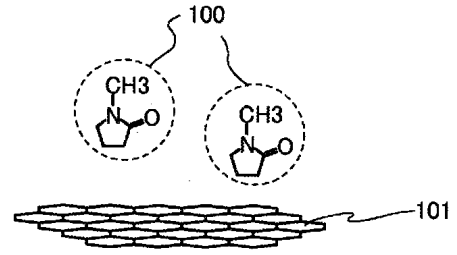
【図9A】

図9A



【図9B】

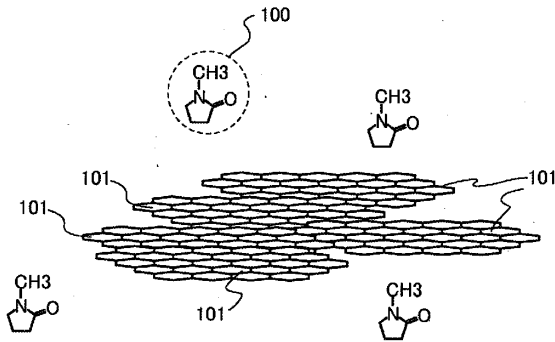
図9B



10

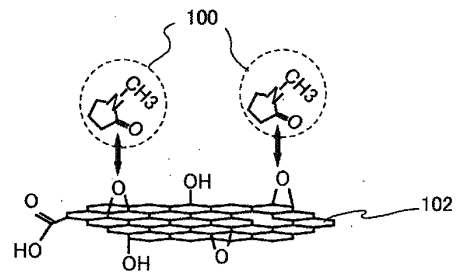
【図9C】

図9C



【図10A】

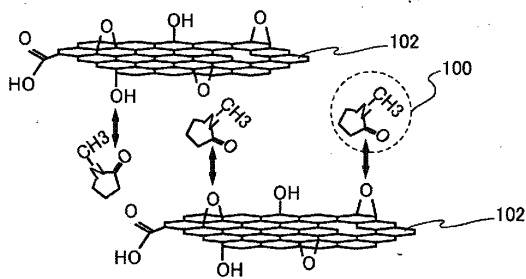
図10A



20

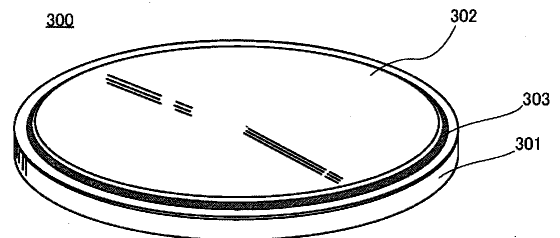
【図10B】

図10B



【図11A】

図11A



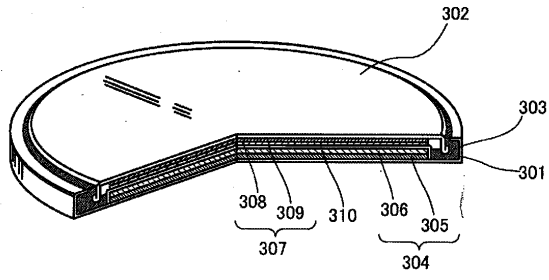
30

40

50

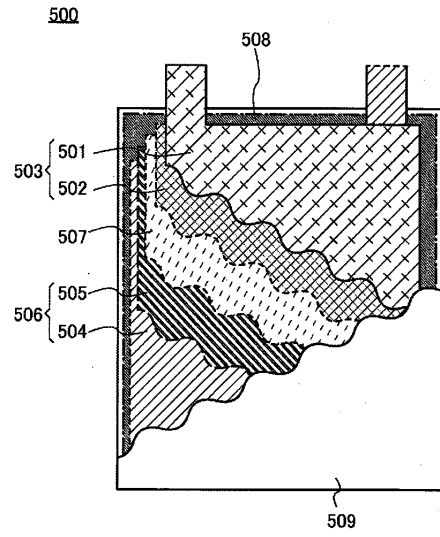
【図 1 1 B】

図11B



【図 1 2】

図12

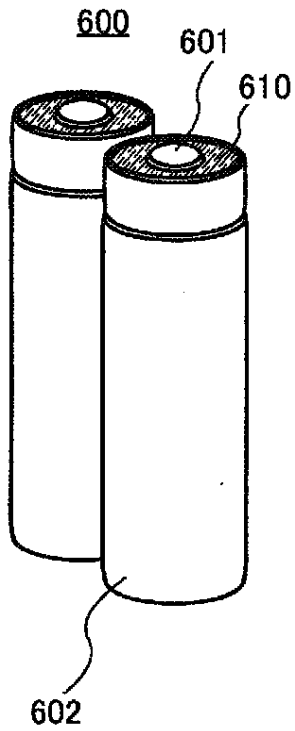


10

20

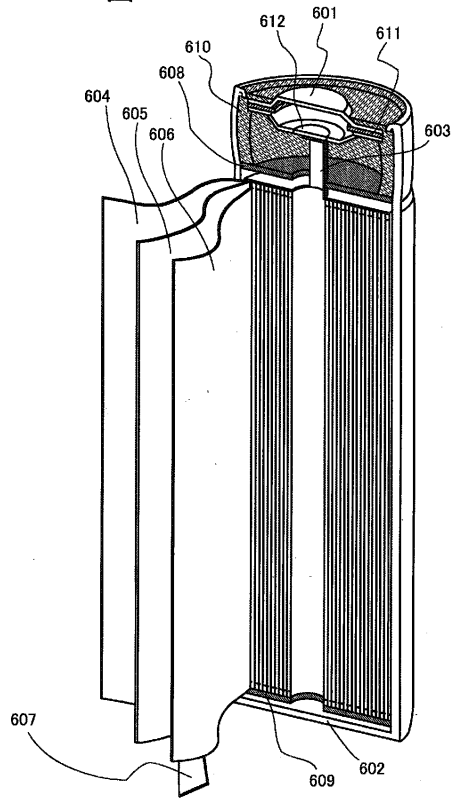
【図 1 3 A】

図13A



【図 1 3 B】

図13B



30

40

50

【図14】

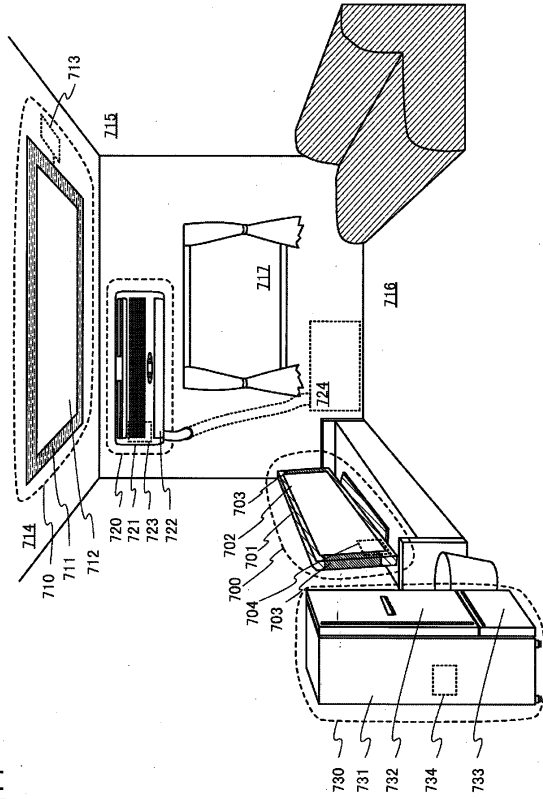
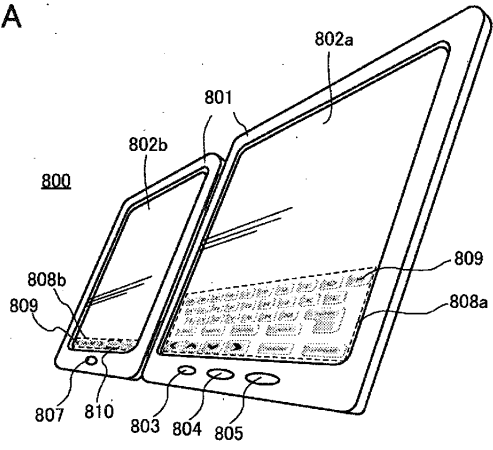


図14

【図15A】

図15A

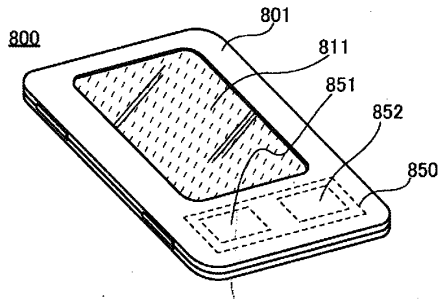


10

20

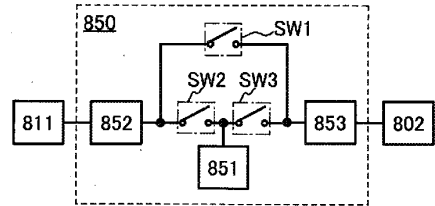
【図15B】

図15B



【図15C】

図15C



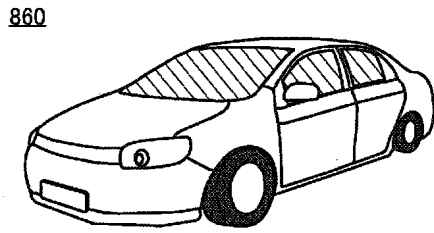
30

40

50

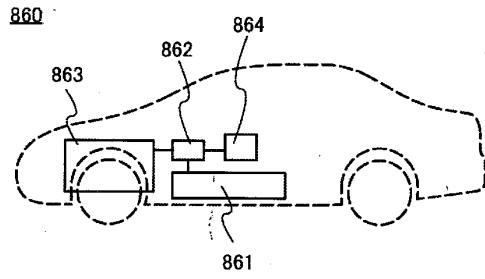
【図16A】

図16A



【図16B】

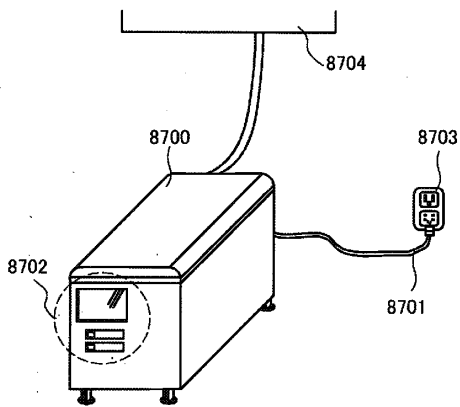
図16B



10

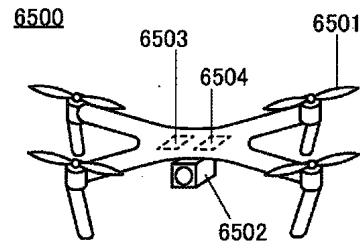
【図17】

図17



【図18】

図18



20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 中国特許出願公開第104617254(CN, A)
特開2013-196910(JP, A)
特開平09-293496(JP, A)
中国特許出願公開第105633364(CN, A)
特表2019-515463(JP, A)
米国特許出願公開第2015/0044556(US, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M 4/02
H01M 4/136
H01M 4/58
H01M 4/13
H01M 4/62