

(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2014-7141
(P2014-7141A)

(43) 公開日 平成26年1月16日 (2014. 1. 16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	4 G 1 4 6
CO 1 B 31/00 (2006.01)	CO 1 B 31/00	5 H O 5 O
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13	
HO 1 M 4/136 (2010.01)	HO 1 M 4/136	
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 48 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2013-50128 (P2013-50128)	(71) 出願人 000153878
(22) 出願日 平成25年3月13日 (2013. 3. 13)	株式会社半導体エネルギー研究所
(31) 優先権主張番号 特願2012-89346 (P2012-89346)	神奈川県厚木市長谷398番地
(32) 優先日 平成24年4月10日 (2012. 4. 10)	(72) 発明者 等々力 弘篤
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
(31) 優先権主張番号 特願2012-125138 (P2012-125138)	半導体エネルギー研究所内
(32) 優先日 平成24年5月31日 (2012. 5. 31)	(72) 発明者 湯川 幹央
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	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 齋藤 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

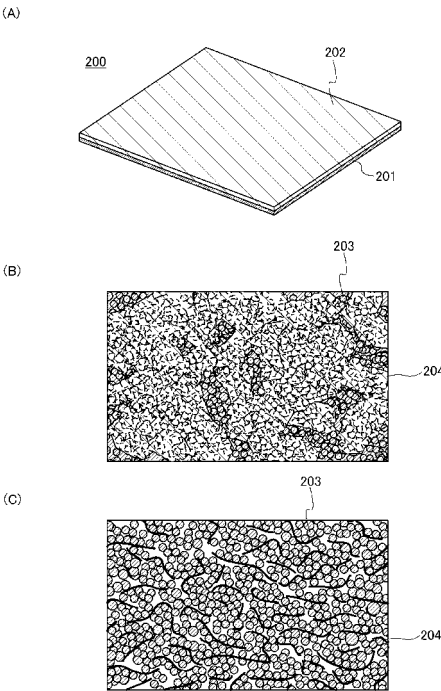
(54) 【発明の名称】 酸化グラフェン、それを用いた非水系二次電池用正極、及びその製造方法、非水系二次電池、電子機器

(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】

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 以上であることを特徴とする酸化グラフェン。

【請求項 2】

請求項 1 において、

前記酸化グラフェンは、単層または 2 層以上 100 層以下の多層であることを特徴とする酸化グラフェン。

【請求項 3】

10

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、

前記グラフェンは、前記粒状の正極活物質の平均粒径よりも大きく、

前記グラフェンは、前記正極活物質層中において、隣接する他の前記グラフェンの一以上と互いに面接触する程度に分散し、

前記グラフェンは、前記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ことを特徴とする非水系二次電池用正極。

【請求項 4】

20

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、

前記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% 以下であることを特徴とする非水系二次電池用正極。

【請求項 5】

請求項 3 又は 4 において、

前記正極活物質は、リン酸鉄リチウムであることを特徴とする非水系二次電池用正極。

【請求項 6】

30

請求項 3 乃至 5 のいずれか一項に記載の非水系二次電池用正極を用いた非水系二次電池。

【請求項 7】

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極性溶媒からなる分散媒に分散させ、

前記酸化グラフェンを分散させた前記分散媒に、正極活物質を添加して混練することで混合物を作製し、

前記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、

前記正極ペーストを正極集電体に塗布し、

前記塗布した前記正極ペーストに含まれる前記分散媒を揮発させた後又は揮発させると同時に、前記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ことを特徴とする非水系二次電池用正極の製造方法。

40

【請求項 8】

請求項 7 に記載の方法で製造した非水系二次電池用正極。

【請求項 9】

請求項 7 に記載の方法で製造した非水系二次電池用正極を用いた非水系二次電池。

【請求項 10】

請求項 6 又は請求項 9 に記載の非水系二次電池を搭載した電子機器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

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】

10

20

30

40

50

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。

10

【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2 atomic %以上20 atomic %以下、好ましくは3 atomic %以上15 atomic %以下である。

20

【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0.34 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。

30

【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。

40

【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。

50

【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。

10

【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。

20

【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。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。

【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RGO 101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NMP 100とグラフェン又はRGO 101との相互作用は極めて小さく、むしろグラフェン又はRGO 101どうしの相互作用によりグラフェン又はRGO 101は凝集すると考えられる（図1（C）参照）。

30

【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NMP 100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）。

40

【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。

50

【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】

10

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】

20

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】

30

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】

40

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

50

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。

10

【0037】

上記酸化グラフェン及びグラフェンは、一辺の長さが 50 nm 以上 100 μm 以下、好ましくは 800 nm 以上 20 μm 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。

20

【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 2 wt% (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 1 wt% 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 2 wt% 以上 10 wt% 以下添加し、正極活物質を 85 wt% 以上 93 wt% 以下添加し、結着剤を 1 wt% 以上 5 wt% 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 1 wt% 以上 5 wt% 以下添加し、正極活物質を 90 wt% 以上 94 wt% 以下添加し、結着剤を 1 wt% 以上 5 wt% 以下添加することが好ましい。

30

【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。

40

【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 2 atomic% 以上 20 atomic% 以下、好ましくは 3 atomic% 以上 15 atomic% 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】

50

【 0 0 4 5 】

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。

【 0 0 4 6 】

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。

【 0 0 4 7 】

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 】

【 0 0 4 8 】

【 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 1 0 】 電子機器を説明する図。

【 図 1 1 】 電子機器を説明する図。

【 図 1 2 】 充放電特性の比較を示す図。

【 図 1 3 】 セル A 及びセル B の充放電特性を示す図。

【 図 1 4 】 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 S E M 像。

【 図 1 5 】 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 S E M 像。

【 図 1 6 】 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 S E M 像。

【 図 1 7 】 導電助剤の原料に R G O を用いた正極活物質層の S E M 像。

【 図 1 8 】 導電助剤の原料にグラフェンを用いた正極活物質層の S E M 像。

【 図 1 9 】 正極を説明する図。

【 図 2 0 】 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 S E M 像。

【 図 2 1 】 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 S E M 像。

【 図 2 2 】 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 S E M 像。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 4 9 】

以下、実施の形態について図面を参照しながら説明する。ただし、実施の形態は多くの異なる態様で実施することが可能であり、趣旨及びその範囲から逸脱することなくその形態及び詳細を様々に変更し得ることは当業者であれば容易に理解される。従って、本発明は、以下の実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。

【 0 0 5 0 】

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。

【 0 0 5 1 】

(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 1 9 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 1 9 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を矩形状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10 μm 以上30 μm 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 、 $\text{LiFe}_a\text{Ni}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ ($a+b$ は1以下、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$)、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Co}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_c\text{Co}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ ($c+d+e$ は1以下、 $0 < c < 1$ 、 $0 < d < 1$ 、 $0 < e < 1$)、 $\text{LiFe}_f\text{Ni}_g\text{Co}_h\text{Mn}_i\text{PO}_4$ ($f+g+h+i$ は1以下、 $0 < f < 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $0 < h < 1$ 、 $0 < i < 1$)等が挙げられる。

【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 、 LiNiO 、

10

20

30

40

50

$_{8}Co_{0.2}O_2$ 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。

【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、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ 、 $Li(MnAl)_2O_4$ 、 $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ 等が挙げられる。

【0062】

$LiMn_2O_4$ 等のマンガンを含むスピネル型の結晶構造を有するリチウム含有複合酸化物に、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、 $Li_{(2-j)}FeSiO_4$ 、 $Li_{(2-j)}NiSiO_4$ 、 $Li_{(2-j)}CoSiO_4$ 、 $Li_{(2-j)}MnSiO_4$ 、 $Li_{(2-j)}Fe_kNi_lSiO_4$ 、 $Li_{(2-j)}Fe_kCo_lSiO_4$ 、 $Li_{(2-j)}Fe_kMn_lSiO_4$ 、 $Li_{(2-j)}Ni_kCo_lSiO_4$ 、 $Li_{(2-j)}Ni_kMn_lSiO_4$ ($k + l$ は1以下、 $0 < k < 1$ 、 $0 < l < 1$)、 $Li_{(2-j)}Fe_mNi_nCo_qSiO_4$ 、 $Li_{(2-j)}Fe_mNi_nMn_qSiO_4$ 、 $Li_{(2-j)}Ni_mCo_nMn_qSiO_4$ ($m + n + q$ は1以下、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $0 < q < 1$)、 $Li_{(2-j)}Fe_rNi_sCo_tMn_uSiO_4$ ($r + s + t + u$ 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、 $A_xM_2(XO_4)_3$ ($A = Li$ 、 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、 $Fe_2(MnO_4)_3$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 、 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 等が挙げられる。また、正極活物質として、 Li_2MPO_4F 、 $Li_2MP_2O_7$ 、 Li_5MO_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_2O_5 、 V_6O_{13} 、 LiV_3O_8 等)、マンガン酸化物系、有機硫黄系等の材料を用いることができる。

【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

10

20

30

40

50

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。

10

【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。

20

【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。

30

【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 50 nm 以上 100 μ m 以下、好ましくは 800 nm 以上 20 μ m 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。

40

【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】

50

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。

10

【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。

20

【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。

30

【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。また、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、500 nm 以下、好ましくは 50 nm 以上 500 nm 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 50 nm 以上 100 μ m 以下、好ましくは 800 nm 以上 20 μ m 以下であると好ましい。

40

【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】

50

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 90 wt % 以上 94 wt % 以下、グラフェンを 1 wt % 以上 5 wt % 以下、結着剤を 1 wt % 以上 5 wt % 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。

10

【0084】

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。

【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 2 wt % 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 10 wt % 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 2 wt % ~ 10 wt % 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 1 wt % ~ 5 wt % となる。

20

30

【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、50 nm 以上 500 nm 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、85 wt % 以上とすればよく、例えば、85 wt % 以上 93 wt % 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】

40

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、1 wt % 以上 5 wt % 以下添加すればよい。酸化グラフェンが、複数の正

50

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ることで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。

10

20

30

40

50

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 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 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 -3.045 V ）、重量及び体積当たりの比容量が大きい（それぞれ 3860 mAh/g 、 2062 mAh/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（ $0.1 \sim 0.3\text{ V vs. Li/Li}^+$ ）。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 4200 mAh/g と飛躍的に高い。このため、負極活物質にシリコンを用いることが好ましい。このような元素を用いた合金系材料としては、例えば、 SiO 、 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 、 $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$ 、 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（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）、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。

10

20

30

40

50

【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 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) 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。

【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る。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。

10

【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、 $\text{CoS}_{0.89}$ 、 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。

【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。

20

【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。

30

【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。

40

【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

50

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。

10

【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。

20

【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氣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。

30

【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（閉回路）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（ $V_{s, Li/Li^+}$ ）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

40

50

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sp²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ブレドープしてもよい。リチウムのブ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にリチウムをブ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、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiPF₆、Li(C₂F₅SO₂)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、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、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）の一つまたは複数を用いることで、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

10

20

30

40

50

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（ポリエチレンオキッド）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とそれぞれ電氣的に接続する。

10

【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。

20

【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。

30

【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。

40

【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

50

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。

【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ることで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。

10

【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。

20

【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。

30

【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。

40

【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】

50

また、光源 7 1 2 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 7 2 0 及び室外機 7 2 4 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 7 2 3 を用いた電気機器の一例である。具体的に、室内機 7 2 0 は、筐体 7 2 1、送風口 7 2 2、非水系二次電池 7 2 3 等を有する。図 9 では、非水系二次電池 7 2 3 が、室内機 7 2 0 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 7 2 3 は室外機 7 2 4 に設けられていても良い。あるいは、室内機 7 2 0 と室外機 7 2 4 の両方に、非水系二次電池 7 2 3 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 7 2 3 に蓄積された電力を用いることもできる。特に、室内機 7 2 0 と室外機 7 2 4 の両方に非水系二次電池 7 2 3 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 7 2 3 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。

10

【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】

20

図 9 において、電気冷凍冷蔵庫 7 3 0 は、本発明の一態様に係る非水系二次電池 7 3 4 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 7 3 0 は、筐体 7 3 1、冷蔵室用扉 7 3 2、冷凍室用扉 7 3 3、非水系二次電池 7 3 4 等を有する。図 9 では、非水系二次電池 7 3 4 が、筐体 7 3 1 の内部に設けられている。電気冷凍冷蔵庫 7 3 0 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 7 3 4 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 7 3 4 を無停電電源として用いることで、電気冷凍冷蔵庫 7 3 0 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。

30

【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 7 3 0 の場合、気温が低く、冷蔵室用扉 7 3 2、冷凍室用扉 7 3 3 の開閉が行われない夜間において、非水系二次電池 7 3 4 に電力を蓄える。そして、気温が高くなり、冷蔵室用扉 7 3 2、冷凍室用扉 7 3 3 の開閉が行われる昼間において、非水系二次電池 7 3 4 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。

40

【0163】

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。

【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 8 0 0 を示す。図 10（A）は、開いた状態であり、タブレット型端末 8 0 0 は、筐体 8 0 1、表示部 8 0 2 a

50

、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行うことができる。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。

10

【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、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。

20

【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。

30

【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。

40

【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

50

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。

10

【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で行う構成としてもよい。

20

【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。

30

【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。

40

【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

50

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る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 (LiFePO₄)）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（LiFePO₄：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用いて、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 °C 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 10 wt %（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（LiFePO₄：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 600 m²/g、フレークサイズ 10 μm 程度、厚み 1 nm 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 °C 10

10

20

30

40

50

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 $68 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径は 35 nm 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。

10

【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}

20

【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 $1.3 \times 10^{-6} \text{ S}/\text{cm}$ 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 0.2 C （但し、AB を用いた正極のセル（セル H）については 0.16 C ）として測定した。また、放電レートは 1 C （但し、セル H については 0.82 C ）として測定した。

30

【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。

40

【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

50

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。

10

【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。

20

【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。

30

【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時間攪拌して行った。その後、純水を加え、加熱して15分攪拌し、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。

40

【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100 μm 径、取り出し角を45°とした条件

50

で行った。測定結果を表 2 及び表 3 に示す。

【 0 2 0 8 】

【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%

10

【 0 2 0 9 】

【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%

【 0 2 1 0 】

20

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 1.5 g 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 0.5 g 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 0.2 g 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。

【 0 2 1 1 】

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。

30

【 0 2 1 2 】

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。

【 0 2 1 3 】

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（ $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、リン酸二水素アンモニウム（ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ）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 3 mm、溶媒としてアセトンを使用）で 300 rpm、2 時間、粉碎・混合を行った。乾燥後、350℃、10 時間、窒素雰囲気下で焼成を行った。

40

【 0 2 1 4 】

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

【 0 2 1 5 】

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

50

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P V D Fを添加した後、さらに分散媒としてN M P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20 μ mのアルミニウム箔上に塗布し、大気雰囲気、80℃で、40分乾燥させた後、減圧雰囲気、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：P V D F = 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：P V D F = 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。

10

【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、C R 2 0 3 2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25 μ m厚のポリプロピレン(P P)膜、電解液には、エチレンカーボネート(E C)とジエチルカーボネート(D E C)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(L i P F₆)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C C C V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C Cにより行い、下限電圧は2Vである。

20

【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：mA h / g)、縦軸は電圧(単位：V o l t)を示す。

30

【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。

40

【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

50

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が広がっている様子が確認できる。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(ポイド)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

10

20

30

40

50

きた。

【0230】

リン酸鉄リチウム：酸化グラフェン：P V D F = 9 4 : 1 : 5 (単位 w t %) の配合で作製した正極活物質層を、図 2 0 (A) (B) に示す。図 2 0 (A) (B) の S E M 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 1 6 (A) (B) および図 2 1 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 2 0 (A) の S E M 像中におけるグラフェンのいくつかを、図 2 0 (B) に強調して太線で示す。図 2 0 においても、グラフェン 1 0 0 2 は正極活物質 1 0 0 1 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。

10

【0231】

リン酸鉄リチウム：酸化グラフェン：P V D F = 9 4 . 4 : 0 . 6 : 5 (単位 w t %) の配合で作製した正極活物質層を、図 2 2 に示す。図 2 2 では、S E M 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 1 6 (A) (B) 、図 2 0 (A) (B) 、図 2 1 の場合と同様に、グラフェン 1 0 0 2 は正極活物質 1 0 0 1 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 1 0 0 2 は複数の粒状の正極活物質 1 0 0 1 と面接触するとともに、グラフェン 1 0 0 2 どうしでも面接触している。配合比 0 . 6 w t % 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。

20

【0232】

このように、P V D F 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 1 7 において、R G O を導電助剤として用いた正極活物質層の表面の S E M 観察結果を示す。図 1 7 (A) に示す中央やや下の色の濃い部分が、R G O が存在する部分である。この R G O を拡大観察した S E M 像を、図 1 7 (B) に示す。粒状の正極活物質 1 0 0 3 と R G O 1 0 0 4 とが接触しているものの、図 1 7 (B) において、R G O は像中央付近に見られるのみで他の領域に R G O は確認されない。すなわち、R G O 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。

30

【0234】

次に、図 1 8 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 S E M 観察結果を示す。図 1 8 (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 1 8 (A) の一部の拡大を、図 1 8 (B) に示す。複数の正極活物質 1 0 0 5 中にグラフェン 1 0 0 6 がいくつか点在する。R G O 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。

40

【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 X P S 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：P V D F = 9 3 : 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 G N 1 、正極 G N 2

50

、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(LiPF₆)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。

10

【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。

20

【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、減圧雰囲気中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。

30

【0243】

【表4】

正極名	C=C	C-C C-H	C-O	C=O	O=C-O CF	CF ₂ 金属-CO ₃
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

40

単位: atomic%

【0244】

【表 5】

正極名	C=C	C-C C-H	C-O	C=O	O=C-O CF	CF ₂ 金属-CO ₃
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: %

10

【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、C1s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24.1 atomic % (全状態に対して40.5%)、27.5 atomic % (46.0%)、24.6 atomic % (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(17.1 atomic %)、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、8.4 atomic %、8.8 atomic %、7.7 atomic %)。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。

20

【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。

30

【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。

40

【0251】

【表 6】

正極名	C=C	C-C C-H	C-O	C=O	O=C-O CF	CF ₂
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】

10

正極名	C=C	C-C C-H	C-O	C=O	O=C-O CF	CF ₂
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】

20

【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

30

40

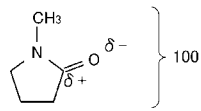
50

5 0 2	正極活物質層	
5 0 3	正極	
5 0 4	負極集電体	
5 0 5	負極活物質層	
5 0 6	負極	
5 0 7	セパレータ	
5 0 8	電解液	
5 0 9	外装体	
6 0 0	二次電池	
6 0 1	正極キャップ	10
6 0 2	電池缶	
6 0 3	正極端子	
6 0 4	正極	
6 0 5	セパレータ	
6 0 6	負極	
6 0 7	負極端子	
6 0 8	絶縁板	
6 0 9	絶縁板	
6 1 0	ガスケット (絶縁パッキン)	
6 1 1	P T C 素子	20
6 1 2	安全弁機構	
7 0 0	表示装置	
7 0 1	筐体	
7 0 2	表示部	
7 0 3	スピーカ部	
7 0 4	非水系二次電池	
7 1 0	照明装置	
7 1 1	筐体	
7 1 2	光源	
7 1 3	非水系二次電池	30
7 1 4	天井	
7 1 5	側壁	
7 1 6	床	
7 1 7	窓	
7 2 0	室内機	
7 2 1	筐体	
7 2 2	送風口	
7 2 3	非水系二次電池	
7 2 4	室外機	
7 3 0	電気冷凍冷蔵庫	40
7 3 1	筐体	
7 3 2	冷蔵室用扉	
7 3 3	冷凍室用扉	
7 3 4	非水系二次電池	
8 0 0	タブレット型端末	
8 0 1	筐体	
8 0 2	表示部	
8 0 2 a	表示部	
8 0 2 b	表示部	
8 0 3	表示モード切り替えスイッチ	50

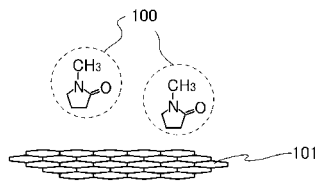
8 0 4	電源スイッチ	
8 0 5	省電力モード切り替えスイッチ	
8 0 7	操作スイッチ	
8 0 8 a	領域	
8 0 8 b	領域	
8 0 9	操作キー	
8 1 0	キーボード表示切り替えボタン	
8 1 1	太陽電池	
8 5 0	充放電制御回路	
8 5 1	バッテリー	10
8 5 2	D C D C コンバータ	
8 5 3	コンバータ	
8 6 0	電気自動車	
8 6 1	バッテリー	
8 6 2	制御回路	
8 6 3	駆動装置	
8 6 4	処理装置	
9 0 1 a	セル D の放電曲線	
9 0 1 b	セル D の充電曲線	
9 0 2 a	セル G の放電曲線	20
9 0 2 b	セル G の充電曲線	
9 0 3 a	セル H の放電曲線	
9 0 3 b	セル H の充電曲線	
1 0 0 1	正極活物質	
1 0 0 2	グラフェン	
1 0 0 3	正極活物質	
1 0 0 4	R G O	
1 0 0 5	正極活物質	
1 0 0 6	グラフェン	

【図 1】

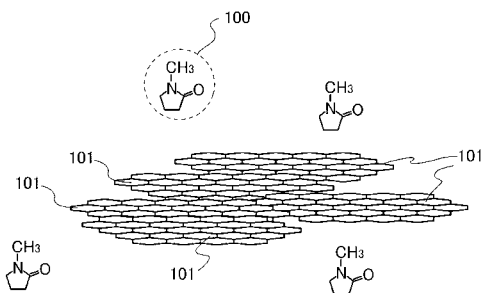
(A)



(B)

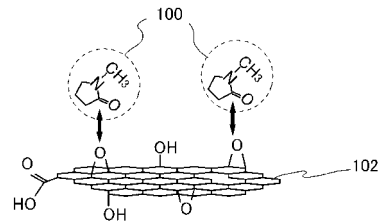


(C)

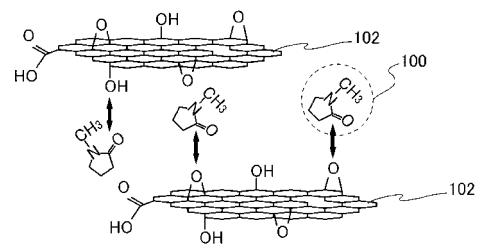


【図 2】

(A)

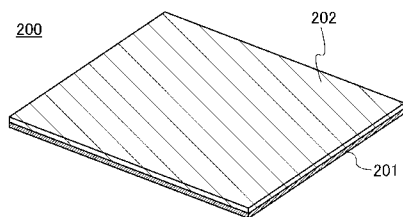


(B)

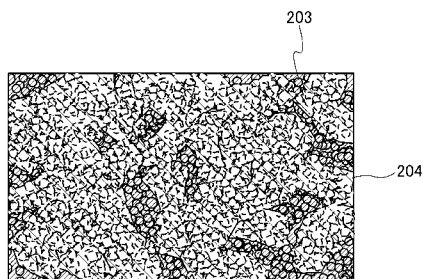


【図 3】

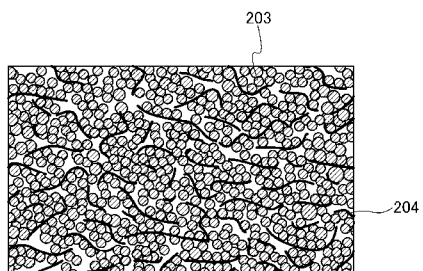
(A)



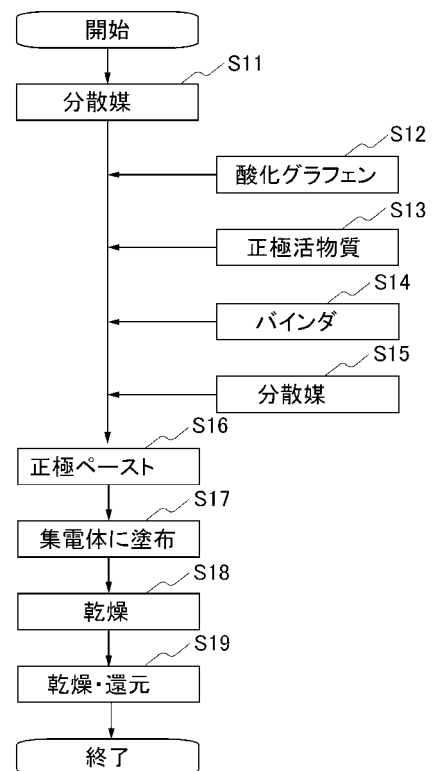
(B)



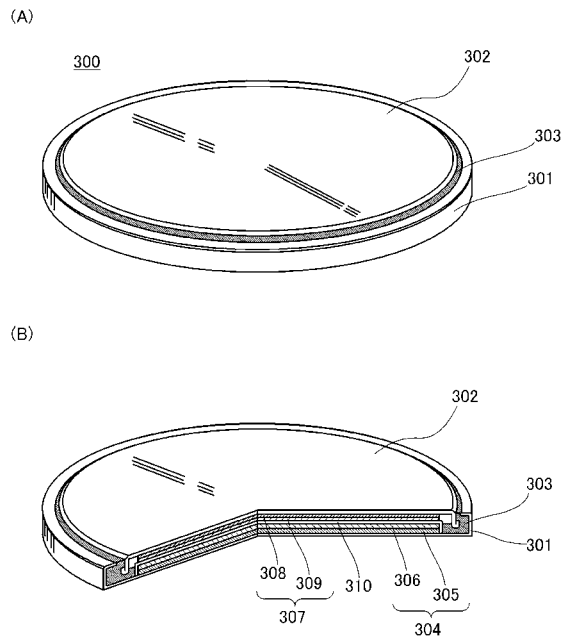
(C)



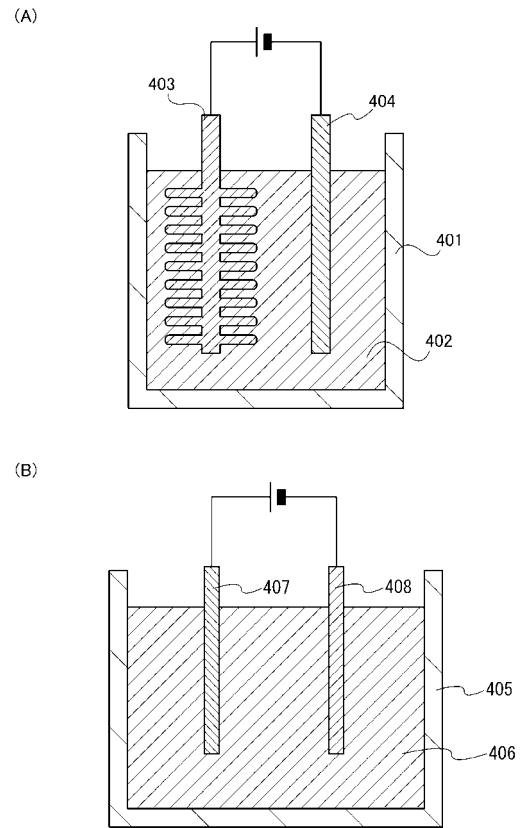
【図 4】



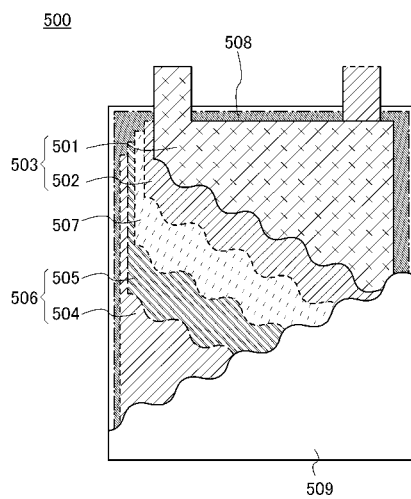
【図 5】



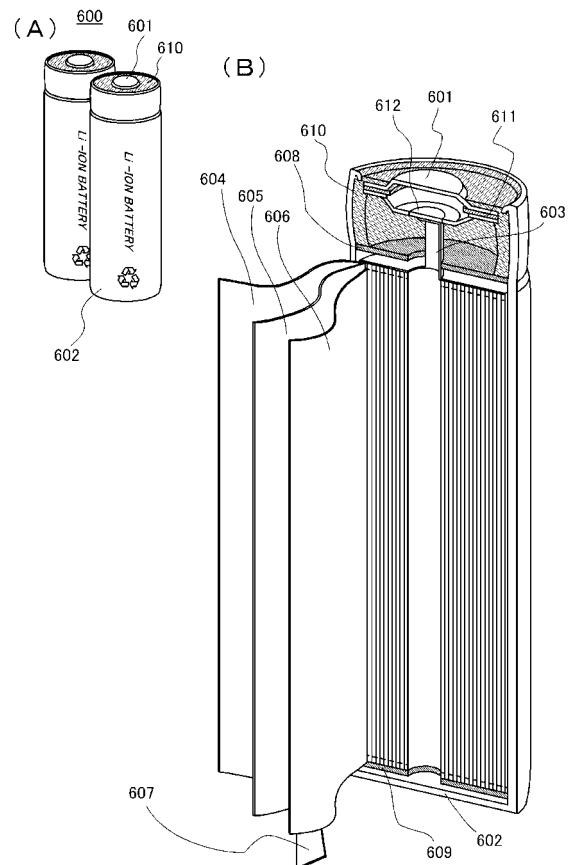
【図 6】



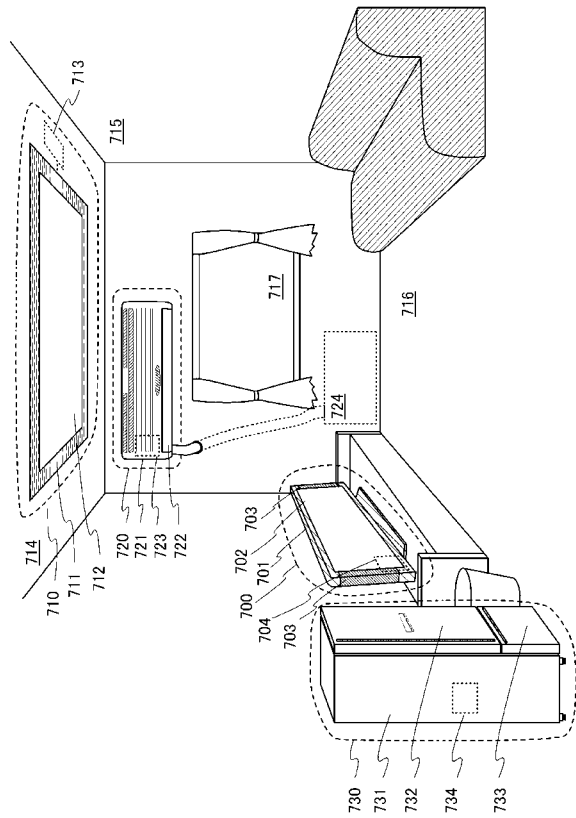
【図 7】



【図 8】

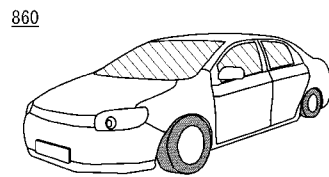


【図 9】

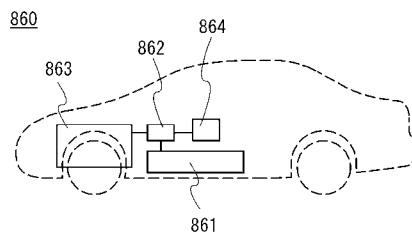


【図 11】

(A)

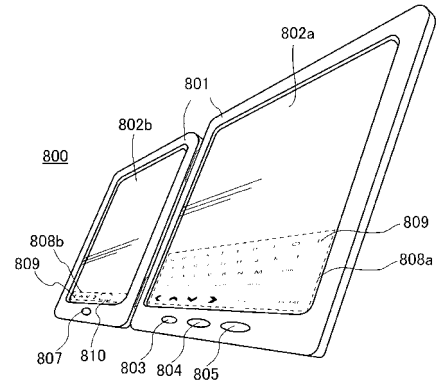


(B)

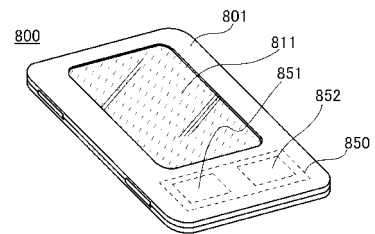


【図 10】

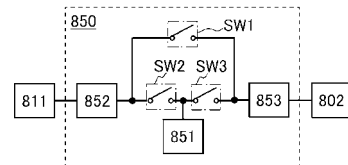
(A)



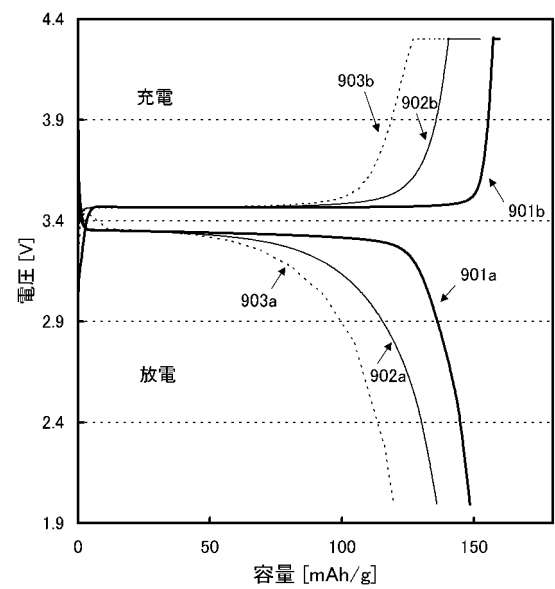
(B)



(C)

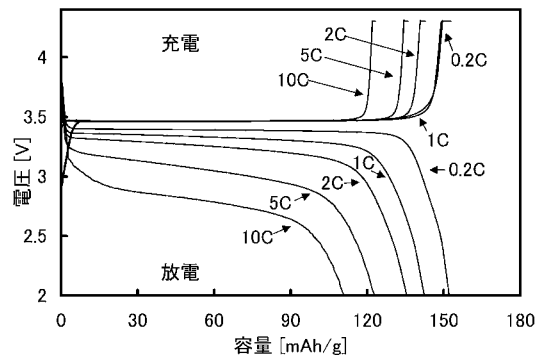


【図 12】

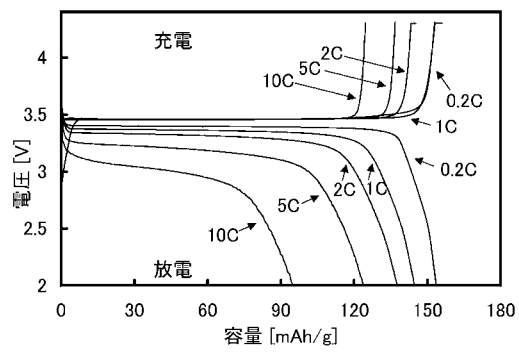


【図 13】

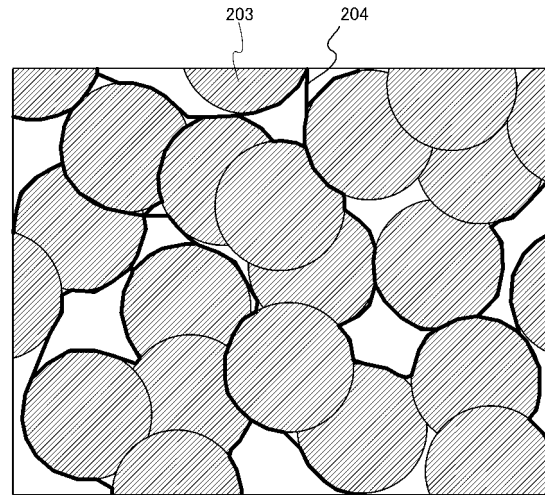
(A)



(B)

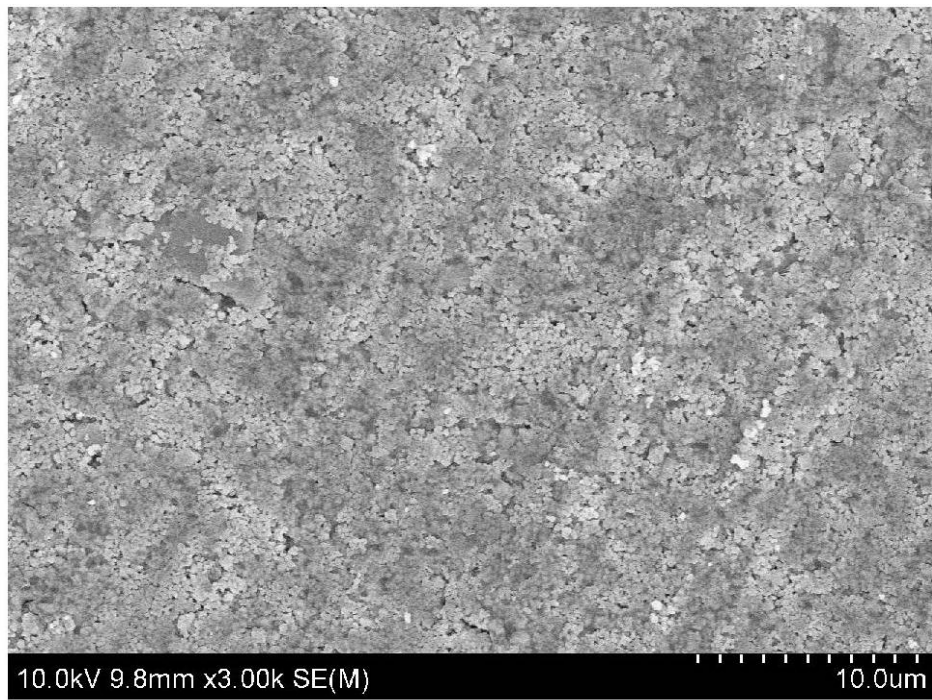


【図 19】

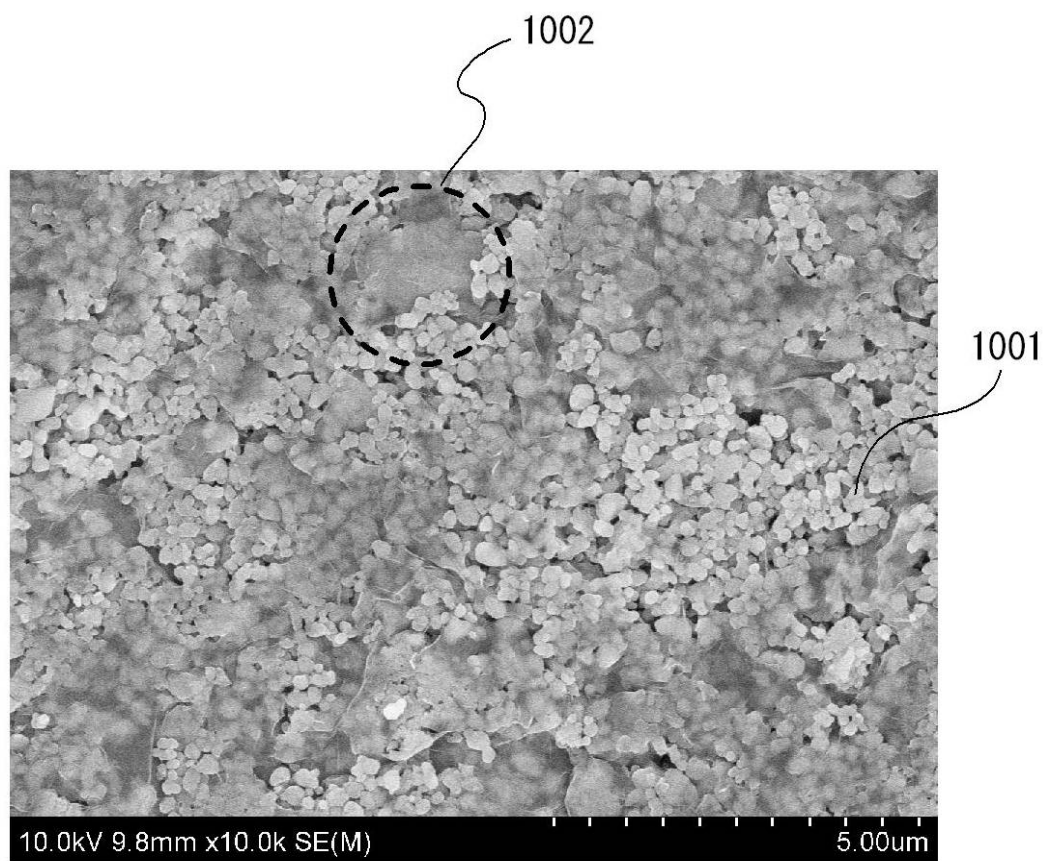


【 図 1 4 】

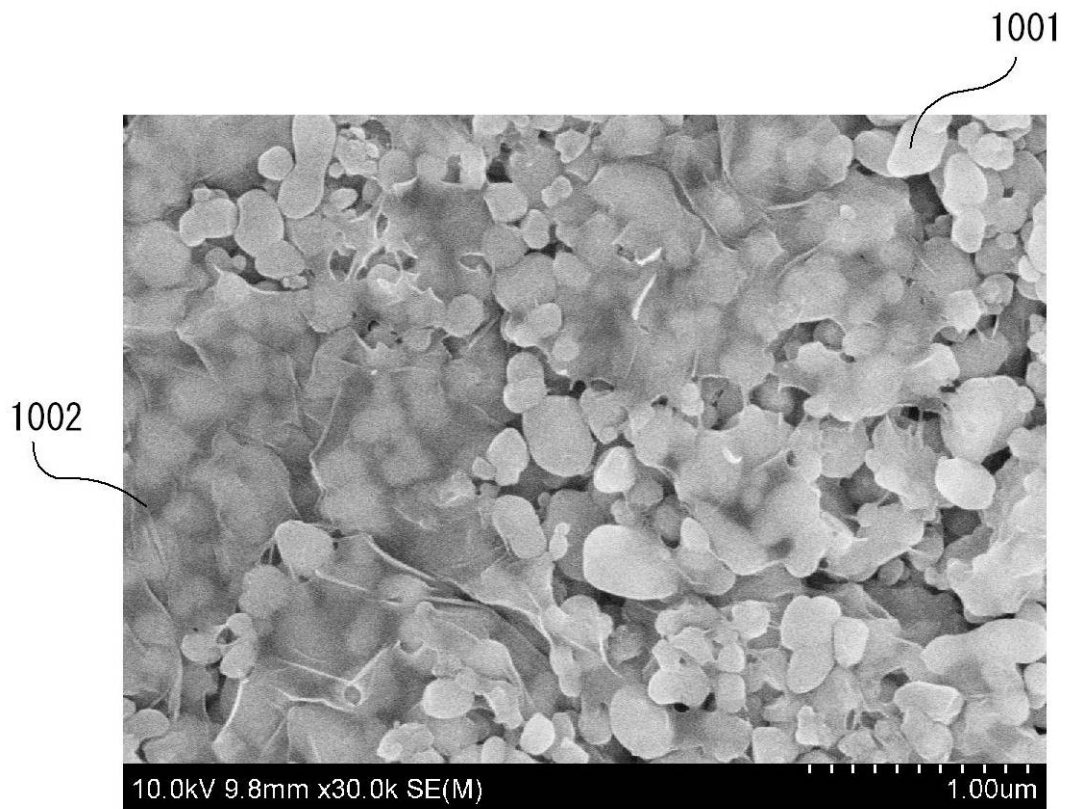
(A)



(B)

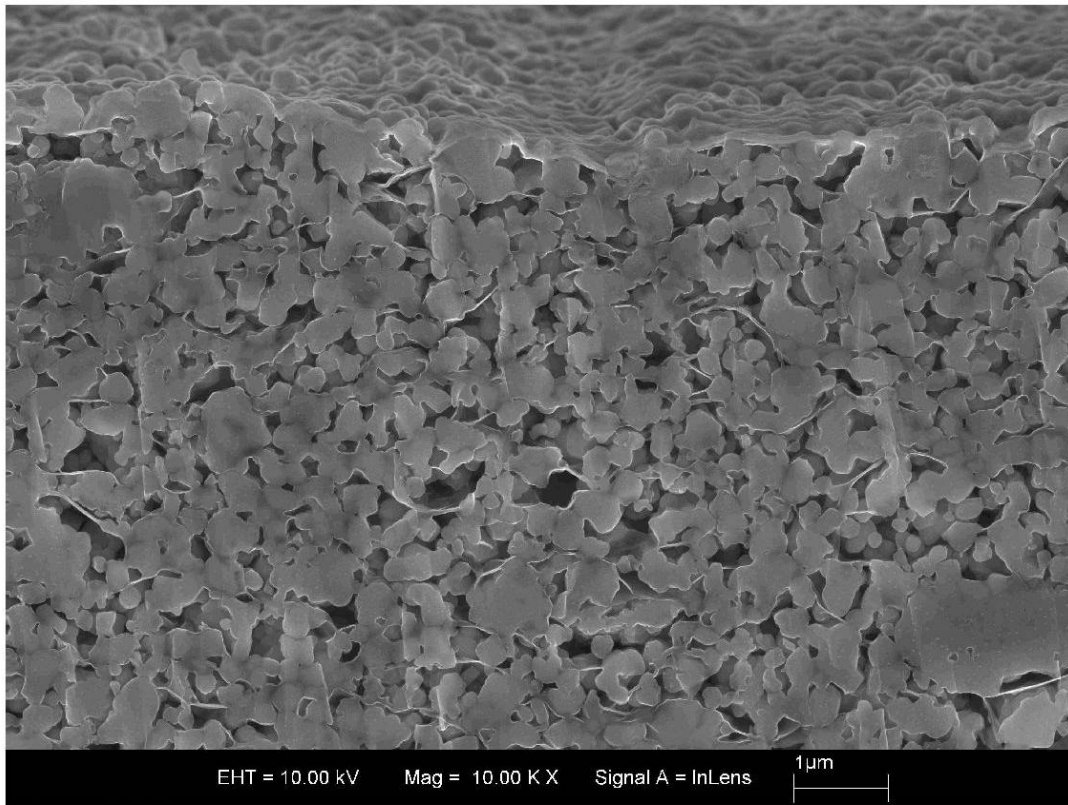


【図 15】

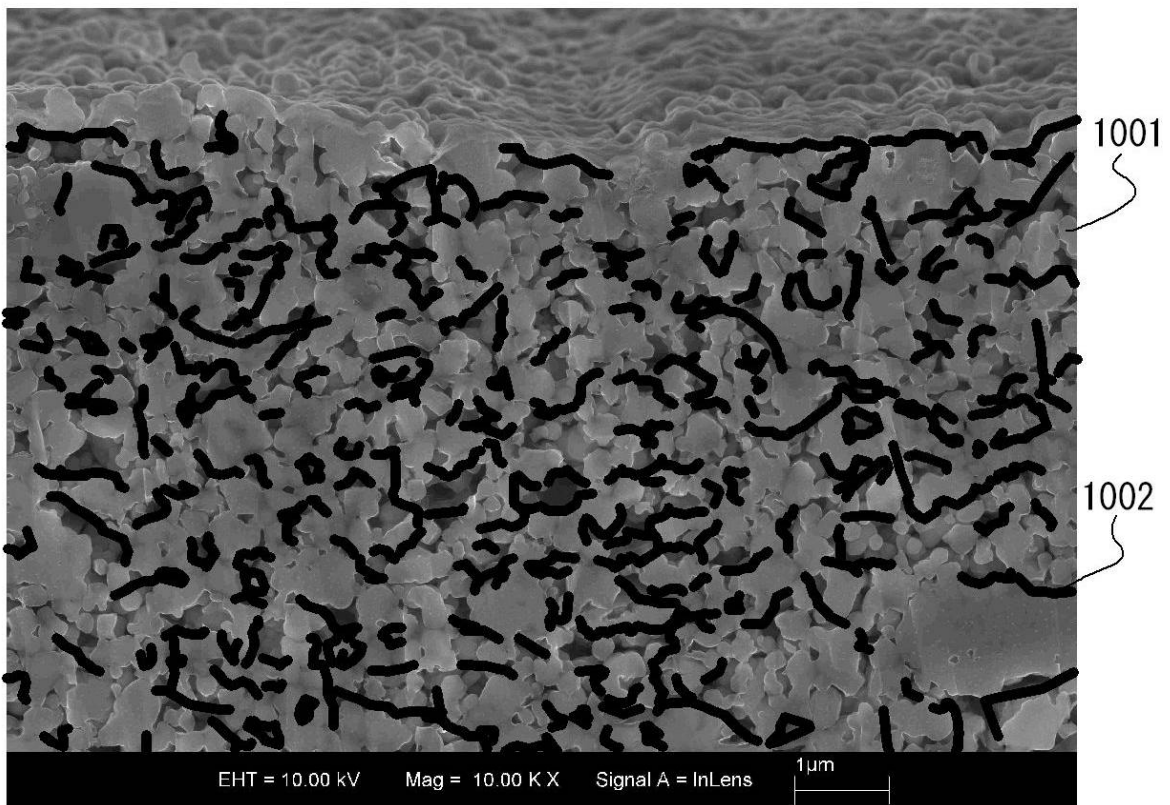


【図 16】

(A)



(B)

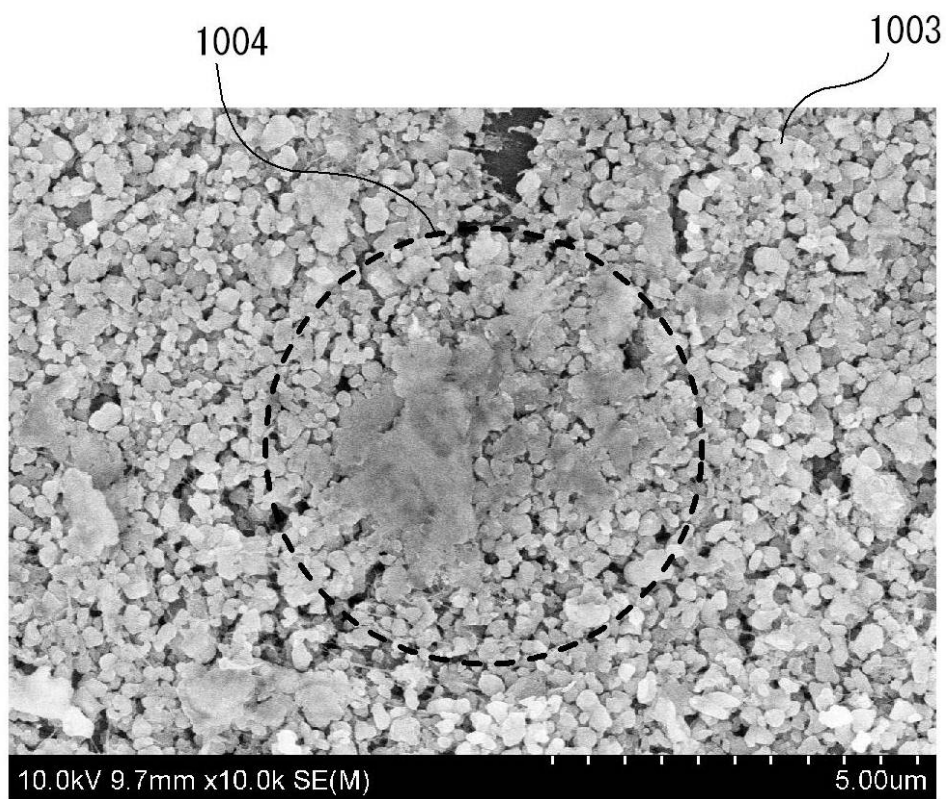


【図 17】

(A)

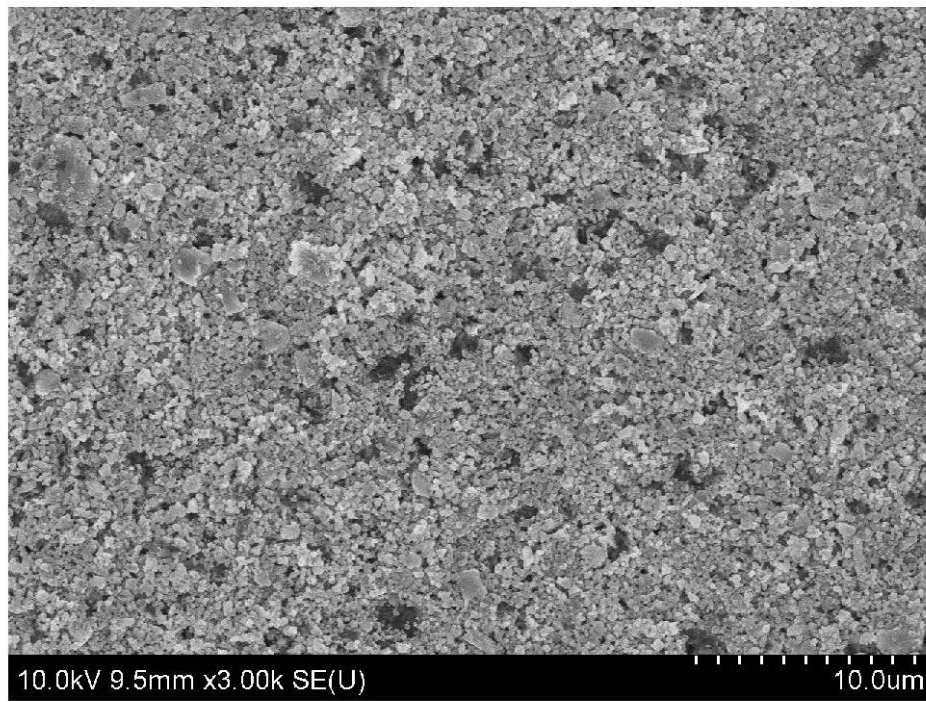


(B)

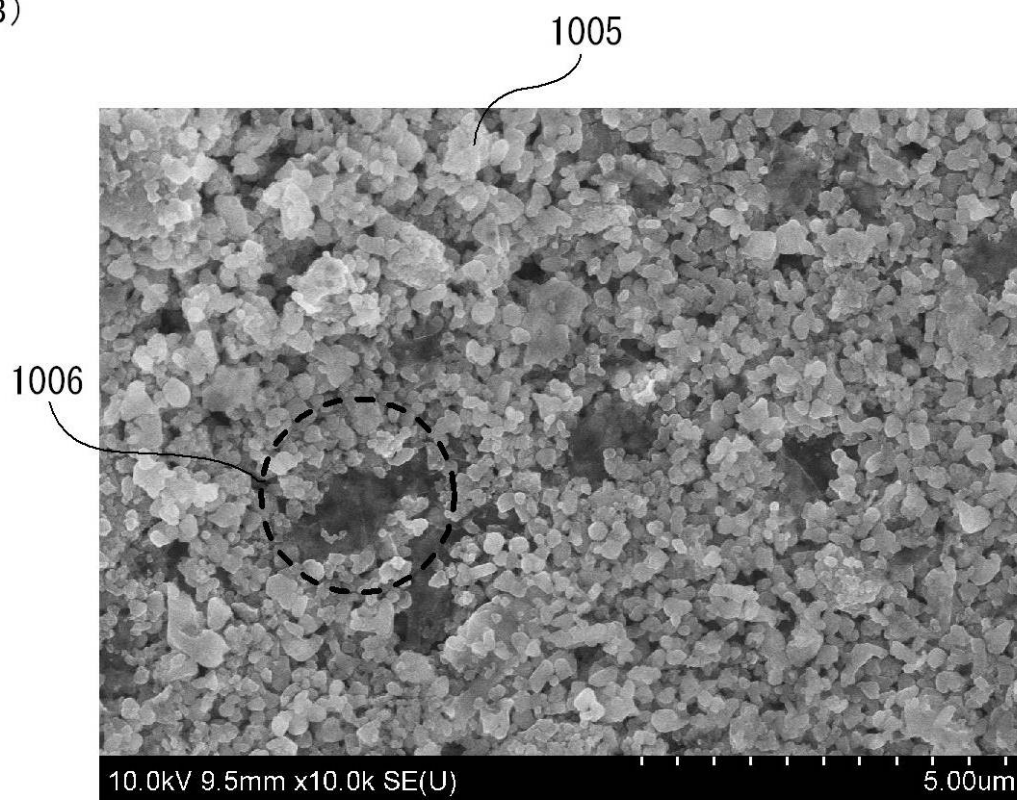


【図 18】

(A)

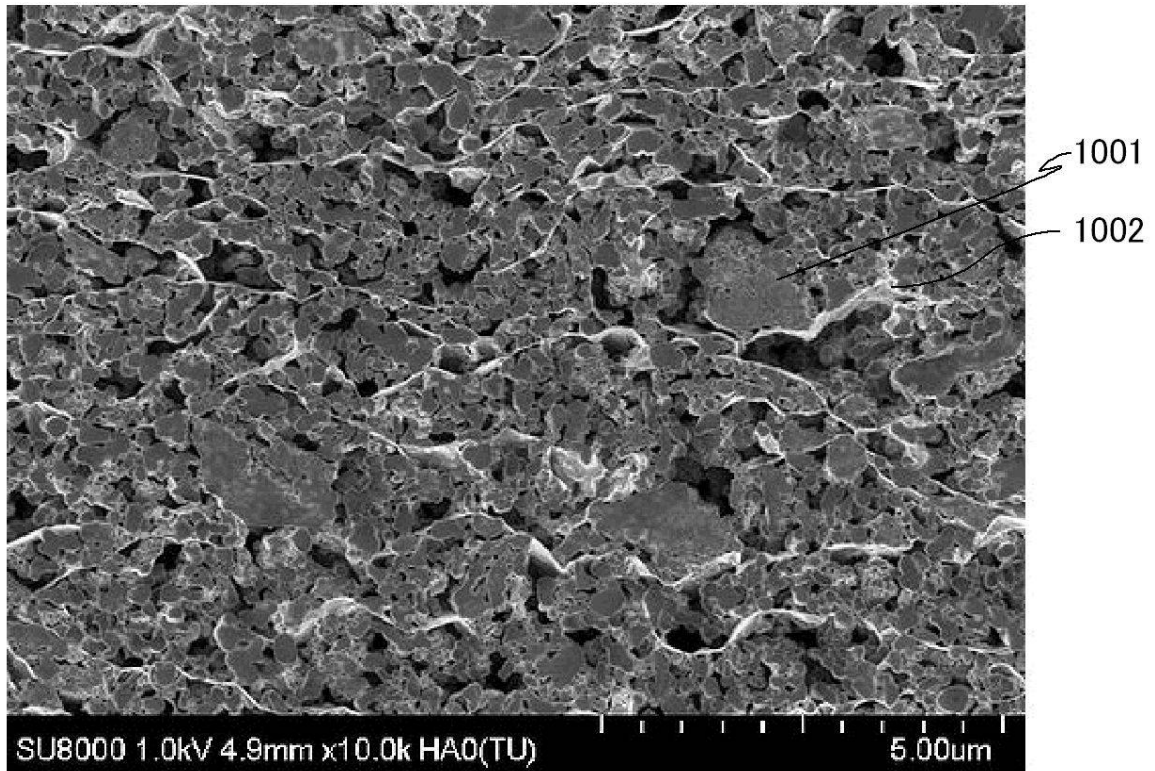


(B)

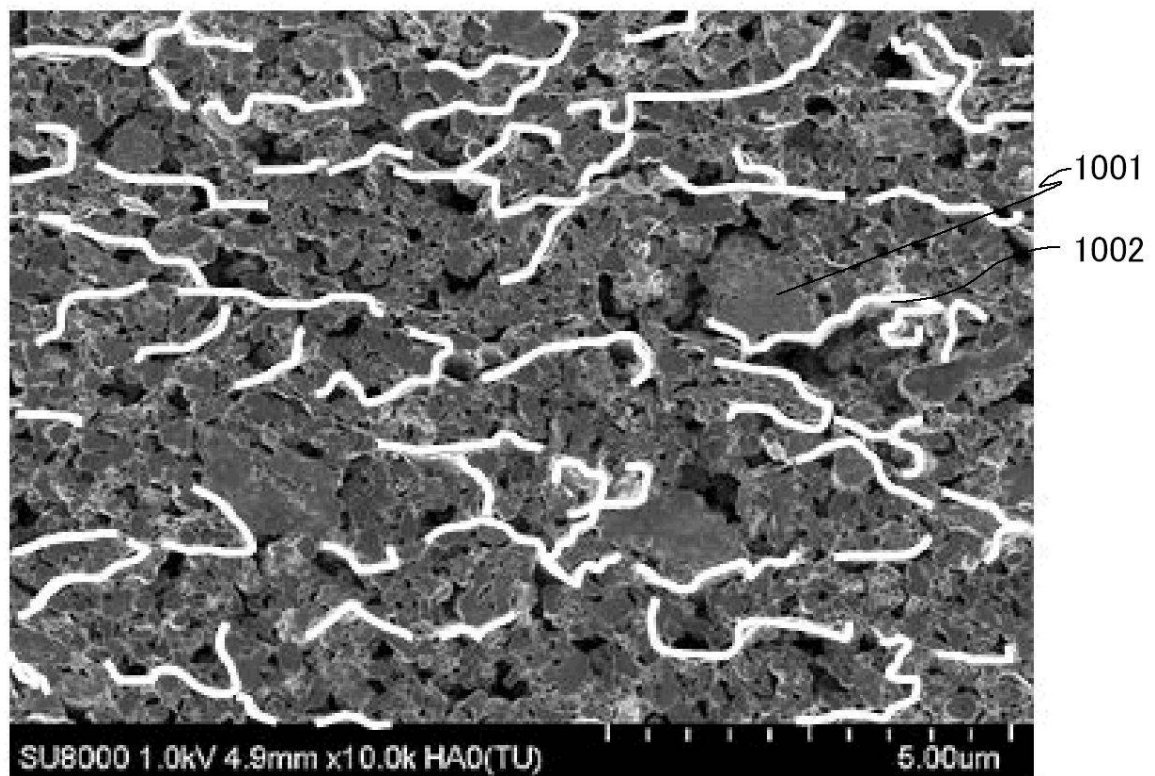


【図 20】

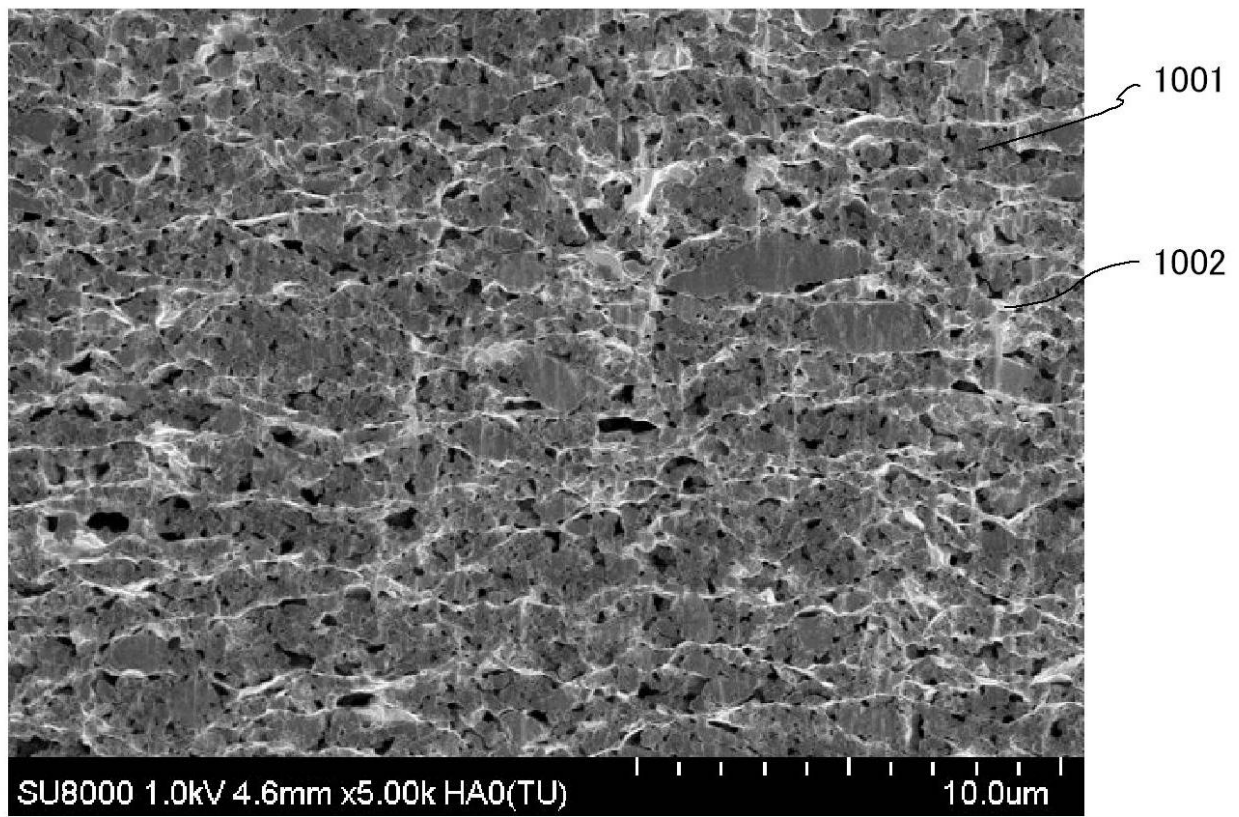
(A)



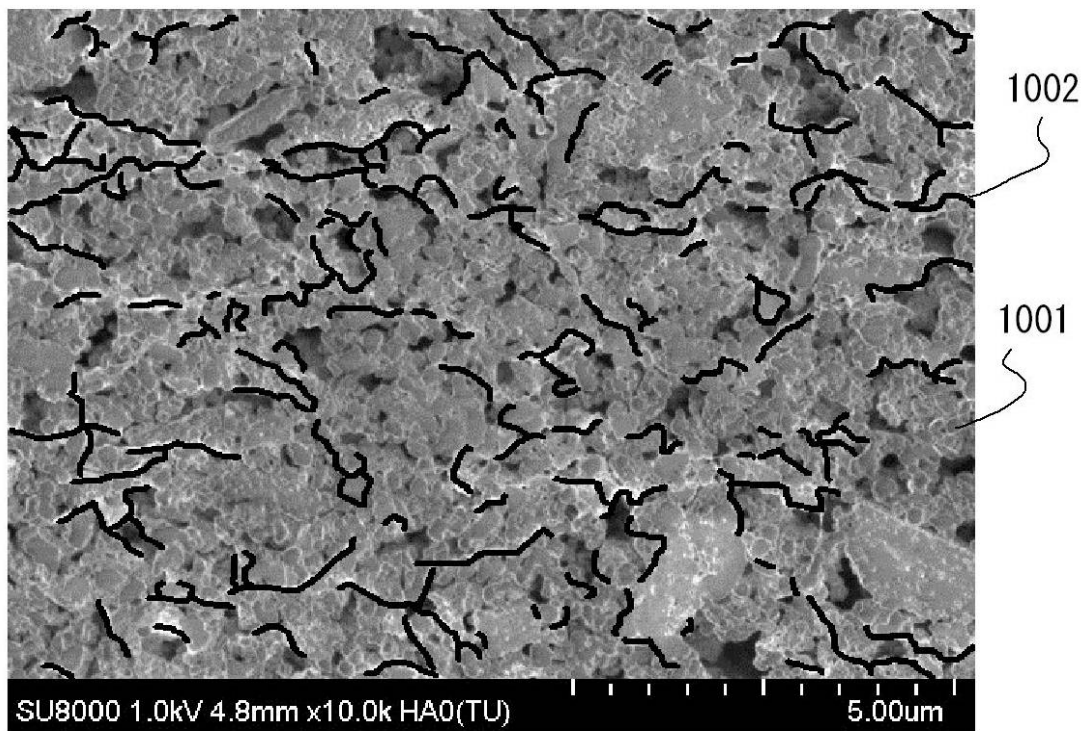
(B)



【図 2 1】



【図 2 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/139 (2010.01)	H 0 1 M 4/139	
C 0 1 B 31/02 (2006.01)	C 0 1 B 31/02 1 0 1 Z	

(72)発明者 矢田部 莉加
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 池沼 達也
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

F ターム(参考) 4G146 AA01 AA28 AB07 AC03B AC16A AC16B AC27A AC27B AD17 AD22
AD23 AD25 BA08 BA42 BA45 BB04 BB07 BB10 BB22 BC02
BC27 BC32B BC44 BC47 CB11 CB13 CB19
5H050 AA08 BA17 CA01 CA08 CA09 CB01 CB02 CB07 CB08 CB09
CB11 CB12 DA02 DA10 EA08 EA10 EA23 EA24 EA28 FA02
FA05 GA10 GA15 GA22 HA01