



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I608649 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：101135873

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 28 日

(51)Int. Cl. : H01M4/1393 (2010.01)

H01M4/38 (2006.01)

C01B32/20 (2017.01)

(30)優先權：2011/09/30 日本

2011-217897

(71)申請人：半導體能源研究所股份有限公司 (日本) SEMICONDUCTOR ENERGY
LABORATORY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：等等力弘篤 TODORIKI, HIROATSU (JP)；齋藤祐美子 SAITO, YUMIKO (JP)；川
上貴洋 KAWAKAMI, TAKAHIRO (JP)；野元邦治 NOMOTO, KUNI HARU (JP)；
湯川幹央 YUKAWA, MIKIO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 101752561A

WO 2011/041663A2

WO 2011/116369A2

“Direct Electrochemical Reduction of Single-Layer Graphene Oxide and Subsequent functionalization with Glucose Oxidase”, Zhijuan Wang et al., The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113, pp 14701-14705 2009/07/17

審查人員：呂易理

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：16 共 81 頁

(54)名稱

石墨烯 (graphene) 和能量貯存裝置以及彼之製法

GRAPHENE AND POWER STORAGE DEVICE, AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

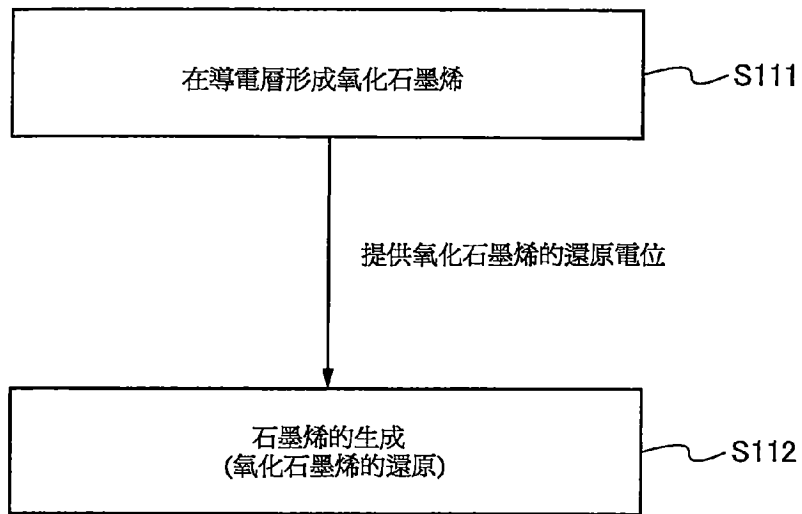
(57)摘要

一種石墨烯的生成方法，包括如下步驟：在第一導電層上形成含有氧化石墨烯的層；在浸漬有作為工作電極的第一導電層及作為對電極的第二導電層的電解液中，對第一導電層提供能夠使氧化石墨烯發生還原反應的電位。一種至少具有正極、負極、電解液及隔離體的能源貯存裝置的製造方法，其中作為正極和負極中的一者或兩者中的活性物質層使用上述製造方法生成石墨烯。

The formation method of graphene includes the steps of forming a layer including graphene oxide over a first conductive layer; and supplying a potential at which the reduction reaction of the graphene oxide occurs to the first conductive layer in an electrolyte where the first conductive layer as a working electrode and a second conductive layer with a as a counter electrode are immersed. A manufacturing method of a power storage device including at least a positive electrode, a negative electrode, an electrolyte, and a separator includes a step of forming graphene for an active material layer of one of or both the positive electrode and the negative electrode by the formation method.

指定代表圖：

圖 1A



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種石墨烯、含有該石墨烯的電極及具有該電極的能量貯存裝置的製造方法。另外，本發明關於一種利用該製造方法製造的石墨烯、電極及能量貯存裝置。另外，在本說明書中能量貯存裝置是指所有具有蓄電功能的元件及裝置，例如，鋰原電池、鋰二次電池及鋰離子電容器等。

【先前技術】

近年來，由於石墨烯具有高導電性等優越的電特性以及高柔軟性、機械強度等優越的物理特性，將其應用於各種各樣的製品的研究開發不斷進行。

將石墨烯應用於鋰二次電池及鋰離子電容器等能量貯存裝置是其應用之一，例如，爲了提高鋰二次電池用電極材料的導電性，可以在電極材料上覆蓋石墨烯。

另外，作爲石墨烯的製造方法，可以舉出使氧化石墨或氧化石墨烯在存在鹼基的狀態下還原的方法。在該石墨烯的製造方法中，作爲形成氧化石墨的方法，可以舉出：以硫酸、硝酸及氯酸鉀爲氧化劑的方法；以硫酸及過錳酸鉀爲氧化劑的方法；以及以氯酸鉀及發煙硝酸爲氧化劑的方法等（參照專利文獻 1）。

作爲使用以硫酸及過錳酸鉀爲氧化劑形成氧化石墨的方法有 Modified Hummers 法。這裏，參照圖 14 對使用

Modified Hummers 法製造石墨烯的方法進行說明。

在溶劑中，使用過錳酸鉀等氧化劑使石墨氧化，形成含有氧化石墨的混合液 1。然後，爲了去除殘留在混合液 1 中的氧化劑，對混合液 1 加入過氧化氫及水形成混合液 2（步驟 S101）。另外，這裏，藉由過氧化氫未反應的過錳酸鉀被還原而與硫酸發生反應形成硫酸錳。接著，從混合液 2 回收氧化石墨（步驟 S102）。接著，爲了進一步去除殘留或附著在回收的氧化石墨上的氧化劑，使用酸性溶液洗滌氧化石墨，然後，使用水洗滌氧化石墨（步驟 S103）。另外，反復進行步驟 S103 的洗滌製程。接著，以多量的水稀釋氧化石墨並進行離心分離來使酸從氧化石墨分離，而回收氧化石墨（步驟 S104）。接著，對包含回收的氧化石墨的混合液施加超音波，來使構成氧化石墨的被氧化的碳層剝離，以形成氧化石墨烯（步驟 S105）。接著，藉由進行氧化石墨烯的還原處理，可以生成石墨烯（步驟 S106）。

作爲藉由還原氧化石墨烯來生成石墨烯的方法，可以使用加熱處理。

【專利文獻 1】日本專利申請公開第 2011-500488 號公報

有時藉由還原氧化石墨烯生成的石墨烯的導電性根據石墨烯中的接合狀態而發生變動。

【發明內容】

於是，本發明的一個方式的目的是提供一種導電性得到提高的由氧化石墨烯生成的石墨烯及該石墨烯的製造方法。

另外，能量貯存裝置中的電極由集流體及活性物質層構成。在習知的電極中，除了活性物質以外活性物質層還包含導電劑及黏合劑等。因此，作為電極，很難僅有效地增大活性物質的重量，因此很難增大每單位電極重量或電極體積中的充放電容量。並且，習知的電極存在如下問題，當包含於活性物質層的黏合劑與電解液接觸時發生膨脹而使電極變形易損。

於是，本發明的一個方式的目的是提供一種每單位電極重量或電極體積的充放電容量、可靠性及耐久性得到提高的能量貯存裝置及該能量貯存裝置的製造方法。

氧化石墨及氧化石墨烯等的氧化物可以藉由加熱處理進行還原。但是，本發明使用電能藉由電化學還原氧化石墨烯來生成石墨烯。另外，在本說明書中，有時將藉由提供促進活性物質層的還原反應的電位的還原處理稱為電化學還原。

在本說明書中，石墨烯是指由具有使離子藉由的空隙的具有雙鍵（也稱為 sp^2 鍵）的 1 原子層的碳分子構成的薄片或者由 2 個至 100 個該薄片層疊而成的疊層體。另外，也可以將該疊層體稱為多層石墨烯。另外，較佳的是使該石墨烯的氫與碳以外的元素的比率為 15 原子%以下或碳以外的元素的比率為 30 原子%以下。另外，石墨烯也可

以添加有鉀等鹼金屬。因此，石墨烯類似物也屬於該石墨烯。

另外，在本說明書中，氧化石墨烯是指由碳構成的六元環或多元環與氧原子接合的石墨烯，明確而言，是指由碳構成的六元環或多元環與環氧基、羧基等羰基或羥基等接合的石墨烯。另外，氧化石墨烯有時根據氧化石墨烯的製造方法形成氧化石墨烯鹽。該氧化石墨烯鹽是指：例如，藉由與由碳構成的六元環或多元環接合的環氧基、羧基等羰基或羥基與氨、胺、鹼金屬等發生反應而形成的鹽。因此，在本說明書中，“氧化石墨烯”包括“氧化石墨烯鹽”。另外，氧化石墨烯及氧化石墨烯鹽包括有 1 個薄片或者由 2 層至 100 層該 1 個薄片層疊而成的疊層體，並也可以將該疊層體稱為多層氧化石墨烯及多層氧化石墨烯鹽。

本發明的一個方式是一種石墨烯的生成方法，其中在第一導電層上形成含有氧化石墨烯的層，並在浸漬有作為工作電極的第一導電層及作為對電極的第二導電層的電解液中對第一導電層提供能使氧化石墨烯發生還原反應的電位來生成石墨烯。具體地，提供給第一導電層的電位是能使氧化石墨烯發生還原反應的電位，為 1.6V 以上且 2.4V 以下（以鋰的氧化還原電位為基準），藉由使該氧化石墨烯還原來生成石墨烯。另外，下面有時將“以鋰的氧化還原電位為基準”記載為“vs. Li/Li⁺”。

另外，本發明的一個方式是一種石墨烯的生成方法，

其中在第一導電層上形成含有氧化石墨烯的層，並在浸漬有作為工作電極的第一導電層及作為對電極的第二導電層的電解液中以至少包括能使氧化石墨烯發生還原反應的電位的方式掃描第一導電層的電位，藉由使氧化石墨烯還原來生成石墨烯。具體地，如上所述，以至少包括能使氧化石墨烯還原的電位，即 1.4V 以上且 2.6V 以下 (vs. Li/Li⁺)，較佳為 1.6V 以上且 2.4V 以下 (vs. Li/Li⁺) 的範圍的方式掃描第一導電層的電位。並且，可以以包括該範圍的方式週期性地掃描第一導電層的電位。藉由進行週期性地掃描可以充分地使氧化石墨烯還原。

利用上述方法可以製造能量貯存裝置。本發明的一個方式是一種至少包括正極、負極、電解液及隔離體的能量貯存裝置的製造方法，其中正極和負極中的一者或兩者在集流體上形成至少包含活性物質及氧化石墨烯的活性物質層，並對集流體提供能使氧化石墨烯發生還原反應的電位來形成石墨烯。具體地，在正極和負極的一者或兩者中，將對該集流體提供的電位設定為 1.4V 以上且 2.6V 以下 (vs. Li/Li⁺)，較佳為 1.6V 以上且 2.4V 以下 (vs. Li/Li⁺) 來使該氧化石墨烯還原生成石墨烯。

另外，本發明的一個方式是一種電極以及使用該電極的能量貯存裝置的製造方法，其中在集流體上形成至少包含活性物質及氧化石墨烯的活性物質層，並以至少包括能使氧化石墨烯發生還原反應的電位的方式掃描集流體的電位，藉由使氧化石墨烯還原來生成石墨烯。具體地，如上

所述，以至少包括能使氧化石墨烯還原的電位，即 1.4V 以上且 2.6V 以下（vs.Li/Li⁺），較佳為 1.6V 以上且 2.4V 以下（vs.Li/Li⁺）的範圍的方式掃描集流體的電位。此時，石墨烯形成於活性物質表面或活性物質層內。另外，也可以以包括該範圍的方式週期性地掃描該集流體的電位。藉由週期性地掃描該集流體的電位，例如，可以使活性物質層內的氧化石墨烯也被充分地還原。

另外，在根據上述石墨烯的製造方法製造的石墨烯中，利用 X 射線光電子能譜（X-ray photoelectron spectroscopy：XPS）測量的碳原子的組成為 80%以上且 90%以下，氧原子的組成為 10%以上且 20%以下。並且，在該石墨烯利用 XPS 測量的碳原子中，形成 sp² 鍵的碳原子為 50%以上且 80%以下，較佳的是該碳原子為 60%以上且 70%以下或 70%以上且 80%以下，即，較佳為 60%以上且 80%以下。

另外，本發明的一個方式還包括在正極和負極中的一者或兩者中包含石墨烯的能量貯存裝置。

與藉由加熱處理生成石墨烯的情況相比，藉由本發明的一個方式可以增加作為 sp² 鍵的雙鍵的碳-碳鍵的比例，由此可以提供導電性得到提高的石墨烯以及該石墨烯的製造方法。並且，可以提供每單位電極重量的充放電容量、可靠性及耐久性得到提高的能量貯存裝置以及該能量貯存裝置的製造方法。

【實施方式】

下面參照圖式對本發明的實施方式及實施例的一個例子進行說明。但是，本發明不侷限於下面的說明，所屬技術領域的普通技術人員可以很容易地理解一個事實，就是本發明的方式和詳細內容在不脫離其宗旨及其範圍的情況下可以被變換為各種各樣的形式。因此，本發明不應當被解釋為侷限於下面所示的實施方式及實施例的記載內容。另外，當說明中參照圖式時，有時在不同的圖式中共同使用相同的元件符號來表示相同的部分。另外，當表示相同的部分時有時使用同樣的陰影線，而不特別附加元件符號。

實施方式 1

在本實施方式中，參照圖 1A 和 1B 對根據本發明的一個方式的石墨烯的製造方法進行說明。圖 1A 是說明石墨烯的製程的圖，圖 1B 是製造石墨烯的裝置的示意圖。

在根據本發明的一個方式的石墨烯的製造方法中，在生成石墨烯時，不是藉由熱處理還原氧化石墨烯，而是利用電能電化學還原氧化石墨烯。

〈步驟 S111〉

作為圖 1A 所示的步驟 S111，在導電層表面形成含有氧化石墨烯的層。例如，在導電層上塗敷含有氧化石墨烯的分散液。作為含有氧化石墨烯的分散液，可以使用市場

上出售的商品或者將利用圖 14 中說明的方法等製造的氧化石墨烯分散到溶劑中而成的分散液。另外，也可以使用將利用下面所述的方法製造的氧化石墨烯（氧化石墨烯鹽）分散到溶劑中而成的分散液。

導電層由具有導電性的材料構成即可。例如，鋁（Al）、銅（Cu）、鎳（Ni）或鈦（Ti）等金屬材料、由該金屬材料中的多個材料構成的合金材料。作為該合金材料，例如可以舉出 Al-Ni 合金、Al-Cu 合金等。導電層可以適當地採用箔狀、板狀、網狀等形狀，可以將形成在其他基板上的由上述金屬材料或上述合金材料形成的形成物剝離，將該剝離物作為導電層。

作為在導電層上塗敷含有氧化石墨烯的分散液的方法，可以舉出塗敷法、旋塗法、浸塗法、噴塗法等。另外，也可以組合多個上述方法。例如，藉由利用浸塗法在導電層上塗敷含有氧化石墨烯的分散液之後與旋塗法同樣地旋轉該導電層，可以提高塗敷的含有氧化石墨烯的分散液的厚度均勻性。

在將含有氧化石墨烯的分散液塗敷在導電層上之後，去除該分散液中的溶劑。例如，可以藉由進行一定時間的真空乾燥來去除塗敷在導電層上的含有氧化石墨烯的分散液中的溶劑。另外，進行真空乾燥的時間根據塗敷的分散液的量而不同。另外，也可以在不曾使氧化石墨烯發生還原的溫度下邊加熱導電層邊進行該真空乾燥。例如，當步驟 S111 後的氧化石墨烯的厚度為 10 μ m 左右時，較佳在室

溫以上且 100°C 以下的溫度邊加熱導電層邊進行 1 小時左右的真空乾燥，然後在室溫下進行 1 小時左右的真空乾燥。

〈步驟 S112〉

接著，藉由使設置在導電層上的氧化石墨烯還原來生成石墨烯。在該步驟中，像上面所述那樣使用電能電化學還原氧化石墨烯。概括地說，在該步驟中，藉由使用藉由步驟 S111 形成的設置有氧化石墨烯的導電層構成閉合電路，並對該導電層提供能使該氧化石墨烯發生還原反應的電位或能使該氧化石墨烯還原的電位，使該氧化石墨烯還原為石墨烯。另外，在本說明書中，也將能使氧化石墨烯發生還原反應的電位或能使該氧化石墨烯還原的電位稱為還原電位。

參照圖 1B 對氧化石墨烯的還原方法進行具體說明。在容器 113 中裝滿電解液 114，然後插入設置有氧化石墨烯的導電層 115 和對電極 116 使其浸漬在電解液中。在該步驟中，藉由將藉由步驟 S111 形成的設置有氧化石墨烯的導電層 115 用作工作電極，並且至少使用對電極 116 及電解液 114 組成電化學單元（開回路），藉由對上述導電層 115（工作電極）提供氧化石墨烯的還原電位來使上述氧化石墨烯還原為石墨烯。作為電解液 114，可以使用如碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯等的非質子有機溶液。另外，作為提供的還原電位是指：以對電極 116 為基準時的還原電

位；或者對電化學單元設置參比電極，以該參比電極為基準時的還原電位。例如，當使用鋰金屬作為對電極 116 及參比電極時，提供的還原電位為以鋰金屬的氧化還原電位為基準的還原電位（vs.Li/Li⁺）。藉由該步驟，在氧化石墨烯被還原時在電化學單元（閉合電路）中流過還原電流。因此，可以藉由依次確認上述還原電流來確認氧化石墨烯的還原，將還原電流低於固定值的狀態（對應於還原電流的峰值消失的狀態）視為氧化石墨烯被還原的狀態（還原反應結束狀態）。

另外，在該步驟中，作為該導電層 115 的電位，既可以將其固定為氧化石墨烯的還原電位，也可以掃描包括氧化石墨烯的還原電位，並且該掃描還可以如迴圈伏安法那樣週期性地進行反復。注意，雖然對該導電層 115 的電位的掃描速度沒有限定，但是較佳為 0.005 mV/s 以上且 1 mV/s 以下。另外，當掃描該導電層 115 的電位時，既可以從高電位側向低電位側掃描，也可以從低電位側向高電位側掃描。

雖然根據氧化石墨烯的結構（官能團的有無、氧化石墨烯鹽的形成等）及電位控制方法（掃描速度等）的不同，氧化石墨烯的還原電位的值略有不同，但是大致為 2.0 V（vs.Li/Li⁺）左右。具體地，可以將上述導電層 115 的電位控制在 1.4 V 以上且 2.6 V 以下（vs.Li/Li⁺），較佳為 1.6 V 以上且 2.4 V 以下（vs.Li/Li⁺）的範圍內。另外，關於氧化石墨烯的還原電位，在後面的實施例中進行詳細

記載。

藉由上述步驟可以在導電層 115 上生成石墨烯。

另外，在利用根據本發明的一個方式的石墨烯的製造方法生成的石墨烯中，利用 XPS 測量的碳原子的組成爲 80%以上且 90%以下，氧原子的組成爲 10%以上且 20%以下，在該碳原子中，形成 sp^2 鍵的碳原子爲 50%以上且 80%以下，較佳的是該碳原子爲 60%以上且 70%以下或 70%以上且 80%以下，即，較佳爲 60%以上且 80%以下。

另外，作爲還原氧化石墨烯的方法，除了有使用電能的電化學還原方法之外，還有藉由加熱處理使氧化石墨烯中的氧原子以二氧化碳的形式脫離的還原方法（也稱爲熱還原）。根據本發明的一個方式的石墨烯與藉由熱還原生成的石墨烯至少具有以下不同：根據本發明的一個方式的石墨烯藉由使用電能的電化學還原氧化石墨烯，作爲 sp^2 鍵的雙鍵的碳-碳鍵的比例比藉由熱還原生成的石墨烯高。因此，與藉由熱還原生成的石墨烯相比，根據本發明的一個方式的石墨烯具有較多的不局部存在於某特定位置而較廣地促進碳之間的接合的 π 電子，因此可以說與藉由熱還原生成的石墨烯相比導電性增大。

在作爲能夠用於步驟 S111 的氧化石墨烯的製造方法的一個例子的使用圖 14 說明的方法中，其步驟 S103 的氧化石墨烯的洗滌製程需要大量的水。並且，雖然可以藉由反復進行步驟 S103 去除氧化石墨中的酸，但是，酸的含量越少越難分離爲沉澱物的氧化石墨與上清液中的酸，而

使氧化石墨的收率減少。最終會導致石墨烯的收率下降。

這裏，說明步驟 S111 中的與使用圖 14 說明的方法不同的氧化石墨烯的製造方法。

圖 2 是說明氧化石墨烯（或氧化石墨烯鹽）的製程的圖。

〈石墨的氧化處理〉

如步驟 S121 所示，藉由使用氧化劑使石墨氧化，形成氧化石墨。

作為氧化劑使用：硫酸、硝酸及氯酸鉀；硫酸及過錳酸鉀；或氯酸鉀及發煙硝酸。這裏，混合石墨、硫酸及過錳酸鉀，使石墨氧化，並對其添加水，形成含有氧化石墨的混合液 1。

然後，為了去除殘留的氧化劑，也可以對混合液 1 添加過氧化氫及水。利用過氧化氫可以使未反應的過錳酸鉀還原而與硫酸發生反應形成硫酸錳。由於硫酸錳可溶於水，因此能夠與不溶於水的氧化石墨分離。

〈氧化石墨的回收〉

接著，如步驟 S122 所示那樣，從混合液 1 回收氧化石墨。藉由對混合液 1 進行過濾、離心分離等中的一種以上的處理，從混合液 1 回收包含氧化石墨的沉澱物 1。注意，有時沉澱物 1 包含未反應的石墨。

〈氧化石墨的洗滌〉

接著，如步驟 S123 所示那樣，使用酸性溶液去除包含氧化石墨的沉澱物 1 中的金屬離子及硫酸離子。在此，可以藉由使氧化石墨中的來自氧化劑的金屬離子溶解於酸性溶液，去除氧化石墨中的金屬離子及硫酸離子。

如此，藉由使用酸性溶液進行氧化石墨的洗滌，可以提高氧化石墨烯及氧化石墨烯鹽的收量。因此，圖 2 所示的氧化石墨烯的製造方法可以提高氧化石墨烯的生產率以及石墨烯的生產率。

作為酸性溶液的典型例子有鹽酸、稀硫酸或硝酸等。注意，當使用揮發性高的酸，典型為鹽酸進行該處理時，可以在後面的乾燥步驟中容易地去除殘留的酸性溶液，所以是較佳的。

作為去除沉澱物 1 中的金屬離子及硫酸離子的方法，可以舉出：在混合沉澱物 1 及酸性溶液之後，進行過濾、離心分離、透析等中的任一種以上的處理；將沉澱物 1 放在濾紙上，使用酸性溶液沖洗沉澱物 1；等等。在此，將沉澱物 1 放在濾紙上，使用酸性溶液沖洗掉沉澱物 1 中的金屬離子及硫酸離子，回收包含氧化石墨的沉澱物 2。注意，有時沉澱物 2 包含未反應的石墨。

〈氧化石墨烯的生成〉

接著，如步驟 S124 所示那樣，混合沉澱物 2 和水形成分散有沉澱物 2 的混合液 2。接著，剝離包含於混合液

2 中的氧化石墨形成氧化石墨烯。作為剝離氧化石墨形成氧化石墨烯的方法，可以舉出施加超聲波，用機械攪拌等方法。另外，將分散有氧化石墨烯的混合液稱為混合液 3。

注意，在藉由該步驟形成的氧化石墨烯中由碳構成的六元環向平面方向擴展，並且在其一部分中形成有七元環、八元環、九元環及十元環等多元環。另外，該多元環是指由碳構成的六元環的一部分的碳鍵被切斷而以碳數增大的方式切斷的碳鍵彼此接合的環狀的碳骨架。以構成該多元環的碳圍繞的區域成為隙孔。另外，構成六元環或多元環的碳的一部分接合有環氧基、羧基等羰基或者羥基等。注意，也可以分散有多層氧化石墨烯代替氧化石墨烯。

〈氧化石墨烯的回收〉

接著，如步驟 S125 所示那樣，藉由對混合液 3 進行過濾、離心分離等中的一種以上，來使混合液 3 分離為包含氧化石墨烯的混合液與包含石墨的沉澱物 3，回收包含氧化石墨烯的混合液。另外，將包含氧化石墨烯的混合液稱為混合液 4。尤其是由於具有羰基的氧化石墨烯在具有極性的混合液中發生氫電離，因此氧化石墨烯離子化而氧化石墨烯更易於分散。

可以將藉由上述步驟製造的混合液 4 用於圖 1A 所示的步驟 S111 所使用的分散液。

由於混合液 4 中可能混有大量雜質，因此爲了提高根據本發明的一個方式的石墨烯的製造方法得到的石墨烯的純度，較佳爲對藉由步驟 S125 製造的混合液 4 中的氧化石墨烯進行純化。因此，較佳爲在步驟 S125 之後進行步驟 S126 及步驟 S127。下面對步驟 S126 及步驟 S127 進行說明。

〈氧化石墨烯鹽的生成〉

如步驟 S126 所示那樣，在對混合液 4 混合鹼性溶液生成氧化石墨烯鹽之後，添加有機溶劑，形成作爲沉澱物 4 沉澱有氧化石墨烯鹽的混合液 5。

作爲鹼性溶液的典型例子，較佳爲使用包含能夠與氧化石墨烯發生中和反應的鹼而不會因還原而使與氧化石墨烯的碳接合的氧被去除的混合液，典型的如氫氧化鈉水溶液、氫氧化鉀水溶液、氨水溶液、甲胺溶液、乙醇胺溶液、二甲胺溶液或三甲胺溶液等。

有機溶劑用來沉澱氧化石墨烯鹽。因此，作爲有機溶劑，典型的有丙酮、甲醇及乙醇等。

〈氧化石墨烯鹽的回收〉

接著，如步驟 S127 所示那樣，藉由對混合液 5 進行過濾、離心分離等中的一種以上，使混合液 5 分離爲溶劑和包含氧化石墨烯鹽的沉澱物 4，而回收包含氧化石墨烯鹽的沉澱物 4。

接著，乾燥沉澱物 4 獲得氧化石墨烯鹽。

藉由將利用上述步驟製造的氧化石墨烯鹽分散到溶劑中得到的溶液用作圖 1A 所示的步驟 S111 的分散液，可以提高根據本發明的一個方式的石墨烯的製造方法得到的石墨烯的純度。

另外，在圖 2 的步驟 S123 之後的步驟中，可以不生成氧化石墨烯而生成氧化石墨鹽（步驟 S134），並在回收氧化石墨鹽（步驟 S135）之後生成氧化石墨烯鹽（參照圖 3）。

在步驟 S134 中，在混合藉由步驟 S123 得到的沉澱物 2 和水之後混合鹼性溶液而生成氧化石墨鹽，然後添加有機溶劑生成沉澱有氧化石墨鹽的混合液。該鹼性溶液及有機溶劑可以分別使用步驟 S126 所使用的鹼性溶液及有機溶劑。

在步驟 S135 中，對藉由步驟 S134 得到的沉澱有氧化石墨鹽的混合液進行過濾、離心分離等中的一種以上，使有機溶劑和包含氧化石墨鹽的沉澱物分離，回收包含氧化石墨鹽的沉澱物。

圖 3 所示的氧化石墨烯鹽的製造方法的其他的步驟與圖 2 所示的各步驟相同。

如上，與利用加熱處理生成石墨烯的方法相比，利用本實施方式可以增加作為 sp^2 鍵的雙鍵的碳-碳鍵的比例，由此可以製造導電性得到提高的石墨烯。

另外，本實施方式可以與其他實施方式及實施例所記

載的結構適當地組合而實施。

實施方式 2

在本實施方式中說明根據本發明的一個方式的能量貯存裝置。明確而言，對具有使用實施方式 1 中說明的石墨烯的製造方法製造的電極的能量貯存裝置進行說明。另外，在本實施方式中對假設根據本發明的一個方式的能量貯存裝置為鋰二次電池的情況時進行說明。

首先，對正極 311 進行說明。

圖 4A 是正極 311 的剖面圖。在正極 311 中，在正極集流體 307 上形成有正極活性物質層 309。另外，正極活性物質層 309 至少包含正極活性物質 321 及石墨烯 323（未圖示），除此之外還可以包含黏合劑及導電劑等。

另外，活性物質是指在能量貯存裝置中與成為載子的離子（下面記作載體離子）的導入及脫離有關的物質。由此，區分活性物質與活性物質層。

作為正極集流體 307，可以使用鉑、鋁、銅、鈦、不鏽鋼等導電性高的材料。另外，正極集流體 307 可以適當地採用箔狀、板狀、網狀等的形狀。

作為包含於正極活性物質層 309 中的正極活性物質 321 的材料，可以使用如 LiFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等鋰化合物、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 等。

或者，作為正極活性物質 321，可以使用橄欖石結構的含有鋰的磷酸鹽（通式 LiMPO_4 （M 是 Fe(II) 、 Mn(II) 、

Co(II)、Ni(II)中的一種以上)。作為通式 LiMPO_4 的典型例子，可以舉出 LiFePO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiFe}_a\text{Ni}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ ($a+b$ 為 1 以下，並且 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$)、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Co}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_c\text{Co}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ ($c+d+e$ 為 1 以下，並且 $0 < c < 1$ 、 $0 < d < 1$ 、 $0 < e < 1$)、 $\text{LiFe}_f\text{Ni}_g\text{Co}_h\text{Mn}_i\text{PO}_4$ ($f+g+h+i$ 為 1 以下，並且 $0 < f < 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $0 < h < 1$ 、 $0 < i < 1$) 等鋰化合物。

或者，作為正極活性物質 321，可以使用通式 Li_2MSiO_4 (M 為 Fe(II)、Mn(II)、Co(II)、Ni(II)中的一種以上)等含有鋰的矽酸鹽。作為通式 Li_2MSiO_4 的典型例子，可以舉出 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_k\text{Ni}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Ni}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Ni}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ ($k+l$ 為 1 以下，並且 $0 < k < 1$ 、 $0 < l < 1$)、 $\text{Li}_2\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Co}_q\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ ($m+n+q$ 為 1 以下，並且 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $0 < q < 1$)、 $\text{Li}_2\text{Fe}_r\text{Ni}_s\text{Co}_t\text{Mn}_u\text{SiO}_4$ ($r+s+t+u$ 為 1 以下，並且 $0 < r < 1$ 、 $0 < s < 1$ 、 $0 < t < 1$ 、 $0 < u < 1$) 等鋰化合物。

另外，當作為載體離子使用鋰離子以外的鹼金屬離子、鹼土金屬離子、鉍離子或鎂離子時，正極活性物質 321 可以包含以與載體離子同種的鹼金屬（例如，鈉、鉀等）、鹼土金屬（例如，鈣、鋇、鎂等）、鉍或鎂置換鋰化合物中的鋰的化合物。

如正極活性物質層 309 的一部分的平面圖的圖 4B 所示，正極活性物質層 309 由能夠吸留及釋放載體離子的粒子狀的正極活性物質 321 以及覆蓋多個正極活性物質 321 且正極活性物質 321 在其內部的石墨烯 323 構成。另外，俯視正極活性物質層 309 時，多個正極活性物質 321 的表面由不同的石墨烯 323 覆蓋。另外，在正極活性物質層 309 的一部分中可以露出有正極活性物質 321。

正極活性物質 321 的粒徑較佳為 20nm 以上且 100nm 以下。另外，由於電子（及載體離子）在正極活性物質層 309 內移動，因此較佳為正極活性物質 321 的粒徑越小越好，以便增大正極活性物質 321 的表面積並縮短電子（及載體離子）的移動距離。

另外，雖然即使正極活性物質 321 的表面不被碳膜覆蓋也能夠獲得充分的特性，但是當一起使用覆蓋有碳膜的正極活性物質和石墨烯時，藉由跳躍導電正極活性物質 321 間流過電流，因此較佳為正極活性物質覆蓋有碳膜。

圖 4C 是圖 4B 的正極活性物質層 309 的一部分的剖面圖。圖 4C 示出正極活性物質 321 以及在俯視正極活性物質層 309 時覆蓋正極活性物質 321 的石墨烯 323。在剖面圖中，觀察到線狀的石墨烯 323。同一石墨烯或多個石墨烯與多個正極活性物質 321 重疊，或者多個正極活性物質 321 由同一石墨烯或多個石墨烯圍繞。另外，石墨烯 323 呈現袋狀，有時其內部內包有多個正極活性物質 321。另外，石墨烯 323 具有局部開放部，有時該區域中露出有正

極活性物質 321。

至於正極活性物質層 309 的厚度，選擇 $20\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下的所希望的厚度。另外，較佳為以不發生裂紋和剝離的方式，適當地調節正極活性物質層 309 的厚度。

另外，正極活性物質層 309 也可以包括體積為石墨烯的體積的 0.1 倍以上 10 倍以下的乙炔黑粒子或以一維擴散的碳粒子（碳奈米纖維等）等已知的導電劑以及聚偏氟乙烯（PVDF）等已知的黏合劑。

作為正極活性物質，例如有根據載體離子的吸留體積發生膨脹的材料。藉由使用該材料的正極活性物質，正極活性物質層因充放電變脆弱導致正極活性物質層的一部分損壞而使能量貯存裝置的可靠性（例如循環特性等）降低。但是，由於根據本發明的一個方式的能量貯存裝置的正極的正極活性物質 321 的周圍覆蓋有石墨烯 323，因此即使因充放電正極活性物質 321 的體積發生膨脹，也可以藉由石墨烯 323 防止正極活性物質 321 粉末化及正極活性物質層 309 的損壞。也就是說，根據本發明的一個方式的能量貯存裝置的正極中含有的石墨烯 323 具有如下功能：即使伴隨充放電正極活性物質 321 的體積發生膨脹收縮，也能夠保持正極活性物質 321 之間的黏結。因此，藉由使用正極 311 可以提高能量貯存裝置的耐久性。

也就是說，在形成正極活性物質層 309 時不需要使用黏合劑，因此可以增加固定重量的正極活性物質層中的正極活性物質量。因此，可以增大每單位電極重量的充放電

容量。

另外，由於石墨烯 323 具有導電性並且接觸於多個正極活性物質 321，因此也能夠用作導電劑。即，在形成正極活性物質層 309 時不需要使用導電劑，因此可以增加固定重量的正極活性物質層中的正極活性物質量。因此，可以增大每單位電極重量的充放電容量。

另外，石墨烯 323 是根據本發明的一個方式的石墨烯。即，石墨烯 323 是如實施方式 1 所說明的那樣使用電能電化學還原的石墨烯，並且與藉由熱處理還原的石墨烯相比導電性得到了提高。由於正極活性物質層 309 中形成有高效且充分的傳導通路（載體離子的傳導通路），因此正極活性物質層 309 及正極 311 具有良好的導電性。因此，具有正極 311 的能量貯存裝置可以與理論容量相當的高效地利用正極活性物質 321 的容量，由此可以充分提高放電容量。

接著，對正極 311 的製造方法進行說明。

形成包含粒子狀的正極活性物質 321 及氧化石墨烯的漿料。具體地，使用粒子狀的正極活性物質 321 和含有氧化石墨烯的分散液進行混煉形成漿料。另外，含有氧化石墨烯的分散液可以使用實施方式 1 中說明的方法製造。

接著，在正極集流體 307 上塗敷上述漿料後，進行一定時間的乾燥去除塗敷於正極集流體 307 上的漿料中的溶劑。詳細說明可以適當地參照實施方式 1。另外，此時，可以根據需要進行加壓成形。

然後，與實施方式 1 所示的石墨烯的製造方法同樣地，使用電能電化學還原氧化石墨烯生成石墨烯 323。藉由上述製程，可以在正極集流體 307 上形成正極活性物質層 309，由此可以製造正極 311。

另外，在製造正極 311 時，由於氧化石墨烯含有氧而在極性溶劑中帶負電。其結果，氧化石墨烯互相分散。因此，漿料中的正極活性物質 321 不易聚集，因此可以抑制在正極 311 的製程中正極活性物質 321 的粒徑增大。因此，可以抑制內部電阻的增大而使正極活性物質 321 內的電子（及載體離子）容易移動，可以提高正極活性物質層 309 的導電性及正極 311 的導電性。

另外，在製造正極 311 時，可以在組成使用負極、電解液及隔離體的電池裝置之後，進行還原氧化石墨烯生成石墨烯 323 的製程。即，可以在組成電池裝置之後，對正極集流體 307 提供能使氧化石墨烯發生還原反應的電位。

接著，對負極及其製造方法進行說明。

圖 5A 是負極 205 的剖面圖。在負極 205 中，在負極集流體 201 上形成有負極活性物質層 203。另外，負極活性物質層 203 至少包含負極活性物質 211 及石墨烯 213，此外還可以包含黏合劑及導電劑。

負極集流體 201 可以使用銅、不鏽鋼、鐵、鎳等高導電性材料。另外，負極集流體 201 可以適當地採用箔狀、板狀、網狀等的形狀。

作為負極活性物質層 203，使用能夠吸留及釋放載體離子的負極活性物質 211。作為負極活性物質 211 的典型例子，可以舉出鋰、鋁、石墨、矽、錫以及鎳等。或者，也可以舉出含有選自鋰、鋁、石墨、矽、錫和鎳中的一種以上的化合物。另外，也可以不使用負極集流體 201，而單獨使用負極活性物質層 203 作為負極。作為負極活性物質 211，與石墨相比，鎳、矽、鋰、鋁的理論容量更大。當理論容量大時可以減少負極活性物質質量，從而可以減低成本並實現能量貯存裝置的小型化。

圖 5B 示出負極活性物質層 203 的一部分的平面圖。負極活性物質層 203 由粒子狀的負極活性物質 211 以及覆蓋多個該負極活性物質 211 且負極活性物質 211 在其內部的石墨烯 213 構成。當俯視負極活性物質層 203 時，多個負極活性物質 211 的表面由不同的石墨烯 213 覆蓋。另外，也可以在一部分中露出有負極活性物質 211。

圖 5C 是圖 5B 的負極活性物質層 203 的一部分的剖面圖。圖 5C 示出負極活性物質 211 以及在俯視負極活性物質層 203 時覆蓋負極活性物質 211 的石墨烯 213。在剖面圖中，觀察到線狀的石墨烯 213。同一石墨烯或多個石墨烯與多個負極活性物質 211 重疊，或者多個負極活性物質 211 由同一石墨烯或多個石墨烯圍繞。另外，石墨烯 213 呈現袋狀，有時其內部內包有多個負極活性物質 211。另外，石墨烯 213 具有局部開放部，有時在該區域中露出有負極活性物質 211。

至於負極活性物質層 203 的厚度，選擇 $20\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下的所希望的厚度。

另外，負極活性物質層 203 也可以包括體積為石墨烯的體積的 0.1 倍以上 10 倍以下的乙炔黑粒子或以一維擴散的碳粒子（碳奈米纖維等）等已知的導電劑以及聚偏氟乙烯（PVDF）等已知的黏合劑。

另外，也可以對負極活性物質層 203 預摻雜鋰。作為鋰的預摻雜方法，可以利用濺射法在負極活性物質層 203 的表面形成鋰層。或者，可以藉由在負極活性物質層 203 的表面設置鋰箔，對負極活性物質層 203 預摻雜鋰。尤其是在組成能量貯存裝置之後在正極 311 的正極活性物質層 309 中生成石墨烯 323 時，較佳為對負極活性物質層 203 預摻雜鋰。

另外，作為負極活性物質 211 的例子，可以舉出根據載體離子的吸留體積發生膨脹的材料。為此，負極活性物質層因充放電變脆弱導致負極活性物質層的一部分損壞而使能量貯存裝置的可靠性（例如循環特性等）降低。但是，由於根據本發明的一個方式的能量貯存裝置的負極的負極活性物質 211 的周圍覆蓋有石墨烯 213，因此即使負極活性物質 211 因充放電體積發生膨脹，也可以藉由石墨烯 213 防止負極活性物質 211 粉末化及負極活性物質層 203 的損壞。也就是說，根據本發明的一個方式的能量貯存裝置的負極中含有的石墨烯 213 具有如下功能：即使伴隨充放電負極活性物質 211 的體積發生膨脹收縮，也能夠

保持負極活性物質 211 之間的黏結。因此，藉由使用負極 205 可以提高能量貯存裝置的耐久性。

也就是說，在形成負極活性物質層 203 時不需要使用黏合劑，因此可以增加固定重量（一定體積）的負極活性物質層中的負極活性物質量。例如由此可以增大每單位電極重量（電極體積）的充放電容量。

另外，由於石墨烯 213 具有導電性並且接觸於多個負極活性物質 211，因此也能夠用作導電劑。即，在形成負極活性物質層 203 時不需要使用導電劑，因此可以增加固定重量（一定體積）的負極活性物質層中的負極活性物質量。因此，可以增大每單位電極重量（電極體積）的充放電容量。

另外，石墨烯 213 是根據本發明的一個方式的石墨烯。即，石墨烯 213 是如實施方式 1 所說明的那樣使用電能電化學還原的石墨烯，並且與藉由熱處理還原的石墨烯相比導電性得到了提高。由於負極活性物質層 203 中形成有高效且充分的傳導通路（載體離子的傳導通路），因此負極活性物質層 203 及負極 205 具有良好的導電性。因此，具有負極 205 的能量貯存裝置可以與理論容量相當的高效地利用負極活性物質 211 的容量，由此可以充分提高充電容量。

另外，由於石墨烯 213 還具有能夠進行載體離子的吸留及釋放的負極活性物質的功能，因此可以提高負極 205 的充電容量。

接著，對圖 5B 及 5C 所示的負極活性物質層 203 的製造方法進行說明。

形成包含粒子狀的負極活性物質 211 及氧化石墨烯的漿料。具體地，使用粒子狀的負極活性物質 211 和含有氧化石墨烯的分散液進行混煉形成漿料。另外，含有氧化石墨烯的分散液可以使用實施方式 1 中說明的方法製造。

接著，在負極集流體 201 上塗敷上述漿料後，進行一定時間的真空乾燥去除塗敷於負極集流體 201 上的漿料中的溶劑。詳細說明可以參照實施方式 1。另外，此時，可以根據需要進行加壓成形。

然後，與實施方式 1 所示的石墨烯的製造方法同樣地，使用電能電化學還原氧化石墨烯生成石墨烯 213。藉由上述製程，可以在負極集流體 201 上形成負極活性物質層 203，由此可以製造負極 205。

另外，在製造包括正極 311 及負極 205 的能量貯存裝置時，當作爲正極 311 及負極 205 都以實施方式 1 所說明的方法製造石墨烯時，較佳爲在組成能量貯存裝置之前預先生成正極 311 或負極 205 中的石墨烯。這是由於如下緣故：當能量貯存裝置由設置在正極 311 及負極 205 中的氧化石墨烯組成時，電位不能有效地提供到正極 311 及負極 205，而使氧化石墨烯不能充分還原或者充分還原氧化石墨烯需要時間。

另外，在製造負極 205 時，由於氧化石墨烯含有氧而在極性溶劑中帶負電。其結果，氧化石墨烯互相分散。因

此，漿料中的負極活性物質 211 不易聚集，因此可以抑制負極 205 的製程中負極活性物質 211 的粒徑增大。因此，可以抑制內部電阻的增大而使負極活性物質 211 內的電子（及載體離子）容易移動，可以提高負極活性物質層 203 的導電性及負極 205 的導電性。

接著，對圖 5D 所示的負極的結構進行說明。

圖 5D 是示出在負極集流體 201 上形成負極活性物質層 203 的負極的剖面圖。負極活性物質層 203 包括：具有凹凸狀的表面的負極活性物質 221；以及覆蓋負極活性物質 221 的表面的石墨烯 223。

凹凸狀的負極活性物質 221 具有共同部 221a 以及從共同部 221a 突出的凸部 221b。凸部 221b 適當地具有圓柱狀或角柱狀等柱狀、圓錐狀或角錐狀的針狀等的形狀。另外，凸部的頂部可以彎曲。另外，與負極活性物質 211 同樣，負極活性物質 221 使用能夠進行載體離子（典型的是鋰離子）的吸留及釋放的負極活性物質形成。另外，也可以使用相同的材料構成共同部 221a 及凸部 221b。或者，也可以使用不同的材料構成共同部 221a 及凸部 221b。

另外，作為負極活性物質的一個例子的矽，因吸留用作載子的離子體積可以增到四倍左右。因此，由於充放電負極活性物質變脆弱，該負極活性物質層的一部分損壞，而使能量貯存裝置的可靠性（例如，循環特性等）降低。但是，當圖 5D 所示的負極使用矽作為負極活性物質 221 時，由於負極活性物質 221 的周圍覆蓋有石墨烯 223，因

此即使因充放電負極活性物質 221 的體積發生膨脹，也能夠防止負極活性物質 221 粉末化及負極活性物質層 203 的損壞。

另外，當負極活性物質層的表面與構成能量貯存裝置的電解液接觸時，電解液與負極活性物質發生反應，而在負極的表面上形成膜。該膜被稱為 SEI (Solid Electrolyte Interface：固體電解液介面)，其能夠緩和負極與電解液之間的反應而保持穩定。但是，當該膜的厚度較厚時，載體離子不容易被負極吸留，而出現電極與電解液之間的載體離子的傳導性降低、消耗電解液等問題。

藉由使用石墨烯 213 覆蓋負極活性物質層 203 的表面，可以抑制該膜的厚度的增加，從而可以抑制充放電容量的下降。

接著，對圖 5D 所示的負極活性物質層 203 的製造方法進行說明。

藉由利用印刷法、噴墨法、CVD 法等將凹凸狀的負極活性物質 221 設置在負極集流體 201 上。或者，在利用塗敷法、濺射法、蒸鍍法等設置膜狀的負極活性物質之後，藉由進行選擇性地去除，來在負極集流體 201 上設置凹凸狀的負極活性物質 221。或者，去除由鋰、鋁、石墨、矽形成的箔片或板片的表面的一部分來形成凹凸狀的負極集流體 201 以及負極活性物質 221。另外，可以將使用由鋰、鋁、石墨、矽形成的網用作負極活性物質及負極集流體。

接著，對凹凸狀的負極活性物質 221 上塗敷含有氧化石墨烯的分散液。作為塗敷含有氧化石墨烯的分散液的方法，可以適當地使用實施方式 1 中說明的方法。

接著，如實施方式 1 所述地去除含有氧化石墨烯的分散液中的溶劑。然後，如實施方式 1 中說明地使用電能電化學還原氧化石墨烯生成石墨烯 213。

如此，藉由使用含有氧化石墨烯的分散液生成石墨烯，可以在凹凸狀的負極活性物質 221 的表面上覆蓋厚度均勻的石墨烯 213。

另外，在製造包括正極 311 及圖 5D 所示的負極的能量貯存裝置時，當作為正極 311 及該負極都以實施方式 1 所說明的方法製造石墨烯時，較佳為在組成能量貯存裝置之前預先生成正極 311 或該負極中的石墨烯。這是由於以下緣故：由於氧化石墨烯不能充分還原或者充分還原氧化石墨烯需要時間，因此即使在對正極 311 及該負極都設置氧化石墨烯的情況下組成能量貯存裝置，也不能效率良好地對正極 311 及該負極提供電位。

另外，利用作為原料氣體使用矽烷、氯化矽烷、氟化矽烷等的 LPCVD 法可以在負極集流體 201 上設置使用矽形成的凹凸狀的負極活性物質 221（以下稱為矽晶鬚）。

矽晶鬚也可以具有非晶結構。當將具有非晶結構的矽晶鬚用作負極活性物質層 203 時，因為能夠耐受因載體離子的吸留及釋放而發生的體積變化（例如，緩和由於體積膨脹引起的應力），所以能夠防止因反復充放電導致矽晶

鬚的粉末化及負極活性物質層 203 的損壞，因此能夠製造循環特性得到進一步提高的能量貯存裝置。

此外，矽晶鬚也可以具有晶體結構。在此情況下，具有優越的導電性及優越的載體離子遷移率的晶性的結晶結構廣泛接觸於集流體。因此，能夠進一步提高負極整體的導電性，並且能夠進行更高速的充放電，而能夠製造進一步提高充放電容量的能量貯存裝置。

此外，矽晶鬚也可以包括具有晶性的區域的芯及設置為覆蓋該芯的非晶區域的外殼。

非晶性的外殼具有如下特徵，即能夠耐受因載體離子的吸留及釋放而發生的體積變化（例如，緩和由於體積膨脹引起的應力）。另外，晶性的芯具有優越的導電性及優越的載體離子遷移率，並且每單位質量的載體離子的吸留速度及釋放速度很快。因此，藉由將具有芯及外殼的矽晶鬚用作負極活性物質層，能夠進行高速的充放電，並且能夠製造提高充放電容量及循環特性的能量貯存裝置。

接著，說明根據本發明的一個方式的能量貯存裝置的組成方法。圖 6 是鋰二次電池 400 的剖面圖，下面對其剖面結構進行說明。

鋰二次電池 400 包括：由負極集流體 407 及負極活性物質層 409 構成的負極 411；由正極集流體 401 及正極活性物質層 403 構成的正極 405；以及夾在負極 411 與正極 405 之間的隔離體 413。另外，隔離體 413 含有電解液 415。此外，負極集流體 407 與外部端子 419 連接，並且

正極集流體 401 與外部端子 417 連接。外部端子 419 的端部埋入墊片 421 中。即，外部端子 417 和外部端子 419 被墊片 421 絕緣。

作為負極集流體 407 及負極活性物質層 409，可以適當地使用上述負極集流體 201 及負極活性物質層 203。

作為正極集流體 401 及正極活性物質層 403，可以分別適當地使用上述正極集流體 307 及正極活性物質層 309。

隔離體 413 使用絕緣多孔體。作為隔離體 413 的典型例子，例如可以由如下物質形成：紙、不織布、玻璃纖維、陶瓷或者使用如尼龍（聚醯胺）、維尼綸（Vinyon）（聚乙烯醇類纖維）、聚酯、丙烯酸樹脂、聚烯烴、聚氨酯的合成纖維等。但是，需要選擇不會溶解於電解液 415 的材料。

另外，當作為正極 405 使用正極活性物質層上具有間隔物的正極時，也可以不設置隔離體 413。

作為電解液 415 的溶質使用能夠輸送載體離子並且含有載子離子的材料。作為該溶質的典型例子，可以舉出 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等鋰鹽。

另外，當載體離子是鋰離子以外的鹼金屬離子、鹼土金屬離子、鉍離子或者鎂離子時，作為電解液 415 的溶質也可以使用以鹼金屬（例如，鈉、鉀等）、鹼土金屬（例如，鈣、鎳、鋇等）、鉍或鎂代替上述鋰鹽中的鋰的化合物。

此外，作為電解液 415 的溶劑，使用能夠輸送載體離子的材料。作為電解液 415 的溶劑，較佳為使用非質子有機溶劑。作為非質子有機溶劑的典型例子，可以使用碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 γ -丁內酯、乙腈、乙二醇二甲醚、四氫呋喃等中的一種或多種。此外，當作為電解液 415 的溶劑使用凝膠化的高分子材料時，如防漏液性等的安全性得到提高。並且，能夠實現鋰二次電池 400 的薄型化及輕量化。作為凝膠化的高分子材料的典型例子，可以舉出矽膠、丙烯酸膠、丙烯腈膠、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、氟類聚合物等。另外，藉由作為電解液 415 的溶劑使用一種或多種具有難燃性及難揮發性的離子液體（室溫熔融鹽），即使由於能量貯存裝置的內部短路、過充電等而使內部溫度上升，也可以防止能量貯存裝置的破裂或起火等。

此外，作為電解液 415，可以使用 Li_3PO_4 等的固體電解質。作為其他的固體電解質可以使用對 Li_3PO_4 混合了氮的 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ （ x 、 y 、 z 為正實數）、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 等，以及對上述例舉的固體電解質摻雜了 LiI 等的物質。另外，當作為電解液 415 使用固體電解質時，不需要隔離體 413。

作為外部端子 417、419，可以適當地使用不鏽鋼板、鋁板等金屬構件。

在本實施方式中，雖然作為鋰二次電池 400 示出鈕扣型鋰二次電池，但是，可以採用密封型鋰二次電池、圓筒

型鋰二次電池、方型鋰二次電池等各種形狀的鋰二次電池。此外，也可以採用層疊有多個正極、多個負極、多個隔離體的結構以及捲繞有正極、負極、隔離體的結構。

鋰二次電池記憶效應小、能量密度高且容量大，並且輸出電壓高。由此，能夠實現小型化及輕量化。此外，因反復進行充放電而導致的劣化少，所以能夠長期間地使用該鋰二次電池，由此可以縮減成本。

適當地利用實施方式 1 及本實施方式所示的正極及負極的製造方法製造正極 405 及負極 411。

接著，將正極 405、隔離體 413 及負極 411 浸漬在電解液 415 中。接著，可以在外部端子 417 上依次層疊正極 405、隔離體 413、墊片 421、負極 411 及外部端子 419，並且使用“硬幣嵌合器（coin cell crimper）”使外部端子 417 與外部端子 419 嵌合，來製造硬幣型鋰二次電池。

另外，也可以將間隔物及墊圈插在外端子 417 與正極 405 之間或在外端子 419 與負極 411 之間來進一步提高外部端子 417 與正極 405 之間的連接性及外部端子 419 與負極 411 之間的連接性。

本實施方式可以與其他實施方式適當地組合而實施。

實施方式 3

根據本發明的一個方式的能量貯存裝置可以用作利用電力驅動的各種各樣的電器設備的電源。

作為使用根據本發明的一個方式的能量貯存裝置的電

器設備的具體例子，可以舉出：顯示裝置；照明設備；臺式或筆記本型個人電腦；再現儲存在 DVD（Digital Versatile Disc：數位影音光碟）等儲存介質中的靜態影像或動態影像的影像再現裝置；行動電話；可攜式遊戲機；可攜式資訊終端；電子書閱讀器；攝像機；數位相機；微波爐等高頻加熱裝置；電飯煲；洗衣機；空調器等空調設備；電冷藏箱；電冷凍箱；電冷藏冷凍箱；DNA 保存用冷凍器；以及透析裝置等。另外，利用來自能量貯存裝置的電力藉由電動機推進的移動體等也包括在電器設備的範疇內。作為上述移動體，例如可以舉出：電動汽車；兼具內燃機和電動機的混合動力汽車（hybrid vehicle）；以及包括電動輔助自行車的電動自行車等。

另外，在上述電器設備中，作為用來供應大部分的耗電量的能量貯存裝置（也稱為主電源），可以使用根據本發明的一個方式的能量貯存裝置。或者，在上述電器設備中，作為當來自上述主電源或商業電源的電力供應停止時能夠對電器設備進行電力供應的能量貯存裝置（也稱為不間斷電源），可以使用根據本發明的一個方式的能量貯存裝置。或者，在上述電器設備中，作為與來自上述主電源或商業電源的對電器設備的電力供應同時將電力供應到電器設備的能量貯存裝置（也稱為輔助電源），可以使用根據本發明的一個方式的能量貯存裝置。

圖 7 示出上述電器設備的具體結構。在圖 7 中，顯示裝置 5000 是使用能量貯存裝置 5004 的電器設備的一個例

子。明確地說，顯示裝置 5000 相當於電視廣播接收用顯示裝置，具有外殼 5001、顯示部 5002、揚聲器部 5003 和能量貯存裝置 5004 等。能量貯存裝置 5004 設置在外殼 5001 的內部。能量貯存裝置 5004 使用根據本發明的一個方式的能量貯存裝置。顯示裝置 5000 既可以接受來自商業電源的電力供應，又可以使用蓄積在能量貯存裝置 5004 中的電力。因此，即使當由於停電等不能接受來自商業電源的電力供應時，藉由將能量貯存裝置 5004 用作不間斷電源，也可以使用顯示裝置 5000。

作為顯示部 5002，可以使用半導體顯示裝置諸如液晶顯示裝置、在每個像素中具備有機 EL 元件等發光元件的發光裝置、電泳顯示裝置、DMD (Digital Micromirror Device: 數位微鏡裝置)、PDP (Plasma Display Panel: 電漿顯示幕) 及 FED (Field Emission Display: 場致發射顯示器) 等。

另外，除了電視廣播接收用的顯示裝置之外，顯示裝置還包括所有顯示資訊用顯示裝置，例如個人電腦用或廣告顯示用等。

在圖 7 中，安鑲型照明設備 5100 是使用能量貯存裝置 5103 的電器設備的一個例子。明確地說，照明設備 5100 具有外殼 5101、光源 5102 和能量貯存裝置 5103 等。能量貯存裝置 5103 使用根據本發明的一個方式的能量貯存裝置。雖然在圖 7 中例示能量貯存裝置 5103 設置在鑲有外殼 5101 及光源 5102 的天花板 5104 的內部的情

況，但是能量貯存裝置 5103 也可以設置在外殼 5101 的內部。照明設備 5100 既可以接受來自商業電源的電力供應，又可以使用蓄積在能量貯存裝置 5103 中的電力。因此，即使當由於停電等不能接受來自商業電源的電力供應時，藉由將能量貯存裝置 5103 用作不間斷電源，也可以使用照明設備 5100。

另外，雖然在圖 7 中例示設置在天花板 5104 的安鑲型照明設備 5100，但是根據本發明的一個方式的能量貯存裝置既可以用於設置在天花板 5104 以外的例如牆 5105、地板 5106 或窗戶 5107 等的安鑲型照明設備，又可以用於臺式照明設備等。

另外，作為光源 5102，可以使用利用電力人工性地得到光的人工光源。明確地說，作為上述人工光源的一個例子，可以舉出白熾燈泡、螢光燈等放電燈以及 LED 或有機 EL 元件等發光元件。

在圖 7 中，具有室內機 5200 及室外機 5204 的空調器是使用能量貯存裝置 5203 的電器設備的一個例子。明確地說，室內機 5200 具有外殼 5201、送風口 5202 和能量貯存裝置 5203 等。能量貯存裝置 5203 使用根據本發明的一個方式的能量貯存裝置。雖然在圖 7 中例示能量貯存裝置 5203 設置在室內機 5200 中的情況，但是能量貯存裝置 5203 也可以設置在室外機 5204 中。或者，也可以在室內機 5200 和室外機 5204 的兩者中設置有能量貯存裝置 5203。空調器既可以接受來自商業電源的電力供應，又可

以使用蓄積在能量貯存裝置 5203 中的電力。尤其是，當在室內機 5200 和室外機 5204 的兩者中設置有能量貯存裝置 5203 時，即使當由於停電等不能接受來自商業電源的電力供應時，藉由將能量貯存裝置 5203 用作不間斷電源，也可以使用空調器。

另外，雖然在圖 7 中例示由室內機和室外機構成的分體式空調器，但是也可以將根據本發明的一個方式的能量貯存裝置用於在一個外殼中具有室內機的功能和室外機的功能的一體式空調器。

在圖 7 中，電冷藏冷凍箱 5300 是使用根據本發明的一個方式的能量貯存裝置 5304 的電器設備的一個例子。明確地說，電冷藏冷凍箱 5300 具有外殼 5301、冷藏室門 5302、冷凍室門 5303 和能量貯存裝置 5304 等。能量貯存裝置 5304 使用根據本發明的一個方式的能量貯存裝置。在圖 7 中，能量貯存裝置 5304 設置在外殼 5301 的內部。電冷藏冷凍箱 5300 既可以接受來自商業電源的電力供應，又可以使用蓄積在能量貯存裝置 5304 中的電力。因此，即使當由於停電等不能接受來自商業電源的電力供應時，藉由將能量貯存裝置 5304 用作不間斷電源，也可以利用電冷藏冷凍箱 5300。

另外，在上述電器設備中，微波爐等高頻加熱裝置和電飯煲等電器設備在短時間內需要高電力。因此，藉由將根據本發明的一個方式的能量貯存裝置用作用來輔助商業電源不能充分供應的電力的輔助電源，可以防止當使用電

器設備時商業電源的總開關跳閘。

另外，在不使用電器設備的時間段，尤其是在商業電源的供應源能夠供應的總電量中的實際使用的電量的比率（稱為電力使用率）低的時間段中，將電力蓄積在能量貯存裝置中，由此可以抑制在上述時間段以外的時間段中電力使用率增高。例如，作為電冷藏冷凍箱 5300，在氣溫低且不進行冷藏室門 5302 或冷凍室門 5303 的開關的夜間，將電力蓄積在能量貯存裝置 5304 中。並且，在氣溫高且進行冷藏室門 5302 或冷凍室門 5303 的開關的白天，將能量貯存裝置 5304 用作輔助電源，由此可以抑制白天的電力使用率。

接著，使用圖 8A、8B 及 8C 對使用根據本發明的一個方式的能量貯存裝置的可攜式資訊終端進行說明。

圖 8A 及圖 8B 是兩個能夠折疊的平板終端。圖 8A 是打開時的狀態，平板終端包括外殼 9630、顯示部 9631a、顯示部 9631b、顯示模式切換開關 9034、電源開關 9035、省電模式切換開關 9036、卡子 9033、操作開關 9038。

可以將顯示部 9631a 的一部分形成為觸摸屏的區域 9632a，由此可以藉由觸摸顯示的操作鍵 9637 進行資料輸入。另外，在顯示部 9631a 中，作為一個例子，舉出一半區域為僅具有顯示功能的結構而另一半區域具有觸摸屏功能的結構，但是並不侷限於此。也可以採用顯示部 9631a 的整個區域都具有觸摸屏的功能的結構。例如，可以使顯示部 9631a 的整個面都為顯示鍵盤按鈕的觸摸屏，而將顯

示部 9631b 用作顯示幕。

另外，與顯示部 9631a 同樣，也可使顯示部 9631b 的一部分為觸摸屏區域 9632b。另外，藉由使用手指或觸控筆等接觸觸摸屏的顯示有鍵盤顯示切換按鈕 9639 的位置，可以在顯示部 9631b 上顯示鍵盤按鈕。

此外，也可以對觸摸屏的區域 9632a 和觸摸屏的區域 9632b 同時進行觸摸輸入。

另外，屏面模式切換開關 9034 能夠切換豎屏顯示和橫屏顯示等顯示的方向並可以進行黑白顯示或彩色顯示的切換等選擇。根據內置於平板終端中的光感測器所檢測的使用時的外光的光量，省電模式切換開關 9036 可以將顯示的亮度設定為最適合的亮度。平板終端除了光感測器以外還可以內置陀螺儀和加速度感測器等檢測傾斜度的感測器等的其他檢測裝置。

此外，圖 8A 示出顯示部 9631b 的顯示面積與顯示部 9631a 的顯示面積相同的例子，但是不侷限於此，一方的尺寸和另一方的尺寸也可以不同，並且它們的顯示品質也可以有差異。例如可以使用顯示部中的一方能夠進行比另一方更高精細度的顯示的顯示面板。

圖 8B 是合上的狀態，並且平板終端包括外殼 9630、太陽能電池 9633、充放電控制電路 9634、電池 9635 以及 DCDC 轉換器 9636。此外，在圖 8B 中，作為充放電控制電路 9634 的一個例子示出具有電池 9635 和 DCDC 轉換器 9636 的結構，電池 9635 使用根據本發明的一個方式的能

量貯存裝置。

此外，平板終端可以折起來，因此不使用時可以合上外殼 9630。因此，可以保護顯示部 9631a 和顯示部 9631b，而可以提供一種具有良好的耐久性且從長期使用的觀點來看具有良好的可靠性的平板終端。

此外，圖 8A 和 8B 所示的平板終端還可以具有如下功能：顯示各種各樣的資訊（靜態影像、動態影像、文字影像等）；將日曆、日期或時刻等顯示在顯示部上；對顯示在顯示部上的資訊進行操作或編輯的觸摸輸入；藉由各種各樣的軟體（程式）控制處理等。

藉由使用安裝在平板終端的表面的太陽能電池 9633，可以將電力供應到觸摸屏、顯示部或影像信號處理部等。注意，因為太陽能電池 9633 可以對外殼 9630 的一面或兩面進行高效的電池 9635 的充電的結構，所以是較佳的。另外，當作爲電池 9635 使用根據本發明的一個方式的能量貯存裝置時，有可以實現小型化等的優點。

另外，參照圖 8C 所示的方塊圖對圖 8B 所示的充放電控制電路 9634 的結構和工作進行說明。圖 8C 示出太陽能電池 9633、電池 9635、DCDC 轉換器 9636、轉換器 9638、開關 SW1 至開關 SW3 以及顯示部 9631。電池 9635、DCDC 轉換器 9636、轉換器 9638、開關 SW1 至開關 SW3 對應於圖 8B 所示的充放電控制電路 9634。

首先，說明在使用外光使太陽能電池 9633 發電時的工作的例子。使用 DCDC 轉換器 9636 對太陽能電池所產

生的電力進行升壓或降壓以使它成為用來對電池 9635 進行充電的電壓。並且，當利用來自太陽能電池 9633 的電力使顯示部 9631 工作時使開關 SW1 導通，並且，使用轉換器 9638 將其升壓或降壓到顯示部 9631 所需要的電壓。另外，可以採用當不進行顯示部 9631 中的顯示時，使 SW1 截止且使 SW2 導通來對電池 9635 進行充電的結構。

注意，作為發電方式的一個例子示出了太陽能電池 9633，但是不侷限於此，也可以使用壓電元件（piezoelectric element）或熱電轉換元件（帕爾貼元件（peltier element））等其他發電方式進行電池 9635 的充電。例如，也可以使用能夠以無線（不接觸）的方式收發電力來進行充電的無線電力傳輸模組或組合其他充電方式進行充電。

另外，當然只要具備上述實施方式所說明的能量貯存裝置，就不侷限於圖 8A 至 8C 所示的電器設備。

本實施方式可以與其他實施方式適當地組合而實施。

實施例 1

在本實施例中，利用本發明的一個方式製造鋰二次電池（稱為鋰二次電池 1），並利用迴圈伏安法（Cyclic Voltammetry：CV）測量該鋰二次電池 1。

首先，對鋰二次電池 1 的結構及製造方法進行說明。

鋰二次電池 1 是硬幣型鋰二次電池。作為鋰二次電池的工作電極使用在由鋁形成的集流體上具有含有 LiFePO_4

及氧化石墨烯的活性物質層的電極。另外，作為對電極及參比電極，使用鋰金屬。另外，作為隔離體，使用聚丙烯薄片。另外，作為電解液使用將 1M 的 LiPF_6 （碳酸乙烯酯溶劑）與碳酸二乙酯以 1：1（體積比）混合的混合液。

這裏，對工作電極的製造方法進行說明。

〈 LiFePO_4 的合成方法〉

以 1：2：2 的莫耳比稱量作為原料的碳酸鋰（ Li_2CO_3 ）、草酸鐵（ $\text{Fe}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）及磷酸二氫銨（ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ）。接著，使用旋轉數為 300rpm 的濕式球磨機（球直徑為 3mm，作為溶劑使用丙酮）對該原料進行 2 小時的粉碎及混合之後進行乾燥。

接著，在 350℃ 的氮氛圍下進行 10 小時的加熱，並在對被粉碎及混合的原料進行完預焙燒之後，再次利用旋轉數為 300rpm 的濕式球磨機（球直徑為 3mm，作為溶劑使用丙酮）進行 2 小時的粉碎及混合。然後，在 600℃ 的氮氛圍下進行 10 小時的焙燒得到 LiFePO_4 。

〈氧化石墨烯的合成方法〉

將 2g 的石墨和 92ml 的濃硫酸混合生成混合液 1。接著，在冰浴中對混合液 A 進行攪拌，同時添加 12g 的過錳酸鉀生成混合液 B。接著，去除冰浴在室溫下攪拌 2 小時之後，在 35℃ 的溫度下放置 30 分鐘，使石墨氧化而獲得具有氧化石墨的混合液 C。

接著，在冰浴中對混合液 C 進行攪拌，同時添加 184ml 的水而獲得混合液 D。接著，在大概為 98℃ 的油浴中對混合液 D 進行攪拌 15 分鐘使其發生反應，然後在進行攪拌的同時對混合液 D 添加 580ml 的水及 36ml 的過氧化氫水（濃度為 30wt%），使未反應的過錳酸鉀還原，而獲得具有可溶性的硫酸錳及氧化石墨的混合液 E。

接著，在使用孔徑為 0.45 μ m 的濾膜（membrane filter）對混合液 E 進行吸引濾過而得到沉澱物 A 之後，將沉澱物 A 和 3wt% 的鹽酸混合，而獲得其中溶解有錳離子、鉀離子及硫酸離子的混合液 F。接著，對混合液 F 進行吸引濾過獲得具有氧化石墨的沉澱物 B。

在對沉澱物 B 混合 500ml 的水獲得混合液 G 之後，對混合液 G 施加頻率為 40kHz 的超聲波 1 小時，使構成氧化石墨的碳層彼此剝離，來生成氧化石墨烯。

接著，以 4000rpm 進行離心分離大概 30 分鐘，回收包含氧化石墨烯的上清液。將該上清液稱為混合液 H。

接著，對混合液 H 添加氨水並以大概成為 pH11 的方式調節，由此生成混合液 I。然後，對混合液 I 添加 2500ml 的丙酮而獲得混合液 J。此時，包含在混合液 H 中的氧化石墨烯與包含在氨水中的氨起反應，成為氧化石墨烯鹽（具體為氧化石墨烯的銨鹽）而沉澱於混合液 J 中。

過濾混合液 J，並在室溫的真空中乾燥混合液 J 的沉澱物，回收氧化石墨烯鹽。

〈活性物質層的製造方法〉

在混合 97wt%的 LiFePO_4 和 3wt%的氧化石墨烯鹽以及大約為 LiFePO_4 和氧化石墨烯鹽的總重量的 2 倍的 NMP (N-methylpyrrolidone; N-甲基吡咯烷酮) 形成膏之後，將該膏塗敷於由鋁形成的集流體上，並以 120°C 進行 15 分鐘通風乾燥之後，以 100°C 加熱集流體進行 1 小時的真空乾燥，由此在集流體上形成具有活性物質層的工作電極。

接著，對鋰二次電池 1 的組成步驟進行說明。首先，在第一電池罐內配置浸漬於電解液中的工作電極，在工作電極上配置浸漬在電解液中的隔離體，在隔離體上配置墊片。接著，在隔離體及墊片上配置鋰金屬，並在鋰電極上設置間隔物及彈簧墊圈。接著，在彈簧墊圈上設置第二電池罐之後，對其壓接第一電池罐，形成鋰二次電池 1。

接著，對鋰二次電池 1 進行 CV 測量。將掃描速度設定為 1mV/s 。首先，作為第一步驟，將掃描電位設定為 3V 至 4V，作為提供的電位，在掃描 3V 至 4V 的電位之後掃描 4V 至 3V 的電位，反復進行該製程四次。接著，作為第二步驟，將掃描電位設定為 1.5V 至 3V，作為提供的電位，在掃描 3V 至 1.5V 的電位之後掃描 1.5V 至 3V 的電位，反復進行該製程四次。接著，作為第三步驟，將掃描電位設定為 3V 至 4V，作為提供的電位，在掃描 3V 至 4V 的電位之後掃描 4V 至 3V 的電位，反復進行該製程四次。圖 9 示出此時的電流-電位曲線。

在圖 9 中，橫軸表示工作電極的電位 (vs. Li/Li^+)，

縱軸表示因氧化還原而產生的電流。另外，作為電流值，負值表示還原電流，正值表示氧化電流。

另外，具有由虛線 501_R 圍繞的峰值電流的電流為第一步驟的還原電流，具有由虛線 501_O 圍繞的峰值電流的電流為第一步驟的氧化電流。另外，具有由虛線 502_R 圍繞的峰值電流的電流為第二步驟的第一回電位掃描時的還原電流，而由虛線 502 表示的電流是第二步驟的第二回至第四回的電位掃描的還原電流以及第一回至第四回的電位掃描時的氧化電流。具有由虛線 503_R 圍繞的峰值電流的電流是第三步驟的還原電流，具有由虛線 503_O 圍繞的峰值電流的電流是第三步驟的氧化電流。

已知藉由在第一步驟與第三步驟之間進行 1.5V 至 3V 的電位掃描，鋰二次電池 1 的電流值上升。即，藉由提供能夠促進活性物質層的還原反應的電位的還原處理，即，藉由電化學還原處理，活性物質層的電阻降低，在第三步驟中，電流值上升。並且，考慮到活性物質層中的 LiFePO_4 的氧化還原電位大約為 3.4V 左右，因此可以認為 2V 附近的還原電流是氧化石墨烯被還原時產生的電流，並且氧化石墨烯的還原電位為 2V 左右。

接著，圖 10 示出圖 9 中的第二步驟的電流-電位曲線的放大圖。

在圖 10 中，曲線 511_R 表示第一回電位掃描時的還原電流，曲線 511_O 表示第一回電位掃描時的氧化電流。曲線 512_R 表示第二回至第四回電位掃描時的還原電流，

曲線 512_O 表示第二回至第四回電位掃描時的氧化電流。

如圖 10 所示，第一回電位掃描時的還原電流在電位為 2V 附近呈現峰值。但是，第二回以後的電位掃描在 2V 附近沒有觀察到峰值。此外，第一回至第四回電位掃描中的氧化電流沒有太大的變化。

由上述結果可知：藉由進行還原電位 2V 附近的掃描，工作電極發生還原反應，但是第二回以後的電位掃描沒有發生還原反應。

這裏，爲了確認 2V 附近發生的還原反應，只使用氧化石墨烯製造工作電極的活性物質層所具有的比較用電池單元，並對該比較用電池單元進行 CV 測量。

首先，對比較用電池單元的結構及製造方法進行說明。

比較用電池單元是硬幣型電池。除了在由鋁形成的集流體上作爲工作電極的活性物質層只使用氧化石墨烯之外，其他的結構與鋰二次電池 1 相同。

另外，氧化石墨烯利用與用於上述鋰二次電池 1 的工作電極的活性物質層的氧化石墨烯相同的製程生成。

另外，在混合 50mg 的氧化石墨烯與 4.5g 的水形成膏之後，將該膏塗敷於由鋁形成的集流體上，並在 40℃ 的真空中進行乾燥，由此在集流體上形成具有活性物質層的工作電極。

另外，比較用電池單元的組成步驟與鋰二次電池 1 相同。

接著，對比較用電池單元進行 CV 測量。將掃描速度設定為 0.1mV/s 。將掃描電位設定為 1.5V 至 3V ，作為提供的電位在掃描 3V 至 1.5V 的電位之後掃描 1.5V 到 3V 的電位，反復進行上述製程三次。圖 11 示出此時的電位-電流曲線。

在圖 11 中，橫軸表示工作電極的電位 (vs. Li/Li^+)，縱軸表示因氧化還原產生的電流。另外，曲線 531_R 表示第一回電位掃描時的還原電流，曲線 531_O 表示第一回電位掃描時的氧化電流。曲線 532_R 表示第二回電位掃描時的還原電流，曲線 532_O 表示第二回電位掃描時的氧化電流。曲線 533_R 表示第三回電位掃描時的還原電流，曲線 533_O 表示第三回電位掃描時的氧化電流。

如圖 11 所示，第一回電位掃描時的還原電流在電位為 2V 附近呈現峰值。由此可以認為氧化石墨烯的還原電位為 2V 左右。但是，第二回以後的電位掃描在 2V 附近沒有觀察到峰值。另外，與第一回電位掃描相比，第二回及第三回電位掃描時的氧化電流高，但是第二回及第三回電位掃描時的氧化電流沒有太大的變化。

接著，使用圖 12 及圖 13 示出利用 X 射線光電子能譜 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) 對比較用電池單元的工作電極的電化學還原處理前後的碳、氧及其他的元素等表面元素組成以及原子的接合狀態進行分析的結果。

將鋰二次電池 1 的工作電極的製程中說明的含有氧化

石墨烯的混合液 H 設置在由鋁形成的基板上，並在 40°C 的真空中加熱 1 小時，將該樣本稱為樣本 1。另外，將該樣本 1 浸漬在鋰二次電池 1 中的電解液中一天之後，使用碳酸二乙酯進行洗滌，並在室溫的真空中乾燥 3 小時，將該樣本稱為樣本 2。注意，樣本 1 及樣本 2 為電化學還原處理前的樣本。另外，製造比較用電池單元，在進行一次 CV 測量之後，分解比較用電池單元並使用碳酸二乙酯洗滌得到的工作電極，在室溫的真空中乾燥 3 小時，將該樣本稱為樣本 3。

另一方面，作為比較例使用如下樣本：不利用電化學還原處理還原氧化石墨烯，而使用藉由使氧化石墨烯發生熱還原來形成石墨烯的方法的樣本以及使用石墨的樣本。

對鋰二次電池 1 的工作電極的製程中說明的含有氧化石墨烯的混合液 H 進行乾燥，並將得到的粉末狀的氧化石墨烯設置在鈹箔上，將該樣本稱為比較例 1。另外，在 300°C 的真空中對比較例 1 加熱 10 小時使氧化石墨烯還原，並將得到的石墨烯設置在鈹箔上，將該樣本稱為比較例 2。另外，將將石墨的粉末設置在鈹箔上的樣本稱為比較例 3。

圖 12 示出利用 X 射線光電子能譜對樣本 1 至樣本 3 及比較例 1 至比較例 3 的表面元素組成進行分析的結果。

藉由圖 12 對樣本 1、樣本 2 及樣本 3 進行比較，可知在樣本 3 中氧的比率降低而碳的比率增加。利用電化學還原處理得到的樣本 3 中的氧為 14.8 原子%。另外，藉由比

較比較例 1 及比較例 2 可知比較例 2 的氧比率減少。藉由熱還原得到的比較例 2 中的氧為 13.4 原子%。由該結果可知藉由對氧化石墨烯進行電化學還原處理，氧化石墨烯被還原。另外，可知藉由熱還原，氧化石墨烯被還原。

接著，圖 13 示出利用 X 射線光電子能譜對樣本 1 至樣本 3 及比較例 1 至比較例 3 的表面附近的原子接合狀態進行分析的結果。

圖 13 是分別對樣本 1 至樣本 3 及比較例 1 至比較例 3 中的為 C=C 的 C 的 sp^2 鍵、如 C-C、C-H 等的 C 的 sp^3 鍵、C-O 鍵、C=O 鍵、CO₂ 鍵 (O=C-O 鍵) 及 CF₂ 鍵的比率進行評價的圖表。

藉由比較樣本 1、樣本 2 及樣本 3 可知：樣本 3 中的為 C=C 的 C 的 sp^2 鍵的比率增大，而如 C-C、C-H 等的 C 的 sp^3 鍵、C-O 鍵、C=O 鍵及 CO₂ 鍵的比率減少。由該結果可知，藉由電化學還原處理， sp^3 鍵、C-O 鍵、C=O 鍵及 CO₂ 鍵發生反應形成 sp^2 鍵。樣本 3 中的 sp^2 鍵為 67.2%。

另一方面，藉由比較比較例 1 及比較例 2 可知：與樣本 3 同樣地，比較例 2 中的 sp^2 鍵增大，但是與樣本 3 相比 sp^2 鍵的量較低。比較例 2 中的 sp^2 鍵為 44.1%。即，可知藉由進行電化學還原處理， sp^2 鍵的比率變為 50% 以上且 70% 以下。

由上可知，在圖 11 至圖 13 中，藉由 2V 附近的還原電位的掃描，氧化石墨烯被還原而生成 sp^2 鍵較多的石墨

烯。另外，可知：在圖 10 及圖 12 中，藉由 2V 附近的還原電位的掃描，活性物質層的電阻降低，由此能夠提高鋰二次電池的電流值。由圖 11 至圖 13 的分析結果可以推測，上述電阻的降低是由於藉由電化學還原處理由導電性低的氧化石墨烯生成導電性高的石墨烯的緣故。

實施例 2

在本實施例中，對使用排除電極電阻成分的測量系統測量的氧化石墨烯的還原電位進行說明。

利用實施例 1 所示的方法製造的氧化石墨烯的電極由於層疊有氧化石墨烯，整個電極的電阻增大。

在本實施例中，使電極上稀疏地附著有氧化石墨烯，並利用排除了由於氧化石墨烯的疊層而產生的電阻成分的測量系統，對氧化石墨烯的還原電位進行測量。

明確而言，將為工作電極的玻碳與為對電極的鉑浸漬於溶劑為水的以 0.0027g/L 的比率分散有氧化石墨烯的氧化石墨烯分散液中，並對工作電極及對電極施加 10V 的電壓 30 秒。然後，對附著有氧化石墨烯的玻碳進行真空乾燥。這裏，將附著有氧化石墨烯的玻碳作為氧化石墨烯電極 A。另外，本實施例中使用的氧化石墨烯與實施例 1 中的氧化石墨烯同樣地製造。

如此，藉由邊控制條件邊在氧化石墨烯分散液中進行電泳，可以使氧化石墨烯稀疏地附著到作為工作電極的玻碳上。

接著，以氧化石墨烯電極 A 為工作電極，以鉑為對電極，以鋰為參比電極進行 CV 測量。另外，在該 CV 測量中，作為電解液使用在以 1:1 的比率混合 EC 與 DEC 的混合溶劑中溶解有 1M 的 LiPF_6 的溶液。

另外，在該 CV 測量中，掃描速度採用條件 1 至條件 3 的三個條件。條件 1，掃描速度為 10mV/s。條件 2，掃描速度為 50mV/s。條件 3，掃描速度為 250mV/s。掃描的電位範圍與條件 1 至條件 3 完全相同，以與浸漬電位相比 1.8V 以上且 3.0V 以下的範圍從低電位側掃描電位，反復進行三次該電位掃描。

圖 15A、15B 及圖 16A 示出條件 1 至條件 3 中的 CV 測量結果。圖 15A 為條件 1 的結果，圖 15B 為條件 2 的結果，圖 16A 為條件 3 的結果。圖 16B 為只使用玻碳作為工作電極的比較例的 CV 測量結果。除了進行兩回電位掃描之外，比較例的 CV 測量與條件 2 相同。另外，在圖 15A 和 15B 及圖 16A 和 16B 中，橫軸表示工作電極的電位（vs. Li/Li^+ ），縱軸表示因氧化還原產生的電流。

由圖 16B 可知，工作電極上沒有附著氧化石墨烯的比較例在 1.8V 以上且 3.0V 的範圍內沒有發生氧化還原反應。

另一方面，作為如條件 1 至條件 3 所示的附著有氧化石墨烯的氧化石墨烯電極 A，僅在第一回的電位掃描中，作為不可逆的還原反應，在 2.3V 及 2.6V 的位置確認到峰值，而在第二回及第三回的電位掃描中，與比較例同樣地

沒有確認到該峰值（參照圖 15A 和 15B 及圖 16A）。

另外，可知：在條件 1 至條件 3 中，根據電位的掃描速度，測量系統中流過的電流的大小不同，但是峰值的位置與電位的掃描速度無關，無論在哪種條件下都在 2.3V 左右和 2.6V 左右。

由上可知，在 2.3V 及 2.6V 確認到的峰值是氧化石墨烯的還原反應的峰值。

由上可以確認，藉由如本發明的一個方式那樣提供能使氧化石墨烯發生還原反應的電位，可以生成石墨烯。

【圖式簡單說明】

在圖式中：

圖 1A 和 1B 是說明根據本發明的一個方式的石墨烯的製造方法及所使用的裝置的圖；

圖 2 是說明根據本發明的一個方式的氧化石墨烯的製造方法的圖；

圖 3 是說明根據本發明的一個方式的氧化石墨烯的製造方法的圖；

圖 4A 至 4C 是說明根據本發明的一個方式的正極的圖；

圖 5A 至 5D 是說明根據本發明的一個方式的負極的圖；

圖 6 是說明根據本發明的一個方式的能量貯存裝置的圖；

圖 7 是說明電器設備的圖；

圖 8A 至 8C 是說明電器設備的圖；

圖 9 是示出迴圈伏安法測量結果的圖；

圖 10 是示出迴圈伏安法測量結果的圖；

圖 11 是示出迴圈伏安法測量結果的圖；

圖 12 是示出利用 XPS 的表面元素組成的分析結果的圖；

圖 13 是示出利用 XPS 的原子的接合狀態的分析結果的圖；

圖 14 是說明習知的石墨烯的製造方法的圖；

圖 15A 和 15B 是示出迴圈伏安法測量的結果的圖；

圖 16A 和 16B 是示出迴圈伏安法測量的結果的圖。

【主要元件符號說明】

S111：步驟

S112：步驟

S121：步驟

S122：步驟

S123：步驟

S124：步驟

S125：步驟

S126：步驟

S127：步驟

113：容器

- 114：電解液
- 115：導電層
- 116：對電極
- 201：負極集流體
- 203：負極活性物質層
- 205：負極
- 211：負極活性物質
- 213：石墨烯
- 221：負極活性物質
- 221a：共通部
- 221b：凸部
- 223：石墨烯
- 307：正極集流體
- 309：正極活性物質層
- 311：正極
- 321：正極活性物質
- 323：石墨烯
- 400：鋰二次電池
- 401：正極集流體
- 403：正極活性物質層
- 405：正極
- 407：負極集流體
- 409：負極活性物質層
- 411：負極

413：隔離體

415：電解液

417：外部端子

419：外部端子

421：墊片

501_O：虛線

501_R：虛線

502：虛線

502_R：虛線

503_O：虛線

503_R：虛線

511_O：曲線

511_R：曲線

512_O：曲線

512_R：曲線

531_O：曲線

531_R：曲線

532_O：曲線

532_R：曲線

533_O：曲線

533_R：曲線

5000：顯示裝置

5001：外殼

5002：顯示部

5003：揚聲器部

5004：能量貯存裝置

5100：照明設備

5101：外殼

5102：光源

5103：能量貯存裝置

5104：天花板

5105：牆

5106：地板

5107：窗戶

5200：室內機

5201：外殼

5202：送風口

5203：能量貯存裝置

5204：室外機

5300：電冷藏冷凍箱

5301：外殼

5302：冷藏室門用扉

5303：冷凍室門

5304：能量貯存裝置

9630：外殼

9631：顯示部

9631a：顯示部

9631b：顯示部

9632a：觸摸屏的區域

9632b：觸摸屏的區域

9033：卡子

9034：顯示模式切換開關

9035：電源開關

9036：省電模式切換開關

9038：操作開關

9639：鍵盤顯示切換按鈕

9633：太陽能電池

9634：充放電控制電路

9635：電池

9636：DCDC 轉換器

9637：操作鍵

9638：轉換器

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101135873

※申請日：101 年 09 月 28 日

※IPC 分類：

H01M 4/1393 (2010.01)
C01B 31/04 (2010.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

石墨烯(graphene)和能量貯存裝置以及彼之製法

Graphene and power storage device, and manufacturing method thereof

二、中文發明摘要：

一種石墨烯的生成方法，包括如下步驟：在第一導電層上形成含有氧化石墨烯的層；在浸漬有作為工作電極的第一導電層及作為對電極的第二導電層的電解液中，對第一導電層提供能夠使氧化石墨烯發生還原反應的電位。一種至少具有正極、負極、電解液及隔離體的能源貯存裝置的製造方法，其中作為正極和負極中的一者或兩者中的活性物質層使用上述製造方法生成石墨烯。

三、英文發明摘要：

The formation method of graphene includes the steps of forming a layer including graphene oxide over a first conductive layer; and supplying a potential at which the reduction reaction of the graphene oxide occurs to the first conductive layer in an electrolyte where the first conductive layer as a working electrode and a second conductive layer with a as a counter electrode are immersed. A manufacturing method of a power storage device including at least a positive electrode, a negative electrode, an electrolyte, and a separator includes a step of forming graphene for an active material layer of one of or both the positive electrode and the negative electrode by the formation method.

七、申請專利範圍：

1. 一種電極的製造方法，包括：

在集流體上形成含有活性物質及氧化石墨烯的活性物質層；

在形成該活性物質層後將在該集流體上的該活性物質層浸漬於電解液中；以及

電化學還原在該集流體上的該活性物質層中的該氧化石墨烯的至少一部分，

其中該電解液包括非質子有機溶劑與鋰鹽，以及

其中該還原在參照鋰的氧化還原電位而設定的 1.6V 以上且 2.4V 以下的電位進行。

2. 一種電極的製造方法，包括：

在集流體上形成至少含有活性物質及氧化石墨烯的活性物質層；以及

電化學還原該集流體上的該活性物質層中的該氧化石墨烯的至少一部分，

其中該還原在參照鋰的氧化還原電位而設定的 1.6V 以上且 2.4V 以下的電位進行，

其中在包括該電位的電位範圍內掃描(sweep)該電位，以及

其中將該掃描的掃描速度設定為 0.005mV/s 以上且 1mV/s 以下。

3. 根據申請專利範圍第 2 項之電極的製造方法，其中該還原在非質子有機溶劑與鋰鹽中進行。

4.根據申請專利範圍第 1 項之電極的製造方法，其中在包括該電位的電位範圍內掃描(sweep)該電位。

5.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之電極的製造方法，其中週期性地進行該掃描。

6.根據申請專利範圍第 1 項之電極的製造方法，其中將該掃描的掃描速度設定為 0.005mV/s 以上且 1mV/s 以下。

7.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之電極的製造方法，其中該氧化石墨烯具有藉由羰基和羥基中的至少一個與氨、胺或鹼金屬發生反應的方法形成的取代基。

8.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之電極的製造方法，其中還原的該氧化石墨烯包括：

利用 X 射線光電子能譜測量時比例為 80%以上且 90%以下的碳原子；以及

利用 X 射線光電子能譜測量時比例為 10%以上且 20%以下的氧原子，

並且該碳原子的 sp^2 鍵碳原子的比例為 50%以上且 80%以下。

9.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之電極的製造方法，其中該活性物質為導入及脫離鋰離子的物質。

10.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之電極的製造方法，其中該經還原的氧化石墨烯中氧的比率因電化學還原而減少。

11.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之電極的製造方

法，進一步包括：

混合該活性物質與該氧化石墨烯以形成漿料，

在該集流體上塗敷該漿料以形成該活性物質層。

12.一種能量貯存裝置的製造方法，包括：

製造根據申請專利範圍第 1 或 2 項之電極的製造方法
所得電極作為正極和負極中的至少一個。

13.一種能量貯存裝置的製造方法，包括：

混合活性物質與氧化石墨烯以形成漿料；

在集流體上塗敷該漿料以形成活性物質層；

在形成該活性物質層後將在該集流體上的該活性物質
層浸漬於電解液中；

電化學還原在該集流體上的該活性物質層中的該氧化
石墨烯的至少一部分以形成正極；以及

層疊該正極、隔離體、及負極，以及

其中該電解液包括非質子有機溶劑與鋰鹽。

14.根據申請專利範圍第 13 項之能量貯存裝置的製造
方法，其中該還原在參照鋰的氧化還原電位而設定的 1.6V
以上且 2.4V 以下的電位進行。

15.根據申請專利範圍第 13 項之能量貯存裝置的製造
方法，其中該活性物質為導入及脫離鋰離子的物質。

16.根據申請專利範圍第 14 項之能量貯存裝置的製造
方法，其中在包括該電位的電位範圍內掃描(sweep)該電
位。

17.根據申請專利範圍第 16 項之能量貯存裝置的製造

方法，其中週期性地進行該掃描。

18.根據申請專利範圍第 13 項之能量貯存裝置的製造方法，將該掃描的掃描速度設定為 0.005mV/s 以上且 1mV/s 以下。

19.根據申請專利範圍第 13 項之能量貯存裝置的製造方法，其中該氧化石墨烯具有藉由羰基和羥基中的至少一個與氮、胺或鹼金屬發生反應的方法形成的取代基。

20.根據申請專利範圍第 13 項之能量貯存裝置的製造方法，其中該經還原的氧化石墨烯中氧的比率因電化學還原而減少。

21.根據申請專利範圍第 13 項之能量貯存裝置的製造方法，

其中該經還原的氧化石墨烯包括：

利用 X 射線光電子能譜測量時比例為 80%以上且 90%以下的碳原子；以及

利用 X 射線光電子能譜測量時比例為 10%以上且 20%以下的氧原子，

並且該碳原子的 sp^2 鍵碳原子的比例為 50%以上且 80%以下。

圖 1A

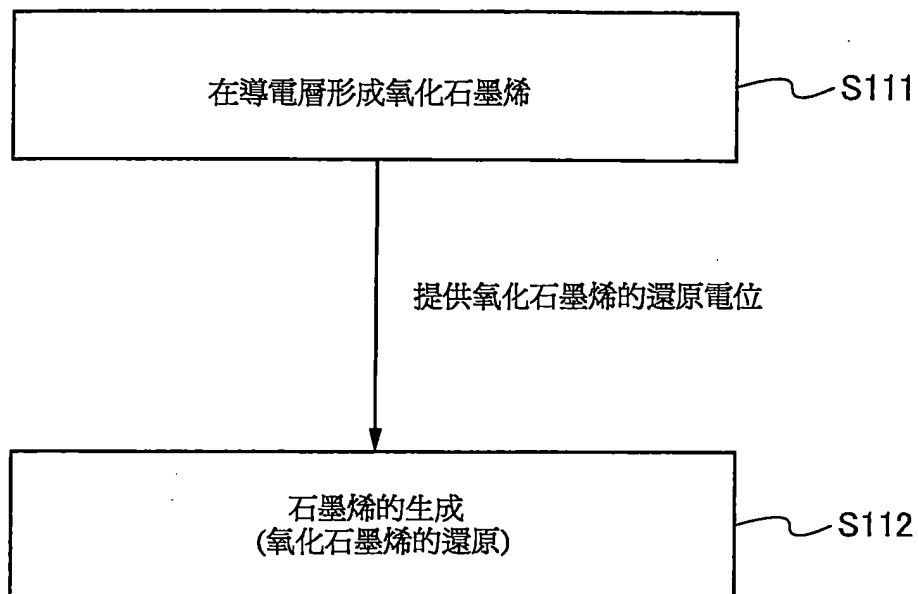


圖 1B

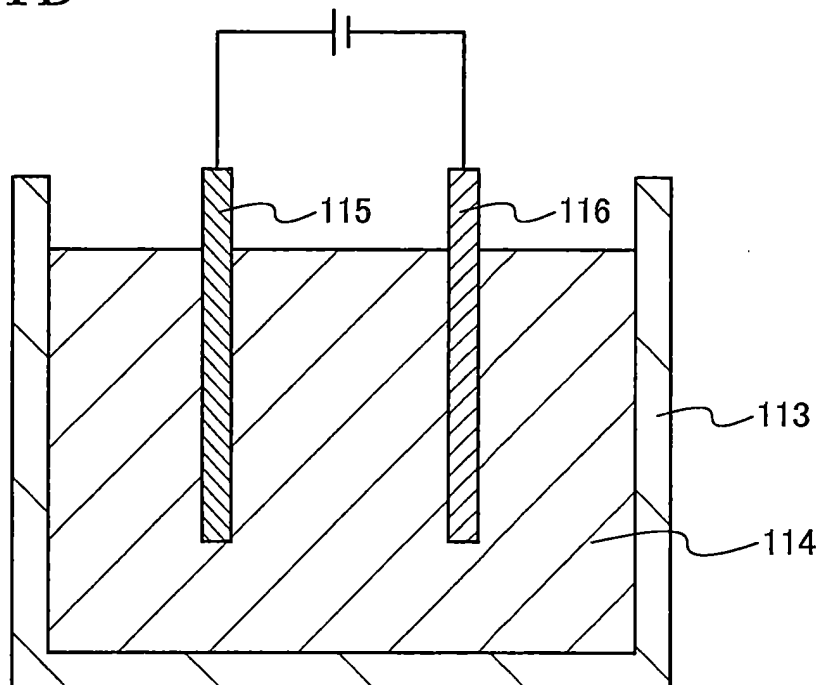


圖 2

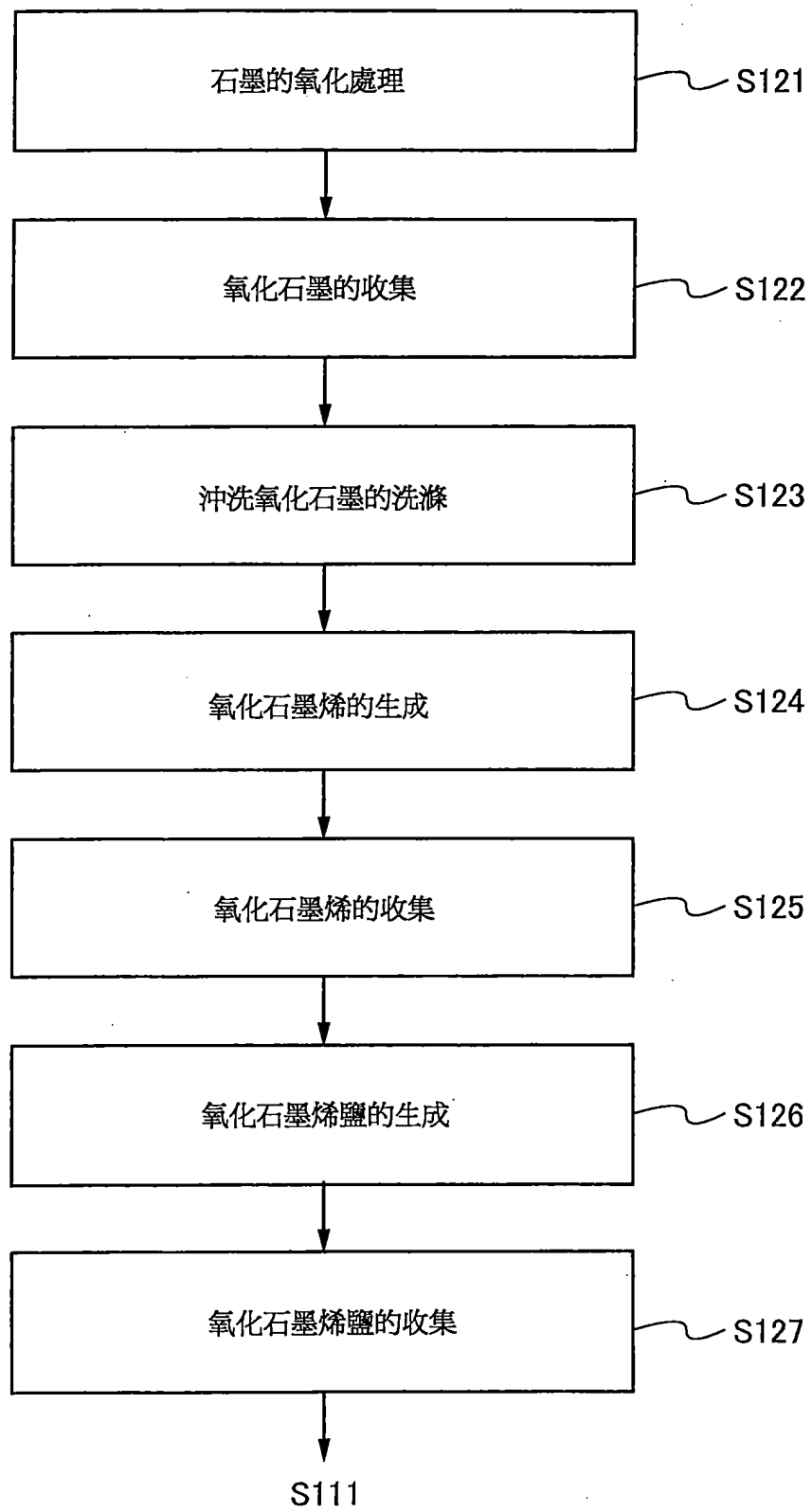


圖 3

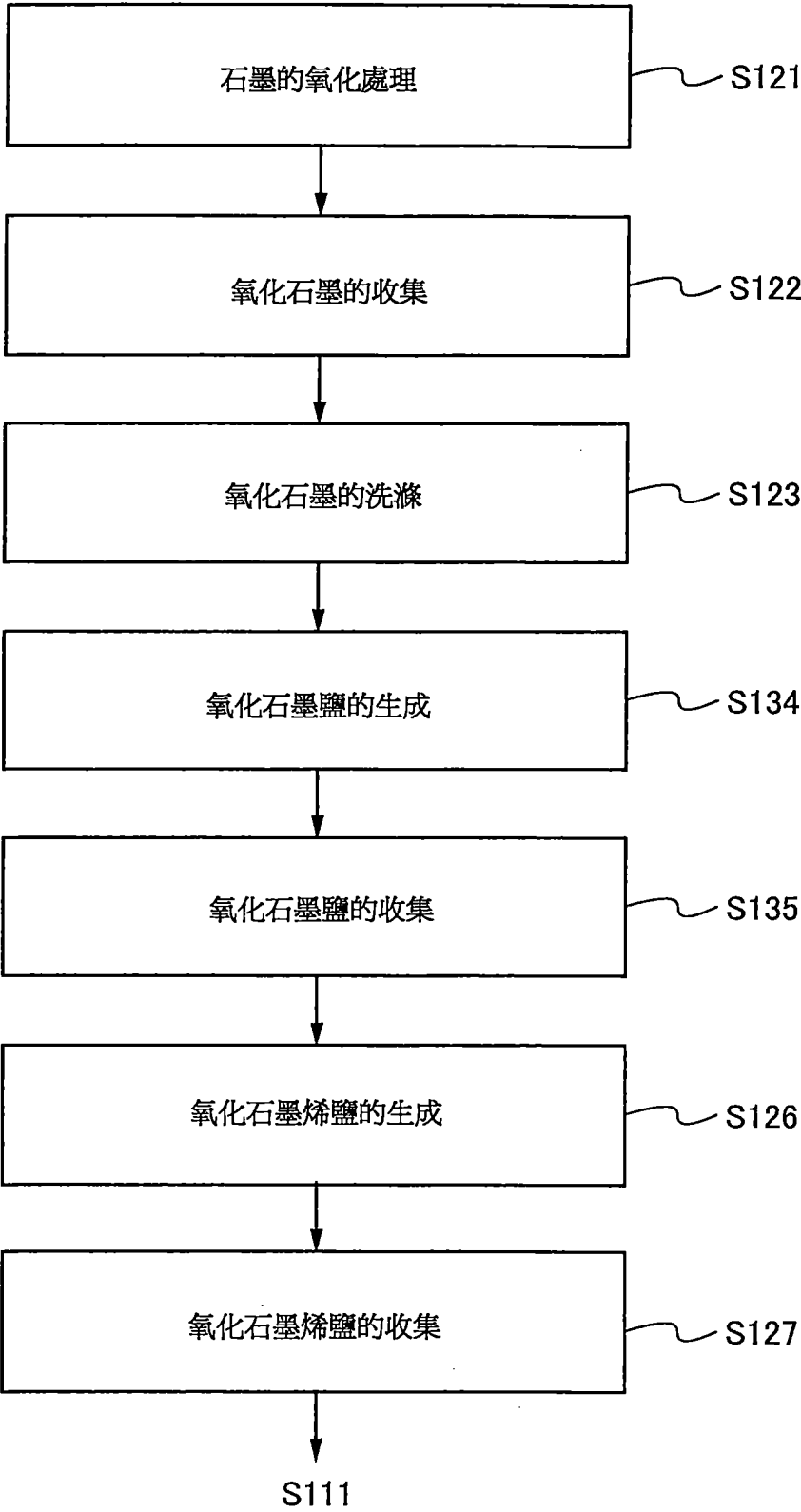


圖 4A

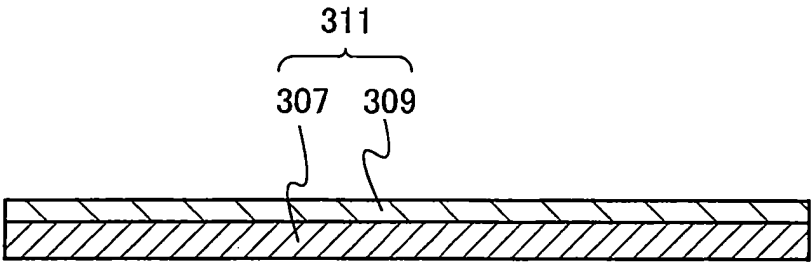


圖 4B

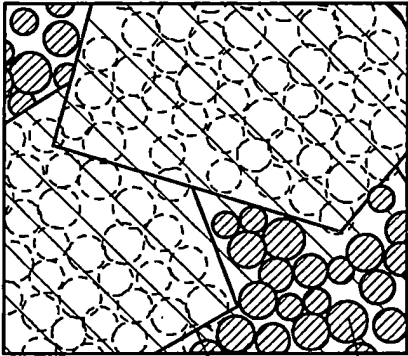


圖 4C

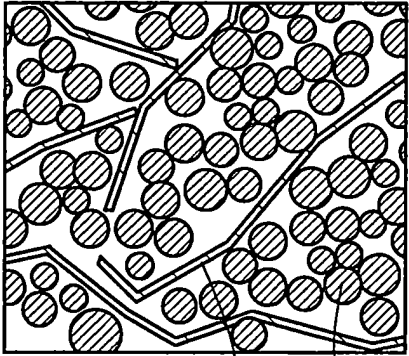


圖 5A

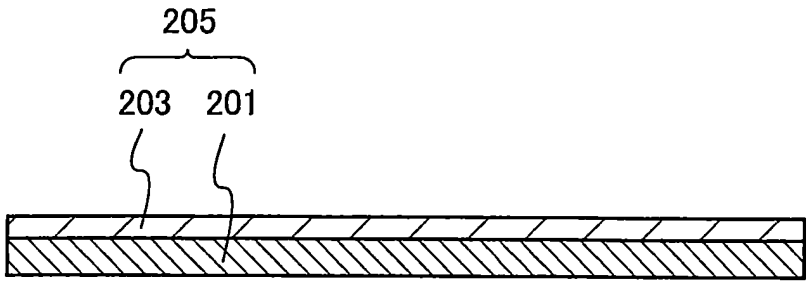


圖 5B

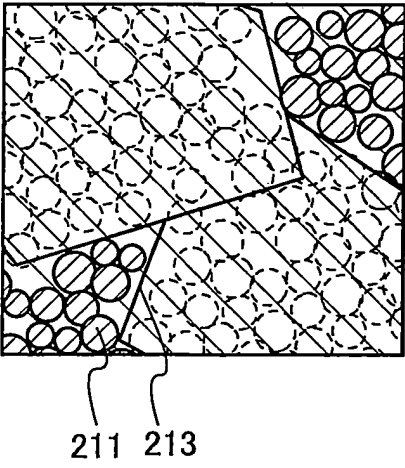


圖 5C

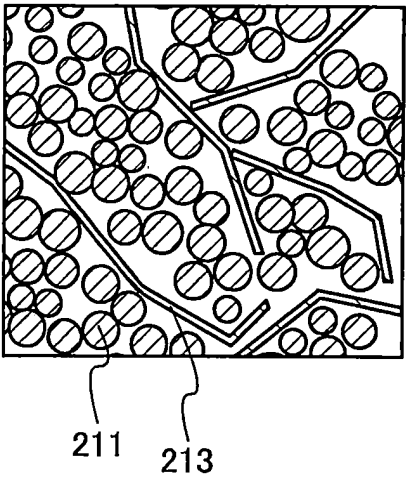


圖 5D

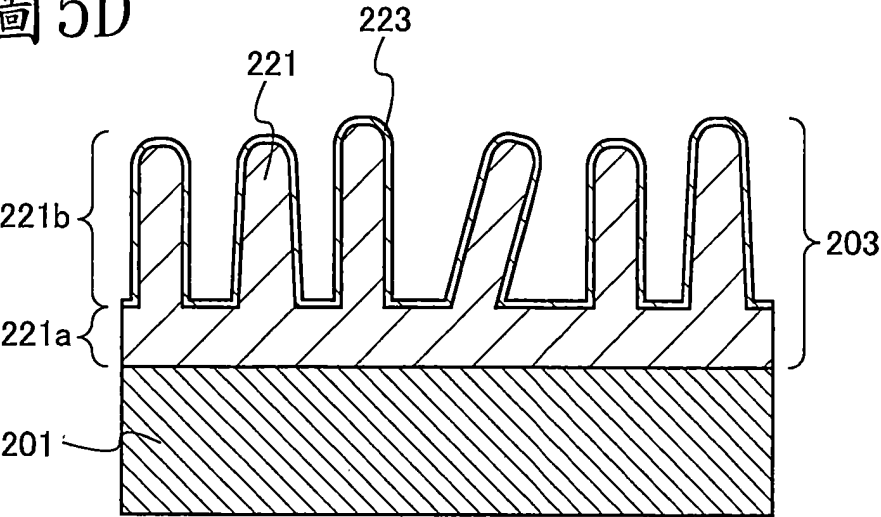
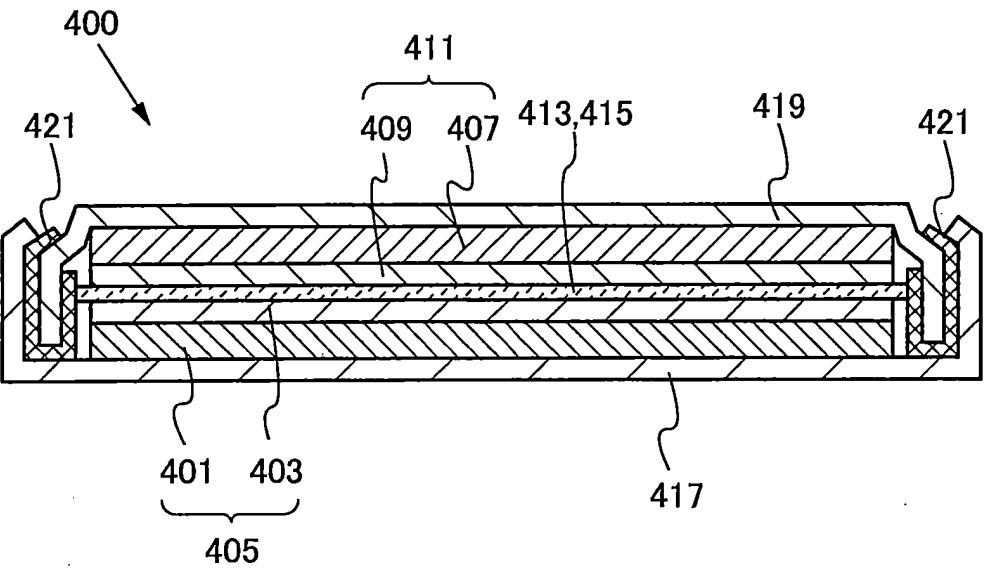


圖 6



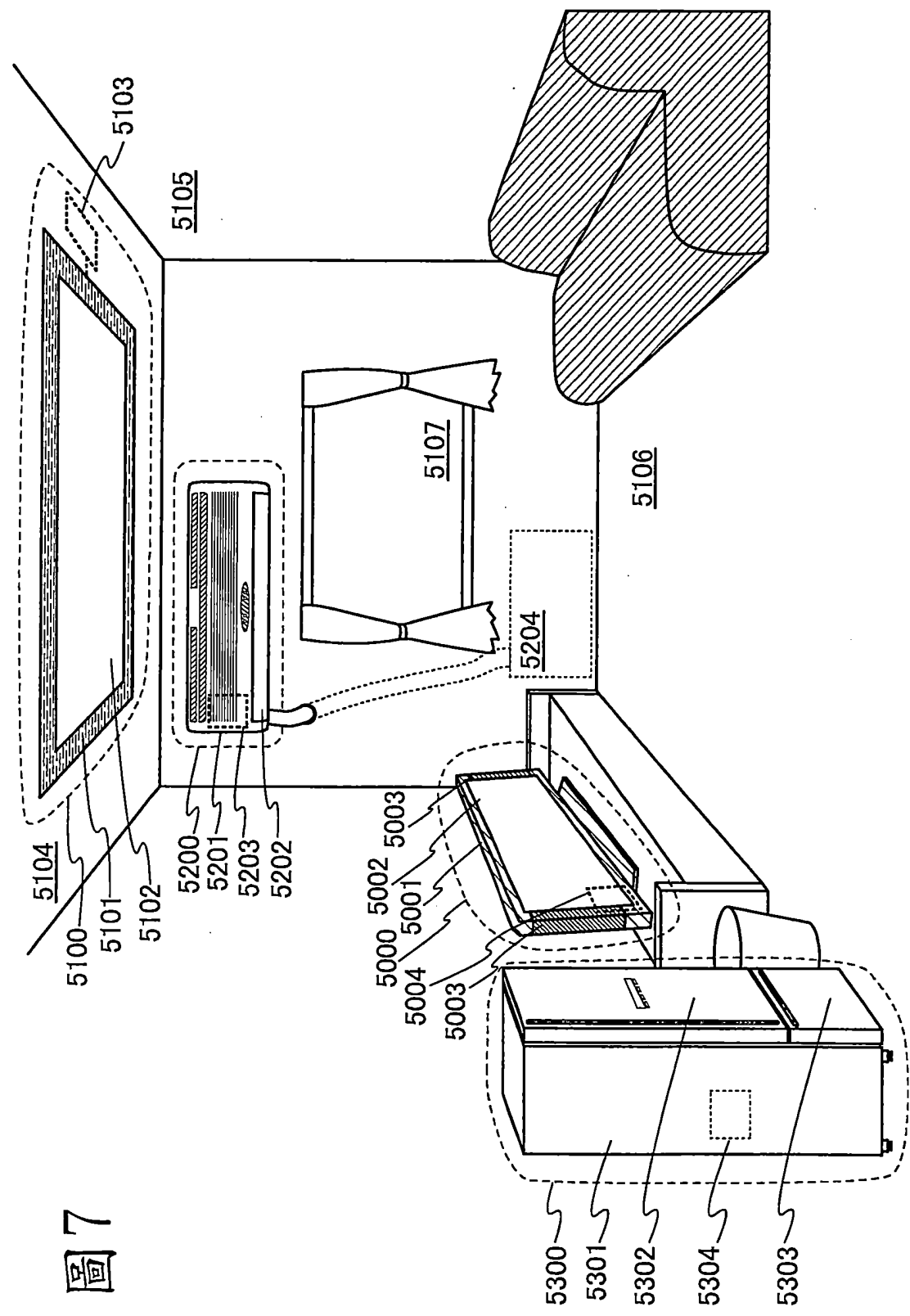


圖7

圖 8A

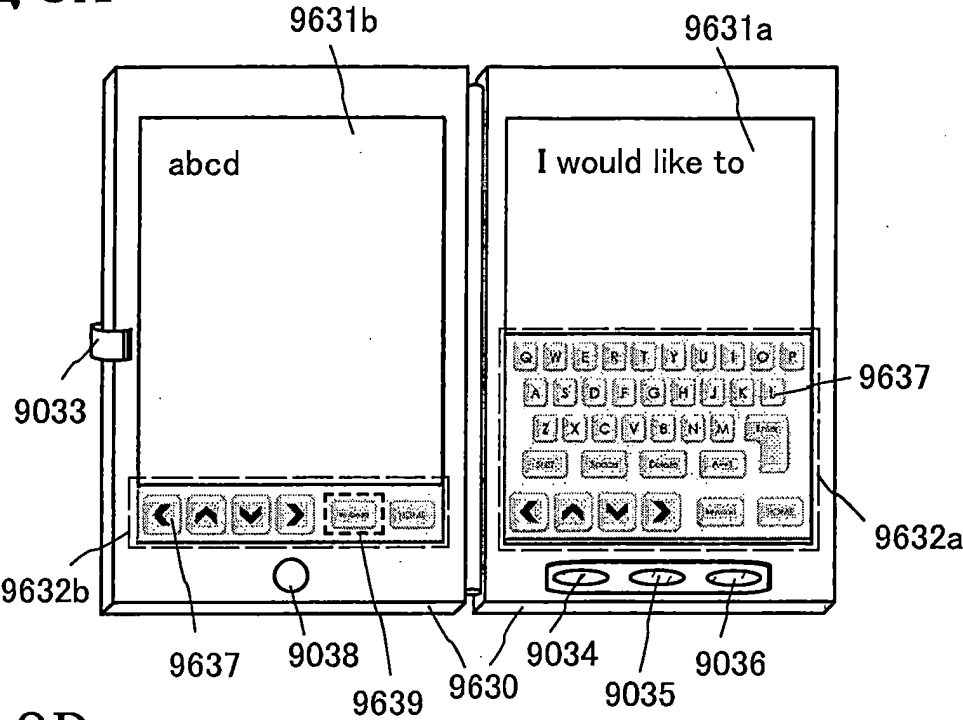


圖 8B

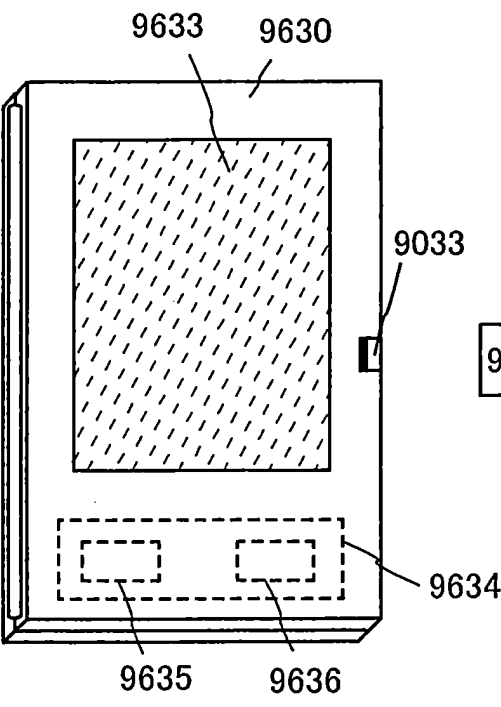


圖 8C

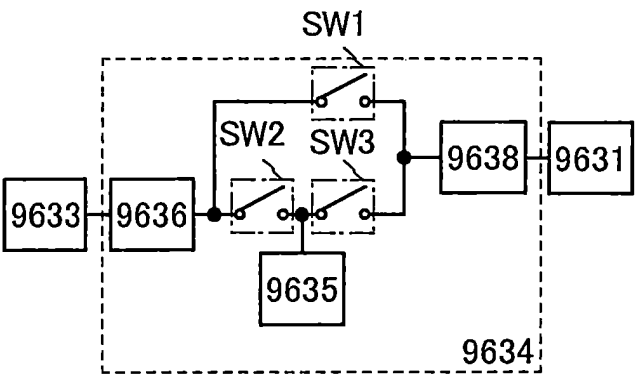


圖9

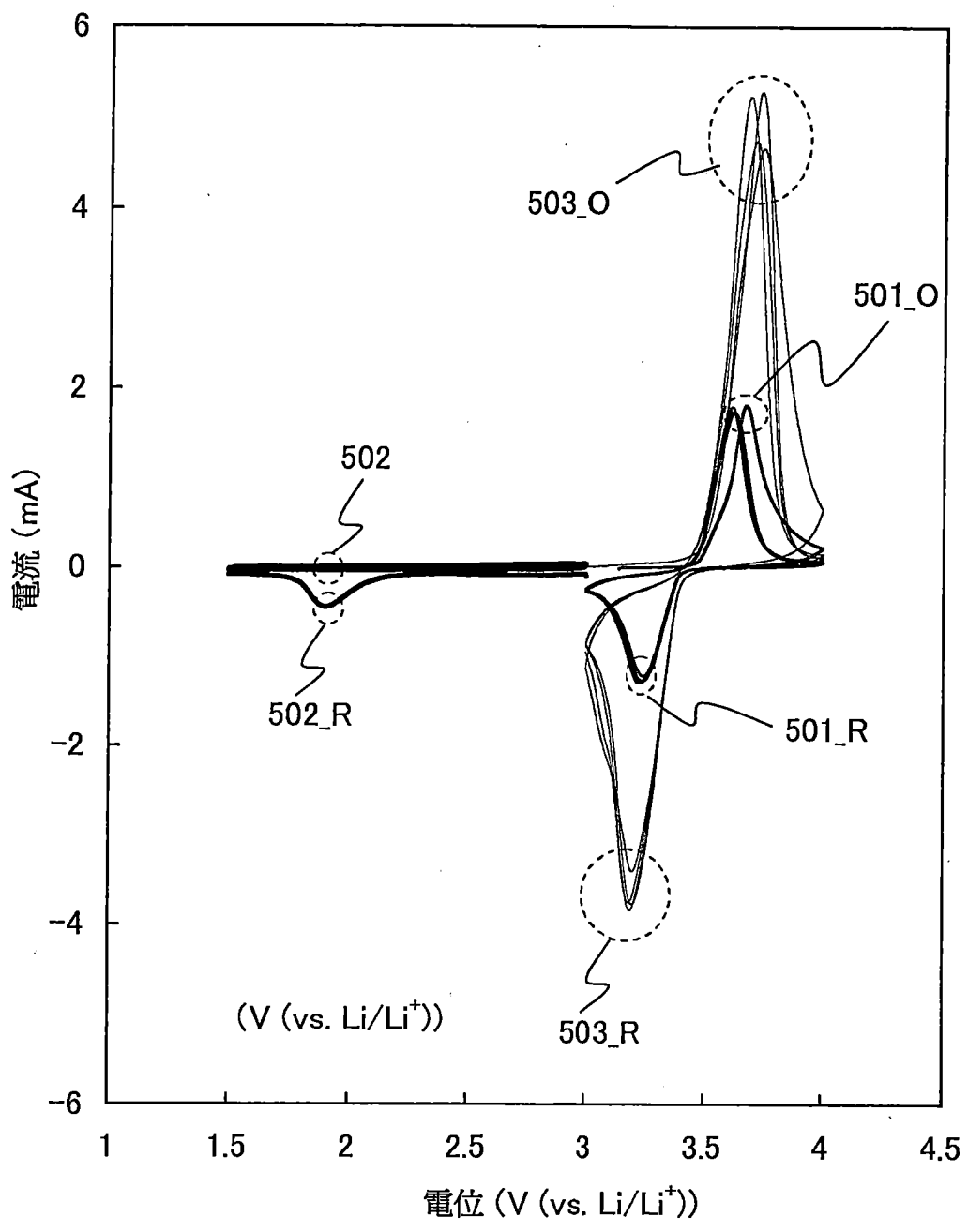


圖 10

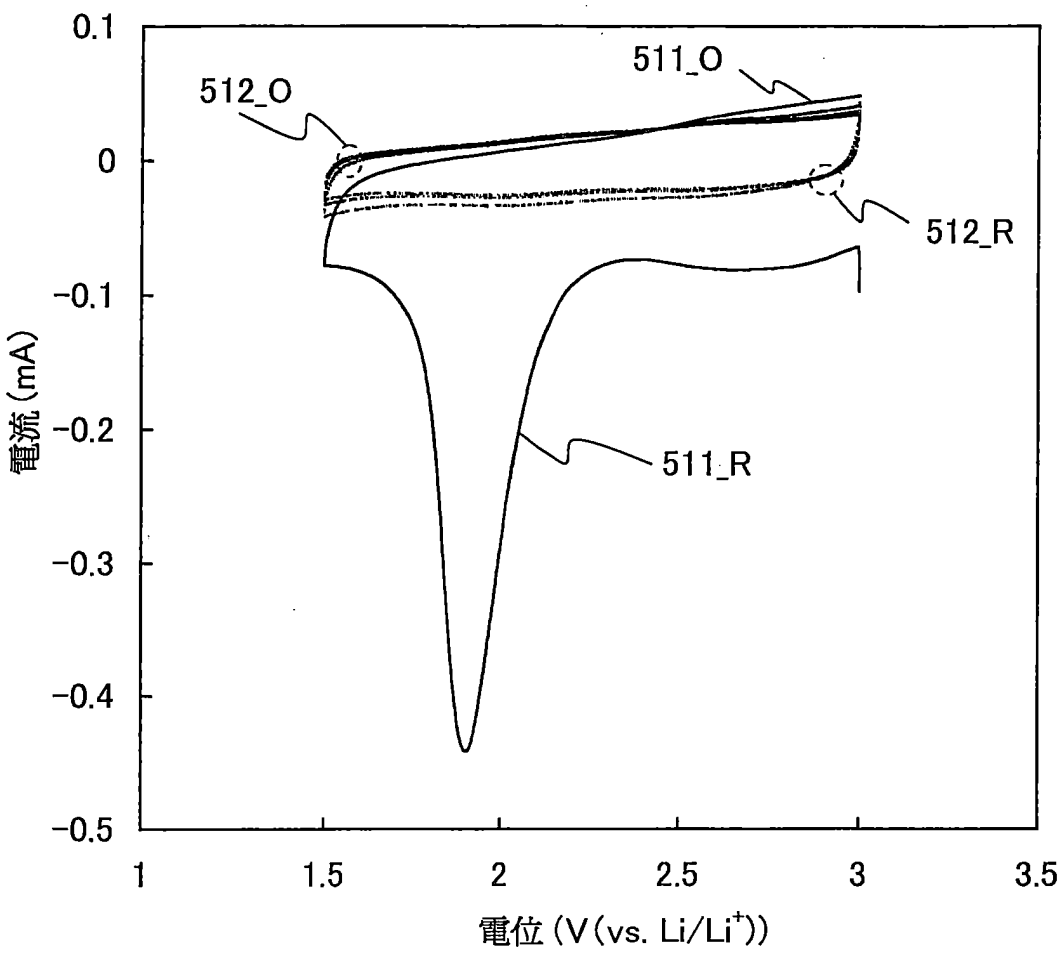


圖 11

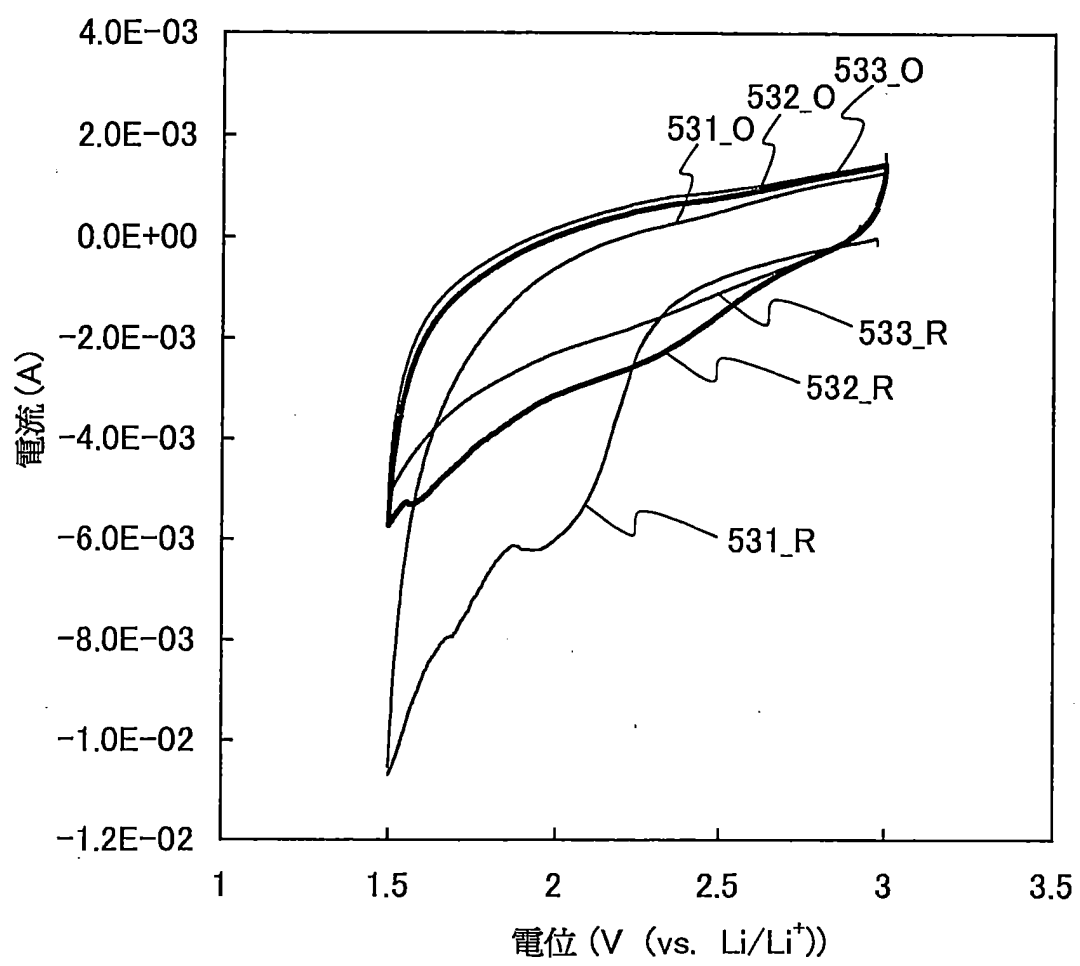


圖 12

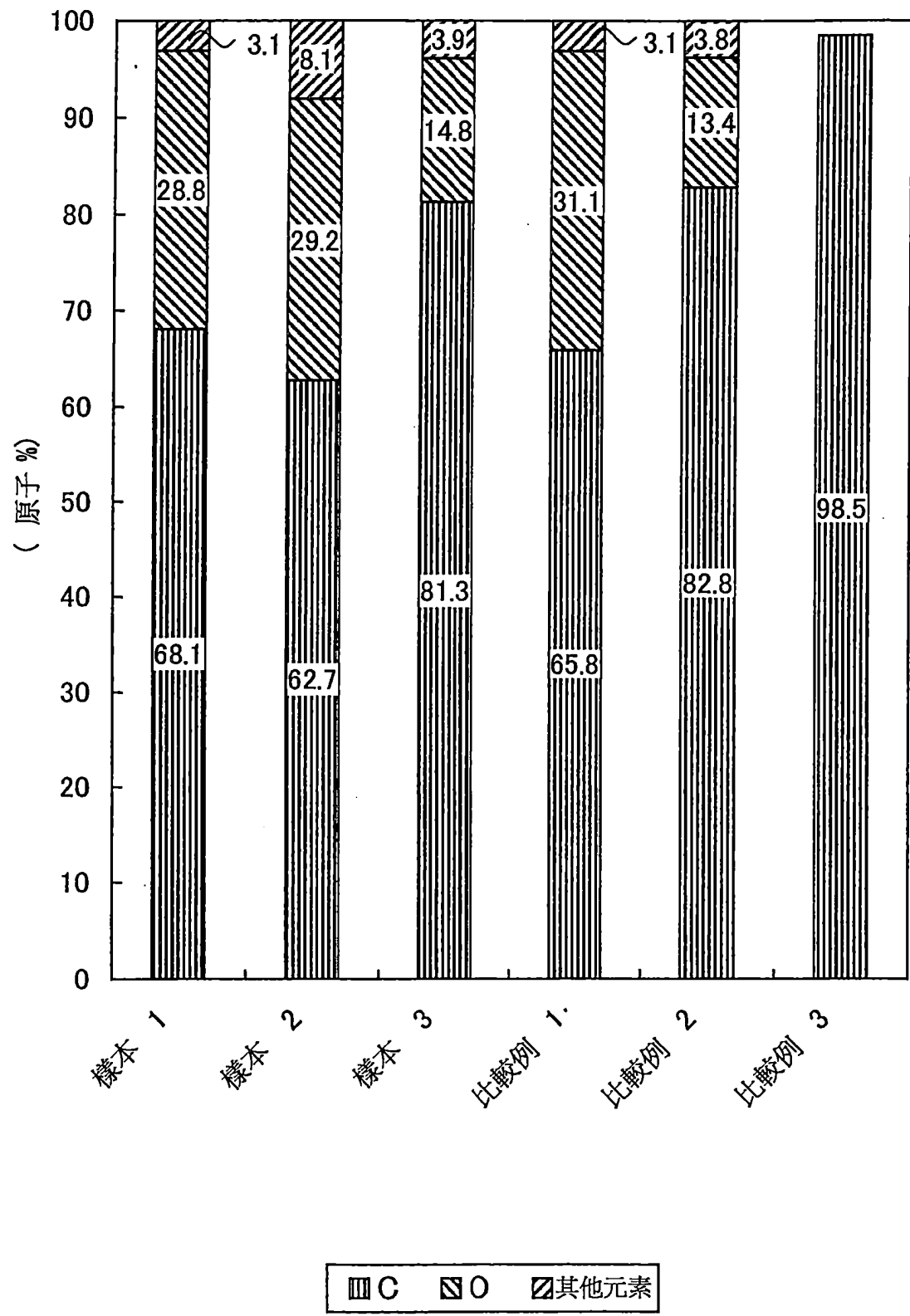


圖 13

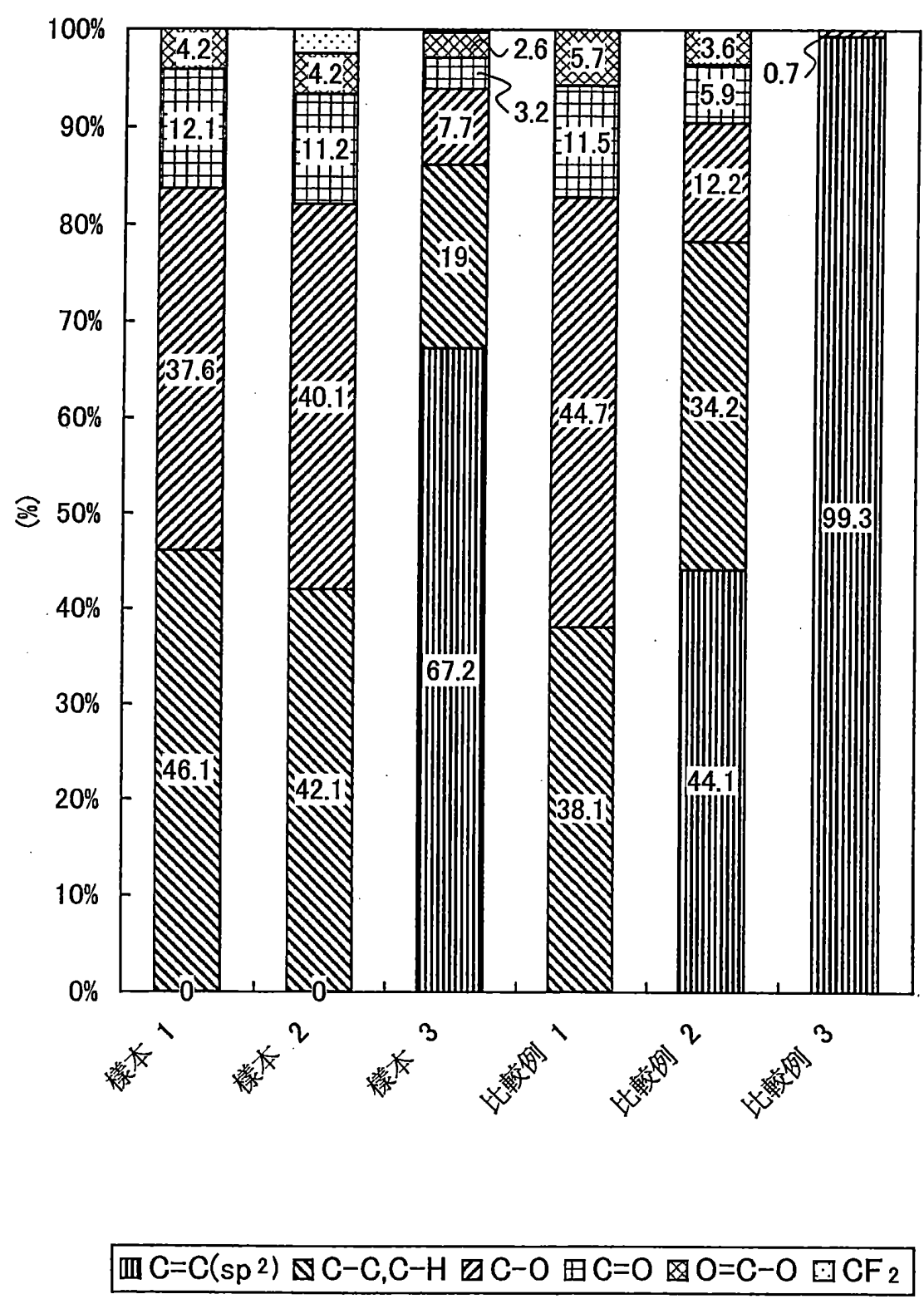


圖 14

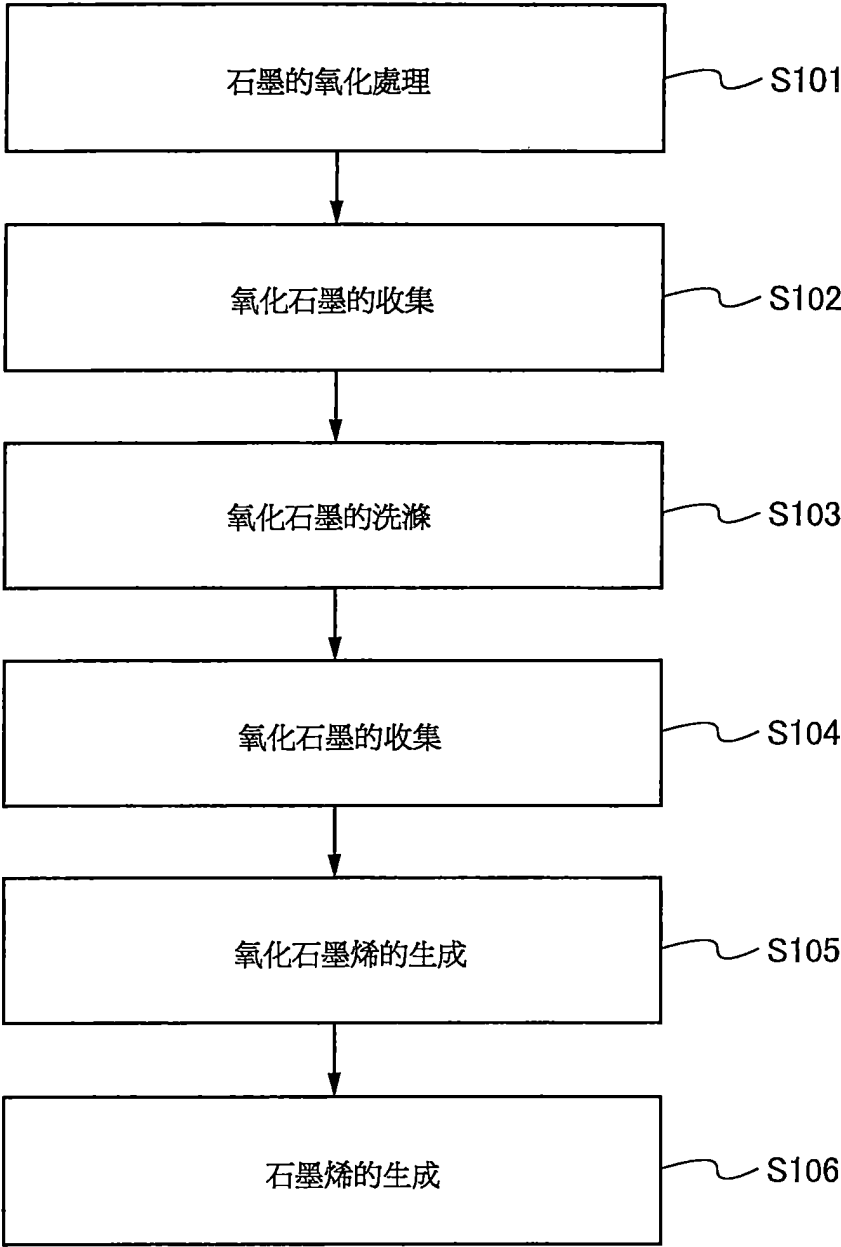


圖 15A

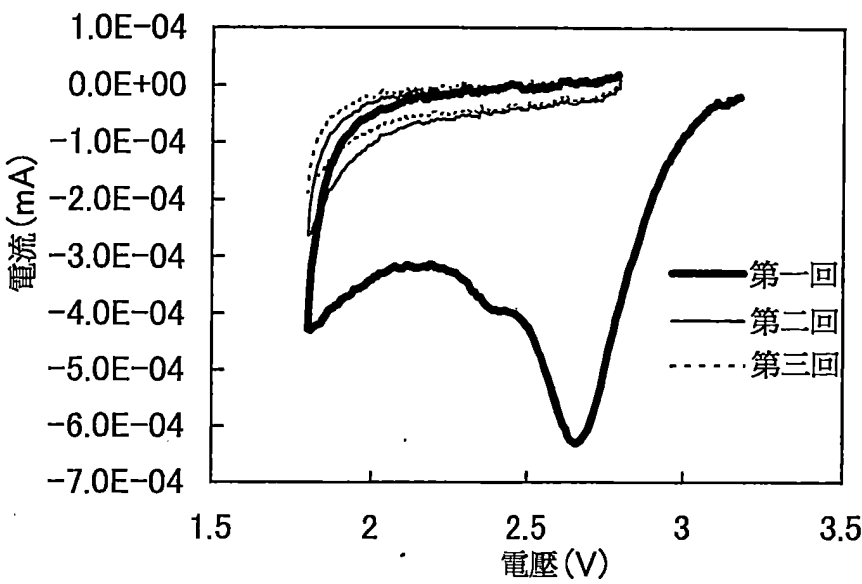


圖 15B

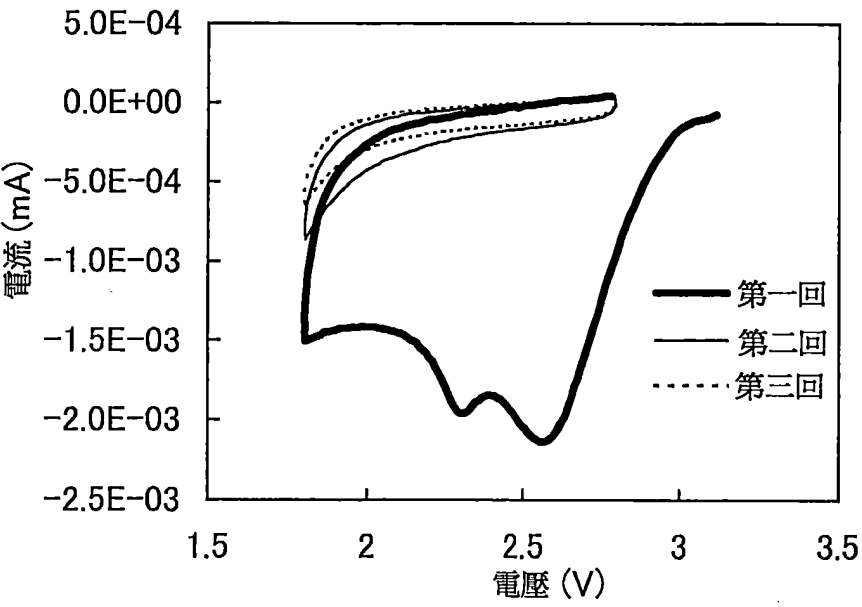


圖 16A

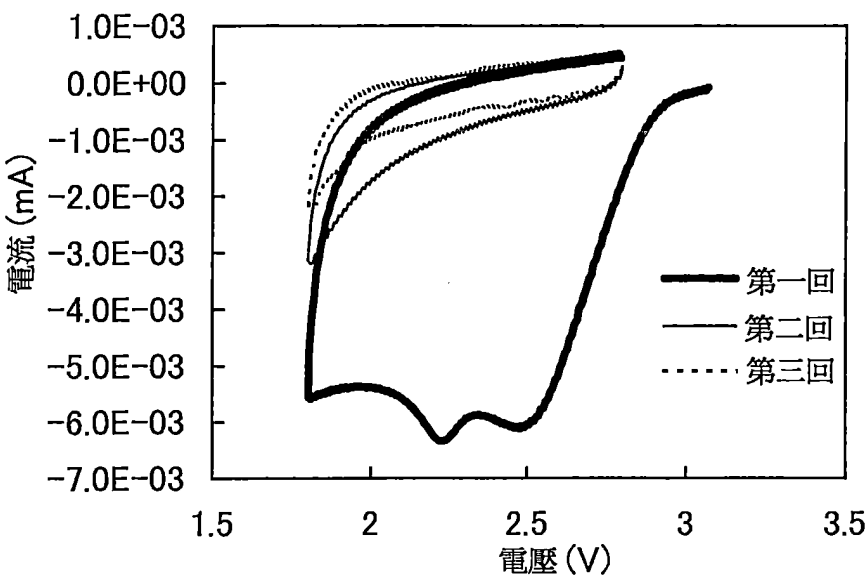
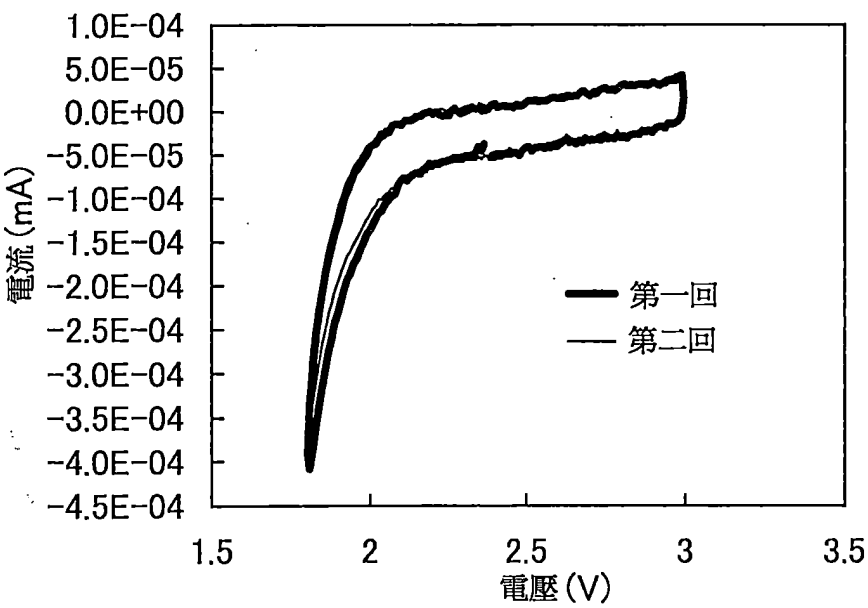


圖 16B



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1A)圖。

(二) 本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無