



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103178239 B

(45)授权公告日 2018.02.23

(21)申请号 201210571579.8

(22)申请日 2012.12.25

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103178239 A

(43)申请公布日 2013.06.26

(30)优先权数据

2011-282925 2011.12.26 JP

(73)专利权人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川县

(72)发明人 山梶正树 野元邦治

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 顾敏

(51)Int.Cl.

H01M 4/13(2010.01)

H01M 4/139(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(56)对比文件

WO 2011/079238 A1, 2011.06.30,

CN 102077392 A, 2011.05.25,

CN 101710619 A, 2010.05.19,

US 2005/0186378 A1, 2005.08.25,

CN 101243566 A, 2008.08.13,

审查员 苏佳

权利要求书2页 说明书18页 附图12页

(54)发明名称

二次电池用正极及二次电池用正极的制造方法

(57)摘要

正极活性物质层具有多个粒子状正极活性物质以及被还原的氧化石墨烯与侧链具有官能团的聚合物结合的反应物。被还原的氧化石墨烯为薄片状,并且其导电性高,所以被还原的氧化石墨烯与多个粒子状正极活性物质接触而用作导电助剂。并且,由于被还原的氧化石墨烯与聚合物结合,所以该反应物还用作优良的粘合剂。因此,少量的被还原的氧化石墨烯与聚合物共价键的反应物也能够用作优良的导电助剂兼粘合剂。

1. 一种二次电池用正极,包括:
集电体上的正极活性物质层,
其中,所述正极活性物质层包括:
多个粒子状正极活性物质;
氧化石墨烯;以及
作为侧链具有氨基的聚合物,该聚合物与所述氧化石墨烯共价结合,
所述氧化石墨烯和所述聚合物的反应物的FT-IR光谱具有在 1050cm^{-1} 附近的起因于C-N键的宽峰,
并且,所述氧化石墨烯的至少一部分与所述多个粒子状正极活性物质中的至少一个接触。
2. 根据权利要求1所述的二次电池用正极,其中所述正极活性物质包含锂和磷,并且所述正极活性物质还包含铁或锰。
3. 根据权利要求1所述的二次电池用正极,其中所述作为侧链具有氨基的聚合物为聚烯丙基胺、聚酰亚胺和聚酰胺-酰亚胺中的任一个。
4. 根据权利要求1所述的二次电池用正极,其中所述氧化石墨烯的碳原子和所述聚合物的氮原子彼此结合。
5. 根据权利要求1所述的二次电池用正极,还包括所述集电体与所述正极活性物质层之间的粘底涂层。
6. 根据权利要求5所述的二次电池用正极,其中所述粘底涂层包括混合物,该混合物包括:
聚偏氟乙烯、聚酰亚胺、羧甲基纤维素和聚丙烯酸钠中的一种或多种;以及
碳黑、石墨烯、被还原的氧化石墨烯和碳纳米管中的一种或多种。
7. 一种二次电池,包括:
根据权利要求1所述的正极;
负极;以及
所述正极与所述负极之间的隔离体。
8. 一种二次电池用正极的制造方法,包括:
混合多个粒子状正极活性物质、氧化石墨烯和水;
对所述多个粒子状正极活性物质、所述氧化石墨烯和所述水的混合物添加聚合物水溶液来制造浆料;
将所述浆料涂在集电体上;
对所述浆料进行干燥来形成正极活性物质层;以及
将所述正极活性物质层中的所述氧化石墨烯还原;
其中,包含在所述聚合物水溶液中的聚合物和所述氧化石墨烯互相共价结合,
其中,所述聚合物作为侧链具有氨基,
并且,在FT-IR分析中,所述氧化石墨烯和所述聚合物的反应物的光谱具有在 1050cm^{-1} 附近的起因于C-N键的宽峰。
9. 根据权利要求8所述的二次电池用正极的制造方法,其中通过在浸泡所述集电体和对电极的电解液中对所述集电体供应所述氧化石墨烯发生还原反应的电位来进行所述正

极活性物质层中的所述氧化石墨烯的还原。

10. 根据权利要求8所述的二次电池用正极的制造方法, 其中通过加热所述正极活性物质层中的所述氧化石墨烯被还原。

11. 根据权利要求8所述的二次电池用正极的制造方法, 还包括: 在将所述浆料涂在所述集电体上之前, 对所述集电体进行表面处理。

12. 根据权利要求8所述的二次电池用正极的制造方法, 其中所述正极活性物质包含锂和磷, 并且所述正极活性物质还包含铁或锰。

二次电池用正极及二次电池用正极的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种二次电池用正极及二次电池用正极的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,智能手机和便携式游戏机等便携设备得到普及。此外,由于人们对环境问题的关心日益提高,混合动力汽车和电动汽车受到注目,锂二次电池等二次电池的重要性得到提高。

[0003] 二次电池的基本结构是使电解质介于正极与负极之间的结构。正极及负极的典型结构是具有集电体和设置在集电体上的活性物质的结构。在锂二次电池中,使用能够将锂离子吸留和释放的材料作为正极及负极的活性物质。

[0004] 为了扩大与电解质之间的接触面积,正极活性物质大多为粒子状。一般在粒子状正极活性物质中混合粘合剂和导电助剂等形成正极活性物质层并将其设置在集电体上来形成正极。

[0005] 粘合剂具有将粒子状正极活性物质彼此粘合并将正极活性物质与集电体粘合来提高正极活性物质层的强度的功能。粘合剂的典型材料为聚偏氟乙烯(PVDF)、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)等。另外,导电助剂具有对正极活性物质提供电子的供应路径(supply path)来降低正极活性物质与集电体之间的接触电阻的功能。作为导电助剂的典型材料为乙炔黑。

[0006] 然而,粘合剂和导电助剂等是不有助于电池反应(当采用锂二次电池时相当于锂离子的吸留和释放)的材料。因此,正极活性物质层中的粘合剂和导电助剂等的比率越增加,正极活性物质的比率越减少而使正极活性物质层的单位体积的容量下降。

[0007] 例如,专利文献1公开了作为导电助剂使用碳黑并作为粘合剂使用聚偏氟乙烯和聚酰胺-酰亚胺的混合物的锂二次电池,正极合剂(正极活性物质层)中的正极活性物质的比率只不过是87wt%。

[0008] [专利文献1]日本专利申请公开2004-335188号公报

发明内容

[0009] 鉴于上述问题,本发明的一个方式的目的之一是提高在正极活性物质层中正极活性物质所占的比率并提高正极活性物质层的强度。此外,本发明的目的之一是提高二次电池的单位体积的容量。

[0010] 为了达到上述目的,本发明的一个方式作为导电助剂兼粘合剂使用被还原的氧化石墨烯与具有官能团的聚合物结合的反应物。具体而言,混合正极活性物质、氧化石墨烯和侧链具有官能团的聚合物来结合氧化石墨烯和聚合物。然后,将氧化石墨烯还原来形成被还原的氧化石墨烯与聚合物结合的反应物并将其用作导电助剂兼粘合剂。

[0011] 在本说明书中,石墨烯是指具有使锂等的离子通过的隙孔且由具有 π 键的一个原子层的碳分子构成的一片薄片,或者层叠有2至100个该薄片的叠层体。另外,可以将该叠层

体称为多层石墨烯。

[0012] 另外,在本说明书中,氧化石墨烯是指氧化了的石墨烯。换言之,氧化石墨烯是一种物质,其中氧原子与石墨烯所具有的碳原子结合。更具体地说,环氧基、羰基、羧基或羟基等与石墨烯所具有的六元环等多元环中的碳原子结合。另外,为了将氧化石墨烯与后述的被还原的氧化石墨烯区别开来,在本说明书中,将在C=C键、C-C键、C-H键、C-O键、C=O键、O=C-O键的总和中C=C键所占的比率低于5%的石墨烯称为氧化石墨烯。另外,在本说明书中的氧化石墨烯是指在碳原子、氧原子、氮原子的总和中氧原子所占的比率超过15原子%的石墨烯。

[0013] 在本说明书中,被还原的氧化石墨烯是指还原了的氧化石墨烯。因此,可以将被还原的氧化石墨烯称为通过还原形成有碳原子之间的 π 键(即起因于C=C键的 sp^2 轨道)的氧化石墨烯。由此,也可以将被还原的氧化石墨烯称为在C=C键、C-C键、C-H键、C-O键、C=O键、O=C-O键的总和中C=C键所占的比率为5%以上的氧化石墨烯。

[0014] 另外,也可以将被还原的氧化石墨烯称为通过还原氧的比率减少了的氧化石墨烯。因此,也可以将被还原的氧化石墨烯称为在碳原子、氧原子、氮原子的总和中氧原子所占的比率为1原子%以上且15原子%以下的氧化石墨烯。

[0015] 另外,也可以将被还原的氧化石墨烯称为通过还原生成碳原子之间的 π 键而导电性得到提高的氧化石墨烯。因此,也可以将被还原的氧化石墨烯称为导电率为 $10^{-6}S/m$ 以上的氧化石墨烯。

[0016] 本发明的一个方式是一种二次电池用正极,该二次电池用正极包括:集电极上的正极活性物质层,该正极活性物质层包括:多个粒子状正极活性物质;以及被还原的氧化石墨烯和多层氧化石墨烯中的至少一个与侧链具有官能团的聚合物结合的反应物,其中,多个粒子状正极活性物质的至少一部分与被还原的氧化石墨烯的至少一部分接触。

[0017] 另外,上述官能团优选为氨基。

[0018] 另外,上述结合优选为碳原子与氮原子之间的共价键。

[0019] 另外,在集电极与正极活性物质层之间优选设置粘底涂层。

[0020] 另外,粘底涂层优选包括如下混合物,该混合物是聚偏氟乙烯、聚酰亚胺、羧甲基纤维素和聚丙烯酸钠中的一种以上与乙炔黑、碳黑、石墨烯、被还原的氧化石墨烯和碳纳米管中的一种以上的混合物。

[0021] 另外,本发明的另一个方式是一种二次电池用正极的制造方法,该方法包括如下步骤:混合多个粒子状正极活性物质、氧化石墨烯和水;对多个粒子状正极活性物质、氧化石墨烯和水的混合物添加聚合物水溶液来制造浆料;将浆料涂在集电极上;对浆料进行干燥来形成正极活性物质层;以及将正极活性物质层所具有的氧化石墨烯还原。

[0022] 另外,优选在浸泡集电极和对电极的电解液中对集电极供应氧化石墨烯发生还原反应的电位来进行正极活性物质层所具有的氧化石墨烯的还原。

[0023] 另外,优选在将浆料涂在集电极上之前,对集电极进行表面处理。

[0024] 根据本发明的一个方式,可以提高正极活性物质层中的正极活性物质的比率并提高正极活性物质层的强度。此外,可以提高二次电池的单位体积的容量。

附图说明

- [0025] 图1A和图1B是本发明的一个方式的正极的截面图及俯视图；
- [0026] 图2是示出本发明的一个方式的正极中的氧化石墨烯与聚合物的结合的例子图；
- [0027] 图3A和图3B是说明硬币型锂二次电池的图；
- [0028] 图4A和图4B是说明圆柱型锂二次电池的图；
- [0029] 图5是说明电子设备的图；
- [0030] 图6A至图6C是说明电子设备的图；
- [0031] 图7A和图7B是说明电子设备的图；
- [0032] 图8A和图8B是示出实施例1的充放电特性的图；
- [0033] 图9A和图9B是示出比较例1的充放电特性的图；
- [0034] 图10是比较实施例1和比较例1的充放电特性的图；
- [0035] 图11是示出实施例2的充放电特性的图；
- [0036] 图12是示出实施例3的FT-IR的测定结果的图；
- [0037] 图13是示出实施例3的FT-IR的测定结果的图；
- [0038] 图14是示出实施例4的XPS的测定结果的图；
- [0039] 图15是示出实施例4的XPS的测定结果的图。

具体实施方式

[0040] 下面,参照附图说明实施方式。但是,实施方式可以以多个不同方式来实施,所属技术领域的普通技术人员可以很容易地理解一个事实,就是其方式和详细内容可以被变换为各种各样的形式而不脱离本发明的宗旨及其范围。因此,本发明不应该被解释为仅限定在以下所示的实施方式所记载的内容中。

[0041] 注意,为了容易理解内容,附图等所示出的各结构的位置、大小和范围等有时不表示实际上的位置、大小和范围等。因此,所公开的发明不一定局限于附图等所公开的位置、大小、范围等。

[0042] 实施方式1

[0043] 在本实施方式中,参照图1A、图1B和图2对有关本发明的一个方式的锂二次电池用正极的一个例子进行说明。

[0044] 〈正极的结构〉

[0045] 图1A和图1B分别是正极301的一个例子的截面图和俯视图。在正极301中,在集电体101上设置有正极活性物质层201。正极活性物质层201具有正极活性物质102以及被还原的氧化石墨烯与侧链具有官能团的聚合物结合的反应物103。

[0046] 〈粘合剂〉

[0047] 在正极301中,反应物103用作粘合剂。反应物103中的被还原的氧化石墨烯与侧链具有官能团的聚合物优选由共价键结合,因为共价键的结合力很强。另外,在本说明书等中,聚合物是指多个单体聚合而成的化合物,对其分子量和聚合度没有限制。作为聚合物,可以使用聚合度为2至100左右的低聚物。

[0048] 作为侧链具有官能团的聚合物中的官能团,可以使用氨基、羧基、羰基、羟基、偶氮基、重氮基、硫醇基等。此外,作为侧链具有官能团的聚合物,也可以使用叠氮化合物。

[0049] 例如,作为具有氨基的聚合物可以举出聚烯丙基胺、聚酰亚胺、聚酰胺-酰亚胺等。

[0050] 当使用具有氨基的聚合物时,被还原的氧化石墨烯与聚合物之间的共价键为C-N键(参照图2)。因此,当利用傅氏转换红外线光谱分析仪(FT-IR)测定被还原的氧化石墨烯与侧链具有官能团的聚合物结合的反应物103时,有可能观察到C-N键的吸收。另外,利用感应耦合等离子体(ICP:Inductively Coupled Plasma)发射光谱分析、X射线荧光光谱(XRF:X-Ray Fluorescence)分析等有可能检测出氮。另外,液相色谱-质谱联用(LC/MS)分析、气相色谱-质谱联用(GC/MS)分析等有可能检测出含有氮的化合物。

[0051] 另外,不管使用何种官能团,利用尺寸排阻色谱法(SEC:Size Exclusion Chromatography)有可能检测出其分子量比由共价键结合之前的被还原的氧化石墨烯和聚合物的分子量大的化合物。

[0052] 另外,也可以使用具有低聚噻吩骨架的聚合物等导电聚合物。当使用导电聚合物时,可以进一步提高正极活性物质层201的导电性,所以是优选的。

[0053] 作为被还原的氧化石墨烯,使用经过还原处理的氧化石墨烯。作为被还原的氧化石墨烯,具体而言,例如使用在由X射线光电子能谱(XPS:X-Ray Photoelectron Spectroscopy)等测定的碳原子、氧原子、氮原子的总和中氧原子所占的比率为1原子%以上且15原子%以下的氧化石墨烯。或者,使用在由XPS等测定的C=C键、C-C键、C-H键、C-O键、C=O键、O=C-O键的总和中C=C键所占的比率为5%以上,优选为10%以上,更优选为30%以上的氧化石墨烯。或者,使用导电率为 10^{-6} S/m以上的氧化石墨烯。

[0054] 由于氧化石墨烯具有环氧基、羧基、羰基或羟基等官能团,所以氧化石墨烯可以由上述官能团与侧链具有官能团的聚合物结合。通过对氧化石墨烯与侧链具有官能团的聚合物结合的反应物进行还原处理来可以形成被还原的氧化石墨烯与侧链具有官能团的聚合物结合的反应物。通过对氧化石墨烯进行还原处理来形成被还原的氧化石墨烯,可以提高导电性。因此,少量的被还原的氧化石墨烯与侧链具有官能团的聚合物结合的反应物103也能够用作优良的导电助剂兼粘合剂。

[0055] 〈正极活性物质〉

[0056] 作为正极活性物质的材料,可以使用 LiFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 等化合物。

[0057] 或者,可以使用橄榄石型结构的含锂复合氧化物(通式为 LiMPO_4 (M为Fe(II)、Mn(II)、Co(II)、Ni(II)中的一种以上)。作为通式为 LiMPO_4 的典型例子,可以举出 LiFePO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiFe}_a\text{Ni}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ ($a+b$ 为1以下, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$)、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Co}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_c\text{Co}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ ($c+d+e$ 为1以下, $0 < c < 1$, $0 < d < 1$, $0 < e < 1$)、 $\text{LiFe}_f\text{Ni}_g\text{Co}_h\text{Mn}_i\text{PO}_4$ ($f+g+h+i$ 为1以下, $0 < f < 1$, $0 < g < 1$, $0 < h < 1$, $0 < i < 1$)等锂化合物。

[0058] 或者,可以使用通式为 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ (M为Fe(II)、Mn(II)、Co(II)、Ni(II)中的一种以上, $0 \leq j \leq 2$)等含锂复合氧化物。作为通式为 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ 的典型例子,可以举出 $\text{Li}_{(2-j)}\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{NiSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{CoSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_a\text{Ni}_b\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_a\text{Co}_b\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ ($k+l$ 为1以下, $0 < k < 1$, $0 < l < 1$)、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Co}_q\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ ($m+n+q$ 为1以下, $0 < m < 1$, $0 < n < 1$, $0 < q < 1$)等锂化合物。

$<n<1, 0<q<1$)、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_r\text{Ni}_s\text{Co}_t\text{Mn}_u\text{SiO}_4$ ($r+s+t+u$ 为1以下, $0<r<1, 0<s<1, 0<t<1, 0<u<1$)等锂化合物。

[0059] 另外,当载流子离子是锂离子以外的碱金属离子、碱土金属离子、铍离子或者镁离子时,作为正极活性物质也可以使用碱金属(例如,钠、钾等)、碱土金属(例如,钙、锶、钡等)、铍或镁代替上述锂化合物及含锂复合氧化物中的锂。

[0060] 尤其优选使用 LiFePO_4 ,因为它具有如下优点:使用非常廉价的铁;在发生 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的氧化还原的材料中 LiFePO_4 是呈现高电位(3.5V左右)的材料;具有良好的循环特性;理论容量为 170mAhg^{-1} 左右;能级密度高。

[0061] 〈集电体〉

[0062] 作为集电体,可以使用铝、不锈钢等具有高导电性的材料。尤其优选使用铝,因为铝形成钝态而使电极具有化学稳定性。另外,可以适当地选择箔状、板状或网状等的形状。

[0063] 实施方式2

[0064] 在本实施方式中,对有关本发明的一个方式的锂二次电池用正极的制造方法的一个例子进行说明。

[0065] 〈氧化石墨烯〉

[0066] 首先,对氧化石墨烯的制造方法进行说明。氧化石墨烯可以利用被称为Modified Hummers法的氧化法制造。Modified Hummers法是一种方法,其中在单晶石墨粉末中加入过锰酸钾的硫酸溶液、过氧化氢水等而引起氧化反应来制造含有氧化石墨的悬浮液,并使该氧化石墨劈开来形成含有氧化石墨烯的分散液。由于石墨中的碳的氧化,所以氧化石墨具有环氧基、羰基、羧基、羟基等官能团。通过对该含有氧化石墨的悬浮液施加超声波振动来使层间距离长的氧化石墨劈开并使氧化石墨烯分离,同时可以制造含有氧化石墨烯的分散液。

[0067] 使氧化石墨劈开来制造的氧化石墨烯也具有环氧基、羰基、羧基、羟基等官能团。由于氧化石墨烯具有上述官能团,所以多个石墨烯之间的层间距离比石墨长。另外,也可以适当地采用Modified Hummers法以外的氧化石墨烯的制造方法。通过从含有氧化石墨烯的分散液去除溶剂,可以得到氧化石墨烯。

[0068] 在具有极性的溶液中,氧化石墨烯由于具有官能团而带电,所以氧化石墨烯彼此不容易聚集。所以,在具有极性的溶液中氧化石墨烯容易均匀地分散。

[0069] 另外,所使用的氧化石墨烯的一边长的长度(鳞片尺寸)优选为几 μm 至几十 μm 。

[0070] 另外,作为氧化石墨烯可以使用市场上销售的氧化石墨烯或市场上销售的氧化石墨烯分散液。

[0071] 〈正极活性物质〉

[0072] 接着,对正极活性物质的制造方法进行说明。首先,以指定的组成混合如下化合物来形成混合材料,该化合物是通式 LiMePO_4 (注意,Me表示锰(Mn)或铁(Fe))中的成为Li的供给源的含锂化合物;成为P的供给源的含磷化合物;以及成为Me的供给源的含铁化合物或含锰化合物。

[0073] 作为含锂化合物,例如可以使用碳酸锂(Li_2CO_3)、氧化锂(Li_2O)、硫化锂(Li_2S)、过氧化锂(Li_2O_2)、硫酸锂(Li_2SO_4)、亚硫酸锂(Li_2SO_3)、硫代硫酸锂($\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、铬酸锂(Li_2CrO_4)以及重铬酸锂($\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)等锂盐。

[0074] 作为含锰化合物,例如可以使用氧化锰、二水草酸锰(II)或碳酸锰(II)等。另外,当将这种含锰化合物应用于混合材料时,可以制造包含磷酸锰锂的电极用材料。此外,作为含铁化合物,例如可以使用氧化铁、草酸铁(II)二水合物或碳酸铁(II)等。另外,当将这种含铁化合物应用于混合材料时,可以制造包含磷酸铁锂的电极用材料。

[0075] 另外,在由通式 LiMePO_4 表示的磷酸锂化合物中,作为Me可以使用钴(Co)、镍(Ni)。作为含钴化合物或含镍化合物,可以使用钴或镍的氧化物(氧化钴、氧化镍)、草酸盐(草酸钴、草酸镍)、或者碳酸盐(碳酸钴、碳酸镍)等。

[0076] 另外,作为含磷化合物,例如可以使用磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、五氧化二磷(P_2O_5)等磷酸盐。

[0077] 作为混合上述各化合物的方法,例如可以举出球磨机处理。以下示出其具体方法:例如,在称量后的各化合物中加入丙酮等挥发性高的溶剂,使用金属或陶瓷的球(球径 ϕ 为1mm以上且10mm以下)来进行旋转数为50rpm以上且500rpm以下,旋转时间为30分钟以上且5小时以下的处理。通过进行球磨机处理,可以在混合化合物的同时进行化合物的微粒化,而可以实现制造之后的电极用材料的微粒化。另外,通过进行球磨机处理,可以均匀地混合作为原料的化合物,而可以提高制造之后的电极用材料的结晶性。另外,作为溶剂,除了丙酮之外,也可以使用乙醇、甲醇等其中原料不溶解的溶剂。

[0078] 接着,在对混合材料进行加热而使溶剂蒸发之后,进行第一热处理(预焙烧)。作为第一热处理,以300℃以上且400℃以下的温度进行1小时以上且20小时以下,优选为10小时以下的处理,即可。虽然当第一热处理(预焙烧)的温度过高时,有时正极活性物质的粒径过大而使电池特性降低,但是通过以300℃以上且400℃以下的低温进行第一热处理(预焙烧),可以在抑制结晶生长的同时形成晶核。因此,可以实现电极用材料的微粒化。

[0079] 另外,第一热处理优选在氢气氛下、稀有气体(氦、氖、氩、氙等)或氮等惰性气体气氛下进行。

[0080] 在进行第一热处理之后,对烧成物进行洗涤工序。作为洗涤液,可以使用中性或碱性的洗涤液,例如可以使用纯水或弱碱性水溶液(例如,pH9.0左右的氢氧化钠水溶液等)。例如,在室温下洗涤1小时之后,过滤溶液而回收烧成物即可。

[0081] 通过洗涤烧成物,可以减少包含在烧成物中的杂质,并且可以制造高纯度的磷酸锂化合物。在杂质浓度被降低且得到高纯度化的磷酸锂化合物中,结晶性也得到提高,所以可以增大当充放电时被插入和被脱离的载流子离子的量。

[0082] 接着,使用研钵等对所洗涤的材料进行粉碎,通过与上述相同的球磨机处理进行混合。之后,在对所混合的材料进行加热而使溶剂蒸发之后,进行第二热处理(主焙烧)。

[0083] 作为第二热处理,以500℃以上且800℃以下(优选为600℃左右)的温度进行1小时以上且20小时以下的处理(优选进行10小时以下的处理),即可。另外,优选将第二热处理温度设定为高于第一热处理温度。

[0084] 通过上述工序,可以制造能够应用于电极用材料的磷酸锂化合物。

[0085] 〈正极活性物质层〉

[0086] 接着,对通过上述工序制造的正极活性物质、氧化石墨烯及侧链具有官能团的聚合物进行称量。

[0087] 关于正极活性物质、氧化石墨烯及侧链具有官能团的聚合物的重量比,优选在能

够保持充分的导电性和电极的强度的范围内增加在整体重量中正极活性物质所占的比率。具体而言,氧化石墨烯的比率优选为1wt%以上且20wt%以下,更优选为2wt%以上且3wt%以下。通过将氧化石墨烯的比率设定为1wt%以上,可以降低正极活性物质之间的接触电阻及正极活性物质与集电体之间的接触电阻而提高导电性。并且,通过将氧化石墨烯的比率设定为20wt%以下,可以制造正极活性物质层的单位体积的容量高的正极。

[0088] 接着,混合正极活性物质和氧化石墨烯。在本实施方式中,采用加水并使用自转公转搅拌机的湿式混合。

[0089] 接着,将侧链具有官能团的聚合物加到正极活性物质和氧化石墨烯的混合物中并进行混合来形成浆料。在本实施方式中,在侧链具有官能团的聚合物中加水并将该水溶液加到正极活性物质和氧化石墨烯的混合物中进行混合来形成浆料。

[0090] 注意,当为了使氧化石墨烯与侧链具有官能团的聚合物发生反应而需要加热或催化剂的添加等时,进行所需要的处理。

[0091] 接着,将浆料涂在集电体上并进行干燥来在集电体上形成正极活性物质层。在本实施方式中,将浆料涂在用铝箔制造的集电体上并进行50℃的加热干燥来在集电体上形成正极活性物质层。

[0092] 另外,也可以在将正极活性物质层形成在集电体上之前在集电体上形成粘底涂层(anchor coat layer)。作为粘底涂层,例如可以使用聚合物与导电助剂的混合物。在此,聚合物可以使用聚偏氟乙烯、聚酰亚胺、羧甲基纤维素和聚丙烯酸钠中的一种以上。另外,导电助剂可以使用乙炔黑、碳黑、石墨烯、被还原的氧化石墨烯和碳纳米管中的一种以上。通过利用粘底涂层中的聚合物可以提高集电体与正极活性物质层之间的密接性,并且通过利用导电助剂可以降低集电体与正极活性物质层之间的接触电阻。

[0093] 另外,也可以在将正极活性物质层形成在集电体上之前对集电体进行表面处理而不设置粘底涂层。作为表面处理,例如可以举出蚀刻处理和镀金处理等。通过进行表面处理将集电体表面形成为凹凸等复杂的形状,可以提高集电体与正极活性物质层之间的密接性。通过提高集电体与正极活性物质层之间的密接性,可以提高正极的强度。

[0094] 接着,将正极活性物质层中的氧化石墨烯还原来形成被还原的氧化石墨烯。作为还原的方法可以采用加热还原、电化学还原以及组合加热还原和电化学还原的方法等。

[0095] 在采用加热还原的情况下,可以通过用烘箱等进行焙烧来进行还原。

[0096] 在采用电化学还原的情况下,通过使用集电体及正极活性物质层构成闭合电路,并对正极活性物质层施加氧化石墨烯发生还原反应的电位或氧化石墨烯还原的电位,来将氧化石墨烯还原为石墨烯。另外,在本实施方式中,将氧化石墨烯发生还原反应的电位或氧化石墨烯还原的电位称为还原电位。

[0097] 具体而言,用下述方法进行还原。首先,在容器中装满电解液,然后将正极活性物质层和对电极插入、浸在电解液中。将正极活性物质层用作工作电极,并且至少使用对电极及电解液组成电化学单元(开回路),通过对正极活性物质层(工作电极)施加氧化石墨烯的还原电位来将该氧化石墨烯还原为被还原的氧化石墨烯。另外,所施加的还原电位是以对电极为基准时的还原电位或者在电化学单元中设置参比电极时的以该参比电极为基准时的还原电位。例如,当作为对电极及参比电极使用锂金属时,所施加的还原电位为以锂金属的氧化还原电位为基准的还原电位(vs. Li/Li^+)。在氧化石墨烯被还原时还原电流流过电

化学单元(闭合电路)中。因此,通过连续地确认该还原电流来可以确认氧化石墨烯的还原,将还原电流低于固定值的状态(对应于还原电流的峰值消失的状态)视为氧化石墨烯被还原的状态(还原反应结束的状态)即可。

[0098] 另外,当控制正极活性物质层的电位时,不仅可以将其固定为氧化石墨烯的还原电位,而且还可以扫描包括氧化石墨烯的还原电位的电位,并且该扫描还可以反复进行。注意虽然对正极活性物质层的电位的扫描速度没有限定,但是优选为0.005mV/sec以上且1mV/sec以下。另外,当扫描正极活性物质层的电位时,既可以从高电位侧向低电位侧扫描,也可以从低电位侧向高电位侧扫描。

[0099] 虽然根据氧化石墨烯的结构(官能团的有无等)及电位控制方法(扫描速度等)的不同,氧化石墨烯的还原电位的值略有不同,但是大致为2.0V(vs.Li/Li⁺)左右。具体而言,在1.6V以上且2.4V以下(vs.Li/Li⁺)的范围内控制上述正极活性物质层的电位,即可。

[0100] 通过上述工序可以将正极活性物质层中的氧化石墨烯还原来制造有关本发明的一个方式的正极。

[0101] 实施方式3

[0102] 在本实施方式中,参照图3A和图3B对有关本发明的一个方式的锂二次电池及其制造方法的一个例子进行说明。

[0103] 图3A是硬币型(单层式扁平型)锂二次电池的外观图,而图3B是其截面图。

[0104] 在硬币型锂二次电池6000中,兼用作正极端子的正极罐6003与兼用作负极端子的负极罐6001通过由聚丙烯等形成的垫片6002进行绝缘密封。如上所述,正极6010包括正极集电体6008和以接触于正极集电体6008的方式设置的正极活性物质层6007。另一方面,负极6009包括负极集电体6004和以接触于负极集电体6004的方式设置的负极活性物质层6005。在正极活性物质层6007和负极活性物质层6005之间设置有隔离体6006和电解质(未图示)。

[0105] 正极6010及正极活性物质层6007可以适当地使用实施方式1所说明的正极301及正极活性物质层201。

[0106] 作为负极集电体6004,可以使用将钛、铝或不锈钢等导电材料形成为箔状、板状、网状等的负极集电体。另外,也可以将形成在衬底上的导电层剥离,而将该剥离的导电层用作负极集电体6004。

[0107] 负极活性物质层6005使用在电化学上能够吸留和释放锂离子的材料。例如,可以使用锂、铝、碳化硅等碳类材料、锡、氧化锡、硅、氧化硅、硅合金或锗等。或者,可以使用包括锂、铝、碳化硅等碳类材料、锡、氧化锡、硅、氧化硅、硅合金和锗中的一种以上的化合物。另外,作为能够吸留和释放锂离子的碳类材料,可以使用粉末状或纤维状的石墨或石墨类碳。另外,与碳类材料相比,硅、硅合金、锗、锂、铝及锡的锂离子的吸留容量大。所以,通过采用上述材料可以降低用于负极活性物质层6005的材料的量,所以可以实现成本的缩减及锂二次电池6000的小型化。

[0108] 作为隔离体6006,可以使用纤维素(纸)、设置有空孔的聚丙烯或设置有空孔的聚乙烯等绝缘体。

[0109] 另外,当作为正极6010使用具有间隔物的正极时,不需要设置隔离体6006。

[0110] 作为电解质的溶质,使用具有载流子离子的材料。作为电解质的溶质的典型例子,

可以举出 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等锂盐。

[0111] 另外,当载流子离子是锂离子以外的碱金属离子、碱土金属离子、铍离子或者镁离子时,作为电解质的溶质也可以使用碱金属(例如,钠、钾等)、碱土金属(例如,钙、锶、钡等)、铍或镁代替上述锂盐中的锂。

[0112] 此外,作为电解质的溶剂,使用能够输送载流子离子的材料。作为电解质的溶剂,优选使用非质子有机溶剂。作为非质子有机溶剂的典型例子,可以使用碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯(DEC)、 γ -丁内酯、乙腈、乙二醇二甲醚、四氢呋喃等中的一种或多种。此外,当作为电解质的溶剂使用凝胶化的高分子材料时,抗漏液性等的安全性得到提高。并且,能够实现锂二次电池的薄型化及轻量化。作为凝胶化的高分子材料的典型例子,可以举出硅酮胶、丙烯酸胶、丙烯腈胶、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、氟类聚合物等。另外,通过作为电解质的溶剂使用一种或多种具有阻燃性及难挥发性的离子液体(室温熔融盐),即使因二次电池的内部短路、过充电等而内部温度上升也可以防止二次电池的破裂、起火等。

[0113] 另外,作为电解质,可以使用具有硫化物类或氧化物类等的无机物材料的固体电解质或者具有PEO(聚氧化乙烯)类的高分子材料的固体电解质。当使用固体电解质时,不需要设置间隔物或隔离体。另外,由于可以使电池整体固体化,所以没有漏液的担忧,安全性显著得到提高。

[0114] 作为正极罐6003、负极罐6001,可以使用具有抗腐蚀性的镍、铝、钛等金属、上述金属的合金或上述金属与其他金属的合金(不锈钢等)。尤其是,为了防止由于二次电池的充放电电解液导致腐蚀,优选在腐蚀性金属(corrosive metal)上镀镍等。正极罐6003与正极6010电连接,而负极罐6001与负极6009电连接。

[0115] 将上述负极6009、正极6010及隔离体6006浸泡于电解质中,并且如图3B所示的那样,以正极罐6003设置在底部的方式依次层叠正极6010、隔离体6006、负极6009、负极罐6001,以隔着垫片6002的方式压合正极罐6003与负极罐6001,由此制造硬币型锂二次电池6000。

[0116] 接着,使用图4A和图4B说明圆柱型锂二次电池的结构。如图4A所示的那样,圆柱型锂二次电池7000在顶面具有正极盖(电池盖)7001,并在侧面及底面具有电池罐(外装罐)7002。上述正极盖与电池罐(外装罐)7002由垫片(绝缘垫片)7010绝缘。

[0117] 图4B是示意性地示出圆柱型锂二次电池的截面的图。在中空圆柱状电池罐7002的内测设置有电池元件,该电池元件是带状正极7004和带状负极7006夹着隔离体7005被缠绕而成的元件。虽然未图示,但是电池元件以中心销为中心被卷绕。电池罐7002的一端关闭且另一端开着。作为电池罐7002可以使用具有抗腐蚀性的镍、铝、钛等金属、上述金属的合金或上述金属与其他金属的合金(不锈钢等)。尤其是,为了防止由于二次电池的充放电电解液导致腐蚀,优选在腐蚀性金属上镀镍等。在电池罐7002的内测,卷绕正极、负极及隔离体的电池元件由对置的一对绝缘板7008和7009夹持。另外,设置有电池元件的电池罐7002的内部注入有电解质(未图示)。作为电解质,可以使用与用于硬币型锂二次电池的电解质相同的电解质。

[0118] 正极7004及负极7006可以利用与上述硬币型锂二次电池的正极及负极同样的方式制造,但是由于用于圆柱型锂二次电池的正极及负极被卷绕,所以圆柱型锂二次电池与

硬币型锂二次电池的不同点为在集电体的两侧形成活性物质。通过作为正极7004使用实施方式1或实施方式2所记载的正极,可以制造单位体积的容量高的二次电池。正极7004与正极端子(正极集电导线)7003连接,而负极7006与负极端子(负极集电导线)7007连接。正极端子7003及负极端子7007都可以使用铝等金属材料。将正极端子7003电阻焊接到安全阀机制7012,而将负极端子7007电阻焊接到电池罐7002的底部。安全阀机制7012通过PTC (Positive Temperature Coefficient:正温度系数) 元件7011与正极盖7001电连接。当电池的内压的上升超过指定的阈值时,安全阀机制7012切断正极盖7001与正极7004之间的电连接。另外,PTC元件7011是在温度上升的情况下增大电阻的热敏感电阻元件,PTC元件7011在电阻增大的情况下限制电流量而防止异常发热。作为PTC元件,可以使用钛酸钡(BaTiO_3)类半导体陶瓷等。

[0119] 在本实施方式中,虽然作为锂二次电池示出硬币型及圆柱型锂二次电池,但是还可以使用密封型锂二次电池、方型锂二次电池等各种形状的锂二次电池。此外,也可以采用层叠有多个正极、多个负极、多个隔离体的结构以及卷绕有正极、负极、隔离体的结构。

[0120] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0121] 实施方式4

[0122] 根据本发明的一个方式的锂二次电池能够用作利用电力驱动的各种各样的电器设备及电子设备的电源。

[0123] 作为根据本发明的一个方式的锂二次电池的电器设备及电子设备的具体例子,可以举出电视机、监视器等显示装置、照明装置、台式或笔记本电脑、文字处理机、再现存储在DVD (Digital Versatile Disc:数字通用光盘) 等记录介质中的静态图像或动态图像的图像再现装置、便携式CD播放器、收音机、磁带录音机、头戴式耳机音响、音响、台钟、挂钟、无绳电话子机、步话机、便携无线设备、手机、车载电话、便携式游戏机、计算器、便携式信息终端、电子笔记本、电子书阅读器、电子翻译器、声音输入器、摄像机、数字静态照相机、电动剃须刀、微波炉等高频加热装置、电饭煲、洗衣机、吸尘器、热水器、电扇、电吹风、空调设备诸如空调器、加湿器及除湿器、洗碗机、烘碗机、干衣机、烘被机、电冰箱、电冷冻箱、电冷藏冷冻箱、核酸保存用冰冻器、手电筒、链锯等工具、烟探测器、透析装置等医疗设备等。再者,还可以举出工业设备诸如引导灯、信号机、传送带、自动扶梯、电梯、工业机器人、蓄电系统、用于使电力均匀化或智能电网的蓄电装置。另外,利用来自锂二次电池的电力通过电动机推进的移动体等也包括在电器设备及电子设备的范畴内。作为上述移动体,例如可以举出电动汽车(EV)、兼具内燃机和电动机的混合动力汽车(HEV)、插电式混合动力汽车(PHEV)、使用履带代替这些的车轮的履带式车辆、包括电动辅助自行车的电动自行车、摩托车、电动轮椅、高尔夫球车、小型或大型船舶、潜水艇、直升机、飞机、火箭、人造卫星、太空探测器、行星探测器、宇宙飞船等。

[0124] 另外,在上述电器设备及电子设备中,作为用来供应耗电量的大部分的主电源,可以使用根据本发明的一个方式的锂二次电池。或者,在上述电器设备及电子设备中,作为当来自上述主电源或商业电源的电力供应停止时能够进行对电器设备及电子设备的电力供应的不间断电源,可以使用根据本发明的一个方式的锂二次电池。或者,在上述电器设备及电子设备中,作为与来自上述主电源或商业电源的电力供应同时进行的将电力供应到电器设备及电子设备的辅助电源,可以使用根据本发明的一个方式的锂二次电池。

[0125] 图5示出上述电器设备及电子设备的具体结构。在图5中,显示装置8000是使用根据本发明的一个方式的锂二次电池8004的电子设备的一个例子。具体地说,显示装置8000相当于电视广播接收用显示装置,包括框体8001、显示部8002、扬声器部8003及锂二次电池8004等。根据本发明的一个方式的锂二次电池8004设置在框体8001的内部。显示装置8000既可以接受来自商业电源的电力供应,又可以使用蓄积在锂二次电池8004中的电力。因此,即使当由于停电等不能接受来自商业电源的电力供应时,通过将根据本发明的一个方式的锂二次电池8004用作不间断电源,也可以利用显示装置8000。

[0126] 作为显示部8002,可以使用半导体显示装置诸如液晶显示装置、在每个像素中具备有机EL元件等发光元件的发光装置、电泳显示装置、DMD(数字微镜装置:Digital Micromirror Device)、PDP(等离子体显示面板:Plasma Display Panel)及FED(场致发射显示器:Field Emission Display)等。

[0127] 另外,除了电视广播接收用的显示装置之外,显示装置还包括所有显示信息用显示装置,例如个人计算机用显示装置或广告显示用显示装置等。

[0128] 在图5中,安镶型照明装置8100是使用根据本发明的一个方式的锂二次电池8103的电器设备的一个例子。具体地说,照明装置8100包括框体8101、光源8102及锂二次电池8103等。虽然在图5中例示出锂二次电池8103设置在镶有框体8101及光源8102的天花板8104的内部的情况,但是锂二次电池8103也可以设置在框体8101的内部。照明装置8100既可以接受来自商业电源的电力供应,又可以使用蓄积在锂二次电池8103中的电力。因此,即使当由于停电等不能接受来自商业电源的电力供应时,通过将根据本发明的一个方式的锂二次电池8103用作不间断电源,也可以利用照明装置8100。

[0129] 另外,虽然在图5中例示出设置在天花板8104的安镶型照明装置8100,但是根据本发明的一个方式的锂二次电池既可以用于设置在天花板8104以外的例如侧壁8105、地板8106或窗户8107等的安镶型照明装置,又可以用于台式照明装置等。

[0130] 另外,作为光源8102,可以使用利用电力人工性地得到光的人工光源。具体地说,作为上述人工光源的一个例子,可以举出白炽灯泡、荧光灯等放电灯以及LED或有机EL元件等发光元件。

[0131] 在图5中,具有室内机8200及室外机8204的空调器是使用根据本发明的一个方式的锂二次电池8203的电器设备的一个例子。具体地说,室内机8200包括框体8201、送风口8202及锂二次电池8203等。虽然在图5中例示出锂二次电池8203设置在室内机8200中的情况,但是锂二次电池8203也可以设置在室外机8204中。或者,也可以在室内机8200和室外机8204的双方中设置有锂二次电池8203。空调器既可以接受来自商业电源的电力供应,又可以使用蓄积在锂二次电池8203中的电力。尤其是,当在室内机8200和室外机8204的双方中设置有锂二次电池8203时,即使当由于停电等不能接受来自商业电源的电力供应时,通过将根据本发明的一个方式的锂二次电池8203用作不间断电源,也可以利用空调器。

[0132] 另外,虽然在图5中例示出由室内机和室外机构成的分体式空调器,但是也可以将根据本发明的一个方式的锂二次电池用于在一个框体中具有室内机的功能和室外机的功能的一体式空调器。

[0133] 在图5中,电冷藏冷冻箱8300是使用根据本发明的一个方式的锂二次电池8304的电器设备的一个例子。具体地说,电冷藏冷冻箱8300包括框体8301、冷藏室门8302、冷冻室

门8303及锂二次电池8304等。在图5中,锂二次电池8304设置在框体8301的内部。电冷藏冷冻箱8300既可以接受来自商业电源的电力供应,又可以使用蓄积在锂二次电池8304中的电力。因此,即使当由于停电等不能接受来自商业电源的电力供应时,通过将根据本发明的一个方式的锂二次电池8304用作不间断电源,也可以利用电冷藏冷冻箱8300。

[0134] 另外,在上述电器设备中,微波炉等高频加热装置和电饭煲等电器设备在短时间内需要高功率。因此,通过将根据本发明的一个方式的锂二次电池用作来辅助商业电源不能充分供应的电力的辅助电源,当使用电器设备时可以防止商业电源的总开关跳闸。

[0135] 另外,在不使用电器设备及电子设备的时间段,尤其是在商业电源的供应源能够供应的总电量中的实际使用的电量的比率(称为功率使用率)低的时间段中,将电力蓄积在锂二次电池中,由此可以抑制在上述时间段以外的时间段中电力使用率增高。例如,在为电冷藏冷冻箱8300时,在气温低且不进行冷藏室门8302或冷冻室门8303的开关的夜间,将电力蓄积在锂二次电池8304中。并且,在气温高且进行冷藏室门8302或冷冻室门8303的开关的白天,将锂二次电池8304用作辅助电源,由此可以抑制白天的电力使用率。

[0136] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0137] 实施方式5

[0138] 接着,使用图6A至图6C对作为电子设备的一个例子的便携式信息终端进行说明。

[0139] 图6A和图6B是能够进行对折叠的平板终端。图6A是打开状态,并且平板终端包括框体9630、显示部9631a、显示部9631b、显示模式切换开关9034、电源开关9035、省电模式切换开关9036、卡子9033以及操作开关9038。

[0140] 在显示部9631a中,能够将其一部分用作触摸屏的区域9632a,并且能够通过触摸所显示的操作键9638来输入数据。此外,在显示部9631a中,作为一个例子示出一半的区域只有显示功能且另一半的区域具有触摸屏的功能的结构,但是不局限于该结构。也可以采用显示部9631a的整个区域具有触摸屏的功能的结构。例如,能够使显示部9631a的整个面显示键盘按钮来将其用作触摸屏,并且将显示部9631b用作显示屏面。

[0141] 此外,在显示部9631b中也与显示部9631a同样,能够将显示部9631b的一部分用作触摸屏的区域9632b。此外,通过使用手指、触屏笔等触摸触摸屏上的显示有键盘显示切换按钮9639的位置,能够在显示部9631b上显示键盘按钮。

[0142] 此外,也可以对触摸屏的区域9632a和触摸屏的区域9632b同时进行触摸输入。

[0143] 另外,显示模式切换开关9034能够进行竖屏显示和横屏显示等显示的方向的切换以及黑白显示和彩色显示的切换等。省电模式切换开关9036能够根据由平板终端所内置有的光传感器检测出的使用时的外光的光量而将显示亮度设定为最适合的亮度。平板终端除了光传感器以外还可以内置有陀螺仪、加速度传感器等检测倾斜度的传感器等其他检测装置。

[0144] 此外,虽然图6A示出显示部9631b与显示部9631a的显示面积相同的例子,但是不局限于此,一方的尺寸可以与另一方的尺寸不同,并且它们的显示质量也可以有差异。例如可以采用一方与另一方相比能够进行高精度的显示的显示面板。

[0145] 图6B是关合状态,平板终端包括框体9630、太阳能电池9633、充放电控制电路9634、电池9635以及DCDC转换器9636。此外,在图6B中,示出作为充放电控制电路9634的一个例子具有电池9635、DCDC转换器9636的结构,并且电池9635具有在上述实施方式中所说

明的锂二次电池。

[0146] 此外,平板终端能够折叠,因此不使用时能够合上框体9630。因此,能够保护显示部9631a、显示部9631b,所以能够提供一种耐久性良好且可靠性从长期使用的观点来看也良好的平板终端。

[0147] 此外,图6A和图6B所示的平板终端还能够具有如下功能:显示各种各样的信息(静态图像、动态图像、文字图像等);将日历、日期或时刻等显示在显示部上;对显示在显示部上的信息进行触摸操作或编辑的触摸输入;通过各种各样的软件(程序)控制处理等。

[0148] 通过利用安装在平板终端的表面的太阳能电池9633,能够将电力供应到触摸屏、显示部或图像信号处理部等。另外,可以将太阳能电池9633设置在框体9630的一个面或两个面,由此太阳能电池9633能够高效地对电池9635进行充电。另外,当作为电池9635使用根据本发明的一个方式的锂二次电池时,有可以实现小型化等的优点。

[0149] 另外,参照图6C所示的框图对图6B所示的充放电控制电路9634的结构和工作进行说明。图6C示出太阳能电池9633、电池9635、DCDC转换器9636、转换器9637、开关SW1至SW3以及显示部9631,电池9635、DCDC转换器9636、转换器9637以及开关SW1至SW3对应图6B所示的充放电控制电路9634。

[0150] 首先,说明在利用外光由太阳能电池9633进行发电时的工作的例子。利用DCDC转换器9636对太阳能电池所发的电力的电压进行升压或降压以使其成为用来对电池9635进行充电的电压。并且,当利用太阳能电池9633所发的电力使显示部9631工作时,使开关SW1导通并利用转换器9637将该电力的电压升压或降压到显示部9631所需要的电压。另外,当不进行显示部9631上的显示时,可以使SW1截止并使SW2导通来对电池9635进行充电。

[0151] 此外,虽然作为发电单元的一个例子示出太阳能电池9633,但是不局限于此,也可以使用压电元件(piezoelectric element)或热电转换元件(珀尔帖元件(peltier element))等其他发电单元对电池9635进行充电。例如,也可以采用:以无线(非接触)的方式收发电力来进行充电的非接触电力传输模块;或组合其他充电单元进行充电的结构。

[0152] 另外,只要具备上述实施方式所说明的锂二次电池,则当然不局限于图6A至图6C所示的电器设备。

[0153] 实施方式6

[0154] 再者,参照图7A和图7B说明电器设备及电子设备的一个例子的移动体。

[0155] 可以将实施方式1至3所说明的锂二次电池用于控制用电池。通过利用插件技术或非接触供电从外部供给电力来可以对控制用电池进行充电。另外,当移动体为铁路用电动车厢时,可以从架空电缆或导电轨供给电力来进行充电。

[0156] 图7A和图7B示出电动汽车的一个例子。电动汽车9700安装有锂二次电池9701。利用控制电路9702调整锂二次电池9701的电力的输出而供给到驱动装置9703。控制电路9702由具有未图示的ROM、RAM、CPU等的处理装置9704控制。

[0157] 作为驱动装置9703单独使用直流电动机或交流电动机,或者组合使用电动机和内燃机。处理装置9704根据电动汽车9700的驾驶员的操作信息(加速、减速、停止等)、行车信息(上坡路或下坡路等的信息、施加到驱动轮的负荷信息等)的输入信息,对控制电路9702输出控制信号。控制电路9702根据处理装置9704的控制信号调整从锂二次电池9701供给的电能而控制驱动装置9703的输出。当安装有交流电动机时,虽然未图示,但是还内置将直流

转换为交流的反相器。

[0158] 通过利用插件技术从外部供给电力来可以对锂二次电池9701进行充电。例如,从商业电源通过电源插座给锂二次电池9701进行充电。可以通过AC/DC转换器等转换装置将来自外部的电力的电压转换为具有恒定电压值的直流恒电压来进行充电。通过安装根据本发明的一个方式的锂二次电池作为锂二次电池9701,可以缩短充电时间等,从而可以提高方便性。此外,通过提高充放电速度,可以提高电动汽车9700的加速力,而且可以提高电动汽车9700的性能。另外,当通过提高锂二次电池9701的特性来能够实现锂二次电池9701本身的小型轻量化时,可以实现车辆的轻量化,也可以减少耗油量。

[0159] 本实施方式能够与其他实施方式适当地组合而实施。

[0160] 实施例1

[0161] 在本实施例中,作为侧链具有官能团的聚合物使用聚烯丙基胺并作为粘合剂使用聚烯丙基胺与被还原的氧化石墨烯形成共价键的反应物来制造正极。再者,作为负极使用金属锂并进行上述正极的评估。

[0162] 《正极的制造》

[0163] 〈侧链具有官能团的聚合物〉

[0164] 使用重量平均分子量为15000的聚烯丙基胺(PAA-15C,NITTOBO MEDICALCO.,LTD.制造)。

[0165] 〈氧化石墨烯〉

[0166] 通过Modified Hummers法制造氧化石墨烯。具体而言,在单晶石墨粉末中加入过锰酸钾的硫酸溶液、过氧化氢水等而引起氧化反应,来制造含有氧化石墨烯的分散液。

[0167] 〈磷酸铁锂〉

[0168] 接着,制造磷酸铁锂。在磷酸铁锂的制造中,首先作为磷酸铁锂的原料,使用碳酸锂(Li_2CO_3)、草酸铁(II)二水合物($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)以及磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$),对上述物质进行称量并使其摩尔比为 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}=1:1:1$,而通过第一球磨机处理进行混合。注意,碳酸锂是用于引入锂的原料,草酸铁(II)二水合物是用于引入铁的原料,磷酸二氢铵是用于引入磷酸的原料。在本实施例中,作为磷酸铁锂的原料,使用杂质浓度分别被降低的碳酸锂、草酸铁(II)二水合物及磷酸二氢铵。

[0169] 在作为溶剂添加丙酮,旋转数为300rpm,旋转时间为2小时,球径 Φ 为3mm的条件下进行第一球磨机处理。另外,作为球磨罐(ball mill pot)(筒状容器)及球,使用锆质球磨罐及锆质球。

[0170] 接着,对粉体进行第一热处理(预焙烧)。在氮气氛下,以350℃对粉体进行10小时的第一热处理。

[0171] 在进行第一热处理之后,使用研钵对烧成物进行粉碎。然后,通过第二球磨机处理对所粉碎的烧成物进一步进行粉碎。

[0172] 在作为溶剂添加丙酮,旋转数为300rpm,旋转时间为2小时,球径 Φ 为3mm的条件下进行第二球磨机处理。

[0173] 接着,对粉体进行第二热处理(主焙烧)。在氮气氛下,以600℃对粉体进行1小时的第二热处理。

[0174] 在进行第二热处理之后,使用研钵对烧成物进行粉碎。

[0175] 〈正极活性物质层的制造〉

[0176] 对通过上述工序制造的磷酸铁锂的粉末、氧化石墨烯的粉末及聚烯丙基胺进行称量并使其重量比为磷酸铁锂:氧化石墨烯:聚烯丙基胺=97.822:2.104:0.074。

[0177] 接着,在磷酸铁锂及氧化石墨烯中加水并用自转公转搅拌机以2000rpm进行湿式混合。

[0178] 接着,制备多芳按的0.153wt%水溶液并将其加到磷酸铁锂与氧化石墨烯的混合物,并且进行混合而形成浆料。

[0179] 接着,在浆料中加水调节粘度,将该浆料涂在用铝箔制造的集电体上并进行50℃的加热干燥来在集电体上形成正极活性物质层。然后,以170℃对该集电体和正极活性物质层进行10小时的加热来将氧化石墨烯还原为被还原的氧化石墨烯,由此形成本实施例的正极。

[0180] 《二次电池的特性》

[0181] 使用通过上述工序制造的正极制造二次电池。作为单元使用日本有限会社Tomcell制造的基本单元。作为负极使用金属锂。作为电解液使用将六氟磷酸锂溶解于碳酸乙烯酯的1.0mol/L水溶液(LiPF₆EC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合物,其混合比率为LiPF₆EC:DEC=1:1(体积比)。作为间隔物使用聚丙烯。

[0182] 以下述条件对制造的二次电池测定恒流充放电特性。

[0183] 充电:0.2C(CCCV),上限电压4.3[V],CV时下限电流值0.01C

[0184] 放电:0.2C(CC)

[0185] 图8A和图8B示出所得到的充放电曲线。图8A和图8B是以同一条件制造并进行测定的两个二次电池的充放电曲线。纵轴表示电压,横轴表示容量。附图中的实线表示充电,虚线表示放电。

[0186] 在图8A和图8B所示的两个二次电池的附图中都确认到宽广的平坦区(plateau region),这意味着本实施例的正极正常地进行充放电。

[0187] 比较例1

[0188] 在本比较例中,作为粘合剂只使用被还原的氧化石墨烯来制造正极。再者,作为负极使用金属锂并进行上述正极的评估。

[0189] 《正极的制造》

[0190] 〈正极活性物质层的制造〉

[0191] 与实施例1同样地准备氧化石墨烯及磷酸铁锂,对磷酸铁锂的粉末及氧化石墨烯的粉末进行称量并使其重量比为磷酸铁锂:氧化石墨烯=95:5。

[0192] 接着,在磷酸铁锂及氧化石墨烯中加水并用自转公转搅拌机以2000rpm进行湿式混合来形成浆料。

[0193] 接着,与实施例1同样地将浆料涂在集电体上来形成正极活性物质层,并且对该集电体及正极活性物质层进行干燥及还原处理,由此形成本比较例的正极。

[0194] 《二次电池的特性》

[0195] 与实施例1同样地测定充放电特性。图9A和图9B示出充放电曲线。图9A和图9B是以同一条件制造并进行测定的两个二次电池的充放电曲线。附图中的实线表示充电,虚线表示放电。

[0196] 在图9A和图9B所示的两个二次电池的附图中都确认到平坦区,这意味着本比较例的正极正常地进行充放电。

[0197] 另外,图10示出实施例1的图8A的充放电曲线与比较例1的图9A的充放电曲线的比较。附图中的实线表示充电,虚线表示放电。另外,纵轴表示电压,横轴表示容量。图10的横轴示出放大图8A和图9A的100mAh/g以上180mAh/g以下的范围。

[0198] 由图10可知,与比较例1的正极相比在实施例1的正极的曲线中确认到更宽广的平坦区。

[0199] 根据实施例1与比较例1的比较可知,通过作为粘合剂使用侧链具有官能团的聚合物与被还原的氧化石墨烯结合的反应物,可以扩大充放电曲线中的平坦区,由此可以提高充放电特性。

[0200] 实施例2

[0201] 在本实施例中,作为粘合剂使用被还原的氧化石墨烯与聚合物共价键的反应物来制造正极。再者,作为负极使用石墨并进行上述正极的评估。

[0202] 《正极的制造》

[0203] 与实施例1同样地制造正极。正极活性物质层的厚度为25 μm ,正极活性物质的重量为5.69mg,电极密度为2.06g/cm³。

[0204] 《二次电池的特性》

[0205] 使用通过上述工序制造的正极制造二次电池。作为单元使用日本有限会社Tomcell制造的基本单元。

[0206] 作为负极使用石墨。具体地说,使用石墨(粒径为9 μm 的中间相碳微球(MCMB))、乙炔黑(AB)及聚偏氟乙烯(PVDF)的混合物,其混合比率为石墨:AB:PVDF=93:2:5(重量比)。负极活性物质层的厚度为62 μm ,负极活性物质的重量为11.2mg,电极密度为1.54g/cm³。

[0207] 作为电解液使用将六氟磷酸锂溶解于碳酸乙烯酯的1.0mol/L水溶液(LiPF₆EC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合物,混合比率为LiPF₆EC:DEC=1:1(体积比)。作为间隔物使用聚丙烯。

[0208] 以下述条件对制造的二次电池测定恒流充放电特性。

[0209] 充电:0.2C(CCCV),上限电压4.3[V],CV时下限电流值0.01C

[0210] 放电:0.2C(CC)

[0211] 图11示出所得到的充放电曲线。纵轴表示电压,横轴表示容量。附图中的实线表示充电,虚线表示放电。

[0212] 由图11可知,即使作为负极使用石墨,作为粘合剂使用侧链具有官能团的聚合物与被还原的氧化石墨烯结合的反应物的正极也正常地进行充放电。

[0213] 实施例3

[0214] 在本实施例中,制造聚烯丙基胺与氧化石墨烯结合的反应物并对聚烯丙基胺与氧化石墨烯的结合进行评估。

[0215] 〈反应物的制造〉

[0216] 在与实施例1同样地制造的氧化石墨烯200mg中加水来形成氧化石墨烯水分散液。在该分散液中添加1.5%聚烯丙基胺水溶液1g,得到了褐色沉淀物。通过过滤回收该沉淀物并用水进行洗涤,然后进行减压干燥,由此得到反应物。

[0217] 〈FT-IR〉

[0218] 图12和图13示出测定所制造的氧化石墨烯与聚烯丙基胺的反应物及其原料的氧化石墨烯的FT-IR光谱的结果。IR采用溴化钾(KBr)压片法进行。横轴表示波数,纵轴表示透过率。图12示出波数为 400cm^{-1} 至 4000cm^{-1} 的范围的光谱,图13示出扩大图12中的 900cm^{-1} 至 1900cm^{-1} 的范围的光谱,在该范围中反应物与氧化石墨烯的光谱的差异大。图13示出各个光谱的峰值的归属。

[0219] 与氧化石墨烯相比,反应物的起因于环氧基的峰值大幅减少。由此可知与氧化石墨烯相比,反应物中的环氧基减少。

[0220] 另外,与氧化石墨烯相比,反应物的 1050cm^{-1} 附近的示出红外吸收的峰值较宽。可以认为该宽的区域包括起因于C-N键的红外吸收。

[0221] 这些结果示出通过氧化石墨烯中的环氧基和聚烯丙基胺中的氨基,氧化石墨烯与聚烯丙基胺形成C-N键。

[0222] 实施例4

[0223] 在本实施例中,将氧化石墨烯还原来形成被还原的氧化石墨烯并对其进行评估。

[0224] 《氧化石墨烯的制造》

[0225] 与实施例1同样地由单晶石墨制造氧化石墨烯,将该氧化石墨烯涂在用铝箔制造的集电体上并进行干燥来制造具有氧化石墨烯的样品1A及样品1B。

[0226] 《氧化石墨烯的还原》

[0227] 接着,对具有氧化石墨烯的样品1A及样品1B进行电化学还原或加热还原来制造具有被还原的氧化石墨烯的样品2A及样品2B。

[0228] 〈电化学还原〉

[0229] 对样品1A进行电化学还原来制造样品2A。具体而言,利用循环伏安法进行三次循环的电化学还原,其中将电位范围设定为开路电压(OCV)(第二次循环之后为 3.0V)至 1.5V ,并将扫描速度设定为 0.1mV/sec 。

[0230] 〈加热还原〉

[0231] 对样品1B进行加热还原制造样品2B。具体而言,以 300°C 在减压气氛下进行10小时的加热。

[0232] 《XPS》

[0233] 对样品1A、样品1B、样品2A及样品2B利用XPS进行结合状态及元素组成的评估。

[0234] 〈结合状态〉

[0235] 图14示出利用XPS测定作为原料的单晶石墨、具有氧化石墨烯的样品1A及样品1B、具有被还原的氧化石墨烯的样品2A及样品2B的结合状态的比较。纵轴用百分率示出各结合的比率。通过对利用XPS得到的碳的峰值的位移进行波形解析来算出各结合的比率。

[0236] 关于单晶石墨的结合状态,99.3%为C=C键(碳原子之间的 π 键,也被称为 sp^2 轨道)。

[0237] 在具有氧化石墨烯的样品1A及样品1B不包含C=C键,其结合状态为O=C-O键、C=O键、C-O键、C-C键和C-H键中的任一个。由此可知石墨烯中的碳原子大多由于氧化而失去C=C键。

[0238] 另一方面,经过电化学还原或加热还原的具有被还原的氧化石墨烯的样品2A及样

品2B都包含C=C键。另外,在O=C-O键、C=O键、C-O键、C-C键、C-H键、C=C键的总和中C=C键所占的比率为44.1%以上。由此可知,氧化石墨烯中的碳原子由于还原形成C=C键。

[0239] 根据上述结果可知,即使采用电化学还原和加热还原中的哪一种方法,氧化石墨烯也形成C=C键(碳原子之间的 π 键)。换言之,被还原的氧化石墨烯可以说是具有C=C键的氧化石墨烯。此外,还可以说是在O=C-O键、C=O键、C-O键、C-C键、C-H键、C=C键的总和中C=C键所占的比率为5%以上、10%以上或30%以上的氧化石墨烯。

[0240] 〈元素组成〉

[0241] 图15示出利用XPS测定的与图14同样的样品的表面元素组成的比较。纵轴示出原子%。

[0242] 在单晶石墨中,碳原子的比率为98.5原子%,而氧原子的比率为1.5原子%。

[0243] 包含将单晶石墨氧化而成的氧化石墨烯的样品1A及样品1B包含较多的氧原子,其比率为28.8原子%以上。

[0244] 相对于此,在进行电化学还原或加热还原的具有被还原的氧化石墨烯的样品2A及样品2B中,氧原子的比率减少,其比率为14.8原子%以下。

[0245] 根据上述结果可知,即使采用电化学还原和加热还原中的哪一种方法,也可以将氧原子的比率降低到15原子%以下。换言之,被还原的氧化石墨烯中的氧原子的比率为15原子%以下。

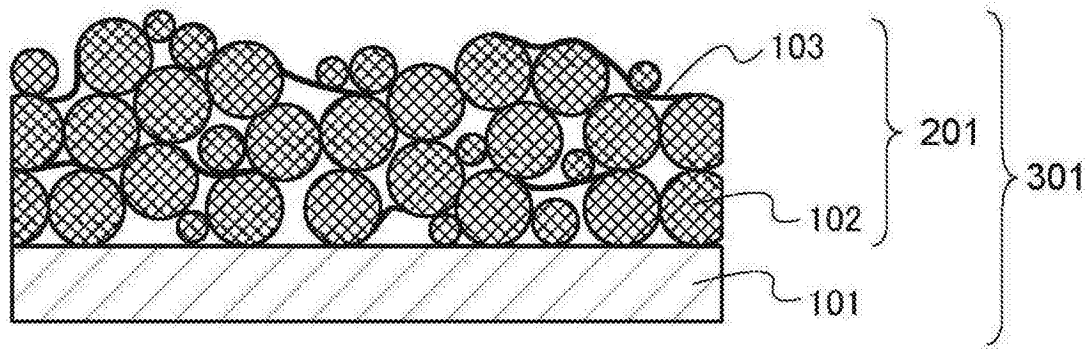


图1A

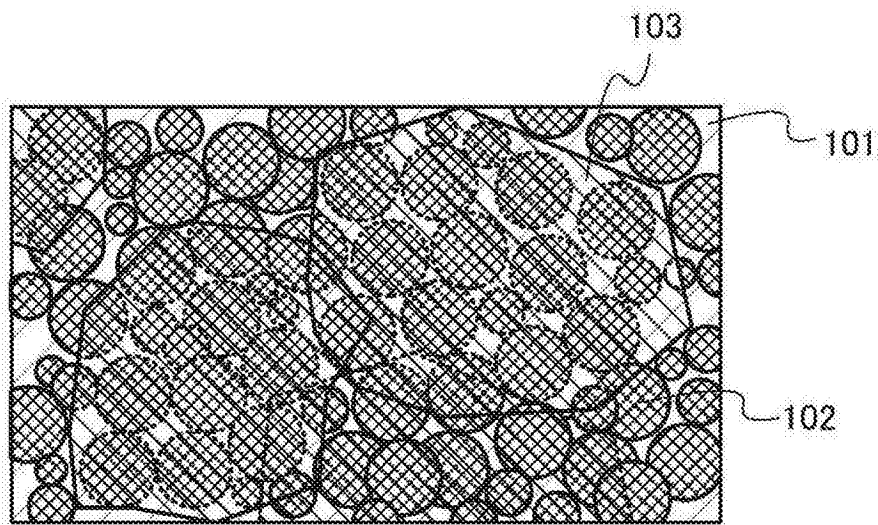


图1B

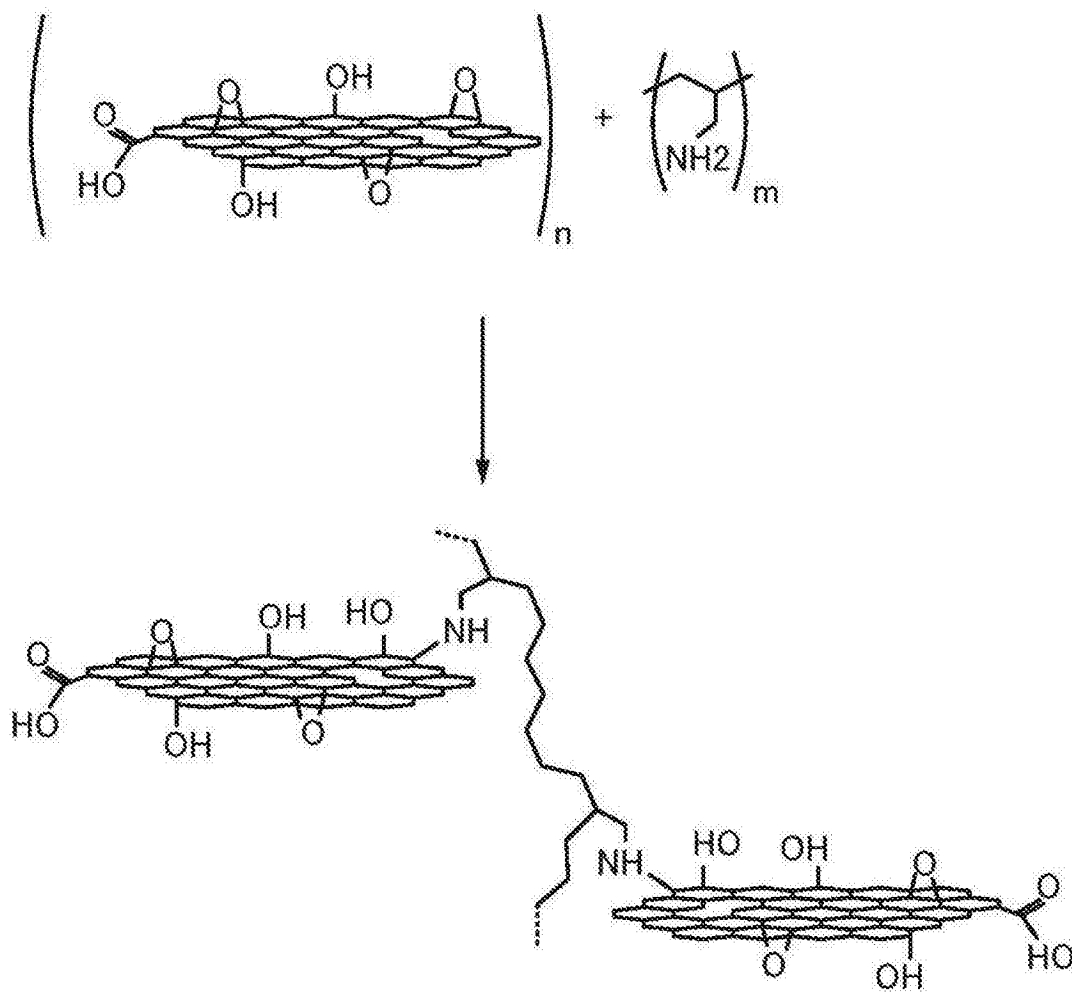


图2

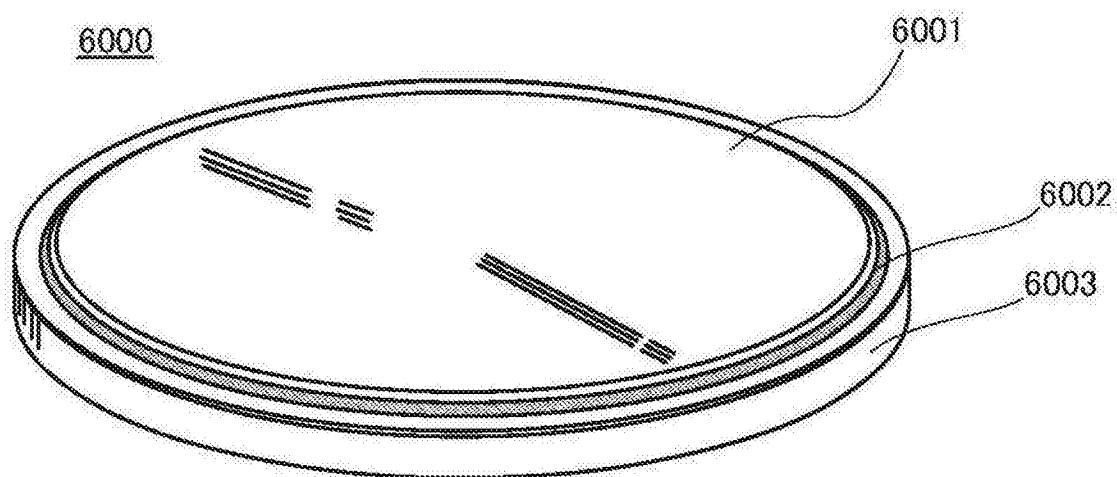


图3A

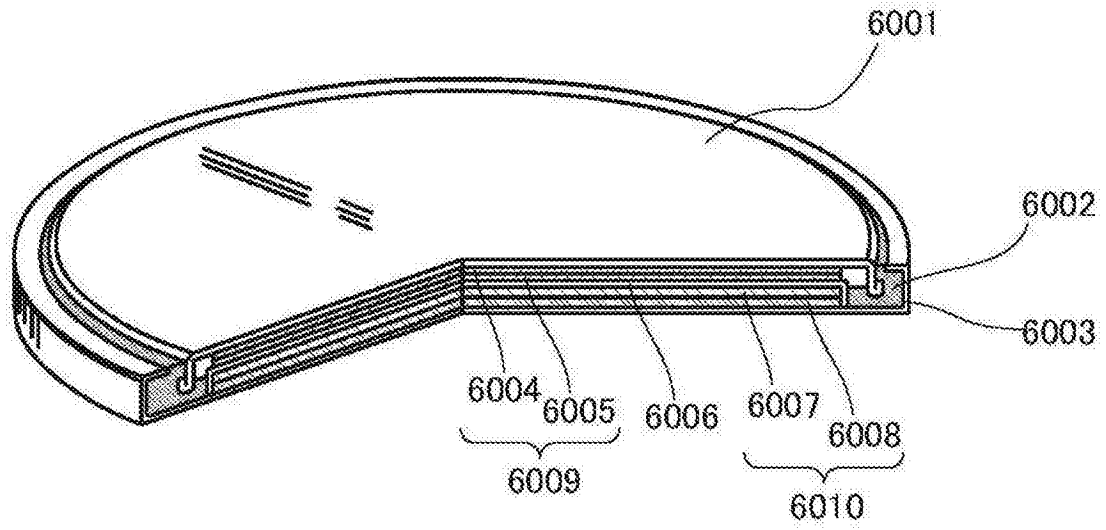
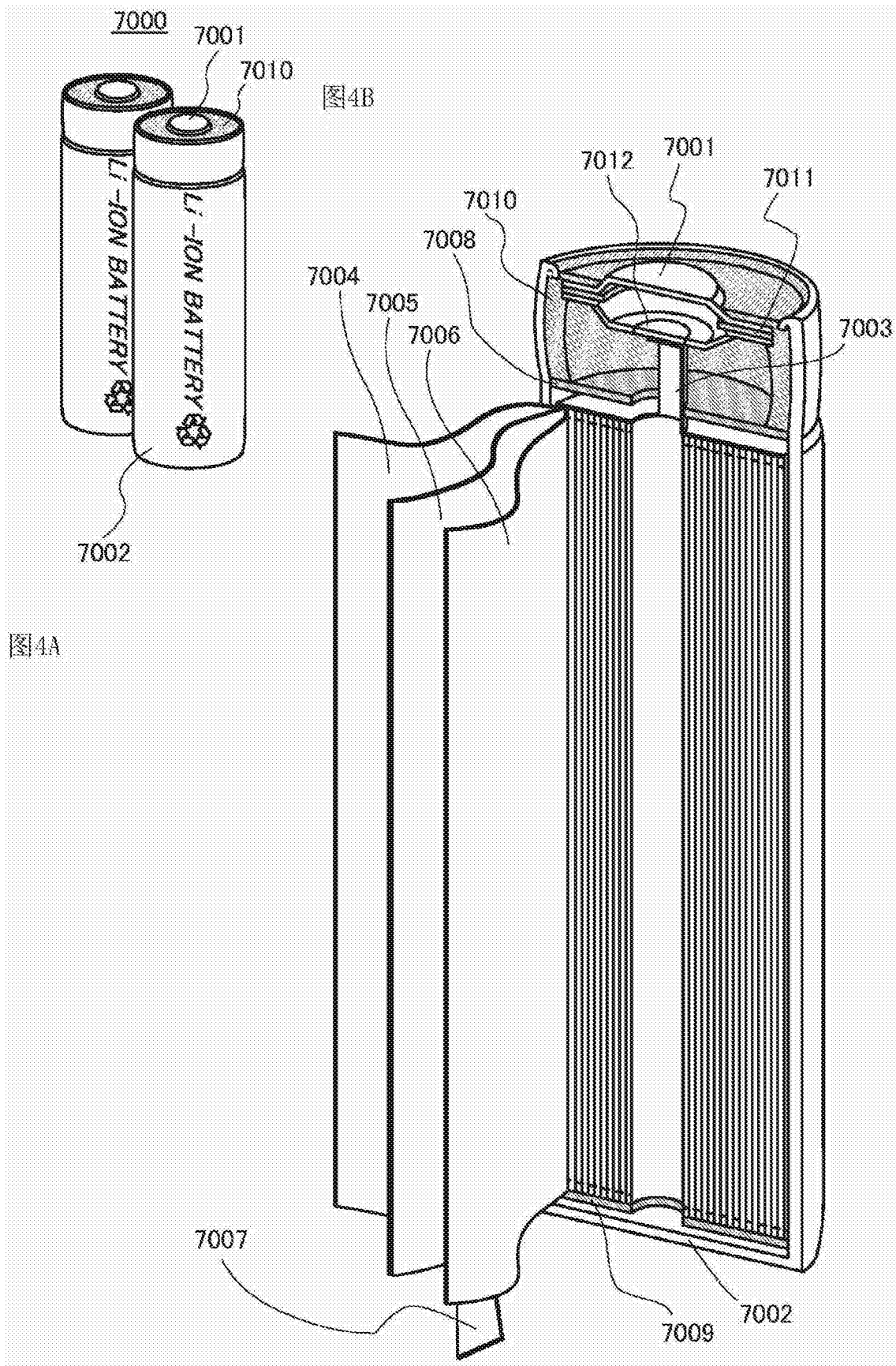


图3B



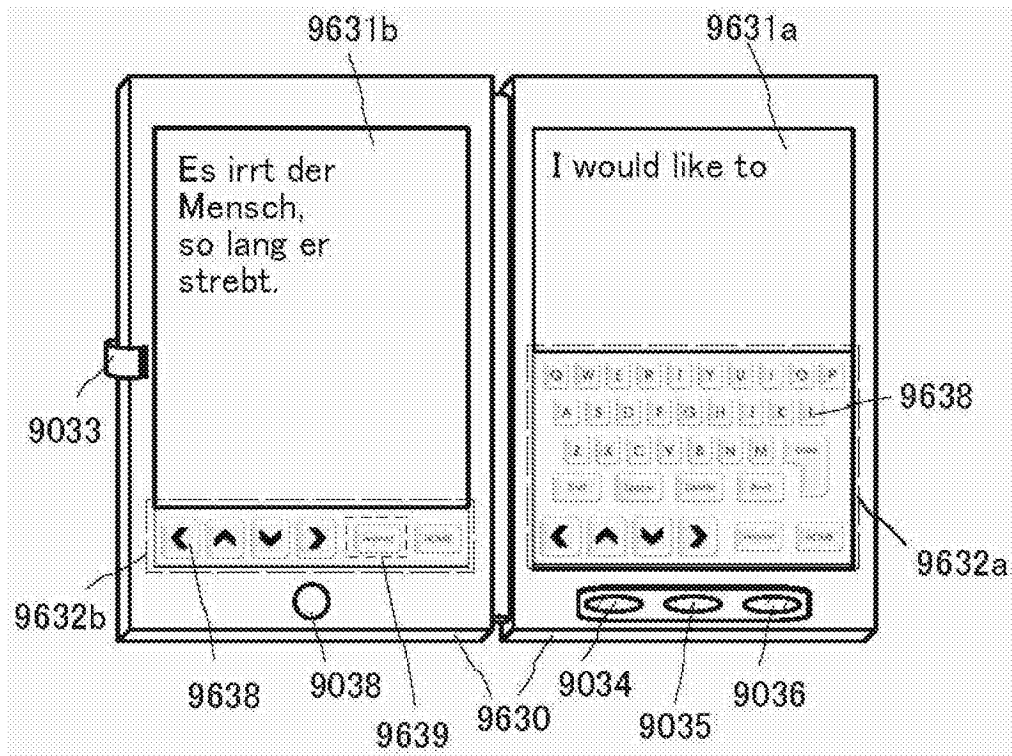


图6A

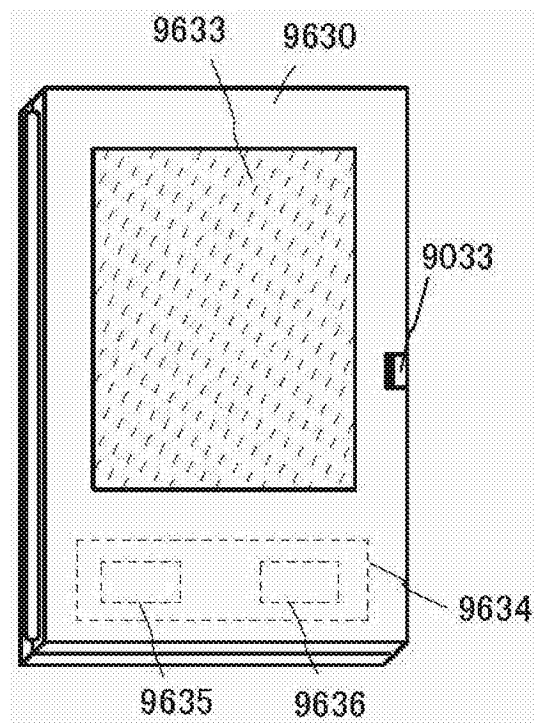


图6B

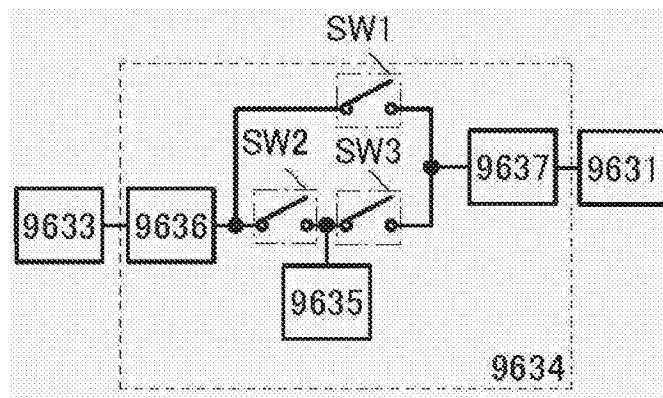


图6C

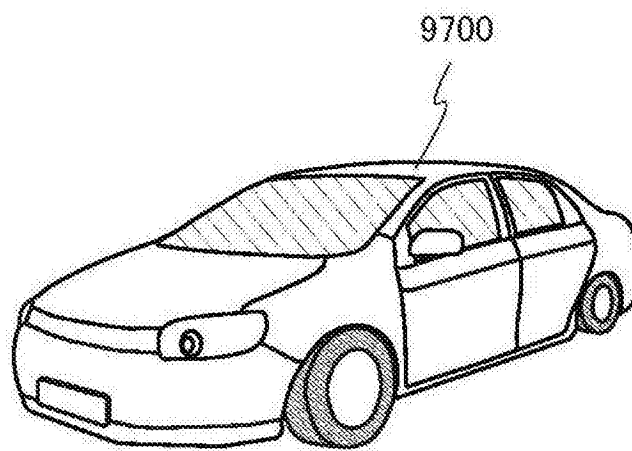


图7A

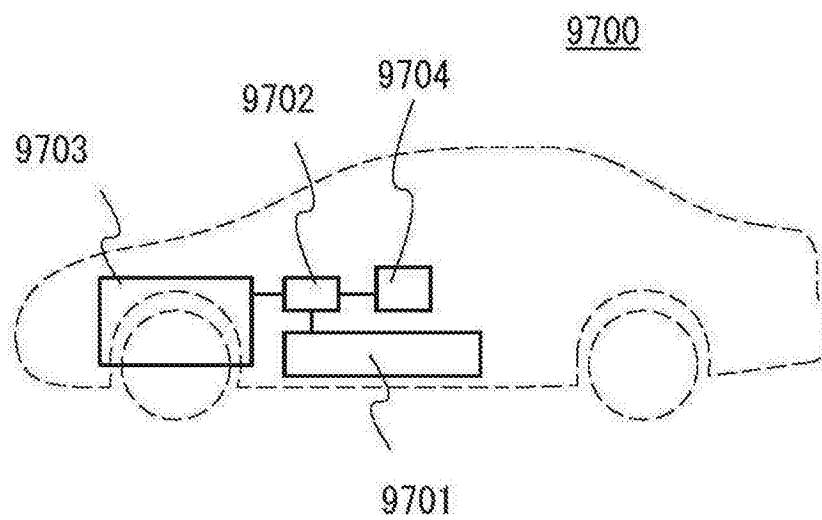


图7B

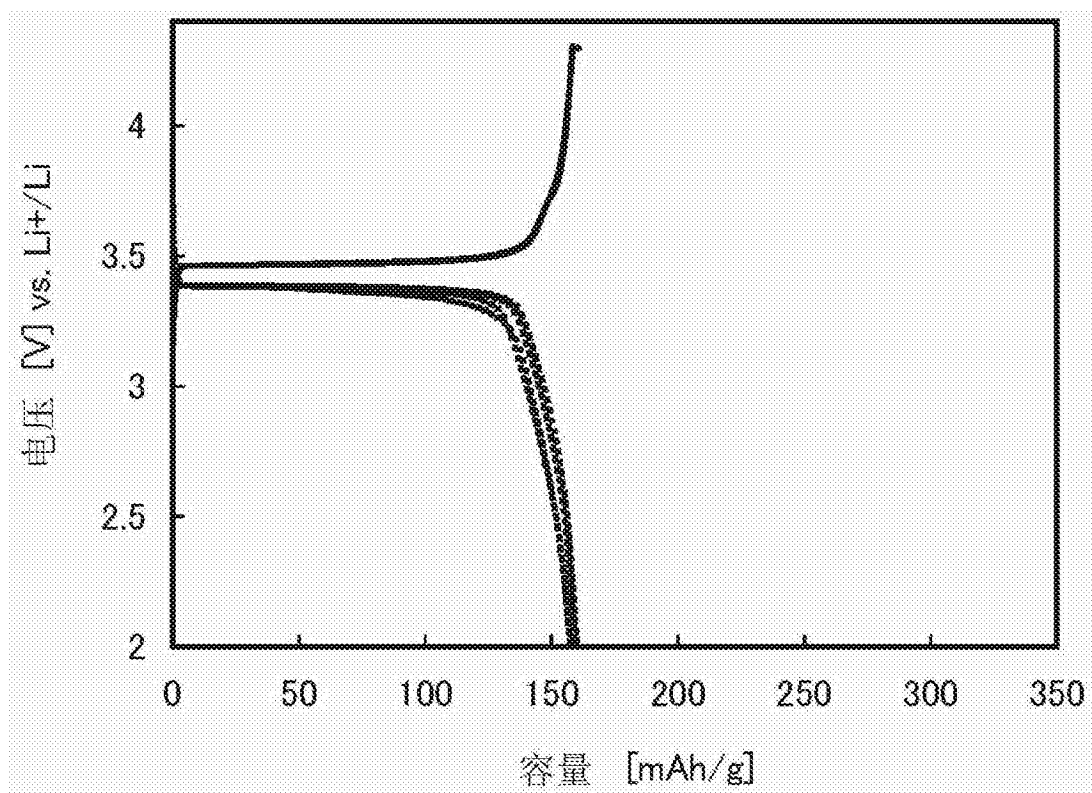


图8A

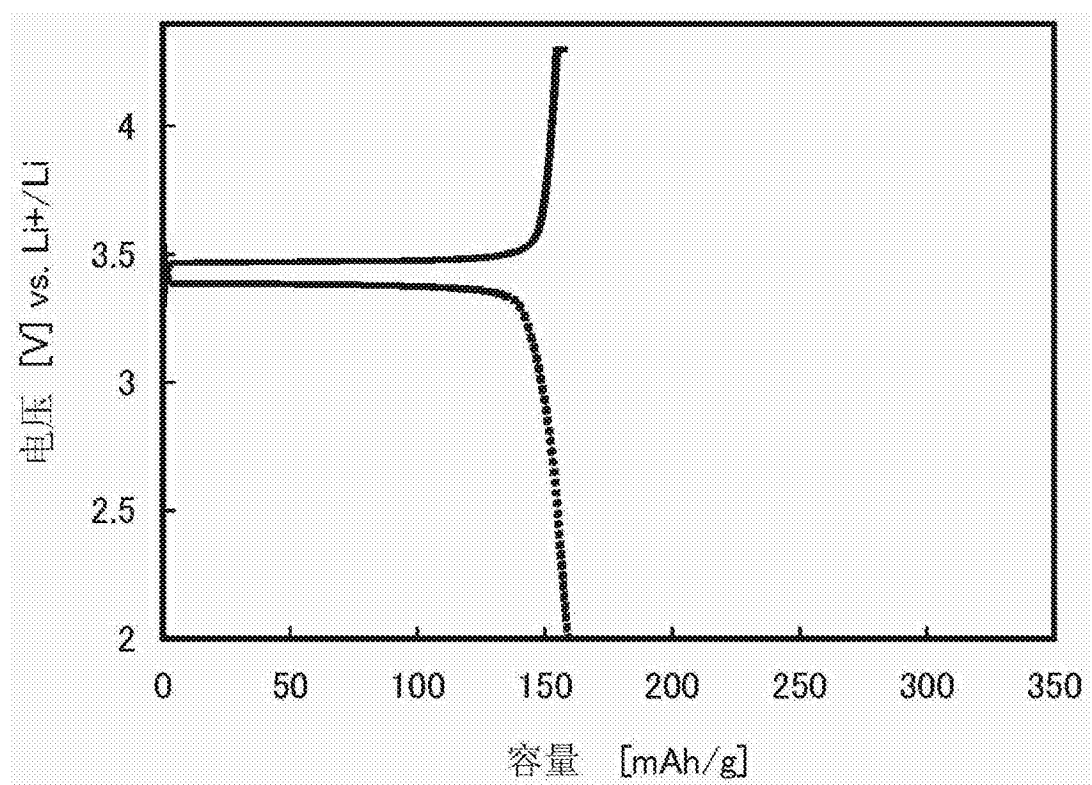


图8B

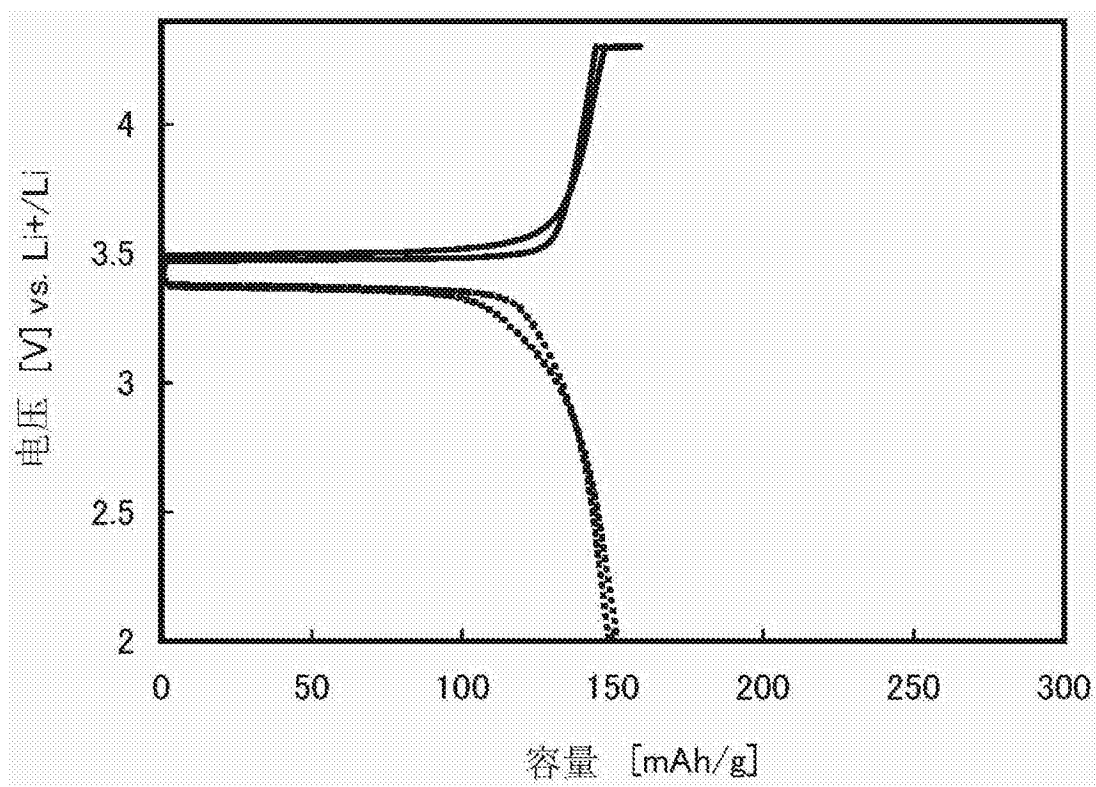


图9A

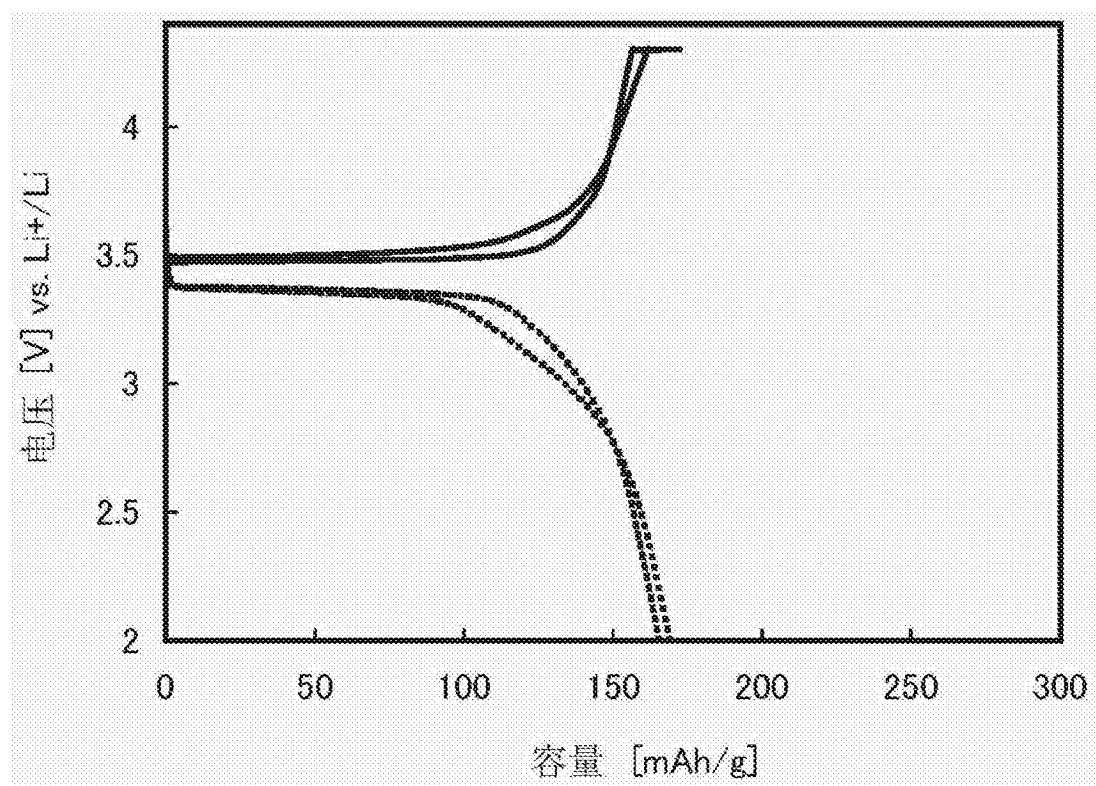


图9B

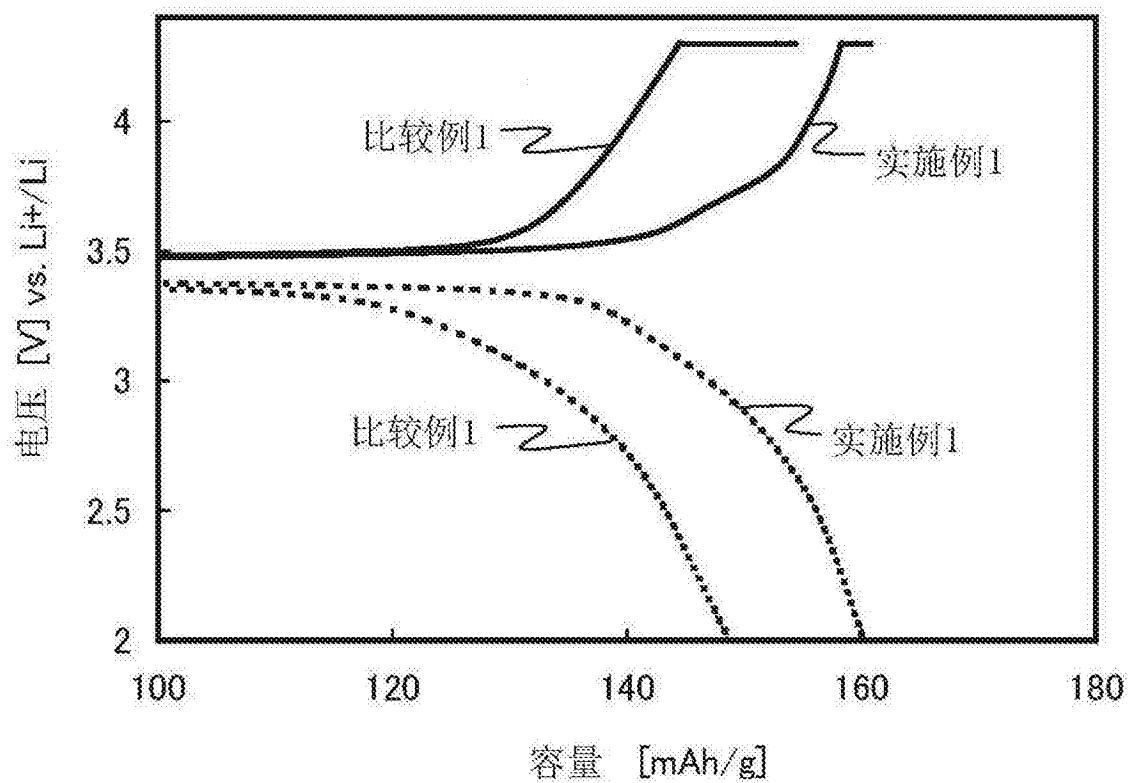


图10

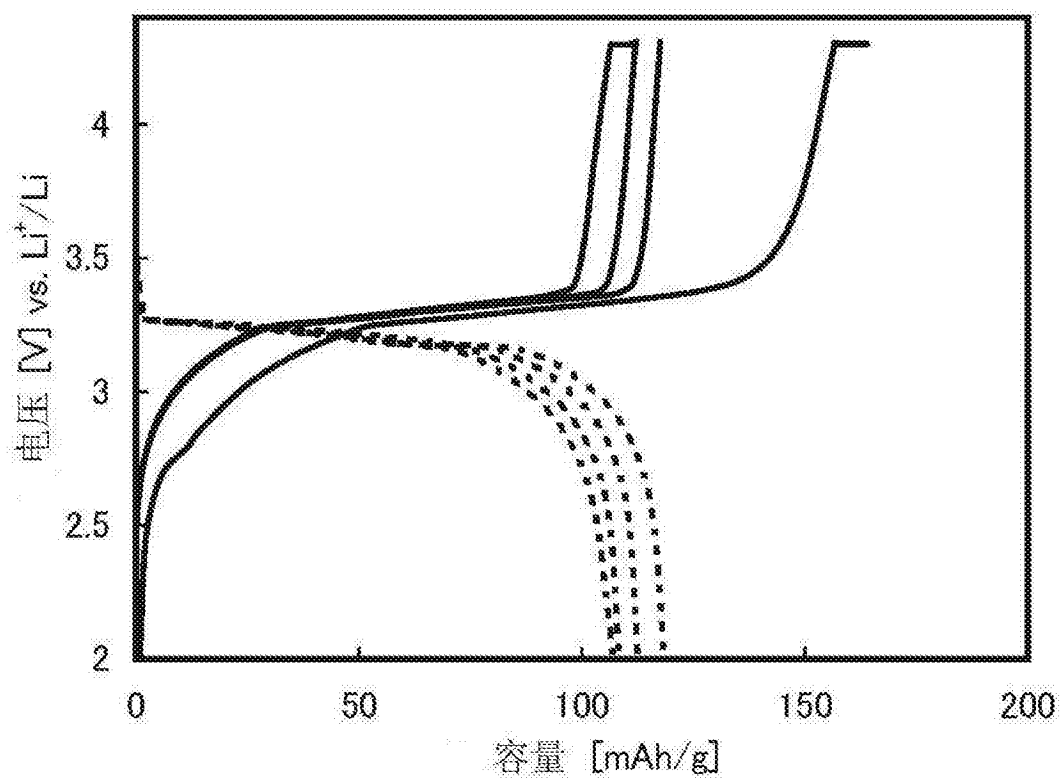


图11

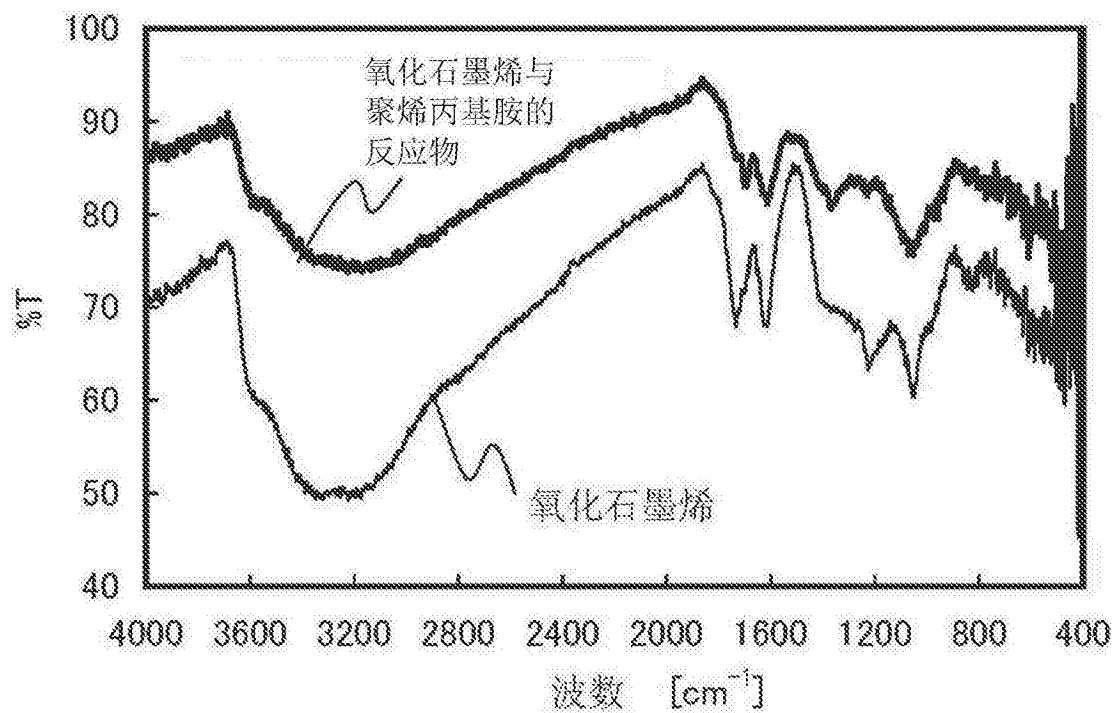


图12

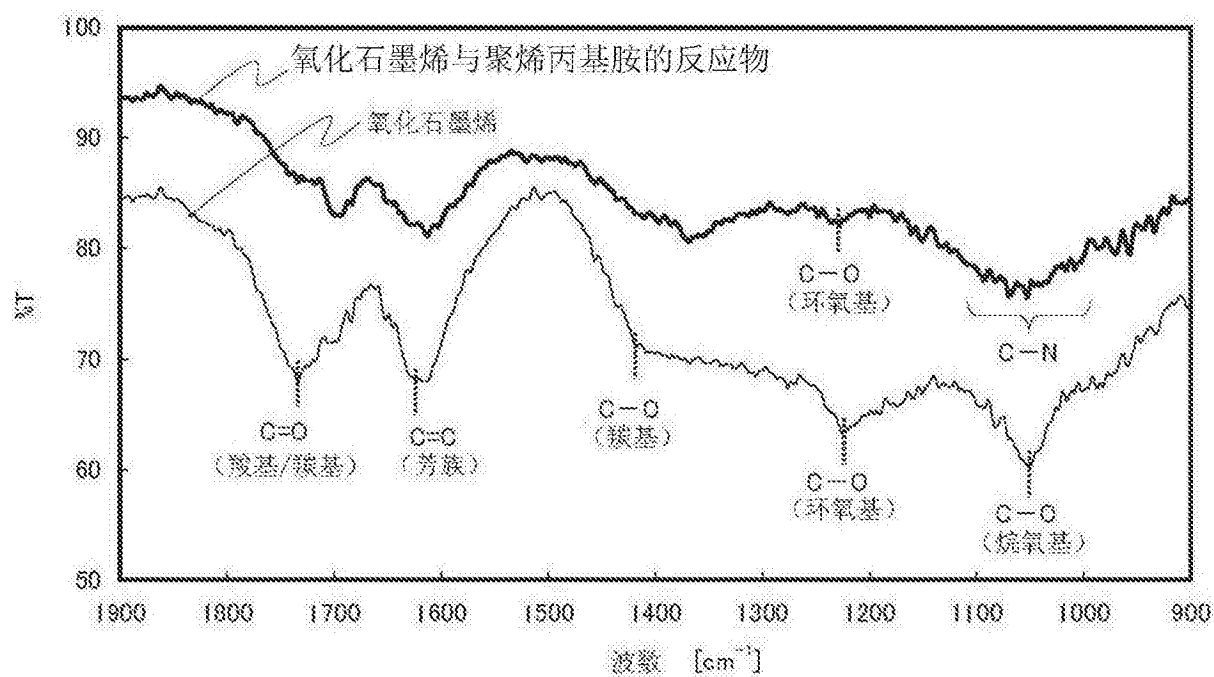


图13

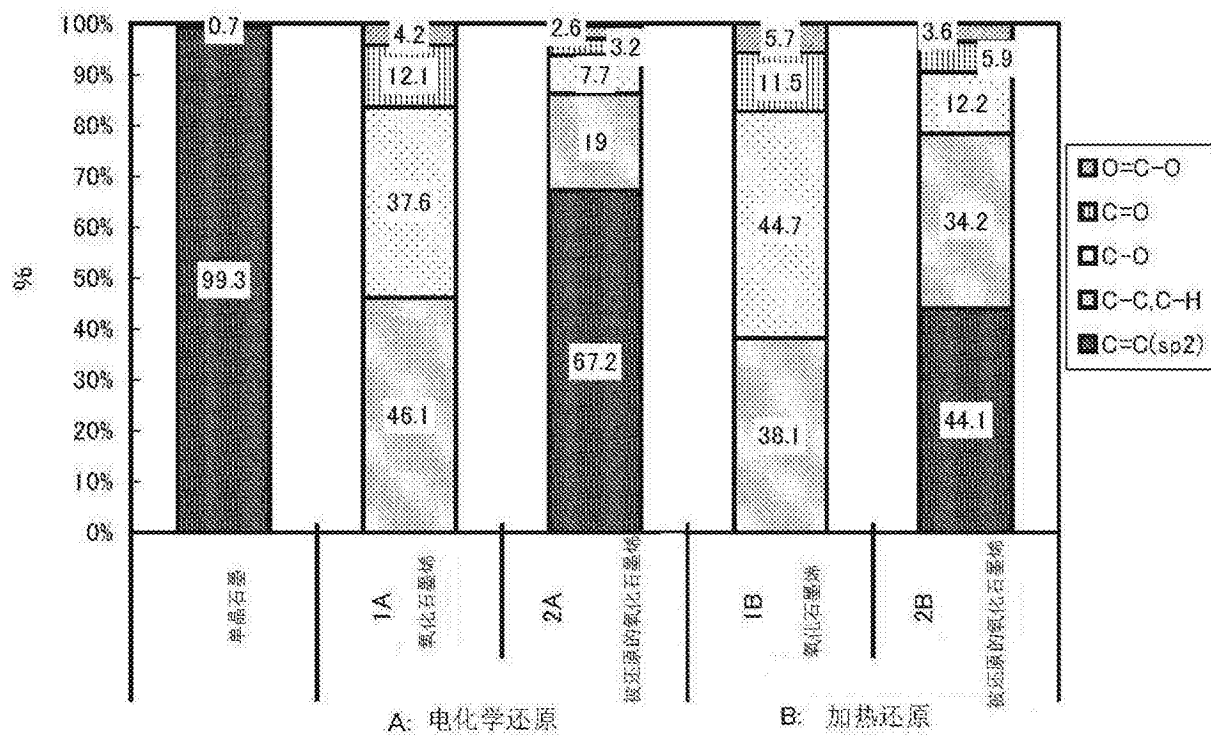


图14

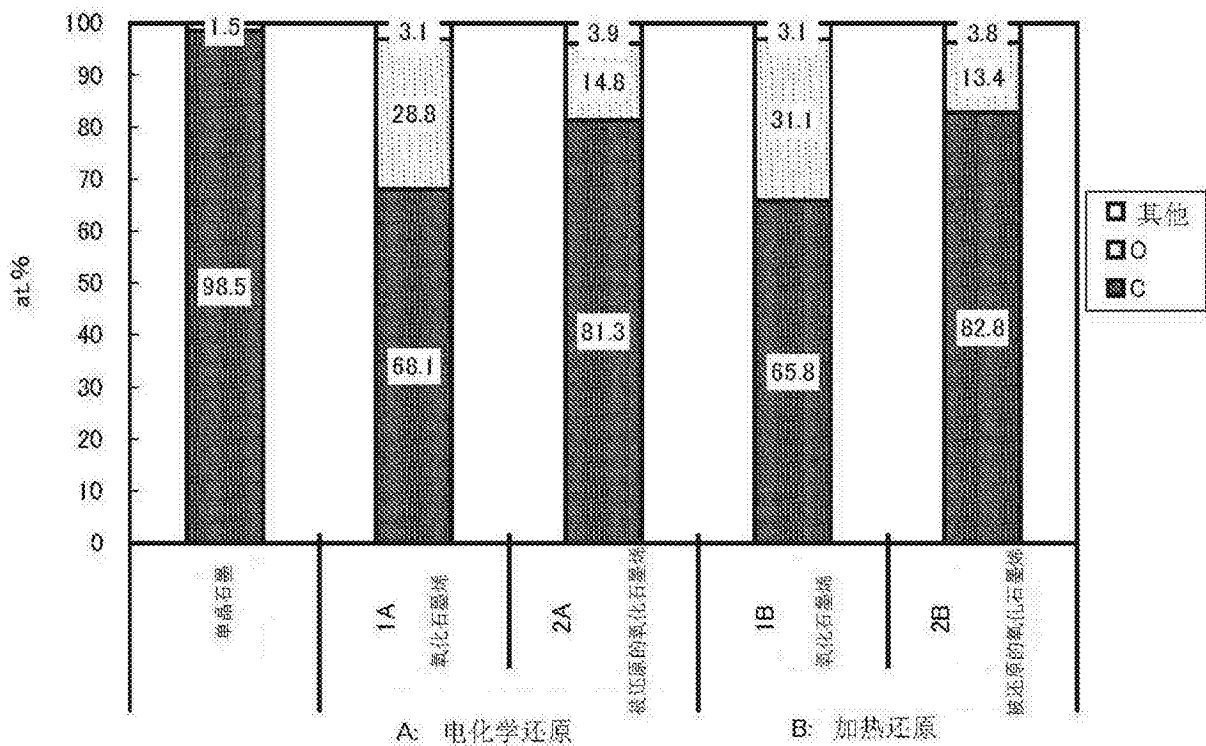


图15