



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103633294 B

(45)授权公告日 2018.02.23

(21)申请号 201310374107.8

(22)申请日 2013.08.26

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103633294 A

(43)申请公布日 2014.03.12

(30)优先权数据

2012-186404 2012.08.27 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

(72)发明人 山梶正树 川上贵洋 元吉真子

矢田部莉加

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 刘偶

(51)Int.Cl.

H01M 4/136(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/052(2010.01)

H01M 4/1397(2010.01)

(56)对比文件

US 2012/0058397 A1, 2012.03.08,

CN 102299326 A, 2011.12.28,

CN 102315423 A, 2012.01.11,

CN 102007070 A, 2011.04.06,

US 2010/0310908 A1, 2010.12.09,

审查员 谢波

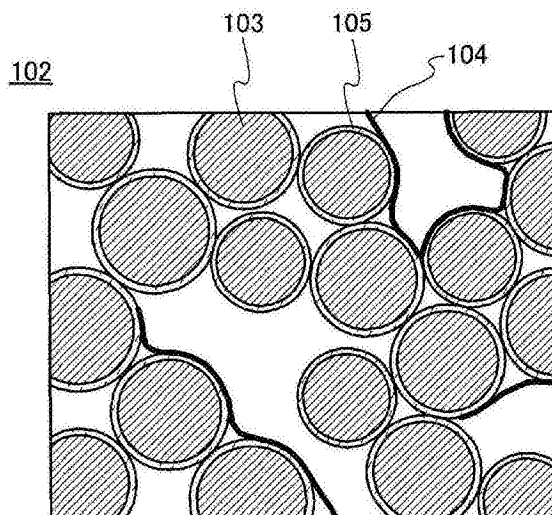
权利要求书2页 说明书19页 附图11页

(54)发明名称

二次电池用正极、二次电池以及二次电池用
正极的制造方法

(57)摘要

提供一种同时实现良好的电池特性与指定的电极强度的二次电池用正极、二次电池以及二次电池用正极的制造方法。一种二次电池用正极,包括:集电体;以及集电体上的活性物质层,其中,所述活性物质层包括活性物质、石墨烯、粘结剂,在活性物质的表面上设置有碳层,并且,活性物质层中的石墨烯的混合比为0.1wt%以上且1.0wt%以下。



1. 一种二次电池用正极, 包括:
集电体; 以及
所述集电体上的活性物质层,
其中, 所述活性物质层包括活性物质、石墨烯以及粘结剂,
碳层与所述活性物质的表面接触,
所述活性物质层中的所述石墨烯的比例为0.1wt%以上且1.0wt%以下,
所述活性物质包含橄榄石型的晶体结构的含锂复合磷酸盐,
并且, 当放电率为1C时, 所述正极的每活性物质重量的放电容量的最大值为140mAh/g以上。
2. 根据权利要求1所述的二次电池用正极, 其中所述活性物质包含磷酸铁锂。
3. 根据权利要求1所述的二次电池用正极, 其中所述碳层的厚度为1nm以上且50nm以下。
4. 根据权利要求1所述的二次电池用正极, 其中所述碳层具有非晶结构。
5. 根据权利要求1所述的二次电池用正极,
其中当电压为下限电压以上时, 所述正极的在测定范围中60%以上的区间的放电曲线为平坦,
并且所述下限电压为2V。
6. 一种包括根据权利要求1所述的二次电池用正极的二次电池。
7. 一种包括根据权利要求6所述的二次电池的电子设备。
8. 一种二次电池用正极, 包括:
集电体; 以及
所述集电体上的活性物质层,
其中, 所述活性物质层包括活性物质、石墨烯以及粘结剂,
碳层与所述活性物质的表面接触,
所述活性物质层中的所述石墨烯的比例为0.1wt%以上且1.0wt%以下,
当放电率为1C时, 所述正极的每活性物质重量的放电容量的最大值为140mAh/g以上,
并且, 在使用直径为6mm的圆筒的卷起试验中所述集电体与所述活性物质层彼此不剥离。
9. 根据权利要求8所述的二次电池用正极, 其中所述活性物质包含磷酸铁锂。
10. 根据权利要求8所述的二次电池用正极, 其中所述碳层的厚度为1nm以上且50nm以下。
11. 根据权利要求8所述的二次电池用正极, 其中所述碳层具有非晶结构。
12. 根据权利要求8所述的二次电池用正极,
其中当电压为下限电压以上时, 所述正极的在测定范围中60%以上的区间的放电曲线为平坦,
并且所述下限电压为2V。
13. 一种包括根据权利要求8所述的二次电池用正极的二次电池。
14. 一种包括根据权利要求13所述的二次电池的电子设备。
15. 一种二次电池用正极的制造方法, 包括如下步骤:

将碳层覆盖于活性物质的表面；
通过将被所述碳层覆盖的所述活性物质和氧化石墨烯混合涅槃来形成混合物；
将所述混合物与粘结剂混合来形成膏状混合物，以使所述混合物中的所述氧化石墨烯的比例为0.2wt%以上且1.0wt%以下；
在集电体上设置所述混合物；以及
将所述氧化石墨烯还原来形成包括石墨烯的活性物质层，
其中，所述活性物质包含橄榄石型的晶体结构的含锂复合磷酸盐，
并且，当放电率为1C时，所述正极的每活性物质重量的放电容量的最大值为140mAh/g以上。

16. 根据权利要求15所述的二次电池用正极的制造方法，其中所述活性物质包括磷酸铁锂。

17. 根据权利要求15所述的二次电池用正极的制造方法，其中所述碳层的厚度为1nm以上且50nm以下。

二次电池用正极、二次电池以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、二次电池以及二次电池用正极的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着移动电话、智能手机、电子书阅读器、便携式游戏机等便携式电子设备的迅速普及,对用作其驱动电源的以锂二次电池为代表的二次电池的研究开发日益火热。此外,例如作为解决地球环境问题和石油资源问题对策的一个环节,混合动力汽车和电动汽车备受瞩目等,在各种用途上二次电池的重要性得到提高。

[0003] 在二次电池中具有高能级密度的锂二次电池广泛普及。锂二次电池包括:包含能够进行锂的吸留及释放的钴酸锂(LiCoO_2)或磷酸铁锂(LiFePO_4)等活性物质的正极;由能够进行锂的吸留及释放的石墨等碳材料构成的负极;以及将由 LiBF_4 、 LiPF_6 等锂盐构成的电解质溶解于碳酸乙烯酯或碳酸二乙酯等有机溶剂中而构成的电解液;等。锂二次电池的充放电通过使二次电池中的锂离子通过电解液在正极与负极之间移动,锂离子嵌入(插入)到正极(负极)的活性物质中并从正极(负极)的活性物质中脱嵌(脱插)来进行。

[0004] 为了使活性物质彼此粘结或使活性物质与集电体粘结,混入粘结剂(也称为binder)。一般作为粘结剂使用具有绝缘性的PVDF(聚偏氟乙烯)等高分子有机化合物,其电子导电性极低。因此,当相对于活性物质的量增加粘结剂的混入量的比例时,电极中的活性物质的量相对降低,因此二次电池的充放电容量降低。

[0005] 因此,在专利文献1中,通过添加乙炔黑(AB)或石墨(黑铅)粒子等导电助剂,来提高活性物质之间或活性物质与集电体之间的电子导电性。由此,能够提供电子导电性高的正极活性物质。

[0006] 但是,因为一般使用的乙炔黑等粒状的导电助剂的平均粒径大,为几十nm至几百nm,所以乙炔黑等粒状的导电助剂难以与活性物质形成面接触而容易形成点接触。因此,活性物质与导电助剂之间的接触电阻会增大。另一方面,当为了增加活性物质与导电助剂之间的接触点而增加导电助剂的量时,电极中的活性物质的量的比例降低,而导致电池的充放电容量的降低。

[0007] 针对于此,在专利文献2中,公开了使用单层石墨烯或多层石墨烯(在文献中将其称为二维碳)代替乙炔黑等粒状的导电助剂。由于单层石墨烯或多层石墨烯具有二维延伸,因此可以提高活性物质之间或导电助剂之间的密接性并可以提高电极的导电性。

[0008] [专利文献1]日本专利申请公开2002-110162号公报

[0009] [专利文献2]日本专利申请公开2012-64571号公报

[0010] 作为这种用于导电助剂的单层石墨烯或多层石墨烯的制造方法,可以举出使用氧化石墨烯作为原料的方法。即,通过从氧化石墨剥离氧化石墨烯的层来得到氧化石墨烯,氧化石墨烯在与构成正极活性物质的主要材料混合并焙烧的同时,氧化石墨烯也被还原,从而形成作为导电助剂的单层石墨烯或多层石墨烯。再者,将形成的由构成正极活性物质的主要材料及石墨烯组成的正极活性物质与粘结剂混合而形成浆料,通过将该浆料涂敷于集

电体上并使其干燥来形成正极。

[0011] 另一方面,本发明者确认到当导电助剂使用如上述那样的使用氧化石墨烯作为原料而形成的单层石墨烯或多层石墨烯时,制造的电极虽然充放电特性良好,但是有时电极强度不够高。

[0012] 电极强度不够高即意味着活性物质层容易从集电体剥离。在批量生产中,将浆料涂敷于集电体上的电极片在焙烧的前后由于搬运被滚筒卷起等而弯曲。因此,在电极强度不够高的情况下,电极片由于搬运时的弯曲而产生剥离,因而不适合批量生产。

[0013] 增加活性物质层中的单层石墨烯或多层石墨烯的量非常有助于提高电极的导电性,但同时也会降低活性物质层中的各个材料之间以及活性物质层与集电体之间的密接性。这是因为如下缘故:因为增加活性物质层中的单层石墨烯或多层石墨烯的量而使粘结剂难以充分地进入到单层或叠层的石墨烯与活性物质之间或者单层或叠层的石墨烯之间,结果导致降低活性物质层的密接性。

[0014] 另一方面,当减少活性物质层中的单层石墨烯或多层石墨烯的量时,由于电极的电阻增大而导致充放电特性的降低。

[0015] 因此,本发明者通过如下测量来进行所需要的粘结剂的混合比的确认:将成为导电助剂的原料的氧化石墨烯的混合比固定为2wt%(重量百分比浓度(重量比)。以下相同。),通过进行卷起试验来分别测量作为粘结剂的聚偏氟乙烯(PVDF)的比例为5wt%、10wt%、20wt%的情况下的各正极的电极强度。

[0016] 作为活性物质使用磷酸铁锂(LiFePO_4)。换言之,将这些材料以磷酸铁锂:氧化石墨烯:PVDF=(98-x):2:x(x为5、10、20中的任一个。单位为wt%)的比例混合涅炼,并将其涂敷于集电体上。在对其进行焙烧之后,在不进行加压工序或氧化石墨烯的还原处理工序的情况下进行电极强度的确认。这是因为如下缘故:在批量生产中,以在进行加压工序或还原处理工序之前电极片由于被卷在滚筒上等而弯曲的搬运为前提。

[0017] 通过将片状的正极卷在直径6mm的圆筒上,并且通过目视确认活性物质层是否剥离来进行电极强度的确认。表1示出其结果。在表1中,圆形符号表示活性物质层没有从集电体剥离,叉符号表示活性物质层从集电体剥离。

[0018] [表1]

[0019]

PVDF混合比	5wt%	10wt%	20wt%
卷起试验(φ 6mm)	×	×	○

[0020] 根据其结果可知,作为粘结剂的PVDF需要以20wt%以上的混合比添加。

[0021] [表2]

[0022]

PVDF 混合比	膜厚度 (μm)	电极密度 (g/cm^3)	活性物质密度 (g/cm^3)	单位体积的容量 (mAh/cm^3)
5wt%	38	1.98	1.84	268
10wt%	30	1.90	1.67	228
20wt%	28	1.71	1.33	171

[0023] 另一方面,如表2所示,随着粘结剂的混合比的增加,电极密度、活性物质密度及单位体积的充放电容量都降低。尤其是,由于粘结剂的混合比的增加而使活性物质的混合比降低,因此正极整体的单位体积的充放电容量降低。另外,电极密度是指活性物质层的每单位体积(cm^3)的活性物质、石墨烯以及粘结剂的重量的总和,活性物质密度是指活性物质层的每单位体积(cm^3)的活性物质的重量。

[0024] 因此,虽然为了提高电极的导电性而使用氧化石墨烯作为导电助剂的原料是有益的,但是有导致电极强度的降低的担忧。另一方面,如果减少使用的氧化石墨烯,则由于电极的电阻增大而使充放电特性降低,另外,如果为了防止电极强度的降低而增加粘结剂的混合比,则充放电容量降低。

发明内容

[0025] 鉴于上述内容,本发明的一个方式的目的之一是提供一种同时实现良好的电池特性与指定的电极强度的二次电池用正极以及二次电池。

[0026] 此外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种同时实现良好的电池特性与指定的电极强度的二次电池用正极的制造方法。

[0027] 在本发明中,为了防止电极强度的降低,减少用作导电助剂的石墨烯的添加量。即,减少用作导电助剂的原料的氧化石墨烯的添加量。另一方面,为了确保电极的导电性且维持充放电容量等电池特性,将碳层设置于活性物质的表面上。由此,可以制造使用石墨烯作为导电助剂的原料的二次电池用正极,其中该二次电池用正极同时实现良好的电池特性与指定的电极强度。

[0028] 换言之,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:集电体;以及该集电体上的活性物质层,其中,活性物质层包括活性物质、石墨烯以及粘结剂,在活性物质的表面上设置有碳层,并且,活性物质层中的石墨烯的混合比为0.1wt%以上且1.0wt%以下。

[0029] 石墨烯用作形成活性物质之间或活性物质与集电体之间的电子导电路径的导电助剂。在本说明书中,石墨烯包括单层石墨烯或两层以上且一百层以下的多层石墨烯。单层石墨烯是指具有 π 键的一原子层的碳分子的薄片。在将氧化石墨烯还原以形成该石墨烯时,氧化石墨烯所包含的氧不一定都脱离,其中一部分氧残留于石墨烯中。当石墨烯包含氧时,氧的比例为石墨烯整体的2atomic%以上且20atomic%以下,优选为3atomic%以上且15atomic%以下。另外,氧化石墨烯是指将上述石墨烯氧化而成的化合物。

[0030] 活性物质的表面的碳层填补由于减少作为导电助剂的原料使用的氧化石墨烯的

添加量而导致的电极的导电性的降低。因此,通过将具有良好的导电性的碳层形成于活性物质的表面上来提高活性物质的导电性,由此可以防止负荷特性的降低。

[0031] 碳层是非晶膜,覆盖粒状的活性物质的表面的全部或一部分。该碳层的膜厚度在极薄的情况下无助于提高电极的导电性,在太厚的情况下活性物质密度降低。因此,优选根据所希望的电池特性设定适当的膜厚度。例如,碳层的膜厚度优选为1nm以上且50nm以下,更优选为5nm以上且10nm以下。

[0032] 另外,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:集电体;以及该集电体上的活性物质层,其中,活性物质层包括活性物质、石墨烯、粘结剂,在活性物质的表面上设置有碳层,在使用直径为6mm的圆筒的卷起试验中集电体与活性物质层不剥离,并且,当将下限电压设定为2V且将放电率设定为1C时,放电容量的最大值为140mAh/g以上,且在测定的放电容量(mAh/g)的区间中60%以上的区间的放电曲线为平坦(plateau)。

[0033] 在此,卷起试验是指在将电极裁切成预定的尺寸并将电极层叠以及卷起等的工序中,确认活性物质层是否从集电体剥离(将其称为电极强度)的试验。该卷起试验是在将电极卷于准备的圆筒(圆柱体)上之后通过目视确认活性物质层是否剥离来进行。所使用的圆筒的直径越小条件越苛刻,虽然在本说明书中使用直径为6mm的圆筒来进行试验,但是在使用直径更小的圆筒的试验中也不剥离的电极是优选的。

[0034] 充电率C表示二次电池充电时的速度。例如,当对电容1(Ah)的电池以1A充电时的充电率为1C。另外,放电率C表示二次电池放电时的速度。例如,当对电容1(Ah)的电池以1A放电时的放电率为1C。

[0035] 放电曲线平坦是指电压为恒定或大致恒定而不受放电容量(mAh/g)的值得影响。电压为大致恒定是指对于放电容量的变化量为10mAh/g的电压变化的绝对值为5mV以内。

[0036] 另外,本发明的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:将碳层覆盖于活性物质的表面,通过将其表面被碳层覆盖的活性物质、氧化石墨烯以及粘结剂以氧化石墨烯的混合比为0.2wt%以上且1.0wt%以下混合涅炼来形成混合物;以及在集电体上设置混合物并将氧化石墨烯还原来形成包括石墨烯的活性物质层。

[0037] 根据本发明的一个方式,可以提供一种同时实现良好的电池特性与指定的电极强度的二次电池用正极以及二次电池。

[0038] 此外,根据本发明的一个方式,可以提供一种同时实现良好的电池特性与指定的电极强度的二次电池用正极的制造方法。

附图说明

[0039] 图1A至图1C是说明二次电池用正极的图;

[0040] 图2是说明正极的制造方法的流程图;

[0041] 图3A和图3B是说明硬币型以及层压型的二次电池的图;

[0042] 图4A和图4B是说明圆筒型二次电池的图;

[0043] 图5是说明电子设备的图;

[0044] 图6A至图6C是说明电子设备的图;

[0045] 图7A和图7B是说明电子设备的图;

- [0046] 图8A和图8B是说明通过SEM观察到的活性物质层的截面的图；
[0047] 图9是说明放电特性的图；
[0048] 图10是说明放电特性的图；
[0049] 图11是说明放电特性的图。

具体实施方式

[0050] 下面,参照附图对实施方式进行说明。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。

[0051] 实施方式1

[0052] 在本实施方式中,参照图1A至图1C对根据本发明的一个方式的二次电池用正极进行说明。

[0053] 图1A是正极的俯视图。作为正极100的结构,在集电体101上设置有活性物质层102。另外,在附图中,虽然仅在集电体101的一个表面上设置有活性物质层102,但是也可以在集电体101的两个表面上设置有活性物质层102。

[0054] 作为集电体101,可以使用不锈钢、金、铂、锌、铁、铜、铝、钛、钽等金属及这些金属的合金等导电性高且不与锂离子等载体离子合金化的材料。另外,也可以使用添加有硅、钛、钨、钼等提高耐热性的元素的铝合金。另外,也可以使用与硅起反应而形成硅化物的金属元素形成。作为与硅起反应而形成硅化物的金属元素,可以举出锆、钛、钪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、钴、镍等。作为集电体101可以适当地使用箔状、板状(薄片状)、网状、圆柱状、线圈状、冲孔金属网状、拉制金属网状等形状。集电体101优选具有10 μ m以上且30 μ m以下的厚度。

[0055] 图1B示出将图1A的一部分扩大的正极100。此外,图1C示出正极100的厚度方向上的截面的一部分。

[0056] 如图1C所示,活性物质层102包括活性物质103、石墨烯104以及粘结剂(未图示)。

[0057] 作为活性物质103使用锂离子等载体离子能够插入/脱离的材料即可,例如可以使用LiFeO₂、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、V₂O₅、Cr₂O₅、MnO₂等化合物。

[0058] 或者,也可以使用橄榄石型的晶体结构的含锂复合磷酸盐(通式为LiMPO₄(M为Fe(II)、Mn(II)、Co(II)、Ni(II)中的一种以上))。作为通式LiMPO₄的典型例子,可以举出LiFePO₄、LiNiPO₄、LiCoPO₄、LiMnPO₄、LiFe_aNi_bPO₄、LiFe_aCo_bPO₄、LiFe_aMn_bPO₄、LiNi_aCo_bPO₄、LiNi_aMn_bPO₄(a+b为1以下,0<a<1,0<b<1)、LiFe_cNi_dCo_ePO₄、LiFe_cNi_dMn_ePO₄、LiNi_cCo_dMn_ePO₄(c+d+e为1以下,0<c<1,0<d<1,0<e<1)、LiFe_fNi_gCo_hMn_iPO₄(f+g+h+i为1以下,0<f<1,0<g<1,0<h<1,0<i<1)等。

[0059] 尤其是,LiFePO₄均衡地满足正极活性物质被要求的项目诸如安全性、稳定性、高容量密度、高电位、初期氧化(充电)时能够抽出的锂离子的存在等,所以是优选的。

[0060] 作为具有层状岩盐型的晶体结构的含锂复合金属氧化物,例如可以举出:钴酸锂(LiCoO₂);LiNiO₂;LiMnO₂;Li₂MnO₃;LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂等NiCo类(通式为LiNi_xCo_{1-x}O₂(0<x<1));LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂等NiMn类(通式为LiNi_xMn_{1-x}O₂(0<x<1));以及LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂等NiMnCo类

(也称为NMC。通式为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x>0, y>0, x+y<1$))。而且,也可以举出 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 、 Li_2MnO_3 - LiMO_2 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$)等。

[0061] 尤其是, LiCoO_2 具有容量大、与 LiNiO_2 相比在大气中稳定、以及与 LiNiO_2 相比热稳定等的优点,所以是优选的。

[0062] 作为具有尖晶石型的晶体结构的含锂复合锰氧化物,例如可以举出 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{MnAl})_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等。

[0063] 当对 LiMn_2O_4 等含有锰的具有尖晶石型的晶体结构的含锂复合锰氧化物混合少量镍酸锂(LiNiO_2 或 $\text{LiNi}_{1-x}\text{MO}_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Al}$ 等))时,具有抑制锰的洗提等优点,所以是优选的。

[0064] 另外,也可以使用通式为 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ (M 为 $\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 中的一种以上, $0\leq j\leq 2$)等的含锂复合硅酸盐。作为通式 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ 的典型例子,可以举出 $\text{Li}_{(2-j)}\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{NiSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{CoSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Ni}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ ($k+l$ 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, $0<m<1, 0<n<1, 0<q<1$)、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_r\text{Ni}_s\text{Co}_t\text{Mn}_u\text{SiO}_4$ ($r+s+t+u$ 为1以下, $0<r<1, 0<s<1, 0<t<1, 0<u<1$)等。

[0065] 此外,作为活性物质103,可以使用以通式 $\text{A}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Al}, \text{X}=\text{S}, \text{P}, \text{Mo}, \text{W}, \text{As}, \text{Si}$)表示的钠超离子导体(nasicon)型化合物。作为钠超离子导体(nasicon)型化合物,可以举出 $\text{Fe}_2(\text{MnO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等。此外,作为活性物质103,可以举出:以通式 $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ 、 Li_5MO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$)表示的化合物; NaF_3 、 FeF_3 等钙钛矿氟化物; TiS_2 、 MoS_2 等金属硫族化合物(硫化物、硒化物、碲化物); LiMVO_4 等具有反尖晶石型的晶体结构的含锂复合钒氧化物;钒氧化物类(V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 LiV_3O_8 等);锰氧化物类;以及有机硫类等材料。

[0066] 另外,当载体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,作为活性物质103也可以使用碱金属(例如,钠、钾等)、碱土金属(例如,钙、锶、钡等)、铍或镁代替上述含锂物质中的锂。

[0067] 作为活性物质103可以使用由具有平均粒径及粒径分布的二次粒子构成的粒状的活性物质,其中该二次粒子是在将原料化合物以指定的比例混合且焙烧来形成烧成物之后,以适当的方法对该烧成物进行粉碎、造粒及分级来形成的。在图1C中示意性地示出球状的活性物质103,但是不局限于该形状。

[0068] 活性物质103的二次粒子的平均粒径可以为500nm以下,优选为50nm以上且500nm以下。

[0069] 此外,将碳层105覆盖于活性物质103的表面的全部或一部分。

[0070] 通过将碳层105覆盖于活性物质103的表面,可以对活性物质103的表面赋予良好的导电性。因此,可以减少作为导电助剂的原料使用的氧化石墨烯的添加量,并且可以提高活性物质的导电性。

[0071] 碳层105是非晶膜,覆盖粒状的活性物质的表面的全部或一部分。该碳层的膜厚度在极薄的情况下无助于提高电极的导电性,在太厚的情况下会使活性物质密度降低。因此,优选根据所希望的电池特性设定适当的膜厚度。例如,将该碳层的膜厚度设定为1nm以上且50nm以下,优选为5nm以上且10nm以下。

[0072] 粘结剂具有将活性物质层102中的添加物彼此或活性物质层102与集电体101粘合

在一起的功能。

[0073] 作为粘结剂(binder),除了典型的聚偏氟乙烯(PVDF)之外,还可以使用聚酰亚胺、聚四氟乙烯、聚氯乙烯、三元乙丙聚合物、丁苯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、氟橡胶、聚醋酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、硝酸纤维素等。

[0074] 石墨烯104用作形成活性物质之间或活性物质与集电极之间的电子导电路径的导电助剂。在作为石墨烯104的原料使用氧化石墨烯,并将该氧化石墨烯还原以形成石墨烯104时,氧化石墨烯所包含的氧不一定都脱离,其中一部分氧残留于石墨烯104中。当石墨烯104包含氧时,氧的比例为石墨烯整体的2atomic%以上且20atomic%以下,优选为3atomic%以上且15atomic%以下。

[0075] 为了与多个活性物质103形成面接触,石墨烯104的一边的长度优选为50nm以上且100 μ m以下,更优选为800nm以上且20 μ m以下。

[0076] 在本发明的一个方式中,活性物质层102中的石墨烯的混合比优选为0.1wt%以上且1.0wt%以下。

[0077] 此外,对活性物质103与粘结剂的混合比没有特别的限制。但是,如果增加活性物质103的混合比,则活性物质密度得到提高,但会使 粘结剂量减少,而难以维持电极强度。与此相反,如果增加粘结剂的混合比,则电极强度得到提高,但是活性物质密度会降低。因此,优选根据所制造的电池特性适当地设定该混合比。例如,可以将粘结剂的混合比设定为5wt%以上且8wt%以下。

[0078] 通过上述的混合比形成活性物质层,如图1C所示,其表面被碳层105覆盖的多个活性物质103彼此接触,并且,石墨烯104与多个活性物质103形成面接触,由此可以提高活性物质层102中的导电性。另一方面,由于将碳层105覆盖于活性物质103的表面,因此可以减少作为导电助剂使用的石墨烯104的添加量,而可以防止由于石墨烯104的添加量的增大而导致的电极强度的降低。

[0079] 上述的二次电池用正极可以同时实现良好的电池特性与指定的电极强度。

[0080] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0081] 实施方式2

[0082] 在本实施方式中,参照图2对实施方式1所说明的二次电池用正极的制造方法进行说明。

[0083] 图2是示出根据本发明的一个方式的二次电池用正极的制造方法的流程图。首先,制造对正极100的活性物质层102添加的活性物质103,在该活性物质103的表面形成碳层105(步骤S11)。

[0084] 作为活性物质103可以使用实施方式1所说明的磷酸铁锂(LiFePO₄)等的材料。例如,通过在丙酮或水等中将活性物质103与碳层的原料混合涅炼,可以将碳层105形成于该活性物质103的表面。通过混合涅炼,将碳层的原料覆盖于活性物质103的表面的全部或一部分,并且通过对其例如以600℃左右进行焙烧,使碳层的原料碳化而形成碳层105。

[0085] 作为碳层105的原料可以使用葡萄糖、果糖、纤维素、木糖、蔗糖等糖类等的碳水化合物。

[0086] 通过形成碳层105,可以得到导电性高的活性物质103。碳层105 是非晶膜,覆盖粒状的活性物质的表面的全部或一部分。该碳层105的膜厚度在极薄的情况下无助于提高电

极的导电性,但在太厚的情况下会使活性物质密度降低。因此,优选根据所希望的电池特性设定适当的膜厚度。例如,碳层105的膜厚度优选为1nm以上且50nm以下,更优选为5nm以上且10nm以下。

[0087] 接着,将其表面被碳层105覆盖的活性物质、粘结剂以及氧化石墨烯混合涅炼来制造混合物(步骤S12)。

[0088] 如实施方式1所说明,作为粘结剂可以使用聚偏氟乙烯(PVDF)、聚酰亚胺、聚四氟乙烯、聚氯乙烯、三元乙丙聚合物、丁苯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、氟橡胶、聚醋酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、硝酸纤维素等。

[0089] 作为在后面用作导电助剂的石墨烯104的原料,使用氧化石墨烯。氧化石墨烯可以通过Hummers法、Modified Hummers法、或石墨类的氧化等各种合成法来制造。另外,根据本发明的氧化石墨烯的制造方法不受氧化石墨烯的剥离程度的限制。即,不管石墨烯的剥离容易还是困难,都可以制造正极。

[0090] 例如,Hummers法是将鳞片状石墨等的石墨氧化来形成氧化石墨的方法。形成的氧化石墨是通过石墨中的有些部分被氧化来与羧基等的羰基、羟基等的官能团结合而成的,石墨的结晶性降低,且层间距离变宽。因此,通过进行超声波处理等容易分离层间,由此可以得到氧化石墨烯。

[0091] 另外,氧化石墨烯的一边的长度(也称为鳞片尺寸)为50nm以上且100 μ m以下,优选为800nm以上且20 μ m以下。在鳞片尺寸小于粒状活性物质103的平均粒径的情况下,氧化石墨烯难以与多个活性物质103形成面接触,因此难以提高活性物质层102的电子导电性。

[0092] 对N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)或二甲基甲酰胺等极性溶剂中添加如上所述的氧化石墨烯、其表面被碳层105覆盖的活性物质103以及粘结剂,然后混合涅炼而调制成膏状的混合物。

[0093] 在此,在去除上述极性溶剂的混合物中(即,在活性物质103、氧化石墨烯以及粘结剂的混合物中),优选氧化石墨烯以0.2wt%以上且1.0wt%以下的混合比混合涅炼。

[0094] 此外,对活性物质103与粘结剂的混合比没有特别的限制。但是,如果增加活性物质103的混合比,虽然活性物质密度得到提高,但由于粘结剂量减少,造成难以维持电极强度。与此相反,如果增加粘结剂的混合比,虽然电极强度得到提高,但是活性物质密度降低。因此,优选根据所制造的电池特性适当地设定该混合比。例如,优选将粘结剂的混合比设定为5wt%以上且8wt%以下。

[0095] 膏状的混合物虽然通过对极性溶剂添加活性物质103、粘结剂以及氧化石墨烯来形成,但是对将其添加到极性溶剂的顺序没有特别的限制。即,作为对极性溶剂的添加,例如既可以按活性物质103、氧化石墨烯、粘结剂的顺序来进行,又可以按氧化石墨烯、活性物质103、粘结剂的顺序来进行。

[0096] 另外,在混合涅炼的工序中,既可以适当地施加超声波振动以促进溶质的分散,又可以适当地增加极性溶剂的添加量以调整混合物的粘度。

[0097] 接着,通过使用涂布辊等的辊涂法、丝网印制法、刮匀涂装法(doctor blade method)、涂敷法诸如旋涂法、棒涂法(bar coating method)等,将在步骤S12中制造的混合物设置于集电极101的一个表面或两个表面上(步骤S13)。

[0098] 另外,为了提高活性物质层102与集电极101的密接性等,可以预先对设置混合物

的集电极101的表面进行基底处理。

[0099] 接着,通过通风干燥或减压(真空)干燥等方法来使设置于集电极101上的该混合物干燥(步骤S14)。该干燥例如可以利用50℃以上且170℃以下的热风进行1分钟以上且10小时以下,优选为1分钟以上且1小时以下。通过该步骤来使包含在活性物质层102中的极性溶剂蒸发。此外,对其气氛没有特别的限制。

[0100] 接着,为了氧化石墨烯的还原以及电极的干燥而进行加热处理(步骤S15)。本干燥工序通过在减压气氛下例如以130℃以上且200℃以下进行10小时以上且30小时以下的加热来进行。由此,使残留于混合物中的极性溶剂蒸发并使含有在氧化石墨烯中的氧脱离。其结果,可以使氧化石墨烯成为石墨烯。通过该还原处理来形成的石墨烯的重量大约是氧化石墨烯的一半。

[0101] 另外,氧化石墨烯所包含的氧不一定都脱离,其中一部分氧残留于石墨烯中。当石墨烯104包含氧时,氧的比例为石墨烯整体的2atomic%以上且20atomic%以下,优选为3atomic%以上且15atomic%以下。

[0102] 另外,氧化石墨烯的还原处理不局限于如上所述的通过进行加热处理的还原(以下称为热还原),也可以通过如下的与热还原不同的还原方法来进行:通过利用使用肼等还原剂的化学反应进行的还原(以下称为化学还原);以及通过在电解液中对电极施加使氧化石墨烯还原的电位的电化学还原(以下称为电化学还原)等。

[0103] 接着,对电极加压来对活性物质层进行压缩(步骤S16)。

[0104] 另外,在步骤S14与步骤S15之间也可以增加加压工序。以与步骤S16中的加压间隔(gap)相同的间隔进行加压,并以电极的膜厚度减少大约20%的方式进行压缩。由此,可以提高电极密度以及活性物质密度。

[0105] 最后,将通过上述步骤制造的叠层结构体加工为指定的形状来形成二次电池用正极(步骤S17)。

[0106] 通过上述的制造方法制造二次电池用正极,可以同时实现良好的电池特性与指定的电极强度。

[0107] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0108] 实施方式3

[0109] 在本实施方式中,参照图3A和图3B及图4A和图4B对使用实施方式1所示的二次电池用正极的各种二次电池进行说明。

[0110] (硬币型二次电池)

[0111] 图3A示出硬币型(单层扁平型)的二次电池的外观,还示出其截面结构的一部分。

[0112] 在硬币型二次电池450中,兼用作正极端子的正极包壳(positive electrode can)451和兼用作负极端子的负极包壳(negative electrode can)452由使用聚丙烯等形成的垫片453绝缘并密封。正极454由正极集电极455和以与其接触的方式设置的正极活性物质层456形成。另外,负极457由负极集电极458和以与其接触的方式设置的负极活性物质层459形成。在正极活性物质层456与负极活性物质层459之间设置有隔离体460和电解液(未图示)。

[0113] 作为正极454使用上述实施方式所示的正极100。

[0114] 另一方面,作为负极457可以使用各种负极。例如,负极457可以由负极集电极458

和设置于其上的负极活性物质层459构成。

[0115] 负极457通过利用CVD法、溅射法或涂敷法等负极集电体458上形成负极活性物质层459来制造。

[0116] 作为负极集电体458,可以使用铝、铜、镍、钛等金属及铝-镍合金、铝-铜合金等导电性高的材料。作为负极集电体458可以适当地使用箔状、板状(薄片状)、网状、冲孔金属网状、拉制金属网状等的形状。负极集电体458的厚度优选为10 μ m以上且30 μ m以下。

[0117] 作为负极活性物质,只要是载体离子能够插入/脱离的材料,就没有特别的限制。作为负极活性物质,例如可以使用锂金属、碳材料、硅或合金类材料诸如锡等。作为碳类材料,例如可以使用块状石墨、鳞片状石墨、土状石墨等天然石墨、中间相碳微球(MCMB)、沥青基碳纤维、沥青焦炭、集结石墨、HOPG(高定向热解石墨)等人造石墨等的石墨、碳黑、活性炭、碳纳米纤维、焦炭等。

[0118] 作为负极活性物质可以使用能够利用与载体离子的合金化或脱合金化反应进行充放电反应的金属。作为该金属,例如可以使用Mg、Ca、Al、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Ag、Au、Zn、Cd、Hg等。这种金属的容量比石墨大,尤其是, Si(硅)的理论容量大幅度地提高,即4200mAh/g。因此,作为负极活性物质优选使用硅。作为使用这种元素的合金类材料,例如可以举出SiO、Mg₂Si、Mg₂Ge、SnO、SnO₂、Mg₂Sn、SnS₂、V₂Sn₃、FeSn₂、CoSn₂、Ni₃Sn₂、Cu₆Sn₅、Ag₃Sn、Ag₃Sb、Ni₂MnSb、CeSb₃、LaSn₃、La₃Co₂Sn₇、CoSb₃、InSb和SbSn等。

[0119] 此外,作为负极活性物质,可以使用二氧化钛(TiO₂)、锂钛氧化物(Li₄Ti₅O₁₂)、锂-石墨层间化合物(Li_xC₆)、五氧化铌(Nb₂O₅)、氧化钨(WO₂)、氧化钼(MoO₂)等氧化物。

[0120] 此外,作为负极活性物质,可以使用锂和过渡金属的氮化物的具有Li₃N型结构的Li_{3-x}M_xN(M=Co、Ni、Cu)。例如, Li_{2.6}Co_{0.4}N₃显现大充放电容量(900mAh/g),所以是优选的。

[0121] 由于当使用锂和过渡金属的氮化物时,在负极活性物质中包含锂离子,因此优选与用作正极活性物质的不包含锂离子的V₂O₅、Cr₃O₈等材料组合。注意,即使当将含有锂离子的材料用作正极活性物质时,通过预先使包含在正极活性物质中的锂离子脱离,作为负极活性物质也可以使用锂和过渡金属的氮化物。

[0122] 当使用硅作为负极活性物质时,可以使用非晶(amorphous)硅、微晶硅、多晶硅或它们的组合。一般地,结晶性越高硅的导电性越高,因此作为导电性高的电极硅可以用于蓄电装置。另一方面,当硅是非晶时,与硅是结晶的情况相比,可以吸留锂离子等载体离子,因此可以提高放电容量。

[0123] 在通过涂敷法形成负极活性物质层459的情况下,对负极活性物质添加导电助剂或粘结剂来制造负极浆料,并将其涂敷于负极集电体458上且进行干燥,即可。

[0124] 接着,作为隔离体460,例如可以使用纤维素(纸)、聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚丁烯、尼龙、聚酯、聚砜、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、四氟乙烯等多孔绝缘体。另外,也可以使用玻璃纤维等无纺布或玻璃纤维与高分子纤维复合的隔离膜。

[0125] 作为电解液的溶剂,优选使用非质子有机溶剂,例如可以以任意组合及比率使用碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯、碳酸氯苯基、碳酸亚乙烯酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、甲酸甲酯、醋酸甲酯、丁酸甲酯、1,3-二氧六环、1,4-二氧六环、乙二醇二甲醚(DME)、二甲亚砜、二乙醚、甲基二甘醇二甲醚(methyl diglyme)、乙腈、苯腈、四氢呋喃、环丁砜、磺内酯等中的一种或上述中

的两种以上。此外,当作为电解液的溶剂使用凝胶化的高分子材料时,防漏液性等的安全性得到提高。并且,能够实现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、丙烯酸树脂胶、丙烯腈胶、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、氟类聚合物等。另外,通过作为电解液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),即使由于二次电池的内部短路、过充电等而使内部温度上升,也可以防止二次电池的破裂或起火等。

[0126] 作为溶解于上述的溶剂的电解质,例如可以以任意组合及比率使用 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等锂盐中的一种或上述中的两种以上。

[0127] 作为正极包壳451、负极包壳452,可以使用在二次电池的充放电中对电解液等液体具有抗蚀性的镍、铝、钛等金属、上述金属的合金、上述金属与其他金属的合金(例如,不锈钢等)、上述金属的叠层、上述金属与所述合金的叠层(例如,不锈钢/铝等)、上述金属与其他金属的叠层(例如,镍/铁/镍等)。正极包壳451与正极454电连接,负极包壳452与负极457电连接。

[0128] 将上述负极457、正极454及隔离体460浸渍到电解液中,如图3A所示,将正极包壳451设置于下方,依次层叠正极454、隔离体460、负极457、负极包壳452,隔着垫片453将正极包壳451与负极包壳452压合,来制造硬币型二次电池450。

[0129] (层压型二次电池)

[0130] 接下来,参照图3B对层压型二次电池的一个例子进行说明。图3B为便于说明而露出其内部结构的一部分。

[0131] 图3B所示的层压型二次电池470包括:包含正极集电体471及正极活性物质层472的正极473;包含负极集电体474及负极活性物质层475的负极476;隔离体477;电解液(未图示);以及外包装体478。在设置于外包装体478内的正极473与负极476之间设置有隔离体477。此外,在外包装体478内充满电解液。另外,在图3B中,使用一层正极473、一层负极476、一层隔离体477,但是也可以成为交替层叠上述三者的叠层型二次电池。

[0132] 作为正极473使用上述实施方式所示的正极100。

[0133] 此外,作为电解液可以使用与上述的硬币型二次电池相同的电解质和溶剂。

[0134] 在图3B所示的层压型二次电池470中,正极集电体471及负极集电体474还用作与外部电接触的端子(极耳)。因此,正极集电体471及负极集电体474的一部分露出到外包装体478的外侧。

[0135] 在层压型二次电池470中,作为外包装体478,例如可以使用如下三层结构的层压薄膜:在由聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、离聚物、聚酰胺等的材料构成的膜上设置铝、不锈钢、铜、镍等的柔性优良的金属薄膜,并且在该金属薄膜上作为外包装体的外表面设置聚酰胺类树脂、聚酯类树脂等的绝缘性合成树脂薄膜。通过采用上述三层结构,可以遮断电解液及气体的透过,同时也确保绝缘性并具有耐电解液性。

[0136] (圆筒型二次电池)

[0137] 接下来,参照图4A和图4B对圆筒型二次电池的一个例子进行说明。如图4A所示,圆筒型二次电池480在顶面具有正极盖(电池盖)481,并在侧面及底面具有电池罐(外装罐)

482。上述正极盖481与电池罐(外装罐)482通过垫片(绝缘垫片)490绝缘。

[0138] 图4B是示意性地示出圆筒型二次电池的截面的图。在中空圆柱状电池罐482的内侧设置有电池元件,在该电池元件中,带状的正极484和带状的负极486夹着隔离体485被卷绕。虽然未图示,但是电池元件以中心销为中心被卷绕。电池罐482的一端关闭且另一端开着。

[0139] 作为正极484,使用上述实施方式所示的正极100。由于根据本发明的二次电池用正极具有指定的电极强度,因此可以被卷绕而使用。

[0140] 作为电池罐482可以使用在二次电池的充放电中对电解液等液体具有抗蚀性的镍、铝、钛等金属、上述金属的合金、上述金属与其他金属的合金(例如,不锈钢等)、上述金属的叠层、上述金属与所述合金的叠层(例如,不锈钢/铝等)、上述金属与其他金属的叠层(例如,镍/铁/镍等)。在电池罐482的内侧,正极、负极及隔离体被卷绕的电池元件由对置的一对绝缘板488和绝缘板489夹持。

[0141] 另外,在设置有电池元件的电池罐482的内部中注入有电解液(未图示)。作为电解液,可以使用与上述的硬币型或层压型二次电池相同的电解质和溶剂。

[0142] 因为用于圆筒型二次电池的正极484及负极486被卷绕,所以在集电体的两个面形成活性物质。正极484与正极端子(正极集电导线)483连接,而负极486与负极端子(负极集电导线)487连接。正极端子483及负极端子487都可以使用铝等金属材料。将正极端子483电阻焊接到安全阀机构492,而将负极端子487电阻焊接到电池罐482底。安全阀机构492与正极盖481通过PTC(Positive Temperature Coefficient:正温度系数)元件491电连接。当电池的内压的上升超过指定的阈值时,安全阀机构492切断正极盖481与正极484的电连接。另外,PTC元件491是其电阻当温度上升时增大的热敏感电阻元件,并通过电阻增大限制电流而防止异常发热。作为PTC元件,可以使用钛酸钡(BaTiO_3)类半导体陶瓷等。

[0143] 在本实施方式中,虽然作为二次电池示出硬币型、层压型及圆筒型二次电池,但是可以使用其他密封型二次电池、方型二次电池等各种形状的二次电池。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。

[0144] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0145] 实施方式4

[0146] 根据本发明的一个方式的二次电池可以用作利用电力驱动的各种各样的电子设备的电源。

[0147] 作为使用根据本发明的一个方式的二次电池的电子设备的具体例子,可以举出电视机或显示器等显示装置、照明装置、台式或笔记本型等个人计算机、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、遥控操作机、台钟、挂钟、无绳电话子机、步话机、移动电话机、车载电话、便携式游戏机、计步器、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、摄像机或数字静态照相机等影像拍摄装置、玩具、电动剃须刀、电动牙刷器、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、空调设备诸如加湿器、除湿器及空调等、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、DNA保存用冷冻器、手电筒、电动工具、烟探测器、助听器、心脏起搏器、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、煤气表或水表等计量器具、传送带、电梯、自动扶梯、工业机器人、无线用中继局、移动电话的基站、蓄电系统、用于使电力均匀化或智能电网的蓄电装置等。另外，利用来自二次电池的电力通过电动机推进的移动体等也包括在电子设备的范畴内。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、固定翼机或旋转翼机等飞机、火箭、人造卫星、太空探测器、行星探测器、宇宙飞船等。

[0148] 另外，在上述电子设备中，作为用来供应大部分的耗电量的主电源，可以使用根据本发明的一个方式的二次电池。或者，在上述电子设备中，作为当来自主电源或商业电源的电力供应停止时能够进行对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二次电池。或者，在上述电子设备中，作为与来自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子设备的辅助电源，可以使用根据本发明的一个方式的二次电池。

[0149] 图5示出上述电子设备的具体结构。在图5中，显示装置500是使用根据本发明的一个方式的包括二次电池用正极的二次电池504的电子设备的例子。具体而言，显示装置500相当于电视广播接收用显示装置，包括壳体501、显示部502、扬声器部503及二次电池504等。二次电池504设置于壳体501的内部。显示装置500既可以接受来自商业电源的电力供应，又可以使用蓄积在二次电池504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，通过将二次电池504用作不间断电源，也可以利用显示装置500。

[0150] 作为显示部502，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。

[0151] 另外，除了电视广播接收用以外，用于个人计算机或广告显示等的信息显示用显示装置也包括在显示装置中。

[0152] 在图5中，安镶型照明装置510是使用根据本发明的一个方式的包括二次电池用正极的二次电池513的电子设备的例子。具体而言，照明装置510包括壳体511、光源512及二次电池513等。虽然在图5中例示出二次电池513设置于安镶有壳体511及光源512的天花板514的内部的情况，但是二次电池513也可以设置于壳体511的内部。照明装置510既可以接受来自商业电源的电力供应，又可以使用蓄积在二次电池513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，通过将二次电池513用作不间断电源，也可以利用照明装置510。

[0153] 另外，虽然在图5中例示出设置于天花板514的安镶型照明装置510，但是二次电池既可以用于设置于天花板514以外的例如侧壁515、地板516或窗户517等的安镶型照明装置，又可以用于台式照明装置等。

[0154] 另外，作为光源512，可以使用利用电力人工性地得到光的人工光源。具体而言，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。

[0155] 在图5中，具有室内机520及室外机524的空调器是使用根据本发明的一个方式的

包括二次电池用正极的二次电池523的电子设备的一个例子。具体而言,室内机520包括壳体521、送风口522及二次电池523等。虽然在图5中例示出二次电池523设置于室内机520中的情况,但是二次电池523也可以设置于室外机524中。或者,也可以在室内机520和室外机524的双方中设置有二次电池523。空调器既可以接受来自商业电源的电力供应,又可以使用蓄积在二次电池523中的电力。尤其是,当在室内机520和室外机524的双方中设置有二次电池523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,通过将二次电池523用作不间断电源,也可以利用空调器。

[0156] 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包括二次电池用正极的二次电池用于在一个壳体中具有室内机的功能和室外机的功能的一体式空调器。

[0157] 在图5中,电冷藏冷冻箱530是使用根据本发明的一个方式的包括二次电池用正极的二次电池534的电子设备的例子。具体而言,电冷藏冷冻箱530包括壳体531、冷藏室门532、冷冻室门533及二次电池534等。在图5中,二次电池534设置于壳体531的内部。电冷藏冷冻箱530既可以接受来自商业电源的电力供应,又可以使用蓄积在二次电池534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,通过将二次电池534用作不间断电源,也可以利用电冷藏冷冻箱530。

[0158] 另外,在上述电子设备中,微波炉等高频加热装置和电饭煲等电子设备在短时间内需要高功率。因此,通过将二次电池用作用来辅助商业电源不能充分供应的电力的辅助电源,可以防止当使用电子设备时商业电源的总开关跳闸。

[0159] 另外,在不使用电子设备的时间段,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例(称为电力使用率)低的时间段中,通过将电力蓄积在二次电池中,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,作为电冷藏冷冻箱530,在气温低且不进行冷藏室门532或冷冻室门533的开关的夜间,将电力蓄积在二次电池534中。并且,在气温高且进行冷藏室门532或冷冻室门533的开关的白天,通过将二次电池534用作辅助电源,可以抑制白天的电力使用率。

[0160] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0161] 实施方式5

[0162] 接下来,参照图6A至图6C对作为便携式电子设备的一个例子的便携式信息终端进行说明。

[0163] 图6A和图6B示出能够进行对折的平板终端600。图6A是打开状态,并且平板终端600包括壳体601、显示部602a、显示部602b、显示模式切换开关603、电源开关604、省电模式切换开关605、以及操作开关607。

[0164] 在显示部602a中,能够将其一部分用作触摸屏的区域608a,并且能够通过触摸所显示的操作键609来输入数据。此外,在显示部602a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602a的全部区域具有触摸屏的功能的结构。例如,能够使显示部602a的整个面显示键盘按钮来将其用作触摸屏,并且将显示部602b用作显示屏面。

[0165] 此外,在显示部602b中也与显示部602a相同,能够将显示部602b的一部分用作触摸屏的区域608b。另外,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

610的位置,能够在显示部602b上显示键盘按钮。

[0166] 此外,也可以对触摸屏的区域608a和触摸屏的区域608b同时进行触摸输入。

[0167] 另外,显示模式切换开关603能够进行竖屏显示和横屏显示等显示方向的切换、黑白显示以及彩色显示的切换。省电模式切换开关605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。

[0168] 此外,虽然图6A示出显示部602b与显示部602a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,并且它们的显示品质也可以不同。例如,可以使用显示部中的一方能够进行比另一方更高精细度的显示的显示面板。

[0169] 图6B是盖合状态,平板终端600包括壳体601、太阳能电池611、充放电控制电路650、电池651以及DCDC转换器652。此外,在图6B中,作为充放电控制电路650的一个例子,示出包括电池651、DCDC转换器652的结构,并且电池651包含在上述实施方式中说明的根据本发明的一个方式的包括二次电池用正极的二次电池。

[0170] 另外,因为平板终端600能够对折,所以当不使用时能够合上壳体601。因此,能够保护显示部602a、显示部602b,由此可以提供一种耐久性良好且从长期使用的观点来看可靠性良好的平板终端600。

[0171] 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。

[0172] 通过利用安装于平板终端的表面的太阳能电池611,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611设置于壳体601的一个表面或两个表面上,由此可以高效地对电池651进行充电。

[0173] 另外,参照图6C所示的框图对图6B所示的充放电控制电路650的结构和工作进行说明。图6C示出太阳能电池611、电池651、DCDC转换器652、转换器653、开关SW1至SW3以及显示部602,并且电池651、DCDC转换器652、转换器653以及开关SW1至SW3对应于图6B所示的充放电控制电路650。

[0174] 首先,说明当利用外光使太阳能电池611发电时的工作的例子。使用DCDC转换器652对太阳能电池所产生的电力的电压进行升压或降压以使其成为用来给电池651充电的电压。并且,当利用来自太阳能电池611的电力使显示部602工作时使开关SW1成为导通,并且,利用转换器653将该电力的电压升压或降压为显示部602所需要的电压。另外,当不进行显示部602中的显示时,可以使SW1成为截止且使SW2成为导通而给电池651充电。

[0175] 此外,虽然作为发电单元的一个例子示出太阳能电池611,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))等其他发电单元给电池651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。

[0176] 另外,只要具备上述实施方式所说明的根据本发明的一个方式的包括二次电池用正极的二次电池,则当然不局限于图6A至图6C所示的电子设备。

[0177] 实施方式6

[0178] 再者,参照图7A和图7B说明电子设备的一个例子的移动体的例子。

[0179] 可以将上述实施方式所说明的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应电力,可以给控制用电池充电。另外,当移动体为铁路用电动车辆时,可以从架空电缆或导电轨供应电力来进行充电。

[0180] 图7A和图7B示出电动汽车的一个例子。电动汽车660安装有电池661。电池661的电力由控制电路662调整输出而供应到驱动装置663。控制电路662由包含未图示的ROM、RAM、CPU等的处理装置664 控制。

[0181] 驱动装置663是利用单个直流电动机或单个交流电动机,或者将电动机和内燃机组合而构成。处理装置664根据电动汽车660的驾驶员的操作信息(加速、减速、停止等)、行车信息(爬坡、下坡等,或者行车中的车轮受到的负荷等)等的输入信息,向控制电路662输出控制信号。控制电路662利用处理装置664的控制信号调整从电池661供应的电能控制驱动装置663的输出。当安装交流电动机时,虽然未图示,但是还安装有将直流转换为交流的逆变器。

[0182] 通过利用插件技术从外部供应电力来可以给电池661充电。例如,从商业电源通过电源插头给电池661进行充电。通过AC/DC转换器等转换装置将来自外部的电力转换为具有恒定电压值的直流恒定电压来进行充电。通过安装根据本发明的一个方式的包括二次电池用正极的二次电池作为电池661,可以有助于电池的高容量化等并改进便利性。另外,当能够通过提高电池661的特性来进行电池661本身的小型轻量化时,有助于实现车辆的轻量化,所以可以减少耗油量。

[0183] 另外,只要具备根据本发明的一个方式的包括二次电池用正极的二次电池,则当然不局限于上述所示的电子设备。

[0184] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0185] 实施例1

[0186] (电极的制造)

[0187] 作为实施例制造根据本发明的正极。以下示出其制造方法。

[0188] 准备利用实施方式2所说明的方法制造的在其表面上设置有碳层的磷酸铁锂(LiFePO_4)以及作为极性溶剂的NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)。使用混炼机以2000rpm对其进行5分钟的搅拌及混合,并施加3分钟的超声波振动。然后,将以2000rpm进行1分钟的搅拌及混合以及施加3分钟的超声波振动的工序分别进行两次来制成混合物。接着,在该混合物中加入氧化石墨烯,使用混炼机以2000rpm进行5分钟的搅拌及混合5次。然后,加入作为粘结剂的PVDF并使用混炼机以2000rpm 进行5分钟的搅拌及混合,再加入NMP以调整粘度,并以2000rpm进行1分钟的搅拌及混合。对设置有碳层的磷酸铁锂、氧化石墨烯以及PVDF进行称量调整并使形成的混合物中的上述三者的混合比(去除极性溶剂)为:94.4:0.6:5(单位:wt%)。

[0189] 使用涂敷装置(applicator)将通过上述步骤形成的混合物以10mm/sec的速度涂敷于用作集电体的铝箔上。在以80℃对其进行热风干燥40分钟来使极性溶剂挥发之后,使用加压机以电极厚度大约降低20%的方式压缩活性物质层。

[0190] 接着,在减压气氛下以170℃的温度加热10小时来对电极进行干燥,并将氧化石墨烯还原来形成用作导电助剂的石墨烯。

[0191] 然后,以与上述加压间隙相同的间隔再次使用加压机使活性物质层压缩,对其进

行打孔来制造二次电池用正极。

[0192] (活性物质层的观察)

[0193] 为了在视觉上确认活性物质层的结构,通过SEM(Scanning Electron Microscope:扫描电子显微镜)对以上述条件制造的活性物质层进行了观察。

[0194] 在图8A和图8B为观察上述活性物质层的截面的SEM照片。在SEM照片中,观察到多个粒状活性物质。在一部分中确认到聚集的活性物质。在此,白色线状物或纽状物是石墨烯。在多个粒状的活性物质之间的缝隙(空隙(void))中观察到线状或纽状的石墨烯,石墨烯附着于粒状的活性物质表面。在图8B中,为了强调以白色粗线示出图8A的SEM照片中的石墨烯的一部分。由此可知,石墨烯701与多个粒状的活性物质700形成面接触而三维地分散在活性物质层中。因此,确认到在活性物质层内部中为了提高活性物质层的导电性石墨烯形成电子导电的路径。

[0195] (放电特性的评估)

[0196] 将通过所述步骤制造的二次电池用正极安装于半电池中,并测定电池的放电特性。使用CR2032型(直径为20mm,高度为3.2mm)硬币型电池的方式进行特性评估。另外,作为负极使用锂箔,作为隔离体使用25 μ m厚的聚丙烯(PP)膜、作为电解液使用以1mol/L的浓度将六氟磷酸锂(LiPF₆)溶解于以1:1的体积比混合碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合溶液中的电解液。充电以0.2C的充电率进行CCCV充电,上限电压为4.3V。在放电中,分别以0.2C、1C、5C的放电率进行CC放电,下限电压为2V。另外,测定温度为25℃。下限电压2V时的放电容量为放电容量的最大值。

[0197] 图9示出电池的放电特性的测定结果。横轴表示每活性物质重量的放电容量(单位:mAh/g),纵轴表示电压(单位:Volt)。放电曲线710(粗线)示出放电率为0.2C时的结果,放电曲线711(实线)示出放电率为1C时的结果,放电曲线712(虚线)示出放电率为5C时的结果。

[0198] 在放电率为0.2C的情况下,放电曲线710在放电容量为5mAh/g至130mAh/g的范围内示出具有平坦区域的良好特性。另外,在放电率为1C的情况下,也可以确认到足够宽的平坦区域。在测定的放电容量的区间中60%以上的区间的放电曲线为平坦。在放电率为5C的情况下,虽然平坦区域减少,但是可以确认到足够用作二次电池用正极。

[0199] 另外,在放电率为0.2C的情况下,放电容量的最大值为152mAh/g,在放电率为1C的情况下,为143mAh/g,在放电率为5C的情况下,为125mAh/g。在放电率为1C的情况下,放电容量的最大值为140mAh/g以上,是良好的结果。

[0200] 根据上述结果可知,包含将去除了极性溶剂的混合物的混合比设定为:设置有碳层的磷酸铁锂:氧化石墨烯:PVDF=94.4:0.6:5(单位:wt%)而制造的活性物质层的二次电池用正极具有良好的性能。

[0201] 接着,将混合物中的氧化石墨烯的混合比分别设定为0wt%、0.2wt%、0.4wt%以及1wt%而制造电池,测定这些电池的放电特性并与上述氧化石墨烯的混合比为0.6wt%的电池的测定结果进行比较。

[0202] 在此,将混合物中的PVDF的混合比固定为5wt%。除了改变用作导电助剂的原料的氧化石墨烯的混合比之外,正极的制造工序和电池的制造条件等都与上述氧化石墨烯的混合比为0.6wt%的电池相同。在每个电池中,将碳层覆盖于活性物质的表面。

[0203] 图10示出改变氧化石墨烯的混合比而制造的各电池的放电特性。横轴表示每活性物质重量的放电容量(单位:mAh/g),纵轴表示电压(单位:Volt)。放电曲线720示出氧化石墨烯的混合比为0wt%时的结果,放电曲线721示出氧化石墨烯的混合比为0.2wt%时的结果,放电曲线722示出氧化石墨烯的混合比为0.4wt%时的结果,放电曲线723示出氧化石墨烯的混合比为1wt%时的结果。另外,为了比较,在附图中以作为放电曲线723示出上述氧化石墨烯的混合比为0.6wt%的电池的放电曲线。在每个电池中,将放电率设定为1C进行比较。

[0204] 上述氧化石墨烯的混合比为0.6wt%的电池的放电曲线723大致重叠于将氧化石墨烯的混合比提高到1wt%的电池的放电曲线724。由此可说,在混合比为0.6wt%以上时,电池的放电曲线成为同等。另一方面,在具备将混合物中的氧化石墨烯的混合比降低到0.4wt%、0.2wt%而制造的正极的电池中,虽然电压稍微降低,但是没有很大的电压变化,几乎维持平坦的形状,此外,放电容量的最大值也与氧化石墨烯的混合比为0.6wt%时大致相同。

[0205] 根据上述结果可知,通过将碳层覆盖于活性物质的表面,活性物质层的导电性不受损伤,并且,即使氧化石墨烯的添加量为少量,也能够维持放电特性。

[0206] 另一方面,在氧化石墨烯的混合比为0wt%的情况下,即活性物质层完全不包含用作导电助剂的石墨烯的情况下,如放电曲线720所示,与包含石墨烯的其他电池相比,其放电特性明显劣化。

[0207] 由此可知,添加到活性物质层中的少量的石墨烯对活性物质层的导电性有很大的影响。可以说,当将石墨烯用于活性物质层时,多个活性物质之间的电接触度得到提高,并且其表面被碳层覆盖的多个活性物质之间的导电性得到维持。

[0208] 接着,作为参考,在图11中对具备作为导电助剂使用石墨烯的正极的电池的放电特性与具备作为导电助剂使用现有的乙炔黑(AB)的正极的电池的放电特性进行比较。

[0209] 具备作为导电助剂使用石墨烯的正极的电池是上述的二次电池用正极,其包含将去除了极性溶剂的混合物的混合比设定为:设置有碳层的磷酸铁锂:氧化石墨烯:PVDF=94.4:0.6:5(单位:wt%)而制造的活性物质层。

[0210] 另外,在具备作为导电助剂使用现有的乙炔黑(AB)的正极的电池中,作为活性物质使用不设置碳层的磷酸铁锂,并以磷酸铁锂:AB:PVDF=85:8:7(单位:wt%)的混合比制造活性物质层。

[0211] 图11示出各放电曲线。横轴表示每电池体积的放电容量(单位:mAh/cm³),纵轴表示电压(单位:Volt)。作为导电助剂使用现有的乙炔黑的电池所呈现的放电曲线731的平坦区域窄,并且放电容量的最大值低。另一方面,具备使用石墨烯的正极的电池所呈现的放电曲线730的平坦区域宽,并且放电容量的最大值也高。

[0212] 根据上述结果可知,与作为导电助剂使用AB的现有的结构相比,根据本发明的一个方式的二次电池用正极能够更充分地发挥磷酸铁锂等活性物质的性能。

[0213] (电极强度的评估)

[0214] 接着,通过上述卷起试验对根据本发明的一个方式的二次电池用正极的强度进行评估。

[0215] 通过上述方法制造三个二次电池用正极,即将氧化石墨烯的混合比分别设定为0.2wt%、0.6wt%以及1wt%的二次电池用正极,并且确认各电极的强度。作为卷起实验,将活性物质层的厚度都为70μm的上述正极卷在直径为6mm的圆筒上,并且通过目视确认活性物

质层是否剥离。表3示出其结果。圆形符号表示活性物质层没有从集电体剥离，叉符号表示活性物质层从集电体剥离。

[0216] [表3]

[0217]

氧化石墨烯的混合比	0.2wt%	0.6wt%	1wt%
卷起试验(φ 6mm)	○	○	○

[0218] 通过上述试验结果确认到，无论将氧化石墨烯的混合比设定为 0.2wt%、0.6wt%以及1wt%的哪一种，活性物质层都不会从集电体剥离。另外，即使将粘结剂的混合比降低到5wt%，也不会产生剥离。换言之，确认到上述二次电池用正极的电极强度高。

[0219] 因此，在根据本发明的一个方式的二次电池用正极中，即使将氧化石墨烯的混合比降低到1wt%以下，也可以确保足够的电极强度。

[0220] 根据上述结果可以确认到，根据本发明的一个方式的二次电池用正极不但具有良好的电极特性，还能够维持电极强度。

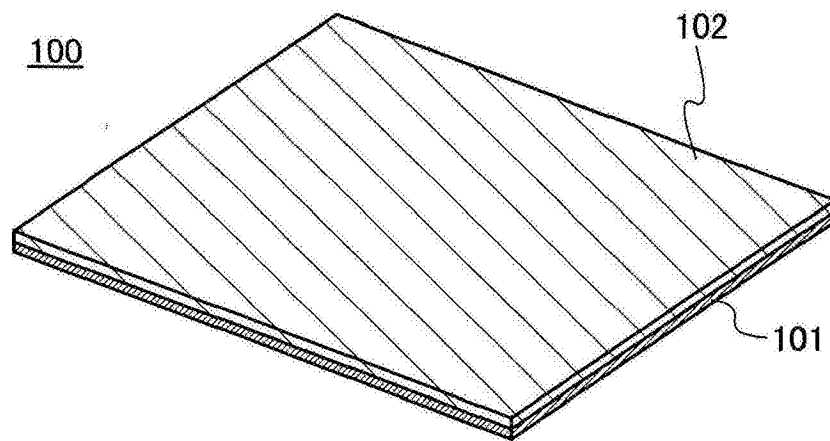


图1A

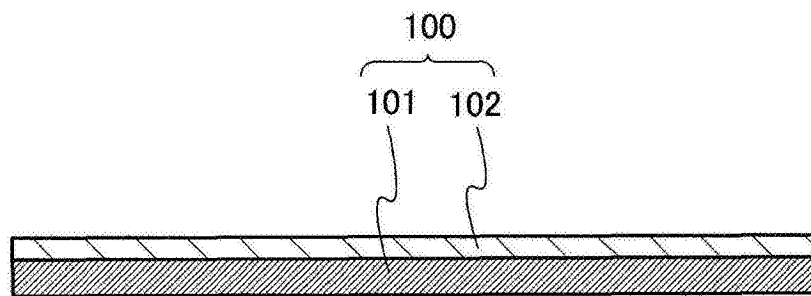


图1B

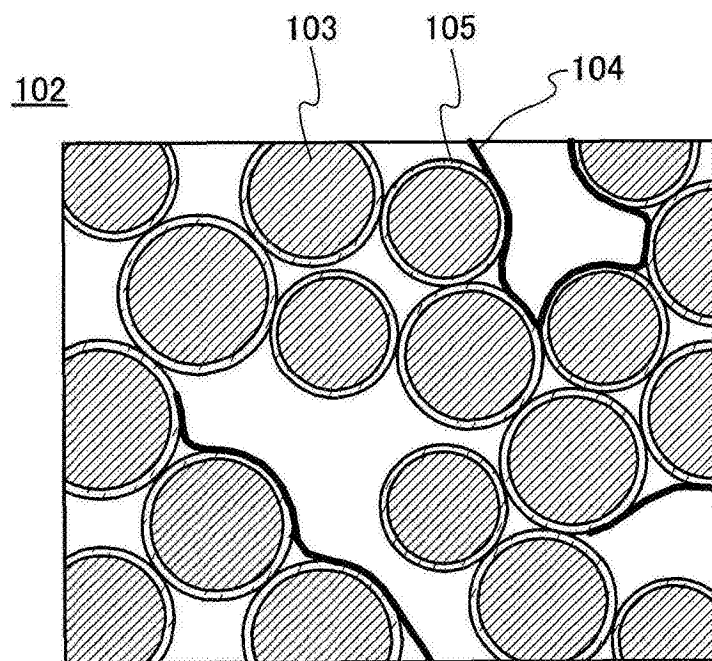


图1C

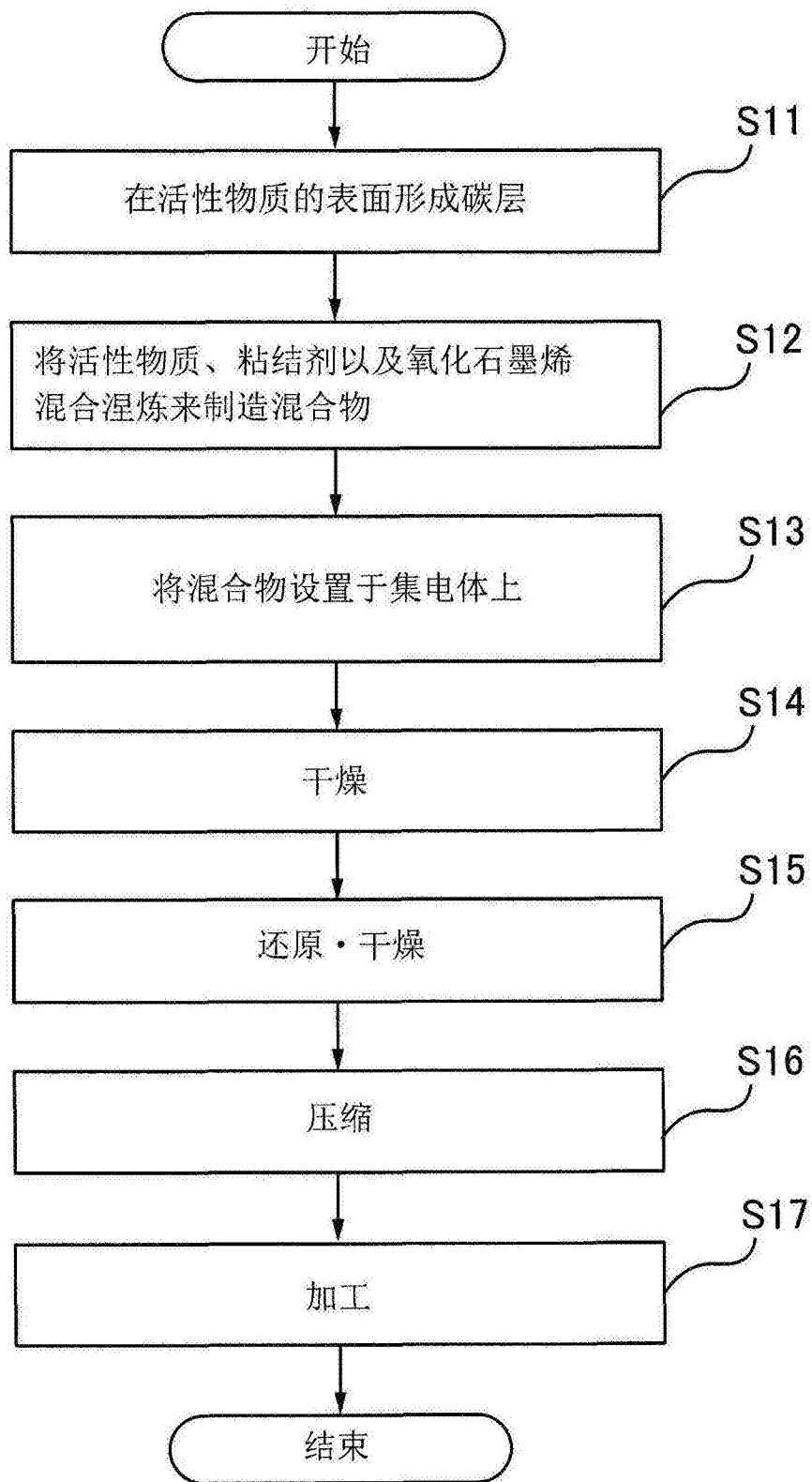


图2

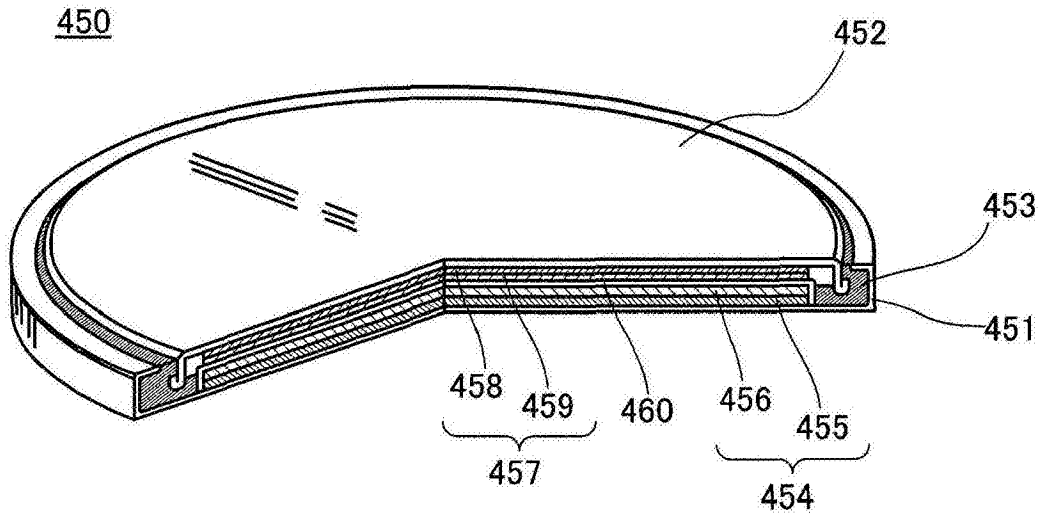


图3A

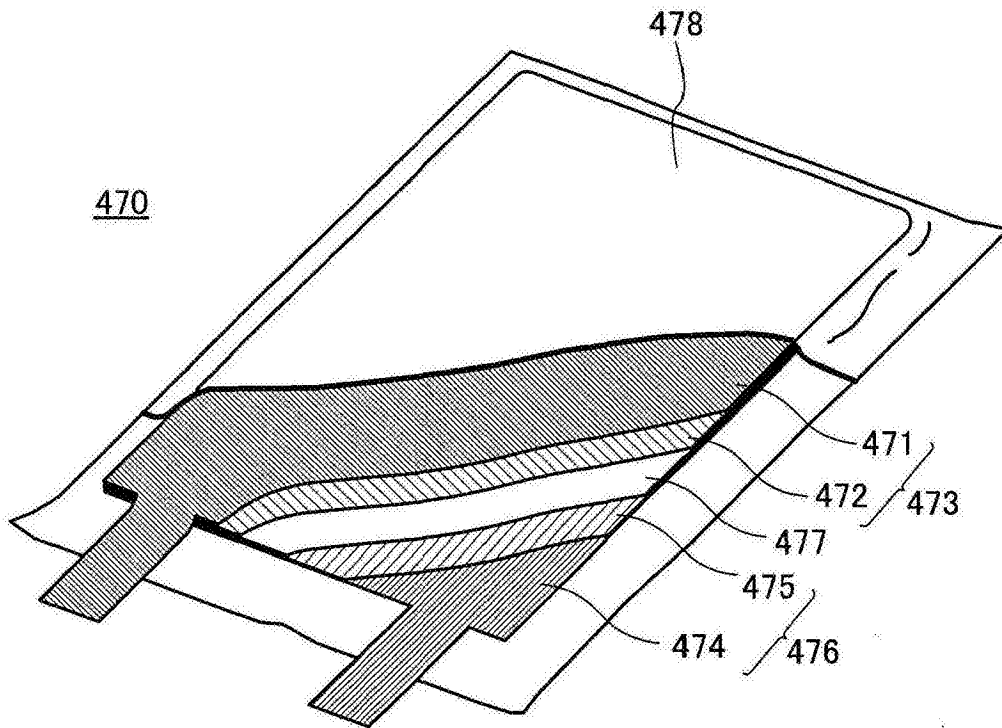


图3B

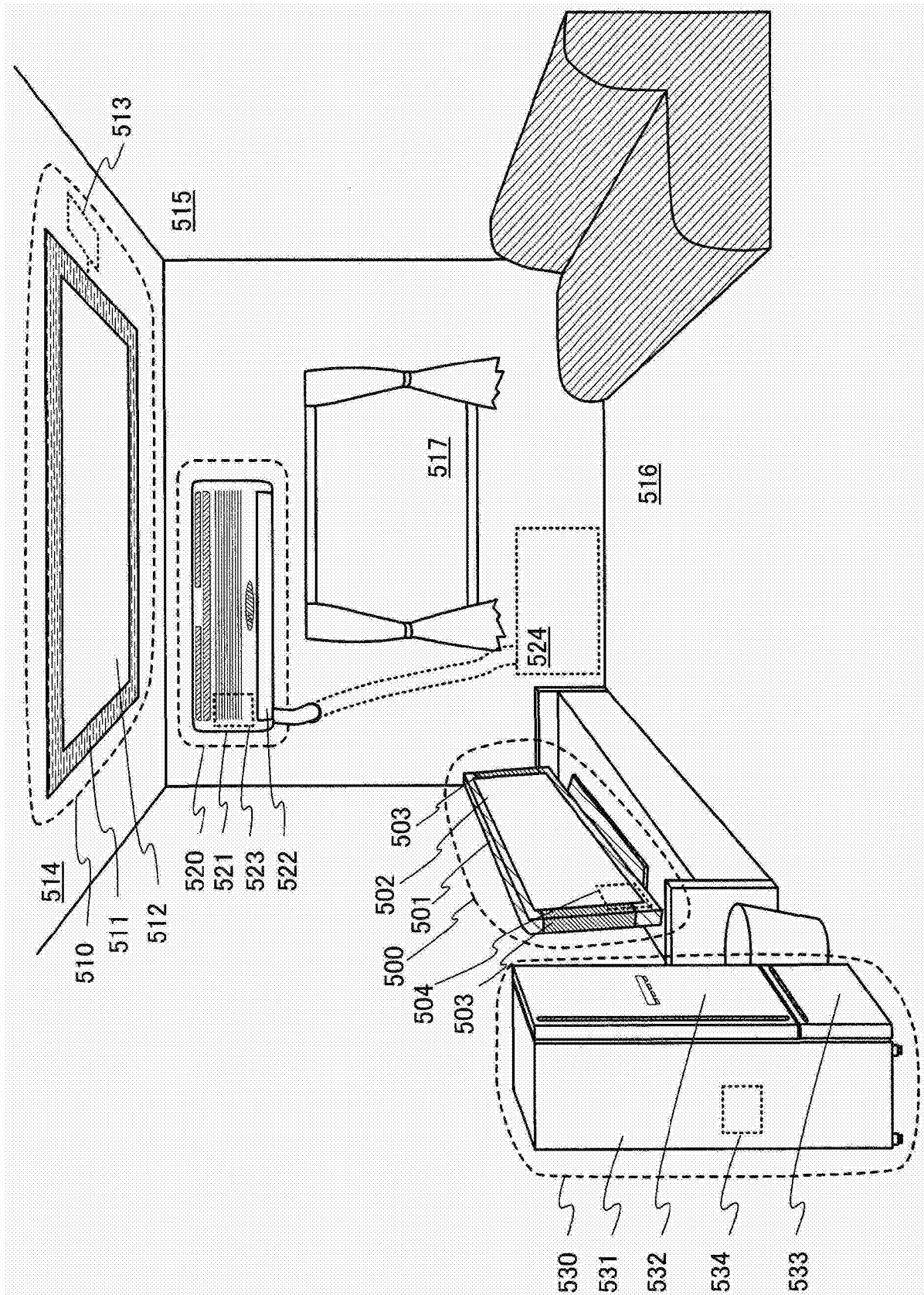


图5

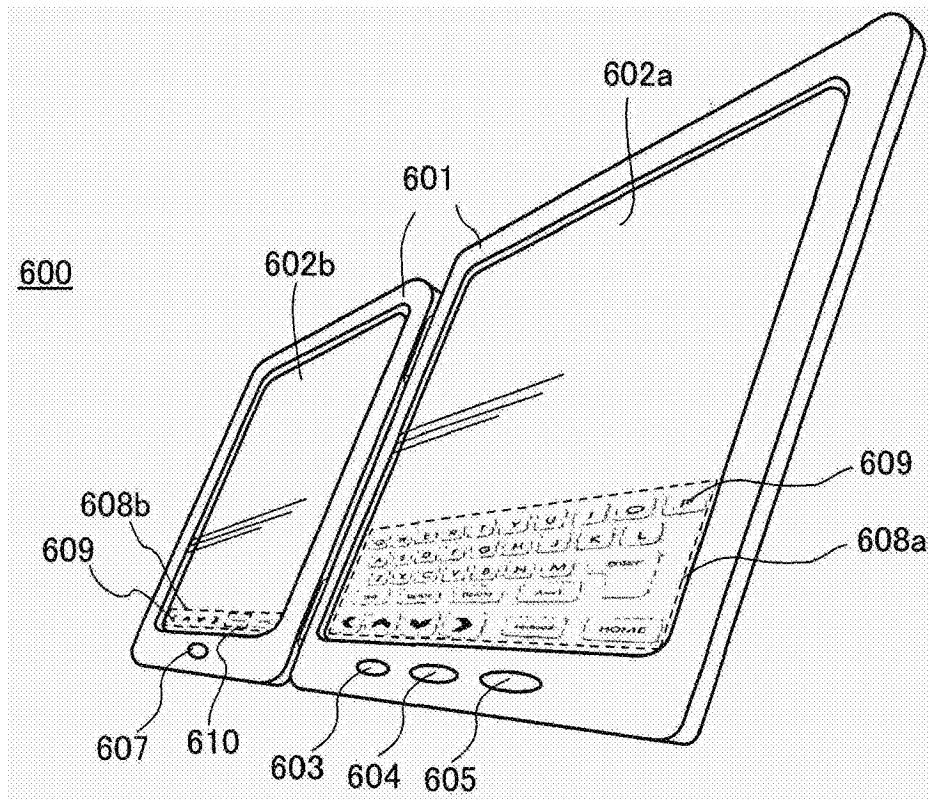


图6A

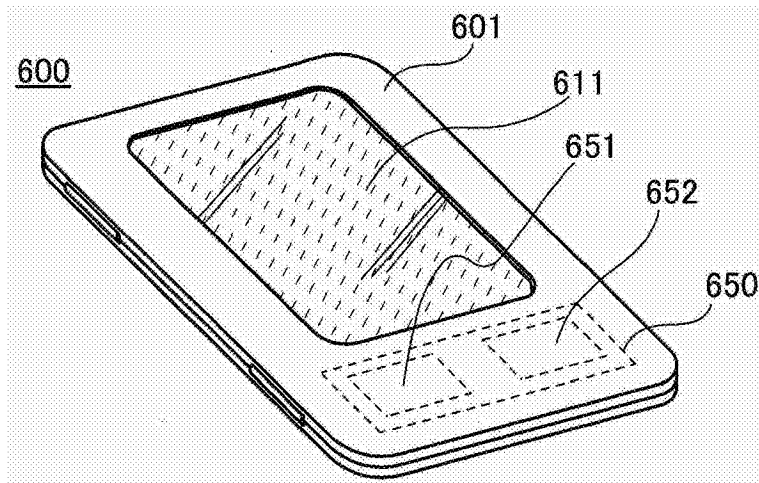


图6B

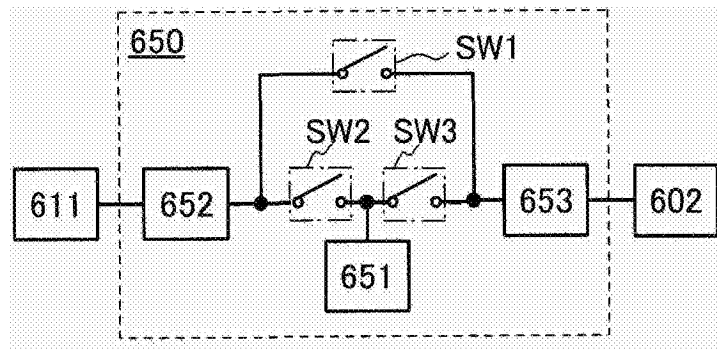


图6C

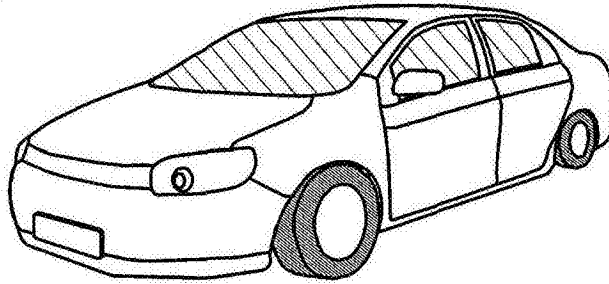
660

图7A

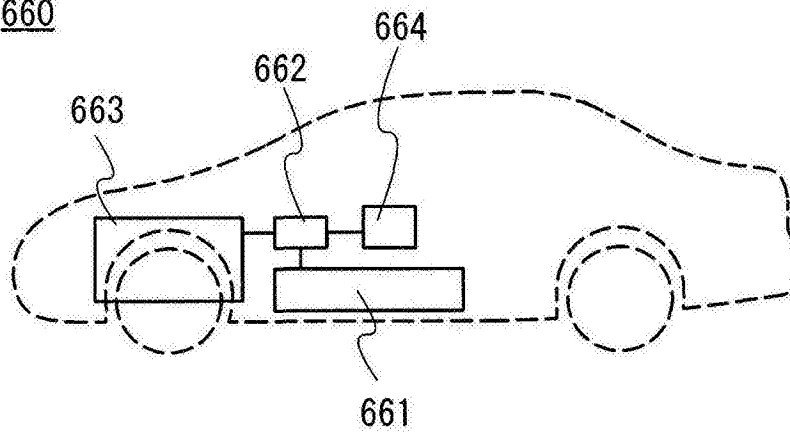
660

图7B

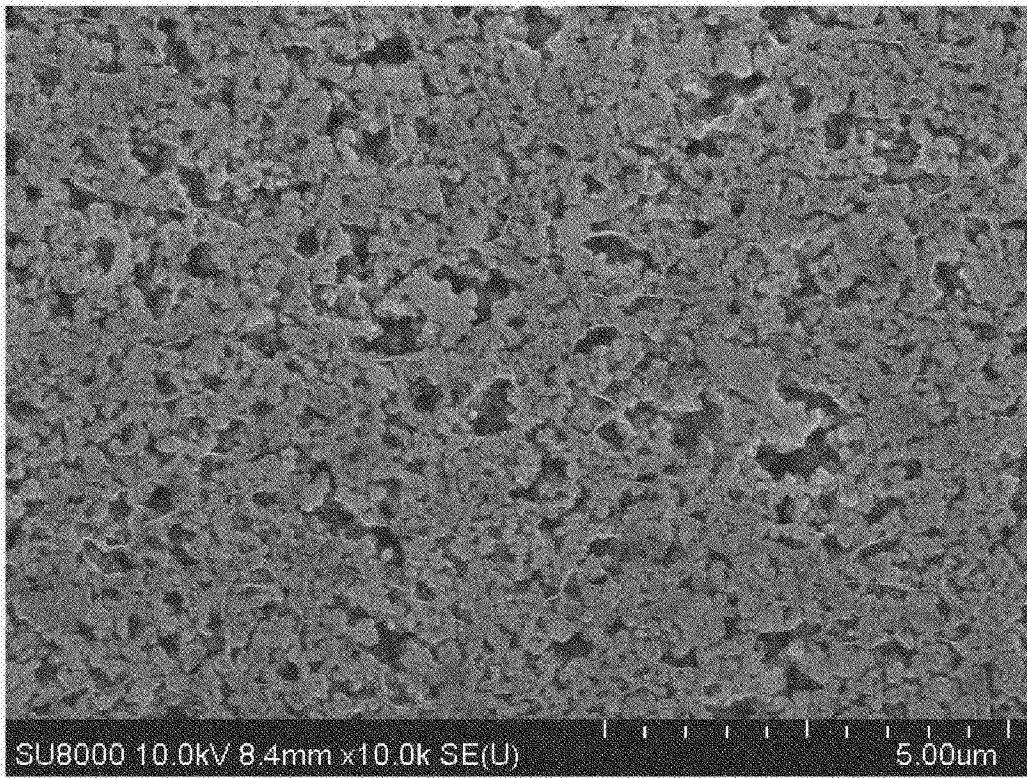


图8A

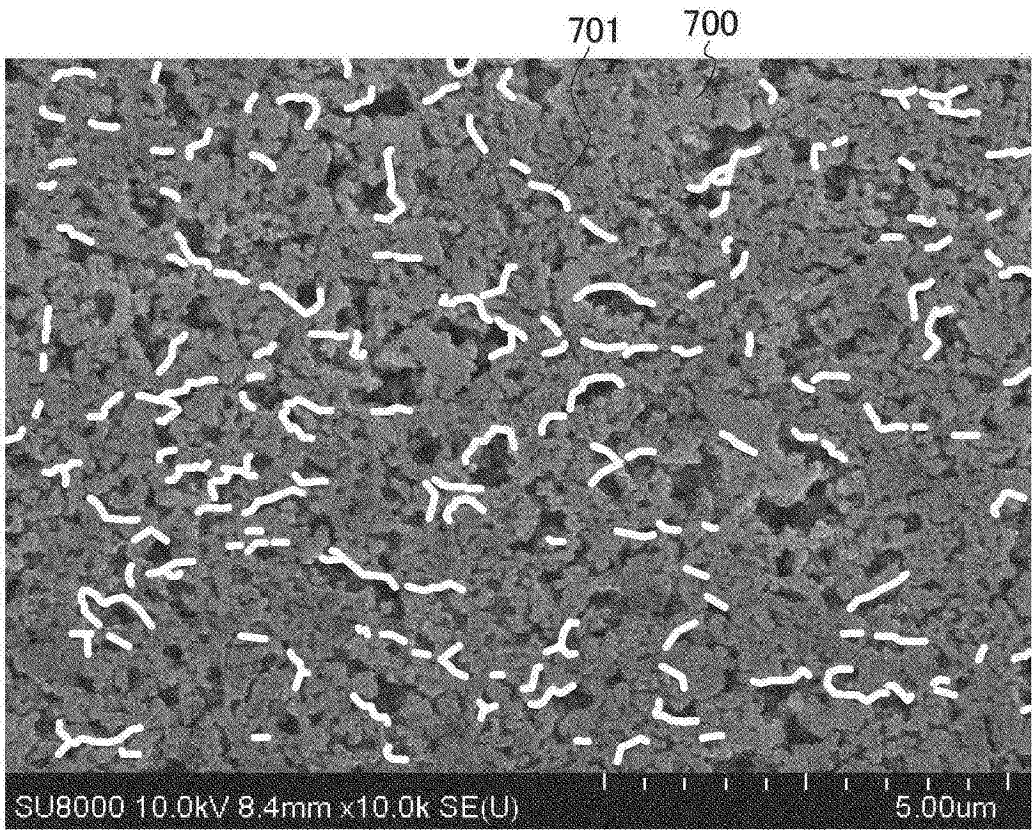


图8B

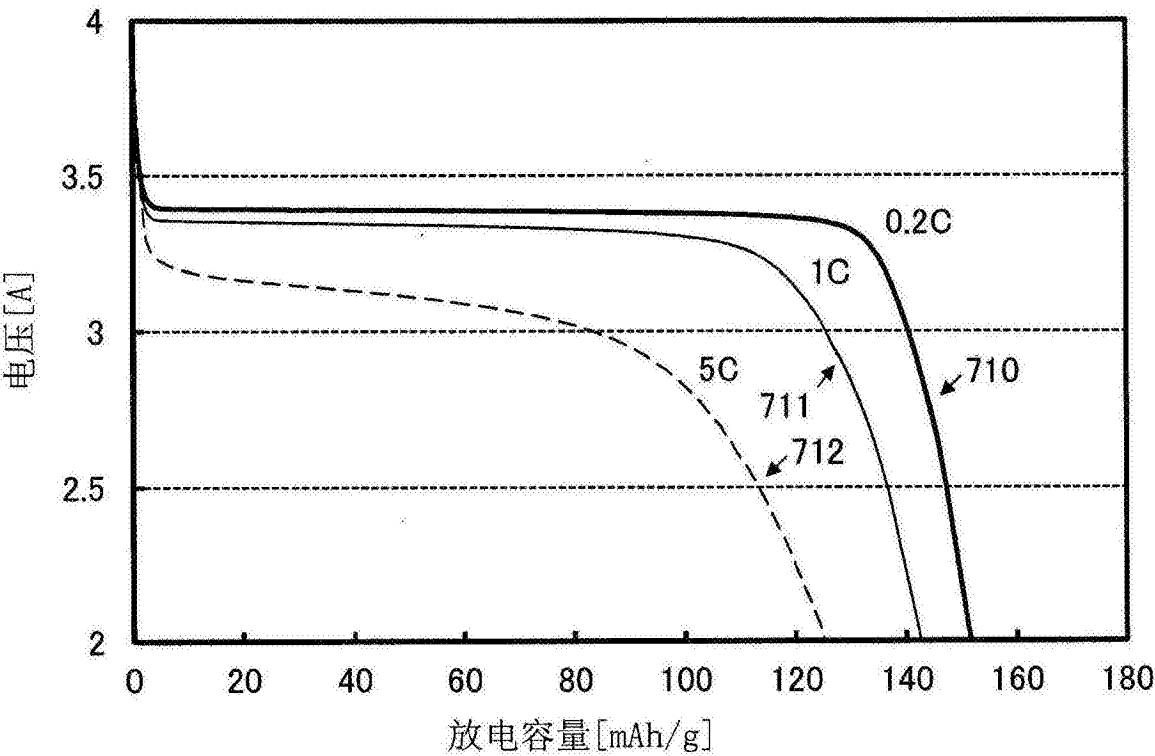


图9

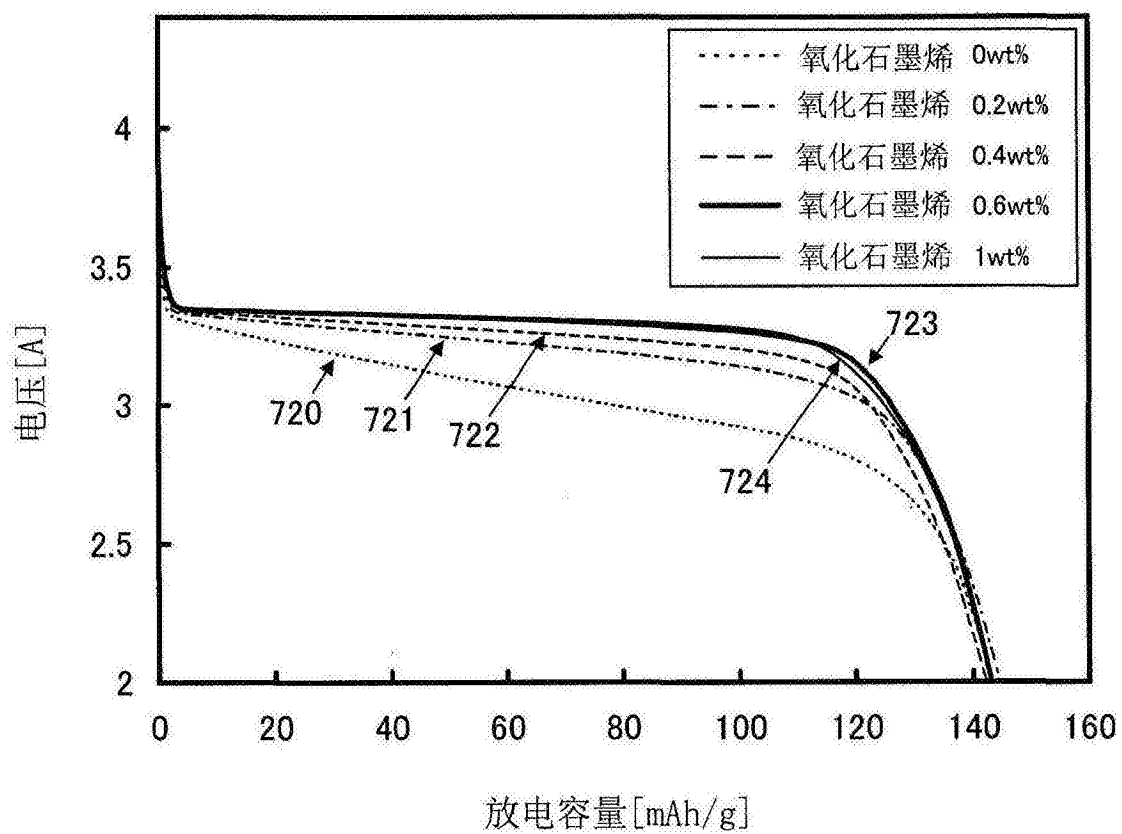


图10

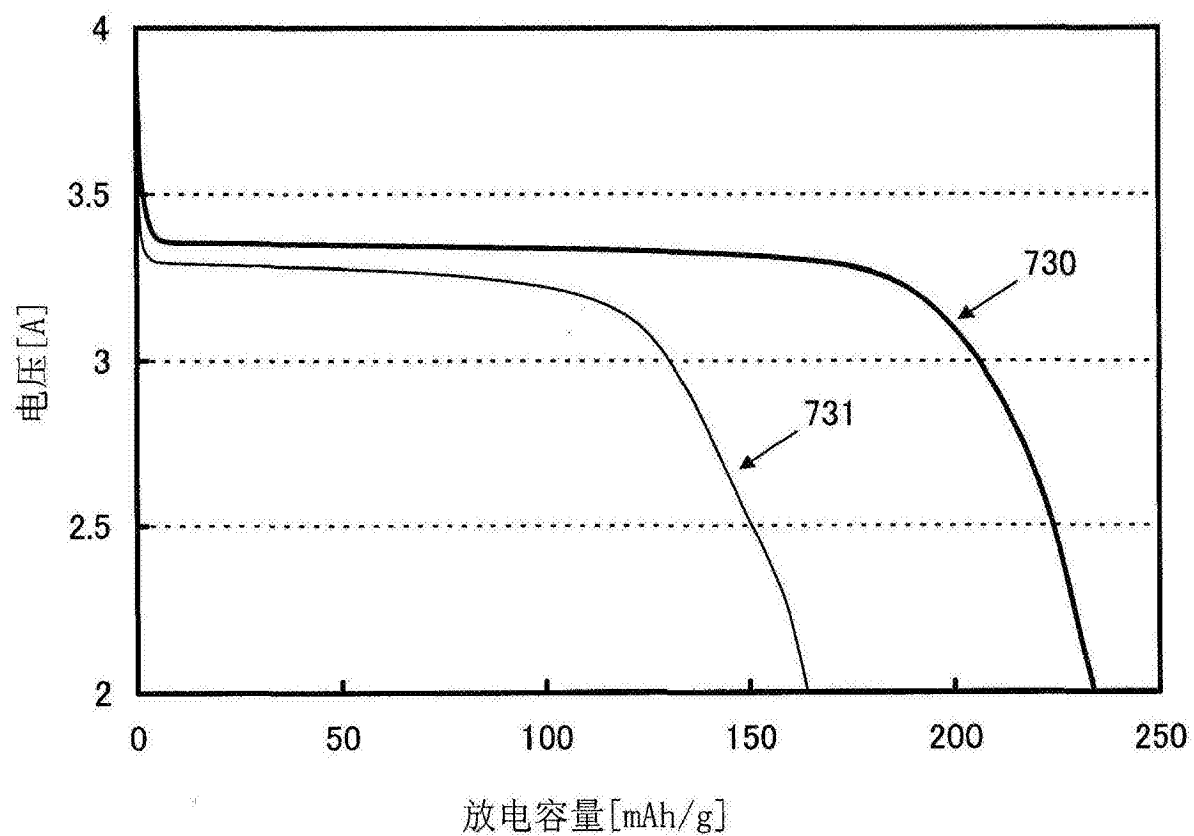


图11