(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년09월17일
(11) 등록번호 10-2304204
(24) 등록일자 2021년09월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) *C01B 32/192* (2017.01)
H01G 11/36 (2013.01) *H01G 11/50* (2013.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/134* (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 6/16 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/625 (2013.01)
C01B 32/192 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2020-7022112(분할)
(22) 출원일자(국제) 2012년09월20일
심사청구일자 2020년07월29일
(85) 번역문제출일자 2020년07월29일
(65) 공개번호 10-2020-0093709
(43) 공개일자 2020년08월05일
(62) 원출원 특허 10-2019-7036326
원출원일자(국제) 2012년09월20일
심사청구일자 2019년12월09일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/074815
(87) 국제공개번호 WO 2013/047630
국제공개일자 2013년04월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-217897 2011년09월30일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2011503804 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼
일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398
(72) 발명자
도도리키 히로아츠
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내
사이토 유미코
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 박충범

전체 청구항 수 : 총 13 항 심사관 : 윤유림

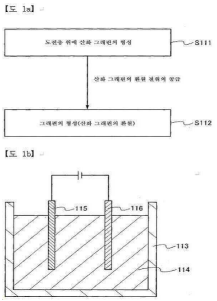
(54) 발명의 명칭 **양극, 리튬 이차 전지, 전기 자동차, 하이브리드 자동차, 이동체, 시스템, 및 전기 기기**

(57) 요 약

그래핀의 형성 방법은, 산화 그래핀을 포함하는 층을 제 1 도전층 위에 형성하는 단계; 및 작용 전극인 제1 도전층과 대향 전극인 제2 도전층이 침지되어 있는 전해질 내에서 산화 그래핀의 환원 반응이 발생하는 전위를 제1 도전층에 공급하는 단계를 포함한다. 적어도 양극, 음극, 전해질 및 세퍼레이터를 포함하는 축전 장치의 제작

(뒷면에 계속)

대 표 도



방법은, 양극 및 음극의 한쪽 또는 양쪽의 활성 물질층을 위한 그래핀을 상기 형성 방법에 의해 형성하는 단계를 포함한다.

(52) CPC특허분류
H01G 11/36 (2013.01)
H01G 11/50 (2021.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 4/136 (2013.01)
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 6/16 (2013.01)

(72) 발명자
가와카미 다카히로
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내
노모토 구니하루
일본 339-0005 사이타마켄 사이타마시 이와츠키쿠 히가시이와츠키 4-11-7-106
유카와 미키오
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

양극, 전해질, 음극을 갖고,

상기 양극은 양극 활성 물질을 갖고,

상기 양극 활성 물질은 리튬 화합물을 갖고,

상기 음극은 입자상의 음극 활성 물질과 그래핀을 갖고,

상기 입자상의 음극 활성 물질은 실리콘을 포함하는 화합물을 갖고,

상기 그래핀은 산소 원자를 포함하고,

상기 그래핀은 상기 입자상의 음극 활성 물질에 달라붙는, 리튬 이차 전지.

청구항 2

양극, 전해질, 음극을 갖고,

상기 양극은 양극 활성 물질을 갖고,

상기 양극 활성 물질은 리튬 화합물을 갖고,

상기 음극은 입자상의 음극 활성 물질과 시트 형상의 도전 보조제를 갖고,

상기 입자상의 음극 활성 물질은 실리콘을 포함하는 화합물을 갖고,

상기 시트 형상의 도전 보조제는 산소 원자를 포함하는 그래핀을 갖고,

상기 시트 형상의 도전 보조제는 상기 입자상의 음극 활성 물질에 달라붙는, 리튬 이차 전지.

청구항 3

양극, 전해질, 음극을 갖고,

상기 양극은 양극 활성 물질을 갖고,

상기 양극 활성 물질은 리튬 화합물을 갖고,

상기 음극은 입자상의 음극 활성 물질과 그래핀을 갖고,

상기 입자상의 음극 활성 물질은 실리콘을 포함하는 화합물을 갖고,

상기 그래핀은 산소 원자를 포함하고,

상기 그래핀은 상기 입자상의 음극 활성 물질의 주위를 덮도록 내포하는, 리튬 이차 전지.

청구항 4

양극, 전해질, 음극을 갖고,

상기 양극은 양극 활성 물질을 갖고,

상기 양극 활성 물질은 리튬 화합물을 갖고,

상기 음극은 입자상의 음극 활성 물질과 시트 형상의 도전 보조제를 갖고,

상기 입자상의 음극 활성 물질은 실리콘을 포함하는 화합물을 갖고,

상기 시트 형상의 도전 보조제는 산소 원자를 포함하는 그래핀을 갖고,

상기 시트 형상의 도전 보조제는 상기 입자상의 음극 활성 물질의 주위를 덮도록 내포하는, 리튬 이차 전지.

청구항 5

양극, 전해질, 음극을 갖고,

상기 양극은 양극 활성 물질을 갖고,

상기 양극 활성 물질은 리튬 화합물을 갖고,

상기 음극은 입자상의 음극 활성 물질과 그래핀을 갖고,

상기 입자상의 음극 활성 물질은 실리콘을 포함하는 화합물을 갖고,

상기 그래핀은 산소 원자를 포함하고,

상기 그래핀은 주머니 형상을 가지며, 상기 주머니 형상의 내부에서 상기 입자상의 음극 활성 물질을 내포하는, 리튬 이차 전지.

청구항 6

양극, 전해질, 음극을 갖고,

상기 양극은 양극 활성 물질을 갖고,

상기 양극 활성 물질은 리튬 화합물을 갖고,

상기 음극은 입자상의 음극 활성 물질과 시트 형상의 도전 보조제를 갖고,

상기 입자상의 음극 활성 물질은 실리콘을 포함하는 화합물을 갖고,

상기 시트 형상의 도전 보조제는 산소 원자를 포함하는 그래핀을 갖고,

상기 시트 형상의 도전 보조제는 주머니 형상을 가지며, 상기 주머니 형상의 내부에서 상기 입자상의 음극 활성 물질을 내포하는, 리튬 이차 전지.

청구항 7

양극, 전해질, 음극을 갖고,

상기 양극은 양극 활성 물질을 갖고,

상기 양극 활성 물질은 리튬 화합물을 갖고,

상기 음극은 음극 활성 물질과 그래핀을 갖고,

상기 음극 활성 물질은 실리콘을 포함하는 화합물을 갖고,

상기 그래핀은 산소 원자를 포함하고,

상기 그래핀은 상기 음극 활성 물질에 달라붙는, 리튬 이차 전지.

청구항 8

양극, 전해질, 음극을 갖고,

상기 양극은 양극 활성 물질을 갖고,

상기 양극 활성 물질은 리튬 화합물을 갖고,

상기 음극은 음극 활성 물질과 시트 형상의 도전 보조제를 갖고,

상기 음극 활성 물질은 실리콘을 포함하는 화합물을 갖고,

상기 시트 형상의 도전 보조제는 산소 원자를 포함하는 그래핀을 갖고,

상기 시트 형상의 도전 보조제는 상기 음극 활성 물질에 달라붙는, 리튬 이차 전지.

청구항 9

양극, 전해질, 음극을 갖고,

상기 양극은 양극 활성 물질을 갖고,

상기 양극 활성 물질은 리튬 화합물을 갖고,

상기 음극은 음극 활성 물질과 그래핀을 갖고,

상기 음극 활성 물질은 실리콘을 포함하는 화합물을 갖고,

상기 그래핀은 산소 원자를 포함하고,

상기 그래핀은 상기 음극 활성 물질의 주위를 덮도록 내포하는, 리튬 이차 전지.

청구항 10

양극, 전해질, 음극을 갖고,

상기 양극은 양극 활성 물질을 갖고,

상기 양극 활성 물질은 리튬 화합물을 갖고,

상기 음극은 음극 활성 물질과 시트 형상의 도전 보조제를 갖고,

상기 음극 활성 물질은 실리콘을 포함하는 화합물을 갖고,

상기 시트 형상의 도전 보조제는 산소 원자를 포함하는 그래핀을 갖고,

상기 시트 형상의 도전 보조제는 상기 음극 활성 물질의 주위를 덮도록 내포하는, 리튬 이차 전지.

청구항 11

양극, 전해질, 음극을 갖고,

상기 양극은 양극 활성 물질을 갖고,

상기 양극 활성 물질은 리튬 화합물을 갖고,

상기 음극은 음극 활성 물질과 그래핀을 갖고,

상기 음극 활성 물질은 실리콘을 포함하는 화합물을 갖고,

상기 그래핀은 산소 원자를 포함하고,

상기 그래핀은 주머니 형상을 가지며, 상기 주머니 형상의 내부에서 상기 음극 활성 물질을 내포하는, 리튬 이차 전지.

청구항 12

양극, 전해질, 음극을 갖고,

상기 양극은 양극 활성 물질을 갖고,

상기 양극 활성 물질은 리튬 화합물을 갖고,

상기 음극은 음극 활성 물질과 시트 형상의 도전 보조제를 갖고,

상기 음극 활성 물질은 실리콘을 포함하는 화합물을 갖고,

상기 시트 형상의 도전 보조제는 산소 원자를 포함하는 그래핀을 갖고,

상기 시트 형상의 도전 보조제는 주머니 형상을 가지며, 상기 주머니 형상의 내부에서 상기 음극 활성 물질을 내포하는, 리튬 이차 전지.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 실리콘을 포함하는 화합물은 비정질 구조를 포함하는, 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 그래핀 및 해당 그래핀을 포함하는 전극의 형성 방법, 및 해당 전극을 포함하는 축전 장치의 제작 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은, 해당 형성 방법에 의해 형성된 그래핀 및 전극, 및 해당 제작 방법에 의해 제작된 축전 장치에 관한 것이다. 본 명세서에 있어서 축전 장치는, 리튬 일차 전지, 리튬 이차 전지 또는 리튬-이온 캐패시터 등의, 축전 기능을 갖는 모든 소자 및/또는 장치를 말한다는 점에 유의해야 한다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 그래핀은 높은 도전성의 우수한 전기 특성, 및 충분한 유연성과 높은 기계적 강도 등의 우수한 물리적 특성을 갖기 때문에 다양한 제품에 응용하는 것이 시도되었다.

[0003] 리튬 이차 전지 및 리튬-이온 캐패시터 등의 축전 장치에 그래핀을 응용하는 것도 그러한 시도 중 하나이다. 예를 들어, 리튬 이차 전지용의 전극 재료의 도전성을 향상시키기 위해서, 전극 재료는 그래핀으로 피복될 수 있다.

[0004] 또한, 그래핀을 형성하는 방법으로서, 산화 그래파이트 또는 산화 그래핀을 염기의 존재 하에서 환원하는 방법이 있다. 그래핀을 형성하는 방법을 사용해서 산화 그래파이트를 형성하기 위해서는, 황산, 질산 및 염소산 칼륨을 산화제로서 사용하는 방법, 황산 및 과망간산 칼륨을 산화제로서 사용하는 방법, 염소산 칼륨 및 발연 질산을 산화제로서 사용하는 방법 등이 사용될 수 있다(특허문헌 1 참조).

[0005] 황산 및 과망간산 칼륨을 산화제로서 사용해서 산화 그래파이트를 형성하는 방법으로서는, 수정된 허머스법(modified Hummers method)이 있다. 여기서, 수정된 허머스법을 사용해서 그래핀을 형성하는 방법에 대해서는, 도 14를 참조하여 설명한다.

[0006] 용매 내에서 그래파이트를 과망간산 칼륨 등의 산화제를 사용해서 산화시키므로써; 산화 그래파이트를 포함하는 혼합액 1을 형성한다. 이 후, 혼합액 1에 있어서 잔류 산화제를 제거하기 위해서, 혼합액 1에 과산화수소 및 물을 첨가하여, 혼합액 2를 형성한다(단계 S101). 여기에서는, 과산화수소에 의해 미반응의 과망간산 칼륨이 환원된 다음, 이 환원된 과망간산 칼륨이 황산과 반응하여, 황산 망간이 형성된다. 그 다음, 혼합액 2로부터 산화 그래파이트를 회수한다(단계 S102). 그 다음, 산화 그래파이트에 잔류 또는 부착되어 있었던 산화제를 제거하기 위해서, 회수한 산화 그래파이트를 산성 용액을 사용해서 세정하고, 그 후, 물을 사용해서 산화 그래파이트를 세정한다(단계 S103). 단계 S103의 세정 공정은 반복해서 행해진다는 점에 유의해야 한다. 그 후, 다량의 물로 산화 그래파이트를 희석해서 원심 분리하여, 산이 분리된 산화 그래파이트를 회수한다(단계 S104). 그 다음, 회수한 산화 그래파이트를 포함하는 혼합액에 초음파를 인가하고, 산화 그래파이트 내의 산화된 탄소층을 박리하여, 산화 그래핀을 형성한다(단계 S105). 그 다음, 산화 그래핀의 환원 처리를 행함으로써, 그래핀을 형성할 수 있다(단계 S106).

[0007] 산화 그래핀을 환원해서 그래핀을 형성하는 방법으로서, 가열 처리를 사용할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2011-500488호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 일부 경우에, 산화 그래핀을 환원해서 형성한 그래핀의 도전성은 그래핀 내의 결합 상태에 따라 좌우된다.

[0010] 상기의 관점에서, 본 발명의 한 실시 형태의 목적은, 산화 그래핀으로 형성되고 높은 도전성을 갖는 그래핀을 제공하는 것이며, 해당 그래핀을 형성하는 방법을 제공하는 것이다.

[0011] 축전 장치에 포함되는 전극은, 집전체 및 활성 물질층을 포함한다. 종래의 전극에 있어서, 활성 물질층은, 활성 물질 이외에 도전 보조제, 바인더 등을 포함한다. 그로 인해, 전극에 있어서, 활성 물질의 중량만을 효율적으로 증가시키는 것이 어렵고, 따라서 전극 중량 또는 전극 체적 당의 충방전 용량을 증가시키는 것이 어렵다. 또한, 종래의 전극은, 활성 물질층에 포함되는 바인더가 전해질과 접촉하면 팽윤되어, 전극이 변형되고 파괴되기 쉽다라고 하는 문제점을 갖는다.

[0012] 상기 문제점의 관점에서, 본 발명의 한 실시 형태의 목적은, 전극 중량 또는 전극 체적 당의 높은 충방전 용량, 높은 신뢰성 및 높은 내구성 등을 갖는 축전 장치를 제공하는 것이며, 해당 축전 장치의 제작 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 산화 그래파이트 및 산화 그래핀 등의 산화물은 가열 처리를 통해 환원될 수 있다. 그러나, 본 발명에서는, 전기 에너지를 사용해서 전기 화학적으로 산화 그래핀을 환원하여, 그래핀을 형성한다. 본 명세서에 있어서, 활성 물질층의 환원 반응을 촉진시키는 전위의 공급에 의한 환원 처리를 전기 화학 환원이라고 할 수 있다.

[0014] 본 명세서에 있어서, 그래핀은, 이온을 통과시킬 수 있는 공극을 갖고, 이중 결합(sp^2 결합이라고도 함)을 포함하는 1 원자 두께의 탄소 분자 시트, 또는 해당 시트가 2 내지 100장 적층된 적층체를 말한다. 또한, 상기 적층체는 다층 그래핀이라고 칭할 수 있다. 또한, 해당 그래핀에 있어서, 수소와 탄소 이외의 원소의 비율이 15 원자% 이하인 것이 바람직하고, 또는 탄소 이외의 원소의 비율이 30 원자% 이하인 것이 바람직하다. 칼륨 등의 알칼리 금속을 첨가한 그래핀이 사용될 수 있다는 점에 유의해야 한다. 이로 인해, 그래핀 유사체도 해당 그래핀의 범주에 포함된다.

[0015] 또한, 본 명세서에 있어서, 산화 그래핀은, 탄소 원자로 각각 구성되는 육원환 또는 다원환에 산소 원자가 결합하고 있는 그래핀을 지칭한다. 구체적으로는, 탄소 원자로 구성되는 육원환 또는 다원환에 에폭시기, 카르복실기 등의 카르보닐기, 또는 수산기 등이 결합하고 있는 그래핀을 지칭한다. 산화 그래핀에 있어서, 일부 경우에는 산화 그래핀 염이 해당 형성 방법에 따라 형성된다. 해당 산화 그래핀 염은, 예를 들어 탄소 원자로 각각 구성되는 육원환 또는 다원환에 결합하고 있는 에폭시기, 카르복실기 등의 카르보닐기, 또는 수산기에, 암모니아, 아민, 알칼리 금속 등이 반응한 염을 지칭한다. 본 명세서에 있어서는, "산화 그래핀"은, "산화 그래핀 염"을 그 범주에 포함한다. 산화 그래핀 및 산화 그래핀 염 각각은, 1장의 시트, 또는 상기 시트가 2 내지 100장 적층된 적층체를 포함하고, 해당 적층체는 다층 산화 그래핀 및 다층 산화 그래핀 염이라고 지칭할 수 있다는 점에 유의해야 한다.

[0016] 본 발명의 한 실시 형태는 그래핀을 형성하는 방법이다. 이 방법은, 산화 그래핀을 포함하는 층을 제1 도전층 위에 형성하는 단계; 및 작용 전극(working electrode)인 제1 도전층 및 대향 전극인 제2 도전층을 침지한 전해질 내에서, 산화 그래핀의 환원 반응이 발생하는 전위를 제1 도전층에 공급하여, 그래핀을 형성하는 단계를 포함한다. 구체적으로는, 제1 도전층에 공급하는 전위는, 산화 그래핀의 환원 반응이 발생하는 전위인, 1.6V 이상 2.4V 이하(리튬의 산화 환원 전위를 기준으로 함)로 설정되고, 해당 산화 그래핀을 환원하여, 그래핀을 형성한다. 이하, 리튬의 산화 환원 전위를 기준 전위로 사용하는 경우를, "vs.Li/Li^+"이라고 표기할 수 있다는 점에 유의해야 한다.

[0017] 또한, 본 발명의 한 실시 형태는 그래핀을 형성하는 방법이다. 이 방법은, 산화 그래핀을 포함하는 층을 제1 도전층 위에 형성하는 단계; 작용 전극인 제1 도전층 및 대향 전극인 제2 도전층을 침지한 전해질 내에서, 적어도 산화 그래핀의 환원 반응이 발생하는 전위를 포함하도록 제1 도전층의 전위를 소인하고(sweeping), 산화 그래핀을 환원해서 그래핀을 형성하는 단계를 포함한다. 구체적으로는, 상기한 바와 같이, 산화 그래핀을 환원할 수 있는 전위인 1.4V 내지 2.6V(vs.Li/Li^+)의 범위, 바람직하게는 1.6V 내지 2.4V의 범위(vs.Li/Li^+)의 범위를 포함하도록 제1 도전층의 전위가 소인된다. 또한, 해당 범위를 포함하도록 제1 도전층의 전위가 주기적으로 소인될 수 있다. 주기적인 전위의 소인은, 충분히 산화 그래핀을 환원할 수 있게 한다.

[0018] 소정의 상기 방법을 사용해서 축전 장치가 제작될 수 있다. 본 발명의 한 실시 형태는, 적어도 양극, 음극, 전해질 및 세퍼레이터를 포함하는 축전 장치를 제작하는 방법이다. 이 방법은, 양극과 음극의 한쪽 또는 양쪽에

서, 적어도 활성 물질 및 산화 그래핀을 포함하는 활성 물질층을 집전체 위에 형성하는 단계; 및 산화 그래핀의 환원 반응이 발생하는 전위를 집전체에 공급하여, 그래핀을 형성하는 단계를 포함한다. 구체적으로는, 양극과 음극의 한쪽 또는 양쪽에 있어서, 해당 집전체에 공급하는 전위를 1.4V 이상 2.6V 이하(vs.Li/Li+), 바람직하게는 1.6V 이상 2.4V 이하(vs.Li/Li+)로 설정해서 해당 산화 그래핀을 환원하여, 그래핀을 형성한다.

[0019] 본 발명의 한 실시 형태는, 전극 및 해당 전극을 포함하는 축전 장치를 제작하는 방법이다. 전극을 제작하는 방법은, 적어도 활성 물질 및 산화 그래핀을 포함하는 활성 물질층을 집전체 위에 형성하는 단계; 및 적어도 산화 그래핀의 환원 반응이 발생하는 전위를 포함하도록 집전체의 전위를 소인하고, 산화 그래핀을 환원해서 그래핀을 형성하는 단계를 포함한다. 구체적으로는, 상기한 바와 같이, 산화 그래핀을 환원할 수 있는 전위인 1.4V 내지 2.6V(vs.Li/Li^+)의 범위, 바람직하게는 1.6V 내지 2.4V(vs.Li/Li^+)의 범위를 포함하도록 집전체의 전위를 소인한다. 이때, 그래핀은 활성 물질 표면 또는 활성 물질층 내에 형성된다. 해당 범위를 포함하도록 해당 집전체의 전위는 주기적으로 소인될 수 있다. 해당 집전체의 전위를 주기적으로 소인함으로써, 예를 들어 활성 물질층 내의 산화 그래핀을 충분히 환원할 수 있게 한다.

[0020] 상기한 그래핀의 형성 방법에 의해 제작된 그래핀에 있어서, X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)에 의해 측정되는 탄소 원자의 비율과 산소 원자의 비율이 각각, 80 원자% 이상 90 원자% 이하이고, 10 원자% 이상 20 원자% 이하이다. 또한, 해당 그래핀에 있어서, XPS에 의해 측정된 탄소 원자 중, sp^2-결합된 탄소 원자의 비율이 50 원자% 이상 80 원자% 이하이고, 바람직하게는 60 원자% 이상 70 원자% 이하 또는 70 원자% 이상 80 원자% 이하, 즉 60 원자% 이상 80 원자% 이하이다.

[0021] 본 발명의 한 실시 형태는, 양극과 음극의 한쪽 또는 양쪽에 있어서 상기 그래핀을 포함하는 축전 장치를 포함한다는 점에 유의해야 한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 한 실시 형태에 따르면, 가열 처리에 의해 형성한 그래핀에 비하여, C(sp^2)-C(sp^2) 이중 결합의 비율이 높고 도전성이 높은 그래핀, 및 해당 그래핀의 형성 방법을 제공할 수 있다. 또한, 중량 당의 충방전 용량, 신뢰성 및 내구성이 높은 축전 장치, 해당 축전 장치의 제작 방법이 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 첨부 도면에서:

도 1a은 본 발명의 한 실시 형태인 그래핀의 형성 방법을 도시하고, 도 1b는 그패핀 형성에 사용하는 장치를 도시하는 도면이다.

도 2는 본 발명의 한 실시 형태인 산화 그래핀의 형성 방법을 설명하는 도면이다.

도 3은 본 발명의 한 실시 형태인 산화 그래핀의 형성 방법을 설명하는 도면이다.

도 4a 내지 도 4c는 본 발명의 한 실시 형태인 양극을 설명하는 도면이다.

도 5a 내지 도 5d는 본 발명의 한 실시 형태인 음극을 설명하는 도면이다.

도 6은 본 발명의 한 실시 형태인 축전 장치를 설명하는 도면이다.

도 7은 전기 기기를 설명하는 도면이다.

도 8a 내지 도 8c는 전기 기기를 설명하는 도면이다.

도 9는 순환 전압 전류법 측정의 결과를 도시하는 도면이다.

도 10은 순환 전압 전류법 측정의 결과를 도시하는 도면이다.

도 11은 순환 전압 전류법 측정의 결과를 도시하는 도면이다.

도 12는 표면 원소의 조성의 XPS 분석을 도시하는 도면이다.

도 13은 원자 결합의 상태의 XPS 분석을 도시하는 도면이다.

도 14는 종래의 그래핀의 형성 방법을 설명하는 도면이다.

도 15a 및 도 15b 각각은 순환 전압 전류법 측정의 결과를 도시하는 도면이다.

도 16a 및 도 16b 각각은 순환 전압 전류법 측정의 결과를 도시하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명의 실시 형태 및 실시예에 대해서는, 도면을 참조하여 이하에 설명한다. 본 발명은 이하의 설명에 한정되지 않고, 본 발명의 취지 및 그 범위로부터 벗어나지 않은 한도에서 다양한 변경 및 변형이 이루어질 수 있다는 것이 당업자에게 용이하게 이해된다는 점에 유의해야 한다. 따라서, 본 발명은 이하에 나타내는 실시 형태 및 실시예의 설명에 한정해서 해석되어서는 안 된다. 도면을 참조하여 설명하는데 있어서, 동일한 부분에는 다른 도면에서도 공통의 부호를 사용하는 경우가 있다. 또한, 일부 경우에는, 유사한 부분에는 동일한 해치 패턴을 사용하고, 반드시 부호로 표시할 필요는 없다.

[0025] (실시 형태 1)

[0026] 본 실시 형태에서는, 본 발명의 한 실시 형태인 그래핀의 형성 방법은 이하에서, 도 1a 및 도 1b를 참조하여 설명된다. 도 1a는, 그래핀의 형성 공정을 설명하는 흐름도이며, 도 1b는 그래핀을 형성하는데 사용하는 장치의 모식도이다.

[0027] 본 발명의 한 실시 형태인 그래핀의 형성 방법에 따르면, 그래핀을 형성하기 위해서는, 열처리에 의해 산화 그래핀을 환원하는 것이 아니고, 전기 에너지를 사용해서 전기 화학적으로 산화 그래핀을 환원하는 것이다.

[0028] <단계 S111>

[0029] 도 1a에 나타내는 단계 S111에서, 산화 그래핀을 포함하는 층을 도전층의 표면에 형성한다. 예를 들어, 산화 그래핀을 함유하는 분산액을 도전층에 도포한다. 산화 그래핀을 함유하는 분산액으로서는, 시판 제품, 또는 도 14를 참조하여 설명한 방법 등으로 형성한 산화 그래핀을 용매 내에 분산시켜 얻은 분산액을 사용할 수 있다. 대안적으로, 다음의 방법으로 형성한 산화 그래핀(산화 그래핀 염)을 용매 내에 분산시켜 얻은 분산액을 사용할 수 있다.

[0030] 도전층은 재료가 도전성을 갖는 한 임의의 재료를 사용하여 형성될 수 있다. 예를 들어, 알루미늄(Al), 구리(Cu), 니켈(Ni) 또는 티타늄(Ti) 등의 금속 재료, 또는 상기 금속 재료의 일부를 함유하는 합금 재료를 사용할 수 있다. 해당 합금 재료로서는, 예를 들어 Al-Ni 합금 및 Al-Cu 합금을 들 수 있다. 도전층은, 박 형상, 판 형상 또는 망 형상 등을 적절히 가질 수 있고, 기판 위에 형성하여 박리한 해당 금속 재료 또는 해당 합금 재료를 해당 도전층으로서 사용할 수도 있다.

[0031] 산화 그래핀을 함유하는 분산액을 도전층에 도포하는 방법으로서는, 도포법, 스핀 코팅법, 딥 코팅법, 스프레이 코팅법 등을 들 수 있다. 대안적으로, 이들 방법을 적절히 조합할 수 있다. 예를 들어, 딥 코팅법에 의해, 산화 그래핀을 함유하는 분산액을 도전층에 도포한 후, 스핀 코팅법에서와 마찬가지로 해당 도전층을 회전시켜, 도포된 산화 그래핀 함유 분산액의 두께에 있어서의 균일성을 향상시킬 수 있다.

[0032] 산화 그래핀을 함유하는 분산액을 도전층에 도포한 후, 해당 분산액 내의 용매를 제거한다. 예를 들어, 일정 시간 동안, 진공 건조를 행함으로써, 도전층에 도포된 산화 그래핀을 함유하는 분산액으로부터 용매를 제거할 수 있다. 진공 건조에 필요한 시간은, 도포된 분산액의 양에 따라 좌우된다는 점에 유의해야 한다. 해당 진공 건조는, 산화 그래핀이 환원되지 않는 한에서 가열하면서 행할 수 있다. 예를 들어, 단계 S111 후의 산화 그래핀의 두께를 10㎛ 정도로 만들기 위해서는, 실온 이상 100℃ 이하의 온도로 도전층을 가열하면서, 진공 건조를 1시간 정도 행하고, 실온에서 진공 건조를 1시간 정도 행하는 것이 바람직하다.

[0033] <단계 S112>

[0034] 이어서, 도전층 위에 형성한 산화 그래핀을 환원해서 그래핀을 형성한다. 이 단계에서는, 상기한 바와 같이, 전기 에너지를 사용해서 전기 화학적으로 산화 그래핀을 환원한다. 이 단계를 개략적으로 기술하면, 이 단계에서는, 단계 S111에서 얻어진 산화 그래핀이 제공되어 있는 도전층을 사용해서 폐회로를 형성하고, 해당 산화 그래핀의 환원 반응이 발생하는 전위, 또는 해당 산화 그래핀이 환원되는 전위를 해당 도전층에 공급함으로써, 해당 산화 그래핀이 환원되어 그래핀을 형성하는 것이다. 본 명세서에서는, 산화 그래핀의 환원 반응이 발생하는 전위, 또는 해당 산화 그래핀이 환원되는 전위를, 환원 전위라고 한다는 점에 유의해야 한다.

[0035] 도 1b를 참조하여, 산화 그래핀의 환원 방법을 구체적으로 기술한다. 용기(113)에 전해질(114)을 채우고, 산화

그래핀이 제공된 도전층(115)과, 대향 전극(116)을 용기(113) 내에 삽입하여, 전해질(114) 내에 침지시킨다. 이 단계에서는, 단계 S111에서 얻어진 산화 그래핀이 제공된 도전층(115)을 작용 전극으로 하고, 이외에 적어도 대향 전극(116) 및 전해질(114)을 사용해서 전기 화학 셀(개회로)을 형성하고, 해당 도전층(115)(작용 전극)에 산화 그래핀의 환원 전위를 공급함으로써, 해당 산화 그래핀을 환원하여 그래핀을 형성한다. 전해질(114)로서는, 에틸렌 카르보네이트 또는 디에틸 카르보네이트 등의 비양자성(aprotic) 유기 용매를 사용할 수 있다는 점에 유의해야 한다. 공급될 환원 전위는, 대향 전극(116)의 전위가 기준 전위로서 사용되는 경우의 환원 전위, 또는 전기 화학 셀에 참조 전극이 제공되고, 해당 참조 전극의 전위가 기준 전위로서 사용되는 경우의 환원 전위라는 점에 유의해야 한다. 예를 들어, 대향 전극(116) 및 참조 전극이 각각 리튬 금속으로 만들어지면, 공급될 환원 전위는 리튬 금속의 산화 환원 전위에 대하여 결정된 환원 전위(vs.Li/Li+)이다. 이 단계에 의해, 산화 그래핀이 환원되는 때에 전기 화학 셀(폐회로)을 통해 환원 전류가 흐른다. 그로 인해, 산화 그래핀이 환원되는 지를 판정하기 위해서는, 해당 환원 전류를 순차적으로 확인할 필요가 있고; 환원 전류가 일정 값을 하회하는 상태(환원 전류에 대응하는 피크가 없는 상태)는, 산화 그래핀이 환원된 상태(환원 반응이 종료한 상태)로서 간주된다.

[0036] 이 단계에 있어서, 해당 도전층(115)의 전위를 제어할 시에는, 해당 도전층(115)의 전위를 산화 그래핀의 환원 전위로 고정할 수 있고, 또는 산화 그래핀의 환원 전위를 포함하도록 소인할 수 있다. 또한, 해당 소인은, 순환 전압 전류법에서와 같이 주기적으로 반복할 수 있다. 해당 도전층(115)의 전위의 소인 속도에 한정은 없지만, 0.005 mV/s 이상 1 mV/s 이하가 바람직하다. 해당 도전층(115)의 전위는, 고전위측에서 저전위측으로 소인할 수 있거나, 저전위측에서 고전위측으로 소인할 수 있다는 점에 유의해야 한다.

[0037] 산화 그래핀의 환원 전위가, 그 산화 그래핀의 구성(예를 들면, 관능기의 유무 및 산화 그래핀 염의 형성) 및 전위 제어 방법(예를 들면, 소인 속도)에 따라 약간 다르더라도, 대략 2.0V(vs.Li/Li^+) 정도이다. 구체적으로는, 1.4V 내지 2.6V (vs.Li/Li+)의 범위, 바람직하게는 1.6V 내지 2.4V(vs.Li/Li+)의 범위 내에 있도록 상기 도전층(115)의 전위가 제어될 수 있다. 산화 그래핀의 환원 전위에 대해서는, 후술하는 실시예에서 상세히 기재한다.

[0038] 이상의 단계에 의해, 도전층(115) 위에 그래핀을 형성할 수 있다.

[0039] 본 발명의 한 실시 형태인 그래핀의 형성 방법에 의해 형성한 그래핀에 있어서, XPS에 의해 측정되는 탄소 원자의 비율 및 산소 원자의 비율이 각각, 80 원자% 이상 90 원자% 이하, 및 10 원자% 이상 20 원자% 이하이다. 해당 탄소 원자 중, sp^2-결합 탄소 원자의 비율은, 50 원자% 이상 80 원자% 이하이고, 60 원자% 이상 70 원자% 이하 또한 70 원자% 이상 80 원자% 이하가 바람직하고, 즉 60 원자% 이상 80 원자% 이하가 바람직하다.

[0040] 산화 그래핀을 환원하는 방법으로서는, 전기 에너지를 사용해서 전기 화학적으로 환원하는 방법 이외에, 가열 처리에 의해 산화 그래핀 내의 산소 원자를 이산화탄소로서 탈리시켜서 환원하는 방법(열 환원이라고도 함)이 있다. 본 발명의 한 실시 형태인 그래핀은, 열 환원에 의해 형성한 그래핀과는, 적어도 이하의 점에서 다르다. 본 발명의 한 실시 형태인 그래핀은, 전기 에너지를 사용해서 전기 화학적으로 산화 그래핀을 환원함으로써 형성되기 때문에, $C(sp^2)$-$C(sp^2)$ 이중 결합의 비율은, 열 환원에 의해 형성된 그래핀에서의 비율보다 높다. 따라서, 본 발명의 한 실시 형태인 그래핀은, 특정한 위치에 국재되지 않고 넓게 탄소간 결합에 기여하는 π 전자를 좀 더 갖게 되는데, 이는 본 발명의 한 실시 형태인 그래핀이 열 환원에 의해 형성된 그래핀보다도 더 높은 도전성을 갖는 것을 제시하고 있다.

[0041] 단계 S111에서 사용될 수 있는 산화 그래핀의 형성 방법의 일례로서 도 14를 참조해서 설명한 방법에 있어서, 단계 S103인 산화 그래핀의 세정 단계에서는 많은 양의 물이 필요하다. 단계 S103을 반복하면, 산화 그래파이트로부터 산을 제거할 수 있다. 그러나, 산의 함유량이 낮아지게 되면, 침전물인 산화 그래파이트와 상청액에 함유된 산을 분리하기가 어려워지므로; 산화 그래파이트의 수율이 낮아져 버려서, 그래핀의 낮은 수율로 이어진다.

[0042] 여기서, 단계 S111에 있어서, 도 14를 사용해서 설명한 방법과는 다른 산화 그래핀의 형성 방법에 대해서 설명한다.

[0043] 도 2는 산화 그래핀(또는 산화 그래핀 염)을 형성하는 공정을 설명하는 흐름도이다.

[0044] <그래파이트의 산화 처리>

[0045] 단계 S121에 도시한 바와 같이, 그래파이트를 산화제를 사용해서 산화시켜, 산화 그래파이트를 형성한다.

[0046] 산화제로서는, 황산, 질산 및 염소산 칼륨; 황산 및 과망간산 칼륨; 또는 염소산 칼륨 및 발연 질산을 사용한다. 여기에서, 그래파이트와, 황산 및 과망간산 칼륨을 혼합하여, 그래파이트를 산화한다. 또한, 물을 첨가하여, 산화 그래파이트를 함유하는 혼합액 1을 형성한다.

[0047] 이 후, 잔류한 산화제를 제거하기 위해서, 혼합액 1에 과산화수소 및 물을 첨가할 수 있다. 과산화수소에 의해, 미반응의 과망간산 칼륨이 환원된 다음, 이 환원된 과망간산 칼륨이 황산과 반응하여, 황산 망간을 형성할 수 있다. 황산 망간은 수용성이기 때문에, 물에 불용인 산화 그래파이트와는 분리될 수 있다.

[0048] <산화 그래파이트의 회수>

[0049] 이어서, 단계 S122에서 도시한 바와 같이, 혼합액 1로부터 산화 그래파이트를 회수한다. 혼합액 1에 대해, 여과, 원심 분리 등의 적어도 하나 이상의 처리를 행함으로써, 산화 그래파이트를 함유하는 침전물 1을 혼합액 1로부터 회수한다. 침전물 1은 미반응의 그래파이트를 함유하는 경우가 있다는 점에 유의해야 한다.

[0050] <산화 그래파이트의 세정>

[0051] 이어서, 단계 S123에서 도시한 바와 같이, 산성 용액을 사용해서 산화 그래파이트를 함유하는 침전물 1로부터, 금속 이온 및 황산 이온을 제거한다. 여기에서는, 산화 그래파이트에 함유되는, 산화제로부터 유래된 금속 이온을 산성 용액에 용해시킴으로써, 산화 그래파이트로부터 금속 이온 및 황산 이온을 제거할 수 있다.

[0052] 따라서, 산화 그래파이트의 세정에 산성 용액을 사용하는 것은 산화 그래핀 및 산화 그래핀 염의 수율을 증가시킬 수 있다. 이 때문에, 도 2에 도시하는 산화 그래핀의 형성 방법은 산화 그래핀의 생산성, 나아가 그래핀의 생산성을 높일 수 있다.

[0053] 산성 용액의 대표적 예는, 염산, 희류산(dilute sulfuric acid) 및 질산을 포함한다. 잔류한 산성 용액이 후속의 건조 단계에서 용이하게 제거되기 때문에, 염산으로 대표되는 휘발성이 높은 산을 이용해서 산화 그래파이트를 세정하는 것이 바람직하다는 점에 유의해야 한다.

[0054] 침전물 1로부터, 금속 이온 및 황산 이온을 제거하는 방법으로서는, 침전물 1 및 산성 용액을 혼합한 다음, 이 혼합 용액에 대해 여과, 원심 분리, 투석 등 중 어느 하나 이상을 행하는 방법; 여과지 위에 침전물 1을 제공한 다음, 침전물 1에 산성 용액을 흘리는 방법 등이 있다. 여기에서는, 여과지 위에 침전물 1을 제공하고, 산성 용액을 이용한 세정에 의해 침전물 1로부터 금속 이온 및 황산 이온을 제거하고, 산화 그래파이트를 함유하는 침전물 2를 회수한다. 침전물 2는 미반응의 그래파이트를 포함하는 경우도 있다는 점에 유의해야 한다.

[0055] <산화 그래핀의 형성>

[0056] 이어서, 단계 S124에 도시한 바와 같이, 침전물 2를 물과 혼합하고, 침전물 2가 분산되는 혼합액 2를 형성한다. 그 다음, 혼합액 2에 함유된 산화 그래파이트를 박리해서 산화 그래핀을 형성한다. 산화 그래파이트를 박리해서 산화 그래핀을 형성하는 방법의 예는, 초음파의 인가 및 기계적 교반을 포함한다. 산화 그래핀이 분산되는 혼합액이 혼합액 3이라는 점에 유의해야 한다.

[0057] 해당 공정에 의해 형성된 산화 그래핀은, 평면 방향으로 넓어지는, 탄소 원자로 각각 구성되는 육원환, 및 칠원환, 팔원환, 구원환, 십원환 등의 다원환을 함유한다. 해당 다원환은, 탄소 원자로 구성된 육원환의 일부에서의 탄소 결합이 절단되고, 이 절단된 탄소 결합은 환상의 탄소 골격 내의 탄소 원자 수가 증가하도록 환상의 탄소 골격에 결합될 때 형성된다는 점에 유의해야 한다. 해당 다원환 내의 탄소 원자로 둘러싸인 영역은 간극이 된다. 육원환 및 다원환 내의 탄소 원자의 일부에는 에폭시기, 카르복실기 등의 카르보닐기, 또는 수산기 등이 결합한다. 분산된 산화 그래핀 대신에 다층 산화 그래핀이 분산될 수 있다는 점에 유의해야 한다.

[0058] <산화 그래핀의 회수>

[0059] 이어서, 단계 S125에 도시한 바와 같이, 혼합액 3에 대해, 여과, 원심 분리 등 중에서 적어도 하나 이상을 행함으로써, 산화 그래핀을 함유하는 혼합액과, 그래파이트를 함유하는 침전물 3을 서로 분리하고, 산화 그래핀을 함유하는 혼합액을 회수한다. 산화 그래핀을 함유하는 혼합액이 혼합액 4라는 점에 유의해야 한다. 특히, 극성을 포함하는 혼합액 내에서 수소가 이온화되기 때문에, 카르보닐기를 함유하는 산화 그래핀은 이온화되고, 다른 산화 그래핀들은 좀 더 분산되기 쉽다.

[0060] 이상의 단계에 의해 제조된 혼합액 4는 도 1a에 나타낸 단계 S111에서 사용된 분산액으로서 사용될 수 있다.

[0061] 혼합액 4는 적지 않은 불순물을 함유할 수 있고; 따라서, 본 발명의 한 실시 형태인 그래핀의 형성 방법에 의해 형성된 그래핀의 순도를 향상시키기 위해서, 단계 S125에서 형성된 혼합액 4에 함유된 산화 그래핀을 정제하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 단계 S125 이후에 단계 S126 및 단계 S127을 행하는 것이 바람직하다. 이하에서, 단계 S126 및 단계 S127을 설명한다.

[0062] <산화 그래핀 염의 형성>

[0063] 단계 S126에 도시한 바와 같이, 혼합액 4에 염기성 용액을 혼합하여, 산화 그래핀 염을 형성한 후, 유기 용매를 첨가하고, 침전물 4로서 산화 그래핀 염이 침전되는 혼합액 5을 형성한다.

[0064] 염기성 용액으로서는, 산화 그래핀의 환원에 의해 산화 그래핀의 탄소 원자에 결합된 산소 원자를 제거하지 않고, 산화 그래핀과 중화 반응하는 염기를 함유하는 혼합액을 사용하는 것이 바람직하다. 염기성 용액의 대표적 예는, 수산화나트륨 수용액, 수산화칼륨 수용액, 암모니아 수용액, 메틸아민 용액, 에탄올아민 용액, 디메틸아민 용액 및 트리메틸아민 용액을 포함한다.

[0065] 유기 용매는, 산화 그래핀 염을 침전시키기 위해서 사용되므로; 아세톤, 메탄올, 에탄올 등이 대표적으로 유기 용매로서 사용된다.

[0066] <산화 그래핀 염의 회수>

[0067] 이어서, 단계 S127에 도시한 바와 같이, 혼합액 5에 대해, 여과, 원심 분리 등 중에서 적어도 하나 이상을 행함으로써, 용매와, 산화 그래핀 염을 함유하는 침전물 4를 서로 분리하고, 산화 그래핀 염을 함유하는 침전물 4를 회수한다.

[0068] 이어서, 침전물 4를 건조시켜, 산화 그래핀 염을 얻을 수 있다.

[0069] 이상의 단계에 의해 형성한 산화 그래핀 염을 용매에 분산시킨 현탄액을, 도 1a에 나타낸 단계 S111에서 분산액으로서 사용하면, 본 발명의 한 실시 형태인 그래핀의 형성 방법에 의해 형성된 그래핀은 높은 순도를 가질 수 있다.

[0070] 도 2의 단계 S123 이후의 단계에 있어서, 산화 그래핀이 아닌 산화 그래파이트 염이 형성될 수 있고(단계 S134), 산화 그래파이트 염이 회수될 수 있으며(단계 S135), 그 다음 산화 그래핀 염이 형성될 수 있다는 점에 유의해야 한다(도 3 참조).

[0071] 단계 S134는 다음과 같다. 단계 S123에서 얻어진 침전물 2를 물과 혼합한 다음, 염기성 용액을 그 혼합물에 혼합하여, 산화 그래파이트 염을 형성한다. 그 후, 유기 용매를 산화 그래파이트 염에 첨가하고, 산화 그래파이트 염이 침전되는 혼합액을 형성한다. 염기성 용액은 단계 S126에서 사용된 것들로부터 선택될 수 있고, 유기 용매는 단계 S126에서 사용된 것들로부터 선택될 수 있다.

[0072] 단계 S135에서, 단계 S134에서 얻어진 산화 그래파이트 염이 침전되는 혼합액에 대해, 여과, 원심 분리 등 중에서 적어도 하나 이상을 행함으로써, 유기 용매와, 산화 그래파이트 염을 함유하는 침전물을 서로 분리하고, 산화 그래파이트 염을 함유하는 침전물을 회수한다.

[0073] 도 3에 도시한 산화 그래핀 염의 제조 방법에 있어서의 다른 단계는, 도 2에 도시한 단계들과 동일하다.

[0074] 본 실시 형태에 따르면, 가열 처리에 의해 형성된 그래핀에 비하여, $C(sp^2)$-$C(sp^2)$ 이중 결합의 비율이 높고 도전성이 높은 그래핀을 제작할 수 있다.

[0075] 본 실시 형태는, 소정의 다른 실시 형태와 적절히 조합해서 실시하는 것이 가능하다.

[0076] (실시 형태 2)

[0077] 본 실시 형태에서는, 본 발명의 한 실시 형태인 축전 장치에 대해서 설명한다. 구체적으로는, 실시 형태 1에서 설명한 그래핀의 형성 방법에 의해 형성된 전극을 포함하는 축전 장치에 대해서 설명한다. 본 실시 형태에서는, 본 발명의 한 실시 형태인 축전 장치가 리튬 이차 전지라는 것을 가정하여 설명한다는 점에 유의해야 한다.

[0078] 우선, 양극(311)에 대해서 설명한다.

[0079] 도 4a는 양극(311)의 단면도이다. 양극(311)에 있어서, 양극 집전체(307) 위에는 양극 활성 물질층(309)이 형성된다. 양극 활성 물질층(309)은, 적어도 양극 활성 물질(321) 및 그래핀(323)(도시하지 않음)을 포함하고 있

고, 바인더, 도전 보조제 등을 더 포함할 수도 있다.

[0080] 활성 물질은, 축전 장치에 있어서 캐리어 역할을 하는 이온(이하, 캐리어 이온이라고 함)의 삽입 및 탈리에 관계되는 물질을 가리킨다는 점에 유의해야 한다. 따라서, 활성 물질과 활성 물질층은 구별된다.

[0081] 양극 집전체(307)로서는, 백금, 알루미늄, 구리, 티타늄 또는 스테인리스 등의 도전성이 높은 재료를 사용할 수 있다. 양극 집전체(307)는, 박 형상, 판 형상, 망 형상 등을 적절히 가질 수 있다.

[0082] 양극 활성 물질층(309)에 함유된 양극 활성 물질(321)의 재료로서는, $LiFeO_2$, $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ 또는 $LiMn_2O_4$ 등의 리튬 화합물, 또는 V_2O_5, Cr_2O_5, MnO_2 등을 사용할 수 있다.

[0083] 또는, 양극 활성 물질(321)로서는, 올리빈형의 리튬 함유 인산염($LiMPO_4$(일반식)(M은, Fe(II), Mn(II), Co(II) 및 Ni(II) 중 하나 이상))을 사용할 수 있다. 일반식 $LiMPO_4$의 대표 예로서는, $LiFePO_4$, $LiNiPO_4$, $LiCoPO_4$, $LiMnPO_4$, $LiFe_aNi_bPO_4$, $LiFe_aCo_bPO_4$, $LiFe_aMn_bPO_4$, $LiNi_aCo_bPO_4$, $LiNi_aMn_bPO_4$($a+b \leq 1$, $0<a<1$, 및 $0<b<1$), $LiFe_cNi_dCo_ePO_4$, $LiFe_cNi_dMn_ePO_4$, $LiNi_cCo_dMn_ePO_4$($c+d+e \leq 1$, $0<c<1$, $0<d<1$ 및 $0<e<1$), 및 $LiFe_fNi_gCo_hMn_iPO_4$($f+g+h+i \leq 1$, $0<f<1$, $0<g<1$, $0<h<1$ 및 $0<i<1$) 등의 리튬 화합물을 재료로 해서 사용할 수 있다.

[0084] 또는, 양극 활성 물질(321)로서는, Li_2MSiO_4(일반식)(M은, Fe(II), Mn(II), Co(II) 및 Ni(II) 중 하나 이상) 등의 리튬 함유 규산염을 사용할 수 있다. 일반식 Li_2MSiO_4의 대표 예로서는, Li_2FeSiO_4, Li_2NiSiO_4, Li_2CoSiO_4, Li_2MnSiO_4, $Li_2Fe_kNi_lSiO_4$, $Li_2Fe_kCo_lSiO_4$, $Li_2Fe_kMn_lSiO_4$, $Li_2Ni_kCo_lSiO_4$, $Li_2Ni_kMn_lSiO_4$($k+l \leq 1$, $0<k<1$ 및 $0<l<1$), $Li_2Fe_mNi_nCo_qSiO_4$, $Li_2Fe_mNi_nMn_qSiO_4$, $Li_2Ni_mCo_nMn_qSiO_4$($m+n+q \leq 1$, $0<m<1$, $0<n<1$ 및 $0<q<1$), 및 $Li_2Fe_rNi_sCo_tMn_uSiO_4$($r+s+t+u \leq 1$, $0<r<1$, $0<s<1$, $0<t<1$ 및 $0<u<1$) 등의 리튬 화합물을 재료로 해서 사용할 수 있다.

[0085] 캐리어 이온이, 리튬 이온 이외의 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 베릴륨 이온, 또는 마그네슘 이온인 경우에는, 양극 활성 물질(321)은, 리튬 화합물에 있어서의 리튬 대신에, 캐리어 이온과 동종의 알칼리 금속(예를 들어, 나트륨 또는 칼륨), 알칼리 토금속(예를 들어, 칼슘, 스트론튬 또는 바륨), 베릴륨, 또는 마그네슘을 치환하여 얻은 화합물을 함유할 수 있다.

[0086] 양극 활성 물질층(309)의 일부에 있어서의 평면도인 도 4b에 나타낸 바와 같이, 양극 활성 물질층(309)은, 캐리어 이온의 흡장 및 방출이 가능한 입자인 양극 활성 물질(321)과, 양극 활성 물질(321)의 복수의 입자를 덮고 양극 활성 물질(321)의 복수의 입자를 적어도 일부 둘러싸는 그래핀(323)을 포함한다. 또한, 평면에서의 양극 활성 물질층(309)에 있어서, 양극 활성 물질(321)의 복수의 입자의 표면을 다른 그래핀(323)이 덮고 있다. 양극 활성 물질층(309)의 일부에 있어서, 양극 활성 물질(321)이 노출될 수 있다는 점에 유의해야 한다.

[0087] 양극 활성 물질(321)의 입경은, 20nm 이상 100nm 이하가 바람직하다. 전자(및 캐리어 이온)은 양극 활성 물질층(309) 내에서 이동하기 때문에, 양극 활성 물질(321)의 표면적이 증가하고 전자(및 캐리어 이온)의 이동 거리가 짧아지도록, 양극 활성 물질(321)의 입경이 작은 것이 바람직하다는 점에 유의해야 한다.

[0088] 양극 활성 물질(321)의 표면이 탄소막으로 피복되지 않더라도 축전 장치의 충분한 특성이 얻어질 수 있지만; 호핑 전도(hopping conduction)에 의해 양극 활성 물질(321) 사이를 전류가 흐르기 때문에, 탄소막이 피복되어 있는 양극 활성 물질과 그래핀을 함께 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0089] 도 4c는, 도 4b의 양극 활성 물질층(309)의 일부에 있어서의 단면도이다. 도 4c는, 양극 활성 물질(321)과, 양극 활성 물질층(309)의 평면에서의 양극 활성 물질(321)을 덮고 있는 그래핀(323)을 도시하고 있다. 단면도에 있어서, 그래핀(323)은 선 형상을 갖는 것으로 관찰된다. 하나의 그래핀 또는 복수의 그래핀은 양극 활성 물질(321)의 복수의 입자와 중첩되어 있거나, 양극 활성 물질(321)의 복수의 입자는 하나의 그래핀 또는 복수의 그래핀에 의해 적어도 부분적으로 둘러싸여 있다. 그래핀(323)은 주머니 형상(bag-like shape)으로 되어 있고, 양극 활성 물질의 복수의 입자는 주머니 형상 부분에 의해 적어도 부분적으로 둘러싸여 있는 경우도 있다는 점에 유의해야 한다. 그래핀(323)은, 양극 활성 물질(321)이 노출되어 있는 개방부를 갖는 경우가 있다.

[0090] 양극 활성 물질층(309)의 원하는 두께는, 20㎛ 내지 100㎛의 범위에서 결정된다. 균열(crack)이나 박리(separation)가 발생하지 않도록, 양극 활성 물질층(309)의 두께를 적절히 조정하는 것이 바람직하다.

[0091] 양극 활성 물질층(309)은, 그래핀의 체적의 0.1배 내지 10배의 아세틸렌 블랙 입자, 또는 1차원의 확산을 갖는 카본 입자(예를 들면, 카본 나노파이버) 등의 공지된 도전 보조제, 및/또는 폴리불화비닐리덴(PVDF) 등의 공지된 바인더를 함유할 수 있다.

[0092] 양극 활성 물질의 예로서는, 캐리어 이온의 흡장에 의해 체적이 팽창하는 재료가 있다. 이러한 재료를 양극 활성 물질로서 사용하면, 충방전에 의해 양극 활성 물질층이 취약해지고 일부가 붕괴되어, 축전 장치의 낮은 신뢰성(예를 들어, 열악한 사이클 특성)을 야기한다. 그러나, 본 발명의 한 실시 형태인 축전 장치의 양극에 있어서 양극 활성 물질(321)의 주위를 덮고 있는 그래핀(323)은, 충방전에 의해 양극 활성 물질(321)의 체적이 팽창/수축하더라도, 양극 활성 물질(321)이 취약해지는 것을 방지할 수 있고, 양극 활성 물질층(309)이 붕괴하는 것을 방지할 수 있다. 즉, 본 발명의 한 실시 형태인 축전 장치의 양극에 포함되는 그래핀(323)은, 충방전에 의해 양극 활성 물질(321)의 체적이 팽창/수축하더라도, 양극 활성 물질(321) 간의 결합을 유지하는 기능을 포함한다. 따라서, 양극(311)의 사용은, 축전 장치의 내구성을 향상시킬 수 있게 한다.

[0093] 즉, 양극 활성 물질층(309)을 형성할 때에 바인더를 사용할 필요가 없다. 따라서, 일정 중량의 양극 활성 물질층에 있어서 양극 활성 물질의 비율은 증가할 수 있어, 전극의 중량당 충방전 용량을 증가시킬 수 있게 한다.

[0094] 그래핀(323)은 도전성을 갖고 있으며, 양극 활성 물질(321)의 복수의 입자와 접하고 있으므로; 도전 보조제로서도 기능한다. 이 때문에, 양극 활성 물질층(309)을 형성할 때에 바인더를 사용할 필요가 없다. 따라서, 일정 중량을 갖는 양극 활성 물질층에 있어서의 양극 활성 물질의 비율이 증가할 수 있어, 전극의 중량당 축전 장치의 충방전 용량을 증가시킬 수 있게 한다.

[0095] 또한, 그래핀(323)은 본 발명의 한 실시 형태인 그래핀이다. 즉, 그래핀(323)은, 실시 형태 1에서 설명한 바와 같이, 전기 에너지를 사용해서 전기 화학적으로 환원하여 얻어지며, 열처리에 의한 환원에 의해 얻어진 그래핀보다 높은 도전성을 갖는다. 충분한 도전성 경로(캐리어 이온의 도전성 경로)가 양극 활성 물질층(309)에 효율적으로 형성되어, 양극 활성 물질층(309) 및 양극(311)은 높은 도전성을 갖는다. 따라서, 양극(311)을 포함하는 축전 장치에 있어서의 양극 활성 물질(321)의 용량은 이론적 용량과 거의 동등한 정도이며, 효율적으로 이용할 수 있으므로; 방전 용량을 충분히 높일 수 있다.

[0096] 이어서, 양극(311)의 형성 방법에 대해서 설명한다.

[0097] 입자상의 양극 활성 물질(321) 및 산화 그래핀을 함유하는 슬러리를 형성한다. 구체적으로는, 입자상의 양극 활성 물질(321)과, 산화 그래핀을 함유하는 분산액을 혼합해서 슬러리를 형성한다. 산화 그래핀을 함유하는 분산액은, 실시 형태 1에서 설명한 방법으로 형성될 수 있다는 점에 유의해야 한다.

[0098] 양극 집전체(307)를 상기 슬러리로 도포한 후, 일정 시간 동안 건조를 행해서 양극 집전체(307)를 덮고 있는 슬러리로부터 용매를 제거한다. 상세한 것에 대해서는, 실시 형태 1을 적절히 참조한다. 이 경우, 필요에 따라 가압하여 성형할 수 있다는 점에 유의해야 한다.

[0099] 그 다음, 실시 형태 1에 나타내는 그래핀의 형성 방법에서와 마찬가지로, 전기 에너지를 사용해서 전기 화학적으로 산화 그래핀을 환원하여, 그래핀(323)을 형성한다. 이상의 공정에 의해, 양극 집전체(307) 위에 양극 활성 물질층(309)을 형성할 수 있으므로, 양극(311)을 형성할 수 있다.

[0100] 양극(311)을 형성할 때, 산화 그래핀이 산소를 함유하기 때문에 산화 그래핀은 극성 용매 내에서는 음으로 대전된다. 음으로 대전된 결과, 산화 그래핀은 분산된다. 이로 인해, 슬러리에 함유된 양극 활성 물질(321)이 응집하기 어려워져, 양극(311)의 형성 공정에 있어서, 양극 활성 물질(321)의 입경이 증가되는 것을 방지할 수 있다. 따라서, 내부 저항의 증가를 방지할 수 있고, 양극 활성 물질(321) 내의 전자(및 캐리어 이온)의 이동이 용이하므로, 양극 활성 물질층(309) 및 양극(311)의 도전성을 높일 수 있게 된다.

[0101] 양극(311)을 형성할 때, 산화 그래핀을 환원해서 그래핀(323)을 형성하는 단계는, 음극, 전해질 및 세퍼레이터를 포함하는 축전 장치를 조립한 후에 행할 수 있다는 점에 유의해야 한다. 즉, 축전 장치를 조립한 후, 산화 그래핀의 환원 반응이 발생하는 전위를 양극 집전체(307)에 공급할 수 있다.

[0102] 계속해서, 음극 및 그 제작 방법에 대해서 설명한다.

[0103] 도 5a는 음극(205)의 단면도이다. 음극(205)에 있어서, 음극 집전체(201) 위에 음극 활성 물질층(203)이 형성된다. 음극 활성 물질층(203)은, 적어도 음극 활성 물질(211) 및 그래핀(213)을 포함하고 있고, 바인더 및/또는 도전 보조제를 더 포함할 수 있다.

[0104] 음극 집전체(201)로서는, 구리, 스테인리스강, 철 또는 니켈 등의 도전성이 높은 재료를 사용할 수 있다. 음극 집전체(201)는, 박 형상, 판 형상, 망 형상 등의 형상을 적절히 가질 수 있다.

[0105] 음극 활성 물질층(203)은, 캐리어 이온의 흡장 및 방출이 가능한 음극 활성 물질(211)을 사용하여 형성된다. 음극 활성 물질(211)의 대표 예로서는, 리튬, 알루미늄, 그래파이트, 실리콘, 주석 및 게르마늄이 있다. 또한, 리튬, 알루미늄, 그래파이트, 실리콘, 주석 및 게르마늄 중 하나 이상을 함유하는 화합물이 있다. 음극에는, 음극 집전체(201)를 생략하고, 음극 활성 물질층(203)만을 사용할 수 있다는 점에 유의해야 한다. 음극 활성 물질(211)로서는, 게르마늄, 실리콘, 리튬 및 알루미늄의 이론적 용량이 그래파이트와 비교하면, 크다. 이론적 용량이 크면, 음극 활성 물질량을 저감할 수 있어, 비용의 절감 및 축전 장치의 소형화를 달성할 수 있다.

[0106] 도 5b는 음극 활성 물질층(203)의 일부에 있어서의 평면도이다. 음극 활성 물질층(203)은, 입자상인 음극 활성 물질(211)과, 음극 활성 물질(211)의 복수의 입자를 덮고 있고 음극 활성 물질(211)의 복수의 입자를 적어도 부분적으로 둘러싸고 있는 그래핀(213)을 포함한다. 음극 활성 물질(211)의 복수의 입자의 표면은 다른 그래핀(213)이 덮고 있다. 음극 활성 물질(211)이 부분적으로 노출될 수 있다.

[0107] 도 5c는, 도 5b의 음극 활성 물질층(203)의 일부에 있어서의 단면도이다. 도 5c는, 음극 활성 물질(211) 및 그래핀(213)을 도시한다. 그래핀(213)은, 평면에 있어서의 음극 활성 물질층(203)의 복수의 음극 활성 물질(211)을 덮고 있다. 단면도에 있어서, 그래핀(213)은 선 형상을 갖는 것으로 관찰된다. 하나의 그래핀 또는 복수의 그래핀은 음극 활성 물질(211)의 복수의 입자와 중첩되거나, 하나의 그래핀 또는 복수의 그래핀에 의해, 음극 활성 물질(211)의 복수의 입자는 적어도 부분적으로 둘러싸여 있다. 그래핀(213)은 주머니 형상으로 되어 있고, 음극 활성 물질의 복수의 입자는 주머니 형상 부분으로 적어도 부분적으로 둘러싸여 있는 경우가 있다는 점에 유의해야 한다. 그래핀(213)은 부분적으로는, 음극 활성 물질(211)이 노출되는 개방부를 갖는 경우가 있다.

[0108] 음극 활성 물질층(203)의 원하는 두께는, 20㎛ 내지 100㎛의 범위 내에서 결정된다.

[0109] 음극 활성 물질층(203)은, 그래핀의 체적의 0.1배 내지 10배의 아세틸렌 블랙 입자, 또는 1차원의 확산을 갖는 카본 입자(예를 들면, 카본 나노파이버) 등의 공지된 도전 보조제, 및/또는 폴리불화비닐리덴 등의 공지된 바인더를 함유할 수 있다.

[0110] 음극 활성 물질층(203)은, 스퍼터링법에 의해 음극 활성 물질층(203)의 표면에 리튬층을 형성하는 방식으로 리튬에 의해 사전 도핑(predoped)될 수 있다. 또는, 음극 활성 물질층(203)의 표면에 리튬 박을 제공함으로써, 음극 활성 물질층(203)이 리튬에 의해 사전 도핑될 수 있다. 특히, 축전 장치를 조립한 후에, 양극(311)의 양극 활성 물질층(309) 위에 그래핀(323)을 형성하는 경우에는, 음극 활성 물질층(203)이 리튬에 의해 사전 도핑되는 것이 바람직하다.

[0111] 음극 활성 물질(211)의 예로서는, 캐리어 이온의 흡장에 의해 체적이 팽창하는 재료가 있다. 그러한 재료가 사용되면, 음극 활성 물질층은 충방전에 의해 취약해지고 부분적으로 붕괴되어, 축전 장치의 낮은 신뢰성(예를 들어, 열악한 사이클 특성)을 야기하게 된다. 그러나, 본 발명의 한 실시 형태인 축전 장치의 음극에 있어서, 음극 활성 물질(211)의 주위를 덮고 있는 그래핀(213)은, 음극 활성 물질(211)의 체적이 충방전에 의해 팽창/수축하더라도, 음극 활성 물질(211)이 취약해지는 것을 방지할 수 있고, 음극 활성 물질층(203)이 붕괴되는 것을 방지할 수 있다. 즉, 본 발명의 한 실시 형태인 축전 장치의 음극에 포함된 그래핀(213)은, 충방전에 의해 음극 활성 물질(211)의 체적이 팽창/수축하더라도, 음극 활성 물질(211) 간의 결합을 유지하는 기능을 갖는다. 따라서, 음극(205)을 사용하는 것은, 축전 장치의 내구성을 향상시킬 수 있다.

[0112] 즉, 음극 활성 물질층(203)을 형성할 때에 바인더를 사용할 필요가 없다. 따라서, 일정 중량을 갖는 음극 활성 물질층에 있어서, 음극 활성 물질의 비율은 증가할 수 있어, 전극의 중량 당의 방전 용량을 증가시킬 수 있게 한다.

[0113] 그래핀(213)은 도전성을 갖고 있으며, 음극 활성 물질(211)의 복수의 입자와 접하고 있으므로; 도전 보조제로서도 기능한다. 따라서, 음극 활성 물질층(203)을 형성할 때에 도전 보조제를 사용할 필요가 없다. 따라서, 일정 중량(일정 체적)을 갖는 음극 활성 물질층에 있어서, 음극 활성 물질의 비율을 증가시킬 수 있어, 전극의 중량(체적) 당의 충방전 용량을 증가시킬 수 있게 한다.

[0114] 또한, 그래핀(213)은 본 발명의 한 실시 형태인 그래핀이다. 즉, 그래핀(213)은, 실시 형태 1에서 설명한 바와 같이, 전기 에너지를 사용해서 전기 화학적으로 환원하여 얻어지며, 열처리에 의해 환원된 그래핀보다 높은 도

전성을 갖는다. 충분한 도전성 경로(캐리어 이온의 도전성 경로)가 음극 활성 물질층(203) 내에 효율적으로 형성되어 있어, 음극 활성 물질층(203) 및 음극(205)은 높은 도전성을 갖는다. 따라서, 음극(205)을 포함하는 축전 장치에서의 음극 활성 물질(211)의 용량은 이론적 용량과 거의 동등하며, 효율적으로 이용할 수 있으므로; 방전 용량을 충분히 높일 수 있다.

[0115] 그래핀(213)은, 캐리어 이온의 흡장 및 방출이 가능한 음극 활성 물질로서도 기능하기 때문에, 음극(205)의 충전 용량을 향상시킬 수 있게 한다는 점에 유의해야 한다.

[0116] 이어서, 도 5b 및 도 5c에 나타내는 음극 활성 물질층(203)의 형성 방법에 대해서 설명한다.

[0117] 입자상의 음극 활성 물질(211) 및 산화 그래핀을 함유하는 슬러리를 형성한다. 구체적으로는, 입자상의 음극 활성 물질(211)과, 산화 그래핀을 함유하는 분산액을 혼합해서 슬러리를 형성한다. 산화 그래핀을 함유하는 분산액은, 실시 형태 1에서 설명한 방법으로 형성할 수 있다.

[0118] 음극 집전체(201)를 슬러리로 도포한 후, 일정 시간 동안 진공에서 건조를 행해서 음극 집전체(201)를 도포하고 있는 슬러리로부터 용매를 제거한다. 상세한 것에 대해서는, 실시 형태 1을 적절히 참조한다. 이 경우, 필요에 따라 가압해서 성형할 수 있다는 점에 유의해야 한다.

[0119] 그 다음, 실시 형태 1에 나타내는 그래핀의 형성 방법에서와 마찬가지로, 전기 에너지를 사용해서 전기 화학적으로 산화 그래핀을 환원하여, 그래핀(213)을 형성한다. 이상의 공정에 의해, 음극 집전체(201) 위에 음극 활성 물질층(203)을 형성할 수 있음으로써, 음극(205)을 형성할 수 있다.

[0120] 양극(311) 및 음극(205)을 포함하는 축전 장치를 제작하는 데 있어서, 양극(311) 및 음극(205) 내의 그래핀이, 실시 형태 1에서 설명한 방법으로 형성되는 경우에, 양극(311) 또는 음극(205) 중 어느 쪽에서든지, 축전 장치를 조립하기 전에 미리 그래핀을 형성하는 것이 바람직하다. 그 이유는, 양극(311) 및 음극(205) 내에 산화 그래핀이 제공된 채로 축전 장치를 조립하면, 양극(311) 및 음극(205)에 효율적으로 전위를 공급할 수 없어서, 산화 그래핀이 불충분하게 환원되거나, 또는 산화 그래핀을 충분히 환원하기에는 긴 시간이 걸리기 때문이다.

[0121] 또한, 음극(205)을 형성할 때, 산화 그래핀은, 산소를 함유하기 때문에 극성 용매 내에서는 음으로 대전된다. 음으로 대전된 결과, 산화 그래핀은 분산된다. 이로 인해, 슬러리에 함유된 음극 활성 물질(211)이 쉽게 응집하기 어려워져서, 음극(205)의 형성 공정에 있어서, 음극 활성 물질(211)의 입경이 커지는 것을 방지할 수 있다. 따라서, 내부 저항의 증가를 억제할 수 있고, 음극 활성 물질(211) 내의 전자(및 캐리어 이온)의 이동이 용이하게 되어, 음극 활성 물질층(203) 및 음극(205)의 도전성을 높일 수 있게 한다.

[0122] 이어서, 도 5d에 나타내는 음극의 구조에 대해서 설명한다.

[0123] 도 5d는, 음극 집전체(201) 위에 음극 활성 물질층(203)이 형성되는 음극의 단면도이다. 음극 활성 물질층(203)은, 표면이 요철 형상인 음극 활성 물질(221)과, 음극 활성 물질(221)의 표면을 덮는 그래핀(223)을 포함한다.

[0124] 요철 형상의 음극 활성 물질(221)은, 공통부(221a)와, 이 공통부(221a)로부터 돌출된 볼록부(221b)를 포함한다. 볼록부(221b)는, 원통형 또는 프리즘 형상 등의 기둥 형상, 또는 원추형 또는 피라미드 형상의 등의 바늘 형상을 적절히 가질 수 있다. 볼록부의 정상부는 만곡될 수 있다. 음극 활성 물질(221)은, 음극 활성 물질(211)과 마찬가지로, 캐리어 이온(대표적으로는, 리튬 이온)의 흡장 및 방출이 가능한 음극 활성 물질을 사용해서 형성된다. 공통부(221a) 및 볼록부(221b)는 동일한 재료 또는 상이한 재료를 사용해서 형성될 수 있다는 점에 유의해야 한다.

[0125] 음극 활성 물질의 일례인 실리콘의 경우에, 캐리어 역할을 하는 이온의 흡장에 의해 체적이 4배 정도까지 증가하므로; 충방전에 의해 음극 활성 물질이 취약해지고 부분적으로 붕괴되어, 축전 장치의 낮은 신뢰성(예를 들어, 열악한 사이클 특성)을 야기한다. 그러나, 도 5d에 나타내는 음극에 있어서 음극 활성 물질(221)로서 실리콘을 사용하는 경우, 음극 활성 물질(221)의 주위를 덮고 있는 그래핀(223)은, 음극 활성 물질(221)의 체적이 충방전에 의해 팽창/수축하더라도, 음극 활성 물질(221)이 취약해지는 것을 방지할 수 있고, 음극 활성 물질층(203)이 붕괴되는 것을 방지할 수 있다.

[0126] 음극 활성 물질층의 표면이, 축전 장치 내에 함유된 전해질과 접촉하게 되면, 전해질 및 음극 활성 물질이 서로 반응하여, 음극의 표면에 막이 형성된다. 해당 막은 고체 전해질 인터페이스(Solid Electrolyte Interface: SEI)이라고 불리며, 안정화를 위해 음극과 전해질의 반응을 부드럽게 할 필요가 있다고 여겨지고 있다. 그러나, 해당 막의 두께가 증가하면, 캐리어 이온이 음극 내에 흡장되기 어려워져, 전극과 전해질 간의 캐리어

이온 전도성의 저하, 및 전해질의 소모 등의 문제를 야기하게 된다.

[0127] 음극 활성 물질층(203)의 표면을 피복하고 있는 그래핀(213)은, 해당 막의 두께의 증가를 방지할 수 있어, 충방전 용량의 저하를 억제할 수 있다.

[0128] 이어서, 도 5d에 나타내는 음극 활성 물질층(203)의 형성 방법에 대해서 설명한다.

[0129] 인쇄법, 잉크젯법, CVD법 등에 의해, 요철 형상의 음극 활성 물질(221)이 음극 집전체(201) 위에 제공된다. 또는, 도포법, 스퍼터링법, 증착법 등에 의해 막 형상의 음극 활성 물질을 형성한 다음, 선택적으로 제거하여, 요철 형상의 음극 활성 물질(221)이 음극 집전체(201) 위에 제공된다. 또는, 리튬, 알루미늄, 그래파이트 또는 실리콘으로 형성되는 박 또는 판의 표면을 일부 제거해서 요철 형상의 음극 집전체(201) 및 음극 활성 물질(221)을 형성한다. 또는, 리튬, 알루미늄, 그래파이트 또는 실리콘으로 형성되는 그물은 음극 활성 물질 및 음극 집전체로서 사용될 수 있다.

[0130] 그 다음, 산화 그래핀을 함유하는 분산액으로, 요철 형상의 음극 활성 물질(221)을 도포한다. 산화 그래핀을 함유하는 분산액을 도포하는 방법으로서는, 실시 형태 1에서 설명한 방법을 적절히 사용할 수 있다.

[0131] 이어서, 실시 형태 1에서 설명한 바와 같이, 산화 그래핀을 함유하는 분산액 내의 용매를 제거한다. 그 후, 실시 형태 1에서 설명한 바와 같이, 전기 에너지는 전기 화학적으로 산화 그래핀을 환원하는데 사용되어, 그래핀(213)을 형성할 수 있다.

[0132] 이와 같이, 산화 그래핀을 함유하는 분산액을 사용해서 그래핀을 형성하면, 요철 형상의 음극 활성 물질(221)의 표면은 균일한 두께로 그래핀(213)을 이용하여 피복될 수 있다.

[0133] 양극(311) 및 도 5d에 나타낸 음극을 포함하는 축전 장치를 제작하는 데 있어서, 양극(311) 및 해당 음극 내의 그래핀을 실시 형태 1에서 설명한 방법으로 형성하는 경우, 양극(311) 또는 해당 음극의 어느 한쪽에 있어서의 그래핀을, 축전 장치를 조립하기 전에 미리 형성하는 것이 바람직하다. 그 이유는, 양극(311) 및 음극 내에 산화 그래핀이 제공된 채로 축전 장치를 조립하면, 양극(311) 및 음극에 효율적으로 전위를 공급할 수 없어서, 산화 그래핀이 불충분하게 환원되거나, 또는 산화 그래핀을 충분히 환원하기에는 긴 시간이 걸리기 때문이다.

[0134] 실란, 염화 실란, 불화 실란 등을 원료 가스로 사용하는 LPCVD법에 의해, 음극 집전체(201) 위에, 실리콘으로 형성된 요철 형상의 음극 활성 물질(221)(이하, 실리콘 위스커라고 함)을 제공할 수 있다는 점에 유의해야 한다.

[0135] 실리콘 위스커는 비정질일 수 있다. 비정질 실리콘 위스커를 음극 활성 물질층(203)에 사용하면, 캐리어 이온의 흡장 및 방출로 인한 체적 변화가 거의 없게 된다(예를 들어, 체적 팽창에 수반하는 응력을 완화한다). 이 때문에, 충방전의 반복 사이클에 의해, 실리콘 위스커 및 음극 활성 물질층(203)이 각각, 취약해지고 붕괴되는 것을 방지할 수 있고; 따라서, 축전 장치는 더욱 향상된 사이클 특성을 가질 수 있다.

[0136] 또는, 실리콘 위스커는 결정성일 수 있다. 이 경우, 도전성 및 캐리어 이온의 이동도가 우수한 결정 구조가 집전체와 광범위한 영역에서 접하고 있다. 그로 인해, 음극 전체의 도전성을 더욱 향상시킬 수 있는데, 이는 고속의 충방전을 가능하게 하고; 따라서, 충방전 용량이 더욱 향상된 축전 장치를 제작할 수 있다.

[0137] 또는, 실리콘 위스커는, 결정성 영역인 코어와, 상기 코어를 덮고 있고, 비정질 영역인 외각을 포함할 수 있다.

[0138] 비정질 외각은, 캐리어 이온의 흡장 및 방출로 인한 체적 변화가 거의 없는(예를 들어, 체적 팽창에 수반하는 응력이 완화된) 특성을 갖는다. 또한, 도전성 및 이온 이동도가 우수한 결정성 코어는, 이온을 흡장하는 속도 및 이온을 방출하는 속도가 단위 질량당 빠른 특성을 갖는다. 따라서, 코어 및 외각을 갖는 실리콘 위스커를 음극 활성 물질층으로서 사용하면, 고속으로 충방전을 행할 수 있게 되고; 따라서, 충방전 용량 및 사이클 특성이 향상된 축전 장치를 제작할 수 있다.

[0139] 이어서, 본 발명의 한 실시 형태인 축전 장치의 조립 방법에 대해서 설명한다. 도 6은, 리튬 이차 전지(400)의 단면도이며, 이하에 그 단면 구조를 설명한다.

[0140] 리튬 이차 전지(400)는, 음극 집전체(407)와 음극 활성 물질층(409)을 포함하는 음극(411), 양극 집전체(401)와 양극 활성 물질층(403)을 포함하는 양극(405), 및 음극(411)과 양극(405) 사이에 제공된 세퍼레이터(413)를 포함한다. 세퍼레이터(413)는 전해질(415)로 함침되어 있다는 점에 유의해야 한다. 음극 집전체(407)는 외부 단자(419)에 접속되고, 양극 집전체(401)는 외부 단자(417)에 접속된다. 외부 단자(419)의 단부는 가스킷(421) 내에 매몰되어 있다. 즉, 외부 단자(417 및 419)는, 가스킷(421)에 의해 서로 절연되어 있다.

[0141] 음극 집전체(407) 및 음극 활성 물질층(409)으로서는, 상술한 음극 집전체(201) 및 음극 활성 물질층(203)을 적절히 사용할 수 있다.

[0142] 양극 집전체(401) 및 양극 활성 물질층(403)으로서는, 상술한 양극 집전체(307) 및 양극 활성 물질층(309)을 적절히 사용할 수 있다.

[0143] 세퍼레이터(413)로서는, 절연성의 다공체를 사용한다. 세퍼레이터(413)의 대표적 예는, 종이; 부직포; 유리 섬유; 세라믹스; 및 나일론(폴리아미드), 비닐론(폴리비닐 알코올계 섬유), 폴리에스테르, 아크릴, 폴리올레핀 또는 폴리우레탄을 함유하는 합성 섬유를 포함한다. 전해질(415)에 용해되지 않는 재료를 선택할 필요가 있다는 점에 유의해야 한다.

[0144] 양극(405)로서, 양극 활성 물질층 위에 스페이서를 포함하는 양극을 사용하는 경우는, 세퍼레이터(413)를 반드시 제공할 필요는 없다.

[0145] 전해질(415)의 용질로서는, 캐리어 이온을 함유하는 재료를 사용한다. 해당 전해질의 용질의 대표적 예는, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiPF_6$ 및 $Li(C_2F_5SO_2)_2N$ 등의 리튬염을 포함한다.

[0146] 캐리어 이온이, 리튬 이온 이외의 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 베릴륨 이온, 또는 마그네슘 이온인 경우, 상기 리튬염에 있어서의 리튬 대신에, 알칼리 금속(예를 들어, 나트륨 또는 칼륨), 알칼리 토금속(예를 들어, 칼슘, 스트론튬 또는 바륨), 베릴륨, 또는 마그네슘을, 전해질(415)의 용질로서 사용할 수 있다는 점에 유의해야 한다.

[0147] 전해질(415)의 용매로서는, 캐리어 이온의 이송이 가능한 재료를 사용한다. 전해질(415)의 용매로서는, 비양자성 유기 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 비양자성 유기 용매의 대표적 예는, 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, γ-부티로락톤, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 테트라히드로푸란 등을 포함하고, 이들 재료 중 하나 이상을 사용할 수 있다. 전해질(415)의 용매로서 겔화된 고분자 재료를 사용하면, 누액(liquid leakage) 등에 대한 안전성이 높아진다. 또한, 리튬 이차 전지(400)가 박형화 및 경량화될 수 있다. 겔화된 고분자 재료의 대표적 예는, 실리콘 겔, 아크릴 겔, 아크릴로니트릴 겔, 폴리에틸렌 옥시드, 폴리프로필렌 옥시드, 불소계 중합체 등을 포함한다. 또는, 전해질(415)의 용매로서 난연성 및 난 휘발성인 이온 액체(상온 용융염) 중 하나 이상을 사용하는 것은, 축전 장치가 내부 단락되거나, 과충전 등에 의해 내부 온도가 상승하더라도, 축전 장치를 폭발이나 발화로부터 방지할 수 있다.

[0148] 전해질(415)로서는, Li_3PO_4 등의 고체 전해질을 사용할 수 있다. 다른 고체 전해질의 예는, Li_3PO_4에 질소를 혼합하여 형성한 $Li_xPO_yN_z$(x, y 및 z는 정의 실수); Li_2S-SiS_2; Li_2S-P_2S_5; 및 Li_2S-B_2S_3을 포함한다. LiI 등으로 도프된 소정의 상기 고체 전해질이 사용될 수도 있다. 이러한 고체 전해질을 전해질(415)로서 사용하는 경우에는, 세퍼레이터(413)는 불필요하다는 점에 유의해야 한다.

[0149] 외부 단자(417 및 419)에 대해서는, 스테인리스 강판 또는 알루미늄판 등의 금속 재료를 적절히 사용할 수 있다.

[0150] 본 실시 형태에서는, 리튬 이차 전지(400)로서, 코인형 리튬 이차 전지를 나타냈지만; 밀봉형 리튬 이차 전지, 원통형 리튬 이차 전지 및 사각형 리튬 이차 전지 등 여러 가지 형상의 리튬 이차 전지를 사용할 수 있다는 점에 유의해야 한다. 또한, 복수의 양극, 복수의 음극 및 복수의 세퍼레이터가 복수 적층되거나 권회된 구조가 채택될 수 있다.

[0151] 리튬 이차 전지는, 메모리 효과가 작고, 에너지 밀도가 높고, 용량이 크며, 출력 전압이 높은데, 이는 소형화 및 경량화를 가능케 한다. 또한, 리튬 이온 이차 전지는, 반복된 충방전으로 인해서도 쉽게 열화되지 않고, 장기간의 사용이 가능하여, 비용이 절감될 수 있다.

[0152] 실시 형태 1 및 본 실시 형태에 나타내는 양극 및 음극의 제작 방법을 적절히 사용하여, 양극(405) 및 음극(411)을 형성한다.

[0153] 이어서, 양극(405), 세퍼레이터(413) 및 음극(411)을 전해질(415)에 함침시킨다. 그 다음, 외부 단자(417) 위에, 양극(405), 세퍼레이터(413), 가스킷(421), 음극(411) 및 외부 단자(419)가 이 순서대로 적층되고, 외부 단자(417) 및 외부 단자(419)는 서로 "코인 셀 크림퍼(coin cell crimper)"로 크림프된다(crimped). 따라서, 코인형 리튬 이차 전지를 제작할 수 있다.

[0154] 외부 단자(417)와 양극(405)의 사이, 또는 외부 단자(419)와 음극(411)의 사이에, 스페이서 및 와셔가 제공될 수 있어, 외부 단자(417)와 양극(405) 간의 접속, 또는 외부 단자(419)와 음극(411) 간의 접속이 향상된다는 점에 유의해야 한다.

[0155] 본 실시 형태는, 소정의 다른 실시 형태와 적절히 조합해서 실시하는 것이 가능하다.

[0156] (실시 형태 3)

[0157] 본 발명의 한 실시 형태인 축전 장치는, 전력에 의해 구동될 수 있는 여러 가지 전기 기기의 전원으로서 사용될 수 있다.

[0158] 본 발명의 한 실시 형태인 축전 장치를 각각 이용하는 전기 기기의 구체예는 다음과 같다: 표시 장치, 조명 장치, 데스크탑형 퍼스널 컴퓨터 및 랩탑형 퍼스널 컴퓨터, 디지털 다기능 디스크(Digital Versatile Disc: DVD) 등의 기록 매체에 기억된 정지 화상 및 동화상을 재생하는 화상 재생 장치, 휴대 전화, 휴대형 게임기, 휴대 정보 단말기, 전자 서적 리더, 비디오 카메라, 디지털 스틸 카메라, 전자 렌지 등의 고주파 가열 장치, 전기 밥솥, 전기 세탁기, 에어컨 등의 공조 설비, 전기 냉장고, 전기 냉동고, 전기 냉동 냉장고, DNA 보존용 냉동고, 및 투석 장치. 또한, 축전 장치로부터의 전력을 사용해서 전동기에 의해 추진되는 이동체도, 전기 기기의 범주에 포함된다. 상기 이동체의 예는, 전기 자동차, 내연 기관과 전동기를 겸비한 하이브리드 자동차, 및 전동 어시스트 자전거를 포함하는 전동 자전거를 포함한다.

[0159] 상기 전기 기기에 있어서, 본 발명의 한 실시 형태인 축전 장치를, 전체 소비 전력의 대부분에 충분한 전력을 공급하기 위한 축전 장치(주전원이라고 칭함)로서 사용할 수 있다. 또는, 상기 전기 기기에 있어서, 본 발명의 한 실시 형태인 축전 장치를, 주전원 또는 상용 전원으로부터의 전력의 공급이 정지된 경우에, 전기 기기에 전력을 공급할 수 있는 축전 장치(이러한 축전 장치를 무정전 전원 공급 장치라고 칭함)로서 사용할 수 있다. 또는, 상기 전기 기기에 있어서, 주전원 또는 상용 전원으로부터의 전력 공급과 동시에, 전기 기기에 전력을 공급하기 위한 축전 장치(이러한 축전 장치를 보조 전원이라고 칭함)로서, 본 발명의 한 실시 형태인 축전 장치를 사용할 수 있다.

[0160] 도 7은, 전기 기기의 구체적인 구조를 나타낸다. 도 7에 있어서, 표시 장치(5000)는, 축전 장치(5004)를 포함하는 전기 기기의 일례이다. 구체적으로, 표시 장치(5000)는, TV 방송 수신용의 표시 장치에 상당하고, 하우징(5001), 표시부(5002), 스피커부(5003) 및 축전 장치(5004)를 포함한다. 축전 장치(5004)는, 하우징(5001)의 내부에 제공되어 있다. 축전 장치(5004)로서는 본 발명의 한 실시 형태인 축전 장치가 사용되고 있다. 표시 장치(5000)는, 상용 전원으로부터 전력을 수신할 수 있다. 또는, 표시 장치(5000)는, 축전 장치(5004)에 축적된 전력을 사용할 수도 있다. 따라서, 정전 등에 의해 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때라도, 축전 장치(5004)를 무정전 전원 공급 장치로서 사용하여, 표시 장치(5000)를 작동시킬 수 있다.

[0161] 표시부(5002)에 대해서는, 액정 표시 장치, 유기 EL 소자 등의 발광 소자가 각 화소에 제공되어 있는 발광 장치, 전기 영동 표시 장치, 디지털 마이크로 미러 장치(Digital Micromirror Device: DMD), 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel: PDP), 또는 전계 방출 디스플레이(Field Emission Display: FED) 등의 반도체 표시 장치를 사용할 수 있다.

[0162] 표시 장치는, TV 방송 수신용 외에, 퍼스널 컴퓨터용, 광고 표시용 등을 위한, 모든 정보 표시용 장치를 그 범주 내에 포함한다는 점에 유의해야 한다.

[0163] 도 7에 있어서, 설치형 조명 장치(5100)는, 축전 장치(5103)를 포함하는 전기 기기의 일례이다. 구체적으로, 조명 장치(5100)는, 하우징(5101), 광원(5102) 및 축전 장치(5103)를 포함한다. 축전 장치(5103)로서는, 본 발명의 한 실시 형태인 축전 장치가 사용되고 있다. 도 7에서는, 하우징(5101) 및 광원(5102)이 설치되어 있는 천장(5104)의 내부에 축전 장치(5103)가 제공되어 있는 경우를 예시하고 있지만, 축전 장치(5103)는, 하우징(5101)의 내부에 제공될 수 있다. 조명 장치(5100)는, 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 있다. 또는, 조명 장치(5100)는 축전 장치(5103)에 축적된 전력을 사용할 수도 있다. 따라서, 정전 등에 의해 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때라도, 축전 장치(5103)를 무정전 전력 공급 장치로서 사용함으로써 조명 장치(5100)를 작동시킬 수 있게 한다.

[0164] 도 7에서는 천장(5104)에 제공된 설치형 조명 장치(5100)를 예시하고 있지만, 본 발명의 한 실시 형태인 축전 장치는, 천장(5104) 이외에, 예를 들어 측벽(5105), 바닥(5106), 창(5107) 등에 제공된 설치형 조명 장치에 사용할 수도 있다는 점에 유의해야 한다. 또는, 축전 장치는 탁상형의 조명 장치 등에 사용될 수도 있다.

[0165] 광원(5102)으로서는, 전력을 이용해서 인위적으로 광을 방출하는 인공 광원을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 백열 전구, 형광등 등의 방전 램프, 및 LED와 유기 EL 소자 등의 발광 소자가, 상기 인공 광원의 일례로서 들 수 있다.

[0166] 도 7에 있어서, 실내기(5200) 및 실외기(5204)를 포함하는 에어컨은, 축전 장치(5203)를 포함하는 전기 기기의 일례이다. 구체적으로, 실내기(5200)는, 하우징(5201), 송풍구(5202) 및 축전 장치(5203)를 포함한다. 축전 장치(5203)로서는, 본 발명의 한 실시 형태인 축전 장치가 사용되고 있다. 도 7에서는, 축전 장치(5203)가 실내기(5200)에 제공되어 있는 경우를 예시하고 있지만, 축전 장치(5203)는 실외기(5204)에 제공될 수도 있다. 또는, 실내기(5200)와 실외기(5204)의 양쪽에, 축전 장치(5203)가 제공될 수 있다. 에어컨은, 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 있다. 또는, 에어컨은, 축전 장치(5203)에 축적된 전력을 사용할 수도 있다. 특히, 실내기(5200)와 실외기(5204)의 양쪽에 축전 장치(5203)가 제공되어 있는 경우, 정전 등에 의해 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때라도, 본 발명의 한 실시 형태인 축전 장치(5203)를 무정전 전력 공급 장치로서 사용함으로써 에어컨을 작동시킬 수 있게 한다.

[0167] 도 7에서는, 실내기와 실외기를 포함하는 스플릿형(split-type) 에어컨을 예시하고 있지만, 실내기의 기능과 실외기의 기능이 1개의 하우징에 통합되어 있는 에어컨에, 본 발명의 한 실시 형태인 축전 장치를 사용할 수도 있다는 점에 유의해야 한다.

[0168] 도 7에 있어서, 전기 냉동 냉장고(5300)는, 본 발명의 한 실시 형태인 축전 장치(5304)를 포함하는 전기 기기의 일례이다. 구체적으로, 전기 냉동 냉장고(5300)는, 하우징(5301), 냉장실용 도어(5302), 냉동실용 도어(5303) 및 축전 장치(5304)를 포함한다. 축전 장치(5304)로서는, 본 발명의 한 실시 형태인 축전 장치가 사용되고 있다. 도 7에서는, 축전 장치(5304)가 하우징(5301)의 내부에 제공되어 있다. 전기 냉동 냉장고(5300)는, 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수도 있다. 또는, 전기 냉동 냉장고(5300)는, 축전 장치(5304)에 축적된 전력을 사용할 수도 있다. 따라서, 정전 등에 의해 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때라도, 축전 장치(5304)를 무정전 전력 공급 장치로서 사용함으로써 전기 냉동 냉장고(5300)를 작동시킬 수 있게 한다.

[0169] 상술한 전기 기기 중에서, 전자 렌지 등의 고주파 가열 장치, 및 전기 밥솥 등의 전기 기기는, 단시간에 높은 전력을 필요로 한다는 점에 유의해야 한다. 상용 전원에 의해 충분히 공급할 수 없는 전력을 공급하기 위한 보조 전원으로서, 본 발명의 한 실시 형태인 축전 장치를 사용함으로써, 전기 기기의 사용 시에 상용 전원의 브레이커의 트립핑이 방지될 수 있다.

[0170] 또한, 전기 기기가 사용되지 않는 시간대에, 특히, 상용 전원으로부터 공급될 총 전력량에 대해, 실제로 사용되는 전력량의 비율(그러한 비율은 전력 사용률이라고 칭함)이 낮을 때, 축전 장치에 전력을 축적해 둘 수 있어, 전기 기기가 사용되는 시간대에 전력 사용률이 저감될 수 있다. 예를 들어, 전기 냉동 냉장고(5300)의 경우, 기온이 낮고 냉장실용 도어(5302) 및 냉동실용 도어(5303)의 개폐가 자주 행해지지 않는 야간 시간대에, 축전 장치(5304)에 전력을 축적할 수 있다. 반면에, 기온이 높고 냉장실용 도어(5302) 및 냉동실용 도어(5303)의 개폐가 빈번하게 행해지는 낮에는, 축전 장치(5304)를 보조 전원으로서 사용함으로써, 낮의 전력 사용률을 저감할 수 있다.

[0171] 이어서, 본 발명의 한 실시 형태인 축전 장치를 포함하는 휴대 정보 단말기에 대해서, 도 8a 내지 도 8c를 참조해서 설명한다.

[0172] 도 8a 및 도 8b는 접을 수 있는 태블릿형 단말기이다. 도 8a는 개방한 상태의 태블릿형 단말기를 나타낸다. 태블릿형 단말기는, 하우징(9630), 표시부(9631a), 표시부(9631b), 표시 모드 전환 버튼(9034), 전원 버튼(9035), 전력 절약 모드 전환 버튼(9036), 고정구(9033) 및 조작 버튼(9038)을 포함한다.

[0173] 표시부(9631a)의 일부에는 터치 패널 영역(9632a)이 제공될 수 있는데, 이 영역에서는, 표시된 조작 키(9637)를 터치함으로써 데이터가 입력될 수 있다. 표시부(9631a)의 절반은, 표시 기능만을 포함하고, 다른 절반은 터치 패널 기능을 포함한다는 점에 유의해야 한다. 그러나, 표시부(9631a)의 구조는 이에 한정되지 않고, 표시부(9631a)의 모든 영역은 터치 패널 기능을 가질 수 있다. 예를 들어, 터치 패널로서 사용될 전체 표시부(9631a) 위에 키보드가 표시될 수 있고, 표시부(9631b)는 표시 화면으로서 사용될 수 있다.

[0174] 표시부(9631a)에서와 마찬가지로, 표시부(9631b)의 일부에는 터치 패널 영역(9632b)이 제공될 수 있다. 터치 패널 위에 표시된 키 보드 표시 전환 버튼(9639)이 손가락, 스타일러스 등으로 터치되면, 키보드는 표시부(9631b) 위에 표시될 수 있다.

[0175] 터치 패널 영역(9632a)과 터치 패널 영역(9632b)은 동시에 터치 입력에 의해 제어될 수 있다.

[0176] 표시 모드 전환 버튼(9034)은, 가로 모드와 세로 모드 간의 전환, 컬러 표시와 흑백 표시 간의 전환 등을 허용한다. 전력 절약 모드 전환 버튼(9036)은, 태블릿형 단말기에 내장하고 있는 광 센서에 의해 검출되는 사용시의 외부 광의 광량에 따라서 표시 휘도의 최적화를 허용한다. 광 센서 외에도, 자이로 또는 가속도 센서 등의 기울기를 결정하는 센서 등의 다른 검출 장치가 태블릿형 단말기 내에 내장될 수 있다.

[0177] 도 8a에서는 표시부(9631a)의 표시 면적이 표시부(9631b)의 표시 면적과 같은 것으로 되어 있지만, 본 발명의 한 실시 형태는 특별히 이에 한정되지 않는다. 표시부(9631a)의 표시 면적은 표시부(9631b)의 것과는 다를 수 있고, 또한 표시부(9631a)의 표시 품질도 표시부(9631b)의 것과는 다를 수 있다. 예를 들어, 표시부(9631a)와 표시부(9631b) 중 한쪽이 다른 쪽보다도 더 높은 고정밀 영상을 표시할 수 있다.

[0178] 도 8b는, 폐쇄된 상태의 태블릿형 단말기를 나타낸다. 태블릿형 단말기는, 하우징(9630), 태양 전지(9633), 충방전 제어 회로(9634), 배터리(9635) 및 DC-DC 컨버터(9636)를 포함한다. 도 8b에서는, 충방전 제어 회로(9634)가 배터리(9635) 및 DC-DC 컨버터(9636)를 포함하는 예를 나타낸다. 배터리(9635)로서는, 본 발명의 한 실시 형태인 축전 장치가 사용되고 있다.

[0179] 태블릿형 단말기는 접힐 수 있기 때문에, 태블릿형 단말기가 미사용시에는 하우징(9630)은 폐쇄될 수 있다. 따라서, 표시부(9631a)와 표시부(9631b)가 보호될 수 있는데, 이는 내구성이 우수하고, 장기 사용의 관점에서도 신뢰성이 우수한 태블릿형 단말기를 가능케 한다.

[0180] 도 8a 및 도 8b에 나타낸 태블릿형 단말기는, 여러 가지 데이터(예를 들면, 정지 화상, 동화상 및 텍스트 화상)를 표시하는 기능, 캘린더, 일자 또는 시각 등을 표시부에 표시하는 기능, 표시부에 표시한 데이터를 터치 입력에 의해 조작 또는 편집하는 터치-입력 기능, 여러 가지 소프트웨어(프로그램)에 의해 처리를 제어하는 기능 등을 가질 수도 있다.

[0181] 태블릿형 단말기의 표면에 장착된 태양 전지(9633)는, 전력을 터치 패널, 표시부, 영상 신호 처리부 등에 공급할 수 있다. 효율적으로 배터리(9635)를 충전하기 위해서는, 태양 전지(9633)가 하우징(9630)의 하나 또는 2개의 면에 제공되는 구조가 적합하다는 점에 유의해야 한다. 배터리(9635)로서 본 발명의 한 실시 형태인 축전 장치를 사용하는 것은, 소형화 등의 이점이 있다.

[0182] 도 8b에 나타내는 충방전 제어 회로(9634)의 구성 및 동작에 대해서 도 8c의 블록도를 참조해서 설명한다. 도 8c는, 태양 전지(9633), 배터리(9635), DC-DC 컨버터(9636), 컨버터(9638), 스위치 SW1 내지 SW3 및 표시부(9631)를 나타내고 있다. 배터리(9635), DC-DC 컨버터(9636), 컨버터(9638) 및 스위치 SW1 내지 SW3는, 도 8b에 나타내는 충방전 제어 회로(9634)에 대응한다.

[0183] 우선, 외부 광을 이용하는 태양 전지(9633)에 의해 전력이 발생하는 경우의 동작의 예에 대해서 설명한다. 태양 전지에 의해 발생한 전력의 전압은, 배터리(9635)를 충전하기 위한 전압을 전력이 갖도록 DC-DC 컨버터(9636)에 의해 승압 또는 강압이 이루어진다. 표시부(9631)가 태양 전지(9633)로부터의 전력으로 작동되면, 스위치 SW1을 온으로 하고, 전력의 전압은 컨버터(9638)에 의해 표시부(9631)를 작동시키는데 필요한 전압으로 승압 또는 강압이 이루어진다. 또한, 표시부(9631)에서의 표시를 행하지 않는 때에는, SW1을 오프로 하고, SW2를 온으로 해서, 배터리(9635)가 충전될 수 있게 한다.

[0184] 태양 전지(9633)에 대해서는, 발전 수단의 일례로서 나타냈지만, 이 발전 수단에 대해 특별히 한정되는 것은 없고, 압전 소자 또는 열전 변환 소자(펠티에 소자) 등 소정의 다른 수단에 의해 배터리(9635)가 충전될 수 있다. 예를 들어, 무선(비접촉)으로 전력을 송수신해서 충전할 수 있는 무 접점 전력 전송 모듈이나, 소정의 다른 충전 수단을 조합해서 사용하여, 배터리(9635)를 충전할 수 있다.

[0185] 상기 실시 형태에서 설명한 축전 장치를 전기기 기기가 구비하고 있는 한, 본 발명의 한 실시 형태가 도 8a 내지 도 8c에 나타낸 전기 기기에 특별히 한정되지 않는다는 것은 말할 필요도 없다.

[0186] 본 실시 형태는, 소정의 다른 실시 형태와 적절히 조합해서 실시하는 것이 가능하다.

[0187] [실시예 1]

[0188] 본 실시예에서는, 본 발명의 한 실시 형태를 따라, 리튬 이차 전지(리튬 이차 전지(1)이라고 함)를 제작하고, 순환 전압 전류법(Cyclic Voltammetry: CV)으로 측정했다.

[0189] 우선, 리튬 이차 전지(1)의 구조 및 제작 방법을 설명한다.

[0190] 리튬 이차 전지(1)는, 코인형 리튬 이차 전지이다. 리튬 이차 전지의 작용 전극으로서는, 알루미늄으로 만들어진 집전체 위에, $LiFePO_4$ 및 산화 그래핀을 포함하는 활성 물질층이 제공되어 있는 전극을 사용했다. 대향 전극 및 참조 전극으로서는, 리튬 금속을 사용했다. 세퍼레이터로서는, 폴리프로필렌 시트를 사용했다. 전해질로서는, 1M의 $LiPF_6$(에틸렌 카르보네이트 용매)와, 디에틸 카르보네이트를 1:1의 비율(체적비)로 혼합한 혼합액을 사용했다.

[0191] 여기서, 작용 전극의 제작 방법에 대해서 설명한다.

[0192] <$LiFePO_4$의 합성 방법>

[0193] 원료인, 탄산 리튬(Li_2CO_3), 옥살산 철($Fe_2CO_4 \cdot 2H_2O$) 및 인산 2 수소 암모늄($NH_4H_2PO_4$)을, 이들 Li_2CO_3:$Fe_2CO_4 \cdot 2H_2O$:$NH_4H_2PO_4$의 몰비가 1:2:2가 되도록 칭량했다. 이어서, 2시간 동안 300rpm에서 습식 볼 밀(볼 직경이 3㎜, 용매로서 아세톤을 사용)을 이용하여, 해당 원료를 분쇄 및 혼합시켰다.

[0194] 이어서, 분쇄 및 혼합된 원료를 350℃의 질소 분위기에서 10시간 동안 가소성(pre-baking)을 행한 후, 다시, 2시간 동안 300rpm에서 습식 볼 밀(볼 직경이 3㎜, 용매로서 아세톤을 사용)을 이용하여, 해당 원료를 분쇄 및 혼합시켰다. 그 후, 600℃의 질소 분위기에서 10시간 동안 소성(baking)하여, $LiFePO_4$을 얻었다.

[0195] <산화 그래핀의 합성 방법>

[0196] 혼합액 A를 형성하기 위해서, 2g의 그래파이트와 92ml의 농황산을 혼합했다. 이어서, 얼음 욕조 내에서 교반하면서 혼합액 A에 12g의 과망간산 칼륨을 첨가하여, 혼합액 B을 형성했다. 얼음 욕조를 제거하고, 실온에서 2시간 동안 교반한 후, 생성한 용액을 35℃에서 30분 동안 방치하여, 그래파이트를 산화시켰다. 결과적으로, 산화 그래파이트를 포함하는 혼합액 C을 형성했다.

[0197] 이어서, 얼음 욕조 내에서 교반하면서 혼합액 C에 184ml의 물을 첨가하여, 혼합액 D를 형성했다. 약 98℃에서 15분 동안 오일 욕조 내에서 혼합액 D를 교반하여, 반응시킨 후, 교반하면서 혼합액 D에 580ml의 물과 36ml의 과산화수소수(농도 30wt%)를 첨가하여, 미반응의 과망간산 칼륨을 환원시킨다. 결과적으로, 가용성의 황산 망간 및 산화 그래파이트를 함유하는 혼합액 E를 형성했다.

[0198] 홀 직경이 0.45㎛의 멤브레인 필터를 사용하여, 혼합액 E를 흡인 여과해서 침전물 A를 얻은 후, 침전물 A와 3wt%의 염산을 혼합하여, 망간 이온, 칼륨 이온 및 황산 이온이 용해되어 있는 혼합액 F를 형성했다. 이어서, 혼합액 F를 흡인 여과하여, 산화 그래파이트를 함유하는 침전물 B을 얻었다.

[0199] 침전물 B을 500ml의 물과 혼합하여, 혼합액 G을 형성한 후, 혼합액 G에 주파수 40kHz의 초음파를 1시간 동안 인가하여, 산화 그래파이트 내의 탄소층을 서로 박리함으로써, 산화 그래핀을 형성했다.

[0200] 이어서, 4000rpm에서 약 30분 동안 원심 분리를 행하고, 산화 그래핀을 함유하는 상청액을 회수했다. 해당 상청액은 혼합액 H이다.

[0201] 이어서, 혼합액 H에, 암모니아수를 첨가해서, 그 혼합액이 11의 pH을 갖게 함으로써, 혼합액 I를 형성했다. 이후, 혼합액 I에 2500ml의 아세톤을 첨가하고 이들을 혼합해서 혼합액 J를 형성했다. 이때, 혼합액 H에 함유되어 있던 산화 그래핀은, 암모니아수에 함유된 암모니아와 반응하여, 산화 그래핀 염(상세하게는, 산화 그래핀의 암모늄염)을, 혼합액 J 내의 침전물로서 형성했다.

[0202] 혼합액 J를 여과하고, 혼합액 J 내의 침전물을 실온의 진공 중에서 건조시켜, 산화 그래핀 염을 회수했다.

[0203] <활성 물질층의 제작 방법>

[0204] 97wt%의 $LiFePO_4$과 3wt%의 산화 그래핀 염을, 이들 $LiFePO_4$과 산화 그래핀 염의 합계 중량의 2배 정도의 중량을 갖는 NMP(N-메틸피롤리돈: N-methylpyrrolidone)을 혼합해서 페이스트를 형성하고, 알루미늄으로 만들어진 집전체에 해당 페이스트를 도포하고, 120℃에서 15 분간 통풍 건조한 후, 집전체를 100℃로 가열해서 1시간 동안 진공 건조를 행하는 방식으로, 집전체 위에 활성 물질층이 제공되어 있는 작용 전극을 형성했다.

[0205] 이어서, 리튬 이차 전지(1)의 제작 공정에 대해서 설명한다. 처음에, 제1 전지 캔 내에, 전해질에 침지되도록 작용 전극을 제공하고, 전해질에 침지되도록 작용 전극 위에 세퍼레이터를 제공하고, 세퍼레이터 위에 가스킷을

제공했다. 이어서, 세퍼레이터 및 가스킷 위에 리튬 금속을 제공하고, 리튬 전극 위에 스페이서 및 스프링 와셔를 제공했다. 스프링 와셔 위에 제2 전지 캔을 제공한 후, 제1 전지 캔을 크림프했다. 이런 방식으로, 리튬 이차 전지(1)를 제작했다.

[0206] 이어서, 리튬 이차 전지(1)를 CV 측정했다. 소인 속도는 1mV/s으로 했다. 소인 전위가 3V 내지 4V인 조건하에서의 제1 단계에서, 공급된 전위를 3V로부터 4V까지 소인한 다음, 4V로부터 3V까지 소인하는 사이클을 4회 반복했다. 소인 전위가 1.5 내지 3V인 조건하에서의 제2 단계에서는, 공급된 전위를 3V로부터 1.5V까지 소인한 다음, 1.5V로부터 3V까지 소인하는 사이클을 4회 반복했다. 소인 전위가 3 내지 4V인 조건하에서의 제3 단계에서는, 공급된 전위를 3V로부터 4V까지 소인한 다음, 4V로부터 3V까지 소인하는 사이클을 4회 반복했다. 도 9는, 이 경우의 전류-전위 곡선을 나타낸다.

[0207] 도 9에 있어서, 횡축은, 작용 전극의 전위(vs.Li/Li^+)를 나타내고, 종축은, 산화 환원에 의해 발생하는 전류를 나타낸다. 음의 전류 값은 환원 전류를 나타내고, 양의 전류 값은 산화 전류를 나타낸다는 점에 유의해야 한다.

[0208] 파선 501_R로 둘러싸인 피크 전류를 포함하는 전류는, 제1 단계에서의 환원 전류이며, 파선 501_O로 둘러싸인 피크 전류를 포함하는 전류는, 제1 단계에서의 산화 전류이다. 파선 502_R로 둘러싸인 피크 전류를 포함하는 전류는, 제2 단계에서의 제1 전위 소인 시의 환원 전류이며, 파선 502에 의해 도시된 전류는, 제2 단계에서의 제2 내지 제4의 전위 소인 시의 환원 전류 및 제2 단계에서의 제1 내지 제4의 전위 소인 시의 산화 전류다. 파선 503_R로 둘러싸인 피크 전류를 포함하는 전류는, 제3 단계에서의 환원 전류이며, 파선 503_O로 둘러싸인 피크 전류를 포함하는 전류는, 제3 단계에서의 산화 전류이다.

[0209] 그래프는, 제1 단계 및 제3 단계에 있어서, 1.5V로부터 3V까지의 전위 소인에 의해, 리튬 이차 전지(1)의 전류 값이 상승한 것을 나타낸다. 즉, 그래프는, 활성 물질층의 환원 반응을 촉진시키는 전위가 공급되는 환원 처리, 즉, 전기 화학 환원 처리에 의해, 활성 물질층의 저항이 저감되고, 제3 단계에 있어서, 전류 값이 상승한 것을 나타낸다. 활성 물질층에 포함되는 $LiFePO_4$의 산화 환원 전위가 3.4V 정도인 사실을 고려하면, 2V 부근의 환원 전류는, 산화 그래핀이 환원될 때에 발생하는 것이라고 말할 수 있는데, 이는 산화 그래핀의 환원 전위가 2V 정도인 것을 시사한다.

[0210] 도 10은, 도 9에 있어서의 제2 단계에서의 전류-전위 곡선의 확대도를 도시한다.

[0211] 도 10에 있어서, 곡선 511_R는 제1 전위 소인 시의 환원 전류를 나타내고, 곡선 511_O는 제1 전위 소인 시의 산화 전류를 나타낸다. 또한, 곡선 512_R는 제2 내지 제4의 전위 소인 시의 환원 전류를 나타내고, 곡선 512_O는 제2 내지 제4의 전위 소인 시의 산화 전류를 나타낸다.

[0212] 도 10에 도시한 바와 같이, 제1 전위 소인에 있어서의 환원 전류는 2V 부근에서 피크를 갖는다. 반면에, 제2 이후의 전위 소인에 있어서의 환원 전류는 2V 부근에서 피크를 갖지 못한다. 제1 내지 제4의 전위 소인에 있어서의 산화 전류에서는 큰 변화가 없다.

[0213] 측정 결과는, 환원 전위인 2V에서의 전위 소인에 의해 작용 전극에 있어서 환원 반응이 발생하지만, 제2 이후의 전위 소인에서는 환원 반응이 발생하지 않고 있다는 것을 나타낸다.

[0214] 여기서, 2V 부근에서 발생하고 있는 환원 반응에 대해서 조사하기 위해서, 산화 그래핀만을 작용 전극의 활성 물질층이 포함하고 있는 비교용 전지 셀을 제작하고, 그 비교용 전지 셀을 CV 측정했다.

[0215] 먼저, 비교용 전지 셀의 구조 및 제작 방법을 설명한다.

[0216] 비교용 전지 셀은, 코인형 전지이다. 비교용 전지 셀은, 알루미늄으로 만들어진 집전체 위에, 산화 그래핀만을 포함하고 있는 작용 전극의 활성 물질층이 제공되는 것 이외에는, 리튬 이차 전지(1)와 동일한 구조를 갖는다.

[0217] 산화 그래핀은, 상기 리튬 이차 전지(1) 내의 작용 전극의 활성 물질층에 사용한 산화 그래핀과 유사한 단계를 통해 형성했다.

[0218] 50mg의 산화 그래핀을 4.5g의 물과 혼합해서 페이스트를 형성하고, 집전체에 해당 페이스트를 도포하고, 40℃의 진공 중에서 건조하는 방식으로, 알루미늄으로 만들어진 집전체 위에 활성 물질층을 제공하는 작용 전극을 형성했다.

[0219] 비교용 전지 셀의 조립 공정은, 리튬 이차 전지(1)와 유사하다.

[0220] 이어서, 비교용 전지 셀을 CV 측정했다. 소인 속도는 0.1mV/s로 했다. 소인 전위가 1.5V 내지 3V인 조건하에서, 공급된 전위를 3V로부터 1.5V까지 소인한 다음, 1.5V로부터 3V까지 소인하는 사이클을 3회 반복했다. 도 11은, 이 경우의 전위-전류 곡선을 도시한다.

[0221] 도 11에 있어서, 횡축은, 작용 전극의 전위(vs.Li/Li^+)를 나타내고, 종축은, 산화 환원에 의해 발생하는 전류를 나타낸다. 곡선 531_R는 제1 전위 소인 시의 환원 전류를 나타내고, 곡선 531_O는 제1 전위 소인 시의 산화 전류를 나타낸다. 곡선 532_R는 제2의 전위 소인 시의 환원 전류를 나타내고, 곡선 532_O는 제2의 전위 소인 시의 산화 전류를 나타낸다. 곡선 533_R는 제3 전위 소인 시의 환원 전류를 나타내고, 곡선 533_O는 제3 전위 소인 시의 산화 전류를 나타낸다.

[0222] 도 11에 도시한 바와 같이, 제1 전위 소인에 있어서의 환원 전류는, 2V 부근에서 피크를 갖는다. 이러한 결과는, 산화 그래핀의 환원 전위가 2V 정도인 것을 시사한다. 반면에, 제2 이후의 전위 소인에서의 환원 전류는 2V 부근에서 피크를 갖지 못한다. 제2 및 제3의 전위 소인에서의 산화 전류가 제1 전위 소인에서보다는 높지만, 제2 및 제3의 전위 소인에서의 산화 전류에서는 큰 변화가 없다.

[0223] 도 12 및 도 13은, 비교용 전지 셀의 작용 전극의 전기 화학 환원 처리 전후에 있어서의 탄소, 산소 및 기타의 원소의 표면 원소 조성, 및 원자의 결합 상태에 대한 X선 광전자 분광법(XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy)의 분석 결과를 나타낸다.

[0224] 리튬 이차 전지(1)의 작용 전극의 형성 단계에서 설명한 산화 그래핀을 함유하는 혼합액 H를, 알루미늄으로 만들어진 기판 위에 제공하고, 40℃의 진공 중에서 1시간 동안 가열함으로써 시료 1을 형성한다. 해당 시료 1을 리튬 이차 전지(1) 내에 함유되는 전해질에 1일 동안 침지시키고, 디에틸 카르보네이트로 세정한 다음, 실온의 진공 중에서 3시간 동안 건조시킴으로써 시료 2를 형성한다. 시료 1 및 시료 2는 전기 화학 환원 처리 전의 시료라는 점에 유의해야 한다. 1회의 CV 측정을 행한 비교용 전지 셀을 분해하여 얻은 작용 전극을 디에틸 카르보네이트로 세정하고, 실온의 진공 중에서 3시간 동안 건조시키는 방식으로 시료 3을 형성한다.

[0225] 한편, 전기 화학 환원 처리에 의해 산화 그래핀을 환원하는 것이 아니고, 산화 그래핀을 열 환원함으로써 그래핀을 형성하는 방법을 사용하여 얻은 시료와, 그래파이트를 사용하여 형성한 시료를 비교예로서 사용했다.

[0226] 리튬 이차 전지(1)의 작용 전극의 형성 공정에서 설명한, 산화 그래핀을 함유하는 혼합액 H를 건조해서 얻은 분체 형상(powdered)의 산화 그래핀을, 인듐 박 위에 제공하는 방식으로 형성한 시료를, 비교예 1로서 사용했다. 비교예 1을 300℃의 진공 중에서 10시간 동안 가열함으로써 산화 그래핀을 환원해서 얻은 그래핀을 인듐 박 위에 제공하는 방식으로 형성한 시료를, 비교예 2로서 사용했다. 분체 형상의 그래파이트를 인듐 박 위에 제공하여 형성한 시료를, 비교예 3으로서 사용했다.

[0227] 도 12는, 시료 1 내지 시료 3 및 비교예 1 내지 3에서의 표면 원소 조성에 대한 X선 광전자 분광법의 분석 결과를 나타낸다.

[0228] 도 12는, 시료 1 및 시료 2의 각각에서보다 시료 3에서의 산소의 비율이 낮고, 시료 1 및 시료 2의 각각에서보다 시료 3에서의 탄소의 비율이 높으며, 전기 화학 환원 처리에 의해 얻어진 시료 3에서의 산소의 비율이 14.8 원자%인 것을 나타낸다. 또한, 도 12는, 비교예 1에서보다 비교예 2에서의 산소의 비율이 낮고, 열 환원에 의해 얻어진 비교예 2에서의 산소의 비율이 13.4 원자%인 것을 나타낸다. 상기 결과는, 산화 그래핀을 전기 화학 환원에 의해 환원하였음을 나타낸다. 상기 결과는 또한, 산화 그래핀을 열 환원에 의해 환원하였음을 나타낸다.

[0229] 도 13은, 시료 1 내지 시료 3 및 비교예 1 내지 3의 표면 부근의 원자 결합 상태에 대한 X선 광전자 분광법의 분석 결과를 나타낸다.

[0230] 도 13은, C=C로 표기된 C의 sp^2 결합, C-C 및 C-H 등의 C의 sp^3 결합, C-O 결합, C=O 결합, CO_2 결합(O=C-O 결합) 및 CF_2 결합의 평가 비율을 도시하는 그래프이다.

[0231] 그래프는, 시료 3에서의 C=C로 표기된 C의 sp^2 결합의 비율이 시료 1 및 시료 2의 각각에서보다 높고, C-C 및 C-H 등의 C의 sp^3 결합, C-O 결합, C=O 결합 및 CO_2 결합의 비율이 시료 1 및 시료 2의 각각에서보다 낮은 것을 나타낸다. 이들 결과는, 전기 화학 환원 처리가, sp^3 결합, C-O 결합, C=O 결합 및 CO_2 결합의 반응을

야기하여, sp^2 결합을 형성한다는 것을 나타낸다. 시료 3에 있어서의 sp^2 결합의 비율은, 67.2%이었다.

[0232] 그래프는 또한, 시료 3에서와 마찬가지로, 비교예 2에서의 sp^2 결합의 비율이 비교예 1에서보다 높지만, 시료 3에서보다는 낮다는 것을 나타낸다. 비교예 2에 있어서의 sp^2 결합의 비율은, 44.1%이었다. 즉, 이들 결과는, 전기 화학 환원 처리가 행해지면, sp^2 결합의 비율이 50% 이상 70% 이하로 되는 것을 시사한다.

[0233] 따라서, 도 11 내지 13은, 2V 부근의 환원 전위의 소인에 의해, 산화 그래핀이 환원되어, sp^2 결합이 많은 그래핀이 형성되는 것을 나타낸다. 또한, 도 10 및 12는, 2V 부근의 환원 전위의 소인에 의해, 활성 물질층의 저항이 저감되어, 리튬 이차 전지의 전류 값을 높이게 되는 것을 나타낸다. 도 11 내지 13에서의 분석 결과는, 저항이 저감되는 것은, 도전성이 낮은 산화 그래핀이 전기 화학 환원 처리에 의해 환원되어, 도전성이 높은 그래핀을 형성하기 때문이라는 것을 시사한다.

[0234] [실시예 2]

[0235] 본 실시예에서는, 전극 저항 성분을 배제한 측정계를 사용하여 측정한 산화 그래핀의 환원 전위에 대해서 설명한다.

[0236] 실시예 1에 나타낸 방법으로 형성한 산화 그래핀을 포함하는 전체 전극의 저항은 높다고 말할 수 있다.

[0237] 본 실시예에서는, 전극에 산화 그래핀을 드문드문 부착시키고, 산화 그래핀이 적층될 때 발생하는 저항 성분을 제거한 측정계로 산화 그래핀의 환원 전위를 측정했다.

[0238] 구체적으로는, 작용 전극 역할을 하는 글래시 카본과, 대향 전극 역할을 하는 백금을, 용매로서의 물에, 산화 그래핀을 0.0027g/L의 비율로 분산시킨 산화 그래핀 분산액에 침지시켜서, 작용 전극 및 대향 전극에 10V의 전압을 30초간 인가했다. 그 후, 산화 그래핀이 부착된 글래시 카본을 진공 건조했다. 여기서, 산화 그래핀이 부착된 글래시 카본은 산화 그래핀 전극 A이다. 본 실시예에서 사용하는 산화 그래핀은, 실시예 1에서와 마찬가지로 형성했다는 점에 유의해야 한다.

[0239] 따라서, 산화 그래핀의 분산액 내에서의 전기 영동을, 조건을 제어하면서 행하면, 작용 전극 역할을 하는 글래시 카본에 산화 그래핀을 드문드문 부착시킬 수 있다.

[0240] 그 다음, 각각, 산화 그래핀 전극 A를 작용 전극으로 사용하고, 백금을 대향 전극으로 사용하고, 리튬을 참조 전극으로 사용하고, CV 측정을 행했다. 해당 CV 측정에 있어서, EC과 DEC을 1:1의 비율로 혼합한 혼합 용매에 1M의 $LiPF_6$이 용해되어 있는 용액을, 전해질으로서 사용했다는 점에 유의해야 한다.

[0241] 해당 CV 측정에 있어서의 소인 속도에 대해서는, 다음의 3가지 조건이 사용되었다: 10mV/s(조건 1), 50mV/s(조건 2), 및 250mV/s(조건 3). 소인 전위의 범위는, 조건 1 내지 조건 3에서 모두 동일하다. 침지 전위로부터 1.8V 내지 3.0V의 범위에서, 저전위측으로부터 고전위측으로 및 고전위측으로부터 저전위측으로의 전위 소인을 3회 행했다.

[0242] 도 15a 및 도 15b 및 도 16a는 조건 1 내지 조건 3에 있어서의 CV 측정 결과를 나타낸다. 도 15a는 조건 1에서의 결과를 나타낸다. 도 15b는 조건 2에서의 결과를 나타낸다. 도 16a는 조건 3에서의 결과를 나타낸다. 도 16b는, 작용 전극으로서 글래시 카본만을 사용하여 형성한 비교예의 CV 측정 결과를 나타낸다. 비교예의 CV 측정의 조건은, 전위의 소인을 2회로 행하는 것 이외에는 조건 2와 동일했다. 도 15a 및 도 15b 및 도 16a 및 도 16b에 있어서, 횡축은, 작용 전극의 전위(vs.Li/Li^+)를 나타내고, 종축은, 산화 환원에 의해 발생하는 전류를 나타낸다는 점에 유의해야 한다.

[0243] 도 16b는, 작용 전극에 산화 그래핀이 부착되어 있지 않은 비교예에서, 1.8V 내지 3.0V의 범위 내에서 산화 환원 반응이 발생하지 않는다는 것을 나타낸다.

[0244] 한편, 조건 1 내지 3하에서의 결과에서, 산화 그래핀이 부착된 산화 그래핀 전극 A의 경우에는, 제1 전위 소인에서의 피크만이, 불가역의 환원 반응으로서 2.3V 및 2.6V에서 확인되었다. 제2 및 제3의 전위 소인에 있어서는, 비교예에서와 같이, 해당 피크는 확인되지 않았다(도 15a 및 도 15b 및 도 16a 참조).

[0245] 또한, 조건 1 내지 조건 3하에 있어서의 결과는, 전위의 소인 속도에 따라서 측정계에 흐르는 전류에서의 차가 발생했지만, 피크의 위치는 전위의 소인 속도에 의존하지 않고, 모든 조건에서도 약 2.3V 및 약 2.6V인 것을 나

타낸다.

[0246] 따라서, 2.3V 및 2.6V에서 확인된 피크는, 산화 그래핀의 환원 반응에 상당한다고 추측된다.

[0247] 본 발명의 한 실시 형태에 따르면, 산화 그래핀의 환원 반응이 발생하는 전위의 공급으로 인해, 그래핀을 형성할 수 있다는 것이 추측된다.

부호의 설명

[0248] S111: 단계

S112: 단계

S121: 단계

S122: 단계

S123: 단계

S124: 단계

S125: 단계

S126: 단계

S127: 단계

113: 용기

114: 전해질

115: 도전층

116: 대향 전극

201: 음극 집전체

203: 음극 활성 물질층

205: 음극

211: 음극 활성 물질

213: 그래핀

221: 음극 활성 물질

221a: 공통부

221b: 볼록부

223: 그래핀

307: 양극 집전체

309: 양극 활성 물질층

311: 양극

321: 양극 활성 물질

323: 그래핀

400: 리튬 이차 전지

401: 양극 집전체

403: 양극 활성 물질층

405: 양극

407: 음극 집전체

409: 음극 활성 물질층

411: 음극

413: 세퍼레이터

415: 전해질

417: 외부 단자

419: 외부 단자

421: 가스킷

501_O: 파선

501_R: 파선

502: 파선

502_R: 파선

503_O: 파선

503_R: 파선

511_O: 곡선

511_R: 곡선

512_O: 곡선

512_R: 곡선

531_O: 곡선

531_R: 곡선

532_O: 곡선

532_R: 곡선

533_O: 곡선

533_R: 곡선

5000: 표시 장치

5001: 하우징

5002: 표시부

5003: 스피커부

5004: 축전 장치

5100: 조명 장치

5101: 하우징

5102: 광원

5103: 축전 장치

5104: 천장

5105: 측벽

5106: 바닥

5107: 창

5200: 실내기

5201: 하우징

5202: 송풍구

5203: 축전 장치

5204: 실외기

5300: 전기 냉동 냉장고

5301: 하우징

5302: 냉장실용 도어

5303: 냉동실용 도어

5304: 축전 장치

9630: 하우징

9631: 표시부

9631a: 표시부

9631b: 표시부

9632a: 터치 패널 영역

9632b: 터치 패널 영역

9033: 고정구

9034: 표시 모드 전환 버튼

9035: 전원 버튼

9036: 전력 절약 모드 전환 버튼

9038: 조작 버튼

9639: 키보드 표시 전환 버튼

9633: 태양 전지

9634: 충방전 제어 회로

9635: 배터리

9636: DC-DC 컨버터

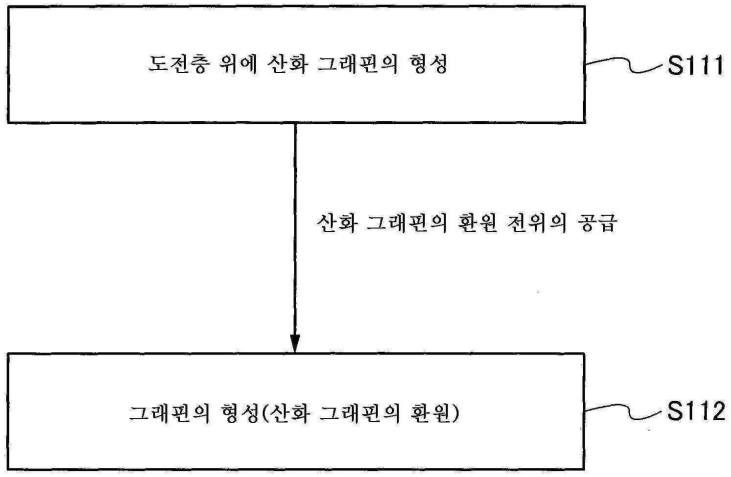
9637: 조작 키

9638: 컨버터

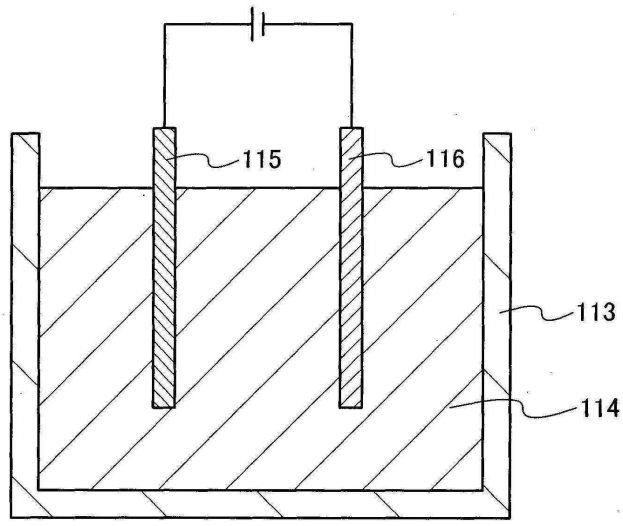
본 출원은 2011년 9월 30일에 일본 특허청에 출원된 일본 특허 출원 제2011-217897호에 기초하고, 그 전체 내용은 본 명세서에 참고로 인용된다.

도면

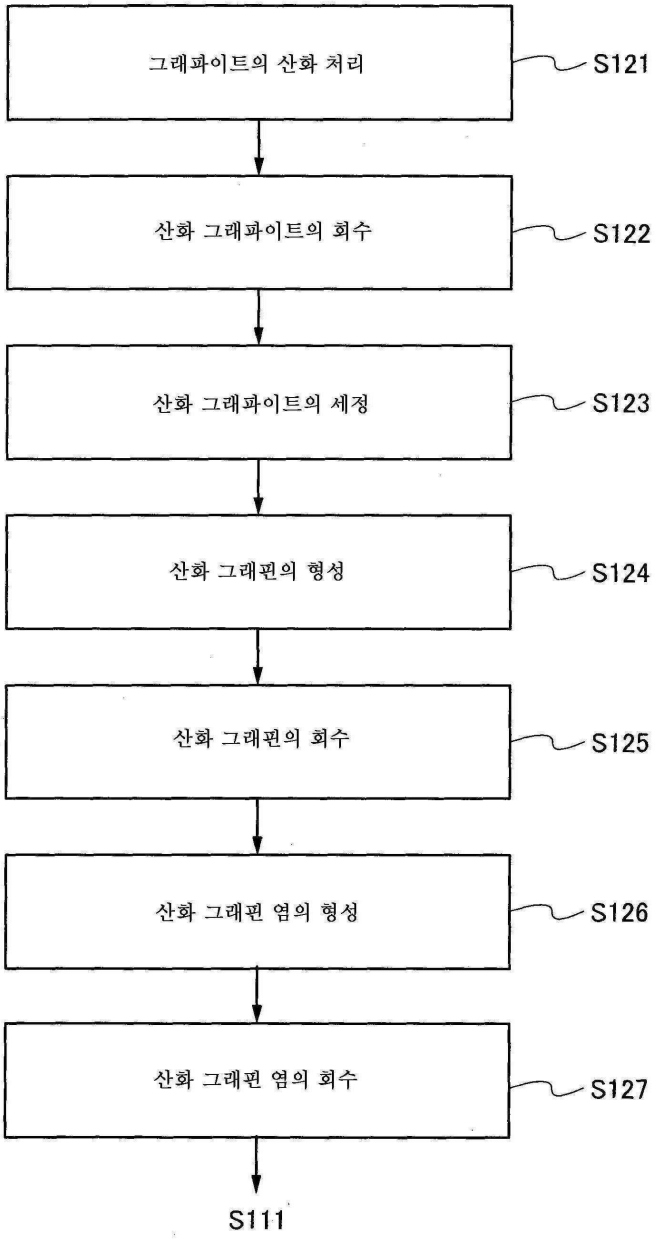
도면1a


도전층 위에 산화 그래핀의 형성
S111
산화 그래핀의 환원 전위의 공급
그래핀의 형성(산화 그래핀의 환원)
S112

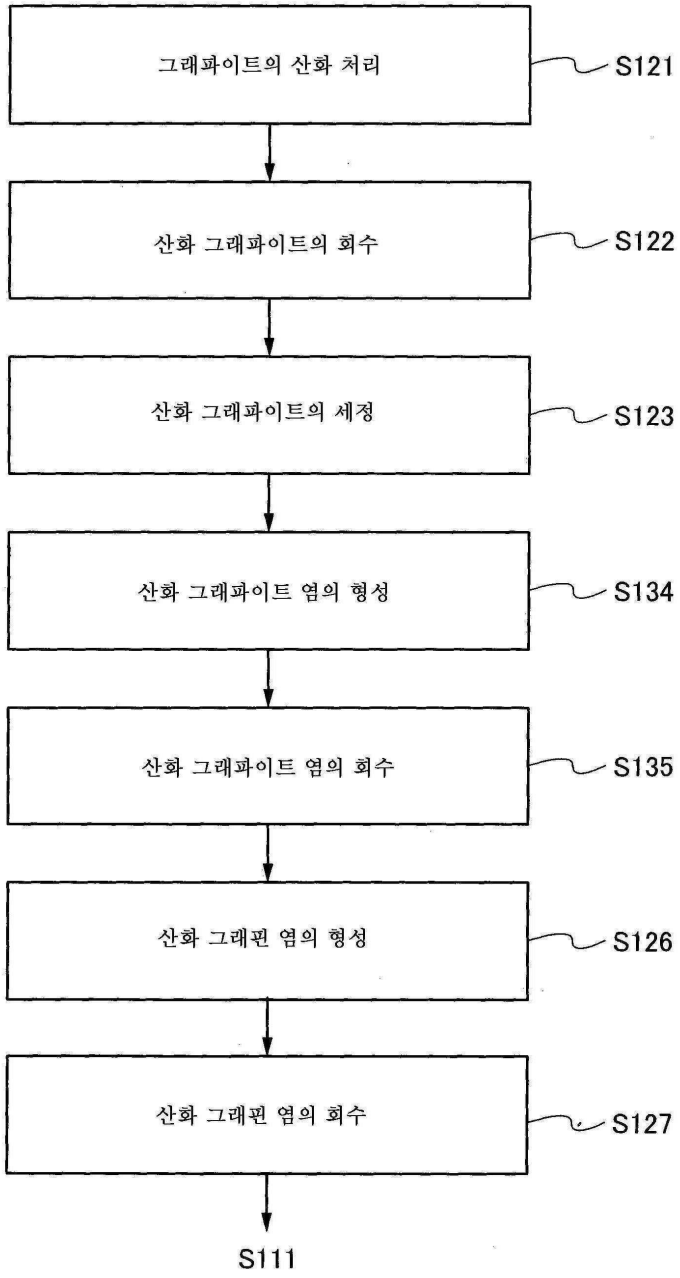
도면1b


115
116
113
114

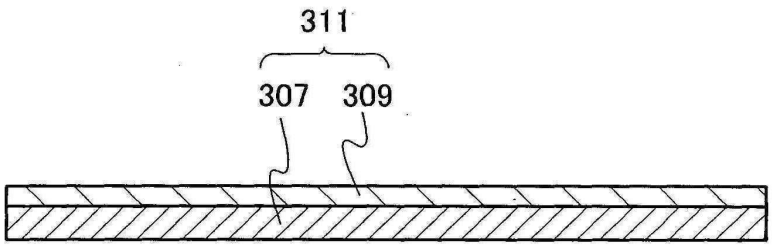
도면2


그래파이트의 산화 처리
S121
산화 그래파이트의 회수
S122
산화 그래파이트의 세정
S123
산화 그래핀의 형성
S124
산화 그래핀의 회수
S125
산화 그래핀 염의 형성
S126
산화 그래핀 염의 회수
S127
S111

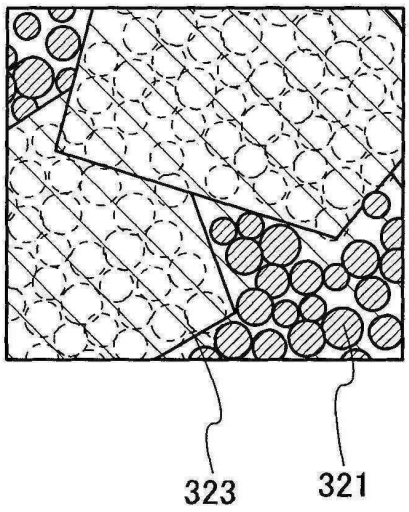
도면3


그래파이트의 산화 처리
S121
산화 그래파이트의 회수
S122
산화 그래파이트의 세정
S123
산화 그래파이트 염의 형성
S134
산화 그래파이트 염의 회수
S135
산화 그래핀 염의 형성
S126
산화 그래핀 염의 회수
S127
S111

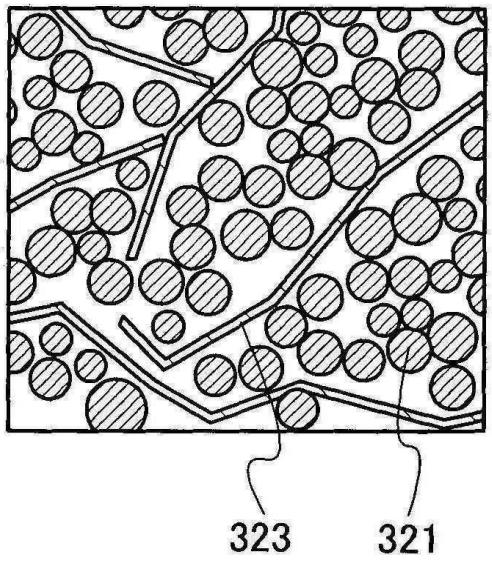
도면4a


311
307
309

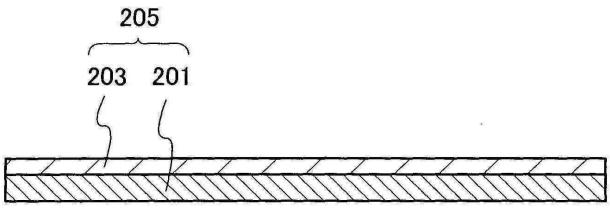
도면4b



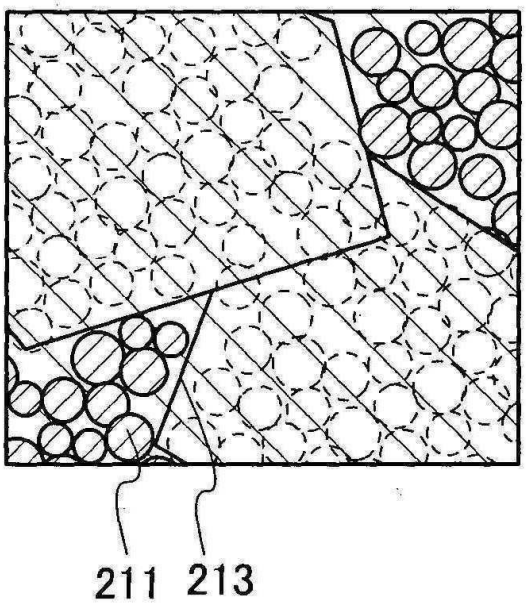
도면4c



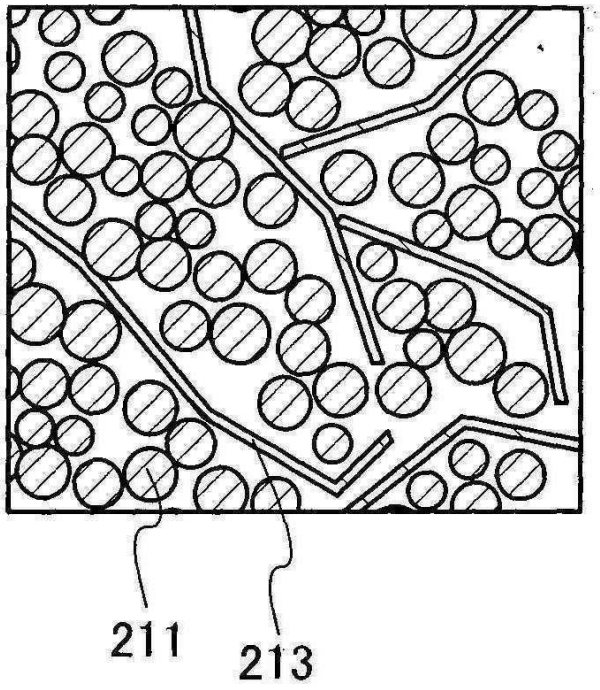
도면5a



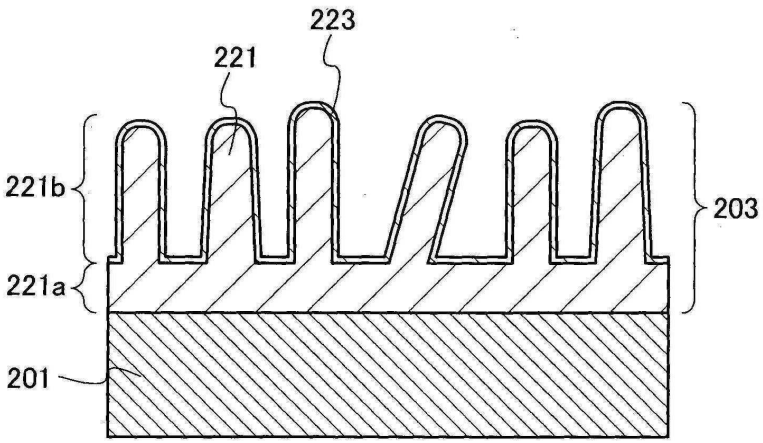
도면5b



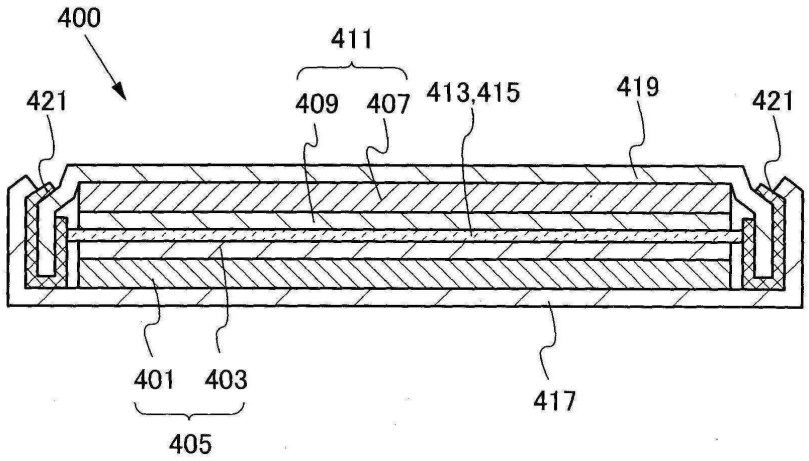
도면5c



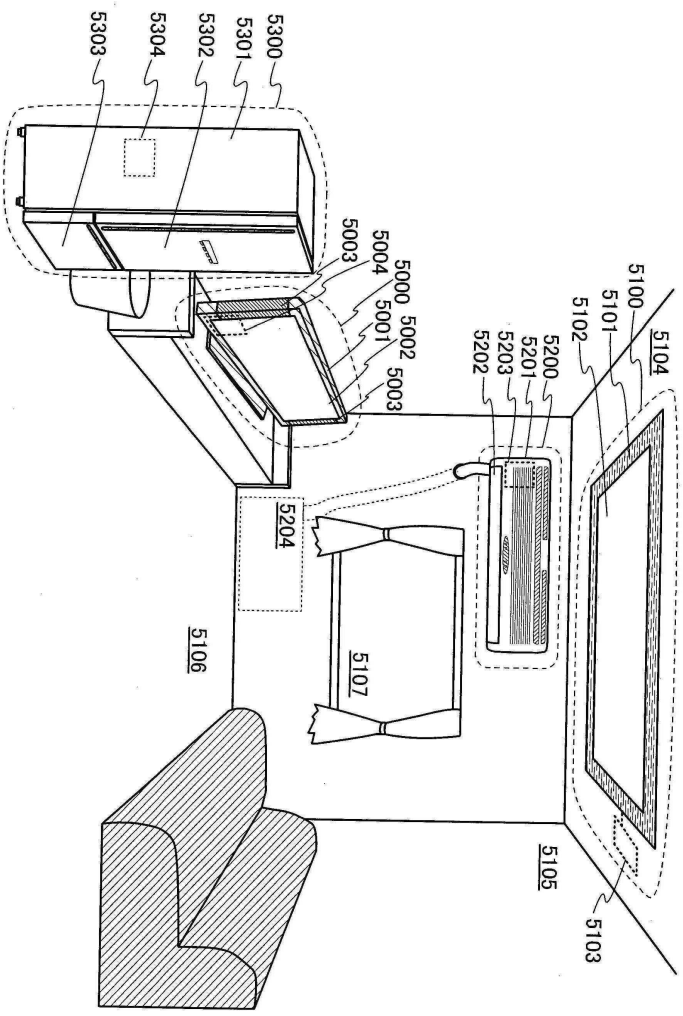
도면5d


223
221
221b
203
221a
201

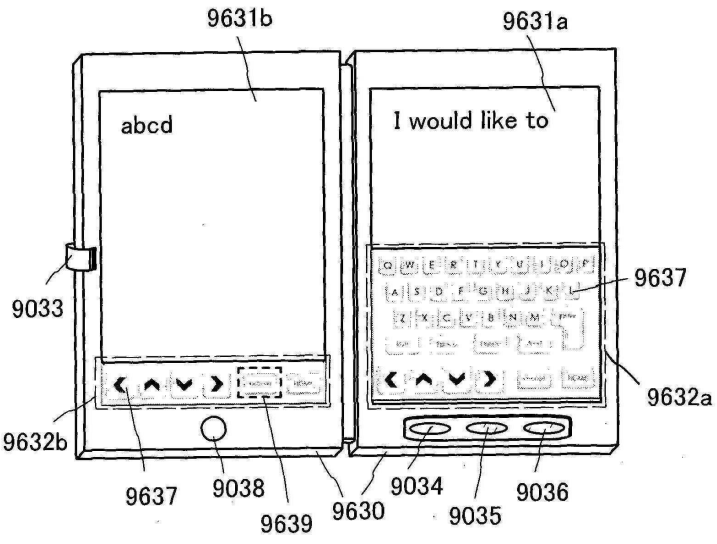
도면6


400
411
421
409
407
413,415
419
421
401
403
417
405

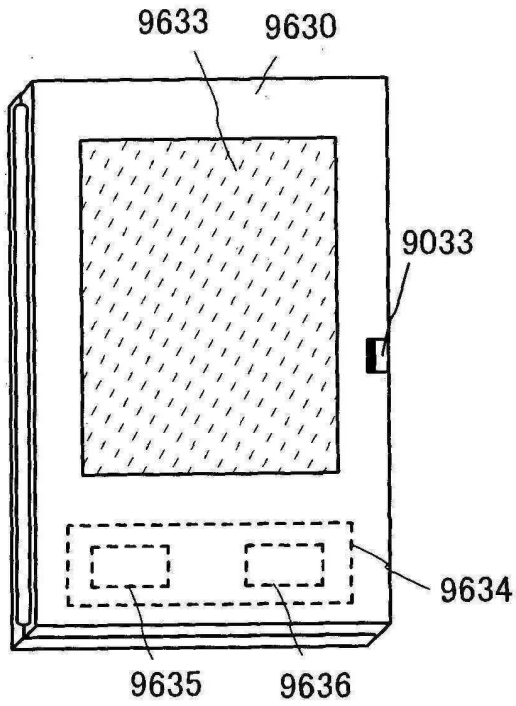
도면7


5303
5304
5302
5301
5300
5003
5004
5000
5001
5002
5003
5100
5101
5102
5104
5202
5203
5201
5200
5204
5106
5107
5105
5103

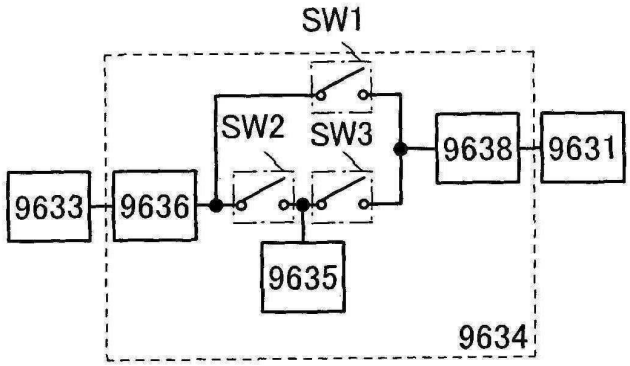
도면8a


9631b
9631a
abcd
I would like to
9033
9637
9632a
9632b
9637
9038
9639
9630
9034
9035
9036

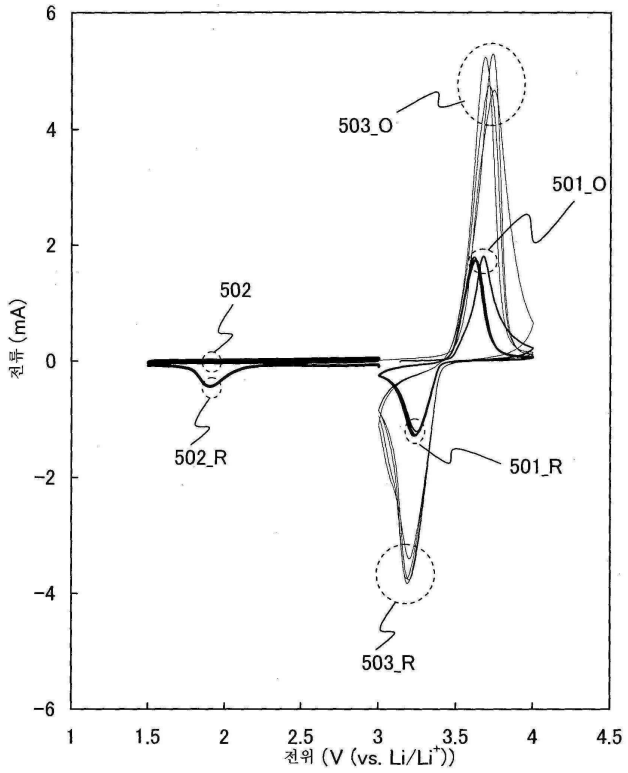
도면8b


9633
9630
9033
9634
9635
9636

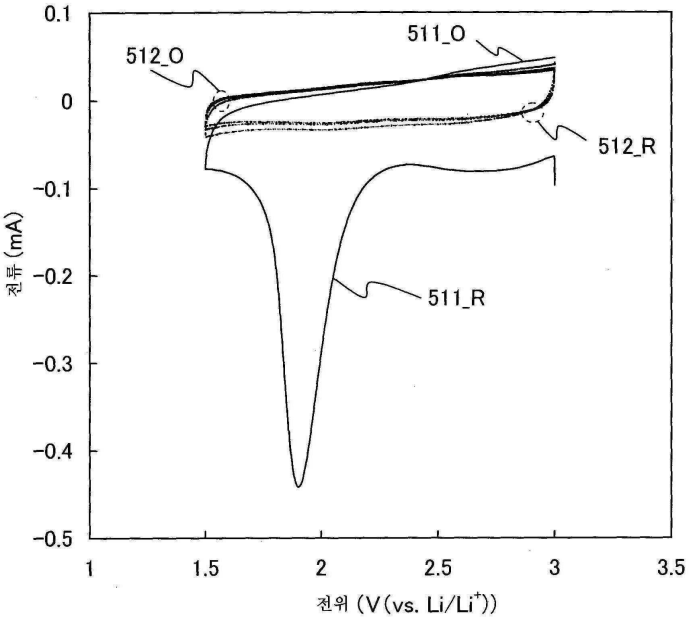
도면8c


SW1
SW2
SW3
9638
9631
9633
9636
9635
9634

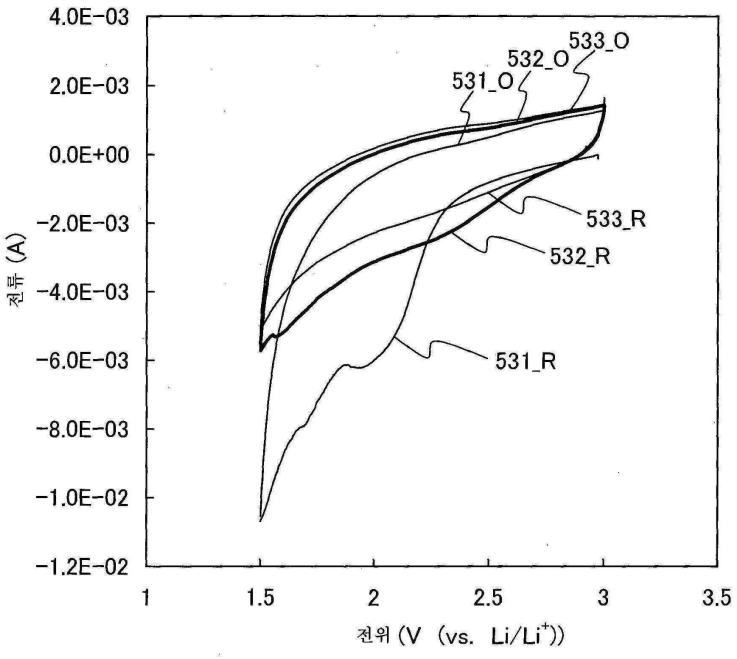
도면9


503_O
501_O
502
502_R
501_R
503_R
전류 (mA)
전위 (V (vs. Li/Li+))

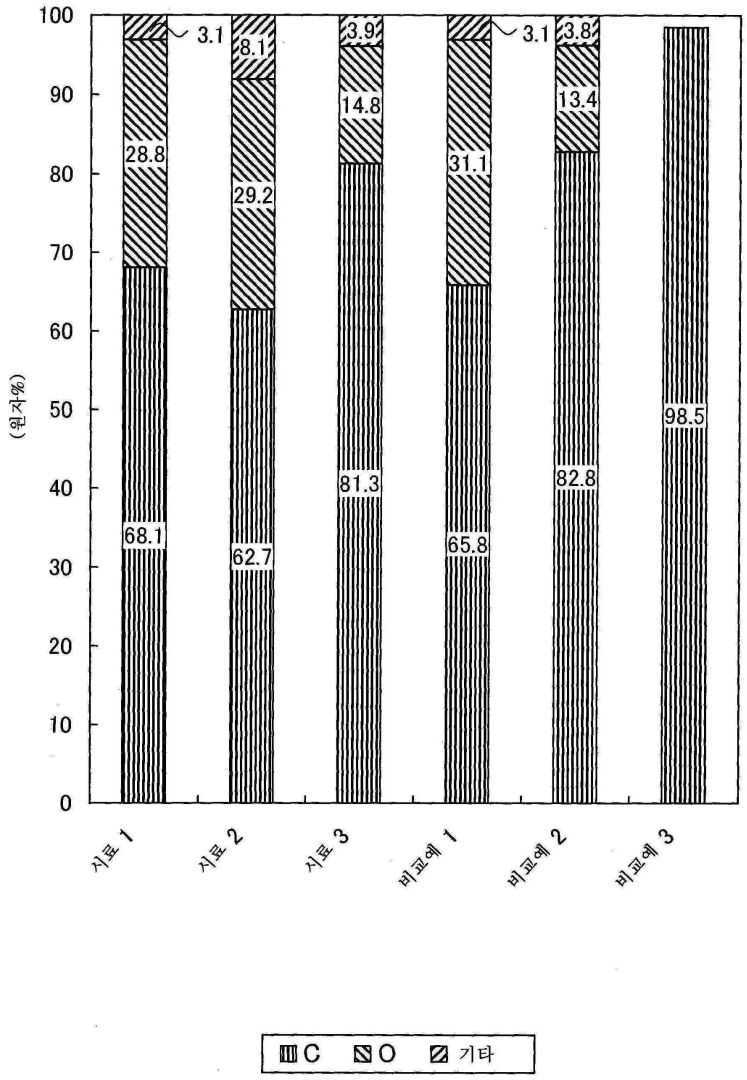
도면10


512_O
511_O
512_R
511_R
전류 (mA)
전위 (V (vs. Li/Li+))

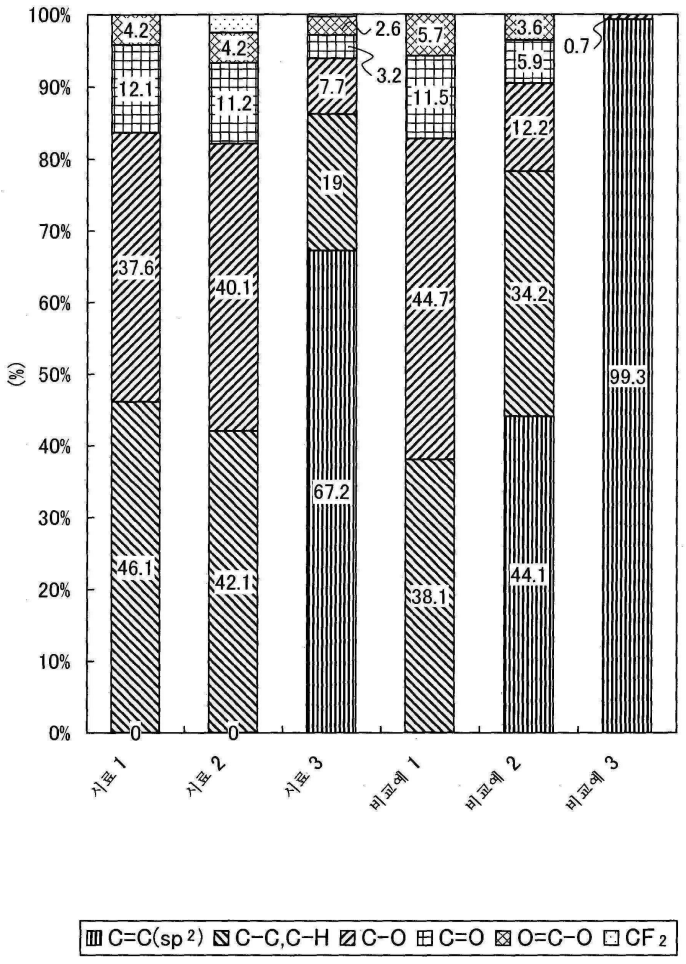
도면11


4.0E-03
2.0E-03
0.0E+00
-2.0E-03
-4.0E-03
-6.0E-03
-8.0E-03
-1.0E-02
-1.2E-02
전류 (A)
1
1.5
2
2.5
3
3.5
전위 (V (vs. Li/Li+))
533_O
532_O
531_O
533_R
532_R
531_R

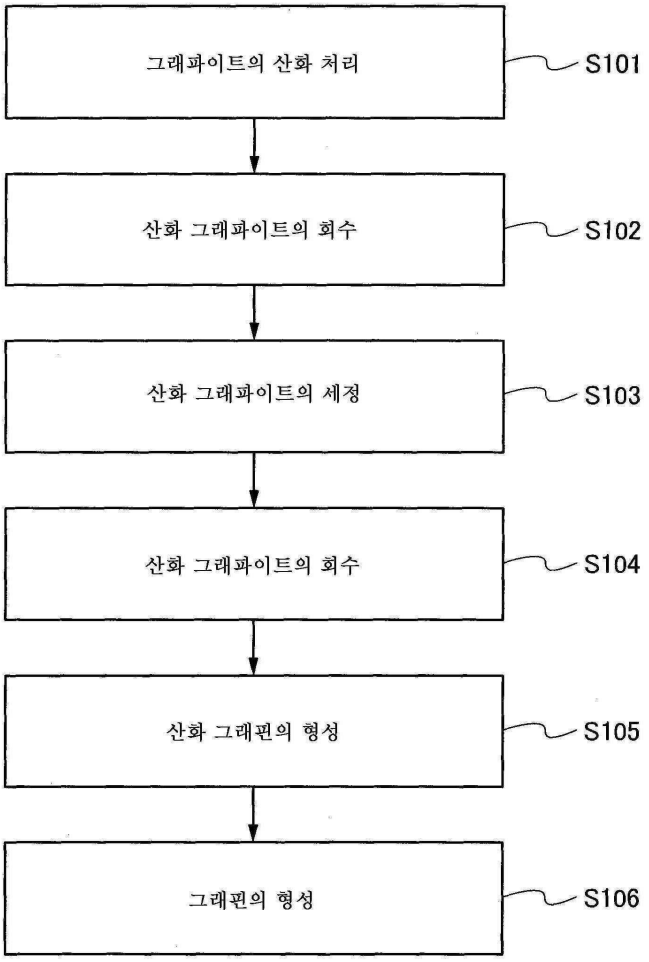
도면12


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
(원자%)
3.1
28.8
68.1
8.1
29.2
62.7
3.9
14.8
81.3
3.1
31.1
65.8
3.8
13.4
82.8
98.5
시료 1
시료 2
시료 3
비교예 1
비교예 2
비교예 3
C
O
기타

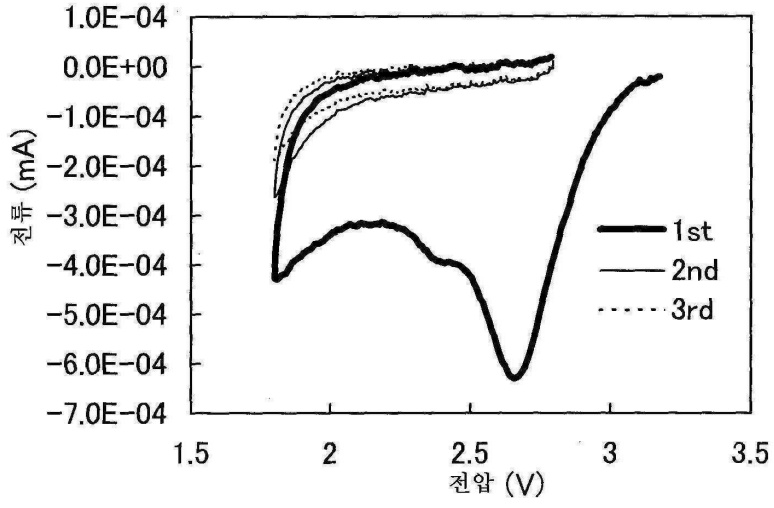
도면13


100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
(%)
4.2
12.1
37.6
46.1
0
4.2
11.2
40.1
42.1
0
2.6
3.2
7.7
19
67.2
5.7
11.5
44.7
38.1
3.6
5.9
12.2
34.2
44.1
0.7
99.3
시료 1
시료 2
시료 3
비교예 1
비교예 2
비교예 3
C=C(sp²)
C-C,C-H
C-O
C=O
O=C-O
CF₂

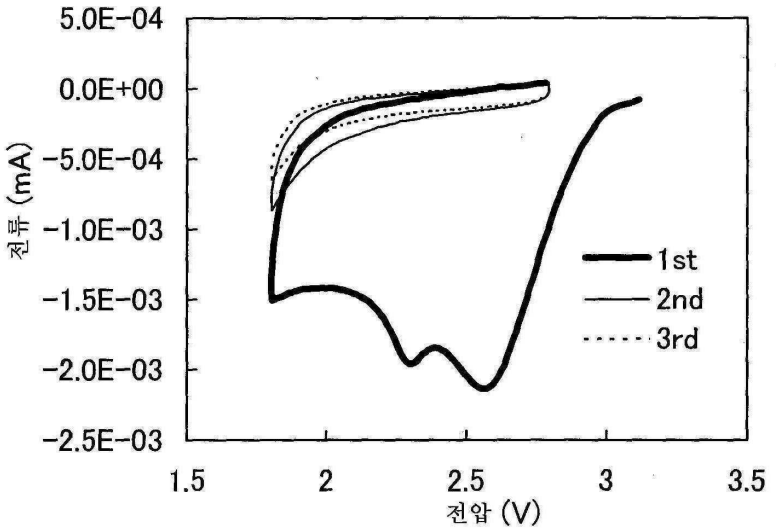
도면14


그래파이트의 산화 처리
S101
산화 그래파이트의 회수
S102
산화 그래파이트의 세정
S103
산화 그래파이트의 회수
S104
산화 그래핀의 형성
S105
그래핀의 형성
S106

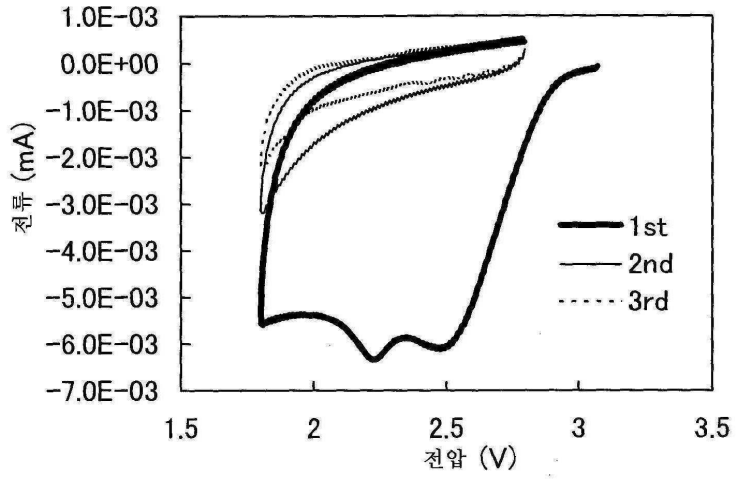
도면15a


1.0E-04
0.0E+00
-1.0E-04
-2.0E-04
-3.0E-04
-4.0E-04
-5.0E-04
-6.0E-04
-7.0E-04
전류 (mA)
1.5
2
2.5
3
3.5
전압 (V)
1st
2nd
3rd

도면15b



도면16a



도면16b

