



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103456919 B

(45)授权公告日 2017.05.31

(21)申请号 201310212001.8

(22)申请日 2013.05.31

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103456919 A

(43)申请公布日 2013.12.18

(30)优先权数据

2012-126355 2012.06.01 JP

2013-047833 2013.03.11 JP

(73)专利权人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川县

(72)发明人 井上信洋 木村佳 片庭佐智子

田岛亮太

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 侯颖嫒

(51)Int.Cl.

H01M 4/13(2010.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/04(2006.01)

H01G 11/06(2013.01)

H01G 11/26(2013.01)

H01G 11/50(2013.01)

H01G 11/86(2013.01)

(56)对比文件

CN 102077393 A,2011.05.25,

US 2001/0053480 A1,2001.12.20,

JP 特开2009-238584 A,2009.10.15,

审查员 张钰

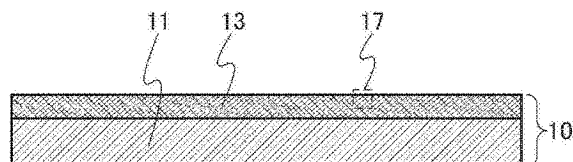
权利要求书2页 说明书26页 附图22页

(54)发明名称

蓄电装置用负极及蓄电装置

(57)摘要

本发明涉及蓄电装置用负极及蓄电装置。当反复进行锂离子电池或锂离子电容器的充放电时,通过尽可能抑制作为充放电的副反应产生的电解液等的分解反应,提高锂离子电池或锂离子电容器的长期间的循环特性。本发明的一个方式是一种蓄电装置用负极,包括:负极集流体;以及负极集流体上的包含多个粒状负极活性物质的负极活性物质层,其中,粒状负极活性物质在表面的一部分中包括作为成分包含第一无机化合物的无机化合物膜。另外,负极活性物质层包括接触于负极活性物质的露出部的一部分及无机化合物膜的被膜。上述被膜作为成分包含有机化合物及第二无机化合物。



1. 一种负极,包括:  
集流体;  
所述集流体上的活性物质层,该活性物质层包括活性物质的粒子和第一膜;以及  
覆盖所述粒子和所述第一膜的第二膜,  
其中,所述第一膜包含第一无机材料,  
所述第二膜包含有机材料及第二无机材料,  
所述粒子的表面的一部分接触于所述第一膜,  
所述粒子的所述表面的其他部分及所述第一膜的表面的一部分接触于所述第二膜,  
并且,所述第一无机材料与所述第二无机材料彼此不同。
2. 一种负极,包括:  
集流体;  
所述集流体上的活性物质层,该活性物质层包括多个活性物质的粒子、第一膜及石墨烯;以及  
覆盖所述多个活性物质的粒子和所述第一膜的第二膜,  
其中,所述第一膜包含第一无机材料,  
所述第二膜包含有机材料及第二无机材料,  
所述粒子的每一个的表面的一部分接触于所述第一膜,  
所述粒子的每一个的所述表面的其他部分及所述第一膜的表面的一部分接触于所述第二膜,  
所述第一无机材料与所述第二无机材料彼此不同,  
并且,所述石墨烯覆盖所述多个活性物质的粒子的一部分。
3. 根据权利要求1或2所述的负极,其中,所述活性物质是石墨。
4. 根据权利要求1或2所述的负极,其中,所述第一无机材料是选自铌、钛、钒、钽、钨、锆、钼、钎、铬、铝和硅中的一种的氧化物、或者包含上述元素中的一种和锂的氧化物。
5. 根据权利要求1或2所述的负极,其中,所述第一无机材料包含 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 。
6. 根据权利要求1或2所述的负极,其中,所述第二无机材料是选自锂、钠、钾、钙、锶、钡、铍和镁中的任一个的元素的氟化物、碳酸盐、氧化物和氢氧化物中的任一个。
7. 根据权利要求1或2所述的负极,其中,所述第二无机材料是氟化锂、碳酸锂、氧化锂和氢氧化锂中的任一个。
8. 根据权利要求1或2所述的负极,其中,所述第一膜具有5nm以上且50nm以下的厚度。
9. 一种蓄电装置,包括根据权利要求1或2所述的负极。
10. 一种负极的制造方法,包括如下步骤:  
在活性物质的表面的一部分上形成包含第一无机材料的第一膜;  
在集流体上形成活性物质层,该活性物质层包括所述活性物质及形成在所述活性物质上的所述第一膜;以及  
在形成所述活性物质层之后,在所述活性物质层的表面上形成包含有机材料及第二无机材料的第二膜,使得所述第二膜接触并覆盖所述活性物质的所述表面的其他部分以及所述第一膜的表面的一部分。
11. 根据权利要求10所述的负极的制造方法,其中,所述活性物质是石墨。

12. 根据权利要求10所述的负极的制造方法, 其中, 所述第一无机材料是选自铌、钛、钒、钽、钨、锆、钼、钎、铬、铝和硅中的一种的氧化物、或者包含上述元素中的一种和锂的氧化物。

13. 根据权利要求10所述的负极的制造方法, 其中, 所述第二无机材料是选自锂、钠、钾、钙、锶、钡、铍和镁中的任一个的元素的氟化物、碳酸盐、氧化物和氢氧化物中的任一个。

## 蓄电装置用负极及蓄电装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种蓄电装置用负极及蓄电装置。

### 背景技术

[0002] 近年来,对锂离子电池(LIB)等非水二次电池、锂离子电容器(LIC)及空气电池等的各种蓄电装置积极进行了开发。尤其是,伴随手机、智能手机、笔记本个人计算机等便携式信息终端、便携式音乐播放机、数码相机等电子设备、医疗设备或者混合动力汽车(HEV)、电动汽车(EV)或插电式混合动力汽车(PHEV)等新一代新能源汽车等的半导体产业的发展,高输出、高能密度的锂离子电池的需求量剧增,在现代信息社会上作为能够充电的能量供应源锂离子电池是不可缺少的。

[0003] 锂离子电池及锂离子电容器的蓄电装置用负极为至少包括集流体(以下,称为负极集流体)及设置在该负极集流体的表面上的活性物质层(以下,称为负极活性物质层)的结构体。此外,负极活性物质层包含能够储藏和释放成为载体的锂离子的碳或硅等的活性物质(以下,称为负极活性物质)。

[0004] 目前作为锂离子电池的负极使用一般的石墨类碳材料的负极例如以如下方法制造:将作为负极活性物质的石墨(黑铅)、作为导电助剂的乙炔黑(AB)和作为粘结剂的树脂的PVdF混合涅炼形成浆料,将其涂敷在集流体上,然后使其干燥。

[0005] 上述锂离子电池及锂离子电容器的负极的电极电位非常低且还原力较强。因此,使用有机溶剂的电解液被还原分解。电解液不被电分解的电位的范围称为电位窗(potential window)。负极的电极电位实际上需要在电解液的电位窗的范围内。但是,锂离子电池及锂离子电容器的负极电位超过几乎所有电解液的电位窗。实际上,其分解生成物在负极表面上形成钝态膜(passivating film,也称为固态电解质膜(固体电解质界面:Solid Electrolyte Interphase)),该钝态膜防止进一步进行还原分解。由此,使用超过电解液的电位窗的低电极电位能够将锂离子嵌入到负极(例如,参照非专利文献1)。

[0006] [非专利文献1]小久见善八编著“锂二次电池”,日本Ohmsha出版社,平成20年3月20日第1版第1刷发行,pp.116-118

[0007] 钝态膜是通过电解液的还原分解反应生成的还原分解生成物或还原分解生成物与电解液的反应生成物。例如,当负极活性物质是石墨时,由于石墨具有层状结构,所以在石墨的端面(edge surface)的各层之间及石墨的表面(basal surface)形成有钝态膜。当载体离子插入到石墨中而石墨的体积膨胀时,钝态膜的一部分从石墨剥离而石墨的一部分被露出。

[0008] 另外,虽然钝态膜的生成动力学上抑制电解液的分解,但是重复充放电逐渐使钝态膜厚膜化。由此,当钝态膜被厚膜化时,钝态膜容易受负极活性物质的体积膨胀的影响,而其一部分容易剥离。

[0009] 在因钝态膜的剥离而被露出的负极活性物质的表面再次生成钝态膜。

[0010] 现有的负极的钝态膜通过充电时的电池反应形成,而当形成钝态膜时被使用的电



荷成为不可逆容量。其结果,锂离子电池的电容下降。此外,因重复充放电导致的钝态膜的剥离及再生成而锂离子电池的电容进一步下降。

[0011] 此外,在越高温度下电化学反应越进行。因此,在高温下越反复进行充放电,锂离子电池的电容的下降越显著。

[0012] 上述课题不局限于锂离子电池而锂离子电容器也是同样的。

## 发明内容

[0013] 于是,本发明的一个方式的目的之一是使锂离子电池或锂离子电容器的负极活性物质的表面稳定化。另外,本发明的一个方式的目的之一是尽可能抑制在负极中在电化学上分解电解液等。

[0014] 本发明的一个方式的目的之一是当反复进行锂离子电池或锂离子电容器的充放电时,通过尽可能抑制作为充放电的副反应发生的电解液等的分解反应,提高锂离子电池或锂离子电容器的长期间的循环特性。

[0015] 可认为在电化学上发生电解液的分解。用作负极活性物质的材料一般是石墨或硅,这些材料的导电率较高。即使使用作为半导体的硅,也在锂嵌入的状态下其导电率较高。由此,在负极活性物质的表面上电解液的分解反应进行。

[0016] 另一方面,锂离子电池、锂离子电容器的负极为了保持一定的充放电速度,使用平均粒径为几百nm至几十 $\mu\text{m}$ 的粒状的负极活性物质。由此,负极可看作粒状的负极活性物质集合的多孔电极,其表面积较大。因此,由于能够进行电池反应的面积大,所以电解液的分解反应也增大。

[0017] 于是,使用以在表面的一部分包括无机化合物膜的负极活性物质和接触于负极活性物质的露出部及无机化合物膜的钝态膜为代表的被膜(以下称为被膜)形成负极活性物质层。其结果,可以确保设置在表面的一部分中的无机化合物膜的载体离子传导性且抑制电子传导性,而可以尽可能抑制在负极活性物质表面起电解液的分解反应。

[0018] 另外,本发明的一个方式是一种蓄电装置用负极,包括:负极集流体;以及负极集流体上的包含多个粒状负极活性物质的负极活性物质层,其中,粒状负极活性物质在表面的一部分中包括作为成分包含第一无机化合物的无机化合物膜。另外,负极活性物质层包括接触于负极活性物质的露出部的一部分及无机化合物膜的被膜。上述被膜作为成分包含有机化合物及第二无机化合物。

[0019] 作为负极活性物质使用具有粒状的形状的材料。例如,可以使用平均粒径为 $6\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下的负极活性物质。作为负极活性物质的材料,可以使用作为在蓄电方面上一般使用的碳材料的石墨。在石墨中,作为低结晶性碳可以举出软质碳、硬质碳等,作为高结晶性碳可以举出天然石墨、集结石墨、热分解碳、液晶沥青基碳纤维、中间相碳微球(MCMB)、液晶沥青、石油或煤类焦炭等。此外,也可使用与进行电荷授受的载体离子起合金化和脱合金化反应的材料。作为这种材料,例如可以举出镁、钙、铝、硅、锗、锡、铅、砷、锑、铋、银、金、锌、镉、汞等。

[0020] 另外,作为载体离子除了用于锂离子电池或锂离子电容器的锂离子以外可以举出:钠或钾等的碱金属离子;钙、锶或钡等的碱土金属离子;铍离子;镁离子等。

[0021] 设置在上述粒状的负极活性物质的表面的一部分中的无机化合物膜作为成分包

含第一无机化合物。作为第一无机化合物，可使用铌、钛、钒、钽、钨、锆、钼、钎、铬、铝和硅中的一种的氧化物或包含这些元素中的一种及锂的氧化物。与现有的因电解液的还原分解反应而形成在负极表面上的钝态膜相比，该无机化合物膜为充分致密的膜。另外，由于该无机化合物膜是在进行充放电时稳定的膜，所以是几乎没有由于充放电的其厚度的变化或其厚度没有变化的膜。

[0022] 通过无机化合物膜具有载体离子传导性,载体离子可以透过该无机化合物膜,负极活性物质能够进行电池反应。另一方面,通过无机化合物膜的电子传导性低而具有绝缘性,可以抑制电解液与负极活性物质之间的反应。因此,无机化合物膜的材料优选为载体离子的扩散系数高且电子传导性尽可能低。此外,由于无机化合物膜本身不用作电池反应的活性物质,所以优选其厚度薄到能够透过载体离子的程度。因此,无机化合物膜的厚度优选为5nm以上且50nm以下。

[0023] 例如,氧化铌( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )可以用作设置在粒状负极活性物质的表面的一部分中的无机化合物膜,并且其电子传导率较低,即 $10^{-9}\text{S}/\text{cm}^2$ ,具有高绝缘性。由此,氧化铌膜阻碍负极活性物质与电解液之间的电化学反应。另一方面,氧化铌的锂扩散系数为 $10^{-9}\text{cm}^2/\text{sec}$ ,具有高锂离子传导性,而能够使锂离子透过。但是,当因无机化合物膜的厚膜化而增高绝缘性时,抑制锂离子自由地移动在负极活性物质内外,所以不能引起电池反应。因此,氧化铌的厚度优选为5nm以上且50nm以下。

[0024] 另外,当电解液的溶剂成为溶剂化物(solvation)的载体离子透过设置在负极活性物质的表面的一部分中的无机化合物膜时,产生退溶(desolvation),而只有载体离子扩散到负极活性物质。由此,通过在负极活性物质的表面的一部分中设置无机化合物膜,减少电解液直接接触于负极活性物质的部分,而能够抑制电解液的还原分解反应。其结果,可以抑制设置在负极活性物质的露出部及无机化合物膜上的被膜的厚膜化,并且抑制重复充放电导致的该被膜的剥离。

[0025] 另外,为了确保负极活性物质向外部传导电子的路径,优选负极活性物质不完全由无机化合物膜覆盖而负极活性物质的至少一部分露出。

[0026] 此外,设置在负极活性物质的露出部及无机化合物膜上的被膜作为成分包含有机化合物及第二无机化合物。该有机化合物是通过电解液的还原分解反应生成的还原分解生成物或还原分解生成物与电解液的反应生成物。另外,第二无机化合物是包含在载体离子及电解液中的有机化合物的反应物,典型地是包含上述载体离子的金属元素之一的氟化物、碳酸盐、氧化物和氢氧化物中的任一个。因此,第一无机化合物与第二无机化合物不同。

[0027] 上述被膜的载体离子传导性高且电子传导性低。因此,虽然通过使负极活性物质层的表面为该被膜的表面而在负极活性物质中不设置无机化合物膜,可以暂时抑制电解液的还原分解反应,但是因重复充放电而使被膜厚膜化,被膜的一部分被剥离。

[0028] 因此,如本发明的一个方式所示那样,通过在设置在负极活性物质的表面的一部分中的无机化合物膜的表面和负极活性物质的露出部中设置被膜,可以提高无机化合物膜与被膜的紧密性。其结果,能够抑制因重复充放电而设置在负极活性物质的露出部及无机化合物膜表面中的被膜被剥离。

[0029] 另外,通过使无机化合物膜的厚度薄到能够透过载体离子的程度并设置接触于负极活性物质的露出部及无机化合物膜的被膜,可以确保无机化合物膜及被膜的载体离子传

导性且抑制电子传导性。就是说,可以尽可能抑制在负极活性物质表面发生的电解液的还原分解反应,其结果,可以抑制蓄电装置的电容的下降。

[0030] 如此,通过在粒状负极活性物质的表面的一部分中形成无机化合物膜并在负极活性物质的露出部及无机化合物膜上设置被膜,可以使负极活性物质的表面稳定化,而可以起负极活性物质的电池反应且尽可能抑制电解液的分解反应。

[0031] 根据本发明的一个方式,可以使锂离子电池或锂离子电容器的负极活性物质的表面稳定化并尽可能抑制在负极中在电化学上分解电解液等。

[0032] 另外,根据本发明的一个方式,可以当反复进行锂离子电池或锂离子电容器的充放电时,通过尽可能抑制作为充放电的副反应发生的电解液等的分解反应,提高锂离子电池或锂离子电容器的长期间的循环特性。

## 附图说明

[0033] 图1A至图1D是说明负极及包括无机化合物膜的负极活性物质的图;

[0034] 图2是说明包括无机化合物膜的负极活性物质的制造方法的图;

[0035] 图3A至图3D是说明负极的图;

[0036] 图4A至图4C是说明正极的图;

[0037] 图5A和图5B是说明硬币型锂离子电池的图;

[0038] 图6是说明层压型锂离子电池的图;

[0039] 图7A和图7B是说明圆筒型锂离子电池的图;

[0040] 图8是说明电子设备的图;

[0041] 图9A至图9C是说明电子设备的图;

[0042] 图10A和图10B是说明电子设备的图;

[0043] 图11是X射线衍射光谱;

[0044] 图12A和图12B是SEM图像;

[0045] 图13A和图13B是SEM图像;

[0046] 图14是TEM图像;

[0047] 图15A和图15B是TEM图像;

[0048] 图16A和图16B是CV测量结果;

[0049] 图17A和图17B是CV测量结果;

[0050] 图18是TEM图像;

[0051] 图19A至图19C是EDX分析结果;

[0052] 图20是示出循环特性的图。

## 具体实施方式

[0053] 下面,参照附图对实施方式及实施例进行说明。但是,实施方式及实施例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本实施方式及实施例所记载的内容中。

[0054] 实施方式1

[0055] 在本实施方式中,参照图1A至图1D对包括可以抑制电解液的分解反应的无机化合物膜的负极活性物质的结构进行说明。

[0056] 图1A和图1B是示出根据本发明的蓄电装置用负极的图,图1C和图1D是示出用于蓄电装置用负极的负极活性物质的图。

[0057] 图1A是负极10的截面图,该负极10包括负极集流体11以及设置在负极集流体11的双面或一面(图1A示出设置在一面的情况)的负极活性物质层13。

[0058] 图1B是图1A的虚线17所示的负极活性物质层13的放大截面图。负极活性物质层13包括在表面的一部分中具有无机化合物膜102的负极活性物质101。另外,负极活性物质层13包括接触于负极活性物质101的露出部的一部分及无机化合物膜102的被膜103。

[0059] 负极活性物质101的形状为粒子状、微粒子状或粉状的形状(以下称为粒状)。粒状的负极活性物质101的形状不一定需要为球状,各个形状也可以为彼此不同的任意的形状。作为粒状的负极活性物质101可以使用市售的负极活性物质。例如,可以使用平均粒径为 $6\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下的负极活性物质。只要是如上所述那样的形状,对其制造方法没有特别的限制。

[0060] 作为负极活性物质101的材料,可以使用作为在蓄电方面上一般使用的碳材料的石墨。在石墨中,作为低结晶性碳可以举出软质碳、硬质碳等,作为高结晶性碳可以举出天然石墨、集石墨、热分解碳、液晶沥青基碳纤维、中间相碳微球(MCMB)、液晶沥青、石油或煤类焦炭等。当锂离子嵌入在石墨中时(锂-石墨层间化合物的生成时)石墨示出与锂金属相同程度的低电位( $0.1\text{V}$ 至 $0.3\text{V}$  vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )。由此,锂离子电池可以示出高工作电压。再者,石墨具有如下优点:每单位体积的电容较高;体积膨胀小;较便宜;与锂金属相比安全性高等,所以是优选的。

[0061] 此外,也可使用与进行电荷授受的载体离子起合金化和脱合金化反应的材料。作为这种材料,例如可以举出镁、钙、铝、硅、锗、锡、铅、砷、锑、铋、银、金、锌、镉、汞等。这种元素的电容比碳高,尤其是硅的理论电容显著高,即 $4200\text{mAh/g}$ 。由此,优选将硅用于负极活性物质。作为使用这种元素的合金类材料,例如可以举出 $\text{SiO}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Ge}$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Mg}_2\text{Sn}$ 、 $\text{SnS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{Sn}_3$ 、 $\text{FeSn}_2$ 、 $\text{CoSn}_2$ 、 $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ 、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 、 $\text{Ag}_3\text{Sn}$ 、 $\text{Ag}_3\text{Sb}$ 、 $\text{Ni}_2\text{MnSb}$ 、 $\text{CeSb}_3$ 、 $\text{LaSn}_3$ 、 $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$ 、 $\text{CoSb}_3$ 、 $\text{InSb}$ 和 $\text{SbSn}$ 等。

[0062] 此外,作为负极活性物质,可以使用锂钛氧化物( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )、锂-石墨层间化合物( $\text{Li}_x\text{C}_6$ )等。

[0063] 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 $\text{Li}_3\text{N}$ 型结构的 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ( $\text{M}=\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ )。例如, $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 显示大电容( $900\text{mAh/g}$ ),所以是优选的。

[0064] 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,因此可以将其与用作正极活性物质的不包含锂离子的 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_3\text{O}_8$ 等材料组合,所以是优选的。注意,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,也可以使用锂和过渡金属的氮化物。

[0065] 另外,作为负极活性物质可以使用产生转化反应的材料。例如,可以使用氧化钴( $\text{CoO}$ )、氧化镍( $\text{NiO}$ )、氧化铁( $\text{FeO}$ )等不与锂合金化的过渡金属氧化物。作为引起变换反应的材料,还可以举出 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{RuO}_2$ 等氧化物、 $\text{CoS}_{0.89}$ 、 $\text{NiS}$ 、 $\text{CuS}$ 等硫化物、 $\text{Zn}_3\text{N}_2$ 、 $\text{Cu}_3\text{N}$ 、 $\text{Ge}_3\text{N}_4$ 等氮化物、 $\text{NiP}_2$ 、 $\text{FeP}_2$ 、 $\text{CoP}_3$ 等磷化物、 $\text{FeF}_3$ 、 $\text{BiF}_3$ 等氟化物。另外,由于上述氟化物的电



提高负极活性物质层13中的无机化合物膜102与被膜103的紧密性。其结果,即使重复放电也能够抑制被膜103的剥离。

[0076] 另一方面,例如氧化铌( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )可以用作设置在粒状负极活性物质101的表面的一部分中的无机化合物膜102,并且其电子传导率较低,即 $10^{-9}\text{S}/\text{cm}^2$ ,具有高绝缘性。由此,氧化铌膜阻碍负极活性物质与电解液之间的电化学反应。另一方面,氧化铌的锂扩散系数为 $10^{-9}\text{cm}^2/\text{sec}$ ,具有高锂离子传导性,而能够使锂离子透过。但是,当因无机化合物膜102的厚膜化而增高绝缘性时,抑制锂离子自由地移动在负极活性物质101内外,所以阻碍电池反应。

[0077] 于是,通过使无机化合物膜102的厚度薄到能够透过载体离子的程度并设置接触于负极活性物质101的露出部及无机化合物膜102的被膜103,可以确保无机化合物膜102中的载体离子传导性,并且抑制电子传导性。就是说,可以尽可能抑制在负极活性物质表面发生的电解液的还原分解反应,其结果,可以抑制蓄电装置的电容的下降。

[0078] 另外,当电解液的溶剂成为溶剂化物的载体离子透过无机化合物膜102时,产生退溶,而只有载体离子扩散到负极活性物质101。由此,通过减少电解液直接接触于负极活性物质101的部分,可以抑制电解液的还原分解反应,而可以抑制被膜103的厚膜化。其结果,可以抑制重复充放电导致的该被膜103的剥离。

[0079] 如此,通过在粒状负极活性物质101的表面的一部分中形成无机化合物膜102并在负极活性物质101的露出部及无机化合物膜102上设置被膜103,可以使负极活性物质101的表面稳定化,而可以起负极活性物质101的电池反应,且尽可能抑制电解液的分解反应。

[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对在表面的一部分中包括无机化合物膜的粒状的负极活性物质的制造方法进行说明。

[0083] 首先,在步骤S150中,在溶剂中添加金属醇盐及稳定剂,搅拌该溶剂来制造溶液。作为溶剂,例如可以使用甲苯。作为稳定剂,例如可以使用乙酰乙酸乙酯。或者,在步骤S150中,在溶剂中添加硅的醇盐及稳定剂进行搅拌,来制造溶液。

[0084] 此外,作为金属醇盐选择成为设置在负极活性物质的表面的一部分中的无机化合物膜的所希望的金属。

[0085] 接着,在步骤S151中,对该溶液添加石墨等的粒状的负极活性物质,搅拌该溶液。通过添加甲苯等溶剂进行搅拌来使溶液揉得较硬,在负极活性物质的表面的一部分中设置金属醇盐或硅的醇盐。上述步骤S150及步骤S151在干燥室等低湿度的环境下进行即可。这是为了抑制加水分解反应的进行。

[0086] 接着,在步骤S152及步骤S153中,利用溶胶-凝胶法使粒状的负极活性物质的表面上的金属醇盐或硅的醇盐凝胶化。

[0087] 首先,在步骤S152中,对添加有石墨等的负极活性物质的溶液添加少量的水,使金属醇盐或硅的醇盐与水起反应(加水分解反应),制造溶胶状的分解生成物。在此,溶胶状是指在液体中大概均匀地分散有固体微粒子的状态。少量的水的添加方法是通过将添加有负极活性物质的溶液暴露于大气,添加大气中的水分的方法即可。例如,当作为金属醇盐使用铌醇盐的一一种的( $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ )时,加水分解反应是反应式1所示的反应。

[0088]  $\text{Nb}(\text{OEt})_5 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Nb}(\text{OEt})_{5-x}(\text{OH})_x + x\text{EtOH} + (5-x)\text{H}_2\text{O}$  (x为5以下的正数) (反应式1)

[0089] 或者,例如当使用硅醇盐的一种的 $(\text{Si}(\text{OEt})_4)$ 时,加水分解反应是反应式2所示的反应。

[0090]  $\text{Si}(\text{OEt})_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}(\text{OEt})_{4-x}(\text{OH})_x + x\text{EtOH} + (4-x)\text{H}_2\text{O}$  (x为4以下的正数) (反应式2)

[0091] 接着,在步骤S153中,使溶胶化了的分解生成物脱水缩合而成凝胶状的反应物。在此,凝胶状是指使具有流动性的溶胶状的分解生成物固化的状态,在固体微粒子间起引力相互作用而三维网结构发达。当作为金属醇盐使用铌醇盐的一种的 $(\text{Nb}(\text{OEt})_5)$ 时,缩合反应是反应式3所示的反应。

[0092]  $2\text{Nb}(\text{OEt})_{5-x}(\text{OH})_x \rightarrow [\text{Nb}(\text{OEt})_{5-x}(\text{OH})_{x-1}]_n - \text{O} - [\text{Nb}(\text{OEt})_{5-x}(\text{OH})_{x-1}]_n + \text{H}_2\text{O}$  (x为5以下的正数) (反应式3)

[0093] 或者,例如当使用硅醇盐的一种的 $(\text{Si}(\text{OEt})_4)$ 时,缩合反应是反应式4所示的反应。

[0094]  $2\text{Si}(\text{OEt})_{4-x}(\text{OH})_x \rightarrow (\text{OEt})_{4-x}(\text{OH})_{x-1}\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_{x-1}(\text{OEt})_{4-x} + \text{H}_2\text{O}$  (x为4以下的正数) (反应式4)

[0095] 通过上述工序,可以形成附着于粒状的负极活性物质的表面上的凝胶状的反应物。此外,为了方便起见,如上那样将因加水分解反应发生的溶胶化及因缩合反应发生的凝胶化分别记载为两个步骤S152及S153,但实际上在溶液中两个反应大致同时发生。这是因为金属醇盐或硅的醇盐的结构根据温度条件及水逐渐变化为稳定的凝胶状。

[0096] 然后,在步骤S154中,通过在大气压下焙烧分散液,可以获得其表面上附着金属氧化膜或氧化硅膜的粒状的负极活性物质。焙烧的温度为300℃以上且900℃以下,优选为500℃以上且800℃以下。

[0097] 通过上述工序,制造在表面的一部分中包括无机化合物膜的负极活性物质,该无机化合物膜作为成分包括金属氧化膜或氧化硅膜。像这样,当利用溶胶-凝胶法在负极活性物质上形成无机化合物膜时,也可以应用于复杂的形状的负极活性物质,且可以形成大量的无机化合物膜,所以这是最适合于批量生产的制造方法。

[0098] 实施方式3

[0099] 在本实施方式中,参照图3A至图7B对使用包括实施方式1所示的负极的蓄电装置及其制造方法进行说明。

[0100] 首先,参照图3A至图3D对使用在表面的一部分中包括无机化合物膜的粒状的负极活性物质的蓄电装置用负极及其制造方法进行说明。

[0101] 如图3A所示,负极200包括负极集流体201、设置在负极集流体201的一面或两个面(在附图中示出两个面的情况)上的负极活性物质层202。

[0102] 负极集流体201由不与锂等载体离子合金化的导电性高的材料构成。例如可以使用不锈钢、铁、铝、铜、镍或钛。此外,也可以使用铝-镍合金、铝-铜合金等合金材料。另外,作为负极集流体201,可以适当地使用箔状、板状(薄片状)、网状、冲孔网金属状、冲压网金属状等形状。负极集流体201优选具有10μm以上且30μm以下的厚度。

[0103] 负极活性物质层202设置在负极集流体201的一面或两个面上。负极活性物质层202使用实施方式1或实施方式2所说明的负极活性物质层,该负极活性物质层包括在表面的一部分中包括无机化合物膜的粒状的负极活性物质以及接触于负极活性物质的露出部

及无机化合物膜的被膜。

[0104] 参照图3B说明负极活性物质层202。图3B是负极活性物质层202的一部分的截面。负极活性物质层202包括实施方式1或实施方式2所示的粒状的负极活性物质203、导电助剂204及粘合剂(未图示)。粒状的负极活性物质203如上述实施方式所说明那样在表面的一部分中包括无机化合物膜。另外,在负极活性物质层202的一部分中,被膜设置在负极活性物质203的露出部及无机化合物膜上(未图示)。

[0105] 导电助剂204用来提高负极活性物质203间或负极活性物质203与负极集流体201之间的导电性,优选对负极活性物质层202添加导电助剂204。导电助剂204优选使用比表面积较大的材料,可以使用乙炔黑(AB)等。此外,也可以使用碳纳米管或石墨烯、富勒烯等碳材料。注意,后面说明作为一个例子使用石墨烯的情况。

[0106] 此外,粘合剂是粘结负极活性物质、导电助剂及集流体的粘合剂即可。作为粘合剂,例如可以使用聚偏氟乙烯(PVdF)、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏氟乙烯-四氟乙烯共聚物、丁苯共聚物橡胶、聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚酰亚胺等树脂材料。

[0107] 负极200以如下方法制造。首先,将包括以实施方式2中说明的方法制造的无机化合物膜的粒状的负极活性物质混合在溶解聚偏氟乙烯等偏氟乙烯类聚合物等的NMP(N-甲基吡咯烷酮)等的溶剂中,形成浆料。

[0108] 接着,在负极集流体201的单面或双面上涂敷该浆料并使其干燥。当对负极集流体201的两个面进行该涂敷工序时,在两个面上同时涂敷或者在一个一个地涂敷浆料而使其干燥。然后,使用辊压机对其进行滚压,在负极集流体201的单面或双面上形成负极结构体,该负极结构体包含在表面的一部分中包括无机化合物膜的粒状的负极活性物质。

[0109] 接着,将该负极结构体及锂等参照电极浸渍在后面说明的电解液中且对负极集流体201及参照电极施加电压。其结果,在负极结构体中,接触于电解液的负极活性物质的露出部及无机化合物膜上形成被膜。就是说,可以制造负极200,该负极200在负极集流体201上包括负极活性物质层,该负极活性物质层包括在表面的一部分中包括无机化合物膜的粒状的负极活性物质以及接触于负极活性物质的露出部及无机化合物膜的被膜。

[0110] 下面,参照图3C及图3D说明作为对负极活性物质层202添加的导电助剂使用石墨烯的例子。

[0111] 在此,在本说明书中,石墨烯是指单层石墨烯或两层以上且一百层以下的多层石墨烯。单层石墨烯是指一原子层的碳分子的薄片。另外,氧化石墨烯是指使上述石墨烯氧化而成的化合物。此外,在还原氧化石墨烯以形成石墨烯时,氧化石墨烯所包含的氧不一定都被脱离,其中的一部分残留在石墨烯中。当在石墨烯中包含氧时,氧的比率为2atomic%以上且20atomic%以下,优选为3atomic%以上且15atomic%以下。

[0112] 在此,当使多层氧化石墨烯还原而获得多层石墨烯时,多层石墨烯的层间距离为0.34nm以上且0.5nm以下,优选为0.38nm以上且0.42nm以下,更优选为0.39nm以上且0.41nm以下。就是说,与一般的石墨的层间距离的0.34nm相比,用于根据本发明的一个方式的蓄电装置的多层石墨烯的层间距离更长。由于可以使层间距离更长,所以用于根据本发明的一个方式的蓄电装置的多层石墨烯与石墨相比层间中的载体离子的迁移变容易。

[0113] 图3C是使用石墨烯的负极活性物质层202的一部分的平面图。负极活性物质层202包括在表面的一部分中包括无机化合物膜的粒状的负极活性物质203以及覆盖多个粒状的



负极活性物质203且内部填充有粒状的负极活性物质203的石墨烯205。此外,负极活性物质层202包括在表面的一部分中包括无机化合物膜的粒状的负极活性物质以及接触于负极活性物质的露出部、无机化合物膜及石墨烯的被膜(未图示)。虽然未图示,也可以添加粘合剂,但当以石墨烯205彼此粘结而其充分用作粘合剂的程度方式包含石墨烯205的情况时,并不一定需要粘合剂的添加。当俯视负极活性物质层202时,不同的石墨烯205覆盖多个粒状的负极活性物质203的表面。另外,负极活性物质203也可以部分露出。

[0114] 图3D是示出图3C的负极活性物质层202的一部分的截面图。图3D示出负极活性物质203及在俯视负极活性物质层202时覆盖负极活性物质203的石墨烯205。在截面图中,观察到线状的石墨烯205。一个石墨烯或多个石墨烯与多个负极活性物质203重叠,或者,由一个石墨烯或多个石墨烯包裹多个负极活性物质203。另外,有时石墨烯205是袋状,在其内部包裹多个负极活性物质。另外,有时石墨烯205具有局部开放部,而在该区域中露出负极活性物质203。

[0115] 至于负极活性物质层202的厚度,在20 $\mu\text{m}$ 以上且150 $\mu\text{m}$ 以下的范围内选择所希望的厚度。

[0116] 另外,也可以用锂对负极活性物质层202进行预掺杂。作为用锂进行预掺杂的方法,也可以采用通过溅射法在负极活性物质层202的表面上形成锂层的方法。或者,可以通过在负极活性物质层202的表面上设置锂箔,用锂对负极活性物质层202进行预掺杂。

[0117] 另外,在负极活性物质203中,有的物质由于载体离子的吸留而产生体积膨胀。因此,由于充放电而负极活性物质层变脆,负极活性物质层的一部分受到损坏,使得循环特性等的蓄电装置的可靠性降低。然而,即使负极活性物质的体积由于充放电而膨胀,因为石墨烯覆盖其周围,所以石墨烯能够防止负极活性物质的分散、负极活性物质层的破损。就是说,石墨烯具有即使由于充放电而负极活性物质的体积增减也保持负极活性物质之间的结合的功能。

[0118] 另外,由于石墨烯205具有导电性且接触于多个负极活性物质203,因此也能够用作导电助剂。也就是说,在形成负极活性物质层202时不需要使用导电助剂,因此可以增加固定重量(固定体积)的负极活性物质层202中的负极活性物质量。因此,可以增大每单位电极重量(电极体积)的电容。

[0119] 此外,石墨烯205由于在负极活性物质层202中形成高效且充分的电子传导的路径,所以可以提高蓄电装置用负极的导电性。

[0120] 另外,由于石墨烯205还用作能够吸留及释放载体离子的负极活性物质,因此可以提高后面形成的蓄电装置用负极的电容。

[0121] 接着,对图3C及图3D所示的负极活性物质层202的制造方法进行说明。

[0122] 首先,使用实施方式1或实施方式2所示的在表面的一部分中包括无机化合物膜的粒状的负极活性物质203和包含氧化石墨烯的分散液进行混合涅炼形成浆料。

[0123] 接着,在负极集流体201的一面或双面涂敷上述浆料而使其干燥。然后,使用辊压机进行滚压加工。

[0124] 然后,在通过使用电能的氧化石墨烯的电化学还原、利用加热处理的氧化石墨烯的热还原生成石墨烯205的同时形成负极结构体,该负极结构体包括负极集流体201、在表面的一部分中包括无机化合物膜的粒状的负极活性物质及石墨烯。尤其是,与利用加热处

理形成的石墨烯相比,在进行电化学还原处理形成的石墨烯中,作为 $\pi$ 键的双键的碳-碳键的比例增加,因此可以形成导电性高的石墨烯205。

[0125] 接着,将该负极结构体及锂等参照电极浸渍在后面说明的电解液中而对负极集流体201及参照电极施加电压。其结果,在负极结构体中,接触于电解液的负极活性物质的露出部、无机化合物膜及石墨烯上形成被膜。就是说,可以制造负极200,该负极200在负极集流体201上包括负极活性物质层,该负极活性物质层在表面的一部分中包括无机化合物膜的粒状的负极活性物质、石墨烯以及接触于负极活性物质的露出部、无机化合物膜及石墨烯的被膜。

[0126] 通过上述工序,可以在负极集流体201的一面或两个面上形成使用石墨烯作为导电助剂的负极活性物质层202,而可以制造负极200。

[0127] 接着,参照图4A至图4C对正极及其制造方法进行说明。

[0128] 图4A是正极250的截面图。在正极250中,在正极集流体251上形成有正极活性物质层252。

[0129] 正极集流体251可以使用不锈钢、金、铂、锌、铜、铝、钛等金属及它们的合金等的导电性高的材料。此外,作为正极集流体251,可以使用添加有硅、钛、钨、钼等的提高耐热性的元素的铝合金。此外,正极集流体251也可以使用与硅起反应形成硅化物的金属元素形成。作为与硅起反应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。正极集流体251可以适当地使用箔状、板状(薄片状)、网状、冲孔网金属状、冲压网金属状等形状。

[0130] 在正极活性物质层252中除了正极活性物质以外也可以包含导电助剂、粘合剂(粘结剂)。

[0131] 作为正极活性物质层252的正极活性物质,例如使用锂离子等能够进行载体离子的插入及脱离的材料即可。作为能够进行锂离子的插入和脱离的正极活性物质,例如可以举出具有橄榄石型结晶结构、层状岩盐型结晶结构或者尖晶石型结晶结构的含锂复合氧化物等。

[0132] 作为具有橄榄石型结晶结构的含锂复合氧化物,例如可以举出以通式 $\text{LiMPO}_4$  (M为Fe(II)、Mn(II)、Co(II)、Ni(II)中的一种以上)表示的复合氧化物。作为通式 $\text{LiMPO}_4$ 的典型例子,可以举出 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Ni}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$  ( $a+b$ 为1以下,  $0 < a < 1$ ,  $0 < b < 1$ )、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Co}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_c\text{Co}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$  ( $c+d+e$ 为1以下,  $0 < c < 1$ ,  $0 < d < 1$ ,  $0 < e < 1$ )、 $\text{LiFe}_f\text{Ni}_g\text{Co}_h\text{Mn}_i\text{PO}_4$  ( $f+g+h+i$ 为1以下,  $0 < f < 1$ ,  $0 < g < 1$ ,  $0 < h < 1$ ,  $0 < i < 1$ )等。

[0133] 尤其是, $\text{LiFePO}_4$ 均匀地满足正极活性物质被要求的项目诸如安全性、稳定性、高电容密度、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。

[0134] 作为具有层状岩盐型的结晶结构的含锂复合氧化物,例如可以举出:钴酸锂( $\text{LiCoO}_2$ ); $\text{LiNiO}_2$ ;  $\text{LiMnO}_2$ ;  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ;  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 等NiCo类(通式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ));  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 等NiMn类(通式为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ )); 以及 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 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 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$  (M=Co、Ni、Mn)等。

[0135]  $\text{LiCoO}_2$ 具有电容大、与 $\text{LiNiO}_2$ 相比在大气中稳定以及与 $\text{LiNiO}_2$ 相比热稳定等优点,

所以是特别优选的。

[0136] 作为具有尖晶石型的结晶结构的含锂复合氧化物,例如可以举出 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{MnAl})_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等。

[0137] 当对含有 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等锰的具有尖晶石型的结晶结构的含锂复合氧化物混合少量镍酸锂( $\text{LiNiO}_2$ 或 $\text{LiNi}_{1-x}\text{MO}_2$ ( $\text{M}=\text{Co}$ 、 $\text{Al}$ 等))时,有抑制锰的洗提以及电解质的分解等优点,所以是优选的。

[0138] 或者,作为正极活性物质,可以使用以通式 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ ( $\text{M}$ 为 $\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 中的一种以上, $0 \leq j \leq 2$ )表示的复合氧化物。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。

[0139] 此外,作为正极活性物质,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,作为正极活性物质,可以举出:以通式 $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_5\text{MO}_4$ ( $\text{M}=\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ )表示的化合物; $\text{NaF}_3$ 、 $\text{FeF}_3$ 等钙钛矿氟化物; $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 等金属硫族化合物(硫化物、硒化物、碲化物); $\text{LiMVO}_4$ 等具有反尖晶石型的结晶结构的含锂复合氧化物;钒氧化物类( $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 等);锰氧化物类;以及有机硫类等材料。

[0140] 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,正极活性物质层252也可以使用碱金属(例如,钠、钾等)、碱土金属(例如,钙、锶、钡等)、铍或镁代替上述锂化合物及含锂复合氧化物中的锂。

[0141] 另外,正极活性物质层252不局限于直接接触于正极集流体251上形成的情况。也可以在正极集流体251与正极活性物质层252之间使用金属等导电材料形成如下功能层:以提高正极集流体251与正极活性物质层252的密接性为目的的密接层;用来缓和正极集流体251的表面的凹凸形状的平坦化层;用来释放热的放热层;以及用来缓和正极集流体251或正极活性物质层252的应力的应力缓和层等。

[0142] 图4B是正极活性物质层252的平面图。作为正极活性物质层252使用能够吸留及释放载体离子的粒子状的正极活性物质253。此外,图4B是包含覆盖多个该正极活性物质253且内部填充有该正极活性物质253的石墨烯254的例子。不同的石墨烯254覆盖多个正极活性物质253的表面。另外,正极活性物质253也可以部分露出。

[0143] 正极活性物质253的粒径优选为20nm以上且100nm以下。另外,由于电子在正极活性物质253内移动,所以正极活性物质253的粒径优选为小。

[0144] 另外,即使石墨层不覆盖正极活性物质253的表面也能获得充分的特性,但是通过一起使用被石墨层覆盖的正极活性物质及石墨烯,载体在正极活性物质之间跳动而使电流流过,所以是优选的。

[0145] 图4C是图4B的正极活性物质层252的一部分的截面图。正极活性物质层252的一部分具有正极活性物质253以及覆盖该正极活性物质253的石墨烯254。在截面图中,观察到线

状的石墨烯254。由一个石墨烯或多个石墨烯包裹多个正极活性物质。换言之，多个正极活性物质存在于一个石墨烯中或多个石墨烯之间。另外，有时石墨烯是袋状，多个正极活性物质被包裹在其内部。另外，有时一部分正极活性物质不被石墨烯覆盖而露出。

[0146] 至于正极活性物质层252的厚度，在20 $\mu\text{m}$ 以上且100 $\mu\text{m}$ 以下的范围内选择所希望的厚度。此外，优选的是，适当地调整正极活性物质层252的厚度，以避免裂纹、剥离的产生。

[0147] 另外，正极活性物质层252也可以具有石墨烯的体积的0.1倍以上且10倍以下的乙炔黑粒子、一维地展宽的碳纳米纤维等碳粒子等、已知的导电助剂。

[0148] 另外，作为正极活性物质材料，有的材料由于用作载体的离子的吸留而产生体积膨胀。因此，充放电使正极活性物质层变得脆弱，而使正极活性物质层的一部分破损，结果导致蓄电装置的可靠性降低。然而，即使正极活性物质的体积由于充放电而膨胀，因为石墨烯覆盖其周围，所以石墨烯能够防止正极活性物质的分散、正极活性物质层的破损。就是说，石墨烯具有即使由于充放电而正极活性物质的体积增减也保持正极活性物质之间的结合的功能。

[0149] 另外，石墨烯254与多个正极活性物质接触，并也用作导电助剂。此外，用作保持能够吸留并释放载体离子的正极活性物质层。因此，不需要将粘合剂混合到正极活性物质层，这样可以增加每正极活性物质层中的正极活性物质质量，从而可以提高蓄电装置的电容。

[0150] 接着，对正极活性物质层252的制造方法进行说明。

[0151] 首先，形成包含粒子状的正极活性物质以及氧化石墨烯的浆料。接着，将该浆料涂敷在正极集流体251上，利用还原气氛下的加热进行还原处理。由此，在焙烧正极活性物质的同时，使氧化石墨烯所包含的氧脱离，从而形成石墨烯。另外，氧化石墨烯所包含的氧不一定全部被脱离，而有一部分氧残留在石墨烯中。通过上述工序，可以在正极集流体251上形成正极活性物质层252。其结果是正极活性物质层252的导电性得到提高。

[0152] 由于氧化石墨烯包含氧，所以在极性溶剂中带负电。因此，氧化石墨烯在极性溶剂内彼此分散。因此，浆料所包含的正极活性物质不容易凝集，由此能够降低由凝集引起的正极活性物质的粒径的增大。因而，电子容易在正极活性物质中移动，而能够提高正极活性物质层的导电性。

[0153] 下面，说明蓄电装置及其制造方法。在此，参照图5A和图5B说明蓄电装置的一个方式的锂离子电池的结构及制造方法。这里，以下说明锂离子电池的截面结构。

[0154] (硬币型锂离子电池)

[0155] 图5A是硬币型(单层式扁平型)锂离子电池的外观图，而图5B是其截面图。

[0156] 在硬币型锂离子电池300中，兼用作正极端子的正极罐301与兼用作负极端子的负极罐302通过由聚丙烯等形成的垫片303绝缘密封。正极304包括正极集流体305和以接触于正极集流体305的方式设置的正极活性物质层306。此外，负极307包括负极集流体308和以接触于负极集流体308的方式设置的负极活性物质层309。在正极活性物质层306和负极活性物质层309之间有隔离物310和电解液(未图示)。

[0157] 作为负极307使用实施方式1所说明的负极10。此外，正极304可以使用本实施方式所说明的正极250。

[0158] 作为隔离物310，可以使用绝缘体诸如纤维素(纸)、设置有空洞的聚丙烯或设置有空洞的聚乙烯等。

[0159] 作为电解液中的电解质,使用具有载体离子的材料。作为电解质的典型例子,可以举出 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等锂盐。

[0160] 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,作为电解质也可以使用碱金属(例如,钠、钾等)、碱土金属(例如,钙、锶、钡等)、铍或镁代替上述锂盐中的锂。

[0161] 此外,作为电解液的溶剂,使用能够输送载体离子的材料。作为电解液的溶剂,优选使用非质子有机溶剂。作为非质子有机溶剂的典型例子,可以使用碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸氯苯基、碳酸亚乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、 $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯、甲酸甲酯、醋酸甲酯、丁酸甲酯、1,3-二氧六环、1,4-二氧六环、二甲亚砜、二乙醚、甲基二甘醇二甲醚(methyl diglyme)、乙腈、苯腈、二甲氧基乙烷、四氢呋喃、环丁砜、磺内酯等中的一种或多种。此外,当作为电解液的溶剂使用凝胶化的高分子材料时,对于漏液性等的安全性得到提高。并且,能够实现锂离子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),即使因锂离子电池的内部短路、过充电等而内部温度上升也可以防止二次电池的破裂、起火等。

[0162] 另外,可以使用具有硫化物类或氧化物类等的无机物材料的固体电解质或者具有PEO(聚氧化乙烯)类的高分子材料的固体电解质代替电解液。当使用固体电解质时,不需要设置隔离物。另外,由于可以使电池整体固体化,所以没有漏液的担忧,安全性显著得到提高。

[0163] 作为正极罐301、负极罐302,可以使用当二次电池的充放电时对于电解液等的液体具有抗腐蚀性的镍、铝、钛等金属、该金属的合金、该金属与其他金属的合金(例如,不锈钢等)、该金属的叠层、该金属与上述合金的叠层(例如,不锈钢及铝的叠层等)、该金属与其他金属的叠层(例如,镍、铁及镍的叠层等)。正极罐301与正极304电连接,而负极罐302与负极307电连接。

[0164] 接着,说明蓄电装置的制造方法。

[0165] 将负极307、正极304及隔离物310浸渍到电解液,如图5B所示,将正极罐301设置在下方,依次层叠正极304、隔离物310、负极307、负极罐302,使垫片303介于正极罐301与负极罐302之间,从而制造压合硬币型锂离子电池300。

[0166] 将在图3A至图3D所示的负极200的制造方法中说明的负极结构体、正极304及隔离物浸渍到电解液,将正极罐设置在下方,依次层叠正极、隔离物、负极结构体及负极罐,使垫片介于正极罐与负极罐之间并将它们压合,而代替负极307。接着,在对正极罐及负极罐施加所定范围的电压而进行充放电时,因电解液的还原分解反应而在接触于电解液的负极活性物质的露出部及无机化合物膜上形成被膜。就是说,可以制造负极307,该负极307在负极集流体上包括负极活性物质层,该负极活性物质层在表面的一部分中包括无机化合物膜的粒状的负极活性物质以及接触于负极活性物质的露出部及无机化合物膜的被膜。同时,可以制造硬币型锂离子电池300。在该锂离子电池的制造方法中,由于可以在制造锂离子电池

的同时制造负极,所以可以减少锂离子电池的制造工序的数量。

[0167] (层压型锂离子电池)

[0168] 接着,参照图6对层压型锂离子电池的一个例子进行说明。

[0169] 图6所示的层压型锂离子电池400具有如下结构:层叠具有正极集流体401及正极活性物质层402的正极403、隔离物407、具有负极集流体404及负极活性物质层405的负极406,将其封入在外包装体409中而注入电解液408。图6示出层压型锂离子电池400具有重叠一个薄片状的正极403及一个薄片状的负极406的结构,但是为了增加电池容量优选卷绕上述层叠结构体或层叠多个正极及负极进行层压。尤其是,当作为锂离子电池的形状采用层压型时,由于电池具有柔性,所以适合于需要柔性的用途。

[0170] 在图6所示的层压型锂离子电池400中,正极集流体401及负极集流体404还用作与外部电接触的端子。因此,正极集流体401及负极流体404的一部分露出到外包装体409的外侧。

[0171] 在层压型锂离子电池400中,作为外包装体409,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,在该金属薄膜上还可以设置聚酰胺类树脂、聚酯类树脂等的绝缘性合成树脂薄膜作为外包装体的外表面。通过采用上述三层结构,可以遮断电解液及气体的透过,同时确保绝缘性并具有耐电解液性。

[0172] 另外,在层压型锂离子电池400中,与上述硬币型锂离子电池的正极及负极同样地制造正极403及负极406即可。

[0173] (圆筒型锂二次电池)

[0174] 接着,使用图7A和图7B说明圆筒型锂离子电池的一个例子。如图7A所示,圆筒型锂离子电池500在顶面具有正极盖(电池盖)501,并在侧面及底面具有电池罐(外装罐)502。上述正极盖与电池罐(外装罐)502通过垫片510(绝缘垫片)绝缘。

[0175] 图7B是示意性地示出圆筒型锂离子电池的截面的图。在中空圆柱状电池罐502的内侧设置有电池元件,该电池元件卷绕有夹着隔离物505的带状正极504和带状负极506。虽然未图示,但是电池元件以中心销为中心被卷起。电池罐502的一端关闭且另一端开着。作为电池罐502可以使用当二次电池的充放电时对于电解液等的液体具有抗腐蚀性的镍、铝、钛等金属、该金属的合金、该金属与其他金属的合金(例如,不锈钢等)、该金属的叠层、该金属与上述合金的叠层(例如,不锈钢及铝的叠层等)、该金属与其他金属的叠层(例如,镍、铁及镍的叠层等)。在电池罐502的内侧,卷绕有正极、负极及隔离物的电池元件被彼此相对的一对绝缘板508、509夹持。另外,设置有电池元件的电池罐502的内部注入有电解液(未图示)。作为电解液,可以使用与用于硬币型或层压型锂离子电池的电解液相同的电解液。

[0176] 与上述硬币型锂离子电池的正极及负极同样地制造正极504及负极506即可,但是由于用于圆筒型锂离子电池的正极及负极被卷绕,所以在圆筒型锂离子电池中,与硬币型锂离子电池不同,在集流体的两个面上形成活性物质。正极504与正极端子(正极集流导线)503连接,而负极506与负极端子(负极集流导线)507连接。正极端子503及负极端子507都可以使用铝等金属材料。将正极端子503电阻焊接到安全阀机构512,而将负极端子507电阻焊接到电池罐502底。安全阀机构512与正极盖501通过PTC(Positive Temperature Coefficient:正温度系数)元件511电连接。当电池的内压的上升超过所定的阈值时,安全

阀机构512切断正极盖501与正极504的电连接。另外,PTC元件511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( $\text{BaTiO}_3$ )类半导体陶瓷等。

[0177] 在本实施方式中,虽然作为锂离子电池示出硬币型、层压型及圆筒型锂离子电池,但是,除了这些电池以外还可以使用密封型锂离子电池、方型锂离子电池等各种形状的锂离子电池。此外,也可以采用层叠有多个正极、多个负极、多个隔离物的结构以及卷绕有正极、负极、隔离物的结构。

[0178] 作为本实施方式所示的锂离子电池300、锂离子电池400、锂离子电池500的负极使用根据本发明的一个方式的蓄电装置用负极。由此,可以使锂离子电池300、锂离子电池400、锂离子电池500的长期间的循环特性优良。

[0179] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0180] 实施方式4

[0181] 在本实施方式中,作为蓄电装置说明锂离子电容器。

[0182] 锂离子电容器是组合双电层电容器(EDLC)的正极与使用碳材料的锂离子电池的负极而成的混合电容器,并是正极的蓄电原理和负极的蓄电原理不同的非对称电容器。正极形成双电层而利用物理作用进行充放电,针对于此,负极利用锂的化学作用进行充放电。通过作为负极活性物质的碳材料等使用预先吸留了锂的负极,与现有的作为负极使用活性炭的双电层电容器相比,显著提高能量密度。

[0183] 锂离子电容器使用能够可逆地吸留锂离子和阴离子中的至少一种的材料代替实施方式3所示的锂离子电池的正极活性物质层,即可。作为上述材料,例如可以举出活性炭、导电高分子、多并苯有机半导体(PAS)等。

[0184] 锂离子电容器的充放电效率高,能够进行快速充放电且反复利用的使用寿命也长。

[0185] 作为上述锂离子电容器的负极使用实施方式1所示的蓄电装置用负极。由此,通过尽可能抑制作为充放电的副反应产生的电解液等的分解反应,可以制造提高了长期间的循环特性的蓄电装置。

[0186] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0187] 实施方式5

[0188] 根据本发明的一个方式的蓄电装置可以用作使用电力驱动的各种电子设备的电源。

[0189] 作为使用根据本发明的一个方式的蓄电装置的电子设备的具体例子,可以举出电视机、显示器等显示装置、照明装置、台式或笔记本个人计算机、文字处理机、再现存储在DVD(Digital Versatile Disc:数字通用光盘)等记录媒体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、台钟、挂钟、无绳电话子机、步话机、便携无线设备、手机、车载电话、便携式游戏机、计算器、便携式信息终端、电子笔记本、电子书阅读器、电子翻译器、声音输入器、摄像机、数字静态照相机、玩具、电动剃须刀、微波炉等高频加热装置、电饭煲、洗衣机、吸尘器、热水器、电扇、电吹风、空调设备诸如空调器、加湿器及除湿器、洗碗机、烘碗机、干衣机、烘被机、电冰箱、电冷冻箱、电冷藏冷冻箱、DNA保存用冰冻器、手电筒、链锯等电动工具、烟探测器、透析装置等医疗设备等。再

者,还可以举出工业设备诸如引导灯、信号机、传送带、自动扶梯、电梯、工业机器人、蓄电系统、用于使电力均匀化或智能电网的蓄电装置等。另外,利用来自蓄电装置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、直升机、飞机、火箭、人造卫星、太空探测器、行星探测器、宇宙飞船等。

[0190] 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蓄电装置。或者,在上述电子设备中,作为当来自上述主电源或商业电源的电力供应停止时能够进行对电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蓄电装置。或者,在上述电子设备中,作为与来自上述主电源或商业电源的电力供应同时进行的将电力供应到电子设备的辅助电源,可以使用根据本发明的一个方式的蓄电装置。

[0191] 图8示出上述电子设备的具体结构。在图8中,显示装置600是使用根据本发明的一个方式的蓄电装置604的电子设备的例子。具体地说,显示装置600相当于电视广播接收用显示装置,包括框体601、显示部602、扬声器部603及蓄电装置604等。根据本发明的一个方式的蓄电装置604设置在框体601的内部。显示装置600既可以接受来自商业电源的电力供应,又可以使用蓄积在蓄电装置604中的电力。因此,即使当由于停电等不能接受来自商业电源的电力供应时,通过将根据本发明的一个方式的蓄电装置604用作不间断电源,也可以利用显示装置600。

[0192] 作为显示部602,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。

[0193] 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的显示装置包括在显示装置中。

[0194] 在图8中,安装型照明装置610是使用根据本发明的一个方式的蓄电装置613的电子设备的例子。具体地说,照明装置610包括框体611、光源612及蓄电装置613等。虽然在图8中例示出蓄电装置613设置在框体611及光源612的天花板614的内部的情况,但是蓄电装置613也可以设置在框体611的内部。照明装置610既可以接受来自商业电源的电力供应,又可以使用蓄积在蓄电装置613中的电力。因此,即使当由于停电等不能接受来自商业电源的电力供应时,通过将根据本发明的一个方式的蓄电装置613用作不间断电源,也可以利用照明装置610。

[0195] 另外,虽然在图8中例示出设置在天花板614的安装型照明装置610,但是根据本发明的一个方式的蓄电装置既可以用于设置在天花板614以外的例如侧壁615、地板616或窗户617等的安装型照明装置,又可以用于台式照明装置等。

[0196] 另外,作为光源612,可以使用利用电力人工性地得到光的人工光源。具体地说,作为上述人工光源的一个例子,可以举出白炽灯泡、荧光灯等放电灯以及LED或有机EL元件等发光元件。



[0197] 在图8中,具有室内机620及室外机624的空调器是使用根据本发明的一个方式的蓄电装置623的电子设备的一个例子。具体地说,室内机620包括框体621、送风口622及蓄电装置623等。虽然在图8中例示出蓄电装置623设置在室内机620中的情况,但是蓄电装置623也可以设置在室外机624中。或者,也可以在室内机620和室外机624的双方中设置有蓄电装置623。空调器既可以接受来自商业电源的电力供应,又可以使用蓄积在蓄电装置623中的电力。尤其是,当在室内机620和室外机624的双方中设置有蓄电装置623时,即使当由于停电等不能接受来自商业电源的电力供应时,通过将根据本发明的一个方式的蓄电装置623用作不间断电源,也可以利用空调器。

[0198] 另外,虽然在图8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蓄电装置用于在一个框体中具有室内机的功能和室外机的功能的一体式空调器。

[0199] 在图8中,电冷藏冷冻箱630是使用根据本发明的一个方式的蓄电装置634的电子设备的一个例子。具体地说,电冷藏冷冻箱630包括框体631、冷藏室门632、冷冻室门633及蓄电装置634等。在图8中,蓄电装置634设置在框体631的内部。电冷藏冷冻箱630既可以接受来自商业电源的电力供应,又可以使用蓄积在蓄电装置634中的电力。因此,即使当由于停电等不能接受来自商业电源的电力供应时,通过将根据本发明的一个方式的蓄电装置634用作不间断电源,也可以利用电冷藏冷冻箱630。

[0200] 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电力。因此,通过将根据本发明的一个方式的蓄电装置用作用来辅助商业电源不够供应的电力的辅助电源,当使用电子设备时可以防止商业电源的总开关跳闸。

[0201] 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率(称为电力使用率)低的时间段中,将电力蓄积在蓄电装置中,由此可以抑制在上述时间段以外的时间段中电力使用率增高。例如电冷藏冷冻箱630,在气温低且不进行冷藏室门632或冷冻室门633的开关的夜间,将电力蓄积在蓄电装置634中。并且,在气温高且进行冷藏室门632或冷冻室门633的开关的白天,将蓄电装置634用作辅助电源,由此可以抑制白天的电力使用率。

[0202] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0203] 实施方式6

[0204] 接着,使用图9A至图9C说明电子设备的一个例子的便携式信息终端。

[0205] 图9A及图9B示出能够进行折叠的平板终端650。图9A是打开的状态,并且平板终端650包括框体651、显示部652a、显示部652b、显示模式切换开关653、电源开关654、省电模式切换开关655以及操作开关656。

[0206] 在显示部652a中,可以将其一部分用作触摸屏的区域657a,并且可以通过接触所显示的操作键658来输入数据。此外,作为一个例子,示出显示部652a的一半只具有显示的功能而另一半具有触摸屏的功能的结构,但是不局限于该结构。也可以采用使显示部652a的所有区域具有触摸屏的功能的结构。例如,可以使显示部652a的整个面显示键盘按钮来将其用作触摸屏,并且将显示部652b用作显示屏面。

[0207] 此外,在显示部652b中与显示部652a同样也可以将显示部652b的一部分用作触摸屏的区域657b。此外,通过使用手指或触屏笔等接触触摸屏上的显示键盘显示切换按钮659

的位置,可以在显示部652b上显示键盘按钮。

[0208] 此外,也可以对触摸屏的区域657a和触摸屏的区域657b同时进行触摸输入。

[0209] 另外,显示模式切换开关653能够切换竖屏显示和横屏显示等显示的方向并选择黑白显示或彩色显示等的切换。根据通过平板终端所内置的光传感器检测到的使用时的外光的光量,省电模式切换开关655可以使显示的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陀螺仪和加速度传感器等检测倾斜度的传感器等的其他检测装置。

[0210] 此外,图9A示出显示部652b的显示面积与显示部652a的显示面积相同的例子,但是不局限于此,既可以使一方的尺寸和另一方的尺寸不同又可以使它们的显示质量有差异。例如显示部652a和显示部652b中的一方与另一方相比可以进行高精度的显示。

[0211] 图9B是合上的状态,并且平板终端650包括框体651、太阳能电池660、充放电控制电路670、电池671以及DCDC转换器672。此外,在图9B中,作为充放电控制电路670的一个例子示出具有电池671和DCDC转换器672的结构,电池671具有上述实施方式所说明的蓄电装置。

[0212] 此外,平板终端650能够进行折叠,因此不使用时可以合上框体651。因此,可以保护显示部652a和显示部652b,而可以提供一种具有良好的耐久性且从长期使用的观点来看具有良好的可靠性的平板终端650。

[0213] 此外,图9A及图9B所示的平板终端还可以具有如下功能: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。

[0214] 通过利用安装在平板终端的表面的太阳能电池660,可以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660设置在框体651的一面或两个面上,由此可以对电池671高效地进行充电。另外,当作为电池671使用根据本发明的一个方式的蓄电装置时,有可以实现小型化等的优点。

[0215] 另外,参照图9C所示的方框图对图9B所示的充放电控制电路670的结构和工作进行说明。图9C示出太阳能电池660、电池671、DCDC转换器672、转换器673、开关SW1至开关SW3以及显示部652,电池671、DCDC转换器672、转换器673、开关SW1至开关SW3对应图9B所示的充放电控制电路670。

[0216] 首先,说明在利用外光使太阳能电池660发电时的工作的例子。使用DCDC转换器672对太阳能电池660所产生的电力进行升压或降压以使它成为用来对电池671进行充电的电压。并且,当利用来自太阳能电池660的电力使显示部652工作时使开关SW1导通,并且,利用转换器673将其升压或降压到显示部652所需要的电压。另外,当不进行显示部652中的显示时,可以采用使开关SW1截止且使开关SW2导通来对电池671进行充电的结构。

[0217] 注意,作为发电单元的一个例子示出太阳能电池660,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(珀耳帖元件(Peltier element))等其他发电单元进行电池671的充电。例如,也可以使用以无线(不接触)的方式能够收发电力来进行充电的无线电力传输模块或组合其他充电方法进行充电。

[0218] 当然,只要具备上述实施方式所说明的蓄电装置,则不局限于图9A至图9C所示的电子设备。

[0219] 实施方式7

[0220] 再者,参照图10A和图10B说明电子设备的一个例子的移动体的例子。

[0221] 可以将上述实施方式所说明的蓄电装置用于控制用电池。通过利用插件技术或非接触供电从外部供应电力来可以给控制用电池充电。另外,当移动体为铁路用动车厢时,可以从架空电缆或导电轨供应电力来进行充电。

[0222] 图10A和图10B示出电动汽车的一个例子。电动汽车680安装有电池681。电池681的电力由控制电路682调整输出而供应到驱动装置683。控制电路682由具有未图示的ROM、RAM、CPU等的处理装置684控制。

[0223] 驱动装置683单独地利用直流电动机或交流电动机或者将电动机和内燃机组合来构成。处理装置684根据电动汽车680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)的输入信息,向控制电路682输出控制信号。控制电路682利用处理装置684的控制信号调整从电池681供应的电来控制驱动装置683的输出。当安装有交流电动机时,虽然未图示,但是还内置有将直流转换为交流的反相器。

[0224] 通过利用插件技术从外部供应电力来可以给电池681充电。例如,从商业电源通过电源插座给电池681进行充电。可以通过AC/DC转换器等转换装置将来自外部的电力转换为具有恒定电压值的直流定电压来进行充电。通过安装根据本发明一个方式的蓄电装置作为电池681,可以有助于电池的高电容化等并改进便利性。另外,当通过提高电池681的特性来实现电池681本身的小型轻量化时,可以有助于车辆的轻量化,这可以提高燃油经济性。

[0225] 当然,只要具备本发明的一个方式的蓄电装置,就不局限于上述所示的电子设备。

[0226] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0227] 实施例1

[0228] 以下,使用实施例具体地说明本发明。注意,本发明不局限于以下的实施例。

[0229] (利用XRD的无机化合物膜的评价)

[0230] 利用X射线衍射法(XRD:X-Ray Diffraction)对氧化铌进行结构评价。在此,对以如下方法制造的氧化铌进行测量:不使用石墨,利用溶胶-凝胶法形成凝胶状的铌,将其放在坩埚,以600℃焙烧3小时来制造。图11示出利用X射线衍射法而得到的测量结果。

[0231] 在图11中,横轴表示X射线衍射角,纵轴表示X射线衍射强度。X射线衍射光谱的峰值表示在晶格面上反射的X射线的强度,强度越大且半宽度越窄,结晶性越高。此外,晶格面对应于X射线衍射角,若结晶结构及晶格面不同,X射线衍射光谱的峰值出现的位置(衍射角 $2\theta$ )也不同。

[0232] 从图11所示的测量结果可确认到利用溶胶-凝胶法形成的无机化合物膜为具有空间群P63/mmc的六方晶系结晶结构的 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 。

[0233] 注意,上述利用X射线衍射法测量的氧化铌样品是以600℃焙烧而成的,但当使用以500℃焙烧而成的氧化铌时也可以相同地确认到结晶结构。另一方面,当进行200℃至300℃的低温焙烧时,样品成为非晶的微粒子。

[0234] (具有无机化合物膜的粒状的石墨的制造)

[0235] 接着,制造作为无机化合物膜具有氧化铌膜的负极活性物质。作为负极活性物质使用日本JFE化学株式会社制造的石墨。首先,如实施方式2所示,对 $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ 及用作稳定剂

的乙酰乙酸乙酯添加甲苯,对其进行搅拌制造Nb(OEt)<sub>5</sub>甲苯溶液。该溶液的混合比为如下:Nb(OEt)<sub>5</sub>为 $3.14 \times 10^{-4}$ mol;乙酰乙酸乙酯为 $6.28 \times 10^{-4}$ mol;甲苯为2ml。接着,在干燥室中,对Nb(OEt)<sub>5</sub>甲苯溶液添加作为负极活性物质的粒状的石墨而搅拌。然后,在湿气环境下,以50℃保持溶液3小时,使添加有石墨的Nb(OEt)<sub>5</sub>甲苯溶液中的Nb(OEt)<sub>5</sub>发生加水分解反应及缩合反应。就是说,使该溶液中的Nb(OEt)<sub>5</sub>与大气中的水分逐渐发生加水分解反应,通过接着发生的脱水反应来进行缩合。像这样,在粒状的石墨的表面上附着凝胶状的铌。然后,在大气下,以500℃焙烧3小时,制造在表面的一部分中包括作为成分包含氧化铌的无机化合物膜的粒状的石墨。

[0236] (使用电子显微镜的无机化合物膜的观察)

[0237] 图12A和图12B及图13A和图13B示出粒状的石墨的SEM(Scanning Electron Microscope:扫描电子显微镜法)观察图像。图12A及图12B是观察不形成氧化铌膜的粒状的石墨700的SEM图像。图12A是3000倍的SEM图像,而图12B是放大其一部分的5000倍的SEM图像。观察到粒径大致为20μm的粒状的石墨700及其表面较粗,也观察到在粒状的石墨700的表面上较小的粒子凝集。

[0238] 图13A及图13B是在图12A及图12B所示的粒状的石墨的表面的一部分中设置利用溶胶-凝胶法而成的氧化铌膜,并对其进行观察的SEM图像。粒状的石墨701在图13A及图13B的SEM图像中由浓灰色表示。另一方面,粒状的石墨701的表面的白色斑状的区域为形成有氧化铌膜702的部分。像这样,在SEM图像中,从对比差可确认到形成有氧化铌膜的区域及不形成氧化铌膜的区域。可确认到氧化铌膜不完全覆盖粒状的石墨701的表面,而覆盖其表面的一部分。

[0239] 接着,利用TEM(Transmission Electron Microscope:透射式电子显微镜)观察上述那样利用溶胶-凝胶法使表面的一部分包括氧化铌膜的粒状的石墨的截面。图14及图15A和图15B说明TEM观察图像。

[0240] 图14是观察粒状的石墨703的一粒子的截面的TEM观察图像。将在表面的一部分中包括氧化铌膜的粒状的石墨703设置在硅片上,为了样品加工及观察,由碳膜704及钨膜706覆盖。

[0241] 在图14中可确认到粒状的石墨703的内部的层状结构。在粒状的石墨703的表面,即粒状的石墨703的截面中的边缘部分中可确认到黑色的氧化铌膜。

[0242] 图15A示出放大图14中的虚线框内而观察的TEM图像。在粒状的石墨703的表面上可确认到TEM图像中黑色的氧化铌膜。再者,图15B示出放大图15A的虚线框内的TEM图像。形成在粒状的石墨703的表面的氧化铌膜705沿着粒状的石墨703的表面形成。由于用于TEM观察的薄片样品在深度方向上具有厚度,且观察对象的石墨的形状为粒状,所以不容易进行其厚度评价,但从上述观察结果可确认到氧化铌膜705的厚度为10nm至20nm左右。

[0243] 从上述利用SEM及TEM的电子显微镜观察结果可知在粒状的石墨的表面上利用溶胶-凝胶法可以形成氧化铌膜。可知该利用溶胶-凝胶法形成的氧化铌膜的厚度非常薄,即10nm至20nm左右。此外,可知氧化铌膜不是完全覆盖粒状的石墨的表面,而是部分地覆盖粒状的石墨的表面。

[0244] (CV测量1)

[0245] 接着,利用循环伏安法(Cyclic Voltammetry:CV)确认根据本发明的无机化合物

膜是否示出锂离子的插入和脱离反应。

[0246] CV测量在如下条件下进行三个循环：使用三极式烧杯；作为作用极使用在表面的一部分中包括氧化铌膜的粒状的石墨的活性物质层；作为参照极及对电极使用金属锂；作为电解液使用将1M的六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )溶化于碳酸乙烯酯(EC)溶液(1mol/L)和碳酸二乙酯(DEC)的混合液(体积比1:1)中的混合液；扫描速度为0.2mV/秒；扫描范围为0V至2.5V(vs. $\text{Li}/\text{Li}^+$ )。

[0247] 图16A和图16B示出CV测量的结果的循环伏安图。图16A示出扫描范围为0V至2V的范围的三个循环的测量结果。图16B示出注目于初次循环中的1.5V至2V附近的电位。当嵌入锂离子时，在图16B中的下方的圆虚线内出现电流值的变化。这是示出当初次嵌入锂离子时在石墨粒子的表面的一部分中设置的氧化铌膜与锂起反应的情况。

[0248] 另一方面，为了比较，在上述同样的石墨的表面中不设置氧化铌膜而在同一条件下进行CV测量。图17A和图17B示出该测量结果。如图17B所示，在1.5V至2V附近的电流值没有很大的变化。因此，可说图16B所示的电流值的变化示出锂与氧化铌膜起反应。

[0249] (TEM观察)

[0250] 接着，形成作为负极活性物质包含粒状的石墨的负极，并装配包括负极的一部分、电解液及参照电极的半电池(half cell)。粒状的石墨作为无机化合物膜包括如上那样利用溶胶-凝胶法形成的氧化铌膜。然后，通过TEM观察负极。图18示出TEM观察图像。

[0251] 首先，说明负极的制造方法。

[0252] 形成如下浆料，即作为无机化合物膜包含如上那样利用溶胶-凝胶法形成的氧化铌的粒状的石墨与作为粘合剂的PVdF的混合比为9:1的浆料。此时，氧化铌所占的比率是石墨的0.5wt%，并且作为浆料的溶剂使用NMP。

[0253] 接着，作为负极集流体使用铜箔。在负极集流体上涂敷包含上述石墨的浆料，以70℃进行干燥，然后在真空气氛下以170℃进行10小时的干燥处理。

[0254] 另外，作为对电极使用锂电极，作为电解液使用1M的六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )溶液(作为溶剂使用碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合液(体积比为1:1))。

[0255] 接着，以0.2C(在5小时中进行充电)的速率进行恒流充放电，电压范围为2V至4V。充放电的循环次数为1次。通过利用上述工序在负极活性物质及无机化合物膜上形成被膜，形成负极活性物质层。此外，形成包括负极集流体和负极活性物质层的负极。接着，拆开进行了上述充放电的电池而得到负极。图18示出利用TEM对上述负极进行观察的TEM图像。注意，区域1及区域2是用来进行TEM观察的保护膜，该区域1及区域2分别是碳膜及Pt膜。

[0256] 接着，对图18所示的区域3至区域6进行EDX(energy dispersive X-ray spectrometry)分析。图19A示出区域3的EDX分析结果，图19B示出区域4的EDX分析结果，图19C示出区域5的EDX分析结果。在EDX分析中，通过利用使用Ga离子的FIB法( $\mu$ -采样法)对样品进行薄膜化。此外，使用铜丝网固定样品。因此，在图19A至图19C中铜或镓被测量。另外，因EDX分析时的电子线的照射而作为杂质检测出微量的硅。

[0257] 由图19A至图19C可知，区域3包含碳、氧、磷及氟。区域4包含铌、碳、氧及氟。区域5的主要成分是碳。注意，虽然在图19A至图19C中未图示，区域6的主要成分也是碳。

[0258] 由图18及图19A至图19C可知，区域5是石墨粒子，形成在该石墨粒子的表面上的区域4是使用氧化铌形成的厚度为10nm的无机化合物膜。此外，形成在无机化合物膜的表面上

的区域3是相当于通过电解液的还原分解反应生成的还原分解生成物或还原分解生成物与电解液的反应生成物的被膜。另外,在区域4中检测出碳及氟,这是因为区域4当进行EDX分析时受区域3的影响的缘故。

[0259] 通过上述工序,可以形成负极活性物质层,该负极活性物质层包括在表面的一部分中包括无机化合物膜的负极活性物质以及接触于负极活性物质的露出部及无机化合物膜的被膜。

[0260] (循环特性评价)

[0261] 接着,形成作为负极活性物质包含粒状的石墨的负极,并装配包括负极、电解液及正极的全电池(full cell)。粒状的石墨作为无机化合物膜包括如上那样利用溶胶-凝胶法形成的氧化铌膜。然后,进行一次的充放电来制造二次电池。接着,对二次电池的循环特性进行测量。

[0262] 利用硬币电池进行特性的评价。作为电解液,使用1M的六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )溶液。另外,作为电解液的溶剂,使用以1:1的体积比将碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)混合的混合溶剂。作为隔离物,使用聚丙烯(PP)。第一次充放电的速率为0.2C(在5小时中进行充电),第二次充放电的速率为1C(在1小时中进行充电)。此外,在每200循环中以0.2C(在5小时中进行充电)率进行充电,确认放电容量。此外,在2V至4V的电压范围中进行充放电,所有充放电都是恒流充放电。此外,将环境温度设定为60℃进行测量。

[0263] 此外,对将在表面的一部分中作为无机化合物膜包括氧化铌膜的粒状的石墨用作负极活性物质的负极以及用于比较将没有无机化合物膜的粒状的石墨用作负极活性物质的负极进行循环特性的评价。再者,至于具有氧化铌膜的石墨,制造对于石墨的氧化铌的重量比为0.5wt%(重量百分比)的石墨。

[0264] 图20示出循环特性的测量结果。横轴表示循环数(次),纵轴表示二次电池的放电容量(mAh/g)。在样品数 $n=2$ 的情况下对包含重量比为0.5wt%的氧化铌的电极进行测量,并在样品数 $n=1$ 的情况下对没有氧化铌膜的电极进行测量。在附图中,包含重量比为0.5wt%的氧化铌的电极所示的循环特性表示为曲线810a、810b,没有氧化铌膜的电极所示的循环特性为曲线820。

[0265] 从测量结果可知,如曲线820所示,当使用将没有作为成分包括氧化铌膜的无机化合物膜的粒状的石墨用作负极活性物质的二次电池时,随着循环数的增加放电容量降低。就是说,劣化显著。

[0266] 针对于此,如曲线810a、810b所示,在将包括氧化铌膜作为无机化合物膜的粒状的石墨用作负极活性物质的二次电池中,放电容量有下降的倾向,但与没有无机化合物膜的二次电池相比,观察不到大幅度的放电电容的降低,由此可知充分抑制劣化。尤其是,在环境温度为60℃的条件下可以抑制劣化。由此,可以提高循环特性。

[0267] (评价)

[0268] 如上所述,当反复进行锂离子电池的充放电时,通过尽可能抑制作为充放电的副反应产生的电解液等的分解反应,可以提高锂离子电池的循环特性。

[0269] 符号说明

[0270] 10 负极

[0271] 11 负极集流体

|        |     |         |
|--------|-----|---------|
| [0272] | 13  | 负极活性物质层 |
| [0273] | 17  | 虚线      |
| [0274] | 101 | 负极活性物质  |
| [0275] | 102 | 无机化合物膜  |
| [0276] | 103 | 被膜      |
| [0277] | 200 | 负极      |
| [0278] | 201 | 负极集流体   |
| [0279] | 202 | 负极活性物质层 |
| [0280] | 203 | 负极活性物质  |
| [0281] | 204 | 导电助剂    |
| [0282] | 205 | 石墨烯     |
| [0283] | 250 | 正极      |
| [0284] | 251 | 正极集流体   |
| [0285] | 252 | 正极活性物质层 |
| [0286] | 253 | 正极活性物质  |
| [0287] | 254 | 石墨烯     |
| [0288] | 300 | 锂离子电池   |
| [0289] | 301 | 正极罐     |
| [0290] | 302 | 负极罐     |
| [0291] | 303 | 垫片      |
| [0292] | 304 | 正极      |
| [0293] | 305 | 正极集流体   |
| [0294] | 306 | 正极活性物质层 |
| [0295] | 307 | 负极      |
| [0296] | 308 | 负极集流体   |
| [0297] | 309 | 负极活性物质层 |
| [0298] | 310 | 隔离体     |
| [0299] | 400 | 锂离子电池   |
| [0300] | 401 | 正极集流体   |
| [0301] | 402 | 正极活性物质层 |
| [0302] | 403 | 正极      |
| [0303] | 404 | 负极集流体   |
| [0304] | 405 | 负极活性物质层 |
| [0305] | 406 | 负极      |
| [0306] | 407 | 隔离体     |
| [0307] | 408 | 電解液     |
| [0308] | 409 | 外包装体    |
| [0309] | 500 | 锂离子电池   |
| [0310] | 501 | 正极盖     |

---

|        |      |        |
|--------|------|--------|
| [0311] | 502  | 电池罐    |
| [0312] | 503  | 正极端子   |
| [0313] | 504  | 正极     |
| [0314] | 505  | 隔离体    |
| [0315] | 506  | 负极     |
| [0316] | 507  | 负极端子   |
| [0317] | 508  | 绝缘板    |
| [0318] | 509  | 绝缘板    |
| [0319] | 511  | PTC元件  |
| [0320] | 512  | 安全阀机构  |
| [0321] | 600  | 显示装置   |
| [0322] | 601  | 框体     |
| [0323] | 602  | 显示部    |
| [0324] | 603  | 扬声器部   |
| [0325] | 604  | 蓄电装置   |
| [0326] | 610  | 照明装置   |
| [0327] | 611  | 框体     |
| [0328] | 612  | 光源     |
| [0329] | 613  | 蓄电装置   |
| [0330] | 614  | 天花板    |
| [0331] | 615  | 侧壁     |
| [0332] | 616  | 地板     |
| [0333] | 617  | 窗户     |
| [0334] | 620  | 室内机    |
| [0335] | 621  | 框体     |
| [0336] | 622  | 送风口    |
| [0337] | 623  | 蓄电装置   |
| [0338] | 624  | 室外机    |
| [0339] | 630  | 电冷藏冷冻箱 |
| [0340] | 631  | 框体     |
| [0341] | 632  | 冷藏室门   |
| [0342] | 633  | 冷冻室门   |
| [0343] | 634  | 蓄电装置   |
| [0344] | 650  | 平板终端   |
| [0345] | 651  | 框体     |
| [0346] | 652  | 显示部    |
| [0347] | 652a | 显示部    |
| [0348] | 652b | 显示部    |
| [0349] | 653  | 开关     |



---

|        |      |         |
|--------|------|---------|
| [0350] | 654  | 电源开关    |
| [0351] | 655  | 开关      |
| [0352] | 656  | 操作开关    |
| [0353] | 657a | 区域      |
| [0354] | 657b | 区域      |
| [0355] | 658  | 操作键     |
| [0356] | 659  | 按钮      |
| [0357] | 660  | 太阳能电池   |
| [0358] | 670  | 充放电控制电路 |
| [0359] | 671  | 电池      |
| [0360] | 672  | DCDC转换器 |
| [0361] | 673  | 转换器     |
| [0362] | 680  | 电动汽车    |
| [0363] | 681  | 电池      |
| [0364] | 682  | 控制电路    |
| [0365] | 683  | 驱动装置    |
| [0366] | 684  | 处理装置    |
| [0367] | 700  | 石墨      |
| [0368] | 701  | 石墨      |
| [0369] | 702  | 氧化铌膜    |
| [0370] | 703  | 石墨      |
| [0371] | 704  | 碳膜      |
| [0372] | 705  | 氧化铌膜    |
| [0373] | 706  | 钨膜      |
| [0374] | 810a | 曲线      |
| [0375] | 810b | 曲线      |
| [0376] | 820  | 曲线      |
| [0377] | 820a | 曲线      |

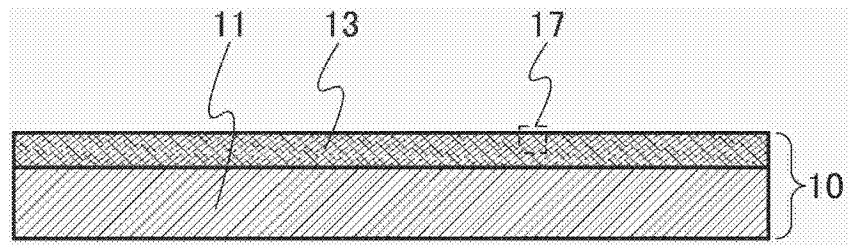


图1A

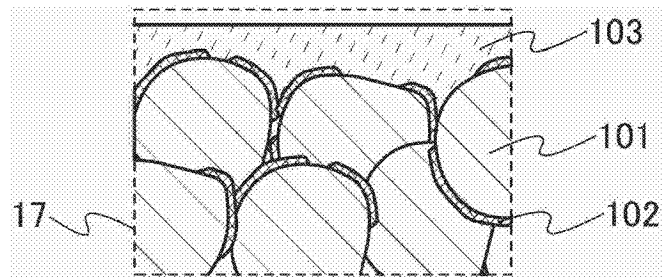


图1B

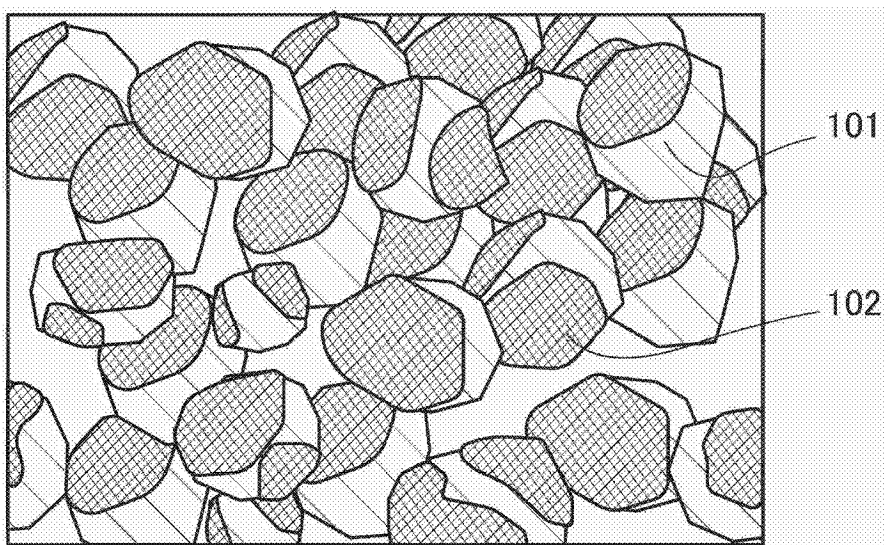


图1C

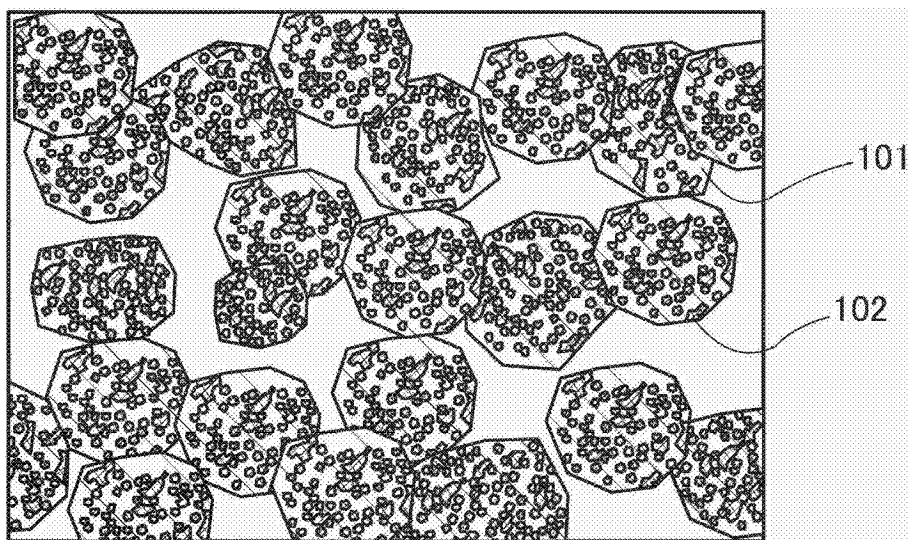


图1D

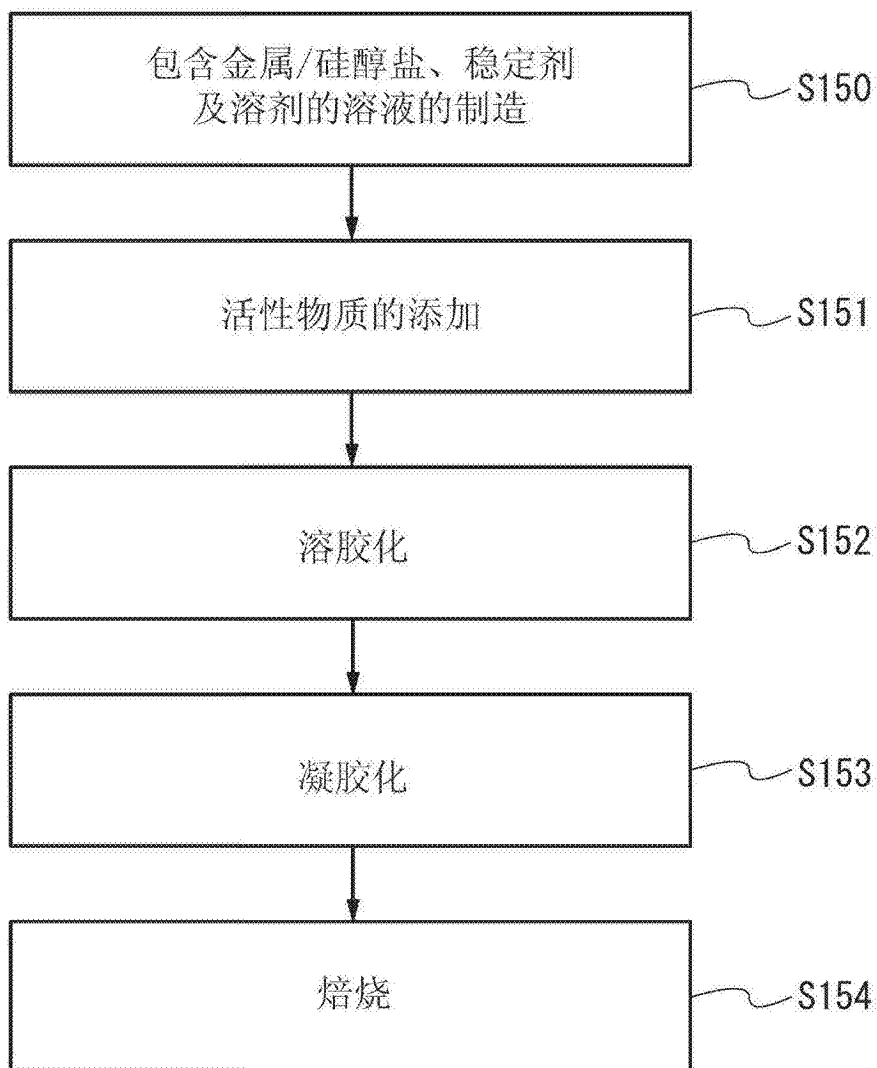


图2

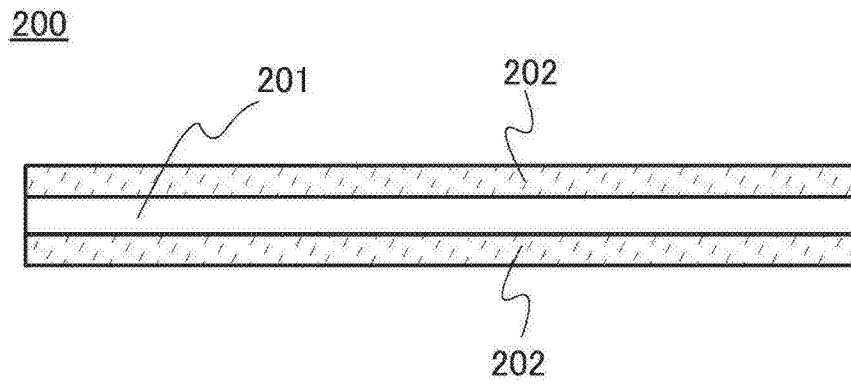


图3A

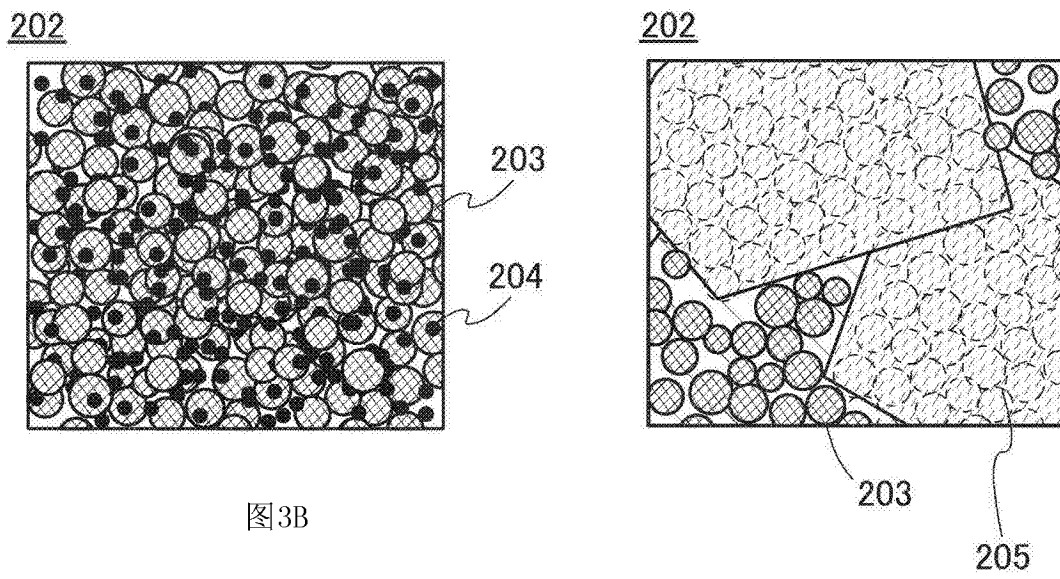


图3B

图3C

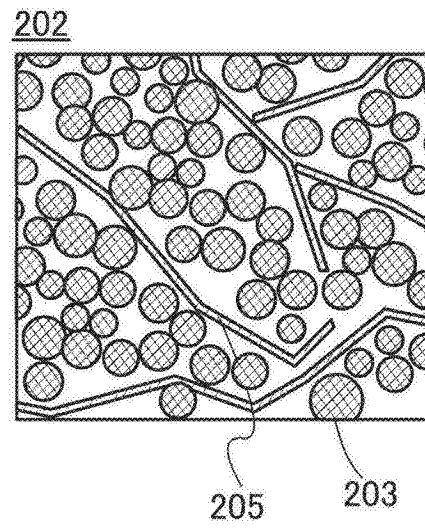


图3D

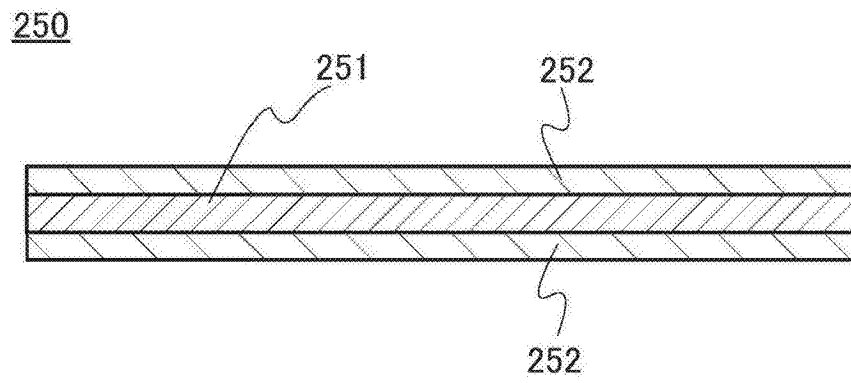
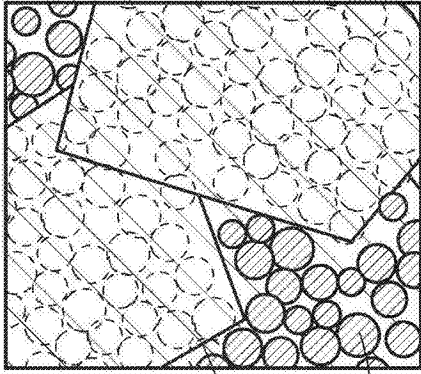


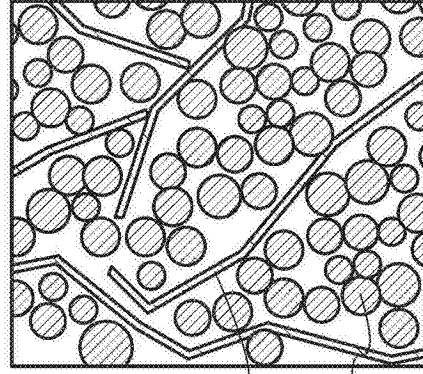
图4A

252

254

253

图4B

252

254

253

图4C

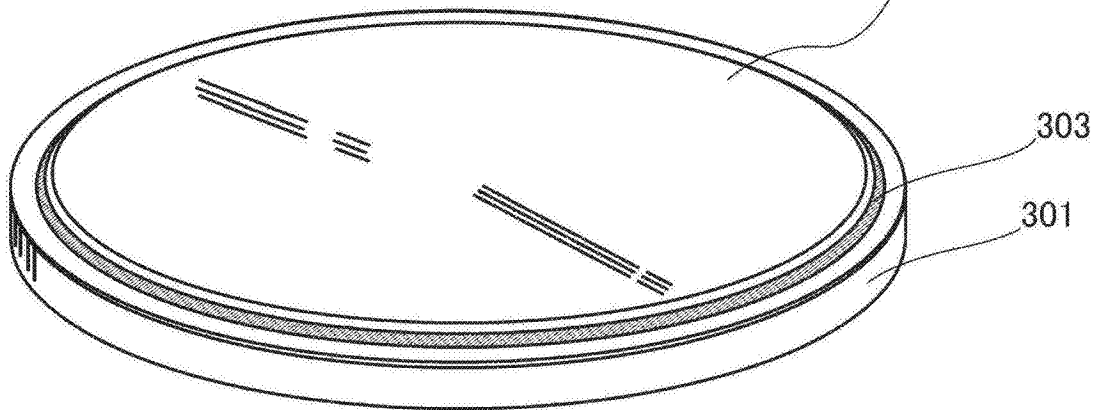
300

图5A

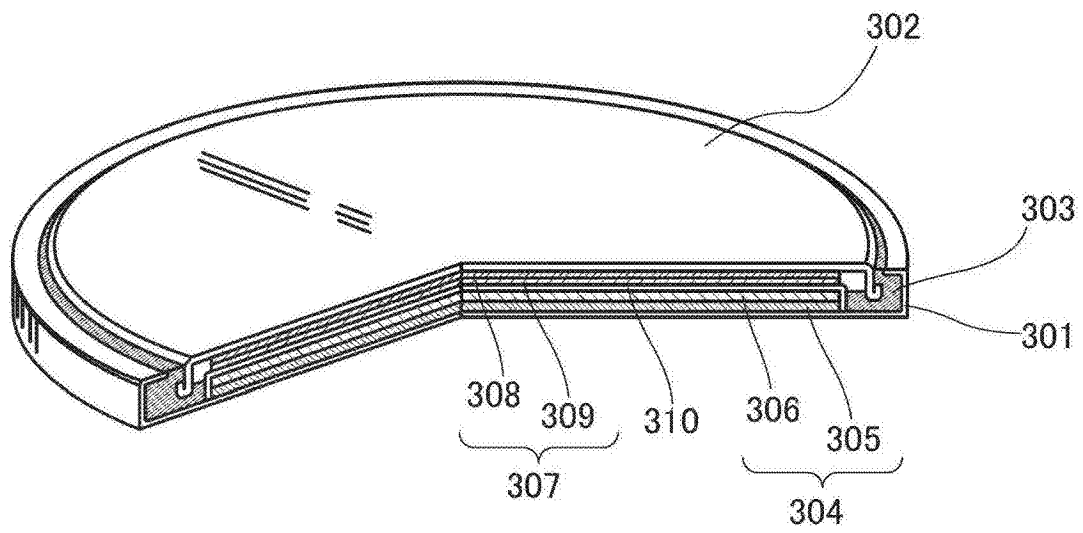


图5B

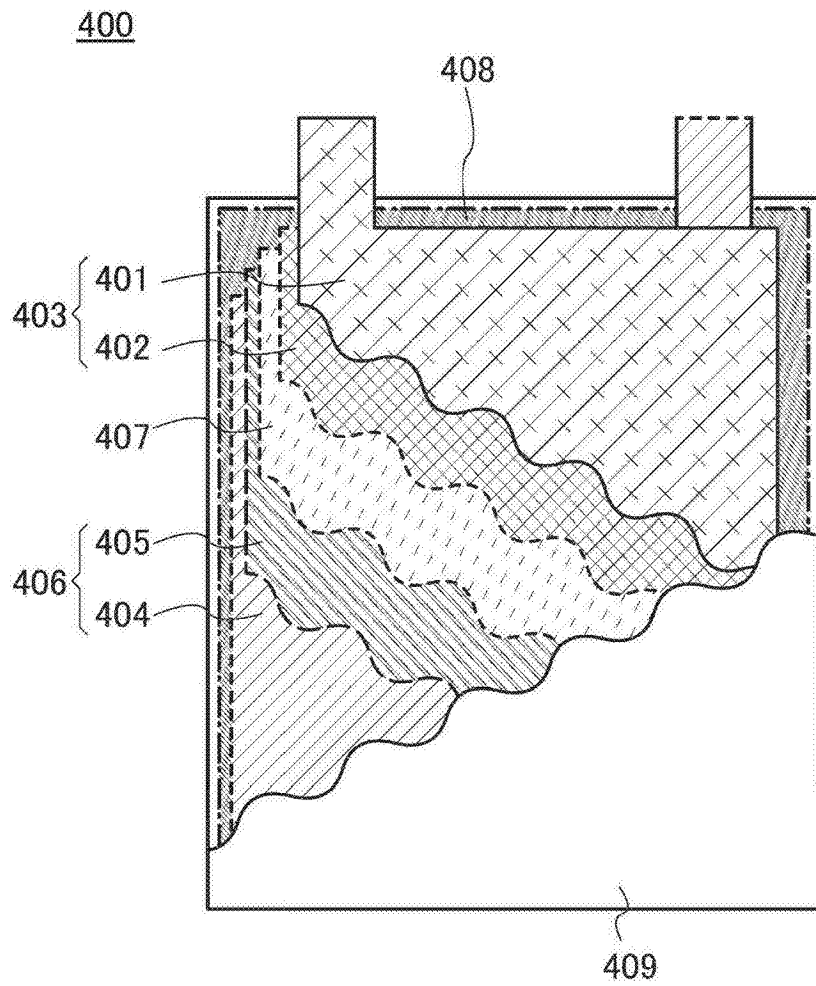
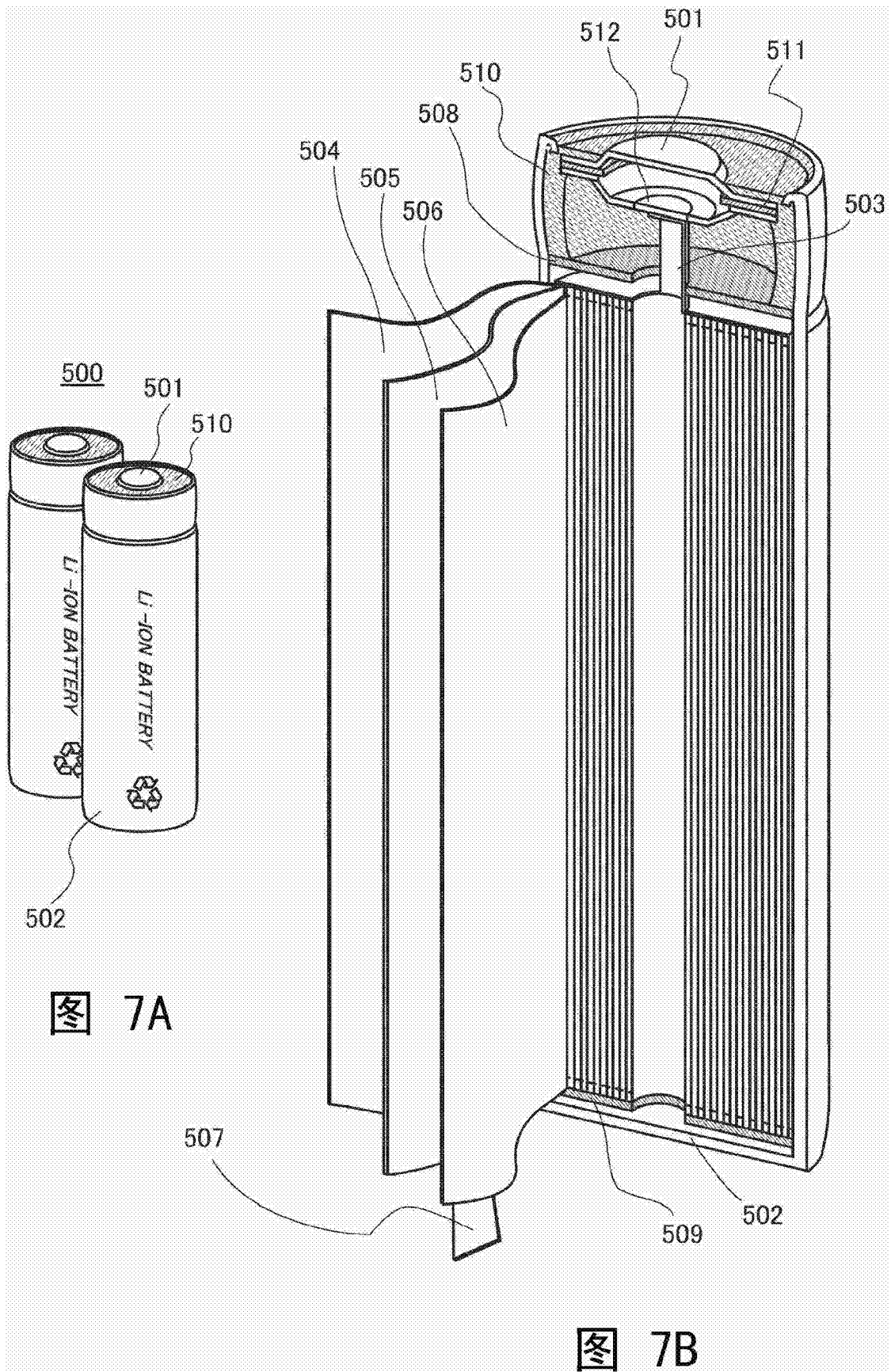


图6





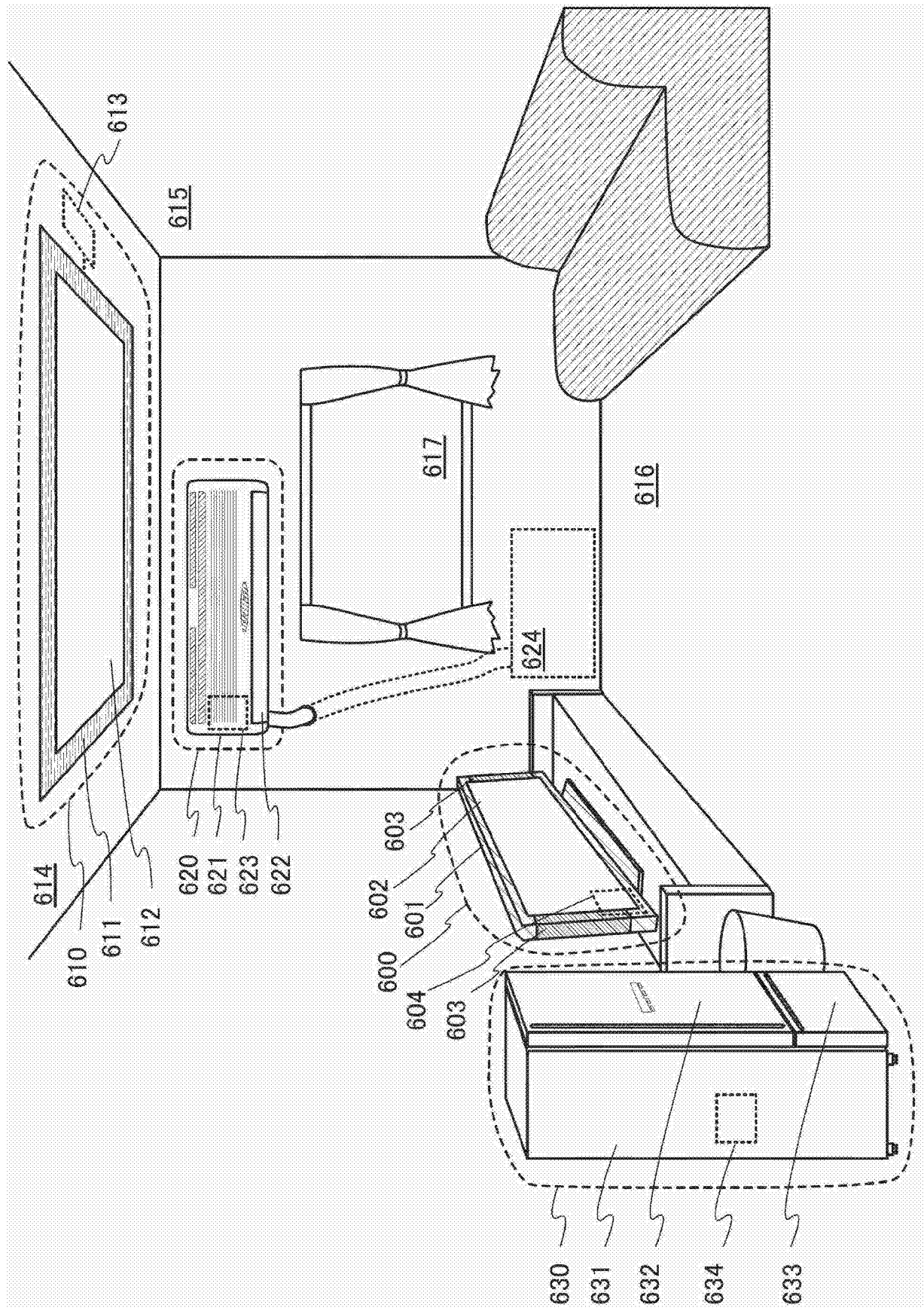


图8

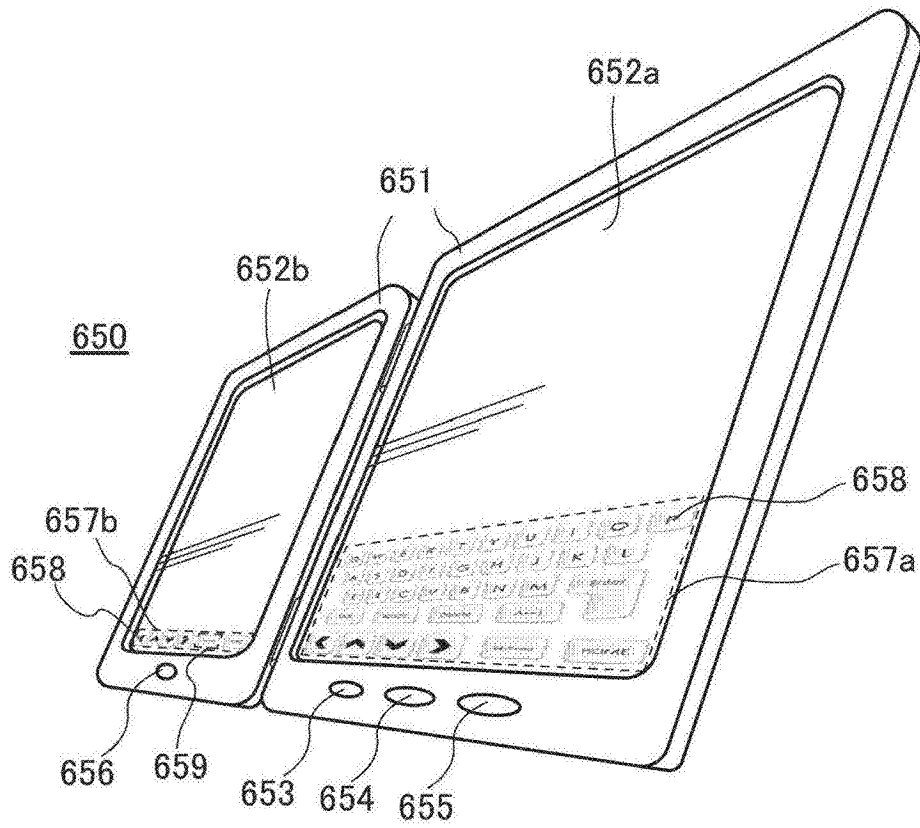


图9A

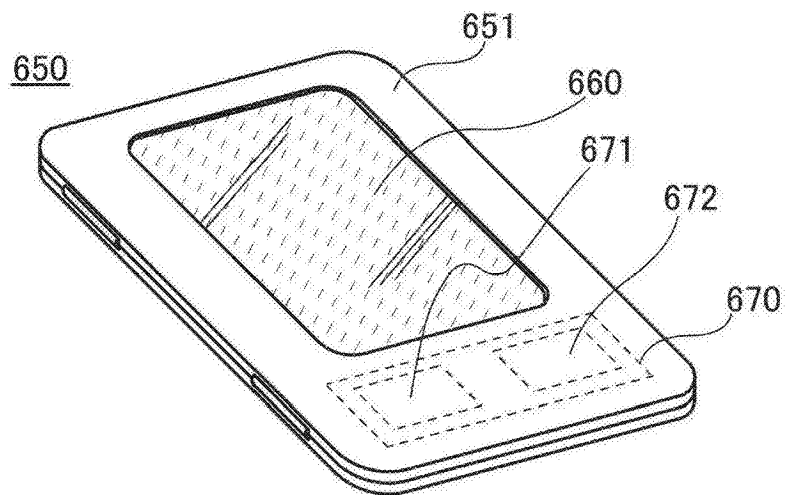


图9B

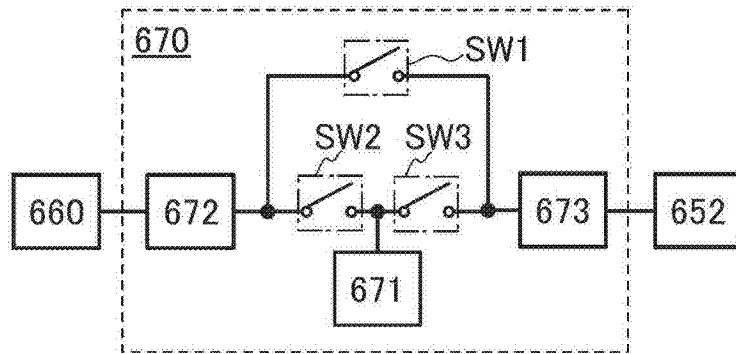


图9C

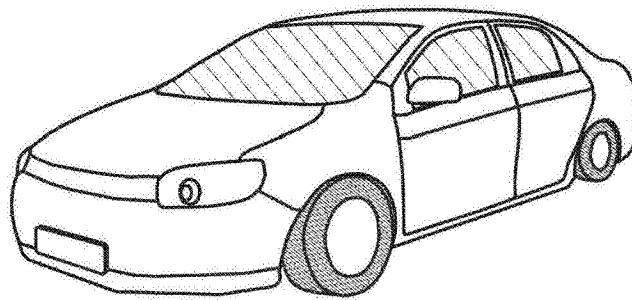
680

图10A

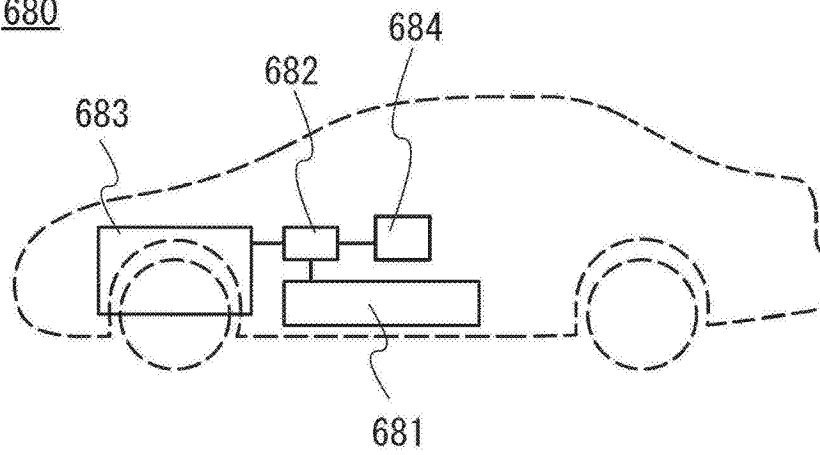
680

图10B

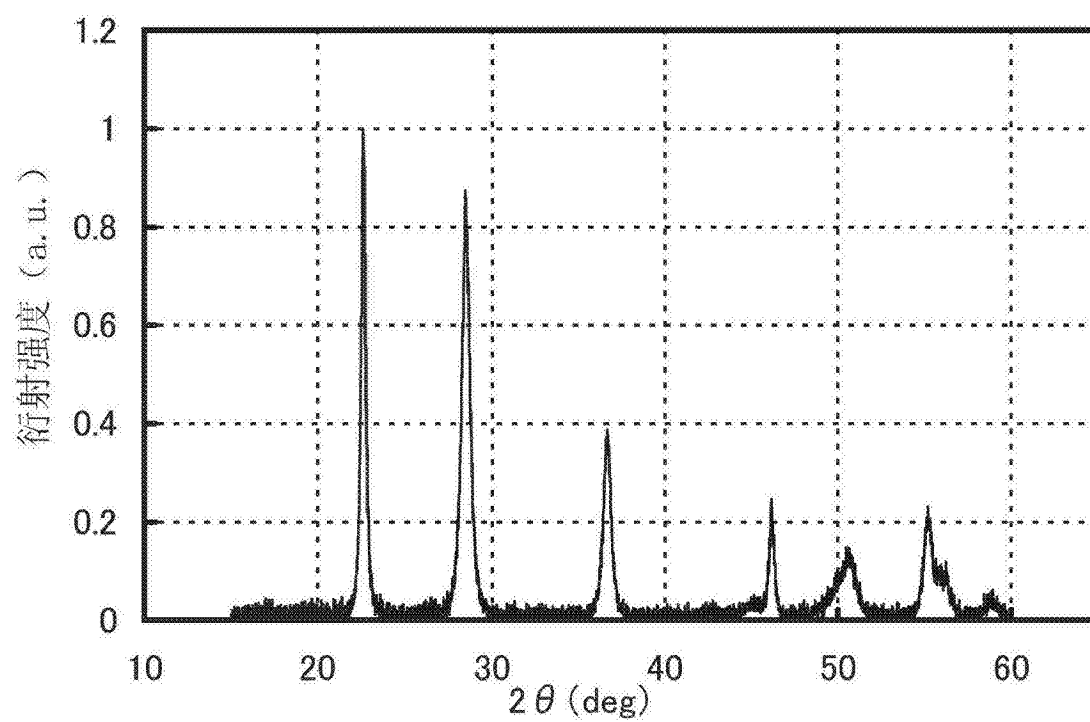


图11

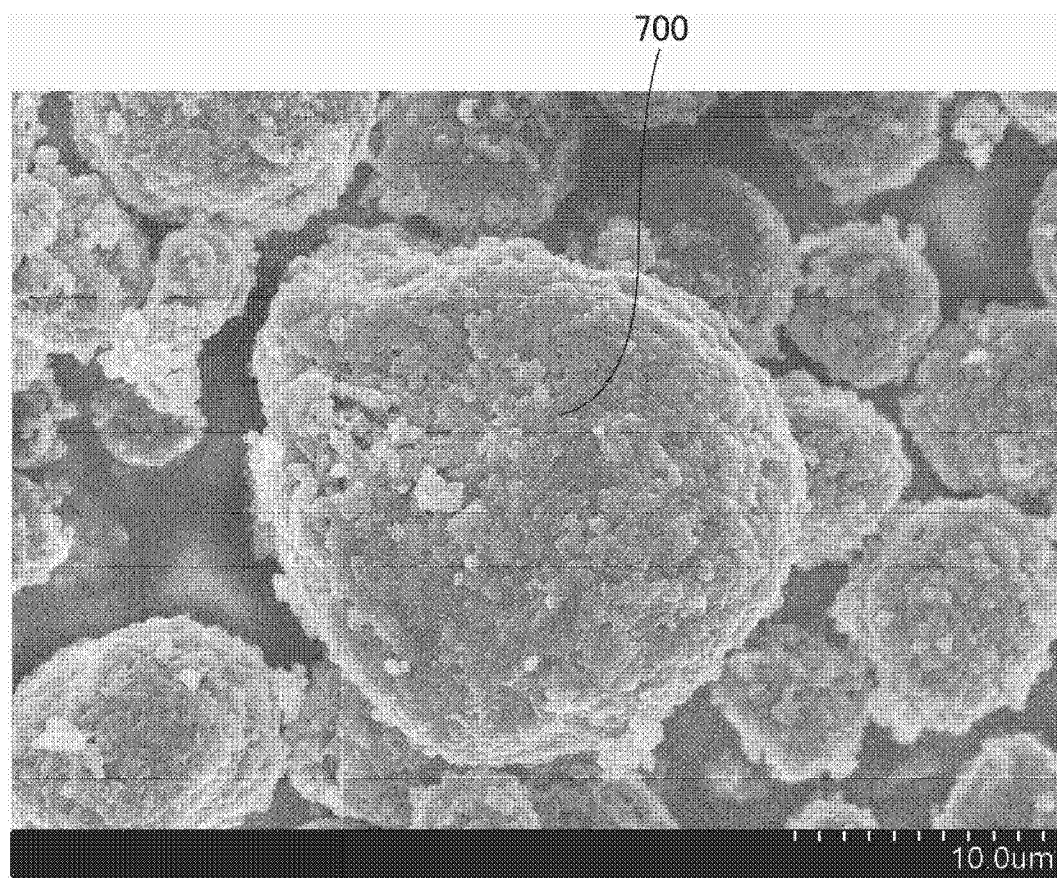


图12A

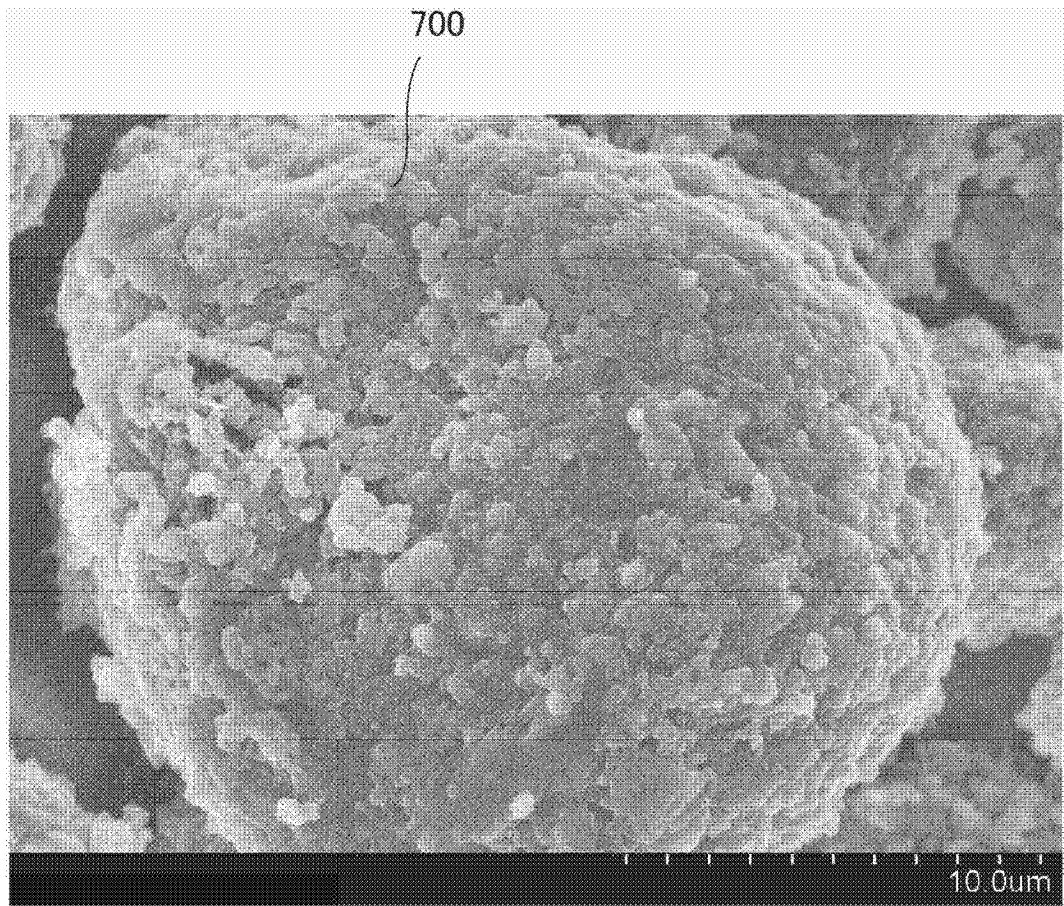


图12B

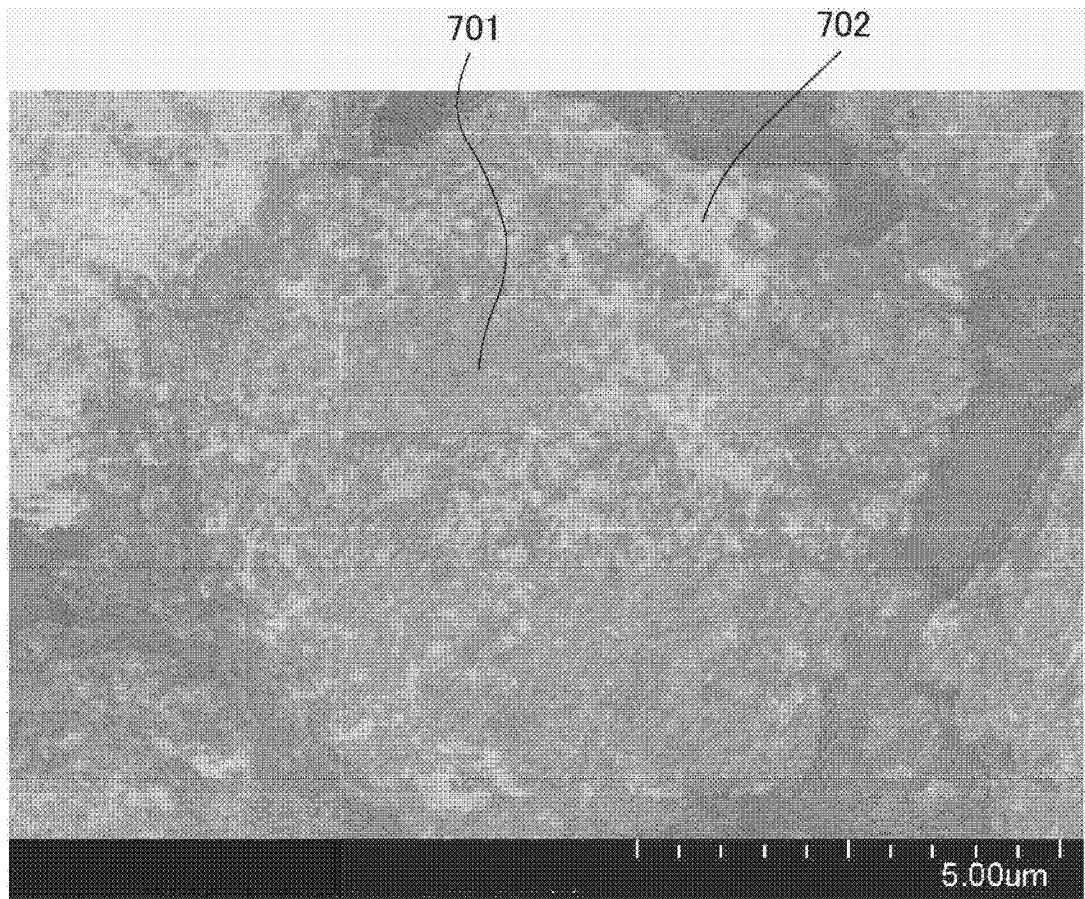


图13A



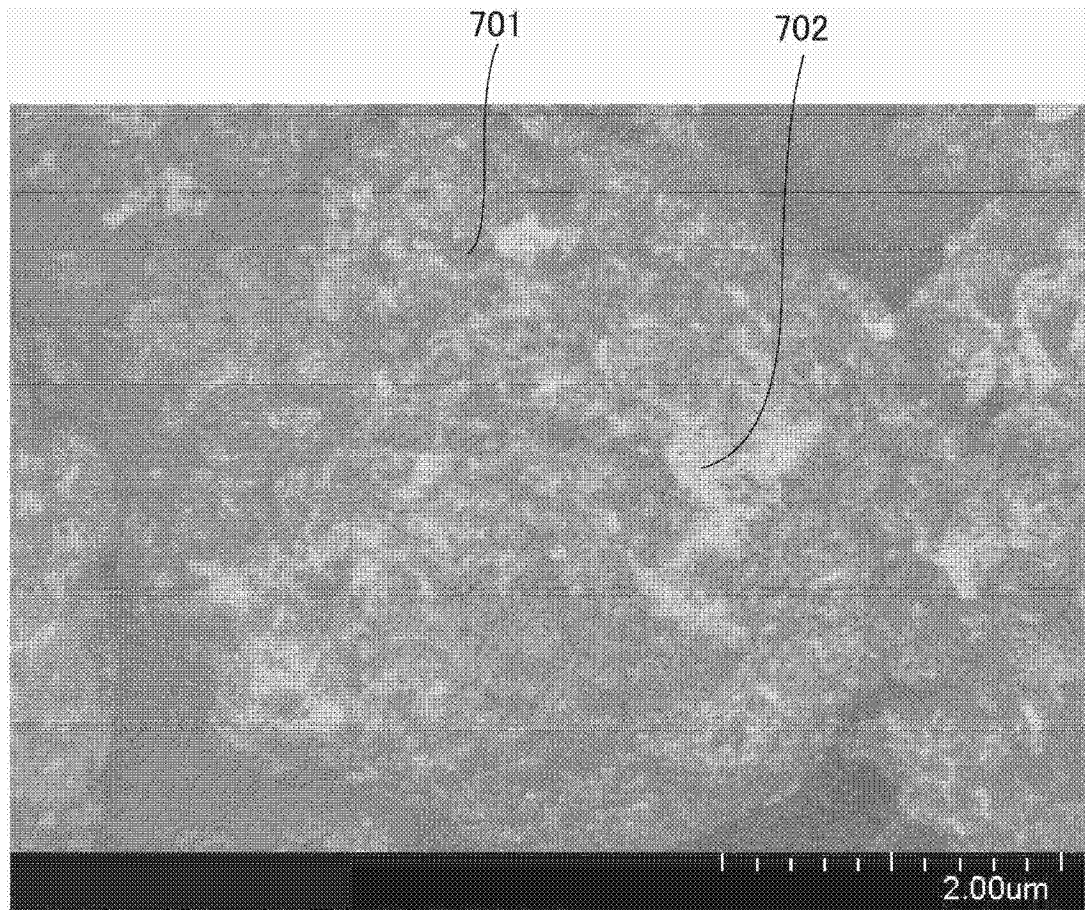


图13B

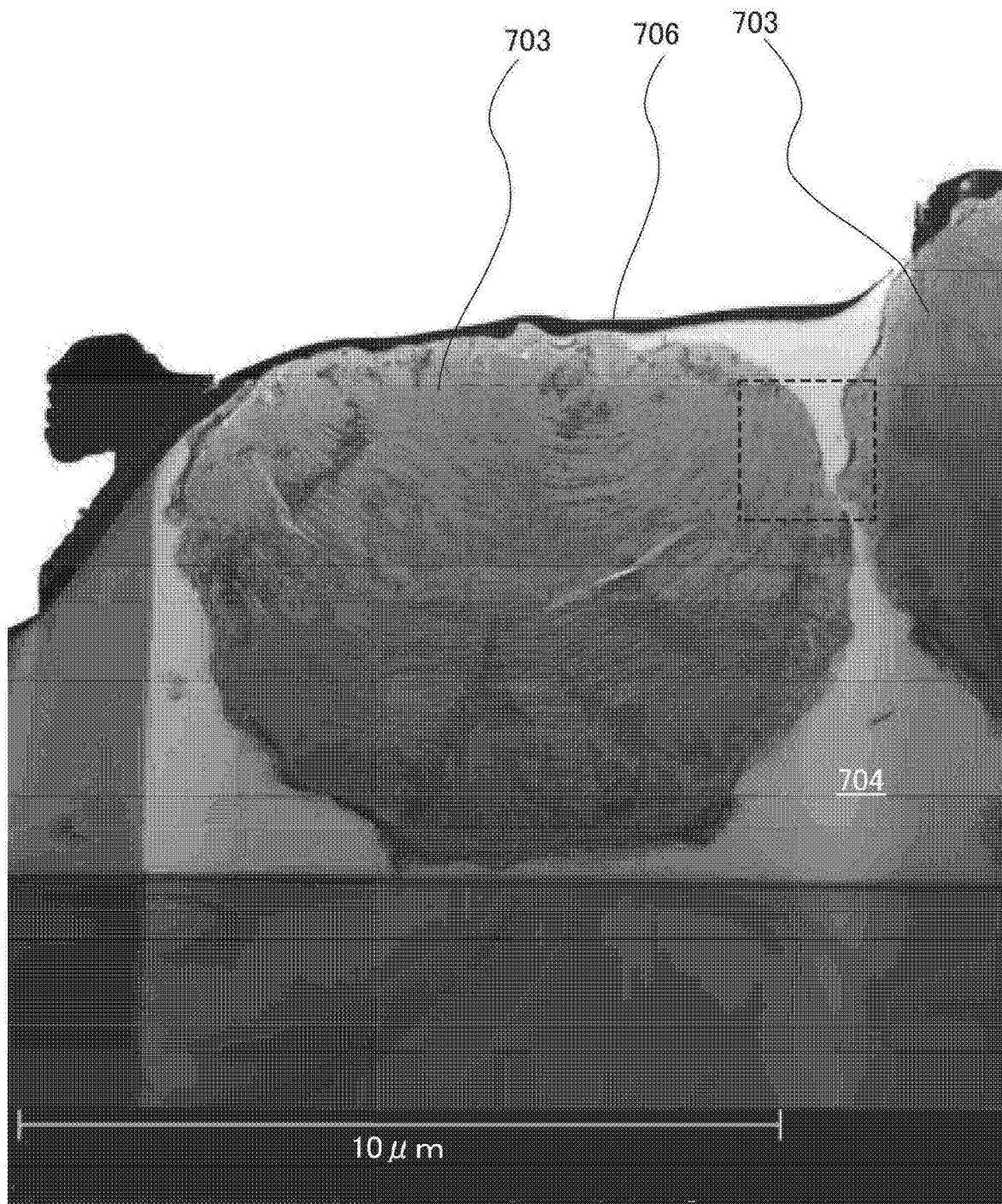


图14



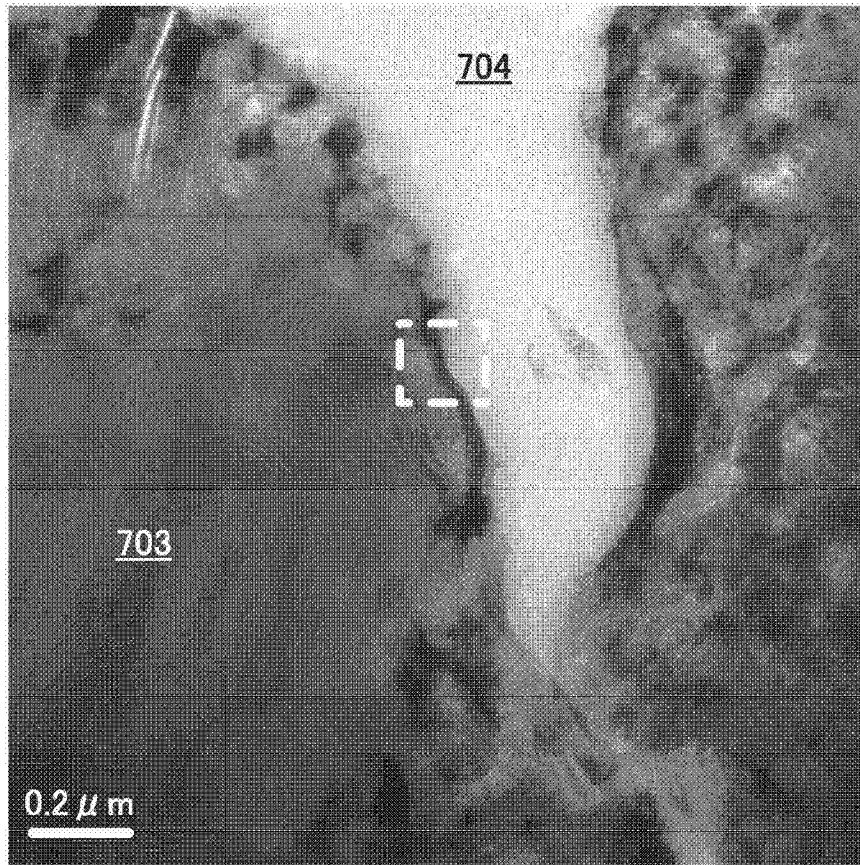


图15A

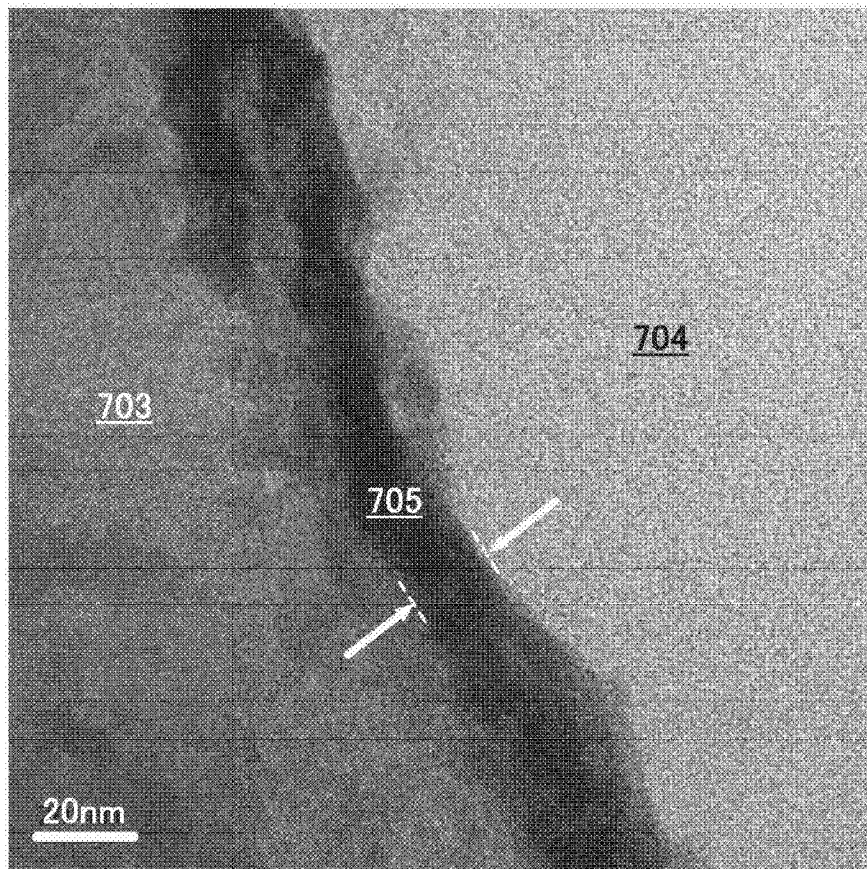


图15B

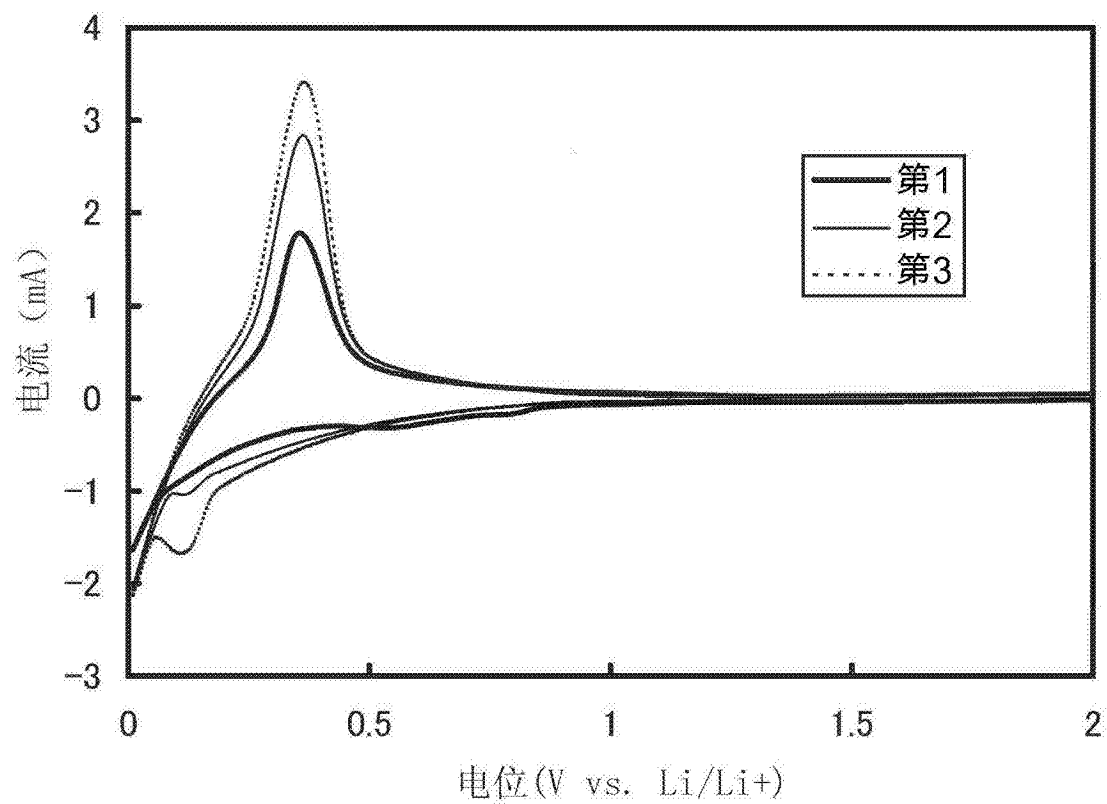


图16A

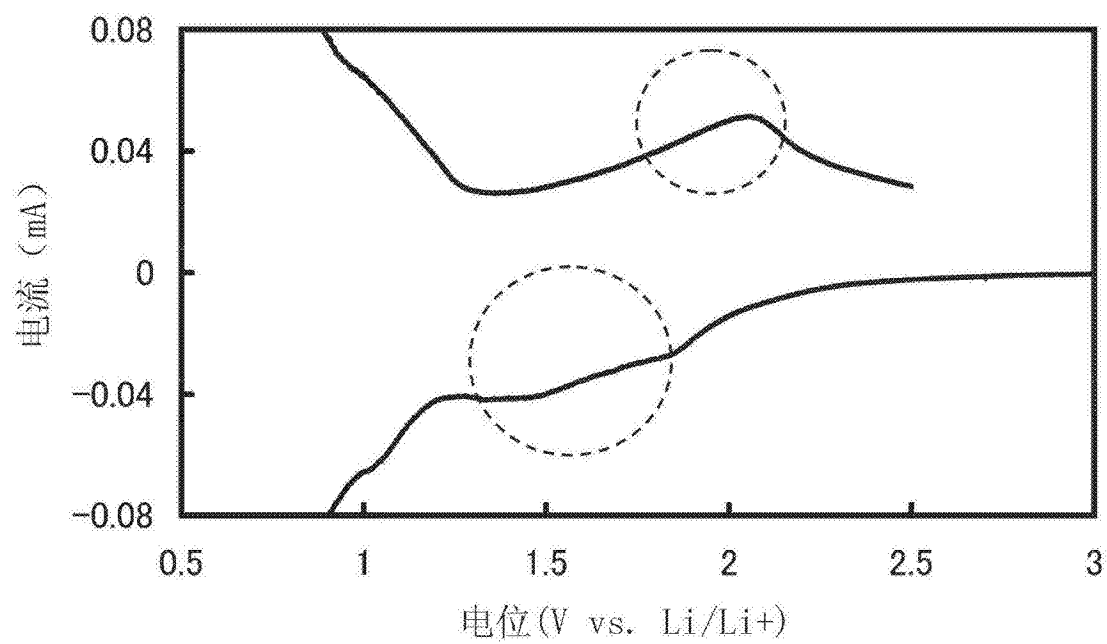


图16B

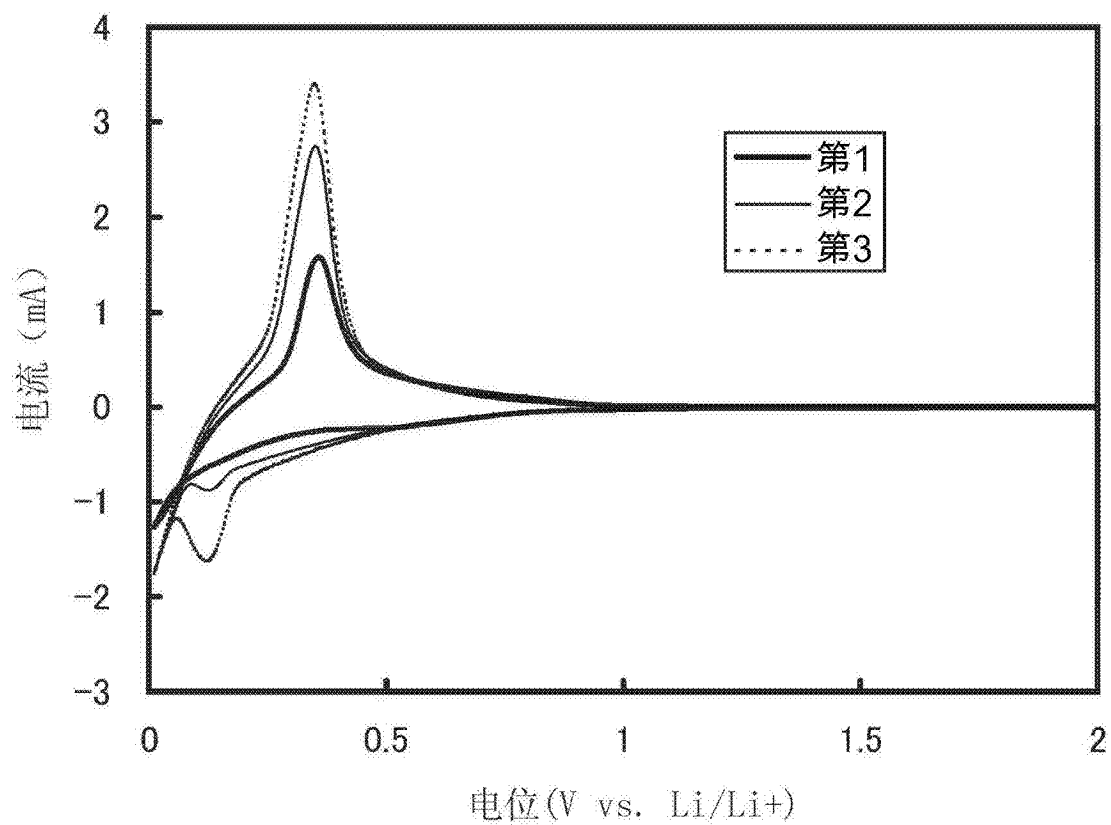


图17A

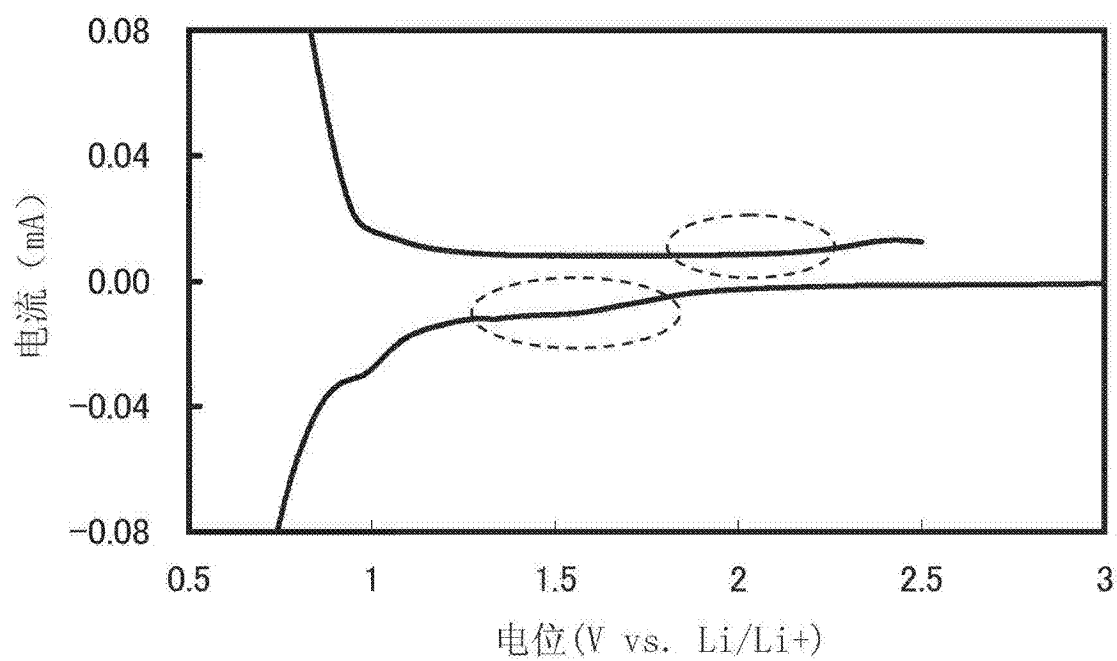


图17B

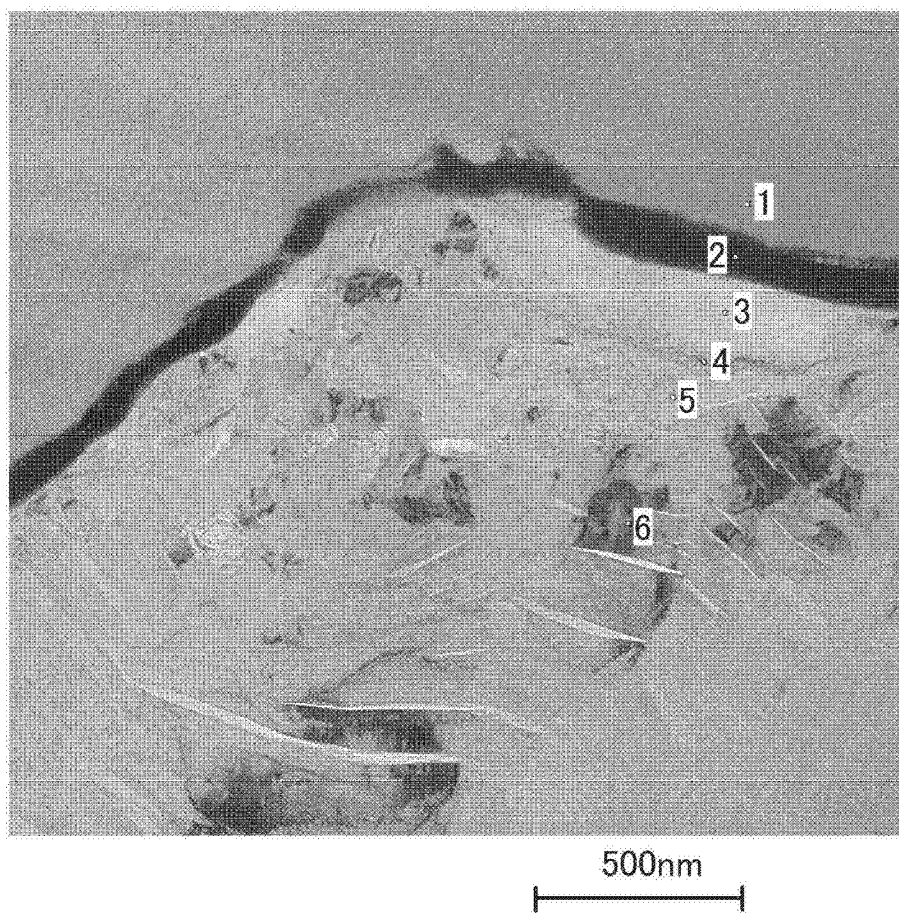


图18

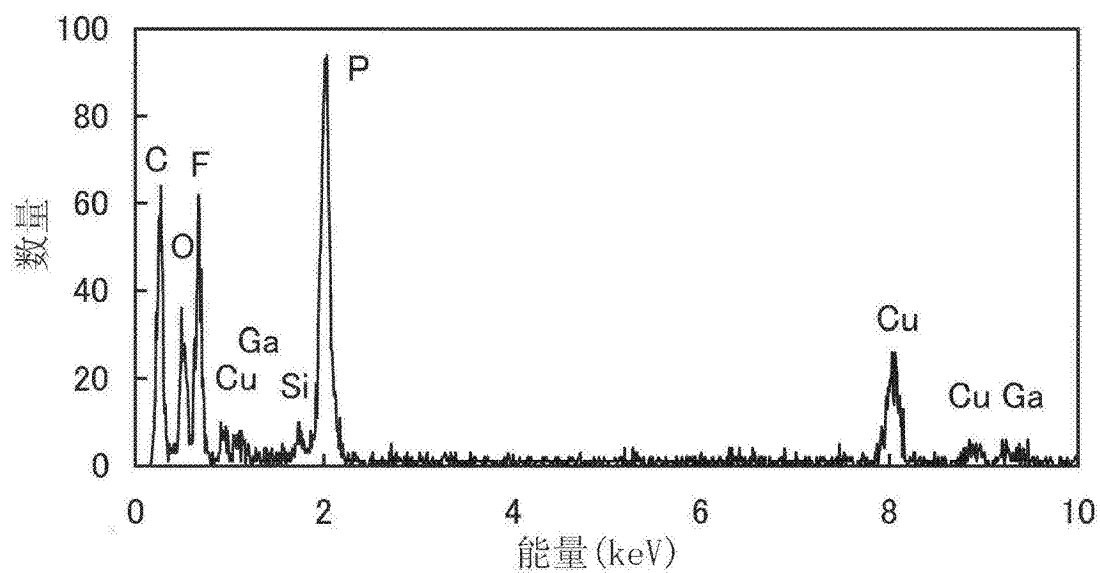


图19A

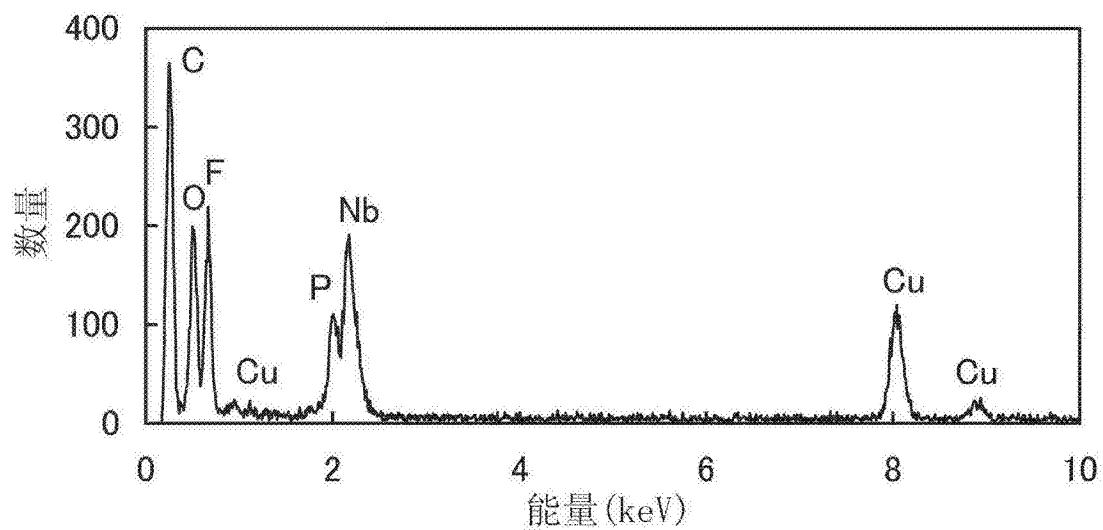


图19B

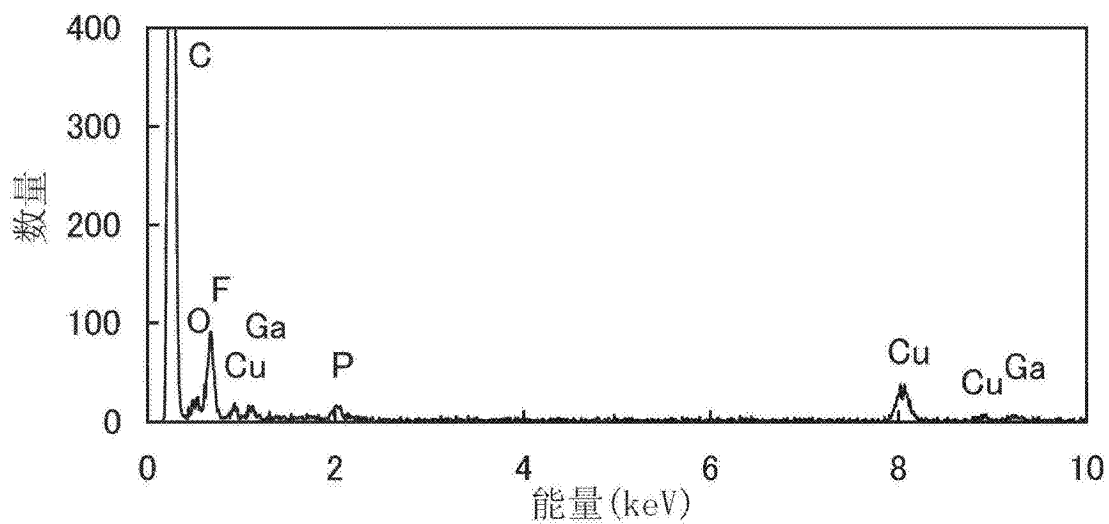


图19C

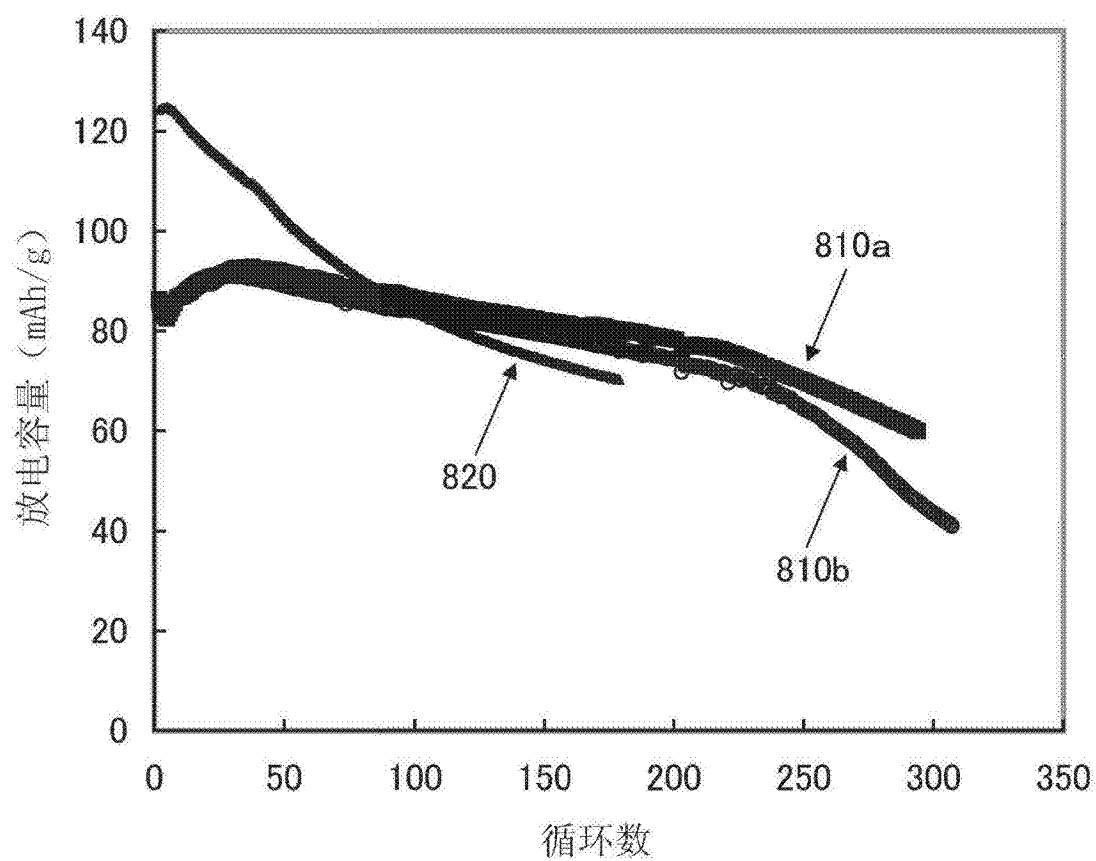


图20