

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7084113号

(P7084113)

(45)発行日 令和4年6月14日(2022.6.14)

(24)登録日 令和4年6月6日(2022.6.6)

(51)国際特許分類

F I

C 0 1 B 32/194 (2017.01)

C 0 1 B 32/194

H 0 1 M 10/0562(2010.01)

H 0 1 M 10/0562

C 0 7 F 7/18 (2006.01)

C 0 7 F 7/18

J

C 0 1 B 32/198 (2017.01)

C 0 1 B 32/198

請求項の数 10 (全41頁)

(21)出願番号 特願2017-134414(P2017-134414)  
 (22)出願日 平成29年7月10日(2017.7.10)  
 (65)公開番号 特開2018-16539(P2018-16539A)  
 (43)公開日 平成30年2月1日(2018.2.1)  
 審査請求日 令和2年7月9日(2020.7.9)  
 (31)優先権主張番号 特願2016-138106(P2016-138106)  
 (32)優先日 平成28年7月13日(2016.7.13)  
 (33)優先権主張国・地域又は機関  
 日本国(JP)

(73)特許権者 000153878  
 株式会社半導体エネルギー研究所  
 神奈川県厚木市長谷398番地  
 (72)発明者 門間 裕史  
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会  
 社半導体エネルギー研究所内  
 (72)発明者 小國 哲平  
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会  
 社半導体エネルギー研究所内  
 (72)発明者 瀬尾 哲史  
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会  
 社半導体エネルギー研究所内  
 審査官 青木 千歌子

最終頁に続く

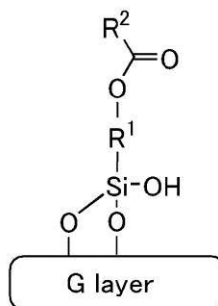
(54)【発明の名称】 グラフェン化合物、蓄電装置、およびグラフェン化合物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(G1)で表される構造を有するグラフェン化合物。

【化1】



(G1)

(一般式(G1)において、G layerはグラフェン層を表し、R<sup>1</sup>は置換または無置換の炭素数1乃至炭素数20のアルキル基を表し、R<sup>2</sup>は水素、又は置換若しくは無置換の炭素数1乃至炭素数20のアルキル基を表す。)

【請求項2】

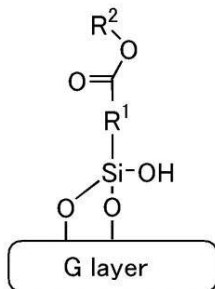
請求項1において、

前記一般式 ( G 1 ) 中、 $R^1$  は置換または無置換の炭素数 1 乃至炭素数 11 のアルキル基であり、 $R^2$  は置換または無置換の炭素数 1 乃至炭素数 11 のアルキル基であるグラフェン化合物。

【請求項 3】

一般式 ( G 2 ) で表される構造を有するグラフェン化合物。

【化 2】



(G2)

10

(一般式 ( G 2 ) において、G layer はグラフェン層を表し、 $R^1$  は置換または無置換の炭素数 1 乃至炭素数 20 のアルキル基を表し、 $R^2$  は水素、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 乃至炭素数 20 のアルキル基を表す。)

【請求項 4】

20

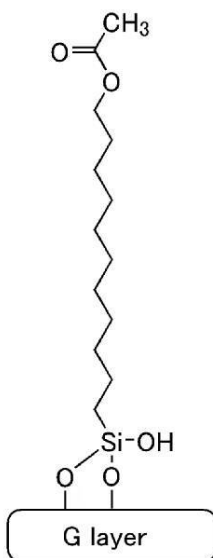
請求項 3 において、

前記一般式 ( G 2 ) 中、 $R^1$  は置換または無置換の炭素数 1 乃至炭素数 11 のアルキル基であり、 $R^2$  は置換または無置換の炭素数 1 乃至炭素数 11 のアルキル基であるグラフェン化合物。

【請求項 5】

構造式 ( 2 0 2 ) で表される構造を有するグラフェン化合物。

【化 3】



(202)

30

40

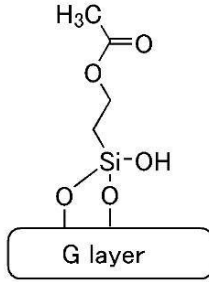
(構造式 ( 2 0 2 ) 中において、G layer はグラフェン層を表す。)

【請求項 6】

構造式 ( 2 0 3 ) で表される構造を有するグラフェン化合物。

50

## 【化 4】



(203)

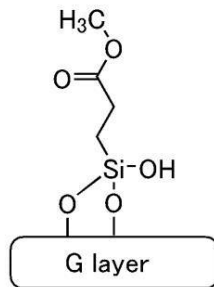
10

(構造式(203)中において、G layerはグラフェン層を表す。)

## 【請求項 7】

構造式(204)で表される構造を有するグラフェン化合物。

## 【化 5】



(204)

20

(構造式(204)中において、G layerはグラフェン層を表す。)

## 【請求項 8】

請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか一項に記載のグラフェン化合物を有する電解質と、外装体と、正極集電体と、負極集電体と、を有する蓄電装置。

## 【請求項 9】

酸化グラフェンと、ルイス塩基とを、攪拌して第 1 の混合液を形成し、  
前記第 1 の混合液に、1 つ以上のエステル基又はカルボキシル基を有するケイ素化合物を混合し攪拌して第 2 の混合液を形成し、  
前記第 2 の混合液をろ過し、得られたる取物を回収し、  
前記ろ取物は、グラフェン化合物を含み、  
前記ルイス塩基は、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、ピリジンのいずれか一以上であるグラフェン化合物の製造方法。

30

## 【請求項 10】

酸化グラフェンと、ブチルアミンとを、攪拌して第 1 の混合液を形成し、  
前記第 1 の混合液に、ケイ素化合物を混合し攪拌して第 2 の混合液を形成し、  
前記ケイ素化合物は 1-アセトキシウンデシルトリクロロシラン、2-アセトキシエチルトリクロロシランまたは 2-(カルボメトキシ)エチルトリクロロシランのいずれかであり、  
前記第 2 の混合液をろ過し、得られたる取物を回収し、  
前記ろ取物は、グラフェン化合物を含むグラフェン化合物の製造方法。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明の一態様は、グラフェン化合物及び蓄電装置に関する。

50

## 【 0 0 0 2 】

なお、本発明の一態様は、上記の技術分野に限定されない。本明細書等で開示する発明の一態様の技術分野は、物、方法、又は製造方法に関するものである。または、本発明の一態様は、プロセス、マシン、マニファクチャ、又は組成物（コンポジション・オブ・マター）に関するものである。そのため、より具体的に本明細書で開示する本発明の一態様の技術分野としては、半導体装置、表示装置、発光装置、蓄電装置、記憶装置、それらの駆動方法、又はそれらの製造方法、を一例として挙げるができる。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 3 】

近年、リチウムイオン蓄電池等の蓄電池、リチウムイオンキャパシタ、空気電池等、種々の蓄電装置の開発が盛んに行われている。特に高出力、高エネルギー密度であるリチウムイオン蓄電池は、携帯電話やスマートフォン、ノート型パーソナルコンピュータ等の携帯情報端末、携帯音楽プレーヤ、デジタルカメラ等の電子機器、あるいは医療機器、ハイブリッド車（HEV）、電気自動車（EV）、又はプラグインハイブリッド車（PHEV）等の次世代クリーンエネルギー自動車など、半導体産業の発展に伴い急速にその需要が拡大し、充電可能なエネルギーの供給源として現代の情報化社会に不可欠なものとなっている。

10

## 【 0 0 0 4 】

しかし、一般的にリチウムイオン蓄電池は、エネルギー密度が高い一方で、電解液に高温で発火する危険のある有機溶媒が用いられているため、充放電を制御する保護回路が故障するかセルに損傷が生じる又は内部ショート（内部短絡）等により、発熱、発火や爆発するおそれがある。また、しばしばそのような事故が報告されている。

20

## 【 0 0 0 5 】

その危険性を低減する方法の一つとして、電解液を固体電解質に置き換えた全固体電池が研究されている。例えば、固体電解質として、リチウムイオン伝導性のあるポリマー電解質を用いた蓄電装置が研究されている。

## 【 0 0 0 6 】

しかし、ポリマー電解質を用いたリチウムイオン蓄電池であっても、電池が低温になるとイオン伝導性が大きく低下し、電池としての特性が大きく損なわれる場合がある。例えば、リチウムイオン蓄電池に用いることができるポリマーとしてポリエチレンオキシド（PEO）が知られているが（特許文献1）、低温で使用するとイオン伝導性が低下し問題となる場合がある。また、PEOの融点は60 付近にあり、融解すると電極間が短絡し危険な場合があるから、使用可能な温度範囲は狭い。

30

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 7 】

【 文献 】特開 2 0 0 5 - 3 8 7 2 2 号公報

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 8 】

全固体電池における固体電解質に求められる基本的な性能としては、電荷の移動を担うイオンの伝導性が高いことと、その一方で、正極と負極との間のショート（内部短絡）を防止するために電子伝導性が低いことが挙げられる。

40

## 【 0 0 0 9 】

蓄電装置は様々な環境下で広く用いられるため、実用的な全固体のリチウムイオン蓄電池を実現するためには、高温においても上述の基本的な性能を発揮することができる固体電解質が必要である。すなわち、高温環境に耐え得ることができる固体電解質が必要である。例えば、ポリエチレンオキシド（PEO）のような固体電解質としての性能を発現する機能を有しながらも、耐熱性に優れた材料が必要である。

## 【 0 0 1 0 】

50

また近年、変形が可能な電子機器の開発が盛んであり、そのような可撓性を有する電子機器を実現するためには、該電子機器に用いられる部材もまた変形できる必要がある。該電子機器の筐体やディスプレイ部が可撓性を有することが求められるが、該電子機器に搭載される蓄電装置も可撓性を有することが求められる。

【0011】

可撓性を有する蓄電装置を実現するためには、該蓄電装置に用いられる各部材も可撓性を有している必要があるため、固体電解質においても可撓性を有することが求められる。PEOのようなポリマー系の固体電解質以外に、セラミックスの固体電解質も広く研究が行われている。セラミックスの固体電解質はポリマー系の固体電解質よりも高いイオン伝導度を示す傾向にあるが、セラミックスの固体電解質は割れやすく、また活物質と固体電解質の接点を取りづらいため可撓性はあまり期待できない。

10

【0012】

上記に鑑み、本発明の一態様は、蓄電装置の固体電解質に用いることができる材料を提供することを課題の一とする。また、イオン伝導度の高い材料を提供することを課題の一とする。また、溶媒への分散性が高い材料を提供することを課題の一とする。また、広い温度範囲で使用できる材料を提供することを課題の一とする。また、形状変化に耐えられる材料を提供することを課題の一とする。また、化学修飾されたグラフェン化合物を提供することを課題の一とする。また、新規なグラフェン化合物を提供することを課題の一とする。

【0013】

また、本発明の一態様は、形状が変化できる機能を有する蓄電装置、つまり可撓性を有する蓄電装置を提供することを課題の一とする。また、新規のグラフェン化合物を用いた可撓性を有する新規な蓄電装置を提供することを課題の一とする。

20

【0014】

なお、これらの課題の記載は、他の課題の存在を妨げるものではない。なお、本発明の一態様は、これらの課題の全てを解決する必要はないものとする。なお、これら以外の課題は、明細書、図面、請求項などの記載から、自ずと明らかとなるものであり、明細書、図面、請求項などの記載から、これら以外の課題を抽出することが可能である。

【課題を解決するための手段】

【0015】

上記に鑑み、本発明の一態様は、置換または無置換の鎖状の基及びグラフェン層を有し、鎖状の基はエステル基又はカルボキシル基を1以上有し、鎖状の基はSi原子を有し、鎖状の基がSi原子を介してグラフェン層と結合されたグラフェン化合物である。

30

【0016】

また、本発明の他の一態様は、置換または無置換の鎖状の基及びグラフェン層を有し、鎖状の基はエステル基又はカルボキシル基を1以上10以下有し、鎖状の基はSi原子を有し、鎖状の基がSi原子を介してグラフェン層と結合されたグラフェン化合物である。

【0017】

また、本発明の他の一態様は、置換または無置換の鎖状の基及びグラフェン層を有し、鎖状の基は、エステル基又はカルボキシル基を1つ有し、鎖状の基はSi原子を有し、鎖状の基がSi原子を介してグラフェン層と結合されたグラフェン化合物である。

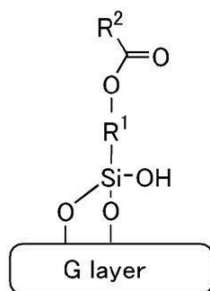
40

【0018】

また、本発明の他の一態様は、一般式(G1)で表される構造を有するグラフェン化合物である。

50

## 【化 1】



(G1)

10

(一般式 (G1) において、G layer はグラフェン層を表し、R<sup>1</sup> は置換または無置換の炭素数 1 乃至炭素数 20 のアルキル基を表し、R<sup>2</sup> は水素、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 乃至炭素数 20 のアルキル基を表す。)

## 【0019】

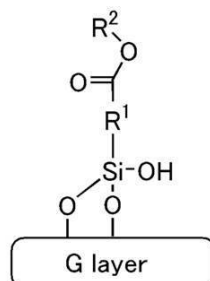
また、本発明の他の一態様は、一般式 (G1) 中、R<sup>1</sup> は置換または無置換の炭素数 1 乃至炭素数 11 のアルキル基であり、R<sup>2</sup> は置換または無置換の炭素数 1 乃至炭素数 11 のアルキル基であるグラフェン化合物である。

## 【0020】

また、本発明の他の一態様は、一般式 (G2) で表される構造を有するグラフェン化合物である。

20

## 【化 2】



(G2)

30

(一般式 (G2) において、G layer はグラフェン層を表し、R<sup>1</sup> は置換または無置換の炭素数 1 乃至炭素数 20 のアルキル基を表し、R<sup>2</sup> は水素、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 乃至炭素数 20 のアルキル基を表す。)

## 【0021】

また、本発明の他の一態様は、一般式 (G2) 中、R<sup>1</sup> は置換または無置換の炭素数 1 乃至炭素数 11 のアルキル基であり、R<sup>2</sup> は置換または無置換の炭素数 1 乃至炭素数 11 のアルキル基であるグラフェン化合物である。

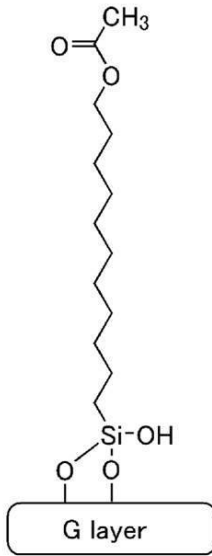
## 【0022】

また、本発明の他の一態様は、構造式 (202) で表される構造を有するグラフェン化合物である。

40

50

## 【化3】



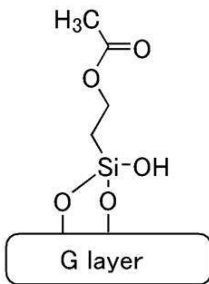
(202)

(構造式(202)中において、G layerはグラフェン層を表す。)

## 【0023】

また、本発明の他の一態様は、構造式(203)で表される構造を有するグラフェン化合物である。

## 【化4】



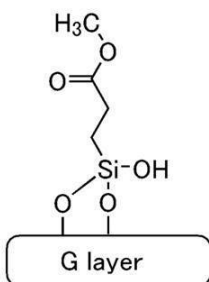
(203)

(構造式(203)中において、G layerはグラフェン層を表す。)

## 【0024】

また、本発明の他の一態様は、構造式(204)で表される構造を有するグラフェン化合物である。

## 【化5】



(204)

(構造式(204)中において、G layerはグラフェン層を表す。)

## 【0025】

10

20

30

40

50

また、本発明の他の一態様は、上記に記載のグラフェン化合物と、外装体と、正極集電体と、負極集電体と、を有する蓄電装置である。

【0026】

また、本発明の他の一態様は、酸化グラフェンと、ルイス塩基とを、攪拌して第1の混合液を形成し、第1の混合液に、1つ以上のエステル基又はカルボキシル基を有するケイ素化合物を混合し攪拌して第2の混合液を形成し、第2の混合液をろ過し、得られたる取物を回収し、る取物がグラフェン化合物を含むことを特徴とするグラフェン化合物の製造方法である。

【0027】

また、前述のグラフェン化合物の製造方法において、ルイス塩基は、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、ピリジンのいずれか一以上であることが好ましい。

10

【0028】

また、本発明の他の一態様は、酸化グラフェンと、ブチルアミンとを、攪拌して第1の混合液を形成し、第1の混合液に、ケイ素化合物を混合し攪拌して第2の混合液を形成し、ケイ素化合物は1-アセトキシウンデシルトリクロロシラン、2-アセトキシエチルトリクロロシランまたは2-(カルボメトキシ)エチルトリクロロシランのいずれかであり、第2の混合液をろ過し、得られたる取物を回収し、る取物はグラフェン化合物を含むことを特徴とするグラフェン化合物の製造方法である。

【発明の効果】

20

【0029】

本発明の一態様により、蓄電装置の固体電解質に用いることができる材料を提供できる。また、イオン伝導度の高い材料を提供できる。また、溶媒への分散性が高い材料を提供できる。また、広い温度範囲で使用できる材料を提供できる。また、形状変化に耐えられる材料を提供できる。また、化学修飾されたグラフェン化合物を提供できる。また、新規なグラフェン化合物を提供できる。

【0030】

また、本発明の一態様により、形状が変化できる機能を有する蓄電装置、つまり可撓性を有する蓄電装置を提供できる。また、新規のグラフェン化合物を用いた可撓性を有する新規な蓄電装置を提供できる。

30

【0031】

なお、これらの効果の記載は、他の効果の存在を妨げるものではない。なお、本発明の一態様は、必ずしも、これらの効果の全てを有する必要はない。なお、これら以外の効果は、明細書、図面、請求項などの記載から、自ずと明らかとなるものであり、明細書、図面、請求項などの記載から、これら以外の効果を抽出することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】リチウムイオン蓄電池を説明する図。

【図2】リチウムイオン蓄電池を説明する図。

【図3】可撓性を有するリチウムイオン蓄電池を説明する図。

40

【図4】可撓性を有するリチウムイオン蓄電池を説明する図。

【図5】本発明の一態様の電子機器を説明する図。

【図6】本発明の一態様の電子機器を説明する図。

【図7】本発明の一態様の電子機器を説明する図。

【図8】本発明の一態様の電子機器を説明する図。

【図9】FT-IR測定の結果を説明する図。

【図10】XRD測定の結果を説明する図。

【発明を実施するための形態】

【0033】

以下では、本発明の実施の形態について図面を用いて詳細に説明する。ただし、本発明は

50

以下の説明に限定されず、その形態および詳細を様々に変更し得ることは、当業者であれば容易に理解される。また、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。

【0034】

なお、本明細書で説明する各図において、正極、負極、活物質層、セパレータ、外装体などの各構成要素の大きさや厚さ等は、個々に説明の明瞭化のために誇張されている場合がある。よって、必ずしも各構成要素はその大きさに限定されず、また各構成要素間での相対的な大きさに限定されない。

【0035】

また、本明細書等において、第1、第2、第3などとして付される序数詞は、便宜上用いるものであって工程の順番や上下の位置関係などを示すものではない。そのため、例えば、「第1の」を「第2の」又は「第3の」などと適宜置き換えて説明することができる。また、本明細書等に記載されている序数詞と、本発明の一態様を特定するために用いられる序数詞は一致しない場合がある。

10

【0036】

また、本明細書等で説明する本発明の構成において、同一部分又は同様の機能を有する部分には同一の符号を異なる図面間で共通して用い、その繰り返しの説明は省略する。また、同様の機能を有する部分を指す場合には、ハッチパターンを同じくし、特に符号を付さない場合がある。

【0037】

また、本明細書において可撓性とは、物体が柔軟であり、曲がることが可能である性質を指す。物体にかかる外力に応じて物体が変形することができる性質であり、弾性や変形前の形状への復元性の有無を問題にはしない。可撓性を有する物体は、外力に応じて変形することができる。可撓性を有する物体は、変形した状態で固定して使用することもでき、繰り返し変形させて使用してもよく、変形していない状態で使用することもできる。

20

【0038】

また、本明細書において化学修飾とは、グラフェン化合物を化学的に変化させ、グラフェン化合物の機能又は性質を変化させることをいう場合がある。さらに、特定の機能又は性質を有する官能基を付加することをいう場合もある。

【0039】

また、この発明を実施するための形態に記載の内容は、適宜組み合わせて用いることができる。

30

【0040】

(実施の形態1)

本実施の形態では、本発明の一態様により製造されるグラフェン化合物について説明する。また、化学修飾によるグラフェン化合物の製造方法についても合わせて説明する。本発明の一態様により製造されたグラフェン化合物は、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム等の金属イオンを伝導する機能を有し、例えば、リチウムイオン蓄電池の固体電解質に用いることができる。ただし、本発明の一態様はこれに限定されない。

【0041】

<グラフェン化合物>

まず、グラフェンとグラフェン化合物について説明する。

【0042】

グラフェンとは、炭素原子が $sp^2$ 混成軌道で結合している1原子層のシートであり、炭素原子が平面上に六角形格子構造で配列している。ダイヤモンド以上に炭素原子間の結合が強く、変形や引っ張りに非常に大きな耐性を有している材料である。一方で、電子伝導性が極めて高く、また、リチウムイオンは十分には透過しないため、そのままではリチウムイオン蓄電池の固体電解質に用いるには不適である。

40

【0043】

炭素原子が1原子層配列したグラフェンを、単層グラフェンと呼ぶ場合がある。グラフェ

50

ンが2層以上100層以下重なったものを、マルチグラフェンと呼ぶ場合がある。単層グラフェンおよびマルチグラフェンは、例えば、長手方向、あるいは面における長軸の長さが50nm以上100μm以下、又は800nm以上50μm以下である。なお、本明細書において、グラフェンには、単層グラフェンおよびマルチグラフェンを含む。

【0044】

しかし、一般的にグラフェンは様々な種類の欠陥を有している場合がある。例えば、格子を形成する炭素が欠けていることがあり、また、格子に六員環以外に五員環や七員環が存在することがある。また、炭素又は炭素以外の元素を含む官能基を有する場合がある。そのような欠陥サイトを利用して原子や原子団をグラフェンと結合させて、所望の性質を発現させることができる。

【0045】

本明細書等において、グラフェンを基本骨格として有する化合物をグラフェン化合物(GC: Graphene Compound)と呼ぶ。なお、本明細書において、単層グラフェンおよびマルチグラフェンはそれぞれグラフェン化合物に含まれる。

【0046】

以下に、グラフェン化合物について詳細を説明する。

【0047】

グラフェン化合物は例えば、グラフェンが炭素以外の原子、又は炭素以外の原子を有する原子団に化学修飾された化合物である。また、グラフェンが、アルキル基、アルキレン基等の炭素を主とした原子団に化学修飾された化合物であってもよい。なお、グラフェンを化学修飾する原子団を、化学修飾基、修飾基、置換基、官能基、又は特性基等と呼ぶ場合がある。ここで、本明細書等において化学修飾とは、置換反応、付加反応、又はその他の反応により、グラフェン、マルチグラフェン、グラフェン化合物、又は酸化グラフェン(後述)に、原子団を導入することをいう。

【0048】

化学修飾は、1種類の原子又は原子団を導入するだけでなく、複数の種類の化学修飾を施し、複数の種類の原子又は原子団を導入することも指す。また、化学修飾は、水素、ハロゲン原子、炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環化合物基を付加する反応も含まれる。また、グラフェンに原子団を導入する反応として、付加反応、置換反応等が挙げられる。また、フリーデル・クラフツ(Friedel-Crafts)反応、ビングル(Bingel)反応等を行ってもよい。グラフェンに対してラジカル付加反応を行ってもよく、シクロ付加反応によりグラフェンと原子団との間に環を形成してもよい。

【0049】

なお、グラフェンの表面と裏面は、それぞれ異なる原子や原子団により化学修飾されていてもよい。また、マルチグラフェンにおいては、それぞれの層が異なる原子や原子団に化学修飾されていてもよい。

【0050】

上述の原子又は原子団により化学修飾されたグラフェン化合物の一例として、酸素又は酸素を含む官能基に化学修飾されたグラフェンが挙げられる。酸素又は酸素を有する官能基により化学修飾されたグラフェン化合物を、酸化グラフェン(GO: Graphene Oxide)と呼ぶ場合がある。なお、本明細書において、酸化グラフェンは多層の酸化グラフェンを含むものとする。

【0051】

酸化グラフェンの例を構造式(300)に示す。構造式(300)にはグラフェン層(Glayer)がエポキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基を有する例を示したが、酸化グラフェンが有する官能基の種類や数は、これに限定されない。

【0052】

10

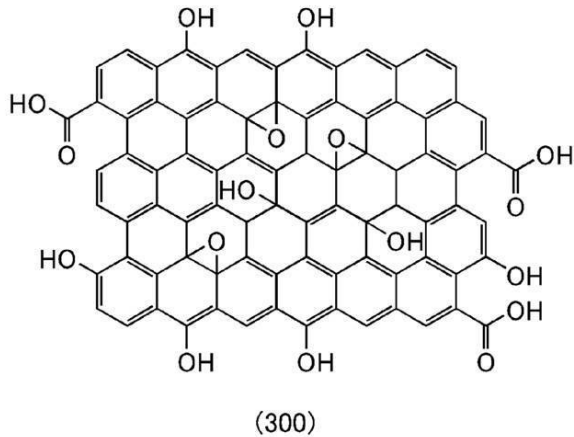
20

30

40

50

## 【化6】



10

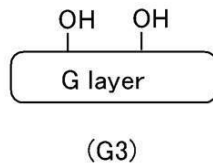
## 【0053】

酸化グラフェンの簡略化した構造を一般式(G3)に示す。一般式(G3)において、G layerはグラフェン層を表す。グラフェン層は、炭素原子が結合して形成されるシート状の層を示しており、層の数は単数でも複数でもよく、グラフェン層が欠陥や官能基を有してもよい。以降、酸化グラフェンとして、一般式(G3)を用いて説明する。なお、一般式(G3)はヒドロキシ基の数を2個示しているが、本発明においてグラフェン層が有する官能基の種類や数は、これに限定されない。

20

## 【0054】

## 【化7】



## 【0055】

次に、酸化グラフェンの作製方法の一例を説明する。酸化グラフェンは、上記グラフェン又はマルチグラフェンを酸化して得ることができる。または、酸化グラフェンは、酸化グラファイトを分離して得ることができる。酸化グラファイトは、グラファイトを酸化して得ることができる。ここで、酸化グラフェンに、さらに上述の原子又は原子団を化学修飾してもよい。

30

## 【0056】

酸化グラフェンを還元して得られる化合物を、RGO (Reduced Graphene Oxide) と呼ぶ場合がある。なお、RGOには、酸化グラフェンに含まれる酸素は全て脱離されずに、一部の酸素又は酸素を含む原子団が炭素に結合した状態で残存する場合がある。

## 【0057】

グラフェン化合物は、複数のグラフェン化合物が部分的に重なりながら1枚のシート状となってもよい。このようなグラフェン化合物を、グラフェン化合物シートと呼ぶ場合がある。グラフェン化合物シートは例えば、厚さが0.33nm以上10nm以下、より好ましくは0.34nmより大きく10μm以下の領域を有する。グラフェン化合物シートは、炭素以外の原子、炭素以外の原子を有する原子団、又はアルキル基等の炭素を主とした原子団等により化学修飾されていてもよい。また、グラフェン化合物シートが有する複数の層のそれぞれにおいて、異なる原子又は原子団により化学修飾されていてもよい。

40

## 【0058】

グラフェン化合物は、炭素で構成される六員環の他に、炭素で構成される五員環や、炭素で構成される七員環以上の多員環を有してもよい。ここで、七員環以上の多員環の近傍で

50

は、リチウムイオンが通過可能な領域が生じる場合がある。

【0059】

また例えば、複数のグラフェン化合物が集まって、シート状の形状となってもよい。

【0060】

グラフェン化合物は平面的な形状を有するため、面接触を可能とする。

【0061】

<化学修飾されたグラフェン化合物>

次に、化学修飾されたグラフェン化合物について説明する。本発明の一態様に係る製造方法により製造されたグラフェン化合物は、例えば、リチウムイオン蓄電池の固体電解質として用いることができる。その場合、正極と負極とをショートさせないために絶縁性を有していなければならない。なお、本発明の一態様に係るグラフェン化合物はリチウムだけではなくナトリウム、マグネシウム、カルシウム等の金属イオンの伝導性も有するため、リチウムイオン蓄電池以外の用途に使用することもできる。本実施の形態においては、そのような金属イオンを代表してリチウムイオンをキャリアとする蓄電装置について説明するが、その他の金属イオンをキャリアとして用いた蓄電装置についても説明を適用することができる。

10

【0062】

純粋なグラフェンは電子伝導性が高いことが知られており、そのままではリチウムイオン蓄電池の固体電解質に用いることはできない。また、酸化グラフェンは電子伝導性が比較的低い、耐還元性に乏しく、電子伝導性が高いRGOに容易に還元されてしまう。これらを安定的に絶縁性とするためには、酸化グラフェン又はグラフェンを化学修飾により絶縁化するのが好ましい。例えば、炭素数の比較的多いアルキル鎖を有する分子により酸化グラフェン又はグラフェンを化学修飾することが考えられる。シート状の酸化グラフェンの両面を、長鎖アルキル基を有する化合物で化学修飾すると、アルキル鎖が電子伝導性に乏しい官能基であることから、複数のシート状の酸化グラフェンの間の距離を広げ電子伝導を阻害するため、絶縁化することができる。

20

【0063】

ただし、アルキル基は無極性の官能基であり、リチウムイオン蓄電池内の電池反応を担うリチウムイオンとの親和性が小さい。そのため、長鎖のアルキル基を有する化合物でグラフェンを化学修飾した場合に、リチウムイオンの移動が阻害され電池反応が阻害される。また、リチウム塩が解離しにくい問題がある。従って、長鎖のアルキル基を有する化合物で化学修飾されたグラフェン化合物を固体電解質として用いたリチウムイオン蓄電池は、出力特性が低い。

30

【0064】

そこで、本発明の一態様に係るグラフェン化合物は、絶縁性を有しながらも同時にリチウムイオンに親和性を有するグラフェン化合物とする。例えば、化学修飾によりエステル基又はカルボキシル基を含む官能基を有するグラフェン化合物とするのが好ましい。エステル基及びカルボキシル基は親水性基にも分類され、その極性によりリチウムイオンとの親和性があり、リチウム塩の解離およびリチウムイオンの移動に寄与することができる。さらに、該グラフェン化合物をリチウムイオン蓄電池の固体電解質として用いる場合、グラフェン化合物が有する官能基のエステル基又はカルボキシル基の数が多いほどリチウムイオンの可動性が向上するため、好ましい。

40

【0065】

エステル基又はカルボキシル基が多くなると分子量が大きくなることから、溶媒へ溶解しづらくなり、グラフェン又は酸化グラフェンを化学修飾する際の反応性が悪くなる場合がある。また、エステル基が多くなると、加水分解が発生しやすくなる場合がある。従って、エステル基又はカルボキシル基の数は1以上10以下が好ましい。

【0066】

また、本発明の一態様に係るグラフェン化合物は、固体電解質としての性質は、ポリマー電解質と比較して、耐熱性が高いことが一つの特徴である。特にリチウムイオン蓄電池は

50

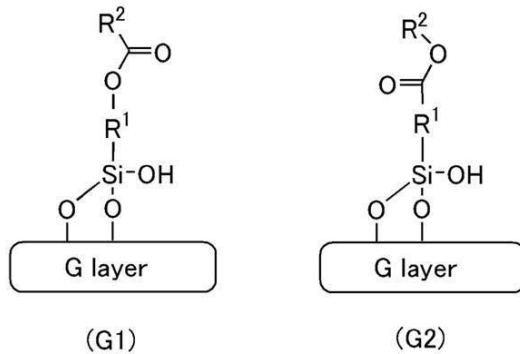
内部の構造物の損傷により予期せぬ反応が生じると、発火や爆発といった大事故に発展する可能性があるため、耐熱性が高いことが重要である。リチウムイオン蓄電池が自動車内等の過酷な環境において使用される場合に、構成物の耐熱性が低いことは大きな問題となる。本発明の一態様に係るグラフェン化合物は耐熱性が高いため、高温の環境にも耐えることができるため、リチウムイオン蓄電池の固体電解質として用いるのに好適である。

【0067】

また、本発明の一態様は、下記一般式(G1)又は一般式(G2)で表されるグラフェン化合物である。

【0068】

【化8】



10

20

【0069】

一般式(G1)および一般式(G2)において、G layerはグラフェン層を表す。

【0070】

一般式(G1)および一般式(G2)において、R<sup>1</sup>は置換又は無置換のアルキル基を表し、R<sup>1</sup>は分岐していても良い。また、R<sup>2</sup>は水素、又は置換若しくは無置換のアルキル基を表し、R<sup>2</sup>は分岐していても良い。なお、一般式(G1)は、エステル基を有することから、エステルに分類される。一般式(G2)において、R<sup>2</sup>がアルキル基の場合、一般式(G2)はエステル基を有することから、エステルに分類される。一般式(G2)において、R<sup>2</sup>が水素の場合、一般式(G2)はカルボキシル基を有することから、カルボン酸に分類される。

30

【0071】

上記一般式(G1)または上記一般式(G2)における置換とは、好ましくは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基のような炭素数1乃至炭素数6のアルキル基や、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基のような炭素数6乃至炭素数10のアリール基のような置換基による置換を表す。また、フッ素またはトリフルオロメタンのような置換基による置換を表す。

【0072】

また、好ましくは、R<sup>1</sup>は置換又は無置換の炭素数1乃至炭素数20のアルキル基である。また、好ましくは、R<sup>2</sup>は水素、又は置換若しくは無置換の炭素数1乃至炭素数20のアルキル基である。グラフェン又は酸化グラフェンと比較して、化学修飾したグラフェン化合物は層間距離が大きくなる場合がある。層間距離が大きいくほど、電子伝導性が低くなる為、固体電解質として使用する場合、正極と負極との間のショート(内部短絡)を防止するには好適である。または、所望の電子伝導性となる層間距離になるように、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>を適宜選択すればよい。

40

【0073】

また、好ましくは、R<sup>1</sup>は置換又は無置換の炭素数1乃至炭素数11のアルキル基である。また、好ましくは、R<sup>2</sup>は置換又は無置換の炭素数1乃至炭素数11のアルキル基である。溶媒への分散性およびイオン伝導性の観点から、本発明の一態様に係るグラフェン化合物は、リチウムイオン蓄電池の固体電解質に用いる材料として好ましい。

50

## 【 0 0 7 4 】

本発明の一態様に係るグラフェン化合物のグラフェンは、その分子量又は構造をただ一つには限定されず、あらゆる大きさのグラフェンが適用可能である。そのため、本発明の一態様に係るグラフェン化合物の分子構造を詳細に特定し、それを完全に表現することは不可能である。そのため本発明の一態様に係る化学修飾されたグラフェン化合物を、少なくとも1つ以上のエステル基を含む置換若しくは無置換の基、又はカルボキシル基を含む置換若しくは無置換の基を有するケイ素化合物により化学修飾されたグラフェン化合物、などと製造方法的な表現により特定することが現実的である場合があり、そのように表現しないことが不可能又は非実際的である場合がある。また、グラフェン層とSiは、上式のように2本のSi-O結合によりグラフェン層に固定化されている場合もあるが、Si-O結合が1本又は3本により固定化されている場合もある。また、結合はSi-O結合に限定されるものではなく、その他の結合により固定化されていてもよい。また、グラフェン層と結合していないSi原子には、ヒドロキシ基やアルコキシ基が結合している場合もある。

10

## 【 0 0 7 5 】

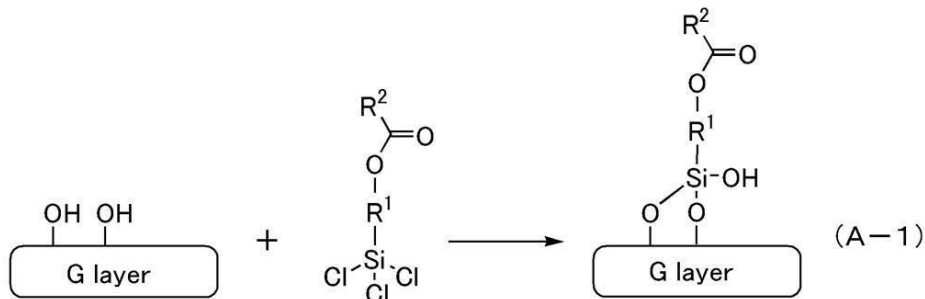
< 化学修飾 >

次に、グラフェン又は酸化グラフェンに化学修飾を施し、化学修飾されたグラフェン化合物を製造する方法について、下記合成スキーム(A-1)及び合成スキーム(A-2)を用いて説明する。

## 【 0 0 7 6 】

【化9】

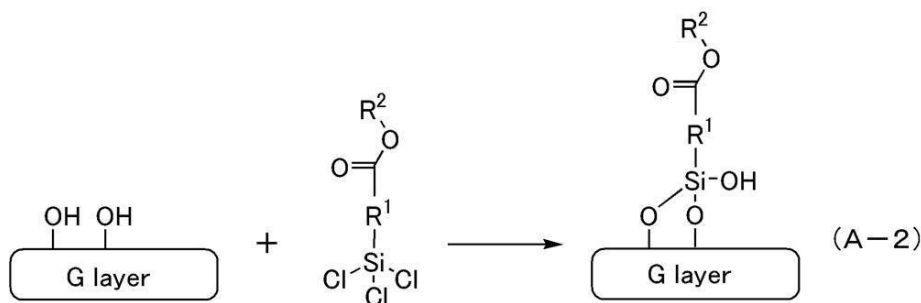
20



30

## 【 0 0 7 7 】

【化10】



40

## 【 0 0 7 8 】

合成スキーム(A-1)及び合成スキーム(A-2)において、G layerはグラフェン層を表す。

## 【 0 0 7 9 】

合成スキーム(A-1)及び合成スキーム(A-2)に示すように、グラフェン又は酸化グラフェンに対し、ルイス塩基の存在下、1つ以上のエステル基又はカルボキシル基を含むケイ素化合物を反応させることで、化学修飾された目的化合物を得ることができる。このような反応をシリル化と呼ぶ場合がある。

## 【 0 0 8 0 】

50

シリル化とは、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシル基、アミド基またはメルカプト基などの水素原子をケイ素原子に置換することを示す。シリル化反応に使用されるケイ素化合物をシリル化剤と呼ぶ場合がある。

【 0 0 8 1 】

ルイス塩基として、アルキルアミン又は複素環式芳香族化合物を用いればよい。具体的には、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、ピリジンから選ばれる一以上を用いればよい。

【 0 0 8 2 】

また、この反応に対して不活性なガス、例えば窒素またはアルゴンなどの希ガスの雰囲気で行うことが好ましい。窒素またはアルゴン雰囲気下では、ケイ素化合物の加水分解またはルイス塩基の酸化などを避けることができ、好ましい。反応の雰囲気は窒素またはアルゴンに限らず、例えば大気でもよい。

10

【 0 0 8 3 】

合成スキーム ( A - 1 ) 及び合成スキーム ( A - 2 ) において、 $R^1$  は置換又は無置換のアルキル基を表し、 $R^1$  は分岐していても良い。 $R^2$  は水素、又は置換若しくは無置換のアルキル基を表し、 $R^2$  は分岐していても良い。

【 0 0 8 4 】

また、好ましくは、 $R^1$  は置換又は無置換の炭素数 1 乃至炭素数 20 のアルキル基である。また、好ましくは、 $R^2$  は水素、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 乃至炭素数 20 のアルキル基である。

20

【 0 0 8 5 】

また、好ましくは、 $R^1$  は置換又は無置換の炭素数 1 乃至炭素数 11 のアルキル基である。また、好ましくは、 $R^2$  は置換又は無置換の炭素数 1 乃至炭素数 11 のアルキル基である。

【 0 0 8 6 】

合成スキーム ( A - 1 ) 及び合成スキーム ( A - 2 ) において、用いることができるルイス塩基としては、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、ピリジン等の有機塩基などが挙げられる。ただし、用いることができるルイス塩基はこれらに限られるものではない。

30

【 0 0 8 7 】

合成スキーム ( A - 1 ) 及び合成スキーム ( A - 2 ) において、用いることができる溶媒としては、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素や、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素や、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類などが挙げられる。ただし、用いることができる溶媒はこれらに限られるものではない。特に、ルイス塩基に 1 級アミンを用い、溶媒に芳香族炭化水素を用いる組み合わせがより好ましい。

【 0 0 8 8 】

合成スキーム ( A - 1 ) 及び合成スキーム ( A - 2 ) に示すケイ素化合物以外にもトリアルコキシシリル基を有するものを用いてもよい。しかし、これらに限定されるものではない。

40

【 0 0 8 9 】

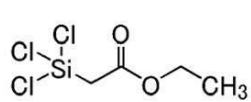
< 具体例 >

ここで、1つ以上のエステル基又はカルボキシル基を有する鎖状のケイ素化合物の例について以下に示す。これらのケイ素化合物を用いることで、1つ以上のエステル基又はカルボキシル基を有する鎖状の基により化学修飾されたグラフェン化合物を作製することができる。なお、化合物 100 乃至化合物 149、及び化合物 156 乃至化合物 161 は、エステル基を有し、エステルに分類される。化合物 150 乃至化合物 155 は、カルボキシル基を有し、カルボン酸に分類される。

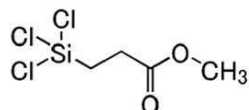
【 0 0 9 0 】

50

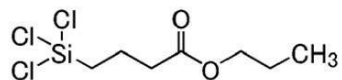
【化 1 1】



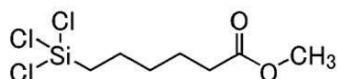
(100)



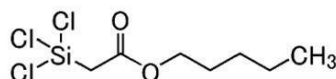
(101)



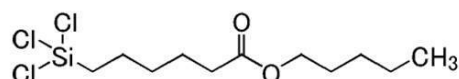
(102)



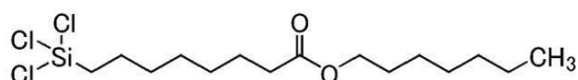
(103)



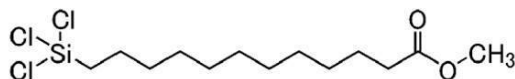
(104)



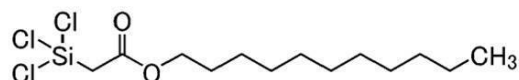
(105)



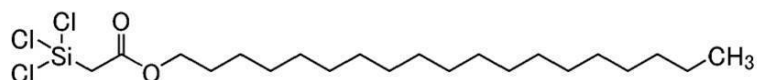
(106)



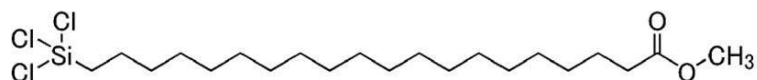
(107)



(108)



(109)



(110)

【 0 0 9 1】

10

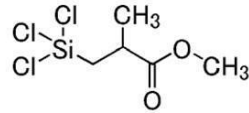
20

30

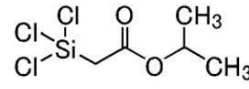
40

50

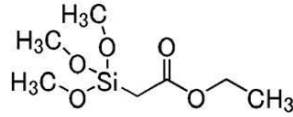
【化 1 2】



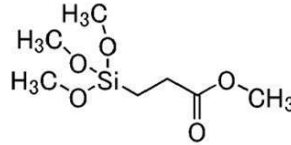
(111)



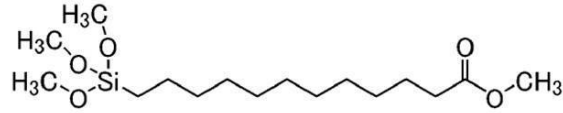
(112)



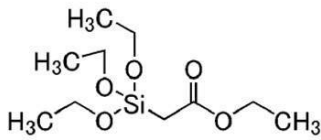
(113)



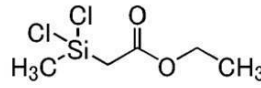
(114)



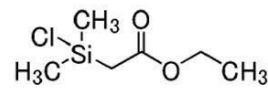
(115)



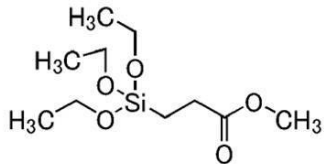
(116)



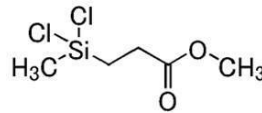
(117)



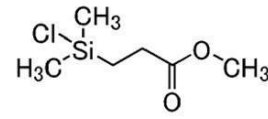
(118)



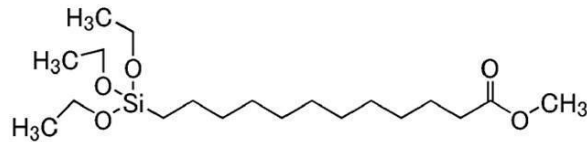
(119)



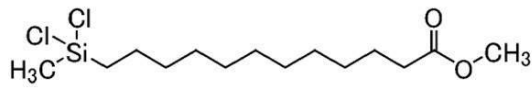
(120)



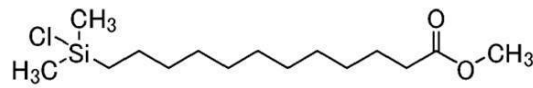
(121)



(122)



(123)



(124)

【 0 0 9 2】

10

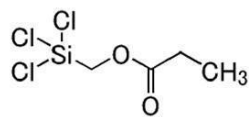
20

30

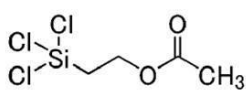
40

50

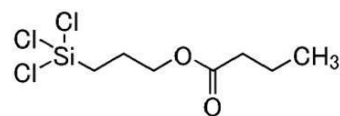
【化 1 3】



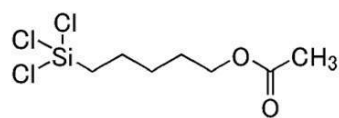
(125)



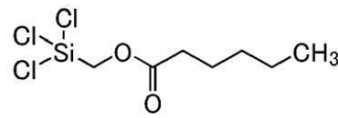
(126)



(127)

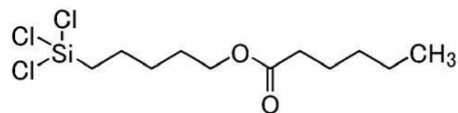


(128)

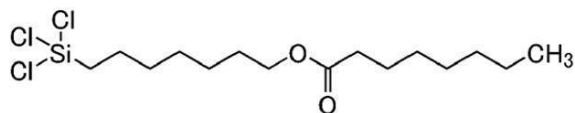


(129)

10

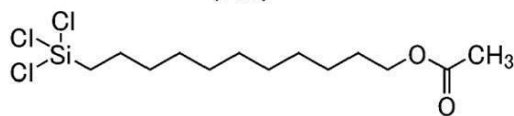


(130)

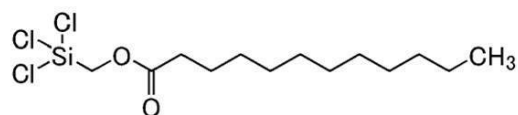


(131)

20

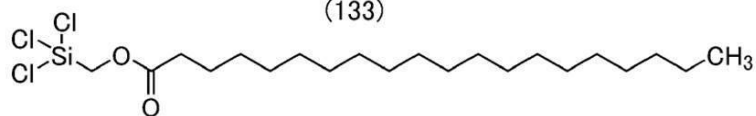


(132)

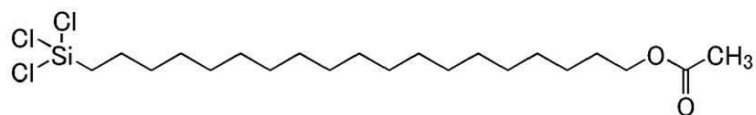


(133)

30



(134)



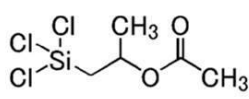
(135)

【 0 0 9 3 】

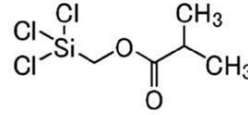
40

50

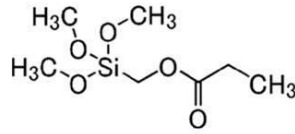
【化 1 4】



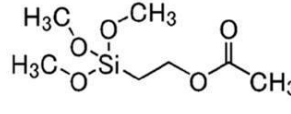
(136)



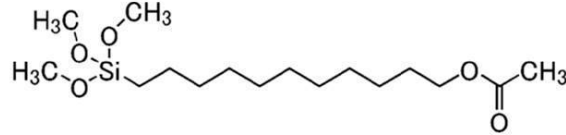
(137)



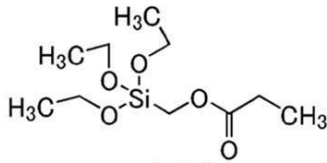
(138)



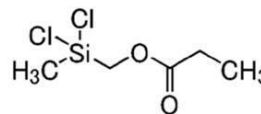
(139)



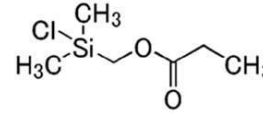
(140)



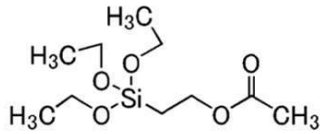
(141)



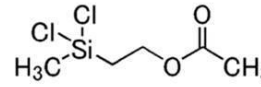
(142)



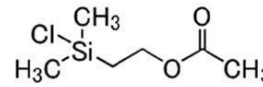
(143)



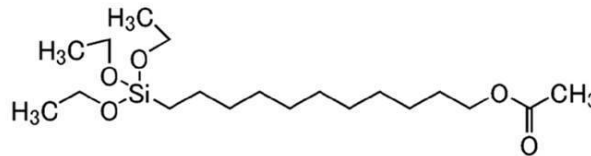
(144)



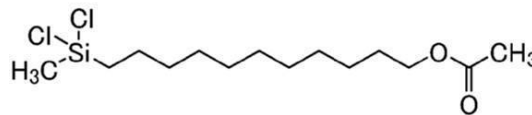
(145)



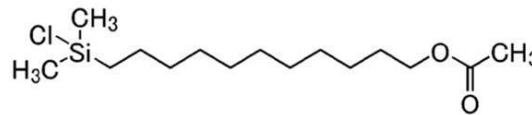
(146)



(147)



(148)



(149)

10

20

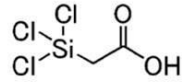
30

40

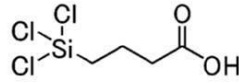
【 0 0 9 4 】

50

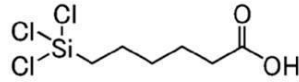
## 【化 1 5】



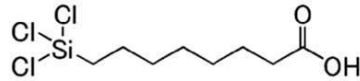
(150)



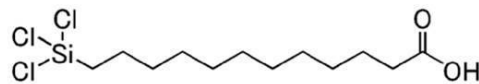
(151)



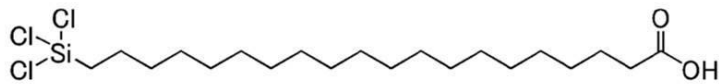
(152)



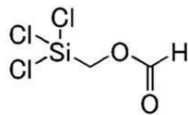
(153)



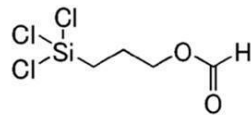
(154)



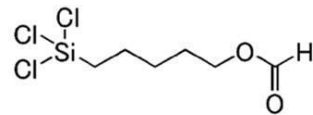
(155)



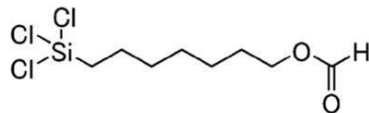
(156)



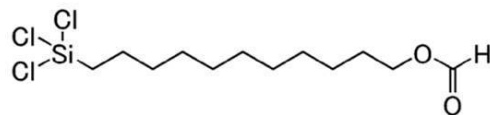
(157)



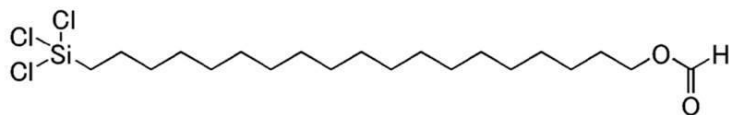
(158)



(159)



(160)



(161)

## 【 0 0 9 5】

以上のようなケイ素化合物を用いることにより、少なくとも1つ以上のエステル基又はカルボキシル基を含む鎖状の基を有するグラフェン化合物を製造することができる。これらのケイ素化合物により化学修飾したグラフェン化合物は、電子伝導性が低く抑えられる一方でリチウムイオン伝導性が高いため、リチウムイオン蓄電池の固体電解質やセパレータに用いる材料として好適である。ただし、本発明の一態様に係るグラフェン化合物は、上述のようなケイ素化合物を用いて作製されることには限定されない。

## 【 0 0 9 6】

なお、本実施の形態において、本発明の一態様について述べた。または、他の実施の形態

10

20

30

40

50

において、本発明の一態様について述べる。ただし、本発明の一態様は、これらに限定されない。例えば、本発明の一態様として、少なくとも1つ以上のエステル基又はカルボキシル基を含む鎖状の基を有するグラフェン化合物の例を示したが、本発明の一態様は、これに限定されない。

【0097】

なお、本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることが可能である。

【0098】

(実施の形態2)

本実施の形態では、本発明の一態様に係るグラフェン化合物を用いた蓄電装置として、リチウムイオン蓄電池の構成を説明する。

【0099】

本発明の一態様にかかるリチウムイオン蓄電池110の作製方法について図1(A)及び図1(B)を用い、以下に説明する。図1(A)はリチウムイオン蓄電池110の外観図である。図1(B)は、図1(A)に示す一点鎖線B1-B2の断面図である。正極集電体100と、正極活物質層101と、固体電解質層であるグラフェン化合物105と、負極活物質層103と、負極集電体102と、が互いに重なり、外装体109により封止された状態の断面模式図である。なお、活物質層は集電体の両面に形成することもでき、リチウムイオン蓄電池を積層構造とすることも可能である。

【0100】

正極の構成

正極について説明する。正極は、正極活物質層101と、正極集電体100とを含む。

【0101】

正極活物質層101に用いられる正極活物質材料としては、リチウムイオン等のキャリアイオンの挿入及び脱離が可能な材料を用いることができ、例えば、オリビン型の結晶構造、層状岩塩型の結晶構造、又はスピネル型の結晶構造を有するリチウム含有材料等が挙げられる。

【0102】

オリビン型構造のリチウム含有材料(一般式 $\text{LiMPO}_4$ (Mは、 $\text{Fe(II)}$ 、 $\text{Mn(II)}$ 、 $\text{Co(II)}$ 又は $\text{Ni(II)}$ ))の代表例としては、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Ni}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ ( $a+b$ は1以下、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ )、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Co}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_c\text{Co}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ ( $c+d+e$ は1以下、 $0 < c < 1$ 、 $0 < d < 1$ 、 $0 < e < 1$ )、 $\text{LiFe}_f\text{Ni}_g\text{Co}_h\text{Mn}_i\text{PO}_4$ ( $f+g+h+i$ は1以下、 $0 < f < 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $0 < h < 1$ 、 $0 < i < 1$ )等がある。

【0103】

例えば、リン酸鉄リチウム( $\text{LiFePO}_4$ )は、安全性、安定性、高容量密度、高電位、初期酸化(充電)時に引き抜けるリチウムイオンの存在等、正極活物質に求められる事項をバランスよく満たしているため、好ましい。

【0104】

層状岩塩型の結晶構造を有するリチウム含有材料としては、例えば、コバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 等のNiCo系(一般式は、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ( $0 < x < 1$ ))、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 等のNiMn系(一般式は、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ( $0 < x < 1$ ))、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 等のNiMnCo系(NMCともいう。一般式は、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ( $x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $x+y < 1$ ))が挙げられる。さらに、 $\text{Li(Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ (MはCo、Ni又はMn)等も挙げられる。

【0105】

特に、 $\text{LiCoO}_2$ は、容量が大きいこと、 $\text{LiNiO}_2$ に比べて大気中で安定であるこ

10

20

30

40

50

と、 $\text{LiNiO}_2$  に比べて熱的に安定であること等の利点があるため、好ましい。

【0106】

スピネル型の結晶構造を有するリチウム含有材料としては、例えば、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 < x < 2$ )、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  ( $0 < x < 2$ )、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  等がある。

【0107】

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等のマンガンを含むスピネル型の結晶構造を有するリチウム含有材料に、少量のニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$  や  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ) ( $\text{M} = \text{Co}$ 、 $\text{Al}$  等)) を混合すると、マンガンの溶出を抑制する、電解質の分解を抑制する等の利点があり好ましい。

10

【0108】

また、正極活物質として、一般式  $\text{Li}(2-j)\text{MSiO}_4$  ( $\text{M}$  は、 $\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 、又は  $\text{Ni}(\text{II})$ ) ( $j$  は 0 以上 2 以下) で表される複合酸化物を用いることができる。一般式  $\text{Li}(2-j)\text{MSiO}_4$  の代表例としては、 $\text{Li}(2-j)\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}(2-j)\text{NiSiO}_4$ 、 $\text{Li}(2-j)\text{CoSiO}_4$ 、 $\text{Li}(2-j)\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}(2-j)\text{Fe}_k\text{Ni}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}(2-j)\text{Fe}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}(2-j)\text{Fe}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}(2-j)\text{Ni}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}(2-j)\text{Ni}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$  ( $k+l$  は 1 以下、 $0 < k < 1$ 、 $0 < l < 1$ )、 $\text{Li}(2-j)\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Co}_q\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}(2-j)\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}(2-j)\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$  ( $m+n+q$  は 1 以下、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $0 < q < 1$ )、 $\text{Li}(2-j)\text{Fe}_r\text{Ni}_s\text{Co}_t\text{Mn}_u\text{SiO}_4$  ( $r+s+t+u$  は 1 以下、 $0 < r < 1$ 、 $0 < s < 1$ 、 $0 < t < 1$ 、 $0 < u < 1$ ) 等が挙げられる。

20

【0109】

また、正極活物質として、 $\text{A}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$  ( $\text{A}$  は  $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、又は  $\text{Mg}$ ) ( $\text{M}$  は  $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Nb}$ 、又は  $\text{Al}$ ) ( $\text{X}$  は  $\text{S}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{As}$ 、又は  $\text{Si}$ ) の一般式で表されるナシコン型化合物を用いることができる。ナシコン型化合物としては、 $\text{Fe}_2(\text{MnO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  等が挙げられる。また、正極活物質として、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_5\text{MO}_4$  ( $\text{M}$  は  $\text{Fe}$  又は  $\text{Mn}$ ) の一般式で表される化合物、 $\text{NaFeF}_3$ 、 $\text{FeF}_3$  等のペロブスカイト型フッ化物、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$  等の金属カルコゲナイド (硫化物、セレン化物、テルル化物)、 $\text{LiMVO}_4$  等の逆スピネル型の結晶構造を有するリチウム含有材料、バナジウム酸化物系 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{LiV}_3\text{O}_8$  等)、マンガンの酸化物、有機硫黄等の材料を用いることができる。

30

【0110】

なお、キャリアイオンが、リチウムイオン以外のアルカリ金属イオンや、アルカリ土類金属イオンの場合、正極活物質として、上記化合物や酸化物において、リチウムの代わりに、アルカリ金属 (例えば、ナトリウムやカリウム等)、アルカリ土類金属 (例えば、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ベリリウム、マグネシウム等) を用いてもよい。例えば、 $\text{NaFeO}_2$  や、 $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$  などのナトリウム含有層状酸化物を正極活物質として用いることができる。

40

【0111】

また、正極活物質として、上記材料を複数組み合わせた材料を用いてもよい。例えば、上記材料を複数組み合わせた固溶体を正極活物質として用いることができる。例えば、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$  と  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の固溶体を正極活物質として用いることができる。

【0112】

正極活物質は、一次粒子の平均粒径が  $50\text{nm}$  以上  $100\mu\text{m}$  以下のものを用いるとよい。

【0113】

正極活物質は負極活物質と共に、蓄電装置の電池反応の中心的役割を担いキャリアイオン

50

の放出及び吸収を行う物質である。蓄電装置の寿命を高めるためには、電池反応の不可逆反応に係る容量が小さい材料であることが好ましく、充放電効率の高い材料であることが好ましい。

【0114】

活物質は電解質と接するため、活物質と電解質とが反応し、反応により活物質が失われ劣化すると、蓄電装置の容量が低下するため、劣化の少ない蓄電装置を実現するためには、蓄電装置内のこのような反応が生じないことが望ましい。

【0115】

電極の導電助剤として、アセチレンブラック（AB）、グラファイト（黒鉛）粒子、カーボンナノチューブ、グラフェン、フラーレンなどを用いることができる。

10

【0116】

導電助剤により、電極中に電子伝導のネットワークを形成することができる。導電助剤により、正極活物質どうしの電子伝導の経路を維持することができる。正極活物質層中に導電助剤を添加することにより、高い電子伝導性を有する正極活物質層101を実現することができる。

【0117】

また、バインダーとして、代表的なポリフッ化ビニリデン（PVDF）の他、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルクロライド、エチレンプロピレンジエンポリマー、フッ素ゴム、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース等を用いることができる。

20

【0118】

正極活物質層101の総量に対するバインダーの含有量は、0.5wt%以上10wt%以下が好ましく、2wt%以上8wt%以下がより好ましく、3wt%以上5wt%以下がさらに好ましい。また、正極活物質層101の総量に対する導電助剤の含有量は、1wt%以上10wt%以下が好ましく、1wt%以上5wt%以下がより好ましい。

【0119】

塗布法を用いて正極活物質層101を形成する場合は、正極活物質とバインダーと導電助剤と分散媒を混合して電極スラリーを作製し、正極集電体100上に塗布して乾燥させればよい。

【0120】

また、正極活物質層101はスパッタ法などにより薄膜状に形成してもよい。

30

【0121】

なお、正極集電体100にはステンレス、金、白金、アルミニウム、チタン等の金属、及びこれらの合金など、電子伝導性の高い材料を用いることができる。また、シリコン、チタン、ネオジウム、スカンジウム、モリブデンなどの耐熱性を向上させる元素が添加されたアルミニウム合金を用いることができる。また、シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成してもよい。シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、コバルト、ニッケル等がある。正極集電体は、箔状、板状（シート状）、網状、パンチングメタル状、エキスパンドメタル状等の形状を適宜用いることができる。

40

【0122】

以上の工程でリチウムイオン蓄電池の正極を作製することができる。

【0123】

負極の構成

次に負極について説明する。負極は、負極活物質層103と、負極集電体102とを含む。負極を形成する工程を以下に説明する。

【0124】

負極活物質層103に用いられる負極活物質として、炭素系材料としては、黒鉛、易黒鉛化性炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化性炭素（ハードカーボン）、カーボンナノチュー

50

ブ、グラフェン、カーボンブラック等がある。黒鉛としては、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、コークス系人造黒鉛、ピッチ系人造黒鉛等の人造黒鉛や、球状化天然黒鉛等の天然黒鉛がある。また、黒鉛の形状としては鱗片状のものや球状のものなどがある。

#### 【0125】

負極活物質として、炭素系材料以外に、リチウムとの合金化・脱合金化反応により充放電反応を行うことが可能な材料も用いることができる。例えば、Ga、Si、Al、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Ag、Zn、Cd、In等のうち少なくとも一つを含む材料を用いることができる。このような元素は炭素と比べて容量が大きく、特にシリコンは理論容量が $4200\text{mAh/g}$ と高く好ましい。このような元素を用いた合金系材料としては、例えば、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Ge}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Sn}$ 、 $\text{SnS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{Sn}_3$ 、 $\text{FeSn}_2$ 、 $\text{CoSn}_2$ 、 $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ 、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 、 $\text{Ag}_3\text{Sn}$ 、 $\text{Ag}_3\text{Sb}$ 、 $\text{Ni}_2\text{MnSb}$ 、 $\text{CeSb}_3$ 、 $\text{LaSn}_3$ 、 $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$ 、 $\text{CoSb}_3$ 、 $\text{InSb}$ 、 $\text{SbSn}$ 等がある。

10

#### 【0126】

また、負極活物質として、 $\text{SiO}$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、リチウムチタン酸化物( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )、リチウム-黒鉛層間化合物( $\text{Li}_x\text{C}_6$ )、五酸化ニオブ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )、酸化タングステン( $\text{WO}_2$ )、酸化モリブデン( $\text{MoO}_2$ )等の酸化物を用いることができる。

#### 【0127】

また、負極活物質として、リチウムと遷移金属の複窒化物である、 $\text{Li}_3\text{N}$ 型構造をもつ $\text{Li}(3-x)\text{M}_x\text{N}$ (MはCo、Ni又はCu)を用いることができる。例えば、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}_3$ は大きな充放電容量( $900\text{mAh/g}$ 、 $1890\text{mAh/cm}^3$ )を示し好ましい。

20

#### 【0128】

リチウムと遷移金属の複窒化物を用いると、負極活物質中にリチウムを含むため、正極活物質としてリチウムを含まない $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_3\text{O}_8$ 等の材料と組み合わせることができる。なお、正極活物質にリチウムを含む材料を用いる場合でも、あらかじめ正極活物質に含まれるリチウムを脱離させることで、負極活物質としてリチウムと遷移金属の複窒化物を用いることができる。

#### 【0129】

また、コンバージョン反応が生じる材料を負極活物質として用いることもできる。例えば、酸化コバルト( $\text{CoO}$ )、酸化ニッケル( $\text{NiO}$ )、酸化鉄( $\text{FeO}$ )等の、リチウムと合金化反応を行わない遷移金属酸化物を負極活物質に用いてもよい。コンバージョン反応が生じる材料としては、さらに、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等の酸化物、 $\text{CoS}_{0.89}$ 、 $\text{NiS}$ 、 $\text{CuS}$ 等の硫化物、 $\text{Zn}_3\text{N}_2$ 、 $\text{Cu}_3\text{N}$ 、 $\text{Ge}_3\text{N}_4$ 等の窒化物、 $\text{NiP}_2$ 、 $\text{FeP}_2$ 、 $\text{CoP}_3$ 等のリン化物、 $\text{FeF}_3$ 、 $\text{BiF}_3$ 等のフッ化物でも起こる。

30

#### 【0130】

負極活物質は、一例としては、粒径が $50\text{nm}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下のものを用いるとよい。

#### 【0131】

なお、正極活物質層101においても負極活物質層103においても、活物質材料は複数の材料を特定の割合で組み合わせて用いてもよい。活物質層に複数の材料を用いることで、より詳細に活物質層の性能を選択することができる。

40

#### 【0132】

電極の導電助剤として、アセチレンブラック(AB)、グラファイト(黒鉛)粒子、カーボンナノチューブ、グラフェン、フラーレンなどを用いることができる。

#### 【0133】

導電助剤により、電極中に電子伝導のネットワークを形成することができる。導電助剤により、負極活物質どうしの電子伝導の経路を維持することができる。負極活物質層中に導電助剤を添加することにより、高い電子伝導性を有する負極活物質層103を実現するこ

50

とができる。

【0134】

また、バインダーとして、代表的なポリフッ化ビニリデン（P V D F）の他、ポリイミド、ポリビニルクロライド、エチレンプロピレンジエンポリマー、スチレン-ブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロースナトリウム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース等を用いることができる。

【0135】

負極活物質層103の総量に対するバインダーの含有量は、1wt%以上10wt%以下が好ましく、2wt%以上8wt%以下がより好ましく、3wt%以上5wt%以下がさらに好ましい。また、負極活物質層103の総量に対する導電助剤の含有量は、1wt%以上10wt%以下が好ましく、1wt%以上5wt%以下がより好ましい。

10

【0136】

次いで、負極集電体102上に負極活物質層103を形成する。塗布法を用いて負極活物質層103を形成する場合は、負極活物質とバインダーと導電助剤と分散媒を混合してスラリーを作製し、負極集電体102に塗布して乾燥させる。また、乾燥後に必要があればプレス処理を行ってもよい。

【0137】

また、負極活物質層103はスパッタ法などにより薄膜状に形成してもよい。

【0138】

なお、負極集電体102には、ステンレス、金、白金、鉄、銅、チタン、タンタル等の金属、及びこれらの合金など、電子伝導性が高く、リチウム等のキャリアイオンと合金化しない材料を用いることができる。また、シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成してもよい。シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、コバルト、ニッケル等がある。負極集電体102は、箔状、板状（シート状）、網状、円柱状、コイル状、パンチングメタル状、エキスパンドメタル状等の形状を適宜用いることができる。負極集電体102は、厚みが5 $\mu$ m以上30 $\mu$ m以下のものを用いるとよい。また、電極集電体の表面の一部に、グラファイトなどを用いてアンダーコート層を設けてもよい。また、負極活物質としてリチウムチタン酸化物（ $Li_4Ti_5O_{12}$ ）のような高電位材料を使用する場合、負極集電体102にアルミニウムを用いることができる。

20

【0139】

以上の工程でリチウムイオン蓄電池の負極を作製することができる。

【0140】

固体電解質層の構成

本発明の一態様に係るグラフェン化合物を固体電解質層に用いる場合、該グラフェン化合物にリチウム塩を混合して用いてもよい。

【0141】

例えば、本発明の一態様に係るグラフェン化合物をテトラヒドロフラン（THF）に分散させた分散液と、リチウム塩をTHFに分散させた溶液と、を混合する。次に、これを、固体電解質層を形成する材料に1又は複数滴を滴下し、ホットプレート上で簡易的に乾燥し、その後90の温度にて減圧下乾燥して固体電解質層を形成する。当該固体電解質層はフィルム状となる場合がある。当該固体電解質層を正極と負極との間に挟み、外装体に収納する。

40

【0142】

本発明の一態様に係るグラフェン化合物は、エステル基又はカルボキシル基を含む官能基を有することから、溶媒への分散性が高い。溶媒への分散性が高いことから、上記方法で固体電解質層を形成する際に、フィルム状に形成しやすい。

【0143】

50

例えば、リチウム塩として、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等から選ばれた一又は複数をを用いることができる。

【0144】

なお、本発明の一態様に係るグラフェン化合物を固体電解質層に用いるためのリチウム塩の混合方法は、これに限定されない。

【0145】

また、前述のリチウム塩を混合したグラフェン化合物に、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質またはポリマー電解質の一以上を混合し、それを固体電解質層として使用してもよい。

【0146】

例えば、酸化物系電解質として、 $\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{TiO}_{2.94}$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $50\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 50\text{Li}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_3 \cdot 3\text{NO}_{.46}$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.07}\text{Al}_{0.69}\text{Ti}_{1.46}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 等から選ばれた一又は複数をを用いることができる。

【0147】

例えば、硫化物系電解質として、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$ 、 $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 等から選ばれた一又は複数をを用いることができる。

【0148】

例えば、ポリマー電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンイミン等から選ばれた一又は複数をを用いることができる。また、ポリマー電解質にリチウム塩を溶解させたものを用いることもできる。

【0149】

固体電解質層は複数層としてもよい。すなわち、第1の固体電解質層及び第2の固体電解質層をそれぞれ異なる方法で作製し、これを併せて蓄電装置に用いることができる。また、第1の固体電解質層及び第2の固体電解質層は同じ方法で作製してもよい。

【0150】

さらに、蓄電装置が可撓性を有していてもよく、可撓性を有する蓄電装置に変形応力がかかる場合にも、第1の固体電解質層と第2の固体電解質層との界面において、両方の固体電解質層が摺動することにより応力を緩和することができるため、複数の固体電解質層を用いた構造は、可撓性を有する蓄電装置の固体電解質層の構造としても適している。

【0151】

セパレータの構成

セパレータについて説明する。セパレータは、両極の接触を防ぐ絶縁性能と、イオンの伝導性がなければならない。

【0152】

固体電池においては、固体電解質層がセパレータの機能を兼ね備えていてもよい。セパレータの材料として、本発明の一態様に係る固体電解質層となるグラフェン化合物を使用することができる(図1(B)参照)。

【0153】

また、固体電解質層となるグラフェン化合物とは別に、セパレータも使用してもよい。セパレータの材料として、フッ素系ポリマー、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリアクリ

10

20

30

40

50

ロニトリル、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソブレン、ポリウレタン系高分子及びこれらの誘導体、セルロース、紙、不織布、ガラス繊維から選ばれる一種を単独で、又は二種以上を組み合わせて用いることができる。特性の異なる二つのセパレータを併せて用いることにより、一方のセパレータを単独で用いる場合と比べ、蓄電装置のセパレータの性能を多彩に選択することができるようになる。

#### 【0154】

次に、固体電解質層及びセパレータを蓄電装置に組み込む方法としては、固体電解質層及びセパレータを、正極及び負極の間に挟みこむ方法が可能である。また、正極又は負極の一方に固体電解質層及びセパレータを載置し、正極又は負極のもう一方を併せる方法も可能である。正極、負極、固体電解質層及びセパレータを外装体に収納することにより、蓄電装置を形成することができる。

10

#### 【0155】

固体電解質層及びセパレータを組み込んだリチウムイオン蓄電池120の構造を示す模式図を図2に示す。図2は正極活物質層101、負極活物質層103、固体電解質層であるグラフェン化合物105及びセパレータ107を拡大した図である。正極活物質層101と負極活物質層103の間に、固体電解質層であるグラフェン化合物105及びセパレータ107は配置される。セパレータ107の繊維の隙間に固体電解質層であるグラフェン化合物105が埋まっており、固体電解質層であるグラフェン化合物105は正極活物質層101及び負極活物質層103と接触している。この様な構造にすることにより、正極と負極の短絡を防ぐ効果が高くなるので好ましい。なお、例として繊維状のセパレータを示したが、セパレータの形状はこれに限られない。

20

#### 【0156】

また、固体電解質層及びセパレータを正極又は負極の一方の両面を覆うことができる大きさのシート状若しくはエンベロープ状に形成し、固体電解質層及びセパレータに包まれた電極とすると、蓄電装置の製造上、電極を機械的な損傷から保護することができ、電極の取り扱いが容易となる。固体電解質層及びセパレータに包まれた電極ともう一方の電極とを、併せて外装体に収納することにより、蓄電装置を形成することができる。

#### 【0157】

さらに、セパレータ107及びグラフェン化合物105はそれぞれ複数層としてもよい。例えば、第1のセパレータ、第1の固体電解質層であるグラフェン化合物、第2のセパレータ、第2の固体電解質層であるグラフェン化合物をこの順で重ねてもよい。複数層用いる場合、セパレータ107の繊維の隙間に固体電解質層であるグラフェン化合物105が埋まり、固体電解質層であるグラフェン化合物105は正極活物質層101及び負極活物質層103と接触させるようにしてもよい。

30

#### 【0158】

さらに、蓄電装置が可撓性を有していてもよく、可撓性を有する蓄電装置に変形応力がかかる場合にも、第1のセパレータと第2のセパレータとの界面において、両セパレータが摺動することにより応力を緩和することができるため、複数のセパレータを用いた構造は、可撓性を有する蓄電装置のセパレータの構造としても適している。

40

#### 【0159】

以上の工程でリチウムイオン蓄電池にセパレータを組み込むことができる。

#### 【0160】

##### 外装体の構成

次に、外装体109について説明する。外装体109には、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、アイオノマー、ポリアミド等の材料を有する膜上に、アルミニウム、ステンレス、銅、ニッケル等の可撓性に優れた金属薄膜を設け、さらに該金属薄膜上に外装体の外面としてポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂等の絶縁性合成樹脂膜を設けた三層構造のフィルムを用いることができる。このような三層構造とすることで

50

、電解質や気体の透過を遮断するとともに、絶縁性を確保し、併せて耐電解質性を有する。耐電解質性とは、電解質によって腐食しないことを示す。外装体を内側に折り曲げて重ねて、又は、2つの外装体それぞれの内面を向い合せて重ねて熱を加えることにより、内面の材料が融け2つの外装体を融着することができ、封止構造を作製することができる。

#### 【0161】

外装体が融着等され封止構造が形成されている箇所を封止部とすると、外装体を内側に折り曲げて重ねた場合は、折り目以外の箇所に封止部が形成され、外装体の第1の領域と、該第1の領域と重なる第2の領域とが融着等された構造となる。また、2枚の外装体を重ねた場合は熱融着等の方法で外周すべてに封止部が形成される。

#### 【0162】

##### 可撓性の蓄電装置

本実施の形態にて示された各部材の材料から、可撓性を有する材料を選択して用いると、可撓性を有するリチウムイオン蓄電池を作製することができる。近年、変形可能なデバイスの研究及び開発が盛んである。そのようなデバイスに用いる蓄電装置として、可撓性を有する蓄電装置の需要が生じている。

#### 【0163】

2枚のフィルムを外装体として電極・電解質など電池材料1805を挟む蓄電装置を湾曲させた場合には、蓄電装置の曲率中心1800に近い側のフィルム1801の曲率半径1802は、曲率中心1800から遠い側のフィルム1803の曲率半径1804よりも小さい(図3(A))。蓄電装置を湾曲させて断面を円弧状とすると曲率中心1800に近いフィルムの表面には圧縮応力がかかり、曲率中心1800から遠いフィルムの表面には引っ張り応力がかかる(図3(B))。

#### 【0164】

可撓性を有するリチウムイオン蓄電池を変形させたとき、外装体に大きな応力がかかるが、外装体の表面に凹部又は凸部で形成される模様を形成すると、蓄電装置の変形により圧縮応力や引っ張り応力がかかったとしても、ひずみによる影響を抑えることができる。そのため、蓄電装置は、曲率中心に近い側の外装体の曲率半径が50mm好ましくは30mmとなる範囲で変形することができる。

#### 【0165】

面の曲率半径について、図4を用いて説明する。図4(A)において、曲面1700を切断した平面1701において、曲面1700に含まれる曲線1702の一部を円の弧に近似して、その円の半径を曲率半径1703とし、円の中心を曲率中心1704とする。図4(B)に曲面1700の上面図を示す。図4(C)に、平面1701で曲面1700を切断した断面図を示す。曲面を平面で切断するとき、曲面に対する平面の角度や切断する位置に応じて、断面に現れる曲線の曲率半径は異なるものとなるが、本明細書等では、最も小さい曲率半径を面の曲率半径とする。

#### 【0166】

なお、蓄電装置の断面形状は、単純な円弧状に限定されず、一部が円弧を有する形状にすることができ、例えば図3(C)に示す形状や、図3(D)に示す波状又はS字形状などとすることもできる。蓄電装置の曲面が複数の曲率中心を有する形状となる場合は、複数の曲率中心それぞれにおける曲率半径の中で、最も曲率半径が小さい曲面において、2枚の外装体の曲率中心に近い方の外装体の曲率半径が、50mm好ましくは30mmとなる範囲で蓄電装置が変形することができる。

#### 【0167】

##### 蓄電装置の組み立て及びエージング

次に、上述の構成部材を組み合わせて、外装体109を封止することにより図1(A)及び図1(B)に示す通り、正極集電体100と、正極活物質層101と、固体電解質層であるグラフェン化合物105と、負極活物質層103と、負極集電体102とを積み重ね、外装体109により封止された状態とする。

#### 【0168】

10

20

30

40

50

次に、エージング工程を行ってもよい。まず環境温度を例えば室温程度に保ち、低いレートで一定電圧まで定電流充電を行う。次に、充電により外装体内部の領域に発生したガスを、外装体外部に放出させる。次に、さらに初回の充電よりも高いレートで充電を行う。

【0169】

その後、やや高い温度環境下で長時間保存する。例えば40以上の環境下で24時間以上保存する。

【0170】

やや高い温度環境下で長時間保存した後、再び外装体内部の領域に発生したガスを放出させる。さらに室温環境下で放電し、同レートにて充電し、再び同レートで放電した後、さらに同レートで充電する。そして、同レートで放電することによりエージング工程を終了する。

10

【0171】

以上のようにして、本発明に係る蓄電装置を製造することができる。

【0172】

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることで実施することが可能である。

【0173】

なお、本明細書等においては、ある一つの実施の形態において述べる図又は文章において、少なくとも一つの具体例が記載される場合、その具体例の上位概念を導き出すことは、当業者であれば容易に理解される。したがって、ある一つの実施の形態において述べる図又は文章において、少なくとも一つの具体例が記載される場合、その具体例の上位概念も、発明の一態様として開示されているものであり、発明の一態様を構成することが可能である。そして、その発明の一態様は、明確であると言える。

20

【0174】

なお、本明細書等においては、少なくとも図に記載した内容（図の中の一部でもよい）は、発明の一態様として開示されているものであり、発明の一態様を構成することが可能である。したがって、ある内容について、図に記載されていれば、文章を用いて述べていなくても、その内容は、発明の一態様として開示されているものであり、発明の一態様を構成することが可能である。同様に、図の一部を取り出した図についても、発明の一態様として開示されているものであり、発明の一態様を構成することが可能である。そして、その発明の一態様は明確であると言える。

30

【0175】

（実施の形態3）

本実施の形態では、本発明の一態様に係る蓄電装置を電子機器に実装する例について説明する。

【0176】

蓄電装置を電子機器に実装する例を図5に示す。蓄電装置を適用した電子機器として、例えば、テレビジョン装置（テレビ、又はテレビジョン受信機ともいう）、コンピュータ用などのモニタ、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、デジタルフォトフレーム、携帯電話機（携帯電話、携帯電話装置ともいう）、携帯型ゲーム機、携帯情報端末、音響再生装置、パチンコ機などの大型ゲーム機などが挙げられる。

40

【0177】

また、蓄電装置を、家屋やビルの内壁または外壁や、自動車の内装または外装の曲面に沿って組み込むことも可能である。

【0178】

図5（A）は、携帯電話機の一例を示している。携帯電話機7400は、筐体7401に組み込まれた表示部7402の他、操作ボタン7403、外部接続ポート7404、スピーカ7405、マイク7406などを備えている。なお、携帯電話機7400は、蓄電装置7407を有している。

【0179】

図5（B）は、携帯電話機7400を湾曲させた状態を示している。携帯電話機7400

50

を外部の力により変形させて全体を湾曲させると、その内部に設けられている蓄電装置 7407 も湾曲される。また、その時、曲げられた蓄電装置 7407 の状態を図 5 (C) に示す。蓄電装置 7407 は薄型の蓄電装置である。蓄電装置 7407 は曲げられた状態で固定されている。なお、蓄電装置 7407 は集電体と電氣的に接続されたリード電極を有している。

【0180】

図 5 (D) は、バングル型の表示装置の一例を示している。携帯表示装置 7100 は、筐体 7101、表示部 7102、操作ボタン 7103、及び蓄電装置 7104 を備える。また、図 5 (E) に曲げられた蓄電装置 7104 の状態を示す。蓄電装置 7104 は曲げられた状態で使用者の腕への装着時に、筐体に変形して蓄電装置 7104 の一部または全部の曲率が変化する。なお、曲線の任意の点における曲がり具合を相当する円の半径の値で表したものが曲率半径であり、曲率半径の逆数を曲率と呼ぶ。具体的には、曲率半径が 40 mm 以上 150 mm 以下の範囲内で筐体または蓄電装置 7104 の主表面の一部または全部が変化する。蓄電装置 7104 の主表面における曲率半径が 40 mm 以上 150 mm 以下の範囲であれば、高い信頼性を維持できる。

10

【0181】

また、可撓性を有し、外部から力を加えて曲げることができる蓄電装置は、様々な電子機器において空間効率よく搭載することができる。例えば図 5 (F) に示すストーブ 7500 は、本体 7512 にモジュール 7511 が取り付けられ、モジュール 7511 は、蓄電装置 7501、モーター、ファン、送風口 7511a、熱電発電装置を有する。ストーブ 7500 では、開口部 7512a から燃料を投入、着火した後、蓄電装置 7501 の電力を用いてモジュール 7511 のモーターとファンを回転させ、送風口 7511a から外気をストーブ 7500 の内部に送ることができる。このように外気を効率よく取り込めるため火力の強いストーブとすることが可能である。さらに、燃料の燃焼に得た熱エネルギーを用いて、上部のグリル 7513 において調理することが可能である。また該熱エネルギーをモジュール 7511 の熱電発電装置により電力に変換し、蓄電装置 7501 に充電することができる。さらに、蓄電装置 7501 に充電された電力を外部端子 7511b より出力することができる。

20

【0182】

また、図 6 (A) に示すようなウェアラブルデバイスに、本発明の一態様に係るグラフェン化合物を用いた蓄電装置を搭載することができる。

30

【0183】

例えば、図 6 (A) に示すような眼鏡型デバイス 400 に搭載することができる。眼鏡型デバイス 400 は、フレーム 400a と、表示部 400b を有する。湾曲を有するフレーム 400a のテンプル部に蓄電装置を搭載することで、重量バランスがよく継続使用時間の長い眼鏡型デバイス 400 とすることができる。

【0184】

また、ヘッドセット型デバイス 401 に搭載することができる。ヘッドセット型デバイス 401 は、少なくともマイク部 401a と、フレキシブルパイプ 401b と、イヤフォン部 401c を有する。フレキシブルパイプ 401b 内やイヤフォン部 401c 内に蓄電装置を設けることができる。

40

【0185】

また、身体に直接取り付け可能なデバイス 402 に搭載することができる。デバイス 402 の薄型の筐体 402a の中に、蓄電装置 402b を設けることができる。

【0186】

また、衣服に取り付け可能なデバイス 403 に搭載することができる。デバイス 403 の薄型の筐体 403a の中に、蓄電装置 403b を設けることができる。

【0187】

また、腕時計型デバイス 405 に搭載することができる。腕時計型デバイス 405 は表示部 405a およびベルト部 405b を有し、表示部 405a またはベルト部 405b に、

50

蓄電装置を設けることができる。

【0188】

表示部405aには、時刻だけでなく、メールや電話の着信等、様々な情報を表示することができる。

【0189】

また、腕時計型デバイス405は、腕に直接巻きつけるタイプのウェアラブルデバイスであるため、使用者の脈拍、血圧等を測定するセンサを搭載してもよい。使用者の運動量および健康に関するデータを蓄積し、健康維持に役立てることができる。

【0190】

また、ベルト型デバイス406に搭載することができる。ベルト型デバイス406は、ベルト部406aおよびワイヤレス給電受電部406bを有し、ベルト部406aの内部に、蓄電装置を搭載することができる。

10

【0191】

図6(B)は、情報処理装置200の外観の一例を説明する投影図である。本実施の形態で説明する情報処理装置200は、演算装置210と入出力装置220と、表示部230と、蓄電装置250とを有する。

【0192】

情報処理装置200は、通信部を有し、通信部は、ネットワークに情報を供給し、ネットワークから情報を取得する機能を備える。また、通信部を用いて特定の空間に配信された情報を受信して、受信した情報に基づいて、画像情報を生成してもよい。例えば、学校または大学等の教室で配信される教材を受信して表示して、教科書に用いることができる。または、企業等の会議室で配信される資料を受信して表示することができる。

20

【0193】

なお、本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることが可能である。

【0194】

(実施の形態4)

本実施の形態では、本発明の一態様に係る蓄電装置を車両に搭載する例について説明する。

【0195】

蓄電装置を車両に搭載すると、ハイブリッド車(HEV)、電気自動車(EV)、又はプラグインハイブリッド車(PHEV)等の次世代クリーンエネルギー自動車を実現できる。

30

【0196】

図7(A)に示す自動車8400は、蓄電装置8402を有しているハイブリッド車(HEV)の例である。蓄電装置8402は、車両の駆動のための電源、またはヘッドライト8401などの電源として用いられる。

【0197】

図7(B)に示す自動車8500は、電気自動車(EV)であり、自動車8500が有する蓄電装置にプラグイン方式や非接触給電方式等により外部の充電設備から電力供給を受けて、充電することができる。図7(B)に、地上設置型の充電装置8021から自動車8500に搭載された蓄電装置に、ケーブル8022を介して充電を行っている状態を示す。充電に際しては、充電方法やコネクタの規格等はCHAdeMO(登録商標)やコンボ等の所定の方式で適宜行えばよい。充電装置8021は、商用施設に設けられた充電ステーションでもよく、また家庭の電源であってもよい。例えば、プラグイン技術によって、外部からの電力供給により自動車8500に搭載された蓄電装置を充電することができる。充電は、ACDCコンバータ等の変換装置を介して、交流電力を直流電力に変換して行うことができる。

40

【0198】

また、図示しないが、受電装置を車両に搭載し、地上の送電装置から電力を非接触で供給して充電することもできる。この非接触給電方式の場合には、道路や外壁に送電装置を組み込むことで、停車中に限らず走行中に充電を行うこともできる。また、この非接触給電の方式を利用して、車両どうしで電力の送受信を行ってもよい。さらに、車両の外装部に

50

太陽電池を設け、停車時や走行時に蓄電装置の充電を行ってもよい。このような非接触での電力の供給には、電磁誘導方式や磁界共鳴方式を用いることができる。

【0199】

また、車両に搭載した蓄電装置を車両以外の電力供給源として用いることもできる。この場合、電力需要のピーク時に商用電源を用いることを回避することができる。

【0200】

また、図8を用いて、本発明の一態様を用いた二輪車の一例について説明する。

【0201】

図8に示すスクータ8600は、蓄電装置8602、サイドミラー8601、方向指示灯8603を備える。蓄電装置8602は、方向指示灯8603に電気を供給することができる。

10

【0202】

また、図8に示すスクータ8600は、座席下収納8604に、蓄電装置8602を収納することができる。蓄電装置8602は、座席下収納8604が小型であっても、座席下収納8604に収納することができる。

【0203】

本実施の形態で用いる蓄電装置8602は、耐熱性が高いため、車両のような過酷な環境においても長期の使用を実現することが可能である。また、本実施の形態で用いる蓄電装置8602は、使用環境における温度範囲が広いため、有用である。

【0204】

なお、本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることが可能である。

20

【実施例】

【0205】

本実施例では、実施の形態1で説明した本発明の一態様に係るグラフェン化合物の合成例について説明する。

【0206】

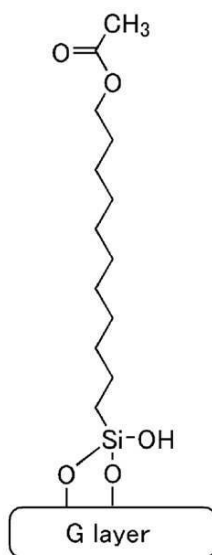
<合成例1>

まず、下記に示す構造式(202)で表される構造を有する酸化グラフェンの合成例について説明する。

【0207】

【化16】

30



(202)

40

【0208】

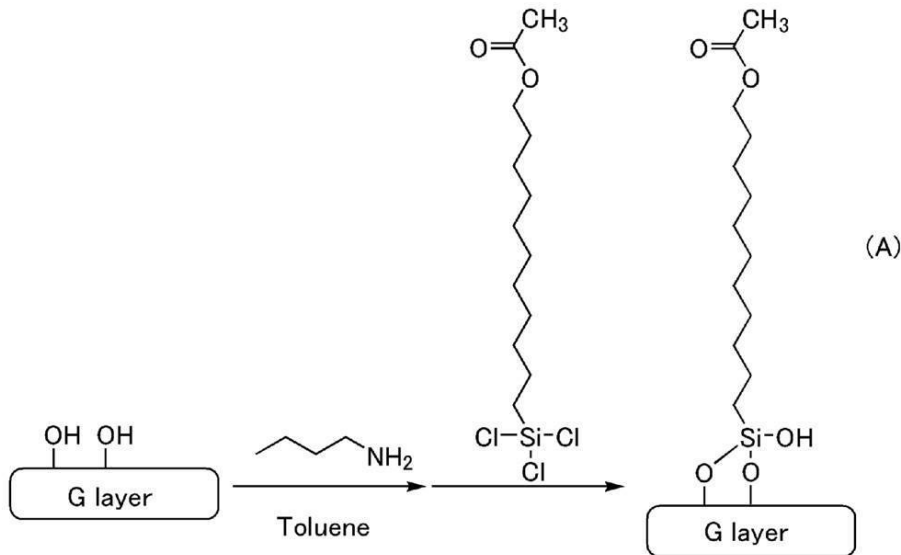
まず、フラスコに酸化グラフェン(株式会社仁科マテリアル製、製品名: Rap d GO

50

(TQ-11)-1) 0.41 g、n-ブチルアミン 5.6 g (77 mmol) を加えた。この混合液に窒素気流下で、超音波を 5 分照射し、さらに 60 で 1 時間攪拌した。攪拌後、この混合液を室温まで降温し、トルエン 20 mL を加え、超音波を 5 分照射した。この混合液を 0 に冷却後、11-アセトキシウンデシルトリクロロシラン 11 g (31 mmol) を滴下し、60 で 5 時間攪拌した。攪拌後、この混合液にトルエンを加えて洗浄し、ろ取物を吸引濾過により回収した。得られたろ取物をさらにエタノール、アセトンにより洗浄した。得られたろ取物を乾燥し、目的物の黒色粉末 (試料 1) を 0.52 g 得た。下記に本合成スキーム (A) を示す。

【0209】

【化17】



10

20

【0210】

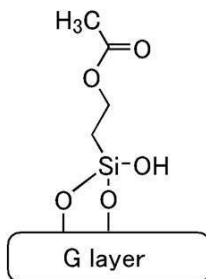
<合成例 2>

次に、実施の形態 1 で説明した本発明の一態様に係るグラフェン化合物の他の合成例について示す。すなわち、下記に示す構造式 (203) で表される構造を有する酸化グラフェンの合成例について説明する。

30

【0211】

【化18】



(203)

40

【0212】

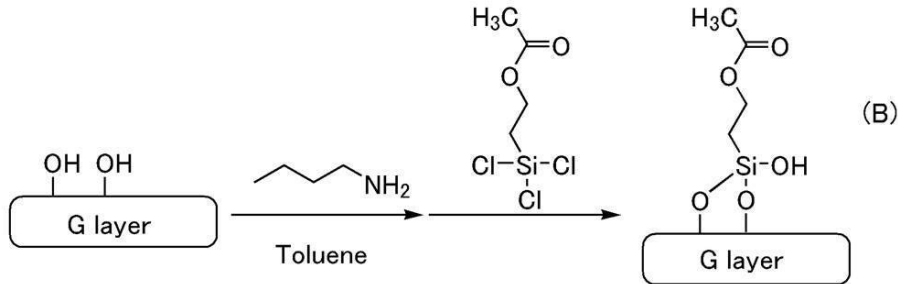
まず、フラスコに酸化グラフェン (株式会社仁科マテリアル製、製品名: Rap d GO (TQ-11)-1) 0.61 g、n-ブチルアミン 8.4 g (120 mmol) を加えた。この混合液に窒素気流下で、超音波を 5 分照射し、さらに 60 で 1 時間攪拌した。攪拌後、この混合液を室温まで降温し、トルエン 30 mL を加え、超音波を 5 分照射した。この混合液を 0 に冷却後、2-アセトキシエチルトリクロロシラン 10 g (47 mmol) を滴下し、60 で 5 時間攪拌した。攪拌後、この混合液にトルエンを加えて洗浄

50

し、ろ取物を吸引濾過により回収した。得られたろ取物をさらにエタノール、アセトンにより洗浄した。得られたろ取物を乾燥し、目的物の黑色粉末（試料 2）を 0.74 g 得た。下記に本合成スキーム（B）を示す。

【0213】

【化19】



10

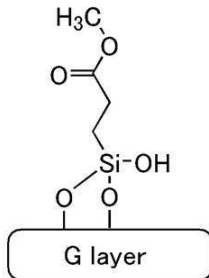
【0214】

<合成例 3>

次に、実施の形態 1 で説明した本発明の一態様に係るグラフェン化合物の他の合成例について示す。すなわち、下記に示す構造式（204）で表される構造を有する酸化グラフェンの合成例について説明する。

【0215】

【化20】



(204)

30

【0216】

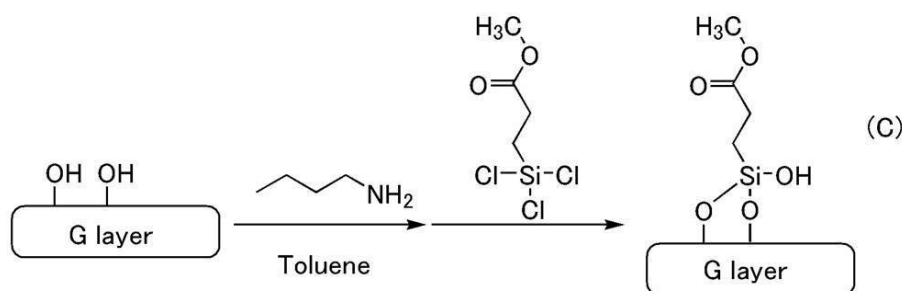
まず、フラスコに酸化グラフェン（株式会社仁科マテリアル製、製品名：Rap d GO（TQ-11）-1）0.61 g、n-ブチルアミン 8.4 g（120 mmol）を加えた。この混合液に窒素気流下で、超音波を 5 分照射し、さらに 60 °C で 1 時間攪拌した。攪拌後、この混合液を室温まで降温し、トルエン 30 mL を加え、超音波を 5 分照射した。この混合液を 0 °C に冷却後、2-(カルボメトキシ)エチルトリクロロシラン 10 g（47 mmol）を滴下し、60 °C で 5 時間攪拌した。攪拌後、この混合液にトルエンを加えて洗浄し、ろ取物を吸引濾過により回収した。得られたろ取物をさらにエタノール、アセトンにより洗浄した。得られたろ取物を乾燥し、目的物の黑色粉末（試料 3）を 0.45 g 得た。下記に本合成スキーム（C）を示す。

【0217】

40

50

## 【化 2 1】



10

## 【0 2 1 8】

< FT - IR 分析 >

上述の合成例 1 乃至合成例 3 において、グラフェン化合物が化学修飾されたことを確認するため、フーリエ変換赤外分光 (FT - IR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 測定を実施した。

## 【0 2 1 9】

FT - IR 測定は、上記合成例 1 で作製した化学修飾されたグラフェン化合物 (試料 1)、上記合成例 2 で作製した化学修飾されたグラフェン化合物 (試料 2)、上記合成例 3 で作製した化学修飾されたグラフェン化合物 (試料 3)、及び化学修飾されていない酸化グラフェン (比較用試料 1) の 4 試料で実施した。

20

## 【0 2 2 0】

FT - IR 測定は、Thermo SCIENTIFIC 社製 Nicolet NEXUS 670 を使用し、全反射測定法 (ATR : Attenuated Total Reflection) で行った。測定範囲は  $600\text{ cm}^{-1}$  から  $4000\text{ cm}^{-1}$  まで、分解能は  $4.0\text{ cm}^{-1}$ 、スキャン回数 256 回で行った。

## 【0 2 2 1】

なお、試料 1 乃至試料 3 は、上述の合成が完了した時点でフィルム状となったため、試料上から ATR プリズムを押し当てて分析装置に設置した。比較用試料 1 は粉状であるが、同様に試料上から ATR プリズムを押し当てて分析装置に設置した。

## 【0 2 2 2】

FT - IR 測定結果を図 9 (A) 乃至図 9 (D) に示す。図 9 (A) は試料 1 の、図 9 (B) は試料 2 の、図 9 (C) は試料 3 の、図 9 (D) は比較用試料 1 の FT - IR スペクトルである。図 9 (A) 乃至図 9 (D) は、横軸に波数 [ $\text{cm}^{-1}$ ] をとり、縦軸に透過率 [%] をとる。

30

## 【0 2 2 3】

図 9 (D) に示す化学修飾されていない酸化グラフェン (比較用試料 1) は、 $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動に帰属されると思われるピーク ( $1720\text{ cm}^{-1}$  付近) と  $\text{C}=\text{C}$  伸縮振動に帰属されると思われるピーク ( $1620\text{ cm}^{-1}$  付近) が観測された。すなわち、化学修飾していない状態の酸化グラフェンの FT - IR スペクトルを確認できた。

## 【0 2 2 4】

一方で、図 9 (A) 乃至図 9 (C) に示す化学修飾されたグラフェン化合物 (試料 1 乃至試料 3) は、 $\text{C}-\text{H}$  伸縮振動に帰属されると思われるピーク ( $2900\text{ cm}^{-1}$  付近) と、 $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動に帰属されると思われるピーク ( $1750\text{ cm}^{-1}$  付近) が観測された。図 9 (D) に示す化学修飾していない状態の酸化グラフェン (比較用試料 1) のスペクトルとは異なり、エステル結合及びアルキル基に起因すると考えられるピークを確認できた。

40

## 【0 2 2 5】

したがって、試料 1 乃至試料 3 はエステル結合を有する基により化学修飾されていることが確認された。

## 【0 2 2 6】

50

## &lt; X R D 分析 &gt;

上述の合成例 1 乃至合成例 3 において、グラフェン化合物の層間距離を確認するため、X R D ( X 線回折 ) 測定を実施した。

## 【 0 2 2 7 】

X R D 測定は、上記合成例 1 で作製した化学修飾されたグラフェン化合物 ( 試料 1 )、上記合成例 2 で作製した化学修飾されたグラフェン化合物 ( 試料 2 )、上記合成例 3 で作製した化学修飾されたグラフェン化合物 ( 試料 3 )、及び化学修飾されていない酸化グラフェン ( 比較用試料 1 ) の 4 試料で実施した。

## 【 0 2 2 8 】

X R D 測定には B r u k e r A X S 社製 X 線回折装置 D 8 A D V A N C E を用いた。X 線源として波長  $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$  の C u K  $\alpha$  線を用い、スキャン範囲は  $2\theta = 2 \text{ deg.}$  から  $30 \text{ deg.}$  の範囲で測定した。

## 【 0 2 2 9 】

X R D 測定結果を図 1 0 ( A ) 乃至図 1 0 ( D ) に示す。図 1 0 ( A ) は試料 1 の、図 1 0 ( B ) は試料 2 の、図 1 0 ( C ) は試料 3 の、図 1 0 ( D ) は比較用試料 1 の X R D スペクトルである。図 1 0 ( A ) 乃至図 1 0 ( D ) は、横軸に回折角度  $2\theta$  [ deg. ] をとり、縦軸に回折 X 線強度 ( 任意単位 ) をとる。

## 【 0 2 3 0 】

いずれのサンプルも  $2\theta = 4 \text{ deg.}$  から  $10 \text{ deg.}$  の範囲にピークを確認できた。X R D のピーク角度と、ピーク角度から算出した平均層間距離を表 1 に示す。なお、平均層間距離は、 $d = \lambda / (2 \sin \theta)$  の B r a g g の式により算出した。ここで、 $\theta$  は回折ピークを得られる X 線入射角度、 $d$  は面の間隔、 $\lambda$  は X R D 測定に使用した X 線の波長を示す。

## 【 0 2 3 1 】

## 【 表 1 】

	XRDのピーク角度 $2\theta$ [deg.]	平均層間距離 [nm]
試料1	4.14	2.14
試料2	6.50	1.36
試料3	6.20	1.43
比較用試料1	9.72	0.910

## 【 0 2 3 2 】

化学修飾されていない状態の酸化グラフェン ( 比較用試料 1 ) と比較して、化学修飾された試料 1 乃至試料 3 は平均層間距離が大きくなっている。したがって、酸化グラフェンが化学修飾されたことにより、層間距離が大きくなったことが分かった。また、試料 2 及び試料 3 と比較して、官能基が長い試料 1 は平均層間距離が大きくなっている。酸化グラフェンに導入した官能基が長くなるほど、層間距離が大きくなることが分かった。層間距離が大きいほど、電子伝導性が低くなる為、正極と負極との間のショート ( 内部短絡 ) を防止するためには好適である。また、所望の電子伝導性となるように、官能基の長さを選択してもよい。

## 【 0 2 3 3 】

したがって、試料 1 乃至試料 3 は化学修飾されたことにより、平均層間距離が大きくなったことが確認された。以上により、本発明の一態様に係る、エステル結合を有する基で化学修飾されたグラフェン化合物の合成を確認することができた。

## 【 符号の説明 】

## 【 0 2 3 4 】

- 1 0 0 正極集電体
- 1 0 1 正極活物質層

10

20

30

40

50

1 0 2	負極集電体	
1 0 3	負極活物質層	
1 0 5	グラフェン化合物	
1 0 7	セパレータ	
1 0 9	外装体	
1 1 0	リチウムイオン蓄電池	
1 2 0	リチウムイオン蓄電池	
2 0 0	情報処理装置	
2 1 0	演算装置	
2 2 0	入出力装置	10
2 3 0	表示部	
2 5 0	蓄電装置	
4 0 0	眼鏡型デバイス	
4 0 0 a	フレーム	
4 0 0 b	表示部	
4 0 1	ヘッドセット型デバイス	
4 0 1 a	マイク部	
4 0 1 b	フレキシブルパイプ	
4 0 1 c	イヤフォン部	
4 0 2	デバイス	20
4 0 2 a	筐体	
4 0 2 b	蓄電装置	
4 0 3	デバイス	
4 0 3 a	筐体	
4 0 3 b	蓄電装置	
4 0 5	腕時計型デバイス	
4 0 5 a	表示部	
4 0 5 b	ベルト部	
4 0 6	ベルト型デバイス	
4 0 6 a	ベルト部	30
4 0 6 b	ワイヤレス給電受電部	
1 7 0 0	曲面	
1 7 0 1	平面	
1 7 0 2	曲線	
1 7 0 3	曲率半径	
1 7 0 4	曲率中心	
1 8 0 0	曲率中心	
1 8 0 1	フィルム	
1 8 0 2	曲率半径	
1 8 0 3	フィルム	40
1 8 0 4	曲率半径	
1 8 0 5	電池材料	
7 1 0 0	携帯表示装置	
7 1 0 1	筐体	
7 1 0 2	表示部	
7 1 0 3	操作ボタン	
7 1 0 4	蓄電装置	
7 4 0 0	携帯電話機	
7 4 0 1	筐体	
7 4 0 2	表示部	50

- 7 4 0 3 操作ボタン
- 7 4 0 4 外部接続ポート
- 7 4 0 5 スピーカ
- 7 4 0 6 マイク
- 7 4 0 7 蓄電装置
- 7 5 0 0 ストープ
- 7 5 0 1 蓄電装置
- 7 5 1 1 モジュール
- 7 5 1 1 a 送風口
- 7 5 1 1 b 外部端子
- 7 5 1 2 本体
- 7 5 1 2 a 開口部
- 7 5 1 3 グリル
- 8 0 2 1 充電装置
- 8 0 2 2 ケーブル
- 8 4 0 0 自動車
- 8 4 0 1 ヘッドライト
- 8 4 0 2 蓄電装置
- 8 5 0 0 自動車
- 8 6 0 0 スクータ
- 8 6 0 1 サイドミラー
- 8 6 0 2 蓄電装置
- 8 6 0 3 方向指示灯
- 8 6 0 4 座席下収納

10

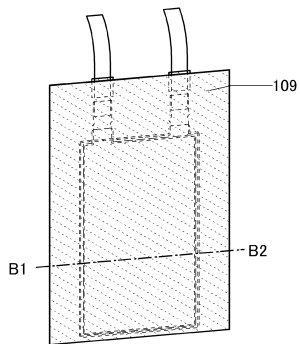
20

【図面】

【図 1】

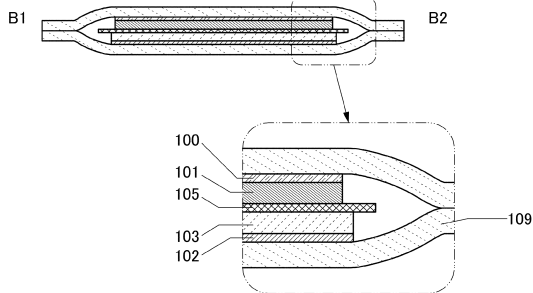
(A)

110

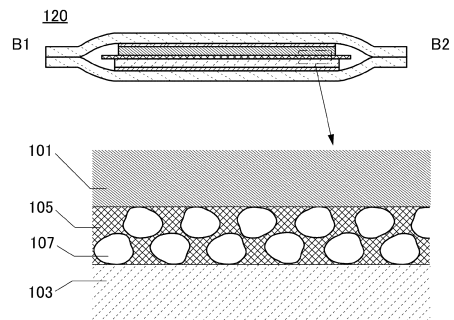


(B)

110



【図 2】

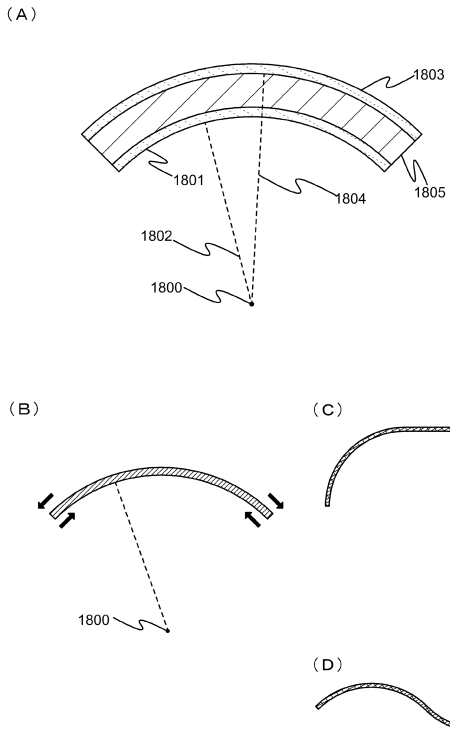


30

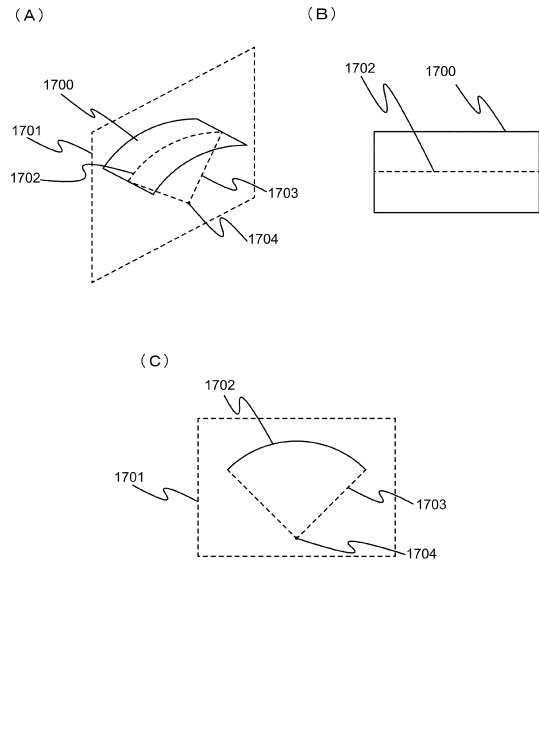
40

50

【 図 3 】



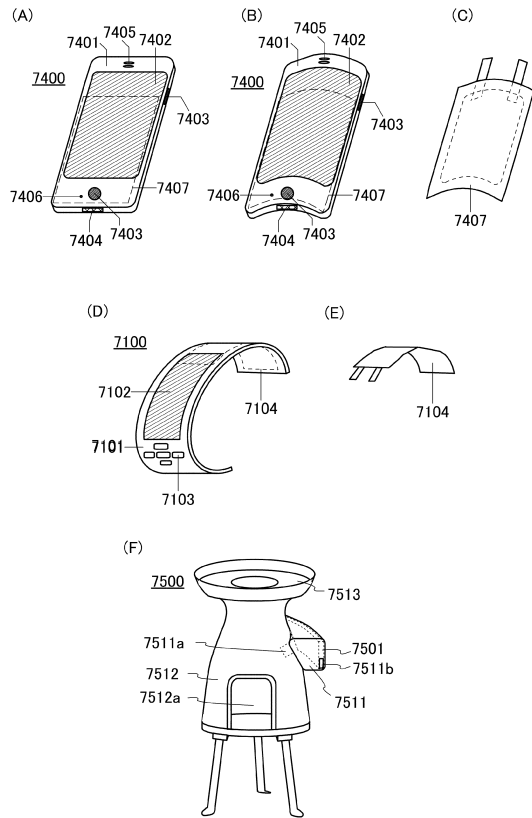
【 図 4 】



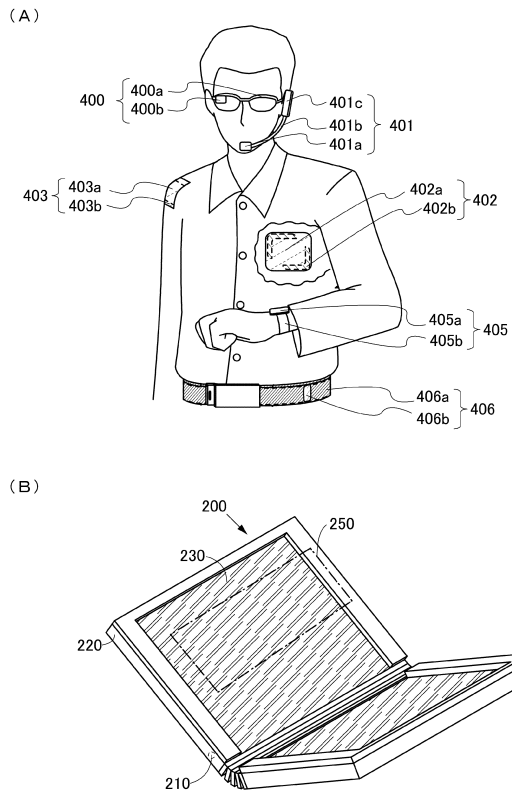
10

20

【 図 5 】



【 図 6 】

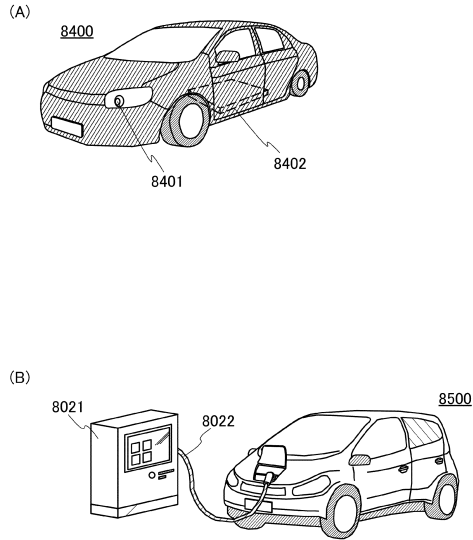


30

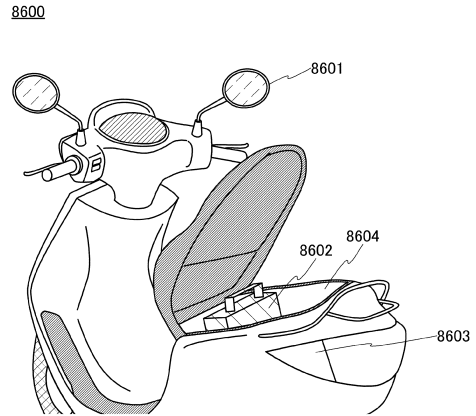
40

50

【図7】

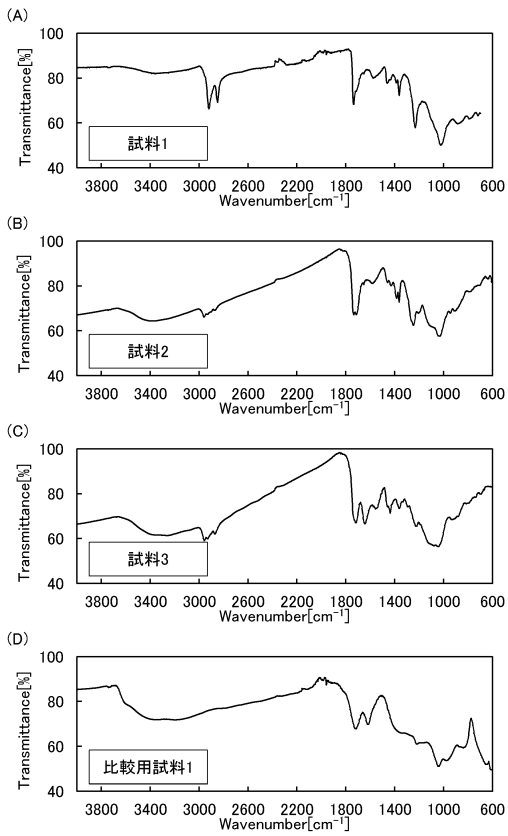


【図8】

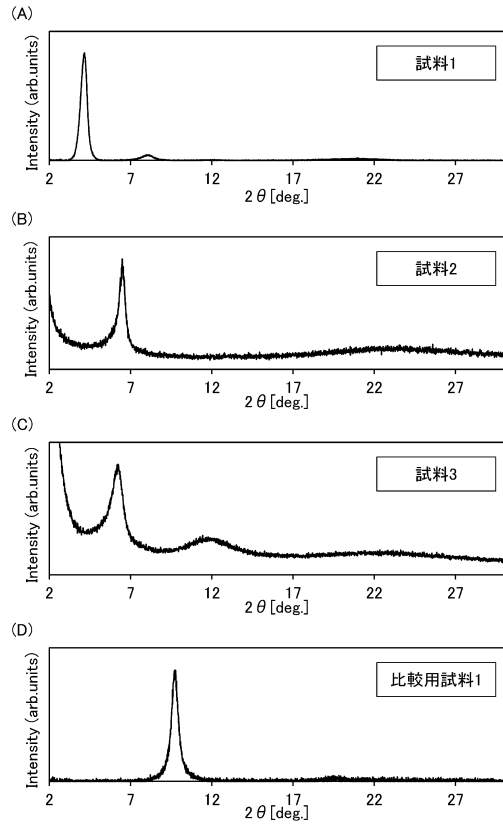


10

【図9】



【図10】



20

30

40

50

---

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2011/082064(WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C01B 32/182 - 32/198

H01M 10/0562