



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201630808 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：105113520

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 29 日

(51)Int. Cl.:

C01B31/04 (2006.01)

H01M4/133 (2010.01)

(30)優先權：2011/06/03 日本

2011-124952

2011/06/03 日本

2011-125057

(71)申請人：半導體能源研究所股份有限公司 (日本) SEMICONDUCTOR ENERGY
LABORATORY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：小國哲平 OGUNI, TEPPEI (JP)；長多剛 OSADA, TAKESHI (JP)；竹內敏彥
TAKEUCHI, TOSHIHIKO (JP)；野元邦治 NOMOTO, KUNIHARU (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：8 共 40 頁

(54)名稱

單層和多層石墨烯，彼之製法，含彼之物件，以及含彼之電器裝置

SINGLE-LAYER AND MULTILAYER GRAPHENE, METHOD OF MANUFACTURING THE SAME,
OBJECT INCLUDING THE SAME, AND ELECTRIC DEVICE INCLUDING THE SAME

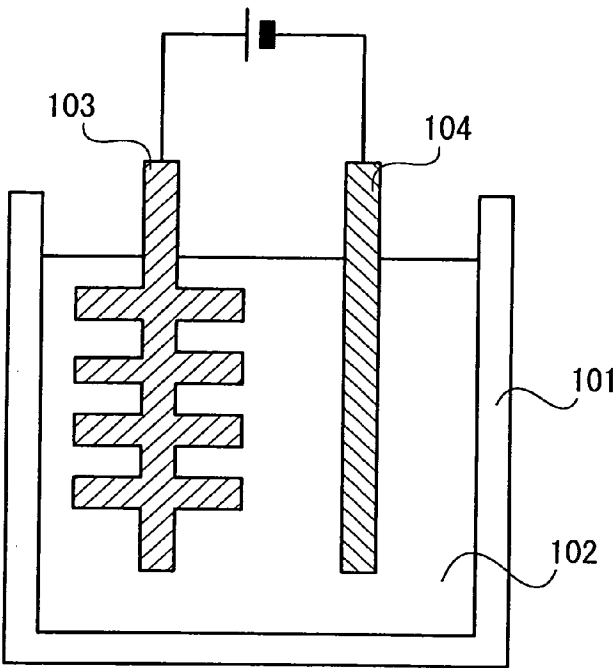
(57)摘要

本發明的一個方式的目的之一是在具有凹凸的物件上形成實際上均勻厚度的石墨烯。在將物件浸入氧化石墨烯溶液中之後，從溶液中取出該物件且對其進行乾燥，或者浸入物件和電極且將所述物件用作陽極並對所述物件與所述電極之間施加電壓。因為氧化石墨烯帶負電，所以以實際上均勻的厚度被吸引且沈積到物件的表面。然後，藉由在真空或還原氛圍中對物件進行加熱，使氧化石墨烯還原而得到石墨烯。藉由上述步驟，即使在具有凹凸的物件的表面也可以形成具有實際上均勻的厚度的石墨烯。

Graphene is formed with a practically uniform thickness on an uneven object. The object is immersed in a graphene oxide solution, and then taken out of the solution and dried; alternatively, the object and an electrode are immersed therein and voltage is applied between the electrode and the object used as an anode. Graphene oxide is negatively charged, and thus is drawn to and deposited on a surface of the object, with a practically uniform thickness. After that, the object is heated in vacuum or a reducing atmosphere, so that the graphene oxide is reduced to be graphene. In this manner, a graphene layer with a practically uniform thickness can be formed even on a surface of the uneven object.

指定代表圖：

圖 1



符號簡單說明：

101 . . . 容器

102 . . . 溶液

103 . . . 物件

104 . . . 導電體

發明摘要

※申請案號：105113520（由101119124分割）

※申請日：101 年 05 月 29 日

※IPC 分類：***G01B 31/04*** (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

單層和多層石墨烯，彼之製法，含彼之物件，以及含
彼之電器裝置

Single-layer and multilayer graphene, method of manufacturing the same,
object including the same, and electric device including the same

【中文】

本發明的一個方式的目的之一是在具有凹凸的物件上形成實際上均勻厚度的石墨烯。在將物件浸入氧化石墨烯溶液中之後，從溶液中取出該物件且對其進行乾燥，或者浸入物件和電極且將所述物件用作陽極並對所述物件與所述電極之間施加電壓。因為氧化石墨烯帶負電，所以以實際上均勻的厚度被吸引且沈積到物件的表面。然後，藉由在真空或還原氛圍中對物件進行加熱，使氧化石墨烯還原而得到石墨烯。藉由上述步驟，即使在具有凹凸的物件的表面也可以形成具有實際上均勻的厚度的石墨烯。

【 英文 】

Graphene is formed with a practically uniform thickness on an uneven object. The object is immersed in a graphene oxide solution, and then taken out of the solution and dried; alternatively, the object and an electrode are immersed therein and voltage is applied between the electrode and the object used as an anode. Graphene oxide is negatively charged, and thus is drawn to and deposited on a surface of the object, with a practically uniform thickness. After that, the object is heated in vacuum or a reducing atmosphere, so that the graphene oxide is reduced to be graphene. In this manner, a graphene layer with a practically uniform thickness can be formed even on a surface of the uneven object.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

101：容器

102：溶液

103：物件

104：導電體

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

單層和多層石墨烯，彼之製法，含彼之物件，以及含彼之電器裝置

Single-layer and multilayer graphene, method of manufacturing the same, object including the same, and electric device including the same

【技術領域】

本發明係關於單層石墨烯（graphene），其為具有 sp^2 鍵的碳分子之一原子厚的薄片，或層疊 2 層至 100 層，較佳為層疊 2 層至 50 層，更佳地層疊 2 層至 20 層的單層石墨烯的多層石墨烯和其製造方法以及包含單層和多層石墨烯的電器裝置（蓄電裝置）。

另外，在本說明書中，將單層石墨烯和多層石墨烯總稱為石墨烯（或石墨烯層）。當石墨烯的層數指定為 x 時，該石墨烯稱為 x 層石墨烯。另外，石墨烯亦為以二維方式擴展的多並苯（參照專利文獻 5）。

【先前技術】

石墨烯具有優良的電特性諸如高導電率或高遷移率，且具有諸如撓性 or 高機械強度的優越的物理特性，由此正在嘗試將其應用於多種產品（參照專利文獻 1 至專利文獻 3）。

[專利文獻 1]美國專利申請案公開第 2011/0070146 號說明書

[專利文獻 2]美國專利申請案公開第 2009/0110627 號說明書

[專利文獻 3]美國專利申請案公開第 2007/0131915 號說明書

[專利文獻 4]美國專利申請案公開第 2010/0081057 號說明書

[專利文獻 5]美國專利第 4, 628, 015 號說明書

石墨烯的製造方法主要為化學氣相沈積 (CVD) 法和塗敷法。CVD 法是如下方法：例如，如專利文獻 1 或專利文獻 2 所記載那樣，藉由加熱用作催化劑的金屬且引入烴氣體，使石墨烯生長在催化劑上。

另外，塗敷法是如下方法：如專利文獻 3 所記載那樣，藉由將對石墨進行氧化而得到的氧化石墨烯分散在溶液中且塗敷該溶液來形成氧化石墨烯膜，並且，對其進行還原而得到石墨烯。

【發明內容】

藉由利用上述方法中的任何一種可以在平坦的表面得到石墨烯。但是，難以及在複雜的曲面或具有凹凸的物件上形成石墨烯。本發明的目的之一是提供一種形成在這種複雜的曲面或具有凹凸的物件上的石墨烯。另外，本發明的目的之一是提供一種在這種複雜的曲面或具有凹凸的物件

上形成石墨烯的方法。此外，本發明的目的之一是提供一種具有形成在複雜的曲面或具有凹凸的物件上的石墨烯的裝置。

另外，本發明的目的之一是提供一種在具有凹凸的物件上具有石墨烯層的電器裝置，尤其提供一種電容高且由充放電導致的劣化小的陰極材料或蓄電裝置。此外，本發明的目的之一是提供一種適合於高速充電或大功率的提取的陰極材料或蓄電裝置。本發明的一個方式至少解決上述課題中的一個。

本發明的一個方式是一種石墨烯層的形成方法，包括如下步驟：將其表面具有凹凸的物件浸入分散有氧化石墨烯的溶液中；從溶液中取出物件；對物件表面進行乾燥而將氧化石墨烯層形成在該物件的表面；以及藉由在之後進行熱處理而對氧化石墨烯進行還原，將石墨烯層形成在物件的表面。

另外，本發明的一個方式是一種石墨烯層的形成方法，包括如下步驟：將其表面具有凹凸的具有導電性的物件浸入分散有氧化石墨烯的溶液中，將物件用作陽極，藉由電泳法將氧化石墨烯層形成在物件表面；以及藉由在之後進行熱處理而對氧化石墨烯進行還原，而將石墨烯層形成在物件的表面。

因為氧化石墨烯帶負電，所以當將形成石墨烯的物件用作陽極時，溶液中的氧化石墨烯移動到物件表面而可以形成氧化石墨烯層。

藉由在真空或還原氛圍中等適當的氛圍下對氧化石墨烯進行加熱，可以對氧化石墨烯進行還原而將石墨烯層形成在物件表面。另外，石墨烯不需要是純淨的碳，可以根據用途決定其純度。例如，較佳將碳和氫以外的元素的濃度設定為 15 原子%以下。或者，也可以將碳以外的元素的濃度設定為 30 原子%以下。另外，也可以將所使用的氧化石墨烯的一邊的長度設定為 100 μm 以下，較佳為設定為 10 μm 以下。

在上述結構中，也可以在石墨烯層上還形成氧化石墨烯層，藉由對其進行還原而形成另一石墨烯層。

另外，本發明的一個方式是一種在其表面具有石墨烯層的具有凹凸的物件。在此，物件表面（物件與石墨烯層接觸的面）也可以呈現導電性。此外，本發明的一個方式是一種其表面被石墨烯層覆蓋的晶鬚狀的物件。

另外，本發明的一個方式是一種包括被石墨烯層覆蓋的具有凹凸的物件的電器裝置。此外，本發明的一個方式是一種蓄電裝置，其中作為陰極使用包括被石墨烯層覆蓋的晶鬚的負極集電器，並且所述石墨烯層至少具有一個孔（pore）。

再者，在上述中，也可以在石墨烯層上形成有與石墨烯層不同的材料的層的單層或多個層。另外，也可以在與石墨烯層不同的材料的層上形成石墨烯層。此時，與石墨烯層不同的材料的層較佳為具有減小應力的作用以防止石墨烯層的剝離。

在本發明的一個方式中，即使在具有凹凸的物件上也可以以實際上均勻的厚度形成石墨烯。這是因為：尤其是，在藉由電泳將氧化石墨烯層形成在物件表面時，由於氧化石墨烯的導電率充分低，因此氧化石墨烯很少層疊在已經被氧化石墨烯層覆蓋的部分，而優先地層疊在沒有被氧化石墨烯層覆蓋的部分。由於氧化石墨烯以上述方式層疊，因此形成在物件的表面的氧化石墨烯的厚度成為實際上均勻的厚度。

另外，在氧化石墨烯中，某尺寸的石墨烯薄片的端部的一部分用羧基（ $-\text{COOH}$ ）終結，由此在水等溶劑中氫離子從羧基脫離，使氧化石墨烯本身帶負電。因此，氧化石墨烯被吸引並沈積到陽極。

另外，即使其表面被實際上均勻的厚度的石墨烯層覆蓋的物件由於某個因素而膨脹，因為石墨烯具有充分的撓性，所以可以防止物件破碎。

本發明的一個方式可以應用於各種各樣的電器裝置。例如，也可以將其用作鋰離子二次電池用陰極材料。此時，石墨烯層不但用來保護表面，而且有時用作活性物質。

作為鋰離子二次電池用陰極材料，廣泛地使用石墨類陰極材料。但是，作為石墨類陰極材料的每單位質量的理論放電容量只為 372mAh/g ，因為是假定 6 個碳原子與 1 個鋰原子接合。

另一方面，已有將石墨烯用於陰極材料的提案（參照

專利文獻 4)。石墨烯是以二維方式擴展的多並苯（參照專利文獻 5）。在多並苯中 2 個碳原子與 1 個鋰原子接合，由此可以獲得高達石墨放電容量三倍的放電容量。與此同樣，石墨烯也可以以高密度保持鋰，而可以獲得高放電容量。

另外，藉由利用上述方法，例如，可以在晶鬚狀的負極集電器或負極活性物質上形成石墨烯層。其結果，陰極的表面被積極大地擴大。此時，可以形成 1 層至 50 層，較佳為 1 層至 20 層的石墨烯。因為在該石墨烯中適當地存在有孔或空隙，所以鋰離子可以出入。另外，可以在該石墨烯中蓄積鋰離子。就是說，可以將其用作陰極材料。

再者，因為在石墨烯層中各層石墨烯之間的間隔寬於石墨中的各層石墨烯之間的間隔，所以可以以更高的密度蓄積鋰離子。另外，即使在鋰離子插入在石墨烯之間的狀態下體積的增加也是有限的，所以不容易發生由重複充放電導致的活性物質的粉末化。從而，該石墨烯層成為能夠承受重複充放電的陰極材料。

另外，從使鋰離子急速出入的觀點來看，大的表面積是較佳的，可以實現急速充電或大功率的提取。

注意，上述效果只能在結晶性低的石墨烯層中得到。例如，在如專利文獻 2 及專利文獻 3 所記載那樣的藉由 CVD 法製造的結晶性高的石墨烯膜中，因為孔少且石墨烯之間的距離也窄，而不能得到理想的效果。

另外，根據本案發明人的觀察的結果可知：例如，65

層及 108 層的石墨烯容易從作為基體的晶鬚剝離，108 層的石墨烯的剝離的程度大於 65 層的石墨烯的剝離的程度。另一方面，在 17 層及 43 層的石墨烯中，觀察不到剝離。

就是說，101 層以上的石墨烯當進行充放電時有時剝離，由此為了充分抑制剝離，較佳為使用 50 層以下的石墨烯。為了防止剝離，較佳為使用具有更高的撓性的石墨烯。另外，在晶鬚與石墨烯之間的密接性足夠高時，不侷限於此。

為了得到具有更高的撓性的石墨烯，使用 20 層以下的石墨烯層，即可。另外，氧濃度較高的石墨烯層是較佳的，較佳為使用氧濃度為 5 原子%以上且 15 原子%以下的石墨烯層。因為在這種石墨烯層中，石墨烯之間的距離充分寬而可以以高密度蓄積鋰離子，所以是更佳的。另外，當重視石墨烯層的導電性時，氧濃度低的石墨烯層是較佳的，較佳為使用氧濃度為 1 原子%以下的石墨烯層。

【圖式簡單說明】

在圖式中：

圖 1 是說明在實施方式 1 中使用的裝置的圖；

圖 2 是有關本發明的一個方式的圖；

圖 3 是有關本發明的一個方式的圖；

圖 4 是有關本發明的一個方式的圖；

圖 5A 至圖 5C 是示出矽晶鬚和形成在矽晶鬚表面的

石墨烯層的照片；

圖 6A 至圖 6C 是有關實施例 1 的照片；

圖 7A 和圖 7B 是有關實施例 2 的照片；

圖 8A 和圖 8B 是有關實施例 3 的照片。

【實施方式】

以下，對實施方式進行說明。但是，實施方式可以以多個不同方式來實施，所屬技術領域的普通技術人員可以很容易地理解一個事實，就是其方式和詳細內容可以被變換為各種各樣的形式而不脫離本發明的宗旨及其範圍。因此，本發明不應該被解釋為僅限定在以下實施方式所記載的內容中。

實施方式 1

在本實施方式中，對在物件上形成石墨烯的方法進行說明。氧化石墨烯是藉由對石墨進行氧化而製造氧化石墨，並對氧化石墨施加超音波振動來得到的。其詳細內容參照專利文獻 3，即可。另外，也可以利用市售的氧化石墨烯。

將氧化石墨烯分散在水或 N-甲基吡咯烷酮（NMP）等溶劑中。溶劑較佳為極性溶劑。可將氧化石墨烯的濃度設定為每升 0.1g 至 10g。

圖 1 示出在本實施方式中使用的裝置的圖。將分散有氧化石墨烯的溶液 102 放在容器 101 中，並對溶液 102 放

入將在其上形成石墨烯層的物件 103 而將該物件用作陽極。另外，將用作陰極的導電體 104 放入溶液，並對陽極與陰極之間施加適當的電壓（例如，5V 至 20V）。此外，電壓也可以不恆定。藉由測量流過陽極與陰極之間的電荷量，可以估算出沈積到物件的氧化石墨烯層的厚度。

在得到所需要的厚度的氧化石墨烯後，從溶液取出物件，並進行乾燥。並且，在真空或惰性氣體（氮或稀有氣體）中等還原氛圍下，以 150℃ 以上，較佳以 200℃ 以上的溫度進行加熱。進行加熱的溫度越高或進行加熱的時間越長，氧化石墨烯越被還原而可以得到純度高（換言之，碳以外的元素的濃度低）的石墨烯，但是進行加熱的溫度應該考慮到與物件的反應性來決定。另外，已知氧化石墨烯在 150℃ 的溫度被還原。

另外，爲了提高所得到的石墨烯的電子傳導性，較佳在高溫下進行處理。例如，在加熱溫度爲 100℃（1 小時）的情況下，多層石墨烯的電阻率爲 240M Ωcm 左右，在加熱溫度爲 200℃（1 小時）的情況下，電阻率爲 4k Ωcm 左右，在加熱溫度爲 300℃（1 小時）的情況下，電阻率爲 2.8 Ωcm 左右（上述都是 8 個樣品的平均值）。

藉由上述步驟形成在物件的表面的氧化石墨烯被還原而成爲石墨烯。此時，相鄰的石墨烯彼此結合，形成更巨大的網狀或片狀的網路。藉由上述步驟形成的石墨烯即使物件具有凹凸也在該凹凸上具有大約均勻的厚度。

實施方式 2

在本實施方式中，對如下例子進行說明，即在形成在鋰離子二次電池的負極集電器的一個表面的矽的晶鬚的表面形成 1 層至 50 層的石墨烯。在本實施方式中，利用浸入法形成石墨烯。

首先，藉由對石墨進行氧化而製造氧化石墨，並對其施加超音波振動來得到氧化石墨烯，然後將該氧化石墨烯分散在水或 NMP 等溶劑中。

將形成有包括矽晶鬚的矽活性物質層的集電器浸入在該溶液中，在取出該集電器之後進行乾燥。並且，在真空或惰性氣體（氮或稀有氣體）中等還原氛圍下，以 150℃ 以上，較佳以 200℃ 以上的溫度進行加熱。藉由上述步驟，可以在矽活性物質層表面形成 1 層至 50 層的石墨烯。

也可以對如上所述那樣在其表面形成有石墨烯層的具有矽的晶鬚的集電器進一步進行同樣的處理，來重疊形成石墨烯層。也可以重複進行三次以上同樣的處理。當如上所述那樣形成多層的石墨烯時，石墨烯的強度得到提高，而可以抑制石墨烯從晶鬚剝離。

另外，當一次形成厚的石墨烯層時，在石墨烯層的 sp^2 鍵的方向上發生無序，石墨烯層的強度變得與厚度不成比例。但是，當如上所述那樣以分為幾次的方式形成石墨烯層時，因為石墨烯層的 sp^2 鍵大致平行於晶鬚的表面，所以石墨烯層的厚度越厚，其強度越高。

再者，爲了形成厚的石墨烯層，較佳在石墨烯層上形成適當的材料的層，且在其上形成石墨烯層。作爲這種材料的層，較佳爲採用如銅那樣的具有撓性且不吸收鋰的材料。

圖 2 是示意性地示出上述集電器、晶鬚和石墨烯層的圖。集電器 201 的表面被加工成具有晶鬚 202。並且，在晶鬚 202 的表面藉由上述處理形成第一石墨烯層 203_1 和第二石墨烯層 203_2 等。另外，在石墨烯層 203 中適當地存在有孔 204。此外，當以分爲幾次的方式形成石墨烯層 203 時，有時孔 204 的位置不重疊。

另外，也可以在集電器 201 的表面設置槽或孔洞（hole），以代替晶鬚 202。總之，只要能夠增加集電器 201 的表面積，即可。此外，集電器 201 和晶鬚 202 等結構物也可以由彼此不同的材料構成。例如，作爲集電器 201 也可以使用鈦，作爲晶鬚 202 也可以使用矽藉由 CVD 法製造。

圖 3 是示出硬幣型的二次電池的結構的示意圖。如圖 3 所示那樣，硬幣型的二次電池具有陰極 303、陽極 309、分離物 305、電解液（未圖示）、外殼 304 及外殼 312。此外，還具有環狀絕緣體 306、間隔物 310 及墊圈 311。

陰極 303 在負極集電器 301 上具有形成有晶鬚的負極活性物質層 302。作爲負極集電器 301，例如較佳爲使用銅或鈦。並且，在將負極集電器 301 浸入在上述氧化石墨

烯溶液中之後，進行加熱處理而對氧化石墨烯進行還原，來在晶鬚的表面形成 1 層至 50 層的石墨烯。

藉由將該操作進行多次，得到整體的厚度為 30nm 至 300nm 的石墨烯層。該石墨烯層成為負極活性物質。因為形成在晶鬚上的石墨烯層的表面積極大，所以適合於高速充電或大電容的放電。注意，因為石墨烯層極薄，所以在圖 3 中未圖示。

作為正極集電器 307 的材料，較佳為使用鋁。作為正極活性物質 308，使用如下材料即可，即將正極活性物質的粒子與黏結劑或導電助劑一起混合的漿料塗敷在正極集電器 307 上而進行乾燥的材料。

作為正極活性物質的材料，可以使用鈷酸鋰、磷酸鐵鋰、磷酸錳鋰、矽酸錳鋰或矽酸鐵鋰等，但是不侷限於此。較佳將活性物質粒子的粒徑設定為 20nm 至 100nm。另外，也可以於正極活性物質粒子進行烘烤時對其混合葡萄糖等碳水化合物，以便使正極活性物質粒子被碳包覆。該處理可改善導電性。

作為電解液，較佳為使用將 LiPF_6 溶解在碳酸乙二酯（EC）和碳酸二乙酯（DEC）的混合溶劑中的電解液，但是不侷限於此。

作為分離物 305，既可以使用設置有孔的絕緣體（例如，聚丙烯），又可以使用鋰離子可透過的固體電解質。

作為外殼 304、外殼 312、間隔物 310 及墊圈 311 較佳為使用金屬（例如不鏽鋼）形成。外殼 304 及外殼 312

具有將陰極 303 及陽極 309 電連接到外部的功能。

將陰極 303、陽極 309 及分離物 305 浸在電解液中，如圖 3 所示那樣，將外殼 304 設置在下方，按陰極 303、分離物 305、環狀絕緣體 306、陽極 309、間隔物 310、墊圈 311 和外殼 312 的順序層疊，並壓合外殼 304 和外殼 312，來製造硬幣型的二次電池。

實施方式 3

在本實施方式中，對形成在集電器上的晶鬚的表面的由 1 層至 50 層的石墨烯構成的石墨烯層的其他例子進行說明。在本實施方式中，利用電泳法形成石墨烯。與實施方式 2 同樣，將氧化石墨烯分散在水或 NMP 等溶劑中。可將氧化石墨烯的濃度設定為每升 0.1g 至 10g。

將形成有晶鬚的集電器放在分散有氧化石墨烯的溶液中，並將該形成有晶鬚的集電器用作陽極。另外，將用作陰極的導電體放在溶液中，並對陽極與陰極之間施加適當的電壓（例如，5V 至 20V）。在氧化石墨烯中，某尺寸的石墨烯薄片的端部的一部分用羧基（-COOH）終結，由此在水等溶劑中氫離子從羧基脫離，而使氧化石墨烯本身帶負電。因此，氧化石墨烯被吸引並沈積到陽極。此外，此時，電壓也可以不恆定。藉由測量流過陽極與陰極之間的電荷量，可以估算出沈積到晶鬚的氧化石墨烯層的厚度。

在得到所需要的厚度的氧化石墨烯後，從溶液取出集

電器，並進行乾燥。並且，在真空或惰性氣體（氮或稀有氣體）中等還原氛圍下，以 150°C 以上，較佳以 200°C 以上的溫度進行加熱。其結果，形成在晶鬚的表面的氧化石墨烯被還原而成爲石墨烯。此時，相鄰的石墨烯彼此結合，而形成更巨大的網狀或片狀的網路。

藉由上述步驟形成的石墨烯即使在由晶鬚等形成的凹凸上也具有大約均勻的厚度。藉由上述步驟，可以在矽活性物質層的表面形成由 1 層至 50 層的石墨烯構成的石墨烯層。

另外，在藉由上述步驟形成石墨烯層之後，進行多次根據本實施方式的石墨烯層的形成或根據實施方式 2 的方法的石墨烯層的形成，來得到整體的厚度爲 30nm 至 300nm 的石墨烯層。該石墨烯層成爲負極活性物質。之後，如實施方式 2 所示那樣能夠製造二次電池。

實施方式 4

根據本發明的一個方式的蓄電裝置例如可以用於電動汽車、電動工具、個人電腦或行動電話等。這些電器裝置不侷限於以有線的方式供應電源，而在其內部具有充電池。作爲該充電池的負極的活性物質，例如可使用其表面被實施方式 2 至實施方式 3 所示的 1 層至 50 層的石墨烯覆蓋的矽。

尤其是，因爲在需要暫態流過大的電流的用途或所需要的電流值大幅度地變動的用途中需要內阻小的充電池，

所以藉由應用本發明，可以得到充分的效果。另外，在移動的物件中需要電容高的充電池，由此藉由藉由應用本發明，可以得到充分的效果。

另外，作為使用根據本發明的一個方式的蓄電裝置的電子裝置·電器裝置的具體例子，可以舉出：顯示裝置；照明裝置；再生儲存在 DVD (Digital Versatile Disc) 等記錄媒體中的靜態影像或動態影像的影像再生裝置；微波爐等高頻加熱裝置；電飯鍋；洗衣機；空調器等空調系統；電冰箱；電冷凍箱；電冷藏冷凍箱；DNA 保存用冰凍器；以及透析裝置等。

另外，利用來自蓄電裝置的電力藉由電動機推進的移動體等也包括在電子裝置·電器裝置的範疇內。作為上述移動體，例如可以舉出：電動汽車；具有內燃機組合和電動機的混合動力汽車 (hybrid vehicle)；以及包括電動輔助自行車的電動自行車等。

另外，在上述電子裝置·電器裝置中，作為用來供應大部分的耗電量的蓄電裝置（也稱為主電源），可以使用根據本發明的一個方式的蓄電裝置。或者，在上述電子裝置·電器裝置中，作為當來自商業電源的電力供應停止時能夠進行對電子裝置·電器裝置的電力供應的蓄電裝置（也稱為不間斷電源），可以使用根據本發明的一個方式的蓄電裝置。

或者，在上述電子裝置·電器裝置中，作為與來自上述主電源或商業電源的電力供應同時進行的將電力供應到

電子裝置·電器裝置的蓄電裝置（也稱為輔助電源），可以使用根據本發明的一個方式的蓄電裝置。

圖 4 示出上述電子裝置·電器裝置的具體結構。在圖 4 中，顯示裝置 401 是使用根據本發明的一個方式的蓄電裝置 405 的電子裝置·電器裝置的一個例子。明確地說，顯示裝置 401 相當於電視廣播接收用顯示裝置，具有外殼 402、顯示部 403、揚聲器部 404 和蓄電裝置 405 等。根據本發明的一個方式的蓄電裝置 405 設置在外殼 402 的內部。

顯示裝置 401 既可以接受來自商業電源的電力供應，又可以使用蓄積在蓄電裝置 405 中的電力。因此，即使當由於停電等不能接受來自商業電源的電力供應時，藉由將根據本發明的一個方式的蓄電裝置 405 用作不間斷電源，也可以利用顯示裝置 401。

作為顯示部 403，可以使用半導體顯示裝置諸如液晶顯示裝置、在每個像素中具備有機 EL 元件等發光元件的發光裝置、電泳顯示裝置、DMD（數位微鏡裝置：Digital Micromirror Device）、PDP（電漿顯示面板：Plasma Display Panel）及 FED（場致發射顯示器：Field Emission Display）等。

另外，除了電視廣播接收用以外，用於個人電腦或廣告顯示等的所有資訊顯示的顯示裝置包括在顯示裝置中。

在圖 4 中，安鑲型照明裝置 411 是使用根據本發明的一個方式的蓄電裝置 414 的電器裝置的一個例子。明確地

說，照明裝置 411 具有外殼 412、光源 413 和蓄電裝置 414 等。雖然在圖 4 中例示蓄電裝置 414 設置在鑲有外殼 412 及光源 413 的天花板 415 的內部的情況，但是蓄電裝置 414 也可以設置在外殼 412 的內部。

照明裝置 411 既可以接受來自商業電源的電力供應，又可以使用蓄積在蓄電裝置 414 中的電力。因此，即使當由於停電等不能接受來自商業電源的電力供應時，藉由將根據本發明的一個方式的蓄電裝置 414 用作不間斷電源，也可以利用照明裝置 411。

另外，雖然在圖 4 中例示設置在天花板 415 的安鑲型照明裝置 411，但是根據本發明的一個方式的蓄電裝置既可以用於設置在天花板 415 以外的例如牆 416、地板 417 或窗戶 418 等的安鑲型照明裝置，又可以用於臺式照明裝置等。

另外，作為光源 413，可以使用利用電力人工性地得到光的人工光源。明確地說，作為上述人工光源的一個例子，可以舉出白熾燈泡、螢光燈等放電燈以及 LED 或有機 EL 元件等發光元件。

在圖 4 中，具有室內機 421 及室外機 425 的空調器是使用根據本發明的一個方式的蓄電裝置 424 的電器裝置的一個例子。明確地說，室內機 421 具有外殼 422、送風口 423 和蓄電裝置 424 等。雖然在圖 4 中例示蓄電裝置 424 設置在室內機 421 中的情況，但是蓄電裝置 424 也可以設置在室外機 425 中。或者，也可以在室內機 421 和室外機

425 的兩者中設置有蓄電裝置 424。

空調器既可以接受來自商業電源的電力供應，又可以使用蓄積在蓄電裝置 424 中的電力。尤其是，當在室內機 421 和室外機 425 的兩者中設置有蓄電裝置 424 時，即使當由於停電等不能接受來自商業電源的電力供應時，藉由將根據本發明的一個方式的蓄電裝置 424 用作不間斷電源，也可以利用空調器。

另外，雖然在圖 4 中例示由室內機和室外機構成的分體式空調器，但是也可以將根據本發明的一個方式的蓄電裝置用於在一個外殼中具有室內機的功能和室外機的功能的一體式空調器。

在圖 4 中，電冷藏冷凍箱 431 是使用根據本發明的一個方式的蓄電裝置 435 的電器裝置的一個例子。明確地說，電冷藏冷凍箱 431 具有外殼 432、冷藏室門 433、冷凍室門 434 和蓄電裝置 435 等。在圖 4 中，蓄電裝置 435 設置在外殼 432 的內部。電冷藏冷凍箱 431 既可以接受來自商業電源的電力供應，又可以使用蓄積在蓄電裝置 435 中的電力。因此，即使當由於停電等不能接受來自商業電源的電力供應時，藉由將根據本發明的一個方式的蓄電裝置 435 用作不間斷電源，也可以利用電冷藏冷凍箱 431。

另外，在上述電子裝置·電器裝置中，微波爐等高頻加熱裝置和電飯煲等電器裝置在短時間內需要高功率。因此，藉由將根據本發明的一個方式的蓄電裝置用作用來輔助商業電源不能充分供應的電力的輔助電源，當使用電器

裝置時可以防止商業電源的總開關跳閘。

另外，在不使用電子裝置·電器裝置的時間段，尤其是在商業電源的供應源能夠供應的總電量中的實際使用的電量的比率（稱為功率使用率）低的時間段中，將電力蓄積在蓄電裝置中，由此可以抑制在上述時間段以外的時間段中電力使用率增高。例如，在為電冷藏冷凍箱 431 時，在氣溫低且不進行冷藏室門 433 或冷凍室門 434 的開關的夜間，將電力蓄積在蓄電裝置 435 中。並且，在氣溫高且進行冷藏室門 433 或冷凍室門 434 的開關的白天，將蓄電裝置 435 用作輔助電源，由此可以降低白天的電力使用率。

實施例 1

在本實施例中，對藉由實施方式 2 所示的浸入法在晶鬚狀的矽表面形成有石墨烯的樣品進行說明。晶鬚狀的矽藉由以矽烷氣體為原料的減壓 CVD 法形成在集電器（鈦薄片）上，且具有如圖 5A 所示那樣的表面形狀。

分散有氧化石墨烯的水溶液藉由以下步驟製造。在對混合有石墨（鱗片碳）和濃硫酸的物質添加過錳酸鉀之後，攪拌 2 小時。然後，加入純水，進行加熱且攪拌 15 分鐘，並且加入過氧化氫水溶液，由此得到包含氧化石墨的黃棕色的溶液。並且，在對其進行過濾，添加鹽酸之後，使用純水進行洗滌。然後，進行 2 小時的超音波處理，使氧化石墨成為氧化石墨烯，而得到分散有氧化石墨

的水溶液。

然後，將上述形成有晶鬚狀的矽的鈦薄片浸入在該水溶液中，取出該鈦薄片。對其進行乾燥，並且，在真空中（ 0.1Pa 以下），以 300°C 的溫度進行 10 小時加熱。圖 5C 示出對藉由上述步驟製造的樣品的表面進行觀察的照片。

如圖 5C 所示，晶鬚狀的矽的凹部被石墨烯層覆蓋。另外，可知該石墨烯層以連接晶鬚狀的矽的凸部與凸部之間的方式形成。

爲了確認覆蓋晶鬚狀的矽的石墨烯的厚度，進行剖面 TEM 觀察。對兩個部分的剖面進行觀察。在圖 6A 所示的部分中，石墨烯的厚度爲 6.8nm 。另外，在圖 6B 所示的部分中，石墨烯的厚度爲 17.2nm 。

另外，在其他部分中觀察不到石墨烯層，由此可知即使在相同的樣品中石墨烯層的厚度的不均勻也很大。

當爲了確認圖 5C 的凹部的狀態觀察剖面時，可知：如圖 6C 所示那樣，在石墨烯層（包含石墨烯的層）與晶鬚狀的矽的凹部之間形成有空間。另外，爲了觀察樣品，在該石墨烯層上形成碳的沈積膜。在圖 6C 中，需要注意在石墨烯層上存在有碳的沈積膜。

實施例 2

在本實施例中，對如下樣品進行說明，即藉由實施方式 3 所示的電泳法在晶鬚狀的矽表面形成有石墨烯的樣品。晶鬚狀的矽與在實施例 1 中使用的矽相同。另外，準

備與在實施例 1 中使用的氧化石墨烯的水溶液相同的氧化石墨烯的水溶液。

將上述形成有晶鬚狀的矽的鈦薄片浸入在分散有氧化石墨烯的水溶液中，並且，作為相對電極浸入有不鏽鋼板。在此，將鈦薄片與不鏽鋼板之間的距離設定為 1cm。並且，將鈦薄片用作陽極，將不鏽鋼板用作陰極，施加 10V 的電壓 5 分鐘。在該期間中流過的電荷量為 0.114C。

然後，取出鈦薄片，進行乾燥，並且在真空中（0.1Pa 以下），以 300℃的溫度進行 10 小時的加熱。藉由上述步驟，製造樣品。圖 5B 示出對所得到的晶鬚狀的矽的表面進行觀察的照片。雖然觀察不到與圖 5A 的顯著的差異，但是在照片的中央部分觀察到膜狀的物件連接於晶鬚之間。另外，在晶鬚表面的有些地方存在有黑色的部分，該部分可以認為是石墨烯較厚的部分。

藉由拉曼光譜法，無論對晶鬚的哪個部分進行觀察都觀察到石墨烯的特徵的 D 能帶和 G 能帶的峰值，所以可以認為晶鬚的表面的幾乎整個表面都被石墨烯覆蓋。

如上所述，因為在電泳法中，石墨烯層的厚度由電荷量控制，所以再現性極好。由此可知：可以以極均勻的方式進行實施方式 3 所示的藉由電泳法的石墨烯層的形成。

實施例 3

在本實施例中，對如下兩種情況進行比較：在晶鬚狀的矽表面形成石墨烯，並將其用作鋰離子二次電池的陰極

的情況；以及對表面沒有進行任何處理的情況。用於鋰離子二次電池的電解液已知會與電極（特別是陰極）起反應而在電極表面形成自電解液分解的化合物膜。

這種化合物膜被稱為 SEI（Solid Electrolyte Interface：固體電解質介面），並被認為在減輕電極與電解質的反應且進行穩定化上需要該化合物膜。但是，因為其厚度根據電極和電解質的組合而決定，所以有時具有所需要以上的厚度。

當 SEI 形成時，導致不利的效果，可以舉出有庫倫效率的降低、電極與電解液之間的鋰離子傳導性的降低或電解液的消耗等。常規上，為了抑制這種 SEI 的產生，嘗試了藉由蒸鍍法或 CVD 法覆蓋電極表面的方法。

因為作為鋰離子二次電池的電極，其表面積越大越較佳為，所以例如較佳為使用如晶鬚狀的矽那樣的複雜的形狀。但是，為了覆蓋這種物件的表面，不能使用蒸鍍法或 CVD 法。然而，藉由使用實施方式 1 或實施例 1 所示的方法，即使是對晶鬚狀的矽也能夠適當地進行覆蓋。

在本實施例中，準備了兩種樣品，即樣品 A 和樣品 B。樣品 A 是對表面沒有進行任何處理的晶鬚狀的矽，初期的表面的狀態與圖 5A 所示的狀態同等。樣品 B 是藉由實施例 1 所示的方法在表面形成有石墨烯的晶鬚狀的矽，初期的表面的狀態與圖 5B 所示的狀態同等。

接著，對樣品 A 及樣品 B 進行一次迴圈伏安法（CV）檢測，觀察晶鬚狀的矽的表面。使用三極式燒杯

（作用電極：樣品 A 或樣品 B，參照電極：金屬鋰，相對電極：金屬鋰，電解液：六氟磷酸鋰（ LiPF_6 ）的碳酸乙二酯（EC）溶液（ 1mol/L ）和碳酸二乙酯（DEC）的混合液（體積比 1：1）），掃描速度為 0.1mV/秒 的條件下進行 CV 檢測。

在圖 8A 中示出在將上述 CV 檢測（掃描範圍為 0V 至 1V （vs. Li/Li^+ ））進行一個迴圈之後的樣品 A 的表面的情況。另外，在圖 8B 中示出在上述 CV 檢測（掃描範圍為 0V 至 1V （vs. Li/Li^+ ））進行 10 個迴圈之後的樣品 B 的表面的情況。

由對圖 8A 和圖 5A 進行比較可知，在樣品 A 的表面形成有厚的 SEI，因此難以確認原來的晶鬚狀的矽的形狀。另一方面，由對圖 8A 和圖 5B 或者對圖 8B 和圖 8A 進行比較可知，樣品 B 表面的 SEI 不如樣品 A 表面的 SEI 一般厚。

將上述樣品 A 或樣品 B 用作陽極，將金屬鋰用作陰極，作為電解液使用六氟磷酸鋰（ LiPF_6 ）的碳酸乙二酯（EC）溶液（ 1mol/L ）和碳酸二乙酯（DEC）的混合液（體積比 1：1），作為分離物使用具有微小的孔的聚丙烯，由此製造硬幣電池。並且，進行硬幣電池的充放電，測量因鋰的釋放和吸收導致的電容的變化。至於充放電，將第一個迴圈的電流值設定為 $50\mu\text{A}$ ，將第二個迴圈之後的電流值設定為 4mA 。

如圖 7A 所示，當反復進行鋰的釋放和吸收時，樣品

S

A 和樣品 B 的電容都得到降低。但是，在第 10 個迴圈之後，樣品 B 的電容增大到大於樣品 A 的電容。在圖 7B 中，示出因第 30 個迴圈時鋰的釋放（或者吸收）導致的電位的變動和電容之間的關係。由此可知，樣品 B 能夠釋放比樣品 A 多的鋰且能夠吸收比樣品 A 多的鋰。這可能是因為樣品 B 上的 SEI 不如樣品 A 上的 SEI 般厚。

【符號說明】

101：容器

102：溶液

103：物件

104：導電體

201：集電器

202：晶鬚

203：石墨烯層

204：孔

301：負極集電器

302：負極活性物質層

303：陰極

304：外殼

305：分離物

306：環狀絕緣體

307：正極集電器

308：正極活性物質層

- 309：陽極
- 310：間隔物
- 311：墊圈
- 312：外殼
- 401：顯示裝置
- 402：外殼
- 403：顯示部
- 404：揚聲器部
- 405：蓄電裝置
- 411：照明裝置
- 412：外殼
- 413：光源
- 414：蓄電裝置
- 415：天花板
- 416：牆
- 417：地板
- 418：窗戶
- 421：室內機
- 422：外殼
- 423：送風口
- 424：蓄電裝置
- 425：室外機
- 431：電冷藏冷凍箱
- 432：外殼

433：冷藏室門

434：冷凍室門

435：蓄電裝置

申請專利範圍

1.一種物件，包括：

凹凸的表面；以及

該凹凸的表面上的一個或多個石墨烯層，

其中該物件包含矽，以及

其中包含在該一個或多個石墨烯層中的碳和氫以外的元素的濃度為 15 原子 % 以下。

2.根據申請專利範圍第 1 項之物件，還包括多個晶鬚，其中該凹凸的表面由該多個晶鬚形成。

3.一種包括根據申請專利範圍第 1 項之物件的鋰離子二次電池，其中該物件用做為該鋰離子二次電池的電極。

4.根據申請專利範圍第 2 項之物件，其中該一個石墨烯層或該多個石墨烯層的每一層包括至少一個孔（pore）。

5.根據申請專利範圍第 1 項之物件，還包括包含與石墨烯不同的材料的層，該層設置在該一個或多個石墨烯層上。

6.根據申請專利範圍第 1 項之物件，其中該一個或多個石墨烯層的層個數為 100 以下。

7.根據申請專利範圍第 1 項之物件，其中該一個或多個石墨烯層的層個數為 50 以下。

8.根據申請專利範圍第 2 項之物件，其中該多個晶鬚的每一個包含矽。

9.根據申請專利範圍第 1 項之物件，其中該凹凸的表面的該多個石墨烯層的厚度實際上均勻。

10.一種包括根據申請專利範圍第 1 項之物件的電器裝置。

11.一種蓄電裝置之電極，包括根據申請專利範圍第 1 項之物件，該電極還包括：活性物質，其中，該物件包括該活性物質。

12.根據申請專利範圍第 11 項之電極，其中，該物件還包括包含與石墨烯不同的材料的層，該層設置在該一個或多個石墨烯層上。

13.一種物件，包括：
包括凸部與凹部之凹凸表面；以及
該凹凸表面上的多個石墨烯層，
其中該物件包含矽，
其中該多個石墨烯層係形成使得在該多個石墨烯層、該凸部與該凹部之間有空間，以及
其中該多個石墨烯層的一部分係各自附接至該凹凸表面。

14.根據申請專利範圍第 13 項之物件，還包括多個晶鬚，其中該凹凸表面由該多個晶鬚形成。

15.根據申請專利範圍第 14 項之物件，其中該多個石墨烯層包括至少一個孔（pore）。

16.根據申請專利範圍第 14 項之物件，其中該多個晶鬚的每一個包含矽。

17.根據申請專利範圍第 13 項之物件，

其中包含在該多個石墨烯層中的碳和氫以外的元素的濃度為 15 原子%以下，以及

其中包含在該多個石墨烯層中的氧的濃度為 5 原子%以上且 15 原子%以下。

18.一種包括根據申請專利範圍第 13 項之物件的電器裝置。

圖式

圖 1

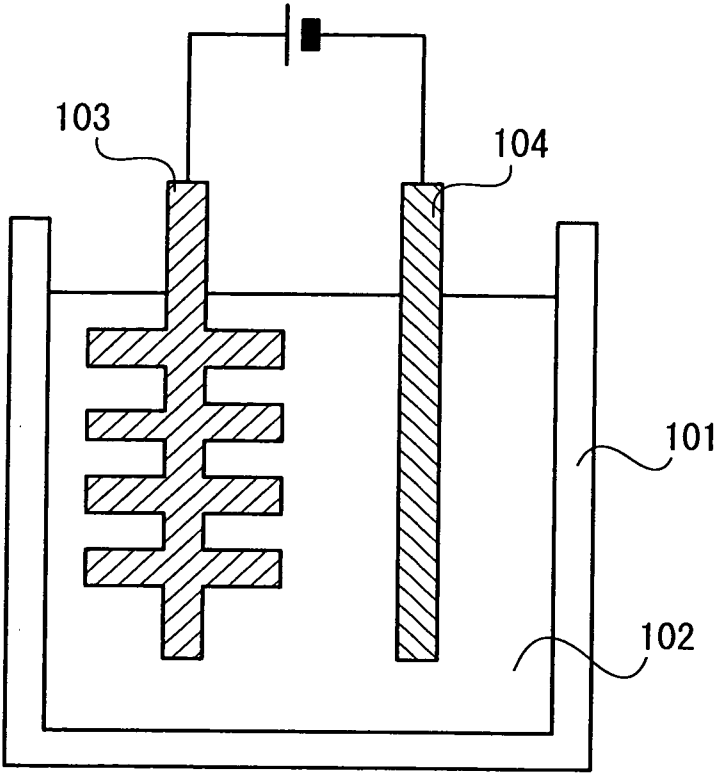


圖2

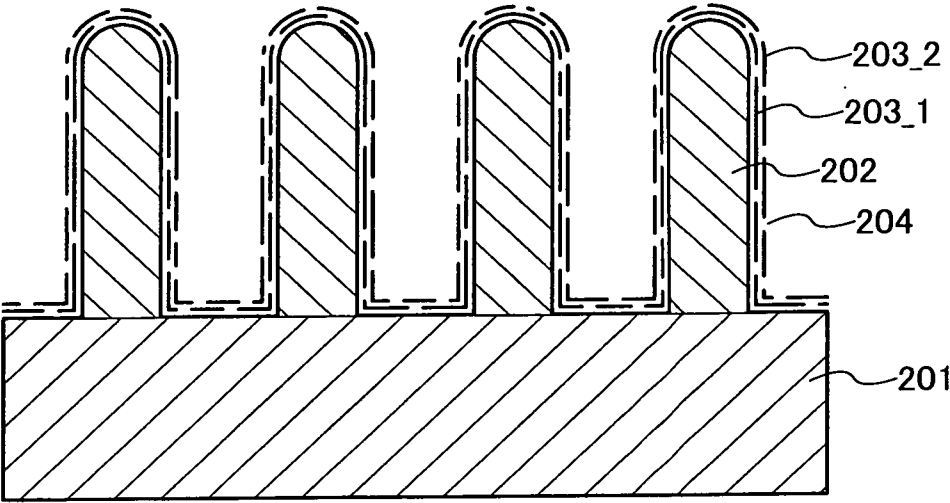
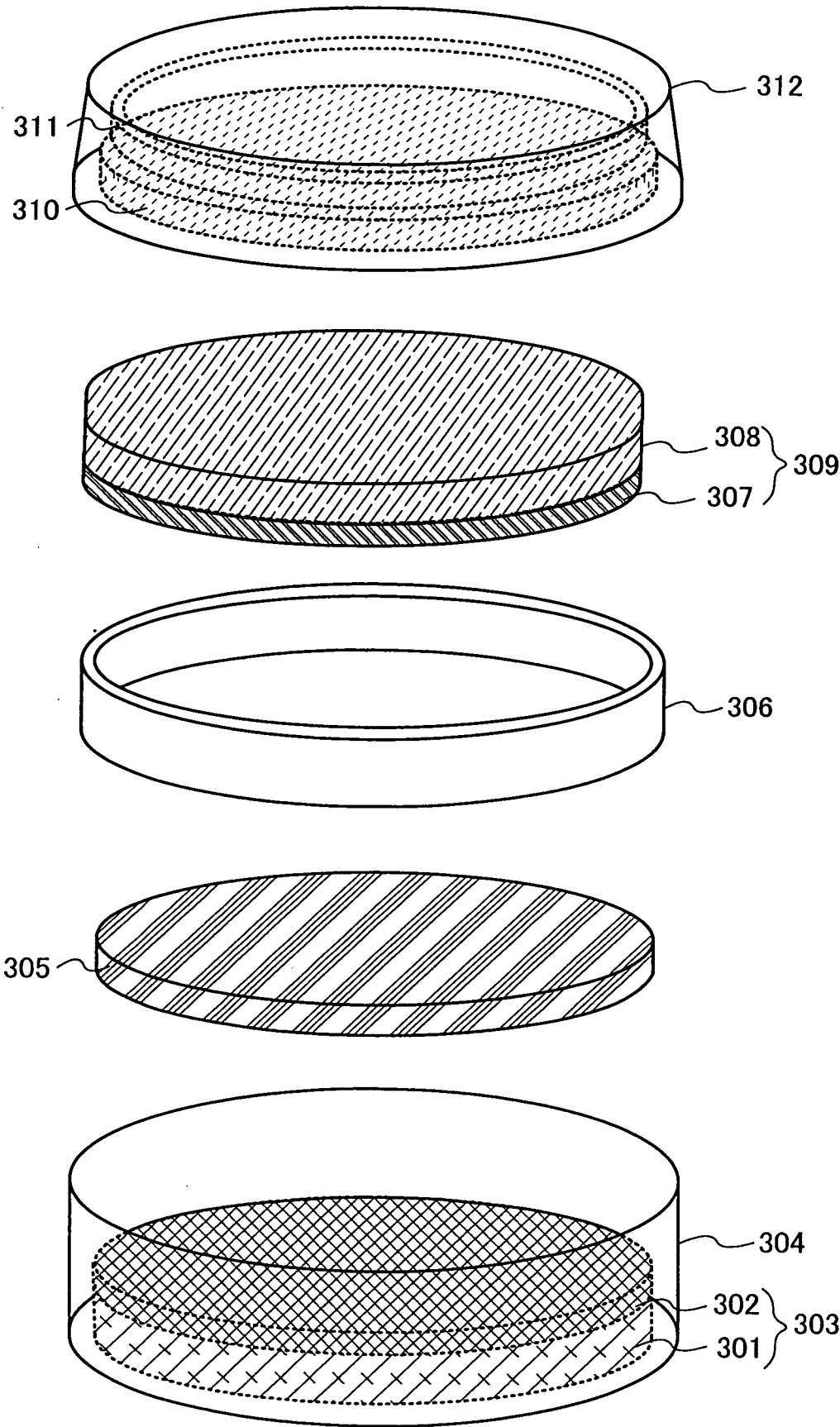


圖 3



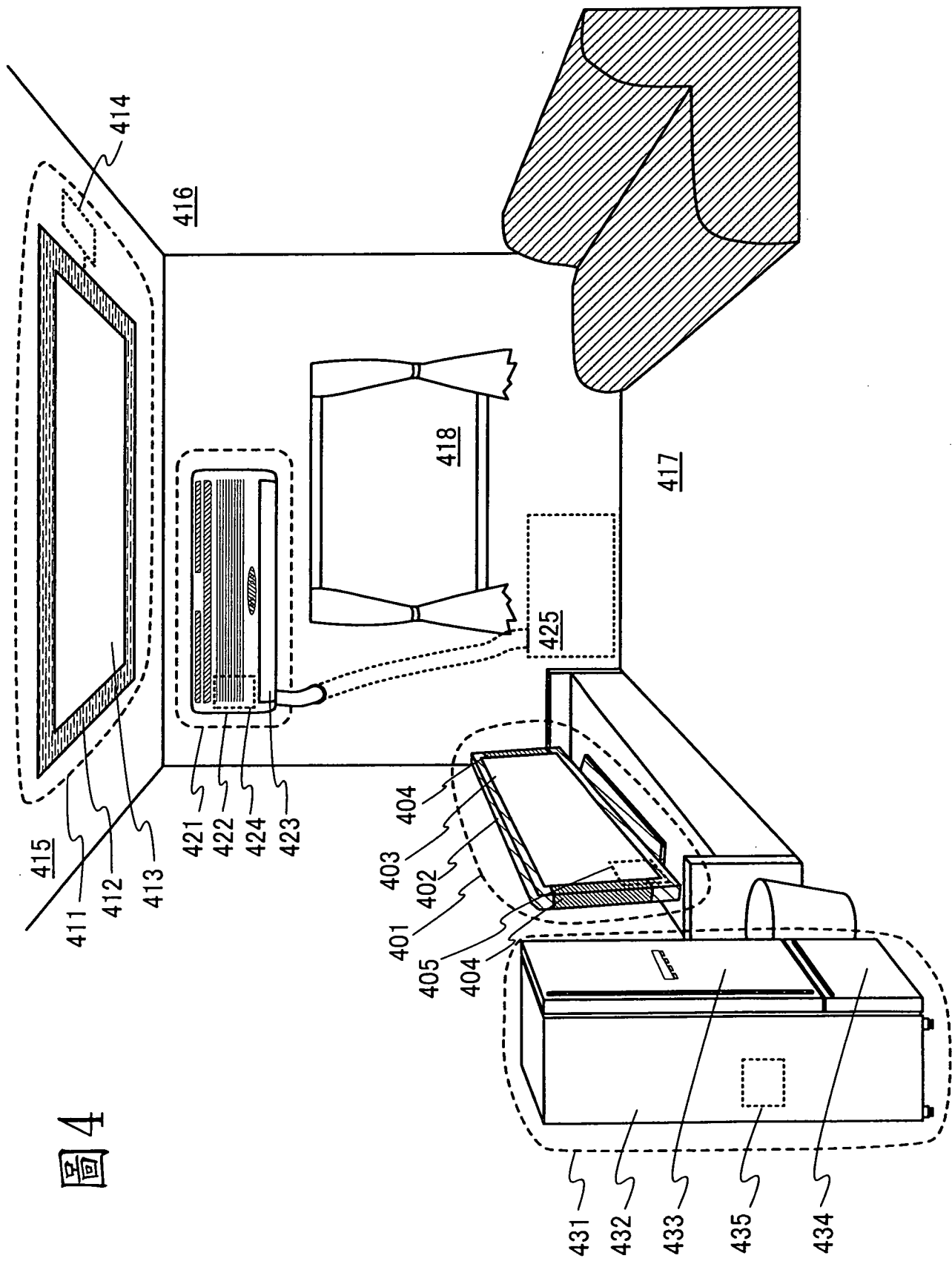


圖 4

圖5A

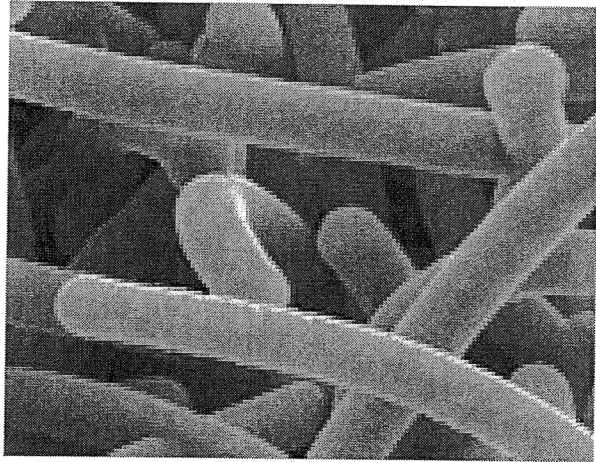


圖5B

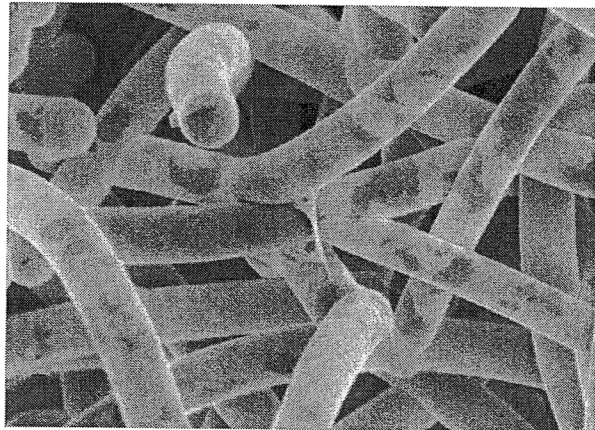


圖5C

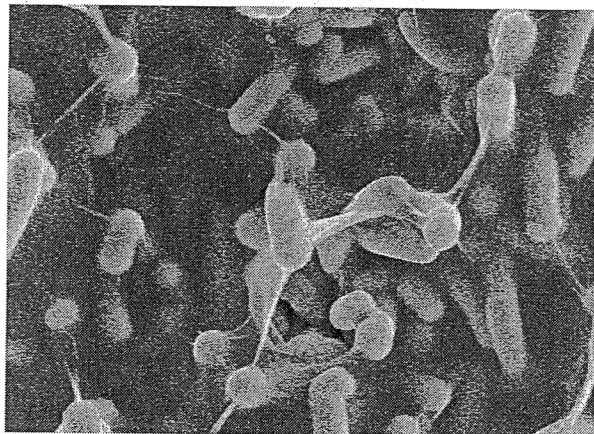


圖 6A

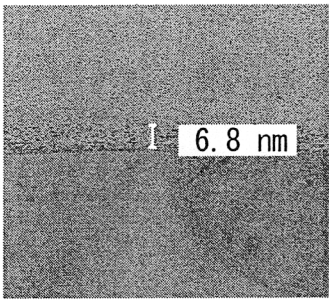


圖 6B

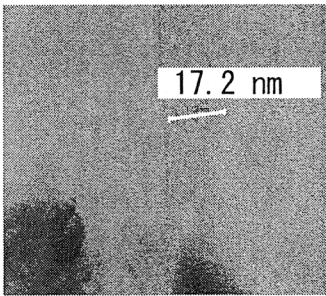


圖 6C

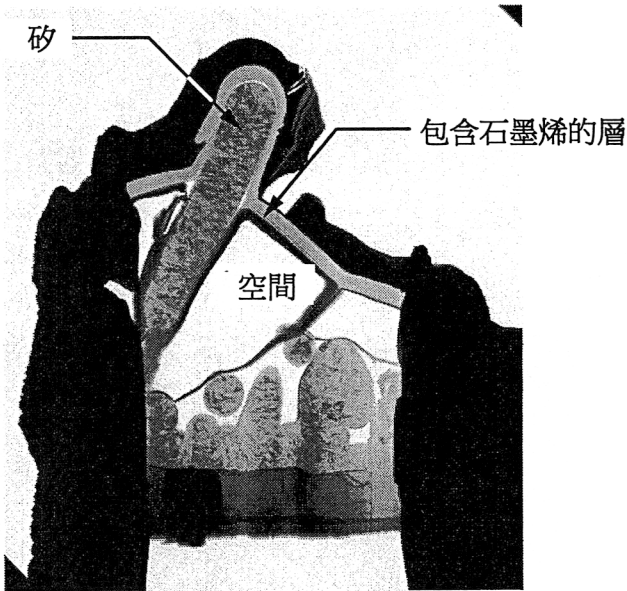


圖 7A

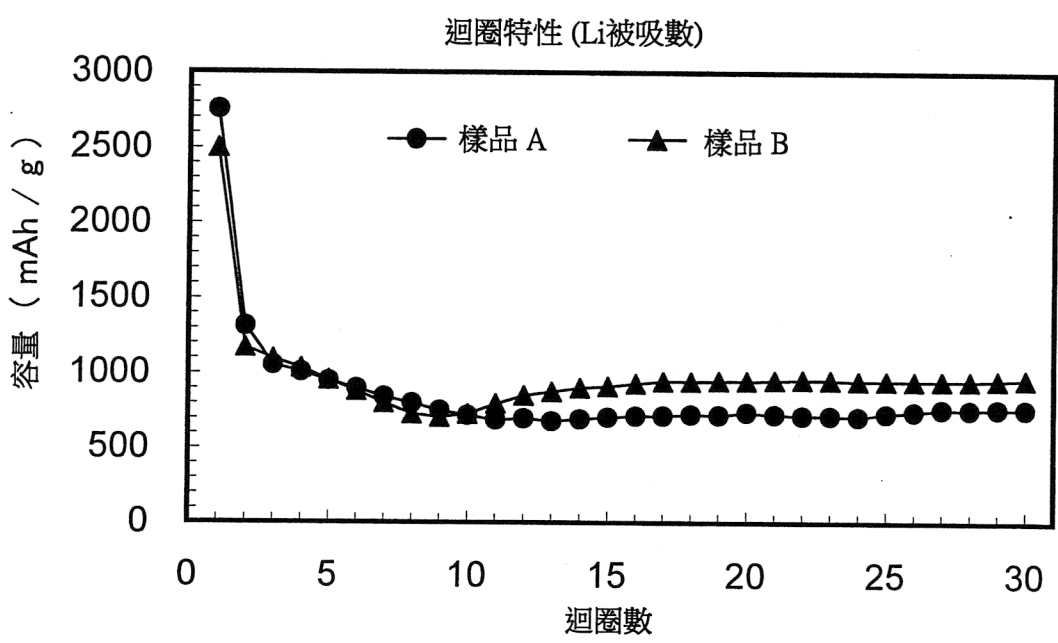


圖 7B

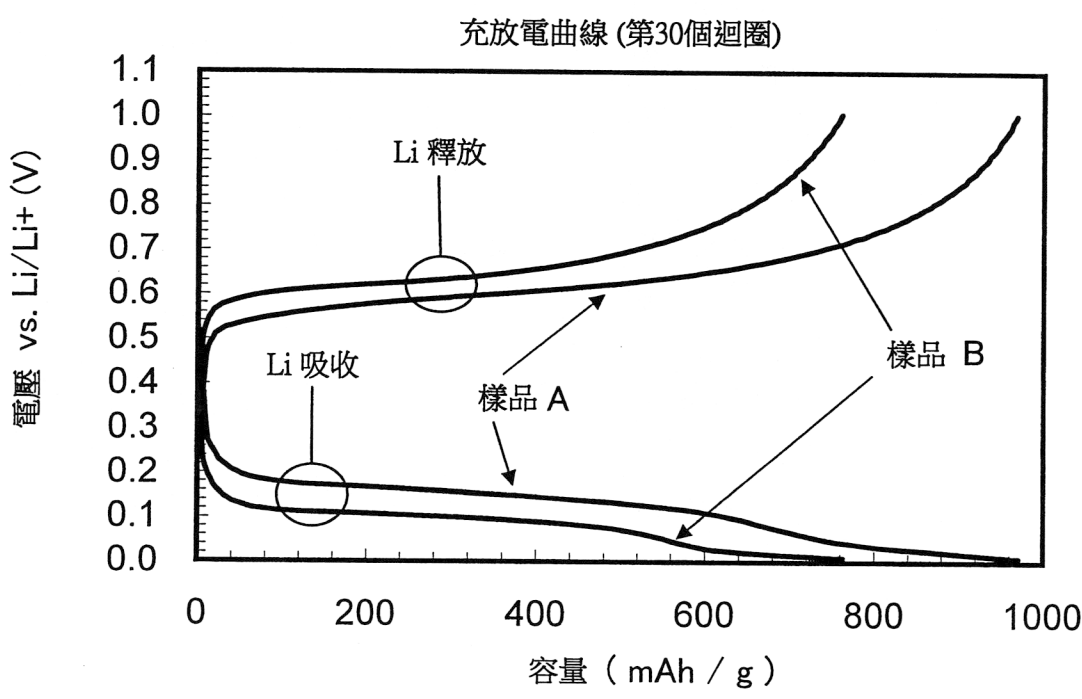


圖 8A

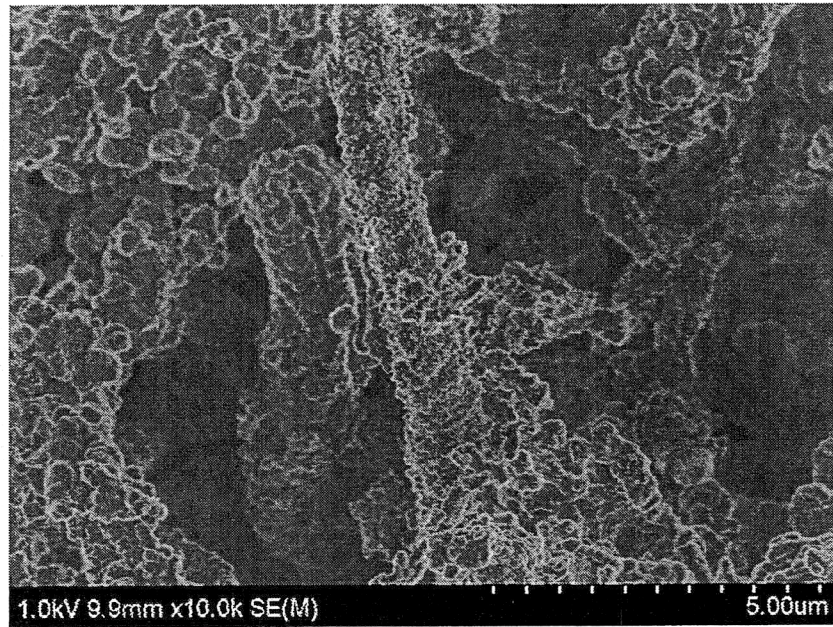


圖 8B

