

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6869706号
(P6869706)

(45) 発行日 令和3年5月12日 (2021.5.12)

(24) 登録日 令和3年4月16日 (2021.4.16)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 A
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/134
HO 1 G 11/30 (2013.01)	HO 1 M 4/36 C
請求項の数 8 (全 41 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2016-235798 (P2016-235798)	(73) 特許権者	000153878
(22) 出願日	平成28年12月5日 (2016.12.5)		株式会社半導体エネルギー研究所
(65) 公開番号	特開2017-208325 (P2017-208325A)		神奈川県厚木市長谷398番地
(43) 公開日	平成29年11月24日 (2017.11.24)	(72) 発明者	三宅 裕之
審査請求日	令和1年11月15日 (2019.11.15)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2015-242739 (P2015-242739)		半導体エネルギー研究所内
(32) 優先日	平成27年12月11日 (2015.12.11)	(72) 発明者	井上 信洋
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2016-95789 (P2016-95789)	(72) 発明者	山内 諒
(32) 優先日	平成28年5月12日 (2016.5.12)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	元吉 真子
			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
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄電装置用負極、蓄電装置、および電気機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

集電体上に粒子状の複合体を含む負極活物質層を有し、
 前記複合体は、活物質と、機能材料と、第1の化合物と、第2の化合物とを含み、
 前記機能材料として、チタン、チタンを含む酸化物、チタンを含む酸窒化物、又はチタンを含む窒化物を有し、

前記第1の化合物と、前記第2の化合物とは、前記活物質の元素と、前記機能材料の元素とを含み、

前記第1の化合物の前記活物質の元素の重量%は、前記第2の化合物の前記活物質の元素の重量%よりも高く、

前記活物質の表面は、前記機能材料によって覆われる領域を有し、

前記機能材料の表面と、前記第2の化合物の表面とは、前記第1の化合物によって覆われる領域を有する蓄電装置用負極。

【請求項2】

集電体上に粒子状の複合体を含む負極活物質層を有し、
 前記複合体は、活物質と、機能材料と、第1の化合物と、第2の化合物とを含み、
 前記機能材料として、チタン、チタンを含む酸化物、チタンを含む酸窒化物、又はチタンを含む窒化物を有し、

前記第1の化合物と、前記第2の化合物とは、前記活物質の元素と、前記機能材料の元素とを含み、

10

20

前記第 1 の化合物の前記活物質の元素の重量%は、前記第 2 の化合物の前記活物質の元素の重量%よりも高く、

前記活物質の表面は、前記機能材料によって覆われる領域を有し、

前記機能材料の表面と、前記第 2 の化合物の表面とは、前記第 1 の化合物によって覆われる領域を有し、

前記複合体の表面は、前記機能材料と共通の構成元素を有する薄膜によって覆われる蓄電装置用負極。

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 において、

前記第 2 の化合物は、前記機能材料の表面の少なくとも一部と接し、且つ前記活物質と接しない蓄電装置用負極。

10

【請求項 4】

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一において、

前記機能材料は、前記活物質よりもヤング率が高い蓄電装置用負極。

【請求項 5】

請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一において、

前記活物質は、シリコンを含む蓄電装置用負極。

【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一において、

前記活物質は、シリコンを含み、

前記機能材料として、チタンを含み、

チタンに対するシリコンの原子数比が、2 倍以上 8 倍以下である蓄電装置用負極。

20

【請求項 7】

請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか一に記載の蓄電装置用負極を有する蓄電装置。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の蓄電装置を搭載した電気機器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、物、方法、または、製造方法に関する。または、本発明は、プロセス、マシン、マニュファクチャ、または、組成物（コンポジション・オブ・マター）に関する。特に、本発明の一態様は、半導体装置、表示装置、発光装置、蓄電装置、それらの駆動方法、または、それらの製造方法に関する。特に、本発明の一態様は、蓄電装置用電極及びその製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話、スマートフォン、電子書籍（電子ブック）、携帯型ゲーム機等の携帯型電子機器が広く普及している。このため、これらの駆動電源であるリチウムイオン二次電池に代表される蓄電装置が盛んに研究開発されている。また、地球環境の問題や石油資源の問題への関心の高まりからハイブリッド自動車や電気自動車が注目されるなど、様々な用途において蓄電装置の重要性が増している。

40

【0003】

蓄電装置の中でも高エネルギー密度を有することで広く普及しているリチウムイオン二次電池は、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）やリン酸鉄リチウム（ LiFePO_4 ）などの活物質を含む正極と、リチウムの吸蔵・放出が可能な黒鉛等の炭素材料からなる負極と、エチレンカーボネートやジエチルカーボネートなどの有機溶媒に、 LiBF_4 や LiPF_6 等のリチウム塩からなる電解質を溶解させた電解液などにより構成される。リチウムイオン二次電池の充放電は、リチウムイオン二次電池中のリチウムイオンが電解液を介して正極－負極間を移動し、正極活物質及び負極活物質にリチウムイオンが挿入脱離することにより行われる。

50

【0004】

一方、リチウムイオン二次電池は携帯型電子機器や電気自動車等の駆動電源として広く用いられ、リチウムイオン二次電池の小型化・大容量化の要求は極めて強い。

【0005】

そこで、従来の負極活物質に用いられた黒鉛（グラファイト）等の炭素材料に替えて、シリコンやスズ等の合金系材料を用いて電極を形成する開発が活発である。リチウムイオン二次電池に用いられる負極は、集電体の少なくとも一表面に活物質を形成することにより製造される。従来、負極活物質としては、キャリアとなるイオン（以下、キャリアイオンと示す。）の吸蔵及び放出が可能な材料である黒鉛が用いられてきた。負極活物質である黒鉛と、導電助剤としてカーボンブラックと、結着剤としての樹脂を混練してスラリーを形成し、集電体上に塗布し、乾燥させることで負極を製造していた。

10

【0006】

これに対して、負極活物質にリチウムと合金化、脱合金化反応する材料であるシリコンを用いた場合には、炭素に比べ、容量を高めることができる。炭素（黒鉛）負極の理論容量 372 mAh/g に対してシリコン負極の理論容量は 4200 mAh/g と飛躍的に大きい。このため、リチウムイオン二次電池の大容量化という点において最適な材料である。

【0007】

しかしシリコンなどリチウムと合金化する材料は、キャリアイオンの吸蔵量が増えると、充放電サイクルにおけるキャリアイオンの吸蔵放出に伴う膨張と収縮が大きいために、活物質と導電助剤との接触や、活物質同士の接触、活物質と集電体との接触が悪くなり、導電パスが損なわれることがある。導電パスが損なわれることにより、充放電のサイクルに伴い容量が低下してしまう。さらに、場合によってはシリコンが変形又は崩壊し、集電体から剥離する、または微粉化することでリチウムイオン二次電池としての機能を維持することが困難になる。

20

【0008】

特許文献1では、集電体上にシリコン層を成膜し、当該シリコン層上に導電性を有する層を設けている。これによって、シリコンが膨張と収縮を繰り返し、シリコン層が集電体から剥離しても導電性を有する層を介して集電することができるため、電池特性の劣化が低減される。また、導電性を有する層としてシリコン層にリンやホウ素等の不純物を付与した層を用いることも開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2012-009429号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の一態様は、高容量である蓄電装置を提供することを課題の一とする。または、本発明の一態様はサイクル特性の優れる蓄電装置を提供することを課題の一とする。または、本発明の一態様は充放電効率の高い蓄電装置を提供することを課題の一とする。または、本発明の一態様は、新規な蓄電装置などを提供することを課題の一とする。

40

【0011】

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】

【0012】

本発明の一態様は、多数の粒子状の複合体を備え、複合体は、負極活物質と、第1の機能材料とを有し、負極活物質は、第1の機能材料と接する領域を有する、蓄電装置用負極で

50

ある。

【0013】

また、多数の粒子状の複合体を備え、複合体は、負極活物質と、第1の機能材料と、化合物と、を有し、化合物は、負極活物質の構成元素および機能材料の構成元素を含み、負極活物質は、機能材料または化合物の少なくとも一方と接する領域を有する、蓄電装置用負極も、本発明の一態様である。

【0014】

多数の粒子状の複合体を備え、複合体は、前述の負極活物質および第1の機能材料を有する複合体と、前述の負極活物質、第1の機能材料および化合物を有する複合体と、を含む蓄電装置用負極も、本発明の一態様である。

10

【0015】

また、第1の機能材料は、負極活物質よりもヤング率が高い、前述の蓄電装置用負極も本発明の一態様である。

【0016】

また、負極活物質がシリコンを含む、前述の蓄電装置用負極も本発明の一態様である。

【0017】

また、第1の機能材料がチタンを含む、前述の蓄電装置用負極も本発明の一態様である。

【0018】

また、チタンに対するシリコンの原子数比が、2倍以上8倍以下である前述の蓄電装置用負極も、本発明の一態様である。

20

【0019】

また、複合体の粒径が、0.1 μm 以上20 μm 以下である、前述の蓄電装置用負極も本発明の一態様である。

【0020】

また、複合体の表面が、第2の機能材料で被覆されている、前述の蓄電装置用負極も本発明の一態様である。

【0021】

また、本発明の一態様は、第2の機能材料の膜厚が、10 nm以上200 nm以下である、前述の蓄電装置用負極である。

【0022】

また、本発明の一態様は、第2の機能材料は、前記第1の機能材料と共通の構成元素を含む、前述の蓄電装置用負極である。

30

【0023】

また、前述の蓄電装置用負極を有する蓄電装置も、本発明の一態様である。

【0024】

また、前述の蓄電装置を搭載した電気機器も、本発明の一態様である。

【発明の効果】

【0025】

本発明の一態様により、高容量である蓄電装置を提供することができる。また、本発明の一態様により、サイクル特性の優れた蓄電装置を提供することができる。また、本発明の一態様により、充放電効率の高い蓄電装置を提供することができる。また、本発明の一態様により、抵抗の低い負極を用いた蓄電装置を提供することができる。または、本発明の一態様により、新規な蓄電装置などを提供することができる。

40

【0026】

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】

【0027】

50

【図 1】負極を説明する図。

【図 2】負極活物質層に含まれる複合体粒子を説明する図。

【図 3】負極活物質層に含まれる複合体粒子を説明する図。

【図 4】負極活物質層に含まれる複合体粒子を説明する図。

【図 5】負極を説明する図。

【図 6】コイン型の蓄電池を説明する図。

【図 7】円筒型の蓄電池を説明する図。

【図 8】薄型の蓄電池を説明する図。

【図 9】可撓性を有する薄型の蓄電池を説明する図。

【図 10】薄型の蓄電池を説明する図。

10

【図 11】薄型の蓄電池を説明する図。

【図 12】蓄電装置の例を説明するための図。

【図 13】蓄電装置の例を説明するための図。

【図 14】蓄電装置の例を説明するための図。

【図 15】蓄電装置の例を説明するための図。

【図 16】蓄電装置の例を説明するための図。

【図 17】蓄電装置の例を説明するための図。

【図 18】蓄電装置の応用形態を示す図。

【図 19】実施例 1 に係る、電極 A の断面 S T E M 像。

【図 20】実施例 1 に係る、電極 A の S T E M - E D X 分析結果。

20

【図 21】実施例 1 に係る、電極 B の断面 S T E M 像。

【図 22】実施例 1 に係る、ハーフセルの接続構成。

【図 23】実施例 1 に係る、ハーフセルの接続構成。

【図 24】実施例 1 に係る、ハーフセルの接続構成。

【図 25】実施例 1 に係る、ハーフセルの接続構成。

【図 26】実施例 1 に係る、各ハーフセルの容量維持率の推移を示すグラフ。

【図 27】実施例 2 に係る、各試料の初回充放電特性。

【図 28】実施例 2 に係る、各試料の容量維持率の推移を示すグラフ。

【図 29】実施例 3 に係る、各試料の容量維持率の推移を示すグラフ。

【図 30】実施例 3 に係る、各試料の充放電後の断面像。

30

【発明を実施するための形態】

【0028】

以下、実施の形態について図面を参照しながら説明する。ただし、実施の形態は多くの異なる態様で実施することが可能であり、趣旨及びその範囲から逸脱することなくその形態及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。従って、本発明は、以下の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。

【0029】

(実施の形態 1)

本実施の形態では、本発明の一態様に係る蓄電装置に用いる負極について説明する。また負極の製造方法について説明する。

40

【0030】

[負極構造 1]

図 1 (A) は負極を俯瞰した図であり、図 1 (B) は図 1 (A) の破線で囲んだ断面の拡大図である。負極 100 は、負極集電体 101 と接して負極活物質層 102 が設けられた構造である。なお、図では負極集電体 101 の両面に負極活物質層 102 が設けられているが、負極集電体 101 の片面のみに負極活物質層 102 が設けられていてもよい。

【0031】

負極活物質層 102 は、多数の粒子状の複合体を有する。すなわち、本発明の一態様の蓄電装置用負極は、複合体を有する。複合体は、負極活物質および機能材料を有する。複合体の具体的な構成については後述する。

50

【0032】

なお、活物質とは、キャリアであるイオンの挿入及び脱離に関わる物質を指す。後に説明する負極の作製時には、活物質を含む複合体と共に、導電助剤やバインダ、溶媒等のほかの材料を混合したものを活物質層として集電体上に形成する。よって、活物質と活物質層は区別される。

【0033】

負極集電体101には、金、白金、亜鉛、鉄、銅、チタン、タンタル、マンガン等の金属、及びこれらの合金（ステンレスなど）など、導電性が高く、リチウムイオン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101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101は、例えば、厚みが5 μm 以上30 μm 以下、より望ましくは、厚みが8 μm 以上15 μm 以下のものを用いるとよい。なお、負極集電体101は、一例としては、全域にわたって、厚さが、5 μm 以上30 μm 以下、より望ましくは、厚みが8 μm 以上15 μm 以下であることが望ましい。ただし、本発明の実施形態の一態様は、これに限定されない。例えば、負極集電体101は、少なくとも一部において、厚さが、5 μm 以上30 μm 以下、より望ましくは、厚みが8 μm 以上15 μm 以下の領域を有していてもよい。または、負極集電体101は、望ましくは、負極集電体101の50%以上の領域において、厚さが、5 μm 以上30 μm 以下、より望ましくは、厚みが8 μm 以上15 μm 以下の領域を有しているとよい。

【0034】

負極活物質には、キャリアイオンとの合金化、脱合金化反応により充放電反応を行うことが可能な金属およびその化合物を用いることができる。キャリアイオンがリチウムイオンである場合、該金属として、例えば、Mg、Ca、Al、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Ag、Au、Zn、Cd、Hg等を用いることができる。このような金属は黒鉛に対して容量が大きく、特にSi（シリコン）は理論容量が4200mAh/gと飛躍的に高い。このため、負極活物質にシリコンを用いることが好ましい。このような元素を用いた化合物材料としては、例えば、SiO、Mg₂Si、Mg₂Ge、SnO、SnO₂、Mg₂Sn、SnS₂、V₂Sn₃、FeSn₂、CoSn₂、Ni₃Sn₂、Cu₆Sn₅、Ag₃Sn、Ag₃Sb、Ni₂MnSb、CeSb₃、LaSn₃、La₃Co₂Sn₇、CoSb₃、InSb、SbSn等が挙げられる。

【0035】

また、負極活物質として、二酸化チタン（TiO₂）、リチウムチタン酸化物（Li₄Ti₅O₁₂）、五酸化ニオブ（Nb₂O₅）、酸化タングステン（WO₂）、酸化モリブデン（MoO₂）等の酸化物を用いることができる。また、負極活物質としてリチウム-黒鉛層間化合物（Li_xC₆）を用いてもよい。

【0036】

また、負極活物質として、リチウムと遷移金属の窒化物である、Li₃N型構造を持つLi_{3-x}M_xN（M=Co、Ni、Cu）を用いることができる。例えば、Li_{2.6}Co_{0.4}N₃は大きな充放電容量（900mAh/g）を示し好ましい。

【0037】

リチウムと遷移金属の窒化物を用いると、負極活物質中にリチウムイオンを含むため、正極活物質としてリチウムイオンを含まないV₂O₅、Cr₃O₈等の材料と組み合わせることができ好ましい。なお、正極活物質にリチウムイオン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イオンを脱離させておくことで、負極活物質としてリチウムと遷移金属の窒化物を用いることができる。

【0038】

本発明の一態様の蓄電装置用負極は、負極活物質としてシリコンを用いる。シリコンは、

10

20

30

40

50

非晶質（アモルファス）シリコン、微結晶シリコン、多結晶シリコン又はこれらの組み合わせを用いることができる。一般に結晶性が高い程シリコンの電気伝導度が高いため、結晶性の高いシリコンは導電率の高い電極として、蓄電装置に利用することができる。一方、シリコンが非晶質の場合には、結晶質のシリコンに比べて多くのリチウムイオン等のキャリアイオンを吸蔵することができるため、放電容量を高めることができる。

【0039】

また、不純物を添加してシリコンの導電率を高めることにより、電極内の電池反応の不均一を減らすことができる。添加する不純物として、例えば、n型を付与する不純物としては、リン（P）、ヒ素（As）などが挙げられ、p型を付与する不純物としては、ホウ素（B）、アルミニウム（Al）、ガリウム（Ga）などが挙げられる。例えば、ここでシリコンの抵抗率は、好ましくは 10^{-4} [$\Omega \cdot \text{cm}$] 以上 50 [$\Omega \cdot \text{cm}$] 以下、より好ましくは 10^{-3} [$\Omega \cdot \text{cm}$] 以上 20 [$\Omega \cdot \text{cm}$] 以下である。

10

【0040】

複合体は機能材料を含む。機能材料は負極活物質と接して形成される。機能材料は負極活物質との密着性が高いことが好ましい。例えば、機能材料と負極活物質の界面において、両者の構成原子間に金属結合や共有結合などの化学結合が形成されていてもよい。また、機能材料と負極活物質の界面近傍において、両者の合金などの化合物が形成されていてもよい。

【0041】

機能材料が負極活物質と接して形成されることで、負極活物質の膨張や収縮に伴う変形や微粉化などを抑制できる。よって、機能材料としてはヤング率が高いことが好ましい。具体的には、機能材料は負極活物質よりもヤング率が高いことが好ましい。また、負極活物質が機能材料に覆われていてもキャリアイオンの吸蔵放出ができるよう、機能材料がキャリアイオンと合金を形成せず、かつキャリアイオンの透過性が高いことが好ましい。また、機能材料は導電性が高いことが好ましい。

20

【0042】

なお、蓄電装置の充放電の状態によって負極活物質のヤング率が変化する場合がある。たとえば、負極活物質にシリコンを用いた場合、活物質内にリチウムをほとんど含まない放電状態の方が、活物質内にリチウムを含む充電状態よりもヤング率が高い。機能材料は、放電状態の活物質よりもヤング率が高いことが好ましい。

30

【0043】

機能材料としては、チタンを含む材料を用いることが好ましい。具体的には、チタンや、 Ti_3Si 、 Ti_5Si_3 、 TiSi 、 TiSi_2 などのチタンシリサイド、チタンを含む酸化物（ TiO_x ）、チタンを含む窒化物（ TiN_x ）、チタンを含む酸化窒化物（ TiO_xN_y ）、チタン酸リチウム（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LTO とも表記する）などを用いることができる。チタンはヤング率が高く、またリチウムイオンの透過性が高いため、チタンを含む材料は機能材料として好適に用いることができる。また、機能材料としてタングステン、酸化アルミニウム等を用いてもよい。

【0044】

本発明の一態様の蓄電装置用負極は、機能材料としてチタン、 TiN_x または TiO_x を用いる。

40

【0045】

また、負極活物質層102は、導電助剤を有すると好ましい。負極活物質層102が導電助剤を有することで、負極活物質層102の電子伝導性が向上する。該導電助剤としては、アセチレンブラック粒子、ケッチェンブラック（登録商標）粒子、カーボンナノファイバー等のカーボン粒子、グラフェンなど、様々な導電助剤を用いることができる。

【0046】

また、負極活物質層102は、結着剤（バインダ）を有してもよい。該結着剤（バインダ）を用いることにより、負極活物質と導電助剤等の結着性や、負極活物質と集電体との結着性を向上させることができる。結着剤には、代表的なポリフッ化ビニリデン（PVDF

50

）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、ブタジエンゴム、スチレンーブタジエンゴム、ブチルゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、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、ポリプロピレン、ニトロセルロース等を用いることができる。特に、負極活物質に充放電に伴う体積変化の顕著なシリコン等を用いた場合、結着性に優れるポリイミドを用いることで、負極活物質どうし、負極活物質と導電助剤、負極活物質と集電体、及びグラフェンと集電体それぞれの結着性を向上させることができる。これにより、負極活物質の剥落や微粉化を抑制して良好な充放電サイクル特性を得ることができる。

【0047】

次に、図2乃至図4を用いて、負極活物質層102に適用できる粒子状の複合体の断面構成例を示す。図2乃至図4は、該複合体を一定の半径を持つ球に近似した場合の、球の中心付近を通る切断面に対応する断面図である。

【0048】

<複合体粒子の断面構成例1>

図2(A)に示す複合体110は、負極活物質115、機能材料116、化合物117および化合物118を含む。化合物117、118は負極活物質115および機能材料116の化合物である。すなわち、化合物117、118は、負極活物質115の構成元素および機能材料116の構成元素を含む。

【0049】

機能材料116は、複合体110の膨張や収縮に伴ってかかる応力を緩和する機能を有する。また、機能材料116を構成する元素を含むため化合物117、118も該応力を緩和する機能を有する。図2(A)に示す構成において、該応力を緩和できる能力は、機能材料116、化合物117、化合物118の順で高い。

【0050】

また、化合物117および化合物118はそれぞれ、負極活物質115を構成する元素の重量比と機能材料116を構成する元素の重量比が異なる。具体的には、化合物117と比較して化合物118の方が、負極活物質115を構成する元素の重量比が大きい。

【0051】

負極活物質115は、機能材料116、化合物117、118のいずれか一以上と接する領域を有する。このような構成とすることで、負極活物質115の表面に発生するクラックを抑制することができ、ひいては本発明の一態様の蓄電装置をサイクル特性に優れたものとすることができる。また、負極活物質115の表面が機能材料116、化合物117、118のいずれか一以上に覆われることで、負極活物質115の表面に発生するクラックをさらに抑制することができる。機能材料116はキャリアイオンを透過する機能を有するため、負極活物質115は機能材料116、化合物117、118のいずれか一以上に覆われていてもキャリアイオンの吸蔵放出を行うことができる。図2(A)では、負極活物質115が機能材料116および化合物117に覆われる例を示している。

【0052】

負極活物質115と化合物117、118、および機能材料116と化合物117、118はそれぞれ共通の構成原子を有するため、これらの界面には化学結合（たとえば、金属結合）が形成されやすい。化合物117または／および化合物118を介在させることで、負極活物質115と機能材料116の密着性を向上させることができる。

【0053】

負極活物質115は、キャリアイオンの吸蔵放出を行う機能を有する。また、負極活物質115を構成する元素を含むため化合物117、118もキャリアイオンの吸蔵放出を行う機能を有する。図2(A)に示す構成において、キャリアイオンを吸蔵放出できる能力は、負極活物質115、化合物118、化合物117の順で高い。

【0054】

なお、機能材料116、化合物117、118が複合体110を占める重量比が大きいほど、負極活物質層102を備える蓄電装置の容量が小さくなる。よって、機能材料116

10

20

30

40

50

、化合物 117、118 の重量比を可能な限り小さくすることで、本発明の一態様の蓄電装置を高容量かつサイクル特性に優れたものとすることができる。該重量比は、蓄電装置に要求されるサイクル特性に応じて決定することができる。

【0055】

本実施の形態では、負極活物質 115 および機能材料 116 として、それぞれシリコンおよびチタンを用いる。この場合、化合物 117、118 はチタンシリサイドとなる。チタンシリサイドの組成に限定はないが、例えば $Ti : Si = 1 : 2$ 、 $1 : 3$ 、 $1 : 4$ などが挙げられる。

【0056】

なお、負極活物質 115、機能材料 116、化合物 117、118 のそれぞれの境界近傍の領域において、負極活物質 115 を構成する元素および／または機能材料 116 を構成する元素の重量比が連続的に変化する可能性がある。よって、負極活物質 115、機能材料 116、化合物 117、118 のそれぞれの境界を明瞭に決定することが困難な場合がある。

【0057】

また、複合体 110 が化合物 117 または化合物 118 を有していなくてもよい。また、複合体 110 が、負極活物質 115 を構成する元素と機能材料 116 を構成する元素の重量比が化合物 117、118 とは異なる化合物を一以上含んでいてもよい。また、負極活物質 115 または／および機能材料 116 の一部が化合物 117 によって被覆されず、複合体 110 表面に露出していてもよい。

【0058】

また、複合体 110 の表面が薄膜の機能材料 116 A で覆われていてもよい（図 2（B）参照）。このような構成とすることで、複合体 110 A 表面にかかる応力をさらに緩和し、本発明の一態様の蓄電装置のサイクル特性をさらに向上させることができる。機能材料 116 A は、機能材料 116 と異なる材料であってもよいが、同様の材料であることが好ましい。機能材料 116 A および機能材料 116 が共通の構成元素を有することで、複合体 110 A が機能材料 116 と機能材料 116 A とが接する領域を有する場合に、機能材料 116 と機能材料 116 A の密着性を高めることができる。

【0059】

<複合体粒子の断面構成例 2>

図 3（A）に示す複合体 111 は、負極活物質 115、機能材料 116 を含む。または、複合体 111 は一または複数の負極活物質 115 の塊、および一または複数の機能材料 116 の塊を含む。負極活物質 115 は、機能材料 116 と接する領域を有する。

【0060】

複合体 111 は化合物 117 等を含まないため、複合体 111 に占める負極活物質 115 の重量比を大きくすることができる。よって、本発明の一態様の蓄電装置を、より高容量なものとすることができる。

【0061】

負極活物質 115 と接して機能材料 116 が形成されることで、負極活物質 115 の膨張や収縮に伴い発生する応力を緩和することができる。なお、負極活物質 115 と機能材料 116 との界面において、両者の構成原子の間に化学結合が形成されていることが好ましい。

【0062】

機能材料 116 が複合体 111 を占める重量比が大きいほど、負極活物質層 102 を備える蓄電装置の容量が小さくなるため、機能材料 116 の重量比は可能な限り小さいことが好ましい。該重量比は、蓄電装置に要求されるサイクル特性に応じて決定することができる。

【0063】

なお、複合体 111 の表面に薄膜の機能材料 116 A が設けられていてもよい（図 3（B）参照）。このような構成とすることで、複合体 111 A 表面にかかる応力を緩和し、蓄

10

20

30

40

50

電装置のサイクル特性をさらに向上させることができる。機能材料 1 1 6 A は、機能材料 1 1 6 と異なる材料であってもよいが、同様の材料であることが好ましい。機能材料 1 1 6 A および機能材料 1 1 6 が共通の構成元素を有することで、機能材料 1 1 6 と機能材料 1 1 6 A の密着性を高めることができる。

【0064】

＜複合体粒子の断面構成例 3＞

図 4 に示す複合体 1 1 2 は、負極活物質 1 1 5、機能材料 1 1 6 B を含む。負極活物質 1 1 5 は、機能材料 1 1 6 B と接する領域を有する。具体的には、負極活物質 1 1 5 の表面は機能材料 1 1 6 B に覆われている。

【0065】

負極活物質 1 1 5 と接して機能材料 1 1 6 B が形成されることで、負極活物質 1 1 5 の膨張や収縮に伴い発生する応力を緩和することができる。なお、負極活物質 1 1 5 と機能材料 1 1 6 B との界面において、両者の構成原子の間に化学結合が形成されていることが好ましい。

【0066】

負極活物質 1 1 5 のキャリアイオンの吸蔵放出に伴うクラックや剥落は、負極活物質 1 1 5 の表面から発生するが多い。よって、クラックの発生開始箇所のみを被覆するように機能材料 1 1 6 B を設けることで、複合体 1 1 2 を用いた本発明の一態様の蓄電装置を、さらに高容量なものとするることができる。

【0067】

機能材料 1 1 6 B としては、機能材料 1 1 6 または機能材料 1 1 6 A と同様の材料を用いることができる。

【0068】

本発明の一態様である蓄電装置には、上記の負極を用いることができる。

【0069】

〔負極構造 1 の製造方法〕

本実施の形態では、負極活物質 1 1 5 としてシリコンを用い、機能材料 1 1 6 としてチタンを用いる。以下では、前述した負極 1 0 0 の製造方法について説明する。

【0070】

まず粒状のシリコンおよび粒状のチタンを準備し、秤量して機械的混練を行う。秤量はシリコンの方が多くなるように（例えば、モル比でシリコンがチタンの 2 倍以上 8 倍以下となるように）行う。機械的混練として、具体的には、金属製の容器に秤量した各材料と複数の金属製のボールを入れ、該容器を回転させる。ボールの分量は、例えば各材料の総重量の 10 倍以上とする。容器の回転数、ボールの個数、機械的混練の処理時間などを調節することで、適切な粒径の複合体 1 1 0 または／および複合体 1 1 1 を得ることができる。すなわち、適切な粒径の活物質および機能材料の混合物または化合物の微粒子や、活物質および機能材料の混合物ならびに活物質および機能材料の化合物からなる微粒子などを生成できる。

【0071】

なお、上記のようにして得た複合体 1 1 0 または／および複合体 1 1 1 の表面にバレルスパッタによって機能材料 1 1 6 A を成膜することで、複合体 1 1 0 A または／および複合体 1 1 1 A を得ることができる。または、上記の粒状のシリコンの表面にバレルスパッタによって機能材料 1 1 6 B を成膜することで、複合体 1 1 2 を得ることができる。バレルスパッタとは、断面が多角形や円形などの容器内にターゲットを固定し、成膜対象である粒子状の試料を投入して真空中で容器を回転させながらスパッタリングを行う成膜方法である。バレルスパッタによって、個々の粒子表面を覆うようにターゲットの構成元素を含む膜を成膜することができる。バレルスパッタによって成膜する機能材料 1 1 6 A の膜厚は、10 nm 以上 200 nm 以下であることが好ましい。

【0072】

または、複合体 1 1 0 または／および複合体 1 1 1 の表面にゾルゲル法によって機能材料

10

20

30

40

50

116Aを形成してもよい。

【0073】

以下より表記する複合体は、複合体110、111、110A、111A、112のうち少なくとも一つを含むものとする。

【0074】

ここで、複合体の粒径について述べる。導電助剤に対して複合体粒子が大きいと、導電助剤と均一に混ぜることが難しく、良好な導電パスを形成することができない場合がある。また、粒径が大きい場合には、体積膨張に対して表面積が小さいために表面に生じる応力が大きくなり、粒子にクラックなどが発生しやすくなる場合がある。一方、複合体の粒径が小さすぎると、複合体の表面積が増大して電解液の分解反応が増大するため、充放電効率低下し、容量が低下する場合がある。よって、複合体の粒径はある最適値を有する。例えば、複合体の粒径は好ましくは0.001 μm 以上20 μm 以下、より好ましくは0.1 μm 以上20 μm 以下、さらに好ましくは0.5 μm 以上5 μm 以下のものを用いるとよい。

10

【0075】

上述の粒径の複合体を得るために準備するシリコンは、例えばシリコンウェハなどの粒状ではないシリコンを粉砕することによって得ることができる。または、大きい粒径のシリコンを粉砕し、所望の粒径のシリコンを得てもよい。粉砕方法としては例えば、乳鉢による粉砕や、ボールミルを用いた粉砕などがあげられる。また、あらかじめ乳鉢を用いて粉砕した後に、ボールミルを用いて粉砕してもよい。ここで例として、ボールミル処理の場合について説明する。秤量した一または複数の原材料に溶媒を添加し、金属製またはセラミック製のボールを用いて、混合物を回転させる。ボールミル処理を行うことにより、原材料を混合すると同時に、原材料の微粒子化を行うことができ、作製後の電極用材料の微粒子化を図ることが可能となる。また、ボールミル処理を行うことにより、原材料を均一に混合することができる。

20

【0076】

導電助剤と、粒子状の複合体と、結着剤とを溶媒に添加して混合する。これらの混合比は、所望する電池特性に応じて適宜調整すればよい。

【0077】

溶媒は、原料が溶解せず、原料が溶媒に分散する液体を用いることができる。また、溶媒は極性溶媒であることが好ましく、例えば、水、メタノール、エタノール、アセトン、テトラヒドロフラン（THF）、ジメチルホルムアミド（DMF）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）及びジメチルスルホキシド（DMSO）のいずれか一種又は二種以上の混合液を用いることができる。

30

【0078】

また、結着剤として、耐熱性の高い結着剤、例えばポリイミドを用いる。ただし、当該混合工程において混合される物質は、ポリイミドの前駆体であり、後の加熱工程にて当該前駆体がイミド化され、ポリイミドとなるものである。

【0079】

上述の各化合物を混合する方法としては、例えば混練機などを用いればよい。結着剤と複合体と溶媒とを合わせ、混練機を用いて攪拌し、スラリー（混合物）を作製する。

40

【0080】

次に、負極集電体101上にスラリーを塗布し、当該スラリーが塗布された負極集電体を乾燥させて、溶媒を除去する。当該乾燥工程は、例えば、室温において、乾燥雰囲気中に保持することにより行えばよい。なお、後の加熱工程により溶媒を除去することが可能な場合には、必ずしも当該乾燥工程を行う必要はない。

【0081】

次いで、当該スラリーが塗布された負極集電体を加熱する。加熱温度は200 $^{\circ}\text{C}$ 以上400 $^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは概略300 $^{\circ}\text{C}$ とし、これを1時間以上2時間以下、好ましくは概略1時間行う。当該加熱によりスラリーが焼成され、上記ポリイミドの前駆体がイミド化さ

50

れポリイミドとなる。

【0082】

本実施の形態では、スラリー焼成のための加熱工程を、結着剤が分解されない温度、例えば200℃以上400℃以下の温度、好ましくは300℃で行う。これにより、結着剤の分解を防ぐことができ、蓄電装置の信頼性の低下を防止することができる。

【0083】

以上のような製造工程により、負極集電体101上に負極活物質層102を有する負極100を製造することができる。

【0084】

〔負極構造2〕

次に、蓄電装置の負極に、負極集電体と、該負極集電体上に、粒子状の複合体と併せて、グラフェン及び結着剤（バインダともいう。）を有する負極活物質層について説明する。

【0085】

グラフェンは、複合体及び集電体間の電子伝導経路を形成する導電助剤としての機能を有する。本明細書において、グラフェンは単層のグラフェン、又は2層以上100層以下の多層グラフェンを含むものである。単層グラフェンとは、 π 結合を有する1原子層の炭素分子のシートのことをいう。このグラフェンを、酸化グラフェンを還元して形成する場合には、酸化グラフェンに含まれる酸素は全て脱離されずに、一部の酸素はグラフェンに残存する。グラフェンに酸素が含まれる場合、酸素の割合は、XPS（X線光電子分光法）で測定した場合に、例えば、グラフェン全体の2原子%以上20原子%以下、好ましくは3原子%以上15原子%以下である。なお、酸化グラフェンとは、上記グラフェンが酸化された化合物のことをいう。

【0086】

また、結着剤（バインダ）には、先に記載の結着剤で述べた材料を用いることができる。特に、複合体を構成する負極活物質に充放電に伴う体積変化の顕著なシリコン等を用いた場合、結着性に優れるポリイミドを用いることで、粒子状の複合体どうし、粒子状の複合体とグラフェン、粒子状の複合体と集電体、及びグラフェンと集電体それぞれの結着性を向上させることができる。これにより、複合体の剥脱や微粉化を抑制して良好な充放電サイクル特性を得ることができる。

【0087】

このように、粒子状の複合体、グラフェン及び結着剤を有する負極活物質層を用いると、シート状のグラフェンが粒子状の合金系材料を包み込むように二次元的に接触し、さらにグラフェンどうしも重なるように二次元的に接触するため、負極活物質層内において、巨大な三次元の電子伝導経路のネットワークが構築される。このような理由から、導電助剤として一般的に用いられる粒子状のアセチレンブラック（AB）やケッチェンブラック（KB）を用いた場合に電氣的に点接触となるのに対し、高い電子伝導性を有する負極活物質層を形成することができる。

【0088】

また、グラフェン同士が結合することにより、網目状のグラフェン（以下グラフェンネットと呼ぶ）を形成することができる。複合体をグラフェンネットが被覆する場合に、グラフェンネットは粒子間を結合する結着剤（バインダ）としても機能することができる。よって、結着剤の量を少なくすることができる、または使用しないことができるため、電極体積や電極重量に占める複合体の比率を向上させることができる。すなわち、蓄電装置の容量を増加させることができる。

【0089】

図5（A）は負極を俯瞰した図であり、図5（B）は図5（A）の破線で囲んだ断面の拡大図である。負極200は、負極集電体201上に負極活物質層202が設けられた構造である。なお、図では負極集電体201の両面に負極活物質層202が設けられているが、負極集電体201の片面にのみ負極活物質層202が設けられていてもよい。

【0090】

負極集電体 201 には、負極集電体 101 で示した集電体を用いることができる。

【0091】

図 5 (C) は、複合体 203 と、当該複合体 203 の複数を覆うシート状のグラフェン 204 と、結着剤 (図示せず) とを有する負極活物質層 202 の上面図である。複数の複合体 203 の表面を異なるグラフェン 204 が覆う。また、一部において、複合体 203 が露出しているもよい。なお、複合体 203 は、前述した複合体 110 または／および複合体 111 である。

【0092】

グラフェン 204 は炭素分子の単層又は多層の厚みを有する薄膜である。複数のグラフェン 204 は、複数の粒状の複合体 203 を包むように、覆うように、あるいは複数の粒状の複合体 203 の表面上に張り付くように形成されているため、互いに面接触している。また、グラフェン 204 どうしも互いに面接触することで、複数のグラフェン 204 により三次元的な電気伝導のネットワークを形成している。

【0093】

これは後述する通り、グラフェン 204 の形成に、極性溶媒中での分散性が極めて高い酸化グラフェンを用いるためである。均一に分散した酸化グラフェンを含有する分散媒から溶媒を揮発除去し、酸化グラフェンを還元してグラフェンとするため、負極活物質層 202 に残留するグラフェン 204 は部分的に重なり合い、互いに面接触する程度に分散していることで電気伝導の経路を形成している。

【0094】

従って、活物質と点接触するアセチレンブラック等の従来の粒状の導電助剤と異なり、グラフェン 204 は接触抵抗の低い面接触を可能とするものであるから、導電助剤の量を増加させることなく、粒状の複合体 203 とグラフェン 204 との電気伝導性を向上させることができる。よって、複合体 203 の負極活物質層 202 における比率を増加させることができる。これにより、蓄電装置の容量を増加させることができる。負極活物質層 202 に用いるグラフェン 204 の重量は、例えば、複合体 203 の重量の 30 % 以下が好ましく、15 % 以下がより好ましく、3 % 以下がさらに好ましい。なお、酸化グラフェンは還元後、グラフェンの重量はほぼ半減する。

【0095】

上述したように、負極活物質層 202 における電子伝導経路の特性向上のため導電助剤として、負極活物質層 202 はグラフェンを含有しているが、これに加えてアセチレンブラック粒子、ケッチェンブラック粒子、カーボンナノファイバー等のカーボン粒子など、様々な導電助剤を含有しているもよい。

【0096】

複合体 203 は、前述の複合体 110、111、110A、111A のうち少なくとも一つを含む。

【0097】

図 5 (D) は負極活物質層 202 の一部における断面図である。複数の複合体 203、及び該複合体 203 を覆うグラフェン 204 を有する。グラフェン 204 は断面図においては線状で観察される。複数の複合体 203 は、同一のグラフェン 204 または複数のグラフェン 204 の間に挟まれるように設けられる。なお、グラフェン 204 は袋状になっており、複数の複合体 203 を内包する場合がある。また、グラフェン 204 に覆われず、一部の複合体 203 が露出している場合がある。

【0098】

グラフェン 204 は、三次元のネットワークを形成している。よって、導電助剤として機能する他に、グラフェンのネットワークはキャリアイオンの吸蔵及び放出が可能な複合体 203 を保持する機能を有する。このため、結着剤としての役割を兼ねることもできる。よって、用いる結着剤の配合を減らすことができ、負極活物質層 202 当たりの複合体 203 の割合を増加させることが可能であり、蓄電装置の放電容量を高めることができる。

【0099】

また、キャリアイオンの吸蔵により体積が膨張する複合体203では、充放電により負極活物質層202が脆くなり、負極活物質層202の一部が崩落してしまうおそれがある。負極活物質層202の一部が崩落してしまうと、蓄電装置の信頼性が低下する。しかしながら、複合体203が充放電により体積が増減しても、当該周囲をグラフェン204が覆うため、グラフェン204は複合体203の分散や負極活物質層202の崩落を妨げることが可能である。すなわち、グラフェン204は、充放電にともない複合体203の体積が増減しても、複合体203同士の結合を維持する機能を有する。

【0100】

また、フレキシブルな表示装置や電子機器などに適用する際、可撓性を有する部位（筐体の全部または一部）に二次電池などの蓄電装置を設け、その部位と共に蓄電装置を曲げる場合においても、蓄電装置に曲げなどの変形を繰り返すことで、蓄電装置内部の負極集電体201と複合体203との間で剥がれが生じ、蓄電装置の劣化が促進される恐れもある。

10

【0101】

ここで、グラフェンは、グラフェンどうしも互いに面接触することで、複数のグラフェンにより三次元的な電気伝導のネットワークを形成している。また、グラフェンは柔軟でありかつ強度も高く、曲げなどの変形に対してもネットワークが崩れにくい利点がある。よって、変形の繰り返しの後においても良好な導電パスを保つことができる。特に、グラフェンが袋状であり複合体203を内包する場合は、曲げによる複合体203の脱離が生じにくく、電極層が崩壊しにくい。

20

【0102】

本発明の一態様である蓄電装置には、上記の負極を用いることができる。

【0103】

〔負極構造2の製造方法〕

本発明の一態様に係る負極200における負極活物質層202は、上記のようにグラフェン204を含む。グラフェンは、例えばグラフェンの原材料となる酸化グラフェンと、複合体203と、結着剤とを混練した後に熱還元することで得ることができる。以下に、このような負極の製造方法の一例を説明する。

【0104】

まず、グラフェンの原材料となる、酸化グラフェンを作製する。酸化グラフェンは、Hummers法、Modified Hummers法、又は黒鉛類の酸化等、種々の合成法を用いて作製することができる。

30

【0105】

例えば、Hummers法は、鱗片状グラファイト等のグラファイトを酸化して、酸化グラファイトを形成する手法である。形成された酸化グラファイトは、グラファイトがところどころ酸化されることでカルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基等の官能基が結合したものであり、グラファイトの結晶性が損なわれ、層間の距離が大きくなっている。このため超音波処理等により、容易に層間を分離して、酸化グラフェンを得ることができる。なお、作製する酸化グラフェンの一辺の長さ（フレークサイズともいう）は数 μm 以上、数十 μm 以下であることが好ましい。

40

【0106】

次に、上記の方法等によって得られた酸化グラフェンと、粒子状の複合体203と、結着剤とを溶媒に添加して混合する。これらの混合比は、所望する電池特性に応じて適宜調整すれば良いが、例えば、粒子状の負極活物質、酸化グラフェン、結着剤の添加する比率を、重量%で80:5:15の比率となるように秤量することができる。

【0107】

溶媒は、原料が溶解せず、原料が溶媒に分散する液体を用いることができる。また、溶媒は極性溶媒であることが好ましく、例えば、水、メタノール、エタノール、アセトン、テトラヒドロフラン（THF）、ジメチルホルムアミド（DMF）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）及びジメチルスルホキシド（DMSO）のいずれか一種又は二種以上の

50

混合液を用いることができる。

【0108】

また、結着剤として、耐熱性の高い結着剤、例えばポリイミドを用いる。ただし、当該混合工程において混合される物質は、ポリイミドの前駆体であり、後の加熱工程にて当該前駆体がイミド化され、ポリイミドとなるものである。

【0109】

なお、酸化グラフェンは極性を有する溶液中においては、酸化グラフェンの有する官能基によりマイナスに帯電するため、異なる酸化グラフェンどうしで凝集しにくい。このため、極性を有する液体においては、均一に酸化グラフェンが分散しやすい。酸化グラフェンは、特に混合工程の初期に溶媒に加えて混合することで、溶媒中において、より均一に分散させることができる。その結果、負極活物質中でグラフェンが均一に分散し、電気伝導性の高い負極活物質を製造することができる。

10

【0110】

上述の各化合物を混合する方法としては、例えば混練機などを用いればよい。混練機としては、例えば遊星型混練機などが挙げられる。結着剤と活物質と溶媒とを合わせ、混練機を用いて攪拌し、スラリー（混合物）を作製する。

【0111】

ここで、酸化グラフェン、粒子状の複合体203及び結着剤の溶媒への添加の順番については、特に限定されるものではない。例えば、溶媒に粒子状の複合体203を添加して混合した後、酸化グラフェンを加えて混合し、さらに結着剤を加えて混合することができる。それぞれの混合工程において、混合物の粘度を調整するために適宜溶媒を添加してもよい。

20

【0112】

混合方法の一例を述べる。まず、複合体203に溶媒を添加し、混練機で混合する。溶媒としては、例えばNMPを用いればよい。次に、酸化グラフェンを添加して固練りを行う。固練りとは、高粘度による混練のことであり、固練りを行うことで酸化グラフェンの凝集をほどくことができ、複合体203と酸化グラフェンをより均一に分散させることができる。また、固練りの際に溶媒を加えてもよい。固練り工程までの間に加える溶媒量の和は、例えば活物質重量1gあたり0.46ml以上、0.80ml以下であることが好ましい。次に、バインダを添加して混練機で混合する。バインダとしては、例えばポリイミドを用いればよい。さらに溶媒を添加し、混練機で混合する。

30

【0113】

以上の工程にて、粒子状の複合体203、酸化グラフェン、結着剤、及び溶媒が混合されたスラリー（混合物）を形成する。

【0114】

次に、負極集電体201上にスラリーを塗布し、当該スラリーが塗布された負極集電体を乾燥させて、溶媒を除去する。当該乾燥工程は、例えば、室温において、乾燥雰囲気中に保持することにより行えばよい。なお、後の加熱工程により溶媒を除去することが可能な場合には、必ずしも当該乾燥工程を行う必要はない。

【0115】

次いで、当該スラリーが塗布された負極集電体を加熱する。加熱温度は200℃以上400℃以下、好ましくは概略300℃とし、これを1時間以上2時間以下、好ましくは概略1時間行う。当該加熱によりスラリーが焼成され、上記ポリイミドの前駆体がイミド化されポリイミドとなる。同時に、酸化グラフェンが還元され、グラフェンを形成することができる。このように、一回の加熱により、スラリー焼成の加熱と、酸化グラフェン還元のための加熱とを併せて行うことができるため、加熱工程を二回行う必要がない。このため、負極の製造工程を削減することが可能である。

40

【0116】

本実施の形態では、スラリー焼成及び酸化グラフェン還元のための加熱工程を、結着剤が分解されない温度、例えば200℃以上400℃以下の温度、好ましくは300℃で行う

50

。これにより、結着剤の分解を防ぐことができ、蓄電装置の信頼性の低下を防止することができる。なお、酸化グラフェンは還元処理により、重量がほぼ半減する。

【0117】

また、還元した酸化グラフェンは官能基が脱離しているために分散性が低く、複合体203や結着剤と混合する前の段階で還元した酸化グラフェン（すなわち、グラフェン）を用いた場合、複合体203などと均一に混合されず、その結果電気特性の低い蓄電装置となるおそれがある。これは、酸化グラフェンが、酸化グラフェンの表面に酸素を含む官能基が結合することで負に帯電し、酸化グラフェンどうしや極性溶媒と反発しあうことで分散するものであるのに対して、還元されたグラフェンは還元によりこれら官能基の多くを失ったものであるから、その分散性が低下していることに由来する。

10

【0118】

そこで、酸化グラフェンと複合体203とを混合した後に、当該混合物を加熱して形成した負極活物質層においては、還元により官能基が減少する前に酸化グラフェンが分散されているため、還元後のグラフェンは負極活物質層中において均一に分散されている。このため、酸化グラフェンを分散させた後に還元処理を行うことで、電気伝導性の高い蓄電装置を得ることができる。

【0119】

以上のような製造工程により、負極集電体201上に負極活物質層202を有する負極200を製造することができる。

【0120】

20

なお、上記の負極を用いて、様々な蓄電装置を構成させることができる。蓄電装置の一例としては、電池、二次電池、リチウムイオン二次電池などがあげられる。さらに、蓄電装置の別の例として、キャパシタに適用することもできる。例えば、本発明の一態様の電極部材を負極に用い、これと電気二重層の正極とを組み合わせ、リチウムイオンキャパシタなどのようなキャパシタを構成することも可能である。

【0121】

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて実施することが可能である。

【0122】

（実施の形態2）

本実施の形態では、実施の形態1で示した製造方法により製造した負極を用いた蓄電装置の構造について、図6乃至図9を参照して説明する。また、蓄電装置（蓄電池）の構造例について、図10乃至図14を用いて説明する。また、電気機器の一例について、図15を用いて説明する。

30

【0123】

〔コイン型蓄電池〕

図6（A）は、コイン型（単層偏平型）の蓄電池の外観図であり、図6（B）は、その断面図である。

【0124】

コイン型の蓄電池300は、正極端子を兼ねた正極缶301と負極端子を兼ねた負極缶302とが、ポリプロピレン等で形成されたガスケット303で絶縁シールされている。ここで、負極307には、実施の形態1で示した蓄電装置用負極を用いる。

40

【0125】

正極304は、正極集電体305と、これと接するように設けられた正極活物質層306により形成される。正極活物質層306は、正極活物質の他、正極活物質の密着性を高めるための結着剤（バインダ）、正極活物質層の導電性を高めるための導電助剤等を有してもよい。導電助剤としては、導電助剤としては比表面積が大きい材料が望ましく、アセチレンブラック（AB）等を用いることができる。また、カーボンナノチューブ、グラフェン、フラーレンといった炭素材料を用いることもできる。

【0126】

また、負極307は、負極集電体308と、これに接するように設けられた負極活物質層

50

309により形成される。負極307には実施の形態1で示した蓄電装置用負極を用いる。

【0127】

正極活物質層306と負極活物質層309との間には、セパレータ310と、電解質（図示せず）とを有する。

【0128】

セパレータ310は、セルロース（紙）、または空孔が設けられたポリプロピレン、ポリエチレン等の絶縁体を用いることができる。

【0129】

電解液は、電解質として、キャリアイオンイオンを有する材料を用いる。電解質の代表例としては、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等のリチウム塩がある。これらの電解質は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で用いてもよい。

10

【0130】

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、電解質として、上記リチウム塩において、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。

【0131】

また、電解液の溶媒としては、キャリアイオンの移動が可能な材料を用いる。電解液の溶媒としては、非プロトン性有機溶媒が好ましい。非プロトン性有機溶媒の代表例としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート（DEC）、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等があり、これらの一つまたは複数を用いることができる。また、電解液の溶媒としてゲル化される高分子材料を用いることで、漏液性等に対する安全性が高まる。また、蓄電池の薄型化及び軽量化が可能である。ゲル化される高分子材料の代表例としては、シリコーンゲル、アクリルゲル、アクリロニトリルゲル、ポリエチレンオキサイド系ゲル、ポリプロピレンオキサイド系ゲル、フッ素系ポリマーのゲル等がある。

20

【0132】

また、電解液の溶媒として、難燃性及び難揮発性であるイオン液体（常温溶融塩）を一つまたは複数用いることで、蓄電池の内部短絡や、過充電等によって内部温度が上昇しても、蓄電池の破裂や発火などを防ぐことができる。イオン液体は、カチオンとアニオンからなり、有機カチオンとアニオンとを含む。電解液に用いる有機カチオンとして、四級アンモニウムカチオン、三級スルホニウムカチオン、及び四級ホスホニウムカチオン等の脂肪族オニウムカチオンや、イミダゾリウムカチオン及びピリジニウムカチオン等の芳香族カチオンが挙げられる。また、電解液に用いるアニオンとして、1価のアミド系アニオン、1価のメチド系アニオン、フルオロスルホン酸アニオン、パーフルオロアルキルスルホン酸アニオン、テトラフルオロボレートアニオン、パーフルオロアルキルボレートアニオン、ヘキサフルオロホスフェートアニオン、またはパーフルオロアルキルホスフェートアニオン等が挙げられる。

30

【0133】

特に脂肪族四級アンモニウムカチオンを用いた場合には、耐還元性が高いため、蓄電装置の充放電に伴う電解液の分解を抑える効果が特に高い。よって、充放電に伴う容量の低下を抑えることができ、良好なサイクル特性を得ることができる。また、蓄電装置の容量を高めることができる。

【0134】

また、電解液の代わりに、硫化物系や酸化物系等の無機物材料を有する固体電解質や、PEO（ポリエチレンオキシド）系等の高分子材料を有する固体電解質を用いることができる。固体電解質を用いる場合には、セパレータやスペーサの設置が不要となる。また、電

40

50

池全体を固体化できるため、漏液のおそれがなくなり安全性が飛躍的に向上する。

【0135】

正極缶301、負極缶302には、電解液に対して耐腐食性のあるニッケル、アルミニウム、チタン等の金属、又はこれらの合金やこれらと他の金属との合金（例えばステンレス鋼等）を用いることができる。また、電解液による腐食を防ぐため、ニッケルやアルミニウム等で被覆することが好ましい。正極缶301は正極304と、負極缶302は負極307とそれぞれ電氣的に接続する。

【0136】

これら負極307、正極304及びセパレータ310を電解質に含浸させ、図6（B）に示すように、正極缶301を下にして正極304、セパレータ310、負極307、負極缶302をこの順で積層し、正極缶301と負極缶302とをガスケット303を介して圧着してコイン形の蓄電池300を製造する。

【0137】

ここで図6（C）を用いて蓄電装置の充電時の電流の流れを説明する。リチウムイオンを用いた二次電池を一つの閉回路とみなした時、リチウムイオンの動きと電流の流れは同じ向きになる。なお、リチウムイオンを用いた二次電池では、充電と放電でアノード（陽極）とカソード（陰極）が入れ替わり、酸化反応と還元反応とが入れ替わることになるため、反応電位が高い電極を正極と呼び、反応電位が低い電極を負極と呼ぶ。したがって、本明細書においては、充電中であっても、放電中であっても、逆パルス電流を流す場合であっても、充電電流を流す場合であっても、正極は「正極」または「+極（プラス極）」と呼び、負極は「負極」または「-極（マイナス極）」と呼ぶこととする。酸化反応や還元反応に関連したアノード（陽極）やカソード（陰極）という用語を用いると、充電時と放電時とでは、逆になってしまい、混乱を招く可能性がある。したがって、アノード（陽極）やカソード（陰極）という用語は、本明細書においては用いないこととする。仮にアノード（陽極）やカソード（陰極）という用語を用いる場合には、充電時か放電時かを明記し、正極（プラス極）と負極（マイナス極）のどちらに対応するものかも併記することとする。

【0138】

図6（C）に示す2つの端子には充電器が接続され、蓄電池400が充電される。蓄電池400の充電が進めば、電極間の電位差は大きくなる。図6（C）では、蓄電池400の外部の端子から、正極402の方へ流れ、蓄電池400の中において、正極402から負極404の方へ流れ、負極から蓄電池400の外部の端子の方へ流れる電流の向きを正の向きとしている。つまり、充電電流の流れる向きを電流の向きとしている。

【0139】

[円筒型蓄電池]

次に、円筒型の蓄電池の一例について、図7を参照して説明する。円筒型の蓄電池600は図7（A）に示すように、上面に正極キャップ（電池蓋）601を有し、側面及び底面に電池缶（外装缶）602を有している。これら正極キャップと電池缶（外装缶）602とは、ガスケット（絶縁パッキン）610によって絶縁されている。

【0140】

図7（B）は、円筒型の蓄電池の断面を模式的に示した図である。中空円柱状の電池缶602の内側には、帯状の正極604と負極606とがセパレータ605を間に挟んで捲回された電池素子が設けられている。図示しないが、電池素子はセンターピンを中心に捲回されている。電池缶602は、一端が閉じられ、他端が開いている。電池缶602には、電解液に対して耐腐食性のあるニッケル、アルミニウム、チタン等の金属、又はこれらの合金やこれらと他の金属との合金（例えば、ステンレス鋼等）を用いることができる。また、電解液による腐食を防ぐため、ニッケルやアルミニウム等を被覆することが好ましい。電池缶602の内側において、正極、負極及びセパレータが捲回された電池素子は、対向する一対の絶縁板608、609により挟まれている。また、電池素子が設けられた電池缶602の内部は、非水電解液（図示せず）が注入されている。非水電解液は、コイン

10

20

30

40

50

型の蓄電池と同様のものを用いることができる。

【0141】

負極606には、実施の形態1で示した蓄電装置用負極を用いる。正極604及び負極606は、上述したコイン型の蓄電池の正極及び負極と同様に製造すればよいが、円筒型の蓄電池に用いる正極及び負極は捲回するため、集電体の両面に活物質を形成する点において異なる。正極604には正極端子（正極集電リード）603が接続され、負極606には負極端子（負極集電リード）607が接続される。正極端子603及び負極端子607は、ともにアルミニウムなどの金属材料を用いることができる。正極端子603は安全弁機構612に、負極端子607は電池缶602の底にそれぞれ抵抗溶接される。安全弁機構612は、PTC素子（Positive Temperature Coefficient）611を介して正極キャップ601と電氣的に接続されている。安全弁機構612は電池の内圧の上昇が所定の閾値を超えた場合に、正極キャップ601と正極604との電氣的な接続を切断するものである。また、PTC素子611は温度が上昇した場合に抵抗が増大する熱感抵抗素子であり、抵抗の増大により電流量を制限して異常発熱を防止するものである。PTC素子には、チタン酸バリウム（BaTiO₃）系半導体セラミックス等を用いることができる。

10

【0142】

[薄型蓄電池]

次に、薄型の蓄電池の一例について、図8を参照して説明する。薄型の蓄電池は、可撓性を有する構成とすれば、可撓性を有する部位を少なくとも一部有する電子機器に実装すれば、電子機器の変形に合わせて蓄電池も曲げることもできる。

20

【0143】

図8は薄型の蓄電池500の外観図を示す。また、図9（A）および図9（B）は、図8に一点鎖線で示すA1-A2断面およびB1-B2断面を示す。薄型の蓄電池500は、正極集電体501および正極活物質層502を有する正極503と、負極集電体504および負極活物質層505を有する負極506と、セパレータ507と、電解液508と、外装体509と、を有する。外装体509内に設けられた正極503と負極506との間にセパレータ507が設置されている。また、外装体509内は、電解液508で満たされている。負極506には、実施の形態1で示した蓄電装置用負極を用いる。

【0144】

セパレータ507は袋状に加工し、正極503または負極506のいずれか一方を包むように配置することが好ましい。例えば、図10（A）に示すように、正極503を挟むようにセパレータ507を2つ折りにし、正極503と重なる領域よりも外側で封止部514により封止することで、正極503をセパレータ507内に確実に担持することができる。そして、図10（B）に示すように、セパレータ507に包まれた正極503と負極506とを交互に積層し、これらを外装体509内に配置することで薄型の蓄電池500を形成するとよい。

30

【0145】

図11（B）は、リード電極に集電体を溶接する例を示す。例として、正極集電体501を正極リード電極510に溶接する例を示す。正極集電体501は、超音波溶接などを用いて溶接領域512で正極リード電極510に溶接される。また、正極集電体501は、図11（B）に示す湾曲部513を有することにより、蓄電池500の作製後に外から力が加えられて生じる応力を緩和することができ、蓄電池500の信頼性を高めることができる。

40

【0146】

図8および図9に示す薄型の蓄電池500において、正極リード電極510は正極集電体501と、負極リード電極511は負極集電体504とそれぞれ超音波接合される。また、外部との電氣的接触を得る端子の役割を正極集電体501および負極集電体504で兼ねることもできる。その場合は、リード電極を用いずに、正極集電体501および負極集電体504の一部を外装体509から外側に露出するように配置してもよい。

50

【0147】

薄型の蓄電池500において、外装体509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からなる膜上に、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。

【0148】

また図8では、一例として、電極層数を3としているが、勿論、電極層数は3に限定されず、多くてもよいし、少なくてもよい。電極層数が多い場合には、より多くの容量を有する蓄電池とすることができる。また、電極層数が少ない場合には、薄型化でき、可撓性に優れた蓄電池とすることができる。

10

【0149】

なお、本実施の形態では、蓄電池として、コイン型、円筒型および薄型の蓄電池を示したが、その他の封止型蓄電池、角型蓄電池等様々な形状の蓄電池を用いることができる。また、正極、負極、及びセパレータが複数積層された構造、正極、負極、及びセパレータが捲回された構造であってもよい。

【0150】

本実施の形態で示す蓄電池300、蓄電池500、蓄電池600の負極には、本発明の一態様に係る負極活物質層が用いられている。そのため、蓄電池300、蓄電池500、蓄電池600の放電容量を高めることができる。またはサイクル特性を向上させることができる。

20

【0151】

薄型の蓄電池は図8に限定されない。他の薄型の蓄電池の例を図12に示す。図12(A)に示す捲回体993は、負極994と、正極995と、セパレータ996と、を有する。

【0152】

捲回体993は、セパレータ996を挟んで負極994と、正極995とが重なり合って積層され、該積層シートを捲回したものである。この捲回体993を角型の封止容器などで覆うことにより角型の二次電池が作製される。

【0153】

なお、負極994、正極995及びセパレータ996からなる積層の積層数は、必要な容量と素子体積に応じて適宜設計すればよい。負極994はリード電極997及びリード電極998の一方を介して負極集電体（図示せず）に接続され、正極995はリード電極997及びリード電極998の他方を介して正極集電体（図示せず）に接続される。

30

【0154】

図12(B)及び(C)に示す蓄電装置980は、フィルム981と、凹部を有するフィルム982とを熱圧着などにより貼り合わせて形成される空間に上述した捲回体993を収納したものである。捲回体993は、リード電極997及びリード電極998を有し、フィルム981と、凹部を有するフィルム982との内部で電解液に含浸される。

【0155】

フィルム981と、凹部を有するフィルム982は、例えばアルミニウムなどの金属材料や樹脂材料を用いることができる。フィルム981及び凹部を有するフィルム982の材料として樹脂材料を用いれば、外部から力が加わったときにフィルム981と、凹部を有するフィルム982を変形させることができ、可撓性を有する蓄電池を作製することができる。

40

【0156】

また、図12(B)及び(C)では2枚のフィルムを用いる例を示しているが、1枚のフィルムを折り曲げることによって空間を形成し、その空間に上述した捲回体993を収納してもよい。

【0157】

50

また、蓄電装置の外装体や、封止容器を樹脂材料などにすることによって可撓性を有する蓄電装置を作製することができる。ただし、外装体や、封止容器を樹脂材料にする場合、外部に接続を行う部分は導電材料とする。

【0158】

例えば、可撓性を有する角型蓄電池の例を図13に示す。図13(A)の捲回体993は、図12(A)に示したものと同一であるため、詳細な説明は省略することとする。

【0159】

図13(B)及び(C)に示す蓄電装置990は、外装体991の内部に上述した捲回体993を収納したものである。捲回体993は、リード電極997及びリード電極998を有し、外装体991、992の内部で電解液に含浸される。外装体991、992は、例えばアルミニウムなどの金属材料や樹脂材料を用いることができる。外装体991、992の材料として樹脂材料を用いれば、外部から力が加わったときに外装体991、992を変形させることができ、可撓性を有する角型蓄電池を作製することができる。

【0160】

また、蓄電装置(蓄電体)の構造例について、図14、図15、図16を用いて説明する。

【0161】

図14(A)及び図14(B)は、蓄電装置の外観図を示す図である。蓄電装置は、回路基板900と、蓄電体913と、を有する。蓄電体913には、ラベル910が貼られている。さらに、図14(B)に示すように、蓄電装置は、端子951と、端子952と、アンテナ914と、アンテナ915と、を有する。

【0162】

回路基板900は、端子911と、回路912と、を有する。端子911は、端子951、端子952、アンテナ914、アンテナ915、及び回路912に接続される。なお、端子911を複数設けて、複数の端子911のそれぞれを、制御信号入力端子、電源端子などとしてもよい。

【0163】

回路912は、回路基板900の裏面に設けられていてもよい。なお、アンテナ914及びアンテナ915は、コイル状に限定されず、例えば線状、板状であってもよい。また、平面アンテナ、開口面アンテナ、進行波アンテナ、EHアンテナ、磁界アンテナ、誘電体アンテナ等のアンテナを用いてもよい。又は、アンテナ914若しくはアンテナ915は、平板状の導体でもよい。この平板状の導体は、電界結合用の導体の一つとして機能することができる。つまり、コンデンサの有する2つの導体のうちの一つの導体として、アンテナ914若しくはアンテナ915を機能させてもよい。これにより、電磁界、磁界だけでなく、電界で電力のやり取りを行うこともできる。

【0164】

アンテナ914の線幅は、アンテナ915の線幅よりも大きいことが好ましい。これにより、アンテナ914により受電する電力量を大きくできる。

【0165】

蓄電装置は、アンテナ914及びアンテナ915と、蓄電体913との間に層916を有する。層916は、例えば蓄電体913による電磁界を遮蔽することができる機能を有する。層916としては、例えば磁性体を用いることができる。

【0166】

なお、蓄電装置の構造は、図14に限定されない。

【0167】

例えば、図15(A-1)及び図15(A-2)に示すように、図14(A)及び図14(B)に示す蓄電体913のうち、対向する一对の面のそれぞれにアンテナを設けてもよい。図15(A-1)は、上記一对の面の一方側方向から見た外観図であり、図15(A-2)は、上記一对の面の他方側方向から見た外観図である。なお、図14(A)及び図14(B)に示す蓄電装置と同じ部分については、図14(A)及び図14(B)に示す

蓄電装置の説明を適宜援用できる。

【0168】

図15(A-1)に示すように、蓄電体913の一对の面の一方に層916を挟んでアンテナ914が設けられ、図15(A-2)に示すように、蓄電体913の一对の面の他方に層917を挟んでアンテナ915が設けられる。層917は、例えば蓄電体913による電磁界を遮蔽することができる機能を有する。層917としては、例えば磁性体を用いることができる。

【0169】

上記構造にすることにより、アンテナ914及びアンテナ915の両方のサイズを大きくすることができる。

10

【0170】

又は、図15(B-1)及び図15(B-2)に示すように、図14(A)及び図14(B)に示す蓄電体913のうち、対向する一对の面のそれぞれに別のアンテナを設けてもよい。図15(B-1)は、上記一对の面の一方側方向から見た外観図であり、図15(B-2)は、上記一对の面の他方側方向から見た外観図である。なお、図14(A)及び図14(B)に示す蓄電装置と同じ部分については、図14(A)及び図14(B)に示す蓄電装置の説明を適宜援用できる。

【0171】

図15(B-1)に示すように、蓄電体913の一对の面の一方に層916を挟んでアンテナ914及びアンテナ915が設けられ、図15(B-2)に示すように、蓄電体913の一对の面の他方に層917を挟んでアンテナ918が設けられる。アンテナ918は、例えば、外部機器とのデータ通信を行うことができる機能を有する。アンテナ918には、例えばアンテナ914及びアンテナ915に適用可能な形状のアンテナを適用することができる。アンテナ918を介した蓄電装置と他の機器との通信方式としては、NFCなど、蓄電装置と他の機器の間に用いることができる応答方式などを適用することができる。

20

【0172】

又は、図16(A)に示すように、図14(A)及び図14(B)に示す蓄電体913に表示装置920を設けてもよい。表示装置920は、端子919を介して端子911に電氣的に接続される。なお、表示装置920が設けられる部分にラベル910を設けなくてもよい。なお、図14(A)及び図14(B)に示す蓄電装置と同じ部分については、図14(A)及び図14(B)に示す蓄電装置の説明を適宜援用できる。

30

【0173】

表示装置920には、例えば充電中であるか否かを示す画像、蓄電量を示す画像などを表示してもよい。表示装置920としては、例えば電子ペーパー、液晶表示装置、エレクトロルミネセンス(ELともいう)表示装置などを用いることができる。例えば、電子ペーパーを用いることにより表示装置920の消費電力を低減することができる。

【0174】

又は、図16(B)に示すように、図14(A)及び図14(B)に示す蓄電体913にセンサ921を設けてもよい。センサ921は、端子922を介して端子911に電氣的に接続される。なお、図14(A)及び図14(B)に示す蓄電装置と同じ部分については、図14(A)及び図14(B)に示す蓄電装置の説明を適宜援用できる。

40

【0175】

センサ921としては、例えば、力、変位、位置、速度、加速度、角速度、回転数、距離、光、液、磁気、温度、化学物質、音声、時間、硬度、電場、電流、電圧、電力、放射線、流量、湿度、傾度、振動、に於いて又は赤外線を測定する機能を含むものを用いることができる。センサ921を設けることにより、例えば、蓄電装置が置かれている環境を示すデータ(温度など)を検出し、回路912内のメモリに記憶しておくこともできる。

【0176】

また、図8、図12、及び図13に示した可撓性を有する蓄電池を電子機器に実装する例

50

を図17に示す。フレキシブルな形状を備える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。

【0177】

また、フレキシブルな形状を備える蓄電装置を、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17（A）は、携帯電話機7400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。

10

【0179】

図17（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17（C）に示す。蓄電装置7407は薄型の蓄電池である。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7409と電気的に接続されたリード電極7408を有している。例えば、集電体7409は銅箔であり、一部ガリウムと合金化させて、集電体7409と接する活物質層との密着性を向上し、蓄電装置7407が曲げられた状態での信頼性が高い構成となっている。

20

【0180】

図17（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17（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7101が変形して蓄電装置7104の一部または全部の曲率に変化する。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を曲率半径であり、曲率半径の逆数を曲率と呼ぶ。具体的には、曲率半径Rが40mm以上150mm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Rが40mm以上150mm以下の範囲であれば、高い信頼性を維持できる。なお、蓄電装置7104は集電体7106と電気的に接続されたリード電極7105を有している。例えば、集電体7106は銅箔であり、一部ガリウムと合金化させて、集電体7106と接する活物質層との密着性を向上し、蓄電装置7104が曲率を変化させて曲げられる回数が多くとも高い信頼性を維持できる構成となっている。

30

【0181】

図17（F）は、腕時計型の携帯情報端末の一例を示している。携帯情報端末7200は、筐体7201、表示部7202、バンド7203、バックル7204、操作ボタン7205、入出力端子7206などを備える。

40

【0182】

携帯情報端末7200は、移動電話、電子メール、文章閲覧及び作成、音楽再生、インターネット通信、コンピュータゲームなどの種々のアプリケーションを実行することができる。

【0183】

表示部7202はその表示面が湾曲して設けられ、湾曲した表示面に沿って表示を行うことができる。また、表示部7202はタッチセンサを備え、指やスタイラスなどで画面に触れることで操作することができる。例えば、表示部7202に表示されたアイコン7207に触れることで、アプリケーションを起動することができる。

【0184】

50

操作ボタン7205は、時刻設定のほか、電源のオン、オフ動作、無線通信のオン、オフ動作、マナーモードの実行及び解除、省電力モードの実行及び解除など、様々な機能を持たせることができる。例えば、携帯情報端末7200に組み込まれたオペレーティングシステムにより、操作ボタン7205の機能を自由に設定することもできる。

【0185】

また、携帯情報端末7200は、通信規格された近距離無線通信を実行することが可能である。例えば無線通信可能なヘッドセットと相互通信することによって、ハンズフリーで通話することもできる。

【0186】

また、携帯情報端末7200は入出力端子7206を備え、他の情報端末とコネクタを介して直接データのやりとりを行うことができる。また入出力端子7206を介して充電を行うこともできる。なお、充電動作は入出力端子7206を介さずに無線給電により行ってもよい。

【0187】

携帯情報端末7200の表示部7202には、本発明の一態様の電極部材を備える蓄電装置を有している。例えば、図17(E)に示した蓄電装置7104を、筐体7201の内部に湾曲した状態で、またはバンド7203の内部に湾曲可能な状態で組み込むことができる。

【0188】

[電気機器の一例：車両に搭載する例]

次に、蓄電池を車両に搭載する例について示す。蓄電池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。

【0189】

図18において、本発明の一態様を用いた車両を例示する。図18(A)に示す自動車8100は、走行のための動力源として電気モーターを用いる電気自動車である。または、走行のための動力源として電気モーターとエンジンを適宜選択して用いることが可能なハイブリッド自動車である。本発明の一態様を用いることで、航続距離の長い車両を実現することができる。また、自動車8100は蓄電装置を有する。蓄電装置は電気モーター8106を駆動するだけでなく、ヘッドライト8101やルームライト(図示せず)などの発光装置に電力を供給することができる。

【0190】

また、蓄電装置は、自動車8100が有するスピードメーター、タコメーターなどの表示装置に電力を供給することができる。また、蓄電装置は、自動車8100が有するナビゲーションゲーションシステムなどの半導体装置に電力を供給することができる。

【0191】

図18(B)に示す自動車8100は、自動車8100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18(B)に、地上設置型の充電装置8021から自動車8100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8100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。

【0192】

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

10

20

30

40

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。

【0193】

本発明の一態様によれば、蓄電装置のサイクル特性が良好となり、信頼性を向上させることができる。また、本発明の一態様によれば、蓄電装置の特性を向上することができ、よって、蓄電装置自体を小型軽量化することができる。蓄電装置自体を小型軽量化できれば、車両の軽量化に寄与するため、航続距離を向上させることができる。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。

【0194】

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて実施することが可能である。

【実施例1】

【0195】

以下の実施例では、実施の形態1で示した負極を用いてハーフセルを作製し、サイクル特性の評価を行った。

【0196】

(複合体の作製)

複合体の微粒子の作製を行った。まず、粒径45 μm のチタン粉末および粒径5 μm のシリコン粉末を分量がモル比でTi:Si=1:2、合計重量が約20gとなるように秤量する。遊星回転方式ボールミル型粉砕機(LP-4、伊藤製作所製)付属の粉砕容器(クロム製、容量500ml)に、秤量したチタン粉末、シリコン粉末およびメディアを投入する。メディアは直径10mmのクロム鋼球であり、分量は粉砕容器に対して1/3を占める容積分(50個、約200g)である。粉砕容器内をAr雰囲気とし、回転数200rpmで自転公転攪拌を行うことで試料Aの複合体を作製した。試料Aの一部を、回転数を250rpmに変更してさらに自転公転攪拌を行うことで、試料B乃至試料Dの複合体を得た。試料B乃至試料Dはそれぞれ、回転数250rpmにおける該攪拌の処理時間が異なる。すなわち、試料Bは18時間、試料Cは38時間、試料Dは50時間の攪拌を行った結果得られたものである。表1に、作製した複合体として試料A乃至試料Dの上記粉砕機による加工条件、ならびに試料B乃至試料D、比較試料E(Si粒子)の平均粒径およびD90の値を示す。粒径はレーザ回折粒度分布測定装置(SALD-2200形、島津製作所製)を用いて測定した。また、粒度の算出方式にはレーザ回折・散乱法を用いた。なお、試料Aの平均粒径及びD90は測定していないが、試料Bよりも大きいと考えられる。

【0197】

【表1】

	ボールミル 条件	平均粒径 (μm)	D90 (μm)
試料A	200rpm, 20hr.	—	—
試料B	200rpm, 20hr. + 250rpm, 18hr.	4.626	36.049
試料C	200rpm, 20hr. + 250rpm, 38hr.	3.294	32.784
試料D	200rpm, 20hr. + 250rpm, 50hr.	2.970	19.437
比較試料E	—	6.071	11.984

【0198】

(負極の作製)

得られた試料A乃至試料Dおよび比較試料Eを用いて、以下の方法により負極を作製した。すなわち、負極集電体として表面にニッケルを塗布した厚さ10 μm のステンレス箔を用い、複合体粒子またはSi粒子、アセチレンブラック、及び結着剤であるポリイミド（より正確には、ポリイミドの前駆体）の混合比率を、80：5：15（重量%）としたものを、遊星型混練機を用いて混合することでスラリーを作製した。溶媒は、NMPを用いた。まず、複合体粒子またはSi粒子に溶媒を添加し、混練機で混合を行った。次に、アセチレンブラックおよびNMPを添加して固練りを行った。次に、ポリイミドの前駆体およびNMPを添加して混練機で混合を行った。最後に、NMPを再び加えて混練機で混合し、スラリーを得た。混練条件は、回転数2000 rpm、5分として、固練りを含めて5回の混練を行った。次にブレード法を用いて集電体にスラリーを塗布した。ブレードの操作速度は10 mm/secとした。空気下で50℃、1時間乾燥してNMPを気化させた。なお、ポリイミドの前駆体をイミド化するために、N₂雰囲気中で400℃、5時間の加熱処理を行った。

10

【0199】

以上のようにして、試料A乃至試料Dおよび比較試料Eを用いて作製した負極を、負極A乃至負極D、および比較用負極Eとする。

【0200】

図19は、試料Aを用いて作製した電極Aの断面をSTEM（Scanning Transmission Electron Microscopy）で観察した結果である。図19の試料Aには複合体111が含まれている。また図20に試料Aを用いて作製した電極AのSTEM-EDX（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy）による元素分析結果を示す。図20（A）は図19に示した複合体111のSTEM像であり、図20（B）はTiのマッピング像であり、図20（C）はSiのマッピング像である。図19および図20に示す通り、複合体111はシリコンを含む負極活物質115、チタンを含む機能材料116を有する。また、負極活物質115は、機能材料116と接している。

20

【0201】

図21は、試料Bを用いて作製した電極Bの断面をSTEMで観察した結果である。図21に示す複合体110はシリコンを含む負極活物質115、チタンを含む機能材料116、チタンシリサイドを含む化合物117、化合物118が含まれている。また、負極活物質115は、機能材料116、化合物117および化合物118の少なくとも一つと接している。化合物117と比較して化合物118の方が、チタンに対するシリコンの重量比が大きい。なお、化合物117、化合物118のシリコン及びチタンの重量比は、複合体111内において一定ではない。

30

【0202】

（セルの作製）

次に上記のように作製した負極A乃至負極D（以下、まとめて複合体電極とも表記する）および比較用負極E（以下、シリコン電極とも表記する）を用いて、ハーフセルを作製した。特性の評価は、CR2032タイプ（直径20 mm高さ3.2 mm）のコイン形蓄電池を用いた。対極には金属リチウム、セパレータにはポリプロピレンを用いた。また、電解液には、溶質として1 mol/lのLiPF₆を、溶媒としてEC（エチレンカーボネート）とDEC（ジエチルカーボネート）を体積比3：7で混合したものを用いた。なお、負極A乃至負極Dを用いて作製したハーフセルをそれぞれセルA乃至セルD、比較用負極Eを用いて作製したハーフセルをセルEとする。

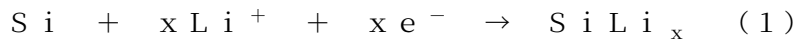
40

【0203】

ここで、複合体電極またはシリコン電極を用いたハーフセルの充電および放電を、式を用いて説明する。図22に、複合体電極またはシリコン電極と対極Liを用いたハーフセルを放電する場合における、ハーフセル121Aと、負荷122との接続構成を示す。ハーフセル121Aの放電を行う場合、複合体電極またはシリコン電極では式（1）の反応が起こる。

50

【0204】



【0205】

また、Li極では、式(2)の反応が起こる。

【0206】

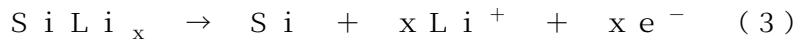


【0207】

図23に、複合体電極またはシリコン電極と対極Liを用いたハーフセルを充電する場合における、ハーフセル121Aと、充電器123との接続構成を示す。ハーフセル121Aに充電を行う場合、複合体電極またはシリコン電極では、式(3)の反応が起こる。

10

【0208】



【0209】

また、Li極では、式(4)の反応が起こる。

【0210】



【0211】

ここで、式(1)乃至式(4)において、xは $x \leq 4$ 、4を満たす。

【0212】

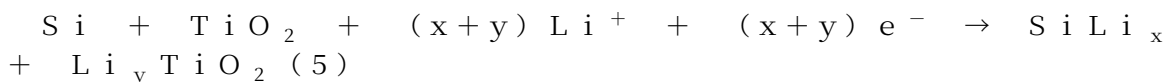
式(1)乃至式(4)が示す通り、放電でLiがシリコンに挿入され、充電でシリコンからLiが脱離する。

20

【0213】

なお、複合体電極において、複合体粒子に含まれるチタンの一部が酸化されていると、酸化チタンも充放電に寄与する場合がある。以下の反応が起こる場合がある。図24に、酸化チタンを有する複合体電極と対極Liを用いたハーフセルを放電する場合における、ハーフセル121Bと、負荷122との接続構成を示す。ハーフセル121Bの放電を行う場合、複合体電極では式(5)の反応が起こる。

【0214】

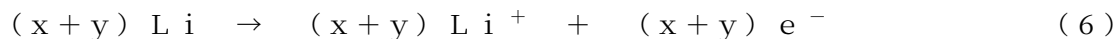


30

【0215】

また、Li極では、式(6)の反応が起こる。

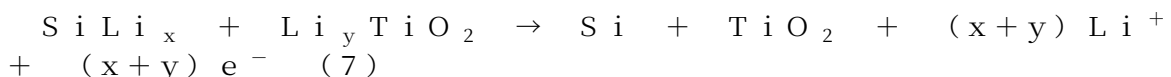
【0216】



【0217】

図25に、酸化チタンを有する複合体電極と対極Liを用いたハーフセルを充電する場合における、ハーフセル121Bと、充電器123との接続構成を示す。ハーフセル121Bに充電を行う場合、複合体電極では、式(7)の反応が起こる。

【0218】

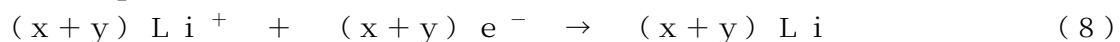


40

【0219】

また、Li極では、式(8)の反応が起こる。

【0220】



【0221】

ここで、式(5)乃至式(8)において、xは $x \leq 4$ 、4を満たし、yは $y < 0.7$ を満たす。

【0222】

式(5)乃至式(8)が示す通り、放電でLiがシリコンおよび酸化チタンに挿入され、

50

充電でシリコンおよび酸化チタンからLiが脱離する。

【0223】

(セルの測定)

次に、上記のように作製したセルA乃至セルEの充放電特性およびサイクル特性の測定結果について示す。

【0224】

ハーフセルの測定条件について説明する。充放電の方式は、0.2Cのレートで定電流一定電圧充電とし、0.2Cのレートで定電流放電とした。充放電の上限電圧を1.5V、下限電圧は0.01Vとした。また、測定温度は25℃で行った。なお、レートはシリコンの理論容量である4200mAh/gを基準として算出している。

10

【0225】

表2に、セルA乃至セルEの充放電の結果得られた初回の放電容量、初回の放電容量に対する10サイクル後の容量維持率、および初回の放電容量に対する20サイクル後の容量維持率を示す。また、図26に初回放電容量を100%とした場合の容量維持率の推移を示す。セルAの結果は実線で、セルBの結果は破線で、セルCの結果は一点鎖線で、セルDの結果は二点鎖線で、セルEの結果は点線で表す。なお、セルAの20サイクル後の容量維持率は測定中のため記載していない。

【0226】

【表2】

20

	初期容量 (mAh/g)	10cy容量維持率 (%)	20cy容量維持率 (%)
セルA	1818.1	94.9	—
セルB	746.6	89.3	87.8
セルC	304.2	92.1	91.5
セルD	179.3	89.3	82.7
セルE	3259.5	69.2	49.6

【0227】

30

表2および図26より、本発明の一態様の蓄電装置用負極である負極活物質として複合体粒子を用いたセルA乃至セルDは、負極活物質としてシリコン粒子を用いたセルEよりも容量維持率が高いことがわかる。これは、複合体粒子においてシリコンに接してチタンが存在するため、充放電によるシリコンの膨張および収縮に伴い発生する応力を緩和し、シリコンのクラックや剥落を抑制できているためと考えられる。

【0228】

また、複合体微粒子の作製において攪拌の処理時間が長いほど、初期容量が下がる傾向がみられる。これは攪拌の処理時間に応じて複合体粒子内に形成されるチタンシリサイドの量が増え、リチウムイオンの吸蔵放出に主に寄与するシリコンが減少するためと考えられる。一方で、攪拌の処理時間とセルの容量維持率は単純な比例関係を示していない。以上のことから、高容量かつサイクル特性に優れた蓄電装置とするために、攪拌の処理時間を適切に決定することが好ましい。

40

【実施例2】

【0229】

本実施例では、本発明の一態様の蓄電装置用負極の性能を確認するために蓄電装置を作製し、その特性を評価した結果について説明する。

【0230】

本実施例において作製した蓄電装置はコイン型の電池（コインセル）であり、試料F、試料G、試料H、比較試料Iの計4つである。各試料は電極、対極、電解液、セパレータを含み、電極以外の構成は各試料で共通である。以下より、電極の作製方法について説明す

50

る。なお、試料F、試料G、試料H、比較試料Iに用いた電極をそれぞれ電極F、電極G、電極H、電極Iとする。

【0231】

(電極の作製方法)

集電体となるチタン基板上に、スパッタリング装置を用いて活物質層および機能層を成膜した。活物質層の成膜に用いたシリコンのターゲットは、電極F乃至電極Iにおいて共通であり、機能層の成膜に用いたチタンのターゲットは、電極F乃至電極Hにおいて共通である。

【0232】

電極Fは、チタン基板上にシリコン膜を90nm、窒化チタン(TiN_x)膜を30nm成膜した。窒化チタン膜の成膜条件は、Arガス流量が9sccm、 N_2 ガス流量が1sccmとした。

10

【0233】

電極Gは、チタン基板上にシリコン膜を90nm、酸化チタン(TiO_x)膜を30nm成膜した。酸化チタン膜の成膜条件は、Arガス流量が9sccm、 O_2 ガス流量が1sccmとした。

【0234】

電極Hは、チタン基板上にシリコン膜を90nm、チタン膜を30nm成膜した。チタン膜の成膜条件は、Arガス流量が9sccmとした。

【0235】

20

電極Iは、チタン基板上にシリコン膜を90nm成膜した。

【0236】

電極Fの窒化チタン膜における、窒素の含有率は約18atomic%、酸素の含有率はおよそ0.1atomic%以上0.3atomic%であった。また、電極Gの酸化チタン膜における、酸素の含有率は約40atomic%、窒素の含有率はおよそ0.3atomic%以上0.5atomic%以下であった。なお、窒化チタン膜および酸化チタン膜の定量分析には、二次イオン質量分析法(SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry)を用いた。

【0237】

(試料の作製)

30

試料F乃至試料H、比較試料Iにおいて、対極として厚さ600 μm のLi箔を用いた。また電解液には、溶媒としてECとDECを体積比3:7で混合したものを、溶質としてLiPF₆を用いた。またセパレータとして、厚さ25 μm のポリプロピレンを用いた。

【0238】

以上により、各試料を作製した。

【0239】

(試料の測定)

次に、本実施例の各試料の25℃における初回の充放電特性を評価した。該測定は、充放電測定機(東洋システム社製)を用いて行った。1.5Vを上限として定電流充電を行い、0.01Vを下限として定電流一定電圧放電を行った。充放電レートは0.2Cでありレートはシリコンの理論容量である4200mAh/gを基準として算出している。

40

【0240】

図27(A)に試料Fの、図27(B)に試料Gの、図27(C)に試料Hの、図27(D)に比較試料Iの初回の充放電カーブを示す。図27は、横軸が容量(mAh/g)であり、縦軸が電圧(V)である。図27(A)乃至(C)と、図27(D)とで横軸の目盛が異なる。

【0241】

得られた初回の放電容量は、試料Fが2645mAh/g、試料Gが2955mAh/g、試料Hが2158mAh/g、比較試料Iが4518mAh/gであった。また、試料Fの初回充放電効率84.8%、試料Gの初回充放電効率は79.9%であった。

50

【0242】

次に、本実施例の各試料の25℃におけるサイクル特性を評価した。サイクル特性の充放電条件は、上記の初回の充放電特性の評価と同様である。

【0243】

図28に初回放電容量を1とした場合の容量維持率の推移を示す。図28(A)は、試料F、試料Hおよび比較試料Iの容量維持率を重ねたグラフであり、図28(B)は試料G、試料Hおよび比較試料Iの容量維持率を重ねたグラフである。また図28(C)、(D)はそれぞれ図28(A)、(B)の縦軸を拡大したグラフである。図28(A)乃至(D)において、試料Fおよび試料Gは太い実線、試料Hは細い実線、比較試料Iは細い破線で示してある。なお、試料Fおよび試料Gは20サイクルまでの容量維持率を示し、試料Hおよび比較試料Iは50サイクルまでの容量維持率を示している。

10

【0244】

図28より、試料Fおよび試料Gは、試料Hと同様に良好なサイクル特性を示していることがわかる。よって、チタンと同様に窒化チタンおよび酸化チタンも、本発明の一態様の蓄電装置用負極が有する複合体粒子に含まれる機能材料として好適であることが示された。

【実施例3】

【0245】

本実施例では、本発明の一態様の蓄電装置用負極の性能を確認するために実施例2と異なる蓄電装置を作製し、その特性を評価した結果について説明する。

20

【0246】

本実施例において作製した蓄電装置はコイン型の電池(コインセル)であり、試料J、比較試料Kの計2つである。各試料は電極、対極、電解液、セパレータを含み、電極以外の構成は各試料で共通である。以下より、電極の作製方法について説明する。なお、試料J、比較試料Kに用いた電極をそれぞれ電極J、電極Kとする。

【0247】

(電極の作製方法)

集電体となるチタン基板上に、スパッタリング装置を用いて活物質層および機能層を成膜した。活物質層の成膜に用いたシリコンのターゲットは、電極Jおよび電極Kにおいて共通である。

30

【0248】

電極Jは、チタン基板上にシリコン膜を70nm、チタン膜を30nm成膜した。窒化チタン膜の成膜条件は、Arガス流量が9sccmとした。

【0249】

電極Kは、チタン基板上にシリコン膜を70nm成膜した。

【0250】

(試料の作製)

電極Jおよび電極Kを用いて、ハーフセルを作製した。特性の評価は、CR2032タイプ(直径20mm、高さ3.2mm)のコイン型蓄電装置を用いた。対極には金属リチウム、セパレータにはポリプロピレンを用いた。電解液には、溶媒としてECとDECを体積比3:7で混合したものを、溶質としてLiPF₆を用いた。LiPF₆を有機溶媒に溶解させ、LiPF₆の濃度が1.0mol/Lの電解液を準備した。

40

【0251】

以上により、各試料を作製した。

【0252】

(試料の測定)

次に、本実施例の各試料の25℃におけるサイクル特性を評価した。該測定は、充放電測定機(東洋システム社製)を用いて行った。1.5Vを上限として定電流一定電圧充電を行い、0.01Vを下限として定電圧放電を行った。充放電レートは0.2Cでありレートはシリコンおよびチタンを含めた活物質理論容量である4190mAh/gを基準とし

50

て算出している。なお、任意の 1 サイクルの充放電と、その次の 1 サイクルの充放電との間には 30 分または 2 時間の休止期間を設けた。

【0253】

図 29 にサイクル評価における各試料の容量の推移を示す。図 29 において、実線が試料 J の容量変化、破線が比較試料 K の容量変化を示す。なお、初回の放電容量は、試料 I が 2122 mAh/g、比較試料 K が 3814 mAh/g である。

【0254】

図 29 より、試料 J は、比較試料 K と比較して良好なサイクル特性を示していることがわかる。

【0255】

(試料の断面観察)

図 30 に、試料 J および比較試料 K の充放電後の断面を SEM で観察した結果を示す。図 30 (A) は試料 J と同様の条件で作製した試料の、10 サイクルの充放電を行った後の断面像であり、図 30 (B) は比較試料 K と同様の条件で作製した試料の、10 サイクルの充放電を行った後の断面像である。

【0256】

比較試料 K においては、チタン基板 705 上のシリコン膜 715 に隆起や陥没が生じて膜表面の凹凸が大きくなっている (図 30 (B) 参照)。一方で、チタン基板 705 上に設けられたシリコン膜 715 がチタン膜 716 に覆われている試料 J では、充放電後もシリコン膜 715 に大きな凹凸は確認されない (図 30 (A) 参照)。以上より、チタンはシリコンの膨張や収縮に伴う変形を抑制できる機能材料として好適であることが確認できた。

【符号の説明】

【0257】

- 100 負極
- 101 負極集電体
- 102 負極活物質層
- 110 複合体
- 110A 複合体
- 111 複合体
- 111A 複合体
- 112 複合体
- 115 負極活物質
- 116 機能材料
- 116A 機能材料
- 116B 機能材料
- 117 化合物
- 118 化合物
- 121A ハーフセル
- 121B ハーフセル
- 122 負荷
- 123 充電器
- 200 負極
- 201 負極集電体
- 202 負極活物質層
- 203 複合体
- 204 グラフェン
- 300 蓄電池
- 301 正極缶
- 302 負極缶

10

20

30

40

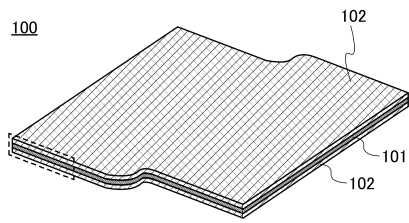
50

3 0 3	ガasket	
3 0 4	正極	
3 0 5	正極集電体	
3 0 6	正極活物質層	
3 0 7	負極	
3 0 8	負極集電体	
3 0 9	負極活物質層	
3 1 0	セパレータ	
3 7 2 m A h	理論容量	
4 0 0	蓄電池	10
4 0 2	正極	
4 0 4	負極	
5 0 0	蓄電池	
5 0 1	正極集電体	
5 0 2	正極活物質層	
5 0 3	正極	
5 0 4	負極集電体	
5 0 5	負極活物質層	
5 0 6	負極	
5 0 7	セパレータ	20
5 0 8	電解液	
5 0 9	外装体	
5 1 0	正極リード電極	
5 1 1	負極リード電極	
5 1 2	溶接領域	
5 1 3	湾曲部	
5 1 4	封止部	
6 0 0	蓄電池	
6 0 1	正極キャップ	
6 0 2	電池缶	30
6 0 3	正極端子	
6 0 4	正極	
6 0 5	セパレータ	
6 0 6	負極	
6 0 7	負極端子	
6 0 8	絶縁板	
6 0 9	絶縁板	
6 1 1	P T C 素子	
6 1 2	安全弁機構	
7 0 5	チタン基板	40
7 1 5	シリコン膜	
7 1 6	チタン膜	
9 0 0	回路基板	
9 1 0	ラベル	
9 1 1	端子	
9 1 2	回路	
9 1 3	蓄電体	
9 1 4	アンテナ	
9 1 5	アンテナ	
9 1 6	層	50

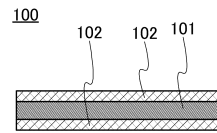
9 1 7	層	
9 1 8	アンテナ	
9 1 9	端子	
9 2 0	表示装置	
9 2 1	センサ	
9 2 2	端子	
9 5 1	端子	
9 5 2	端子	
9 8 1	フィルム	
9 8 2	フィルム	10
9 9 0	蓄電装置	
9 9 1	外装体	
9 9 2	外装体	
9 9 3	捲回体	
9 9 4	負極	
9 9 5	正極	
9 9 6	セパレータ	
9 9 7	リード電極	
9 9 8	リード電極	
7 1 0 0	携帯表示装置	20
7 1 0 1	筐体	
7 1 0 2	表示部	
7 1 0 3	操作ボタン	
7 1 0 4	蓄電装置	
7 1 0 5	リード電極	
7 1 0 6	集電体	
7 2 0 0	携帯情報端末	
7 2 0 1	筐体	
7 2 0 2	表示部	
7 2 0 3	バンド	30
7 2 0 4	バックル	
7 2 0 5	操作ボタン	
7 2 0 6	入出力端子	
7 2 0 7	アイコン	
7 4 0 0	携帯電話機	
7 4 0 1	筐体	
7 4 0 2	表示部	
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	40
7 4 0 6	マイク	
7 4 0 7	蓄電装置	
7 4 0 8	リード電極	
7 4 0 9	集電体	
8 0 2 1	充電装置	
8 0 2 2	ケーブル	
8 1 0 0	自動車	
8 1 0 1	ヘッドライト	
8 1 0 6	電気モーター	

【図 1】

(A)

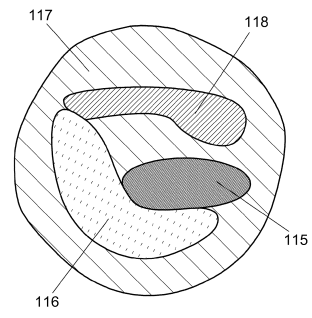


(B)

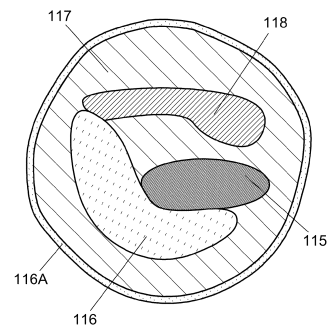


【図 2】

(A) 110

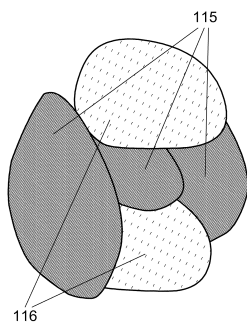


(B) 110A

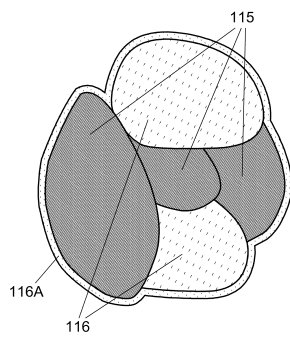


【図 3】

(A) 111

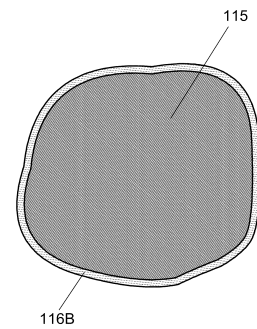


(B) 111A

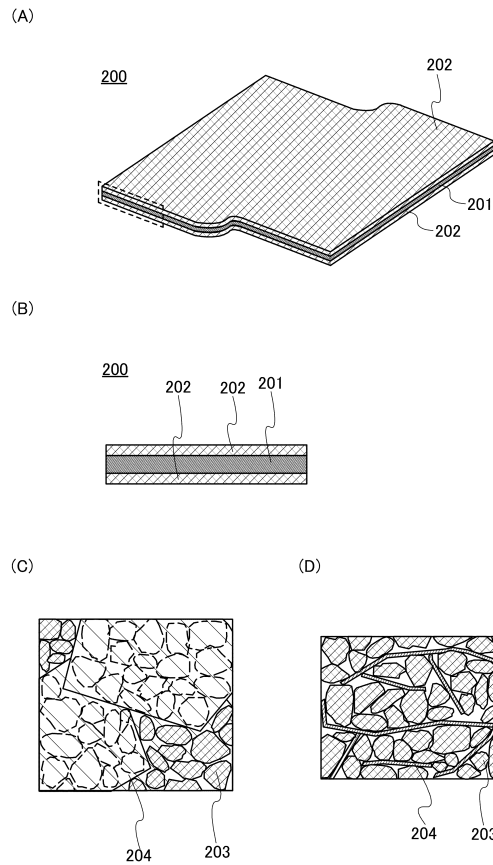


【図 4】

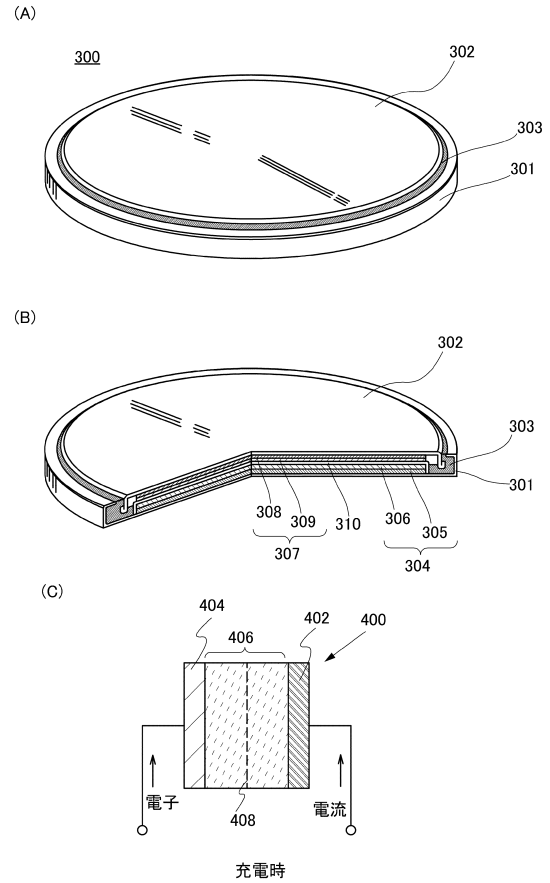
112



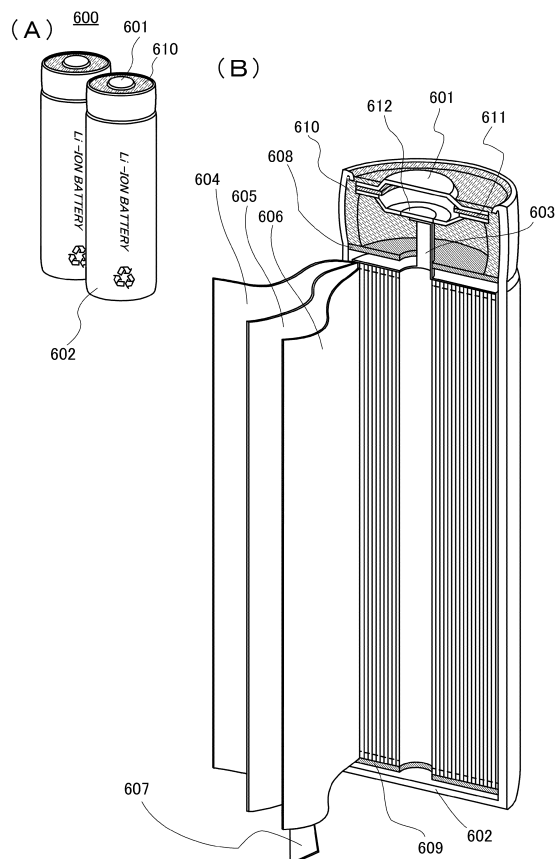
【図 5】



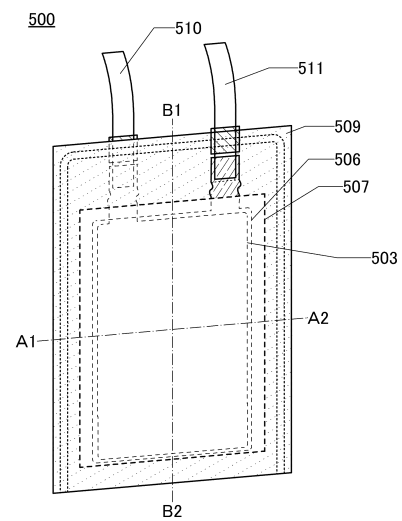
【図 6】



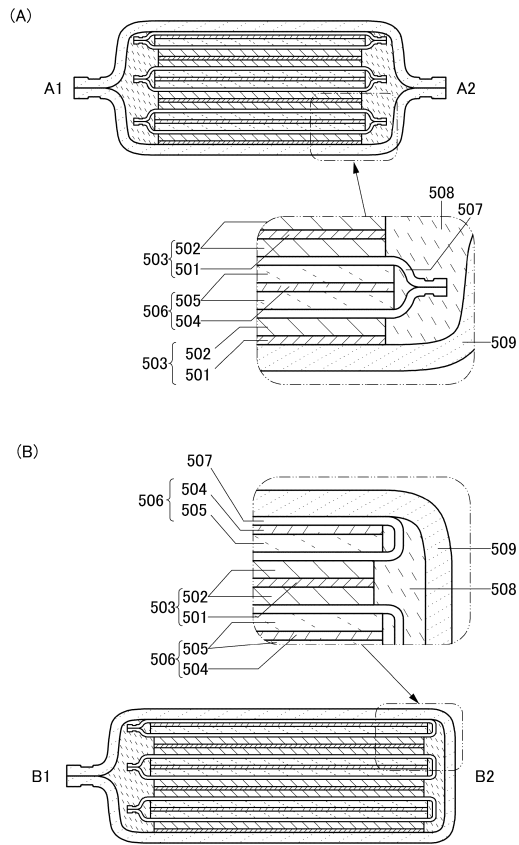
【図 7】



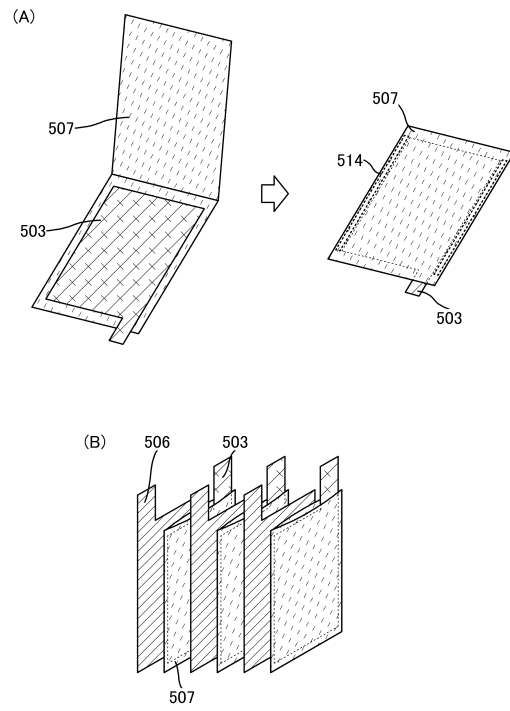
【図 8】



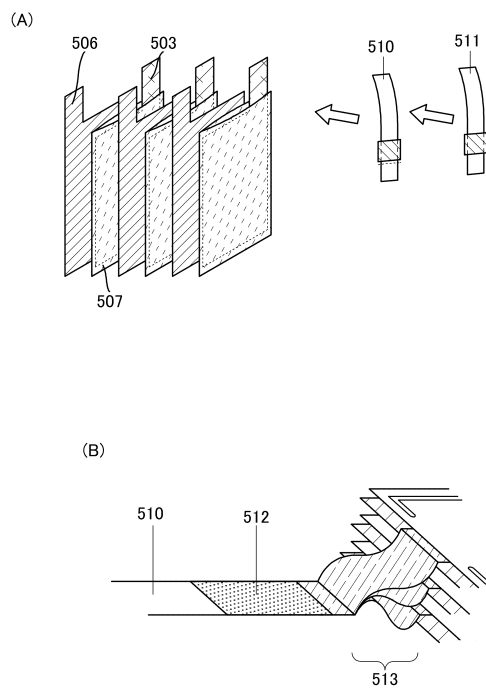
【図 9】



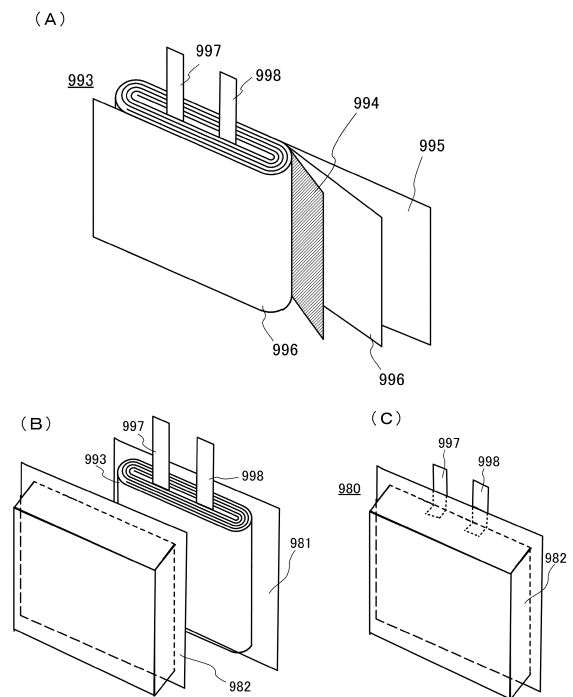
【図 10】



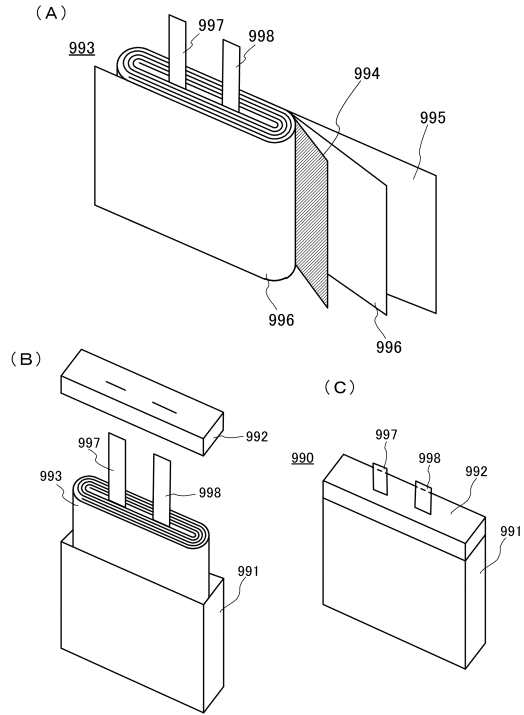
【図 11】



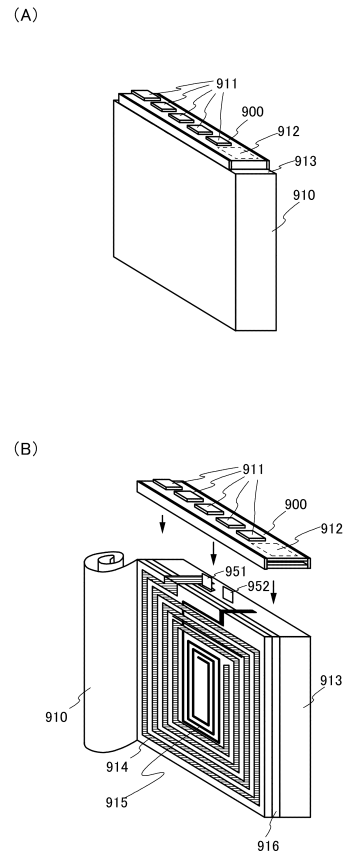
【図 12】



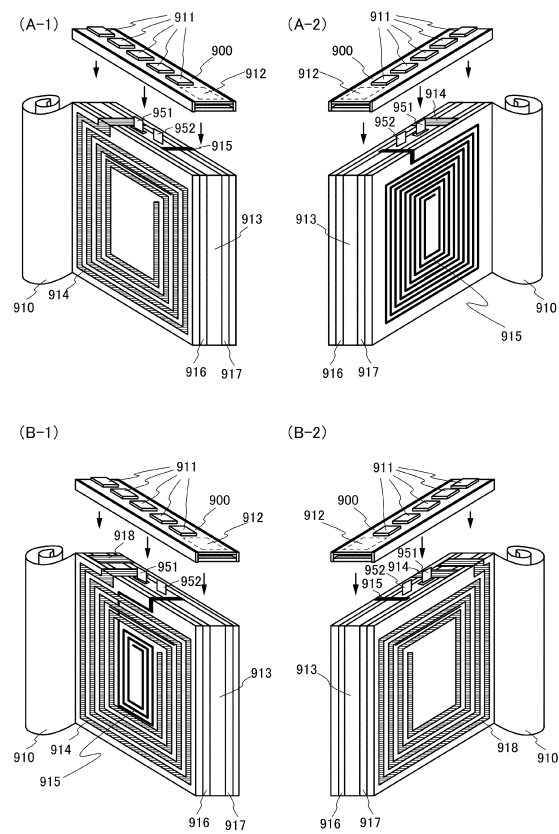
【図 13】



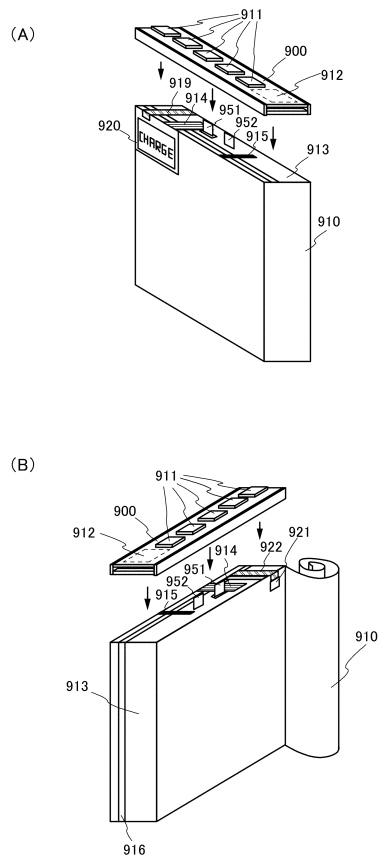
【図 14】



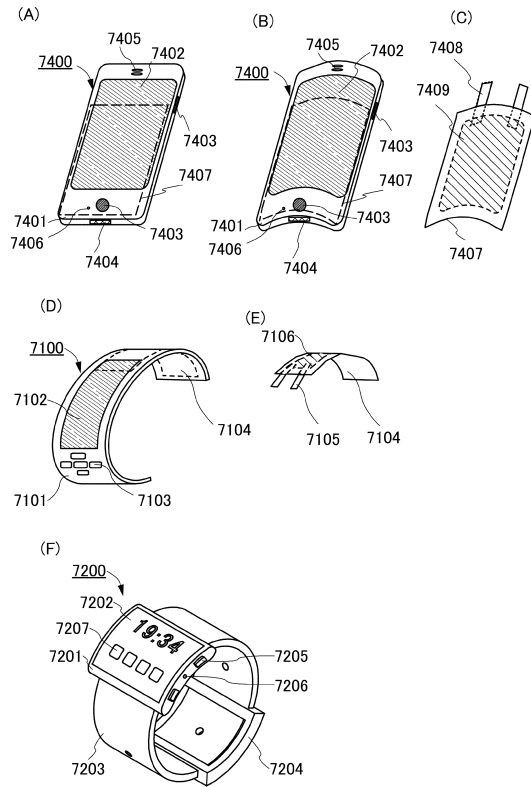
【図 15】



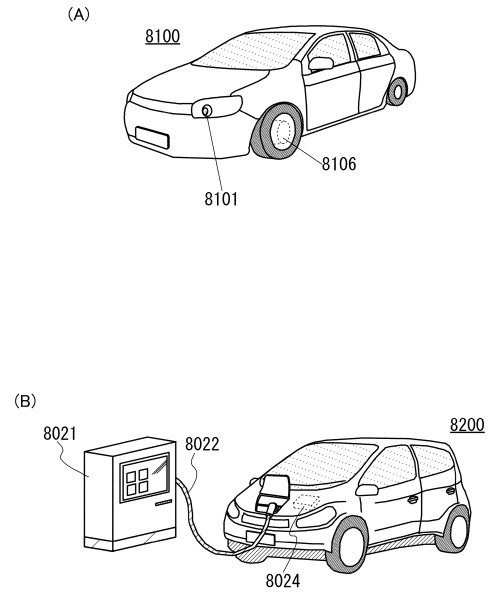
【図 16】



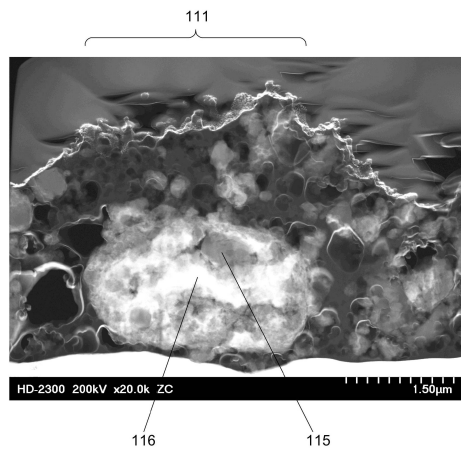
【図 17】



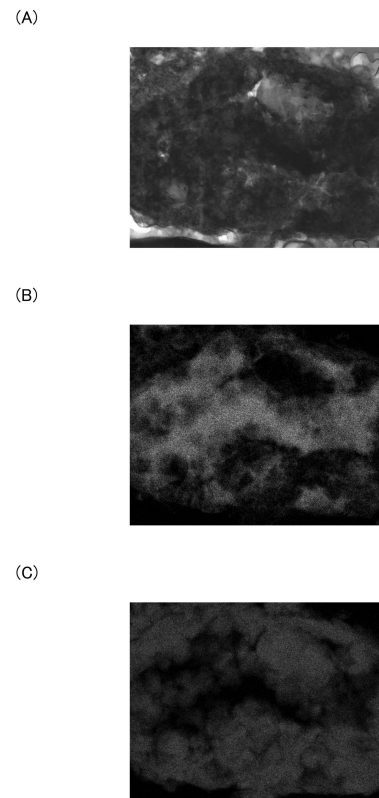
【図 18】



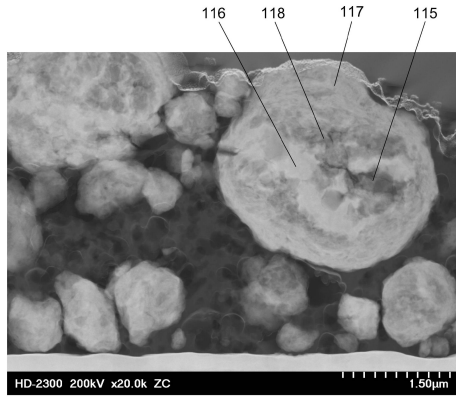
【図 19】



【図 20】

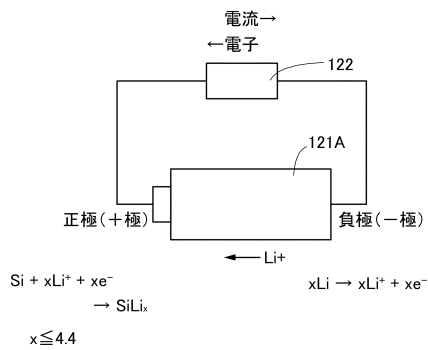


【図 2 1】

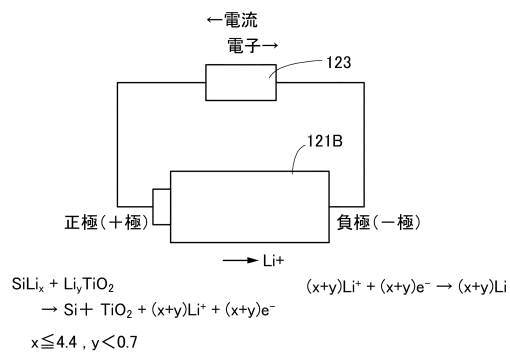


110

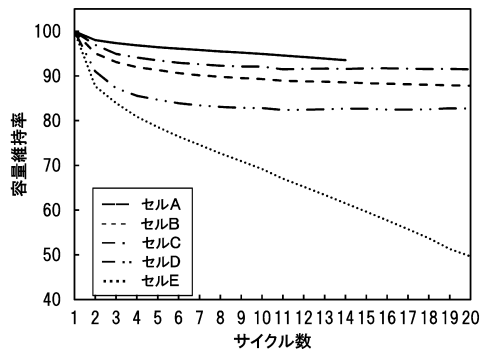
【図 2 2】



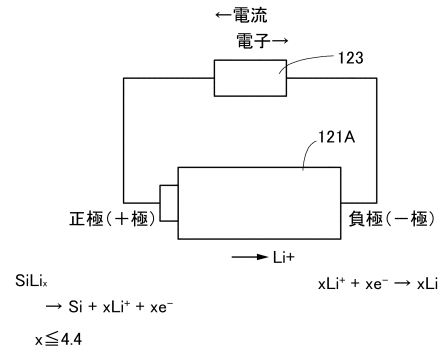
【図 2 5】



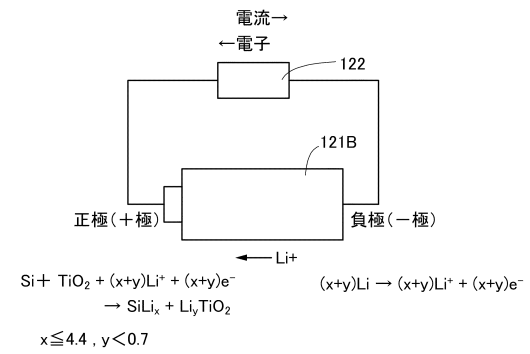
【図 2 6】



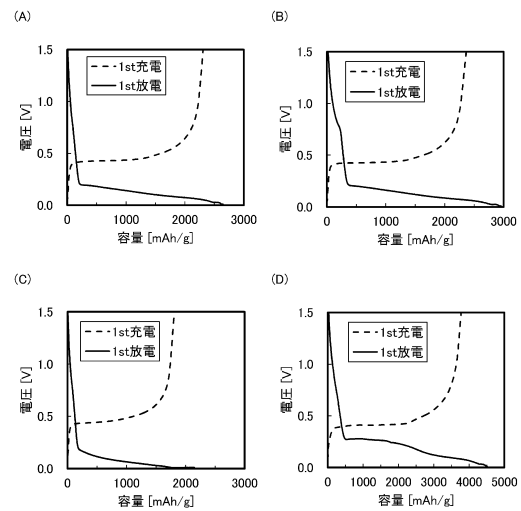
【図 2 3】



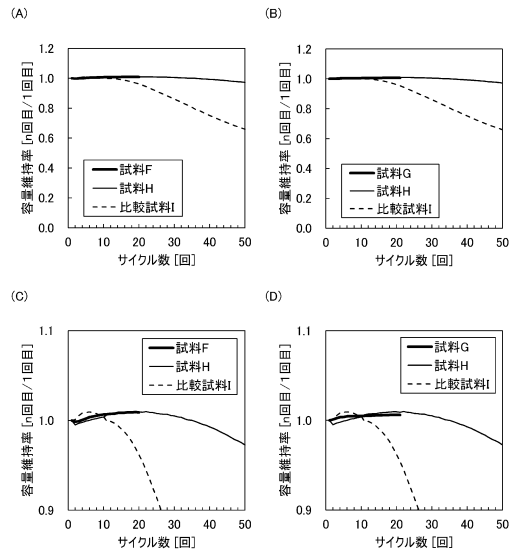
【図 2 4】



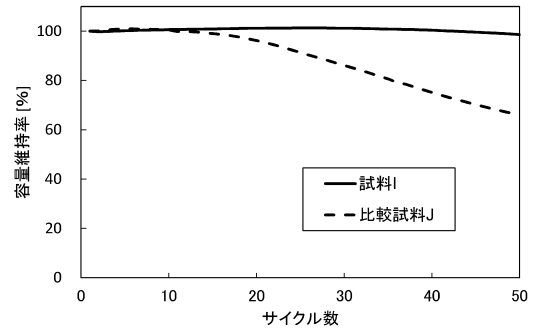
【図 2 7】



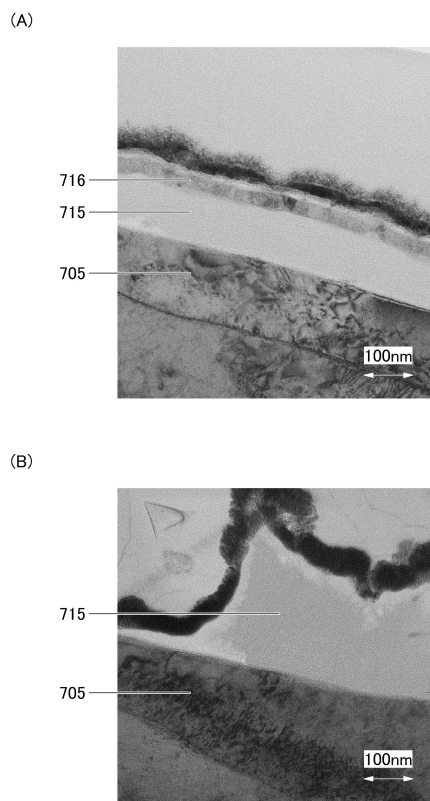
【図 28】



【図 29】



【図 30】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 G 11/50 (2013.01) H 0 1 G 11/30
H 0 1 G 11/06 (2013.01) H 0 1 G 11/50
H 0 1 G 11/06

(72)発明者 川上 貴洋
神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
(72)発明者 三上 真弓
神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
(72)発明者 藤田 未来
神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
(72)発明者 山崎 舜平
神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

審査官 富士 美香

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 1 4 9 9 3 7 (J P, A)
特開 2 0 0 5 - 0 1 1 8 0 2 (J P, A)
特開 2 0 0 7 - 3 3 5 2 8 3 (J P, A)
特開 2 0 0 7 - 0 1 8 8 2 8 (J P, A)
特開 2 0 1 5 - 0 9 5 3 0 1 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
H 0 1 G 1 1 / 0 6
H 0 1 G 1 1 / 3 0
H 0 1 G 1 1 / 5 0