



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102956888 B

(45)授权公告日 2016.12.21

(21)申请号 201210293732.5

(22)申请日 2012.08.17

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 102956888 A

(43)申请公布日 2013.03.06

(30)优先权数据

2011-179958 2011.08.19 JP

2011-179959 2011.08.19 JP

(73)专利权人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川县厚木市

(72)发明人 小国哲平 长多刚 竹内敏彦

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 何欣亭 李浩

(51)Int.Cl.

H01M 4/583(2010.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(56)对比文件

US 2009/0305135 A1, 2009.12.10,

CN 102064322 A, 2011.05.18,

CN 102810671 A, 2012.12.05,

Xiao-Liang Wang等.Graphene Enhances

Li Storage Capacity of Porous Single-Crystalline Silicon Nanowires.《Applied materials & interfaces》.2010,第2卷(第12期),

审查员 陈盛

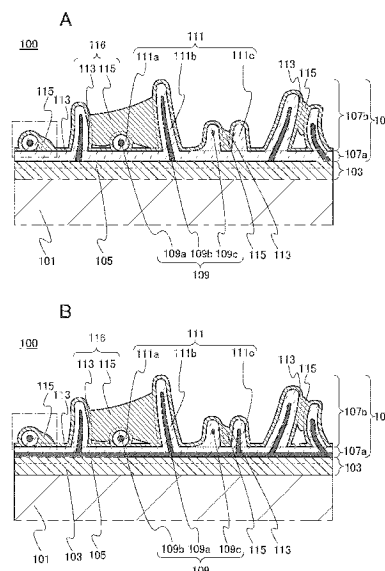
权利要求书3页 说明书19页 附图12页

(54)发明名称

蓄电装置用电极及蓄电装置

(57)摘要

本发明提供一种具有优良的循环特性及充放电容量的蓄电装置用电极。另外,本发明提供一种安装有该电极的蓄电装置。一种蓄电装置用电极,包括导电层;以及设置在该导电层上的活性物质层,其中活性物质层具有石墨烯和多个晶须状的活性物质,并且石墨烯形成为附着于多个晶须状的活性物质的表面部并在活性物质层的一部分中有空隙。另外,该石墨烯形成为附着于多个晶须状的活性物质的表面部并覆盖多个晶须状的活性物质。另外,本发明制造安装有该电极的蓄电装置。



1. 一种蓄电装置用电极, 包括:
导电层; 以及
所述导电层上的活性物质层,
其中, 所述活性物质层包含石墨烯、活性物质以及空隙, 其中所述活性物质具有不平坦的表面,
所述石墨烯形成为附着于所述活性物质的所述不平坦的表面,
包含在所述活性物质层中的所述空隙被所述石墨烯围绕,
所述活性物质包括芯和形成为覆盖该芯的外壳,
所述芯包括具有结晶性的结构, 并且
所述外壳包括非晶结构。
2. 根据权利要求1所述的蓄电装置用电极,
其中, 所述活性物质包括多个晶须。
3. 根据权利要求1所述的蓄电装置用电极,
其中, 包括多个晶须的所述活性物质包含硅。
4. 根据权利要求1所述的蓄电装置用电极,
其中, 所述导电层的材料包含选自钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、钴以及镍中的一种。
5. 根据权利要求1所述的蓄电装置用电极,
其中, 包含在所述石墨烯中的氢和碳以外的元素的比率为15at. %以下, 或者, 包含在所述石墨烯中的碳以外的元素的比率为30at. %以下。
6. 一种包括根据权利要求1所述的电极的蓄电装置。
7. 一种包括根据权利要求6所述的蓄电装置的电子设备。
8. 一种蓄电装置用电极, 包括:
导电层; 以及
所述导电层上的活性物质层,
其中, 所述活性物质层包含石墨烯和包括多个晶须的活性物质,
所述石墨烯形成为附着于包括所述多个晶须的所述活性物质的表面,
所述石墨烯覆盖包括所述多个晶须的所述活性物质,
包括多个晶须的所述活性物质至少包括芯和形成为覆盖该芯的外壳,
所述芯包括具有结晶性的结构, 并且
所述外壳包括非晶结构。
9. 根据权利要求8所述的蓄电装置用电极,
其中, 在所述活性物质层的平面视上, 所述石墨烯形成为连续地扩展在包括所述多个晶须的所述活性物质上。
10. 根据权利要求8所述的蓄电装置用电极,
其中, 包括所述多个晶须的所述活性物质包含硅。
11. 根据权利要求8所述的蓄电装置用电极,
其中, 所述导电层的材料包含选自钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、钴以及镍中的一种。
12. 根据权利要求8所述的蓄电装置用电极,
其中, 包含在所述石墨烯中的氢和碳以外的元素的比率为15at. %以下, 或者, 包含在

所述石墨烯中的碳以外的元素的比率为30at.%以下。

13.一种包括根据权利要求8所述的电极的蓄电装置。

14.一种包括根据权利要求13所述的蓄电装置的电子设备。

15.一种蓄电装置用电极,包括:

导电层;

所述导电层上的活性物质层,其中所述活性物质层包含石墨烯和包括第一晶须及第二晶须的活性物质;

连续地覆盖所述活性物质的第一石墨烯,其中所述第一石墨烯覆盖所述第一晶须及所述第二晶须,并且所述第一石墨烯具有实质上均匀的厚度;以及

第二石墨烯,在所述第一石墨烯上并与所述第一石墨烯接触,

其中,所述第二石墨烯形成在所述第一晶须与所述第二晶须之间,并与所述第一晶须及所述第二晶须连接,

其中,包括所述第一晶须及所述第二晶须的所述活性物质至少包括芯和形成为覆盖该芯的外壳,

所述芯包括具有结晶性的结构,并且

所述外壳包括非晶结构。

16.根据权利要求15所述的蓄电装置用电极,

其中,在所述活性物质层的平面视上,所述第一石墨烯形成为连续地扩展在包括所述第一晶须及所述第二晶须的所述活性物质上。

17.根据权利要求15所述的蓄电装置用电极,

其中,包括所述第一晶须及所述第二晶须的所述活性物质包含硅。

18.根据权利要求15所述的蓄电装置用电极,

其中,所述导电层的材料包含选自钛、锆、钪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、钴以及镍中的一种。

19.根据权利要求15所述的蓄电装置用电极,

其中,包含在所述第一石墨烯或所述第二石墨烯中的氢和碳以外的元素的比率为15at.%以下,或者,包含在所述第一石墨烯或所述第二石墨烯中的碳以外的元素的比率为30at.%以下。

20.一种包括根据权利要求15所述的电极的蓄电装置。

21.一种包括根据权利要求20所述的蓄电装置的电子设备。

22.一种蓄电装置用电极,包括:

导电层;以及

所述导电层上的活性物质层,

其中,所述活性物质层包含石墨烯、活性物质以及空隙,其中所述活性物质具有多个晶须,

所述石墨烯形成为附着于所述活性物质的所述多个晶须,并且

包含在所述活性物质层中的所述空隙被所述石墨烯围绕,

所述多个晶须至少包括芯和形成为覆盖该芯的外壳,

所述芯包括具有结晶性的结构,并且

所述外壳包括非晶结构。

23. 根据权利要求22所述的蓄电装置用电极，
其中，所述多个晶须包含硅。
24. 根据权利要求22所述的蓄电装置用电极，
其中，所述导电层的材料包含选自钛、锆、钪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、钴以及镍中的一种。
25. 根据权利要求22所述的蓄电装置用电极，
其中，包含在所述石墨烯中的氢和碳以外的元素的比率为15at.%以下，或者，包含在所述石墨烯中的碳以外的元素的比率为30at.%以下。
26. 一种包括根据权利要求22所述的电极的蓄电装置。
27. 一种包括根据权利要求26所述的蓄电装置的电子设备。

蓄电装置用电极及蓄电装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种蓄电装置用电极及使用该电极的蓄电装置。

[0002] 另外,蓄电装置是指具有蓄电功能的所有元件及装置。

背景技术

[0003] 近年来,对锂离子二次电池、锂离子电容器及空气电池等的蓄电装置已在进行了研究开发。

[0004] 蓄电装置用电极通过在集电器的一个表面上形成活性物质层而制造。作为活性物质,使用能够吸留并释放离子的材料,例如有碳或硅等。与碳的理论容量相比,掺杂有磷的硅的理论容量大,因此硅在蓄电装置的大容量化上占优势(参照专利文献1)。

[0005] 因为石墨烯具有高导电率(高电子迁移率)的优良电特性、高柔软性或高机械强度的优良物理特性,所以正在尝试将其应用于多种产品(参照专利文献2及专利文献3)。另外,还已提出了将石墨烯应用于锂离子二次电池的技术(参照专利文献4)。

[0006] [专利文献1]日本专利申请公开2001-210315号公报

[0007] [专利文献2]美国专利申请公开第2009/0110627号公报

[0008] [专利文献3]美国专利申请公开第2007/0131915号公报

[0009] [专利文献4]美国专利申请公开第2010/0081057号公报。

[0010] 在将硅用于蓄电装置用电极中的活性物质层的情况下,由于反复进行充放电,所以该硅反复进行膨胀及收缩。结果,作为活性物质层的硅被微粉化而发生剥离等,使得该蓄电装置的特性退化。

[0011] 另外,在将硅用于活性物质层的情况下,难以得到像理论容量那样高的充放电容量。

发明内容

[0012] 鉴于上述问题,本发明的目的就是提供一种具有优良的循环特性(cycle characteristics)及充放电容量的蓄电装置用电极。另外,本发明的目的就是提供一种安装有该电极的蓄电装置。

[0013] 本发明的一个方式是一种蓄电装置用电极,包括导电层;以及设置在导电层上的活性物质层,其中活性物质层具有石墨烯和多个晶须状的活性物质,并且石墨烯形成为附着于多个晶须状的活性物质的表面部并在活性物质层的一部分中有空隙。

[0014] 本发明的一个方式是一种蓄电装置用电极,其中活性物质层具有石墨烯和多个晶须状的活性物质,并且石墨烯形成为附着于多个晶须状的活性物质的表面部并覆盖多个晶须状的活性物质。另外,在活性物质层的平面视上,石墨烯形成为连续地扩展在多个晶须状的活性物质上。

[0015] 在上述结构中,多个晶须状的活性物质至少具有作为具有结晶性区域的芯和覆盖该芯的作为非晶区域的外壳。

[0016] 另外,在上述结构中,例如,多个晶须状的活性物质的材料可以为硅。

[0017] 另外,在上述结构中,导电层的材料可以为钛、锆、钪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、钴或镍。

[0018] 再者,本发明的一个方式是一种安装有具有上述结构的电极的蓄电装置。

[0019] 关于本发明的一个方式的蓄电装置用电极,即使晶须状活性物质的体积随着离子的吸留及释放而变化,石墨烯也缓和由该体积变化导致的应力,从而不容易引起晶须状活性物质的微粉化及剥离等电极的结构破坏。根据本发明的一个方式,可以提供能够提高循环特性的蓄电装置用电极,再者,还可以提供安装有该电极而使循环特性得到提高的蓄电装置。

[0020] 另外,关于本发明的一个方式的蓄电装置用电极,例如,在多个晶须状的活性物质中设置有具有结晶性的结构的芯,并且在多个晶须状的活性物质之间设置有具有高导电率(高电子迁移率)的石墨烯,从而具有优良的电特性。根据本发明的一个方式,可以提供能够提高充放电容量的蓄电装置用电极,再者,还可以提供安装有该电极而使充放电容量得到提高的蓄电装置。

附图说明

[0021] 图1A和1B是用来说明本发明的一个方式的蓄电装置用电极表面的截面示意图;

[0022] 图2是用来说明电泳法的截面图;

[0023] 图3A和3B是用来说明蓄电装置的一个方式的平面图及截面图;

[0024] 图4是用来说明蓄电装置的应用方式的图;

[0025] 图5A和5B是本发明的一个方式的蓄电装置用电极表面的平面SEM图像;

[0026] 图6A和6B是本发明的一个方式的蓄电装置用电极表面的截面TEM图像;

[0027] 图7A和7B是本发明的一个方式的蓄电装置用电极表面的截面TEM图像;

[0028] 图8是示出本发明的一个方式的蓄电装置的制造方法的透视图;

[0029] 图9A和9B是示出本发明的一个方式的蓄电装置的循环特性及充放电特性的图;

[0030] 图10A和10B是用来说明本发明的一个方式的蓄电装置用电极表面的截面示意图。

具体实施方式

[0031] 以下,参照附图说明本发明的实施方式及实施例的一个例子。但是,本发明不局限于以下说明,而所属技术领域的普通技术人员可以很容易地理解一个事实就是其方式及详细内容在不脱离本发明的宗旨及其范围的情况下可以被变换为各种各样的形式。因此,本发明不应该被解释为仅限定在下述实施方式所记载的内容中。另外,当在说明中参照附图时,有时在不同的附图中也共同使用相同的附图标记表示相同的部分。另外,当表示相同的部分时有时使用相同的阴影线,而不特别附加附图标记。

[0032] 实施方式1

[0033] 在本实施方式中,参照附图说明本发明的一个方式的电极以及该电极的制造方法。

[0034] 图1A和1B是本发明的一个方式的电极100的表面的一部分的截面示意图。电极100具有衬底101、设置在衬底101上的导电层103以及设置在导电层103上的活性物质层108。

[0035] 活性物质层108包括具有区域107a及区域107b的多个晶须状的活性物质;以及具有第一区域113及第二区域115且与该多个晶须状的活性物质接触的石墨烯116。另外,在本说明书中,晶须状活性物质是指包括像区域107a那样的平坦的区域及像区域107b那样的从区域107a突起为须状(带子状或纤维状)的区域的活性物质。另外,为了明确如图1A和1B那样在活性物质层108中存在着多个作为一个突起区域的一个晶须状活性物质的突起区域,将具有区域107a及区域107b的活性物质记载为多个晶须状的活性物质。

[0036] 区域107a形成为与导电层103接触,而区域107b形成为从区域107a突出且无序地分散。因此,活性物质层108具有沿多个晶须状的活性物质的形状的微细的表面结构。

[0037] 另外,也可以在导电层103上设置有与活性物质层108(尤其是多个晶须状的活性物质)起反应而形成在导电层103的表层的一部分或全部的混合层105。另外,混合层105也具有导电性而用作导电层。在混合层105形成在导电层103的表层的一部分时,成为如下结构:在多个晶须状的活性物质(尤其是区域107a)下形成有混合层105及导电层103的一部分(未图示)。在混合层105形成在导电层103的表层的全部时,成为如下结构:在多个晶须状的活性物质(尤其是区域107a)下形成有混合层105(参照图1A和1B)。

[0038] 另外,区域107a与区域107b的界面不明确。因此,将经过形成在活性物质层108(多个晶须状的活性物质)之间的谷中最深的谷底且与衬底101或导电层103的表面平行的面定义为区域107a与区域107b的界面。

[0039] 在活性物质层108中,多个晶须状的活性物质优选由具有结晶性的结构的芯109和具有非晶结构的外壳111形成。非晶结构的特征在于:对伴随离子的吸留及释放而发生的体积变化具有耐受性(例如,缓和伴随体积变化导致的应力)。另外,结晶性结构的特征在于:具有优良的导电性及离子迁移率,从而每单位质量的离子的吸留速度及释放速度快。因此,通过使用具备具有芯109及外壳111的多个晶须状的活性物质的电极100,可以制造输出特性、充放电容量以及循环特性得到提高的蓄电装置。

[0040] 另外,芯109不局限于如芯109a那样的接触导电层103的结构,也可以为如下结构:如芯109b那样在附图进深方向上延伸的结构;或者,如芯109c那样局部存在的结构。就是说,芯109是芯109a、芯109b以及芯109c的总称。另外,外壳111是外壳111a、外壳111b以及外壳111c的总称。

[0041] 区域107b既可为柱状(圆柱状或角柱状),又可为锥状(也可称为圆锥状或角锥状、针状)。另外,该多个晶须状的活性物质的顶部也可以弯曲。

[0042] 另外,多个晶须状的活性物质的长边方向也可以不在同一方向上一致。在晶须状活性物质的长边方向不一致时,在图1A和1B中,不仅示出活性物质的长边方向的截面形状(以芯109b和外壳111b表示的部分的截面形状),而且还示出晶须状活性物质被横切时的截面形状(以芯109a和外壳111a表示的部分的截面形状)。在晶须状活性物质被横切时的截面中,取决于位置,有时可观察到晶须状活性物质中的芯109,有时观察不到晶须状活性物质中的芯109。另外,在晶须状活性物质的形状为圆柱状或圆锥状时,晶须状活性物质被横切时的截面成为圆形,在晶须状活性物质的形状为角柱状或角锥状时,晶须状活性物质被横切的截面成为多角形。在晶须状活性物质的长边方向不一致时,有时一个晶须状活性物质与另一晶须状活性物质缠绕,从而在充放电时不容易发生晶须状活性物质的剥离(或脱离),因此是优选的。

[0043] 注意,将晶须状活性物质从区域107a延伸的方向称为长边方向,而将沿长边方向截断晶须状活性物质时的截面形状称为长边方向的截面形状。另外,将在大致垂直于晶须状活性物质的长边方向的面上截断晶须状活性物质时的截面形状称为被横切时的截面形状。

[0044] 芯109被横切的截面形状的宽度可以为0.2mm以上3mm以下,优选为0.5mm以上2mm以下。

[0045] 另外,对芯109的长度没有特别的限制,但是可以为0.5mm以上1000mm以下,优选为2.5mm以上100mm以下。

[0046] 在区域107b中,多个晶须状的活性物质被横切时的截面形状的宽度可以为0.2mm以上10mm以下,优选为1mm以上5mm以下。另外,该多个晶须状的活性物质的长度可以为3mm以上1000mm以下,优选为6mm以上200mm以下。

[0047] 另外,芯109及外壳111中的“长度”是指在晶须状活性物质的长边方向上的截面形状中,沿经过芯109或外壳111的晶须状活性物质的顶点(或顶面)的中心的轴的方向上的该顶点与区域107a之间的间隔。

[0048] 另外,多个晶须状的活性物质不局限于上述结构,也可以采用如下结构:区域107a及区域107b的全部具有结晶性的结构;或者,区域107a及区域107b的全部具有非晶结构(例如,外壳111c)。

[0049] 在图1A所示的电极100中,区域107a的一部分(导电层103与芯109接触的部分以外的区域)与外壳111同样地具有非晶结构。另外,区域107a也可以包括具有结晶性的结构。另外,也可以在区域107a中包含导电层103的材料和混合层105的材料中的一个或两者。

[0050] 另外,如图1B所示,电极100也可以采用如下结构:区域107a的与导电层103接触一侧的区域与芯109为同样具有结晶性的结构。另外,区域107a也可以包括非晶结构。另外,区域107a也可以包含导电层103的材料和混合层105的材料中的一个或两者。

[0051] 例如,在电极100采用图1A所示的方式时,与图1B所示的方式相比,可以提高导电层103与区域107a之间的密合性。这是因为如下缘故:在采用非晶结构时,区域107a与其被形成面的导电层103的表面之间的适应性更高。再者,在将本方式的电极安装在蓄电装置中时,因为对伴随离子的吸留及释放的体积变化具有耐受性(例如,具有非晶结构的活性物质缓和伴随体积变化的应力),所以可以防止由于反复进行充放电而导致的电极100(尤其是晶须状活性物质)的微粉化及剥离,而可以制造循环特性进一步得到提高的蓄电装置。

[0052] 另外,在电极100采用图1B所示的方式时,其导电性及离子迁移率比图1A所示的方式高的结晶性结构与导电层103广泛地接触。因此,作为电极100整体,可以进一步提高导电性。就是说,在将本方式的电极安装在蓄电装置中时,可以制造输出特性进一步得到提高的蓄电装置。

[0053] 关于电极100中的活性物质层108,因为区域107b从区域107a突出,所以活性物质层108的表面积比板状活性物质层大。另外,因为在活性物质层108中设置有石墨烯116,所以其表面积进一步增大。就是说,在将电极100安装在蓄电装置中时,能够进行高速充放电,而可以制造充放电容量进一步得到提高的蓄电装置。

[0054] 如图1A和1B所示,电极100的活性物质层108具有与多个晶须状的活性物质接触的石墨烯116,该石墨烯116具有第一区域113及第二区域115。

[0055] 在本说明书中,石墨烯是指具有离子经过的空隙且由具有 sp^2 键合的1原子层的碳分子构成的薄片或层叠有2至100个该薄片的叠层体。另外,该叠层体也被称为多层石墨烯。另外,优选的是,关于该石墨烯,将氢和碳以外的元素的比率设定为15at.%以下,或者,将碳以外的元素的比率设定为30at.%以下。因此,石墨烯类似物也包括在该石墨烯的范畴内。

[0056] 第一区域113覆盖多个晶须状的活性物质的每一个。具体地说,第一区域113不仅覆盖区域107b的突出部分的活性物质的表面,而且还覆盖区域107a的表面。另外,第一区域113的厚度也可以不在全范围内固定,而具有不均匀性。

[0057] 第二区域115形成在多个晶须状的活性物质中的一个晶须状活性物质的侧面的第一区域113与其他一个以上的晶须状活性物质的侧面的第一区域113之间。另外,第二区域115形成为分散在形成有多个晶须状的活性物质的范围内。因此,在活性物质层108的平面视上,在活性物质层108中部分存在着空隙(也可称为空间)(未图示)。另外,第二区域115的厚度也可以不在全范围内固定,而具有不均匀性。

[0058] 另外,在石墨烯116中,第一区域113与第二区域115的境界不清楚。在图1A和1B中,在第一区域113与第二区域115接合的部分中,为了清楚了解,由虚线区别第一区域113与第二区域115。

[0059] 如图1A和1B的链式线所示,石墨烯116中的第二区域115也可以设置在一个晶须状活性物质的侧面的第一区域113与区域107a的表面的第一区域113之间。再者,图1A和1B所示的第二区域115的高度在垂直于衬底101的方向上,但是,第二区域115不局限于此,也可以为与一个晶须状活性物质的侧面的第一区域113接触的细长的带状(未图示)。

[0060] 另外,在活性物质层108中,氧化膜也可以设置在第一区域113与多个晶须状的活性物质之间。但是,从电极100的导电性的观点来看,优选不设置该氧化膜。

[0061] 石墨烯116具有富于柔软性的特征,而与多个晶须状的活性物质接触。因此,在活性物质层108具备石墨烯116的电极100中,即使多个晶须状的活性物质的体积伴随离子的吸留及释放而变化,也可以因石墨烯116缓和由该体积变化导致的应力,而可以防止由于反复进行充放电导致的晶须状活性物质的微粉化及剥离。因为石墨烯116还具有机械强度高的特征,所以具备石墨烯116的电极100可以防止由物理冲击导致的晶须状活性物质的弯折或裂开(也可以防止晶须状活性物质的微粉化及剥离)。因此,通过使用电极100,可以抑制由物理冲击或反复进行充放电导致的充放电容量的下降,而可以制造循环特性得到提高的蓄电装置。

[0062] 另外,因为石墨烯116具有高导电率(电子迁移率)的特征,并接触多个晶须状的活性物质,所以在电极100中石墨烯116可用作导电助剂。就是说,因为石墨烯116用作伴随离子的吸留及释放而产生的电子的传导通路,所以电极100具有优良的导电性。因此,通过使用电极100,可以制造能够进行高速充放电且充放电容量得到提高的蓄电装置。

[0063] 另外,因为石墨烯116接触活性物质层108中的多个晶须状的活性物质,所以例如即使晶须状活性物质弯折或裂开(晶须状活性物质被微粉化及剥离),也维持该晶须状活性物质与该石墨烯116接触的状态,由此电极100内的电子的导电通路不断裂,而可以通过石墨烯116集电。就是说,即使晶须状活性物质弯折或裂开(晶须状活性物质被微粉化及剥离),也可以抑制导电层103与活性物质层108之间的导电率(即,电极100的导电率)的下降。

[0064] 另外,因为石墨烯116本身具有能够吸留离子的容量,所以具备石墨烯116的电极100被用作其容量比不具备石墨烯116时的容量高的电极。因此,通过使用电极100,可以制造充放电容量得到提高的蓄电装置。

[0065] 另外,在电极100中,因为石墨烯116接触多个晶须状的活性物质,所以也可以说是由石墨烯116粘合多个晶须状的活性物质。就是说,石墨烯116还用作粘合剂。如上所述,电极100以不使用已知的导电助剂(乙炔黑等)或粘合剂的方式构成电极。由此,电极100可以增高在电极体积或电极重量中所占的活性物质层108的比例,而可以用作高容量电极。因此,通过使用电极100,可以制造充放电容量得到提高的蓄电装置。

[0066] 另外,石墨烯116的耐热性也高。因此,电极100可以通过进行加热处理而降低电极中的水分浓度。再者,在将电极100安装在蓄电装置中时,因为电极100的石墨烯116吸收电解液的能力低,所以不容易发生由石墨烯116的膨胀导致的电极100的变形及破坏。

[0067] <电极100的制造方法>

[0068] 接着,说明本发明的一个方式的电极100的制造方法。

[0069] 在衬底101上形成导电层103。导电层103可以使用导电材料并适当地利用印刷法、溶胶-凝胶法、涂敷法、喷墨法、CVD法、溅射法或蒸镀法等而形成。另外,导电层103也可以形成为箔状、板状或网状等形状。另外,当导电层103为箔状或板状时,不需要设置衬底101。另外,可以利用辊对辊(Roll-to-Roll)加工形成导电层103。

[0070] 如下所述,根据活性物质层108的形成条件,有时在导电层103的表层的一部分或导电层103的表层的全部形成混合层105。

[0071] 另外,作为导电层103,也可以采用如下叠层结构,该叠层结构包括:衬底101上的由添加有提高耐热性的元素的以铝合金等为代表的高导电性金属材料形成的层;以及层叠在该层上的由形成混合层105的金属形成的层。另外,作为提高耐热性的元素,例如,有铂、铝、铜、硅、钛、钽、铌或钼等。

[0072] 接着,在导电层103上形成活性物质层108。首先,形成多个晶须状的活性物质。多个晶须状的活性物质的材料只要是可以形成为多个晶须状的材料且能够吸留并释放离子的材料,就没有特别的限制。例如,可以使用硅作为该材料,在本实施方式中,说明使用硅作为该材料时的制造方法。

[0073] 可以利用LPCVD(Low Pressure CVD:低压CVD)法形成多个晶须状的活性物质。这里,形成多个晶须状的活性物质时的温度高于400℃且LPCVD装置、衬底101以及导电层103能够耐受的温度以下,即可,优选为500℃以上且低于580℃。另外,在采用图1A所示的方式时,作为温度范围的上限,采用一种温度,该温度低于多个晶须状的活性物质的硅不成为非晶结构的温度。

[0074] 另外,在形成多个晶须状的活性物质时,作为原料气体,使用包含硅的沉积气体。作为含有硅的沉积气体,有氢化硅、氟化硅或氯化硅。具体地说,有 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiF_4 、 SiCl_4 、 Si_2Cl_6 等。另外,也可以使原料气体含有氦、氖、氩、氙等的稀有气体和氢气体中的任何一种以上。

[0075] 另外,形成多个晶须状的活性物质时的压力为10Pa以上1000Pa以下,优选为20Pa以上200Pa以下。但是,在采用图1A所示的方式时,设定为多个晶须状的活性物质的硅成为非晶结构的压力范围,而在采用图1B所示的方式时,设定为多个晶须状的活性物质的硅成

为具有结晶性的结构的压力范围。

[0076] 另外,在含硅沉积气体的流量增加时,沉积速度变快,而容易成为非晶结构,在含硅沉积气体的流量减少时,沉积速度变慢,而容易成为结晶性结构。因此,只要根据沉积速度(沉积速率)适当地选择含硅沉积气体的流量,即可。例如,含硅沉积气体的流量可以为300sccm以上1000sccm以下。

[0077] 另外,在使原料气体包含磷化氢或乙硼烷等时,可以使多个晶须状的活性物质包含赋予一种导电型的杂质元素(磷或硼等)。通过使多个晶须状的活性物质包含赋予一种导电型的杂质元素,可以提高电极100的导电性,而可以制造充放电容量增大的蓄电装置。

[0078] 另外,通过分两次进行利用LPCVD法形成活性物质的工序,容易制造图1B所示的方式。在一次形成活性物质之后,进行加热处理,并且在进行该加热处理之后,再次形成活性物质。通过进行该加热处理,可以在区域107a的全部范围内得到结晶性结构。另外,活性物质的形成条件与上述同样,只要在活性物质的形成条件下的温度范围内进行该加热处理,即可,但是,优选在未供应原料气体的状态下进行该加热处理。

[0079] 这里,在形成混合层105时,因为多个晶须状的活性物质的材料为硅,所以在混合层105中形成硅化物。

[0080] 因为原料气体的活性种(如来源于沉积气体的自由基或氢自由基等)被供应到导电层103的表面,所以硅从多个晶须状的活性物质扩散到导电层103,结果形成混合层105。作为形成硅化物的金属材料,有钛、锆、钪、钒、铌、钽、铬、钼、钴、镍等。由此,作为导电层103的材料,也可以使用在这里举出的金属材料。

[0081] 另外,也可以在导电层103(或混合层105)上预先形成凹凸形状。通过形成凹凸形状,可以增大每单位面积的多个晶须状的活性物质(尤其是区域107b)的形成密度。另外,为了在导电层103上形成凹凸形状,也可以对导电层103进行光刻工序及蚀刻工序。另外,通过将导电层103形成得薄(例如,2nm至100nm左右),可以反映被形成面表面(衬底101)的粗糙度而形成凹凸形状。

[0082] 另外,有时在导电层103上形成由形成导电层103的金属材料的氧化物形成的金属氧化物层(未图示)。这是因为如下缘故:通过在利用LPCVD法形成多个晶须状的活性物质时加热,使氧从LPCVD装置的石英制的反应室侧壁脱离,使得导电层103被氧化。此时,通过将氦、氖、氩或氙等稀有气体填充在该反应室内,可以抑制该金属氧化物层的形成。另外,在形成混合层105时,根据上述理由,也有时在混合层105上形成由包含在混合层105中的金属材料的氧化物形成的金属氧化物层。另外,也可以在形成混合层105之前已在导电层103的表面形成该金属氧化物层。

[0083] 作为上述金属氧化物层的例子,有氧化锆、氧化钛、氧化钪、氧化钒、氧化铌、氧化钽、氧化铬、氧化钼、氧化钨、氧化钴及氧化镍等。另外,在导电层103由钛、锆、铌或钨等形成时,上述金属氧化物层由氧化钛、氧化锆、氧化铌或氧化钨等氧化物半导体形成,由此,可以降低导电层103与混合层105之间和导电层103(或混合层105)与多个晶须状的活性物质之间的至少一个的电阻(也可称为接触电阻),而可以提高电极100的导电性。

[0084] 另外,在使用LPCVD法时,导电层103与活性物质层108(尤其是区域107a)的界面的离子及电子的迁移变得容易,再者,可以提高密合性。另外,可以提高处理量。

[0085] 接着,形成与多个晶须状的活性物质接触的石墨烯116。

[0086] 首先,准备分散有使石墨氧化而得到的氧化石墨的氧化石墨溶液。在本实施方式中,使用被称为Hummers法的氧化法形成该氧化石墨。Hummers法是对石墨粉末添加过锰酸钾的硫酸溶液等而引起氧化反应,以得到氧化石墨溶液的方法。氧化石墨因石墨的碳被氧化而具有环氧基、羰基、羧基、羟基等的官能团。因此,氧化石墨之间的层间距离比石墨长。接着,对氧化石墨溶液施加超声波振动,劈开层间距离长的氧化石墨,而制造分散有氧化石墨烯的溶液(氧化石墨烯溶液),然后去除溶剂,以得到氧化石墨烯。

[0087] 将氧化石墨烯分散在水或*N*-甲基吡咯烷酮(*N*-methylpyrrolidone:NMP)等溶剂中,以得到氧化石墨烯溶液。溶剂优选为极性溶剂。氧化石墨烯的浓度可以为0.1g至10g每1L。另外,因为这些取代基的极性高,所以在具有极性的液体中容易使不同的氧化石墨烯分散,尤其是,氧化石墨烯具有环氧基、羰基、羟基等。另外,也可以使用将市场上销售的氧化石墨烯分散在溶剂中的溶液或市场上销售的氧化石墨烯溶液。所使用的氧化石墨烯的一边长(也称为鳞片尺寸:flake size)优选为10mm一下。

[0088] 接着,将氧化石墨烯溶液形成在多个晶须状的活性物质上。作为将氧化石墨烯溶液形成在多个晶须状的活性物质上的方法,有涂敷法、旋涂法、浸涂法、喷射法、电泳法等。另外,可以组合这些方法中的多个。例如,通过在利用浸涂法在基体上形成氧化石墨烯溶液之后与旋涂法同样使基体旋转,可以提高氧化石墨烯溶液的厚度的均匀性。

[0089] 另外,在将氧化石墨烯形成在如多个晶须状的活性物质那样的具有复杂的曲面或凹凸的活性物质上时,优选使用电泳法。以下,说明使用电泳法的情况。

[0090] 图2是用来说明电泳法的截面图。在容器201中有根据上述方法而得到的分散有氧化石墨烯的溶液(以下称为氧化石墨烯溶液202)。另外,将被形成物203浸渍在氧化石墨烯溶液202中,以该被形成物203为阳极。另外,将成为阴极的导电体204浸渍在氧化石墨烯溶液202中。另外,被形成物203相当于包括衬底101及导电层103的多个晶须状的活性物质。另外,导电体204只要是导电材料如金属材料或合金材料,即可。

[0091] 通过在阳极与阴极之间施加适当的电压(例如,0.5V至20V),在被形成物203的表面,即多个晶须状的活性物质的表面形成氧化石墨烯的层。这是因为如下缘故:氧化石墨烯在极性溶剂中带负电,由此通过施加电压,使带负电的氧化石墨烯被阳极吸引,而附着于被形成物203。此时,不一定必须要固定所施加的电压。另外,通过测量流过阳极与阴极之间的电荷量,可以估算出附着到物体的氧化石墨烯的层的厚度。

[0092] 在得到所需要的厚度的氧化石墨烯的层之后,从氧化石墨烯溶液202抽出被形成物203,并进行干燥。

[0093] 在利用电泳法将氧化石墨烯的层形成在被形成物203的表面时,由于氧化石墨烯的导电率十分低,因此氧化石墨烯很少层叠在已经被氧化石墨烯覆盖的部分,而优先地层叠在未被氧化石墨烯覆盖的部分,使得形成在被形成物203表面的氧化石墨烯的厚度变得实质上均匀。另外,经如下所述的还原处理,形成在被形成物203表面的氧化石墨烯成为电极100的第一区域113。

[0094] 再者,在进行比由氧化石墨烯覆盖住被形成物203的表面所需的时间更长时间的电泳时,已覆盖住被形成物203的氧化石墨烯与分散在氧化石墨烯溶液202中的其他氧化石墨烯相互排斥。结果,氧化石墨烯不是覆盖多个晶须状的活性物质的表面伸展及成长,而是如电极100的第二区域115那样伸展及成长。就是说,氧化石墨烯形成在多个晶须状的活性

物质中的一个晶须状活性物质的侧面的第一区域113与另一个以上的晶须状活性物质的侧面的第一区域113之间。经如下所述的还原处理,该伸展及成长的氧化石墨烯成为电极100的第二区域115。

[0095] 进行电泳的时间(施加电压的时间)只要比由氧化石墨烯覆盖住被形成物203的表面所需的时间更长,即可,例如为0.5分钟以上30分钟以下,优选为5分钟以上20分钟以下。

[0096] 接着,通过进行还原处理,使氧的一部分从所形成的氧化石墨烯脱离。作为还原处理,在真空、空气或惰性气体(氮或稀有气体等)等还原性气氛中,在150℃以上,优选为200℃以上的温度下进行加热。加热温度越高氧化石墨烯的还原性越高,或者,加热时间越长氧化石墨烯的还原性越高,从而越能得到高纯度(即,碳以外的元素的浓度低)的石墨烯116。注意,还应该根据氧化石墨烯与被形成物203之间的反应性决定加热温度。另外,氧化石墨烯已知在150℃的温度下还原。

[0097] 另外,加热温度越高,或者,加热时间越长,越促进缺陷的修复,越提高导电性。在本发明人的测定中,例如,在加热玻璃衬底上的氧化石墨烯而使其还原到石墨烯时,加热温度100℃(1小时)下的石墨烯的电阻率为240MΩcm左右,加热温度200℃(1小时)下的石墨烯的电阻率为4kΩcm左右,加热温度300℃(1小时)下的石墨烯的电阻率为2.8Ωcm左右。上述电阻率都是通过利用范德堡法(van der pauw法)测定而得到的8个样品的平均值。

[0098] 另外,因为在Hummers法中使用过锰酸钾的硫酸溶液处理石墨,所以氧化石墨还与砷基等官能团键合,但是该官能团的脱离(分解)发生在200℃以上300℃以下,优选为200℃以上250℃以下。由此,优选在200℃以上的温度下进行还原处理。

[0099] 石墨烯的导电性如上所述那样根据还原处理的温度而变化,但是,除了上述以外,柔软性或强度等也根据还原处理的温度而变化。还原处理的温度可以根据所需要的导电性、柔软性、强度等而决定。另外,在使用导电性不充分的石墨烯代替粘合剂时,优选添加必要量的已知导电助剂(如乙炔黑等),以补充导电性。

[0100] 通过上述还原处理而形成的氧化石墨烯成为石墨烯116。此时,关于石墨烯116,因为相邻的氧化石墨烯结合而形成更巨大的网状或片状的网络,所以形成第一区域113及第二区域115。尤其是,第一区域113即使在复杂的曲面或具有凹凸的活性物质的表面也形成大致均匀的厚度。另外,经上述还原处理,鳞片尺寸的纵横比极高的氧化石墨烯形成细长的线状的第二区域115。

[0101] 因此,在活性物质层108的任意范围内,第一区域113与第二区域115接触,并且在活性物质层108的平面视上,在多个晶须状的活性物质中部分形成空隙(也可称为空间)。

[0102] 另外,例如,也可以只使用浸涂法形成电极100的第二区域115。但是,因为浸涂法有可能不能将具有复杂的曲面或凹凸的活性物质高效地浸渍在氧化石墨烯溶液中,所以通过在进行短时间内(如0.5分钟左右)的上述电泳处理以形成第一区域113之后进行浸涂法,可以与只使用浸涂法的情况相比更高效地制造电极100。

[0103] 经上述工序,可以形成活性物质层108。另外,优选的是,在多个晶须状的活性物质的表面不被氧化的气氛中,进行从形成多个晶须状的活性物质的工序到形成石墨烯116的工序(尤其是形成氧化石墨烯的工序)。这是因为氧化膜形成在多个晶须状的活性物质与第一区域113之间,这会导致电极100的导电性的降低的缘故。

[0104] 经上述工序,可以制造循环特性及充放电容量优良的蓄电装置用电极。

[0105] 另外,虽然在上述中将本发明的一个方式的电极用作蓄电装置用电极,但是也可以将本发明的一个方式的电极用于其他用途。例如,也可以将该电极的活性物质层用作光电转换装置的光电转换层,或者,也可以将该电极的活性物质层用作抗反射膜。

[0106] 本实施方式可以与其他实施方式或实施例所记载的结构适当地组合而实施。

[0107] 实施方式2

[0108] 在本实施方式中,参照附图说明与实施方式1所说明的电极不同的本发明的一个方式的电极。

[0109] 本实施方式所说明的电极200与实施方式1所说明的电极100不同之处就是:所形成的石墨烯的形状。在本实施方式中,适当地使用用于电极100的符号说明电极200。

[0110] 图10A和10B是示出本实施方式所说明的电极200的截面示意图。与实施方式1所说明的电极100同样,电极200具有衬底101、设置在衬底101上的导电层103以及设置在导电层103上的活性物质层108。

[0111] 与实施方式1说明的电极100同样,活性物质层108包括具有区域107a及区域107b的多个晶须状的活性物质;以及具有第一区域113及第二区域115且与该多个晶须状的活性物质接触的石墨烯116。

[0112] 区域107a形成为与导电层103接触,而区域107b形成为从区域107a突出且无序地分散。因此,活性物质层108具有沿多个晶须状的活性物质的形状的微细的表面结构。

[0113] 与电极100同样,也可以在电极200的导电层103上设置有与活性物质层108(尤其是多个晶须状的活性物质)起反应而形成在导电层103的表层的一部分或全部的混合层105。

[0114] 与电极100同样,在电极200的活性物质层108中,多个晶须状的活性物质优选由具有结晶性的结构的芯109和具有非晶结构的外壳111形成。

[0115] 作为结晶性结构的特征在于:具有优良的导电性及离子迁移率,从而每单位质量的离子的吸留速度及释放速度快。非晶结构的特征在于:对伴随离子的吸留及释放而发生的体积变化具有耐受性(例如,缓和伴随体积变化导致的应力)。

[0116] 因此,通过使用具备具有芯109及外壳111的多个晶须状的活性物质的电极200,可以制造输出特性、充放电容量以及循环特性得到提高的蓄电装置。

[0117] 另外,在电极200的活性物质层108中,芯109及外壳111的结构与电极100同样。

[0118] 另外,在电极200中,多个晶须状的活性物质的详细结构与电极100同样。例如,有关芯或外壳的详细结构、有关长边方向的截面形状及被横切时的截面形状的详细结构等与电极100同样。

[0119] 如图10A所示,区域107a的一部分(导电层103与芯109接触的部分以外的区域)也可以与外壳111同样包括非晶结构。另外,区域107a也可以包括具有结晶性的结构。另外,也可以在区域107a中包含导电层103的材料和混合层105的材料中的一个或两者。

[0120] 另外,如图10B所示,电极200也可以采用如下结构:区域107a的与导电层103接触一侧的区域与芯109同样包括具有结晶性的结构。另外,区域107a也可以包括非晶结构。另外,区域107a也可以包含导电层103的材料和混合层105的材料中的一个或两者。

[0121] 在电极200采用图10A所示的方式时,与图10B所示的方式相比,可以提高导电层103与区域107a之间的密合性。因此,可以防止由于反复进行充放电而导致的电极200(尤其

是晶须状活性物质)的微粉化及剥离,而可以制造循环特性进一步得到提高的蓄电装置。

[0122] 另外,在电极200采用图10B所示的方式时,与图10A所示的方式相比,作为电极200整体,可以进一步提高导电性。就是说,可以制造输出特性进一步得到提高的蓄电装置。

[0123] 关于电极200中的活性物质层108,因为区域107b从区域107a突出,所以活性物质层108表面积比板状活性物质层大。另外,因为在活性物质层108中设置有石墨烯116,所以其表面积进一步增大。就是说,在将电极200安装在蓄电装置中时,能够进行高速充放电,而可以制造充放电容量进一步得到提高的蓄电装置。

[0124] 电极200的活性物质层108具有与多个晶须状的活性物质接触的石墨烯116,该石墨烯116具有第一区域113及第二区域115。第一区域113覆盖多个晶须状的活性物质的每一个。具体地说,第一区域113不仅覆盖区域107b的突出部分的活性物质的表面,而且还覆盖区域107a的表面。另外,第一区域113的厚度也可以不在全范围内固定,而具有不均匀性。

[0125] 第二区域115形成在多个晶须状的活性物质中的一个晶须状活性物质的顶部的第一区域113与其他一个以上的晶须状活性物质的侧面或顶部的第一区域113之间。因为第一区域113与第二区域115在活性物质层108的任意的所有范围内接触,所以在活性物质层108的平面视上,石墨烯116形成为在多个晶须状的活性物质上连续地扩展(未图示平面视)。换言之,石墨烯116形成为在活性物质层108(多个晶须状的活性物质)的平面方向上均匀地扩展,并与多个晶须状的活性物质接触。另外,在本说明书中,“顶部”是指在区域107b中至少包括顶点及顶面的晶须状活性物质的区域。就是说,该顶部具有不少的包括晶须状活性物质的侧面的区域。另外,第二区域115的厚度也可以不在全范围内固定,而具有不均匀性。

[0126] 另外,在电极200的石墨烯116中,第一区域113与第二区域115的境界不清楚。在图10A和10B中,在第一区域113与第二区域115接合的部分中,为了清楚了解,由虚线区别第一区域113与第二区域115。

[0127] 如图10A和10B的链式线所示,石墨烯116中的第二区域115也可以设置在一个晶须状活性物质的侧面的第一区域113与区域107a的表面的第一区域113之间。

[0128] 另外,在活性物质层108中,氧化膜也可以设置在第一区域113与多个晶须状的活性物质之间。但是,从电极200的导电性的观点来看,优选不设置该氧化膜。

[0129] 因为石墨烯116具有富于柔软性的特征,并与多个晶须状的活性物质接触,所以可以防止由于反复进行充放电导致的晶须状活性物质的微粉化及剥离。因为石墨烯116还具有机械强度高的特征,所以具备石墨烯116的电极200可以防止由物理冲击导致的晶须状活性物质的弯折或裂开(也可以防止晶须状活性物质的微粉化及剥离)。因此,通过使用电极200,可以制造能够进行高速充放电且充放电容量得到提高的蓄电装置。

[0130] 在电极200中,石墨烯116形成为在活性物质层108(多个晶须状的活性物质)的平面方向上均匀地扩展,并与多个晶须状的活性物质接触,从而石墨烯116与晶须状活性物质接触的区域广,来可以抑制导电率的下降。因此,通过使用电极200,可以抑制由物理冲击或反复进行充放电导致的充放电容量的下降,而可以制造循环特性得到提高的蓄电装置。

[0131] 另外,石墨烯116也具有能够吸留离子的容量,该石墨烯116的容量因所形成的石墨烯116的形状(面积)而增减。例如,与在活性物质层108中部分有空隙(也可称为空间)的情况(参照图1A和1B)相比,在石墨烯116在活性物质层108的平面方向上均匀地扩展的情况(参照图10A和10B)下,活性物质层108的平面视上的石墨烯116的面积更大,从而石墨烯116

的容量更大。另外,石墨烯116的容量因其厚度而增减。在石墨烯116在活性物质层108(多个晶须状的活性物质)的平面方向上均匀地扩展的情况(参照图10A和10B)下,石墨烯116的厚度更厚。就是说,在石墨烯116在活性物质层108(多个晶须状的活性物质)的平面方向上均匀地扩展的情况下,电极的容量至少增加了石墨烯116的容量。因此,通过使用电极200,可以制造充放电容量得到提高的蓄电装置。

[0132] 另外,在电极200中,也可以说是由石墨烯116粘合多个晶须状的活性物质。就是说,石墨烯116还用作粘合剂。电极200以不使用已知的导电助剂(乙炔黑等)或粘合剂的方式构成电极。由此,电极200可以增高在电极体积或电极重量中所占的活性物质层108的比例,而可以用作高容量电极。因此,通过使用电极200,可以制造充放电容量得到提高的蓄电装置。

[0133] 另外,石墨烯116的耐热性也高。因此,电极200可以通过进行加热处理而降低电极中的水分浓度。再者,在将电极200安装在蓄电装置中时,因为电极200的石墨烯116吸收电解液的能力低,所以不容易发生由石墨烯116的膨胀导致的电极200的变形及破坏。

[0134] 可以使用与实施方式1所记载的电极100同样的制造方法制造电极200。

[0135] 另外,也可以将本实施方式所说明的电极用于其他用途。例如,也可以将该电极的活性物质层用作光电转换装置的光电转换层,或者,也可以将该电极的活性物质层用作抗反射膜。

[0136] 本实施方式可以与其他实施方式或实施例所记载的结构适当地组合而实施。

[0137] 实施方式3

[0138] 在本实施方式中,说明本发明的一个方式的蓄电装置。

[0139] 本发明的一个方式的蓄电装置至少由正极、负极、分离器以及电解液构成,作为该负极安装实施方式1所记载的电极。

[0140] 电解液是包含电解质盐的非水溶液或包含电解质盐的水溶液。该电解质盐只要是包含作为载流子离子的碱金属离子、碱土金属离子、铍离子或镁离子的电解质盐即可。作为碱金属离子,例如有锂离子、钠离子或钾离子。作为碱土金属离子,例如有钙离子、锶离子或钡离子。在本实施方式中,该电解质盐为包含锂离子的电解质盐(以下称为含锂电解质盐)。

[0141] 通过采用上述结构,可以得到锂离子二次电池或锂离子电容器。

[0142] 这里,参照附图说明锂离子二次电池。

[0143] 图3A示出蓄电装置300的结构的一个例子。另外,图3B是沿图3A的链式线X-Y的截面图。

[0144] 图3A所示的蓄电装置300在外装部件302的内部具有蓄电元件(storage cell)304。另外,蓄电装置300还具有与蓄电元件304连接的端子部306及308。外装部件302可以使用层压薄膜、高分子薄膜、金属薄膜、金属壳、塑料壳等。

[0145] 如图3B所示,蓄电元件304包括负极310、正极312、设置在负极310与正极312之间的分离器314、填充在外装部件302中的电解液316。

[0146] 负极310包括负极集电器315及负极活性物质层317。负极活性物质层317形成在负极集电器315中的一个或两者的面上。另外,负极集电器315与端子部308连接,端子部308的一部分露出在外装部件302的外侧。

[0147] 正极312包括正极集电器318及正极活性物质层320。正极活性物质层320形成在正

极集电器318中的一个或两者的面上。另外,除了正极集电器318及正极活性物质层320以外,正极312也可以包含粘合剂及导电助剂。另外,正极集电器318与端子部306连接。另外,端子部306及端子部308的一部分露出在外装部件302的外侧。

[0148] 另外,虽然在本实施方式中作为蓄电装置300示出外部形状为密封的薄型蓄电装置,但并不局限于此,蓄电装置300的外部形状也可以为纽扣型、圆筒型或角型等各种形状。另外,在本实施方式中,虽然示出层叠有正极、负极和分离器的结构,但是也可以采用卷绕有正极、负极和分离器的结构。

[0149] 作为正极集电器318,可以使用将铝或不锈钢等导电材料形成为箔形、板形、网形等的正极集电器。另外,也可以将形成在其他衬底上的导电层剥离,而将该剥离的导电层用作正极集电器318。

[0150] 作为正极活性物质层320的材料,可以使用 LiFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiMnPO_4 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 等的锂化合物。另外,当载流子离子是锂离子以外的碱金属离子、碱土金属离子、铍离子或镁离子时,作为正极活性物质层320,也可以使用碱金属(例如钠或钾等)或碱土金属(例如,钙、锶、钡等)、铍或镁代替所述锂化合物中的锂。

[0151] 另外,通过利用涂敷法或物理气相沉积法(如溅射法)在正极集电器318上形成正极活性物质层320,可以制造正极312。为了使用涂敷法形成正极活性物质层320,将导电助剂(如乙炔黑(AB))、粘合剂(如聚偏氟乙烯(PVDF))等混合在上述列举的正极活性物质层320中而形成膏,并将该膏涂敷在正极集电器318上而使其干燥。当需要时,优选进行加压成形。

[0152] 作为导电助剂,使用不会在蓄电装置中引起化学变化的导电材料即可。例如,可以使用:黑铅、碳纤维等碳类材料;铜、镍、铝或银等金属材料;或上述物质的混合物的粉末、纤维等。

[0153] 作为粘合剂,有如下物质:淀粉、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、再生纤维素、二乙酸纤维素等多糖类;聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、EPDM(Ethylene Propylene Diene Monomer:乙烯丙烯二烯单体)橡胶、磺化EPDM橡胶、丁苯橡胶、聚丁橡胶、氟橡胶等乙烯基聚合物;以及聚环氧乙烷等聚醚等。

[0154] 另外,也可以对正极活性物质层320混合石墨烯或多层石墨烯代替导电助剂及粘合剂而形成膏。另外,也可以对石墨烯及多层石墨烯添加钾等碱金属。另外,如实施方式1所示,通过利用Hummers法制造氧化石墨烯,并对该氧化石墨烯进行还原处理,得到该石墨烯及多层石墨烯。

[0155] 像这样,通过使用石墨烯或多层石墨烯代替导电助剂及粘合剂,可以降低正极312中的导电助剂及粘合剂的含量。就是说,可以降低正极312的重量,结果,可以增大相对于电极的重量的锂离子二次电池的充放电容量。

[0156] 严密地说,“活性物质”只是指有关作为载流子的离子的嵌入及脱嵌的物质。但是,在本说明书中,在使用涂敷法形成正极活性物质层320的情况下,为方便起见,除了正极活性物质层320的材料,即本来的“正极活性物质”以外,还包括导电助剂或粘合剂等而将其称为正极活性物质层320。

[0157] 负极310可以应用实施方式1或实施方式2所记载的电极100或电极200。就是说,在

负极310中,使用实施方式1或实施方式2所示的导电层103和混合层105中的一个或两者作为负极集电器315,并使用实施方式1或实施方式2所示的活性物质层108作为负极活性物质层317。另外,图1A和1B所示的电极100或图10A和10B所示的电极200采用只在用作集电器的导电层103中的一个面上形成有活性物质层108的方式,但是不局限于此,也可以采用在导电层103的另一个面上形成有活性物质层108的方式。例如,在LPCVD装置中,通过边利用框状基座保持负极集电器315边利用硅半导体形成活性物质层,可以在负极集电器315的双面上同时形成活性物质层,从而在使用负极集电器315的双面构成电极时可以减少工序数。

[0158] 另外,也可以对负极活性物质层317进行锂的预掺杂。作为用锂进行预掺杂的方法,可以采用通过溅射法在负极活性物质层317的表面形成锂层的方法。或者,通过在负极活性物质层317的表面设置锂箔,也可以用锂对负极活性物质层317进行预掺杂。

[0159] 如上所述,电解液316是包含电解质盐的非水溶液或包含电解质盐的水溶液。尤其是在锂离子二次电池中,使用具有作为载流子离子的锂离子的含锂电解质盐。例如,有 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等的锂盐。另外,当载流子离子是锂离子以外的碱金属离子或碱土金属离子时,作为电解液316的溶质,可以使用碱金属盐(例如钠盐或钾盐等)或碱土金属盐(例如,钙盐、锶盐或钡盐等)、铍盐或镁盐等。

[0160] 另外,电解液316优选是包含电解质盐的非水溶液。就是说,作为电解液316的溶剂,优选使用非质子有机溶剂。作为非质子有机溶剂的典型例子,有碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 γ -丁内酯、乙腈、二甲氧基乙烷及四氢呋喃等,可以使用它们中的一种或多种。再者,作为非质子有机溶剂,也可以使用一个离子液体或多个离子液体。因为离子液体具有难燃性及难挥发性,所以可以抑制蓄电装置300的内部温度上升时的蓄电装置300的破裂或发火等,而可以提高安全性。

[0161] 另外,通过使用包含电解质盐的被凝胶化的高分子材料作为电解液316,包括漏液性的安全性得到提高,由此可以实现蓄电装置300的薄型化及轻量化。作为被胶凝化的高分子材料的典型例子,有硅凝胶、丙烯凝胶、丙烯腈凝胶、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯或氟类聚合物等。

[0162] 另外,作为电解液316,可以使用 Li_3PO_4 等的固体电解质。

[0163] 分离器314使用绝缘多孔体。例如,分离器314可以使用如下材料:纸、无纺布、玻璃纤维、陶瓷、使用尼龙(聚酰胺)、维尼纶(聚乙烯醇类纤维)、聚酯、丙烯酸树脂、聚烯烃、聚氨酯等的合成纤维等。但是,需要选择不溶解于电解液316中的材料。

[0164] 在锂离子二次电池中,记忆效应小,能量密度高且充放电容量大。另外,输出电压高。由此,可以实现小型化及轻量化。另外,因反复进行充放电而导致的退化少,因此可以长时间地使用而可以缩减成本。

[0165] 在将本发明的一个方式的蓄电装置用作锂离子电容器时,可以使用可逆地吸附及脱离锂离子和阴离子中的一个或两者的材料代替正极活性物质层320。作为该材料的典型例子,有活性炭、黑铅、导电高分子、多并苯有机半导体(PAS)等。

[0166] 在本发明的一个方式的蓄电装置的正极及负极中,集电器与活性物质层的密合性高,由此可以弯折电极,而可以制造具有挠性的蓄电装置。

[0167] 本实施方式可以与其他实施方式或实施例所记载的结构适当地组合而实施。

[0168] 实施方式4

[0169] 本发明的一个方式的蓄电装置能够用作利用电力驱动的各种各样的电气设备的电源。

[0170] 作为使用本发明的一个方式的蓄电装置的电气设备的具体例子,可以举出:显示装置;照明装置;桌上型或笔记本型个人计算机;再生存储在DVD(Digital Versatile Disc:数字通用光盘)等记录介质中的静态图像或动态图像的图像再生装置;移动电话;便携式游戏机;便携式信息终端;电子书阅读器;摄像机;数码相机;微波炉等高频加热装置;电饭煲;洗衣机;空调器等的空调设备;电冰箱;电冷冻箱;电冷藏冷冻箱;以及DNA保存用冷冻箱或透析装置等医疗用电气设备等。另外,利用来自蓄电装置的电力通过电动机推进的移动体等也包括在电气设备的范畴内。作为上述移动体,例如可以举出:电动汽车;一并具有内燃机和电动机的混合型汽车(hybrid vehicle);以及包括电动辅助自行车的电动自行车等。

[0171] 另外,作为用来供应几乎全部耗电量的蓄电装置(也称为主电源),上述电气设备能够使用本发明的一个方式的蓄电装置。或者,作为在来自上述主电源或商业电源的电力供应停止的情况下能够进行对电气设备的电力供应的蓄电装置(也称为不间断电源),上述电气设备能够使用本发明的一个方式的蓄电装置。或者,作为与来自上述主电源或商业电源的对电气设备的电力供应并行地将电力供应到电气设备的蓄电装置(也称为辅助电源),上述电气设备能够使用本发明的一个方式的蓄电装置。

[0172] 图4示出上述电气设备的具体结构。在图4中,显示装置5000是使用本发明的一个方式的蓄电装置5004的电气设备的一个例子。具体地说,显示装置5000相当于TV广播接收用显示装置,具有框体5001、显示部5002、扬声器部5003和蓄电装置5004等。本发明的一个方式的蓄电装置5004设置在框体5001的内部。显示装置5000既能够接受来自商业电源的电力供应,又能够使用蓄积在蓄电装置5004中的电力。因此,即使当由于停电等而不能接受来自商业电源的电力供应时,通过将本发明的一个方式的蓄电装置5004用作不间断电源,也可以利用显示装置5000。

[0173] 作为显示部5002,能够使用液晶显示装置、在每个像素中具备有机EL元件等发光元件的发光装置、电泳显示装置、DMD(Digital Micromirror Device:数字微镜装置)、PDP(Plasma Display Panel:等离子体显示面板)、FED(Field Emission Display:场致发射显示器)等的半导体显示装置。

[0174] 另外,显示装置包括除了TV广播接收用以外的、个人计算机用或广告显示用等的信息显示用显示装置。

[0175] 在图4中,安装型照明装置5100是使用本发明的一个方式的蓄电装置5103的电气设备的一个例子。具体地说,照明装置5100具有框体5101、光源5102和蓄电装置5103等。虽然在图4中例示蓄电装置5103设置在装有框体5101及光源5102的天花板5104的内部的情况,但是蓄电装置5103也可以设置在框体5101的内部。照明装置5100既能够接受来自商业电源的电力供应,又能够使用蓄积在蓄电装置5103中的电力。因此,即使当由于停电等而不能接受来自商业电源的电力供应时,通过将本发明的一个方式的蓄电装置5103用作不间断电源,也可以利用照明装置5100。

[0176] 另外,虽然在图4中例示设置在天花板5104的安装型照明装置5100,但是本发明的一个方式的蓄电装置既能够用于设置在除天花板5104以外的例如侧壁5105、地板5106或窗

户5107等的安装型照明装置,又能够用于桌上型照明装置等。

[0177] 另外,作为光源5102,能够使用利用电力而人工地得到光的人工光源。具体地说,作为上述人工光源的一个例子,可以举出白炽灯、荧光灯等的放电灯以及LED或有机EL元件等的发光元件。

[0178] 在图4中,具有室内机5200及室外机5204的空调器是使用本发明的一个方式的蓄电装置5203的电气设备的一个例子。具体地说,室内机5200具有框体5201、送风口5202和蓄电装置5203等。虽然在图4中例示蓄电装置5203设置在室内机5200中的情况,但是蓄电装置5203也可以设置在室外机5204中。或者,也可以在室内机5200和室外机5204的双方中设置蓄电装置5203。空调器既能够接受来自商业电源的电力供应,又能够使用蓄积在蓄电装置5203中的电力。尤其是,在室内机5200和室外机5204的双方中设置有蓄电装置5203的情况下,即使当由于停电等不能接受来自商业电源的电力供应时,通过将本发明的一个方式的蓄电装置5203用作不间断电源,也可以利用空调器。

[0179] 另外,虽然在图4中例示由室内机和室外机构成的分体式空调器,但是也能够将本发明的一个方式的蓄电装置用于在一个框体中具有室内机的功能和室外机的功能的一体式空调器。

[0180] 在图4中,电冷藏冷冻箱5300是使用本发明的一个方式的蓄电装置5304的电气设备的一个例子。具体地说,电冷藏冷冻箱5300具有框体5301、冷藏室门5302、冷冻室门5303和蓄电装置5304等。在图4中,蓄电装置5304设置在框体5301的内部。电冷藏冷冻箱5300既能够接受来自商业电源的电力供应,又能够使用蓄积在蓄电装置5304中的电力。因此,即使当由于停电等不能接受来自商业电源的电力供应时,通过将本发明的一个方式的蓄电装置5304用作不间断电源,也可以利用电冷藏冷冻箱5300。

[0181] 另外,在上述电气设备中,微波炉等高频加热装置和电饭煲等电气设备在短时间内需要高功率。因此,通过将本发明的一个方式的蓄电装置用作用以辅助商业电源不能充分供应的电力的辅助电源,能够防止使用电气设备时商业电源的总开关跳闸。

[0182] 另外,在不使用电气设备的时间段,尤其是在商业电源的供应源能够供应的总电能中的实际使用的电能的比率(称为电力使用率)低的时间段中,将电力蓄积在蓄电装置中,由此能够抑制在上述时间段以外电力使用率增高。例如,在为电冷藏冷冻箱5300的情况下,在气温低且不进行冷藏室门5302或冷冻室门5303的开关的夜间,将电力蓄积在蓄电装置5304中。并且,在气温变高且进行冷藏室门5302或冷冻室门5303的开关的白天,通过将蓄电装置5304用作辅助电源,能够将白天的电力使用率抑制为较低。

[0183] 本实施方式可以与其他实施方式或实施例所记载的结构适当地组合而实施。

[0184] 实施例1

[0185] 在本实施例中,说明制造本发明的一个方式的蓄电装置用电极来评价的结果。另外,在本实施例中,参照图1A和1B、图2以及它们中的符号进行说明。

[0186] 在本实施例中,作为导电层103,使用钛片(纯度为99.5%,厚度为0.1mm)。因此,在本实施例中,不使用衬底101。另外,通过将该钛箔浸渍在0.5%氢氟酸溶液中10分钟,对其表面进行清洗处理。

[0187] 接着,以硅为多个晶须状的活性物质的材料,在钛片上形成多个晶须状的活性物质,该多个晶须状的活性物质包括由结晶性结构的硅(以下称为结晶硅)构成的芯109和由

非结晶性结构的硅(以下称为非晶硅)构成的外壳111。另外,在本实施例中,如图1A所示,形成多个晶须状的活性物质,其与钛片的界面的一部分与外壳111同样由非晶硅构成。

[0188] 具体地说,在钛片上利用LPCVD法形成多个晶须状的活性物质。在该LPCVD法中,将硅烷气体及氮气体作为原料气体引入到反应室内,其流量为 $\text{SiH}_4/\text{N}_2=300\text{sccm}/300\text{sccm}$,将反应室内的压力设定为150Pa,并且将反应室内的温度设定为550℃。使用由石英构成的反应室。在钛片升温时,将氩气体引入到反应室内。

[0189] 接着,准备分散有氧化石墨烯的溶液(相当于图2中的氧化石墨烯溶液202)。该溶液可以通过在如实施方式1所述那样利用Hummers法形成氧化石墨之后施加超声波振动而形成。在本实施例中,使用市场上销售(Graphene Supermarket)的氧化石墨烯水溶液(浓度:0.275mg/ml,鳞片尺寸:0.5mm至5mm)。

[0190] 接着,使用实施方式1所记载的电泳法在上述多个晶须状的活性物质的周围形成氧化石墨烯。具体地说,将上述形成有多个晶须状活性物质的钛片浸渍在氧化石墨烯溶液202中,并且,作为电极浸渍有不锈钢板(参照图2)。这里,将钛片与不锈钢板之间的距离设定为1cm。并且,将钛片用作阳极,将不锈钢板用作阴极,施加10V的电压15分钟。流过阳极与阴极之间的电荷量为0.223C。另外,所形成的包括钛片的多个晶须状的活性物质相当于图2中的被形成物203。

[0191] 然后,抽出该钛片,使该钛片干燥,并且在真空(0.1Pa以下)中且在300℃的温度下加热10小时。以经上述工序制造的样品为电极A。

[0192] 观察电极A的表面的任意部分,而将该部分的平面SEM(Scanning Electron Microscope:扫描电子显微镜)图像示出于图5A和5B。图5A的放大率为1000倍,而图5B的放大率为3000倍。

[0193] 如图5A和5B所示,电极A在钛片上有多个晶须状的活性物质。有的晶须状活性物质的顶部弯曲。晶须状活性物质的长边方向不一致。

[0194] 通过拉曼光谱法,无论对晶须状活性物质的测定位置如何,都观察到石墨烯的特征的D能带和G能带的峰值,所以可以认为多个晶须状的活性物质的表面都被石墨烯覆盖(相当于图1A和1B中的第一区域113)。

[0195] 另外,在电极A中确认到相当于图1A和1B(电极100)的第二区域115的石墨烯,尤其是在图5A的虚线部下方的区域中显著地观察到石墨烯。在该区域中,该石墨烯形成在一个晶须状活性物质的侧面的第一区域113与其他一个以上的活性物质的侧面的第一区域113之间。

[0196] 另外,第二区域115形成为分散在多个晶须状的活性物质的范围内。就是说,在多个晶须状的活性物质的范围内也存在着没有第二区域115的活性物质。由此可知,在电极A的活性物质层108中部分存在着空隙(也可称为空间)。

[0197] 接着,示出电极A的任意部分中的截面TEM(Transmission Electron Microscope:透射式电子显微镜)图像(参照图6A)。图6A的放大率为20500倍。

[0198] 如图6A所示,在电极A中,相当于图1A的区域107a及图1A的区域107b的多个晶须状的活性物质形成在钛片(导电层103)上。另外,在图6A和6B中,以区域107a表示相当于图1A的区域107a的区域。另外,在多个晶须状的活性物质的周围形成有在观察时进行蒸镀处理而成的碳蒸镀膜。

[0199] 另外,还确认到图6A所示的区域107a为非晶结构。另外,多个晶须状的活性物质具有结晶性的结构的芯(相当于图1A中的芯109a)和非晶结构的外壳(相当于图1A中的外壳111a)。根据图6A的对比度的差异,可以辨别结晶性结构与非晶结构。

[0200] 图6B示出图6A的虚线四角部的放大图。另外,图6B的放大率为2050000倍。由图6B可知,在电极A中,在晶须状活性物质的周围形成有相当于图1A和1B的第一区域113的石墨烯。该石墨烯的厚度大约为2nm至3nm。另外,在图6B中,在该晶须状活性物质与该石墨烯之间形成有自然氧化膜。

[0201] 再者,图7A示出电极A的与图6A所示的部分不同的部分中的截面TEM图像。在图7A中,与图6A同样,多个晶须状的活性物质形成在钛片(导电层103)上。另外,晶须状活性物质具有结晶性的结构的芯(相当于图1A中的芯109a)和具有非晶结构的外壳(相当于图1A中的外壳111a)。

[0202] 图7B示出图7A的点X的区域中的放大图。图7B的放大率为2050000倍。由图7B可知,在电极A中形成有相当于图1A和1B的第二区域115的石墨烯。该石墨烯的厚度大约为4.6nm至5.6nm,该厚度厚于图6B所示的形成在多个晶须状的活性物质的周围的石墨烯(第一区域113)的厚度。另外,在第二区域115上形成有在观察时进行蒸镀处理而成的碳蒸镀膜。另外,在多个晶须状的活性物质与第二区域115的石墨烯之间观察到空隙。另外,图7B的黑色区域相当于在观察时附着的加工残渣。

[0203] 另外,在电极A中确认到相当于图10A和10B(电极200)的第二区域115的石墨烯。尤其是在图5A的虚线部上方的区域中,观察到多数石墨烯。在该区域中,该石墨烯116形成为在多个晶须状的活性物质上连续地扩展。就是说,石墨烯116形成为在活性物质层108(多个晶须状的活性物质)的平面方向上均匀地扩展,并与多个晶须状的活性物质接触。

[0204] 由本实施例可知,关于本发明的一个方式的蓄电装置用电极,在多个晶须状的活性物质中设置有具有结晶性的结构的芯,并且在多个晶须状的活性物质之间设置有具有高导电率(高电子迁移率)的石墨烯。因此,本发明的一个方式的蓄电装置用电极具有优良的电特性。

[0205] 另外,由本实施例可知,在本发明的一个方式的蓄电装置用电极中,在导电层与活性物质层(尤其是多个晶须状的活性物质)之间设置有非晶结构的活性物质及非晶结构的外壳。因此,本发明的一个方式的蓄电装置用电极可以说是即使由离子的吸留及释放导致其活性物质层的体积变化也不容易引起微粉化及剥离等电极的结构破坏的。

[0206] 实施例2

[0207] 在本实施例中,说明本发明的一个方式的蓄电装置的电特性。具体地说,制造锂离子二次电池作为该蓄电装置进行评价。

[0208] 以下,参照图8说明所制造的硬币型的二次电池的制造方法。

[0209] 如图8所示,硬币型二次电池包括电极401、参照电极403、分离器405、电解液(未图示)、框体407以及框体409。另外,还包括环状绝缘体411、间隔物413以及垫圈415。作为电极401,使用经实施例1所示的工序而得到的电极A。参照电极403具有参照电极活性物质层417。另外,参照电极活性物质层417使用锂箔。作为分离器405,使用聚丙烯。作为框体407、框体409、间隔物413以及垫圈415,使用不锈钢(SUS)制品。框体407及框体409将电极401及参照电极403电连接于外部。

[0210] 将这些电极401、参照电极403以及分离器405浸渍在电解液中。然后,如图8所示,将框体407放在最下面并依次层叠电极401、分离器405、环状绝缘体411、参照电极403、间隔物413、垫圈415及框体409,然后利用“硬币单元压合器(coin cell crimper)”压合框体407和框体409形成硬币型二次电池(也称为二次电池A)。

[0211] 作为电解液,使用将 LiPF_6 溶解在碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合溶剂中并将浓度调整为 1mol/L 的电解液。

[0212] 评价经上述工序而制造的二次电池A的充放电容量的循环特性。图9A示出所得到的二次电池A的循环特性的结果。在图9A中,为了清楚了解,只示出放电曲线,以横轴表示循环次数(单位:次),以纵轴表示放电容量(单位: mAh/g)。以充电及放电为一个循环,进行了该循环100次。将第一次的充电率及放电率设定为 0.2C ,并将第二次以后的充电率及放电率设定为 0.5C 。另外,电位范围在 0.03V 至 1.0V (vs. Li/Li^+)的范围内。

[0213] 另外,图9B示出第二循环的充放电曲线。在图9B中,实线表示充电曲线,而虚线表示放电曲线。另外,以横轴表示充放电容量(单位: mAh/g),以纵轴表示充放电时的电压(单位: V)。

[0214] 根据图9A和9B可知,安装有经实施例1所示的工序而得到的电极A的二次电池A可以进行充电及放电,而起到锂离子二次电池的作用。

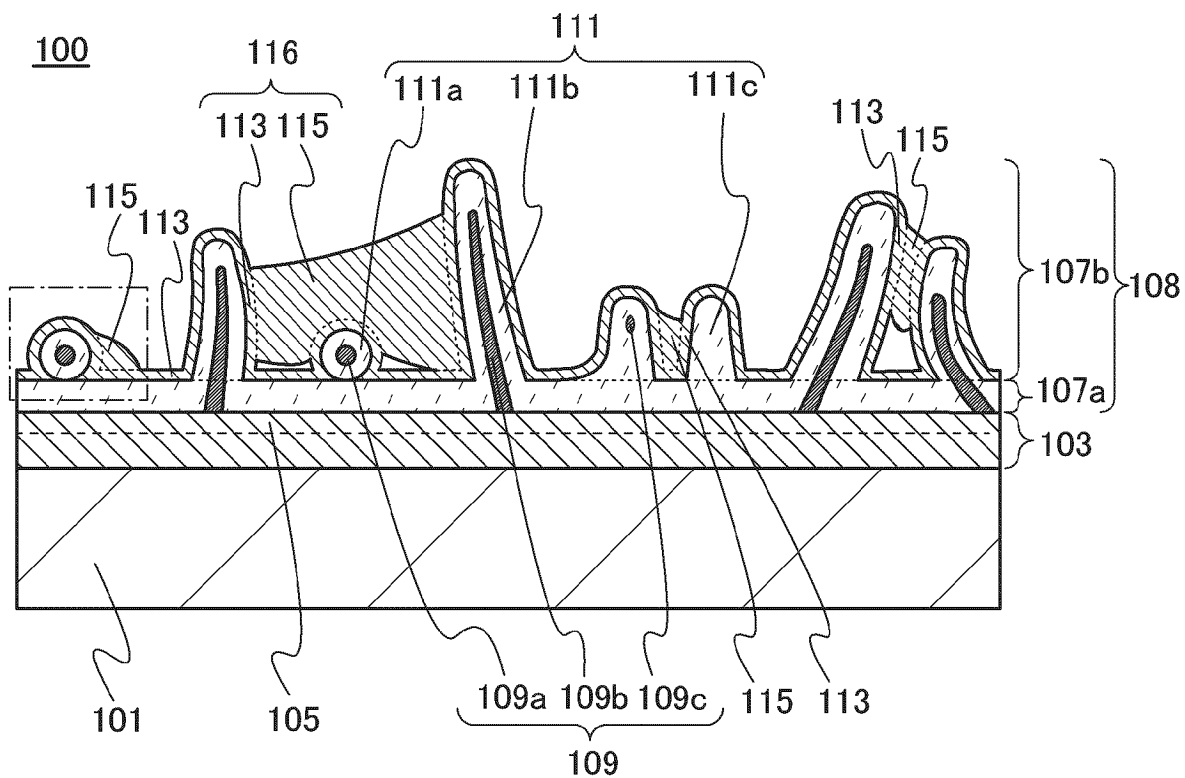


图 1A

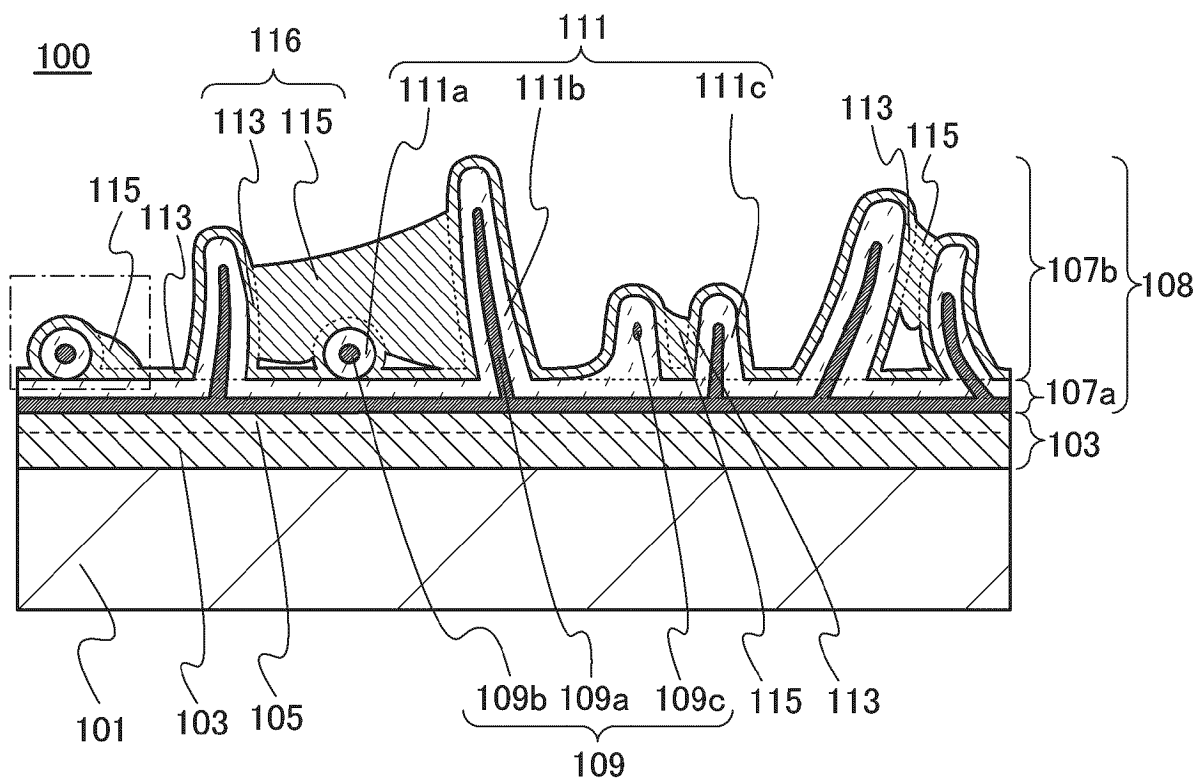


图 1B

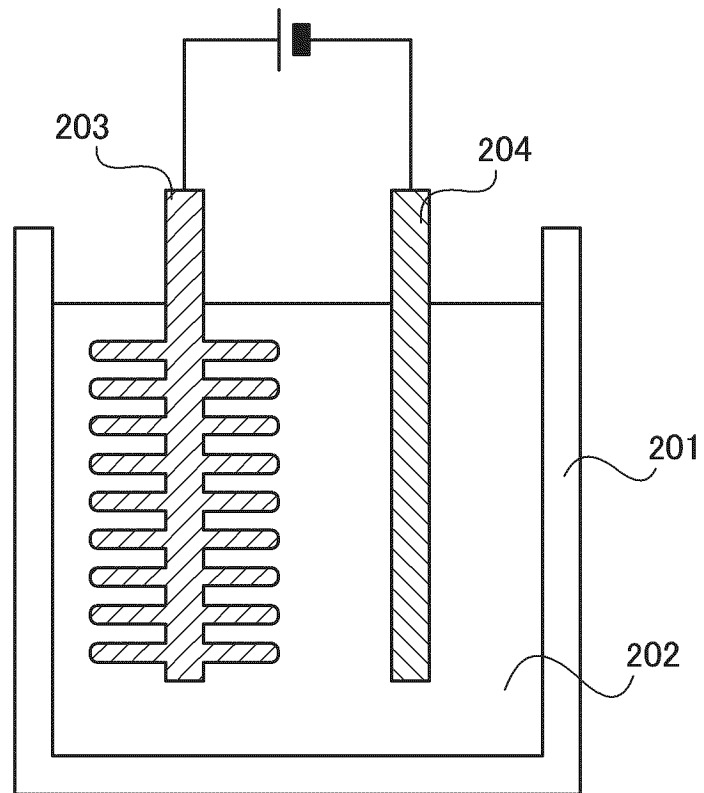


图 2

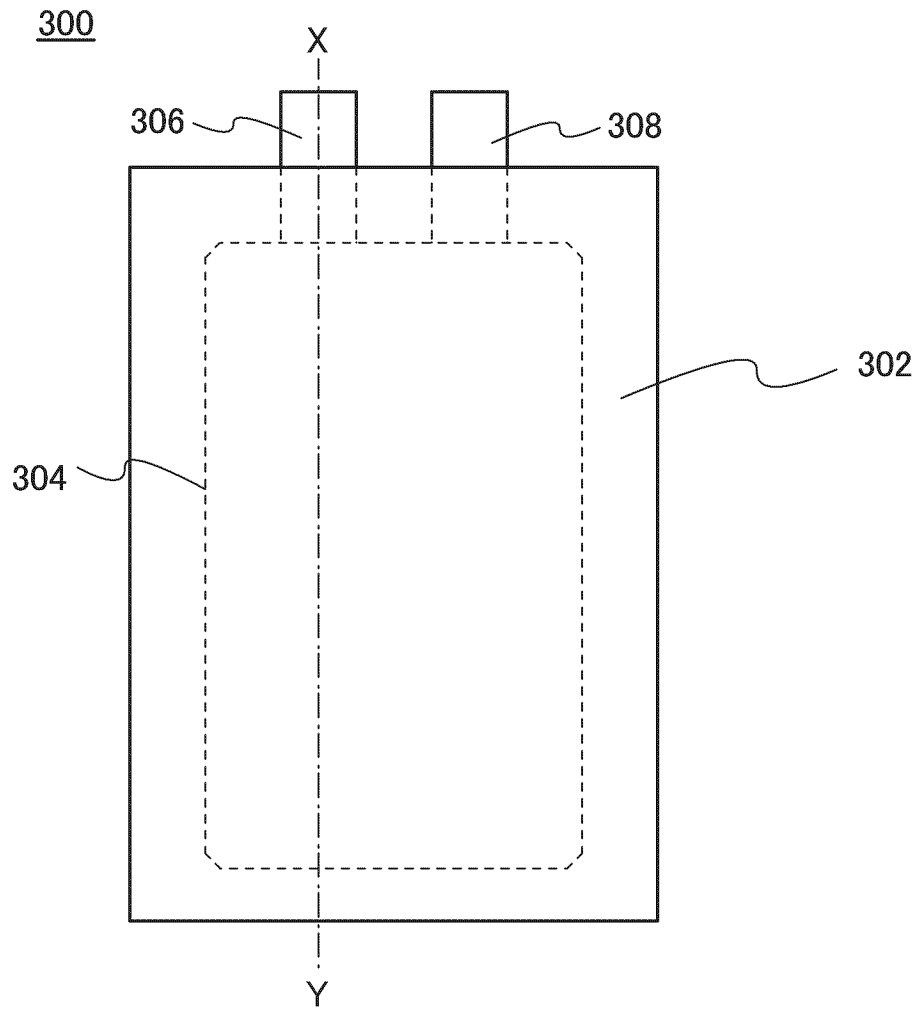


图 3A

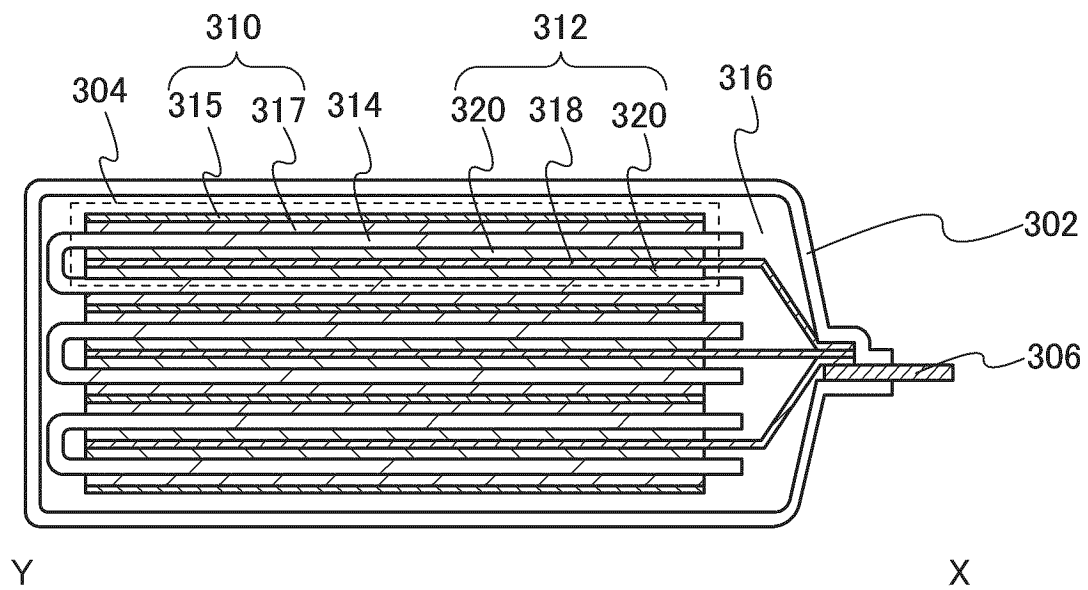


图 3B

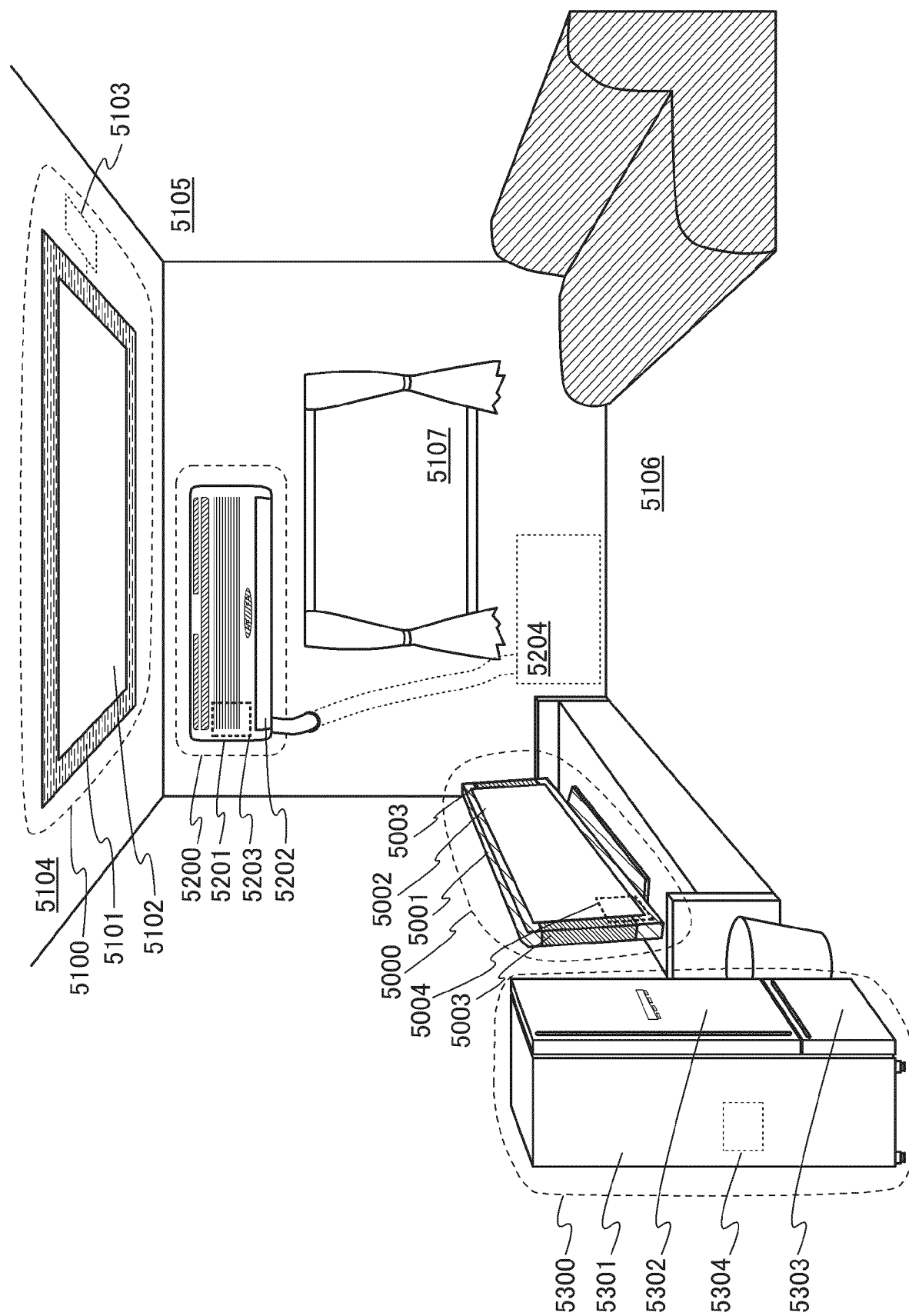


图 4

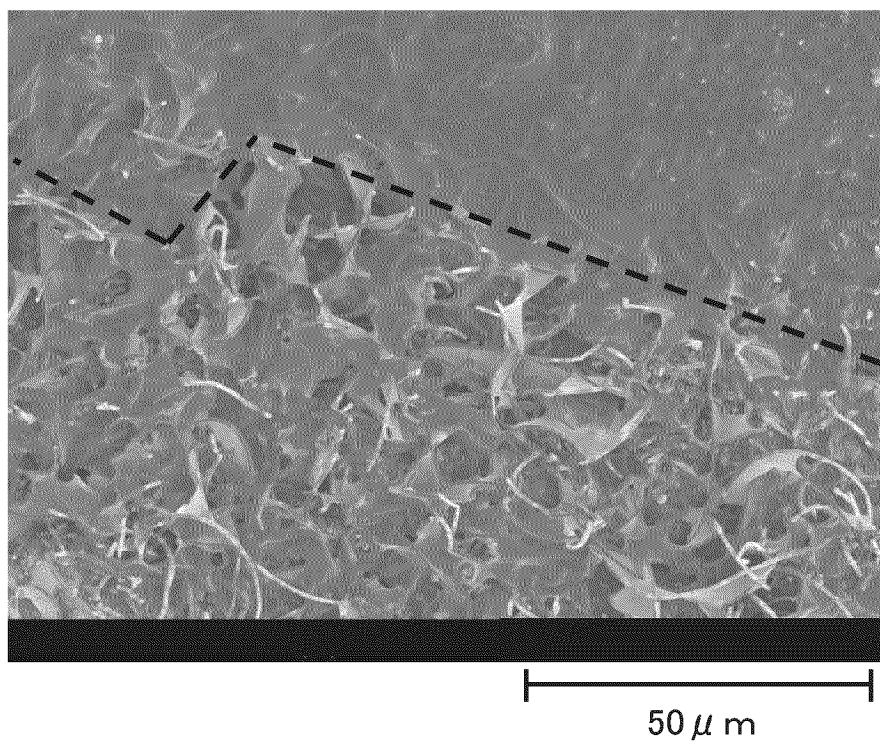


图 5A

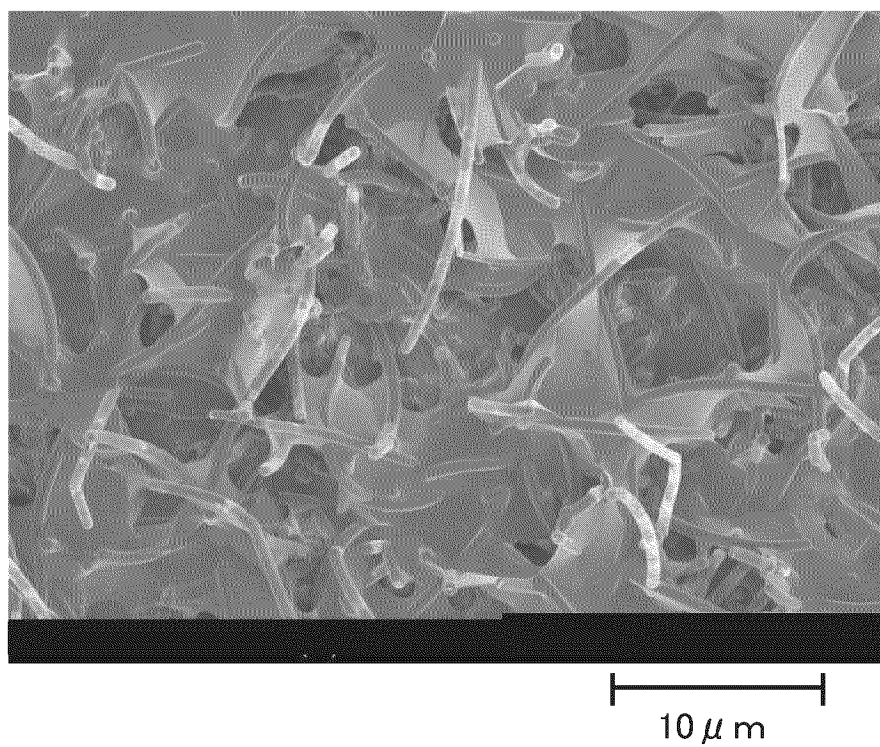


图 5B

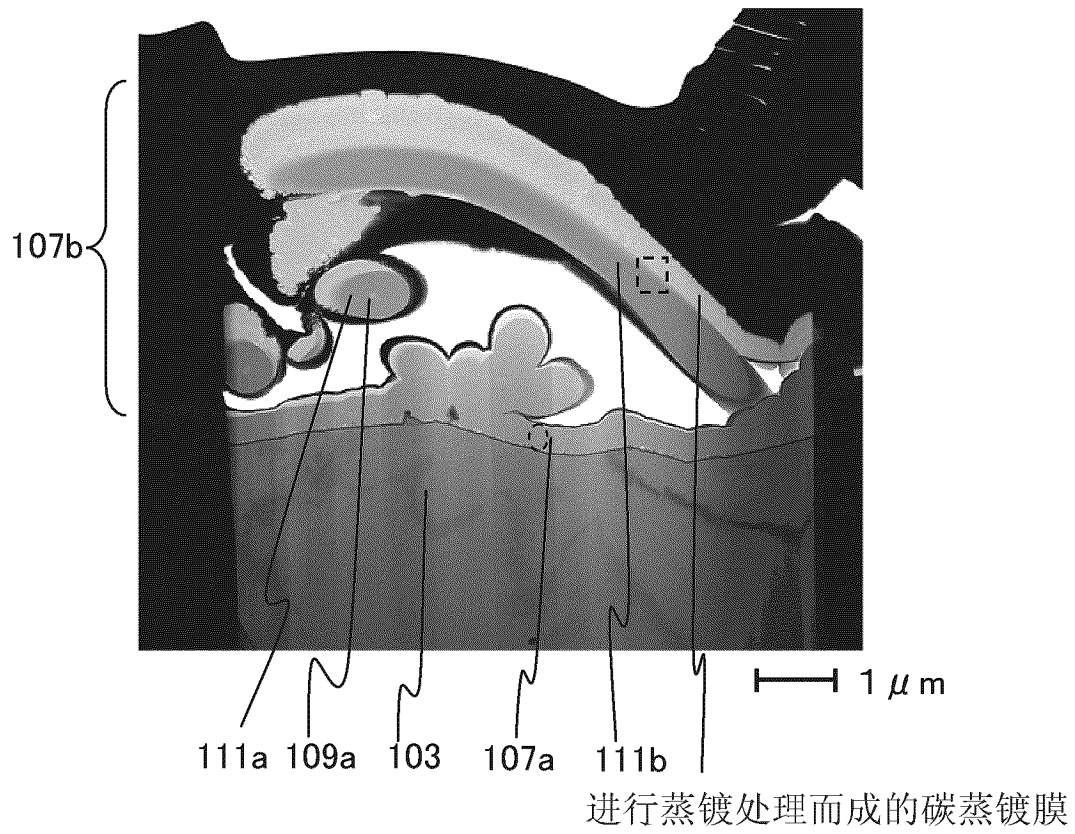


图 6A

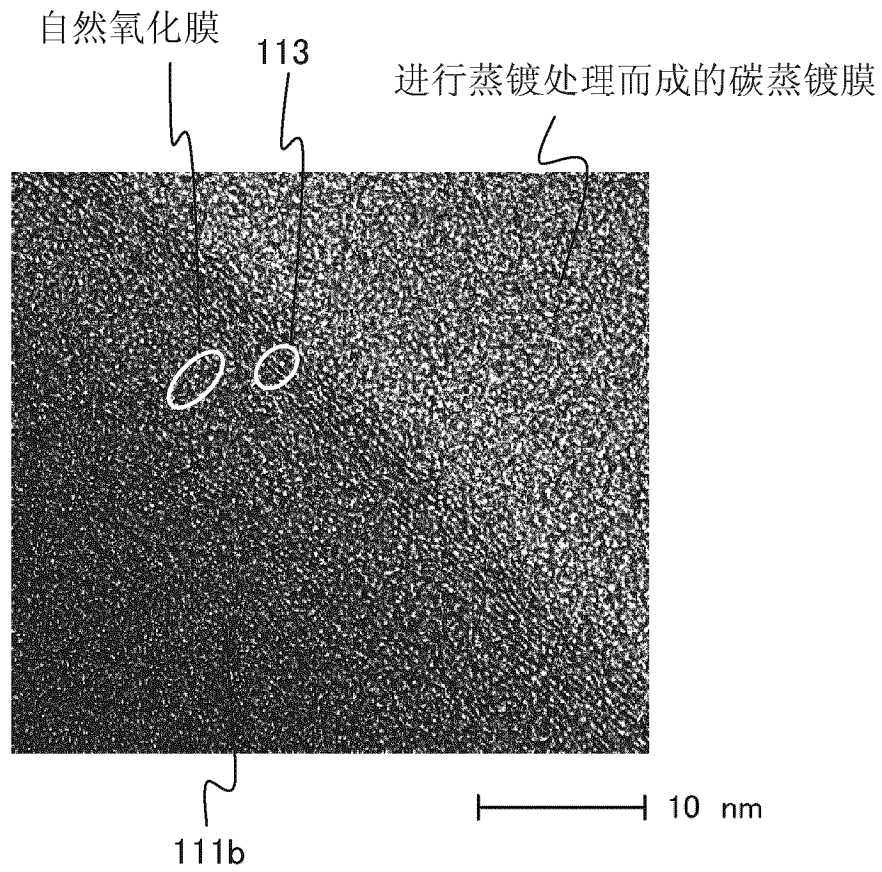


图 6B

进行蒸镀处理而成的碳蒸镀膜

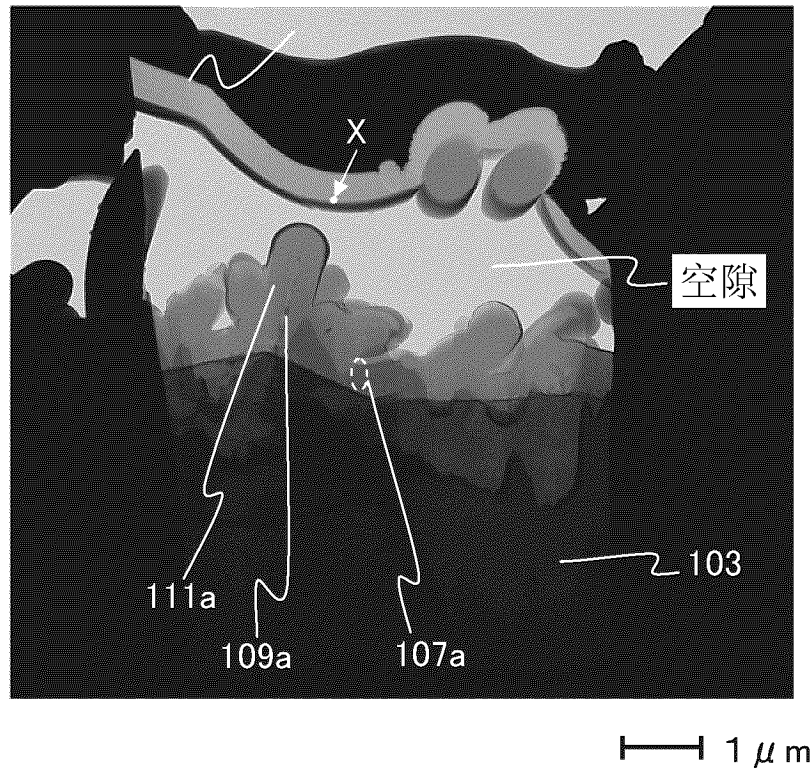


图 7A

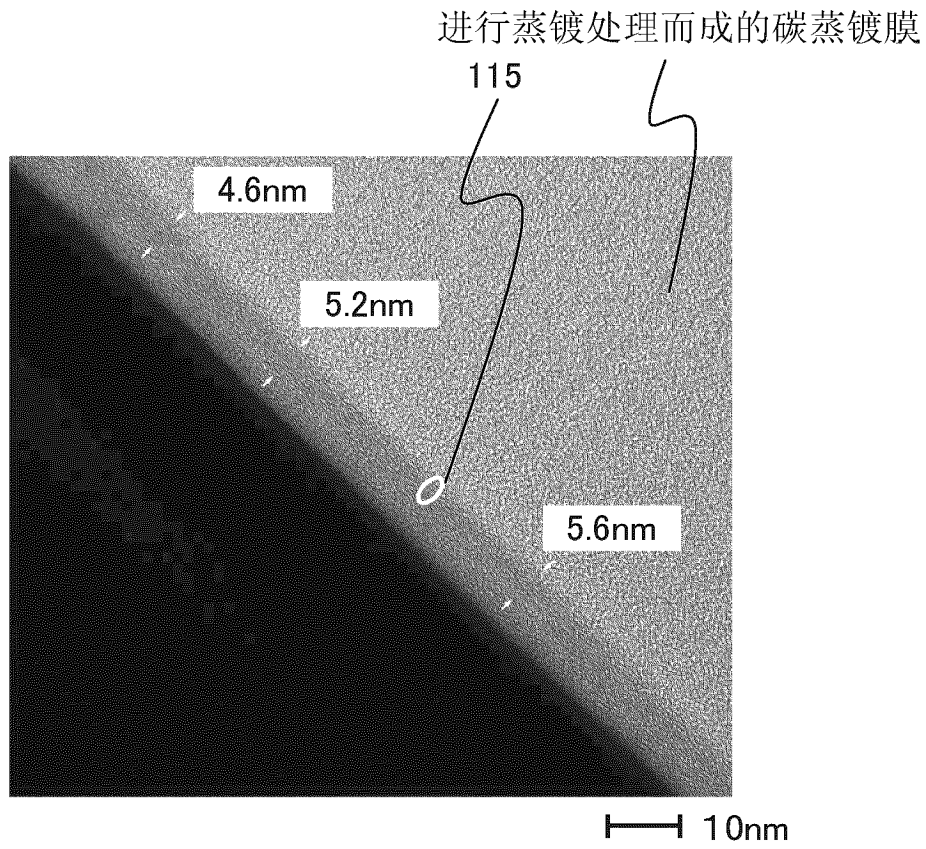


图 7B

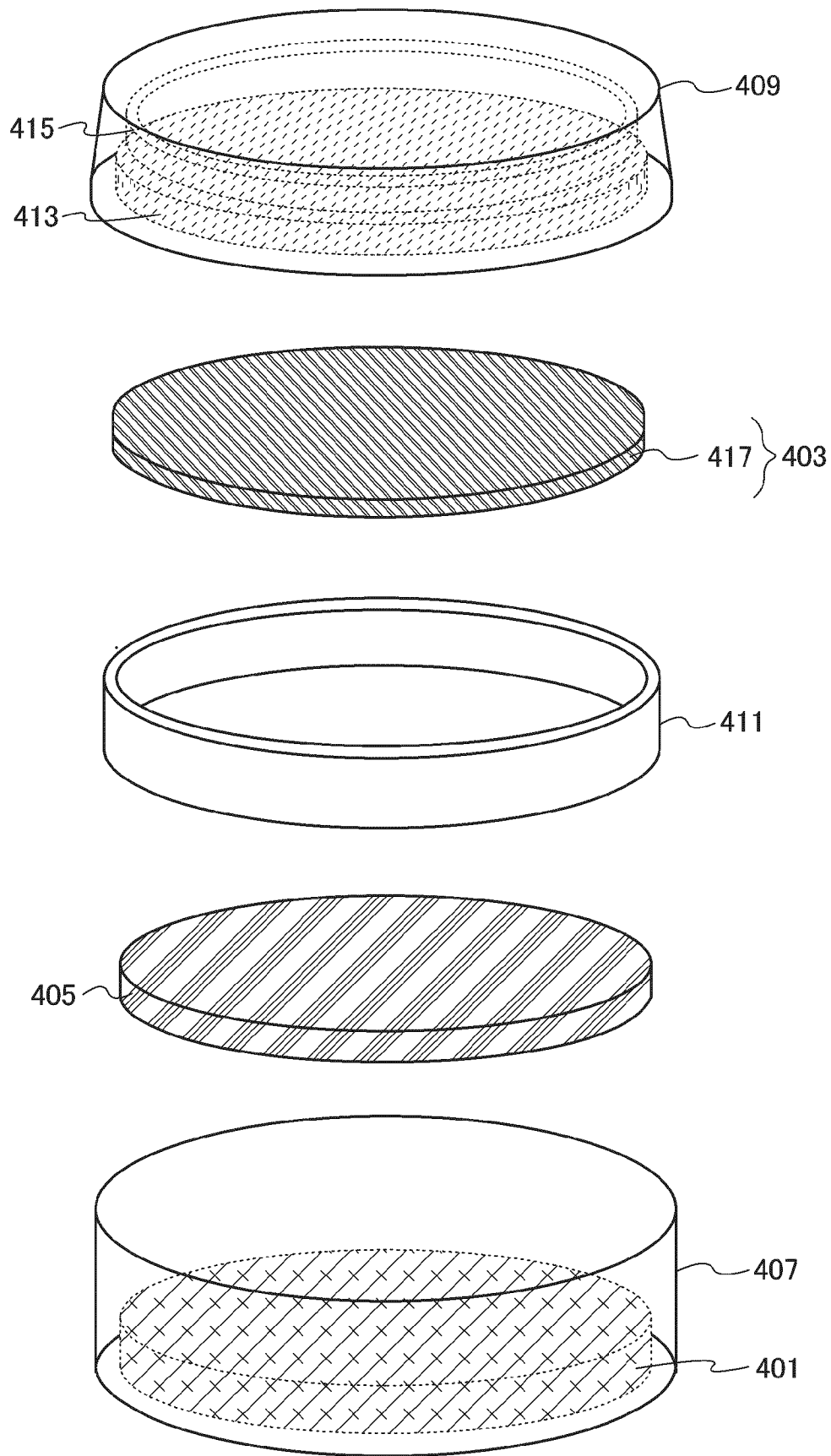


图 8

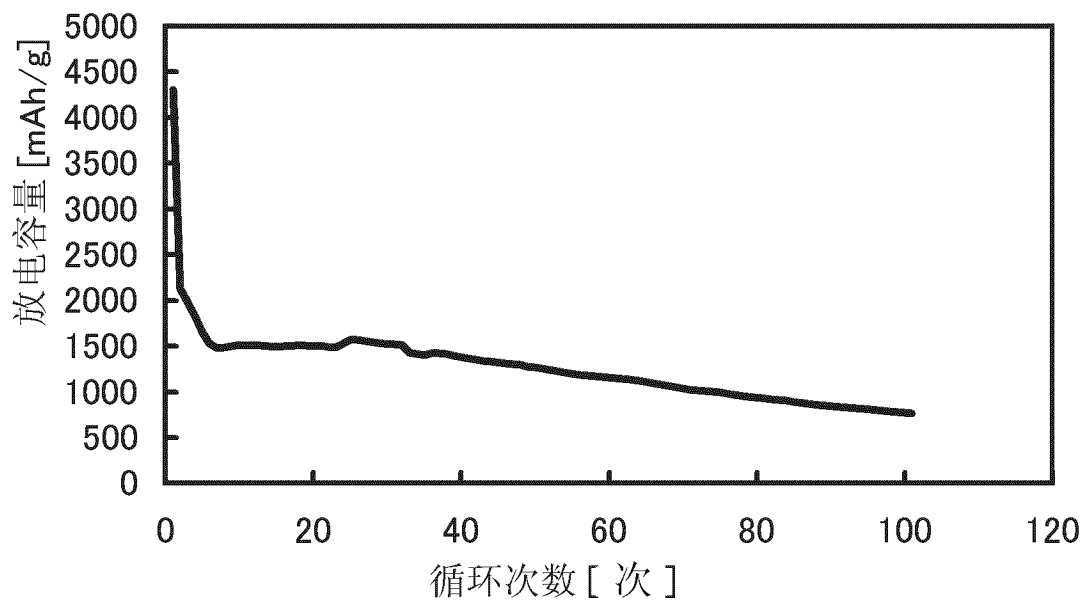


图 9A

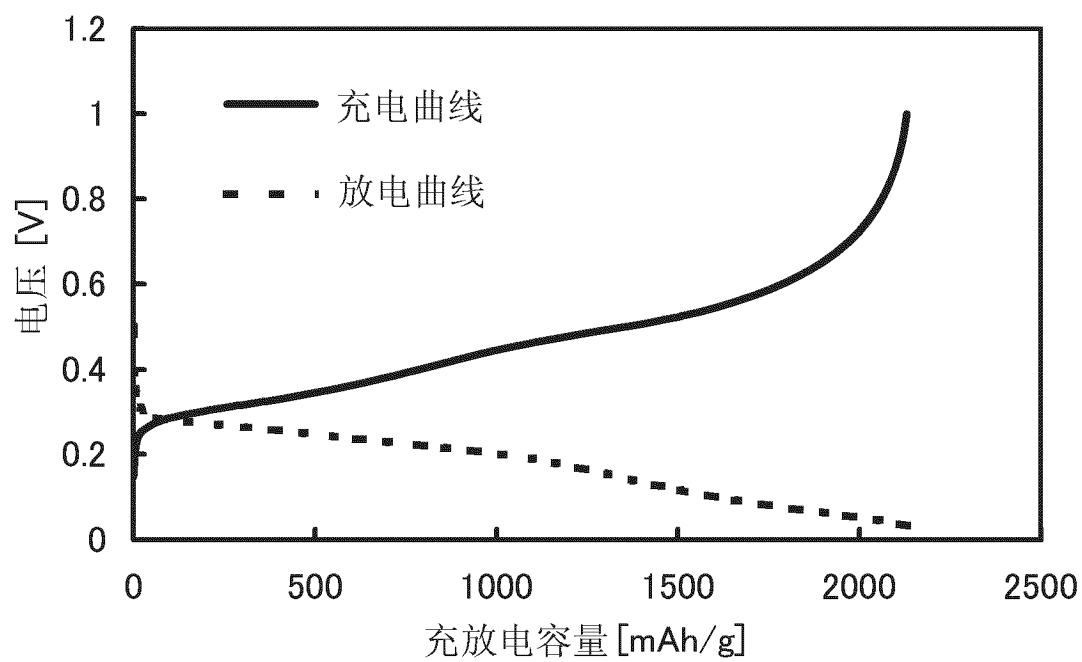


图 9B

