

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6059977号  
(P6059977)

(45) 発行日 平成29年1月11日 (2017. 1. 11)

(24) 登録日 平成28年12月16日 (2016. 12. 16)

(51) Int. Cl.	F I	
HO 1 M 4/134 (2010. 01)	HO 1 M 4/134	
HO 1 M 4/70 (2006. 01)	HO 1 M 4/70	Z
HO 1 M 10/052 (2010. 01)	HO 1 M 10/052	

請求項の数 2 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2012-279917 (P2012-279917)	(73) 特許権者	000153878
(22) 出願日	平成24年12月21日 (2012. 12. 21)		株式会社半導体エネルギー研究所
(65) 公開番号	特開2013-149612 (P2013-149612A)		神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地
(43) 公開日	平成25年8月1日 (2013. 8. 1)	(72) 発明者	南波 憲良
審査請求日	平成27年9月15日 (2015. 9. 15)		神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2011-282506 (P2011-282506)		半導体エネルギー研究所内
(32) 優先日	平成23年12月23日 (2011. 12. 23)	(72) 発明者	高橋 実
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		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	田島 亮太
			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	小國 哲平
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄電装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極と、

正極と、を有し、

前記負極は、

負極集電体と、

負極活物質層と、を有し、

前記負極集電体は、共通部と、前記共通部から突出した複数の突起と、を有し、

前記複数の突起は、第 1 の突起と、前記第 1 の突起と隣り合う第 2 の突起とを有し、

前記負極活物質層は、前記第 1 の突起の側面に設けられた第 1 の領域と、前記第 2 の突起の側面に設けられた第 2 の領域と、を有し、

前記負極活物質層は、前記第 1 の突起の上面には、設けられず、

前記負極活物質層は、前記第 2 の突起の上面には、設けられず、

前記共通部の上面は、前記負極活物質層と接する領域と、前記負極活物質層と接しない領域と、を有し、

前記第 1 の突起は、前記第 2 の突起と間隔を有して配置され、

前記間隔は、前記正極からのキャリアイオンの挿入によって前記負極活物質層が膨張する際、前記負極活物質層の理論容量に達する前に、前記第 1 の領域と、前記第 2 の領域とが接する距離であることを特徴とする蓄電装置。

【請求項 2】

10

20

請求項 1 において、  
前記負極は、グラフェンを有し、  
前記グラフェンは、前記第 1 の突起及び前記第 2 の突起を覆い、  
前記グラフェンと前記第 1 の領域との間、及び前記グラフェンと前記第 2 の領域との間に、酸化シリコン層を有することを特徴とする蓄電装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄電装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウム二次電池、リチウムイオンキャパシタ、空気電池などの、蓄電装置の開発が行われている。

【0003】

蓄電装置用の負極は、集電体の一表面に活物質層を有する。負極の活物質層を構成する負極活物質としては、例えば、炭素、シリコン、ゲルマニウム、スズ、及びアルミニウムなど、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が用いられる。例えば、シリコン、ゲルマニウム、スズ、及びアルミニウムは、炭素に比べ、約 2 ～ 4 倍のキャリアイオンを吸蔵することが可能である。このため、これらを用いて負極の活物質層を形成することで、蓄電装置の大容量化が可能である。

【0004】

従来において、粒子状の負極活物質、導電助剤、及びバインダーを有するスラリーを集電体上に塗布し乾燥させて、集電体上に負極活物質層を形成している。しかしながら、粒子状の負極活物質においてキャリアイオンの吸蔵量が増えると体積が膨張してしまう。このため、キャリアイオンを多量に吸蔵した負極活物質層には歪みが生じてしまい、崩壊するという問題がある。また、キャリアイオンの吸蔵による体積膨張により、集電体及び活物質層の密着性が低下し、電池特性が劣化してしまうという問題がある。

【0005】

そこで、蓄電装置の充放電容量を増大させると共に、寿命を長くするために、導電性物質の突起を有する金属箔を集電体とし、該集電体表面に薄膜状の負極活物質層を有する負極が開示されている。ここでは、導電性物質の突起の間隔を  $10\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$  とし、薄膜状の負極活物質層をシリコン、スズ、アンチモン、アルミニウム、鉛及びヒ素の一以上を含む合金で形成している（特許文献 1 参照）。

【0006】

一方、高出力が可能な蓄電装置は大電流を流しながら、充電及び放電が繰り返される。蓄電装置において高い出力を確保するためには、正極及び負極が対向する面積を増大させると共に、正極及び負極それぞれにおいて、抵抗値を小さくする必要がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開 2010 - 262843 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従来の、粒子状の負極活物質、導電助剤、及びバインダーを有するスラリーを集電体上に塗布し乾燥させて形成される負極活物質層は、導電助剤の分散ばらつきが原因で、負極活物質層の面内において抵抗値のばらつきが生じてしまう。この結果、負極活物質層において、抵抗値の小さい領域に局所的にキャリアイオンが挿入される。この結果、電極反応の均一性が低下し、より多くのキャリアイオンが挿入された領域において過剰な体積膨張及びそれに伴う崩壊が生じてしまい、負極の劣化の原因となる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 9 】

また、局所的にキャリアイオンが挿入される領域では、集中的に高い電流が流れてしまう。この結果、蓄電装置が発熱してしまい、蓄電装置の安全性に問題がある。

## 【 0 0 1 0 】

一方、導電性物質の突起及びそれを有する金属箔上に形成された薄膜状の負極活物質層において、突起の間隔が  $10\ \mu\text{m}$  以上  $100\ \mu\text{m}$  以下と広い場合、キャリアイオンの挿入量を制御しないと、キャリアイオンが薄膜状の負極活物質層に挿入され続け、薄膜状の負極活物質層の体積が膨張し歪みが生じてしまい、負極の劣化の原因となる。

## 【 0 0 1 1 】

そこで、本発明の一態様は、蓄電装置の電極反応の面内バラつきを低減する。また、本発明の一態様は、充放電容量が大きく、且つ充放電による電池特性の劣化が少ない蓄電装置を提供する。

10

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 2 】

本発明の一態様は、共通部及び該共通部から突出する複数の突起を有する負極集電体、並びに突起の側面を覆う負極活物質層を有する負極と、負極と電解質を介して対向するように設けられる正極と、を有し、複数の突起において隣り合う突起は、正極からのキャリアイオンの挿入により、負極活物質層の容量が負極活物質層の理論容量に達する前に、隣り合う負極活物質層が接する間隔を有することを特徴とする蓄電装置である。

20

## 【 0 0 1 3 】

また、本発明の一態様は、共通部及び該共通部から突出する複数の突起を有する負極集電体、突起の側面を覆う負極活物質層、並びに負極活物質層を覆う表面被膜を有する負極と、負極と電解質を介して対向するように設けられる正極と、を有し、複数の突起において隣り合う突起は、正極からのキャリアイオンの挿入により、負極活物質層の容量が負極活物質層の理論容量に達する前に、隣り合う表面被膜が接する間隔を有することを特徴とする蓄電装置である。

## 【 0 0 1 4 】

なお、正極からのキャリアイオンの挿入により、負極活物質層の容量が負極活物質層の理論容量に達する前とは、即ち、負極活物質層に挿入されたキャリアイオンの量が負極活物質層の最大吸蔵量に達する前ともいえる。

30

## 【 0 0 1 5 】

また、本発明の一態様は、共通部及び該共通部から突出する複数の突起を有する負極集電体、及び突起の側面を覆う負極活物質層を有する負極と、負極と電解質を介して対向して設けられる正極と、を有し、複数の突起において隣り合う突起の間隔  $d$  は、数式 ( 1 ) で表されることを特徴とする蓄電装置。

## 【 0 0 1 6 】

## 【数 1】

$$d=2\times\left\{r+t\times\left[\frac{(\alpha_m-1)}{C_i}\times C_l+1\right]\right\}$$

40

(数式 ( 1 ) 中、 $r$  は突起の上面形状において最も狭い幅の半分の値であり、突起の上面形状が円の場合、 $r$  は半径である。また、 $t$  はキャリアイオンが挿入される前の負極活物質層の厚さ、 $\alpha_m$  は負極活物質層の最大体積膨張率、 $C_i$  は負極活物質層の理論容量、 $C_l$  は隣り合う突起の側面に形成された負極活物質層が接するときの負極活物質層の容量である。)

## 【 0 0 1 7 】

なお、本明細書において、隣り合う突起の間隔とは、各突起の中心の間の距離のことをいう。

50

## 【0018】

負極活物質層は、キャリアイオンの吸蔵及び放出が可能なシリコン、ゲルマニウム、スズ、アルミニウム等のいずれか一以上を用いる。または、負極活物質層として、リン、ボロン等の一導電型を付与する不純物元素が添加されたシリコンを用いてもよい。

## 【0019】

正極から負極活物質層に挿入されたキャリアイオンの量が負極活物質層の理論容量に達する前に、負極活物質層に挿入されるキャリアイオンを制限することにより、負極活物質層の膨張を制限できるため、たとえ隣り合う負極活物質層が接しても、負極活物質層に生じる歪みが小さく、負極活物質層の崩壊を防ぐことができる。また、隣り合う負極活物質層が接することで、電解質に曝される負極活物質層の面積が減少し、負極活物質層へのキャリアイオンの挿入量が減少し、負極活物質層の抵抗値が増大する。このとき、抵抗値の増大により蓄電装置の電圧が上昇する。外部回路を用いて当該電圧の変化を判断することで、蓄電装置の充電を終了させることができる。即ち、本発明の一態様においては、突起を有する負極集電体を用い、隣り合う負極活物質層が所定の容量で接するように突起の間隔を制御することで、負極活物質層へのキャリアイオンの挿入を制御し、負極活物質層の崩壊を防ぐことができる。

10

## 【0020】

また、隣り合う負極活物質層が接すると、電解質に曝される負極活物質層の面積が減少する。このため、負極活物質層において、電解質に曝される負極活物質層の面積が狭い領域において抵抗値が増大するため、電解質に曝される負極活物質層の面積が広い領域においてより多くのキャリアイオンが挿入される。断面積が広い領域でキャリアイオンが挿入されると、負極活物質層が膨張し隣り合う負極活物質層の接触面積が増加するため、電解質に曝される負極活物質層の面積が縮小する。この結果、負極活物質層において、より多くのキャリアイオンの挿入される領域が徐々に移動するため、負極におけるキャリアイオンの挿入量の面内ばらつきを低減することが可能であり、電極反応の均一性を高めると共に、電極の劣化を低減することができる。

20

## 【発明の効果】

## 【0021】

本発明の一態様により、蓄電装置の電極反応の面内バラつきを低減することができる。また、本発明の一態様により、蓄電装置の充放電容量を増大させつつ、充放電による電池特性の劣化を低減することができる。

30

## 【図面の簡単な説明】

## 【0022】

【図1】負極を説明する上面図及び断面図である。

【図2】負極を説明する上面図及び断面図である。

【図3】負極を説明する断面図である。

【図4】体積膨張率と負極活物質層の容量Cとの関係を説明する図である。

【図5】蓄電装置を説明する斜視図及び断面図である。

【図6】負極の作製方法を説明する断面図である。

【図7】負極を説明する上面図及び断面図である。

40

【図8】負極の作製方法を説明する断面図である。

【図9】負極を説明する断面図である。

【図10】正極を説明する図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0023】

以下、実施の形態について図面を参照しながら説明する。但し、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。

## 【0024】

50

(実施の形態 1)

本実施の形態では、充放電による電池特性の劣化が少ない負極の構造及びその作製方法について、図 1 乃至図 5 を用いて説明する。

【0025】

はじめに、蓄電装置の構造について説明する。ここでは、本実施の形態の蓄電装置の代表例であるリチウム二次電池の一形態について図 5 を用いて説明する。

【0026】

図 5 (A) は、コイン型のリチウム二次電池 400 の斜視図である。リチウム二次電池 400 は、外部端子 417 及び外部端子 419 がガasket (図示せず。) を介して設けられている。

10

【0027】

図 5 (B) に、コイン型のリチウム二次電池 400 の外部端子 417 の上面に対して垂直方向の断面図を示す。

【0028】

リチウム二次電池 400 は、正極集電体 401 及び正極活物質層 403 で構成される正極 405 と、負極集電体 407 及び負極活物質層 409 で構成される負極 411 と、正極 405 及び負極 411 の間に設けられるスペーサ 413 とで構成される。なお、スペーサ 413 の隙間には電解質 415 が含まれる。また、正極集電体 401 は外部端子 417 と接続し、負極集電体 407 は外部端子 419 と接続する。外部端子 419 の端部はガasket 421 に埋没されている。即ち、外部端子 417、419 は、ガasket 421 によって絶縁化されている。

20

【0029】

本実施の形態において、正極活物質層 403 の容量より負極活物質層 409 の容量を大きくする。この結果、正極活物質層 403 から脱離されるキャリアイオンを全て負極活物質層 409 に挿入させることが可能である。この結果、負極 411 の表面にリチウムデンドライドの発生を防ぐことが可能であり、リチウム二次電池 400 の劣化を防ぐことができる。なお、正極活物質層及び負極活物質層の容量は、それぞれの活物質層を構成する活物質の材料、及び活物質層の体積によって制御することができる。

【0030】

また、正極 405 からキャリアイオンが脱離されると共に、キャリアイオンが負極 411 に挿入される状態はリチウム二次電池 400 の充電状態であり、このときリチウム二次電池 400 に発生する容量は充電容量である。また、負極 411 からキャリアイオンが脱離されると共に、キャリアイオンが正極 405 に挿入される状態はリチウム二次電池 400 の放電状態であり、このときリチウム二次電池 400 に発生する容量は放電容量である。

30

【0031】

次に、負極の構造の詳細について、図 1 乃至図 4 を用いて説明する。なお、図 1 は、正極から負極活物質層にキャリアイオンが挿入される前 (即ち、充電前) の負極の構造を示し、図 2 は、正極から負極活物質層にキャリアイオンが挿入され、隣り合う負極活物質層が接したとき (即ち、充電後) の負極の構造を示す。

【0032】

図 1 (A) は負極 205 の上面図であり、図 1 (B) は、図 1 (A) の一点鎖線 A - B における断面図である。

40

【0033】

負極 205 は、負極集電体 201 及び負極活物質層 203 を有する。負極集電体 201 は、共通部 201a、及び共通部 201a から突出する複数の突起 201b を有する。負極活物質層 203 は、少なくとも突起 201b の側面に接して設けられる。また、正極から負極活物質層に挿入されたキャリアイオンの量が負極活物質層の理論容量より小さいときに、即ち、正極からのキャリアイオンの挿入により、負極活物質層の容量が負極活物質層の理論容量に達する前に、隣り合う負極活物質層が接するように複数の突起が配置されていることを特徴とする。なお、正極からのキャリアイオンの挿入により、負極活物質層の

50

容量が負極活物質層の理論容量に達する前とは、即ち、負極活物質層に挿入されたキャリアイオンの量が負極活物質層の最大吸蔵量に達する前ともいえる。

【0034】

なお、活物質とは、キャリアイオンの吸蔵及び放出に関わる物質を指す。

【0035】

また、キャリアイオンとして、リチウムイオン、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属イオン、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属イオン、ベリリウムイオン、またはマグネシウムイオン等がある。キャリアイオンとしてリチウムイオンを用いる二次電池をリチウム二次電池という。

【0036】

負極集電体201は、集電体として使用する電位領域においてキャリアイオンと合金化しない材料であり、また耐食性の高い材料を用いる。例えば、ステンレス、金、白金、亜鉛、鉄、アルミニウム、銅、チタン等に代表される金属、及びこれらの合金など、導電性の高い材料を用いることができる。なお、負極集電体201は積層構造としてもよい。また、負極集電体201の材料として、シリコン、チタン、ネオジム、スカンジウム、モリブデンなどの耐熱性を向上させる元素が添加されたアルミニウム合金を用いてもよい。また、負極集電体201の材料として、シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素を用いてもよい。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。

【0037】

負極集電体201は、箔状、板状（シート状）、網状、パンチングメタル状、エキスパンドメタル状等の形状を適宜用いることができる。

【0038】

負極集電体201を構成する共通部201a及び突起201bは同一の金属部材からなり、共通部201a及び突起201bは物理的に連続している。このため、負極集電体201は、あたかも生け花で用いる剣山（*Kenzan: Spiky Frog*）のような構造をしている。また、共通部201a及び突起201bの接続部は強固であり、負極活物質層203の体積変化により応力が集中しても破壊されにくい。

【0039】

突起201bは、互いに間隔を開けて規則的に配列している。また、突起201bは、共通部201aの表面の法線方向に延伸している。突起201bは、円柱状、多角柱状、板状であることが好ましい。また、共通部201a側が円柱で、先端が円錐状または円錐台状であってもよい。また、共通部201a側が角柱で、先端が角錐状または角錐台状であってもよい。突起201bを円柱状とすることで、負極活物質層が膨張したときに、応力を効率よく分散させることができる。また、突起201bを、六角柱とすることで、角における応力を低減しつつ、膨張したときに、効率よく隣り合う負極活物質層が接する状態とすることができる。また、突起201bを柱状とすることで、キャリアイオンが挿入され負極活物質層が膨張した場合、隣り合う突起201bの対向する側面の間を負極活物質層で満たすことが可能であるため、該膨張により隣り合う負極活物質層と接するときの負極活物質層の容量と、隣り合う突起の間隔とを制御しやすい。

【0040】

なお、突起201bの稜は湾曲していてもよい。図1（A）においては、突起201bとして円柱状の突起を用いて示す。また、図1（B）において、突起201bの断面図における側面は、共通部201aから直線的に伸張しているが、曲線状であってもよい。また、共通部201a及び突起201bの接続部の断面形状が直角となっているが、当該領域を曲線状とすることで、共通部201a及び突起201bの接続部における応力集中を低減できる。

【0041】

突起201bにおいて、断面形状における幅（直径）は、50nm以上5μm以下である

10

20

30

40

50

。また、突起201bの高さは、 $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下である。従って突起201bのアスペクト比（縦横比）は、0.2以上2000以下である。突起201bの高さが高いほど、負極活物質層203が電解質と接する面積が増加するため、キャリアイオンの挿入量を増やすことが可能である。即ち、負極活物質層の容量を増大させることができる。

#### 【0042】

ここで、突起201bにおける「高さ」とは、突起の長手方向の断面形状において、突起201bの頂点（または上面）から共通部201aの表面まで垂直に下ろした線分の長さをいう。なお、共通部201a及び突起201bは同一の金属部材からなるため、共通部201aと突起201bとの界面は必ずしも明確ではない。このため、集電体の共通部201a及び突起201bの接続部において、共通部201aの表面と同一の面を共通部201a及び突起201bの界面と定義する。なお、共通部201aの表面が粗い場合には、その平均粗さの位置をもって共通部201aの表面とする。

10

#### 【0043】

負極活物質層203は、突起201bの側面に少なくとも形成される。共通部201aの表面に負極活物質層203が形成されていてもよいが、側面に形成された負極活物質層203にキャリアイオンが挿入され膨張した際の歪みの原因となるため、共通部201aの表面には負極活物質層203が形成されない、または共通部201aの表面に形成される負極活物質層の厚さは極めて薄いことが好ましい。

#### 【0044】

また、突起201bの頂部に負極活物質層203が形成されていてもよいが、隣り合う負極活物質層が接した後も、突起201bの頂部に形成された負極活物質層203にキャリアイオンが挿入されるため、負極活物質層の容量の増大が飽和しにくく、負極活物質層の膨張が続いてしまい、負極活物質層の崩壊の原因となる。このため、突起201bの頂部には負極活物質層203が形成されない、または突起201bの頂部に形成される負極活物質層の厚さは極めて薄いことが好ましい。

20

#### 【0045】

負極活物質層203を構成する負極活物質としては、キャリアイオンの吸蔵及び放出が可能なシリコン、ゲルマニウム、スズ、アルミニウム等のいずれか一以上を用いる。または、負極活物質層203として、リン、ボロン等の一導電型を付与する不純物元素が添加されたシリコンを用いてもよい。リン、ボロン等の一導電型を付与する不純物元素が添加されたシリコンは、導電性が高くなるため、活物質層の導電率を高めることができる。

30

#### 【0046】

負極活物質層203は、非晶質構造、微結晶構造、多結晶構造、及び単結晶構造の一以上の構造とすることができる。負極活物質がシリコンの場合、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、負極活物質層の導電率を高めることができる。一方、非晶質シリコンは、結晶性の高いシリコンに比べて、キャリアイオンを吸蔵しやすいため、リチウム二次電池の充放電容量を増大させることができる。

#### 【0047】

更には、負極活物質層203において、内側、即ち突起201b側を結晶性領域とし、外側を非晶質領域としてもよい。この場合、内側の結晶性領域により高い導電性を確保し、外側の非晶質領域によりキャリアイオンの吸蔵を行うことができる。

40

#### 【0048】

負極活物質層203の厚さは、 $50\text{nm}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。なお、負極活物質層203の厚さとは、突起201bの側面の法線方向と平行な方向の厚さである。負極活物質層203の厚さより、突起201bの高さを大きくすることで、突起201bの側面と平行な面203aが、突起201bの側面と交差する面203b、即ち突起201bの頂部と平行な面と比較して、電解質に曝される面積が大きく、キャリアイオンの挿入量及び負極活物質層の容量を増大させることができる。

#### 【0049】

次に、図1に示す負極活物質層203に、正極からキャリアイオンが挿入され、負極活物

50

質層が膨張し、隣り合う負極活物質層が接したときの負極 2 1 5 について、図 2 を用いて説明する。

【 0 0 5 0 】

図 2 ( A ) は負極 2 1 5 の上面図であり、図 2 ( B ) は、図 2 ( A ) の一点鎖線 A - B における断面図である。図 2 ( A ) において、図 1 ( A ) に示す充電前の負極活物質層 2 0 3 を破線で示す。正極からキャリアイオンが挿入されることにより、負極活物質層 2 0 3 は体積が膨張し、隣り合う負極活物質層 2 1 3 が接した状態となっている。

【 0 0 5 1 】

図 2 ( B ) に示す負極 2 1 5 においては、正極からのキャリアイオンの挿入により、突起 2 0 1 b の側面に形成された負極活物質層 2 1 3 の体積が膨張している。また、隣り合う突起 2 0 1 b の側面に形成された負極活物質層 2 1 3 が接している。

【 0 0 5 2 】

なお、図 2 ( C ) に示すように、隣り合う負極活物質層 2 1 3 の間に、破線 2 1 7 で示す表面被膜 ( 以下、S E I ( S o l i d E l e c t r o l y t e I n t e r f a c e ) 被膜という。 ) が形成されてもよい。S E I 被膜は、キャリアイオンは通すが電子は通さないため、電解質の電気化学的還元分解を抑制し、電解質を安定化させることができる。

【 0 0 5 3 】

なお、本明細書において、隣り合う負極活物質層が接するとは、負極活物質層が直接接する場合と、S E I 被膜を介して負極活物質層が隣接する場合の両方を含む。

【 0 0 5 4 】

ここで、隣り合う突起 2 0 1 b の間隔と、負極活物質層の容量との関係について、図 3 及び図 4 を用いて説明する。

【 0 0 5 5 】

図 3 ( A ) は、図 1 ( B ) に示す負極 2 0 5、即ち負極活物質層 2 0 3 にキャリアイオンが挿入される前 ( 即ち、充電前 ) の負極 2 0 5 の一部の拡大断面図であり、図 3 ( B ) は、図 2 ( B ) に示す負極 2 1 5、即ち隣り合う負極活物質層 2 1 3 が接したときの負極 2 1 5 の一部の拡大断面図である。

【 0 0 5 6 】

図 3 において、負極集電体 2 0 1 の突起 2 0 1 b の幅の半分の値 ( 突起が円柱の場合は半径に相当する。 ) を  $r$ 、負極活物質層 2 0 3 の厚さを  $t$ 、隣り合う突起の間隔を  $d$  とする。

【 0 0 5 7 】

本実施の形態においては、最大量のキャリアイオンが挿入されるとき負極活物質層の容量を理論容量  $C_i$  とし、このときの負極活物質層の体積膨張率を最大体積膨張率  $\alpha_m$  とする。また、図 3 ( B ) に示すように、隣り合う負極活物質層 2 1 3 が接するときの負極活物質層の容量を  $C_1$  (  $C_1 < C_i$  ) とし、このときの負極活物質層の体積膨張率を制限体積膨張率  $\alpha_{1i}$  とする。負極活物質層 2 1 3 の厚さは  $\alpha_{1i} \alpha_m t$  となる。

【 0 0 5 8 】

負極活物質層に挿入されるキャリアイオンの量が最大の場合、即ち負極活物質層の容量が理論容量に達した場合、負極活物質層が最大に膨張し、歪みが発生してしまい、負極活物質層が崩壊してしまう。一方、正極から負極活物質層に挿入されるキャリアイオンを制限することにより、負極活物質層の膨張を制限できるため、たとえ隣り合う負極活物質層が接しても、負極活物質層に生じる歪みが小さく、負極活物質層の崩壊を防ぐことができる。また、隣り合う負極活物質層が接することで、電解質に曝される負極活物質層の面積が減少し、負極活物質層へのキャリアイオンの挿入量が減少し、負極活物質層の抵抗値が増大する。この結果、負極活物質層の容量の増大が飽和する。このとき、抵抗値の増大によりリチウム二次電池の電圧が上昇するため、外部回路を用いて当該電圧の変化を判断することで、リチウム二次電池の充電を終了させることができる。即ち、隣り合う負極活物質層が接することで、充電を終了させることができる。

【 0 0 5 9 】



また、突起 2 0 1 b の幅や高さに多少のムラがあって、キャリアイオンの挿入の初期において負極活物質層の厚さ  $t$  にばらつきがあったとしても、隣り合う負極活物質層が接すると、電解質に曝される負極活物質層の面積が減少する。このため、負極活物質層 2 1 3 において、電解質に曝される負極活物質層の面積が狭い領域 2 1 9 a (図 2 (A) 参照) において抵抗値が増大するため、電解質に曝される負極活物質層の面積が広い領域 2 1 9 b (図 2 (A) 参照) においてより多くのキャリアイオンが挿入される。断面積が広い領域でキャリアイオンが挿入されると、負極活物質層が膨張し隣り合う負極活物質層の接触面積が増加するため、電解質に曝される負極活物質層の面積が縮小する。このように、負極活物質層において、より多くのキャリアイオンの挿入される領域が徐々に移動するため、負極におけるキャリアイオンの挿入量の面内ばらつきを低減することが可能であり、電極反応の均一性を高めると共に、電極の劣化を低減することができる。

10

【 0 0 6 0 】

即ち、本実施の形態においては、突起を有する負極集電体を用い、隣り合う負極活物質層が所定の容量で接するように突起の間隔を制御することで、負極活物質層へのキャリアイオンの挿入を制御し、負極活物質層の崩壊を防ぐことができる。また、負極におけるキャリアイオンの挿入量の面内ばらつきを低減することが可能であり、電極反応の均一性を高めると共に、電極の劣化を低減することができる。

【 0 0 6 1 】

ここで、負極活物質層の容量と、突起の間隔の関係について、以下に説明する。

【 0 0 6 2 】

20

はじめに、負極活物質層の体積膨張率を  $\alpha$  とし、負極活物質層の最大体積膨張率を  $\alpha_m$  とし、体積膨張率  $\alpha$  と負極活物質層の容量  $C$  が数式 2 の関係にあると仮定する。

【 0 0 6 3 】

【数 2】

$$C = \frac{C_i}{(\alpha_m - 1)} \times \alpha - \frac{C_i}{(\alpha_m - 1)}$$

【 0 0 6 4 】

数式 2 を変形した結果を数式 3 に示す。

30

【 0 0 6 5 】

【数 3】

$$C = \frac{C_i}{(\alpha_m - 1)} \times (\alpha - 1)$$

【 0 0 6 6 】

数式 3 において、負極活物質層をシリコンで形成すると、最大体積膨張率  $\alpha_m$  は 4、理論容量  $C_i$  は 4 2 1 2 m A h / g であるため、体積膨張率  $\alpha$  と負極活物質層の容量  $C$  との関係は図 4 のようになる。図 4 において、横軸は体積膨張率  $\alpha$  を示し、縦軸は負極活物質層の容量  $C$  を示す。図 4 に示すように、体積膨張率  $\alpha$  と容量  $C$  は線形の関係にあることがわかる。なお、負極活物質として用いることが可能な材料の最大体積膨張率  $\alpha_m$  及び理論容量  $C_i$  はそれぞれ、アルミニウムでは  $\alpha_m$  が 1 . 9 であり  $C_i$  が 9 9 3 m A h / g、ゲルマニウムでは、 $\alpha_m$  が 3 . 7 であり  $C_i$  が 1 6 2 4 m A h / g、スズでは  $\alpha_m$  が 3 . 6 であり  $C_i$  が 9 9 4 m A h / g である。

40

【 0 0 6 7 】

一方、数式 3 を変形して得られる体積膨張率  $\alpha$  の式を数式 4 に示す。

【 0 0 6 8 】

## 【数 4】

$$\alpha = \frac{\alpha_m - 1}{C_i} \times C + 1$$

## 【0069】

ここで、負極活物質層の厚さと比較して突起の高さの方がはるかに大きく、負極活物質層の体積変化は、厚さ方向、即ち突起の側面の法線方向が十分に支配的であると仮定する。図3(A)に示すように、充電前の突起201bの幅の半分の値をr、負極活物質層203の厚さをtとする。また、隣り合う突起201bの間隔をdとする。

## 【0070】

キャリアイオンが負極活物質層に挿入され、図3(B)に示すように、隣り合う突起の側面に形成された負極活物質層213が接するときの負極活物質層の容量を容量 $C_l$ とし、このときの体積膨張率を制限体積膨張率 $\alpha_{lim}$ とすると、制限体積膨張率 $\alpha_{lim}$ は数式5で表される。

## 【0071】

## 【数 5】

$$\alpha_{lim} = \frac{(\alpha_m - 1)}{C_i} \times C_l + 1$$

## 【0072】

図3(B)に示すように、隣り合う突起の側面に形成された負極活物質層213が接したときの、隣り合う突起の間隔dは、数式6で示される。なお、このときの負極活物質層213の厚さを $\alpha_{lim} t$ とする。

## 【0073】

## 【数 6】

$$d = 2 \times (r + \alpha_{lim} t)$$

## 【0074】

数式5及び数式6より、隣り合う突起の間隔は数式7で表すことができる。

## 【0075】

## 【数 7】

$$d = 2 \times \left\{ r + t \times \left[ \frac{(\alpha_m - 1)}{C_i} \times C_l + 1 \right] \right\}$$

## 【0076】

数式7より、隣り合う負極活物質層が接するように突起の間隔を制御することで、負極活物質層へのキャリアイオンの挿入を制御することが可能であるため、負極活物質層の崩壊を抑えることができる。

## 【0077】

次に、図1(B)に示す負極205の作製方法について、図6を用いて説明する。

## 【0078】

図6(A)に示すように、負極集電体となる導電部材200上に、マスク202を形成する。マスク202は、導電部材200の一部をエッチングし、突起を形成するために用いる。

## 【0079】

負極集電体となる導電部材200は、負極集電体201に列記する材料を適宜用いることができる。また、負極集電体となる導電部材200は、負極集電体201に列記する形状を適宜用いることができる。なお、負極集電体となる導電部材200が、網状等で開口部を有する形状の場合、マスク202は開口部を除いた導電部材の表面に形成する。

## 【0080】

マスク202は、フォトリソグラフィ、インクジェット法、印刷法、ナノインプリント法等を用いて形成することもできる。

## 【0081】

ナノインプリント法は、熱ナノインプリント法または光ナノインプリント法を用いることができる。

## 【0082】

熱ナノインプリント法は、負極集電体となる導電部材200上に熱可塑性樹脂を設け、熱可塑性樹脂を加熱して軟化させたのち、モールドを該熱可塑性樹脂に押し付けて熱可塑性樹脂を変形させる。変形させた熱硬化樹脂を冷却し硬化させる。その後、モールドを引き離すことで、マスク202を形成することができる。

10

## 【0083】

光ナノインプリント法は、負極集電体となる導電部材200上に光硬化性樹脂を設け、モールドを該光硬化性樹脂に押し付けて変形させつつ、紫外光を照射することで、光硬化性樹脂を硬化させる。その後、モールドを引き離すことで、マスク202を形成することができる。

## 【0084】

ナノインプリント法を用いることで、高価な露光装置やフォトマスクを用いることがないため、安価に負極を作製することができる。また、負極集電体となる導電部材200としてシート状の部材を用いることができ、Roll to Roll法で作製することができるため、負極の大量生産に適している。

20

## 【0085】

次に、マスク202を用いて、負極集電体となる導電部材200を選択的にエッチングした後、マスク202を除去することで、図6(B)に示すように、共通部201a及び複数の突起201bを有する負極集電体201を形成する。負極集電体となる導電部材200のエッチング方法としては、ドライエッチング法、ウエットエッチング法を適宜用いることができる。特にアスペクト比の高い突起を形成する場合には、ドライエッチング法を用いることが好ましい。

## 【0086】

例えば、ICP(Inductively Coupled Plasma:誘導結合型プラズマ)装置を用い、エッチングガスとして $\text{BCl}_3$ と $\text{Cl}_2$ の混合ガスを用いて、負極集電体となる導電部材200、ここではチタンをエッチングすることで、共通部201a及び複数の突起201bを有する負極集電体201を形成することができる。また、エッチングガスの流量比は適宜調整すればよいが、エッチングガスの流量比の一例として、 $\text{BCl}_3$ と $\text{Cl}_2$ それぞれの流量比を3:1とすることができる。

30

## 【0087】

また、フォトレジストパターンの初期形状や、エッチング時間、エッチングガス種、印加バイアス、チャンバー内圧力、基板温度等のエッチング条件を適宜調整することによって、突起201bを任意の形状とすることができる。

## 【0088】

形成した突起201b以外の残存した負極集電体となる導電部材200は共通部201aとなる。共通部201aの表面は平坦であっても良いが、エッチング工程によって粗い表面となった場合には、この後に形成する負極活物質層の表面積の増加となるため、電池容量の増大に寄与する。

40

## 【0089】

本実施の形態に示すように、マスク202を用いて集電体材料をエッチングすることで、共通部201aの表面の法線方向に延伸した複数の突起を形成することができる。また、形状が略一致している均質な突起を複数形成することができる。

## 【0090】

なお、図6(A)及び(B)の工程の代わりに、導電部材をプレス加工することにより、

50

図6(B)に示すような負極集電体201を形成することで、負極の作製工程数を削減することが可能であり、安価に負極を作製することができる。

【0091】

次に、図6(C)に示すように、負極集電体201上に負極活物質層となる層204を形成する。

【0092】

負極活物質層となる層204は、CVD法、スパッタリング法、蒸着法等を適宜用いて形成する。負極活物質層となる層204としてシリコン層を形成する場合、プラズマCVD(Chemical Vapor Deposition)法若しくは熱CVD法を用いることができる。負極活物質層となる層204は、負極活物質層203に列記する材料を適宜用いて形成する。

10

【0093】

次に、図6(D)に示すように、負極活物質層となる層204に対しICP装置等を用いて異方性エッチングを行い、一部の負極活物質層となる層204を除去することで、突起201bの側面にのみ負極活物質層203を設けた負極205を形成することができる。ここでは、共通部201aの表面及び突起201bの頂部に形成される領域をエッチングすることで、突起201bの側面にのみ負極活物質層203を設けた負極205を形成することができる。

【0094】

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

20

【0095】

(実施の形態2)

本実施の形態では、実施の形態1に示す蓄電装置に用いることが可能な負極の構造及び作製方法について、図7及び図8を用いて説明する。本実施の形態に示す負極は、複数の突起の上部に保護層を有することを特徴とする負極である。

【0096】

図7(A)は、本実施の形態に示す負極235の上面図であり、図7(B)は、図7(A)の一点鎖線C-Dにおける断面図である。

【0097】

負極235は、共通部201a、及び共通部201aから突出する複数の突起201bを有する負極集電体201と、複数の突起201bの頂部に形成される保護層237と、複数の突起201b及び保護層237の側面に形成される負極活物質層233とを有する。また、負極活物質層の容量が負極活物質層の理論容量より小さいときに、隣り合う負極活物質層233が接するように複数の突起201bが配置されていることを特徴とする。

30

【0098】

保護層237としては、負極集電体201と比較してエッチング速度の遅い材料を用いた導電層または絶縁層を形成することが好ましい。負極集電体201と比較してエッチングされにくい材料を用いて保護層237を形成することで、保護層237が複数の突起をエッチングにより形成する際のハードマスクとして機能し、複数の突起の高さのばらつきを低減することができる。保護層237に用いることが可能な絶縁層としては、酸化シリコン層、窒化シリコン層、酸化窒化シリコン層、酸化アルミニウム層等がある。また、導電層を用いて保護層237を形成すると、保護層237を集電体の一部として機能させることができる。

40

【0099】

保護層237の厚さは100nm以上10μm以下が好ましい。

【0100】

次に、負極235の作製方法について、図8を用いて説明する。

【0101】

図8(A)に示すように、負極集電体となる導電部材200上に、保護層236を形成し、保護層236上に、実施の形態1と同様にマスク202を形成する。

50

## 【0102】

負極集電体となる導電部材200は、負極集電体201に列記する材料を適宜用いることができる。また、負極集電体となる導電部材200は、負極集電体201に列記する形状を適宜用いることができる。

## 【0103】

保護層236は、CVD法、スパッタリング法、蒸着法、めっき法等により形成することができる。保護層236には保護層237に列記する材料を適宜用いることができる。

## 【0104】

次に、マスク202を用いて、保護層236を選択的にエッチングした後、マスク202を除去することで、図8(B)に示すように、負極集電体となる導電部材200に保護層237を形成する。

10

## 【0105】

保護層236のエッチング方法は、ドライエッチング法、ウエットエッチング法を適宜用いることができる。

## 【0106】

次に、保護層237をマスクとして用いて、実施の形態1と同様に、負極集電体となる導電部材200を選択的にエッチングすることで、図8(C)に示すように、共通部201a及び複数の突起201bを有する負極集電体201、及び突起201bの頂部に保護層237を形成する。保護層237は負極集電体となる導電部材200と比較して、エッチングされにくい材料を用いて形成されているため、突起201bの高さが高い場合、即ち、負極集電体となる導電部材200のエッチング時間が長い場合においても保護層237は残存してマスクとして機能するため、突起201bの高さのばらつきを低減することができる。

20

## 【0107】

なお、ここでは、マスク202を除去し保護層237をマスクとして、負極集電体となる導電部材200をエッチングしたが、マスク202及び保護層237を用いて負極集電体となる導電部材200をエッチングした後、マスク202を除去してもよい。

## 【0108】

その後、実施の形態1と同様に、負極集電体201及び保護層237上に負極活物質層となる層を形成した後、異方性エッチングにより該層の一部をエッチングすることで、図8(D)に示すように、負極集電体201及び保護層237の側面にのみ負極活物質層233を形成することができる。

30

## 【0109】

以上の工程により、負極235を作製することができる。

## 【0110】

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。

## 【0111】

## (実施の形態3)

本実施の形態では、実施の形態1で説明した負極において、負極活物質層上にグラフェンを設ける形態について、図9を用いて説明する。なお、本実施の形態では、実施の形態1を用いて説明するが、適宜実施の形態2を用いることができる。

40

## 【0112】

グラフェンとは、二重結合を有する1原子層の炭素分子のシートのことをいう。グラフェンは化学的に安定であり、また電気特性が良好である。

## 【0113】

図9は、実施の形態1で示した負極にグラフェン247を適用した例である。グラフェン247は、負極集電体201の共通部201aの表面及び突起201bの頂部、並びに負極活物質層203を覆うように形成される。グラフェン247は、負極集電体201の共通部201aの表面及び突起201bの頂部、並びに負極活物質層203の表面を完全に覆ってもよく、または部分的に覆ってもよい。例えば、負極活物質層203のみをグラフ

50

エン 2 4 7 で被覆してもよい。また、負極活物質層 2 0 3 の表面を隙間無く被覆してもよいし、所々に隙間を残した斑状に被覆してもよい。

【 0 1 1 4 】

グラフェン 2 4 7 は、導電助剤として機能する。また、グラフェン 2 4 7 は、活物質として機能する場合もある。

【 0 1 1 5 】

グラフェン 2 4 7 は、単層グラフェンまたは多層グラフェンを含む。グラフェン 2 4 7 は、長さが数  $\mu\text{m}$  のシート状である。

【 0 1 1 6 】

単層グラフェンは、二重結合を有する 1 原子層の炭素分子のシートのことをいい、極めて厚さが薄い。また、炭素で構成される六員環が平面方向に広がっており、一部に、七員環、八員環、九員環、十員環等の、六員環の一部の炭素結合が切断された多員環が形成される。

【 0 1 1 7 】

なお、多員環は、炭素及び酸素で構成される場合がある。または、多員環の炭素に酸素が結合する場合がある。グラフェンに酸素を含む場合、六員環の一部の炭素結合が切断され、結合が切断された炭素に酸素が結合し、多員環が形成される。このため、当該炭素及び酸素の結合の内部には、キャリアイオンの移動が可能な通路として機能する間隙を有する。すなわち、グラフェンに含まれる酸素の割合が多いほど、キャリアイオンの移動が可能な通路である間隙の割合が増加する。

【 0 1 1 8 】

なお、グラフェン 2 4 7 に酸素が含まれる場合、酸素の割合は全体の 2 原子%以上 1 1 原子%以下、好ましくは 3 原子%以上 1 0 原子%以下である。酸素の割合が低い程、グラフェンの導電性を高めることができる。また、酸素の割合を高める程、グラフェンにおいてキャリアイオンの通路となる間隙をより多く形成することができる。

【 0 1 1 9 】

グラフェン 2 4 7 が多層グラフェンの場合、複数の単層グラフェンで構成され、代表的には、単層グラフェンが 2 層以上 1 0 0 層以下で構成されるため、極めて厚さが薄い。単層グラフェンが酸素を有することで、グラフェンの層間距離は 0 . 3 4 nm より大きく 0 . 5 nm 以下、好ましくは 0 . 3 8 nm 以上 0 . 4 2 nm 以下、さらに好ましくは 0 . 3 9 nm 以上 0 . 4 1 nm 以下となる。通常のグラファイトは、単層グラフェンの層間距離が 0 . 3 4 nm であり、グラフェン 2 4 7 の方が層間距離が長いため、単層グラフェンの表面と平行な方向におけるキャリアイオンの移動が容易となる。また、酸素を含み、多員環が構成される単層グラフェンまたは多層グラフェンで構成され、所々に間隙を有する。このため、グラフェン 2 4 7 が多層グラフェンの場合、単層グラフェンの表面と平行な方向、即ち単層グラフェン同士の隙間と共に、グラフェンの表面に対する垂直方向、即ち単層グラフェンそれぞれに設けられる間隙の間をイオンが移動することが可能である。

【 0 1 2 0 】

また、リチウム二次電池において、負極活物質層 2 0 3 表面が電解質と接触することにより、電解質及び活物質が反応し、活物質の表面に S E I 被膜が形成される。S E I 被膜が厚くなると、キャリアイオンが負極活物質層に挿入されにくくなり、負極活物質層と電解質間のキャリアイオン伝導性の低下、電解質の消耗などの問題が生じるが、負極活物質層 2 0 3 をグラフェン 2 4 7 で被覆することで、S E I 被膜の膜厚の増加を抑制することが可能であり、キャリアイオン伝導性の低下、電解質の消耗を抑制することができる。

【 0 1 2 1 】

また、グラフェンは導電性が高いため、負極活物質層 2 0 3 をグラフェン 2 4 7 で被覆することで、グラフェンにおいて電子の移動を十分速くすることができる。この結果、キャリアイオンの伝導性を高めることができ、負極活物質であるシリコン及びキャリアイオンの反応性を高めることが可能であり、キャリアイオンが負極活物質層に吸蔵されやすくなる。このため、当該負極を用いたリチウム二次電池において、急速充放電が可能である。

## 【0122】

なお、負極活物質層203がシリコンで形成される場合、負極活物質層203とグラフェン247との間に、酸化シリコン層を有してもよい。負極活物質層203上に酸化シリコン層を設けることで、リチウム二次電池の充電時に酸化シリコン中にキャリアイオンが挿入される。この結果、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 等のシリケート化合物が形成される。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、アルカリ土類金属イオン、ベリリウムイオン、またはマグネシウムイオンの場合、 $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{K}_4\text{SiO}_4$ 等のアルカリ金属シリケート、 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$ 等のアルカリ土類金属シリケート、 $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 等のシリケート化合物が形成される。これらのシリケート化合物は、キャリアイオンの移動パスとして機能する。また、酸化シリコン層を有することで、負極活物質層203の膨張を抑制することができる。これらのため、負極活物質層203の容量を維持しつつ、負極活物質層203の崩壊を抑えることができる。なお、充電の後、放電しても、酸化シリコン層において形成されたシリケート化合物から、キャリアイオンとなる金属イオンは全て放出されず、一部残存するため、酸化シリコン層は、酸化シリコン及びシリケート化合物の混合層となる。

10

## 【0123】

当該酸化シリコン層の厚さは、2nm以上10nm以下とすることが好ましい。酸化シリコン層の厚さを2nm以上とすることで、充放電による負極活物質層203の膨張を緩和することができる。また、酸化シリコン層の厚さを10nm以下とすることで、キャリアイオンの移動が容易であり、負極活物質層203の容量の低下を妨げることができる。酸化シリコン層を負極活物質層203上に設けることで、充放電における負極活物質層203の膨張及び収縮を緩和し、負極活物質層203の崩壊を抑制することができる。

20

## 【0124】

次に、負極245の作製方法について説明する。

## 【0125】

実施の形態1に示すように、負極集電体201上に負極活物質層203を形成した後、少なくとも負極活物質層203上にグラフェン247を形成することで、図9に示す負極245を作製することができる。

## 【0126】

グラフェン247の形成方法としては、負極活物質層203上にニッケル、鉄、金、銅またはそれらを含む合金を核として形成した後、メタンまたはアセチレン等の炭化水素を含む雰囲気中で核からグラフェンを成長させる気相法がある。または、酸化グラフェンを含む分散液を用いて、負極活物質層203の表面に酸化グラフェンを設けた後、酸化グラフェンを還元し、グラフェンとする液相法がある。

30

## 【0127】

酸化グラフェンを含む分散液を形成する方法としては、酸化グラフェンを溶媒に分散させる方法、溶媒中でグラファイトを酸化した後、酸化グラファイトを酸化グラフェンに分離して、酸化グラフェンを含む分散液を形成する方法等がある。

## 【0128】

酸化グラファイトを形成する方法としては、硫酸、硝酸及び塩素酸カリウムを酸化剤として用いる方法、硫酸及び過マンガン酸カリウムを酸化剤として用いる方法、塩素酸カリウム及び発煙硝酸を酸化剤として用いる方法等があり、これらを適宜用いることができる。

40

## 【0129】

なお、酸化グラフェンは、エポキシ基、カルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基等を有する。これらの置換基は極性が高いため、極性を有する液体中において、異なる酸化グラフェン同士は分散しやすい。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する。

## 【0130】

酸化グラフェンを含む分散液を用いて負極活物質層203上に酸化グラフェンを設ける方法としては、塗布法、スピンコート法、ディップ法、スプレー法、電気泳動法等がある。

50

また、これらの方法を複数組み合わせてもよい。

#### 【0131】

負極活物質層203上に設けられた酸化グラフェンを還元する方法としては、真空中あるいは不活性ガス（窒素あるいは希ガス等）中等の雰囲気中で、150℃以上、好ましくは300℃以上の温度で、かつ負極活物質層203が耐えうる温度以下で加熱する。加熱する温度が高い程、また、加熱する時間が長いほど、酸化グラフェンが還元されやすく、純度の高い（すなわち、炭素以外の元素の濃度の低い）グラフェンが得られる。ただし、加熱する温度は酸化グラフェンと被形成物との反応性も考慮して決定されるべきである。なお、酸化グラフェンは150℃で還元されることが知られている。また、還元性溶液に浸し、酸化グラフェンを還元する方法がある。

10

#### 【0132】

グラフェンは、還元処理の温度により、上述のように導電性が変化するが、それ以外にも柔軟性や強度等も変化する。還元処理の温度は、必要とする導電性、柔軟性、強度等を考慮して決定すればよい。

#### 【0133】

上記還元処理において、形成された酸化グラフェンはグラフェンとなる。その際グラフェンは、隣接するグラフェン同士が結合し、より巨大な網目状あるいはシート状のネットワークを形成する。また、当該還元処理において、酸素の脱離により、グラフェン内には間隙が形成される。さらには、グラフェン同士が基体の表面に対して、平行に重なり合う。この結果、グラフェンの層間及びグラフェン内の間隙においてキャリアイオンの移動が可能なグラフェンが形成される。

20

#### 【0134】

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

#### 【0135】

（実施の形態4）

本実施の形態では、リチウム二次電池の負極以外の構造及び作製方法について説明する。

#### 【0136】

はじめに、正極及びその作製方法について説明する。

#### 【0137】

図10(A)は正極300の断面図である。正極300は、正極集電体301上に正極活物質層302が形成される。

30

#### 【0138】

正極集電体301には、ステンレス、金、白金、亜鉛、鉄、銅、アルミニウム、チタン等の金属、及びこれらの合金など、導電性の高い材料を用いることができる。また、シリコン、チタン、ネオジム、スカンジウム、モリブデンなどの耐熱性を向上させる元素が添加されたアルミニウム合金を用いることができる。また、シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成してもよい。シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、コバルト、ニッケル等がある。正極集電体301は、箔状、板状（シート状）、網状、パンチングメタル状、エキスパンドメタル状等の形状を適宜用いることができる。

40

#### 【0139】

正極活物質層302は、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 等の化合物を材料として用いることができる。

#### 【0140】

または、オリビン型構造のリチウム含有複合酸化物（一般式 $\text{LiMPO}_4$ （Mは、 $\text{Fe(II)}$ 、 $\text{Mn(II)}$ 、 $\text{Co(II)}$ 、 $\text{Ni(II)}$ の一以上））を用いることができる。一般式 $\text{LiMPO}_4$ の代表例としては、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Ni}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ （ $a+b$ は1以下、0

50



$(0 < a < 1, 0 < b < 1)$ 、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Co}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_c\text{Co}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$  ( $c + d + e$  は 1 以下、 $0 < c < 1$ 、 $0 < d < 1$ 、 $0 < e < 1$ )、 $\text{LiFe}_f\text{Ni}_g\text{Co}_h\text{Mn}_i\text{PO}_4$  ( $f + g + h + i$  は 1 以下、 $0 < f < 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $0 < h < 1$ 、 $0 < i < 1$ ) 等のリチウム含有複合酸化物を材料として用いることができる。

#### 【0141】

または、一般式  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  (M は、 $\text{Fe(II)}$ 、 $\text{Mn(II)}$ 、 $\text{Co(II)}$ 、 $\text{Ni(II)}$  の一以上) 等のリチウム含有複合酸化物を用いることができる。一般式  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  の代表例としては、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_k\text{Ni}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Ni}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Ni}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$  ( $k + l$  は 1 以下、 $0 < k < 1$ 、 $0 < l < 1$ )、 $\text{Li}_2\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Co}_q\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$  ( $m + n + q$  は 1 以下、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $0 < q < 1$ )、 $\text{Li}_2\text{Fe}_r\text{Ni}_s\text{Co}_t\text{Mn}_u\text{SiO}_4$  ( $r + s + t + u$  は 1 以下、 $0 < r < 1$ 、 $0 < s < 1$ 、 $0 < t < 1$ 、 $0 < u < 1$ ) 等のリチウム含有複合酸化物を材料として用いることができる。

#### 【0142】

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、アルカリ土類金属イオン、ベリリウムイオン、またはマグネシウムイオンの場合、正極活物質層 302 として、上記リチウム化合物及びリチウム含有複合酸化物において、リチウムの代わりに、アルカリ金属 (例えば、ナトリウムやカリウム等)、アルカリ土類金属 (例えば、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等)、ベリリウム、またはマグネシウムを用いてもよい。

#### 【0143】

また正極活物質層 302 は、正極集電体 301 上に直接接して形成する場合に限らない。正極集電体 301 と正極活物質層 302 との間に、正極集電体 301 と正極活物質層 302 との密着性の向上を目的とした密着層や、正極集電体 301 の表面の凹凸形状を緩和するための平坦化層、放熱のための放熱層、正極集電体 301 又は正極活物質層 302 の応力を緩和するための応力緩和層等の機能層を、金属等の導電性材料を用いて形成してもよい。

#### 【0144】

図 10 (B) は、正極活物質層 302 として、キャリアイオンの吸蔵放出が可能な粒子状の正極活物質 303 と、当該正極活物質 303 の複数を覆いつつ、当該正極活物質 303 が内部に詰められたグラフェン 304 で構成される正極活物質層 302 の平面図である。複数の正極活物質 303 の表面を異なるグラフェン 304 が覆う。また、一部において、正極活物質 303 が露出している場合がある。

#### 【0145】

正極活物質 303 の粒径は、20 nm 以上 100 nm 以下が好ましい。なお、正極活物質 303 内を電子が移動するため、正極活物質 303 の粒径はより小さい方が好ましい。

#### 【0146】

また、正極活物質 303 の表面にグラファイト層が被覆されていなくとも十分な特性が得られるが、グラファイト層が被覆されている正極活物質とグラフェンを共に用いると、キャリアが正極活物質間をホッピングし、電流が流れるためより好ましい。

#### 【0147】

図 10 (C) は、図 10 (B) の正極活物質層 302 の一部における断面図である。正極活物質 303、及び該正極活物質 303 を覆うグラフェン 304 を有する。グラフェン 304 は断面図においては線状で観察される。同一のグラフェンまたは複数のグラフェンは、複数の正極活物質を内包する。即ち、同一のグラフェンまたは複数のグラフェンの間に、複数の正極活物質が内在する。なお、グラフェンは袋状になっており、該内部において、複数の正極活物質を内包する場合がある。また、グラフェンに覆われず、一部の正極活物質が露出している場合がある。

## 【0148】

正極活物質層302の厚さは、20  $\mu\text{m}$ 以上100  $\mu\text{m}$ 以下の間で所望の厚さを選択する。なお、クラックや剥離が生じないように、正極活物質層302の厚さを適宜調整することが好ましい。

## 【0149】

なお、正極活物質層302は、アセチレンブラック粒子や1次元の拡がりを有するカーボンナノファイバー等のカーボン粒子など、グラフェンの体積の0.1倍以上10倍以下の導電助剤を有してもよい。

## 【0150】

なお、正極活物質においては、キャリアイオンの吸蔵により体積が膨張するものがある。このため、充放電により、正極活物質層が脆くなり、正極活物質層の一部が崩落してしまい、この結果蓄電装置の信頼性が低下する。しかしながら、正極活物質が充放電により体積膨張しても、当該周囲をグラフェンが覆うため、グラフェンは正極活物質の分散や正極活物質層の崩落を妨げることが可能である。即ち、グラフェンは、充放電にともない正極活物質の体積が増減しても、正極活物質同士の結合を維持する機能を有する。

10

## 【0151】

また、グラフェン304は、複数の正極活物質と接しており、導電助剤としても機能する。また、キャリアイオンの吸蔵放出が可能な正極活物質層302を保持する機能を有する。このため、正極活物質層にバインダーを混合する必要が無く、正極活物質層当たりの正極活物質量を増加させることが可能であり、リチウム二次電池の放電容量を増大させることができる。

20

## 【0152】

次に、正極活物質層302の作製方法について説明する。

## 【0153】

粒子状の正極活物質及び酸化グラフェンを含むスラリーを形成する。次に、正極集電体301上に、当該スラリーを塗布した後、実施の形態2に示すグラフェンの作製方法と同様に、還元雰囲気での加熱により還元処理を行って、正極活物質を焼成すると共に、酸化グラフェンに含まれる酸素を脱離させ、グラフェンに間隙を形成する。なお、酸化グラフェンに含まれる酸素は全て脱離されず、一部の酸素はグラフェンに残存する。以上の工程により、正極集電体301上に正極活物質層302を形成することができる。この結果、正極活物質層の導電性が高まる。

30

## 【0154】

酸化グラフェンは酸素を含むため、極性溶媒中では負に帯電する。この結果、酸化グラフェンは互いに分散する。このため、スラリーに含まれる正極活物質が凝集しにくくなり、焼成による正極活物質の粒径の増大を低減することができる。このため、正極活物質内の電子の移動が容易となり、正極活物質層の導電性を高めることができる。

## 【0155】

次に、本実施の形態の蓄電装置の代表例であるリチウム二次電池の構造及び作製方法について図5(B)を用いて説明する。

## 【0156】

40

実施の形態1で説明したように、リチウム二次電池400は、正極集電体401及び正極活物質層403で構成される正極405と、負極集電体407及び負極活物質層409で構成される負極411と、正極405及び負極411の間に設けられるスペーサ413とで構成される。なお、スペーサ413の隙間には電解質415が含まれる。また、正極集電体401は外部端子417と接続し、負極集電体407は外部端子419と接続する。外部端子419の端部はガスケット421に埋没されている。即ち、外部端子417、419は、ガスケット421によって絶縁化されている。

## 【0157】

負極411は、実施の形態1に示す負極205、実施の形態2に示す負極235、または実施の形態2に示す負極245を適宜用いて形成すればよい。

50

## 【0158】

正極集電体401及び正極活物質層403はそれぞれ、本実施の形態に示す正極集電体307及び正極活物質層309を適宜用いることができる。

## 【0159】

電解質415の溶質は、キャリアイオンを有する材料を用いる。電解質の溶質の代表例としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等のリチウム塩がある。

## 【0160】

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、アルカリ土類金属イオン、ベリリウムイオン、またはマグネシウムイオンの場合、電解質415の溶質として、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、バリウム等）、ベリリウム、またはマグネシウムを用いてもよい。

10

## 【0161】

また、電解質415の溶媒としては、キャリアイオンの移送が可能な材料を用いる。電解質415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、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、 $\gamma$ -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、電解質415の溶媒としてゲル化される高分子材料を用いることで、漏液しにくくなり安全性が高まる。また、リチウム二次電池400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、ポリプロピレンオキサイド、フッ素系ポリマー等がある。また、電解質415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）の一つまたは複数用いることで、蓄電装置の内部短絡や、過充電等によって内部温度が上昇しても、蓄電装置の破裂や発火などを防ぐことができる。

20

## 【0162】

また、電解質415として、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 等の固体電解質を用いることができる。

## 【0163】

外部端子417、419は、ステンレス鋼板、アルミニウム板などの金属部材を適宜用いることができる。

30

## 【0164】

なお、本実施の形態では、リチウム二次電池400として、ボタン型リチウム二次電池を示したが、封止型リチウム二次電池、円筒型リチウム二次電池、角型リチウム二次電池等様々な形状のリチウム二次電池を用いることができる。また、正極及びスペーサを有する負極が複数積層された構造、正極、負極、及びスペーサが捲回された構造であってもよい。

## 【0165】

次に、本実施の形態に示すリチウム二次電池400の作製方法について説明する。

## 【0166】

実施の形態1乃至実施の形態3のいずれか一と、及び本実施の形態に示す作製方法により、適宜、正極405及び負極411を作製する。

40

## 【0167】

次に、正極405、負極411、及びスペーサ413を電解質415に含浸させる。次に、外部端子417に、正極405、スペーサ413、ガスケット421、負極411、及び外部端子419の順に積層し、「コインかしめ機」で外部端子419及び外部端子417をかしめてコイン型のリチウム二次電池を作製することができる。

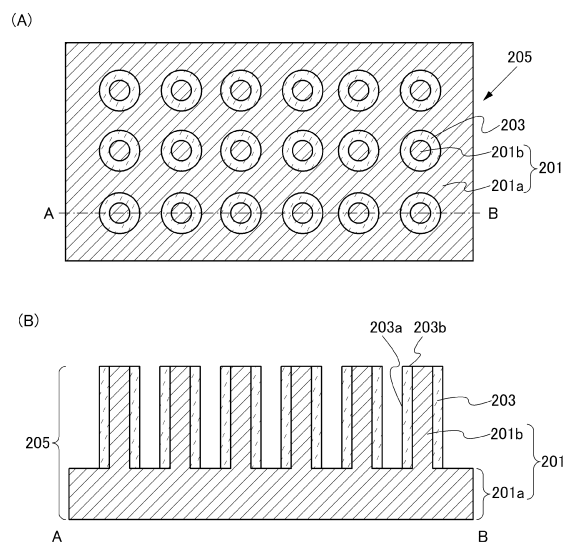
## 【0168】

なお、外部端子417及び正極405の間、または外部端子419及び負極411の間に、ワッシャを入れて、外部端子417及び正極405の接続面積、または外部端子419

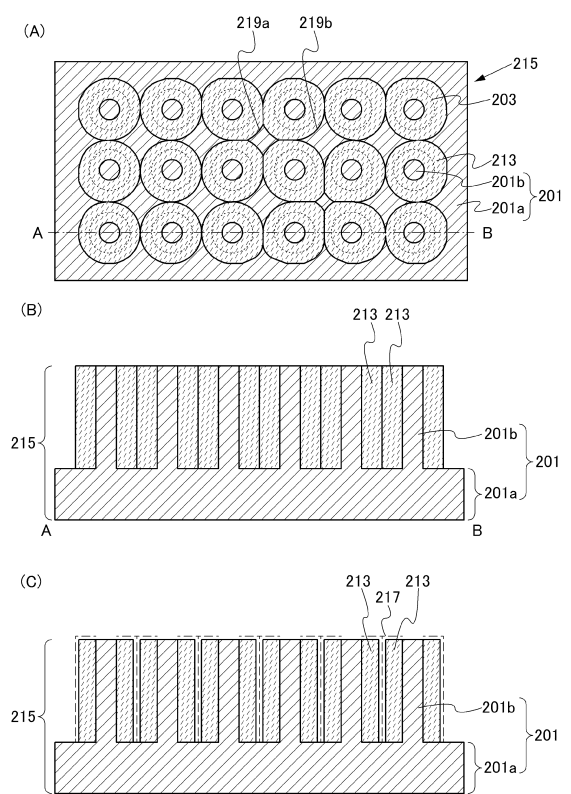
50

及び負極 4 1 1 の接続面積を増大させてもよい。

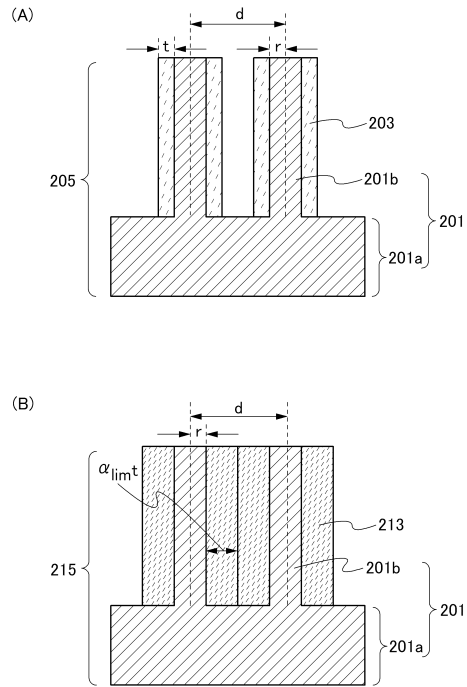
【図 1】



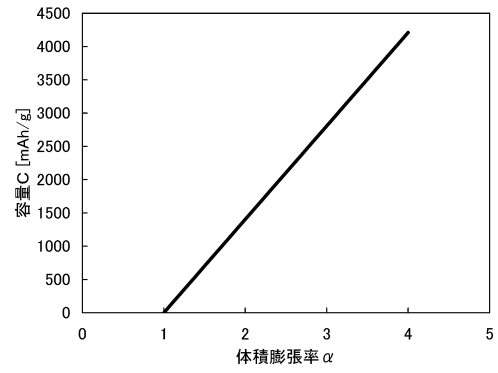
【図 2】



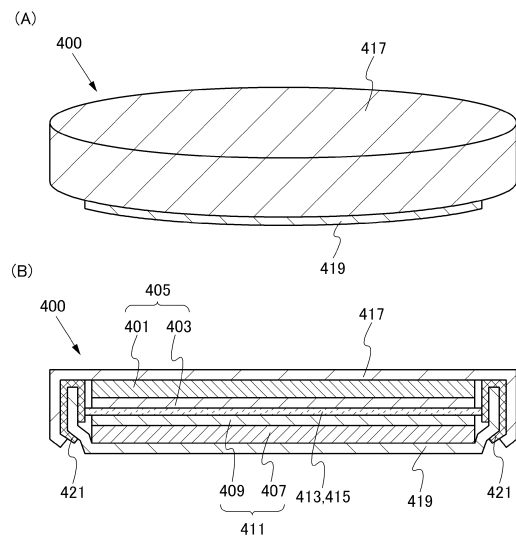
【図 3】



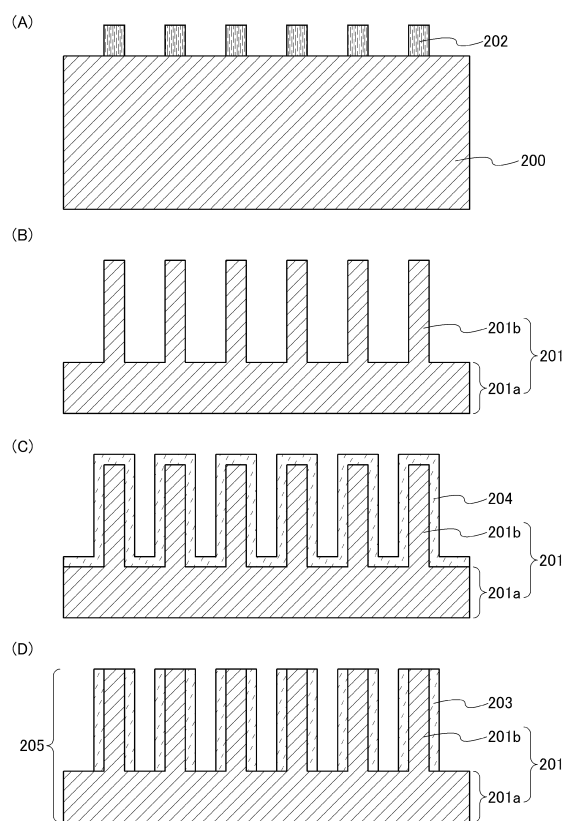
【図 4】



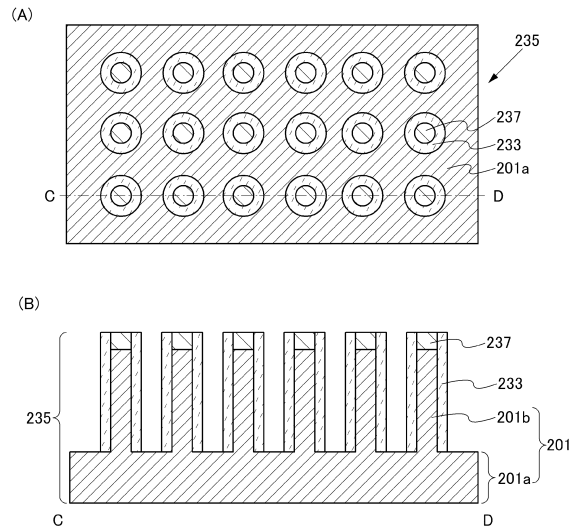
【図 5】



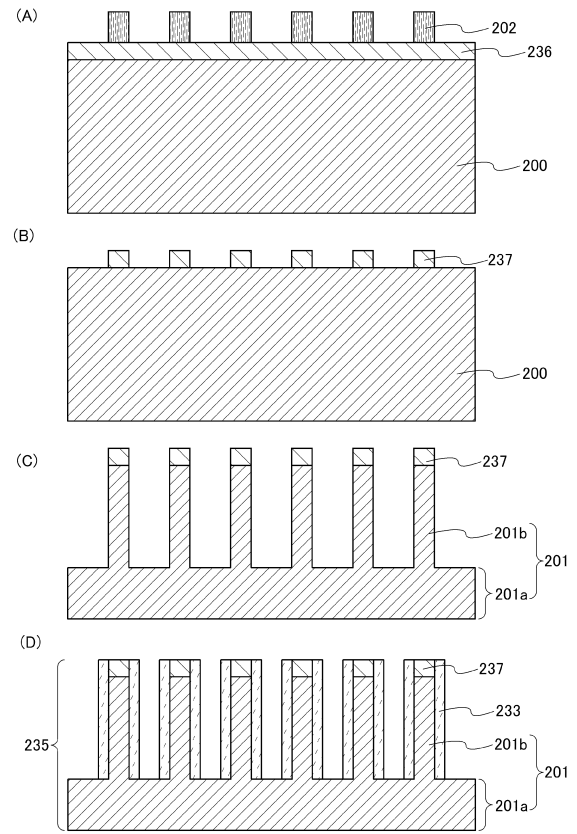
【図 6】



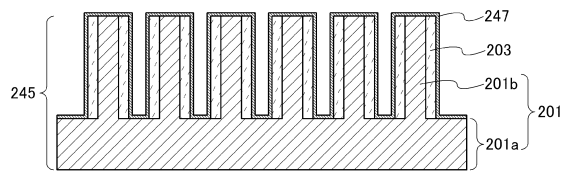
【図 7】



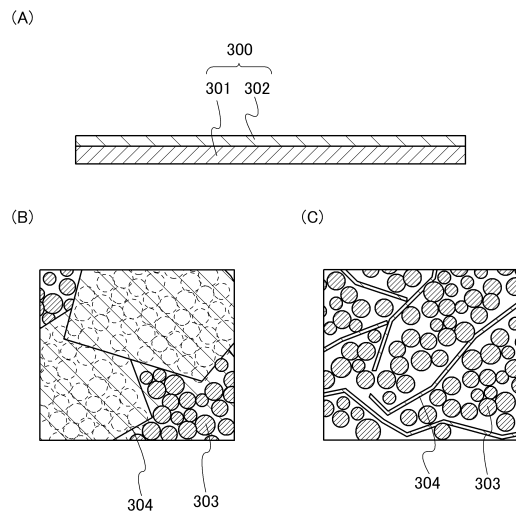
【図 8】



【図 9】



【図 10】



---

フロントページの続き

(72)発明者 桃 純平

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

審査官 瀧 恭子

(56)参考文献 特開2011-151279(JP, A)

特開2010-219392(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/84

H01G 9/00、11/00 - 11/86