



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103326028 B

(45)授权公告日 2017. 09. 12

(21)申请号 201310093081.X

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2013.03.22

H01M 4/66(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01M 10/0525(2010.01)

申请公布号 CN 103326028 A

H01M 10/058(2010.01)

(43)申请公布日 2013.09.25

审查员 郑雨

(30)优先权数据

2012-067634 2012.03.23 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 栗城和贵 小国哲平

(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 王忠忠

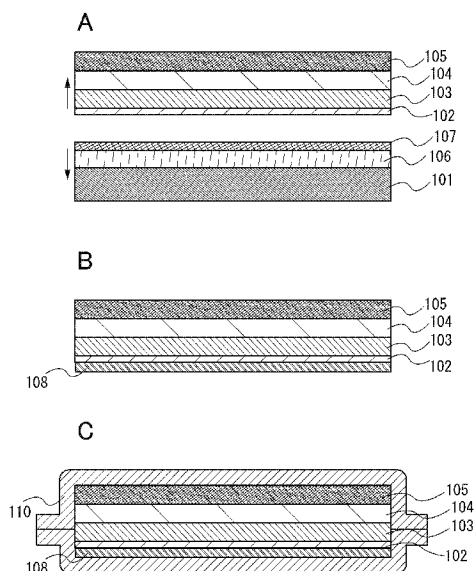
权利要求书2页 说明书17页 附图23页

(54)发明名称

蓄电装置及其制造方法

(57)摘要

本发明的目的之一是蓄电装置的轻量化。剥离成为负极集流体的金属片,而形成新的负极集流体。例如,通过在钛片上形成用作负极活性物质层的硅之后进行加热工序,可以剥离钛片。然后,形成具有10nm以上且1 μ m以下的厚度的新的负极集流体。由此,可以实现蓄电装置的轻量化。



1. 一种蓄电装置,包括:
负极集流体;
所述负极集流体上的多个负极活性物质层;
所述多个负极活性物质层上的电解质层;
所述电解质层上的正极活性物质层;以及
所述正极活性物质层上的正极集流体,
其中,所述负极集流体具有10nm以上且1 μ m以下的厚度,
所述多个负极活性物质层的每个包括硅膜和低密度层,并且
所述低密度层在所述负极集流体与所述硅膜之间。
2. 根据权利要求1所述的蓄电装置,
其中,所述多个负极活性物质层是硅膜。
3. 根据权利要求2所述的蓄电装置,
其中,所述硅膜的每个包括须状的表面。
4. 根据权利要求2所述的蓄电装置,
其中,所述多个负极活性物质层的每个包含与所述负极集流体的材料不同的金属。
5. 根据权利要求1所述的蓄电装置,
其中,所述负极集流体包含铝、不锈钢、镍、铜、锡、铌、铁和钛中的一种。
6. 根据权利要求1所述的蓄电装置,
其中,所述电解质层包含无机固体电解质层或有机固体电解质层。
7. 根据权利要求1所述的蓄电装置,
其中,所述正极活性物质层包含LiFePO₄、LiNiPO₄、LiCoPO₄和LiMnPO₄中的一种。
8. 根据权利要求1所述的蓄电装置,
其中,所述负极集流体、所述多个负极活性物质层、所述电解质层、所述正极活性物质层及
所述正极集流体由保护膜覆盖。
9. 根据权利要求1所述的蓄电装置,
其中,所述正极集流体固定在树脂衬底上。
10. 根据权利要求9所述的蓄电装置,
其中,粘合剂设置在所述正极集流体与所述树脂衬底之间。
11. 一种蓄电装置的制造方法,包括如下步骤:
在金属片上形成负极活性物质层;
在所述负极活性物质层上形成电解质层;
在所述电解质层上形成正极活性物质层;
在所述正极活性物质层上形成正极集流体;
对所述负极活性物质层和所述金属片进行加热,由此,形成包含硅和低密度层的反应层;
从所述负极活性物质层剥离所述金属片;以及
在剥离了所述金属片的所述负极活性物质层的表面上形成负极集流体,
其中,所述反应层在所述负极活性物质层与所述金属片之间,

所述低密度层在所述负极活性物质层中在所述反应层侧形成,并且
所述低密度层包括空隙。

12.根据权利要求11所述的蓄电装置的制造方法,
其中,所述负极集流体具有10nm以上且1 μ m以下的厚度。

13.根据权利要求11所述的蓄电装置的制造方法,
其中,所述负极活性物质层是硅膜。

14.根据权利要求13所述的蓄电装置的制造方法,
其中,所述硅膜包括须状的表面。

15.根据权利要求11所述的蓄电装置的制造方法,
其中,所述负极集流体的材料与所述金属片的材料不同。

16.根据权利要求11所述的蓄电装置的制造方法,
其中,所述负极集流体包含铝、不锈钢、镍、铜、锡、铌、铁和钛中的一种。

17.根据权利要求11所述的蓄电装置的制造方法,
其中,所述电解质层包含无机固体电解质层或有机固体电解质层。

18.根据权利要求11所述的蓄电装置的制造方法,
其中,所述正极活性物质层包含LiFePO₄、LiNiPO₄、LiCoPO₄和LiMnPO₄中的一种。

19.根据权利要求11所述的蓄电装置的制造方法,
其中,所述负极集流体、所述负极活性物质层、所述电解质层、所述正极活性物质层及
所述正极集流体由保护膜覆盖。

20.根据权利要求11所述的蓄电装置的制造方法,还包括将树脂衬底固定到所述正极
集流体的步骤。

蓄电装置及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及能够实现轻量化的蓄电装置及蓄电装置的制造方法。

背景技术

[0002] 蓄电装置安装在移动电话或便携式游戏机等便携式信息终端中。作为这种蓄电装置利用锂蓄电装置。

[0003] 虽然一直在谋求便携式信息终端的轻量化,但是尚未充分实现。通过实现安装在便携式信息终端中的蓄电装置的轻量化,可以实现便携式信息终端的轻量化。

[0004] 作为蓄电装置有固体二次电池(参照专利文献1)。固体二次电池包含固体电解质如无机固体电解质或有机固体电解质。

[0005] 在与蓄电装置不同的技术领域的显示装置的领域中记载了将被剥离层转置到塑料衬底的方法(参照专利文献2)。在专利文献2中记载了如下方法:在衬底上形成氮化物层,在氮化物层上形成氧化物层,使氧化物层的膜应力与氮化物层的膜应力不同,并通过物理方法剥离的方法。

[0006] [专利文献1]日本专利申请公开2007-123081号公报;

[0007] [专利文献2]日本专利申请公开2003-109773号公报。

[0008] 在专利文献1中使用石英玻璃,而未记载轻量化。

[0009] 由于蓄电装置不具备氮化物层或氧化物层,所以难以应用专利文献2所记载的在衬底上形成氮化物层并在氮化物层上形成氧化物层的方法。

发明内容

[0010] 于是,本发明提供一种能够实现轻量化的蓄电装置及其制造方法。

[0011] 本发明的一个方式是集流体被剥离而形成新的集流体的蓄电装置及其制造方法。可以将其形状为箔状的集流体称为金属片。

[0012] 另外,如下所述,可以适当地选择剥离集流体的时序。

[0013] (1)形成包含负极活性物质的层(负极活性物质层),然后剥离集流体(例如金属片)。

[0014] (2)在负极活性物质层上形成包含电解质的层(电解质层),然后剥离集流体(例如金属片)。

[0015] (3)在负极活性物质层上形成电解质层及包含正极活性物质的层(正极活性物质层),然后剥离集流体(例如金属片)。

[0016] (4)在负极活性物质层上形成电解质层、正极活性物质层及正极集流体,然后剥离集流体(例如金属片)。

[0017] (5)在负极活性物质层上形成电解质层、正极活性物质层、正极集流体及覆盖它们的保护膜,然后剥离集流体(例如金属片)。

[0018] 如上所述,可以在任何时序进行剥离,通过剥离金属片而可以实现轻量化。为了实

现轻量化,至少剥离金属片的一部分即可,而不需要整个金属片被剥离。

[0019] 另外,通过剥离金属片,也可以提供能够弯曲的蓄电装置。为了在制造工序中进行搬运,成为集流体的金属片具备一定硬度,由此不容易弯曲金属片。通过如上所述那样剥离金属片,也可以提供能够弯曲的蓄电装置。

[0020] 为了使蓄电装置具有柔性结构,至少金属片的一部分被剥离即可,但是优选整个金属片被剥离。再者,通过在剥离金属片之后设置保护膜,可以保护蓄电装置。作为该保护膜可以使用柔性膜(也称为柔性衬底)。由于柔性衬底的柔性比金属片高,而柔性衬底可以弯曲,所以可以维持与剥离后相同程度的柔性。另外,由于柔性衬底的重量比金属片轻,即使转置到柔性衬底也可以实现蓄电装置的轻量化。

[0021] 在作为负极活性物质使用硅时,使用包含与该硅起反应的材料集流体。作为与硅起反应而形成硅化物的金属元素,可以举出锆、钛、钪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、钴、镍等。可以使用包含上述金属元素的集流体。另外,可以将包含该金属元素且其形状为箔状的集流体称为金属片,作为该金属片可以使用钛片、铝片或镍片等。

[0022] 作为蓄电装置的负极活性物质使用硅,作为金属片使用钛片,这意味着在钛片上形成硅膜。该硅膜可以为非晶或多晶。通过在形成硅膜的同时或形成硅膜之后进行400℃以上的加热处理,在钛片的表面形成反应层(有时钛硅化物)。以反应层附近为边界,可以剥离硅膜和钛片。

[0023] 另外,在形成反应层时,有时形成低密度层。由于利用硅形成反应层,所以硅扩散到反应层而在低密度层中降低硅密度。在上述状态下施加物理性力量而进行剥离时,在很多情况下在低密度层与反应层的界面产生剥离。

[0024] 此外,由于在剥离钛片时失掉负极集流体,所以需要形成新的负极集流体。新的负极集流体的厚度小于金属片,即其厚度可以为10nm以上且1μm以下。

[0025] 另外,通过利用本发明的剥离、转置技术,可以提供从负极集流体一侧层叠有包含正极集流体并具有蓄电功能的叠层体的蓄电装置。例如,在准备多个上述叠层体而称为第一叠层体、第二叠层体时,蓄电装置具有在第一叠层体上层叠有第二叠层体的结构。叠层体层叠顺序例如有(1)按正极层/负极层的顺序层叠有第一叠层体并按正极层/负极层的顺序层叠有第二叠层体的情况或者(2)按正极层/负极层的顺序层叠有第一叠层体并按负极层/正极层的顺序层叠有第二叠层体的情况。在(2)的情况下,由于负极层与负极层接触,所以可以使第一叠层体与第二叠层体之间的负极集流体为一个层。

[0026] 如此,可以提供层叠叠层体的蓄电装置。

[0027] 此外,通过利用剥离、转置技术,也可以将多个负极活性物质层配置为同一面内。例如,准备形成有电解质层、正极活性物质层及正极集流体的叠层体,并对该叠层体的同一面配置多个负极活性物质层。多个负极活性物质层可以配置为格子状或六角形状。此时,可以在多个负极活性物质层中设置共同的负极集流体。

[0028] 本发明的蓄电装置也可以包括固体电解质层作为电解质层。与包含非水类电解液的二次电池相比,在蓄电装置具有柔性时也不容易泄漏电解质,所以是优选的。例如,有机固体电解质层可以适合具有柔性的蓄电装置的弯曲的状态。因此,可以将蓄电装置安装在手表型电子设备等的带部分。

[0029] 根据本发明,可以提供新的蓄电装置。由于新的蓄电装置的集流体被剥离,所以可

以实现轻量化。这种蓄电装置可以包含新的集流体。就是说,具备与形成有负极活性物质层的负极集流体不同的负极集流体。

[0030] 可以在剥离之后转置到柔性衬底。包括柔性衬底的蓄电装置可以弯曲而具备柔性。

[0031] 这种蓄电装置可以被期待安装在新的便携式信息终端中或扩大便携式信息终端之外的市场。

附图说明

- [0032] 图1A至图1D是示出本发明的蓄电装置及其制造方法的图;
- [0033] 图2A至图2C是示出本发明的蓄电装置及其制造方法的图;
- [0034] 图3A至图3C是示出本发明的蓄电装置及其制造方法的图;
- [0035] 图4A至图4C是示出本发明的蓄电装置及其制造方法的图;
- [0036] 图5A至图5C是示出本发明的蓄电装置及其制造方法的图;
- [0037] 图6A和图6B是示出本发明的蓄电装置及其制造方法的图;
- [0038] 图7A和图7B是示出本发明的蓄电装置及其制造方法的图;
- [0039] 图8A和图8B是示出本发明的蓄电装置及其制造方法的图;
- [0040] 图9A和图9B是示出本发明的蓄电装置及其制造方法的图;
- [0041] 图10A和图10B是示出本发明的蓄电装置及其制造方法的图;
- [0042] 图11A至图11B3是示出第一实验结果的图;
- [0043] 图12A和图12B是示出第二实验样品的图;
- [0044] 图13是示出第一实验结果的图;
- [0045] 图14A至图14C是示出本发明的蓄电装置及其制造方法的图;
- [0046] 图15A至图15C是示出本发明的蓄电装置的正极层的图;
- [0047] 图16A和图16B是示出安装有本发明的蓄电装置的电子设备的图;
- [0048] 图17是示出安装有本发明的蓄电装置的电气设备的图;
- [0049] 图18A和图18B是示出本发明的蓄电装置及其制造方法的图;
- [0050] 图19A和图19B是示出本发明的蓄电装置及其制造方法的图;
- [0051] 图20A和图20B是示出第一实验结果的图;
- [0052] 图21A至图21C是示出第一实验结果的图;
- [0053] 图22A和图22B是示出第一实验结果的图;
- [0054] 图23A至图23C是示出本发明的蓄电装置及其制造方法的图。

具体实施方式

[0055] 以下,参照附图说明实施方式。但是,实施方式可以以多个不同方式来实现,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,就是其方式和详细内容可以被变换为各种各样的形式而不脱离本发明的宗旨及其范围。因此,本发明不应该被解释为仅限定在以下所示的实施方式所记载的内容中。

[0056] 实施方式1

[0057] 在本实施方式中,说明作为集流体的金属片被剥离的蓄电装置及其制造方法。另

外,说明在形成负极活性物质层、固体电解质层、正极活性物质层及正极集流体之后进行剥离的情况。

[0058] 注意,在本实施方式中,说明作为保护膜使用柔性衬底并在剥离金属片之后转置到柔性衬底上的情况。注意,虽然说明作为金属片使用钛片的情况,但是也可以如上所述那样使用铝片等。

[0059] 如图1A所示,在钛片101上形成硅膜102。可以用于金属片的钛片101具有10 μ m以上且1000 μ m以下的厚度。可以用于负极活性物质的硅膜102可以通过等离子体CVD法、减压CVD法、蒸镀法或溅射法等形成,并具有50nm以上且10 μ m以下的厚度。除了硅之外,作为负极活性物质还可以使用吸收并释放锂离子的材料。

[0060] 另外,作为能够代替锂离子的载流子离子,可以举出钠、钾等碱金属离子、钙、锶、钡等碱土金属离子、铍离子或镁离子等。负极活性物质也可以使用吸收并释放上述离子的材料。

[0061] 如图1B所示,形成电解质层103。作为电解质层,可以使用固体电解质层如有机固体电解质层或无机固体电解质层。这些固体电解质层可以为膜形状。固体电解质层优选具有以20 $^{\circ}$ C的温度下 10^{-5} 至 10^{-1} S/cm的离子传导性。这是因为担负进行负极与正极之间的荷电载流子传输的缘故。有机固体电解质层可以使用含有电解质盐的高分子材料。作为电解质盐,例如可以使用LiPF₆、LiClO₄、LiBF₄、LiCF₃SO₃、Li(CF₃SO₂)₂N、Li(C₂F₅SO₂)₂N、Li(CF₃SO₂)₃C、Li(C₂F₅SO₂)₃C等。电解质盐可以使用一种或两种以上的混合。作为高分子材料,可以举出:偏氟乙烯类聚合物如聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物等;丙烯腈类聚合物如丙烯腈-甲基丙烯酸酯共聚物、丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚物等;或者聚氧化乙烯等。上述高分子材料既可以是含有电解液的凝胶状的高分子材料,又可以是含有电解质盐的高分子材料。具有高柔性的有机固体电解质层的厚度可以为70nm以上且1.5 μ m以下。无机固体电解质层可以使用LiPON(对磷酸锂掺杂氮)、Li₂O、Li₂CO₃、Li₂MoO₄、Li₃PO₄、Li₃VO₄、Li₄SiO₄、LLT(La_{2/3-x}Li_xTiO₃)、LLZ(Li₇La₃Zr₂O₁₂)等。由于无机固体电解质层的柔性比有机固体电解质层低,所以优选对无机固体电解质层进行薄膜化,其厚度可以为50nm以上且1 μ m以下。

[0062] 如图1C所示,依次形成正极活性物质层104及正极集流体105。作为正极活性物质层104,可以使用LiFeO₂、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、V₂O₅、Cr₂O₅、MnO₂等化合物。正极集流体105只要具有导电性就没有限制,而可以举出铝、不锈钢、镍、铜、铁、钛以及以它们为主要成分的合金等。通过利用溅射法、CVD法或蒸镀法,可以形成正极集流体的薄膜。例如,其厚度为10nm以上且10 μ m以下。至于包括正极活性物质层或正极集流体的正极层的详细内容,在下面的实施方式中进行说明。

[0063] 在形成正极集流体105之后,进行400 $^{\circ}$ C以上且800 $^{\circ}$ C以下的加热处理。由此,如图1D所示,在硅膜102与钛片101的边界形成反应层106。此时,有时在硅膜102中形成低密度层107。可以认为这是因为如下缘故:使用硅形成反应层106,结果,其密度与加热处理之前相比下降。就是说,低密度层是如下区域:在形成反应层时,在硅膜中硅扩散到反应层,由此硅密度下降的区域。有时在这种低密度层107中形成小空间(空隙)。有时在反应层106中反应生成物凝集为粒子状,其结果,有时在低密度层107侧形成小空间(空隙)。另外,根据钛和硅的组成,反应层106有时成为钛硅化物层。

[0064] 进行加热来形成反应层106的工序(加热处理工序)也可以利用形成硅膜时的加

热。在通过等离子体CVD法、减压CVD法、蒸镀法或溅射法等形成硅膜时以400℃以上且800℃以下进行加热,此时也可以通过该加热形成反应层。

[0065] 如图2A所示,可以从硅膜102剥离钛片101。在图2A中,示出在形成反应层106时形成低密度层107的状态,并示出以该低密度层107为边界进行剥离的情况。就是说,在低密度层107的内部、低密度层107与反应层106的界面或低密度层107与硅膜102的界面进行剥离。或者,在组合上述界面的地方进行剥离。

[0066] 此外,可以再次利用剥离后的钛片101。

[0067] 如图2B所示,在硅膜102一侧形成新的负极集流体108。负极集流体108只要具有导电性就没有限制,而可以举出铝、不锈钢、镍、铜、锡、铌、铁、钛以及以它们为主要成分的合金等。作为钛合金可以举出钛酸锂。也可以使用铌氧化物的 Nb_2O_5 。通过利用溅射法、CVD法或蒸镀法,可以形成负极集流体的薄膜。例如,其厚度为10nm以上且1μm以下。因这种新的负极集流体而不需要在硅膜102与新的负极集流体108之间设置粘合剂。

[0068] 这种新的负极集流体108与上述集流体的钛片101不同。“不同”包括溅射法等制造方法不同的情况。通过溅射法等形成的新的负极集流体108成为上述厚度,其厚度小于钛片。

[0069] 另外,只要在反应之后不剥离,就可以新的负极集流体108中的一部分与负极活性物质起反应。例如,在负极活性物质为硅时,作为新的负极集流体108,也可以选择上述钛酸锂。钛酸锂是与该硅起反应而之后不剥离的材料之一。钛酸锂和钛片都使用钛。

[0070] 如图2C所示,可以使用保护膜110覆盖蓄电装置。保护膜具有保护蓄电装置的功能,可以采用包含有机材料、无机材料或金属材料的薄膜。另外,作为保护膜也可以使用包含上述材料的衬底。例如有塑料衬底或铝衬底。由于这些衬底被进行薄膜化,所以可以称为片、薄膜、柔性衬底。此外,作为保护膜也可以采用层压加工用层压薄膜。在该层压薄膜中设置有粘合剂,只要该粘合剂设置在至少层压薄膜彼此重叠的区域,就可以覆盖蓄电装置而保护。另外,保护膜也可以具有叠层结构,例如也可以层叠具有不使杂质或水分侵入到层压薄膜的密封功能的保护膜。

[0071] 由于厚钛片被剥离,所以即使采用上述使用保护膜覆盖的蓄电装置也明显实现了轻量化。另外,如本实施方式那样,活性物质层、集流体或固体电解质层可以通过溅射法或CVD法等薄膜形成法形成。其结果,可以进一步实现蓄电装置的轻量化、薄膜化。再者,如本实施方式那样的蓄电装置的柔性可以得到提高而成为各种各样的形状。

[0072] 另外,在半导体领域中,有时在硅膜上形成钛来形成钛硅化物,以使源区及漏区低电阻化。此时,没有用钛硅化物进行剥离。就是说,该钛硅化物与本发明的在钛片上形成硅膜时形成的钛硅化物层在技术上也不同。

[0073] 实施方式2

[0074] 在本实施方式中,说明作为保护膜之一采用柔性衬底的例子。就是说,说明将负极活性物质层等转置到柔性衬底上的蓄电装置的制造方法。另外,说明在形成负极活性物质层、固体电解质层、正极活性物质层、正极集流体及柔性衬底之后进行剥离的情况。

[0075] 图3A示出与图1C同样的结构。就是说,与实施方式1同样在钛片101上形成硅膜102、电解质层103、正极活性物质层104及正极集流体105。但是,使电解质层103、正极活性物质层104及正极集流体105的宽度小于硅膜102,并使硅膜102中的一部分露出。

[0076] 如图3B所示,形成保护膜210。保护膜210可以使用包含无机材料的膜,例如包含氧化硅的膜、包含氮化硅的膜等包含硅的膜。或者,保护膜210可以使用包含有机材料的膜、包含聚酰亚胺的膜、包含丙烯酸树脂的膜等。另外,保护膜210也可以使用包含铝等金属材料的膜。此外,保护膜210也可以使用包含有机材料的膜与包含硅或金属的膜的叠层膜。根据包含有机材料的膜也可以具有平坦性。保护膜210可以通过CVD法、溅射法或涂敷法形成。

[0077] 此外,电解质层103、正极活性物质层104及正极集流体105的宽度至少小于钛片101的宽度,即可。由此,例如也可以处于如图19A所示那样的钛片101中的一部分露出的状态。在此情况下,保护膜210可以覆盖到硅膜102的侧面。

[0078] 然后,进行400℃以上且800℃以下的加热。由此,如图3C所示,在硅膜102与钛片101的边界形成反应层106。此时,有时在硅膜102中形成低密度层107。可以认为这是因为如下缘故:使用硅形成反应层106,结果,其密度下降。有时在低密度层107中形成小空间(空隙)。有时在反应层106中反应生成物凝集为粒子状。其结果,有时在反应层106中也形成小空间(空隙)。

[0079] 另外,可以认为:在图19A中进行400℃以上且800℃以下的加热时,如图19B所示,在钛片101不与硅膜102重叠的区域中逐渐减少形成有反应层106的区域。而且,可以认为低密度层107也沿着反应层106形成。在将包含硅的膜用于保护膜210时,在硅膜102的外侧保护膜210与钛片101接触,由此有时保护膜210的硅与钛片101起反应。

[0080] 如图4A所示,通过利用低密度层107与反应层106的状态,至少可以从硅膜102剥离钛片101。以低密度层107为边界进行剥离。就是说,在低密度层107的内部、低密度层107与反应层106的界面或低密度层107与硅膜102的界面进行剥离。

[0081] 此外,在图19B的结构中进行剥离时,可以使用保护膜210覆盖硅膜102的侧面。

[0082] 如图4B所示,在硅膜102一侧形成新的负极集流体108。负极集流体108只要具有导电性就没有限制,具体而言,可以使用上述实施方式1所示的材料。

[0083] 如图4C所示,使用粘合剂211固定柔性衬底212。如此,可以将负极活性物质层等转置到柔性衬底。柔性衬底212使用包含有机材料的衬底,例如可以使用树脂衬底。可以实现蓄电装置的轻量化并赋予柔性。

[0084] 实施方式3

[0085] 在本实施方式中,说明将负极活性物质层转置到形成有正极集流体、正极活性物质层及固体电解质层等的叠层体的蓄电装置的制造方法。就是说,说明剥离的时序与上述实施方式不同的情况。

[0086] 图5A示出与图1A同样的结构。就是说,与实施方式1同样,在钛片101上形成硅膜102。

[0087] 然后,进行400℃以上且800℃以下的加热。由此,如图5B所示,在硅膜102与钛片101的边界形成反应层106。此时,在硅膜102中形成低密度层107。有时在低密度层107中形成小空间(空隙)。有时在反应层106中反应生成物凝集为粒子状。其结果,有时在反应层106中也形成小空间(空隙)。

[0088] 如图5C所示,通过利用低密度层107与反应层106的状态,至少可以从硅膜102剥离钛片101。以低密度层107为边界进行剥离。就是说,在低密度层107的内部、低密度层107与反应层106的界面或低密度层107与硅膜102的界面进行剥离。可以获得被剥离的硅膜102。

[0089] 如图6A所示,将硅膜转置到层叠有电解质层103、正极活性物质层104及正极集流体105的叠层体。图6A是透视图。电解质层可以使用凝胶状物质。这是因为通过利用凝胶状物质的粘合性来可以保持与此接触的硅膜102的缘故。

[0090] 图6B是沿图6A的X-Y的截面图,并示出覆盖硅膜102形成负极集流体108的状态。然后,例如覆盖成为保护膜110的层压薄膜,而成为蓄电装置。

[0091] 另外,参照图7A和图7B说明另一个实施方式。在图7A的透视图,将多个硅膜102转置到层叠有电解质层103、正极活性物质层104及正极集流体105的叠层体。

[0092] 图7B是沿图7A的X-Y的截面图,并覆盖多个硅膜102形成负极集流体108。然后,例如覆盖成为保护膜110的层压薄膜,而成为蓄电装置。根据多个硅膜102的配置可以设置不存在硅膜102的区域。由此,与图6A和图6B所示的结构相比,不存在硅膜102的区域的柔性可以得到提高。其结果,也可以制造圆筒形的蓄电装置。

[0093] 如此,通过选择剥离的时序,可以赋予蓄电装置的柔性的提高等附加价值。

[0094] 实施方式4

[0095] 在本实施方式中,说明通过使用辊子并利用来自该辊子的力量而成为剥离的开端的情况。

[0096] 如图1D所示,图23A示出形成钛片101、硅膜102、电解质层103、正极活性物质层104及正极集流体105,在形成正极集流体105之后,进行400℃以上且800℃以下的加热,而形成反应层106及低密度层107的状态。

[0097] 作为保护膜,使用包含有机材料的衬底如树脂衬底。如图23B所示,在正极集流体105上粘合树脂衬底180。也可以在正极集流体105与树脂衬底180之间设置粘合剂。在树脂衬底180上使辊子181移动。由于受到来自辊子的力量,所以正极集流体105与树脂衬底180的粘合被促进。再者,由于受到来自辊子的力量,所以可以给予在低密度层107的内部、低密度层107与反应层106的界面或低密度层107与硅膜102的界面进行剥离的开端或者进行剥离的物理力量。

[0098] 如图23C所示,在剥离之后形成负极集流体108及保护膜210。保护膜210可以使用包含无机材料的膜,例如包含氧化硅的膜、包含氮化硅的膜等包含硅的膜。或者,保护膜210可以使用包含有机材料的膜、包含聚酰亚胺的膜、包含丙烯酸树脂的膜等。另外,保护膜210也可以使用包含铝等金属材料的膜。此外,保护膜210也可以使用包含有机材料的膜与包含硅或金属的膜的叠层膜。根据包含有机材料的膜也可以具有平坦性。保护膜210可以通过CVD法、溅射法或涂敷法形成。

[0099] 如上所述,可以提供由保护膜210覆盖的蓄电装置。保护膜210可以接触于树脂衬底180的外周。

[0100] 实施方式5

[0101] 在本实施方式中,说明作为保护膜使用树脂并夹在树脂之间的蓄电装置的结构。

[0102] 图8A和图8B示出将实施方式1所示的蓄电装置夹在树脂160之间而不由层压薄膜覆盖的截面图。图8A是膜状叠层体,并通过由树脂160围绕该叠层体成为立方体或长方体的蓄电装置。也可以制造在卷成膜状叠层体的状态下由树脂160围绕的圆筒状的蓄电装置。图8B是圆筒状的蓄电装置的截面图。

[0103] 在实施方式2所示的蓄电装置中,也可以在转置到柔性衬底之后夹在树脂160之

间。图9A和图9B示出其截面图。图9A是膜状叠层体,并通过由树脂160围绕该叠层体成为立方体或长方体的蓄电装置。也可以制造在卷成膜状叠层体的状态下由树脂160围绕的圆筒状的蓄电装置。图9B是圆筒状的蓄电装置的截面图。

[0104] 图10A和图10B示出:在实施方式3所示的蓄电装置中的具备多个硅膜102的结构中,将蓄电装置夹在树脂160之间而不由层压薄膜覆盖的截面图。图10A是膜状叠层体,并通过由树脂160围绕该叠层体成为立方体或长方体的蓄电装置。图10B示出卷成膜状叠层体的状态,并通过由树脂160围绕该叠层体成为圆筒状的蓄电装置。注意,实施方式3所示的蓄电装置中的具备一个硅膜102的结构与上述图8A和图8B同样,由此省略说明。

[0105] 如上所述,可以提供由树脂围绕的蓄电装置。即使使由树脂围绕的蓄电装置落下也不容易被破坏。

[0106] 实施方式6

[0107] 在本实施方式中说明具有叠层结构的蓄电装置。

[0108] 在图14A中示出层叠有图2B所示的负极集流体108、成为负极活性物质层的硅膜102、电解质层103、正极活性物质层104及正极集流体105的叠层体。

[0109] 在图14B中示出进一步层叠上述叠层体的情况。就是说,从图14B的上方依次设置有正极集流体105A、正极活性物质层104A、电解质层103A、负极活性物质层102A、负极集流体108A、绝缘膜120、正极集流体105B、正极活性物质层104B、电解质层103B、负极活性物质层102B及负极集流体108B,即从上方依次层叠有正极层/负极层/正极层/负极层。绝缘膜120可以使用与电解质层同样的材料。

[0110] 在如上述那样层叠时,绝缘膜120以正极集流体105B不接触于负极集流体108A的方式设置。在绝缘膜120中形成用作正极层的布线及用作负极层的布线。通过选择串联连接或并联连接,可以决定布线的布局。而且,可以在绝缘膜中形成接触孔,在包括接触孔的区域形成导电材料,来形成布线。

[0111] 也可以设置各向异性导电粘合剂和柔性印刷衬底代替形成有布线的绝缘膜120。准备用作正极集流体105B的各向异性导电粘合剂及柔性印刷衬底,并准备用作负极集流体108A的各向异性导电粘合剂及柔性印刷衬底。各向异性导电粘合剂包括用来固定电极之间的粘合剂及均匀地被分散的导电粒子。在柔性印刷衬底中设置有布线。可以通过该导电粒子电连接正极集流体与该布线。与此同样,可以通过该导电粒子电连接负极集流体与该布线。

[0112] 如图14C所示,可以提供由层压薄膜覆盖的蓄电装置。

[0113] 另外,层叠顺序不局限于从上方依次层叠有正极层/负极层/正极层/负极层的顺序。如图18A所示,也可以从附图的上方依次层叠有正极层/负极层/负极层/正极层。就是说,也可以从上方依次层叠有正极集流体105A、正极活性物质层104A、电解质层103A、负极活性物质层102A、负极集流体108A、负极集流体108B、负极活性物质层102B、电解质层103B、正极活性物质层104B及正极集流体105B。

[0114] 在采用如图18A所示那样的负极彼此接近的叠层结构时不需要设置绝缘膜120。再者,彼此接触层叠的负极集流体108A和负极集流体108B也可以为一个负极集流体。

[0115] 另外,如图18B所示,也可以从附图的上方依次层叠有负极层/正极层/正极层/负极层。就是说,也可以从上方依次层叠有负极集流体108A、负极活性物质层102A、电解质层

103A、正极活性物质层104A、正极集流体105A、正极集流体105B、正极活性物质层104B、电解质层103B、负极活性物质层102B及负极集流体108B。

[0116] 在采用如图18B所示那样的正极彼此接近的叠层结构时不需要设置绝缘膜120。再者,彼此接触层叠的正极集流体105A和正极集流体105B也可以为一个正极集流体。

[0117] 在本实施方式中示出层叠两层的例子,但是也可以通过适当地设置绝缘膜120层叠三层以上。

[0118] 由于可以如本实施方式所示那样形成活性物质层、集流体及电解质层的膜,所以即使层叠也没有厚膜化。

[0119] 实施方式7

[0120] 在本实施方式中,详细说明上述实施方式所说明的蓄电装置的正极层的结构及其制造方法。

[0121] <正极层及其制造方法>

[0122] 说明正极层及其制造方法。图15A是正极700的截面图。正极700形成有包含正极活性物质的正极活性物质层702和保持该正极活性物质层702的正极集流体701。

[0123] 正极活性物质层702包含正极活性物质。作为正极活性物质,可以使用能够进行锂离子的插入和脱离的材料,例如可以举出具有橄榄石型的结晶结构、层状岩盐型结晶结构或者尖晶石型结晶结构的含锂复合氧化物等。

[0124] 能够作为橄榄石型结构的含锂复合氧化物,例如可以举出以通式 LiMPO_4 (M为Fe(II)、Mn(II)、Co(II)、Ni(II)中的一种以上)表示的复合氧化物。作为通式 LiMPO_4 的典型例子,可以举出 LiFePO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 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为1以下, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$)、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Co}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_c\text{Co}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ (c+d+e为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为1以下, $0 < f < 1$, $0 < g < 1$, $0 < h < 1$, $0 < i < 1$)等。

[0125] 尤其是, LiFePO_4 均衡地满足正极活性物质被要求的项目诸如安全性、稳定性、高容量密度、高电位、初期氧化(充电)时能够抽出的锂离子的存在等,所以是优选的。

[0126] 作为具有层状岩盐型的结晶的含锂复合氧化物,例如可以举出:钴酸锂(LiCoO_2); LiNiO_2 ; LiMnO_2 ; Li_2MnO_3 ; $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 等NiCo类(通式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)); $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 等NiMn类(通式为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)); 以及 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 等NiMnCo类(也称为NMC。通式为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x > 0$, $y > 0$, $x+y < 1$))。而且,也可以举出 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ (M=Co、Ni、Mn)等。

[0127] LiCoO_2 具有容量大、与 LiNiO_2 相比在大气中稳定、以及与 LiNiO_2 相比热稳定等优点,所以是特别优选的。

[0128] 作为具有尖晶石型的结晶结构的含锂复合氧化物,例如可以举出 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{MnAl})_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等。

[0129] 当对含有 LiMn_2O_4 等锰的具有尖晶石型的结晶结构的含锂复合氧化物混合少量镍酸锂(LiNiO_2 或 $\text{LiNi}_{1-x}\text{MO}_2$ (M=Co、Al等))时,有抑制锰的洗提以及电解质的分解等优点,所以是优选的。

[0130] 此外,作为正极活性物质,可以使用以通式 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ (M为Fe(II)、Mn(II)、Co(II)、Ni(II)中的一种以上, $0 \leq j \leq 2$)表示的复合氧化物。作为通式 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ 的典型例

子,可以举出 $\text{Li}_{(2-j)}\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{NiSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{CoSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Ni}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ ($k+l$ 为1以下, $0 < k < 1$, $0 < l < 1$)、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Co}_q\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ ($m+n+q$ 为1以下, $0 < m < 1$, $0 < n < 1$, $0 < q < 1$)、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_r\text{Ni}_s\text{Co}_t\text{Mn}_u\text{SiO}_4$ ($r+s+t+u$ 为1以下, $0 < r < 1$, $0 < s < 1$, $0 < t < 1$, $0 < u < 1$)等。

[0131] 此外,作为正极活性物质,可以使用以通式 $\text{A}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ ($\text{A}=\text{Li}$ 、 Na 、 Mg , $\text{M}=\text{Fe}$ 、 Mn 、 Ti 、 V 、 Nb 、 Al , $\text{X}=\text{S}$ 、 P 、 Mo 、 W 、 As 、 Si)表示的钠超离子导体(nasicon)型化合物。作为钠超离子导体(nasicon)型化合物,可以举出 $\text{Fe}_2(\text{MnO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等。此外,作为正极活性物质,可以举出:以通式 $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ 、 Li_5MO_4 ($\text{M}=\text{Fe}$ 、 Mn)表示的化合物; NaF_3 、 FeF_3 等钙钛矿氟化物; TiS_2 、 MoS_2 等金属硫族化合物(硫化物、硒化物、碲化物); LiMVO_4 等具有反尖晶石型的结晶结构的含锂复合氧化物;钒氧化物类(V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 LiV_3O_8 等);锰氧化物类;以及有机硫类等材料。

[0132] 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、铍离子或者镁离子时,正极活性物质层702也可以使用碱金属(例如,钠、钾等)、碱土金属(例如,钙、锶、钡等)、铍或镁代替上述锂化合物及含锂复合氧化物中的锂。

[0133] 作为正极集流体701,可以使用不锈钢、金、铂、锌、铁、铝或钛等金属或者它们的合金等的导电性高的材料。另外,可以使用添加有硅、钛、钨、钼等提高耐热性的元素的铝合金。正极集流体701能够适当地使用箔状、板状(薄片状)、网状、冲孔金属网状、多孔金属网状等形状。

[0134] 正极活性物质层702不局限于接触于正极集流体701地形成。也可以在正极集流体701与正极活性物质层702之间使用金属等导电材料形成如下功能层:以提高正极集流体701与正极活性物质层702的密接性为目的的密接层;用来缓和正极集流体701的表面的凹凸形状的平坦化层;用来放热的放热层;以及用来缓和正极集流体701或正极活性物质层702的应力的应力缓和层等。

[0135] 图15B是正极活性物质层702的平面图。正极活性物质层702具有粒子状的正极活性物质703以及覆盖多个该正极活性物质703且内部填充有该正极活性物质703的石墨烯704。不同的石墨烯704覆盖多个正极活性物质703的表面。另外,正极活性物质703也可以部分露出。

[0136] 在此,石墨烯在狭义上是指石墨的水平层,即由碳构成的六元环在平面方向上连接而成的碳层,换言之是指具有p结的一原子层的碳分子的薄片。尤其是,该碳层的两层以上且100层以下的叠层被称为多层石墨烯。但是,在此石墨烯也包括多层石墨烯。包含在石墨烯中的氧为3atomic%以上且10atomic%以下。

[0137] 石墨烯具有化学稳定性和良好的电特性。石墨烯具有高导电性是因为由碳构成的六元环在平面方向上连接。就是说,石墨烯在平面方向上具有高导电性。此外,由于石墨烯是薄片状,在层叠的石墨烯中在平行于平面的方向上有间隔而在该区域中离子能够移动。但是,在垂直于石墨烯的平面的方向上离子难以移动。

[0138] 正极活性物质703的粒径优选为20nm以上且100nm以下。另外,由于电子在正极活性物质703内迁移,所以正极活性物质703的粒径优选较小。

[0139] 另外,即使石墨层不覆盖正极活性物质703的表面也能获得充分的特性,但是通过

一起使用被石墨层覆盖的正极活性物质和石墨烯,载流子在正极活性物质之间跳动而使电流流过,所以是优选的。

[0140] 图15C是图15B的正极活性物质层702的截面图,正极活性物质层702具有正极活性物质703以及覆盖该正极活性物质703的石墨烯704。在截面图中,观察到线状的石墨烯704。由一个石墨烯或多个石墨烯包裹多个正极活性物质。换言之,多个正极活性物质存在于一个石墨烯中或多个石墨烯之间。另外,有时石墨烯是袋状,多个正极活性物质被包裹在其内部。另外,有时一部分正极活性物质不被石墨烯覆盖而露出。

[0141] 作为正极活性物质层702的厚度,在20 μm 以上且100 μm 以下的范围内选择所希望的厚度。此外,优选的是,适当地调整正极活性物质层702的厚度,以避免裂缝、剥离的产生。

[0142] 另外,正极活性物质层702也可以具有石墨烯的体积的0.1倍以上且10倍以下的乙炔黑粒子、一维地展宽的碳纳米纤维等碳粒子等已知的导电助剂。

[0143] 作为正极活性物质703的材料,有的材料由于用作载流子的离子的吸留而产生体积膨胀。因此,由于充放电而正极活性物质层变脆,正极活性物质层的一部分破坏,结果会使蓄电装置的可靠性降低。然而,即使正极活性物质的体积由于充放电而膨胀,因为石墨烯覆盖其周围,所以石墨烯能够防止正极活性物质的分散、正极活性物质层的破坏。就是说,石墨烯具有即使由于充放电而正极活性物质的体积增减也维持正极活性物质之间的结合的功能。

[0144] 另外,石墨烯704与多个正极活性物质703接触,并也用作导电助剂。此外,具有保持能够吸留并释放载流子离子的正极活性物质703的功能。因此,不需要将粘合剂混合到正极活性物质层,可以增加每正极活性物质层中的正极活性物质质量,从而可以提高蓄电元件的放电容量。

[0145] 可以在电解质层103上形成上述包含正极活性物质的正极活性物质层702之后形成正极集流体701。

[0146] 接着,对包含正极活性物质和石墨烯的正极活性物质层702的制造方法进行说明。

[0147] 形成包含粒子状的正极活性物质以及氧化石墨烯的浆料。接着,将该浆料涂在正极集流体701上。然后,利用还原气氛下的加热进行还原处理。由此,在烧制正极活性物质的同时,使氧化石墨烯所包含的氧脱离,从而在石墨烯中形成间隙。另外,氧化石墨烯所包含的氧不完全脱离,一部分氧残留在石墨烯中。

[0148] 通过上述工序,能够在正极集流体701上形成既定的形状的正极活性物质层702。由此,正极活性物质层的导电性得到提高。由于氧化石墨烯包含氧,所以在极性溶剂中带负电。因此,氧化石墨烯彼此分散。因此,浆料所包含的正极活性物质不容易凝集,由此能够降低由烧制引起的正极活性物质的粒径的增大。因而,电子容易在正极活性物质中迁移,而能够提高正极活性物质层的导电性。

[0149] 也可以将使用在上述正极集流体701上形成有正极活性物质层702的叠层体贴附在电解质层103上,而不是在电解质层103上形成包含正极活性物质的正极活性物质层702之后形成正极集流体701。

[0150] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0151] 实施方式8

[0152] 在本实施方式中,参照图16A和16B说明使用本发明的一个方式的蓄电装置且具有

曲面形状的电子设备的例子。

[0153] 图16A示出移动电话机的一个例子。移动电话机8500除了安装在框体8501的显示部8502之外还具备操作按钮8503、外部连接端口8504、扬声器8505、麦克风8506等。另外,在移动电话机8500的内部安装有本发明的一个方式的蓄电装置。

[0154] 在图16A所示的移动电话机8500中,可以用手指等触摸显示部8502来输入信息。另外,可以用手指等触摸显示部8502来进行如打电话或输入文字等的所有操作。

[0155] 另外,通过对操作按钮8503进行操作,可以切换电源的ON、OFF或显示在显示部8502的图像的种类。例如,可以将电子邮件的编写画面切换为主菜单画面。

[0156] 在此,在移动电话机8500中组装有本发明的一个方式的具有柔性的蓄电装置。因此,该移动电话机可以为具有弯曲形状且薄型的移动电话机。

[0157] 图16B示出腕带型的显示装置的一个例子。便携式显示装置8600具备框体8601、显示部8602、操作按钮8603以及收发信装置8604。另外,在便携式显示装置8600的内部安装有本发明的一个方式的蓄电装置。

[0158] 便携式显示装置8600可以由收发信装置8604接收图像信号,且可以将所收到的图像显示在显示部8602。此外,也可以将音频信号发送到其他接收设备。

[0159] 此外,可以由操作按钮8603进行电源的ON、OFF工作或所显示的图像的切换或者音量调整等。

[0160] 在此,便携式显示装置8600组装有本发明的一个方式的具有柔性的蓄电装置。因此,可以提供具备弯曲的表面且薄型的便携式显示装置。

[0161] 当然,只要具备本发明的一个方式的蓄电装置,就不局限于上述所示的电子设备。

[0162] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0163] 实施方式9

[0164] 根据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器设备的电源。

[0165] 作为根据本发明的一个方式的蓄电装置的电器设备的具体例子,可以举出电视机、显示器等显示装置、照明装置、台式或笔记本型个人计算机、文字处理机、再现储存在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现装置、便携式CD播放器、收音机、磁带录音机、头戴式耳机音响、音响、台钟、挂钟、无绳电话子机、步话机、便携无线设备、移动电话、车载电话、便携式游戏机、玩具、计算器、便携式信息终端、电子笔记本、电子书阅读器、电子翻译器、声音输入器、摄像机、数字静态照相机、电动剃须刀、微波炉等高频加热装置、电饭煲、洗衣机、吸尘器、热水器、电扇、电吹风、空调设备诸如空调器、加湿器、除湿器等、洗碗机、烘碗机、干衣机、烘被机、电冰箱、电冷冻箱、电冷藏冷冻箱、DNA保存用冰冻器、手电筒、电气工具、烟探测器、透析装置等医疗设备等。再者,还可以举出工业设备诸如引导灯、信号机、传送带、自动扶梯、电梯、工业机器人、蓄电系统、用于使电力均匀化或智能电网的蓄电装置。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器设备的范畴内。作为上述移动体,例如可以举出电动汽车(EV)、兼具内燃机和电动机的混合动力汽车(HEV)、插电式混合动力汽车(PHEV)、使用履带代替这些的车轮的履带式车辆、包括电动辅助自行车的电动自行车、摩托车、电动轮椅、高尔夫球车、小型或大型船舶、潜水艇、直升机、飞机、火箭、人造卫星、太空探测器、行星

探测器、宇宙飞船等。

[0166] 另外,在上述电器设备中,作为用来供应耗电量的大部分的主电源,可以使用根据本发明的一个方式的蓄电装置。或者,在上述电器设备中,作为当来自上述主电源或商业电源的电力供应停止时能够进行对电器设备的电力供应的不间断电源,可以使用根据本发明的一个方式的蓄电装置。或者,在上述电器设备中,作为与来自上述主电源或商业电源的电力供应同时进行的将电力供应到电器设备的辅助电源,可以使用根据本发明的一个方式的蓄电装置。

[0167] 图17示出上述电器设备的具体结构。在图17中,显示装置8000是使用根据本发明的一个方式的蓄电装置8004的电器设备的一个例子。具体地说,显示装置8000相当于电视广播接收用显示装置,包括框体8001、显示部8002、扬声器部8003及蓄电装置8004等。根据本发明的一个方式的蓄电装置8004设置在框体8001的内部。显示装置8000既可以接受来自商业电源的电力供应,又可以使用蓄积在蓄电装置8004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,通过将根据本发明的一个方式的蓄电装置8004用作不间断电源,也可以利用显示装置8000。

[0168] 作为显示部8002,可以使用半导体显示装置诸如液晶显示装置、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(数字微镜装置:Digital Micromirror Device)、PDP(等离子体显示面板:Plasma Display Panel)及FED(场致发射显示器:Field Emission Display)等。

[0169] 另外,除了电视广播接收用的显示装置之外,显示装置还包括所有显示信息用显示装置,例如个人计算机用显示装置或广告显示用显示装置等。尤其是,利用根据本发明的一个方式的蓄电装置是薄型且具有柔性而可以适用于薄型且具有曲面形状的信息显示用显示装置。

[0170] 在图17中,安镶型照明装置8100是使用根据本发明的一个方式的蓄电装置8103的电器设备的一个例子。具体地说,照明装置8100包括框体8101、光源8102及蓄电装置8103等。虽然在图17中例示蓄电装置8103设置在安镶有框体8101及光源8102的天花板8104的内部的情况,但是蓄电装置8103也可以设置在框体8101的内部。尤其是,当照明装置8100具有曲面形状且薄型时,最合适使用根据本发明的一个方式的蓄电装置。照明装置8100既可以接受来自商业电源的电力供应,又可以使用蓄积在蓄电装置8103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,通过将根据本发明的一个方式的蓄电装置8103用作不间断电源,也可以利用照明装置8100。

[0171] 另外,虽然在图17中例示设置在天花板8104的安镶型照明装置8100,但是根据本发明的一个方式的蓄电装置既可以用于设置在天花板8104以外的例如侧壁8105、地板8106或窗户8107等的安镶型照明装置,又可以用于台式照明装置等。

[0172] 另外,作为光源8102,可以使用利用电力人工性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,可以举出白炽灯泡、荧光灯等放电灯以及LED或有机EL元件等发光元件。

[0173] 在图17中,具有室内机8200及室外机8204的空调器是使用根据本发明的一个方式的蓄电装置8203的电器设备的一个例子。具体地说,室内机8200包括框体8201、送风口8202及蓄电装置8203等。虽然在图17中例示蓄电装置8203设置在室内机8200中的情况,但是蓄

电装置8203也可以设置在室外机8204中。或者,也可以在室内机8200和室外机8204的双方中设置有蓄电装置8203。空调器既可以接受来自商业电源的电力供应,又可以使用蓄积在蓄电装置8203中的电力。尤其是,当在室内机8200和室外机8204的双方中设置有蓄电装置8203时,即使当由于停电等不能接受来自商业电源的电力供应时,通过将根据本发明的一个方式的蓄电装置8203用作不间断电源,也可以利用空调器。

[0174] 另外,虽然在图17中例示由室内机和室外机构成的分体式空调器,但是也可以将根据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。

[0175] 在图17中,电冷藏冷冻箱8300是使用根据本发明的一个方式的蓄电装置8304的电器设备的一个例子。具体地说,电冷藏冷冻箱8300包括框体8301、冷藏室门8302、冷冻室门8303及蓄电装置8304等。在图17中,蓄电装置8304设置在框体8301的内部。电冷藏冷冻箱8300既可以接受来自商业电源的电力供应,又可以使用蓄积在蓄电装置8304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,通过将根据本发明的一个方式的蓄电装置8304用作不间断电源,也可以利用电冷藏冷冻箱8300。

[0176] 另外,在上述电器设备中,微波炉等高频加热装置和电饭煲等电器设备在短时间内需要高功率。因此,通过将根据本发明的一个方式的蓄电装置用作用来辅助商业电源不能充分供应的电力的辅助电源,当使用电器设备时可以防止商业电源的总开关跳闸。

[0177] 另外,在不使用电器设备的时间段,尤其是在商业电源的供应源能够供应的总功率中的实际使用的功率的比率(称为功率使用率)低的时间段中,将电力蓄积在蓄电装置中,由此可以抑制在上述时间段以外的时间段中功率使用率增高。例如,在为电冷藏冷冻箱8300时,在气温低且不进行冷藏室门8302或冷冻室门8303的开关的夜间,将电力蓄积在蓄电装置8304中。并且,在气温高且进行冷藏室门8302或冷冻室门8303的开关的白天,将蓄电装置8304用作辅助电源,由此可以抑制白天的功率使用率。

[0178] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0179] 实施例1

[0180] 在本实施例中,准备在钛片501上形成200nm的非晶硅502的样品。非晶硅在 SiH_4 和 PH_3 的混合气体的流量为60sccm且氢的流量为20sccm的条件下通过CVD法形成。另外,压力为133Pa,衬底间距离为20mm,衬底温度为280℃。然后,在真空气氛下以700℃对样品进行6小时的热处理,说明其结果。

[0181] 图11A示出上述样品的TEM图像。可以在钛片501与非晶硅502之间确认反应层503。

[0182] 对图11B-1所示的非晶硅502的区域的Point1、2进行EDX测量(利用能量色散X射线谱法的测量)。图20A和图20B示出其结果。X轴表示所检测出的元素,Y轴表示所检测出的元素的强度。在Point1、2中可以确认硅的峰值。可以认为受到钛片501中的钛的影响而具有极微小的钛的峰值。

[0183] 对图11B-2所示的反应层503的区域的Point3、4、5进行EDX测量。图21A至图21C示出其结果。X轴表示所检测出的元素,Y轴表示所检测出的元素的强度。在Point3中可以确认硅的峰值,在Point4、5中除了硅的峰值之外还可以确认钛的峰值。从此可知,在反应层503中形成有钛硅化物层并在接近于钛片501时逐渐地增加钛的比率。

[0184] 另外,可以在反应层503的Point4附近确认对比度不同的区域。可以认为形成有空

间。

[0185] 对图11B3所示的钛片501的区域的Point6、7进行EDX测量。图22A和图22B示出其结果。X轴表示所检测出的元素，Y轴表示所检测出的元素的强度。在Point6、7中可以确认钛和硅的峰值。可以认为硅扩散到钛片501。

[0186] 考虑到如上所述那样为了形成钛硅化物利用硅，或者硅扩散到钛片，可以认为在非晶硅502中减少硅而形成低密度层。通过利用低密度层和反应层的状态，可以进行剥离。

[0187] 实施例2

[0188] 在本实施例中，说明在真空中以800℃对形成在钛片上的须状硅膜进行热处理的结果。

[0189] 如图12A所示，在钛片301上形成须状硅膜302。钛片301的厚度(d1)为100μm，须状硅膜的膜部分的厚度(d2)为500nm。另外，须状硅膜302为非晶。

[0190] 然后，在真空中以800℃进行2小时的热处理。由此，如图12B所示，在钛片与硅晶须之间的区域形成有反应层306。反应层成为钛硅化物。另外，硅晶须被晶化而成为多晶硅晶须315。以反应层306为边界产生剥离。图12B示出在反应层306表面进行剥离的例子。

[0191] 图13示出被剥离的钛硅化物的拉曼光谱。X轴表示波长，Y轴表示强度。可以在200cm⁻¹、250cm⁻¹附近确认C54结构的钛硅化物的峰值。

[0192] 可以使用上述钛片与钛硅化物等的反应层进行剥离。硅不局限于膜，其表面也可以为须状。可以在剥离之后转置到柔性衬底。可以提供包括柔性衬底的蓄电装置。可以实现蓄电装置的轻量化。

[0193] 在须状硅为负极活性物质时，电解质层既可以为固体电解质层，又可以为非水类电解液。就是说，通过利用本发明的剥离可以提供包括柔性衬底的蓄电装置，在该蓄电装置中电解质层既可以为固体电解质层，又可以为非水类电解液。注意，在蓄电装置具有高柔性时，固体电解质层中的电解质层泄漏的可能性比非水类电解液低，所以是优选的。

[0194] 符号说明

[0195] 101 钛片

[0196] 102 硅膜

[0197] 102A 负极活性物质层

[0198] 102B 负极活性物质层

[0199] 103 电解质层

[0200] 103A 电解质层

[0201] 103B 电解质层

[0202] 104 正极活性物质层

[0203] 104A 正极活性物质层

[0204] 104B 正极活性物质层

[0205] 105 正极集流体

[0206] 105A 正极集流体

[0207] 105B 正极集流体

[0208] 106 反应层

[0209] 107 低密度层

- [0210] 108 负极集流体
- [0211] 108A 负极集流体
- [0212] 108B 负极集流体
- [0213] 110 保护膜
- [0214] 120 绝缘膜
- [0215] 160 树脂
- [0216] 210 保护膜
- [0217] 212 柔性衬底
- [0218] 211 粘合剂
- [0219] 301 钛片
- [0220] 302 须状的硅膜
- [0221] 306 反应层
- [0222] 315 多晶的硅晶须
- [0223] 501 钛片
- [0224] 502 非晶硅
- [0225] 503 反应层
- [0226] 700 正极
- [0227] 701 正极集流体
- [0228] 702 正极活性物质层
- [0229] 703 正极活性物质
- [0230] 704 石墨烯
- [0231] 8500移动电话机
- [0232] 8501 框体
- [0233] 8502 显示部
- [0234] 8503 操作按钮
- [0235] 8504 外部连接端口
- [0236] 8505 扬声器
- [0237] 8506 麦克风
- [0238] 8600 便携式显示装置
- [0239] 8601 框体
- [0240] 8602 显示部
- [0241] 8603 操作按钮
- [0242] 8604 收发信装置
- [0243] 8000 显示装置
- [0244] 8001 框体
- [0245] 8002 显示部
- [0246] 8003 扬声器部
- [0247] 8004 蓄电装置
- [0248] 8100 照明装置

- [0249] 8101 框体
- [0250] 8102 光源
- [0251] 8103 蓄电装置
- [0252] 8104 天花板
- [0253] 8105 侧壁
- [0254] 8106 地板
- [0255] 8107 窗户
- [0256] 8200 室内机
- [0257] 8201 框体
- [0258] 8202 送风口
- [0259] 8203 蓄电装置
- [0260] 8204 室外机
- [0261] 8300电冷藏冷冻箱
- [0262] 8301 框体
- [0263] 8302 冷藏室门
- [0264] 8303 冷冻室门
- [0265] 8304 蓄电装置。

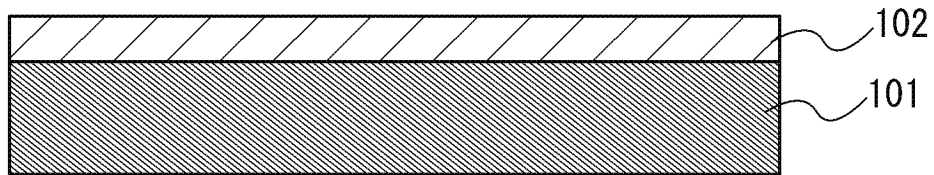


图 1A

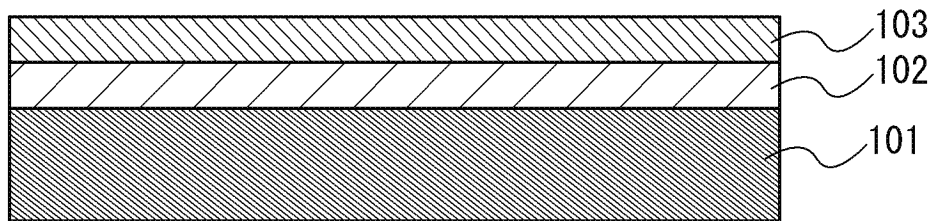


图 1B

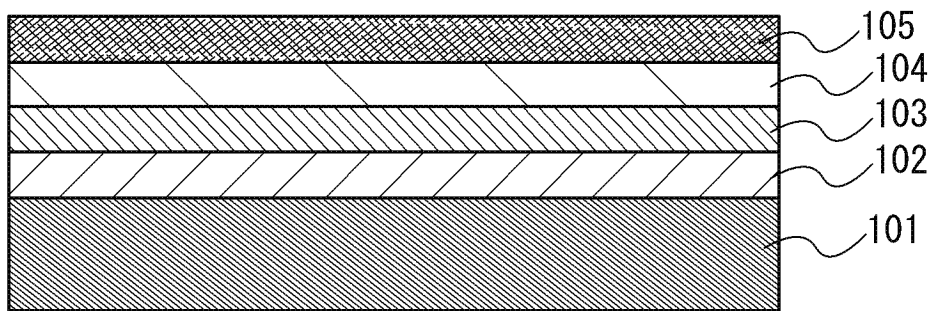


图 1C

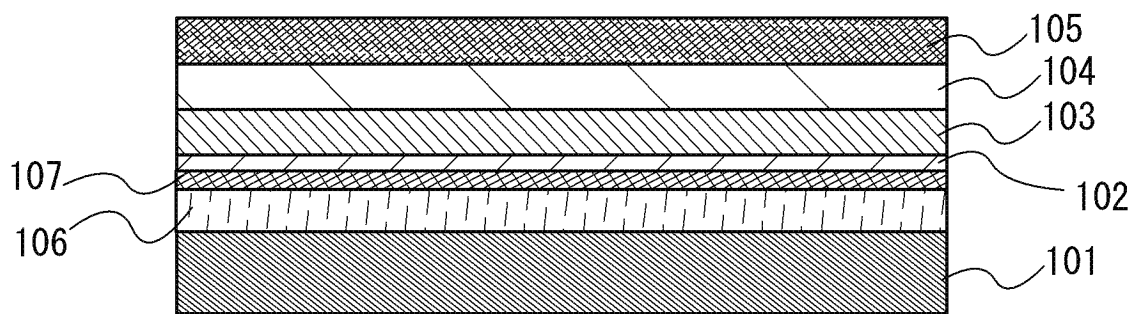


图 1D

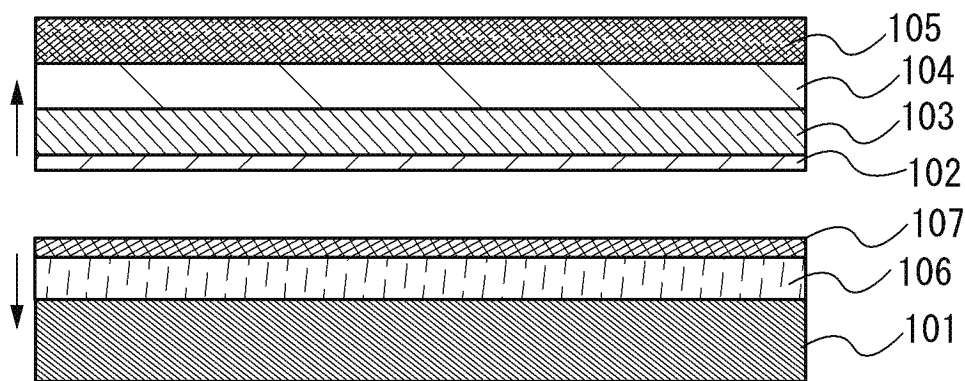


图 2A

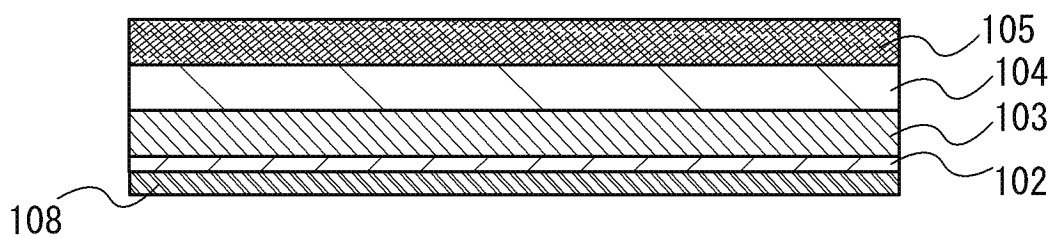


图 2B

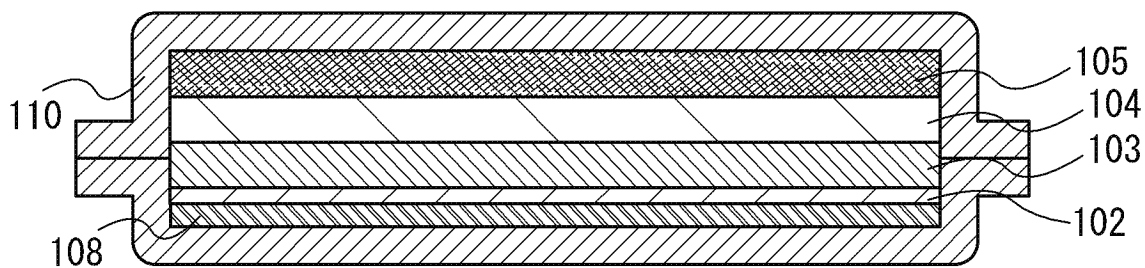


图 2C

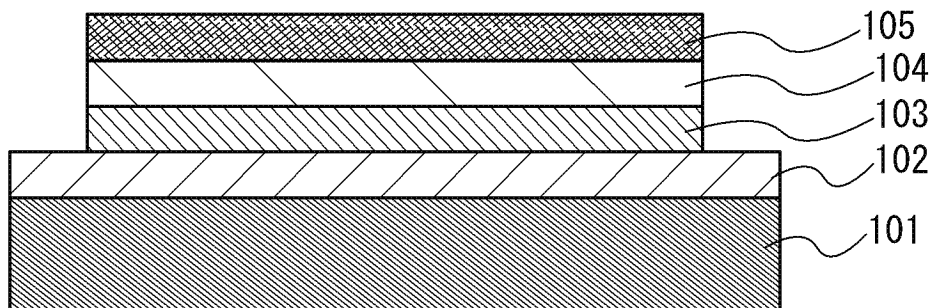


图 3A

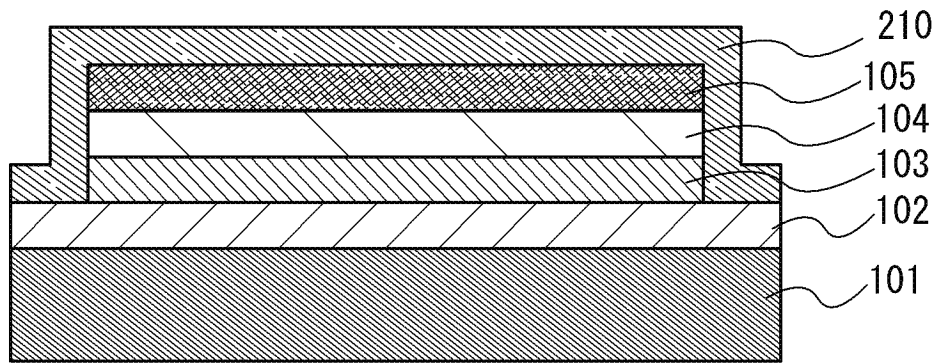


图 3B

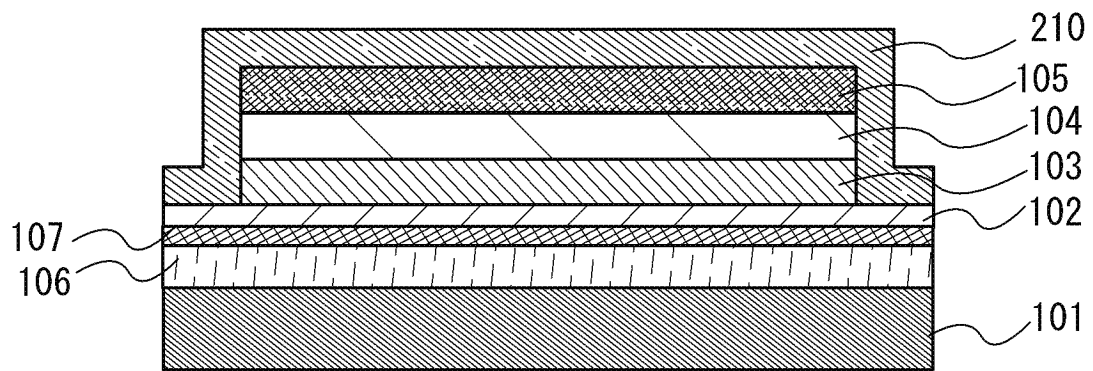


图 3C

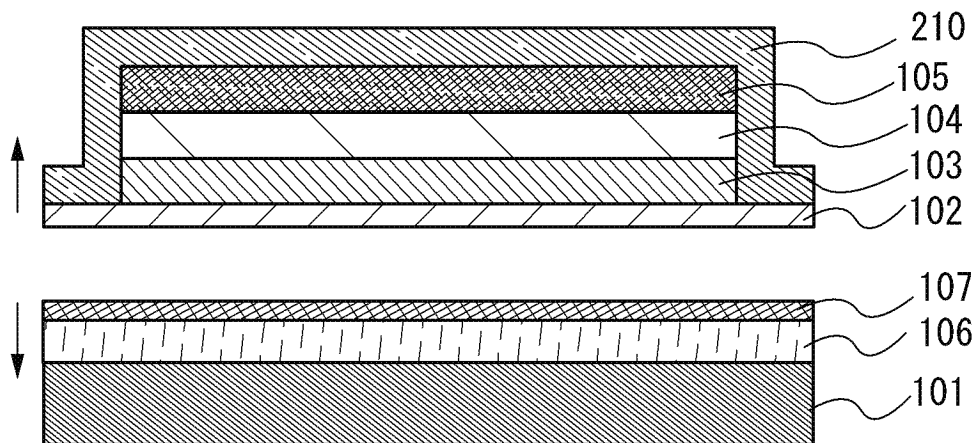


图 4A

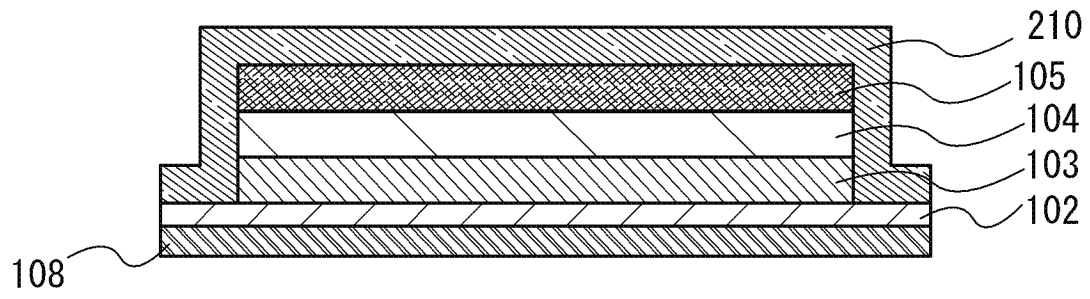


图 4B

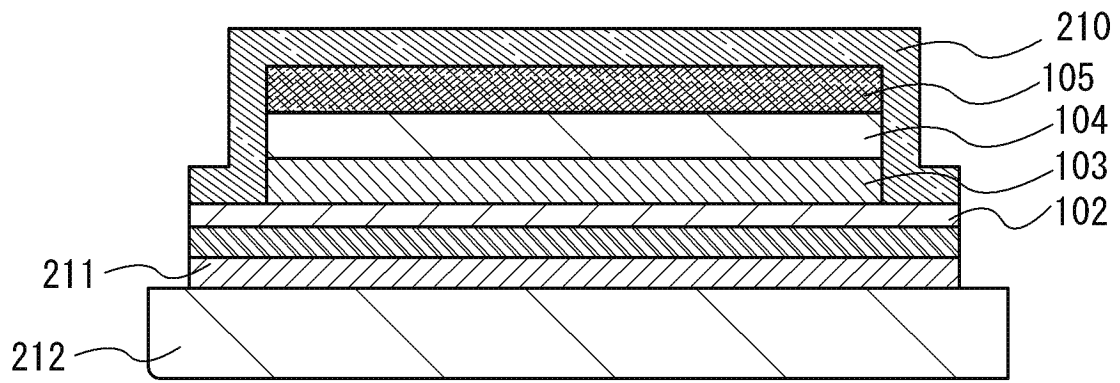


图 4C

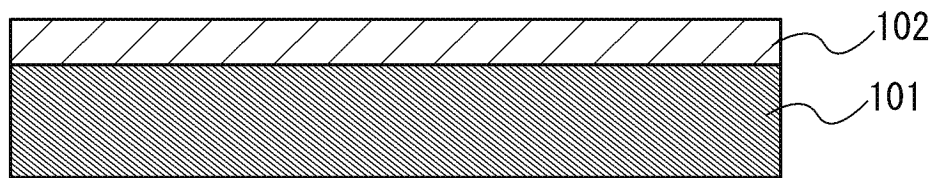


图 5A

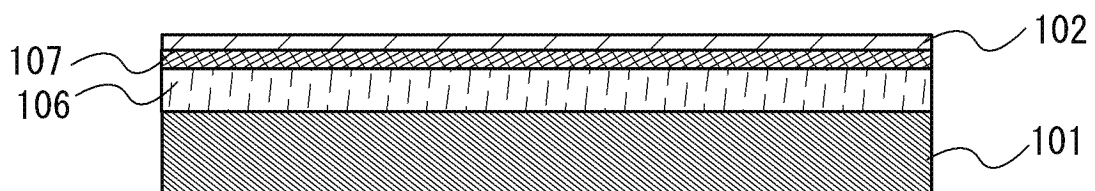


图 5B

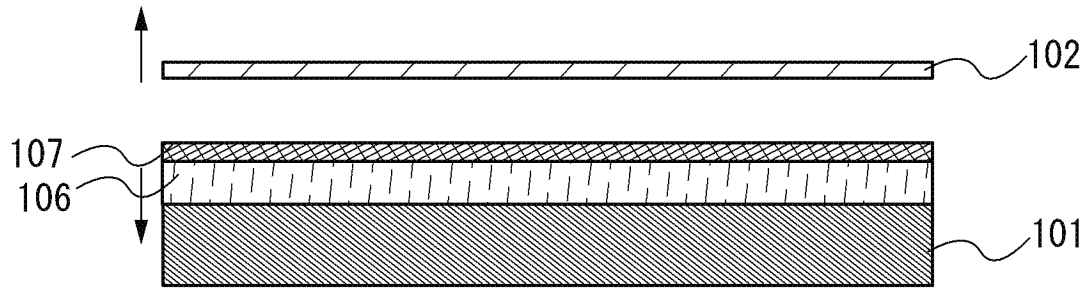


图 5C

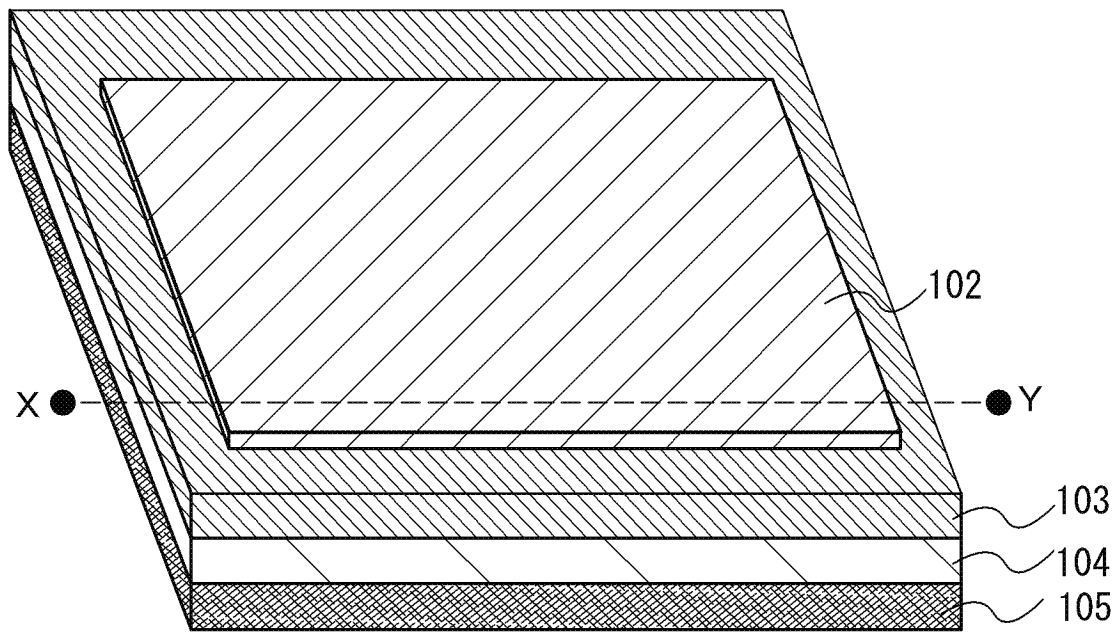


图 6A

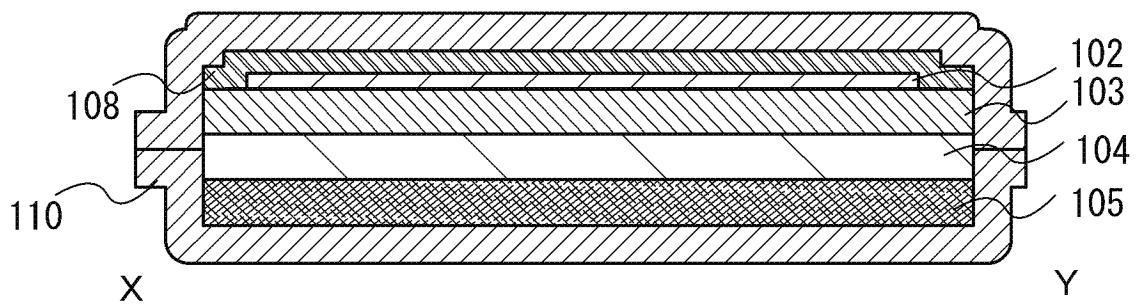


图 6B

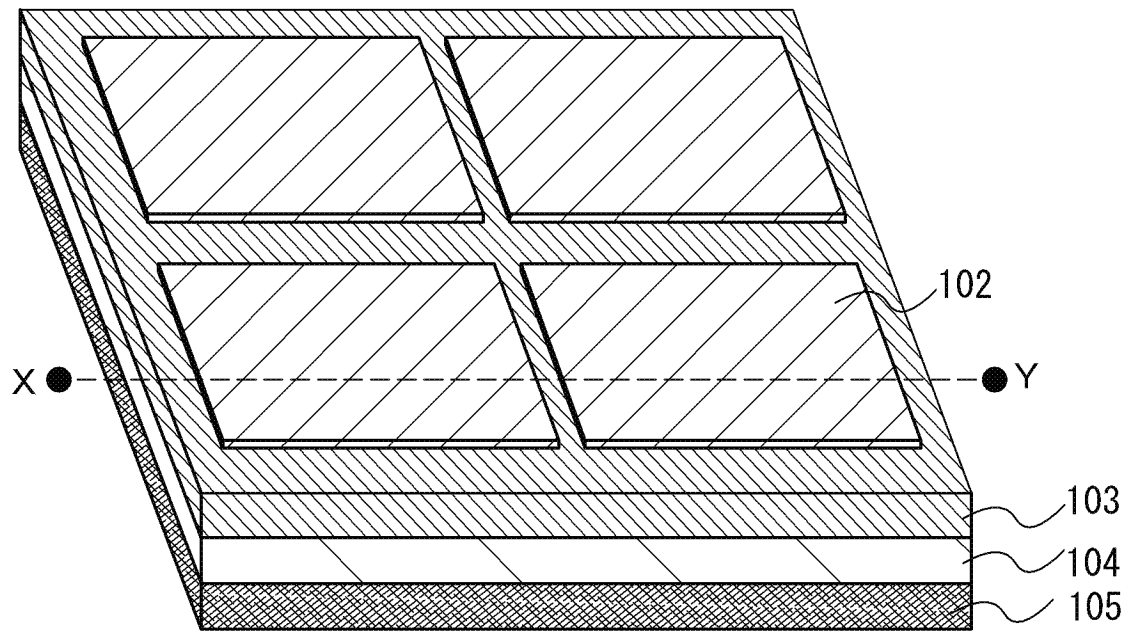


图 7A

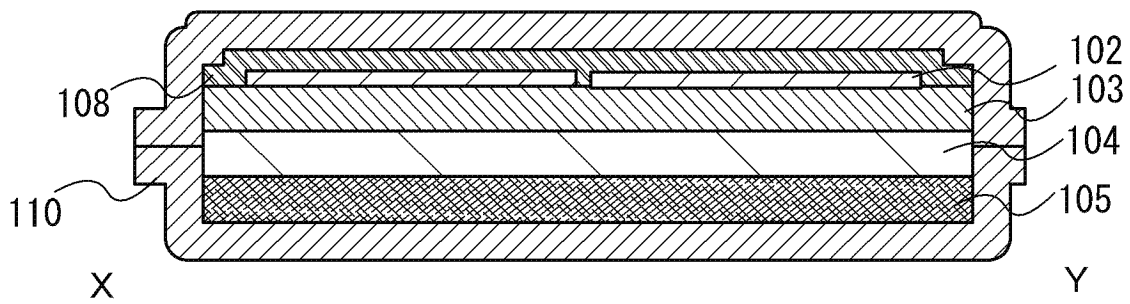


图 7B

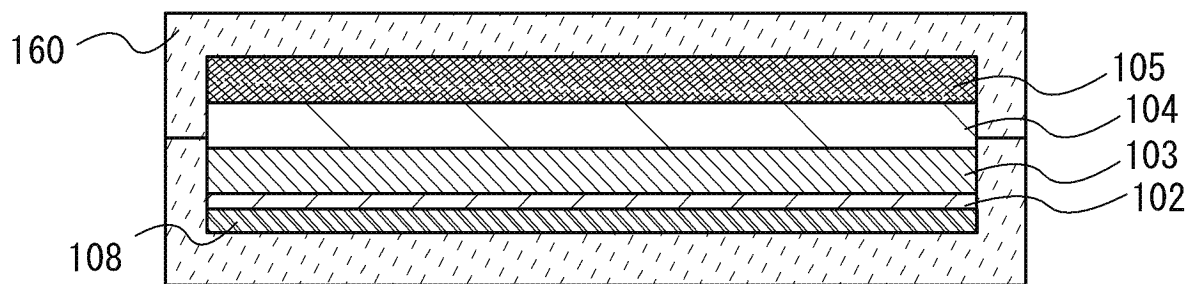


图 8A

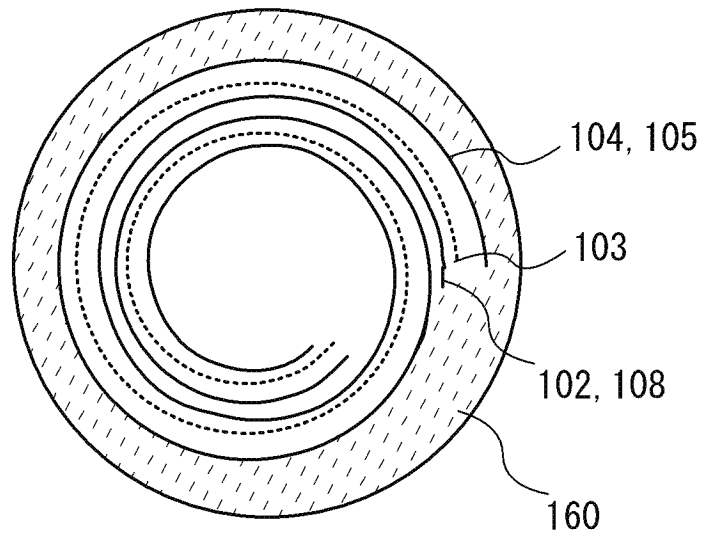


图 8B

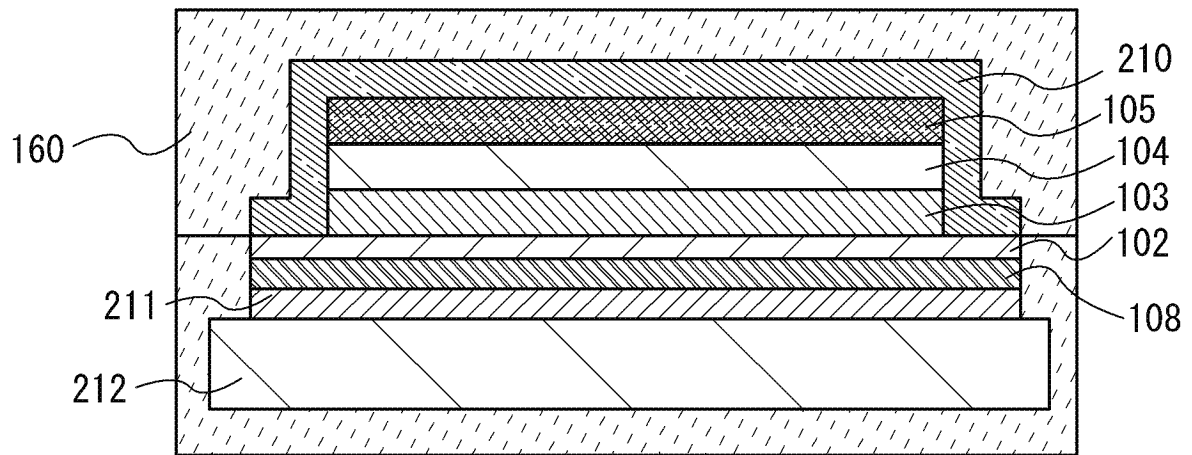


图 9A

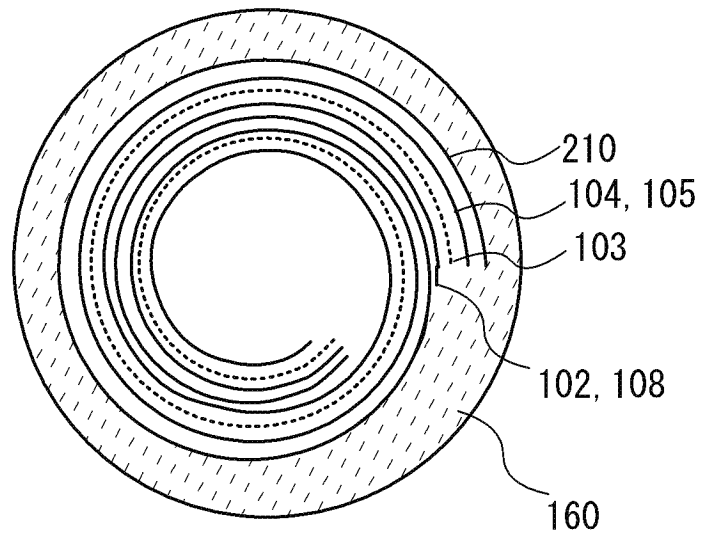


图 9B

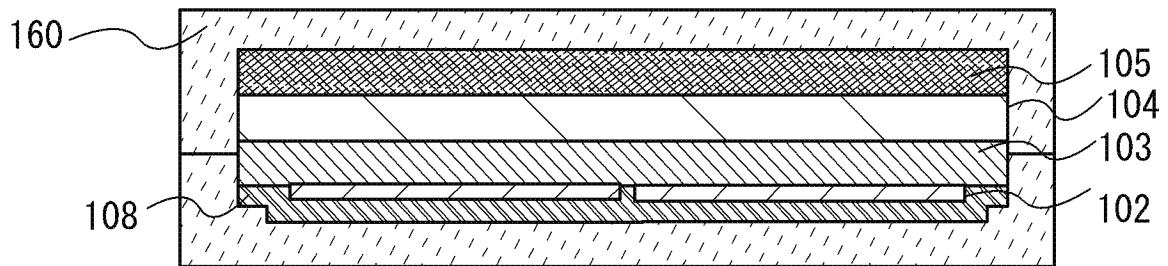


图 10A

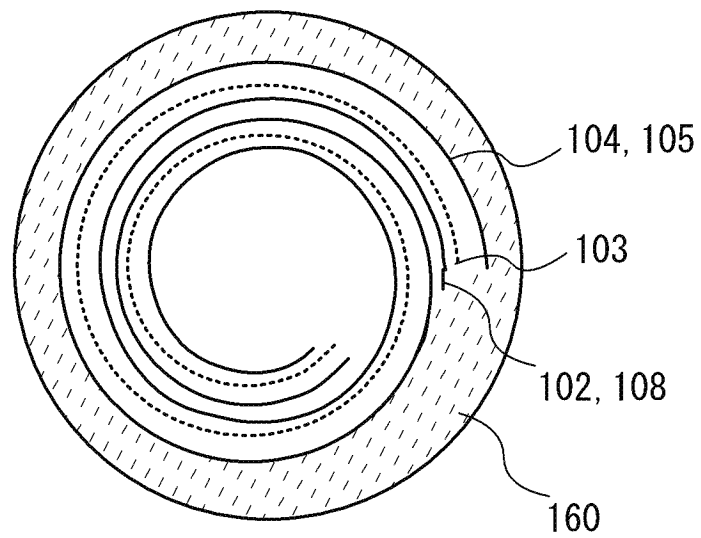


图 10B

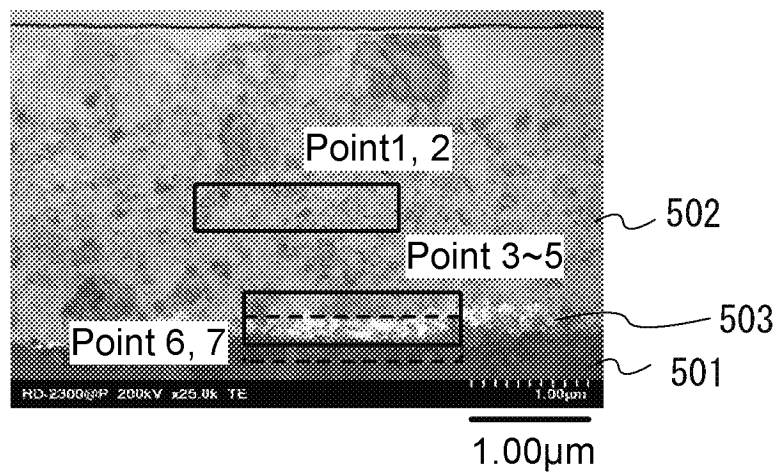


图 11A

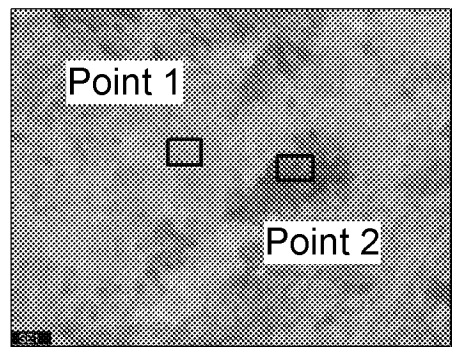


图 11B1

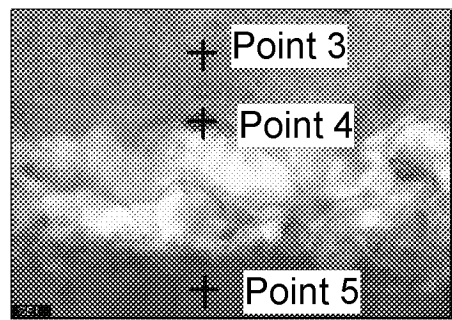


图 11B2

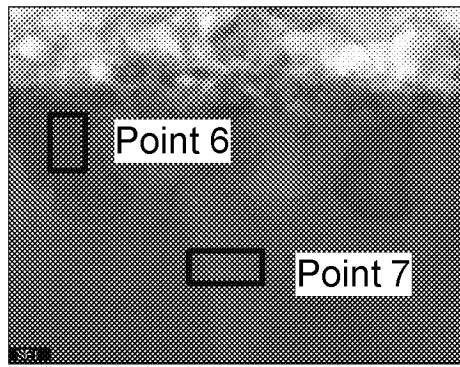


图 11B3

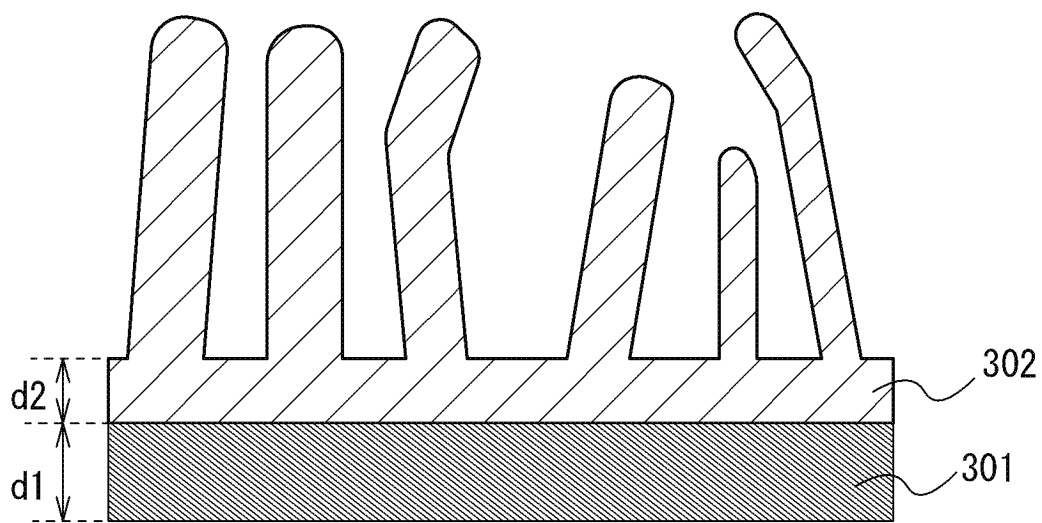


图 12A

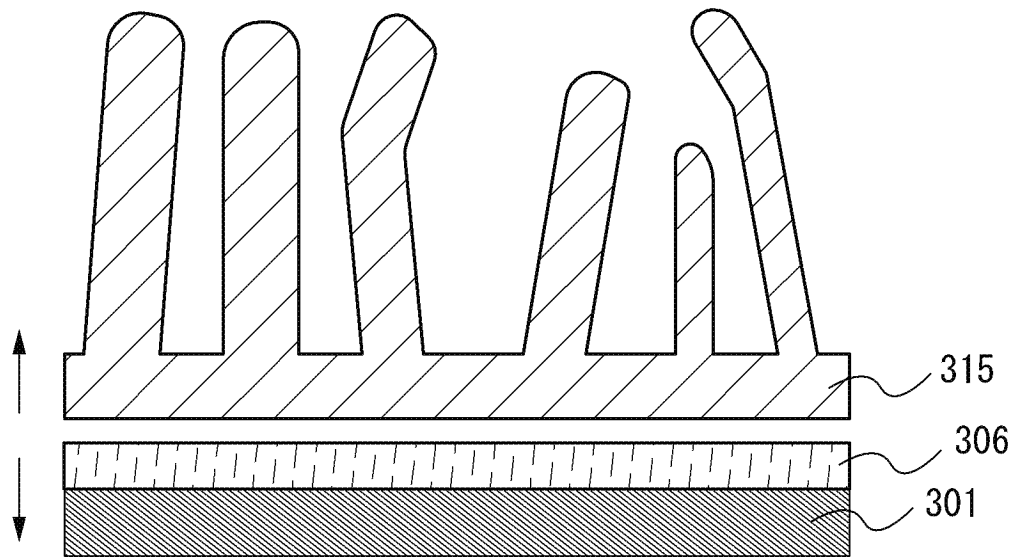


图 12B

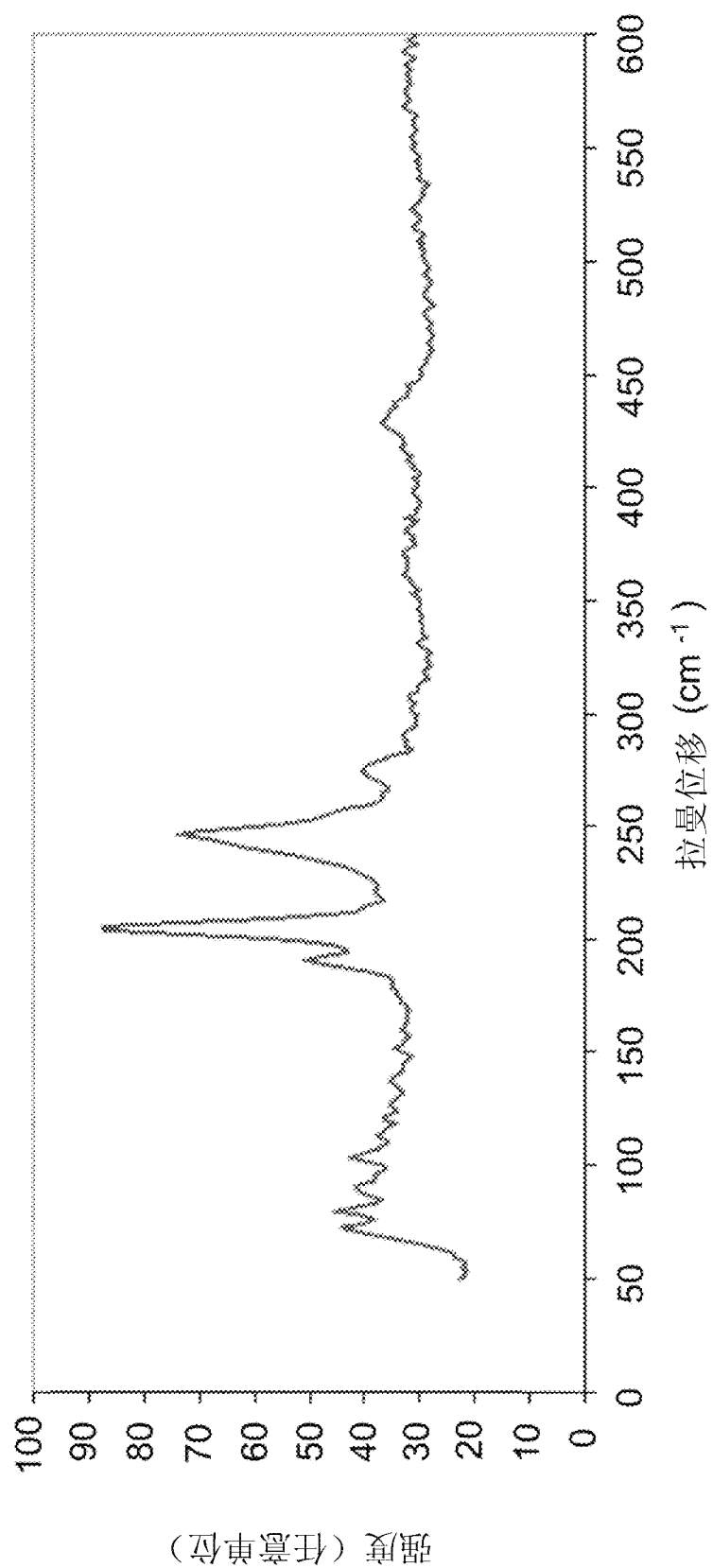


图 13

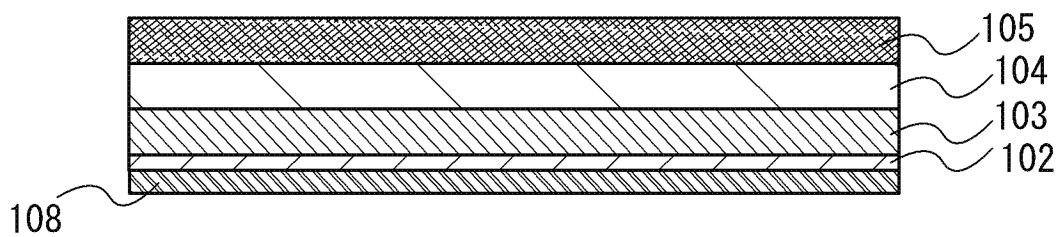


图 14A

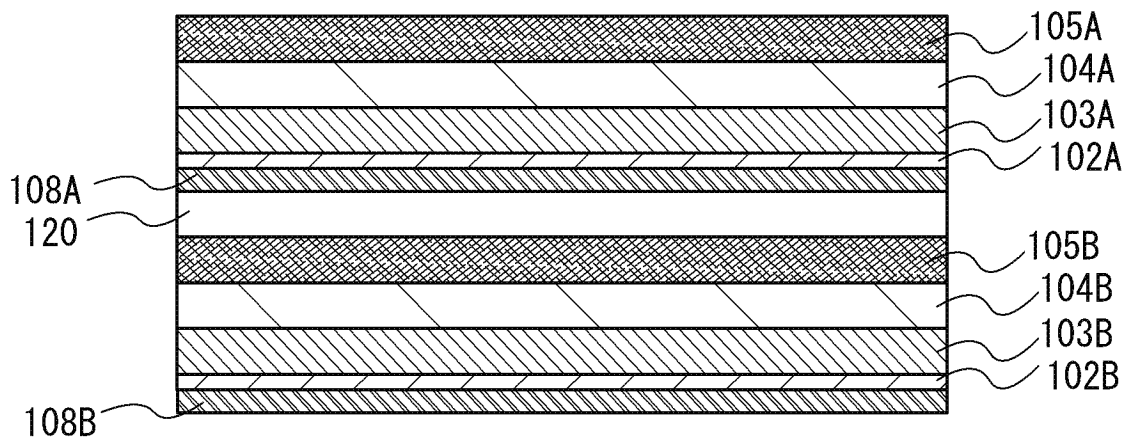


图 14B

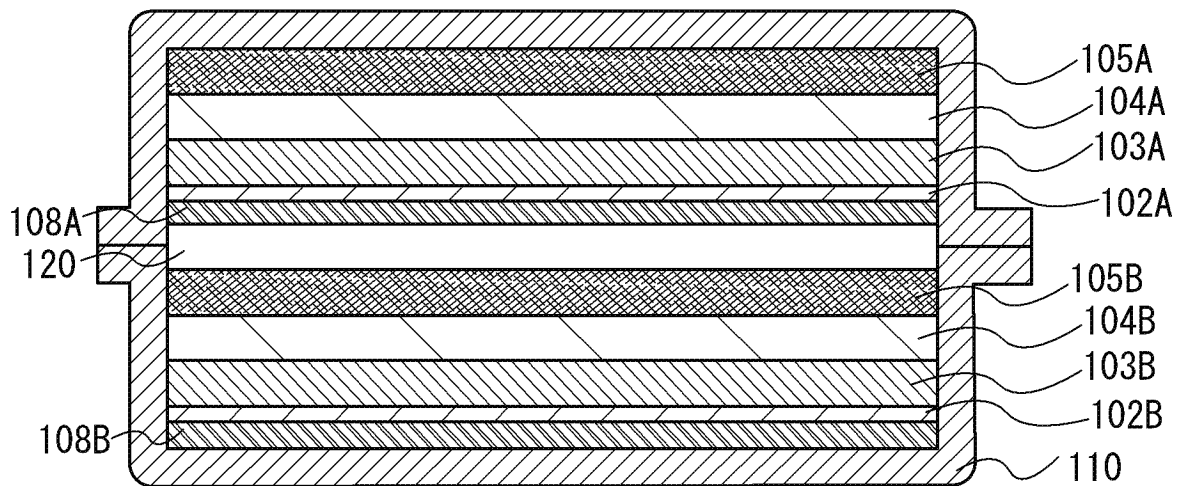


图 14C

700

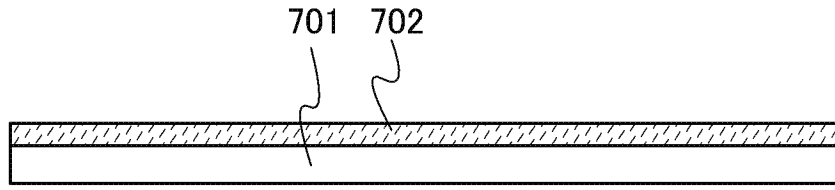


图 15A



图 15B

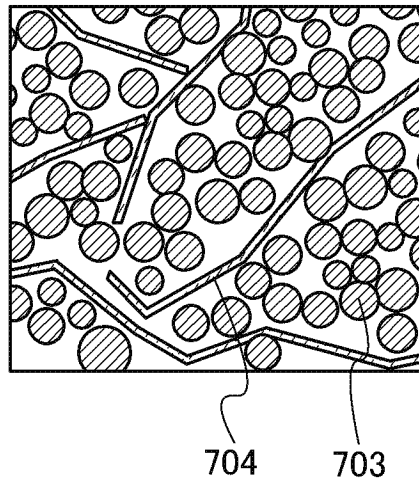


图 15C

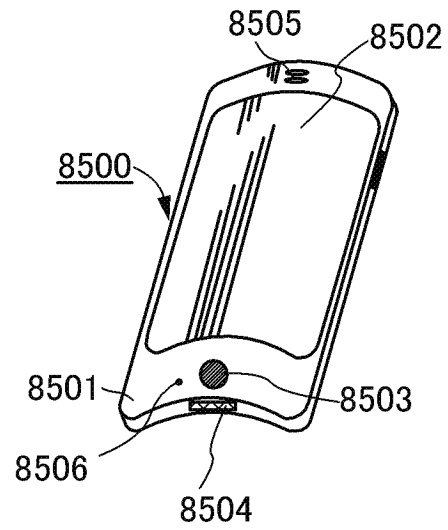


图 16A

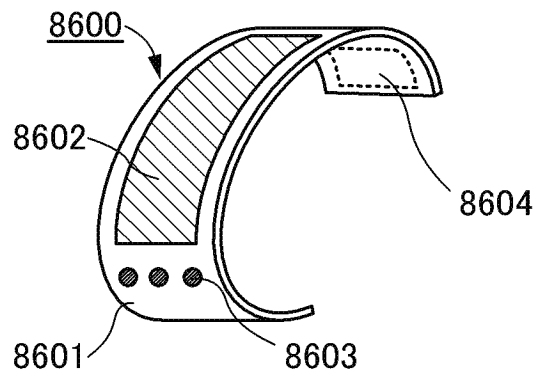


图 16B

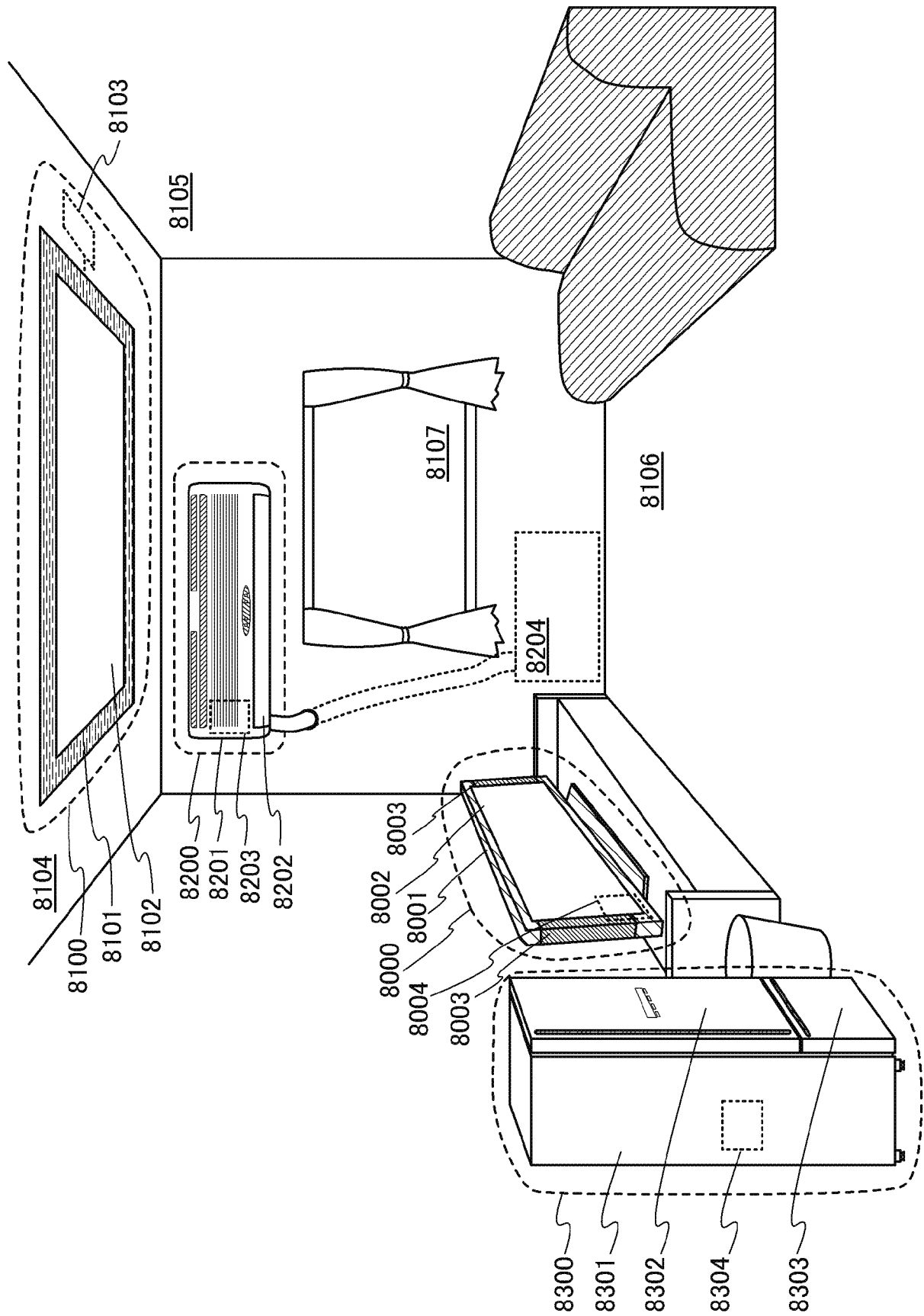


图 17

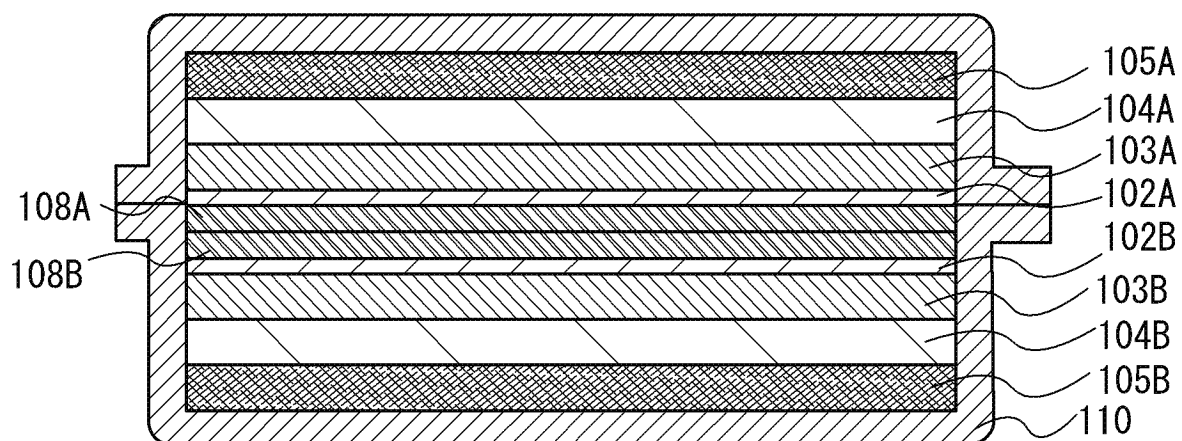


图 18A

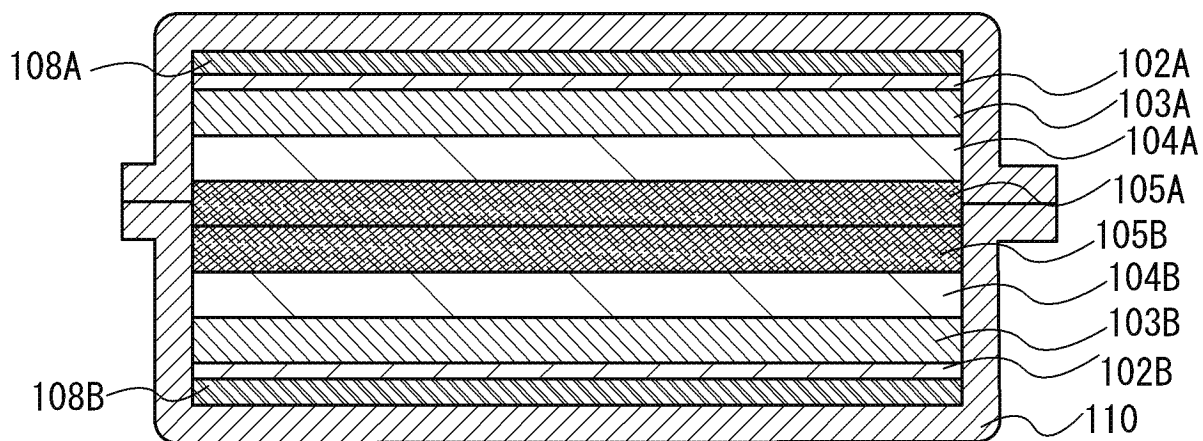


图 18B

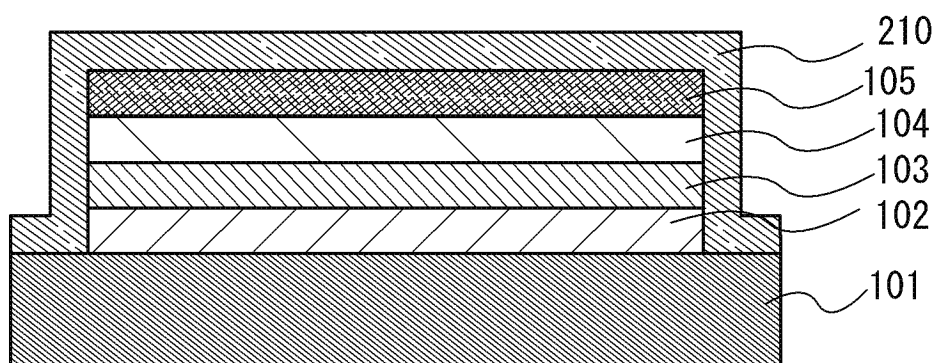


图 19A

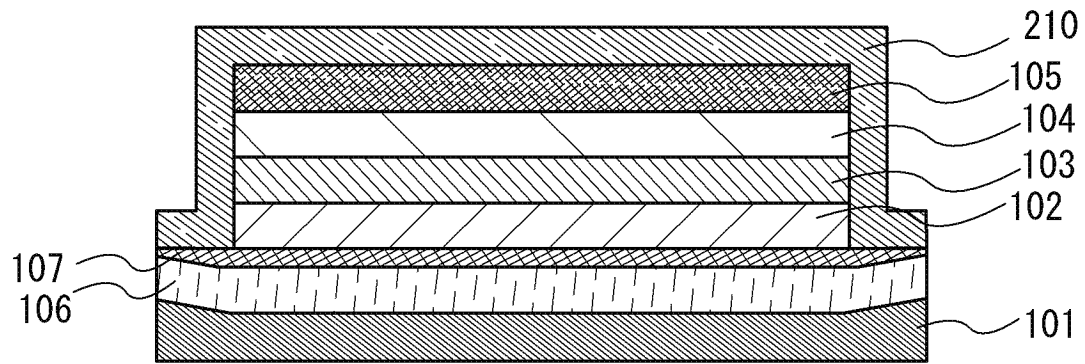


图 19B

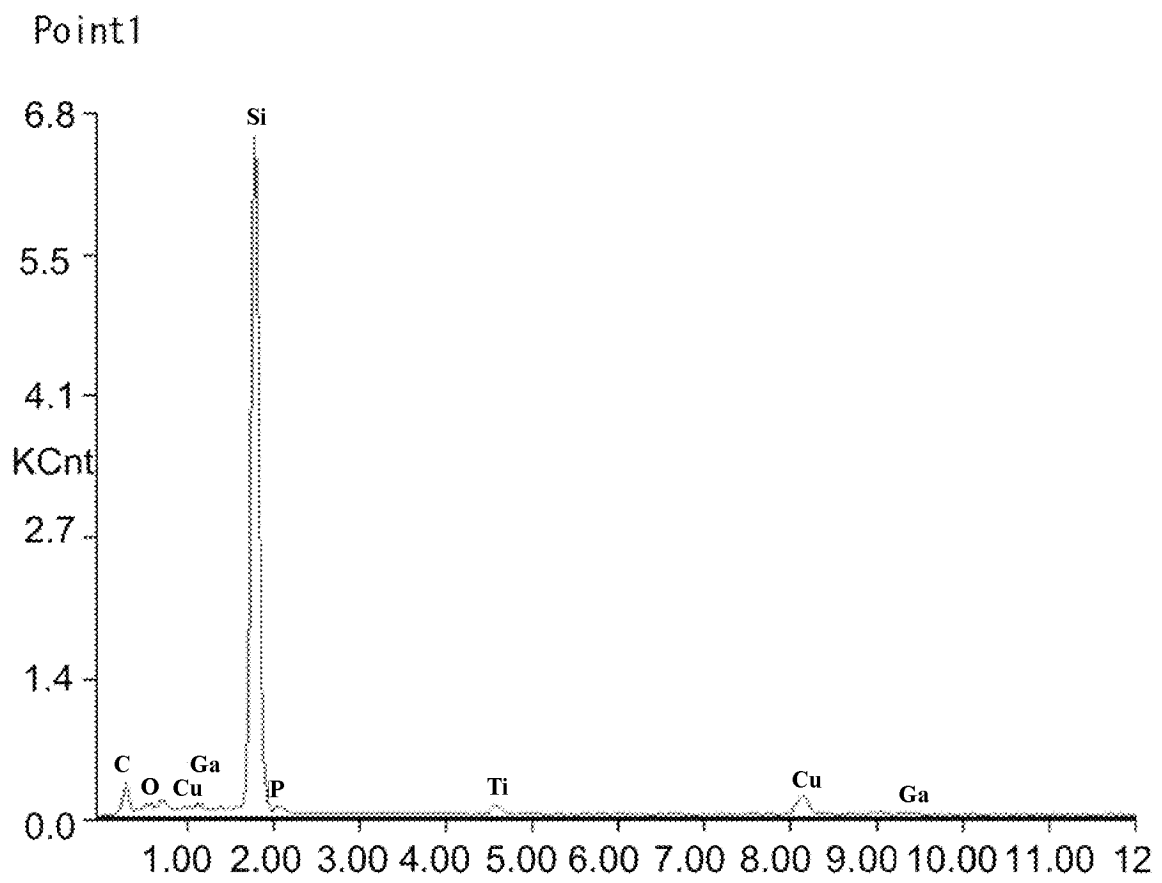


图 20A

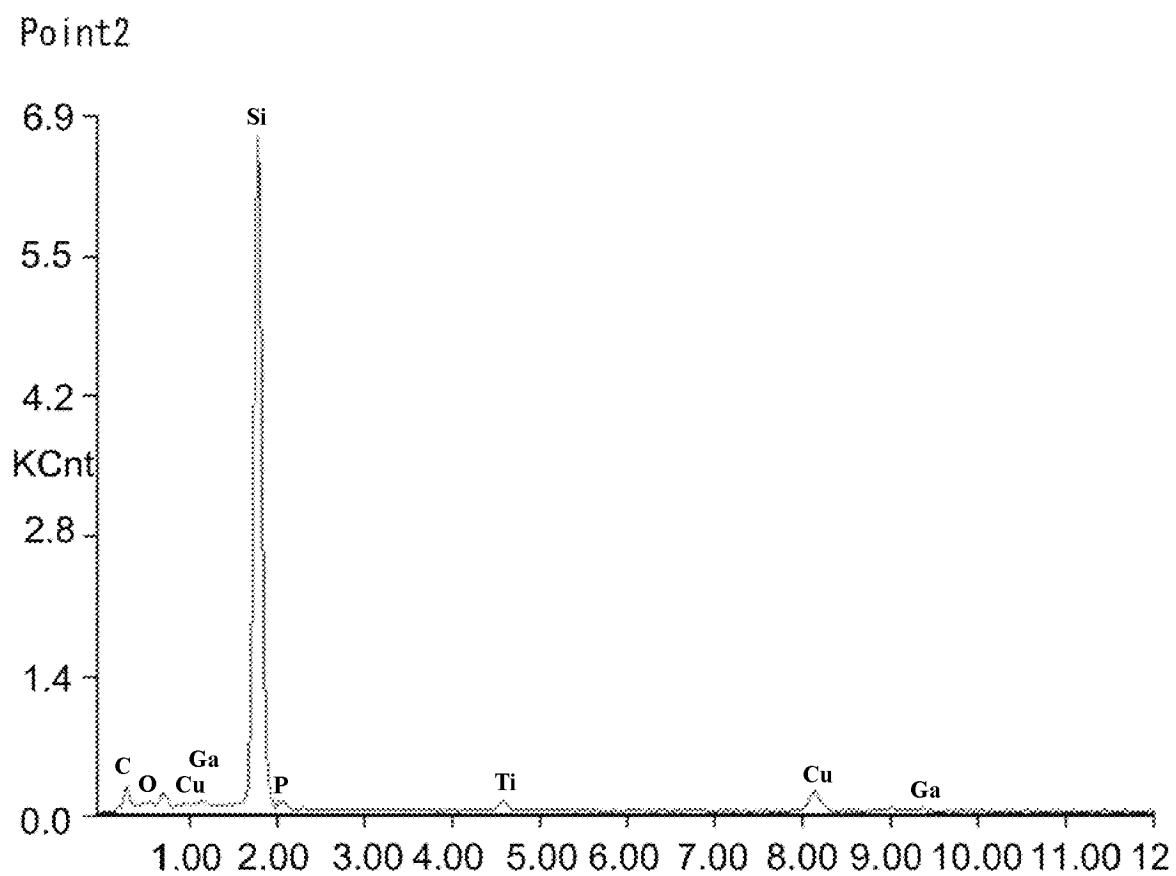


图 20B

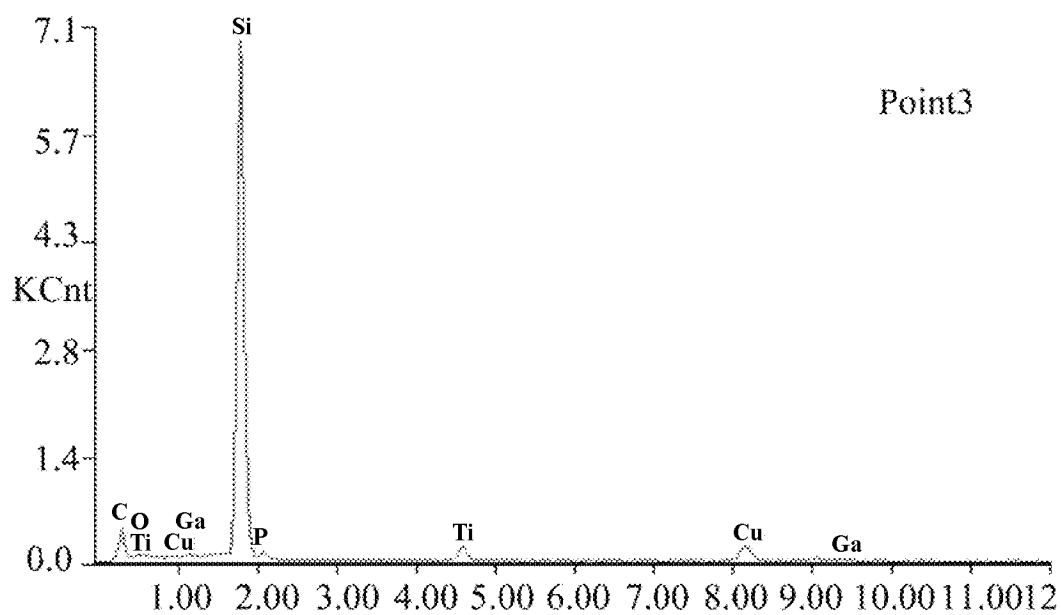


图 21A

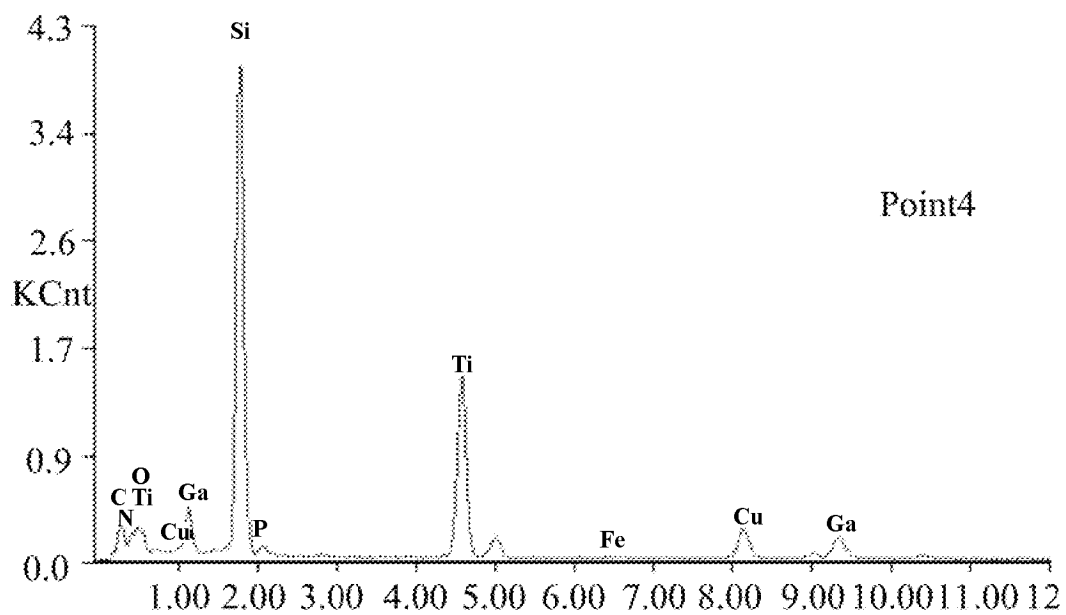


图 21B

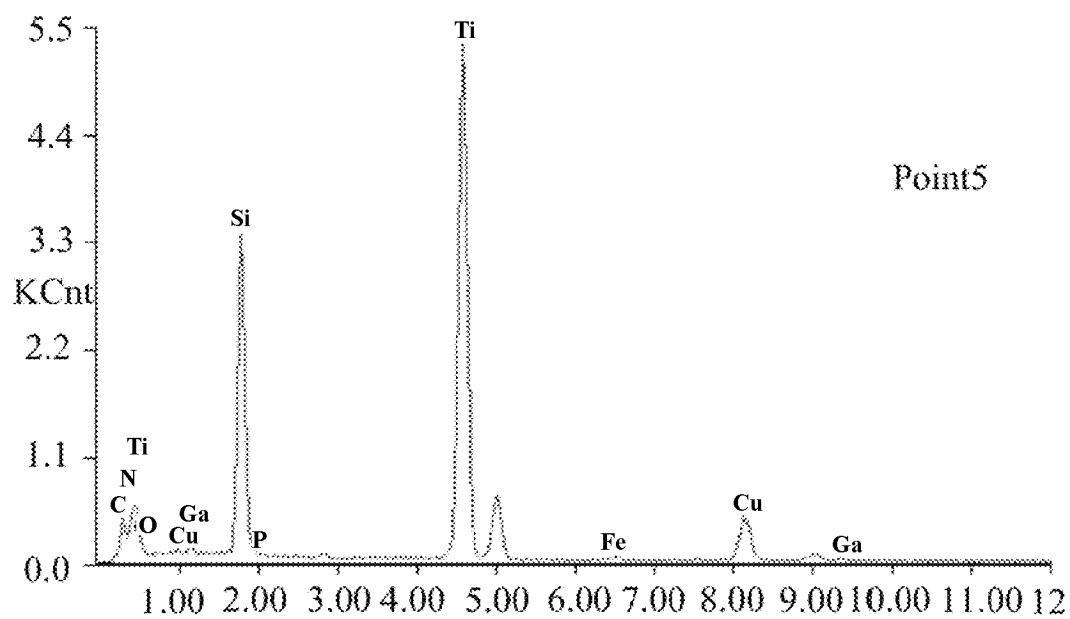


图 21C

Point6

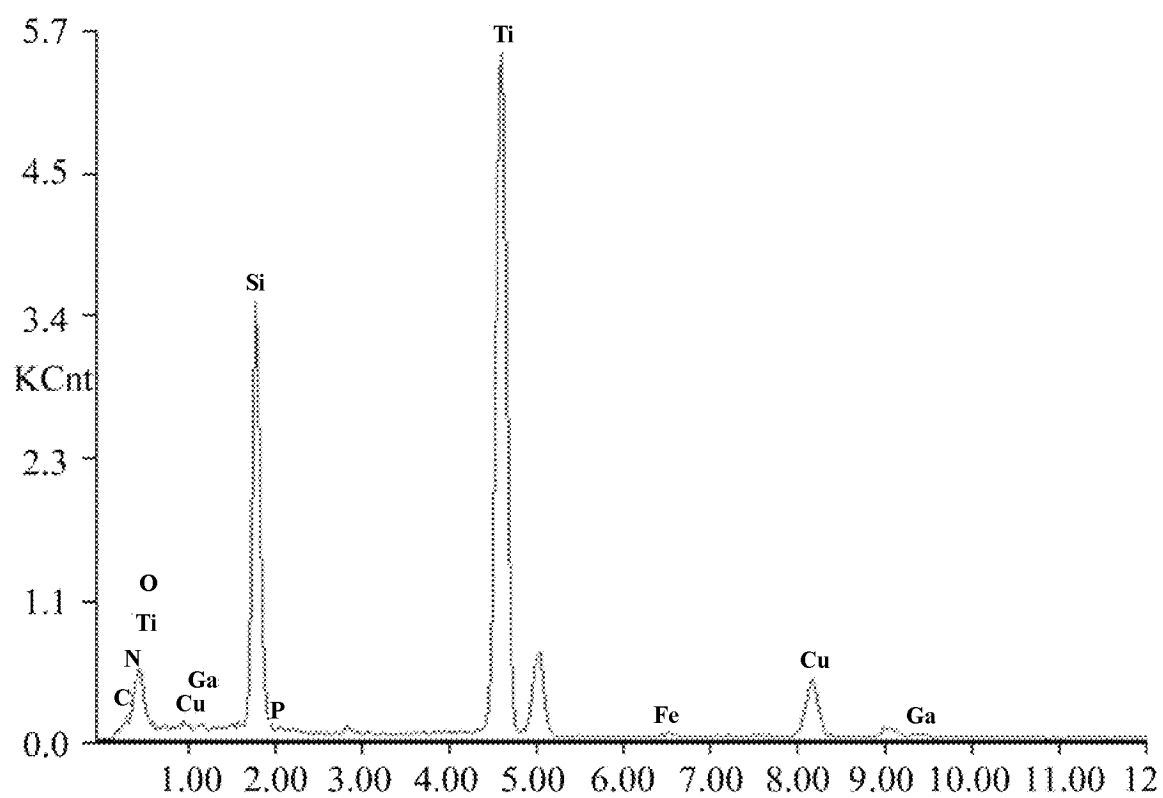


图 22A

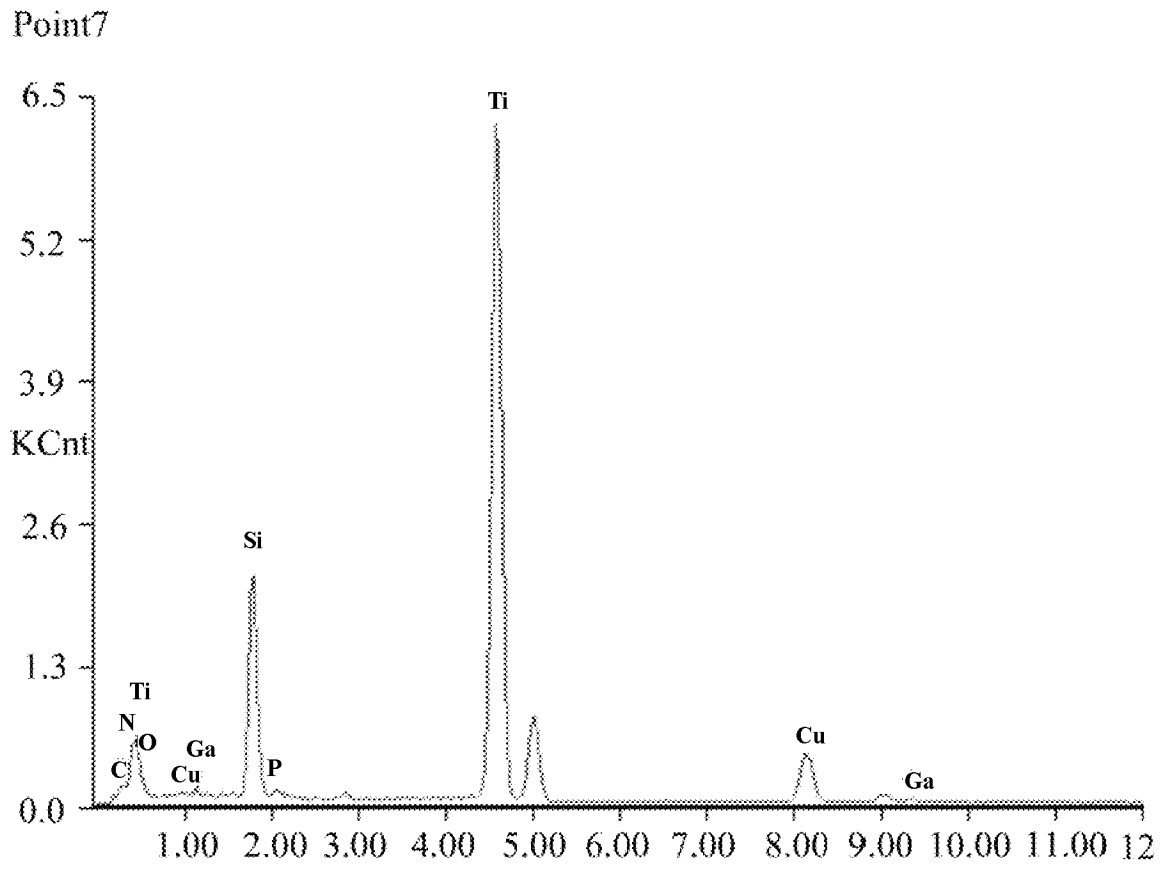


图 22B

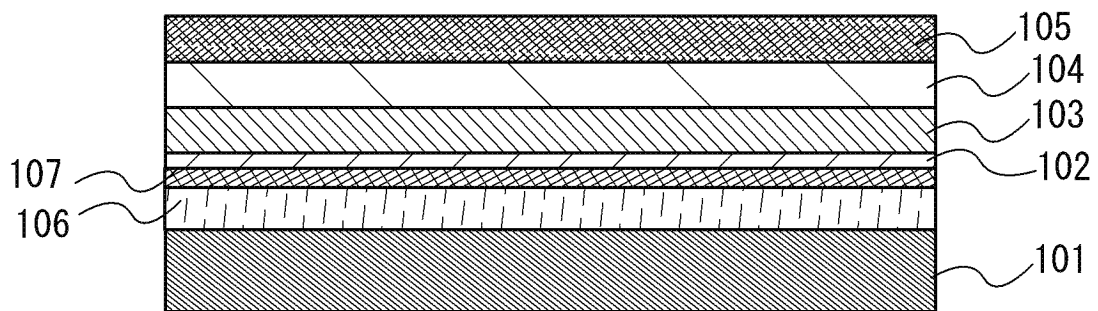


图 23A

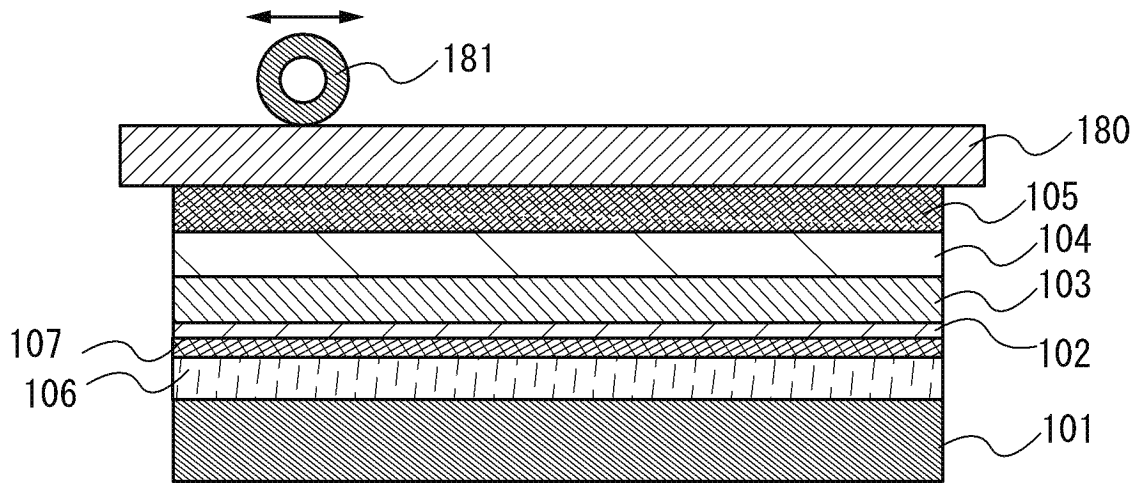


图 23B

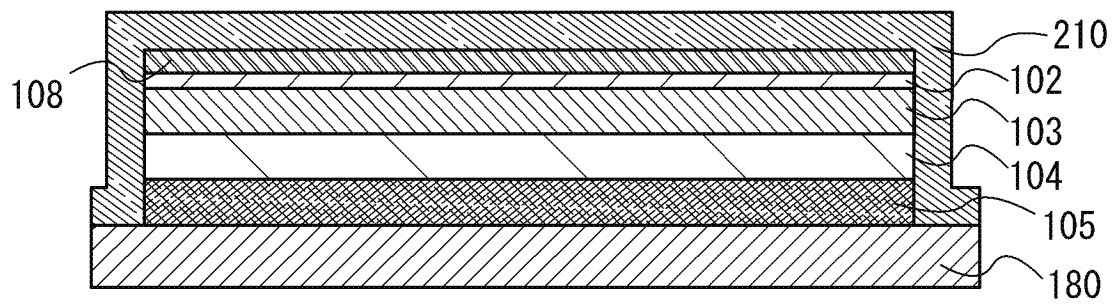


图 23C