

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7102099号
(P7102099)

(45)発行日 令和4年7月19日(2022.7.19)

(24)登録日 令和4年7月8日(2022.7.8)

(51)国際特許分類

F I

C O 1 B 32/198 (2017.01)

C O 1 B 32/198

H O 1 M 10/052 (2010.01)

H O 1 M 10/052

H O 1 M 10/0562 (2010.01)

H O 1 M 10/0562

請求項の数 11 (全33頁)

(21)出願番号	特願2017-38034(P2017-38034)	(73)特許権者	000153878
(22)出願日	平成29年3月1日(2017.3.1)		株式会社半導体エネルギー研究所
(65)公開番号	特開2017-160113(P2017-160113 A)	(72)発明者	門間 裕史
(43)公開日	平成29年9月14日(2017.9.14)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会
審査請求日	令和2年2月25日(2020.2.25)		社半導体エネルギー研究所内
(31)優先権主張番号	特願2016-40093(P2016-40093)	(72)発明者	小國 哲平
(32)優先日	平成28年3月2日(2016.3.2)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	社半導体エネルギー研究所内
			瀬尾 哲史
			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	青木 千歌子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 グラフェン化合物、グラフェン化合物の製造方法、およびリチウムイオン蓄電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

グラフェンまたは酸化グラフェンと、置換または無置換の鎖状の基と、を有し、

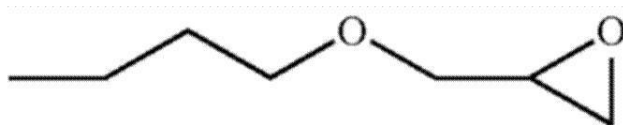
前記グラフェンまたは酸化グラフェンと、前記鎖状の基とは、酸素原子及びS i 原子を介して結合され、

前記鎖状の基は、エーテル結合を2以上有し、

前記鎖状の基は、隣接する2つのエーテル結合に含まれる2つの酸素の間に炭素が2つで構成され、

前記鎖状の基は、前記S i 原子と前記S i 原子に隣接するエーテル結合に含まれる酸素の間に炭素が2つまたは3つで構成されている、グラフェン化合物（但し、前記鎖状の基が、下記式(100)である場合を除く）。

【化1】



(100)

【請求項2】

グラフェンまたは酸化グラフェンと、置換または無置換の鎖状の基と、を有し、

前記グラフェンまたは酸化グラフェンと、前記鎖状の基とは、酸素原子及びS i 原子を

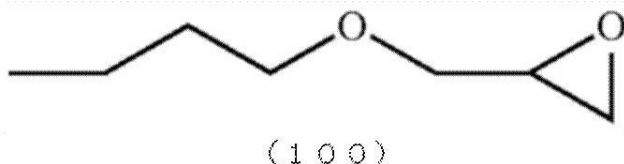
介して結合され、

前記鎖状の基は、エーテル結合を2以上20以下有し、

前記鎖状の基は、隣接する2つのエーテル結合に含まれる2つの酸素の間に炭素が2つで構成され、

前記鎖状の基は、前記Si原子と前記Si原子に隣接するエーテル結合に含まれる酸素との間に炭素が2つまたは3つで構成されている、グラフェン化合物（但し、前記鎖状の基が、下記式（100）である場合を除く）。

【化2】



10

【請求項3】

グラフェンまたは酸化グラフェンと、置換または無置換の鎖状の基と、を有し、

前記グラフェンまたは酸化グラフェンと、前記鎖状の基とは、酸素原子及びSi原子を介して結合され、

前記鎖状の基は、エーテル結合を3以上有し、

前記鎖状の基は、隣接する2つのエーテル結合に含まれる2つの酸素の間に炭素が2つで構成され、

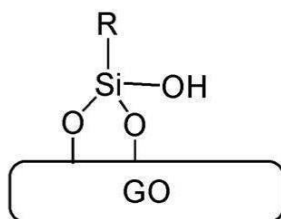
20

前記鎖状の基は、前記Si原子と前記Si原子に隣接するエーテル結合に含まれる酸素との間に炭素が2つまたは3つで構成されている、グラフェン化合物。

【請求項4】

下記式（200）で表される構造を有する、グラフェン化合物。

【化3】



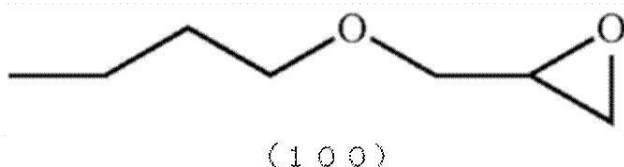
30

(200)

（なお、式（200）中において、GOは、グラフェンまたは酸化グラフェンを表し、Rは少なくとも2以上のエーテル結合を有する置換または無置換の鎖状の基を表し、前記鎖状の基は、隣接する2つのエーテル結合に含まれる2つの酸素の間に炭素が2つで構成され、且つ式（200）中のSi原子と前記Si原子に隣接するエーテル結合に含まれる酸素との間に炭素が2つまたは3つで構成され、前記鎖状の基が、下記式（100）である場合を除く。）

40

【化4】

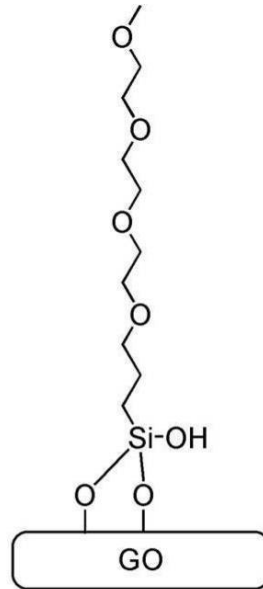


【請求項5】

下記式（201）で表される構造を有する、グラフェン化合物。

50

【化 5】



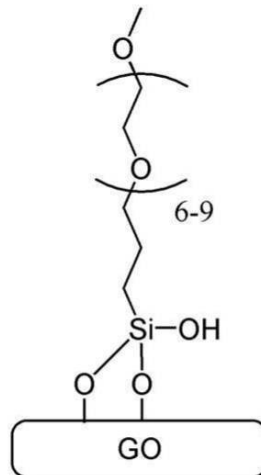
(201)

(なお、式 (201) 中において、GO は、グラフェンまたは酸化グラフェンを表す。)

【請求項 6】

下記式 (202) で表される構造を有する、グラフェン化合物。

【化 6】



(202)

(なお、式 (202) 中において、GO は、グラフェンまたは酸化グラフェンを表す。)

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 に記載のグラフェン化合物と、

外装体と、正極と、負極と、を有し、

前記グラフェン化合物は、前記正極と前記負極との間に配置され、且つ前記正極と前記負極との短絡を防ぐ機能を有するリチウムイオン蓄電池。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 6 に記載のグラフェン化合物と、

外装体と、正極と、負極と、を有し、

前記グラフェン化合物は、固体電解質としての機能を有するリチウムイオン蓄電池。

【請求項 9】

酸化グラフェンと、塩基とを、窒素気流下で攪拌し、第 1 の混合物を作製する第 1 の工程と、

前記第 1 の工程後、前記第 1 の混合物を室温まで降温し、2 つ以上のエーテル結合を有する基を含むシリル化剤を前記第 1 の混合物に導入して第 2 の混合物を作製し、前記第 2 の混合物を攪拌する第 2 の工程と、を有し、

前記塩基は、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、または、ピリジンである、グラフェン化合物の製造方法。

10

【請求項 10】

酸化グラフェンと、ブチルアミンとを、窒素気流下で攪拌し、第 1 の混合物を作製する第 1 の工程と、

前記第 1 の工程後、前記第 1 の混合物を室温まで降温し、メトキシトリエチレンオキシプロピルトリクロロシランを前記第 1 の混合物に滴下して第 2 の混合物を作製し、前記第 2 の混合物を攪拌する第 2 の工程と、を有する、化学修飾されたグラフェン化合物の製造方法。

【請求項 11】

酸化グラフェンと、ブチルアミンとを、窒素気流下で攪拌し、第 1 の混合物を作製する第 1 の工程と、

前記第 1 の工程後、前記第 1 の混合物を室温まで降温し、2-〔メトキシ（ポリエチレンオキシ）6-9 プロピル〕トリクロロシランを前記第 1 の混合物に滴下して第 2 の混合物を作製し、前記第 2 の混合物を攪拌する第 2 の工程と、を有する、化学修飾されたグラフェン化合物の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の一態様は、グラフェン化合物に関する。

【0002】

30

なお、本発明の一態様は、上記の技術分野に限定されない。本明細書等で開示する発明の一態様の技術分野は、物、方法、または、製造方法に関するものである。または、本発明の一態様は、プロセス、マシン、マニュファクチャ、または、組成物（コンポジション・オブ・マター）に関するものである。そのため、より具体的に本明細書で開示する本発明の一態様の技術分野としては、半導体装置、表示装置、発光装置、蓄電装置、記憶装置、それらの駆動方法、または、それらの製造方法、を一例として挙げることができる。

【背景技術】

【0003】

近年、リチウムイオン蓄電池等の蓄電池、リチウムイオンキャパシタ、空気電池等、種々の蓄電装置の開発が盛んに行われている。特に高出力、高エネルギー密度であるリチウムイオン蓄電池は、携帯電話やスマートフォン、ノート型パーソナルコンピュータ等の携帯情報端末、携帯音楽プレーヤ、デジタルカメラ等の電子機器、あるいは医療機器、ハイブリッド車（HEV）、電気自動車（EV）、又はプラグインハイブリッド車（PHEV）等の次世代クリーンエネルギー自動車など、半導体産業の発展に伴い急速にその需要が拡大し、充電可能なエネルギーの供給源として現代の情報化社会に不可欠なものとなっている。

40

【0004】

しかし、一般的にリチウムイオン蓄電池は、エネルギー密度が高く、電解液に高温で発火する危険のある有機溶媒が用いられているため、充放電を制御する保護回路が故障するかセルに損傷が生じる等により、発熱、発火や爆発するおそれがある。また、しばしばその

50

ような事故が報告されている。

【0005】

その危険性を低減する方法の一つとして、電解液を固体電解質に置き換えた全固体電池が研究されている。例えば、固体電解質として、リチウムイオン伝導性のポリマー電解質を用いた蓄電池が研究されている。

【0006】

しかし、ポリマー電解質を用いたリチウムイオン蓄電池であっても、電池が低温になるとイオン伝導性が大きく低下し、電池としての特性が大きく損なわれる場合がある。例えば、リチウムイオン蓄電池に用いることができるポリマーとしてポリエチレンオキシド（PEO）が知られているが（特許文献1乃至特許文献3）、低温で使用するとイオン伝導性が低下し問題となる場合がある。そもそも、PEOの融点は60℃付近であり、融解した場合に電極間が短絡する場合があります危険であるから、使用可能な温度範囲は狭い。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特開平2001-319692号公報

特開平05-314995号公報

特開平05-314965号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

全固体電池における固体電解質に求められる基本的な性能としては、電荷の移動を担うイオンの伝導性が高いことと、その一方で、正極と負極との間のショート（短絡）を防止するために電子伝導性が低いことである。

【0009】

蓄電池は様々な環境下で広く用いられるため、実用的な全固体のリチウムイオン蓄電池を実現するためには、高温においても上述の基本的な性能を発揮することができる固体電解質が必要である。すなわち、高温環境に耐え得ることができる固体電解質が必要である。例えば、ポリエチレンオキシド（PEO）のような固体電解質としての性能を発現する構造を有しながらも、耐熱性に優れた材料が必要である。

【0010】

また近年、変形することができる電子機器の開発が盛んであるところ、そのような可撓性を有する電子機器を実現するためには、該電子機器に用いられる部材もまた変形することができる必要がある。該電子機器の筐体やディスプレイ部が可撓性を有することが求められるが、該電気機器に搭載される蓄電池も可撓性を有することが求められる。

【0011】

可撓性を有する固体蓄電池を実現するためには、該固体蓄電池に用いられる各部材も可撓性を有している必要があるため、固体電解質においても可撓性を有することが求められる。PEOのようなポリマー系の固体電解質以外に、セラミックスの固体電解質も広く研究が行われている。セラミックスの固体電解質はポリマー系の固体電解質よりも高いイオン伝導度を示す傾向にあるが、セラミックスの固体電解質は割れやすく、また活物質と固体電解質の接点を取りづらいため可撓性はあまり期待できない。

【0012】

上記に鑑み、本発明の一態様は、固体蓄電池の固体電解質に用いられる材料を提供することを課題の一つとする。また、広い温度範囲で使用できる材料を提供することを課題の一つとする。また、形状変化に耐えることができる材料を提供することを課題の一つとする。また、化学修飾されたグラフェン化合物を提供することを課題の一つとする。また、新規なグラフェン化合物を提供することを課題の一つとする。

【0013】

また、本発明の一態様は、形状が変化することができる機能を有する蓄電池、つまり可撓

10

20

30

40

50

性を有する蓄電池を提供することを課題の一つとする。また、新規のグラフェン化合物を用いた可撓性を有する新規な蓄電池を提供することも課題の一つとする。

【００１４】

なお、これらの課題の記載は、他の課題の存在を妨げるものではない。なお、本発明の一態様は、これらの課題の全てを解決する必要はないものとする。なお、これら以外の課題は、明細書、図面、請求項などの記載から、自ずと明らかとなるものであり、明細書、図面、請求項などの記載から、これら以外の課題を抽出することが可能である。

【課題を解決するための手段】

【００１５】

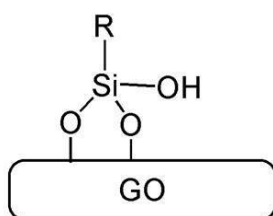
上記に鑑み、本発明の一態様は、グラフェンまたは酸化グラフェンと、置換または無置換の鎖状の基と、を有し、鎖状の基は、エーテル結合を２以上有し、グラフェンまたは酸化グラフェンと、鎖状の基とは、Ｓｉ原子を介して結合されている、グラフェン化合物である。また、本発明の他の一態様は、グラフェンまたは酸化グラフェンと、置換または無置換の鎖状の基と、を有し、鎖状の基は、エーテル結合を４以上有し、グラフェンまたは酸化グラフェンと、鎖状の基とは、Ｓｉ原子を介して結合されている、グラフェン化合物である。また、本発明の他の一態様は、グラフェンまたは酸化グラフェンと、置換または無置換の鎖状の基と、を有し、鎖状の基は、エーテル結合を２以上２０以下有し、グラフェンまたは酸化グラフェンと、鎖状の基とは、Ｓｉ原子を介して結合されている、グラフェン化合物である。

【００１６】

また、本発明の他の一態様は、下記式（２００）で表される構造を有するグラフェン化合物である。

【００１７】

【化１】



(200)

【００１８】

なお、式（２００）中において、ＧＯは、グラフェンまたは酸化グラフェンを表し、Ｒは少なくとも２以上のエーテル結合を有する置換または無置換の鎖状の基を表す。

【００１９】

また、本発明の他の一態様は、下記式（２０１）で表される構造を有するグラフェン化合物である。

【００２０】

10

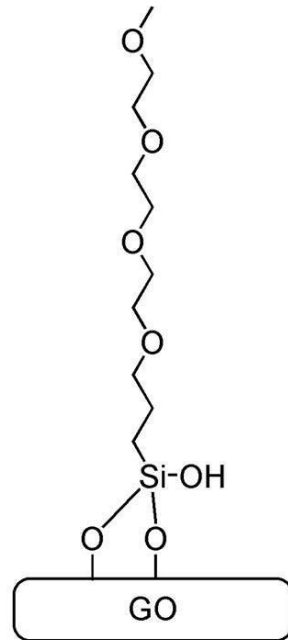
20

30

40

50

【化 2】



(201)

【 0 0 2 1 】

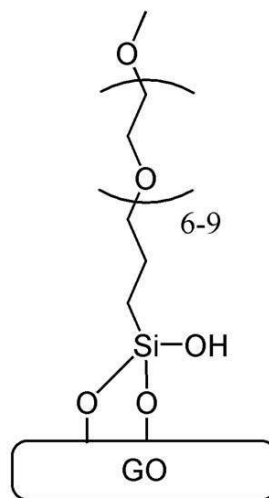
なお、式（ 2 0 1 ） 中において、 G O は、グラフェンまたは酸化グラフェンを表す。

【 0 0 2 2 】

また、本発明の他の一態様は、下記式（ 2 0 2 ） で表される構造を有するグラフェン化合物である。

【 0 0 2 3 】

【化 3】



(202)

【 0 0 2 4 】

なお、式（ 2 0 2 ） 中において、 G O は、グラフェンまたは酸化グラフェンを表す。

【 0 0 2 5 】

また、上述のグラフェン化合物と、外装体と、正極集電体と、負極集電体と、を有するリチウムイオン蓄電池もまた、本発明の一態様である。

【0026】

また、本発明の他の一態様は、酸化グラフェンと、塩基とを、窒素気流下で攪拌する第1の工程と、第1の工程後、室温まで降温し、2つ以上のエーテル結合を有する基を含むシリル化剤を導入し攪拌する第2の工程と、を有し、塩基は、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、または、ピリジンである、グラフェン化合物の製造方法である。

【0027】

また、本発明の他の一態様は、酸化グラフェンと、ブチルアミンとを、窒素気流下で攪拌する第1の工程と、第1の工程後、室温まで降温し、メトキシトリエチレンオキシプロピルトリクロロシランを滴下し攪拌する第2の工程と、を有する、グラフェン化合物の製造方法である。

【0028】

また、本発明の他の一態様は、酸化グラフェンと、ブチルアミンとを、窒素気流下で攪拌する第1の工程と、第1の工程後、室温まで降温し、2-[メトキシ(ポリエチレンオキシ)6-9プロピル]トリクロロシランを滴下し攪拌する第2の工程と、を有する、グラフェン化合物の製造方法である。

【発明の効果】

【0029】

本発明の一態様により、固体蓄電池の固体電解質に用いられる材料を提供することができる。また、広い温度範囲で使用する材料を提供することができる。また、形状変化に耐えることができる材料を提供することができる。また、化学修飾されたグラフェン化合物を提供することができる。また、新規なグラフェン化合物を提供することができる。

【0030】

また、本発明の一態様により、形状が変化することができる機能を有する蓄電池、つまり可撓性を有する蓄電池を提供することができる。また、新規のグラフェン化合物を用いた可撓性を有する新規な蓄電池を提供することもできる。

【0031】

なお、これらの効果の記載は、他の効果の存在を妨げるものではない。なお、本発明の一態様は、必ずしも、これらの効果の全てを有する必要はない。なお、これら以外の効果は、明細書、図面、請求項などの記載から、自ずと明らかとなるものであり、明細書、図面、請求項などの記載から、これら以外の効果を抽出することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】リチウムイオン蓄電池を説明する図。

【図2】可撓性を有するリチウムイオン蓄電池を説明する図。

【図3】可撓性を有するリチウムイオン蓄電池を説明する図。

【図4】FTIR測定の結果を説明する図。

【発明を実施するための形態】

【0033】

以下では、本発明の実施の形態について図面を用いて詳細に説明する。ただし、本発明は以下の説明に限定されず、その形態およ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。また、本発明は以下に示す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。

【0034】

なお、本明細書で説明する各図において、正極、負極、活物質層、セパレータ、外装体などの各構成要素の大きさや厚さ等は、個々に説明の明瞭化のために誇張されている場合がある。よって、必ずしも各構成要素はその大きさに限定されず、また各構成要素間での相

10

20

30

40

50

対的な大きさに限定されない。

【0035】

また、本明細書等において、第1、第2、第3などとして付される序数詞は、便宜上用いるものであって工程の順番や上下の位置関係などを示すものではない。そのため、例えば、「第1の」を「第2の」又は「第3の」などと適宜置き換えて説明することができる。また、本明細書等に記載されている序数詞と、本発明の一態様を特定するために用いられる序数詞は一致しない場合がある。

【0036】

また、本明細書等で説明する本発明の構成において、同一部分又は同様の機能を有する部分には同一の符号を異なる図面間で共通して用い、その繰り返しの説明は省略する。また、同様の機能を有する部分を指す場合には、ハッチパターンを同じくし、特に符号を付さない場合がある。

10

【0037】

また、本明細書において可撓性とは、物体が柔軟であり、曲がることが可能である性質を指す。物体にかかる外力に応じて物体が変形することができる性質であり、弾性や変形前の形状への復元性の有無を問題にはしない。可撓性を有する物体は、外力に応じて変形することができる。可撓性を有する物体は、変形した状態で固定して使用することもでき、繰り返し変形させて使用してもよく、変形していない状態で使用することもできる。

【0038】

また、本明細書において修飾とは、グラフェン化合物を化学的に変化させ、グラフェン化合物の機能または性質を変化させることをいう場合がある。さらに、特定の機能または性質を有する官能基を付加することをいう場合もある。

20

【0039】

また、この発明を実施するための形態に記載の内容は、適宜組み合わせて用いることができる。

【0040】

(実施の形態1)

本実施の形態では、本発明の一態様により製造されるグラフェン化合物について説明する。また、化学修飾によるグラフェン化合物の製造方法についても合わせて説明する。本発明の一態様により製造されたグラフェン化合物は、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム等の金属イオンを伝導する機能を有し、例えば、リチウムイオン蓄電池の固体電解質に用いることができる。ただし、本発明の一態様はこれに限定されない。

30

【0041】

<グラフェン化合物>

まず、グラフェンとグラフェン化合物について説明する。

【0042】

グラフェンは1原子の厚さの炭素原子のシートであり、炭素原子が平面上に六角形格子構造で配列している。ダイヤモンド以上に炭素原子間の結合が強く、変形や引っ張りに非常に大きな耐性を有している材料である。一方で、導電性が極めて高く、また、リチウムイオンは十分には透過しないため、そのままではリチウムイオン蓄電池の固体電解質に用いるには不適である。

40

【0043】

しかし、一般的にグラフェンは様々な種類の欠陥を有している場合がある。例えば、格子を形成する炭素が欠けていることがあり、また、格子に六員環以外に五員環や七員環が存在することがあり、炭素が炭素以外の原子と結合している場合がある。そのような欠陥サイトを利用して原子や原子団をグラフェンと結合させて、所望の性質を発現させることができる。ここで、本発明の一態様に係るグラフェン化合物について説明する。

【0044】

グラフェンは、炭素原子が1原子層配列したものであり、炭素原子間に π 結合を有する。グラフェンが2層以上100層以下重なったものを、マルチグラフェンと呼ぶ場合がある

50

。グラフェンおよびマルチグラフェンは、例えば、長手方向、あるいは面における長軸の長さが50 nm以上100 μm以下または800 nm以上50 μm以下である。

【0045】

本明細書等において、グラフェンまたはマルチグラフェンを基本骨格として有する化合物を「グラフェン化合物（「グラフェンコンパウンド：Graphene Compound」ともいう）」と呼ぶ。グラフェン化合物には、グラフェンとマルチグラフェンを含む。

【0046】

以下に、グラフェン化合物について詳細を説明する。

【0047】

グラフェン化合物は例えば、グラフェンまたはマルチグラフェンが、炭素以外の原子、または炭素以外の原子を有する原子団に修飾された化合物である。なお、グラフェンまたはマルチグラフェンを修飾する原子団を、置換基、官能基、または特性基等と呼ぶ場合がある。ここで、本明細書等において修飾とは、置換反応、付加反応またはその他の反応により、グラフェン、マルチグラフェン、グラフェン化合物、または酸化グラフェン（後述）に、炭素以外の原子を有する原子団、または炭素を主とした原子団を導入することをいう。

【0048】

なお、グラフェンの表面と裏面は、それぞれ異なる原子や原子団により修飾されていてもよい。また、マルチグラフェンにおいては、それぞれの層が異なる原子や原子団に修飾されていてもよい。

【0049】

上述の原子または原子団により修飾されたグラフェンの一例として、酸素または酸素を含む官能基に修飾されたグラフェンまたはマルチグラフェンが挙げられる。酸素または酸素を有する官能基により修飾されたグラフェン化合物を、酸化グラフェンと呼ぶ場合がある。また、本明細書においては、酸化グラフェンは多層の酸化グラフェンをも含むものとする。

【0050】

修飾は、1種類の原子または原子団を導入するだけでなく、複数の種類の化学反応により、複数の種類の原子または原子団を導入することも指す。また、修飾は、水素、ハロゲン原子、炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環化合物基を付加する反応も含まれる。また、グラフェンに原子団を導入する反応として、付加反応、置換反応等が挙げられる。また、フリーデル・クラフツ（Friedel-Crafts）反応、ビンゲル（Bingel）反応等を行ってもよい。グラフェンに対してラジカル付加反応を行ってもよく、シクロ付加反応によりグラフェンと原子団との間に環を形成してもよい。

【0051】

次に、酸化グラフェンの作製方法の一例を説明する。酸化グラフェンは、上記グラフェンまたはマルチグラフェンを酸化して得ることができる。または、酸化グラフェンは、酸化グラファイトを分離して得ることができる。酸化グラファイトは、グラファイトを酸化して得ることができる。ここで、酸化グラフェンに、さらに上述の原子または原子団を修飾してもよい。

【0052】

酸化グラフェンを還元して得られる化合物を、「RGO（Reduced Graphene Oxide）」と呼ぶ場合がある。なお、RGOには、酸化グラフェンに含まれる酸素は全て脱離されずに、一部の酸素または酸素を含む原子団が炭素に結合した状態で残存する場合がある。

【0053】

グラフェン化合物は、複数のグラフェン化合物が部分的に重なりながら1枚のシート状となってもよい。このようなグラフェン化合物を、グラフェン化合物シートと呼ぶ場合がある。グラフェン化合物シートは例えば、厚さが0.33 nm以上10 mm以下、より好ましくは0.34 nmより大きく10 μm以下の領域を有する。グラフェン化合物シートは、炭素以外の原子、炭素以外の原子を有する原子団、またはアルキル基等の炭素を主

10

20

30

40

50

とした原子団等により修飾されていてもよい。また、グラフェン化合物シートが有する複数の層のそれぞれにおいて、異なる原子または原子団により修飾されていてもよい。

【0054】

グラフェン化合物は、炭素で構成される六員環の他に、炭素で構成される五員環や、炭素で構成される七員環以上の多員環を有してもよい。ここで、七員環以上の多員環の近傍では、リチウムイオンが通過可能な領域が生じる場合がある。

【0055】

また例えば、複数のグラフェン化合物が集まって、シート状の形状となってもよい。

【0056】

グラフェン化合物は平面的な形状を有するため、面接触を可能とする。

【0057】

<化学修飾されたグラフェン化合物>

次に、化学修飾されたグラフェン化合物について説明する。本発明の一態様に係る製造方法により製造されたグラフェン化合物は、例えば、リチウムイオン蓄電池の固体電解質として用いることができる。その場合、正極と負極とをショートさせないために絶縁性を有していなければならない。なお、本発明の一態様に係るグラフェン化合物はリチウムだけではなくナトリウム、マグネシウム、カルシウム等の金属イオンの伝導性も有するため、リチウムイオン蓄電池以外の用途に使用することもできる。本実施の形態においては、そのような金属イオンを代表してリチウムイオンをキャリアとする蓄電池について説明するが、その他の金属イオンをキャリアとして用いた蓄電池についても説明を適用することができる。

【0058】

純粋なグラフェンは、導電性が高いことが知られておりそのままでは、リチウムイオン蓄電池の固体電解質に用いることはできない。また、酸化グラフェンは導電性が比較的低いが、耐還元性に乏しく、導電性が高いRGOに容易に還元されてしまう。これらを安定的に絶縁性とするためには、酸化グラフェンまたはグラフェンを化学修飾により絶縁化するのが好ましい。例えば、炭素数の比較的多いアルキル鎖を有する分子により酸化グラフェンまたはグラフェンを化学修飾することが考えられる。シート状の酸化グラフェンの両面を長鎖アルキル基を有する化合物で修飾すると、アルキル鎖が電気伝導性に乏しい官能基であることから、複数のシート状の酸化グラフェンの間の距離を広げ電子伝導を阻害するため、絶縁化することができる。

【0059】

ただし、アルキル基は無極性の官能基であり、リチウムイオン蓄電池内の電池反応を担うリチウムイオンとの親和性が小さい。そのため、長鎖のアルキル基を有する化合物でグラフェンを化学修飾した場合に、リチウムイオンの移動が阻害され電池反応が阻害される。また、リチウム塩が解離しにくい問題がある。従って、長鎖のアルキル基を有する化合物で修飾されたグラフェン化合物を固体電解質として用いたリチウムイオン蓄電池は、特性が低くなる。

【0060】

そこで、本発明の一態様に係るグラフェン化合物は、絶縁性を有しながらも同時にリチウムイオンに親和性を有するグラフェン化合物とする。例えば、化学修飾によりエーテル結合を有する鎖状の官能基を有するグラフェン化合物とするのが好ましい。エーテル結合は、極性を有し親水性基にも分類され、その極性によりリチウムイオンとの親和性があり、リチウムイオンの移動に寄与することができる。さらに、該グラフェン化合物をリチウムイオン蓄電池の固体電解質として用いる場合、グラフェン化合物が有する官能基のエーテル結合の数が多ければリチウムイオンの可動性が向上するため、好ましい。

【0061】

また、本発明の一態様に係るグラフェン化合物は、固体電解質としての性質は、ポリマー電解質と比較して、耐熱性が高いことが一つの特徴である。特にリチウムイオン蓄電池は内部の構造物の損傷により予期せぬ反応が生じると、発火や爆発といった大事故に発展す

10

20

30

40

50

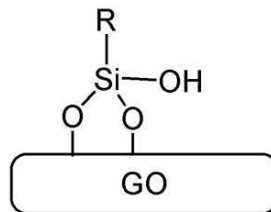
る可能性があるため、耐熱性が高いことが重要である。リチウムイオン蓄電池が自動車内等の過酷な環境において使用される場合に、構成物の耐熱性が低いことは大きな問題となる。本発明の一態様に係るグラフェン化合物は耐熱性が高いため、そのような環境にも耐えることができるため、リチウムイオン蓄電池の固体電解質として用いるのに好適である。

【0062】

ここで、本発明の一態様に係る化学修飾されたグラフェン化合物について、一般例を示す式を下記に示す。

【0063】

【化4】



(200)

【0064】

なお、式(200)においてRは少なくとも2つ以上のエーテル結合を有する置換または無置換の鎖状の基を表し、Rは分岐していても良い。また、GOは、グラフェンまたは酸化グラフェンを表す。本発明の一態様に係るグラフェン化合物のグラフェンは、その分子量または構造をただ一つには限定されず、あらゆる大きさのグラフェンが適用可能である。そのため、本発明の一態様に係るグラフェン化合物の分子構造を詳細に特定し、それを完全に表現することは不可能である。そのため本発明の一態様に係る化学修飾されたグラフェン化合物を、少なくとも2つ以上のエーテル結合を有する置換または無置換の基を有するシリル化剤により化学修飾されたグラフェン化合物、などと製造方法的な表現により特定することが現実的である場合があり、そのように表現しないことが不可能または非実際的である場合がある。また、GOとSiは、上式のように2本のSi-O結合によりGO層状に固定化されている場合もあるが、Si-O結合が1本又は3本により固定化されている場合もある。また、結合はSi-O結合に限定されるものではなく、その他の結合により固定化されていてもよい。

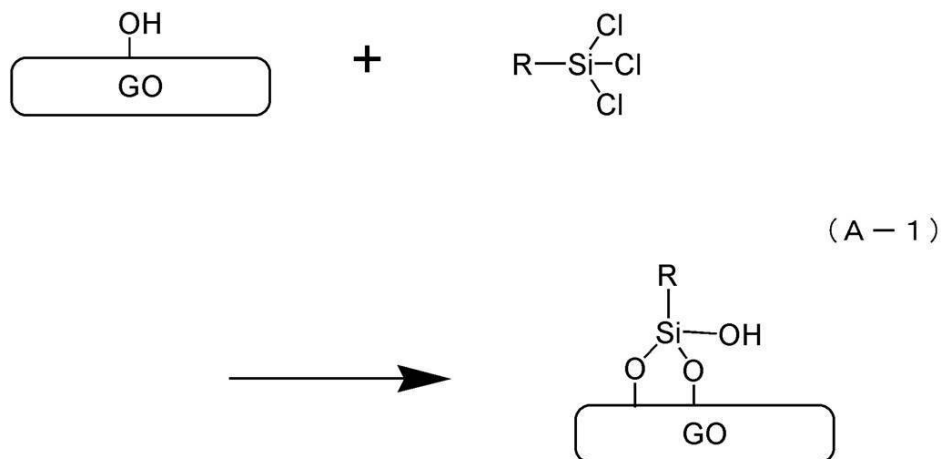
【0065】

<化学修飾>

次に、グラフェン化合物に化学修飾を施し、化学修飾されたグラフェン化合物を製造する方法について、下記合成スキーム(A-1)を用いて説明する。

【0066】

【化 5】



10

【0067】

合成スキーム（A-1）に示すように、酸化グラフェン（GO）と、2つ以上のエーテル結合を有する鎖状の基を含むシリル化剤を化学修飾させることで、目的化合物を得ることができる。合成スキーム（A-1）において、Rは置換もしくは無置換の少なくとも2つ以上のエーテル結合を有する鎖状の基を表し、Rは分岐していても良い。

20

【0068】

合成スキーム（A-1）において、用いることができる塩基としては、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、ピリジン等の有機塩基などが挙げられる。ただし、用いることができる塩基はこれらに限られるものではない。

【0069】

合成スキーム（A-1）において、用いることができる溶媒としては、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素や、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素や、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類などが挙げられる。ただし、用いることができる溶媒はこれらに限られるものではない。特に、塩基に1級アミンを用い、溶媒に芳香族炭化水素を用いる組み合わせがより好ましい。

30

【0070】

合成スキーム（A-1）に示すシリル化剤以外にもトリアルコキシシリル基を有するものを用いてもよい。しかし、これらに限定されるものではない。

【0071】

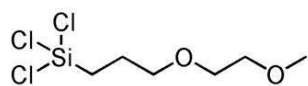
<具体例>

ここで、2つ以上のエーテル結合を有する鎖状の基を含むシリル化剤の例について以下に示す。これらのシリル化剤を用いることで、エーテル結合を有する鎖状の基により化学修飾されたグラフェン化合物を作製することができる。

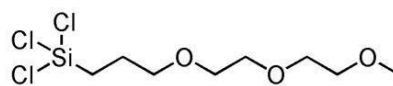
40

【0072】

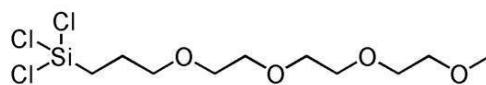
【化 6】



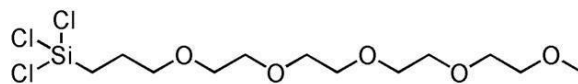
(100)



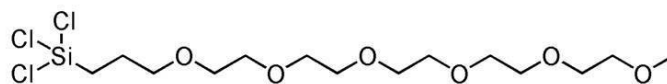
(101)



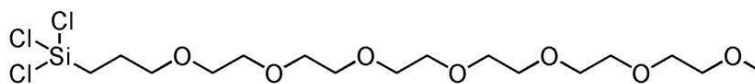
(102)



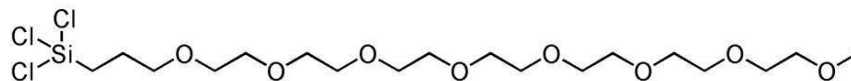
(103)



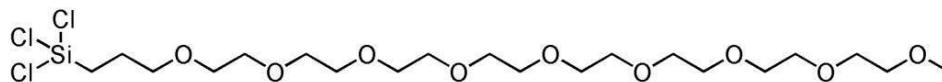
(104)



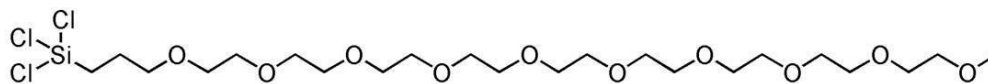
(105)



(106)



(107)



(108)

【 0 0 7 3 】

10

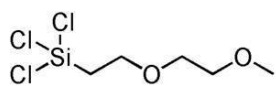
20

30

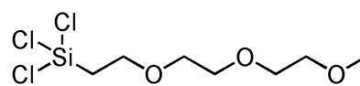
40

50

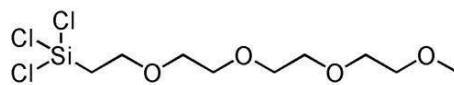
【化 7】



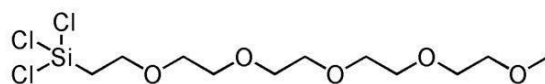
(109)



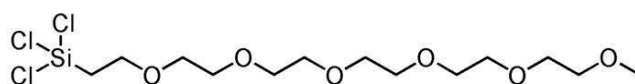
(110)



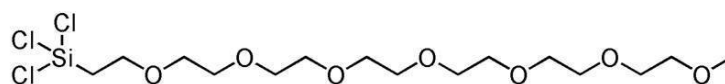
(111)



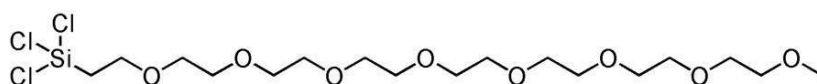
(112)



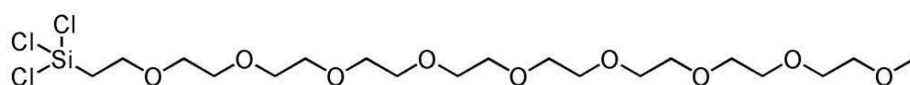
(113)



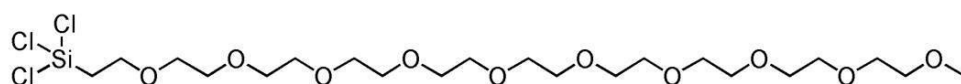
(114)



(115)



(116)



(117)

【 0 0 7 4】

10

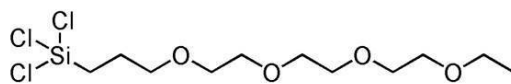
20

30

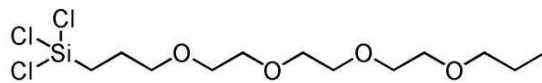
40

50

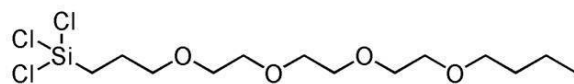
【化 8】



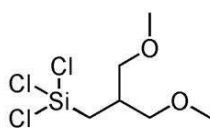
(118)



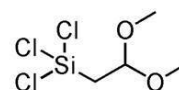
(119)



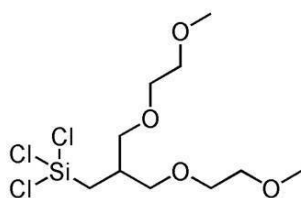
(120)



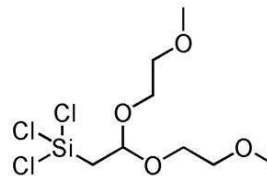
(121)



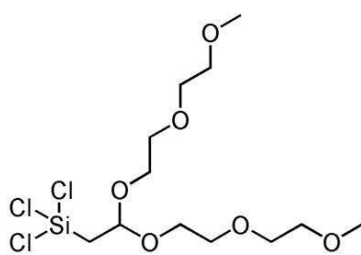
(122)



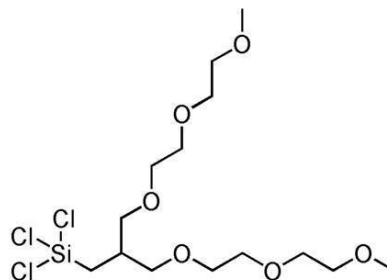
(123)



(124)



(125)



(126)

【 0 0 7 5 】

10

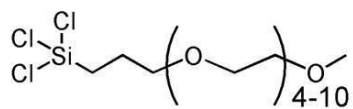
20

30

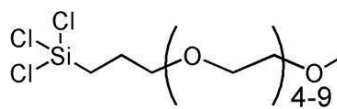
40

50

【化 9】



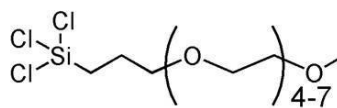
(127)



(128)

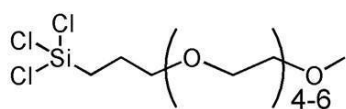


(129)

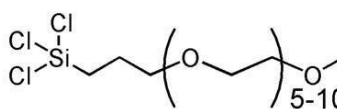


(130)

10



(131)

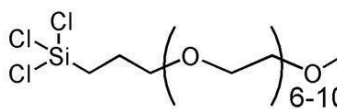


(132)

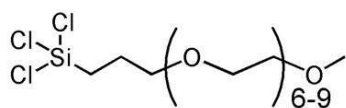
20



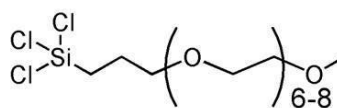
(133)



(134)



(135)



(136)

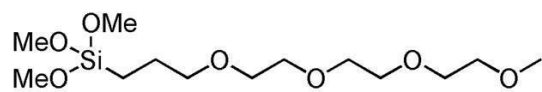
30

【 0 0 7 6 】

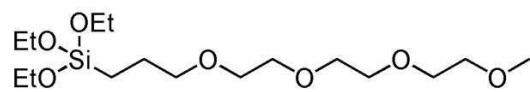
40

50

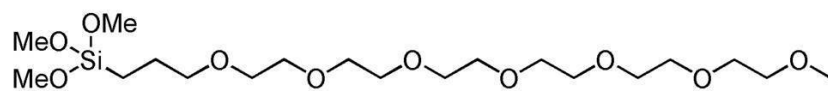
【化 1 0】



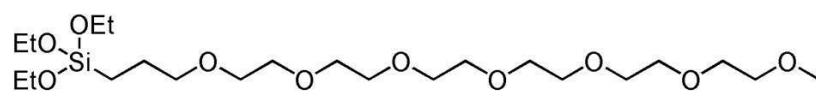
(137)



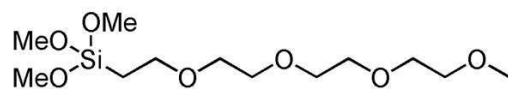
(138)



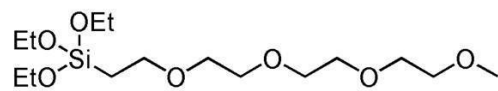
(139)



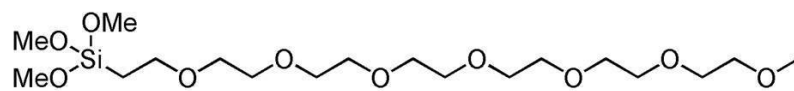
(140)



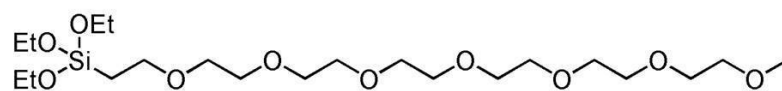
(141)



(142)



(143)



(144)

【 0 0 7 7】

10

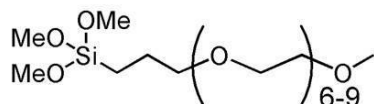
20

30

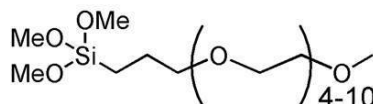
40

50

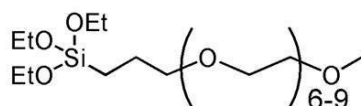
【化 1 1】



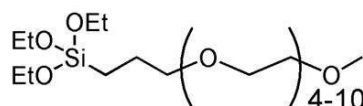
(145)



(146)



(147)



(148)

【0078】

なお、式(137)～(148)中において、OMeはメトキシ基、OEtはエトキシ基を表す。以上のようなシリル化剤を用いることにより、少なくとも2つ以上のエーテル結合を有する鎖状の基を有するグラフェン化合物を製造することができる。これらのシリル化剤により化学修飾したグラフェン化合物は、電子伝導性が低く抑えられる一方でリチウムイオン伝導性が高いため、リチウムイオン蓄電池の固体電解質やセパレータに用いる材料として最適である。ただし、本発明の一態様に係るグラフェン化合物は、上述のようなシリル化剤を用いて作製されることには限定されない。

【0079】

なお、本実施の形態において、本発明の一態様について述べた。または、他の実施の形態において、本発明の一態様について述べる。ただし、本発明の一態様は、これらに限定されない。例えば、本発明の一態様として、少なくとも2つ以上のエーテル結合を有する鎖状の基を有するグラフェン化合物の例を示したが、本発明の一態様は、これに限定されない。場合によっては、または、状況に応じて、本発明の一態様は、少なくとも2つ以上のエーテル結合を有する鎖状の基を有するグラフェン化合物としなくてもよい。例えば、場合によっては、または、状況に応じて、本発明の一態様は、少なくとも2つ以上のエーテル結合を有する鎖状の構造を有していなくてもよい。

【0080】

なお、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が可能である。

【0081】

(実施の形態2)

本実施の形態では、本発明の一態様に係るグラフェン化合物を用いたリチウムイオン蓄電池の構成について説明する。

【0082】

本発明の一態様にかかるリチウムイオン蓄電池110の作製方法について図1(A)及び(B)を用い、以下に説明する。図1(B)は、リチウムイオン蓄電池110の断面図である。正極集電体100と、正極活物質層101と、固体電解質層104と、負極活物質層103と、負極集電体102とを積み重ね、外装体207により封止された状態の断面模式図である。なお、活物質層は集電体の両面に形成することもでき、蓄電池を積層構造とすることも可能である。

【0083】

《正極の構成》

正極について説明する。正極は、正極活物質層101と、正極集電体100とを含む。

【0084】

正極活物質層 101 に用いられる正極活物質材料としては、リチウムイオン等のキャリアイオンの挿入及び脱離が可能な材料を用いることができ、例えば、オリビン型の結晶構造、層状岩塩型の結晶構造、又はスピネル型の結晶構造を有するリチウム含有材料等が挙げられる。また、正極活物質として例えば、ポリアニオン系の正極材料を用いることができる。ポリアニオン系の正極材料として例えば、オリビン型の結晶構造を有する材料、ナシコン型の材料、等が挙げられる。

【0085】

正極活物質として、様々な複合酸化物を用いることができる。例えば、 LiFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 等の化合物を用いることができる。

【0086】

層状岩塩型の結晶構造を有する材料として例えば、 LiMO_2 で表される複合酸化物を用いることができる。元素Mは、CoまたはNiより選ばれる一以上であることが好ましい。 LiCoO_2 は、容量が大きいこと、大気中で安定であること、熱的に安定であること等の利点があるため、好ましい。また、元素Mとして、CoおよびNiより選ばれる一以上に加えて、AlおよびMnより選ばれる一以上を有してもよい。例えば $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_w$ （x、y、zおよびwはそれぞれ例えば $x=y=z=1/3$ またはその近傍、 $w=2$ またはその近傍）を用いることができる。

【0087】

近傍とは例えば、その値の0.9倍より大きく1.1倍より小さい値である。

【0088】

また、正極活物質として例えば、複合酸化物を複数組み合わせた固溶体を正極活物質として用いることができる。例えば、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ と Li_2MnO_3 の固溶体を正極活物質として用いることができる。

【0089】

スピネル型の結晶構造を有する材料として例えば、 LiM_2O_4 で表される複合酸化物を用いることができる。元素MとしてMnを有することが好ましい。例えば、 LiMn_2O_4 を用いることができる。また元素Mとして、Mnに加えてNiを有することにより、蓄電池の放電電圧が向上し、エネルギー密度が向上する場合があります、好ましい。また、 LiMn_2O_4 等のマンガンを含むスピネル型の結晶構造を有するリチウム含有材料に、少量のニッケル酸リチウム（ LiNiO_2 や $\text{LiNi}(1-x)\text{M}_x\text{O}_2$ （ $M=\text{Co}$ 、Al等））を混合することにより、蓄電池の特性を向上させることができ好ましい。

【0090】

正極活物質は例えば、一次粒子の平均粒子径が、5nm以上100μm以下であることが好ましく、50nm以上50μm以下であることがより好ましく、100nm以上500nm以下であることがより好ましい。また比表面積が $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。また、二次粒子の平均粒子径は、5μm以上50μm以下であることが好ましい。なお平均粒子径は、SEM（走査型電子顕微鏡）またはTEMによる観察、またはレーザ回折・散乱法を用いた粒度分布計等によって測定することができる。また比表面積は、ガス吸着法により測定することができる。

【0091】

正極活物質の表面に炭素層などの導電性材料を設けてもよい。炭素層などの導電性材料を設けることで、電極の導電性を向上させることができる。例えば、正極活物質への炭素層の被覆は、正極活物質の焼成時にグルコース等の炭水化物を混合することで形成することができる。

【0092】

ポリアニオン系の正極材料として例えば、酸素と、元素Xと、金属Aと、金属Mと、を有するポリアニオン系の正極材料を用いることができる。金属MはFe、Mn、Co、Ni、Ti、V、Nbの一以上であり、金属AはLi、Na、Mgの一以上であり、元素XはS、P、Mo、W、As、Siの一以上である。

10

20

30

40

50

【0093】

また、複合材料（一般式 LiMPO_4 （Mは、Fe（II）、Mn（II）、Co（II）、Ni（II）の一以上））を用いることができる。一般式 LiMPO_4 の代表例としては、 LiFePO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiFe}_a\text{Ni}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ （ $a+b$ は1以下、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ ）、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Co}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_c\text{Co}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ （ $c+d+e$ 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、 $0 < f < 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $0 < h < 1$ 、 $0 < i < 1$ ）等のリチウム化合物を用いることができる。

10

【0094】

特に LiFePO_4 は、安全性、安定性、高容量密度、初期酸化（充電）時に引き抜けるリチウムイオンの存在等、正極活物質に求められる事項をバランスよく満たしているため、好ましい。

【0095】

また、一般式 $\text{Li}(2-j)\text{MSiO}_4$ （Mは、Fe（II）、Mn（II）、Co（II）、Ni（II）の一以上、 $0 \leq j \leq 2$ ）等の複合材料を用いることができる。一般式 $\text{Li}(2-j)\text{MSiO}_4$ の代表例としては、 $\text{Li}(2-j)\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}(2-j)\text{NiSiO}_4$ 、 $\text{Li}(2-j)\text{CoSiO}_4$ 、 $\text{Li}(2-j)\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}(2-j)\text{Fe}_k\text{Ni}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}(2-j)\text{Fe}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}(2-j)\text{Fe}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}(2-j)\text{Ni}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}(2-j)\text{Ni}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ （ $k+l$ は1以下、 $0 < k < 1$ 、 $0 < l < 1$ ）、 $\text{Li}(2-j)\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Co}_q\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}(2-j)\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}(2-j)\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ （ $m+n+q$ は1以下、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $0 < q < 1$ ）、 $\text{Li}(2-j)\text{Fe}_r\text{Ni}_s\text{Co}_t\text{Mn}_u\text{SiO}_4$ （ $r+s+t+u$ は1以下、 $0 < r < 1$ 、 $0 < s < 1$ 、 $0 < t < 1$ 、 $0 < u < 1$ ）等のリチウム化合物を材料として用いることができる。

20

【0096】

また、 $\text{A}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ （ $A=\text{Li}$ 、 Na 、 Mg 、 $M=\text{Fe}$ 、 Mn 、 Ti 、 V 、 Nb 、 $X=\text{S}$ 、 P 、 Mo 、 W 、 As 、 Si ）の一般式で表されるナシコン型化合物を用いることができる。ナシコン型化合物としては、 $\text{Fe}_2(\text{MnO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等がある。また、正極活物質として、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ 、 Li_5MO_4 （ $M=\text{Fe}$ 、 Mn ）の一般式で表される化合物を用いることができる。

30

【0097】

また、Vを有するポリアニオン系正極材料を用いることができる。代表例として、 $\alpha\text{-LiVOPO}_4$ 、 $\beta\text{-LiVOPO}_4$ 、 $\alpha\text{-LiVOPO}_4$ 、 LiVPO_4F 、 LiVP_2O_7 、 LiVOSO_4 、 $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$ 、 LiVMoO_6 、等が挙げられる。

【0098】

また、正極活物質として、 NaFeF_3 、 FeF_3 等のペロブスカイト型フッ化物、 TiS_2 、 MoS_2 等の金属カルコゲナイド（硫化物、セレン化物、テルル化物）、 LiMV_2O_4 等の逆スピネル型の結晶構造を有する酸化物、バナジウム酸化物系（ V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 LiV_3O_8 等）、マンガン酸化物、有機硫黄化合物等の材料を用いることができる。

40

【0099】

また、正極活物質として、一般式 LiMBO_3 （Mは、Fe（II）、Mn（II）、Co（II））で表されるホウ酸塩系正極材料を用いることができる。

【0100】

また、正極活物質として、組成式 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{O}_d$ で表すことができるリチウムマン

50

ガン複合酸化物を用いることができる。ここで、元素Mは、リチウム、マンガン以外から選ばれた金属元素、またはシリコン、リンを用いることが好ましく、ニッケルであることがさらに好ましい。また、リチウムマンガン複合酸化物の粒子全体を測定する場合、放電時に $0 < a / (b + c) < 2$ 、かつ $c > 0$ 、かつ $0.26 \leq (b + c) / d < 0.5$ を満たすことが好ましい。なお、高容量を発現させるために、表層部と中心部で、結晶構造、結晶方位または酸素含有量が異なる領域を有するリチウムマンガン複合酸化物とすることが好ましい。このようなリチウムマンガン複合酸化物とするためには例えば、 $1.6 \leq a \leq 1.848$ 、 $0.19 \leq c / b \leq 0.935$ 、 $2.5 \leq d \leq 3$ とすることが好ましい。さらに、 $Li_{1.68}Mn_{0.8062}Ni_{0.318}O_3$ の組成式であらわされるリチウムマンガン複合酸化物を用いることが特に好ましい。本明細書等において、 $Li_{1.68}Mn_{0.8062}Ni_{0.318}O_3$ の組成式であらわされるリチウムマンガン複合酸化物とは、原料材料の量の割合（モル比）を、 $Li_2CO_3 : MnCO_3 : NiO = 0.84 : 0.8062 : 0.318$ とすることにより形成したリチウムマンガン複合酸化物をいう。そのため該リチウムマンガン複合酸化物は、組成式 $Li_{1.68}Mn_{0.8062}Ni_{0.318}O_3$ で表されるが、この組成からずれることもある。

【0101】

なお、リチウムマンガン複合酸化物の粒子全体の金属、シリコン、リン等の組成は、例えばICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析計）を用いて測定することができる。またリチウムマンガン複合酸化物の粒子全体の酸素の組成は、例えばEDX（エネルギー分散型X線分析法）を用いて測定することが可能である。また、ICP-MS分析と併用して、融解ガス分析、XAFS（X線吸収微細構造）分析の価数評価を用いることで求めることができる。なお、リチウムマンガン複合酸化物とは、少なくともリチウムとマンガンを含む酸化物をいい、クロム、コバルト、アルミニウム、ニッケル、鉄、マグネシウム、モリブデン、亜鉛、インジウム、ガリウム、銅、チタン、ニオブ、シリコン、およびリンなどからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含んでいてもよい。

【0102】

なお、キャリアイオンが、リチウムイオン以外のアルカリ金属イオンや、アルカリ土類金属イオンの場合、正極活物質として、リチウムの代わりに、アルカリ金属（例えば、ナトリウムやカリウム等）、アルカリ土類金属（例えば、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ベリリウム、マグネシウム等）を用いてもよい。例えばナトリウム含有層状酸化物を用いることができる。

【0103】

ナトリウムを有する材料として例えば、 $NaFeO_2$ や、 $Na_{2/3}[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$ 、 $Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ 、 $Na_2Fe_2(SO_4)_3$ 、 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 、 Na_2FePO_4F 、 $NaVPO_4F$ 、 $NaMPO_4$ （Mは、Fe(II)、Mn(II)、Co(II)、Ni(II)）、 Na_2FePO_4F 、 $Na_4Co_3(PO_4)_2P_2O_7$ 、などのナトリウム含有酸化物を正極活物質として用いることができる。

【0104】

また、正極活物質として、リチウム含有金属硫化物を用いることができる。例えば、 Li_2TiS_3 、 Li_3NbS_4 などが挙げられる。

【0105】

正極活物質は、一次粒子の平均粒径が50nm以上100μm以下のものを用いるとよい。

【0106】

正極活物質は負極活物質と共に、蓄電池の電池反応の中心的役割を担いキャリアイオンの放出及び吸収を行う物質である。蓄電池の寿命を高めるためには、電池反応の不可逆反応に係る容量が少ない材料であることが好ましく、充放電効率の高い材料であることが好ましい。

【0107】

活物質は電解液と接するため、活物質と電解液とが反応し、反応により活物質が失われ劣

化すると、蓄電池の容量が低下するため、劣化の少ない蓄電池を実現するためには、蓄電池内のこのような反応が生じないことが望ましい。

【0108】

電極の導電助剤として、アセチレンブラック（AB）、グラファイト（黒鉛）粒子、カーボンナノチューブ、グラフェン、フラーレンなどを用いることができる。

【0109】

導電助剤により、電極中に電気伝導のネットワークを形成することができる。導電助剤により、正極活物質どうしの電気伝導の経路を維持することができる。正極活物質層中に導電助剤を添加することにより、高い電気伝導性を有する正極活物質層101を実現することができる。

10

【0110】

また、バインダーとして、代表的なポリフッ化ビニリデン（PVDF）の他、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルクロライド、エチレンプロピレンジエンポリマー、フッ素ゴム、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース等を用いることができる。

【0111】

正極活物質層101の総量に対するバインダーの含有量は、0.5wt%以上10wt%以下が好ましく、2wt%以上8wt%以下がより好ましく、3wt%以上5wt%以下がさらに好ましい。また、正極活物質層101の総量に対する導電助剤の含有量は、1wt%以上10wt%以下が好ましく、1wt%以上5wt%以下がより好ましい。

20

【0112】

塗布法を用いて正極活物質層101を形成する場合は、正極活物質とバインダーと導電助剤と分散媒を混合して電極スラリーを作製し、正極集電体100上に塗布して乾燥させればよい。

【0113】

なお、正極集電体100にはステンレス、金、白金、アルミニウム、チタン等の金属、及びこれらの合金など、導電性の高く、リチウム等のキャリアイオンと合金化しない材料を用いることができる。また、シリコン、チタン、ネオジウム、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。

30

【0114】

以上の工程でリチウムイオン蓄電池の正極を作製することができる。

【0115】

《負極の構成》

次に負極について説明する。負極は、負極活物質層103と、負極集電体102とを含む。負極を形成する工程を以下に説明する。

40

【0116】

負極活物質層103に用いられる負極活物質として、炭素系材料としては、黒鉛、易黒鉛化性炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化性炭素（ハードカーボン）、カーボンナノチューブ、グラフェン、カーボンブラック等がある。黒鉛としては、メソカーボンマイクロビーズ（MCMCB）、コークス系人造黒鉛、ピッチ系人造黒鉛等の人造黒鉛や、球状化天然黒鉛等の天然黒鉛がある。また、黒鉛の形状としては鱗片状のものや球状のものなどがある。

【0117】

負極活物質として、炭素系材料以外に、リチウムとの合金化・脱合金化反応により充放電反応を行うことが可能な材料も用いることができる。例えば、Ga、Si、Al、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Ag、Zn、Cd、In等のうち少なくとも一つを含む材料を

50

用いることができる。このような元素は炭素と比べて容量が大きく、特にシリコンは理論容量が 4200mAh/g と高く好ましい。このような元素を用いた合金系材料としては、例えば、 Mg_2Si 、 Mg_2Ge 、 Mg_2Sn 、 SnS_2 、 V_2Sn_3 、 FeSn_2 、 CoSn_2 、 Ni_3Sn_2 、 Cu_6Sn_5 、 Ag_3Sn 、 Ag_3Sb 、 Ni_2MnSb 、 CeSb_3 、 LaSn_3 、 $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$ 、 CoSb_3 、 InSb 、 SbSn 等がある。

【0118】

また、負極活物質として、 SiO 、 SnO 、 SnO_2 、二酸化チタン (TiO_2)、リチウムチタン酸化物 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、リチウム-黒鉛層間化合物 (Li_xC_6)、五酸化ニオブ (Nb_2O_5)、酸化タングステン (WO_2)、酸化モリブデン (MoO_2) 等の酸化物を用いることができる。

10

【0119】

また、負極活物質として、リチウムと遷移金属の複窒化物である、 Li_3N 型構造をもつ $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}_x\text{N}$ (M は Co 、 Ni または Cu)を用いることができる。例えば、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}_3$ は大きな充放電容量 (900mAh/g 、 1890mAh/cm^3)を示し好ましい。

【0120】

リチウムと遷移金属の複窒化物を用いると、負極活物質中にリチウムを含むため、正極活物質としてリチウムを含まない V_2O_5 、 Cr_3O_8 等の材料と組み合わせることができる。なお、正極活物質にリチウムを含む材料を用いる場合でも、あらかじめ正極活物質に含まれるリチウムを脱離させることで、負極活物質としてリチウムと遷移金属の複窒化物を用いることができる。

20

【0121】

また、コンバージョン反応が生じる材料を負極活物質として用いることもできる。例えば、酸化コバルト (CoO)、酸化ニッケル (NiO)、酸化鉄 (FeO)等の、リチウムと合金化反応を行わない遷移金属酸化物を負極活物質に用いてもよい。コンバージョン反応が生じる材料としては、さらに、 Fe_2O_3 、 CuO 、 Cu_2O 、 RuO_2 、 Cr_2O_3 等の酸化物、 $\text{CoSO}_{0.89}$ 、 NiS 、 CuS 等の硫化物、 Zn_3N_2 、 Cu_3N 、 Ge_3N_4 等の窒化物、 NiP_2 、 FeP_2 、 CoP_3 等のリン化物、 FeF_3 、 BiF_3 等のフッ化物でも起こる。

30

【0122】

負極活物質は、一例としては、粒径が 50nm 以上 $100\mu\text{m}$ 以下のものを用いるとよい。

【0123】

なお、正極活物質層101においても負極活物質層103においても、活物質材料は複数の材料を特定の割合で組み合わせて用いてもよい。活物質層に複数の材料を用いることで、より詳細に活物質層の性能を選択することができる。

【0124】

電極の導電助剤として、アセチレンブラック (AB)、グラファイト (黒鉛) 粒子、カーボンナノチューブ、グラフェン、フラーレンなどを用いることができる。

【0125】

導電助剤により、電極中に電気伝導のネットワークを形成することができる。導電助剤により、負極活物質どうしの電気伝導の経路を維持することができる。負極活物質層中に導電助剤を添加することにより、高い電気伝導性を有する負極活物質層103を実現することができる。

40

【0126】

また、バインダーとして、代表的なポリフッ化ビニリデン (PVDF) の他、ポリイミド、ポリビニルクロライド、エチレンプロピレンジエンポリマー、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース等を用いることができる。

【0127】

50

負極活物質層 103 の総量に対するバインダーの含有量は、1 wt % 以上 10 wt % 以下が好ましく、2 wt % 以上 8 wt % 以下がより好ましく、3 wt % 以上 5 wt % 以下がさらに好ましい。また、負極活物質層 103 の総量に対する導電助剤の含有量は、1 wt % 以上 10 wt % 以下が好ましく、1 wt % 以上 5 wt % 以下がより好ましい。

【0128】

次いで、負極集電体 102 上に負極活物質層 103 を形成する。塗布法を用いて負極活物質層 103 を形成する場合は、負極活物質とバインダーと導電助剤と分散媒を混合してスラリーを作製し、負極集電体 102 に塗布して乾燥させる。また、乾燥後に必要があればプレス処理を行ってもよい。

【0129】

なお、負極集電体 102 には、ステンレス、金、白金、鉄、銅、チタン、タンタル等の金属、及びこれらの合金など、導電性の高く、リチウム等のキャリアイオンと合金化しない材料を用いることができる。また、シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成してもよい。シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、コバルト、ニッケル等がある。負極集電体 102 は、箔状、板状（シート状）、網状、円柱状、コイル状、パンチングメタル状、エキスパンドメタル状等の形状を適宜用いることができる。負極集電体 102 は、厚みが 5 μm 以上 30 μm 以下のものを用いるとよい。また、電極集電体の表面の一部に、グラファイトなどを用いてアンダーコート層を設けてもよい。

【0130】

以上の工程でリチウムイオン蓄電池の負極を作製することができる。

【0131】

＜固体電解質層＞

＜Li 塩の混合＞

本発明の一態様に係るグラフェン化合物を固体電解質に用いる場合、該グラフェン化合物に Li 塩を混合する。

【0132】

例えば、本発明の一態様に係るグラフェン化合物をテトラヒドロフラン（THF）に分散させた溶液と、Li TFS A（リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド）を THF に分散させた溶液と、を混合する。次に、これを固体電解質層を形成する材料に 1 又は複数滴を滴下し、ホットプレート上で簡易的に乾燥し、その後 90 °C の温度にて減圧下乾燥して固体電解質層を形成する。当該固体電解質層はフィルム状となる場合がある。当該固体電解質層 104 を正極と負極との間に挟み、外装体に収納する。

【0133】

なお、本発明の一態様に係るグラフェン化合物を固体電解質に用いるための Li 塩の混合方法は、これに限定されない。

【0134】

また、固体電解質層 104 とあわせて、セパレータを正極と負極の間に挟んでもよい。セパレータは、両極の接触を防ぐ絶縁性能、電解液を保持する性能、イオンの伝導性がなければならない。

【0135】

また、セパレータを正極または負極の一方の両面を覆うことができる大きさのシート状若しくはエンベロープ状に形成し、セパレータに包まれた電極とすると、蓄電池の製造上、電極を機械的な損傷から保護することができ、電極の取り扱いが容易となる。セパレータに包まれた電極ともう一方の電極とを、併せて外装体に収納することにより、蓄電池を形成することができる。

【0136】

さらに、セパレータには、フッ素系ポリマー、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリアク

10

20

30

40

50

リロニトリル、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソブレン、ポリウレタン系高分子及びこれらの誘導体、セルロース、紙、不織布、ガラス繊維から選ばれる一種を単独で、又は二種以上を組み合わせて用いることができる。固体電解質層 104 とセパレータを併せて用いることにより、一方の膜を単独で用いる場合と比べ、蓄電池のセパレータの性能を多彩に選択することができるようになる。

【0137】

さらに、蓄電池が可撓性を有していてもよく、可撓性を有する蓄電池に変形応力がかかる場合にも、固体電解質層 104 とセパレータとの界面において、両者が摺動することにより応力を緩和することができるため、固体電解質層 104 とセパレータを併せて有する構造は、可撓性を有する蓄電池のセパレータの構造としても適している。

10

【0138】

以上の工程でリチウムイオン蓄電池に固体電解質層 104 を組み込むことができる。

【0139】

《外装体の構成》

次に、外装体 207 について説明する。外装体 207 には、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、アイオノマー、ポリアミド等の材料からなる膜上に、アルミニウム、ステンレス、銅、ニッケル等の可撓性に優れた金属薄膜を設け、さらに該金属薄膜上に外装体の外面としてポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂等の絶縁性合成樹脂膜を設けた三層構造のフィルムを用いることができる。このような三層構造とすることで、電解液や気体の透過を遮断するとともに、絶縁性を確保し、併せて耐電解液性を有する。外装体を内側に折り曲げて重ねて、または、2つの外装体それぞれの内面を向い合せて重ねて熱を加えることにより、内面の材料が融け2つの外装体を融着することができ、封止構造を作製することができる。

20

【0140】

外装体が融着等され封止構造が形成されている箇所を封止部とすると、外装体を内側に折り曲げて重ねた場合は、折り目以外の個所に封止部が形成され、外装体の第1の領域と、該第1の領域と重なる第2の領域とが融着等された構造となる。また、2枚の外装体を重ねた場合は熱融着等の方法で外周すべてに封止部が形成される。

30

【0141】

《可撓性の蓄電池》

本実施の形態にて示された各部材の材料から、可撓性を有する材料を選択して用いると、可撓性を有するリチウムイオン蓄電池を作製することができる。近年、変形可能なデバイスの研究及び開発が盛んである。そのようなデバイスに用いる蓄電池として、可撓性を有する蓄電池の需要が生じている。

【0142】

2枚のフィルムを外装体として電極・固体電解質など電池材料 1805 を挟む蓄電池を湾曲させた場合には、蓄電池の曲率中心 1800 に近い側のフィルム 1801 の曲率半径 1802 は、曲率中心 1800 から遠い側のフィルム 1803 の曲率半径 1804 よりも小さい（図2（A））。蓄電池を湾曲させて断面を円弧状とすると曲率中心 1800 に近いフィルムの表面には圧縮応力がかかり、曲率中心 1800 から遠いフィルムの表面には引っ張り応力がかかる（図2（B））。

40

【0143】

可撓性を有するリチウムイオン蓄電池を変形させたとき、外装体に大きな応力がかかるが、外装体の表面に凹部または凸部で形成される模様を形成すると、蓄電池の変形により圧縮応力や引っ張り応力がかかったとしても、ひずみによる影響を抑えることができる。そのため、蓄電池は、曲率中心に近い側の外装体の曲率半径が 50 mm 好ましくは 30 mm となる範囲で変形することができる。

【0144】

50

面の曲率半径について、図3を用いて説明する。図3（A）において、曲面1700を切断した平面1701において、曲面1700に含まれる曲線1702の一部を円の弧に近似して、その円の半径を曲率半径1703とし、円の中心を曲率中心1704とする。図3（B）に曲面1700の上面図を示す。図3（C）に、平面1701で曲面1700を切断した断面図を示す。曲面を平面で切断するとき、曲面に対する平面の角度や切断する位置に応じて、断面に現れる曲線の曲率半径は異なるものとなるが、本明細書等では、最も小さい曲率半径を面の曲率半径とする。

【0145】

なお、蓄電池の断面形状は、単純な円弧状に限定されず、一部が円弧を有する形状にすることができ、例えば図2（C）に示す形状や、波状（図2（D））、S形状などとする

10

【0146】

《蓄電池の組み立て及びエージング》

次に、上述の構成部材を組み合わせて、外装体207を封止することにより図1（A）及び（B）に示す通り、正極集電体100と、正極活物質層101と、固体電解質層104と、負極活物質層103と、負極集電体102とを積み重ね、外装体207により封止された状態とする。

20

【0147】

次に、エージング工程を行ってもよい。まず環境温度を例えば室温程度に保ち、低いレートで一致電圧まで定電流充電を行う。次に、充電により外装体内部の領域に発生したガスを、外装体外部に放出させる。次に、さらに初回の充電よりも高いレートで充電を行う。

【0148】

その後、やや高い温度環境下で長時間保存する。例えば40℃以上の環境下で24時間以上保存する。

【0149】

やや高い温度環境下で長時間保存した後、再び外装体内部の領域に発生したガスを放出させる。さらに室温環境下で0.2Cのレートで放電し、同レートにて充電し、再び同レートで放電した後、さらに同レートで充電する。そして、同レートで放電することによりエージング工程を終了する。

30

【0150】

以上のようにして、本発明に係る蓄電池を製造することができる。

【0151】

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。

【0152】

なお、本明細書等においては、ある一つの実施の形態において述べる図または文章において、少なくとも一つの具体例が記載される場合、その具体例の上位概念を導き出すことは、当業者であれば容易に理解される。したがって、ある一つの実施の形態において述べる図または文章において、少なくとも一つの具体例が記載される場合、その具体例の上位概念も、発明の一態様として開示されているものであり、発明の一態様を構成することが可能である。そして、その発明の一態様は、明確であると言える。

40

【0153】

なお、本明細書等においては、少なくとも図に記載した内容（図の中の一部でもよい）は、発明の一態様として開示されているものであり、発明の一態様を構成することが可能である。したがって、ある内容について、図に記載されていれば、文章を用いて述べていなくても、その内容は、発明の一態様として開示されているものであり、発明の一態様を構成することが可能である。同様に、図の一部を取り出した図についても、発明の一態様として開示されているものであり、発明の一態様を構成することが可能である。そして、そ

50

【实施例】

本実施例では、実施の形態 1 で説明した本発明の一態様に係るグラフェン化合物の合成例について説明する。

<合成例 1>

まず、下記に示す式（２０１）で表される構造を有する酸化グラフェンの合成例について説明する。

10

20

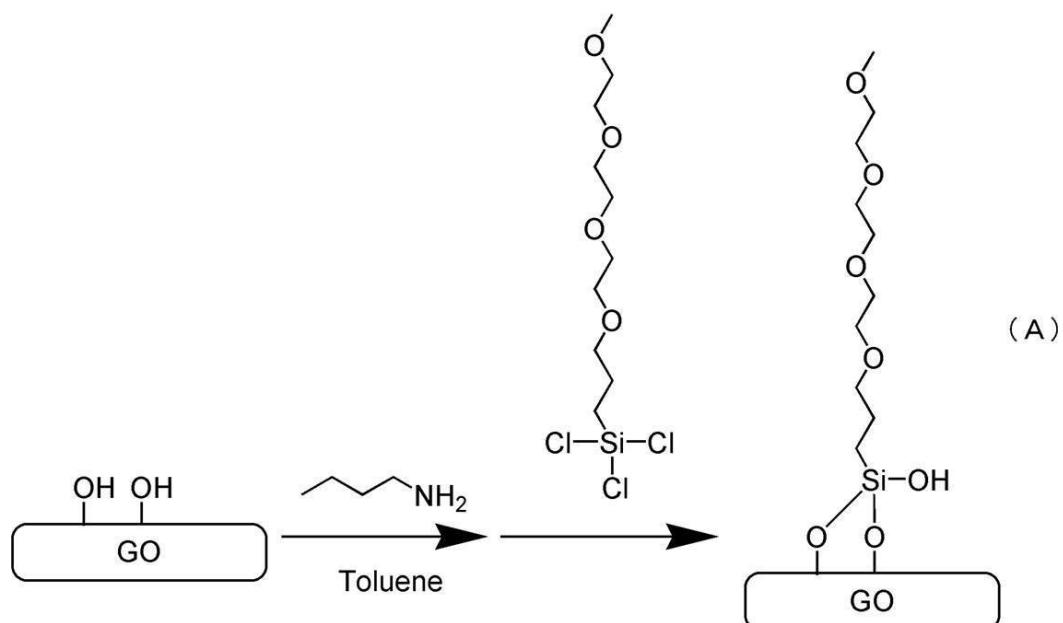


30

まず、50 mL 2口フラスコに酸化グラフェン（株式会社仁科マテリアル製、商品名：Rap d GO (TQ-11)-1）0.31 g、*n*-ブチルアミン4.2 g（58 mmol）を加えた。この混合物に窒素気流下で、超音波を5分照射し、さらに60℃で1時間攪拌した。攪拌後、この混合物を室温まで降温し、トルエン15 mLを加え、超音波を5分照射した。この混合物を0℃に冷却後、メトキシトリエチレンオキシプロピルトリクロシラン（CAS番号：228700-87-6）8.0 g（24 mmol）を滴下した。この混合物を60℃で5時間攪拌した。攪拌後、この混合物にトルエンを加えて洗浄し、固体を吸引濾過により回収した。得られた固体をさらにエタノール、アセトンにより洗浄した。得られた固体を乾燥したところ、目的物の黒色粉末を0.39 g得た。下記に本合成スキーム（A）を示す。

40

【化 1 3】



10

【 0 1 5 9】

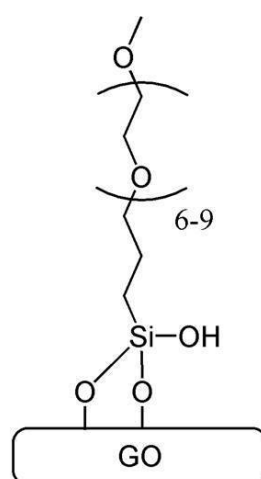
20

< 合成例 2 >

次に、実施の形態 1 で説明した本発明の一態様に係るグラフェン化合物の他の合成例について示す。すなわち、下記に示す式 (202) で表される構造を有する酸化グラフェンの合成例について説明する。

【 0 1 6 0】

【化 1 4】



30

(202)

40

【 0 1 6 1】

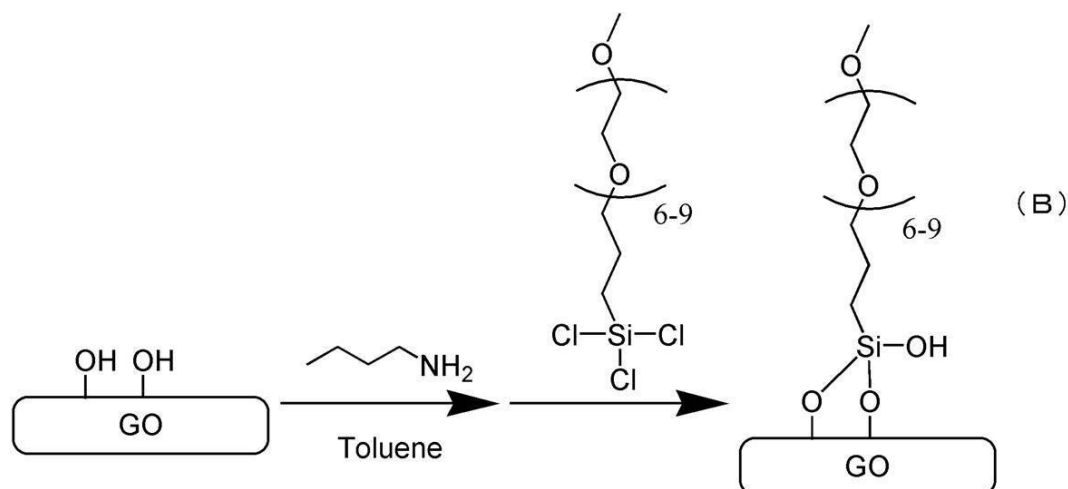
50 mL 2 口フラスコに酸化グラフェン（株式会社仁科マテリアル製、商品名：R a p d G O (T Q - 1 1) - 1) 0.30 g、n-ブチルアミン 4.3 g (59 mmol) を加えた。この混合物に窒素気流下で、超音波を 5 分照射し、さらに 60℃で 1 時間攪拌した。攪拌後、この混合物を室温まで降温し、トルエン 15 mL を加え、超音波を 5 分照射した。この混合物を 0℃に冷却後、2- [メトキシ (ポリエチレンオキシ) 6-9 プロピル] トリクロロシラン (C A S 番号：3 6 4 9 3 - 4 1 - 1) 14 g を滴下した。この混

50

合物を60℃で5時間攪拌した。攪拌後、この混合物にトルエンを加えて洗浄し、固体を吸引濾過により回収した。得られた固体をさらにエタノール、アセトンにより洗浄した。得られた固体を乾燥したところ、目的物の黒色粉末を0.37g得た。下記に本合成スキーム(B)を示す。

【0162】

【化15】



【0163】

<FT-IR分析>

上述の合成例1において、グラフェン化合物が化学修飾されたことを確認するため、FT-IR分析（フーリエ変換赤外分光分析）を実施した。

【0164】

FT-IR分析は、上記合成例1で作成した化学修飾されたグラフェン化合物（試料1）、上記合成例2で作成した化学修飾されたグラフェン化合物（試料2）、未修飾の酸化グラフェン（比較用試料1）の3つを対象として実施した。

【0165】

測定は、Thermo SCIENTIFIC社製“Nicolet NEXUS 670”を使用してATR法（全反射測定法）のFT-IR分析を行った。試料1及び試料2は、上述の合成が完了した時点でフィルム状となったため、試料上からATRプリズムを押し当てて分析装置に設置した。比較用試料1は粉状であるが、同様に試料上からATRプリズムを押し当てて分析装置に設置した。

【0166】

測定範囲は700cm⁻¹から4000cm⁻¹まで、分解能は4.0cm⁻¹、スキャン回数256回（バックグラウンドスキャン回数256回）、ミラー速度0.6329で行った。

【0167】

測定結果を、図4に示す。図4（A）は試料1の、図4（B）は試料2の、図4（C）は比較用試料1のFT-IRスペクトルである。

【0168】

未修飾の酸化グラフェン（比較用試料1）においては、図4（C）のスペクトルにはC=O伸縮振動に帰属されと思われるピーク（1720cm⁻¹付近）とC=C伸縮振動に帰属される可能性のあるピーク（1620cm⁻¹付近）、が観測されている。すなわち、未修飾の状態の酸化グラフェンのFT-IRスペクトルが確認できた。

【0169】

一方で、化学修飾されたグラフェン化合物（試料1及び試料2）においては、図4（A）及び図4（B）に示される通り、C-H伸縮振動に帰属されと思われるピーク（290

0 cm⁻¹ 付近) が観測されており、C-O伸縮振動及びC-O-C逆対称伸縮振動に帰属される可能性のあるピーク(1100 cm⁻¹ 付近) も観測されている。図4(C)のスペクトルとは異なり、エーテル結合を有する基に由来すると思われるピークが観測された。

【0170】

したがって、試料1及び試料2はエーテル結合を有する基により化学修飾されたことが確認された。以上により、本発明の一態様に係る、化学修飾されたグラフェン化合物の生成を確認することができた。

【符号の説明】

【0171】

100 正極集電体
101 正極活物質層
102 負極集電体
103 負極活物質層
104 固体電解質層
110 リチウムイオン蓄電池
207 外装体
1700 曲面
1701 平面
1702 曲線
1703 曲率半径
1704 曲率中心
1800 曲率中心
1801 フィルム
1802 曲率半径
1803 フィルム
1804 曲率半径
1805 電池材料

10

20

30

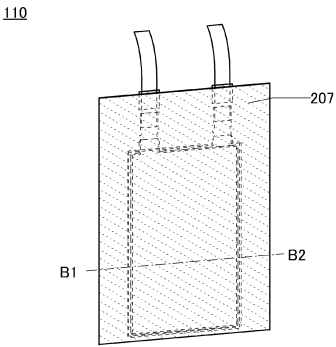
40

50

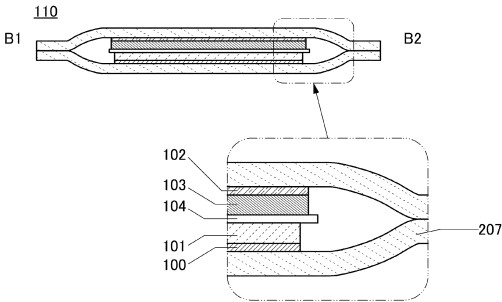
【図面】

【図 1】

(A)

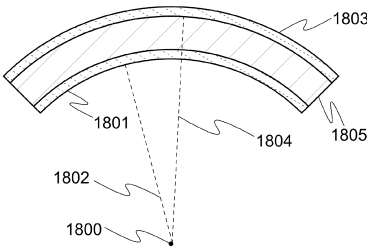


(B)

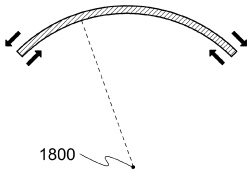


【図 2】

(A)



(B)



(C)

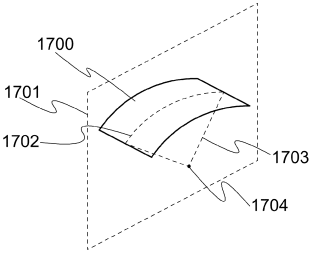


(D)

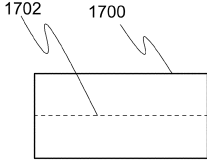


【図 3】

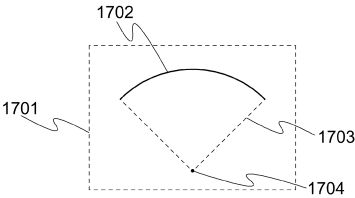
(A)



(B)

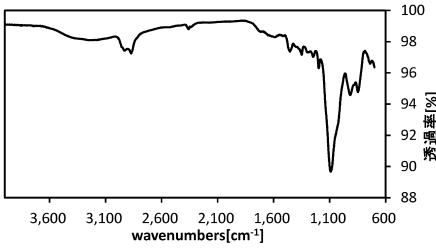


(C)

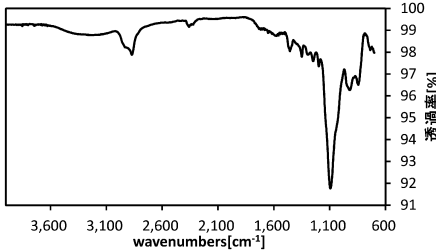


【図 4】

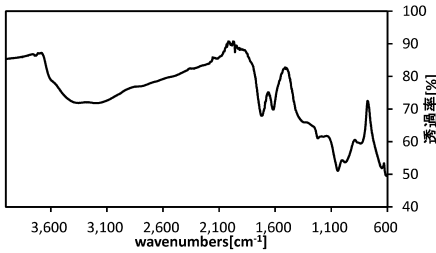
(A)



(B)



(C)



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2016/008187 (WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C01B 32/198

H01M 10/0562

H01M 10/052