



(21)申請案號：105131962

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 04 日

(51)Int. Cl. : H01M4/13 (2010.01)

H01M4/62 (2006.01)

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2015/10/05 日本

2015-197354

(71)申請人：東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)

日本

(72)發明人：小西貴 KONISHI, TAKASHI (JP)；玉木栄一郎 TAMAKI, EIICHIRO (JP)；川崎  
学 KAWASAKI, MANABU (JP)；宮園亨樹 MIYAZONO, KOKI (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：3 共 42 頁

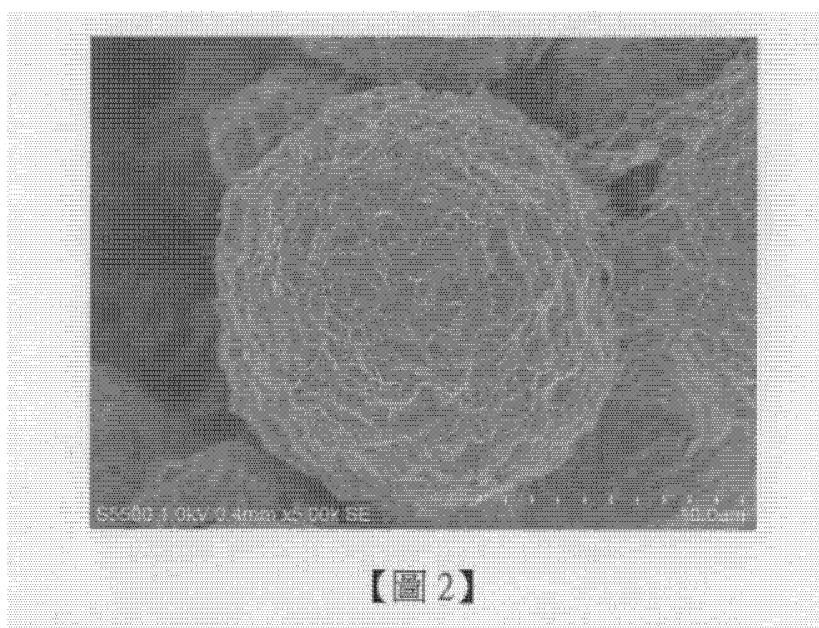
(54)名稱

鋰離子二次電池用正極、石墨烯-正極活性物質複合體粒子及它們的製造方法以及鋰離子二次電池  
用正極糊

(57)摘要

本發明的目的在於藉由提高正極活性物質表面的電子傳導及離子傳導性而獲得高電容·高輸出的鋰離子電池，本發明為一種鋰離子二次電池用正極，其具有含有鋰離子二次電池用正極活性物質及石墨烯的合劑層，並且所述合劑層的藉由 X 射線光電子光譜分析所測定的、構成矽氧烷鍵的矽相對於所有元素之存在比為 0.4 原子%以上。

指定代表圖：



【圖 2】

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 鋰離子二次電池用正極、石墨烯-正極活性物質複合體粒子及它們製造方法以及鋰離子二次電池用正極糊

### 【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種鋰離子二次電池用正極、石墨烯-正極活性物質複合體粒子及它們的製造方法、以及該製造方法中所用的鋰離子二次電池用正極糊。

### 【先前技術】

【0002】 鋰離子二次電池是至少將正極與負極、以及將正極與負極隔開的隔板（separator）配置於容器內並填充非水電解液而構成，所述正極與負極具有能可逆地脫嵌鋰離子的活性物質。

【0003】 正極是於鋁等金屬箔集電體上塗佈含有鋰電池用正極活性物質、導電助劑及黏結劑的正極糊並加以成形而成。作為目前的正極活性物質，廣泛地使用尖晶石（spinel）型結構的錳酸鋰（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）、石鹽型結構的錳酸鋰（ $\text{LiMnO}_2$ ）、鈷酸鋰（ $\text{LiCoO}_2$ ）、鎳酸鋰（ $\text{LiNiO}_2$ ）、以錳·鈷置換一部分鎳而成的三元系（ $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ）、以鈷·鋁置換一部分鎳而成的三元系（ $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ ）等鋰與過渡金屬的複合氧化物（以下有時稱為鋰金屬氧化物）的粉體。

【0004】 另一方面，負極是於銅等金屬箔集電體上塗佈與正極同樣地含有活性物質或導電助劑及黏結劑的電極劑並加以成形而成。通常負極的活性物質可使用：金屬鋰或 Li-Al 合金、Li-Sn 等

鋰合金，以 SiO 或 SiC、SiOC 等作為基本構成元素的矽化合物，聚乙炔或聚吡咯等的摻雜有鋰的導電性高分子，將鋰離子取入至結晶中的層間化合物或天然石墨、人造石墨、硬碳（hard carbon）等碳材料等。

【0005】 於目前已實用化的活性物質中，正極活性物質的理論電容遠低於負極活性物質的理論電容。因此，為了實現鋰離子電池的高電容化·高輸出化，必須使正極具有高的電子傳導性及離子傳導性。

【0006】 因此，為了提高正極中的電子傳導性，使用將碳材料作為導電助劑添加至電極中的方法。此種碳材料一直使用石墨、乙炔黑、科琴黑（Ketjen black）等，近年來已報告了使用石墨烯作為導電助劑的例子。

【0007】 於專利文獻 1 及非專利文獻 1 中揭示有將氧化石墨烯與正極活性物質混合後進行還原的方法。於專利文獻 2 中揭示有以烷氧基矽烷（alkoxy silane）及導電劑將正極活性物質被覆的方法。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0008】 [專利文獻 1]日本專利特開 2012-99467 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2002-367610 號公報

[非專利文獻]

【0009】 [非專利文獻 1]秦 Z.（Qin Z.）等人，「材料化學期刊（Journal of Materials Chemistry）」（2011，22，21144）

**【發明內容】****【0010】 [發明所欲解決之課題]**

於專利文獻 1 及非專利文獻 1 中，利用球磨機 (ball mill) 將氧化石墨烯與正極活性物質混合後進行還原而獲得複合體。然而，由於正極活性物質與石墨烯僅以物理方式附著，故容易分離，有時正極活性物質表面的電子傳導性惡化而表面電阻變大。另外，於任一情形時均於 500℃ ~ 800℃ 的高溫下、於還原性環境或惰性環境下加熱，故正極活性物質自身有可能亦被還原，故可使用的正極活性物質限定於磷酸鐵鋰、磷酸鎳鋰、磷酸鈷鋰或磷酸錳鋰等。

**【0011】** 於專利文獻 2 中，以烷氧基矽烷及碳黑來被覆正極活性物質，烷氧基矽烷水解後的矽烷醇 (silanol) 基與正極活性物質表面的羥基脫水縮合，藉此形成矽氧烷鍵，但關於碳黑，由於羥基極少，故碳黑與烷氧基矽烷基本上未形成鍵。即，正極活性物質與碳黑的結合弱，故於低電阻化方面存在極限。另外，碳黑呈球狀的粒子相連而成的結構，故正極活性物質與碳黑成為點接觸，因此若電極密度降低，則正極活性物質表面的電子傳導惡化，表面電阻變大。

**【0012】** 本發明的目的在於藉由正極活性物質與石墨烯以面接觸的形式牢固地結合，而提高正極活性物質表面的電子傳導及離子傳導性，藉此獲得高電容且高輸出的鋰離子電池。

**【0013】 [解決課題之手段]**

用以解決所述課題的本發明為一種鋰離子二次電池用正極，其具有含有鋰離子二次電池用正極活性物質及石墨烯的合劑層，並且所述合劑層的藉由 X 射線光電子光譜分析所測定的、構成矽氧烷鍵的矽相對於所有元素之存在比為 0.4 原子%以上。

【0014】 另外，本發明為一種鋰離子二次電池用正極的製造方法，依序包括以下步驟：對鋰離子二次電池用正極活性物質進行矽烷偶合劑處理的步驟；以及將經矽烷偶合劑處理的鋰離子二次電池用正極活性物質與石墨烯或氧化石墨烯混合的步驟。

【0015】 另外，本發明為一種石墨烯-正極活性物質複合體粒子，其為鋰離子二次電池用正極活性物質與石墨烯經複合化而成的複合體粒子，並且藉由 X 射線光電子光譜分析所測定的、構成矽氧烷鍵的矽相對於所有元素之存在比為 0.4 原子%以上。

【0016】 另外，本發明為一種石墨烯-正極活性物質複合體粒子的製造方法，依序包括以下步驟：對鋰離子二次電池用正極活性物質進行矽烷偶合劑處理的步驟；以及將經矽烷偶合劑處理的鋰離子二次電池用正極活性物質與石墨烯或氧化石墨烯複合化的步驟。

【0017】 另外，本發明為一種鋰離子二次電池用正極糊，其含有鋰離子二次電池用正極活性物質、石墨烯或氧化石墨烯及矽烷偶合劑。

【0018】 [發明的效果]

本發明的鋰離子二次電池用正極、藉由本發明的鋰離子二次

電池用正極的製造方法所製造的鋰離子二次電池用正極、以及本發明的石墨烯-正極活性物質複合體粒子及藉由本發明的石墨烯-正極活性物質複合體粒子的製造方法所製造的石墨烯-正極活性物質複合體粒子、使用本發明的鋰離子二次電池用正極糊所製造的鋰離子二次電池用正極兼具高的電子導電性與高的離子傳導性。藉由使用此種本發明的鋰離子二次電池用正極，可獲得高電容且高輸出的鋰離子二次電池。

#### 【圖式簡單說明】

##### 【0019】

圖 1 為表示實施例 1 中製作的鋰離子二次電池用正極的 X 射線光電子光譜分析結果的圖。

圖 2 為實施例 1 中製作的鋰離子二次電池用正極表面的掃描式電子顯微鏡（Scanning Electron Microscope，SEM）觀察像。

圖 3 為比較例 1 中製作的鋰離子二次電池用正極表面的 SEM 觀察像。

#### 【實施方式】

##### 【0020】 <鋰離子二次電池用正極>

本發明的鋰離子二次電池用正極（以下有時簡稱為「正極」）具有合劑層，該合劑層含有鋰離子二次電池用正極活性物質（以下有時簡稱為「正極活性物質」或「活性物質」）及石墨烯。

【0021】 本發明的鋰離子電池用正極活性物質並無特別限制。正極活性物質可使用：尖晶石型結構的錳酸鋰（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）、石鹽型

結構的錳酸鋰 ( $\text{LiMnO}_2$ )、鈷酸鋰 ( $\text{LiCoO}_2$ )、鎳酸鋰 ( $\text{LiNiO}_2$ )、以錳·鈷置換一部分鎳而成的三元系 ( $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ )、以鈷·鋁置換一部分鎳而成的三元系 ( $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ )、 $\text{V}_2\text{O}_5$  等金屬氧化物活性物質或  $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{NbSe}_2$  等金屬化合物系活性物質，橄欖石 (olivine) 型結構的磷酸鐵鋰 ( $\text{LiFePO}_4$ )、磷酸錳鋰 ( $\text{LiMnPO}_4$ ) 或固溶體系活性物質等。

【0022】 尤其是鎳酸鋰或三元系正極活性物質等至少含有鋰及鎳的正極活性物質，因於表面具有許多羥基，故具有容易形成後述矽氧烷鍵的特徵。因此，可藉由本發明的構成而獲得大的電池性能提升效果，因而較佳。

【0023】 另外，石墨烯與其他導電助劑不同，具有片狀的二維形狀，故正極活性物質與石墨烯能以面的形式接觸，有追隨於表面的凹凸形狀並且被覆正極活性物質的傾向，故於使用造粒體的正極活性物質的情形時，本發明的效果尤其變顯著。所謂造粒體，是指藉由噴霧乾燥等將使粉體分散而成的漿料 (slurry) 造粒成球狀而成的粒子。以造粒體的形式使用的正極活性物質中有三元系 ( $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ) 或  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$  等，因一次粒子集合而形成二次粒子，故有表面變為凹凸形狀的傾向，必須增加正極活性物質與導電助劑的接觸面，因此顯著地發揮本發明的效果。

【0024】 另外，於正極活性物質的粒徑小的情形時，正極活性物質的比表面積增大，必須進一步增加正極活性物質與導電助劑的接觸面，因此顯著地發揮本發明的效果。正極活性物質的粒徑較

佳為 20  $\mu\text{m}$  以下，更佳為 10  $\mu\text{m}$  以下，進而佳為 5  $\mu\text{m}$  以下。再者，本說明書中，粒徑是指中值徑（D50）。中值徑可藉由雷射散射粒度分佈測定裝置（例如日機裝公司製造的麥克奇（Microtrac）HRAX-100）來測定。

【0025】 所謂本發明中的石墨烯，為單層石墨烯積層而成的結構體，具有薄片上的二維形態。石墨烯的厚度並無特別限制，較佳為 100 nm 以下，更佳為 50 nm 以下，進而佳為 20 nm 以下。石墨烯的厚度是使用如下述般求出的值。使用 N-甲基吡咯啉酮（N-methyl pyrrolidinone, NMP）將石墨烯分散液稀釋至 0.002 質量%，滴加至玻璃基板上並加以乾燥。繼而，利用可測定立體形狀的雷射顯微鏡對基板上的石墨烯進行觀察，對各石墨烯測定厚度。於各石墨烯的厚度存在偏差的情形時，求出面積平均。如此般隨機對 50 個石墨烯算出厚度，將其平均值作為石墨烯的厚度。

【0026】 石墨烯的面方向的大小亦無特別限制，下限較佳為 0.5  $\mu\text{m}$  以上，更佳為 0.7  $\mu\text{m}$  以上，進而佳為 1  $\mu\text{m}$  以上，上限較佳為 50  $\mu\text{m}$  以下，更佳為 10  $\mu\text{m}$  以下，進而佳為 5  $\mu\text{m}$  以下。此處所謂石墨烯的面方向的大小，是指石墨烯面的最長徑與最短徑的平均。

【0027】 石墨烯的比表面積反映石墨烯的厚度及石墨烯的剝離度。石墨烯的比表面積越大，表示石墨烯越薄，剝離度越高。若石墨烯的比表面積小，即剝離度低，則難以形成電極的導電性網路（network）。若石墨烯的比表面積大，即剝離度高，則容易凝聚，故分散性降低而操作變困難。本發明中使用的石墨烯較佳為藉由

布厄特 (Brunauer-Emmitt-Teller, BET) 測定法所測定的比表面積為  $80 \text{ m}^2/\text{g}$  以上，更佳為  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  以上，進而佳為  $130 \text{ m}^2/\text{g}$  以上。另外，較佳為  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  以下，更佳為  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  以下，進而佳為  $180 \text{ m}^2/\text{g}$  以下。再者，BET 測定法是利用日本工業標準 (Japanese Industrial Standards, JIS) Z8830: 2013 中記載的方法來進行，吸附氣體量的測定方法是利用載氣 (carrier gas) 法來進行，吸附資料的分析是利用一點法來進行。

● 【0028】 本發明中使用的石墨烯較佳為藉由 X 射線光電子光譜分析所測定的氧相對於碳之元素比 (O/C 比) 為 0.08 以上且 0.30 以下。若石墨烯表面的氧原子過少，則分散性變差。另外，與後述矽烷偶合劑的結合變弱，難以與正極活性物質形成結合。反之，氧原子過多的情況下為無法將石墨烯充分還原的狀態， $\pi$  電子共軛結構未恢復而導電性降低。

● 【0029】 石墨烯表面的氧原子來源於羥基 (-OH)、羧基 (-COOH)、酯鍵 (-C(=O)-O-)、醚鍵 (-C-O-C-)、羰基 (-C(=O)-)、環氧基等含有氧原子的極性高的官能基。再者，有時對石墨烯賦予表面處理劑，不僅是來源於石墨烯自身的官能基的氧原子，來源於此種表面處理劑所具有的官能基的氧原子亦包括在「石墨烯表面的氧原子」中。即，賦予有表面處理劑的石墨烯較佳為表面處理劑處理後的表面的 O/C 比為所述範圍。石墨烯的 O/C 比更佳為 0.12 以上，進而佳為 0.14 以上。另外，更佳為 0.20 以下，進而佳為 0.17 以下。

【0030】 於 X 射線光電子光譜分析中，對放置於超高真空中的試樣表面照射軟 X 射線，利用分析儀 (analyzer) 來檢測自表面釋出的光電子。藉由寬掃描 (wide scan) 對該光電子進行測定，求出物質中的束縛電子的結合能值，藉此獲得物質表面的元素資訊。進而，可使用波峰面積比對元素比進行定量。

【0031】 例如於使用化學剝離法的情形時，碳相對於氧之元素比可藉由改變成為原料的氧化石墨烯的氧化度或改變表面處理劑的量而控制。氧化石墨烯的氧化度越高，則還原後殘留的氧的量亦變多，若氧化度低，則還原後的氧量變低。具有酸性基的表面處理劑的附著量越變多，越可增多氧量。表面處理劑較佳為含有胺基及酸性基的化合物，尤其較佳為多巴胺鹽酸鹽 (dopamine hydrochloride)。

【0032】 相對於正極活性物質 100 重量份，正極中的石墨烯的含量較佳為 0.1 重量份以上且 5 重量份以下。若少於 0.1 重量份，則有正極活性物質表面的電子傳導降低的傾向。另一方面，若超過 5 重量份，則石墨烯有凝聚傾向，有厚厚地附著於正極活性物質的部分增加而導致離子傳導性降低的傾向。相對於正極活性物質 100 重量份，正極中的石墨烯的含量更佳為 0.5 重量份以上。另外，相對於正極活性物質 100 重量份，更佳為 3.0 重量份以下，進而佳為 1.5 重量份以下。

【0033】 再者，對存在於正極中的石墨烯的物性及石墨烯的含量進行分析的情形是如以下般進行。首先，於 Ar 手套箱 (glove box)

內將電池解體，以碳酸二甲酯清洗正極，於 Ar 手套箱的側箱 (side box) 內進行 1 小時真空乾燥。此後可藉由正極表面的 SEM 觀察而測定活性物質的粒徑及石墨烯的面方向的大小。於藉由表面的觀察難以進行分析的情形時，亦可如下般對將合劑層剝離後的粉體進行 SEM 觀察。使用鏟子 (spatula) 將合劑層剝離，使所得的粉體溶解於 N-甲基吡咯啉酮 (NMP) 中，進行過濾，藉此分離成過濾物 (活性物質、石墨烯、NMP) 與濾液 (NMP、其他)。使所得的過濾物真空乾燥，再次添加相對於過濾物重量而為 5 倍量的 NMP，使用菲爾米 (Filmix) (註冊商標) 30-30 型 (譜萊密克司 (Primix) 公司) 或濕式噴射磨機 (jet mill) 等施加強剪切力的裝置使活性物質與石墨烯分離。使所得的處理物於具有如下孔徑的篩上通過幾次，藉此將活性物質與石墨烯分離，所述孔徑可僅使藉由 SEM 觀察所求出的石墨烯的面方向的大小與活性物質的粒徑的任一較小者通過。繼而，將所得的石墨烯 NMP 混合物加以真空乾燥，藉此獲得石墨烯粉末。對如此所分離的石墨烯粉末進行 X 射線光電子光譜分析等，藉此可對存在於正極中的石墨烯的物性進行分析。另外，對將活性物質與石墨烯分離的粒子進行真空乾燥後，測定各自的重量，藉此可求出石墨烯相對於活性物質重量之重量。

【0034】 本發明的鋰離子二次電池用正極的特徵在於：合劑層的藉由 X 射線光電子光譜分析所測定的、構成矽氧烷鍵 (-Si-O-Si-) 的矽相對於所有元素之存在比為 0.4 原子%以上。矽氧烷鍵為玻璃

或石英等無機物所含的化學鍵結構，且結合能大於 C-C 鍵或 C-O 鍵，故為化學穩定的鍵。藉由 X 射線光電子光譜分析而構成矽氧烷鍵的矽之存在比為 0.4 原子%以上啟示了於合劑層中正極活性物質與石墨烯經由矽氧烷鍵而鍵結，藉此可長期間維持高導電性。構成矽氧烷鍵的矽之存在比進而佳為 0.7 原子%以上且 2.0 原子%以下。若小於 0.4 原子%，則有活性物質與石墨烯間的接著力弱的傾向，若超過 2.0 原子%則有矽氧烷鍵變為阻抗成分的傾向。

【0035】 再者，藉由 X 射線光電子光譜分析而構成矽氧烷鍵的矽的存在可藉由以下方式確認：如圖 1 所示，藉由 X 射線光電子光譜分析的窄掃描（narrow scan），於結合能（Binding Energy）為 102 eV~103 eV 之間觀察到波峰。另外，可根據所檢測的所有元素的波峰面積之和與構成矽氧烷鍵的矽的波峰面積，而測定構成矽氧烷鍵的矽之存在比（原子%）。

【0036】 另外，較佳為合劑層的藉由 X 射線光電子光譜分析所測定的、矽相對於碳之元素比（Si/C 比）為 0.010 以上且 0.030 以下。若 Si/C 比小於 0.010，則有活性物質與石墨烯間的接著力弱的傾向，若超過 0.030 則有矽氧烷鍵變為阻抗成分的傾向，電子傳導性均降低。

【0037】 另外，較佳為合劑層的藉由 X 射線光電子光譜分析所測定的、氮相對於碳之元素比（N/C 比）為 0.020 以上且 0.050 以下。若 N/C 比小於 0.020，則有活性物質與石墨烯間的接著力變弱的傾向，若超過 0.050 則有石墨烯彼此凝聚的傾向，被覆狀態均惡化而

離子傳導性降低。

【0038】 進而，本發明的正極中，合劑層的藉由 X 射線光電子光譜分析所測定的、鋰相對於碳之元素比（Li/C 比）表示活性物質相對於成為被覆材料的石墨烯之露出程度，較佳為 0.020 以上且 0.090 以下。若 Li/C 比小於 0.020，則有石墨烯的被覆變得過多而離子傳導性降低的傾向，若超過 0.090 則啟示了活性物質露出，電子傳導性降低。

● 【0039】 再者，本發明中，合劑層的 X 射線光電子光譜分析可對合劑層表面進行，亦可對將合劑層剝離所得的粉體等進行。即，構成矽氧烷鍵的矽的原子%及各元素比是設定為由對合劑層表面或將合劑層剝離所得的粉體的任一者的分析所得的測定值。

● 【0040】 鋰離子二次電池用正極的合劑層中通常含有黏結劑。合劑層所含的黏結劑可列舉：澱粉、羧甲基纖維素、羥丙基纖維素、再生纖維素、二乙醯基纖維素等多糖類、聚氯乙烯、聚乙炔基吡咯啉酮、聚乙炔基醇、聚乙烯、聚丙烯等熱塑性樹脂、聚四氟乙烯（PTFE）、聚偏二氟乙烯（PVDF）等氟系聚合物、乙烯丙烯二烯單體（EPDM）、磺化 EPDM、苯乙烯丁二烯橡膠、丁二烯橡膠、氟橡膠等具有橡膠彈性的聚合物、聚醯亞胺前驅物及/或聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚醯胺樹脂、聚丙烯酸、聚丙烯酸鈉、丙烯酸系樹脂、聚丙烯腈或聚環氧乙烷等聚醚。

【0041】 黏結劑若過少則黏結強度變弱，若過多則電阻變大，故相對於正極活性物質，黏結劑的含量較佳為 0.50 重量%～5.0 重量

%，更佳為 0.75 重量%~1.5 重量%。

【0042】 另外，合劑層較佳為與石墨烯以外的導電助劑組合。石墨烯以外的導電助劑較佳為石墨、碳纖維、碳黑、乙炔黑、碳奈米纖維（carbon nanofibre）等碳材料、銅、鎳、鋁或銀等金屬材料或該些材料的混合物的粉末或纖維等，具有三維形狀的乙炔黑或纖維形狀的碳奈米纖維使電極的厚度方向的導電性提高，故更佳。

【0043】 通常，鋰離子二次電池用正極是將如上所述般的合劑層形成於集電體上而成。集電體可較佳地使用金屬箔或金屬網（mesh），尤其可較佳地使用鋁箔。

【0044】 < 鋰離子二次電池用正極的製造方法 >

本發明的鋰離子二次電池用正極的一例可藉由本發明的鋰離子二次電池用正極的製造方法而製造。即，可藉由依序包括以下步驟的製造方法而製造：對鋰離子二次電池用正極活性物質進行矽烷偶合劑處理的步驟；以及將經矽烷偶合劑處理的鋰離子二次電池用正極活性物質與石墨烯或氧化石墨烯混合的步驟。

【0045】 所謂矽烷偶合劑，為於一個分子中兼具藉由水解成為羥基而容易與無機材料化學鍵結的反應基（水解性基）、及容易與有機材料化學鍵結的反應基（反應性官能基）兩者的有機矽化合物。矽烷偶合劑可較佳地使用具有烷氧基矽烷基作為水解性基且具有乙烯基、環氧基或胺基作為反應性官能基的化合物。

【0046】 就使活性物質與石墨烯或氧化石墨烯更容易密接的方

面而言，本發明中所用的矽烷偶合劑較佳為水解性基與反應性官能基的最短距離為 10 原子以內的矽烷偶合劑。例如於作為較佳的矽烷偶合劑而後述的 3-胺基丙基三甲氧基矽烷 ( $\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ) 的情形時，若以最短距離將作為水解性基的甲氧基矽烷的 Si 原子與作為反應性官能基的胺基的 N 原子之間連結，則可認為以碳原子 3 原子程度的距離而配置。

【0047】 考慮到該些方面，本發明中可較佳地使用的最短距離為 10 原子以內的矽烷偶合劑可列舉以下的矽烷偶合劑。

【0048】 具有乙烯基及烷氧基矽烷基的矽烷偶合劑可列舉：乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷。

【0049】 具有環氧基及烷氧基矽烷基的矽烷偶合劑可列舉：3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、具有異氰酸酯基及烷氧基矽烷的 3-異氰酸酯丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷。

【0050】 具有胺基及烷氧基矽烷基的矽烷偶合劑可列舉：3-胺基

丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-(2-胺基乙基)胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷。具有胺基及烷氧基矽烷基的矽烷偶合劑可與活性物質表面的羥基及石墨烯或氧化石墨烯表面的含有氧原子的官能基兩者容易地形成牢固的鍵，故可尤佳地使用。

【0051】 活性物質的矽烷偶合劑處理是藉由使活性物質與矽烷偶合劑接觸而進行。另外，視需要較佳為使活性物質與矽烷偶合劑接觸後進行熱處理。藉由矽烷偶合劑處理，於活性物質與矽烷偶合劑之間形成含有矽氧烷鍵的化學鍵。即，將矽烷偶合劑的水解性基水解而產生矽烷醇基，於與活性物質表面的羥基之間形成氫鍵等相對較弱的鍵後，進行脫水縮合反應，形成牢固的矽氧烷鍵。

【0052】 為了高效率地進行脫水縮合反應，較佳為於使活性物質與矽烷偶合劑接觸後進行熱處理。熱處理的方法並無特別限定，只要使用可升溫至 80℃ 以上的乾燥機即可，例如將惰性烘箱(inert oven)升溫至 80℃ 以上後，投入試樣，進行 40 分鐘左右的加熱，藉此進行脫水縮合反應。另外，於欲更均勻且大量地進行處理的情形時，例如亦可使用批次式回轉爐(rotary kiln)等。

【0053】 使活性物質與矽烷偶合劑接觸的方法較佳為將兩者混合。混合的方法並無特別限定，可列舉將矽烷偶合劑直接與活性物質混合、或使矽烷偶合劑預先溶解於醇等溶劑中後與活性物質

混合的方法。用以進行混合的設備較佳為可施加剪切力的裝置，例如可列舉行星式混合機 (planetary mixer)、菲爾米 (Filmix) (註冊商標) (譜萊密克司 (Primix) 公司)、自轉公轉混合機、行星球磨機等。另外，混合以外的方法亦可使用以下方法：藉由對活性物質噴霧溶解有矽烷偶合劑的溶液，而使活性物質與矽烷偶合劑接觸。

● 【0054】 繼而，將經矽烷偶合劑處理的活性物質與石墨烯或氧化石墨烯混合。

● 【0055】 於使用氧化石墨烯的情形時，氧化石墨烯的氧化度較佳為 0.3 以上且 1.3 以下。氧化度高的情況下，有於極性溶劑中因官能基彼此的排斥而於極性溶劑中的分散性亦提高，凝聚變少而薄薄地被覆的傾向。另一方面，為了可於以氧化石墨烯被覆活性物質後，藉由後述加熱而僅將氧化石墨烯還原，氧化度更佳為 0.8 以下。

● 【0056】 用以進行混合的設備可使用與將活性物質與矽烷偶合劑混合時所例示的設備相同的設備。藉由與石墨烯或氧化石墨烯混合，而於矽烷偶合劑的殘餘的矽烷醇基、與石墨烯或氧化石墨烯表面的羥基之間形成矽氧烷鍵。另外，矽烷偶合劑的反應性基與石墨烯或氧化石墨烯表面的含有氧原子的官能基形成牢固的化學鍵。

【0057】 混合時的石墨烯或氧化石墨烯較佳為預先分散於溶劑中，混合時的溶劑較佳為 NMP 及水。

【0058】 於使用溶劑的情形時，其後藉由利用噴霧的轉動流動塗佈法、噴霧塗佈（spray coat）法、及過濾·乾燥等將溶劑去除，藉此可獲得表面上固定有氧化石墨烯的活性物質粒子。

【0059】 於與氧化石墨烯混合的情形時，較佳為於混合步驟後更包括將氧化石墨烯還原的還原步驟。關於還原條件，較佳為於所使用的活性物質不劣化的條件下進行還原，於無法將石墨烯充分還原的條件下， $\pi$  電子共軛結構未恢復而導電性降低。另一方面，於還原過強的情形時，活性物質自身被還原，引起電容的劣化。

【0060】 具體的還原條件可列舉：利用加熱的還原（熱還原）、利用光照射的還原（光還原）、及化學方式還原（化學還原）。熱還原中，較佳為於空氣中於 180℃ 以上且 300℃ 以下、進而佳為 200℃ 以上且 250℃ 以下進行還原。光還原中，於照射白色光的情形時，光的照射時間較佳為幾毫秒～幾十毫秒。化學還原中，例如較佳為使用肼（hydrazine）、二硫亞磺酸鈉於 1 分鐘以內進行還原處理。

【0061】 相對於正極活性物質 100 重量份，正極中的石墨烯或氧化石墨烯的添加量較佳為 0.1 重量份以上且 5 重量份以下。若低於 0.1 重量份，則有正極活性物質表面的電子傳導性降低的傾向。另一方面，若超過 5 重量份，則石墨烯或氧化石墨烯有凝聚傾向，有厚厚地附著於正極活性物質的部分增加而導致離子傳導性降低的傾向。相對於正極活性物質 100 重量份，正極中的石墨烯或氧化石墨烯的添加量更佳為 0.5 重量份以上且 3.0 重量份以下，進而

佳為 0.5 重量份以上且 1.5 重量份以下。於正極活性物質中添加石墨烯或氧化石墨烯時，石墨烯或氧化石墨烯可保持粉末狀態而添加，就提高石墨烯或氧化石墨烯的分散性的觀點而言，較佳為以分散液的狀態添加。

【0062】 另外，導電助劑較佳為與石墨烯以外的導電助劑組合。石墨烯以外的導電助劑較佳為具有高的電子傳導性。此種導電助劑較佳為石墨、碳纖維、碳黑、乙炔黑、碳奈米纖維等碳材料、銅、鎳、鋁或銀等金屬材料或該些材料的混合物的粉末或纖維等。具有三維形狀的乙炔黑或纖維形狀的碳奈米纖維使電極的厚度方向的導電性提高，故更佳。

【0063】 關於本發明的鋰離子二次電池用正極，可於所述以外的步驟並無特別限定的情況下進行製造。典型例可列舉以下方法：除了正極活性物質、石墨烯及矽烷偶合劑以外，進而視需要與黏結劑及溶劑混合，製備含有矽烷偶合劑的鋰離子二次電池用正極糊（以下有時簡稱為「正極糊」），將該正極糊塗佈於集電體上後加以乾燥。

【0064】 黏結劑可使用作為合劑層中所含的黏結劑所述的黏結劑，該些黏結劑亦能以兩種以上的混合物的形式使用。黏結劑若過少則黏結強度變弱，若過多則電阻變大，故相對於正極活性物質，黏結劑的含量較佳為 0.50 重量%以上，更佳為 0.75 重量%以上。另外，相對於正極活性物質，較佳為 5.0 重量%以下，更佳為 1.5 重量%以下。

【0065】 溶劑可使用 N-甲基吡咯啉酮 (NMP)、 $\gamma$ -丁內酯、水、二甲基乙醯胺等。藉由將如此所製備的正極糊塗佈於集電體上，其後加以乾燥，可製作鋰離子二次電池用正極。乾燥的主要目的為去除溶劑，但於該階段中亦可能引起由未反應的矽烷偶合劑的矽烷醇基、與石墨烯表面的官能基之間的脫水縮合反應所致的矽氧烷鍵的形成。

【0066】 <石墨烯-正極活性物質複合體粒子>

本發明的其他態樣為石墨烯-正極活性物質複合體粒子(以下有時簡稱為「複合體粒子」)，其是鋰離子二次電池用正極活性物質與石墨烯經複合化而成的石墨烯-正極活性物質複合體粒子，且該石墨烯-正極活性物質複合體粒子的藉由 X 射線光電子光譜分析所測定的、構成矽氧烷鍵的矽相對於所有元素之存在比為 0.4 原子%以上。

【0067】 藉由 X 射線光電子光譜分析檢測到構成矽氧烷鍵的矽為 0.4 原子%以上啟示了於複合體粒子中正極活性物質與石墨烯經由矽氧烷鍵而鍵結。另外，所謂「經複合化」，是指石墨烯與正極活性物質結合而被覆正極活性物質表面。

【0068】 正極活性物質及石墨烯可使用與鋰離子二次電池用正極的說明中記載的正極活性物質及石墨烯相同的正極活性物質及石墨烯。另外，X 射線光電子光譜分析是依照對將鋰離子二次電池用正極的合劑層剝離所得的粉末進行的情形而進行。各元素比的較佳值等依照鋰離子二次電池用正極的說明。

【0069】 為了使製作時的分散狀態及被覆狀態良好，本發明的複合體粒子亦可更含有黏結劑。黏結劑可使用與鋰離子二次電池用正極的說明中記載的黏結劑相同的黏結劑。

【0070】 本發明的複合體粒子的一例可藉由本發明的石墨烯-正極活性物質複合體粒子的製造方法而製作。即，可藉由依序包括以下步驟的石墨烯-正極活性物質複合體粒子的製造方法而製作：對鋰離子二次電池用正極活性物質進行矽烷偶合劑處理的步驟；以及使經矽烷偶合劑處理的鋰離子二次電池用正極活性物質與石墨烯或氧化石墨烯複合化的步驟。

【0071】 對鋰離子二次電池用正極活性物質進行矽烷偶合劑處理的步驟可與所述鋰離子二次電池用正極的製造方法中說明的情形完全同樣地進行。藉由矽烷偶合劑處理，鋰離子二次電池用正極活性物質與矽烷偶合劑藉由矽氧烷鍵而鍵結。

【0072】 繼而，將經矽烷偶合劑處理的鋰離子二次電池用正極活性物質與石墨烯或氧化石墨烯複合化。與石墨烯或氧化石墨烯的複合化例如可藉由乾式的機械化學（mechanochemical）法、利用濕式噴霧的轉動流動塗佈法、噴霧塗佈（spray coat）法、及過濾乾燥而進行。進行複合化的石墨烯可保持粉末狀態而添加，就分散性的方面而言，較佳為以分散液的狀態而添加。

【0073】 藉由與石墨烯或氧化石墨烯複合化，而於矽烷偶合劑的殘餘的矽烷醇基、與石墨烯或氧化石墨烯表面的羥基之間形成矽氧烷鍵。另外，矽烷偶合劑的反應性基與石墨烯表面的含有氧原

子的官能基形成牢固的化學鍵。

【0074】 與氧化石墨烯複合化的情形較佳為更包括將氧化石墨烯還原的還原步驟。關於還原條件，較佳為於所使用的正極活性物質不劣化的條件下進行還原，於無法將石墨烯充分還原的條件下， $\pi$  電子共軛結構未恢復而導電性降低。另一方面，於還原過強的情形時，正極活性物質自身被還原，引起電容的劣化。還原方法可列舉利用加熱的還原（熱還原）、利用光照射的還原（光還原）、及化學方式還原（化學還原）。

【0075】 作為一例，於使用作為三元系正極活性物質的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  的情形時，於熱還原中，較佳為於空氣中於 180℃ 以上且 300℃ 以下進行還原，進而佳為於空氣中於 200℃ 以上且 250℃ 以下進行還原。光還原中，於照射白色光的情形時，光的照射時間較佳為幾毫秒～幾十毫秒。化學還原中，例如較佳為使用肼、二硫亞磺酸鈉於 1 分鐘以內進行還原處理。藉由在所述條件下進行還原，而獲得石墨烯-正極活性物質複合體粒子。

【0076】 藉由將此種石墨烯-正極活性物質複合體粒子、與視需要的黏結劑及溶劑混合，而製備鋰離子二次電池用正極糊，將該正極糊塗佈於集電體上後加以乾燥，藉此可製作鋰離子二次電池用正極。

#### [實施例]

【0077】 作為用以實施發明的形態，以下列舉實施例對本發明加以詳細說明，但本發明不受以下的實施例的限定，可於不變更其

主旨的範圍內適當變更而實施。

【0078】 [測定例 1：石墨烯的比表面積的測定]

石墨烯的比表面積是使用全自動比表面積測定裝置 HM 模型 (HM Model) -1210 (麥克索布 (Macisorb) 公司製造) 來測定。測定原理是設定為 BET 流動法 (一點法)，脫氣條件是設定為  $100^{\circ}\text{C} \times 180$  分鐘。

【0079】 [測定例 2：放電電容的測定]

將所製作的鈕扣電池 (coin cell) 設置於充放電試驗機 (東洋系統 (Toyo System) 公司製造的托斯卡特 (TOSCAT) -3100) 中，以  $0.1\text{ C}$  ( $0.19\text{ mA/cm}^2$ ) 的電流密度進行恆定電流充電直至  $4.3\text{ V}$  (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )，其後以維持  $4.3\text{ V}$  的方式進行恆定電壓充電。恆定電壓充電的結束電流為  $0.01\text{ C}$ 。其後，以  $0.1\text{ C}$  ( $0.19\text{ mA/cm}^2$ ) 的恆定電流進行放電直至  $3.0\text{ V}$  (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )，求出  $0.1\text{ C}$  放電電容。進而，將充電電流密度固定於  $1\text{ C}$  ( $1.9\text{ mA/cm}^2$ )，其他充電條件設定為與  $0.1\text{ C}$  充電時相同，求出以放電電流密度為  $1\text{ C}$  ( $1.9\text{ mA/cm}^2$ )、及  $5\text{ C}$  ( $9.5\text{ mA/cm}^2$ ) 的電流密度進行放電時的放電電容。將  $5\text{ C}$  的放電電容相對於  $0.1\text{ C}$  的放電電容之比 ( $5\text{C}/0.1\text{C}$ ) 作為高輸出特性。

【0080】 [測定例 3：X 射線光電子測定]

各樣本的 X 射線光電子測定是使用昆特拉 (Quantera) SXM (費 (PHI) 公司製造)) 來測定。激發 X 射線為單色 (monochromatic)  $\text{Al K}\alpha_{1,2}$  線 ( $1486.6\text{ eV}$ )，X 射線徑為  $200\text{ }\mu\text{m}$ ，

光電子脫出角度為  $45^\circ$ 。根據基於碳原子的 C1s 光譜（窄掃描）的 282 eV~296 eV 的面積與基於氧原子的 O1s 光譜（窄掃描）的 526 eV~538 eV 的面積之比求出 O/C 比。另外，根據基於矽原子的 Si2p 光譜（窄掃描）的 100 eV~107 eV 的面積與基於碳原子的 C1s 光譜（窄掃描）的 282 eV~296 eV 的面積之比求出 Si/C 比。根據基於氮原子的 N1s 光譜（窄掃描）的 396 eV~406 eV 的面積與基於碳原子的 C1s 光譜（窄掃描）的 282 eV~296 eV 的面積之比求出 N/C 比。進而，根據基於鋰原子的 Li1s 光譜（窄掃描）的 45 eV~80 eV 的面積與基於碳原子的 C1s 光譜（窄掃描）的 282 eV~296 eV 的面積之比求出 Li/C 比。

【0081】 [製備例 1：石墨烯分散液的製備 1]

將 1500 目的天然石墨粉末（上海一帆石墨有限公司）作為原料，於冰浴中的 10 g 的天然石墨粉末中加入 220 ml 的 98%濃硫酸、5 g 的硝酸鈉、30 g 的高錳酸鉀，機械攪拌 1 小時，將混合液的溫度保持於  $20^\circ\text{C}$  以下。將該混合液自冰浴中取出，於  $35^\circ\text{C}$  水浴中攪拌反應 4 小時，其後加入 500 ml 離子交換水而獲得懸濁液，使該懸濁液於  $90^\circ\text{C}$  下進一步進行 15 分鐘反應。最後加入 600 ml 的離子交換水及 50 ml 的過氧化氫，進行 5 分鐘反應，獲得氧化石墨烯分散液。趁熱將其過濾，以稀鹽酸溶液清洗金屬離子，以離子交換水清洗酸，反覆清洗直至 pH 值成為 7 而製作氧化石墨烯凝膠。所製作的氧化石墨烯凝膠的氧原子相對於碳原子之元素組成比為 0.53。以離子交換水將所製作的氧化石墨烯凝膠稀釋至濃

度 30 mg/ml，利用超音波清洗機處理 30 分鐘，獲得均勻的氧化石墨烯分散液。

【0082】 將 20 ml 的所得的氧化石墨烯分散液與 0.3 g 的多巴胺鹽酸鹽混合，利用菲爾米 (Filmix) (註冊商標) 30-30 型 (譜萊密克司 (Primix) 公司) 以旋轉速度 40 m/s (剪切速度：每秒 40000) 進行 60 秒處理。處理後將氧化石墨烯分散液稀釋至 5 mg/ml，於 20 ml 的分散液中加入 0.3 g 的二硫亞磺酸鈉，將還原反應時間設定為 1 小時、還原反應溫度設定為室溫 40°C 而進行反應，於過濾、水洗、乾燥後獲得石墨烯粉末。

【0083】 依據測定例 1 所測定的比表面積為 180 m<sup>2</sup>/g，依據測定例 3 所測定的 O/C 比為 0.11。於所得的石墨烯粉末中添加 NMP，使用菲爾米 (Filmix) (譜萊密克司 (Primix) 公司，30-30 型) 進行混合，獲得固體成分濃度 2.5% 的石墨烯分散液。

【0084】 [製備例 2：石墨烯分散液的製備 2]

利用調整例 1 中記載的方法獲得石墨烯粉末後，使用惰性烘箱 (大和化學 (Yamato Chemical) 公司製造，DN411I) 對粉末於 200°C 下進行 5 小時熱處理。

【0085】 依據測定例 1 所測定的比表面積為 150 m<sup>2</sup>/g，依據測定例 3 所測定的 O/C 比為 0.05。於所得的石墨烯粉末中添加 NMP，使用菲爾米 (Filmix) (註冊商標) 30-30 型 (譜萊密克司 (Primix) 公司) 進行混合，獲得固體成分濃度 2.5% 的石墨烯分散液。

【0086】 [製備例 3：氧化石墨烯分散液的製備 1]

於[製備例 1]中，對表面處理後的氧化石墨烯分散液利用菲爾米 (Filmix) (註冊商標) 30-30 型 (譜萊密克司 (Primix) 公司) 以旋轉速度 40 m/s (剪切速度：每秒 40000) 進行 60 秒處理。稀釋至 5 mg/ml，獲得固體成分濃度 0.5% 的氧化石墨烯分散液。

**【0087】 [實施例 1]**

對 3 g 的正極活性物質  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  (優美科 (Umicore) 公司製造，中值徑 20  $\mu\text{m}$  的造粒體) 添加 30 mg 的矽烷偶合劑胺基丙基三乙氧基矽烷 (信越矽酮 (Shinetsu Silicone) 公司製造，KBE-903)，利用自轉公轉混合機 (新基 (Thinky) 公司製造，ARE-310) 以 2000 RPM 的轉速混合 5 分鐘。其後利用經升溫至 80°C 的惰性烘箱 (大和化學 (Yamato Chemical) 公司製造，DN411I) 進行 40 分鐘熱處理後，添加 3.6 g (以固體成分計為 90 mg) 的製備例 1 的石墨烯分散液，利用自轉公轉混合機以 2000 RPM 的轉速混合 5 分鐘。進而，添加 1.875 g 的 8% 的聚偏二氟乙烯 NMP 溶液 (PVDF) (吳羽化學工業 (股) 製造，KF1000)，進而添加 510 mg 的作為溶劑的 NMP，利用自轉公轉混合機以 2000 RPM 的轉速混合 5 分鐘而製備正極糊。最終的正極糊的組成比為活性物質：矽烷偶合劑：石墨烯：聚偏二氟乙烯 = 100 : 1 : 3 : 5。

**【0088】** 繼而，使用間隙 (gap) 200  $\mu\text{m}$  的刮刀 (doctor blade) 將該正極糊塗佈於成為集電體的厚度 20  $\mu\text{m}$  的鋁箔 (日本製箔公司製造) 之上，於 80°C 下乾燥 30 分鐘後，利用油壓式壓製機以 20 kg·f/cm<sup>2</sup> 的壓力進行壓製。其後，利用  $\phi 16\text{mm}$  的衝頭 (punch)

與鋁箔一起衝壓。利用玻璃管烘箱 (glass tube oven) 將衝壓所得的正極於 120°C 下真空乾燥 3 小時。所得正極的合劑層的重量為 25 mg，合劑層的厚度為 40  $\mu\text{m}$ 。將正極的表面的 SEM 觀察像示於圖 2 中。

【0089】 確認到所得的正極的溫度降低至室溫後，將該正極保持放入至玻璃管中的狀態 (真空狀態) 而搬送至 Ar 手套箱 (美和製作所公司製造) 內，於 Ar 環境下開放。製作使用金屬鋰作為相對電極、使用 200  $\mu\text{L}$  的  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$  (富山藥品 (股) 製造，LI-糊 1 (LI-PASTE1)) 作為電解液的鈕扣形模型電池，藉由測定例 2 中記載的方法來測定放電電容及高輸出特性。

【0090】 進而，將測定後的鈕扣形模型電池於 Ar 手套箱內解體，以碳酸二甲酯清洗正極，於 Ar 手套箱的側箱內進行 1 小時真空乾燥後，使用鏟子將合劑層自鋁箔上刮落。利用測定例 3 中記載的方法對刮落的合劑層的粉末進行 X 射線光電子光譜分析。結果觀察到構成矽氧烷鍵的矽為 0.8 原子%。另外，Si/C 比為 0.012，N/C 比為 0.031，Li/C 比為 0.023。

【0091】 [實施例 2]

添加 1.8 g (以固體成分計為 45 mg) 的石墨烯分散液後，添加 45 mg 的乙炔黑 (電器化學工業公司製造)，利用自轉公轉混合機以 2000 RPM 的轉速混合 5 分鐘，繼而添加 1.875 g 的 8% 的聚偏二氟乙烯 NMP 溶液，除此以外，利用與實施例 1 相同的方法製備正極糊。最終的正極糊的組成比為活性物質：矽烷偶合劑：石

墨烯：乙炔黑：聚偏二氟乙烯 = 100 : 1 : 1.5 : 1.5 : 5。除了使用該正極糊以外，與實施例 1 同樣地製作正極及模型電池。

**【0092】 [實施例 3]**

添加 1.8 g (以固體成分計為 45 mg) 的石墨烯分散液後，添加 45 mg 的 VGCF (註冊商標) (昭和電工公司製造)，利用自轉公轉混合機以 2000 RPM 的轉速混合 5 分鐘，繼而添加 1.875 g 的 8% 的聚偏二氟乙烯 NMP 溶液，除此以外，利用與實施例 1 相同的方法製備正極糊。最終的正極糊的組成比為活性物質：矽烷偶合劑：石墨烯：VGCF：聚偏二氟乙烯 = 100 : 1 : 1.5 : 1.5 : 5。除了使用該正極糊以外，與實施例 1 同樣地製作正極及模型電池。

**【0093】 [實施例 4]**

添加 1.8 g (以固體成分計為 45 mg) 的石墨烯分散液，且添加 0.938 g 的 8% 的聚偏二氟乙烯 NMP 溶液，除此以外，與實施例 1 同樣地製備正極糊。最終的正極糊的組成比為活性物質：矽烷偶合劑：石墨烯：聚偏二氟乙烯 = 100 : 1 : 1.5 : 1.5。除了使用該正極糊以外，與實施例 1 同樣地製作正極及模型電池。

**【0094】 [實施例 5]**

除了將所使用的矽烷偶合劑變更為 N-丙基三乙氧基矽烷 (信越矽酮 (Shinetsu Silicone) 公司製造，KBE-3030) 以外，利用與實施例 1 相同的方法製備正極糊。除了使用該正極糊以外，與實施例 1 同樣地製作正極及模型電池。

**【0095】 [實施例 6]**

除了將石墨烯分散液的添加量變更為 3.0 g (以固體成分計為 75 mg) 以外，與實施例 1 同樣地製備正極糊。最終的正極糊的組成比為活性物質：矽烷偶合劑：石墨烯：聚偏二氟乙烯 = 100 : 1 : 5 : 5。除了使用該正極糊以外，與實施例 1 同樣地製作正極及模型電池。

【0096】 [實施例 7]

除了將所使用的正極活性物質變更為  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  (中值徑 10  $\mu\text{m}$  的造粒體) 以外，利用與實施例 1 相同的方法製備正極糊。除了使用該正極糊以外，與實施例 1 同樣地製作正極及模型電池。

【0097】 [實施例 8]

除了使用製備例 2 的石墨烯分散液代替製備例 1 的石墨烯分散液以外，利用與實施例 1 相同的方法製備正極糊。除了使用該正極糊以外，與實施例 1 同樣地製作正極及模型電池。

【0098】 [實施例 9]

除了將所使用的正極活性物質變更為  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (中值徑 10  $\mu\text{m}$  的造粒體) 以外，利用與實施例 1 相同的方法製備正極糊。除了使用該正極糊以外，與實施例 1 同樣地製作正極及模型電池。

【0099】 [實施例 10]

除了將所使用的正極活性物質變更為並非造粒體的尖晶石型結構的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (中值徑 5  $\mu\text{m}$ ) 以外，利用與實施例 1 相同的方

法製備正極糊。除了使用該正極糊以外，與實施例 1 同樣地製作正極及模型電池。

【0100】 [實施例 11]

除了將所使用的矽烷偶合劑變更為 3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷（東京化成工業公司製造，產品編碼 I0556）以外，利用與實施例 1 相同的方法製備正極糊。除了使用該正極糊以外，與實施例 1 同樣地製作正極及模型電池。

【0101】 [實施例 12]

對 50 g 的正極活性物質  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ （優美科（Umicore）公司製造，中值徑 20  $\mu\text{m}$  的造粒體）添加 0.5 g 的矽烷偶合劑胺基丙基三乙氧基矽烷（信越矽酮（Shinetsu Silicone）公司製造，KBE-903），利用自轉公轉混合機（新基（Thinky）公司製造，ARE-310）以 2000 RPM 的轉速混合 5 分鐘。其後利用經升溫至 80℃ 的惰性烘箱（大和化學（Yamato Chemical）公司製造，DN411I）進行 40 分鐘熱處理後，添加 300 g（以固體成分計為 1.5 g）的製備例 3 的氧化石墨烯分散液，利用菲爾米（Filmix）（註冊商標）30-30 型（譜萊密克司（Primix）公司）以旋轉速度 40 m/s（剪切速度：每秒 40000）進行 60 秒處理。藉由噴霧乾燥器（spray dryer）（藤崎電機公司製造，MDL-015MGC）將所得的漿料複合化，獲得氧化石墨烯-正極活性物質複合體粒子。噴霧乾燥器的噴嘴氣壓是設定為 0.5 MPa，送液速度是設定為 10 g/min，入口溫度是設定為 250℃，出口溫度是設定為 160℃。

【0102】 將所得的氧化石墨烯-正極活性物質複合體粒子於空氣中於溫度 300℃ 下加熱 5 小時，藉此將氧化石墨烯還原（熱還原），製作石墨烯-正極活性物質複合體粒子。利用測定例 3 中記載的方法對所得的石墨烯-正極活性物質複合體粒子進行 X 射線光電子光譜分析。其後，對 3.12 g 的石墨烯-正極活性物質複合體粒子添加 1.875 g 的 8% 的聚偏二氟乙烯 NMP 溶液（PVDF）（吳羽化學工業（股）製造，KF1000），進而添加 510 mg 的作為溶劑的 NMP，利用自轉公轉混合機以 2000 RPM 的轉速混合 5 分鐘而製備正極糊。最終的正極糊的組成比為活性物質：矽烷偶合劑：石墨烯：聚偏二氟乙烯 = 100：1：3：5。使用該正極糊，與實施例 1 同樣地製作模型電池。

【0103】 [實施例 13]

於實施例 12 中，將氧化石墨烯-正極活性物質複合體粒子於空氣中於溫度 250℃ 下加熱 5 小時，藉此製作石墨烯-正極活性物質複合體粒子，除此以外，利用與實施例 12 相同的方法製備正極糊。除了使用該正極糊以外，與實施例 12 同樣地製作正極及模型電池。

【0104】 [實施例 14]

於實施例 12 中，對氧化石墨烯-正極活性物質複合體粒子照射 3000 微秒的 950 mJ/cm<sup>2</sup> 的白色脈衝光，藉此將氧化石墨烯還原（光還原），製作石墨烯-正極活性物質複合體粒子，除此以外，利用與實施例 12 相同的方法製備正極糊。除了使用該正極糊以

外，與實施例 12 同樣地製作正極及模型電池。

**【0105】 [實施例 15]**

對 50 g 的正極活性物質  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ （優美科（Umicore）公司製造，中值徑 20  $\mu\text{m}$  的造粒體）添加 0.5 g 的矽烷偶合劑胺基丙基三乙氧基矽烷（信越矽酮（Shinetsu Silicone）公司製造，KBE-903），利用自轉公轉混合機（新基（Thinky）公司製造，ARE-310）以 2000 RPM 的轉速混合 5 分鐘。其後利用經升溫至 80°C 的惰性烘箱（大和化學（Yamato Chemical）公司製造，DN411I）進行 40 分鐘熱處理後，添加 60 g（以固體成分計為 1.5 g）的製備例 1 的石墨烯分散液，利用自轉公轉混合機以 2000 RPM 的轉速混合 5 分鐘。其後，進而添加 50 g 的 NMP，利用菲爾米（Filmix）（註冊商標）30-30 型（譜萊密克司（Primix）公司）以旋轉速度 40 m/s（剪切速度：每秒 40000）進行 60 秒處理。藉由噴霧乾燥器（藤崎電機公司製造，MDL-015MGC）將所得的漿料複合化，獲得石墨烯-正極活性物質複合體粒子。噴霧乾燥器的噴嘴氣壓是設定為 0.5 MPa，送液速度是設定為 10 g/min，入口溫度是設定為 250°C，出口溫度是設定為 160°C。

**【0106】** 利用測定例 3 中記載的方法對所得的石墨烯-正極活性物質複合體粒子進行 X 射線光電子光譜分析。其後，對 3.12 g 的石墨烯-正極活性物質複合體粒子添加 1.875 g 的 8% 的聚偏二氟乙烯 NMP 溶液（PVDF）（吳羽化學工業（股）製造，KF1000），進而添加 510 mg 的作為溶劑的 NMP，利用自轉公轉混合機以 2000

RPM 的轉速混合 5 分鐘而製備正極糊。最終的正極糊的組成比為活性物質：矽烷偶合劑：石墨烯：聚偏二氟乙烯 = 100 : 1 : 3 : 5。使用該正極糊與實施例 1 同樣地製作模型電池。

【0107】 [比較例 1]

除了不添加胺基丙基三乙氧基矽烷以外，與實施例 1 同樣地製備正極糊。最終的正極糊的組成比為活性物質：石墨烯：聚偏二氟乙烯 = 100 : 3 : 5。除了使用該正極糊以外，與實施例 1 同樣地製作正極及模型電池。將所得的正極的表面的 SEM 觀察像示於圖 3 中。

【0108】 [比較例 2]

除了將胺基丙基三乙氧基矽烷的添加量變更為 0.2 重量%以外，利用與實施例 1 相同的方法製備正極糊。最終的正極糊的組成比為活性物質：矽烷偶合劑：石墨烯：聚偏二氟乙烯 = 100 : 0.2 : 3 : 5。使用該正極糊與實施例 1 同樣地製作模型電池。

【0109】 [比較例 3]

除了將石墨烯變更為乙炔黑以外，利用與實施例 1 相同的方法製備正極糊。最終的正極糊的組成比為活性物質：矽烷偶合劑：乙炔黑：聚偏二氟乙烯 = 100 : 1 : 3 : 5。使用該正極糊與實施例 1 同樣地製作模型電池。

【0110】 [比較例 4]

除了使用 N-辛基胺（東京化成工業公司製造，產品編碼 O0045）代替矽烷偶合劑胺基丙基三乙氧基矽烷以外，利用與實施

例 1 相同的方法製備正極糊。最終的正極糊的組成比為活性物質：  
N-辛基胺：石墨烯：聚偏二氟乙烯 = 100：1：3：5。使用該正極  
糊與實施例 1 同樣地製作模型電池。

【0111】 [比較例 5]

除了將所使用的正極活性物質變更為  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  (中  
值徑 10  $\mu\text{m}$  的造粒體)、將石墨烯變更為乙炔黑以外，利用與實施  
例 1 相同的方法製備正極糊。除了使用該正極糊以外，與實施例 1  
同樣地製作正極及模型電池。

【0112】 [比較例 6]

除了將所使用的正極活性物質變更為  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (中  
值徑 10  $\mu\text{m}$  的造粒體)、將石墨烯變更為乙炔黑以外，利用與實施  
例 1 相同的方法製備正極糊。除了使用該正極糊以外，與實施例 1  
同樣地製作正極及模型電池。

【0113】 [比較例 7]

除了將所使用的正極活性物質變更為並非造粒體的尖晶石型  
結構的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (中值徑 5  $\mu\text{m}$ )、將石墨烯變更為乙炔黑以外，利  
用與實施例 1 相同的方法製備正極糊。除了使用該正極糊以外，  
與實施例 1 同樣地製作正極及模型電池。

【0114】 [比較例 8]

於實施例 12 中，於製作造粒體前的漿料調整時將石墨烯分散  
液變更為乙炔黑，且變更為添加 100 g 的 NMP，除此以外，利用  
與實施例 12 相同的方法製作複合體粒子後，製備正極糊。除了使

用該正極糊以外，與實施例 12 同樣地製作正極及模型電池。

【0115】 將各實施例、比較例中製作的正極或複合體粒子的 X 射線光電子光譜分析結果及模型電池的放電電容示於表 1 中。另外，比較例 1 及比較例 4 的正極中的構成矽氧烷鍵的 Si 的原子%為裝置的檢測下限以下。

【0116】 [表 1]

|        | 構成矽氧烷鍵的 Si 的原子% | 相對於碳之元素比 (%)  |               |               | 放電電容 (mAh/g) |     |     |      | 高輸出特性<br>(5 C/0.1 C) |
|--------|-----------------|---------------|---------------|---------------|--------------|-----|-----|------|----------------------|
|        |                 | Si/C          | N/C           | Li/C          | 0.1 C        | 1 C | 5 C |      |                      |
| 實施例 1  | 0.8             | 0.012         | 0.031         | 0.023         | 166          | 148 | 109 | 0.66 |                      |
| 實施例 2  | 1.2             | 0.017         | 0.029         | 0.029         | 170          | 155 | 130 | 0.76 |                      |
| 實施例 3  | 1.1             | 0.017         | 0.031         | 0.046         | 171          | 159 | 135 | 0.79 |                      |
| 實施例 4  | 1.3             | 0.030         | 0.050         | 0.076         | 167          | 150 | 127 | 0.76 |                      |
| 實施例 5  | 1.0             | 0.015         | 0.010         | 0.025         | 164          | 130 | 90  | 0.55 |                      |
| 實施例 6  | 0.8             | 0.009         | 0.020         | 0.010         | 163          | 135 | 92  | 0.56 |                      |
| 實施例 7  | 0.8             | 0.012         | 0.029         | 0.022         | 173          | 160 | 145 | 0.84 |                      |
| 實施例 8  | 0.6             | 0.009         | 0.029         | 0.029         | 164          | 136 | 93  | 0.57 |                      |
| 實施例 9  | 1.0             | 0.015         | 0.030         | 0.024         | 186          | 170 | 145 | 0.78 |                      |
| 實施例 10 | 0.4             | 0.006         | 0.029         | 0.022         | 110          | 87  | 60  | 0.55 |                      |
| 實施例 11 | 0.7             | 0.010         | 0.028         | 0.027         | 165          | 140 | 98  | 0.59 |                      |
| 實施例 12 | 0.9             | 0.012 (0.013) | 0.026 (0.029) | 0.022 (0.025) | 158          | 142 | 102 | 0.61 |                      |
| 實施例 13 | 0.7             | 0.010         | 0.026         | 0.021         | 157          | 145 | 107 | 0.64 |                      |
| 實施例 14 | 0.8             | 0.013         | 0.029         | 0.032         | 155          | 143 | 105 | 0.63 |                      |
| 實施例 15 | 0.8 (0.9)       | 0.013 (0.016) | 0.036 (0.041) | 0.038 (0.043) | 170          | 155 | 130 | 0.76 |                      |
| 比較例 1  | -               | -             | 0.015         | 0.104         | 100          | 50  | 30  | 0.30 |                      |
| 比較例 2  | 0.2             | 0.005         | 0.018         | 0.018         | 105          | 53  | 35  | 0.33 |                      |
| 比較例 3  | 0.3             | 0.004         | 0.019         | 0.014         | 168          | 103 | 39  | 0.23 |                      |
| 比較例 4  | -               | -             | 0.060         | 0.011         | 97           | 45  | 23  | 0.24 |                      |
| 比較例 5  | 0.3             | 0.004         | 0.010         | 0.019         | 168          | 102 | 58  | 0.35 |                      |
| 比較例 6  | 0.2             | 0.003         | 0.011         | 0.018         | 185          | 110 | 60  | 0.32 |                      |
| 比較例 7  | 0.3             | 0.005         | 0.011         | 0.017         | 108          | 78  | 50  | 0.46 |                      |
| 比較例 8  | 0.2 (0.3)       | 0.003 (0.004) | 0.008 (0.009) | 0.014 (0.016) | 168          | 105 | 40  | 0.24 |                      |

※ ( ) 內為複合體粒子的測定值

※ 「-」 為檢測下限以下

【符號說明】

【0117】

無



201719954

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】鋰離子二次電池用正極、石墨烯-正極活性物質

複合體粒子及它們製造方法以及鋰離子二次電池用正極糊

## 【中文】

本發明的目的在於藉由提高正極活性物質表面的電子傳導及離子傳導性而獲得高電容·高輸出的鋰離子電池，本發明為一種鋰離子二次電池用正極，其具有含有鋰離子二次電池用正極活性物質及石墨烯的合劑層，並且所述合劑層的藉由 X 射線光電子光譜分析所測定的、構成矽氧烷鍵的矽相對於所有元素之存在比為 0.4 原子%以上。

【指定代表圖】圖 2。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】一種鋰離子二次電池用正極，具有含有鋰離子二次電池用正極活性物質及石墨烯的合劑層，並且所述合劑層的藉由 X 射線光電子光譜分析所測定的、構成矽氧烷鍵的矽相對於所有元素之存在比為 0.4 原子%以上。

【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述的鋰離子二次電池用正極，其中所述合劑層的藉由 X 射線光電子光譜分析所測定的矽相對於碳之元素比（Si/C 比）為 0.010 以上且 0.030 以下。

【第3項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的鋰離子二次電池用正極，其中所述合劑層的藉由 X 射線光電子光譜分析所測定的氮相對於碳之元素比（N/C 比）為 0.020 以上且 0.050 以下。

【第4項】如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的鋰離子二次電池用正極，其中所述合劑層的藉由 X 射線光電子光譜分析所測定的鋰相對於碳之元素比（Li/C 比）為 0.020 以上且 0.090 以下。

【第5項】如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述的鋰離子二次電池用正極，其中所述鋰離子二次電池用正極活性物質為造粒體。

【第6項】如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的鋰離子二次電池用正極，其中所述鋰離子二次電池用正極活性物質的粒徑為 20  $\mu\text{m}$  以下。

【第7項】如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項所述的鋰離子

二次電池用正極，其中所述鋰離子二次電池用正極活性物質至少含有鋰及鎳。

【第8項】 如申請專利範圍第1項至第7項中任一項所述的鋰離子二次電池用正極，其中所述合劑層更含有乙炔黑或碳奈米纖維。

【第9項】 一種鋰離子二次電池用正極的製造方法，依序包括以下步驟：

對鋰離子二次電池用正極活性物質進行矽烷偶合劑處理的步驟；以及

將經矽烷偶合劑處理的鋰離子二次電池用正極活性物質與石墨烯或氧化石墨烯混合的步驟。

【第10項】 如申請專利範圍第9項所述的鋰離子二次電池用正極的製造方法，其中於將經矽烷偶合劑處理的鋰離子二次電池用正極活性物質與氧化石墨烯混合的步驟之後，更包括將所述氧化石墨烯還原的還原步驟。

【第11項】 如申請專利範圍第9項或第10項所述的鋰離子二次電池用正極的製造方法，其中所述矽烷偶合劑為具有胺基及烷氧基矽烷基的化合物。

【第12項】 一種石墨烯-正極活性物質複合體粒子，其為鋰離子二次電池用正極活性物質與石墨烯經複合化而成的複合體粒子，並且藉由 X 射線光電子光譜分析所測定的、構成矽氧烷鍵的矽相對於所有元素之存在比為 0.4 原子%以上。

【第13項】 一種石墨烯-正極活性物質複合體粒子的製造方法，依

序包括以下步驟：

對鋰離子二次電池用正極活性物質進行矽烷偶合劑處理的步驟；以及

將經矽烷偶合劑處理的鋰離子二次電池用正極活性物質與石墨烯或氧化石墨烯複合化的步驟。

【第14項】 如申請專利範圍第 13 項所述的石墨烯-正極活性物質複合體粒子的製造方法，其中於將經矽烷偶合劑處理的鋰離子二次電池用正極活性物質與氧化石墨烯複合化的步驟之後，更包括將所述氧化石墨烯還原的還原步驟。

【第15項】 一種鋰離子二次電池用正極糊，含有鋰離子二次電池用正極活性物質、石墨烯或氧化石墨烯及矽烷偶合劑。

【第16項】 一種鋰離子二次電池用正極糊，含有如申請專利範圍第 12 項所述的石墨烯-正極活性物質複合體粒子。

【第17項】 一種鋰離子二次電池用正極，含有如申請專利範圍第 12 項所述的石墨烯-正極活性物質複合體粒子。

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 鋰離子二次電池用正極、石墨烯-正極活性物質複合體粒子及它們的製造方法以及鋰離子二次電池用正極糊

### 【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種鋰離子二次電池用正極、石墨烯-正極活性物質複合體粒子及它們的製造方法、以及該製造方法中所用的鋰離子二次電池用正極糊。

### 【先前技術】

【0002】 鋰離子二次電池是至少將正極與負極、以及將正極與負極隔開的隔板（separator）配置於容器內並填充非水電解液而構成，所述正極與負極具有能可逆地脫嵌鋰離子的活性物質。

【0003】 正極是於鋁等金屬箔集電體上塗佈含有鋰電池用正極活性物質、導電助劑及黏結劑的正極糊並加以成形而成。作為目前的正極活性物質，廣泛地使用尖晶石（spinel）型結構的錳酸鋰（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）、石鹽型結構的錳酸鋰（ $\text{LiMnO}_2$ ）、鈷酸鋰（ $\text{LiCoO}_2$ ）、鎳酸鋰（ $\text{LiNiO}_2$ ）、以錳·鈷置換一部分鎳而成的三元系（ $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ）、以鈷·鋁置換一部分鎳而成的三元系（ $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ ）等鋰與過渡金屬的複合氧化物（以下有時稱為鋰金屬氧化物）的粉體。

【0004】 另一方面，負極是於銅等金屬箔集電體上塗佈與正極同樣地含有活性物質或導電助劑及黏結劑的電極劑並加以成形而成。通常負極的活性物質可使用：金屬鋰或 Li-Al 合金、Li-Sn 等

105-12-22

鋰合金，以 SiO 或 SiC、SiOC 等作為基本構成元素的矽化合物，聚乙炔或聚吡咯等的摻雜有鋰的導電性高分子，將鋰離子取入至結晶中的層間化合物或天然石墨、人造石墨、硬碳（hard carbon）等碳材料等。

【0005】 於目前已實用化的活性物質中，正極活性物質的理論電容遠低於負極活性物質的理論電容。因此，為了實現鋰離子電池的高電容化·高輸出化，必須使正極具有高的電子傳導性及離子傳導性。

【0006】 因此，為了提高正極中的電子傳導性，使用將碳材料作為導電助劑添加至電極中的方法。此種碳材料一直使用石墨、乙炔黑、科琴黑（Ketjen black）等，近年來已報告了使用石墨烯作為導電助劑的例子。

【0007】 於專利文獻 1 及非專利文獻 1 中揭示有將氧化石墨烯與正極活性物質混合後進行還原的方法。於專利文獻 2 中揭示有以烷氧基矽烷(alkoxy silane)及導電劑將正極活性物質被覆的方法。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0008】 [專利文獻 1]日本專利特開 2012-99467 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2002-367610 號公報

[非專利文獻]

【0009】 [非專利文獻 1]秦 Z. (Qin Z.) 等人，「材料化學期刊 (Journal of Materials Chemistry)」(2011, 22, 21144)

105-12-22

**【發明內容】****【0010】 [發明所欲解決之課題]**

於專利文獻 1 及非專利文獻 1 中，利用球磨機 (ball mill) 將氧化石墨烯與正極活性物質混合後進行還原而獲得複合體。然而，由於正極活性物質與石墨烯僅以物理方式附著，故容易分離，有時正極活性物質表面的電子傳導性惡化而表面電阻變大。另外，於任一情形時均於 500℃ ~ 800℃ 的高溫下、於還原性環境或惰性環境下加熱，故正極活性物質自身有可能亦被還原，故可使用的正極活性物質限定於磷酸鐵鋰、磷酸鎳鋰、磷酸鈷鋰或磷酸錳鋰等。

**【0011】** 於專利文獻 2 中，以烷氧基矽烷及碳黑來被覆正極活性物質，烷氧基矽烷水解後的矽烷醇 (silanol) 基與正極活性物質表面的羥基脫水縮合，藉此形成矽氧烷鍵，但關於碳黑，由於羥基極少，故碳黑與烷氧基矽烷基本上未形成鍵。即，正極活性物質與碳黑的結合弱，故於低電阻化方面存在極限。另外，碳黑呈球狀的粒子相連而成的結構，故正極活性物質與碳黑成為點接觸，因此若電極密度降低，則正極活性物質表面的電子傳導惡化，表面電阻變大。

**【0012】** 本發明的目的在於藉由正極活性物質與石墨烯以面接觸的形式牢固地結合，而提高正極活性物質表面的電子傳導及離子傳導性，藉此獲得高電容且高輸出的鋰離子電池。

**【0013】 [解決課題之手段]**

105-12-22

用以解決所述課題的本發明為一種鋰離子二次電池用正極，其具有含有鋰離子二次電池用正極活性物質及石墨烯的合劑層，並且所述合劑層的藉由 X 射線光電子光譜分析所測定的、構成矽氧烷鍵的矽相對於所有元素之存在比為 0.4 原子%以上。

【0014】 另外，本發明為一種鋰離子二次電池用正極的製造方法，依序包括以下步驟：對鋰離子二次電池用正極活性物質進行矽烷偶合劑處理的步驟；以及將經矽烷偶合劑處理的鋰離子二次電池用正極活性物質與石墨烯或氧化石墨烯混合的步驟。

【0015】 另外，本發明為一種石墨烯-正極活性物質複合體粒子，其為鋰離子二次電池用正極活性物質與石墨烯經複合化而成的複合體粒子，並且藉由 X 射線光電子光譜分析所測定的、構成矽氧烷鍵的矽相對於所有元素之存在比為 0.4 原子%以上。

【0016】 另外，本發明為一種石墨烯-正極活性物質複合體粒子的製造方法，依序包括以下步驟：對鋰離子二次電池用正極活性物質進行矽烷偶合劑處理的步驟；以及將經矽烷偶合劑處理的鋰離子二次電池用正極活性物質與石墨烯或氧化石墨烯複合化的步驟。

【0017】 另外，本發明為一種鋰離子二次電池用正極糊，其含有鋰離子二次電池用正極活性物質、石墨烯或氧化石墨烯及矽烷偶合劑。

【0018】 [發明的效果]

本發明的鋰離子二次電池用正極、藉由本發明的鋰離子二次

105-12-22

電池用正極的製造方法所製造的鋰離子二次電池用正極、以及本發明的石墨烯-正極活性物質複合體粒子及藉由本發明的石墨烯-正極活性物質複合體粒子的製造方法所製造的石墨烯-正極活性物質複合體粒子、使用本發明的鋰離子二次電池用正極糊所製造的鋰離子二次電池用正極兼具高的電子導電性與高的離子傳導性。藉由使用此種本發明的鋰離子二次電池用正極，可獲得高電容且高輸出的鋰離子二次電池。

### 【圖式簡單說明】

#### 【0019】

圖 1 為表示實施例 1 中製作的鋰離子二次電池用正極的 X 射線光電子光譜分析結果的圖。

圖 2 為實施例 1 中製作的鋰離子二次電池用正極表面的掃描式電子顯微鏡（Scanning Electron Microscope，SEM）觀察像。

圖 3 為比較例 1 中製作的鋰離子二次電池用正極表面的 SEM 觀察像。

### 【實施方式】

#### 【0020】 < 鋰離子二次電池用正極 >

本發明的鋰離子二次電池用正極（以下有時簡稱為「正極」）具有合劑層，該合劑層含有鋰離子二次電池用正極活性物質（以下有時簡稱為「正極活性物質」或「活性物質」）及石墨烯。

【0021】 本發明的鋰離子電池用正極活性物質並無特別限制。正極活性物質可使用：尖晶石型結構的錳酸鋰（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）、石鹽型

105-12-22

結構的錳酸鋰 ( $\text{LiMnO}_2$ )、鈷酸鋰 ( $\text{LiCoO}_2$ )、鎳酸鋰 ( $\text{LiNiO}_2$ )、以錳·鈷置換一部分鎳而成的三元系 ( $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ )、以鈷·鋁置換一部分鎳而成的三元系 ( $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ )、 $\text{V}_2\text{O}_5$  等金屬氧化物活性物質或  $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{NbSe}_2$  等金屬化合物系活性物質，橄欖石 (olivine) 型結構的磷酸鐵鋰 ( $\text{LiFePO}_4$ )、磷酸錳鋰 ( $\text{LiMnPO}_4$ ) 或固溶體系活性物質等。

【0022】 尤其是鎳酸鋰或三元系正極活性物質等至少含有鋰及鎳的正極活性物質，因於表面具有許多羥基，故具有容易形成後述矽氧烷鍵的特徵。因此，可藉由本發明的構成而獲得大的電池性能提升效果，因而較佳。

【0023】 另外，石墨烯與其他導電助劑不同，具有片狀的二維形狀，故正極活性物質與石墨烯能以面的形式接觸，有追隨於表面的凹凸形狀並且被覆正極活性物質的傾向，故於使用造粒體的正極活性物質的情形時，本發明的效果尤其變顯著。所謂造粒體，是指藉由噴霧乾燥等將使粉體分散而成的漿料 (slurry) 造粒成球狀而成的粒子。以造粒體的形式使用的正極活性物質中有三元系 ( $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ) 或  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$  等，因一次粒子集合而形成二次粒子，故有表面變為凹凸形狀的傾向，必須增加正極活性物質與導電助劑的接觸面，因此顯著地發揮本發明的效果。

【0024】 另外，於正極活性物質的粒徑小的情形時，正極活性物質的比表面積增大，必須進一步增加正極活性物質與導電助劑的接觸面，因此顯著地發揮本發明的效果。正極活性物質的粒徑較

105-12-22

佳為 20  $\mu\text{m}$  以下，更佳為 10  $\mu\text{m}$  以下，進而佳為 5  $\mu\text{m}$  以下。再者，本說明書中，粒徑是指中值徑（D50）。中值徑可藉由雷射散射粒度分佈測定裝置（例如日機裝公司製造的麥克奇（Microtrac）HRAX-100）來測定。

【0025】 所謂本發明中的石墨烯，為單層石墨烯積層而成的結構體，具有薄片上的二維形態。石墨烯的厚度並無特別限制，較佳為 100 nm 以下，更佳為 50 nm 以下，進而佳為 20 nm 以下。石墨烯的厚度是使用如下述般求出的值。使用 N-甲基吡咯啉酮（N-methyl pyrrolidinone, NMP）將石墨烯分散液稀釋至 0.002 質量%，滴加至玻璃基板上並加以乾燥。繼而，利用可測定立體形狀的雷射顯微鏡對基板上的石墨烯進行觀察，對各石墨烯測定厚度。於各石墨烯的厚度存在偏差的情形時，求出面積平均。如此般隨機對 50 個石墨烯算出厚度，將其平均值作為石墨烯的厚度。

【0026】 石墨烯的面方向的大小亦無特別限制，下限較佳為 0.5  $\mu\text{m}$  以上，更佳為 0.7  $\mu\text{m}$  以上，進而佳為 1  $\mu\text{m}$  以上，上限較佳為 50  $\mu\text{m}$  以下，更佳為 10  $\mu\text{m}$  以下，進而佳為 5  $\mu\text{m}$  以下。此處所謂石墨烯的面方向的大小，是指石墨烯面的最長徑與最短徑的平均。

【0027】 石墨烯的比表面積反映石墨烯的厚度及石墨烯的剝離度。石墨烯的比表面積越大，表示石墨烯越薄，剝離度越高。若石墨烯的比表面積小，即剝離度低，則難以形成電極的導電性網路（network）。若石墨烯的比表面積大，即剝離度高，則容易凝聚，故分散性降低而操作變困難。本發明中使用的石墨烯較佳為藉由

105-12-22

布厄特 (Brunauer-Emmitt-Teller, BET) 測定法所測定的比表面積為  $80 \text{ m}^2/\text{g}$  以上，更佳為  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  以上，進而佳為  $130 \text{ m}^2/\text{g}$  以上。另外，較佳為  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  以下，更佳為  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  以下，進而佳為  $180 \text{ m}^2/\text{g}$  以下。再者，BET 測定法是利用日本工業標準 (Japanese Industrial Standards, JIS) Z8830: 2013 中記載的方法來進行，吸附氣體量的測定方法是利用載氣 (carrier gas) 法來進行，吸附資料的分析是利用一點法來進行。

● 【0028】 本發明中使用的石墨烯較佳為藉由 X 射線光電子光譜分析所測定的氧相對於碳之元素比 (O/C 比) 為 0.08 以上且 0.30 以下。若石墨烯表面的氧原子過少，則分散性變差。另外，與後述矽烷偶合劑的結合變弱，難以與正極活性物質形成結合。反之，氧原子過多的情況下為無法將石墨烯充分還原的狀態， $\pi$  電子共軛結構未恢復而導電性降低。

● 【0029】 石墨烯表面的氧原子來源於羥基 (-OH)、羧基 (-COOH)、酯鍵 (-C(=O)-O-)、醚鍵 (-C-O-C-)、羰基 (-C(=O)-)、環氧基等含有氧原子的極性高的官能基。再者，有時對石墨烯賦予表面處理劑，不僅是來源於石墨烯自身的官能基的氧原子，來源於此種表面處理劑所具有的官能基的氧原子亦包括在「石墨烯表面的氧原子」中。即，賦予有表面處理劑的石墨烯較佳為表面處理劑處理後的表面的 O/C 比為所述範圍。石墨烯的 O/C 比更佳為 0.12 以上，進而佳為 0.14 以上。另外，更佳為 0.20 以下，進而佳為 0.17 以下。

105-12-22

【0030】 於 X 射線光電子光譜分析中，對放置於超高真空中的試樣表面照射軟 X 射線，利用分析儀 (analyzer) 來檢測自表面釋出的光電子。藉由寬掃描 (wide scan) 對該光電子進行測定，求出物質中的束縛電子的結合能值，藉此獲得物質表面的元素資訊。進而，可使用波峰面積比對元素比進行定量。

【0031】 例如於使用化學剝離法的情形時，碳相對於氧之元素比可藉由改變成為原料的氧化石墨烯的氧化度或改變表面處理劑的量而控制。氧化石墨烯的氧化度越高，則還原後殘留的氧的量亦變多，若氧化度低，則還原後的氧量變低。具有酸性基的表面處理劑的附著量越變多，越可增多氧量。表面處理劑較佳為含有胺基及酸性基的化合物，尤其較佳為多巴胺鹽酸鹽 (dopamine hydrochloride)。

【0032】 相對於正極活性物質 100 重量份，正極中的石墨烯的含量較佳為 0.1 重量份以上且 5 重量份以下。若少於 0.1 重量份，則有正極活性物質表面的電子傳導降低的傾向。另一方面，若超過 5 重量份，則石墨烯有凝聚傾向，有厚厚地附著於正極活性物質的部分增加而導致離子傳導性降低的傾向。相對於正極活性物質 100 重量份，正極中的石墨烯的含量更佳為 0.5 重量份以上。另外，相對於正極活性物質 100 重量份，更佳為 3.0 重量份以下，進而佳為 1.5 重量份以下。

【0033】 再者，對存在於正極中的石墨烯的物性及石墨烯的含量進行分析的情形是如以下般進行。首先，於 Ar 手套箱 (glove box)

105-12-22

內將電池解體，以碳酸二甲酯清洗正極，於 Ar 手套箱的側箱 (side box) 內進行 1 小時真空乾燥。此後可藉由正極表面的 SEM 觀察而測定活性物質的粒徑及石墨烯的面方向的大小。於藉由表面的觀察難以進行分析的情形時，亦可如下般對將合劑層剝離後的粉體進行 SEM 觀察。使用鏟子 (spatula) 將合劑層剝離，使所得的粉體溶解於 N-甲基吡咯啉酮 (NMP) 中，進行過濾，藉此分離成過濾物 (活性物質、石墨烯、NMP) 與濾液 (NMP、其他)。使所得的過濾物真空乾燥，再次添加相對於過濾物重量而為 5 倍量的 NMP，使用菲爾米 (Filmix) (註冊商標) 30-30 型 (譜萊密克司 (Primix) 公司) 或濕式噴射磨機 (jet mill) 等施加強剪切力的裝置使活性物質與石墨烯分離。使所得的處理物於具有如下孔徑的篩上通過幾次，藉此將活性物質與石墨烯分離，所述孔徑可僅使藉由 SEM 觀察所求出的石墨烯的面方向的大小與活性物質的粒徑的任一較小者通過。繼而，將所得的石墨烯 NMP 混合物加以真空乾燥，藉此獲得石墨烯粉末。對如此所分離的石墨烯粉末進行 X 射線光電子光譜分析等，藉此可對存在於正極中的石墨烯的物性進行分析。另外，對將活性物質與石墨烯分離的粒子進行真空乾燥後，測定各自的重量，藉此可求出石墨烯相對於活性物質重量之重量。

【0034】 本發明的鋰離子二次電池用正極的特徵在於：合劑層的藉由 X 射線光電子光譜分析所測定的、構成矽氧烷鍵 (-Si-O-Si-) 的矽相對於所有元素之存在比為 0.4 原子%以上。矽氧烷鍵為玻璃

105-12-22

或石英等無機物所含的化學鍵結構，且結合能大於 C-C 鍵或 C-O 鍵，故為化學穩定的鍵。藉由 X 射線光電子光譜分析檢測到構成矽氧烷鍵的矽之存在比為 0.4 原子%以上啟示了於合劑層中正極活性物質與石墨烯經由矽氧烷鍵而鍵結，藉此可長期間維持高導電性。構成矽氧烷鍵的矽之存在比進而佳為 0.7 原子%以上且 2.0 原子%以下。若小於 0.4 原子%，則有活性物質與石墨烯間的接著力弱的傾向，若超過 2.0 原子%則有矽氧烷鍵變為阻抗成分的傾向。

【0035】 再者，藉由 X 射線光電子光譜分析檢測到構成矽氧烷鍵的矽的存在可藉由以下方式確認：如圖 1 所示，藉由 X 射線光電子光譜分析的窄掃描（narrow scan），於結合能（Binding Energy）為 102 eV~103 eV 之間觀察到波峰。另外，可根據所檢測的所有元素的波峰面積之和與構成矽氧烷鍵的矽的波峰面積，而測定構成矽氧烷鍵的矽之存在比（原子%）。

【0036】 另外，較佳為合劑層的藉由 X 射線光電子光譜分析所測定的、矽相對於碳之元素比（Si/C 比）為 0.010 以上且 0.030 以下。若 Si/C 比小於 0.010，則有活性物質與石墨烯間的接著力弱的傾向，若超過 0.030 則有矽氧烷鍵變為阻抗成分的傾向，電子傳導性均降低。

【0037】 另外，較佳為合劑層的藉由 X 射線光電子光譜分析所測定的、氮相對於碳之元素比（N/C 比）為 0.020 以上且 0.050 以下。若 N/C 比小於 0.020，則有活性物質與石墨烯間的接著力變弱的傾向，若超過 0.050 則有石墨烯彼此凝聚的傾向，被覆狀態均惡化而

離子傳導性降低。

【0038】 進而，本發明的正極中，合劑層的藉由 X 射線光電子光譜分析所測定的、鋰相對於碳之元素比（Li/C 比）表示活性物質相對於成為被覆材料的石墨烯之露出程度，較佳為 0.020 以上且 0.090 以下。若 Li/C 比小於 0.020，則有石墨烯的被覆變得過多而離子傳導性降低的傾向，若超過 0.090 則啟示了活性物質露出，電子傳導性降低。

● 【0039】 再者，本發明中，合劑層的 X 射線光電子光譜分析可對合劑層表面進行，亦可對將合劑層剝離所得的粉體等進行。即，構成矽氧烷鍵的矽的原子%及各元素比是設定為由對合劑層表面或將合劑層剝離所得的粉體的任一者的分析所得的測定值。

● 【0040】 鋰離子二次電池用正極的合劑層中通常含有黏結劑。合劑層所含的黏結劑可列舉：澱粉、羧甲基纖維素、羥丙基纖維素、再生纖維素、二乙醯基纖維素等多糖類、聚氯乙烯、聚乙烷基吡咯啉酮、聚乙烷基醇、聚乙烯、聚丙烯等熱塑性樹脂、聚四氟乙烯（PTFE）、聚偏二氟乙烯（PVDF）等氟系聚合物、乙烯丙烯二烯單體（EPDM）、磺化 EPDM、苯乙烯丁二烯橡膠、丁二烯橡膠、氟橡膠等具有橡膠彈性的聚合物、聚醯亞胺前驅物及/或聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚醯胺樹脂、聚丙烯酸、聚丙烯酸鈉、丙烯酸系樹脂、聚丙烯腈或聚環氧乙烷等聚醚。

【0041】 黏結劑若過少則黏結強度變弱，若過多則電阻變大，故相對於正極活性物質，黏結劑的含量較佳為 0.50 重量%～5.0 重量

105-12-22

%，更佳為 0.75 重量%～1.5 重量%。

【0042】 另外，合劑層較佳為與石墨烯以外的導電助劑組合。石墨烯以外的導電助劑較佳為石墨、碳纖維、碳黑、乙炔黑、碳奈米纖維（carbon nanofibre）等碳材料、銅、鎳、鋁或銀等金屬材料或該些材料的混合物的粉末或纖維等，具有三維形狀的乙炔黑或纖維形狀的碳奈米纖維使電極的厚度方向的導電性提高，故更佳。

【0043】 通常，鋰離子二次電池用正極是將如上所述般的合劑層形成於集電體上而成。集電體可較佳地使用金屬箔或金屬網（mesh），尤其可較佳地使用鋁箔。

【0044】 < 鋰離子二次電池用正極的製造方法 >

本發明的鋰離子二次電池用正極的一例可藉由本發明的鋰離子二次電池用正極的製造方法而製造。即，可藉由依序包括以下步驟的製造方法而製造：對鋰離子二次電池用正極活性物質進行矽烷偶合劑處理的步驟；以及將經矽烷偶合劑處理的鋰離子二次電池用正極活性物質與石墨烯或氧化石墨烯混合的步驟。

【0045】 所謂矽烷偶合劑，為於一個分子中兼具藉由水解成為羥基而容易與無機材料化學鍵結的反應基（水解性基）、及容易與有機材料化學鍵結的反應基（反應性官能基）兩者的有機矽化合物。矽烷偶合劑可較佳地使用具有烷氧基矽烷基作為水解性基且具有乙烯基、環氧基或胺基作為反應性官能基的化合物。

【0046】 就使活性物質與石墨烯或氧化石墨烯更容易密接的方

105-12-22

面而言，本發明中所用的矽烷偶合劑較佳為水解性基與反應性官能基的最短距離為 10 原子以內的矽烷偶合劑。例如於作為較佳的矽烷偶合劑而後述的 3-胺基丙基三甲氧基矽烷 ( $\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ) 的情形時，若以最短距離將作為水解性基的甲氧基矽烷的 Si 原子與作為反應性官能基的胺基的 N 原子之間連結，則可認為以碳原子 3 原子程度的距離而配置。

【0047】 考慮到該些方面，本發明中可較佳地使用的最短距離為 10 原子以內的矽烷偶合劑可列舉以下的矽烷偶合劑。

【0048】 具有乙烯基及烷氧基矽烷基的矽烷偶合劑可列舉：乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷。

【0049】 具有環氧基及烷氧基矽烷基的矽烷偶合劑可列舉：3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、具有異氰酸酯基及烷氧基矽烷基的 3-異氰酸酯丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷。

【0050】 具有胺基及烷氧基矽烷基的矽烷偶合劑可列舉：3-胺基

105-12-22

丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-(2-胺基乙基)胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷。具有胺基及烷氧基矽烷基的矽烷偶合劑可與活性物質表面的羥基及石墨烯或氧化石墨烯表面的含有氧原子的官能基兩者容易地形成牢固的鍵，故可尤佳地使用。

【0051】 活性物質的矽烷偶合劑處理是藉由使活性物質與矽烷偶合劑接觸而進行。另外，視需要較佳為使活性物質與矽烷偶合劑接觸後進行熱處理。藉由矽烷偶合劑處理，於活性物質與矽烷偶合劑之間形成含有矽氧烷鍵的化學鍵。即，將矽烷偶合劑的水解性基水解而產生矽烷醇基，於與活性物質表面的羥基之間形成氫鍵等相對較弱的鍵後，進行脫水縮合反應，形成牢固的矽氧烷鍵。

【0052】 為了高效率地進行脫水縮合反應，較佳為於使活性物質與矽烷偶合劑接觸後進行熱處理。熱處理的方法並無特別限定，只要使用可升溫至 80℃ 以上的乾燥機即可，例如將惰性烘箱(inert oven)升溫至 80℃ 以上後，投入試樣，進行 40 分鐘左右的加熱，藉此進行脫水縮合反應。另外，於欲更均勻且大量地進行處理的情形時，例如亦可使用批次式回轉爐(rotary kiln)等。

【0053】 使活性物質與矽烷偶合劑接觸的方法較佳為將兩者混合。混合的方法並無特別限定，可列舉將矽烷偶合劑直接與活性物質混合、或使矽烷偶合劑預先溶解於醇等溶劑中後與活性物質

105-12-22

混合的方法。用以進行混合的設備較佳為可施加剪切力的裝置，例如可列舉行星式混合機 (planetary mixer)、菲爾米 (Filmix) (註冊商標) (譜萊密克司 (Primix) 公司)、自轉公轉混合機、行星球磨機等。另外，混合以外的方法亦可使用以下方法：藉由對活性物質噴霧溶解有矽烷偶合劑的溶液，而使活性物質與矽烷偶合劑接觸。

● 【0054】 繼而，將經矽烷偶合劑處理的活性物質與石墨烯或氧化石墨烯混合。

● 【0055】 於使用氧化石墨烯的情形時，氧化石墨烯的氧化度較佳為 0.3 以上且 1.3 以下。氧化度高的情況下，有於極性溶劑中因官能基彼此的排斥而於極性溶劑中的分散性亦提高，凝聚變少而薄薄地被覆的傾向。另一方面，為了可於以氧化石墨烯被覆活性物質後，藉由後述加熱而僅將氧化石墨烯還原，氧化度更佳為 0.8 以下。

● 【0056】 用以進行混合的設備可使用與將活性物質與矽烷偶合劑混合時所例示的設備相同的設備。藉由與石墨烯或氧化石墨烯混合，而於矽烷偶合劑的殘餘的矽烷醇基、與石墨烯或氧化石墨烯表面的羥基之間形成矽氧烷鍵。另外，矽烷偶合劑的反應性基與石墨烯或氧化石墨烯表面的含有氧原子的官能基形成牢固的化學鍵。

● 【0057】 混合時的石墨烯或氧化石墨烯較佳為預先分散於溶劑中，混合時的溶劑較佳為 NMP 及水。

【0058】 於使用溶劑的情形時，其後藉由利用噴霧的轉動流動塗佈法、噴霧塗佈（spray coat）法、及過濾·乾燥等將溶劑去除，藉此可獲得表面上固定有氧化石墨烯的活性物質粒子。

【0059】 於與氧化石墨烯混合的情形時，較佳為於混合步驟後更包括將氧化石墨烯還原的還原步驟。關於還原條件，較佳為於所使用的活性物質不劣化的條件下進行還原，於無法將石墨烯充分還原的條件下， $\pi$  電子共軛結構未恢復而導電性降低。另一方面，於還原過強的情形時，活性物質自身被還原，引起電容的劣化。

【0060】 具體的還原條件可列舉：利用加熱的還原（熱還原）、利用光照射的還原（光還原）、及化學方式還原（化學還原）。熱還原中，較佳為於空氣中於 180℃ 以上且 300℃ 以下、進而佳為 200℃ 以上且 250℃ 以下進行還原。光還原中，於照射白色光的情形時，光的照射時間較佳為幾毫秒～幾十毫秒。化學還原中，例如較佳為使用肼（hydrazine）、二硫亞磺酸鈉於 1 分鐘以內進行還原處理。

【0061】 相對於正極活性物質 100 重量份，正極中的石墨烯或氧化石墨烯的添加量較佳為 0.1 重量份以上且 5 重量份以下。若低於 0.1 重量份，則有正極活性物質表面的電子傳導性降低的傾向。另一方面，若超過 5 重量份，則石墨烯或氧化石墨烯有凝聚傾向，有厚厚地附著於正極活性物質的部分增加而導致離子傳導性降低的傾向。相對於正極活性物質 100 重量份，正極中的石墨烯或氧化石墨烯的添加量更佳為 0.5 重量份以上且 3.0 重量份以下，進而

105-12-22

佳為 0.5 重量份以上且 1.5 重量份以下。於正極活性物質中添加石墨烯或氧化石墨烯時，石墨烯或氧化石墨烯可保持粉末狀態而添加，就提高石墨烯或氧化石墨烯的分散性的觀點而言，較佳為以分散液的狀態添加。

【0062】 另外，導電助劑較佳為與石墨烯以外的導電助劑組合。石墨烯以外的導電助劑較佳為具有高的電子傳導性。此種導電助劑較佳為石墨、碳纖維、碳黑、乙炔黑、碳奈米纖維等碳材料、銅、鎳、鋁或銀等金屬材料或該些材料的混合物的粉末或纖維等。具有三維形狀的乙炔黑或纖維形狀的碳奈米纖維使電極的厚度方向的導電性提高，故更佳。

【0063】 關於本發明的鋰離子二次電池用正極，可於所述以外的步驟並無特別限定的情況下進行製造。典型例可列舉以下方法：除了正極活性物質、石墨烯及矽烷偶合劑以外，進而視需要與黏結劑及溶劑混合，製備含有矽烷偶合劑的鋰離子二次電池用正極糊（以下有時簡稱為「正極糊」），將該正極糊塗佈於集電體上後加以乾燥。

【0064】 黏結劑可使用作為合劑層中所含的黏結劑所述的黏結劑，該些黏結劑亦能以兩種以上的混合物的形式使用。黏結劑若過少則黏結強度變弱，若過多則電阻變大，故相對於正極活性物質，黏結劑的含量較佳為 0.50 重量%以上，更佳為 0.75 重量%以上。另外，相對於正極活性物質，較佳為 5.0 重量%以下，更佳為 1.5 重量%以下。

105-12-22

【0065】 溶劑可使用 N-甲基吡咯啉酮 (NMP)、 $\gamma$ -丁內酯、水、二甲基乙醯胺等。藉由將如此所製備的正極糊塗佈於集電體上，其後加以乾燥，可製作鋰離子二次電池用正極。乾燥的主要目的為去除溶劑，但於該階段中亦可能引起由未反應的矽烷偶合劑的矽烷醇基、與石墨烯表面的官能基之間的脫水縮合反應所致的矽氧烷鍵的形成。

【0066】 < 石墨烯-正極活性物質複合體粒子 >

本發明的其他態樣為石墨烯-正極活性物質複合體粒子(以下有時簡稱為「複合體粒子」)，其是鋰離子二次電池用正極活性物質與石墨烯經複合化而成的石墨烯-正極活性物質複合體粒子，且該石墨烯-正極活性物質複合體粒子的藉由 X 射線光電子光譜分析所測定的、構成矽氧烷鍵的矽相對於所有元素之存在比為 0.4 原子%以上。

【0067】 藉由 X 射線光電子光譜分析檢測到構成矽氧烷鍵的矽為 0.4 原子%以上啟示了於複合體粒子中正極活性物質與石墨烯經由矽氧烷鍵而鍵結。另外，所謂「經複合化」，是指石墨烯與正極活性物質結合而被覆正極活性物質表面。

【0068】 正極活性物質及石墨烯可使用與鋰離子二次電池用正極的說明中記載的正極活性物質及石墨烯相同的正極活性物質及石墨烯。另外，X 射線光電子光譜分析是依照對將鋰離子二次電池用正極的合劑層剝離所得的粉末進行的情形而進行。各元素比的較佳值等依照鋰離子二次電池用正極的說明。

105-12-22

【0069】 為了使製作時的分散狀態及被覆狀態良好，本發明的複合體粒子亦可更含有黏結劑。黏結劑可使用與鋰離子二次電池用正極的說明中記載的黏結劑相同的黏結劑。

【0070】 本發明的複合體粒子的一例可藉由本發明的石墨烯-正極活性物質複合體粒子的製造方法而製作。即，可藉由依序包括以下步驟的石墨烯-正極活性物質複合體粒子的製造方法而製作：對鋰離子二次電池用正極活性物質進行矽烷偶合劑處理的步驟；以及使經矽烷偶合劑處理的鋰離子二次電池用正極活性物質與石墨烯或氧化石墨烯複合化的步驟。

【0071】 對鋰離子二次電池用正極活性物質進行矽烷偶合劑處理的步驟可與所述鋰離子二次電池用正極的製造方法中說明的情形完全同樣地進行。藉由矽烷偶合劑處理，鋰離子二次電池用正極活性物質與矽烷偶合劑藉由矽氧烷鍵而鍵結。

【0072】 繼而，將經矽烷偶合劑處理的鋰離子二次電池用正極活性物質與石墨烯或氧化石墨烯複合化。與石墨烯或氧化石墨烯的複合化例如可藉由乾式的機械化學（mechanochemical）法、利用濕式噴霧的轉動流動塗佈法、噴霧塗佈（spray coat）法、及過濾乾燥而進行。進行複合化的石墨烯可保持粉末狀態而添加，就分散性的方面而言，較佳為以分散液的狀態而添加。

【0073】 藉由與石墨烯或氧化石墨烯複合化，而於矽烷偶合劑的殘餘的矽烷醇基、與石墨烯或氧化石墨烯表面的羥基之間形成矽氧烷鍵。另外，矽烷偶合劑的反應性基與石墨烯表面的含有氧原

105-12-22

子的官能基形成牢固的化學鍵。

【0074】 與氧化石墨烯複合化的情形較佳為更包括將氧化石墨烯還原的還原步驟。關於還原條件，較佳為於所使用的正極活性物質不劣化的條件下進行還原，於無法將石墨烯充分還原的條件下， $\pi$  電子共軛結構未恢復而導電性降低。另一方面，於還原過強的情形時，正極活性物質自身被還原，引起電容的劣化。還原方法可列舉利用加熱的還原（熱還原）、利用光照射的還原（光還原）、及化學方式還原（化學還原）。

【0075】 作為一例，於使用作為三元系正極活性物質的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  的情形時，於熱還原中，較佳為於空氣中於  $180^\circ\text{C}$  以上且  $300^\circ\text{C}$  以下進行還原，進而佳為於空氣中於  $200^\circ\text{C}$  以上且  $250^\circ\text{C}$  以下進行還原。光還原中，於照射白色光的情形時，光的照射時間較佳為幾毫秒～幾十毫秒。化學還原中，例如較佳為使用肼、二硫亞磺酸鈉於 1 分鐘以內進行還原處理。藉由在所述條件下進行還原，而獲得石墨烯-正極活性物質複合體粒子。

【0076】 藉由將此種石墨烯-正極活性物質複合體粒子、與視需要的黏結劑及溶劑混合，而製備鋰離子二次電池用正極糊，將該正極糊塗佈於集電體上後加以乾燥，藉此可製作鋰離子二次電池用正極。

#### [實施例]

【0077】 作為用以實施發明的形態，以下列舉實施例對本發明加以詳細說明，但本發明不受以下的實施例的限定，可於不變更其

105-12-22

主旨的範圍內適當變更而實施。

【0078】 [測定例 1：石墨烯的比表面積的測定]

石墨烯的比表面積是使用全自動比表面積測定裝置 HM 模型 (HM Model) -1210 (麥克索布 (Macisorb) 公司製造) 來測定。測定原理是設定為 BET 流動法 (一點法)，脫氣條件是設定為  $100^{\circ}\text{C} \times 180$  分鐘。

【0079】 [測定例 2：放電電容的測定]

將所製作的鈕扣電池 (coin cell) 設置於充放電試驗機 (東洋系統 (Toyo System) 公司製造的托斯卡特 (TOSCAT) -3100) 中，以  $0.1\text{ C}$  ( $0.19\text{ mA/cm}^2$ ) 的電流密度進行恆定電流充電直至  $4.3\text{ V}$  (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )，其後以維持  $4.3\text{ V}$  的方式進行恆定電壓充電。恆定電壓充電的結束電流為  $0.01\text{ C}$ 。其後，以  $0.1\text{ C}$  ( $0.19\text{ mA/cm}^2$ ) 的恆定電流進行放電直至  $3.0\text{ V}$  (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )，求出  $0.1\text{ C}$  放電電容。進而，將充電電流密度固定於  $1\text{ C}$  ( $1.9\text{ mA/cm}^2$ )，其他充電條件設定為與  $0.1\text{ C}$  充電時相同，求出以放電電流密度為  $1\text{ C}$  ( $1.9\text{ mA/cm}^2$ )、及  $5\text{ C}$  ( $9.5\text{ mA/cm}^2$ ) 的電流密度進行放電時的放電電容。將  $5\text{ C}$  的放電電容相對於  $0.1\text{ C}$  的放電電容之比 ( $5\text{C}/0.1\text{C}$ ) 作為高輸出特性。

【0080】 [測定例 3：X 射線光電子測定]

各樣本的 X 射線光電子測定是使用昆特拉 (Quantera) SXM (費 (PHI) 公司製造)) 來測定。激發 X 射線為單色 (monochromatic)  $\text{Al K}\alpha_{1,2}$  線 ( $1486.6\text{ eV}$ )，X 射線徑為  $200\text{ }\mu\text{m}$ ，

105-12-22

光電子脫出角度為  $45^\circ$ 。根據基於碳原子的 C1s 光譜（窄掃描）的 282 eV~296 eV 的面積與基於氧原子的 O1s 光譜（窄掃描）的 526 eV~538 eV 的面積之比求出 O/C 比。另外，根據基於矽原子的 Si2p 光譜（窄掃描）的 100 eV~107 eV 的面積與基於碳原子的 C1s 光譜（窄掃描）的 282 eV~296 eV 的面積之比求出 Si/C 比。根據基於氮原子的 N1s 光譜（窄掃描）的 396 eV~406 eV 的面積與基於碳原子的 C1s 光譜（窄掃描）的 282 eV~296 eV 的面積之比求出 N/C 比。進而，根據基於鋰原子的 Li1s 光譜（窄掃描）的 45 eV~80 eV 的面積與基於碳原子的 C1s 光譜（窄掃描）的 282 eV~296 eV 的面積之比求出 Li/C 比。

**【0081】 [製備例 1：石墨烯分散液的製備 1]**

將 1500 目的天然石墨粉末（上海一帆石墨有限公司）作為原料，於冰浴中的 10 g 的天然石墨粉末中加入 220 ml 的 98%濃硫酸、5 g 的硝酸鈉、30 g 的高錳酸鉀，機械攪拌 1 小時，將混合液的溫度保持於  $20^\circ\text{C}$  以下。將該混合液自冰浴中取出，於  $35^\circ\text{C}$  水浴中攪拌反應 4 小時，其後加入 500 ml 離子交換水而獲得懸濁液，使該懸濁液於  $90^\circ\text{C}$  下進一步進行 15 分鐘反應。最後加入 600 ml 的離子交換水及 50 ml 的過氧化氫，進行 5 分鐘反應，獲得氧化石墨烯分散液。趁熱將其過濾，以稀鹽酸溶液清洗金屬離子，以離子交換水清洗酸，反覆清洗直至 pH 值成為 7 而製作氧化石墨烯凝膠。所製作的氧化石墨烯凝膠的氧原子相對於碳原子之元素組成比為 0.53。以離子交換水將所製作的氧化石墨烯凝膠稀釋至濃

105-12-22

度 30 mg/ml，利用超音波清洗機處理 30 分鐘，獲得均勻的氧化石墨烯分散液。

【0082】 將 20 ml 的所得的氧化石墨烯分散液與 0.3 g 的多巴胺鹽酸鹽混合，利用菲爾米 (Filmix) (註冊商標) 30-30 型 (譜萊密克司 (Primix) 公司) 以旋轉速度 40 m/s (剪切速度：每秒 40000) 進行 60 秒處理。處理後將氧化石墨烯分散液稀釋至 5 mg/ml，於 20 ml 的分散液中加入 0.3 g 的二硫亞磺酸鈉，將還原反應時間設定為 1 小時、還原反應溫度設定為室溫 40°C 而進行反應，於過濾、水洗、乾燥後獲得石墨烯粉末。

【0083】 依據測定例 1 所測定的比表面積為 180 m<sup>2</sup>/g，依據測定例 3 所測定的 O/C 比為 0.11。於所得的石墨烯粉末中添加 NMP，使用菲爾米 (Filmix) (譜萊密克司 (Primix) 公司，30-30 型) 進行混合，獲得固體成分濃度 2.5% 的石墨烯分散液。

【0084】 [製備例 2：石墨烯分散液的製備 2]

利用製備例 1 中記載的方法獲得石墨烯粉末後，使用惰性烘箱 (大和化學 (Yamato Chemical) 公司製造，DN411I) 對粉末於 200°C 下進行 5 小時熱處理。

【0085】 依據測定例 1 所測定的比表面積為 150 m<sup>2</sup>/g，依據測定例 3 所測定的 O/C 比為 0.05。於所得的石墨烯粉末中添加 NMP，使用菲爾米 (Filmix) (註冊商標) 30-30 型 (譜萊密克司 (Primix) 公司) 進行混合，獲得固體成分濃度 2.5% 的石墨烯分散液。

【0086】 [製備例 3：氧化石墨烯分散液的製備 1]

105-12-22

於[製備例 1]中，對表面處理後的氧化石墨烯分散液利用菲爾米 (Filmix) (註冊商標) 30-30 型 (譜萊密克司 (Primix) 公司) 以旋轉速度 40 m/s (剪切速度：每秒 40000) 進行 60 秒處理。稀釋至 5 mg/ml，獲得固體成分濃度 0.5% 的氧化石墨烯分散液。

**【0087】 [實施例 1]**

對 3 g 的正極活性物質  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  (優美科 (Umicore) 公司製造，中值徑 20  $\mu\text{m}$  的造粒體) 添加 30 mg 的矽烷偶合劑胺基丙基三乙氧基矽烷 (信越矽酮 (Shinetsu Silicone) 公司製造，KBE-903)，利用自轉公轉混合機 (新基 (Thinky) 公司製造，ARE-310) 以 2000 RPM 的轉速混合 5 分鐘。其後利用經升溫至 80°C 的惰性烘箱 (大和化學 (Yamato Chemical) 公司製造，DN411I) 進行 40 分鐘熱處理後，添加 3.6 g (以固體成分計為 90 mg) 的製備例 1 的石墨烯分散液，利用自轉公轉混合機以 2000 RPM 的轉速混合 5 分鐘。進而，添加 1.875 g 的 8% 的聚偏二氟乙烯 NMP 溶液 (PVDF) (吳羽化學工業 (股) 製造，KF1000)，進而添加 510 mg 的作為溶劑的 NMP，利用自轉公轉混合機以 2000 RPM 的轉速混合 5 分鐘而製備正極糊。最終的正極糊的組成比為活性物質：矽烷偶合劑：石墨烯：聚偏二氟乙烯 = 100 : 1 : 3 : 5。

**【0088】** 繼而，使用間隙 (gap) 200  $\mu\text{m}$  的刮刀 (doctor blade) 將該正極糊塗佈於成為集電體的厚度 20  $\mu\text{m}$  的鋁箔 (日本製箔公司製造) 之上，於 80°C 下乾燥 30 分鐘後，利用油壓式壓製機以 20 kg·f/cm<sup>2</sup> 的壓力進行壓製。其後，利用  $\phi 16\text{mm}$  的衝頭 (punch)

105-12-22

與鋁箔一起衝壓。利用玻璃管烘箱 (glass tube oven) 將衝壓所得的正極於 120℃ 下真空乾燥 3 小時。所得正極的合劑層的重量為 25 mg, 合劑層的厚度為 40  $\mu\text{m}$ 。將正極的表面的 SEM 觀察像示於圖 2 中。

【0089】 確認到所得的正極的溫度降低至室溫後，將該正極保持放入至玻璃管中的狀態 (真空狀態) 而搬送至 Ar 手套箱 (美和製作所公司製造) 內，於 Ar 環境下開放。製作使用金屬鋰作為相對電極、使用 200  $\mu\text{L}$  的  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$  (富山藥品 (股) 製造，LI-糊 1 (LI-PASTE1)) 作為電解液的鈕扣形模型電池，藉由測定例 2 中記載的方法來測定放電電容及高輸出特性。

【0090】 進而，將測定後的鈕扣形模型電池於 Ar 手套箱內解體，以碳酸二甲酯清洗正極，於 Ar 手套箱的側箱內進行 1 小時真空乾燥後，使用鏟子將合劑層自鋁箔上刮落。利用測定例 3 中記載的方法對刮落的合劑層的粉末進行 X 射線光電子光譜分析。結果觀察到構成矽氧烷鍵的矽為 0.8 原子%。另外，Si/C 比為 0.012，N/C 比為 0.031，Li/C 比為 0.023。

【0091】 [實施例 2]

添加 1.8 g (以固體成分計為 45 mg) 的石墨烯分散液後，添加 45 mg 的乙炔黑 (電器化學工業公司製造)，利用自轉公轉混合機以 2000 RPM 的轉速混合 5 分鐘，繼而添加 1.875 g 的 8% 的聚偏二氟乙烯 NMP 溶液，除此以外，利用與實施例 1 相同的方法製備正極糊。最終的正極糊的組成比為活性物質：矽烷偶合劑：石

105-12-22

墨烯：乙炔黑：聚偏二氟乙烯＝100：1：1.5：1.5：5。除了使用該正極糊以外，與實施例 1 同樣地製作正極及模型電池。

**【0092】 [實施例 3]**

添加 1.8 g（以固體成分計為 45 mg）的石墨烯分散液後，添加 45 mg 的 VGCF（註冊商標）（昭和電工公司製造），利用自轉公轉混合機以 2000 RPM 的轉速混合 5 分鐘，繼而添加 1.875 g 的 8%的聚偏二氟乙烯 NMP 溶液，除此以外，利用與實施例 1 相同的方法製備正極糊。最終的正極糊的組成比為活性物質：矽烷偶合劑：石墨烯：VGCF：聚偏二氟乙烯＝100：1：1.5：1.5：5。除了使用該正極糊以外，與實施例 1 同樣地製作正極及模型電池。

**【0093】 [實施例 4]**

添加 1.8 g（以固體成分計為 45 mg）的石墨烯分散液，且添加 0.938 g 的 8%的聚偏二氟乙烯 NMP 溶液，除此以外，與實施例 1 同樣地製備正極糊。最終的正極糊的組成比為活性物質：矽烷偶合劑：石墨烯：聚偏二氟乙烯＝100：1：1.5：1.5。除了使用該正極糊以外，與實施例 1 同樣地製作正極及模型電池。

**【0094】 [實施例 5]**

除了將所使用的矽烷偶合劑變更為 N-丙基三乙氧基矽烷（信越矽酮（Shinetsu Silicone）公司製造，KBE-3030）以外，利用與實施例 1 相同的方法製備正極糊。除了使用該正極糊以外，與實施例 1 同樣地製作正極及模型電池。

**【0095】 [實施例 6]**

105-12-22

除了將石墨烯分散液的添加量變更為 3.0 g (以固體成分計為 75 mg) 以外，與實施例 1 同樣地製備正極糊。最終的正極糊的組成比為活性物質：矽烷偶合劑：石墨烯：聚偏二氟乙烯 = 100 : 1 : 5 : 5。除了使用該正極糊以外，與實施例 1 同樣地製作正極及模型電池。

**【0096】 [實施例 7]**

除了將所使用的正極活性物質變更為  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  (中值徑 10  $\mu\text{m}$  的造粒體) 以外，利用與實施例 1 相同的方法製備正極糊。除了使用該正極糊以外，與實施例 1 同樣地製作正極及模型電池。

**【0097】 [實施例 8]**

除了使用製備例 2 的石墨烯分散液代替製備例 1 的石墨烯分散液以外，利用與實施例 1 相同的方法製備正極糊。除了使用該正極糊以外，與實施例 1 同樣地製作正極及模型電池。

**【0098】 [實施例 9]**

除了將所使用的正極活性物質變更為  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (中值徑 10  $\mu\text{m}$  的造粒體) 以外，利用與實施例 1 相同的方法製備正極糊。除了使用該正極糊以外，與實施例 1 同樣地製作正極及模型電池。

**【0099】 [實施例 10]**

除了將所使用的正極活性物質變更為並非造粒體的尖晶石型結構的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (中值徑 5  $\mu\text{m}$ ) 以外，利用與實施例 1 相同的方

105-12-22

法製備正極糊。除了使用該正極糊以外，與實施例 1 同樣地製作正極及模型電池。

【0100】 [實施例 11]

除了將所使用的矽烷偶合劑變更為 3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷（東京化成工業公司製造，產品編碼 I0556）以外，利用與實施例 1 相同的方法製備正極糊。除了使用該正極糊以外，與實施例 1 同樣地製作正極及模型電池。

【0101】 [實施例 12]

對 50 g 的正極活性物質  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ （優美科（Umicore）公司製造，中值徑 20  $\mu\text{m}$  的造粒體）添加 0.5 g 的矽烷偶合劑胺基丙基三乙氧基矽烷（信越矽酮（Shinetsu Silicone）公司製造，KBE-903），利用自轉公轉混合機（新基（Thinky）公司製造，ARE-310）以 2000 RPM 的轉速混合 5 分鐘。其後利用經升溫至 80℃ 的惰性烘箱（大和化學（Yamato Chemical）公司製造，DN411I）進行 40 分鐘熱處理後，添加 300 g（以固體成分計為 1.5 g）的製備例 3 的氧化石墨烯分散液，利用菲爾米（Filmix）（註冊商標）30-30 型（譜萊密克司（Primix）公司）以旋轉速度 40 m/s（剪切速度：每秒 40000）進行 60 秒處理。藉由噴霧乾燥器（spray dryer）（藤崎電機公司製造，MDL-015MGC）將所得的漿料複合化，獲得氧化石墨烯-正極活性物質複合體粒子。噴霧乾燥器的噴嘴氣壓是設定為 0.5 MPa，送液速度是設定為 10 g/min，入口溫度是設定為 250℃，出口溫度是設定為 160℃。

105-12-22

【0102】 將所得的氧化石墨烯-正極活性物質複合體粒子於空氣中於溫度 300℃ 下加熱 5 小時，藉此將氧化石墨烯還原（熱還原），製作石墨烯-正極活性物質複合體粒子。利用測定例 3 中記載的方法對所得的石墨烯-正極活性物質複合體粒子進行 X 射線光電子光譜分析。其後，對 3.12 g 的石墨烯-正極活性物質複合體粒子添加 1.875 g 的 8% 的聚偏二氟乙烯 NMP 溶液（PVDF）（吳羽化學工業（股）製造，KF1000），進而添加 510 mg 的作為溶劑的 NMP，利用自轉公轉混合機以 2000 RPM 的轉速混合 5 分鐘而製備正極糊。最終的正極糊的組成比為活性物質：矽烷偶合劑：石墨烯：聚偏二氟乙烯 = 100：1：3：5。使用該正極糊，與實施例 1 同樣地製作模型電池。

【0103】 [實施例 13]

於實施例 12 中，將氧化石墨烯-正極活性物質複合體粒子於空氣中於溫度 250℃ 下加熱 5 小時，藉此製作石墨烯-正極活性物質複合體粒子，除此以外，利用與實施例 12 相同的方法製備正極糊。除了使用該正極糊以外，與實施例 12 同樣地製作正極及模型電池。

【0104】 [實施例 14]

於實施例 12 中，對氧化石墨烯-正極活性物質複合體粒子照射 3000 微秒的 950 mJ/cm<sup>2</sup> 的白色脈衝光，藉此將氧化石墨烯還原（光還原），製作石墨烯-正極活性物質複合體粒子，除此以外，利用與實施例 12 相同的方法製備正極糊。除了使用該正極糊以

105-12-22

外，與實施例 12 同樣地製作正極及模型電池。

【0105】 [實施例 15]

對 50 g 的正極活性物質  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  (優美科 (Umicore) 公司製造，中值徑 20  $\mu\text{m}$  的造粒體) 添加 0.5 g 的矽烷偶合劑胺基丙基三乙氧基矽烷 (信越矽酮 (Shinetsu Silicone) 公司製造，KBE-903)，利用自轉公轉混合機 (新基 (Thinky) 公司製造，ARE-310) 以 2000 RPM 的轉速混合 5 分鐘。其後利用經升溫至 80°C 的惰性烘箱 (大和化學 (Yamato Chemical) 公司製造，DN411I) 進行 40 分鐘熱處理後，添加 60 g (以固體成分計為 1.5 g) 的製備例 1 的石墨烯分散液，利用自轉公轉混合機以 2000 RPM 的轉速混合 5 分鐘。其後，進而添加 50 g 的 NMP，利用菲爾米 (Filmix) (註冊商標) 30-30 型 (譜萊密克司 (Primix) 公司) 以旋轉速度 40 m/s (剪切速度：每秒 40000) 進行 60 秒處理。藉由噴霧乾燥器 (藤崎電機公司製造，MDL-015MGC) 將所得的漿料複合化，獲得石墨烯-正極活性物質複合體粒子。噴霧乾燥器的噴嘴氣壓是設定為 0.5 MPa，送液速度是設定為 10 g/min，入口溫度是設定為 250°C，出口溫度是設定為 160°C。

【0106】 利用測定例 3 中記載的方法對所得的石墨烯-正極活性物質複合體粒子進行 X 射線光電子光譜分析。其後，對 3.12 g 的石墨烯-正極活性物質複合體粒子添加 1.875 g 的 8% 的聚偏二氟乙烯 NMP 溶液 (PVDF) (吳羽化學工業 (股) 製造，KF1000)，進而添加 510 mg 的作為溶劑的 NMP，利用自轉公轉混合機以 2000

105-12-22

RPM 的轉速混合 5 分鐘而製備正極糊。最終的正極糊的組成比為活性物質：矽烷偶合劑：石墨烯：聚偏二氟乙烯 = 100 : 1 : 3 : 5。使用該正極糊與實施例 1 同樣地製作模型電池。

**【0107】 [比較例 1]**

除了不添加胺基丙基三乙氧基矽烷以外，與實施例 1 同樣地製備正極糊。最終的正極糊的組成比為活性物質：石墨烯：聚偏二氟乙烯 = 100 : 3 : 5。除了使用該正極糊以外，與實施例 1 同樣地製作正極及模型電池。將所得的正極的表面的 SEM 觀察像示於圖 3 中。

**【0108】 [比較例 2]**

除了將胺基丙基三乙氧基矽烷的添加量變更為 0.2 重量%以外，利用與實施例 1 相同的方法製備正極糊。最終的正極糊的組成比為活性物質：矽烷偶合劑：石墨烯：聚偏二氟乙烯 = 100 : 0.2 : 3 : 5。使用該正極糊與實施例 1 同樣地製作模型電池。

**【0109】 [比較例 3]**

除了將石墨烯變更為乙炔黑以外，利用與實施例 1 相同的方法製備正極糊。最終的正極糊的組成比為活性物質：矽烷偶合劑：乙炔黑：聚偏二氟乙烯 = 100 : 1 : 3 : 5。使用該正極糊與實施例 1 同樣地製作模型電池。

**【0110】 [比較例 4]**

除了使用 N-辛基胺（東京化成工業公司製造，產品編碼 O0045）代替矽烷偶合劑胺基丙基三乙氧基矽烷以外，利用與實施

105-12-22

例 1 相同的方法製備正極糊。最終的正極糊的組成比為活性物質：  
N-辛基胺：石墨烯：聚偏二氟乙烯 = 100：1：3：5。使用該正極  
糊與實施例 1 同樣地製作模型電池。

【0111】 [比較例 5]

除了將所使用的正極活性物質變更為  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  (中  
值徑 10  $\mu\text{m}$  的造粒體)、將石墨烯變更為乙炔黑以外，利用與實施  
例 1 相同的方法製備正極糊。除了使用該正極糊以外，與實施例 1  
同樣地製作正極及模型電池。

【0112】 [比較例 6]

除了將所使用的正極活性物質變更為  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (中  
值徑 10  $\mu\text{m}$  的造粒體)、將石墨烯變更為乙炔黑以外，利用與實施  
例 1 相同的方法製備正極糊。除了使用該正極糊以外，與實施例 1  
同樣地製作正極及模型電池。

【0113】 [比較例 7]

除了將所使用的正極活性物質變更為並非造粒體的尖晶石型  
結構的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (中值徑 5  $\mu\text{m}$ )、將石墨烯變更為乙炔黑以外，利  
用與實施例 1 相同的方法製備正極糊。除了使用該正極糊以外，  
與實施例 1 同樣地製作正極及模型電池。

【0114】 [比較例 8]

於實施例 12 中，於製作造粒體前的漿料製備時將石墨烯分散  
液變更為乙炔黑，且變更為添加 100 g 的 NMP，除此以外，利用  
與實施例 12 相同的方法製作複合體粒子後，製備正極糊。除了使

105-12-22

用該正極糊以外，與實施例 12 同樣地製作正極及模型電池。

【0115】 將各實施例、比較例中製作的正極或複合體粒子的 X 射線光電子光譜分析結果及模型電池的放電電容示於表 1 中。另外，比較例 1 及比較例 4 的正極中的構成矽氧烷鍵的 Si 的原子%為裝置的檢測下限以下。

105-12-22

【0116】 [表 1]

|        | 構成矽氧烷鍵的 Si 的原子% | 相對於碳之元素比 (%)  |               |               | 放電電容 (mAh/g) |     |     |      | 高輸出特性<br>(5 C/0.1 C) |
|--------|-----------------|---------------|---------------|---------------|--------------|-----|-----|------|----------------------|
|        |                 | Si/C          | N/C           | Li/C          | 0.1 C        | 1 C | 5 C |      |                      |
| 實施例 1  | 0.8             | 0.012         | 0.031         | 0.023         | 166          | 148 | 109 | 0.66 |                      |
| 實施例 2  | 1.2             | 0.017         | 0.029         | 0.029         | 170          | 155 | 130 | 0.76 |                      |
| 實施例 3  | 1.1             | 0.017         | 0.031         | 0.046         | 171          | 159 | 135 | 0.79 |                      |
| 實施例 4  | 1.3             | 0.030         | 0.050         | 0.076         | 167          | 150 | 127 | 0.76 |                      |
| 實施例 5  | 1.0             | 0.015         | 0.010         | 0.025         | 164          | 130 | 90  | 0.55 |                      |
| 實施例 6  | 0.8             | 0.009         | 0.020         | 0.010         | 163          | 135 | 92  | 0.56 |                      |
| 實施例 7  | 0.8             | 0.012         | 0.029         | 0.022         | 173          | 160 | 145 | 0.84 |                      |
| 實施例 8  | 0.6             | 0.009         | 0.029         | 0.029         | 164          | 136 | 93  | 0.57 |                      |
| 實施例 9  | 1.0             | 0.015         | 0.030         | 0.024         | 186          | 170 | 145 | 0.78 |                      |
| 實施例 10 | 0.4             | 0.006         | 0.029         | 0.022         | 110          | 87  | 60  | 0.55 |                      |
| 實施例 11 | 0.7             | 0.010         | 0.028         | 0.027         | 165          | 140 | 98  | 0.59 |                      |
| 實施例 12 | 0.9             | 0.012 (0.013) | 0.026 (0.029) | 0.022 (0.025) | 158          | 142 | 102 | 0.61 |                      |
| 實施例 13 | 0.7             | 0.010         | 0.026         | 0.021         | 157          | 145 | 107 | 0.64 |                      |
| 實施例 14 | 0.8             | 0.013         | 0.029         | 0.032         | 155          | 143 | 105 | 0.63 |                      |
| 實施例 15 | 0.8 (0.9)       | 0.013 (0.016) | 0.036 (0.041) | 0.038 (0.043) | 170          | 155 | 130 | 0.76 |                      |
| 比較例 1  | -               | -             | 0.015         | 0.104         | 100          | 50  | 30  | 0.30 |                      |
| 比較例 2  | 0.2             | 0.005         | 0.018         | 0.018         | 105          | 53  | 35  | 0.33 |                      |
| 比較例 3  | 0.3             | 0.004         | 0.019         | 0.014         | 168          | 103 | 39  | 0.23 |                      |
| 比較例 4  | -               | -             | 0.060         | 0.011         | 97           | 45  | 23  | 0.24 |                      |
| 比較例 5  | 0.3             | 0.004         | 0.010         | 0.019         | 168          | 102 | 58  | 0.35 |                      |
| 比較例 6  | 0.2             | 0.003         | 0.011         | 0.018         | 185          | 110 | 60  | 0.32 |                      |
| 比較例 7  | 0.3             | 0.005         | 0.011         | 0.017         | 108          | 78  | 50  | 0.46 |                      |
| 比較例 8  | 0.2 (0.3)       | 0.003 (0.004) | 0.008 (0.009) | 0.014 (0.016) | 168          | 105 | 40  | 0.24 |                      |

※ ( ) 內為複合體粒子的測定值

※ 「-」 為檢測下限以下

105-12-22

【符號說明】

【0117】

無



## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 鋰離子二次電池用正極、石墨烯-正極活性物質  
複合體粒子及它們的製造方法以及鋰離子二次電池用正極糊

H01M4/13 (2010.01)

H01M4/62 (2006.01)

H01M10/0525 (2010.01)

## 【中文】

本發明的目的在於藉由提高正極活性物質表面的電子傳導及離子傳導性而獲得高電容、高輸出的鋰離子電池，本發明為一種鋰離子二次電池用正極，其具有含有鋰離子二次電池用正極活性物質及石墨烯的合劑層，並且所述合劑層的藉由 X 射線光電子光譜分析所測定的、構成矽氧烷鍵的矽相對於所有元素之存在比為 0.4 原子%以上。

【指定代表圖】 圖 2。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

105-12-22

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】一種鋰離子二次電池用正極，具有含有鋰離子二次電池用正極活性物質及石墨烯的合劑層，並且所述合劑層的藉由 X 射線光電子光譜分析所測定的、構成矽氧烷鍵的矽相對於所有元素之存在比為 0.4 原子%以上。

【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述的鋰離子二次電池用正極，其中所述合劑層的藉由 X 射線光電子光譜分析所測定的矽相對於碳之元素比（Si/C 比）為 0.010 以上且 0.030 以下。

【第3項】如申請專利範圍第 1 項所述的鋰離子二次電池用正極，其中所述合劑層的藉由 X 射線光電子光譜分析所測定的氮相對於碳之元素比（N/C 比）為 0.020 以上且 0.050 以下。

【第4項】如申請專利範圍第 1 項所述的鋰離子二次電池用正極，其中所述合劑層的藉由 X 射線光電子光譜分析所測定的鋰相對於碳之元素比（Li/C 比）為 0.020 以上且 0.090 以下。

【第5項】如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述的鋰離子二次電池用正極，其中所述鋰離子二次電池用正極活性物質為造粒體。

【第6項】如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述的鋰離子二次電池用正極，其中所述鋰離子二次電池用正極活性物質的粒徑為 20  $\mu\text{m}$  以下。

【第7項】如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述的鋰離子二次電池用正極，其中所述鋰離子二次電池用正極活性物質至少

105-12-22

含有鋰及鎳。

【第8項】如申請專利範圍第1項至第4項中任一項所述的鋰離子二次電池用正極，其中所述合劑層更含有乙炔黑或碳奈米纖維。

【第9項】一種鋰離子二次電池用正極的製造方法，依序包括以下步驟：

對鋰離子二次電池用正極活性物質進行矽烷偶合劑處理的步驟；以及

將經矽烷偶合劑處理的鋰離子二次電池用正極活性物質與石墨烯或氧化石墨烯混合的步驟。

【第10項】如申請專利範圍第9項所述的鋰離子二次電池用正極的製造方法，其中於將經矽烷偶合劑處理的鋰離子二次電池用正極活性物質與氧化石墨烯混合的步驟之後，更包括將所述氧化石墨烯還原的還原步驟。

【第11項】如申請專利範圍第9項或第10項所述的鋰離子二次電池用正極的製造方法，其中所述矽烷偶合劑為具有胺基及烷氧基矽烷基的化合物。

【第12項】一種石墨烯-正極活性物質複合體粒子，其為鋰離子二次電池用正極活性物質與石墨烯經複合化而成的複合體粒子，並且藉由X射線光電子光譜分析所測定的、構成矽氧烷鍵的矽相對於所有元素之存在比為0.4原子%以上。

【第13項】一種石墨烯-正極活性物質複合體粒子的製造方法，依序包括以下步驟：

105-12-22

對鋰離子二次電池用正極活性物質進行矽烷偶合劑處理的步驟；以及

將經矽烷偶合劑處理的鋰離子二次電池用正極活性物質與石墨烯或氧化石墨烯複合化的步驟。

【第14項】如申請專利範圍第 13 項所述的石墨烯-正極活性物質複合體粒子的製造方法，其中於將經矽烷偶合劑處理的鋰離子二次電池用正極活性物質與氧化石墨烯複合化的步驟之後，更包括將所述氧化石墨烯還原的還原步驟。

【第15項】一種鋰離子二次電池用正極糊，含有鋰離子二次電池用正極活性物質、石墨烯或氧化石墨烯及矽烷偶合劑。

【第16項】一種鋰離子二次電池用正極糊，含有如申請專利範圍第 12 項所述的石墨烯-正極活性物質複合體粒子。

【第17項】一種鋰離子二次電池用正極，含有如申請專利範圍第 12 項所述的石墨烯-正極活性物質複合體粒子。