



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201619052 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：104124382

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 28 日

(51)Int. Cl.：

C01B31/04 (2006.01)

H01M4/583 (2010.01)

H01M4/133 (2010.01)

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2014/07/29

南韓

10-2014-0096737

2015/07/24

南韓

10-2015-0105325

(71)申請人：L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：宋俊赫 SONG, JUN HYUK (KR)；金銀卿 KIM, EUN KYUNG (KR)；鄭東燮 JUNG, DONG-SUB (KR)；禹相昱 WOO, SANG WOOK (KR)；金睿利 KIM, YE RI (KR)；鄭周昊 CHUNG, JU HO (KR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：4 共 36 頁

(54)名稱

次級石墨粒子及包含彼之二次鋰電池

SECONDARY GRAPHITE PARTICLE AND SECONDARY LITHIUM BATTERY COMPRISING THE SAME

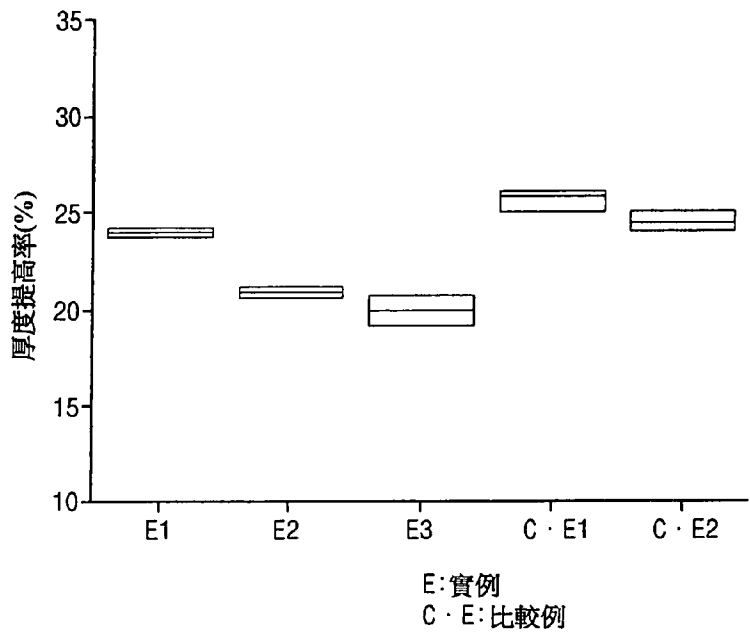
(57)摘要

本發明係關於次級石墨粒子(secondary graphite particle)，其包含具有極佳高容量和輸出特性的初始天然石墨粒子，該初始天然石墨粒子與循環特性和溶脹特性極佳的初始人造石墨粒子集合、結合或聚集，藉此具有優異的可軋製性(rollability)，此導致提高的密度；係關於使用該次級石墨粒子作為負極活性材料之負極；及係關於包含該負極的二次鋰電池。據此，包含如前述之次級石墨粒子作為負極活性材料之二次鋰電池具有增進的高速充電和放電能力、循環特性和溶脹特性。

The present disclosure relates to a secondary graphite particle comprising an initial natural graphite particle of excellent high capacity and output characteristic, aggregated, bonded or assembled with an initial artificial graphite particle of excellent cycle characteristic and swelling characteristic, thus having superior rollability that leads into increased density, a negative electrode using the secondary graphite particle as a negative electrode active material, and a secondary lithium battery comprising the negative electrode. Accordingly, the secondary lithium battery comprising the secondary graphite particle as described above as the negative electrode active material has an effect of enhanced high rate charging and discharging capability, cycle characteristic and swelling characteristic.

指定代表圖：

圖 1



發明摘要

※申請案號：104124382

※申請日：104 年 07 月 28 日

※IPC 分類：

C01B31/04(2006.01)
H01M4/583(2010.01)
H01M4/133(2010.01)
H01M10/052(2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

次級石墨粒子及包含彼之二次鋰電池

Secondary graphite particle and secondary lithium battery comprising the same

【中文】

本發明係關於次級石墨粒子(secondary graphite particle)，其包含具有極佳高容量和輸出特性的初始天然石墨粒子，該初始天然石墨粒子與循環特性和溶脹特性極佳的初始人造石墨粒子集合、結合或聚集，藉此具有優異的可軋製性(rollability)，此導致提高的密度；係關於使用該次級石墨粒子作為負極活性材料之負極；及係關於包含該負極的二次鋰電池。據此，包含如前述之次級石墨粒子作為負極活性材料之二次鋰電池具有增進的高速充電和放電能力、循環特性和溶脹特性。

【 英文 】

The present disclosure relates to a secondary graphite particle comprising an initial natural graphite particle of excellent high capacity and output characteristic, aggregated, bonded or assembled with an initial artificial graphite particle of excellent cycle characteristic and swelling characteristic, thus having superior rollability that leads into increased density, a negative electrode using the secondary graphite particle as a negative electrode active material, and a secondary lithium battery comprising the negative electrode. Accordingly, the secondary lithium battery comprising the secondary graphite particle as described above as the negative electrode active material has an effect of enhanced high rate charging and discharging capability, cycle characteristic and swelling characteristic.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

次級石墨粒子及包含彼之二次鋰電池

Secondary graphite particle and secondary lithium battery comprising the same

相關申請案之交互參照

[0001] 本申請案聲明 2014 年 7 月 29 日向韓國智慧財產局提出申請的韓國專利申請案第 10-2014-0096737 號及 2015 年 7 月 24 日向韓國智慧財產局提出申請的韓國專利申請案第 10-2015-0105325 號之權利和優先權，茲將該案全文以引用方式納入本文中。

【技術領域】

[0002] 本發明係關於次級石墨粒子 (secondary graphite particle)，其包含具有極佳高容量和輸出特性的初始天然石墨粒子，該初始天然石墨粒子與循環特性和溶脹特性極佳的初始人造石墨粒子集合、結合或聚集，藉此具有優異的可軋製性 (rollability)，此導致提高的密度，係關於使用該次級石墨粒子作為負極活性材料之負極，及係關於包含該負極的二次鋰電池。

【先前技術】

[0003] 隨著行動技術的進步和對於用於行動裝置的需求提高，對於二次電池作為能源的需求迅速提高。二次電池中，二次鋰電池由於其商業化，因為極佳的能量密度和電壓、長循環壽命、和低比例的自放電能力而被廣泛使用。

[0004] 此外，隨著環境考量提高和消費者對於電動載具和 / 或油電混合電動載具代替以石化燃料(如汽油載具或柴油載具，其為空氣污染的主要來源之一)運作的慣用載具的興趣提高，積極開發使用二次鋰電池作為電動載具和 / 或油電混合電動載具的驅動源。

[0005] 同時，“二次鋰電池”是指包括電極組的電池，該電池包括包含使得鋰離子插置 / 脫離之正極活性材料的正極、包含使得鋰離子插置 / 脫離之負極活性材料的負極和配置於正極和負極之間的微多孔分隔件，其中含有包含鋰離子的非水性電解質。

[0006] 二次鋰電池的正極活性材料包括過渡金屬氧化物，如鋰鈷氧化物(LiCoO_2)、鋰錳氧化物(LiMn_2O_4)或鋰-鎳氧化物(LiNiO_2)及部分的過渡金屬被其他過渡金屬取代的錯合氧化物。

[0007] 鋰金屬曾被用來作為負極活性材料，但在此情況中，形成樹枝狀物，造成電池短路和後續爆炸。據此，近來已經使用以碳為底的材料代替鋰金屬。

[0008] 作為二次鋰電池的負極活性材料之以碳為底的材料的例子包括晶狀碳(如天然石墨和人造石墨)和非晶

狀碳(如軟碳和硬碳)。

[0009] 非晶狀碳具有高容量的優點，但亦具有充電和放電程序中的不可逆性高的缺點。

[0010] 天然石墨，其為晶狀碳的例示實例，具有低成本、極佳的初容量和相對高的理論臨界容量，但因為其板狀形狀，所以當製成電極板時，天然石墨被指向壓平於電流收集器上，因此阻礙了電解質的浸滲，此伴隨高速充電 / 放電能力、使用壽命和循環能力的嚴重受損。

[0011] 欲針對上述問題，曾建議以機械方式將板狀天然石墨製成球狀使用，或與其他石墨混合。但是，在軋製期間內，石墨表面可能的破碎或芯外露會提高與電解質的副反應，此會損及循環特性或溶脹特性。欲彌補上述缺點，一些研究建議使用具有較佳循環特性和溶脹特性但容量略為減低的人造石墨。但是，基本上須使用人造石墨進行石墨化處理，且人造石墨亦具有缺點，如比天然石墨來得高的價格，對於含 PC 的電解質的耐受性低及輸出特性受損。

[0012] 有鑑於此，在搜尋具有優良軋製性(其可導致提高的密度)和優良的高比例充電和放電能力、循環特性和溶脹特性的負極活性材料時，本發明者藉集合、結合或聚集經非晶狀碳材料塗覆的初始天然石墨粒子和初始人造石墨粒子而製得次級石墨粒子，並藉由證實使用所製得的次級石墨粒子作為負極活性材料之二次鋰電池展現優良的高速充電和放電容量、循環特性和溶脹特性而完成本發

明。

【發明內容】

所欲解決技術問題

[0013] 本發明的一個目的係提出次級石墨粒子，其具有優良的軋製性(此可導致提高的密度)，其藉由集合、結合或聚集經非晶狀碳材料塗覆之具有高容量和極佳輸出特性的初始天然石墨粒子和具有極佳循環特性和溶脹特性的初始集人造石墨而製得。

[0014] 本發明的另一目的係提出用於二次鋰電池的負極，其中包含上述次級石墨粒子的負極活性材料漿料施於電流收集器上。

[0015] 本發明的又另一目的係提出二次鋰電池，其包含負極、正極和配置於該負極和該正極之間的分隔件及電解質，其具有極佳的高速充電和放電能力、循環特性和溶脹特性。

解決問題之技術手段

[0016] 欲達到上述目的，本發明提出一種次級石墨粒子，其由經非晶狀碳材料塗覆的初始天然石墨粒子和初始人造石墨粒子集合、結合或聚集而成，其中，藉 X-射線粉末繞射，初始天然石墨粒子的微晶在 a-軸方向的尺寸在 45nm 至 55nm 的範圍內，而初始天然石墨粒子在 c-軸方向的尺寸在 25nm 至 35nm 的範圍內，且初始人造石墨

粒子的微晶在 a-軸方向的尺寸在 35nm 至 45nm 的範圍內，而初始人造石墨粒子的微晶在 c-軸方向的尺寸在 15nm 至 30nm 的範圍內。

[0017] 此外，本發明提出一種用於二次鋰電池之負極，其中包含次級石墨粒子的負極活性材料漿料施加在電流收集器上。

[0018] 此外，本發明提出一種二次鋰電池，其包含用於二次電池的負極和正極；配置於該正極和該負極之間的分隔件，及電解質。

功效

[0019] 根據本發明，次級石墨粒子包含展現高容量和高輸出特性但相對較低的循環特性和溶脹特性的初始天然石墨，此初始天然石墨與展現高循環特性和溶脹特性的初始人造石墨集合、結合或聚集，並因此而不僅能展現初始天然石墨的高容量和高輸出特性，同時也能展現初始人造石墨的高循環特性和溶脹特性。

[0020] 此外，存在於次級石墨粒子中的微珠可提供較高的軋製性並因此而提供高密度。

[0021] 據此，包含次級石墨粒子作為負極活性材料的二次鋰電池具有增進的高速充電和放電能力、循環特性和溶脹特性之效果。

【圖式簡單說明】

[0022] 此說明書中的以下附圖用以舉例說明本發明的較佳實施態樣，並用以有助於瞭解本發明之範圍與本發明的上述內容之關聯性。因此，應理解本發明不限於這些圖所示的內容。

[0023] 圖 1 係根據本發明之例示實施態樣，基於材料，比較硬幣形半電池的溶脹特性。

[0024] 圖 2 係根據本發明之例示實施態樣，比較硬幣形半電池的容量特性的結果之圖示。

[0025] 圖 3 係根據本發明之例示實施態樣，比較單電池之輸入 / 輸出特性的結果之圖示。

[0026] 圖 4 係根據本發明之例示實施態樣，基於熱處理溫度，比較硬幣形半電池之溶脹特性的結果之圖示。

【實施方式】

[0027] 下文中，將更詳細地描述本發明，以有助於瞭解本發明。

[0028] 本申請案之說明書和申請專利範圍中所用的語詞和字彙不限於一般或字典意義，而是應基於本發明者能夠適當地界定語詞的概念以最佳地解釋本發明，被視為與本發明之技術精神相符的意義和概念。

[0029] 本發明提出一種次級石墨粒子，其包含經非晶狀碳材料塗覆之具有高容量和極佳的輸出特性的初始天然石墨材料，該初始天然石墨材料與具有極佳循環特性和溶脹特性的初始人造石墨粒子集合、結合或聚集，藉此具

有優良的可軋製性，此導致提高的密度並可有利地作為二次鋰電池的負極材料。

[0030] 根據本發明的例示實施態樣，次級石墨粒子處於經非晶狀碳材料塗覆的初始天然石墨粒子與初始人造石墨粒子集合、結合或聚集的形式，其中，藉 X-射線粉末繞射，初始天然石墨粒子的微晶在 a-軸方向的尺寸(La)在 45nm 至 55nm 的範圍內，而微晶在 c-軸方向的尺寸(Lc)在 25nm 至 35nm 的範圍內，且初始人造石墨粒子的微晶在 a-軸方向的尺寸在 35nm 至 45nm 的範圍內，而初始人造石墨粒子的微晶在 c-軸方向的尺寸在 15nm 至 30nm 的範圍內。

[0031] 文中所用語詞“初始粒子”是指自彼形成另一粒子類型的原始粒子，其中，數個初始粒子可被集合、結合或聚集成二次粒子。

[0032] 文中所用語詞“二次粒子”是指物理上可區分之較大尺寸的粒子，其由個別初始粒子之集合、結合或聚集形成。

[0033] 文中所用語詞“X-射線粉末繞射”是指粉末態的粒子(如，初始天然石墨粒子、初始人造石墨粒子或次級石墨粒子)進行的 X-射線繞射(XRD)。

[0034] 文中所用語詞“X-射線電極繞射”是指以製成電極狀態的粒子(如，初始天然石墨粒子、初始人造石墨粒子或次級石墨粒子)進行的 X-射線繞射(XRD)。

[0035] 文中所用語詞“初始粒子之聚集”是指初始粒

子藉自主或人工集結或集成數個初始粒子之聚集物而製成二次粒子形式，且此語詞可以與具有相同意義的語詞(如“集合”或“結合”)交替使用。

[0036] 根據本發明之例示實施態樣，“經非晶狀碳材料塗覆的初始天然石墨粒子”是指板形式的初始天然石墨粒子具有非晶狀碳材料黏附或包覆於其表面上，且以非晶狀碳材料黏附或包覆初始天然石墨粒子表面的方法未特別限制於任何特定方法，而是可利用一般已知的方法。例如，製法可含括將非晶狀碳材料先質黏附或包覆於板狀初始天然石墨粒子，之後進行熱處理。

[0037] 特定言之，用於製法，板狀初始天然石墨粒子可以混入或浸滲於非晶狀碳材料中並於 500°C 至 1500°C 的溫度範圍內加熱，其中非晶狀碳材料先質材料可為選自自石油衍生的重質油和瀝青油中之一或多者。即，非晶狀碳材料可衍生自選自自石油衍生的重質油和瀝青油中之一或多者。

[0038] 非晶狀碳材料的塗覆量可超過 0%，但不超過 30%，此可以以下的等式 1 計算。當非晶狀碳材料以上述範圍塗覆時，或更特定言之，以 1%至 5%的範圍塗覆時，由於隨著經塗覆的碳量的提高，可減少石墨邊緣平面的不可逆性，所以可增進具有以上者作為負極活性材料之二次鋰電池的特性。反之，當非晶狀碳材料的塗覆量超過 30%時，相較於天然石墨，非晶狀碳材料的量過度提高，此情況中，使用相同的負極活性材料的二次鋰電池之充電和放

電不足，且由於用於在充電期間內將鋰插置於負極的絕對空間量減少，所以二次電池的容量會降低。

[等式 1]

$$\text{塗覆量(\%)} = \frac{\text{非晶狀碳材料的重量}}{\text{經非晶狀碳材料塗覆之初始天然石墨粒子的重量}} \times 100$$

[0039] 黏附或包覆於初始天然石墨粒子表面上的非晶狀碳材料之存在可抑制經非晶狀碳材料塗覆的初始天然石墨粒子在軋製期間內變形，並防止初始天然石墨粒子和下文將描述的電解質直接接觸，藉此抑制介於初始天然石墨粒子和電解質之間的反應並增進包含彼作為負極活性材的二次鋰電池的循環特性。

[0040] 此外，當所具有的平均粒徑低於較大平均粒徑(15 μm 至 20 μm)之球型天然石墨的初始天然石墨粒子之表面經非晶狀碳材料塗覆時，塗層可用以承受初始天然石墨粒子芯的溶脹現象，微觀觀之，即，具有上述者作為負極活性材料的二次鋰電池可具有增進的初始溶脹特性。

[0041] 此外，經非晶狀碳材料塗覆的初始天然石墨粒子可具有高晶度。此晶度可藉 X-射線繞射定出特徵。特定言之，測定經非晶狀碳材料塗覆的粉末狀初始天然石墨粒子的結果為，微晶在 a-軸方向的尺寸 La 在 45nm 至 55nm 的範圍內，而微晶在 c-軸方向的尺寸 Lc 在 25nm 至 35nm 的範圍內。此外，藉 X-射線繞射，(002)平面的 d-間隔 d₀₀₂ 在 0.3355nm 至 0.3365nm 的範圍內，藉 X-射線電

極繞射，該初始天然石墨粒子的(002)平面和(110)平面具有 550 至 650 的峰強度比 I_{002}/I_{110} ，及(004)平面和(110)平面具有 25 至 35 的峰強度比 I_{004}/I_{110} 。

[0042] 經非晶狀碳材料塗覆的初始天然石墨粒子展現極佳的容量特性，此因前述晶狀特性(如微晶在 a-軸方向中的尺寸、微晶在 c-軸方向中的尺寸、d-間隔和 / 或峰強度比)所致。

[0043] 文中，定出晶度的各自 X-射線繞射分析指標係使用 X-射線繞射儀，即，Bruker D4 Endeavor 以 Cu-K α 射線測定，其經 Topas 3 擬合程式進行數值校正。使用高純度矽作為測定的內標準品。計算係根據 Japan Society for the Promotion of Science Act (藉 17th Council, Japan Society for the Promotion of Science 建立)進行。

[0044] 此外，經非晶狀碳材料塗覆的初始天然石墨粒子的容量範圍由 355mAh/g 至 365mAh/g。文中所用"容量"是指使用初始天然石墨粒子作為負極活性材料製得的二次鋰電池(半電池)的放電能力。

[0045] 經非晶狀碳材料塗覆的初始天然石墨粒子的平均粒徑範圍可由 2 μm 至 10 μm ，使用在此範圍內的平均粒徑，可提供極佳的迅速充電性或循環特性。

[0046] 根據本發明之例示實施態樣，初始人造石墨粒子可為板形粒子，其藉由於介於 500°C 和 3000°C 的溫度範圍內加熱焦炭衍生的重質油、石油衍生的重質油、焦油、瀝青和 / 或焦炭而製得。

[0047] 較佳地，初始人造石墨粒子可藉由加熱選自由下列所組成的群組中之一或多者：針狀焦炭、鑲嵌焦炭 (mosaic coke) 和煤焦炭瀝青，而製得。即，初始人造石墨粒子可為針狀焦炭初始人造石墨粒子、鑲嵌焦炭初始人造石墨和煤焦油瀝青初始人造石墨粒子中之一或多者，且可較佳地為鑲嵌焦炭初始人造石墨粒子和煤焦炭瀝青初始人造石墨粒子中之一或多者。

[0048] 煤焦油瀝青人造石墨可為中孔-碳微珠 (MCMB) 型人造石墨。

[0049] 此外，初始人造石墨粒子可具有高晶度。晶度可藉 X-射線繞射分析指標定出特徵。特定言之，測定粉末態初始人造石墨粒子的結果中，微晶在 a-軸方向的尺寸 L_a 在 35nm 至 45nm 的範圍內，而微晶在 c-軸方向的尺寸 L_c 在 15nm 至 30nm 的範圍內。此外，藉 X-射線繞射，初始天然石墨粒子的 (002) 平面具有由 0.3365nm 至 0.3380nm 的 d-間隔 d_{002} 。此外，藉 X-射線電極繞射，(002) 平面和 (110) 平面具有由 50 至 150 的峰強度比 I_{002}/I_{110} ，且 (004) 平面和 (110) 平面具有由 5 至 15 的峰強度比 I_{004}/I_{110} 。文中，X-射線繞射分析指標可藉與前述相同的方法測定。

[0050] 由上述微晶特性 (如，微晶在 a-軸方向的尺寸、微晶在 c-軸方向的尺寸，d-間隔和 / 或峰強度比) 結果，初始人造石墨粒子展現極佳的容量特性和 c-軸方向的高溶脹特性。

[0051] 初始人造石墨粒子的容量範圍可由 320 mAh/g 至 340 mAh/g。文中所用"容量"是指使用初始人造石墨粒子作為負極活性材料製得的二次鋰電池(半電池)的放電能力。

[0052] 初始人造石墨粒子的平均粒徑範圍可由 2 μm 至 10 μm ，且可等於或小於經非晶狀碳材料塗覆的初始天然石墨粒子。平均粒徑在上述範圍中時，可提供優異的迅速充電性或循環特性。

[0053] 根據本發明，次級石墨粒子包含經非晶狀碳材料塗覆的初始天然石墨粒子和初始人造石墨粒子，特定言之，經非晶狀碳材料塗覆的初始天然石墨粒子經與初始人造石墨粒子集合、結合或聚集成一個籠狀物可形成彼。文中，次級石墨粒子可包括經非晶狀碳材料塗覆的初始天然石墨粒子和初始人造石墨粒子，其重量比為 3:7 至 7:3 (經非晶狀碳材料塗覆的初始天然石墨粒子：初始人造石墨粒子 = 7:3 至 3:7)。較佳地，此重量比可為 4:6 至 6:4。

[0054] 用於集合、結合或聚集經非晶狀碳材料塗覆的初始天然石墨粒子和初始人造石墨粒子之方法未限於任何特定例子，但可利用一般已知方法。例如，次級石墨粒子可藉由混合非均相的初始粒子和黏合劑、觸媒等，及之後藉熱處理集合、結合或聚集非均相的初始粒子而製得。

[0055] 特定言之，次級石墨粒子可藉由將經非晶狀碳材料塗覆的初始天然石墨粒子、初始人造石墨粒子、黏合劑和觸媒混入在氮或氬氣氛中的真空反應器中，並於

1000℃至 2800℃加熱而製得。於上述溫度範圍之熱處理可移除觸媒，藉此在最終的次級石墨粒子中形成微孔。據此，所得次級石墨粒子具有明顯低的缺點和高晶度。即，於低於 1000℃的溫度加熱無法提供成功的石墨化結果，此將阻礙展現高容量，而低於 2800℃，溶脹特性受損。據此，可能的話，熱處理較佳地於 1000℃至 2800℃的範圍內進行。

[0056] 次級石墨粒子的總孔體積範圍可由 $3\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $30\text{cm}^3/\text{g}$ ，比表面積的範圍可由 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $10\text{m}^2/\text{g}$ 。據此，使用具有此比表面積和 / 或孔體積的次級石墨粒子之二次鋰電池可確保負極具有更多孔洞的結構，藉此可提供增進的輸入和輸出特性及增進的溶脹特性，或增進的充電和放電能力特性。

[0057] 黏合劑可使用，例如，石油、煤、人造瀝青、焦油之類，雖未特別限於此。

[0058] 觸媒可使用碳化物、氧化物或氮化物，如矽、鐵、鎳、鈦、硼等，其用量以 100 重量%初始粒子和黏合劑總重計為 1 重量%至 50 重量%，但未特定限於此。

[0059] 此外，根據本發明之次級石墨粒子可以較佳地為縱橫比範圍由 1 至 1.5 的球形。若負極係以具有縱橫比超出上述範圍的次級石墨粒子之負極活性材料製得時，會發生問題(如發生電流收集器的變形、加長或破裂)，因此而損及活性材料層的高密度。此外，當次級石墨粒子的縱橫比明顯偏離球形(即，在上述範圍外)時，在 c-軸方向

的指向提高，此損及具有該次級石墨粒子作為負極活性材料之二次鋰電池的溶脹特性。此外，以包含此次級石墨粒子之負極活性材料製得的負極會對大孔分佈造成負面影響，此亦將自然地導致具有次級石墨粒子之二次鋰電池之受損的輸入和輸出特性。

[0060] 次級石墨粒子的平均粒徑範圍可由 $10\ \mu\text{m}$ 至 $30\ \mu\text{m}$ ，(002)平面和(110)平面的峰強度比 I_{002}/I_{110} 可在 200 至 400 的範圍，(004)平面和(110)平面的峰強度比 I_{004}/I_{110} 可在 10 至 25 的範圍內。此峰強度比可藉與前述相同方式進行的 X-射線繞射得到。

[0061] 根據本發明，次級石墨粒子包含經非晶狀碳材料塗覆之高容量和高輸出的初始天然石墨粒子及高循環特性和極佳的溶脹特性之初始人造石墨粒子，因此不僅展現高容量和高輸出特性，亦展現極佳的循環特性。此外，使用此次級石墨粒子作為負極活性材料時，存在於此次級石墨粒子中的微孔可作為緩衝物，相較於包含非均相石墨之簡單混合物的負極活性材料，其因此可提供較強的軋製性，在相當強軋製期間內耐得住變形或分解，結果，提供高密度活性材料層。

[0062] 如前述者，根據本發明之次級石墨粒子可含括於用於二次電池的負極活性材料中，製備負極活性材料之方法彙整如下。

[0063] 首先，製備次級石墨粒子之方法可包括下列程序：藉由混合非晶狀碳材料先質和初始天然石墨粒子及

加熱彼以製備經非晶狀碳材料塗覆的初始天然石墨粒子；藉由在 500°C 至 3000°C 將選自由煤衍生的重質油、石油衍生的重質油、焦油、瀝青和焦炭所組成之群組中之一或多者加熱成粉末狀態，將初始人造石墨粒子加以石墨化；混合經非晶狀碳材料塗覆的初始天然石墨粒子、初始人造石墨粒子，黏合劑和觸媒；及於 1000°C 至 2800°C 加熱。

[0064] 同時，製備包含根據本發明的次級石墨粒子之負極活性材料之方法不僅限於任何特定例子，而是可施用其他方法。一個例子中，製備次級石墨粒子之方法之步驟包括：藉混合初始天然石墨粒子和軟碳粒子，聚集二次粒子；及藉由在 3000 至 3200°C 加熱，將該聚集的二次粒子石墨化成粉末狀態。

[0065] 換言之，藉以上例示的兩種方法製得之包含次級石墨粒子之負極活性材料可展現極佳的容量性質，此因構成材料(即，經非晶狀碳材料塗覆的初始天然石墨粒子和初始人造石墨粒子、及前述次級石墨粒子)的晶狀特性之故，因此而能夠提供具有增進的溶脹特性之二次電池。

[0066] 此外，本發明提出用於二次電池的負極，其中含有用於二次鋰電池的次級石墨粒子之負極活性材料漿料施加於電流收集器上。

[0067] 根據本發明之例示實施態樣，負極可藉由將包含次級石墨粒子的負極活性材料施加於負極電流收集器上，乾燥和軋製彼而製得。

[0068] 負極電流收集器通常具有由 3 μm 至 500 μm 的厚度範圍，未特別限制類型，只要其展現高導電性，未引發相關電池中之化學變化即可。例如，銅、不鏽鋼、鋁、鎳、鈦、經煅燒的碳、或表面經碳處理的鋁或不鏽鋼、鎳、鈦、或銀可作為電極電流收集器。

[0069] 在次級石墨粒子中添加添加劑(如黏合劑、導電劑、填料等)並混合彼等可製得負極活性材料。此外，在有機材料混合期間內，另添加分散劑。

[0070] 黏合劑係有助於次級石墨粒子與導電劑黏合及與正極收集器黏合的成分，以次級石墨粒子總重為 100 重量%計，其添加量通常是 1 重量%至 30 重量%。可以使用此技術一般已知的黏合劑，例子包括選自由以下所組成之群組中之一或更多者或二或更多者之混合物：聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVBF-co-HEP)、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、羧甲基纖維素(CMC)、澱粉、羧丙基纖維素、再生的纖維素、聚乙烯基吡咯啉酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酸、乙烯-丙烯-二烯單體(EPDM)、磺化的 EPDM、苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)和氟橡膠，且特定言之，羧甲基纖維素(CMC)和苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)之混合物。

[0071] 以次級石墨粒子總重為 100 重量%計，導電劑的添加量通常是 0.05 重量%至 5 重量%。未特別限制導電劑，只要其展現導電性且不會引發與電池的其他元素之副反應即可。例如，石墨，如天然石墨或人造石墨；碳黑，

如碳黑(super-p)、乙炔黑、科琴碳黑(ketjen black)、槽黑(channel black)、爐黑、燈黑、和熱碳黑(thermal black)；導電性纖維，如碳纖維或金屬纖維；金屬粉末，如氟化碳、鋁或鎳粉；導電性鬚狀物，如氧化鋅或鈦酸鉀；導電性金屬氧化物，如氧化鈦；或導電性材料，如聚伸苯基衍生物，可作為導電劑。

[0072] 填料係用以抑制電極膨脹的成分，使用填料與否可視須要決定。未特別限制填料類型，以要其為不會引發相關電池中之化學變化的纖維材料即可。例如，以烯烴為底的聚合物，如聚乙烯或聚丙烯；或纖維材料，如玻璃纖維或碳纖維，可作為填料。

[0073] 分散劑(分散液)不限於任何特定例子，但例如，可為異丙醇、N-甲基吡咯啉酮(NMP)、或丙酮。

[0074] 未特別限制施用方法，但可以使用此技術習知的方法進行，例如，藉由將負極活性材料分佈於負極電流收集器上及之後使用刮刀等使其均勻地分散。此外，可使用方法(如模鑄、間歇塗覆或網版印刷)進行此施用。

[0075] 未特別限制乾燥方法，但可在 50℃ 至 200℃ 真空爐中進行 1 天。

[0076] 此外，本發明提出二次鋰電池，其包括正極、負極、配置於該正極和該負極之間的分隔件，及電解質。

[0077] 根據本發明之例示實施態樣，二次鋰電池包括經施以負極活性材料(包含次級石墨粒子，其係藉經非

晶狀碳材料塗覆的初始天然石墨粒子與初始人造石墨粒子集合、結合或聚集而形成)的負極、正極、配置於該負極和該正極之間的分隔件；及電解質。

[0078] 正極可藉由將正極活性材料施用於正極電流收集器的一個上表面上並使其乾燥而製得，其中正極活性材料可含有添加劑，如黏合劑、導電劑、填料和分散劑。

[0079] 正極電流收集器可與前述負極電流收集器相同，或含括於其中。

[0080] 正極所用添加劑(如黏合劑、導電劑、填料或分散劑)可以與製備前述負極所用者相同，或可含括於其中。

[0081] 在可以無限制地使用任何已知的正極活性材料的同時，正極活性材料的例子可為包含鋰插置材料作為主要成分之化合物，如層狀化合物，如鋰鈷氧化物(LiCoO_2)或鋰鎳氧化物(LiNiO_2)、或經一或多種過渡金屬取代的化合物；鋰錳氧化物(LiMnO_2)；鋰銅氧化物(Li_2CuO_2)；氧化鈮；當場鋰化的氧化鎳；鋰錳錯合氧化物、二硫化合物或藉彼等之組合而形成的錯合氧化物。

[0082] 分隔件可具有高離子穿透性和機械強度的隔電薄膜，且通常具有在 $0.01\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ 範圍內的孔徑和 $5\ \mu\text{m}$ 至 $300\ \mu\text{m}$ 範圍內的厚度。用於此分隔器，多孔聚合物膜，例如，自聚烯烴聚合物(如乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯／丁烯共聚物、乙烯／己烯共聚物、和乙烯／甲基丙烯酸酯共聚物)製的多孔聚合物膜可以單獨使用或以

層合物使用。或者，可以使用常見的多孔非梭織物，例如，具有高熔點的玻璃纖維、聚對酞酸乙二酯纖維製的非梭織物之類。但是，分隔器的類型不限於這些例子。

[0083] 此外，電解質可包括有機溶劑和電解質中常用的鋰鹽，但未特定地限於此。

[0084] 鋰鹽的負離子可為選自由以下所組成之群組中之一或多者： F^- 、 Cl^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3CO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 SCN^- 和 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 。

[0085] 有機溶劑可為選自由以下者所組成之群組中之至少一者：碳酸丙二酯、碳酸乙二酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸乙酯甲酯、碳酸甲酯丙酯、碳酸二丙酯、二甲亞砜、乙腈、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、碳酸乙烯酯、環丁砜(sulfolane)、 γ -丁內酯、亞硫酸丙二酯、和四氫呋喃。

[0086] 特別地，在以碳酸酯系的有機溶劑中，可以較佳地使用碳酸乙二酯和碳酸丙二酯(其為環狀碳酸酯)，此因彼等為高黏度並具有高介電常數並因此而有效地在電解質中解離的鋰鹽的有機溶劑之故。更佳地，此環狀碳酸酯、碳酸二乙酯和低黏度和低介電常數的直鏈碳酸酯(如和碳酸二甲酯)可以適當比混合，而使得電解質具有高導

電性。

[0087] 此外，電解質可以另包括吡啶、磷酸三乙酯、三乙醇胺、環狀醚、乙二胺、n-乙二醇二甲醚、六磷酸三鹽胺、硝基苯衍生物、硫、醌亞胺染料(quinoneimine dye)、N-經取代的噁唑啉酮、N,N-經取代的 2-四氫咪唑酮、乙二醇二烷基醚、銨鹽、吡咯、2-甲氧基乙醇、三氯鋁等，此視需要而定，以改良充電和放電特性、阻燃性等。一些情況中，電解質可以另包括含鹵素的溶劑，如四氯化碳或三氟乙烯，以達到不可燃性；二氧化碳氣體以改良高溫儲存特性；或碳酸氟乙二酯(FEC)、丙烯磺(PRS)、碳酸氟丙二酯(FPC)之類。

[0088] 藉由形成分隔件配置於正極和負極之間的電極組，之後將電極組插入圓筒或角形電池殼中及之後注入電解質，可製得根據本發明之二次鋰電池。或者，藉由以電解質浸滲電極組，之後層合電極組，及之後將所得產物插入電池殼中並密封該殼，可製得電池。

[0089] 本發明中所用的電池殼可為此技術中基本上使用者中之任何者。根據電池之使用，未特別限制電池殼的外形，但可為，例如，使用罐的圓筒形、角形、似袋型或似硬幣形。

[0090] 根據本發明之鋰二次電池不僅可用於作為用於小裝置的電源之電池組，亦可作為包含數個電池組的中至大型電池模組中的單元電池。中至大型裝置的適當例子包括，但不限於，電動載具、油電混合電動載具、插置式

油電混合電動載具、電力儲存系統等。

[0091] 實例

[0092] 下文中，將使用以下實例和實驗例，更詳細地描述本發明。但是，以下實例和實驗例僅用以例示說明本發明，因此，本發明之範圍不限於這些實例。

[0093] 製備例 1

[0094] 製得混合物，包括 50 重量%經非晶狀碳材料塗覆的初始天然石墨粒子(其中在 a-軸方向的微晶尺寸是 50nm，在 c-軸方向的微晶尺寸是 30 nm，(002)平面的 d-間隔 d_{002} 是 0.3360nm，粒徑是 5 μm)(塗覆量：2%)，和 50 重量%初始人造石墨粒子(其中在 a-軸方向的微晶尺寸是 30nm，在 c-軸方向的微晶尺寸是 20nm，(002)平面的 d-間隔 d_{002} 是 0.3370nm，粒徑是 5 μm)。此混合物之後添加黏合劑和觸媒，並於 2800°C 在氬氣氛下加熱。結果，製得次級石墨粒子。使用焦炭人造石墨作為初始人造石墨粒子。

[0095] 混合 96 重量%製得的次級石墨粒子與 1 重量%碳黑導電劑、1.5 重量%羧甲基纖維素(CMC)和 1.5 重量%苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)，製得負極活性材料漿料，之後施用於銅箔上至 150 μm 厚度。軋製和乾燥之後，製得負極。

[0096] 製備例 2

[0097] 參考製備例 1，以與前述幾乎相同的方法製備次級石墨粒子和負極，但使用鑲嵌的人造石墨作為初始人造石墨粒子。

[0098] 製備例 3

[0099] 參考製備例 1，以與前述幾乎相同的方法製備次級石墨粒子和負極，但使用 MCMB 型人造石墨作為初始人造石墨粒子。

[0100] 比較用製備例 1

[0101] 參考製備例 1，以與前述幾乎相同的方法製備負極，但使用重量比為 5:5 之經非晶狀碳材料塗覆的天然石墨和人造石墨之混合物代替次級石墨粒子。

[0102] 比較用製備例 2

[0103] 參考製備例 1，以與前述幾乎相同的方法製備次級石墨粒子和負極，但製備具有複數初始人造石墨粒子的次級石墨粒子(單一材料)代替經非晶狀碳材料塗覆的初始天然石墨粒子。

[0104] 製備例 4

[0105] 參考製備例 1，以與前述幾乎相同的方法製備次級石墨粒子和負極，但設定於 2500℃ 加熱。

[0106] 比較用製備例 3

[0107] 參考製備例 1，以與前述幾乎相同的方法製備次級石墨粒子和負極，但設定於 800℃ 加熱。

[0108] 比較用製備例 4

[0109] 參考製備例 1，以與前述幾乎相同的方法製備次級石墨粒子和負極，但設定於 3000℃ 加熱。

[0110] 實例 1

[0111] 1)硬幣形半電池之製備

[0112] 在切出相對電極(鋰金屬箔片作為相對電極)和製備例 1-1 製得的負極並植入硬幣形之後，注入有 2 重量 % 氯乙烯(VC)溶於其中的 1mol/LiPF₆ 碳酸酯電解質以形成硬幣型半電池。

[0113] 2)單電池之製備

[0114] 混合 96 重量 %LiCoO₂、2 重量 %碳黑和 2 重量 %聚偏二氟乙烯製得的正極活性材料漿料作為正極活性材料，進一步添加 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)並加以混合，藉由將所製得的正極活性材料漿料施用於鋁箔至 130 μm 厚度，並進行軋製和乾燥，製得正極。

[0115] 在正極和製備例 1 製得的負極切至 34cm² 的尺寸之後，注入有 2 重量 % 氯乙烯(VC)溶於其中的

1mol/LiPF₆ 碳酸酯電解質以形成聚合物電池型單電池。

[0116] 實例 2

[0117] 以與前述實例 1-1 相同的方式製得硬幣型半電池和單電池，但差別在於使用製備例 2 製得的負極作為負極。

[0118] 實例 3

[0119] 以與前述實例 1-1 相同的方式製得硬幣型半電池和單電池，但差別在於使用製備例 3 製得的負極作為負極。

[0120] 比較例 1

[0121] 以與前述實例 1-1 相同的方式製得硬幣型半電池和單電池，但差別在於使用比較用製備例 1 製得的負極作為負極。

[0122] 比較例 2

[0123] 以與前述實例 1-1 相同的方式製得硬幣型半電池和單電池，但差別在於使用比較用製備例 2 製得的負極作為負極。

[0124] 實例 4

[0125] 以與前述實例 1-1 相同的方式製得硬幣型半

電池和單電池，但差別在於使用製備例 4 製得的負極作為負極。

[0126] 比較例 3

[0127] 以與前述實例 1-1 相同的方式製得硬幣型半電池和單電池，但差別在於使用比較用製備例 3 製得的負極作為負極。

[0128] 比較例 4

[0129] 以與前述實例 1-1 相同的方式製得硬幣型半電池和單電池，但差別在於使用比較用製備例 4 製得的負極作為負極。

[0130] 實驗例 1：基於材料，評估溶脹特性

[0131] 比較和分析實例 1 至 3 及比較例 1 和 2 製得的硬幣型半電池之溶脹特性。以即時厚度測定設備測定各電池的厚度。其結果示於圖 1。

[0132] 如圖 1 所示者，觀察發現，整體上，相較於比較例 1 和 2 的硬幣型半電池，以包含根據本發明之次級石墨粒子作為其負極活性材料的負極製造之實例 1 至 3 的硬幣型半電池展現優良的溶脹特性。

[0133] 特別地，在人造石墨中，相較於比較例 1 的硬幣型半電池(其使用混合初始粒子的簡單方法)或比較例 2 的硬幣型半電池(其使用以複數均相初始人造石墨粒子製

備的次級石墨粒子)，使用鑲嵌的人造石墨之實例 2 的硬幣型半電池和使用 MCMB 型人造石墨之實例 3 的硬幣型半電池展現明顯增進的溶脹特性。

[0134] 實驗例 2：基於加熱溫度，評估溶脹特性

[0135] 比較和分析實例 4 及比較例 3 和 4 製得的硬幣型半電池之溶脹特性。以即時厚度測定設備測定各電池的厚度。其結果示於圖 4。

[0136] 如圖 4 所示者，觀察發現，整體上，相較於比較例 3 和 4 的硬幣型半電池，以包含根據本發明之次級石墨粒子作為其負極活性材料的負極製造之實例 4 的硬幣型半電池展現較高的溶脹特性。

[0137] 即，證實熱處理設定於由 1000℃ 至 2800℃ 的約略溫度範圍得到較佳的溶脹特性，在此溫度範圍以外，溶脹特性受損。

[0138] 實驗例 3：容量特性評估

[0139] 比較和分析實例 1 至 3 及比較例 1 和 2 製得之硬幣型半電池的容量特性。

[0140] 各電池於 25℃，以 0.1C 的速率藉 CC/CV 充電，及藉 CC 以 0.1C 的速率放電至 1.5V 之後，測定充電和放電能力。基於相同者，分析充電和放電效能及放電速率特性。其結果示於圖 2。

[0141] 如圖 2 所示，觀察發現，整體上，相對於比

較例 1 和 2 之硬幣型半電池，以包含根據本發明之次級石墨粒子作為其負極活性材料的負極製造之實例 1 至 3 的硬幣型半電池展現略高或類似的容量特性。

[0142] 實驗例 4：循環特性評估

[0143] 比較和分析實例 1 至 3 及比較例 1 和 2 製得之單電池的輸入和輸出特性。

[0144] 各個單電池於 25 °C 依照 0.2C/0.2C，0.2C/0.5C，0.2C/1.0C，0.2C/2.0C 的充電和放電條件重複充電和放電，基於充電-放電比分析容量維持率。其結果示於圖 3。

[0145] 如圖 3 所示，觀察發現，整體上，相較於比較例 1 和 2 的單電池，以包含根據本發明之次級石墨粒子作為其負極活性材料的負極製造之製得之實例 1 至 3 的單電池展現更高的容量維持率。

申請專利範圍

1. 一種負極活性材料，其包含：

次級石墨粒子，其由經非晶狀碳材料塗覆的初始天然石墨粒子和初始人造石墨粒子聚集而成，

其中，藉 X-射線粉末繞射，初始天然石墨粒子的微晶在 a-軸方向的尺寸在 45nm 至 55nm 的範圍內，而初始天然石墨粒子在 c-軸方向的尺寸在 25nm 至 35nm 的範圍內，

且初始人造石墨粒子的微晶在 a-軸方向的尺寸在 35nm 至 45nm 的範圍內，而初始人造石墨粒子的微晶在 c-軸方向的尺寸在 15nm 至 30nm 的範圍內。

2. 如申請專利範圍第 1 項之負極活性材料，其中該次級石墨粒子具有 3 至 30 cm^3/g 的總孔隙體積。

3. 如申請專利範圍第 1 項之負極活性材料，其中該次級石墨粒子具有由 1 至 10 m^2/g 的比表面積。

4. 如申請專利範圍第 1 項之負極活性材料，其中該初始天然石墨粒子具有由 355 至 365 mAh/g 的容量。

5. 如申請專利範圍第 1 項之負極活性材料，其中藉 X-射線粉末繞射，該初始天然石墨粒子的(002)平面具有由 0.3355nm 至 0.3365nm 的 d-間隔 d_{002} 。

6. 如申請專利範圍第 1 項之負極活性材料，其中藉 X-射線電極繞射，該初始天然石墨粒子的(002)平面和(110)平面具有 550 至 650 的峰強度比 I_{002}/I_{110} ，及(004)平面和(110)平面具有 25 至 35 的峰強度比 I_{004}/I_{110} 。

7. 如申請專利範圍第 1 項之負極活性材料，其中該初始天然石墨粒子具有由 2 至 10 μm 的平均粒徑。

8. 如申請專利範圍第 1 項之負極活性材料，其中該人造石墨係選自由下列所組成的群組中之一或多者：針狀焦炭人造石墨、鑲嵌焦炭(mosaic coke)人造石墨、和中孔碳微珠(MCMB)型人造石墨。

9. 如申請專利範圍第 1 項之負極活性材料，其中該人造石墨係選自由下列所組成的群組中之一或多者：鑲嵌焦炭人造石墨和 MCMB 型人造石墨。

10. 如申請專利範圍第 1 項之負極活性材料，其中初始人造石墨粒子具有由 320 至 340 mAh/g 的容量。

11. 如申請專利範圍第 1 項之負極活性材料，其中藉 X-射線粉末繞射，該初始人造石墨粒子的(002)平面具有 0.3365 至 0.3380nm 的 d-間隔 d_{002} 。

12. 如申請專利範圍第 1 項之負極活性材料，其中藉 X-射線電極繞射，該初始人造石墨粒子的(002)平面和(110)平面具有 50 至 150 的峰強度比 I_{002}/I_{110} ，及(004)平面和(110)平面具有 5 至 15 的峰強度比 I_{004}/I_{110} 。

13. 如申請專利範圍第 1 項之負極活性材料，其中該初始人造石墨粒子具有由 2 至 10 μm 的平均粒徑。

14. 如申請專利範圍第 1 項之負極活性材料，其中該次級石墨粒子具有由 10 至 30 μm 的平均粒徑。

15. 如申請專利範圍第 1 項之負極活性材料，其中該次級石墨粒子具有由 1 至 1.5 的縱橫比。

16. 如申請專利範圍第 1 項之負極活性材料，其中藉 X-射線電極繞射，該次級石墨粒子的(002)平面和(110)平面具有由 200 至 400 的峰強度比 I_{002}/I_{110} ，且(004)平面和(110)平面具有由 10 至 25 的峰強度比 I_{004}/I_{110} 。

17. 一種製備負極活性材料之方法，其包含下列步驟：

將非晶狀碳先質與初始天然石墨粒子混合並加熱以製備經非晶狀碳材料塗覆的初始天然石墨粒子；

藉由於 500 至 3000℃ 加熱，藉粉末石墨化選自由下列所組成的群組中之一或多者：煤衍生的重質油、石油衍生的重質油、焦油、瀝青、和焦炭，以製備初始人造石墨粒子；

混合該經非晶狀碳材料塗覆的初始天然石墨粒子、該初始人造石墨粒子、黏合劑和觸媒；和

於 1000 至 2800℃ 加熱以製備次級石墨粒子。

18. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中該非晶狀碳材料係以選自由下列所組成的群組中之一或多者製備：石油衍生的重質油和瀝青油。

19. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中塗覆於該初始天然石墨粒子上的非晶狀碳材料的量高於 0% 但不高於 30%。

20. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中該次級石墨粒子所包括之經非晶狀碳材料塗覆的初始天然石墨粒子和初始人造石墨粒子的重量比為 3:7 至 7:3。

21. 一種製備負極活性材料之方法，其包含下列步驟：

混合初始天然石墨粒子和軟碳粒以將此二種粒子聚集成次級粒子；和

藉由於 3000 至 3200℃ 加熱，將聚集的次級粒子加以粉末石墨化而製備次級石墨粒子。

22. 一種用於二次電池的負極，其中包含如申請專利範圍第 1 項之負極活性材料的負極漿料施加在電流收集器上。

23. 一種二次鋰電池，其包含如申請專利範圍第 22 項之用於二次電池的負極和正極；配置於該負極和該正極之間的分隔件；及電解質。

圖式

圖 1

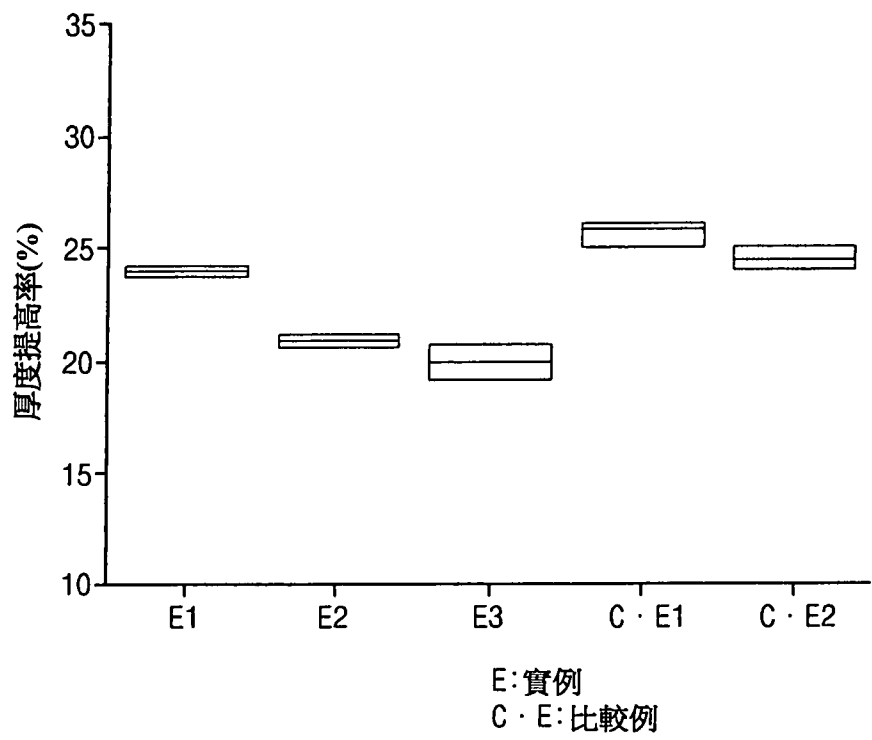


圖 2

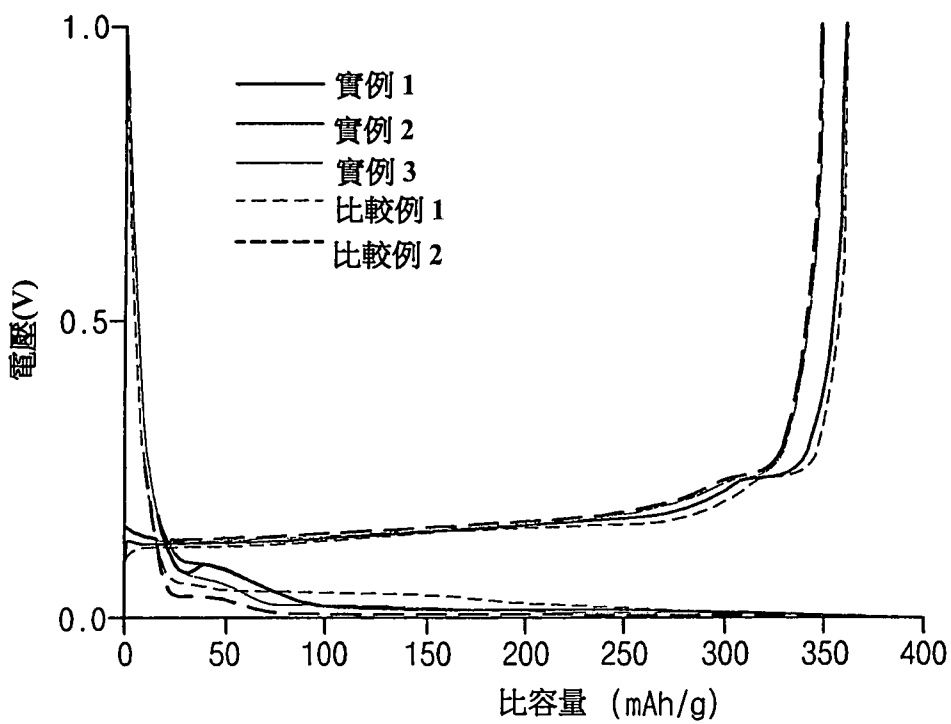


圖 3

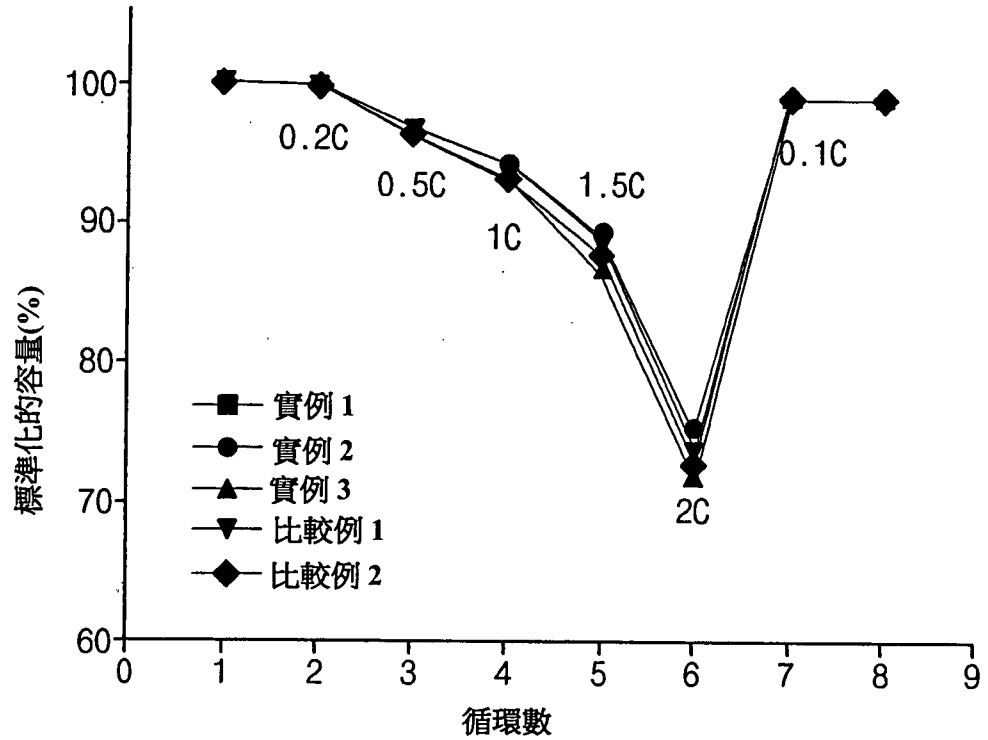


圖 4

