



(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 201724624 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：106105317

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 04 日

(51)Int. Cl.：

*H01M4/131 (2010.01)**H01M4/133 (2010.01)**H01M4/1391 (2010.01)**H01M4/1393 (2010.01)**H01M10/052 (2010.01)*

(30)優先權：2011/09/09

日本

2011-197021

(71)申請人：半導體能源研究所股份有限公司 (日本) SEMICONDUCTOR ENERGY

LABORATORY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：三輪託也 MIWA, TAKUYA (JP)；井上信洋 INOUE, NOBUHIRO (JP)；野元邦治

NOMOTO, KUNIHARU (JP)；桃純平 MOMO, JUNPEI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：9 共 42 頁

(54)名稱

鋰二次電池用正極、其製造方法以及鋰二次電池

POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, MANUFACTURING METHOD THEREOF, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

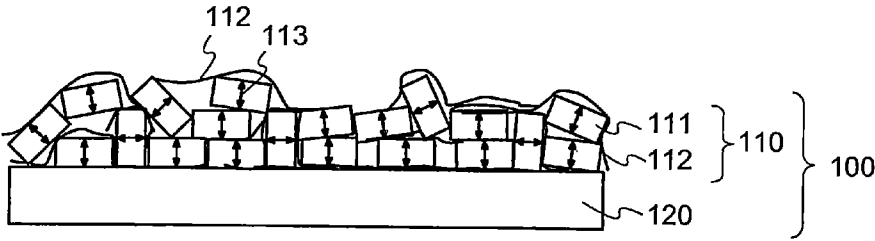
(57)摘要

本發明關於鋰二次電池用正極、其製造方法以及鋰二次電池。在具有橄欖石型結構的含鋰複合氧化物中，鋰離子的吸收(occlusion)和釋放容易在晶體的 b 軸方向以一維方式發生。因此，本發明提供一種含鋰複合氧化物的單晶的 b 軸垂直於正極集電器表面進行配向的正極。對含鋰複合氧化物粒子混合氧化石墨烯並施加壓力。藉由施加壓力，長方體或實質長方體的粒子容易滑移。此外，藉由使用 b 軸方向的長度短於 a 軸及 c 軸方向的長度的長方體或實質長方體的粒子，利用朝一個方向的壓力可以使 b 軸在施加壓力的方向上配向。

Occlusion and release of lithium ion are likely to one-dimensionally occur in the b-axis direction of a crystal in a lithium-containing composite oxide having an olivine structure. Thus, a positive electrode in which the b-axes of lithium-containing composite oxide single crystals are oriented vertically to a surface of a positive electrode current collector is provided. The lithium-containing composite oxide particles are mixed with graphene oxide and then pressure is applied thereto, whereby the rectangular parallelepiped or substantially rectangular parallelepiped particles are likely to slip. In addition, in the case where the rectangular parallelepiped or substantially rectangular parallelepiped particles whose length in the b-axis direction is shorter than those in the a-axis direction and the c-axis direction are used, when pressure is applied in one direction, the b-axes can be oriented in the one direction.

指定代表圖：

圖1B



符號簡單說明：

- 100 . . . 正極
- 110 . . . 正極活性物質層
- 111 . . . 含鋰複合氧化物粒子
- 112 . . . 氧化石墨烯或多層氧化石墨烯
- 113 . . . 箭頭符號
- 120 . . . 正極集電器

發明摘要

※申請案號：106105317（由105127491分割）

※申請日：101年09月04日

※IPC分類：

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/1391 (2010.01)

H01M 4/1393 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

鋰二次電池用正極、其製造方法以及鋰二次電池

Positive electrode for lithium secondary battery, manufacturing method thereof, and lithium secondary battery

【中文】

本發明關於鋰二次電池用正極、其製造方法以及鋰二次電池。在具有橄欖石型結構的含鋰複合氧化物中，鋰離子的吸收(occlusion)和釋放容易在晶體的 b 軸方向以一維方式發生。因此，本發明提供一種含鋰複合氧化物的單晶的 b 軸垂直於正極集電器表面進行配向的正極。對含鋰複合氧化物粒子混合氧化石墨烯並施加壓力。藉由施加壓力，長方體或實質長方體的粒子容易滑移。此外，藉由使用 b 軸方向的長度短於 a 軸及 c 軸方向的長度的長方體或實質長方體的粒子，利用朝一個方向的壓力可以使 b 軸在施加壓力的方向上配向。

【 英文 】

Occlusion and release of lithium ion are likely to one-dimensionally occur in the b-axis direction of a crystal in a lithium-containing composite oxide having an olivine structure. Thus, a positive electrode in which the b-axes of lithium-containing composite oxide single crystals are oriented vertically to a surface of a positive electrode current collector is provided. The lithium-containing composite oxide particles are mixed with graphene oxide and then pressure is applied thereto, whereby the rectangular parallelepiped or substantially rectangular parallelepiped particles are likely to slip. In addition, in the case where the rectangular parallelepiped or substantially rectangular parallelepiped particles whose length in the b-axis direction is shorter than those in the a-axis direction and the c-axis direction are used, when pressure is applied in one direction, the b-axes can be oriented in the one direction.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1B)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100：正極

110：正極活性物質層

111：含鋰複合氧化物粒子

112：氧化石墨烯或多層氧化石墨烯

113：箭頭符號

120：正極集電器

【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)

鋰二次電池用正極、其製造方法以及鋰二次電池

Positive electrode for lithium secondary battery, manufacturing method thereof, and lithium secondary battery

【技術領域】

本發明係關於鋰二次電池用正極及其製造方法。另外，本發明關於鋰二次電池。

【先前技術】

隨著如智慧型手機及可攜式遊戲機等可攜設備的普及及對環境問題的關注提高，需要改善有用於可攜設備及汽車的電源等的鋰二次電池的電容量和輸出。

包括鋰二次電池的二次電池的基本結構是於正極和負極之間提供電解質的結構。普通地，正極及負極各包括集電器和設置在集電器上的活性物質。於鋰二次電池的情況時，使用能夠吸收(occlude)和釋放鋰離子的材料作為正極及負極的活性物質。

為了改進鋰二次電池的電容量和輸出特性，採用各種各樣的方法。增加正極活性物質電容量以及改進正極活性物質的輸出特性也是其中的方法。

作為正極活性物質的材料，如磷酸鐵鋰(Li_xFePO_4) (0

$< x \leq 1$))的橄欖石型(olivine)結構的含鋰複合氧化物受到注目。磷酸鐵鋰具有如下優點：與鈷(Co)等相比，使用非常廉價的鐵；作為發生鐵(Fe(II)與 Fe(III))的氧化還原的材料呈現高電位(約 3.5V)；其循環特性良好；理論電容量為約 170mAh/g 且其能量密度超過如鋰鈷氧化物(LiCoO_2)、鋰鎳氧化物(LiNiO_2)等習知的材料；以及其安全性高等。

已知在具有橄欖石型結構的含鋰複合氧化物的磷酸鐵鋰中，沿著磷酸鐵鋰的晶格的 b 軸方向存在有一維的鋰離子的路徑(非專利文獻 1)。

[專利文獻 1]PCT 國際公開第 WO2009/117871 號

[非專利文獻 1]S. Nishimura, G. Kobayashi, K. Ohoyama, R. Kanno, M. Yashima and A. Yamada, “Experimental visualization of lithium diffusion in Li_xFePO_4 (Li_xFePO_4 中鋰擴散的視覺化實驗研究)”, Nature Materials(《自然材料》), 2008年, 7卷, pp.707-711。

【發明內容】

換句話說，在具有橄欖石型結構的含鋰複合氧化物中，於 b 軸以外的方向上沒有鋰離子的路徑，而不容易發生吸收(occlusion)和釋放。因此，當含鋰複合氧化物粒子的 b 軸不垂直於正極集電器表面而配向時，有時不容易發生鋰離子的吸收和釋放。

但是，控制具有橄欖石型結構的含鋰複合氧化物的結

晶軸的配向是困難的。例如，如專利文獻 1 的圖 1 所示，利用固相法製造的含鋰複合氧化物的粒子通常成實質為球狀。專利文獻 1 揭示了在實質球狀的含鋰複合氧化物的粒子中使用乙炔黑作為導電助劑、聚偏氟乙烯(PVdF)作為黏合劑來製造的二次電池。圖 4A 及 4B 為其示意圖。

圖 4B 的正極 200 包括正極集電器 220 和正極活性物質層 210。正極活性物質層 210 包括具有橄欖石型結構的含鋰複合氧化物粒子 211、導電助劑 212，以及未圖示的黏合劑。

導電助劑 212 及黏合劑用來確保含鋰複合氧化物粒子 211 和正極集電器 220 之間的電子的路徑且用來將正極活性物質層 210 黏合到正極集電器 220 上。但是，如乙炔黑、PVdF 等材料分別是碳的微粒或一維的聚合物，且其摩擦係數高。因此具有橄欖石型結構的含鋰複合氧化物粒子 211、導電助劑 212 及黏合劑彼此支撐。另外，含鋰複合氧化物粒子 211 為實質球狀，並在 a 軸、b 軸、c 軸中的任何方向上具有相同的長度。因此，如圖 4A 所示，即使在製程中以垂直於或實質垂直於正極集電器 220 的方式對正極活性物質層 210 施加壓力，含鋰複合氧化物粒子 211 的結晶軸的方向也不會改變。

因此，為了促進鋰離子的吸收和釋放且增加正極的電容量，本發明著眼於使含鋰複合氧化物單晶的 b 軸配向為垂直於正極集電器表面。

本發明的一實施態樣的目的是提供一種含鋰複合氧化

物單晶的 b 軸垂直於正極集電器表面進行配向的正極。

爲了達成上述目的，在本發明的一個具體實施例中使氧化石墨烯或多層氧化石墨烯與含鋰複合氧化物粒子混合。並且，作爲含鋰複合氧化物單晶，使用 b 軸方向的長度短於 a 軸方向及 c 軸方向的長度的長方體或實質長方體的單晶。

已知氧化石墨烯或多層氧化石墨烯是薄片狀，尤其是多層氧化石墨烯具有低摩擦性。因此，當混合含鋰複合氧化物粒子氧化石墨烯或多層氧化石墨烯時，氧化石墨烯或多層氧化石墨烯覆蓋粒子。於是，當對這些混合物施加壓力時，長方體或實質長方體的含鋰複合氧化物粒子容易滑移到氧化石墨烯或多層氧化石墨烯上。當氧化石墨烯或多層氧化石墨烯被還原時它們呈現高導電性，所以具有導電助劑的功能。另外，因爲被還原的氧化石墨烯或被還原的多層氧化石墨烯是薄片狀且覆蓋有含鋰複合氧化物粒子，所以它們也具有黏合劑的功能。因此，當使用被還原的氧化石墨烯或被還原的多層氧化石墨烯時不需要導電助劑及黏合劑，或可以降低導電助劑及黏合劑的比例，從而可以提高含鋰複合氧化物的比例。

此外，作爲含鋰複合氧化物單晶，使用 b 軸方向的長度短於 a 軸及 c 軸方向的長度的長方體或實質長方體的單晶，因此可以藉由施加壓力使單晶的 b 軸配向。例如藉由以垂直於或實質垂直於正極集電器表面的方式施加壓力，可以使單晶的 b 軸垂直於集電器表面進行配向。

本發明的一個實施態樣是一種鋰二次電池用正極的製造方法，包括如下步驟：藉由以垂直於或實質垂直於正極集電器表面的方式對具有橄欖石型結構的含鋰複合氧化物的長方體或實質長方體的粒子與氧化石墨烯或 2 至 100 層的多層氧化石墨烯的混合物施加壓力，來製造正極活性物質層。

本發明的一個實施態樣是一種鋰二次電池用正極，其包括正極集電器和正極集電器上的正極活性物質層。正極活性物質層包括具油橄欖石型結構的含鋰複合氧化物的長方體或實質長方體的單晶以及被還原的氧化石墨烯或 2 至 100 層被還原的多層氧化石墨烯的混合物。具油橄欖石型結構的含鋰複合氧化物的長方體或實質長方體的單晶的 b 軸垂直於正極集電器表面而配向。

另外，具有橄欖石型結構的含鋰複合氧化物可以是磷酸鐵鋰。

此外，在正極活性物質層中，X 射線繞射光譜中的具有橄欖石型結構的含鋰複合氧化物的 (020) 面與 (101) 面的繞射峰值強度比 ($I_{(020)}/I_{(101)}$) 可以是大大於或等於 4.5 且小於或等於 5.5。

根據本發明的一個實施態樣，可以提供一種含鋰複合氧化物的單晶的 b 軸垂直於正極集電器表面進行配向的正極。

【圖式簡單說明】

在圖式中：

圖 1A 和圖 1B 是用來說明本發明的一個實施態樣的正極的剖面圖；

圖 2A 和圖 2B 是用來說明本發明的一個實施態樣的鋰二次電池的俯視圖及剖面圖；

圖 3 是用來說明鋰二次電池的應用方式的圖；

圖 4A 和圖 4B 是用來說明習知正極的例子的剖面圖；

圖 5 是用於本發明的一個實施態樣的用於正極的磷酸鐵鋰粒子的掃描式電子顯微鏡照片；

圖 6 是本發明的一個實施態樣的正極的 XRD 測定結果；

圖 7 是參考例的 XRD 測定結果；

圖 8 是使用本發明的一個實施態樣的正極的鋰二次電池的充放電特性；

圖 9 是使用習知的正極的鋰二次電池的充放電特性。

【實施方式】

下面，參照圖式對本發明的實施方式進行詳細說明。但是，本發明不侷限於以下所示的實施方式的記載內容，所屬技術領域具通常知識者可以很容易地理解一個事實就是其方式及詳細內容在不脫離本說明書等中所公開的本發明的宗旨及其範圍下可以被變換為各種形式。此外，可以適當地組合根據不同的實施方式的結構來實施。而且，在

以下說明的發明的結構中，對相同的部分或具有同樣的功能的部分使用相同的元件符號，而省略其重複說明。

注意，爲了容易理解內容，圖式等所示出的各結構的位置、大小和範圍等有時不表示實際上的位置、大小和範圍等。因此，所揭示的發明不一定侷限於圖式等所揭示的位置、大小、範圍等。

此外，在本說明書等中“配向”是指複數個單晶的粒子的結晶軸的以相同方向配向。在記載“複數個單晶的粒子的結晶軸的方向經配向”時，不需要複數個粒子的所有結晶軸的方向一致，只要在某個結晶軸的方向一致的複數個單晶的粒子的數量多於在其他兩個結晶軸的方向一致的複數個單晶的粒子的數量即可。此外，不需要所有粒子爲單晶。藉由 XRD(X-ray diffraction, X 射線繞射)法等可以分析配向。此外，藉由 XRD 等的峰值強度比可以分析配向度。

實施方式 1

在本實施方式中，使用圖 1A 及 1B 說明本發明的一個實施態樣的正極 100 以及其製造方法的一個例子。

在本發明的一個實施態樣的正極 100 中，在製程中使氧化石墨烯或多層氧化石墨烯與正極活性物質層 110 混合。圖 1B 示出本發明的一個實施態樣的正極 100。正極 100 包括正極集電器 120 和正極活性物質層 110。正極活性物質層 110 包括橄欖石型含鋰複合氧化物粒子 111 以及

氧化石墨烯或多層氧化石墨烯 112。注意，含鋰複合氧化物粒子 111 中的箭頭符號 113 表示 b 軸方向。

氧化石墨烯或多層氧化石墨烯的摩擦係數比乙炔黑或 PVdF 等材料低。因此，如圖 1A 所示，當以垂直於或實質垂直於正極集電器 120 的表面的方式對正極活性物質層 110 施加壓力時，與氧化石墨烯或多層氧化石墨烯 112 接觸的含鋰複合氧化物粒子 111 容易滑移。

並且，在本發明的一個實施態樣中，作為含鋰複合氧化物粒子 111 採用 b 軸方向的長度短於 a 軸方向及 c 軸方向的長度的長方體或實質長方體的單晶。藉由混合這種粒子與氧化石墨烯或多層氧化石墨烯且對其施加壓力，使單晶的 b 軸容易在正極活性物質層 110 的厚度方向、即垂直於正極集電器 120 的表面的方向上配向。藉由 b 軸垂直於正極集電器 120 的表面進行配向，鋰離子的吸收和釋放變得容易。

在圖 1A 及 1B 中為了說明正極 100 的製造方法，圖示出氧化石墨烯或多層氧化石墨烯 112，但是也可以在後面的製程中還原氧化石墨烯或多層氧化石墨烯。因此也可以製成具有被還原的氧化石墨烯或被還原的多層氧化石墨烯的正極 100。

此外，圖 1A 及 1B 的正極活性物質層 110 除包含橄欖石型含鋰複合氧化物粒子 111、氧化石墨烯或多層氧化石墨烯 112 以外還可以包含導電助劑、黏合劑等。

<含鋰複合氧化物粒子的製造>

下面，使用圖 1A 及 1B 詳述本發明的一個實施態樣的正極 100 的製造方法。首先，製造長方體或實質長方體的含鋰複合氧化物粒子 111 的單晶。長方體或實質長方體的單晶的 b 軸方向的長度短於 a 軸方向及 c 軸方向。

在本說明書中，長方體或實質長方體不需要是嚴格意義上的長方體。只要是具有 b 軸方向的長度短於 a 軸方向及 c 軸方向的形狀即可。因此，例如，也可以是從長方體去掉角的形狀或在表面具有凹凸的形狀。此外，也可以是扁平的多角柱狀、板狀等。

作為含鋰複合氧化物粒子 111 可以使用以 Li_xMPO_4 ($0 < x \leq 1$) ($\text{M}=\text{Fe}$ 、 Mn 、 Co 、 Ni) 表示的材料。尤其是，磷酸鐵鋰 (Li_xFePO_4 ($0 < x \leq 1$)) 使用廉價且資源量豐富的鐵，所以是較佳的。在本實施方式中，使用磷酸鐵鋰。

作為製造上述那樣的含鋰複合氧化物粒子 111 的長方體或實質長方體的單晶粒的方法，可以使用溶膠-凝膠法、水熱法等。尤其是，水熱法藉由調整合成時的 pH、材料的濃度、反應時間、反應溫度、添加物等可以控制所生成的粒子的形狀或粒徑，所以是較佳的。

為了利用熱水法合成 b 軸方向的長度短於 a 軸方向及 c 軸方向的長方體或實質長方體的磷酸鐵鋰單晶，例如將磷酸鐵鋰的原料以 0.3 莫耳/升的濃度懸浮在水中，且在高壓釜中以 150°C 、0.4MPa 進行 15 小時的進行處理。

<氧化石墨烯或多層氧化石墨烯的製造>

對氧化石墨烯或多層氧化石墨烯 112 的製造方法沒有特別的限制，例如可以藉由在對石墨進行氧化處理而使其成為氧化石墨之後，在溶液中利用超音波使氧化石墨成為片狀來製造氧化石墨烯或多層氧化石墨烯 112。

在本說明書中，石墨烯是指具有 sp^2 鍵的 1 原子厚 (one-atom-thick) 的碳分子片。另外，多層石墨烯是指層疊有 2 至 100 層的石墨烯。多層石墨烯中也可以包含 30 原子%以下的碳以外的元素。另外，也可以包含 15 原子%以下的碳和氫以外的元素。另外，將被氧化的石墨烯或多層石墨烯稱為氧化石墨烯或多層氧化石墨烯。另外，在氧化石墨烯或多層氧化石墨烯中，石墨烯的端部的一部分也可以由羧基 (-COOH) 等封端。

另外，石墨烯或多層石墨烯也可以稱為網狀石墨烯。石墨的一層為連續的碳的六員環，但是構成網狀石墨烯的一層的不侷限於碳的六員環。在網狀石墨烯的一層中，例如存在有八員環、九員環或更多環員數的碳環。

<正極的製造>

接著，混合含鋰複合氧化物粒子 111 與氧化石墨烯或多層氧化石墨烯 112 來製造漿料。

在正極集電器 120 上塗敷該漿料且進行乾燥，來在正極集電器 120 上形成正極活性物質層 110。要注意的是，在圖 1A 及 1B 中，在正極集電器 120 的一面上形成有正

極活性物質層 110，但是也可以在正極集電器 120 的雙面上形成有正極活性物質層 110。

以垂直於或實質垂直於正極集電器 120 的表面的方式對正極活性物質層 110 施加壓力(圖 1A)。施加壓力的方法只要是可以在實質一個方向上對正極活性物質層 110 施加壓力的方法即可。例如可以使用輥壓機進行。

藉由施加壓力，正極活性物質層 110 的含鋰複合氧化物粒子滑移到氧化石墨烯或多層氧化石墨烯上，使含鋰複合氧化物粒子可以 b 軸垂直於正極集電器 120 的表面的方式配向(圖 1B)。

然後，還原正極活性物質層 110 中的氧化石墨烯或多層氧化石墨烯而使它們成為石墨烯或多層石墨烯。還原可以藉由例如烘烤進行。

藉由還原，含鋰複合氧化物粒子 111 係覆蓋有被還原的氧化石墨烯或被還原的多層氧化石墨烯。

然後，將正極集電器 120 及正極活性物質層 110 加工為所希望的形狀，形成正極 100。這樣，可以製造本發明的一個實施態樣的正極 100。

實施方式 2

在本實施方式中，使用圖 2 說明本發明的一個實施態樣的鋰二次電池 151 和其製造方法的一個例子。

本發明的一個實施態樣的鋰二次電池 151 至少包括正極、負極、電解液。該正極是實施方式 1 所記載的正極

100。

電解液是包含鹽的非水溶液或包含鹽的水溶液。該鹽至少包含作為載體離子的鋰離子。

圖 2A 所示的鋰二次電池 151 在外裝構件 153 的內部具有蓄電池(power storage cell)155。另外，鋰二次電池 151 還具有與蓄電池 155 連接的端子部 157 及 159。外裝構件 153 可以使用層壓薄膜、高分子薄膜、金屬薄膜、金屬殼、塑膠殼等。

圖 2B 是示出沿著圖 2A 所示的鋰二次電池 151 的 X-Y 線的剖面的圖。如圖 2B 所示，蓄電池 155 包括負極 163、正極 165、設置在負極 163 與正極 165 之間の間隔物 167、填充在外裝構件 153 中的電解液 169。

正極 165 是實施方式 1 所記載的正極 100。正極集電器 175 與端子部 157 連接。此外，負極集電器 171 與端子部 159 連接。此外，端子部 157 及端子部 159 的每一個的一部分延伸到外裝構件 153 的外側。

負極 163 包括負極集電器 171 及負極活性物質層 173。負極活性物質層 173 形成在負極集電器 171 中的一側或兩側的面上。另外，負極活性物質層 173 中可以包括黏合劑及導電助劑。

另外，雖然在本實施方式中，作為鋰二次電池 151 的外部形態示出密封的薄型鋰二次電池，但是並不侷限於此。鋰二次電池 151 的外部形態也可以為例如鈕扣型、圓筒型或方型等各種形狀。另外，在本實施方式中，雖然示

出堆疊有正極、負極和間隔物的結構，但是也可以採用捲繞有正極、負極和間隔物的結構。

負極集電器 171 可以使用將鈦、鋁或不鏽鋼等導電材料形成爲箔狀、板狀、網狀等。另外，也可以將藉由成膜而形成在基板上的導電層剝離，而將該剝離的導電層用作負極集電器 171。

作爲負極活性物質層 173，使用在電化學上能夠將鋰離子吸收和釋放的材料。例如，可以使用鋰、鋁、碳類材料、錫、氧化錫、矽、氧化矽、碳化矽、矽合金或鍺等。此外，也可以是包含選自鋰、鋁、碳類材料、錫、氧化錫、矽、氧化矽、碳化矽、矽合金或鍺中的一種以上材料的化合物。要注意的是，作爲能夠進行鋰離子的吸收和釋放的碳類材料，可以使用粉末狀或纖維狀的石墨等。矽、矽合金、鍺、鋰、鋁及錫的能夠吸收鋰離子的電容量大於碳類材料。因此，可以減少用於負極活性物質層 173 使用的材料的量，而能夠實現成本的減少以及鋰二次電池 151 的小型化。

負極活性物質層 173 可以是利用印刷法、噴墨法、CVD 等將上述所列舉的材料形成爲凹凸狀的負極活性物質層。另外，負極活性物質層 173 也可以是在利用塗敷法、濺射法、真空蒸鍍法等將上述所列舉的材料形成爲膜狀之後，部分地去除該膜狀材料而將表面形成爲凹凸狀的負極活性物質層。

要注意的是，也可以不使用負極集電器 171 而使用上

述所列舉的可以應用於負極活性物質層 173 的材料的單體用作負極。

負極活性物質層 173 可以包含石墨烯、多層石墨烯、被還原的氧化石墨烯或被還原的多層氧化石墨烯。例如，也可以以覆蓋負極活性物質的方式來提供石墨烯、多層石墨烯。藉由採用上述步驟，可以抑制鋰離子的吸收和釋放對負極活性物質層 173 產生的影響。該影響是例如指由於負極活性物質層 173 膨脹或收縮，負極活性物質層 173 發生微粉化或剝離等。此外多層石墨烯能夠將鋰離子吸收和釋放，因此可以增大負極能夠吸收的鋰離子的電容量。

電解液 169 中使用具有鋰離子的鹽。例如，可以使用 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等的鋰鹽。

電解液 169 較佳是包含鹽的非水溶液。就是說，電解液 169 的溶劑較佳為非質子有機溶劑。作為非質子有機溶劑，例如可以舉出碳酸仲乙酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 γ -丁內酯、乙腈、二甲氧基乙烷及四氫呋喃等，可以使用它們中的一種或多種。再者，作為非質子有機溶劑，也可以使用一種離子液體或複數種離子液體。因為離子液體具有難燃性及難揮發性，所以可以抑制鋰二次電池 151 的內部溫度上升時的鋰二次電池 151 的破裂或燃燒等，而可以提高安全性。

另外，藉由使用包含鹽且凝膠化的高分子材料作為電解液 169，包括減低漏液性的安全性得到提高，由此可以

實現鋰二次電池 151 的薄型化及輕量化。作為膠凝化的高分子材料的典型例子，有矽凝膠、丙烯凝膠、丙烯腈凝膠、聚環氧乙烷、聚環氧丙烷或氟類聚合物等。

另外，作為電解液 169，可以使用 Li_3PO_4 等的固體電解質。

此外，鋰二次電池 151 較佳為具有間隔物。間隔物 167 可以使用絕緣性的多孔體。間隔物 167 可以使用如下材料：例如紙、玻璃纖維、陶瓷，或者使用尼龍（聚醯胺）、維尼綸（聚乙烯醇類纖維）、聚酯、丙烯酸樹脂、聚烯烴、聚氨酯等的合成纖維等形成的材料。要注意的是，需要選擇不溶解於電解液 169 中的材料。

鋰二次電池具有小記憶效應、高能量密度以及大充放電電容量。另外，鋰二次電池的輸出電壓高。由此，與習知的二次電池相比，即使是相同的電容量，也可以實現鋰二次電池小型化及輕量化。另外，因反復進行充放電而導致的劣化少，因此可以長時間使用。藉由使用本發明的一個實施態樣的正極，可以製得具有更大電容量的鋰二次電池。

要注意的是，本實施方式可以與其他實施方式或實施例所記載的結構適當地組合而實施。

實施方式 3

本發明的一個實施態樣的鋰二次電池能夠用作利用電力驅動的各種各樣的電氣設備的電源。

作為使用本發明的一個方式的鋰二次電池的電氣設備的具體例子，可以舉出：顯示裝置；照明設備；桌上型或筆記型個人電腦；再生儲存在如 DVD(Digital Versatile Disc：數位影音光碟)等儲存媒介中的靜態影像或動態影像的影像再生裝置；行動電話；可攜式遊戲機；個人數位助理；平板式終端；電子書閱讀器；攝像機；數位靜態相機；如微波爐等高頻加熱裝置；電子鍋；洗衣機；空調系統；電冰箱；電冷凍箱；電冷藏冷凍箱；DNA 保存用冷凍箱；以及如透析裝置等的醫用電氣設備等。另外，利用來自鋰二次電池的電力藉由電動機推進的移動體(moving object)等也包括在電氣設備的範疇內。作為上述移動體，例如可以舉出：電動汽車；兼備內燃機和電動機的油電混合車；以及包括電動輔助自行車的電動自行車等。

另外，作為用來供應幾乎全部耗電量的鋰二次電池(也稱為主電源)，上述電氣設備能夠使用本發明的一個實施態樣的鋰二次電池。或者，作為在來自上述主電源或商業電源的電力供應停止的情況下能夠對電氣設備進行電力供應的鋰二次電池(也稱為不間斷電源)，上述電氣設備能夠使用本發明的一個實施態樣的鋰二次電池。或者，作為用來與來自上述主電源或商業電源的對電氣設備的電力供應並行地對電氣設備進行電力供應的鋰二次電池(也稱為輔助電源)，上述電氣設備可以使用本發明的一個實施態樣的鋰二次電池。

圖 3 示出上述電氣設備的具體結構。在圖 3 中，顯示

裝置 1000 是使用本發明的一個實施態樣的鋰二次電池 1004 的電氣設備的一個例子。明確地說，顯示裝置 1000 相當於 TV 廣播接收用的顯示裝置，具有外殼 1001、顯示部 1002、揚聲器部 1003 和鋰二次電池 1004 等。本發明的一個實施態樣的鋰二次電池 1004 設置在外殼 1001 的內部。顯示裝置 1000 既能夠接受來自商業電源的電力供應，又能夠使用蓄積在鋰二次電池 1004 中的電力。因此，即使當由於停電等而不能接受來自商業電源的電力供應時，藉由將本發明的一個方式的鋰二次電池 1004 用作不間斷電源，可以操作顯示裝置 1000。

作為顯示部 1002，能夠使用如液晶顯示裝置、在每個像素中具備有機 EL 元件等發光元件的發光裝置、電泳顯示裝置、DMD(Digital Micromirror Device：數位微鏡裝置)、PDP(Plasma Display Panel：電漿顯示面板)、FED(Field Emission Display：場致發射顯示器)等的半導體顯示裝置。

要注意的是，顯示裝置還包括除 TV 廣播接收用以外的、個人電腦用或廣告顯示用等的所有資訊顯示用顯示裝置。

在圖 3 中，安裝型照明設備 1100 是使用本發明的一個實施態樣的鋰二次電池 1103 的電氣設備的一個例子。明確地說，照明設備 1100 具有外殼 1101、光源 1102 和鋰二次電池 1103 等。雖然在圖 3 中例示鋰二次電池 1103 設置在裝有外殼 1101 及光源 1102 的天花板 1104 的內部

的情況，但是鋰二次電池 1103 也可以設置在外殼 1101 的內部。照明設備 1100 既能夠接受來自商業電源的電力供應，又能夠使用蓄積在鋰二次電池 1103 中的電力。因此，即使當由於停電等而不能接受來自商業電源的電力供應時，藉由將本發明的一個實施態樣的鋰二次電池 1103 用作不間斷電源，可以操作照明設備 1100。

要注意的是，雖然在圖 3 中例示設置在天花板 1104 的安裝型照明設備 1100，但是本發明的一個實施態樣的鋰二次電池既能夠用於設置在除天花板 1104 以外的例如側壁 1105、地板 1106 或窗戶 1107 等的安裝型照明設備，又能夠用於桌上型照明設備等。

作為光源 1102，能夠使用利用電力而人工地得到光的人造光源。明確地說，作為上述人造光源的一個例子，可以舉出如白熾燈、螢光燈等的放電燈、如 LED 或有機 EL 元件等的發光元件。

在圖 3 中，具有室內機 1200 及室外機 1204 的空調器是使用本發明的一個實施態樣的鋰二次電池 1203 的電氣設備的一個例子。明確地說，室內機 1200 具有外殼 1201、出風口 1202 和鋰二次電池 1203 等。雖然在圖 3 中例示鋰二次電池 1203 設置在室內機 1200 中的情況，但是鋰二次電池 1203 也可以設置在室外機 1204 中。或者，也可以在室內機 1200 和室外機 1204 的兩者中都設置鋰二次電池 1203。空調器既能夠接受來自商業電源的電力供應，又能夠使用蓄積在鋰二次電池 1203 中的電力。尤其

是，在室內機 1200 和室外機 1204 的兩者中設置有鋰二次電池 1203 的情況下，即使當由於停電等不能接受來自商業電源的電力供應時，藉由將本發明的一個實施態樣的鋰二次電池 1203 用作不間斷電源，可以操作空調器。

要注意的是，雖然在圖 3 中例示由室內機和室外機構成的分離式空調器，但是也能夠將本發明的一個方式的鋰二次電池用於在一個外殼中具有室內機的功能和室外機的功能的一體式空調器。

在圖 3 中，電冷藏冷凍箱 1300 是使用本發明的一個實施態樣的鋰二次電池 1304 的電氣設備的一個例子。明確地說，電冷藏冷凍箱 1300 具有外殼 1301、冷藏室門 1302、冷凍室門 1303 和鋰二次電池 1304 等。在圖 3 中，鋰二次電池 1304 設置在外殼 1301 的內部。電冷藏冷凍箱 1300 既能夠接受來自商業電源的電力供應，又能夠使用蓄積在鋰二次電池 1304 中的電力。因此，即使當由於停電等不能接受來自商業電源的電力供應時，藉由將本發明的一個實施態樣的鋰二次電池 1304 用作不間斷電源，可以操作電冷藏冷凍箱 1300。

要注意的是，在上述電氣設備中，微波爐等高頻加熱裝置和電子鍋等電氣設備在短時間內需要高電力。因此，藉由將本發明的一個實施態樣的鋰二次電池作為用於輔助商業電源不能充分供應的電力的輔助電源，能夠防止使用電氣設備時發生商業電源的跳電的情況。

另外，在不使用電氣設備的時段，尤其是在商業電源

的供應源能夠供應的總電能中的實際使用的電能的比率(稱為電力使用率)低的時間段中，將電力蓄積在鋰二次電池中，由此能夠抑制在上述時間段以外電力使用率增高的情況。例如，在為電冷藏冷凍箱 1300 的情況下，在氣溫低且不進行冷藏室門 1302、冷凍室門 1303 的開關的夜間，將電力蓄積在鋰二次電池 1304 中。並且，在氣溫變高且進行冷藏室門 1302、冷凍室門 1303 的開關的白天，藉由將鋰二次電池 1304 用作輔助電源，能夠將白天的電力使用率抑制在低水準。

在圖 3 中，平板式終端 1400 是使用本發明的一個實施態樣的鋰二次電池 1403 的電氣設備的一個例子。明確地說，平板式終端 1400 具有外殼 1401、外殼 1402、鋰二次電池 1403 等。外殼 1401 及外殼 1402 分別具備具有觸控螢幕功能的顯示部，且使用者藉由手指等的接觸能夠操作顯示部的顯示內容。此外，平板式終端 1400 可以以外殼 1401 及外殼 1402 的顯示部為內側進行折疊，而能夠進行小型化並保護顯示部。藉由使用本發明的一個實施態樣的鋰二次電池 1403，可以實現平板式終端 1400 的小型化以及長時間的可攜使用。

要注意的是，本實施方式可以與其他實施方式或實施例所記載的結構適當地組合而實施。

實施例 1

在本實施例中，實際製造本發明的一個實施態樣的鋰

二次電池用正極，使用圖 5 至圖 9 說明對正極活性物質層的配向和電池特性進行評價的結果。

<含鋰複合氧化物的製造>

在本實施例中作為具有橄欖石型結構的含鋰複合氧化物，使用藉由水熱法合成的磷酸鐵鋰。

作為磷酸鐵鋰的原料，使用了氫氧化鋰一水合物($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$)、氯化鐵(II)四水合物($\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)以及磷酸二氫銨($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)。

以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}:\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4=2:1:1$ [莫耳數比]的條件進行稱量。在本實施例中，稱量了 0.06 莫耳的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、0.03 莫耳的 $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 以及 0.03 莫耳的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 。

之後，在氮氣氛圍下進行實驗。首先，將上述原料分別溶解在 30 毫升的經去氧的水中。藉由預先利用氮對水進行鼓泡(bubbling)來去氧。

接著，一邊利用攪拌器攪拌磷酸二氫銨溶液一邊對其逐漸添加氫氧化鋰溶液，來製備沉澱有磷酸鋰(Li_3PO_4)的溶液。

接著，一邊利用攪拌器攪拌氯化鐵(II)的溶液一邊對其逐漸添加懸浮有磷酸鋰的溶液，來製備包含磷酸鐵鋰的前體的懸浮液。然後，對其添加經去氧的水，使其總量為 100 毫升。

接著，將上述包含前體的懸浮液放入具有氟樹脂內筒

的水熱合成用反應容器(小型反應器 MS 型 MS200-C(日本的 OM labotech 公司製造)),一邊攪拌一邊以約 150℃、約 0.4MPa 進行 15 小時的水熱反應。

反應之後,藉由過濾回收所得到的磷酸鐵鋰且使用純水清洗該磷酸鐵鋰十次。清洗之後,在減壓下以 50℃ 將磷酸鐵鋰乾燥 12 小時以上。

圖 5 示出所得到的磷酸鐵鋰的掃描式電子顯微鏡照片。在加速電壓為 10.0kV、倍率為 100000 倍的條件下進行觀察。如圖 5 所示,觀察到大量扁平的長方體或扁平的多稜柱狀的粒子。將該磷酸鐵鋰用於正極。

<氧化石墨烯或多層氧化石墨烯的製造>

首先,對石墨進行氧化處理來得到氧化石墨。利用超音波在溶液中使氧化石墨薄片化而成為氧化石墨烯或多層氧化石墨烯。將氧化石墨烯或多層氧化石墨烯乾燥來形成粉末氧化石墨烯或粉末多層氧化石墨烯。

<正極的製造>

以 97.5:2.5[重量比]的比例混合磷酸鐵鋰與氧化石墨烯或多層氧化石墨烯並進行研磨。在本實施例中使用 0.1380 克的磷酸鐵鋰、0.0072 克的氧化石墨烯。在研磨時,使用乙醇作為溶劑,並使用球磨機用 1mm 的球以 400rpm 進行 4 小時的研磨。然後,使乙醇蒸發且進行乾燥。

在已乾燥的磷酸鐵鋰與氧化石墨烯或多層氧化石墨烯的混合物中混合 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)來形成漿料。在本實施例中，混合 0.478 克的 NMP。

作為正極集電器使用鋁箔。在鋁正極集電器上以約 100 μm 的膜厚塗敷漿料，使用真空乾燥機以 120 $^{\circ}\text{C}$ 將其乾燥來形成正極活性物質層。乾燥之後，使用輥壓機對鋁正極集電器和正極活性物質層施加壓力。

然後，進行烘烤，還原正極活性物質層中的氧化石墨烯或多層氧化石墨烯，使它們變為被還原的氧化石墨烯或被還原的多層氧化石墨烯。使用玻璃管烘箱在減壓下利用隔膜泵以 200 $^{\circ}\text{C}$ 進行一小時的烘烤之後，升溫到 300 $^{\circ}\text{C}$ 進行 10 小時的烘烤。

然後，將鋁正極集電器和正極活性物質層衝壓而成直徑 12mm 的圓形，以用作正極。

<正極的 XRD 分析>

圖 6 示出依上述製造的正極的 XRD 測定結果。此外，作為參考例圖 7 示出利用固相法合成的磷酸鐵鋰粒子的 XRD 測定結果。橫軸表示繞射角度(2θ)，縱軸表示繞射強度。

已知在磷酸鐵鋰的 XRD 光譜中，垂直於 b 軸的(020)面的峰值出現在繞射角度 29.7 $^{\circ}$ 附近，不垂直於 b 軸的(101)面的峰值出現在繞射角度 20.8 $^{\circ}$ 附近，並且不垂直於 b 軸的(301)面的峰值出現在繞射角度 32.2 $^{\circ}$ 附近。(Anna S.

Andersson et al., "Lithium extraction/insertion in LiFePO_4 : an X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy study (LiFePO_4 中的鋰的脫出(extraction)/嵌入(insertion): X 射線繞射和穆斯堡爾譜研究)", *Solid State Ionics*(《固態離子學》), volume 130, pp. 41-52 (2000))。

在圖 6 所示的正極中，垂直於 b 軸的(020)面與不垂直於 b 軸的(101)面的繞射峰值強度比($I_{(020)}/I_{(101)}$)為 4.60。另外，垂直於 b 軸的(020)面與不垂直於 b 軸的(301)面的繞射峰值強度比($I_{(020)}/I_{(301)}$)為 4.01。

圖 7 中的磷酸鐵鋰粒子，垂直於 b 軸的(020)面與不垂直於 b 軸的(101)面的繞射峰值強度比($I_{(020)}/I_{(101)}$)為 0.93。另外，垂直於 b 軸的(020)面與不垂直於 b 軸的(301)面的繞射峰值強度比($I_{(020)}/I_{(301)}$)為 2.25。

根據圖 6 及圖 7 可知的是：與參照用的磷酸鐵鋰粒子相比，在本發明的一個實施態樣的正極中，垂直於 b 軸的(020)面的峰值相對較高，而不垂直於 b 軸的(101)面及(301)面的峰值相對較低。即在本發明的一個實施態樣的正極中，正極活性物質層中的磷酸鐵鋰單晶的粒子的 b 軸垂直於正極集電器表面進行配向。

<比較例的正極的製造>

作為習知例子的正極，藉使用乙炔黑作為導電助劑及使用 PVdF 作為黏合劑，代替被還原的氧化石墨烯，而製造。混合的比例為磷酸鐵鋰:乙炔黑:PVdF=85:8:7。除上述

以外，形成的條件與本發明的一個實施方式的正極相同。

<電池特性>

對磷酸鐵鋰單晶的 b 軸垂直於正極集電器表面進行配向的正極的電池特性進行評價。

爲了評價電池特性，作爲作用電極 (working electrode) 使用如上述製造的正極，且作爲反電極使用 Li 金屬來製造電池。作爲間隔物使用聚丙烯 (PP)，作爲電解液使用將 1 莫耳/升的六氟磷酸鋰 (LiPF_6) 溶解在碳酸伸乙酯 (EC) 溶液和碳酸二乙酯 (DEC) 的混合液 (體積比 1:1) 中的電解液。

圖 8 示出本發明的一個實施態樣的正極的充放電特性，圖 9 示出習知例子的正極的充放電特性。縱軸表示電壓，橫軸表示電容量。

根據圖 8 及圖 9 可知，本發明的一個實施態樣的正極與習知例子相比，充電電容量及放電電容量提高。

【符號說明】

100：正極

110：正極活性物質層

111：含鋰複合氧化物粒子

112：氧化石墨烯或多層氧化石墨烯

113：箭頭符號

120：正極集電器

- 151： 鋰二次電池
- 153： 外裝構件
- 155： 蓄電池
- 157： 端子部
- 159： 端子部
- 163： 負極
- 165： 正極
- 167： 間隔物
- 169： 電解液
- 171： 負極集電器
- 173： 負極活性物質層
- 175： 正極集電器
- 200： 正極
- 210： 正極活性物質層
- 211： 含鋰複合氧化物粒子
- 212： 導電助劑
- 220： 正極集電器
- 1000： 顯示裝置
- 1001： 外殼
- 1002： 顯示部
- 1003： 揚聲器
- 1004： 鋰二次電池
- 1100： 照明設備
- 1101： 外殼

- 1102 : 光源
- 1103 : 鋰二次電池
- 1104 : 天花板
- 1105 : 側壁
- 1106 : 地板
- 1107 : 窗戶
- 1200 : 室內機
- 1201 : 外殼
- 1202 : 送風口
- 1203 : 鋰二次電池
- 1204 : 室外機
- 1300 : 電冷藏冷凍箱
- 1301 : 外殼
- 1302 : 冷藏室門
- 1303 : 冷凍室門
- 1304 : 鋰二次電池
- 1400 : 平板式終端
- 1401 : 外殼
- 1402 : 外殼
- 1403 : 鋰二次電池

申請專利範圍

1.一種鋰二次電池用電極，包括：

集電器；以及

該集電器上的活性物質層，

其中，該活性物質層包括：

活性物質粒子；以及

氧化石墨烯，

其中該活性物質粒子包括長方體或實質長方體的單晶粒，且

其中具有垂直於該集電器的表面而配向之較短軸的複數個長方體或實質長方體粒子多於在其他軸方向配向的複數個長方體或實質長方體粒子。

2.根據申請專利範圍第 1 項之鋰二次電池用電極，其中該活性物質粒子具有橄欖石型結構。

3.根據申請專利範圍第 1 項之鋰二次電池用電極，其中該活性物質粒子為磷酸鐵鋰。

4.根據申請專利範圍第 2 項之鋰二次電池用電極，其中該較短軸為該橄欖石型結構的 b 軸。

5.根據申請專利範圍第 1 項之鋰二次電池用電極，其中該氧化石墨烯為包括 2 至 100 個氧化石墨烯薄片的多層氧化石墨烯。

6.根據申請專利範圍第 1 項之鋰二次電池用電極，其中該氧化石墨烯被還原。

7.根據申請專利範圍第 1 項之鋰二次電池用電極，其

中該活性物質粒子被該氧化石墨烯覆蓋。

8.一種鋰二次電池，包括：

負極；

電解液；

正極集電器；以及

該正極集電器上的正極活性物質層，

其中該正極活性物質層包括：

活性物質粒子；以及

氧化石墨烯，

其中該活性物質粒子包括長方體或實質長方體的單晶粒，且

其中具有垂直於該正極集電器的表面而配向之較短軸的複數個長方體或實質長方體粒子多於在其他軸方向配向的複數個長方體或實質長方體粒子。

9.根據申請專利範圍第 8 項之鋰二次電池，其中該活性物質粒子具有橄欖石型結構。

10.根據申請專利範圍第 8 項之鋰二次電池，其中該活性物質粒子為磷酸鐵鋰。

11.根據申請專利範圍第 9 項之鋰二次電池，其中該較短軸為該橄欖石型結構的 b 軸。

12.根據申請專利範圍第 8 項之鋰二次電池，其中該氧化石墨烯為包括 2 至 100 個氧化石墨烯薄片的多層氧化石墨烯。

13.根據申請專利範圍第 8 項之鋰二次電池，其中該

氧化石墨烯被還原。

14.根據申請專利範圍第 8 項之鋰二次電池，其中該活性物質粒子被該氧化石墨烯覆蓋。

圖式

圖 1A

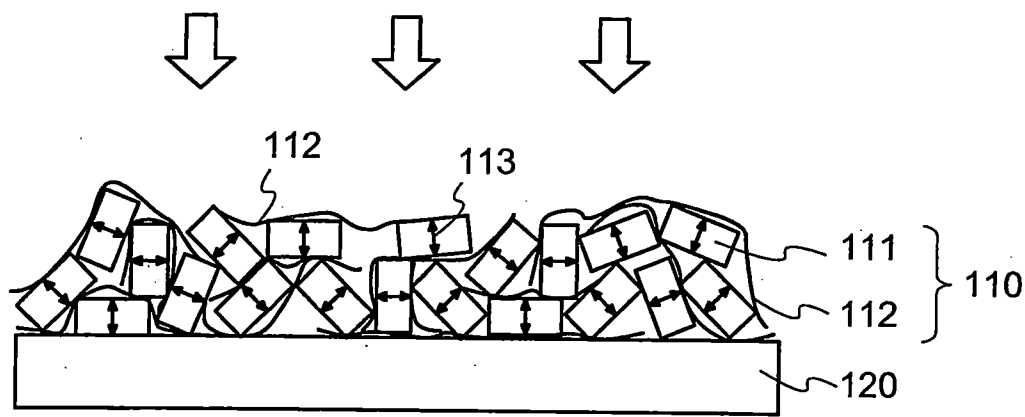


圖 1B

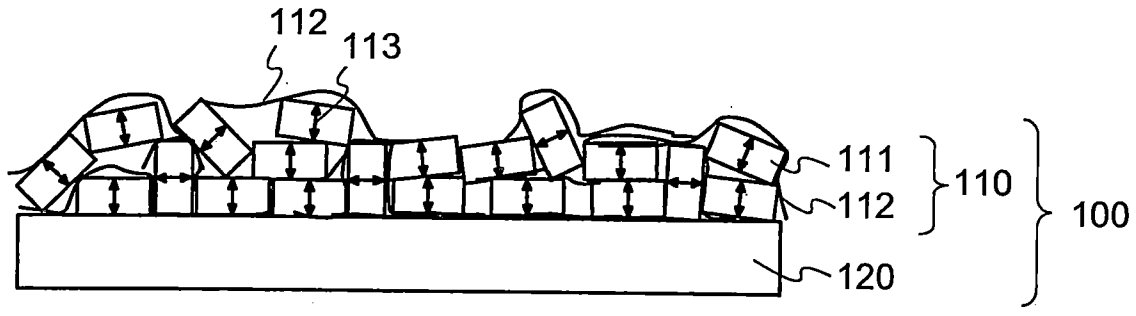


圖 2A

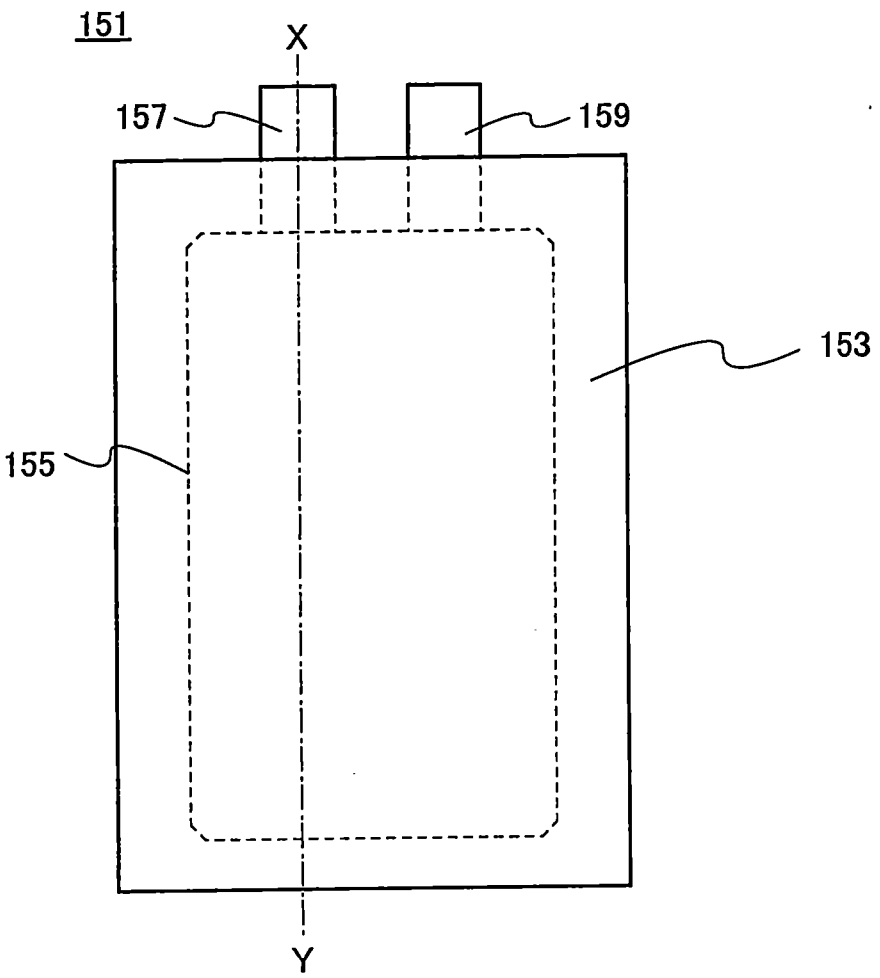
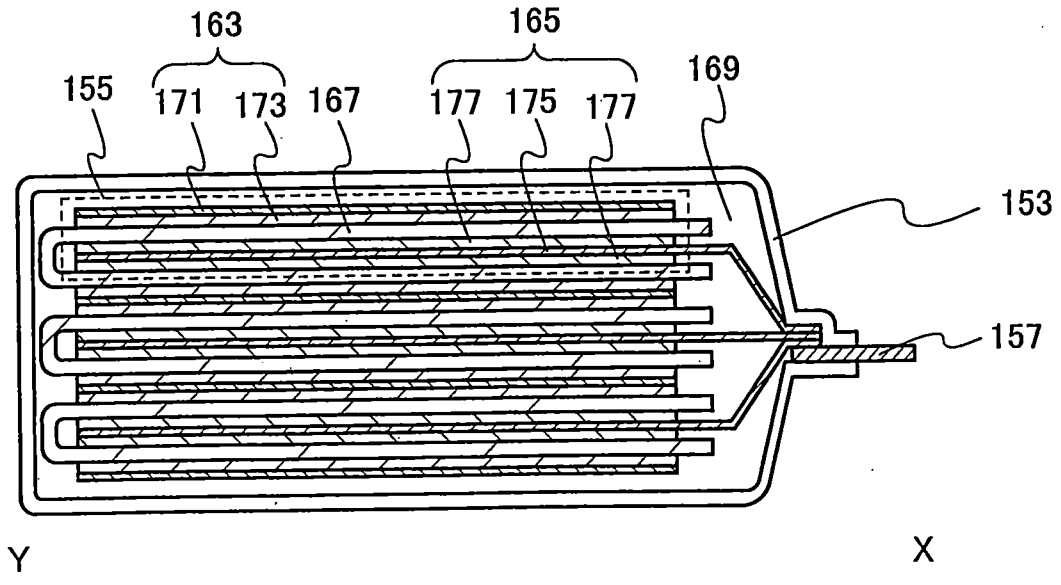


圖 2B



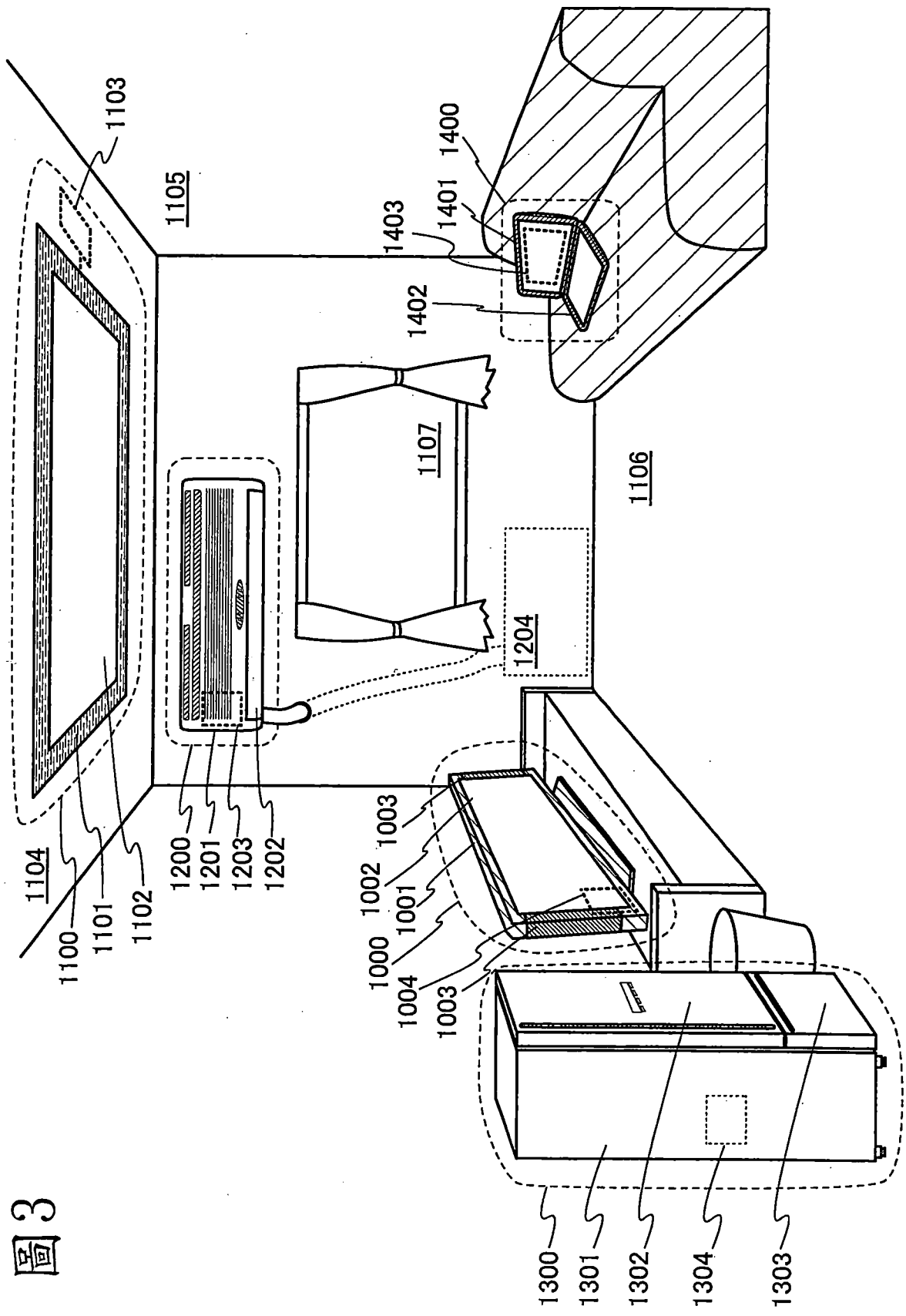


圖3

圖 4A

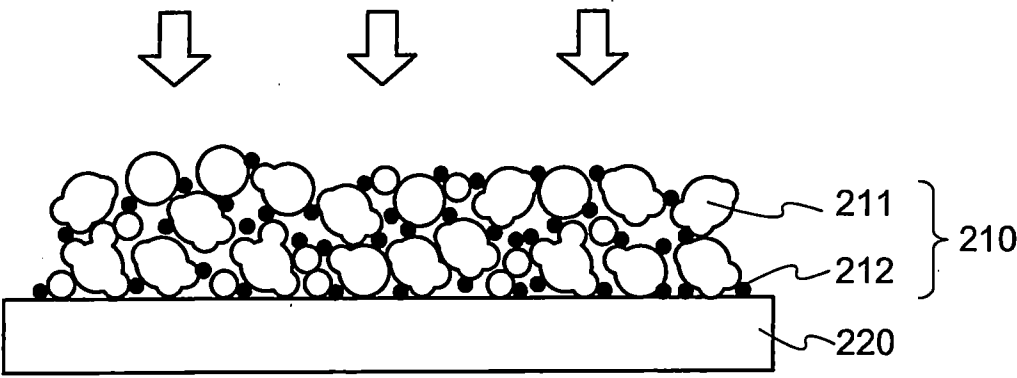


圖 4B

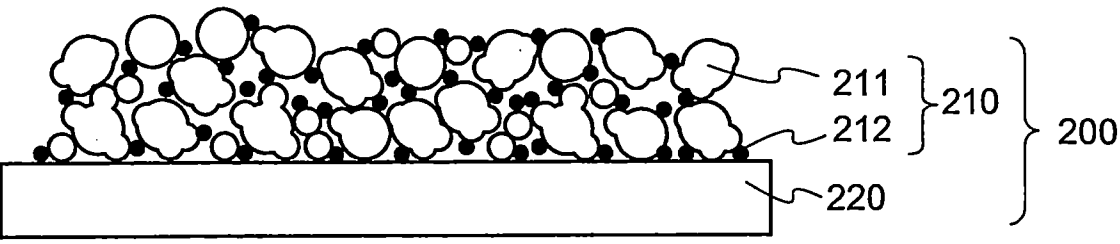


圖5

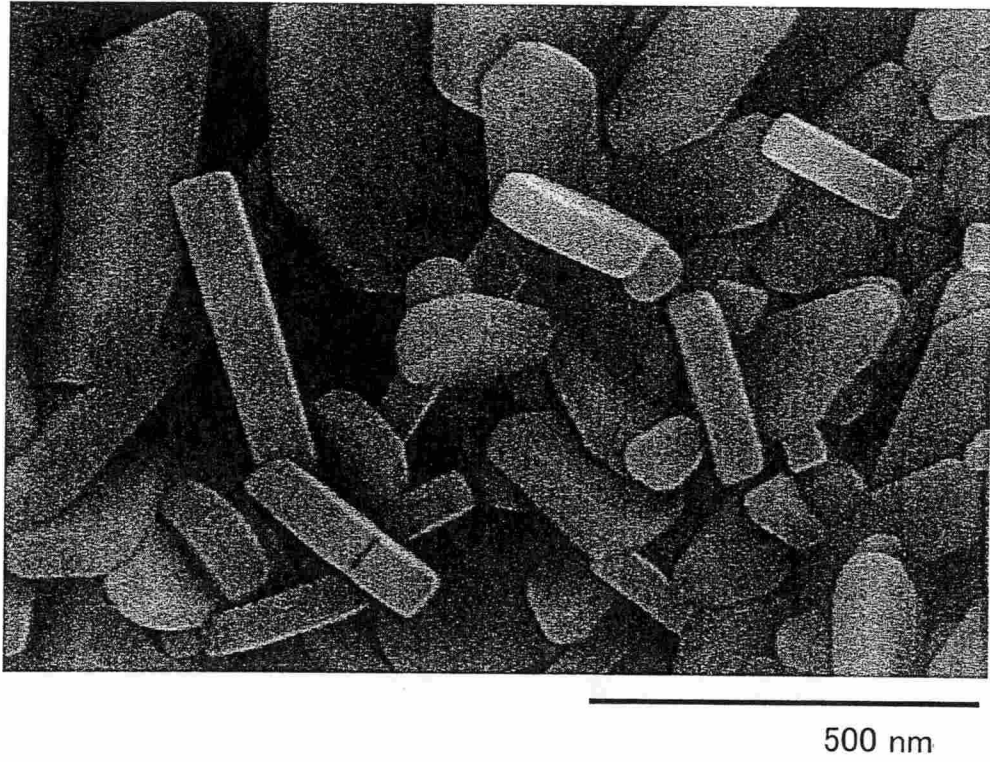


圖 6

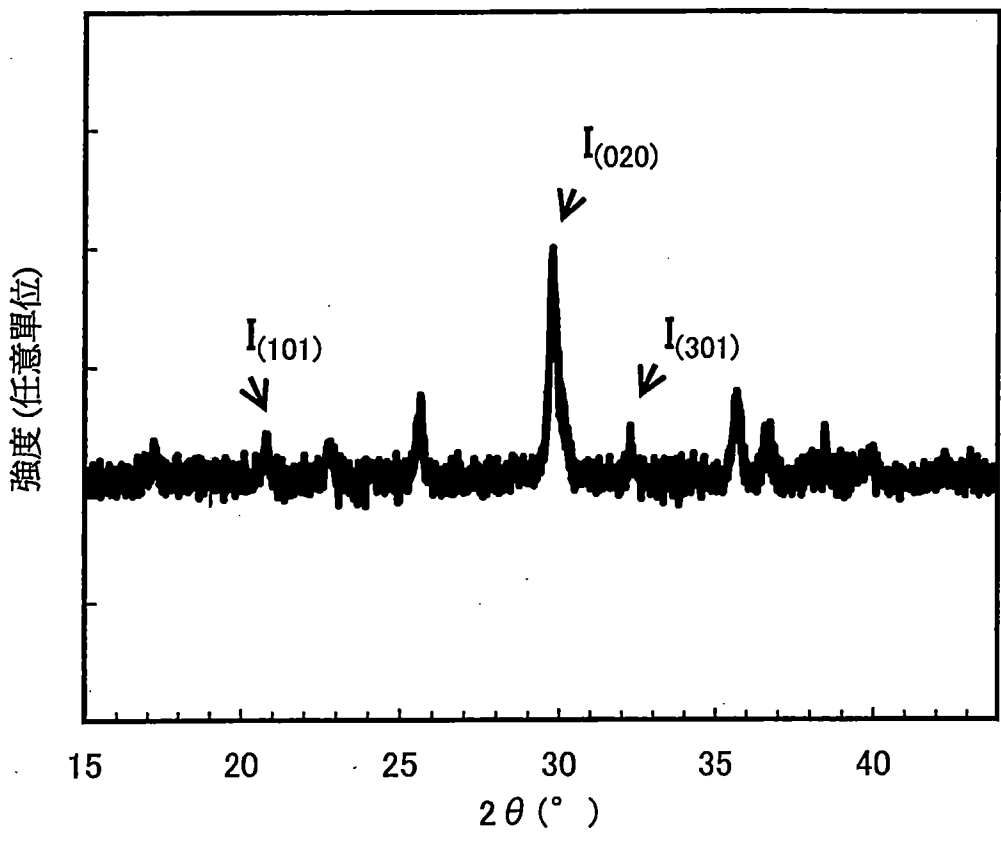


圖 7

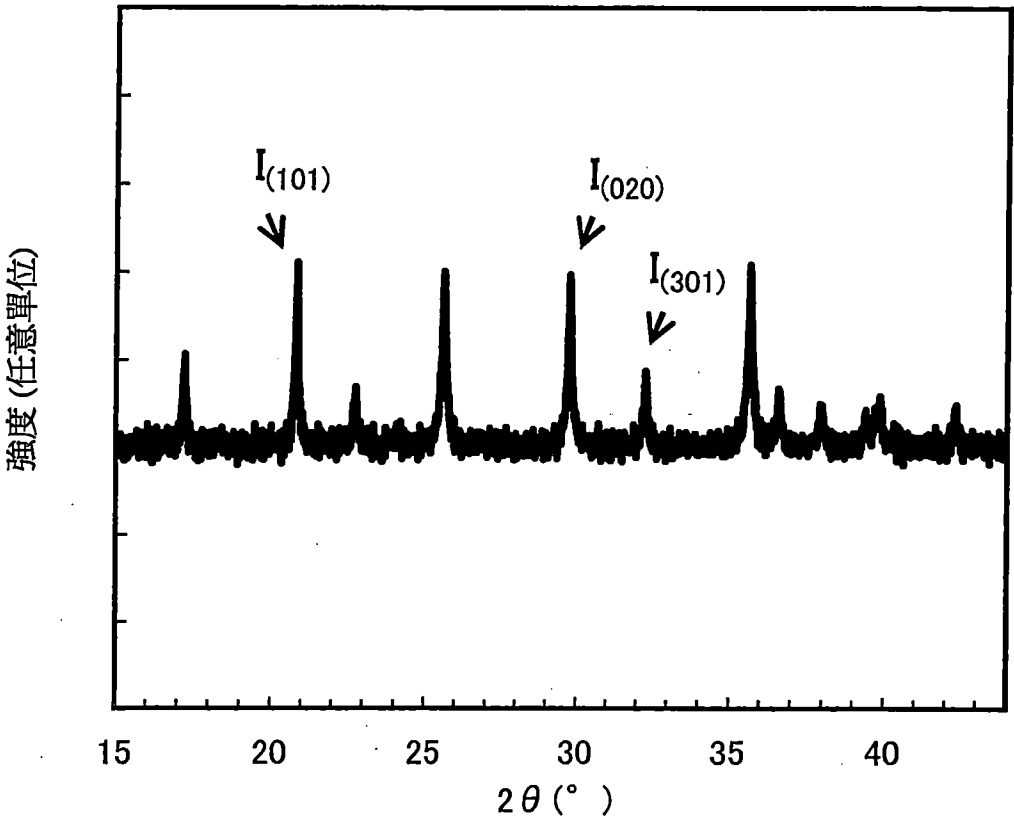


圖 8

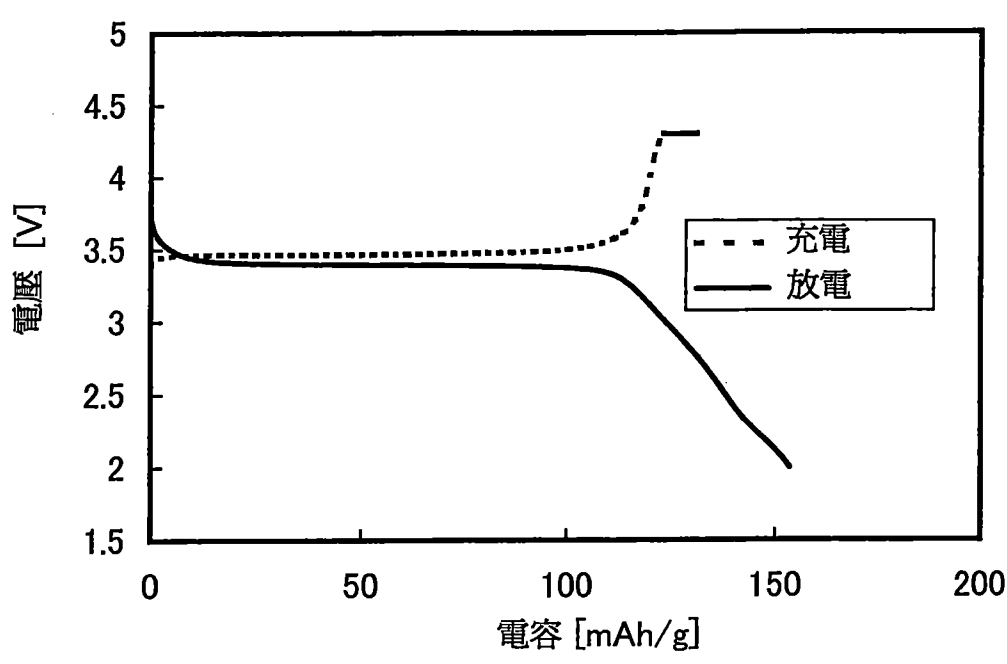


圖 9

