



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I623128 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：105128470

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 04 日

(51)Int. Cl. : **H01M4/04 (2006.01)**

(30)優先權：2010/10/08 日本 2010-228602

(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：野元邦治 NOMOTO, KUNIHARU (JP)；三輪託也 MIWA, TAKUYA (JP)；山梶正
樹 YAMAKAJI, MASAKI (JP)；川上貴洋 KAWAKAMI, TAKAHIRO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

US 2010/0233538A1

審查人員：鐘文宏

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：6 共 31 頁

(54)名稱

製造能量儲存裝置的正極活性材料之方法及能量儲存裝置

METHOD FOR MANUFACTURING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR ENERGY
STORAGE DEVICE AND ENERGY STORAGE DEVICE

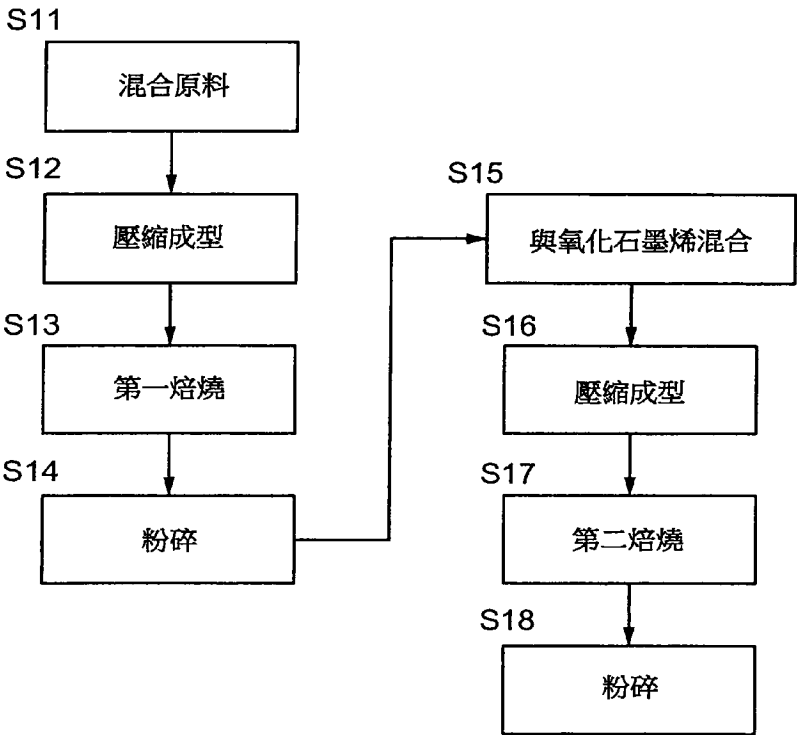
(57)摘要

本發明的目的是製造每重量或每體積的容量大的能量儲存裝置及能量儲存裝置用正極活性材料。利用二維碳覆蓋構成能量儲存裝置用正極活性材料的主要材料的表面。藉由利用有二維擴展且不需要考慮厚度的高導電材料來覆蓋構成正極活性材料的主要材料，可以減少碳覆蓋量，並且可以獲得即使不使用導電助劑或導電助劑無限少也實現接近理論容量的容量的能量儲存裝置。因此，可以降低在正極中所占的碳覆蓋量且減小導電助劑的體積，從而可以減小正極的體積。

An energy storage device having high capacity per weight or volume and a positive electrode active material for the energy storage device are manufactured. A surface of a main material included in the positive electrode active material for the energy storage device is coated with two-dimensional carbon. The main material included in the positive electrode active material is coated with a highly conductive material which has a structure expanding two-dimensionally and whose thickness is ignorable, whereby the amount of carbon coating can be reduced and an energy storage device having capacity close to theoretical capacity can be obtained even when a conduction auxiliary agent is not used or the amount of the conduction auxiliary agent is extremely small. Accordingly, the amount of carbon coating in a positive electrode and the volume of the conduction auxiliary agent can be reduced; consequently, the volume of the positive electrode can be reduced.

指定代表圖：

圖 1



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)

製造能量儲存裝置的正極活性材料之方法及能量儲存裝置

Method for manufacturing positive electrode active material for energy storage device and energy storage device

【技術領域】

本發明係關於一種能量儲存裝置用正極活性材料的製造方法及能量儲存裝置。

【先前技術】

由於對環境問題的關心的提高，用於混合動力汽車用電源的二次電池或雙電層電容器等能量儲存裝置的開發日益深入。作為其候選，能量性能高的鋰離子電池或鋰離子電容器受到矚目。由於即便是小型的鋰離子電池也能夠儲蓄大量電量，其已被搭載到行動電話或筆記型個人電腦等可攜式資訊終端，由此實現了產品的小型化等。

二次電池及雙電層電容器在正極與負極之間夾有電解質。已知正極及負極都具有集電體及設置在集電體上的活性材料。例如，鋰離子電池使用能夠使鋰離子插入或脫離的材料作為電極的活性材料，並將電解質夾在電極之間。

作為鋰離子電池的正極活性材料，已知鋰氧化物等

（參照專利文獻 1）。

另外，當正極活性材料的導電性不夠時，藉由利用 5nm 至 30nm 左右的碳覆蓋正極活性材料，可以提高導電性。但是，由於利用對充放電沒有貢獻的碳來覆蓋正極活性材料，所以製造的能量儲存裝置的每體積及每重量的容量減小。此外，設置填充在正極活性材料之間且具有確保導通的功能的導電助劑的情況也與此相同。

專利文獻 1 日本專利申請公開第 2008-257894 號公報

與使用汽油等化石燃料的傳統汽車相比，電動汽車的對自然環境的影響小且行走中的燃料成本低。然而，傳統汽車的燃料重量大致為 20kg 至 60kg，而用於電動汽車的電池的重量格外大，即大致為 300kg 至 600kg。另外，雖然有上述那樣的重量差，但是換算為每一次補充燃料的電動汽車的行車距離為傳統汽車的五分之一至三分之一左右。

鑒於上述情況，目前的課題在於減輕用於電動汽車的電池的重量，或者增大電池容量。

【發明內容】

於是，本發明的目的是製造每重量或每體積的容量大的能量儲存裝置及能量儲存裝置用正極活性材料。

利用二維碳覆蓋構成能量儲存裝置用正極活性材料的主要材料的表面。

有二維擴展的材料之一的二維碳由 1 層以上 10 層以下的石墨烯重疊而成，具有與通常的金屬箔等不同的性質。

石墨烯是指具有 sp^2 鍵的一原子層的碳分子薄片。

作為石墨烯的特徵，可舉出高導電性。石墨烯的導電率為 10^6S/cm 以上，其高於銀的導電率。另外，還已知摻雜了鹼金屬或鹼土金屬的石墨烯的導電性也高。

例如，當在鋰離子二次電池等的利用鹼金屬離子或鹼土金屬離子的移動進行充放電的能量儲存裝置中採用二維碳時，有時無需特別進行摻雜處理也可將鹼金屬或鹼土金屬摻雜到二維碳中，從而提高導電性。

如下所述，藉由使用有二維擴展且不需要考慮厚度的高導電材料來覆蓋構成正極活性材料的主要材料，可以減少碳覆蓋量，並且可以獲得即使不使用導電助劑或導電助劑無限少也實現接近理論容量的容量的能量儲存裝置。因此，可以降低在正極中所占的碳覆蓋量且減小導電助劑的體積，從而可以減小正極的體積。

對二維碳而言，藉由增加石墨烯的層數提高導電性。但是，重疊有 11 層以上的石墨烯呈現強的石墨(graphite)性質，所以不是較佳的。此時，也不能忽略厚度。注意，一層石墨烯的厚度為 0.34nm 。就是說，將二維碳的總厚度設定為 0.34nm 以上 3.4nm 以下。

在此，作為構成正極活性材料的主要材料，可以舉出磷酸鐵鋰 (LiFePO_4)、磷酸鎳鋰 (LiNiPO_4)、磷酸鈷鋰

(LiCoPO_4) 或磷酸錳鋰 (LiMnPO_4)。

另外，作為構成正極活性材料的主要材料，也可以使用 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 或 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 。

較佳的是，構成正極活性材料的主要材料的粒徑小。當構成正極活性材料的主要材料的粒徑小時，可以增大正極活性材料的表面積，從而可以提高充放電特性。

另一方面，當構成正極活性材料的主要材料的粒徑小時，覆蓋構成正極活性材料的主要材料的碳的厚度不能忽略。例如，在構成正極活性材料的主要材料的粒徑為 50nm 的情況下，當使用厚度為 5nm 的碳覆蓋正極活性材料的主要材料時，粒徑的總和為 60nm ，這是 50nm 的 1.2 倍。

在此，在利用極薄的高導電二維碳覆蓋正極活性材料的主要材料的情況下，例如當使用一層石墨烯時，由於其厚度為 0.34nm ，所以構成正極活性材料的主要材料的粒徑僅增加 0.68nm ，而正極的體積及重量幾乎沒有增大。

像這樣，當構成正極活性材料的主要材料的粒徑小時，使用二維碳覆蓋該主要材料較佳。

藉由使用二維碳覆蓋構成能量儲存裝置用正極活性材料的主要材料的表面，可以降低在正極體積中所占的碳覆蓋量且減小導電助劑的體積，從而可以減小正極的體積及重量。

另外，藉由為了提高能量儲存裝置的充放電特性減小構成正極活性材料的主要材料的粒徑，並且使用二維碳覆

蓋構成能量儲存裝置用正極活性材料的主要材料的表面，可以更顯著地減小正極的體積及重量。

因此，使用上述正極活性材料的能量儲存裝置具有良好的充放電特性，且可以增加每體積及每重量的容量。

【圖式簡單說明】

在圖式中：

圖 1 是說明正極活性材料的製造的流程圖；

圖 2A 和 2B 是說明正極活性材料的表面狀態的剖面圖；

圖 3 是說明鋰離子二次電池的圖；

圖 4 是說明鋰離子二次電池的圖；

圖 5A 和 5B 是說明在電子裝置中應用的例子的圖；

圖 6 是說明在電動汽車中應用的例子的圖。

【實施方式】

下面，參照圖式對本發明的實施例進行詳細說明。但是，本發明不侷限於以下說明，所屬技術領域的普通技術人員可以很容易地理解一個事實，就是其方式和詳細內容可以被變換為各種各樣的形式。此外，本發明不應該被解釋為僅限定在以下所示的實施例所記載的內容中。另外，當利用圖式說明發明結構時，表示相同物件的圖式標記在不同的圖式中共同使用。另外，有時使用相同的陰影圖案表示相同的部分，而不特別附加圖式標記。

另外，為方便起見，附加了第一、第二等序數，而其並不表示步驟順序或疊層順序。此外，序數並不表示用來在本說明書中特定發明的事項的固有名稱。

實施例 1

在本實施例中，參照圖 1 對本發明的一個方式的鋰離子二次電池的正極活性材料的製造方法進行說明。

作為構成正極活性材料的主要材料，可以舉出 LiFePO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 或 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 。

例如，當作為構成正極活性材料的主要材料利用 LiFePO_4 時，將用作原料的 Li_2CO_3 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 與有機溶劑（丙酮等）混合在一起，使用球磨機將其粉碎為微細的形狀，均勻混合材料（步驟 S11）。然後，將上述原料的混合物壓縮成型為顆粒狀（步驟 S12），進行第一焙燒（步驟 S13）。例如，在惰性氣圍（氮、稀有氣體等）、還原氣圍（氫等）或在減壓下以 250°C 至 450°C 的溫度進行 1 小時至 48 小時的第一焙燒。藉由進行第一焙燒，使原料的混合物起反應，而生成某種程度均勻且成塊的粒子狀反應產物。注意，在本說明書中，減壓是指 10Pa 以下的壓力。

接著，粉碎原料的混合物的顆粒（步驟 S14）、利用球磨機在丙酮中將氧化石墨烯與被粉碎的原料的混合物混合在一起（步驟 S15）。此時，原料的混合物的尺寸越

小，後面所得到的正極活性材料的粒徑越小。這裏，進行調整以使正極活性材料的粒徑為 50nm 以下。然後，將該包含氧化石墨烯的混合物壓縮成型為顆粒狀（步驟 S16），進行第二焙燒（步驟 S17）。第二焙燒例如在不包含氧等氧化性氣體的惰性氣圍下進行。較佳的是，在還原性氣圍或減壓下進行第二焙燒。此時，以 500℃ 至 800℃ 的溫度在 1 小時至 48 小時的範圍內進行第二焙燒，即可。藉由進行第二焙燒，原料的混合物的反應結束，並可以獲得晶體的應變少的粒子狀的 LiFePO_4 的同時氧化石墨烯被還原，從而可以利用由石墨烯構成的二維碳覆蓋 LiFePO_4 粒子。在此，當增大氧化石墨烯的混合比率，石墨烯的重疊變厚。氧化石墨烯的混合比率以實現 1 層至 10 層的範圍內的石墨烯的重疊的方式設定，即可。注意，當不進行第一焙燒而先進行第二焙燒時， LiFePO_4 粒子的粒徑有時會增大過多。

接著，粉粹進行了第二焙燒的顆粒（步驟 S18），來獲得正極活性材料。

氧化石墨烯可以以從氧化石墨剝離層的方式製造。例如，作為氧化石墨的製造方法，可以利用已知的被稱為 modified Hummers 法的方法。當然，氧化石墨的製造方法不侷限於此，例如也可以利用已知的 Brodie 法、Staudenmaier 法等。modified Hummers 法是使用濃硫酸及過錳酸鉀使石墨氧化的方法。此外，Brodie 法是使用硝酸及氯酸鉀使石墨氧化的方法，Staudenmaier 法是使用硝

酸、硫酸及氯酸鉀使石墨氧化的方法。以下，示出利用 modified Hummers 法的氧化石墨的製造方法及氧化石墨烯的製造方法的一個例子。這裏，對於 modified Hummers 法而言，參考了《石墨烯的功能及應用展望》第 171 頁（2009 年 7 月 CMC 出版發行）。

首先，將單晶石墨粉末加入到濃硫酸中，用冰冷卻的同時進行攪拌。接著，慢慢添加過錳酸鉀並進行攪拌，以 35℃ 進行 30 分鐘的反應。接著，慢慢添加少量的純水，以 98℃ 下進行 15 分鐘的反應。然後，爲了停止反應，添加純水及過氧化氫水，進行過濾來獲得反應產物的氧化石墨。利用 5% 的烯鹽酸及純水洗滌該氧化石墨，進行乾燥，然後以 0.2mg/ml 的濃度將該氧化石墨溶解在純水中。對所獲得的溶液施加超音波 60 分鐘，對該溶液以 3000rpm 進行 30 分鐘的離心分離。此時的澄清液體是氧化石墨烯分散水溶液。另外，藉由對氧化石墨施加超音波來剝離層，可以獲得氧化石墨烯。與石墨相比，氧化石墨的層與層之間的間隙較大，所以容易產生剝離。

在本實施例中，同時進行氧化石墨烯的還原與構成正極活性材料的主要材料的合成，因此有能夠縮短製程的優點。但是，也可以使用石墨烯代替氧化石墨烯。

也可以將導電助劑混煉於所獲得的正極活性材料中，而將混合了的材料用作正極活性材料。導電助劑的比率爲正極活性材料整體的 1wt% 以下。導電助劑的比率越少，所獲得的正極活性材料的體積及重量更小。由此，正極活

性材料不含有導電助劑較佳。

導電助劑可以為其材料本身是電子導體且在電池裝置內不與其他材料起化學變化的材料。作為導電助劑，例如可以使用黑鉛、碳纖維、碳黑、乙炔黑、VGCF（註冊商標）等的碳類材料；銅、鎳、鋁或銀等的金屬材料；上述材料的混合物的粉末或纖維等。導電助劑是指用來促進活性材料粒子之間的載子的傳送的材料。導電助劑填充在活性材料粒子之間，起著確保導通的作用。

另外，當作為構成正極活性材料的主要材料製造 LiNiPO_4 時，使用 Li_2CO_3 、 NiO 及 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 作為原料。另外，當製造 LiCoPO_4 時，使用 Li_2CO_3 、 CoO 及 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 作為原料。另外，當製造 LiMnPO_4 時，使用 Li_2CO_3 、 MnCO_3 及 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 作為原料。另外，當製造 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 時，使用 Li_2SiO_3 及 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作為原料。另外，當製造 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 時，使用 Li_2SiO_3 及 MnC_2O_4 作為原料。注意，在此所示的構成正極活性材料的主要材料的原料僅是一個示例，並不限定於上述原料。

藉由上述步驟，可以獲得用二維碳覆蓋的導電性高的正極活性材料。

利用圖 2A 和 2B 對根據本實施例獲得的正極活性材料的剖面形狀的一個例子進行說明。這裏，圖 2A 是切下正極活性材料的表面的一部分的剖面圖。圖 2B 是注目於一層石墨烯的放大圖。

在圖 2A 中，將構成正極活性材料的主要材料 100 與

石墨烯 102 貼合在一起，來形成正極活性材料。

石墨烯 102 對構成正極活性材料的主要材料 100 的表面具有角度 θ （參照圖 2B）。角度 θ 為 0° 以上且小於 90° ，較佳為 0° 以上且小於 30° ，更佳為 0° 以上且小於 10° ，進一步較佳為 0° 以上且小於 3° 。由於石墨烯的二維方向的導電性高，所以石墨烯 102 的角度 θ 越小，及/或石墨烯 102 的面積越大，正極活性材料的表面導電性越高。另一方面，石墨烯重疊的方向（與石墨烯的表面垂直的方向）的導電性較低。

在圖 2 中，石墨烯 102 以均勻的角度覆蓋構成正極活性材料的主要材料 100，但是石墨烯 102 的角度 θ 也可以根據每一層石墨烯而不同，不一定被要求均勻性。此外，也可以在構成正極活性材料的主要材料 100 上有不存在石墨烯 102 的區域。

石墨烯本身沿著垂直於石墨烯表面的方向不藉由鋰離子，但是可以在石墨烯與石墨烯之間的間隙使鋰離子移動。因此，藉由以稍微傾斜的方式設置石墨烯，可以抑制對鋰離子交換的阻礙。

藉由利用本實施例，可以製造即使不使用導電助劑或使導電助劑量極為小也具有足夠導電性的正極活性材料。因此，可以製造每重量或每體積的容量大的能量儲存裝置用正極活性材料。

另外，本實施例可以與其他實施例適當地組合。

實施例 2

在本實施例中，作為使用根據實施例 1 所說明的製造方法而獲得的正極活性材料的能量儲存裝置，以鋰離子二次電池為例子進行說明。利用圖 3 說明鋰離子二次電池的概要。

以下，利用圖 3 進行說明。圖 3 是表示硬幣型二次電池的結構的示意圖。對正極集電體 228 塗敷將實施例 1 所說明的正極活性材料與黏結劑混合而形成的漿料並成型後，進行乾燥來形成正極活性材料 230。作為正極集電體 228 的材料，最好是使用鋁。

作為黏結劑，可以舉出澱粉、聚乙烯醇、羧甲基纖維素、羥丙基纖維素、再生纖維素、二乙醯基纖維素、聚氯乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、EPDM（Ethylene Propylene Diene Monomer：三元乙丙橡膠）、磺酸化 EPDM、丁苯橡膠、丁二烯橡膠、氟橡膠或聚氧化乙烯等的多聚糖、熱塑性樹脂或具有橡膠彈性的聚合物等。黏結劑對正極活性材料 230 整體的比率為 1wt%以上 15wt%以下。

另外，如圖 3 所示，硬幣型二次電池包括負極 204、正極 232、隔離體 210、電解液（未圖示）、外殼 206 以及外殼 244。此外，還包括環狀絕緣體 220、間隔物 240 及墊圈 242。作為正極 232，利用藉由上述製程獲得的在正極集電體 228 上設置有正極活性材料 230 的正極。

作為電解液，使用將 LiPF_6 溶解在碳酸乙烯酯（EC）5

和碳酸二乙酯（DEC）的混合溶劑中的電解液較佳，但是不侷限於此。

負極 204 在負極集電體 200 上具有負極活性材料 202。作為負極集電體 200 例如可以使用銅。作為負極活性材料，可以使用石墨或多並苯等單體或將混合該石墨或多並苯等與黏結劑而成的材料用作負極活性材料 202。另外，也可以使用根據實施例 1 所示的方法獲得的二維碳作為負極活性材料的材料。

作為隔離體 210，既可以使用設有孔隙的絕緣體（例如聚丙烯），又可以使用透射鋰離子的固體電解質。

較佳的是，作為外殼 206、外殼 244、間隔物 240 及墊圈 242 使用由金屬（例如不鏽鋼）形成的。外殼 206 及外殼 244 具有將負極 204 及正極 232 電連接到外部的功能。

將負極 204、正極 232 以及隔離體 210 浸在電解液中，如圖 3 所示那樣，將外殼 206 設置在下方，以負極 204、隔離體 210、環狀絕緣體 220、正極 232、間隔物 240、墊圈 242、外殼 244 的順序層疊，並壓合外殼 206 和外殼 244，來製造硬幣型鋰離子二次電池。

在本實施例中，採用即使不使用導電助劑或使導電助劑量極為小也具有足夠導電性的正極活性材料。因此，可以製造每重量或每體積的容量大的能量儲存裝置。

實施例 3

在本實施例中，對不同於實施例 2 的能量儲存裝置的鋰離子二次電池的例子進行說明。圖 4 示出鋰離子二次電池的概要。

在圖 4 所示的鋰離子二次電池中，在用來與外部遮斷的外殼 320 中設置有正極 302、負極 307 以及隔離體 310，在該外殼 320 中填充有電解液 311。另外，在正極 302 與負極 307 之間具有隔離體 310。

以與正極集電體 300 接觸的方式形成有正極活性材料 301。這裏，將正極活性材料 301 和形成有正極活性材料 301 的正極集電體 300 總稱為正極 302。

另一方面，以與負極集電體 305 接觸的方式形成有負極活性材料 306。這裏，將負極活性材料 306 和形成有負極活性材料 306 的負極集電體 305 總稱為負極 307。

正極集電體 300 與第一電極 321 連接，負極集電體 305 與第二電極 322 連接。藉由第一電極 321 及第二電極 322 進行充電和放電。

另外，雖然在正極活性材料 301 與隔離體 310 之間以及在負極活性材料 306 與隔離體 310 之間有一定間隔，但是不侷限於此，正極活性材料 301 與隔離體 310 以及負極活性材料 306 與隔離體 310 可以分別接觸在一起。或者，也可以在正極 302 與負極 307 之間配置有隔離體 310 的狀態下，將它卷成筒狀。

正極集電體 300 可以採用與實施例 2 所示的正極集電體 228 同樣的結構。

正極 302 藉由在正極集電體 300 上形成正極活性材料 301 來製造，該製造方法如下：在正極集電體 300 上滴落將實施例 1 所說明的正極活性材料與黏結劑混合而形成的漿料並利用澆鑄法將其擴展成很薄，使用輥壓機進行壓延，以使其厚度均勻，然後進行真空乾燥（10Pa 以下）或加熱乾燥（70℃至 280℃，較佳為 90℃至 170℃）。正極活性材料 301 的厚度為不發生裂縫或剝離的厚度，具體來說，可以為 20 μ m 以上 100 μ m 以下。

負極集電體 305 及負極活性材料 306 分別可以採用與負極集電體 200 及負極活性材料 202 同樣的結構。

電解液 311 可以採用與實施例 2 所說明的電解液同樣的結構。

隔離體 310 可以採用與隔離體 210 同樣的結構。

當對如上所述的鋰離子二次電池進行充電時，正極端子與第一電極 321 連接，而負極端子與第二電極 322 連接。電子藉由第一電極 321 從正極 302 取走，並藉由第二電極 322 轉移至負極 307。此外，鋰離子從正極 302 的正極活性材料 301 中的正極活性材料溶出，藉由隔離體 310 到達負極 307 並進入負極活性材料 306 中的負極活性材料。鋰離子和電子在該區域中結合並包藏在負極活性材料 306 中。同時，在正極活性材料 301 中，從正極活性材料釋放電子並引起包含在正極活性材料中的過渡金屬（鐵、錳、鈷、鎳、鈳等）的氧化反應。

在放電時，在負極 307 中，負極活性材料 306 釋放鋰

作為離子，並且電子轉移至第二電極 322。鋰離子藉由隔離體 310，到達正極活性材料 301 並進入正極活性材料 301 中的正極活性材料。這時，來自負極 307 的電子也到達正極 302 並引起包含在正極活性材料中的過渡金屬（鐵、錳、鈷、鎳、釩等）的還原反應。

藉由利用實施例 1 所說明的正極活性材料的製造方法，可以製造每體積及每重量的容量大的鋰離子二次電池。

另外，在使用二維碳覆蓋正極活性材料的情況下，由於可以抑制爲了提高導電性而需要的厚度，所以可以使正極活性材料的粒徑爲比以往的粒徑小，從而可以製造容易進行鋰的插入和脫插的正極。

在本實施例中，採用即使不使用導電助劑或使導電助劑量極爲小也具有足夠導電性的正極活性材料。因此，可以製造每重量或每體積的容量大的能量儲存裝置。

實施例 4

在本實施例中，對實施例 2 及實施例 3 所說明的能量儲存裝置的應用例進行說明。

實施例 2 及實施例 3 所說明的能量儲存裝置可以用於數位相機、數位攝像機等影像拍攝裝置、數位相框、行動電話（也稱爲行動電話、行動電話裝置）、可攜式遊戲機、移動資訊終端、聲音再生裝置等的電子裝置。另外，實施例 2 及實施例 3 所說明的能量儲存裝置可以用於電動

汽車、混合動力汽車、鐵路用電動車廂、工作車、卡丁車、輪椅、自行車等的電力牽引車輛。

圖 5A 示出行動電話的一個例子。在行動電話 410 中，顯示部 412 安裝在外殼 411 中。外殼 411 還具備操作按鈕 413、操作按鈕 417、外部連接埠 414、揚聲器 415 及麥克風 416 等。

圖 5B 示出電子書閱讀器終端的一個例子。電子書閱讀器終端 430 包括第一外殼 431 及第二外殼 433，並且該兩個外殼藉由軸部 432 結合在一起。第一外殼 431 及第二外殼 433 可以以該軸部 432 為軸進行開閉工作。第一外殼 431 安裝有第一顯示部 435，而第二外殼 433 安裝有第二顯示部 437。另外，第二外殼 433 具備操作按鈕 439、電源 443 及揚聲器 441 等。

圖 6 示出電動汽車的一個例子。電動汽車 450 安裝有能量儲存裝置 451。作為能量儲存裝置 451 的電力，由控制電路 453 調整輸出，供給到驅動裝置 457。控制電路 453 由電腦 455 控制。

驅動裝置 457 包括電動機（直流電動機或交流電動機），根據需要還包括內燃機，當包括內燃機時將電動機和內燃機組合來構成。電腦 455 根據電動汽車 450 的駕駛員的命令（加速、停止等）或行車時的環境（上坡路或下坡路等）的資訊對控制電路 453 輸出控制信號。控制電路 453 根據電腦 455 的控制信號調整從能量儲存裝置 451 供給的電能而控制驅動裝置 457 的輸出。當安裝有交流電動

機時，還安裝有將直流轉換為交流的轉換器。

藉由從外部供給電力來可以給能量儲存裝置 451 充電。

另外，當電力牽引車輛為鐵路用電動車廂時，可以從架空電纜或導電軌供給電力來進行充電。

【符號說明】

100：構成正極活性材料的主要材料

102：石墨烯

200：負極集電體

202：負極活性材料

204：負極

206：外殼

210：隔離體

228：正極集電體

230：正極活性材料

232：正極

240：間隔物

242：墊圈

244：外殼

300：正極集電體

301：正極活性材料

302：正極

305：負極集電體

- 306：負極活性材料
- 307：負極
- 310：隔離體
- 311：電解液
- 320：外殼
- 321：第一電極
- 322：第二電極
- 410：行動電話
- 411：外殼
- 412：顯示部
- 413：操作按鈕
- 414：外部連接埠
- 415：揚聲器
- 416：麥克風
- 417：操作按鈕
- 430：電子書籍用終端
- 431：外殼
- 432：軸部
- 433：外殼
- 435：顯示部
- 437：顯示部
- 439：操作按鈕
- 441：揚聲器
- 443：電源

450：電動汽車

451：能量儲存裝置

453：控制電路

455：電腦

457：驅動裝置

公告本

發明摘要

※申請案號：105128470（由100135916分割）

※申請日：100 年 10 月 04 日

※IPC 分類：H01M4/04(2006.01)

【發明名稱】（中文/英文）

製造能量儲存裝置的正極活性材料之方法及能量儲存裝置

Method for manufacturing positive electrode active material for energy storage device and energy storage device

【中文】

本發明的目的是製造每重量或每體積的容量大的能量儲存裝置及能量儲存裝置用正極活性材料。利用二維碳覆蓋構成能量儲存裝置用正極活性材料的主要材料的表面。藉由利用有二維擴展且不需要考慮厚度的高導電材料來覆蓋構成正極活性材料的主要材料，可以減少碳覆蓋量，並且可以獲得即使不使用導電助劑或導電助劑無限少也實現接近理論容量的容量的能量儲存裝置。因此，可以降低在正極中所占的碳覆蓋量且減小導電助劑的體積，從而可以減小正極的體積。

【 英文 】

An energy storage device having high capacity per weight or volume and a positive electrode active material for the energy storage device are manufactured. A surface of a main material included in the positive electrode active material for the energy storage device is coated with two-dimensional carbon. The main material included in the positive electrode active material is coated with a highly conductive material which has a structure expanding two-dimensionally and whose thickness is ignorable, whereby the amount of carbon coating can be reduced and an energy storage device having capacity close to theoretical capacity can be obtained even when a conduction auxiliary agent is not used or the amount of the conduction auxiliary agent is extremely small. Accordingly, the amount of carbon coating in a positive electrode and the volume of the conduction auxiliary agent can be reduced; consequently, the volume of the positive electrode can be reduced.

圖式

圖1

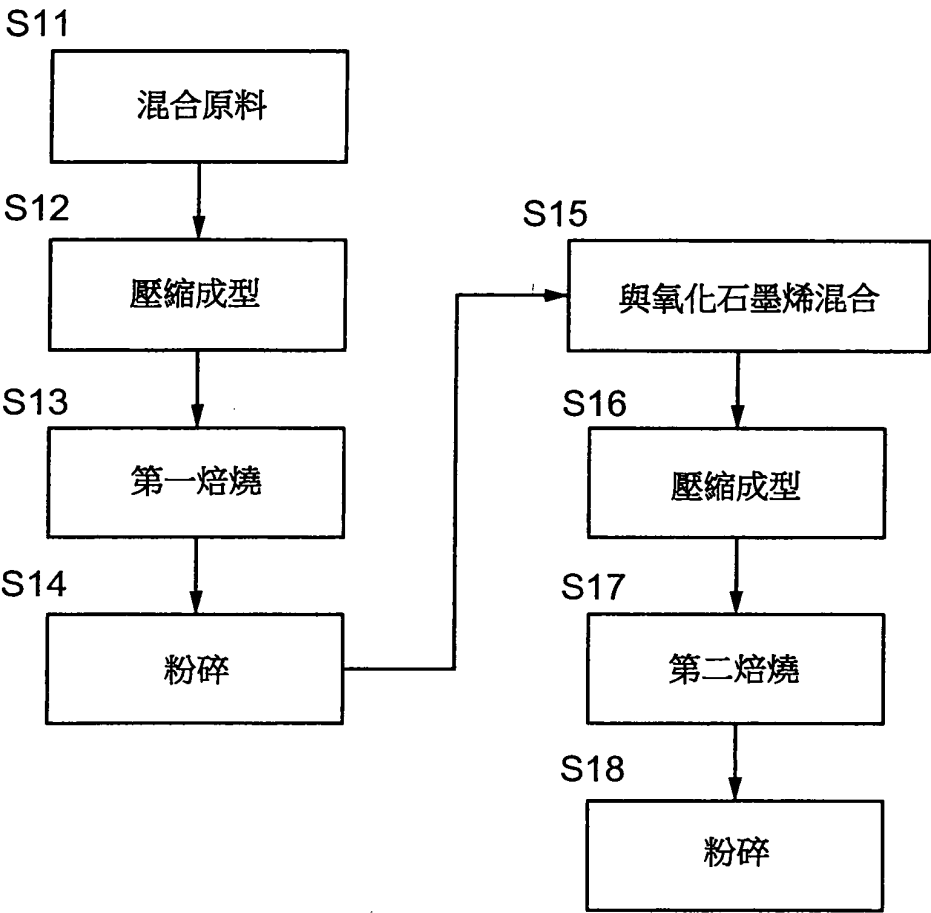


圖 2A

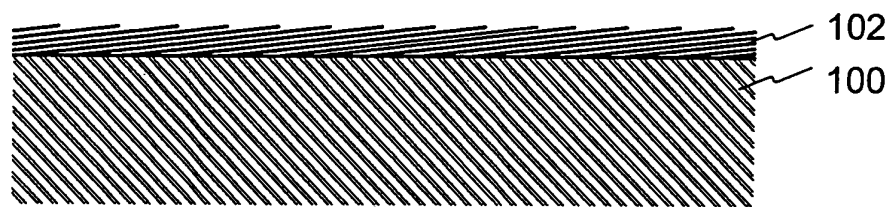


圖 2B

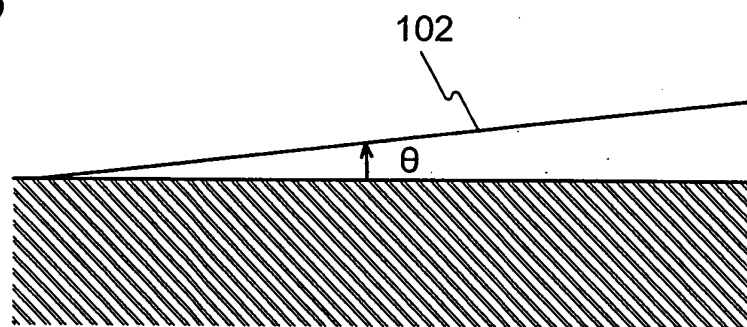


圖3

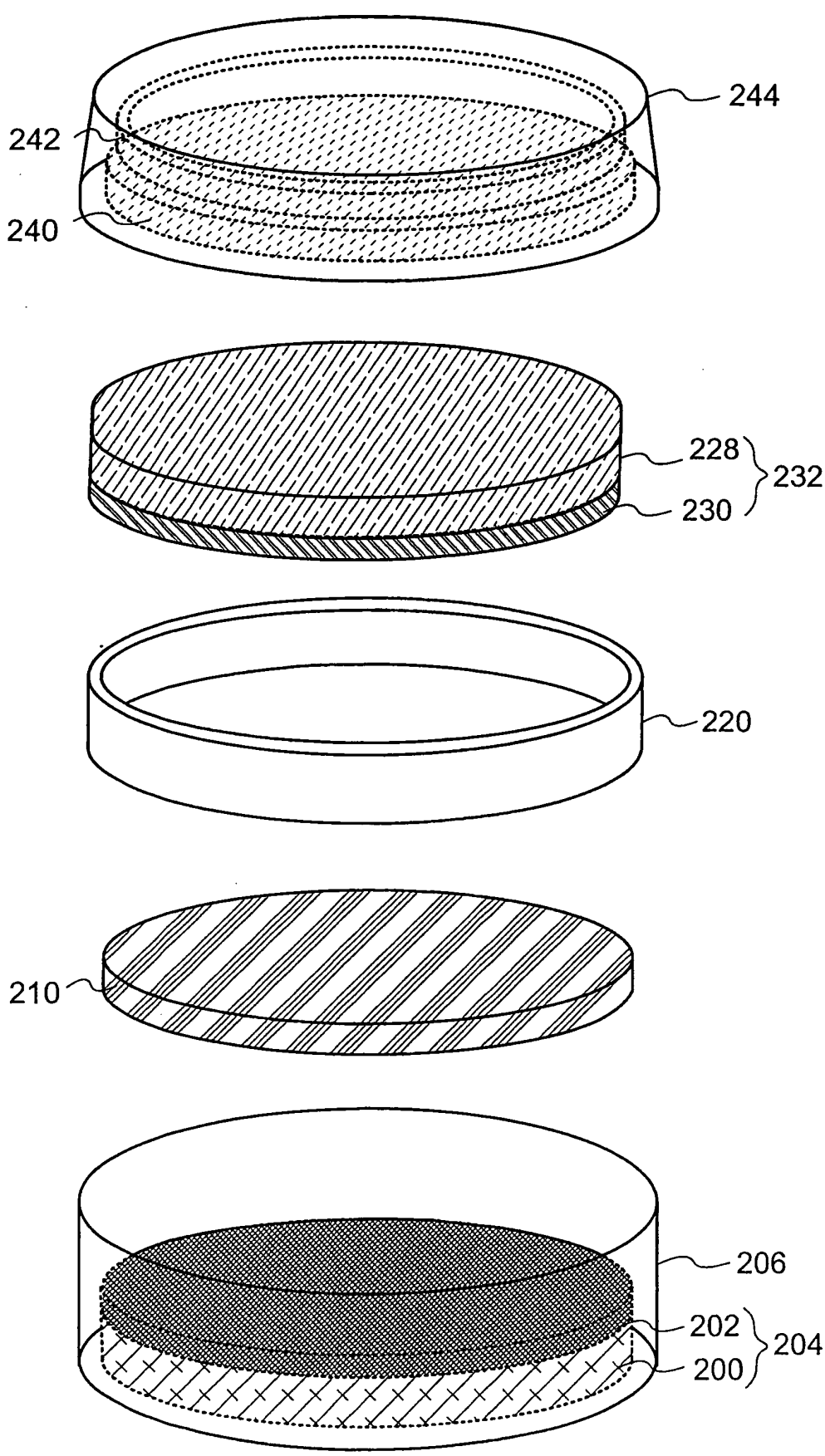


圖4

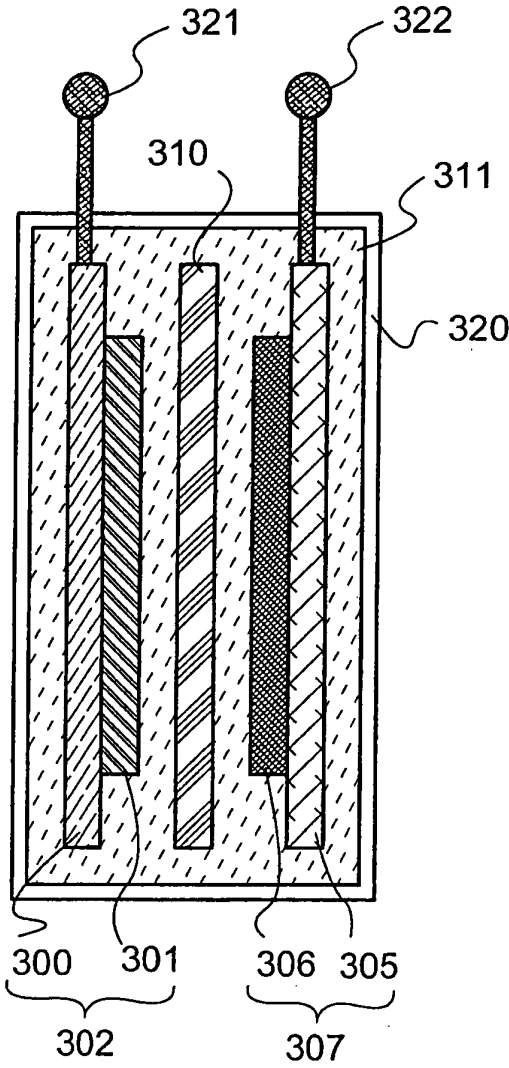


圖 5A

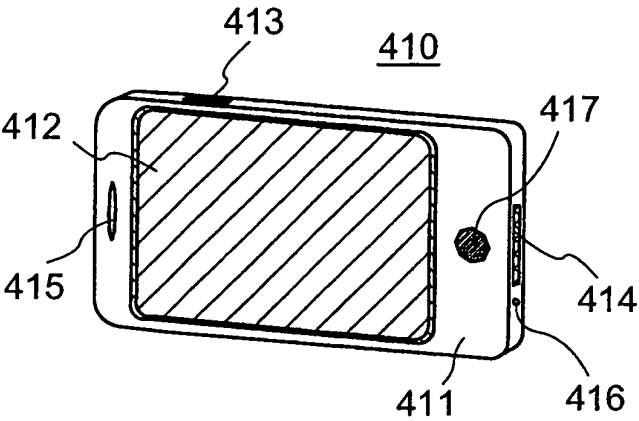


圖 5B

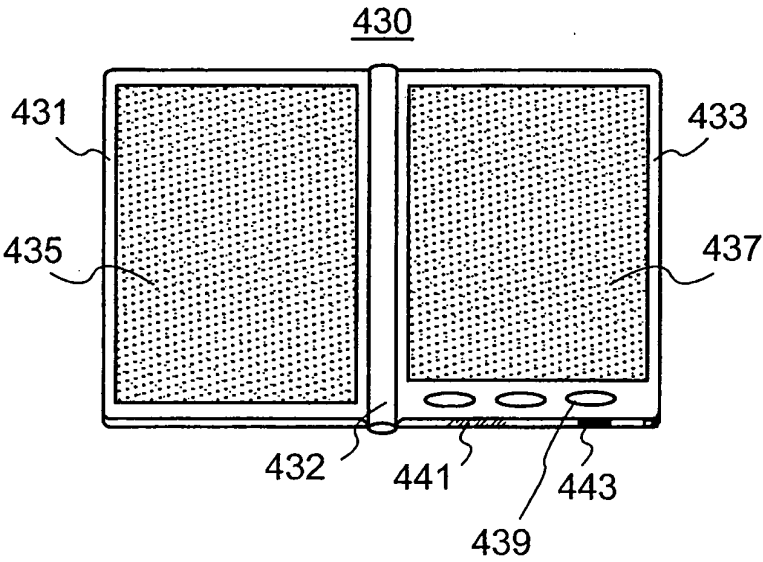
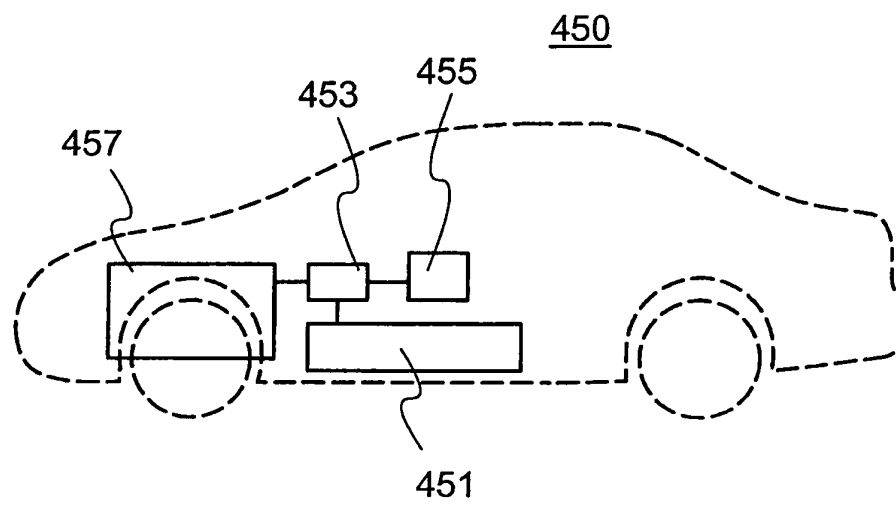


圖 6



【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

申請專利範圍

1.一種能量儲存裝置用正極活性材料的製造方法，包括如下步驟：

藉由混合反應產物及氧化石墨烯形成混合物；以及
焙燒該混合物以形成正極活性材料，該正極活性材料包含具有對於該正極活性材料的表面大於 0° 且小於 3° 的角度的石墨烯，

其中，該反應產物由原料形成，並且

其中，該石墨烯由焙燒該氧化石墨烯形成。

2.根據申請專利範圍第 1 項之能量儲存裝置用正極活性材料的製造方法，其中，該混合該反應產物及該氧化石墨烯是在丙酮中混合。

3.根據申請專利範圍第 1 項之能量儲存裝置用正極活性材料的製造方法，其中，該石墨烯的厚度為大於或等於 0.34nm 及小於或等於 3.4nm 。

4.根據申請專利範圍第 1 項之能量儲存裝置用正極活性材料的製造方法，其中，該反應產物的粒徑為小於或等於 50nm 。

5.根據申請專利範圍第 1 項之能量儲存裝置用正極活性材料的製造方法，其中，該正極活性材料包含鐵、錳、鎳、鈷或鈮。

6.根據申請專利範圍第 1 項之能量儲存裝置用正極活性材料的製造方法，其中，該反應產物包含磷酸鐵鋰、磷酸鎳鋰、磷酸鈷鋰或磷酸錳鋰。

7.根據申請專利範圍第 1 項之能量儲存裝置用正極活性材料的製造方法，其中，在稀有氣體、氮或氫氛圍，或是在減壓下，進行該焙燒。

8.根據申請專利範圍第 1 項之能量儲存裝置用正極活性材料的製造方法，其中，在 500℃ 至 800℃ 的溫度進行該焙燒。

9.根據申請專利範圍第 1 項之能量儲存裝置用正極活性材料的製造方法，還包括在進行該焙燒之後粉碎該反應產物的步驟。

10.一種能量儲存裝置用正極活性材料，包括：

能夠使鋰離子插入及脫離的材料；以及

覆蓋該材料的表面的石墨烯，

其中，該石墨烯具有對於能夠使鋰離子插入及脫離的該材料的該表面大於 0° 且小於 3° 的角度。

11.根據申請專利範圍第 10 項之能量儲存裝置用正極活性材料，其中，該石墨烯的總厚度為大於或等於 0.34nm 及小於或等於 3.4nm。

12.根據申請專利範圍第 10 項之能量儲存裝置用正極活性材料，其中，該正極活性材料的粒徑為小於或等於 50nm。

13.根據申請專利範圍第 10 項之能量儲存裝置用正極活性材料，其中，該正極活性材料包含鐵、錳、鎳、鈷或鈳。

14.根據申請專利範圍第 10 項之能量儲存裝置用正極

活性材料，其中，能夠使鋰離子插入及脫離的該材料包含磷酸鐵鋰、磷酸鎳鋰、磷酸鈷鋰或磷酸錳鋰。