



(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 201503473 A

(43) 公開日：中華民國 104 (2015) 年 01 月 16 日

(21) 申請案號：103103568 (22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 29 日

(51) Int. Cl. : *H01M4/36 (2006.01)* *H01M4/583 (2010.01)*
H01M4/62 (2006.01) *H01M10/052 (2010.01)*

(30) 優先權：2013/02/04 南韓 10-2013-0012465

(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：金賢煜 KIM, HYUN WOOK (KR)；禹相昱 WOO, SANG WOOK (KR)；金帝映
 KIM, JE YOUNG (KR)；金奇泰 KIM, KI TAE (KR)

(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：3 共 25 頁

(54) 名稱

含球形天然石墨的陽極以及含彼之鋰二次電池組

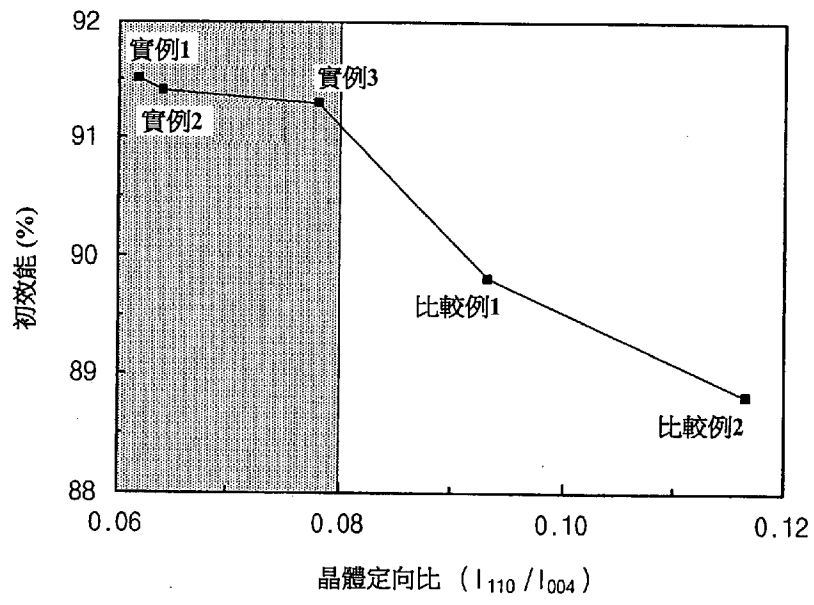
ANODE INCLUDING SPHERICAL NATURAL GRAPHITE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY INCLUDING THE ANODE

(57) 摘要

提出一種包括具有經非晶狀碳層塗覆的表面之球形天然石墨的陽極，其中於壓縮密度為 1.40 克/cc 至 1.85 克/cc 時，晶體定向比在 0.06 至 0.08 的範圍內，及提出包括該陽極之鋰二次電池組。藉由將本發明之陽極用於鋰二次電池組，可改良鋰二次電池組的初效能、電極黏著性、和容量特性。

Provided are an anode including spherical natural graphite having a surface coated with an amorphous carbon layer, wherein a crystal orientation ratio is in a range of 0.06 to 0.08 at a compressed density of 1.40 g/cc to 1.85 g/cc, and a lithium secondary battery including the anode. Initial efficiency, electrode adhesion, and capacity characteristics of the lithium secondary battery may be improved by using the anode of the present invention in the lithium secondary battery.

圖 2



201503473

發明摘要

※申請案號：103103568

※申請日：103年01月29日

※IPC分類：

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

含球形天然石墨的陽極以及含彼之鋰二次電池組

Anode including spherical natural graphite and lithium secondary battery including the anode

【中文】

提出一種包括具有經非晶狀碳層塗覆的表面之球形天然石墨的陽極，其中於壓縮密度為 1.40 克 / cc 至 1.85 克 / cc 時，晶體定向比在 0.06 至 0.08 的範圍內，及提出包括該陽極之鋰二次電池組。藉由將本發明之陽極用於鋰二次電池組，可改良鋰二次電池組的初效能、電極黏著性、和容量特性。

【英文】

Provided are an anode including spherical natural graphite having a surface coated with an amorphous carbon layer, wherein a crystal orientation ratio is in a range of 0.06 to 0.08 at a compressed density of 1.40 g/cc to 1.85 g/cc, and a lithium secondary battery including the anode. Initial efficiency, electrode adhesion, and capacity characteristics of the lithium secondary battery may be improved by using the anode of the present invention in the lithium secondary battery.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(2)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)

含球形天然石墨的陽極以及含彼之鋰二次電池組

Anode including spherical natural graphite and lithium secondary battery including the anode

【技術領域】

[0001] 本發明係關於含球形天然石墨的陽極以及含該陽極之鋰二次電池組。

【先前技術】

[0002] 近來，根據資訊和電信工業之發展，依照電子裝置的微小化、質輕、薄形、和可攜趨勢，對於作為此電子裝置之電源的高能量密度電池之需求提高。現在，密切進行關於鋰二次電池組（其為最滿足以上需求的電池組）之研究。

[0003] 現在，碳材料被作為用於鋰二次電池組的陽極活性材料，特別地，主要使用具有高晶度的石墨。石墨具有層狀結構，在充電期間內，鋰離子自石墨層的邊緣插置於石墨層之間而形成石墨插置化合物。

[0004] 但是，由於大部分的石墨具有薄片形態，在形成陽極的期間內，以平行於電流收集器表面而沈積層表面。據此，石墨層的邊緣垂直於陰極，並因此，在充電期

間內自陰極脫離的鋰離子無法順利地插置於石墨層之間。

[0005] 特別地，由於在高電流充電期間內，鋰離子無法充分擴散進入石墨，所以放電容量會降低。

[0006] 此外，由於鋰二次電池組通常使用恆電流 - 恆電壓充電法用於充電及恆電流放電法用於放電，所以在恆電壓充電的期間內，於低電流插置於石墨晶體深處的鋰離子會留在石墨中，導致在高速放電期間內未完全放電。因此，會造成石墨的循環受損。

[0007] 特別地，在典型的鋰二次電池組中，由於在充電期間內自陰極脫離的鋰離子如前述般無法順利地插置於石墨層之間，所以更多的鋰離子留在石墨中且循環特性的受損情況提高。

【發明內容】

所欲解決技術問題

[0008] 本發明提出用於鋰二次電池組之陽極，其具有極佳的初效能、電極黏合性、和容量特性，及含該陽極之鋰二次電池組。

解決問題之技術手段

[0009] 根據本發明之觀點，提出一種包括具有經非晶狀碳層塗覆的表面之球形天然石墨的陽極，其中於壓縮密度為 1.40 克 / cc 至 1.85 克 / cc 時，晶體定向比在 0.06 至 0.08 的範圍內。

[0010] 根據本發明的另一觀點，提出一種鋰二次電池組，其包含陰極，陽極，裝配於陰極和陽極之間的分隔器，和具有鋰鹽溶於其中的電解質。

發明對照先前技術之功效

[0011] 根據本發明，可藉由以非晶狀碳塗覆球形天然石墨表面而調整陽極的晶體定向比，並因此，可改良鋰二次電池組的初效能、電極黏著性、和容量特性。

【圖式簡單說明】

[0012] 說明書的以下附圖藉實例說明本發明的較佳實例，並藉以下提出之本發明的詳細描述進一步了解本發明的技術概念，因此，不應僅以附圖闡釋本發明。

[0013] 圖 1 係根據球形天然石墨表面之硬度之圖示，其中根據球形碳塗層塗覆在其表面上的程度，說明（a）球形硬天然石墨和（b）球形軟天然石墨；

[0014] 根據本發明的實驗例 2，圖 2 根據晶體定向比圖解說明實例 1 至 3 及比較例 1 和 2 的鋰二次電池組之初效能特性；和

[0015] 根據本發明的實驗例 3，圖 3 根據晶體定向比，圖解說明實例 1、3 和 4 及比較例 3 至 5 的鋰二次電池組之容量特性。

【實施方式】

[0016] 下文中，將更詳細地描述本發明以更清楚地瞭解本發明。

[0017] 將瞭解說明書和申請專利範圍中所用的詞彙或名詞不應以一般使用的辭典中所定義的意義闡釋。將進一步瞭解詞彙或名詞應基於本發明者可合宜地界定詞彙或名詞以最佳地解釋本發明之原則，以具有與本發明的相關技術和技術構思之背景中的意義一致的意思加以闡釋。

[0018] 根據本發明之具體實施例的陽極包括一種包含具有經非晶狀碳層塗覆的表面之球形天然石墨的陽極，其中於壓縮密度為 1.40 克 / cc 至 1.85 克 / cc 時，晶體定向比在 0.06 至 0.08 的範圍內。

[0019] 根據本發明之具體實施例，藉非晶狀碳塗覆球形天然天然石墨表面而調整陽極的晶體定向比，可改良鋰二次電池組的初效能、電極黏合性、和容量特性。

[0020] 通常，使用非晶狀碳或晶狀碳作為以鋰為基礎的二次電池組的陽極材料，這些碳中，主要使用晶狀碳因為其高容量。此晶狀碳包括天然石墨和人造石墨。

[0021] 關於人造石墨，充電和放電效能高，但昂貴。亦因為在水基漿料中的分散度極低而難加工且因為低容量而無法得到電池組所欲的物理性質。

[0022] 反之，天然石墨不昂貴且同時，具有極佳的電壓安定性及接近理論容量的高容量。因此，作為活性材料的效用高。但是，由於天然石墨可以高晶狀板形狀形成，所以當天然石墨作為電極板時，因為活性材料扁平並

壓縮至高密度，而不利於電解質液之浸滲。因此，高速充電和放電特性會降低。

[0023] 即，在電極板僅由板形高晶狀天然石墨製得時，會產生限制，如，活性材料自電流收集器剝落、電極板彎曲、難控制電極板的厚度、活性材料和電流收集器之間的黏著性低、及被電解質液浸滲。

[0024] 因此，本發明中，藉由使用天然石墨及使得天然石墨球形化（其展現高容量）而解決上述限制。

[0025] 此外，關於球形天然石墨，由於石墨層平面的平面內（in-plane）方向中之電阻率是平面方向之電阻率的約 1000 倍，若能控制球形天然石墨的晶體定向方向，則可能降低含石墨的組成物之電阻率的各向異性。因此，球形天然石墨除了適用於電池組外，亦適用於各種電子裝置。

[0026] 但是，如圖 1 所示者，球形天然石墨的硬度隨其表面而改變，且，關於（a）球形硬天然石墨，在製造陽極的期間內加壓以得到低電極密度之後，陽極的晶體定向比降低。因此，每單位體積的能量密度降低。此外，關於（b）球形軟天然石墨，石墨越軟，在加壓之後，陽極的晶體定向比越高。因此，陽極的剝離強度提高。球形天然石墨的表面硬度會受到球形天然石墨的表面塗覆程度的影響。

[0027] 因此，根據本發明之具體實施例之陽極可利用球形天然石墨（其展現高容量）的優點，並同時，球形

天然石墨粒子的表面硬度可藉由以非晶狀碳塗覆球形天然石墨表面而經調整。據此，藉由控制陽極的晶體定向比，甚至於加壓期間內，不僅得到安定且高的電極密度，同時也能得到極佳的電極黏著性、高初效能、和高的高溫儲存特性。

[0028] 根據本發明之具體實施例，自板形高晶度天然石墨製造球形天然石墨之方法，例如，可以將板形天然石墨粒子引至球化裝置及藉由調整轉子速率和時間而得到具有所欲粒徑的球形天然石墨的方式進行。

[0029] 根據本發明之具體實施例，以非晶狀層碳塗覆球形天然石墨表面之方法，例如，可包括使用選自由甲烷、乙烷、乙烯、丁烷、乙炔、一氧化碳、丙烷、聚乙烯醇、和丙烯所組成之群組中之一或多種蒸氣或液態碳來源熱解碳以塗覆，或以液態或固態瀝青塗覆。例如，碳來源或瀝青與球形天然石墨引至燒結爐中，藉由在 300°C 至 1400°C 的溫度範圍內燒結而進行塗覆。此外，瀝青可為煤焦油瀝青或石油瀝青。

[0030] 包括具有經非晶狀碳層塗覆的表面之球形天然石墨的陽極於壓縮密度為 1.40 克 / cc 至 1.85 克 / cc 時，晶體定向比在 0.06 至 0.08 的範圍內。晶體定向比低於 0.06 時，非晶狀層破裂且經非晶狀碳層塗覆的球形天然石墨在施壓期間內壓製，使得球形天然石墨暴於非晶狀碳層外側，此情況中，鋰二次電池組的初效能會顯著降低。晶體定向比大於 0.08 時，過量的非晶狀碳層會成為

電阻並因此，鋰二次電池組的高溫儲存特性會明顯降低。

[0031] 根據本發明之具體實施例，該陽極的晶體定向比取決於當陽極電流收集器以陽極活性材料塗覆並壓製時，非晶狀碳層在球形天然石墨表面上的塗覆量及施用的壓縮力。欲滿足以上晶體定向比，非晶狀碳層在球形天然石墨上的塗覆量在以球形天然石墨總量計為 0.1% 至 28% 的範圍內。非晶狀碳層的塗覆量過低時，球形天然石墨的硬度和陽極密度不會提高且陽極的對齊降低。反之，非晶狀碳層的塗覆量過高時，因為非晶狀碳層會阻礙鋰離子的移動，所以非所欲者。

[0032] 根據本發明之具體實施例，非晶狀碳層的厚度在 50 奈米至 700 奈米的範圍內。

[0033] 表面經具有以上厚度範圍的非晶狀碳層塗覆之球狀天然石墨的平均粒徑 (D_{50}) 在 12 微米至 18 微米的範圍內。此情況中，關於經非晶狀碳層塗覆的球形天然石墨之平均直徑，有利地，降低其粒子直徑以使得各粒子的膨脹方向的不規則性最大化，以防止粒子因為鋰離子的充電而膨脹。但是，經非晶狀碳層塗覆的球形天然石墨的粒徑低於 12 微米時，因為每單位體積的粒子數提高，所以須要大量黏合劑，且球化程度和球化產率降低。最大粒徑大於 18 微米的情況中，膨脹提高而降低粒子之間的黏合及重覆充電和放電所造成之粒子和電流收集器之間的黏合，因此，循環特性明顯退化。

[0034] 在根據本發明之具體實施例的陽極中，晶體

定向比是指陽極所包括之球形天然石墨的晶體結構以預定方向排列，此晶體定向比可藉 X-射線繞射（XRD）測定。特定言之，藉 XRD 測定陽極所包括的球形天然石墨的（110）平面和（004）平面之後，根據本發明之具體實施例之陽極的晶體定向比（（110）/（004））係藉由將（110）平面和（004）平面的峰強度加以積分而得的面積比。例如，XRD 測定條件如下：

[0035] -標的：Cu（K α -線）石墨單色器

[0036] -縫隙：發散縫隙=1 度，接收縫隙=0.1 毫米，
散射縫隙=1 度

[0037] -測定範圍和步進角度 / 測量時間：

[0038]（110）平面：76.5°<2 θ <78.5°，0.01°/3 秒

[0039]（004）平面：53.5°<2 θ <56.0°，0.01°/3 秒，

其中“2 θ ”代表繞射角。以上 XRD 測定僅為例子，也可以使用其他測定方法。該陽極的晶體定向比可藉由使用上述方法測定。

[0040] 此外，根據本發明之具體實施例之具有經非晶狀碳層塗覆的表面之球形天然石墨的比表面積（BET）係在 1.5 平方米 / 克至 4.0 平方米 / 克的範圍內。

[0041] 根據本發明之具體實施例之陽極可藉此技術已知的典型方法製造。例如，黏合劑和導電劑，必要時，和溶劑與球形天然石墨陽極活性材料混合並攪拌以製造漿料，之後，以此漿料塗覆金屬電流收集器並壓製。之後，可藉由乾燥此金屬電流收集器而製造陽極。

[0042] 根據本發明之具體實施例，藉由黏合陽極活性材料粒子，黏合劑用以維持模製物件，其中可使用黏合劑，如聚四氟乙烯（PTFE）、聚偏二氟乙烯（PVdF）、或苯乙烯-丁二烯橡膠（SBR）。此黏合劑可被歸類為溶劑基黏合劑（即，使用有機溶劑作為溶劑的黏合劑），此以PVdF為代表，和水基黏合劑（即，使用水作為溶劑的黏合劑），其為選自由丙烯腈-丁二烯橡膠、SBR、丙烯酸系橡膠所組成之群組中之任一者或其中的二或更多者之混合物）。由於水基黏合劑，不同於溶劑基黏合劑，經濟且對環境友善，不會損及使用者的健康，且所具有的黏合效果大於溶劑基黏合劑，所以用於相同體積的活性材料之比會提高。因此，鋰二次電池組的容量會提高。SBR可作為水基黏合劑。

[0043] 根據本發明之具體實施例，稠化劑進一步含括於鋰二次電池組中以控制黏度。稠化劑可為以纖維素為基礎的化合物。例如，稠化劑可為選自由羧甲基纖維素（CMC）、羥甲基纖維素、羥乙基纖維素、和羥丙基纖維素所組成之群組中之任一者，或其中的二或更多者之混合物。根據本發明之具體實施例，稠化劑，例如，可為CMC。球形天然石墨和黏合劑可藉由與甲基纖維素分散於水中而用於陽極。

[0044] 根據本發明之具體實施例，導電劑可為選自由天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴碳黑（ketjen black）、槽黑（channel black）、爐黑、燈黑、

熱碳黑 (thermal black)、碳奈米管、富勒烯、碳纖維、金屬纖維、氟化碳、鋁、鎳粉、氧化鋅、鈦酸鉀、氧化鈦、和聚伸苯基衍生物所組成之群組中之任一者，或其中的二或更多者之混合物。導電劑可為碳黑。

[0045] 根據本發明之具體實施例，陽極電流收集器的非限制例可包括銅、金、鎳、或銅合金、或藉由合併彼等而製得的箔片。

[0046] 此外，本發明提出鋰二次電池組，其包括陰極、陽極、裝配於陰極和陽極之間的分隔器、和具有鋰鹽溶於其中的電解質，其使用前述陽極。

[0047] 根據本發明之具體實施例之鋰二次電池組可包括所有類型的典型鋰二次電池組，如鋰金屬二次電池組、鋰離子二次電池組、鋰聚合物二次電池組、或鋰離子二次電池組。

[0048] 本發明之鋰二次電池組可根據此技術已知的典型方法製造。例如，鋰二次電池組可藉由將多孔分隔器插置於陰極和陽極之間，及引入有鋰鹽溶於其中的電解質而製得。

[0049] 根據本發明之具體實施例之陰極可根據此技術已知的典型方法製造。例如，黏合劑、導電劑、和分散劑，必要時，及溶劑與電極活性材料混合並攪拌以製造漿料，及之後以此漿料塗覆金屬電流收集器表面並壓製。之後，藉由乾燥此金屬電流收集器而製得電極。

[0050] 陰極電流收集器經陰極活性材料塗覆且之後

藉由乾燥此經塗覆的陰極電流收集器而製得陰極。此情況中，含鋰的過渡金屬氧化物可作為陰極活性材料。例如，可以使用選自 $\text{Li}_x\text{CoO}_2(0.5 < x < 1.3)$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2(0.5 < x < 1.3)$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2(0.5 < x < 1.3)$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4(0.5 < x < 1.3)$ 、 $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2(0.5 < x < 1.3, 0 < a < 1, 0 < b < 1, 0 < c < 1, a+b+c=1)$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2(0.5 < x < 1.3, 0 < y < 1)$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2(0.5 < x < 1.3, 0 \leq y < 1)$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2(0.5 < x < 1.3, 0 \leq y < 1)$ 、 $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4(0.5 < x < 1.3, 0 < a < 2, 0 < b < 2, 0 < c < 2, a+b+c=2)$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4(0.5 < x < 1.3, 0 < z < 2)$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4(0.5 < x < 1.3, 0 < z < 2)$ 、 $\text{Li}_x\text{CoPO}_4(0.5 < x < 1.3)$ 、和 $\text{Li}_x\text{FePO}_4(0.5 < x < 1.3)$ 所組成之群組中之任一者、或其中的二或更多者之混合物。此含鋰的過渡金屬氧化物可經金屬，如鋁 (Al) 或金屬氧化物塗覆。除了含鋰的過渡金屬氧化物以外，也可以使用硫化物、硒化物、和鹵化物。

[0051] 具有高導電性且在電池組的電壓範圍內不具反應性的任何金屬可作為金屬電流收集器，其中電極活性材料的漿料可輕易黏著至彼。陰極電流收集器的非限制例可包括鋁、鎳、或彼之組合製造的箔片。

[0052] 有機溶劑，如 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、二甲基甲醯胺 (DMF)、丙酮、和二甲基乙醯胺、或水，可作為用以形成陰極的溶劑。這些溶劑可以單獨使用或以二或更多者之混合物使用。考慮漿料的塗覆厚度和製程產率，若溶劑可溶解和分散電極活性材料、黏合劑、和導電

劑，則所用溶劑量已足夠。

[0053] 典型的多孔聚合物膜作為典型分隔器，例如，自以聚烯烴為基礎的聚合物（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）製得的多孔聚合物可以單獨或積層作為分隔器。此外，可以使用典型的多孔非梭織物，例如，高熔點玻璃纖維或聚對酞酸乙二酯纖維形成的非梭織物。但分隔器不限於此。

[0054] 鋰鹽，其可含括於本發明中作為電解質，可以無限制地使用，只要其為基本上用於鋰二次電池組的電解質中者即可。例如，選自由 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 SCN^- 、和 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 所組成之群組中之任一者可作為鋰鹽的陰離子。

[0055] 本發明中所用的電解質可包括有機液態電解質、無機液態電解質、固態聚合物電解質、凝膠型聚合物電解質、固態無機電解質、和熔融的無機電解質。但本發明不限於此。

[0056] 未特別限制本發明之鋰二次電池組的形狀，且例如，可為使用罐的圓筒型、稜鏡型、囊袋型、或硬幣型。

[0057] 本發明之鋰二次電池組可作為各種電子產品的能源。例如，本發明之鋰二次電池組可用於行動電話、手機、遊戲控制台、可攜式電視、筆記型電腦、和計算機。但本發明不限於此。

[0058] 下文中，將根據特定具體實施例，更完整地描述說明本發明。但是，本發明可以許多不同的形式體現且不應限於文中所提出的具體實施例。更確切言之，提出這些具體實施例而使得此揭示完全和完整，且將本發明之觀點的範圍完整傳達至嫻於此技術者。

實例

[0059] 下文中，將根據實例和實驗例，更詳係地描述本發明。但本發明不限於此。

<實例 1>

具有經非晶狀碳層塗覆的表面之球形天然石墨之製造

[0060] 石油瀝青和球形天然石墨以 10 : 100 的重量比混合並藉由置於燒結爐中於約 1000°C 的溫度燒結而製造球形天然石墨（12 微米），其非晶狀碳層含量為經非晶狀碳層塗覆的球形天然石墨總量計為約 2%。

陽極之製造

[0061] 具有經非晶狀碳層塗覆的表面之球形天然石墨作為陽極活性材料、乙炔黑作為導電劑、苯乙烯 - 丁二

烯橡膠（SBR）作為黏合劑、和羧甲基纖維素（CMC）作為稠化劑，彼等以 96:1:2:1 的重量比混合，作為溶劑的水（ H_2O ）與其混合以製造均相陽極活性材料漿料。

[0062] 銅電流收集器的一表面以所製得的陽極活性材料漿料塗覆至 65 微米厚度，之後乾燥和壓製。之後，藉衝孔至預定尺寸而製得陽極。此情況中，陽極於壓縮密度為 1.6 克 / cc 時的晶體定向比為 0.061。

鋰二次電池組之製造

[0063] 使用 $LiCoO_2$ 作為陰極活性材料。此陰極活性材料、作為導電劑的乙炔黑、和作為黏合劑的 SBR 以 94:3.5:2.5 的重量比混合，此混合物加至 NMP 中，以製造陰極活性材料漿料。鋁箔的一表面以此製得的漿料塗覆，之後乾燥和壓製。之後，藉由衝孔至預定尺寸而製得陰極。

[0064] 聚烯烴分隔器裝配於陰極和陽極之間。之後，電解質（其中，1M $LiPF_6$ 溶於碳酸乙二酯（EC）和碳酸二乙酯（DEC）以 30:70 的體積比混合的溶劑中）注入其中以製造硬幣型鋰二次電池組。

<實例 2>

[0065] 以與實例 1 相同的方式製造鋰二次電池組，但所用球形天然石墨（13 微米）（其中非晶狀碳層的量以經非晶狀碳層塗覆的球形天然石墨總量計為約 2.3%）

係藉由使得石油瀝青和球形天然石墨以 15:100 的重量比混合而製得，且陽極於壓縮密度為 1.6 克 / cc 時的晶體定向比為 0.063。

<實例 3>

[0066] 以與實例 1 相同的方式製造鋰二次電池組，但所用球形天然石墨（16 微米）（其中非晶狀碳層的量以經非晶狀碳層塗覆的球形天然石墨總量計為約 4.1%）係藉由使得石油瀝青和球形天然石墨以 25:100 的重量比混合而製得，且陽極於壓縮密度為 1.6 克 / cc 時的晶體定向比為 0.078。

<實例 4>

[0067] 以與實例 1 相同的方式製造鋰二次電池組，但所用球形天然石墨（15 微米）（其中非晶狀碳層的量以經非晶狀碳層塗覆的球形天然石墨總量計為約 3.4%）係藉由使得石油瀝青和球形天然石墨以 20:100 的重量比混合而製得，且陽極於壓縮密度為 1.6 克 / cc 時的晶體定向比為 0.07。

<比較例 1>

[0068] 以與實例 1 相同的方式製造鋰二次電池組，但所用之經非晶狀碳塗覆的球形天然石墨（20 微米）係藉由使得石油瀝青和球形天然石墨以 30:100 的重量比混

合而製得，且陽極於壓縮密度為 1.6 克 / cc 時的晶體定向比為 0.092。

<比較例 2>

[0069] 以與實例 1 相同的方式製造鋰二次電池組，但所用之經非晶狀碳塗覆的球形天然石墨（19 微米）係藉由使得石油瀝青和球形天然石墨以 50:100 的重量比混合而製得，且陽極於壓縮密度為 1.6 克 / cc 時的晶體定向比為 0.118。

<比較例 3>

[0070] 以與實例 1 相同的方式製造鋰二次電池組，但所用之經非晶狀碳塗覆的球形天然石墨（8 微米）係藉由使得石油瀝青和球形天然石墨以 5:100 的重量比混合而製得，且陽極於壓縮密度為 1.6 克 / cc 時的晶體定向比為 0.034。

<比較例 4>

[0071] 以與實例 1 相同的方式製造鋰二次電池組，但所用之經非晶狀碳塗覆的球形天然石墨（9 微米）係藉由使得石油瀝青和球形天然石墨以 7.5:100 的重量比混合而製得，且陽極於壓縮密度為 1.6 克 / cc 時的晶體定向比為 0.036。

<比較例 5>

[0072] 以與實例 1 相同的方式製造鋰二次電池組，但所用之經非晶狀碳塗覆的球形天然石墨（10 微米）係藉由使得石油瀝青和球形天然石墨以 1:100 的重量比混合而製得，且陽極於壓縮密度為 1.6 克 / cc 時的晶體定向比為 0.055。

實驗例 1：晶體定向比之測定

[0073] 在根據實例 1 至 4 和比較例 1 至 5 製得的陽極上進行使用 Cu-K α 射線的 XRD 測定。各個陽極中所含括的球形天然石墨的（110）平面和（004）平面藉 XRD 測定之後，自將（110）平面和（004）平面的峰強度加以積分而得的面積比（（110）/（104））計算晶體定向比。例如，XRD 測定條件如下：

[0074] -標的：Cu（K α -線）石墨單色器

[0075] -縫隙：發散縫隙=1 度，接收縫隙=0.1 毫米，
散射縫隙=1 度

[0076] -測定範圍和步進角度 / 測量時間：

[0077] （110）平面：76.5°<2 θ <78.5°，0.01°/3 秒

[0078] （004）平面：53.5°<2 θ <56.0°，0.01°/3 秒，

其中“2 θ ”代表繞射角。

實驗例 2：鋰二次電池組的初效能之測定

[0079] 為研究實例 1 至 3 及比較例 1 和 2 中製造的

硬幣型鋰二次電池組的初效能，實例 1 至 3 及比較例 1 和 2 中製造的硬幣型鋰二次電池組於恆電流（0.1 C）充電至 5 毫伏特的電壓。之後，充電直到於 5 毫伏特時的電流到達 0.005 C，之後終止。電池組於恆電流（0.1 C）放電至 1.0 伏特的電壓，根據晶體定向比，測定初效能。其結果示於圖 2。

[0080] 如圖 2 所示者，關於實例 1 至 3，其中陽極的晶體定向比在 0.06 至 0.08 的範圍內，初效能約 91% 或更高。反之，關於比較例 1 和 2，其中陽極的晶體定向比大於 0.08，初效能約 90% 或更低。

[0081] 因此，瞭解可藉由調整陽極的晶體定向比而改良鋰二次電池組的初效能。特別地，證實當陽極的晶體定向比在 0.06 至 0.08 的範圍內時，得到明顯優良的初效能。

實驗例 3：鋰二次電池組的容量特性之測定

[0082] 為研究實例 1、3 和 4 及比較例 3 至 5 中製得的硬幣型鋰二次電池組的容量特性，實例 1、3 和 4 及比較例 3 至 5 中製得的硬幣型鋰二次電池組在恆電流 / 恆電壓（CC/CV）下於 45°C 於 1 C 充電至 5 毫伏特 / 0.005 C 及之後於 1 C 的恆電流（CC）放電至 1.0 伏特的電壓，以測定容量。重覆此充電和放電循環 1 至 3 次，根據晶體定向比，4 週之後的容量特性示於圖 3。

[0083] 如圖 3 所示者，關於實例 1、3 和 4，其中陽

極的晶體定向比在 0.06 至 0.08 的範圍內，鋰二次電池組的容量約 90% 或更高。反之，關於比較例 3 至 5，其中陽極的晶體定向比低於 0.06，鋰二次電池組的容量約 88% 或更低。

[0084] 因此，證實可藉由調整陽極的晶體定向比而改良鋰二次電池組的容量。特別地，瞭解當陽極的晶體定向比在 0.06 至 0.08 的範圍內時，得到明顯優良的容量性質。

產業利用性

[0085] 根據本發明，由於可藉由以非晶狀碳塗覆球形天然石墨表面，藉由調整陽極的晶體定向比而改良鋰二次電池組的初效能、電極黏著性、和容量特性，其適用於二次電池組。

申請專利範圍

1. 一種包含具有經非晶狀碳層塗覆的表面之球形天然石墨的陽極，

其中於壓縮密度為 1.40 克 / cc 至 1.85 克 / cc 時，晶體定向比在 0.06 至 0.08 的範圍內。

2. 如申請專利範圍第 1 項之陽極，其中該具有經非晶狀碳層塗覆的表面之球形天然石墨的平均粒徑 (D_{50}) 在 12 微米至 18 微米的範圍內。

3. 如申請專利範圍第 1 項之陽極，其中該晶體定向比係藉 X-射線繞射 (XRD)，藉由測定陽極所包括之球形天然石墨的 (110) 平面和 (004) 平面並將各自測得的 XRD 峰加以積分而得到的面積比 ($(110) / (004)$)。

4. 如申請專利範圍第 1 項之陽極，其中該具有經非晶狀碳層塗覆的表面之球形天然石墨的比表面積 (BET) 係在 1.5 平方米 / 克至 4.0 平方米 / 克的範圍內。

5. 如申請專利範圍第 1 項之陽極，其中該非晶狀碳層係藉由使用選自由甲烷、乙烷、乙烯、丁烷、乙炔、一氧化碳、丙烷、聚乙烯醇、和丙烯所組成之群組中之一或多種蒸氣或液態碳來源而塗覆熱解碳，或以液態或固態瀝青塗覆而形成。

6. 如申請專利範圍第 5 項之陽極，其中該瀝青係煤瀝青或石油瀝青。

7. 如申請專利範圍第 1 項之陽極，其中以該球形天然石墨總量計，該非晶狀碳層含量在 0.1% 至 28% 的範圍

內。

8. 如申請專利範圍第 1 項之陽極，其中該非晶狀碳層的厚度係在 50 奈米至 700 奈米的範圍內。

9. 如申請專利範圍第 1 項之陽極，其進一步包含水基黏合劑。

10. 如申請專利範圍第 9 項之陽極，其中該水基黏合劑係選自由丙烯腈-丁二烯橡膠、苯乙烯-丁二烯橡膠（SBR）、丙烯酸系橡膠所組成之群組中之任一者，或其中的二或更多者之混合物。

11. 如申請專利範圍第 1 項之陽極，其進一步包含稠化劑。

12. 如申請專利範圍第 11 項之陽極，其中該稠化劑係以纖維素為基礎的化合物。

13. 如申請專利範圍第 12 項之陽極，其中該以纖維素為基礎的化合物係選自由羧甲基纖維素、羥甲基纖維素、羥乙基纖維素、和羥丙基纖維素所組成之群組中之任一者，或其中的二或更多者之混合物。

14. 一種鋰二次電池組，其包含：

陰極；

陽極；

裝配於陰極和陽極之間的分隔器；和

具有鋰鹽溶於其中的電解質，

其中該陽極係如申請專利範圍第 1 項之陽極。

圖式

圖 1

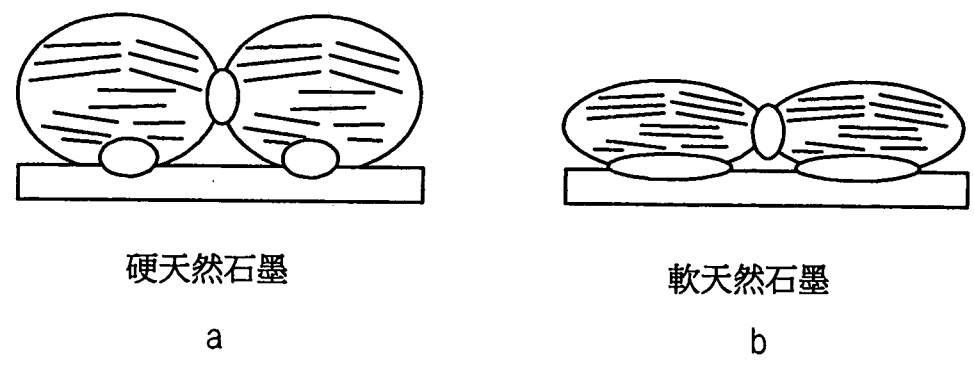


圖 2

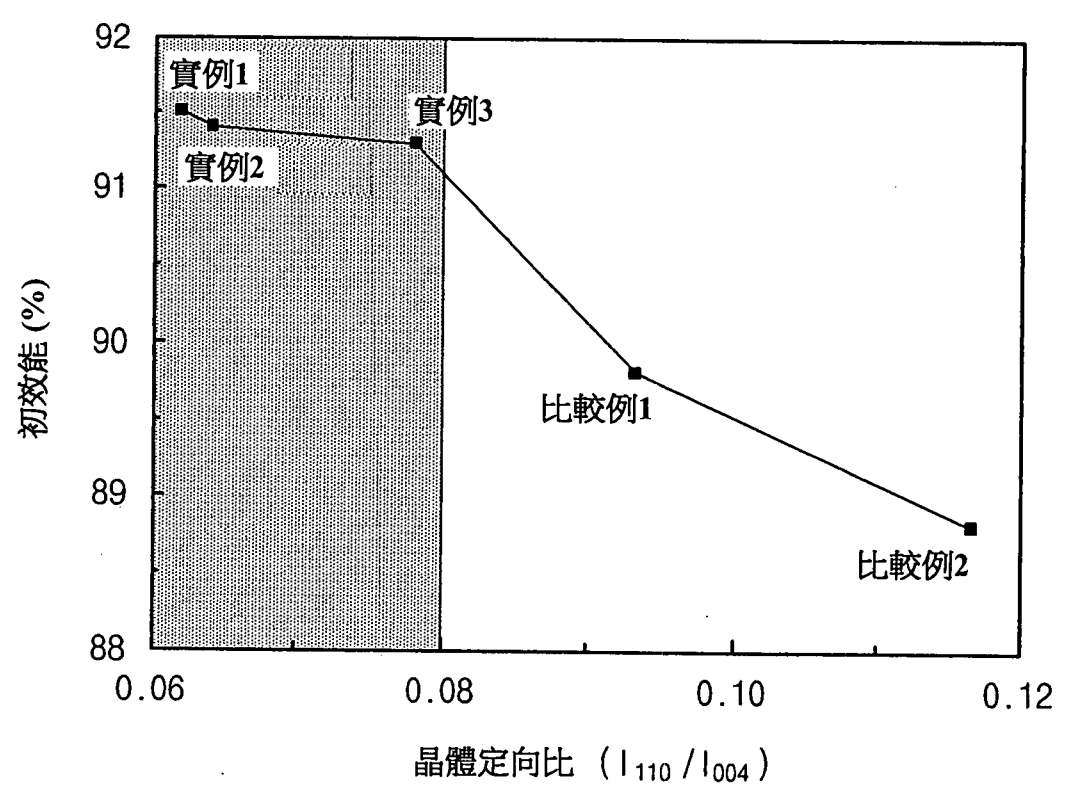


圖 3

