



(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 I597888 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：100129202

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 16 日

(51)Int. Cl. : H01M4/66 (2006.01) H01M4/36 (2006.01)

(30)優先權：2010/08/19 日本 2010-183888

(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：竹村保彥 TAKEMURA, YASUHIKO (JP)；森若圭惠 MORIWAKA, TAMAE (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 101562248A

CN 101800310A

審查人員：葉猷全

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：4 共 24 頁

(54)名稱

電氣裝置

ELECTRICAL APPLIANCE

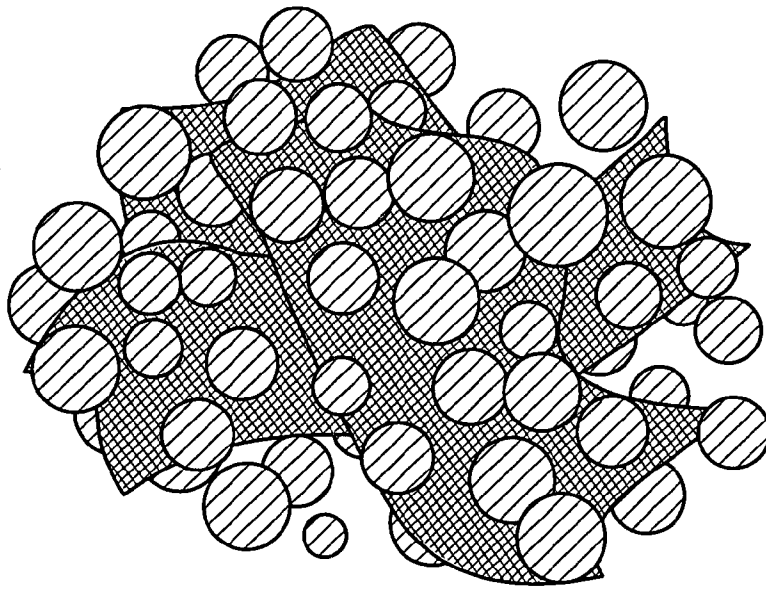
(57)摘要

目的在於增加用於電池之包括活性材料粒子等等的電極之導電性。使用包括 1 至 10 石墨烯之二維碳作為導電輔助劑，來取代至多只一維延伸之習知所使用的導電輔助劑，諸如石墨粒子、乙炔黑、或碳纖維等。二維延伸之導電輔助劑具有與活性材料粒子或其他導電輔助劑相接觸之較高機率，以便提高該導電性。

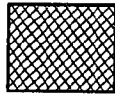
An object is to increase the conductivity of an electrode including active material particles and the like, which is used for a battery. Two-dimensional carbon including 1 to 10 graphenes is used as a conduction auxiliary agent, instead of a conventionally used conduction auxiliary agent extending only one-dimensionally at most, such as graphite particles, acetylene black, or carbon fibers. A conduction auxiliary agent extending two-dimensionally has higher probability of being in contact with active material particles or other conduction auxiliary agents, so that the conductivity can be improved.

指定代表圖：

圖 1



活性材料粒子



二維碳

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

公告本

※申請案號：100129202

※申請日：100年08月16日 ※IPC分類：H01M 4/66 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

電氣裝置

Electrical appliance

二、中文發明摘要：

目的在於增加用於電池之包括活性材料粒子等等的電極之導電性。使用包括1至10石墨烯之二維碳作為導電輔助劑，來取代至多只一維延伸之習知所使用的導電輔助劑，諸如石墨粒子、乙炔黑、或碳纖維等。二維延伸之導電輔助劑具有與活性材料粒子或其他導電輔助劑相接觸之較高機率，以便提高該導電性。

三、英文發明摘要：

An object is to increase the conductivity of an electrode including active material particles and the like, which is used for a battery. Two-dimensional carbon including 1 to 10 graphenes is used as a conduction auxiliary agent, instead of a conventionally used conduction auxiliary agent extending only one-dimensionally at most, such as graphite particles, acetylene black, or carbon fibers. A conduction auxiliary agent extending two-dimensionally has higher probability of being in contact with active material particles or other conduction auxiliary agents, so that the conductivity can be improved.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係相關於各種包括微粒材料之電氣裝置，尤其是電池。

【先前技術】

在錳電池、鹼性電池、鎳氫電池、鋰離子二次電池等等中，使用微粒材料作為儲存電力用的活性材料。在微粒材料（活性材料粒子）具有低導電性之一些例子中，將諸如石墨粒子、乙炔黑、或碳纖維等導電輔助劑混合到材料內，以便增加導電性（見專利文件1）。

尤其是，混合活性材料粒子、導電輔助劑、及黏結劑，及將混合物施加於電流收集器上、模造、而後弄乾，以待使用作為諸如正電極或負電極等電極。

類似於上述之程序應用到包括微粒材料的其他電氣裝置，而不侷限於電池，以提高其導電性。

[參考]

[專利文件]

[專利文件1]日本已出版專利申請案號H6-60870

[專利文件2]美國已出版專利申請案號2009/0110627

[專利文件3]美國已出版專利申請案號2007/0131915

[非專利文件]

[非專利文件1]P. Blake等人，“石墨烯基的液晶裝置”，Nano Lett. 8, 1704 (2008)

【發明內容】

在使用石墨粒子作為錳乾電池等等中的導電輔助劑之例子中，通常因為成本的理由而使用天然石墨。然而，在那例子中，含在石墨粒子中作為雜質之鐵、鉛、銅等等與活性材料或電流收集器起化學作用，因此減少電池的電位和電容。此外，天然石墨具有不良的電解質保持特性。這些因素產生活性材料的使用效率降低之問題。

另外，當使用石墨作為充電和放電係由鹼離子的轉移來執行之諸如鋰離子電池等電池的正電極之導電輔助劑時，具有石墨粒子吸收鹼離子而因此減少電流的使用效率之問題。

同時，乙炔黑含有較少的雜質及具有比石墨粒子更成熟的鏈結構，因此具有優良的電解亦保持特性，藉以提高活性材料的使用效率。然而，包括乙炔黑作為導電輔助劑之電池具有電位和放電電容大幅減少之不利點，因為有關活性材料的高度還原特性之官能基存在於乙炔黑的表面。

而且，因為乙炔黑為具有直徑約 10 nm 之微粒，所以藉由乙炔黑粒子之間的跳躍而從活性材料粒子引導電流到電流收集器。因此，每次跳躍發生時都產生電阻。圖 2 概要圖解使用乙炔黑作為導電輔助劑之例子。在圖式中，由斜線所示之粒子為活性材料粒子，及黑點為乙炔黑粒子。在使用石墨粒子之例子中亦產生上述問題。

另一方面，在如同專利文件 1 一般使用碳纖維作為導

電輔助劑之例子中，預期由於上述過度跳躍而導致導電性降低被抑制。然而，活性材料和電流收集器未透過單一碳纖維連接；如此，藉由複數個碳纖維之間的跳躍來引導電流。

即使所有碳纖維對準在一方向上，碳纖維彼此相接觸（或足夠接近）的機率仍低於50%，因此導電性不足。

而且，難以將所有碳纖維在由黏結劑的混合物所塑形之電極中對準於一方向上；如此，實際導電性低於上述假設的導電性。

藉由使用包括1至100、較佳為1至10的石墨烯之二維碳作為導電輔助劑可提高導電性。需注意的是，在此說明書中，石墨烯意指一片具有厚度一原子層之具有 sp^2 鍵的碳分子。圖1為使用此種二維延伸的導電輔助劑之例子的概要圖。此處，三片二維碳和大量活性材料粒子形成複雜結構，藉以能夠增加導電性。

如下述，在使用二維延伸及其厚度可忽略的材料作為導電輔助劑之例子中，甚至當減少導電輔助劑的體積仍可獲得同等效果。如此，可減少佔據電極之導電輔助劑的體積，藉以可減少電極的體積。例如，包括10石墨烯之二維碳的厚度約3 nm。

在經過摻雜處理之後，石墨烯具有達成高導電性之特性。獲得大於或等於 10^6 S/cm的值，其高於或等於銀的導電性。此事實有利於使用石墨烯作為導電輔助劑。可藉由局部氧化石墨烯或添加諸如鉀等鹼性金屬到石墨烯來執行

摻雜。

當將包括二維碳之導電輔助劑用於藉由轉移鹼性金屬離子或鹼土金屬離子來執行充電和放電之諸如鋰離子二次電池等電氣裝置時，具有自動執行摻雜有二維碳之一些情況，藉以提高導電性。

藉由堆疊更多的石墨烯來提高二維碳的導電性。然而，101或更多石墨烯之堆疊並未較佳，因為其具有太強的石墨特性。

在使用二維延伸的材料作為導電輔助劑之例子中，其典型長度可大於或等於100 nm及小於或等於100 μm 、大於或等於1 μm 及小於或等於20 μm 較佳。尤其是，在使用二維碳之例子中，具有小於或等於100 nm的典型長度之二維碳具有半導體特性，及如此具有低導電性。另一方面，具有大於或等於100 nm的典型長度之二維碳具有等同良好導體的電特性之電特性。然而，為了減少跳躍導電的次數（從二維碳轉移電子到另一二維碳），典型長度大於或等於1 μm 較佳。

在此說明書中，典型長度被定義為二維碳的面積之平方根。雖然二維碳實際上可具有各種形狀，但是此處，長度被定義假設所有二維碳具有矩形形狀。因此，例如具有長邊為2 mm及短邊為50 nm之矩形二維碳的典型長度（這些值未在上述較佳範圍內）為10 μm （此值在上述較佳範圍內）。

需注意的是，除了二維碳以外，導電輔助劑還可包括

一維延伸之乙炔黑粒子或碳粒子（諸如碳奈米纖維等），其體積大於或等於二維碳的體積0.1倍及小於或等於10倍。

利用上述結構，可減少電氣裝置的電阻。尤其是，當根據本發明的導電輔助劑用於一次電池或二次電池時，適用於即刻需要大量電力之應用的電極之電阻（內電阻）較低較佳。

例如，在平坦地面上驅動電動車時，電動車的電源消耗極少的電量。然而，在費力加速下或坡度上升時消耗大量電力。在那例子中，電源需要饋送大量電流；然而，當內電阻高時，產生明顯的壓降以及由於內電阻所導致的耗損。

結果，損失掉預期有用之電力的部分。換言之，雖然若在平坦地面上驅動車輛，則所儲存的電力可幾乎完全被使用，但在坡度上升時或在加速下耗損電力的部分。內電阻的降低可抑制此種耗損。

將參考圖3A至3F說明可藉由使用二維延伸且其厚度可忽略之材料來提高導電性的原因。

圖3A至3D為說明為何導電性無法藉由使用一維延伸的材料（如、碳纖維）來充分提高之原因的圖式。圖3A圖解配置在某理想狀態中之碳纖維101。換言之，複數個碳纖維101整齊地排列成方形網柵圖案。碳纖維101的長度方向垂直於紙張。

一碳纖維的表面與另一碳纖維的表面之間的距離為 x

- 。也就是說，藉由從網柵間隔減去 x 而獲得碳纖維的直徑。
- 。依據活性材料的粒子尺寸等等， x 具有最佳值。

圖 3B 圖解在由圖 3A 的箭頭“a”所指示之方向上所觀察的碳纖維。在圖 3B 中，箭頭“b”指示在圖 3A 中觀察碳纖維之方向。考慮碳纖維 101 與上碳纖維 102 相接觸之例子。例如，利用圖 3C 所示之配置，碳纖維 101 看起來好像與上碳纖維 102 緊密接觸，以便其間的電阻是最小的。

然而，如圖 3D 所示，當從另一角度觀看時（以箭頭“b”表示），具有碳纖維 101 與上碳纖維 102 一點都未彼此重疊（未相接觸）之例子。如此，與上類似碳纖維網柵重疊之此種整齊排列的碳纖維網柵之機率不高。

在圖 3A 至 3D 中，碳纖維 101 及 102 的直徑被設定成網柵間隔的十分之一。在那例子中，與上碳纖維 102 至少部分重疊（相接觸）之碳纖維 101 的機率約為 12.6%。

同時，當使用二維延伸的材料時大幅增加機率。例如，假設圖 3E 所示之結構（二維碳 103），其中二維延伸的材料在對應於圖 3A 之區域的區域中彎曲。此處，彎曲限度被設定成 x 。這是為了獲得等同圖 3A 的效果之效果。

可明白若在二維碳 103 上方具有二維碳，同樣彎曲至此，則它們不可能彼此都完全未接觸。圖 3C 及 3D 圖示當從某角度觀看時碳纖維看起來彼此相接觸但從另一角度觀看時彼此未相接觸之情況的例子。同時，若當從某角度觀看時它們看起來彼此相接觸，則從任何角度觀看，如同圖 3E 一般二維延伸的材料看起來都與上材料相接觸，及它們實

際上彼此相接觸。

需注意的是，此處將焦點放在二維延伸的材料之體積。例如，圖3E的二維碳103的面積為圖3A的對應區中之碳纖維101的表面積之2.2倍一般大；然而，若厚度夠小，則二維碳103的體積小於圖3A之所有碳纖維101的體積。

例如，在二維碳103係由10石墨烯所形成之例子中，其厚度為3.4 nm，及當二維碳103係由較小石墨烯數目所形成時，其厚度小於3.4 nm。因此，在碳纖維101的半徑大於或等於3.86 nm之例子中，當使用碳纖維時體積較大。碳纖維或一維延伸的任何材料之半徑實際上大於5 nm；如此需要甚至更大的體積。

雖然圖3E圖解二維延伸的材料具有彎曲成特別形狀之結構的例子，但是通常材料二維延伸在相當大的範圍內。例如，具有如圖3F所示之情況，其中在“a”方向上以規律間隔排列之二維碳104無限地延伸。在此種例子中，在具有以類似於上述二維碳104之方式二維延伸的二維碳纖維之假設下，檢驗其間的接觸狀態。

首先，在上二維碳排列在與二維碳104相同方向上之情況中，除了在與二維碳104重疊之情況以外，上二維碳難以與二維碳104相接觸。然而，上二維碳排列在與二維碳104相同方向上之情況幾乎不會出現，及通常其間具有某角度。因此，若在方向“a”上之二維碳的長度是無限的，則在大部分的情況可預期上二維碳和二維碳104之間的接觸。

而且，即使在方向“a”上之二維碳104的長度是有限的，上二維碳與二維碳104相接觸的機率仍很高。例如，在二維碳104的長度等於長度 x 之例子中，若其間所形成的角度大於或等於 0° 及小於 45° ，則二維碳104與上二維碳未重疊，但是若角度大於或等於 45° 及小於或等於 90° ，則與之重疊。如此，甚至在此種例子中，重疊的機率為50%。與在碳纖維時的12.6%比較，此值相當高。

根據上述檢驗，可說是若在方向“a”上的二維碳之長度大於或等於長度 x 的5倍大，則重疊的機率幾近90%。 x 大於或等於活性材料粒子的尺寸之1倍及小於或等於5倍一般大較佳，及因此可決定二維碳的長度。換言之，二維碳的典型長度大於或等於活性材料粒子的尺寸之平均值的1倍較佳、大於或等於5倍更好一般大。

使用極簡短的模型來說明上述檢驗；然而，指出藉由使用二維延伸的材料作為導電輔助劑可獲得絕佳特性。從這些模型，能夠容易明白二維延伸的導電輔助劑具有與活性材料粒子和其他導電輔助劑相接觸之高機率，以及包括這些的電極具有高導電性。無須說，依據上述原理的導電性提高不僅可應用到活性材料粒子，而且可應用到具有低導電性的其他粒子。

【實施方式】

下面，將參考圖式說明實施例。然而，可以各種模式來執行實施例。精於本技藝之人士將容易明白，在不違背

本發明的精神和範疇下，可以各種方式改變模式和細節。如此，本發明不應被闡釋作侷限於下面實施例的說明。

(實施例 1)

在此實施例中，將說明本發明的一實施例之製造鋰離子二次電池的方法。首先，製造欲待使用作為導電輔助劑之二維碳。作為製造二維碳之方法，可使用 CVD 法（專利文件 2）、塗佈法（專利文件 3）、或二維碳以化學方式從石墨烯分離之方法（非專利文件 1）。

例如，在使用 CVD 法之例子中，將充作催化劑之鎳、鐵等等的金屬膜形成在基板之上，將基板置放在室中及以溫度 600℃ 至 1100℃ 加熱，及將諸如甲烷或乙烷等含碳氫的氣體引進到室內，以便包括 1 至 10 石墨烯片的二維碳膜設置在基板之上。

接著，以酸等等蝕刻金屬膜，藉以獲得自我支撐的二維碳膜。所獲得的膜被切割和處理成一邊長度為 1 μm 至 100 μm 之矩形。

在使用塗佈法之例子中，將高錳酸鉀、過氧化氫水等等的硫酸溶液混合到單晶石墨粉末內以產生氧化反應；如此，獲得石墨烯氧化物水溶液。所獲得的石墨烯氧化物水溶液被施加到設置有分離層之適當的基板上並且將其弄乾。作為分離層，可使用可溶於酸中之具有厚度 1 nm 至 100 nm 的金屬之膜。

然後，藉由在真空中高溫加熱、添加諸如聯氨等還原

劑等等來還原石墨烯氧化物，以便獲得包括 1 至 10 石墨烯片之二維碳膜。

接著，以酸等等蝕刻分離層，藉以獲得自我支撐的二維碳膜。所獲得的膜被切割和處理成一邊長度為 1 μm 至 100 μm 之矩形。需注意的是，可在將石墨烯氧化物水溶液施加到基板上及烘乾的階段中執行處理成矩形。

在使用還原劑之方法中，還原反應從表面進行；因此，藉由控制反應時間可將還原反應終止在適當深度。在此狀態中，在表面中獲得所還原的二維碳，同時石墨烯氧化物維持在更深的部位。因為石墨烯氧化物懸浮在水中，所以可藉由將基板浸沒於水中來獲得二維碳的自我支撐膜（不溶於水）。溶解在水中之石墨烯氧化物可再次被收集和施加於基板上。

在將化學方法用於從石墨分離二維碳之例子中，將石墨置放在諸如三氯甲烷、*N,N*-二甲基甲醯胺（DMF）、或 *N*-甲基吡咯酮（NMP）等磁性溶劑中，及藉由超音波振動打破石墨層之間的鍵結，以便可獲得二維碳。

一般認為以此方法難以獲得平面的二維碳膜。然而，因為在使用二維碳作為導電輔助劑之例子中不需要平面，所以不良的平面並不是問題。相反地，就生產力而言，此方法比其他方法更有效。

在切割所獲得之自我支撐的二維碳膜時，以厚度 10 nm 至 100 nm，將稍後欲與二維碳混合之材料（諸如活性材料粒子等）的層施加於自我支撐的二維碳膜之一表面上較佳。

雖然在切割之後二維碳可能聚集，但是藉由設置一層另一材料在其一表面上可防止聚集。

以上述方式所製造之具有適當面積的二維碳與正電極活性材料和黏結劑混合，藉以獲得泥漿。可適當額外混合諸如乙炔黑等其他導電輔助劑。作為正電極活性材料，可使用鋰鐵磷酸鹽、鋰錳磷酸鹽、鋰錳矽酸鹽、鋰鐵矽酸鹽等等；然而，本發明的一實施例並不侷限於此。正電極活性材料粒子具有 20 nm 至 100 nm 的範圍內之尺寸較佳。另外，可在烘乾正電極活性材料粒子時混合諸如葡萄糖等碳水化合物，以便正電極活性材料粒子被塗敷有碳。此處理可提高導電性。

下面參考圖 4 進行說明。圖 4 圖示銅板型二次電池的結構。將上述泥漿施加到正電極電流收集器 228 上、模造、然後弄乾，藉以形成正電極活性材料層 230。作為正電極電流收集器 228 的材料，使用鋁較佳。

如圖 4 所示，銅板型二次電池包括負電極 204、正電極 232、隔板 210、電解質（未圖示）、外殼 206、及外殼 244。此外，銅板型二次電池還包括環形絕緣體 220、間隔物 240、及墊圈 242。作為正電極 232，使用藉由將正電極活性材料層 230 形成在正電極電流收集器 228 之上的上述步驟所獲得之電極。

使用 LiPF_6 溶解在碳酸乙烯酯（EC）和碳酸二乙酯（DEC）的混合溶劑中之電解質較佳；然而，本發明的一實施例並不侷限於此。

負電極 204 包括在負電極電流收集器 200 之上的負電極活性材料層 202。作為負電極電流收集器 200，例如，使用銅。作為負電極活性材料，使用石墨、聚並苯等等。負電極活性材料層 202 係單獨使用此種材料或此材料和黏結劑的混合物來形成較佳。另一選擇是，藉由上述方法的任一者所獲得之二維碳可被使用作為負電極活性材料。

具有細孔的絕緣體（如、聚丙稀）可被用於隔板 210。另一選擇是，可使用能夠傳送鋰離子之固體電解質。

使用其各個係由金屬所製成（如、不銹鋼）之外殼 206、外殼 244、間隔物 240、及墊圈 242 較佳。外殼 206 和外殼 244 具有電連接負電極 204 和正電極 232 到外面之功能。

負電極 204、正電極 232、及隔板 210 浸泡在電解質中。然後，如圖 4 所示，負電極 204、隔板 210、環形絕緣體 220、正電極 232、間隔物 240、墊圈 242、及外殼 244 以此順序堆疊在外殼 206 內部。外殼 206 和外殼 244 經過壓力接合。以此種方式，製造銅板型二次電池。

（實施例 2）

作為根據本發明的電氣裝置之例子，給定各種乾電池、儲存電池等等。作為用於這些電池的任一者之正電極或負電極的導電輔助劑，例如可使用實施例 1 所說明之包括二維碳的導電輔助劑。

此外，作為根據本發明的電氣裝置之例子，可給定電

動車、電力工具、個人電腦、行動電話等等。此種電氣裝置不總是以線路供應電力，因此包括儲存電池在內部。作為儲存電池的正電極或負電極之導電輔助劑，例如可使用實施例1所說明之包括二維碳的導電輔助劑。

尤其是，大量電流需要被即刻饋送或所需的電流值變化相當大之應用需要具有低的內電阻之儲存電池。因此，可藉由使用本發明獲得足夠效果。

本申請案係依據在日本專利局於2010年8月19日所申請之日本專利申請案序號2010-183888，藉以併入其全文做為參考。

【圖式簡單說明】

圖1為二維碳和活性材料粒子的概要圖。

圖2為乙炔黑粒子和活性材料粒子的概要圖。

圖3A至3F說明碳纖維的導電性和二維碳的導電之間的差異。

圖4說明二次電池的例子。

【主要元件符號說明】

101：碳纖維

102：上碳纖維

103：二維碳

104：二維碳

200：負電極電流收集器

202：負電極活性材料層

204：負電極

206：外殼

210：隔板

220：環形絕緣體

228：正電極電流收集器

230：正電極活性材料層

232：正電極

240：間隔物

242：墊圈

244：外殼

七、申請專利範圍：

1. 一種電氣裝置的製造方法，該電氣裝置包含：

活性材料粒子；

黏結劑；以及

包含二維碳的導電輔助劑；

該方法包含：

形成包含石墨烯氧化物的水溶液；

在金屬上塗敷該水溶液並乾燥以形成包含該石墨烯氧化物的第一層，其中該第一層與該金屬直接接觸；以及

還原該第一層以獲得該二維碳，其中該二維碳與該金屬直接接觸。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之電氣裝置的製造方法，更包含：

蝕刻該金屬以獲得包含該二維碳的自我支撐膜。

3. 根據申請專利範圍第 2 項之電氣裝置的製造方法，更包含：

切割包含該二維碳的該自我支撐膜成為方形片，該方形片的一側的邊長係 $1\ \mu\text{m}$ 至 $100\ \mu\text{m}$ 。

4. 根據申請專利範圍第 2 項之電氣裝置的製造方法，更包含：

在包含該二維碳的該自我支撐膜上塗敷包含該活性材料粒子的第二層；以及

切割包含該二維碳的該自我支撐膜。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之電氣裝置的製造方法，其中該第一層係由加熱而還原。

6. 根據申請專利範圍第 1 項之電氣裝置的製造方法，其中該第一層係由加入還原劑而還原。

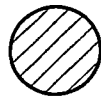
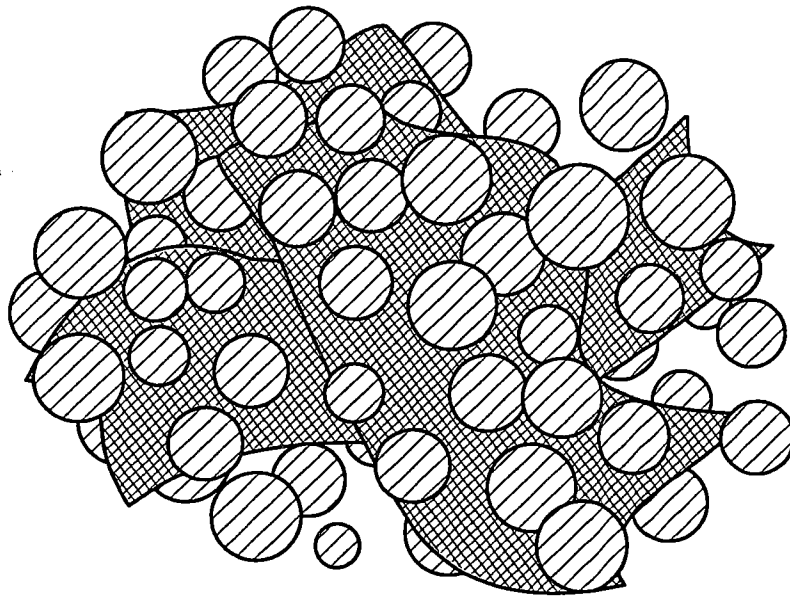
7. 根據申請專利範圍第 1 項之電氣裝置的製造方法，其中該二維碳由 1 至 10 片石墨烯組成。

8. 根據申請專利範圍第 1 項之電氣裝置的製造方法，其中該二維碳的面積之平方根大於或等於 100 nm 且小於或等於 100 μm 。

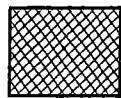
9. 根據申請專利範圍第 1 項之電氣裝置的製造方法，其中該二維碳的面積之平方根大於或等於該活性材料粒子的粒子尺寸之平均的 1 倍大。

公告本

圖1

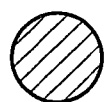
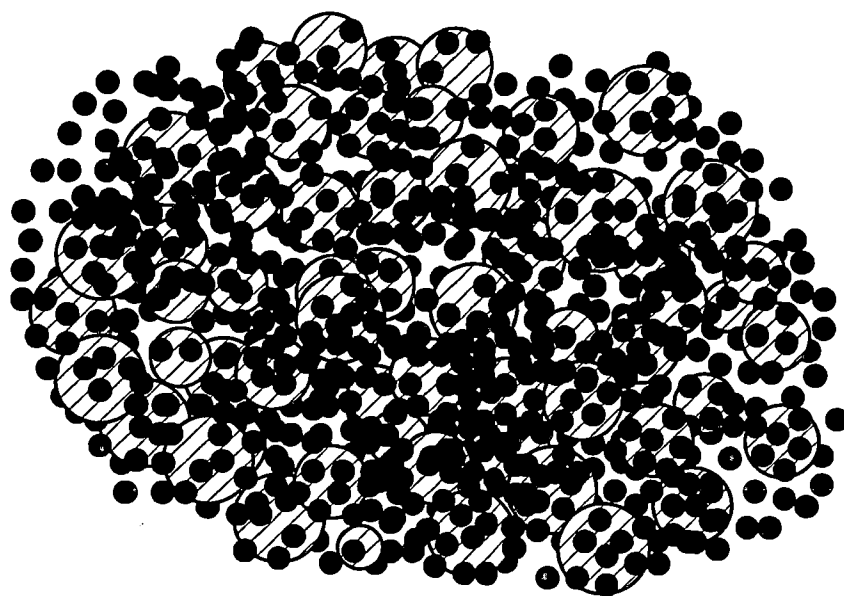


活性材料粒子



二維碳

圖2



活性材料粒子



乙炔黑

圖 3A

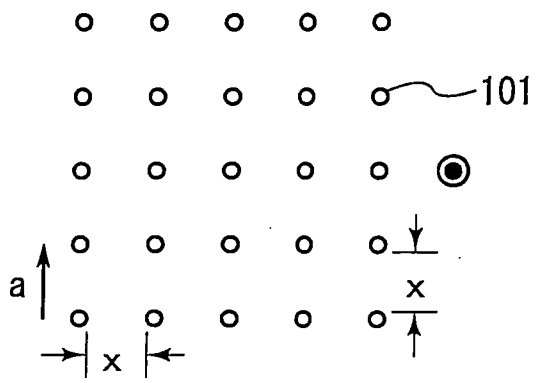
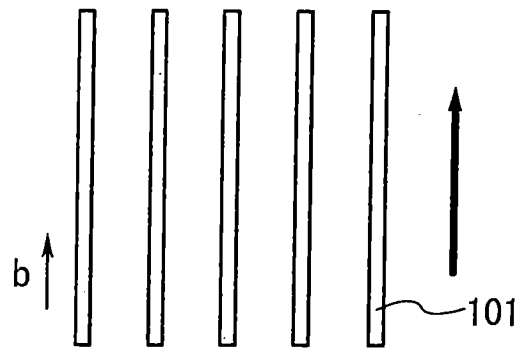


圖 3B



● 圖 3C

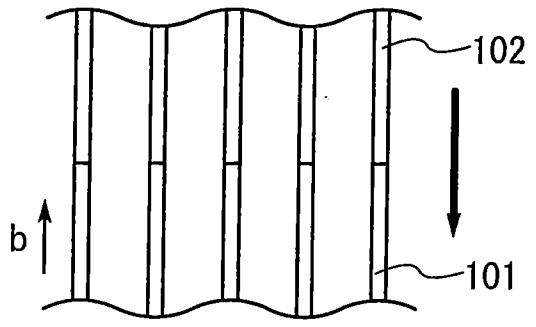


圖 3D

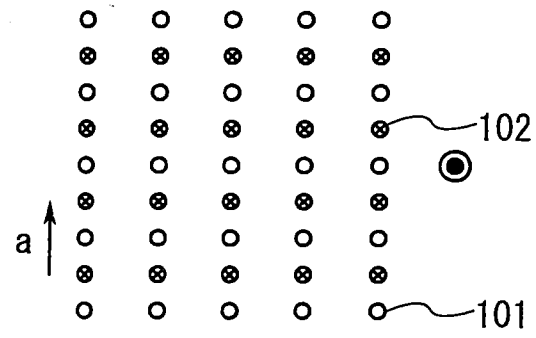


圖 3E

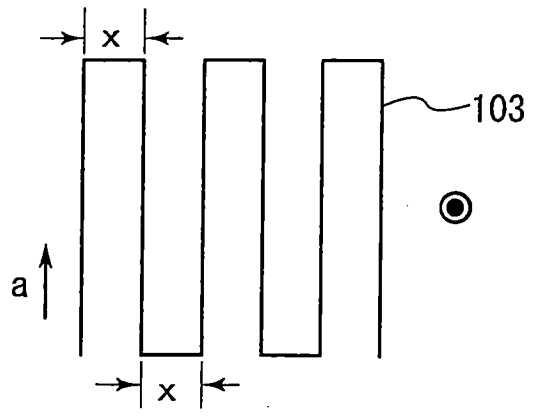


圖 3F

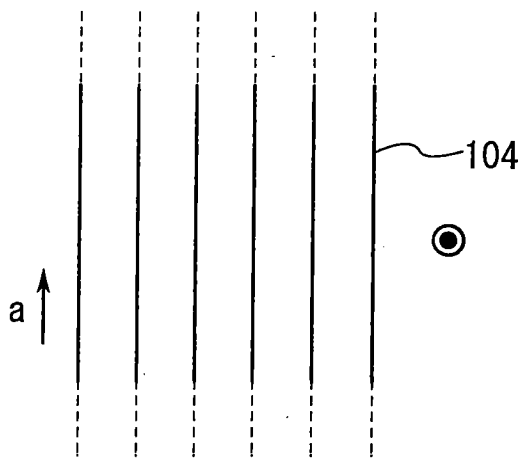


圖4

