



(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 I568065 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：101131314

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 29 日

(51)Int. Cl. : H01M4/02 (2006.01)

H01M4/38 (2006.01)

H01M4/62 (2006.01)

H01M4/66 (2006.01)

C01G33/00 (2006.01)

(30)優先權：2011/08/30 日本

2011-186714

(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：栗城和貴 KURIKI, KAZUTAKA (JP)；荻野清文 OGINO, KIYOFUMI (JP)；井上

信洋 INOUE, NOBUHIRO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 60-170163A

JP 2001-210315A

US 5538814

US 2008/0003503A1

US 2009/0061322A1

審查人員：張嘉德

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：8 共 43 頁

(54)名稱

蓄電裝置及電極的製造方法

POWER STORAGE DEVICE AND METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRODE

(57)摘要

本發明的目的是提供一種充放電循環特性高且不容易發生活性物質的剝離等導致的劣化的電極及蓄電裝置。在蓄電裝置的電極中，藉由使用如下電極可以提高蓄電裝置的充放電循環特性，該電極包含：集電器；集電器上的包含具有氧化鈮的粒子和粒狀活性物質的活性物質層。再者，藉由使粒狀活性物質與具有氧化鈮的粒子接觸，由此粒狀活性物質在物理上被固定，從而能夠抑制伴隨蓄電裝置的充放電的活性物質的膨脹或收縮導致活性物質層的微粉化或從集電器上剝離等劣化。

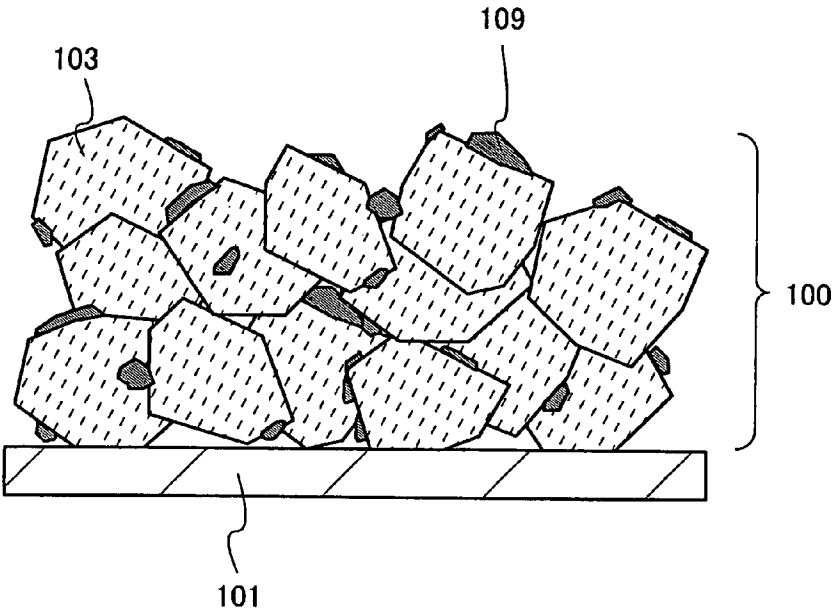
An electrode and a power storage device each of which achieves better charge-discharge cycle characteristics and is less likely to deteriorate owing to separation of an active material, or the like are manufactured. As the electrode for the power storage device, an electrode including a current collector and an active material layer that is over the current collector and includes a particle containing niobium oxide and a granular active material is used, whereby the charge-discharge cycle characteristics of the power storage device can be improved. Moreover, contact between the granular active material and the particle containing niobium oxide makes the granular active material physically fixed; accordingly, deterioration due to expansion and contraction of the active material which occur along with charge and discharge of the power storage device, such as powdering of the active material layer or its separation from the current collector, can be suppressed.

指定代表圖：

圖 1A

符號簡單說明：

- 100 . . . 活性物質層
- 101 . . . 集電器
- 103 . . . 活性物質
- 109 . . . 粒子



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)

※申請案號：101131314

※申請日：101 年 08 月 29 日

※IPC 分類：

H01M	4/02	(2006.1)
H01M	4/38	(2006.1)
H01M	4/62	(2006.1)
H01M	4/66	(2006.1)
C01G	33/00	(2006.1)

一、發明名稱：(中文／英文)

蓄電裝置及電極的製造方法

Power storage device and method for manufacturing electrode

二、中文發明摘要：

本發明的目的是提供一種充放電循環特性高且不容易發生活性物質的剝離等導致的劣化的電極及蓄電裝置。在蓄電裝置的電極中，藉由使用如下電極可以提高蓄電裝置的充放電循環特性，該電極包含：集電器；集電器上的包含具有氧化鋯的粒子和粒狀活性物質的活性物質層。再者，藉由使粒狀活性物質與具有氧化鋯的粒子接觸，由此粒狀活性物質在物理上被固定，從而能夠抑制伴隨蓄電裝置的充放電的活性物質的膨脹或收縮導致活性物質層的微粉化或從集電器上剝離等劣化。

三、英文發明摘要：

An electrode and a power storage device each of which achieves better charge-discharge cycle characteristics and is less likely to deteriorate owing to separation of an active material, or the like are manufactured. As the electrode for the power storage device, an electrode including a current collector and an active material layer that is over the current collector and includes a particle containing niobium oxide and a granular active material is used, whereby the charge-discharge cycle characteristics of the power storage device can be improved. Moreover, contact between the granular active material and the particle containing niobium oxide makes the granular active material physically fixed; accordingly, deterioration due to expansion and contraction of the active material which occur along with charge and discharge of the power storage device, such as powdering of the active material layer or its separation from the current collector, can be suppressed.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1A)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

100：活性物質層

101：集電器

103：活性物質

109：粒子

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】

本發明係關於一種電極的製造方法及蓄電裝置。

在本說明書中，蓄電裝置是指具有蓄電功能的所有元件以及所有裝置。

【先前技術】

近年來，對鋰二次電池、鋰離子電容器以及空氣電池等各種蓄電裝置進行了開發。尤其是，作為高輸出且高能量密度的二次電池，使鋰離子在正極與負極之間遷移而進行充放電的鋰二次電池引人注目。

用於蓄電裝置的電極藉由在集電器的一個表面上形成活性物質層而製造。活性物質層由碳或矽等的活性物質形成，該活性物質能夠進行用作載子的離子的吸留和釋放。例如，與由碳形成的活性物質層相比，由矽或添加有磷的矽形成的活性物質層的理論容量大，在蓄電裝置的大容量化這一點上佔優勢（參照專利文獻1）。

但是，已知在活性物質的矽吸留鋰離子時矽的體積膨脹，在矽釋放鋰離子時矽的體積收縮。因此，隨著電池的充放電會發生活性物質層微粉化而從集電器上脫離等的問題。結果，電極內的集電性降低，使得充放電循環特性變差。作為上述問題的對策，可以採用用碳、銅或鎳等包覆活性物質層表面來抑制矽受到破壞的方法。然而，在進行上述包覆時，鋰與矽的反應性會下降，使得充放電容量下

降。

[專利文獻 1]日本專利申請公開第 2001-210315 號公報

【發明內容】

本發明的一個方式的目的是提供一種能夠提高循環特性等蓄電裝置的性能的蓄電裝置及電極的製造方法。

本發明的一個方式是一種使用如下電極的蓄電裝置，該電極包括集電器以及該集電器上的包含具有氧化鋰的粒子和粒狀活性物質的活性物質層。

本發明的一個方式是一種蓄電裝置，該蓄電裝置包括：負極，該負極包括集電器以及該集電器上的包含具有氧化鋰的粒子和粒狀活性物質的活性物質層；以接觸於該負極的方式形成的電解質；以及隔著該電解質與負極對置的正極。

本發明的一個方式是一種蓄電裝置，其中上述活性物質包括選自矽、錫、鋁和鎢中的一種以上的材料。上述材料是能夠與鋰合金化的材料。也可以藉由將磷或硼等雜質添加到該材料來降低電阻值。

本發明的一個方式是一種電極的製造方法，該製造方法包括如下步驟：在集電器上塗敷包含黏結劑、導電助劑、具有氧化鋰的粒子和粒狀活性物質的漿料；然後進行燒結。在該方法中，利用溶膠-凝膠法形成上述具有氧化鋰的粒子。

本發明的一個方式是一種電極的製造方法，其中上述活性物質包括選自矽、錫、鋁和鎢中的一種以上的材料。上述材料是能夠與鋰合金化的材料。也可以藉由將磷或硼等雜質添加到該材料來降低電阻值。

上述所示的活性物質是與鋰形成合金的材料，所以能夠可逆地吸留及釋放鋰離子。與現在常用的石墨的理論容量 372mAh/g 相比，例如矽具有大約 10 倍的 4000mAh/g 的理論容量。然而，如上所述，由利用鋰離子的吸留及釋放的充放電導致的活性物質的矽的體積變化非常大，所以發生由充放電導致活性物質層的微粉化或從集電器上活性物質剝離等故障，會增加充放電迴圈的劣化。

在本發明的一個方式中，藉由使粒狀活性物質與具有氧化鋁的粒子接觸，由此粒狀活性物質在物理上被固定，從而能夠抑制伴隨蓄電裝置的充放電的活性物質的膨脹或收縮導致的活性物質層的微粉化等劣化。因此，較佳的是具有氧化鋁的粒子與粒狀活性物質接觸的面積大。由於氧化鋁具有離子（鋰離子等）導電性，所以即使氧化鋁覆蓋活性物質也不妨礙電池的功能。然而，由於氧化鋁具有電絕緣性，所以如果氧化鋁完全覆蓋活性物質，則在集電器與活性物質之間夾有氧化鋁而會產生電阻，所以這不是較佳的。

對上述活性物質及具有氧化鋁的粒子的結晶性沒有特別的限制，可以採用非晶、微晶和單晶中的任何一種。此外，也可以採用混有不同的結晶性的材料。

另外，具有氧化鈮的粒子可以包含鈮酸鋰，例如可以包含 $\text{Li}_2\text{Nb}_2\text{O}_5$ 。

另外，該 $\text{Li}_2\text{Nb}_2\text{O}_5$ 是藉由電池的初次放電 Nb_2O_5 與 Li 起反應而形成的。另外，此後的充放電中上述 $\text{Li}_2\text{Nb}_2\text{O}_5$ 可以被保持，或者 Li 可以從上述 $\text{Li}_2\text{Nb}_2\text{O}_5$ 脫離而形成 Nb_2O_5 。如此，藉由在活性物質上形成 $\text{Li}_2\text{Nb}_2\text{O}_5$ ， $\text{Li}_2\text{Nb}_2\text{O}_5$ 用作穩定的無機 SEI (Solid Electrolyte Interface: 固體電解質介面)，而不形成有機 SEI。由此，能夠得到低電阻化、鋰的擴散性的提高以及活性物質的體積膨脹的緩和等的效果。

在用於蓄電裝置的電極中，藉由在集電器上形成包含具有氧化鈮的粒子及粒狀活性物質的活性物質層，能夠改善蓄電裝置的循環特性。

另外，用於電極的製造的導電助劑或黏合劑可以包含上述具有氧化鈮的粒子。

作為集電器的材料，可以採用以鉑、鋁、銅為代表的金屬元素等導電性高的材料。另外，也可以利用與矽起反應而形成矽化物的金屬元素形成集電器。

在蓄電裝置的負極與對置於該負極的正極之間形成的電解質可以使用液體或固體形成，並且該電解質也可以包含具有氧化鈮的粒子。

另外，在本發明的一個方式中，在形成有集電器上的包含具有氧化鈮的粒子及粒狀活性物質的活性物質層的電極中，還可以在該活性物質層上形成碳類薄膜。

該碳類薄膜由膜狀碳類材料形成，具有石墨或一片以上且一百片以下的石墨烯，較佳的是具有十片以上且三十片以下的石墨烯。當層疊有兩片或三片石墨烯時，膜狀碳類材料的厚度為 1nm 至 2nm。膜狀碳類材料既可以為非晶又可以為晶體。

這種膜狀碳類材料能夠作為導電助劑在大範圍內形成導電網路。

根據本發明的一個方式，能夠降低活性物質的剝離等導致的蓄電裝置的劣化，由此能夠提供循環特性等的性能高的蓄電裝置。

【實施方式】

下面，參照圖式對本發明的實施方式的一個例子進行說明。注意，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及詳細內容在不脫離本發明的宗旨及其範圍的情況下可以被變換為各種各樣的形式。因此，本發明不應該被解釋為僅限定在以下所示的實施方式所記載的內容中。另外，當使用圖式進行說明時，有時在不同的圖式之間共同使用相同元件符號來表示相同目標。另外，有時使用相同的陰影圖案來表示相同目標，而不特別附加標記。

實施方式 1

在本實施方式中，參照圖 1A、圖 1B 及圖 2 對本發明

的一個方式的蓄電裝置的電極及其製造方法進行說明。

圖 1A 和圖 1B 是示出蓄電裝置的電極的一個方式的圖。圖 1A 示出電極的剖面圖，圖 1B 示出電極的俯視圖。圖 1A 和圖 1B 所示的蓄電裝置的電極具有集電器 101 及設置在集電器 101 的一個表面上的活性物質層 100，該活性物質層 100 包含具有氧化鋰的粒子 109 及粒狀活性物質 103。注意，雖然爲了方便起見未圖示，但是除了圖 1A 和圖 1B 所示的粒狀活性物質 103 及具有氧化鋰的粒子 109 以外，活性物質層 100 還可以包含用來固定粒子的黏合劑、用來提高導電性的導電助劑以及用來調節黏度的黏度調節劑（N-甲基-2-吡咯烷酮：NMP）。

集電器 101 適當地使用具有能夠承受後面的加熱處理的耐熱性的可用作負極的集電器的導電材料形成。作爲可用於集電器的導電材料，可以舉出銅、鉑、鋁、鎳、鎢、鉬、鈦、鐵等，但是不侷限於此。另外，在將鋁用於集電器的情況下，較佳的是採用添加有矽、鈦、鉍、銦、鉕等能夠提高耐熱性的元素的鋁合金。另外，也可以使用上述導電材料的合金。

另外，作爲集電器 101，可以使用與矽起反應而形成矽化物的金屬元素。作爲與矽起反應而形成矽化物的金屬元素，可以舉出鋁、鈦、鉛、鈮、鋱、鉭、鉻、鉕、鎢、鈷、鎳等。

另外，作爲集電器 101，可以使用氧化物導電材料。作爲氧化物導電材料的典型例子，可以舉出包含氧化鎢的

銦氧化物、包含氧化錫的銦鋅氧化物、包含氧化鈦的銦氧化物、包含氧化鈦的銦錫氧化物、銦錫氧化物、銦鋅氧化物或者添加有氧化矽的銦錫等氧化物。另外，集電器 101 也可以具有箔狀、片狀、網狀等的形狀。當採用這種形狀時，集電器 101 能夠單獨地保持自己的形狀，由此不需要使用支撐基板等。

粒狀活性物質 103 使用與進行電荷授受的離子合金化的材料較佳。作為轉移電荷的離子，使用：鋰離子或鈉離子等鹼金屬離子；鈣離子、鋇離子或鉍離子等鹼土金屬離子；鉍離子；鎂離子，較佳的是使用鋰離子。當形成粒狀活性物質 103 時，作為能夠與鋰合金化材料例如可以使用選自矽、錫、鋁和銻中的一種以上的材料等。

藉由將使用上述粒狀活性物質 103 等製造的漿料塗敷到集電器 101 上並進行燒結，可以在集電器上形成活性物質的層。這時，藉由使用粒徑小的活性物質，可以增加單位面積的蓄電電容，所以是較佳的。

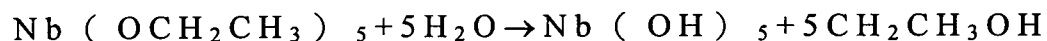
具有氧化鋰的粒子 109 可以利用溶膠-凝膠法或固相法等形成。另外，可以使用鈦、鋇、錫、銻、鉍、鉛、銻或鈦的氧化物代替氧化鋰。另外，具有氧化鋰的粒子 109 的晶體結構可以採用非晶、多晶和單晶中的任何一種。

〈具有氧化鋰的粒子的製造方法〉

在此，對具有氧化鋰的粒子 109 的製造方法進行說明。首先，將用作穩定劑的乙醯乙酸乙酯及用作溶劑的甲

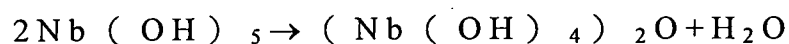
苯加入到鈮醇鹽 ($\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5$) 中攪拌來製造溶液。於是，該溶液中的鈮醇鹽逐漸與大氣中的水分起反應經過由化合式 1 所示的水解反應而凝膠化。

[化合式 1]



藉由在經過以上製程得到的凝膠中加入水稀釋並利用超聲波清洗器攪拌，製造分散液。接著，藉由對該分散液進行燒結（在 500°C 至 600°C 左右的溫度下），可以經過由化合式 2 所示的縮合反應由 $\text{Nb}(\text{OH})_5$ 凝膠生成具有氧化鈮的粒子。

[化合式 2]



藉由如上步驟，可以形成具有氧化鈮的粒子 109。

另外，也可以將矽粒子等粒狀活性物質 103 混合到經過由化合式 1 所示的水解反應生成的凝膠中。由此，可以使具有氧化鈮的粒子 109 均勻地附著於粒狀活性物質 103。

〈電極的製造方法〉

接著，參照圖 2 對圖 1A 和圖 1B 所示的電極的製造方

法進行說明。

首先，如圖 2 的步驟 S111 所示，在集電器上塗敷漿料。漿料包含粒狀活性物質 103 及具有氧化鋮的粒子 109。所塗敷的漿料的厚度較佳為 $20\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下，但是不侷限於此，根據所希望的電池特性可以適當地調節厚度。

藉由在集電器上形成上述漿料，如圖 1A 和圖 1B 所示，可以形成包含具有氧化鋮的粒子 109 及粒狀活性物質 103 的活性物質層 100。另外，較佳的是儘量使具有氧化鋮的粒子 109 與粒狀活性物質 103 接觸的面積大。另外，也可以在粒狀活性物質 103 與具有氧化鋮的粒子 109 接觸的部分中形成有鋮與活性物質的合金。

〈漿料的製造方法〉

在此，對漿料的製造方法進行說明。如上所述，混合並攪拌利用溶膠-凝膠法等形成的具有氧化鋮的粒子、粒狀活性物質、黏合劑、導電助劑以及黏度調節劑，製造在粒狀活性物質的表面上附著有具有氧化鋮的粒子的漿料。作為漿料的製備，將導電助劑分散在包含黏合劑的溶劑中，並且將活性物質混合到該溶劑中。此時，較佳的是抑制溶劑量而將其揉得較硬，以提高分散性。然後，再加溶劑來製造漿料。可以適當地調節具有氧化鋮的粒子、活性物質、導電助劑、黏合劑以及溶劑的比率，但是在導電助劑和黏合劑的比率高時可以提高每活性物質量的電池性

能。

另外，當粒狀活性物質的粒徑小時，充放電容量和循環特性都優良。例如粒狀活性物質的粒徑較佳為 $10\mu\text{m}$ 以下。同樣地，當具有氧化鋰的粒子的粒徑小時，充放電容量和循環特性都優良。具有氧化鋰的粒子的粒徑較佳為 1nm 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下，更較為 1nm 以上且 500nm 以下。

作為導電助劑，可以使用本身為電子導體且不會與電池裝置中的其他材料引起化學變化的材料。例如，可以使用：石墨、碳纖維、炭黑、乙炔黑、科琴黑、VGCF（註冊商標）等的碳類材料；銅、鎳、鋁或銀等的金屬材料；上述物質的混合物的粉末、纖維等。導電助劑是指促進活性物質之間的導電性的物質，並是指填充在分隔的活性物質之間且實現活性物質之間的導通的材料。

作為黏合劑，可以使用如下物質：澱粉、聚乙烯醇、羧甲基纖維素、羥丙基纖維素、再生纖維素、二乙酸纖維素等多糖類；聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、EPDM（Ethylene Propylene Diene Monomer：三元乙丙）橡膠、磺化 EPDM 橡膠、丁苯橡膠、順丁橡膠、氟橡膠等乙烯聚合物；聚氧化乙烯等聚醚；聚鹽亞胺等。

作為溶劑，可以使用水、N-甲基-2-吡咯烷酮或乳酸酯等。

接著，如圖 2 的步驟 S112 所示，進行加熱處理來使溶劑蒸發。加熱處理可以使用熱板或烘箱等進行，並且例

如可以在氮氛圍下以 350℃ 進行。

接著，如步驟 S113 所示，較佳的是用加壓機等對漿料進行加壓來提高集電器與漿料之間的緊密性。再者，藉由加壓使活性物質層平坦化。

接著，如步驟 S114 所示，對集電器進行打孔而得到所希望的形狀。

最後，如步驟 S115 所示，再次進行加熱處理。例如可以在減壓氛圍下以 100℃ 進行加熱處理。

藉由如上製程，可以形成圖 1A 和圖 1B 所示的電極。

如上所述，藉由使粒狀活性物質與具有氧化鋯的粒子接觸，由此粒狀活性物質在物理上被固定，從而能夠抑制伴隨電池的充放電的活性物質的膨脹或收縮導致的活性物質層的微粉化等劣化。

另外，藉由以接觸於活性物質的方式形成具有氧化鋯的粒子，可以抑制在活性物質表面上形成有機 SEI。由此，能夠得到低電阻化、鋰的擴散性的提高以及活性物質的體積膨脹的緩和等的效果。

如此，在用於蓄電裝置的電極中，藉由在集電器上形成包含具有氧化鋯的粒子及粒狀活性物質的活性物質層，能夠改善蓄電裝置的循環特性。

實施方式 2

在本實施方式中，參照圖 3A 和圖 3B 對蓄電裝置的結構進行說明。

首先，下面，作為蓄電裝置，對二次電池的結構進行說明。在此，對作為二次電池的典型例子的鋰二次電池的結構進行說明。

圖 3A 是蓄電裝置 151 的平面圖，圖 3B 示出沿著圖 3A 的鏈式線 A-B 的剖面圖。在本實施方式中，作為蓄電裝置 151 示出被密封的薄型蓄電裝置。

圖 3A 所示的蓄電裝置 151 在外裝部件 153 的內部具有蓄電元件 (storage cell) 155。另外，蓄電裝置 151 還具有與蓄電元件 155 連接的端子部 157、159。外裝部件 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。

如圖 3B 所示，蓄電元件 155 具有負極 163、正極 165、設置在負極 163 與正極 165 之間的分離器 167 以及電解質 169。

負極 163 具有負極集電器 171 及負極活性物質層 173。另外，負極活性物質層 173 形成在負極集電器 171 的一者或兩者的面上。

正極 165 具有正極集電器 175 及正極活性物質層 177。另外，正極活性物質層 177 形成在正極集電器 175 的一者或兩者的面上。

另外，負極集電器 171 與端子部 159 連接。另外，正極集電器 175 與端子部 157 連接。另外，端子部 157、159 的一部分分別延伸到外裝部件 153 的外側。

另外，在本實施方式中，雖然作為蓄電裝置 151 示出

被密封的薄型蓄電裝置，但是可以使用鈕扣型蓄電裝置、圓筒型蓄電裝置、角型蓄電裝置等的各種形狀的蓄電裝置。另外，在本實施方式中，雖然示出層疊有正極、負極和分離器的結構，但是也可以採用捲繞有正極、負極和分離器的結構。

作為負極集電器 171，可以使用實施方式 1 所示的集電器 101。

作為負極活性物質層 173，可以使用實施方式 1 所示的活性物質層 100。另外，作為活性物質使用高容量的矽較佳。

作為正極集電器 175，使用鋁或不鏽鋼等。作為正極集電器 175，可以適當地採用箔狀、片狀、網狀等的形狀。

作為正極活性物質層 177 的材料，可以使用 LiFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiMnPO_4 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 或其他鋰化合物。另外，當載子離子是鋰離子以外的鹼金屬離子或鹼土金屬離子時，作為正極活性物質層 177，也可以使用鹼金屬（例如，鈉、鉀等）或鹼土金屬（例如，鈣、鎂、鋇等）代替上述鋰化合物中的鋰。

作為電解質 169 的溶質，使用具有作為載子離子的鋰離子的材料。作為電解質的溶質的典型例子，可以舉出 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。另外，當載子離子是鋰離子以外的鹼金屬離子或鹼

土金屬離子時，作為電解質 169 的溶質，可以適當地使用：鈉鹽或鉀鹽等的鹼金屬鹽；鈣鹽、鋇鹽或鋇鹽等的鹼土金屬鹽；鉍鹽；鎂鹽等。

另外，作為電解質 169 的溶劑，使用能夠轉移鋰離子（或其他的載子離子）的材料。作為電解質 169 的溶劑，使用非質子有機溶劑較佳。作為非質子有機溶劑的典型例子，可以舉出碳酸乙烯酯、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、四氫呋喃等，可以使用這些例子中的一種或多種。另外，當作為電解質 169 的溶劑使用膠狀高分子材料時，防漏液性等的安全性得到提高。另外，可以實現蓄電裝置 151 的薄型化及輕量化。作為膠狀高分子材料的典型例子，可以舉出矽凝膠、丙烯凝膠、丙烯腈凝膠、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、氟類聚合物等。

另外，作為電解質 169，可以使用 Li_3PO_4 、 $\text{Li}_3\text{PO}_{(4-x)}\text{N}_x$ 、 Li_xPS_y （ x 和 y 為自然數）等的固體電解質。再者，電解質 169 可以含有鋰。另外，也可以含有碳酸亞乙烯酯等。

分離器 167 使用絕緣多孔體。作為分離器 167 的典型例子，可以舉出纖維素（紙）、聚乙烯、聚丙烯、玻璃纖維等。再者，可以採用這些材料的單層或疊層。

鋰二次電池是記憶效應小，能量密度高且放電容量大的電池。另外，鋰離子電池的輸出電壓高。由此，能夠實現鋰二次電池的小型化及輕量化。另外，在鋰二次電池中，因重複充放電而導致的劣化少，並且能夠承受長時間

使用，因而能夠縮減成本。

接著，作為蓄電裝置，對電容器進行說明。作為電容器的典型例子，可以舉出雙電層電容器、鋰離子電容器等。

當利用電容器時，使用能夠可逆地吸留鋰離子（或其他的載子離子）和負離子中的至少一種的材料代替圖 3B 所示的二次電池的正極活性物質層 177，即可。作為正極活性物質層 177 的典型例子，可以舉出活性炭、導電高分子、聚並苯有機半導體（PAS：PolyAcenic Semiconductive material）。

鋰離子電容器是充放電效率高，能夠進行快速充放電且在重複利用時也保持長使用壽命的電容器。

藉由使用實施方式 1 所示的電極作為負極 163，可以製造循環特性高的蓄電裝置。

另外，藉由將實施方式 1 所示的集電器及活性物質層用於蓄電裝置的一個方式的空氣電池的負極，可以製造循環特性高的蓄電裝置。

如上所述，本發明的一個方式可以使用集電器以及包含具有氧化鋰的粒子和粒狀活性物質的活性物質層。由此，可以能夠提供循環特性高的蓄電裝置。另外，可以提供能夠降低由活性物質的剝離等導致的蓄電裝置的劣化的蓄電裝置。

實施方式 3

在本實施方式中，使用圖 4A 至圖 4D 對在實施方式 2 中說明的蓄電裝置的應用方式進行說明。

可以將實施方式 2 所示的蓄電裝置用於數位相機或攝像機等影像拍攝裝置、數位相框、行動電話機（也稱為行動電話、行動電話裝置）、可攜式遊戲機、移動資訊終端、音頻再生裝置等的電子裝置。另外，還可以將實施方式 2 所示的蓄電裝置用於電動汽車、混合動力汽車、鐵路用電動車廂、工作車、卡丁車、輪椅等的電力牽引車輛。在此，對電力牽引車輛的例子進行說明。

圖 4A 示出電力牽引車輛中之一種的四輪汽車 300 的結構。汽車 300 是電動汽車或混合動力汽車。在此，示出汽車 300 的底部設置有蓄電裝置 302 的例子。為了明確顯示汽車 300 中的蓄電裝置 302 的位置，圖 4B 示出汽車 300 的輪廓以及設置在汽車 300 的底部的蓄電裝置 302。可以將在實施方式 2 中說明的蓄電裝置用於蓄電裝置 302。藉由利用插件技術或無線供電系統從外部供給電力來可以對蓄電裝置 302 進行充電。

圖 4C 示出電力牽引車輛中之一種的摩托艇 1301 的結構。圖 4C 例示出摩托艇 1301 的艇體側部具備蓄電裝置 1302 的情況。可以將在實施方式 2 中說明的蓄電裝置用於蓄電裝置 1302。藉由利用插件技術或無線供電系統從外部供給電力來可以對蓄電裝置 1302 進行充電。例如，可以將用來進行摩托艇 1301 的充電（即，蓄電裝置 1302 的充電）的供電裝置設置在港灣中的繫泊設施。

圖 4D 示出電力牽引車輛中之一種的電動輪椅 1311 的結構。圖 4D 例示出電動輪椅 1311 的底部具備蓄電裝置 1312 的情況。可以將在實施方式 2 中說明的蓄電裝置用於蓄電裝置 1312。藉由利用插件技術或無線供電系統從外部供給電力來可以對蓄電裝置 1312 進行充電。

實施方式 4

在本實施方式中，參照圖 5 和圖 6 的方塊圖描述一個例子，該例子中，在無線電力供應系統(以下稱為 RF 電力供應系統)中使用二次電池，該二次電池是根據本發明的一個方式的蓄電裝置的一個例子。注意，雖然在各方塊圖中根據功能將受電裝置及供電裝置內的構成要素分類並作為彼此獨立的方塊圖而示出，但是實際上難以根據功能將構成要素完全分類，一個構成要素有時與多個功能有關。

首先，使用圖 5 對 RF 供電系統進行說明。

受電裝置 600 是利用從供電裝置 700 供給的電力驅動的電子裝置或電力牽引車輛，另外，可以將其適當地用於其他的利用電力驅動的裝置。作為電子裝置的典型例子，可以舉出數位相機或攝像機等影像拍攝裝置、數位相框、行動電話機（也稱為行動電話、行動電話裝置）、可攜式遊戲機、移動資訊終端、音頻再生裝置、顯示裝置、電腦等。另外，作為電力牽引車輛的典型例子，可以舉出電動汽車、混合動力汽車、鐵路用電動車廂、工作車、卡丁車、電動輪椅等。另外，供電裝置 700 具有向受電裝置

600 供給電力的功能。

在圖 5 中，受電裝置 600 具有受電裝置部 601 和電源負載部 610。受電裝置部 601 至少具有受電裝置用天線電路 602、信號處理電路 603、二次電池 604。另外，供電裝置 700 至少具有供電裝置用天線電路 701 和信號處理電路 702。

受電裝置用天線電路 602 具有接收供電裝置用天線電路 701 發送的信號的功能或對供電裝置用天線電路 701 發送信號的功能。信號處理電路 603 處理受電裝置用天線電路 602 所接收的信號，並控制二次電池 604 的充電以及從二次電池 604 供給到電源負載部 610 的電力。另外，信號處理電路 603 控制受電裝置用天線電路 602 的工作。也就是說，可以控制從受電裝置用天線電路 602 發送的信號的強度或頻率等。電源負載部 610 是從二次電池 604 接收電力並驅動受電裝置 600 的驅動部。作為電源負載部 610 的典型例子可以舉出電動機、驅動電路等，但是也可以適當地使用其他的接收電力來驅動受電裝置的裝置。另外，供電裝置用天線電路 701 具有對受電裝置用天線電路 602 發送信號的功能或接收來自受電裝置用天線電路 602 的信號的功能。信號處理電路 702 處理供電裝置用天線電路 701 所接收的信號。另外，信號處理電路 702 控制供電裝置用天線電路 701 的工作。換言之，可以控制從供電裝置用天線電路 701 發送的信號的強度或頻率等。

根據本發明的一個方式的二次電池用作在圖 5 中說明

的 RF 供電系統中的受電裝置 600 所具有的二次電池 604。

藉由將根據本發明的一個方式的二次電池用於 RF 供電系統，與習知的二次電池相比，可以增加放電容量或充電容量（也稱為蓄電量）。因此，可以延長無線供電的時間間隔（可以省去多次供電的步驟）。

此外，藉由在 RF 電力供應系統中使用根據本發明的一個方式的二次電池，如果可以驅動電源負載部 610 的放電容量或充電容量與習知的二次電池相同，可以實現受電裝置 600 的小型化及輕量化。因此，可以縮減總成本。

接著，使用圖 6 對 RF 供電系統的其他例子進行說明。

在圖 6 中，受電裝置 600 具有受電裝置部 601 和電源負載部 610。受電裝置部 601 至少具有受電裝置用天線電路 602、信號處理電路 603、二次電池 604、整流電路 605、調變電路 606、電源電路 607。另外，供電裝置 700 至少具有供電裝置用天線電路 701、信號處理電路 702、整流電路 703、調變電路 704、解調變電路 705、振盪電路 706。

受電裝置用天線電路 602 具有接收供電裝置用天線電路 701 發送的信號的功能或對供電裝置用天線電路 701 發送信號的功能。當接收供電裝置用天線電路 701 所發送的信號時，整流電路 605 具有利用受電裝置用天線電路 602 所接收的信號生成直流電壓的功能。信號處理電路 603 具

有處理受電裝置用天線電路 602 所接收的信號，並控制二次電池 604 的充電以及從二次電池 604 供給到電源電路 607 的電力的功能。電源電路 607 具有將二次電池 604 所儲蓄的電壓轉換為電源負載部 610 所需的電壓的功能。當從受電裝置 600 將某種應答發送到供電裝置 700 時使用調變電路 606。

藉由具有電源電路 607，可以控制供給到電源負載部 610 的電力。由此，可以降低施加到電源負載部 610 的過電壓，從而可以抑制受電裝置 600 的劣化或損壞。

另外，藉由具有調變電路 606，可以從受電裝置 600 將信號發送到供電裝置 700。由此，可以判斷受電裝置 600 的充電量，當進行了一定量的充電時從受電裝置 600 將信號發送到供電裝置 700，停止從供電裝置 700 對受電裝置 600 供電。其結果，藉由不使二次電池 604 的充電量成為 100%，可以增加二次電池 604 的充電次數。

另外，供電裝置用天線電路 701 具有對受電裝置用天線電路 602 發送信號的功能或從受電裝置用天線電路 602 接收信號的功能。當對受電裝置用天線電路 602 發送信號時，信號處理電路 702 生成對受電裝置發送的信號。振盪電路 706 是生成一定頻率的信號的電路。調變電路 704 具有根據信號處理電路 702 所生成的信號和振盪電路 706 所生成的一定頻率的信號對供電裝置用天線電路 701 施加電壓的功能。由此，從供電裝置用天線電路 701 輸出信號。另一方面，當從受電裝置用天線電路 602 接收信號時，整

流電路 703 具有對所接收的信號進行整流的功能。解調變電路 705 從由整流電路 703 進行整流的信號抽出受電裝置 600 發送到供電裝置 700 的信號。信號處理電路 702 具有對由解調變電路 705 抽出的信號進行分析的功能。

另外，只要能夠進行 RF 供電，就可以在各電路之間設置任何電路。例如，也可以在受電裝置 600 接收信號且在整流電路 605 中生成直流電壓之後利用設置在後級的 DC-DC 轉換器或調整器等電路生成恆壓。由此，可以抑制受電裝置 600 內部被施加過電壓。

根據本發明的一個方式的二次電池用於圖 6 所說明的 RF 供電系統中的受電裝置 600 所具有的二次電池 604。

藉由將根據本發明的一個方式的二次電池用作 RF 供電系統，與習知的二次電池相比，可以增加放電容量或充電容量，因此可以延長無線供電的時間間隔（可以省去多次供電的步驟）。

此外，藉由在 RF 電力供應系統中使用根據本發明的一個方式的二次電池，如果可以驅動電源負載部 610 的放電容量或充電容量與習知的二次電池相同，可以實現受電裝置 600 的小型化及輕量化。因此，可以縮減總成本。

另外，當將根據本發明的一個方式的二次電池用於 RF 供電系統並將受電裝置用天線電路 602 和二次電池 604 重疊時，較佳的是不使如下情況發生：因二次電池 604 的充放電而導致二次電池 604 的形狀變化；並且因該變形導致的天線變形而使受電裝置用天線電路 602 的阻抗發生變

化。這是因爲如果天線的阻抗發生變化則有可能不能實現充分的電力供給的緣故。例如，將二次電池 604 裝在金屬或陶瓷的電池組即可。另外，此時較佳的是受電裝置用天線電路 602 和電池組相隔幾十 μm 以上。

另外，在本實施方式中，對充電信號的頻率沒有特別的制限，只要是能傳輸電力的頻率，就可以採用任何頻帶。充電用信號例如可以採用 135kHz 的 LF 帶（長波）、13.56MHz 的 HF 帶（短波）、900MHz 至 1GHz 的 UHF 帶（分米波）、2.45GHz 的微波頻帶。

另外，作爲信號的傳送方式，可以舉出電磁耦合方式、電磁感應方式、共振方式、微波方式等的各種種類，適當地選擇即可。然而，爲了抑制雨、泥等的含水的異物所引起的能量損失，較佳的是使用電磁感應方式、共振方式，這些方式利用低頻率的頻帶，明確而言，短波的 3MHz 至 30MHz、中波的 300kHz 至 3MHz、長波的 30kHz 至 300kHz 及甚長波的 3kHz 至 30kHz 的頻率。

本實施方式可以與上述實施方式組合而實施。

實施例 1

在本實施例中，對本發明的一個方式的二次電池進行說明。在本實施例中，製造本發明的一個方式的二次電池及對比用二次電池（以下稱爲對比二次電池）並比較這些電池的特性。下面對二次電池的製程進行說明。

〈 漿 料 的 製 程 〉

首先，對用於二次電池的電極的漿料的製造方法進行說明。

將用作活性物質的矽粒子（粒徑為 $5\mu\text{m}$ 左右）、具有氧化鈮的粒子、用作導電助劑的科琴黑（KB）以及用作黏合劑的聚醯亞胺（PI）混合而製造漿料。各個材料的重量比為（矽粒子+具有氧化鈮的粒子）：KB:PI=80:5:15。另外，矽粒子：具有氧化鈮的粒子=92:8（重量比）。

由氧化鈮覆蓋矽粒子是較佳的，但是由於氧化鈮具有絕緣性，所以如果氧化鈮覆蓋矽粒子的面積的比率過大，則電阻會增大。因此，較佳的是活性物質/（活性物質+氧化鈮）的重量比在 0.7 至 0.999 的範圍內。

在此，對上述具有氧化鈮的粒子的製造方法進行說明。首先，將 2mol 用作穩定劑的乙醯乙酸乙酯及用作溶劑的甲苯加入到 1mol 鈮醇鹽（ $\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5$ ）中攪拌來製造溶液。於是，該溶液中的鈮醇鹽逐漸與大氣中的水分起反應經過由化合式 1 所示的水解反應而凝膠化。藉由在上述步驟得到的凝膠中加入水稀釋至 70 倍左右（重量比）並利用超聲波清洗器攪拌，製造分散液。接著，藉由對該分散液以 500°C 進行燒結，使其發生縮合反應而由 $\text{Nb}(\text{OH})_5$ 凝膠製造具有氧化鈮（ Nb_2O_5 ）的粒子。

藉由上述製程製造漿料。

接著，藉由將該漿料塗敷到集電器上形成活性物質層，來形成二次電池的電極。

作為集電器的材料使用鈦。作為集電器使用厚度為 $17\mu\text{m}$ 的片狀的鈦箔（也稱為鈦片）。

接著，在氮氣分下以 350°C 進行 3 小時的加熱處理使漿料乾燥。然後，利用加壓器進行加壓並對集電器進行打孔而得到所希望的形狀。

最後，在氮氛圍下以 100°C 進行 12 小時的乾燥處理。

藉由上述製程製造二次電池的電極。

〈二次電池的製程〉

示出本實施例的二次電池的製程。

藉由上述製程，在集電器上塗敷漿料形成活性物質層來製造電極，並使用該電極製造二次電池。以下對二次電池的製造方法進行說明。

如圖 7 所示，所製造的二次電池具有負極 204、正極 232、分離器 210、電解液（未圖示）、外殼 206 以及外殼 244。此外，還具有環狀絕緣體 220。負極 204 使用鋰金屬（鋰箔）。正極 232 使用藉由上述製程製造的電極。在本實施例中，作為該電極的集電器使用鈦箔並藉由實施方式 1 所示的方法形成活性物質層製造電極。分離器 210 及環狀絕緣體 220 使用聚丙烯。外殼 206 及外殼 244 使用不鏽鋼（SUS）製品。外殼 206 及外殼 244 具有使負極 204 及正極 232 與外部電連接的功能。

將上述負極 204、正極 232 及分離器 210 浸漬到電解液。並且，如圖 7 所示，以外殼 206 的底面朝下的方式依

次層疊並固定負極 204、分離器 210、環狀絕緣體 220、正極 232 以及外殼 244，來形成二次電池。

作為電解液，使用將 LiPF_6 溶解在碳酸乙烯酯（EC）和碳酸二乙酯（DEC）的混合溶劑中的電解液。

〈對比二次電池的電極的製程〉

接著，對對比二次電池的電極的製程進行說明。本發明的一個方式的二次電池與對比二次電池的製程不同，在對比二次電池的正極中塗敷到集電器上的漿料與本發明的一個方式的二次電池不同。其他的結構相同所以省略說明。

將用作活性物質的矽粒子（粒徑為 $5\mu\text{m}$ 左右）、用作導電助劑的科琴黑（KB）以及用作黏合劑的聚醯亞胺（PI）混合而製造用於對比二次電池的電極的漿料。各個材料的重量比為矽粒子：KB:PI=80:5:15。

藉由上述製程在集電器上塗敷漿料形成活性物質層來製造用作對比二次電池的正極的電極。藉由使用該正極製造對比二次電池。關於對比二次電池的製程，除了正極的製程以外與上述二次電池相同。

〈二次電池及對比二次電池的特性比較〉

關於藉由上述步驟製造的二次電池及對比二次電池，使用充放電測定儀比較電池特性。當測定充放電時，採用恆電流方式，只在初次放電時以相當於 0.5C 的電流值進

行測定，並且之後在 2 小時內達到 2000 (mAh/g) 的電流值進行測定。測定在室溫下進行。圖 8 示出其結果。

圖 8 是示出相對於充放電迴圈的鋰的釋放量的測定結果。根據上述結果可知：與對比二次電池相比，根據實施方式 1 製造的二次電池即使充放電迴圈次數增加，鋰的釋放也沒有下降。

根據圖 8 的結果可知：與對比二次電池相比，根據實施方式 1 製造的二次電池的循環特性高。

【圖式簡單說明】

在圖式中：

圖 1A 和圖 1B 是示出有關本發明的一個方式的蓄電裝置的電極的剖面圖及俯視圖；

圖 2 是說明有關本發明的一個方式的電極的製造方法的圖；

圖 3A 和圖 3B 是蓄電裝置的一個方式的平面圖及剖面圖；

圖 4A 至圖 4D 是蓄電裝置的應用的一個方式的透視圖；

圖 5 是示出無線供電系統的結構的例子的圖；

圖 6 是示出無線供電系統的結構的例子的圖；

圖 7 是示出蓄電裝置的製程的圖；

圖 8 是示出蓄電裝置的電池特性結果的圖。

【 主 要 元 件 符 號 說 明 】

100：活性物質層
 101：集電器
 103：活性物質
 109：粒子
 151：蓄電裝置
 153：外裝部件
 155：蓄電元件
 157：端子部
 159：端子部
 163：負極
 165：正極
 167：分離器
 169：電解質
 171：負極集電器
 173：負極活性物質層
 175：正極集電器
 177：正極活性物質層
 204：負極
 206：外殼
 210：分離器
 220：環狀絕緣體
 232：正極
 244：外殼

- 300：汽車
- 302：蓄電裝置
- 600：受電裝置
- 601：受電裝置部
- 602：受電裝置用天線電路
- 603：信號處理電路
- 604：二次電池
- 605：整流電路
- 606：調變電路
- 607：電源電路
- 610：電源負載部
- 700：供電裝置
- 701：供電裝置用天線電路
- 702：信號處理電路
- 703：整流電路
- 704：調變電路
- 705：解調變電路
- 706：振盪電路
- 1301：摩托艇
- 1302：蓄電裝置
- 1311：電動輪椅
- 1312：蓄電裝置

七、申請專利範圍：

1. 一種電極的製造方法，包括如下步驟：

製造包含銱醇鹽、穩定劑及溶劑的溶液；

經過該溶液中的該銱醇鹽逐漸與水分起反應且經過水解與縮合該溶液中的該銱醇鹽而製造凝膠；

經過添加水至該凝膠而製造分散溶液；

經過對該分散溶液進行燒結而製造具有氧化銱的粒子；

在集電器上塗敷漿料；以及

對該漿料進行燒結來形成活性物質層，

其中，該漿料包括黏結劑、導電助劑、具有氧化銱的粒子以及粒狀活性物質。

2. 一種電極的製造方法，包括如下步驟：

製造包含銱醇鹽、穩定劑及溶劑的溶液；

經過該溶液中的銱醇鹽逐漸與水分起反應且經過水解與縮合該溶液中的銱醇鹽而製造凝膠；

製造該凝膠與粒狀活性物質之混合物；

經過添加水至該混合物而製造分散溶液；

經過對該分散溶液進行燒結而製造具有氧化銱的粒子；

在集電器上塗敷漿料；以及

對該漿料進行燒結來形成活性物質層，

其中，該漿料包括黏結劑、導電助劑、具有氧化銱的粒子以及該粒狀活性物質；以及

其中，該具有氧化鋯的粒子附著於該粒狀活性物質。

3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之電極的製造方法，其中該粒狀活性物質包括選自矽、錫、鋁和鎳中的一種以上的材料。

4. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之電極的製造方法，其中，該穩定劑為乙醯乙酸乙酯。

5. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之電極的製造方法，其中，該溶劑為甲苯。

6. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之電極的製造方法，其中，在 500℃ 至 600℃ 下，經過對該分散溶液進行燒結而製造該具有氧化鋯的粒子。

7. 一種活性物質的製造方法，包括如下步驟：

製造包含鋯醇鹽、穩定劑及溶劑的溶液；

經過該溶液中的鋯醇鹽逐漸與水分起反應且經過水解與縮合該溶液中的鋯醇鹽而製造凝膠；

製造該凝膠與粒狀活性物質之混合物；

經過添加水至該混合物而製造分散溶液；以及

經過對該分散溶液進行燒結而製造具有氧化鋯的粒子；

其中，該具有氧化鋯的粒子附著於該粒狀活性物質。

8. 根據申請專利範圍第 7 項之活性物質的製造方法，其中該粒狀活性物質包括選自矽、錫、鋁和鎳中的一種以上的材料。

9. 根據申請專利範圍第 7 項之活性物質的製造方

法，其中，該穩定劑為乙醯乙酸乙酯。

10. 根據申請專利範圍第 7 項之活性物質的製造方法，其中，該溶劑為甲苯。

11. 根據申請專利範圍第 7 項之活性物質的製造方法，其中，在 500℃ 至 600℃ 下，經過對該分散溶液進行燒結而製造該具有氧化鋯的粒子。

圖 1A

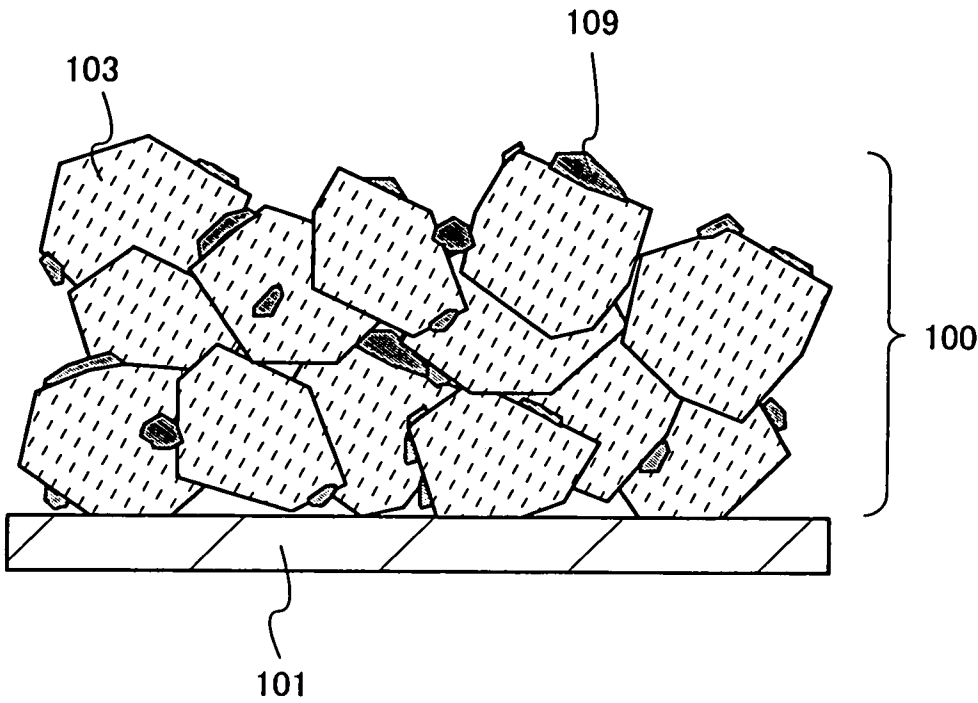


圖 1B

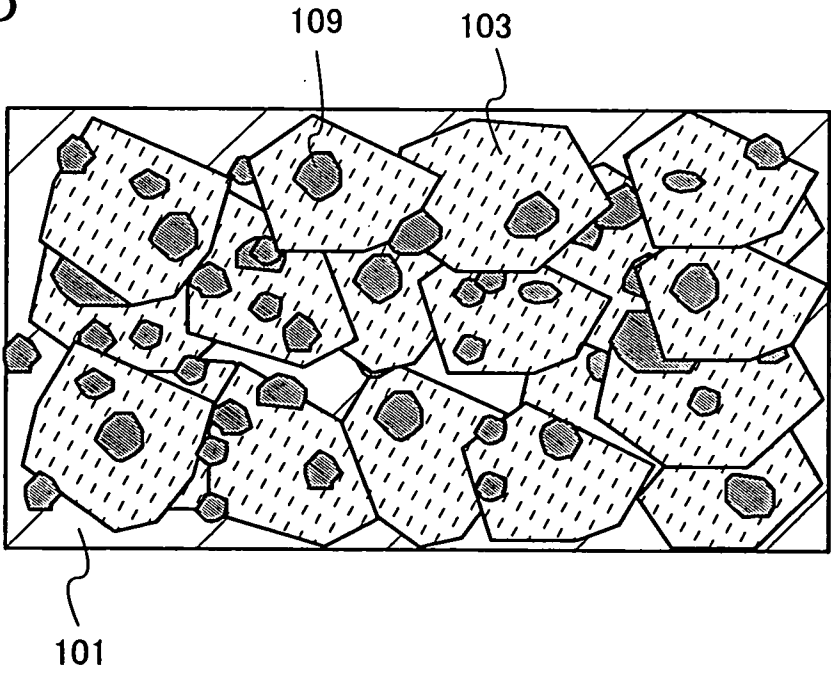


圖2

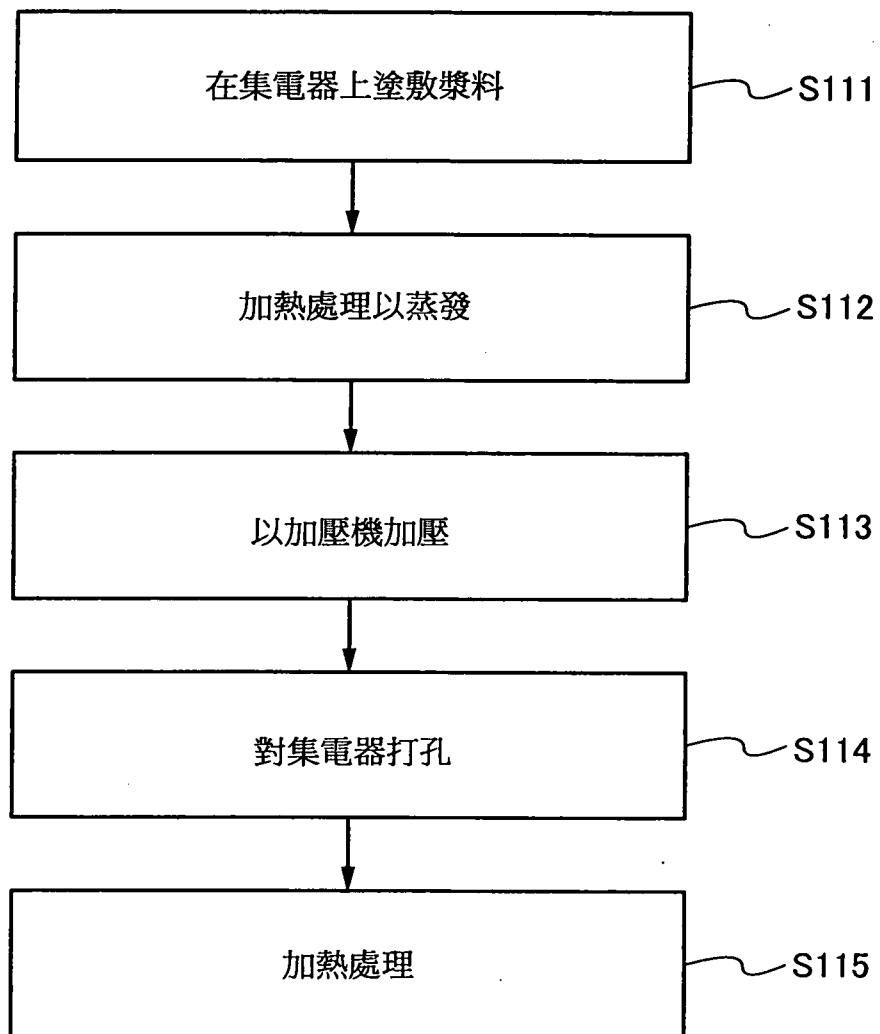


圖 3A

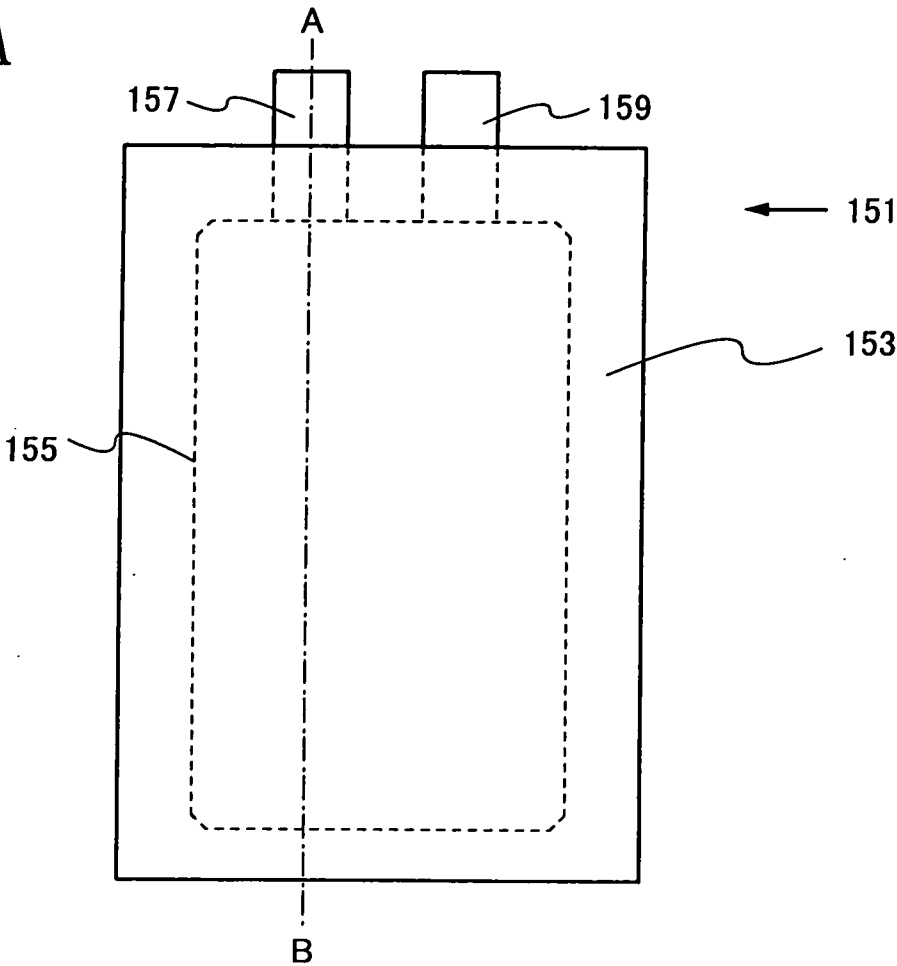


圖 3B

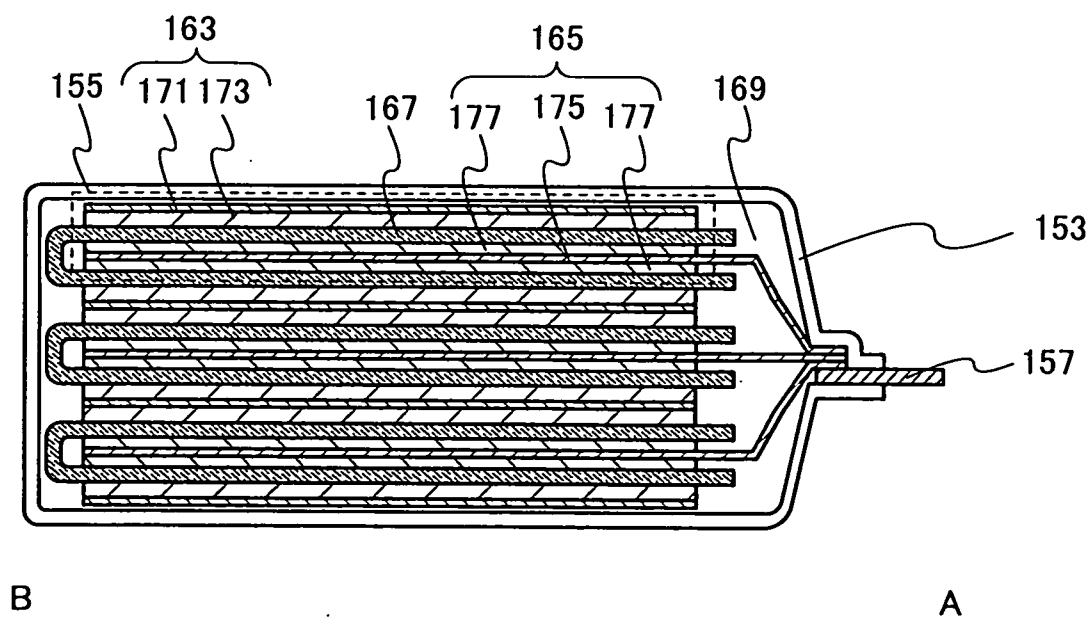


圖 4A

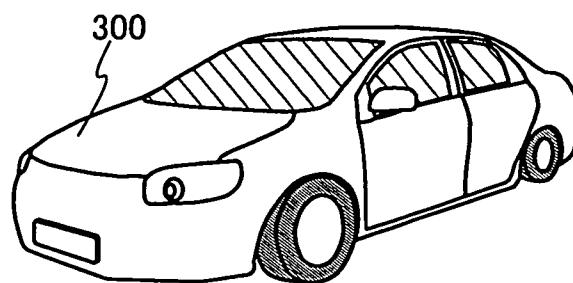


圖 4B

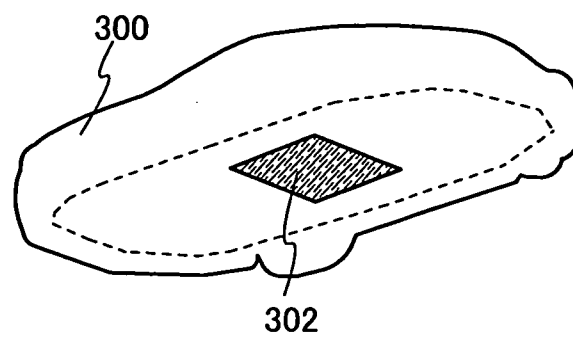


圖 4C

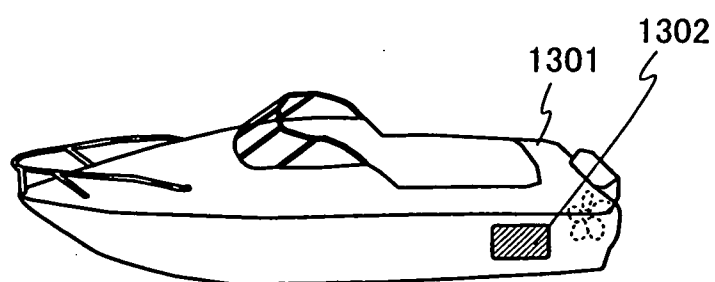


圖 4D

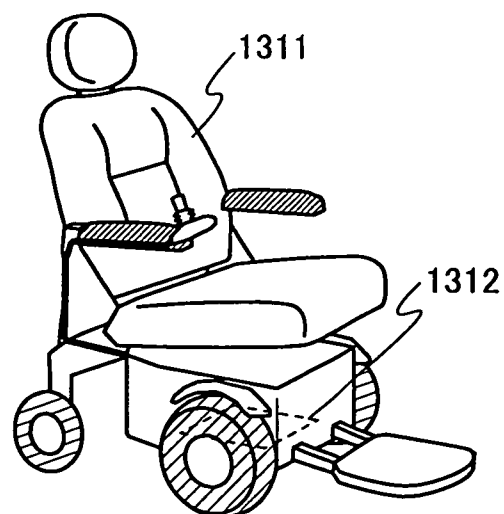


圖5

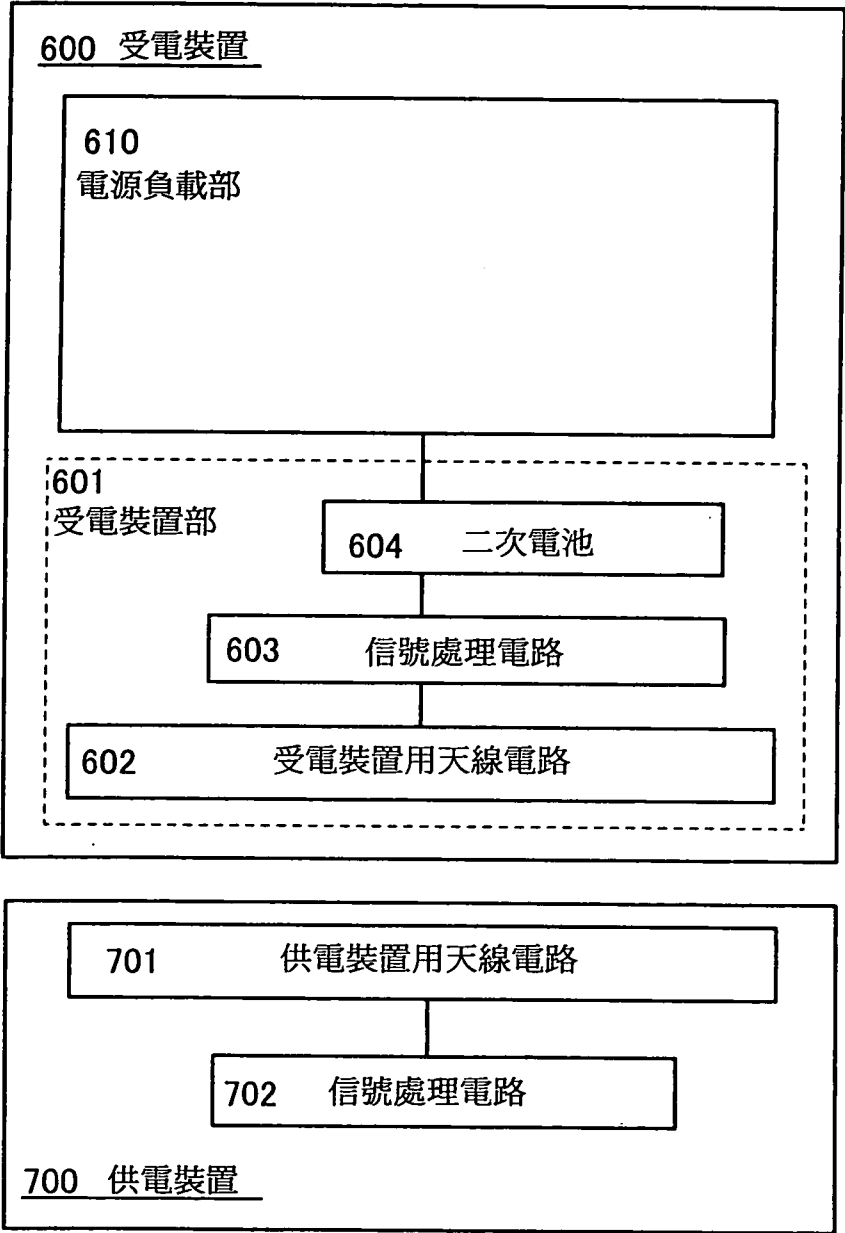


圖6

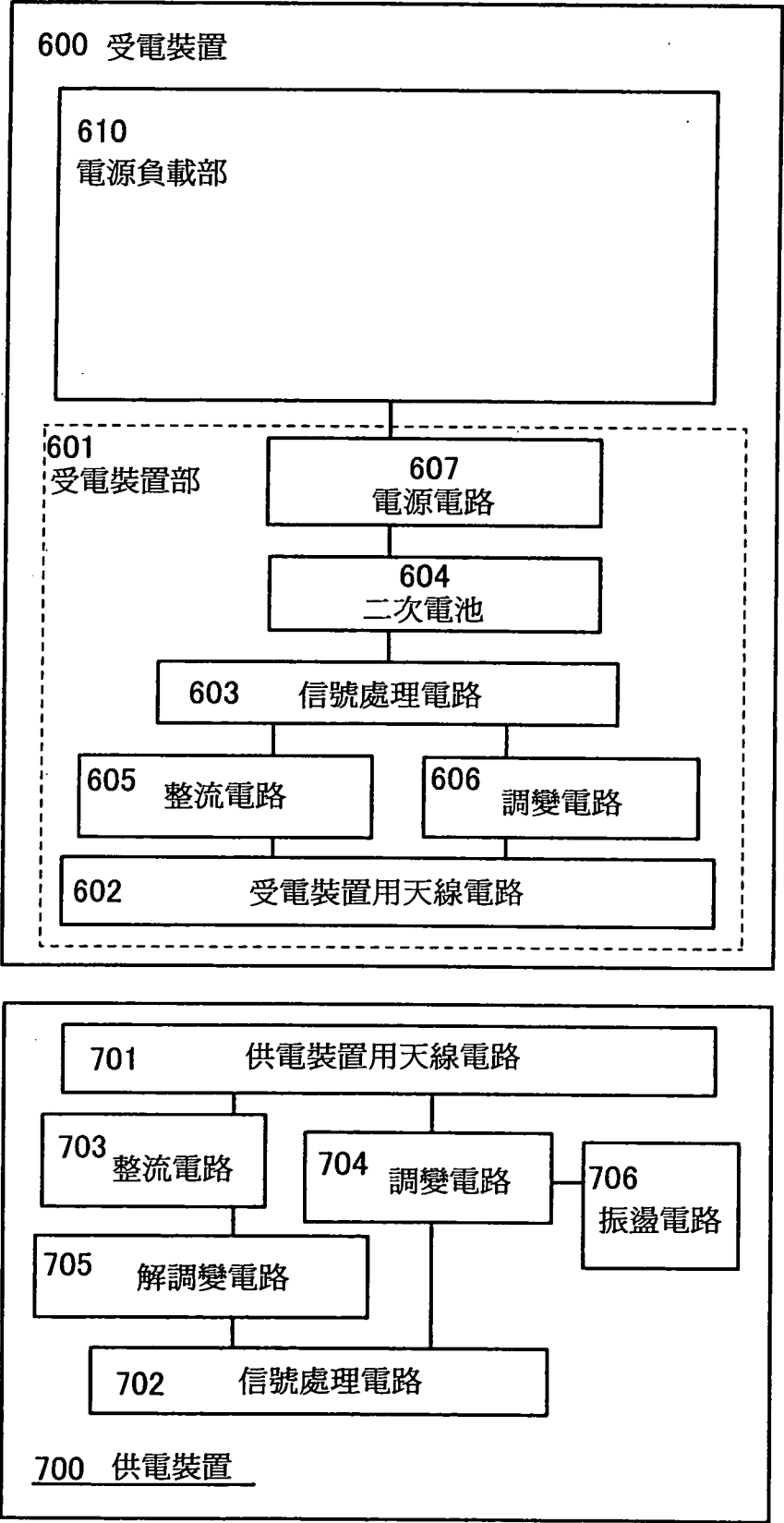


圖 7

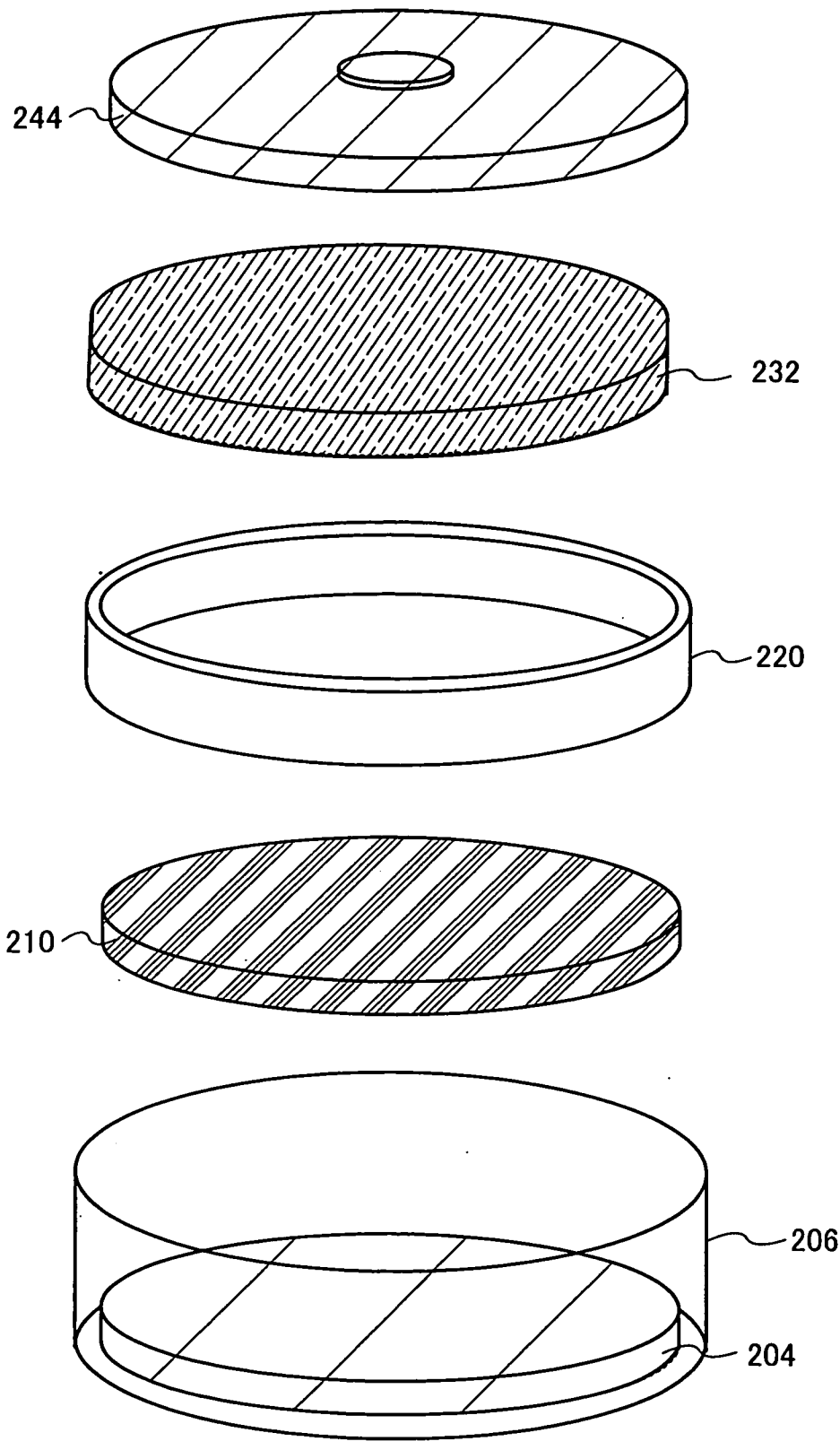


圖8

