



(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 201630232 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：104126545

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 14 日

(51)Int. Cl.：

*H01M4/136 (2010.01)*

*H01M4/505 (2010.01)*

*H01M4/525 (2010.01)*

*H01M4/58 (2010.01)*

*H01M4/36 (2006.01)*

*H01M4/74 (2006.01)*

*H01M10/0525(2010.01)*

*H01M10/0585(2010.01)*

(30)優先權：2014/09/10 日本

2014-184153

2015/05/27 日本

2015-107685

(71)申請人：三菱綜合材料股份有限公司 (日本) MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION  
(JP)

日本

(72)發明人：秋草順 AKIKUSA, JUN (JP)；清水翔 SHIMIZU, SHO (JP)；柳繁成 YANAGI, SHIGENARI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：8 共 82 頁

(54)名稱

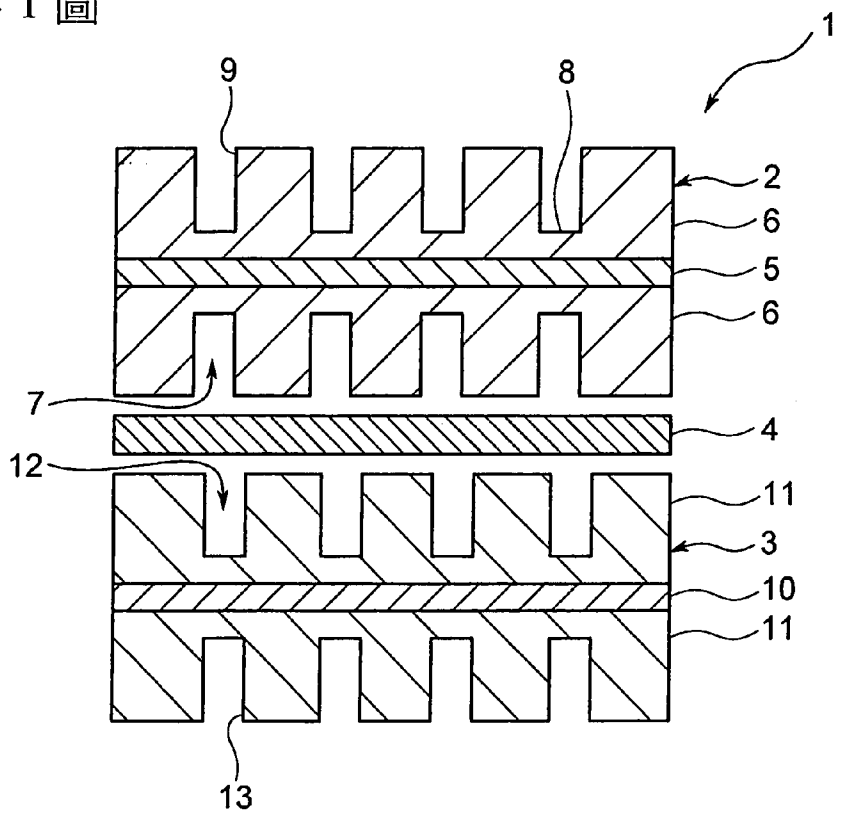
鋰離子二次電池用正極及鋰離子二次電池

(57)摘要

本發明課題在於提供一種高容量且可迅速充放電的鋰離子二次電池用正極及鋰離子二次電池。解決手段為，本發明之鋰離子二次電池用正極(2)係具備集電體(5)、及形成於集電體(5)之表面的活性物質層(6)；活性物質層(6)，由於在其表面形成有複數之孔(7)，活性物質密度為活性物質層(6)所含之活性物質之真密度的 68~83%，厚度為 150~1000 $\mu$ m，因而具有更多的活性物質，若使用於鋰離子二次電池，除了在活性物質層(6)的表面，在活性物質層(6)的表面起對厚度方向的深入位置，亦可發生電子的授受、或鋰離子的嵌入、脫離，並能夠有效地利用活性物質層(6)的表面起朝厚度方向之深入位置的活性物質，可提供高容量的鋰離子二次電池。

指定代表圖：

第 1 圖



- 符號簡單說明：
- 1 . . . 鋰離子二次電池
  - 2 . . . 鋰離子二次電池用正極
  - 3 . . . 負極
  - 4 . . . 隔離物
  - 5、10 . . . 集電體
  - 6、11 . . . 活性物質層
  - 7、12 . . . 孔
  - 8 . . . 底部
  - 9、13 . . . 開口

201630232

# 發明摘要

※申請案號：104126545

※申請日：104 年 08 月 14 日

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

鋰離子二次電池用正極及鋰離子二次電池

【中文】

本發明課題在於提供一種高容量且可迅速充放電的鋰離子二次電池用正極及鋰離子二次電池。

解決手段為，本發明之鋰離子二次電池用正極(2)係具備集電體(5)、及形成於集電體(5)之表面的活性物質層(6)；活性物質層(6)，由於在其表面形成有複數之孔(7)，活性物質密度為活性物質層(6)所含之活性物質之真密度的 68~83%，厚度為 150~1000 $\mu$ m，因而具有更多的活性物質，若使用於鋰離子二次電池，除了在活性物質層(6)的表面，在活性物質層(6)的表面起對厚度方向的深入位置，亦可發生電子的授受、或鋰離子的嵌入、脫離，並能夠有效地利用活性物質層(6)的表面起朝厚度方向之深入位置的活性物質，可提供高容量的鋰離子二次電池。

【英文】

Holm 4/136 20101000  
Holm 4/505 20101000  
Holm 4/515 20101000  
Holm 4/58 20101000  
Holm 4/36 2006000  
Holm 4/74 2006010  
Holm 10/0515 141000  
Holm 10/0585 20101000

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1：鋰離子二次電池

2：鋰離子二次電池用正極

3：負極

4：隔離物

5、10：集電體

6、11：活性物質層

7、12：孔

8：底部

9、13：開口

【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)

鋰離子二次電池用正極及鋰離子二次電池

## 【技術領域】

[0001] 本發明係有關於一種鋰離子二次電池用正極及鋰離子二次電池。

## 【先前技術】

[0002] 作為高容量的二次電池，鋰離子二次電池備受矚目，用以提升鋰離子二次電池之性能的各種開發研究漸趨完備(參照專利文獻 1~6 等)。

[0003] 專利文獻 1 中揭露一種電極，其係具備具導電性，且形成為薄膜狀的集電層、在集電層之相反側形成有凹凸的活性物質層、及供接著集電層及活性物質層的接著層。專利文獻 1 所揭露之電極，可縮短活性物質層的凹部中活性物質層的表面起至集電層的距離，可降低內電阻。

[0004] 專利文獻 2 中揭露一種在金屬箔的集電體表面具備由活性物質、導電材料及黏結劑所構成之正極混合材的正極片。該正極混合材係以每單面為  $15\text{mg}/\text{cm}^2$  的塗敷量塗敷，正極混合材密度為  $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。再者，正極片係設有貫通集電體及正極混合材的小孔及/或狹縫。該正極

片係隔著隔離物與負極片疊合而形成電極體。專利文獻 2 中揭露，藉由形成於正極片的小孔等，使累積於正極混合材等的氣體向電極體的外部放出，可提升鋰離子二次電池的安全性。

[0005] 專利文獻 3 中揭露一種正極，其係具備厚度為  $100\mu\text{m}$ ，且空隙率為約 30%左右的活性物質層、及形成於活性物質層之表面的正極集電體，並形成有貫通此等構件的孔。專利文獻 3 中揭露，藉由對正極開孔，可確保電解液含浸能力及接著乾燥時的乾燥能力。

[0006] 專利文獻 4 中揭露一種厚度為  $50\mu\text{m}$  左右的活性物質層，其係在集電體的表面交互地形成有空隙率較低的第 1 混合材層區域與空隙率較高的第 2 混合材層區域，且空隙率隨著沿集電體表面之方向的位置而異。專利文獻 4 中揭露，由於鋰離子會在空隙率較高的第 2 混合材層區域移動，因此，鋰離子的移動阻力減少，藉由將該活性物質層作為鋰離子二次電池的電極使用，可降低內電阻。

[0007] 專利文獻 5 中揭露一種使活性物質塗布厚度成為  $80\mu\text{m}$  以下，使集電體側之活性物質層的空隙率成為 30~50%，使隔離物側的空隙率成為 50~60%的鋰離子二次電池用電極。專利文獻 5 中揭露，透過使用該鋰離子二次電池用電極，電極內的電解液量增加，膜厚方向之電極內電解液中的鋰離子輸送力增高，可進一步提升輸出密度。

[0008] 專利文獻 6 中揭露一種鋰離子二次電池用正

極，其係具備活性物質層，該活性物質層係形成於集電體的表面，以 95：2.5：2.5 的重量比含有  $\text{LiCoO}_2$ 、碳材料、及聚偏二氟乙烯，重量為  $50\text{mg}/\text{cm}^2$ 、厚度為約  $140\mu\text{m}$ ，以未貫通集電體的方式形成有多數個獨立的孔部。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0009]

[專利文獻 1]日本特開 2013-187468 號公報(段落 0007、段落 0008)

[專利文獻 2]日本特開 2001-6749 號公報(參照段落 0010、段落 0023、段落 0026、段落 0057)

[專利文獻 3]日本特開平 10-326628 號公報(參照段落 0018、段落 0024、段落 0070)

[專利文獻 4]日本特開 2013-8523 號公報(參照段落 0010)

[專利文獻 5]日本特開 2002-151055 號公報(請求項 1～5)

[專利文獻 6]日本特開 2007-250510 號公報(請求項 1、段落 0023、段落 0024)

## 【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

[0010] 然而，專利文獻 1 所揭露之電極，與未形成有凹凸之場合相比內電阻的降低率為 3~16%左右，有無法充分降低內電阻的可能性。又，就該電極而言，若增厚活性物質層則內電阻會增加，因此，如欲降低內電阻，則無法增厚活性物質層來增加擔持之活性物質的量。從而，就該電極而言，不易增加電池的容量。

[0011] 專利文獻 2 所揭露之正極片係對正極混合材摻入相對於活性物質 80 質量份各為 10 質量份的導電材與黏結劑。就該正極片而言，相對於屬正極混合材所含之活性物質的錳酸鋰之真密度約  $4.2\text{g/cm}^3$ ，正極混合材中的活性物質密度低至  $2.5\text{g/cm}^3$ ，擔持的活性物質較少。相對於活性物質之真密度，正極混合材中的活性物質密度為 59%左右。因此，使用該正極片的鋰離子二次電池其每單位體積的容量較小。

[0012] 專利文獻 3 所揭露之正極其空隙率為 30%左右，由於活性物質層中含 87wt%的鈷酸鋰、8wt%的石墨粉、5wt%的聚偏二氟乙烯，活性物質密度較小。又，就該正極而言，其活性物質層的厚度為  $100\mu\text{m}$ ，擔持的活性物質較少。因此，使用該正極的鋰離子二次電池其容量較小。

[0013] 專利文獻 4 所揭露之活性物質層係以狹縫狀形成供鋰離子優先移動之空隙率較高的第 2 混合材層區域。在該活性物質層中，由於第 2 混合材層區域的活性物質密度較低，而會發生全體的平均活性物質密度降低的不

良情形。因此，使用該活性物質層的鋰離子二次電池，無法提高每單位體積的能量密度(充放電容量)。

[0014] 專利文獻 5 所揭露之鋰離子二次電池用電極由於活性物質層的厚度為  $20 \sim 80 \mu\text{m}$ ，隔離物側的空隙率為 50%以上且 60%以下，因此活性物質密度較低。從而，使用該電極的鋰離子二次電池有所謂每單位體積的能量密度(充放電容量)較低的不良情形。

[0015] 專利文獻 6 所記載之鋰離子二次電池用正極其活性物質層的厚度為約  $140 \mu\text{m}$ ，係厚於  $100 \mu\text{m}$  左右之厚度的習知活性物質層，惟因活性物質層的密度不明，而有無法充分增大使用該正極之鋰離子二次電池的容量的可能性。

[0016] 如此，自昔至今，尤不易製作高容量且內電阻低的鋰離子二次電池。

[0017] 因此，本發明係有鑑於上述問題，以提供一種高容量且可迅速充放電的鋰離子二次電池用正極及鋰離子二次電池為目的。

#### [解決課題之手段]

[0018] 本發明之第 1 觀點係以具備集電體、及形成於前述集電體之表面的活性物質層，前述活性物質層，在其表面形成有複數之孔，活性物質密度為前述活性物質層所含之活性物質之真密度的  $68 \sim 83\%$ ，厚度為  $150 \sim 1000 \mu\text{m}$  為特徵。

[0019] 本發明之第 2 觀點係基於第 1 觀點之發明，其中前述活性物質層係包含  $\text{LiCoO}_2$  作為前述活性物質，前述活性物質密度為  $3.45 \sim 4.19 \text{g/cm}^3$ 。

[0020] 本發明之第 3 觀點係基於第 1 觀點之發明，其中前述活性物質層係包含  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$  (惟， $0 < x < 1.0$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 1.0$ 、 $x + y + z = 1.0$ ) 作為前述活性物質，前述活性物質密度為  $3.12 \sim 3.81 \text{g/cm}^3$ 。

[0021] 本發明之第 4 觀點係基於第 1 觀點之發明，其中前述活性物質層係包含  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  作為前述活性物質，前述活性物質密度為  $2.86 \sim 3.48 \text{g/cm}^3$ 。

[0022] 本發明之第 5 觀點係基於第 1 觀點之發明，其中前述活性物質層係包含  $\text{LiNiO}_2$  作為前述活性物質，前述活性物質密度為  $3.26 \sim 3.98 \text{g/cm}^3$ 。

[0023] 本發明之第 6 觀點係基於第 1 觀點之發明，其中前述活性物質層係包含  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  作為前述活性物質，前述活性物質密度為  $3.33 \sim 4.06 \text{g/cm}^3$ 。

[0024] 本發明之第 7 觀點係基於第 1 觀點之發明，其中前述活性物質層係包含  $\text{LiFePO}_4$  作為前述活性物質，前述活性物質密度為  $2.45 \sim 2.98 \text{g/cm}^3$ 。

[0025] 本發明之第 8 觀點係基於第 1 觀點之發明，其中前述活性物質層係包含由  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$  (惟， $0 < x < 1.0$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 1.0$ 、 $x + y + z = 1.0$ )、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、及  $\text{LiFePO}_4$  中選出的 2 種以上作為前述活性物質，前述活性

物質密度係超過  $2.45\text{g/cm}^3$  且未達  $4.19\text{g/cm}^3$ 。

[0026] 本發明之第 9 觀點係基於第 1～第 8 觀點中任一項之發明，其中前述活性物質層係包含  $0.5\sim 10\text{wt}\%$  的導電助劑、 $0.5\sim 10\text{wt}\%$  的黏結劑。

[0027] 本發明之第 10 觀點係基於第 1～第 9 觀點中任一項之發明，前述複數之孔的最大直徑為  $5\sim 2000\mu\text{m}$ 。

[0028] 本發明之第 11 觀點係基於第 1～第 10 觀點中任一項之發明，其中前述複數之孔的中心間隔為  $500\sim 8000\mu\text{m}$ 。

[0029] 本發明之第 12 觀點係基於第 1～第 11 觀點中任一項之發明，其中前述複數之孔之開口的形狀為選自圓形、三角形、四角形或五角形以上之多角形的 1 種以上。

[0030] 本發明之第 13 觀點係基於第 1～第 12 觀點中任一項之發明，其中前述複數之孔的深度為前述集電體的厚度的 5% 以上。

[0031] 本發明之第 14 觀點係基於第 1～第 13 觀點中任一項之發明，其中前述複數之孔係具有以前述集電體形成的底部。

[0032] 本發明之第 15 觀點係基於第 1～第 13 觀點中任一項之發明，其中在前述集電體的兩面形成有前述活性物質層，前述複數之孔係在一前述活性物質層的表面形成開口，貫通該活性物質層與前述集電體，藉另一前述活性物質層形成底部。

[0033] 本發明之第 16 觀點係基於第 15 觀點之發

明，其中前述複數之孔係包含在前述另一活性物質層的表面形成開口，貫通該活性物質層與前述集電體，藉前述一活性物質層形成底部的孔，在前述一活性物質層的表面形成開口的孔與在前述另一活性物質層的表面形成開口的孔係交互地形成。

[0034] 本發明之第 17 觀點係以具備基於第 1～第 16 觀點中任一項之鋰離子二次電池用正極為特徵。

[發明之效果]

[0035] 本發明之第 1 觀點的鋰離子二次電池用正極係具備集電體、及形成於集電體之表面的活性物質層；活性物質層，由於在其表面形成有複數之孔，活性物質密度為活性物質層所含之活性物質之真密度的 68～83%，厚度為 150～1000 $\mu\text{m}$ ，因而具有更多的活性物質，若使用於鋰離子二次電池，除了在活性物質層的表面，在活性物質層的表面起對厚度方向的深入位置，亦可發生電子的授受、或鋰離子的嵌入、脫離，並能夠有效地利用活性物質層的表面起朝厚度方向之深入位置的活性物質，而且，由於鋰離子在正極內的移動距離不會過長，可更有效地利用活性物質，可提供高容量的鋰離子二次電池。加之，鋰離子二次電池用正極，若予使用於鋰離子二次電池，由於在活性物質層的表面起朝厚度方向之深入位置由活性物質脫離的鋰離子可在存在於孔內的電解液中移動，使電池的內電阻降低，可迅速地充放電，可提供高輸出的鋰離子二次電

池。

[0036] 本發明之第 2 觀點的鋰離子二次電池用正極由於其活性物質層係包含  $\text{LiCoO}_2$  作為活性物質，活性物質密度為  $3.45 \sim 4.19 \text{ g/cm}^3$ ，故為以高密度具有活性物質的正極，可提供高容量的鋰離子二次電池。

[0037] 本發明之第 3 觀點的鋰離子二次電池用正極由於其活性物質層係包含  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$  (惟， $0 < x < 1.0$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 1.0$ 、 $x + y + z = 1.0$ ) 作為活性物質，活性物質密度為  $3.12 \sim 3.81 \text{ g/cm}^3$ ，故為以高密度具有活性物質的正極，可提供高容量的鋰離子二次電池。

[0038] 本發明之第 4 觀點的鋰離子二次電池用正極由於其活性物質層係包含  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  作為活性物質，活性物質密度為  $2.86 \sim 3.48 \text{ g/cm}^3$ ，故為以高密度具有活性物質的正極，可提供高容量的鋰離子二次電池。

[0039] 本發明之第 5 觀點的鋰離子二次電池用正極由於其活性物質層係包含  $\text{LiNiO}_2$  作為活性物質，活性物質密度為  $3.26 \sim 3.98 \text{ g/cm}^3$ ，故為以高密度具有活性物質的正極，可提供高容量的鋰離子二次電池。

[0040] 本發明之第 6 觀點的鋰離子二次電池用正極由於其活性物質層係包含  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  作為活性物質，活性物質密度為  $3.33 \sim 4.06 \text{ g/cm}^3$ ，故為以高密度具有活性物質的正極，可提供高容量的鋰離子二次電池。

[0041] 本發明之第 7 觀點的鋰離子二次電池用正極由於其活性物質層係包含  $\text{LiFePO}_4$  作為活性物質，活性物

質密度為  $2.45 \sim 2.98 \text{g/cm}^3$ ，故為以高密度具有活性物質的正極，可提供高容量的鋰離子二次電池。

[0042] 本發明之第 8 觀點的鋰離子二次電池用正極由於其活性物質層係包含由  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$  (惟， $0 < x < 1.0$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 1.0$ 、 $x+y+z=1.0$ )、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、及  $\text{LiFePO}_4$  中選出的 2 種以上作為活性物質，活性物質密度係超過  $2.45 \text{g/cm}^3$  且未達  $4.19 \text{g/cm}^3$ ，故為以高密度具有活性物質的正極，可提供高容量的鋰離子二次電池。

[0043] 本發明之第 9 觀點的鋰離子二次電池用正極由於其活性物質層係包含  $0.5 \sim 10 \text{wt}\%$  的導電助劑、 $0.5 \sim 10 \text{wt}\%$  的黏結劑，無需減少擔持之活性物質的量，即可充分地黏結活性物質，並可具有充分的導電性。

[0044] 本發明之第 10 觀點的鋰離子二次電池用正極由於其複數之孔的最大直徑為  $5 \sim 2000 \mu\text{m}$ ，在使用該正極的鋰離子二次電池中，孔徑為適於使鋰離子移動者，可提供更高容量且可迅速充放電的鋰離子二次電池。

[0045] 本發明之第 11 觀點的鋰離子二次電池用正極由於其複數之孔的中心間隔為  $500 \sim 8000 \mu\text{m}$ ，孔數及孔的間隔屬更合適者，可提供更高容量且可迅速充放電的鋰離子二次電池。

[0046] 本發明之第 12 觀點的鋰離子二次電池用正極由於其孔之開口的形狀為選自圓形、三角形、四角形或五角形以上之多角形的 1 種以上，孔的形狀屬適於電池反應

者，可提供更高容量且可迅速充放電的鋰離子二次電池。

[0047] 本發明之第 13 觀點的鋰離子二次電池用正極由於其複數之孔的深度為活性物質層的厚度的 5%以上，孔的深度屬適於電池反應者，活性物質層的表面起朝厚度方向之深入位置的活性物質亦可有效地利用，可提供更高容量且可迅速充放電的鋰離子二次電池。

[0048] 本發明之第 14 觀點的鋰離子二次電池用正極由於其複數之孔係具有以集電體形成的底部，因此，無需在集電體形成孔，在鋰離子二次電池用正極及電池的製造步驟中不易使集電體破裂，可有效地製造鋰離子二次電池用正極及電池。

[0049] 本發明之第 15 觀點的鋰離子二次電池用正極由於係在集電體的兩面形成有活性物質層，複數之孔係在一活性物質層的表面形成開口，貫通該活性物質層與集電體，藉另一活性物質層形成底部，因此，與藉集電體形成底部的場合相比，僅有底部的表面部分活性物質層的表面積增加，從而，易有助於電池反應的活性物質增加，可更有效地充放電。又，該鋰離子二次電池用正極由於其複數之孔具有底部，孔的深度更深，保液性更高，因此，當電池傾斜而使電解液偏向一方時，仍可在孔中保持電解液，可提供不易引起性能降低的鋰離子二次電池。

[0050] 本發明之第 16 觀點的鋰離子二次電池用正極由於是以複數之孔係包含在另一活性物質層的表面形成開口，貫通該活性物質層與集電體，藉一活性物質層形成底

部的孔，在一活性物質層的表面形成開口的孔與在另一活性物質層的表面形成開口的孔係交互地形成為特徵，若予使用於層合複數個正極與負極而成的鋰離子二次電池，孔的開口必然會與隔離物相向，可更有效地充放電。

[0051] 本發明之第 17 觀點的鋰離子二次電池由於具備基於第 1～第 16 觀點中任一項之鋰離子二次電池用正極，故為高容量，並可迅速充放電。

### 【圖式簡單說明】

[0052]

第 1 圖為表示本發明之實施形態之鋰離子二次電池的電極構造之縱剖面的示意端視圖。

第 2 圖為表示本發明之實施形態之活性物質層表面之孔的開口的配置的平面圖。

第 3 圖為表示本發明之變形例之鋰離子二次電池用正極之縱剖面的示意端視圖；第 3 圖 A 為具有藉集電體形成底部的孔的正極；第 3 圖 B 為具有貫通活性物質層與集電體之貫通孔的正極；第 3 圖 C 為具有在一活性物質層的表面形成開口，貫通活性物質層與集電體，藉另一活性物質層形成底部的孔的正極；第 3 圖 D 為在一活性物質層的表面形成開口，貫通活性物質層與集電體，藉另一活性物質層形成底部的孔、與在另一活性物質層的表面形成開口，貫通另一活性物質層與集電體，藉一活性物質層形成底部的孔交互地配置的正極。

第 4 圖為表示本發明之變形例之活性物質層之縱剖面形狀的示意端視圖；第 4 圖 A 為縱剖面形狀形成三角形的孔的活性物質層；第 4 圖 B 為縱剖面形狀形成 U 字型的孔的活性物質層；第 4 圖 C 為縱剖面形狀形成五角形的孔的活性物質層。

第 5 圖為示意性地表示本發明之變形例之活性物質層表面的孔的開口的配置的平面圖。

第 6 圖為示意性地表示本發明之變形例之活性物質層表面的孔的開口的配置的平面圖；第 6 圖 A 為開口的形狀具有三角形、第 6 圖 B 為開口的形狀具有四角形、第 6 圖 C 為開口的形狀具有六角形的孔的活性物質層。

第 7 圖為表示本發明之變形例之形成於活性物質層的孔之開口的形狀的平面圖，第 7 圖 A 為頂點數為 3 個、第 7 圖 B 為頂點數為 4 個、第 7 圖 C 為頂點數為 5 個、第 7 圖 D 為頂點數為 6 個、第 7 圖 E 為頂點數為 7 個、第 7 圖 F 為頂點數為 8 個、第 7 圖 G 為頂點數為 10 個之呈星形的開口。

第 8 圖為表示本發明之變形例之鋰離子二次電池的電極構造之縱剖面的示意端視圖，第 8 圖 A 表示以多層積層孔形成於兩面的正極及負極而成的鋰離子二次電池之電極構造；第 8 圖 B 表示以多層積層開口位於上表面的孔與位於底面的孔交互地配置的正極及負極而成的鋰離子二次電池之電極構造。

**【實施方式】**

[0053] 以下，參照圖式對本發明之實施形態詳細加以說明。

**[0054]****1.本發明之實施形態之鋰離子二次電池的構成**

如第 1 圖所示，鋰離子二次電池 1 係具備本發明之鋰離子二次電池用正極 2(下稱正極 2)、負極 3 及隔離物 4。正極 2 與負極 3 係隔著隔離物 4 相向地配置。正極 2、負極 3 及隔離物 4 係浸漬於電解液中，該電解液係在包含例如 EC(碳酸伸乙酯)或 DEC(碳酸二乙酯)、DMC(碳酸二甲酯)、MEC(碳酸甲乙酯)等的非水溶劑中混合  $\text{LiPF}_6$  或  $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$  等鋰鹽而成。

[0055] 正極 2 係形成有在正極 2 之表面具有開口 9 的孔 7。正極 2 係以孔 7 的開口 9 與隔離物 4 相向的方式配置。

[0056] 負極 3 係於集電體 10 的兩面形成有活性物質層 11，與正極 2 同樣地形成有在表面具有開口 13 的孔 12。形成於負極 3 的孔 12 係隔著隔離物 4，以與正極 2 之孔 7 的開口 9 相向的方式配置。形成於正極 2 之孔 7 的開口 9 與形成於負極 3 之孔 12 的開口 13 未必有相向之必要，惟，較理想的是至少 1 個以上的孔 7 的開口 9 與孔 12 的開口 13 彼此相向。若孔 7 與孔 12 彼此相向，則鋰離子或反離子(例如  $\text{PF}_6^-$  離子)可在正極 2 的孔 7 與負極 3 的孔 12 之間順暢地移動，而進一步加速電池反應。

[0057] 此外，負極 3 不特別限定，可以使用周知之鋰離子二次電池用負極。負極 3 可為例如在集電體的兩面具有以包含活性物質的混合材形成之活性物質層之類的習知混合材電極。

[0058]

2.本發明之實施形態之鋰離子二次電池用正極的構成如第 1 圖所示，正極 2 係具備集電體 5 及 2 個活性物質層 6，於集電體 5 的兩面形成有活性物質層 6。集電體 5 為板狀的構件，較佳為厚度為  $5 \sim 20 \mu\text{m}$  之薄膜狀的構件。集電體 5 的大小、形狀等可配合擬製作的鋰離子二次電池適當變更。集電體 5 只要是以對電池的充放電時所產生之化學反應呈穩定，且具有導電性的構件形成則不特別限定。例如，集電體 5 可使用以鋁、銅、銀、金、鉑、鎳、鈦、鐵、不鏽鋼等形成的箔。又，作為集電體 5，亦可使用以金屬纖維或碳纖維形成的不織布等。

[0059] 活性物質層 6 係以包含活性物質、導電助劑、及黏結劑的混合物形成，一般係稱為混合材。活性物質層 6，若設活性物質、導電助劑、及黏結劑的質量之合計為 100wt%時，係包含 80.0～99.0wt%的活性物質、0.5～10.0wt%的導電助劑、0.5～10.0wt%的黏結劑。較佳為以此比例包含活性物質等，惟，只要以以下所說明的活性物質密度包含活性物質，亦可偏離此比例。

[0060] 作為活性物質，可使用由  $\text{LiCoO}_2$  (下稱 LCO)、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$  (惟， $0 < x < 1.0$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 1.0$ 、 $x+y+z=1.0$ ) (下

稱 3 元系正極)、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (下稱 LMO)、 $\text{LiNiO}_2$ (下稱 LNO)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (下稱 NCA)及  $\text{LiFePO}_4$ (下稱 LFP)等中選出的 1 種以上。作為導電助劑，可使用乙炔黑(下稱 AB)、科琴黑(下稱 KB)、奈米碳管(下稱 CNT)等。作為黏結劑，可使用聚偏二氟乙烯(下稱 PVDF)等。

[0061] 活性物質層 6 係以表示活性物質層 6 的單位體積所含之活性物質的量的活性物質密度為該活性物質之真密度的 68~83%之方式包含活性物質。再者，活性物質層 6 較佳以活性物質密度為真密度的 70~83%之方式包含活性物質，更佳以活性物質密度為真密度的 73~83%之方式包含活性物質。活性物質密度對真密度的比例愈大，正極 2 可擔持愈多的活性物質，藉由形成孔 7，電解液可到達活性物質層 6 之深度方向上的深入位置，比起未形成孔 7 之場合，可使鋰離子傳達至更多的活性物質，可有效地利用活性物質層 6 所擔持之活性物質中更多的部分，能夠提供更高容量的鋰離子二次電池。而且，就正極 2 而言，由於鋰離子可在孔 7 內的電解液中移動，因此可更確實地提供高容量且可迅速充放電的鋰離子二次電池。

[0062] 此外，活性物質密度對活性物質層 6 之真密度的比例小於 68%時，即使未在活性物質層 6 形成孔 7，電解液亦容易到達活性物質層 6 的內部，因此，即使在活性物質層 6 形成孔 7，藉由形成孔 7 而於起初可有效地利用的活性物質亦較少，不易增加放電容量。

[0063] 又，活性物質密度對活性物質層 6 之真密度

的比例大於 83%時，由於活性物質密度極高，活性物質層 6 中的空隙較小，致鋰離子不易在活性物質層 6 中移動。因此，即使在活性物質層 6 形成孔 7，仍僅可利用向孔 7 的內部空間露出之部分的活性物質，至於活性物質層內部的活性物質無法有效地利用，因此，即使增多活性物質的擔持量，仍不易增加放電容量。

[0064] 舉例而言，當使用 LCO 作為活性物質時，由於 LCO 之真密度為  $5.05\text{g/cm}^3$ ，故活性物質層 6 的活性物質密度為  $3.45 \sim 4.19\text{g/cm}^3$ 。

[0065] 同樣地，使用 3 元系正極作為活性物質時，由於 3 元系正極之真密度為  $4.6\text{g/cm}^3$ ，故活性物質層 6 的活性物質密度為  $3.12 \sim 3.81\text{g/cm}^3$ 。此外，於此係使用組成為  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$  的 3 元系正極之真密度，惟，即使改變組成，真密度仍為同等程度的值。

[0066] 又，使用 LMO 作為活性物質時，由於 LMO 之真密度為  $4.2\text{g/cm}^3$ ，故活性物質層 6 的活性物質密度為  $2.86 \sim 3.48\text{g/cm}^3$ 。

[0067] 使用 LNO 作為活性物質時，由於 LNO 之真密度為  $4.8\text{g/cm}^3$ ，故活性物質層 6 的活性物質密度為  $3.26 \sim 3.98\text{g/cm}^3$ 。

[0068] 使用 NCA 作為活性物質時，由於 NCA 之真密度為  $4.9\text{g/cm}^3$ ，故活性物質層 6 的活性物質密度為  $3.33 \sim 4.06\text{g/cm}^3$ 。

[0069] 使用 LFP 作為活性物質時，由於 LFP 之真密

度為  $3.6\text{g/cm}^3$ ，故活性物質層 6 的活性物質密度為  $2.45\sim 2.98\text{g/cm}^3$ 。

[0070] 使用 2 種以上的活性物質時，活性物質之混合物之真密度係至少大於含 100%之真密度最低之 LFP 時之真密度  $3.6\text{g/cm}^3$ ，且小於含 100%之真密度最高之 LCO 時之真密度  $5.05\text{g/cm}^3$ 。從而，此時之活性物質層 6 的活性物質密度係處於超過  $2.45\text{g/cm}^3$  且未達  $4.19\text{g/cm}^3$  的範圍內。

[0071] 活性物質層 6 係在集電體 5 的表面以薄膜狀形成。活性物質層 6 形成有複數之孔 7。孔 7 係在活性物質層 6 的表面具有開口 9，自表面起朝集電體 5 形成。於本實施形態之場合，孔 7 係具有形成於活性物質層 6 之與集電體 5 相接的面的底部 8。亦即，孔 7 未貫通集電體 5，而是藉活性物質層 6 形成底部 8。孔 7 係形成為圓柱狀，縱剖面形狀呈四角形。

[0072] 活性物質層 6 的厚度為  $150\sim 1000\mu\text{m}$ 。活性物質層 6 的厚度若為  $150\sim 1000\mu\text{m}$ ，正極 2 可擔持足量的活性物質，可提供電池容量較大的鋰離子二次電池。而且，就正極 2 而言，若予使用於鋰離子二次電池時，鋰離子或其反離子(例如  $\text{PF}_6^-$  離子)的移動距離不會過長，可提升鋰離子二次電池的充放電特性。

[0073] 再者，活性物質層 6 的厚度更佳為  $500\sim 1000\mu\text{m}$ 。活性物質層 6 的厚度為  $500\sim 1000\mu\text{m}$  時，就正極 2 而言，可更確實地提供高容量且可迅速充放電的鋰離

子二次電池。

[0074] 如第 2 圖所示，孔 7 之開口 9 的形狀係呈圓形。孔 7 係以在活性物質層 6 的表面隔開既定之間隔，縱橫等間隔地排列開口 9 的方式配置。

[0075] 此外，孔 7 的最大直徑不特別限定，較理想為  $5 \sim 2000 \mu\text{m}$ 。孔 7 的最大直徑若為  $5 \sim 2000 \mu\text{m}$ ，就正極 2 而言，若予使用於鋰離子二次電池時鋰離子可在存在於孔 7 內的電解液中順暢地移動，故可進一步提升電池反應的速度。而且，就正極 2 而言，藉由形成孔 7 時之壓縮而減少的活性物質層 6 中的空隙較少，藉由形成孔 7 而能夠有效地利用的活性物質增加。

[0076] 更者，孔 7 的最大直徑特佳為  $500 \sim 2000 \mu\text{m}$ 。孔 7 的最大直徑若為  $500 \sim 2000 \mu\text{m}$ ，就正極 2 而言，因孔 7 的直徑變大，若予使用於鋰離子二次電池時鋰離子可在存在於孔 7 內的電解液中更順暢地移動，可進一步提升電池反應的速度。

[0077] 又，相鄰之孔 7 彼此的中心間的長度(孔的中心間隔)不特別限定，較理想為  $500 \sim 8000 \mu\text{m}$ 。孔 7 的中心間隔若為  $500 \sim 8000 \mu\text{m}$ ，就正極 2 而言，由於電解液中之鋰離子從 1 個孔 7 起可到達的範圍不會重複，在活性物質層 6 中電解液中之鋰離子不易到達的區域減少，因此，藉由形成孔 7 而能夠有效地利用的活性物質增加。

[0078] 再者，孔 7 的中心間隔特佳為  $500 \sim 4000 \mu\text{m}$ 。孔 7 的中心間隔若為  $500 \sim 4000 \mu\text{m}$ ，就正極 2 而

言，電解液中之鋰離子更容易進一步擴及至正極 2 全體，可有效地利用的活性物質增加。

[0079] 另，孔 7 的深度不特別限定，較理想為活性物質層 6 的厚度的 5%以上。孔 7 的深度若為 5%以上，電解液中之鋰離子更容易到達活性物質層 6 之深度方向上的深入位置，可有效地利用的活性物質增加。

[0080] 再者，孔 7 的深度特佳為活性物質層 6 的厚度的 67%以上。孔的深度若為 67%以上，電解液中之鋰離子更容易進一步到達活性物質層 6 之深度方向上的深入位置，可有效地利用的活性物質進一步增加。

[0081]

### 3.本發明之鋰離子二次電池用正極的製造方法

茲說明鋰離子二次電池用正極 2 的製造方法。以成為既定之質量比的方式稱量活性物質、黏結劑、及導電助劑。計量後，將黏結劑添加於溶劑，攪拌既定時間。進而添加活性物質及導電助劑並加以攪拌，調整黏度而製作正極漿料。正極漿料係用以在集電體 5 的表面形成活性物質層 6 的液體。亦即，正極漿料一般係稱為混合材漿料。

[0082] 其次，對成形為既定大小之集電體 5 的兩面塗敷製作的正極漿料，在既定溫度下乾燥既定時間，形成活性物質層 6。塗敷方法不特別限定，可採用例如刮刀法或模塗布法。亦即，此種活性物質層 6 一般係稱為混合材。

[0083] 此外，活性物質層 6 所含之活性物質的量，

可藉由改變正極漿料的黏度及正極漿料的塗布厚度來調整。

[0084] 接著，使形成有活性物質層 6 的集電體 5 通過輥壓機，將活性物質層 6 成形為既定的厚度。活性物質層 6 的活性物質密度可藉由調整輥壓機的輥間之間隙的間隔，改變活性物質層 6 的厚度來調整。

[0085] 最後，將附有多根針的針腳座(pinholder)之類的治具對活性物質層 6 的表面穿刺，形成孔 7，而得到鋰離子二次電池用正極 2。

[0086] 此外，直徑  $500\mu\text{m}$  以下之小型的孔 7，亦可藉由雷射加工形成。於此方法中，藉由變換照射之雷射光的口徑可調整形成之孔 7 的大小，藉由變換入射角度，亦可形成例如截頂錐形的孔 7。

[0087]

#### 4.作用及效果

茲說明使用本發明之實施形態之正極 2 的鋰離子二次電池 1 的動作。在鋰離子二次電池 1 中，正極 2 及負極 3 係浸漬於電解液，在正極 2 之形成於活性物質層 6 的孔 7 內亦存在有電解液。由於活性物質層 6 形成有孔 7，因此，電解液亦存在於活性物質層 6 的表面起朝厚度方向的深入位置。

[0088] 首先，就鋰離子二次電池 1 之充電時的動作加以說明。透過未圖示的外部迴路對正極 2 及負極 3 間施加電壓。如此一來，正極 2 之活性物質內的鋰便以鋰離子

形式向電解液中放出。由於在正極 2 的活性物質層 6 形成有孔 7，此反應除了在活性物質層 6 的表面，在活性物質層 6 的表面起朝厚度方向的深入位置亦會進行。

[0089] 由活性物質放出的電子係透過未圖示的外部迴路向負極 3 移動。另一方面，鋰離子係透過電解液向負極 3 移動，嵌入活性物質內，獲取電子。如以上所述，鋰離子二次電池 1 即經充電。

[0090] 其次，就鋰離子二次電池 1 之放電時的動作加以說明。對未圖示的外部負載連接正極 2 及負極 3。如此一來，在負極 3，活性物質內的鋰便以鋰離子形式向電解液中放出。

[0091] 由活性物質放出的電子自負極 3 透過外部負載向正極 2 移動。鋰離子係由活性物質脫離，透過電解液向正極 2 移動。鋰離子係於正極 2 嵌入活性物質內。就此時而言，由於活性物質層 6 形成有孔 7，鋰離子亦在存在於孔 7 內的電解液中移動，鋰離子的移動變得更順暢，除了在活性物質層 6 的表面，在活性物質層 6 之厚度方向的深入位置，鋰離子亦嵌入活性物質內。如此一來，鋰離子二次電池 1 即經放電。

[0092] 依以上構成，本發明之實施形態之鋰離子二次電池用正極 2 係構成為具備集電體 5、及形成於集電體 5 之表面的活性物質層 6。活性物質層 6 係構成為其表面形成有複數之孔 7，活性物質密度為活性物質層 6 所含之活性物質之真密度的 68~83%，厚度為 150~1000 $\mu\text{m}$ 。

[0093] 從而，就正極 2 而言，由於在活性物質層 6 的表面形成有複數之孔 7，若予使用於鋰離子二次電池 1，除了在活性物質層 6 的表面，在活性物質層 6 的表面起對厚度方向的深入位置，鋰離子的移動亦變得更順暢，可發生電子的授受、或鋰離子的嵌入、脫離。

[0094] 而且，就正極 2 而言，在活性物質層 6 的表面起朝厚度方向的深入位置由活性物質脫離的鋰離子可在存在於孔 7 內的電解液中移動。

[0095] 因此，本發明之實施形態之鋰離子二次電池用正極 2 可擔持更多的活性物質，可有效地利用擔持之活性物質的大部分而為高容量，而且，電池反應快，可迅速充放電，且電池的內電阻低，可提供高輸出的鋰離子二次電池。

[0096] 再者，本發明之實施形態的鋰離子二次電池用正極 2，由於鋰離子在正極內的移動距離不會過長，可有效地利用活性物質，因此可提供高容量的鋰離子二次電池。

[0097] 鋰離子因其離子半徑極小，一般認為在電解液中會與大量的溶劑溶合。而且，經溶合的鋰離子其移動阻力較大。又，若為使塗敷於集電體表面的電極糊乾燥而形成之未在活性物質層形成孔的習知混合材電極時，鋰離子、與屬將例如作為鋰鹽的  $\text{LiPF}_6$  添加於電解液時之反離子的  $\text{PF}_6^-$  離子會通過形成於電極中之活性物質間的微細孔所含有的電解液中而移動。

[0098] 如此，在使用未形成有孔之習知電極的鋰離子二次電池中，由於經溶合的鋰離子( $\text{Li}^+$ )與  $\text{PF}_6^-$ 離子會通過含浸於微細孔的電解液中，因此，鋰離子或  $\text{PF}_6^-$ 離子易受活性物質間的狹窄部分牽制，使移動阻力變得更高。

[0099] 相對於此，於本實施形態之場合，由於在正極 2 的活性物質層 6 形成有孔 7，鋰離子或  $\text{PF}_6^-$ 離子優先通過存在於孔 7 內的電解液中，孔 7 成為離子可迅速移動的優先路徑，鋰離子可不受阻礙地在正極 2 中移動。

[0100] 從而，本發明之實施形態之正極 2 透過形成孔 7，縱使活性物質層 6 以高密度擔持活性物質，電池反應仍迅速，在形成更厚之活性物質層 6 的情況下，電池反應亦迅速。

[0101] 以往，一般認為鋰離子的移動距離較長係電池反應的最大速率限制，在市售之實用的鋰離子二次電池中，厚度為  $100\mu\text{m}$  以上的電極幾乎不存在。

[0102] 然而，實際上，茲認為如上述經溶合的鋰離子或  $\text{PF}_6^-$ 離子通過形成於混合材電極中之活性物質粒子間的微細孔時的移動阻力才是電池反應的最大速率限制。

[0103] 因此，藉由在活性物質層 6 的表面形成孔 7，鋰離子或  $\text{PF}_6^-$ 離子可在含浸於該孔 7 內的電解液中順暢地移動，因此，鋰離子可在正極 2 中順暢地移動，可加速電池反應的速度。從而，可提供一種正極 2 可迅速充放電的鋰離子二次電池。

[0104] 此外，若為未在活性物質層形成孔的習知混

合材電極時，鋰離子或  $\text{PF}_6^-$  離子不易到達電極之厚度方向的深入位置，可有效地利用的活性物質係僅限於距表面  $100\mu\text{m}$  左右的範圍者。

[0105] 而且，若提高混合材電極中的活性物質密度，混合材電極內的空隙會減少，電解液不易在混合材內流通，且活性物質間之微細孔的狹窄部分變得更小，因此，可有效地利用的活性物質係僅限於位於更淺的位置的活性物質。

[0106] 相對於此，本發明之實施形態之正極 2 係具備活性物質密度為活性物質之真密度的  $68\sim 83\%$  之高密度，且厚度為  $150\sim 1000\mu\text{m}$  的活性物質層 6；亦即，若為以高密度擔持活性物質之較厚的電極時，若予使用於鋰離子二次電池 1，鋰離子也可在存在於孔 7 內的電解液中移動，因此，鋰離子亦可在正極 2 之厚度方向的深入位置移動，位於正極 2 之厚度方向的深入位置的活性物質亦可有效地利用。

[0107] 由以上所述，使用本發明之實施形態之鋰離子二次電池用正極 2 的鋰離子二次電池 1 為高容量且可迅速充放電。

[0108] 又，以往，為增加鋰離子二次電池的容量，則需隔著隔離物積層複數個正極及負極。

[0109] 然而，本發明之鋰離子二次電池用正極 2 由於可形成較厚的活性物質層 6、較高的活性物質密度而增加電池的容量，能以 1 層正極 2 實現高容量的電池，可減

少隔離物 4 的數量。

[0110] 又，本發明之鋰離子二次電池用正極 2，藉由使複數之孔 7 具有底部 8，孔 7 的保液性更良好，若予使用於鋰離子二次電池 1，在鋰離子二次電池 1 傾斜而使電解液偏向一方時，仍可在孔 7 中保持電解液，而能夠抑制鋰離子二次電池 1 的性能降低。再者，就正極 2 而言，藉由使孔 7 未貫通集電體 5，在正極 2 及鋰離子二次電池 1 的製造步驟中集電體 5 不易破裂，可有效地製造正極 2 及鋰離子二次電池 1。

[0111]

#### 5. 變形例

本發明不限定於上述實施形態，可於本發明之意旨的範圍內適當變更。

[0112] 例如，就活性物質、黏結劑、導電助劑、電解液、隔離物、及集電體之材質等，可適當加以變更。

[0113] 在上述實施形態中，係就正極 2 具有在活性物質層 6 的表面形成開口 9，且藉該活性物質層 6 形成底部 8 的孔 7 的場合加以說明，惟本發明不限於此。例如，也可如第 3 圖 A 所示，正極 2A 具有在活性物質層 6A 的表面形成開口 9A，貫通活性物質層 6A，藉集電體 5A 形成底部 8A 的孔 7A。

[0114] 又，亦可如第 3 圖 B 所示，正極 2B 具有在一活性物質層 6B 及另一活性物質層 6B 的表面形成開口 9B，貫通集電體 5B 與一活性物質層 6B 及另一活性物質

層 6B 的孔 7B。此時，正極 2B 在鋰離子二次電池的製造過程中，可容易地注入電解液，並可容易地排出初次充電時所產生的氣體。

[0115] 再者，尚可如第 3 圖 C 所示，正極 2C 具有在一活性物質層 6C 的表面形成開口 9C，貫通活性物質層 6C 與集電體 5C，藉另一活性物質層 26C 形成底部 8C 的孔 7C。此時，就正極 2C 而言，與藉集電體 5A 形成孔 7A 之底部 8A 的場合相比，僅有底部 8C 的表面部分活性物質層的表面積增加，從而，易有助於電池反應的活性物質增加，可提供能更有效地發電的鋰離子二次電池。又，由於孔 7C 具有底部 8C，且孔的深度較孔 7 為深，因此，保液性更高。因此，使用正極 2C 的鋰離子二次電池，在電池傾斜而使電解液偏向一方時，仍可在孔 7C 中充分保持電解液，而不易引起性能降低。

[0116] 又，亦可如第 3 圖 D 所示，正極 2D 具有：在一活性物質層 6D 的表面形成開口 9D，貫通活性物質層 6D 與集電體 5D，藉另一活性物質層 26D 形成底部 8D 的孔 7D、及在活性物質層 26D 的表面形成開口 29D，貫通活性物質層 26D 與集電體 5D，藉活性物質層 6D 形成底部 28D 的孔 27D，且孔 7D 及孔 27D 交互地配置。

[0117] 再者，上述實施形態中，係就孔 7 的縱剖面形狀為四角形的場合加以說明，惟本發明不限於此，可適當變更孔 7 的縱剖面形狀。例如，也可如第 4 圖 A 所示，以孔 7E 的縱剖面形狀呈三角形，三角形的頂點部分成為

底部 8E 的方式形成於活性物質層 6E。又，亦可如第 4 圖 B 所示，以孔 7F 之前端部的縱剖面形狀呈半圓形，且該半圓的頂點成為底部 8F 的方式形成於活性物質層 6F。於本變形例之場合，孔 7F 的縱剖面形狀係呈 U 字型。再者，尚可如第 4 圖 C 所示，以孔 7G 之前端部的縱剖面形狀呈三角形，該三角形的頂點成為底部 8G 的方式形成於活性物質層 6G。於本變形例之場合，孔 7G 的縱剖面形狀係呈五角形。

[0118] 又，上述變形例所示之孔 7A、7B、7C、7D、27D 的縱剖面形狀亦可為如上述的三角形、U 字型、五角形。將孔 7A 或孔 7B 的縱剖面形狀作成如上述之形狀時，由於集電體 5A、5B 會朝位於孔之最深部的頂點露出或在頂點形成孔而貫通，從而使縱剖面形狀些微變形。例如，將孔 7E 作成貫通孔而應用於正極 2B 時，縱剖面形狀係呈下底較上底為短的梯形。

[0119] 再者，形成於活性物質層 6 的孔 7，無所有的孔 7 之縱剖面形狀需形成相同形狀之必要，亦可混有形成不同縱剖面形狀的孔 7，也可為貫通孔與具有底部 8 的孔 7 混合存在。

[0120] 又，上述實施形態中，係對以在活性物質層 6 的表面隔開既定之間隔，縱橫等間隔地排列開口 9 的方式配置孔 7 之場合加以說明，惟本發明不限於此。例如，亦可如第 5 圖所示，孔 7H 以在活性物質層 6H 的表面隔開既定之間隔沿著與對角線平行的軸等間隔地排列的方式配

置開口 9H。孔 7 亦能以沿著以活性物質層 6 的中心為中心的同心圓隔開既定之間隔排列開口 9 的方式配置。

[0121] 再者，上述實施形態中，係就孔 7 之開口 9 的形狀為圓形之場合加以說明，惟本發明不限於此，可適當變更開口 9 的形狀。例如，可如第 6 圖 A 所示之孔 7J，開口 9J 的形狀為三角形；可如第 6 圖 B 所示之孔 7K，開口 9K 的形狀為四角形；亦可如第 6 圖 C 所示之孔 7L，開口 9L 的形狀為六角形。

[0122] 又，開口 9 的形狀亦可為五角形，也可為七角形以上之多角形。例如，亦可為如第 7 圖 A～第 7 圖 G 所示，孔 7 之開口 9 的頂點數為 3 至 10 左右的星形。而且，形成於活性物質層 6 的孔 7 之開口 9 的形狀，無所有的孔 7 之開口 9 需形成相同形狀之必要，亦可混有形成不同形狀的開口 9。

[0123] 再者，亦可適當組合上述變形例所說明之孔 7 的剖面形狀及孔 7 的表面形狀，例如，孔 7 的開口 9 可形成四角形，縱剖面形狀可形成三角形。此時，孔 7 係呈四角錐。

[0124] 又，上述實施形態中，係就正極 2 及負極 3 隔著隔離物 4 各以 1 個積層的 1 層構造之鋰離子二次電池 1 加以說明，惟本發明不限於此，可為隔著隔離物 4 進一步積層正極 2 及負極 3 而成的多層構造之鋰離子二次電池。例如，亦可如第 8 圖 A 所示，鋰離子二次電池 1A 形成隔著隔離物 4 將正極 2 及負極 3 交互地積層 4 層而成的

多層構造。此時，鋰離子二次電池 1A 中，對所有的隔離物 4 而言，正極 2 之孔 7 的開口 9 與負極 3 之孔 12 的開口 13 可隔著隔離物 4 彼此相向，從而鋰離子容易在正極 2 及負極 3 間移動，可更有效地充放電。

[0125] 再者，也可如第 8 圖 B 所示，鋰離子二次電池 1B 形成將正極 2D、及形成為與正極 2D 同樣之形狀的負極 3D 與鋰離子二次電池 1A 同樣地積層而成的多層構造。由於鋰離子二次電池 1B 亦同樣地，對所有的隔離物 4 而言，正極 2D 之孔 7D 的開口 9D、正極 2D 之孔 27D 的開口 29D、負極 3D 之孔 12D 的開口 13D、及負極 3D 之孔 32D 的開口 33D 均與隔離物 4 相向，因此可更有效地充放電。

[0126] 又，上述之實施形態及變形例中，係就活性物質層 6 形成於集電體 5 的兩面之場合加以說明，惟本發明不限於此，亦可僅於集電體 5 的單面形成活性物質層 6。

[0127]

(實施例 I)

(1)電化學電池的製作

在實施例 1~6 中，係製作使用 LCO 作為活性物質的本發明之鋰離子二次電池用正極，並應用於電化學電池的正極。實施例 1~6 之電化學電池，其形成於活性物質層之孔的深度不同，惟其他的構成均相同，故以實施例 1 為例說明電化學電池的製作方法。

[0128] 首先，以質量比為 95：3：2 的方式分別計量作為活性物質的 LCO、作為黏結劑的 PVDF、作為導電助劑的 AB。其後，將計量之 PVDF 添加於作為溶劑的 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)，攪拌 20 分鐘。進而添加 LCO 及 AB 並加以攪拌，得到黏度經調整為  $5\text{Pa} \cdot \text{s}$  的正極漿料。

[0129] 其次，準備作為集電體之經切成  $3\text{cm} \times 3\text{cm}$  大小的厚度  $15\mu\text{m}$  的鋁箔，對鋁箔的一表面藉由缺角輪輥塗布機(THANK METAL 公司製；製品名：CHIBI COATER)塗敷正極漿料，在  $120^\circ\text{C}$  下加以乾燥 1 小時而形成活性物質層。其後，在鋁箔的另一表面亦同樣地形成活性物質層。形成之活性物質層的厚度為  $350\mu\text{m}$ 。

[0130] 其次，將兩面形成有活性物質層的鋁箔裝設於輥壓機(THANK METAL 公司製；製品名：5 ton Air Hydropress)，予以壓縮成活性物質層的厚度為  $300\mu\text{m}$ 。對壓縮之一活性物質層的表面穿刺呈刀山狀的針，形成表 1 所示之參數的孔。其後，對壓縮之另一活性物質層的表面亦同樣地形成複數之孔。經過以上步驟，即製成兩面具有活性物質密度為  $4.0\text{g}/\text{cm}^3$ (真密度的 79%)，包含  $120\text{mg}/\text{cm}^2$  之 LCO 的活性物質層的正極。

[0131] 接著，將金屬鋰箔衝切成與製成之正極相同的尺寸，而製成 2 個對電極。準片 2 片具有無數個微細孔的聚乙烯製之隔離物，以隔離物包夾正極，進一步以金屬鋰箔包夾其外側。將由隔離物與金屬鋰箔包夾的正極，與電解液共同插入至鋁疊層包裝中，進行真空包裝而製成疊

層電池；其中電解液係對 EC 與 DEC 以體積比 1：1 之比例混合的溶劑添加 1M 的  $\text{LiPF}_6$  而得。將該疊層電池作成實施例 1 之電化學電池。電極的有效面積為  $9\text{cm}^2$ 。

[0132] 實施例 2～6 之電化學電池亦根據與實施例 1 同樣的方法製作。此外，在實施例 6 中，於活性物質層形成孔時，亦同時在鋁箔形成與活性物質層相同的孔，製成具有貫通孔的正極。

[0133] 又，為了進行比較，作為比較例 1，除未在活性物質層形成孔以外係製成與實施例 1 同樣的電化學電池。將實施例 1～6 之正極及比較例 1 之正極的數據示於表 1。製成之正極的活性物質層均為與實施例 1 相同的活性物質密度。

[0134]

[表1]

|                                  | 實施例1  | 實施例2  | 實施例3  | 實施例4  | 實施例5  | 實施例6  | 比較例1 |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 孔的有無                             | 有     | 有     | 有     | 有     | 有     | 有     | 無    |
| 孔之開口的形狀                          | 圓形    | 圓形    | 圓形    | 圓形    | 圓形    | 圓形    | —    |
| 孔的縱剖面形狀                          | 五角形   | 五角形   | 五角形   | 五角形   | 五角形   | 五角形   | —    |
| 孔的最大直徑(μm)                       | 1000  | 1000  | 1000  | 1000  | 1000  | 1000  | —    |
| 活性物質的種類                          | LCO   | LCO   | LCO   | LCO   | LCO   | LCO   | LCO  |
| 孔中心間隔對孔的最大直徑的倍數                  | 4     | 4     | 4     | 4     | 4     | 4     | —    |
| 孔的中心間隔(μm)                       | 4000  | 4000  | 4000  | 4000  | 4000  | 4000  | —    |
| 活性物質層的厚度(μm)                     | 300   | 300   | 300   | 300   | 300   | 300   | 300  |
| 孔的深度(μm)                         | 15    | 30    | 100   | 200   | 300   | 300   | —    |
| 孔的深度對活性物質的厚度的比例(%)               | 5     | 10    | 33    | 67    | 100   | 100   | —    |
| 孔的形成手段                           | 針腳座之針 | 針腳座之針 | 針腳座之針 | 針腳座之針 | 針腳座之針 | 針腳座之針 | —    |
| 形成於集電體之貫通孔的有無                    | 無     | 無     | 無     | 無     | 無     | 有     | 無    |
| 每單位面積的放電容量(mAh/cm <sup>2</sup> ) | 6.7   | 8.4   | 12.5  | 22.8  | 31.2  | 31.2  | 5.3  |
| 每單位質量的放電容量(mAh/g)                | 28    | 35    | 52    | 95    | 130   | 130   | 22   |

[0135] 在實施例 7~12 中，係製作使用 LMO 作為活性物質的鋰離子二次電池用正極，並應用於電化學電池的正極。實施例 7~12 之電化學電池，其形成於活性物質層之孔的深度不同，惟其他的構成均相同，故以實施例 7 為例說明電化學電池的製作方法。

[0136] 首先，以質量比為 94：4：2 的方式分別計量作為活性物質的 LMO、作為黏結劑的 PVDF、作為導電助劑的 AB。其後，將計量之 PVDF 添加於作為溶劑的 NMP，攪拌 20 分鐘。進而添加 LMO 及 AB 並加以攪拌，得到黏度經調整為 7Pa・s 的正極漿料。

[0137] 其次，準備作為集電體之經切成 3cm×3cm 大小的厚度 15μm 的鋁箔，根據與實施例 1 同樣的方法在鋁

箔的兩面形成活性物質層。形成之活性物質層的厚度為  $1200\mu\text{m}$ 。

[0138] 其次，將兩面形成有活性物質層的鋁箔裝設於輥壓機，予以壓縮成活性物質層的厚度為  $1000\mu\text{m}$ 。以與實施例 1 同樣的方法，形成表 2 所示之參數的孔，製成兩面具有活性物質密度為  $3.4\text{g}/\text{cm}^3$  (真密度的 81%)，包含  $340\text{mg}/\text{cm}^2$  之 LMO 的活性物質層的正極。使用該正極，以與實施例 1 同樣的方法形成電化學電池。實施例 8~12 之電化學電池亦與實施例 7 同樣地製作。

[0139] 又，為了進行比較，作為比較例 2，除未在活性物質層形成孔以外係製成與實施例 7 同樣的電化學電池。將實施例 7~12 之正極及比較例 2 之正極的數據示於表 2。製成之正極的活性物質層均為與實施例 7 相同的活性物質密度。

[0140]

[表2]

|                                      | 實施例7                             | 實施例8                             | 實施例9                             | 實施例10                            | 實施例11                            | 實施例12                            | 比較例2                             |
|--------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 孔的有無                                 | 有                                | 有                                | 有                                | 有                                | 有                                | 有                                | 無                                |
| 孔之開口的形狀                              | 星形<br>(4個頂點)                     | 星形<br>(4個頂點)                     | 星形<br>(4個頂點)                     | 星形<br>(4個頂點)                     | 星形<br>(4個頂點)                     | 星形<br>(4個頂點)                     | —                                |
| 孔的縱剖面形狀                              | U字型                              | U字型                              | U字型                              | U字型                              | U字型                              | U字型                              | —                                |
| 孔的最大直徑(μm)                           | 500                              | 500                              | 500                              | 500                              | 500                              | 500                              | —                                |
| 活性物質的種類                              | LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
| 孔中心間隔對孔的<br>最大直徑的倍數                  | 1                                | 2                                | 4                                | 8                                | 12                               | 16                               | —                                |
| 孔的中心間隔(μm)                           | 500                              | 1000                             | 2000                             | 4000                             | 6000                             | 8000                             | —                                |
| 活性物質層的厚度(μm)                         | 1000                             | 1000                             | 1000                             | 1000                             | 1000                             | 1000                             | 1000                             |
| 孔的深度(μm)                             | 900                              | 900                              | 900                              | 900                              | 900                              | 900                              | —                                |
| 孔的深度對活性物質<br>的厚度的比例(%)               | 90                               | 90                               | 90                               | 90                               | 90                               | 90                               | —                                |
| 孔的形成手段                               | 針腳座之針                            | 針腳座之針                            | 針腳座之針                            | 針腳座之針                            | 針腳座之針                            | 針腳座之針                            | —                                |
| 形成於集電體之<br>貫通孔的有無                    | 無                                | 無                                | 無                                | 無                                | 無                                | 無                                | 無                                |
| 每單位面積的<br>放電容量(mAh/cm <sup>2</sup> ) | 78.9                             | 81.6                             | 86.4                             | 77.5                             | 61.9                             | 47.6                             | 11.6                             |
| 每單位質量的<br>放電容量(mAh/g)                | 116                              | 120                              | 127                              | 114                              | 91                               | 70                               | 17                               |

[0141] 在實施例 13～18 中，係製作使用 3 元系正極作為活性物質的鋰離子二次電池用正極，並應用於電化學電池的正極。實施例 13～18 之電化學電池，其形成於活性物質層之孔的最大直徑不同，在實施例 13～15 與實施例 16～18 中孔的形成方法與孔的深度不同，惟其他的構成均相同，故以實施例 13 為例說明電化學電池的製作方法。

[0142] 首先，以質量比為 97：2：1 的方式分別計量作為活性物質的 3 元系正極、作為黏結劑的 PVDF、作為導電助劑的 KB。其後，將計量之 PVDF 添加於作為溶劑的 NMP，攪拌 20 分鐘。進而添加 3 元系正極及 KB 並加以攪拌，得到黏度經調整為 5Pa・s 的正極漿料。

[0143] 其次，準備作為集電體之經切成  $3\text{cm}\times 3\text{cm}$  大小的厚度  $15\mu\text{m}$  的鋁箔，根據與實施例 1 同樣的方法在鋁箔的兩面形成活性物質層。形成之活性物質層的厚度為  $210\mu\text{m}$ 。

[0144] 其次，將兩面形成有活性物質層的鋁箔裝設於輥壓機，予以壓縮成活性物質層的厚度為  $150\mu\text{m}$ 。藉由利用雷射加工機(三菱電機公司製：製品名 ML605GTW4)照射口徑為  $5\mu\text{m}$  的雷射光而形成具有表 3 所示之參數的孔。此時，在鋁箔亦形成同樣的孔，而於正極形成貫通孔。如此，即製成兩面具有活性物質密度為  $3.7\text{g}/\text{cm}^3$ (真密度的 80%)，包含  $18.5\text{mg}/\text{cm}^2$  之 3 元系正極的活性物質層的正極。使用該正極，以與實施例 1 同樣的方法製成電化學電池。此外，實施例 16~18 係使用針腳座之針，以與實施例 1 同樣的方法形成孔。實施例 14~18 之電化學電池亦與實施例 13 同樣地製作。

[0145] 又，為了進行比較，作為比較例 3，除未在活性物質層及集電體形成孔以外係製成與實施例 13 同樣的電化學電池。將實施例 13~18 之正極及比較例 3 之正極的數據示於表 3。製成之正極的活性物質層均為與實施例 13 相同的活性物質密度。

[0146]

[表3]

|                                  | 實施例13 | 實施例14 | 實施例15 | 實施例16 | 實施例17 | 實施例18 | 比較例3  |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 孔的有無                             | 有     | 有     | 有     | 有     | 有     | 有     | 無     |
| 孔之開口的形狀                          | 圓形    | 圓形    | 圓形    | 圓形    | 圓形    | 圓形    | —     |
| 孔的縱剖面形狀                          | 四角形   | 四角形   | 四角形   | 五角形   | 五角形   | 五角形   | -     |
| 孔的最大直徑(μm)                       | 5     | 10    | 100   | 500   | 1000  | 2000  | -     |
| 活性物質的種類                          | 3元系正極 | 3元系正極 | 3元系正極 | 3元系正極 | 3元系正極 | 3元系正極 | 3元系正極 |
| 孔中心間隔對孔的最大直徑的倍數                  | 800   | 400   | 40    | 8     | 4     | 2     | -     |
| 孔的中心間隔(μm)                       | 4000  | 4000  | 4000  | 4000  | 4000  | 4000  | -     |
| 活性物質層的厚度(μm)                     | 150   | 150   | 150   | 150   | 150   | 150   | 150   |
| 孔的深度(μm)                         | 150   | 150   | 150   | 120   | 120   | 120   | -     |
| 孔的深度對活性物質的厚度的比例(%)               | 100   | 100   | 100   | 80    | 80    | 80    | -     |
| 孔的形成手段                           | 雷射    | 雷射    | 雷射    | 針腳座之針 | 針腳座之針 | 針腳座之針 | -     |
| 形成於集電體之貫通孔的有無                    | 有     | 有     | 有     | 無     | 無     | 無     | 無     |
| 每單位面積的放電容量(mAh/cm <sup>2</sup> ) | 6.2   | 6.8   | 8.2   | 10.7  | 13.8  | 13.1  | 3.2   |
| 每單位質量的放電容量(mAh/g)                | 56    | 61    | 74    | 97    | 125   | 118   | 29    |

[0147] 在實施例 19~22 中，係製作使用 LNO 作為活性物質的鋰離子二次電池用正極，並應用於電化學電池的正極。實施例 19~22 之電化學電池，其形成於活性物質層之孔的開口形狀不同，惟其他的構成均相同，故以實施例 19 為例說明電化學電池的製作方法。

[0148] 首先，以質量比為 94：4：2 的方式分別計量作為活性物質的 LNO、作為黏結劑的 PVDF、作為導電助劑的乙炔黑。其後，將計量之 PVDF 添加於作為溶劑的 NMP，攪拌 20 分鐘。進而添加 LNO 及乙炔黑並加以攪拌，得到黏度經調整為 5Pa・s 的正極漿料。

[0149] 其次，準備作為集電體之經切成 3cm×3cm 大小的厚度 15μm 的鋁箔，根據與實施例 1 同樣的方法在鋁

箔的兩面形成活性物質層。形成之活性物質層的厚度為  $480\mu\text{m}$ 。

[0150] 其次，將兩面形成有活性物質層的鋁箔裝設於輥壓機，予以壓縮成活性物質層的厚度為  $400\mu\text{m}$ 。以與實施例 1 同樣的方法在活性物質層形成具有表 4 所示之參數的孔，製成兩面具有活性物質密度為  $3.8\text{g}/\text{cm}^3$  (真密度的 79%)，包含  $152\text{mg}/\text{cm}^2$  之 LNO 的活性物質層的正極。使用該正極，以與實施例 1 同樣的方法製成電化學電池。實施例 20~22 之電化學電池亦與實施例 19 同樣地製作。

[0151] 又，為了進行比較，作為比較例 4，除未在活性物質層形成孔以外係製成與實施例 19 同樣的電化學電池。將實施例 19~22 之正極及比較例 4 之正極的數據示於表 4。製成之正極的活性物質層均為與實施例 19 相同的活性物質密度。

[0152]

[表4]

|                                      | 實施例9               | 實施例20              | 實施例21              | 實施例22              | 比較例4               |
|--------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 孔的有無                                 | 有                  | 有                  | 有                  | 有                  | 無                  |
| 孔之開口的形狀                              | 星型形<br>(5個頂點)      | 圓形                 | 四角形                | 六角形                | -                  |
| 孔的縱剖面形狀                              | 四角形                | 四角形                | 四角形                | 四角形                | -                  |
| 孔的最大直徑(μm)                           | 1000               | 1000               | 1000               | 1000               | -                  |
| 活性物質的種類                              | LiNiO <sub>2</sub> | LiNiO <sub>2</sub> | LiNiO <sub>2</sub> | LiNiO <sub>2</sub> | LiNiO <sub>2</sub> |
| 孔中心間隔對孔的<br>最大直徑的倍數                  | 4                  | 4                  | 4                  | 4                  | -                  |
| 孔的中心間隔                               | 4000               | 4000               | 4000               | 4000               | -                  |
| 活性物質層的厚度(μm)                         | 400                | 400                | 400                | 400                | 400                |
| 孔的深度(μm)                             | 300                | 300                | 300                | 300                | -                  |
| 孔的深度對活性物質<br>的厚度的比例(%)               | 75                 | 75                 | 75                 | 75                 | -                  |
| 孔的形成手段                               | 針腳座之針              | 針腳座之針              | 針腳座之針              | 針腳座之針              | -                  |
| 形成於集電體之<br>貫通孔的有無                    | 無                  | 無                  | 無                  | 無                  | 無                  |
| 每單位面積的<br>放電容量(mAh/cm <sup>2</sup> ) | 52.9               | 51.3               | 51.1               | 51.7               | 12.5               |
| 每單位質量的<br>放電容量(mAh/g)                | 174                | 169                | 168                | 170                | 41                 |

[0153] 在實施例 23 中，係製作使用 LFP 作為活性物質的鋰離子二次電池用正極，並應用於電化學電池的正極。

[0154] 首先，以質量比為 93：5：2 的方式分別計量作為活性物質的 LFP、作為黏結劑的 PVDF、作為導電助劑的奈米碳管(Mitsubishi Materials 製)。其後，將計量之 PVDF 添加於作為溶劑的 NMP，攪拌 20 分鐘。進而添加 LFP 及奈米碳管並加以攪拌，得到黏度經調整為 6Pa・s 的正極漿料。

[0155] 其次，準備作為集電體之經切成 3cm×3cm 大

小的厚度  $15\mu\text{m}$  的鋁箔，根據與實施例 1 同樣的方法在鋁箔的兩面形成活性物質層。形成之活性物質層的厚度為  $180\mu\text{m}$ 。

[0156] 其次，將兩面形成有活性物質層的鋁箔裝設於輥壓機，予以壓縮成活性物質層的厚度為  $150\mu\text{m}$ 。以與實施例 1 同樣的方法在活性物質層形成具有表 5 所示之參數的孔，製成兩面具有活性物質密度為  $2.88\text{g}/\text{cm}^3$  (真密度的 80%)，包含  $43.2\text{mg}/\text{cm}^2$  之 LFP 的活性物質層的正極。使用該正極，以與實施例 1 同樣的方法製成電化學電池。

[0157] 又，為了進行比較，作為比較例 5，除未在活性物質層形成孔以外係製成與實施例 23 同樣的電化學電池。

[0158] 在實施例 24 中，係製作使用 NCA 作為活性物質的鋰離子二次電池用正極，並應用於電化學電池的正極。

[0159] 首先，以質量比為 95：3：2 的方式分別計量作為活性物質的 NCA、作為黏結劑的 PVDF、作為導電助劑的乙炔黑。其後，將計量之 PVDF 添加於作為溶劑的 NMP，攪拌 20 分鐘。進而添加 NCA 及乙炔黑並加以攪拌，得到黏度經調整為  $5\text{Pa}\cdot\text{s}$  的正極漿料。

[0160] 其次，準備作為集電體之經切成  $3\text{cm}\times 3\text{cm}$  大小的厚度  $15\mu\text{m}$  的鋁箔，根據與實施例 1 同樣的方法在鋁箔的兩面形成活性物質層。形成之活性物質層的厚度為  $620\mu\text{m}$ 。

[0161] 其次，將兩面形成有活性物質層的鋁箔裝設於輥壓機，予以壓縮成活性物質層的厚度為 500μm。以與實施例 1 同樣的方法在活性物質層形成具有表 5 所示之參數的孔，製成兩面具有活性物質密度為 3.9g/cm<sup>3</sup>(真密度的 80%)，包含 195mg/cm<sup>2</sup> 之 NCA 的活性物質層的正極。使用該正極，以與實施例 1 同樣的方法製成電化學電池。

[0162] 又，為了進行比較，作為比較例 6，除未在活性物質層形成孔以外係製成與實施例 24 同樣的電化學電池。將實施例 23、24 之正極及比較例 5、6 之正極的數據示於表 5。

[0163]

[表5]

|                                  | 實施例23               | 實施例24                                                                    | 比較例5                | 比較例6                                                                     |
|----------------------------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 孔的有無                             | 有                   | 有                                                                        | 無                   | 無                                                                        |
| 孔之開口的形狀                          | 圓形                  | 圓形                                                                       | -                   | -                                                                        |
| 孔的縱剖面形狀                          | 五角形                 | 五角形                                                                      | -                   | -                                                                        |
| 孔的最大直徑(μm)                       | 500                 | 500                                                                      | -                   | -                                                                        |
| 活性物質的種類                          | LiFePO <sub>4</sub> | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> | LiFePO <sub>4</sub> | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> |
| 孔中心間隔對孔的最大直徑的倍數                  | 4                   | 4                                                                        | -                   | -                                                                        |
| 孔的中心間隔(μm)                       | 2000                | 2000                                                                     | -                   | -                                                                        |
| 活性物質層的厚度(μm)                     | 150                 | 500                                                                      | 150                 | 500                                                                      |
| 孔的深度(μm)                         | 120                 | 450                                                                      | -                   | -                                                                        |
| 孔的深度對活性物質的厚度的比例(%)               | 80                  | 90                                                                       | -                   | -                                                                        |
| 孔的形成手段                           | 針腳座之針               | 針腳座之針                                                                    | -                   | -                                                                        |
| 形成於集電體之貫通孔的有無                    | 無                   | 無                                                                        | 無                   | 無                                                                        |
| 每單位面積的放電容量(mAh/cm <sup>2</sup> ) | 10.2                | 52.6                                                                     | 5.5                 | 11.2                                                                     |
| 每單位質量的放電容量(mAh/g)                | 122                 | 146                                                                      | 65                  | 33                                                                       |

[0164] 在實施例 25~29 中，係製作使用 LCO 作為活性物質的鋰離子二次電池用正極，並應用於電化學電池的正極。

[0165] 在實施例 25 中，係使用黏度為  $4.5\text{Pa}\cdot\text{s}$  的正極漿料，在厚度  $15\mu\text{m}$  之鋁箔的兩面形成厚度  $230\mu\text{m}$  的活性物質層，以與實施例 1 同樣的方法製成表 6 所示之正極。

[0166] 在實施例 26 中，係使用黏度為  $4.8\text{Pa}\cdot\text{s}$  的正極漿料，在厚度  $15\mu\text{m}$  之鋁箔的兩面形成厚度  $235\mu\text{m}$  的活性物質層，以與實施例 25 同樣的方法製成表 6 所示之正極。

[0167] 在實施例 27 中，係使用黏度為  $5\text{Pa}\cdot\text{s}$  的正極漿料，在厚度  $15\mu\text{m}$  之鋁箔的兩面形成厚度  $240\mu\text{m}$  的活性物質層，以與實施例 25 同樣的方法製成表 6 所示之正極。

[0168] 在實施例 28 中，係使用黏度為  $5.5\text{Pa}\cdot\text{s}$  的正極漿料，在厚度  $15\mu\text{m}$  之鋁箔的兩面形成厚度  $250\mu\text{m}$  的活性物質層，在實施例 29 中，係使用黏度為  $5.5\text{Pa}\cdot\text{s}$  的正極漿料，在厚度  $15\mu\text{m}$  之鋁箔的兩面形成厚度  $260\mu\text{m}$  的活性物質層，將各活性物質層壓縮成  $200\mu\text{m}$ ，利用雷射加工機對活性物質層的表面照射口徑為  $100\mu\text{m}$  的雷射光而製成表 6 所示之正極。

[0169] 又，為了進行比較，作為比較例 7，係使用黏度為  $4\text{Pa}\cdot\text{s}$  的正極漿料，在厚度  $15\mu\text{m}$  之鋁箔的兩面形成

厚度  $210\mu\text{m}$  活性物質層，以與實施例 25 同樣的方法製成表 6 所示之正極。作為比較例 8，除未開孔以外係製成與比較例 7 同樣之構成的電化學電池。

[0170] 作為比較例 9，係使用黏度為  $4\text{Pa}\cdot\text{s}$  的正極漿料，在厚度  $15\mu\text{m}$  之鋁箔的兩面形成厚度  $210\mu\text{m}$  活性物質層，將該活性物質層壓縮成  $200\mu\text{m}$ ，並以與實施例 25 同樣的方法製成表 6 所示之正極。作為比較例 10，除未開孔以外係製成與比較例 9 同樣之構成的電化學電池。

[0171] 作為比較例 11，係使用黏度為  $4\text{Pa}\cdot\text{s}$  的正極漿料，在厚度  $15\mu\text{m}$  之鋁箔的兩面形成厚度  $220\mu\text{m}$  活性物質層，以與實施例 25 同樣的方法製成表 6 所示之正極。作為比較例 12，除未開孔以外係製成與比較例 11 同樣之構成的電化學電池。

[0172] 再者，除未開孔以外，作為比較例 13 係製成與實施例 25 同樣之構成的電化學電池；作為比較例 14 係製成與實施例 26 同樣之構成的電化學電池；作為比較例 15 係製成與實施例 27 同樣之構成的電化學電池；作為比較例 16 係製成與實施例 28 同樣之構成的電化學電池；作為比較例 17 係製成與實施例 29 同樣之構成的電化學電池。將實施例 25~29 與比較例 7~17 之正極的數據示於表 6。

[0173]

表6]

|                              | 實施例25 | 實施例26 | 實施例27 | 實施例28 | 實施例29 | 比較例7  | 比較例8 | 比較例9  | 比較例10 | 比較例11 | 比較例12 | 比較例13 | 比較例14 | 比較例15 | 比較例16 | 比較例17 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 孔的有無                         | 有     | 有     | 有     | 有     | 有     | 有     | 無    | 有     | 無     | 有     | 無     | 無     | 無     | 無     | 無     | 無     |
| 孔之開口之形狀                      | 圓形    | 圓形    | 圓形    | 圓形    | 圓形    | 圓形    | -    | 圓形    | -     | 圓形    | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
| 孔之縱剖面形狀                      | 五角形   | 五角形   | 五角形   | 四角形   | 四角形   | 五角形   | -    | 五角形   | -     | 五角形   | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
| 孔的最大直徑(μm)                   | 500   | 500   | 500   | 100   | 100   | 500   | -    | 500   | -     | 500   | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
| 活性物質的種類                      | LCO   | LCO   | LCO   | LCO   | LCO   | LCO   | LCO  | LCO   | LCO   | LCO   | LCO   | LCO   | LCO   | LCO   | LCO   | LCO   |
| 孔中心間隔對孔的最大直徑的倍數              | 4     | 4     | 4     | 4     | 4     | 4     | -    | 4     | -     | 4     | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
| 孔的中心間隔(μm)                   | 2000  | 2000  | 2000  | 1000  | 1000  | 2000  | -    | 2000  | -     | 2000  | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
| 活性物質層的厚度(μm)                 | 200   | 200   | 200   | 200   | 200   | 200   | 200  | 200   | 200   | 200   | 200   | 200   | 200   | 200   | 200   | 200   |
| 孔的深度(μm)                     | 180   | 180   | 180   | 200   | 200   | 180   | -    | 180   | -     | 180   | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
| 孔的深度對活性物質層的厚度的比例(%)          | 90    | 90    | 90    | 100   | 100   | 90    | -    | 90    | -     | 90    | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
| 孔的形成手段                       | 針腳座之針 | 針腳座之針 | 針腳座之針 | 雷射    | 雷射    | 針腳座之針 | -    | 針腳座之針 | -     | 針腳座之針 | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
| 形成於集電體之貫通孔的有無                | 無     | 無     | 無     | 有     | 有     | 無     | 無    | 無     | 無     | 無     | 無     | 無     | 無     | 無     | 無     | 無     |
| 活性物質密度(g/cm <sup>3</sup> )   | 3.45  | 3.53  | 3.7   | 4.0   | 4.2   | 2.7   | 2.7  | 3.05  | 3.05  | 3.3   | 3.3   | 3.45  | 3.53  | 3.7   | 4.0   | 4.2   |
| 活性物質密度對真密度的比例(%)             | 68    | 70    | 73    | 79    | 83    | 53    | 53   | 60    | 60    | 65    | 65    | 68    | 70    | 73    | 79    | 83    |
| 活性物質擔持量(mg/cm <sup>2</sup> ) | 69    | 71    | 74    | 80    | 84    | 54    | 54   | 61    | 61    | 66    | 66    | 69    | 71    | 74    | 80    | 84    |
| 理論放電容量(mAh/cm <sup>2</sup> ) | 10.0  | 10.3  | 10.7  | 11.6  | 12.2  | 7.8   | 7.8  | 8.8   | 8.8   | 9.6   | 9.6   | 10.0  | 10.3  | 10.7  | 11.6  | 12.2  |
| 放電容量(mAh)                    | 170   | 173   | 178   | 182   | 170   | 140   | 134  | 156   | 110   | 164   | 110   | 92    | 85    | 74    | 44    | 28    |

[0174] 此外，在本實施例中形成於活性物質層之孔的最大直徑、孔的中心間隔、孔的深度係藉由雷射顯微鏡(KEYENCE 公司製；製品名：VK-X100)測得。此等值係對 30 個部位分別進行測定，藉由求取其平均值來算出。

[0175] 活性物質密度係根據以下方法算出。首先，將正極切成面積為  $1\text{cm}^2$  的大小，測定其重量與厚度。其後，由切下之正極取出作為集電體的鋁箔，測定取出之鋁箔的重量與厚度。其後，由正極的厚度減去鋁箔的厚度(若活性物質層形成於鋁箔的兩面時則進一步除以 2)，算出活性物質層的厚度。將算出之活性物質層的厚度值乘以切出之集電體的面積，算出活性物質層的體積。

[0176] 接著，將由正極的重量減去鋁箔的重量所得的值乘以製作電極漿料時的重量分率(例如實施例 1 之 LCO 之場合為 0.93)(若活性物質層形成於鋁箔的兩面時則進一步除以 2)，算出活性物質重量。此外，活性物質的重量可藉此測定：將實體電池的正極切成  $1\text{cm}^2$  的大小，由切下之正極的一部分剝離集電體，將包含活性物質的混合材層溶於 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)並進行離心分離，僅分離出活性物質並加以乾燥後，計量其重量。

[0177] 最後，由上述所求得的活性物質重量除以活性物質層的體積來算出活性物質密度。此外，以活性物質重量值除以切下之正極的面積所得的值作為每單位面積的活性物質擔持量。

[0178]

## (2)電化學電池的特性評定方法

測定每單位質量的放電容量來評定電化學電池的特性。放電容量係利用充放電試驗裝置(ASKA ELECTRONIC(股)製；模型：ACD-R1APS)，在溫度  $25\pm 1^{\circ}\text{C}$  測定。所有的實施例及比較例之電化學電池均以此電容作為放電容量：以  $5\text{mA}/\text{cm}^2$  的定電流(CC：Constant Current)、4.2V 的定電壓(CV：Constant Voltage)充電至充電電流值降低至  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$  後，設截止電壓為  $3.0\text{V vs. Li/Li}^+$ ，以  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  的定電流放電時所得者。

[0179]

## (3)電化學電池的評定結果

(3-1)就活性物質層之孔的深度與電化學電池的特性的關係

如表 1 所示，實施例 1~6 之電化學電池，係於正極形成孔的深度對活性物質層的厚度的比例為 5% 以上的孔，與比較例 1 之電化學電池相比每單位面積的放電容量及每單位質量的放電容量均較高。

[0180] 又，在孔的深度對活性物質層的厚度的比例為 67% 以上的範圍，每單位面積的放電容量更高達  $22.8\sim 31.2\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、每單位質量的放電容量更高達  $95\sim 130\text{mAh}/\text{g}$ 。由此可知，就本發明之鋰離子二次電池用正極而言，更佳的是孔的深度對活性物質層的厚度的比例為 67% 以上。

[0181] 實施例 5 之電化學電池係具有貫通活性物質

層，且藉鋁箔形成底部的孔。另一方面，實施例 6 之電化學電池係具有貫通鋁箔與活性物質層的貫通孔。如此，若比較實施例 5 與實施例 6，實施例 5 與實施例 6 有是否對鋁箔形成貫通孔的差異。然而，實施例 5 與實施例 6 之電化學電池的放電容量值卻相等。如此，縱使對鋁箔形成貫通孔，電池性能也不會降低。

[0182]

(3-2)就活性物質層之孔的中心間隔與電化學電池的特性的關係

如表 2 所示，實施例 7~12 之電化學電池係以孔的中心間隔為  $500 \sim 8000 \mu\text{m}$  之間隔於正極形成孔，與比較例 2 之電化學電池相比每單位面積的放電容量及每單位質量的放電容量均較高。

[0183] 尤其是，在孔的中心間隔為  $500 \sim 4000 \mu\text{m}$  的範圍，每單位面積的放電容量更高達  $77.5 \sim 86.4 \text{mAh/cm}^2$ 、每單位質量的放電容量更高達  $114 \sim 127 \text{mAh/g}$ 。由此可知，就本發明之鋰離子二次電池用正極而言，更佳的是孔的中心間隔為  $500 \sim 4000 \mu\text{m}$ 。

[0184]

(3-3)就活性物質層之孔的最大直徑與電化學電池的特性的關係

如表 3 所示，實施例 13~18 之電化學電池係於正極形成有孔的最大直徑為  $5 \sim 2000 \mu\text{m}$  的孔，與比較例 3 之電化學電池相比每單位面積的放電容量及每單位質量的放

電容量均較高。

[0185] 尤其是，在孔的最大直徑為  $500 \sim 2000 \mu\text{m}$  的範圍，每單位面積的放電容量更高達  $10.7 \sim 13.8 \text{mAh/cm}^2$ 、每單位質量的放電容量更高達  $97 \sim 125 \text{mAh/g}$ 。由此可知，就本發明之鋰離子二次電池用正極而言，更佳的是孔的最大直徑為  $500 \sim 2000 \mu\text{m}$ 。

[0186] 此外，實施例 13~15 之正極的集電體形成有貫通孔。然而，如上述(3-1)所說明，放電容量不會因是否在鋁箔有貫通孔而改變。

[0187]

(3-4)就活性物質層之孔的表面形狀與電化學電池的特性的關係

如表 4 所示，實施例 19~22 之電化學電池的每單位面積的放電容量及每單位質量的放電容量係高於比較例 4 之電化學電池。由以上可知，本發明之鋰離子二次電池用正極與形成於活性物質層之孔的表面形狀無關，均可提升放電容量。

[0188]

(3-5)就活性物質的種類與電化學電池的特性的關係

如表 5 所示，實施例 23 之電化學電池與比較例 5 相比，實施例 24 之電化學電池與比較例 6 相比，每單位面積的放電容量及每單位質量的放電容量均較高。又，如上述，使用 LCO、LMO、3 元系正極、及 LNO 任一者作為活性物質的實施例之電化學電池的電容量，比起未於正極

形成孔的各比較例均較高。由以上可知，本發明之鋰離子二次電池用正極，無論使用 LCO、LMN、3 元系正極、LNO、LFP 及 NCA 何者作為活性物質，均可提升放電容量。

[0189]

(3-6)就活性物質層的活性物質密度與電化學電池的特性的關係

將正極之活性物質層的活性物質密度、與使用該正極之電化學電池的放電容量的關係示於表 6。為了在接近實際使用之電池的狀態下加以比較，於此，係示出放電容量值作為每 1 個電化學電池的放電容量。作為活性物質係使用 LCO。如表 6 所示，實施例 25~29 之電化學電池，與比較例 7~17 之電化學電池相比放電容量較高。

[0190] 於此，若比較實施例 25、與僅有未形成孔此點與實施例 25 不同的比較例 13，就實施例 25，藉由形成孔，放電容量提升 78mAh。另一方面，若比較比較例 7、與僅有未形成孔此點與比較例 7 不同的比較例 8，就比較例 7，儘管在正極形成了與實施例 25 相同的孔，與比較例 8 相比放電容量仍僅提升 6mAh。同樣地比較例 9 與比較例 10 相比提升了 46mAh，比較例 11 與比較例 12 相比提升了 54mAh，但若與實施例 25 相比，則放電容量的增加量較小。

[0191] 於比較例 7、8 之場合，正極的活性物質密度低至活性物質之真密度的 53%，其結果，形成大量的空

隙。因此，正極即使未形成孔，仍含有足量的電解液量，位於表面起朝厚度方向之深入位置的活性物質亦可有效地利用。從而，縱使在正極形成孔，可重新有效地利用的活性物質也幾乎不會增加，可推知放電容量的增加量較小。同樣地，比較例 9～12 之正極，由於其活性物質密度對真密度的比例亦較低，且含有足量的電解液，縱使在正極形成孔，也幾乎未有可重新有效地利用的活性物質，可推知放電容量的增加量較小。

[0192] 另一方面，於比較例 13 之場合，由於活性物質密度高達真密度的 68%，正極所含的電解液量不足，就正極而言，無法有效地利用表面起相對於厚度方向位於深入位置的活性物質。因此，如實施例 25，藉由形成孔，電解液也存在於孔中，鋰離子亦可到達表面起相對於厚度方向的深入位置，可有效地利用的活性物質增加，可推知正極的放電容量會增加。此亦可由活性物質密度愈高，藉由形成孔而增加的放電容量愈大來證實。

[0193] 若分別比較比較例 7 與比較例 8、比較例 9 與比較例 10、比較例 11 與比較例 12、實施例 25 與比較例 13、實施例 26 與比較例 14、實施例 27 與比較例 15、實施例 28 與比較例 16、實施例 29 與比較例 17，藉由形成孔，放電容量達約 1.04 倍、約 1.4 倍、約 1.5 倍、約 1.9 倍、約 2.04 倍、約 2.4 倍、約 4 倍、約 6 倍，活性物質密度愈高，放電容量的增加量愈高。

[0194] 如此，在活性物質密度對真密度的比例為 68

～83%的範圍，藉由形成孔，放電容量大幅增加，與比較例 7、9、11 相比，可知藉由形成孔所產生之放電容量的增加量較大。又，活性物質密度對真密度的比例若為 70% 以上，藉由形成孔，放電容量達 2 倍以上，可知放電容量的增加量進一步增加。再者，活性物質密度對真密度的比例若為 73% 以上，可知藉由形成孔所產生之放電容量的增加量與實施例 25、26 相比亦大幅提升。

[0195] 若增加活性物質密度，正極所擔持的活性物質增加，理論放電容量亦增加。然而，使用未形成孔之習知正極的比較例 8、10、12～17 之電化學電池，活性物質密度愈增加，放電容量值愈低。茲認為其原因在於，比較例之電化學電池，藉由增加活性物質密度，雖可增加正極所擔持的活性物質，惟其結果，活性物質層內的空隙減少，電解液量降低使鋰離子無法傳達至位於表面起朝厚度方向之深入位置的活性物質，可有效地利用的活性物質減少之故。

[0196] 相對於此，在正極形成有孔的實施例 25～28 之電化學電池，若增加活性物質的密度，則放電容量增加。其原因在於，實施例之電化學電池，藉由增加活性物質密度，正極所擔持的活性物質增加，同時藉由形成孔，鋰離子亦可傳達至位於表面起朝厚度方向之深入位置的活性物質，可有效地利用的活性物質增加之故。

[0197] 如此，活性物質密度愈高，藉由形成孔可得愈高之效果。如此，在迄今已揭露之習知技術(引例)中尚

未為人所明瞭。當活性物質密度較高時，可含浸電解液之正極的空隙較少，活性物質間的空隙較小。因此，與作為溶劑的碳酸伸乙酯溶合而存在於電解液中的鋰離子便無法通過活性物質間的空隙，在未形成孔的正極中，鋰離子無法傳達至遠離隔離物之部分的活性物質。活性物質密度愈高，活性物質間的空隙愈小，鋰離子愈不容易傳遞。因此，茲認為活性物質密度愈高，放電容量愈會極度下降。

[0198] 另一方面，就形成有孔的正極而言，鋰離子會在存在於該孔內的電解液中移動至遠離隔離物之部分的正極，其後，可朝孔的橫向滲透。因此，在表面起朝厚度方向的深入位置亦可進行鋰離子的授受，可推知為可得高放電容量。活性物質密度愈高，正極可擔持愈多的活性物質，可有效地利用的活性物質亦增加，故可推知放電容量較高。

[0199] 又，本發明之正極，可刪減含浸於正極之電解液的量。例如，實施例 28 之正極的活性物質密度為 79%，其餘的 21%係包括空隙、PVDF、及 AB。此正極的組成為 LCO95wt%、PVDF3wt%、AB2wt%。若斟酌此等數據、與 PVDF 及 AB 的密度，PVDF 及 AB 在正極中所占的體積為約 13%。因此空隙率為約 8%。

[0200] 另一方面，比較例 7 之正極的活性物質密度為 53%。因此，若進行同樣的計算，PVDF 及 AB 所占的體積為約 13%。從而，空隙率為約 34%。

[0201] 亦即，由於正極的空隙中含有電解液，實施

例 28 其空隙率為比較例 7 的約  $1/4$ ，含浸之電解液亦為約  $1/4$ 。如此，透過以高密度具有活性物質，含浸於正極的電解液量可降低至約  $1/4$  以下。從而，本發明之鋰離子二次電池用正極，可降低使用的電解液量，加之，每單位體積的放電容量較高，且可迅速地充放電。

[0202]

(實施例 II)

再者，為了探討正極之活物層的活性物質密度、與使用該正極之電化學電池的放電容量的關係，作為實施例 30～59 係使活性物質密度在真密度的 68～83% 的範圍內變化來製作本發明之正極，並使用該正極來製作與上述同樣的電化學電池。

[0203] 實施例 30～34 係使用 3 元系正極 ( $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ ) 作為活性物質，將形成於正極之活性物質層的孔統一為孔的開口形狀呈星形(5 個頂點)、孔的縱剖面形狀呈 U 字型、孔的最大直徑為  $500\mu\text{m}$ 、孔的中心間隔為  $2000\mu\text{m}$ 、孔的深度為  $120\mu\text{m}$ (孔的深度對活性物質層的厚度的比例為 80%) 的孔。而且為了進行比較，而製作作為比較例 18、20、26 之活性物質密度分別為真密度的 50%、60%、85%，且具有與實施例相同的孔之有孔的正極、作為比較例 19 之活性物質密度與比較例 18 之正極相同的無孔的正極、作為比較例 21 之活性物質密度與比較例 20 之正極相同的無孔的正極、及作為比較例 22～25 之活性物質密度分別與實施例 30～33 之正極相同的無

孔的正極，並製作電化學電池。電化學電池係以與實施例 1 同樣的方法製作。實施例 30~34 及比較例 18~26 之電化學電池係以  $1\text{mA}/\text{cm}^2$  的充電電流、 $4.20\text{V}$  的定電壓充電至充電電流值降低至  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$  後，設截止電壓為  $3.0\text{V vs. Li/Li}^+$  以  $5\text{mA}/\text{cm}^2$  的放電電流放電來測定放電容量。此時在第 1 次的放電中實施  $10\text{mAh}/\text{cm}^2$  的放電。

[0204] 實施例 35~39 係使用 LMO 作為活性物質，將形成於正極之活性物質層的孔統一為孔的開口形狀呈四角形、孔的縱剖面形狀呈五角形、孔的最大直徑為  $1000\mu\text{m}$ 、孔的中心間隔為  $4000\mu\text{m}$ 、孔的深度為  $180\mu\text{m}$  (孔的深度對活性物質層的厚度的比例為 90%) 的孔。而且為了進行比較，而製作作為比較例 27、29、35 之活性物質密度分別為真密度的 50%、60%、85%，且具有與實施例相同的孔之有孔的正極、作為比較例 28 之活性物質密度與比較例 27 之正極相同的無孔的正極、作為比較例 30 之活性物質密度與比較例 29 之正極相同的無孔的正極、及作為比較例 31~34 之活性物質密度分別與實施例 35~38 之正極相同的無孔的正極，並製作電化學電池。電化學電池係以與實施例 1 同樣的方法製作。實施例 35~39 及比較例 27~35 之電化學電池係以  $1\text{mA}/\text{cm}^2$  的充電電流、 $4.35\text{V}$  的定電壓充電至充電電流值降低至  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$  後，設截止電壓為  $3.0\text{V vs. Li/Li}^+$  以  $5\text{mA}/\text{cm}^2$  的放電電流放電來測定放電容量。此時在第 1 次的放電中實施  $10\text{mAh}/\text{cm}^2$  的放電。

[0205] 實施例 40~44 係使用 LNO 作為活性物質，將形成於正極之活性物質層的孔統一為孔的開口形狀呈圓形、孔的縱剖面形狀呈五角形、孔的最大直徑為  $1000\mu\text{m}$ 、孔的中心間隔為  $3000\mu\text{m}$ 、孔的深度為  $143\mu\text{m}$ (孔的深度對活性物質層的厚度的比例為 95%)的孔。而且為了進行比較，而製作作為比較例 36、38、44 之活性物質密度分別為真密度的 50%、60%、85%，且具有與實施例相同的孔之有孔的正極、作為比較例 37 之活性物質密度與比較例 36 之正極相同的無孔的正極、作為比較例 39 之活性物質密度與比較例 38 之正極相同的無孔的正極、及作為比較例 40~43 之活性物質密度分別與實施例 40~43 之正極相同的無孔的正極，並製作電化學電池。電化學電池係以與實施例 1 同樣的方法製作。實施例 40~44 及比較例 36~44 之電化學電池係以  $1\text{mA}/\text{cm}^2$  的充電電流、 $4.40\text{V}$  的定電壓充電至充電電流值降低至  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$  後，設截止電壓為  $3.0\text{V vs. Li/Li}^+$  以  $5\text{mA}/\text{cm}^2$  的放電電流放電來測定放電容量。此時在第 1 次的放電中實施  $5\text{mAh}/\text{cm}^2$  的放電。

[0206] 實施例 45~49 係使用 NCA 作為活性物質，將形成於正極之活性物質層的孔統一為孔的開口形狀呈六角形、孔的縱剖面形狀呈 U 字型、孔的最大直徑為  $800\mu\text{m}$ 、孔的中心間隔為  $2500\mu\text{m}$ 、孔的深度為  $162\mu\text{m}$ (孔的深度對活性物質層的厚度的比例為 90%)的孔。而且為了進行比較，而製作作為比較例之 45、47、53 活性物質

密度分別為真密度的 50%、60%、85%，且具有與實施例相同的孔之有孔的正極、作為比較例 46 之活性物質密度與比較例 45 之正極相同的無孔的正極、作為比較例 48 之活性物質密度與比較例 47 之正極相同的無孔的正極、及作為比較例 49~52 之活性物質密度分別與實施例 45~48 之正極相同的無孔的正極，並製作電化學電池。電化學電池係以與實施例 1 同樣的方法製作。實施例 45~49 及比較例 45~53 之電化學電池係以  $1\text{mA}/\text{cm}^2$  的充電電流、4.40V 的定電壓充電至充電電流值降低至  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$  後，設截止電壓為 3.0V vs. Li/Li<sup>+</sup> 以  $5\text{mA}/\text{cm}^2$  的放電電流放電來測定放電容量。此時在第 1 次的放電中實施  $5\text{mAh}/\text{cm}^2$  的放電。

[0207] 實施例 50~54 係使用 LFP 作為活性物質，將形成於正極之活性物質層的孔統一為孔的開口形狀呈圓形、孔的縱剖面形狀呈四角形、孔的最大直徑為  $100\mu\text{m}$ 、孔的中心間隔為  $1000\mu\text{m}$ 、孔的深度為  $150\mu\text{m}$  (孔的深度對活性物質層的厚度的比例為 100%) 的孔。該孔為亦貫通正極之集電體的貫通孔。而且為了進行比較，而製作作為比較例 54、56、62 之活性物質密度分別為真密度的 50%、60%、85%，且具有與實施例相同的孔之有孔的正極、作為比較例 55 之活性物質密度與比較例 54 之正極相同的無孔的正極、作為比較例 57 之活性物質密度與比較例 56 之正極相同的無孔的正極、及作為比較例 58~61 之活性物質密度分別與實施例 50~53 之正極相同的無孔的正極，

並製作電化學電池。電化學電池係以與實施例 1 同樣的方法製作。實施例 50~54 及比較例 54~62 之電化學電池係以  $1\text{mA}/\text{cm}^2$  的充電電流、 $3.70\text{V}$  的定電壓充電至充電電流值降低至  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$  後，設截止電壓為  $2.5\text{V vs. Li/Li}^+$  以  $5\text{mA}/\text{cm}^2$  的放電電流放電來測定放電容量。此時在第 1 次的放電中實施  $5\text{mAh}/\text{cm}^2$  的放電。

[0208] 實施例 55~59 係使用包含 80wt% 的 LCO、20wt% 的 LFP 的活性物質層作為活性物質，將形成於該活性物質層的孔統一為孔的開口形狀呈圓形、孔的縱剖面形狀呈四角形、孔的最大直徑為  $500\mu\text{m}$ 、孔的中心間隔為  $4000\mu\text{m}$ 、孔的深度為  $190\mu\text{m}$  (孔的深度對活性物質層的厚度的比例為 95%) 的孔。而且為了進行比較，而製作作為比較例 63、65、71 之活性物質密度分別為真密度的 50%、60%、85%，且具有與實施例相同的孔之有孔的正極、作為比較例 64 之活性物質密度與比較例 63 之正極相同的無孔的正極、作為比較例 66 之活性物質密度與比較例 65 之正極相同的無孔的正極、及作為比較例 67~70 之活性物質密度分別與實施例 55~58 之正極相同的無孔的正極，並製作電化學電池。電化學電池係以與實施例 1 同樣的方法製作。實施例 55~59 及比較例 63~71 之電化學電池係以  $1\text{mA}/\text{cm}^2$  的充電電流、 $4.20\text{V}$  的定電壓充電至充電電流值降低至  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$  後，設截止電壓為  $2.5\text{V vs. Li/Li}^+$  以  $5\text{mA}/\text{cm}^2$  的放電電流放電來測定放電容量。此時在第 1 次的放電中實施  $5\text{mAh}/\text{cm}^2$  的放電。

[0209] 將實施例 30~59 之電化學電池的正極的參數及放電容量的測定結果示於表 7、將比較例 18~71 之正極的參數及放電容量的測定結果示於表 8。此外，活性物質利用率(%)係由每單位質量的放電容量除以每單位質量的理論放電容量來算出。

[0210]

[表7]

|       | 活性物質的種類                                                                  | 活性物質<br>密度對<br>真密度的<br>比例(%) | 活性物<br>質密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 活性物質<br>層的厚度<br>(μm) | 活性物質<br>擔持量<br>(mg/cm <sup>2</sup> ) | 理論放電<br>容量<br>(mAh/cm <sup>2</sup> ) | 孔的<br>有無 | 充電<br>電流值<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | 放電<br>電流值<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | 每單位質量<br>的放電容量<br>(mAh/g) | 每單位面積<br>的放電容量<br>(mAh/cm <sup>2</sup> ) | 活性物<br>質利用<br>率(%) |
|-------|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|----------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|------------------------------------------|--------------------|
| 實施例30 | 3元系正極                                                                    | 68                           | 3.12                               | 150                  | 46.8                                 | 7.0                                  | 有        | 1                                  | 5                                  | 140                       | 6.6                                      | 93                 |
| 實施例31 | 3元系正極                                                                    | 70                           | 3.22                               | 150                  | 48.3                                 | 7.2                                  | 有        | 1                                  | 5                                  | 138                       | 6.7                                      | 93                 |
| 實施例32 | 3元系正極                                                                    | 73                           | 3.36                               | 150                  | 50.4                                 | 7.6                                  | 有        | 1                                  | 5                                  | 137                       | 6.9                                      | 91                 |
| 實施例33 | 3元系正極                                                                    | 80                           | 3.68                               | 150                  | 55.2                                 | 8.3                                  | 有        | 1                                  | 5                                  | 133                       | 7.3                                      | 89                 |
| 實施例34 | 3元系正極                                                                    | 83                           | 3.82                               | 150                  | 57.3                                 | 8.6                                  | 有        | 1                                  | 5                                  | 125                       | 7.2                                      | 83                 |
| 實施例35 | LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                         | 68                           | 2.86                               | 200                  | 57.2                                 | 6.29                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 110                       | 6.29                                     | 100                |
| 實施例36 | LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                         | 70                           | 2.94                               | 200                  | 58.8                                 | 6.47                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 109                       | 6.41                                     | 99                 |
| 實施例37 | LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                         | 73                           | 3.07                               | 200                  | 61.3                                 | 6.74                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 108                       | 6.60                                     | 98                 |
| 實施例38 | LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                         | 80                           | 3.36                               | 200                  | 67.2                                 | 7.39                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 103                       | 6.92                                     | 94                 |
| 實施例39 | LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                         | 83                           | 3.49                               | 200                  | 69.8                                 | 7.68                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 97                        | 6.77                                     | 88                 |
| 實施例40 | LiNiO <sub>2</sub>                                                       | 68                           | 3.26                               | 150                  | 48.9                                 | 9.04                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 182                       | 8.90                                     | 98                 |
| 實施例41 | LiNiO <sub>2</sub>                                                       | 70                           | 3.36                               | 150                  | 50.4                                 | 9.32                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 181                       | 9.12                                     | 98                 |
| 實施例42 | LiNiO <sub>2</sub>                                                       | 73                           | 3.50                               | 150                  | 52.5                                 | 9.71                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 179                       | 9.42                                     | 97                 |
| 實施例43 | LiNiO <sub>2</sub>                                                       | 80                           | 3.84                               | 150                  | 57.6                                 | 10.7                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 176                       | 10.1                                     | 95                 |
| 實施例44 | LiNiO <sub>2</sub>                                                       | 83                           | 3.98                               | 150                  | 59.7                                 | 11.0                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 160                       | 9.55                                     | 86                 |
| 實施例45 | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> | 68                           | 3.33                               | 180                  | 59.9                                 | 10.1                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 166                       | 9.94                                     | 99                 |
| 實施例46 | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> | 70                           | 3.43                               | 180                  | 61.7                                 | 10.4                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 165                       | 10.2                                     | 98                 |
| 實施例47 | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> | 73                           | 3.58                               | 180                  | 64.4                                 | 10.8                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 165                       | 10.5                                     | 98                 |
| 實施例48 | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> | 80                           | 3.92                               | 180                  | 70.6                                 | 11.9                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 159                       | 11.2                                     | 95                 |
| 實施例49 | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> | 83                           | 4.06                               | 180                  | 73.1                                 | 12.3                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 151                       | 11.0                                     | 90                 |
| 實施例50 | LiFePO <sub>4</sub>                                                      | 68                           | 2.45                               | 150                  | 36.8                                 | 5.34                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 142                       | 5.23                                     | 98                 |
| 實施例51 | LiFePO <sub>4</sub>                                                      | 70                           | 2.52                               | 150                  | 37.8                                 | 5.48                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 142                       | 5.37                                     | 97                 |
| 實施例52 | LiFePO <sub>4</sub>                                                      | 73                           | 2.63                               | 150                  | 39.4                                 | 5.71                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 141                       | 5.54                                     | 98                 |
| 實施例53 | LiFePO <sub>4</sub>                                                      | 80                           | 2.88                               | 150                  | 43.2                                 | 6.26                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 138                       | 5.96                                     | 95                 |
| 實施例54 | LiFePO <sub>4</sub>                                                      | 83                           | 2.99                               | 150                  | 44.9                                 | 6.51                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 129                       | 5.79                                     | 89                 |
| 實施例55 | LiCoO <sub>2</sub> :80%<br>+LFP:20%                                      | 68                           | 3.24                               | 200                  | 64.8                                 | 9.66                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 147                       | 9.53                                     | 99                 |
| 實施例56 | LiCoO <sub>2</sub> :80%<br>+LFP:20%                                      | 70                           | 3.32                               | 200                  | 66.4                                 | 9.89                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 147                       | 9.74                                     | 99                 |
| 實施例57 | LiCoO <sub>2</sub> :80%<br>+LFP:20%                                      | 73                           | 3.47                               | 200                  | 69.3                                 | 10.3                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 147                       | 10.1                                     | 98                 |
| 實施例58 | LiCoO <sub>2</sub> :80%<br>+LFP:20%                                      | 80                           | 3.81                               | 200                  | 76.2                                 | 11.4                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 140                       | 10.7                                     | 94                 |
| 實施例59 | LiCoO <sub>2</sub> :80%<br>+LFP:20%                                      | 83                           | 3.95                               | 200                  | 79                                   | 11.8                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 137                       | 10.8                                     | 92                 |

[0211]

[表8]

|       | 活性物質的種類                                                                | 活性物質<br>密度對<br>真密度的<br>比例(%) | 活性物質<br>密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 活性物質<br>層的厚度<br>(μm) | 活性物質<br>擔持量<br>(mg/cm <sup>2</sup> ) | 理論放電<br>容量<br>(mAh/cm <sup>2</sup> ) | 孔的<br>有無 | 充電<br>電流值<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | 放電<br>電流值<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | 每單位質量<br>的放電容量<br>(mAh/g) | 每單位面積<br>的放電容量<br>(mAh/cm <sup>2</sup> ) | 活性物<br>質利用<br>率(%) |
|-------|------------------------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|----------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|------------------------------------------|--------------------|
| 比較例18 | 3元系正極                                                                  | 50                           | 2.3                                | 150                  | 34.5                                 | 5.2                                  | 有        | 1                                  | 5                                  | 150                       | 5.2                                      | 100                |
| 比較例19 | 3元系正極                                                                  | 50                           | 2.3                                | 150                  | 34.5                                 | 5.2                                  | 無        | 1                                  | 5                                  | 150                       | 5.2                                      | 100                |
| 比較例20 | 3元系正極                                                                  | 60                           | 2.76                               | 150                  | 41.4                                 | 6.2                                  | 有        | 1                                  | 5                                  | 150                       | 6.2                                      | 100                |
| 比較例21 | 3元系正極                                                                  | 60                           | 2.76                               | 150                  | 41.4                                 | 6.2                                  | 無        | 1                                  | 5                                  | 141                       | 5.8                                      | 94                 |
| 比較例22 | 3元系正極                                                                  | 68                           | 3.12                               | 150                  | 46.8                                 | 7.0                                  | 無        | 1                                  | 5                                  | 105                       | 4.9                                      | 70                 |
| 比較例23 | 3元系正極                                                                  | 70                           | 3.22                               | 150                  | 48.3                                 | 7.2                                  | 無        | 1                                  | 5                                  | 102                       | 4.9                                      | 68                 |
| 比較例24 | 3元系正極                                                                  | 73                           | 3.36                               | 150                  | 50.4                                 | 7.6                                  | 無        | 1                                  | 5                                  | 98                        | 4.9                                      | 65                 |
| 比較例25 | 3元系正極                                                                  | 80                           | 3.68                               | 150                  | 55.2                                 | 8.3                                  | 無        | 1                                  | 5                                  | 87                        | 4.8                                      | 58                 |
| 比較例26 | 3元系正極                                                                  | 85                           | 3.91                               | 150                  | 58.7                                 | 8.8                                  | 有        | 1                                  | 5                                  | 99                        | 5.8                                      | 66                 |
| 比較例27 | LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                       | 50                           | 2.1                                | 200                  | 42                                   | 4.62                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 110                       | 4.62                                     | 100                |
| 比較例28 | LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                       | 50                           | 2.1                                | 200                  | 42                                   | 4.62                                 | 無        | 1                                  | 5                                  | 110                       | 4.62                                     | 100                |
| 比較例29 | LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                       | 60                           | 2.52                               | 200                  | 50.4                                 | 5.54                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 110                       | 5.54                                     | 100                |
| 比較例30 | LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                       | 60                           | 2.52                               | 200                  | 50.4                                 | 5.54                                 | 無        | 1                                  | 5                                  | 104                       | 5.24                                     | 95                 |
| 比較例31 | LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                       | 68                           | 2.86                               | 200                  | 57.2                                 | 6.29                                 | 無        | 1                                  | 5                                  | 89                        | 5.09                                     | 81                 |
| 比較例32 | LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                       | 70                           | 2.94                               | 200                  | 58.8                                 | 6.47                                 | 無        | 1                                  | 5                                  | 85                        | 4.98                                     | 77                 |
| 比較例33 | LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                       | 73                           | 3.07                               | 200                  | 61.3                                 | 6.74                                 | 無        | 1                                  | 5                                  | 77                        | 4.72                                     | 70                 |
| 比較例34 | LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                       | 80                           | 3.36                               | 200                  | 67.2                                 | 7.39                                 | 無        | 1                                  | 5                                  | 62                        | 4.17                                     | 56                 |
| 比較例35 | LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                       | 85                           | 3.57                               | 200                  | 71.4                                 | 7.85                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 71                        | 5.07                                     | 65                 |
| 比較例36 | LiNiO <sub>2</sub>                                                     | 50                           | 2.4                                | 150                  | 36                                   | 6.66                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 185                       | 6.66                                     | 100                |
| 比較例37 | LiNiO <sub>2</sub>                                                     | 50                           | 2.4                                | 150                  | 36                                   | 6.66                                 | 無        | 1                                  | 5                                  | 185                       | 6.66                                     | 100                |
| 比較例38 | LiNiO <sub>2</sub>                                                     | 60                           | 2.88                               | 150                  | 43.2                                 | 7.99                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 185                       | 7.99                                     | 100                |
| 比較例39 | LiNiO <sub>2</sub>                                                     | 60                           | 2.88                               | 150                  | 43.2                                 | 7.99                                 | 無        | 1                                  | 5                                  | 178                       | 7.69                                     | 96                 |
| 比較例40 | LiNiO <sub>2</sub>                                                     | 68                           | 3.26                               | 150                  | 48.9                                 | 9.04                                 | 無        | 1                                  | 5                                  | 147                       | 7.19                                     | 79                 |
| 比較例41 | LiNiO <sub>2</sub>                                                     | 70                           | 3.36                               | 150                  | 50.4                                 | 9.32                                 | 無        | 1                                  | 5                                  | 140                       | 7.08                                     | 76                 |
| 比較例42 | LiNiO <sub>2</sub>                                                     | 73                           | 3.50                               | 150                  | 52.5                                 | 9.71                                 | 無        | 1                                  | 5                                  | 122                       | 6.41                                     | 66                 |
| 比較例43 | LiNiO <sub>2</sub>                                                     | 80                           | 3.84                               | 150                  | 57.6                                 | 10.7                                 | 無        | 1                                  | 5                                  | 106                       | 6.10                                     | 57                 |
| 比較例44 | LiNiO <sub>2</sub>                                                     | 85                           | 4.08                               | 150                  | 61.2                                 | 11.3                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 132                       | 8.08                                     | 71                 |
| 比較例45 | Li <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> | 50                           | 2.45                               | 180                  | 44.1                                 | 7.41                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 168                       | 7.41                                     | 100                |
| 比較例46 | Li <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> | 50                           | 2.45                               | 180                  | 44.1                                 | 7.41                                 | 無        | 1                                  | 5                                  | 168                       | 7.41                                     | 100                |
| 比較例47 | Li <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> | 60                           | 2.94                               | 180                  | 52.9                                 | 8.89                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 168                       | 8.89                                     | 100                |
| 比較例48 | Li <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> | 60                           | 2.94                               | 180                  | 52.9                                 | 8.89                                 | 無        | 1                                  | 5                                  | 153                       | 8.09                                     | 91                 |
| 比較例49 | Li <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> | 68                           | 3.33                               | 180                  | 59.9                                 | 10.1                                 | 無        | 1                                  | 5                                  | 137                       | 8.21                                     | 81                 |
| 比較例50 | Li <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> | 70                           | 3.43                               | 180                  | 61.7                                 | 10.4                                 | 無        | 1                                  | 5                                  | 129                       | 8.01                                     | 77                 |
| 比較例51 | Li <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> | 73                           | 3.58                               | 180                  | 64.4                                 | 10.8                                 | 無        | 1                                  | 5                                  | 114                       | 7.34                                     | 68                 |
| 比較例52 | Li <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> | 80                           | 3.92                               | 180                  | 70.6                                 | 11.9                                 | 無        | 1                                  | 5                                  | 98                        | 6.92                                     | 58                 |
| 比較例53 | Li <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> | 85                           | 4.16                               | 180                  | 74.9                                 | 12.6                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 122                       | 9.14                                     | 73                 |
| 比較例54 | LiFePO <sub>4</sub>                                                    | 50                           | 1.8                                | 150                  | 27                                   | 3.91                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 145                       | 3.91                                     | 100                |
| 比較例55 | LiFePO <sub>4</sub>                                                    | 50                           | 1.8                                | 150                  | 27                                   | 3.91                                 | 無        | 1                                  | 5                                  | 145                       | 3.91                                     | 100                |
| 比較例56 | LiFePO <sub>4</sub>                                                    | 60                           | 2.16                               | 150                  | 32.4                                 | 4.70                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 145                       | 4.70                                     | 100                |
| 比較例57 | LiFePO <sub>4</sub>                                                    | 60                           | 2.16                               | 150                  | 32.4                                 | 4.70                                 | 無        | 1                                  | 5                                  | 133                       | 4.31                                     | 92                 |
| 比較例58 | LiFePO <sub>4</sub>                                                    | 68                           | 2.45                               | 150                  | 36.8                                 | 5.34                                 | 無        | 1                                  | 5                                  | 111                       | 4.08                                     | 77                 |
| 比較例59 | LiFePO <sub>3</sub>                                                    | 70                           | 2.52                               | 150                  | 37.8                                 | 5.48                                 | 無        | 1                                  | 5                                  | 107                       | 4.05                                     | 74                 |
| 比較例60 | LiFePO <sub>3</sub>                                                    | 73                           | 2.63                               | 150                  | 39.4                                 | 5.71                                 | 無        | 1                                  | 5                                  | 101                       | 4.03                                     | 70                 |
| 比較例61 | LiFePO <sub>4</sub>                                                    | 80                           | 2.88                               | 150                  | 43.2                                 | 6.26                                 | 無        | 1                                  | 5                                  | 87                        | 3.76                                     | 60                 |
| 比較例62 | LiFePO <sub>4</sub>                                                    | 85                           | 3.06                               | 150                  | 45.9                                 | 6.66                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 105                       | 4.82                                     | 72                 |
| 比較例63 | LiCoO <sub>2</sub> :80%<br>+LFP:20%                                    | 50                           | 2.38                               | 200                  | 47.8                                 | 7.09                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 149                       | 7.09                                     | 100                |
| 比較例64 | LiCoO <sub>2</sub> :80%<br>+LFP:20%                                    | 50                           | 2.38                               | 200                  | 47.6                                 | 7.09                                 | 無        | 1                                  | 5                                  | 149                       | 7.09                                     | 100                |
| 比較例65 | LiCoO <sub>2</sub> :80%<br>+LFP:20%                                    | 60                           | 2.85                               | 200                  | 57                                   | 8.49                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 149                       | 8.49                                     | 100                |
| 比較例66 | LiCoO <sub>2</sub> :80%<br>+LFP:20%                                    | 60                           | 2.85                               | 200                  | 57                                   | 8.49                                 | 無        | 1                                  | 5                                  | 136                       | 7.75                                     | 91                 |
| 比較例67 | LiCoO <sub>2</sub> :80%<br>+LFP:20%                                    | 68                           | 3.24                               | 200                  | 64.8                                 | 9.66                                 | 無        | 1                                  | 5                                  | 115                       | 7.45                                     | 77                 |
| 比較例68 | LiCoO <sub>2</sub> :80%<br>+LFP:21%                                    | 70                           | 3.32                               | 200                  | 66.4                                 | 9.89                                 | 無        | 1                                  | 5                                  | 111                       | 7.41                                     | 75                 |
| 比較例69 | LiCoO <sub>2</sub> :80%<br>+LFP:22%                                    | 73                           | 3.47                               | 200                  | 69.3                                 | 10.3                                 | 無        | 1                                  | 5                                  | 106                       | 7.31                                     | 71                 |
| 比較例70 | LiCoO <sub>2</sub> :80%<br>+LFP:20%                                    | 80                           | 3.81                               | 200                  | 76.2                                 | 11.4                                 | 無        | 1                                  | 5                                  | 96                        | 7.32                                     | 64                 |
| 比較例71 | LiCoO <sub>2</sub> :80%<br>+LFP:20%                                    | 85                           | 4.05                               | 200                  | 81                                   | 12.1                                 | 有        | 1                                  | 5                                  | 114                       | 9.23                                     | 77                 |

[0212] 分別比較：具有在擔持 3 元系正極作為活性物質的活性物質層形成有孔之正極的實施例及比較例、及具有以與此等相同之活性物質密度擔持相同的活性物質之無孔的正極的比較例。具有活性物質密度對真密度的比例為 50%、60%，且形成有孔的活性物質層之正極的電化學電池，與具有活性物質密度對真密度的比例相同且未形成有孔的活性物質層之正極的電化學電池相比，每單位質量的放電容量為約 1.00 倍、約 1.06 倍，縱使在活性物質層形成孔亦幾乎未增加。相對於此，具有活性物質密度對真密度的比例為 68%且形成有孔的活性物質層之正極的電化學電池，與具有活性物質密度對真密度的比例相同且未形成有孔的活性物質層之正極的電化學電池相比，藉由形成孔，每單位質量的放電容量達約 1.33 倍。活性物質密度對真密度的比例若為 68%以上，藉由形成孔所產生之每單位質量的放電容量的增加量則會大幅增加。

[0213] 在具有活性物質密度對真密度的比例為 50%、60%的活性物質層之正極的電化學電池中，縱未形成孔仍可有效地利用活性物質層所擔持的活性物質，藉由形成孔而起初可有效地利用的活性物質較少，因此，茲認為縱使形成孔，每單位質量的放電容量也幾乎不會增加。

[0214] 另一方面，在具有活性物質密度對真密度的比例為 68%且形成有孔的活性物質層之正極的電化學電池中，藉由形成孔而起初可有效地利用的活性物質較多，因此，茲認為藉由在活性物質層形成孔，每單位質量的放電

容量會大幅增加。

[0215] 再者，具有形成有孔的活性物質層之正極的電化學電池之每單位質量的放電容量，在活性物質密度對真密度的比例為 70%時為約 1.35 倍，在活性物質密度對真密度的比例為 73%時為約 1.40 倍，在活性物質密度對真密度的比例為 80%時為約 1.53 倍，活性物質密度對真密度的比例愈高則愈增加。

[0216] 若分別比較：具有在擔持 LMO 作為活性物質的活性物質層形成有孔的活性物質層之正極的電化學電池、及具有以與此等相同之活性物質密度擔持相同的活性物質之無孔的活性物質層之正極的電化學電池，活性物質密度對真密度的比例為 50%、60%、68%、70%、73%、80%之正極的電化學電池，藉由形成孔，每單位質量的放電容量達約 1.00 倍、約 1.05 倍、約 1.24 倍、約 1.29 倍、約 1.40 倍、約 1.66 倍，顯示出與使用 3 元系正極作為活性物質之場合同樣的傾向。

[0217] 若分別比較：具有在擔持 LNO 作為活性物質的活性物質層形成有孔的活性物質層之正極的電化學電池、及具有以與此等相同之活性物質密度擔持相同的活性物質之無孔的活性物質層之正極的電化學電池，活性物質密度對真密度的比例為 50%、60%、68%、70%、73%、80%之正極的電化學電池，藉由形成孔，每單位質量的放電容量達約 1.00 倍、約 1.04 倍、約 1.24 倍、約 1.29 倍、約 1.47 倍、約 1.66 倍，顯示出與使用 3 元系正極作

為活性物質之場合同樣的傾向。

[0218] 若分別比較：具有在擔持 NCA 作為活性物質的活性物質層形成有孔的活性物質層之正極的電化學電池、及具有以與此等相同之活性物質密度擔持相同的活性物質之無孔的活性物質層之正極的電化學電池，活性物質密度對真密度的比例為 50%、60%、68%、70%、73%、80%之正極的電化學電池，藉由形成孔，每單位質量的放電容量達約 1.00 倍、約 1.05 倍、約 1.21 倍、約 1.28 倍、約 1.45 倍、約 1.62 倍，顯示出與使用 3 元系正極作為活性物質之場合同樣的傾向。

[0219] 若分別比較：具有在擔持 LFP 作為活性物質的活性物質層形成有孔的活性物質層之正極的電化學電池、及具有以與此等相同之活性物質密度擔持相同的活性物質之無孔的活性物質層之正極的電化學電池，活性物質密度對真密度的比例為 50%、60%、68%、70%、73%、80%之正極的電化學電池，藉由形成孔，每單位質量的放電容量達約 1.00 倍、約 1.09 倍、約 1.28 倍、約 1.33 倍、約 1.40 倍、約 1.59 倍，顯示出與使用 3 元系正極作為活性物質之場合同樣的傾向。

[0220] 若分別比較：具有在擔持 LCO 與 LFP 之混合物作為活性物質的活性物質層形成有孔的活性物質層之正極的電化學電池、及具有以與此等相同之活性物質密度擔持相同的活性物質之無孔的活性物質層之正極的電化學電池，活性物質密度對真密度的比例為 50%、60%、68%、

70%、73%、80%之正極的電化學電池，藉由形成孔，每單位質量的放電容量達約 1.00 倍、約 1.10 倍、約 1.28 倍、約 1.32 倍、約 1.39 倍、約 1.46 倍，顯示出與使用 3 元系正極作為活性物質之場合同樣的傾向。

[0221] 如此，與活性物質無關，活性物質密度對真密度的比例若為 68%以上則藉由在正極的活性物質層形成孔，電化學電池其每單位質量的放電容量即大幅增加，若為 70%以上，每單位質量的放電容量增加約 30%以上，若為 73%以上則每單位質量的放電容量增加約 40%以上，可知活性物質密度對真密度的比例愈大，每單位質量的放電容量的增加量愈多。

[0222] 茲比較：具有擔持 3 元系正極作為活性物質且形成有孔的活性物質層，而且活性物質密度對真密度的比例為 80%的實施例 33、活性物質密度對真密度的比例為 83%的實施例 34、及活性物質密度對真密度的比例為真密度的 85%的比較例 26。活性物質密度對真密度的比例若由 80%增加至 83%，則每單位質量的放電容量約減少 3%。另一方面，活性物質密度對真密度的比例若由 83%增加至 85%，則每單位質量的放電容量約減少 26%，大幅地減少。此傾向在使用其他之活性物質的電化學電池中亦同樣可見。比較例 26 之正極由於活性物質密度極高，存在於活性物質層的空隙較少，而且其大小亦較小。因此，比較例 26 之正極，由於存在於正極內部的電解液的量較少，且存在於活性物質間的空隙較小，故可推知鋰離子的

移動阻力極大。因此，即使在活性物質層形成孔，仍僅可利用向孔的內部空間露出之部分的活性物質，至於活性物質層內部的活性物質則無法有效地利用，故可推知每單位質量的放電容量值會大幅下降。如此，活性物質密度對真密度的比例若大於 83%，縱使提高活性物質密度且增加活性物質的擔持量，即使形成孔，無法有效地利用的活性物質仍偏多，每單位質量的放電容量急遽下降，結果導致電池的容量大幅減少。

[0223] 由以上所述，本發明之鋰離子二次電池用正極，其活性物質之活性物質密度對真密度的比例若為 68～83%，藉由形成孔，可有效地利用未形成孔時無法有效地利用的活性物質。尤其是，活性物質之活性物質密度對真密度的比例較佳為 70～83%，更佳為 73～83%。

[0224]

(實施例 III)

為了探討活性物質層的厚度與電化學電池的放電容量的關係，作為實施例 60～63 係使活性物質層的厚度在 150～1000 $\mu\text{m}$  的範圍內變化來製作本發明之正極，並使用該正極來製作電化學電池。實施例 60～63 係使用以真密度的 68%的活性物質密度包含 LCO 的活性物質層作為活性物質，將形成於該活性物質層的孔統一為孔的開口形狀呈圓形、孔的縱剖面形狀呈三角形、孔的最大直徑為 1000 $\mu\text{m}$ 、孔的中心間隔為 3000 $\mu\text{m}$ 、孔的深度對活性物質層的厚度的比例為 90%的孔。而且為了進行比較，而作成

作為比較例 72、74、80 之除活性物質層的厚度分別為 50、100、1200 $\mu\text{m}$  以外均與實施例相同的正極，且製作作為比較例 73、75～79、81 之除未形成孔以外均與實施例 60～63、比較例 72、74、80 相同的正極，並分別製作電化學電池。電化學電池係以與實施例 1 同樣的方法製作。此等電化學電池的放電容量係以 1mA/cm<sup>2</sup> 的充電電流、4.2V vs. Li/Li<sup>+</sup> 的定電壓充電至充電電流值降低至 0.1mA/cm<sup>2</sup> 後，設截止電壓為 3.0V vs. Li/Li<sup>+</sup> 以 5mA/cm<sup>2</sup> 的放電電流放電來測定。將製作之實施例及比較例的正極的參數與測得的放電容量值示於表 9。

[0225]

[表9]

|       | 活性物質的種類 | 活性物質密度對真密度的比例(%) | 活性物質密度(g/cm <sup>3</sup> ) | 活性物質層的厚度(μm) | 活性物質擔持量(mg/cm <sup>2</sup> ) | 理論放電容量(mAh/cm <sup>2</sup> ) | 孔的有無 | 孔的深度(μm) | 孔的深度對活性物質層厚度的比例(%) | 充電電流值(mA/cm <sup>2</sup> ) | 放電電流值(mA/cm <sup>2</sup> ) | 每單位質量的放電容量(mAh/g) | 每單位面積的放電容量(mAh/cm <sup>2</sup> ) | 活性物質利用率(%) |
|-------|---------|------------------|----------------------------|--------------|------------------------------|------------------------------|------|----------|--------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------|----------------------------------|------------|
| 實施例60 | LCO     | 68               | 3.45                       | 150          | 51.8                         | 17.5                         | 有    | 135      | 90                 | 1                          | 5                          | 132               | 6.8                              | 91         |
| 實施例61 | LCO     | 68               | 3.45                       | 200          | 69.0                         | 10.0                         | 有    | 180      | 90                 | 1                          | 5                          | 128               | 8.8                              | 88         |
| 實施例62 | LCO     | 68               | 3.45                       | 500          | 172.0                        | 25.0                         | 有    | 450      | 90                 | 1                          | 5                          | 110               | 19.0                             | 75         |
| 實施例63 | LCO     | 68               | 3.45                       | 1000         | 345.0                        | 50.0                         | 有    | 900      | 90                 | 1                          | 5                          | 86                | 30.0                             | 59         |
| 比較例72 | LCO     | 68               | 3.45                       | 50           | 17.2                         | 2.5                          | 有    | 45       | 90                 | 1                          | 5                          | 141               | 2.4                              | 97         |
| 比較例73 | LCO     | 68               | 3.45                       | 50           | 17.2                         | 2.5                          | 無    | -        | -                  | 1                          | 5                          | 132               | 2.3                              | 91         |
| 比較例74 | LCO     | 68               | 3.45                       | 100          | 34.5                         | 5.0                          | 有    | 90       | 90                 | 1                          | 5                          | 136               | 4.7                              | 93         |
| 比較例75 | LCO     | 68               | 3.45                       | 100          | 34.5                         | 5.0                          | 無    | -        | -                  | 1                          | 5                          | 98                | 3.4                              | 67         |
| 比較例76 | LCO     | 68               | 3.45                       | 150          | 51.8                         | 17.5                         | 無    | -        | -                  | 1                          | 5                          | 91                | 4.7                              | 62         |
| 比較例77 | LCO     | 68               | 3.45                       | 200          | 69.0                         | 10.0                         | 無    | -        | -                  | 1                          | 5                          | 87                | 6.0                              | 60         |
| 比較例78 | LCO     | 68               | 3.45                       | 500          | 172.0                        | 25.0                         | 無    | -        | -                  | 1                          | 5                          | 68                | 12.0                             | 47         |
| 比較例79 | LCO     | 68               | 3.45                       | 1000         | 345.0                        | 50.0                         | 無    | -        | -                  | 1                          | 5                          | 25                | 8.6                              | 36         |
| 比較例80 | LCO     | 68               | 3.45                       | 1200         | 414.0                        | 60.0                         | 有    | 1080     | 90                 | 1                          | 5                          | 65                | 27.0                             | 45         |
| 比較例81 | LCO     | 68               | 3.45                       | 1200         | 414.0                        | 60.0                         | 無    | -        | -                  | 1                          | 5                          | 21                | 8.7                              | 35         |

[0226] 實施例 60~63 之電化學電池，與具有活性物質層的厚度與各實施例相同之無孔的正極的比較例 76~79 之電化學電池分別相比較，每單位質量的放電容量、每單位面積的放電容量均較高，藉由形成孔，可知放電容量增加。

[0227] 以活性物質層的厚度相同的電化學電池彼此分別比較具有形成有孔之活性物質層的各電化學電池、與具有未形成孔之活性物質層的各電化學電池。具有形成有孔，且厚度為  $50\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 、 $150\mu\text{m}$ 、 $200\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $1000\mu\text{m}$ 、 $1200\mu\text{m}$  的活性物質層之正極的電化學電池，藉由形成孔，每單位質量的放電容量各達約 1.07 倍、約 1.39 倍、約 1.45 倍、約 1.47 倍、約 1.62 倍、約 3.44 倍、約 3.10 倍。

[0228] 例如具有如厚度為  $50\mu\text{m}$  的活性物質層之較薄的活性物質層之正極的電化學電池，藉由在活性物質層形成孔所產生之放電容量的增加量較小。當活性物質層的厚度較薄時，電解液中的鋰離子亦容易傳達至活性物質層內部的活性物質，可推知縱未形成孔仍可有效地利用大量的活性物質。因此，活性物質層的厚度較薄的正極，藉由在活性物質層形成孔而能夠重新利用的活性物質較少，可推知放電容量的增加亦較小。

[0229] 相對於此，活性物質層的厚度若為  $150\mu\text{m}$  以上，藉由在活性物質層形成孔，每單位質量的放電容量大幅增加至約 50% 以上，活性物質層的厚度若為  $500\mu\text{m}$  以

上，則每單位質量的放電容量進一步增加至約 60%以上。活性物質層較厚時每單位質量的放電容量的增加量較多。

[0230] 活性物質層較厚，且未形成孔之正極的電化學電池，由於鋰離子在活性物質層的空隙中長距離移動，因此鋰離子的移動阻力較高。再者，由於該電化學電池較厚，無法有效地利用活性物質層的表面起朝厚度方向之深入位置的活性物質，可推知每單位質量的放電容量特別小。

[0231] 此種正極的電化學電池，若於活性物質層形成孔，則鋰離子會優先通過存在於孔內的電解液中，鋰離子的移動變得更順暢而使移動阻力下降，而且，位於活性物質層的表面起朝厚度方向的深入位置且未形成孔時則無法利用的活性物質亦可有效地利用，故可推知每單位質量的放電容量會增加。

[0232] 若比較具有厚度為  $1000\mu\text{m}$  且形成有孔的活性物質層之正極的電化學電池、與具有厚度為  $1200\mu\text{m}$  且形成有孔的活性物質層之正極的電化學電池，具有厚度為  $1200\mu\text{m}$  的活性物質層之正極的電化學電池，比起具有厚度為  $1000\mu\text{m}$  的活性物質層之正極的電化學電池儘管活性物質層的厚度增加而活性物質的擔持量增加，每單位質量的放電容量仍大幅下降，每單位面積的放電容量亦些微下降。

[0233] 又，具有厚度為  $1200\mu\text{m}$  的活性物質層之正極的電化學電池，其藉由形成孔所產生之每單位質量的放電

容量的增加量，與具有厚度為  $1000\mu\text{m}$  的活性物質層之正極的電化學電池相比亦下降。

[0234] 具有厚度為  $1200\mu\text{m}$  的活性物質層之正極的電化學電池其活性物質層較厚。若增厚活性物質層，鋰離子即使在容納於活性物質層的孔內的電解液中移動，鋰離子的移動距離亦會增長。因此，具有厚度為  $1200\mu\text{m}$  的活性物質層之正極的電化學電池，與具有厚度為  $1000\mu\text{m}$  的活性物質層之正極的電化學電池相比，無法有效地進行電池反應，致每單位質量的放電容量大幅減少，且每單位面積的放電容量亦下降，可推知藉由形成孔所產生之每單位質量的放電容量的增加量亦下降。

[0235] 由以上所述，本發明之鋰離子二次電池用正極，只要其活性物質層的厚度為  $150\sim 1000\mu\text{m}$ ，則藉由形成孔，可有效地利用未形成孔時無法有效地利用的活性物質，使放電容量增加。尤其是，活性物質層的厚度更佳為  $500\sim 1000\mu\text{m}$ 。

## 【符號說明】

[0236]

- 1：鋰離子二次電池
- 2：鋰離子二次電池用正極
- 3：負極
- 4：隔離物
- 5、10：集電體

6、11：活性物質層

7、12：孔

8：底部

9、13：開口

## 申請專利範圍

- 1.一種鋰離子二次電池用正極，其特徵為：  
具備集電體、及形成於前述集電體之表面的活性物質層，  
前述活性物質層係  
在其表面形成有複數之孔，  
活性物質密度為前述活性物質層所含之活性物質之真密度的 68～83%，  
厚度為 150～1000 $\mu\text{m}$ 。
- 2.如請求項 1 之鋰離子二次電池用正極，其中前述活性物質層係包含  $\text{LiCoO}_2$  作為前述活性物質，前述活性物質密度為 3.45～4.19 $\text{g/cm}^3$ 。
- 3.如請求項 1 之鋰離子二次電池用正極，其中前述活性物質層係包含  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ (惟， $0 < x < 1.0$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 1.0$ 、 $x + y + z = 1.0$ )作為前述活性物質，前述活性物質密度為 3.12～3.81 $\text{g/cm}^3$ 。
- 4.如請求項 1 之鋰離子二次電池用正極，其中前述活性物質層係包含  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  作為前述活性物質，前述活性物質密度為 2.86～3.48 $\text{g/cm}^3$ 。
- 5.如請求項 1 之鋰離子二次電池用正極，其中前述活性物質層係包含  $\text{LiNiO}_2$  作為前述活性物質，前述活性物質密度為 3.26～3.98 $\text{g/cm}^3$ 。
- 6.如請求項 1 之鋰離子二次電池用正極，其中前述活性物質層係包含  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  作為前述活性物質，

前述活性物質密度為  $3.33 \sim 4.06 \text{ g/cm}^3$ 。

7.如請求項 1 之鋰離子二次電池用正極，其中前述活性物質層係包含  $\text{LiFePO}_4$  作為前述活性物質，前述活性物質密度為  $2.45 \sim 2.98 \text{ g/cm}^3$ 。

8.如請求項 1 之鋰離子二次電池用正極，其中前述活性物質層係包含由  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$  (惟， $0 < x < 1.0$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 1.0$ 、 $x + y + z = 1.0$ )、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、及  $\text{LiFePO}_4$  中選出的 2 種以上作為前述活性物質，前述活性物質密度係超過  $2.45 \text{ g/cm}^3$  且未達  $4.19 \text{ g/cm}^3$ 。

9.如請求項 1～8 中任一項之鋰離子二次電池用正極，其中前述活性物質層係包含 0.5～10wt%的導電助劑、0.5～10wt%的黏結劑。

10.如請求項 1～9 中任一項之鋰離子二次電池用正極，其中前述複數之孔的最大直徑為  $5 \sim 2000 \mu\text{m}$ 。

11.如請求項 1～10 中任一項之鋰離子二次電池用正極，其中前述複數之孔的中心間隔為  $500 \sim 8000 \mu\text{m}$ 。

12.如請求項 1～11 中任一項之鋰離子二次電池用正極，其中前述複數之孔之開口的形狀為選自圓形、三角形、四角形或五角形以上之多角形的 1 種以上。

13.如請求項 1～12 中任一項之鋰離子二次電池用正極，其中前述複數之孔的深度為前述集電體的厚度的 5% 以上。

14.如請求項 1～13 中任一項之鋰離子二次電池用正

極，其中前述複數之孔係具有以前述集電體形成的底部。

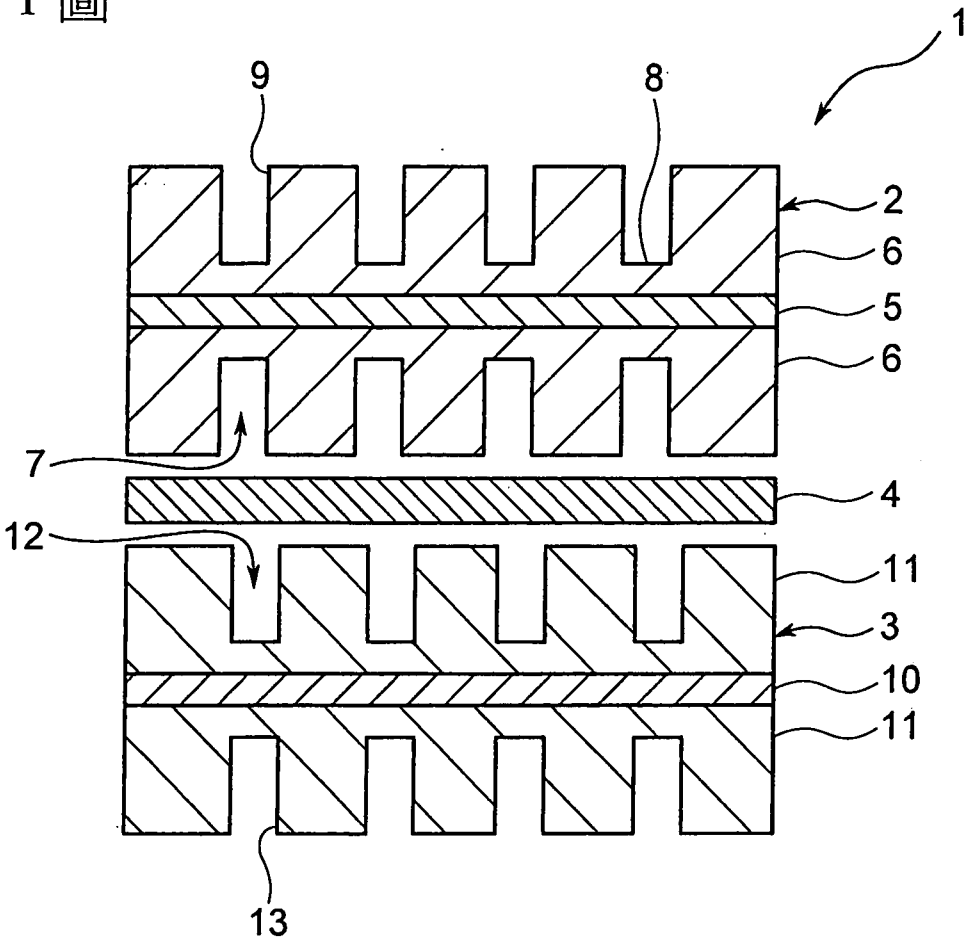
15.如請求項 1～13 中任一項之鋰離子二次電池用正極，其中在前述集電體的兩面形成有前述活性物質層，前述複數之孔係在一前述活性物質層的表面形成開口，貫通該活性物質層與前述集電體，藉另一前述活性物質層形成底部。

16.如請求項 15 之鋰離子二次電池用正極，其中前述複數之孔係包含在前述另一活性物質層的表面形成開口，貫通該活性物質層與前述集電體，藉前述一活性物質層形成底部的孔，在前述一活性物質層的表面形成開口的孔與在前述另一活性物質層的表面形成開口的孔係交互地形成。

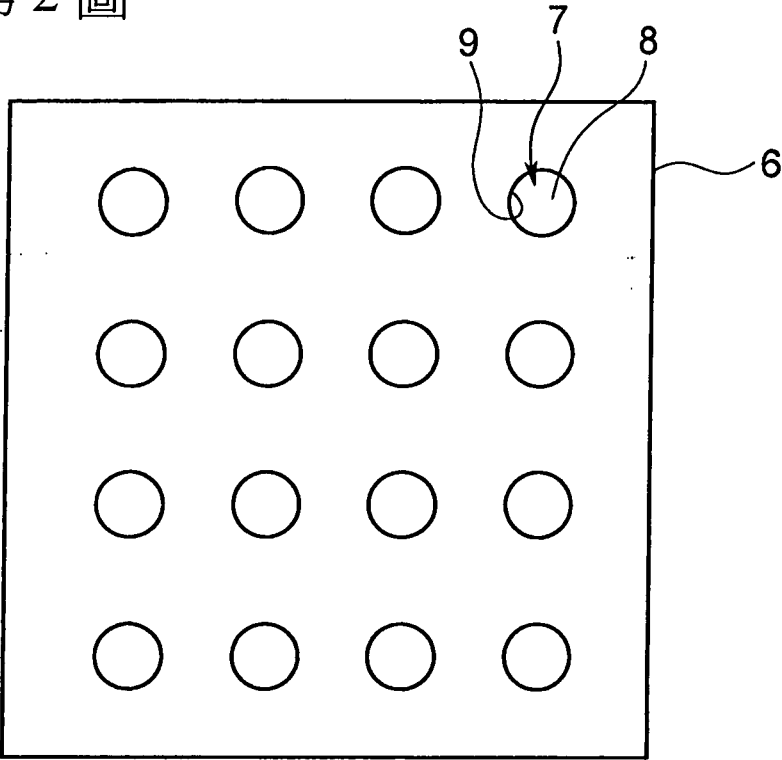
17.一種鋰離子二次電池，其特徵為具備如請求項 1～16 中任一項之鋰離子二次電池用正極。

圖式

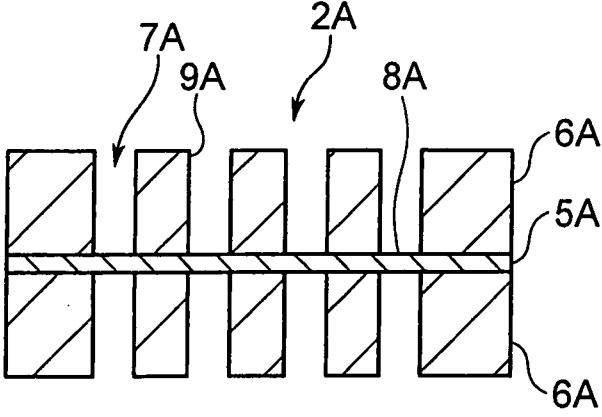
第 1 圖



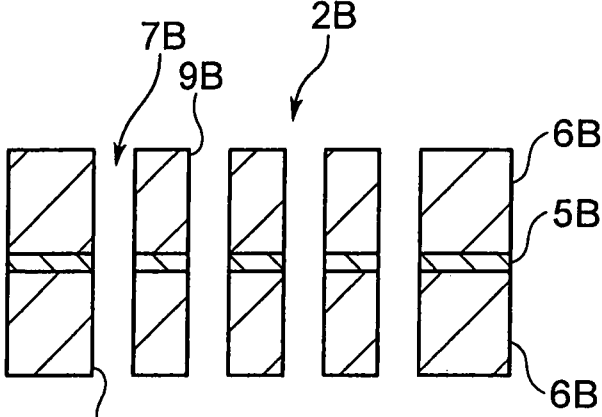
第 2 圖



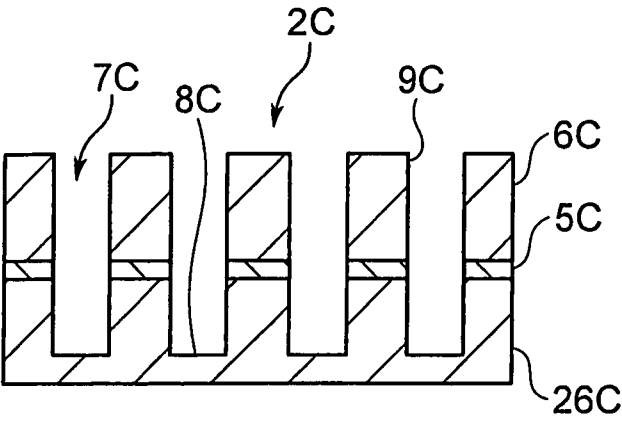
第 3 圖



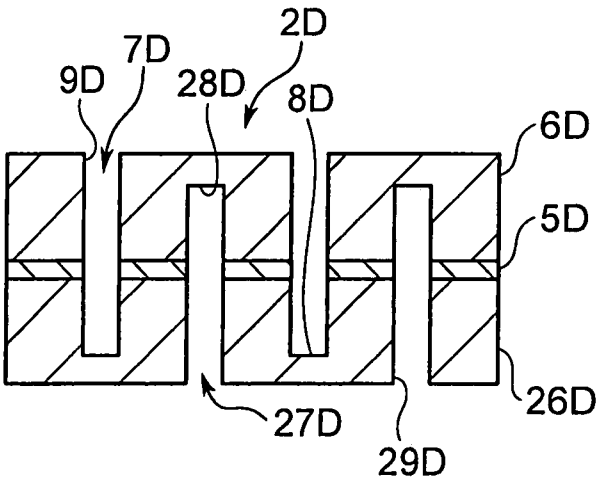
第 3 圖A



第 3 圖B

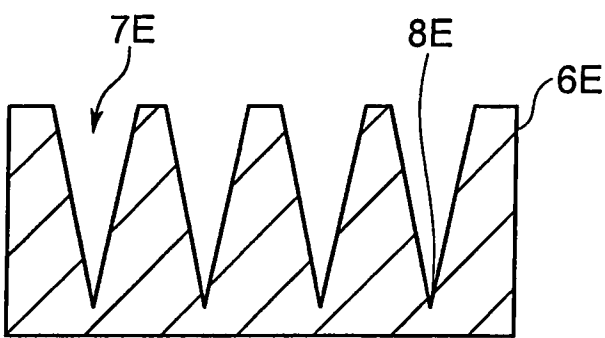


第 3 圖C

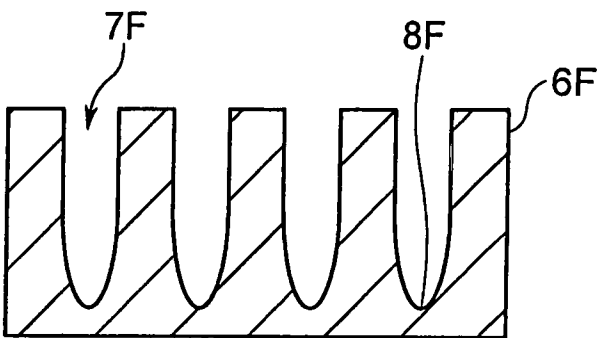


第 3 圖D

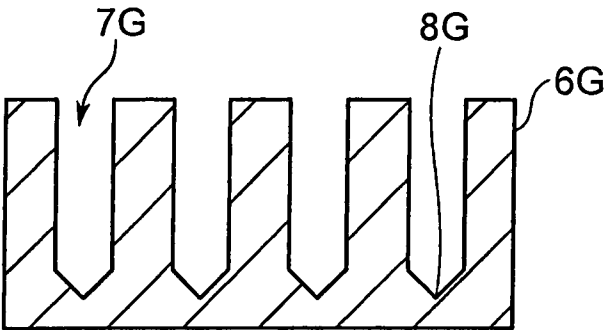
第 4 圖



第 4 圖A

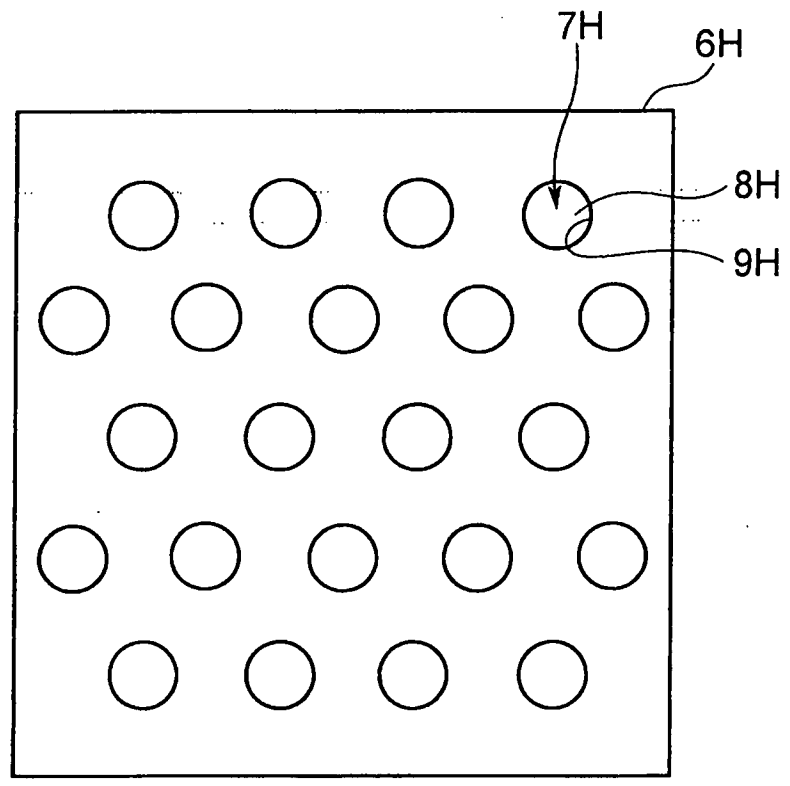


第 4 圖B

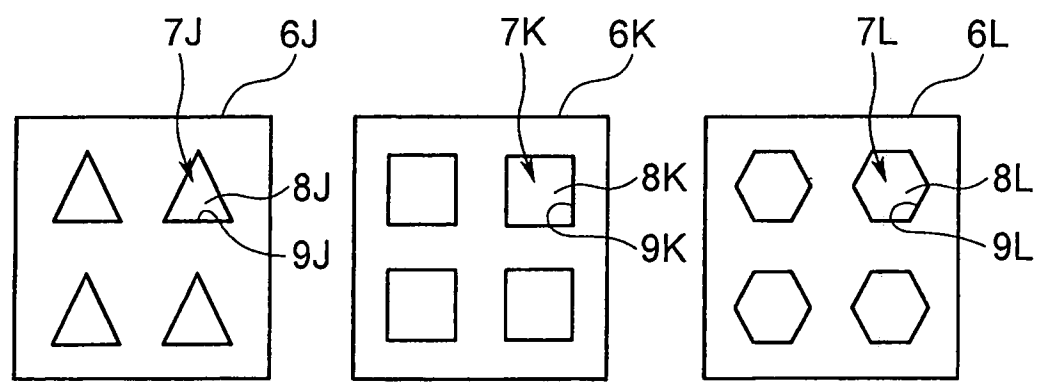


第 4 圖C

第 5 圖



第 6 圖

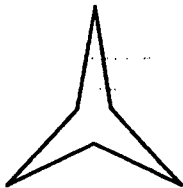


第 6 圖A

第 6 圖B

第 6 圖C

第 7 圖



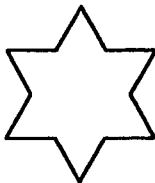
第 7 圖A



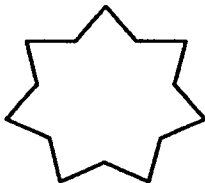
第 7 圖B



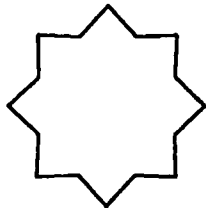
第 7 圖C



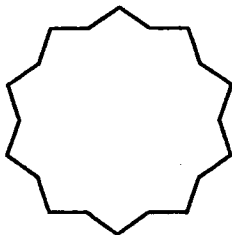
第 7 圖D



第 7 圖E

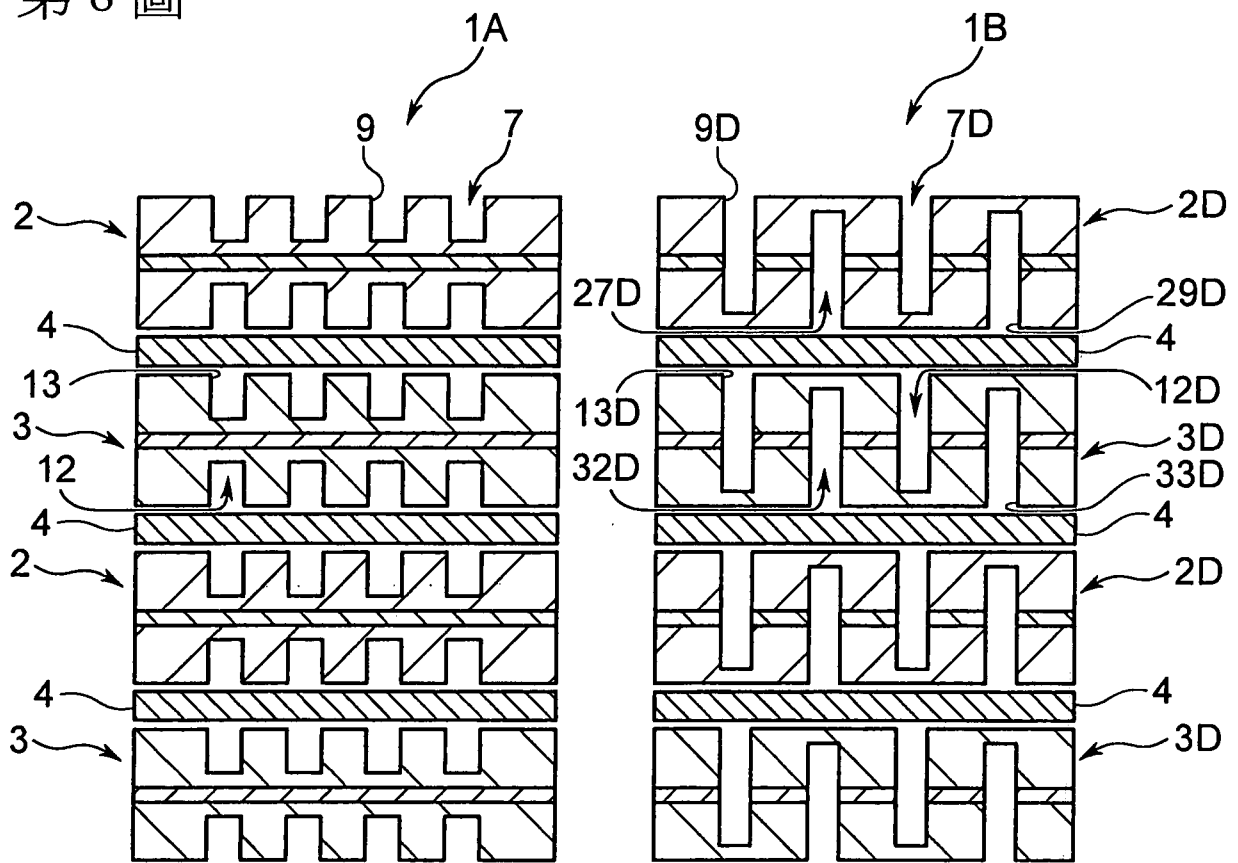


第 7 圖F



第 7 圖G

第 8 圖



第 8 圖 A

第 8 圖B