



(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 201616709 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：105101716

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 29 日

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

(30)優先權：2010/10/08 日本

2010-228634

(71)申請人：半導體能源研究所股份有限公司 (日本) SEMICONDUCTOR ENERGY
LABORATORY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：山崎舜平 YAMAZAKI, SHUNPEI (JP)；森若圭惠 MORIWAKA, TAMAE (JP)；廣
橋拓也 HIROHASHI, TAKUYA (JP)；野元邦治 NOMOTO, KUNIHARU (JP)；三
輪託也 MIWA, TAKUYA (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：9 共 39 頁

(54)名稱

正極活性物質以及蓄電裝置

POSITIVE-ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND POWER STORAGE DEVICE

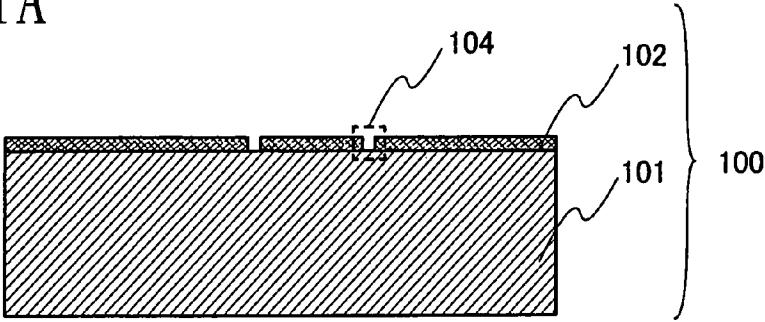
(57)摘要

本發明的一個實施例的課題之一是提供一種導電性得到提高的正極活性物質以及使用該正極活性物質的蓄電裝置。另外，本發明的一個實施例的課題之一是提供一種電容大的正極活性物質以及使用該正極活性物質的蓄電裝置。作為正極活性物質的主要材料的核，使用包含鋰金屬氧化物的核，將 1 至 10 個石墨烯用作覆蓋層覆蓋核。另外，藉由對於石墨烯設置空孔，使鋰離子容易通過，從而可以提高電流的利用效率。

A positive-electrode active material with improved electrical conductivity, and a power storage device using the material are provided. A positive-electrode active material with large capacity, and a power storage device using the material are provided. A core including lithium metal oxide is used as a core of a main material of the positive-electrode active material, and one to ten pieces of graphene is used as a covering layer for the core. A hole is provided for graphene, whereby transmission of a lithium ion is facilitated, resulting in improvement of use efficiency of current.

指定代表圖：

圖1A



- 符號簡單說明：
- 100 . . . 正極活性物質
 - 101 . . . 核
 - 102 . . . 覆蓋層
 - 104 . . . 空孔

發明摘要

※申請案號：104101716 (由100135235分割)

※申請日：100年09月29日

※IPC分類：H01M 4/583 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

H01M 10/052 (2010.01)

正極活性物質以及蓄電裝置

Positive-electrode active material and power storage device

【中文】

本發明的一個實施例的課題之一是提供一種導電性得到提高的正極活性物質以及使用該正極活性物質的蓄電裝置。另外，本發明的一個實施例的課題之一是提供一種電容大的正極活性物質以及使用該正極活性物質的蓄電裝置。作為正極活性物質的主要材料的核，使用包含鋰金屬氧化物的核，將1至10個石墨烯用作覆蓋層覆蓋核。另外，藉由對於石墨烯設置空孔，使鋰離子容易通過，從而可以提高電流的利用效率。

【英文】

A positive-electrode active material with improved electrical conductivity, and a power storage device using the material are provided. A positive-electrode active material with large capacity, and a power storage device using the material are provided. A core including lithium metal oxide is used as a core of a main material of the positive-electrode active material, and one to ten pieces of graphene is used as a covering layer for the core. A hole is provided for graphene, whereby transmission of a lithium ion is facilitated, resulting in improvement of use efficiency of current.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1A)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100：正極活性物質

101：核

102：覆蓋層

104：空孔

【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

(本申請書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

正極活性物質以及蓄電裝置

Positive-electrode active material and power storage device

【技術領域】

本發明係關於一種正極活性物質以及蓄電裝置。

【先前技術】

個人電腦及行動電話等可以攜帶的電子裝置的領域顯著地進步。可以攜帶的電子裝置需要蓄電裝置，該蓄電裝置為小型輕量的裝置，並具有可靠性，可以進行充電且其能量密度高。作為這種蓄電裝置，例如，已知鋰離子二次電池。另外，由於對環境問題和能量問題認識的提高，因此安裝有二次電池的電力牽引車輛也不斷得到迅速開發。

在鋰離子二次電池中，作為正極活性物質，已知磷酸鐵鋰（ LiFePO_4 ）、磷酸錳鋰（ LiMnPO_4 ）、磷酸鈷鋰（ LiCoPO_4 ）、磷酸鎳鋰（ LiNiPO_4 ）等具有包含鋰（Li）以及鐵（Fe）、錳（Mn）、鈷（Co）或鎳（Ni）的橄欖石結構的磷酸化合物等（參照專利文獻 1、非專利文獻 1 以及非專利文獻 2）。

[專利文獻 1] 日本專利申請公開第平 11-25983 號公報

[非專利文獻 1] Byoungwoo Kang, Gerbrand Ceder, “Nature”, 2009, Vol.458(12), p.190-193

[非專利文獻 2] F.Zhou et al., “Electrochemistry Communications”, 2004, 6, p.1144-1148

具有橄欖石結構的磷酸化合物的塊體導電性（bulk electrical conductivity）低，所以粒子單體難以得到作為電極用材料充分的特性。

因此，提倡了藉由在粒子表面上形成薄碳層來提高導電性的方法（塗碳層法(carbon coating method)）。但是為了確保充分的導電性，被要求形成更厚的碳層，碳層的體積占正極活性物質的幾十%以上。因此，這是降低電池容量的主要原因。

【發明內容】

鑒於上述問題，所公開的發明的一個實施例的課題之一是提供提高導電性且電流的利用效率高的正極活性物質以及使用該正極活性物質的蓄電裝置。

另外，所公開的發明的一個實施例的課題之一是提供每重量或每單位面積的電容大的正極活性物質以及使用該正極活性物質的蓄電裝置。

本發明的一個實施例是正極活性物質以及蓄電裝置。以下示出更詳細的說明。

藉由使用 1 至 10 個石墨烯覆蓋作為正極活性物質的主要材料的核，可以減薄覆蓋層的厚度，且可以提高正極

活性物質的導電性。另外，藉由在石墨烯中形成鋰離子能夠經過的空孔，容易將鋰離子插入到正極活性物質或使鋰離子從正極活性物質脫離，蓄電裝置的比率特性得到提高而可以在短時間內進行充放電。

另外，在本發明的另一個實施例中，藉由使用多個 1 至 10 個奈米石墨烯（nanographene），覆蓋作為正極活性物質的主要材料的核，可以減薄覆蓋層的厚度，且可以提高正極活性物質的導電性。另外，以鋰離子能夠經過的方式在多個奈米石墨烯設置空隙。就是說，藉由在作為正極活性物質的主要材料的核（例如鋰金屬氧化物）的表面上有不被奈米石墨烯覆蓋的區域，容易將鋰離子插入到正極活性物質或使鋰離子從正極活性物質脫離，蓄電裝置的比率特性得到提高而可以在短時間內進行充放電。

在本說明書中，石墨烯及奈米石墨烯是指具有 sp^2 結合的 1 原子層的碳分子片。藉由增加石墨烯或奈米石墨烯重疊的數目，導電性得到提高。但是，在重疊 11 個以上的石墨烯或奈米石墨烯的疊層中，石墨性質強，所以不是較佳的。另外，此時的厚度為不能忽視的厚度。此外，一個石墨烯或一個奈米石墨烯的厚度為 0.34nm 左右。

另外，作為石墨烯及奈米石墨烯的特徵，可以舉出高導電性。從而，可以提高正極活性物質的導電性。

另外，為了使鋰離子能夠經過作為正極活性物質的核的例如鋰金屬氧化物，在 1 至 10 個石墨烯中設置有空孔，或者，在多個 1 至 10 個奈米石墨烯設置有空隙。從

而，可以提高電流的利用效率。

本發明的一個實施例是一種蓄電裝置，包括：在正極電流收集器上設置有正極活性物質的正極；以及隔著電解液與該正極對置的負極，其中，該正極活性物質包括包含鋰金屬氧化物的核和覆蓋該核的周圍且具有 1 至 10 個石墨烯的覆蓋層，並且，該覆蓋層包括空孔。

在上述結構中，空孔也可以藉由石墨烯中的碳原子的一部分與氧原子結合來形成。

本發明的另一個實施例是一種蓄電裝置，包括：在正極電流收集器上設置有正極活性物質的正極；以及隔著電解液與該正極對置的負極，其中，該正極活性物質包括包含鋰金屬氧化物的核和覆蓋該核的周圍且具有多個 1 至 10 個奈米石墨烯的覆蓋層，並且，該覆蓋層以在多個 1 至 10 個奈米石墨烯中設置有空隙的方式覆蓋所述核的周圍。

在上述結構中，覆蓋層也可以包含非晶碳。

根據本發明的一個實施例，可以得到導電性高的正極活性物質。而且，藉由使用這種正極活性物質，可以得到每重量或每單位面積的放電電容大的蓄電裝置。

【圖式簡單說明】

在圖式中：

圖 1A 和圖 1B 是正極活性物質（粒子）的剖面圖以及具有空孔的石墨烯的模式圖；

圖 2 是石墨烯的模式圖；

圖 3A 和圖 3B 是計算相對於石墨烯與鋰離子之間的距離的電位能的結果；

圖 4A 至圖 4H 是用來說明正極活性物質的製造方法的圖；

圖 5A 和圖 5B 是正極活性物質（粒子）的剖面圖；

圖 6 是用來說明鋰離子二次電池的圖；

圖 7A 和圖 7B 是用來說明蓄電裝置的應用方式的一個例子的圖；

圖 8 是用來說明蓄電裝置的應用方式的一個例子的透視圖；以及

圖 9 是用來說明蓄電裝置的應用方式的一個例子的圖。

【實施方式】

以下，參照圖式詳細說明實施方式。但是，本發明不侷限於以下所示的實施方式的記載內容，所屬技術領域的普通技術人員可以很容易地理解一個事實就是其方式及詳細內容在不脫離本說明書等中所開示的本發明的宗旨及其範圍下可以被變換為各種形式。此外，根據不同的實施方式的結構可以適當地組合來實施。注意，在以下說明的發明的結構中，使用同一圖式標記來表示相同部分或具有相同功能的部分，而省略其重複說明。

注意，為了容易理解內容，圖式等所示出的各結構的

位置、大小和範圍等有時不表示實際上的位置、大小和範圍等。因此，所公開的發明不一定侷限於圖式等所公開的位置、大小、範圍等。

另外，在本說明書中使用的“第一”、“第二”、“第三”等序數詞是爲了方便識別構成要素而附的，而不是爲了在數目方面上限定的。

實施例 1

在本實施例中，參照圖 1A 和圖 1B 說明本發明的一個實施例的蓄電裝置的正極活性物質的結構。

圖 1A 示出本發明的一個實施例的正極活性物質 100 的剖面圖。

對正極活性物質 100 的形狀沒有特別的限制，但是較佳爲粒子狀。在圖 1A 所示的剖面圖中，微觀地圖示正極活性物質的最表面，由此其圖示爲平坦的形狀。

圖 1A 所示的正極活性物質 100 包括以鋰金屬氧化物爲主要成分的核 101、覆蓋核 101 的周圍的覆蓋層 102 以及覆蓋層 102 的一部分中的空孔 104。

另外，在圖 1A 中，將作爲構成正極活性物質的主要成分的核 101、覆蓋層 102 以及設置在覆蓋層 102 的一部分中的空孔 104 總稱爲正極活性物質。

在此，作爲以鋰金屬氧化物爲主要成分的核 101，可以舉出磷酸鐵鋰（ LiFePO_4 ）、磷酸鎳鋰（ LiNiPO_4 ）、磷酸鈷鋰（ LiCoPO_4 ）以及磷酸錳鋰（ LiMnPO_4 ）。

或者，作為以鋰金屬氧化物為主要成分的核 101，可以使用 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$)、或尖晶石 LiMn_2O_4 。

覆蓋層 102 使用 1 至 10 個石墨烯來形成。

如圖 1A 所示那樣，藉由設置覆蓋層 102，可以提高正極活性物質 100 的導電性。另外，藉由正極活性物質 100 隔著覆蓋層 102 彼此接觸，正極活性物質 100 彼此導通，可以進一步提高正極活性物質 100 的導電性。

在此，圖 1B 示出將覆蓋層 102 和空孔 104 更微觀地模型化的模式圖。

圖 1B 示出碳原子 106、氧原子 108 以及鋰離子 110。在圖 1B 中，作為覆蓋層 102 的石墨烯具有單層結構，在碳原子 106 的結合的一部分中氧原子 108 終結碳原子 106 的懸空鍵。就是說，空孔 104 藉由石墨烯中的碳原子 106 缺損且該缺損與氧原子 108 結合來形成。

在圖 1A 和圖 1B 所示的結構中，進行計算來看鋰離子 110 是否能夠經過空孔 104。首先，與圖 1B 的結構相反，考慮沒有空孔 104 的結構。圖 2 示出沒有空孔 104 的覆蓋層 122 的石墨烯的模式圖。圖 2 是只由碳原子 106 構成的石墨烯。

關於圖 2 所示的週期結構，將 +1 的電荷施加到結構整體，對改變石墨烯與鋰離子之間的距離 r 時的體系整體的電位能變化進行計算。圖 3A 示出計算的結果。

在圖 3A 中，縱軸示出電位能 (eV)，橫軸示出石墨

烯與鋰離子之間的距離（nm）。注意，認為當石墨烯與鋰離子之間的距離為 1nm 時失去相互作用，在圖 3A 中，以 $r=1\text{nm}$ 為標準（0eV），示出從 $r=1\text{nm}$ 的相對能量變化。另外，使用利用平面波虛擬電位法的第一原理計算軟體 CASTEP（Accelrys Software Inc.製造）進行計算。

從圖 3A 可知，當鋰離子與石墨烯之間的距離大於 $r=0.2\text{nm}$ 時，產生弱引力，在 $r=0.2\text{nm}$ 附近電位能為極小值。但是，當石墨烯與鋰離子之間的距離小於 0.15nm 時，碳原子 106 和鋰離子 110 的原子殼之間的斥力比引力大，在整體上斥力起作用，由此電位能升高。

接著，當 $r=0\text{nm}$ 時，即當鋰離子經過石墨烯時，所需要的電位能（勢壘）為 7.2eV。一般的鋰離子電池的電壓為 5V 左右，因此鋰離子難以通過石墨烯。

另一方面，關於圖 1B 所示的具有空孔 104 的覆蓋層 102 的石墨烯，將 1 的電荷施加到結構整體，對改變石墨烯與鋰離子之間的距離 r 時的體系整體的電位能變化進行計算。圖 3B 示出計算的結果。

在圖 3B 中，縱軸示出電位能（eV），橫軸示出石墨烯與鋰離子之間的距離（nm）。注意，與圖 3A 的差異是以 $r=0.35\text{nm}$ 為標準（0eV），示出從 $r=0.35\text{nm}$ 的相對能量變化。另外，在圖 3A 中，當石墨烯與鋰離子之間的距離大於 $r=0.35\text{nm}$ 時，電位能（eV）的變化少。在圖 3B 中，在 $r=0.35\text{nm}$ 的計算步驟中電位能變化少，因此考慮計算的負載，而省略 $r=0.35\text{nm}$ 之後的計算。

從圖 3B 可知，當石墨烯與鋰離子之間的距離大於 $r=0.15\text{nm}$ 時，引力佔優勢。但是，當石墨烯與鋰離子之間的距離小於 $r=0.15\text{nm}$ 時，氧原子和鋰離子的原子殼之間的斥力比引力大，因此在整體上斥力起作用。當 $r=0\text{nm}$ 時， $r=0.35\text{nm}$ 和電位能大致相同，當鋰離子通過石墨烯時不需要剩餘能量。就是說，不存在鋰離子通過石墨烯時的勢壘。從而，鋰離子可以容易通過石墨烯片。

如上所述，藉由作為覆蓋層 102 的石墨烯具有空孔 104，從作為正極活性物質 100 的主要材料的核 101 鋰離子能夠容易經過覆蓋層 102。從而，因為在石墨烯中具有鋰離子能夠通過的空孔，所以在使用本實施例的正極活性物質的蓄電裝置中，容易將鋰離子插入到正極活性物質或使鋰離子從正極活性物質脫離，蓄電裝置的比率特性得到提高而可以在短時間內進行充放電。

因此，可以提供電流的利用效率高的正極活性物質、每單位面積的電容大的正極活性物質、以及使用該正極活性物質的蓄電裝置。

實施例 2

接著，參照圖 4A 至圖 4H 說明本發明的一個實施例的蓄電裝置用正極活性物質的製造方法的一個例子。

以下示出以鋰金屬氧化物為主要成分的核 101、覆蓋層 102 以及空孔 104 的製造方法。

作為以鋰金屬氧化物為主要成分的核 101，可以舉出

LiFePO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 或 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 等。

例如，當作爲構成正極活性物質的主要材料使用 LiFePO_4 時，將丙酮用作溶劑，使用球磨機將 Li_2CO_3 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 以及 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 粉碎爲微細形狀，均勻地混合原料（參照圖 4A）。另外，藉由進行球磨機處理，在混合化合物的同時，可以進行化合物的微細顆粒化，可以實現製造之後的 LiFePO_4 的微細顆粒化。此外，藉由進行球磨機處理，可以均勻地混合化合物，而可以提高製造之後的電極用材料的結晶性。另外，作爲溶劑示出丙酮，但是也可以使用乙醇和甲醇等。

接著，將所述原料的混合物壓縮成形爲顆粒形狀（參照圖 4B），進行第一焙燒（參照圖 4C）。至於第一焙燒，例如可以在惰性氣圍（ N_2 和稀有氣體等）、還原氣圍（ H_2 等）或減壓下，將溫度設定爲 250°C 至 450°C ，在 1 小時至 48 小時的範圍進行。藉由第一焙燒，原料的混合物成爲適合於之後反應的某程度均勻地集合的粒徑狀。另外，在本說明書中，減壓下是指壓力爲 10Pa 以下的氣圍。

接著，粉碎作爲原料混合物的顆粒（參照圖 4D），使用球磨機在丙酮中混合上述顆粒和氧化石墨烯（參照圖 4E）。此時的原料混合物的尺寸越小，之後得到的正極活性物質的粒徑越小。在此，以其粒徑爲 50nm 以下的方式製造正極活性物質。

構成正極活性物質的主要材料的核的粒徑較佳小。當核的粒徑小時，可以增大正極活性物質的表面積，充放電特性得到提高。

但是，當構成正極活性物質的主要材料的核的粒徑小時，覆蓋核的層的厚度成為問題。例如，當構成正極活性物質的主要材料的核的粒徑為 50nm，使用糖類等碳化合物對核進行培燒來在核表面上覆蓋碳時，作為覆蓋層的碳的厚度大概為 5 至 8nm 左右。此時，核和覆蓋層的總粒徑為 60nm 左右，成為覆蓋之前的粒徑的 1.2 倍。

另一方面，當作為構成正極活性物質的主要成分的核的覆蓋層例如為一個石墨烯時，厚度為 0.34nm 左右，由此可知，當構成正極活性物質的主要材料的核的粒徑為 50nm 時，核和覆蓋層的總粒徑小於 51nm，正極的體積和重量不大增加。

接著，將包含氧化石墨烯的混合物壓縮成形為顆粒形狀（參照圖 4F），進行第二焙燒（參照圖 4G）。例如在不包含氧等氧化性氣體的惰性氣體氣圍下進行第二焙燒。較佳在還原性氣體氣圍下或真空中進行第二焙燒。此時，可以將溫度設定為 500℃ 至 800℃，並將時間設定為 1 小時至 48 小時的範圍內。藉由第二焙燒，原料的混合物的反應結束，在可以得到粒子狀的 LiFePO_4 的同時，氧化石墨烯被還原而可以使用由石墨烯構成的覆蓋層覆蓋 LiFePO_4 粒子。另外，當增加氧化石墨烯的混合比率時，石墨烯的重疊部分變厚。以使重疊的石墨烯的數量為 1 至

10 的方式設定氧化石墨烯的混合比率。在此，如果在不進行第一焙燒的情況下進行第二焙燒，則有時 LiFePO_4 的粒子的粒徑太大。

接著，將經過第二焙燒的顆粒粉碎（參照圖 4H），得到正極活性物質。

另外，可以藉由將層從氧化石墨剝離來製造氧化石墨烯。例如，作為氧化石墨烯的製造，可以使用已知的改進的 Hummers 方法。當然，氧化石墨的製造方法不侷限於此，例如，可以應用已知的 Brodie 方法、Staudenmaier 方法等。改進的 Hummers 方法是指使用濃硫酸及高錳酸鉀來使石墨氧化的方法。在此，Brodie 方法是指使用硝酸、氯酸鉀來使石墨氧化的方法，Staudenmaier 方法是指使用硝酸、硫酸及氯酸鉀來使石墨氧化的方法。以下示出利用改進的 Hummers 方法的氧化石墨的製造方法及氧化石墨烯的製造方法的一個例子。

首先，將單晶石墨粉末放在濃硫酸中，在用冰冷卻的同時進行攪拌。接著，緩慢加入過錳酸鉀而進行攪拌，在 35°C 下使其起反應 30 分鐘。然後，緩慢加入少量的純水，在 98°C 下再使其起反應 15 分鐘。之後，為了停止反應，加入純水及過氧化氫水，進行過濾來得到作為反應生成物的氧化石墨。使用 5% 稀鹽酸及純水對該氧化石墨進行洗滌並乾燥，然後以 0.2mg/ml 的濃度將其溶解在純水中。對所得到的溶液施加 60 分鐘超聲波，以 3000rpm 對溶液進行 30 分鐘離心分離。此時的上清液成為氧化石墨

烯分散水溶液。另外，藉由對氧化石墨烯施加超聲波，使層剝離來得到氧化石墨烯。因為氧化石墨烯的層與層之間的空隙比石墨烯的層與層之間的空隙寬，所以容易進行剝離。

在本實施例中，同時進行氧化石墨烯的還原和作為構成正極活性物質的主要材料的核的合成，因此有縮短製程的優點。

如上所述，藉由使用氧化石墨烯，當使氧化石墨烯還原時，可以形成作為覆蓋層的石墨烯的一部分的碳原子與氧原子結合的空孔。

另外，也可以在所得到的正極活性物質中混煉導電助劑，而將該混合物用作正極活性物質。將導電助劑的比率設定為正極活性物質的總量的 0wt.%以上且 1wt.%以下。導電助劑的比率越低，越可以使所得到的正極活性物質的體積及重量小。

作為導電助劑，只要是材料本身具有導電性，在電池裝置中不與其他物質發生化學變化的材料，即可。作為導電助劑，例如可以使用：黑鉛、碳纖維、碳黑、乙炔黑、VGCF（註冊商標）等碳類材料；銅、鎳、鋁或銀等金屬材料；或者這些材料的混合物的粉末或纖維等。導電助劑是指促進活性物質粒之間的載子的傳輸的物質，導電助劑填充在活性物質粒之間，而起確保導通的作用。

另外，當作為構成正極活性物質的主要材料的核製造 LiNiPO_4 時，作為原料使用 Li_2CO_3 、 NiO 以及 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 。另外，當製造 LiCoPO_4 時，作為原料使用

Li_2CO_3 、 CoO 以及 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 。此外，當製造 LiMnPO_4 時，作為原料使用 Li_2CO_3 、 MnCO_3 以及 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 。另外，當製造 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 時，作為原料使用 Li_2CO_3 、 V_2O_5 以及 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 。注意，在此所示的構成正極活性物質的主要材料的原料只是一個例子而已，不應該被解釋為僅限定在上述原料中。

藉由上述製程，可以得到作為覆蓋層使用石墨烯的導電性高的正極活性物質。

藉由本實施例，可以製造不使用導電助劑，或即使儘量減少導電助劑也具有足夠的導電性的正極活性物質。

另外，藉由使用氧化石墨烯，可以在所形成的石墨烯中形成鋰離子能夠經過的空孔，所以在使用本實施例的正極活性物質的蓄電裝置中，容易將鋰離子插入到正極活性物質或使鋰離子從正極活性物質脫離，蓄電裝置的比率特性得到提高而可以在短時間內進行充放電。

因此，可以提供電流的利用效率高的正極活性物質、每單位面積的電容大的正極活性物質、以及使用該正極活性物質的蓄電裝置。

另外，本實施例可以與其他實施例適當地組合。

實施例 3

在本實施例中，對上述實施例 1 所示的正極活性物質的不同的形狀進行說明。圖 5A 及圖 5B 示出作為本發明的另一個實施例的正極活性物質 140 及正極活性物質 150

的剖面圖。

另外，因為圖 5A 及圖 5B 是圖 1A 的變形例子，所以在圖式中，同一的符號具有相同的功能，而省略其詳細說明。

圖 5A 所示的正極活性物質 140 包括：以鋰金屬氧化物為主要成分的核 101；覆蓋核 101 的周圍的覆蓋層 103；以及覆蓋層 103 的一部分中的空隙 105。

覆蓋層 103 使用多個 1 至 10 個奈米石墨烯來形成。奈米石墨烯是指結合在平面方向上斷裂的石墨烯，在平面方向上一邊的長度較佳為幾 nm 以上且短於幾 100nm，更佳地為幾 nm 以上且短於幾 10nm。

作為圖 1A 所示的覆蓋層 102，採用使用覆蓋層 102 覆蓋構成正極活性物質的主要材料的核 101 整體的結構（空孔 104 除外），但是作為覆蓋層 103，採用不都覆蓋構成正極活性物質的主要材料的核 101 的表面的結構。藉由將多個奈米石墨烯用作覆蓋層 103，在奈米石墨烯與奈米石墨烯之間具有空隙 105，並且各奈米石墨烯的一部分在核 101 的表面上彼此接觸。空隙 105 具有與石墨烯中的碳原子的一部分結合於氧原子的空孔 104 相同的效果。

另外，在圖 5A 中，將作為構成正極活性物質 140 的主要成分的核 101、覆蓋層 103 以及空隙 105 總稱為正極活性物質。

因此，如圖 5A 所示那樣，藉由設置覆蓋層 103，可以提高正極活性物質 140 的導電性。另外，藉由正極活性

物質 140 隔著覆蓋層 103 彼此接觸，正極活性物質 140 彼此導通，可以進一步提高正極活性物質 140 的導電性。

圖 5B 所示的正極活性物質 150 包括：以鋰金屬氧化物為主要成分的核 101；以及覆蓋核 101 的周圍的覆蓋層 112。

覆蓋層 112 包括覆蓋層 102 及覆蓋層 111，覆蓋層 102 是上述實施例所示的石墨烯，覆蓋層 111 使用非晶碳來形成。就是說，覆蓋層 112 具有作為非晶碳的覆蓋層 111 包含作為覆蓋層 102 的石墨烯的結構。

另外，與圖 1A 所示的覆蓋層 102 相同，覆蓋層 102 具有石墨烯的一部分的碳原子與氧原子結合的空孔 104。

另外，在圖 5B 中，將作為構成正極活性物質 150 的主要成分的核 101 以及覆蓋層 112 總稱為正極活性物質。

另外，覆蓋層 112 內的覆蓋層 102 也可以為圖 5A 所示的覆蓋層 103，此時，形成空隙 105。

因此，如圖 5B 所示，藉由設置覆蓋層 112，可以提高正極活性物質 150 的導電性。另外，藉由正極活性物質 150 隔著覆蓋層 112 彼此接觸，正極活性物質 150 彼此導通，可以進一步提高正極活性物質 150 的導電性。

如上所述，藉由設置包含奈米石墨烯或石墨烯的覆蓋層，可以提高正極活性物質的導電性。

另外，因為可以在奈米石墨烯或石墨烯中形成鋰離子能夠經過的空隙或空孔，所以在使用本實施例的正極活性物質的蓄電裝置中，容易將鋰離子插入到正極活性物質或

使鋰離子從正極活性物質脫離，蓄電裝置的比率特性得到提高而可以在短時間內進行充放電。

因此，可以提供電流的利用效率高的正極活性物質、每單位面積的電容大的正極活性物質、以及使用該正極活性物質的蓄電裝置。

另外，本實施例可以與其他實施例適當地組合。

實施例 4

在本實施例中，對使用上述實施例 1 至 3 所示的正極活性物質的鋰離子二次電池進行說明。圖 6 示出鋰離子二次電池的概要。

在圖 6 所示的鋰離子二次電池中，將正極 202、負極 207 及分離器 210 設置在與外部隔絕的外殼 220 中，且在外殼 220 中填充有電解液 211。另外，在正極 202 和負極 207 之間具有分離器 210。

正極 202 包括正極電流收集器 200 和正極活性物質 201，負極 207 包括負極電流收集器 205 和負極活性物質 206。

另外，正極電流收集器 200 與第一電極 221 連接，負極電流收集器 205 與第二電極 222 連接，藉由第一電極 221 及第二電極 222 來進行充電和放電。另外，雖然示出在正極活性物質 201 和分離器 210 之間以及在負極活性物質 206 和分離器 210 之間具有一定間隔的圖，但是不侷限於此，也可以正極活性物質 201 和分離器 210 以及負極活

性物質 206 和分離器 210 分別接觸。另外，也可以在正極 202 和負極 207 之間設置有分離器 210 的狀態下將鋰離子二次電池卷成筒狀。

在本說明書中，將正極活性物質 201 以及形成有該正極活性物質 201 的正極電流收集器 200 總稱為正極 202。另外，將負極活性物質 206 以及形成有該負極活性物質 206 的負極電流收集器 205 總稱為負極 207。

作為正極電流收集器 200，可以使用鋁、不鏽鋼等導電性高的材料。作為正極電流收集器 200，可以適當地使用箔狀、板狀、網狀等的形狀。

作為正極活性物質 201，可以使用圖 1A 所示的正極活性物質 100、圖 5A 所示的正極活性物質 140、或圖 5B 所示的正極活性物質 150。

在本實施例中，作為正極電流收集器 200 使用鋁箔，在其上藉由實施例 2 所示的方法來形成正極活性物質 201。作為正極活性物質 201 的厚度，選擇 20 至 100 μm 中的所希望的厚度。較佳將正極活性物質 201 的厚度適當地調整，以免發生裂縫或剝離。並且，雖然根據電池的形狀，但是較佳不但當正極電流收集器為平板形狀時，而且當將其卷成筒狀時也不使裂縫或剝離發生在正極活性物質 201 中。

作為負極電流收集器 205，可以使用銅、不鏽鋼、鐵、鎳等導電性高的材料。

作為負極活性物質 206，使用鋰、鋁、黑鉛、矽、鎳

等。既可以藉由塗布法、濺射法、蒸鍍法等，在負極電流收集器 205 上形成負極活性物質 206，又可以將各個材料單獨用作負極活性物質 206。與黑鉛相比，銻、矽、鋰、鋁的理論鋰吸留電容（theoretical lithium occlusion capacity）大。當吸留電容大時，即使面積小也作為負極可以充分進行充放電，可以實現成本的降低及二次電池的小型化。但是，至於矽等，由於鋰吸留體積增大到 4 倍左右，由此必須充分小心材料本身變脆弱的可能性及爆炸的危險性。

電解液 211 包含作為載子離子的鹼金屬離子，該載子離子具有導電的功能。作為鹼金屬離子，例如有鋰離子。

電解液 211 例如包含溶劑和溶解在該溶劑中的鋰鹽。作為鋰鹽，例如有氯化鋰（LiCl）、氟化鋰（LiF）、過氯酸鋰（LiClO₄）、氟硼酸鋰（LiBF₄）、LiAsF₆、LiPF₆、Li(C₂F₅SO₂)₂N 等。

作為電解液 211 的溶劑，有如下物質：環狀碳酸酯類（例如，碳酸乙烯酯（以下省略為 EC）、碳酸丙烯酯（PC）、碳酸丁烯酯（butylene carbonate；BC）、以及碳酸亞乙烯酯（VC）等）；無環碳酸酯類（碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸甲丙酯（MPC）、碳酸甲基異丁酯（isobutyl methyl carbonate）、以及碳酸二丙酯（DPC）等）；脂族羧酸酯類（甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯及丙酸乙酯等）；無環醚類（ γ -丁內酯等的 γ -內酯類、1,2-二甲氧基乙烷（DME）、1,2-二乙氧基乙烷（DEE）及

二乙氧基甲烷(ethoxymethoxy ethane；EME)等)；環狀醚類(四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃等)；以及環狀砜(環丁砜等)、烷基磷酸酯(二甲亞砜、1,3-二氧戊環等或磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、以及磷酸三辛酯等)或其氟化物，可以將上述物質中的一種或兩種以上混合而使用。

作為分離器 210，使用紙、不織布、玻璃纖維、或者合成纖維如尼龍(聚醯胺)、維尼綸(也稱為維納綸)(聚乙烯醇類纖維)、聚酯、丙烯酸樹脂、聚烯烴、聚氨酯等即可。但是，需要選擇不溶解在上述電解液 211 中的材料。

更明確地說，作為分離器 210 的材料，例如可以使用選自氟化類聚合物、聚醚如聚環氧乙烷及聚環氧丙烷等、聚烯烴如聚乙烯及聚丙烯等、聚丙烯腈、聚偏二氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸腈(polymethacrylonitrile)、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯亞胺、聚丁二烯、聚苯乙烯、聚異戊二烯(polyisoprene)、以及聚氨酯類高分子及上述物質的衍生物；纖維素；紙；以及不織布中的一種的單體或兩種以上的組合。

當對上述所示的鋰離子二次電池進行充電時，將第一電極 221 與正極端子連接，將第二電極 222 與負極端子連接。藉由第一電極 221，從正極 202 電子被取走，而藉由第二電極 222 移動到負極 207 中。再者，在正極 202 中，鋰離子從正極活性物質 201 中的活性物質洗提，經過分離

器 210 而到達負極 207，並引入到負極活性物質 206 中的活性物質中。在該區域中，鋰離子和電子合為一體，而吸留在負極活性物質 206 中。同時，在正極活性物質 201 中，電子從活性物質釋放，而發生包含在活性物質中的金屬的氧化反應。

當進行放電時，在負極 207 中，負極活性物質 206 作為離子釋放鋰，而電子傳送到第二電極 222 中。鋰離子經過分離器 210 而到達正極活性物質 201，並引入到正極活性物質 201 中的活性物質中。此時，來自負極 207 的電子也到達正極 202，發生金屬的還原反應。

藉由上述步驟製造的鋰離子二次電池將鋰金屬化合物用作正極活性物質的主要材料的核。另外，該鋰金屬化合物被包含石墨烯的覆蓋層覆蓋，正極活性物質的導電性得到提高。另外，在該覆蓋層中設置有空孔，鋰離子能夠容易從作為正極活性物質的主要材料的核的鋰金屬化合物經過。由此，根據本實施例，可以得到放電電容大且充放電的速度快的鋰離子二次電池。

因此，可以製造電流的利用效率高的正極活性物質以及每單位面積的電容大的正極活性物質。

以上，本實施例所示的結構、方法等可以與其他實施例所示的結構、方法等適當地組合使用。

實施例 5

在本實施例中，對上述實施例所說明的蓄電裝置的應

用方式進行說明。

可以將上述實施例所說明的蓄電裝置用於數位相機、數位攝像機等影像拍攝裝置、數位相框、行動電話機（也稱為行動電話、行動電話裝置）、可攜式遊戲機、移動資訊終端、聲音再現裝置等的電子裝置。另外，還可以將上述實施例所示的蓄電裝置用於電動汽車、混合動力汽車、鐵路用電動車廂、工作車、卡丁車、輪椅、自行車等的電氣推進車輛。

圖 7A 示出行動電話機的一個例子。在行動電話機 410 中，顯示部 412 安裝在外殼 411 中。外殼 411 還具備操作按鈕 413、操作按鈕 417、外部連接埠 414、揚聲器 415 及麥克風 416 等。

圖 7B 示出電子書讀取器的一個例子。電子書讀取器 430 包括第一外殼 431 及第二外殼 433 的兩個外殼，並且兩個外殼由軸部 432 連為一體。第一外殼 431 及第二外殼 433 可以以該軸部 432 為軸進行開閉工作。第一外殼 431 安裝有第一顯示部 435，而第二外殼 433 安裝有第二顯示部 437。另外，第二外殼 433 具備操作按鈕 439、電源按鈕 443 及揚聲器 441 等。

圖 8 示出電動輪椅 501 的透視圖。電動輪椅 501 包括使用者坐下的座位 503、設置在座位 503 的後方的靠背 505、設置在座位 503 的前下方的擱腳架 507、設置在座位 503 的左右的扶手 509、設置在靠背 505 的上部後方的把手 511。扶手 509 的一方設置有控制輪椅的工作的控制

器 513。藉由座位 503 的下方的構架 515 在座位 503 的前下方設置有一對前輪 517，並且在座位 503 的後下方設置有一對後輪 519。後輪 519 連接到具有電動機、制動器、變速器等驅動部 521。在座位 503 的下方設置有具有電池、電力控制部、控制單元等的控制部 523。控制部 523 與控制器 513 及驅動部 521 連接，並且藉由使用者操作控制器 513，藉由控制部 523 驅動驅動部 521，從而控制電動輪椅 501 的前進、後退、旋轉等的工作及速度。

可以將上述實施例所說明的蓄電裝置用於控制部 523 的電池。藉由利用插件技術從外部供給電力來可以給控制部 523 的電池充電。

圖 9 示出電動汽車的一個例子。電動汽車 650 安裝有蓄電裝置 651。作為蓄電裝置 651 的電力，由控制電路 653 調整輸出，供給到驅動裝置 657。控制電路 653 由電腦 655 控制。

驅動裝置 657 利用直流電動機或交流電動機或者將電動機和內燃機組合來構成。電腦 655 根據電動汽車 650 的駕駛員的操作資訊（加速、減速、停止等）或行車時的資訊（上坡路或下坡路等的資訊、施加到驅動輪的負荷資訊等）的輸入資訊對控制電路 653 輸出控制信號。控制電路 653 根據電腦 655 的控制信號調整從蓄電裝置 651 供給的電能而控制驅動裝置 657 的輸出。當安裝有交流電動機時，也安裝有將直流轉換為交流的轉換器。

可以將上述實施例所說明的蓄電裝置用於蓄電裝置

651 的電池。藉由利用插件技術從外部供給電力來可以給蓄電裝置 651 充電。

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

本實施例可以與其他實施例組合而實施。

【符號說明】

100：正極活性物質

101：核

102：覆蓋層

103：覆蓋層

104：空孔

105：空隙

106：碳原子

108：氧原子

110：鋰離子

111：覆蓋層

112：覆蓋層

122：覆蓋層

140：正極活性物質

150：正極活性物質

200：正極電流收集器

201：正極活性物質

202：正極

205：負極電流收集器

206：負極活性物質

207：負極

210：分離器

211：電解液

220：外殼

221：電極

222：電極

410：行動電話機

411：外殼

412：表示部

413：操作按鈕

414：外部連接埠

415：揚聲器

416：麥克風

417：操作按鈕

430：電子書讀取器

431：外殼

432：軸部

433：外殼

435：顯示部

437：顯示部

439：操作按鈕

441：揚聲器

- 443：電源按鈕
- 501：輪椅
- 503：座位
- 505：靠背
- 507：攔腳架
- 509：扶手
- 511：把手
- 513：控制器
- 515：構架
- 517：前輪
- 519：後輪
- 521：驅動部
- 523：控制部
- 650：電動汽車
- 651：蓄電裝置
- 653：控制電路
- 655：電腦
- 657：驅動裝置

申請專利範圍

1. 一種正極活性物質，包含：

含有鋰金屬氧化物的核；以及

覆蓋該核且包含 1 至 10 個石墨烯堆疊之結構的覆蓋層，

其中該正極活性物質係在惰性氣體氣圍、還原性氣體氣圍下或真空中，藉由將 50nm 以下的粒子和氧化石墨烯的混合物在 500°C 至 800°C 的溫度範圍內培燒 1 至 48 小時所形成，

其中該些粒子係藉由把將要成為該正極活性物質之原料的混合物在 250°C 至 450°C 的溫度範圍內培燒 1 至 48 小時所形成，且

其中，每一個石墨烯包含有碳原子和與該些碳原子共價結合的氧原子兩者所圍繞的空孔。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之正極活性物質，其中該空孔被三個氧原子圍繞，該三個氧原子各個與兩個最近的碳原子結合。

3. 一種正極活性物質，包含：

含有鋰金屬氧化物的核；以及

覆蓋該核且包括含有第一奈米石墨烯層和第二奈米石墨烯層的奈米石墨烯層的覆蓋層，該些奈米石墨烯層各層包含 1 至 10 個奈米石墨烯堆疊之結構，

其中該正極活性物質係在惰性氣體氣圍、還原性氣體氣圍下或真空中，藉由將 50nm 以下的粒子和氧化石墨烯

的混合物在 500°C 至 800°C 的溫度範圍內培燒 1 至 48 小時所形成，

其中該些粒子係藉由把將要成為該正極活性物質之原料的混合物在 250°C 至 450°C 的溫度範圍內培燒 1 至 48 小時所形成，

其中，該核之表面包含僅由該第一奈米石墨烯層覆蓋的第一部分、僅由該第二奈米石墨烯層覆蓋的第二部分以及沒有任何該些奈米石墨烯層覆蓋的第三部分，以及

其中，該第一奈米石墨烯層係與該核之該表面上的該第二奈米石墨烯層接觸。

4. 根據申請專利範圍第 1 或 3 項之正極活性物質，其中該覆蓋層包括非晶碳。

圖 式

圖 1A

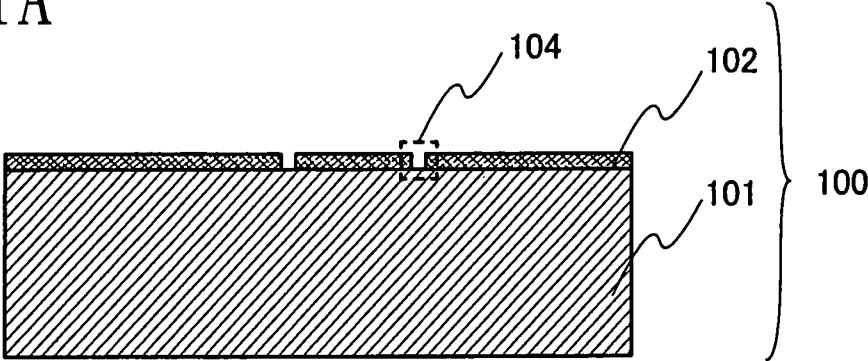


圖 1B

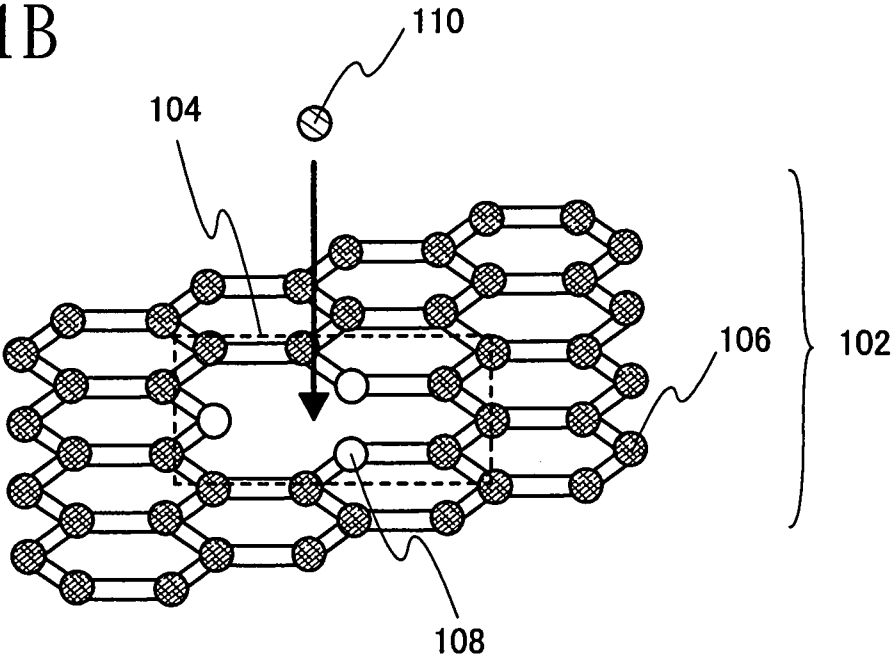


圖2

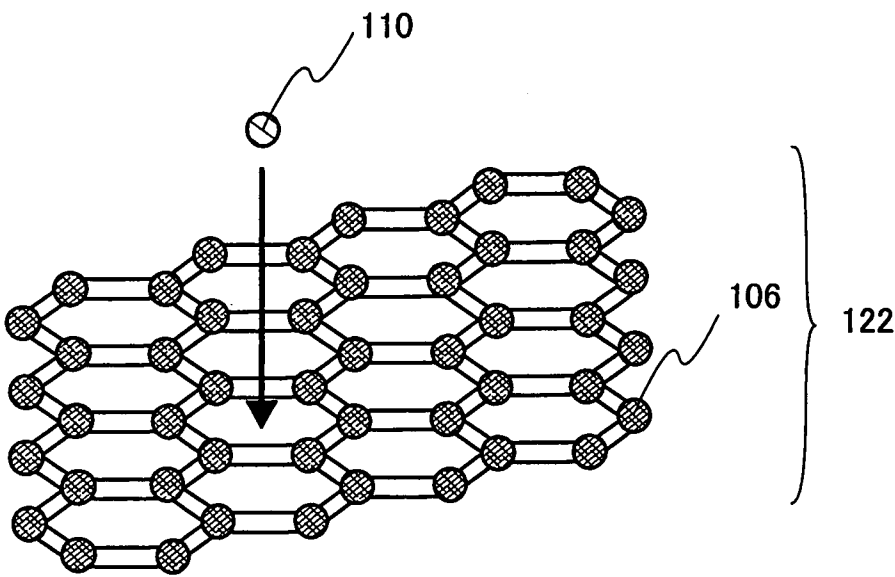


圖 3A

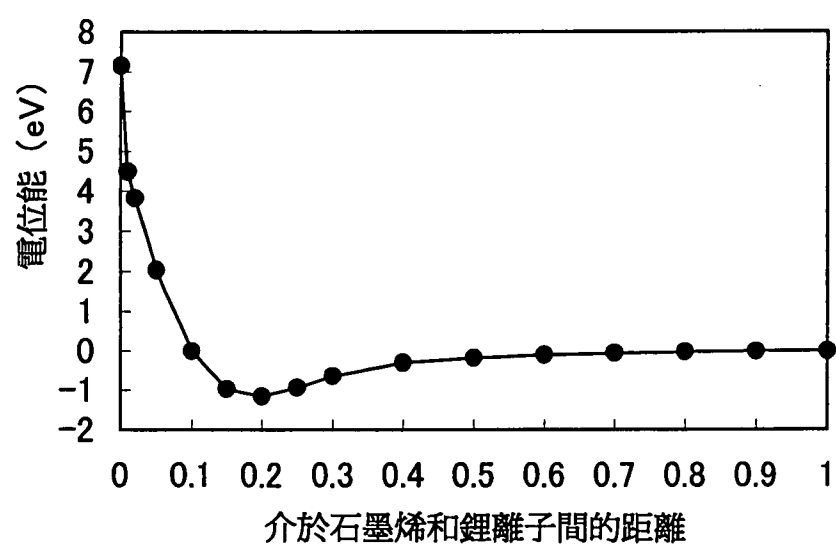


圖 3B

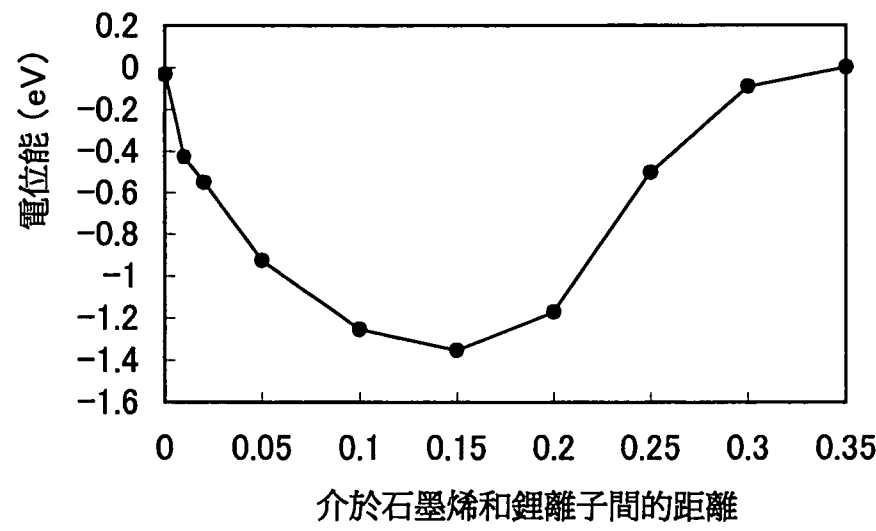


圖 4A

混合材料

圖 4B

顆粒形狀

圖 4C

第一焙燒

圖 4D

粉碎

圖 4E

和氧化石墨烯混合

圖 4F

顆粒形狀

圖 4G

第二焙燒

圖 4H

粉碎

圖 5A

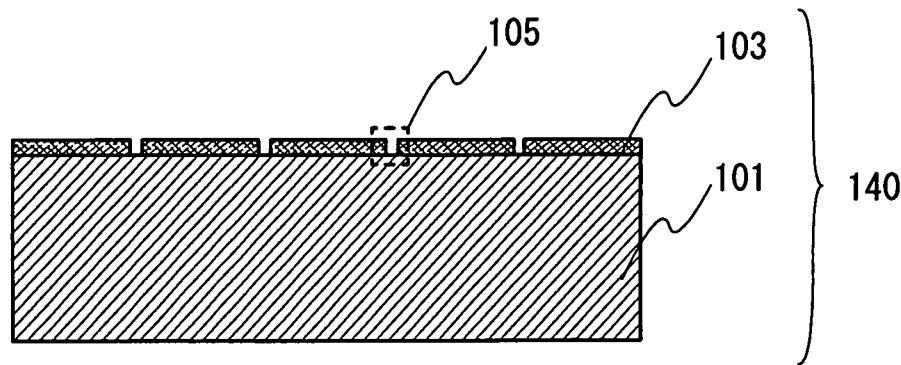


圖 5B

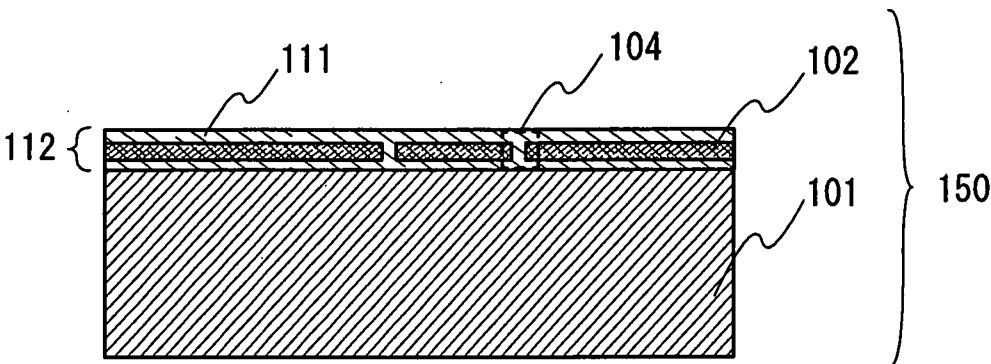


圖6

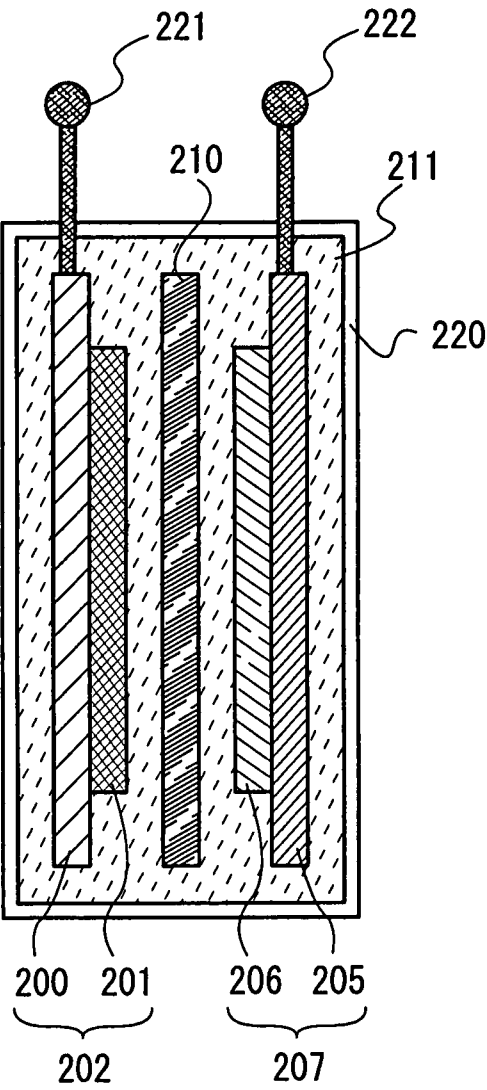


圖 7A

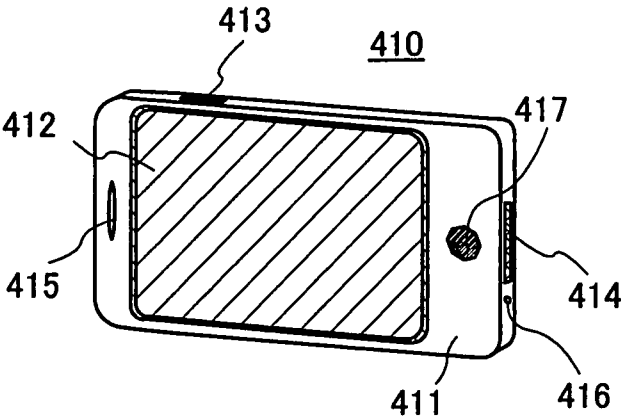


圖 7B

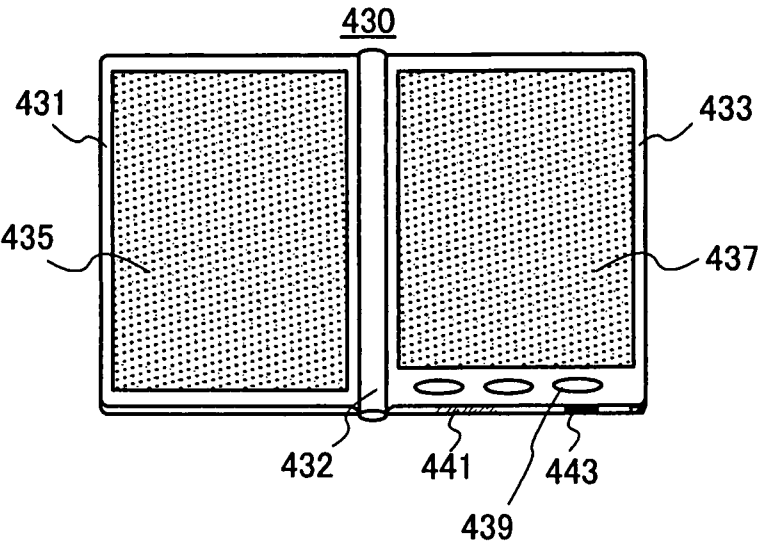


圖 8

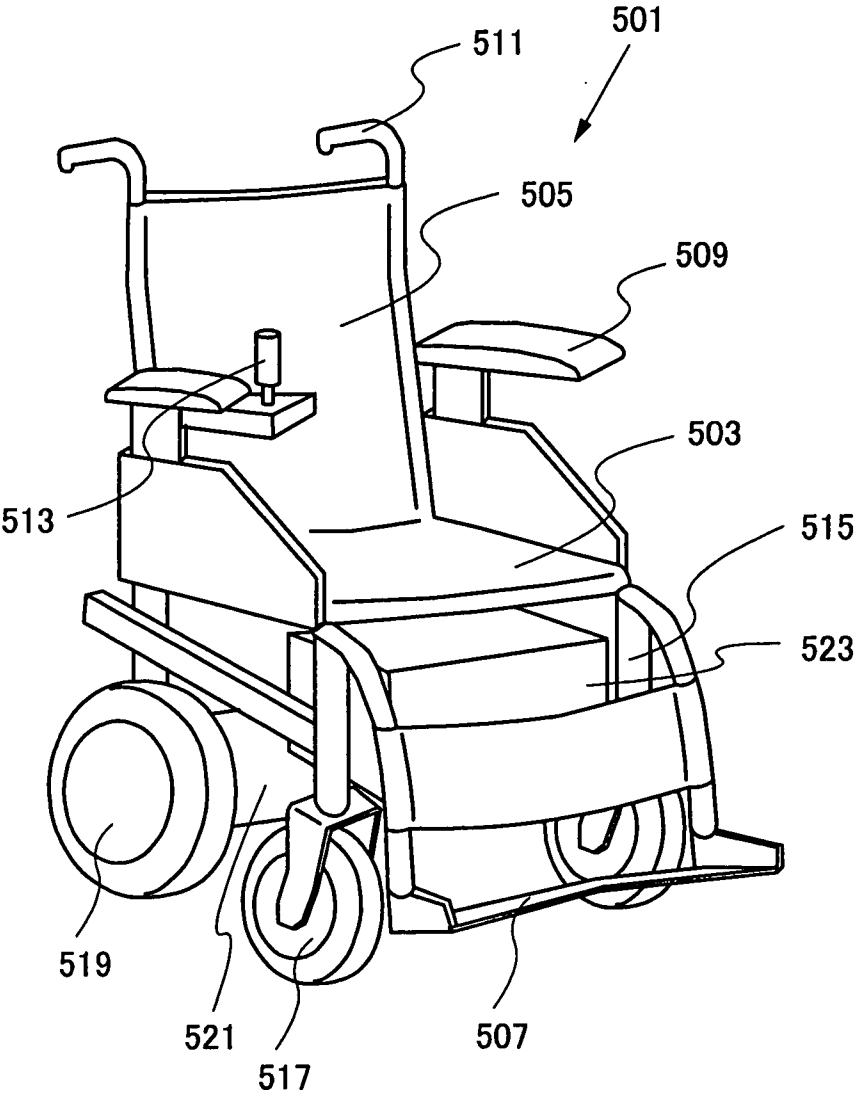


圖9

