

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：093122442

※申請日期：93 年 07 月 27 日

※IPC 分類：H01M 4/02

## 一、發明名稱：

(中) 高密度電極及使用該電極之電池

(英) High density electrode and battery using the electrode

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 昭和電工股份有限公司

(英) SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA

代表人：(中) 1. 大橋光夫

(英) 1. OHASHI, MITSUO

地址：(中) 日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號

(英)

國籍：(中英) 日本

JAPAN

## 三、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 大久保隆

(英) OHKUBO, TAKASHI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 須藤彰孝

(英) SUDOH, AKINORI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 武內正隆

(英) TAKEUCHI, MASATAKA

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

## 四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家 (地區) 申請專利  主張國際優先權：

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：093122442

※申請日期：93 年 07 月 27 日

※IPC 分類：H01M 4/02

## 一、發明名稱：

(中) 高密度電極及使用該電極之電池

(英) High density electrode and battery using the electrode

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 昭和電工股份有限公司

(英) SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA

代表人：(中) 1. 大橋光夫

(英) 1. OHASHI, MITSUO

地址：(中) 日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號

(英)

國籍：(中英) 日本

JAPAN

## 三、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 大久保隆

(英) OHKUBO, TAKASHI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 須藤彰孝

(英) SUDOH, AKINORI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 武內正隆

(英) TAKEUCHI, MASATAKA

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

## 四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家 (地區) 申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.日本 ; 2003/07/28 ; 2003-280904 有主張優先權
- 2.日本 ; 2004/04/27 ; 2004-131813 有主張優先權

## 九、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於電池體積密度大，單位體積充放電容量大，充放電循環特性、大電流負荷特性、電解液滲透性優之用於電池的高密度電極，以及使用該電極之電池；特別是有關於在非水系蓄電池之高密度電極，及使用該電極之非水系蓄電池。

### 【先前技術】

隨行動機器之小型輕量化及高性能化，漸有具高能量密度之蓄電池、蓄電池的高電容化之要求。如此背景下，行動電話、攝錄機等小型行動機器用之蓄電池，使用非水系電解液的鋰離子電池、如鋰聚合物電池之非水系鋰蓄電池因其高能量密度、高電壓等特徵，已見用於諸如機器。用於這些鋰蓄電池之正極材料係使用，高電位而單位重量之充放電容量大的以鈷酸鋰為代表之金屬氧化物，負極材料係使用近於Li之低電位而單位重量充放電容量大之以石墨為代表的碳材料。然而這些電極材料係以單位質量之充放電容量近於理論值使用，電池的單位重量能量密度已接近極限。因此，鐵橄欖石系化合物、金屬硫化物等新高容量正極材料，氧化錫、氧化矽、Li合金、氮化鋰、這些與碳材料之複合材料等新高容量負極材料有活躍的開發。

又，用於小型行動機器之蓄電池，要求其係更袖珍型，不只單位質量的能量密度，亦要求單位體積之能量密度

高。因而開始有提升電極之密度以提高電池容器內之充填量，提高電極及電池的單位體積能量密度之探討。

例如，最常用作負極材料之石墨，係以其真密度  $2.2 \text{ g/cm}^3$  左右，電極密度  $1.5 \text{ g/cm}^3$  左右使用。使之為  $1.7 \text{ g/cm}^3$  以上單位電池體積的能量密度可以提升，有探討之進行。又，正極材料主要採用之鈷酸鋰系氧化物係以真密度在  $5.1 \text{ g/cm}^3$  左右，電極密度不及  $3.3 \text{ g/cm}^3$  使用， $3.5 \text{ g/cm}^3$  以上者亦有所探討。

然而，因提高電極密度，電極內空孔減少，通常導致存在於空孔內，於電極反應重要之電解液的不足，會有電極內電解液之滲透慢的問題發生。電極內之電解液若不足，則電極反應慢，引起能量密度下降、高速充放電性能下降，以至於電池循環特性下降之問題。又，電解液之滲透變慢，則電池製造時間變長，製造成本架高。如鋰高分子電池之以高分子化合物用於電解液組成之一部份或全部時，問題更為顯著。

本發明之目的在實現達成高能量密度電池所需之高密度電極，改善其問題所在之電解液滲透性及電解液保持性。

### 【發明內容】

本發明人等鑒於上述高密度電極之問題，為解決上述課題一再精心探討結果發現，於電極活性物質材料添加纖維徑  $1$  至  $1000 \text{ nm}$  之碳纖維而製造高密度電極，可無損於電

[5]

解液滲透性及電解液保持性，得高能量密度、高速充放電性能良好的高性能電池，而完成本發明。

於電極材料添加碳纖維，提升電池之負荷特性、循環壽命，目前為止已有所探討，並經實用化。例如，日本專利特開平4-155776號公報及特開平4-237971號公報記載，於石墨負極添加碳纖維，以解低電極電阻，改善電池之負荷特性，提升電極強度，提升電極之抗膨脹收縮性，提高電池的循環壽命。

如此，目前為止添加碳纖維於電極之目的在電極電阻之降低、電極強度之提升，電極活性物質本身具高導電性或藉碳黑等其它導電性輔助碳粉之添加而具高導電性，高強度之碳纖維即非特別必要。又，電極向來係使用空隙率大於25%，電極密度比較低者，電解液滲透性並非大問題。然而，近年來能量密度之提升競賽下以電極之高密度化提升體積能量密度之探討已漸盛行，電解液往高密度電極之滲透性已成問題。

本發明係基於，以碳纖維添加則電極之電解液滲透性提高，尤以於空隙率25%以下之高密度電極，電解液滲透性不顯著下降，可得如習知的電極電阻低，電極強度良好之電極的見解。

碳纖維之添加而高密度電極的電解液滲透性提升，其理由應係，高度壓縮之活性物質材料粒子間以微細纖維適度分散，於活性物質粒子間維持微細空隙之故。

因此，本發明係提供下示之高密度電極，及使用該電

極之電池。

〔1〕其特徵為含電極活性物質及纖維徑1至1000 nm的碳纖維，且空隙率25%以下之高密度電極，浸滲有高分子固體電解質之高密度電極。

〔2〕上述1之高密度電極，其中碳纖維係於2000℃以上經熱處理之石墨系碳纖維。

〔3〕上述1之高密度電極，其中碳纖維係以氧化處理導入含氧官能基於表面之石墨系碳纖維。

〔4〕上述1之高密度電極，其中碳纖維係含硼0.1至100000 ppm之石墨系碳纖維。

〔5〕上述1之高密度電極，其中電極中碳纖維之量係0.05至20質量%。

〔6〕上述1之高密度電極，其中碳纖維之平均長寬比係5至50000。

〔7〕上述2之高密度電極，其中石墨系碳纖維的X線繞射法之(002)面的平均面間隔 $d_{002}$ 在0.344 nm以下。

〔8〕上述1之高密度電極，其中碳纖維內部具有中空構造。

〔9〕上述1之高密度電極，其中碳纖維包含分枝狀碳纖維。

〔10〕上述1之高密度電極，其中電極活性物質係碳材料。

〔11〕上述10之高密度電極，其中碳系材料含Si。

〔12〕上述10之高密度電極，其中碳系材料係非石墨

[S]

系碳材料，電極體積密度在  $1.5 \text{ g/cm}^3$  以上。

[ 13 ] 上述 10 之高密度電極，其中電極活性物質的電極成形前之碳系材料，係滿足以下要件之碳質粒子：

( 1 ) 流動式粒子像分析裝置所測定之平均圓度為 0.70 至 0.99，

( 2 ) 雷射繞射法之平均粒徑為 1 至  $50 \mu\text{m}$ 。

[ 14 ] 上述 10 之高密度電極，其中碳系材料含 50 質量 % 以上之石墨系材料，電極體積密度在  $1.7 \text{ g/cm}^3$  以上。

[ 15 ] 上述 14 之高密度電極，其中石墨系材料含硼。

[ 16 ] 上述 14 之高密度電極，其中電極活性物質的電極成形前之碳材料，係含滿足以下要件之石墨粒子 50 質量 % 以上之碳粒子：

( 1 ) 以流動式粒子像分析裝置測定之平均圓度為 0.70 至 0.99，

( 2 ) 雷射繞射法之平均粒徑在 1 至  $50 \mu\text{m}$ 。

[ 17 ] 上述 14 之高密度電極，其中石墨系材料係含滿足以下要件之石墨粒子 50 質量 % 以上的碳粒子：

( 1 ) X 線繞射測定之 ( 002 ) 面的  $C_0$  為  $0.6900 \text{ nm}$ ， $L_a$  ( a 軸方向之結晶子尺寸 )  $> 100 \text{ nm}$ ， $L_c$  ( c 軸方向之結晶子尺寸 )  $> 100 \text{ nm}$ ，

( 2 ) BET 比表面積  $0.2$  至  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，

( 3 ) 真密度  $2.20 \text{ g/cm}^3$  以上，

( 4 ) 雷射拉曼 R 值 ( 雷射拉曼光譜中相對於  $1580 \text{ cm}^{-1}$  之波峰強度的  $1360 \text{ cm}^{-1}$  的波峰強度比 ) 在 0.1 至 0.9。

[ 18 ] 上述 1 之高密度電極，其中電極活性物質係 Li 合金。

[ 19 ] 上述 1 之高密度電極，其中電極活性物質係氮化鋰。

[ 20 ] 上述 1 之高密度電極，其中電極活性物質係氧化矽材料。

[ 21 ] 上述 1 之高密度電極，其中電極活性物質係金屬氧化物系材料。

[ 22 ] 上述 21 之高密度電極，其中金屬氧化物系材料中含氧化錫系材料 60 質量 % 以上。

[ 23 ] 上述 21 之高密度電極，其中金屬氧化物系材料中含鈷系氧化物 60 質量 % 以上，電極體積密度  $3.6 \text{ g/cm}^3$  以上。

[ 24 ] 上述 21 之高密度電極，其中金屬氧化物系材料中含錳系氧化物 60 質量 % 以上，電極體積密度  $3.0 \text{ g/cm}^3$  以上。

[ 25 ] 上述 21 之高密度電極，其中金屬氧化物系材料中含鈷系氧化物與錳系氧化物的混合物 80 質量 % 以上，電極體積密度  $3.4 \text{ g/cm}^3$  以上。

[ 26 ] 上述 21 之高密度電極，其中金屬氧化物系材料中含鎳系氧化物 60 質量 % 以上，電極體積密度  $3.4 \text{ g/cm}^3$  以上。

[ 27 ] 上述 21 之高密度電極，其中金屬氧化物系材料中含鈳系氧化物 60 質量 % 以上，電極體積密度  $2.3 \text{ g/cm}^3$

[ 5 ]

以上。

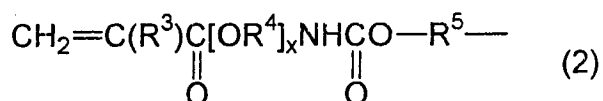
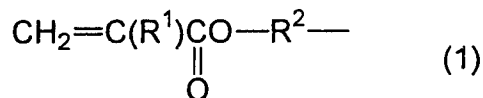
〔28〕上述1之高密度電極，其中電極活性物質係金屬硫化物系材料。

〔29〕上述1之高密度電極，其中電極活性物質係鐵橄欖石系化合物。

〔30〕上述1之高密度電極，其中含纖維徑1至1000 nm之碳纖維0.2至20質量%，具有100 mAh/g以上之電容密度，具有電解液之高滲透性。

〔31〕上述30之高密度電極，其中於25℃、1大氣壓下可將3 μl之碳酸丙烯酯在500秒以內吸收。

〔32〕上述1之高密度電極，其中作為高分子固體電解質之構成要素，含具有一般式(1)及/或一般式(2)



〔式中R<sup>1</sup>及R<sup>3</sup>表示氫或烷基，R<sup>2</sup>及R<sup>5</sup>表包含氧代伸烷基、氟化碳、氧代氟化碳及/或碳酸酯基之2價基，R<sup>4</sup>表示碳原子數10以下之2價基。R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>及R<sup>5</sup>可含雜原子，可具有直鏈、分枝或環狀之任一構造。x示0或1至10之整數。但同一分子中含複數個上述一般式(1)或(2)之聚合性官能基時，各聚合性官能基中之R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及x可係相同亦可係不同。〕之單元的化合物一種以上。

〔33〕上述1之高密度電極，其中用於高分子固體電解質的非水系溶劑，含選自碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳

酸二甲酯、碳酸甲基乙酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯及碳酸亞乙烯酯所成群之至少1種。

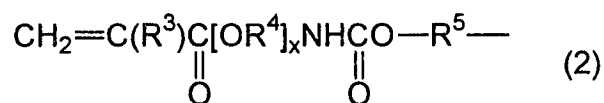
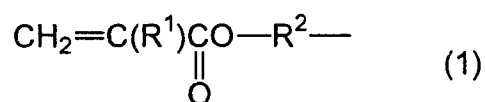
〔34〕含上述1至33中任一之之高密度電極作為構成要素之電池。

〔35〕上述1至33中任一之之高密度電極作為構成要素之蓄電池。

〔36〕其特徵為含有纖維1至1000 nm之碳纖維0.2至20質量%，具100 mAh/g以上之電容密度的電極，浸滲高分子固體電質而成的鋰電池用電極。

〔37〕上述36之鋰電池用電極，其中25℃、1大氣壓下可將3 μl之碳酸丙烯酯於500秒以內吸收。

〔38〕上述36之鋰電池用電極，其中作為高分子固體電解質之構成要素，含具有一般式(1)及/或一般式(2)



〔式中R<sup>1</sup>及R<sup>3</sup>表示氫或烷基，R<sup>2</sup>及R<sup>5</sup>表包含氧代伸烷基、氟化碳、氧代氟化碳及/或碳酸酯基之2價基，R<sup>4</sup>表示碳原子數10以下之2價基。R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>及R<sup>5</sup>可含雜原子，亦可具有直鏈、分枝或環狀之任一構造。x示0或1至10之整數。但同一分子中含複數個之上述一般式(1)或(2)之聚合性官能基時，各聚合性官能基中之R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及x可係相同亦可係不同。〕之單元的化合物一種以上。

[5]

[ 39 ] 上述 36 至 38 中任一之鋰電池用電極，其中用於高分子固體電解質之非水系溶劑含選自碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲基乙酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯及碳酸亞乙烯酯所成群之至少一種。

又，本發明係亦提供下示之高密度電極者。

[ 40 ] 以非石墨系碳材料為電極活性物質之高密度電極，其特徵為含纖維徑 1 至 1000 nm 之碳纖維 0.05 至 20 質量%，電極體積密度  $1.5 \text{ g/cm}^3$  以上。

[ 41 ] 以含石墨系材料 50 質量% 以上之碳系材料為電極活性物質的高密度電極，其特徵為含纖維徑 1 至 1000 nm 之碳纖維 0.05 至 20 質量%，電極體積密度  $1.7 \text{ g/cm}^3$  以上。

[ 42 ] 以 Li 合金為電極活性物質之高密度電極，其特徵為含纖維徑 1 至 1000 nm 之碳纖維 0.05 至 20 質量%，電極體積密度  $1.0 \text{ g/cm}^3$  以上。

[ 43 ] 以氮化鋰系材料為電極活性物質之高密度電極，其特徵為含纖維徑 1 至 1000 nm 之碳纖維 0.05 至 20 質量%，電極體積密度  $1.0 \text{ g/cm}^3$  以上。

[ 44 ] 以  $\text{SiO}_2$  等氧化矽系材料為電極活性物質之高密度電極，其特徵為含纖維徑 1 至 1000 nm 之碳纖維 0.05 至 20 質量%，電極體積密度  $1.0 \text{ g/cm}^3$  以上。

[ 45 ] 以含  $\text{SnO}_2$  等氧化錫系材料 60 質量% 以上之金屬氧化物系材料為電極活性物質的高密度電極，其特徵為含纖維徑 1 至 1000 nm 之碳纖維 0.05 至 20 質量%，電極體積密度  $1.2 \text{ g/cm}^3$  以上。

[ 46 ] 以含鈷酸鋰等鈷系氧化物 60 質量 % 以上之金屬氧化物系材料為電極活性物質的高密度電極，其特徵為含纖維徑 1 至 1000 nm 之碳纖維 0.05 至 20 質量 %，電極體積密度  $3.6 \text{ g/cm}^3$  以上。

[ 47 ] 以含錳酸鋰等錳系氧化物 60 質量 % 以上之金屬氧化物系材料為電極活性物質的高密度電極，其特徵為含纖維徑 1 至 1000 nm 之碳纖維 0.05 至 20 質量 %，電極體積密度  $3.0 \text{ g/cm}^3$  以上。

[ 48 ] 以含鈷酸鋰等鈷系氧化物與錳酸鋰等錳系氧化物之混合物 80 質量 % 以上之金屬氧化物系材料為電極活性物質之高密度電極，其特徵為含纖維徑 1 至 1000 nm 之碳纖維 0.05 至 20 質量 %，電極體積密度  $3.4 \text{ g/cm}^3$  以上。

[ 49 ] 以含鎳酸鋰等鎳系氧化物 60 質量 % 以上之金屬氧化物系材料為電極活性物質之高密度電極，其特徵為含纖維徑 1 至 1000 nm 之碳纖維 0.05 至 20 質量 %，電極體積密度  $3.4 \text{ g/cm}^3$  以上。

[ 50 ] 以含五氧化二釩等釩系氧化物 60 質量 % 以上之金屬氧化物系材為電極活性物質的高密度電極，其特徵為含纖維徑 1 至 1000 nm 之碳纖維 0.05 至 20 質量 %，電極體積密度  $2.3 \text{ g/cm}^3$  以上。

[ 51 ] 以硫化鈦、硫化鉬等金屬硫化物系材料為電極活性物質之高密度電極，其特徵為含纖維徑 1 至 1000 nm 之碳纖維 0.05 至 20 質量 %，電極體積密度  $2.0 \text{ g/cm}^3$  以上。

[ 52 ] 以  $\text{LiFePO}_4$  等鐵橄欖石系化合物為電極活性物

[ 5 ]

質之高密度電極，其特徵為含纖維徑1至1000 nm之碳纖維0.05至20質量%，電極體積密度 $2.5 \text{ g/cm}^3$ 以上。

### 【實施方式】

以下詳細說明本發明。

#### 1. 碳纖維

一般高密度電極因係將數至數十 $\mu\text{m}$ 之電極活性物質材料粉末以高壓壓製成形而得，電極活性物質粉末變形，粉末間之間隙變少，電解液之滲透性大幅下降。以微細且對於壓力變形強韌之纖維添加，即於電極活性物質粉末間產生微細空隙，電解液容易滲透。若因產生空隙而有損於電極活性物質粒子間之導電性，則電極性能下降，故添加之纖維以本身導電性優者為佳，並為增加導電路徑，纖維長度要盡可能長。從如此之觀點，所添加之纖維須係具導電性且強韌之微細碳纖維。

#### (1-1) 碳纖維之纖維徑

使用於本發明之高密度電極的碳纖維之纖維徑，若過粗則電極內空隙過大，無法使電極密度高故不佳。一般使用之電極活性物質粒子之平均粒徑係數至數十 $\mu\text{m}$ ，故碳纖維之纖維徑最大亦 $1 \mu\text{m}$ 左右，纖維徑過細則埋設於電極活性物質粒子間，不達目標之於電極內形成空隙故不佳，最小須係1至數nm之纖維徑。因以上理由，可用於本發

明之高密度電極的碳纖維之纖維徑在1至1000 nm之範圍，5至500 nm較佳，10至150 nm更佳。以平均纖維徑計，則5至500 nm之範圍為較佳，10至200 nm更佳。

### (1-2) 碳纖維之結晶度

碳纖維之結晶度，所謂石墨化度宜高。一般碳材料石墨化度愈高，層狀構造愈發達，愈硬，導電性愈高，適用於如上之高密度電極。為使碳材料石墨化，高溫處理即可。此時之處理溫度隨所用碳纖維而異，以2000°C以上為佳，2500°C以上更佳。此時，以具促進石墨化之作用的石墨化助觸媒硼、矽等在熱處理添加即可奏效。助觸媒之添加量無特殊限制，但添加量過低則無效，過多則以雜質殘留故不佳。較佳添加量為10質量ppm至50000質量ppm之範圍。

這些碳纖維的結晶度無特殊限制，較佳者為X線繞射法之平均面間隔 $d_{002}$ 在0.344 nm以下，尤佳者0.339 nm以下，而結晶C軸方向之厚度 $L_c$ 在40 nm以下者。

### (1-3) 碳纖維之纖維長度、長寬比

碳纖維之長度無特殊限制。如上述纖維長度愈長，電極內之導電性、電極強度、電解液保液性愈高而佳，過長則電極內纖維分散性受損而不佳。較佳平均纖維長度範圍隨所用碳纖維之種類、纖維直徑而異，以0.5至100  $\mu$ m者為佳，1至50  $\mu$ m更佳。該平均纖維長度之較佳範圍以平

均長寬比（相對於纖維直徑的纖維長度之比）則以5至50000之範圍為佳，10至15000之範圍更佳。

碳纖維中含分枝狀者因電極全體之導電性、電極強度、電解液保液性更為提升而較佳。但若分枝纖維過多則纖維長度相同，電極內之分散性受損，故以適量含有為佳。這些分枝狀纖維量可藉製造法、其後之粉碎處理作某程度之控制。

#### （1-4）碳纖維之製造方法

用於本發明的碳纖維之製造方法無特殊限制。有例如以紡紗法等使高分子成為纖維狀，於惰性環境氣體中熱處理之方法，及，觸媒存在下，以高溫使有機化合物反應之氣相成長法等。以氣相成長法得之碳纖維，所謂氣相法碳纖維，結晶成長方向大致平行於纖維軸，石墨構造的纖維長度方向之結晶度容易提高，可得相對纖維直徑短、導電度高、強度高之碳纖維。

為達本發明之目的，以結晶於纖維軸向成長，使纖維分枝的氣相法碳纖維為合適。氣相法碳纖維可由，例如在高溫環境氣體下，將與作為觸媒之鐵一併氣化的有機化合物吹入之方法製造。氣相法碳纖維可直接以製造後之狀態，以經800至1500℃左右之熱處理者，或經2000至3000℃左右之石墨化處理者使用，可以使用適合於所用之電極活性物質粉末者，而經熱處理甚至於石墨化處理者因碳的結晶度高，具有高導電度及高耐壓特性故較佳。

又，氣相法碳纖維之較佳形態係分枝狀纖維。含分枝部分則纖維全體於該部份具互通之中空構造，構成圓筒部份之碳層相連。中空構造係碳層捲成圓筒狀之構造，包含非完全係圓筒者，具有部份切斷部位者，層合之2層碳層結合成1層者。又，圓筒之截面不限於完全的圓，包含橢圓、多角形者。

氣相法碳纖維多係纖維表面凹凸、粗糙，故亦有提升與電極活性物質的密合性之優點。特別是以碳質粉體粒子用作電極活性物質，用作蓄電池之負極時，因與成核之碳質材料的密合性提升，重複充放電時可保持與兼具碳質材料及導電性輔助劑作用之氣相法碳纖維的密合不分離之狀態，可保持電子傳導性，提升循環特性。

氣相法碳纖維多含分枝纖維時可形成效率佳之網路，易得高電子傳導度、導熱度。又，可分散成包有活性物質，提高電極強度，保持粒子間接觸良好。

#### (1-5) 碳纖維之添加量

碳纖維之含量，以高密度電極的0.05至20質量%之範圍為佳，0.1至15質量%更佳，0.5至10質量%又更佳。含量超過20質量%則高密度電極中電極活性物質比率低，電容量變小。含量不及0.05質量%則對於高密度電極不具電解液滲透性之效果。為將含量調整於該範圍，可於製法中以可成同比率添加為之。

### (1-6) 碳纖維之表面處理

為控制碳纖維在電極中之分散狀態，可使用經表面處理者。表面處理方法無特殊限制，有以氧化處理導入含氧官能基而具親水性者，以氟化處理、矽處理而具疏水性者。並有酚樹脂等之破壞，機械化學處理等。表面處理過度則因碳纖維之導電性、強度大受影響，處理須適度。

氧化處理可係例如，將碳纖維在空氣中於 $500^{\circ}\text{C}$ 以1小時左右加熱處理而進行。以該處理可提升碳纖維之親水性。

## 2. 電極及使用於該電極之活性物質材料

### (2-1) 碳材料系高密度電極

本發明之高密度電極的主要材料活性物質材料為碳系材料時，主要係用作Li離子電池、Li高分子電池之負極。

碳系活性物質材料有，以非石墨系碳材料為主者，及以石墨碳系材料為主者。在此「為主」意指全體之50質量%以上，占該材料60質量%以上較佳，80質量%以上更佳，90質量%以上特佳。

以非石墨系碳材料為主者有，酚樹脂等難石墨化系高分子經熱處理之碳材料，導電性高分子等共軛系高分子經熱處理者，以熱CVD法沈積於基板上之CVD碳等。又有，於這些材料之熱處理時將Si混入，以增加作為負極時之電容量者。

這些非石墨系碳材料其圓度盡可能高者，在製成電極

片時之取用、用於電池時之與電解液的副反應受到抑制而較佳。

較佳圓度係以流動式粒子像分析裝置測定之平均圓度在 0.70 至 0.99。

這些非石墨系碳材料之平均粒徑隨目標電極片形狀而異，不受限制，一般係用依據雷射繞射法之平均粒徑在 1 至 50  $\mu\text{m}$  範圍者。

使用這些非石墨系碳材料之高密度電極的電極體積密度因碳系活性物之真密度不同而無特殊限制，一般係以非石墨系碳材料之真密度在 1.9  $\text{g}/\text{cm}^3$  以上，電極體積密度 1.5  $\text{g}/\text{cm}^3$  以上為佳。

石墨系材料已漸成 Li 離子電池碳系之活性物質材料的主流。石墨系活性物質材料結晶度高，Li 離子插入脫離均勻發生，擴散也快，故有電池之放電電位變化少，高負荷特性亦優之特徵。其真密度高達 2.2  $\text{g}/\text{cm}^3$  左右，電極體積密度可於 1.5  $\text{g}/\text{cm}^3$  使用。更降低空隙率，以 1.7  $\text{g}/\text{cm}^3$  以上者使用之探討。

該石墨系活性物質材料亦以圓度盡可能高者為佳，可使用流動式粒子像分析裝置測定之平均圓度 0.70 至 0.99，雷射繞射法之平均粒徑 1 至 50  $\mu\text{m}$  左右者。

石墨系材料以結晶度盡可能為佳，以 X 線繞射測定之 002 面的  $C_0$  在 0.6900 nm ( $d_{002} = 0.3450$  nm) 以下， $L_a$  (a 軸方向之結晶子尺寸) 大於 100 nm， $L_c$  (c 軸方向之結晶子尺寸) 亦大於 100 nm 為佳。又，雷射拉曼 R 值以 0.01 至

0.9 (R值：雷射拉曼光譜中相對於  $1580\text{ cm}^{-1}$  之波峰的  $1360\text{ cm}^{-1}$  波峰的強度比) 為佳，真密度以  $2.20\text{ g/cm}^3$  以上為佳。

石墨系活性物質材料因其結晶度高，不易與電解液起副反應。因此，以比表面積不太高者為佳。過低則電解液、黏結劑之潤濕性惡化，成為電極強度低、電解液保持性低之原因。較佳比表面之範圍係  $0.2$  至  $5\text{ m}^2/\text{g}$  (BET法)。

石墨系活性物質加硼而作熱處理，則結晶度提升，與電解液之親和性、安定性改善而較佳。硼之添加量無特殊限制，但添加量過少則無效，過多又成雜質殘留而不佳。較佳添加量係在  $0.1$  質量 ppm 至  $100000$  質量 ppm 之範圍， $10$  質量 ppm 至  $50000$  質量 ppm 更佳。

## (2-2) Li合金系高密度電極

合金系活性物質材料，例如 LiAl 系合金等 Li 合金，已部份使用作硬幣型 Li 蓄電池之負極材料。Li 合金亦係將粒子以壓製機等加壓製成電極使用，為與 Li 離子於表面進行電化學反應，電解液往電極內之滲透性益形重要。因此 Li 插入釋出容量理論值雖高，亦僅只用在硬幣型等低負荷電池。若能改善高密度電極之電解液滲透性，使 Li 離子之電化學反應於電池更內部進行，則可望作為新世代之 Li 蓄電池。使這些 Li 合金系高密度電極含碳纖維以提升電解液滲透度，即可得更高性能之 Li 系負極。Li 合金有 LiAl 系合金

、LiSn系合金、LiSi系合金、LiIn系合金、LiPb系合金、LiMg系合金、LiAg系合金及這些之二種以上的複合合金等，但不限於此等。

這些Li合金者，電極體積密度雖隨與Li結合之金屬的種類、組成比而異，通常係 $0.7 \text{ g/cm}^3$ 左右，本發明中使用體積密度 $1.0 \text{ g/cm}^3$ 以上之高密度電極、電解液滲透性亦優。

#### (2-3) 氮化Li系高密度電極

作為新世代Li蓄電池材料， $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}_x\text{Co}_y$ 等氮化Li系材料受到矚目並為所開發。這些材料使之同樣包含碳纖維，可得電解液滲透性良好之高密度電極。

這些氮化Li系材料者，電極體積密度通常在 $0.7 \text{ g/cm}^3$ 左右，本發明中以體積密度 $1.0 \text{ g/cm}^3$ 以上之高密度電極使用，電解液滲透性亦優。

#### (2-4) 氧化物、硫化物系高密度電極

鈷酸鋰等鈷系氧化物、錳酸鋰等錳系氧化物、鎳酸鋰等鎳系氧化物、五氧化二釩等釩系氧化物及這些之複合氧化物、混合物等，目前已用作Li離子電池之正極活性物質材料。這些正極亦有高密度電極化，以期電池之高容量化的探討。

具體而言，鈷酸鋰之真密度約 $5.1 \text{ g/cm}^3$ ，目前係以電極體積密度不及 $3.3 \text{ g/cm}^3$ 使用，而於其添加碳纖維，

電極體積密度  $3.6 \text{ g/cm}^3$  時亦能抑制電解液滲透度之下降。錳酸鋰之真密度約  $4.2 \text{ g/cm}^3$ ，目前係以電極體積密度不及  $2.9 \text{ g/cm}^3$  使用，而於其添加碳纖維，電極體積密度  $3.0 \text{ g/cm}^3$  時亦能抑制電解液滲透度之下降。鎳酸鋰之真密度約  $5.0 \text{ g/cm}^3$ ，目前係以電極體積密度  $3.2 \text{ g/cm}^3$  以下使用，於其添加碳纖維，則電極體積密度  $3.5 \text{ g/cm}^3$  者亦能抑制電解液滲透度之下降。五氧化二釩之真密度  $2.9 \text{ g/cm}^3$ ，目前係以電極體積密度  $2.0 \text{ g/cm}^3$  以下使用，於其添加碳纖維，電極體積密度  $2.3 \text{ g/cm}^3$  者亦能抑制電解液滲透度之下降。

又，鈷酸鋰等鈷系氧化物，與錳酸鋰等錳系氧化物之混合物者，目前係以電極體積密度  $3.1 \text{ g/cm}^3$  以下使用，於其添加碳纖維，電極體積密度  $3.4 \text{ g/cm}^3$  者電解液滲透性之下降亦可予抑制。

用作本發明之正極活性物質材料的含鋰過渡金屬氧化物，較佳者為主要含選自 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo 及 W 之至少 1 種過渡金屬元素及鋰的氧化物，且鋰與過渡金屬的莫耳比 0.3 至 2.2 之化合物。更佳者為主要含選自 V、Cr、Mn、Fe、Co 及 Ni 之至少 1 種過渡金屬元素及鋰之氧化物，而鋰與過渡金屬之莫耳比 0.3 至 2.2 的化合物。亦可相對於主要之過渡金屬以不及 30 莫耳 % 含有 Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、B 等。上述正極活性物質中，較佳者為使用，具有一般式  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (M 係 Co、Ni、Fe、Mn 之至少 1 種， $x = 0$  至 1.2。)，或  $\text{Li}_y\text{N}_2\text{O}_4$  (N 至少

含 Mn。  $y = 0$  至  $2$ 。 ) 之尖晶石型結構的材料之至少 1 種。

尤佳者為正極活性物質物質使用含  $\text{Li}_y\text{MaD}_{1-a}\text{O}_2$  ( M 係 Co、Ni、Fe、Mn 之至少 1 種， D 係 Co、Ni、Fe、Mn、Al、Zn、Cu、Mo、Ag、W、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Sr、B、P 中除 M 以外之至少 1 種，  $y = 0$  至  $1.2$ ，  $a = 0.5$  至  $1$ 。 ) 之材料，或  $\text{Li}_z(\text{N}_b\text{E}_{1-b})_2\text{O}_4$  ( N 係 Mn， E 係 Co、Ni、Fe、Mn、Al、Zn、Cu、Mo、Ag、W、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Sr、B、P 之至少 1 種，  $b = 1$  至  $0.2$ ，  $z = 0$  至  $2$ 。 ) 之具尖晶石型結構的材料之至少 1 種。

具體而言，有  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{CoFe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Co}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Ni}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{V}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Fe}_{2-c}\text{O}_4$  ( 其中  $x = 0.02$  至  $1.2$ ，  $a = 0.1$  至  $0.9$ ，  $b = 0.8$  至  $0.98$ ，  $c = 1.6$  至  $1.96$ ，  $z = 2.01$  至  $2.3$ 。 )。最佳之含鋰過渡金屬氧化物有， $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_z$  (  $x = 0.02$  至  $1.2$ ，  $a = 0.1$  至  $0.9$ ，  $b = 0.9$  至  $0.98$ ，  $z = 2.01$  至  $2.3$ 。 )。而  $x$  值係充放電開始前之值，會隨充放電增減。

此外，作為新世代 Li 電池正極材料，亦有硫化鈦、硫化鋁等金屬硫化物等之活躍探討，進行高密度電極化。本發明則因碳纖維之添加，電極體積密度在  $2.0 \text{ g/cm}^3$  亦能抑制電解滲透性之下降。

$\text{LiFePO}_4$  等鐵橄欖石系化合物理論電容高，有鐵之使用，資源性、環境安全性、耐熱性等優，有作為新世代 Li

離子正極材料之活躍探討。LiFePO<sub>4</sub>真密度 3.6 g/cm<sup>3</sup>，低於目前用在鋰離子電池之正極材料（鈷酸鋰等），更須高密度化。本發明則因碳纖維之添加，電極體積密度 2.5 g/cm<sup>3</sup>亦能抑制電解液滲透度之下降。又，導電性亦低，須與碳纖維系導電材料有效複合。

正極活性物質的平均粒子尺寸無特殊限制，通常以 0.1 至 50 μm 為佳，0.5 至 30 μm 之粒子的體積占 95% 以上為佳。更佳者為，粒徑 3 μm 以下之粒子群所佔體積為全體的 18% 以下，且 15 μm 以上 25 μm 以下之粒子群所占體積為全體的 18% 以下。比表面積無特殊限制，以 BET 法之 0.01 至 50 m<sup>2</sup>/g 為佳，0.2 m<sup>2</sup>/g 至 10 m<sup>2</sup>/g 尤佳。

作為鋰離子電池之高電容新世代負極活性物質材料，有 SnO<sub>2</sub> 等氧化錫系材料，TiO<sub>2</sub> 等氧化鈦系材料，及 SiO<sub>2</sub> 等氧化矽系材料之探討。氧化錫系材料已使用於部份硬幣型 Li 離子電池負極材料，而若用於圓筒型、方形等大型高負荷電池，則反應不均，須以碳纖維之添加改善電解液滲透性。氧化錫系材料者，通常電極體積密度在 1.0 g/cm<sup>3</sup> 左右，本發明中作體積密度 1.2 g/cm<sup>3</sup> 以上之高密度電極，亦具優良的電解液滲透性。氧化矽系材料者，通常電極體積密度為 0.8 g/cm<sup>3</sup> 左右，本發明中用作體積密度 1.0 g/cm<sup>3</sup> 以上之高密度電極，亦呈優良的電解液滲透性。

### 3. 電極之製作

本發明的高密度電極之製造方法無特殊限制，一般可將電極活性物質材料、碳纖維及黏結劑材料混合後，塗敷於金屬集電體等載持基材上後，經乾燥、壓製而製造。

各材料之混合方法有，（1）將電極活性物質材料（有時含碳黑等導電助劑。下同）、碳纖維及黏結劑材料一併混合之方法，（2）將電極活性物質材料與碳纖維混合後，混合黏結劑之方法，（3）將電極活性物質材料與黏結劑混合後，混合碳纖維之方法，（4）將碳纖維與黏結劑混合後，混合電極活性物質材料之方法等。

因各材料種類、組成比、組合等，電極內之分散狀態不同，於電極電阻、吸液性等造成影響，故須依條件選擇最適混合法。

混合電極活性物質材料及碳纖維之方法，例如以混合機等攪拌即可。攪拌方法無特殊限制，可使用例如螺條混合機、螺旋型捏合機之原料造粒機（spartan-ryuzer）、雷帝混合機（LODIGE MIXER）混合機、行星式混合機、萬能混合機等裝置。

電極活性物質、碳纖維或這些之混合物以黏結劑材料混合之方法無特殊限制，有乾式混合後，以溶劑混練之方法，將黏結劑材料以溶劑稀釋與電極活性物質、碳纖維或這些之混合物負極材料混練之方法。將這些含溶劑之混合物塗敷於集電體（基材）上而薄片化，為調整含溶劑之混合物的黏度；亦可更添加CMC（sodium carboxymethyl cellulose，羧甲基纖維素鈉鹽）、聚乙二醇等聚合物之類

的增黏劑。

黏結劑材料可用聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯等氟系聚合物、SBR（苯乙烯丁二烯橡膠）等橡膠系等習知物。溶劑可以使用，適合於各黏結劑之習知物，例如氟系聚合物者之甲苯、N-甲基吡咯酮、丙酮等，SBR等之水等習知物。

黏結劑之使用量，當負極材料為100質量份時以0.5至20質量份為合適，1至15質量份左右尤佳。

溶劑添加後之混練方法無特殊限制，可以使用例如螺條混合機、螺旋型捏合機之原料造粒機（spartan-ryuzer）、雷帝混合機（LODIGE MIXER）混合機、行星式混合機、萬能混合機等習知裝置。

將以上混練之混合物塗敷於集電體，可製作本發明之高密度電極片。

混練後於集電體之塗敷可依已知方法實施，有例如以刮刀、棒塗機等塗敷後，用輥軋機等成形之方法等。

集電體可用銅、鋁、不銹鋼、鎳及此等之合金，碳片等已知材料。

這些經塗敷之電極片以習知方法乾燥後，以輥軋、壓製等習知方法將空隙率調整為25%以下，同時成形為所欲之厚度、密度。

壓製壓力決定在可將空隙率調整成25%以下之範圍即佳，隨所用電極活性物質材料而異無法一概而論，通常係作 $1 \text{ ton/cm}^2$ 以上之加壓。又，電極片厚度隨目標電池之

形狀而異，無特殊限制，通常係成形為 $0.5$ 至 $2000\ \mu\text{m}$ ， $5$ 至 $1000\ \mu\text{m}$ 更佳。

如上得之本發明的鋰電池用電極，於電解液具有高滲透性。高滲透性之指標係以，例如 $25^\circ\text{C}$ 、 $1$ 大氣壓下 $3\ \mu\text{l}$ 之碳酸丙烯酯可於 $500$ 秒以內吸收之性能為佳。

#### 4. 電池製作

本發明之電池係使用上述高密度電極於正極及／或負極者，可經已知方法製造。

尤其上述高密度電極，適用作Li離子電池、Li高分子電池等高能量密度非水系蓄電池之電極。Li離子電池及／或Li高分子電池之代表性製造方法如下，但不限於此等。

將如上製作之高密度電極片加工成所欲形狀，依正極片／隔片／負極片層合，正極與負極不接觸，存放於硬幣形、方形、圓筒形、薄片形等之容器中。層合、存放中有水分、氧的吸附之可能時，直接減壓及／或於低露點（ $-50^\circ\text{C}$ 以下）惰性環境氣體中再予乾燥後，移入低露點之惰性環境氣體內。續之以電解液及／或高分子固體電解質及／或聚合性組成物之至少任一以上注入，以聚合性組成物注入時更以電解液浸滲後密封容器，即可製作Li離子電池或Li高分子電池。

本發明有關之電極以熱塑性高分子浸滲作為高分子固體電解質，將電池容器密封前注入電解液製成電池亦可。此時亦可添加塑化劑於熱塑性樹脂浸滲後，將塑化劑全部

或一部份經乾燥等去除，亦可用其它溶劑作溶劑取代。

隔片可以使用習知物，從薄而強度高之觀點，以聚乙烯、聚丙烯式多孔性微孔膜為佳。從離子傳導之觀點，多孔率以高者為佳，但過高則強度低、造成正極與負極短路等，通常以30至90%使用，50至80%更佳。從離子傳導、電池容量之觀點厚度低者為佳，而過薄則強度差、造成正極與負極短路，故通常係以5至100  $\mu$  m使用，5至50  $\mu$  m更佳。這些微孔膜可以二種以上併用，亦可與非織物等其它隔片併用。

非水系蓄電池，尤以鋰離子電池及／或Li聚合物電池中，電解液及電解質可用習知有機電解液、無機固體電解質、高分子固體電解質。

用於有機電解液（非水系電解液）之較佳非水系溶劑後，二乙醚、二丁醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、二甘醇二丁醚、乙二醇二苯醚等之醚；甲醯胺、N-甲基甲醯胺、N，N-二甲基甲醯胺、N-乙基甲醯胺、N，N-二乙基甲醯胺、N-甲基乙醯胺、N，N-二甲基乙醯胺、N-乙基乙醯胺、N，N-二乙基乙醯胺、N，N-二甲基丙醯胺、六甲基磷醯胺等醯胺；二甲亞砷、環丁砷等含硫化合物；丁酮、甲基異丁基酮等二烷基酮；氧化伸乙烯、氧化伸丙烯、四氫呋喃、2-甲氧四氫呋喃、1，2-二甲氧乙烷、1，3-二氧戊環等環醚；碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲基乙酯、碳酸丙烯酯、碳酸

亞乙酯等碳酸酯； $\gamma$ -丁內酯、N-甲基吡咯烷酮；乙腈、硝甲烷等有機溶劑。較佳者有碳酸乙酯、碳酸丁酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲基乙酯、碳酸丙酯、碳酸亞乙酯、 $\gamma$ -丁內酯等酯類，二氧戊環、二乙醚、二乙氧乙烷等醚類，二甲亞砷、乙腈、四氫呋喃等，尤佳者可用碳酸乙酯、碳酸丙酯等碳酸酯系非水溶劑。這些溶劑可以單獨或混合2種以上使用。

這些溶劑之溶質（電解質）係使用鋰鹽。一般已知的鋰鹽有 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等。

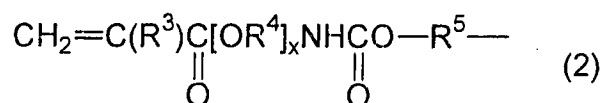
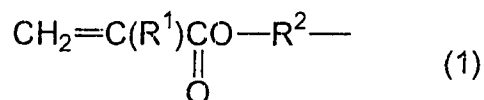
高分子固體電解質有，聚氧化乙酯、聚氧化丙酯等聚氧化脂衍生物及含該衍生物之聚合物，聚二氟亞乙酯、聚六氟丙酯、聚碳酸酯、磷酸酯聚合物、聚烷基亞胺、聚丙烯腈、聚（甲基）丙烯酸酯、聚磷腈、聚氨基、聚醯胺、聚酯、聚矽氧烷等之衍生物及含該衍生物之聚合物等。

上述高分子化合物中，聚氧化脂、聚氨基、聚碳酸酯等分子內含氧代伸烷基、氨基、碳酸酯構造者，因與各種極性溶劑之相溶性良好、電化學安定性良好而較佳。基於安定性，則以聚二氟亞乙酯、聚六氟丙酯等分子內具有氟化碳基者為較佳。亦可於同一高分子中含這些氧代伸烷基、氨基、碳酸酯、氟化碳基。這些基的重複數各在1至1000之範圍即可，5至100較佳。

尤以交聯高分子因保有黏彈性特性、電極密合性，強度亦優，適用於本發明之固體電解質。在此所謂交聯，除

交聯鏈係由共價鍵形成以外，包含側鏈以離子鏈、氫鍵等交聯者，介著各種添加物物理交聯者。

高分子固體電解質之一例有，作為其構成要素含一種以上具有一般式（1）及／或一般式（2）



〔式中  $\text{R}^1$  及  $\text{R}^3$  表示氫或烷基， $\text{R}^2$  與  $\text{R}^5$  表包含氧代伸烷基、氟化碳、氧代氟化碳及／或碳酸酯基之 2 價基， $\text{R}^4$  表示碳原子數 10 以下之 2 價基。 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$  及  $\text{R}^5$  亦可含雜原子，亦可具直鏈、分枝或環狀之任一構造。 $x$  示 0 或 1 至 10 之整數。但同一分子中含複數個上述一般式（1）或（2）之聚合性官能基時，各聚合性官能基中之  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  及  $x$  可係相同亦可係不同。〕之單元的化合物。如此之高分子固體電解質已見記載於特開平 11-149824 號公報、特開平 11-147989 號公報等。

用於高分子固體電解質之有機溶劑及其溶質，可以使用上述有機電解液。這些之中以醚類及碳酸酯類為佳，碳酸酯類特佳。

相對於高分子固體電解質，上述有機電解液之添加量愈大，高分子固體電解質的離子傳導度愈提升，且黏度愈低，往電極之浸滲速率亦愈提升，而添加量過大則高分子固體電解質之機械強度下降。有機電解液之添加量以用於高分子固體電解質的高分子之質量的 2 倍至 30 倍量為佳，3

倍至15倍量尤佳。

上述以外的電池構成上所需構件之選擇無任何限制。

### 實施例

以下代表性例示本發明，作更具體說明。這些說明僅作例示，本發明絕非受限於此等。

以下例中之物性係如下測定。

#### 〔1〕平均圓度

碳材料之平均圓度係使用流動式粒子像分析裝置FPIA-2100（SYSMETICS公司製）如下測定。

測試用試樣係以通過 $106\ \mu\text{m}$ 之濾器去除微細污物而純化。以該試樣 $0.1\ \text{g}$ 添加於 $20\text{ml}$ 之離子交換水中，加 $0.1$ 至 $0.5$ 質量%之陰·非離子界面活性劑均勻分散，調製測定用試樣分散液。分散係用超音波清洗機UT-105S（SHARP MANUFACTURING SYSTEM公司製）作5分鐘處理而進行。

測定原理等之概要記載於「粉體與工業」，VOL. 32, No. 2, 2000，特開平8-136439號公報等，具體如下。

測定試樣之分散液通過扁平、透明流動槽（厚約 $200\ \mu\text{m}$ ）之流路時，以 $1/30$ 秒間隔照射閃頻光，以CCD照相機攝影。其靜止圖像作一定張數之攝影作圖像解析，由下式算出。

圓度 = （由圓相當徑求出之圓周長） / （粒子投影像

[5]

之周長)

圓相當徑係具有與實際攝影之粒子的周長相同投影面積之真圓的直徑，係由該圓相當徑求出之圓的周長除以實際攝影之粒子的周長之值。例如真圓時為1，形狀愈複雜值愈小。平均圓度係測定之粒子的各圓形度之平均值。

[ 2 ] 平均粒徑：

使用雷射繞射散射式粒度分布測定裝置  
MICROTRACKHRA (日機裝(股)製)測定。

[ 3 ] 比表面積：

使用比表面積測定裝置NOVA-1200 (YUASA IONICS  
(股)製，以一般比表面積測定方法BET法測定。

[ 4 ] 電池評估方法：

( 1 ) 電池混練糊

電極活性物質材料，電氣化學工業(股)製乙炔黑(簡稱AB。)，及碳纖維以特定組成比，乾式下用有翼高速小型混合機(IK MIXER)以10000 rpm作30秒x2次混合，調製電極材料混合物。於其加吳羽化學製作KF POLYMER L 1320(含聚二氟亞乙烯(PVDF)12質量%之N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液)使電極材料混合物與PVDF之質量比達96:4，用行星式混合機混練，製成電極混練糊。

## (2) 製作電極

更於電極混練糊加 NMP 調整黏度後，於負極用之日本製箔（股）製軋製銅箔（厚度  $18 \mu\text{m}$ ）、正極用之昭和電工（股）製軋 Al 箔（厚  $25 \mu\text{m}$ ）各用刮刀塗敷至特定厚度。將之於  $120^\circ\text{C}$  真空乾燥 1 小時，衝切成  $18 \text{ mm } \phi$ 。更以超鋼製的壓製板夾住衝切之電極，對於電極以約  $1 \times 10^2$  至  $3 \times 10^2 \text{ N/mm}^2$  ( $1 \times 10^3$  至  $3 \times 10^3 \text{ Kg/cm}^2$ ) 之壓製壓力壓製，成厚約  $100 \mu\text{m}$  而具所欲之電極密度。然後於真空乾燥器以  $120^\circ\text{C}$  乾燥 12 小時，成評估用電極。

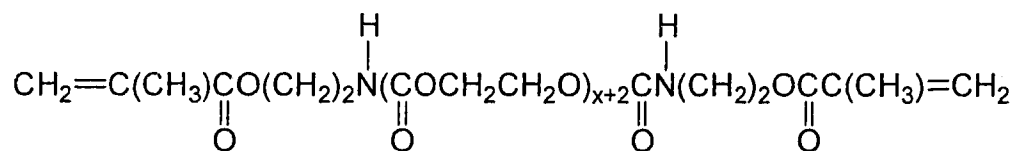
## (3) 電解液及高分子固體電解質用組成物之滲透速率評估

$25^\circ\text{C}$  之大氣中，上述 (2) 製作之電極 ( $18 \text{ mm } \phi$ ) 上，使用  $25^\circ\text{C}$  大氣中與各種電解液黏度大致相等之低揮發性碳酸丙烯酯 (PC)，以微注射器將一滴  $3 \mu\text{l}$  之 PC 滴於該電極中心，測定 PC 滲透至電極內之時間。測定各進行三次，以其平均值為評估值。

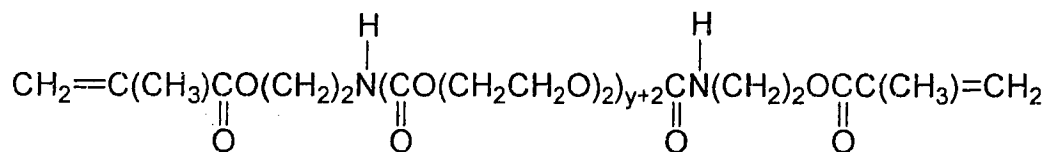
高分子固體電解質用組成物之滲透速率，係以含 PC 之高分子固體電解質用化合物之混合溶液取代上述 PC 而評估。

用於高分子固體電解質用組成物之聚合性化合物，係參考特開平 11-149824 得以下化合物。

化合物 a：平均分子量 1100



化合物 b：平均分子量 1500



以化合物 a (1 質量份) 與 PC (12 質量份) 之混合溶液為組成物 a-1。同樣，以化合物 b (1 質量份) 與 PC (12 質量份) 之混合溶液為組成物 b-1。

#### (4) Li 離子及 Li 離子高分子電池試驗電池之製作

如下製作 3 極電池。以下操作係於露點 -80°C 以下之乾燥氬氣環境下實施。

於聚丙烯製附有螺紋蓋之槽 (內徑約 18 mm) 內，使上述 (2) 中製作之附銅箔負極及附有 Al 箔之正極介著隔片 (聚丙烯製微多孔膜 (CELL GUARD 2400)，25 μm) 層合。更將參考用金屬鋰箔 (50 μm) 同樣層合。於其加電解液，成為試驗用電池。

Li 離子高分子電池之如同上述 Li 離子電池試驗電池之操作，係於露點 -80°C 以下之乾燥氬氣環境下實施。

於聚丙烯製附有螺紋蓋之槽 (內徑約 18 mm) 內，將上述 (2) 中製作之附銅箔負極及附有 Al 箔之正極介著隔片 (聚丙烯製微多孔膜 (CELL GUARD 2400)，25 μm) 層合。更以參考用金屬鋰箔 (50 μm) 同樣層合。於其加高分子固體電解質用組成物，於 60°C 實施加熱處理 1 小

時，成試驗用電池。

#### (5) 電解液及高分子固體電解質用組成物

電解液係於 EC (碳酸乙烯酯) 8 質量份及 DEC (碳酸二乙酯) 12 質量份之混合物，溶解 1 莫耳 / 公升之電解質  $\text{LiPF}_6$  而得。

高分子固體電解質用聚合性組成物係，對於 1 質量份的上述 (3) 之化合物 a，4 質量份的 EC (碳酸乙烯酯) 及 6 質量份之 DEC (碳酸二乙酯) 的混合液，以 1 莫耳 / 公升溶解電解質  $\text{LiPF}_6$  後，添加聚合啓始劑雙 (4-三級丁環己基) 過氧二碳酸酯 0.01 質量份，得組成物 a-2。

至於分子量不同之化合物 B 亦以與化合物 a 同之組成比，得組成物 b-2。

#### (6) 充放電循環試驗

以電流密度  $0.6 \text{ mA} / \text{cm}^2$  (相當於 0.3C) 作定電流定電壓充放電試驗。

充電係從靜電位至 4.2 V 以  $0.6 \text{ mA} / \text{cm}^2$  作 CC (CONSTANT CURRENT: 定電流) 充電。其次於 4.2 V 切換為 CV (CONSTANT VOLT: 定電壓) 充電，電流值下降至  $25.4 \mu \text{ A}$  時停止。

放電係以  $0.6 \text{ mA} / \text{cm}^2$  (相當於 0.3C) 進行 CC 放電，於電壓 2.7 V 截止。

[5] 電極之空隙率：

基於下式算出電極之空隙率。

$$\text{空隙率 (\%)} = \{ 1 - (\text{電極體積密度} \div \text{電極真密度}) \} \times 100$$

電極體積密度係由電極尺寸及質量算出。電極之真密度係以比重計測定電極活性物質、碳纖維、導電助劑（AB）、黏結劑各材料之真密度，依混合比率作比例計算而得。

實施例 1：各種電極的電解液滲透性評估

使用下示之負極活性物質材料、正極活性物質材料、碳纖維，依上述（1）、（2）之方法製作電池，依上述（3）之方法測定PC滲透速率。電池之組成、密度及結果於表示 1。

< 負極活性物質材料 >

MCMB：大阪 GAS CHEMICAL 製介相球狀石墨粒子，

平均粒徑：16.6  $\mu\text{m}$ ，

平均圓度：0.94，

X線 Co：0.6729 nm，Lc：84.4 nm，

拉曼 R 值：0.12，

比表面積：2  $\text{m}^2/\text{g}$

真密度：2.19  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。

SCMG：昭和電工製球狀石墨粒子，

平均粒徑：24.5  $\mu$  m

平均圓度：0.934，

X線 Co：0.6716 nm，Lc：459.0 nm，

拉曼 R 值：0.05，

比表面積：1.1 m<sup>2</sup>/g

真密度：2.17 g/cm<sup>3</sup>。

< 正極活性物質材料 >

LiCoO<sub>2</sub>：日本化學製，平均粒徑：28.9  $\mu$  m，平均圓度：0.96。

Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>：三井金屬製，平均粒徑：17.4  $\mu$  m，平均圓度：0.94。

< 碳纖維 >

VGCF：氣相成長石墨纖維，

平均纖維徑（由SEM圖像分析）：150 nm，

平均纖維徑（由SEM圖像分析）：8  $\mu$  m

平均寬比：60，

分枝度（由SEM圖像分析算出纖維長每1  $\mu$  m 之分枝數；下同）：0.1個/ $\mu$  m，

X線 Co：0.6767 nm，Lc：48.0 nm。

VGCF-A：氣相成長碳纖維（VGCF未石墨化，1200 °C 煅燒），

平均纖維徑（由SEM圖像分析）：150 nm

[S]

平均纖維長（由SEM圖像分析）： $8\ \mu\text{m}$

平均長寬比：70，

分枝度： $0.1\ \text{個} / \mu\text{m}$ ，

X線Co： $0.6992\ \text{nm}$ ，Lc： $3.0\ \text{nm}$ 。

VGCF-B：氣相成長石墨纖維（VGCF未石墨化添加硼1%），

平均纖維徑（由SEM圖像分析）： $150\ \text{nm}$

平均纖維長（由SEM圖像分析）： $8\ \mu\text{m}$

平均長寬比：55，

分枝度： $0.1\ \text{個} / \mu\text{m}$ ，

X線Co： $0.6757\ \text{nm}$ ，Lc： $72.0\ \text{nm}$ 。

VGCF-H：氣相成長石墨纖維（VGCF以噴射磨粉碎），

平均纖維徑（由SEM圖像分析）： $150\ \text{nm}$

平均纖維長（由SEM圖像分析）： $5\ \mu\text{m}$

平均長寬比：37，

分枝度： $0.1\ \text{個} / \mu\text{m}$ ，

X線Co： $0.6769\ \text{nm}$ ，Lc： $47.0\ \text{nm}$ 。

VGNF：氣相成長石墨纖維，

平均纖維徑（由SEM圖像分析）： $80\ \text{nm}$ ，

平均纖維長（由SEM圖像分析）： $6\ \mu\text{m}$

平均長寬比：73，

分枝度：0.1個 /  $\mu\text{m}$ ，

X線 Co：0.6801 nm，Lc：35.0 nm。

VGNT：氣相成長石墨纖維，

平均纖維徑（由SEM圖像分析）：20 nm，

平均纖維長（由SEM圖像分析）：6  $\mu\text{m}$

平均長寬比：90，

分枝度：0.1個 /  $\mu\text{m}$ ，

X線 Co：0.6898 nm，Lc：30.0 nm。

表1 含各種碳纖維之電極的電解液滲透速率

電極材料名	活性物質材料	碳纖維	質量比(活性物質/碳纖維/AB)	電極密度(g/cm <sup>3</sup> )	空隙率(%)	滲透速率(秒)
MCMB負極系						
MCMBre-1	MCMB	無	95/0/5	1.6	22.7	150
MCVC1-1		VGCF	95/2/3		23.4	100
MCVC2-1		VGCF	95/5/0		24.2	80
MCVCA-1		VGCF-A	95/2/3		23.4	80
MCVCB-1		VGCF-B	95/2/3		23.4	100
MCVCH-1		VGCF-H	95/2/3		23.4	110
MCVN-1		VGNF	95/2/3		23.4	80
MCVNT-1		VGNT	95/2/3		23.4	120
MCMBre-2		無	95/0/5	1.8	13.0	1050
MCVC1-2		VGCF	95/2/3		13.9	380
MCVC2-2		VGCF	95/5/0		14.7	210
MCVCA-2		VGCF-A	95/2/3		13.9	250
MCVCB-2		VGCF-B	95/2/3		13.9	400
MCVCH-2		VGCF-H	95/2/3		13.9	410
MCVN-2		VGNF	95/2/3		13.9	330
MCVCT-2		VGNT	95/2/3		13.9	510
SCMG負極系						
SCMGre-1	SCMG	無	95/0/5	1.6	13.0	180
SCMG1-1		VGCF	95/2/3		13.9	120
SCVC2-1		VGCF	95/5/0		14.7	80
SCMGre-2		無	95/0/5	1.8	13.0	720
SCVC1-2		VGCF	95/2/3		13.9	320
SCVC2-2		VGCF	95/5/0		14.7	250
LiCoO <sub>2</sub> 正極系						
CoO <sub>2</sub> re-1	LiCoO <sub>2</sub>	無	95/0/5	3.3	27.9	200
CoVC-1		VGCF	95/2/3		28.1	150
CoO <sub>2</sub> re-2		無	95/0/5	3.7	19.2	1250
CoVC-2		VGCF	95/2/3		19.4	450
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 正極系						
MnO <sub>2</sub> re-1	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	無	95/0/5	2.9	21.1	200
MnVC-1		VGCF	95/2/3		21.7	150
MnO <sub>2</sub> re-2		無	95/0/5	3.3	13.2	1150
MnVC-2		VGCF	95/2/3		13.8	420

由表 1 知，以碳纖維添加，各種負極材料、正極材料之電解液滲透速率比未添加碳纖維者大幅短縮。該滲透性之改善，於密度高之電極材料更為顯著。具體而言，以未添加碳纖維者為準，比較滲透時間之短縮程度，則以 MCMB 用作活性物質材料時，密度  $1.6 \text{ g/cm}^3$  者滲透時間僅縮短到 53 至 80%，而密度  $1.8 \text{ g/cm}^3$  者縮短為 20 至 49%。使用其它活性物質材料者亦皆於高密度之電極材料，電解液滲透性更為提升。

實施例 2：各種電極之高分子固體電解質用組成物滲透性評估

如同實施例 1 測定高分子固體電解質用組成物之滲透速率。結果連同比較用參考數據列於表 2。

表 2 含各種碳纖維之電極的高分子固體電解質用組成物  
之滲透速率

高分子固體電 解質用組成物	電極材料名	碳纖維	質量比(活性物 質/碳纖維/AB)	電極密度 (g/cm <sup>3</sup> )	空隙率 (%)	滲透 速率 (秒)
	負極					
組成物a-1	MCMBre-2	無	95/0/5	1.8	13.0	1250
組成物a-1	MCVC2-2	VGCF	95/5/0	1.8	14.7	400
組成物b-1	MCMBre-2	無	95/0/5	1.8	13.0	1420
組成物b-1	MCVC2-2	VGCF	95/5/0	1.8	14.7	440
電解液(參考)	MCMBre-2	無	95/0/5	1.8	13.0	1050
電解液(參考)	MCVC2-2	VGCF	95/5/0	1.8	14.7	210
	正極					
組成物a-1	CoO <sub>2</sub> re-2	無	95/0/5	3.7	19.2	1900
組成物a-1	CoVC-2	VGCF	95/2/3	3.7	19.4	650
組成物b-1	CoO <sub>2</sub> re-2	無	95/0/5	3.7	19.2	2200
組成物b-1	CoVC-2	VGCF	95/2/3	3.7	19.4	780
電解液(參考)	CoO <sub>2</sub> re-2	無	95/0/5	3.7	19.2	1250
電解液(參考)	CoVC-2	VGCF	95/2/3	3.7	19.4	450

由表 2 知，不含碳纖維之電極者，高分子固體電解質用組成物之滲透速率與電解液（參考）比較明顯變慢，而含碳纖維之電極者，高分子固體電解質用組成物之滲透速率快，正極者亦同，滲透速率加快。

實施例 3：Li 離子電池試驗電池之充放電循環特性

如同實施例 1 調製之正極及負極如表 3 組合使用，依上述電池評估方法，作循環特性之評估。結果併於表 3。

表 3 使用各種電極之 Li 離子電池試驗電池的充放電循環特性（各 2 次之平均）

正極 (密度:g/cm <sup>3</sup> )	負極 (密度:g/cm <sup>3</sup> )	碳纖維 (正極含有率,負極含有率)	體積電容密度*1 (A · h/公升)	循環特性*2
CoO <sub>2</sub> re-1(3.3)	MCMBre-1(1.6)	無	220.0	110
CoO <sub>2</sub> re-2(3.7)	MCMBre-2(1.8)	無	243.3	85
CoVC-1(3.3)	MCVC1-1(1.6)	VGCF(2%,2%)	231.8	180
CoVC-2(3.7)	MCVC1-2(1.8)	VGCF(2%,2%)	260.5	170
CoVC-1(3.3)	MCVC2-1(1.6)	VGCF2%,5%	236.8	240
CoVC-2(3.7)	MCVC2-1(1.8)	VGCF2%,5%	266.2	225
CoO <sub>2</sub> re-1(3.3)	SCMGre-1(1.6)	無	223.0	105
CoO <sub>2</sub> re-2(3.8)	SCMGre-2(1.8)	無	241.0	80
CoVC-1(3.4)	SCVC1-1(1.6)	VGCF(2%,2%)	233.0	205
CoVC-2(3.8)	MCVC1-2(1.8)	VGCF(2%,2%)	260.5	185
MnO <sub>2</sub> re-1(2.9)	SCMGre-1(1.6)	無	205.6	120
MnO <sub>2</sub> re-2(3.3)	SCMGre-2(1.8)	無	218.3	105
MnVC-1(2.9)	SCVC1-1(1.6)	VGCF(2%,2%)	215.7	255
MnVC-2(3.3)	MCVC1-2(1.8)	VGCF(2%,2%)	235.1	232

\*1：電池放電電容（正極體積 + 負極體積）、

\*2：最大電容的 80% 以上之循環數

[ 5 ]

由表 3 知，提升電極密度可使電極單位體積之電容（體積電容密度）加大，循環特性下降，循環特性之下降率於使用未添加碳纖維之電極者為 20 餘%，相對地，使用添加碳纖維之本發明電極者僅只 10% 以內。

#### 實施例 4：Li 離子高分子電池試驗電池之充放電循環特性

如同實施例 3 調製之正極及負極與表 4 之高分子固體電解質組成物組合，依上述電池評估方法，作循環特性之評估。結果列於表 4。

表 4 使用各種電極的 Li 離子高分子電池試驗電池之充放電循環特性（各 2 次之平均）

高分子固體電解質用組成物	正極 (密度:g/cm <sup>3</sup> )	負極 (密度:g/cm <sup>3</sup> )	碳纖維 (正極含有率, 負極含有率)	體積電容密度*1 (A · h/公升)	循環特性*2
組成物a-2	CoO <sub>2</sub> (3.7)	MCMB(1.8)	無	243.3	88
組成物a-2	CoO <sub>2</sub> (3.7)	MCMB(1.8)	VGCF(2%,2%)	260.5	201
組成物b-2	CoO <sub>2</sub> (3.7)	MCMB(1.8)	無	243.3	92
組成物b-2	CoO <sub>2</sub> (3.7)	MCMB(1.8)	VGCF(2%,2%)	260.5	234

\*1：電池放電電容（正極體積 + 負極體積）、

\*2：最大電容的 80% 以上之循環數

產業上之利用可能性

本發明之電極因電極活性物質之充填量高，高密度化

，可製成能量密度高之電池，亦即單位電極體積的電容大之電池。

電極高充填化、高密度化，則電極內之空洞減少，存在於空洞內，於電極反應具重要性之電解液因而不足，產生電解液於電極內的滲透變慢之問題，結果電極反應變慢，能量密度下降、高速充放電性能變差，電池製造時間加長以致製造成本上升等，而本發明之高密度電極包含碳纖維，故電解液滲透性之下降受到抑制，同時電解液保持性改善，可以消除上述問題。

### 五、中文發明摘要

發明名稱：高密度電極及使用該電極之電池

本發明係有關於，含電極活性物質及纖維徑 1 至 1000 nm 的碳纖維，且空隙率 25% 以下之高密度電極，以高分子固體電解質浸滲而成之高密度電極，以及使用該電極之電池。根據本發明，可實現達成高能量密度電池所需之高密度電極，並改善其問題所在之電解液滲透性及電解液保持性。

### 六、英文發明摘要

發明名稱： High density electrode and battery using the electrode

The invention relates to a high-density electrode, obtained by impregnating a high-density electrode which comprises an electrode active substance and carbon fiber having a fiber filament diameter of 1 to 1,000 nm and has a porosity of 25% or less, with a polymer solid electrolyte; and to a battery including the resultant (high-density) electrode. According to the invention, electrolytic solution permeability and electrolytic solution retainability, which are matters of importance in realizing a high-density electrode for achieving a battery having a high energy density, can be improved.

## 十、申請專利範圍

1. 一種高密度電極，其特徵為於含有電極活性物質及纖維徑1至1000 nm的碳纖維，且空隙率為13.8至25%之高密度電極中，浸滲高分子固體電解質而成。
2. 如申請專利範圍第1項之高密度電極，其中碳纖維係經熱處理之石墨系碳纖維。
3. 如申請專利範圍第1項之高密度電極，其中碳纖維係以氧化處理，於表面導入含氧官能基之石墨系碳纖維。
4. 如申請專利範圍第1項之高密度電極，其中碳纖維係含硼0.1至100000 ppm之石墨系碳纖維。
5. 如申請專利範圍第1項之高密度電極，其中電極中碳纖維之量係0.05至20質量%。
6. 如申請專利範圍第1項之高密度電極，其中碳纖維之平均長寬比係5至50000。
7. 如申請專利範圍第2項之高密度電極，其中石墨系碳纖維以X線繞射法的(002)面的平均面間隔 $d_{002}$ 在0.344 nm以下。
8. 如申請專利範圍第1項之高密度電極，其中碳纖維內部具有中空構造。
9. 如申請專利範圍第1項之高密度電極，其中碳纖維包含分枝狀碳纖維。
10. 如申請專利範圍第1項之高密度電極，其中電極活性物質係碳系材料。
11. 如申請專利範圍第10項之高密度電極，其中碳系

材料含有 Si。

12. 如申請專利範圍第 10 項之高密度電極，其中碳系材料係非石墨系碳材料，電極體積密度在  $1.5$  至  $1.8 \text{ g/cm}^3$  之間。

13. 如申請專利範圍第 10 項之高密度電極，其中電極活性物質在成形為電極前的碳系材料係，滿足以下要件之碳質粒子：

(1) 以流動式粒子像分析裝置所測定之平均圓度為  $0.70$  至  $0.99$ ，

(2) 雷射繞射法得之平均粒徑為  $1$  至  $50 \mu\text{m}$ 。

14. 如申請專利範圍第 10 項之高密度電極，其中碳系材料含有  $50$  質量% 以上之石墨系材料，電極體積密度在  $1.7$  至  $1.8 \text{ g/cm}^3$  之間。

15. 如申請專利範圍第 14 項之高密度電極，其中石墨系材料含有硼。

16. 如申請專利範圍第 14 項之高密度電極，其中電極活性物質於成形為電極前的碳系材料，係含滿足以下要件之石墨粒子  $50$  質量% 以上的碳粒子：

(1) 以流動式粒子像分析裝置測定之平均圓度為  $0.70$  至  $0.99$ ，

(2) 以雷射繞射法得之平均粒徑在  $1$  至  $50 \mu\text{m}$ 。

17. 如申請專利範圍第 14 項之高密度電極，其中石墨材料係含滿足以下要件之石墨粒子  $50$  質量% 以上的碳粒子：

(1) X 線繞射測定之  $(002)$  面的  $C_0$  為  $0.6900 \text{ nm}$ ，La

[S]

( a軸方向之結晶子尺寸 ) > 100 nm , Lc ( c軸方向之結晶子尺寸 ) > 100 nm ,

( 2 ) BET比表面積為 0.2至 5 m<sup>2</sup>/g ,

( 3 ) 真密度在 2.20 g/cm<sup>3</sup>以上 ,

( 4 ) 雷射拉曼 R值 ( 雷射拉曼光譜中相對於 1580 cm<sup>-1</sup>波峰強度之 1360 cm<sup>-1</sup>波峰強度比 ) 為 0.01至 0.9 。

18. 如申請專利範圍第 1項之高密度電極 , 其中電極活性物質係 Li合金 。

19. 如申請專利範圍第 1項之高密度電極 , 其中電極活性物質係氮化鋰系材料 。

20. 如申請專利範圍第 1項之高密度電極 , 其中電極活性物質係氧化矽系材料 。

21. 如申請專利範圍第 1項之高密度電極 , 其中電極活性物質係金屬氧化物系材料 。

22. 如申請專利範圍第 21項之高密度電極 , 其中金屬氧化物系材料中含氧化錫系材料 60質量% 以上 。

23. 如申請專利範圍第 21項之高密度電極 , 其中金屬氧化物系材料中含鈷系氧化物 60質量% 以上 。

24. 如申請專利範圍第 21項之高密度電極 , 其中金屬氧化物系材料中含錳系氧化物 60質量% 以上 。

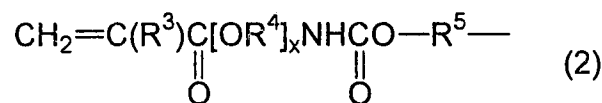
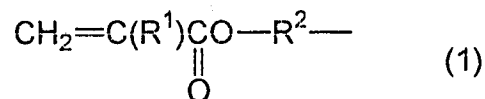
25. 如申請專利範圍第 21項之高密度電極 , 其中金屬氧化物系材料中含鈷系氧化物與錳系氧化物之混合物 80質量% 以上 。

26. 如申請專利範圍第 21項之高密度電極 , 其中金屬

氧化物系材料中含鎳系氧化物 60 質量 % 以上。

27. 如申請專利範圍第 21 項之高密度電極，其中金屬氧化物系材料中含鈳系氧化物 60 質量 % 以上。

28. 如申請專利範圍第 1 項之高密度電極，其中含有一種以上具有一般式 (1) 及 / 或一般式 (2)



[ 式中  $\text{R}^1$  及  $\text{R}^3$  表示氫或烷基， $\text{R}^2$  及  $\text{R}^5$  表示包含氧代伸烷基、氟化碳、氧代氟化碳及 / 或碳酸酯基之 2 價基， $\text{R}^4$  表示碳數 10 以下之 2 價基； $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$  及  $\text{R}^5$  亦可含雜原子，其可具有直鏈狀、支鏈狀或環狀之任一結構； $x$  表示 0 或 1 至 10 之整數；惟，同一分子中含複數個上述一般式 (1) 或 (2) 所表示之聚合性官能基時，各聚合性官能基中之  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  及  $x$  可係相同亦可係不同 ] 所示之單元的化合物作為高分子固體電解質之構成要素。

29. 如申請專利範圍第 1 項之高密度電極，其中用於高分子固體電解質之非水系溶劑含有選自碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲基乙酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯及碳酸亞乙烯酯所成群之至少 1 種。

30. 一種電池，其特徵為含如申請專利範圍第 1 至 29 項中任一項之高密度電極作為構成要素。

31. 一種蓄電池，其特徵為含如申請專利範圍第 1 至 29 項中任一項之高密度電極作為構成要素。

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無