

申請日期	91 年 11 月 20 日
案 號	91133844
類 別	H01M4/36, 10/38

A4
C4

200301977

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	充電式鋰電池用電極材料，包含該電極材料之電極結構體，具有該電極結構體之充電式鋰電池，該電極結構體之製造方法，及該充電式鋰電池之製造方法
	英 文	Electrode material for rechargeable lithium battery, electrode structuralbody comprising said electrode material, rechargeable lithium battery having said electorde
二、發明 創作人	姓 名	(1) 小 鈴 武 (2) 川 上 總 一 郎 (3) 淺 尾 昌 也
	國 籍	(1) 日本國東京都大田區下丸子三丁目三〇番二號佳能股份有限公司內
	住、居所	(2) 日本國東京都大田區下丸子三丁目三〇番二號佳能股份有限公司內 (3) 日本國東京都大田區下丸子三丁目三〇番二號佳能股份有限公司內
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 佳能股份有限公司 キヤノン株式会社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國東京都大田區下丸子三丁目三〇番二號
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 御手洗富士夫

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

申請日期	91 年 11 月 20 日
案 號	91133844
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新型名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 都築英壽 (5) 小倉孝夫 (6) 小林直哉
	國 籍	(4) 日本國東京都大田區下丸子三丁目三〇番二號佳能股份有限公司內
	住、居所	(5) 日本國東京都大田區下丸子三丁目三〇番二號佳能股份有限公司內 (6) 日本國東京都大田區下丸子三丁目三〇番二號佳能股份有限公司內
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區)	申請專利，申請日期：	案號：	， <input type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權
日本	2001年11月20日	2001-355409	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權
日本	2002年10月11日	2002-299677	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

發明之背景

發明之領域

本發明係關於充電式鋰電池用之一電極材料，於此電池中，鋰之氧化－還原反應乃加以應用，所指之電極材料包含矽底材料之一精細粉末，其主要成份為矽且其具有介於大於 $0.1 \mu\text{m}$ 至小於 $0.5 \mu\text{m}$ 之範圍內的一平均粒子尺寸，此範圍意指：當所指之平均粒子尺寸以R代表時，則 $0.1 \mu\text{m} \leq R < 0.5 \mu\text{m}$ ，在此，矽底材料之精細粉末宜含有少量之氧元素，俾構成矽底材料精細粉末之至少粒子，在其表面上，被一薄氧化物膜所覆蓋。本發明亦關於包含所指之電極材料之電極結構體，以及充電式鋰電池，此鋰電池之陽極包含所指之電極結構體。本發明包括產製所指定電極結構體之方法以及產製所指之充電式鋰電池之方法。

最近幾年來，由於 CO_2 氣體在空氣中之含量增加乃造成所謂溫室效應，而由該溫室效應所引起至全球暖化業已被預測。舉例來說，在熱電力工廠內，藉由燃燒化石燃料而獲得之熱能已被轉化成電能，而隨著燃燒此類石化燃料，大量之 CO_2 氣體已被放出於空氣中。因此，為欲抑制這種狀況，有禁止新設立熱電力工廠之趨勢。在這些情況下，所謂負荷調平實務業已被建議，以使有效地利用被熱電力工廠等內之發電機所產生之電力，其中，未於夜晚使用之多餘電力乃被貯存於安裝在通用室內之充電式電池內，而當電力需求增加時，如此被貯存之電力乃於白天被應用，藉此電力消耗乃被拉平。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

現今，就不排出任何空氣污染性物質(例如CO₂、Nox、烴等)之電力運載工具而言，發展出一種具有可被有效利用之高能量密度之高效能充電式電池的要求日益增加。此外，發展出可充當供可攜帶式儀器(例如小型個人電腦，可攜帶型MD唱機，視頻照像機，數字照像機以及手機)用之電源的一種縮小型、輕重量、高性能充電式電池的要求亦益見增加。

在充當此類縮小型、輕重量及高性能充電式電池上，所謂可傾式鋰離子電池業已被提議，在此電池內，含碳材料，例如能夠在被充電時電池反應內之碳原子所提供之六節網絡平面的插入位置處插入鋰離子之石墨乃被用作一陽極材料，而能夠由充電時電池反應內之插入作用將所指之鋰離子去插入之一種鋰插入化合物則被用作一陰極材料。這些鋰離子電池中，某些業已被實際應用。

然而，就任何這些鋰離子電池(其陽極包含含碳材料，即石墨)而言，可插入陽極之鋰之理論值至多僅為1/6量每碳原子。基於此事實，在此類鋰電池內，當插入包含含碳材料(石墨)之陽極的鋰量，於充電時欲大於理論值，或當充電係於高電流密度條件下進行時，會有不可避免之問題發生：鋰以樹枝狀晶體狀態(即樹枝狀晶體型式)沈積於陽極之表面上。於重複充電—放電循環下，此現象會導致陽極—陰極間造成內部短路。因此鋰電池—其陽離子包含含碳材料(石墨)者，難於獲致高電容量。

現今，充電式鋰電池，其中，金屬鋰係用作陽極者，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

業已被提議，且，由展示高能量密度的觀點來看，它們已吸引公眾注意。然而，此類充電式電池尚未被實用，蓋因其充電-及-放電循環期非常短。充電-及-放電循環期之所以特別短的主要理由通常被認為如下所述者。充當陽極之金屬鋰乃與雜質，例如被包含在一電解質溶液內之水汽或一有機溶劑內起反應以形成一絕緣膜，充作陽極之金屬鋰所帶有一不規則表面的一些部份上，且這些因子乃於重複充電-及-放電循環中，導致產生鋰之一樹枝狀晶體，引起陽極及陰極間之內部短路。結果，充電式電池之充電-及-放電循環期極端縮短。

為欲消除充電式電池-其中，金屬鋰係用作陽極者，所帶來之問題，特別是，為欲抑制陽極之金屬鋰與被包含在電解質溶液內之水氣或有機溶劑間反應之進行，下述方法業已被提議：鋰合金，例如鋰-鋁合金乃被用作陽極。然而，基於下述理由，此方法未能廣泛實際應用，鋰合金堅硬，且難以捲繞成螺旋形，因此，難於產製捲繞成螺旋狀之圓柱形充電式電池。因此，難於獲致帶有類似於屬電池-其中，金屬鋰係充作陽極者，所帶有之足夠能量密度之充電式電池。

針對前述之此類問題，業已有各式各樣之提議。詳言之，美國專利 No. 5,795,679 乃揭示供充電式鋰電池用之一種陽極，它包含一合金粉末，此合金粉末包含一金屬元素，例如，Ni 或 Cu 及 Sn 等。

美國專利 No. 6,051,340 揭示一供一充電式鋰電池用之陽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (4)

極，它包括一集電極(此集電極包含一種第一金屬，例如 Ni 或 Cu，該第一金屬不能與於充電之極生成之鋰起合金化作用)以及位在該集電極上面之一電極層(該電極層包含所指之第一金屬以及一種第二金屬，例如 Si 或 Sn，該第二金屬能與於充電之際生成之鋰起合金化作用)。

美國專利 No. 6,432,585 B1 揭示一種供一充電式鋰電池用之陽極，該陽極帶有電極材料，此電極材料含有 35% 以上之一經粒化的宿主基體料(此宿主基體材料包含 Si 或 Sn，且其平均粒子尺寸乃介於由 0.5 至 60 μm 之範圍)。

日本專利公申請案 Hei. 11(1999)-283627 揭示一種供一充電式鋰電池用之陽極，它包含帶有實質上非化學計量組成之不定形 Sn-A(過渡金屬元素)之細粒。

日本專利公開申請案 No. 2000-311681 揭示供一充電式鋰電池用之一陽極，它包含帶有一實質非化學計量組成之一無定形 Sn-A(過渡金屬元素)之細粒。

國際專利公開申請案 WO 00/17949 揭示供充電式鋰電池用之一陽極，它包含帶有一實質非化學計量組成之一無定形 Si-A(過渡金屬元素)的細粒。

日本專利公開申請案 No. 2000-215887 揭示供充電式鋰電池用之一陽極，它包含能與鋰構成合金之一金屬或一半金屬之許多分開的細粒，所指之細粒帶有被一碳層所覆蓋之一表面，特別是表面被一碳層所覆蓋之矽細粒，其中，碳層係藉下述方法形成者：使一碳供給源，例如苯等，透過熱分解，受一化學蒸發處理。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

Li_{4.4}Si合金化合物已知為身為包含Li及Si之化合物中之一。就此化合物而言，當最大理論電貯存容量係藉由假設Li可於電化學反應內被完全釋出而加以計算時，最大理論電貯存容量變為4200mAh/g。由此點來看，人們曾預期：假若矽底材料能被利用充當供充電式鋰電池用之一陽極材料時，帶有高容量之充電式鋰電池可予獲得。於焉，各式各樣研究業已被引導進行以獲得包含此類矽底材料之陽電極，該電極係能夠產製具有高電容量之一充電式鋰電池者。

然而，述及於前述文件內之任何電極難於獲致下述之電極性能：鋰可在超過1000mAh/g之高電量下被插入或延長使用。因此，提供供充電式電池用之具有下列電極性能之一高容量陽極的需求乃益見增加：在超過1000mAh/g之高電量下，鋰能夠被插入，且延長使用時間。

發明之梗概

由先前技藝有關充電式鋰電池之前述狀況來看，本發明業已被完成。

本發明之一目的乃提供一種供充電式鋰電池用之高容量電極材料，所指之電池材料包含矽底材料之一精細粉末，該矽底材料之主要成份為矽(此精細粉末往後將稱之為矽底材料細末)，所指之矽底材料細末帶有大於0.1 μm至小於0.5 μm範圍內之一平均粒子尺寸，此意即，當所指之平均粒子尺寸以R予以表示時， $0.1 \mu m \leq R < 0.5 \mu m$ 。矽底材料細末包括由一矽晶錠獲得之矽，該矽晶錠實質上包含矽以及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (6)

一矽合金，此矽合金含有大於 50wt.% 主量之 Si (即， $\geq 50\text{wt.}\%$) 以及少量之過渡金屬元素或 / 及 Sn。在一合宜之體現中，所指之矽合金所含之 Si 量佔大於 50wt.% 之主量，而所含之 Sn 及過渡金屬元素之總量則介於矽合金總量之由 1 至 50wt.% 間。

在一合宜之體現中，矽底材料細末含有由大於 0.5 wt.% 至小於 5 wt.% 範圍間之量的氧元素 (O)，即， $0.5\text{ wt.}\% \leq [\text{O}] \leq 5\text{ wt.}\%$)，俾構成矽底材料粉末之至少粒子，其表面被薄氧化物膜所覆蓋。

依照本發明提供之電極材料具有大於 1000mAh/每一單位重電極材料之高電貯存容量。

本發明之另一目的乃提供供充電式鋰電池用之一電極結構體，此電極結構體帶有一電極材料層在一某電極上，所指之電極材料層包含所指之矽底材料細末，一電導性輔助劑及一黏合劑。

本發明之另一目的乃提供一種包含至少一陽極，一陰極及一電解質之充電式鋰電池，其特徵在於所指之陽極包含前述之電極結構體。電解質包含選自金屬鹵化物及胺類等群體中之一種化合物。

依照本發明提供之充電式鋰電池帶有一高能量密度及一高電貯存容量，且具充電—及—放電循環期長於傳統之充電式鋰電池—其陽極包含一矽系列材料者。

本發明之又一個目的乃提供產製前述之電極結構體之一種以及產製前述之充電式鋰電池之一種方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

發明之詳細說明

圖 1 乃一示意性流程圖，它說明於本發明中產製供充電式電池用之電極材料的方法。

圖 2(a) 至 2(c) 係示意圖，它們分別說明於本發明中構成供充電式鋰電池用之電極材料之主要粒子之一例子的橫切面結構。

圖 3 係一示意流程圖，它說明於本發明中產製供充電式鋰電池用之一電極結構體之方法的一例子。

圖 4(a) 及 4(b) 係示意橫切面圖，它說明於本發明中供充電式鋰電池用之一電極結構體的一例子。

圖 5 係一示意橫切面圖，它說明於本發明中充電式鋰電池之一例之一基本結構。

圖 6 係一示意橫切面圖，它說明於本發明中單層型扁平充電式鋰電池之一例子。

圖 7 係一示意橫切面圖，它說明於本發明中螺旋式捲繞之圓柱形充電式鋰電池之一例子。

圖 8 係展示鋰在第 10 放電 - 及 - 充電循環時之插入 - 及 - 釋出效率之圖，此效率係針對包含具有一預定之平均粒子尺寸之一矽細末而充當充電式鋰電池之陽極材料之一電極材料，就所指之電極材料的平均粒子尺寸(該電極材料乃於述及於后之實例 1 內獲得)而予測出者。

圖 9 展示針對矽細末，其平均粒子尺寸及氧元素含量間之關係圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

圖 10 展示 鋰 之 最 初 插 入 一 及 一 釋 出 效 率 ， 它 係 針 對 包 含 一 種 矽 細 末 (此 細 末 充 當 供 充 電 式 鋰 電 池 用 之 陽 極 材 料) 之 電 極 材 料 ， 就 氧 元 素 含 量 / 所 指 電 極 材 料 之 每 單 位 重 而 予 以 測 出 者 ， 該 電 極 材 料 乃 於 述 及 於 后 之 實 例 2 內 所 述 及 者 。

圖 11(a) 及 11(b) 乃 展 示 充 當 於 述 及 於 后 之 實 例 5 內 獲 得 之 充 電 式 鋰 電 池 之 陽 極 之 矽 合 金 電 極 之 放 電 一 及 一 充 電 曲 線 (該 矽 合 金 電 極 包 含 一 矽 合 金 之 一 細 末 ， 該 矽 合 金 之 細 末 主 含 矽 元 素 且 含 有 身 為 次 要 成 份 之 錫 元 素 及 銅 元 素) 。

圖 12 乃 展 示 放 電 一 及 一 充 電 效 率 及 充 電 一 及 一 放 電 循 環 次 數 之 關 係 一 當 電 極 材 料 (包 含 一 矽 合 金 之 一 細 末 ， 該 矽 合 金 矽 末 主 含 矽 元 素 且 含 有 身 為 次 要 成 份 之 錫 元 素 及 銅 元 素) 被 用 作 充 電 式 鋰 電 池 用 之 陽 極 時 ， 其 中 ， 添 加 有 碘 化 鋁 之 電 解 質 溶 液 乃 被 使 用 ， 以 及 ， 放 電 一 及 一 充 電 效 率 及 放 電 一 及 一 充 電 循 環 次 數 間 之 效 率 圖 一 當 電 極 材 料 (包 含 一 矽 合 金 之 一 細 末 ， 該 矽 合 金 細 末 主 含 矽 元 素 且 含 有 身 為 次 要 成 份 之 錫 元 素 及 銅 元 素) 乃 被 用 作 充 電 式 鋰 電 池 用 之 陽 極 時 ， 在 此 ， 未 添 加 有 碘 化 鋁 之 電 解 質 溶 液 乃 被 使 用 ， 所 述 之 充 電 式 鋰 電 池 係 於 述 及 於 后 之 實 例 6 內 獲 得 者 。

圖 13 乃 展 示 當 添 加 有 碘 化 鋁 之 電 極 材 料 (包 含 一 種 矽 細 末) 被 用 作 充 電 式 鋰 電 池 之 陰 極 時 ， 放 電 一 及 一 充 電 效 率 及 放 電 一 及 一 充 電 循 環 次 數 間 之 關 係 圖 ， 以 及 當 未 添 加 有 碘 化 鋁 之 電 極 材 料 (包 含 一 種 矽 細 末) 被 用 作 供 充 電 式 鋰 電 池 用 之 陽 極 材 料 時 ， 充 電 一 及 一 放 電 效 率 及 充 電 一 及 一 放 電 循 環 次 數 間 之 關 係 圖 。

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

符號說明

201	矽底材料	202	氧化防止膜
203	添加劑	400	集電極
401	電極材料層	402	電極結構體
403	陽極材料精細粉末		
404	導電性輔助材料		
405	黏合劑	501	陽極
502	陰極	503	離子導體
504	陽極接頭		
505	陰極接頭		
506	電池外殼		
601	陽極		
602	離子導體		
603	陰極		
604	陽極接頭		
605	陰極接頭		
606	襯墊		
701	陽極集電極		
702	陽極材料(活性材料)層		
703	陽極		
704	陰極集電極		
705	陰極材料(活性材料)層		
706	陰極		

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

- 707 離子導體
- 708 陽極盒
- 709 陰極接頭
- 710 襯墊
- 711 絕緣枚
- 712 陽極導線
- 713 陰極導線
- 714 安全通門

本發明及其合宜之體現的敘述

為欲解決先前技藝有關充電式鋰電池(其陽極包含矽系列材料)之問題，本發明者乃針對構成陽極之矽系列材料作廣泛之研究。

特別是，本發明者乃透過各式各樣實驗來進行廣泛之研究以找出能夠以電化學方式將大量鋰貯存於一矽細粒(粉末)之手段。

首先，所指之矽細粒乃受精細研磨處理，在此，矽細粒受精細研磨，使其平均粒子尺寸，例如，小於 $0.5 \mu m$ (即， $<0.5 \mu m$)。結果，經精細粒化之矽細粒乃告獲得，它帶有大比表面積，且其構成粒子帶有之表面是非常活狀態。該經精細粒化之矽細粒據發現可輕易與氧氣反應，俾它可被燃燒以形成氧化物。如此，該精細粒化之矽細粒據發現在功能上能夠充當供充電式電池用之高容量陽極材料。然而，發現到的是：藉由控制經精細粒化之矽細粒(此經精細粒化之矽細粒係於藉由控制經精細粒化之矽細粒的氧含量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

而進行之精細研磨處理時獲得者)，人們可以獲得一經精細粒化之矽細粒，其平均粒子尺寸(R)介於大於 $0.1 \mu m$ 至小於 $0.5 \mu m$ 之間($0.1 \mu m \leq R < 0.5 \mu m$)，該經精細粒化之矽細粒的功能乃在於充當供充電式鋰電池用之一高容量陽極材料。又被發現到的是：當該經精細粒化之矽細粒逐漸受無定形化時，由於鋰之插入—以及—釋出之重覆，性能之減少可以被抑制。

又，被發現到的是：藉由使用含有多於50 wt.%主量之Si及少量之Sn或Cu之矽合金(藉由以Sn或Cu合金化Si而得者)的一經精細粒化細粒(其平均粒子尺寸(R)乃介於大於 $0.1 \mu m$ 至小於 $0.5 \mu m$ ，即 $0.1 \mu m \leq R < 0.5 \mu m$)，使充電式鋰電池用之一高容量陽極材料乃予獲得。

又，就一電極(陽極)而言，其中，前述經精細粒化之矽細粒(粉末)或前述之經細粒化之合金細粒(粉末)係被使用者，被發現到的是：當鋰之電化學插入—以及—釋出重複數次時，於矽細粒或矽合金細粒逐漸受無定形化之場合中，X-射線繞射圖之頂峯實質上會消失。

另外，發現到的是：藉由將一種金屬鹵化物，例如一種金屬碘化物，或一種胺加至一電解質溶液內以充當離子導體，由鋰之插入—以及—釋出之重複所造成之上述電解質性能之減少會受抑制。一般認為上述金屬鹵化物(例如金屬碘化物)之加入乃促成下述現象之發生受到抑制：藉由電化學反應沈積在矽底精細粒子內之鋰經由與電解質溶液之溶劑等反應而告鈍化。同樣地，一般認為：加入胺會提供

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

下述之效果：減少氟化氫於電解質溶液內產生。當於電解質溶液內產生之氟化氫之量增加時，一般會預知：藉由電化學反應澱積在矽底精細粒子內之鋰會與氟化氫反應以產生絕緣之氟化鋰，或氟化氫會溶離部份的矽底細粒以造成電極貯存鋰之性能減低。

基於前述之發現，本發明業已被完成。

於本發明中供充電式鋰電池用之一電極材料(它能夠以電化學方式，與於充電時產生之鋰形成合金)之一第一體現乃包含一矽底材料細末，其平均粒子尺寸(R)介於大於 $0.1 \mu\text{m}$ 至小於 $0.5 \mu\text{m}$ 之範圍內($0.1 \mu\text{m} \leq R < 0.5 \mu\text{m}$)。

在電極材料之平均粒子尺寸小於 $0.1 \mu\text{m}$ (即， $< 0.1 \mu\text{m}$)之場合中，每單位體積之表面積將變得非所期望地大，此時恐有下述之虞：充當電極材料之矽底材料細末當觸及空氣時，會立即被氧化。即使此類快速氧化反應可被防止，恐仍有下列之虞：細末之氧容量過渡增加，以致於就鋰之插入—以及—釋出而言，減少最初之效率。

圖9乃就矽細末(係藉精細研磨—矽細粒而獲得者)而言，展示平均粒子尺寸及氧元素含量間之關係圖。由圖9可知，下述之結論乃告獲得：當平均粒子尺寸變成小於 $0.28 \mu\text{m}$ 時，氧元素含量突然增加。下述之結論亦告獲得：當平均粒子尺寸小於 $0.28 \mu\text{m}$ 時，氧元素含量變成 $2.994 \text{ wt.}\%$ ，而當平均粒子尺寸小於 $0.1 \mu\text{m}$ 時，含元素含量變成超過 $5 \text{ wt.}\%$ 之一大值。然而，本發明之第一體現之電極材料能夠防止每單位重之表面積過渡增加，且能夠抑制突然氧化反

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

應(當與空氣接觸時)，且能夠，就鋰之插入—以及—釋出而言，減少最初效率，蓋因平均粒子尺寸大於 $0.1 \mu m$ 之緣故。

另外，使用一多數電極(a)(使用一矽細末而形成者)及一多數鋰金屬電極(b)，依下列方式估計矽細末在充當供充電式鋰電池用之一電極材料上之性能。此方式為：將一對電極(a)及電極(b)浸漬於藉將一鋰鹽溶解於一有機溶劑而得之一電解質溶液內，在此，以電化學方式將鋰插入電極(a)內以及以電化學方式，將所指之鋰由電極(a)釋出之循環予以重複數次，以就矽細末在充當電極材料上評估鋰之插入—以及—釋出電量效率。

圖10係展示一圖，其中，於前獲得而經評估之結果乃以圖解方式加以解說。詳言之，圖10所展示之一圖乃針對電極材料，就氧元素含量/每單位重之所指電極材料，說明最初之插入—及—釋出效率，上述之電極材料係於將述及於后之實例2內獲得者。由圖10所展示之圖，吾人知悉：當氧元素含量低於5 wt.%時，鋰之最初插入—及—釋出電量效率可被維持在一高水平上。

圖8乃針對充當供充電式鋰電池用之陽極材料之電極材料(此電極材料包含帶有一預定平均粒子尺寸之矽細末)，就所指之電極材料之平均粒子尺寸，展示在第10次放電—及—充電循環時，鋰之插入—及—釋出效率，所述之電極材料係於將述及於後之實例1內獲得者。由圖8所展示之圖，吾人知悉：鋰之插入—及—釋出電量效率可藉使矽細末之平

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

均粒子尺寸低於 $0.5 \mu\text{m}$ 而被維持在一高水平上。

由圖 8、9 及 10，吾人知悉：藉由控制矽細末之平均粒子尺寸 (R)，使其介於大於 $0.1 \mu\text{m}$ 至小於 $0.5 \mu\text{m}$ 之範圍 ($0.1 \mu\text{m} \leq R < 0.5 \mu\text{m}$) 內，且控制每單位重矽細末之氧元素含量，使其介於大於 $0.5 \text{ wt.}\%$ 至小於 $5 \text{ wt.}\%$ 之範圍 (即， $0.5 \text{ wt.}\% \leq [\text{O}] \leq 5 \text{ wt.}\%$)，則不滿鋰之最初插入—及—釋出電量效率，而且在第 10 次充電—及—放電循環時，鋰之插入—及—釋出電量效率可被維持在一高水平。

此外，在包含上述之矽細末之電極被用作供充電式鋰電池用之一陽極的場合中，被發現到的是：每單位重之矽細末超過 1000mAh/g 之電量可被貯存及釋出。

同樣地，在矽底合金細末帶有介於大於 $0.1 \mu\text{m}$ ，小於 $0.5 \mu\text{m}$ 範圍內之平均粒子尺寸，且此矽底合金細末帶有介於大於 $0.5 \text{ wt.}\%$ ，小於 $5 \text{ wt.}\%$ 範圍內之氧元素含量之場合中，被發現到的是：每單位重量之矽底合金細末超過 1000mAh/g 之電量可被貯存及釋出。矽底合金包括含有 Si 作為主成份及 Sn 作為次要成份之矽合金，以及含有 Si 作為主要成份，Sn 作為次要成份以及選自 Cu、Ni、Co、及 Ag 等群體中之一過渡金屬元素作為次要成份之矽合金。

於本發明中，“平均粒子尺寸”一詞係指在一非聚集狀態下之平均主要粒子尺寸。於本發明中，“氧元素”一詞包括於原子狀態中，於一分子狀態中之氧，以及氧離子。

經由本發明者作實驗研究之結果，述及於下之結論乃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

告獲得。此即，當於充電之際以電化學方式與鋰起合金作用之粉末狀電極材料的平均粒子尺寸被弄成較小時，電極材料之容量改變會變得較小(電極材料之容量改變係由於充電之際，電極材料與鋰起合金反應而造成容量膨脹，以及於放電時，造成容量收縮等屬因所引起)，其中，由容量之觀點來看，當電極材料膨脹或收縮時，電極材料變得更難於遭受變形扭曲。然而，當電極材料之平均粒子尺寸變得如前所述般較小時，活性面即被暴露出來，即，比表面積(反應性面積變大以便輕易地與空氣中之氧反應，因此，當電極材料於大氣空氣中被處理時，它會輕易與空氣中之氧氣反應以形成氧化物。當此類電極材料企圖用作充電式鋰電池之陽極材時，吾人難於使陽極帶有所欲之大電流貯存容量，且因此，難於獲取具有高能量密度之一充電式電池。在充電防止形成此類氧化物之方法上，吾人考慮採用下述之方法：於此方法中，充電式電池之產製係於小含氧氣或不含濕氣之環境下進行。然而，此方法卻具有下述之問題：正確之作業控制為必要者，且因此，吾人總是難於在一合理生產成本下，產製具有一安定性能之充電式鋰電池。

本發明者經由著手進行各式各樣研究以解決前述問題之結果，乃完成本發明。

於本發明中，供充電式鋰電池用之一電極材料的第二體現包含一矽底材料粉末，其平均粒子尺寸(R)乃介於大於 $0.1 \mu\text{m}$ 至小於 $0.5 \mu\text{m}$ 之範圍內($0.1 \mu\text{m} \leq R < 0.5 \mu\text{m}$)，其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

中，所指之矽底材料細末含有氧元素，其量乃介於大於0.5 wt.%至小於5 wt.%($0.5 \text{ wt.}\% \leq [\text{O}] \leq 5 \text{ wt.}\%$)/每單位重量粉末。

在電極材料內之氧元素含量小於5 wt.%之場合中，快速氧化反應之於製程中發生可如所希望地被防止，而鋰之最初插入—及—釋出電量效率可變得大於80%。

吾人偏好的是：氧元素局部存在於電極材料之表面附近之一區域內以形成一氧化物覆膜。氧化物覆膜具有防止電極材料被氧化之功能。電極材料含有介於上述範圍內之量的氧元素，且帶有之平均粒子尺寸(R)乃介於大於 $0.1 \mu\text{m}$ 至小於 $0.5 \mu\text{m}$ ($0.1 \mu\text{m} \leq R < 0.5 \mu\text{m}$)之範圍內。

帶有平均粒子尺寸(R)介於大於 $0.1 \mu\text{m}$ 至小於 $0.5 \mu\text{m}$ 範圍內($0.1 \mu\text{m} \leq R < 0.5 \mu\text{m}$)且含有氧元素之量介於大於0.5 wt.%至小於5 wt.%範圍內($0.5 \text{ wt.}\% \leq [\text{O}] \leq 5 \text{ wt.}\%$)/每重量粉末之矽底材料(充當電極材料)具有大比表面積，且帶有下列之優點：待以電化學方式被貯存及釋出之鋰量乃告增加，如此使得超過1000 mAh/g之電量/每單位重矽細末被貯存及釋出。

於本發明中，供充電式鋰電池用之電極結構體之第一體現包含一電極材料，此材料包含一矽底材料細末，此細末之平均粒子尺寸(R)乃介於大於 $0.1 \mu\text{m}$ 至小於 $0.5 \mu\text{m}$ ($0.1 \mu\text{m} \leq R < 0.5 \mu\text{m}$)之範圍內。

於本發明中供充電式鋰電池用之電極結構體之第二體現包含一電極材料，此材料包含一矽底材料細末，此細末

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

帶有介於大於 $0.1 \mu\text{m}$ 至小於 $0.5 \mu\text{m}$ ($0.1 \mu\text{m} \leq R < 0.5 \mu\text{m}$) 範圍內之平均粒子尺寸，且含有介於大於 $0.5 \text{ wt.}\%$ 至小於 $5 \text{ wt.}\%$ ($0.5 \text{ wt.}\% \leq [\text{O}] \leq 5 \text{ wt.}\%$)/每單位重量粉末之氧元素量。於此實例中之電極含有介於前述範圍內之氧元素量且帶有介於大於 $0.1 \mu\text{m}$ 至小於 $0.5 \mu\text{m}$ ($0.1 \mu\text{m} \leq R < 0.5 \mu\text{m}$) 範圍內之一平均粒子尺寸 (R)。

詳言之，本發明中之電極結構體具有一電極材料層在一集電器上，其特徵在於所指之電極材料層包含一特定之電極材料，一導電性輔助材料 (其量介於大於 $10 \text{ wt.}\%$ 至小於 $60 \text{ wt.}\%$ 之範圍 (即， $10 \text{ wt.}\% \leq [\text{C}] \leq 60 \text{ wt.}\%$) 內，以及一黏合劑，所指之電極材料包含 (a) 一矽底材料細末，其平均粒子尺寸 (R) 介於大於 $0.1 \mu\text{m}$ 至小於 $0.5 \mu\text{m}$ ($0.1 \mu\text{m} \leq R < 0.5 \mu\text{m}$) 之範圍內或 (b) 一矽底材料細末，它帶有介於大於 $0.1 \mu\text{m}$ 至小於 $0.5 \mu\text{m}$ 範圍內之平均粒子尺寸 (R) ($0.1 \mu\text{m} \leq R < 0.5 \mu\text{m}$) 且含有介於大於 $0.5 \text{ wt.}\%$ 至小於 $5 \text{ wt.}\%$ /每單位重量粉末之氧元素量 ($0.5 \text{ wt.}\% \leq [\text{O}] \leq 5 \text{ wt.}\%$)。

待被包含於電極材料層內之矽底材料細末 (a) 或矽底材料細末 (b)，其量宜介於由 $30 \text{ wt.}\%$ 至 $80 \text{ wt.}\%$ 之範圍內。

在矽底材料細末係藉精細研磨帶有純度大於 90% 之一矽細粒而獲得之一矽細末之場合中，當導電性輔助材料之量為大於 $30 \text{ wt.}\%$ 時，則下列優點乃告獲得：吾人可以獲得大於 80% 之鋰之最初插入 - 及 - 釋出電量效率。同樣地，當導電性輔助材料之量小於 $60 \text{ wt.}\%$ 時，則獲得下列優點：於第 5 及第 10 循環間，待被釋出之鋰量的改變減少，而且循環壽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

命延長。於此場合中，導電性輔助材料之量宜介於大於 30 wt.% 及小於 50 wt.% 以上之範圍內，更宜介於大於 40 wt.% 至小於 50 wt.% 之範圍內。然而，當導電性輔助材料之量增加以便改進導電率如同在此場合中時，矽底材料細末之量則隨加導電性輔助材之增加量而減少。但如此則造成電極之貯電容量減少。因此，實務上在設計一充電式電池時，必須將電量貯存容量，充電—及—放電電量效率以及電池壽命等因素列入考慮範圍內。

另外，在矽底材料細末為一矽底合金細末之場合中，當導電率大於使用矽細末之場合中之導電率時，導電性輔助材料(C)之量宜介於大於 10 wt.% 至小於 60 wt.% 之範圍 ($10 \text{ wt.} \% \leq [C] \leq 60 \%$) 內或更宜介於大於 20 wt.% 至小於 50 wt.% 之範圍內 ($20 \text{ wt.} \% \leq [C] \leq 50 \text{ wt.} \%$)。

身為導電性輔助材料之可取的特定例，其可予說明者乃為不定形碳材料，諸如乙炔碳及乙烯酮黑、含碳材料諸如石墨結構材料，以及金屬材料諸如 Ni、Cu、Ag、Ti、Pt、Al、Co、Fe 以及 Cr。於前述者中，石墨結構碳尤為可取者。

導電性輔助材料宜呈球形、片狀形、纖維形、織物形、釘齒形、或一針形。在更偏好之體現中，藉採用這些形式中之二種形，吾人可於形成電極材料層之際，增加填塞密度，以致使形成之電極材料層具有較小之阻抗。

本發明亦提供一種充電式鋰電池，在此電池中，氧化-還原反應係被使用，此電池包含至少一陽極、一陰極及一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

電解質，其特徵在於所指之陽極包含上述之電極結構體。所指之電解質可含種一種選自金屬鹵化物及胺類等群體中之化合物。

依照本發明所提供之充電式鋰電池帶有一高能量密度及一高電量貯存容量，而其充電—及—放電循環期較傳統之充電式鋰電池(其陽極包含一矽系列材料)之循環期要來得大。

下面將敘述產製於本發明中供充電式電池用之一電極材料的方法以及產製於本發明中供充電式電池用之一電極結構體之方法。

[電極材料之產製]

電極材料可藉下述方法來加以製造：將一矽底材料之一錠予以粉化，以得一經粗粒化之矽底材料粉末，然後，令該經粗粒化之矽底材料粉末受一精細研磨處理數次，於焉獲得一矽底材料細末，它具有介於大於 $0.1 \mu\text{m}$ 至小於 $0.5 \mu\text{m}$ 之範圍內之一平均粒子尺寸(R) ($0.1 \mu\text{m} \leq R < 0.5 \mu\text{m}$)。此外，電極材料之產製亦可藉由一種氣體霧化方法或一種水霧化方法來執行。於氣體霧化方法中，將一預定之起始矽底材料熔融以得一熔融物，藉一種惰性氣體之力，將此熔融物霧化以得一矽底材料粉末，接著，令此矽底材料粉末受一精細研磨處理，於焉獲得一種矽底材料細末，它帶有介於大於 $0.1 \mu\text{m}$ 至小於 $0.5 \mu\text{m}$ 範圍內之一平均粒子尺寸(R) ($0.1 \mu\text{m} \leq R < 0.5 \mu\text{m}$)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

吾人偏好於使於任何場合中獲得之矽底材料細末，宜藉一球磨機之力，受不定形化處理，一種帶有無定形相之矽底材料粉末於焉於此球磨機內獲得。於帶有不定形相之矽底材料細末被用作供充電式鋰電池用之陽極材料之場合中，充電式鋰電池之充電—及—放電循環期可以延長。

在精細研磨處理及不定形化處理中，粉末所座落之大氣中之氧含量必須加以控制。此意即，當氧含量過度高時，非所欲之氧化矽會形成。從貯存及釋出鋰之容量觀點來看，於此場合中之電極材料變得較差。另外，於精細研磨處理及不定形化處理係於不含氧之大氣中執行之場合中，構成粉末之粒子的表面變得有活性以使輕易地與氧起反應，在此場合中，粉末要冒著被燃燒之險。從貯存鋰之性能的觀點來看，被燃燒之粉末重大地變得較差，因此，它不適於用作供充電式鋰電池用之一電極材料。

由先前所述者之觀點來看，於產製包含前述矽底材料細末之電極材料上，吾人偏好於採用使電極材料所包含之氧原子(O)量介於大於0.5 wt.%至小於5 wt.%($0.5 \text{ wt.}\% \leq [O] \leq 5 \text{ wt.}\%$)之範圍內的一種方法。

身為此類方法之可取的特定例，可予說明者乃為下述者：於添加有少量氧氣之一惰性氣體氣氛內進行精細研磨處理之一種方法，於精細研磨處理之最後步驟時，使細末暴露於添加有少量氧氣之一惰性氣體氣氛中的一種方法，精細研磨處理係於醇或水中進行之一種方法，以及於進行精細研磨處理之際，加入能夠抑制氧化作用進行之一種單

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

體或一種聚合物的一種方法。

[電極結構體之產製]

電極結構體可依下列方式予以製造。即，將一電極材料(包含(a)一種矽底材料粉末，其平均粒子尺寸(R)乃介於大於 $0.1 \mu\text{m}$ 至小於 $0.5 \mu\text{m}$ ($0.1 \mu\text{m} \leq R < 0.5 \mu\text{m}$)之範圍內，式(b)一矽底材料細末，其平均粒子尺寸(R)乃介於大於 $0.1 \mu\text{m}$ 至小於 $0.5 \mu\text{m}$ ($0.1 \mu\text{m} \leq R < 0.5 \mu\text{m}$)之範圍內，且含有氧元素(o)，其量乃介於大於 $0.5 \text{ wt.}\%$ 至小於 $5 \text{ wt.}\%$ ($0.5 \text{ wt.}\% \leq [\text{O}] \leq 5 \text{ wt.}\%$)/每重量粉末之範圍內)，一種導電性輔助材料及一種黏合劑共同混合以得一混合物，將此混合物混以所指之黏合劑的溶劑以得一糊漿，將此糊漿塗敷在一集電極上以於該集電器上形成一電極材料層，於焉，一電極材料體乃告獲得。

吾人偏好於使矽底材料細末(a)或待被包含於電極材料層內之矽底材料細末(b)等之量介於由 $30 \text{ wt.}\%$ 至 $80 \text{ wt.}\%$ 間之範圍內。

吾人偏好於使得被包含於電極材料層內之導電性輔助材料(C)之量介於大於 $10 \text{ wt.}\%$ 至小於 $60 \text{ wt.}\%$ ($10 \text{ wt.}\% \leq [\text{C}] \leq 60 \text{ wt.}\%$)之範圍內。

在矽底材料細末係一種帶有大於 99% 純度之矽細末之場合中，爲了使電極材料層具有理想之充電—及—放電效率，待被加入之導電性輔助劑(C)之量宜介於大於 $30 \text{ wt.}\%$ 至小於 $50 \text{ wt.}\%$ ($30 \text{ wt.}\% \leq [\text{C}] \leq 50 \text{ wt.}\%$)之範圍內，或更宜介於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

大於 40 wt.% 至小於 50 wt.%($40 \text{ wt.}\% \leq [C] \leq 50 \text{ wt.}\%$)之範圍內。

在待被加入導電性輔助材料之量過度多時，電極材料層內之矽底細末之量將不理想地減少，如此導致電極材料層之電貯存容量減少。

另外，在矽底材料細末係一種矽底合金粉末之場合中，當其導電率大於於使用前述之矽細末之場合中之導電率時，待被加入之導電性輔助劑(C)之量宜介於大於 10 wt.% 至小於 60 wt.%($10 \text{ wt.}\% \leq [C] \leq 60 \text{ wt.}\%$)之範圍內，或更宜介於大於 20 wt.% 至小於 50 wt.%($20 \text{ wt.}\% \leq [C] \leq 50 \text{ wt.}\%$)之範圍內。

於矽底合金細末被用作電極結構體之電極材料層之電極材料的場合中，矽底合金細末之導電性以及構成矽底合金細末之粒子間的導電率乃獲得改良。因此，導電性輔助材料之量可予減少。此外，吾人亦可使電極材料層帶有一更受改良之充電—及—放電效率。再者，吾人亦可使電極材料層具有超過 mAh/g/每單位重量之矽底合金細末(充當電極材料)之一受重大改進之電貯存容量。

產製包含至少一陽極、一陰極及一電解質之本發明之鋰電池的一種方法乃包括形成所指之陽極之一步驟，所指之步驟包含：依照前述產製電極材料之過程產製一電極材料，以及依照前述產製電極結構體之過程產製一電極結構體作為所指之陽極。

產製所指之充電式鋰電池之方法的特徵乃包括使用一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

電解質溶液作為所指之電解質的步驟，該電解質溶液包含溶解在一充當離子導體之溶劑內，於此電解質溶液內，加入一種選自金屬鹵化物(例如碘化鋁)及胺類等群體中之化合物。

將所指之金屬鹵化物(宜為所指之碘化鋁)加入所指之電解質溶液之結果主要乃促成所指之充電式鋰電池之充電—及—放電循環期延長。另外，將所指之胺類加入所指之電解質溶液之結果乃促成於電解質內產生之氟化氫量減少，且於控制自行放電之狀況下以及於低溫狀況下，改進充電式鋰電池之放電性能。此外，它具有減少自行放電之作用。

本發明將更予詳細說明於后。

圖1係一示意流程圖，它說明於本發明中產製供充電式鋰電池用之一電極材料之一方法的一例子。

緊跟著圖1內所列之流程圖之產製於本發明中供一充電式鋰電池用之一陽極材料(一電極材料)之方法的一例子將述及於后。

首先，提供一種包含經粗粒化之矽底材料粉末之主原料，該粗粒化矽底材料係依一種氣體霧化法或一種水霧化方法，藉以將一矽底錠粉化而獲得者。

於步驟1內，於主原料內，加入至少一種選自如下群體之充當添加劑的物料：一碳粉末，一種過渡金屬粉，一錫粉末，水，一種有機溶劑，一種聚合物，一種聚合單體而混合之。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

於步驟2內，令於步驟1內獲得之混合物，於一惰性氣氛中受一精細之研磨處理，在此，主原料乃與一種以上之前述添加劑一起被精細研磨，以得一矽底材料細末，其平均粒子尺寸乃介於由0.1 μm 至5.0 μm 之範圍內。惰性氣體氣氛偏好於包含氮氣、氫氣或氬氣。

與主原料(經粗細粒化之矽底材料粉末或矽底材料粉末)共同受精細研磨處理之添加劑具有防止主原料之粒子聚集的功能。添加劑亦具有防止粒子被氧化之功能。又，當添加劑為導電性時，它具有使粒子具有導電性的功能。添加劑可於精細研磨處理期間或之後予以加入。

於步驟3內，令於步驟2內獲得之矽底材料細末暴露於含有0.01至5.0vol%量之氧氣之一惰性氣體圍氛中，藉此，矽底材料細末之表面乃被一含有一薄氧化物膜之一種氧化防止膜所覆蓋。在惰性氣體圍氛之氧含量相對低之場合中，吾人偏好於在進行處理時，於氧化防止膜形成系統予以輕緩的攪動。

在企圖形成包含聚合物膜之氧化防止膜的場合中，矽底材料細末可藉由於步驟2或步驟3後，加入一可聚合之單體而予以處理。俟氧化防止膜一形成處理完畢後，將矽底材料細末由大氣空氣中取出(步驟4)。

其後，若必要時，使如此形成之細末受熱處理(步驟5)

。

依此方式，充當一電極材料之一陽極材料細末乃告獲得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (25)

步驟5內之熱處理促成充電式鋰電池之最初充電—及—放電效率獲得改善。基於此原因，吾人認為：於矽底材料細末之粒子的表面上形成之氧化物薄膜要弄成緊密以使改良氧化物薄膜至氧化防止功能，而且，使得於精細研磨處理時產生之矽之懸掛鍵減少。

在於步驟2內之精細研磨處理後於一種溶劑，例如醇或水內進行之場合中，一種薄氧化物表面覆膜乃輕緩地形成，且該氧化物表面覆膜具有充當一種氧化防止膜的功能。因此，吾人不需如同在於一乾燥氣氛中進行精細研磨處理之場合，要正確地控制精細研磨處理之氣氛內的氧含量。

因此，吾人總是需要執行步驟3之處理。另外，矽底細末可於步驟4及步驟間受一不定形化處理。此不定形步驟使得吾人可以製得一種改良性更大之陽極材料細末，此陽極材料細末具有一帶有一不定形相之結晶結構，該帶有一不定形相之晶體結構使得吾人可以產製具有一種更長久之充電—及—放電循環期的充電式鋰電池。

圖2(a)至2(c)係示意圖，它們分別說明主要粒子之一橫切面，該主要粒係構成流程圖1內所列示之製法產製之一陽極材料細末。特別是，圖2(a)乃展示一矽底材料粒子202之一橫切面，該材料粒子202之表面係被一氧化防止膜202覆蓋。圖2(b)乃展示一矽底材料粒子202之一橫切面結構，該材料粒子202帶有添加劑203在其表面上，且其表面乃被一氧化防止膜202覆蓋，由而部份添加劑暴露在外。圖2(c)則展示一矽底材料粒子202之一橫切面，此材料粒子202帶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (26)

有添加劑在其表面處，且其表面乃被一氧化防止膜 202 覆蓋，由而添加劑乃被埋沒在氧化防止膜內。

在任何場合中，氧化防止膜 202 包含一氧化物或一聚合物。添加劑可包含石墨等類之一碳粉末或一金屬粉末。

圖 3 係一示意流程圖，它說明產製供充電式鋰電池用之一電極結構體之方法的一例子。

遵循圖 3 內所示之流程圖，產製供充電式鋰電池用之一電極結構體之方法的一例子將述及於后。

首先，依照圖 1 內所列表之製法產製陽極材料細末(一種電極材料)。於步驟 1 內，使陽極材料細末混合一黏合劑，一導電性輔助材料，以及，若必要時，一種溶劑以得一混合物。將於步驟 1 內獲得之混合物揉捏，以得一糊漿。

在使用對陽極材料細末具有反應性之黏合劑難與陽極材料粉末起反應之黏合劑的場合中，先使陽極材料細末與後者非反應性黏合劑混合(步驟 6)，然後與前者反應性黏合劑，導電性輔助材料，以及若必要時，一種溶劑混合，以得一混合物(步驟 7)，接著，將混合物揉捏(步驟 2)以得一糊漿。吾人亦可以於步驟 6 內，加入所有之導電性輔助材料或部份導電性輔助材料。

舉例來說，在使用一種鹼性黏合劑，且陽極材料細末包含一矽細末之場合中，由於矽細末易與所指之鹼性黏合劑起反應，吾人偏好於由步驟 6 至步驟 7 中產製電極結構體。

將糊漿塗敷於一集電極上(步驟 3)，並將塗敷於集電極

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (27)

上之糊漿乾燥，俾在集電極上形成一陽極層。若必要時，藉一輥式壓製機之力調整陽極材料層之厚度(步驟5)。由此，一電極結構體乃告獲得。

被用於產製供充電式鋰電池用之電極材料(陽極材料)的主原料將予說明如后。

如前所述及者，主原料可為藉一氣體霧化方法或一水霧化方法，藉由粉化一矽底錠或一矽底材料粉末而獲得。

此類矽底材料粉末可包括一矽粉末及矽底合金粉末，該矽底合金粉末含有Si作為主要成份(其是佔合金總量之50 wt.%以上)並含有Sn或/及一過渡金屬元素分別作為次要成份(其是佔合金總量之1至50 wt.%)。過渡金屬元素包含至少一種選自下列群體之過渡金屬元素：Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Mo，Tc，Ru，Rh，Pd，Ag，Ir，Pt，Au，Ti，V，W，Y，Zr，Nb，Hf以及Ta。這些元素當中，以Co，Ni，Cu及Ag為特別可取者。

身為此類矽底合金之可取的特定例子，可予解說者乃為一種Si-Ni合金、一種Si-Co合金、一種Si-Cu合金、一種Si-Ag合金、一種Si-Sn-Ni合金、一種Si-Sn-Co合金、一種Si-Sn-Cu合金、以及一種Si-Sn-Ag合金，這些合金所含之作為主要成份的份量為50 wt.%以上。

此類矽底合金之粉末可藉，例如，下列方法予以製得(i)將一規定量之一種藉由粉化矽錠而得之經粗粒化的矽粉末，一規定量之一種藉粉化，錫錠而得之經粗粒化的錫粉末或/及一規定量之藉粉化一過渡金屬錠而獲得之一經粗粒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (28)

化過渡金屬粉末等予以混合以得一混合物，將此混合物熔融以得一合金錠，將此合金錠粉化以得一經粗粒化之合金粉末，令該經粗粒化之合金粉末受研磨處理數次以得一矽底合金粉末，下述之一種方法(ii)：即，將於方法(i)內所獲得之包含所指之經粗粒化之矽粉末，所指之經粗粒化之錫粉末或/及所指之經粗粒化之過渡金屬粉末熔融以得一熔融物，令此熔融物受一種霧化處理(使用惰性氣體)以得一種矽底合金粉末，或下述之一種方法(iii)：此方法乃為機械合金法，即，將於前述方法(i)內獲得之所指之經粗粒化之矽粉末，所指之經粗粒化之錫粉末或/及所指之經粗粒化之過渡金屬粉末混合物而受合金化處理，以得一種矽底合金粉末。

在主原料係一種Si-Sn-M(過渡金屬元素)合金之，合金粉末的場合中，吾人偏好於使合金中之三元素的組成重量比例如下：Si比率可於由50至90 wt.%(Si量在三元素中為最大)，且Sn/Sn+M(過渡金屬)+Si之比率介於由1至40 wt.%間，更明確的說，Sn之重量比介於由9至49 wt.% 範圍內，M之重量比介於由1至15 wt.%之範圍內，其中，Sn之含量偏好於大於M之含量。吾人偏好於把組成重量比調節成使每1克合金之充電—及—放電容量變成大於2000 mAh/g。

在矽粉末被用作主原料之場合中，矽粉末可含有少量之一雜質，例如Ca，Al或Fe。矽粉末之純度愈高愈好。然而，由以合理之費用提供充電式電池用之一電極材料(一陽極材料)的觀點來看，矽粉末之純度可宜小於99.99%，更宜

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (29)

小於 99.9%，最宜小於 99.6%。在矽粉末最終不以合金之狀態被使用之場合中，矽粉末之組份偏好於具有一內稟之半導體性質或一 p-型半導體性質。

用於產製供充電式電池用之一電極材料(一陽極材料)之添加物將予述及於后(見圖 1 內之步驟 1)。

添加劑具有一聚集防止效果，一導電性加成效果，或一氧化防止效果。吾人偏好於使用一碳粉於防止聚集之目的上，使用一石墨粉末或一金屬粉末於導電性加成之目的上，以及使用一碳粉末，一金屬粉末，一聚合物或一可聚合之單體於防止氧化之目的上。於產製一電極結構體時，添加一聚合物或一可聚合之單體的結果會改善矽底材料粉末對黏合劑之黏附力。

無論如何，標的效果可藉將添加物披覆在陽極材料細末之表面上即可部份或全部達成。

於精細研磨處理時碳粉末偏好於充當添加劑，石墨粉末更為吾人所偏好，其理由是這樣的：石墨粉末相對地硬，且可鍛性及延長性較差，因此，石墨粉末難於集成塊，且難於附著在應用於精細研磨處理內之研磨容器的內壁表面上。此外，石墨粉末具有下述之優點：因為石墨粉在化學上安定，難於被氧化，且難於被合金化，因此，吾人可更有效地防止陽極材料細末被氧化，其手段是於精細研磨處理時，將石墨粉塗層覆蓋於陽極材料細末之表面上，在此，石墨表面塗層具有高導電性，且容許鋰之可逆性插入及釋出，藉由使用受石墨粉末披覆之陽極材料細末而製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (30)

得之一電極結構體具有顯著之優點，即，粒子間之接觸電阻減少，以致於電極結構體之電阻變得較低，而且，充電式鋰電池(其陽極包含電極結構體)帶有一大充電—及—放電容量。

以添加劑身份待被加入之碳粉末(石墨粉末)之量可取地介於由1至30 wt.%以上之範圍內，更可取地介於由2至15 wt.% 範圍內之量，此 wt.%量係相對於待以主原料之身份被精細研磨之矽底材料的重量而言。

當碳粉末(石墨粉末)之量過多以致於超過前述之範圍時，每單位重電極材料之充電—及—放電容量會有減少，以致於難於獲得一具有高能量密度之充電式電池之虞。吾人可以使用一過渡金屬粉末或/及—錫粉末或前二者與碳粉末(石墨粉末)之混合物來代表碳粉末(石墨粉末)以充當得於精細研磨處理時被加入之添加劑。當精細研磨處理係於加入過渡金屬粉末或錫粉末之情形下進行時，於精細研磨處理內產生之陽極材料細末的粒子，其表面乃被過渡金屬粉末或錫粉末所覆蓋。於此場合中，陽極材料細末之粒子及覆蓋之過渡金屬粉末或錫粉末間之合金作用易於發生。因此，此作用使得陽極材料細末具有高導電性。

使用被過渡金屬粉末或錫粉末所覆蓋之陽極材料細末而製得之一電極結構體具有顯著之優點，即，粒子間之接觸電阻減少，以致於電極結構體之電阻變得較低，而充電式鋰電池(其陽極包含電極結構體)帶有大充電—及—放電容量。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (31)

過渡金屬粉末偏好於包含選自下列群體之一種過渡金屬的粉末：Ag、Co、Ni、Cu、W、Mo、Ti及Cr。選自Ag、Co及Cu等群體中之一過渡金屬的粉末更為吾人所偏好。而Ag粉末及Co粉末則最為吾人所偏好，蓋因Ag及Co純淨且具有高導電率，而且這些金屬之氧化物展現之導電率高於其他金屬之氧化物所展現者。

身為待被加入之添加劑之錫粉末或過渡金屬粉末，其量宜介於由1至50 wt.%以上之範圍內，或更可取地介於由5至30 wt.%之範圍內。當錫粉末或過渡金屬粉末之量過多以致超出前述之範圍時，每單位重量電極材料之充電—及—放電容量會減少，以致於恐有難於獲致一具有高能量密度之充電式鋰電池之虞。

精細研磨處理(見圖1內之步驟2)可藉一乾研磨方法或一濕研磨方法進行。在濕研磨方法中，研磨處理係於一溶劑內進行，或藉加上一溶劑而進行。

於濕研磨方法中，可被用作溶劑者計有水或一有機溶劑，例如醇類或己烷。待被加入之溶劑之量可取地介於由1至20 wt.%以上之範圍內，或更可取地介於由5至15 wt.%之範圍內，所指之重量係相對於參與研磨處理內之材的重量而言，醇類可包括甲醇、乙醇、正丙醇、2-丙醇、異丙醇、1-丁醇、及2-丁醇。

於充當主原料之矽底材料粉末之精細研磨處理中，吾人偏好於採用濕研磨方法，蓋因濕研磨方法具有各式各樣優點，即，吾人可執行優越之研磨處理，即使當待被精細

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (32)

研磨之主原料含有一物料 - 其熔融點低，例如 Sn 者，該主原料可被有效地研磨，而且，具有可充當一氧化防止膜功能之一薄表面披覆氧化物膜易於輕易形成一固然該濕研磨方法需要移除溶劑。

另外，當精細研磨處理進行之際，加入一聚合物或一可聚合之單體於系統內時，則產生一陽極材料細末，其粒子之表面乃被一聚合物塗層所覆蓋者，於此場合中，吾人可抑制氧化物過渡形成。

在使用包含所指之陽極材料細末之一電極材料及一黏合劑來製造一電極結構體之場合中，電極材料及黏合劑間之附著力受到改善。

吾人可使用能夠因受熱而聚合之一單體充當前述之可聚合的單體。在加入可聚合之單體的場合中，吾人可加入一種聚合引發劑以及可聚合之單體。

以披覆材料身份待被加入之聚合物或可聚合之單體的量可取地介於由 1 至 10 wt.% 以上之範圍內，更可取地介於 1 至 5 wt.% 之範圍內，此量係相對於參與研磨處理之材料之總重量而言。當聚合物或可聚合之單體之加入量過多而超過前述範圍時，恐有單重電極材料之充電 - 及 - 放電容量會減少以致於難於獲得具有一高能量密度之充電式鋰電池之虞。

身為待被加入之聚合物，吾人偏好於使用不溶於應用於一充電式電池內之電解質溶液中之一種聚合物。此類聚合物可包括水溶性聚合物及氟基樹脂。水溶性聚合物之可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (33)

取特定例乃為聚乙烯醇、水溶性乙烯-乙醇共聚物、聚乙烯醇縮丁醛、聚乙二醇、羧甲基纖維素、以及羥乙基纖維素。氟基樹脂之可取特定例乃為聚氟化亞乙烯基、四氟乙烯聚合物、以及氟化亞乙烯基-六氟基丙烯共聚物。

身為待被加入之可聚合的單體，吾人宜使用一種乙烯基系單體。此類乙烯基系單體之可取特定例乃為1-癸烯、1-壬烯、1-十六碳烯、1,7-壬二烯以及十一碳烯酸乙酯。

任何前述之添加劑於受精細研磨處理前，宜與主原料(矽底材料粉末)混合，於精細研磨處理期間，任何添加劑可予加入。另外，聚合物或可聚合之單體可於研磨處理後予以加入。

精細研磨處理係藉使用帶有高度研磨能力之一種足夠研磨裝置而進行。身為此類研磨裝置，可予提及者乃為，例如，一介質攪動研磨機、一輥子研磨機、一振動研磨機、一噴射研磨機、一行星式球磨機、以及一高能量行星式球磨機。

使用任何前述研磨裝置之精細研磨處理偏好於一種惰性氣體圍氛內進行，此惰性氣體圍氛宜包含氮氣、氬氣或氦氣。

藉精細研磨處理，具有介於大於0.1至小於0.5 μm 範圍內之平均粒子尺寸之一陽極材料細末(一電極材料)乃告獲得，該陽極細末使得吾人可以獲得具有一大電貯存容量(大充電—及—放電容量)及長久充電—及—放電循環壽命。特別是，當由所指之陽極材料細末(其平均粒子尺寸很小，如

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (34)

前所述者)形成之一電極層被用作充電式電池之陽極時，電極材料層具有重大之優點，即，容量改變很小，此容量改變指容量膨脹及容量收縮層間之容量差異，容量膨脹係因於充電時，鋰插入電極材料層而引起，容量收縮劑因於放電時，鋰由電極材料層被釋出而引起，因此，於容量膨脹或容量收縮之際，電極材料層幾乎不被扭曲，且穩定之充電—及—放電循環可於一長期間內重複，此意即充電式鋰電池具有長久之充電—及—放電循環壽命。

為欲使充電式鋰電池能夠於高速率下充電，且帶有高充電—及—放電效率以及長久之充電—及—放電循環，陽極材料細末被期望具有一介於由1至10m²/g以上範圍內，或更可取地介於由4至8m²/g 範圍內之一特定表面積。

為欲對充電式鋰電池之充電—及—放電循環壽命作更多改進，吾人偏好於使陽極材料細末具有帶有不定形相之結晶結構。

如先前藉由參考圖1而對電極材料之產製所作之說明中所述及者，藉由於步驟4及步驟5間進行不定形化處理(見圖1)，吾人可得帶有不定形相之陽極材料細末，其平均粒子介於大於0.1 μm至小於0.5 μm之範圍內。使用此帶有不定形相之陽極材料細末而形成之一電極材料層具有重大之優點，即，當因充電而使鋰插入時，容量膨脹幅度更為縮小。

充電式鋰電池(其陽極包含所指之電極材料層)具有重大之優點，即，當因充電而使鋰插入時，陽極之容量膨脹幅

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (35)

度，以及當因放電而使鋰釋出時，陽極之容量膨脹幅度皆微小而不足道，即使當充電—及—放電循環於一長期間內重複時，陽極之性能更難於變壞，因此，充電式鋰電池具有受更大改進之充電—及—放電循環壽命。基於此理由，吾人認為：不定形相具有許多鋰插入部位，且此部位之結構自由度高，而此現象乃促成容量膨脹幅度減少—當鋰插入時。

陽極材料細末是否含有不定形相可藉下列分析方法予以證實。

於一指定樣本之一 X-射線繞射圖中(於此圖中，藉 X-射線繞射分析，得知一針對繞射角度之頂峯強度出現)，於樣品為晶狀之場合中，一銳頂峰出現。然而，在樣本含有不定形相之場合中，帶有一被擴大之半寬度的一潤頂峯出現，而在樣本為完全無定形時，無 X-射線頂峯出現。

電極材料細末宜以帶有下列條件為原則：在 X-射線繞射圖內，針對 2θ 角度帶有一繞射強度之主頂峯的半寬度可取地大於 0.1° 或更可取比大於 0.2° 。

另外，吾人偏好於使陽極材料細末(矽底材料細末)帶有一微晶尺寸，該微晶尺寸係於針對包含陽極材料細末(其尺寸可取地被控制於小於 50nm 範圍內，或更可取地介於小於 30nm 之範圍內)進行充電或放電運作前，依照於 X-射線繞射分析內獲得之資料予以計算。藉使用此類微晶尺寸之陽極材料細末，於充電及放電之際發生之電化學反應可予順利地進行，而電容是可予大為改進。又，於鋰之插入—及—

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (36)

釋出之際發生之扭曲事件可被抑制到最低程度，而充電—及—放電循環壽命可大大地被延長。

構成充電式電池之陽極之帶有不定形相的陽極材料細末(帶有不定形相之矽底材料粉末)受不定形化處理以致於當充電—及—放電處理被重複數次後，實質上無頂峯出現於X-射線繞射分析內。吾人認為：使陽極材料細末之不定形化更進一步進行俾使該材料細末在插入—及—釋出中，於結構上穩定，且由於此事實，充電—及—放電循環壽命更加長久。

在此，前述之微晶尺寸可由X-射線繞射曲線之頂峯的半寬度及繞射角度加以測定，上述之X-射線繞射曲線係藉使用包含CuK α -射線之一幅射源，並依照下列Scherrer's程式而獲得者。

$$L_c = 0.94 \lambda / (\beta \cos \theta) \text{ [Scherrer' 方程式]}$$

L_c = 微晶尺寸

λ = X-射線束

β = 頂峯之半寬度(弧度)

θ = 繞射線之Bragg角

如先前藉參考圖1而作之解說者，使於精細研磨處理(見圖1之步驟2)內獲得之矽底材料細末受一表面披覆處理以形成包含一薄氧化物膜或一薄聚合物膜之一種氧化防止表面披覆薄膜，以使藉由防止矽底細末受氧化而使矽底細末更為穩定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (37)

如前所述，表面披覆薄氧化物膜可藉下述方法予以形成：使矽底細末暴露於含少量氧氣之一種惰性氣體圍氛內，以將矽底細末之表面氧化成一薄氧化物表面披覆膜。身為惰性氣體、氮氣、氬氣、及氦氣乃為偏好者。

惰性氣體圍氛內之氧氣含量可取地介於由0.01至5.0vol%以上之範圍內，宜介於由0.05至2.0vol%之範圍內。當惰性氣體圍氛內之氧氣含量小於0.01vol.%時，下列缺點會出現：形成氧化物表面披覆膜要耗掉長時間，形成之氧化物披覆膜的厚度容易變成不均勻以致於它不具有充當表面保護膜之功能，且當由大氣空氣內取出矽底材料細末(其表面被此類不均勻之氧化物披覆膜覆蓋)時，矽底材料細末容易被氧化。當惰性氣體圍氛內之含氮含量超出5.0vol.%時，氧化作用乃不期望地進行，在此，矽底材料細末乃被氧化，由此使得過度表面區域被轉化成一厚氧化物表面披覆膜，此披覆膜易於充電之際，與鋰起反應，結果造成該反應之鋰於放電之際難於釋出。

形成之氧化物表面披覆膜之厚度乃視惰性氣體圍氛內之氧含量氧化處理時間，氧化處理溫度，或矽底材料細末之平均粒子尺寸或比表面積而或多或少有所不同。然而，一般而論，此厚度乃可取地介於由0.8至100nm 範圍內，或更可取地介於由1至30nm之範圍內。

形成之氧化物表面披覆膜之厚度可依據藉氧含量分析獲得之結果或藉透射電子顯微鏡觀察而得之結果予以測定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (38)

當一陽極材料細末(其表面被一過度厚之氧化物表面披覆膜覆蓋)被使用於一充電式鋰電池內時，電貯存容量及充電—及—放電效率降低，且充電—及—放電循環壽命縮短。基於此理由，吾人認為：氧化物表面披覆膜乃於充電之際與鋰起反應，而經反應之鋰則於放電之際難於釋出。

在氧化物表面披覆膜過度薄之場合中，下列之問題會被惹起：於貯存期間，陽極材料細末(矽底材料細末)逐漸被氧化而變質，陽極材料細末乃與於形成一電極結構體之作業期間配製糊漿時所污染到的雜質起反應，在此，陽極材料細末本身之導電率降低，或氣體，例如氫氣等被產生以在糊漿內造成氣體泡沫，且包含電極材料粉末之電極材料層及集電極間之附著力造成電極之電阻增加，且當陽極材料細末被使用於充電式鋰電池內時，陽極之電貯存容量及充電—及—放電效率降低，而電池之充電—及—放電循環壽命則縮短。

[熱處理(見，圖1內之步驟5)]

如前所述及者，若必要時，令陽極材料細末(其表面乃被一包含一薄氧化物膜或一薄聚合物膜之氧化防止薄膜覆蓋，而該被氧化防止薄膜覆蓋之陽極材料細末係於圖1之步驟4內被取出)受熱處理使氧化防止薄表面披覆膜更緊密及更堅強，以致於氧化防止薄表面披覆膜展現一確切之氧化防止功能。於此熱處理中，包含於陽極材料細末內之熱可分解之雜質可予以移除。又，藉熱處理，吾人可以減少因

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（ 39）

精細研磨處理或不定形化處理而與陽極材料細末(矽底細末)內產生之懸掛鍵。

因此，熱處理達成陽極材料細末之貯存穩定性之改善以及於配製糊漿之際，達成化學反應抑制上之改善。它亦達成充電—及—放電容量之增加以及充電—及—放電效率之改善。

熱處理進行所在之圍氣可為被抽成真空之圍氣或一氣體圍氣。在氧化防止薄表面披覆膜包含一有機聚合物之場合中，熱處理偏好於一惰性氣體圍氣內進行。

在任何場合中，熱處理必需於低於陽極材料細末(矽底材料細末)之熔融點之溫度下進行。

在熱處理係於空氣中進行之場合中，熱處理必需於不與空氣中之氧氣起反應之溫度下進行。

在陽極材料細末係矽細末之場合中，當熱處理係於空氣中進行時，熱處理溫度可取地介於由80至450℃間或更可取地介於由100至350℃間。類似地，在熱處理係於一惰性氣體圍氣內進行之場合中，熱處理溫度可取地介於由90至900℃範圍內，更可取地介於由80至600℃範圍內，最可取地介於由100至400℃。

在電極材料包含添加有Sn之矽底細末的場合中，熱處理溫度可取地介於由80至230℃之範圍內，或更可取地介於100至200℃之範圍內。即使在添加Sn之場合中，當Sn之添加量小，且Sn業已被合金化時，熱處理可於超過230℃之溫度下進行。

五、發明說明 (40)

當熱處理溫度過度高時，恐有陽極材料細末會與圍氛氣體反應而被氧化或被消化之虞，在此類陽極材料細末被使用於充電式鋰電池之陽極的場合中，充電式電池會帶來下述之問題：電極在電貯存容量及充電—及—放電效率方面較差，且電池之充電—及—放電壽命不期望地短。另外，當熱處理溫度高於陽極材料細末之熔融點之附近溫度時，燒結及熔融會發生，使得陽極材料細末呈非被精細粒化狀態。

[聚合物披覆處理]

藉混合藉精細研磨處理而生成之一陽極材料細末(一種矽底材料細末)與一種難於陽極材料細末之組份起反應之聚合物或該聚合物之一溶液，吾人可將陽極材料粉末之表面覆蓋以一薄聚合物膜，由而防止陽極材料細末被氧化。此覆蓋作用可達到於調製糊漿期間(見圖3)抑制化學反應發生之效果，導致電極材料層(使用所指之陽極材料細末而形成者)之電貯存容量增加以及所指之層之充電—及—放電效率獲得改善。將被加入之聚合物的量可取地介於由1至10 wt.%範圍內或更可取地介於由1至5 wt.%範圍內，所指之wt.%係相對於矽底材料細末之重量而言。

加入超過上述範圍之過剩量聚合物會造成電極材料層之電貯存容量減少。此事實使得吾人難於產製帶有高能量密度之一充電式鋰電池。

身為被用於披覆細末表面之聚合物，吾人可應用水溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (41)

性或水不溶性有機聚合物。然而，吾人偏好於使用一種水溶性有機聚合物。

此類水溶性有機聚合物之可取的特定例乃為聚乙烯醇、水溶性乙烯-乙烯醇聚合物(具乙烯組份之含量小)、聚乙烯醇縮丁醛、聚乙烯醇縮乙醛、聚乙烯醇甲醚、聚乙烯醇乙醚、聚乙烯醇異丁醚、羧甲基纖維素、羥乙基纖維素、羥丙基纖維素、羥甲基·乙基纖維素，以聚聚乙二醇·於矽底材料細末為一矽細末之場合中，由於矽細末係溶解於一鹼及水溶液中，吾人偏好於使用水溶性足夠之聚合物的一種水溶液(其pH值低於7.0)。身為被應用於本場合中之水溶性聚合物、聚乙烯醇、水溶性乙烯-乙烯醇聚合物(其乙烯組份之含量小)、聚乙烯醇縮丁醛、聚乙烯醇縮乙醛、聚乙烯醇甲醚、聚乙烯醇乙醚、聚乙烯醇異丁醚、聚乙二醇及羥乙基纖維素為吾人所偏好者。

此類水不溶性有機聚合物之可取的特定例乃為聚烯屬烴，諸如聚乙烯及聚丙烯；含氟聚合物，諸如聚氟化亞乙烯基、四氟乙烯聚合物以及氟化次乙烯基 - 六氟丙烯共聚物；乙烯 - 乙烯醇共聚物；以及聚丙烯腈。

[單體處理]

藉由將藉精細研磨處理而生成之一種陽極材料細末(一種矽底材料細末)與一可聚合之單體的一溶液混合，吾人可將陽極材料細末之表面覆蓋以一薄披覆膜，由此，陽極材料細末得以防止被氧化。吾人認為：單體乃與細末表面之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（ 42）

原子的懸掛鍵反應，或自行聚合以形成一薄表面披覆膜。於細末表面處如此形成之表面披覆膜乃於調製糊漿之際，達成抑制化學反應發生之效果（見圖3），導致電極材料層（使用所指之陽極材料細末而形成者）之電貯存量增加，以及所指之層之充電—及—放電效率的改善。將被加入之可聚合單體之量可取地介於由1至10 wt.%之範圍內，或更可取地介於由1至5 wt.%範圍內，上述之wt.%係相對於矽底材料細末的重量而言。

身為被用於披覆細末表面之可聚合單體，吾人偏好於乙烯系列單體。身為此類乙烯系列單體，可予解說者乃為，例如1-癸烯、1-壬烯、1-十六碳烯、1,7-壬二烯、以及十一碳烯酸乙酯。

可聚合單體可直接予以加入。可聚合單體亦可先溶於一溶劑後，再以溶液型式予以加入。溶劑可包括己烷、甲苯、戊烷、四氫呋喃、以及氯系列溶劑。單體溶液中之單體濃度偏好於介於由2至100 wt.%之範圍內。

於加入可聚合之單體或單體溶液之際，吾人可加入一聚合引發劑。

為了藉由使用前述可聚合單體而在細末表面上形成一表面披覆膜之熱處理，進行彼之溫度可取地介於由70至150℃之範圍內，或更可取地介於由80至120℃之範圍內。熱處理偏好於一惰性氣體圍氛內進行。

當熱處理溫度過高而超過所規定之溫度時，單體乃蒸發或分解，使得難於在細末表面上形成足夠之披覆層，另

裝

訂

線

五、發明說明 (43)

一方面，當熱處理溫度過低時，反應則不能順利進行，以致於必須耗費長時間來使細末表面受足夠之披覆。

由可聚合之單體形成之表面披覆膜的厚度可取地介於由0.2至30 μ m或更可取地介於由0.3至10 μ m之範圍內。

在帶有過度厚表面披覆膜(由可聚合單體所形成)之此類陽極材料細末被使用於充電式電池之陽極內的場合中，充電式鋰電池會引來下述之問題：就電貯存容量及充電—及—放電效率而言，陽極較低劣，而且電池之充電—及—放電循環壽命不期望地短。在由可聚合單體所形成之表面披覆膜過度薄之場合中，表面披覆膜並不帶有充當氧化防止表面披覆膜的功能。此事實乃惹起將述及於后之問題。此即，陽極材料細末於其貯存期間變質，或陽極材料細末乃於調製糊漿以產製電極結構體期間，與沾染之雜質起化學反應(見圖3)而變質。此現象則引來下列問題：包含陽極材料細末之電極材料層及某電極間之附著力造成電極電阻之增加，且當陽極材料細末被使用於充電式電池之陽極內時，陽極之電貯存容量及充電—及—放電效率降低，而且電池之充電—及—放電循環壽命縮短。

[電極結構體]

圖4(a)及4(b)係示意性橫切面圖，分別說明帶有一電極材料細末之一電極結構體402之一橫切面結構，該電極材料層401包含供一充電式鋰電極用而依照前述之用於產製陽極材料細末方法製得之一陽極材料細末(一矽底材料細末)。詳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (44)

言之，圖 4(a) 展示一帶有一電極材料層 401 之電極結構體 102，該電極材料層 401 包含被提供至一其電極 400 上之陽極材料細末。圖 4(b) 則展示一帶有一被提供至一集電極 400 上之一電極材料層 401 的電極結構體 402，其中，電極材料層包含陽極材料細末 403，導電性輔助材料 404，以及一黏合劑 405。在圖 4(a) 及 4(b) 中，陽極材料層 401 僅被提供至集電極 400 之一面。然而，吾人可視充電式鋰電極之構型，將電極材料層提供至集電極 400 之正反二面之各面上。

產製電極結構體 402 之方法的例子將予述及於后。

(1) 列示於圖 4(a) 中之電極結構體 402 可依，例如，使包含本發明之一指定陽極材料細末 (一指定之矽底材料粉末) 的一電極材料層 401 形成於一集電極 400 上，其形成之手段是使所指之陽極材料細末加壓形成於所指之集電極上。

(2) 列示於圖 4(b) 內之電極結構體可依，例如，下述方式予以形成：將本發明之一指定電極材料粉末 (一指定之矽底材料細末) 403，一指定之導電性輔助材料 404，以及一指定之黏合劑 405 混合，以得一混合物，將一指定之溶劑加至此混合物內，加入期間調整糊漿之黏度，於將糊漿披覆於一集電極 400 上，並將披覆於集電極 400 上之糊漿乾燥，以於集電極上形成一電極材料層 401。於此場合中，形成於集電極 400 上之電極材料層 401 之厚度或密度可藉輥壓之類方式予以調整。

[集電極 400]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (49)

集電極之功能在於供給電流以使所指之電流於充電期間能夠充份被消耗以供電極反應，集電極亦有收集於放電時生成之電流的功能。詳言之，在電極結構體402被用作充電式鋰電池之陽極的場合中，吾人期望使用一種具有高導電率且對電池反應不展現活性之材料來充當集電極400之組份。此類材料可包括能夠於電化學反應中，被鋰合金化之金屬材料。此類金屬材料之可取的特定例子包括Cu、Ni、Fe、Ti、及Pt，以及此類金屬之合金，例如不銹鋼。

集電極宜以枚形之型式存在。於此場合中，枚形可具有實務範圍內之一厚度。枚形可包括所謂“箔”構型，其厚度為100 μ m以下。此外，吾人可採用一篩網構件、一海綿構件、一纖維構件、一穿孔金屬構件、一膨脹金屬、上述諸構件分別以枚形之型式存在。

[電極材料層]

電極材料層401係包含本發明之前述陽極材料細末之一層，所指之陽極材料細末能夠於電化學反應中，與鋰起合金化反應。電極材料層401可為一僅被本發明之陽極材料細末(矽底材料細末)所構成之層，或為一被一包含本發明之陽極材料細末(矽底材料細末)，一導電性輔助材料及一黏合劑(已含一聚合物)等之複合材料所構成之層。

前述之複合材料層可藉下列方式予以形成：將本發明之陽極材料細末(矽底材料細末)，一指定之導電性材料以及一指定之黏合劑混合，以得一混合物，將此混合物披覆於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (46)

一集電極上，使該披覆於集電極上之混合物受一加壓成形處理，為欲使混合物易於披覆，吾人偏好於進行披覆前，將此混合物及一溶劑加入一糊漿樣物料中。混合物之披覆可藉，例如一披覆器披覆法，或一篩印法之力進行。或者，電極材料層可依下述方式予以形成：將包含身為主構成材料之本發明之陽極材料細末(矽底材料細末)，導電性輔助材料以及黏合劑(未添加溶劑)之一種混合物，或包含主構成成份以及導電性輔助材料(但無混合黏合劑)之一種混合物佈置在集電極上，令此混合物受加壓成形處理。

在任何場合中，本發明之陽極材料細末(矽底材料細末)在電極材料層中之佔有率偏好於介於由30至80 wt.%範圍內，該wt.%係相對於構成電極材料層之所有材料之總重量而言。

身為導電性輔助材料，先前被解說為導電性輔助材料之任何材料皆可隨意加以應用。

於敘述中“導電性輔助材料之含量”一詞是不包括於對身為主原料之矽底材料粉末進行研磨處理之際，加入之添加劑(例如石墨之類)之量，但它乃指於形成電極材料層之際，加入之導電性輔助材料是矽含量。

相對於傳統之碳材料(例如石墨)的容量膨脹，本發明之陽極材料細末之容量膨脹於充電之際乃較大。由於此理由，當藉由使用陽極材料細末作為主起始材料而形成之活性材料層之密度過高時，由於於充電之際容量膨脹之故，在集電極及活性材料層之間容易發生剝離現象，而當密度過

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (47)

度低時，粒子間之接觸電阻有增加而造成電流－收集性能減低之趨向。因此，當電極材料層之密度期望被控制在可取地介於由0.9至2.5g/cm²之範圍內或更可取地介於由1.0至1.8g/cm²之範圍內。

作為黏合劑，吾人可使用一種水溶性或水不溶性聚合物。然而，吾人更偏好於使用一水溶性有機聚合物作為黏合劑。

此類水溶性有機聚合物之可取之特定例為聚乙烯醇、水溶性乙烯、乙烯醇聚合物(其乙烯組份之量小)、聚乙烯醇縮丁醛、聚乙烯醇縮乙醛、聚乙烯醇甲醚、聚乙烯醇乙醚、聚乙烯醇異丁醚、羧甲基纖維素、羥乙基纖維素、羥丙基纖維素、羥甲基-乙基纖維素以及聚乙二醇。在陽極材料細末(矽底材料細末)包含矽細末之場合中，由於矽細末被溶解在一鹼性水溶液內，吾人偏好於使用水溶性足夠之聚合物的一水性溶液(其pH值小於7.0)。作為被使用於本場合中之水溶性聚合物、聚乙烯醇、水溶性乙烯-乙烯醇聚合物(其乙烯組份之量小)、聚乙烯醇縮丁醛、聚乙烯醇縮乙醛、聚乙烯醇甲醚、聚乙烯醇乙醚、聚乙烯醇異丁醚、聚乙二醇及羥乙基纖維素為可取者。

此類水不溶性有機聚合物之可取之特定例乃為聚烯屬烴，諸如聚乙烯及聚丙烯；含氟聚合物，例如聚氟化亞乙烯基、四氟乙烯聚合物、以及氟化亞乙烯基－六氟丙烯聚共聚合物；聚乙烯－乙烯醇共聚合物；以及苯乙烯－丁二烯橡膠。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (48)

作為黏合物之水溶性聚合物，吾人偏好於併用聚乙烯醇或乙烯-乙醇共聚物與纖維素系列聚合物。於本場合中身為纖維素系列聚合物，羧甲基纖維素為吾人偏好者。詳言之，本發明之在一在矽細末或一矽底合金細末(其矽含量很高)被用作陽極材料細末(矽底材料細末)之場合中，糊漿偏好於依下列方法製得：將陽極材料細末(矽細末或矽底合金細末)及所指之聚乙烯醇或所指之乙烯-乙醇共聚物混合，隨混合隨加入水而加以揉捏，俾將陽極材料細末覆蓋以聚乙烯醇或乙烯-乙醇共聚物，將生成物混以所指之羧甲基纖維素，繼之予以揉捏。於製備糊漿之際，當矽細末或矽底合金細末(其矽含量很高)先與羧甲基纖維素之一水溶液混合，繼之加入聚乙烯醇或乙烯-乙醇共聚物時，或當矽細末或矽底合金細末(其矽含量很高)，羧甲基纖維素之一水溶液及聚乙烯醇或乙烯-乙醇共聚物之一水溶液一起被混合而揉捏時，下列問題乃發生：矽細末或矽底合金細末(其矽含量很高)會與羧甲基纖維素之水溶液(此水溶液是鹼性)起反應，結果在生成之糊漿內產生氣泡。藉由在一集電極上形成一電極材料層(係藉使由於此場合中獲得之糊漿而形成電極材料層)而獲得之一電極結構體會帶來下列之問題：電極材料層及集電極間之黏著力不足，且電極之電阻增加。當此電極結構體被用作充電式之陽極時，充電式電池變得其電貯存容量及具陽極之充電-及-放電效率降低，而電池之充電-及-放電循環壽命縮短。

當矽細末或矽底合金細末(其矽含量很高)與聚乙烯醇或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (49)

乙烯－乙烯醇聚合物之水溶液混合而揉捏時，包含聚乙烯醇或乙烯－乙烯醇之一保護性表面覆層於焉形成，該覆層覆蓋矽細末或矽底合金細末(其矽含量很高)之表面，因此，即使當生成之混合物與羧甲基纖維素之水溶液混合而揉捏時，矽細末或矽底合金細末(其矽含量很高)不與羧甲基纖維素水溶液反應，由而，氣泡實質上不會在生成之糊漿內產生。因此，糊漿使得吾人可在集電極上形成具有扁平及均勻表面之一電極材料層，該電極材料層與集電極間帶有足夠之黏著力。另外，聚乙烯醇或乙烯－乙烯醇可與羧甲基纖維素，於加入水之際，混合而揉捏，其後，將矽細末或矽底合金細末(其矽含量很高)加至混合物上，繼之，予以揉捏，於焉一合宜之糊漿乃告獲得。

黏合劑在電極材料層內之佔有率宜可取地介於由1至20 wt.%以上之範圍內，或更宜介於由2至10 wt.%之範圍內，以便於充電之際，保留大量之一活性材料於電極材料層內。

[充電式鋰電池]

圖5係一觀念圖，它以示意方式解說本發明之一充電式鋰電池。如圖5所列示者，包含本發明之前述電極結構體之一陽極501以及一陰極502乃被收容在一電池外殼506(一電池殼)，二者乃透過一離子導體(一電解質)而相互對置。一陽極接頭504乃以通電方式連接至陽極501，而一陰極接頭505則以通電方式連接至陰極502。

於本發明中，具有如圖4(a)或圖4(b)內所列示之構型的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (50)

一電極結構體被用作陽極501，在此，陽極501包含本發明之特定陽極材料細末，該細末具有介於大於 $0.1 \mu\text{m}$ 至小於 $0.5 \mu\text{m}$ 之範圍內的一很小平均粒子尺寸，且於充電之際，即使當此細末與鋰起合金反應時，其膨脹亦微不足道。因此，陽極501具有一高電貯存容量以及高充電—及—放電效率，且即使當充電—及—放電循環之複予陽極501之容量膨脹及容量收縮在電池外殼506內很小，於焉，由於容量膨脹及容量收縮很小之緣故，陽極之電極材料層(於充電之際保留鋰)幾乎不會蒙受疲勞失效之缺點。此事實使得充電式鋰電池具有一改良之能量密度及一長久之充電—及—放電循環壽命。再者，陽極之陽極材料細末係以電化學方式均勻地與於充電之際生成之鋰起合金化作用(即，所指之鋰有效地被插入陽極材料細末內)，而且，於放電之際，鋰乃順利地被釋出，因此，陽極具有一優越之放電性能。

前述之優點獲得更進一步之改善—當構成陽極之陽極材料細末被一氧化防止表面披覆膜(可取地為一氧化物表面披覆膜)所覆蓋時，藉此，更詳言之，陽極材料細末乃被防止被氧化而減少未可逆之鋰之量，該未可逆之鋰乃與陽極材料細末中之氧化物反應而轉成未能於放電之際被釋出之狀態。前述之優點又受到更進一步之改善—當陽極材料細末之表面被此類氧化防止膜覆蓋而且陽極材料細末含有不定形相時，藉此，詳言之，當於充電之際鋰被插入電極材料層以及於放電之際鋰被釋出時，陽極之電極材料層之容量的改變會更減少，而且於充電之際電極材料層膨脹時發

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (51)

生之扭曲會大大地減少。

[陽極 501]

作為本發明之充電式鋰電池之陽極 501，列示圖 4(a)及 4(b)內之任何前述電極結構體 402皆可直接加以使用。

[陰極 502]

陰極 502包含至少一陰極活性材料，此活性材料必須能夠充當鋰離子之一宿主材料。可取地是，陰極包含由能夠充當鋰離子之宿主材料的上述陰極活性材料所形成的一層以及一集電極。由陰極材料所形成之層偏好於包含能夠充當鋰離子之宿主材料之上述陰極活性材料以及一黏合劑(若需要的話)，以及一導電性輔助材料。

作為能夠充當鋰離子之一宿主材料之用於本發明中的陰極活性材料，鋰-過渡金屬氧化物，鋰-過渡金屬硫化物，鋰-過渡金屬氮化物，以及鋰-過渡金屬磷酸鹽可合宜地加以使用。這些過渡金屬化合物之過渡金屬可包括具有一 d-殼或 f-殼之過渡金屬元素。此類過渡金屬元素之特定例乃為 Sc、Y、鏷系元素、鈷系元素、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pb、Pt、Cu、Ag及 Au。

在陰極活性材料係呈粉末狀之場合中，陰極活性材料層係依如下方式形成：將所指之粉末狀陰極活性材料混合一黏合物，將生成之混合物披覆於集電極上，或將所指之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (52)

粉末狀陰極活性材料於集電極上燒結，於焉陰極乃告形成。在粉末狀陰極活性材料之導電率不足之場合中，如同在形成前述電極結構體之電極材料層(作為陰極活性材料層)之場合內者，導電性輔助材料乃予加入。作為所指之黏合劑及所指之導電性輔助材料，用於形成本發明之電極結構體(402)之前述材料可加以使用。

陰極之集電極偏好於用一具有高度導電性但對電池反應無活性之金屬材料來建構。此類金屬材料可包括Al、Ti、Pt、及Ni，以及這些金屬之合金，例如不銹鋼。於前述者中，以Ni、Ti、Al，以及這些金屬之合金為特別可取者。這些陰極集電極宜是一枚形。此場合中之枚形可具有一實務範圍內之一厚度。枚形可包括一所謂“箔”構型，其厚度為約100 μm 以下。此外，吾人可採用一篩網構件、一海綿構件、一纖維構件、一穿孔用金屬構件、以及一膨脹之金屬構件，上述者皆是枚形。

[離子導體 503]

作為被用於本發明中之充電式鋰電池之離子導體，吾人可使用一帶有一電解質溶液(藉將一指定之電解質溶解於一溶解力足夠之溶劑而獲得)的一隔離器，一固體電解質，或一經固化之電解質(係藉使用一高分子量凝膠化劑使一電解溶液凝膠化而獲得)。

使用於本發明之充電式鋰電池中之離子導體，在25 $^{\circ}\text{C}$ 必需具有離子電導率，它可取地大於 $1 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 或更可取地

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (53)

大於 $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。

電解質可包括由 Li^+ (鋰離子) 及路易士酸離子，例如 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、或 BPh_4^- (Ph 係指苯基) 所構成之鹽；以及這些鹽類之混合物。

無論如何，前述之鹽類宜於藉，例如，於減壓下受熱處理而受脫水或脫氧作用後，才予使用。

溶解電解質之溶劑可包括乙腈、苯甲腈、碳酸丙二酯、碳酸乙二酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、二甲基甲醯胺、碳酸甲·乙酯、四氫呋喃、硝基苯、二氯乙烷、二乙氧基乙烷、1,2-二甲氧基乙烷、氯苯、 γ -丁酸內酯、二氧雜環戊烷、硫雜環戊烷-1,1-二氧化物、硝基甲烷、二甲硫醚、二甲亞砷、甲酸甲酯、3-甲基-2-噁唑烷二酮、二氧化硫、磷醯氯、亞硫醯氯、硫醯氯、及其混合物。

吾人偏好於使前述溶劑，於使用前，受經活化之氧化鋁、分子篩、五氧化二磷。之脫水處理。前述溶劑中，有些宜於由惰性氣體所構成之圍氛內，於一鹼金屬之存在下，受蒸餾處理，藉此，濕氣及異物乃被移除。

為欲防止電解質溶液漏泄，吾人可使用一種固體電解質或一種經固化之電解質。固體電解質可包括一種玻璃材料，例如一種包含鋰、矽、磷及氧元素之氧化物材料，一種包含帶有醚結構之有機聚合物的聚合物鉗合物。經固體化之電解質可包括藉由下列方式獲得者：使用一凝膠化劑，使一指定之電解溶液凝膠化，進而固化。作為凝膠化劑，吾人偏好於使用一種具有吸收溶劑中之濕氣而脹大之性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (54)

質的聚合物，或一種多孔性材料，例如矽土凝膠，它能夠吸收大量液體之一種聚合物。此類聚合物可包括聚乙二醇、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯以及氟化亞乙烯基-六氟丙烯共聚物。這些聚合物偏好於帶有一交聯結構。

為欲進一步延長充電式電池之壽命，吾人偏好於使電解質溶液預先含有選自下列群體之一種添加劑：金屬鹵化物以及胺類。此外，該添加劑可為選自下列群體之一種化合物：碘化銨、溴化銨以及氯化銨。金屬鹵化物可包括金屬碘化物、金屬溴化物及金屬氯化物。

金屬碘化物之特定例子乃為碘化鋅、碘化鋁、碘化銻、碘化鏡、碘化鉍、碘化銻、碘化鉀、碘化鈮、碘化銀、碘化鉻、碘化矽、碘化鎳、碘化鈷、碘化鈟、碘化二乙基鋁、碘化鎳、碘化錫、碘化鋇、碘化鉍、碘化鎢、碘化鉭、碘化鈦、碘化鐵、碘化銅、碘化鈉、碘化鈮、碘化鎳、碘化鉍、碘化鉑、碘化鈳、碘化鈷、碘化鈮、碘化鎳、碘化鉍、碘化鎂、碘化錳、碘化鉬、碘化釩、碘化鋇、碘化鋇、碘化鋇以及碘化鋇。

金屬溴化物之特定例子乃為溴化鋅、溴化鋁、溴化銻、溴化鏡、溴化鉍、溴化銻、溴化鉀、溴化鈮、溴化銀、溴化鉻、溴化矽、溴化鎳、溴化鈷、溴化鈟、溴化二乙基鋁、溴化鎳、溴化錫、溴化鋇、溴化鉍、溴化鎢、溴化鉭、溴化鈦、溴化鐵、溴化銅、溴化鈉、溴化鈮、溴化鎳、溴化鉍、溴化鉑、溴化鈳、溴化鈷、溴化鈮、溴化鎳、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (56)

基-N-甲基胺、2-苯基丁基-N-甲基胺、2-苯基乙基-N-乙基胺、2-苯基丙基-N-乙基胺、2-苯基丁基-N-乙基胺、3-苯基丁基-N-乙基胺、4-苯基丁基-N-乙基胺、2-苯基乙基-N,N-二甲基胺、2-苯基丙基-N,N-二甲基胺、3-苯基丙基-N,N-二甲基胺、2-苯基丁基-N,N-二甲基胺、3-苯基丁基-N,N-二甲基胺、4-苯基丁基-N,N-二甲基胺、2-苯基乙基-N,N-二乙基胺、2-苯基丙基-N,N-二乙基胺、2-苯基丙基-N,N-二乙基胺、3-苯基丙基-N,N-二乙基胺、2-苯基丁基-N,N-二乙基胺、3-苯基丁基-N,N-二乙基胺、以及4-苯基丁基-N,N-二乙基胺。

在前述之添加劑當中，以特別是於正常溫度下，於充電式鋰電池之充電—及—放電過程內，與鋰起合金化作用者更為吾人所偏好。更詳細地說，於這些吾人偏好之金屬碘化物中，以碘化鋁、碘化錫、碘化銀、及碘化鎂為特別可取者。類似地，具有大分子量之胺類為吾人偏好者。於吾人偏好之這些胺類當中，以三丁胺、4-苯基丁胺、及N,N-二甲基吡啶為特別可取者。

本發明者認為此類金屬碘化物之作用在於增加作為陽極材料之矽細末粒子或矽底合金細末粒子間之導電率以防止下列現象發生：當鋰於充電之際沈積時，所指之鋰乃與雜質起反應以形成無活性之鋰化合物。另外，本發明者認為此類胺之作用在於增加電解電解質溶液之導電率以及防止由於電解溶液之分解反應而產生氟化氫。

待被加至電解溶液內之金屬鹵化物或胺類之量偏好於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

介於由100至1000ppm之範圍內。

吾人更偏好於將包含至少一種前述之金屬鹵化物及至少一種前述之胺類之一種混合物加入電解質溶液內。

隔離器係被配置於陽極501及陰極502之間，其功能乃在於防止陽極及陰極蒙受內部短路之弊。視情況，它亦具有將電解質溶液保留在其內部之功能。具有被保留在隔離器內部之電解質的該隔離器乃充當離子導體。

隔離器需要具有下述之結構：此結構帶有許多能夠容許鋰離子通過它本身之孔隙，鋰離子亦必需不溶入電解質溶液內，且於電解質溶液內穩定，隔離器偏好於由非織物或一帶有微孔隙結構之膜(製自玻璃、一種聚烯屬烴、諸如聚丙烯或聚乙烯、或一種氟基樹脂)所建構。或者，隔離器可由一種金屬氧化物膜或由一種與一金屬氧化物組合之樹脂膜所建構，此類膜分別帶有許多微孔隙。在一偏好之體現中，隔離器係由一種多層型金屬氧化物膜所構成。此外，隔離器可由一種金屬氧化物膜或由一種與一種金屬氧化物組合之樹脂膜所建構，此類膜分別帶有許多孔隙。

[充電式鋰電池之形狀與結構]

本發明之充電式電池可以扁圓形、圓柱形、稜鏡形或片、狀形等型式存在。本發明之充電式鋰電池之結構可為一單層結構、一多層結構、一螺旋式纏繞圓柱形結構等。於充電式電池帶有一螺旋式纏繞圓柱形結構之場合中，陽極、隔離器以及陰極等三者乃以該指稱之順序被安置且被

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (58)

螺旋式纏繞，且由於此原因，充電式電池具有下列之優點：電池面積可如所期望地增高，而且，於充電—及—放電之際，高電流量可被流動。於充電式電池具有稜鏡結構或單一層結構之場合中，下列優點會呈現：藏置充電式電池之器件的空間可有效地被利用。

本發明之充電式電池之形狀及結構將藉參考圖6及7而更詳細地予以說明。

圖6係一示意性橫切面圖，它解說本發明之單一層扁圓型(硬幣型)充電式電解之一例。圖7係一示意性橫切面圖，它解說本發明之一螺旋式纏繞圓柱形充電式鋰電池。

於圖6及7內，參考數字601及703各代表一陽極，參考數字603及706各代表一陰極，參考數字604及708各代表一陽極接頭(一陽極蓋及一陽極盒)，參考數字605及709各代表一陰極接頭(一陰極盒或一陰極蓋)，參考數字602及707各代表一離子導體，參考數字606及710各代表一襯墊，參考數字701代表一陰極集電極，參考數字704代表一陰極集電極。參考數字711代表一絕緣枚，參考數字712代表一陽極導線，參考數字713代表一陰極導線，參考數字714代表一安全通門。

於圖6內所列表之扁圓形(硬幣型)充電式鋰電池內，帶有一陰極層材料(活性材料)之陰極603及帶有一陽極材料(活性物質)層之陽極601乃透過一包含一隔離器(它帶有至少一保留在其內部之電解液)而疊成堆以形成一層積體，且該層積體乃被藏置在充當陰極接頭(來自陰極端)之陰極盒605內

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (59)

，在此，陽極端乃被充當陽極接頭之陽極蓋 604 所覆蓋。襯墊 602 乃被配置在陰極盒之剩餘空間內。

於如圖 7 內所列示之螺旋式纏繞圓柱形充電式電池內，帶有一陰極材料(活性材料)層(在陰極集電極 704 上形成)之陰極 706，以及帶有一陽極材料(活性材料)層(於陽極集電極 701 上形成)之陽極 703 乃透過包含一隔離器(它帶有被保留在其內部之至少一電解質溶液)而互相對置，且被多重纏繞以形成一具有多重纏繞圓柱形結構之一積層體。具有圓柱形結構之積層體乃被藏置在充當陽極接端之陰極盒 708 內。充當陰極接頭之陰極盒 709 乃被安置在陽極盒 708 之開口端上，而襯墊則被配置在陽極盒之剩餘空間內，圓柱形結構之電極積層體乃透過絕緣枚 711 而與陰極盒端相隔離。陰極 706 透過陰極導線 713，以通電方式連接至陰極蓋 709。陽極 703 則透過陽極導線 712，以通電方式連接至陽極盒 708。調整電池之內部壓力用之安全通門乃被安置在陰極蓋端上。

於前述中，陽極 601 之活性材料層及陽極 703 之活性材料層 702 各包含帶有本發明之前述陽極材料細末之一層。

製造具有如圖 6 或圖 7 內所列示之構型的充電式鋰電池之方法的一例將述及於后。

(1) 將包含被插入在陽極(601, 703)及陰極(603, 706)間之隔離器(602)的一組合體安置在陰極盒(605)或陽極盒(708)之內。

(2) 將電解質引入前述之組裝體內，並將生成之組裝體裝配以陽極盒(604)或陰極盒(709)以及襯墊(606, 710)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (60)

(3) 令於步驟(2)內獲得之裝配體受一填隙處理，藉此，充電式鋰電池之製造乃告完成。

於電池之產製中，充電式鋰電池之材料之製備以及電池之組裝宜於一乾燥之空氣圍氛(其濕氣業已被足夠移除)或於一乾燥之惰性氣體圍氛內進行。

用於製造前述充電式鋰電池之構件將述及於后。

[絕緣性填塞物]

襯墊可由一氟基樹脂、一聚醯胺樹脂、一聚砜樹脂或一橡膠材料所建構。電池之封合除了藉由使用絕緣性填塞之填隙法以外(如圖6或圖7內所列示者)，尚可藉玻璃一封合，使用黏合劑之封合、焊接或軟焊法來進行。

列示於圖7內之絕緣枚(711)可由選自有機樹脂材料及陶瓷等中之一材料所建構。

[電池外殼]

電池外殼包含陰極盒或陽極盒(605, 708)，以及陽極盒或陰極盒(604, 709)。此類電池外殼可取地包含一不銹鋼片。此外，它亦可包含一鈦護面之不銹鋼片、一銅護面之不銹鋼片、或一鍍鎳之鋼片。

於圖6所示之場合中，陰極盒(603)具有可充當電池外殼之功能，而在圖7所示之場合中，陽極盒(708)亦具有充當電池外殼之功能，因此，各場合中之外殼宜包含一不銹鋼。然而，在陰極或陽極不具有充當極接頭之功能的場合中，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (61)

電池外殼可包括鐵或鋅等金屬材料，聚丙烯之類之塑膠材料，包含一金屬材料或一玻璃纖維及一塑膠材料之一複合材料。

[安全通門]

一安全通門可予設置在充電式鋰電池內，以便當電池內部之內壓增加時，可保證安全。安全通門可包含一橡膠、一彈簧、一金屬球或一破裂箔。

本發明將藉由下列實例更加予以詳細說明。然而，必須瞭解的是：這些實例僅供說明目的而已，而非企圖用來將本發明之範圍限制於這些實例中。

實例 1

此實例說明陽極材料之製備。詳言之，將矽錠研磨以得經粗研磨之矽粉。令該經粗研磨之矽粉受研磨處理數次以得具有 $10 \mu\text{m}$ 之平均粒子尺寸的矽粉(純度 99.6%)。將該矽粉與帶有 $5 \mu\text{m}$ 平均粒子尺寸之石墨粉末，以 90:10 之混合重量比率加以混合，以得一混合物。將此混合物引入一介質攪動機內，在此，此混合物乃於一氮氣圍氛內，受精細研磨處理三小時。將於研磨內生成之一經精細研磨之粉末冷卻至室溫，於未受形成一氧化防止表面披覆膜之處理下，即將此粉末由研磨機內取出而置於大氣空氣內。於焉，充當陽極材料細末之一矽細末乃告獲得。

重複前述之步驟 5 次，但於各場合中，改變介質攪動研

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (62)

磨機內之研磨條件。藉此，五種陽極材料細末 A、B、C、D、及 E 乃告獲得，它們分別具有 $0.28 \mu\text{m}$ 、 $1.4 \mu\text{m}$ 、 $2.4 \mu\text{m}$ 、 $3.1 \mu\text{m}$ 、或 $4.5 \mu\text{m}$ 之不同平均粒子尺寸，如表 1 內所列示者。平均粒子尺寸係藉一粒子尺寸分佈分析器予以測量。

由五種陽極材料細末 A 至 E 之每一種細末製造二個電極結構體 (樣品 1 及樣品 2；見表 2)，各樣品之橫切面結構乃列示於圖 4(b) 內，該電極結構體之製造將述及於后。當舉例來說，鋰-過渡金屬氧化物被用作一反電極時，於此製得之電極結構體具有充當一陽極之功能。

依下列方式製造多重電極結構體。將作為導電性輔助材料之粉末狀石墨混合五種陽極材料細末 A 至 E 中之一種，以得一混合物，將此混合物依序混以充當黏合劑之聚乙烯醇以及經離子交換之水，然後揉捏之，繼之，加入羥甲基纖維素，然後再度揉捏，於焉獲得一糊漿。在各場合中，這些添加劑之混合重量比率乃列示於表 1 內。將生成之糊漿塗覆於帶有 $18 \mu\text{m}$ 厚度之一銅箔之二相對面的各面，乾燥之，藉由一輥壓機使受此處理之銅箔受擠壓處理，藉此，獲得一種在銅箔之二相對面各帶有電極材料層 (厚度： $40 \mu\text{m}$) 之電極結構體。依此方式，針對五種陽極材料細末 A 至 E 中之每一種細末，製造二個電極結構體 (樣本 1 及樣本 2)。

評估

本發明之充電式鋰電池典型上係藉使用本發明之電極

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (63)

結構體作為陽極，組合包含鋰－過渡金屬氧化物之類之陰極而予以製作者。此類充電式電池之性能不僅取決於陽極之性能，亦取決於陰極之性能。由此觀點來看，為欲正確地評估被用作陽極之電極結構體之功能。評估必需藉由陰極之性能不受影響之評估方法來進行。於此例中，電極結構體之性能乃就貯其存及釋出鋰之能力而加以評估，評估手段為使用一評估電池，此評估電池係藉使用本發明之電極結構體作為一陰極以及使用鋰金屬作為一陽極而予以製作者，其情形將述及於后。

現今，為欲評估各電極結構體就其充當陽極之功能，吾人乃進行鋰插入－及－釋出循環試驗(充電－及－放電循環試驗)，在此，於第10次循環時之插入－及－釋出電量效率乃加以評估。

特別是，鋰插入－及－釋出循環試驗乃依下列方式予以執行。

將陽極材料細末A至E之各種粉末分為樣本1及2，分別使用各種粉末之樣本1及2作為陰極(嚴格地說，作為陰極－當電極結構體受放電運作時)及使用鋰金屬作為陽極(嚴格地說，作為陽極－當電極結構體受放電運作時)。

作為電解質溶液，吾人乃使用藉溶解適量之 LiBF_4 (作為電解質)於一混合型溶劑(包含碳酸乙二酯及碳酸二乙酯)而得之1M(1mol/l)溶液，該混合型溶劑中前者對後者之混合比為3:7。

在第10次循環時鋰之插入－及－釋出電量效率乃就樣

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (64)

本於鋰插入－及－釋出循環試驗(充電－及－放電循環試驗)之下列條件下予以評估。

第1次循環：

鋰乃於 $0.16\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電流密度下被插入(充電)，且所指之鋰乃於 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電流密度下被釋出(放電)。

第2次循環及其後之循環：

於 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電流密度下，鋰被插入及釋出，在此，於插入－及－釋出之間，中止20分鐘。

由插入反應開始進行鋰插入－及－釋出循環試驗，且重複鋰插入－及－釋出循環10次。依據於第10次循環時，括弧內之值(鋰釋出之比容量/鋰插入之比容量 $\times 100$)評估插入－及－釋出電量效率。於鋰插入－及－釋出試驗中，於插入反應內之電極材料的截止容量乃被設定在 $800\text{mAh}/\text{g}$ ，而於釋出反應內之截止電壓則被設定在 1.2V 。

結果，各樣品於第10次循環時之插入－及－釋出電量效率乃列示於表2內及圖8內。

圖8乃列示於第10次放電－及－充電循環時，鋰之插入－及－釋出電量效率的圖，此電容效率係針對充當供充電式鋰電池用之五種陽極材料(具有一特定之平均粒子尺寸)相對於所指之陽極材料細末之平均粒子尺寸而測得者。圖8內之符號“●”係一測得之值。而圖8內之曲線乃代表鋰之插入－及－釋出電量效率及平均粒子尺寸間之展示，它係藉聯接測得之值而予以估計者。

由圖8內之曲線，吾人可預期到：當平均粒子尺寸介於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (69)

小於 $0.5 \mu\text{m}$ 之範圍內時，鋰之釋出容量(電量)的效率對鋰之插入容量將超過 98%。

於完成前述之評估後，為欲證實預期之適當性，吾人乃進行下列之試驗。使前述之陽極材料細末乃通過一篩網以分離出最大粒子尺寸小於 $1 \mu\text{m}$ 之陰極材料細末，最小粒子尺寸大於 $1 \mu\text{m}$ 之陽極材料細末則予排除。令分離出之陽極材料細末受粒子尺寸測量，結果，發現到：平均粒子尺寸小於 $0.5 \mu\text{m}$ 使用此陽極材料細末，依照製備電極結構體之製作方法，製作一電極結構體。依照前述之評估方法，評估生成之電極結構體之性能。結果，發現其效率大於 80%。因此，吾人證實前述之預期是適當的。

實例 2

重複陽極材料細末之製備，所不同者不使用粉末狀石墨，並且於一攪動式研磨機內，於一氮氣圍氛下及生成帶有期望之平均粒子尺寸之精細研磨之粉末的條件下，進行精細研磨處理，且將攪動式研磨機內之圍氛以帶有一規定之含氧量之含氧的氮氣加以取代，在此，將藉精細研磨處理而生成之矽細末加以攪動，與氧氣起反應，俾在矽細末之表面上形成一薄氧化物表面披覆膜。矽細末(其表面被如此獲得該薄氧化物表面披覆膜所覆蓋)被發現帶有小於 $0.5 \mu\text{m}$ 之一平均粒子尺寸。其後，令矽細末於攪動式研磨機內，於 350°C 溫度下受熱處理，然後於大氣圍氛中，由攪動式研磨機內取出矽細末。於焉，獲得一陽極材料細末。重

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (66)

複此步驟7次，所不同的是，將含氧之氮氣圍氛內之氧含量，於各場合中，於0.05至21.0 vol.%之範圍內加以改變，以得7種陽極細末。7種陽極材料細末中之每種粉末被發現帶有如表3內所列示之氧含量。

針對7種陽極材料細末之每種粉末，依如同實例1之方式，製作二個電極結構體(樣本1及樣本2，見表3)。

依如同實例1之方式，將製作之電極結構體，就其於鋰插入—及—釋出循環試驗內之第1次循環時，所展示之最初插入—及—釋出電量效率加以評估。

經評估之最初插入—及—釋出電量效率乃集體被列示於表3內，且以圖示方式被列示於圖10內。圖10內之符號“●”乃代表一測得之值，圖10內之曲線展示鋰之插入—及—釋出電量效率及氧元素含量間之關係，它係藉連接測得之值而予以評估者。

現今，吾人可由前述者得知：本發明者在達成本發明之過程期間發現到：為欲防止帶有很小平均粒子尺寸(介於大於0.1至小於0.5 μm 之範圍內)之一矽底材料細末(包括一矽細末)被氧化而使其特性劣化，本發明者偏好於將矽底材料細末之表面覆蓋以一氧化防止表面披覆膜，舉例來說，該表面披覆膜包含一薄氧化物膜，其帶有之厚度使其適合以薄厚度完全覆蓋矽細末之表面，且由此觀點來看，矽底材料細末之氧元素含量偏好於介於大於0.5 wt.%至小於5 wt.%之範圍內，藉此，藉使用此類矽細末而形成之一電極材料層，就鋰之插入—及—釋出電量效率而言，是令人滿

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (67)

意的。

矽細末之氧元素含量愈小愈佳，蓋吾人認為：當鋰以電化學被插入及釋出時，電量效率將會增加。然而，當氧含量被弄成小於0.5 wt.%時，本發明者所作之多種實驗的結果顯示會造成此新現象，此事實將述及於后。

(1) 當此類矽細末於空氣中受熱時，它會立即與空氣中之氧氣反應而燃燒成一氧化物。即使在矽細末未受熱之場合中，它會與氧氣反應，藉此，氧化物含量乃增加。

(2) 當吾人使用此類帶有低氧元素含量且未被一氧化物表面披覆膜充分覆蓋之矽細末企圖製作一電極結構體時，矽粉末乃與氧氣，於調製糊漿之際起反應，以產生氣泡於糊漿中，除此以外，氧化矽乃在矽細末內形成。由於此原因，矽細末之氧元素含量在電極結構體之製作前不同於在製作後。因此，在使用矽細末(原本帶有小於0.5 wt.%之氧元素含量)來製作電極結構體之場合中，吾人可以這麼說：電極結構體內之矽細末的氧元素含量不小於0.5 wt.%，但增加而超過0.5 wt.%。在矽細末之氧元素含量依此方式改變之場合中，氧元素含量及電量效率間之關係難予正確地加以評估。

列示於表3及圖10內之結果證明前述之情況。小於0.83 wt.%之含元素量固然未被提及於表3內，但吾人知悉：當氧元素含量係介於由0.83至4.61 wt.%(此範圍落在前述之大於0.5 wt.%至小於5 wt.%之範圍內)時，最初之插入—及—釋出電量效率乃大於80% (此為優越之效率)，且在另一方面，當

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (68)

氧元素含量大於 5 wt.%時(在此，比例法計算係由，當氧元素含量為 4.61 wt.%時所展現之最初電量效率，及當氧元素含量為 6.81 wt.%時所展現之最初電量效率來達成如表 3 內所列示者，當氧元素含量為 5.0 wt.%時，展現之電量效率變成 81.3%)，即 6.81 wt.%以上時，最初電量效率低於 80%(此效率屬低劣)。

為欲使充電式電池(它係藉由使用本發明之電極結構體作為陽極，及使用鋰-過渡金屬氧化物之類作為陰極)具有足夠長之充電-及-放電循環壽命，前述之最初插入-及-釋出電量效率必需超過 80%。

實例 3

依照如同實例 1 製造陽極材料細末之方法，製取具有 0.28 μm /平均粒子尺寸之陽極材料細末。

使用該陽極材料，並依照如實例 1 中述及之製作電極結構體之方法運作，所不同的是：將充當導電性輔助材料之粉末狀石墨的添加量改變，使之介於由 10 wt.%至 70 wt.%之範圍內(此值係導電性輔助材料之重量對陽極材料細末(矽底材料細末、粉末狀石墨、聚乙烯醇及羧甲基纖維素等用於製作電極結構體者，見表 4)之總重量的比例))，製得二個電極結構體，在導電性輔助材料所佔之重量比例方面，二者(樣本 1 及樣本 2)實質上相同。

將製得之每一個電極，就其於第 1 次循環及第 5 次循環時鋰之插入-及-釋出電量效率加以評估。評估之結果乃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (69)

集體列示於表 4 內。

由此結果，吾人瞭解：當導電性輔助材料之添加量大於 30 wt.% 時，鋰之最初插入—及—釋出電量效率變成大於 80%，因此，大於 30 wt.% 之添加量是可取的。

針對所含之導電性輔助材料之添加量大於 50 wt.% 之樣品，重複鋰之插入—及—釋出循環，直至第 10 次循環為止，期間，測量插入—及—釋出電量效率。結果，獲得下列之事實。即，在導電性輔助材料之添加量為 50 wt.% 之場合中，於第 5 次循環時鋰之釋出量近乎等同第 10 次循環時之釋出量。另一方面，在導電性輔助材料之添加量為 60 wt.% 之場合中，在第 10 次循環之釋出量約為在第 5 次循環時之鋰釋出量的 90%。在導電性輔助材料的添加量為 76% 之場合中，第 10 次時鋰之釋出量約為第 5 次循環時鋰釋出量之 80%。

此結果被認為展示：當導電性輔助材料之添加量過多時，待被釋出之鋰減少以致於縮短充電—及—放電循環壽命。因此，吾人瞭解：導電性輔助材料之添加量可取地小於 60 wt.%，更可取地小於 50 wt.%。

實例 4

於此實例中，具有如圖 7 內所列示之橫切面並帶有 18650 尺寸 [18mm(直徑)×65mm(高度)] 之一充電式電池乃加以製作，其詳情乃述及於后。

1. 陽極 703 之製備

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (70)

依照實例 1 內所述及之製備陽極材料細末的方法，製得具有平均粒子尺寸 $0.28 \mu\text{m}$ 之陽極材料細末。使用此陽極材料細末，並依照實例 1 內所述及之製作電極結構體的方法運作，所不同的是：於充當導電性輔助材料之粉末狀石墨的添加量分別改變成 35 wt.%、40 wt.%、50 wt.%、或 60 wt.%(在此，使用 7.5 wt.% 聚乙炔醇及 2.5 wt.% 羧甲基纖維素作為黏合劑)，於焉製得四種電極結構體，它們乃對應於導電性輔助材料之四種不同添加量。

將四種電極結構體之每一個切成帶有規定之尺寸的電極結構體，是將一鎳導線(712)點焊接至形成之電極結構體。

於焉，四種陽極(703)乃告獲得。

2. 陰極(706)之製作：

(1) 將檸檬酸鋰及硝酸鈷以 1:3 之莫耳比混合，以得一混合物，將檸檬酸加至混合物內，將生成物溶解於經離子交換處理過之水，以得一溶液。將此溶液噴灑於 200°C 之一空氣流內，以得一 Li-Co 氧化物先質細末。

(2) 令先前獲得之 Li-Co 氧化物先質細末於 850°C 之一空氣流內受一熱處理，以得粉末狀 Li-Co 氧化物。

(3) 將先前獲得之粉末狀 Li-Co 氧化物混以 3 wt.% 之一石墨粉末及 5 wt.% 之氟化亞乙炔基粉末以得一混合物。於此混合物內加入 N-甲基-2-吡咯烷，接著，加以攪拌以得一糊漿。將此糊漿塗覆於充當陰極集電極(704)之一鋁箔(厚度：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

20 μm)之正反二面上，接著，加以乾燥，俾在集電極之正反二面上形成一陽極活性材料層(705)。令生成之電極結構體，藉一輥式加壓機之力，受加壓—成形處理。藉此，在集電極之正反二面上之電極結構體的厚度乃被調整為90 μm 。然後，將電極結構體予以切割以得具有規定之尺寸的四種電極體。藉一超音波焊接機之力，將一鋁導線焊接至各電極之集電極，接著，於150 $^{\circ}\text{C}$ ，於減壓下予以乾燥。於焉，獲得四種陰極(706)。

3. 電解質溶液之製備：

(1) 將碳酸乙二酯(EC)(其水氣業已完全被移除)及碳酸二乙酯(DEC)(其水氣業已完全被移除)以3:7之容量比加以混合，以得一溶劑。

(2) 取適量之四氟硼酸鋰(LiBF_4)，溶於如前獲得之溶劑內，以得1M(1mol/l)電解質溶液。

4. 隔離器(707)之提供：

提供四個包含25 μm 厚聚乙烯構件之隔離器，該聚乙烯構件帶有許多微孔隙。

藉於往後階段引入電解質溶液，電解質變成將被保留於隔離器內，藉此，帶有電解質溶液之隔離器具有充當離子導體之功能。

5. 充電式鋰電池之製作：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (72

充電式鋰電池之製作係於水氣受控制成露點低於 -50°C 之一乾燥圍氛內進行。

(1) 使隔離器(707)被夾在陽極(703)及陰極(706)之間，藉此方式，隔離器乃在各端側處部份凸出來，繼之，沿著一指定之軸進行螺旋式纏繞以形成隔離器/陰極/隔離器/陽極/隔離器之一結構體。將於焉生成之結構體插入由一鈦護面之不銹鋼製得一陽極盒(708)內。

(2) 將陽極導線(712)點焊接至陽極盒(708)之底部份。然後，藉一縮頸裝置之力，於陽極之上部處形成一柱頸，並藉一超音波焊接機之力，將陰極導線(713)焊接至一備有一襯墊(710)(製自聚乙烯)之陰極蓋(709)上。

(3) 將電解質溶液引入於前(2)內獲得之生成物內，繼之，將陰極蓋(709)放置於其上，並藉一填隙機之力，將陰極蓋(709)及陽極盒(708)施以填隙處理。於焉，獲得一種充電式鋰電池。

依此方式，四個充電式鋰電池乃告獲得。

將各充電式鋰電池弄成陽極容量受控型，其中，陽極容量被弄成大於陽極容量。

評估

針對於本實例內獲得之四種充電式鋰電池，就其充電—及—放電循環壽命加以評估。

依下列方式評估各充電式鋰電池之充電—及—放電循環壽命。依據前述容量試驗內之第三循環內之被釋出的電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (73)

量(容量)，於0.5C恒電流(電量/時間乘以0.5而得之電流強度)，重複交替進行充電—及—放電之循環，並使交替之充電—及—放電循環有10分鐘之中止時間。當放電容量變成小於第三次循環之60%時，充電—及—放電循環之次數乃作為電池之充電—及—放電循環壽命。

依前述方法評估而得之結果乃列示於表5內。列示於表5內之數值係相對於下述場合內之充電—及—放電循環壽命之數值而言的數值：將導電性輔助材料之添加量為60 wt.%之鋰電池的充電—及—放電循環壽命設定為1。由充電—及—放電循環的觀點來看，由表5，吾人瞭解：當導電性輔助材料之添加量介於由40至50 wt.%之範圍內時，循環壽命得以延長。

實例 5

於此實例中，先製取陽極材料細末，然後使用後陽極材料細末來製取一陽極(包含可充當陽極之一電極材料體，例如，在鋰-過渡金屬被用作一抗電極之場合中)，是使用該陽極來製作一評估用電池。

[陽極材料細末之製備]

(1) 矽(Si)粉末65.0 wt.%，錫(Sn)粉末30 wt.%，及銅(Cu)5 wt.%，混合以得一混合物。將此混合物熔融，以得一熔融之合金。藉水霧化法，令此熔融之合金受霧化處理以得一種Si-Sn-Cu合金(其主成份為矽)粉末，其平均粒子尺寸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (74

爲 $10 \mu\text{m}$ (該 Si-Sn-Cu 合金粉末往後將稱之爲“矽底合金粉末”)。

(2) 藉一種珠粒研磨機 (即，一種球研磨機，其中，具有相對小直徑之珠粒被用作研磨介質)，令先前獲得之合金粉末受精細研磨處理，以得具有平均粒子尺寸 $0.28 \mu\text{m}$ 之矽底合金細末。珠粒研磨機內之精細研磨處理係於異丙醇內，使用氧化鋯珠粒而進行。

(3) 將先前獲得之矽底合金細末引入一高能量行星型球研磨機內，在此，矽底合金細末乃於氬氣氛內，藉使用由氮化矽形成之球而受不定形化處理。於此場合中，吾人可加入異丙醇 8 wt.% (相對於矽底合金細末之重量而言者)。或者，吾人亦可加入約 2 wt.% 之石墨粉及或代替異丙醇。

取業已受不定形處理之矽底合金細末之一樣品，使之受 X-射線繞射分析以得 X-射線繞射分析圖。將由 X-射線繞射圖獲得之各頂峯值的半值寬度代入前述之 Scherr's 方程式內，以得介於由 10 至 $30 \mu\text{m}$ 範圍內之一微晶尺寸。於焉，業已受不定形化處理之矽底合金細末被發現業已被不定形化。

[陽極(矽底合金電極)之製備]

取先前獲得之經不定形之矽底合金細末 66.5 wt.%，石墨粉末 (包含帶有約 $5 \mu\text{m}$ 直徑及約 $1 \mu\text{m}$ 厚度之圓盤樣形狀之粒子)。10.0 wt.%，石墨粉末 (包含帶有介於由 0.5 至 $1.0 \mu\text{m}$ 範圍內之平均粒子尺寸之近乎圓形粒子) 6.0 wt.%，乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (75

炔黑粉末(包含帶有平均粒子尺寸 $4 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ 之近乎圓形的粒子) 4.0 wt.%, 分別充當黏合劑之聚乙烯醇10.5 wt.%及羧甲基纖維素3.0 wt.%, 混合之, 然後隨加水隨揉捏, 以得一糊漿。

(2) 藉一塗覆機之力, 將先前獲得之糊漿塗覆於一場銅箔(依電化學方式產生之銅箔, 其厚度為 $15 \mu\text{m}$), 若乾燥之, 將在銅箔上形成之塗覆層的厚度調節以得一帶有活性材料層(厚度: $25 \mu\text{m}$)之電極結構體。

將生成之電極結構體切割成 $2.5\text{cm} \times 2.5\text{cm}$ 之方形尺寸。將一銅導線焊接至此方形結構體, 以得一矽底合金電極。

[貯存及釋出鋰之能力的評估]

將帶有 $100 \mu\text{m}$ 厚度之一鋰金屬箔予以接觸式聯結至一銅箔上, 以得帶有 $2.5\text{cm} \times 2.5\text{cm}$ 方形尺寸之一鋰電極。

(2) 將充當電解質之 LiPF_6 溶解於包含碳酸乙二酯及碳酸二乙酯(二者之混合比例為3:7)之一混合型溶劑內, 以得 $1\text{M}(1\text{mol/l})$ 電解質溶液。

使該電解質溶液浸潤一多孔性聚乙烯膜(其厚度為 $25 \mu\text{m}$)。

將前述之矽底合金電極體安置在聚乙烯膜之正反二面中之一面上, 另將前述之鋰電池安置在聚乙烯膜之另一面, 以致於聚乙烯膜被一矽底合金電極及一鋰電極所包夾, 藉此獲得一疊合體。為欲使該疊合體呈扁平, 將此疊堆體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (76)

放置由一對玻璃枚之間然後由該一對玻璃枚之二側壓緊該疊合體。

然後，將此經緊壓之疊合體覆蓋以鋁—積層膜，該鋁—積層包含身為最外層之一尼龍膜，身為中間層之鋁箔(其厚度為 $20 \mu\text{m}$)以及身為內層之一聚乙烯膜，三層經疊堆面成一積層膜。在未疊合之情況下，藉熔融方式將各電極之輸出接頭部份予以封合。

於焉，獲得一種評估電池。

[評估]

為欲評估前述電極結構體在充當充電式鋰電池之陽極上的性能，吾人乃進行鋰插入—及—釋出循環試驗(充電—及—放電循環試驗)。

藉由使鋰電極成為陽極及使矽底合金成為陰極，使前述之評估電池以通電方式連接至一充電—及—放電裝置。首先，於 $0.112\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電流密度($0.07\text{A}/$ 每 1g 活性材料層)，即， $0.07\text{A}/$ 電極材料層之重量(g)下，使評估電池放電，俾將鋰插入矽底合金電極之電極材料層內，然後於 $0.320\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電流密度($0.2\text{A}/$ 電極材料層之重量(g)下，使評估電池充電，俾由矽底合金電極之電極材料層釋出鋰，在此，當鋰被插入及釋出時，每單位重之電極材料層(或矽底合金粉末)之比容量乃加以評估。

圖 11(a)及 11(b)分別展示鋰插入—及—釋出曲線，在此，橫坐標表示當鋰被插入及釋出時之比(電)容量，而縱坐標

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

列表示電池之電壓。更詳細地說，圖 11(a)係展示每 1g 電極材料之比容量之轉變(上述之電極材料層乃對應於本實例中，包含矽底合金粉末，導電性輔助材料及黏合劑之部份)。類似地，圖 11(b)乃展示每 1g 合金之比容量的轉變。

依據圖 11(a)及 11(b)內所列表之結果。吾人發現到：於本實例內製得之矽底合金電極會增加待被插入及被釋出之鋰之量，且可以貯存大電量/每單位重矽底合金(例如，2700mAh/g，為石墨所能貯存電量之 8 倍)，且亦可釋出該電量。

實例 6

於此實例中，以帶有 99.6% 純度及平均粒子尺寸 10 μm 之矽粉末代替被使用於實例 5 內之 Si-Sn-Cu 合金，令此矽粉末依如同實例 5 內所述及之方式受精細研磨處理，接著，依如同實例 5 內所述及之方式受不定形化處理以得一經不定形化之細末。該經不定形化之矽細末被發現具有小於 30nm 之微晶尺寸。

使用該矽細末，依如同實例 5 內所述及之方式製作一電極結構體及一評估用電池。

藉使用評估用電池，依如同實例 5 內所述及之方式評估電極結構體在充當充電式鋰電池之陽極上的性能。結果，電極被發現能夠貯存及釋出 1700mAh/g 每單位重矽粉末的電量。

另外，針對鋰插入次數，藉控制電量至 900mAh/g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (78)

(1250h/g/每單位重量之矽細末)重複鋰之電化學插入－及－釋出。結果，鋰插入－及－釋出效率99.5%及超過700 mAh/g每單位重活性材料層之比(電)容量可予以維持－即使當鋰插入－及－釋出循環被重複100次。

實例 7

於此實例中，充當供充電式電池用之陽極的一電極結構體乃加以製作，並評估電極結構體之性能。

[陽極(矽底合金電極)之製作]

依照經不定形化之矽底細末之製備方法，製備帶有平均粒子尺寸0.28 μm 之一經不定形化之Si-Sn-Cu合金細末(Si-Sn-Cu合金之Si、Sn及Cu的重量組成比為65:30:5)。

取先前獲得之經不定形化之Si-Sn-Cu合金細末66.5 wt.%，天然石墨粉末(其平均粒子尺寸5 μm)20 wt.%，乙炔黑粉末5.0 wt.%，羧甲基纖維素3.0 wt.%(以2 wt.%水溶液型式使用)，及聚乙烯醇7 wt.%(以10 wt.%水溶液型式使用)，藉一行星式混合機予以混合及揉捏，以得一糊漿。

藉一塗覆機之力，將此糊漿(以乾燥狀態計，其塗覆量為2.0mg/cm²)塗覆於一具有15 μm 厚度之場銅箔上，於80℃下之溫度乾燥10分鐘，將在銅箔上形成之層的厚度加以調整，以得帶有25 μm 厚度之一活性材料層的一電極結構體。

將獲得之電極結構體切割成2.5cm × 2.5cm之平方尺寸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (79)

，將一銅導線焊接於其上，得一在，例如，鋰-過渡金屬氧化物被用作一抗電極之場合中，可充當陽極之一矽底合金電極。

[電極結構體在充當供充電式電池用之陽極上之性能的評估]

(1) 將帶有100 μm 厚度之一鋰金屬箔以接觸方式聯結至一銅箔之經締鑿加工的表面，以得一具有2.5cm \times 2.5cm平方尺寸之鋰電極。

(2) 將能夠充當接頭之鎳絲帶，依超音波焊接方式，焊接至前述之矽底合金電極及先前之鋰電極。

(3) 將矽底合金電極安置於一充當隔離器之多孔性聚乙烯膜(厚度: 25 μm)之正方二面中之一面上，並將鋰電池安置在聚乙烯膜之另一表面上以致於聚乙烯膜被夾在矽底合金電極及鋰電極二者之間，藉此得一疊積體。由一對玻璃枚之二側緊壓該疊積體使之呈扁平狀，並以聚醯亞胺型黏合帶固定該疊積體。於80 $^{\circ}\text{C}$ 之溫度下，將生成物施以真空乾燥，然後，將生成物覆蓋以一積層膜，該積層膜包含充當最外層之一尼龍膜，充當中間層之一鋁箔(其厚度20 μm)以及充當內層之聚乙烯膜，三層係疊合在一起。

然後，將充當電解質之 LiPF_6 溶解於由碳酸乙二酯及碳酸二乙酯所構成之一混合型溶劑(二者之混合比為3:7)，得1M(mol/l)之電解質溶液，於此溶液內加入碘化鋁而溶解之，使碘化鋁之濃度達100ppm，將此溶液引入被積層膜所覆蓋之疊積體內。於焉，獲得一評估用電池。評估用電池之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (80)

製作係於水氣被控制到致使露點低於 -60°C 之一乾燥圍氛內進行。

(4) 為欲評估前述之電極結構體在充當充電式鋰電池之陽極上的性能，吾人乃進行鋰插入—及—釋出循環試驗(充電—及—放電循環試驗)。

藉使鋰電極為一陽極及使矽底合金電極為一陰極，以通電方式使先前之評估用電池連接至一充電—及—放電裝置上。首先，於 25°C 之大氣條件下，使評估用電池於 $0.112\text{mA}/\text{cm}^2$ (每 1g 活性材料層 0.07A ，即， $0.07\text{A}/$ 電極材料層重量(g))之電流密度下放電，使鋰插入矽底合金電極之電極材料層內，直至到達 $1000\text{mAh}/\text{g}$ 每單位重電極材料層為止，然後，於 $0.320\text{mA}/\text{cm}^2$ ($0.2\text{A}/$ 電極材料層重量(g))之電流密度下，使評估用電池充電，俾由矽底合金電極之電極材料層釋出鋰，直至電池之電壓變成 1.2V 為止，依據此情形，當鋰被插入及釋出時將每單位重電極材料層(或矽底合金粉末)之比容量加以評估。

結果，本實例之矽底合金電極(電極結構體)被發現能夠大大地延長充電—及—放電循環壽命，如圖 12 內所列示者。

另外，依照前述乃製造一評估用電極，所不同的是：將矽底合金電極改成矽電極，該矽電極係用矽細末而製得者，為此原因，述及於實例 6 內之此類不定形化處理並未進行，接著，使用該評估用電極，依照前述之評估方法來評估矽電極。結果，矽電極被發現帶有如圖 13 內所列示之特

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

徵。

綜合上述之結果，吾人發現到：矽底合金電極及矽電極等之鋰插入—及—釋出循環壽命乃藉由加入一種金屬鹵化物，諸如碘化鋁之類而被延長。

如由前述者所能瞭解者，本發明具有將述及於后之多種優點。

本發明提供供一種充電式鋰電池用之一高性能電極材料，此電極材料包含帶有介於大於 $0.1 \mu\text{m}$ 至小於 $0.5 \mu\text{m}$ 範圍內之平均粒子尺寸的矽底材料細末。此電極材料使得吾人可以形成一電極材料層，此電極材料層容許鋰於充電之際，有效地被插入及貯存，並容許所指之鋰於放電之際，有效地被釋出，且該電極材料層難於於鋰插入之際膨脹，且難於於鋰釋出之際收縮，藉此，不僅鋰之最初插入—及—釋出電量效率，而且於第10次充電—及—放電循環時之鋰之插入—及—釋出電量效率被維持在高水平。當矽底材料細末含有介於大於 $0.5 \text{ wt.}\%$ 至小於 $5 \text{ wt.}\%$ 範圍內之氧元素以致於構成矽底材料細末之粒子的表面被一薄氧化防止表面披覆膜覆蓋時，矽底材料細末得以防止被氧化，且基於此現象，前述之優點更獲得改善。

再者，當矽底材料細末被不定形化時，電極材料層帶有更受改善之(電)容量，該受改善之容量使得作用在於貯存及釋出鋰之電量超過 1000mAh/g 每單位重電極材料層。此外，當矽底材料細末之矽底材料而含有大於 $50 \text{ wt.}\%$ 範圍內主量Si且含有Sn及一過渡金屬元素時，電極材料層乃帶有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (82

進一步受改善之(電)容量，該受改善之容量使得作用在於貯存及釋出鋰之電量大於2700mAh/g每單位重量之電極材料層。

表 1

	平均粒子尺寸(μm)	混合比例(wt.%)			
		陽極材料細末	石墨	聚乙烯醇	羧甲基纖維素
A	0.28	50	40	7.5	2.5
B	1.4	40	50	7	3
C	2.4	40	50	7	3
D	3.1	40	50	7	3
E	4.5	40	50	7	3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (83

表 2

	於第 10 次充電 - 及 - 放電循環時， 鋰之插入 - 及 - 釋出電量效率	
	樣本 1	樣本 2
A	98.7	99.1
B	97.1	97.1
C	97.0	97.2
D	96.0	95.8
E	94.6	94.6

表 3

氧元素含量 (wt.%)	鋰之最初插入 - 及 - 釋出電量效率 (%)	
	樣本 1	樣本 2
0.83	83.8	84.3
0.86	84.8	84.9
1.03	83.7	84.2
2.94	86.7	87.0
4.61	82.0	82.1
6.81	77.2	78.4
16.89	58.0	59.0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (84)

表 4

導電性輔助 材料之含量 比例	於第1次充電-及-放電循 環時, 鋰之插入-及-釋出 電量效率(%)		於第5次充電-及-放電循 環時, 鋰之插入-及-釋出 電量效率(%)	
	樣本 1	樣本 2	樣本 1	樣本 2
	10 wt. %	75.8	76.3	89.4
20 wt. %	78.8	79.3	96.3	96.8
30 wt. %	81.9	82.5	97.7	97.6
40 wt. %	82.7	82.8	97.3	97.6
50 wt. %	86.0	86.1	98.7	98.7
60 wt. %	87.8	88.1	98.7	98.4
76 wt. %	91.3	92.1	98.7	102.3

表 5

導電性輔助材料之含 量比例 (wt. %)	充電-及-放電循環 壽命(相對值)
35	1.1
40	1.7
50	2.0
60	1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 充電式鋰電池用電極材料，包含該電極材料之電極結構體，具有該電極結構體之充電式鋰電池，該電極結構體之製造方法，及該充電式鋰電池之製造方法

供充電式鋰電池用之電極材料，其特徵在於所指之電極材料包含矽底材料之精細粉末，其主要成份為矽元素，所指之精細粉末具有介於 $0.1 \mu m \leq R < 0.5 \mu m$ 範圍內之一平均粒子尺寸(R)。供充電式鋰電池用之一電極結構體帶有一電極材料層，此材料層包含矽底材料精細粉末。充電式鋰電極之陽極包含所指之電極結構體。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：)

ELECTRODE MATERIAL FOR RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY, ELECTRODE STRUCTURAL BODY COMPRISING SAID ELECTRODE MATERIAL, RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY HAVING SAID ELECTRODE STRUCTURAL BODY, PROCESS FOR THE PRODUCTION OF SAID ELECTRODE STRUCTURAL BODY, AND PROCESS FOR THE PRODUCTION OF SAID RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY

An electrode material for a rechargeable lithium battery, characterized in that said electrode material comprises a fine powder of a silicon-based material whose principal component is silicon element, said fine powder having an average particle size (R) in a range of $0.1 \mu m \leq R < 0.5 \mu m$. An electrode structural body for a rechargeable lithium battery, having an electrode material layer comprising said silicon-based material fine powder. A rechargeable lithium battery whose anode comprising said electrode structural body.

訂

線

六、申請專利範圍

1

1. 一種供一充電式鋰電池用之電極材料，其特徵在於該電極材料包含一矽底材料之一精細粉末(或稱細末)，該矽底材料之精細粉末的主成份為矽元素，該矽底材料之精細粉末帶有介於 $0.1 \mu m \leq R < 0.5 \mu m$ 範圍內之一平均粒子尺寸(R)。

2. 如申請專利範圍第1項之一種電極材料，其中，所指之矽底材料含有之所指之矽元素的量乃介於 $\geq 50 \text{ wt.}\%$ 之範圍內。

3. 如申請專利範圍第1項之一種電極材料，其中，所指之矽底材料係矽或一種矽合金。

4. 如申請專利範圍第2項之一種電極材料，其中，所指之矽底材料係一種含有 Sn 之矽合金。

5. 如申請專利範圍第4項之一種電極材料，其中，所指之含有 Sn 的矽合金含有 Cu。

6. 如申請專利範圍第4項之一種電極材料，其中，所指之含有 Sn 之矽合金含有選自如下群體之一金屬元素：Ag、Ni 及 Co。

7. 如申請專利範圍第1項之一種電極材料，其中，所指之矽底材料含有氧元素(O)，該氧元素量乃介於 $0.5 \text{ wt.}\% \leq [O] \leq 5 \text{ wt.}\%$ 。

8. 如申請專利範圍第1項之一種電極材料，其中，所指之矽底材料精細粉末具有一氧化防止表面披覆膜，此披覆膜覆蓋所指之精細粉末之表面。

9. 如申請專利範圍第8項之一種電極材料，其中，所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

2

指之氧化防止表面披覆膜包含一種氧化物膜。

10. 如申請專利範圍第8項之一種電極材料，其中，所指之氧化防止表面披覆膜包含一聚合物膜。

11. 一種供充電式鋰電池用之電極結構體，其特徵在於該電極結構體具有一矽底材料之一精細粉末(或稱細末)，該矽底材料之精細粉末之主成份係矽元素，該矽底材料之精細粉末帶有介於 $0.1 \mu\text{m} \leq R < 0.5 \mu\text{m}$ 之一平均粒子尺寸(R)。

12. 如申請專利範圍第11項之一種電極結構體，其中，所指之矽底材料含有之所指之矽元素的量乃介於 $\geq 50 \text{ wt.}\%$ 之範圍內。

13. 如申請專利範圍第11項之一種電極結構體，其中，所指之矽底材料係矽或一種矽合金。

14. 如申請專利範圍第12項之一種電極結構體，其中，所指之矽底材料係一種含有 Sn 之矽合金。

15. 如申請專利範圍第14項之一種電極結構體，其中，所指之含有 Sn 的矽合金含有 Cu。

16. 如申請專利範圍第14項之一種電極結構體，其中，所指之含有 Sn 之合金含有選自下列群體之一金屬元素：Ag、Ni 及 Co。

17. 如申請專利範圍第11項之一種電極結構體，其中，所指之矽底材料精細粉末含有氧元素(O)，該氧元素之量乃介於 $0.5 \text{ wt.}\% \leq [\text{O}] \leq 5 \text{ wt.}\%$ 。

18. 如申請專利範圍第1項之一種電極結構體，其中，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

3

所指之矽底材料精細粉末具有一種氧化防止表面披覆膜，此披覆膜覆蓋所指之精細粉末之表面。

19. 如申請專利範圍第18項之一種電極結構體，其中，所指之氧化防止膜包含一種氧化物膜。

20. 如申請專利範圍第18項之一種電極結構體，其中，所指之氧化防止表面披覆膜包含一聚合物膜。

21. 如申請專利範圍第18項之一種電極結構體，其中，表面被所指之氧化防止披覆膜覆蓋之所指之矽底材料精細粉末含有氧元素(O)，此氧元素之量乃介於 $0.5 \text{ wt.} \% \leq [O] \leq 5 \text{ wt.} \%$ 之範圍內。

22. 如申請專利範圍第11項之一種電極結構體，其中，所指之電極結構體包含一電極材料層及一集電極，所指之電極材料層包含所指之矽底材料精細粉末，一種導電性輔助材料及一種黏合劑，所指之電極材料層含有之所指之導電性輔助材料(C)之量乃介於 $10 \text{ wt.} \% \leq [C] \leq 60 \text{ wt.} \%$ 之範圍內。

23. 如申請專利範圍第22項之一種電極結構體，其中，被包含在所指之電極材料層內之所指之導電性輔助材料(C)之量乃介於 $20 \text{ wt.} \% \leq [C] \leq 50 \text{ wt.} \%$ 。

24. 如申請專利範圍第22項之一種電極結構體，其中，被包含在所指之電極材料層內之所指之矽底材料精細粉末(A)之量乃介於 $30 \text{ wt.} \% \leq [A] \leq 80 \text{ wt.} \%$ 。

25. 如申請專利範圍第22項之一種電極結構體，其中，所指之導電性輔助材料包含一石墨。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

4

26. 一種充電式鋰電池，其中，鋰之氧化－還原反應乃被使用者，該充電式鋰電池包含至少一陽極、一陰極及一電解質，其特徵在於所指之陽極包含如申請專利範圍第11至25項中任一項所界定之一種電極結構體。

27. 一種產製供一充電式鋰電池用之一種電極材料的方法，此方法之特徵在於包括下列之步驟(a)：精細地研磨一種矽底材料以產製一種矽底材料精細粉末，此精細粉末具有介於 $0.1 \mu\text{m} \leq R < 0.5 \mu\text{m}$ 範圍內之一平均粒子尺寸(R)。

28. 如申請專利範圍第27項之方法，其中，所指之矽底材料含有矽元素，此矽元素之量乃介於 $\geq 50 \text{ wt.}\%$ 之範圍內。

29. 如申請專利範圍第27項之方法，其中，所指之矽底材料係矽或一種矽底合金。

30. 如申請專利範圍第27項之方法，其中，所指之方法進一步包括下列之步驟(b)：使於所指之步驟(a)內產製之矽底材料精細粉末受一種不定形化處理。

31. 如申請專利範圍第30項之方法，其中，所指之不定形處理步驟(b)係藉使用一球研磨機而進行。

32. 如申請專利範圍第27項之方法，其中，所指之方法進一步包括下列之步驟(c)：於所指之步驟(a)進行期間或於所指之步驟(a)進行後於所指之製得之矽底材料精細粉末之表面上形成一種氧化防止表面披覆膜。

33. 如申請專利範圍第32項之方法，其中，所指之方

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

5

法進一步包括下列之步驟(d)：於所指之步驟(a)進行期間或於所指之步驟(a)進行後，將氧元素(O)以介於 $0.5 \text{ wt.}\% \leq [O] \leq 5 \text{ wt.}\%$ 範圍內之量併入製得之所指之矽底材料細末內。

34. 如申請專利範圍第32項之方法，其中，所指之氧化防止表面披覆膜包含一種氧化物膜。

35. 如申請專利範圍第32項之方法，其中，所指之氧化防止表面披覆膜包含一聚合物膜。

36. 如申請專利範圍第33項之方法，其中，所指之方法包括，於所指之步驟(a)後，下列之步驟(d')：使所指之矽底材料精細粉末帶有所指之氧化防止表面披覆膜，該表面披覆膜包括一種帶有氧元素含量(O)之氧化物表面披覆膜，該氧元素(O)之量乃介於 $0.5 \text{ wt.}\% \leq [O] \leq 5 \text{ wt.}\%$ 之範圍內。

37. 一種產製一電極結構體之方法，該電極結構體帶有供一充電式鋰電池用之一電極材料，此方法之特徵在於包括下列之步驟(i)：產製所指之電極材料，所指之步驟(i)包含精細地研磨一種矽底材料之一粉末以產製一種矽底材料精細粉末，該矽底材料精細粉末帶有介於 $0.1 \mu\text{m} < R \leq 0.5 \mu\text{m}$ 範圍內之一平均粒子尺寸R。

38. 如申請專利範圍第37項之方法，其中，所指之矽底材料含有矽元素，此矽元素之量乃介於 $\geq 50 \text{ wt.}\%$ 之範圍內。

39. 如申請專利範圍第37項之方法，其中，所指之矽底材料係矽或一種矽底合金。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

6

40. 如申請專利範圍第37項之方法，其中，所指之方法進一步包括下列之步驟(ii)：使於所指之步驟(i)內製得之所指之矽底材料精細粉末受一種不定形化處理。

41. 如申請專利範圍第40項之方法，其中，所指之不定形化處理係藉使用一球研磨機而進行。

42. 如申請專利範圍第37項之方法，其中，所指之方法進一步包括下列之步驟(iii)：於所指之步驟(i)進行期間或於所指之步驟(i)進行後，於製得之所指矽底材料精細粉末之表面上形成一種氧化防止表面披覆膜。

43. 如申請專利範圍第42項之方法，其中，所指之方法進一步包括下列之步驟(iv)：於所指之步驟(i)進行期間或於所指之步驟(i)進行後，將氧元素(O)以介於 $0.5 \text{ wt.}\% \leq [\text{O}] \leq 5 \text{ wt.}\%$ 範圍內之量併入製得之所指之矽底材料精細粉末內。

44. 如申請專利範圍第43項之方法，其中，所指之氧化防止表面披覆膜包含一種氧化物膜。

45. 如申請專利範圍第43項之方法，其中，所指之氧化防止表面披覆膜包含一聚合物膜。

46. 如申請專利範圍第43項之方法，其中，所指之方法進一步包括下列之步驟(iv')：使所指之矽底材料精細粉末帶有所指之氧化防止表面膜，該表面膜包括一種帶有氧元素含量(O)之氧化物披覆膜，該氧元素(O)之量乃介於 $0.5 \text{ wt.}\% \leq [\text{O}] \leq 5 \text{ wt.}\%$ 。

47. 如申請專利範圍第42項之方法，其中，於所指之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

7

步驟(iii)內，充當一種氧化防止表面披覆膜之一薄氧化物膜係於所指之矽底材料精細粉末之表面上形成。

48. 如申請專利範圍第37項之方法，其中，所指之電極結構體包含一電極材料層及一集電極，所指之電極材料層包含所指之矽底材料精細粉末，一導電性輔助材料及一種黏合劑，所指之方法進一步包括下列之步驟(v)：藉將所指之導電性輔助材料及所指之黏合劑加至所指之矽底材料細末內而形成所指之電極材料層，其中，所指之導電性輔助材料(C)之量乃被調節，使其在所指之電極材料層內佔 $10 \text{ wt.}\% \leq [C] \leq 60 \text{ wt.}\%$ 之範圍。

49. 如申請專利範圍第48項之方法，其中，被加入之所指之導電性輔助材料之量乃被調整，使其在所指之電極材料層內佔 $20 \text{ wt.}\% \leq [C] \leq 50 \text{ wt.}\%$ 。

50. 如申請專利範圍第48項之方法，其中，所指之矽底材料精細粉末之量乃被調整，使其在所指之電極材料層中佔 $30 \text{ wt.}\% \leq [A] \leq 80 \text{ wt.}\%$ 。

51. 如申請專利範圍第48項之方法，其中，一種石墨乃被用作所指之導電性輔助材料。

52. 一種產製一充電式鋰電池之方法，此充電式鋰電池包含至少一陽極、一陰極以及一電解質，此方法之特徵在於包括依照如申請專利範圍第37至50項任一項所界定之產製一電極結構體的方法，形成所指之陽極的一步驟。

53. 一種供一充電式鋰電池用之電極材料，該電極材料之特徵在於包含一種矽底合金之一精細粉末，該矽底合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

8

金之精細粉末的主成份為Si，該矽底合金之精細粉末含有Sn及過渡金屬元素，所指之Sn及所指之過渡金屬元素之總含量佔矽底合金總量之由1至50 wt.%。

54. 如申請專利範圍第1項之一種電極材料，其中，所指之矽底材料係一種矽底合金，此矽底合金之主成份為Si，該矽底合金含有Sn及過渡金屬元素，所指之Sn及所指之過渡金屬元素之總和量佔矽底合金總量之由1至50 wt.%。

55. 如申請專利範圍第53項之一種電極材料，其中，所指之矽底合金所含之所指Si之量乃介於由50至90 wt.% 範圍內，所含之所指Sn之量乃介於由9至49 wt.%，而所含之所指過渡金屬之量則介於由1至15 wt.%。

56. 如申請專利範圍第1項之一種電極材料，其中，所指之矽底材料係一種矽底合金，該矽底合金含有介由50至90 wt.% 範圍內之量之Sn，介於由9至49 wt.% 範圍內之量之Sn，以及介於由1至15 wt.% 範圍內之量之過渡金屬元素。

57. 一種供一充電式鋰電池用之電極結構體，該電極結構體之特徵在於帶有一矽底合金之一精細粉末，該矽底合金之精細粉末之主成份為Si，且該矽底合金之精細粉末含有Sn及過渡金屬元素，所指之Sn及所指之過渡金屬元素之總和量佔矽底合金總量之由1至50 wt.%。

58. 如申請專利範圍第11項之一種電極結構體，其中，所指之矽底材料係一種矽底合金，該矽底合金之主成份係Si，且該矽底合金含有Sn及過渡金屬元素，所指之Sn及所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

9

指之過渡金屬元素之總和量佔矽底合金總量之由1至50 wt.%。

59. 如申請專利範圍第11項之一種電極結構體，其中，所指之矽底材料係一種矽底合金，該矽底合金含有介於由50至90 wt.% 範圍內之量之Si，介於由9至49 wt.% 範圍內之量之Sn以及介於由1至15 wt.%範圍內之量之過渡金屬元素。

60. 如申請專利範圍第57項之一種電極結構體，其中，所指之矽底合金含有介於由50至90 wt.%範圍內之量之所指之Si，介於由9至49 wt.%範圍內之量之所指之Sn，以及介於由1至15 wt.%範圍內之量之所指之過渡金屬元素。

61. 一種充電式鋰電池，其中，鋰之氧化－還原反應係被使用，該充電式鋰電池包含至少一陽極、一陰極、以及一電解質，其特徵在於所指之陽極包含一種電極結構體，該電極結構體帶有一種矽底合金之一精細粉末，該矽底合金之主成份為Si，且該矽底合金含有Sn及過渡金屬元素，所指之Sn及所指之過渡金屬元素之總和量佔矽底合金總量之由1至50 wt.%。

62. 如申請專利範圍第26項之一種充電式鋰電池，其中，所指之矽底材料係一種矽底合金，該矽底合金之生成份係Si，且該矽底合金含有Sn及過渡金屬元素，所指之Sn及所指之過渡金屬元素之總和量佔矽底合金總量之由1至50 wt.%。

63. 如申請專利範圍第61項之一種充電式鋰電池，其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

10

中，所指矽底合金含有介於由 50 至 90 wt.% 範圍內之量之所指之 Si，介於由 9 至 49 wt.% 範圍內之量之所指之 Sn，以及介於由 1 至 15 wt.% 範圍內之量之所指之過渡金屬元素。

64. 如申請專利範圍第 26 項之一種充電式鋰電池，其中，所指之矽底材料係一種矽底合金，該矽底合金含有介於由 50 至 90 wt.% 範圍內之量之 Si，介於由 9 至 49 wt.% 範圍內之量之 Sn，以及介於由 1 至 15 wt.% 範圍內之量之過渡金屬元素。

65. 如申請專利範圍第 26 項之一種充電式鋰電池，其中，所指之電解質包含一電解質溶液，該電解質溶液添加有選自金屬鹵化物及胺類等取體中之一種化合物。

66. 如申請專利範圍第 61 項之一種充電式鋰電池，其中，所指之電解質包含一電解質溶液，該電解質溶液添加有選自金屬鹵化物及胺類等群體中之一種化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

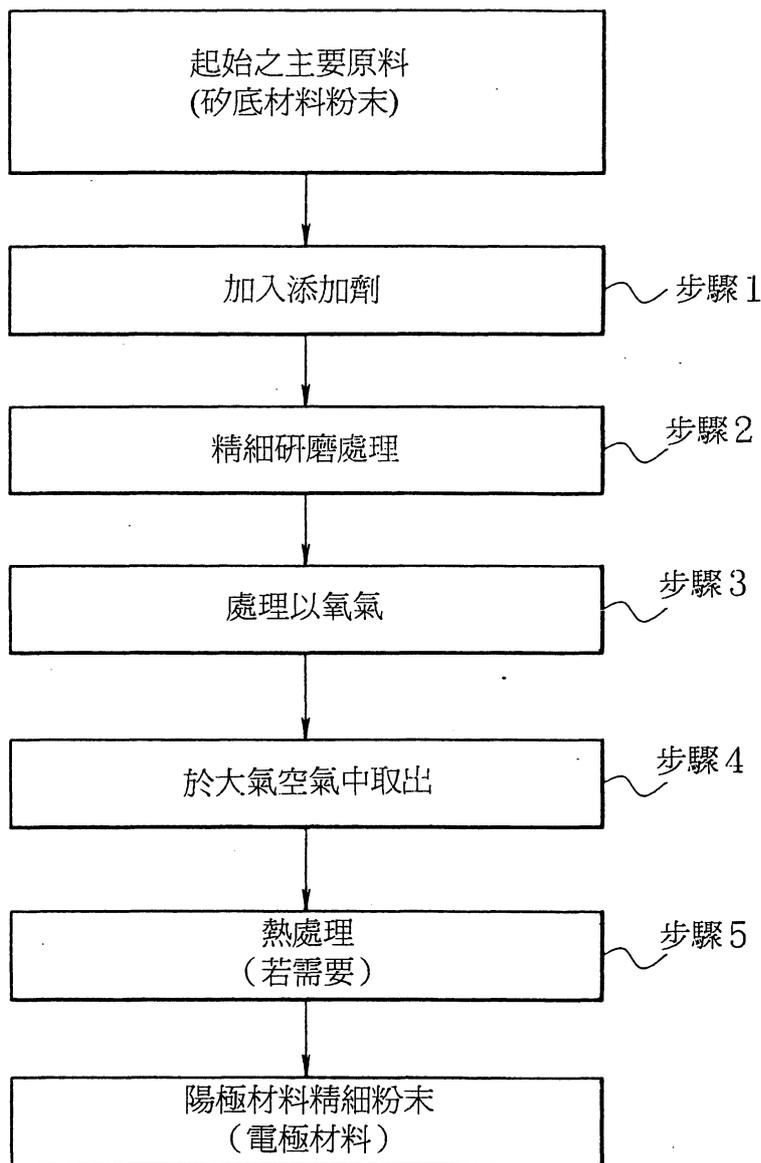
裝

訂

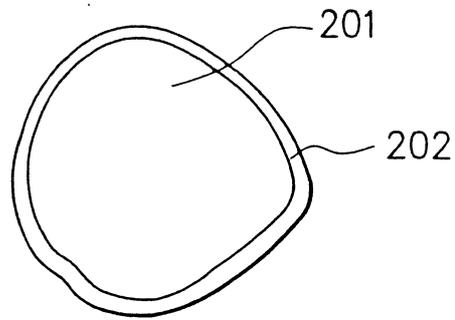
91133844

746971

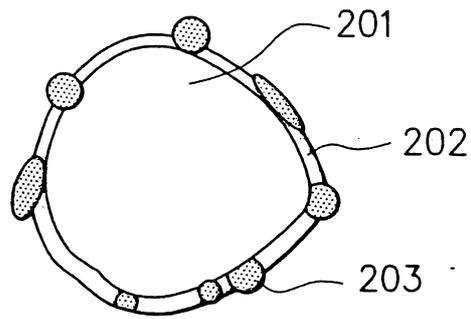
第 1 圖



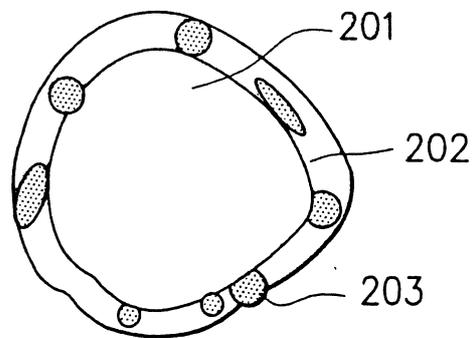
第 2(a)圖



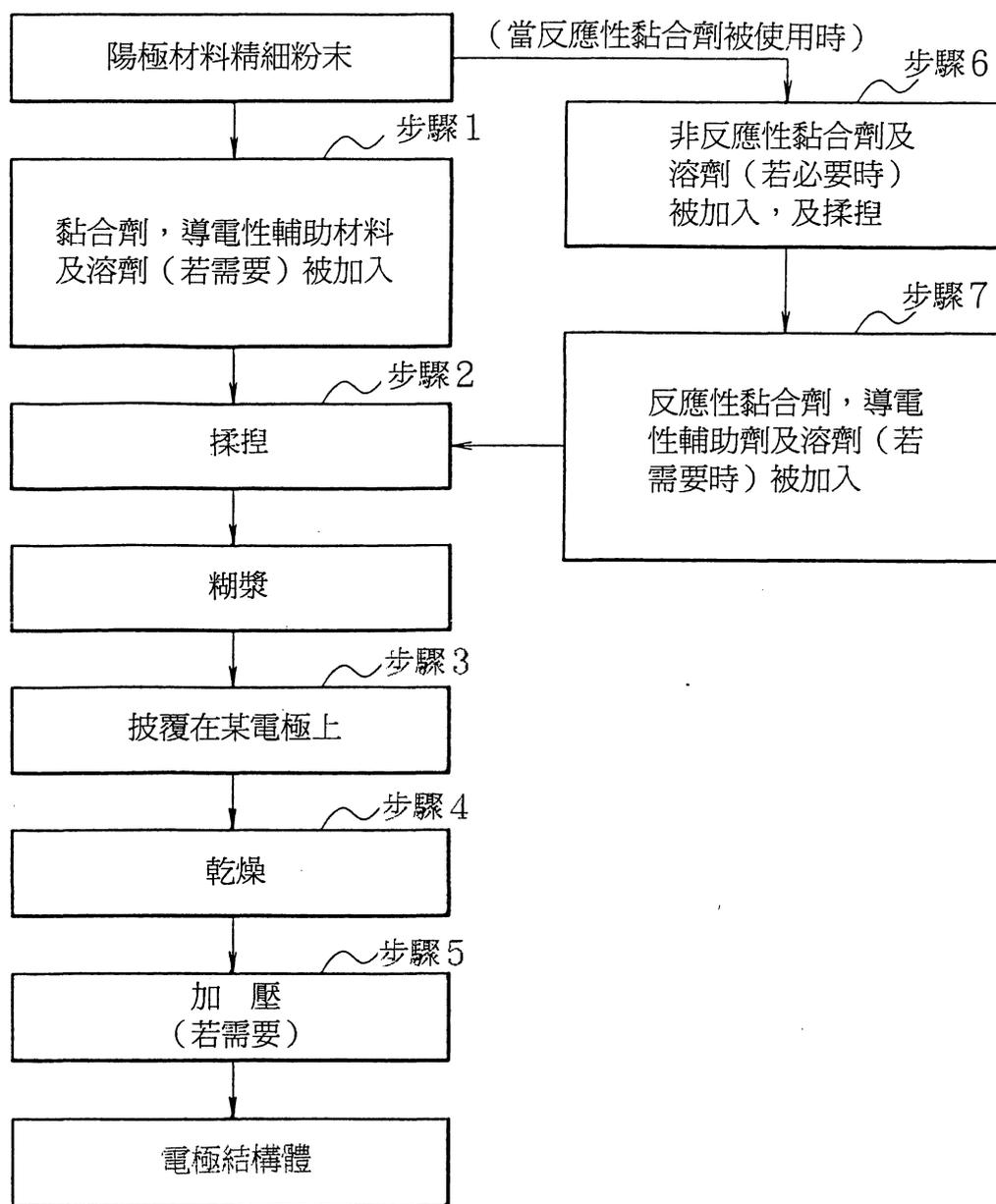
第 2(b)圖



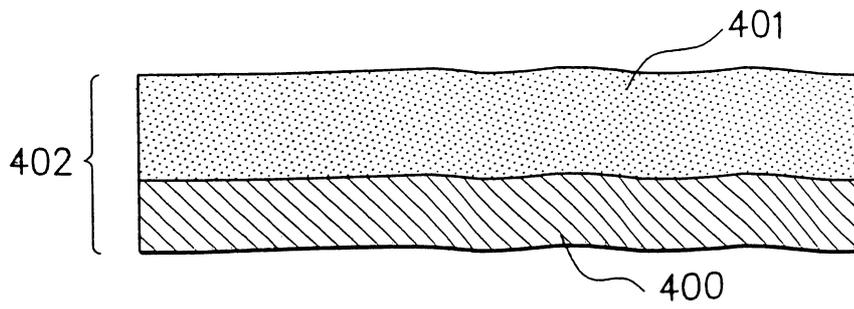
第 2(c)圖



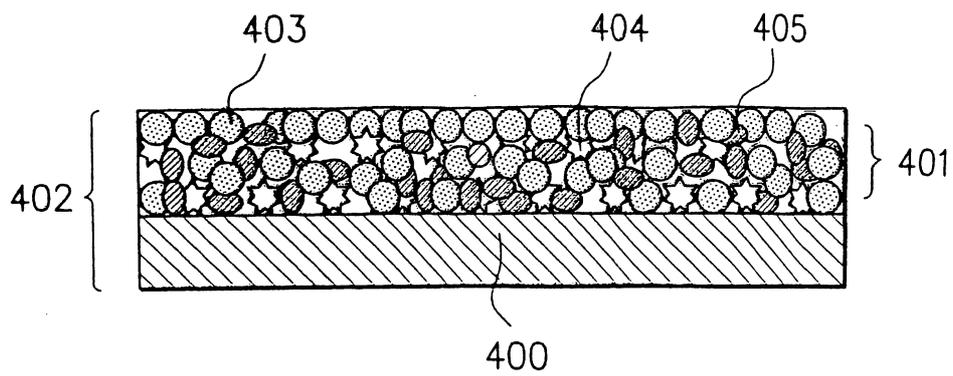
第 3 圖



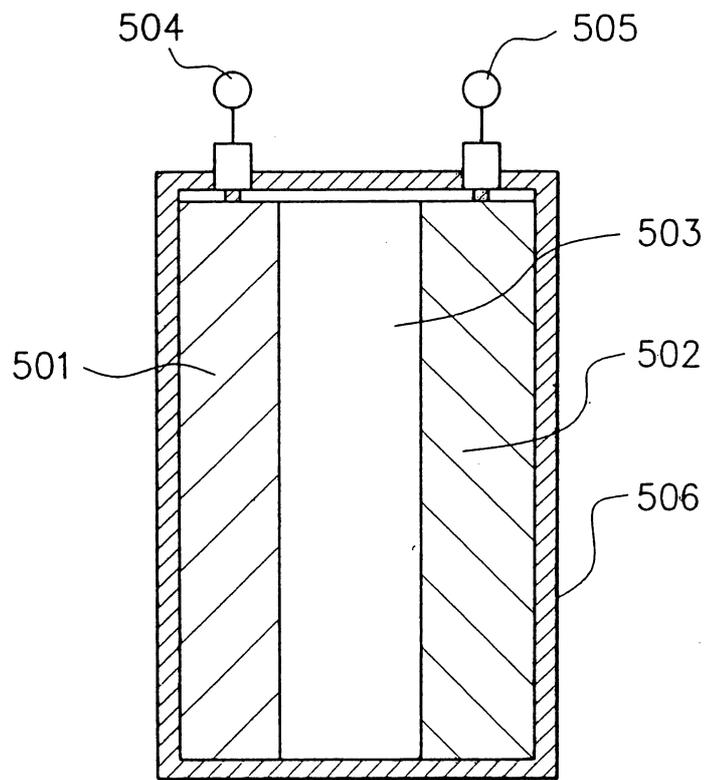
第 4(a) 圖



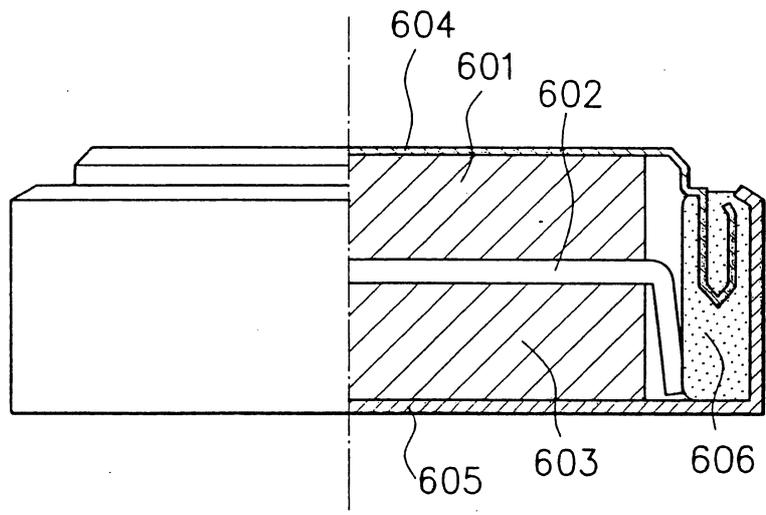
第 4(b) 圖



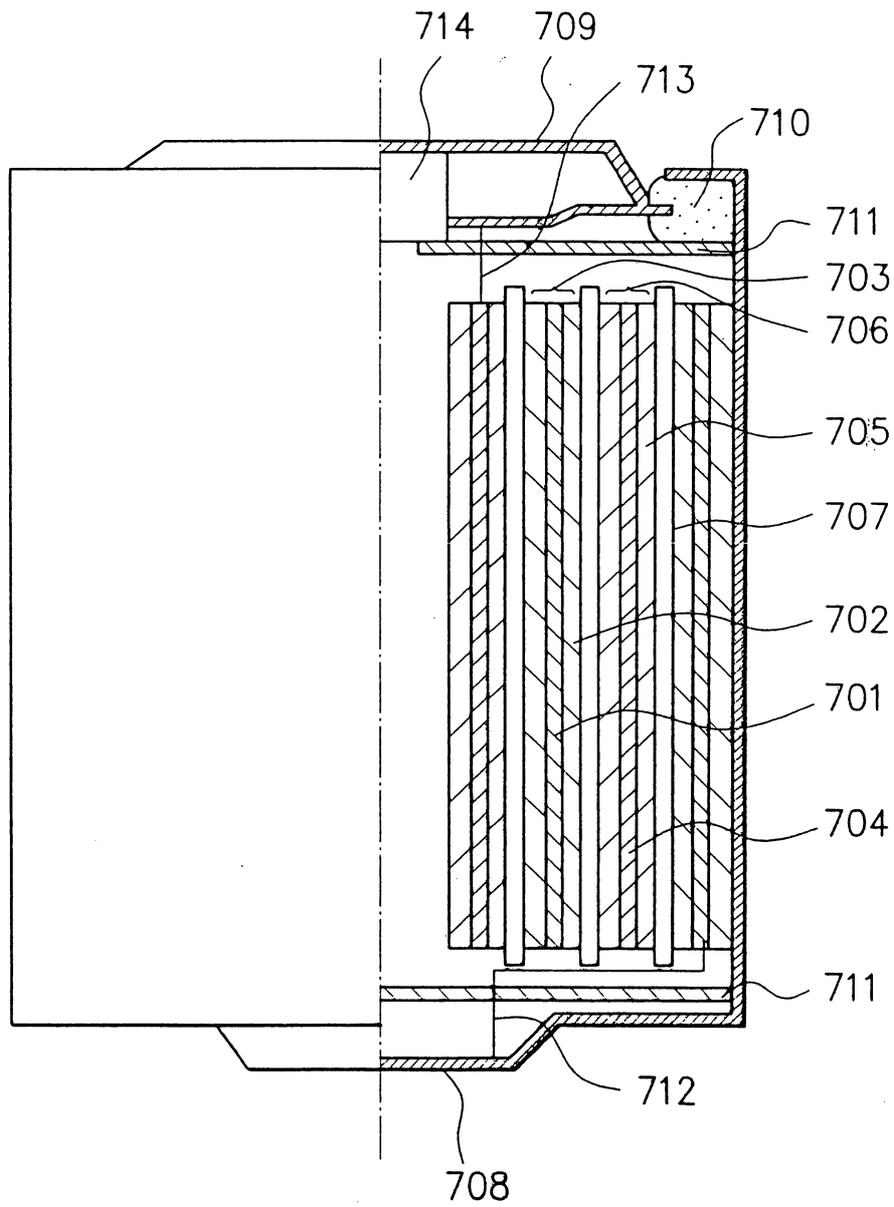
第 5 圖



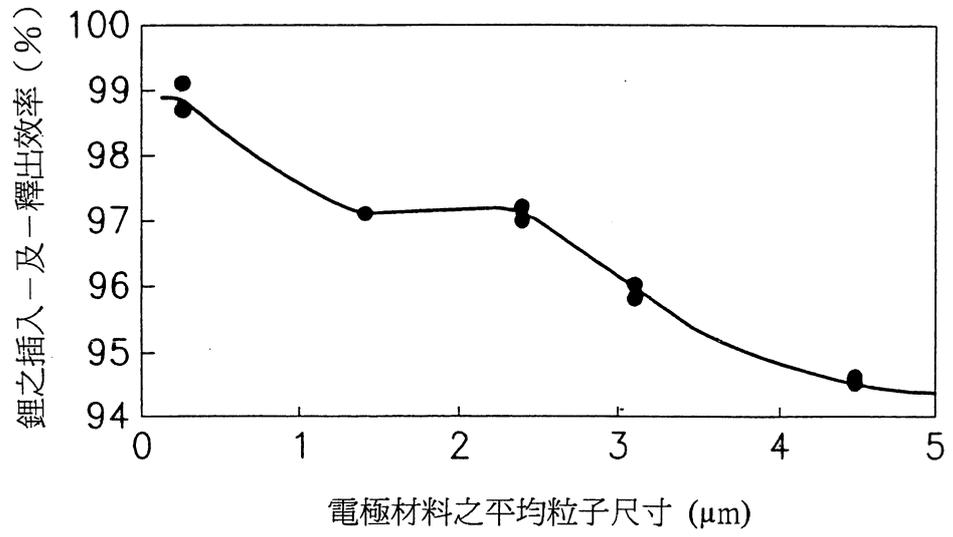
第 6 圖



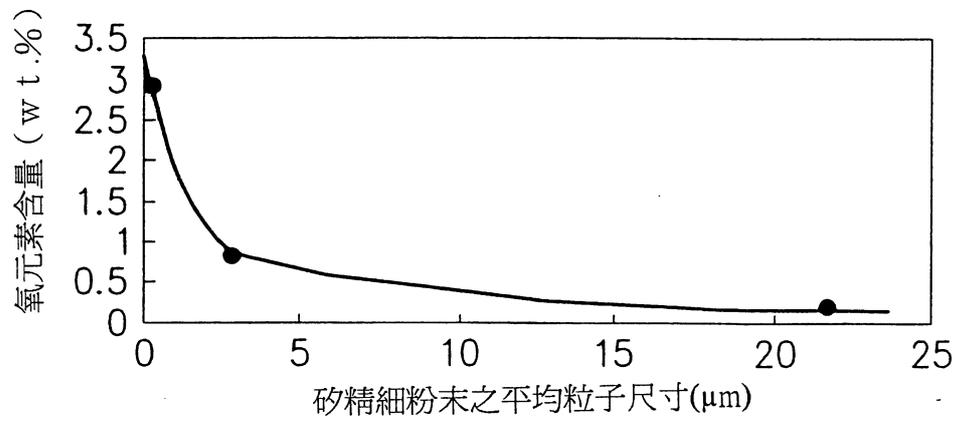
第 7 圖



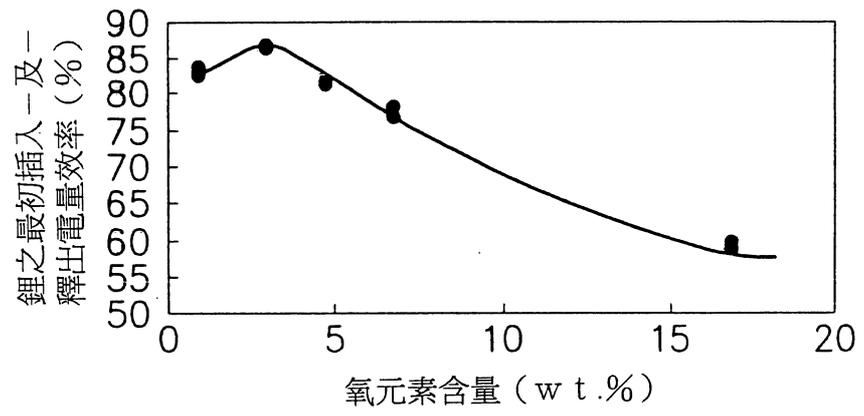
第 8 圖



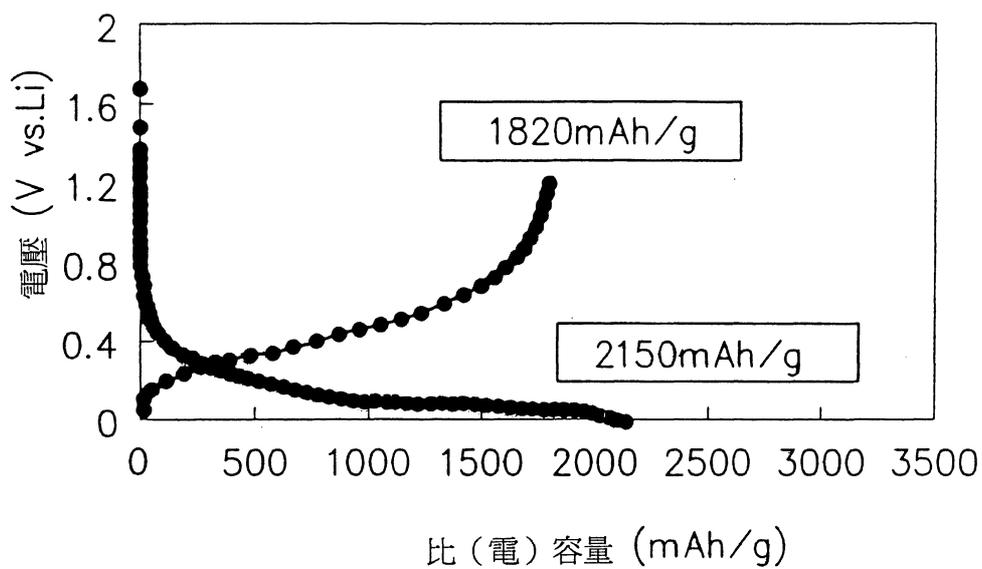
第 9 圖



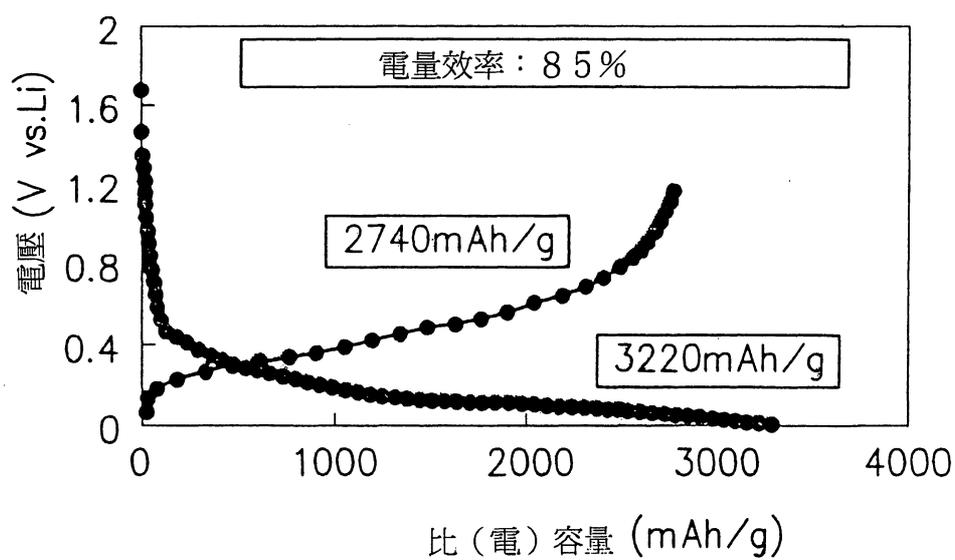
第 10 圖



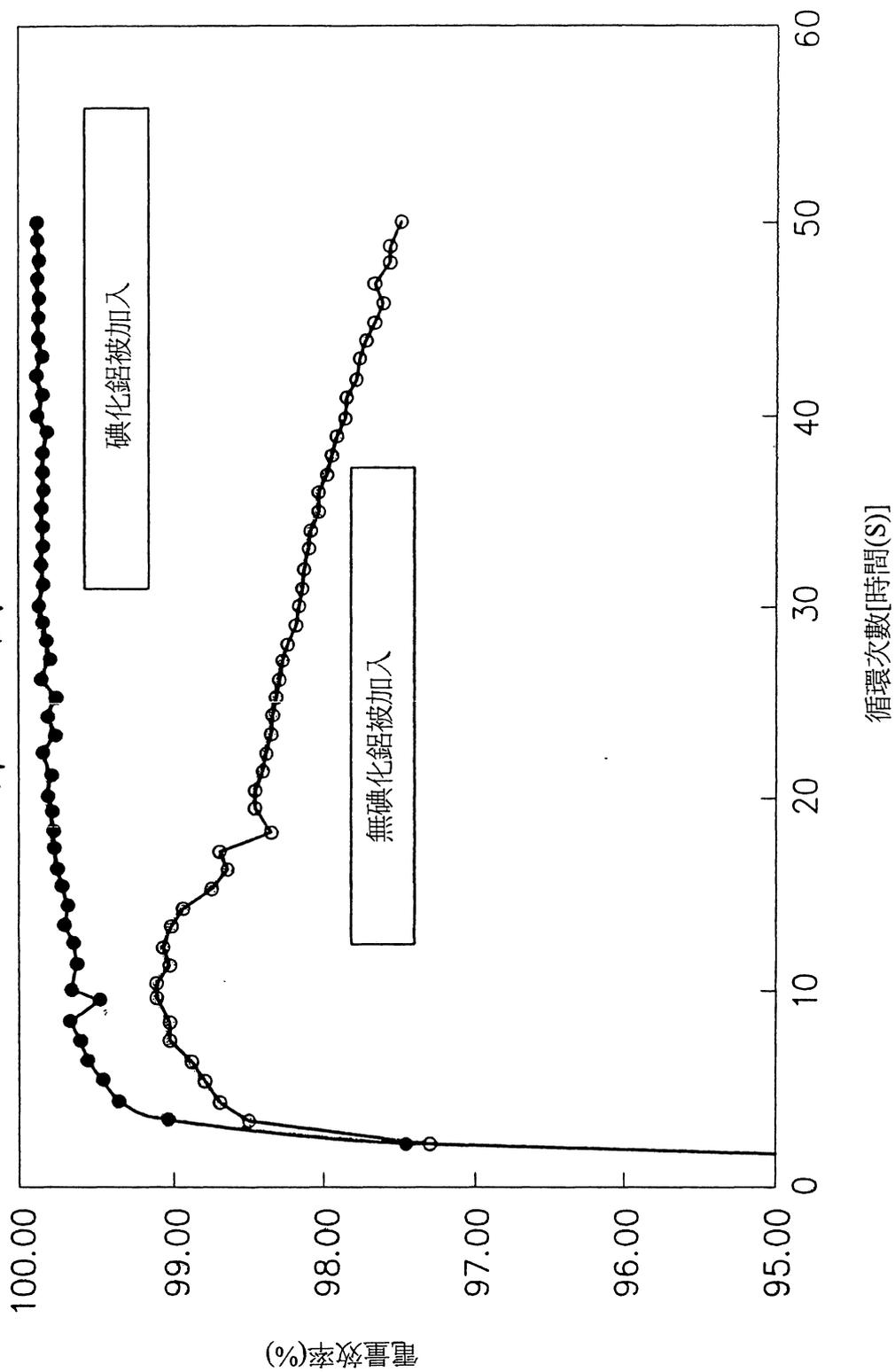
第 11(a)圖



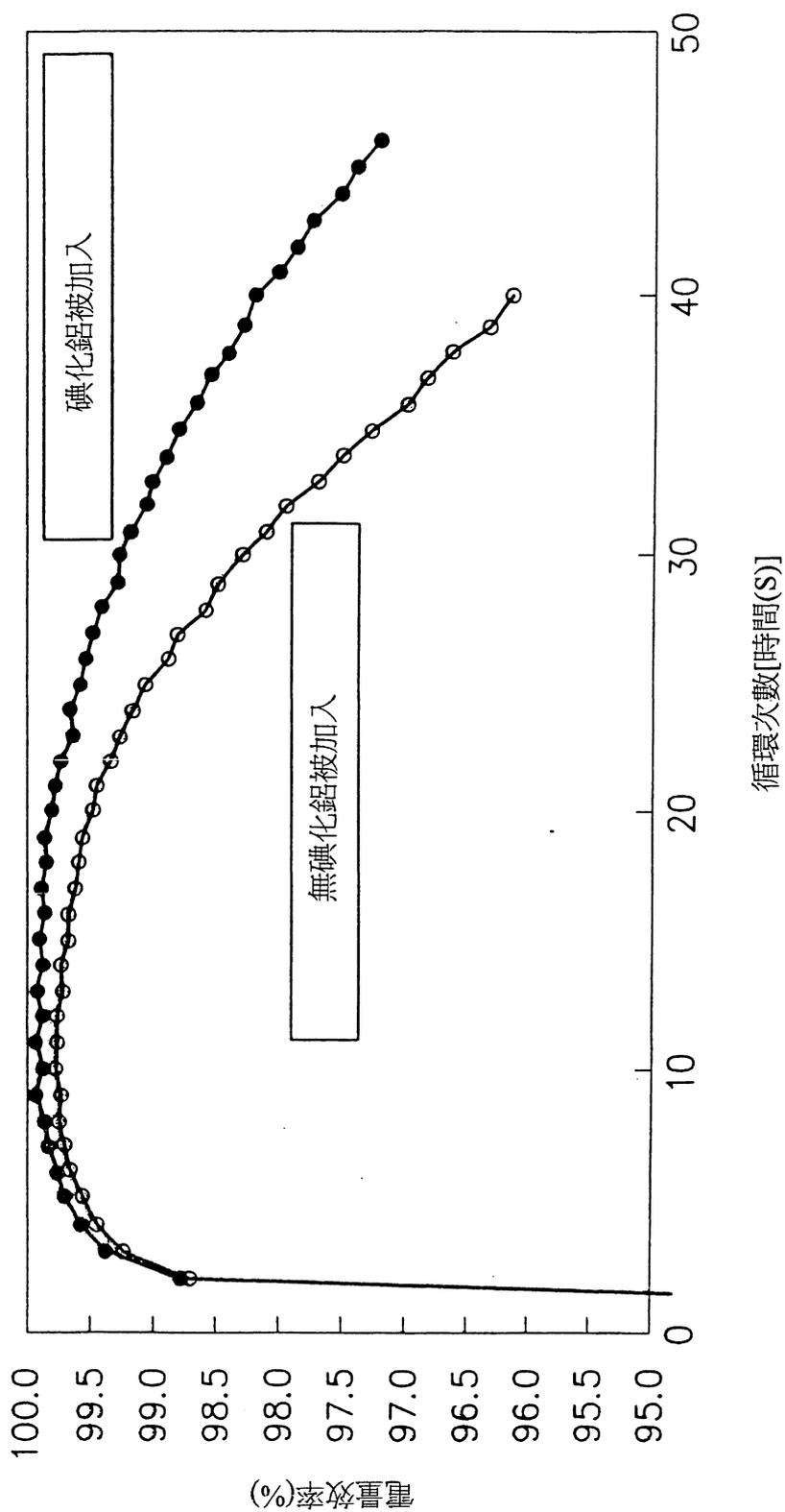
第 11(b)圖



第 12 圖



第 13 圖



(一)、本案指定代表圖為：第 1 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明： 無