

(21)申請案號：100125655

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 20 日

(51)Int. Cl.：

*H01M4/02 (2006.01)**H01M4/13 (2010.01)*

(30)優先權：2010/07/23 日本

2010-165628

2011/02/14 日本

2011-028752

(71)申請人：東京應化工業股份有限公司 (日本) TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. (JP)

日本

公立大學法人首都大學東京 (日本) TOKYO METROPOLITAN UNIVERSITY (JP)

日本

(72)發明人：淺井隆宏 ASAI, TAKAHIRO (JP)；小野貴司 ONO, TAKASHI (JP)；金村聖志
KANAMURA, KIYOSHI (JP)；棟方裕一 MUNAKATA, HIROKAZU (JP)

(74)代理人：林志剛

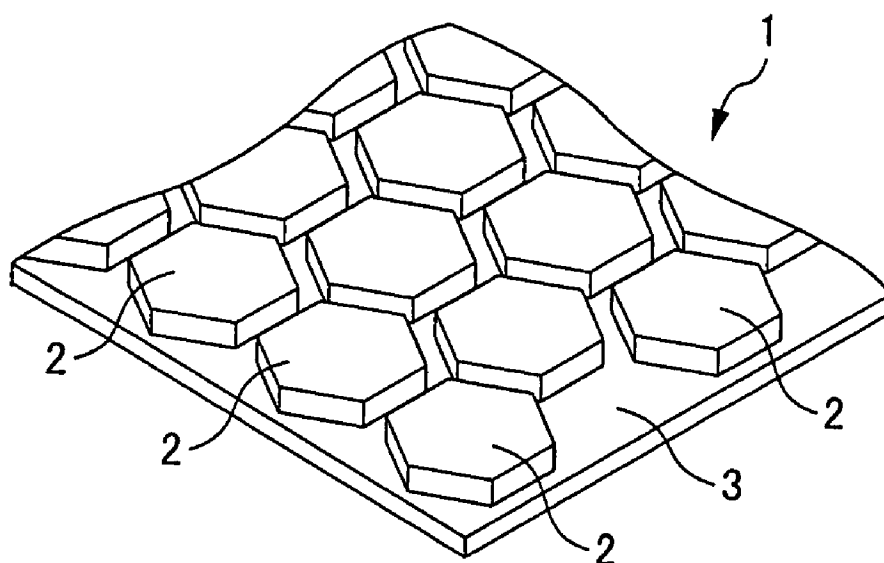
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：10 共 46 頁

(54)名稱

二次電池用多孔質電極

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種充放電週期特性優異且可提高二次電池容量的電極。其解決手段在於使用電極(1)，該電極(1)係在集電體(3)之表面，形成有相互地離間的複數個多孔質區域結構(2)之集合，而多孔質區域結構(2)，係以俯視觀察呈不具銳角的多角形形狀，且前述多角形形狀之最大徑為 120 μ m 以下。



1：電極

2：區域結構(多孔質
區域結構)

3：集電體

(21)申請案號：100125655

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 20 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/02 (2006.01)* *H01M4/13 (2010.01)*

(30)優先權：2010/07/23 日本 2010-165628

2011/02/14 日本 2011-028752

(71)申請人：東京應化工業股份有限公司 (日本) TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. (JP)

日本

公立大學法人首都大學東京 (日本) TOKYO METROPOLITAN UNIVERSITY (JP)

日本

(72)發明人：淺井隆宏 ASAI, TAKAHIRO (JP)；小野貴司 ONO, TAKASHI (JP)；金村聖志 KANAMURA, KIYOSHI (JP)；棟方裕一 MUNAKATA, HIROKAZU (JP)

(74)代理人：林志剛

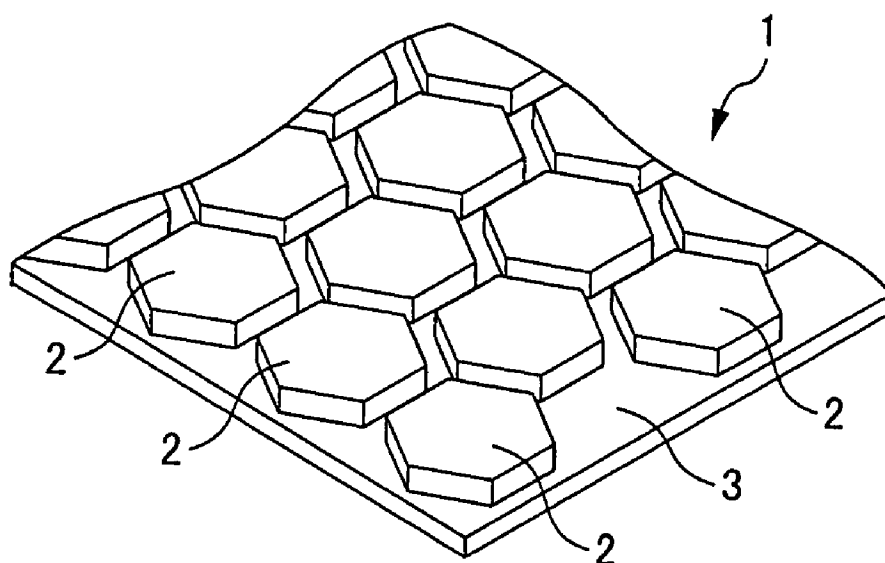
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：10 共 46 頁

(54)名稱

二次電池用多孔質電極

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種充放電週期特性優異且可提高二次電池容量的電極。其解決手段在於使用電極(1)，該電極(1)係在集電體(3)之表面，形成有相互地離間的複數個多孔質區域結構(2)之集合，而多孔質區域結構(2)，係以俯視觀察呈不具銳角的多角形形狀，且前述多角形形狀之最大徑為 120 μ m 以下。



1：電極

2：區域結構(多孔質
區域結構)

3：集電體

六、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種可理想地使用作為二次電池用的電極。

【先前技術】

近年來，行動電話或膝上型電腦、或是照相機一體型VTR等的可攜式機器已蔚然形成較大的市場。作為使用於如此的可攜式機器之電源，較為強烈期望一種具有輕量、小型、高能量密度的二次電池。尤其是，鋰離子二次電池，在此等要求特性方面相較於其他的二次電池具有優位性，且正為可攜式機器所採用。在鋰離子二次電池中，當進行放電時，存在於負極的鋰會被氧化並變成鋰離子而被釋出，另一方面，在正極的鋰離子會被還原並變成鋰化合物而被吸藏。又，當進行充電時，在負極中鋰離子會被還原並變成鋰而被吸藏，另一方面，存在於正極的鋰化合物會被氧化並變成鋰離子而被釋出。如此，在鋰離子二次電池中，當進行充放電時，鋰離子，會移動於正極和負極之間，且在其中一個電極中被吸藏作為鋰或鋰化合物。

作為如此的鋰離子二次電池之負極材料，可使用石墨等的碳材料。例如，當使用石墨作為負極材料時，就可藉由鋰被吸藏於石墨層間而完成充放電。然而，石墨，由於是將鋰離子往石墨結晶嵌入的動作當作為充放電的原理，所以根據作為最大鋰導入化合物之 LiC_6 來計算，會有無

法獲得 372mAh/g 以上之充放電容量的缺點。

另一方面，也正精心地進行在負極中使用與鋰進行合金化的金屬材料之研究。而且，在將如此的金屬材料作為負極之物中，報告指出可獲得比石墨之充放電容量之 372mAh/g 還更大的容量。然而，使用此等材料的負極，由於在與鋰形成合金時會引起較大的體積膨脹並在內部產生應力，所以會有因反覆進行充電和放電而使合金微粉化，且無法獲得優異的充放電週期特性(即電極之壽命)之問題。

根據如此情事，在專利文獻 1 中，有提出一種：由能與鋰進行合金化的金屬所構成，且具有多孔質結構的鋰二次電池用之負極的方案。藉由使用如此的負極，就可緩和伴隨負極材料在與鋰形成合金時之體積變化的內部應力，且可提高充放電週期特性。又，在非專利文獻 1 中，有提出一種：使專利文獻 1 所記載的多孔質電極，分割形成在集電體之表面相互地離間的複數個圓柱結構的方案。依據如此的負極，由於可更進一步緩和充放電時的負極之內部應力，所以可更加提高充放電週期特性。

[專利文獻]

(專利文獻 1)日本特開 2006-260886 號公報

[非專利文獻]

(非專利文獻 1)Woo、岡田、棟方、金村，「具有鋰離子二次電池用區域結構(domain structure)的多孔性 Sn-Ni 合金負極之製作及特性評估」、第 50 次電池討論會公

演要旨集 3A01，(社)電化學電池技術委員會(2009年)

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

藉由將專利文獻 1 中所記載的多孔性負極應用於鋰離子二次電池，就可比至今的合金型負極還改善壽命。然而，即使是如此的多孔質負極，依然會存在因負極中的內部應力所引起的影響，且在可能伴隨充放電之反覆動作而對負極產生裂痕(crack)的方面尚有改善的餘地。此點，依據非專利文獻 1 所記載的負極，就可大幅地抑制對負極產生裂痕，也可大幅提高壽命。然而，非專利文獻 1 中所記載的負極，由於是形成在集電體之表面相互地離間的圓柱結構之集合，所以在集電體之表面中未形成有負極的未使用部位也會較多，在提高電池容量方面則尚有改善之餘地。

本發明係有鑒於以上之狀況而開發完成者，其目的在於提供一種充放電週期特性優異且可提高二次電池容量的電極。

(解決問題之手段)

本發明人等，為了解決上述課題而進行精心檢討的結果，發現如下事項以至完成本發明，即發現：在集電體之表面，使電極形成相互地離間的複數個多孔質區域結構之結合，並將該多孔質區域結構，形成不具銳角的多角形形

狀，且將多角形形狀的最大徑設為 $120\mu\text{m}$ 以下，藉此可改善充放電週期特性和電池容量之雙方。

本發明係一種電極，其係在集電體之表面，形成有相互地離間的複數個多孔質區域結構之集合，而前述多孔質區域結構，係以俯視觀察呈不具銳角的多角形形狀，且前述多角形形狀之最大徑為 $120\mu\text{m}$ 以下。

(發明效果)

依據本發明，可提供一種充放電週期特性優異且可提高二次電池容量的電極。

【實施方式】

以下，就本發明的第 1 實施形態，一邊參照圖式一邊加以說明。第 1 圖係顯示本發明的電極之第 1 實施形態的立體圖。第 2 圖係顯示本發明的電極之第 1 實施形態的俯視圖。第 3 圖係顯示本發明的電極之第 1 實施形態中的區域結構之放大立體圖。

如第 1 圖或第 2 圖所示，電極 1，係在集電體 3 之表面，形成有相互地離間的複數個區域結構 2 之集合。在此等區域結構 2 之各個中，會產生正極反應或負極反應，且以此等反應而產生的電流被集中於集電體 3。

作為可供本發明之電極 1 使用的電池，可列舉能夠進行充放電的二次電池。作為如此的二次電池，雖然未被特別限定，但是可列舉鋰離子二次電池。以下，雖然是就鋰

離子二次電池之電極作為本發明之實施形態來加以說明，但是本發明並非被限定於此，亦可在伴隨充放電而產生離子從電極釋出或離子朝電極吸藏的二次電池中理想地被應用。

本實施形態的鋰離子二次電池用之電極 1，亦可為負極或正極之其中一個。在本實施形態之電極 1 為負極時，該電極 1，係由與鋰進行合金化的金屬或合金而構成。作為如此的金屬或合金，可例示錫、鉛、銀、包含此等金屬的合金等。即便在此等之中，當考慮材料成本時仍是以錫或 Si-Ni 等的錫合金較為實用。在使用錫合金作為負極時，該負極中的錫含量，只要使用 5 質量%至 99.995 質量%之範圍內者即可。

在本實施形態之電極 1 為正極時，作為該電極 1，較佳為使用在進行充放電時可吸藏及釋出鋰離子的金屬硫屬(chalcogen)化合物等。作為如此的金屬硫屬化合物，可列舉釩之氧化物、釩之硫化物、鉬之氧化物、鉬之硫化物、錳之氧化物、鉻之氧化物、鈦之氧化物、鈦之硫化物及此等的複合氧化物、複合硫化物。較佳為 Cr_3O_8 、 V_2O_5 、 V_5O_{18} 、 VO_2 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 、 TiO_2 、 MoV_2O_8 、 $\text{TiS}_2\text{V}_2\text{S}_5\text{MoS}_2$ 、 MoS_3VS_2 、 $\text{Cr}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}_2$ 、 $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}_2$ 等。又，亦可較佳使用 LiMY_2 (M 為 Co、Ni 等之遷移金屬，Y 為 O、S 等之硫屬原子)、 LiM_2Y_4 (M 為 Mn，Y 為 O)、 WO_3 等之氧化物、 CuS 、 $\text{Fe}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}_2$ 、 $\text{Na}_{0.1}\text{CrS}_2$ 等之硫化物、 NiPS_8 、 FePS_8 等之磷、硫磺化合物、 VSe_2 、 NbSe_3

等之硒化合物等。

電極 1，係形成於集電體 3 之表面。作為集電體 3，只要是具有導電性的材料則可全部使用公知物。作為如此的材料，雖然可列舉銅、鎳、不鏽鋼等，但是較佳為使用銅。另外，雖然未被特別限定，但是作為集電體 3，例如在使用藉由加熱等處理而與電極 1 進行合金化的金屬時，可在構成電極 1 的區域結構 2 和集電體 3 之境界附近形成構成區域結構 2 的金屬和構成集電體 3 的金屬之合金層(未圖示)。當形成如此的合金層時，由於可提高區域結構 2 和集電體 3 之密接性，且可抑制因充放電時之區域結構 2 的膨脹或收縮而引起區域結構 2 從集電體 3 脫離，故而較佳。集電體 3，是以板狀或箔狀較為實用。

另外，在本實施形態中，設置於集電體 3 之表面的各區域結構 2 之極性為相同。因此，區域結構 2 之集合體，係可當作一個電極來處理。換句話說，屬於區域結構 2 之集合體的電極 1，係為正極或負極之其中一個。在電極 1 為負極時，係中介間隔件等設置有未圖示的正極而成為電池。在電極 1 為正極時，係中介間隔件等設置有未圖示的負極而成為電池。

構成電極 1 的區域結構 2，係從集電體 3 之上方俯視觀察，形成為呈不具銳角的多角形形狀。雖然後述，但是本實施形態的區域結構 2，係貫通至集電體 3 之表面，且將具有形狀以俯視觀察呈與區域結構 2 相同之貫通孔的抗蝕劑膜當作鑄模，並藉由在該貫通孔中填充構成區域結構

2 的金屬而形成。在此情況下，當在成為鑄模之貫通孔中包含有成為銳角的部位時，就會在貫通孔中填充金屬時，使產生於鑄模中的應力集中在該銳角之部位並於鑄模產生裂痕，而有無法將區域結構 2 形成所意圖的形狀之可能性。從如此的觀點來看，本發明，係使區域結構 2，以從集電體 3 之上方的俯視觀察，形成為不具銳角的多角形形狀。

作為區域結構 2 的形狀，可列舉具有不具銳角的多角形形狀之剖面的多角柱形狀，例如，可列舉四角柱、五角柱、六角柱、七角柱、八角柱等。即便在此等之中，以從集電體 3 之上方的俯視觀察中，雖然較佳為屬於長方形、正方形或正六角形的多角柱形狀，但是有關其理由將於後述。另外，為了容易理解本發明起見，在本實施形態中，係就區域結構 2 在從集電體 3 之上方俯視觀察下為正六角形，且各自的區域結構 2 之離間寬度為相同的電極 1 加以說明。在該場合，電極 1 係由集電體 3 之上方俯視觀察下為蜂窩狀配置的複數區域構造 2 所構成。區域結構 2 之高度，雖然只要按照電極 1 所要求的尺寸或充放電容量等而適當地決定即可，但是作為一例，可列舉 $18\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 。

在本實施形態之電極 1 中，構成電極 1 的複數個區域結構 2，係如第 1 圖所示，相互地離間而配置，且如第 3 圖所示，分別形成多孔質體。此為本發明的重點之一。

習知以來，例如鋰離子二次電池，當在伴隨離子從電

極釋出或離子往電極吸藏的二次電池中以合金等之金屬材料來形成電極時，該電極，就會在進行充放電時，藉由伴隨合金化及脫合金化的體積變化而產生較大的內部應力，且因該內部應力而微粉化並減少之後的充放電容量。本發明人等，發現伴隨如此的體積變化之內部應力，會伴隨習知的二次電池之電極形成為所謂箔狀或板狀等之無間隙的整塊結構而發生，因此得到如下知識見解：只要使電極 1 形成為相互地離間的複數個多孔質區域結構 2 之集合即可解決此等的問題。

因此，本實施形態的區域結構 2，係如第 3 圖所示，形成為具有複數個空孔 21 的多孔質體。在本實施形態中，此等的空孔係設置為大致球狀，且該大致球狀的空孔雖然是以成為最緊密填充的方式而設置，但是本發明並未被限定於此。藉由本實施形態的區域結構 2 為如此的多孔質體，則即便構成區域結構 2 的金屬材料 22 會因伴隨充放電而產生體積變化，包含在區域結構 2 之內部的空孔 21，也會吸收金屬材料 22 之體積變化，且緩和內部應力之產生。換句話說，在構成區域結構 2 的金屬材料 22 因充電而膨脹的情況時，區域結構 2 中所包含的空孔 21，會提供金屬材料 22 為了彌補該空孔 21 而膨脹用的空間，且緩和內部應力之產生。反之，在構成區域結構 2 的金屬材料 22 因放電而收縮的情況時，為了彌補區域結構 2 中所包含的空孔 21 而膨脹的金屬材料 22 會收縮，且空孔 21 可復原至大致原來的大小。如此，區域結構 2 中所包

含的空孔 21，係呈現金屬材料 22 膨脹或收縮時的緩衝作用，且緩和在區域結構 2 之內部產生的內部應力。作為空孔 21 之孔徑，雖然可例示 $0.05\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ 左右，但是並未被特別限定。

區域結構 2 之沉積中所佔的空孔 21 之體積、亦即空孔率，只要是考慮區域結構 2 之機械強度及所需要的內部應力緩和效果之程度而適當決定即可。作為空孔率，較佳可例示 10%至 98%，更佳可例示 50%至 80%。

如第 1 圖所示，區域結構 2，係以複數個區域結構 2 相互地離間的方式配置。如同上述般，區域結構 2，係於其內部具有空孔 21，藉此而緩和於內部所產生的應力。然而，在各區域結構 2 相互地連結而設置的情況，換句話說，電極並不具區域結構而設置為一片板狀之多孔質體的情況時，就有可能無法完全吸收在與電極之高度方向呈垂直的方向（以下，在此段落中稱為橫向）所產生的內部應力。在此情況下，藉由橫向之應力，會有在電極上產生裂痕，又產生電極和集電體之間的剝離之虞。因此，本實施形態的區域結構 2，係以複數個區域結構 2 相互地離間的方式配置。藉此，就可緩和充放電時往區域結構 2 之橫向的應力，且可抑制上述問題的發生。

如同上述般，區域結構 2，雖然是從集電體之上方以俯視觀察呈不具銳角的多角形形狀，但是以該多角形形狀之最大徑為 $120\mu\text{m}$ 以下的方式形成。換句話說，區域結構 2，係以俯視觀察時的最大徑為 $120\mu\text{m}$ 以下的方式形

成。本發明人等，在調查電極之形狀時，已開始製作可整體形成且不具區域結構的多孔質電極，並檢討其充放電時的裂縫之產生方法。結果，本發明人等發現：藉由反覆進行充放電，整體的多孔質電極就可依裂縫而被分割成 $50\mu\text{m}$ 至 $60\mu\text{m}$ 左右的大小，且獲得如下知識見解：只要俯視觀察下的電極之最大徑為 $120\mu\text{m}$ 以下，就可抑制電極中的裂縫之產生。根據該知識見解，本發明，係使電極分割形成複數個區域結構 2，且將以俯視觀察該區域結構 2 時的最大徑設為 $120\mu\text{m}$ 以下。俯視觀察區域結構 2 時的最大徑，更佳為 $100\mu\text{m}$ 以下，再佳為 $50\mu\text{m}$ 以下。另外，所謂「俯視觀察區域結構 2 時的最大徑」，係指在俯視觀察區域結構 2 時所觀察到的多角形形狀中，通過該多角形形狀之中心，並將該多角形形狀分斷成二個的分斷線之長度中最大者之意。作為如此的分斷線之長度，係可列舉第 2 圖所示的長度 y 。又，各區域結構 2 中的離間寬度 x ，較佳為 $10\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ ，更佳為 $10\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ ，再佳為 $10\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 。另外，各區域結構 2 中的離間寬度，從後面所說明的理由來看雖然較佳為全部相同，但是並沒有必要全部為相同。

其次，就區域結構 2 之形狀加以說明。如上所述，在本實施形態之電極 1 中，係在集電體 3 之表面以各區域結構 2 相互地離間的方式配置。此時，從使足夠面積的電極形成於集電體 3 之表面，且將二次電池的容量最大化的觀點來看，只要在集電體之表面無間隙地鋪滿區域結構以製

作電極即可。但是，當在集電體之表面無間隙地鋪滿電極時，如同上述般，會有在電極上產生裂縫，又產生電極和集電體之間的剝離之虞。爲了要一邊抑制如此問題之發生一邊確保足夠的充放電容量，有必要使各區域結構 2 相互地離間，且在集電體 3 之表面極力減少不設置電極的部位之面積。

從以上的觀點來看，區域結構 2 的俯視形狀較佳爲長方形、正方形或正六角形。此時，一邊參照第 4 圖一邊說明此情形。第 4 圖 (A) 至 (D) 係說明製作具有各種俯視形狀的區域結構時之各區域結構的配置狀態圖。

在第 4 圖中，(A) 係俯視觀察下爲圓形的區域結構之俯視圖；(B) 係俯視觀察下爲正八角形的區域結構之俯視圖；(C) 係俯視觀察下爲正方形的區域結構之俯視圖；(D) 係俯視觀察下爲正六角形的區域結構之俯視圖。如第 4 圖 (C) 及 (D) 所示，在區域結構之俯視形狀爲正方形或正六角形的情況時，可以各區域結構之離間寬度全部成爲均等的 c 或 d 之方式來配置各區域結構。此時，藉由使 c 或 d 接近 0，就可使集電體表面的全部區域結構之面積佔有率接近 100%。此在區域結構之俯視形狀爲長方形的情況時也是同樣符合。如此，只要區域結構之俯視形狀爲長方形、正方形或正六角形，由於就可一邊確保必要的離間寬度，一邊自如地設計集電體表面的區域結構之面積佔有率，所以能夠設計電容量大的電極。

相對於此，如第 4 圖 (A) 所示，在區域結構之俯視形

狀為圓形的情況時，就一定會存在作為各區域結構之離間寬度為不同的寬度之 a_1 及 a_2 ，且即便使此等之中的任一方接近 0，亦無法使另一方接近 0。因此，就一定會存在所需要的離間寬度以外的死空間 (dead space)，且在集電體表面的全部區域結構之面積佔有率中存在上限。事實上，在俯視形狀為圓形的區域結構中，並無法將集電體表面的全部區域結構之面積佔有率設為超過 74% 的數值。如此的問題，即便使存在 b_1 及 b_2 之離間寬度的俯視形狀為正八角形之區域結構也會發生，且即便是以俯視觀察呈現除此以外的多角形形狀 (排除長方形、正方形及正六角形) 之區域結構也會同樣發生。

其次，就使用本實施形態之電極 1 而構成的鋰離子二次電池 (未圖示) 加以說明。

該鋰離子二次電池，係適當地將已說明的電極 1、及以下說明的電解液、極性與電極 1 相反的電極、屬於其他的電池構成要素之間隔件、墊圈 (gasket)、集電體、封口板、電池盒 (cell case) 等組合一起而構成。鋰離子二次電池之形狀，並未被特別限定為筒型、角型、硬幣型等。又，作為所製作成的鋰離子二次電池之結構，並非被特別限定，基本上，可列舉在電池底板上載置負極，且在其上載置電解液及間隔件，進而以與負極相對向的方式載置正極，且與墊圈、封口板一起斂縫而形成二次電池。

作為使用於電解液的溶劑，係可列舉將碳酸丙烯 (propylene carbonate)、碳酸乙烯 (ethylene carbonate)、碳

酸二乙酯 (diethyl methyl carbonate)、碳酸二甲酯 (dimethyl carbonate)、碳酸甲乙酯 (ethyl methyl carbonate)、1,2-二甲氧基乙烷 (1,2-dimethoxyethane)、 γ -丁內酯 (γ -butyrolactone)、四氫呋喃 (tetrahydrofuran)、2-甲基四氫呋喃 (2-methyltetrahydrofuran)、環丁砜 (sulfolane)、1,3-二氧戊環 (1,3-dioxolan) 等的有機溶劑進行單獨或二種以上混合而成者。在此等的溶劑中，只要使 0.5M 至 2.0M 左右之 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 等的電解質溶解而當作電解液即可。

有關極性與電極 1 為相反的電極，係可使用已說明之能使用作為正極或負極的材料。只要將此等材料塗敷於集電體等來使用即可。另外，作為鋰離子二次電池的正極或負極之一方係既可使用本實施形態的電極 1，又可使用本實施形態的電極 1 作為正極及負極。

保持電解液的間隔件，係只要使用一般保液性優異的材料即可。例如，只要使用聚烯烴 (polyolefin) 系樹脂之不織布或多孔性膜等即可。此等可藉由使其含浸上述的電解液來呈現功能。

其次，針對製造本實施形態之電極 1 的方法之一實施形態，一邊參照圖式一邊加以說明。第 5 圖 (A) 至 (F) 係依次顯示本實施形態的電極中的製作順序之一例的立體圖。另外，第 5 圖 (A) 至 (F) 係為了容易理解起見，著眼於作為複數個區域結構 2 之集合的電極 1 之中的一個區域結構 2，且將此予以放大而顯示的圖。又，以下所述的製造方

法之一實施形態，雖然是針對區域結構 2 之俯視形狀為正六角形的說明，但是本發明的電極 1 之俯視形狀並未被限定於此。更且，針對與在上述之電極 1 中所述的內容重複之事項，係附記相同元件符號並省略其說明。

本實施形態的製造方法，係具備抗蝕劑層形成步驟、圖案化步驟、樣板(template)導入步驟、金屬材料埋設步驟及樣板去除步驟。以下，針對各步驟加以說明。

[抗蝕劑層形成步驟]

在本實施形態之製造方法中，為了將區域結構 2 製作成為所期望的形狀，而採用使用抗蝕劑組成物而製作成的鑄模。此步驟，係如第 5 圖(A)至(B)所示，在集電體 3 之表面塗敷抗蝕劑組成物而形成抗蝕劑層 5 的步驟。

所使用的抗蝕劑組成物，可為負型(negative type)或正型(positive type)。負型的抗蝕劑組成物，雖然原本可對顯影液進行溶解，但是具有：藉由接受紫外線或電子束等活性能源線之照射而成為對顯影液為不溶解的性質。另一方面，正型的抗蝕劑組成物，雖然原本不對顯影液進行溶解，但是具有：藉由接受紫外線或電子束等活性能源線之照射而成為對顯影液為可溶解的性質。

作為抗蝕劑組成物，並未被特別限定，可使用公知物。作為如此的抗蝕劑組成物，可例示：(1)包含具有環氧基的化合物及正離子(cation)聚合起始劑的正離子聚合系抗蝕劑組成物；(2)包含酚醛樹脂(novolac resin)及感光

劑的酚醛系抗蝕劑組成物；(3)具有氧解離性之脫離基，且包含樹脂、及光氧產生劑的化學放大系抗蝕劑組成物，該樹脂係指該脫離基可利用藉由曝光而從光氧產生劑所產生的氧之作用來脫離並藉此增大鹼可溶性者；(4)包含具有乙烯性之不飽和鍵結的單體及/或樹脂、以及自由基聚合起始劑的自由基聚合系抗蝕劑組成物等。上述例示之中，(1)及(4)成為負型的抗蝕劑組成物，(2)及(3)成為正型的抗蝕劑組成物。

作為在集電體 3 之表面塗敷抗蝕劑組成物而形成抗蝕劑層 5 的方法，並無特別限制而可使用公知的方法。如後面所說明般，在抗蝕劑層 5，係形成有用以形成區域結構 2 之成為鑄模的導孔 51。該導孔 51，係有必要以具有足夠形成所期望高度的區域結構 2 之深度的方式形成。抗蝕劑層 5 的厚度，由於將來會成為導孔 51 的深度，所以要考慮所需要的導孔 51 之深度，再做適當決定。作為抗蝕劑層 5 的厚度，雖然可例示 $18\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ ，但是並未被特別限定。

[圖案化步驟]

其次，針對圖案化步驟加以說明。圖案化步驟，係在上述抗蝕劑層形成步驟之後所進行的步驟，且為第 5 圖 (C) 所示的步驟。在此步驟中，在上述抗蝕劑層形成步驟中所形成的抗蝕劑層 5，形成以俯視觀察成為與所欲製作的區域結構 2 相同形狀之形狀的導孔 51。導孔 51，係形成作

為將抗蝕劑層 5 貫通至集電體 3 之表面為止的貫通孔。

在此步驟中，首先，係通過以俯視觀察成為與所欲製作的區域結構 2 相同形狀之遮罩(mask)，使在上述抗蝕劑層形成步驟所形成的抗蝕劑層 5 選擇性曝光。藉此，在抗蝕劑層 5 是以負型的抗蝕劑組成物形成的情況時，將來不成為導孔 51 的部位會硬化並對顯影液為不溶解，而將來成為導孔 51 的部位則保持對顯影液為可溶解的狀態。又，在抗蝕劑層 5 是以正型的抗蝕劑組成物形成的情況時，將來成為導孔 51 的部位對顯影液為可溶解，而將來不成為導孔 51 的部位則保持對顯影液為不溶解的狀態。

接受選擇性曝光後的抗蝕劑層 5，會被顯影。顯影，係可使用公知的顯影液，且藉由公知的方法進行。作為如此的顯影液，例如可例示鹼性的水溶液。又，作為顯影方法，可例示浸漬法、噴塗法等。

在被顯影後的抗蝕劑層 5，係形成有以俯視觀察呈與所欲製作的區域結構 2 相同的形狀、且貫通至集電體 3 之表面為止的導孔 51。形成有導孔 51 的抗蝕劑層 5，係可按照需要，施予照射紫外線等活性能源線的後固化(after curing)、或作為追加之熱處理的後烘烤(post-bake)。

[樣板導入步驟]

其次，針對樣板導入步驟加以說明。樣板導入步驟，係在上述圖案化步驟之後所進行的步驟，且為第 5 圖(D)所示的步驟。在此步驟中，係在存在於上述圖案化步驟中

所形成的導孔 51 之底部的集電體 3 之表面，沉積聚苯乙烯或 PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)等的高分子微粒子 6。此等的高分子微粒子 6，係爲了形成區域結構 2 中的空孔 21 而使用。換句話說，在本步驟中沉積高分子微粒子 6 之後，會在後述的金屬材料埋設步驟中，於導孔 51 埋設作爲電極材料的金屬材料 22，進而藉由在後述的樣板去除步驟中去除掉高分子微粒子 6，如此就可形成空孔 21。亦即，高分子微粒子 6，係用以形成區域結構 2 中的空孔 21 之鑄模。

高分子微粒子 6 之材質，只要是在後述的樣板去除步驟中能夠藉由溶劑或加熱處理等來去除則並未被特別限定，可例示聚苯乙烯、PMMA 等。高分子微粒子 6 之形狀，雖然並未被特別限定，但是較佳爲球形。藉由高分子微粒子 6 爲球形，就可在導孔 51 之內部最緊密填充高分子微粒子 6，故而較佳。

作爲高分子微粒子 6 之粒徑，例如可列舉 $0.05\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ 。可藉由所使用的高分子微粒子 6 之粒徑，來調節區域結構 2 中的空孔 21 之孔徑。

作爲使高分子微粒子 6 沉積於導孔 51 之內部的方方法，係可使用電泳。在此情況下，只要將露出於導孔 51 之底部的集電體 3 當作供電泳用的電極，且使該集電體 3 及與集電體 3 相對的對極，浸漬於使高分子微粒子 6 懸浮的液體中，並對此等施加用以使高分子微粒子 6 沉積於集電體 3 之表面的電場即可。又，亦可採用：將使高分子微

粒子 6 懸浮的液體往導孔 51 之內部供給，接著使在被供給的懸浮液中所包含的液體乾燥藉此來沉積高分子微粒子 6 的方法，或藉由離心分離法使高分子微粒子 6 沉積於導孔 51 之內部的的方法。使高分子微粒子 6 在導孔 51 之內部沉積的厚度，只要考慮所要形成的區域結構 2 之高度而作適當決定即可。通常，導孔 51 之深度(即抗蝕劑層 5 之高度)，由於可考慮所製作的區域結構 2 之高度而決定，所以使高分子微粒子 6 沉積的厚度，雖然只要使其與導孔 51 之深度一致即可，但是並未被特別限定。

另外，在使用電泳來作為使高分子微粒子 6 沉積於導孔 51 之內部的手段之情況下，較佳是在該電泳中使用的液體，事先添加能對如脒(amidine)化合物或硫酸酯化合物的高分子微粒子 6 之表面提供電荷的化合物。

在使高分子微粒子 6 沉積於導孔 51 之內部之後，較佳是以 80℃ 至 120℃ 左右進行熱處理，藉此使高分子微粒子 6 之粒子彼此熔接。藉由進行該熱處理，即可在後述的金屬材料埋設步驟中，將高分子微粒子 6 維持在被固定的狀態。在金屬材料埋設步驟中，藉由高分子微粒子 6 在導孔 51 之內部維持規則性排列，則最終所得的區域結構 2 中之空孔 21 也可獲得規則性排列。

[金屬材料埋設步驟]

其次，就金屬材料埋設步驟加以說明。金屬材料埋設步驟，係在上述樣板導入步驟之後所進行的步驟，且為第

5 圖 (E) 所示的步驟。在該步驟中，係在沉積有高分子微粒子 6 的導孔 51 之內部，填充使正極或負極形成的金屬材料 22。

填充於導孔 51 之內部的金屬材料 22，係可按照所製作的區域結構 2 為構成正極或負極中之任一種而適當選擇。就用以構成正極的金屬材料及用以構成負極的金屬材料而言，由於如已說明般，所以在此省略說明。

作為在導孔 51 之內部填充金屬材料 22 的方法，可例示：使用公知的電鍍液使金屬材料 22 在集電板 3 之表面電性析出的電鍍法；及藉由使用使金屬材料 22 之微粒子懸浮的液體之電泳，使金屬材料 22 沉積於集電板 3 之表面的電泳法；以及將使金屬材料 22 之微粒子懸浮的液體藉由毛細管直接注入於導孔 51 之內部，接著使其乾燥的注入法。可按照填充於導孔 51 之內部的金屬材料 22 之種類，而適當選擇此等的方法。

在上述樣板導入步驟中沉積於導孔 51 之內部的高分子微粒子 6，係藉由經過金屬材料埋設步驟，而埋滿金屬材料 22。藉此，在導孔 51 之內部，在存在有高分子微粒子 6 之部位並不存在金屬材料 22，而僅在不存在高分子微粒子 6 之部位才存在金屬材料 22。

[樣板去除步驟]

其次，就樣板去除步驟加以說明。樣板去除步驟，係在上述金屬材料埋設步驟之後所進行的步驟，且為第 5 圖

(F)所示的步驟，在該步驟中，係將埋滿金屬材料 22 的高分子微粒子 6 予以去除。藉此，存在有高分子微粒子 6 的部位會變成空間，且形成空孔 21。

爲了去除高分子微粒子 6，只要使形成中的區域結構 2 浸漬在可溶解高分子微粒子 6 的溶劑中即可。如此的溶劑，係可按照高分子微粒子 6 之種類而適當選擇。作爲其一例，可列舉甲苯、丙酮、乙酸乙酯、檸檬烯、甲醇、乙醇、異丙醇、乙腈等。使形成中的區域結構 2 浸漬於溶劑中的時間，雖然只要按照高分子微粒子 6 之溶解狀況做適當決定即可，但是可列舉 24 小時左右作爲一例。

使高分子微粒子 6 溶解之後，將形成中的區域結構 2，從溶劑中取出並藉由丙酮等的溶劑進行清洗(rinse)洗淨，之後，藉由使其真空乾燥，而完成構成電極 1 的區域結構 2。

另外，作爲將埋滿金屬材料 22 的高分子微粒子 6 予以去除的方法，亦可使用以高溫進行加熱的灰化法(ashing)。

藉由經過以上的各步驟，可形成區域結構 2。另外，上述雖然是爲了容易理解起見，而著眼於一個區域結構 2 進行製造方法之說明，但是電極 1 由於是複數個區域結構 2 之集合體，所以實際上在集電體 3 之表面形成有複數個區域結構 2。複數個區域結構 2，亦可同時形成於集電體 3 之表面，又可藉由反覆進行上述各步驟，而逐個或逐次以複數個依序形成於集電體 3 之表面。在使複數個區域結

構 2 同時形成於集電體 3 之表面的情況下，只要在上述圖案形成步驟中，使用中介既定之離間距離而形成有複數個形狀與區域結構 2 之俯視形狀相同的圖形之遮罩，並選擇性地將抗蝕劑層 5 曝光即可。

經由此等步驟而形成的區域結構 2，係成為其周圍由抗蝕劑層 5 所包圍的狀態。區域結構 2，亦可保持此狀態而直接使用作為電極，又可按照需要，在將存在於周圍的抗蝕劑層 5 予以去除之後再使用作為電極。作為將存在於區域結構 2 之周圍的抗蝕劑層 5 予以去除的方法，可列舉公知的方法，例如可列舉藉由以高溫進行加熱而使抗蝕劑層 5 分解的灰化法、蝕刻法等。當抗蝕劑層 5 被去除時，就如第 3 圖所示，在集電體 3 之表面被形成作為多角柱形狀的區域結構 2 會露出。

其次，一邊參照圖式一邊就本發明之第 2 實施形態加以說明。第 5 圖係顯示本發明的電極之第 2 實施形態的俯視圖。上述第 1 實施形態的電極 1，係在一片集電體 3 之表面形成作為屬於同一極性的區域結構 2 之集合體。換句話說，第 1 實施形態的電極 1，係在同一平面上，形成作為正極或負極中的任一種。相對於此，在第 2 實施形態中，係在一片基材 4 之表面，交互地設置有帶狀的正極集電體 3a 及負極集電體 3b，且分別在正極集電體 3a 之表面形成有作為正極的電極 1a，在負極集電體 3b 之表面形成有作為負極的電極 1b。換句話說，在本實施形態中，係在同一平面上，交互地形成有正極 1a 及負極 1b 之雙

方。正極 1a 和負極 1b 交互地重複的次數，為 1 次以上，且未被特別限定。又，形成於基材 4 之表面的正極 1a 和負極 1b 並不一定要為相同數量。

正極 1a，係在正極集電體 3a 之表面，形成作為並排成一行的正極區域結構 2a 之集合。又，負極 1b，係在負極集電體 3b 之表面，形成作為並排成一行的負極區域結構 2b 之集合。正極區域結構 2a 及負極區域結構 2b 之構造及形成方法，係與已說明的區域結構 2 相同。另外，在第 5 圖中，為了容易理解起見，雖然是以正六角形來表示正極區域結構 2a 及負極區域結構 2b 之俯視形狀，但是正極區域結構 2a 及負極區域結構 2b 之俯視形狀並不被限定於正六角形。

正極集電體 3a 及負極集電體 3b，係為帶狀，且在基板 4 之表面交互地設置。如此的正極集電體 3a 及負極集電體 3b，例如只要形成各集電體 3a 及 3b 作為相對向的梳子型形狀之金屬箔，且將此等在各自的梳子型形狀之齒部分以相互地組合的方式配置即可。在此情況下，在梳子型形狀之齒部分設置有電極 3a 及 3b，且可從梳子型形狀之尖峰部分取出正電流及負電流。另外，為了要避免電池之短路，正極集電體 3a 及負極集電體 3b，係相互地離間而配置。另外，作為構成正極集電體 3a 及負極集電體 3b 的材質，係可使用與已說明過的集電體 3 相同者。又，作為形成正極集電體 3a 及負極集電體 3b 的方法，可例示使金屬箔積層於基板 4 之表面，且藉由公知之手法將該金屬

箔加工成所期望的形狀之方法。

本實施形態中的正極區域結構 2a 及負極區域結構 2b(以下，亦稱為「區域結構 2a 及 2b」)之形狀，雖然並未被特別限定，但是較佳是與上述第 1 實施形態同樣，以俯視形狀成為長方形、正方形或正六角形的方式設置。作為其理由，除了在上述第 1 實施形態中所敘述過的以外，尚可列舉如下說明。

如已說明般，藉由區域結構 2a 及 2b 之俯視形狀為長方形、正方形或正六角形，就可將各區域結構 2a 及 2b 之離間距離形成均等。在本實施形態中，如上面所述，由於正極區域結構 2a 和負極區域結構 2b，是交互地設置在與集電體 3a 及 3b 之長度方向呈垂直的方向(亦即第 5 圖中的橫向)，所以只要各區域結構 2a 及 2b 之離間距離為均等，正極區域結構 2a 和負極區域結構 2b 就可相互地以均等的離間距離來配置。藉由區域結構 2a 及 2b 如此配置，由於可對電池賦予高速充放電適性故而較佳。為了將各區域結構 2a 及 2b 之離間距離形成相同，較佳是將各自的集電體 3a、3b 之離間距離也形成相同。

基板 4，由於是在其表面設置有正極集電體 3a 及負極集電體 3b，所以從防止此等短路之觀點來看，較佳是具有顯示絕緣性的表面。作為如此的基材 4，雖然未被特別限定，但是可例示在表面具有氧化膜的矽基板。

雖未圖示，但是作為上述第 2 實施形態之變化例，亦可將區域結構 2a 及 2b 配置如下：在一個正極區域結構

2a 之周圍僅存在有負極區域結構 2b，且在一個負極區域結構 2b 之周圍僅存在有正極區域結構 2a。換句話說，在上述第 2 實施形態中，雖然與第 5 圖中的橫向(與集電體 3a 及 3b 之長度方向呈垂直的方向)相鄰的各區域結構之極性為相反，另一方面，與第 5 圖中的縱向(集電體 3a 及 3b 之長度方向)相鄰的各區域結構之極性為相同，但是在此變化例中，不僅第 5 圖中的橫向就連與縱向相鄰的各區域結構之極性也是成為相反。在該情況下，正極集電體及負極集電體，係以不會相互地短路的方式進行適當配置。

以上，雖然已列舉本發明之具體實施形態加以具體說明，但是本發明並非被限定於以上的實施形態，可在本發明之構成範圍內加上適當變更來實施。

例如，在上述實施形態中，各區域結構 2、2a、2b，雖然以俯視觀察呈正六角形之形狀，但是並不被限定於此，只要是以俯視觀察呈不具銳角的多角形形狀即可。

又，在上述實施形態中，雖然電極 1、1a、1b，為鋰離子二次電池用之電極，但是並未被限定於此，亦可在進行充放電時伴隨電極之膨脹或收縮的二次電池中理想地使用。作為如此的二次電池，除了伴隨金屬離子從構成電極之材料中釋出以及金屬往構成電極之材料吸藏的二次電池以外，尚可列舉如鉛蓄電池、鎳鎘電池、鎳氫電池等的一般二次電池。

[實施例]

以下，雖然是藉由顯示實施例而更具體地說明本發明，但是本發明並非完全被限定於以下的實施例。

[抗蝕劑組成物]

對甲酚型酚醛樹脂(m-甲酚：p-甲酚=6：4(質量比)、質量平均分子量 30000)70 質量份、作為感光劑的 1,4 雙(4-羥苯基異丙基(4-hydroxyphenyl isopropylidenyl)苯之萘醌-1,2-二疊氮基-5-磺酸時酯(naphthoquinone-1,2-diazido-5-sulfonic acid ester)15 質量份、作為可塑劑的聚甲基乙烯基醚(polymethyl vinyl ether)(質量平均分子量 100000)15 質量份，以固態份濃度成為 40 質量%的方式添加作為溶劑的丙二醇單甲醚醋酸酯(PGMEA)(Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate)之後，進行混合並予以溶解，藉此調製成抗蝕劑組成物。該抗蝕劑組成物，係酚醛系，且為正型。

[實施例 1]

針對作為 Cu 箔的撓性基板(厚度 50 μ m)、及表面具有 Cu 膜的硬性基板(於厚度 750 μ m 的矽晶圓之表面形成有 5000 埃之 Cu 濺鍍膜的基板)之各個基板，在設置有 Cu 箔或 Cu 膜的表面塗敷上述抗蝕劑組成物，且使在抗蝕劑組成物中所包含的溶劑蒸發，而形成厚度 20 μ m 的抗蝕劑層。在該抗蝕劑層通過光罩，照射紫外線(ghi 混合線、3000mJ/cm²)，接著利用鹼性顯影液進行顯影，並以純水

來洗淨。藉此，在 Cu 箔或 Cu 膜之表面，形成 1 邊為 $50\mu\text{m}$ 之正六角形，且貫通至 Cu 箔或 Cu 膜之表面並成為蜂窩狀的複數個貫通孔(導孔)。另外，將鄰接的貫通孔彼此之全部的離間寬度設為 $15\mu\text{m}$ 。

其次，使聚苯乙炔之單分散球狀粒子(直徑 $1\mu\text{m}$ ，以下稱為「聚苯乙炔粒子」)以 0.43 質量%之濃度分散於 2-丙醇(80mL)，藉此調製懸浮液，且在該懸浮液中，將藉由貫通孔而使一部分露出的 Cu 箔或 Cu 膜作為作用極(陰極)、將 Ni 板(3cm×4cm、厚度 0.3mm)作為對極(陽極)且將電極間距離設為 1cm 而施加 600V 的電壓，並進行 1 分鐘電泳。藉由此操作，使聚苯乙炔粒子沉積於複數個貫通孔之各個中。之後，藉由對每一基板以 110°C 之溫度加熱 15 分鐘，使沉積於貫通孔中的聚苯乙炔粒子彼此熱熔接。

其次，在蒸餾水中，分別添加 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 成為 0.075mol/L、添加 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 成為 0.175mol/L、添加 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 成為 0.50mol/L、以及添加 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 成為 0.125mol/L 之濃度，進而以該水溶液之 pH 成為 8.5 的方式添加 28% 氨水。使用所獲得的水溶液作為 Sn-Ni 電鍍浴，且將藉由貫通孔而使一部分露出的 Cu 箔或 Cu 膜作為作用極(陰極)、將 Sn 板作為對極(陽極)，並進行電解電鍍處理。電解電鍍處理，係使 1.75mA 之恆定電流通電 1.5 小時。

使經過電解電鍍處理過的基板在甲苯中浸漬 24 小時

之後以丙酮進行洗淨，藉此將沉積於貫通孔的聚苯乙烯粒子予以去除，進而進行真空乾燥。經過此等的順序，使具有複數個由多孔質之 Sn-Ni 合金構成的區域結構之電極，形成於撓性基板及硬性基板之各個基板。將該電極當作實施例 1 的電極。另外，所形成的電極之厚度，在撓性基板及硬性基板中之任一種基板的情況也是 $10\mu\text{m}$ 。

[實施例 2]

除了：將形成於抗蝕劑層的貫通孔之形狀形成 1 邊為 $50\mu\text{m}$ 之正方形，將該貫通孔，以鄰接的貫通孔彼此之離間寬度全部為 $15\mu\text{m}$ 之方式，配置成成為全部的目的不被遮蔽之直線的瓷磚狀，且將電解電鍍處理之通電時間設為 1 小時以外，其餘以與實施例 1 相同的順序形成實施例 2 的電極。另外，本實施例的電極中之區域結構，係以俯視觀察呈第 4 圖 (C) 所示的配置。又，所形成的電極之厚度，在撓性基板及硬性基板中之任一種基板的情況也是 $20\mu\text{m}$ 。

[比較例 1]

除了：將形成於抗蝕劑層的貫通孔之形狀形成直徑為 $18\mu\text{m}$ 之圓形，將該貫通孔，以貫通孔彼此之橫向及縱向的離間寬度全部為 $17\mu\text{m}$ 之方式，配置成交錯狀，且將電解電鍍處理之恆定電流設為 1.37mA ，將通電時間設為 0.9 小時以外，其餘以與實施例 1 相同的順序形成比較例 1 的

電極。另外，所形成的電極之厚度，在撓性基板及硬性基板中之任一種基板的情況也是 $20\mu\text{m}$ 。

針對實施例 1 及 2 暨比較例 1 之電極的各個，測定了電極形成部中之每一單位面積的電極之質量的結果，實施例 1 的電極為 4.5 至 $5.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 、實施例 2 的電極為 4.0 至 $4.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 、比較例 1 的電極為 2.2 至 $2.6\text{mg}/\text{cm}^2$ 。從此結果可明白：本發明的電極，其質量係比具有以俯視觀察呈圓型之形狀的區域結構之電極還更大，且保有更多的電極材料。

針對設置於撓性基板的實施例 1 及實施例 2 暨比較例 1 之電極的各個，中介間隔件使與金屬鋰相對向，且以使電解液 (1mol/L 之 LiClO_4 溶解的碳酸乙烯 (ethylene carbonate)：碳酸二乙酯 (diethyl carbonate)= $1:1(\text{v/v})$ 混合液) 填滿於電極及金屬鋰之間以製作成電化學測定電池 (cell)。在此情況下，金屬鋰變成對極及參照極，且評估作為作用極的實施例 1、實施例 2 或比較例 1 的電極之負極特性。針對所製作成的電化學測定電池之各個，係根據二電極式電化學測定，來測定反覆進行 1 至 4 週期之充放電時的放電容量。另外，在進行放電特性之測定時，使用北斗電工股份有限公司製的 HSV-100 型測定器，且將電位範圍設為 0V 至 2.5V ，並以電流密度 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 進行恆定電流充電至 0V 之後以 0V 進行恆定電位充電直至電流密度變成 $0.01\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下為止。之後，以電流密度 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 進行恆定電流放電至 2.5V 。將所獲得的放電容

量除以該電極的厚度，並將算出每一單位厚度的放電容量之結果顯示於表 1。又，第 7 圖係顯示設置於撓性基板的實施例 1 及 2 暨比較例 1 之電極中的放電容量相對於週期次數之圖表。更且，第 8 圖係顯示設置於撓性基板的實施例 1 及 2 暨比較例 1 之電極將第 1 週期的放電容量維持率設為 100%時的放電容量維持率(%)相對於週期次數之圖表。

[表 1]

	放電容量(mAhcm ⁻² μm ⁻¹)		
	實施例 1	實施例 2	比較例 1
第 1 週期	0.171	0.134	0.060
第 2 週期	0.202	0.126	0.066
第 3 週期	0.202	0.118	0.064

如表 1 所示，可理解：實施例 1 及 2 的電極，係顯示比比較例 1 的電極還更大的放電容量。

又，如第 8 圖所示，可理解：即便是在本發明的電極中，實施例 1 的電極，其反覆進行充放電時的放電容量之降低也是比實施例 2 的電極還更小。從此結果可理解：在獲得優異的充放電週期特性之觀點中，構成電極的區域結構之俯視形狀較佳為正六角形。

如上所述，針對從獲得優異的充放電週期特性之觀點來看較佳的實施例 1 之電極，係根據二電極式電化學測定，而測定了反覆進行 1 至 100 週期之充放電時的放電容量。首先，中介間隔件使實施例 1 的電極與金屬鋰相對

向，且以使電解液(1mol/L之 LiClO_4 溶解的碳酸乙烯：碳酸二乙酯=1：1(v/v)混合液)填滿於電極及金屬鋰之間以製作成電化學測定電池。在此情況下，金屬鋰變成對極及參照極，且評估作為作用極的實施例1的電極之負極特性。針對所製作成的電化學測定電池，係根據二電極式電化學測定，來測定反覆進行1至100週期之充放電時的放電容量。另外，在進行放電特性之測定時，使用北斗電工股份有限公司製的HSV-100型測定器，且將電位範圍設為0V至2.5V，並以電流密度 0.1mAcm^{-2} 進行恆定電流充電至0V之後以0V進行恆定電位充電直至電流密度變成 0.01mAcm^{-2} 以下為止。之後，以電流密度 0.1mAcm^{-2} 進行恆定電流放電至2.5V。針對該週期試驗的結果，第9圖係顯示放電容量相對於週期次數之推移的圖表。又，作為參考，將一般的石墨電極當作負極時的放電容量(360mAhg^{-1})顯示於第9圖中。

如第9圖所示，可明白：實施例1的電極，即便充放電週期到達100週期也會維持在高的放電容量。從此結果可明白：藉由應用本發明，可大幅地提高習知以來雖為高容量但難以達成長壽命的合金系負極之壽命。

其次，製作了使用實施例1的電極作為負極，且在該負極組合作為鋰離子二次電池之正極的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 電極的鋰離子二次電池。首先，將實施例1的電極切斷成 $28\text{mm}\times 68\text{mm}$ 之尺寸，而製作成負極。接著，以94質量%、3質量%、3質量%之比例，分別混合

作為正極活物質的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、作為導電劑的導電碳(乙炔黑(acetylene black))、作為黏結劑的聚氟化亞乙烯(Polyvinylidene Difluoride)，且將於此添加 N-甲基-2-吡咯烷酮(N-Methyl-2-pyrrolidone)溶劑並予以混合而成之物塗敷於作為集電體的鋁箔(厚度 $16\mu\text{m}$)之表面，並進行乾燥、加熱處理以製作成正極。所製作成的正極和負極係調整成電容量(30mAh)大致相同。

然後，在將此等的正負極電極，中介聚烯烴系微多孔性膜之間隔件而予以積層之後，捲繞成螺旋狀以製作發電元素，且將此收納於積層膜盒(laminated film case)之後，注入使電解液(1mol/L 之 LiPF_6 溶解的碳酸乙烯酯：碳酸二乙酯=3：7(v/v)混合液)，並藉由積層加工來密封以製作成鋰離子二次電池(50mm×90mm)。另外，積層加工，係使用業務用桌上型密封包裝機(夏普股份有限公司製，旭化成帕克斯股份有限公司販售，商品名 SQ-303)，且以接合部溫度約 180°C 、吸氣性能 66.7kPa、吸氣時間 10 秒來實施。

使用所製作成的鋰離子二次電池，在室溫(25°C)下，逐次進行充電及放電。第 10 圖係顯示此時所觀察到的充放電特性之圖表。另外，充電條件，係將電位範圍設為 2V 至 4.3V，並以電流密度 4mAcm^{-2} 進行恆定電流充電至 4.3V 之後以 4.3V 進行恆定電位充電直至電流密度變成 0.5mAcm^{-2} 以下為止。之後，以電流密度 4mAcm^{-2} 進行恆定電流放電至 2V。

如第 10 圖所示，可理解：所製作成的鋰離子二次電池具備充放電特性，且顯示本發明的電極對於二次電極之製作非常有用。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係顯示本發明的電極之第 1 實施形態的立體圖。

第 2 圖係顯示本發明的電極之第 1 實施形態的俯視圖。

第 3 圖係顯示本發明的電極之第 1 實施形態中的區域結構之放大立體圖。

第 4 圖 (A) 至 (D) 係說明製作具有各種俯視形狀的區域結構時之各區域結構的配置狀態圖。

第 5 圖係顯示本發明的電極之第 2 實施形態的俯視圖。

第 6 圖 (A) 至 (F) 係依次顯示本發明之第 1 實施形態的電極中的製作順序之一例的立體圖。

第 7 圖係顯示設置於撓性基板的實施例 1 及 2 暨比較例 1 之電極中的放電容量相對於週期次數之圖表。

第 8 圖係顯示設置於撓性基板的實施例 1 及 2 暨比較例 1 之電極中的容量維持率相對於週期次數之圖表。

第 9 圖係顯示實施例 1 之負極中的放電容量相對於週期次數之推移的圖表。

第 10 圖係顯示應用實施例 1 之負極的鋰離子二次電

池中的充放電特性之圖表。

【主要元件符號說明】

1：電極

2：區域結構(多孔質區域結構)

3：集電體

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100125655

※申請日：100 年 07 月 20 日

※IPC 分類：

H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

二次電池用多孔質電極

二、中文發明摘要：

本發明之課題在於提供一種充放電週期特性優異且可提高二次電池容量的電極。

其解決手段在於使用電極(1)，該電極(1)係在集電體(3)之表面，形成有相互地離間的複數個多孔質區域結構(2)之集合，而多孔質區域結構(2)，係以俯視觀察呈不具銳角的多角形形狀，且前述多角形形狀之最大徑為 $120\mu\text{m}$ 以下。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍

1.一種電極，其特徵為：

在集電體之表面，形成有相互地離間的複數個多孔質區域結構之集合，而

前述多孔質區域結構，係以俯視觀察呈不具銳角的多角形形狀，且前述多角形形狀之最大徑為 $120\mu\text{m}$ 以下。

2.如申請專利範圍第 1 項所述的電極，其中，前述區域結構之形狀係以俯視觀察呈長方形、正方形或正六角形。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項所述的電極，其中，前述區域結構，係以各區域結構之離間寬度成為固定的方式配置。

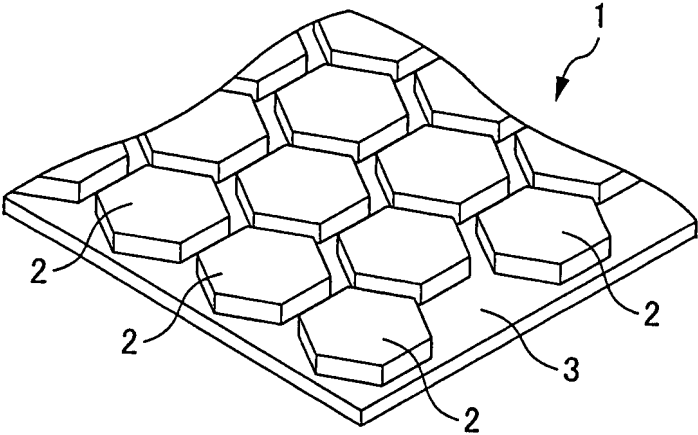
4.如申請專利範圍第 1 項所述的電極，其中，該電極係供二次電池用。

5.如申請專利範圍第 4 項所述的電極，其中，前述二次電池為鋰離子二次電池。

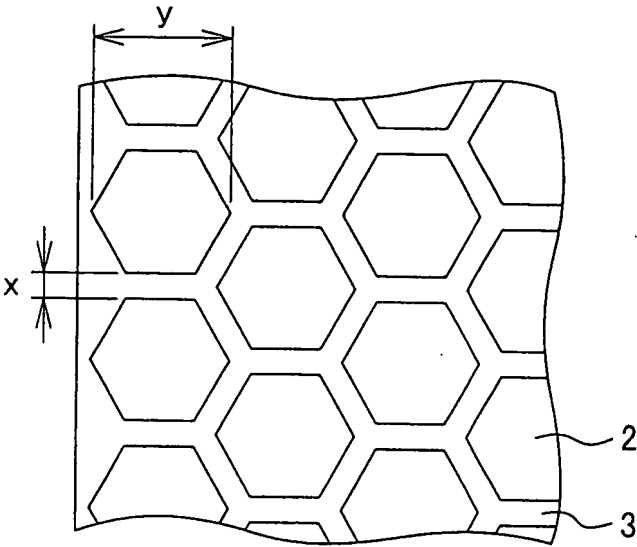
6.一種鋰離子二次電池，其特徵為：

使用申請專利範圍第 5 項所述的電極而成。

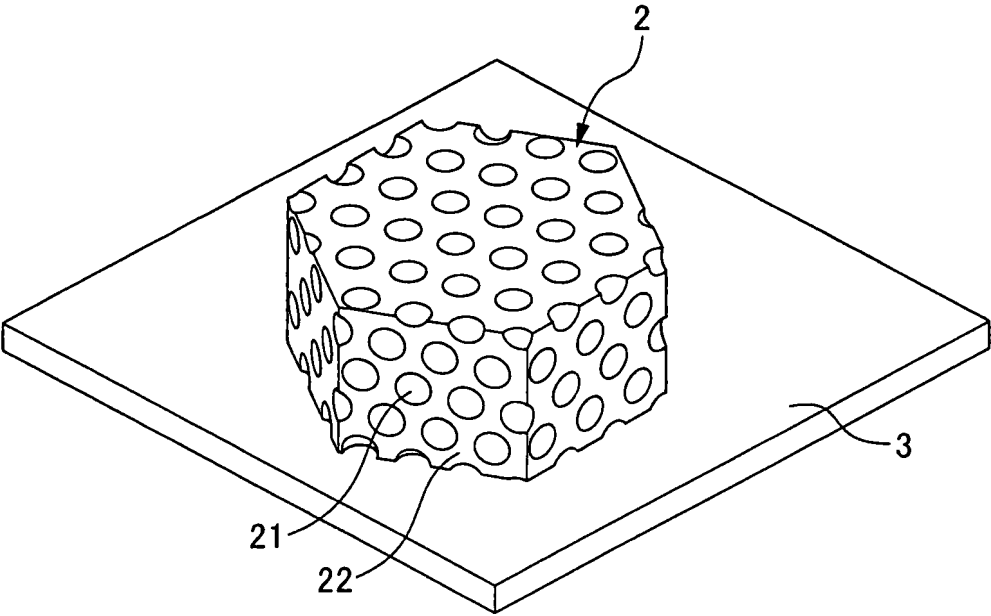
第1圖



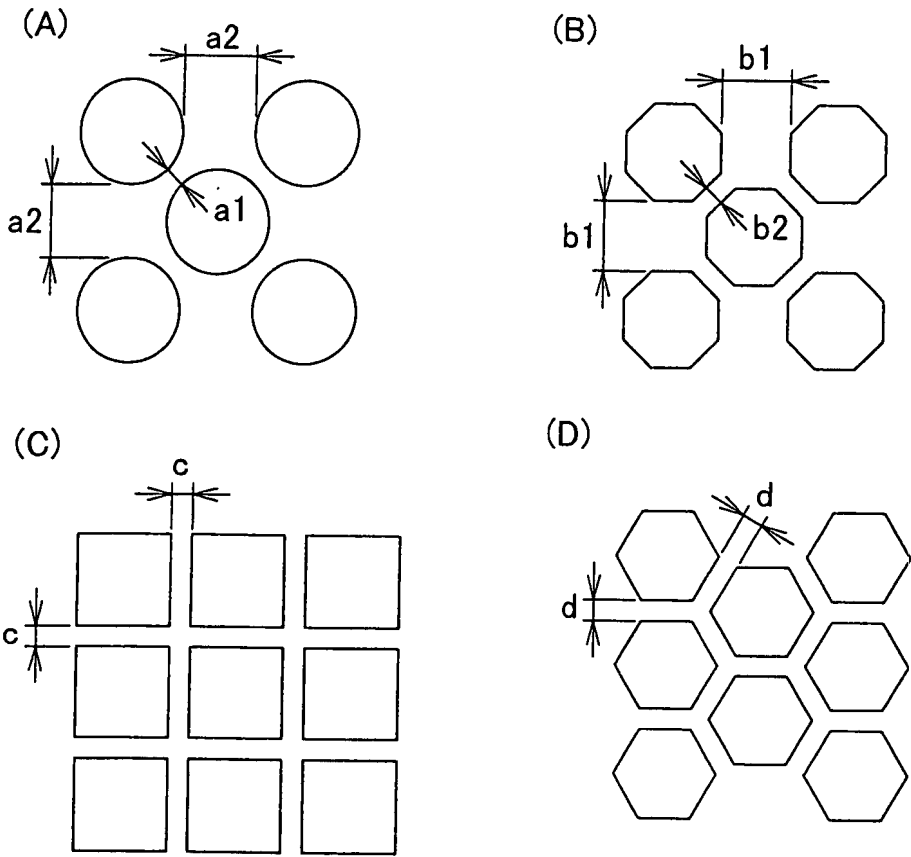
第2圖



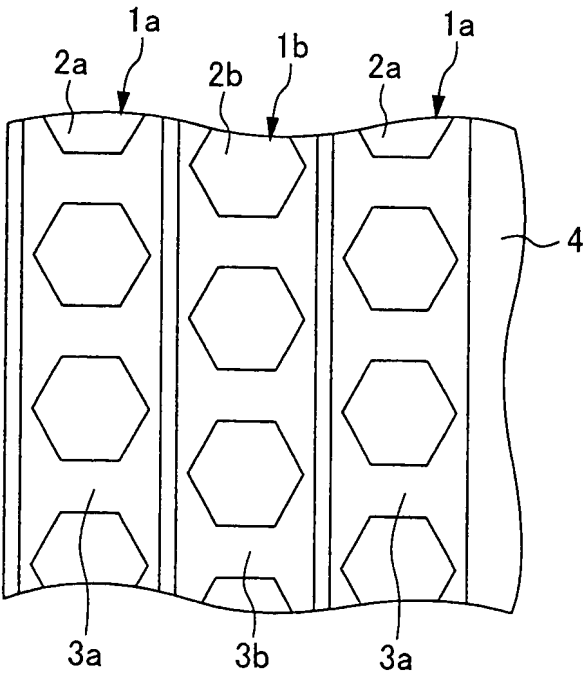
第3圖



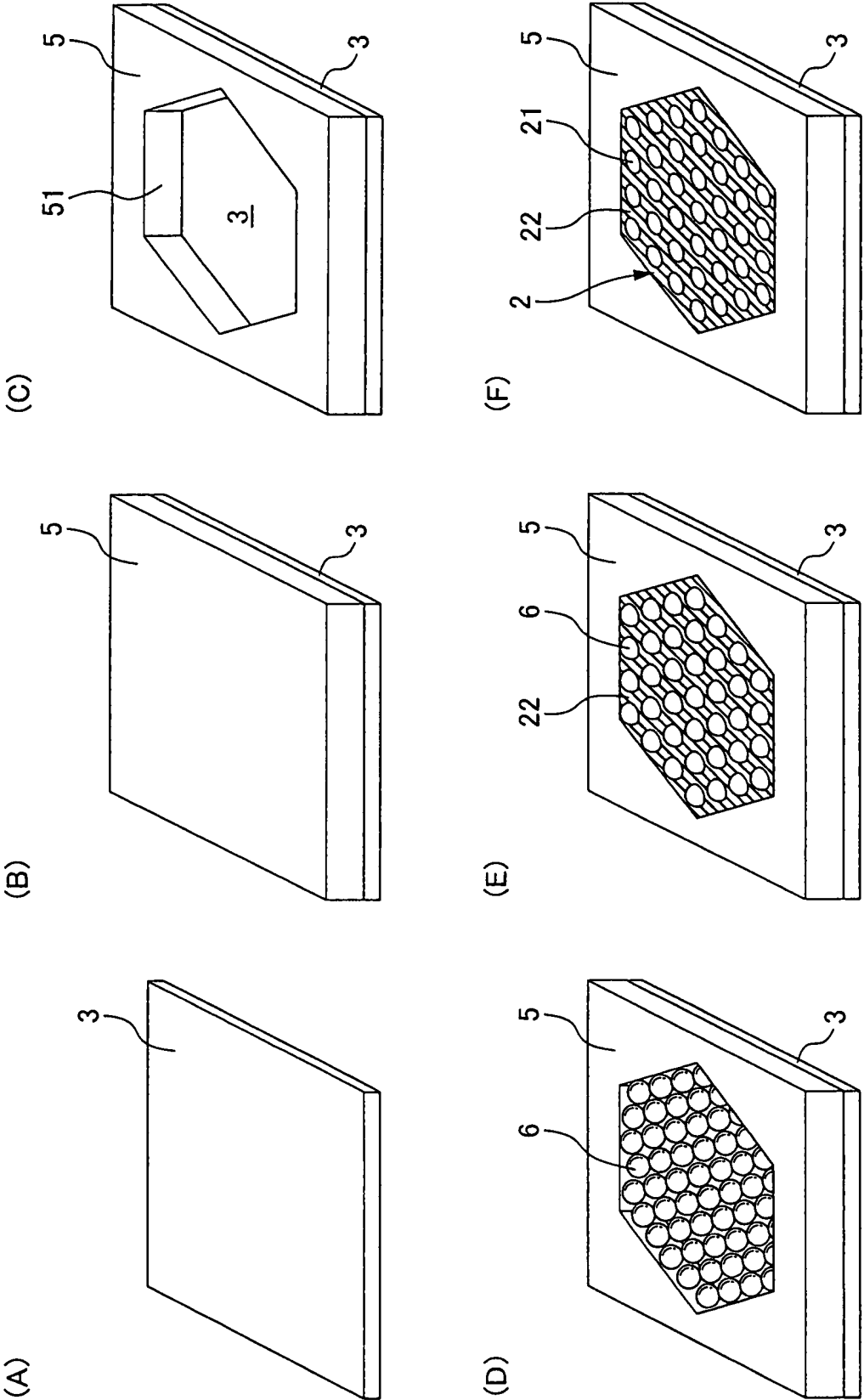
第4圖



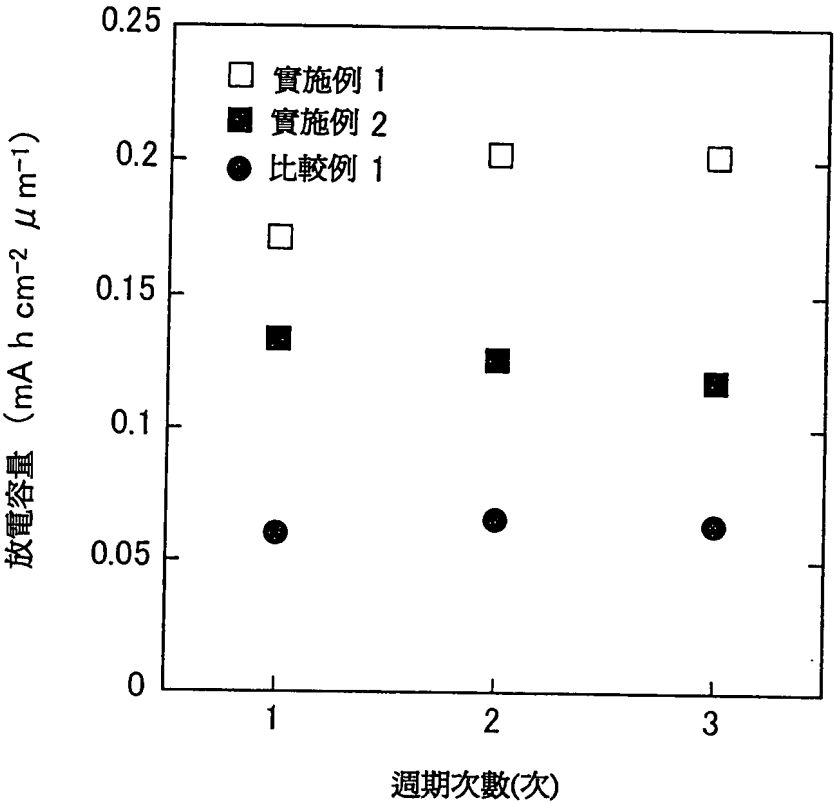
第5圖



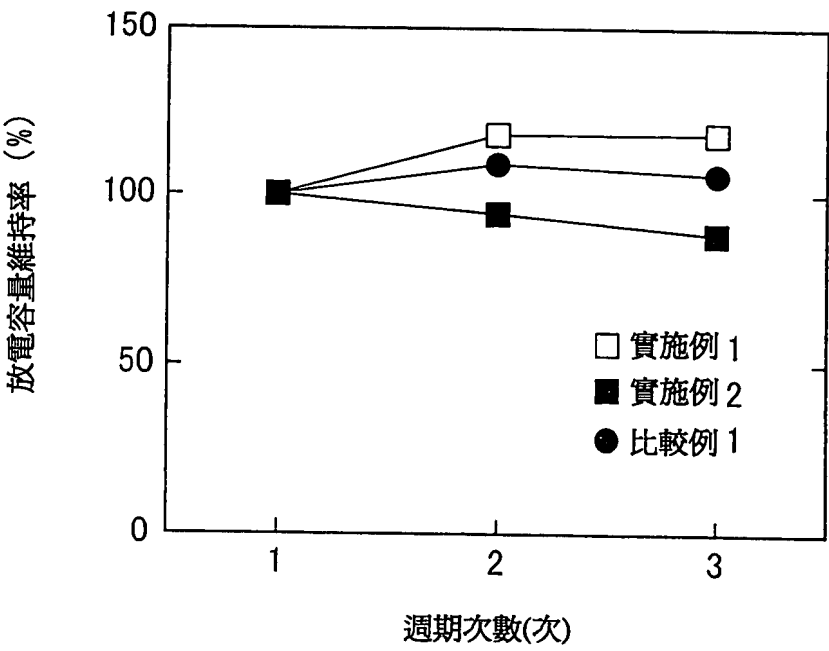
第6圖



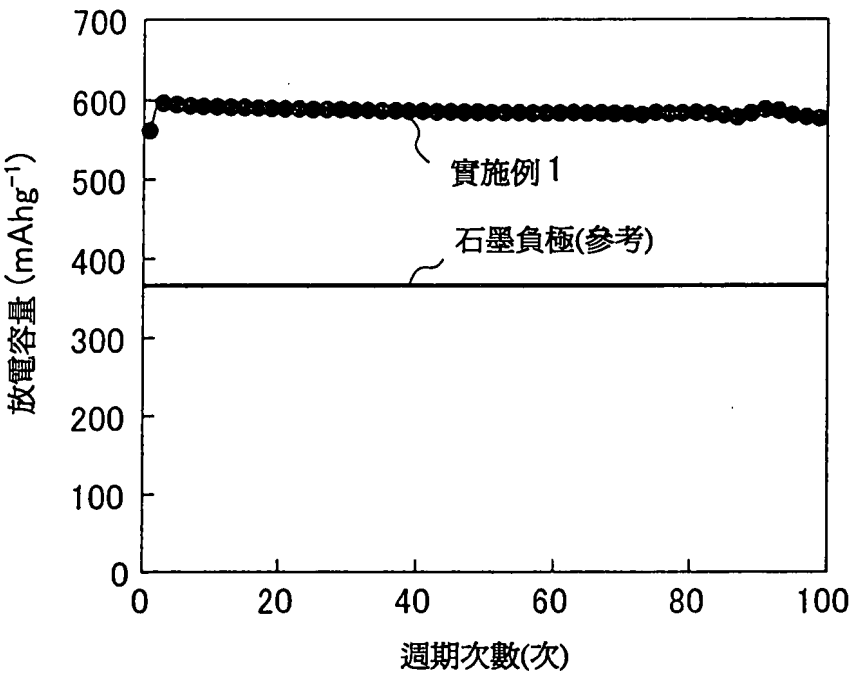
第7圖



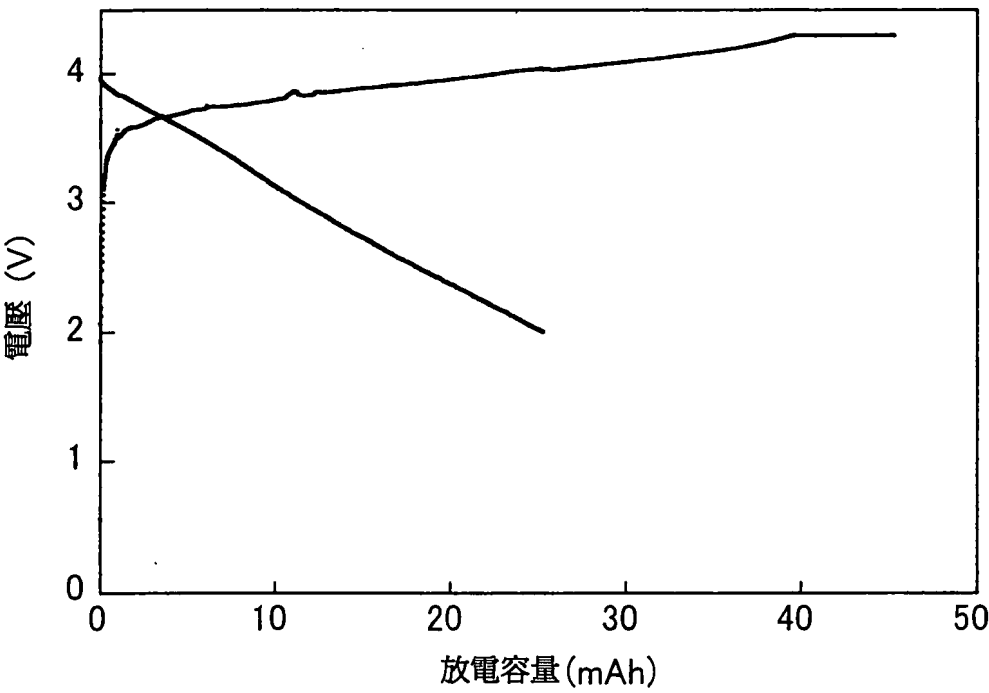
第8圖



第9圖



第10圖



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

1：電極

2：區域結構(多孔質區域結構)

3：集電體

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無