



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201112478 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：099123060

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 14 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/131 (2010.01)*

H01M4/75 (2006.01)

H01M4/13 (2010.01)

(30)優先權：2009/07/14 日本

JP2009-165568

(71)申請人：川崎重工業股份有限公司 (日本) KAWASAKI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA (JP)

日本

獨立行政法人產業技術總合研究所 (日本) NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (JP)

日本

(72)發明人：堤香津雄 TSUTSUMI, KAZUO (JP)；西村和也 NISHIMURA, KAZUYA (JP)；高崎智昭 TAKASAKI, TOMOAKI (JP)；名小路昌輝 NAKOJI, MASATERU (JP)；境哲男 SAKAI, TETSUO (JP)；姚金翰 YAO, JINHAN (CN)；齊藤誠 SAITO, MAKOTO (JP)；向井孝志 MUKAI, TAKASHI (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

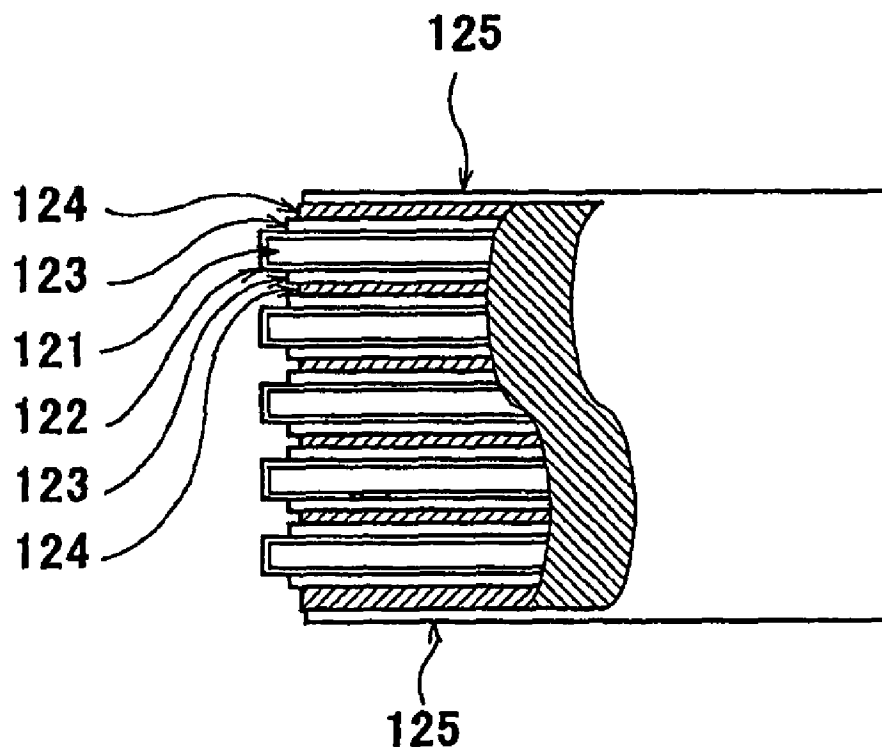
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：32 項 圖式數：16 共 70 頁

(54)名稱

具備纖維電極之蓄電元件及其製造方法

(57)摘要

本發明之目的在於，提供一種使用纖維正極及纖維負極且將鋰離子作為插入種之高效率之蓄電元件、及此種蓄電元件之製造方法。本發明之蓄電元件，具備：纖維正極，其於具有導電性之纖維表面形成有包含以化學式 1： $(\text{Li}_{1-x}\text{A}_x)_a\text{M}_b\text{X}_c\text{O}_d$ (化學式 1 中，A 係選自由 Na、K、Rb 及 Cs 所構成之群中之至少 1 種以上之鹼金屬；M 係選自由 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ru、Pd、Ag、Ta、W、Ce、Pr、Sm、Eu 及 Pb 所構成之群中之至少 1 種以上之過渡金屬；X 係選自由 B、Al、Si、P、S、Ga 及 Ge 所構成之群中之至少 1 種以上之典型元素；且 $0 < a \leq 6$ 、 $1 \leq b \leq 5$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 < d \leq 12$ 、 $0 \leq a/b \leq 4$ 、 $0 \leq x \leq 0.5$) 表示之過渡金屬氧化物的正極活性物質被膜；纖維負極，其於具有導電性之纖維表面形成有負極活性物質被膜；分隔件；以及電解質。



121：纖維

122：鍍敷被膜

123：正極活性物質被膜

124：分隔件被膜

125：負極活性物質被膜



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201112478 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：099123060

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 14 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/131 (2010.01)

H01M4/75 (2006.01)

H01M4/13 (2010.01)

(30)優先權：2009/07/14

日本

JP2009-165568

(71)申請人：川崎重工業股份有限公司 (日本) KAWASAKI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA
(JP)

日本

獨立行政法人產業技術總合研究所 (日本) NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED
INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (JP)

日本

(72)發明人：堤香津雄 TSUTSUMI, KAZUO (JP)；西村和也 NISHIMURA, KAZUYA (JP)；高
崎智昭 TAKASAKI, TOMOAKI (JP)；名小路昌輝 NAKOJI, MASATERU (JP)；境
哲男 SAKAI, TETSUO (JP)；姚金翰 YAO, JINHAN (CN)；齊藤誠 SAITO,
MAKOTO (JP)；向井孝志 MUKAI, TAKASHI (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：32 項 圖式數：16 共 70 頁

(54)名稱

具備纖維電極之蓄電元件及其製造方法

(57)摘要

本發明之目的在於，提供一種使用纖維正極及纖維負極且將鋰離子作為插入種之高效率之蓄電元件、及此種蓄電元件之製造方法。本發明之蓄電元件，具備：纖維正極，其於具有導電性之纖維表面形成有包含以化學式 1： $(\text{Li}_{1-x}\text{A}_x)_a\text{M}_b\text{X}_c\text{O}_d$ (化學式 1 中，A 係選自由 Na、K、Rb 及 Cs 所構成之群中之至少 1 種以上之鹼金屬；M 係選自由 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ru、Pd、Ag、Ta、W、Ce、Pr、Sm、Eu 及 Pb 所構成之群中之至少 1 種以上之過渡金屬；X 係選自由 B、Al、Si、P、S、Ga 及 Ge 所構成之群中之至少 1 種以上之典型元素；且 $0 < a \leq 6$ 、 $1 \leq b \leq 5$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 < d \leq 12$ 、 $0 \leq a/b \leq 4$ 、 $0 \leq x \leq 0.5$) 表示之過渡金屬氧化物的正極活性物質被膜；纖維負極，其於具有導電性之纖維表面形成有負極活性物質被膜；分隔件；以及電解質。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種具備纖維電極（纖維正極及纖維負極）之電池或電容器之類之蓄電元件、及其製造方法。本發明較佳為應用於鋰離子電池。

【先前技術】

泛用之鋰離子二次電池中，具備板狀之正極、分隔件、以及同樣為板狀之負極，並將於碳酸乙二酯（EC，）或碳酸二甲酯（DMC）之類之有機溶劑中溶解 LiPF_6 之類之鋰鹽而成者作為電解液而構成電池。作為集電體，正極通常使用於鋁箔上塗布鋰金屬氧化物而成者，負極通常使用於銅箔上塗布碳材料而成者。作為電解質，一般使用溶解有鋰鹽之有機溶劑。分隔件係使用厚度為 $30\sim 80\mu\text{m}$ 之聚丙烯製或聚乙烯製之微多孔膜。

將水溶液作為電解液之通用的二次電池具備板狀之正極、分隔件、以及板狀之負極。於鹼性二次電池之情形時，一般使用溶解有氫氧化鋰之氫氧化鉀或者氫氧化鉀之類之水溶液作為電解液，於鉛蓄電池之情形時，使用稀硫酸作為電解液。

一般之鎳氫電池或鎳鎘電池之類之鹼性二次電池中，作為高容量用，係使用 $0.65\sim 0.8\text{mm}$ 左右之厚度之電極，作為高輸出用，係使用 $0.3\sim 0.5\text{mm}$ 左右之厚度之電極。

作為該等鹼性二次電池之電極之製作方法，關於正

極，眾所周知係使基材中含浸正極活性物質之方法（燒結法）、於發泡式鎳基材中填充含活性物質之糊料之方法（糊料法）。關於負極，主要採用對穿孔金屬之類之二維結構之集電體塗布含活性物質之糊料並加壓之糊料法的製作方法。作為用於正極之集電體，可廣泛使用對穿孔金屬燒結羰基鎳而獲得之燒結體、或對發泡式樹脂鍍鎳後燒掉去除樹脂而獲得之作為多孔體的發泡式鎳。另外，亦公知藉由機械加工而形成有凹凸之多孔體，但並未達到實用程度。另一方面，鉛蓄電池之電極之製作方法中，糊料式為主流，與鹼性二次電池相比，使用厚度較大之電極。

鹼性二次電池中，主要使用厚度為 $80 \sim 200 \mu\text{m}$ 左右之聚醯胺製不織布或經親水處理之聚烯烴系不織布作為分隔件。鉛蓄電池中，使用紙、多孔性聚烯烴板或玻璃纖維布之類之多孔體作為分隔件，但一般而言，必需預先含有大量直接參與充放電反應之硫酸，因此使用與鹼性二次電池相比更厚之多孔體。

泛用之電雙層電容器具備由表面積較大之活性碳所構成之板狀之正極及負極。作為電解液，可使用水系電解液及非水系電解液兩者。水系電解液係使用 30 重量%左右之硫酸或氫氧化鉀水溶液。水系電解液之離子電導性高於非水系電解液，對於快速充放電有利，但動作電壓受到水之分解電位限制，因此低至 1.2V。另一方面，非水系電解液係使用於碳酸丙二酯之類之有機溶劑中溶解有四氟化硼或具有乙基之鹽（例如，四乙基銨或四乙基鎘）之電解液。

非水系電解液之穩定電位範圍比水系電解液更廣，可適用於 2~4V 之高電壓作動之電容器。

一般之電池使用固體之活性物質作為正極及負極，但亦有使用氣體狀之氧作為正極活性物質的電池。此種電池稱為空氣電池。已實際應用有於負極使用鋅之鈕扣型空氣-鋅電池，但其係一次電池。另一方面，對於鋰系電池之類之具有較大能量密度之空氣二次電池之開發亦正盛行。於空氣二次電池中，設置有順利進行氣體供給，並且具有防止電解液之漏液及揮發之功能的空氣極。空氣極係使用於碳材料中混合有聚四氟乙烯（PTFE）而成者。藉由通過空氣極之氧與電解質反應而進行放電，此時固相（空氣極材料）-液相（電解液）-氣相（氧）彼此接觸之三相界面適當存在，藉此順利地進行反應。

作為放電後無法再充電之一次電池，已知有普及到鐘錶、手電筒之類之小型行動裝置用之乾電池。其中，通常為於正極及負極分別使用二氧化錳及鋅，且使用氯化鋅水溶液作為電解液之錳乾電池；使用添加有氯化鋅之氫氧化鉀水溶液作為電解液之鹼錳電池。鹼錳電池具有比錳電池高之能量密度，但自身放電較大。該等一次電池並不面向內部電阻較高、消耗較大電力之用途。作為其他一次電池，已知有氧化銀電池、汞電池、空氣鋅電池或鋰電池。

作為與上述具備習知之正極、分隔件及負極之電極群的構思完全不同之電池結構，本發明人等提出了一種使用具有電子電導性之纖維體作為集電體的電池（專利文獻

1)。專利文獻 1 中揭示之電池尤其以高輸出為目的。

於專利文獻 2 中，揭示有如下之繩索狀構成：將在各個電極外周部形成電極活性物質而成之長條狀負極材料或正極材料中之任一種電極材料作為芯材，於其外周部隔著高分子固體電解質而同軸地設置另一種電極材料，利用包裝材料將其等封裝。專利文獻 2 中揭示之構成基本上與泛用之勒克朗社 (Leclanche) 式乾電池相同。即，乾電池中，於中央配置正極材料，於周邊部配置負極材料，並於其間配置電解質，作為整體而形成圓筒型。相對於此，於專利文獻 2 中，提出有使電解質為固體電解質，使整體具有可撓性而成為繩索狀。

於專利文獻 2 中並未揭示具體之電極厚度，但係以正極及負極各 1 片形成繩索狀電池，因此專利文獻 2 之電池構成無法達成高輸出。

於專利文獻 3 中揭示有使用具有電子電導性之纖維體而構成之電池。專利文獻 3 提出有如下之電氣裝置之處理方法：將第一纖維電極之群以彼此平行之方式配置於第一層，將第二纖維電極之群以彼此平行之方式配置於第二層，使第二層鄰接於第一層之近旁而形成電極間之電性連接，藉此不會產生蓄電池或電容器之短路之問題；且其目的還在於增加電池單位體積之充電容量。

於專利文獻 4 中，揭示有一種透氣式開纖裝置，其可藉由將作為加工對象之集合纖維準確且高效率地擴展開纖而製造高品質之開纖製品。專利文獻 4 之開纖裝置之目的

在於，以纖維束不產生纏結及斷裂之方式，將集合纖維均勻地開纖。

專利文獻 5 揭示有一種均勻且連續地對碳纖維束之單纖維逐條進行電鍍之方法。

專利文獻 6 揭示有一種一面維持金屬氧化物之特性，一面維持作為碳纖維之機械特性的高強度及高彈性模數之金屬氧化物包覆碳纖維之製作方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本特開 2003-317794 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2001-110445 號公報

[專利文獻 3]日本特開平 8-227726 號公報

[專利文獻 4]日本特開 2002-53266 號公報

[專利文獻 5]日本特開昭 60-231864 號公報

[專利文獻 6]日本特開 2002-180372 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

一般而言，物質藉由成為粉體，表面積會變得非常大，化學反應性會提高。但是，於使用電池用活性物質作為電極之情形時，非常不易使端子與粉體之活性物質粒子逐一連接而集電。因此，通常將粉體與導電助劑及結著劑一併混合而形成漿料狀，並塗布於金屬箔，或含浸於多孔性金屬，或乾燥及按壓成型，藉此使活性物質與集電體密著而

集電。如此而製作之電極為較厚之平板狀，無法有效利用粉體表面積之大小，離子或電子於活性物質內移動之擴散速度受到限速，因此難以實現高輸出化。

於習知之板狀電極之情形時，藉由使電極變薄而實現高輸出化，但若過薄，則方型之電槽中必需疊合較多之電極，於圓筒型電槽之情形時必需捲繞更長之電極。因此，高輸出電極之厚度之下限成為 $300\ \mu\text{m}$ 左右。而且，就板狀電極而言，離子或電子移動之擴散速度受到限速，因此高輸出化存在極限。電容器之情形與原來之電池相比為高輸出，但容量較小。

因此，如專利文獻 1 中所揭示般，作為離子或電子之移動通路，使用將具有電子電導性之纖維狀物質作為集電體並於其表面附有較薄之電池活性物質層的纖維電極，藉此，可使粉體之粒子逐個接近集電狀態，可製作與習知相比表面積更大之電極。

纖維電極係藉由在較細之纖維（纖維狀物質）之周圍塗布較薄且均勻之活性物質層而形成。一條纖維電極之直徑較大亦僅為 $100\ \mu\text{m}$ 左右，可形成與習知之板狀電極相比而相當薄之電極，因此可飛躍性提高電池之充電及放電速度。於將直徑為 μm 程度之纖維電極平行鋪設而構成片狀電極之情形時，與在箔或發泡基材上形成活性物質相比，可實現更高密度化，因此可增大電池或電容器之單位體積之容量。

但是，若考慮到纖維電極之量產，則由於由直徑為數

μm 程度之纖維來逐條製作電極時效率差，故而還取決於所欲製作之電池之大小及用途，為有效率地製作纖維電池而必需將數百～數萬條纖維同時電極化。進而，為使用纖維電極來組裝高輸出之電池，而必需以較薄之分隔件夾持纖維電極彼此，並保持在儘量短之距離。

本發明係有鑒於上述習知技術中所存在之問題而完成者，其目的在於提供一種使用纖維正極及纖維負極且將鋰離子作為插入種之高效率之蓄電元件。本發明之目的亦在於提供此種蓄電元件之製造方法。

[解決問題之手段]

本發明人等發現，藉由將於具有導電性之纖維表面形成有特定正極活性物質被膜之纖維正極、與由具有導電性之纖維所構成之纖維負極加以組合，電池性能飛躍性提高，而且纖維電極之製造亦變得容易，從而完成本發明。

具體而言，本發明係關於一種蓄電元件，具備：

纖維正極，其於具有導電性之纖維表面形成有包含以化學式 1： $(\text{Li}_{1-x}\text{A}_x)_a\text{M}_b\text{X}_c\text{O}_d$ 表示之過渡金屬氧化物的正極活性物質被膜；

纖維負極，其係由具有導電性且包含負極活性物質之纖維所構成；

分隔件；以及

電解質；

此處，化學式 1 中，A 係選自由 Na、K、Rb、Cs 所構成之群中之至少 1 種以上之鹼金屬，

M 係選自由 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ru、Pd、Ag、Ta、W、Ce、Pr、Sm、Eu 及 Pb 所構成之群中之至少 1 種以上之過渡金屬，

X 係選自由 B、Al、Si、P、S、Ga 及 Ge 所構成之群中之至少 1 種以上之典型元素，且

$0 < a \leq 6$ 、 $1 \leq b \leq 5$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 < d \leq 12$ 、 $0 \leq a/b \leq 4$ 、 $0 \leq x \leq 0.5$ 。

以化學式 1 表示之化合物亦可具有由 Sc、Zn、Y、Zr、La、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、In 或 Bi 之類之元素來部分地取代化學式 1 之 M 之部分而成之結構。於化學式 1 中，亦可存在少量之氧空位。於化學式 1 中，氧位之一部分亦可由以氟 (F) 為首之鹵素元素或硫 (S) 所取代。

較佳為，於上述纖維正極及/或上述纖維負極表面形成有分隔件被膜。

較佳為，於上述纖維負極表面形成有固體電解質膜。

較佳為，上述纖維正極及上述纖維負極係在端部於水平方向錯開之狀態下交替積層，且於垂直方向經壓縮成型。

較佳為，上述纖維正極於上述纖維與上述正極活性物質之被膜之間具有鍍 Al 被膜。

較佳為，上述纖維負極於上述纖維與上述負極活性物質之被膜之間具有鍍 Cu 被膜或鍍 Ni 被膜。

較佳為，於經壓縮成型之上述纖維正極及上述纖維負極之端部分別具備正極端子及負極端子。

較佳為，上述纖維正極及上述纖維負極係藉由黏著劑而固定。

蓄電元件亦可為單元電池。

亦可將複數個單元電池、

絕緣性之框型構件、以及

具有導電性之框架構件加以組合，而構成高容量電池。

亦可藉由積層複數個單元電池，而構成電池模組或電池堆。

亦可積層複數個高容量之電池，而構成電池模組或電池堆。

進而，本發明係關於一種蓄電元件之製造方法，具有：

步驟（A），藉由在具有導電性之纖維表面形成包含以化學式 1： $(\text{Li}_{1-x}\text{A}_x)_a\text{M}_b\text{X}_c\text{O}_d$ 表示之過渡金屬氧化物的正極活性物質被膜，而獲得纖維正極；

步驟（B），由具有導電性之纖維獲得纖維負極；以及

步驟（C），由上述纖維正極、上述纖維負極、分隔件及電解質而組裝蓄電元件；

此處，化學式 1 中，A 係選自由 Na、K、Rb、Cs 所構成之群中之至少 1 種以上之鹼金屬，

M 係選自由 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ru、Pd、Ag、Ta、W、Ce、Pr、Sm、Eu 及 Pb 所構成之群中之至少 1 種以上之過渡金屬，

X 係選自由 B、Al、Si、P、S、Ga 及 Ge 所構成之群中之至少 1 種以上之典型元素，且

$0 < a \leq 6$ 、 $1 \leq b \leq 5$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 < d \leq 12$ 、 $0 \leq a/b \leq 4$ 、 $0 \leq x \leq 0.5$ 。

較佳為，上述步驟（C）包含步驟（D1），其於上述纖維正極及/或上述纖維負極表面形成分隔件被膜。

亦較佳為，上述步驟（C）包含步驟（D2），其於上述纖維負極表面形成固體電解質膜。

較佳為，上述步驟（C）於上述步驟（D1）或上述步驟（D2）之後進一步包含步驟（E），其將上述纖維正極及上述纖維負極在端部於水平方向錯開之狀態下交替積層，且於垂直方向壓縮成型。

較佳為，於上述步驟（A）之前進一步包含步驟（A0），其對上述具有導電性之纖維表面進行鍍 Al。

較佳為，於上述步驟（B）之前進一步包含步驟（B0），其對上述具有導電性之纖維表面進行鍍 Cu 或鍍 Ni，並於鍍敷被膜上形成負極活性物質被膜。

較佳為，上述步驟（C）於上述步驟（E）之後包含步驟（F），其於經壓縮成型之上述纖維正極及上述纖維負極之端部分別設置正極端子及負極端子。

較佳為，於上述步驟（E）中，藉由黏著劑而固定上述纖維正極及上述纖維負極。

較佳為，於上述步驟（A）之前進一步包含將纖維束開纖之步驟（P1），

於上述步驟（B）之前進一步包含將纖維束開纖之步驟（P2）。

[發明效果]

本發明之蓄電元件可增大分隔件表面積，並且使纖維正極與纖維負極之距離非常短，因此，可明顯降低充放電時之內部電阻。藉由在纖維正極及/或纖維負極之各單纖維上形成分隔件被膜，則分隔件表面積大幅增大。其結果，充電速度與放電速度大幅提高，可實現超快速充電及大電流放電。進而，若於纖維負極之表面形成固體電解質膜，則與使用液體作為電解質之蓄電元件不同，不會有電解液之洩漏。

根據本發明之蓄電元件之製造方法，可有效利用纖維電極本來所具有之特長，而且可由多條纖維同時有效率地製造多個纖維正極及纖維負極，因此將具備該等纖維電極之鋰離子作為插入種之蓄電元件之量產變得容易。

【實施方式】

以下，一面參照適當之圖式，一面說明用以實施本發明之形態。本發明並不限定於以下之記載。

本發明之蓄電元件之製造方法，具有：

步驟（A），藉由在具有導電性之纖維表面形成包含以化學式 1： $(\text{Li}_{1-x}\text{A}_x)_a\text{M}_b\text{X}_c\text{O}_d$ 表示之過渡金屬氧化物的正極活性物質被膜而獲得纖維正極；

步驟（B），由具有導電性且包含負極活性物質之纖維獲得纖維負極；以及

步驟（C），由上述纖維正極、上述纖維負極、分隔件

及電解質而組裝蓄電元件；

此處，化學式 1 中，A 係選自由 Na、K、Rb、Cs 所構成之群中之至少 1 種以上之鹼金屬，

M 係選自由 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ru、Pd、Ag、Ta、W、Ce、Pr、Sm、Eu 及 Pb 所構成之群中之至少 1 種以上之過渡金屬，

X 係選自由 B、Al、Si、P、S、Ga 及 Ge 所構成之群中之至少 1 種以上之典型元素，且

$0 < a \leq 6$ 、 $1 \leq b \leq 5$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 < d \leq 12$ 、 $0 \leq a/b \leq 4$ 、 $0 \leq x \leq 0.5$ 。

本發明之蓄電元件係使用纖維正極及纖維負極作為電極。藉由使集電體為較細之具有導電性之纖維，而並非為板狀或箔狀，可製作循環壽命特性及高輸出特性大幅提高之電極。

< 纖維之開纖 >

較佳為，於步驟（A）及（B）之前設置將纖維束開纖之步驟。藉由將纖維束開纖並加工為較薄之片狀，而於每一條纖維間設置間隙，藉此易於在每一條纖維上形成較薄且均勻之活性物質被膜。作為將纖維束開纖之方法，可利用對纖維束噴附空氣之氣流方式、或使用真空泵來抽吸纖維束周邊之空氣的方式。

< 纖維電極 >

步驟（A）中，使包含以化學式 1 表示之過渡金屬氧化物的正極活性物質被膜形成於具有導電性之纖維表面。作

為符合化學式 1 之過渡金屬化合物，例如存在： LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiFePO_4 或 LiV_2O_5 。

另一方面，步驟 (B) 中，由具有導電性之纖維獲得纖維負極。於纖維之材質本身為鋰離子電極用之負極活性物質之情形時，將纖維本身用作纖維負極。另一方面，於纖維之材質本身並非為鋰離子電極用之負極活性物質之情形時，使可用作鋰離子電極用之負極活性物質的物質作為負極活性物質被膜而形成於纖維表面，從而用作纖維負極。即，於本發明中，「由具有導電性且包含負極活性物質之纖維所構成之纖維負極」包含材質本身為負極活性物質之纖維負極、與在具有導電性之纖維表面形成有負極活性物質被膜之纖維負極兩者。

作為負極活性物質，例如存在：碳材料[活性碳、石墨、Power Black (商品名，大阪瓦斯公司製)、科琴黑 (Ketjen black) 或乙炔黑之類之粉體]、金屬 Li、矽、一氧化矽、Sn 或 Sn 合金。於使用碳纖維作為負極之纖維之情形時，由於碳纖維本身為負極活性物質，故而無需如上所述，另外於碳纖維表面形成負極活性物質，但亦可形成負極活性物質。

作為具有導電性之纖維，除碳纖維、鎳線、鋼線、經金屬包覆之聚烯烴以外，亦可使用將棉線、絲線或聚酯樹脂製線之類之耐氧化性或耐鹼性並不良好之纖維狀材料，以耐電解液性及耐氧化性優異之聚烯烴系樹脂包覆，進而以金屬包覆而成之材料。藉由電解法或加熱處理使經金屬包覆之纖維氧化，由此內側之碳或聚烯烴被氧化而分解，

因此可獲得較細之中空纖維狀且多孔之金屬纖維，但亦可使用上述材料。

作為具有導電性之纖維，亦可使用金屬線。於將苛性鹼水溶液用於電解液之電池之情形時，可使用鎳線或鋼線。於鋰離子電池之情形時，可於正極之纖維使用鋁線，於負極之纖維使用銅線或鎳線。

用於本發明之導電性纖維之直徑並無特別限定，但於用作集電體時，係以泛用之鎳正極集電體之厚度為基準。具體而言，燒結式或發泡式鎳正極之厚度為 $300\ \mu\text{m}$ 以上，於本發明中，較佳使用與其相比厚度相當薄者。就此種觀點而言，構成導電性纖維之單纖維之直徑較佳為 $0.1\sim 100\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $2\sim 50\ \mu\text{m}$ 。

於單纖維之直徑未達 $0.1\ \mu\text{m}$ 之情形時，單纖維之機械強度不充分，有由於利用壓接端子捆束時之緊固、或所析出之活性物質之重量，而切割單纖維之虞。於單纖維之直徑未達 $0.1\ \mu\text{m}$ 之情形時，導電性下降，亦有難以使活性物質均勻析出之虞。另一方面，於單纖維之直徑超過 $100\ \mu\text{m}$ 之情形時，析出於單纖維上之活性物質易於產生應變，有充放電之循環壽命亦下降之虞。

可藉由使用電解析出法、金屬醇鹽之水解處理或電鍍法，於各個纖維集電體上，圓環狀地形成較薄且均勻之氧化物、氫氧化物或金屬之被膜。繼而，對其進行水熱處理，藉此獲得經 Li 化之金屬氧化物皮膜。

作為電解析出法，例如於以硝酸鹽為首之金屬鹽之水

溶液中進行陰極極化之情形時，於纖維集電體上形成圓環狀之金屬氫氧化物被膜。Ni、Cu、Co、Mn、Fe、V、W、Mo、Re、稀土、Mg、Al、Ca、Zn 或 Li 之氫氧化物或氧化物可藉由上述方法而析出於纖維表面。其中，使 Ni、Fe 或 Zn 之氫氧化物析出之纖維可藉由安裝端子，而直接用作將鹼性水溶液作為電解液的電池用之纖維正極或纖維負極。可藉由獲得 MnO_2 ，而獲得錳一次電池或鹼錳電池用之纖維正極。

亦有使用金屬醇鹽來形成較薄之氧化物或氫氧化物之被膜的方法。其中，所謂金屬醇鹽，係指以金屬原子取代醇分子之羥基之氫而成的化合物，可以通式： M(OR)_n （M：金屬，R：烷基，n：金屬元素之氧化數）表示。鹼金屬、鹼土金屬、過渡金屬、稀土元素、屬於第 13～16 族之多種元素可形成醇鹽。藉由使該等金屬醇鹽與水反應而水解，可於纖維表面形成金屬氧化物層。於以電解析出難以獲得氧化物或氫氧化物之情形時，可應用該方法。

以電鍍而獲得之金屬中，除上述 Cu、Ni、Al 以外，可列舉：Cr、Fe、Co、Ag、Au、Zn、Cd、Sn 或 Pb。亦可藉由在氧中對所得之金屬被膜進行熱處理等使其氧化，而於纖維上形成氧化物皮膜。

經鍍 Sn 之纖維及經 Sn 與 Cu、Ag、Ni、Au、Co 或 Zn 之類之其他元素之合金鍍敷的纖維中，合金層可嵌脫 Li，因此可用作鋰離子電池用纖維負極之活性物質。進而，在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 左右之微氧環境下（氧濃度為 0.05～5 容量%之

情性氣體環境、或 $0.01 \sim 30\text{Pa}$ 之真空狀態) 對該等已實施鍍敷之纖維電極進行熱處理，藉此而形成合金被膜(合金層)之一部分經取代為氧化物的合金-氧化物複合被膜。此種複合被膜具有某種程度地緩和 Sn 之伴隨鋰儲存及釋放之體積膨脹的作用，因此在提高纖維負極之循環耐久性方面有效。

Fe、Zn 或 Cd 可用於將鹼性水溶液用作電解液之一次電池或二次電池之纖維負極。在氧化環境下對經鍍 Ag 之纖維進行加熱處理，藉此可獲得氧化銀一次電池用纖維正極。經鍍 Pb 之纖維直接成為鉛蓄電池用纖維負極，可藉由氧化處理而獲得鉛蓄電池用纖維正極。

形成有藉由上述電解析出、電鍍後之熱處理或塗布醇鹽後之水解處理等而獲得之氧化物或氫氧化物被膜的纖維在氧化劑或還原劑之存在下，於包含 Li 離子之溶液中，在 $100 \sim 250^\circ\text{C}$ 之密閉之系統內進行熱處理，藉此可形成以化學式 1 表示之過渡金屬氧化物被膜。藉由在其上安裝端子，可獲得鋰離子電池用之纖維正極。

於難以利用電鍍或電解析出法於纖維上形成活性物質被膜之情形時，可利用使用金屬醇鹽來形成較薄之氧化物或氫氧化物之被膜的方法。所謂金屬醇鹽，係指以金屬原子取代醇分子之羥基之氫而成的化合物，可以通式： $\text{M}(\text{OR})_n$ (M：金屬，R：烷基，n：金屬元素之氧化數)表示。鹼金屬、鹼土金屬、過渡金屬、稀土元素、屬於第 13~16 族之多種元素可形成醇鹽。藉由使該等金屬醇鹽與水反應而水

解，可於纖維表面形成金屬氧化物層。

根據金屬氧化物之種類，若絕緣性及離子滲透性優異，則上述方法亦可用作形成分隔件之方法。例如，於纖維上電解析出氫氧化鎳後，形成氧化鋯之薄膜，藉此可將氧化鋯薄膜作為分隔件。

於電解析出浴、電鍍浴或無電解鍍敷浴中，若預先使難溶性之微粒子分散而進行電解析出或鍍敷，則微粒子亦與氧化物、氫氧化物或金屬一併共析，亦可獲得於作為母體之氧化物、氫氧化物或金屬中分散有微粒子之狀態之複合鍍敷層。此種方法稱為共析鍍敷法或分散鍍敷法。例如，於使導電性不太良好之氧化物活性物質析出時，藉由使作為導電助劑之金屬或碳之粉末分散而共析，可獲得於活性物質中分散有導電助劑之纖維電極。為提高活性物質之密著強度，亦可分散 PTFE 之類之黏合劑。PVA（聚乙烯醇）或 CMC（羧甲基纖維素）之類之水溶性聚合物可用作使疏水性之碳粉末分散於水中之界面活性劑，而其自身與活性物質或碳一併析出，因此亦可期待其作為黏合劑之作用。進而，可使難以直接鍍敷之電池用之儲氫合金（例如， AB_5 合金：Mm-Ni-Al-Co-Mn）亦與 Ni 或 Cu 一併共析。

活性物質之析出量，藉由電解析出法而形成之活性物質被膜之厚度較佳為 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ 之範圍，更佳為 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 之範圍。於將重點置於高輸出化之情形時，較佳為將活性物質被膜較薄地形成為 $5 \mu\text{m}$ 以下，於將重點置於高容量化之情形時，亦可更厚。若活性物質被膜之厚度低於 $0.5 \mu\text{m}$ ，

則單位體積之電池容量過於減小，因此，為確保容量而必需增大電池容器之尺寸，故而欠佳。反之，若活性物質被膜之厚度超過 $30\ \mu\text{m}$ ，則活性物質被膜與相鄰之纖維之活性物質被膜黏連，會不均勻且較厚地堆積，其結果導致產生集電性不充分之活性物質被膜之塊。於活性物質被膜為氧化物且導電性不太高之情形時，會產生引起活性物質之利用率下降之問題。

< 纖維之鍍敷處理 >

於使用纖維作為鋰離子電池用集電體之情形時，對纖維進行鍍敷而將表面以金屬包覆，藉此集電體之導電性提高，快速充放電及循環壽命之類之電池特性亦可提高。為對纖維表面賦予導電性，或使纖維表面之導電性提高，亦可對開纖之纖維進行鍍敷而形成金屬被膜。所鍍敷之金屬必需係於鋰離子電池之動作電壓之範圍中化學性穩定之金屬。就上述觀點而言，作為鋰離子電池之正極集電體，較佳對纖維進行鍍 Al。

另一方面，作為鋰離子電池之負極集電體，較佳為對纖維進行鍍 Cu 或鍍 Ni，尤佳為鍍 Cu。於纖維負極使用碳纖維之情形時，可在實施鍍 Cu 後包覆負極活性物質被膜，亦可將碳纖維本身用作負極。於使用纖維狀物質作為以苛性鹼水溶液為電解液之電池之集電體之情形時，較佳對負極之纖維進行鍍 Ni。

由於 Al 對氧之親和力大，且 Al 之氧化還原電位低於氫，故而難以利用水溶液系之鍍敷浴進行 Al 之電解鍍敷。

因此，較佳為利用非水溶液或熔鹽之鍍敷浴來進行。例如，可利用以 $\text{AlCl}_3\text{-LiAlH}_4$ 為主成分，且將乙醚用作溶劑之稱為氫化物型之鍍敷浴。亦可利用於氯化鋁中添加四氫化鋰鋁，並將四氫呋喃、苯或甲苯作為溶劑之鍍敷浴。進而，亦可利用使用氯化鋁-1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯化物 ($\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$) 系室溫熔鹽、氯化鋁-1-丁基吡啶鎓氯化物 ($\text{AlCl}_3\text{-BPC}$) 系室溫熔鹽、由氯化鋁與以通式 $[(\text{R}^1)_3\text{N}+\text{R}^2]\text{X}^-$ (其中， R^1 為碳數 1~12 之烷基， R^2 為碳數 1~12 之烷基，X 為鹵素原子) 表示之四級銨鹽所構成之室溫熔鹽的鍍敷浴。

Cu 之電解鍍敷，係於硫酸銅水溶液中添加有硫酸成為基質。為獲得均勻之鍍敷被膜，而於電解液中添加界面活性劑、不飽和有機化合物、染料或氯離子。為提高鍍敷被膜之均勻性，亦有效為增加硫酸濃度。除此以外，還已知氯化銅浴或焦磷酸銅浴。

電解鍍 Ni 時可利用眾所周知之以硫酸鎳為基質之瓦特浴 (Watts bath)，可獲得均勻性良好之鍍敷被膜。另外，亦可使用以氯化鎳為基質之伍德打底鍍浴 (Wood's strike bath) 或胺基磺酸浴。

作為鍍敷法，除電解法以外亦可利用無電解法。無電解法係藉由化學還原作用而使金屬析出之方法，無需通電，因此，即便為導電性不充分、或具有錯綜複雜之形狀的絕緣性纖維，亦可形成均勻膜厚之鍍敷被膜。例如，即便為聚烯烴之類之絕緣性纖維，亦可藉由利用包含 Pd 之活

化液進行處理，而實現 Cu 或 Ni 之無電解鍍敷。即便在應用於具有導電性之碳纖維或銅線之情形時，只要以無電解鍍敷於纖維束上形成較薄之金屬被膜（鍍敷層），則亦可將該金屬被膜用作用以形成更均勻之厚度之電解鍍敷被膜的基底。進而，藉由纖維表面之導電性改善，應用電解鍍鎳時之鍍敷效率提高，可實現較高之量產性。

無電解鍍 Ni 可使用眾所周知之以硫酸鎳為基質且以次磷酸鹽為還原劑的鎳-磷合金鍍敷（磷含有率為 5~12%）析出法、或利用二甲胺硼烷之還原作用的鎳-硼合金鍍敷（硼含有率為 0.2~3%）析出法。

無電解鍍銅可使用以硫酸銅為基質且以甲醛為還原劑的鹼性鍍敷浴來進行。為防止鹼性溶液中生成氫氧化銅之沈澱，而於鍍敷浴中添加作為錯合劑之羅謝耳（Rochelle）鹽，作為螯合劑之 EDTA（乙二胺四乙酸之鈉鹽）、檸檬酸或酒石酸。除 Cu 或 Ni 以外，亦可藉由無電解鍍敷法使 Co、Au、Ag、Pd 或 Sn 之類之金屬析出。

作為除上述以外之鍍敷法，已知有熱浸鍍、金屬噴敷法、PVD（真空鍍敷）或 CVD（氣相鍍敷）。熱浸鍍法或金屬噴敷法中係藉由將熔點較低之 Zn、Sn、Pb 或 Al 熔化，然後在熱浸鍍法中使纖維浸漬於熔融之金屬中，在金屬噴敷法中利用高壓空氣對纖維噴附金屬，從而於纖維表面形成金屬被膜（鍍敷層）。PVD 係真空蒸鍍法及濺鍍法之總稱，係於真空中蒸發金屬而於材料表面形成金屬被膜之方法。CVD 係氣相鍍敷法及化學蒸鍍法之總稱。就對纖維逐

條形成均勻且較薄之膜的方面而言，該等電鍍方法劣於電解鍍敷法，但可作為不使用高價之有機溶劑或熔鹽，而於經片狀地開纖之纖維束上形成 Al 之類之被膜（鍍敷層）的方法之一而使用。

亦可代替於纖維表面形成鍍敷被膜，而使用金屬纖維或金屬纖維之不織布來作為纖維電極之集電體。作為金屬纖維，例如已知有鋁纖維不織布（Akao Aluminum 股份有限公司製造）。

亦可利用生成燒結式 Ni 基板之方法來製作具有多孔之金屬被膜層的纖維。即，亦可於經開纖之纖維狀集電體上塗布將金屬粉末與含有 CMC 之類之增稠劑的水溶液混練而成之漿料，並使其乾燥，其後在高溫之還原環境下或惰性氣體環境下進行燒結，而於纖維表面形成多孔之金屬層。

關於鍍敷量，藉由鍍敷而形成之鍍敷被膜（鍍敷層）之厚度較佳為 $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ 之範圍，更佳為 $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ 之範圍。於期待高輸出之情形時，較佳為纖維正極及纖維負極之鍍敷被膜較厚，但考慮到經濟性，只要為 $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ 左右則在實用方面足夠。

較佳為於步驟（A）及步驟（B）之後進行步驟（C1），該步驟（C1）於纖維正極及/或纖維負極表面形成分隔件被膜。於該步驟（C1）中，亦可在藉由將纖維束開纖而獲得之經加工成片狀之纖維正極及/或纖維負極表面，形成習知之板狀電極中使用的較薄之片狀分隔件，即，於鹼性二次電池之情形時，形成聚醯胺製不織布或經親水處理之聚烯

烴系不織布，於鉛蓄電池之情形時，形成紙、多孔性聚烯烴板或玻璃纖維布，於鋰離子電池之情形時，形成聚丙烯或聚乙烯製之微多孔膜。藉由形成為於纖維正極及纖維負極之間夾持分隔件之結構，可構成電池。

藉由使電極形成纖維狀而非板狀，則表面積會變得非常大，可期待電極之化學反應性較大地提高。使用水系電解液之電池中，電解液電阻較小，因此即便僅使用電極表面積較大之纖維電極，反應性亦提高，即便與習知之分隔件或板狀之相對電極併用，亦可實現某種程度之高輸出化。

然而，鋰離子電池中以高輸出化為目的之情形時，電解液電阻與水系電解液相比非常大，因此僅於纖維電極中併用習知之分隔件或板狀相對電極時，不會有如鎳氫電池之情形般大幅之高輸出特性改善。有效的是：將形成有較薄之分隔件被膜之纖維正極及/或纖維負極之積層體形成，除電極表面積以外使分隔件表面積增大，並藉由縮小電極間距離而縮短鋰離子之移動距離。

作為分隔件，可應用如下方法：使具有離子滲透性及絕緣性之聚合物之漿料於平坦之基板上較薄且均勻地延伸，於片狀之纖維電極（纖維正極及/或纖維負極）表面形成聚合物之被膜。例如，利用溶劑溶解分隔件用聚合物材料而形成漿料，將該漿料在平坦之玻璃基板上或單面脫模之聚乙烯片材上塗布於纖維電極，通過刮刀（塗膠刀之類之狹縫）而成形為均勻厚度之膜。繼而，可藉由玻璃基板之加熱、或對塗布有漿料之纖維電極吹熱風，而於短時間

內使漿料乾燥，於纖維電極上形成較薄之離子滲透性膜。藉由使用該方法，可形成與纖維電極相同程度之非常薄之分隔件被膜，可大幅縮小電極間距離。

自塗布於片狀纖維電極上之分隔件用聚合物材料之漿料中，某種程度地去除溶劑，於漿料完全乾燥之前壓接片狀之纖維電極，藉此亦可於纖維電極表面形成分隔件被膜。漿料中之聚合物之濃度亦取決於聚合物及溶劑之種類，例如，於聚乙烯醇（PVA）之情形時，將調整為 5~10 重量%左右之濃度者作為漿料，使用刮刀，於片狀之纖維電極上形成均勻厚度之漿料被膜。其後，於壓接片狀之纖維電極之階段，較佳為以水分揮發量達到 50~80 重量%左右之方式進行揮發的狀態。若為該狀態，則於壓接片狀纖維電極時，纖維電極不易穿透聚合物之分隔件被膜而露出，且可將聚合物之分隔件被膜與片狀之纖維電極的密著性保持良好。

於水分揮發量較少，漿料中之水分揮發量低於 50 重量%之情形時，由於殘留之水分量較多，故而壓接時聚合物之分隔件被膜易於破損。於水分揮發量超過 80 重量%（水分殘量低於 10%）之情形時，由聚合物所構成之分隔件被膜之強度充分，但殘留之水分量較少，因此無法使片狀纖維電極與分隔件被膜（聚合物之被膜）充分相容，密著性不充分。

亦可預先製作聚合物之較薄之膜，將其貼附於纖維表面。此時，於纖維電極之單面或雙面配置分隔件膜，利用

輥壓機來處理纖維與膜，藉此可使兩者密著。輥壓機可直接在常溫下進行擠壓，但若加熱至聚合物軟化附近之溫度為止而進行擠壓，則可使纖維與膜更密著。

亦可使用除輥壓機以外之壓機。例如，可使用平板型熱壓機或冷壓機，亦可利用冷壓機來輥軋經加熱之纖維與膜。

用作分隔件材料之聚合物之種類只要係具有離子滲透性及絕緣性之材料，且保持耐氧化性及耐電解液性，則並無特別限定。例如，可使用：聚乙烯醇（PVA）、苯乙烯-丁烯-乙烯-苯乙烯共聚物（SEBS）、聚偏二氟乙烯（PVdF）、聚四氟乙烯（PTFE）、聚醚砜（PES）、聚砜（PS）、乙烯-乙酸乙烯酯（EVA）、聚丙烯（PP）或聚乙烯（PE）。為提高該等聚合物膜之離子滲透性，必需進行多孔化，或添加用以提高親電解液性的填料來使用。

作為形成多孔膜之具體方法，可應用如下方法等：將塗布有分隔件用聚合物材料之漿料的纖維電極浸漬在與漿料之溶劑的親和性高之溶劑中，製作超濾膜。例如，若將SEBS之甲苯溶解液塗布於纖維電極上後，將其浸漬於丙酮中，則SEBS不溶於丙酮，但甲苯溶於丙酮。因此，形成甲苯脫離之痕跡作為多個孔而存在之SEBS膜。同樣地，若將PVA水溶液塗布於纖維電極後，將其浸漬於乙醇中，則亦可能會形成多孔之PVA膜。

如上所述，於使用平板型熱壓機或冷壓機之情形時，若過度加熱聚合物，則有可能由於聚合物之軟化而堵塞

孔。因此，必需適當地進行溫度調整。

作為其他方法，係藉由在聚合物材料之漿料中進而添加矽、鎂、鈣或鉍之類之鹼溶解性氧化物之粉末後，浸漬纖維電極，或塗布於纖維電極上的方法，而於電極上適當地形成分隔件前驅物。若將該分隔件前驅物乾燥後浸漬於 $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ 之苛性鹼水溶液中，則鹼溶解性氧化物溶解於苛性鹼水溶液中。其結果，會形成多孔性之聚合物膜，表現出離子滲透性。對苛性鹼水溶液進行水洗，使其乾燥後可獲得多孔分隔件。

添加於聚合物材料之漿料中的鹼溶解性氧化物之 50% 平均粒徑較佳為 $2\mu\text{m}$ 以下。該等氧化物之添加量相對於聚合物之重量較佳為 1~50 重量%，更佳為 10~30 重量%。於添加量未達 1 重量%之情形時，膜之多孔性及親電解液性容易變得不充分，分隔件之離子滲透性會下降。反之，若超過 50 重量%，則膜強度容易下降，在與相對電極疊合而壓縮時容易發生短路。

於 PP 或 PE 之情形時，由於耐化學品性優異，故而可溶解其等之溶劑有限。可使用 PP 或 PE 之溶解液來形成分隔件膜，亦可使用如下方法：預先使該等樹脂本身在熔點以上之溫度（PP 為 $140\sim 170^{\circ}\text{C}$ 以上，PE 為 $100\sim 115^{\circ}\text{C}$ 以上）下熔融，添加 SiO_2 之類之鹼溶解性氧化物後，於基板上通過刮刀而形成膜。於冷卻凝固前使纖維電極密著，形成纖維電極與分隔件之積層體，於苛性鹼中溶析出 SiO_2 ，藉此可形成微多孔膜。

於鹼性二次電池之情形時，例如可藉由應用易於形成膜且溶於水之 PVA 而形成分隔件被膜。亦可藉由在鋰離子電池用纖維電極上形成 PP 或 PE 之類之多孔膜而形成分隔件被膜。

作為分隔件之形成法，亦可使用電沈積法。其係使粉末狀之氧化物及/或聚合物分散於溶劑中，將纖維電極與相對電極浸漬於溶劑中，施加直流電壓而於纖維電極上附著氧化物及/或聚合物的方法。作為溶劑，係使用丙酮或乙醇之類之有機溶劑。氧化物及/或聚合物之添加量較佳為 0.1～100g/L，更佳為 1～50g/L。氧化物之粒徑較佳為 0.01～20 μm ，更佳為 0.05～5 μm 。若粒子較小，則可形成緻密之膜，但未達 0.01 μm 時，粒子與粒子之間的間隙變少，離子滲透性容易下降。另一方面，若粒徑超過 20 μm ，則反之間隙容易增大，相對電極之纖維容易接觸而引起短路。

一般而言，所施加之直流電壓值為 10～350V，施加時間為 30 秒～10 小時。藉由電沈積法而形成之分隔件之膜厚較佳為 1～100 μm ，更佳為 5～30 μm 。形成均勻且較薄之分隔件膜之條件係依存於作為添加劑之氧化物粉末及/或聚合物之種類及添加量，因此必需適當調整添加量、直流電壓及施加時間。

本發明之蓄電元件中使用之電解質只要係可用作鋰離子電池用之電解質，則並無特別限定，使兼具絕緣性及鋰離子導電性之固體電解質析出於纖維負極上，形成固體電解質膜，藉此，不會有電解液之洩漏，亦可實現蓄電元件

之小型化。作為鋰離子電池用之固體電解質，例如，較佳為使 Li_3PO_4 電解析出於負極纖維表面。進而，亦有僅為固體電解質時導電性不充分之情形，因此，於將本發明之蓄電元件用於高輸出用途時，更佳為於纖維上形成固體電解質，且亦注入電解液。 Li_3PO_4 係藉由在硝酸鋰（ LiNO_3 ）與磷酸鈉（ NaH_2PO_4 ）之混合水溶液中浸漬纖維負極，對其進行電解析出處理，而析出於纖維負極表面。進而，藉由在氫氧化鋰（ LiOH ）與次氯酸鈉（ NaClO ）之混合浴中進行水熱處理，可減少 LiPO_4 被膜之鋰空位。

Li_3PO_4 於絕緣性及鋰離子導電性之兩方面優異，因此藉由以 Li_3PO_4 包覆碳纖維， Li_3PO_4 可作為分隔件兼電解質而發揮功能。碳纖維亦直接作為鋰離子電池用纖維負極而發揮功能，因此，藉由 Li_3PO_4 包覆，可獲得纖維負極與分隔件之積層體。於電解浴中添加硝酸鋁或硝酸鎳，可獲得 Li_3PO_4 中之 Li 層之一部分被 Al 或 Ni 取代而成之 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ （ $\text{M} = \text{Al}$ 或 Ni ）。該化合物與未經取代之 Li_3PO_4 相比表現出更優異之離子電導性。於纖維負極上鍍敷銅或錫之合金後，亦可使 Li_3PO_4 或 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ 析出於纖維負極。於此情形時， Li_3PO_4 或 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ 析出於鍍敷被膜（鍍敷層）上。

根據上述方法，可於每一條纖維負極之周圍形成均勻之固體電解質被膜。因此，與對片狀之纖維電極整體貼附較薄之分隔件膜之方法相比，分隔件表面積增大。而且，藉由在碳纖維上析出固體電解質被膜，可一舉形成纖維負

極、分隔件及電解質，因此可縮短作業步驟，亦可實現蓄電元件之小型化。進而，作為電解質，亦可將固體電解質與電解液組合使用。

若分隔件表面積增大，則作為插入種之鋰離子之擴散速度提高，因此較佳為於纖維正極及纖維負極兩者表面形成分隔件。除將分隔件形成於纖維電極表面以外，亦可形成於片狀之纖維正極與片狀之纖維負極之間夾持片狀之分隔件的結構。

< 難以形成被膜之活性物質材料 >

於難以利用電鍍或電解析出法於纖維上形成活性物質被膜之情形時，可考慮應用上述塗布金屬醇鹽而水解之方法或共析鍍敷法，除此以外亦可應用於纖維電極表面製作分隔件之方法。例如，活性物質係作為鋰離子電池之負極的矽（Si）或一氧化矽（SiO）之情形，或者同樣作為正極的 V_2O_5 或硫之情形。關於作為電容器用電極材料之金屬氧化物（鈦或鋁之氧化物）及作為鎳氫電池用負極材料之儲氫合金，亦可應用上述於纖維電極表面製作分隔件之方法。

即，將正極活性物質或負極活性物質之微粉末與黏合劑、增稠劑或導電助劑一併混合於水之類之溶劑中來製作漿料，將其在平坦之玻璃基板上或經單面脫模之聚乙烯片材上塗布於纖維上後，通過塗膠刀之類之狹縫或模具之類之微孔而形成為均勻厚度之塗膜。繼而，可藉由玻璃基板之加熱、或對塗布有漿料之纖維吹熱風，而於短時間內使漿料乾燥，於纖維上形成較薄之正極活性物質被膜或負極

活性物質被膜。於此狀態下，亦可作為纖維電極而發揮功能，進而，可藉由按壓成型而使作為集電體之纖維與活性物質之密著性提高。

< 纖維正極、分隔件及纖維負極之積層 >

藉由將纖維正極、分隔件及纖維負極在端部於水平方向錯開之狀態下交替積層，可形成纖維電極群。於纖維正極及/或纖維負極形成有分隔件被膜之情形時，若使一纖維電極與成為相對電極之纖維電極交替積層，並以此狀態壓縮，則可獲得由纖維正極-分隔件-纖維負極所構成之電極群。此時，纖維正極與纖維負極之端部分別錯開 1~5mm 左右而積層，藉此，端子形成變得容易。

藉由對將纖維束開纖而獲得之片狀之纖維正極及片狀之纖維負極之積層體壓縮成型，而獲得方塊狀之纖維電極群，於欲使纖維正極與纖維負極彼此更牢固地接著之情形時，較佳為於積層前對正極及/或負極較薄地塗布黏著劑。作為黏著劑，只要並非使電極、分隔件或電解液之性能下降者，則並無特別限定。只要係在將纖維電極群固定於電槽之後，則即便在電解液中黏著劑溶析亦無問題。於構成鋰離子電池之情形時，亦可將於 N-甲基-2-吡咯啉酮 (NMP) 中溶解聚偏二氟乙烯 (PVdF) 而成之溶液較薄地塗布於纖維電極。

於自經壓縮成型之纖維電極群中獲取端子之情形時，於正極側及負極側分別焊接金屬板，或者使纖維電極與金屬板接觸而自兩側壓縮，藉此可獲取端子。其中，於僅積

層有片狀之纖維正極片材及片狀之纖維負極之狀態下，於使金屬板接觸而作為端子之情形時，存在金屬板與相對電極接觸而短路之可能性。為防止短路，較佳為如下方法：將正極端子及負極端子分別包埋於樹脂，其後，使用切割機或研磨機來切削樹脂，藉此使正極端子及負極端子露出，並將金屬板抵接於正極端子及負極端子分別露出之部分，自兩側壓縮。作為樹脂，只要係耐電解液性及絕緣性優異者，則並無特別限定，亦可為上述絕緣性優異之聚合物材料、或耐電解液性及絕緣性優異之市售之合成黏著劑。

藉由將經壓縮成型之纖維電極群插入至電解槽中，並注入電解液，可構成纖維電池或纖維電容器。

(1) 纖維電極之製造設備 1

圖 1 係表示纖維正極及纖維負極之製造所使用之製造設備之一例的概略構成圖。於圖 1 中，符號 1 表示將纖維之複數條之束捲繞成輓狀的捲繞輓。符號 2 表示用以將由複數條之束所構成之纖維塊打開而進行下一步驟之準備的開纖裝置。符號 3 表示鍍敷槽，符號 4 表示電解槽，符號 5 表示鹼槽。符號 6 表示分隔件被膜形成裝置，符號 7 表示將於至少任一者上形成有分隔件被膜的纖維正極與纖維負極積層後進行壓縮成形並切割的加壓切割裝置，符號 8 表示正極端子及負極端子形成裝置。符號 1a 表示將碳纖維之複數條之束捲繞成輓狀的捲繞輓，符號 2a 表示用以將由複數條之束所構成之碳纖維塊打開而進行下一步驟之準備的開纖裝置，符號 6a 表示分隔件被膜形成裝置。開纖裝置 2

與符號 2a 為相同結構之設備，分隔件被膜形成裝置 6 與符號 6a 亦為相同結構之設備。

將自輥 1 捲出之作為正極用集電體之纖維浸漬於鍍敷槽 3 內之鍍敷液中，於表面形成鍍敷被膜。將附著於纖維之鍍敷液乾燥或去除後，將經鍍敷包覆之纖維浸漬於電解槽 4 內之電解液中，其後進而浸漬於鹼槽 5 內之鹼性水溶液中，進行水熱處理。例如，於使用硝酸錳 ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) 水溶液作為電解液之情形時，於鍍敷被膜上析出 Mn_3O_4 及 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 。其後，使用 LiOH/NaClO 水溶液作為鹼性水溶液來進行水熱處理，藉此， Mn_3O_4 及 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 變化為作為正極活性物質之 LiMn_2O_4 。於表面有形成有 LiMn_2O_4 被膜之纖維可作為纖維正極而發揮功能。

另一方面，於自輥 1a 捲出之作為負極用集電體之纖維為碳纖維之情形時，碳纖維可直接作為纖維負極而發揮功能。

所得之纖維正極及纖維負極係依序向分隔件被膜形成裝置 6 及 6a、加壓切割裝置 7 搬送，並在端部於水平方向錯開之狀態下交替積層。其後，於垂直方向壓縮成型，並藉由端子形成裝置 8 而在正極側及負極側安裝端子。

(2) 纖維電極之製造設備 2

圖 2 係表示纖維正極之製造所使用之製造設備之一例的概略構成圖。於圖 2 中，符號 71 表示將 12000 條纖維(單纖維之直徑為 $6\mu\text{m}$) 72 之束捲繞成輥狀的捲繞輥。由捲繞輥 71 捲回之纖維 72 之束係藉由經由上下一對導輥 73a 及

73b，被噴附經壓縮機（未圖示）壓縮之加壓空氣 74，而自原來之 1cm 之寬度開纖為 6cm 之寬度。符號 75a 及 75b 表示使加壓空氣於碳纖維之寬度方向分散的散氣板。散氣板 75a 及 75b 發揮與散氣板 15a 及 15b 相同之作用。

經開纖之纖維 72 經由輥 76 而到達鍍敷槽 77。於鍍敷槽 77 之底部載置有厚度為 2mm 左右之金屬板 78。金屬板 78 與直流電源 79 之正極端子連接，直流電源 79 之負極端子經由輥 80 而與纖維 72 接觸。鍍敷槽 77 內之纖維 72 經由輥 81 及 82 而排出至槽外。於輥 83 及 84 之間，對纖維 72，自噴霧器 85 噴射丙酮，自噴霧器 86 噴射乙醇，且自噴霧器 87 噴射離子交換水。其後，藉由自風扇（未圖示）噴附之空氣 88 而加以乾燥後，纖維 72 到達電解槽 89。

於電解槽 89 中充滿用以使活性物質電解析出之鍍敷液。於電解槽 89 之底部載置有厚度為 2mm 左右之金屬板 90。金屬板 90 與直流電源 91 之正極端子連接，直流電源 91 之負極端子經由輥 92 而與纖維 72 接觸。電解槽 89 內之纖維 72 經由輥 93 及 94 而排出至槽外。進而，藉由經由輥 95，自噴霧器 96 噴霧霧狀之水蒸氣，而對纖維 72 進行水洗。藉由自風扇（未圖示）噴附之空氣 97 而加以乾燥後，纖維 72 被捲取至捲取輥 98。

[實施例 1]

使用圖 2 所示之纖維電極製造設備，製作鋰離子二次電池用纖維正極。於纖維正極之製作步驟（步驟（A））中，準備 2 個丙烯酸水槽。將第 1 個水槽作為鋁鍍敷浴

(AlCl_3 -EMIC) 系室溫熔鹽， AlCl_3 與 EMIC 以莫耳比計為 2:1)，將第 2 個水槽作為用以使氫氧化錳電解析出之硝酸錳浴 (1mol/L)。

首先，使製成輥卷之由 12000 條之束所構成之 PAN(聚丙烯腈) 系碳纖維 (直徑為 $6\mu\text{m}$) 於 2 個導輥之間鬆弛，噴附經壓縮機壓縮之空氣，使碳纖維束自原來之 1cm 之寬度均勻地開纖為 6cm 之寬度，並浸漬於鋁鍍敷浴中。於水槽之底部鋪設有厚度為 2mm 之鋁板，並與+端子連接。將碳纖維夾持於金屬性導輥之間，將端子與該導輥連接。作為鋁鍍敷浴，使用氯化鋁-1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯化物 (AlCl_3 -EMIC) 系室溫熔鹽。該熔鹽係藉由將 AlCl_3 與 EMIC 以莫耳比計為 2:1 之方式混合而獲得。

繼而，使捲取輥以 10cm/min 之速度旋轉而捲取纖維，同時以 50mA/cm^2 之電流密度進行 10 分鐘電解鍍敷。利用光學顯微鏡觀察鍍敷後之纖維，結果確認形成有厚度為 $1\mu\text{m}$ 左右之鍍 Al 被膜 (鍍 Al 層)。

使用噴霧器，對鍍 Al 處理後之纖維噴射丙酮，清洗所附著之熔鹽。繼而，噴射乙醇來進行清洗，進而利用離子交換水進行噴射清洗後，暫時加以乾燥。

於第 2 個水槽中，在硝酸錳中進行電解析出，獲得厚度約為 $5\mu\text{m}$ 之錳氧化物 (Mn_3O_4) 層。此處亦使捲取輥之轉速為 10cm/min ，使電流密度為 50mA/cm^2 ，進行 10 分鐘電解析出。使用噴霧器對電解處理後之纖維進行水洗，並進行乾燥處理，其後捲取至輥上。

將形成於碳纖維集電體上之 Mn_3O_4 設為 1 當量，製備添加有 3 氧化當量之次氯酸鈉 (NaClO) 之氫氧化鋰 (LiOH) 水溶液 (次氯酸鈉：0.08mol/L)。於添加有次氯酸鈉之氫氧化鋰水溶液中浸漬自輥上捲出之電解處理後之纖維，並於 110°C 、20 小時之條件下進行水熱處理。其後，對水熱處理後之纖維進行水洗，於 110°C 下進行 24 小時以上之減壓乾燥，而獲得鋰離子電池用纖維正極 (正極活性物質 = LiMn_2O_4 正極)。

(3) 纖維電極之製造設備 3

圖 3 係表示纖維正極及纖維負極之製造所使用之製造設備之另一例的概念圖。於圖 3 中，符號 11 係將纖維之束捲繞成輥狀的捲繞輥。自捲繞輥 11 捲回之纖維 12 之束經由上下一對導輥 13a 及 13b，被噴附由壓縮機 (未圖示) 壓縮之加壓空氣 14，而自原來之 1cm 之寬度開纖為 5cm 之寬度。符號 15a 與符號 15b 係使加壓空氣於纖維之束之寬度方向分散的散氣板，且設置有複數條梳痕狀之間隙，以使加壓空氣 14 於纖維之束之寬度方向大致均勻地噴附。

經開纖之纖維 12 經由輥 16 而到達電解槽 17。於電解槽 17 中充滿硝酸鎳水溶液之類之電解液 18。較佳為於電解槽 17 之底部載置金屬板 19。鎳板 19 與直流電源 20 之正極端子連接，直流電源 20 之負極端子經由輥 21 而與纖維 12 接觸。電解槽 17 內之纖維 12 經由輥 22 及 23 而排出至槽外，進而，經由上下一對導輥 24a 及 24b，而被自噴霧器 25 噴霧狀之水蒸氣。藉由水蒸氣之噴霧，纖維 12 被清洗，

且藉由自風扇（未圖示）噴附之空氣 26 而被乾燥。其後，纖維 12 被捲取至捲取輥 27。

[實施例 2]

使用與圖 3 相同之纖維電極製造設備，將於表面形成有分隔件被膜之碳纖維作為鋰離子二次電池用之纖維負極。碳纖維與實施例 1 中所使用之碳纖維相同。丙烯酸水槽中，將硝酸鋰（ LiNO_3 ）及磷酸鈉（ NaH_2PO_4 ）分別以 0.1mol/L 及 0.02mol/L 之比例溶解於離子交換水中，藉此而形成 Li_3PO_4 析出用之電解液。碳可用作鋰離子電池用負極，因此碳纖維可直接用作纖維負極。 Li_3PO_4 兼具絕緣性及鋰離子導電性，藉由以 Li_3PO_4 包覆碳纖維， Li_3PO_4 可作為分隔件兼電解質而發揮功能。使捲取輥以 5cm/min 之速度旋轉而捲取纖維，同時將極間電壓保持為 7V ，進行 10 分鐘電解析出後，作為負極活性物質而析出有厚度約為 $10\ \mu\text{m}$ 之 Li_3PO_4 被膜。

（4）纖維電極表面之分隔件之形成

為於纖維電極表面形成分隔件，可使用圖 4 所示之裝置。於圖 4 中，符號 101 係纖維電極（纖維正極或纖維負極），符號 102 係噴霧霧狀之水蒸氣的噴霧器，符號 103 係自風扇（未圖示）噴附之空氣，符號 104 係分隔件被膜形成用聚合物之漿料之滴下裝置，符號 105 係清除纖維電極上之過剩漿料的刮刀，符號 106 係熱風，符號 108a 及 108b 係將塗布於片狀之纖維電極 101 之上下的漿料之被膜 107a 及 107b 壓下的壓下輥，符號 109 係捲取形成有分隔件之被

膜的片狀之纖維電極的捲取輥，符號 110 係玻璃基板，符號 111 係附設於玻璃基板 110 之電熱器之加熱裝置，符號 112 係於外側（面向片狀之纖維電極 101 之側）實施有脫模處理的聚酯片材，聚酯片材 112 係經由輥 113 及 114，且經由未圖示之複數個輥而循環之環狀片材。

如圖 5 所示，刮刀 105 可藉由調整與螺帽 115 旋接之螺栓 116 之上下位置，而調整刮取板 117 與聚酯片材 112 之間隙 D。即，自滴下裝置 104 滴下之分隔件之漿料係落下至聚酯片材 112 上，因此可藉由調整間隙 D，而調整塗布於片狀之纖維 101 之上下的漿料之厚度。

於圖 5 中，為於纖維電極 101 上形成分隔件之被膜，而採用自漿料滴下裝置 104 對移動於水平方向之纖維電極 101 滴下分隔件被膜形成用聚合物之漿料的方式，亦可採用濕壁方式或噴霧器方式。亦可對在傾斜方向或垂直方向移動之纖維電極 101 塗布分隔件被膜形成用聚合物之漿料。於此情形時，亦可採用滴下方式、濕壁方式或噴霧器方式。進而，刮刀 105 未必為必需者，藉由適當選擇塗布條件，即便無刮刀，亦可形成分隔件之被膜。

於圖 4 所示之裝置中，對於經由輥 118 而供給之片狀之纖維電極 101，自噴霧器 102 噴霧霧狀之水蒸氣而進行清洗，並噴附空氣 103 而使其乾燥（根據活性物質之種類，亦可不乾燥）。繼而，自滴下裝置 104 中滴下如添加有 SiO_2 之 PP 熔融液般之分隔件被膜形成用聚合物。該熔融之聚合物由於在刮刀 105 之入口附近形成積液部 119，故而易於在

刮刀通過後之片狀碳纖維 101 上形成均勻之漿料之膜。PP 及 PE 在常溫下易於冷卻凝固，因此玻璃基板 110 由加熱裝置 111 加熱。進而，藉由噴附熱風 106，而在自刮刀 105 出來直至到達捲取輥 109 為止的數分鐘至 10 分鐘左右之期間，防止纖維電極 101 上之聚合物膜快速冷卻凝固，從而易於整形為均勻厚度之膜。亦附加利用壓下輥 108a 及 108b 之壓下效果，如圖 6 所示，於纖維電極 101 表面形成分隔件被膜 120a 及 120b。將形成有分隔件被膜之纖維電極 101 浸漬於經加熱至 $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ 之苛性鹼水溶液中，藉此， SiO_2 溶解於鹼中，而形成多孔性之 PP 分隔件膜。

(5) 纖維正極及纖維負極之積層體之製造

圖 7 係表示用以將纖維正極與纖維負極積層而壓縮成形，並且切割兩端而成型之加壓切割裝置的概略構成圖。較佳為，於纖維正極與纖維負極中之至少任一者上形成分隔件被膜，而在圖 7 中，於纖維正極表面形成分隔件，且構成纖維正極/分隔件積層體 144（以分隔件被膜所包覆之纖維正極）。在圖 7 中，於左側之模具 141 與右側之模具 142 中，沿上下方向以一定間隔設置有間隙，設置於左側之模具 141 中之間隙與設置於右側之模具 142 中之間隙係以上下高低不同之方式形成。

於圖 7 中，於設置於左側之模具 141 中之間隙插入纖維負極 143，於設置於右側之模具 142 之間隙插入纖維正極/分隔件積層體 144。以纖維電極之插入長度短於左側之模具 141 與右側之模具 142 之內壁間的距離 L 之方式，於纖

維電極端部與左側之模具 141 或右側之模具 142 之內壁之間形成有間隙 S。如此，使得纖維正極及纖維負極之端部於上下方向不疊合，藉此，下述步驟中之端子形成變得容易。

使切割機 145 下降，切割纖維正極及纖維負極之端部，並且朝固定台 146 按壓纖維正極及纖維負極之積層體，藉此可獲得如圖 8(a) 所示之纖維電極積層體 147。該纖維電極積層體 147 係積層片狀之纖維正極與片狀之纖維負極各 3 層而成者，片狀之纖維正極與片狀之纖維負極之積層數可視需要而採用各種數量。

[實施例 3]

使用圖 7 所示之加壓切割裝置，製作纖維正極及纖維負極之積層體。自模具 142 插入實施例 1 之纖維正極，自模具 141 插入實施例 2 之形成有作為固體電解質兼分隔件之 Li_3PO_4 被膜的纖維負極。自兩模具插入之纖維電極長度分別比 L 短 3mm。藉由在此狀態下使切割機動作，而切割自模具 141 及 142 插入之纖維正極及纖維負極兩端，並且壓縮所積層之纖維正極及纖維負極，藉此可獲得如圖 8(a) 所示之方塊狀之纖維電極積層體 147。

其次，如圖 8(b) 所示，於纖維電極積層體 147 之正極端子側與負極端子側分別塗布 PP 樹脂 148。於黏著劑 148 乾燥後，使用研磨機，如虛線所示進行切削，其後如圖 8(c) 所示，正極露出部 149 及負極露出部 150 自黏著劑 148 露出。藉由使該等露出部例如與鎳金屬板接觸，可獲取正極端子及負極端子。

(6) 纖維電極積層體中之纖維正極及纖維負極之配置

圖 9(a) 及 (b) 係表示利用上述 (5) 中記載之方法而製造之纖維電極積層體中之纖維正極及纖維負極之配置的示意圖。藉由將片狀之纖維正極與片狀之纖維負極於水平方向交替配置並壓縮，則如圖 9(a) 及 (b) 所示，各纖維正極 151 於其外側 4 處與纖維負極 152 接觸，各纖維負極 152 於其外側 4 處與纖維正極 151 接觸。由於係纖維正極 151 彼此不接觸，且纖維負極 152 彼此亦不接觸之配置，故而該配置係可使電極間距離最短之理想配置。圖 9(b) 係表示使圖 9(a) 右轉或左轉 45 度之狀態的圖式，兩者等效。

為利用習知技術實現如圖 9(a) 及 (b) 所示之纖維電極之配置，必需使 1 條纖維正極與 1 條纖維負極交替鋪設，但在現實中幾乎不可能完成將數千條至數萬條直徑為數十微米程度之纖維電極交替鋪設的作業。但是，根據本發明之蓄電元件之製造方法，藉由使數千條將纖維電極加工成片狀的片狀之纖維正極及片狀之纖維負極在水平方向交替積層並壓縮的簡單作業，可獲得理想之電極配置之蓄電元件。

於圖 9(a) 及 (b) 所示之纖維電極之配置中，由於纖維負極陷入纖維正極之間，故而與相對電極之距離縮短至極限，可明顯降低充放電時之內部電阻。藉由在每 1 條纖維電極上形成分隔件被膜，與習知之纖維電池相比分隔件表面積大幅增大。其結果，即便於電解液電阻較高、高輸

出化較難之鋰離子電池之情形時，亦可藉由應用本發明而大幅提高充電速度及放電速度，實現低於 1 分鐘之短時間之超快速充電、及標準電池容量之 100 倍以上之大電流放電。

於圖 9 (a) 及 (b) 中，纖維正極 151 及纖維負極 152 之截面為圓形，但並不限定於此，纖維正極及纖維負極之截面形狀亦可為三角形或四邊形之類之多邊形，亦可為橢圓形。

片狀纖維正極與片狀纖維負極亦可如圖 9 (c) 所示，形成最密填充纖維正極 151 及纖維負極 152 之電極配置。於此情形時，於 1 個纖維之周圍配置有 6 個纖維正極或纖維負極。

片狀纖維正極與片狀纖維負極於各自之片材之厚度足夠薄之情形時，亦可如圖 9 (d) 所示，形成片狀纖維正極及片狀纖維負極分別疊合有複數層之狀態的電極配置。若假設 1 條纖維之厚度為 $15\ \mu\text{m}$ ，則即便疊合 10 層，片狀纖維正極及片狀纖維負極之片材之厚度亦為 $150\ \mu\text{m}$ 左右。於習知之板狀電極之情形時，電極之厚度通常為 $300\ \mu\text{m}$ 左右，因此若片材之厚度成為一半左右，則可期待充電及放電速度之提高。

纖維電極亦可形成除圖 9 (a) ~ (d) 所示以外之電極配置。圖 10 係表示由纖維電極、分隔件與較薄之相對電極膜之積層體所構成之蓄電元件之一例的俯視圖。於纖維電極為正極之情形時，相對電極膜成為負極。亦可纖維電極

為負極，相對電極膜為正極。圖 10 及圖 11 表示以纖維為正極之例。圖 10 成為切開一部分之俯視圖。於圖 10 中，符號 121 係纖維，符號 122 係包覆纖維 121 之鍍敷被膜，符號 123 係包覆鍍敷被膜 122 之正極活性物質被膜，符號 124 係包覆正極活性物質被膜 123 之分隔件被膜，符號 125 係負極活性物質被膜。

圖 11 係圖 10 之截面圖，纖維 121 上隔著被膜 122 而包覆著圓環狀之正極活性物質被膜 123，正極活性物質被膜 123 係由 $10\mu\text{m}$ 左右之厚度之分隔件被膜 124 所包覆。分隔件被膜 124 之厚度為習知之纖維電池之分隔件之厚度之 $1/10$ 左右，因此可期待高輸出特性之飛躍性提高。

[實施例 4]

如圖 12(a) 所示，於實施例 3 中，將如圖 8(c) 般製作之纖維電極積層體 161 之周圍以聚丙稀製隔片 162 覆蓋，繼而配置不鏽鋼製之方型截面之電槽 163(負極端子)。於電槽 163 之另一端面亦安裝有聚丙稀製隔片 164 及 164。 Li_3PO_4 直接作為固體電解質而發揮功能，但為進一步提高高輸出特性而注入電解液(於碳酸乙二酯與碳酸二乙酯以體積比 1:1 混合而成之液體中，以 1mol/L 之濃度溶解 LiPF_6 而成之電解液)，以不鏽鋼製之蓋 165(正極端子)密閉，從而製造如圖 12(b) 所示之纖維電池 166。於電槽 163 與蓋 165 之間亦夾持隔片，藉此電槽 163 與蓋 165 絕緣，分別成為正極端子及負極端子。電池容量為 250mAh 。

作為活化處理，於 50°C 下以 50mA 之電流反覆進行 10

次充電-放電循環。充電及放電之截止電壓分別設為 4.2V 及 1.5V。繼而，以 50mA 之電流進行充電，以 250mA、500mA 及 1000mA 進行放電，結果與以 50mA 電流值進行放電之情形相比，幾乎未觀測到電流及電壓之下降。若換算為正極活性物質之單位量之放電量，則可實現約 110mAh/g 之放電。放電平均電壓約為 3.1V。即便將放電電流增大至 12.5A，放電容量亦保持 50mA 放電時之 80%，放電平均電壓亦保持 2.3V 左右。

圖 12(b) 所示之纖維電池具有由電槽 163 及蓋 165 而密閉纖維電極積層體 161 之結構，但亦可藉由例如將圖 8(a) 或(c) 所示之纖維電極積層體插入至兩端開放之筒中，或捲繞絕緣性之帶，而形成維持纖維電極積層體之形態之纖維電池。

(7) 經高容量化之蓄電元件之製造

如圖 13(a) 所示，將實施例 4 之纖維電池 166 作為單元電池而積層，將複數個單元電池並列連接（圖 13(a) 中每 5 個為 1 段，有 2 段，合計 10 個）。於圖 13(a) 中，將 10 個單元電池作為單元電池積層體 171。將單元電池積層體 171 收納於絕緣性之框型構件 172（例如聚丙烯製單元框架）內，分別利用具有導電性之框架構件（例如，鍍鎳鋼板）173 及 174 蓋住正極端子側與負極端子側，藉此，可構成如圖 13(b) 所示之高容量電池 175。若增加構成單元電池積層體 171 之纖維電池 166 之數量，則可增大電池容量。

進而，亦可藉由積層複數個高容量電池 175，而構成如圖 14 所示之電池模組 176。圖 13 所示之電池 175 中並列連接有複數個單元電池 166，因此電池容量大，但電壓與作為單元電池之纖維電池 166 相同。藉由組裝串聯有複數個電池 175 之電池模組 176，可使電壓高於作為單元電池之纖維電池 166。

另一方面，電池容量宜與作為單元電池之纖維電池 166 相同，於僅欲增大電壓之情形時，只要組裝串聯有複數個單元電池 166 之如圖 15 所示之電池模組 177 即可。

亦可藉由積層複數個高容量電池 175，而構成如圖 16 (a) 所示之電池堆 178。同樣地，亦可藉由連接複數個作為單元電池之纖維電池 166，而構成如圖 16 (b) 所示之電池堆 179。

於如圖 14 所示之電池模組 176 中，較佳為於相鄰之電池 175 之間插入冷卻板，去除由於充放電而產生之熱。對於如圖 16 (a) 所示之電池堆 179 亦相同。

[產業上之可利用性]

本發明之蓄電元件及其製造方法，係作為鋰離子電池或鋰離子電容器之類之將鋰離子作為插入種的蓄電元件及其製造方法，於電池領域中具有效用。

【圖式簡單說明】

圖 1 係表示纖維正極及纖維負極之製造所使用之製造設備之一例的概略構成圖。

圖 2 係表示纖維正極及纖維負極之製造所使用之製造設備之另一例的概略構成圖。

圖 3 係表示纖維正極及纖維負極之製造所使用之製造設備之另一例的概略構成圖。

圖 4 係表示用以於纖維電極表面形成分隔件被膜之分隔件被膜形成裝置之一例的概略構成圖。

圖 5 係構成圖 4 之分隔件被膜形成裝置之刮刀的前視圖。

圖 6 係纖維正極及纖維負極之概略結構圖。

圖 7 係用以積層纖維正極與纖維負極而壓縮成形並且進行切割之加壓切割裝置的概略構成圖。

圖 8 (a) ~ (c) 係說明纖維電極積層體之結構的圖。

圖 9 (a) ~ (d) 係表示纖維正極及纖維負極之配置例的示意圖。

圖 10 係表示由纖維正極、分隔件與纖維負極之積層體所構成之蓄電元件之一例的俯視圖。

圖 11 係圖 10 之截面圖。

圖 12 係表示本發明之蓄電元件（單元電池）之一例的概略結構圖。

圖 13 係組合複數個單元電池而構成之高容量電池的概略結構圖。

圖 14 係連接複數個圖 13 之高容量電池而構成之電池模組的概略結構圖。

圖 15 係連接複數個本發明之蓄電元件（單元電池）而

構成之電池模組的概略結構圖。

圖 16 (a) 係連接複數個圖 13 之高容量電池而構成之電池堆的概略結構圖。圖 16 (b) 係連接複數個本發明之蓄電元件 (單元電池) 而構成之電池堆的概略結構圖。

【主要元件符號說明】

1：捲繞輥

1a：捲繞輥

2：開纖裝置

2a：開纖裝置

3：鍍敷槽

4：電解槽

5：鹼槽

6：分隔件被膜形成裝置

6a：分隔件被膜形成裝置

7：加壓切割裝置

8：正極端子及負極端子形成裝置

11：捲繞輥

12：纖維

13a、13b：導輥

14：加壓空氣

15a、15b：散氣板

16：輥

17：電解槽 (鍍敷槽)

- 18：電解液
- 19：金屬板
- 20：直流電源
- 21、22、23：輥
- 24a、24b：導輥
- 25：噴霧器
- 26：空氣
- 27：捲取輥
- 71：捲繞輥
- 72：纖維
- 73a、73b：導輥
- 74：加壓空氣
- 75a、75b：散氣板
- 76：輥
- 77：鍍敷槽
- 78：金屬板
- 79：直流電源
- 80、81、82、83、84：輥
- 85、86、87：噴霧器
- 88：空氣
- 89：電解槽
- 90：金屬板
- 91：直流電源
- 92、93、94、95：輥

- 96：噴霧器
- 97：空氣
- 98：捲取輥
- 101：纖維電極
- 102：噴霧器
- 103：空氣
- 104：漿料之滴下裝置
- 105：刮刀
- 106：熱風
- 107a、107b：漿料之被膜
- 108a、108b：壓下輥
- 109：捲取輥
- 110：玻璃基板
- 111：加熱裝置
- 112：聚酯片材
- 113、114：輥
- 115：螺帽
- 116：螺栓
- 117：刮取板
- 118：輥
- 119：積液部
- 120a、120b：分隔件被膜
- 121：纖維
- 122：鍍敷被膜

- 123：正極活性物質被膜
- 124：分隔件被膜
- 125：負極活性物質被膜
- 141：左側之模具
- 142：右側之模具
- 143：纖維負極
- 144：纖維正極/分隔件積層體
- 145：切割機
- 146：固定台
- 147：纖維電極積層體
- 148：黏著劑
- 149：正極露出部
- 150：負極露出部
- 151：纖維正極
- 152：纖維負極
- 161：纖維電極積層體
- 162：隔片
- 163：電槽
- 164：隔片
- 165：蓋
- 166：纖維電池（單元電池）
- 171：單元電池積層體
- 172：絕緣性之框型構件
- 173、174：具有導電性之框架構件

175：高容量電池

176、177：電池模組

178、179：電池堆

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99127060

※申請日：99.7.14

※IPC 分類：

H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/75 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

具備纖維電極之蓄電元件及其製造方法

二、中文發明摘要：

本發明之目的在於，提供一種使用纖維正極及纖維負極且將鋰離子作為插入種之高效率之蓄電元件、及此種蓄電元件之製造方法。

本發明之蓄電元件，具備：纖維正極，其於具有導電性之纖維表面形成有包含以化學式 1: $(Li_{1-x}A_x)_aM_bX_cO_d$ (化學式 1 中，A 係選自由 Na、K、Rb 及 Cs 所構成之群中之至少 1 種以上之鹼金屬；M 係選自由 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ru、Pd、Ag、Ta、W、Ce、Pr、Sm、Eu 及 Pb 所構成之群中之至少 1 種以上之過渡金屬；X 係選自由 B、Al、Si、P、S、Ga 及 Ge 所構成之群中之至少 1 種以上之典型元素；且 $0 < a \leq 6$ 、 $1 \leq b \leq 5$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 < d \leq 12$ 、 $0 \leq a/b \leq 4$ 、 $0 \leq x \leq 0.5$) 表示之過渡金屬氧化物的正極活性物質被膜；纖維負極，其於具有導電性之纖維表面形成有負極活性物質被膜；分隔件；以及電解質。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1.一種蓄電元件，具備：

纖維正極，其於具有導電性之纖維表面形成有包含以化學式 1： $(Li_{1-x}A_x)_aM_bX_cO_d$ 表示之過渡金屬氧化物的正極活性物質被膜；

纖維負極，其係由具有導電性且包含負極活性物質之纖維所構成；

分隔件；以及

電解質；

此處，化學式 1 中，A 係選自由 Na、K、Rb、Cs 所構成之群中之至少 1 種以上之鹼金屬，

M 係選自由 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ru、Pd、Ag、Ta、W、Ce、Pr、Sm、Eu 及 Pb 所構成之群中之至少 1 種以上之過渡金屬，

X 係選自由 B、Al、Si、P、S、Ga 及 Ge 所構成之群中之至少 1 種以上之典型元素，且

$0 < a \leq 6$ 、 $1 \leq b \leq 5$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 < d \leq 12$ 、 $0 \leq a/b \leq 4$ 、 $0 \leq x \leq 0.5$ 。

2.如申請專利範圍第 1 項之蓄電元件，其中，於該纖維正極及/或該纖維負極表面形成有分隔件被膜。

3.如申請專利範圍第 2 項之蓄電元件，其中，該纖維正極及該纖維負極係在端部於水平方向錯開之狀態下交替積層，且於垂直方向經壓縮成型。

4.如申請專利範圍第 2 項之蓄電元件，其中，該纖維正

極於該纖維與該正極活性物質之被膜之間具有鍍 Al 被膜。

5.如申請專利範圍第 2 項之蓄電元件，其中，該纖維負極於該纖維與該負極活性物質之被膜之間具有鍍 Cu 被膜或鍍 Ni 被膜。

6.如申請專利範圍第 2 項之蓄電元件，其中，於經壓縮成型之該纖維正極及該纖維負極之端部分別具備正極端子及負極端子。

7.如申請專利範圍第 2 項之蓄電元件，其中，該纖維正極及該纖維負極係藉由黏著劑而固定。

8.如申請專利範圍第 1 項之蓄電元件，其中，於該纖維負極表面形成有固體電解質膜。

9.如申請專利範圍第 8 項之蓄電元件，其中，該纖維正極及該纖維負極係在端部於水平方向錯開之狀態下交替積層，且於垂直方向經壓縮成型。

10.如申請專利範圍第 8 項之蓄電元件，其中，該纖維正極於該纖維表面與該正極活性物質被膜之間具有鍍 Al 被膜。

11.如申請專利範圍第 8 項之蓄電元件，其中，該纖維負極於該纖維與該負極活性物質之被膜之間具有鍍 Cu 被膜或鍍 Ni 被膜。

12.如申請專利範圍第 8 項之蓄電元件，其中，於經壓縮成型之該纖維正極及該纖維負極之端部分別具備正極端子及負極端子。

13.如申請專利範圍第 8 項之蓄電元件，其中，該纖維

正極及該纖維負極係藉由黏著劑而固定。

14.如申請專利範圍第 1 項之蓄電元件，其中，蓄電元件係單元電池。

15.一種高容量電池，係由

複數個申請專利範圍第 14 項之單元電池、

絕緣性之框型構件、以及

具有導電性之框架構件所構成。

16.一種電池模組或電池堆，係藉由積層複數個申請專利範圍第 14 項之單元電池而構成。

17.一種電池模組或電池堆，係藉由積層複數個申請專利範圍第 15 項之高容量電池而構成。

18.一種蓄電元件之製造方法，具有：

步驟 (A)，藉由在具有導電性之纖維表面形成包含以化學式 1： $(Li_{1-x}A_x)_aM_bX_cO_d$ 表示之過渡金屬氧化物的正極活性物質被膜，而獲得纖維正極；

步驟 (B)，由具有導電性之纖維獲得纖維負極；以及

步驟 (C)，由該纖維正極、該纖維負極、分隔件及電解質而組裝蓄電元件；

此處，化學式 1 中，A 係選自由 Na、K、Rb、Cs 所構成之群中之至少 1 種以上之鹼金屬，

M 係選自由 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ru、Pd、Ag、Ta、W、Ce、Pr、Sm、Eu 及 Pb 所構成之群中之至少 1 種以上之過渡金屬，

X 係選自由 B、Al、Si、P、S、Ga 及 Ge 所構成之群中

之至少 1 種以上之典型元素，且

$$0 < a \leq 6、1 \leq b \leq 5、0 \leq c \leq 4、0 < d \leq 12、0 \leq a/b \leq 4、0 \leq x \leq 0.5。$$

19.如申請專利範圍第 18 項之蓄電元件之製造方法，其中，該步驟（C）包含步驟（D1），其於該纖維正極及/或該纖維負極表面形成分隔件被膜。

20.如申請專利範圍第 18 項之蓄電元件之製造方法，其中，該步驟（C）於該步驟（D1）之後包含步驟（E），其將該纖維正極及該纖維負極在端部於水平方向錯開之狀態下交替積層，且於垂直方向壓縮成型。

21.如申請專利範圍第 18 項之蓄電元件之製造方法，其中，於該步驟（A）之前包含步驟（A0），其對該具有導電性之纖維表面進行鍍 A1。

22.如申請專利範圍第 18 項之蓄電元件之製造方法，其中，於該步驟（B）之前進一步包含步驟（B0），其對該具有導電性之纖維表面進行鍍 Cu 或鍍 Ni，並於鍍敷被膜上形成負極活性物質被膜。

23.如申請專利範圍第 20 項之蓄電元件之製造方法，其中，該步驟（C）於該步驟（E）之後包含步驟（F），其於經壓縮成型之該纖維正極及該纖維負極之端部分別設置正極端子及負極端子。

24.如申請專利範圍第 20 項之蓄電元件之製造方法，其中，於該步驟（E）中，藉由黏著劑而固定該纖維正極及該纖維負極。

25.如申請專利範圍第 18 項之蓄電元件之製造方法，其中，於該步驟（A）之前進一步包含將纖維束開纖之步驟（P1），

於該步驟（B）之前進一步包含將纖維束開纖之步驟（P2）。

26.如申請專利範圍第 18 項之蓄電元件之製造方法，其中，該步驟（C）包含步驟（D2），其於該纖維負極表面形成固體電解質膜。

27.如申請專利範圍第 26 項之蓄電元件之製造方法，其中，該步驟（C），於該步驟（D2）之後包含步驟（E），其將該纖維正極及該纖維負極在端部於水平方向錯開之狀態下交替積層，且於垂直方向壓縮成型。

28.如申請專利範圍第 26 項之蓄電元件之製造方法，其中，於該步驟（A）之前進一步包含步驟（A0），其對該具有導電性之纖維表面進行鍍 Al。

29.如申請專利範圍第 26 項之蓄電元件之製造方法，其中，於該步驟（B）之前進一步包含步驟（B0），其對該具有導電性之纖維表面進行鍍 Cu 或鍍 Ni，並於鍍敷被膜上形成負極活性物質被膜。

30.如申請專利範圍第 27 項之蓄電元件之製造方法，其中，該步驟（C），於該步驟（E）之後包含步驟（F），其於經壓縮成型之該纖維正極及該纖維負極之端部分別設置正極端子及負極端子。

31.如申請專利範圍第 27 項之蓄電元件之製造方法，其

中，於該步驟（E）中，藉由黏著劑而固定該纖維正極及該纖維負極。

32.如申請專利範圍第 26 項之蓄電元件之製造方法，其中，於該步驟（A）之前進一步包含將纖維束開纖之步驟（P1），

於該步驟（B）之前進一步包含將纖維束開纖之步驟（P2）。

八、圖式：

（如次頁）

中，於該步驟（E）中，藉由黏著劑而固定該纖維正極及該纖維負極。

32.如申請專利範圍第 26 項之蓄電元件之製造方法，其中，於該步驟（A）之前進一步包含將纖維束開纖之步驟（P1），

於該步驟（B）之前進一步包含將纖維束開纖之步驟（P2）。

八、圖式：

（如次頁）

圖1

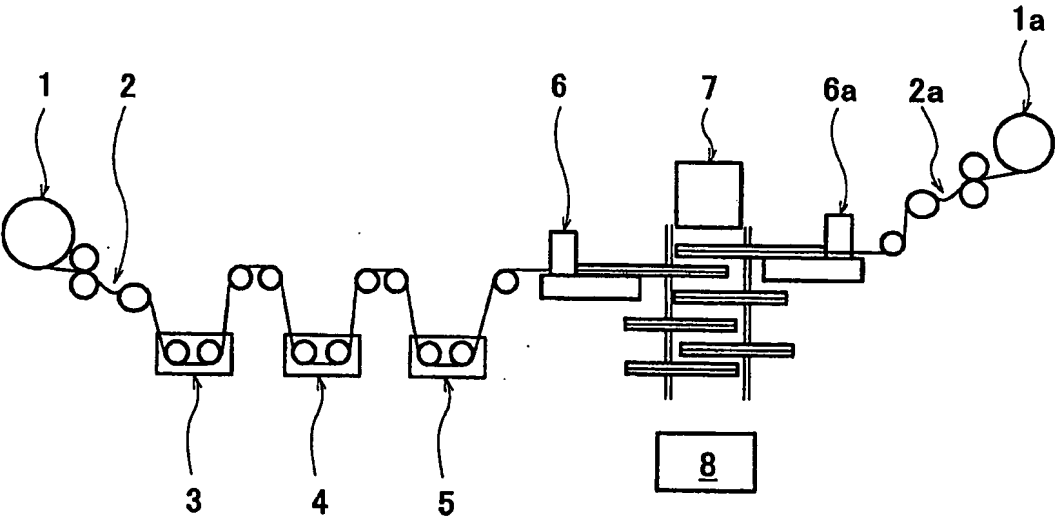


圖2

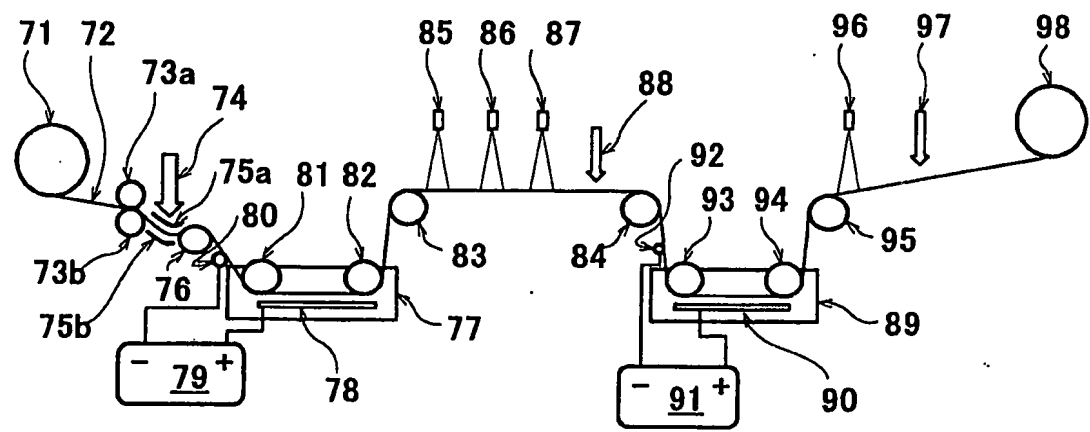


圖 3

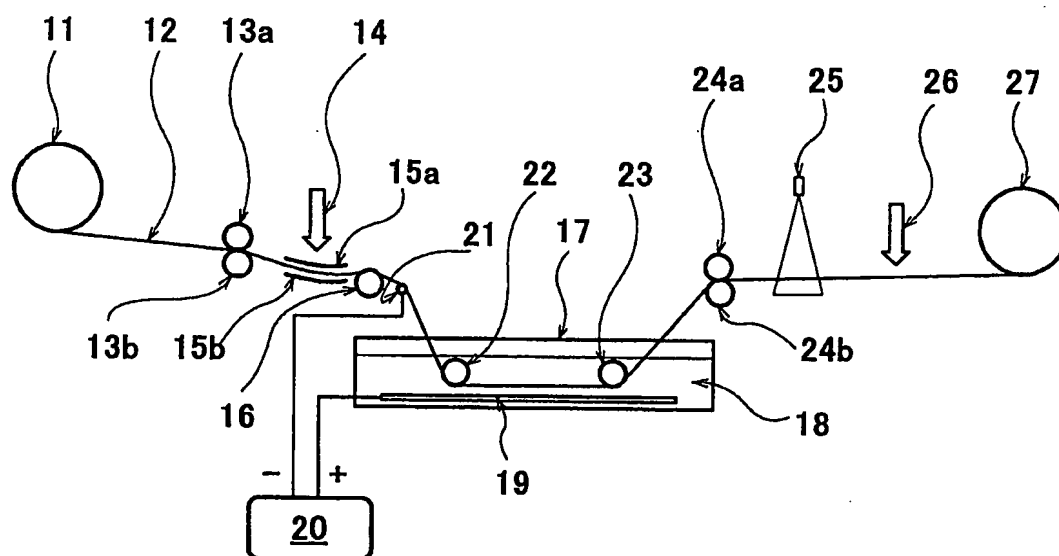


圖4

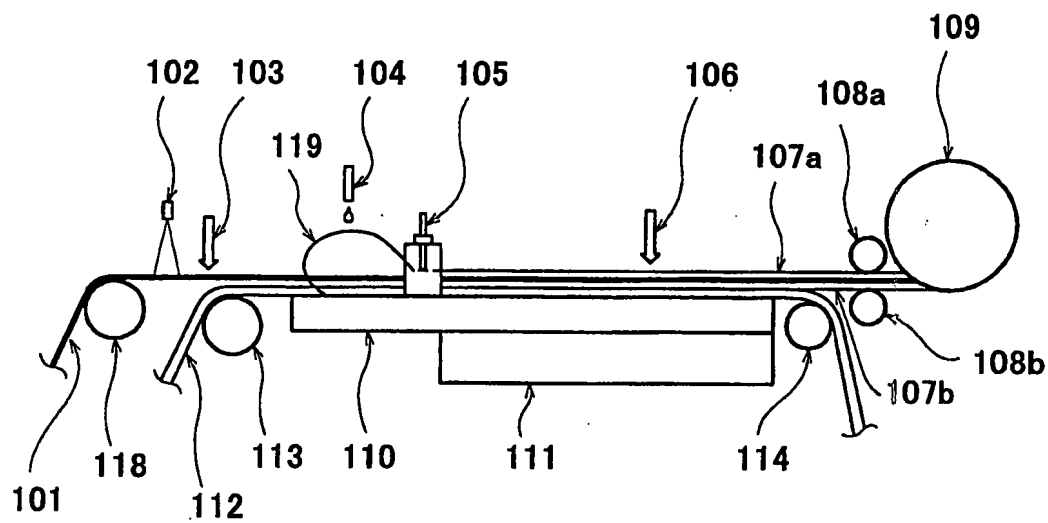


圖5

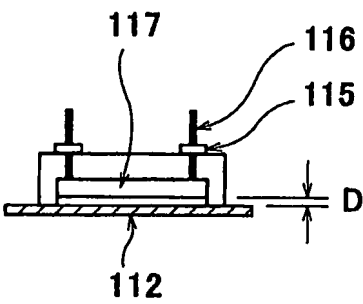


圖6

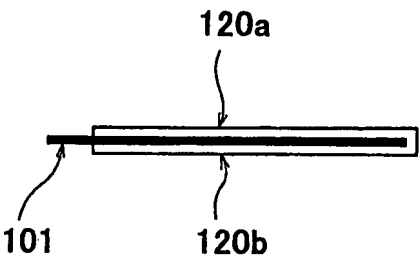


圖 7

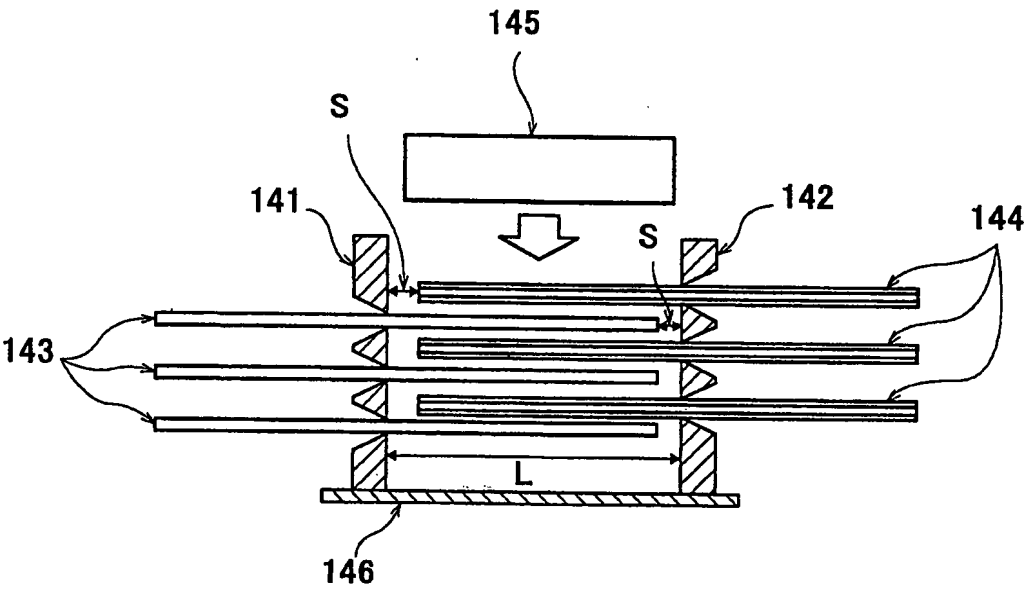


圖 8

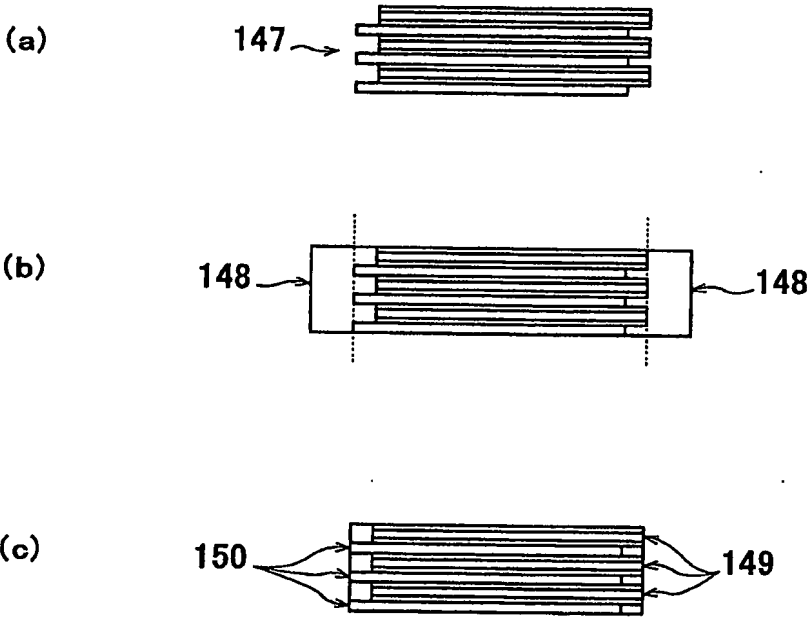


圖 9

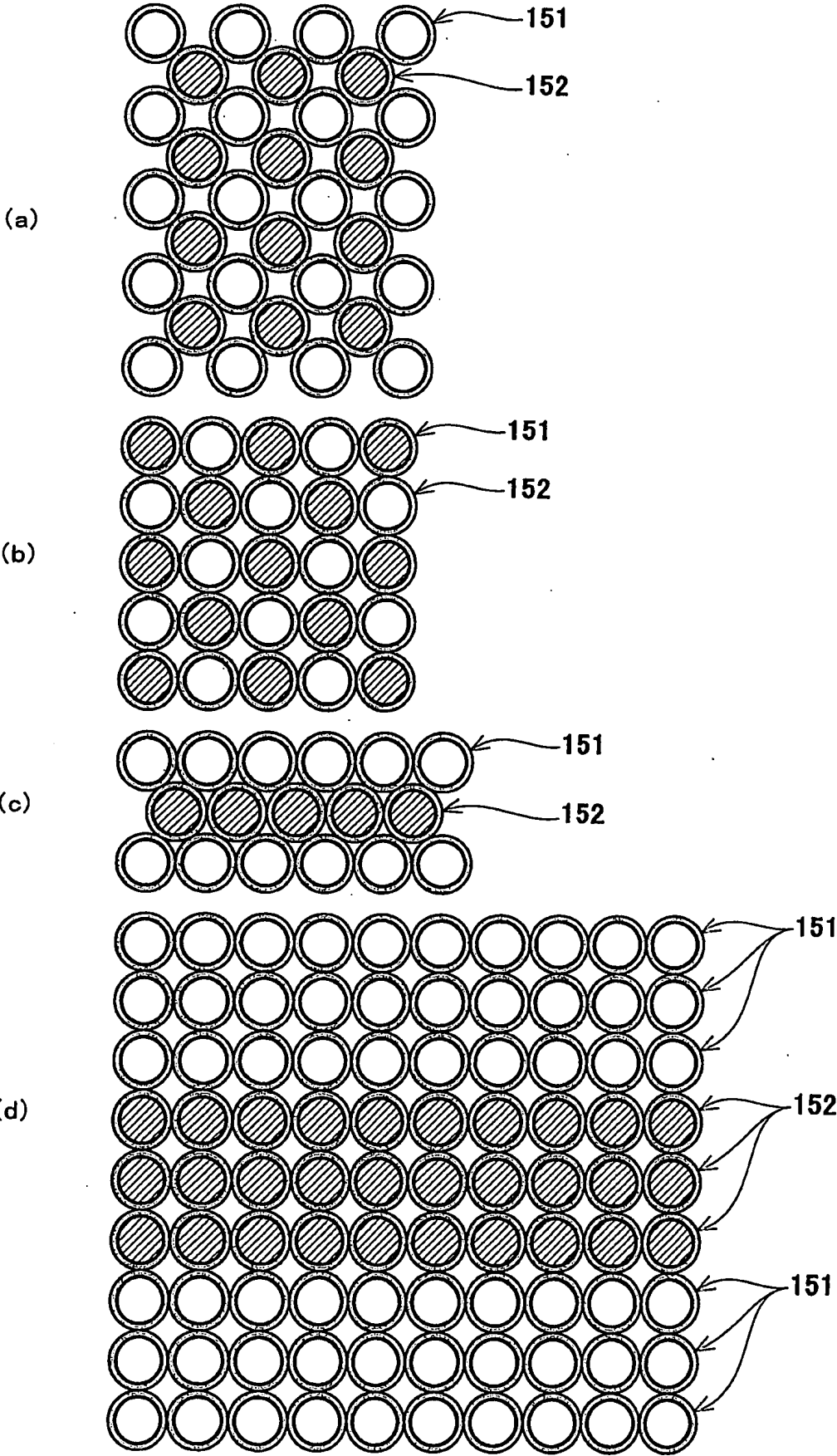


圖10

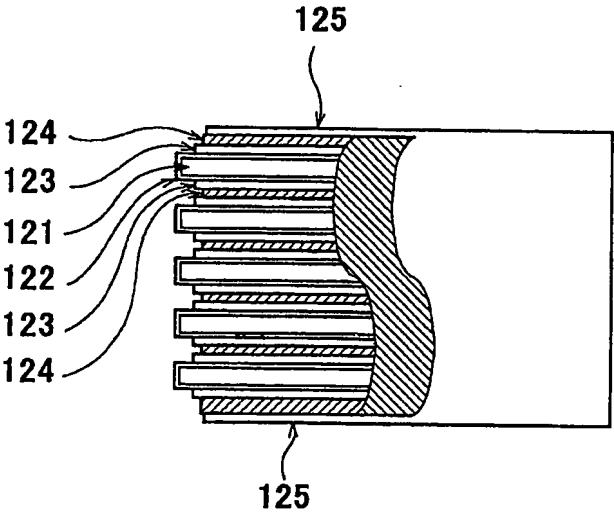


圖11

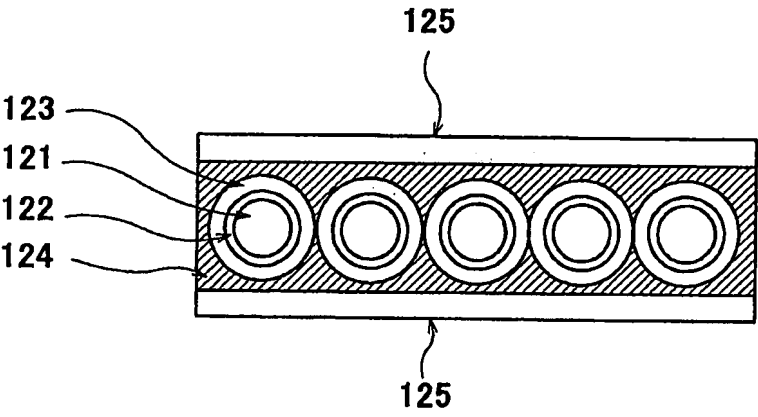


圖12

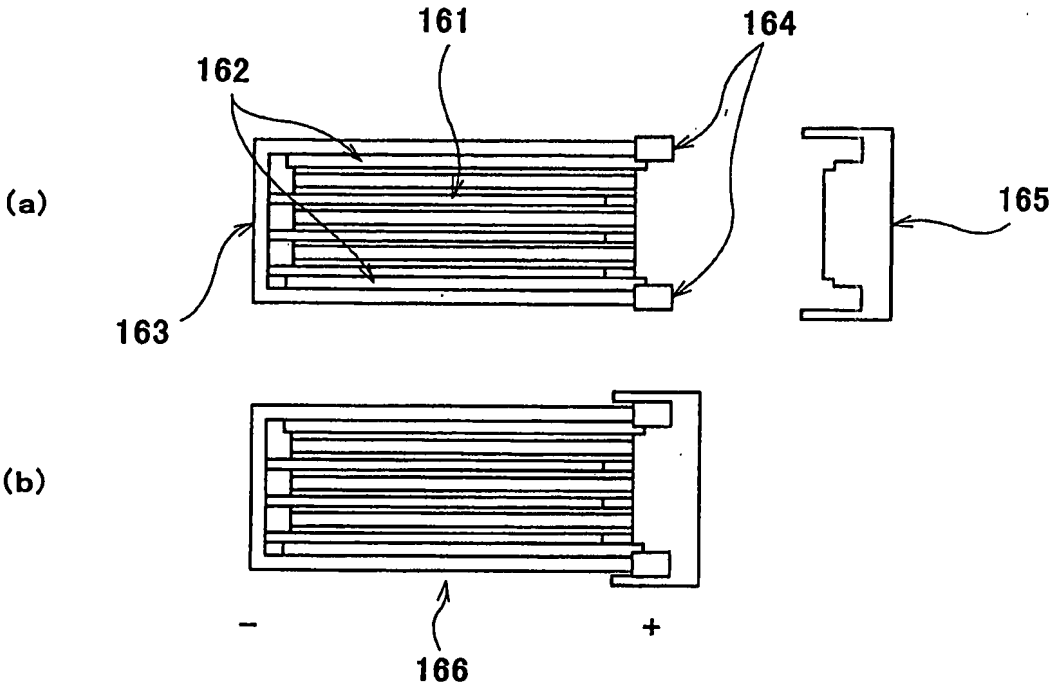


圖13

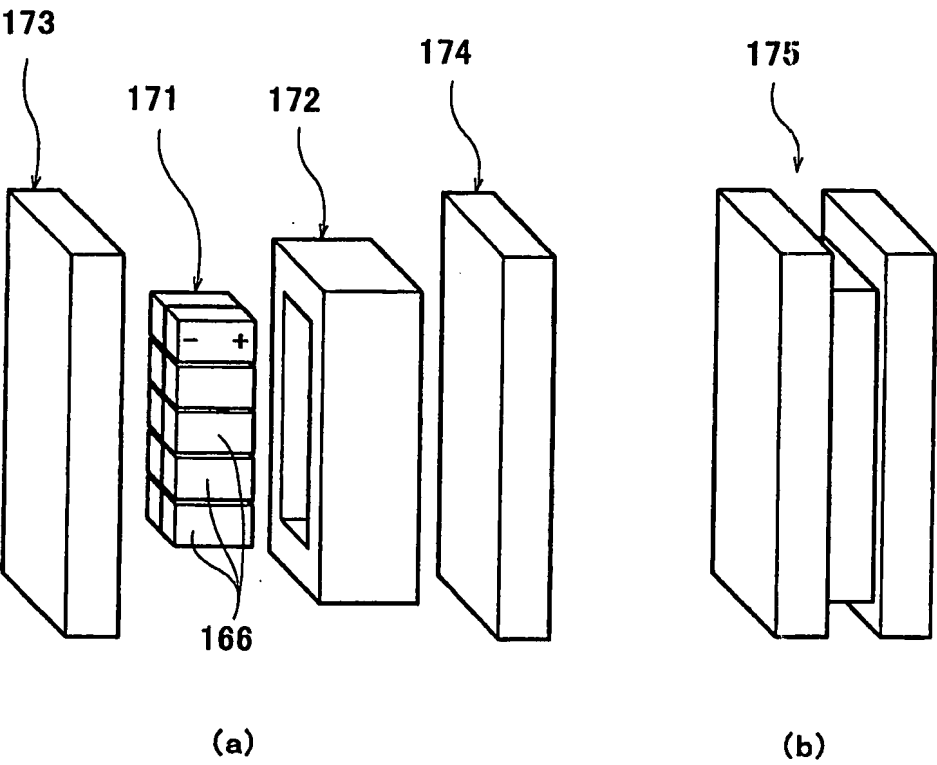


圖 14

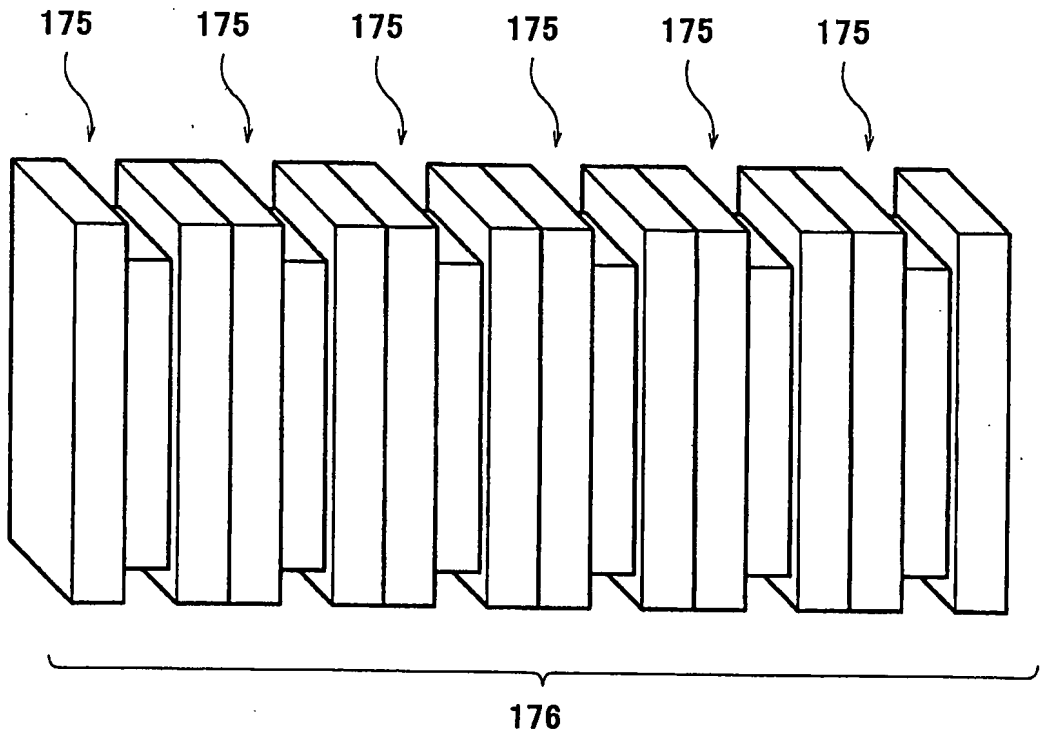


圖 15

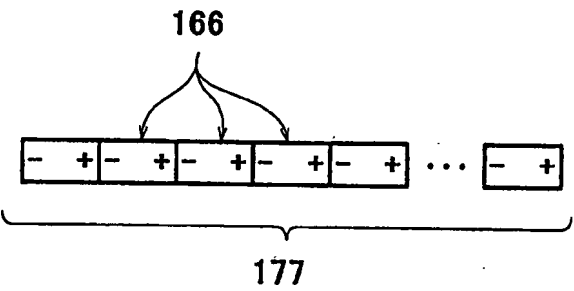
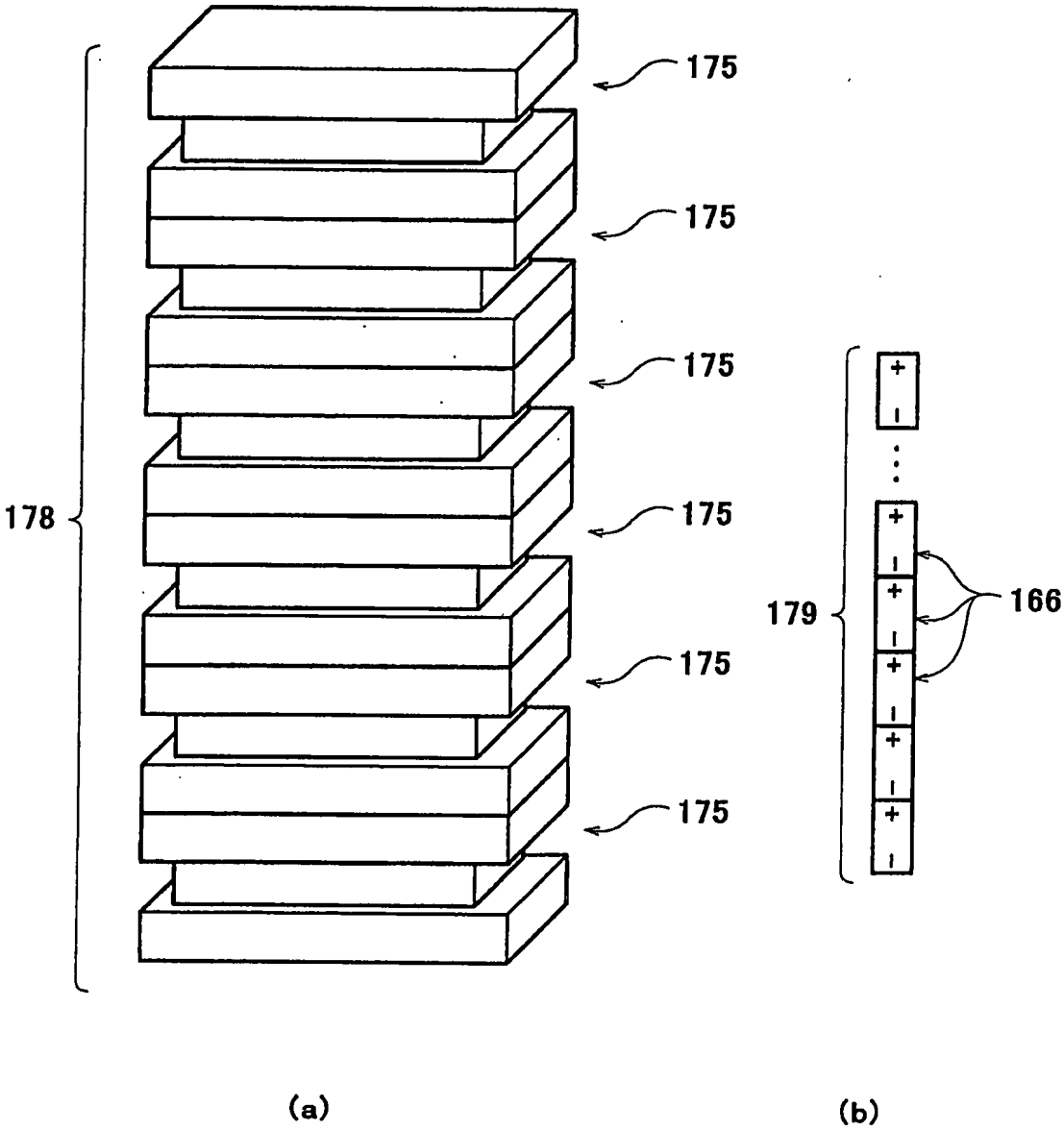


圖16



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 10 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

121：纖維

122：鍍敷被膜

123：正極活性物質被膜

124：分隔件被膜

125：負極活性物質被膜

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

較佳為，上述纖維正極及上述纖維負極係藉由黏著劑而固定。

亦可將複數個蓄電元件、絕緣性之框型構件、以及具有導電性之框架構件加以組合，而構成高容量電池。亦可藉由橫或縱積層複數個蓄電元件，而構成蓄電元件積層體(電池模組或電池堆)。

亦可橫或縱積層複數個高容量之電池，而構成高容量電池積層體(電池模組或電池堆)。

進而，本發明係關於一種蓄電元件之製造方法，具有：步驟(A)，藉由在具有導電性之纖維表面形成包含以化學式 1： $(\text{Li}_{1-x}\text{A}_x)_a\text{M}_b\text{X}_c\text{O}_d$ 表示之過渡金屬氧化物的正極活性物質被膜，而獲得纖維正極；

步驟(B)，由具有導電性之纖維獲得纖維負極；以及步驟(C)，由上述纖維正極、上述纖維負極、分隔件及電解質而組裝蓄電元件；

此處，化學式 1 中，A 係選自由 Na、K、Rb、Cs 所構成之群中之至少 1 種以上之鹼金屬，

M 係選自由 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ru、Pd、Ag、Ta、W、Ce、Pr、Sm、Eu 及 Pb 所構成之群中之至少 1 種以上之過渡金屬，

X 係選自由 B、Al、Si、P、S、Ga 及 Ge 所構成之群中之至少 1 種以上之典型元素，且

$0 < a \leq 6$ 、 $1 \leq b \leq 5$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 < d \leq 12$ 、 $0 \leq a/b \leq 4$ 、 $0 \leq x \leq 0.5$ 。

較佳為，上述步驟（C）包含步驟（D1），其於上述纖維正極及/或上述纖維負極表面形成分隔件被膜。

亦較佳為，上述步驟（C）包含步驟（D2），其於上述纖維負極表面形成固體電解質膜。

較佳為，上述步驟（C）於上述步驟（D1）或上述步驟（D2）之後進一步包含步驟（E），其將上述纖維正極及上述纖維負極在端部於水平方向錯開之狀態下交替積層，且於垂直方向壓縮成型。

較佳為，於上述步驟（A）之前進一步包含步驟（A0），其對上述具有導電性之纖維表面進行鍍 Al。

較佳為，於上述步驟（B）之前進一步包含步驟（B0），其對上述具有導電性之纖維表面進行鍍 Cu 或鍍 Ni，並於鍍敷被膜上形成負極活性物質被膜。

較佳為，上述步驟（C）於上述步驟（E）之後包含步驟（F），其於經壓縮成型之上述纖維正極及上述纖維負極之端部分別設置正極端子及負極端子。

較佳為，於上述步驟（E）中，藉由黏著劑而固定上述纖維正極及上述纖維負極。

較佳為，於上述步驟（A）之前進一步包含將纖維束開纖之步驟（P1），

於上述步驟（B）之前進一步包含將纖維束開纖之步驟（P2）。

進而，亦可藉由積層複數個高容量電池 175，而構成如圖 14 所示之電池模組 176。圖 13 所示之電池 175 中並列連接有複數個單元電池 166，因此電池容量大，但電壓與作為單元電池之纖維電池 166 相同。藉由組裝串聯有複數個電池 175 之電池模組 176，可使電壓高於作為單元電池之纖維電池 166。

另一方面，電池容量宜與作為單元電池之纖維電池 166 相同，於僅欲增大電壓之情形時，只要組裝串聯有複數個單元電池 166 之如圖 15 所示之電池模組 177 即可。

亦可藉由積層複數個高容量電池 175，而構成如圖 16 (a) 所示之電池堆 178。同樣地，亦可藉由連接複數個作為單元電池之纖維電池 166，而構成如圖 16 (b) 所示之電池堆 179。

於如圖 14 所示之電池模組 176 中，較佳為於相鄰之電池 175 之間插入冷卻板，去除由於充放電而產生之熱。對於如圖 16 (a) 所示之電池堆 179 亦相同。

[產業上之可利用性]

本發明之蓄電元件及其製造方法，係作為鋰離子電池或鋰離子電容器之類之將鋰離子作為插入種的蓄電元件及其製造方法，於電池領域中具有效用。

【圖式簡單說明】

圖 1 係表示纖維正極及纖維負極之製造所使用之製造設備之一例的概略構成圖。

圖 2 係表示纖維正極及纖維負極之製造所使用之製造設備之另一例的概略構成圖。

圖 3 係表示纖維正極及纖維負極之製造所使用之製造設備之另一例的概略構成圖。

圖 4 係表示用以於纖維電極表面形成分隔件被膜之分隔件被膜形成裝置之一例的概略構成圖。

圖 5 係構成圖 4 之分隔件被膜形成裝置之刮刀的前視圖。

圖 6 係纖維正極及纖維負極之概略結構圖。

圖 7 係用以積層纖維正極與纖維負極而壓縮成形並且進行切割之加壓切割裝置的概略構成圖。

圖 8 (a) ~ (c) 係說明纖維電極積層體之結構的圖。

圖 9 (a) ~ (d) 係表示纖維正極及纖維負極之配置例的示意圖。

圖 10 係表示由纖維正極、分隔件與纖維負極之積層體所構成之蓄電元件之一例的俯視圖。

圖 11 係圖 10 之截面圖。

圖 12 係表示本發明之蓄電元件（單元電池）之一例的概略結構圖。

圖 13 係組合複數個單元電池而構成之高容量電池的概略結構圖。

圖 14 係橫積層複數個圖 13(b)之高容量電池而構成之電池模組的概略結構圖。

圖 15 係橫連接複數個本發明之蓄電元件（單元電池）

而構成之電池模組的概略結構圖。

圖 16 (a) 係縱積層複數個圖 13(b)之高容量電池而構成之電池堆的概略結構圖。圖 16 (b) 係縱連接複數個本發明之蓄電元件 (單元電池) 而構成之電池堆的概略結構圖。

【主要元件符號說明】

1：捲繞輥

1a：捲繞輥

2：開纖裝置

2a：開纖裝置

3：鍍敷槽

4：電解槽

5：鹼槽

6：分隔件被膜形成裝置

6a：分隔件被膜形成裝置

7：加壓切割裝置

8：正極端子及負極端子形成裝置

11：捲繞輥

12：纖維

13a、13b：導輥

14：加壓空氣

15a、15b：散氣板

16：輥

17：電解槽 (鍍敷槽)

- 18：電解液
- 19：金屬板
- 20：直流電源
- 21、22、23：輥
- 24a、24b：導輥
- 25：噴霧器
- 26：空氣
- 27：捲取輥
- 71：捲繞輥
- 72：纖維
- 73a、73b：導輥
- 74：加壓空氣
- 75a、75b：散氣板
- 76：輥
- 77：鍍敷槽
- 78：金屬板
- 79：直流電源
- 80、81、82、83、84：輥
- 85、86、87：噴霧器
- 88：空氣
- 89：電解槽
- 90：金屬板
- 91：直流電源
- 92、93、94、95：輥

201112478

175：高容量電池

176、177：電池模組

178、179：電池堆

O

O

七、申請專利範圍：

1. 一種蓄電元件，具備：

纖維正極，其於具有導電性之纖維表面形成有包含以化學式 1： $(\text{Li}_{1-x}\text{A}_x)_a\text{M}_b\text{X}_c\text{O}_d$ 表示之過渡金屬氧化物的正極活性物質被膜；

纖維負極，其係由具有導電性且包含負極活性物質之纖維所構成；

分隔件；以及

電解質；

此處，化學式 1 中，A 係選自由 Na、K、Rb、Cs 所構成之群中之至少 1 種以上之鹼金屬，

M 係選自由 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ru、Pd、Ag、Ta、W、Ce、Pr、Sm、Eu 及 Pb 所構成之群中之至少 1 種以上之過渡金屬，

X 係選自由 B、Al、Si、P、S、Ga 及 Ge 所構成之群中之至少 1 種以上之典型元素，且

$0 < a \leq 6$ 、 $1 \leq b \leq 5$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 < d \leq 12$ 、 $0 \leq a/b \leq 4$ 、 $0 \leq x \leq 0.5$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之蓄電元件，其中，於該纖維正極及/或該纖維負極表面形成有分隔件被膜。

3. 如申請專利範圍第 2 項之蓄電元件，其中，該纖維正極及該纖維負極係在端部於水平方向錯開之狀態下交替積層，且於垂直方向經壓縮成型。

4. 如申請專利範圍第 2 項之蓄電元件，其中，該纖維正

極於該纖維與該正極活性物質之被膜之間具有鍍 Al 被膜。

5.如申請專利範圍第 2 項之蓄電元件，其中，該纖維負極於該纖維與該負極活性物質之被膜之間具有鍍 Cu 被膜或鍍 Ni 被膜。

6.如申請專利範圍第 2 項之蓄電元件，其中，於經壓縮成型之該纖維正極及該纖維負極之端部分別具備正極端子及負極端子。

7.如申請專利範圍第 2 項之蓄電元件，其中，該纖維正極及該纖維負極係藉由黏著劑而固定。

8.如申請專利範圍第 1 項之蓄電元件，其中，於該纖維負極表面形成有固體電解質膜。

9.如申請專利範圍第 8 項之蓄電元件，其中，該纖維正極及該纖維負極係在端部於水平方向錯開之狀態下交替積層，且於垂直方向經壓縮成型。

10.如申請專利範圍第 8 項之蓄電元件，其中，該纖維正極於該纖維表面與該正極活性物質被膜之間具有鍍 Al 被膜。

11.如申請專利範圍第 8 項之蓄電元件，其中，該纖維負極於該纖維與該負極活性物質之被膜之間具有鍍 Cu 被膜或鍍 Ni 被膜。

12.如申請專利範圍第 8 項之蓄電元件，其中，於經壓縮成型之該纖維正極及該纖維負極之端部分別具備正極端子及負極端子。

13.如申請專利範圍第 8 項之蓄電元件，其中，該纖維

正極及該纖維負極係藉由黏著劑而固定。

14.一種高容量電池，係由

複數個申請專利範圍第 1 項之蓄電元件、

絕緣性之框型構件、以及

具有導電性之框架構件所構成。

15.一種蓄電元件積層體，係藉由橫或縱積層複數個申請專利範圍第 1 項之蓄電元件而構成。

16.一種高容量電池積層體，係藉由橫或縱積層複數個申請專利範圍第 14 項之高容量電池而構成。

17.一種蓄電元件之製造方法，具有：

步驟 (A)，藉由在具有導電性之纖維表面形成包含以化學式 1： $(\text{Li}_{1-x}\text{A}_x)_a\text{M}_b\text{X}_c\text{O}_d$ 表示之過渡金屬氧化物的正極活性物質被膜，而獲得纖維正極；

步驟 (B)，由具有導電性之纖維獲得纖維負極；以及

步驟 (C)，由該纖維正極、該纖維負極、分隔件及電解質而組裝蓄電元件；

此處，化學式 1 中，A 係選自由 Na、K、Rb、Cs 所構成之群中之至少 1 種以上之鹼金屬，

M 係選自由 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ru、Pd、Ag、Ta、W、Ce、Pr、Sm、Eu 及 Pb 所構成之群中之至少 1 種以上之過渡金屬，

X 係選自由 B、Al、Si、P、S、Ga 及 Ge 所構成之群中之至少 1 種以上之典型元素，且

$0 < a \leq 6$ 、 $1 \leq b \leq 5$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 < d \leq 12$ 、 $0 \leq a/b \leq 4$ 、

$0 \leq x \leq 0.5$ 。

18.如申請專利範圍第 17 項之蓄電元件之製造方法，其中，該步驟（C）包含步驟（D1），其於該纖維正極及/或該纖維負極表面形成分隔件被膜。

19.如申請專利範圍第 17 項之蓄電元件之製造方法，其中，該步驟（C）於該步驟（D1）之後包含步驟（E），其將該纖維正極及該纖維負極在端部於水平方向錯開之狀態下交替積層，且於垂直方向壓縮成型。

20.如申請專利範圍第 17 項之蓄電元件之製造方法，其中，於該步驟（A）之前包含步驟（A0），其對該具有導電性之纖維表面進行鍍 A1。

21.如申請專利範圍第 17 項之蓄電元件之製造方法，其中，於該步驟（B）之前進一步包含步驟（B0），其對該具有導電性之纖維表面進行鍍 Cu 或鍍 Ni，並於鍍敷被膜上形成負極活性物質被膜。

22.如申請專利範圍第 19 項之蓄電元件之製造方法，其中，該步驟（C）於該步驟（E）之後包含步驟（F），其於經壓縮成型之該纖維正極及該纖維負極之端部分別設置正極端子及負極端子。

23.如申請專利範圍第 19 項之蓄電元件之製造方法，其中，於該步驟（E）中，藉由黏著劑而固定該纖維正極及該纖維負極。

24.如申請專利範圍第 17 項之蓄電元件之製造方法，其中，於該步驟（A）之前進一步包含將纖維束開纖之步驟

(P1),

於該步驟(B)之前進一步包含將纖維束開纖之步驟(P2)。

25.如申請專利範圍第17項之蓄電元件之製造方法，其中，該步驟(C)包含步驟(D2)，其於該纖維負極表面形成固體電解質膜。

26.如申請專利範圍第25項之蓄電元件之製造方法，其中，該步驟(C)，於該步驟(D2)之後包含步驟(E)，其將該纖維正極及該纖維負極在端部於水平方向錯開之狀態下交替積層，且於垂直方向壓縮成型。

27.如申請專利範圍第25項之蓄電元件之製造方法，其中，於該步驟(A)之前進一步包含步驟(A0)，其對該具有導電性之纖維表面進行鍍Al。

28.如申請專利範圍第25項之蓄電元件之製造方法，其中，於該步驟(B)之前進一步包含步驟(B0)，其對該具有導電性之纖維表面進行鍍Cu或鍍Ni，並於鍍敷被膜上形成負極活性物質被膜。

29.如申請專利範圍第26項之蓄電元件之製造方法，其中，該步驟(C)，於該步驟(E)之後包含步驟(F)，其於經壓縮成型之該纖維正極及該纖維負極之端部分別設置正極端子及負極端子。

30.如申請專利範圍第26項之蓄電元件之製造方法，其中，於該步驟(E)中，藉由黏著劑而固定該纖維正極及該纖維負極。

31.如申請專利範圍第 25 項之蓄電元件之製造方法，其中，於該步驟（A）之前進一步包含將纖維束開纖之步驟（P1），

於該步驟（B）之前進一步包含將纖維束開纖之步驟（P2）。

八、圖式：

（如次頁）

31.如申請專利範圍第 25 項之蓄電元件之製造方法，其中，於該步驟（A）之前進一步包含將纖維束開纖之步驟（P1），

於該步驟（B）之前進一步包含將纖維束開纖之步驟（P2）。

八、圖式：

（如次頁）