

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97106542

※ 申請日期： 97-2-25

※IPC 分類：H01M

H01M 10/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

電解質、電極組合物及由彼等製造之電化電池

ELECTROLYTES, ELECTRODE COMPOSITIONS AND
ELECTROCHEMICAL CELLS MADE THEREFROM

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商3M新設資產公司

3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY

代表人：(中文/英文)

羅伯特 W 史普拉格

SPRAGUE, ROBERT W.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心

3M CENTER, SAINT PAUL, MINNESOTA 55133-3427, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 里夫 克里斯譚森
CHRISTENSEN, LEIF
2. 馬克 尼可拉斯 歐伯拉維克
OBROVAC, MARK NIKOLAS
3. 菲特 譚 飛
PHAM, PHAT TAN
4. 威廉 馬力歐 拉馬納
LAMANNA, WILLIAM MARIO

國 籍：(中文/英文)

1. 丹麥 DENMARK
2. 加拿大 CANADA
3. 美國 U.S.A.
4. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年02月27日；11/679,591

2. 美國；2007年07月12日；11/776,812

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於適用於電化電池中之新穎電解質調配物及電極組合物。

本申請案主張2007年2月27日提出申請之U.S.S.N. 11/679,591及2007年7月12日提出申請之U.S.S.N. 11/776,812之優先權，該兩案之全文以引用之方式併入本文中。

【先前技術】

在多種電子裝置中包括可充電鋰離子電池。最常銷售之鋰離子電池具有如下負極：其含有在充電期間能夠經由插入機制併入鋰之材料(諸如石墨)。該等插入型電極通常展現良好循環壽命及庫侖效率。然而，每單位質量插入型材料可併入之鋰之量相對較低。

已知在充電期間經由合金化機制併入鋰之第二類負極材料。儘管該等合金型材料通常可併入比插入型材料每單位質量更高量之鋰，但將鋰添加至合金中通常伴隨大的體積變化。一些合金型負極展現相對差的循環壽命及低的能量密度。該等合金型電極之不良效能可由電極組合物在鋰化及隨後去鋰化時大的體積變化而產生。併入鋰所伴隨之大的體積變化可使得合金、導電稀釋劑(例如碳粉)、黏合劑與通常形成陽極之集電器之間的電接觸惡化。電接觸之惡化轉而可導致在電極之整個循環壽命容量減小。由合金型材料製造之電極複合物通常可具有高孔隙率，常大於複

合物體積之50%(尤其在鋰化時)。此使得由含有該等類型材料之該等電極製造之電化電池的能量密度降低。

【發明內容】

鑒於前述，認識到需要具有增加循環壽命及高能量密度之負極。

在一態樣中，提供一種包含活性材料、石墨及黏合劑之複合物。石墨之量大於該活性材料與該石墨之總體積之約20體積%，且該複合物之孔隙率小於約20%。

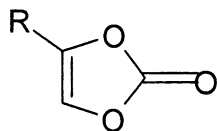
在第二態樣中，提供一種包含複合物之電極，該複合物包括活性材料、石墨及黏合劑。未經鋰化複合物中石墨之量大於該活性材料與該石墨之總體積之約20體積%。該複合物係經鋰化且該複合物之孔隙率小於約30%。

在另一態樣中，提供一種製造電極之方法，其包括以下步驟：將活性材料、黏合劑及石墨混合以形成複合物，及將該複合物壓縮以形成壓縮複合物。該複合物中石墨之量大於該活性材料與該石墨之總體積之約20體積%，且該壓縮複合物之孔隙率小於約20%。

在另一其他態樣中，提供一種電化電池，其包含：包括複合物之電極，該複合物包含活性材料、石墨及黏合劑，其中石墨之量大於該活性材料與該石墨之總體積之約20體積%，且

其中該複合物之孔隙率小於約20%；及電解質，其包含以下各物中之至少一者：

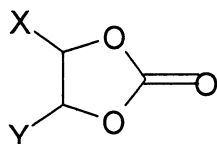
a)具有以下結構之碳酸伸乙烯酯：



(I)

或

b)具有以下結構之碳酸乙二酯：

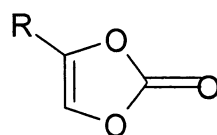


(II)

其中R為H或含有1至4個碳原子之烷基或烯基；X為H、F或Cl；且Y為F或Cl或含有1至4個碳原子之烷基或烯基。

在又另一態樣中，提供一種電化電池，其包含：包括複合物之電極，該複合物包含活性材料、石墨及黏合劑，其中未經鋰化複合物中石墨之量大於該複合物中該活性材料與該石墨之總體積之約20體積%，其中該複合物係經鋰化，且其中該複合物之孔隙率小於約30%；及電解質，其包含以下各物中之至少一者：

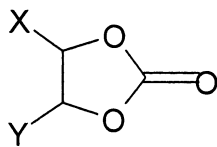
a)具有以下結構之碳酸伸乙烯酯：



(I)

或

b)具有以下結構之碳酸乙二酯：



(II)

其中R為H或含有1至4個碳原子之烷基或烯基；X為H、F或Cl；且Y為F或Cl或含有1至4個碳原子之烷基或烯基。

本揭示案之電解質及電極可用於製造具有改良循環壽命及高比容量之電化電池。藉由該等組份，其亦可改良鋰離子電池之能量密度及安全性。

在本揭示案中：

冠詞"一"及"該"係與"至少一"互換使用以意謂一或多個所述要素；

術語"金屬"係指元素或離子狀態之金屬與類金屬(諸如碳、矽及鍺)；

術語"合金"係指兩種或兩種以上金屬之組合物，其物理性質不同於該等金屬中之任一者自身之物理性質；

術語"鋰化"係指將鋰添加至電極材料中之過程；

當涉及負極時，術語"經鋰化"意謂該電極中已併入大於其吸收鋰總容量之50%之量的鋰離子。

術語"去鋰化"係指將鋰自電極材料移除之過程；

術語"活性材料"係指可經歷鋰化及去鋰化之材料，但在本申請案中術語"活性材料"不包括石墨。然而，應瞭解活性材料可包含由石墨製成之含碳合金；

術語"充電"係指向電池提供電化能量之過程；

術語"放電"係指自電池移除電化能量之過程，例如在使

用該電池進行所需工作時；

短語"正極"係指在放電過程期間發生電化還原及鋰化之電極(通常稱作陰極)；且

短語"負極"係指在放電過程期間發生電化氧化及去鋰化之電極(通常稱作陽極)；且

術語"粉末"或"粉末狀材料"係指在一維度上可具有不大於約100 μm 之平均最大長度之粒子。

除非上下文另外明確要求，否則術語"脂族"、"環脂族"及"芳族"包括僅含有碳及氫之經取代及未經取代部分，含有碳、氫及其他原子(例如氮或氧環原子)之部分，及經原子或可含有碳、氫或其他原子之基團(例如鹵素原子、烷基、酯基、醚基、醯胺基、羥基或胺基)取代之部分。

【實施方式】

所有數字在本文中假定由術語"約"修飾。由端點敘述之數值範圍包括在彼範圍內包含之所有數字(例如，1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4及5)。

根據本發明之複合物及由彼等複合物製造之電極可用作負極。本發明之複合物包括活性材料、石墨及黏合劑。

多種活性材料可用於製造電極複合物。該等活性材料可為粉末形式。該等活性材料可為單一化學元素形式或呈合金形式。例示性活性材料可包括一或多種金屬，諸如碳、矽、銀、鋰、錫、鈹、鉛、銻、鍺、鋅、金、鉑、鈮、砷、鋁、鎳及鈷。活性材料此外可包括一或多種非活性元素，諸如鈦、鈳、鎢、鈹、鐵、銅、鈦、鈳、鉻、錳、

鎳、鈷、鎳、鈮、鈳系元素、鈳系元素及鹼土金屬。合金可為非晶型，可為晶態或奈米晶態，或可以一種以上相存在。粉末在一維度上可具有不大於100 μm 、不大於80 μm 、不大於60 μm 、不大於40 μm 、不大於20 μm 、不大於2 μm 或甚至更小之最大長度。粉末狀材料可(例如)具有亞微米級、至少0.5 μm 、至少1 μm 、至少2 μm 、至少5 μm 或至少10 μm 或甚至更大之粒徑(最小維度)。舉例而言，適合粉末通常具有0.5 μm 至100 μm 、0.5 μm 至80 μm 、0.5 μm 至60 μm 、0.5 μm 至40 μm 、0.5 μm 至2.0 μm 、10 μm 至60 μm 、20 μm 至60 μm 、40 μm 至60 μm 、2 μm 至40 μm 、10 μm 至40 μm 、5 μm 至20 μm 或10 μm 至20 μm 之尺寸。粉末狀材料可含有可選基質形成物。粒子中最初存在之各相(亦即，在第一鋰化之前)可與粒子中之其他相接觸。舉例而言，在基於矽：銅：銀合金之粒子中，矽相可與矽化銅相及銀或銀合金相兩者接觸。粒子中之各相可(例如)具有小於50 nm、小於40 nm、小於30 nm、小於20 nm、小於15 nm或甚至更小之粒度。

例示性含矽活性材料包括矽合金，其中該活性材料包含約50莫耳百分比(莫耳%)至約85莫耳百分比矽、約5莫耳百分比至約12莫耳百分比鐵、約5莫耳百分比至約12莫耳百分比鈦及約5莫耳百分比至約12莫耳百分比碳。另外，活性材料可為純矽。可用矽合金之更多實例包括：包括矽、銅及銀或銀合金之組合物，諸如美國專利公開案第2006/0046144號(Obrovac等人)中所述之彼等者；多相含矽

電極，諸如美國專利公開案第2005/0031957號(Christensen等人)中所述之彼等者；含有錫、銦及鑷系元素、銅系元素或釷之矽合金，諸如美國專利公開案第2007/0020521號、第2007/0020522號及第2007/0020528號(全部均屬於Obrovac等人)中所述之彼等者；具有高矽含量之非晶型合金，諸如美國專利公開案第2007/0128517號(Christensen等人)中所述之彼等者；用於電極之其他粉末狀材料，諸如2006年5月22日申請之U.S.S.N. 11/419,564號(Krause等人)；美國專利公開案第2007/0148544號(Le)；第2006/038258號(Krause等人)及美國專利第6,203,944號(Turner)中所述之彼等者。

用於製造本發明之電化電池或電池組之正極的可用活性材料包括鋰。正極活性材料之實例包括 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 LiV_3O_8 、 LiV_2O_5 、 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}$ 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMn_2O_4 及 LiCoO_2 ；包括鈷、錳及鎳之混合金屬氧化物之正極活性材料組合物，諸如美國專利第6,964,828號、第7,078,128號(Lu等人)及第6,660,432號(Paulsen等人)中所述之彼等者；及奈米複合正極活性材料，諸如美國專利第6,680,145號(Obrovac等人)中所述之彼等者。

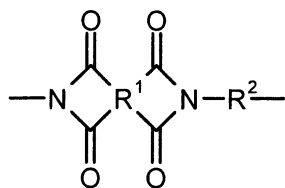
可用於製造本揭示案之負極之例示性材料包括如美國專利第6,203,944號(Turner等人)中所揭示之在周圍溫度下呈非晶型組合物形式之至少一種電化非活性元素金屬及至少

一種電化活性元素金屬。其他可用活性材料描述於美國專利公開案第 2003/0211390 號 (Dahn 等人)、美國專利第 6,255,017 號 (Turner)、第 6,436,578 號 (Turner 等人) 及第 6,699,336 號 (Turner 等人) 中、其組合及熟習此項技術者將熟知之其他粉末狀材料。前述各文獻係以引用的方式全部併入本文中。

本發明之電極包括石墨。在本申請案中，石墨或石墨碳為在其 x 射線粉末繞射圖中具有可辨別結晶峰之碳形式且具有分層結晶結構。石墨層之間的層間間距 (d_{002} 間距) 為石墨碳之結晶性之直接量度且可由 x 射線繞射來測定。純淨結晶石墨具有 33.5 nm 之 d_{002} 間距。完全無序 (亂層) 石墨具有 34.5 nm 之 d_{002} 間距。就本揭示案而言，較佳使用具有小於約 34.0 nm、小於 33.6 nm 或甚至更小之 d_{002} 間距的結晶石墨碳。適用於本揭示案中之石墨包括 SLP30 及 SFG-44 石墨粉末，兩者均來自 Timcal Ltd., Bodio, Switzerland；及介穩相碳微珠 (MCMB)，其來自 Osaka Gas, Osaka, Japan。

本揭示案之電極包括黏合劑。例示性聚合物黏合劑包括聚烯烴，諸如由乙烯、丙烯或丁烯單體製備之聚烯烴；氟化聚烯烴，諸如由偏二氟乙烯單體製備之氟化聚烯烴；全氟化聚烯烴，諸如由六氟丙烯單體製備之全氟化聚烯烴；全氟化聚(烷基乙烯醚)；全氟化聚(烷氧基乙烯醚)；或其組合。聚合物黏合劑之特定實例包括偏二氟乙烯、四氟乙烯及丙烯之聚合物或共聚物；及偏二氟乙烯與六氟丙烯之共聚物。

在一些電極中，黏合劑經交聯。交聯可改良黏合劑之機械性質且可改良合金組合物與可存在之任何導電稀釋劑之間的接觸。在其他陽極中，黏合劑為聚醯亞胺，諸如美國專利公開案第2006/0099506號中所述之脂族或環脂族聚醯亞胺。該等聚醯亞胺黏合劑具有式(III)之重複單元：



(III)

其中 R^1 為脂族或環脂族基團；且 R^2 為芳族、脂族或環脂族基團。

可(例如)使用脂族或環脂族多元酸酐(例如二酐)與芳族、脂族或環脂族多元胺(例如二胺或三胺)之間的縮合反應形成聚醯胺酸，接著進行化學或熱環化形成聚醯亞胺，從而形成脂族或環脂族聚醯亞胺黏合劑。亦可使用另外含有芳族多元酸酐(例如芳族二酐)之反應複合物或由含有衍生自芳族多元酸酐(例如芳族二酐)與脂族或環脂族多元酸酐(例如脂族或環脂族二酐)之共聚物之反應複合物來形成聚醯亞胺黏合劑。舉例而言，聚醯亞胺中約10%至約90%之醯亞胺基團可與脂族或環脂族部分鍵結且約90%至約10%之醯亞胺基團可與芳族部分鍵結。代表性芳族多元酸酐描述於(例如)美國專利第5,504,128號(Mizutani等人)中。

本揭示案之黏合劑可含有如2007年2月6日申請之共同擁有申請案U.S.S.N. 11/671,601中所揭示之聚丙烯酸鋰。聚

丙烯酸鋰可由用氫氧化鋰中和之聚丙烯酸製成。在該申請案中，聚丙烯酸包括丙烯酸或甲基丙烯酸或其衍生物之任何聚合物或共聚物，其中至少約50莫耳%、至少約60莫耳%、至少約70莫耳%、至少約80莫耳%或至少約90莫耳%之共聚物係使用丙烯酸或甲基丙烯酸製得。可用於形成該等共聚物之可用單體包括(例如)具有具1-12個碳原子之烷基(支鏈或無支鏈)之丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯、丙烯腈、丙烯醯胺、N-烷基丙烯醯胺、N,N-二烷基丙烯醯胺、經基烷基丙烯酸酯及其類似物。尤其關注水溶性(尤其係在中和或部分中和後)之丙烯酸或甲基丙烯酸之聚合物或共聚物。水溶性通常為聚合物或共聚物及/或組合物之分子量之函數。聚丙烯酸水溶性極強且較佳為與含有顯著莫耳比率丙烯酸之共聚物一起。聚甲基丙烯酸水溶性較小，尤其係在較大分子量時。

可用於本揭示案中之丙烯酸及甲基丙烯酸之均聚物及共聚物可具有大於約10,000公克/莫耳、大於約75,000公克/莫耳或甚至大於約450,000公克/莫耳或甚至更大之分子量(M_w)。可用於本揭示案中之均聚物及共聚物具有小於約3,000,000公克/莫耳、小於約500,000公克/莫耳、小於約450,000公克/莫耳或甚至更低之分子量(M_w)。可藉由將聚合物或共聚物溶解於水或另一適合溶劑(諸如四氫呋喃、二甲亞砜、N,N-二甲基甲醯胺)或一或多種可與水混溶之其他偶極非質子性溶劑中來中和該等聚合物或共聚物上之羧酸基團。可用氫氧化鋰水溶液來滴定該等聚合物或共聚

物上之羧酸基團(丙烯酸或甲基丙烯酸)。舉例而言，可藉由用20重量百分比(重量%)氫氧化鋰水溶液滴定來中和34重量%聚丙烯酸水溶液。通常添加足量氫氧化鋰來中和以莫耳計為50%或更多、60%或更多、70%或更多、80%或更多、90%或更多或甚至100%之羧酸基團。在一些實施例中，添加過量氫氧化鋰，以使得黏合劑溶液可含有基於羧酸基團之量以莫耳計大於100%、大於103%、大於107%或甚至更多當量之氫氧化鋰。

可將聚丙烯酸鋰與其他聚合材料摻合在一起以得到材料之摻合物。可進行此舉以(例如)增大黏著力、提供增強傳導率、改變熱性質或影響黏合劑之其他物理性質。聚丙烯酸鋰為非彈性體。非彈性體意謂黏合劑不含實質量之天然或合成橡膠。合成橡膠包括苯乙烯-丁二烯橡膠及苯乙烯-丁二烯橡膠之乳膠。舉例而言，聚丙烯酸鋰黏合劑可含有小於20重量%、小於10重量%、小於5重量%、小於2重量%或甚至更少之天然或合成橡膠。

所揭示電極包括包含活性材料、石墨及黏合劑之複合物。以複合物中活性材料與石墨之總體積計，複合物中包括之石墨之量為大於約20體積%、大於約25體積%、大於約30體積%、大於約35體積%、大於40體積%或甚至更高量之石墨。體積%藉由密度而與重量%相關。作為實例，若複合物含有60.72重量%之密度為3.8 g/cc之活性材料、31.28重量%之密度為2.26 g/cc之石墨及8重量%之密度為1.4 g/cc之黏合劑，則100公克複合物將構成以下體積：合

金體積 = $60.72 \text{ g} / (3.8 \text{ g/cc}) = 16.0 \text{ cc}$ ，石墨體積 = $31.28 \text{ g} / (2.26 \text{ g/cc}) = 13.84 \text{ cc}$ 且黏合劑體積 = $8 \text{ g} / (1.4 \text{ g/cc}) = 5.7 \text{ cc}$ 。與複合物中石墨與活性材料之總體積相比，則石墨之體積%為 $(13.84 \text{ cc}) / (13.84 \text{ cc} + 16.0 \text{ cc}) \times 100\% = 46.4\%$ 。

所揭示電極之複合物亦具有小於約 20%、小於約 15%、小於約 10% 或甚至更小之孔隙率。可由實際量測密度及電極塗層為零孔隙率時的理論密度來測定孔隙率。藉由將複合物塗覆至基板(通常為集電器)上且乾燥後量測其厚度來測定實際量測密度。可根據個別組份之密度來計算零孔隙率之複合物之理論密度。舉例而言，若集電器基板上之電極塗層為 60.72 重量%之密度為 3.8 g/cc 之合金、31.28 重量%之密度為 2.26 g/cc 之石墨及 8% 密度為 1.4 g/cc 之黏合劑，則當塗層具有零孔隙率時，100 g 此塗層將佔據 $60.72 \text{ g} / (3.8 \text{ g/cc}) + 31.28 \text{ g} / (2.26 \text{ g/cc}) + 8 \text{ g} / (1.4 \text{ g/cc}) = 35.53 \text{ cc}$ 之體積。則具有零孔隙率之此塗層之理論密度為 $100 \text{ g} / 35.53 \text{ cc} = 2.81 \text{ g/cc}$ 。隨後可藉由用測微器來量測電極厚度且減去基板厚度來量測基板上塗層之厚度。根據基板之尺寸，可計算塗佈複合物之實際體積。隨後量測塗層重量且計算塗佈複合物之密度。假定零孔隙率複合物之理論密度與所量測實際密度之間的差異係由孔造成。可計算孔之體積且計算孔隙率(%)。對於上述實例而言，假設電極塗層之體積經量測為 1.00 cc 且此物重 2.5 g。則塗層中固體之體積為 $2.5 \text{ g} / (2.81 \text{ g/cc}) = 0.89 \text{ cc}$ 。孔之體積應為 $1.00 \text{ cc} - 0.89 \text{ cc} = 0.11 \text{ cc}$ 。因此此材料之孔隙率(%)為 $0.11 \text{ cc} / 1.00$

$$cc \times 100\% = 11\%。$$

除在鋰化期間電極塗層之各活性組份及石墨膨脹特徵量之外，可以與上述未經鋰化複合物相同之方式來計算經鋰化塗層之孔隙率。必須考慮此體積膨脹以計算在經鋰化塗層中由固體佔據之理論體積。舉例而言，已知石墨在完全鋰化期間膨脹10%。可藉由量測合金材料之充電容量自矽之已知充電容量(3,578毫安小時/公克)來計算其中矽為活性組份之合金之鋰化百分比。在此合金中，僅電化活性矽在鋰化後膨脹且若合金包括任何電化非活性材料，則此合金組份不膨脹，因此可根據鋰化百分比及已知矽在完全鋰化後體積膨脹為280%的事實來計算合金之體積膨脹。此允許計算經鋰化電極在零孔隙率時之理論厚度。可根據經鋰化電極之理論厚度與實際量測電極厚度之間的差異來計算經鋰化電極孔隙率(%)。

或者可藉助於氬比重瓶直接量測未經鋰化電極或經鋰化電極之固體密度。隨後可藉由比較此密度與電極塗層之所量測體積及重量來計算電極之孔隙率。

合金可製成薄膜或粉末形式，該形式係視經選擇用於製備材料之技術而定。製備合金組合物之適合方法包括(但不限於)濺鍍、化學氣相沈積、真空蒸發、熔融紡絲、急冷、噴霧霧化、電化沈積及球磨研磨。濺鍍為製造非晶型合金組合物之有效程序。

熔融加工為可用於製造非晶型合金組合物之另一程序。根據此方法，含有合金組合物之鑄錠可在射頻場中熔融且

隨後經由噴嘴噴射於轉輪(例如銅輪)之表面上。因為該轉輪之表面溫度大體上低於熔體之溫度，所以與轉輪之表面接觸將熔體淬火。迅速淬火最小化結晶物質之形成且有利於形成非晶型物質。適合熔融加工方法此外描述於美國專利公開案第 2007/0020521 號、第 2007/0020522 號及第 2007/0020528 號(全部均屬於 Obrovac 等人)中。

經濺鍍或熔融加工合金組合物可經進一步加工以製造粉末狀活性材料。舉例而言，可將合金組合物之帶狀物或薄膜粉碎以形成粉末。

粉末狀合金粒子可包括導電塗層。舉例而言，含有矽、銅及銀或銀合金之粒子可塗佈有一層導電材料(例如，在粒子核中具有合金組合物且在粒子殼中具有導電材料)。在使用導電塗層時，其可使用諸如電鍍、化學氣相沈積、真空蒸發或濺鍍之技術形成。適合導電材料包括(例如)碳、銅、銀或鎳。

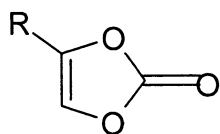
所揭示電極可含有(諸如)熟習此項技術者將熟知之其他組份。該等電極可包括導電稀釋劑以促進電子自粉末狀複合物轉移至集電器。導電稀釋劑包括碳粉(例如，用於負極之碳黑及用於正極之碳黑、片狀石墨及其類似物)、金屬、金屬氮化物、金屬碳化物、金屬矽化物及金屬硼化物。代表性導電稀釋劑包括碳黑、乙炔黑、爐法碳黑、燈碳黑、碳纖維及其組合。

負極可包括促進粉末狀複合物(活性材料與石墨)及/或導電稀釋劑與黏合劑之黏著之增黏劑。增黏劑與黏合劑之組

合可有助於電極組合物更好地適應在重複鋰化/去鋰化循環期間粉末狀複合物中可發生之體積變化。如美國專利公開案第2004/0058240號(Christensen)(其揭示內容係以引用的方式併入本文中)中所述，增黏劑之實例包括矽烷、鈦酸鹽及磷酸鹽。

為製造負極，將活性材料與石墨之複合物、任何所選其他組份(諸如黏合劑、導電稀釋劑、增黏劑、用於塗層黏度改變之增稠劑(諸如羧甲基纖維素)及熟習此項技術者已知之其他添加劑)混合於適合塗佈溶劑(諸如水或N-甲基吡咯啉酮(NMP))中以形成塗佈分散液。將該分散液充分混合且隨後藉由熟習此項技術者已知之任何適當分散液塗佈技術塗覆於箔集電器上。該等集電器通常為導電金屬(諸如銅、不鏽鋼或鎳箔)之薄箔。將漿料塗佈於集電器箔上且隨後使其在空氣中乾燥，通常接著在加熱烘箱(通常在約80°C至約300°C下)中乾燥約一小時以移除全部溶劑。隨後使用眾多方法中之任一者壓製或壓縮電極。舉例而言，可藉由將電極在兩個研光輥之間滾轉，藉由將電極在壓力下置於靜態壓力機中或藉由熟習此項技術者已知之對平坦表面施加壓力之任何其他方式來壓縮電極。通常使用大於約100 MPa、大於約500 MPa、大於約1 GPa或甚至更高之壓力來壓縮經乾燥電極且產生低孔隙率粉末狀材料。在所揭示鋰離子電池中可使用多種電解質。代表性電解質含有一或多種鋰鹽及呈固體、液體或凝膠形式之帶電荷介質。例示性鋰鹽包括LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、雙草酸硼酸鋰、

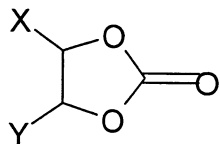
$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 及其組合。例示性帶電荷介質係穩定的，其在電池電極可操作於其中之電化窗口及溫度範圍中不存在冷凍或沸騰，其能夠溶解足量之鋰鹽以使得適當量之電荷可自正極傳輸至負極，且在所選鋰離子電池中良好工作。例示性固態帶電荷介質包括聚合介質，諸如聚氧化乙烯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、含氟共聚物、聚丙烯腈、其組合及熟習此項技術者將熟知之其他固態介質。例示性液態帶電荷介質包括碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲酯乙酯、碳酸丁二酯、碳酸伸乙烯酯、氟代碳酸乙二酯、氟代碳酸丙二酯、 γ -丁內酯、二氟乙酸甲酯、二氟乙酸乙酯、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚(雙(2-甲氧基乙基)醚)、四氫呋喃、二氧戊環、其組合及熟習此項技術者將熟知之其他介質。其他例示性液態帶電荷介質可包括諸如具有結構(I)之碳酸伸乙烯酯的添加劑，其中R為H或含有1至4個碳原子之烷基或烯基。



(I)

可用於本發明中之結構(I)之例示性材料包括(但不限於)碳酸伸乙烯酯、碳酸甲基伸乙烯酯、碳酸乙基伸乙烯酯、碳酸丙基伸乙烯酯、碳酸異丙基伸乙烯酯、碳酸丁基伸乙烯酯、碳酸異丁基伸乙烯酯及其類似物。其他添加劑包括具

有結構(II)之碳酸乙二酯，其中R為H或含有1至4個碳原子之烷基或烯基；X為氫、氟或氯；且Y為氟或氯或含有1至4個碳原子之烷基或烯基。



(II)

可用於本發明中之結構(II)之例示性材料包括(但不限於)氟代碳酸乙二酯、氯代碳酸乙二酯、碳酸1,2-二氟乙二酯、碳酸1-氟-2-甲基乙二酯、碳酸1-氯-2-甲基乙二酯、碳酸乙烯基乙二酯及其類似物。添加劑(諸如結構(I)及(II)中所例示之添加劑)可以佔電解質之總重量大於約0.5重量%、大於約1.0重量%、大於約5重量%、大於約10重量%、大於約20重量%、大於約30重量%或甚至更高之量添加至電解質中。

例示性帶電荷介質凝膠包括美國專利第6,387,570號(Nakamura等人)及第6,780,544號(Noh)中所述之帶電荷介質凝膠。溶解粉末之帶電荷介質可經由添加適合共溶劑得以改良。例示性共溶劑包括可與含有所選電解質之鋰離子電池相容之芳族物質。代表性共溶劑包括甲苯、環丁砜、二甲氧基乙烷、其組合及熟習此項技術者將熟知之其他共溶劑。電解質可包括熟習此項技術者將熟知之其他添加劑。舉例而言，電解質可含有氧化還原化學穿梭劑，諸如美國專利第5,709,968號(Shimizu)、第5,763,119號

(Adachi)、第 5,536,599 號 (Alamgir 等人)、第 5,858,573 號 (Abraham 等人)、第 5,882,812 號 (Visco 等人)、第 6,004,698 號 (Richardson 等人)、第 6,045,952 號 (Kerr 等人) 及第 6,387,571 號 (Lain 等人) 及美國專利公開案第 2005/0221168 號、第 2005/0221196 號、第 2006/0263696 號及第 2006/0263697 號 (全部均屬於 Dahn 等人) 中所述之彼等者。

本揭示案之電化電池係藉由獲取至少一種如上所述之正極及負極中之每一電極且將其置於電解質中來製造。通常，使用微孔分離器 (諸如獲自 Hoechst Celanese, Corp., Charlotte, N.C. 之 CELGARD 2400 微孔材料) 來防止負極直接與正極接觸。

本揭示案之電化電池可用於多種裝置中，該等裝置包括攜帶型電腦、平板顯示器、個人數位助理、移動電話、電動裝置 (例如個人或家用電器及載具)、儀器、照明裝置 (例如閃光燈) 及加熱裝置。一或多個本揭示案之電化電池可經組合以提供電池組。熟習此項技術者將熟知關於使用所揭示電極來建構及使用可充電鋰離子電池及電池組的進一步詳情。

本揭示案在以下說明性實例中進一步說明，其中除非另外說明，否則所有百分比係以重量 % 計。

實例

預備實例 1-Si₆₀Al₁₄Fe₈Ti₁Sn₇(MM)₁₀ 合金粉末

自 Alfa Aesar, Ward Hill, MA 或 Aldrich, Milwaukee, WI 獲得具有高純度 (99.8 重量 % 或更高) 之呈元素形式之鋁、

矽、鐵、鈦及錫。稀土元素混合物(亦稱作混合稀土金屬(MM))係獲自 Alfa Aesar，其中具有 99.0 重量%最小稀土元素含量，其含有約 50 重量%鈾、18 重量%釷、6 重量%鐳、22 重量%鐳及 4 重量%其他稀土元素。

合金組合物 $\text{Si}_{60}\text{Al}_{14}\text{Fe}_8\text{Ti}_1\text{Sn}_7(\text{MM})_{10}$ 係藉由將 7.89 g 鋁丸、35.18 g 矽片、9.34 g 鐵丸、1.00 g 鈦顆粒、17.35 g 錫丸及 29.26 g 混合稀土金屬之混合物在具有銅爐膛之填充氬之電弧爐(購自 Advanced Vacuum Systems, Ayer, MA)中熔融以製造鑄錠來製備。使用金剛石濕式鋸片(diamond blade wet saw)將該鑄錠切成條。

隨後藉由熔融紡絲進一步加工鑄錠。熔融紡絲裝置包括具有圓柱形石英玻璃坩堝(16 mm 內徑及 140 mm 長度)的真空腔室，該坩堝具有 0.35 mm 之孔，該坩堝位於旋轉冷卻輪之上。該旋轉冷卻輪(10 mm 厚及 203 mm 直徑)係由銅合金(Ni-Si-Cr-Cu C18000 合金，0.45 重量%鉻、2.4 重量%鎳、0.6 重量%矽，其餘為銅)製造，其購自 Nonferrous Products, Inc., Franklin, IN。在加工之前，將冷卻輪之邊緣表面用研磨化合物(以 IMPERIAL MICROFINISHING 購自 3M, St. Paul, MN)拋光且隨後用礦物油擦拭以留下薄膜。

在將 20 g 鑄錠條置於坩堝中之後，將系統抽空至 10.6 Pa 且隨後填充氬氣至 26.6 kPa。使用射頻感應將鑄錠熔融。當溫度達到 1350°C 時，將 53.5 kPa 氬壓力施加至熔融合金組合物表面上且該合金組合物經由噴嘴擠壓至旋轉(每分

鐘5031轉)冷卻輪上。形成具有1 mm之寬度及10微米之厚度之條帶。將該等條帶在管式爐中在氫氣氛下於200℃下退火2.5小時。

預備實例2-Si_{66.5}Fe_{11.2}Ti_{11.2}C_{11.2}合金粉末

藉由將矽塊(123.31公克)(Alfa Aesar/99.999%, Ward Hill, MS)、鐵片(41.29公克)(Alfa Aesar/99.97%)及海綿鈦(35.40公克)(Alfa Aesar/99.7%)於ARC爐中熔融來製造合金組合物Si_{74.8}Fe_{12.6}Ti_{12.6}。將合金鑄錠中產生小裂縫且於錘磨機中處理以產生約150微米之合金粉末粒子。

Si_{66.5}Fe_{11.2}Ti_{11.2}C_{11.2}合金係藉由用16個碳化鎢球(3.2 mm直徑)在氫氣氛下於Spex研磨機(獲自Spex Certiprep Group, Metuchen, NJ)中進行反應性球磨研磨一小時而自Si_{74.8}Fe_{12.6}Ti_{12.6}合金粉末(2.872公克)及石墨(0.128公克)(以TIMREX SFG44獲自TimCal Ltd, Bodio, Switzerland)製造。

實例1A及1B-

製備具有60.72重量% Si_{66.5}Fe_{11.2}Ti_{11.2}C_{11.2}球磨研磨合金粉末(平均粒度為1 μm, 密度=3.76 g/cm³)、31.28重量% SLP30石墨粉末(密度=2.26 g/cm³, d₀₀₂=0.3354-0.3356奈米, 獲自TimCal Ltd. Bodio, Switzerland)及8重量%聚丙烯酸鋰之組成之電極。藉由將149.01 g去離子水、106.01 g 20重量%氫氧化鋰溶液及100 g 34重量%聚丙烯酸(Aldrich, 250K分子量)水溶液混合在一起來製備10重量%聚丙烯酸鋰水溶液。隨後將Si_{66.5}Fe_{11.2}Ti_{11.2}C_{11.2}粉末

(0.897 g)、SLP30石墨(0.462 g)、聚丙烯酸鋰溶液(1.182 g)及去離子水(0.9 g)混合於含有4個13 μm 直徑碳化鎢球之45 mL不鏽鋼容器中。在速度設定為2檔之行星式微型研磨機(PULVERISETTE 7型；Fritsch, Germany)中進行混合，歷時60分鐘。使用具有100 μm 缺口之塗佈棒將所得混合物塗佈於12 μm 厚之電解銅箔上。將塗層在周圍空氣中乾燥10分鐘且隨後在減壓下在150°C下乾燥3小時。將經乾燥塗層在研光滾筒中在1 GPa壓力下壓製。自電極塗層切割具有2 cm^2 面積之電極圓形物。量測該等圓形物之厚度及重量。根據該等量測結果來計算電極塗層之表觀密度且測定塗層之孔隙率。結果列於表1中。隨後將實例1A及實例1B之電極塗層相對於鋰金屬對立電極而置於電化鈕扣電池中，該鋰金屬對立電極具有包含於90重量%碳酸乙二酯:碳酸二甲酯(EC:DEC, 1:2 v/v)(Ferro Chemicals, Zachary, LA)及10重量%氟代碳酸乙二酯(FEC)(Fujian Chuangxin Science and Technology Development, LTP, Fujian, China)之溶劑混合物中之1 M LiPF_6 的電解質。將四個鈕扣電池以C/10速率以恆定電流放電至5 mV且保持在5 mV下直至放電電流降至C/40速率。隨後將該等鈕扣電池中之兩者以C/10速率充電至0.9 V。

隨後在乾燥房間中將該等鈕扣電池拆開且將電極以碳酸甲酯乙酯沖洗且在減壓下乾燥。量測該等電極之厚度且計算孔隙率。電極之孔隙率列於表1中。在循環之前，電極塗層中之每一者之孔隙率為塗層體積之約10%。經完全鋰

化塗層中無一者具有超過30%之孔隙率。

表 1

電極塗層之孔隙率

	鋰化前 所量測 電極重 量 (mg)(1)	鋰化前 所量測 電極厚 度 (μm)(2)	電極塗 層之量 測密度 (g/cc)(3)	鋰化前 之計算 孔隙率 (%)	具有零 孔隙率 之經鋰 化塗層 之計算 厚度 (μm)	鋰化後 所量測 電極厚 度 (μm)(2)	完全鋰 化後之 計算孔 隙率 (%)
實例1A	27.32	31	2.50	10.6	25.7	44	20
實例1B	27.37	31	2.52	10.2	25.7	44	19
比較實 例1A	28.41	36	2.21	33.4	29.8	57	34
比較實 例1B	28.19	35	2.26	31.9	29.0	59	38

(1)包括 17.76 mg 之箔集電器重量。

(2)包括 12 μm 之集電器厚度。

(3)電極面積 = 2.0 cm^2 。

比較實例 1A 及 1B-

除使用 1.84 g $\text{Si}_{66.5}\text{Fe}_{11.2}\text{Ti}_{11.2}\text{C}_{11.2}$ 合金、1.6 g 10 重量 % 聚丙烯酸鋰水溶液及 0.9 g 去離子水來製造電極塗層混合物之外，由實例 1 之相同程序來製造具有 92 重量 % $\text{Si}_{66.5}\text{Fe}_{11.2}\text{Ti}_{11.2}\text{C}_{11.2}$ 合金及 8 重量 % 聚丙烯酸鋰之組成之電極。如實例 1 中所述，將混合物塗佈且乾燥，將塗層壓縮且裝配鈕扣電池且使其循環。未循環及循環電極塗層之孔隙率列於表 2 中。在其經循環之前，比較實例中之每一者之孔隙率大於 20%。經完全鋰化電極塗層之孔隙率超過電極塗層體積之 30%。

實例 2A 及 2B-

將 1.188 g $\text{Si}_{60}\text{Al}_{14}\text{Fe}_8\text{Ti}_1\text{Sn}_7\text{MM}_{10}$ 熔紡合金粉末 (8 μm 粒度) 及 0.612 g MCMB (Osaka Gas, Osaka, Japan) 與 0.040 g Super P (Timcal Ltd., Bodio, Switzerland) 於設定為 4 檔之行星式球磨機 (與實例 1A 及 1B 相同) 中一起研磨 30 分鐘。隨後以 20% 溶液形式添加 0.160 g 聚醯亞胺 PI 2555 (HD Microsystems, Parlin, NJ) 以及 2.5 g NMP。將混合物在行星式研磨機再研磨 30 分鐘。將混合物塗佈於銅箔上且在氬下在設定為 300°C 之烘箱中加熱 24 小時以提供具有 59.4 重量% 合金、30.6 重量% 石墨、2.0 重量% 導電稀釋劑及 8 重量% 黏合劑之組成之電極。將該電極研光至 2.62 g/cc 之密度，其對應於 10% 之孔隙率。根據實例 1 中來建構 2325 鈕扣電池且對於合金材料之完全鋰化而言，將其相對於鋰箔放電至 5 mV (相對 Li/Li^+)。將鈕扣電池打開，將電極移除且用碳酸二甲酯 (DMC) 沖洗且風乾。根據電極之重量及厚度，現測定電極之密度為 1.44 g/cc。經鋰化電極塗層之孔隙率報導於表 2 中。

表 2

經鋰化 $\text{Si}_{60}\text{Al}_{14}\text{Fe}_8\text{Ti}_1\text{Sn}_7\text{MM}_{10}$ /石墨電極塗層之孔隙率

	鋰化前 所量測 電極重 量 (mg)(1)	鋰化前 所量測 電極厚 度 (μm)(2)	電極塗 層之量 測密度 (g/cc)(3)	鋰化前 之計算 孔隙率 (%)	具有零 孔隙率 之經鋰 化塗層 之計算 厚度 (μm)	鋰化後 所量測 電極厚 度 (μm)(2)	完全鋰 化後之 計算孔 隙率 (%)
實例 2A	33.04	31	2.66	9.3	25.2	47	26
實例 2B	32.67	31	2.56	12.7	24.2	45	25

(1) 包括 23.21 mg 之箔集電器重量。

(2)包括 12.5 μm 之集電器厚度。

(3)電極面積 = 2 cm^2 。

比較實例 2A 及 2B-

除不包括石墨之外，由與實例 1 相同之程序來製備調配物 92 重量% $\text{Si}_{60}\text{Al}_{14}\text{Fe}_8\text{Ti}_1\text{Sn}_7\text{MM}_{10}$ 、2.2 重量% SUPER P 及 5.8 重量% PI 2555 之電極。在研光滾筒中在 1 Gpa 下研光後，電極密度為 1.8 g/cc。此對應於 52% 之孔隙率。將電極製成正極為 LiCoO_2 之 2325 鈕扣電池。在充電至 4.2 V 後，將電池打開，將陽極移除且用 DMC 沖洗。在風乾後，測定密度為 0.95 g/cc。經鋰化電極塗層之孔隙率報導於表 3 中。

表 3

經鋰化 $\text{Si}_{60}\text{Al}_{14}\text{Fe}_8\text{Ti}_1\text{Sn}_7\text{MM}_{10}$ 電極塗層之孔隙率

	鋰化前 所量測 電極重 量 (mg)(1)	鋰化前 所量測 電極厚 度 (μm)(2)	電極塗 層之量 測密度 (g/cc)(3)	鋰化前 之計算 孔隙率 (%)	具有零 孔隙率 之經鋰 化塗層 之計算 厚度 (μm)	鋰化後 所量測 電極厚 度 (μm)(2)	完全鋰 化後之 計算孔 隙率 (%)
比較實 例 2A	33.00	31	1.8	52.2	14.8	45	51
比較實 例 2B	31.35	27	1.73	54.0	10.6	37	52

(1)包括 27.20 mg 之箔集電器重量。

(2)包括 15 μm 之集電器厚度。

(3)電極面積為 2 cm^2 。

實例 3A、3B 及比較實例 3

製備具有 64.7 重量% $\text{Si}_{66.5}\text{Fe}_{11.2}\text{Ti}_{11.2}\text{C}_{11.2}$ 球磨研磨合金

粉末(平均粒度 $1\ \mu\text{m}$, 密度 $=3.76\ \text{g}/\text{cm}^3$)、33.3 重量 % TIMREX SLP30 石墨粉末(密度 $=2.26\ \text{g}/\text{cm}^3$, $d_{002}=0.3354\text{--}0.3356$ 奈米 , TimCal Ltd. Bodio, Switzerland)及 2 重量 % 聚丙烯酸鋰之組成之電極。藉由將 149.01 g 去離子水、106.01 g 20 重量 % 氫氧化鋰溶液及 100 g 34 重量 % 聚丙烯酸 (Aldrich , 250K 分子量)水溶液混合在一起來製備 10 重量 % 聚丙烯酸鋰水溶液。隨後藉由向一份 10% 溶液中添加三份水而將聚丙烯酸鋰水溶液稀釋至 2.5% 之濃度。隨後將 $\text{Si}_{66.5}\text{Fe}_{11.2}\text{Ti}_{11.2}\text{C}_{11.2}$ 粉末 (1.29 g)、SLP30 石墨 (0.67 g)、2.5% 聚丙烯酸鋰溶液 (1.60 g) 及去離子水 (1.2 g) 混合於含有 4 個 $13\ \mu\text{m}$ 直徑碳化鎢球之 45 mL 不鏽鋼容器中。在速度設定為 2 檔之行星式微型研磨機 (PULVERISETTE 7 型 ; Fritsch, Germany) 中進行混合 , 歷時 60 分鐘。使用具有 $100\ \mu\text{m}$ 缺口之塗佈棒將所得混合物塗佈於 $12\ \mu\text{m}$ 厚之電解銅箔上。將塗層在周圍空氣中乾燥 30 分鐘且隨後在減壓下在 120°C 下乾燥兩小時。將經乾燥塗層在研光滾筒中在 1 GPa 壓力下壓製。計算電極組合物之孔隙率為 16%。將相同電極組合物用於實例 3a、實例 3b 及比較實例 3 中。

半數鈕扣電池 (coin cell) 係使用 2325 鈕扣電池 (button cell) 來製造。在裝配之前將所有組份乾燥且在具有 -70°C 露點之乾燥房間中進行電池製備。自以下組份且自下至上以如下次序來建構電池：銅箔/鋰金屬膜/分離器/電解質/分離器/合金複合物電極/銅箔。對於比較實例 3 而言，電解質為於體積比為 1:2 之碳酸乙二酯 (EC) 與碳酸二乙二酯

(DEC)之混合物中的1 M LiPF_6 。對於實例3a而言，將10%氟代碳酸乙二酯添加至比較實例3之電解質中。對於實例3b而言，將10%碳酸伸乙烯酯(VC)添加至比較實例3之電解質中。使用100微升電解質溶液來填充各電池，在測試之前將該等電池捲曲密封。

在室溫下使用Maccor循環控制裝置將比較實例3及實例3a及3b之電池以C/4速率自0.005 V至0.9 V循環。對於各循環而言，首先將電池以C/4速率放電(合金鋰化)，其中在放電結束時涓流電流為10 mA/g，且隨後使電池在開路下休息15分鐘。使電池進行多次循環以測定容量衰減程度作為所完成循環數之函數。更為需要展現較低容量衰減程度之電池。電池之放電容量資料顯示於表IV中。

表IV

實例3之鈕扣電池之放電容量資料

實例	電解質	第一循環放電容量 (mAh/g)	第一循環不可逆容量 (%)	第2循環至第45循環容量衰減(%)	第1循環至第45循環總容量衰減(%)
比較實例3	EC:DEC	761	14.12	25.00	39.12
實例3a	EC:DEC + 10% FEC	750	14.77	0.00	14.77
實例3b	EC:DEC + 10% VC	740	16.65	0.00	16.65

五、中文發明摘要：

本發明揭示電化電池，其包括包含複合物之電極，該複合物包括活性材料、石墨及黏合劑。該複合物中石墨之量大於該複合物中該活性材料與石墨之總體積之約20體積%。該複合物之孔隙率小於約20%。該等電池亦包含電解質，其包括碳酸伸乙烯酯衍生物或鹵化碳酸乙二酯衍生物。

六、英文發明摘要：

Electrochemical cells are disclosed that include electrodes comprising a composite that includes an active material, graphite and a binder. The amount of graphite in the composite is greater than about 20 volume percent of the total volume of the active material and graphite in the composite. The porosity of the composite is less than about 20%. The cells also comprise an electrolyte that includes a vinylene carbonate derivative or a halogenated ethylene carbonate derivative.

十、申請專利範圍：

1. 一種複合物，其包含：

活性材料；

石墨；及

黏合劑，

其中石墨之量係大於該活性材料與該石墨之總體積之約20體積%，且

其中該複合物之孔隙率係小於約20%。

2. 一種電極，其包含如請求項1之複合物。

3. 如請求項2之電極，其中該活性材料包含矽。

4. 如請求項2之電極，其中該黏合劑為聚丙烯酸鋰。

5. 如請求項2之電極，其進一步包含集電器。

6. 如請求項2之電極，其中該活性材料包含合金。

7. 如請求項6之電極，其中該合金進一步包含：

至少一種電化非活性元素金屬；及

至少一種電化活性元素金屬，其在周圍溫度下呈非晶型組合物形式。

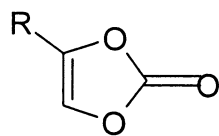
8. 如請求項6之電極，其中該合金包含約50莫耳%至約85莫耳%矽、約5莫耳%至約12莫耳%鐵、約5莫耳%至約12莫耳%鈦及約5莫耳%至約12莫耳%碳。

9. 一種電化電池，其包含一或多個如請求項2至8中任一項之電極。

10. 如請求項9之電化電池，其進一步包含：

電解質，其包含以下各物中之至少一者：

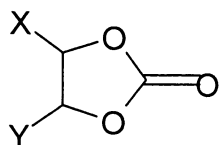
a) 具有以下結構之碳酸伸乙烯酯：



(I)

或

b) 具有以下結構之碳酸乙二酯：

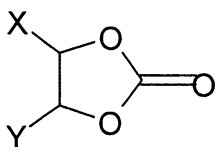


(II)

其中R為H或含有1至4個碳原子之烷基或烯基；X為H、F或Cl；且Y為F或Cl或含有1至4個碳原子之烷基或烯基。

11. 如請求項10之電化電池，其中該電解質包含碳酸伸乙烯酯。

12. 如請求項10之電化電池，其中該電解質包含具有以下結構之碳酸乙二酯：



(II)

其中R為H或含有1至4個碳原子之烷基或烯基；X為H、F或Cl；且Y為F或Cl或含有1至4個碳原子之烷基或烯基。

13. 如請求項12之電化電池，其中X為氫且Y為氟。

14. 如請求項12之電化電池，其中X為氟且Y為氟。

15. 如請求項12之電化電池，其中Y為 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 且X為氫。

16. 一種電極，其包含：

複合物，其包含：

活性材料；

石墨；及

黏合劑，

其中未經鋰化複合物中石墨之量大於該複合物中該活性材料與該石墨之總體積之約20體積%，

其中該複合物係經鋰化，且

其中該複合物之孔隙率小於約30%。

17. 如請求項16之電極，其中該活性材料包含合金。

18. 如請求項17之電極，其中該合金包含約60莫耳%至約85莫耳%矽、約5莫耳%至約12莫耳%鐵、約5莫耳%至約12莫耳%鈦及約5莫耳%至約12莫耳%碳。

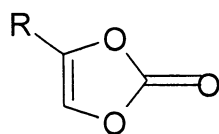
19. 如請求項16之電極，其中該活性材料包含矽。

20. 一種電化電池，其包含一或多個如請求項16至19中任一項之電極。

21. 如請求項20之電化電池，其進一步包含：

電解質，其包含以下各物中之至少一者：

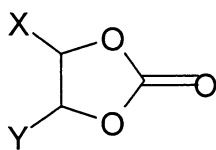
a) 具有以下結構之碳酸伸乙烯酯：



(I)

或

b)具有以下結構之碳酸乙二酯：

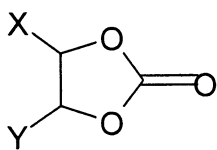


(II)

其中R為H或含有1至4個碳原子之烷基或烯基；X為H、F或Cl；且Y為F或Cl或含有1至4個碳原子之烷基或烯基。

22. 如請求項21之電化電池，其中該電解質包含碳酸伸乙烯酯。

23. 如請求項21之電化電池，其中該電解質包含具有以下結構之碳酸乙二酯：



(II)

其中R為H或含有1至4個碳原子之烷基或烯基；X為H、F或Cl；且Y為F或Cl或含有1至4個碳原子之烷基或烯基。

24. 如請求項23之電化電池，其中X為氫且Y為氟。

25. 如請求項23之電化電池，其中X為氟且Y為氟。

26. 如請求項23之電化電池，其中Y為 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 且X為氫。

27. 一種電池組，其包含一或多個如請求項20至26中任一項之電化電池。

28. 一種製造電極之方法，其包含：

將活性材料、黏合劑及石墨混合以形成複合物；及

將該複合物壓縮以形成壓縮複合物，

其中該複合物中石墨之量大於該活性材料與該石墨之總體積之約20體積%，且

其中該壓縮複合物之孔隙率小於約20%。

29. 如請求項28之製造電極之方法，其進一步包含：

將溶劑添加至包含活性材料、黏合劑及石墨之混合物中以形成分散液；

將該分散液塗佈於集電器上；及

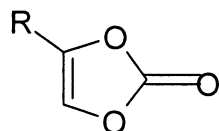
將該集電器上之塗層乾燥以形成複合物，

其中壓縮該複合物係在該乾燥步驟之後發生。

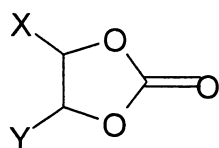
30. 一種電極，其係由如請求項28或29之方法製造。

七、指定代表圖：

- (一)本案指定代表圖為：(無)
(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(I)



(II)