



(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 201110448 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：099120455

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 23 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/62 (2006.01)*

H01M4/36 (2006.01)

(30)優先權：2009/06/23 日本

2009-149192

(71)申請人：佳能股份有限公司 (日本) CANON KABUSHIKI KAISHA (JP)

日本

(72)發明人：柏崎昭夫 KASHIWAZAKI, AKIO (JP) ; 川上總一郎 KAWAKAMI, SOICHIRO (JP)

(74)代理人：林志剛

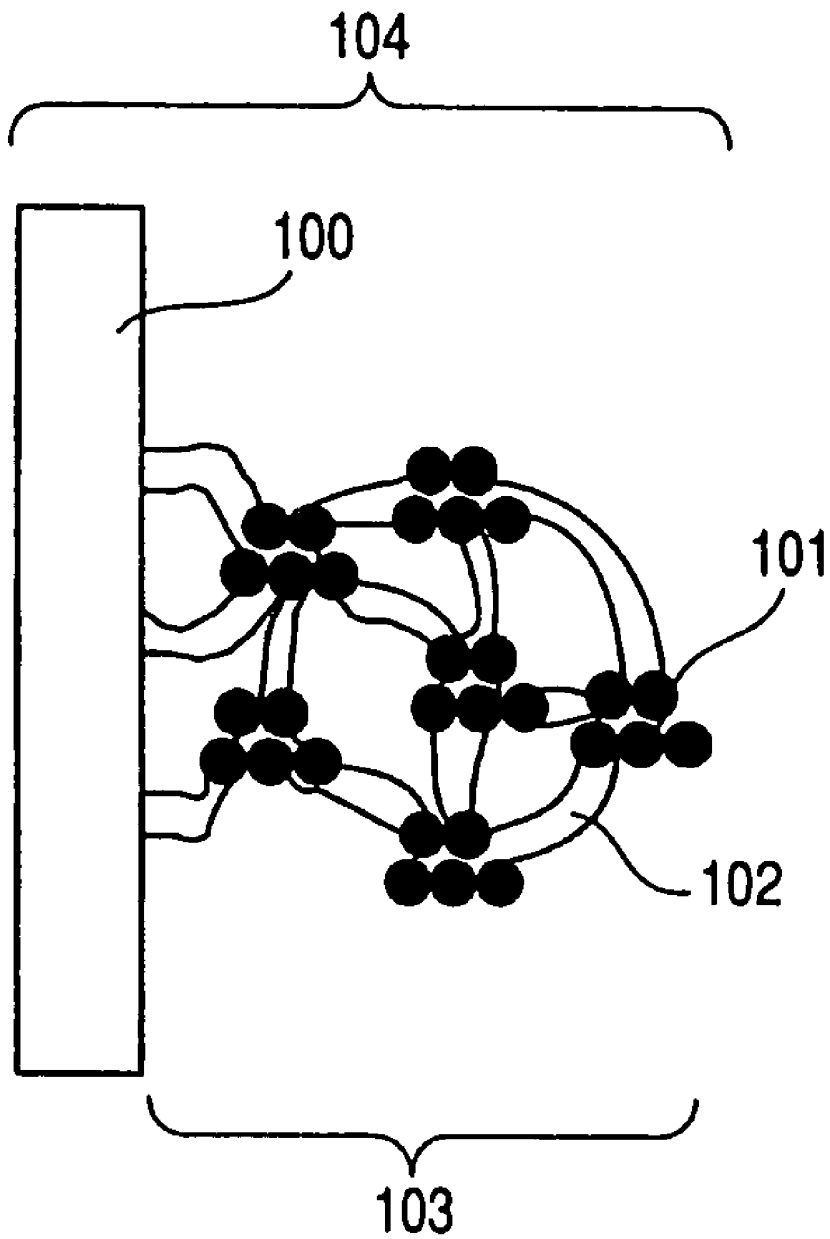
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：14 共 63 頁

(54)名稱

電極構造體及蓄電裝置

(57)摘要

本發明提供一種輸出密度高、重複充放電效率良好之電極構造體，及使用該電極構造體之蓄電裝置。本發明提供一種電極構造體，其為具有含有選自由矽、錫、及包含該等之至少一方之合金所組成組群之至少一種之活性物質粒子，與由包含結合前述活性物質粒子之黏合劑之電極材料所成之電極材料層之電極構造體，其中前述黏合劑之拉伸彈性率為 2000MPa 以上，破裂強度為 100MPa 以上，破裂伸長度為 20% 以上 120% 以下，破裂強度/破裂伸長度 > 1.4 (MPa/%)，前述電極構造體之最高熱經歷溫度未達 350°C，且為前述黏合劑之玻璃轉移溫度以下，前述活性物質粒子之平均粒徑為 0.5 μ m 以下，及提供於負極中使用該電極構造體之蓄電裝置。



- 100：集電體
- 101：活性物質粒子
- 102：黏合劑
- 103：電極材料層
- 104：電極構造體



(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 201110448 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：099120455

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 23 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/62 (2006.01)*

H01M4/36 (2006.01)

(30)優先權：2009/06/23 日本

2009-149192

(71)申請人：佳能股份有限公司 (日本) CANON KABUSHIKI KAISHA (JP)

日本

(72)發明人：柏崎昭夫 KASHIWAZAKI, AKIO (JP) ; 川上總一郎 KAWAKAMI, SOICHIRO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：14 共 63 頁

(54)名稱

電極構造體及蓄電裝置

(57)摘要

本發明提供一種輸出密度高、重複充放電效率良好之電極構造體，及使用該電極構造體之蓄電裝置。本發明提供一種電極構造體，其為具有含有選自由矽、錫、及包含該等之至少一方之合金所組成組群之至少一種之活性物質粒子，與由包含結合前述活性物質粒子之黏合劑之電極材料所成之電極材料層之電極構造體，其中前述黏合劑之拉伸彈性率為 2000MPa 以上，破裂強度為 100MPa 以上，破裂伸長度為 20% 以上 120% 以下，破裂強度/破裂伸長度 > 1.4 (MPa/%)，前述電極構造體之最高熱經歷溫度未達 350°C，且為前述黏合劑之玻璃轉移溫度以下，前述活性物質粒子之平均粒徑為 0.5 μ m 以下，及提供於負極中使用該電極構造體之蓄電裝置。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關輸出密度高、重複充放電效率良好之可累積・放出鋰離子之電極構造體以及具有該電極構造體之蓄電裝置。

【先前技術】

輸出密度高、重複充放電效率高之蓄電裝置之開發受到期望。

使用矽、錫或該等之合金作為活性物質，於負極使用電極構造體之鋰蓄電池，雖然輸出密度高，但於充放電時因伴隨著電極材料之體積膨脹・收縮之內部電阻增加而有充放電效率降低之問題。

作為解決該問題之一手段已對構成電極構造體之一成份的黏合劑進行探討。

於專利文獻 1，揭示有規定黏合劑之 50MPa 以上之拉伸強度（破裂強度）、10%以上之破裂伸長度、10000MPa 以下之拉伸彈性率、比黏合劑之玻璃轉移溫度高之溫度的熱經歷溫度（燒成溫度），使用 0.8 μ m 之粒徑之矽或錫元素作為活性物質之電極構造體。

[專利文獻]

[專利文獻 1] WO2004/004031 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

專利文獻 1 所記載之技術由於熱經歷溫度高故矽或錫之結晶成長進展，其結果粒徑增大，因此容易引起電容降低、充放電效率降低。且，於高的熱經歷溫度，容易因於步驟中吸附之氧或水分引起氧化，其結果矽或錫之氧化物生成量增加，因此容易引起充放電效率降低。

本發明係為解決上述課題，而提供一種輸出密度高、重複充放電效率良好之電極構造體以及使用該電極構造體之蓄電裝置。

[用以解決課題之手段]

解決上述課題之電極構造體，為具有含有選自由矽、錫、及包含該等之至少一方之合金所組成組群之至少一種之活性物質粒子，與由包含結合前述活性物質粒子之黏合劑之電極材料所成之電極材料層之電極構造體，其特徵為前述黏合劑之拉伸彈性率為 2000MPa 以上，破裂強度為 100MPa 以上，破裂伸長度為 20%以上 120%以下，破裂強度/破裂伸長度 >1.4 (MPa/%)，前述電極材料經燒成而生成之電極構造體之最高熱經歷溫度未達 350℃且為前述黏合劑之玻璃轉移溫度以下，前述活性物質粒子之平均粒徑為 0.5 μm 以下。

又，解決上述課題之蓄電裝置，其特徵為具備使用上述電極構造體之負極、鋰離子傳導體以及正極，且係利用鋰之氧化反應及鋰離子之還原反應。

又，本發明中，蓄電裝置係包含電容器、蓄電池、電容器與蓄電池之組合之裝置，及於該等中組裝有發電機能之裝置之概念。

[發明效果]

依據本發明，可提供輸出密度高、重複充放電效率良好之電極構造體以及使用該電極構造體之蓄電裝置。

尤其，依據本發明，藉由規定電極構造體之一構成要素的黏合劑之機械物性質以及熱處理溫度，可緩和活性粒子之膨脹、因收縮引起之電極崩壞。其結果，使用本發明之電極構造體之蓄電裝置，成為可抑制因重複充放電之內部電阻增加，可提高重複充放電效率。尤其於用以提高輸出密度而縮小活性物質粒子粒徑之情況，其效果顯著。

【實施方式】

以下就本發明實施形態加以詳細說明。

本發明之電極構造體為具有含有選自由矽、錫、及包含該等之至少一方之合金所組成組群之至少一種之活性物質粒子，與由包含結合前述活性物質粒子之黏合劑之電極材料所成之電極材料層之電極構造體，其特徵為前述黏合劑之拉伸彈性率為 2000MPa 以上，破裂強度為 100MPa 以上，破裂伸長度為 20%以上 120%以下，破裂強度/破裂伸長度 >1.4 (MPa/%)，前述電極材料經燒成而生成之電極構造體之最高熱經歷溫度未達 350℃且為前述黏合劑之玻

璃轉移溫度以下，前述活性物質粒子之平均粒徑為 $0.5\mu\text{m}$ 以下。

[電極構造體]

以下，基於圖式對本發明之電極構造體之實施形態加以說明。

圖 1 係顯示本發明之電極構造體之一實施形態之模式圖，表示活性物質粒子、黏合劑及集電體之關係。圖 1 中，圖 1 中顯示之電極構造體 104 具有集電體 100 及電極材料層 103。該電極材料層 103 係由包含含有選自由矽、錫及包含該等之至少一方之合金所組成組群之至少一種之活性物質粒子 101，及使前述活性物質粒子 101 彼此結合之黏合劑 102 之電極材料所構成。電極材料層亦可含有其他導電輔助材等。

又，本發明之電極構造體所用之活性物質粒子 101 亦可為由複數之一次粒子構成之二次粒子。

另一方面，圖 2 為顯示本發明之電極構造體之其他實施形態之模式圖，且為表示具有表層之活性物質粒子 201、黏合劑 202、電極材料層 204 及集電體 200 之關係之模式圖。圖 2 中所示之電極構造體 205 除活性物質粒子 201 之構成與圖 1 所示之電極構造體 104 不同以外，其他方面均相同。活性物質粒子 201 具有表面上具有金屬氧化物之表層 203。又，本發明及本說明書中，「金屬氧化物」為包含半金屬之氧化物之概念。

(電 極 構 造 體 之 構 造 概 要)

圖 3 為 以 比 圖 1 及 圖 2 更 接 近 實 際 形 狀 的 圖 顯 示 本 發 明 電 極 構 造 體 之 實 施 形 態 之 概 念 剖 面 構 造 圖 。

圖 3 中，300 為集電體，303 為活性物質粒子，304 為導電輔助材，305 為黏合劑，306 為電極材料層，307 為電極構造體。

本發明之電極構造體之特徵為電極材料層 103、204、306 內之黏合劑 102、202、305 之拉伸彈性率、破裂強度、破裂伸長長度、破裂強度/破裂伸長度之比、電極構造體 104、205、307 之最高熱經歷溫度、以及活性物質粒子 101、201、303 之平均粒徑分別包含於特定之範圍內。

(機 械 物 性 值)

此處，針對黏合劑 102、202、305 之拉伸彈性率、破裂強度、破裂伸長度、破裂強度/破裂伸長度之比（該等總稱為「機械物性值」）加以說明。

首先，黏合劑 102、202、305 之拉伸彈性率為 2000MPa 以上。該拉伸彈性率宜為 2100MPa 以上 10000MPa 以下。結合前述活性物質粒子 101、201、303 之黏合劑 102、202、305 之拉伸彈性率高者，於活性物質粒子 101、201、303 因充放電造成膨脹收縮時之電極材料層 103、204、306 整體之變形較小。因此，可良好地保持電極材料層 103、204、306 與集電體 100、200、300 之密

著性及活性物質粒子 101、201、303 彼此之接觸狀態。拉伸彈性率未達 2000MPa 時，對於膨脹收縮時之應力之變形變大，而難以良好地保持電極材料層與集電體之密著性、活性物質粒子彼此之接觸狀態。

另外，黏合劑 102、202、305 之破裂強度為 100MPa 以上。該破裂強度宜為 110MPa 以上 400MPa 以下。黏合劑之破裂強度未達 100MPa 時，施加因活性物質粒子 101、201、303 之膨脹收縮造成之力時容易發生電極材料層 103、204、306 之破裂，或者發生電極材料層 103、204、306 自集電體 100、200、300 之剝離。

又，黏合劑 102、202、305 之破裂伸長度為 20%以上 120%以下。該破裂伸長度宜為 30%以上 110%以下。黏合劑之破裂伸長度未達 20%時，無法完全耐受充電，亦即 Li 插入時之活性物質粒子 101、201、303 之膨脹，容易發生電極材料層 103、204、306 本身破裂、活性物質粒子 101、201、303 彼此之接觸狀態惡化、電極材料層 103、204、306 自集電體 100、200、300 之剝離等問題。又，破裂伸長度超過 120%時，藉由電極材料層 103、104、306 追隨活性物質粒子 101、201、303 之膨脹而伸長，容易發生活性物質粒子 101、201、303 彼此之距離拉長之現象，結果容易發生電極構造體 104、205、307 之電阻增加之問題。

另外，黏合劑 102、202、305 之破裂強度與破裂伸長度之值具有破裂強度/破裂伸長度 >1.4 (MPa/%) 之關係。

破裂強度 / 破裂伸長度以破裂強度 / 破裂伸長度 > 1.8 (MPa/%) 較適宜。破裂強度 / 破裂伸長度為 1.4 (MPa/%) 以下時，即使為破裂強度大之材料，電極材料層 103、204、306 亦不容易自集電體 100、200、300 剝離。

接著，對本發明之各機械物性值加以描述。

伸張彈性率為，於以對例如金屬施加荷重之最初階段對應於伸張荷重之應力與變形（伸長）具有比例關係時，虎克定律成立，且由下式算出。

$$E = \sigma / \varepsilon$$

（其中， E ：伸長彈性率 [MPa]， σ ：破裂強度 [MPa]， ε ：破裂伸長度 [%]）。

然而，由於對於塑膠一般無法具有該比例關係，故將 JISK7113、ISO527-1 直接翻譯制定 JISK7161-1994。

更具體而言，於無法具有比例關係時之拉伸彈性率係以拉伸應力-變形曲線上之兩點所規定之變形值為基礎，由下式算出。

$$E_t = (\sigma_2 - \sigma_1) / (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$$

（其中，表示為 E_t ：拉伸彈性率 [MPa]， σ_1 ：變形 $\varepsilon_1 = 0.0005$ 之拉伸應力 [MPa]， σ_2 ：變形 $\varepsilon_2 = 0.0025$ 之拉伸應力 [MPa]）。

破裂強度亦稱為拉伸強度、拉伸應力，由下式算出。

$$\sigma = F/A$$

（其中表示為 σ ：破裂強度 [MPa]， F ：測定荷重 [N]， A ：試驗片之最初剖面積 [mm²]， $\text{Pa} = \text{N}/\text{m}^2$ ）。

破裂伸長度亦稱為拉伸變形。若將破裂伸長度作為 ε ，則由下式算出。

$$\varepsilon = \Delta L_0 / L_0$$

（其中，表示為 ε ：破裂伸長度[%]， L_0 ：試驗片之標線間距離[mm]， ΔL_0 ：試驗片之標線間距離增加[mm]）。

該等破裂強度及破裂伸長度係利用 JIS K6782 所記載之方法測定。

（最高熱經歷溫度）

針對電極構造體 104、205、307 之最高熱經歷溫度加以說明。

所謂最高熱經歷溫度為燒成電極材料形成生成之電極材料層時之最大熱處理溫度。

本發明中，燒成電極材料而生成之電極構造體之最高熱經歷溫度未達 350℃。具有 350℃ 以上之最高熱經歷溫度時，增進構成活性物質粒子之矽或錫之結晶成長，其結果使粒徑增大，藉此引起高電容化之抑制、重複充放電效率之降低。而且，加上對黏合劑帶來之影響，使電極構造體之最高熱經歷溫度成為黏合劑之玻璃轉移溫度以下。又，電極構造體之最高熱經歷溫度更好為未達 250℃。

此時，若熱經歷溫度變高則促進與電極材料層所含有之氧或水分反應之活性物質的矽或錫之氧化，使微粒子化之活性物質的矽或錫之粒子變大，使該等之結晶子尺寸亦

變大。尤其是硬化溫度為 350℃ 以上時，黏合劑伴隨著硬化之收縮變大，使電極材料層有固化脆化之傾向。

藉由使用以上所述之黏合劑，可更有效地達成高電容化、重複充放電特性之提高。

（活性物質粒子）

本發明中，活性物質粒子 101、201、303 為含有選自由矽、錫或包含該等之至少一方之合金所構成組群之至少一種之粉末材料。

活性物質粒子 101、201、303 較好含有與矽或錫共晶組成之金屬之微結晶。藉由採用共晶組成，可更縮小矽或錫之結晶子尺寸。上述矽或錫之微結晶之結晶子尺寸較好為 1 至 30nm 之範圍。結晶子尺寸過大時，於將形成電極之鋰離子（以下有時鋰離子僅記為「鋰」或「Li」）電化學地插入、脫離（插入、放出）時，容易引起局部反應，而成為電極壽命降低之要因。結晶子尺寸太小時，電極之電阻增加。上述粉末材料（使一次粒子複數凝聚形成二次粒子時指該二次粒子）之平均粒徑較好如前述為 0.5 μ m 以下，較好為 0.2 μ m 以下之範圍。其理由可列舉以下各點。首先，藉由使粒徑為 0.5 μ m 以下，由於引起鋰離子更均勻擴散，故可充分發揮該活性物質粒子之特徵的所謂高電容之性能。又，可抑制伴隨著鋰離子之插入、放出之膨脹收縮引起之活性物質粒子之龜裂發生，提高循環壽命。又，可獲得更平滑之電極表面。

爲了維持該種活性物質粒子之小粒徑，重要的條件爲上述最高熱經歷溫度未達 350°C 且爲前述黏合劑之玻璃轉移溫度以下，較好未達 250°C 。

構成前述活性物質粒子之材料亦可進一步與碳複合化。該情況下，相對於前述材料之複合化碳元素之重量比率較好爲 0.05 以上 1.0 以下。

如圖 2 所示，前述活性物質粒子（一次粒子）201 於具有其表面含有金屬氧化物之表層 203 時，活性物質粒子（二次粒子）包含選自矽、錫及包含該等之至少一方之合金之組群之至少一種之複數一次粒子作爲構成要素。該一次粒子較好由具有厚度 1nm 以上 10nm 以下之非晶質之表層 203 之直徑 5nm 以上 200nm 以下之結晶粒子構成。又，較好表層 203 中所含之金屬氧化物比氧化矽或氧化錫在熱力學上更安定（構成前述金屬氧化物之金屬於氧化生成時之吉勃（Gibbs）自由能比矽或錫氧化時生成之吉勃自由能小）。

構成表層 203 中所含之金屬氧化物之金屬（包含半金屬）之具體例列舉爲選自 Li、Be、B、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Ba、Hf、Ta、W、Th、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Dy、Er 之一種以上之金屬。更好使用選自 Li、Mg、Al、Ti、Y、Zr、Nb、Hf、Ta、Th、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Dy、Er 之一種以上之金屬。選自 W、Ti、Mo、Nb、V 之過渡金屬元素之氧化物以及鋰－過渡金屬氧化物爲可使鋰插層（Intercalation）

及去插層，加速鋰離子之擴散，插層有鋰離子時體積膨脹亦少之材料。上述金屬元素中若考慮空氣中安定且操作容易方面，最佳之元素列舉為 Zr、Al。Zr、Al 之氧化物為化學上安定。尤其 Al 比 Zr 更容易形成熔點低之氧化物，且較便宜故而進而較佳。

藉由使用具有含金屬氧化物之表層 203 之活性物質粒子 201，本發明可更有效地發揮其效果。原因是該金屬氧化物具有防止矽或錫氧化之功能之故。

矽、錫或該等合金之微粒子單體在電極製造步驟中或之後，容易與氛圍中（例如空氣中）之氧及水分反應而氧化。

尤其，活性物質粒子之平均粒徑為 $0.5\mu\text{m}$ 以下時，由於表面積增大，使反應面積增大，故與電極製造步驟中等所混入之氧或水分反應，產生矽或錫之氧化物之疑慮變大。若矽或錫經氧化，則組裝於蓄電裝置中時，有變成蓄電電容降低，充放電之效率亦降低之問題。

表層中之金屬氧化物可防止矽或錫之氧化，可防止該等問題之發生。亦即，活性物質粒子以由金屬氧化物所構成之表層被覆時，可抑制氧化，使電極製造步驟或隨後之操作變得容易。又，即使長期保存時，化學變化少且安定，故使用於蓄電裝置之電極材料時可顯示安定之性能。抑制該氧化之效果在活性物質粒子之平均粒徑為 $0.2\mu\text{m}$ 以下時更為顯著。

再者，構成前述電極材料層 103 之電極材料中含有之

由選自由矽、錫及包含該等之至少一方之合金構成之組群之至少一種所構成之活性物質粒子 101、102 之含量，為前述電極材料之 30 重量%以上 98 重量%以下，較好為 50 重量%以上 90 重量%以下之範圍，就獲得高的輸出電容與高的重複充放電效率方面較佳。

（活性物質之調製方法）

活性物質粒子之調製方法列舉為藉由直接行星球磨機、震動球磨機、錐形球磨機（conical mill）、管磨機等球磨機，或磨碎機型、砂礫研磨型、ANIRA 研磨機型、塔研磨機（tower mill）型等之介質研磨機、珠粒研磨機等粉碎成為適當者。又，在高壓下使分散原料之漿料碰撞獲得期望粒徑之活性物質粒子之方法亦可適當地使用。使用該等方法可調製成期望大小之活性物質粒子。

又，含有矽、錫或包含該等之至少一方之合金之一次粒子上形成由金屬氧化物而成之非晶質表層時，較好使用以下列舉之方法。使矽、錫或含有該等之至少一方之合金與金屬混合，熔融形成熔湯後，以噴霧法、噴槍法、單輥法、或雙輥法急速冷卻，可獲得粉末或條狀之材料。相對於如此獲得之材料，如成為期望之粒徑般，於上述方法調整一次粒子之粒徑。對於如此獲得之一次粒子，進而使用熱電漿法、放電電漿燒結法等方法，可形成非晶質之表層。

[黏合劑]

本發明中之黏合劑所使用之材料只要具有特定之機械物性值即無特別限制，作為較好者列舉為例如聚四氟化乙烯、聚偏氟化乙烯等氟樹脂，聚醯胺醯亞胺、聚醯亞胺、苯乙烯-丁二烯橡膠、減低吸水性之改質聚乙烯醇系樹脂、聚丙烯酸酯系樹脂、聚丙烯酸酯系樹脂-羧基甲基纖維素等之有機高分子材料。

該等中，最適用者為聚醯亞胺或聚醯胺醯亞胺。如一般所知，聚醯亞胺或聚醯胺醯亞胺為極為強韌且富有伸縮性之材料，亦可加工成為薄膜，被認為最適合作為電極構造材料使用。

就進行重複充放電亦可維持活性物質粒子間之黏著，發揮儲蓄更大電量之負極性能方面而言，電極材料中之黏合劑含量較好為2重量%以上30重量%以下，更好為5重量%以上20重量%以下。

前述電極構造體除活性物質粒子與黏合劑以外，較好進而含有導電輔助劑。

[導電輔助材]

電極材料層中所用之導電輔助材可適當的使用乙炔黑或科琴黑等非晶質碳、石墨構造之碳、碳奈米纖維、奈米碳管等碳材料。而且，亦可使用鎳、銅、銀、鈦、鉑、鈷、鐵、鉻等作為導電輔助材。上述碳材料由於可保持電解液，比表面積亦大故而較佳。上述導電輔助材之形狀較好

採用選自球狀、薄片狀、纖維狀、纖維狀、釘狀、針狀等之形狀。再者，藉由採用不同二種類以上形狀之粉末，可提高電極材料層之充填密度且減低電極構造體之電阻（電阻抗）。

上述導電輔助材之粒子（二次粒子）之平均粒徑較好為 $0.5\mu\text{m}$ 以下，更好為 $0.2\mu\text{m}$ 以下。上述導電輔助材之一次平均粒徑較好為 10 至 100nm 之範圍，更好為 10 至 50nm 之範圍。上述導電輔助材相對於前述黏合劑之重量比率雖依據導電輔助材料之密度而定，但較好為 0.15 至 40 之範圍。若導電輔助材之一次粒子之平均粒徑為 10 至 100nm 之範圍者，則上述導電輔助材對前述黏合劑之重量比率更好為 0.17 至 1.0 之範圍。

[集電體]

本發明之電極構造體所用之集電體扮演更有效率供給於充電時之電極反應所消耗之電流，或者對放電時發生之電流進行集電之角色。尤其是蓄電裝置之負極使用電極構造體時，形成集電體之材料宜為導電度高且對於蓄電裝置之電極反應為惰性之材質。較佳之材質為由選自銅、鎳、鐵、不銹鋼、鈦、鉑、鋁等之一種以上之金屬材料所構成者。更好之材料係使用便宜且電阻低之銅。亦可使用比表面積高之鋁箔。又，集電體之形狀為板狀，所謂該“板狀”其厚度在實用範圍方面並無特定，亦包含厚度約 $5\mu\text{m}$ 至 100m 左右之稱為“箔”之形態。上述集電體中使用銅箔時

，尤其是適度含有 Zr、Cr、Ni、Si 等之機械強度強（高耐力）之銅箔由於在電極層充放電時之膨脹收縮重複中具有耐性故作爲銅箔較佳。又，爲板狀例如成爲網目狀、海綿狀、纖維狀之構件，亦可採用沖壓金屬、於表背兩面形成有三次元之凹凸圖型之金屬、擴張金屬等。上述形成有三次元凹凸圖型之板狀或箔狀金屬可藉由對表面設有微陣列圖型或線與空間之金屬製或陶瓷製之輥施加壓力，轉印於板狀或箔狀金屬上而製作。尤其，採用形成三次元凹凸圖型之集電體之蓄電裝置有減低充放電時每電極面積之實質電流密度、提高與電極層之密著性、提高起因於機械強度提高之充放電電流特性及提高充放電循環壽命之效果。

（電極材料層之密度）

又，前述電極材料層之密度較好爲 0.5 g/cm^3 以上 3.5 g/cm^3 以下。

本發明之電極構造體系使用於電化學裝置之電極，尤其是蓄電裝置之電極。又，亦可較好地使用作爲其他用途之電分解用電極或電化學合成用電極。

[電極構造體之製備方法]

本發明之電極構造體系如以下列順序製備。

將活性物質粒子、導電輔助材、黏合劑之原料調製成所需粒徑之後，相互混合，且添加適宜黏合劑之溶劑而調製漿料。以習知塗佈裝置將調製之漿料塗佈於集電體 300

上，隨後，藉由特定熱經歷溫度（燒成溫度）進行電極材料層 306 之燒成。隨後，以輥壓機等裝置加壓，調整成所需厚度及密度，形成電極構造體 307。

又，亦可對前述順序所得之漿料調整黏度後，使用電旋轉裝置，對作為集電體之銅箔與電旋轉裝置之噴嘴間施加高電壓，於集電體上形成電極材料層 306。

更具體製備方法如下。

（1）將導電輔助材粉末、本發明之黏合劑成份混合於活性物質的粉末材料中，適宜添加黏合劑成份之溶劑並經混練而調製漿料。在電極材料層內積極形成空隙時，亦可添加藉燒成時之加熱產生氮氣之偶氮二碳醯胺或 P,P'-氧基雙苯磺醯基二醯肼等發泡劑。

（2）將前述漿料塗佈於集電體上形成電極材料層，並經乾燥形成電極構造體。接著如上述在未達 350℃ 且為黏合劑成份之玻璃轉移溫度以下，更好在未達 250℃ 之條件燒成，以壓製機調整電極材料層之密度與厚度。

（3）將上述（2）中獲得之電極構造體安裝於蓄電裝置之外殼中，適當切斷調整電極形狀，且視需要熔接電流流出之電極垂片（tab），製備負極。

上述塗佈方法可使用例如塗佈器塗佈方法、網版印刷法。又，亦可不添加溶劑而將上述活性物質之粉末材料與導電輔助材、黏合劑成份加壓成形於集電體上，形成電極材料層。又，本發明之蓄電裝置之負極用電極材料層之密度較好在 0.5 至 3.5 g/cm³ 之範圍，更好在 0.9 至 2.5 g/cm³

之範圍。電極材料層之密度過大時，鋰插入時之膨脹變大，容易發生自集電體之剝離。又，電極材料層之密度太小時，由於電極構造體之電阻變大，故充放電效率之降低、電池放電時之電壓下降將變大。

[蓄電裝置]

接著，本發明之蓄電裝置之特徵為具備使用上述電極構造體之負極、鋰離子傳導體及正極，且利用鋰之氧化反應及鋰離子之還原反應。正極之特徵為由正極活性物質層及集電體所構成。

圖 4 為顯示利用鋰離子之氧化還原反應之蓄電裝置之基本構成之模式圖。圖 4 之蓄電裝置中，401 為負極，403 為鋰離子傳導體，402 為正極，404 為負極端子，405 為正極端子，406 為電槽（外殼）。

對該蓄電裝置進行充電時，鋰離子自正極 402 通過離子傳導體 403 到達負極 401，且插入於負極之活性物質中。鋰離子插入於活性物質中時，通常使該活性物質之體積增加。若負極 401 使用本發明之電極構造體 307，則不僅可使因前述體積增加造成之負極變形較小，同時伴隨著負極之變形引起之活性物質粒子彼此之間、活性物質粒子與集電體之間之接觸電阻增加之缺陷發生得以減低。其結果，可提高高輸出密度之蓄電裝置之重複充放電效率。

（正極 402）

正極 402 亦較好至少由以具有由過渡金屬氧化物、過渡金屬磷酸化合物、鋰－過渡金屬氧化物、鋰－過渡金屬磷酸化合物所選擇之過渡金屬化合物粒子所構成之非晶質表層之粒子、含有金屬氧化物半金屬之氧化物複合化之粉末材料所構成。

前述正極活性物質係由選自過渡金屬氧化物、過渡金屬磷酸化合物、鋰－過渡金屬氧化物、鋰－過渡金屬磷酸化合物之過渡金屬化合物或碳材料所構成。另外，上述正極活性物質更好具有非晶質相，且以選自 Mo、W、Nb、Ta、V、B、Ti、Ce、Al、Ba、Zr、Sr、Th、Mg、Be、La、Ca、Y 之元素作為主成份之氧化物或與複合氧化物複合化而成者。再者，前述複合化之氧化物或複合氧化物之含量為上述複合化之正極活性物質之 1 重量%以上 20 重量%以下，對其充放電電量之貢獻率為 20%以下，此係較佳。

前述正極活性物質較好亦與具有 10 至 3000m²/g 之範圍之比表面積之碳材料複合化。

前述碳材料較好為選自活性碳、介孔隙碳、碳纖維、奈米碳管之碳材料。

前述複合化之正極活性物質之結晶子尺寸較好為 100nm 以下。

前述複合化之正極材料之製造方法之一例列舉為於選自過渡金屬氧化物、過渡金屬磷酸化合物、鋰－過渡金屬氧化物、鋰－過渡金屬磷酸化合物活性物質中混合選自複合化之過渡金屬化合物、過渡金屬磷酸化合物、鋰－過渡

金屬氧化物、鋰－過渡金屬磷酸化合物之金屬氧化物材料，進行震動研磨或磨碎機等研磨，經機械研磨複合化（機械研磨）之方法。

於成為負極使用前述之本發明活性物質之蓄電裝置之相對電極的正極 402 有大致分為以下之 3 種情況。

（1）為了提高能量密度，正極之活性物質係使用放電時之電位比較平坦之結晶性鋰－過渡金屬氧化物或鋰－過渡金屬磷酸化合物。上述正極活性物質中含有之過渡金屬元素更好使用 Ni、Co、Fe、Cr 等作為主元素。

（2）於比上述（1）之正極之情況提高輸出密度時，正極活性物質係使用非晶質性之過渡金屬氧化物、過渡金屬磷酸化合物、鋰－過渡金屬氧化物、鋰－過渡金屬磷酸化合物。上述正極活性物質之結晶子尺寸較好為 10nm 以上 100nm 以下，更好為 10nm 以上 50nm 以下。作為上述正極活性物質之主元素之過渡金屬元素更好使用選自 Mn、Co、Ni、Fe、Cr 之元素。上述正極活性物質推測由於其結晶粒子小，且比表面積大，為此不僅利用鋰離子之插層反應亦利用鋰的表面吸附反應，故輸出密度比上述（1）之正極高。上述正極活性物質較好與選自 Mo、W、Nb、Ta、V、B、Ti、Ce、Al、Ba、Zr、Sr、Th、Mg、Be、La、Ca、Y 之元素作為主成份之氧化物或複合氧化物複合化而成。與前述負極活性物質之情況相同，正極活性物質亦可藉由上述氧化物複合化而減小結晶粒子，亦可促進非晶質化。除此之外，由於提高正極活性物質之電子傳導性

，故較好於正極活性物質中複合化非晶質碳、奈米碳管（奈米等級之碳纖維）、奈米碳管、石墨粉末等碳材料。

（3）於獲得高輸出密度時，正極活性物質係使用活性碳、介孔碳（mesoporous carbon）（介孔（meso）區域之細孔多且發達之碳，意指具有多數介孔領域之孔之碳材料）、碳奈米纖維（奈米等級之碳纖維）、奈米碳管、以粉碎處理等提高比表面積之石墨等之高比表面積及/或多孔質之碳材料、高比表面積之金屬氧化物（包含半金屬之氧化物）。該情況下，蓄電裝置之電池組裝時有必要預先將鋰累積於負極中，或預先將鋰累積於正極中。作為該方法有預先使鋰金屬與負極或正極接觸使之短路而導入鋰，或作為鋰-金屬氧化物或鋰-半金屬之氧化物預先於活性物質中導入之方法。

又，藉由使上述正極活性物質多孔質化，可進一步提高輸出密度。另外，亦可使上述（3）之材料複合化。上述正極之活性物質不含有可脫插層之鋰時，與（3）同樣有必要使金屬預先與負極或與正極接觸等而預先累積金屬鋰。又，亦可使可於上述（1）、（2）、（3）之正極之活性物質中累積電化學性離子之導電性高分子等之高分子予以複合化。

（正極活性物質）

使用於上述（1）之正極活性物質之結晶質之鋰－過渡金屬氧化物或者鋰－過渡金屬磷酸化合物，可使用於鋰

蓄電池中可使用之過渡金屬元素為 Co、Ni、Mn、Fe、Cr 等之氧化物或磷酸化合物。上述化合物可藉由以特定比率混合鋰鹽或氫氧化鋰與過渡金屬之鹽（調製磷酸化合物時再添加磷酸等），在 700℃ 以上之高溫反應而獲得。又，使用溶膠凝膠等之手法亦可獲得上述之正極活性物質之微粉末。

上述（2）之正極活性物質較好使用過渡金屬元素為 Co、Ni、Mn、Fe、Cr、V 等之鋰－過渡金屬氧化物、鋰－過渡金屬磷酸化合物、過渡金屬氧化物、過渡金屬磷酸化合物，且具有結晶子尺寸小之非晶質相。上述具有非晶質相之過渡金屬氧化物或過渡金屬磷酸化合物係以行星型球磨機、振動研磨機、磨碎機等之機械研磨使結晶質之鋰－過渡金屬氧化物、鋰－過渡金屬磷酸化合物、過渡金屬氧化物、磷酸化合物非晶質化而獲得。使用上述研磨機直接混合原料，且施以機械研磨、適宜熱處理而非晶質化，亦可調製鋰－過渡金屬氧化物、鋰－過渡金屬磷酸化合物、過渡金屬氧化物、過渡金屬磷酸化合物。又，可藉由使自原料之鹽、錯合物、烷氧化物之溶液進行溶膠-凝膠法等之反應獲得之氧化物等進行熱處理而獲得。在超過 1000℃ 之溫度之熱處理可減少上述過渡金屬氧化物之細孔容積，促進結晶化，結果導致比表面積降低，而引致高電流密度之充放電特性之性能降低。前述正極活性物質之結晶子尺寸較好為 100nm 以下，更好為 50nm 以下，由該等結晶子尺寸之正極活性物質可製備鋰離子之插層與脫插層以及鋰

離子之吸附與脫離之反應更為快速之正極。

上述(3)之正極活性物質所用之高比表面積及/或多孔質碳之例列舉為在惰性氣體氛圍下使有機高分子碳化獲得之碳材料，以鹼等處理該炭化材料而形成細孔之碳材料。又，在親兩性界面活性劑存在下製作之細孔配向之氧化物等之鑄型中插入有機高分子材料並碳化，且蝕刻去除金屬氧化物而得之介孔碳亦可使用於正極活性物質。上述碳材料之比表面積較好為 10 至 3000m²/g 之範圍。除上述碳材料以外亦可使用高比表面積之錳酸化物等之過渡金屬氧化物。

又，本發明之具有高能量密度且具有某種程度之輸出密度之正極活性物質係由選自過渡金屬為 Co、Ni、Mn、Fe、Cr、V 等之鋰－過渡金屬氧化物、鋰－過渡金屬磷酸化合物、過渡金屬氧化物、過渡金屬磷酸化合物之活性物質構成之具有非晶質相之粒子，與以選自 Mo、W、Nb、Ta、V、B、Ti、Ce、Al、Ba、Zr、Sr、Th、Mg、Be、La、Ca、Y 之元素作為主成份之氧化物或複合氧化物予以複合化，為了複合化而添加之該氧化物或複合氧化物佔上述經複合化之全部正極活性物質之 1 重量%以上 20 重量%以下之範圍，更好為 2 重量%以上 10 重量%以下之範圍。複合化之氧化物或複合氧化物以超過上述重量範圍而含有時，正極之蓄電電容降低。上述氧化物或複合氧化物之有助於充放電電量之量宜為 20%以下。上述正極活性物質藉由複合化，與本發明之負極材料同樣，可減小其粒子尺寸，

因此正極活性物質之充放電之利用率高，更均一且更快速引起充放電之電化學反應。其結果，提高能量密度亦提高輸出密度。又，上述氧化物宜為與鋰之複合氧化物等之鋰離子傳導體。

亦較好為於上述複合化時，進而於正極材料中複合化非晶質碳、介孔碳（有多數介孔區域的孔之碳材料）、碳奈米纖維（奈米等級之碳纖維）、奈米碳管、以粉碎處理等之比表面積高之石墨之碳材料。

再者，亦可於上述正極活性物質中混合選自前述（1）、（2）、（3）之材料之2種以上之材料而使用。

（正極之製作方法）

本發明之蓄電裝置中使用之正極，係在集電體上形成電極材料層（正極活性物質之層）而製作。本發明之正極係採用將說明負極之圖3之模式剖面構造之電極構造體307之含有選自由矽、錫或包含該等之至少一方之合金之至少一種之材料粉末粒子303替換成前述正極活性物質者。

正極中使用之電極構造體係以下列順序製作。

（1）將導電補助材粉末、黏合劑混合於正極活性物質中，且添加適合黏合劑之溶劑並經混練而調製漿料。

（2）將前述漿料塗佈於集電體上形成電極材料層（活性物質層），並經乾燥，形成電極。接著因應需要在100至300℃之範圍減壓乾燥，且以壓製機調整電極材料

層之密度及厚度。

(3) 將上述(2)獲得之電極構造體裝載於蓄電裝置之外殼中，且適度切斷以調整電極形狀，且因應需要熔接取出電流之電極垂片，製備正極。

至於上述之塗佈方法，可使用例如塗佈器塗佈方法、網版印刷法。又，亦可不添加溶劑而將上述正極活性物質與導電輔助材、黏合劑加壓成形於集電體上，形成電極材料層。又，本發明之電極材料層之密度較好在 0.5 至 3.5 g/cm^3 之範圍，更好在 0.6 至 3.5 g/cm^3 之範圍。上述電極材料層之密度範圍中，於高輸出密度用電極設定電極層之密度較低，於高能量密度用電極設定電極層之密度較高。

(正極用導電輔助材)

可使用與前述本發明之電極構造體中使用之導電輔助材同樣者。

(正極用集電體)

本發明之正極之集電體亦可使用與本發明之電極構造體中所用之集電體相同者。更具體而言，形成集電體之材料宜為導電度高，且對於因蓄電裝置之充放電引起之電化學反應為惰性之材料，列舉為選自鋁、鎳、鐵、不銹鋼、鈦、鉑之一種以上之金屬材料者。

(正極用黏合劑)

正極用黏合劑可同樣使用本發明之電極構造體中所用之黏合劑，但黏合劑成份更好使用不易被覆活性物質表面而可使活性物質之反應有效表面積更增大之聚四氟化乙烯、聚偏氟化乙烯等氟樹脂、苯乙烯-丁二烯橡膠、改質之丙烯酸樹脂、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺等高分子材料。就重複充分電下亦可保持活性物質之黏合、發揮累積更大之電量之正極性能方面而言，正極電極材料層之上述黏合劑含量較好為 1 至 20 重量%，更好為 2 至 10 重量%。

(離子傳導體 403)

本發明之蓄電裝置中可較好使用之離子傳導體可使用保持電解液（使電解質溶解於溶劑而調製之電解質溶液）之隔離片、固體電解質、以高分子凝膠等使電解液凝膠化而成之固形化電解質、高分子凝膠與固體電解質之複合體、離子性液體等之離子傳導體。

本發明之蓄電裝置中使用之離子傳導體之導電率於 25℃ 下之值較好為 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上，更好為 $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上。

前述電解質列舉為例如由鋰離子 (Li^+) 與路易斯酸離子 (BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BPh_4^- (Ph: 苯基) 構成之鹽、及該等之混合鹽、離子性液體。上述之鹽宜預先在減壓下加熱而充分進行脫水與脫氧。而且，亦可使用將上述鋰鹽溶解於離子性液體中調製成之電解質。

上述電解質之溶劑可使用例如乙腈、苯甲腈、碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙酯甲酯、二甲基甲醯胺、四氫呋喃、硝基苯、二氯乙烷、二乙氧基乙烷、1,2-二甲氧基乙烷、氯苯、 γ -丁內酯、二氧雜環戊烷、環丁烷、硝基甲烷、二甲基硫醚、二甲基亞砷、甲酸甲酯、3-甲基-2-噁嗪二酮、2-甲基四氫呋喃、3-丙基斯德酮（sydnone）、二氧化硫、亞磷醯氯、亞硫醯氯、亞磺醯氯，或該等之混合液。再者，亦可使用離子性液體。

上述溶劑係以例如活性氧化鋁、分子篩、五氧化磷、氯化鈣等脫水，或依據溶劑而定，較好在惰性氣體中以鹼金屬共存在下進行蒸餾去除雜質及脫水。使前述電解質溶解於前述溶劑中而調製之電解質液體之電解質濃度由於於0.5至3.0莫耳/升之範圍之濃度，具有高的離子傳導度故而亦較佳。

又，爲了抑制電極與電解液之反應，容易引起電解聚合反應，亦較好於上述電解液中添加乙烯基單體。藉由於電解液中添加乙烯基單體，藉電池之充電反應於上述電極之活性物質表面上形成具有SEI（固體電解質介面）或保護膜（passivating film）之功能之聚合被膜，可延長充放電之循環壽命。乙烯基單體對電解液之添加量太少時無上述效果，太多時會降低電解液之離子傳導度，由於充電時形成之聚合被膜之厚度變厚而提高電極之電阻，故乙烯基單體對電解液之添加量較好在0.5至5重量%之範圍。

上述乙烯基單體之具體較佳例列舉為苯乙烯、2-乙烯基萘、2-乙烯基吡啶、N-乙烯基-2-吡咯啉酮、二乙烯基醚、乙基乙烯基醚、乙烯基苯基醚、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯腈、碳酸乙烯二酯（伸乙烯碳酸酯）等。更好之例為苯乙烯、2-乙烯基萘、2-乙烯基吡啶、N-乙烯基-2-吡咯啉酮、二乙烯基醚、乙基乙烯基醚、乙烯基苯基醚、碳酸乙烯二酯。上述乙烯基單體具有芳香族基時，由於與鋰離子之親合性高故較佳。再者，與電解液之溶劑之親合性高之 N-乙烯基-2-吡咯啉酮、二乙烯基醚、乙基乙烯基醚、乙烯基苯基醚、碳酸乙烯二酯等之具有芳香族基之乙烯基單體組合使用亦較佳。

為了防止電解液之洩漏，較好使用固體電解質或固形化電解質。固體電解質列舉為由鋰元素與矽元素與氧元素及磷元素或硫元素構成之氧化物等之玻璃、具有醚構造之有機有機高分子之高分子錯合物等。固形化電解質較好為以凝膠化劑使前述電解液凝膠化而固形化者。凝膠化劑宜使用吸收電解液之溶劑而膨潤之聚合物，矽膠等吸液量多之多孔質材料。上述聚合物係使用聚環氧乙烷、聚乙烯基醇、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、偏氟化乙烯-六氟丙烯共聚物等。另外，上述聚合物以交聯構造者更好。

為離子傳導體亦為電解液之保持材的前述隔離片有防止蓄電裝置內之負極 401 與正極 403 直接接觸而短路之角色。前述隔離片具有多數可使鋰離子移動之細孔，且必須於電解液中不溶並安定。因此，隔離片較好使用微孔構造

或不織布構造之例如玻璃、聚丙烯或聚乙烯等聚烯烴、氟樹脂、纖維素、聚醯亞胺等材料之具有微細孔之薄膜。又，亦可使用具有微細孔之金屬氧化物薄膜，或使金屬氧化物經複合化而成之樹脂薄膜。

（蓄電裝置之組裝）

本發明之蓄電裝置係以負極 401 與正極 402 夾住已充分去除水分之前述離子傳導體 403 並層合而形成電極群，且在露點溫度充分受到管理之乾燥空氣或乾燥惰性氣體氛圍下，將該電極群插入於電槽 406 中之後，使各電極與電極端子連接，藉由密閉電槽 406 而組裝。於離子傳導體係使用於微孔性高分子薄膜中保持電解液者時，在負極與正極間夾住作為防止短路之隔離片之微孔性高分子薄膜，形成電極群後，插入於電槽 406 中，使各電極與各電極端子連接，注入電解液且密閉電槽並組裝電池。

〔電池之形狀與構造〕

本發明之蓄電裝置之具體電池形狀有例如扁平形、圓筒形、正方體形、薄片形等。又，作為電池構造有例如單層式、多層式、螺旋式等。其中，螺旋式圓筒形之電池具有藉由在負極與正極之間夾住隔離片並捲取，可增大電極面積，可於充放電時流通大電流之特徵。又正方體形或薄片型之電池具有有效利用將複數電池收納而構成之設備的收納空間之特徵。

以下，參見圖 5、圖 6，對電池形狀或構造進行更詳細說明。圖 5 表示單層式扁平形（硬幣形）電池之剖面圖，圖 6 表示螺旋式圓筒形電池之剖面圖。上述形狀之蓄電裝置，以基本上與圖 4 同樣的構成，具有負極、正極、離子傳導體、電槽（電池外殼）、輸出端子。

圖 5、圖 6 中，501 及 603 為負極，503 及 606 為正極，504 及 608 為負極端子（負極蓋或負極罐），505 及 609 為正極端子（正極罐或正極蓋），502 及 607 為離子傳導體，506 及 610 為墊圈，601 為負極集電體，604 為正極集電體，611 為絕緣板，612 為負極導電，613 為正極導線，614 為安全閥。

圖 5 所示之扁平型（硬幣型）電池係將含有正極材料層之正極 503 與具備負極材料層之負極 501，透過以例如至少保持電解液之隔離片所形成之離子傳導體 502 而層合，將該層合體自正極側收容於作為正極端子之正極罐 505 內，負極由作為負極端子之負極蓋 504 予以覆蓋。接著於正極罐內之其他部份配置有墊圈 506。

圖 6 所示之螺旋式圓筒型電池係將具有形成在正極集電體 604 上之正極活性物質（材料）層 605 之正極 606，與具有形成在負極集電體 601 上之負極活性物質（材料）層電極層 602 之負極 603，透過以例如至少保持電解液之隔離片所形成之離子傳導體 607 予以對向，形成多重捲繞之圓筒狀構造之層合體。

該圓筒狀構造之層合體收容於作為負極端子之負極罐

608 內。又，於該負極罐 608 之開口部側設有作為正極端子之正極蓋 609，於負極罐內之其他部份配置有墊圈 610。圓筒狀構造之電極之層合體透過絕緣板 611 與正極蓋側相隔。於正極 606 透過正極導線 613 連接於正極蓋 609。且於負極 603 則透過負極導線 612 與負極罐 608 連接。於正極蓋側，設有用以調整電池內部內壓之安全閥 614。負極 603 係使用前述之本發明電極構造體。

以下，對圖 5 及圖 6 所示之蓄電裝置之組裝方法之一例加以說明。

(1) 於負極 (501, 603) 與成形之正極 (503, 606) 之間，挾持隔離片 (502, 607)，並組裝入正極罐 (505) 或負極罐 (608) 中。

(2) 注入電解液後，將負極蓋 (504) 或正極蓋 (609) 與墊圈 (506, 610) 予以組裝。

(3) 藉由將上述 (2) 鉚接在一起，完成蓄電裝置。

又，上述蓄電裝置之材料調製以及電池之組裝，期望在水分經充分去除之乾燥空氣中或乾燥惰性氣體中進行。

就構成如上述之蓄電裝置之構件加以說明。

(墊圈)

墊圈 (506, 610) 之材料可使用例如氟樹脂、聚烯烴樹脂、聚醯胺樹脂、聚砜樹脂、各種橡膠。至於電池之封口方法，除使用如圖 5 及圖 6 之墊圈予以「鉚接」以外，亦可使用玻璃封管、接著劑、焊錫等方法。又，作為圖 6

之絕緣板（611）之材料，係使用各種有機樹脂材料或陶瓷。

（外罐）

作為電池外罐，係由電池之正極罐或負極罐（505，608）及負極蓋或正極蓋（504，609）構成。作為外罐材料可較好地使用不銹鋼。作為外罐之其他材料，亦大多使用鋁合金、包覆鈦之不銹鋼材、包覆銅之不銹鋼材、鍍鎳鋼板等。

於圖5之正極罐（505）或於圖6之負極罐（608）為了兼作為電槽（電池殼）與端子，故較好為上述之不銹鋼。但，正極罐或負極罐未兼作為電槽與端子時，作為電槽之材質除不銹鋼以外亦可使用鋅等之金屬、聚丙烯等之塑膠，或金屬或玻璃纖維與塑膠之複合材、鋁等之金屬箔以塑膠薄膜層合之薄膜。

（安全閥）

鋰蓄電池中，作為電池內壓增高時之安全對策，係具備安全閥。作為安全閥，可使用例如橡膠、彈簧、金屬球、破裂箱等。

[實施例]

以下依循實施例更詳細說明本發明。

[蓄電裝置之負極用電極構造體之製備]

以下列舉本發明之蓄電裝置之負極用電極構造體之製備例。

以使用瑪瑙製球之行星式球磨裝置，以 300rpm 將 100 重量份之以濕式珠粒研磨機將金屬矽（純度 99%）粉碎獲得之平均粒徑 $0.14\mu\text{m}$ 之矽粉末及 70 重量份之平均粒徑 $5\mu\text{m}$ 之人造石墨、3 重量份之乙炔黑混合 20 分鐘。接著，於所得混合物中添加表 1 中所示之含有各種黏合劑 A1 至 A8 及 B1 至 B3 之固體成份 15 重量%之 N-甲基-2-吡咯啉酮溶液 132 重量份，及 130 重量份之 N-甲基-2-吡咯啉酮，以行星式球磨裝置在 300rpm 混合 10 分鐘，調製用以形成電極材料之漿料。

使用塗佈器將所得漿料塗佈於厚度 $10\mu\text{m}$ 之銅箔上之後，在 110°C 乾燥 0.5 小時，接著於減壓下以 200°C 、12 小時之條件乾燥，以輥壓機調整厚度、密度，且在銅箔之集電體上形成厚度 $20\mu\text{m}$ 且密度約 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 之電極材料層，獲得電極構造體。

又，黏合劑係使用表 1 中所示之 A1 至 A8，及 B1 至 B3。又，一併顯示各黏合劑之破裂強度、拉伸彈性率、破裂伸長度、破裂強度/破裂伸長度、玻璃轉移溫度 T_g 之值。又，該等機械物性值之值係使用在比各黏合劑之玻璃轉移溫度低 50°C 之溫度經熱處理之試料薄膜，以前述 JIS K7161-1994，K6782 中所述之方法測定。其中，黏合劑 A1、A2、A3、A4、A5、A8 及 B2、B3 為聚醯胺醯亞胺。

黏合劑 A6 及 A7 為聚醯亞胺，黏合劑 B1 為矽改質型之聚醯胺醯亞胺。

【表 1】

黏合劑名稱	破裂強度/MPa	伸長彈性率/MPa	破裂伸長度/%	破裂強度/破裂伸長度	玻璃轉移溫度T _g /°C
A1	376	3300	67	5.61	280
A2	121	3100	51	2.37	270
A3	157	3400	109	1.44	270
A4	210	3000	110	1.91	290
A5	110	2800	60	1.83	300
A6	196	3730	100	1.96	270~280
A7	392	8830	30	13.07	300
A8	114	2100	53	2.15	250
B1	122	1310	22	5.55	254
B2	27	900	33	0.82	80
B3	43	100以下	250	0.17	140

又，對以前述順序獲得之漿料進行黏度調整後，使用電旋轉裝置，於作為集電體之銅箔與電旋轉裝置之噴嘴之間施加高電壓，亦可於銅箔上形成電極材料層。

[蓄電裝置之負極用電極構造體之電化學的鋰插入量之評價]

上述蓄電裝置之負極用電極構造體之電化學鋰插入量之評價係以以下順序進行。

將以上述方法製造之各電極構造體切斷成特定之大小，以點熔接將鎳柱之導線連接於上述電極構造體上，將原

先作為負極使用之上述電極構造體製作為作用極（正極）。將作為對極（負極）之金屬鋰組合於所製備之電極中製作電池，並評價電化學的鋰插入量。

又，以點熔接連接鎳柱之導線，將厚度 $140\mu\text{m}$ 之金屬鋰箔壓著於單側表面經粗化處理之銅箔，製備鋰極。

評價電池係以下述順序製備。亦即，在露點 -50°C 以下之乾燥氛圍下，將於厚度 $17\mu\text{m}$ 時氣孔率 40% 之微孔洞構造之聚乙烯薄膜作為隔離片，插在由上述電極構造體製作之各電極與上述鋰極之間，在使聚乙烯/鋁箔/尼龍構造之鋁層合薄膜成為口袋狀之電槽中插入電極（作用極）/隔離片/鋰極（相對極），滴加電解液，在自上述電槽拉出導線之狀態，使電槽之開口部份之層合薄膜熱熔融，製備評價用電池。又，上述電解液係使用將六氟化磷酸鋰鹽（ LiPF_6 ）以 1M（莫耳/升）溶解於以體積比 3:7 混合經充分去除水分之碳酸乙烯酯及碳酸二乙酯而成之溶劑中獲得之溶液。

電化學的鋰插入量為使上述製作之電池之鋰極作為負極，製作之各作用極作為正極，藉由將電池之電壓放電至成為 0.01V ，且充電至 1.80V 進行評價。亦即，以放電之電量設為插入有鋰而利用之電量，以充電之電量設為放出鋰所利用之電量。

[電極之 Li 插入放出之評價]

充放電係以 $1.60\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電流進行放電-充電 50 次

，以第 1 次 Li 插入量（電量）、第 1 次 Li 放出量（電量）、Li 放出量相對於第 1 次 Li 插入量之比例（%）、第 10 次相對於第 1 次之 Li 放出量（電量）、第 50 次相對於第 10 次之 Li 放出量（電量），進行由各種活性物質構成之電極之 Li 插入放出評價。

各實施例 1 至 8、比較例 1 至 3 中使用之黏合劑種類及評價結果一併示於表 2。

【表 2】

	使用黏合劑	第1次Li插入mAh/g	第1次Li放出mAh/g	第1次Li放出/插入%	Li放出 第10次/第1次	Li放出 第50次/第10次
實施例1	A1	660	446	67.6%	0.58	0.90
實施例2	A2	621	371	59.7%	0.55	1.02
實施例3	A3	468	255	54.5%	0.58	0.99
實施例4	A4	615	382	62.1%	0.53	0.73
實施例5	A5	692	435	62.9%	0.64	0.96
實施例6	A6	687	512	74.5%	0.77	0.90
實施例7	A7	597	442	74.0%	0.74	0.93
實施例8	A8	749	441	58.9%	0.48	0.86
比較例1	B1	413	220	53.3%	0.41	0.89
比較例2	B2	0	0	0.0%	0.00	0.00
比較例3	B3	0	0	0.0%	0.00	0.00

又，以顯示各黏合劑之拉伸彈性率之值與、第 10 次相對於第 1 次之 Li 放出量（電量）、第 50 次相對於第 10 次之 Li 放出量（電量）關係之方式作圖之圖式示於圖 7 及圖 8。

以顯示各黏合劑之破裂強度之值與、第 10 次相對於第 1 次之 Li 放出量（電量）、第 50 次相對於第 10 次之 Li 放出量（電量）關係之方式作圖之圖式示於圖 9 及圖 10。

以顯示各黏合劑之破裂伸長度之值與、第 10 次相對於第 1 次之 Li 放出量（電量）、第 50 次相對於第 10 次之 Li 放出量（電量）關係之方式作圖之圖式示於圖 11 及圖 12。

以顯示各黏合劑之破裂強度/破裂伸長度之值與、第 10 次相對於第 1 次之 Li 放出量（電量）、第 50 次相對於第 10 次之 Li 放出量（電量）關係之方式作圖之圖式示於圖 13 及圖 14。

如圖 7 及圖 8 所示，拉伸彈性率為 2000MPa 以上時，Li 放出第 10 次/第 1 次、Li 放出第 50 次/第 10 次之值成為特別大者，展現藉由本發明產生之效果。

如圖 9 及圖 10 所示，破裂強度為 100MPa 以上時，Li 放出第 10 次/第 1 次、Li 放出第 50 次/第 10 次之值成為特別大者，展現藉由本發明產生之效果。

如圖 11 及圖 12 所示，破裂伸長度為 20 至 120%時，Li 放出第 10 次/第 1 次、Li 放出第 50 次/第 10 次之值成為特別大者，展現藉由本發明產生之效果。

如圖 13 及圖 14 所示，破裂強度/破裂伸長度為 1.4MPa/%以上時，Li 放出第 10 次/第 1 次、Li 放出第 50 次/第 10 次之值成為特別大者，展現藉由本發明產生之效果。

[實施例 9]

接著，顯示本發明不同樣態之利用黏合劑之含量產生

之效果的實施例。

1. 負極之製作

(1) 負極活性物質之調製

使用由連接有熱電漿噴燈與真空泵之反應器所構成之高頻 (RF) 誘導結合型熱電漿發生裝置，首先以真空泵使反應器內部真空排氣，且流入每分鐘 200 升之氬氣及每分鐘 10 升之氫作為電漿氣體用之氣體，控制成 50kPa 之壓力，且以 80kW 之電力將 4kHz 之高頻施加於誘導線圈上，產生電漿，接著，以每分鐘 15 升之氬氣作為載體氣體，將混合使 90 重量份之平均粒徑 $4\mu\text{m}$ 之矽粉末與 10 重量份之平均粒徑 $1\mu\text{m}$ 之金屬鋁混合而成之粉末原料，以每小時 500g 左右之供給速度，將原料供給至熱電漿內，在特定之反應時間內，獲得微粉末材料，終止施加高頻，且停止電漿發生用氣體之導入，經緩慢氧化後，取出奈米粒子。

又，緩慢氧化係使含有氧作為雜質之 999.99% 氬氣氣體流入反應容器中而進行。所得奈米粒子以 TEM 分析亦觀察到一部份之纖維狀部份，但大多觀察到直徑 20nm 至 200nm 之結晶矽之表層上有厚度 1nm 至 10nm 之非晶質表層之一次粒子。又，TEM 之 EDX 分析之結果，可知表面上形成氧化鋁。

(2) 負極之製作

以使用瑪瑙製球之行星式球磨裝置，以 300rpm 混合

100 重量份之所調製之各複合體粉末、70 重量份之平均粒徑 $5\mu\text{m}$ 之人造石墨、3 重量份之乙炔黑歷時 20 分鐘。接著，於所得混合物中添加 132 重量份之含有 10 重量%之於前述黏合劑檢討中為良好之 A6 之聚醯亞胺之 N-甲基-2-吡咯啉酮溶液及 195 重量份之 N-甲基-2-吡咯啉酮，且以行星式球磨裝置在 300rpm 混合 10 分鐘，調製用以形成電極材料層之漿料。另外，藉由亦於完全同樣中添加含有 15 重量%之黏合劑 A6 之聚醯亞胺者調製漿料。使用塗佈機將所得兩種漿料分別塗佈於厚度 $10\mu\text{m}$ 之銅箔上之後，在 110°C 乾燥 0.5 小時，接著於減壓下以 220°C 乾燥，以輥壓機調整厚度・密度，且在銅箔之集電體上形成厚度 $20\mu\text{m}$ 至 $40\mu\text{m}$ 且密度 0.9 至 $1.9\text{g}/\text{cm}^3$ 範圍之電極材料層，獲得電極構造體。將上述電極構造體切斷成特定之大小，以點熔接將鎳柱之導線連接於上述電極，製備黏合劑的 A6 之聚醯亞胺含有 10 重量%之電極（負極）、含有 15 重量%之電極（負極）。

為了評價該電極，以原先應作為負極使用之電極作為正極，以與實施例 1 相同之金屬鋰作為相對極（負極），組合該等製備電池，評價電化學的鋰插入量。

[電極之 Li 插入放出評價]

充放電係以 $3.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電流進行放電-充電 50 次，且評價第 10 次相對於第 1 次之 Li 放出量（電量）之比例（%），對於黏合劑 A6 含量為 10 重量%之電極時為 0.76

，黏合劑 A6 含量為 15 重量 % 之電極時飛躍地提高成 0.99。進而評價第 50 次之 Li 放出量（電量）後，使用黏合劑 A6 含量為 15 重量 % 之電極時之值，為相對於使用黏合劑 A6 含量為 10 重量 % 之電極時之值之約 2.4 倍。

[實施例 10]

接著顯示蓄電裝置製作之實施例。

（1）負極活性物質之調製

使用由連接有熱電漿噴燈與真空泵之反應器所構成之高頻（RF）誘導結合型熱電漿發生裝置，首先以真空泵使反應器內部真空排氣，流入每分鐘 200 升之氬氣及每分鐘 10 升之氫作為電漿氣體用之氣體，控制成 50kPa 之壓力，以 80kW 之電力將 4kHz 之高頻施加於誘導線圈上，發生電漿，接著，以每分鐘 15 升之氬氣作為載體氣體，將混合使 90 重量份之平均粒徑 4 μ m 之矽粉末與 10 重量份之平均粒徑 1 μ m 之金屬鋁混合而成之粉末原料，以每小時 500g 左右之供給速度，將原料供給至熱電漿內，在特定之反應時間內，獲得微粉末材料，停止施加高頻，且停止電漿發生用氣體之導入，經緩慢氧化後，取出奈米粒子。

又，緩慢氧化係使含有氧作為雜質之 999.99% 氬氣氣體流入反應容器中而進行。所得奈米粒子以 TEM 分析亦觀察到一部份之纖維狀部份，但大多觀察到直徑 20nm 至 200nm 之結晶矽之表層上有厚度 1nm 至 10nm 之非晶質表層之一次粒子。又，TEM 之 EDX 分析結果，可知表面上

形成氧化鋁。

(2) 負極之製作

以使用瑪瑙製球之行星式球磨裝置，以 300rpm 混合 100 重量份之所調製之各複合體粉末、70 重量份之平均粒徑 $5\mu\text{m}$ 之人造石墨、3 重量份之乙炔黑歷時 20 分鐘。接著，於所得混合物中添加 132 重量份之含有 15 重量%之於前述黏合劑之檢討中為良好之 A6 之聚醯亞胺之 N-甲基-2-吡咯啉酮溶液及 195 重量份之 N-甲基-2-吡咯啉酮，以行星式球磨裝置在 300rpm 下混合 10 分鐘，調製用以形成電極材料層之漿料。使用塗佈機將所得漿料塗佈於厚度 $10\mu\text{m}$ 之銅箔上之後，在 110°C 乾燥 0.5 小時，接著於減壓下以 220°C 乾燥，以輥壓機調整厚度・密度，在銅箔之集電體上形成厚度 $20\mu\text{m}$ 至 $40\mu\text{m}$ 且密度 0.9 至 $1.9\text{g}/\text{cm}^3$ 範圍之電極材料層，獲得電極構造體。將上述電極構造體切斷成特定大小，以點熔接將鎳柱之導線連接於上述電極上，製備電極（負極）。

(3) 正極之製作

使用瑪瑙製球之行星式球磨裝置，以 300rpm 混合 100 重量份之鎳鈷錳酸鋰 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 粉末、4 重量份之乙炔黑歷時 10 分鐘。進而，於所得混合物中，添加含有 10 重量%之聚偏氟化乙烯之 N-甲基-2-吡咯啉酮溶液 50 重量份及 N-甲基-2-吡咯啉酮，以行星式球磨裝置以

300rpm 混合 10 分鐘，調製用以形成電極材料層之漿料。

使用塗佈機將所得漿料塗佈於厚度 $14\mu\text{m}$ 之鋁箔上之後，在 110°C 乾燥 1 小時，接著於減壓下以 150°C 乾燥。接著，以輥壓機調整厚度，在鋁箔之集電體上形成厚度 $82\mu\text{m}$ 且密度 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之電極材料層，獲得電極構造體。

將所得電極構造體切斷成特定之大小，以超音波熔接將鋁柱之導線連接於上述電極上，製備 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 電極（正極）。

（4）蓄電裝置之製作

蓄電裝置之組裝完全在管理露點 -50°C 以下之水分之乾燥氛圍下進行。

將隔離片挾持在前述負極與前述正極之間，在使聚乙烯/鋁箔/尼龍構造之鋁層合體薄膜成為口袋狀之電槽中插入負極/隔離片/正極之電極群，注入電解液，且拉出導線，經熱密封，製作正極電容規格之評價用電池。上述鋁層合薄膜之外側為尼龍薄膜，其內側為聚乙烯薄膜。

又，上述隔離片係使用例如厚度 $17\mu\text{m}$ 之聚乙烯之微孔性薄膜作為隔離片。

又，上電解液係使用例如以下之順序調製。首先，調製以體積比 3：7 混合之經充分去除水分之碳酸乙烯酯及碳酸二乙酯而成之溶劑。接著，將六氟化磷酸鋰鹽（ LiPF_6 ）以 1M（莫耳/升）溶解於所得上述溶劑中調製電解液。

[充放電試驗]

使用上述各蓄電裝置，以 $0.48\text{mA}/\text{cm}^2$ 之定電流密度將電池電壓充電至 4.2V 之後，以 4.2V 之定電壓充電，休息 10 分鐘後，以 $0.48\text{mA}/\text{cm}^2$ 之定電流密度將電池電壓放電至 2.7V ，且休息 10 分鐘，重複兩次之充放電後，以電流密度 $1.6\text{mA}/\text{cm}^2$ 重複充放電。

又，改變充放電時之輸出，測量放電至電池電壓 2.7V 時之能量，所得蓄電裝置之每體積之能量密度約為 680Wh/L ，每體積之電力密度約為 5000W/L 。

上述蓄電裝置之負極之黏合劑係使用於前述黏合劑評價中為良好之聚醯亞胺 A6，但使用替代 A6 而使用聚醯亞胺 A7 並在 180°C 熱處理形成之電極的蓄電裝置亦顯示幾乎與上述蓄電裝置相同之性能。

再者，為了製作壽命長之負極，前述（2）之負極製作操作中，將電極層之（其他活性物質與導電輔助材之比率相同）黏合劑比率增量至 20 重量%，製作負極，與前述蓄電裝置之製作操作同樣製作裝置。進而，將作為導電輔助材之乙炔黑增量至乙炔黑/黏合劑比率 = 1/2 後，所得蓄電裝置除內部電阻降低、良好之輸出特性與能量密度以外，進而亦顯示充放電重複壽命長之特性。

[實施例 11]

除將漿料塗佈於銅箔上，在 110°C 乾燥 0.5 小時後之

乾燥條件變更成以下以外，與實施例 9 同樣地製作電極。

- a. 減壓下以 220℃ 乾燥（與實施例 9 相同）。
- b. 於氮氣流下以 260℃ 乾燥
- c. 於氮氣流下以 290℃ 乾燥
- d. 於氮氣流下以 400℃ 乾燥

又，如上述，a 及 b 為在黏合劑 A6 之玻璃轉移溫度以下乾燥者，c 及 d 為在超過黏合劑 A6 之玻璃轉移溫度之溫度乾燥者。又，a 以外之乾燥係在氮氣流下進行，係因為以使用之熱處理裝置之規格，難以在減壓下進行高溫處理之故。

[電極之 Li 插入放出之評價]

針對如此獲得之電極，在 $1.6\text{mA}/\text{cm}^3$ 、 $0.16\text{mA}/\text{cm}^3$ 之二個條件下進行重複之充電-放電，且評價 Li 之插入放出之初期特性及重複特性。

結果示於下表 3、表 4 中。表中之「電極處理溫度」為上述乾燥溫度。

【表 3】

於 $1.6\text{mA}/\text{cm}^2$ 之 Li 插入、放出重複試驗結果

電極樣品#												
電極處理溫度(°C)	260 (N ₂ 下)				290 (N ₂ 下)				400 (N ₂ 下)			
電極層厚度(μm)	14				19				19			
電極層密度(g/cm ³)	1.43				1.27				1.18			
循環數	Li 插入(mA/g)	Li 放出(mA/g)	Li 放出/Li 插入 (%)	Li 放出/第 1 次 Li 放出 (%)	Li 插入(mA/g)	Li 放出(mA/g)	Li 放出/Li 插入 (%)	Li 放出/第 1 次 Li 放出 (%)	Li 插入(mA/g)	Li 放出(mA/g)	Li 放出/Li 插入 (%)	Li 放出/第 1 次 Li 放出 (%)
1	579	326	56.3	100	670	412	61.5	100	819	530	64.8	100
50	365	360	98.5	110.4	415	409	98.6	99.2	355	350	98.8	66.1
100	317	311	98.2	95.5	309	304	98.3	73.8	304	299	98.2	56.4
110	307	301	98.2	92.5	286	282	98.6	68.4	268	264	98.6	49.8

【表 4】

於 $0.16\text{mA}/\text{cm}^2$ 之 Li 插入、放出重複試驗結果

電極樣品#																
電極處理溫度(°C)	220(減壓下)				260 (N ₂ 下)				290 (N ₂ 下)				400 (N ₂ 下)			
電極層厚度(μm)	21				16				16				16			
電極層密度(g/cm ³)	1.33				1.31				1.32				1.08			
循環數	Li 插入(mA/g)	Li 放出(mA/g)	Li 放出/Li 插入 (%)	Li 放出/第 1 次 Li 放出 (%)												
1	1984	1728	87.1	100	1634	1273	77.9	100	1621	1254	77.3	100	1589	1237	77.9	100
5	1730	1681	97.2	97.3	1234	1214	98.4	95.4	1212	1186	97.9	94.6	1191	1175	98.6	94.9

由表 3 所示之結果可知，以黏合劑 A6 之玻璃轉移溫度作為分界，重複 100 次前後插入放出時之循環劣化有較大差。又，由表 3 所示之結果可知，於更低溫處理者，重複 Li 插入-Li 放出（充放電）所引起之電容降低程度較小，電容劣化較小。

再者，由表 4 之結果可知，於低電流密度之充放電中，電極處理溫度（乾燥溫度）越低，初期之 Li 放出量、

對於初期 Li 插入量之 Li 放出量、第 5 次循環之前之循環劣化任一者均優異。尤其，可知處理溫度 260℃與 220℃間有較大差異。

如上述，藉由規定電極構造體中之一構成成份的黏合劑材料之機械物性值及燒成溫度，認為可緩和因矽或錫粒子之膨脹、收縮引起之電極崩壞，且可減少內部電阻，其結果，可提供具有良好電力密度、能量密度，尤其是重複特性良好之電極構造體以及利用其之蓄電裝置。

[產業上之可能利用性]

如以上說明，依據本發明，可提供高電力密度、高能量密度之亦有重複壽命之蓄電裝置。

【圖式簡單說明】

圖 1 係顯示本發明之電極構造體之一實施樣態之模式圖。

圖 2 係顯示本發明之電極構造體之其他實施樣態之模式圖。

圖 3 係顯示本發明之蓄電裝置之一例之模式剖面圖。

圖 4 係顯示本發明之蓄電裝置之一例之概念剖面圖。

圖 5 為顯示單層式扁平型（硬幣型）蓄電裝置之模式電池剖面圖。

圖 6 為顯示螺旋式圓筒型蓄電裝置之模式電池剖面圖。

圖 7 係顯示本發明之實施例一部份之各黏合劑之拉伸彈性率之值與第 10 次相對於第 1 次之 Li 放出量（電量）之關係之作圖。

圖 8 係顯示本發明之實施例一部份之各黏合劑之拉伸彈性率之值與第 50 次相對於第 10 次之 Li 放出量（電量）之關係之作圖。

圖 9 係顯示本發明之實施例一部份之各黏合劑之破裂強度之值與第 10 次相對於第 1 次之 Li 放出量（電量）之關係之作圖。

圖 10 係顯示本發明之實施例一部份之各黏合劑之破裂強度之值與第 50 次相對於第 10 次之 Li 放出量（電量）之關係之作圖。

圖 11 係顯示本發明之實施例一部份之各黏合劑之破裂伸長度之值與第 10 次相對於第 1 次之 Li 放出量（電量）之關係之作圖。

圖 12 係顯示本發明之實施例一部份之各黏合劑之破裂伸長度之值與第 50 次相對於第 10 次之 Li 放出量（電量）之關係之作圖。

圖 13 係顯示本發明之實施例一部份之各黏合劑之破裂強度/破裂伸長度之值與第 10 次相對於第 1 次之 Li 放出量（電量）之關係之作圖。

圖 14 係顯示本發明之實施例一部份之各黏合劑之破裂強度/破裂伸長度之值與第 50 次相對於第 10 次之 Li 放出量（電量）之關係之作圖。

【 主 要 元 件 符 號 說 明 】

100、200、300：集電體

101、201、303：活性物質粒子

102、202、305：黏合劑

103、204、306：電極材料層

104、205、307：電極構造體

203：表層

304：導電輔助材

401、501、603：負極

402、503、606：正極

403、502、607：鋰離子傳導體

404、504、608：負極端子（負極罐）

405、505、609：正極端子（正極罐）

406：電槽

506、610：墊圈

601：負極集電體

602：負極活性物質電極層

604：正極集電體

605：正極活性物質層

611：絕緣板

612：負極導線

613：正極導線

614：安全閥

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：99120455

※申請日：99 年 06 月 23 日

※IPC 分類：H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

電極構造體及蓄電裝置

二、中文發明摘要：

本發明提供一種輸出密度高、重複充放電效率良好之電極構造體，及使用該電極構造體之蓄電裝置。本發明提供一種電極構造體，其為具有含有選自由矽、錫、及包含該等之至少一方之合金所組成組群之至少一種之活性物質粒子，與由包含結合前述活性物質粒子之黏合劑之電極材料所成之電極材料層之電極構造體，其中前述黏合劑之拉伸彈性率為 2000MPa 以上，破裂強度為 100MPa 以上，破裂伸長度為 20% 以上 120% 以下，破裂強度/破裂伸長度 >1.4 (MPa/%)，前述電極構造體之最高熱經歷溫度未達 350℃，且為前述黏合劑之玻璃轉移溫度以下，前述活性物質粒子之平均粒徑為 0.5 μm 以下，及提供於負極中使用該電極構造體之蓄電裝置。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種電極構造體，其為具有含有選自由矽、錫、及包含該等之至少一方之合金所組成組群之至少一種之活性物質粒子，與由包含結合前述活性物質粒子之黏合劑之電極材料所成之電極材料層之電極構造體，其特徵為前述黏合劑之拉伸彈性率為 2000MPa 以上，破裂強度為 100MPa 以上，破裂伸長度為 20%以上 120%以下，破裂強度/破裂伸長度 >1.4 (MPa/%)，前述電極材料經燒成而生成之電極構造體之最高熱經歷溫度未達 350℃且為前述黏合劑之玻璃轉移溫度以下，前述活性物質粒子之平均粒徑為 0.5 μ m 以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項之電極構造體，其中前述電極構造體之最高熱經歷溫度未達 250℃。

3. 如申請專利範圍第 1 項之電極構造體，其中前述活性物質粒子之平均粒徑為 0.2 μ m 以下。

4. 如申請專利範圍第 1 項之電極構造體，其中前述活性物質粒子包含含有選自由矽、錫、及含有該等之至少一方之合金所組成組群之至少一種之複數之一次粒子作為構成要素，前述一次粒子為由具有厚度 1nm 以上 10nm 以下之非晶質表層之直徑 5nm 以上 200nm 以下之結晶粒子所成，前述一次粒子之非晶質表層至少由金屬氧化物構成，且前述金屬氧化物以金屬之氧化生成時之吉勃 (Gibbs) 自由能小於使矽或錫氧化時之吉勃自由能，前述金屬氧化物在熱力學上比氧化矽或氧化錫安定。

5. 如申請專利範圍第 4 項之電極構造體，其中構成前述金屬氧化物之金屬為 Zr 或 Al。

6. 如申請專利範圍第 1 項之電極構造體，其中前述黏合劑為聚醯亞胺或聚醯胺醯亞胺。

7. 一種蓄電裝置，其特徵為具備使用申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之電極構造體之負極、鋰離子傳導體及正極，且係利用鋰之氧化反應及鋰離子之還原反應。

圖 1

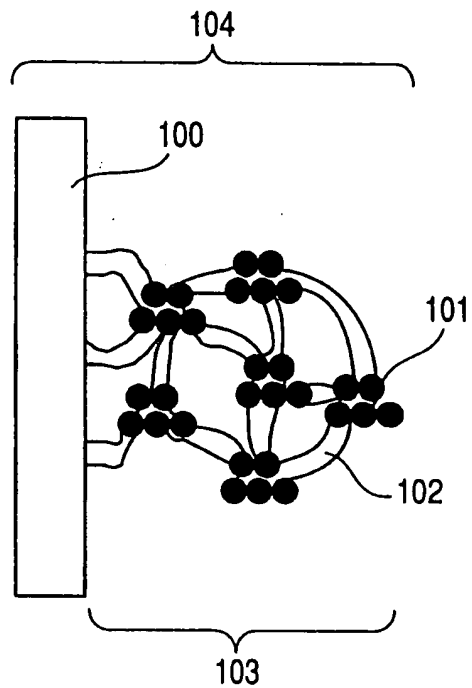


圖 2

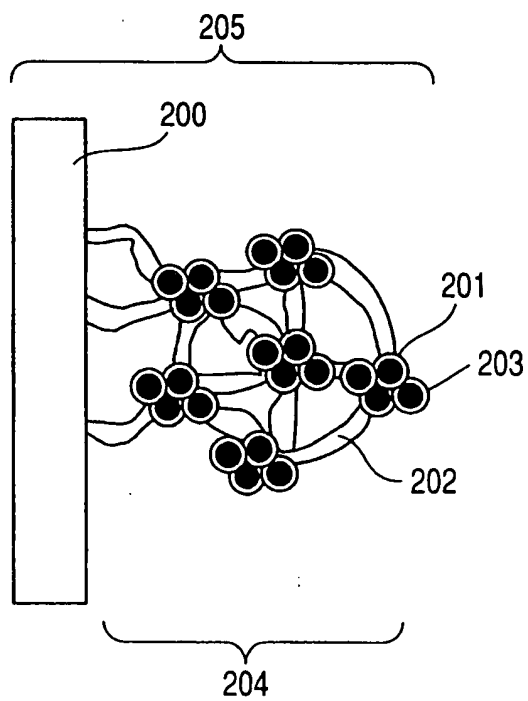


圖 3

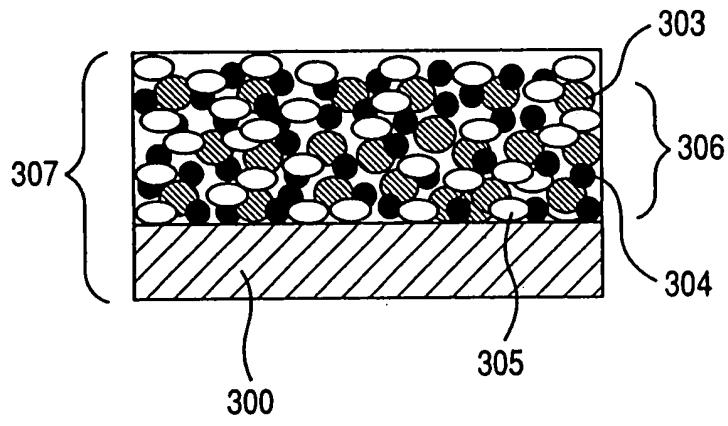


圖 4

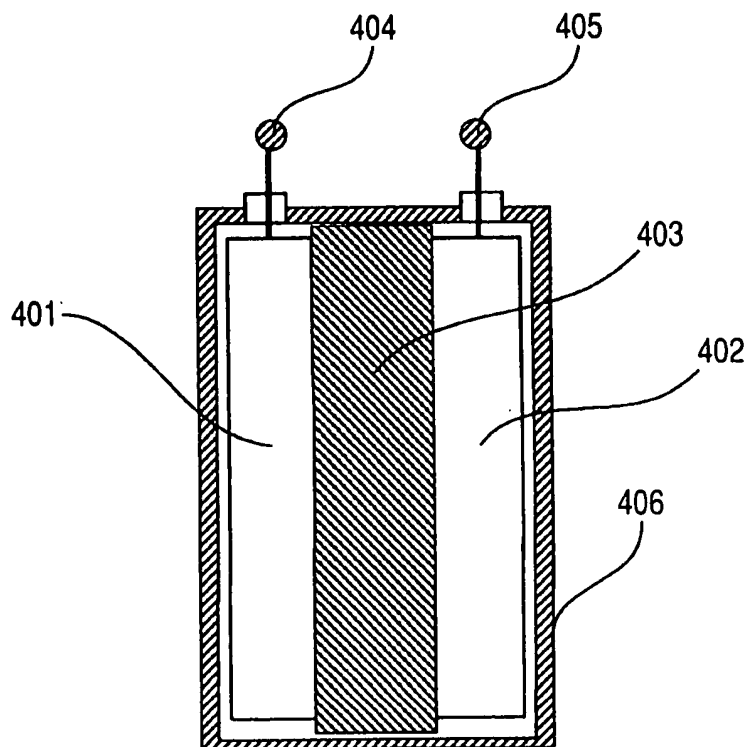


圖5

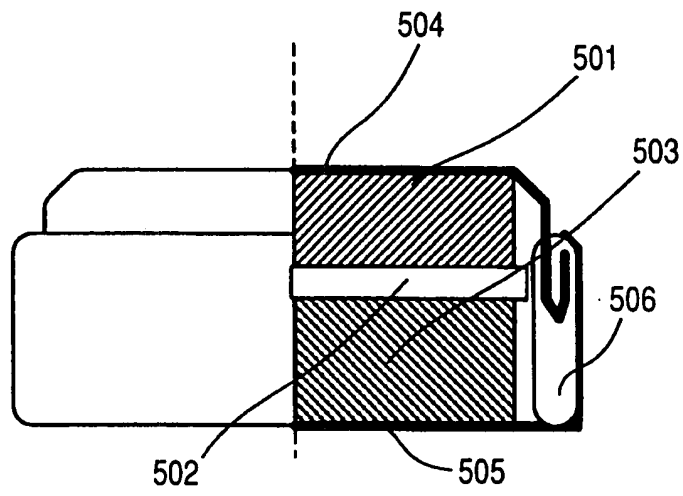


圖6

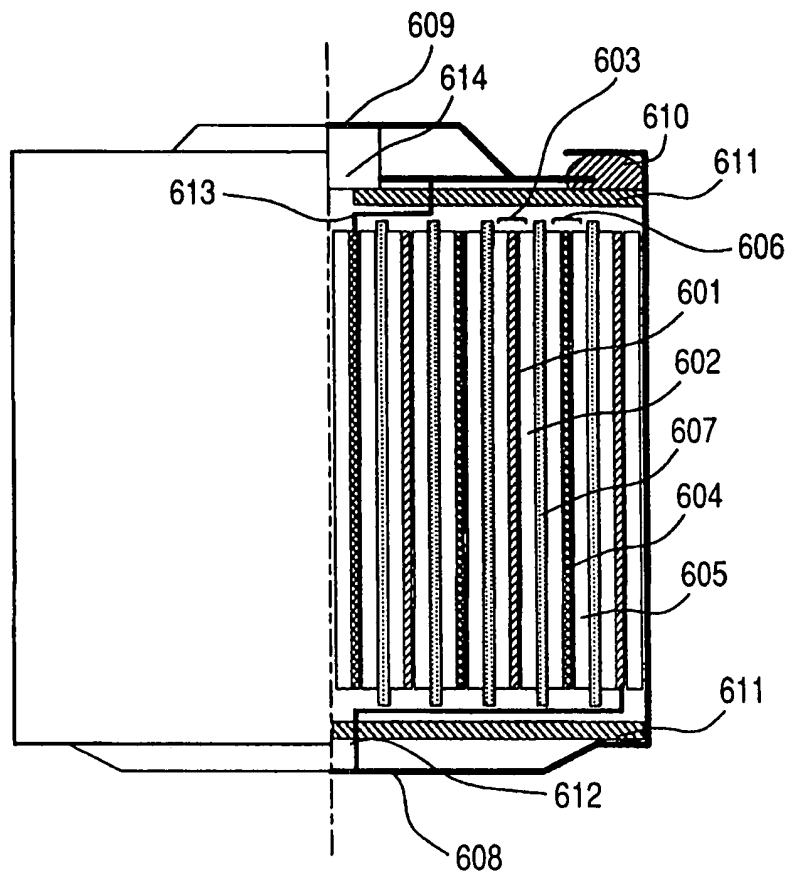


圖 7

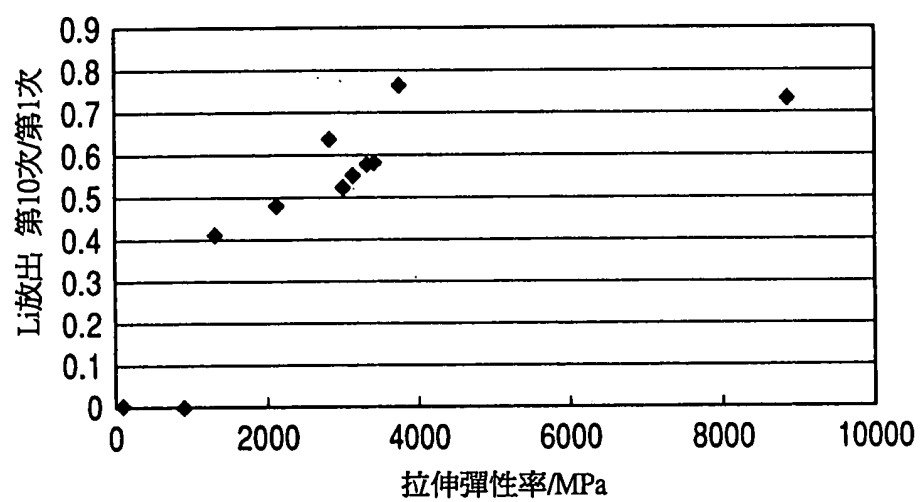


圖 8

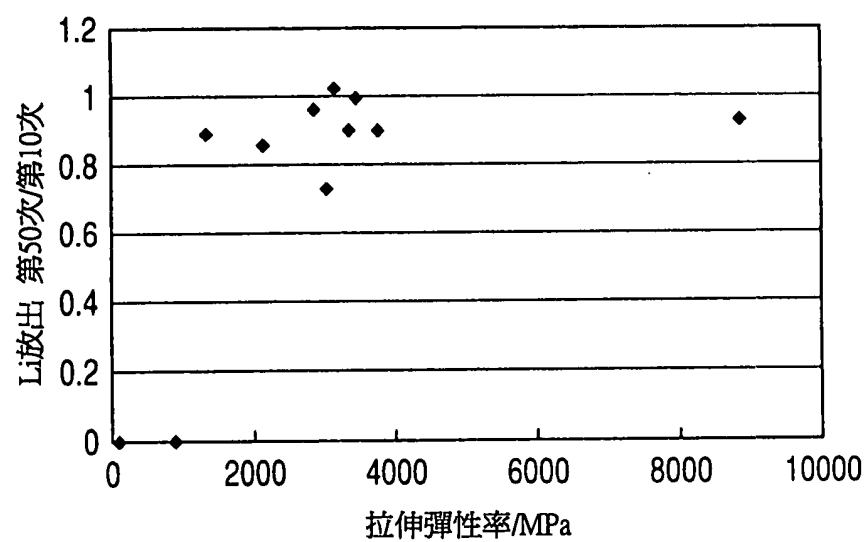


圖 9

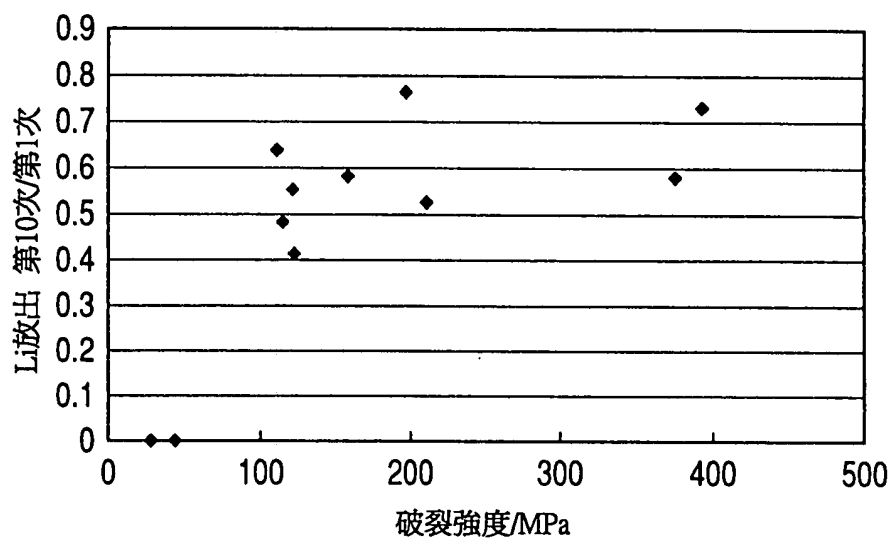


圖 10

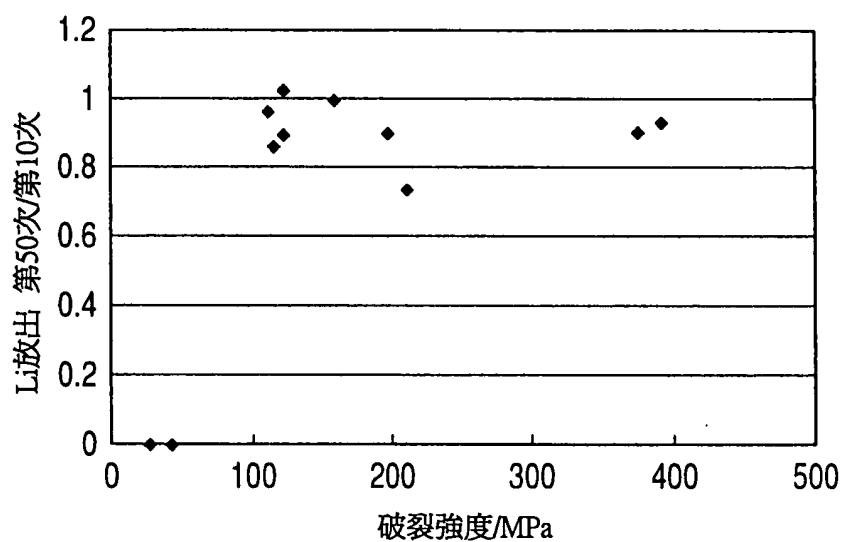


圖 11

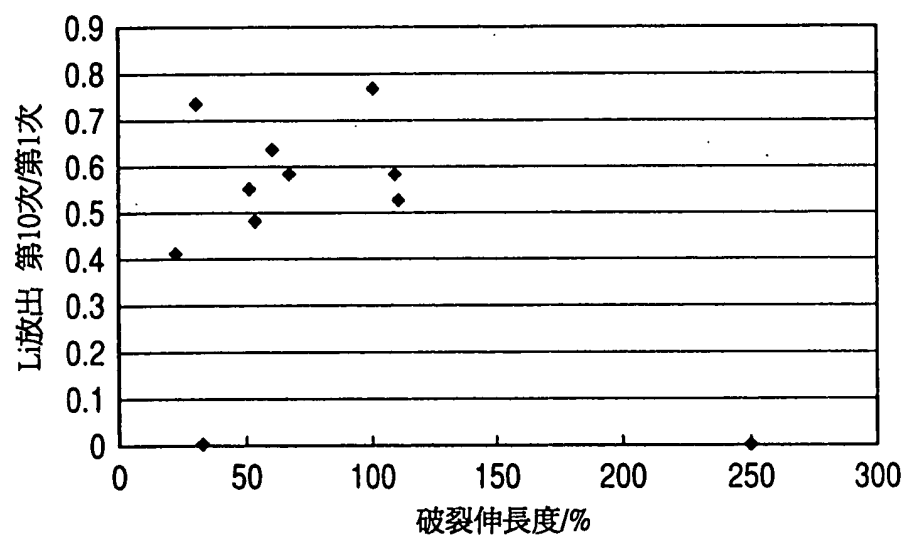


圖 12

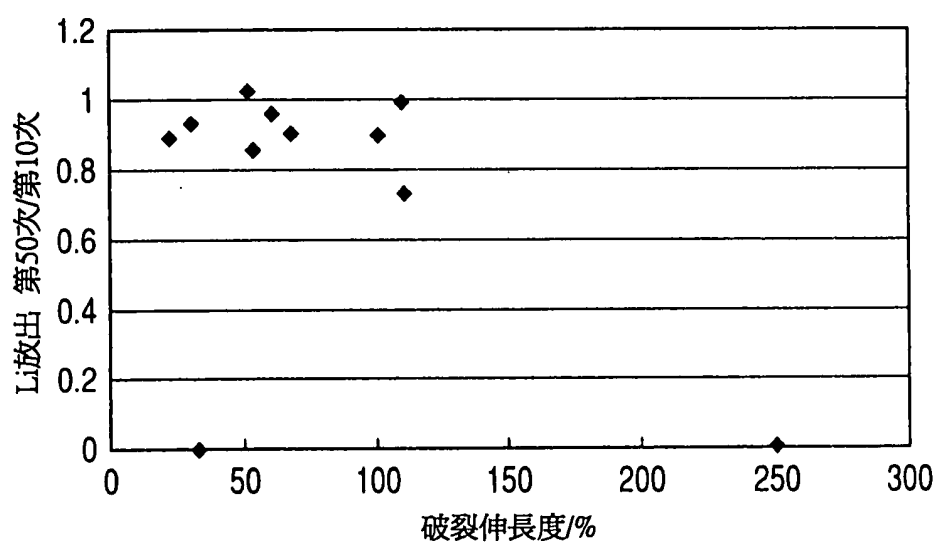


圖 13

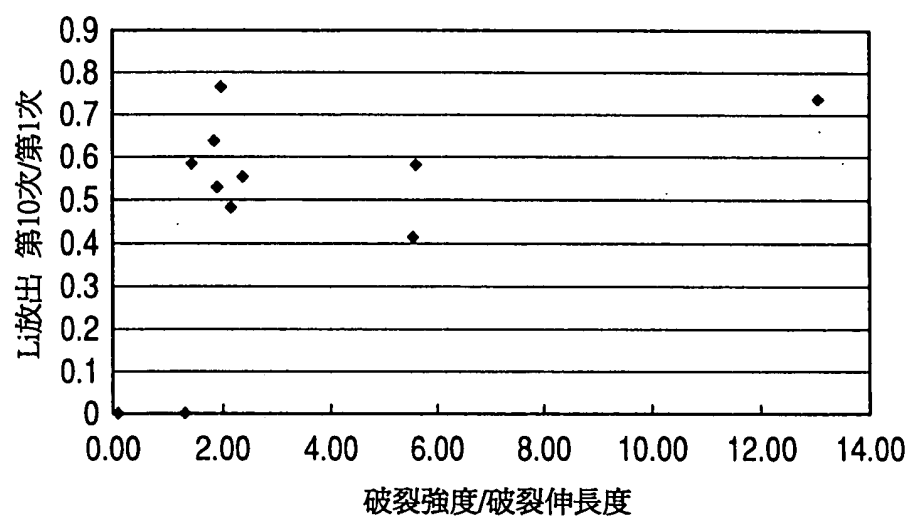
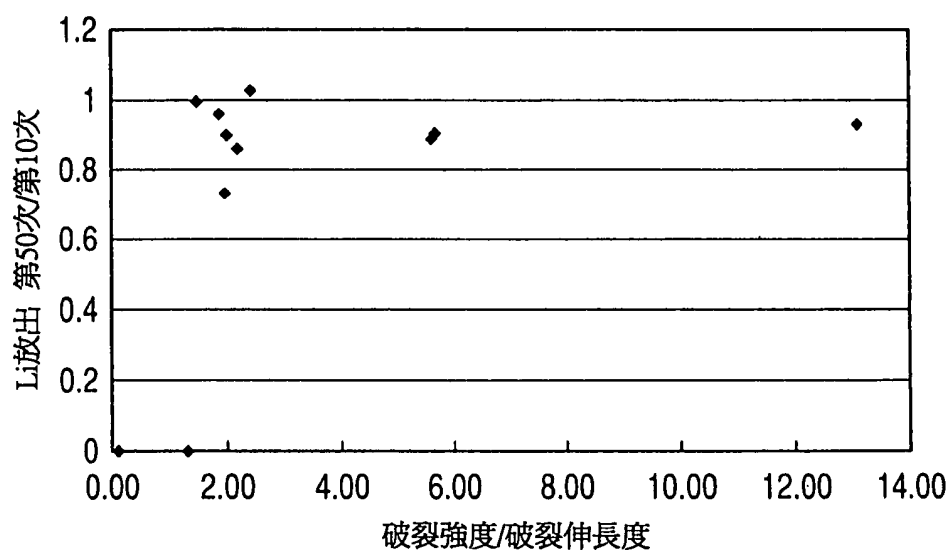


圖 14



四、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

100：集電體

101：活性物質粒子

102：黏合劑

103：電極材料層

104：電極構造體

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