



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I663768 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：104110070

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 27 日

(51)Int. Cl. : **H01M4/62 (2006.01)****H01M4/13 (2010.01)****H01M10/05 (2010.01)**

(30)優先權：2014/03/28 日本

2014-068568

(71)申請人：日商帝人股份有限公司 (日本) TEIJIN LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：谷內一輝 YACHI, KAZUKI (JP)；小村伸弼 KOMURA, SHINYA (JP)；平川亮太
HIRAKAWA, RYOTA (JP)；大道高弘 DAIDO, TAKAHIRO (JP)；城尚志 SHIRO,
TAKASHI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 101165946B

JP H11-345607A

審查人員：鐘文宏

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：31 共 65 頁

(54)名稱

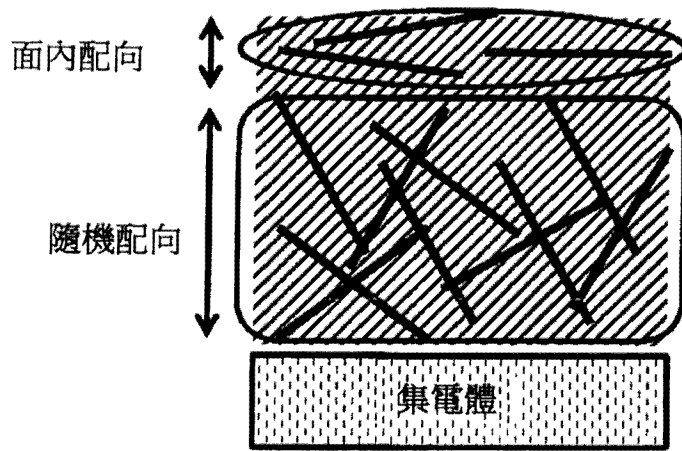
含有纖維狀碳的非水電解質蓄電池用電極合劑層、含有此之非水電解質蓄電池用電極及非水電解質蓄電池

(57)摘要

本發明提供一種非水電解質蓄電池用電極合劑層，其特徵係含有下列所成之膜厚 50 μ m 以上之電極合劑層：電極活性物質、包含平均實效長度為 10 μ m 以上之纖維狀碳之碳系導電助劑、及黏合劑，且具有纖維狀碳以 3 次元隨機分散於電極合劑層內之內層部。

指定代表圖：

圖 8



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

含有纖維狀碳的非水電解質蓄電池用電極合劑層、含有此之非水電解質蓄電池用電極及非水電解質蓄電池

【技術領域】

[0001] 本發明係關於非水電解質蓄電池用電極合劑層。詳言之，係關於含有纖維狀碳的非水電解質蓄電池用電極合劑層、以含該電極合劑層構成之非水電解質蓄電池用電極及非水電解質蓄電池。

【先前技術】

[0002] 非水電解質蓄電池之一種的鋰離子蓄電池係主流之蓄電池，其係電解質中之鋰離子擔負電傳導之蓄電池，且於正極使用鋰金屬氧化物作為電極活性物質，於負極使用石墨等碳材料作為電極活性物質者。鋰離子蓄電池於蓄電池中由於具有能量密度高之特徵，故於自行動電話等之小型設備至電動車等大型設備，應用範圍相當廣泛。

[0003] 鋰離子電池被要求更高的能量密度化。作為其一方法係考慮使電極層變厚，增加電極活性物質之擔持量。然而，電極層之厚膜化伴隨之課題之一，有無法充分形成到達集電體之導電路徑，會使電極之電阻增大，使高輸出時之電池之電容維持率下降之問題。

[0004] 降低電極之電阻之方法已提案有提高電極密度。然而，亦記載若電極密度過高，則空隙率變低，阻礙物質之擴散，故造成電阻上升（參照專利文獻 1）。亦即，認為藉由電極密度之最適化使電阻降低有界限。

此外，作為另一方法亦提案有添加纖維狀碳作為導電助劑，藉由產生靜電場使該纖維狀碳配向於相當於電池之導電方向之電極膜厚方向（參照專利文獻 2）。然而，該種配向之方法費事。且，電池構成時有使隔膜損傷之虞。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

[0005]

專利文獻 1：日本特開 2010-15904 號公報

專利文獻 2：日本特開 2013-122883 號公報

【發明內容】

〔發明欲解決之課題〕

[0006] 本發明之目的係提供一種電阻低的非水電解質蓄電池用電極合劑層，以含此電極合劑層構成之非水電解質蓄電池用電極及以含該電極構成之非水電解質蓄電池。

〔用以解決課題之手段〕

[0007] 為解決上述目的，本發明者等鑒於上述以往技術而重複積極檢討之結果，發現藉由在使用具有特定之

解質蓄電池用電極合劑層可使用於輸出特性優異之非水電解質蓄電池，尤其是鋰離子蓄電池。

【圖式簡單說明】

[0018]

圖 1 係纖維狀碳之掃描型電子顯微鏡像（2,000 倍）。

圖 2 係纖維狀碳之粉體之表示纖維徑之圖表（柱狀圖（histogram））。

圖 3 係纖維狀碳之粉體之表示纖維長度之圖表（柱狀圖）。

圖 4 係使含有纖維狀碳之電極再溶解於溶劑中，經乾燥後觀察之照片（數位顯微鏡像，倍率 3,000 倍）。

圖 5 係含有纖維狀碳之電極表面之掃描型電子顯微鏡像（2,000 倍）。

圖 6 係以掃描型電子顯微鏡觀察（3,000 倍）含有纖維狀碳之電極剖面之表層部，以能量分散型 X 射線分析裝置進行元素映射（mapping）照片。

圖 7 係以掃描型電子顯微鏡觀察（5,000 倍）含有纖維狀碳之電極剖面之中央部，以能量分散型 X 射線分析裝置進行元素映射之照片。

圖 8 係顯示厚膜電極之纖維狀碳之配向性之示意圖之一例。

圖 9 係顯示薄膜電極之纖維狀碳之配向性之示意圖之

一例。

圖 10 係比較例 4~9 所用之纖維狀碳 (S-CNF) 之掃描型電子顯微鏡像 (2,000 倍)。

圖 11 係比較例 4~9 所用之纖維狀碳 (S-CNF) 之掃描型電子顯微鏡像 (8,000 倍)。

圖 12 係比較例 4~9 所用之纖維狀碳 (S-CNF) 之粉體之表示纖維長度之圖表 (柱狀圖)。

圖 13 係使比較例 4~9 所用之含有纖維狀碳 (S-CNF) 之電極再溶解於溶劑中，經乾燥後觀察之數位顯微鏡像 (3,000 倍)。

圖 14 係比較例 4~9 所用之含有纖維狀碳 (S-CNF) 之電極表面之掃描型電子顯微鏡像 (5,000 倍)。

圖 15 係將各電極之電極導電度作圖而成之圖表。

圖 16 係將各電極之電阻作圖而成之圖表。

圖 17 係顯示實施例 1-B 中測定之各電極之放電速率特性之圖表。

圖 18 係顯示實施例 4-B 中測定之各電極之放電速率特性之圖表。

圖 19 係顯示實施例 7-B 中測定之各電極之放電速率特性之圖表。

圖 20 係顯示實施例 8-B 中測定之各電極之放電速率特性之圖表。

圖 21 係顯示實施例 10-A 中測定之各電極之放電速率特性之圖表。

圖 22 係顯示比較例 1-B 中測定之各電極之放電速率特性之圖表。

圖 23 係顯示比較例 3-B 中測定之各電極之放電速率特性之圖表。

圖 24 係顯示比較例 4-B 中測定之各電極之放電速率特性之圖表。

圖 25 係顯示比較例 6-B 中測定之各電極之放電速率特性之圖表。

圖 26 係顯示比較例 9-B 中測定之各電極之放電速率特性之圖表。

圖 27 係進行實施例 4-A 及比較例 9-A 中測定之各電極之交流阻抗測定之結果所得之圖表（柯耳-柯耳作圖（Cole-Cole plot））。

圖 28 係以模擬結果所得之電極之導電路徑數作圖而成之圖表。

圖 29 係模擬中顯示發生球狀粒子及填料之一例之圖。

圖 30 係針對纖維長度不同之纖維狀碳之滲濾（percolation）行為之由模擬之解析結果。

圖 31 係表示將實施例 1 之電極合劑層解體所得之纖維狀碳之實效長度之圖表（柱狀圖）。

【實施方式】

[0019] 以下，針對本發明之電極合劑層之 4 種樣態

分別加以說明。

本說明書中，纖維狀碳、其實效長度、配向度係如定義如下。

[0020]

(i) 纖維狀碳

本發明中，所謂纖維狀碳係指平均纖維徑未達 1000nm，具有 3~100 μ m 之平均實效長度之纖維狀之碳材料。該碳材料可列舉出例如單層碳奈米管、多層碳奈米管、碳奈米纖維、碳奈米角 (carbon nanohorn)、碳纖維。

[0021]

(ii) 纖維狀碳之實效長度

本發明中使用之纖維狀碳之長度並非實際之纖維長度，係由實效長度所定義。理由為纖維狀碳於電極合劑層內並不限為以實際之纖維長度助於導電。例如，電極合劑層內會有纖維折彎成球狀，並非以實際之纖維長度助於導電之情況。本發明中，纖維狀碳之實效長度定義為將單體之纖維狀碳兩端連接之最長線段之長度。換言之，係單體之纖維狀碳可導電之最大直線距離。亦即，纖維狀碳具有完全直線構造時，實效長度約等於其纖維長度。纖維狀碳具有分支構造時或為球狀時，係指其單體之纖維狀碳上某 2 點間所連結之最大線段長度。

[0022]

(iii) 配向度

本發明中，配向度定義為將自電極合劑層之表面或與

該表面平行之剖面觀察之纖維狀碳之平均纖維長度除以將電極合劑層解體所得之纖維狀碳之粉體之實效長度之值。亦即，電極合劑層之表面與纖維狀碳之纖維軸方向平行時，該纖維狀碳之面內方向之配向度為 1。又，自電極合劑層之表面或與該表面平行之剖面觀察之纖維狀碳之平均纖維長度係隨機選擇 20 條而測定之平均值。

[0023]

1. 第 1 樣態之電極合劑層

第 1 發明係一種非水電解質蓄電池用電極合劑層，其特徵係含有下列所成之膜厚 $50\mu\text{m}$ 以上之電極合劑層：

電極活性物質、

包含平均實效長度為 $10\mu\text{m}$ 以上之纖維狀碳之碳系導電助劑、及

黏合劑，

且具有前述纖維狀碳以 3 次元隨機分散於前述電極合劑層內之內層部。

[0024] 第 1 發明之電極合劑層由於電極厚度方向（膜厚方向）之電阻低，故可使電極層厚膜化。因此，使用此之非水電解質蓄電池具有優異之輸出特性。

[0025] 本發明之電極合劑層之厚度（膜厚）為 $50\mu\text{m}$ 以上，較好為 $60\mu\text{m}$ 以上，更好為 $70\mu\text{m}$ 以上，又更好為 $80\mu\text{m}$ 以上，最好為 $90\mu\text{m}$ 以上， $100\mu\text{m}$ 以上，尤其又更好為超過 $100\mu\text{m}$ ，最好為 $120\mu\text{m}$ 以上。本發明之電極合劑層之厚度（膜厚）並無特別限制，較好為 $1000\mu\text{m}$ 以

下，更好未達 $1000\mu\text{m}$ ，又更好未達 $900\mu\text{m}$ ，最好未達 $800\mu\text{m}$ 。且，本發明之電極合劑層之厚度（膜厚）為 $50\sim 1000\mu\text{m}$ ，較好為 $80\sim 1000\mu\text{m}$ ，更好為 $100\sim 1000\mu\text{m}$ ，最好為 $120\sim 1000\mu\text{m}$ 。

[0026] 電極合劑層之膜厚未達 $50\mu\text{m}$ 時，製造任意之電容單元時，需使用大量的隔膜或集電體，而使電池內活性物質層體積佔有率下降。此就能量密度之觀點而言並不佳，且用途上受到限制。尤其，對於要求能量密度高之電源用途之應用有困難。另一方面，電極合劑層之膜厚超過 $1000\mu\text{m}$ 之電極，電極合劑層易於發生龜裂在製造上較為困難。基於電極安定製造之觀點，電極合劑層之膜厚較好為 $1000\mu\text{m}$ 以下。且，電極合劑層之膜厚超過 $1000\mu\text{m}$ 之電極，容易阻礙 Li 離子之輸送，使電阻上升。因此，電極合劑層之膜厚為 $1000\mu\text{m}$ 以下時就降低電阻之觀點亦較佳。

電極合劑層膜厚之測定方法並無特別限制，例如可使用測微計測量。

[0027] 第 1 發明係在電極合劑層內形成內層部。內層部為使纖維狀碳以 3 次元隨機分散於電極合劑層內之層。藉由使纖維狀碳以 3 次元隨機分散而於膜厚方向形成導電路徑，可降低電極合劑層之膜厚方向之電阻。纖維狀碳以 2 次元配向於電極合劑層之面內方向時，難以由纖維狀碳形成膜厚方向之導電路徑。內層部中之纖維狀碳朝面內方向之配向度較好未達 0.7，更好 0.1 以上未達 0.7，又

更好為 0.1 以上未達 0.6，最好為 0.1 以上未達 0.5。為 0.7 以上時，朝面內方向之配向過強，難以使膜厚方向之電阻充分降低。另一方面，使配向度未達 0.1 有困難。

[0028] 電極合劑層之空孔率較好為 15~60%，更好為 20~50%。空孔率未達 15%時，會妨礙離子移動，就高輸出化之觀點而言較不佳。此外，空孔率超過 60%時，由於每單位體積之電容密度變小故不佳。

[0029] 第 1 發明係於電極合劑層內形成內層部。該內層部之一表面較好形成使纖維狀碳朝面內方向配向而成之表層部。表層部係形成於電池構成時之集電體側之相反側，亦即隔膜側之表面。

[0030] 表層部之纖維狀碳之朝面內方向之配向度為 0.7 以上，較好為 0.7 以上未達 1，更好為 0.75 以上未達 1，又更好為 0.8 以上未達 1。未達 0.7 時，會有電池構成時存在於電極合劑層之表層部之纖維狀碳之纖維軸損傷隔膜之虞。

[0031] 表層部之厚度為 $20\mu\text{m}$ 以下，較好為 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下，更好為 $1\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下。超過 $20\mu\text{m}$ 時，電極合劑層之膜厚方向之電阻易增大。

[0032] 第 1 發明中，於電極合劑層內形成內層部與表層部時，該等並無必要以明確之界面區分。亦即，只要纖維狀碳朝面內方向之配向度在自電極合劑層之表面至深度 $20\mu\text{m}$ 之範圍內未達 0.7 即可。且，纖維狀碳朝面內方向之配向度亦可以自表層部朝內層部漸減之方式構成。

[0033]

(1) 碳系導電助劑

本發明之電極合劑層含有碳系導電助劑。電極合劑層中含有之碳系導電助劑必須含有平均實效長度為 $10\mu\text{m}$ 以上之纖維狀碳。

本發明之電極合劑層中所含之纖維狀碳只要發揮本發明效果即可，並無特別限制，可列舉之代表例為使天然石墨、石油系及石炭系焦炭經熱處理而製造之人造石墨或難石墨化碳、易石墨化碳等。其中，以易石墨化碳較佳。所謂易石墨化碳係藉由在 $2,500^\circ\text{C}$ 以上之高溫下加熱處理而具有 3 次元之積層規則性，容易生成石墨構造之碳原料。易稱為軟質碳、軟碳等。易石墨化碳列舉為石油焦炭、石油瀝青焦炭、聚氯乙烯、3,5-二甲基酚甲醛樹脂等。其中，稱為介相瀝青 (mesophase pitch) 之在熔融狀態下形成光學異向相 (液晶相) 之化合物或其混合物由於被期待高結晶性、高導電性故較佳。介相瀝青係以使石油殘渣油經氫化・熱處理為主體之方法，以及以氫化・熱處理・溶劑萃取為主體之方法獲得之石油系介相瀝青；以使焦炭瀝青氫化・熱處理為主體之方法以及以氫化・熱處理・溶劑萃取為主體之方法獲得之石炭系介相瀝青；以萘、烷基萘、蔥等芳香族烴作為原料之在超強酸 (例如 HF 、 BF_3 等) 存在下聚縮合獲得之合成液晶瀝青等。其中，合成液晶瀝青基於不含雜質之觀點而更佳。基於纖維狀碳之導電性之觀點，較好為以粉末 X 射線繞射獲得之石墨構造之 (002)

合劑層之比例。

[0040] 實效長度為 $10\mu\text{m}$ 以上之纖維狀碳之含量相對於碳系導電助劑之全部調配量較好為 10 質量%以上 100 質量%以下，更好為 20 質量%以上，又更好為 30 質量%以上。未達 10 質量%時，易使導電路徑之形成不足，有無法使電極合劑層之膜厚方向之電阻值充分下降之情況。

[0041] 纖維狀碳之內，實效長度比平均實效長度更長之纖維狀碳之含相對於纖維狀碳之總條數以條數基準計較好為 50%以下，更好為 40%以下，最好為 30%以下。下限較好為 10%以上。超過 50%時，大為低於平均實效長度之短纖維狀碳變多，故就形成長距離之導電路徑之觀點而言不佳。

[0042] 纖維狀碳以外之碳系導電助劑例示為碳黑、乙炔黑、鱗片狀碳、石墨烯、石墨。

[0043] 本發明之電極合劑層亦可含有該等碳系導電助劑之一種或兩種以上。

[0044]

(2) 電極活性物質

接著，針對本發明之電極合劑層所含之電極活性物質（正極活性物質、負極活性物質）詳細說明。

[0045]

〔正極活性物質〕

本發明之電極合劑層所含之正極活性物質在非水電解質蓄電池中，可由作為正極活性物質而巳知之過去習知之

材料適當選擇任意之一種或兩種以上使用。例如，若為鋰離子蓄電池，則較好為可吸附・釋出鋰離子之含有鋰之金屬氧化物。該含有鋰之金屬氧化物列舉為含鋰、與由 Co、Mg、Mn、Ni、Fe、Al、Mo、V、W 及 Ti 等所組成之群選出之至少一種元素之複合氧化物。

[0046] 具體而言，列舉為由 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Co}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Ni}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{V}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Fe}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_d\text{Al}_{1-a-d}\text{O}_2$ 、 Li_xCoPO_4 、 Li_xFePO_4 、 Li_xVPO_4 、 Li_xMnPO_4 （此處， $x=0.02\sim 1.2$ ， $a=0.1\sim 0.9$ ， $b=0.8\sim 0.98$ ， $c=1.2\sim 1.96$ ， $d=0.1\sim 0.9$ ， $z=2.01\sim 2.3$ ， $a+d=0.8\sim 0.98$ ）等所組成之群選出之至少一種。較佳之含鋰金屬氧化物可列舉由 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_z$ 、 Li_xFePO_4 （此處， x 、 a 、 b 及 z 與上述相同）所組成之群選出之至少一種。又， x 之值係充放電開始前之值，隨著充放電而增減。

上述正極活性物質可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。又，該正極活性物質之平均粒徑只要可發揮本發明效果者即可，並無特別限制。

[0047]

〔負極活性物質〕

本發明之電極合劑層中所含之負極活性物質可為在非水電解質蓄電池中，可由作為負極活性物質而已知之過去

習知之材料選擇一種或兩種以上使用。例如，若為鋰離子蓄電池，則可使用可吸附、釋出鋰離子之碳材料、Si 及 Sn 之任一種，或含該等之至少一種之合金或氧化物等。該等中以碳材料較佳。

[0048] 上述碳材料可列舉代表例為天然石墨、使石油系及石炭系焦炭經熱處理而製造之人造石墨、樹脂經碳化之硬質碳、介相瀝青系碳材料等。使用天然石墨或人造石墨時，基於電池電容增大之觀點，較好為以粉末 X 射線繞射之石墨構造之 (002) 面之面間隔 $d(002)$ 為 0.335~0.337nm 之範圍者。

[0049] 所謂天然石墨係指以礦石天然產出之石墨質材料。天然石墨依據其外觀或性狀而分成結晶化度高的鱗狀石墨，與結晶化度低的土狀石墨兩種。鱗狀石墨進一步分為外觀為葉狀之鱗片狀石墨與塊狀之鱗片狀石墨。成為石墨質材料之天然石墨之產地或性狀、種類並無特別限制。且，亦可對天然石墨或以天然石墨為原料製造之粒子施以熱處理而使用。

[0050] 此外，所謂人造石墨係指廣泛以人工手法製作之石墨、及接近石墨之完全結晶之石墨質材料。代表例列舉為以由藉由煤之乾餾、原油之蒸餾獲得之殘渣等所得之煤渣或焦炭作為原料，經過 500~1000℃ 左右之燒成步驟、2000℃ 以上之石墨化步驟獲得者。此外，由熔解鐵再析出碳而得之 Kish 石墨亦為人造石墨之一種。

[0051] 使用除碳材料以外，含有 Si 及 Sn 之至少一

種之合金作為極活性物質時，相較於以單體使用 Si 及 Sn 之各者之情況或使用各自之氧化物之情況，就可使電容變小方面而言較有效。其中以 Si 系合金較佳。

Si 系合金可列舉為由 B、Mg、Ca、Ti、Fe、Co、Mo、Cr、V、W、Ni、Mn、Zn 及 Cu 等所組成之群選出之至少一種元素與 Si 之合金等。具體而言，列舉為由 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_5Si_2 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 等所組成之群選出之至少一種。

[0052] 本發明中，負極活性物質可單獨使用一種已敘述之材料，亦可組合兩種以上使用。此外，該負極活性物質之平均粒徑只要為發揮本發明之效果者即可，並無特別限制。

[0053]

(3) 黏合劑

其次，針對本發明之電極合劑層中所含黏合劑加以詳細說明。

本發明之電極合劑層中所含之黏合劑若為可使電極成形，且具有充分之電化學安定性之黏合劑即可使用。該黏合劑較好使用由聚乙烯醇、聚丙烯酸、羧甲基纖維素、聚四氟乙烯 (PTFE)、聚偏氟化乙烯 (PVDF)、苯乙烯丁二烯橡膠 (SBR)、氟烯烴共聚物交聯聚合物、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、芳醯胺、酚樹脂等所組成之群選出之一種以上，最好為聚偏氟化乙烯 (PVDF)。

[0054] 作為黏合劑使用時之形狀並無特別限制，可為固體狀亦可為液體狀（例如乳液狀），可考慮電極之製造方法（尤其是乾式混練或濕式混練）、對電解液之溶解性等適當選擇。

使黏合劑溶解之溶劑只要能使黏合劑溶解者即無特別限制。具體可列舉為由 N-甲基吡咯啉酮（NMP）、二甲基乙醯胺（DMAc）、二甲基甲醯胺（DMF）、二甲基亞砜（DMSO）等所組成之群選出之一種以上，最好為 NMP 或 DMAc。

[0055]

2. 第 2 樣態之電極合劑層

第 2 發明係一種電極合劑層，其特徵係含有下列所成之膜厚 $50\mu\text{m}$ 以上之電極合劑層：

電極活性物質、

包含平均實效長度為 $10\mu\text{m}$ 以上之纖維狀碳之碳系導電助劑、及

黏合劑，

且前述纖維狀碳之平均實效長度為前述電極合劑層之膜厚的 $1/3$ 以下。

[0056] 平均實效長度為電極合劑層之膜厚的 $1/3$ 以下之纖維狀碳容易以 3 次元隨機分散於電極合劑層內。因此，可在電極合劑層內藉纖維狀碳形成導電通路，降低膜厚方向之電阻值。

纖維狀碳之平均實效長度為電極合劑層之膜厚之 $1/3$

以下，較好為 3/10 以下。超過 1/3 時，纖維狀碳難以以 3 次元隨機分散。

此外，纖維狀碳之平均實效長度較好為電極合劑層之膜厚的 1/100 以上，更好為 1/70 以上，又更好為 1/50 以上。未達 1/100 時，藉纖維狀碳形成之導電路徑容易變短。結果，有無法使電極合劑層之膜厚方向之電阻值充分下降之情況。

[0057] 第 2 發明之電極合劑層之較佳樣態、構成材料及製造方法與第 1 發明相同。

[0058]

3. 第 3 樣態之電極合劑層

第 3 發明係一種電極合劑層，其特徵係含有下列所成之膜厚 50 μm 以上之電極合劑層：

電極活性物質、

包含平均實效長度為 10 μm 以上之纖維狀碳之碳系導電助劑、及

黏合劑，

且前述電極合劑層中之前述纖維狀碳之含有率為 0.5~3.0 質量%，

前述膜厚方向之導電度為 0.0005 Scm^{-1} 以上。

[0059] 第 3 發明中，由於電極合劑層之膜厚方向以纖維狀碳形成導電路徑，故即使纖維狀碳之含有率為 0.5~3.0 質量%，仍可使膜厚方向之導電度成為 0.0005 Scm^{-1} 以上。纖維狀碳之含有率較好為 0.5~2.5 質量%，更

法為混合・混練電極活性物質、碳系導電助劑及黏合劑，並藉擠出成形而薄膜化，且將其壓延、延伸後，與集電體貼合之方法。

另一方法為混合電極活性物質、碳系導電助劑、黏合劑及使黏合劑溶解之溶劑而調製漿液，將該漿液塗佈於集電體表面且去除溶劑後，進行壓製之方法。

[0066] 本發明之情況雖任何方法均為可能，但由於後者之方法較佳，故以下針對後者之方法加以詳述。

[0067] 本發明之電極之製作中，漿液中之碳系導電助劑之添加比例，相對於電極合劑層之合計量，亦即電極活性物質、碳系導電助劑及黏合劑之合計量較好為 20 質量%以下，更好為 15 質量%以下，又更好為 10 質量%以下。碳系導電助劑之添加比例超過 20 質量%時，製造任意之電容單元時，會有電極中之活性物質量變少，而難以應用於對能量密度要求高之電源用途。漿液中之碳系導電助劑之添加比例之下限值相對於電極合劑層之合計量較好為 0.5 質量%以上。

[0068] 本發明之電極活性物質之添加比例，相對於電極活性物質、碳系導電助劑及黏合劑之合計量較好為 60 質量%以上，更好為 70~98.5 質量%，又更好為 75~98.5 質量%。電極活性物質量未達 60 質量%時，難以應用於對能量密度之要求高的電源用途。超過 98.5 質量%時，黏合劑量過少而於電極合劑層產生龜裂，而使電極合劑層自集電體剝離。又，碳系導電助劑之量過少時會有電極合劑層

之導電性不足之情況。

[0069] 且，本發明之黏合劑之添加比例，相對於電極活性物質、碳系導電助劑及黏合劑之合計量較好為 1~25 質量%，更好為 3~15 質量%，又更好為 5~10 質量%。黏合劑量未達 1 質量%時，電極合劑層產生龜裂，而使電極合劑層自集電體剝離。且，黏合劑量超過 25 質量%時，在製造任意之電容單元時，電極中之活性物質量變少，而有難以應用於對能量密度之要求高的電源用途之情況。

[0070] 製作電極時，漿液中之觸變性過強時，會有難以確保適合塗佈之流動性之情況。該情況下，亦可使用漿液化助劑。漿液化助劑可列舉為由聚乙烯吡咯啉酮、羧甲基纖維素、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇等所組成之群選出之一種以上。尤其，以使用聚乙烯吡咯啉酮較佳。藉由添加如上述之漿液化助劑，即使為少的溶劑量仍可確保充分之流動性，碳系導電助劑之分散性亦可格外提高。且，亦可抑制溶劑去除後產生龜裂。漿液化助劑之添加量相對於漿液中之溶劑以外之成分之合計較好為 10 質量%以下，更好為 0.5~10 質量%，又更好為 0.5~8 質量%。漿液化助劑之添加量超過 10 質量%時，相反地使漿液黏度急遽下降，會產生分散不良而難以製作適當漿液之情況。漿液化助劑之添加量未達 0.5 質量%時，難以顯現漿液化助劑之效果。

[0071] 上述漿液中之固體成分濃度（指上述漿液之

溶劑以外之成分之合計質量於漿液之總質量中所佔之比例)較好為 10~80 質量%，更好為 20~70 質量%。固體成分濃度超過 80 質量%時，有難以製作均勻漿液之情況。且，固體成分濃度未達 10 質量%時，漿液之黏度不充分，而有電極厚度不均之情況。

[0072] 上述漿液係塗佈於後述之集電體表面上。塗佈方法可採用刮板等之適宜塗佈方法。塗佈後藉由例如在 60~150℃，較好 80~120℃ 下加熱處理較好 60~180 分鐘而去除溶劑。隨後，藉由加壓經去除溶劑後之塗佈物，可製造電極。

如上述獲得之集電體上之電極合劑層含有電極活性物質、碳系導電助劑及黏合劑。該等含有比例，與電極之製作中之漿液中之各添加比例相同。較好，相對於電極活性物質、碳系導電助劑及黏合劑之合計量，以質量基準（合計為 100 質量%）計，電極活性物質為 70~98.5%，碳系導電助劑為 0.5~20%，黏合劑為 1~25%。

[0073] 本發明之電極所用之集電體可由任意之導電性材料形成。例如，集電體可由鋁、鎳、鐵、不銹鋼、鈦、銅之金屬材料形成。尤其，較好由鋁、不銹鋼、銅形成。正極更好使用鋁或施以碳塗覆之旅，負極更好使用銅。

集電體之厚度較好為 10~50 μm 。

[0074] 本發明之電極較好於內層部之前述集電體側形成纖維狀碳朝面內方向之配向度為 0.4 以上未達 0.7 之

接合層。藉此，使內層部中形成之導電路徑與集電體之電連接更高。接合層中之纖維狀碳朝面內方向之配向度更好為 0.45 以上未達 0.7，又更好為 0.45 以上未達 0.65。

未達 0.4 時，會有電極合劑層之內層部所形成之導電路徑與集電體之電連接不充分之情況。為 0.7 以上時易使電極合劑層之膜厚方向之電阻增大。

[0075] 接合層之厚度較好為 $20\mu\text{m}$ 以下， $0.05\mu\text{m}$ 以上，更好為 $1\sim 20\mu\text{m}$ 。超過 $20\mu\text{m}$ 時，易使電極合劑層之電阻增大。

[0076]

6. 非水電解質蓄電池

以下，針對本發明之非水電解質蓄電池加以說明。本發明之非水電解質蓄電池為含有本發明之非水電解質蓄電池用電極之電池。

本發明之非水電解質蓄電池列舉為例如鋰離子蓄電池、鋰電池、鋰離子聚合物電池等，但以鋰離子蓄電池較佳。本發明之非水電解質蓄電池可為由在集電體表面形成正極材料層而成之正極、包含電解質之電解質層、及本發明之非水電解質蓄電池用負極所構成，使該正極之正極材料層與本發明之負極之負極材料層對向，且於正極材料層與負極材料層之間插入電解質層之方式積層。且，本發明之非水電解質蓄電池亦可為由本發明之非水電解質蓄電池用正極、包含電解質之電解質層、及於集電體之表面形成負極材料層所成之負極構成，使本發明之正極之正極材料

層與負極之負極材料層對向，且於正極材料層與負極材料層之間插入電解質層之方式積層。再者，本發明之非水電解質蓄電池亦可為由本發明之非水電解質蓄電池用正極、包含電解質之電解質層、及本發明之非水電解質蓄電池用負極所構成，使本發明之正極之正極材料層與本發明之負極之負極材料層對向，且於正極材料層與負極材料層之間插入電解質層之方式積層。

[0077] 構成本發明之非水電解質蓄電池之電解質層只要不損及本發明之目的及效果則可使用任何電解質層。例如，電解質層可使用如使鋰鹽溶解於有機溶劑之溶液之液體電解質。惟，使用該液體電解質時，為防止正極活性物質層與負極活性物質層間之直接接觸，一般較好使用由多孔質層所成之隔膜。又，電解質層亦可使用固體電解質，該情況下，可省略另外的隔膜。

[0078] 構成液體電解質之有機溶劑可使用例如碳酸伸乙酯（EC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸伸丙酯（PC）、碳酸二甲酯（DMC）、碳酸乙酯甲酯（EMC）。該等有機溶劑可使用一種或組合兩種以上使用。此外，構成液體電解質之鋰鹽可使用例如 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiBF_4 。該等鋰鹽可使用 1 種或組合兩種以上使用。

[0079] 基於循環安定性、充放電效率之提高等為目的，亦可將習知添加劑添加於電解質中。

〔實施例〕

[0080] 以下以實施例更具體說明本發明，但本發明並不受該等實施例之任何限制。

實施例中之各種測定或分析係分別根據以下方法進行。

[0081]

(1) 前驅物成形體、纖維狀碳之平均纖維徑、平均實效長度之計算及其他碳系導電助劑之形狀確認

使用掃描型電子顯微鏡（日立製作所股份有限公司製之 S-2400）進行觀察及照片拍攝。纖維狀碳之粉體之平均纖維徑係自所得電子顯微鏡照片任意選擇 20 個部位測定纖維徑，以該等所有之測定結果（ $n=20$ ）之平均值作為平均纖維徑。針對纖維狀碳之粉體之平均實效長度亦同樣算出。

[0082]

(2) 纖維狀碳之 X 射線繞射測定

X 射線繞射測定係使用 RIGAKU 公司製之 RINT-2100，依據 JIS R7651 法，測定晶格面間隔（ d_{002} ）及微晶大小（ L_{c002} ）。

[0083]

(3) 纖維狀碳之實效長度

使用掃描型電子顯微鏡（日立製作所股份有限公司製之 TM-3000）觀察含纖維狀碳之電極，確認構成電極之電極合劑層中纖維狀碳並非球狀。隨後，使電極中之電極合劑層溶解於溶劑中，使用數位顯微鏡（KEYENCE 股份有

限公司製之 VHX-200) 進行觀察及照片拍攝。纖維狀碳之平均實效長度係自所得電子顯微鏡照片任意選擇 20 個部位測定實效長度，以該等所有之測定結果 ($n=20$) 之平均值作為平均實效長度。

[0084]

〔製造例 1〕〈纖維狀碳之製造〉

以同方向雙軸擠出機 (東芝機械 (股) 製之「TEM-26SS」，滾筒溫度 310°C ，氮氣流下) 熔融混練作為熱可塑性樹脂之高密度聚乙烯 (HI-ZEX (註冊商標) 5000SR, PRIMEPOLYMER (股) 製; 350°C ， 600s^{-1} 之熔融黏度 $14\text{Pa}\cdot\text{s}$) 90 質量份及作為熱可塑性碳前驅物之合成介相瀝青 AR·MPH (三菱氣體化學 (股) 製) 10 質量份，調製樹脂組成物。

以螺桿式單孔紡絲機，以 390°C 自紡絲模嘴使上述樹脂組成物紡絲，製作前驅物成形體 (含有熱可塑性碳前驅物作為島成分之海島型複合纖維)。

接著，以熱風乾燥機，在空氣中使前驅物成形體在 215°C 保持 3 小時，而獲得安定化前驅物成形體。

[0085] 接著，將上述安定化前驅物成形體置於真空氣體置換爐中，進行氮氣置換後減壓至 1kPa 。在減壓狀態下，以 $5^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之升溫速度升溫至 500°C ，且在 500°C 保持 1 小時，藉此去除熱可塑性樹脂而形成纖維狀碳前驅物。其次，將該纖維狀碳前驅物添加於離子交換水中，以混練機粉碎 2 分鐘，藉此製作以 0.1 質量%分散纖維狀碳

前驅物之預分散液。

使用濕式噴射研磨機（SUGINO 機器股份有限公司製之 Star Burst Labo HJP-17007，使用腔室：單噴嘴腔室），以噴嘴直徑 0.17mm，處理壓力 100MPa 重複處理該預分散液 10 次，藉此製作纖維狀碳前驅物之分散液。接著，自所得分散液過濾溶劑液，藉此製作由纖維狀碳前驅物所成之不織布。

使該不織布在氫氣氛圍下，於 3 小時內自室溫升溫至 3000℃，製作纖維狀碳。所得纖維狀碳之粉體之平均纖維徑為 346nm，平均實效長度為 21μm，未見到分支構造。亦即，確認為直線構造。此外，以 X 射線繞射法測定之（002）面之平均面間隔 d_{002} 為 0.3375nm。此處，所製造之纖維狀碳的超極細碳纖維（以下，有時稱為 CNF）之掃描型電子顯微鏡照片（2,000 倍）示於圖 1。又，測定粉體之纖維徑及實效長度之柱狀圖示於圖 2、3。

[0086]

〈電極合劑層中之纖維狀碳之實效長度〉

使以含製造例 1 之纖維狀碳構成之電極之電極合劑層溶解於溶劑中，乾燥後，自使用數位顯微鏡（KEYENCE 股份有限公司製之 VHX-200）拍攝之照片中為代表者示於圖 4。纖維狀碳之平均實效長度為 19.6μm。且，測定該實效長度之柱狀圖示於圖 31。

[0087]

〈表層部中之纖維狀碳朝面內方向之配向度〉

使用掃描型電子顯微鏡（日立製作所股份有限公司製之 TM-3000）觀察含製造例 1 之纖維狀碳之電極之未與集電體鄰接之側之電極合劑層之表面（表層部）。結果，表層部之纖維狀碳之配向度確認與電極合劑層之膜厚無關。代表的照片（2,000 倍）示於圖 5（相當於實施例 4）。由圖 5 所代表之照片，上述表層部中觀察之實效長度為 $16.2\mu\text{m}$ ，表層部中之纖維狀碳朝面內方向之配向度為 0.83。可觀察之深度若為 $2\mu\text{m}$ （活性物質平均粒徑假設為 $2\mu\text{m}$ 時），則電極表面與纖維狀碳所成之角度（配向角度）算出為 7.0° 。

且，觀察電極之剖面，使用能量分散型 X 射線分析裝置（Bruker AXS 製造，Quantax70）映射之結果示於圖 6（表層部）及圖 7（電極中央部）。由圖 6 及圖 7 可了解，於表層部，大多數之纖維狀碳朝電極面內方向配向。另一方面，於電極中央部，纖維狀碳係以 3 次元隨機接近之配向狀態存在。圖 8 為示意地顯示厚膜電極中之纖維狀碳之配向狀態之圖，圖 9 為示意地顯示薄膜電極中之纖維狀碳之配向狀態之圖。又，所謂電極中央部係指電極整體中，未與集電體鄰接之側之電極合劑層表面（表層部）及集電體除外之部分。

[0088]

{ 實施例 1 }

< 電極之製作 >

使用 2 質量份之作為碳系導電助劑之製造例 1 之纖維

狀碳（CNF）、91 質量份之正極活性物質（ LiFePO_4 ；寶泉股份有限公司製，SLFP-ES01）、7 質量份之作為黏合劑之聚偏氟化乙烯（KUREHA 股份有限公司製，W#7200）、作為溶劑之 N-甲基吡咯啉酮製作漿液。將製作之漿液塗佈於集電體（厚度 $15\mu\text{m}$ 之鋁箔）上後，在 120°C 乾燥 3 小時，進行壓製而製作電極。構成電極之電極合劑層之膜厚為 $72\mu\text{m}$ ，空孔率為 25%，密度為 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。

以去除距電極合劑層之表面深度 $30\mu\text{m}$ 量之狀態，觀察纖維狀碳朝面內方向之配向度。內層部中所觀察之平均實效長度為 $4.8\mu\text{m}$ ，內層部之纖維狀碳朝面內方向之配向度為 0.24。若將可觀察之深度假設為 $2\mu\text{m}$ ，則電極表面與 CNF 所成之角度（配向角度）算出為 22.5° 。

[0089]

[實施例 2]

< 電極之製作 >

除了將電極合劑層之膜厚設為 $92\mu\text{m}$ ，將密度設為 $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以外，餘進行與實施例 1 相同之操作，製作電極。

[0090]

[實施例 3]

< 電極之製作 >

除了將電極合劑層之膜厚設為 $106\mu\text{m}$ ，將密度設為 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以外，餘進行與實施例 1 相同之操作，製作電極。

[0091]

{ 實施例 4 }

〈 電極之製作 〉

除了將電極合劑層之膜厚設為 $119\mu\text{m}$ ，將密度設為 $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以外，餘進行與實施例 1 相同之操作，製作電極。

如前述般，上述表層部中所觀察之實效長度為 $16.2\mu\text{m}$ ，前述表層部之纖維狀碳朝面內方向之配向度為 0.83。若將可觀察之深度假設為 $2\mu\text{m}$ （活性物質平均粒徑假設為 $2\mu\text{m}$ 時），則表層部與 CNF 所成之角度（配向角度）算出為 7.0° 。

再者，以去除距電極合劑層之表面深度 $60\mu\text{m}$ 量之狀態進行相同之觀察，所觀察之平均實效長度為 $4.4\mu\text{m}$ ，該內層部之纖維狀碳朝面內方向之配向度為 0.22。若將可觀察之深度假設為 $2\mu\text{m}$ ，則電極表面與 CNF 所成之角度（配向角度）算出為 24.5° 。

此外，同樣觀察與集電體鄰接之側之電極合劑層之表面（亦即，接合層），接合層部中所觀察之平均實效長度為 $10.4\mu\text{m}$ ，接合層部之纖維狀碳朝面內方向之配向度為 0.53。若將可觀察之深度假設為 $2\mu\text{m}$ ，則電極表面與 CNF 所成之角度（配向角度）算出為 10.9° 。

[0092]

{ 實施例 5 }

〈 電極之製作 〉

除了將電極合劑層之膜厚設為 $146\mu\text{m}$ ，將密度設為 $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以外，餘進行與實施例 1 相同之操作，製作電極。

[0093]

[實施例 6]

< 電極之製作 >

除了將電極合劑層之膜厚設為 $165\mu\text{m}$ ，將密度設為 $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以外，餘進行與實施例 1 相同之操作，製作電極。

[0094]

[實施例 7]

< 電極之製作 >

除了使用 1 質量份之實施例 1 中使用之纖維狀碳 (CNF) 及 1 質量份之乙炔黑 (AB) (電氣化學工業股份有限公司製, DENKA BLACK) 作為碳系導電助劑以外，餘進行與實施例 1 相同之操作，製作電極。電極合劑層之膜厚為 $71\mu\text{m}$ ，密度為 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0095]

[實施例 8]

< 電極之製作 >

除了將電極合劑層之膜厚設為 $121\mu\text{m}$ ，將密度設為 $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以外，餘進行與實施例 7 相同之操作，製作電極。

[0096]

[實施例 9]

〈 電極之製作 〉

除了將電極合劑層之膜厚設為 $152\mu\text{m}$ ，將密度設為 $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以外，餘進行與實施例 7 相同之操作，製作電極。

[0097]

[實施例 10]

〈 電極之製作 〉

使用 5 質量份纖維狀碳 (CNF)、88 質量份之正極活性物質 (LiFePO_4 ；寶泉股份有限公司製，SLFP-ES01)、7 質量份之作為黏合劑之聚偏氟化乙烯 (KUREHA 股份有限公司製，W#7200)、作為溶劑之 N-甲基吡咯啉酮製作漿液。將製作之漿液塗佈於鋁箔上後，經乾燥而製作電極。構成電極之電極合劑層之膜厚為 $121\mu\text{m}$ ，密度為 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。

惟，導電度為良好，但另一方面，纖維狀碳 (CNF) 之添加量過量，故電極合劑層中之正極活性物質量變少，結果使電池電容變小。

[0098]

[比較例 1]

〈 電極之製作 〉

除了將電極合劑層之膜厚設為 $18\mu\text{m}$ ，將密度設為 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以外，餘進行與實施例 1 相同之操作，製作電極。

[0099]

[比較例 2]

〈 電極之製作 〉

除了將電極合劑層之膜厚設為 $30\mu\text{m}$ ，將密度設為 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以外，餘進行與實施例 1 相同之操作，製作電極。

[0100]

[比較例 3]

〈 電極之製作 〉

除了將電極合劑層之膜厚設為 $20\mu\text{m}$ ，將密度設為 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以外，餘進行與實施例 7 相同之操作，製作電極。

[0101]

[比較例 4]

〈 電極之製作 〉

除了將實施例 1 所用之纖維狀碳粉碎（SUGINO 機器股份有限公司製之 Star Burst），作成平均實效長度 $5.5\mu\text{m}$ 之纖維狀碳（S-CNF）而使用以外，餘進行與實施例 1 相同之操作，製作電極。此處，使用掃描型電子顯微鏡（日立製作所股份有限公司製之 S-2400）拍攝平均實效長度 $5.5\mu\text{m}$ 之纖維狀碳（S-CNF）之照片示於圖 10（2,000 倍）、圖 11（8,000 倍）。電極合劑層之膜厚為 $20\mu\text{m}$ ，密度為 $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。又，測定粉體之實效長度之柱狀圖示於圖 12。

將以含上述纖維狀碳 (S-CNF) 構成之電極之電極合劑層溶解於溶劑中，乾燥後，使用數位顯微鏡 (KEYENCE 股份有限公司製之 VHX-200) 拍攝之照片中代表者示於圖 13。纖維狀碳 (S-CNF) 之實效長度為 $5.5\mu\text{m}$ 。

[0102]

〈電極表層部中之纖維狀碳 (S-CNF) 朝面內方向之配向度〉

使用掃描型電子顯微鏡 (日立製作所股份有限公司製之 TM-3000) 觀察含上述纖維狀碳 (S-CNF) 之電極之未與集電體鄰接之側之表面 (電極表層)。結果，表層部中之纖維狀碳 (S-CNF) 之配向度確認與電極合劑層之膜厚無關。代表之照片 (5,000 倍) 示於圖 14。由圖 14 所代表之照片可知，上述表層部中所觀察之纖維狀碳 (S-CNF) 之實效長度為 $5.0\mu\text{m}$ ，表層部中之纖維狀碳 (S-CNF) 朝面內方向之配向度為 0.91。

[0103]

〔比較例 5〕

〈電極之製作〉

除了將電極合劑層之膜厚設為 $30\mu\text{m}$ ，將密度設為 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以外，餘進行與比較例 4 相同之操作，製作電極。

[0104]

〔比較例 6〕

〈電極之製作〉

除了將電極合劑層之膜厚設為 $74\mu\text{m}$ ，將密度設為 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以外，餘進行與比較例 4 相同之操作，製作電極。

[0105]

〔比較例 7〕

〈電極之製作〉

除了將電極合劑層之膜厚設為 $85\mu\text{m}$ ，將密度設為 $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以外，餘進行與比較例 4 相同之操作，製作電極。

[0106]

〔比較例 8〕

〈電極之製作〉

除了將電極合劑層之膜厚設為 $104\mu\text{m}$ ，將密度設為 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以外，餘進行與比較例 4 相同之操作，製作電極。

[0107]

〔比較例 9〕

〈電極之製作〉

除了將電極合劑層之膜厚設為 $123\mu\text{m}$ ，將密度設為 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以外，餘進行與比較例 4 相同之操作，製作電極。

[0108]

〈電極之電阻測定〉

使用恆電位儀/恆電流儀 (potentiostat/galvanostat) (北斗電工股份有限公司製之 HA-151) ，測定所製作之電極之膜厚方向之電極電阻結果，由其電阻值算出之導電度示於表 1、圖 15 及圖 16。可知纖維狀碳之實效長度較長者電阻 (電極電阻) 較低，導電度 (電極導電度) 較高。且觀察到導電性與膜厚有依存性，認為係源自纖維狀碳之配向度者。

[0109]

[表 1]

(表 1)

	導電助劑	單體之 平均實效 長度 μm	內層部之 平均實效 長度 μm	表層部之 平均實效 長度 μm	表面部之 配向度	電極合劑層 膜厚 μm	實效長度/ 電極合劑層膜厚	電極 密度 g/cm^3	電極電阻 Ωcm^2	體積電阻 Ωcm	導電度 S/cm
實施例 1	CNF	21	19.6	16.2	0.83	72	0.27	2.6	12	1.7×10^9	6.1×10^{-4}
實施例 2	CNF	21	19.6	16.2	0.83	92	0.21	2.6	8.4	9.2×10^8	1.1×10^{-3}
實施例 3	CNF	21	19.6	16.2	0.83	106	0.18	2.5	13	1.2×10^9	9.2×10^{-4}
實施例 4	CNF	21	19.6	16.2	0.83	119	0.16	2.6	15	1.2×10^9	9.3×10^{-4}
實施例 5	CNF	21	19.6	16.2	0.83	146	0.13	2.6	11	7.6×10^8	1.3×10^{-3}
實施例 6	CNF	21	19.6	16.2	0.83	165	0.12	2.6	12	7.5×10^8	1.3×10^{-3}
實施例 7	CNF+AB	21	19.6	16.2	0.83	71	0.28	2.5	12	1.7×10^9	6.2×10^{-4}
實施例 8	CNF+AB	21	19.6	16.2	0.83	121	0.16	2.6	16	1.4×10^9	8.0×10^{-4}
實施例 9	CNF+AB	21	19.6	16.2	0.83	152	0.13	2.6	15	9.8×10^8	1.0×10^{-3}
實施例 10	CNF	21	19.6	16.2	0.83	121	0.16	2.5	7.6	5.2×10^8	2.0×10^{-2}
比較例 1	CNF	21	19.6	16.2	0.83	18	1.09	2.5	8.0	4.4×10^9	2.3×10^{-4}
比較例 2	CNF	21	19.6	16.2	0.83	30	0.65	2.5	11	3.7×10^9	2.7×10^{-4}
比較例 3	CNF+AB	21	19.6	16.2	0.83	20	0.98	2.5	13	6.3×10^9	1.7×10^{-4}
比較例 4	S-CNF	5.5	5.5	5.0	0.91	20	0.28	2.6	18	9.2×10^9	1.1×10^{-4}
比較例 5	S-CNF	5.5	5.5	5.0	0.91	30	0.18	2.5	25	8.2×10^9	1.2×10^{-4}
比較例 6	S-CNF	5.5	5.5	5.0	0.91	74	0.07	2.5	30	4.0×10^9	2.6×10^{-4}
比較例 7	S-CNF	5.5	5.5	5.0	0.91	85	0.06	2.6	35	4.1×10^9	2.5×10^{-4}
比較例 8	S-CNF	5.5	5.5	5.0	0.91	104	0.05	2.5	35	3.4×10^9	3.0×10^{-4}
比較例 9	S-CNF	5.5	5.5	5.0	0.91	123	0.04	2.5	45	3.7×10^9	2.8×10^{-4}

[0110]

〈硬幣電池單元之製作〉

將上述實施例及比較例中製作之正極，介隔玻璃纖維不織布隔膜或聚乙烯多孔質隔膜之任一者，與金屬鋰對

向，且將由含 1mol/L 濃度之 LiPF_6 之碳酸仲乙酯與碳酸乙酯甲酯混合溶液（3/7 質量比，KISHIDA 化學公司製）所成之電解液注入於 2032 型硬幣電池單元中，製作電池評價用之硬幣電池單元。表 2 中，實施例及比較例中將使用玻璃纖維不織布作為隔膜者表記為「實施例 1-A」。將使用聚乙烯多孔質作為隔膜者表記為「實施例 1-B」。

[0111]

〈放電速率特性〉

使用如上述製作之硬幣電池單元，使用充放電裝置（北斗電工股份有限公司製之 HJ-1005SD8），實施預循環後，進行放電速率特性之測定。預循環條件為以 0.2C 定電流充電至 4.0V 後，經定電壓充電（0.01C 截斷），經過 10 分鐘之休止時間後以 0.2C 定電流放電至 2.5V，經過 10 分鐘之休止時間，此一連串循環重複 5 次循環。實施預循環後，評價放電速率特性。放電速率特性之測定條件如下。充電條件係以 0.2C 定電流充電至 4.0V 後，經定電壓充電（0.01C 截斷），且經過 10 分鐘之休止時間後切換成放電。放電條件為將下限電壓設定為 2.5V 且以各放電速率作為定電流放電。放電速率為如 0.2C→0.5C→1C→2C→3C→5C→7C 般階段性提高。

測定之放電速率特性示於圖 17~26。又，電極電位 3V 截斷時之 0.2C 放電電容及各放電速率之電容維持率（將 0.2C 放電電容設為 100%）示於下述表 2。

[0112]

[表 2]

(表 2)

	導電助劑	實效長度 μm	電極合劑層 膜厚 μm	電極密度 g/cm^3	隔膜	0.2 C 放電電容 mAh/g	電容維持率 %									
							0.5C	1C	2C	3C	5C	7C	10C			
實施例1-A	CNF	21	72	2.6	玻璃不織布	109	84	65	19	5	0	0	0	0	0	0
實施例1-B	CNF	21	72	2.6	聚烯烴	119	85	70	32	6	0	0	0	0	0	0
實施例4-A	CNF	21	119	2.6	玻璃不織布	115	77	27	3	0	0	0	0	0	0	0
實施例4-B	CNF	21	119	2.6	聚烯烴	120	78	30	5	1	0	0	0	0	0	0
實施例7-A	CNF+AB	21	71	2.5	玻璃不織布	116	90	71	20	5	0	0	0	0	0	0
實施例7-B	CNF+AB	21	71	2.5	聚烯烴	118	83	67	38	6	0	0	0	0	0	0
實施例8-A	CNF+AB	21	121	2.6	玻璃不織布	112	65	77	23	0	0	0	0	0	0	0
實施例8-B	CNF+AB	21	121	2.6	聚烯烴	119	83	33	2	0	0	0	0	0	0	0
實施例10-A	CNF	21	121	2.5	玻璃不織布	125	73	44	15	7	1	0	0	0	0	0
比較例1-A	CNF	21	18	2.5	玻璃不織布	114	88	75	61	53	52	45	33			
比較例1-B	CNF	21	18	2.5	聚烯烴	118	86	73	59	49	33	15	1			
比較例3-A	CNF+AB	21	20	2.5	玻璃不織布	114	89	76	63	54	41	27	4			
比較例3-B	CNF+AB	21	20	2.5	聚烯烴	118	86	72	58	48	31	12	1			
比較例4-A	S-CNF	5.5	20	2.6	玻璃不織布	120	88	80	67	56	38	16	0			
比較例4-B	S-CNF	5.5	20	2.6	聚烯烴	120	87	75	60	51	37	17	0			
比較例6-A	S-CNF	5.5	74	2.5	玻璃不織布	109	83	73	11	0	0	0	0			
比較例6-B	S-CNF	5.5	74	2.5	聚烯烴	117	84	68	11	1	0	0	0			
比較例9-A	S-CNF	5.5	123	2.5	玻璃不織布	110	67	14	0	0	0	0	0			
比較例9-B	S-CNF	5.5	123	2.5	聚烯烴	118	52	4	0	0	0	0	0			

[0113]

〈 直流電阻 〉

由如上述測定之放電速率特性之結果，算出直流電阻之結果示於表 3。藉由以本測定中之 0.2C 放電為對象，將 1mAh/g、10mAh/g、35mAh/g、70mAh/g 放電時之電壓下降量除以對應於 0.2C 之放電電流密度之值，可算出直流電阻。

[0114]

[表 3]

(表 3)

	導電助劑	實效長度 μm	電極合劑層 膜厚 μm	隔膜	1 mA h / g		10 mA h / g		35 mA h / g		70 mA h / g	
					Ωcm^2	Ωcm^2	Ωcm^2	Ωcm^2	Ωcm^2	Ωcm^2	Ωcm^2	Ωcm^2
實施例 1 - A	CNF	21	72	玻璃不織布	112	124	130	161				
實施例 4 - A	CNF	21	119	玻璃不織布	65	97	112	137				
實施例 7 - A	CNF+AB	21	71	玻璃不織布	116	129	133	160				
實施例 8 - A	CNF+AB	21	121	玻璃不織布	91	107	121	138				
實施例 10 - A	CNF	21	121	玻璃不織布	39	72	78	106				
比較例 1 - A	CNF	21	18	玻璃不織布	270	302	314	447				
比較例 3 - A	CNF+AB	21	20	玻璃不織布	284	315	320	384				
比較例 4 - A	S-CNF	5.5	20	玻璃不織布	285	301	308	393				
比較例 6 - A	S-CNF	5.5	74	玻璃不織布	139	149	156	186				
比較例 9 - A	S-CNF	5.5	123	玻璃不織布	112	127	137	161				

[0115]

〈交流阻抗測定〉

使用恆電位儀/恆電流儀 (SOLARTRON 製之 SI1287) 及阻抗分析儀 (SOLARTRON 製之 SI1260), 進行各硬

幣電池單元之交流阻抗。結果示於表 4 及圖 27。測定係與放電速率特性同樣，使用充放電裝置進行預循環，且使用設為 70mAh/g 充電狀態之硬幣電池單元。比較電極膜厚幾乎相同之電極彼此時，可知纖維狀碳之纖維長度較長者，有阻抗較低之傾向。

[0116]

[表 4]

(表 4)

	導電助劑	實效 長度	電極合劑層 膜厚	隔膜	1 Hz	1 kHz	100 kHz
		μm	μm		Ω	Ω	Ω
實施例 1-A	CNF	21	72	玻璃不織布	23	10	4.3
實施例 4-A	CNF	21	119	玻璃不織布	19	12	4.9
比較例 1-A	CNF	21	18	玻璃不織布	20	10	3.7
比較例 6-A	S-CNF	5.5	74	玻璃不織布	38	21	5.6
比較例 9-A	S-CNF	5.5	123	玻璃不織布	36	20	6.2

[0117]

〈導電路徑形成之模擬解析〉

使用解析軟體 DIGIMAT-FE，以模擬進行纖維長度不同之纖維狀碳朝電極膜厚方向之導電路徑形成方式之解析。結果示於表 5、圖 28。至於解析手法，係對於表 5 所示之各電極合劑層膜厚之假想電極，測量產生球狀粒子（活性物質）及填料（纖維狀碳）且因填料形成之導電路徑之條數、及與該導電路徑接觸之有效活性物質之比例。產生球狀粒子及填料之樣態之一例示於圖 29。又，填料產生時，係採用面配向及隨機配向條件，於面配向設為具有 $[X-Y-Z] = [0.4-0.4-0.2]$ （Z 為膜厚方向）之配向性之條件。

[0118] 進行如上述解析之結果，如表 5、圖 28 所示，纖維長度愈長者，有效活性物質比例愈大，導電路徑數亦增加，故可知對於電極之導電性提高有效。且，針對纖維狀碳之配向性進行檢討後，有效活性物質比例幾乎未見到差異，相對於此，可知關於導電路徑數隨機配向者比面配向者有效。

[0119]

[表 5]

(表 5)

活性質量	導電助劑量	電極合劑層膜厚	平均實效長度	配向	有效活性物質比例	導電路徑數
vol %	vol %	μm	μm		%	
40	2.6	10	5	面配向	0.49	5
40	2.6	30	5	面配向	0	0
40	3.0	30	5	面配向	3.09	51
40	2.6	10	10	面配向	8.73	116
40	2.6	30	10	面配向	9.2	138
40	2.6	50	10	面配向	23.86	93
40	2.6	10	17.5	面配向	8.9	223
40	2.6	30	17.5	面配向	9.53	113
40	2.6	30	17.5	隨機	9.63	277
40	2.6	50	17.5	面配向	9.81	172
40	2.6	50	17.5	隨機	9.79	281
40	2.6	30	20	面配向	9.27	100
40	2.6	50	20	面配向	9.21	137
40	2.6	50	20	隨機	9.58	287

I663768

發明摘要

※申請案號：104110070

※申請日：104 年 03 月 27 日

H01M 4/62 (2006.01)

※IPC 分類：H01M 4/13 (2010.01)

H01M 10/05 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

含有纖維狀碳的非水電解質蓄電池用電極合劑層、含有此之非水電解質蓄電池用電極及非水電解質蓄電池

【中文】

本發明提供一種非水電解質蓄電池用電極合劑層，其特徵係含有下列所成之膜厚 $50\mu\text{m}$ 以上之電極合劑層：

電極活性物質、

包含平均實效長度為 $10\mu\text{m}$ 以上之纖維狀碳之碳系導電助劑、及

黏合劑，

且具有纖維狀碳以 3 次元隨機分散於電極合劑層內之內層部。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(8)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

實效長度之纖維狀碳之電極合劑層內形成長距離之導電路徑，即使電極層厚膜化仍可使電極之電阻變小，因而完成本發明。

[0008] 第 1 之本發明係一種非水電解質蓄電池用電極合劑層，其特徵係含有下列所成之膜厚 $50\mu\text{m}$ 以上之電極合劑層：

電極活性物質、

包含平均實效長度為 $10\mu\text{m}$ 以上之纖維狀碳之碳系導電助劑、及

黏合劑，

且具有前述纖維狀碳以 3 次元隨機分散於前述電極合劑層內之內層部。

[0009] 第 1 之本發明較好內層部之纖維狀碳對前述電極合劑層之面內方向之配向度為 0.1 以上且未達 0.7。

第 1 之本發明較好纖維狀碳之平均纖維徑為 $50\text{nm}\sim 900\text{nm}$ 。

第 1 之本發明較好纖維狀碳之平均長寬比與纖維狀碳之體積含有率滿足下述式 (1)：

$$0.8 \leq \text{平均長寬比} \times \text{體積含有率 (vol\%)} / 100 \leq 3.5 \quad \dots \text{式 (1)}。$$

第 1 之本發明較好平均實效長度為 $10\mu\text{m}$ 以上之纖維狀碳之含量相對於碳系導電助劑之總質量為 10 質量%以上。

第 1 之本發明較好實效長度比平均實效長度更長之纖維狀碳之含量相對於纖維狀碳整體以條數基準計為 50%以

下。

第 1 之本發明較好纖維狀碳之平均實效長度為電極合劑層之膜厚之 1/3 以下。

第 1 之本發明較好纖維狀碳朝面內方向配向而成之表層部係形成於內層部之一表面上。該表層部之纖維狀碳對面內方向之配向度較好為 0.7 以上且未達 1.0。且，纖維狀碳之朝面內方向之配向度係自表層部朝內層部漸減。再者，表層部之厚度較好為 $0.05\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 。

[0010] 第 2 之本發明係一種非水電解質蓄電池用電極合劑層，其特徵係含有下列所成之膜厚 $50\mu\text{m}$ 以上之電極合劑層：

電極活性物質、

包含平均實效長度為 $10\mu\text{m}$ 以上之纖維狀碳之碳系導電助劑、及

黏合劑，

且前述纖維狀碳之平均實效長度為前述電極合劑層之膜厚之 1/3 以下。

[0011] 第 2 之本發明較好纖維狀碳之平均纖維徑為 $50\sim 900\text{nm}$ 。

第 2 之本發明較好平均實效長度為 $10\mu\text{m}$ 以上之纖維狀碳的含量相對於碳系導電助劑之總質量為 10 質量%以上。

第 2 之本發明較好實效長度比平均實效長度更長之纖維狀碳之含量相對於纖維狀碳整體以條數基準計為 50%以

下。

第 2 之本發明較好纖維狀碳之平均長寬比與纖維狀碳之體積含有率滿足下述式 (1)：

$$0.8 \leq \text{平均長寬比} \times \text{體積含有率 (vol\%)} / 100 \leq 3.5 \quad \dots \text{式 (1)}。$$

[0012] 第 3 之本發明係一種非水電解質蓄電池用電極合劑層，其特徵係含有下列所成之膜厚 $50\mu\text{m}$ 以上之電極合劑層：

電極活性物質、

包含平均實效長度為 $10\mu\text{m}$ 以上之纖維狀碳之碳系導電助劑、及

黏合劑，

且前述電極合劑層中之前述纖維狀碳之含有率為 0.5~3.0 質量%，

前述膜厚方向之導電度為 0.0005 S cm^{-1} 以上。

[0013] 第 3 之本發明較好具有纖維狀碳以 3 次元隨機分散於電極合劑層內之內層部。

第 3 之本發明較好纖維狀碳之平均纖維徑為 50~900nm。

第 3 之本發明較好纖維狀碳之平均實效長度為電極合劑層膜厚之 1/3 以下。

第 3 之本發明較好實效長度比平均實效長度更長之纖維狀碳之含量相對於纖維狀碳整體以條數基準計為 50% 以下。

[0014] 第 4 之本發明係一種非水電解質蓄電池用電

極合劑層，其特徵係含有下列所成之膜厚 50 μm 以上之電極合劑層：

電極活性物質、

包含平均實效長度為 10 μm 以上之纖維狀碳之碳系導電助劑、及

黏合劑，

且前述纖維狀碳之平均長寬比與前述纖維狀碳之體積含有率滿足下述式（1）：

$$0.8 \leq \text{平均長寬比} \times \text{體積含有率 (vol\%)} / 100 \leq 3.5 \quad \dots \text{式 (1)}。$$

[0015] 且，本發明包含一種非水電解質蓄電池用電極，其係由下列所成：

集電體、及

積層於該集電體表面上之第 1 至第 4 之發明之非水電解質蓄電池用電極合劑層。

[0016] 再者，本發明包含由含有該非水電解質蓄電池用電極而構成之非水電解質蓄電池。

〔發明效果〕

[0017] 本發明之非水電解質蓄電池用電極合劑層（以下亦簡稱為「電極合劑層」）由於含有平均實效長度為 10 μm 以上之纖維狀碳，故可在電極合劑層內形成長距離之導電路徑。因此，可使電極合劑層厚膜化。結果，可提供膜厚方向之厚膜電極之速率特性良好、電阻低、高輸出時之電池電容大的非水電解質蓄電池。本發明之非水電

面之面間隔 $d(002)$ 在 $0.335\sim 0.340\text{nm}$ 之範圍者。

纖維狀碳之製造方法並無特別限制，可使用習知方法。

[0034] 本發明之電極合劑層內所含之纖維狀碳之平均實效長度為 $10\mu\text{m}$ 以上，較好為 $10\sim 100\mu\text{m}$ 之範圍，更好為 $12\sim 80\mu\text{m}$ 之範圍，又更好為 $15\sim 70\mu\text{m}$ 之範圍。纖維狀碳之平均實效長度愈長，則非水電解質蓄電池用電極內之導電性、電極強度、電解液保液性愈增加而較佳。然而，太長時，纖維狀碳容易朝電極合劑層之面內方向配向。結果，難以於膜厚方向形成導電路徑。因此，本發明之纖維狀碳之平均實效長度較好在上述範圍內。

[0035] 纖維狀碳之平均實效長度較好為電極合劑層之厚度（膜厚）之 $1/3$ 以下，更好為 $3/10$ 以下。超過 $1/3$ 時，纖維狀碳容易朝面內方向配向，難以以 3 次元隨機配向。

此外，纖維狀碳之平均實效長度較好為電極合劑層之厚度（膜厚）之 $1/100$ 以上，更好為 $1/70$ 以上，又更好為 $1/50$ 以上。未達 $1/100$ 時，容易使由纖維狀碳形成之導電路徑變短。結果，有無法使電極合劑層之膜厚方向之電阻值充分下降之情況。

[0036] 本發明之纖維狀碳較好具有直線構造。此處，所謂直線構造係指分支度為 0.01 個/ μm 以下。所謂分支度係指纖維狀碳之主軸在中途分支，或纖維狀碳之主軸具有枝狀之副軸。

圖 1 係顯示本發明所用之纖維狀碳之一例之掃描行電子顯微鏡照片（2,000 倍）。由圖 1 可清楚地確認本發明之纖維狀碳具有直線構造，且平均實效長度為 3~100 μm 。

[0037] 測定電極合劑層內所含之纖維狀碳之實效長度之方法可採用以下所記載之方法。首先，使用可溶解電極合劑層之溶劑，使電極合劑層溶解而解體。藉此，使埋入於電極合劑層內之纖維狀碳整體露出。使用電場放射型掃描電子顯微鏡拍攝該纖維狀碳，且由所得之照片圖測定纖維狀碳之實效長度。

[0038] 本發明之纖維狀碳為超極細纖維，其平均纖維徑未達 1000nm，較好為 50~900nm 之範圍，更好為 100~600nm 之範圍，又更好為 150~500nm 之範圍，最好為 200~400nm 之範圍。其平均纖維徑係由使用電場放射型掃描電子顯微鏡拍攝之照片圖測定之值。平均纖維徑未達 50nm 時，纖維狀碳彎曲而成為球狀，易使其實效長度變短。另一方面，平均纖維徑超過 900nm 時，每單位質量之纖維條數變少。結果，有使導電路徑之形成不足之情況。

[0039] 本發明之纖維狀碳較好為纖維狀碳之長寬比與前述纖維狀碳之體積含有率滿足下述式（1）：

$$0.8 \leq \text{平均長寬比} \times \text{體積含有率 (vol\%)} / 100 \leq 3.5 \quad \dots \text{式 (1)}$$

式（1）之範圍更好為 0.9 以上 3.0 以下，又更好為 1.0 以上 2.5 以下。

此處，上述所謂體積含有率係指纖維狀碳相對於電極

好為 1.0~2.5 質量%。未達 0.5 質量%時，難以使膜厚方向之導電度成為 0.0005 Scm^{-1} 以上。超過 3.0 質量%時，膜厚方向之導電度雖變高，但製造任意之電容單元時，電極中之活性物質量變少，難以應用於對能量密度之要求高的電源用途。

膜厚方向之導電度之值較好為 0.0007 Scm^{-1} 以上，更好為 0.0009 Scm^{-1} 以上。

[0060] 第 3 發明之電極合劑層之較佳樣態、構成材料及製造方法與第 1 發明相同。

[0061]

4. 第 4 樣態之電極合劑層

第 4 發明係一種電極合劑層，其特徵係含有下列所成之膜厚 $50\mu\text{m}$ 以上之電極合劑層：

電極活性物質、

包含平均實效長度為 $10\mu\text{m}$ 以上之纖維狀碳之碳系導電助劑、及

黏合劑，

且前述纖維狀碳之平均長寬比與前述纖維狀碳之體積含有率滿足下述式 (1)：

$$0.8 \leq \text{平均長寬比} \times \text{體積含有率 (vol\%)} / 100 \leq 3.5 \quad \dots \text{式 (1)}。$$

[0062] 第 4 發明中，藉由滿足上述式 (1)，纖維狀碳彼此接觸結合之導電路徑係以貫通電極合劑層之膜厚方向之狀態形成。(1) 式之範圍更好為 0.9 以上 3.0 以下，又更好為 1.0 以上 2.5 以下。

使用解析軟體 DIGIMAT-FE，針對纖維長度不同之纖維狀碳之滲濾行為以模擬進行解析之結果示於圖 30。所謂滲濾係指纖維狀碳彼此接觸結合之導電路徑貫通電極之膜厚方向之狀態。

產生之纖維狀碳中，係以 P_a 表示參與導電路徑之形成之纖維狀碳之比例。亦即， P_a 愈接近 100%，纖維狀碳愈有效形成導電路徑，故電極之導電度急遽提高。

纖維長度愈大愈能以低添加量（vol%）引起滲濾。且，在相同添加量下纖維長度愈大則 P_a 值愈大。

本發明中，藉由使纖維狀碳之實效長度相對於纖維徑之比（長寬比）滿足上述式（1）而有效形成導電路徑，故可提供導電性良好的電極合劑層。

[0063] 第 4 發明之電極合劑層之較佳樣態、構成材料及製造方法與第 1 發明相同。

[0064]

5. 非水電解質蓄電池用電極

以下，針對本發明之非水電解質蓄電池用電極（以下亦簡稱為「電極」）加以說明。

本發明之電極係由下列構成：

集電體、及

積層於該集電體表面之電極合劑層，

且電極合劑層係由本發明之非水電解質蓄電池用電極合劑層所成。

[0065] 電極之製作方法一般有以下兩種方法。一方

申請專利範圍

1. 一種非水電解質蓄電池用電極合劑層，其特徵係含有下列所成之膜厚 $80\mu\text{m}$ 以上之電極合劑層：

電極活性物質及

平均實效長度為 $10\mu\text{m}$ 以上之纖維狀碳的碳系導電助劑，

且具有前述纖維狀碳的前述電極合劑層之面內方向之配向度為 0.1 以上且未達 0.7 之內層部。

2. 如請求項 1 之非水電解質蓄電池用電極合劑層，其中前述纖維狀碳之平均纖維徑為 50nm 以上 900nm 以下。

3. 如請求項 1 之非水電解質蓄電池用電極合劑層，其中前述纖維狀碳之平均長寬比與前述纖維狀碳之體積含有率滿足下述式 (1)：

$$0.8 \leq \text{平均長寬比} \times \text{體積含有率 (vol\%)} / 100 \leq 3.5 \quad \dots \text{式 (1)}。$$

4. 如請求項 1 之非水電解質蓄電池用電極合劑層，其中平均實效長度為 $10\mu\text{m}$ 以上之纖維狀碳之含量相對於前述碳系導電助劑之總質量為 10 質量%以上。

5. 如請求項 1 之非水電解質蓄電池用電極合劑層，其中實效長度比平均實效長度更長之纖維狀碳之含量相對於纖維狀碳整體以條數基準計為 40%以下。

6. 如請求項 1 之非水電解質蓄電池用電極合劑層，其中前述纖維狀碳之平均實效長度為前述電極合劑層之膜

厚之 1/3 以下。

7. 一種非水電解質蓄電池用電極合劑層，其特徵係含有下列所成之膜厚 $50\mu\text{m}$ 以上之電極合劑層：

電極活性物質及

平均實效長度為 $10\mu\text{m}$ 以上之纖維狀碳的碳系導電助劑，

且具有前述纖維狀碳以 3 次元隨機分散於前述電極合劑層內之內層部之同時，使前述纖維狀碳朝前述極合劑層的面內方向配向而成之表層部係形成於前述內層部之一表面上。

8. 如請求項 7 之非水電解質蓄電池用電極合劑層，其中前述表層部之前述纖維狀碳對前述面內方向之配向度為 0.7 以上且未達 1.0。

9. 如請求項 7 之非水電解質蓄電池用電極合劑層，其中前述纖維狀碳之朝前述面內方向之配向度係自前述表層部朝前述內層部漸減。

10. 如請求項 7 之非水電解質蓄電池用電極合劑層，其中前述表層部之厚度為 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下。

11. 一種非水電解質蓄電池用電極合劑層，其特徵係含有下列所成之膜厚 $80\mu\text{m}$ 以上之電極合劑層：

電極活性物質及

平均實效長度為 $10\mu\text{m}$ 以上之纖維狀碳之碳系導電助劑，

且前述纖維狀碳之平均實效長度為前述膜厚之 1/3 以

下。

12. 如請求項 11 之非水電解質蓄電池用電極合劑層，其中前述纖維狀碳之平均纖維徑為 50nm 以上 900nm 以下。

13. 如請求項 11 之非水電解質蓄電池用電極合劑層，其中平均實效長度為 10 μ m 以上之纖維狀碳的含量相對於前述碳系導電助劑之總質量為 10 質量%以上。

14. 如請求項 11 之非水電解質蓄電池用電極合劑層，其中實效長度比平均實效長度更長之纖維狀碳之含量相對於纖維狀碳整體以條數基準計為 40%以下。

15. 如請求項 11 之非水電解質蓄電池用電極合劑層，其中前述纖維狀碳之平均長寬比與前述纖維狀碳之體積含有率滿足下述式 (1)：

$$0.8 \leq \text{平均長寬比} \times \text{體積含有率 (vol\%)} / 100 \leq 3.5 \quad \dots \text{式 (1)}。$$

16. 一種非水電解質蓄電池用電極合劑層，其特徵係含有下列所成之膜厚 80 μ m 以上之電極合劑層：

電極活性物質及

平均實效長度為 10 μ m 以上之纖維狀碳之碳系導電助劑，

且前述電極合劑層中之前述纖維狀碳之含有率為 0.5 質量%以上 3.0 質量%以下，

膜厚方向之導電度為 0.0005 S cm^{-1} 以上。

17. 如請求項 16 之非水電解質蓄電池用電極合劑

層，其中具有前述纖維狀碳以 3 次元隨機分散於前述電極合劑層內之內層部。

18. 如請求項 16 之非水電解質蓄電池用電極合劑層，其中前述纖維狀碳之平均纖維徑為 50nm 以上 900nm 以下。

19. 如請求項 16 之非水電解質蓄電池用電極合劑層，其中前述纖維狀碳之平均實效長度為前述膜厚之 1/3 以下。

20. 如請求項 16 之非水電解質蓄電池用電極合劑層，其中實效長度比平均實效長度更長之纖維狀碳之含量相對於纖維狀碳整體以條數基準計為 40% 以下。

21. 一種非水電解質蓄電池用電極合劑層，其特徵係含有下列所成之膜厚 80 μ m 以上之電極合劑層：

電極活性物質及

平均實效長度為 10 μ m 以上之纖維狀碳之碳系導電助劑，

且前述纖維狀碳之平均長寬比與前述纖維狀碳之體積含有率滿足下述式 (1)：

$$0.8 \leq \text{平均長寬比} \times \text{體積含有率 (vol\%)} / 100 \leq 3.5 \quad \dots \text{式 (1)}。$$

22. 一種非水電解質蓄電池用電極，其係由下列所成：

集電體、及

積層於前述集電體上之如請求項 1、7、11、16 或 21 中任一項之非水電解質蓄電池用電極合劑層。

23. 如請求項 22 之非水電解質蓄電池用電極，其中前述纖維狀碳朝前述面內方向之配向度為 0.4 以上未達 0.7 之接合層係形成於前述內層部之前述集電體側。

24. 一種非水電解質蓄電池，其以包含如請求項 22 之非水電解質蓄電池用電極而構成。