

|      |           |
|------|-----------|
| 申請日期 | 88.3.5    |
| 案 號  | 88103431  |
| 類 別  | H01M 4/00 |

A4  
C4

536847

(以上各欄由本局填註)

# 公告本

## 發明專利說明書

|            |               |                                                                                                                                         |
|------------|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 一、發明<br>名稱 | 中 文           | 電極組合物                                                                                                                                   |
|            | 英 文           | ELECTRODE COMPOSITIONS                                                                                                                  |
| 二、發明<br>人  | 姓 名           | 1. 羅勃 雷洛 透納<br>2. 唐納 詹姆士 麥可羅<br>3. 傑夫瑞 雷蒙 唐<br>4. 賴瑞 約瑟夫 克萊思<br>5. 瑪麗 愛琳 巴凱特<br>6. 鄔 矛                                                  |
|            | 國 籍           | 1. 2. 4. 5. 均美國<br>3. 6. 加拿大                                                                                                            |
|            | 住、居所          | 1. 美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心<br>2. 美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心<br>3. 加拿大諾瓦史可堤亞州海利法市達豪斯大學<br>4. 美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心<br>5. 美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心<br>6. 美國麻薩諸塞州諾伍市金頂全球技術中心 |
| 三、申請人      | 姓 名<br>(名稱)   | 美商孟尼蘇泰礦務及製造公司                                                                                                                           |
|            | 國 籍           | 美國                                                                                                                                      |
|            | 住、居所<br>(事務所) | 美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心                                                                                                                         |
|            | 代 表 人<br>姓 名  | 泰瑞. K. 夸烈                                                                                                                               |

0\5757388 DOC\LUI

- 1 -

(由本局填寫)

|           |
|-----------|
| 承辦人代碼：    |
| 大 類：      |
| I P C 分類： |

A6  
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

美國 1998 年 3 月 26 日 09/048,407 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀  
圖之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明(1)

本發明係關於可用於鋰蓄電池組之電極組合物。

已提出兩種材料作為鋰蓄電池組之陽極。一種包括譬如石墨與碳之材料，其能夠插入鋰之間。雖然插入陽極通常顯示良好循環壽命與庫倫效率，但其電容相對較低。第二種包括與鋰金屬形成合金之金屬。雖然此等合金型陽極相對於插入型陽極通常顯示較高電容，但其係遭遇相對較差循環壽命與庫倫效率。

本發明係提供適用於鋰蓄電池組之電極組合物，其中電極組合物具有高最初電容，其即使在重複循環後，係保持著。此電極組合物亦顯示高庫倫效率。此電極組合物，及摻入此等組合物之電池組，亦易於製成。

為達成此等目的，本發明之特徵，在第一方面，一種電極組合物係包含(a)電化學活性金屬元素，與(b)非電化學活性金屬元素。當被摻入鋰電池組中，並循環經過一次完整充電-放電循環時，此組合物包含一些結晶性區域，其具有至少一種尺寸，此尺寸不大於約500埃(較佳係不大於約100埃，更佳係不大於約50埃)，且在總共至少10次循環(較佳為至少100次循環，更佳為至少1000次循環)後，實質上不會增加。

此等結晶性區域可於循環之前存在，或可能只在一次完整充電-放電循環後才會出現。於前述情況中，在一次完整充電-放電循環後，此等區域係持續著。

"電化學活性金屬元素"為一種在鋰電池組中，於充電與放電期間典型上所遭遇之條件下，會與鋰反應之元素。"

## 五、發明說明(2)

非電化學活性金屬元素"為一種在該條件下不會與鋰反應之元素。在兩種情況中，此金屬元素可在電極組合物中發現，呈僅含有該元素本身之金屬(意即，元素態金屬)或含有該元素並結合一或多種元素(其可為或可不為金屬元素)之化合物形式。後者之實例為含有該金屬元素並結合一或多種金屬元素之金屬間化合物。但是，在循環之前，電化學活性金屬元素係呈金屬間化合物或元素態金屬之形式。

在電化學活性金屬元素為化合物之一部份之情況中，該化合物本身不必是電化學活性，惟其可以是。同樣地，在非電化學活性金屬元素為化合物之一部份之情況中，該化合物本身不必是非電化學活性，惟其可以是。

較佳電化學活性金屬元素之實例係為錫。較佳非電化學活性金屬元素之實例，包括鉬、鈮、鎢、鉭、鐵、銅及其組合。特佳電極組合物，係為其中(a)電化學活性金屬元素為錫，而非電化學活性金屬元素為鉬；(b)電化學活性金屬元素為錫，而非電化學活性金屬元素為鐵；(c)電化學活性金屬元素為錫，而非電化學活性金屬元素為鈮；(d)電化學活性金屬元素為錫，而非電化學活性金屬元素為鎢；及(e)電化學活性金屬元素為錫，而非電化學活性金屬元素為鉭者。

結晶性區域之特徵為可識別之x-射線繞射圖樣，其為結晶性材料之特徵。以化學組成為觀點，至少一個結晶性區域較佳係包含該電化學活性金屬元素，及至少另一個結晶性區域係包含非電化學活性金屬元素。

## 五、發明說明(3)

結晶性區域較佳係被包含電化學活性金屬元素與非電化學活性金屬元素之區域分隔，其中此等元素之相對比例，係在組合物之整個厚度方向上改變。對於其中電極組合物呈薄膜形式之情況而言，"組合物之厚度方向"係指垂直於其上沈積薄膜之基材之方向。在電極組合物呈代表個別粒子聚集之粉末形式之情況中，"組合物之厚度方向"係指個別粒子之厚度方向。

用以分隔結晶性區域之區域，並未顯示結晶性材料特徵之電子繞射圖樣。其可存在於循環之前，循環之後或循環之前與之後。

在將電極組合物摻入鋰電池組中，並循環以獲得約 100 mAh / 克電極組合物時，在 100 次完整放電循環後，此電極組合物較佳係顯示庫倫效率為至少約 99.0% (更佳為至少約 99.8%，又更佳為約 99.9%)。此電極組合物可以薄膜或粉末形式提供。

在第二方面，本發明之特徵為一種電極組合物，其包含 (a) 電化學活性金屬元素，與 (b) 非電化學活性金屬元素。當被摻入鋰電池組中並循環經過一次完整充電-放電循環時，此組合物包含一些結晶性區域。此外，當被摻入鋰電池組中並循環以獲得約 100 mAh / 克電極組合物時，在 100 次完整放電循環後，此電極組合物顯示庫倫效率為至少約 99.0% (較佳為至少約 99.8%，更佳為至少約 99.9%)。

此等結晶性區域可於循環之前存在，或可能僅在一次完整充電-放電循環後出現。在前述情況中，此等區域係在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 4 )

一次完整充電-放電循環後持續著。

電化學活性金屬元素與非電化學金屬元素，均具有上述定義。在兩種情況中，金屬元素可在電極組合物中發現，呈僅含有該元素本身之金屬(意即，元素態金屬)或含有該元素並結合一或多種元素(其可為或可不為金屬元素)之化合物形式。後者之實例為含有該金屬元素並結合一或多種金屬元素之金屬間化合物。但是，在循環之前，電化學活性金屬元素係呈金屬間化合物或元素態金屬之形式。

此電極組合物可以薄膜或粉末形式提供。較佳電化學活性金屬元素之實例為錫。較佳非電化學活性金屬元素之實例，包括鉬、鈮、鎢、鈮、鐵、銅及其組合。特佳電極組合物為其中(a)電化學活性金屬元素為錫，而非電化學活性金屬元素為鉬；(b)電化學活性金屬元素為錫，而非電化學活性金屬元素為鐵；(c)電化學活性金屬元素為錫，而非電化學活性金屬元素為鈮；(d)電化學活性金屬元素為錫，而非電化學活性金屬元素為鎢；及(e)電化學活性金屬元素為錫，而非電化學活性金屬元素為鈮者。

此等結晶性區域之特徵為可識別之x-射線繞射圖樣。以化學組成為觀點，至少一個結晶性區域較佳係包含電化學活性金屬元素，且至少另一個結晶性區域係包含非電化學活性金屬元素。

此等結晶性區域較佳係被包含電化學活性金屬元素與非電化學活性金屬元素之區域分隔，其中此等元素之相對比例係在組合物之整個厚度方向上(如上文定義)改變。用以

## 五、發明說明 ( 5 )

分隔結晶性區域之此等區域，並未顯示結晶性材料特徵之可識別電子繞射圖樣。其可存在於循環之前，循環之後或循環之前與之後。

在第三方面，本發明之特徵為一種製備電極組合物之方法，其包括將(a)包含電化學活性金屬元素之來源與(b)包含非電化學活性金屬元素之來源合併，以形成電極組合物，其特徵在於：(i)當摻入鋰電池組中並循環經過一次完整充電-放電循環時，此電極組合物包含結晶性區域，與(ii)當摻入鋰電池組中並循環以獲得約100 mAh / 克組合物時，在100次完整放電循環後，此電極組合物顯示庫倫效率為至少約99.0%。

在一較佳具體實施例中，電化學活性金屬元素之來源與非電化學活性元素之來源，係被相繼濺射沈積至基材上。在另一較佳具體實施例中，係將此兩種來源藉球磨合併。

可將上述電極組合物與逆電極，及用以分隔電極與逆電極之電解質合併，以形成鋰電池組。

本發明之其他特徵與優點，將自下文較佳具體實施例之說明及申請專利範圍而明瞭。

圖1a係以具有54重量%錫與46重量%鉬之經濺射沈積錫-鉬電極之可逆比電容為觀點，說明循環性能。

圖1b係以具有54重量%錫與46重量%鉬之經濺射沈積錫-鉬電極之庫倫效率為觀點，說明循環性能。

圖2a係以具有54.5重量%錫與45.5重量%鉬之經濺射沈積錫-鉬電極之可逆比電容為觀點，說明循環性能。

## 五、發明說明( 6 )

圖 2 b 係以具有 54.5 重量 % 錫與 45.5 重量 % 鉬之經濺射沈積錫 - 鉬電極之庫侖效率為觀點，說明循環性能。

圖 3 a 係以具有 45 重量 % 錫與 55 重量 % 鉬之經濺射沈積錫 - 鉬電極之可逆比電容為觀點，說明循環性能。

圖 3 b 係以具有 45 重量 % 錫與 55 重量 % 鉬之經濺射沈積錫 - 鉬電極之庫侖效率為觀點，說明循環性能。

圖 4 a 係以具有 65.5 重量 % 錫與 34.5 重量 % 鈮之經濺射沈積錫 - 鈮電極之可逆比電容為觀點，說明循環性能。

圖 4 b 係以具有 65.5 重量 % 錫與 34.5 重量 % 鈮之經濺射沈積錫 - 鈮電極之庫侖效率為觀點，說明循環性能。

圖 5 a 係以具有 55.2 重量 % 錫與 44.8 重量 % 銅之經濺射沈積錫 - 銅電極之可逆比電容為觀點，說明循環性能。

圖 5 b 係以具有 55.2 重量 % 錫與 44.8 重量 % 銅之經濺射沈積錫 - 銅電極之庫侖效率為觀點，說明循環性能。

圖 6 a 係以具有 43.7 重量 % 錫與 56.3 重量 % 鎢之經濺射沈積錫 - 鎢電極之可逆比電容為觀點，說明循環性能。

圖 6 b 係以具有 43.7 重量 % 錫與 56.3 重量 % 鎢之經濺射沈積錫 - 鎢電極之庫侖效率為觀點，說明循環性能。

圖 7 a 係以特徵為具有 54 重量 % 錫與 46 重量 % 鉬之經濺射沈積錫 - 鉬陽極及含  $\text{LiCoO}_2$  之陰極之完整電池之可逆比電容為觀點，說明循環性能。

圖 7 b 係以特徵為具有 54 重量 % 錫與 46 重量 % 鉬之經濺射沈積錫 - 鉬陽極及含  $\text{LiCoO}_2$  之陰極之完整電池之庫侖效率為觀點，說明循環性能。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

泉



## 五、發明說明( 7 )

圖 8 a 為具有 54 重量 % 錫與 46 重量 % 鉬之錫 - 鉬薄膜之一系列 x- 射線繞射分佈形態。

圖 8 b 為在 1 次循環後所獲得之具有 54 重量 % 錫與 46 重量 % 鉬之錫 - 鉬薄膜之一系列 x- 射線繞射分佈形態。

圖 8 c 為在 4 次循環後所獲得之具有 54 重量 % 錫與 46 重量 % 鉬之錫 - 鉬薄膜之一系列 x- 射線繞射分佈形態。

圖 8 d 為在 10 次循環後所獲得之具有 54 重量 % 錫與 46 重量 % 鉬之錫 - 鉬薄膜之一系列 x- 射線繞射分佈形態。

圖 9 係報告涉及錫金屬電極與  $\text{Sn}_2\text{Fe}$  電極之原位 x- 射線繞射實驗之結果。

圖 10 為圖 1 a 及圖 1 b 標的物之錫 - 鉬薄膜之電子繞射圖樣。

本發明之特徵為電極組合物，其特別可作為鋰蓄電池組之陽極使用。此電極組合物之特徵為電化學活性金屬元素與非電化學活性金屬元素，經合併在微結構中，本發明人已發現其會造成一種顯示高最初電容之電極組合物，此電容在重複循環後，係實質上保持著。

適當電化學活性金屬元素之實例為錫。適當非電化學活性金屬元素之實例為鉬、鈮、鎢、鈮、鐵、銅及其組合，其中以鉬為特佳。此等元素可以單獨元素態金屬、金屬間化合物或其特徵為該金屬元素與一或多種非金屬元素結合之化合物形式存在。此外，其中存在該元素之特定形式，可於重複循環期間改變。例如，可與電極組合物中存在之其他材料形成合金。但是，為獲得最佳性能，電化學活性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

象

## 五、發明說明( 8 )

金屬元素在循環之前，係以元素態金屬(例如錫金屬)形式存在，或作成金屬間化合物。

電極組合物微結構之特徵，在於有小的結晶性區域存在。此等區域會導致結晶性材料特徵之x-射線與電子繞射圖樣。在一些具體實施例中，例如，在一些藉濺射製成之組合物之情況中，此等區域係於循環之前存在，且於至少一次完整充電-放電循環後，仍然保持著。在其他具體實施例中，例如，在一些藉球磨製成之組合物之情況中，此等區域只在組合物已經過一次完整充電-放電循環後才會形成。

此等結晶性區域為極小之三次元結構，其特徵在於x-、y-及z-尺寸。此等尺寸中至少一個係不大於約500埃(較佳係不大於約100埃，更佳係不大於約50埃)，由該材料之透射式電子顯微照片之檢視測得。於循環時，在總共至少10次循環(較佳為至少100次循環，更佳為至少1000次循環)後，此尺寸實質上不會增加。因此，此等結晶性區域仍然保持極小，即使在重複循環後亦然。咸信此性質有助於在電極組合物重複循環後實質上保持其最初電容之能力。

在一特定電極組合物內，較佳係有一些結晶性區域，其含有電化學活性金屬元素，並分隔含有非電化學活性金屬元素之結晶性區域。例如，在經濺射沈積之錫-鉬電極組合物之情況中，於循環之前，可能有含有錫金屬之結晶性區域，及含有鉬金屬之結晶性區域。

此等結晶性區域，較佳係被一些當以透射式電子顯微鏡

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

象

## 五、發明說明( 9 )

術檢視時不會導致結晶性材料特徵之電子繞射圖樣之區域分隔。明確言之，此等區域並未顯示結晶性材料特徵之相對較鮮明環或點。此外，可提供關於原子(2埃)尺度結構訊息之高解析電子顯微鏡術，同樣未能檢出結晶性材料之存在。以電子顯微鏡術資料為基礎，可將此等區域描述為在不大於約20埃，較佳為不大於約10埃之長度尺度上，高度無規則原子排列之材料。

此等區域使用x-射線微分析(亦稱為x-射線能量分散光譜學)之組成分析，顯現出其含有電化學活性金屬元素與非電化學活性金屬元素兩者，且此兩種元素之相對比例係在試樣之整個厚度方向上改變。吾人係將此特徵稱為"組成調變"。此組成較佳係在不大於約50埃，較佳為不大於約20埃之尺度上改變。

組成調變可於循環之前及/或之後存在，只要結晶性區域亦存在即可。咸信此等組成調變區域之存在，有助於電極在循環後保持其電容之能力，因為此等區域比結晶性區域較具撓性，使得組合物能夠以整體消散循環所引致之應力，否則其將造成電極龜裂與失效。

此電極組合物可根據多種方法，以薄膜或粉末形式製成。其實例包括濺射、化學蒸氣沈積、真空蒸鍍、熔融紡絲、長條冷卻、噴洒霧化及球磨。技術之選擇係決定電極組合物係以薄膜或以粉末形式製成。例如，濺射會產生呈薄膜形式之電極組合物，而球磨會產生呈自由流動粉末形式之電極組合物，然後可將其與例如聚合體黏合劑結合，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

泉

## 五、發明說明 ( 10 )

以形成適合併入電池組中之電極。

製備電極組合物之較佳方法係為濺射，其中係將電化學活性金屬元素與非電化學活性金屬元素相繼地濺射塗覆於基材(例如銅基材)上。此電極較佳係包含其中一種元素之濺射沈積預薄層，及其中一種元素之濺射沈積覆蓋層。通常係將基材置於接近額定25英吋直徑轉盤之邊緣，此轉盤係在兩個連續操作之6英吋直徑磁控管濺射來源下方連續地旋轉。當基材通過第一種來源下方時，使一種材料層沈積，及當基材通過第二種來源下方時，使第二種材料層沈積。由於得知轉盤之轉速與兩種來源之濺射速率，故可預測與控制各層之額定厚度。經由計算全部沈積時間，則可測定整個試樣之厚度，及個別層之數目。

在具有極薄個別層試樣之情況中，最後結構可以不含有層合結構之証據。另一方面，層合結構之証據可在較厚層之情況中發現。

此電極組合物特別可作為鋰蓄電池組之陽極使用。為製備電池組，係將此電極與電解質及陰極(逆電極)組合。電解質可為固體或液體電解質。固態電解質之實例包括聚合體電解質，譬如聚氧化乙烯、聚四氟乙烯、含氟共聚物及其組合。液體電解質之實例包括碳酸乙烯酯、碳酸二乙烯酯、碳酸丙烯酯及其組合。此電解質係具有鋰電解質鹽。適當鹽之實例包括  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  及  $\text{LiClO}_4$ 。

供含液體電解質之電池組用之適當陰極組合物之實例，包括  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$  及  $\text{Li}_{1.7}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$ 。供含固態電解

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

## 五、發明說明 ( 11)

質之電池組用之適當陰極組合物之實例，包括  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  與  $\text{LiV}_2\text{O}_5$ 。

現在藉由下述實例進一步說明本發明。

### 實例

#### A. 藉濺射製成之電極組合物

藉濺射製備一系列電極薄膜，及在一些情況中，根據下述一般程序作特徵鑒定。

##### 濺射程序

使用經修正之 Perkin-Elmer Randex 2400-8SA 型濺射系統，藉由相繼濺射，製備呈薄膜形式之電極組合物。將原先 8 英吋直徑 rf 濺射來源，以可市購得自 San Diego CA 材料科學公司之 6 英吋直徑 dc 磁控管濺射來源取代。此濺射來源係使用在恒定電流模式下操作之先進能源公司 MDX-10 型 dc 濺射電源供給動力。Randex 系統之轉盤驅動單元，係以步進器馬達取代，以改良轉速範圍與控制。此系統係以藉由習用迴轉式葉片泵加背襯之非捕集油擴散泵進行泵送。

濺射係在 3-30 毫托範圍內之氬壓力下進行。壓力係藉由控制氬流量且併用被置於擴散泵上方之活動百葉窗型電導限制器保持著。

使用雙面黏膠帶 (3M 牌 Y9415，可市購得自 3M 公司 (St. Paul, MN))，使銅箔 (厚度 = 0.001 英吋) 黏結至 Randex 系統之水冷式基材轉盤。使此系統密閉並抽氣降壓，典型上至基本壓力低於  $1 \times 10^{-5}$  托 (基本壓力在沈積之前並不重要)。在一些情況中，係於沈積之前，使用 Randex 系統之 "濺射蝕

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 12 )

刻"模式，將試樣蝕刻，其中係施加 13.56 MHz 功率至基材轉盤，及在濺射室中之氬壓力為 8 毫托。此程序係造成銅箔表面被適度能量氬離子(100-150 eV)轟擊，以進一步清理銅，及確保經濺射薄膜對銅表面之良好黏著性。典型清理循環為 150W 歷時 30 分鐘，其中基材桌係在循環期間旋轉。

在蝕刻之後，起動濺射來源，使用介於來源與銅基材間之機械光閘。這會移除得自來源表面之污染物，而不會使其沈積在基材表面上。接著，使製自己知身份之單一材料之"預薄層"沈積在基材上。預薄層之目的係為確保基材與濺射沈積薄膜間之良好黏著性。緊接著，在預定電流程度下起動來源，並引發沈積。在適當沈積時間後，關閉一或兩個來源。然後，沈積已知身份之單一材料之"後薄層"，接著使系統排氣並移除試樣。

按照上述程序製備七種薄膜(相應於實例 1-7)。濺射條件係摘錄於下表之 I 中。於表 I 中，"電流"係指個別濺射來源之電流程度，以安培表示。"壓力"係指在濺射室中之氬壓力，以毫托表示。"操作時間"係指沈積所需要之時間量，預薄層與後薄層除外。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

泉

五、發明說明 ( 13 )

| 實 例 | 材 料 | 電 流 A | 旋 轉<br>RPM | 壓 力<br>電 托 | 操 作 時 間<br>分 鐘 | 預 薄 層 | 時 間 分 鐘 | 後 薄<br>層 | 時 間 分 鐘 | 蝕 刻<br>時 間 |
|-----|-----|-------|------------|------------|----------------|-------|---------|----------|---------|------------|
| 1   | Sn  | 1     | 38         | 15         | 82             |       |         | Sn       | 5       | 30         |
|     | Cu  | 1     |            |            |                | Cu    | 2       |          |         |            |
| 2   | Sn  | 1     | 38         | 15         | 80             |       |         | Sn       | 5       | 30         |
|     | Mo  | 1.54  |            |            |                | Mo    | 2       |          |         |            |
| 3   | Sn  | 0.2   | 38         | 15         | 350            |       |         | Sn       | 5       | 30         |
|     | Mo  | 0.3   |            |            |                | Mo    | 2       |          |         |            |
| 4   | Sn  | 1     | 38         | 15         | 70             |       |         | Sn       | 5       | 30         |
|     | Mo  | 2.2   |            |            |                | Mo    | 2       |          |         |            |
| 5   | Sn  | 1     | 38         | 15         | 70             |       |         | Sn       | 5       | 30         |
|     | Nb  | 2.2   |            |            |                | Nb    | 2       |          |         |            |
| 6   | Sn  | 1     | 38         | 15         | 60             |       |         | Sn       | 5       | 30         |
|     | W   | 1.7   |            |            |                | W     | 2       |          |         |            |
| 7   | Sn  | 1.4   | 38         | 15         | 60             |       |         |          |         | 30         |
|     | Mo  | 1.55  |            |            |                | Mo    | 2       |          |         |            |

表 I

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 14 )

此等薄膜之組合物，微結構及循環行為，係更詳述於下文。

### 化學組成

化學組成，以重量%與體積%表示，係使用一系列校準實驗測定，其中係在固定電流下，操作單一來源，歷經一段固定時間。然後，使用表面光度儀測定所形成試樣之厚度。試樣之體積%，係以校準實驗為基礎，假設任一種材料之總厚度係線性地與沈積電流及沈積時間成正比，進行預測。重量%值係使用材料密度手冊值，自體積%值計算而得。

### 透射式電子顯微鏡術

透射式電子顯微鏡術("TEM")係用以檢視經濺射電極薄膜於循環前後之微結構。此項技術係利用與試樣之結構、化學及/或厚度上之空間變異有關聯之透射強度上之空間變異，產生微結構之影像。由於用以形成此等影像之輻射包括極短波長之高能量電子，故能夠在高解析電子顯微鏡術(HREM)成像條件下，獲得原子尺度下之訊息。再者，此等電子與試樣之交互作用，會產生關於晶體結構(電子繞射)與局部化學(x-射線微量分析)之訊息，其係補充被包含在影像中之訊息。

在循環之前，自濺射薄膜製備試樣，其方式是壓碎成粉末，或經由在薄膜之徑向(意即，切片係沿著薄膜之徑向取得)或垂直方向(意即，切片係沿著薄膜之切線方向取得)切割薄膜。然後，將所切割之試樣包埋在3M Scotchcast™電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線



## 五、發明說明 ( 15 )

氣用樹脂 #5 (可市購得自 3M 公司 (St. Paul, MN)) 中，並進行超薄切片，以獲得足夠薄之切片供 TEM 檢視。切片厚度於額定上係低於約 20 毫微米。

使用兩種類型之 TEM 儀器配置，以獲得微結構資料。第一種類型包括 HITACHI H9000NAR 透射式電子顯微鏡，其係在 300 kV 加速電壓下操作。其能夠進行 1.75 埃之點對點解析，及 16 埃之微探針解析，以進行 x-射線微分析。微分析儀器配置包括 NORAN VOYAGER III。藉 GATAN 慢速掃描 CCD (充電偶合裝置) 照像機，進行直接數字影像取得及定量長度度量。

第二種類型之 TEM 儀器配置，包括 JEOL 4000 FEX，其係在 200 kV 加速電壓下操作。其能夠點進行 2 埃之點對點解析，及 20 埃之微探針解析，以進行 x-射線微分析。

試樣亦在循環後藉 TEM 檢視，其方式是在特定數目之循環後，於惰性大氣中打開電化學電池，並經由以剃刀片重複刻劃電極表面，自銅基材上移除經濺射薄膜。然後，將所形成呈粉末形式之材料，收集至藉由銅格網所承載之碳網上，並插入顯微鏡中以供結構分析。

### 循環行為

電極係以尺寸為 7.1 或 7.5 毫米直徑之孔模，切割自經濺射薄膜。然後製備兩種類型之電池，以供測試。在第一種類型中，此濺射薄膜係形成 1225 硬幣型電池之陰極，且鋰箔 (約 300 微米厚，可得自 Aldrich 化學公司 (Milwaukee, WI)) 係形成陽極與參比電極兩者。在第二種類型 (完整電池) 中，經濺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 16 )

射薄膜係形成陽極，且含  $\text{LiCoO}_2$  之組合物係形成陰極。含  $\text{LiCoO}_2$  之組合物，係經由將 83 重量 %  $\text{LiCoO}_2$  (可以名稱 "C-10" 得自 Nippon 化學 Cellseed 公司)、7 重量 % 氟聚合體黏合劑 (可以名稱 "Kynar 461" 得自 Elf Atochem)、7.5 重量 % KS-6 碳 (可得自 Timcal 公司) 及 2.5% 超 P 碳 (可得自 MMM 碳公司) 合併而製成。

兩種類型之電池係以 50 微米厚之聚乙烯分隔物製成。在所有電池中之電解質為 1 重量莫耳濃度之  $\text{LiPF}_6$ ，在碳酸乙烯酯與碳酸二乙酯之 1 : 1 v/v 混合物中。使用隔體作為電流收集器，並充填電池中之空隙區域。於所有情況中均使用銅或不銹鋼隔體，惟當電池包含  $\text{LiCoO}_2$  時除外，於此種情況中係使用鋁作為隔體。

電池之電化學性能係使用 MACCOR 循環器度量。循環條件典型上係經設定，以在大約 C/3 速率 (0.5 mA / 平方公分) 下提供恒定電流充電與放電，其中典型截止電壓為 5 mV 與 1.4 V。在陽極為鋰箔之情況下，庫侖效率係以電荷恢復或脫鋰化作用之電容除以鋰化作用之電容測得。在陽極為經濺射薄膜之情況中，庫侖效率係以放電電容對充電電容之比例測得。

在許多經濺射薄膜中，電阻係在循環壽命開始時較高，而於 10-20 次循環後降落。此電阻作用會造成電池之電容於最初降落，然後於 10-20 次循環後安定化。此電阻作用亦會造成所度量之庫侖效率，在最初數次循環中高於 100%，因為脫鋰化之電容係隨著循環數目而增加，一直到 10-20 次循環。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

## 五、發明說明 ( 17 )

### X-射線繞射

經循環材料之 x-射線研究係按下述進行。在電池已被充電或放電至所要電壓且達成平衡後，將其置於氬充填之手套箱中，並小心打開以確保不會發生短路。回收此電極，並裝載於裝有 Kapton x-射線窗之氣密試樣夾持器中。然後，將試樣移離手套箱，並置於繞射計中。使用裝有銅標靶 x-射線管與繞射光束單色器之 Siemens D5000 繞射計，收集粉末 x-射線繞射圖樣。資料係在 10 度與 80 度間之散射角度收集。

吾人現在描述特定經濺射電極薄膜之製備與特徵鑒定。

#### 實例 1

在表 I 中所示之條件下，藉濺射沈積製備含有 55.2 重量 % 錫與 44.8 重量 % 銅之薄膜。錫係於 555 埃 / 分鐘之速率下濺射沈積，而銅係於 367 埃 / 分鐘之速率下濺射沈積。此薄膜含有 60 體積 % 錫與 40 體積 % 銅，以此等濺射速率為基準計算而得。薄膜厚度為 7.1 微米，且薄膜密度為大約 7.8 克 / 立方公分。此薄膜具有尺寸約 600 埃厚之純銅預薄層，及尺寸約 2500 埃厚之純錫後薄層。

按上述，使用硬幣型電池測試電極薄膜之循環行為，該硬幣型電池之特徵為鋰箔陽極，及經濺射之薄膜作為陰極。此薄膜之第一次放電或鋰化作用，係經由設定循環條件以使電流在 5 mV 下逐漸變小而加以控制，因此電池係被鋰化到至少 400 mAh / 克。然後將電池置於充電與放電循環條件下，使用電流為 0.5 mA / 平方公分，及截止電壓為 5 mV

## 五、發明說明 ( 18 )

與 1.4 V。電池之比電容與庫倫效率，係示於圖 5 中。此等結果証實使用錫作為電化學活性金屬元素，及銅作為非電化學活性金屬元素之電極組合物，會產生安定可逆之電容為 125 mAh / 克，歷經至少 100 次循環，其係為比純錫較長之循環壽命，惟在數次循環後，庫倫效率係低於 99.0%。

### 實例 2

在表 I 中所示之條件下，藉濺射沈積製備含有 54 重量 % 錫與 46 重量 % 鉬之薄膜。錫係在 550 埃 / 分鐘之速率下濺射沈積，而鉬係在 340 埃 / 分鐘之速率下濺射沈積。此薄膜含有 62 體積 % 錫與 38 體積 % 鉬，以此等濺射速率為基準計算而得。薄膜厚度為 5.3 微米，且薄膜密度為約 7.3 克 / 立方公分。此薄膜具有尺寸約 700 埃厚之純鉬預薄層，及尺寸約 2500 埃厚之純錫後薄層。

此薄膜在循環前之 TEM 分析，顯現出此薄膜之微結構包含結晶性錫粒子在組成上經調變之基質相中。電子繞射圖樣 (圖 10) 顯示有兩相微結構存在：結晶性錫 (由四方形錫指標之環圖樣中之鮮明點証實) 與基質相，此基質相之特徵在於寬廣擴散環圖樣，指出有序結晶性材料不存在。高解析電子顯微鏡術証實此基質相在 10 埃尺度下為無序。

徑向切割試樣之 TEM 分析，顯示經度量之平均錫粒子大小為  $5 \pm 1.3$  毫微米  $\times 19 \pm 5.9$  毫微米。經度量之粒子大小範圍為  $3 \times 17$  毫微米 (最小) 至  $7 \times 31$  毫微米 (最大)。錫粒子具有縱橫比範圍為大約 2 : 1 至 6 : 1，其中長尺寸係平行於薄膜之平面。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ( 19 )

垂直切割試樣之TEM分析，顯示經度量之平均錫粒子大小為7 +/- 2.0 毫微米 x 33 +/- 12.7 毫微米。經度量之粒子大小範圍為4 x 12 毫微米 (最小) 至 8 x 67 毫微米 (最大)。錫粒子具有縱橫比範圍為大約1.2 : 1 至 7 : 1，其中長尺寸係平行於薄膜平面。

基質相之TEM分析，顯現出此相係垂直於薄膜之平面，經組成調變，如由TEM影像中之遊走"條紋"所証實。經由使影像聚焦不足，則富含錫與富含鉬區域(相對於整體組成)間之對比差異，可被增強。

基質相之x-射線微分析，確認組成調變結構之存在。x-射線資料係使用16埃之TEM探測物尺寸，在垂直於薄膜平面之方向上，沿著鄰近錫粒子之階層移動而獲得。收集兩組資料。第一組係使用長掃描，集中環繞位於接近薄膜頂部邊緣之相對較小錫粒子。第二組係使用短掃描，集中環繞位於薄膜中央之相對較大錫粒子。使用無標準定量分析例行作業測定組成結果，並示於表II(小錫粒子)與III(大錫粒子)中。如表II與III中所示，圍繞大粒子與小粒子之基質，兩者均顯示組成調變。比較上而言，使用100毫微米探測物測得之平均整體組成，係為45.6重量%錫，與54.4重量%鉬。

表 II

| 試樣      | 重量 % Mo | 重量 % Sn |
|---------|---------|---------|
| Sn 粒子   | 42.3    | 57.7    |
| 鄰近階層 x1 | 53.6    | 46.4    |
| 鄰近階層 x2 | 57.1    | 42.9    |
| 鄰近階層 x3 | 46.5    | 53.5    |

## 五、發明說明 ( 20 )

表 III

| 試樣      | 重量 % Mo | 重量 % Sn |
|---------|---------|---------|
| Sn 粒 子  | 33.1    | 66.9    |
| 鄰近階層 x1 | 42.7    | 57.3    |
| 鄰近階層 x2 | 52.8    | 47.2    |
| 鄰近階層 x3 | 41.3    | 58.7    |

按上述，使用硬幣型電池測試電極薄膜之循環行為，該電池之特徵為鋰箔陽極，及以濺射薄膜作為陰極。此薄膜之第一次放電或鋰化作用，係經由設定循環條件以使電流在 5 mV 下逐漸變小而加以控制，因此電池係被鋰化到至少 400 mAh / 克。然後將電池置於充電與放電循環條件下，使用電流為 0.5 mA / 平方公分，及截止電壓為 5 mV 與 1.4 V。電池之比電容與庫倫效率，係示於圖 1 中。此等結果証實經濺射之錫 - 鉬薄膜顯示可逆電容大約 300 mAh / 克，在庫倫效率降落至低於 99.0% 前，歷經至少 50 次循環。

第二個薄膜試樣係在上述條件下循環，歷經 1、2、10 及 30 次循環。在各循環期間後，按上述移除電極薄膜試樣，並使其接受 TEM 分析。TEM 結果証實個別結晶性區域可在材料中，於 2、10 及 30 次循環後，使用暗場技術解析。此等試樣具有微晶大小低於 150 埃直徑，其中大部份微晶具有直徑在 100 埃以下。此外，經過 1、2 及 10 次循環之材料，沿著單一特定方向，具有特性波長 20 埃，在透射強度上顯示高頻空間變異。這暗示在化學組成上之高頻空間調變，其中結構之特徵為垂直於銅基材之單波向量。這與藉由具有約 20 埃週期之富含鉬與富含錫平板之交替層所組成之巨視結構一致。

## 五、發明說明 ( 21 )

循環後TEM結果亦証實晶體生長程序係被抑制，至少達到第30次循環。此外，已發現與在最初鉬 / 錫結構中之空間調變化學組成一致之影像，係達到第10次循環。

按上述建造完整電池，使用經濺射薄膜作為陽極，及含 $\text{LiCoO}_2$ 之組合物作為陰極。以陰極之 $\text{LiCoO}_2$ 部份之重量及整個錫-鉬陽極之重量為基準，計算而得之質量平衡，為3.3 : 1。然後，使此電池在恒定充電與放電電流為0.5 mA / 公分下，從2.2循環至4.2 V。在充電電流開始之前，使放電電流降至50微安培 / 平方公分。

電池之比電容與庫倫效率，係示於圖7中。在圖形中，第15次循環附近之傾斜，係表示電流改變，從0.25 mA / 平方公分至0.50 mA / 平方公分。第一次充電電容對 $\text{LiCoO}_2$ 為145 mAh / 克，而對陽極中之錫鉬材料為450 mAh / 克。在第一次循環中之不可逆電容為30%。錫-鉬之比電容係類似在上述使用鋰箔作為陽極之硬幣型電池中所獲得者。 $\text{LiCoO}_2$ 之比電容係保持在100 mAh / 克下，其係為此材料之合理電容。

此等結果証實錫-鉬組合物可用於電化學電池中作為陽極，且併用典型上使用於鋰-離子電池組中之陰極材料( $\text{LiCoO}_2$ )。電池之庫倫效率歷經至少70次循環，仍然高於99.0%。

其次，製備與上述薄膜相同之錫-鉬薄膜，惟其未含有錫後薄層。然後將此薄膜併入含有鋰箔陽極之硬幣型電池中，並按上述進行電化學循環。於0、1、4及10次完整循

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 22 )

環後，對此薄膜收集 x-射線繞射資料。其結果示於圖 8(a)-(d) 中。

圖 8(a) 顯示當薄膜被沈積時之 x-射線繞射圖樣。接近 31 度之吸收峰係得自錫之小晶粒，而接近 39 度之寬廣吸收峰係得自錫-鉬基質相。於 40.6 度處之垂直線，係標示純結晶鉬所預期之位置。

圖 8(b) 顯示在一次完整充電-放電循環完成後，呈充電狀態薄膜之 x-射線繞射圖樣。得自基質相之吸收峰，於位置與寬度上係類似未經循環之薄膜。平滑實線為對於 LiSn 所計算之圖樣，其係使用 Z. Naturforsch 28B, 第 246-248 頁 (1973) 中所揭示之晶體結構，及假設晶粒大小為 5 毫微米計算而得。

圖 8(c) 顯示在四次完整充電-放電循環完成後，呈充電狀態薄膜之 x-射線繞射圖樣。再一次發現錫與基質相之吸收峰，証實薄膜之微結構在循環期間係實質上保持著。

圖 8(d) 顯示在十次完整充電-放電循環完成後，呈充電狀態薄膜之 x-射線繞射圖樣。電極已開始自銅基材龜裂，此係由可歸因於鉬預薄層與銅基材(具有尾部在 50 度處之吸收峰)之 x-射線吸收峰証實。雖然如此，將此等結果與在圖 8(c) 中之資料比較，並注意兩圖之間強度尺度上之改變，可見及的是，錫吸收峰具有與四次循環後之薄膜實質上相同之強度與半寬度。對於可歸因於基質相之吸收峰，可述說相同情況，惟其結果由於可歸因於鉬預薄層之吸收峰存在而稍微被遮蔽。

### 實例 3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線



## 五、發明說明 ( 23 )

在表I中所示之條件下，藉濺射沈積製備含有54.5重量%錫與45.5重量%鉬之薄膜。錫係在110埃/分鐘之速率下濺射沈積，而鉬係在60埃/分鐘之速率下濺射沈積。此薄膜含有62.6體積%錫與37.4體積%鉬，以此等濺射速率為基準計算而得。薄膜厚度為4.1微米，且薄膜密度為大約9.2克/立方公分。此薄膜具有尺寸為約200埃厚之純鉬預薄層，及尺寸約500埃厚之純錫後薄層。

此薄膜在循環前之TEM分析，並未檢出任何結晶性區域之存在。電子繞射圖樣僅顯示寬廣擴散環。若有任何形式之結晶性存在，則在低於10埃之尺度下。此外，x-射線微分析顯示在1.6毫微米尺度(探測物尺寸)下，未度量出組成調變。在一次完整循環後，顯現出LiSn之結晶性區域。

按上述，使用硬幣型電池測試電極薄膜之循環行為，該電池之特徵為鋰箔陽極，及以濺射薄膜作為陰極。此薄膜之第一次放電或鋰化作用，係經由設定循環條件以使電流在5 mV下逐漸變小而加以控制，因此電池係被鋰化到至少400 mAh/克。然後將電池置於充電與放電循環條件下，使用電流為0.5 mA/平方公分，及截止電壓為5 mV與1.4 V。電池之比電容與庫倫效率，係示於圖2中。此等結果証實經濺射之錫-鉬薄膜顯示可逆電容大約300 mAh/克，歷經至少50次循環，且庫倫效率大約99.0%，與實例2比較，其係在較低錫與鉬之速率下濺射。

### 實例 4

在表I中所示之條件下，藉濺射沈積製備含有45重量%錫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 24 )

與 55 重量 % 鉬之薄膜。錫係於 555 埃 / 分鐘之速率下濺射沈積，而鉬係於 487 埃 / 分鐘之速率下濺射沈積。此薄膜含有 53.3 體積 % 錫與 46.7 體積 % 鉬，以此等濺射速率為基準計算而得。薄膜厚度為 5.6 微米，且薄膜密度為約 9.2 克 / 立方公分。此薄膜具有尺寸約 1000 埃厚之純鉬預薄層，及尺寸約 2500 埃厚之純錫後薄層。

按上述，使用硬幣型電池測試電極薄膜之循環行為，該電池之特徵為鋰箔陽極，及以濺射薄膜作為陰極。此薄膜之第一次放電或鋰化作用，係經由設定循環條件以使電流在 5 mV 下逐漸變小而加以控制，因此電池係被鋰化到至少 400 mAh / 克。然後將電池置於充電與放電循環條件下，使用電流為 0.5 mA / 平方公分，及截止電壓為 5 mV 與 1.4 V。電池之比電容與庫倫效率，係示於圖 3 中。此等結果証實經濺射之錫-鉬薄膜顯示可逆電容大約 200 mAh / 克，且庫倫效率大約 99.0%，歷經至少 400 次循環，其中鉬之重量 % 係大於實例 2 之薄膜。將此等結果與實例 2 之結果比較，証實當鉬之重量 % 增加時，比電容會降低，但循環壽命(定義為在 99.0% 庫倫效率下之循環次數)會增加。

### 實例 5

在表 I 中所示之條件下，藉濺射沈積製備含有 65.5 重量 % 錫與 34.5 重量 % 鉬之薄膜。錫係在 555 埃 / 分鐘之速率下濺射沈積，而鉬係在 250 埃 / 分鐘之速率下濺射沈積。此薄膜含有 69 體積 % 錫與 31 體積 % 鉬，以此等濺射速率為基準計算而得。薄膜厚度為 4.8 微米，且薄膜密度為約 8.6 克 /

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 25 )

立方公分。此薄膜具有尺寸約 500 埃厚之純鈮預薄層，及尺寸約 2500 埃厚之純錫後薄層。

此薄膜在循環前之 TEM 分析，顯現出此薄膜之微結構包含結晶性粒子(以深雪茄煙形區域，存在於 TEM 顯微照片中)在組成調變之基質相(以條紋區域存在於 TEM 顯微照片中)。x-射線微量分析証實結晶性粒子相對於整體組成係富含錫。散佈在條紋區域間之整體"白色"區域，藉由 x-射線微量分析，顯現出相對於整體組成係為富含鈮。

電子繞射圖樣亦顯示有兩相微結構存在：結晶性錫與基質相，此基質相之特徵在於寬廣擴散環圖樣，指出結晶性材料不存在。高解析電子顯微鏡術証實此基質相在 10 埃尺度下為非晶質。

徑向切割試樣之 TEM 分析，顯示經度量之平均結晶粒子大小為  $5 \pm 1.8$  毫微米  $\times 33 \pm 8.0$  毫微米。經度量之粒子大小範圍為  $3 \times 20$  毫微米(最小)至  $6 \times 42$  毫微米(最大)。結晶粒子具有縱橫比範圍為大約 3 : 1 至 10 : 1，其中長尺寸係平行於薄膜之平面。

垂直切割試樣之 TEM 分析，顯示經度量之平均結晶粒子大小為  $8 \pm 1.8$  毫微米  $\times 44 \pm 12.4$  毫微米。經度量之粒子大小範圍為  $6 \times 26$  毫微米(最小)至  $5 \times 80$  毫微米(最大)。錫粒子具有縱橫比範圍為大約 1.1 : 1 至 15 : 1。

基質相之 TEM 分析，顯現出此相係垂直於薄膜之平面，經組成調變，如由 TEM 影像中之遊走"條紋"所証實。基質相之 x-射線微分析，確認組成調變結構之存在。x-射線資

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明 ( 26 )

料係使用 1.6 毫微米之 TEM 探測物尺寸，在垂直於薄膜平面之方向上，沿著鄰近結晶粒子之階層移動而獲得。使用無標準定量分析例行作業測定組成結果，並示於表 IV 中。如表 IV 中所示，基質顯示組成調變。比較上而言，使用 100 毫微米探測物測得之平均整體組成，係為 58.9 重量 % 錫與 41.1 重量 % 鈮。

表 IV

| 試樣                | 重量 % Sn | 重量 % Nb |
|-------------------|---------|---------|
| 結晶粒子              | 73.73   | 26.27   |
| 結晶粒子              | 82.21   | 17.79   |
| 鄰近階層 x1           | 67.35   | 32.65   |
| 鄰近階層 x2           | 62.56   | 37.44   |
| 鄰近階層 x3           | 53.56   | 46.44   |
| 鄰近階層 x4           | 63.08   | 36.92   |
| 鄰近階層 x5           | 65.62   | 34.38   |
| 鄰近階層 x6<br>(白色區域) | 55.18   | 44.82   |
| 鄰近階層 x7<br>(白色區域) | 54.09   | 45.91   |

按上述，使用硬幣型電池測試電極薄膜之循環行為，該電池之特徵為鋰箔陽極，及以濺射薄膜作為陰極。此薄膜之第一次放電或鋰化作用，係經由設定循環條件以使電流在 5 mV 下逐漸變小而加以控制，因此電池係被鋰化到至少 400 mAh / 克。然後將電池置於充電與放電循環條件下，使用電流為 0.5 mA / 平方公分，及截止電壓為 5 mV 與 1.4 V。電池之比電容與庫倫效率，係示於圖 4 中。此等結果証實使用鈮作為非電化學活性金屬元素之薄膜，顯示可逆電容為 225 mAh / 克，及庫倫效率大於 99.0%，歷經至少 70 次循環。

## 五、發明說明 ( 27 )

### 實例 6

在表 I 中所示之條件下，藉濺射沈積製備含有 43.7 重量 % 錫與 56.3 重量 % 鎢之薄膜。錫係在 560 埃 / 分鐘之速率下濺射沈積，而鎢係在 275 埃 / 分鐘之速率下濺射沈積。此薄膜含有 67.3 體積 % 錫與 32.7 體積 % 鎢，以此等濺射速率為基準計算而得。薄膜厚度為 8.8 微米，且薄膜密度為約 6 克 / 立方公分。此薄膜具有尺寸約 680 埃厚之純鎢預薄層，及尺寸約 2800 埃厚之純錫後薄層。

按上述，使用硬幣型電池測試電極薄膜之循環行為，該電池之特徵為鋰箔陽極，及以濺射薄膜作為陰極。此薄膜之第一次放電或鋰化作用，係經由設定循環條件以使電流在 5 mV 下逐漸變小而加以控制，因此電池係被鋰化到至少 400 mAh / 克。然後將電池置於充電與放電循環條件下，使用電流為 0.25 mA / 平方公分，及截止電壓為 5 mV 與 1.4 V。電池之比電容與庫倫效率，係示於圖 6 中。此等結果証實其中非電化學活性金屬元素為鎢之經濺射薄膜，顯示可逆電容為約 200 mAh / 克，及庫倫效率約 99.0%，歷經至少 40 次循環。

### 實例 7

在表 I 中所示之條件下，藉濺射沈積製備含有 62 重量 % 錫與 38 重量 % 鉬之薄膜。錫係在 780 埃 / 分鐘之速率下濺射沈積，而鉬係在 340 埃 / 分鐘之速率下濺射沈積。此薄膜含有 69 體積 % 錫與 31 體積 % 鉬，以此等濺射速率為基準計算而得。薄膜厚度為 5.1 微米，且薄膜密度為約 9.9 克 / 立

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 28 )

方公分。此薄膜具有尺寸約700埃厚之純鉬預薄層。其未具有後薄層。

### B. 藉球磨製成之電極組合物

藉球磨製備電極組合物，並於一些情況中根據下述一般程序進行特徵鑒定。

#### 球磨程序

使用 Spex 8000 高耐衝擊混合磨機，以激烈地振動密封淬硬鋼瓶，歷經高達40小時期間。在氬充填之手套箱中，將所要量之元素粉末或金屬間化合物，伴隨著數個尺寸為12.7毫米直徑之淬硬鋼球，添加至淬硬鋼瓶中。然後將鋼瓶密封，並轉移至 Spex 8000 高耐衝擊混合磨機中，於其中將其激烈振動。研磨時間通常在約20小時之譜。

#### 循環行為

經由將粉末漿液塗覆至銅箔，然後蒸發載體溶劑，製備電極。詳言之，將約86重量%粉末(藉球磨製成)、8重量%超S碳黑(比利時MMM碳公司)及6重量%聚二氟亞乙烯(Atochem)，經由在密封瓶中攪拌，充分地與N-甲基四氫吡咯酮混合，以製造漿液；在添加粉末與碳黑之前，使聚二氟亞乙烯預先溶解於N-甲基四氫吡咯酮中。使用刮刀塗佈器，將漿液以薄層(約150微米厚)塗抹在銅箔上。然後，將試樣置於保持在105°C下之蒙煇爐烘箱中，以蒸發N-甲基四氫吡咯酮溶劑，歷經3小時期間。

從已乾燥之薄膜，使用電極衝模切割尺寸為1公分直徑之圓形電極。將電極稱重，然後扣除銅之重量，並計算電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 29 )

極之作用質量(意即，電極之總重量乘以製自活性電極粉末之電極分率)。

使用此等電極以製備測試用之硬幣型電池。具有厚度為125微米之鋰箔，係充作陽極與參比電極。電池之特徵為2325硬體，裝有分隔板(304不銹鋼)與圓盤彈簧(軟鋼)。圓盤彈簧係經選擇，因此當電池被捲曲密封時，將對各電池電極施加約15巴之壓力。分隔物為Celgard # 2502微孔性聚丙烯薄膜(Hoechst-Celanese)，其已經被已溶於碳酸乙烯酯與碳酸二乙酯之30：70體積混合物中之 $\text{LiPF}_6$ 之1M溶液(Mitsubishi 化學)潤濕。循環條件典型上係設定在恒定電流為37 mA / 克活性材料下。使用截止電壓為0.0 V與1.3 V。

### X-射線繞射

使用裝有銅標靶x-射線管與繞射光束單色器之Siemens D5000繞射計，收集粉末x-射線繞射圖樣。資料係於10度與80度間之散射角度下收集。

為檢視循環期間之電極材料，故進行原位x-射線繞射實驗。供原位x-射線繞射用之電池，係按上文在循環實驗情況中所述之方式裝配，但有下列差異。此硬幣型電池可具有尺寸為18毫米直徑之圓形孔洞。將一個21毫米直徑鉸窗(厚度=250微米)，使用壓感性黏著劑(Roscobond, 得自Rosco (Port Chester, NY))固定至孔洞之內側。在貼附至罐上之前，將電極材料直接塗覆至該窗。

將電池裝載於Siemens D5000繞射計中，並慢慢地放電與充電，同時連續採取x-射線繞射掃描。典型上，一次完全掃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明 ( 30 )

描係花費 2-5 小時，且放電與充電時間係花費 40-60 小時，獲得電極結晶構造之大約 10-30 幅 "快照"，作為其充電狀態之函數。電池之電壓係於循環期間連續監測。

製備特殊試樣，並按下述測試。

### 實例 8

製備金屬間化合物  $\text{Sn}_2\text{Fe}$ ，其方式是使化學計量比例之錫與鐵(以粉末形式得自 Aldrich 公司 (Milwaukee, WI) 在射頻感應爐中，於惰性氣體下溶解在一起。在獲得均勻熔融體後，將試樣移離爐子，轉移至管式爐，並於氬氣流動下，於 500 °C 下回火約 60 小時。然後以擊鎚使試樣破碎成碎塊，接著將 2 克試樣伴隨著兩個 12.7 毫米直徑淬硬鋼球置於淬硬鋼瓶中，並將鋼瓶密封。裝填與密封係在氬充填之手套箱中進行。然後按照上述一般程序，將試樣研磨 20 小時。此試樣含有 66.6 原子 % 錫與 33.3 原子 % 鐵。

在研磨之後，按上述建造電化學電池，並測試其循環行為。不可逆電容(以 mAh / 克表示，高達 1.3 V)、可逆電容 (mAh / 克) 及於 C/10 下在電容降至最初可逆電容之 50% 前之循環壽命，係報告於表 V 中。測試三種試樣。

### 實例 9

根據實例 8 之程序製備球磨粉末，惟在放置於鋼瓶中之前，使用研鉢與杵棒將試樣研磨，以形成 50 微米尺寸之粒子。在研磨之後，按上述建造電化學電池，並測試其循環行為。不可逆電容(以 mAh / 克表示，高達 1.3 V)與可逆電容 (mAh / 克) 係報告於表 V 中。循環壽命並未測試 ("NT")。



## 五、發明說明 ( 31 )

### 實例 10

根據實例 8 之程序，製備球磨粉末，惟此粉末係經由將 0.402 克鐵、1.715 克錫及 0.026 克石墨粉末(介碳微珠粒，得自 Osaka 氣體公司，其已被加熱至 2650°C)直接添加至研磨瓶中而製成。此試樣含有 60.6 原子 % 錫、30.3 原子 % 鐵及 9.1 原子 % 碳。x-射線繞射資料指出此試樣含有  $\text{Sn}_2\text{Fe}$  相與碳相之混合物。

在研磨之後，按上述建造電化學電池，並測試其循環行為。不可逆電容(以 mAh / 克表示，高達 1.3 V)、可逆電容(mAh / 克)及於 C/10 下在電容降至最初可逆電容之 50% 前之循環壽命，係報告於表 V 中。

為研究  $\text{Sn}_2\text{Fe}$  與鋰在循環期間之反應，故建造兩個原位 x-射線繞射電池。第一個具有製自錫金屬粉末之活性電極，而第二個具有製自上述電極粉末之活性電極。在電池已放電至零伏特歷經約 40 小時後，觀察兩電極之 x-射線繞射圖樣。其結果示於圖 9 中。接近 23E 之寬廣繞射峰及接近 38.5E 之較尖銳峰，係發生自己與鋰反應之活性電極。其他吸收峰可歸因於電池之鈹窗，及得自少量不活性電極材料。於圖樣間之類似性，指出 Li/Sn 與 Li/ $\text{Sn}_2\text{Fe}$  之放電產物係為類似的。這暗示存在一個結晶性 Li-Sn 合金相，其具有毫微米尺度微晶大小，及第二個富含鐵之結晶相，其中微晶之大小亦在毫微米尺度下。

### 實例 11

根據實例 8 之程序，製備球磨粉末，惟此粉末係經由將

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 32 )

0.404 克鐵、1.711 克錫及 0.066 克石墨粉末(介碳微珠粒，得自 Osaka 氣體公司，其已被加熱至 2650°C)直接添加至研磨瓶中而製成。此試樣含有 54.1 原子 % 錫、27.0 原子 % 鐵及 18.9 原子 % 碳。x-射線繞射資料指出此試樣含有  $\text{Sn}_2\text{Fe}$  相與碳相之混合物。

在研磨之後，按上述建造電化學電池，並測試其循環行為。不可逆電容(以 mAh / 克表示，高達 1.3 V)、可逆電容(mAh / 克)及於 C/10 下在電容降至最初可逆電容之 50% 前之循環壽命，係報告於表 V 中。未測試("NT")第二個試樣之循環壽命。

### 實例 12

根據實例 8 之程序，製備球磨粉末，惟此粉末係經由將 0.406 克鐵、1.725 克錫及 0.104 克石墨粉末(介碳微珠粒，得自 Osaka 氣體公司，其已被加熱至 2650°C)直接添加至研磨瓶中而製成。此試樣含有 47.6 原子 % 錫、23.8 原子 % 鐵及 28.6 原子 % 碳。x-射線繞射資料指出此試樣含有  $\text{Sn}_2\text{Fe}$  相與碳相之混合物。

在研磨之後，按上述建造電化學電池，並測試其循環行為。不可逆電容(以 mAh / 克表示，高達 1.3 V)、可逆電容(mAh / 克)及於 C/10 下在電容降至最初可逆電容之 50% 前之循環壽命，係報告於表 V 中。測試兩個試樣。未測試("NT")第二個試樣之循環壽命。

### 實例 13

根據實例 8 之程序，製備球磨粉末，惟鐵與錫之相對量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 33 )

係經選擇，以產生具有 50.0 原子 % 錫與 50.0 原子 % 鐵之試樣。此外，係將鐵與錫直接添加至研磨瓶中，而非溶解在一起。在研磨之後，按上述建造電化學電池，並測試其循環行為。不可逆電容 (以 mAh / 克表示，高達 1.3 V)、可逆電容 (mAh / 克) 及於 C/10 下在電容降至最初可逆電容之 50% 前之循環壽命，係報告於表 V 中。

### 實例 14

根據實例 8 之程序，製備球磨粉末，惟鐵與錫之相對量係經選擇，以產生具有 40.0 原子 % 錫與 60.0 原子 % 鐵之試樣。此外，將試樣研磨 38 小時。在研磨之後，按上述建造電化學電池，並測試其循環行為。不可逆電容 (以 mAh / 克表示，高達 1.3 V)、可逆電容 (mAh / 克) 及於 C/10 下在電容降至最初可逆電容之 50% 前之循環壽命，係報告於表 V 中。測試兩個試樣。

### 實例 15

根據實例 8 之程序，製備球磨粉末，惟鐵與錫之相對量係經選擇，以產生具有 37.5 原子 % 錫與 62.5 原子 % 鐵之試樣。此外，將試樣研磨 19 小時。在研磨之後，按上述建造電化學電池，並測試其循環行為。不可逆電容 (以 mAh / 克表示，高達 1.3 V)、可逆電容 (mAh / 克) 及於 C/10 下在電容降至最初可逆電容之 50% 前之循環壽命，係報告於表 V 中。測試兩個試樣。

### 實例 16

根據實例 8 之程序，製備球磨粉末，惟此粉末係經由將

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

## 五、發明說明 ( 34 )

0.866 克鐵、1.277 克錫及 0.049 克石墨粉末(介碳微珠粒，得自 Osaka 氣體公司，其已被加熱至 2650°C)直接添加至研磨瓶中而製成。此試樣含有 35.4 原子 % 錫、51.2 原子 % 鐵及 13.4 原子 % 碳。x-射線繞射顯示此試樣為  $\text{Sn}_2\text{Fe}$  與  $\text{SnFe}_3\text{C}$  相之混合物。

在研磨之後，按上述建造電化學電池，並測試其循環行為。不可逆電容(以 mAh / 克表示，高達 1.3 V)、可逆電容(mAh / 克)及於 C/10 下在電容降至最初可逆電容之 50% 前之循環壽命，係報告於表 V 中。測試兩個試樣。

### 實例 17

根據實例 8 之程序，製備球磨粉末，惟此粉末係經由將 0.866 克鐵、1.277 克錫及 0.136 克石墨粉末(介碳微珠粒，得自 Osaka 氣體公司，其已被加熱至 2650°C)直接添加至研磨瓶中而製成。此試樣含有 28.7 原子 % 錫、41.6 原子 % 鐵及 29.7 原子 % 碳。x-射線繞射顯示此試樣為  $\text{Sn}_2\text{Fe}$  與  $\text{SnFe}_3\text{C}$  相之混合物。

在研磨之後，按上述建造電化學電池，並測試其循環行為。不可逆電容(以 mAh / 克表示，高達 1.3 V)、可逆電容(mAh / 克)及於 C/10 下在電容降至最初可逆電容之 50% 前之循環壽命，係報告於表 V 中。測試兩個試樣。未測試("NT")第一個試樣之循環壽命。

### 實例 18

根據實例 8 之程序，製備球磨粉末，惟此粉末係經由將 1.017 克鐵、1.083 克錫及 0.066 克石墨粉末(介碳微珠粒，得

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 35 )

自 Osaka 氣體公司，其已被加熱至  $2650^{\circ}\text{C}$  ) 直接添加至研磨瓶中而製成。此試樣含有 27.8 原子 % 錫、55.6 原子 % 鐵及 16.7 原子 % 碳。x- 射線繞射顯示此試樣為  $\text{Sn}_2\text{Fe}$  與  $\text{SnFe}_3\text{C}$  相之混合物。

在研磨之後，按上述建造電化學電池，並測試其循環行為。不可逆電容 (以  $\text{mAh} / \text{克}$  表示，高達 1.3 V)、可逆電容 ( $\text{mAh} / \text{克}$ ) 及於  $\text{C}/10$  下在電容降至最初可逆電容之 50% 前之循環壽命，係報告於表 V 中。

### 實例 19

根據實例 8 之程序，製備球磨粉末，惟此粉末係經由將 1.044 克鐵、1.070 克錫及 0.164 克石墨粉末 (介碳微珠粒，得自 Osaka 氣體公司，其已被加熱至  $2650^{\circ}\text{C}$  ) 直接添加至研磨瓶中而製成。此試樣含有 22.1 原子 % 錫、44.2 原子 % 鐵及 33.6 原子 % 碳。x- 射線繞射顯示此試樣為  $\text{Sn}_2\text{Fe}$  與  $\text{SnFe}_3\text{C}$  相之混合物。

在研磨之後，按上述建造電化學電池，並測試其循環行為。不可逆電容 (以  $\text{mAh} / \text{克}$  表示，高達 1.3 V)、可逆電容 ( $\text{mAh} / \text{克}$ ) 及於  $\text{C}/10$  下在電容降至最初可逆電容之 50% 前之循環壽命，係報告於表 V 中。測試兩個試樣。

### 實例 20

根據實例 8 之程序，製備球磨粉末，惟此粉末係經由將 1.160 克鐵、1.823 克錫及 0.084 克石墨粉末 (介碳微珠粒，得自 Osaka 氣體公司，其已被加熱至  $2650^{\circ}\text{C}$  ) 直接添加至研磨瓶中而製成。此試樣含有 20.0 原子 % 錫、60.0 原子 % 鐵及 20.0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 36 )

原子 % 碳。x-射線繞射顯示此試樣為  $\text{Sn}_2\text{Fe}$  與  $\text{SnFe}_3\text{C}$  相之混合物。

在研磨之後，按上述建造電化學電池，並測試其循環行為。不可逆電容 (以  $\text{mAh} / \text{克}$  表示，高達  $1.3 \text{ V}$ )、可逆電容 ( $\text{mAh} / \text{克}$ ) 及於  $C/10$  下在電容降至最初可逆電容之  $50\%$  前之循環壽命，係報告於表 V 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

## 五、發明說明 ( 37 )

表 V

| 實例 | 不可逆電容 | 可逆電容        | 循環壽命 |
|----|-------|-------------|------|
| 8  | 164   | 607         | 12   |
|    | 173   | 619         | 10   |
|    | 177   | 618         | 10   |
| 9  | 96    | 548         | NT   |
| 10 | 120   | 635         | 13   |
| 11 | 100   | 635         | 10   |
|    | 108   | 657         | NT   |
| 12 | 89    | 646         | NT   |
|    | 90    | 646         | 11   |
| 13 | 66    | 328         | 33   |
| 14 | 83    | 193         | >50  |
|    | 83    | 195         | >50  |
| 15 | 64    | 156         | 65   |
|    | 60    | 143         | 65   |
| 16 | 61    | 340         | 37   |
|    | 56    | 343         | 33   |
| 17 | 63    | 358         | NT   |
|    | 59    | 356         | 43   |
| 18 | 59    | 226         | 80   |
| 19 | 66    | 193         | 130  |
|    | 60    | 216         | 130  |
| 20 | 50    | 62 (增至 100) | >200 |

其他具體實施例均在下述申請專利範圍內。

## 四、中文發明摘要(發明之名稱： 電極組合物)

一種電極組合物，其包含(a)電化學活性金屬元素，此金屬元素在循環之前係呈金屬間化合物或元素態金屬形式，與(b)非電化學活性金屬元素。此電極組合物具有高最初電容，即使在重複循環後，其係被保持著。此電極組合物亦顯示高庫倫效率。

## 英文發明摘要(發明之名稱： ELECTRODE COMPOSITIONS)

An electrode composition that includes (a) an electrochemically active metal element which, prior to cycling, is in the form of an intermetallic compound or an elemental metal and (b) a non-electrochemically active metal element. The electrode compositions have high initial capacities that are retained even after repeated cycling. The electrode compositions also exhibit high coulombic efficiencies.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線



## 六、申請專利範圍

1. 一種電極組合物，其包含(a)電化學活性金屬元素，其在循環之前係呈金屬間化合物或元素態金屬之形式，與(b)非電化學活性金屬元素，

其中該組合物，當被摻入鋰電池組中並循環經過一次完整充電-放電循環時，係包含具有至少一種尺寸之結晶性區域，此尺寸不大於約500埃，且在總共至少10次循環後，實質上不會增加。

2. 根據申請專利範圍第1項之電極組合物，其中該尺寸在總共至少100次循環後實質上不會增加。
3. 根據申請專利範圍第1項之電極組合物，其中該組合物係在循環之前包含該結晶性區域。
4. 根據申請專利範圍第1項之電極組合物，其中該電化學活性金屬元素為錫。
5. 根據申請專利範圍第1項之電極組合物，其中該非電化學活性金屬元素係選自包括鉬、鈮、鎢、鉭、鐵、銅及其組合。
6. 根據申請專利範圍第1項之電極組合物，其中該結晶性區域中至少一個包含該電化學活性金屬元素。
7. 根據申請專利範圍第1項之電極組合物，其中該結晶性區域中至少一個包含該非電化學活性金屬元素。
8. 根據申請專利範圍第1項之電極組合物，其中該結晶性區域中至少一個包含該電化學活性金屬元素，而該結晶性區域中至少另一個包含該非電化學活性金屬元素。
9. 根據申請專利範圍第1項之電極組合物，其中該結晶性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 六、申請專利範圍

區域係被包含該電化學活性金屬元素與該非電化學活性金屬元素之區域分隔，其中該電化學活性金屬元素與該非電化學活性金屬元素之相對比例，係在該組合物之整個厚度方向上改變。

10. 根據申請專利範圍第3項之電極組合物，其中在循環之前，該結晶性區域係被包含該電化學活性金屬元素與該非電化學活性金屬元素之區域分隔，其中該電化學活性金屬元素與該非電化學活性金屬元素之相對比例，係在該組合物之整個厚度方向上改變。
11. 根據申請專利範圍第1項之電極組合物，其中該組合物，當被摻入鋰電池組中並經循環而獲得約100 mAh/克該組合物時，在100次完整放電循環後，顯示庫倫效率為至少約99.0%。
12. 根據申請專利範圍第1項之電極組合物，其中該組合物，當被摻入鋰電池組中並經循環而獲得約100 mAh/克該組合物時，在100次完整放電循環後，顯示庫倫效率為至少約99.8%。
13. 根據申請專利範圍第1項之電極組合物，其中該組合物係呈薄膜形式。
14. 根據申請專利範圍第1項之電極組合物，其中該組合物係呈粉末形式。
15. 一種電極組合物，其包含(a)電化學活性金屬元素，其在循環之前係呈金屬間化合物或元素態金屬之形式，與(b)非電化學活性金屬元素，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

其中該組合物：

(a) 當被摻入鋰電池組中並循環經過一次完整充電-放電循環時，係包含結晶性區域，及

(b) 當被摻入鋰電池組中並經循環而獲得約 100 mAh / 克該組合物時，在 100 次完整放電循環後，顯示庫倫效率為至少約 99.0%。

16. 根據申請專利範圍第 15 項之電極組合物，其中該組合物係在循環之前包含該結晶性區域。
17. 根據申請專利範圍第 15 項之電極組合物，其中該電化學活性金屬元素為錫。
18. 根據申請專利範圍第 15 項之電極組合物，其中該非電化學活性金屬元素係選自包括鉬、鈮、鎢、鉭、鐵、銅及其組合。
19. 根據申請專利範圍第 15 項之電極組合物，其中該結晶性區域中至少一個包含該電化學活性金屬元素。
20. 根據申請專利範圍第 15 項之電極組合物，其中該結晶性區域中至少一個包含該非電化學活性金屬元素。
21. 根據申請專利範圍第 15 項之電極組合物，其中該結晶性區域中至少一個包含該電化學活性金屬元素，而該結晶性區域中至少另一個包含該非電化學活性金屬元素。
22. 根據申請專利範圍第 15 項之電極組合物，其中該結晶性區域係被包含該電化學活性金屬元素與該非電化學活性金屬元素之區域分隔，其中該電化學活性金屬元素與該非電化學活性元素之相對比例，係在該組合物之整個厚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

度方向上改變。

23. 根據申請專利範圍第15項之電極組合物，其中該組合物，當被摻入鋰電池組中並經循環而獲得約100 mAh/克該組合物時，在100次完整放電循環後，係顯示庫侖效率為至少約99.8%。
24. 根據申請專利範圍第15項之電極組合物，其中該組合物，當被摻入鋰電池組中並經循環而獲得約100 mAh/克該組合物時，在100次完整放電循環後，係顯示庫侖效率為至少約99.9%。
25. 根據申請專利範圍第15項之電極組合物，其中該組合物係呈薄膜形式。
26. 根據申請專利範圍第15項之電極組合物，其中該組合物係呈粉末形式。
27. 一種鋰電池組，其包含：
- (a) 第一個電極，其包含(i)電化學活性金屬元素，其在循環之前係呈金屬間化合物或元素態金屬之形式，與(ii)非電化學活性金屬元素，
- 其中該電極，在該電池組已被循環經過一次完整充電-放電循環後，係包含具有至少一種尺寸之結晶性區域，此尺寸不大於約500埃，且在總共至少10次循環後，實質上不會增加；
- (b) 逆電極；及
- (c) 分隔該電極與該逆電極之電解質。
28. 一種鋰電池組，其包含：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 六、申請專利範圍

(A) 第一個電極，其包含(i)電化學活性金屬元素，其在循環之前係呈金屬間化合物或元素態金屬之形式，與(ii)非電化學活性金屬元素，

其中該電極：

(a) 在該電池組已被循環經過一次完整充電-放電循環後，係包含結晶性區域，與

(b) 在該電池組已被循環而獲得約100 mAh / 克該組合物後，於100次完整放電循環後，顯示庫倫效率為至少約99.0%；

(B) 逆電極；及

(C) 分隔該電極與該逆電極之電解質。

29. 一種製備電極組合物之方法，其包括將(a)包含電化學活性金屬元素之來源，與(b)包含非電化學活性金屬元素之來源合併，以形成電極組合物，其特徵在於：

(i) 在循環之前，該電化學活性金屬元素係呈金屬間化合物或元素態金屬之形式；

(ii) 當被摻入鋰電池組中並循環經過一次完整充電-放電循環時，該電極組合物包含結晶性區域，及

(iii) 當被摻入鋰電池組中並經循環而獲得約100 mAh / 克該組合物時，該電極組合物在100次完整放電循環後，顯示庫倫效率為至少約99.0%。

30. 根據申請專利範圍第29項之方法，其包括將該電化學活性金屬元素之來源與該非電化學活性金屬元素之來源，相繼地濺射沈積在基材上以將該來源合併，以形成呈薄

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

膜形式之電極組合物。

31. 根據申請專利範圍第29項之方法，其包括藉球磨將該來源合併，以形成呈粉末形式之電極組合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

536847

88103431

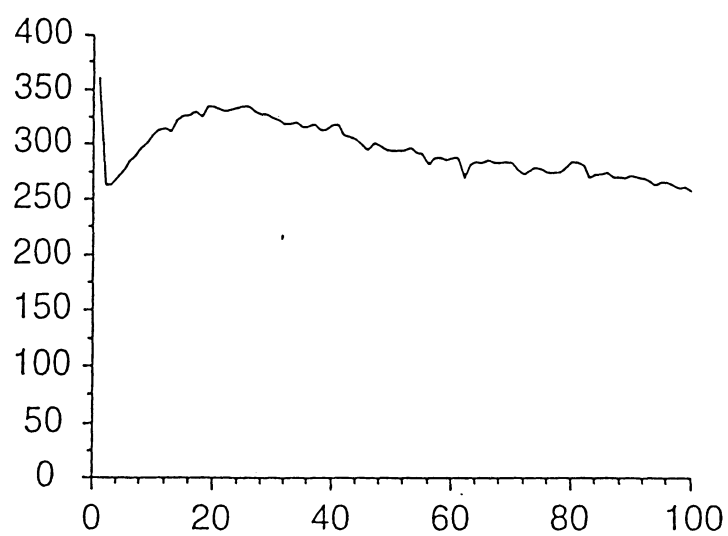


圖 1a

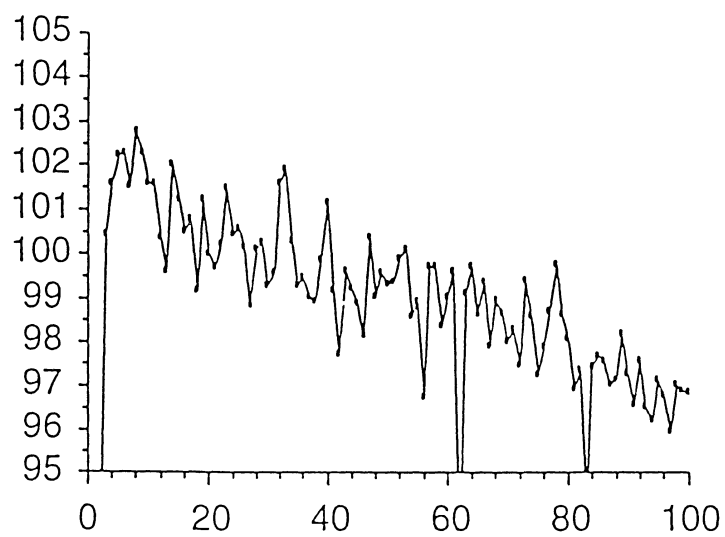


圖 1b

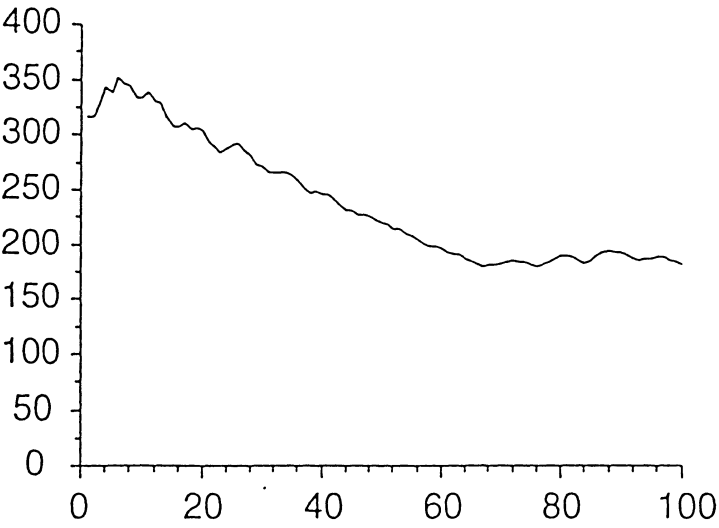


圖 2a

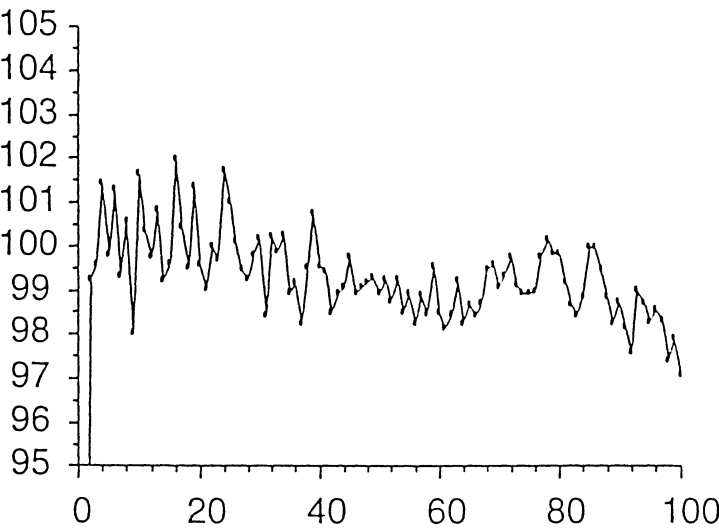


圖 2b



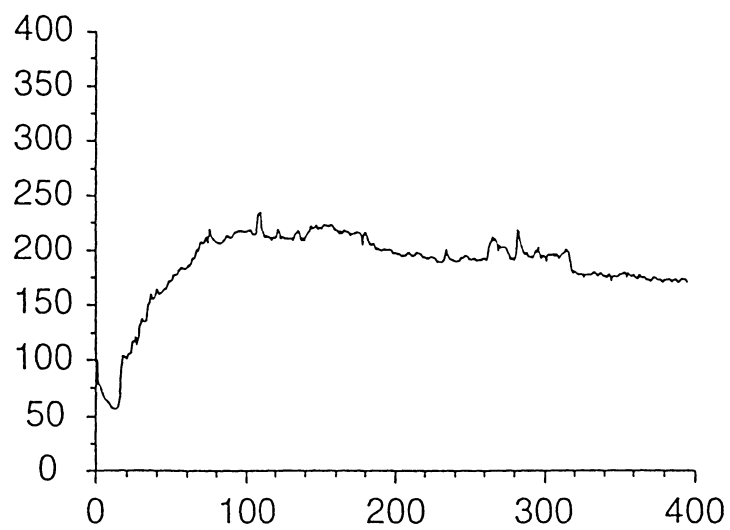


圖 3a

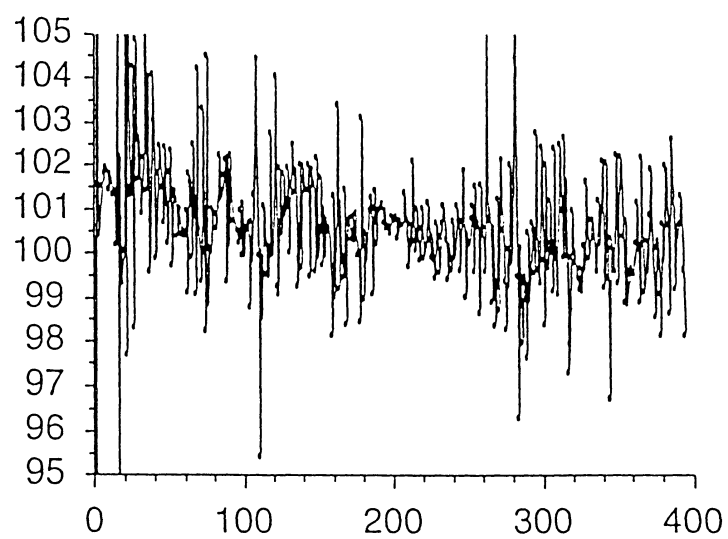


圖 3b

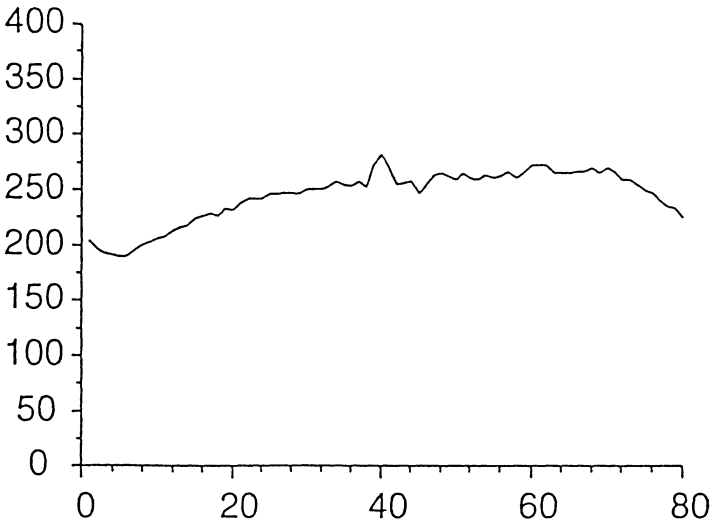


圖 4a

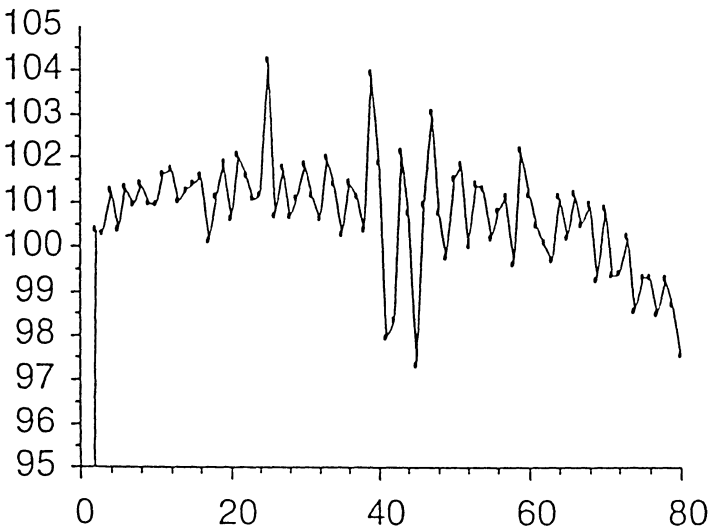


圖 4b

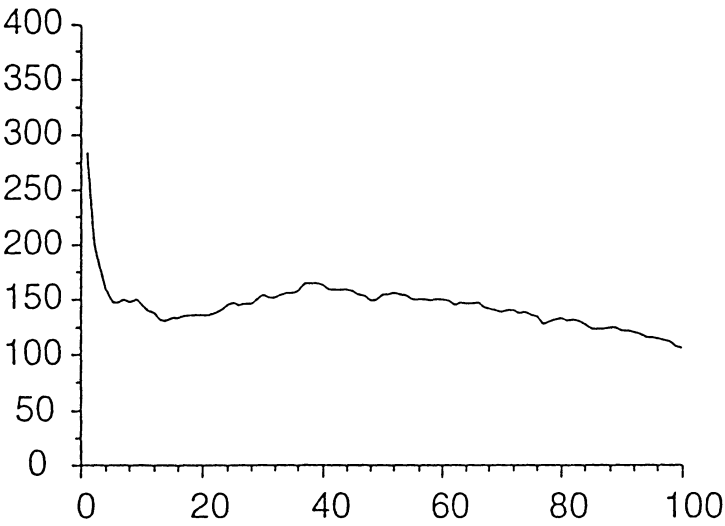


圖 5a

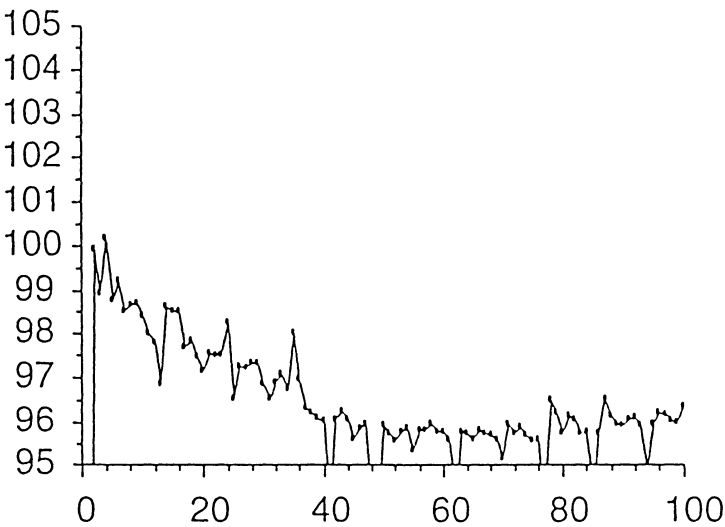


圖 5b



圖 6a

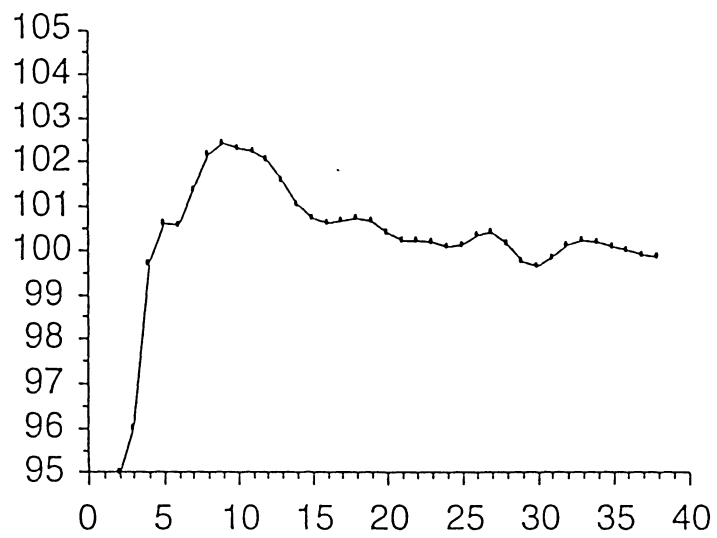


圖 6b

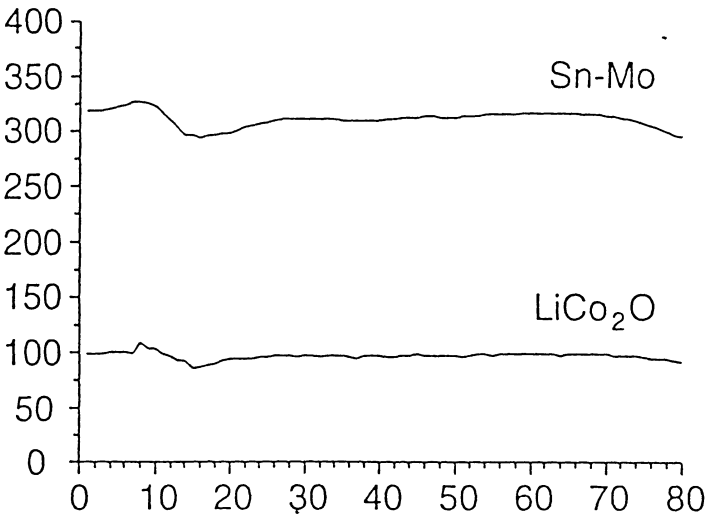


圖 7a

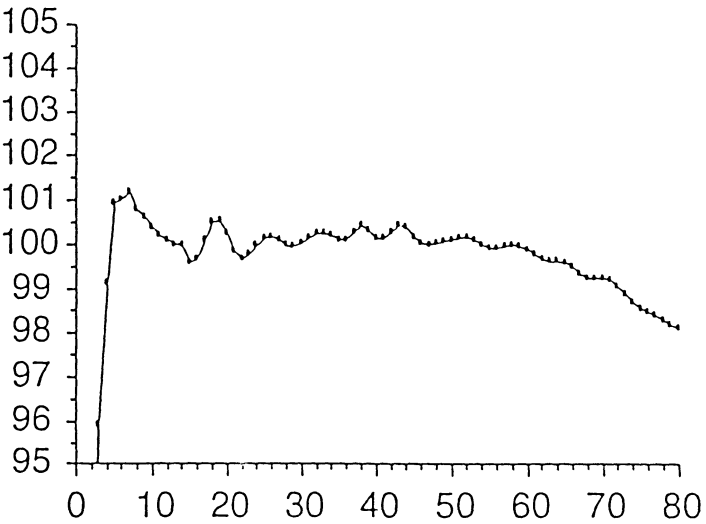


圖 7b

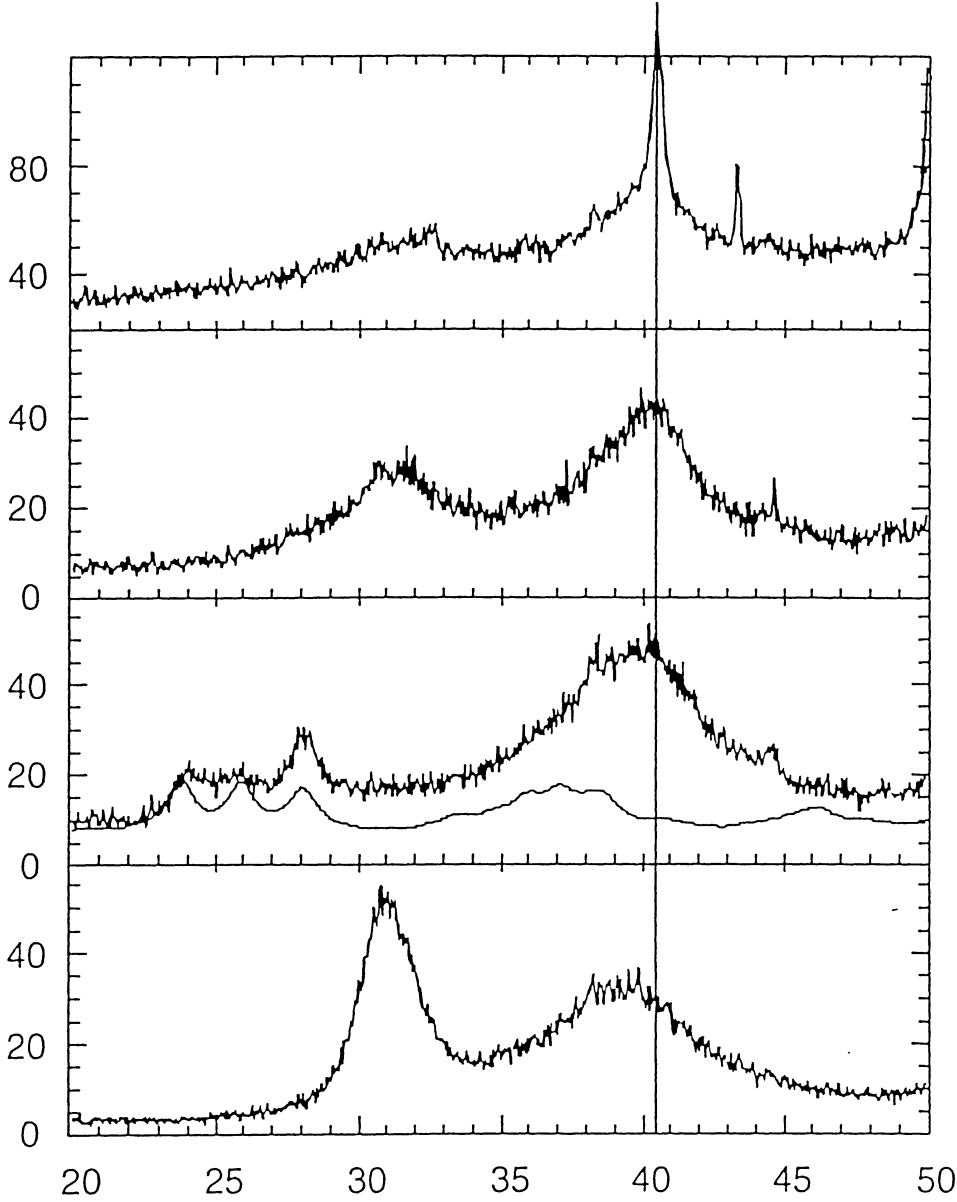


圖 8d

圖 8c

圖 8b

圖 8a

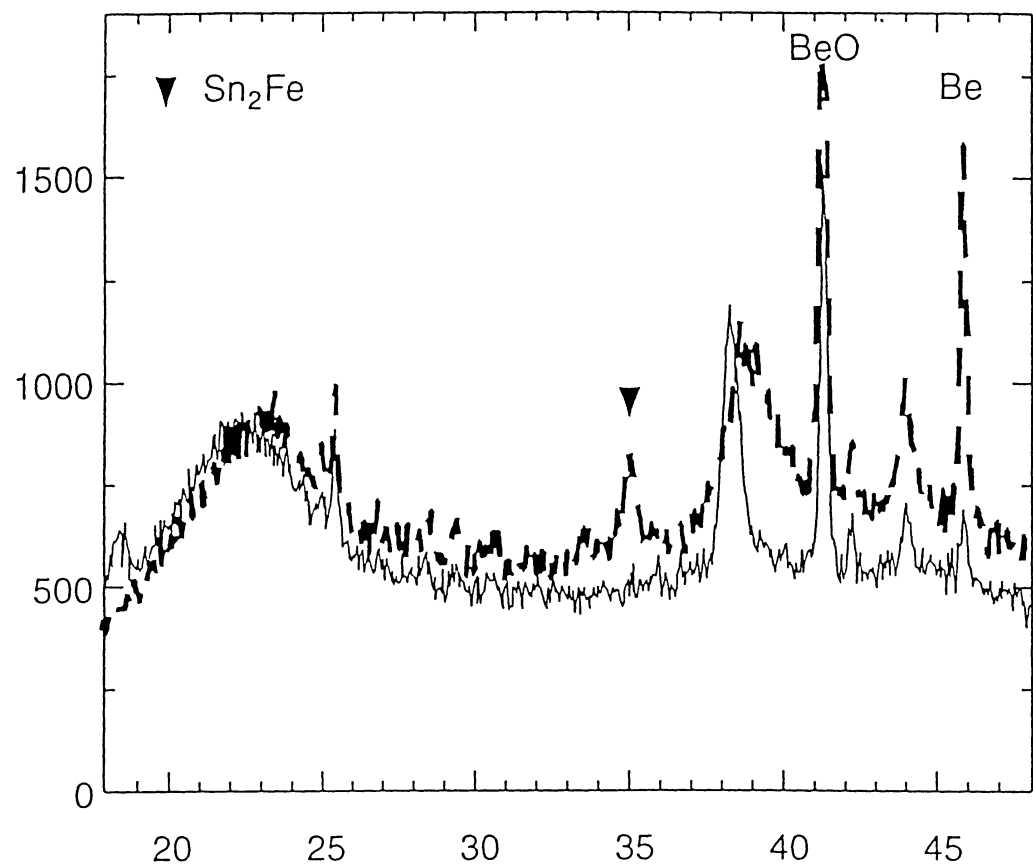


圖 9

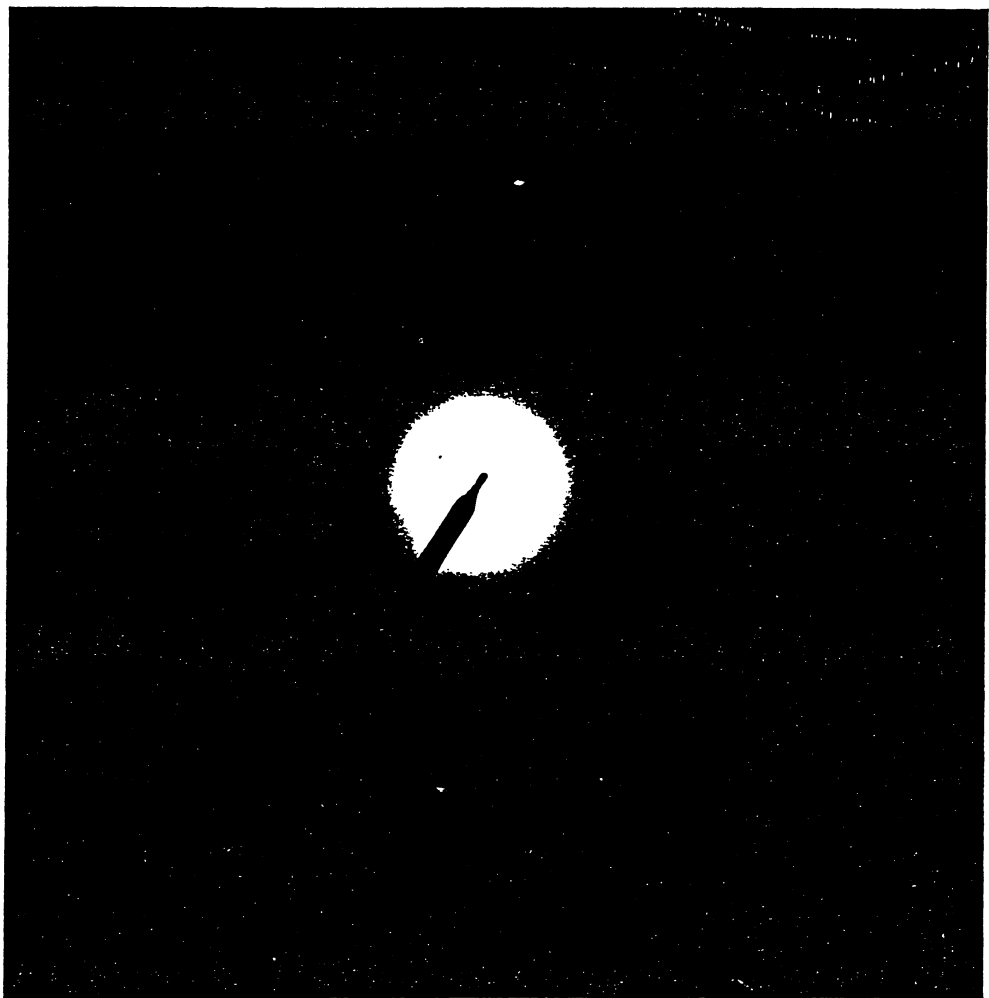


圖 10