



(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 201230464 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：100118656

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 27 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/131 (2010.01)

H01M4/136 (2010.01)

H01M4/505 (2010.01)

H01M4/525 (2010.01)

H01M4/58 (2010.01)

(30)優先權：2010/06/02 日本

2010-127236

2010/06/11 日本

2010-134107

(71)申請人：半導體能源研究所股份有限公司 (日本) SEMICONDUCTOR ENERGY
LABORATORY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：川上貴洋 KAWAKAMI, TAKAHIRO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：14 共 83 頁

(54)名稱

電力儲存裝置

POWER STORAGE DEVICE

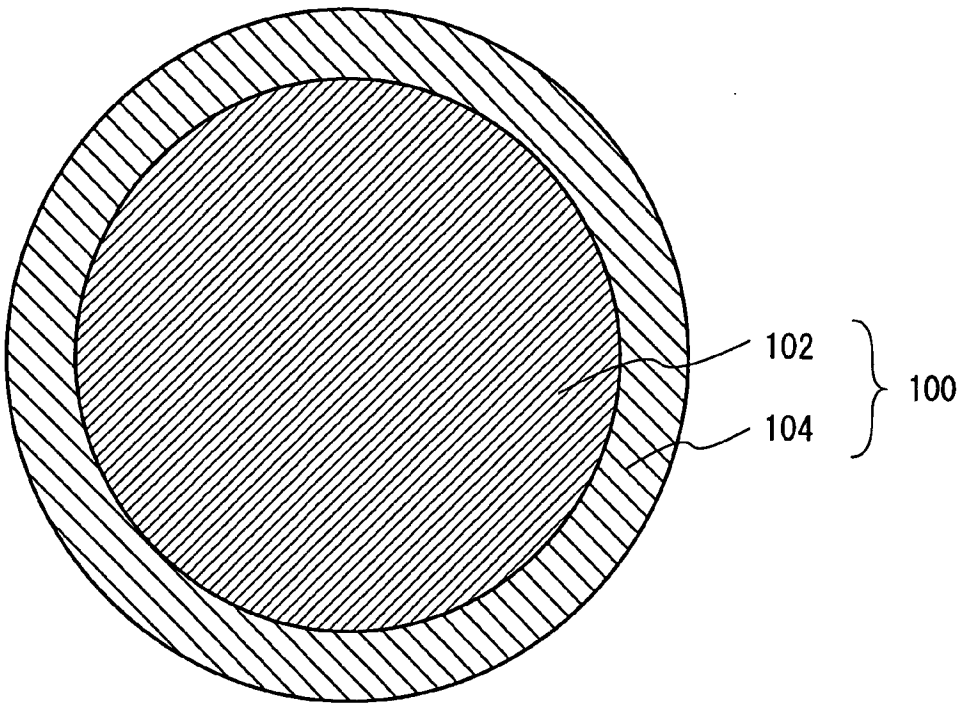
(57)摘要

提供一種電力儲存裝置，包括其中正電極主動材料係形成在正電極電流收集器上方之正電極，以及面對正電極且有電解質夾設在其間之負電極。正電極主動材料包括一包括含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之化合物的第一區域；以及覆蓋第一區域並包括含有鋰及鐵之化合物之第二區域。由於正電極主動材料之淺表部分包括含鐵之第二區域，可在當插入鋰至正電極主動材料之表面及從正電極主動材料之表面抽取鋰時減少能障。

100：正電極主動材料

102：第一區域

104：第二區域





(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 201230464 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：100118656

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 27 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/131 (2010.01)

H01M4/136 (2010.01)

H01M4/505 (2010.01)

H01M4/525 (2010.01)

H01M4/58 (2010.01)

(30)優先權：2010/06/02 日本

2010-127236

2010/06/11 日本

2010-134107

(71)申請人：半導體能源研究所股份有限公司 (日本) SEMICONDUCTOR ENERGY
LABORATORY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：川上貴洋 KAWAKAMI, TAKAHIRO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：14 共 83 頁

(54)名稱

電力儲存裝置

POWER STORAGE DEVICE

(57)摘要

提供一種電力儲存裝置，包括其中正電極主動材料係形成在正電極電流收集器上方之正電極，以及面對正電極且有電解質夾設在其間之負電極。正電極主動材料包括一包括含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之化合物的第一區域；以及覆蓋第一區域並包括含有鋰及鐵之化合物之第二區域。由於正電極主動材料之淺表部分包括含鐵之第二區域，可在當插入鋰至正電極主動材料之表面及從正電極主動材料之表面抽取鋰時減少能障。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

所揭露之本發明的一實施例有關於電力儲存裝置。

【先前技術】

諸如個人電腦及手機之可攜式電子裝置的領域已明顯地進步。可攜式電子裝置需要具有高能量密度的可充電電力儲存裝置，其小、輕、且可靠。作為這種電力儲存裝置，例如，已知有鋰離子蓄電池。另外，安裝有蓄電池之電推進車輛的發展也因對環境問題及能源問題之逐漸增長的意識而迅速進展。

在鋰離子蓄電池中，作為正電極主動材料，已知有具有橄欖石結構並含有鋰（Li）及鐵（Fe）、錳（Mn）、鈷（Co）、或鎳（Ni）之磷酸化合物，如磷酸鋰鐵（ LiFePO_4 ）、磷酸鋰錳（ LiMnPO_4 ）、磷酸鋰鈷（ LiCoPO_4 ）、或磷酸鋰鎳（ LiNiPO_4 ）（參見專利文獻1、非專利文獻1、及非專利文獻2）。

藉由組成公式， LiFePO_4 ，來表示磷酸鋰鐵，並且藉由從 LiFePO_4 完全抽取鋰而形成之 FePO_4 亦穩定；因此，可以磷酸鋰鐵安全地實現高容量。

〔引用〕

〔專利文獻〕

〔專利文獻1〕日本公開專利申請案號H11-25983

〔非專利文獻〕

[非專利文獻 1] Byoungwoo Kang, Gerbrand Ceder, “Nature”, (United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland) , 2009, March, Vol. 458, pp. 190-193

[非專利文獻 2] F. Zhou et al., “Electrochemistry Communications”, (Kingdom of the Netherlands) , 2004, November, Vol. 6, No. 11, pp. 1144-1148

【發明內容】

包括如上述般具有橄欖石結構並含有鋰及錳的磷酸化合物之正電極主動材料相較於包括具有橄欖石結構並含有鋰及鐵的磷酸化合物之正電極主動材料已經實現高放電電位。具有橄欖石結構並含有鋰及錳的磷酸化合物（如通式： LiMnPO_4 ）及具有橄欖石結構並含有鋰及鐵的磷酸化合物（如通式： LiFePO_4 ）之理論容量幾乎相同。據此，包括具有橄欖石結構並含有鋰及錳的磷酸化合物之正電極主動材料預期有高能量密度。

然而，即使當使用包括具有橄欖石結構並含有鋰及錳的磷酸化合物之正電極主動材料，仍無法獲得預期容量。認為這樣的原因之一為當插入鋰至主動材料的表面並從主動材料的表面抽取鋰時有能障的存在。

有鑑於上述問題，所揭露之本發明的一實施例之一目的在於提供具有大容量、高放電電壓、及高能量密度之電力儲存裝置。

本發明之一實施例為一種電力儲存裝置，包括其中正

電極主動材料係形成在正電極電流收集器上方的正電極；以及面對正電極且有電解質夾設在其間之負電極。正電極主動材料包括一包括含有鋰（Li）及錳（Mn）、鈷（Co）、及鎳（Ni）的一或更多之化合物的第一區域；以及覆蓋第一區域並包括含有鋰（Li）及鐵（Fe）之化合物的第二區域。

本發明之一實施例為電力儲存裝置的正電極主動材料，其包括一包括含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之化合物的第一區域；以及覆蓋第一區域並包括含有鋰及鐵之化合物的第二區域。

正電極主動材料具有粒子形式，且後述之正電極主動材料層可包括複數粒子。

第一區域及第二區域具有膜形式，且後述之正電極主動材料層可包括具有膜形式之正電極主動材料。

在具有粒子形式之正電極主動材料或具有膜形式的正電極主動材料中，第一區域可包括含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之磷酸化合物。此外，第二區域可包括含有鋰及鐵之磷酸化合物。作為磷酸化合物之一典型範例，提出具有橄欖石結構之磷酸化合物。含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之磷酸化合物，其形成第一區域，可包括具有橄欖石結構之區域。含有鋰及鐵之磷酸化合物，其形成第二區域，可包括具有橄欖石結構之區域。此外，在第一區域及第二區域兩者中皆可包括具有橄欖石結構之磷酸化合物。第一區域之結構可為單晶結構、多晶結構、微晶結構、

或非晶結構。第二區域之結構可為單晶結構、多晶結構、微晶結構、或非晶結構。

在具有粒子形式之正電極主動材料或具有膜形式的正電極主動材料中，第二區域具有膜形式，且第二區域應覆蓋第一區域的至少部分。較佳第二區域覆蓋第一區域的表面之30%或更高，更佳第一區域的表面之100%。

含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之磷酸化合物可包括由通式 $\text{Li}_{1-x_1}\text{Fe}_{y_1}\text{M}_{1-y_1}\text{PO}_4$ (x_1 大於或等於0並小於或等於1；M為Mn、Co、及Ni之一或更多；以及 y_1 大於或等於0並小於1)所表示之物質。含有鋰及鐵之磷酸化合物可包括由通式 $\text{Li}_{1-x_2}\text{Fe}_{y_2}\text{Me}_{1-y_2}\text{PO}_4$ (x_2 大於或等於0並小於或等於1；Me為Mn、Co、及Ni之一或更多；以及 y_2 大於0並小於或等於1)所表示之物質。M為Mn、Co、及Ni之一或更多元素且另外，Me為Mn、Co、及Ni之一或更多元素。在其中M及Me為Mn、Co、及Ni之兩或更多元素的情況中，對於組成元素之比例無特別限制。

於下敘述在由通式 $\text{Li}_{1-x_1}\text{Fe}_{y_1}\text{M}_{1-y_1}\text{PO}_4$ (x_1 大於或等於0並小於或等於1；M為Mn、Co、及Ni之一或更多；以及 y_1 大於或等於0並小於1)所表示之物質中M為一或更多元素的情況。

在其中M為Mn、Co、及Ni之一元素的情況中，由通式 $\text{Li}_{1-x_1}\text{Fe}_a(\text{M1})_b\text{PO}_4$ (x_1 大於或等於0並小於或等於1；M1為Mn、Co、及Ni之一；以及 $a+b=1$ ， a 大於或等於0並小於1，以及 b 大於或等於0並小於或等於1)表示包括在第一區

域中之物質。

在其中 M 爲 Mn、Co、及 Ni 之兩元素的情況中，由通式 $\text{Li}_{1-x_1}\text{Fe}_a(\text{M1})_b(\text{M2})_c\text{PO}_4$ (x_1 大於或等於 0 並小於或等於 1； $\text{M1} \neq \text{M2}$ ，M1 及 M2 各爲 Mn、Co、及 Ni 之一；以及 $a+b+c=1$ ，a 大於或等於 0 並小於 1，b 大於 0 並小於 1，以及 c 大於 0 並小於 1) 表示包括在第一區域中之物質。

在其中 M 爲 Mn、Co、及 Ni 之三元素的情況中，由通式 $\text{Li}_{1-x_1}\text{Fe}_a(\text{M1})_b(\text{M2})_c(\text{M3})_d\text{PO}_4$ (x_1 大於或等於 0 並小於或等於 1； $\text{M1} \neq \text{M2}$ ， $\text{M1} \neq \text{M3}$ ， $\text{M2} \neq \text{M3}$ ，且 M1、M2、及 M3 各爲 Mn、Co、及 Ni 之一；以及 $a+b+c+d=1$ ，a 大於或等於 0 並小於 1，b 大於 0 並小於 1，c 大於 0 並小於 1，以及 d 大於 0 並小於 1) 表示包括在第一區域中之物質。

於下敘述在由通式 $\text{Li}_{1-x_2}\text{Fe}_{y_2}\text{Me}_{1-y_2}\text{PO}_4$ (x_2 大於或等於 0 並小於或等於 1；Me 爲 Mn、Co、及 Ni 之一或更多；以及 y_2 大於 0 並小於或等於 1) 所表示之物質中 Me 爲一或更多元素的情況。

在其中 Me 爲 Mn、Co、及 Ni 之一元素的情況中，由通式 $\text{Li}_{1-x_2}\text{Fe}_a(\text{Me1})_b\text{PO}_4$ (x_2 大於或等於 0 並小於或等於 1；Me1 爲 Mn、Co、及 Ni 之一；以及 $a+b=1$ ，a 大於 0 並小於或等於 1，以及 b 大於或等於 0 並小於 1) 表示包括在第二區域中之物質。

在其中 Me 爲 Mn、Co、及 Ni 之兩元素的情況中，由通式 $\text{Li}_{1-x_2}\text{Fe}_a(\text{Me1})_b(\text{Me2})_c\text{PO}_4$ (x_2 大於或等於 0 並小於或等於 1； $\text{Me1} \neq \text{Me2}$ ，Me1 及 Me2 各爲 Mn、Co、及 Ni 之一；以

及 $a+b+c=1$ ， a 大於 0 並小於 1， b 大於 0 並小於 1，以及 c 大於 0 並小於 1）表示包括在第二區域中之物質。

在其中 Me 為 Mn 、 Co 、及 Ni 之三元素的情況中，由通式 $Li_{1-x_2}Fe_a(Me_1)_b(Me_2)_c(Me_3)_dPO_4$ （ x_2 大於或等於 0 並小於或等於 1； $Me_1 \neq Me_2$ ， $Me_1 \neq Me_3$ ， $Me_2 \neq Me_3$ ，且 Me_1 、 Me_2 、及 Me_3 各為 Mn 、 Co 、及 Ni 之一；以及 $a+b+c+d=1$ ， a 大於 0 並小於 1， b 大於 0 並小於 1， c 大於 0 並小於 1，以及 d 大於 0 並小於 1）表示包括在第二區域中之物質。

由通式 $Li_{1-x_1}Fe_{y_1}M_{1-y_1}PO_4$ （ x_1 大於或等於 0 並小於或等於 1； M 為 Mn 、 Co 、及 Ni 之一或更多；以及 y_1 大於或等於 0 並小於 1）所表示之物質可具有橄欖石結構。

由通式 $Li_{1-x_2}Fe_{y_2}Me_{1-y_2}PO_4$ （ x_2 大於或等於 0 並小於或等於 1； Me 為 Mn 、 Co 、及 Ni 之一或更多；以及 y_2 大於 0 並小於或等於 1）所表示之物質可具有橄欖石結構。

由於第一區域及第二區域之晶格的軸向相同，鋰之擴散路徑（通道）並未彎曲且鋰一維度地擴散；因此，輕易執行充電及放電。注意到在此說明書中，詞句「相同」亦用來意指其中第一區域及第二區域之晶格的軸向間的差在 10 度內且它們實質上相同的情況。

第一區域及第二區域較佳具有過渡金屬之濃度梯度，以連續改變第一區域及第二區域之晶格常數。當連續改變晶格常數時，減少應力及扭曲；因此輕易執行鋰之擴散。

在正電極主動材料具有粒子形式的情況中，粒子之粒度較佳大於或等於 10 nm 並小於或等於 200 nm，更佳大於

或等於 20 nm 並小於或等於 80 nm。當正電極主動材料的粒子之粒度在上述範圍內，正電極主動材料之粒子很小；因此，輕易插入並抽取鋰離子。因此，改善蓄電池之速率特性並且可在短時間中執行充電及放電。

此外，在其中具有粒子形式的正電極主動材料之第二區域具有膜形式之情況中，即使當正電極主動材料的粒子很小時仍可形成薄覆蓋膜。藉由使用薄覆蓋膜，可使第二區域的比例變小，所以可抑制能量密度的減少。

當在具有粒子形式之正電極主動材料或具有膜形式之正電極主動材料中的第二區域之厚度較佳為 1 nm 至 8 nm 時，正電極主動材料中之第二區域的比例很小且可抑制每單位重量之能量密度的減少。

本發明之一實施例為具有粒子形式之正電極主動材料，其包括含有鋰（Li）、鐵（Fe）、及錳（Mn）、鈷（Co）、及鎳（Ni）的一或更多之化合物，以及其中正電極主動材料之淺表部分比正電極主動材料之中央部具有更高的鐵濃度。

本發明之一實施例為具有粒子形式之正電極主動材料，其包括含有鋰、鐵、及錳、鈷、及鎳的一或更多之化合物，其中正電極主動材料之第二區域比正電極主動材料之第一區域具有更高的鐵濃度，且其中第一區域比第二區域更靠近中央。

正電極主動材料具有粒子形式；且後述之正電極主動材料層可包括複數粒子。

本發明之一實施例為一種電力儲存裝置，包括其中正電極主動材料係形成在正電極電流收集器上方的正電極；以及面對正電極且有電解質夾設在其間之負電極。正電極主動材料具有膜形式並包括含有鋰（Li）、鐵（Fe）、及錳（Mn）、鈷（Co）、及鎳（Ni）的一或更多之化合物。正電極主動材料之淺表部分比接近正電極主動材料之正電極電流收集器的部分具有更高的鐵濃度。

本發明之一實施例為一種電力儲存裝置，包括其中正電極主動材料係形成在正電極電流收集器上方的正電極；以及面對正電極且有電解質夾設在其間之負電極。正電極主動材料具有膜形式並包括含有鋰、鐵、及錳、鈷、及鎳的一或更多之化合物。正電極主動材料之第二部分比正電極主動材料之第一部分具有更高的鐵濃度，且其中第二部分比第一部分更靠近一表面。

後述之正電極主動材料層可包括具有膜形式之正電極主動材料。

在具有粒子形式之正電極主動材料或具有膜形式之正電極主動材料中，含有鋰、鐵、及錳、鈷、及鎳的一或更多之化合物可為磷酸化合物。作為磷酸化合物之一典型範例，可提出具有橄欖石結構之磷酸化合物。含有鋰、鐵及錳、鈷、及鎳的一或更多之磷酸化合物，可包括具有橄欖石結構之區域。含有鋰、鐵、及錳、鈷、及鎳的一或更多之磷酸化合物的結構可為單晶結構、多晶結構、微晶結構、或非晶結構。

含有鋰、鐵、及錳、鈷、及鎳的一或更多之磷酸化合物可包括由通式 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_y\text{M}_{1-y}\text{PO}_4$ (x 大於或等於 0 並小於或等於 1； M 為 Mn 、 Co 、及 Ni 之一或更多；以及 y 大於 0 並小於 1) 所表示之物質。 M 為 Mn 、 Co 、及 Ni 之一或更多元素。在其中 M 為 Mn 、 Co 、及 Ni 之兩或更多元素的情況中，對於組成元素之比例無特別限制。

於下敘述在由通式 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_y\text{M}_{1-y}\text{PO}_4$ (x 大於或等於 0 並小於或等於 1； M 為 Mn 、 Co 、及 Ni 之一或更多；以及 y 大於 0 並小於 1) 所表示之物質中 M 為一或更多元素的情況。

在其中 M 為 Mn 、 Co 、及 Ni 之一元素的情況中，由通式 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_a(\text{M1})_b\text{PO}_4$ (x 大於或等於 0 並小於或等於 1； M1 為 Mn 、 Co 、及 Ni 之一；以及 $a+b=1$ ， a 大於 0 並小於 1，以及 b 大於 0 並小於 1) 表示包括在正電極主動材料中之物質。

在其中 M 為 Mn 、 Co 、及 Ni 之兩元素的情況中，由通式 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_a(\text{M1})_b(\text{M2})_c\text{PO}_4$ (x 大於或等於 0 並小於或等於 1； $\text{M1} \neq \text{M2}$ ， M1 及 M2 各為 Mn 、 Co 、及 Ni 之一；以及 $a+b+c=1$ ， a 大於 0 並小於 1， b 大於 0 並小於 1，以及 c 大於 0 並小於 1) 表示包括在正電極主動材料中之物質。

在其中 M 為 Mn 、 Co 、及 Ni 之三元素的情況中，由通式 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_a(\text{M1})_b(\text{M2})_c(\text{M3})_d\text{PO}_4$ (x 大於或等於 0 並小於或等於 1； $\text{M1} \neq \text{M2}$ ， $\text{M1} \neq \text{M3}$ ， $\text{M2} \neq \text{M3}$ ，且 M1 、 M2 、及 M3 各為 Mn 、 Co 、及 Ni 之一；以及 $a+b+c+d=1$ ， a 大於 0 並小於 1， b 大於 0 並小於 1， c 大於 0 並小於 1，以及 d 大於 0 並小於 1) 表示包括在正電極主動材料中之物質。

由通式 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_y\text{M}_{1-y}\text{PO}_4$ (x 大於或等於 0 並小於或等於 1 ; M 爲 Mn 、 Co 、及 Ni 之一或更多 ; 以及 y 大於 0 並小於 1) 所表示之物質可具有橄欖石結構。

根據所揭露之發明的一實施例，可獲得具有大容量、高放電電壓、及高能量密度之電力儲存裝置。

【實施方式】

此後將參考附圖敘述本發明之實施例。注意到本發明不限於下列說明。可以各種不同方式實行本發明且熟悉此技藝人士輕易了解到可有各種改變及修改而不背離本發明之精神與範疇。因此，本發明不應詮釋成限於實施例之下列說明。注意到在不同圖中共同使用標示相同部分的參考符號。

注意到爲了簡單在某些情況中放大圖及之類中所示之各個結構的大小、層之厚度、及區域。因此，每一結構之尺度不限於圖中所示者。

注意到在此說明書中之諸如「第一」、「第二」、及「第三」的順序數用來識別構件，且這些術語不數值性限制構件。

(實施例 1)

在此實施例中，將參照第 1 圖敘述爲本發明之一實施例的具有粒子形式之正電極主動材料的結構。

第 1 圖爲具有粒子形式之正電極主動材料的示意剖面

圖，其為本發明之一實施例。

如第1圖中所示，在此實施例中，正電極主動材料100包括第一區域，其包括含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之化合物（此後，此區域稱為第一區域102）；以及第二區域，其覆蓋第一區域102並包括含有鋰及鐵之化合物（此後，此區域稱為第二區域104）。

正電極主動材料具有粒子形式，且可使用正電極主動材料的複數粒子來形成後述之正電極主動材料層。

亦即，使用包括位在中央側上並包括含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之化合物的第一區域102的正電極主動材料的粒子；以及覆蓋第一區域102的表面並包括含有鋰及鐵之化合物的第二區域104來形成正電極主動材料100。第二區域104具有膜的形式，且第二區域104應該覆蓋第一區域102之至少部分。較佳第二區域104覆蓋第一區域102的表面之30%或更高，更佳第一區域102的表面之100%。由於正電極主動材料之粒子的淺表部分包括具有膜形式之含有鐵的第二區域104，可減少當插入鋰至正電極主動材料的表面或從正電極主動材料的表面抽取鋰時之能障。結果，正電極主動材料100可將可用容量帶到接近理論容量並且利用錳、鈷、及鎳的一或更多者的高放電電位。

可使用含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之磷酸化合物來形成第一區域102。作為磷酸化合物之典型範例，可提出具有橄欖石結構的磷酸化合物。含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之磷酸化合物，其形成第一區域102，可包

括具有橄欖石結構的區域。

在其中使用包括具有橄欖石結構的區域之磷酸化合物來形成第一區域102的情況中，第一區域102包括鋰、過渡金屬、及磷酸（ PO_4 ）。作為第一區域102之過渡金屬，可提出含有鐵、錳、鈷、及鎳的一或更多及錳、鈷、及鎳的一或更多之者。當第一區域102含有具有高氧化-還原電位之錳、鈷、及鎳的一或更多者時，實現高放電電位。此外，錳、鈷、及鎳的一或更多在正電極主動材料中之比例越高，因錳、鈷、及鎳的一或更多的氧化-還原導致之放電容量的比例變得越高，所以可實現高能量密度。

含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之磷酸化合物，其形成第一區域102，可包括由通式 $\text{Li}_{1-x_1}\text{Fe}_{y_1}\text{M}_{1-y_1}\text{PO}_4$ （ x_1 大於或等於0並小於或等於1；M為Mn、Co、及Ni之一或更多；以及 y_1 大於或等於0並小於1）所表示之物質。由上述通式所表示的物質可具有橄欖石結構。當使 y_1 大於或等於0並小於1，較佳小於或等於0.1，更佳為0時，可實現高能量密度。

可使用含有鋰及鐵之磷酸化合物來形成第二區域104。作為磷酸化合物的典型範例，可提出具有橄欖石結構之磷酸化合物。含有鋰及鐵之磷酸化合物，其形成第二區域104，可包括具有橄欖石結構之區域。

在其中使用包括具有橄欖石結構的區域之磷酸來形成第二區域104的情況中，第二區域104包括鋰、過渡金屬、及磷酸（ PO_4 ）。作為第二區域104之過渡金屬，可提出含

有鐵及鐵、錳、鈷、及鎳的一或更多之者。

含有鋰及鐵之磷酸化合物，其形成第二區域104，可包括由通式 $\text{Li}_{1-x_2}\text{Fe}_{y_2}\text{Me}_{1-y_2}\text{PO}_4$ (x_2 大於或等於0並小於或等於1；Me為Mn、Co、及Ni之一或更多；以及 y_2 大於0並小於或等於1) 所表示之物質。由上述通式所表示的物質可具有橄欖石結構。

較佳使用作用為貢獻充電及放電的正電極主動材料之化合物形成第二區域104，以不導致容量之減少。在其中使用具有橄欖石結構之磷酸化合物作為第二區域104的情況中，在充電及放電中可實現高容量。

另一方面，第二區域104含有鐵；因此，減少放電電位並減少能量密度。因此，第二區域104之厚度 d 與正電極主動材料100之粒子的粒度 r 之比例 c ($c=d/r$) 越小越佳。比例 c 較佳大於或等於0.005並小於或等於0.25，更佳大於或等於0.01並小於或等於0.1。詳言之，第二區域之厚度較佳約為1 nm至8 nm。另外，當改變比例 c 時，可形成具有希望的能量密度之正電極主動材料。在通式 $\text{Li}_{1-x_2}\text{Fe}_{y_2}\text{Me}_{1-y_2}\text{PO}_4$ (x_2 大於或等於0並小於或等於1；以及Me為Mn、Co、及Ni之一或更多) 中，使 y_2 變成大於0並小於或等於1，較佳大於或等於0.15並小於或等於0.5，更佳大於或等於0.2並小於或等於0.3，藉此可實現較高的能量密度。

在充電及放電期間從第一區域102及第二區域104中的化合物抽取鋰並插入鋰至其中。因此，在通式 $\text{Li}_{1-x_1}\text{Fe}_{y_1}\text{M}_{1-y_1}\text{PO}_4$ (x_1 大於或等於0並小於或等於1；M為Mn、Co、及Ni之一

或更多；以及 y_1 大於或等於 0 並小於 1）以及通式 $\text{Li}_{1-x_2}\text{Fe}_{y_2}\text{Me}_{1-y_2}\text{PO}_4$ （ x_2 大於或等於 0 並小於或等於 1；Me 為 Mn、Co、及 Ni 之一或更多；以及 y_2 大於 0 並小於或等於 1）中， x_1 及 x_2 各為在 0 至 1 的範圍中之給定值。在某些情況中，第一區域 102 及第二區域 104 各具有鋰濃度梯度。

在第一區域 102 中，包含在化合物中之過渡金屬的濃度不一定為恆定。並且在第二區域 104 中，包含在化合物中之過渡金屬的濃度不一定為恆定。

針對第一區域 102 及第二區域 104 中的化合物，可使用鹼性金屬（如鈉（Na）或鉀（K））、鹼土金屬（如鈣（Ca）、銦（Sr）、或鋇（Ba））、鉍（Be）、或鎂（Mg）來取代鋰。替代地，針對第一區域 102 及第二區域 104 中的化合物，可使用含有鋰及鹼性金屬及鹼土金屬之一或更多的化合物。

在第二區域 104 具有膜形式的情況中，即使當正電極主動材料 100 的粒子很小仍可形成薄覆蓋膜。藉由使用薄覆蓋膜，可使第二區域 104 的比例變小，所以可抑制能量密度的減少。當第二區域 104 具有膜的形式時，與第一區域 102 的界面對第二區域 104 的體積之比例很高；因此，可改善以第二區域 104 的覆蓋而不增加第二區域 104 的體積。

使用包括位在中央側上並包括含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之化合物的第一區域 102 的正電極主動材料的粒子；以及覆蓋第一區域 102 的表面並包括含有鋰及鐵之化合物的第二區域 104 來形成在此實施例中所述的正電極

主動材料 100。第二區域 104 具有膜的形式，且第二區域 104 應該覆蓋第一區域 102 之至少部分。較佳第二區域 104 覆蓋第一區域 102 的表面之 30% 或更高，更佳第一區域 102 的表面之 100%。由於正電極主動材料之粒子的淺表部分包括具有膜形式之含有鐵的第二區域 104，可減少當插入鋰至正電極主動材料的表面或從正電極主動材料的表面抽取鋰時之能障。結果，正電極主動材料 100 可將可用容量帶到接近理論容量並且利用錳、鈷、及鎳的一或更多者的高放電電位。

(實施例 2)

在此實施例中，將敘述比實施例 1 中之正電極主動材料具有更高放電容量及更高能量密度的正電極主動材料。

在此實施例中，敘述其中第一區域 102 及第二區域 104 皆包括含有具有橄欖石結構之磷酸化合物的正電極主動材料之情況。

包括在第一區域 102 中之物質具有橄欖石結構，並且包括鋰、過渡金屬、及磷酸 (PO_4)。第一區域 102 之過渡金屬含有鐵、錳、鈷、及鎳的一或更多及錳、鈷、及鎳的一或更多。由通式 $\text{Li}_{1-x_1}\text{Fe}_{y_1}\text{M}_{1-y_1}\text{PO}_4$ (x_1 大於或等於 0 並小於或等於 1；M 為 Mn、Co、及 Ni 之一或更多；以及 y_1 大於或等於 0 並小於 1) 來表示包括在第一區域 102 中之物質。

包括在第二區域 104 中之物質具有橄欖石結構，並且

包括鋰、過渡金屬、及磷酸 (PO_4)。第二區域 104 之過渡金屬含有鐵及鐵、錳、鈷、及鎳的一或更多。由通式 $\text{Li}_{1-x_2}\text{Fe}_{y_2}\text{Me}_{1-y_2}\text{PO}_4$ (x_2 大於或等於 0 並小於或等於 1; Me 為 Mn、Co、及 Ni 之一或更多; 以及 y_2 大於 0 並小於或等於 1) 來表示包括在第二區域 104 中之物質。

在充電及放電期間從第一區域 102 及第二區域 104 中的化合物抽取鋰並插入鋰至其中。因此，在通式 $\text{Li}_{1-x_1}\text{Fe}_{y_1}\text{M}_{1-y_1}\text{PO}_4$ (x_1 大於或等於 0 並小於或等於 1; M 為 Mn、Co、及 Ni 之一或更多; 以及 y_1 大於或等於 0 並小於 1) 以及通式 $\text{Li}_{1-x_2}\text{Fe}_{y_2}\text{Me}_{1-y_2}\text{PO}_4$ (x_2 大於或等於 0 並小於或等於 1; Me 為 Mn、Co、及 Ni 之一或更多; 以及 y_2 大於 0 並小於或等於 1) 中, x_1 及 x_2 各為在 0 至 1 的範圍中之給定值。在某些情況中, 第一區域 102 及第二區域 104 各具有鋰濃度梯度。

在橄欖石結構中, 鋰之擴散路徑 (通道) 為在 $\langle 010 \rangle$ 方向中一維度地。在其中第一區域 102 及第二區域 104 的每一者包括具有橄欖石結構之磷酸化合物的情況中, 第一區域 102 及第二區域 104 的鋰之擴散路徑 (通道) 在當第一區域 102 及第二區域 104 之晶格的軸向相同時並未彎曲且互相對準; 因此, 輕易執行充電及放電。較佳第一區域 102 及第二區域 104 之晶格的軸向間的差在 10 度內且它們實質上相同。

由於第一區域 102 及第二區域 104 包括不同組成元件或具有不同比例的組成元件, 第一區域 102 中之晶體的晶格

常數與第二區域104中的互不相同。當具有不同晶格常數之區域互相接觸時，有可能在邊界產生應力、晶格扭曲、或晶格不匹配而禁止鋰之擴散。因此，第一區域102及第二區域104較佳具有過渡金屬之濃度梯度，以連續改變第一區域102及第二區域104之晶格常數。當連續改變晶格常數，減少應力及扭曲；因此，輕易執行鋰之擴散。

由於在此實施例中所述的正電極主動材料中，第一區域102及第二區域104兩者皆包括具有橄欖石結構之磷酸化合物，可減少當插入鋰至正電極主動材料之表面或從正電極主動材料之表面抽取鋰時之能障。結果，正電極主動材料100可將可用容量帶到接近理論容量並且利用錳、鈷、及鎳的一或更多者的高放電電位。

（實施例3）

在此實施例中，將參照第2圖敘述為本發明之一實施例的正電極主動材料之結構。

第2圖為具有粒子形式之正電極主動材料的示意剖面圖，其為本發明之一實施例。

如第2圖中所述，在此實施例中，具有粒子形式之正電極主動材料包括含有鋰（Li）、鐵（Fe）、及過渡金屬（錳（Mn）、鈷（Co）、及鎳（Ni）的一或更多）之化合物，且正電極主動材料之淺表部分具有比正電極主動材料之中央部分更高的鐵濃度（此後，此正電極主動材料稱為正電極主動材料106）。替代地，具有粒子形式之正電

極主動材料包括含有鋰、鐵、及過渡金屬（錳、鈷、及鎳的一或更多）之化合物，正電極主動材料之第二區域具有比正電極主動材料之第一區域更高的鐵濃度，且第一區域比第二區域更接近中央。由於正電極主動材料粒子之淺表部分包括含有鐵之化合物，可減少當插入鋰至正電極主動材料之表面或從正電極主動材料之表面抽取鋰時之能障。結果，正電極主動材料106可將可用容量帶到接近理論容量並且利用錳、鈷、及鎳的一或更多者的高放電電位。

正電極主動材料具有粒子形式，且後述之正電極主動材料層包括複數粒子。

可使用含有鋰、鐵、及錳、鈷、及鎳的一或更多之磷酸化合物來形成正電極主動材料106。作為磷酸化合物之典型範例，可提出具有橄欖石結構的磷酸化合物。含有鋰、鐵、及錳、鈷、及鎳的一或更多之磷酸化合物可包括具有橄欖石結構的區域。

在其中使用包括具有橄欖石結構的區域之磷酸化合物來形成正電極主動材料106的情況中，正電極主動材料106包括鋰、過渡金屬、及磷酸（ PO_4 ）。作為過渡金屬，可提出含有鐵及錳、鈷、及鎳的一或更多及含有鐵、錳、鈷、及鎳的一或更多之者。當正電極主動材料106含有具有高氧化-還原電位之錳、鈷、及鎳的一或更多者時，實現高放電電位。此外，錳、鈷、及鎳的一或更多在正電極主動材料中之比例越高，因錳、鈷、及鎳的一或更多的氧化-還原導致之放電容量的比例變得越高，所以可實現高

能量密度。

含有鋰、鐵、及錳、鈷、及鎳的一或更多之磷酸化合物，其形成正電極主動材料 106，可包括由通式 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_y\text{M}_{1-y}\text{PO}_4$ （ x 大於或等於 0 並小於或等於 1； M 為 Mn 、 Co 、及 Ni 之一或更多；以及 y 大於 0 並小於 1）所表示之物質。由上述通式所表示的物質可具有橄欖石結構。在表面上，使 y 變成大於 0 並小於 1，較佳大於或等於 0.15 並小於或等於 0.5，更佳大於或等於 0.2 並小於或等於 0.3，藉此可實現高能量密度。

在充電及放電期間從形成正電極主動材料 106 的化合物抽取鋰並插入鋰至其中。在通式 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_y\text{M}_{1-y}\text{PO}_4$ （ x 大於或等於 0 並小於或等於 1； M 為 Mn 、 Co 、及 Ni 之一或更多；以及 y 大於 0 並小於 1）中， x 為在 0 至 1 的範圍中之給定值。在某些情況中，正電極主動材料 106 具有鋰濃度梯度。

針對正電極主動材料 106 中的化合物，可使用鹼性金屬（如鈉（ Na ）或鉀（ K ））、鹼土金屬（如鈣（ Ca ）、鋇（ Sr ）、或鋇（ Ba ））、鈹（ Be ）、或鎂（ Mg ）來取代鋰。替代地，針對正電極主動材料 106 中的化合物，可使用含有鋰及鹼性金屬及鹼土金屬之一或更多的化合物。

由於正電極主動材料之粒子的淺表部分包括在此實施例中所述的正電極主動材料 106 中之含鐵的化合物，可減少當插入鋰至正電極主動材料之表面或從正電極主動材料之表面抽取鋰時之能障。結果，正電極主動材料 106 可將可用容量帶到接近理論容量並且利用錳、鈷、及鎳的一或

更多者的高放電電位。

(實施例4)

在此實施例中，將敘述為本發明之一實施例的形成正電極主動材料之方法。

首先，形成第一區域102。

根據在實施例1及2中所述之含有鋰及錳、鈷、及鎳之一或更多之化合物的通式之化學計算量比例來秤重可獲得所希望之莫耳比的材料量。例如，在上述具有橄欖石結構之磷酸化合物的情況中，參照實施例1及2中所述之通式。根據鋰：鐵：M：磷酸基=1:y1:(1-y1):1(注意到y1大於或等於0並小於1，較佳小於或等於0.1，更佳0)之莫耳比準確地秤重材料的重量。

作為含有鋰之材料，可提出碳酸鋰(LiCO_3)、氫氧化鋰(Li(OH))、水合氫氧化鋰($\text{Li(OH)} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、硝酸鋰(LiNO_3)、及之類。作為含有鐵之材料，可提出鐵(II)二水草酸($\text{Fe(COO)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氯化鐵(FeCl_2)、及之類。作為含有磷酸之材料，可提出磷酸氫二銨($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、磷酸二氫銨($(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)$)、五氧化二磷(P_2O_5)、及之類。

作為含有錳之材料，可提出碳酸錳(MnCO_3)、四氯化錳($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、及之類。作為含有鎳之材料，可提出氧化鎳(NiO)、氫氧化鎳(Ni(OH)_2)、及之類。作為含有鈷之材料，可提出碳酸鈷(CoCO_3)、氯

化鈷（ CoCl_2 ）及之類。

含有諸如鋰、鐵、錳、鎳、及鈷之金屬的任何者之材料不限於上述個別材料，並可使用另外的氧化物、碳酸鹽、草酸、氯化物、硫酸鹽、或之類。

含有磷酸之材料不限於上述材料，並可使用含有磷酸之另一材料。

將經過秤重的材料放入研磨機中並碾磨直到材料變成細粉末（第一碾磨步驟）。此時，較佳使用以防止其他金屬進入材料的物質（如瑪瑙）製成研磨機。當在此時添加小量的丙酮、乙醇、或之類時，材料輕易集結在一塊；因此，可防止材料如粉末般散開。

之後，使粉末受到施加第一壓力的步驟並因此模鑄成小丸狀態。將小丸放到烘烤爐中，並加熱。依照這種方式，執行第一烘烤步驟。在此步驟中實質上執行材料的各種除氣及熱分解。透過此步驟，形成含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之化合物。例如，形成具有橄欖石結構並含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之磷酸化合物。

之後，連同如丙酮之溶劑將小丸引進研磨機中，並再次加以碾磨（第二碾磨步驟）。透過上述步驟，形成第一區域 102。

接下來，形成具有膜的形式之第二區域 104。

根據在實施例 1 及 2 中所述之含有鋰及鐵之化合物的通式之化學計算量比例來秤重可獲得所希望之莫耳比的材料量。例如，在具有橄欖石結構之磷酸化合物的情況中，參

照上述之通式。根據鋰：鐵：Me：磷酸基 = $1:y_2:(1-y_2)$:1（注意到 y_2 大於 0 並小於或等於 1，較佳大於或等於 0.15 並小於或等於 0.5，更佳大於或等於 0.2 並小於或等於 0.3）之莫耳比準確地秤重材料的重量。

將經過秤重的材料放入研磨機中並碾磨直到材料變成細粉末（第三碾磨步驟）。此時，較佳使用以防止其他金屬進入材料的物質（如瑪瑙）製成研磨機。當在此時添加小量的丙酮、乙醇、或之類時，材料會輕易集結在一塊；因此，可防止材料如粉末般散開。

之後，將透過第二碾磨步驟所得之粉末（將成為第一區域 102 之部分）及透過第三碾磨步驟所得之粉末（用於形成第二區域 104 的材料）充分互相混合，經過施加第二壓力之步驟，並模製成小丸狀態。將小丸放到烘烤爐中，並加熱。依照這種方式，執行第二烘烤步驟。在此步驟中實質上執行含有鋰及鐵之化合物的材料之各種除氣及熱分解。透過此步驟，形成正電極主動材料 100，其包括包括含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之化合物的第一區域 102，以及覆蓋第一區域 102 之表面並包括含有鋰及鐵之化合物的第二區域 104。例如，形成正電極主動材料 100，其包括第一區域 102，其包括具有橄欖石結構並含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之磷酸化合物，以及第二區域 104，其覆蓋第一區域 102 之表面並包括具有橄欖石結構並含有鋰及鐵之磷酸化合物。

之後，連同如丙酮之溶劑將小丸引進研磨機中（第四

碾磨步驟)。接下來，將細粉末再次模製成小丸狀態，並在烘烤爐中執行第三烘烤步驟。透過第三烘烤步驟，可形成正電極主動材料100之複數粒子，其包括包括含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之化合物的第一區域102以及覆蓋第一區域102之表面並包括含有鋰及鐵之化合物的第二區域104。例如，可形成正電極主動材料100之複數粒子，其包括包括具有橄欖石結構並含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之高結晶度的磷酸化合物的第一區域102以及覆蓋第一區域102之表面並包括具有橄欖石結構並含有鋰及鐵之高結晶度的磷酸化合物的第二區域104。

藉由調整第三烘烤步驟的條件，包括在第一區域102中之元素及包括在第二區域104中之元素擴散到第一區域102及第二區域104中並且第一區域102及第二區域104之間的界線變得不清楚；所以可形成實施例3中所示之結構（正電極主動材料106）。

注意到在第三烘烤步驟中，可添加諸如葡萄糖之有機化合物。當在添加葡萄糖之後執行後續的步驟時，在正電極主動材料之表面上支援來自葡萄糖的碳。

注意到在此說明書中，其中以碳材料支援之正電極主動材料的表面之狀態亦意指鐵磷酸化合物為碳塗覆的。

支援碳（碳層）的厚度大於0 nm並小於或等於100 nm，較佳大於或等於2 nm並小於或等於10 nm。

藉由在正電極主動材料之表面上支援碳，可增加正電極主動材料之表面的傳導性。另外，當諸多正電極主動材

料透過在表面上支援之碳互相接觸時，正電極主動材料互相電連接；因此，可進一步增加所述之正電極主動材料的傳導性。

注意到雖在此實施例中使用葡萄糖作為碳供應來源，因為葡萄糖迅速與磷酸基反應，可使用與磷酸基良好反應之環型單醣、直鏈型單醣、或多醣來取代葡萄糖。

透過第三烘烤步驟獲得之正電極主動材料100的粒子之粒度大於或等於10 nm並小於或等於100 nm，較佳大於或等於20 nm並小於或等於60 nm。當正電極主動材料的粒子之粒度在上述範圍內時正電極主動材料之粒子很小；因此，可輕易插入並抽取鋰離子。因此，改善蓄電池之速率特性並且可在短時間內執行充電及放電。

作為第一區域之形成方法，可使用溶膠凝膠法、水熱法、共沉澱法、噴霧乾燥法、或之類來取代在此實施例中所述之方法。此外，作為第一區域之形成方法，可使用濺鍍法、CVD法、溶膠凝膠法、水熱法、共沉澱法、或之類來取代在此實施例中所述之方法。

根據此實施例，可減少當插入鋰到正電極主動材料之表面並從正電極主動材料之表面抽取鋰時的能障。結果，正電極主動材料100可將可用容量帶到接近理論容量並且利用錳、鈷、及鎳的一或更多者的高放電電位。

(實施例5)

作為包括透過上述步驟獲得之正電極主動材料的電力

儲存裝置的一範例，將於下敘述一種鋰離子蓄電池。在第3圖中繪示鋰離子蓄電池之示意結構。

在第3圖中繪示鋰離子蓄電池中，正電極202、負電極207、及分離件210係設置在殼體220中，其與外部隔離，且電解質溶液211填充於殼體220中。另外，分離件210設置在正電極202及負電極207之間。

形成與正電極電流收集器200接觸的正電極主動材料層201。正電極主動材料層201包括實施例1、2、及4中所述之正電極主動材料100。正電極主動材料100包括第一區域102，其包括含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之化合物，以及第二區域104，其覆蓋第一區域102並包括含有鋰及鐵之化合物。替代地，正電極主動材料層201包括在實施例3及4中所述之具有粒子形式的正電極主動材料106。正電極主動材料106包括含有鋰、鐵、及過渡金屬（錳、鈷、及鎳的一或更多）的化合物，且正電極主動材料之淺表部分比正電極主動材料之中央部分具有更高的鐵濃度。又替代地，正電極主動材料層201包括具有粒子形式的正電極主動材料106，其包括含有鋰、鐵、及過渡金屬（錳、鈷、及鎳的一或更多）的化合物，其中正電極主動材料之第二區域比正電極主動材料之第一區域具有更高的鐵濃度，且其中第一區域比第二區域更接近中央。在此說明書中，正電極主動材料層201及其上形成正電極主動材料層201的正電極電流收集器200統稱為正電極202。

另一方面，形成與負電極電流收集器205接觸的負電

極主動材料層206。在此說明書中，負電極主動材料層206及其上形成負電極主動材料層206的負電極電流收集器205統稱為負電極207。

第一電極221及第二電極222分別連接至正電極電流收集器200及負電極電流收集器205，且透過第一電極221及第二電極222執行充電及放電。

此外，在正電極主動材料層201與分離件210之間以及在負電極主動材料層206與分離件210之間有某些空隙。然而，結構不特別限於此；正電極主動材料層201可接觸分離件210，且負電極主動材料層206可接觸分離件210。此外，可將鋰離子蓄電池滾成圓柱形狀，具有分離件210設置在正電極202及負電極207之間。

注意到「主動材料」意指關於作用為載子之離子的插入及抽取且不包括包括葡萄糖之碳層的材料，或之類。當藉由稍後敘述之塗覆法形成正電極202時，包括碳層之主動材料與另一材料（如傳導輔助劑、黏結劑、或溶劑）混合並形成為在正電極電流收集器200上方之正電極主動材料層201。因此，區別主動材料及正電極主動材料層201。

作為正電極電流收集器200，可使用具有高傳導性之材料，如鋁或不鏽鋼。正電極電流收集器200可適當地具有箔形狀、板形狀、網形狀、形成在諸如玻璃基板的絕緣基板上方之薄膜形狀、或之類。

作為正電極主動材料，使用正電極主動材料100。正電極主動材料100包括第一區域102，其包括含有鋰及錳、

鈷、及鎳的一或更多之化合物，以及第二區域104，其覆蓋第一區域102並包括含有鋰及鐵之化合物。例如，使用正電極主動材料100，其包括第一區域102，包括具有橄欖石結構並由通式 $\text{Li}_{1-x_1}\text{Fe}_{y_1}\text{M}_{1-y_1}\text{PO}_4$ (x_1 大於或等於0並小於或等於1；M為Mn、Co、及Ni之一或更多；以及 y_1 大於或等於0並小於1)表示之物質；以及第二區域104，覆蓋第一區域102並包括具有橄欖石結構並由通式 $\text{Li}_{1-x_2}\text{Fe}_{y_2}\text{Me}_{1-y_2}\text{PO}_4$ (x_2 大於或等於0並小於或等於1；Me為Mn、Co、及Ni之一或更多；以及 y_2 大於0並小於或等於1)表示之物質。

替代地，作為正電極主動材料，可使用具有粒子形式的正電極主動材料106，其包括含有鋰、鐵、及過渡金屬（錳、鈷、及鎳的一或更多）的化合物，且其中正電極主動材料之淺表部分比正電極主動材料之中央部分具有更高的鐵濃度；或具有粒子形式的正電極主動材料106，其包括含有鋰、鐵、及過渡金屬（錳、鈷、及鎳的一或更多）的化合物，其中正電極主動材料之第二區域比正電極主動材料之第一區域具有更高的鐵濃度，且其中第一區域比第二區域更接近中央。例如，使用正電極主動材料106，其具有橄欖石結構並包括由通式 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_y\text{M}_{1-y}\text{PO}_4$ (x 大於或等於0並小於或等於1；M為Mn、Co、及Ni之一或更多；以及 y 大於0並小於1)表示之物質。

在實施例4中所述之第三烘烤步驟之後，再次以研磨機碾磨所得之正電極主動材料（第五碾磨步驟）；因此獲

得精細粒子。使用所得之精細粒子作為正電極主動材料，添加傳導輔助劑、黏結劑、或溶劑以獲得膏。

作為傳導輔助劑，可使用本身為電子導體且不導致與電池裝置中之其他材料的化學反應之材料。例如，可提出如石墨、碳纖、碳黑、乙炔黑、V GCF（註冊商標）之碳基材料；如銅、鎳、鋁、及銀之金屬材料、及混合物之粉末、纖維、及之類。傳導輔助劑為輔助主動材料間之傳導性的材料；其係密封於分開的主動材料間並在主動材料間進行傳導。

作為黏結劑，可提出如澱粉、聚乙烯醇、羧甲基纖維素、羥丙基纖維素、再生纖維素、或雙乙酰纖維素之多醣；如聚氯乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚四氟乙烯、聚氟乙烯、聚乙烯、或聚丙烯之熱塑樹脂；或如乙烯-丙烯-二烯單體（EPDM）、磺化EPDM、丁苯橡膠、丁腈橡膠、氟橡膠、或聚環氧乙烷之具有橡膠彈性的聚合物。

分別在80 wt%至96 wt%、2 wt%至10 wt%、及2 wt%至10 wt%混合主動材料、傳導輔助劑、及黏結劑，以成為總共100 wt%。此外，將有機溶劑，其之體積與主動材料、傳導輔助劑、及黏結劑的混合物的大約相同，混合於其中並處理成漿狀態。注意到藉由處理主動材料、傳導輔助劑、黏結劑、及有機溶劑之混合物成漿狀態所得之物體稱為漿。作為溶劑，可使用N -甲基-2-吡咯烷酮、乳酸酯、或之類。較佳以一種方式適當調整主動材料、傳導輔助劑、及黏結劑的比例，使得，例如，當在膜形成時主動材料及

傳導輔助劑具有低黏性時，增加黏結劑之量，以及當主動材料之電阻為高時，增加傳導輔助劑的量。

在此，使用鋁箔作為正電極電流收集器200，並且藉由鑄造方法把漿降落於其上並薄分散。接著，在藉由輥壓機進一步拉伸漿並使厚度均勻之後，藉由真空乾燥（在小於或等於10 Pa的壓力下）或熱乾燥（在150℃至280℃的溫度）在正電極電流收集器200上方形成正電極主動材料層201。作為正電極主動材料層201的厚度，選擇從20 μm 至100 μm 的範圍之希望厚度。較佳適當調整正電極主動材料層201之厚度，所以不會發生龜裂及分離。此外，較佳不僅在當正電極電流收集器為平坦時使龜裂及分離不會發生於正電極主動材料層201上，還在當將正電極電流收集器滾成圓柱形狀時也不會發生，雖其取決於鋰離子據電池之形式。

作為負電極電流收集器205，可使用具有高傳導性的材料，如銅、不鏽鋼、鐵、或鎳。

作為負電極主動材料層206，可使用鋰、鋁、石墨、矽、銻、或之類。可藉由塗覆法、濺鍍法、蒸發法、或之類來在負電極電流收集器205上方形成負電極主動材料層206。注意到可省略負電極電流收集器205並單獨使用這些材料之一作為負電極主動材料層206。理論鋰插入容量在各銻、矽、鋰、及鋁中比在石墨中更大。當插入容量為大時，即使在小面積中可充分執行充電及放電並獲得負電極之功能；因此，可實現蓄電池之成本減少及微型化。然而

，需要對付衰退之對策，因為會有下列問題：在矽或之類的情況中，體積會比在鋰插入前的體積增加約四倍大，所以材料本身變得很脆弱，並且因重複充電及放電導致之充電及放電容量中的減少（亦即循環衰退）變得很顯著。

電解質溶液含有鹼金屬離子或鹼土金屬離子，其為載子離子，且這些離子負責導電。作為鹼金屬離子之範例，例如，提出鋰離子、鈉離子、及鉀離子。作為鹼土金屬離子之範例，例如，提出鈹離子、鎂離子、鈣離子、鋇離子、及鋇離子。

電解質溶液 211 包括，例如，溶劑及溶解於溶劑中之鋰鹽類或鈉鹽類。鋰鹽類之範例包括氯化鋰（ LiCl ）、氟化鋰（ LiF ）、高氯酸鋰（ LiClO_4 ）、鋰四氟硼酸（ LiBF_4 ）、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、及之類。鈉鹽類之範例包括氯化鈉（ NaCl ）、氟化鈉（ NaF ）、高氯酸鈉（ NaClO_4 ）、鈉四氟硼酸（ NaBF_4 ）。

針對電解質溶液 211 之溶劑的範例包括環狀碳酸鹽（如碳酸仲乙酯（此後簡稱 EC）、丙烯碳酸鹽（PC）、丁烯碳酸鹽（BC）、碳酸亞乙烯酯（VC））；無環碳酸鹽（如碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二甲酯（DEC）、碳酸甲乙酯（EMC）、甲基丙基碳酸（MPC）、甲基異丁基碳酸（MIBC）、及碳酸二丙酯（DPC））；脂肪族羧酸酯（如甲酸甲酯、醋酸甲酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯）；無環醚（如 1,2-二甲氧基乙烷（DME）、1,2-二甲氧基（DEE）、甲氧基乙氧基乙烷（EME），及諸如 γ -丁內酯之 γ -內酯）

；環醚（如四氫呋喃和2-甲基四氫呋喃）；環砜（如環丁砜）；烷基磷酸酯（如二甲基亞砜和1,3-二惡烷，以及磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、及磷酸三辛）；及其之氟化物。可單獨或結合使用所有上述溶劑作為電解質溶液211。

作為分離件210，可使用紙、非織造布、玻璃纖維、合成纖維（諸如尼龍（聚酰胺）、維尼龍（又稱為維尼綸）（基於聚乙烯醇之纖維）、聚酯、丙烯酸、聚烯烴、或聚氨酯）、或之類。然而，應選擇不溶解於上述電解質溶液211中的材料。

針對分離件210之材料的更特定範例為高分子化合物，其基於基於氟之聚合物、諸如氧化聚乙烯及氧化聚丙烯之聚醚、諸如聚乙烯及聚丙烯之聚烯烴、聚丙烯腈、聚偏二氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚甲基丙烯腈、聚醋酸乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯、聚丁二烯、聚苯乙烯、聚異戊二烯、及聚氨酯，其之衍生物、纖維素、紙、及非織造布；可單獨或結合使用其之所有。

當執行上述鋰離子蓄電池之充電時，正電極端子連接至第一電極221且負電極端子連接至第二電極222。經由第一電極221從正電極202拿走一電子並經由第二電極222轉移至負電極207。另外，從正電極自正電極主動材料層201中之正電極主動材料洗脫出鋰離子，經由分離件210到達負電極207，並被負電極主動材料層206中之負電極主動材料納入。同時，在正電極主動材料層201中，從正電極主

動材料釋放出一電子到外部，並且發生包含在正電極主動材料中之過渡金屬（鐵、錳、鈷、及鎳的一或更多）的氧化反應。

在放電時，在負電極207中，負電極主動材料層206釋放鋰作為離子，並且電子被轉移至第二電極222。鋰離子通過分離件210，到達正電極主動材料層201，並被正電極主動材料層201中之正電極主動材料納入。此時，來自負電極207之電子亦抵達正電極202，並且發生包含在正電極主動材料之過渡金屬（鐵、錳、鈷、及鎳的一或更多）的還原反應。

第二區域104之厚度 d 與正電極主動材料100之粒子的粒度 r 之比例 c （ $c=d/r$ ）越小，在此實施例中獲得的能量密度變得越大。比例 c 較佳大於或等於0.005並小於或等於0.25，更佳大於或等於0.01並小於或等於0.1。詳言之，第二區域之厚度較佳約為1 nm至8 nm。另外，當改變比例 c 時，可形成具有希望的能量密度之正電極主動材料。

在上述方式中製造的鋰離子蓄電池包括含有錳、鈷、及鎳的一或更多的化合物作為正電極主動材料之第一區域102或作為正電極主動材料106。由於含有錳、鈷、及鎳的一或更多的化合物係包含在正電極主動材料中，實現高放電電位。例如，在具有橄欖石結構並含有不同過渡金屬之正電極主動材料之間有差異；然而，無論所含之過渡金屬的種類為何，主動材料之每單位重量的理論容量幾乎相同。因此，放電電位越高，越可能獲得高能量密度。

然而，即使當使用包括具有橄欖石結構並含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之磷酸化合物的正電極主動材料時，仍無法獲得預期容量。認為這樣的原因之一為當插入鋰至主動材料的表面並從主動材料的表面抽取鋰時有能障的存在。

另一方面，可藉由使用在此實施例中所的的下列材料之任何者來減少當插入鋰到正電極主動材料之表面並從正電極主動材料之表面抽取鋰時的能障：正電極主動材料100，其包括第一區域102，其包括含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之化合物，以及第二區域104，其覆蓋第一區域102並包括含有鋰及鐵之化合物；具有粒子形式之正電極主動材料106，其包括含有鋰、鐵、及過渡金屬（錳、鈷、及鎳的一或更多）的化合物，且其中正電極主動材料之淺表部分比正電極主動材料之中央部分f具有更高的鐵濃度；以及具有粒子形式的正電極主動材料106，其包括含有鋰、鐵、及過渡金屬（錳、鈷、及鎳的一或更多）的化合物，其中正電極主動材料之第二區域比正電極主動材料之第一區域具有更高的鐵濃度，且其中第一區域比第二區域更接近中央。結果，正電極主動材料100或正電極主動材料106可將可用容量帶到接近理論容量並且利用錳、鈷、及鎳的一或更多者的高放電電位。

（實施例6）

可使用具有膜形式的正電極主動材料來形成實施例5

中所述之正電極主動材料層 201。在此實施例中敘述使用具有膜形式之正電極主動材料來形成正電極主動材料層 201 的情況。

如第 4 圖中所示，在此實施例中，正電極主動材料層 201 包括具有膜形式之第一區域，其包括含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之化合物（此後，此區域稱為第一區域 112），以及具有膜形式之第二區域，其包括含有鋰及鐵之化合物（此後，此區域稱為第二區域 114）。以第二區域 114 覆蓋第一區域 112。

換言之，以包括含有鋰及鐵之化合物的具有膜形式之第二區域 114 覆蓋包括含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之化合物的具有膜形式之第一區域 112 的頂表面或頂表面及側表面。由於正電極主動材料層 201 的淺表部分包括含鐵的第二區域 114，可減少當插入鋰到正電極主動材料之表面並從正電極主動材料之表面抽取鋰時的能障。結果，正電極主動材料層 201 可將可用容量帶到接近理論容量並且利用錳、鈷、及鎳的一或更多者的高放電電位。

形成具有膜形式之正電極主動材料，所以可增加正電極主動材料層中之正電極主動材料的比例。由於僅使用具有膜形式之第一區域 112 及具有膜形式之第二區域 114 來形成正電極主動材料層 201，在正電極主動材料層 201 中之正電極主動材料的比例理論上可為 100%。因此，可增加每單位面積之能量密度。

可使用含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之磷酸化合

物來形成第一區域 112。作為磷酸化合物之典型範例，可提出具有橄欖石結構的磷酸化合物。含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之磷酸化合物，其形成第一區域 112，可包括具有橄欖石結構的區域。另外，第一區域 112 的結構可為單晶結構、多晶結構、微晶結構、或非晶結構。

在其中使用包括具有橄欖石結構的區域之磷酸化合物來形成第一區域 112 的情況中，第一區域 112 包括鋰、過渡金屬、及磷酸 (PO_4)。作為過渡金屬，可提出含有鐵、錳、鈷、及鎳的一或更多及含有錳、鈷、及鎳的一或更多之者。當第一區域 112 含有具有高氧化-還原電位之錳、鈷、及鎳的一或更多者時，實現高放電電位。此外，錳、鈷、及鎳的一或更多在正電極主動材料中之比例越高，因錳、鈷、及鎳的一或更多的氧化-還原導致之放電容量的比例變得越高，所以可實現高能量密度。

含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之磷酸化合物，其形成第一區域 112，可包括由通式 $\text{Li}_{1-x_1}\text{Fe}_{y_1}\text{M}_{1-y_1}\text{PO}_4$ (x_1 大於或等於 0 並小於或等於 1；M 為 Mn、Co、及 Ni 之一或更多；以及 y_1 大於或等於 0 並小於 1) 所表示之物質。由上述通式所表示的物質可具有橄欖石結構。當使 y_1 變成大於或等於 0 並小於 1，較佳小於或等於 0.1，更佳 0 時，可實現高能量密度。

可使用含有鋰及鐵之磷酸化合物來形成第二區域 114。作為磷酸化合物之典型範例，可提出具有橄欖石結構的磷酸化合物。含有鋰及鐵之磷酸化合物，其形成第二區域

114，可包括具有橄欖石結構的區域。另外，第二區域114的結構可為單晶結構、多晶結構、微晶結構、或非晶結構。

在其中使用包括具有橄欖石結構的區域之磷酸化合物來形成第二區域114的情況中，第二區域11包括鋰、過渡金屬、及磷酸（ PO_4 ）。作為過渡金屬，可提出含有鐵及鐵、錳、鈷、及鎳的一或更多之者。

含有鋰及鐵之磷酸化合物，其形成第二區域114，可包括由通式 $\text{Li}_{1-x_2}\text{Fe}_{y_2}\text{Me}_{1-y_2}\text{PO}_4$ （ x_2 大於或等於0並小於或等於1；Me為Mn、Co、及Ni之一或更多；以及 y_2 大於0並小於或等於1）所表示之物質。由上述通式所表示的物質可具有橄欖石結構。

較佳使用作用為貢獻充電及放電的正電極主動材料之化合物來形成第二區域114，以不導致容量之減少。在其中使用具有橄欖石結構之磷酸化合物作為第二區域114的情況中，可在充電及放電中實現高容量。

另一方面，第二區域114包括鐵；因此，減少放電電位並減少能量密度。因此，第二區域114之厚度 d_f 與正電極主動材料層201之厚度 r_f 之比例 c_f （ $c_f=d_f/r_f$ ）越小越佳。比例 c_f 較佳大於或等於0.005並小於或等於0.25，更佳大於或等於0.01並小於或等於0.1。詳言之，第二區域之厚度較佳約為1 nm至8 nm。另外，當改變比例 c_f 時，可形成具有希望的能量密度之正電極主動材料。在通式 $\text{Li}_{1-x_2}\text{Fe}_{y_2}\text{Me}_{1-y_2}\text{PO}_4$ （ x_2 大於或等於0並小於或等於1；以

及 Me 為 Mn、Co、及 Ni 之一或更多) 中，使 y_2 變成大於 0 並小於或等於 1，較佳大於或等於 0.15 並小於或等於 0.5，更佳大於或等於 0.2 並小於或等於 0.3，藉此可實現較高的能量密度。

在充電及放電期間從第一區域 112 及第二區域 114 中的化合物抽取鋰並插入鋰至其中。因此，在通式 $\text{Li}_{1-x_1}\text{Fe}_{y_1}\text{M}_{1-y_1}\text{PO}_4$ (x_1 大於或等於 0 並小於或等於 1；M 為 Mn、Co、及 Ni 之一或更多；以及 y_1 大於或等於 0 並小於 1) 中以及在通式 $\text{Li}_{1-x_2}\text{Fe}_{y_2}\text{Me}_{1-y_2}\text{PO}_4$ (x_2 大於或等於 0 並小於或等於 1；Me 為 Mn、Co、及 Ni 之一或更多；以及 y_2 大於 0 並小於或等於 1) 中， x_1 及 x_2 各為在 0 至 1 的範圍中之給定值。在某些情況中，第一區域 112 及第二區域 114 各具有鋰濃度梯度。

在第一區域 112 中，包含在化合物中之過渡金屬的濃度不一定為恆定。並且在第二區域 114 中，包含在化合物中之過渡金屬的濃度不一定為恆定。

針對第一區域 112 及第二區域 114 中的化合物，可使用鹼性金屬（如鈉 (Na) 或鉀 (K)）、鹼土金屬（如鈣 (Ca)、銦 (Sr)、或鋇 (Ba)、鉍 (Be)、或鎂 (Mg)）來取代鋰。替代地，針對第一區域 112 及第二區域 114 中的化合物，可使用含有鋰及鹼性金屬及鹼土金屬之一或更多的化合物。

在此實施例中所述的正電極主動材料層 201 中，以包括含有鋰及鐵之化合物的具有膜形式之第二區域 114 覆蓋

包括含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之化合物的具有膜形式之第一區域112的頂表面或頂表面及側表面。由於正電極主動材料層201的淺表部分包括含鐵的第二區域114，可減少當插入鋰到正電極主動材料之表面並從正電極主動材料之表面抽取鋰時的能障。結果，正電極主動材料層201可將可用容量帶到接近理論容量並且利用錳、鈷、及鎳的一或更多者的高放電電位。

(實施例7)

在此實施例中，將參照第5圖、第6圖、及第7圖敘述為本發明之一實施例的包括在電力儲存裝置中之正電極的結構之範例，其與第4圖中的不同。

第5圖、第6圖、及第7圖各為本發明之一實施例的包括在電力儲存裝置中之正電極的示意剖面圖。

如第5圖中所示，在此實施例中，正電極主動材料層201包括具有膜形式之第一區域112，其包括含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之化合物，以及具有膜形式之第二區域114，其包括含有鋰及鐵之化合物。以第二區域114覆蓋第一區域112。以第二區域114覆蓋第一區域112的頂表面或頂表面及側表面並且在第一區域112與正電極電流收集器200之間有第二區域114。

第6圖及第7圖各顯示其中設置複數第一區域112的情況，而第4圖及第5圖各顯示其中設置一第一區域112的情況。

其他結構與實施例6中的那些類似。

(實施例8)

在此實施例中，將參照第8圖敘述為本發明之一實施例的包括在電力儲存裝置中之正電極的結構。

第8圖為本發明之一實施例的包括在電力儲存裝置中之正電極的示意剖面圖。

如第8圖中所示，在此實施例中，正電極主動材料層包括含有鋰（Li）、鐵（Fe）、及過渡金屬（錳（Mn）、鈷（Co）、及鎳（Ni）的一或更多）的化合物且正電極主動材料之淺表部分比接近正電極主動材料之正電極電流收集器的一部分具有更高的鐵濃度（此後，此正電極主動材料層稱為正電極主動材料層203）。替代地，正電極主動材料層203包括含有鋰、鐵、及過渡金屬（錳、鈷、及鎳的一或更多）的化合物，正電極主動材料之第二部分比正電極主動材料之第一部分具有更高的鐵濃度，且第二部分比第一部分更接近表面。

由於正電極主動材料層203的淺表部分包括含有鐵之化合物，可減少當插入鋰到正電極主動材料之表面並從正電極主動材料之表面抽取鋰時的能障。結果，正電極主動材料層203可將可用容量帶到接近理論容量並且利用錳、鈷、及鎳的一或更多者的高放電電位。

形成具有膜形式之正電極主動材料，所以可增加正電極主動材料層中之正電極主動材料的比例。由於使用具有

膜形式之正電極主動材料來形成正電極主動材料層 203，在正電極主動材料層 203 中之正電極主動材料的比例理論上可為 100%。因此，可增加每單位面積之能量密度。

含有鋰、鐵、及錳、鈷、及鎳的一或更多的化合物可為磷酸化合物。作為磷酸化合物之典型範例，可提出具有橄欖石結構的磷酸化合物。含有鋰、鐵、及錳、鈷、及鎳的一或更多之化合物可包括具有橄欖石結構的區域。

在其中使用包括具有橄欖石結構的區域之磷酸化合物來形成正電極主動材料層 203 的情況中，正電極主動材料層 203 包括鋰、過渡金屬、及磷酸 (PO_4)。作為過渡金屬，可提出含有鐵、錳、鈷、及鎳的一或更多及含有錳、鈷、及鎳的一或更多之者。當正電極主動材料層 203 含有具有高氧化-還原電位之錳、鈷、及鎳的一或更多者時，實現高放電電位。此外，錳、鈷、及鎳的一或更多在正電極主動材料中之比例越高，因錳、鈷、及鎳的一或更多的氧化-還原導致之放電容量的比例變得越高，所以可實現高能量密度。

含有鋰、鐵、及錳、鈷、及鎳的一或更多之磷酸化合物，其形成正電極主動材料層 203，可含有由通式 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_y\text{M}_{1-y}\text{PO}_4$ (x 大於或等於 0 並小於或等於 1；以及 M 為 Mn 、 Co 、及 Ni 之一或更多) 所表示之物質。由上述通式所表示的物質可具有橄欖石結構。在表面上，使 y 變成大於 0 並小於 1，較佳大於或等於 0.15 並小於或等於 0.5，更佳大於或等於 0.2 並小於或等於 0.3，藉此可實現高能量密度。

。

在充電及放電期間從形成正電極主動材料層203的化合物抽取鋰並插入鋰至其中。在通式 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_y\text{M}_{1-y}\text{PO}_4$ （ x 大於或等於0並小於或等於1； M 為 Mn 、 Co 、及 Ni 之一或更多；以及 y 大於0並小於1）， x 為在0至1的範圍中之給定值。在某些情況中，正電極主動材料層203具有鋰濃度梯度。

針對正電極主動材料層203中的化合物，可使用鹼性金屬（如鈉（ Na ）或鉀（ K ））、鹼土金屬（如鈣（ Ca ）、銦（ Sr ）、或鋇（ Ba ））、鉍（ Be ）、或鎂（ Mg ）來取代鋰。替代地，針對正電極主動材料層203中的化合物，可使用含有鋰及鹼性金屬及鹼土金屬之一或更多的化合物。

由於正電極主動材料之淺表部分在此實施例中所述的正電極主動材料層203中包括含有鐵的化合物，可減少當插入鋰到正電極主動材料之表面並從正電極主動材料之表面抽取鋰時的能障。結果，正電極主動材料層203可將可用容量帶到接近理論容量並且利用錳、鈷、及鎳的一或更多者的高放電電位。

（實施例9）

在此實施例中，將敘述形成為本發明之一實施例的包括在電力儲存裝置中之正電極的方法。

首先，備置正電極電流收集器200（第9A圖）。

對於用爲正電極電流收集器200之材料無特別限制；然而，可使用具有高傳導性的材料，如鉑、鋁、銅、或鈦。在此實施例中，使用鈦。

接下來，在正電極電流收集器200上方形成包括含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之化合物的第一區域112（第9B圖）。

作爲形成包括含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之化合物的第一區域112之方法，可使用諸如PVC法（如濺鍍法）的乾程序、真空蒸發法、或CVD法（如電漿CVD法、熱CVD法、或LPCVD法）。藉由使用乾程序，形成包括含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之化合物的第一區域112，藉此可使包括含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之化合物的第一區域112變得均勻且薄。因此，可穩定正電極之充電及放電特性。

在此實施例中，藉由濺鍍法形成包括例如磷酸化合物的第一區域112。例如，藉由使用包括由通式 $\text{LiFe}_{y1}\text{M}_{1-y1}\text{PO}_4$ （M爲Mn、Co、及Ni之一或更多；以及 $y1$ 大於或等於0並小於1）所表示之物質的靶材，形成具有10 nm至3 μm 的厚度之磷酸化合物膜。

注意到可在形成第一區域112之後執行熱處理。例如，熱處理可結晶化第一區域112或可增加結晶度。

熱處理之溫度較佳設定在高於或等於450℃並低於或等於700℃。另外，執行熱處理大於或等於30分鐘並小於或等於40小時，較佳大於或等於2小時並小於或等於10小

時。此外，熱處理之周圍環境較佳為稀有氣體周圍環境、氮周圍環境、或之類。例如，可在氮周圍環境中於600℃執行熱處理4小時。

經由上述步驟，形成第一區域112。

接下來，在其上形成有第一區域112的正電極電流收集器200上方形成包括含有鋰及鐵之化合物的第二區域114（第9C圖）。

作為形成包括含有鋰及鐵之化合物的第二區域114之方法，可使用諸如PVC法（如濺鍍法）、真空蒸發法、或CVD法（如電漿CVD法、熱CVD法、或LPCVD法）的乾程序。藉由使用乾程序，形成包括含有鋰及鐵之化合物的第二區域114，藉此可使包括含有鋰及鐵之化合物的第二區域114變得均勻且薄。因此，可穩定正電極之充電及放電特性。

在此實施例中，藉由濺鍍法形成包括例如磷酸化合物的第二區域114。例如，藉由使用包括由通式 $\text{LiFe}_{y2}\text{Me}_{1-y2}\text{PO}_4$ （Me為Mn、Co、及Ni之一或更多；以及 $y2$ 大於0並小於或等於1）所表示之物質的靶材，形成具有1 nm至3 μm 的厚度之磷酸化合物膜。

較佳使用作用為貢獻充電及放電的正電極主動材料之化合物來形成第二區域114，以不導致容量之減少。在其中使用具有橄欖石結構之磷酸化合物作為第二區域114的情況中，可在充電及放電中實現高容量。

另一方面，第二區域114包括鐵；因此，減少放電電

位並減少能量密度。因此，第二區域114之厚度 d_f 與正電極主動材料層201之厚度 r_f 之比例 c_f （ $c_f=d_f/r_f$ ）越小越佳。比例 c_f 較佳大於或等於0.005並小於或等於0.25，更佳大於或等於0.01並小於或等於0.1。詳言之，第二區域之厚度較佳約為1 nm至8 nm。另外，當改變比例 c_f 時，可形成具有希望的能量密度之正電極主動材料。在通式 $\text{Li}_{1-x_2}\text{Fe}_{y_2}\text{Me}_{1-y_2}\text{PO}_4$ （ x_2 大於或等於0並小於或等於1；以及 Me 為 Mn 、 Co 、及 Ni 之一或更多）中，使 y_2 變成大於0並小於或等於1，較佳大於或等於0.15並小於或等於0.5，更佳大於或等於0.2並小於或等於0.3，藉此可實現較高的能量密度。

在此說明書中，第一區域112及第二區域114統稱為正電極主動材料層201。此外，正電極主動材料層201及其上方形成有正電極主動材料層201之正電極電流收集器200統稱為正電極202。

注意到可在形成第二區域114之後執行熱處理。例如，熱處理可結晶化包括第一區域112及第二區域114的正電極主動材料層201或可增加結晶度。

熱處理之溫度較佳設定在高於或等於450℃並低於或等於700℃。另外，執行熱處理大於或等於30分鐘並小於或等於40小時，較佳大於或等於2小時並小於或等於10小時。此外，熱處理之周圍環境較佳為稀有氣體周圍環境、氮周圍環境、或之類。例如，可在氮周圍環境中於600℃執行熱處理4小時。

藉由調整在形成第二區域114之後的熱處理條件，包括在第一區域112中之元素及包括在第二區域114中之元素擴散到第一區域112及第二區域114中並且第一區域102及第二區域104之間的界線變得不清楚；所以可形成實施例6中所示之結構（正電極主動材料層203）。

可使用碳或之類在正電極主動材料層201的表面上形成覆蓋膜。可使用諸如PVC法（如濺鍍法）、真空蒸發法、或CVD法（如電漿CVD法、熱CVD法、或LPCVD法）的乾程序。替代地，可使用諸如塗覆法的濕程序。可在形成覆蓋膜之後執行熱處理（未圖示）。

注意到「主動材料」意指關於作用為載子之離子的插入及抽取且不包括包括碳的覆蓋層之材料，或之類。

透過上述步驟，形成包括正電極主動材料層201之正電極202。

藉由此實施例，可減少當插入鋰到正電極主動材料之表面並從正電極主動材料之表面抽取鋰時的能障。結果，正電極202可將可用容量帶到接近理論容量並且利用錳、鈷、及鎳的一或更多者的高放電電位。

（實施例10）

在此實施例中，敘述實施例5中所述之電力儲存裝置的應用範例。

實施例5中所述之電力儲存裝置可用於電子裝置中，例如諸如數位相機或視頻相機的相機、數位像框、行動電

話（亦稱為蜂窩式無線電話或蜂窩式無線電話裝置）、可攜式遊戲機、可攜式資料終端機、或音頻再生裝置。此外，電力儲存裝置可用於電推進車輛，諸如電動車、混合式電動車、火車、維修車輛、推車、輪椅、或腳踏車。

第10A圖繪示行動電話之範例。在行動電話410中，顯示部412係併入殼體411中。殼體411設有操作按鈕413、操作按鈕417、外部連接埠414、揚聲器415、麥克風416、及之類。另外，電力儲存裝置418係配置在殼體411中，且可經由外部連接埠414充電電力儲存裝置418。實施例5中所述的電力儲存裝置可用為行動電話410中之電力儲存裝置418。

第10B圖繪示電子書終端機之範例。電子書終端機430包括兩殼體，第一殼體431及第二殼體433，其互相以鉸鍊432結合。可以鉸鍊432作軸打開及關閉第一及第二殼體431及433。第一顯示部435及第二顯示部437分別併入第一殼體431及第二殼體433中。另外，第二殼體433設有操作按鈕439、電源開關443、揚聲器441、及之類。另外，電力儲存裝置444係併入第二殼體433中，並且使用電源開關443充電電力儲存裝置444。實施例5中所述的電力儲存裝置可用為電子書終端機430之電力儲存裝置444。

第11圖為電輪椅501之透視圖。電輪椅501包括使用者可坐下的座椅503、設置在座椅503後方的靠背505、設置在座椅503前方及下方的踏板507、設置在座椅503左邊及右邊上的扶手509，及設置在靠背505上方及後方的把手

511。針對扶手 509之一設置用於控制座椅的操作之控制器 513。一對前輪 517係透過設置在座椅 503下方的框架 515設置在座椅 503前方及下方，且一對後輪 519係設置在座椅 503的後方及下方。後輪 519連接至具有馬達、煞車、齒輪、及之類的驅動部 521。包括電池、電力控制器、控制機構、及之類的控制部 523係設置在座椅 503下方。控制部 523連接至控制器 513及驅動部 521。以使用者對控制器 513之操作透過控制部 523驅動驅動部 521並且控制部 523控制電輪椅 501之往前移動、往後移動、回轉、及之類，以及速度的操作。

實施例 5中所述的電力儲存裝置可用為控制部 523的電池。可使用插件系統藉由電力供應外部充電控制部 523的電池。

第 12圖繪示電動車的範例。電動車 650備有電力儲存裝置 651。藉由控制電路 653控制電力儲存裝置 651之電力的輸出並且供應電力至驅動裝置 657。藉由電腦 655控制控制電路 653。

驅動裝置 657包括 DC馬達或 AC馬達，單獨或結合內燃引擎。依據輸入資料，如駕駛者之操作的資料（如加速、減速、或停止）或電動車 650之驅動期間（如升級或下級的資料或驅動輪上之負載的資料），電腦 655輸出控制信號至控制電路 653。控制電路 653根據電腦 655之控制信號調整從電力儲存裝置 651供應的電能以控制驅動裝置 657之輸出。在安裝 AC馬達的情況中，併入將直流電轉換成交流

電的反向器。

實施例5中所述的電力儲存裝置可用於電力儲存裝置651的電池中。可藉由插件系統從外部供電來執行電力儲存裝置651的充電。

注意到在其中電推進車輛為火車的情況中，可藉由來自架空電纜或導電軌的電力供應來充電火車。

此實施例可適當與任何的其他實施例結合。

（實施例11）

在此實施例中，將參照第13圖及第14圖中之區塊圖敘述其中根據本發明之一實施例的電力儲存裝置用於無線電力饋送系統（在此後稱為RF電力饋送系統）中之範例。在每一區塊圖中，獨立區塊顯示電力接收裝置及電力饋送裝置內的元件，其根據其之功能而加以分類。然而，實際上難以完全根據元件之功能分離它們；在某些情況中，一元件可涉及複數功能。

首先，參照第13圖敘述RF電力饋送系統。

電力接收裝置800為電子裝置或電推進車輛，由從電力饋送裝置900供應之電力所驅動，並可適當地應用至由電力驅動之另一裝置。電子裝置之典型範例包括諸如數位相機或視頻相機的相機、數位像框、行動電話（亦稱為蜂窩式無線電話或蜂窩式無線電話裝置）、可攜式遊戲機、可攜式資料終端機、音頻再生裝置、顯示裝置、電腦、及之類。電推進車輛之典型範例包括電動車、混合式電動車

、火車、維修車輛、推車、輪椅、及之類。另外，電力饋送裝置900具有供應電力至電力接收裝置800的功能。

在第13圖中，電力接收裝置800包括電力接收裝置部801及電力負載部810。電力接收裝置部801包括至少一電力接收裝置天線電路802、信號處理電路803、及電力儲存裝置804。電力饋送裝置900包括電力饋送裝置天線電路901及信號處理電路902。

電力接收裝置天線電路802具有接收由電力饋送裝置天線電路901傳送之信號或傳送信號至電力饋送裝置天線電路901的功能。信號處理電路803處理由電力接收裝置天線電路802接收到的信號並控制電力儲存裝置804的充電及從電力儲存裝置804至電力負載部810的電力供應。電力負載部810為一驅動部，其從電力儲存裝置804接收電力並驅動電力接收裝置800。電力負載部810的典型範例包括馬達、驅動電路、及之類。另一電路負載部可適當用為電力負載部810。電力饋送裝置天線電路901具有傳送信號至電力接收裝置天線電路802或從電力接收裝置天線電路802接收信號的功能。信號處理電路902控制電力饋送裝置天線電路901的操作。亦即，信號處理電路902可控制由電力饋送裝置天線電路901所傳送之信號的強度、頻率、或之類。

根據本發明之一實施例的電力儲存裝置用為包括在RF電力饋送系統中之電力接收裝置800中之電力儲存裝置804。

藉由在RF電力饋送系統中使用根據本發明之一實施例

的電力儲存裝置，電力儲存量可比在傳統的電力儲存裝置中的更大。因此，無線電力饋送之時間間隔可更大（可省略頻繁的電力饋送）。

另外，藉由在RF電力饋送系統中使用根據本發明之一實施例的電力儲存裝置，若電力負載部810可驅動之電力儲存量與傳統電力儲存裝置中的相同，則可形成輕巧的電力接收裝置800。因此，可減少總成本。

接下來，參照第14圖敘述RF電力饋送系統之另一範例。

在第14圖中，電力接收裝置800包括電力接收裝置部801及電力負載部810。電力接收裝置部801包括至少電力接收裝置天線電路802、信號處理電路803、電力儲存裝置804、整流器電路805、調變電路806、及電力供應電路807。另外，電力饋送裝置900包括電力饋送裝置天線電路901、信號處理電路902、整流器電路903、調變電路904、解調變電路905、及振盪器電路906。

電力接收裝置天線電路802具有接收由電力饋送裝置天線電路901傳送之信號或傳送信號至電力饋送裝置天線電路901的功能。當電力接收裝置天線電路802接收由電力饋送裝置天線電路901傳送之信號時，整流器電路805具有從由電力接收裝置天線電路802接收到的信號產生DC電壓的功能。信號處理電路803具有處理由電力接收裝置天線電路802接收到的信號並控制電力儲存裝置804的充電及從電力儲存裝置804至電力供應電路807的電力供應之功能。

電力供應電路807具有將電力儲存裝置804儲存之電壓轉換成電力負載部810所需之電壓的功能。當從電力接收裝置800傳送某回應至電力饋送裝置900時使用調變電路806。

藉由電力供應電路807，可控制供應至電力負載部810的電力。因此，可抑制施加至電力負載部810的過電壓，並可減少電力接收裝置800的退化或崩潰。

另外，藉由調變電路806，可從電力接收裝置800傳送信號至電力饋送裝置900。因此，當判斷電力接收裝置800中之充電電力量並充電某電力量時，從電力接收裝置800傳送一信號至電力饋送裝置900，所以可停止從電力饋送裝置900至電力接收裝置800的電力饋送。結果，可不完全充電電力儲存裝置804，所以可減少因過充電導致之電力儲存裝置804的退化或崩潰並可增加電力儲存裝置804的充電時間的數量。

電力饋送裝置天線電路901具有傳送信號至電力接收裝置天線電路802或從電力接收裝置天線電路802接收信號的功能。當傳送信號至電力接收裝置天線電路802時，信號處理電路902產生傳送至電力接收裝置800的信號。振盪器電路906為產生具有恆定頻率之信號的電路。調變電路904具有根據由信號處理電路902產生之信號及由振盪器電路906產生的具有恆定頻率之信號來供應電壓至電力饋送裝置天線電路901的功能。因此，從電力饋送裝置天線電路901輸出信號。另一方面，當執行從電力接收裝置天線電路802之信號接收時，整流器電路903具有整流接收到的

信號之功能。從整流器電路903整流之信號，解調變電路905抽取從電力接收裝置800傳送至電力饋送裝置900的信號。信號處理電路902具有分析由解調變電路905抽取之信號的功能。

注意到可在電路之間設置任何電路，只要可執行RF電力饋送。例如，在電力接收裝置800接收到電磁波且整流器電路805產生DC電壓之後，諸如DC-DC轉換器或調節器之電路可產生恆定電壓。因此，可抑制施加過電壓至電力接收裝置800之內部。

根據本發明之一實施例的電力儲存裝置用為包括在RF電力饋送系統中之電力接收裝置800中之電力儲存裝置804。

藉由在RF電力饋送系統中使用根據本發明之一實施例的電力儲存裝置，電力儲存量可比在傳統的電力儲存裝置中的更大。因此，無線電力饋送之時間間隔可更大（可省略頻繁的電力饋送）。

另外，藉由在RF電力饋送系統中使用根據本發明之一實施例的電力儲存裝置，若電力負載部810可驅動之電力儲存量與傳統電力儲存裝置中的相同，則可形成輕巧的電力接收裝置800。因此，可減少總成本。

注意到當根據本發明之一實施例的電力儲存裝置用於RF電力饋送系統中且電力接收裝置天線電路802及電力儲存裝置804互相重疊時，較佳電力接收裝置天線電路802之阻抗不被因電力儲存裝置804的充電及放電所導致之電力

儲存裝置 804 的變形及因上述變形導致之天線的變形而改變。當改變天線的阻抗時，在某些情況中，不能充分供應電力。例如，電力儲存裝置 804 可能放置於使用金屬或陶瓷形成之電池組中。注意到在那情況中，電力接收裝置天線電路 802 及電池組較佳互相分離數十微米或更多。

在此實施例中，充電信號之頻率並無限制且可具有任何頻率之帶，只要可傳送電力。例如，充電信號可具有 135 kHz 的 LF 帶（長波）、13.56 MHz 之 HF 帶、900 MHz 至 1 GHz 的 UHF 帶、及 2.45 GHz 的微波帶之任何者。

可從包括電磁耦合法、電磁感應法、共振法、及微波法的各種方法恰當選擇信號傳輸法。爲了防止因含有濕氣之外來物質（如雨及泥土）所導致之能量損失，在此實施例中較佳使用利用低頻率帶，尤其，3 MHz 至 30 MHz 的短波、300 kHz 至 3 MHz 的中間波、30 kHz 至 300 kHz 的長波、或 3 kHz 至 30 kHz 的非常長波之頻率的電磁感應法或共振法。

可結合任何上述實施例實行此實施例。

此申請案係依據於 2010 年 6 月 2 日向日本專利局申請之日本專利申請案序號 2010-127236 以及於 2010 年 6 月 11 日向日本專利局申請之日本專利申請案序號 2010-134107，其全部內容以引用方式併於此。

【圖式簡單說明】

第 1 圖爲（具有粒子形式）正電極主動材料之剖面圖

的範例。

第2圖為（具有粒子形式）正電極主動材料之剖面圖的範例。

第3圖為電力儲存裝置之剖面圖的範例。

第4圖為包括正電極主動材料的正電極之剖面圖的範例。

第5圖為包括正電極主動材料的正電極之剖面圖的範例。

第6圖為包括正電極主動材料的正電極之剖面圖的範例。

第7圖為包括正電極主動材料的正電極之剖面圖的範例。

第8圖為包括正電極主動材料的正電極之剖面圖的範例。

第9A至9C圖為繪示用於形成包括正電極主動材料的正電極之方法的範例之圖。

第10A及10B圖為各繪示電力儲存裝置之應用範例的圖。

第11圖為繪示電力儲存裝置之應用範例的透視圖。

第12圖為繪示電力儲存裝置之應用範例的圖。

第13圖為繪示無線電力饋送系統之組態的範例之圖。

第14圖為繪示無線電力饋送系統之組態的範例之圖。

【主要元件符號說明】

100：正電極主動材料
102：第一區域
104：第二區域
106：正電極主動材料層
112：第一區域
114：第二區域
200：正電極電流收集器
201：正電極主動材料層
202：正電極
203：正電極主動材料層
205：負電極電流收集器
206：負電極主動材料層
207：負電極
210：分離件
211：電解質溶液
220：殼體
221：第一電極
222：第二電極
410：行動電話
411：殼體
412：顯示部
413：操作按鈕
414：外部連接埠
415：揚聲器

- 416：麥克風
- 417：操作按鈕
- 418：電力儲存裝置
- 430：電子書終端機
- 431：殼體
- 432：鉸鍊
- 433：殼體
- 435：顯示部
- 437：顯示部
- 439：操作按鈕
- 441：揚聲器
- 443：電源開關
- 444：電力儲存裝置
- 501：電輪椅
- 503：座椅
- 505：靠背
- 507：踏板
- 509：扶手
- 511：把手
- 513：控制器
- 515：框架
- 517：前輪
- 519：後輪
- 521：驅動部

- 523：控制部
- 650：電動車
- 651：電力儲存裝置
- 653：控制電路
- 655：電腦
- 657：驅動裝置
- 800：電力接收裝置
- 801：電力接收裝置部
- 802：電力接收裝置天線電路
- 803：信號處理電路
- 804：電力儲存裝置
- 805：整流器電路
- 806：調變電路
- 807：電力供應電路
- 810：電力負載部
- 900：電力饋送裝置
- 901：電力饋送裝置天線電路
- 902：信號處理電路
- 903：整流器電路
- 904：調變電路
- 905：解調變電路
- 906：振盪器電路

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：100118656

※申請日：100 年 05 月 27 日

※IPC 分類：

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/136 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

電力儲存裝置

Power storage device

二、中文發明摘要：

提供一種電力儲存裝置，包括其中正電極主動材料係形成在正電極電流收集器上方之正電極，以及面對正電極且有電解質夾設在其間之負電極。正電極主動材料包括一包括含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多之化合物的第一區域；以及覆蓋第一區域並包括含有鋰及鐵之化合物之第二區域。由於正電極主動材料之淺表部分包括含鐵之第二區域，可在當插入鋰至正電極主動材料之表面及從正電極主動材料之表面抽取鋰時減少能障。

三、英文發明摘要：

A power storage device including a positive electrode in which a positive electrode active material is formed over a positive electrode current collector and a negative electrode which faces the positive electrode with an electrolyte interposed therebetween is provided. The positive electrode active material includes a first region which includes a compound containing lithium and one or more of manganese, cobalt, and nickel; and a second region which covers the first region and includes a compound containing lithium and iron. Since a superficial portion of the positive electrode active material includes the second region containing iron, an energy barrier when lithium is inserted into and extracted from the surface of the positive electrode active material can be decreased.

七、申請專利範圍：

1. 一種電力儲存裝置，包含：

正電極，包含：

正電極電流收集器；以及

在該正電極電流收集器上方之正電極主動材料；

以及

面對該正電極且有電解質夾設在其間之負電極，

其中該正電極主動材料包含：

第一部分；以及

至少覆蓋部分該第一部分之第二部分，

其中該第一部分具有比該第二部分更高的鐵濃度。

2. 如申請專利範圍第1項所述之電力儲存裝置，

其中含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多者之化合物為含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多者之磷酸化合物，以及

其中含有鋰及鐵之化合物為含有鋰及鐵之磷酸化合物

。

3. 如申請專利範圍第2項所述之電力儲存裝置，其中含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多者之該磷酸化合物包括具有橄欖石結構之區域。

4. 如申請專利範圍第2項所述之電力儲存裝置，其中含有鋰及鐵之該磷酸化合物包括具有橄欖石結構之區域。

5. 如申請專利範圍第1項所述之電力儲存裝置，其中該正電極主動材料之該第一部分與該正電極主動材料之該第二部分的晶格之軸向為相同。

6. 如申請專利範圍第1項所述之電力儲存裝置，其中該第二部分覆蓋該第一部分之表面的30%或更多。

7. 如申請專利範圍第1項所述之電力儲存裝置，其中該正電極主動材料呈粒子形式。

8. 如申請專利範圍第1項所述之電力儲存裝置，其中該正電極主動材料呈膜形式。

9. 一種電力儲存裝置，包含：

正電極，包含：

正電極電流收集器；以及

在該正電極電流收集器上方之正電極主動材料；

以及

面對該正電極且有電解質夾設在其間之負電極，

其中該正電極主動材料包含：

第一區域，其包括含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多者之化合物；以及

第二區域，其覆蓋該第一區域並包括含有鋰及鐵之化合物。

10. 如申請專利範圍第9項所述之電力儲存裝置，

其中含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多者之該化合物為含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多者之磷酸化合物，以及

其中含有鋰及鐵之該化合物為含有鋰及鐵之磷酸化合物。

11. 如申請專利範圍第10項所述之電力儲存裝置，其

中含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多者之該磷酸化合物包括具有橄欖石結構之區域。

12. 如申請專利範圍第10項所述之電力儲存裝置，其中含有鋰及鐵之該磷酸化合物包括具有橄欖石結構之區域。

13. 如申請專利範圍第9項所述之電力儲存裝置，其中該正電極主動材料之該第一區域與該正電極主動材料之該第二區域的晶格之軸向為相同。

14. 如申請專利範圍第9項所述之電力儲存裝置，其中該第二區域覆蓋該第一區域之表面的30%或更多。

15. 如申請專利範圍第9項所述之電力儲存裝置，其中該正電極主動材料呈粒子形式。

16. 如申請專利範圍第9項所述之電力儲存裝置，其中該第一區域及該第二區域呈膜形式。

17. 如申請專利範圍第16項所述之電力儲存裝置，其中該正電極主動材料進一步包含第三區域，其中該第三區域包括含有鋰及錳、鈷、及鎳的一或更多者之化合物；以及

其中該第二區域覆蓋該第三區域。

18. 一種電力儲存裝置，包含：

正電極，包含：

正電極電流收集器；以及

在該正電極電流收集器上方之正電極主動材料；

以及

面對該正電極且有電解質夾設在其間之負電極，

其中該正電極主動材料呈粒子形式，

其中該正電極主動材料包括含有鋰、鐵、及錳、鈷、及鎳的一或更多者之化合物，

其中該正電極主動材料包括一區域，其包括該正電極主動材料的一表面，以及

其中該區域之鐵濃度從該正電極主動材料之中央至該正電極主動材料之該表面單調增加。

19. 如申請專利範圍第18項所述之電力儲存裝置，其中含有鋰、鐵、及錳、鈷、及鎳的一或更多者之該化合物為磷酸化合物。

20. 如申請專利範圍第19項所述之電力儲存裝置，其中含有鋰、鐵、及錳、鈷、及鎳的一或更多者之該磷酸化合物包括具有橄欖石結構之區域。

21. 一種電力儲存裝置，包含：

正電極，包含：

正電極電流收集器；以及

在該正電極電流收集器上方之正電極主動材料；

以及

面對該正電極且有電解質夾設在其間之負電極，

其中該正電極主動材料呈膜形式，

其中該正電極主動材料包括含有鋰、鐵、及錳、鈷、及鎳的一或更多者之化合物，

其中該正電極主動材料包括一區域，其包括該正電極

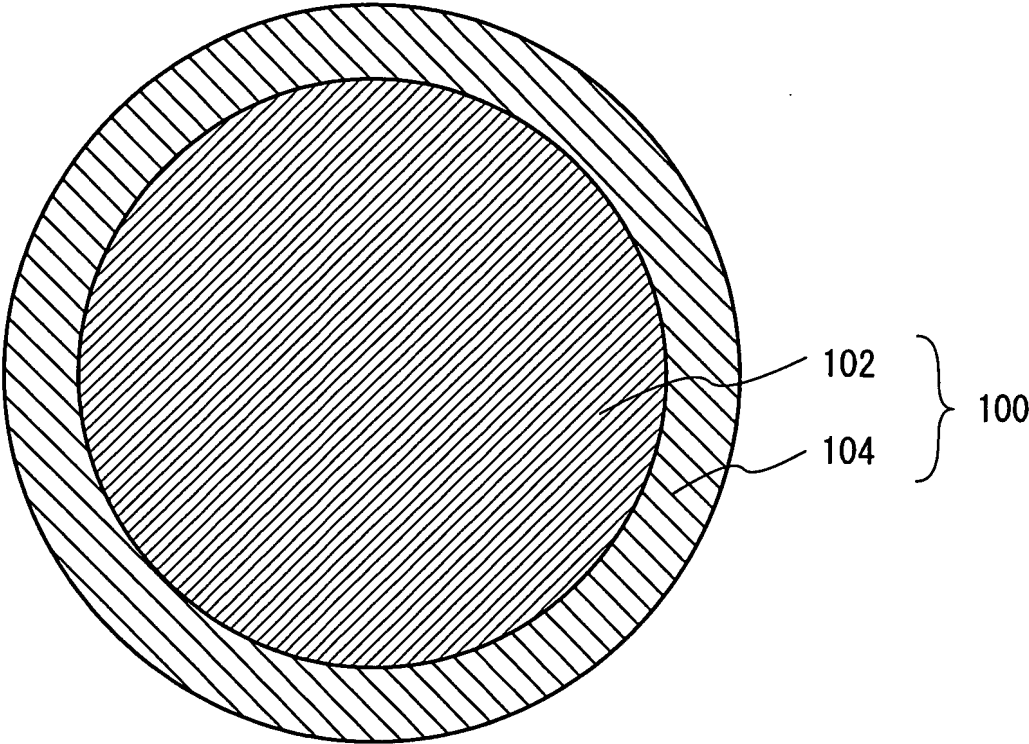
主動材料的一頂表面，以及

其中該區域之鐵濃度從該正電極電流收集器至該正電極主動材料之該頂表面單調增加。

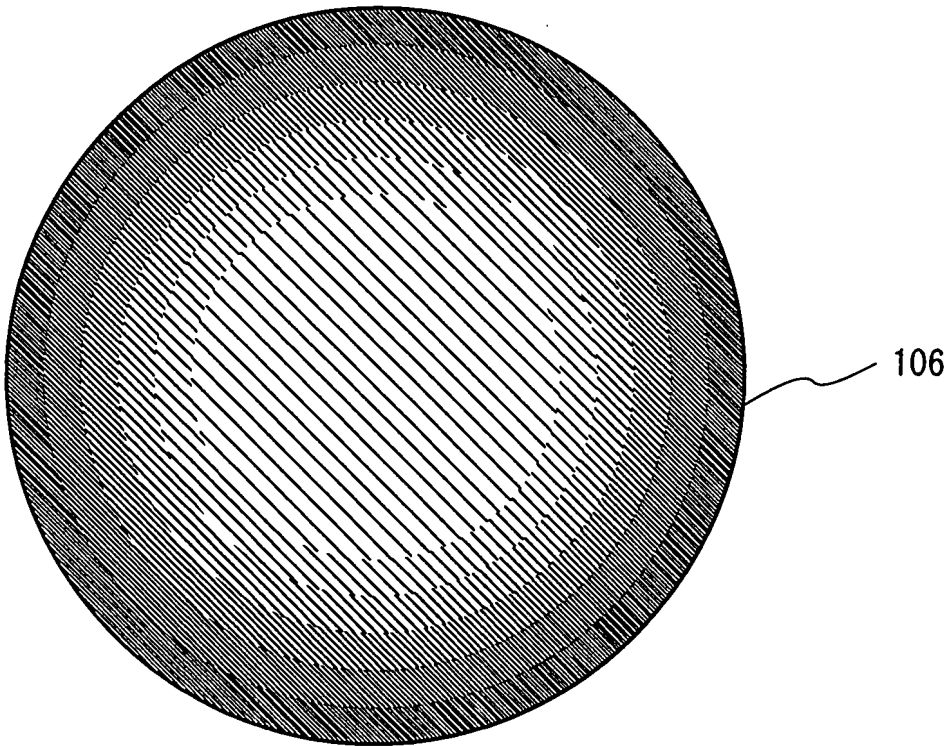
22. 如申請專利範圍第21項所述之電力儲存裝置，其中含有鋰、鐵、及錳、鈷、及鎳的一或更多者之該化合物為磷酸化合物。

23. 如申請專利範圍第22項所述之電力儲存裝置，其中含有鋰、鐵、及錳、鈷、及鎳的一或更多者之該磷酸化合物包括具有橄欖石結構之區域。

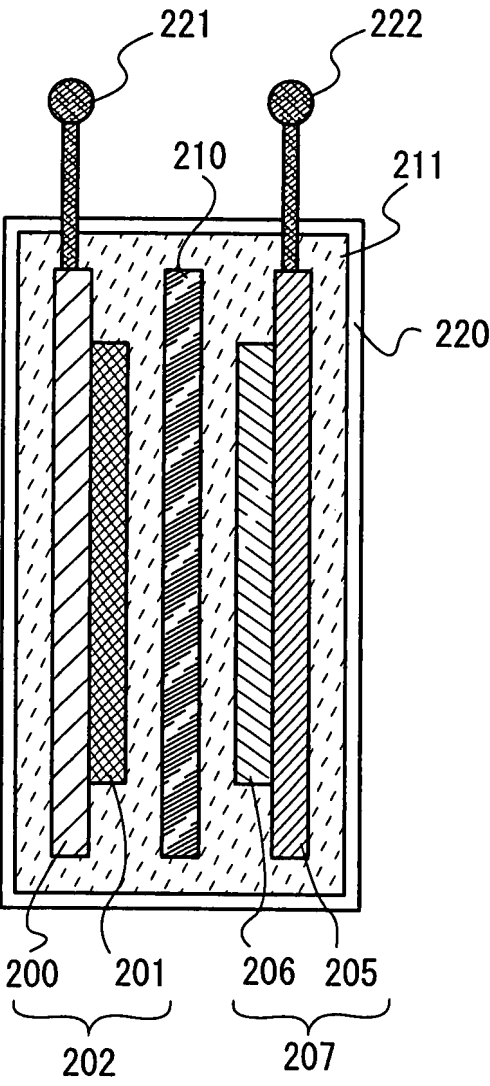
第1圖



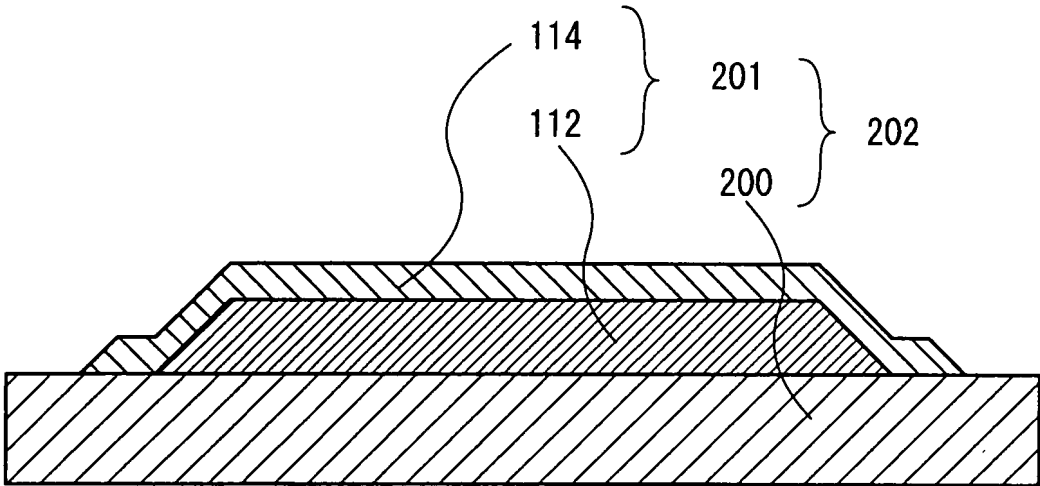
第2圖



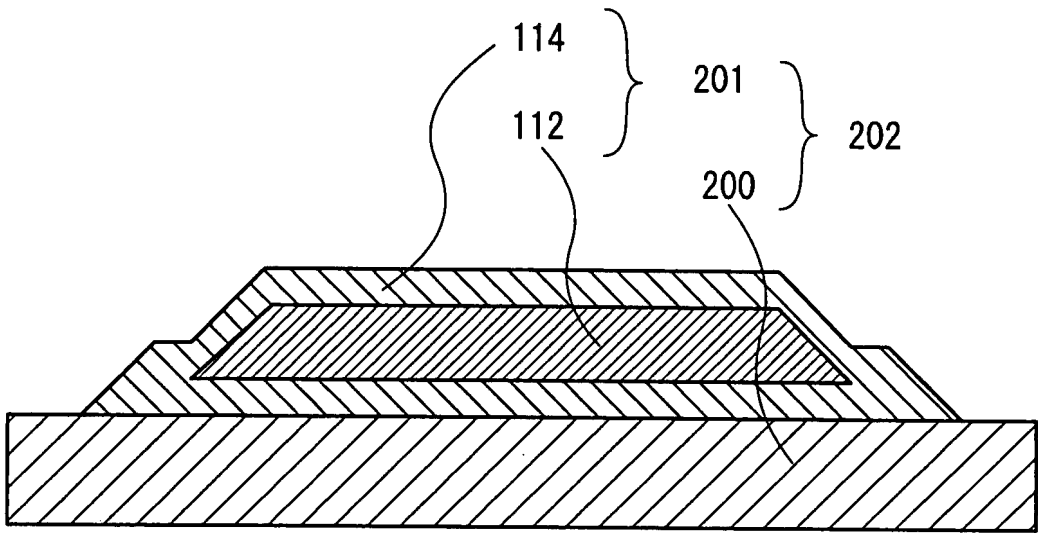
第3圖



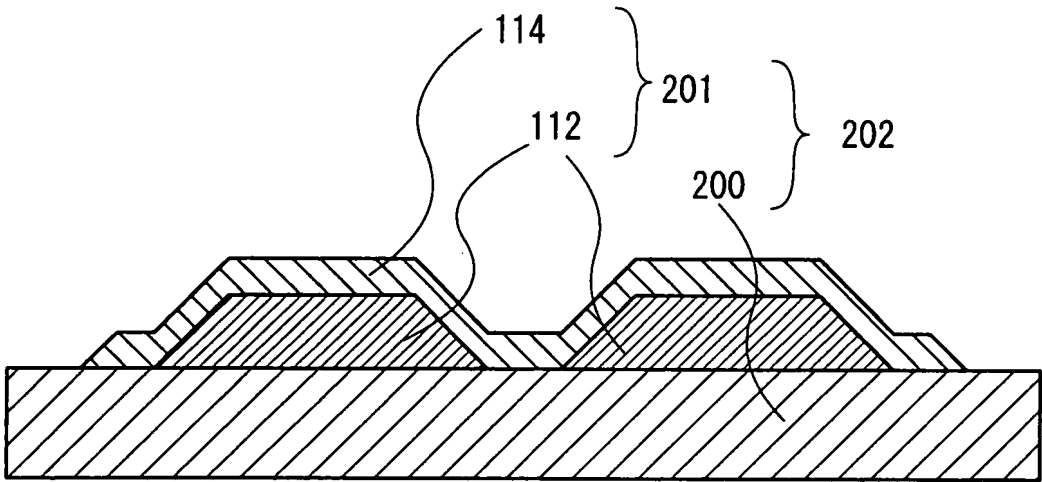
第4圖



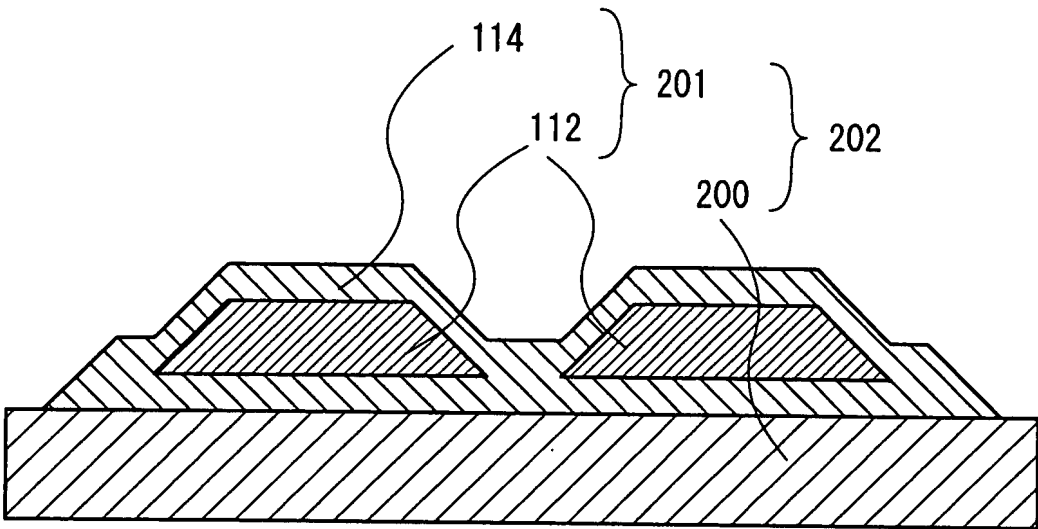
第5圖



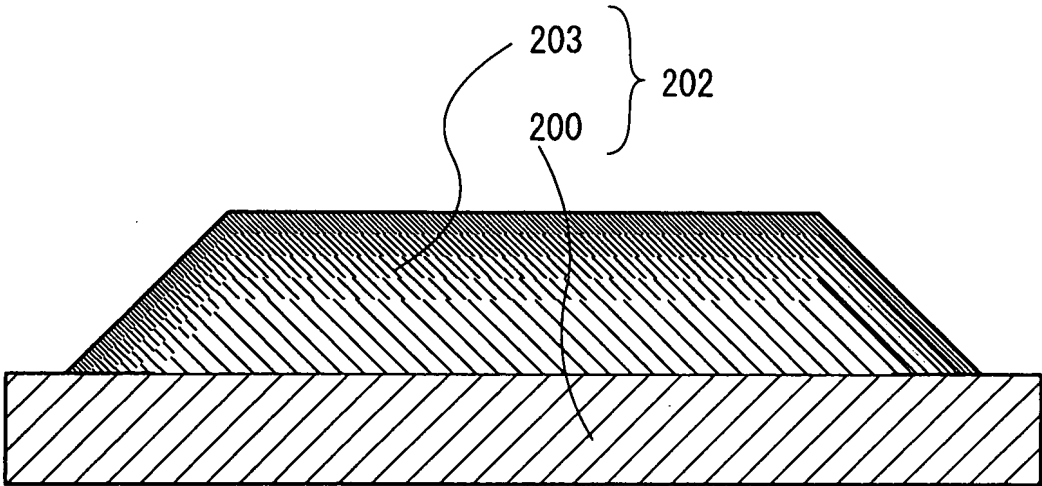
第6圖



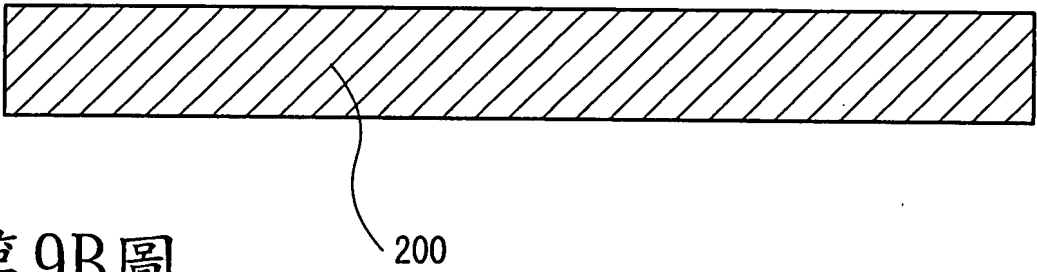
第7圖



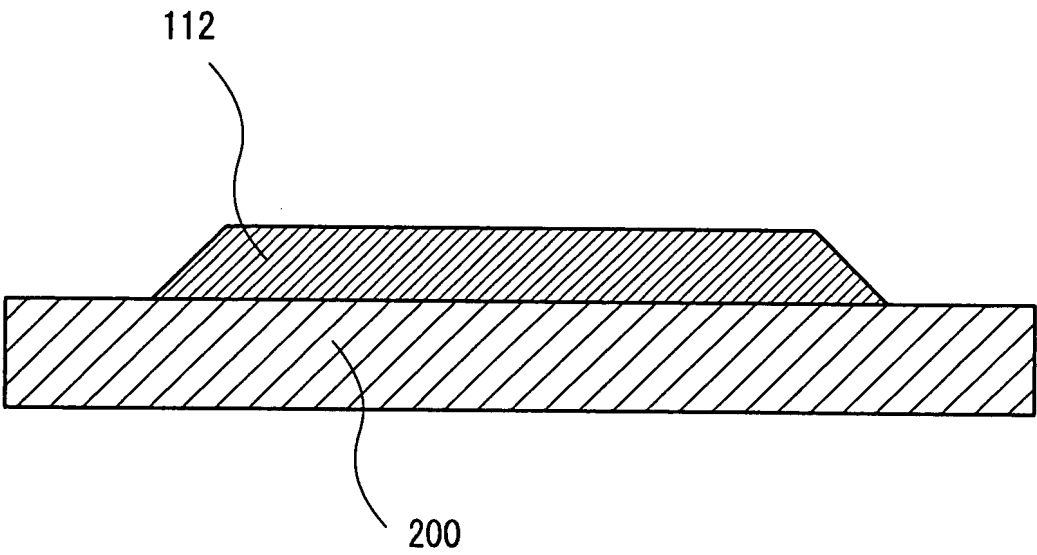
第8圖



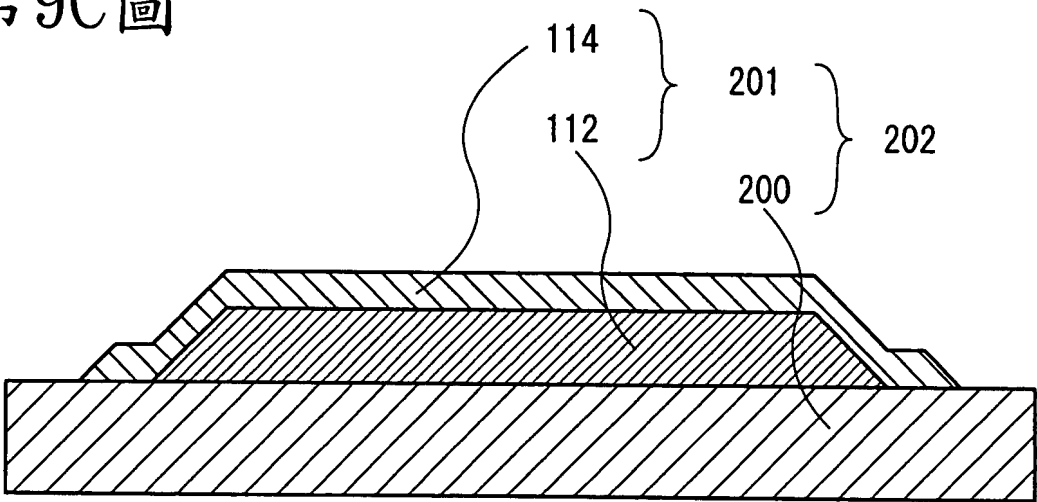
第9A圖



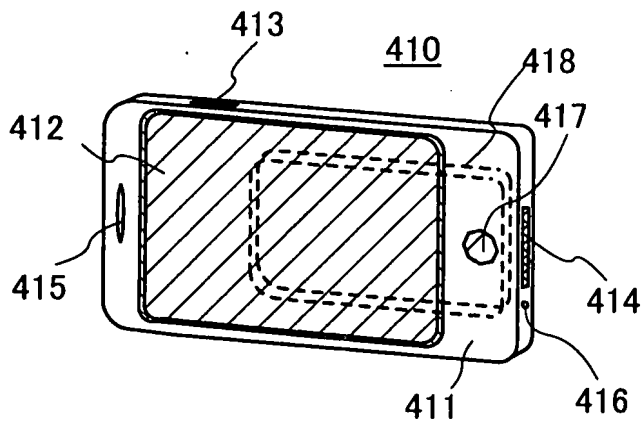
第9B圖



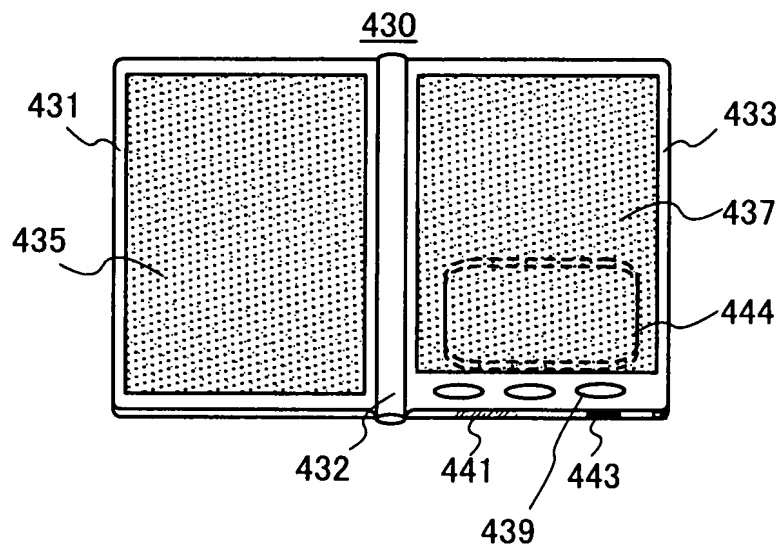
第9C圖



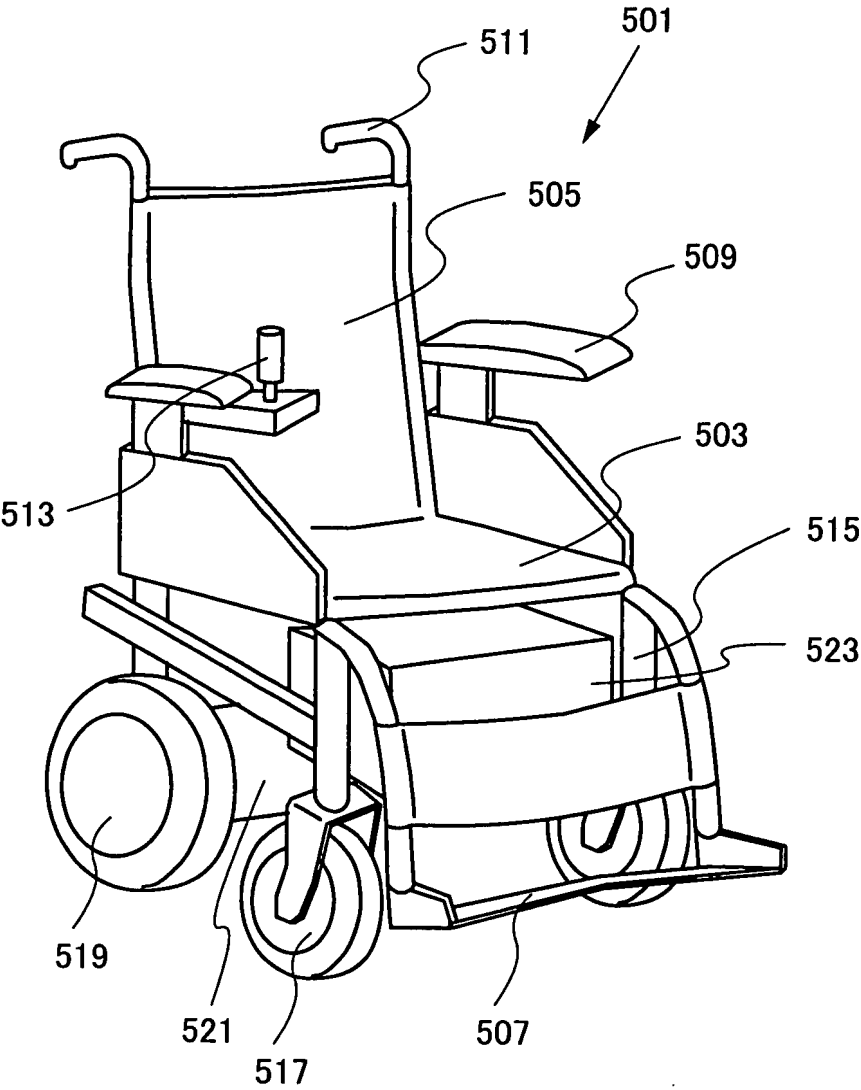
第10A圖



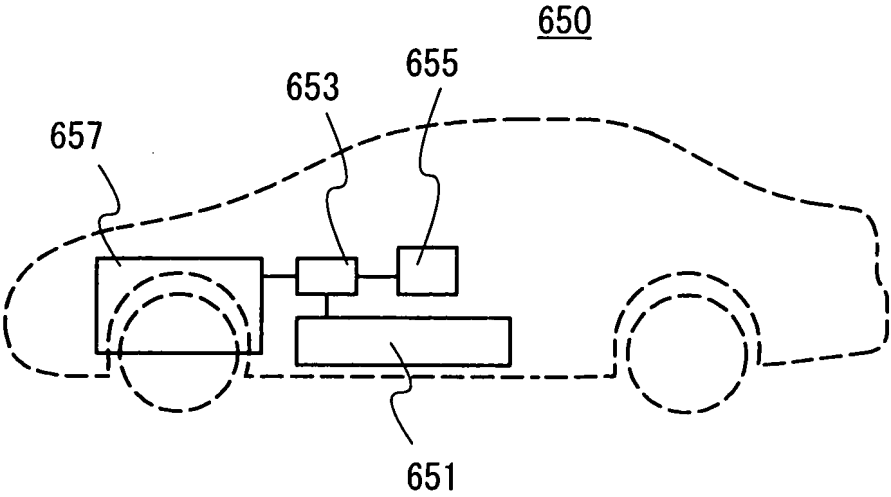
第10B圖



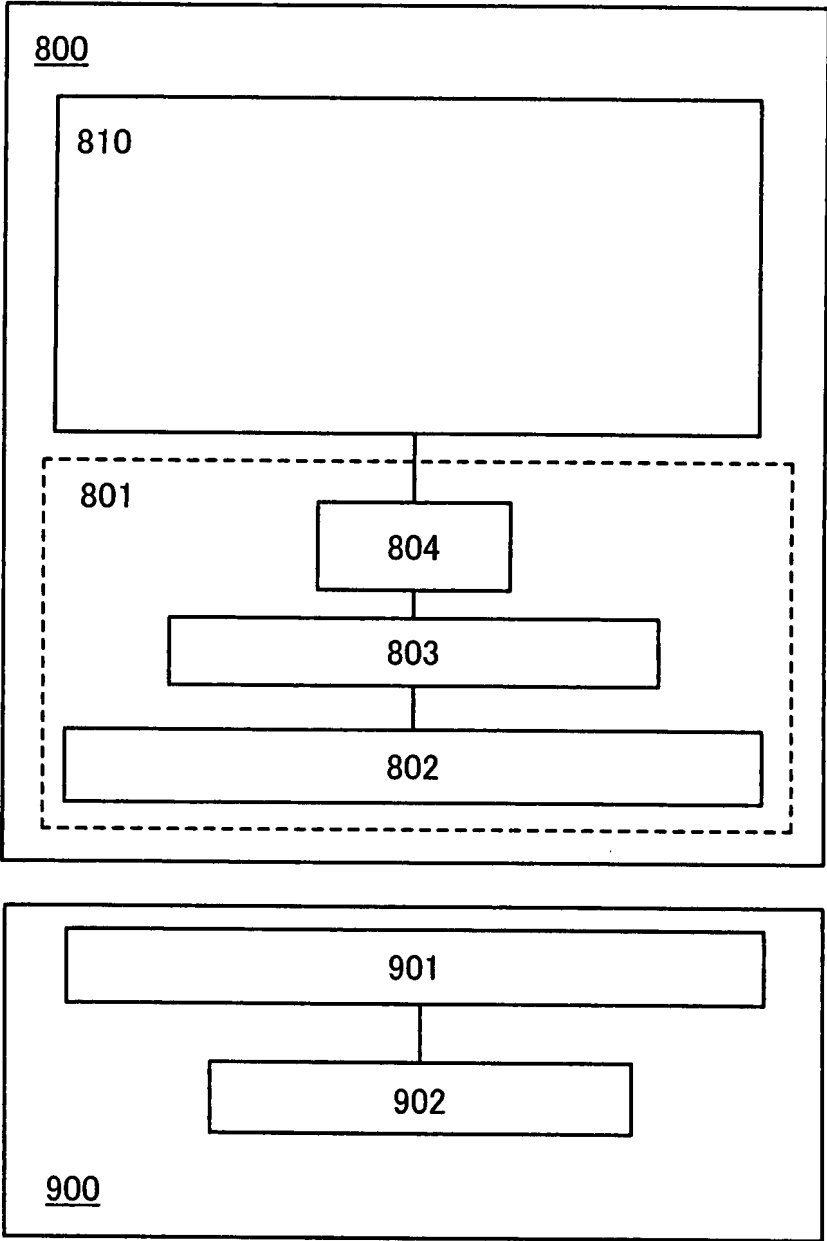
第11圖



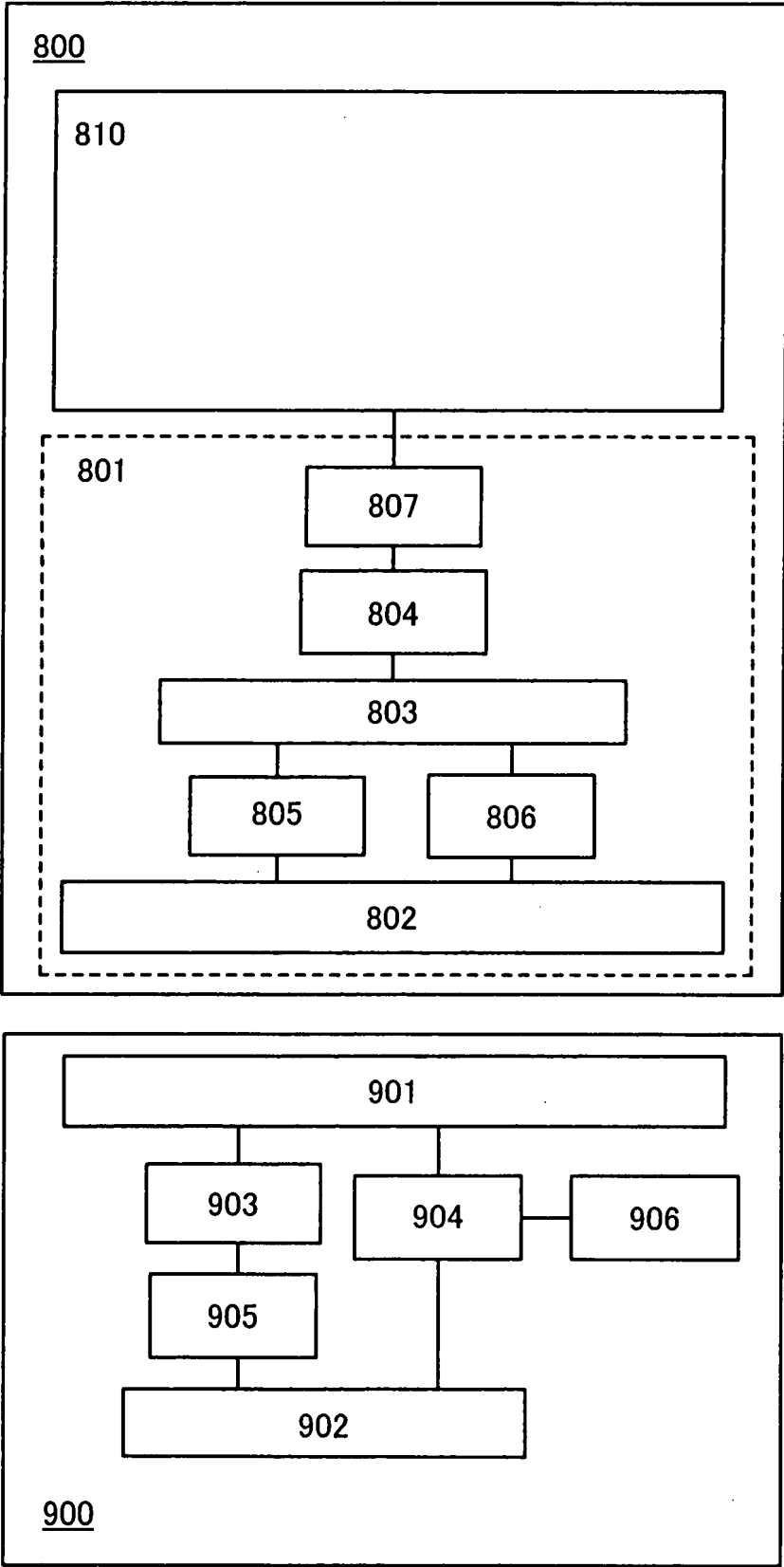
第12圖



第13圖



第14圖



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

100：正電極主動材料

102：第一區域

104：第二區域

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