



(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 I470863 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：100109871

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 23 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/58 (2010.01)**H01M4/1397 (2010.01)**C01B25/45 (2006.01)*

(30)優先權：2010/03/26 日本

2010-072750

(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：湯川幹央 YUKAWA, MIKIO (JP)；森若圭惠 MORIWAKA, TAMAE (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 2004-111068A

US 2006/0194113A1

審查人員：蔡宜君

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：2 共 24 頁

(54)名稱

電能儲存裝置及其製造方法

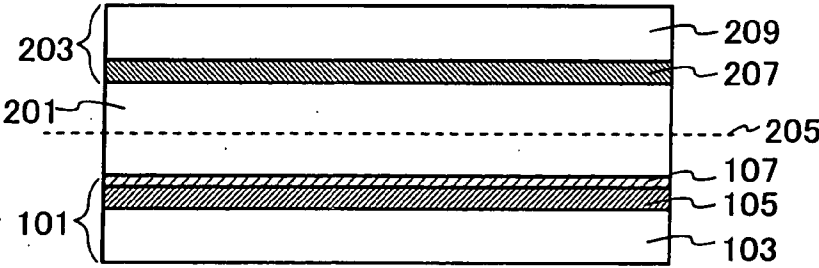
POWER STORAGE DEVICE AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)摘要

提供一種具有合意之電池性能之電能儲存裝置及其製造方法。電能儲存裝置包括至少一正電極及設置成面對正電極之一負電極，且電解質設置在其之間。正電極包括集極及含有形成在集極上方的活性材料之膜。含活性材料之膜含有滿足關係 $3.5 \leq h/g \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq g/f \leq 1.1$ 、及 $0 \leq e/f \leq 1.3$ 的 $\text{Li}_e \text{Fe}_f \text{P}_g \text{O}_h$ 以及滿足關係 $3.5 \leq d/c \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq c/b \leq 1.8$ 、及 $0.7 \leq a/b \leq 2.8$ 的 $\text{Li}_a \text{Fe}_b \text{P}_c \text{O}_d$ 。含活性材料之膜在接觸電解質的區域中含有滿足關係 $3.5 \leq d/c \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq c/b \leq 1.8$ 、及 $0.7 \leq a/b \leq 2.8$ 的 $\text{Li}_a \text{Fe}_b \text{P}_c \text{O}_d$ 。

A power storage device with favorable battery characteristics and a manufacturing method thereof are provided. The power storage device includes at least a positive electrode and a negative electrode provided so as to face the positive electrode with an electrolyte provided therebetween. The positive electrode includes a collector and a film containing an active material over the collector. The film containing the active material contains $\text{Li}_e \text{Fe}_f \text{P}_g \text{O}_h$ satisfying relations $3.5 \leq h/g \leq 4.5$, $0.6 \leq g/f \leq 1.1$, and $0 \leq e/f \leq 1.3$ and $\text{Li}_a \text{Fe}_b \text{P}_c \text{O}_d$ satisfying relations $3.5 \leq d/c \leq 4.5$, $0.6 \leq c/b \leq 1.8$, and $0.7 \leq a/b \leq 2.8$. The film containing the active material contains the $\text{Li}_a \text{Fe}_b \text{P}_c \text{O}_d$ satisfying the relations $3.5 \leq d/c \leq 4.5$, $0.6 \leq c/b \leq 1.8$, and $0.7 \leq a/b \leq 2.8$ in a region which is in contact with the electrolyte.

第2A圖



- 101 . . . 正電極
- 103 . . . 集極
- 105 . . . 含有活性材料(A)的膜
- 107 . . . 含有活性材料(B)的膜
- 201 . . . 電解質
- 203 . . . 負電極
- 205 . . . 分隔件
- 207 . . . 含有活性材料的膜
- 209 . . . 集極

公告本

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：100109871

※申請日：100 年 03 月 23 日

※IPC 分類：
H01M 4/58 (2010.01)
H01M 4/1397 (2010.01)
C01B 25/45 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

電能儲存裝置及其製造方法

Power storage device and method for manufacturing the same

二、中文發明摘要：

提供一種具有合意之電池性能之電能儲存裝置及其製造方法。電能儲存裝置包括至少一正電極及設置成面對正電極之一負電極，且電解質設置在其之間。正電極包括集極及含有形成在集極上方的活性材料之膜。含活性材料之膜含有滿足關係 $3.5 \leq h/g \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq g/f \leq 1.1$ 、及 $0 \leq e/f \leq 1.3$ 的 $\text{Li}_e\text{Fe}_f\text{P}_g\text{O}_h$ 以及滿足關係 $3.5 \leq d/c \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq c/b \leq 1.8$ 、及 $0.7 \leq a/b \leq 2.8$ 的 $\text{Li}_a\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$ 。含活性材料之膜在接觸電解質的區域中含有滿足關係 $3.5 \leq d/c \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq c/b \leq 1.8$ 、及 $0.7 \leq a/b \leq 2.8$ 的 $\text{Li}_a\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$ 。

三、英文發明摘要：

A power storage device with favorable battery characteristics and a manufacturing method thereof are provided. The power storage device includes at least a positive electrode and a negative electrode provided so as to face the positive electrode with an electrolyte provided therebetween. The positive electrode includes a collector and a film containing an active material over the collector. The film containing the active material contains $\text{Li}_e\text{Fe}_f\text{P}_g\text{O}_h$ satisfying relations $3.5 \leq h/g \leq 4.5$, $0.6 \leq g/f \leq 1.1$, and $0 \leq e/f \leq 1.3$ and $\text{Li}_d\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$ satisfying relations $3.5 \leq d/c \leq 4.5$, $0.6 \leq c/b \leq 1.8$, and $0.7 \leq a/b \leq 2.8$. The film containing the active material contains the $\text{Li}_d\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$ satisfying the relations $3.5 \leq d/c \leq 4.5$, $0.6 \leq c/b \leq 1.8$, and $0.7 \leq a/b \leq 2.8$ in a region which is in contact with the electrolyte.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(2A)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

101：正電極

103：集極

105：含有活性材料(A)的膜

107：含有活性材料(B)的膜

201：電解質

203：負電極

205：分隔件

207：含有活性材料的膜

209：集極

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

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明有關於電能儲存裝置及其製造方法。

【先前技術】

近年來，已致力於諸如鋰離子蓄電池及鋰離子電容器的電能儲存裝置之發展。在蓄電池中，使用含有鋰的金屬氧化物（如磷酸鋰鐵）所形成之鋰離子電池具有高電容及高安全性。

作為蓄電池的正電極用之磷酸鋰鐵的典型結構範例，有含有二價鐵離子（此後稱為 Fe(II) ）的橄欖石結構之 LiFePO_4 及含有三價鐵離子（此後稱為 Fe(III) ）的 NASICON 結構之 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 。含有 Fe(II) 的橄欖石結構之 LiFePO_4 為具有高電容及高放電電位的優異正電極材料（參見專利文獻 1）。

在其中磷酸鋰鐵用作正電極之活性材料的電池中，因為鋰離子之插入及抽取而在鐵中發生氧化還原反應。例如，已知在具有橄欖石結構之 LiFePO_4 中，因為鋰離子之插入及抽取而於 Fe(II) 及 Fe(III) 之間發生氧化還原反應。以類似方式，在含 Fe(III) 的磷酸鋰鐵中，如具有 NASICON 結構之 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ，於 Fe(III) 及 Fe(II) 之間發生氧化還原反應（參見專利文獻 2）。

電極藉由形成薄膜之技術（如濺鍍法）所形成之薄膜電池具有諸如絕佳的彈性及高耐久性的特性並已在近年來

受到許多注目。在許多情況中，藉由濺鍍法形成之磷酸鋰鐵具有非晶形結構。此外，當受到熱處理時，具有非晶形結構之磷酸鋰鐵會改變成具有晶形結構之磷酸鋰鐵，如具有橄欖石結構之 LiFePO_4 及具有 NASICON 結構之 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 。具有非晶形結構的磷酸鋰鐵及具有晶形結構之磷酸鋰鐵可用為正電極之活性材料。

[引用]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 日本公開專利申請案號 2008-257894

[專利文獻 2] PCT 國際申請案號 2000-509193 之日文翻譯

【發明內容】

然而，在含有 Fe(II) 之橄欖石結構的 LiFePO_4 中， Fe(II) 在周圍環境中藉由氧輕易地氧化成 Fe(III) 。例如，在對藉由形成薄膜之技術所形成的具有非晶形結構的磷酸鋰鐵執行熱處理的步驟中，在熱處理周圍環境中殘留的氧氣氧化 Fe(II) 並且具有非晶形結構之磷酸鋰鐵會改變成含有 Fe(III) 的 NASICON 結構之 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ，這會產生問題。另外，即使在不對其執行熱處理的具有非晶形結構之磷酸鋰鐵中，藉由空氣中之氧的自然氧化會發生，所以在表面上形成含有 Fe(III) 的具有 NASICON 結構之 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 。頗難控制自然氧化，這使得難以控制具有 NASICON 結構之磷酸鋰鐵的厚度並減少其作為正電極之活性材料的可靠度

另一方面，在其中在含有 Fe(III) 的具有 NASICON 結構之磷酸鋰鐵中發生從 Fe(III) 還原成 Fe(II) 的情況中，必須將 Li 離子插入含有 Fe(III) 的磷酸鋰鐵之中。因此，當含有 Fe(III) 的具有 NASICON 結構之磷酸鋰鐵用作正電極之活性材料時，需使用含有 Li 的材料作為負電極。

然而，在使用石墨的情況中，其一般作為鋰離子電池中之負電極材料，需要事先以 Li 摻雜石墨，這使程序更複雜。鈦酸鋰 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 可作為含鋰之負電極材料但具有比石墨更高的還原電位的一範例且使槽電位變得較低。此外，當使用鋰金屬來形成負電極時，產生沉澱且正電極與負電極短路，這會造成問題。有鑑於上述原因，當使用含鋰的材料來形成負電極時，難以製造出簡單的具有高可靠度及高槽電位之電能儲存裝置。

本發明之一實施例的一目的在於提供具有合意之電池特性的電能儲存裝置及電能儲存裝置的製造方法。

有鑑於上述，本發明之一實施例為一種電能儲存裝置，包括至少一正電極及設置成面對正電極且有電解質設置於其之間的一負電極。該正電極包含集極及設置在該集極上方的含有活性材料之膜。含活性材料之膜含有滿足關係 $3.5 \leq h/g \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq g/f \leq 1.1$ 、及 $0 \leq e/f \leq 1.3$ 的 $\text{Li}_e\text{Fe}_f\text{P}_g\text{O}_h$ 以及滿足關係 $3.5 \leq d/c \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq c/b \leq 1.8$ 、及 $0.7 \leq a/b \leq 2.8$ 的 $\text{Li}_a\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$ 。含活性材料之膜在接觸電解質的區域中含有滿足關係 $3.5 \leq d/c \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq c/b \leq$

1.8、及 $0.7 \leq a/b \leq 2.8$ 的 $\text{Li}_a\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$ 。

負電極可含有不包括鋰之材料。

在含活性材料的膜中，在形成電極之後且在電池操作之前，在接觸集極之表面上形成含 Fe(II) 的磷酸鋰鐵並且在接觸電解質的表面上形成 Fe(III) 的磷酸鋰鐵。

含 Fe(II) 的磷酸鋰鐵之一典型範例為 LiFePO_4 。含 Fe(III) 的磷酸鋰鐵之一典型範例為 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 。含 Fe(II) 的磷酸鋰鐵及含 Fe(III) 的磷酸鋰鐵各可具有非晶形結構。替代地，當含 Fe(II) 的磷酸鋰鐵具有晶形結構時，含 Fe(II) 的磷酸鋰鐵可為具有橄欖石結構之 LiFePO_4 。此外，當含 Fe(III) 的磷酸鋰鐵具有晶形結構時，含 Fe(III) 的磷酸鋰鐵可為具有 NASICON 結構之 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 。

具有上述結構的正電極之活性材料可形成有包括兩或更多層之堆疊層結構。在那情況中，例如，正電極具有包括集極、形成在集極上方的含活性材料 (A) 之膜、以及形成在含活性材料 (A) 之膜上方的含活性材料 (B) 之膜的堆疊層結構。在形成電極之後且在電池操作之前，活性材料 (A) 含有含 Fe(II) 的磷酸鋰鐵且活性材料 (B) 為含 Fe(III) 的磷酸鋰鐵。在正電極中，含活性材料 (B) 之膜定位在接觸電解質之表面上。因此，含活性材料 (B) 之膜定位在含活性材料 (A) 之膜與電解質之間。注意到可接受另一結構，只要活性材料 (A) 至少含有含 Fe(II) 的磷酸鋰鐵。例如，活性材料 (A) 可含有含 Fe(II) 的磷酸鋰鐵及含 Fe(III) 的磷酸鋰鐵。

在上述結構中，包含在活性材料（A）中之含Fe(II)的磷酸鋰鐵為滿足關係 $3.5 \leq h/g \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq g/f \leq 1.1$ 、及 $0 \leq e/f \leq 1.3$ 的 $\text{Li}_e\text{Fe}_f\text{P}_g\text{O}_h$ 。為活性材料（B）的含Fe(III)的磷酸鋰鐵為滿足關係 $3.5 \leq d/c \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq c/b \leq 1.8$ 、及 $0.7 \leq a/b \leq 2.8$ 的 $\text{Li}_a\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$ 。

在上述結構中，含活性材料（A）的膜及含活性材料（B）的膜各可具有非晶形結構。替代地，當活性材料（A）具有晶形結構時，活性材料（A）可為具有橄欖石結構之 LiFePO_4 。此外，當活性材料（B）具有晶形結構時，活性材料（B）可為具有NASICON結構之 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 。

本發明之一實施例為製造電能儲存裝置之方法，該裝置包括一正電極及設置成面對正電極且有電解質設置於其之間的一負電極。藉由在集極上方形成含活性材料（A）的膜並接著在含活性材料（A）的膜上方形成含活性材料（B）的膜來形成正電極。活性材料（A）含有含Fe(II)的磷酸鋰鐵且活性材料（B）為含Fe(III)的磷酸鋰鐵。

本發明之一實施例為製造電能儲存裝置之方法，該裝置包括一正電極及設置成面對正電極且有電解質設置於其之間的一負電極。藉由包括下列步驟的方法形成正電極：藉由濺鍍法在集極上方形成含活性材料（A）的膜之步驟；以及藉由濺鍍法在含活性材料（A）的膜上方形成含活性材料（B）的膜之步驟。使用相同靶材來形成這兩堆疊膜。活性材料（A）含有含Fe(II)的磷酸鋰鐵且活性材料（B）為含Fe(III)的磷酸鋰鐵。

在上述結構中，用於濺鍍法中之靶材為含有含Fe(II)的磷酸鋰鐵作為主要成份的材料。在藉由濺鍍法形成含活性材料(A)的膜時在沉積周圍環境中的氧分壓大於或等於0%並小於或等於0.01%；在形成含活性材料(B)的膜時在沉積周圍環境中的氧分壓為0.1%或更多，較佳1%或更多。

因此，可製造具有高可靠度及合意之電池特性的電能儲存裝置。

【實施方式】

此後，將參照圖示詳細敘述一實施例。注意到，由於可在眾多不同模式中實行下述之實施例，熟悉此技藝人士輕易了解到可多樣性改變模式及細節而不背離本發明之精神與範疇。因此，本發明不解釋成限制於下述之實施例的說明。在解釋實施例之圖中，以相同參考符號標示相同部件或具有類似功能之部件，並不重複這種部件的說明。

在此實施例中，電能儲存裝置之結構範例將被描述。

圖1所示為用於電能儲存裝置中的正電極的結構之一範例。

正電極101包括集極103、形成在集極103上方的含活性材料(A)的膜105、以及形成在含活性材料(A)的膜105上方之含活性材料(B)的膜107。

作為活性材料(A)，使用至少含Fe(II)的磷酸鋰鐵。活性材料(B)為含Fe(III)的磷酸鋰鐵。注意到可接受另

一結構，只要活性材料（A）含有至少含Fe(II)的磷酸鋰鐵。例如，活性材料（A）可含有含Fe(II)的磷酸鋰鐵及含Fe(III)的磷酸鋰鐵。在此實施例中，敘述其中使用含Fe(II)的磷酸鋰鐵作為活性材料（A）的情況。

包含在活性材料（A）中之含Fe(II)的磷酸鋰鐵（ $\text{Li}_e\text{Fe}_f\text{P}_g\text{O}_h$ ）滿足關係 $3.5 \leq h/g \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq g/f \leq 1.1$ 、及 $0 \leq e/f \leq 1.3$ 。為活性材料（B）的含Fe(III)的磷酸鋰鐵（ $\text{Li}_a\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$ ）滿足關係 $3.5 \leq d/c \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq c/b \leq 1.8$ 、及 $0.7 \leq a/b \leq 2.8$ 。

在此結構中，滿足關係 $0.6 \leq g/f \leq 1.1$ 、 $0.6 \leq c/b \leq 1.8$ 、及 $g/f < c/b$ 。因此，在含Fe(III)的磷酸鋰鐵（ $\text{Li}_a\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$ ）中之P對Fe（ c/b ）的比例高於含Fe(II)的磷酸鋰鐵（ $\text{Li}_e\text{Fe}_f\text{P}_g\text{O}_h$ ）中的。

此外，滿足關係 $0 \leq e/f \leq 1.3$ 、 $0.7 \leq a/b \leq 2.8$ 、及 $e/f < a/b$ ，且在含Fe(III)的磷酸鋰鐵（ $\text{Li}_a\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$ ）中之Li對Fe（ a/b ）的比例高於含Fe(II)的磷酸鋰鐵（ $\text{Li}_e\text{Fe}_f\text{P}_g\text{O}_h$ ）中的。從關係 $e/f < a/b$ 可知在含Fe(III)的磷酸鋰鐵（ $\text{Li}_a\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$ ）中之Li對Fe（ a/b ）的比例高於含Fe(II)的磷酸鋰鐵（ $\text{Li}_e\text{Fe}_f\text{P}_g\text{O}_h$ ）中的。

包含在活性材料（A）中之含Fe(II)的磷酸鋰鐵（ $\text{Li}_e\text{Fe}_f\text{P}_g\text{O}_h$ ）的一典型範例為 LiFePO_4 （ $h/g = 4$ 、 $g/f = 1$ 、及 $e/f = 1$ ）。可採用具有非晶形結構之 LiFePO_4 。當採用具有晶形結構之 LiFePO_4 時， LiFePO_4 具有橄欖石結構。含Fe(III)的磷酸鋰鐵（ $\text{Li}_a\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$ ）之一典型範例為

$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($d/c = 4$ 、 $c/b = 1.5$ 、 a/b 及 $=1.5$)。可採用具有非晶形結構之 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 。當採用具有晶形結構之 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 時， $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 具有NASICON結構。

含活性材料 (A) 的膜 105 及含活性材料 (B) 的膜 107 各可為活性材料之薄膜、其中散佈活性材料之粒子的膜、或活性材料之粒子的聚合體。含活性材料 (A) 的膜 105 的厚度較佳大於或等於 50 nm 並小於或等於 30 μm 。此外，含活性材料 (B) 的膜 107 的厚度較佳大於或等於 5 nm 並小於或等於 1 μm 。當含活性材料 (B) 的膜 107 之厚度為含活性材料 (A) 的膜 105 的一半或更小時，可防止放電電容的減少。此外，在活性材料之粒子係包含在含活性材料 (A) 的膜 105 及含活性材料 (B) 的膜 107 中的情況中 (亦即，在其中膜 105 及 107 各為其中散佈活性材料之粒子的膜或活性材料之粒子的聚合體之情況中)，粒子的直徑較佳大於或等於 5 nm 並小於或等於 200 nm。

在此實施例中，藉由濺鍍法形成含活性材料 (A) 的膜 105 及含活性材料 (B) 的膜 107。藉由使用諸如氬、氖、氫、氙、或氬之稀有氣體作為濺鍍氣體，濺鍍含有含 Fe(II) 的磷酸鋰鐵作為主要成份的靶材，以在集極 103 上方形成含活性材料 (A) 的膜 105。此時，在處理室中之氧分壓大於或等於 0 % 並小於或等於 0.01 %，藉此可形成含 Fe(II) 的磷酸鋰鐵作為含活性材料 (A) 的膜 105。

之後，藉由使用具有 0.1 % 或更多 (較佳 1 % 或更多) 的氧分壓之諸如氬、氖、氫、氙、或氬的稀有氣體作為濺

鍍氣體，濺鍍含有含 Fe(II) 的磷酸鋰鐵作為主要成份的靶材，以在含活性材料 (A) 的膜 105 上方形成含活性材料 (B) 的膜 107。此時，在處理室中之氧分壓為 0.1 % 或更多，較佳 1 % 或更多，藉此可形成含 Fe(III) 的磷酸鋰鐵作為含活性材料 (B) 的膜 107。

可在一室內順序形成含活性材料 (A) 的膜 105 及含活性材料 (B) 的膜 107，其貢獻製程之簡化。此外，當在一室內順序形成該些膜時，可防止界面的污染並且含活性材料之膜可具有合意的電氣特性。另外，當在正電極的表面上形成對氧化為穩定且不輕易被氧化的含活性材料 (B) 的膜 107 時，可抑制在空氣周圍環境中之含 Fe(II) 的磷酸鋰鐵之自然氧化。

在此，作為靶材，使用含有含 Fe(II) 的磷酸鋰鐵的材料。使用其中 Ar = 100 % 之濺鍍氣體來濺鍍靶材；因此，作為含活性材料 (A) 的膜 105，形成具有非晶形結構之含 Fe(II) 的磷酸鋰鐵之膜至 400 nm 的厚度。接著，使用其中 Ar = 99 % 且 O₂ = 1 % 之濺鍍氣體來濺鍍相同的靶材；因此，作為含活性材料 (B) 的膜 107，在含活性材料 (A) 的膜 105 上方形成具有非晶形結構之含 Fe(III) 的磷酸鋰鐵之膜至 40 nm 的厚度。

此外，可使含活性材料 (A) 的膜 105 及含活性材料 (B) 的膜 107 受到熱處理以具有晶形結構。在為正電極之活性材料的含 Fe(II) 的磷酸鋰鐵之表面上形成對氧化為穩定且不輕易被氧化的含 Fe(III) 的磷酸鋰鐵之膜，藉此可防

止因在熱處理周圍環境中之殘留氧導致之表面氧化並且獲得穩定的膜。

注意到作為集極 103 之材料，雖無特別限制，可使用具有高傳導性之材料，諸如鋁或鈦。

接下來，敘述包括上述正電極的電能儲存裝置之結構的一範例。

第 2A 至 2C 為繪示電能儲存裝置的結構之一範例。電能儲存裝置包括正電極 101 及設置成面對正電極 101 且設置有電解質 201 於其之間的負電極 203。在正電極 101 及負電極 203 之間設置分隔件 205。

電解質 201 具有輸送鋰離子的功能。電解質 201 的材料可為液體或固體。

當電解質為液體時，電解質包括溶劑以及溶解在溶劑中之溶質（鹽）。作為溶劑，例如，可使用如碳酸丙烯酯或碳酸乙烯酯之環狀碳酸酯，或如碳酸二甲酯或碳酸二乙酯之丙烯酸碳酸鹽。溶質（鹽）可含有一或更多種的輕金屬鹽（如鋰鹽）。例如，溶質（鹽）可為 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}(\text{LiTFSA})$ 、或之類。

當電解質為固體時，例如，可使用 Li_3PO_4 ；藉由混合 Li_3PO_4 與氮之 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ （ x 、 y 、及 z 為正實數）； $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ ； $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ ； $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ ；或之類。替代地，可使用以 LiI 摻雜的任何這些鹽。

分隔件 205 防止正電極 101 與負電極 203 之間的接觸並且具有允許鋰離子輸送的功能。分隔件 205 之材料的範例

包括紙、非編織織物、玻璃纖維、聚合物材料，如尼龍（一種聚酰胺）、維尼龍（一種聚（乙烯醇）為基之纖維）、如聚丙烯、聚酯、丙烯酸樹脂、或聚氨酯之聚烯烴、及之類。注意到應選擇不溶解在電解質中之材料。注意到當採用固體電解質作為電解質201時，可省略分隔件205。

負電極203包括集極209及含活性材料的膜207。

作為集極209之材料，雖無特別限制，可使用具有高傳導性之材料，諸如鉑、鋁、銅、或鈦。作為包含在膜207中之活性材料的材料，雖無特別限制，可使用碳材料（如石墨）、矽、或之類。在此實施例中，使用石墨形成包括在負電極中之含活性材料的膜207。

正電極101包括下列構件，其繪示在第1圖中：形成於集極103上方之含活性材料（A）的膜105；以及形成在含活性材料（A）的膜105上方之含活性材料（B）的膜107。

接下來，敘述當電能儲存裝置為鋰蓄電池時之充電及放電的一範例。

將電源211連接於正電極101及負電極203之間，如第2B圖中所示，藉此可執行充電。當從電源211施加電壓時，從膜105抽取出在包括於正電極101中之含活性材料（A）的膜105中之鋰離子，並產生電子215。經由電解質201輸送鋰離子213至負電極203。電子215經由電源211移動至負電極203。接著，鋰離子213接受在負電極203中之電子215並且插入到負電極203之中成為鋰。

當執行充電時，由於從正電極101抽取鋰離子，會在

包括於正電極中的含活性材料（A）的膜105中發生從Fe(II)至Fe(III)之氧化。注意到在此實施例中，當執行首次充電時不會從含活性材料（B）的膜107抽取鋰離子，因為在含活性材料（B）的膜107中，活性材料（B）為含Fe(III)的磷酸鋰鐵且幾乎不發生從Fe(III)至Fe(IV)之氧化。

在放電中，將負載217連接於正電極101及負電極203之間，如第2C圖中所示，藉此可執行放電。離子化經由充電而插入到負電極203中之鋰，從負電極203抽取鋰離子213，並產生電子215。經由電解質201輸送鋰離子213至正電極101。電子215經由負載217移動至正電極101。接著，經由含活性材料（B）的膜107輸送鋰離子213並被陷於含活性材料（A）的膜105中。此時，在充電中形成之Fe(III)藉由接收電子215而經歷還原，產生Fe(II)。

當執行放電時，部分的鋰被陷於含活性材料（B）的膜107中。然而，當使含活性材料（B）的膜107比含活性材料（A）的膜105更薄時，可將含活性材料（B）的膜107中之鋰離子的捕陷抑制至最小。

在此實施例中所述之正電極101中，在含活性材料（A）的膜105上方形成含活性材料（B）的膜107。活性材料（A）含有含Fe(II)的磷酸鋰鐵且活性材料（B）為對氧化為穩定之含Fe(III)的磷酸鋰鐵；因此，可形成具有穩定特性之電極並改善電能儲存裝置的電池特性。

此申請案依據在2010年3月26日向日本專利局申請之

日本專利申請案號 2010-072750，其全部內容以引用方式併於此。

【圖式簡單說明】

在附圖：

第 1 圖為繪示電能儲存裝置的結構之一種模式的剖面圖；以及

第 2A 至 2C 為繪示電能儲存裝置的結構之一種模式的剖面圖。

【主要元件符號說明】

101：正電極

103：集極

105：含有活性材料（A）的膜

107：含有活性材料（B）的膜

201：電解質

203：負電極

205：分隔件

207：含有活性材料的膜

209：集極

211：電源

213：鋰離子

215：電子

217：負載

空白頁

七、申請專利範圍：

1.一種電能儲存裝置，包含：

負電極；以及

正電極，面對該負電極且電解質設置於該正及負電極之間，

其中該正電極包含集極及形成在該集極上方的含有活性材料之膜，

其中該膜接觸該電解質，

其中該膜具有堆疊結構，該堆疊結構包括分別包含第一活性材料及第二活性材料之第一層及第二層，

其中該第一活性材料具有滿足關係 $3.5 \leq h/g \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq g/f \leq 1.1$ 、及 $0 \leq e/f \leq 1.3$ 的 $\text{Li}_e\text{Fe}_f\text{P}_g\text{O}_h$ 之組成，以及

其中該第二活性材料具有滿足關係 $3.5 \leq d/c \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq c/b \leq 1.8$ 、及 $0.7 \leq a/b \leq 2.8$ 的 $\text{Li}_a\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$ 之組成。

2.如申請專利範圍第1項所述之電能儲存裝置，

其中該膜之一區域，其接觸該電解質，具有滿足關係 $3.5 \leq d/c \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq c/b \leq 1.8$ 、及 $0.7 \leq a/b \leq 2.8$ 的 $\text{Li}_a\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$ 之組成。

3.如申請專利範圍第1項所述之電能儲存裝置，

其中該第一活性材料具有非晶形結構。

4.如申請專利範圍第1項所述之電能儲存裝置，

其中該第二活性材料具有非晶形結構。

5.如申請專利範圍第1項所述之電能儲存裝置，

其中該第一活性材料具有橄欖石結構。

6.如申請專利範圍第1項所述之電能儲存裝置，

其中該第二活性材料具有NASICON結構。

7.如申請專利範圍第1項所述之電能儲存裝置，

其中該第一層係位於該集極及該第二層之間。

8.一種電能儲存裝置，包含：

負電極；以及

正電極，面對該負電極且電解質設置於該正及負電極之間，

其中該正電極包含：

集極；

在該集極上方的第一膜，該第一膜含有第一活性材料；以及

在該第一膜上方並與該電解質接觸的第二膜，該第二膜含有第二活性材料，

其中該第一活性材料為含Fe(II)之磷酸鋰鐵，以及

其中該第二活性材料為含Fe(III)之磷酸鋰鐵。

9.如申請專利範圍第8項所述之電能儲存裝置，

其中該第一活性材料具有滿足關係 $3.5 \leq h/g \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq g/f \leq 1.1$ 、及 $0 \leq e/f \leq 1.3$ 的 $\text{Li}_e\text{Fe}_f\text{P}_g\text{O}_h$ 之組成。

10.如申請專利範圍第8項所述之電能儲存裝置，

其中該第二活性材料具有滿足關係 $3.5 \leq d/c \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq c/b \leq 1.8$ 、及 $0.7 \leq a/b \leq 2.8$ 的 $\text{Li}_a\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$ 之組成。

11.如申請專利範圍第8項所述之電能儲存裝置，

其中該第一活性材料具有滿足關係 $3.5 \leq h/g \leq 4.5$ 、

$0.6 \leq g/f \leq 1.1$ 、及 $0 \leq e/f \leq 1.3$ 的 $\text{Li}_e\text{Fe}_f\text{P}_g\text{O}_h$ 之組成，以及
其中該第二活性材料具有滿足關係 $3.5 \leq d/c \leq 4.5$ 、
 $0.6 \leq c/b \leq 1.8$ 、及 $0.7 \leq a/b \leq 2.8$ 的 $\text{Li}_a\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$ 之組成。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述之電能儲存裝置，
其中滿足關係 $g/f < c/b$ 。

13. 如申請專利範圍第 11 項所述之電能儲存裝置，
其中滿足關係 $e/f < a/b$ 。

14. 如申請專利範圍第 8 項所述之電能儲存裝置，
其中該第一活性材料具有非晶形結構。

15. 如申請專利範圍第 8 項所述之電能儲存裝置，
其中該第二活性材料具有非晶形結構。

16. 如申請專利範圍第 8 項所述之電能儲存裝置，
其中該第一活性材料具有橄欖石結構。

17. 如申請專利範圍第 8 項所述之電能儲存裝置，
其中該第二活性材料具有 NASICON 結構。

18. 如申請專利範圍第 8 項所述之電能儲存裝置，
其中該第一膜的厚度大於該第二膜之厚度。

19. 一種製造電能儲存裝置之方法，該方法包含下列
步驟：

在集極上方形成與其接觸之第一活性膜；以及
在該第一活性膜上方形成第二活性膜，
其中該第一活性膜包含第一活性材料，
其中該第二活性膜包含第二活性材料，
其中該第一活性材料為含 Fe(II) 之磷酸鋰鐵，以及

其中該第二活性材料為含 Fe(III)之磷酸鋰鐵。

20.如申請專利範圍第 19 項所述之方法，

其中該第一活性材料具有滿足關係 $3.5 \leq h/g \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq g/f \leq 1.1$ 、及 $0 \leq e/f \leq 1.3$ 的 $\text{Li}_e\text{Fe}_f\text{P}_g\text{O}_h$ 之組成。

21.如申請專利範圍第 19 項所述之方法，

其中該第二活性材料具有滿足關係 $3.5 \leq d/c \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq c/b \leq 1.8$ 、及 $0.7 \leq a/b \leq 2.8$ 的 $\text{Li}_a\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$ 之組成。

22.如申請專利範圍第 19 項所述之方法，

其中在具有 0.01 % 或更少之氧分壓的周圍環境中藉由濺鍍法形成該第一活性膜。

23.如申請專利範圍第 19 項所述之方法，

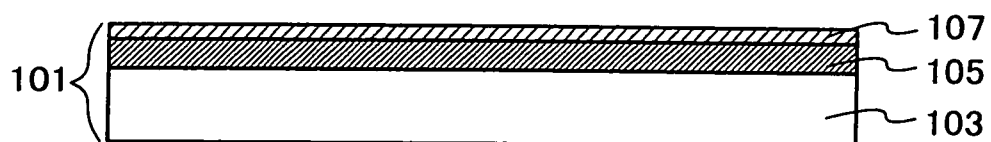
其中在具有 0.1 % 或更多之氧分壓的周圍環境中藉由濺鍍法形成該第二活性膜。

24.如申請專利範圍第 19 項所述之方法，

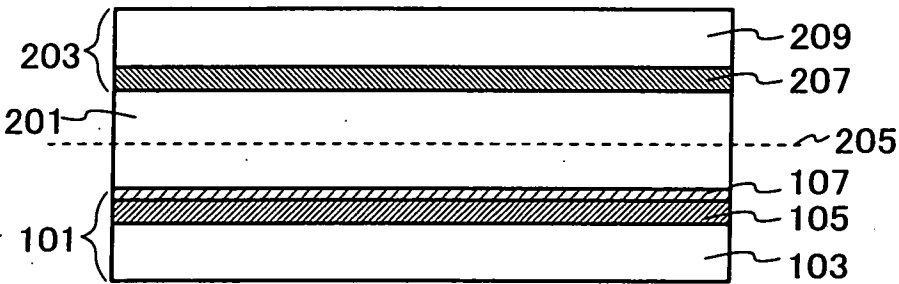
其中藉由使用靶材的濺鍍法而形成該第一活性膜，以及

其中藉由使用用於形成該第一活性膜的該靶材之濺鍍法而形成該第二活性膜。

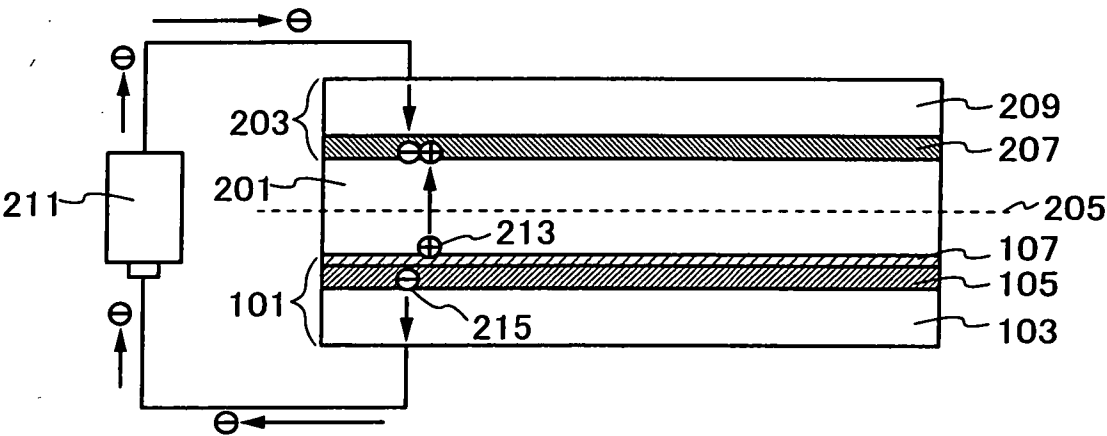
第1圖



第2A圖



第2B圖



第2C圖

