



(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 201214851 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100122429

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 27 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/505 (2010.01)*

H01M4/525 (2010.01)

H01M4/131 (2010.01)

H01M4/64 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/01 日本

2010-151440

(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：山梶正樹 YAMAKAJI, MASAKI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：8 共 53 頁

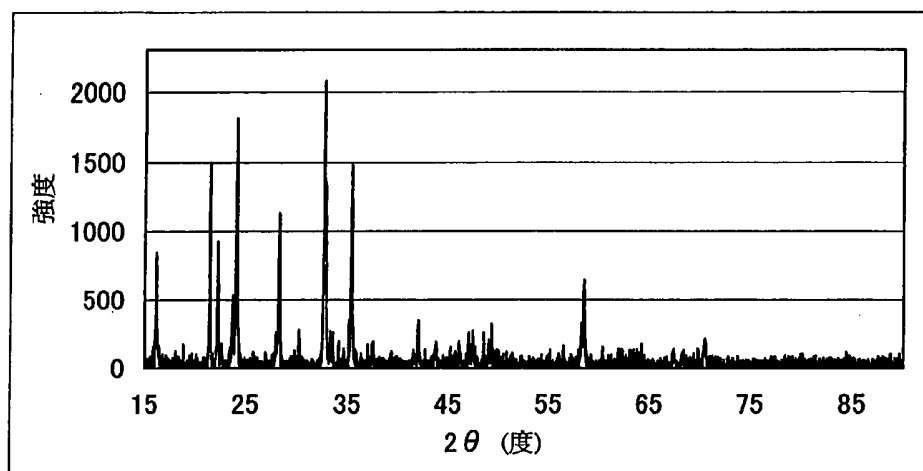
(54)名稱

電力儲存裝置之正極活性材料、電力儲存裝置之正極、電力儲存裝置、及電力儲存裝置之正極活性材料的製造方法

POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL OF POWER STORAGE DEVICE, POSITIVE ELECTRODE OF POWER STORAGE DEVICE, POWER STORAGE DEVICE, MANUFACTURING METHOD OF POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL OF POWER STORAGE DEVICE

(57)摘要

使用由通式 $\text{Li}_{(2-x)}\text{M1}_y\text{M2}_z\text{SiO}_4$ 表示，並滿足以下條件(I)至(IV)的材料作為正極材料：(I) x 是會因充放電時鋰離子的插入和脫離而變化的值，並滿足 $0 \leq x < 2$ ；(II) M1 是選自鐵(Fe)、鎳(Ni)、錳(Mn)和鈷(Co)的一種或多種過渡金屬原子；(III) M2 是鈦(Ti)、鈦(Sc)或鎂(Mg)的金屬原子；和(IV)滿足式 $y+z=1$ ， $0 < y < 1$ 和 $0 < z < 1$ 。 $z/(y+z)$ 的值大於或等於 0.01 且小於或等於 0.2。





(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 201214851 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100122429

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 27 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/505 (2010.01)*

H01M4/525 (2010.01)

H01M4/131 (2010.01)

H01M4/64 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/01 日本

2010-151440

(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：山梶正樹 YAMAKAJI, MASAKI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：8 共 53 頁

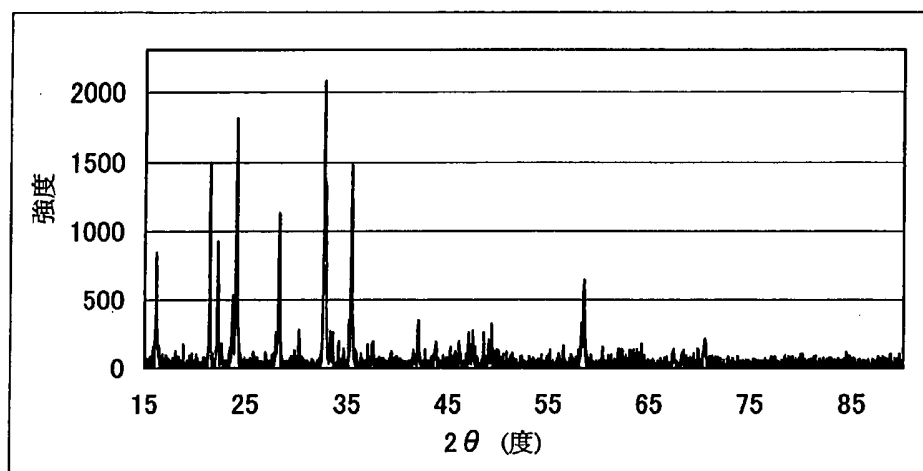
(54)名稱

電力儲存裝置之正極活性材料、電力儲存裝置之正極、電力儲存裝置、及電力儲存裝置之正極活性材料的製造方法

POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL OF POWER STORAGE DEVICE, POSITIVE ELECTRODE OF POWER STORAGE DEVICE, POWER STORAGE DEVICE, MANUFACTURING METHOD OF POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL OF POWER STORAGE DEVICE

(57)摘要

使用由通式 $\text{Li}_{(2-x)}\text{M1}_y\text{M2}_z\text{SiO}_4$ 表示，並滿足以下條件(I)至(IV)的材料作為正極材料：(I) x 是會因充放電時鋰離子的插入和脫離而變化的值，並滿足 $0 \leq x < 2$ ；(II) M1 是選自鐵(Fe)、鎳(Ni)、錳(Mn)和鈷(Co)的一種或多種過渡金屬原子；(III) M2 是鈦(Ti)、鈦(Sc)或鎂(Mg)的金屬原子；和(IV)滿足式 $y+z=1$ ， $0 < y < 1$ 和 $0 < z < 1$ 。 $z/(y+z)$ 的值大於或等於 0.01 且小於或等於 0.2。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明技術領域是關於電力儲存裝置和其製造方法。

【先前技術】

隨著對環境問題的日益關注，已經積極地開發出用於混合動力車供電的電力儲存裝置，例如二次電池和電雙層電容器。具有高能效的鋰離子二次電池和鋰離子電容器作為電力儲存裝置已引起關注。已將緊密但能儲存大量電能的鋰離子二次電池安裝於攜帶型資訊終端，例如行動電話機或筆記型個人電腦，並有助於產品的小型化。

二次電池和電雙層電容器具有其中電解質位於正極和負極之間的基本結構。已知正極和負極各自包括集電器和設置在所述集電器上的活性材料。例如，在鋰離子二次電池中，使用能使鋰離子插入和脫離的材料作為活性材料。

已使用多種方法來改進電力儲存裝置的特性。例如，對正極活性材料的研究是改進電力儲存裝置特性的一種方法(例如，參見專利文獻 1)。

[參考文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]國際公開 WO 2006/049001 小冊子

本發明一個實施態樣的一個目的是提供一種能改進電

力儲存裝置特性的正極活性材料。本發明一個實施態樣的另一個目的是提供一種製造正極活性材料的方法，該正極活性材料能改進電力儲存裝置特性。

本發明一個實施態樣的另一個目的是提供一種具有改進特性的電力儲存裝置。本發明一個實施態樣的另一個目的是提供一種製造具有改進特性的電力儲存裝置的方法。

【發明內容】

在本發明的一個實施態樣中，使用氧化鋰作為電力儲存裝置的正極活性材料。

根據本發明的一個實施態樣，使用由通式 $\text{Li}_{(2-x)}\text{M1}_y\text{M2}_z\text{SiO}_4$ 表示並滿足以下(I)至(IV)條件的材料作為電力儲存裝置的正極活性材料。

(I) x 是會因充放電時鋰離子的插入和脫離而變化的值，並滿足 $0 \leq x < 2$ (x 大於或等於 0 並小於 2)，優選 $0 \leq x \leq 2$ (x 大於或等於 0 並小於或等於 2)。

(II) M1 是選自鐵(Fe)、鎳(Ni)、錳(Mn)和鈷(Co)的一種或多種過渡金屬原子。

(III) M2 是鈦(Ti)、鈦(Sc)或鎂(Mg)的金屬原子。

(IV)滿足式 $y + z = 1$ ， $0 < y < 1$ 和 $0 < z < 1$ 。 $z/(y + z)$ 的值大於或等於 0.01 且小於或等於 0.2。

在由通式 $\text{Li}_{(2-x)}\text{M1}_y\text{M2}_z\text{SiO}_4$ 表示的材料中，鋰原子對其他金屬原子(金屬 M1 原子和金屬 M2 原子)的最高比為 2:1(莫耳比)。因此，每一組成中最多有兩個能插入和

脫離的鋰離子(反應性材料)。使用這種材料作為正極活性材料，從而得到較高的電容並改進電力儲存裝置的特性。

根據本發明的一個實施態樣，電力儲存裝置的正極中，正極活性材料的晶粒尺寸 (grain size) 為奈米級尺寸 (具體而言，10nm 以上且 500 nm 以下)，這樣可以增加鋰離子(反應性材料)的擴散路徑。

根據本發明的一個實施態樣，電力儲存裝置的正極中，每單位質量正極活性材料的表面積盡可能增加，從而增加鋰離子(反應性材料)的擴散路徑。應注意每單位質量活性材料的表面積會在小尺寸晶粒聚集時因活性材料表面粗糙度的增加而增加。

根據本發明的一個實施態樣，用於正極活性材料的材料包含金屬 M2 原子，這樣可以扭曲所述材料的晶體結構。結果，在同樣的條件下(特別是在相對低溫的同樣條件下)，可以製得一種其晶體結構與不含金屬 M2 原子的材料的晶體結構不同的材料。應注意，金屬 M2 原子的離子半徑優選小於金屬 M1 原子的離子半徑。此外，優選金屬 M2 原子的離子半徑與金屬 M1 原子的離子半徑相差不大。例如，金屬 M2 原子的離子半徑優選為大於或等於金屬 M1 原子的離子半徑的 0.5 倍並小於或等於金屬 M1 原子的離子半徑的 2 倍。也可使用上述鈦(Ti)、釷(Sc)和鎂(Mg)之外的其他材料作為金屬 M2 原子，只要該材料滿足上述條件。

根據本發明的一個實施態樣，用作正極活性材料的材

料包含金屬 M2 原子，這樣可以增加正極活性材料的導電性。

本發明的一個實施態樣是製造電力儲存裝置的正極活性材料的方法，它包括以下步驟：將用於導入鋰的材料、用於導入金屬 M1 的材料、用於導入金屬 M2 的材料和用於導入矽酸的材料混合；並烘烤混合的材料。所述方法滿足條件 (X) 至 (XII)。

(X) M1 是選自鐵 (Fe)、鎳 (Ni)、錳 (Mn) 和鈷 (Co) 的一種或多種過渡金屬原子。

(XI) M2 是鈦 (Ti)、鈦 (Sc) 或鎂 (Mg) 的金屬原子。

(XII) 混合材料中金屬 M2 原子對金屬 M1 原子和金屬 M2 原子總和的莫耳比大於或等於 0.01 且小於或等於 0.2。

根據本發明的一個實施態樣，在製造正極活性材料時添加導入金屬 M2 的材料可以在烘烤時促進反應。結果可以降低烘烤時間、烘烤溫度和烘烤頻率，也可以降低烘烤後原料的殘留或中間物的殘留。此外，製造正極活性材料的電力消耗得以降低，使得生產力提高。此外，縮短烘烤時間等能抑制烘烤時間增加所伴隨的晶粒尺寸增大；因而可以實現材料的微粒化。

本發明的一個實施態樣是由通式 $\text{Li}_{(2-x)}\text{M1}_y\text{M2}_z\text{SiO}_4$ 表示並滿足以下條件 (I) 至 (IV) 的電力儲存裝置的正極活性材料。

(I) x 是會因充放電時鋰離子的插入和脫離而變化的

值，並滿足 $0 \leq x < 2$ (x 大於或等於 0 並小於 2)，優選 $0 \leq x \leq 2$ (x 大於或等於 0 並小於或等於 2)。

(II) M1 是選自鐵 (Fe)、鎳 (Ni)、錳 (Mn) 和鈷 (Co) 的一種或多種過渡金屬原子。

(III) M2 是鈦 (Ti)、鈦 (Sc) 或鎂 (Mg) 的金屬原子。

(IV) 滿足式 $y + z = 1$ ， $0 < y < 1$ 和 $0 < z < 1$ 。 $z/(y + z)$ 的值大於或等於 0.01 且小於或等於 0.2。

在上述結構中，電力儲存裝置的正極活性材料可進一步滿足條件 (V) 和 (VI) 中的至少一種。

(V) 正極活性材料具有屬於空間群 $P121/n1$ 的晶體結構。

(VI) 正極活性材料具有屬於空間群 $Pmn21$ 的晶體結構。

本發明的另一個實施態樣是電力儲存裝置的正極活性材料，其中此正極活性材料由通式 $Li_{(2-x)}(Fe_sMn_t)_yM2_zSiO_4$ 表示，並滿足條件 (I)、(III)、(IV) 和 (VII)。

(I) x 是會因充放電時鋰離子的插入和脫離而變化的值，並滿足 $0 \leq x < 2$ (x 大於或等於 0 並小於 2)，優選 $0 \leq x \leq 2$ (x 大於或等於 0 並小於或等於 2)。

(III) M2 是鈦 (Ti)、鈦 (Sc) 或鎂 (Mg) 的金屬原子。

(IV) 滿足式 $y + z = 1$ ， $0 < y < 1$ 和 $0 < z < 1$ 。 $z/(y + z)$ 的值大於或等於 0.01 且小於或等於 0.2。

(VII) 滿足式 $s + t = 1$ ， $0 \leq s \leq 1$ (s 大於或等於 0 且

小於或等於 1)，和 $0 \leq t \leq 1$ (t 大於或等於 0 且小於或等於 1)。

本發明的另一個實施態樣是電力儲存裝置的正極活性材料，其中此正極活性材料由通式 $\text{Li}_{(2-x)}(\text{Fe}_s\text{Ni}_u)_y\text{M}_2\text{SiO}_4$ 表示，並滿足條件 (I)、(III)、(IV) 和 (VIII)。

(I) x 是會因充放電時鋰離子的插入和脫離而變化的值，並滿足 $0 \leq x < 2$ (x 大於或等於 0 並小於 2)，優選 $0 \leq x \leq 2$ (x 大於或等於 0 並小於或等於 2)。

(III) M2 是鈦 (Ti)、鈦 (Sc) 或鎂 (Mg) 的金屬原子。

(IV) 滿足式 $y + z = 1$ ， $0 < y < 1$ 和 $0 < z < 1$ 。 $z/(y + z)$ 的值大於或等於 0.01 且小於或等於 0.2。

(VIII) 滿足式 $s + u = 1$ 、 $0 \leq s \leq 1$ (s 大於或等於 0 且小於或等於 1)，和 $0 \leq u \leq 1$ (u 大於或等於 0 且小於或等於 1)。

本發明的另一個實施態樣是電力儲存裝置的正極活性材料，其中此正極活性材料由通式 $\text{Li}_{(2-x)}(\text{Fe}_s\text{Mn}_t\text{Ni}_u)_y\text{M}_2\text{SiO}_4$ 表示，並滿足條件 (I)、(III)、(IV) 和 (IX)。

(I) x 是會因充放電時鋰離子的插入和脫離而變化的值，並滿足 $0 \leq x < 2$ (x 大於或等於 0 並小於 2)，優選 $0 \leq x \leq 2$ (x 大於或等於 0 並小於或等於 2)。

(III) M2 是鈦 (Ti)、鈦 (Sc) 或鎂 (Mg) 的金屬原子。

(IV) 滿足式 $y + z = 1$ ， $0 < y < 1$ 和 $0 < z < 1$ 。 $z/(y +$

z) 的值大於或等於 0.01 且小於或等於 0.2。

(IX) 滿足式 $s + t + u = 1$ 、 $0 \leq s \leq 1$ (s 大於或等於 0 且小於或等於 1)、 $0 \leq t \leq 1$ (t 大於或等於 0 且小於或等於 1)、和 $0 \leq u \leq 1$ (u 大於或等於 0 且小於或等於 1)。

本發明的另一個實施態樣是一種電力儲存裝置的正極，該正極包括上述電力儲存裝置的正極活性材料和集電器。

本發明的另一個實施態樣是一種電力儲存裝置，該電力儲存裝置包括上述電力儲存裝置的正極。

應注意，本說明書中，活性材料中鋰離子(反應性材料)的插入和脫離是在充電和放電時進行。因此，通式 $\text{Li}_{(2-x)}\text{M1}_y\text{M2}_z\text{SiO}_4$ 、通式 $\text{Li}_{(2-x)}(\text{Fe}_s\text{Mn}_t)_y\text{M2}_z\text{SiO}_4$ 、通式 $\text{Li}_{(2-x)}(\text{Fe}_s\text{Ni}_u)_y\text{M2}_z\text{SiO}_4$ 和通式 $\text{Li}_{(2-x)}(\text{Fe}_s\text{Mn}_t\text{Ni}_u)_y\text{M2}_z\text{SiO}_4$ 中， x 是在範圍為大於或等於 0 且小於或等於 2 的給定值。某些情況下該活性材料具有鋰濃度分佈。

本發明的另一個實施態樣是製造電力儲存裝置的正極活性材料的方法，它包括以下步驟：將用於導入鋰的材料、用於導入金屬 M1 的材料、用於導入金屬 M2 的材料和用於導入矽酸的材料混合；並烘烤混合的材料。此方法滿足條件 (X) 至 (XII)。

(X) M1 是選自鐵 (Fe)、鎳 (Ni)、錳 (Mn) 和鈷 (Co) 的一種或多種過渡金屬原子。

(XI) M2 是鈦 (Ti)、鈦 (Sc) 或鎂 (Mg) 的金屬原子。

(XII) 混合材料中金屬 M2 原子對金屬 M1 原子和金屬 M2 原子總和的莫耳比大於或等於 0.01 且小於或等於 0.2。

上述結構中，烘烤是在溫度高於或等於 800℃ 且低於或等於 1100℃ 下進行，歷時大於或等於 10 小時且小於或等於 15 小時。

上述結構中，用於導入鋰的材料和用於導入矽酸的材料可以相同。即，可以使用用於導入鋰和矽酸的材料。

上述結構中，用於導入鋰的材料至少包含鋰原子。用於導入金屬 M1 的材料至少包括金屬 M1 原子。用於導入金屬 M2 的材料至少包括金屬 M2 原子。用於導入矽酸的材料至少包含矽。

上述結構中，混合材料中鋰原子對金屬 M1 原子和金屬 M2 原子總和的莫耳比優選為 2 或接近 2。

本發明的另一實施態樣是一種電力儲存裝置的正極的製造方法，該正極包括被製造為具有上述結構的電力儲存裝置的正極活性材料和集電器。

本發明的另一個實施態樣是一種電力儲存裝置的製造方法，該電力儲存裝置設置有被製造為具有上述結構的電力儲存裝置的正極。

應注意，本說明書中，使用“第一”、“第二”和“第三”之類的序數是為避免混淆組分，並不是用來限制組分數。

根據本發明的一個實施態樣，可以提供一種能改進電

力儲存裝置特性的正極活性材料。根據本發明的另一個實施態樣，可以提供一種能改進電力儲存裝置特性的正極活性材料的製造方法。根據本發明的另一個實施態樣，可以提供一種具有改進特性的電力儲存裝置。根據本發明的另一個實施態樣，可以提供一種具有改進特性的電力儲存裝置的製造方法。

【實施方式】

下面將配合附圖對本發明的實施態樣和實施例進行詳細描述。應注意，以下實施態樣和實施例可以多種不同模式實施，本領域技術人員容易理解的是，可在不偏離本發明的範圍和精神的情況下對這些模方式和細節進行各種改變。因此，本發明不應被解釋為限制於以下實施態樣和實施例的描述。在用於解釋實施態樣和實施例的附圖中，相同的部件或具有相似功能的部件是用相同的標號表示，而不對這類部件重複說明。

(實施態樣 1)

本實施態樣中，對可有利地用作本發明一個實施態樣的正極活性材料的一種材料進行描述。

使用鋰氧化物作為本發明一個實施態樣的正極活性材料。在本實施態樣中，對使用基於矽酸的鋰作為鋰氧化物的實施例進行描述。其詳細描述如下。

根據本實施態樣的正極活性材料由通式

$\text{Li}_{(2-x)}\text{M1}_y\text{M2}_z\text{SiO}_4$ 表示，並滿足以下條件 (I) 至 (IV)。

(I) x 是會因充放電時鋰離子的插入和脫離而變化的值，並滿足 $0 \leq x < 2$ (x 大於或等於 0 並小於 2)，優選 $0 \leq x \leq 2$ (x 大於或等於 0 並小於或等於 2)。

(II) M1 是選自鐵 (Fe)、鎳 (Ni)、錳 (Mn) 和鈷 (Co) 的一種或多種過渡金屬原子。

(III) M2 是鈦 (Ti)、鈦 (Sc) 或鎂 (Mg) 的金屬原子。

(IV) 滿足式 $y + z = 1$ ， $0 < y < 1$ 和 $0 < z < 1$ 。 $z/(y + z)$ 的值大於或等於 0.01 且小於或等於 0.2。

應注意，由於缺陷等存在，可用 $y + z \approx 1$ 代替 (IV) 中的條件 $y + z = 1$ 。

在由通式 $\text{Li}_{(2-x)}\text{M1}_y\text{M2}_z\text{SiO}_4$ 表示的材料 (基於矽酸的鋰) 中，鋰原子對其他金屬原子 (金屬 M1 原子和金屬 M2 原子) 的最高比例為 2 : 1 (莫耳比)。因此，當材料中所含的全部鋰原子能用來反應時，每一組成中能被插入和脫離的鋰離子 (反應性材料) 的最大數為 2。使用這種材料作為正極活性材料，從而可得到較高的電容並改進電力儲存裝置的特性。

由通式 $\text{Li}_{(2-x)}\text{M1}_y\text{M2}_z\text{SiO}_4$ 表示的材料可具有一晶體結構，該晶體結構屬於鋰原子對其他金屬原子 (金屬 M1 原子和金屬 M2 原子) 的最高比例為 2 : 1 (莫耳比) 的空間群。

例如，M1 是錳、 $x = 0$ 的 $\text{Li}_2\text{Mn}_y\text{M2}_z\text{SiO}_4$ 能具有屬於空間群 P121/n1 的晶體結構或具有屬於空間群 Pmn21 的晶

體結構。

圖 1 示出 $\text{Li}_2\text{Mn}_y\text{M}_2\text{SiO}_4$ 的晶體結構的一個例子，該晶體結構屬於空間群 $P121/n1$ 。屬於空間群 $P121/n1$ 的 $\text{Li}_2\text{Mn}_y\text{M}_2\text{SiO}_4$ 的晶體的最小單元包括 8 個鋰原子 1201，4 個其他金屬原子(錳原子或金屬 M2 原子)1203，4 個矽原子 1205 和 16 個氧原子 1207。如圖 1 所示，屬於空間群 $P121/n1$ 的 $\text{Li}_2\text{Mn}_y\text{M}_2\text{SiO}_4$ 中，鋰原子 1201 對其他金屬原子 1203 的比例為 2：1。因此，從理論上可以知道，使用屬於空間群 $P121/n1$ 的 $\text{Li}_2\text{Mn}_y\text{M}_2\text{SiO}_4$ 與使用鋰原子對其他金屬原子之比例為 1：1 的材料(例如 LiCoO_2)相較可以得到更高的電容。

圖 2 示出 $\text{Li}_2\text{Mn}_y\text{M}_2\text{SiO}_4$ 的晶體結構的一個例子，該晶體結構屬於空間群 $\text{Pmn}21$ 。屬於空間群 $\text{Pmn}21$ 的 $\text{Li}_2\text{Mn}_y\text{M}_2\text{SiO}_4$ 的晶體最小單元包括 4 個鋰原子 1101，2 個其他金屬原子(錳原子或金屬 M2 原子)1103，2 個矽原子 1105 和 8 個氧原子 1107。如圖 2 所示，屬於空間群 $\text{Pmn}21$ 的 $\text{Li}_2\text{Mn}_y\text{M}_2\text{SiO}_4$ 中，鋰原子 1101 對其他金屬原子 1103 的比例為 2：1。因此，從理論上可以知道，使用屬於空間群 $\text{Pmn}21$ 的 $\text{Li}_2\text{Mn}_y\text{M}_2\text{SiO}_4$ 與使用鋰原子對其他金屬原子之比例為 1：1 的材料(例如 LiCoO_2)相較可以得到更高的電容。

由通式 $\text{Li}_{(2-x)}\text{M}_1\text{M}_2\text{SiO}_4$ 表示的材料的晶體結構所屬的空間群可以透過選擇金屬 M1 原子和金屬 M2 原子的種類、製造方法等來控制。提出以下所述結構(V)或結構

(VI)作為晶體結構的例子。

(V)屬於空間群 $P121/n1$ 的晶體結構。

(VI)屬於空間群 $Pmn21$ 的晶體結構。

在由通式 $Li_{(2-x)}M1_yM2_zSiO_4$ 表示的材料中，無論晶體結構屬於上述哪種空間群，鋰原子對其他金屬原子的比都為 2：1。因此，理論上可以得到高電容。使用這種材料作為正極活性材料，從而可以得到較高的電容等，並且因此可以改進電力儲存裝置的特性。

應注意，雖然圖 1 和圖 2 描述了導入錳原子和金屬 M2 原子這兩種元素作為金屬元素的實施例，本發明的實施態樣不限於此。

例如，提出一種由通式 $Li_{(2-x)}(Fe_sMn_t)_yM2_zSiO_4$ 表示並滿足以下條件(I)、(III)、(IV)和(VII)的材料作為正極活性材料。

(I) x 是會因充放電時鋰離子的插入和脫離而變化的值，並滿足 $0 \leq x < 2$ (x 大於或等於 0 並小於 2)，優選 $0 \leq x \leq 2$ (x 大於或等於 0 並小於或等於 2)。

(III) M2 是鈦(Ti)、鈦(Sc)或鎂(Mg)的金屬原子。

(IV)滿足式 $y + z = 1$ ， $0 < y < 1$ 和 $0 < z < 1$ 。 $z/(y + z)$ 的值大於或等於 0.01 且小於或等於 0.2。

(VII)滿足式 $s + t = 1$ ， $0 \leq s \leq 1$ (s 大於或等於 0 且小於或等於 1)，和 $0 \leq t \leq 1$ (t 大於或等於 0 且小於或等於 1)。

上述材料(由通式 $Li_{(2-x)}(Fe_sMn_t)_yM2_zSiO_4$ 表示)是使

用鐵和錳作為由通式 $\text{Li}_{(2-x)}\text{M1}_y\text{M2}_z\text{SiO}_4$ 表示的材料中的金屬 M1 原子得到的。或者，可以使用鎳或鈷作為金屬 M1 原子。

應注意，由於缺陷等存在，可用 $y + z \approx 1$ 代替(IV)中的條件 $y + z = 1$ 。此外，由於缺陷等存在，可用 $s + t \approx y$ 代替(VII)中的條件 $s + t = y$ 。

另外，提出一種由通式 $\text{Li}_{(2-x)}(\text{Fe}_s\text{Ni}_u)_y\text{M2}_z\text{SiO}_4$ 表示並滿足以下條件(I)、(III)、(IV)和(VIII)的材料作為正極活性材料。

(I) x 是會因充放電時鋰離子的插入和脫離而變化的值，並滿足 $0 \leq x < 2$ (x 大於或等於 0 並小於 2)，優選 $0 \leq x \leq 2$ (x 大於或等於 0 並小於或等於 2)。

(III) M2 是鈦(Ti)、鈦(Sc)或鎂(Mg)的金屬原子。

(IV)滿足式 $y + z = 1$ ， $0 < y < 1$ 和 $0 < z < 1$ 。 $z/(y + z)$ 的值大於或等於 0.01 且小於或等於 0.2。

(VIII)滿足式 $s + u = 1$ 、 $0 \leq s \leq 1$ (s 大於或等於 0 且小於或等於 1)，和 $0 \leq u \leq 1$ (u 大於或等於 0 且小於或等於 1)。

上述材料(由通式 $\text{Li}_{(2-x)}(\text{Fe}_s\text{Ni}_u)_y\text{M2}_z\text{SiO}_4$ 表示)是使用鐵和鎳作為由通式 $\text{Li}_{(2-x)}\text{M1}_y\text{M2}_z\text{SiO}_4$ 表示的材料中的金屬 M1 原子得到的。或者，可使用錳或鈷作為金屬 M1 原子。

應注意，由於缺陷等存在，可用 $y + z \approx 1$ 代替(IV)中的條件 $y + z = 1$ 。此外，由於缺陷等存在，可用 $s + u \approx 1$

代替(VIII)中的條件 $s + u = 1$ 。

此外，提出一種由通式 $\text{Li}_{(2-x)}(\text{Fe}_s\text{Mn}_t\text{Ni}_u)_y\text{M2}_z\text{SiO}_4$ 表示並滿足以下條件(I)、(III)、(IV)和(IX)的材料作為正極活性材料。

(I) x 是會因充放電時鋰離子的插入和脫離而變化的值，並滿足 $0 \leq x < 2$ (x 大於或等於 0 並小於 2)，優選 $0 \leq x \leq 2$ (x 大於或等於 0 並小於或等於 2)。

(III) M2 是鈦(Ti)、鈦(Sc)或鎂(Mg)的金屬原子。

(IV)滿足式 $y + z = 1$ ， $0 < y < 1$ 和 $0 < z < 1$ 。 $z/(y + z)$ 的值大於或等於 0.01 且小於或等於 0.2。

(IX)滿足式 $s + t + u = 1$ 、 $0 \leq s \leq 1$ (s 大於或等於 0 且小於或等於 1)， $0 \leq t \leq 1$ (t 大於或等於 0 且小於或等於 1)，和 $0 \leq u \leq 1$ (u 大於或等於 0 且小於或等於 1)。

上述材料(由通式 $\text{Li}_{(2-x)}(\text{Fe}_s\text{Mn}_t\text{Ni}_u)_y\text{M2}_z\text{SiO}_4$ 表示)是使用鐵、錳和鎳作為由通式 $\text{Li}_{(2-x)}\text{M1}_y\text{M2}_z\text{SiO}_4$ 表示的材料中的金屬 M1 原子得到的。或者，可用鈷作為金屬 M1 原子。

應注意，由於缺陷等存在，可用 $y + z \approx 1$ 代替(IV)中的條件 $y + z = 1$ 。此外，由於缺陷等存在，可用 $s + t + u \approx 1$ 代替(IX)中的條件 $s + t + u = 1$ 。

如上所述，即使使用兩種或多種元素作為金屬 M1 原子，鋰原子對其他金屬原子(金屬 M1 原子和金屬 M2 原子)的最高比例為 2:1。使用這種材料作為正極活性材料，從而可以得到較高的電容並因此改進電力儲存裝置的特性

。

本實施態樣在適當情況下可以與任何其他實施態樣或實施例中的結構結合。

(實施態樣 2)

本實施態樣中，對基於矽酸的鋰的製造方法的一個例子進行描述。

<Li₂Mn_yTi_zSiO₄ 的製造方法>

對金屬 M1 原子為錳而金屬 M2 原子為鈦時的製造方法的一個例子進行描述。應注意，鋰離子的插入和脫離在充電和放電期間進行；因此製造後 Li₂Mn_yTi_zSiO₄ 用 Li_(2-x)Mn_yTi_zSiO₄ 表示。滿足式 $y + z = 1$ ， $0 < y < 1$ 和 $0 < z < 1$ 。z/(y + z) 的值大於或等於 0.01 且小於或等於 0.2。

可以使用用於導入鋰的材料(原料)、用於導入錳的材料(原料)、用於導入鈦的材料(原料)和用於導入矽酸的材料(原料)製造 Li₂Mn_yTi_zSiO₄。例如，可以分別使用偏矽酸鋰(Li₂SiO₃)、草酸錳(II)(MnC₂O₄)和三氧化二鈦(Ti₂O₃)作為用於導入鋰和矽酸的原料、用於導入錳的原料和用於導入鈦的原料。應注意，本發明不限於這些原料，只要能導入鋰、錳、鈦和矽酸，可以使用其他材料。

將材料(原料)混合，然後進行烘烤，從而製得 Li₂Mn_yTi_zSiO₄。

材料(原料)的混合比例可以考量製造後 $\text{Li}_2\text{Mn}_y\text{Ti}_z\text{SiO}_4$ 的莫耳比來確定。例如，將材料混合，使得鈦原子對錳原子和鈦原子總和的莫耳比大於或等於 0.01 且小於或等於 0.2。進一步地，將材料混合，使得鋰原子對錳原子和鈦原子總和的莫耳比為 2。

原料可以透過例如球磨處理混合。透過進行球磨處理，可以將原料微粒化並混合，這樣在製造後 $\text{Li}_2\text{Mn}_y\text{Ti}_z\text{SiO}_4$ 可被微粒化。此外，透過進行球磨處理，原料可以得以均一地混合，在製造後 $\text{Li}_2\text{Mn}_y\text{Ti}_z\text{SiO}_4$ 的結晶度得以增加。

若用球磨處理混合原料，將原料、溶劑和球放置於設備(球磨罐)中並進行混合。可以使用丙酮、乙醇或類似物作為溶劑。可以使用金屬球、陶瓷球等。球磨處理可以這樣的方式進行：將球直徑大於或等於 $\phi 1\text{mm}$ 且小於或等於 $\phi 10\text{mm}$ 的球磨機，以大於或等於 50 rpm 且小於或等於 500 rpm 轉速轉動大於或等於 30 分鐘且小於或等於 5 小時。

例如，將偏矽酸鋰、草酸錳(II)、及三氧化二鈦作為原料、丙酮作為溶劑和球直徑為 $\phi 3\text{ mm}$ 含氧化鋯(Zr)的球放入球磨罐，並以 400 rpm 轉動 2 小時，以形成原料混合物。

原料混合物的烘烤可以例如在高於或等於 800°C 且低於或等於 1100°C 之烘烤溫度下，進行大於或等於 1 小時且小於或等於 24 小時，優選大於或等於 10 小時且小於或

等於 15 小時。當金屬 M1 原子為錳時，該烘烤溫度相對低。烘烤溫度可以高於或等於 1100℃。烘烤頻率可為一次。因此，與烘烤頻率為兩次或多次的情況相較，可縮短總烘烤時間。

應注意，原料的混合物在進行烘烤之前可以進行壓力處理。例如，原料混合物可以在烘烤之前成形為丸粒 (pellet)。

例如，將透過球磨處理混合所形成的原料 (偏矽酸鋰、草酸錳(II)(MnC_2O_4)和三氧化二鈦)混合物加熱至 50℃，使得溶劑(丙酮)蒸發；然後，使用丸粒壓機向混合物施加 150 kgf 壓力，施壓 5 分鐘，使混合物成形為丸粒。成形為丸粒的混合物在氮氣氣氛中，於 900℃ 烘烤溫度下烘烤 10 小時。將材料混合，使得鈦原子對錳原子和鈦原子總和的莫耳比為 0.05。

本實施例中，透過設定烘烤溫度為 900℃ 並使用三氧化二鈦作為原料，可以形成具有晶體結構屬於空間群 $\text{P}121/\text{n}1$ 的 $\text{Li}_2\text{Mn}_y\text{Ti}_z\text{SiO}_4$ 。

應注意，對原料混合物的烘烤可以分為第一烘烤(預烘烤)和第二烘烤(主烘烤)。在這種情況下，首選進行第二烘烤的溫度高於第一烘烤。烘烤進行兩次， $\text{Li}_2\text{Mn}_y\text{Ti}_z\text{SiO}_4$ 製造後可進行微粒化，或者可增加其結晶度。

在以上述方式得到的 $\text{Li}_2\text{Mn}_y\text{Ti}_z\text{SiO}_4$ 中，每一個組成 (composition) 中插入和脫離的鋰離子最大數目可為 2。使

用這種材料作為正極活性材料，可以得到較高的電容，有助於改進電力儲存裝置的特性。

由於可以實現縮短烘烤時間等，能抑制晶粒尺寸隨著烘烤時間等的增加而增大。因此，可以將用作正極活性材料的材料微粒化。例如，可將用作正極活性材料的材料的晶粒尺寸奈米尺寸化(具體為大於或等於 10 nm 且小於或等於 500nm)。在如此小尺寸晶粒下，每單位質量的活性材料表面積得以增加。因此，可以增加電力儲存裝置的正極中鋰離子(反應性材料)的擴散路徑。

在製造正極活性材料時添加用於導入鈦的材料能促進烘烤時的反應，從而可以降低烘烤溫度。此外，可以降低烘烤後原料的殘留或中間產物的殘留。因此，製造正極活性材料的電力消耗得以降低，使得生產力提高。

作為活性材料的材料包括鈦原子，這樣可以增加正極活性材料的導電率。

雖然本實施態樣描述了金屬 M1 原子是錳而金屬 M2 原子是鈦的一個例子，但可以透過適當地選擇用於導入金屬 M1 原子的原料和用於導入金屬 M2 原子的原料來製造由通式 $\text{Li}_{(2-x)}\text{M1}_y\text{M2}_z\text{SiO}_4$ 表示的所要材料。

本實施態樣在適當情況下可以與其他實施態樣或實施例之任一者的結構結合。

(實施態樣 3)

本實施態樣中，描述包括上述實施態樣中所述正極活

性材料的電力儲存裝置的一個例子。

圖 3 示出電力儲存裝置 2200 的結構的一部分。該電力儲存裝置 2200 包括正極 2201 和面向正極 2201 的負極 2211，二者之間設置有電解質 2207。

正極 2201 包括集電器 2203 和設置在集電器 2203 上的正極活性材料層 2205。

使用上述實施態樣中所述的材料形成正極 2201 的活性材料(正極活性材料層 2205)。對於正極活性材料層 2205 的材料和製造方法，可參考上述實施態樣。可以使用導電材料如鋁、鉑、銅或鈦作為集電器 2203 的材料。

負極 2211 包括集電器 2213 和設置在集電器 2213 上的負極活性材料層 2215。例如，可以使用導電材料如鉑、銅或鈦作為集電器 2213 的材料。可以使用碳材料(如石墨)、鋰金屬、矽等作為負極活性材料層 2215 的材料。

電解質 2207 具有傳輸反應性材料(例如鋰離子)的功能。電解質 2207 的材料可以是固態或液態。

當電解質 2207 的材料為固態時，可以使用透過 Li_3PO_4 與氮、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、或類似物混合形成的 Li_3PO_4 ， $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ (x ， y 和 z 是正實數)。或者，可以使用任一種經 LiI 或類似物摻雜的上述材料。

當電解質 2207 的材料為液態時，電解質包括溶劑和溶解在溶劑中的溶質(鹽)。可以使用環狀碳酸酯(例如碳酸丙二酯(propylene carbonate)和碳酸乙二酯)或鏈狀碳酸酯(例如碳酸二甲酯和碳酸二乙酯)中的任一種作為溶劑。

可以使用例如含有一種或多種輕金屬鹽(例如鋰鹽)，如 LiPF_6 、 LiBF_4 或 LiTFSa 的溶質(鹽)作為溶質(鹽)。

應注意，當電解質 2207 是液態時設置分離器 2209。分離器 2209 防止正極 2201 和負極 2211 之間的接觸，並具有能讓反應性材料(例如鋰離子)通過的功能。作為分離器 2209 的材料者，可以使用例如紙、非織物、玻璃纖維、合成纖維如尼龍(聚酰胺)、維尼綸(一種基於聚乙烯醇的纖維，也稱為維尼龍)、聚丙烯、聚酯、丙烯酸系類、聚烯烴或聚胺基甲酸酯等。但是，應選擇不溶於電解質 2207 的材料。此外，即使以固態電解質作為電解質 2207 時，也可以設置分離器 2209。

藉由對電力儲存裝置 2200 的正極 2201 中的正極活性材料層 2205 施用以上實施態樣中所述的材料，可以得到更高的充電和放電速率，更高的電容等，從而改進電力儲存裝置的特性。

本實施態樣在適當時可以與其他實施態樣或實施例之任一者的結構結合。

(實施態樣 4)

本實施態樣中，描述根據本發明一個實施態樣的電力儲存裝置的應用。

此電力儲存裝置可以在多種電子裝置中設置。例如，可以在攝像機如數位照相機或攝影機、行動電話、攜帶型資訊終端、電子書終端、攜帶型遊戲機、數位相框、音頻

重製裝置等中設置電力儲存裝置。此外，電力儲存裝置可以設置在電動推進車輛，例如電動車、混合動力車、電力軌道車輛、養護車、搬運車、輪椅和自行車。

根據本發明一個實施態樣的電力儲存裝置的特性得以改進；例如，得到更高的電容和更高的充電和放電速率。電力儲存裝置特性的改進使得電力儲存裝置的尺寸和重量降低。設置有這種電力儲存裝置時，電子裝置或電動推進車輛的充電時間更短、操作時間更長，並且能降低尺寸和重量，從而改進其便利性和設計。

圖 4A 顯示行動電話的一個例子。行動電話 3010 包括根據本發明一個實施態樣的電力儲存裝置 3021。在行動電話 3010 中，顯示器部分 3012 結合在外殼 3011 之內。外殼 3011 設置有操作按鈕 3013、操作按鈕 3017、外部連接埠 3014、揚聲器 3015 和麥克風 3016 等。根據本發明一個實施態樣的電力儲存裝置 3021 設置在這種行動電話中，從而提高所述行動電話的便利性和設計。

圖 4B 顯示電子書終端的一個例子。電子書終端 3030 包括根據本發明一個實施態樣的電力儲存裝置 3022。電子書終端 3030 包括兩個外殼，第一外殼 3031 和第二外殼 3033，二者以鉸鏈 3032 彼此連接。第一和第二外殼 3031 和 3033 能以鉸鏈 3032 為軸打開和關閉。第一顯示器部分 3035 和第二顯示器部分 3037 分別結合在第一外殼 3031 和第二外殼 3033 中。此外，第二外殼 3033 設置有操作按鈕 3039、電源開關 3043 和揚聲器 3041 等。根據本發明

一個實施態樣的電力儲存裝置 3022 設置在這種電子書終端中，從而提高電子書終端的便利性和設計。

圖 5A 顯示電動車的一個例子。電力儲存裝置 3051 設置在電動車 3050 中。透過控制電路 3053 控制電力儲存裝置 3051 的電力輸出，並供電至驅動裝置 3057。控制電路 3053 由電腦 3055 控制。

驅動裝置 3057 包括單獨使用或與內燃機結合使用的 DC 電動機或 AC 電動機。根據輸入的資料如駕駛人的操作資料(例如加速、減速或停止)或電動車 3050 行駛期間的資料(例如上坡或下坡的資料，或驅動輪的負載資料)，電腦 3055 向控制電路 3053 輸出控制信號。控制電路 3053 根據電腦 3055 的控制信號調節電力儲存裝置 3051 供應的電能，以控制對驅動裝置 3057 的輸出。設置 AC 電動機時，結合使用將直流電轉化為交流電的變流器。

電力儲存裝置 3051 可以通過外接插頭系統供電進行充電。當提供根據本發明一個實施態樣的電力儲存裝置作為電力儲存裝置 3051 時，可以達到更短的充電時間，並實現改善的便利性。此外，電力儲存裝置更高的充電和放電速率可以有助於電動車更快的加速和良好的特性。另外，當電力儲存裝置 3051 可以因其特性的改進而降低尺寸和重量時，電動車可以減少重量，燃料消耗也可降低。

圖 5B 顯示電動輪椅的一個例子。輪椅 3070 包括設置有電力儲存裝置 3071 的控制部分 3073、電力控制器和控制構件等。透過控制部分 3073 控制電力儲存裝置 3071 的

電力輸出，並供電至驅動部分 3075。另外，控制部分 3073 與控制器 3077 連接。透過操作控制器 3077，可以由控制部分 3073 驅動驅動部分 3075，並可以控制輪椅 3070 的移動，例如向前/向後移動、轉彎以及速度。

輪椅 3070 中的電力儲存裝置 3071 可以透過插頭系統從外部供應電力進行充電。根據本發明一個實施態樣的電力儲存裝置設置為控制部分 3073 的電力儲存裝置 3071 時，可以達到更短的充電時間，並實現改進的便利性。此外，電力儲存裝置 3071 可因其特性的改進而降低尺寸和重量，藉此，使用者和輪椅幫手可以更容易地使用輪椅 3070。

應注意，在作為電動推進車輛的電動軌道車輛中設置電力儲存裝置時，此電力儲存裝置可以透過頂掛式電纜或導軌供應電力進行充電。

本實施態樣在適當時可以與其他實施態樣或實施例之任一者的結構結合。

(實施態樣 5)

本實施態樣中，將配合圖 6 和圖 7 中的方塊圖描述一個例子，該例子中，在無線電力供應系統(下文表示為 RF 電力供應系統)中使用二次電池，該二次電池是根據本發明一個實施態樣的電力儲存裝置的一個例子。各方塊圖中，各獨立的方塊表示電力接收裝置和電力供應裝置中的元件，這是根據其功能分類。但是，實際上很難根據其功能

完全區分，某些情況下一個元件可能涉及多種功能。

首先，配合圖 6 描述 RF 電力供應系統。

電力接收裝置 600 是由電力供應裝置 700 供應的電力驅動的電子裝置或電動推進車輛，適當時電力接收裝置 600 可以應用於由電力驅動的其他裝置。電子裝置的典型例子包括攝像機如數位相機或攝影機、數位相框、行動電話機(也稱為攜帶型電話或攜帶型電話機)、攜帶型遊戲機、攜帶型資訊終端、音頻重製裝置、顯示裝置和電腦。電動推進車輛的典型例子包括電動車、混合電動車、電動軌道車輛、養護車、搬運車和電動輪椅。此外，電力供應裝置 700 具有對電力接收裝置 600 提供電力的功能。

圖 6 中，電力接收裝置 600 包括電力接收裝置部分 601 和電力負載部分 610。電力接收裝置部分 601 至少包括電力接收裝置天線電路 602、信號處理電路 603 和二次電池 604。電力供應裝置 700 至少包括電力供應裝置天線電路 701 和信號處理電路 702。

電力接收裝置天線電路 602 具有接收由電力供應裝置天線電路 701 傳輸的信號的功能或將信號傳輸至電力供應裝置天線電路 701 的功能。信號處理電路 603 處理電力接收裝置天線電路 602 接收到的信號，並控制二次電池 604 的充電和從二次電池 604 對電力負載部分 610 的電力供應。此外，信號處理電路 603 控制電力接收裝置天線電路 602 的運行。即，信號處理電路 603 可以控制電力接收裝置天線電路 602 傳輸的信號強度、頻率等。電力負載部分

610 是驅動部分，它接收二次電池 604 的電力並驅動電力接收裝置 600。電力負載部分 610 的典型例子包括馬達和驅動電路。透過接收電力驅動所述電力接收裝置的其他裝置適當時可以用作電力負載部分 610。電力供應裝置天線電路 701 具有傳輸信號至電力接收裝置天線電路 602 或者接收來自電力接收裝置天線電路 602 的信號的功能。信號處理電路 702 處理電力供應裝置天線電路 701 接收到的信號。此外，信號處理電路 702 控制電力供應裝置天線電路 701 的運行。即，信號處理電路 702 可以控制電力供應裝置天線電路 701 所傳輸信號的強度、頻率等。

使用根據本發明一個實施態樣的二次電池作為圖 6 中 RF 電力供應系統中電力接收裝置 600 中所包括的二次電池 604。

在 RF 電力供應系統中使用根據本發明實施態樣的二次電池之下，其放電電容量或充電電容量(也稱為電力儲存量)比習知二次電池者大。因此，無線電力供應的時間間隔得以延長(可以省去頻繁的電力供應)。

此外，在 RF 電力供應系統中使用根據本發明實施態樣的二次電池之下，當電力負載部分 610 可被驅動的放電電容量或充電電容量與習知電力儲存裝置相同時，可以形成緊密且重量輕的電力接收裝置 600。因此，可以降低總成本。

接下來，配合圖 7 描述 RF 電力供應系統的另一個實施例。

圖 7 中，電力接收裝置 600 包括電力接收裝置部分 601 和電力負載部分 610。電力接收裝置部分 601 至少包括電力接收裝置天線電路 602、信號處理電路 603、二次電池 604、整流器電路 605、調變電路 606 和電源電路 607。電力供應裝置 700 至少包括電力供應裝置天線電路 701、信號處理電路 702、整流器電路 703、調變電路 704、解調電路 705 和振盪器電路 706。

電力接收裝置天線電路 602 具有接收電力供應裝置天線電路 701 傳輸的信號或傳輸信號至電力供應裝置天線電路 701 的功能。當電力接收裝置天線電路 602 接收電力供應裝置天線電路 701 傳輸的信號時，整流器電路 605 具有從電力接收裝置天線電路 602 接收的信號產生 DC 電壓的功能。信號處理電路 603 具有處理電力接收裝置天線電路 602 所接收到的信號及控制二次電池 604 的充電和從二次電池 604 對電源電路 607 供電的功能。電源電路 607 具有將二次電池 604 儲存的電壓轉換為電力負載部分 610 所需電壓的功能。調變電路 606 用於將某種回應信號從電力接收裝置 600 傳輸到電力供應裝置 700。

使用電源電路 607 可以控制對電力負載部分 610 的供電。這樣，可以抑制對電力負載部分 610 施加過電壓，減少電力接收裝置 600 的劣化和故障。

此外，使用調變電路 606 可以使信號從電力接收裝置 600 傳輸至電力供應裝置 700。因此，當判斷電力接收裝置 600 的充電量達到一定量時，信號從電力接收裝置 600

傳輸至電力供應裝置 700，從而可停止由電力供應裝置 700 向電力接收裝置 600 供電。結果，二次電池 604 不會被充電完全，這樣能增加二次電池 604 的充電次數。

電力供應裝置天線電路 701 具有傳輸信號至電力接收裝置天線電路 602 或者接收來自電力接收裝置天線電路 602 的信號的功能。當信號傳輸至電力接收裝置天線電路 602 時，信號處理電路 702 產生信號，該信號被傳輸至電力接收裝置。振盪器電路 706 是能產生恒定頻率的信號的電路。調變電路 704 具有根據信號處理電路 702 產生的信號和振盪器電路 706 產生的恒定頻率的信號向電力供應裝置天線電路 701 施予電壓的功能。因此，信號從電力供應裝置天線電路 701 輸出。另一方面，當接收到來自電力接收裝置天線電路 602 的信號時，整流器電路 703 具有對所接收的信號進行整流的功能。解調電路 705 從整流器電路 703 所整流的信號中擷取電力接收裝置 600 傳輸至電力供應裝置 700 的信號。信號處理電路 702 具有分析解調電路 705 所擷取信號的功能。

應注意，只要 RF 電力供應可以進行，電路之間可以提供任意電路。例如，在電力接收裝置 600 接收信號和整流器電路 605 產生 DC 電壓之後，在後續階段中提供的電路(例如 DC-DC 轉化器或調節器)可以產生恒定的電壓。這樣可以抑制對電力接收裝置 600 內部施加過電壓。

使用根據本發明一個實施態樣的二次電池作為圖 7 中 RF 電力供應系統中電力接收裝置 600 中所包括的二次電

池 604。

在 RF 電力供應系統中使用根據本發明實施態樣的二次電池之下，放電電容量和充電電容量比習知二次電池更大。因此，無線電力供應的時間間隔得以延長(可以省去頻繁的電力供應)。

此外，在 RF 電力供應系統中使用根據本發明實施態樣的二次電池之下，如果電力負載部分 610 可被驅動的放電電容量或充電電容量與習知二次電池相同時，可以形成緊密且重量輕的電力接收裝置 600。因此，可以降低總成本。

應注意，當根據本發明一個實施態樣的二次電池在 RF 電力供應系統中使用，且電力接收裝置天線電路 602 和二次電池 604 彼此重疊時，優選的是，不會因為由於二次電池 604 的充電放電導致二次電池 604 的變形以及由於上述變形導致的天線變形而改變電力接收裝置天線電路 602 的阻抗 (impedance)。某些情況下，天線的阻抗改變時，無法充分地供電。例如，二次電池 604 可以置於使用金屬或陶瓷形成的電池組中。應注意，這種情況下電力接收裝置天線電路 602 和電池組優選彼此之間相隔幾十微米或更多。

在本實施態樣中，對充電信號的頻率沒有限制，可以是任意頻帶，只要能傳輸電力即可。例如，充電信號可以是 135 kHz 的 LF 頻帶(長波)、13.56 MHz 的 HF 頻帶(短波)、900 MHz 至 1 GHz 的 UHF 頻帶(超高頻波)和 2.45

GHz 的微波頻帶之任一者。

信號傳輸方法可以從多種方法中適當選擇，例如電磁耦合法、電磁感應法、共振法和微波法。為防止由於包含濕氣的外來物質(例如雨或泥)引起的能量損失，優選採用使用低頻帶(具體而言，極低頻 3 kHz 至 30 kHz、低頻 30 kHz 至 300 kHz、中頻 300 kHz 至 3 MHz 或高頻 3 MHz 至 30 MHz)的電磁感應法或共振法。

於適當時，本實施態樣可以與其他實施態樣或實施例中的結構結合。

[實施例 1]

本實施例中，描述製造基於矽酸的鋰作為鋰氧化物和其 X-射線繞射測量結果。

首先，描述受測的基於矽酸的鋰的製造方法。

使用偏矽酸鋰(Li_2SiO_3)、草酸錳(II)(MnC_2O_4)和三氧化二鈦(Ti_2O_3)作為基於矽酸的鋰的材料，並藉球磨處理混合。

球磨處理以這樣的方式進行，加入丙酮作為溶劑，將球直徑為 3 mm 的球磨機以 400 rpm 轉動 2 小時。

球磨處理之後，從罐中取出原料混合物，加熱至 50 °C，使丙酮蒸發掉。接著，使用丸粒壓製機向原料混合物施加 1.47×10^2 N (150 kgf) 壓力，施壓 5 分鐘，從而將原料混合物成形為丸粒。

然後，將成形為丸粒的混合物進行烘烤。烘烤是在氮

氣氛下於 900℃ 進行 10 小時。

接著對製得的基於矽酸的鋰進行 X-射線繞射 (XRD) 測量。XRD 測量結果示於圖 8A 中。從圖 8A 的結果可以確認製得的基於矽酸的鋰具有屬於空間群 $P121/n1$ 的晶體結構。此外，圖 8A 所示的結果中，在 $2\theta = 40$ 的點附近有一個未經確認的峰，認為是氧化錳(中間產物的殘留)的峰。

如上所述，確認可製得晶體結構屬於空間群 $P121/n1$ 的基於矽酸的鋰。之後，進一步進行熱處理，並確認可製得晶體結構屬於空間群 $Pmn21$ 的基於矽酸的鋰。因此，確認可分別製得晶體結構屬於空間群 $P121/n1$ 的基於矽酸的鋰和晶體結構屬於空間群 $Pmn21$ 的基於矽酸的鋰。

<比較例>

圖 8B 顯示對不添加三氧化二鈦 (Ti_2O_3) 製得的基於矽酸的鋰進行 X-射線繞射測量的結果。圖 8B 中的結果顯示在 $2\theta = 40$ 的點附近的峰 401，認為是氧化錳(中間產物的殘留)的峰。

本申請案基於 2010 年 7 月 1 日向日本專利局提交的日本專利申請第 2010-151440 號，其整個內容以引用方式併入。

【圖式簡單說明】

圖 1 是 $Li_2Mn_yM_2SiO_4$ 所屬空間群 ($P121/n1$) 的晶體結

構的一個例子的示意圖；

圖 2 是 $\text{Li}_2\text{Mn}_y\text{M}_{2z}\text{SiO}_4$ 所屬空間群 ($\text{Pmn}21$) 的晶體結構的一個例子的示意圖；

圖 3 是電力儲存裝置結構的一個例子的示意圖；

圖 4A 和 4B 是分別顯示電子裝置的一個例子的示意圖；

圖 5A 和 5B 是分別顯示電力推進車輛的一個例子的示意圖；

圖 6 是顯示無線電力供應系統構造的圖。

圖 7 是顯示無線電力供應系統構造的圖；和

圖 8A 和 8B 是分別顯示 X-射線繞射測量結果的圖。

【主要元件符號說明】

600：電力接收裝置

601：電力接收裝置部分

602：電力接收裝置天線電路

603：信號處理電路

604：二次電池

605：整流器電路

607：電源電路

610：電力負載部分

700：電力供應裝置

701：電力供應裝置天線電路

702：信號處理電路

703：整流器電路

704：調變電路

705：解調電路

706：振盪器電路

1101：鋰原子

1103：其他金屬原子

1105：矽原子

1107：氧原子

1201：鋰原子

1203：其他金屬原子

1205：矽原子

1207：氧原子

2200：電力儲存裝置

2201：正極

2203：集電器

2205：正極活性材料層

2207：電解質

2209：分離器

2211：負極

2213：集電器

2215：負極活性材料層

3010：行動電話

3011：外殼

3012：顯示器部分

3013：操作按鈕
3014：外部連接埠
3015：揚聲器
3016：麥克風
3017：操作按鈕
3021：電力儲存裝置
3022：電力儲存裝置
3030：電子書終端
3031：第一外殼
3032：鉸鏈
3033：第二外殼
3035：第一顯示器部分
3037：第二顯示器部分
3039：操作按鈕
3041：揚聲器
3043：電源開關
3050：電動車
3051：電力儲存裝置
3053：控制電路
3055：電腦
3057：驅動裝置
3070：輪椅
3071：電力儲存裝置
3073：控制部分

201214851

3075：驅動部分

3077：控制器

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：100122429

※申請日：100 年 06 月 27 日

※IPC 分類：

H01M 4/55 (2006.01)
H01M 4/55 (2006.01)
H01M 4/31 (2006.01)
H01M 4/64 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

電力儲存裝置之正極活性材料、電力儲存裝置之正極、電力儲存裝置、及電力儲存裝置之正極活性材料的製造方法

Positive electrode active material of power storage device, positive electrode of power storage device, power storage device, manufacturing method of positive electrode active material of power storage device

二、中文發明摘要：

使用由通式 $\text{Li}_{(2-x)}\text{M1}_y\text{M2}_z\text{SiO}_4$ 表示，並滿足以下條件 (I) 至 (IV) 的材料作為正極材料：(I) x 是會因充放電時鋰離子的插入和脫離而變化的值，並滿足 $0 \leq x < 2$ ；(II) M1 是選自鐵 (Fe)、鎳 (Ni)、錳 (Mn) 和鈷 (Co) 的一種或多種過渡金屬原子；(III) M2 是鈦 (Ti)、鈦 (Sc) 或鎂 (Mg) 的金屬原子；和 (IV) 滿足式 $y + z = 1$ ， $0 < y < 1$ 和 $0 < z < 1$ 。
 $z/(y + z)$ 的值大於或等於 0.01 且小於或等於 0.2。

三、英文發明摘要：

As a positive electrode active material, a material which is represented by the general formula $\text{Li}_{(2-x)}\text{M1}_y\text{M2}_z\text{SiO}_4$ and satisfies the conditions (I) to (IV) is used:

(I) x is a value which changes due to insertion and extraction of a lithium ion during charging and discharging, and satisfies $0 \leq x < 2$;

(II) M1 is one or more transition metal atoms selected from iron (Fe), nickel (Ni), manganese (Mn), and cobalt (Co);

(III) M2 is a metal atom that is titanium (Ti), scandium (Sc), or magnesium (Mg); and

(IV) The formulae $y + z = 1$, $0 < y < 1$, and $0 < z < 1$ are satisfied. The value of $z/(y + z)$ is greater than or equal to 0.01 and less than or equal to 0.2.

七、申請專利範圍：

1. 一種電力儲存裝置的正極活性材料，其中此正極活性材料由通式 $\text{Li}_{(2-x)}\text{M1}_y\text{M2}_z\text{SiO}_4$ 表示，並滿足以下條件 (I) 至 (IV)：

(I) x 滿足 $0 \leq x < 2$ (x 大於或等於 0 且小於 2)；

(II) M1 是選自鐵 (Fe)、鎳 (Ni)、錳 (Mn) 和鈷 (Co) 的一種或多種金屬原子；

(III) M2 是鈦 (Ti)、鈦 (Sc) 或鎂 (Mg) 的金屬原子；和

(IV) 滿足式 $y + z \approx 1$ ， $0 < y < 1$ 和 $0 < z < 1$ ，同時 $z/(y + z)$ 的值大於或等於 0.01 且小於或等於 0.2。

2. 如申請專利範圍第 1 項之電力儲存裝置的正極活性材料，其中此正極活性材料滿足以下條件 (V) 和 (VI) 中的至少一種：

(V) 正極活性材料具有屬於空間群 $P121/n1$ 的晶體結構；和

(VI) 正極活性材料具有屬於空間群 $Pmn21$ 的晶體結構。

3. 如申請專利範圍第 1 項之電力儲存裝置的正極活性材料，其中 x 滿足 $0 \leq x \leq 2$ (x 大於或等於 0 且小於或等於 2)。

4. 如申請專利範圍第 1 項之電力儲存裝置的正極活性材料，其中滿足式 $y + z = 1$ 。

5. 一種電力儲存裝置，包括電力儲存裝置的正極，此正極包括：

如申請專利範圍第 1 項之電力儲存裝置的正極活性材料；和

集電器。

6. 一種電力儲存裝置的正極活性材料，其中此正極活性材料由通式 $\text{Li}_{(2-x)}(\text{Fe}_s\text{Mn}_t)_y\text{M}_2\text{SiO}_4$ 表示，並滿足以下條件 (I)、(III)、(IV) 和 (VII)：

(I) x 滿足 $0 \leq x < 2$ (x 大於或等於 0 且小於 2)；

(III) M_2 是鈦 (Ti)、鈦 (Sc) 或鎂 (Mg) 的金屬原子；

(IV) 滿足式 $y + z \approx 1$ ， $0 < y < 1$ 和 $0 < z < 1$ ，同時 $z/(y + z)$ 的值大於或等於 0.01 且小於或等於 0.2；和

(VII) 滿足式 $s + t \approx 1$ 、 $0 \leq s \leq 1$ (s 大於或等於 0 且小於或等於 1)，和 $0 \leq t \leq 1$ (t 大於或等於 0 且小於或等於 1)。

7. 如申請專利範圍第 6 項之電力儲存裝置的正極活性材料，其中 x 滿足 $0 \leq x \leq 2$ (x 大於或等於 0 且小於或等於 2)。

8. 如申請專利範圍第 6 項之電力儲存裝置的正極活性材料，其中滿足式 $y + z = 1$ 和式 $s + t = 1$ 。

9. 一種電力儲存裝置，包括電力儲存裝置的正極，此正極包括：

如申請專利範圍第 6 項之電力儲存裝置的正極活性材料；和

集電器。

10. 一種電力儲存裝置的正極活性材料，其中此正極

活性材料由通式 $\text{Li}_{(2-x)}(\text{Fe}_s\text{Ni}_u)_y\text{M2}_z\text{SiO}_4$ 表示，並滿足以下條件 (I)、(III)、(IV) 和 (VIII)：

(I) x 滿足 $0 \leq x < 2$ (x 大於或等於 0 且小於 2)；

(III) M2 是鈦 (Ti)、鈦 (Sc) 或鎂 (Mg) 的金屬原子；

(IV) 滿足式 $y + z \approx 1$ ， $0 < y < 1$ 和 $0 < z < 1$ ，同時 $z/(y + z)$ 的值大於或等於 0.01 且小於或等於 0.2；和

(VIII) 滿足式 $s + u \approx 1$ 、 $0 \leq s \leq 1$ (s 大於或等於 0 且小於或等於 1)，和 $0 \leq u \leq 1$ (u 大於或等於 0 且小於或等於 1)。

11. 如申請專利範圍第 10 項之電力儲存裝置的正極活性材料，其中 x 滿足 $0 \leq x \leq 2$ (x 大於或等於 0 且小於或等於 2)。

12. 如申請專利範圍第 10 項之電力儲存裝置的正極活性材料，其中滿足式 $y + z = 1$ 和式 $s + u = 1$ 。

13. 一種電力儲存裝置，包括電力儲存裝置的正極，此正極包括：

如申請專利範圍第 10 項之電力儲存裝置的正極活性材料；和

集電器。

14. 一種電力儲存裝置的正極活性材料，其中此正極活性材料由通式 $\text{Li}_{(2-x)}(\text{Fe}_s\text{Mn}_t\text{Ni}_u)_y\text{M2}_z\text{SiO}_4$ 表示，並滿足以下條件 (I)、(III)、(IV) 和 (IX)：

(I) x 滿足 $0 \leq x \leq 2$ (x 大於或等於 0 且小於或等於 2)；

(III) M2 是鈦 (Ti)、鈦 (Sc) 或鎂 (Mg) 的金屬原子；

(IV) 滿足式 $y + z \approx 1$, $0 < y < 1$ 和 $0 < z < 1$, 同時 $z/(y + z)$ 的值大於或等於 0.01 且小於或等於 0.2；和

(IX) 滿足式 $s + t + u \approx 1$, $0 \leq s \leq 1$ (s 大於或等於 0 且小於或等於 1), $0 \leq t \leq 1$ (t 大於或等於 0 且小於或等於 1), 和 $0 \leq u \leq 1$ (u 大於或等於 0 且小於或等於 1)。

15. 如申請專利範圍第 14 項之電力儲存裝置的正極活性材料，其中 x 滿足 $0 \leq x \leq 2$ (x 大於或等於 0 且小於或等於 2)。

16. 如申請專利範圍第 14 項之電力儲存裝置的正極活性材料，其中滿足式 $y + z = 1$ 和式 $s + t + u = 1$ 。

17. 一種電力儲存裝置，包括電力儲存裝置的正極，此正極包括：

如申請專利範圍第 14 項之電力儲存裝置的正極活性材料；和

集電器。

18. 一種電力儲存裝置的正極活性材料的製造方法，包括以下步驟：

將包含鋰的材料、包含金屬 M1 的材料、包含金屬 M2 的材料和包含矽酸的材料混合；和

烘烤所述混合材料，

其中滿足以下條件 (X) 至 (XII)：

(X) M1 是選自鐵 (Fe)、鎳 (Ni)、錳 (Mn) 和鈷 (Co) 的一種或多種金屬原子；

(XI) M2 是鈦(Ti)、鈦(Sc)或鎂(Mg)的金屬原子；和

(XII)混合材料中金屬 M2 原子對金屬 M1 原子和金屬 M2 原子總和的莫耳比為大於或等於 0.01 且小於或等於 0.2。

19. 如申請專利範圍第 18 項之電力儲存裝置的正極活性材料的製造方法，

其中該烘烤步驟在溫度高於或等於 800℃ 且低於或等於 1100℃ 下進行，歷時大於或等於 10 小時且小於或等於 15 小時。

圖 1

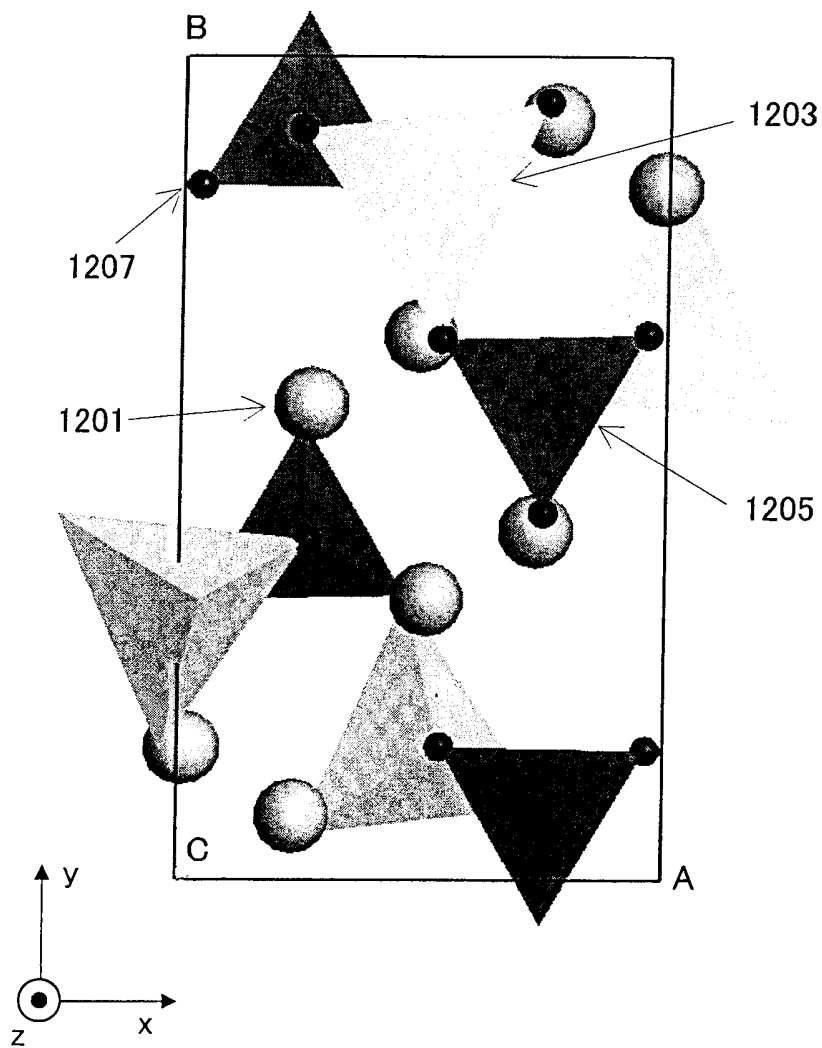


圖2

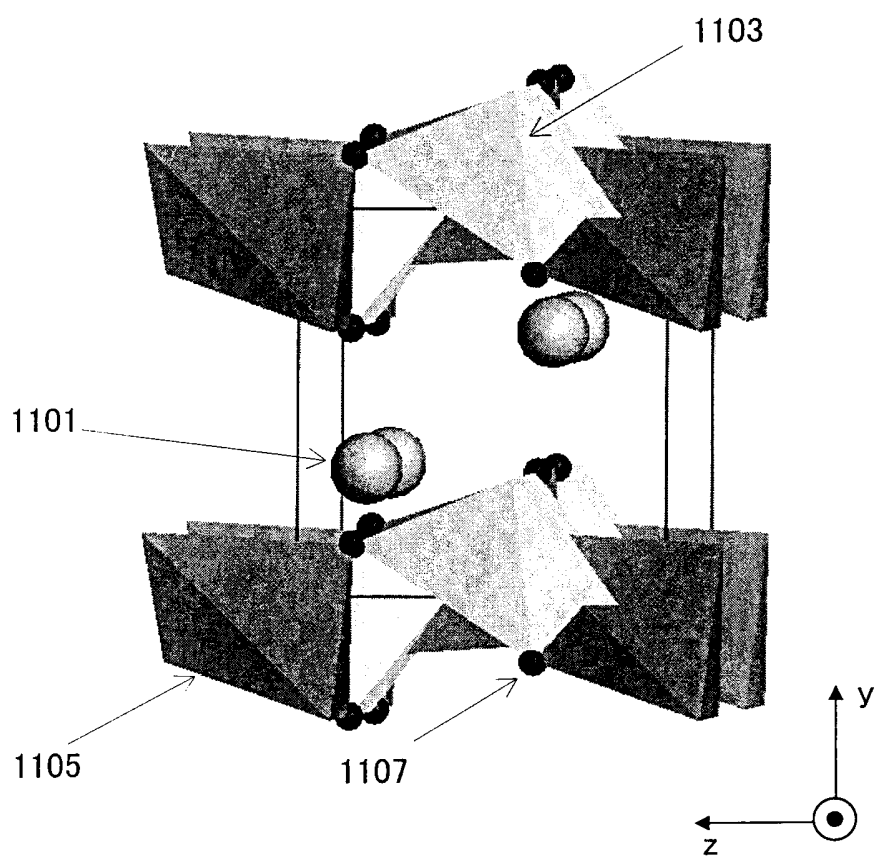


圖 3

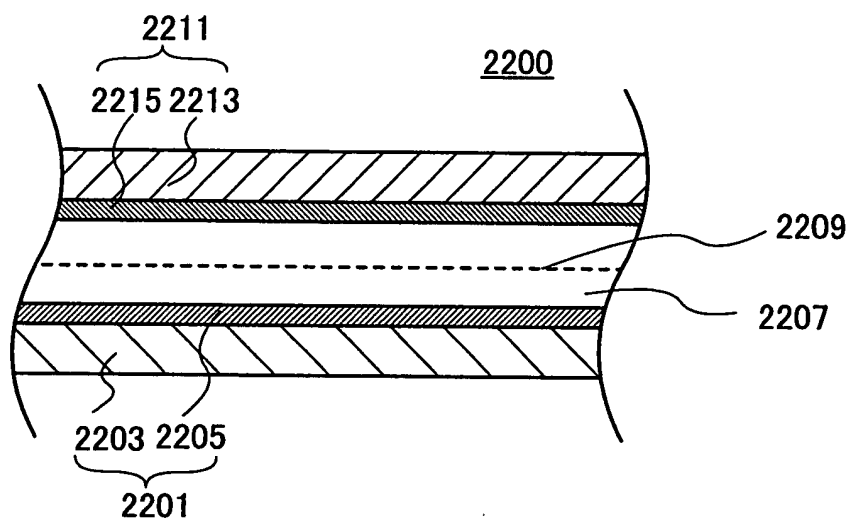


圖 4A

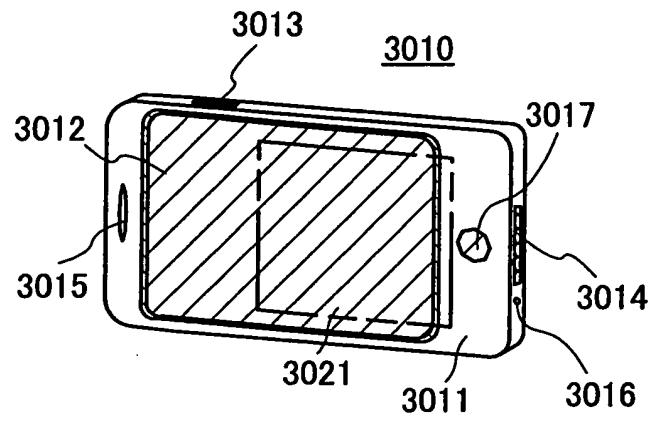


圖 4B

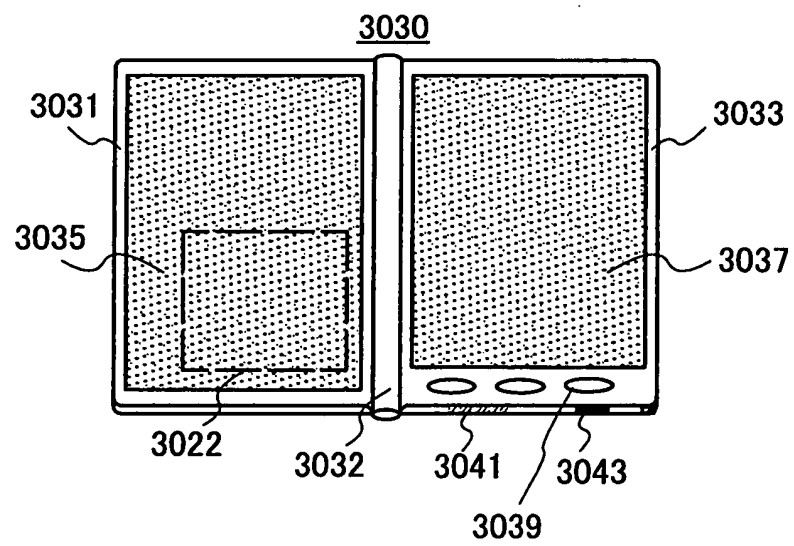


圖 5A

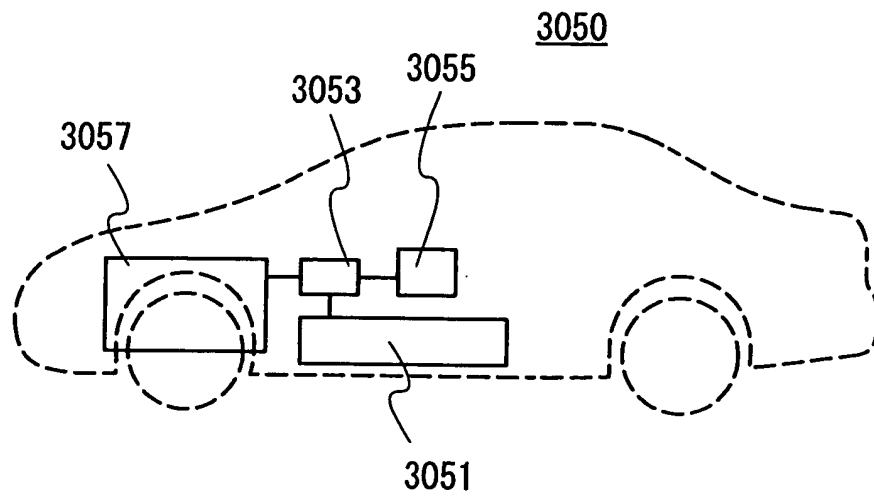


圖 5B

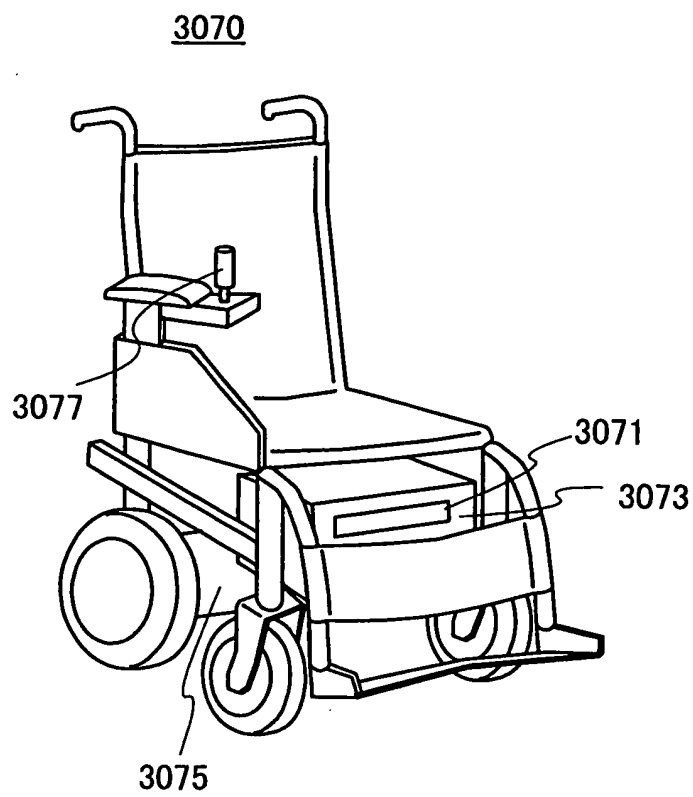


圖 6

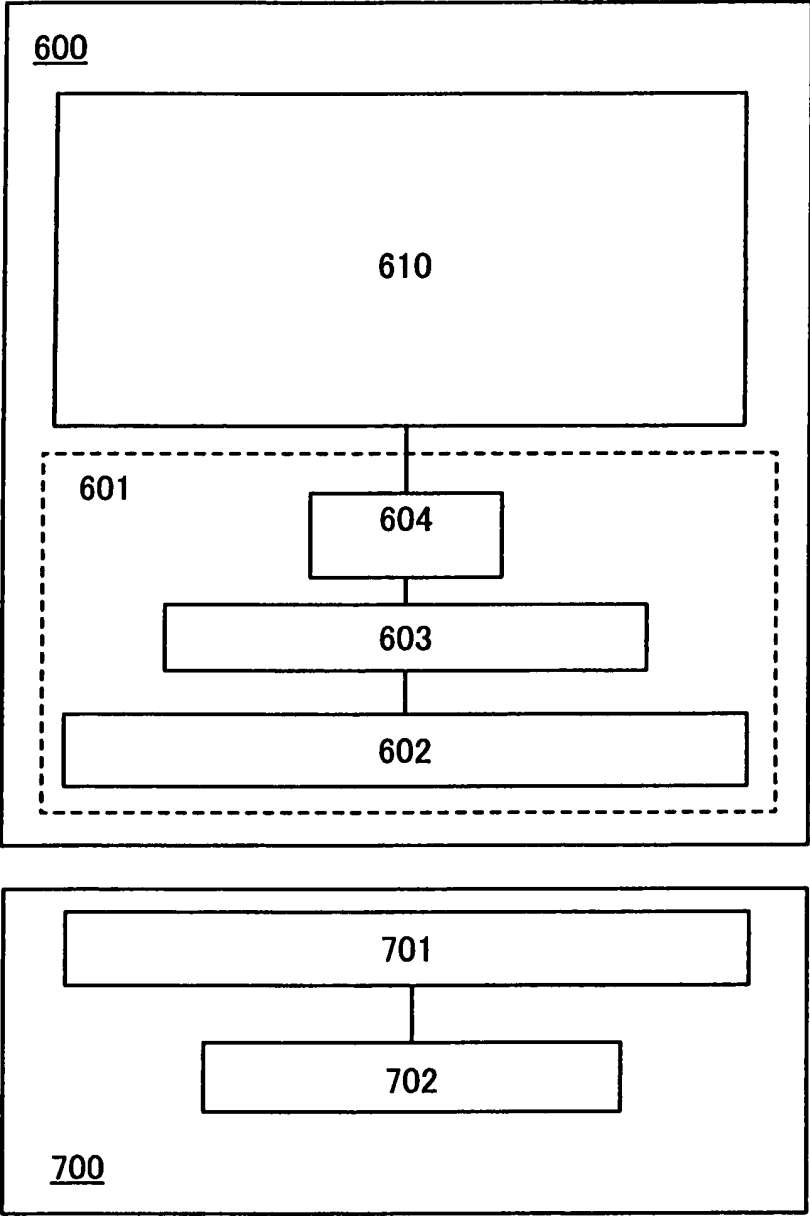


圖 7

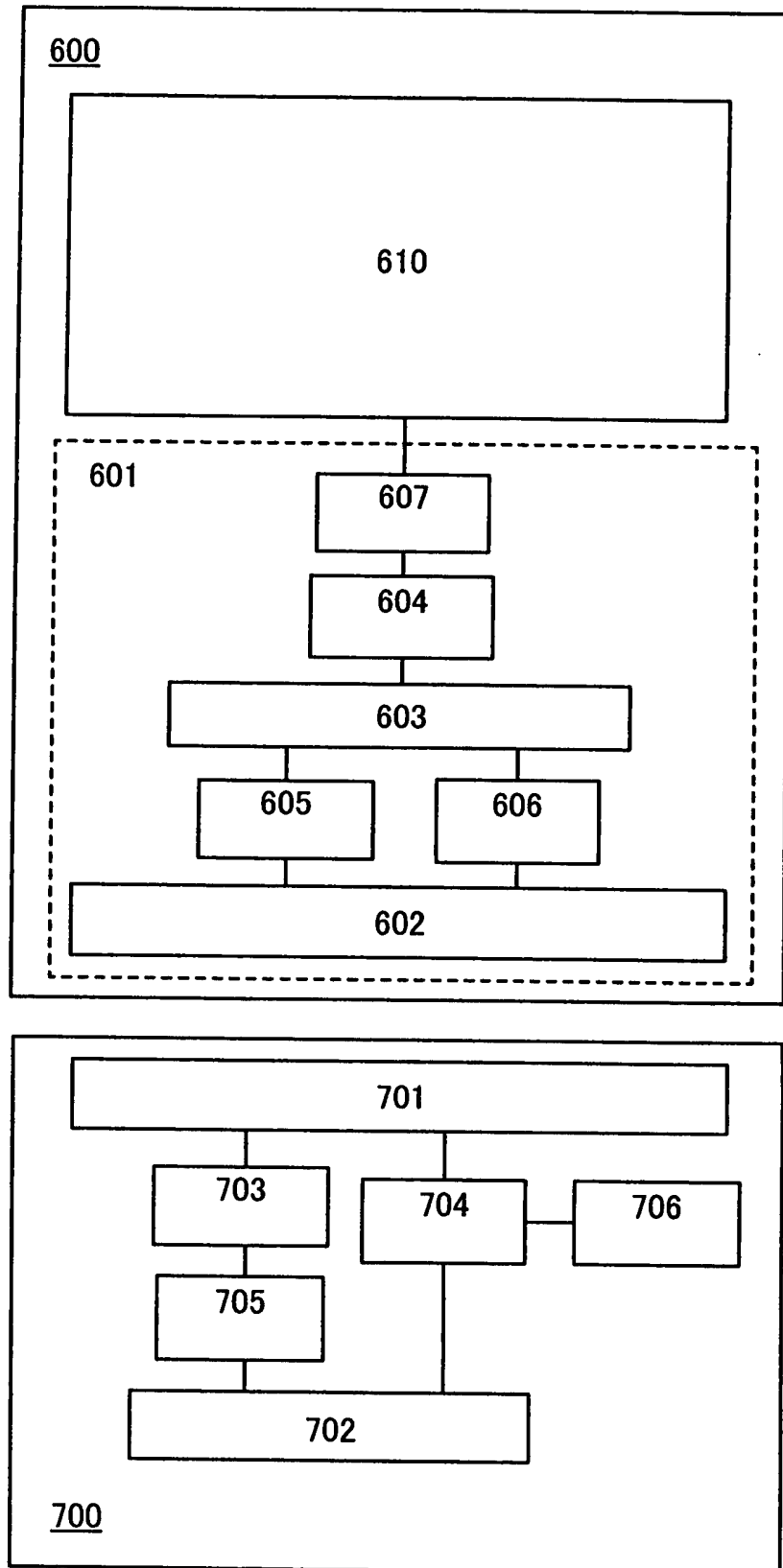


圖 8A

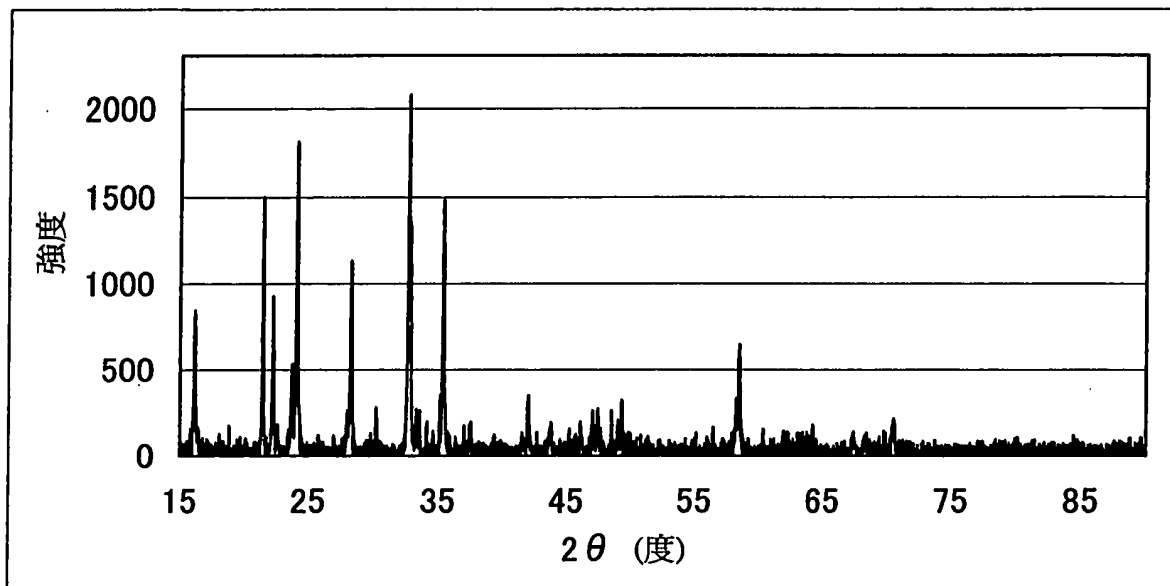
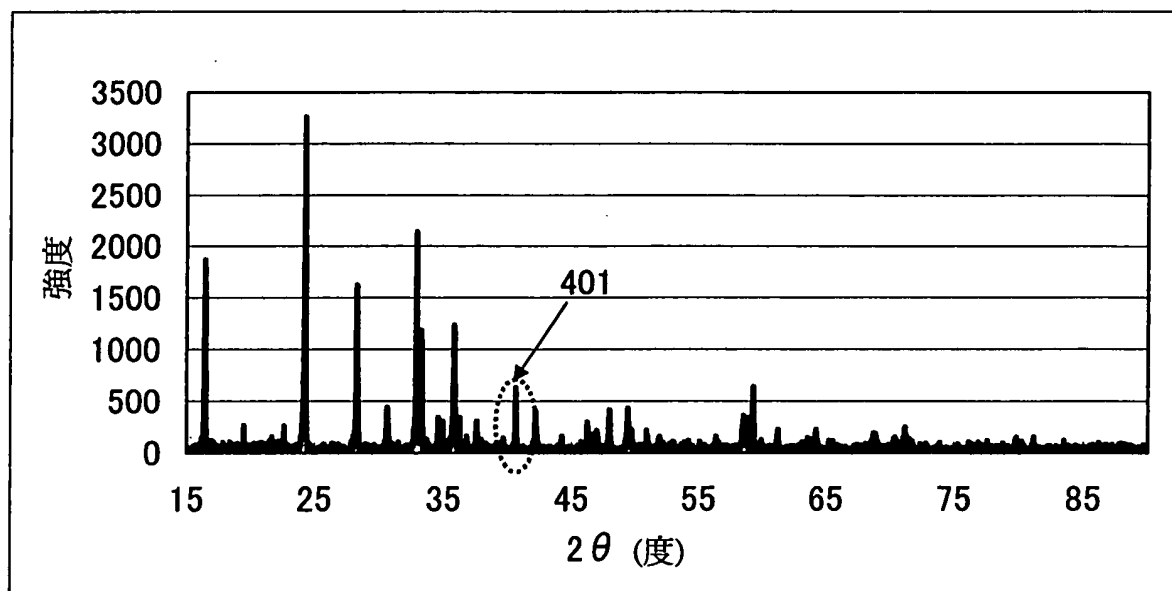


圖 8B



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(8A)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

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