

公 告 本

申請日期	90.9.28
案 號	90124109
類 別	H01M 4/56

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 513822

一、發明 名稱	中 文	製造陰極活性材料之方法及製造非水性電解電池之方法
	英 文	METHOD FOR PRODUCING CATHODE ACTIVE MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING NON-AQUEOUS ELECTROLYTE CELL
二、發明 人	姓 名	1.細谷 守 MAMORU HOSOYA 2.福嶋 弦 YUZURU FUKUSHIMA 3.酒井 秀樹 HIDEKI SAKAI 4.久山 純司 JUNJI KUYAMA
	國 籍	均日本
三、申請人	住、居所	均日本東京都品川區北品川六丁目七番35號
	代 表 人 姓 名	安藤 國威 KUNITAKE ANDO

裝

訂

線

B6

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

泉

五、發明說明(1)

發明背景

發明範圍

本發明係關於一種能可逆地摻雜/去摻雜鋰的陰極活性材料及使用此陰極活性材料的非水性電解質電池。

相關技藝之描述

最近，由於電子設備技藝的激烈發展，正在迅速地進行可方便及經濟地使用一段長時間的電源，即可再充電的二次電池之研究。在典型的二次電池當中，已有鉛蓄電池、鹼性蓄電池及非水性電解質二次電池。

在先前提及的二次電池當中，鋰離子二次電池(為非水性電解質二次電池)具有諸如高輸出或高能量密度之優點。

鋰離子二次電池由一陰極、一陽極和一非水性電解質組成，該陰極及陽極每個皆為具有能可逆地摻雜/去摻雜至少鋰離子之活性材料。當陰極的鋰離子去內插而進入電解質溶液再內插進入陽極活性材料時，鋰離子二次電池進行充電反應。在放電時，進行與充電反應時相反的反应，如此鋰離子內插回陰極。亦即，重覆地充電/放電即為重覆地發生鋰離子從陰極進出及從陽極活性材料進出的反應。

至於鋰離子二次電池的陰極活性材料，可使用 LiCoO_2 、 LiNiO_2 或 LiMn_2O_4 ，因為這些材料具有高的能量密度及高電壓。但是，這些陰極活性材料在其組成物中包含低克拉克數之金屬元素，且受到高成本及供應不穩定之苦。再者，這些陰極活性材料有較高的毒性且會明顯地影響環境。因此，已顯現出對能用做陰極活性材料的新穎取代材料之需

五、發明說明(2)

求。

使用具有橄欖石結構之 LiFePO_4 做為鋰離子二次電池的陰極活性材料之計劃已製得。 LiFePO_4 之容積密度如3.6克/立方公尺一樣高且可產生3.4伏特之高電壓，其理論容量亦可如170 mAh/克一樣高。額外地， LiFePO_4 包括在初始狀態可以每個Fe原子一個Li原子的比例電化學地去摻雜，因此為有前途的鋰離子二次電池之陰極活性材料。再者， LiFePO_4 在其組成物中包括不貴且可充足地供給的鐵，因此其比任何先前提及的材料 LiCoO_2 、 LiNiO_2 或 LiMn_2O_4 較不昂貴。

但是，因為 LiFePO_4 僅具有低電子導電度，若使用 LiFePO_4 做為陰極活性材料會間或增加電池之內部電阻。若電池之內部電阻增加，在電池封閉電路中的偏極化電壓會增加以減少電池容量。額外地，因為 LiFePO_4 之真實密度低於傳統的陰極材料，若使用 LiFePO_4 做為陰極活性材料時活性材料的充電比率則不能增加，如此電池無法充分地增加能量密度。

因此，製得之建議為使用含橄欖石結構由一般式 Li_xFePO_4 表示之化合物(其中 $0 < x \leq 1$)及碳材料(因其具有優秀之電子導電度)之複合材料做為陰極活性材料。此複合材料以下指為 LiFePO_4 複合材料。

同時，若雜質遺留在做為陰極活性材料的 Li_xFePO_4 碳複合材料上則會降低電池特性，因為雜質無法參與電池反應。對改善電池特性來說，需要製備不含殘餘雜質之 Li_xFePO_4 碳複合材料，亦即單相合成之 Li_xFePO_4 碳複合材料。

五、發明說明(3)

已建議用來製備 Li_xFePO_4 碳複合材料之方法，其為混合合成 Li_xFePO_4 用之初始材料、研磨所得的混合物、燒結已研磨的產物、及於合適的時間點加入碳材料至合成用之初始材料。

但是，在燒結製程難以達成平順的合成反應，以致目前缺乏合成單相 Li_xFePO_4 碳複合材料之技術，因此不能達成使用單相合成之 Li_xFePO_4 碳複合材料的非水性電解質電池。

發明概述

因此本發明之目標為提供一種製備具有優秀的電池容量之陰極活性材料的方法，其透過可信賴地單相合成由一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 表示之化合物及碳材料；及製備具有高電池容量之非水性電解質電池的方法。

在一個觀點中，本發明提供一種製備陰極活性材料之方法，其包括混合合成由一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 表示的化合物用之初始材料的混合步驟，其中 M 為至少一種選自於 Mn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B 及 Nb、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 及 $0 \leq y \leq 0.8$ ；研磨在混合步驟中獲得的混合物之研磨步驟；壓縮在研磨步驟中獲得的研磨混合物至預定密度之壓縮步驟；及燒結在壓縮步驟中壓縮的混合物之燒結步驟。碳材料可在燒結步驟前之任何上述步驟中加入，同時在壓縮步驟中設定混合物之密度不少於 1.71 克/立方公分及不大於 2.45 克/立方公分。

在上文描述的陰極活性材料之製備方法中，已在研磨及燒結步驟間提供壓縮步驟以壓縮研磨的混合物至預定密度

五、發明說明(4)

，即不少於1.71克/立方公分及不大於2.45克/立方公分，而該混合物為經研磨的用來合成陰極活性材料之初始材料。此步驟可減少充入燒結步驟之混合物粒子間的間隙，因此保證該合成用之初始材料粒子有足夠的接觸面積，而該混合物為經研磨的用來合成陰極活性材料之初始材料。藉由在將合成用之初始材料間維持足夠的接觸面積時進行燒結步驟，可改善合成反應的反應效率以實現由 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 及碳組成之陰極活性材料的單相合成。因此，對此陰極活性材料之製造方法來說，可製造出保證有高電池容量之陰極活性材料。

亦即，根據本發明之製備陰極活性材料的方法，在研磨步驟及燒結步驟之間已提供一壓縮步驟將已研磨之混合物壓縮至預定密度，即不少於1.71克/立方公分及不大於2.45克/立方公分，而該混合物為經研磨的用來合成陰極活性材料之初始材料，因此實現做為陰極活性材料之 LiFePO_4 碳複合材料的單相合成。

因此，隨著本製造陰極活性材料之方法，已提供一種陰極活性材料之製造方法，其透過單相合成陰極活性材料而製造具有高電池容量之電池。

另一個觀點，本發明提供一種製備非水性電解質電池之方法，此電解質電池具有一含陰極活性材料的陰極、一含陽極活性材料的陽極及一非水性電解質，其中該陰極活性材料之製造步驟包括，混合合成由一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 表示的化合物用之初始材料的混合步驟，其中M為至少一種

五、發明說明(5)

選自於Mn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B及Nb、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 及 $0 \leq y \leq 0.8$ ；研磨在混合步驟中獲得的混合物之研磨步驟；壓縮該研磨的混合物至預定密度之壓縮步驟；及燒結在壓縮步驟中壓縮的混合物之燒結步驟；碳材料可在燒結步驟前於上述任何步驟中加入。可在壓縮步驟將混合物之密度設定在不少於1.71克/立方公分及不大於2.45克/立方公分。

在上文描述的非水性電解質電池之製造方法中，在製造陰極活性材料時已在研磨及燒結步驟之間提供一壓縮步驟，以壓縮經研磨的混合物至預定密度，即不少於1.71克/立方公分及不大於2.45克/立方公分，而該混合物為經研磨的用來合成陰極活性材料之初始材料。此壓縮會減少充入燒結步驟之混合物粒子間的間隙，因此保證合成用之初始材料的粒子有足夠的接觸面積，而該混合物為經研磨的用來合成陰極活性材料之初始材料。藉由在合成用之初始材料間維持足夠的接觸面積時進行燒結步驟，可改善該合成反應的反應效率以達成單相合成由 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 及碳組成之複合材料而做為陰極活性材料。因此，對製造非水性電解質電池之方法來說，其可製造出具有高電池容量之非水性電解質電池。

亦即，根據本發明之非水性電解質電池的製造方法，在研磨步驟及燒結步驟間已提供一壓縮步驟而壓縮該已研磨之混合物至預定密度，即不少於1.71克/立方公分及不大於2.45克/立方公分，而該混合物為經研磨的用來合成陰極活

五、發明說明(6)

性材料之初始材料，因此達成單相合成 LiFePO_4 碳複合材料而做為陰極活性材料。

因此，本製造非水性電解質電池之方法，可提供一種製造陰極活性材料之方法，且透過單相合成之陰極活性材料而製造出具有高電池容量的電池。

然而在另一個觀點中，本發明提供一種製備陰極活性材料之方法，其包括混合合成由一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 表示的化合物用之初始材料的混合步驟，其中 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$ 及M為至少一種選自於Mn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B及Nb；研磨在混合步驟中獲得的混合物之研磨步驟；及燒結在研磨步驟中研磨的混合物之燒結步驟。碳材料可在上述任何步驟中加入，在研磨步驟後將合成用之初始材料的堆積密度(tap density)設定為不少於0.4克/立方公分及不大於2.0克/立方公分。

根據本發明之製備陰極活性材料的方法，其中在研磨步驟後合成用之初始材料充分地研成粉末，且將合成用之初始材料的堆積密度如上所述設定，因此保證在燒結步驟期間合成用之初始材料的粒子有足夠的接觸面積。因此，本製造陰極活性材料之方法可改善在燒結步驟中之合成反應的反應效率，因此產生不含雜質的 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 及碳材料之複合材料而做為陰極活性材料。應該注意的是研磨意謂著研成粉末及混合同時地進行。

在更另一個觀點中，本發明提供一種非水性電解質電池

五、發明說明(7)

之製備方法，該電解質電池具有一含陰極活性材料的陰極、一含陽極活性材料的陽極及一非水性電解質，其中製造陰極活性材料所進行的步驟有，混合合成由一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 表示的化合物用之初始材料的混合步驟，其中 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$ 及 M 為至少一種選自於 Mn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B 及 Nb；研磨在混合步驟中獲得的混合物之研磨步驟；及燒結在研磨步驟中研磨的混合物之燒結步驟。碳材料可在上述任何步驟中加入，及在研磨步驟後，將合成用之初始材料的堆積密度設定為不少於 0.4 克/立方公分及不大於 2.0 克/立方公分。

根據本發明之非水性電解質電池的製造方法， $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 及碳材料之複合材料可確實地在單一步驟中合成，因此產生具有優秀的電池特性(諸如電池容量或循環特性)之非水性電解質電池。

本發明之製備陰極活性材料的方法至少包含的步驟有，混合合成由一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 表示的化合物用之初始材料的混合步驟，其中 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$ 及 M 為至一種選自於 Mn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B 及 Nb；研磨在混合步驟中獲得的混合物之研磨步驟；及燒結在研磨步驟中研磨的混合物之燒結步驟。再者，碳材料可在上述任何步驟中加入，同時合成用之初始材料在研磨步驟後的堆積密度設定為不少於 0.4 克/立方公分及不大於 2.0 克/立方公分。因此，初始材料可充分地

五、發明說明(8)

研成粉末，所以彼此接觸的初始材料可保證有足夠的接觸面積。亦即，根據製備陰極活性材料之方法，可在燒結步驟獲得平順之合成反應，及 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 碳複合材料可單相合成。此可使陰極活性材料能夠具有優秀的電池特性且無雜質。

同樣地，根據製備非水性電解質電池之方法，可使用如此產生的陰極活性材料來製造非水性電解質電池。此可使非水性電解質電池能夠具有優秀的電池特性，諸如電池容量或循環特性

圖形簡述

圖1闡明具體化本發明之非水性電解質二次電池的結構之縱向截面圖。

圖2為碳材料之拉曼光譜的波峰特性圖。

圖3為陰極活性材料的X-射線繞射結果圖。

圖4為測量合成陰極活性材料用之初始材料的堆積密度之圖式裝置圖。

圖5為顯示在圖4之測量裝置中的金屬管及測試管之前視圖。

圖6為顯示在圖4之測量裝置中的金屬管及旋轉葉片之側視圖。

較佳具體實施例之描述

本發明之較佳的具體實施例將參照圖形詳細地解釋。本發明不欲限制於現在解釋的該些具體實施例，而是在沒離開其範圍內可合適地改質。

五、發明說明(9)

參照圖1，根據本發明製備之非水性電解質電池1包括一陽極2、一容納陽極2之陽極容器3、一陰極4、一容納陰極4之陰極容器5、一安排在陰極4及陽極2間的分離器6及一絕緣襯墊7。將非水性電解質溶液充入陽極容器3及充入陰極容器5。

陽極2使用例如金屬鋰箔形成而做為陽極活性材料。若使用能摻雜/去摻雜鋰之材料做為陽極活性材料時，可在陽極2的陽極電流收集器上形成含陽極活性材料的陽極活性材料層。例如，陽極電流收集器可為一鎳箔。

至於陽極活性材料，可使用能摻雜/去摻雜鋰之金屬鋰；鋰合金；摻雜鋰的導電高分子材料；或積層的化合物，諸如碳材料；或金屬氧化物。

至於包含在陽極活性材料層中的黏著劑，可使用任何合適的熟知樹脂材料，其通常地使用於此類型之非水性電解質電池中的陽極活性材料層而做為黏著劑。

陽極容器3容納陽極2且提供做為非水性電解質電池之外部陽極。

陰極4為含陰極活性材料之陰極活性材料層，其能以可逆的方式電化學地操作而放出在例如由鋁箔形成的陰極電流收集器上的鋰，且亦能吸收鋰。陰極活性材料層主要地由陰極活性材料組成，及可如所需地包括一黏著劑及一導電材料。

使用的陰極活性材料為一具有橄欖石結構之化合物複合材料，該化合物可由一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 表示，其中M為

五、發明說明 (10)

至少一種選自於Mn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B及Nb、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 及 $0 \leq y \leq 0.8$ ，其為 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 碳複合材料。

在實例中使用 LiFePO_4 做為 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ ，及於此之後解釋由此 LiFePO_4 及碳材料組成之複合材料(其為 LiFePO_4 碳複合材料)，而使用做為陰極活性材料。

LiFePO_4 碳複合材料由 LiFePO_4 顆粒組成，在其表面上附著許多晶粒尺寸大大地小於 LiFePO_4 顆粒之碳材料顆粒。因為碳材料為導電體，該 LiFePO_4 碳複合材料具有比例如 LiFePO_4 還優秀的電子導電度。也就是說，由於碳顆粒黏附在 LiFePO_4 顆粒之表面而改善了 LiFePO_4 碳複合材料的電子導電度，所以可充分地開發適合於 LiFePO_4 的容量。因此，藉由使用 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料，可獲得具有高容量之非水性電解質電池1。

每單位重量的 LiFePO_4 碳複合材料之碳含量較佳地不少於3重量%。若每單位重量的 LiFePO_4 碳複合材料之碳含量少於3重量%，黏附在 LiFePO_4 顆粒表面之碳顆粒量不足夠，如此會有難以獲得足夠的效應以改善電子導電度之風險。

至於形成 LiFePO_4 碳複合材料的碳材料，可較佳地使用繞射線的強度面積比率 $A(D/G)$ 不少於0.3的此材料，其中該比率為石墨Gr在拉曼光譜儀中拉曼光譜波數在1570至1590公分⁻¹處的繞射線與在1340至1360公分⁻¹處的繞射線之比率。

強度面積比率 $A(D/G)$ 於本文定義為無背景之拉曼光譜的強度面積比率 $A(D/G)$ ，其為使用拉曼光譜儀測量在波數

五、發明說明 (11)

1340至1360公分⁻¹處之D波峰與在波數1570至1590公分⁻¹處之G波峰的比率，其測量結果如圖2所示。"無背景"與不考慮雜訊部分同義。

在Gr拉曼光譜之許多波峰當中觀察二個波峰，換句話說如上所描述的在波數1570至1590公分⁻¹處之G波峰及在波數1340至1360公分⁻¹處之D波峰。這些當中，D波峰為固有的而非起源於G波峰，而是一非拉曼活性的波峰，當結構變形及結構的對稱性變低時會顯露。因此，所熟知的是D波峰用來測量結構的變形，而其D及G波峰的強度面積比率A(D/G)與沿著Gr之a-軸的結晶尺寸La之倒數呈線性關係。

至於此碳材料，可較佳地使用非晶狀碳材料，諸如乙炔黑。

具有強度面積比率A(D/G)不少於0.3之碳材料，例如可利用諸如粉碎機研磨處理而獲得。具有合適的A(D/G)之碳材料可藉由控制研磨時間而非常容易地獲得。

例如，晶體狀碳材料的石墨可使用一強有力的粉碎機(諸如行星式球磨機)研成粉末而非常容易地破壞其結構，且逐漸地非晶狀化而增加強度面積比率A(D/G)。亦即，藉由控制粉碎機之驅動時間，此碳材料可非常容易地製造出具有不少於0.3之合適的A(D/G)。因此，亦可較佳地使用晶體狀碳材料在粉碎上。

LiFePO₄碳複合材料之粉末密度較佳地不少於2.2克/立方公分。若將合成用之初始材料研磨至LiFePO₄碳複合材料的粉末密度不少於2.2克/立方公分的程度，則複合材料已充

五、發明說明(12)

分地研成粉末。因此，可改善陰極活性材料之充電密度，結果可獲得具有高容量之非水性電解質電池1。另一方面，因為 LiFePO_4 碳複合材料將研磨以滿足上述提及的粉末密度， LiFePO_4 之比表面積亦可說是增加。亦即，可保證在 LiFePO_4 及碳材料間有足夠的接觸面積而能改善電子導電度。

若 LiFePO_4 碳複合材料之粉末密度少於2.2克/立方公分則 LiFePO_4 碳複合材料無法充分地壓縮，所以可能無法改善在陰極4之活性材料充電比率。

LiFePO_4 碳複合材料之巴爾奈烏爾-埃梅特-特勒(Brunauer-Emmet-Teller)(BET)比表面積較佳地不少於10.3平方公尺/克。若 LiFePO_4 碳複合材料之BET比表面積不少於10.3平方公尺/克，則每單位面積之 LiFePO_4 的比表面積可足夠地大而可增加 LiFePO_4 與碳材料之接觸面積。結果為改善陰極活性材料之電子導電度。

額外地， LiFePO_4 碳複合材料之一級晶粒尺寸合意地為不大於3.1微米。隨著 LiFePO_4 碳複合材料之一級晶粒尺寸不大於3.1微米，每單位面積之 LiFePO_4 的比表面積可足夠地大而增加 LiFePO_4 與碳材料之接觸面積。結果再次改善陰極活性材料之電子導電度。

至於包含在陰極活性材料層中的黏著劑，可使用任何合適的熟知樹脂材料，其通常地使用在此類型之非水性電解質電池的陰極活性材料層中做為黏著劑。

陰極容器5容納陰極4且亦提供做為非水性電解質電池1之外部陰極。

五、發明說明(13)

用來分離陰極4與陽極2之分離器6可使用任何合適的通常使用在此類型的非水性電解質電池之材料來形成，及例如其可為一高分子材料薄膜，諸如聚丙烯。從鋰離子導電度及能量密度間的關係來看，分離器之厚度需要僅可能地薄。特別地，例如分離器之較佳厚度可為50微米。

絕緣襯墊7建入陽極容器3。絕緣襯墊7的角色為防止充入之非水性電解質溶液從陽極容器3及陰極容器5中漏出。

非水性電解質可為一種將電解質溶解在非質子非水性溶劑中的溶液。

至於非水性溶劑，可使用例如碳酸丙二酯、碳酸亞乙酯、碳酸丁二酯、碳酸亞乙烯酯、 γ -丁內酯、環丁砜、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、2-甲基四氫呋喃、3-甲基-1,3-二惡茂烷、丙酸甲酯、丁酸甲酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯或碳酸二丙酯等等。特別地，從電壓穩定性觀點來看，可較佳地使用環狀的碳酸酯類：諸如碳酸丙二酯、碳酸亞乙酯、碳酸丁二酯或碳酸亞乙烯酯；及鏈狀的碳酸酯類，諸如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯或碳酸二丙酯。這些非水性溶劑可單獨地使用或組合著使用。

溶解在非水性溶劑中的電解質可為鋰鹽類，諸如 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 及 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 。這些鋰鹽類當中，特別佳地使用 LiPF_6 或 LiBF_4 。

至於本發明之非水性電解質電池，採用使用非水性電解質之非水性電解質電池1做為前述具體實施例的實例。但是，本發明不限制於此具體實施例，及其可合適地應用至使

五、發明說明(14)

用固態電解質之實例中。至於固態電解質，可使用任何具有鋰離子導電特性的材料，諸如無機的固態電解質或高分子固態電解質，諸如凝膠電解質。無機的固態電解質可為氯化鋰或碘化鋰。高分子固態電解質由電解質鹽及溶解該電解質之高分子化合物組成。至於高分子化合物，可使用以醚為基底的高分子材料，諸如聚(環氧乙烷)或其交聯的產物；以聚(甲基丙烯酸酯)酯為基底的高分子材料；或以丙烯酸酯為基底的高分子材料，其可單獨地使用或做為分子中的共聚物或混合物使用。在此實例中，至於凝膠電解質之基質，可使用任何在吸收非水性電解質溶液後會凝膠的不同高分子材料。這些高分子材料之例証有以氟為基底的高分子材料，諸如聚(偏二氟乙烯)、聚(偏二氟乙烯-CO-六氟丙烯)；以醚為基底的高分子材料，諸如聚(環氧乙烷)或其交聯的產物；及聚(丙烯腈)。這些當中，從氧化還原穩定性觀點來看，以氟為基底的高分子材料特別地合意。

於此之後解釋在上文描述之非水性電解質電池1的製造方法。

首先，使用下列指出的製造方法合成含 Li_xFePO_4 及碳材料之複合材料而做為陰極活性材料。

對合成陰極活性材料來說，將合成 Li_xFePO_4 用之初始材料一起揉捏、研磨及燒結。在混合、研磨及燒結期間之合適的時間點，將碳材料加入經揉捏的合成用之初始材料。至於合成 Li_xFePO_4 用之初始材料，可使用 Li_3PO_4 、 $\text{Li}_3(\text{PO}_4)_2$ 或其水合物 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，其中 n 為水合物中水的數目。

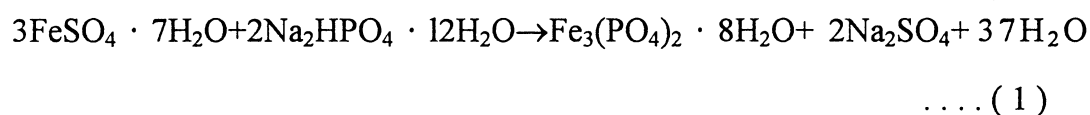
五、發明說明 (15)

接下來解釋的實例為使用磷酸鋰 Li_3PO_4 及 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 做為合成用之初始材料(以下將解釋其合成)，及其中在將碳材料加入至這些合成用之初始材料後，再進行一數量的製程步驟以合成 LiFePO_4 碳複合材料。

首先，將合成用之初始材料 LiFePO_4 及碳材料藉由混合步驟混合在一起以形成一混合物。將從混合步驟來的混合物藉由研磨製程研磨，然後將已研磨之混合物藉由燒結製程烘烤。

在混合製程中，將磷酸鋰及磷酸亞鐵8水合物以預定的比率混合在一起再進一步加入碳材料以形成一混合物。

此使用做為合成用之初始材料的磷酸亞鐵8水合物，可藉由將磷酸氫二鈉12水合物 ($2\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 加入至將硫酸亞鐵7水合物 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 溶解在水中而獲得的水溶液中，再讓產生的主體停留一預定的時間而合成。磷酸亞鐵8水合物之合成反應可由下列化學式(1)表示：



在做為合成用之材料的磷酸亞鐵8水合物中，已包含一些從合成製程中產生的 Fe^{3+} 量。若 Fe^{3+} 遺留在合成用之材料中，則三價Fe化合物會藉由燒結而產生因而妨礙單相 LiFePO_4 碳複合材料之合成。因此需要在燒結前加入一還原試劑至合成用之初始材料，以於烘烤時將包含在合成用之初始材料中的 Fe^{3+} 還原成 Fe^{2+} 。

但是，在利用還原試劑將 Fe^{3+} 還原成 Fe^{2+} 時的還原試劑容

五、發明說明(16)

量有一限制，如此，若在合成用之初始材料中 Fe^{3+} 含量過多，即會發生 Fe^{3+} 無法全部還原而遺留在 LiFePO_4 碳複合材料中。

因此想要的是將在磷酸亞鐵8水合物之總鐵量中的 Fe^{3+} 含量設定為61重量%或較少。藉由從開始時限制在磷酸亞鐵8水合物之總鐵量中的 Fe^{3+} 含量為61重量%或較少，可令人滿意地完成 LiFePO_4 碳複合材料之單相合成而沒有讓 Fe^{3+} 在烘烤時遺留，也就沒有產生可歸因於 Fe^{3+} 的雜質。

應該注意的是在生產磷酸亞鐵8水合物時的停留時間愈長，在產生的產物中之 Fe^{3+} 含量愈大，所以藉由控制停留時間等於預定時間可製造出具有合適的 Fe^{3+} 含量之磷酸亞鐵8水合物。在磷酸亞鐵8水合物之總鐵量中的 Fe^{3+} 含量可利用Mössbauer方法測量。

碳材料加入至合成用之初始材料中作為一還原試劑用來在燒結時將 Fe^{3+} 還原成 Fe^{2+} ，即使包含在做為合成用之初始材料的磷酸亞鐵8水合物中之 Fe^{2+} 由大氣氛中或燒結中的氧氧化成 Fe^{3+} 亦可以。因此，即使 Fe^{3+} 遺留在合成用之初始材料中，亦可防止雜質產生而保證合成單相之 LiFePO_4 碳複合材料。再者，碳材料可作為一抗氧化劑而用來防止包含在合成用之初始材料中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 。也就是說，碳材料可防止 Fe^{2+} 在燒結之前或期間由存在於大氣氛及烘箱中的氧氧化變成 Fe^{3+} 。

亦即，碳材料不僅可作為改進陰極活性材料之電子導電度的帶電試劑，而且也可做為還原試劑及抗氧化劑。同時

五、發明說明(17)

，因為此碳材料為 LiFePO_4 碳複合材料之組分，在 LiFePO_4 碳複合材料合成後，無移除碳材料之必要性。結果為改善 LiFePO_4 碳複合材料的製備效率。

需注意的是每單位重量的 LiFePO_4 碳複合材料之碳含量不少於3重量%。藉由設定每單位重量之 LiFePO_4 碳複合材料的碳含量不少於3重量%，可使 LiFePO_4 固有的容量及循環特性達到其最大的程度。

在研磨製程中，將從混合製程中產生的混合物接受研磨，其中同步地進行研磨及混合。研磨於此意謂著使用球磨機強有力地研成粉末及混合。至於球磨機，可使用任何合適的熟知之球磨機，諸如小珠磨粉機或磨碎機。

藉由研磨從混合製程來的混合物，合成用之初始材料及碳材料可均相地混合。再者，若將合成用之初始材料研成粉末，則合成用之初始材料的比表面積會增加，因此增加合成用之初始材料的接觸點而加速隨後的燒結製程之合成反應。

根據本發明，研磨含合成用之初始材料的混合物，且設定該合成用之初始材料的堆積密度不少於0.4克/立方公分及不大於2.0克/立方公分。特別地，在研磨步驟後該合成用之初始材料之堆積密度合意地不少於0.6克/立方公分及不大於2.0克/立方公分。將研磨步驟後的合成用之初始材料的堆積密度如上所述設定，合成用之初始材料已充分地研成粉末而保證合成用之初始材料在燒結步驟具有足夠的接觸面積。因此，對本製造陰極活性材料之方法來說，在

五、發明說明 (18)

燒結步驟中合成反應之反應效率令人滿意而保證 LiFePO_4 碳複合材料有可信賴的單相合成，結果為可獲得具有高容量及優秀的再循環特性之非水性電解質電池1。

若研磨提供合成用之初始材料的堆積密度少於0.4克/立方公分，則合成用之初始材料沒有充分地研成粉末而僅有限制的比表面積。結果為在合成用之初始材料間的接觸面積不足夠，所以在接下來的燒結步驟中合成反應之反應效率降低。再者，若研磨所產生的合成用之初始材料的堆積密度超過2.0克/立方公分，在接下來的燒結步驟中合成反應會過度地進行，使得結晶晶粒尺寸過度地生長。因此減少 LiFePO_4 之比表面積及其與碳材料之接觸面積，所製造之陰極活性材料在電子導電度上較差。

想要的是，藉由研磨含合成用之初始材料的該混合物，粒子尺寸不少於3微米的粒子尺寸分佈就容積整合頻率而論不大於22%。對具上述的粒子尺寸分佈範圍的合成用之初始材料來說，該合成用之初始材料具有足夠的表面積而可以產生進行合成反應用之表面活性。因此，即使燒結溫度例如低至 600°C (其低於合成用之初始材料的熔點)，反應效率亦為最理想的，因此可令人滿意的達成單相合成 LiFePO_4 碳複合材料。

再者，合意地執行研磨所以 LiFePO_4 碳複合材料之粉末密度將為2.2克/立方公分或較高。藉由將合成用之初始材料研成粉末以產生上述限定的粉末密度，可增加 LiFePO_4 之比表面積及因此 LiFePO_4 和碳材料間的接觸面積，而改善陰極

五、發明說明 (19)

活性材料的電子導電度。

因此，藉由研磨含合成用之初始材料的混合物可製造出一種能夠實現高容量之非水性電解質電池1的陰極活性材料。

在壓縮步驟中，將已研磨之混合物加壓壓實，如此壓縮的混合物之密度(以下指為加壓密度(*press density*))將不少於1.71克/立方公分及不大於2.45克/立方公分。藉由設定混合物之加壓密度不少於1.71克/立方公分及不大於2.45克/立方公分可減少在合成用之初始材料間的間隙，以在合成用之初始材料間提供足夠的接觸面積。藉由在合成用之初始材料間保持足夠的接觸面積時進行燒結可改善合成反應之反應效率，以提供可信賴的單相合成 LiFePO_4 碳複合材料。若加壓密度少於1.71克/立方公分，則在合成用之初始材料間無法保持足夠的接觸面積，如此無法在燒結步驟中達成具最理想的反應效率之合成反應。再者，若加壓密度高於2.45克/立方公分，則在接下來的燒結步驟中合成反應會過度地進行而使得結晶晶粒尺寸過度地生長。結果為減少 LiFePO_4 碳複合材料之比表面積而減少其與導電材料的接觸面積或在陰極活性材料間的接觸面積，因此降低了陰極活性材料之電子導電度。

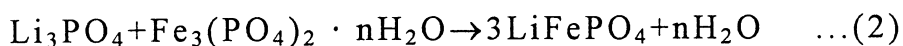
因此本製造陰極活性材料之方法包括一壓縮步驟，其加壓該研磨的混合物至預定密度，亦即至密度不少於1.71克/立方公分及不大於2.45克/立方公分，而該混合物為用來合成陰極活性材料的初始材料，此會影響最理想的陰極活性材料(LiFePO_4 碳複合材料)之單相合成。

五、發明說明 (20)

對用來加壓壓實已研磨之混合物的設備並無特別的限制，因此可使用任何熟知合適的設備。

在燒結步驟中，燒結在壓縮步驟中壓實而獲得之混合物。藉由燒結該混合物，磷酸鋰可與磷酸亞鐵8水合物反應而合成 LiFePO_4 。

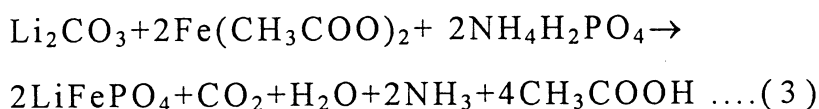
LiFePO_4 之合成反應可由下列反應式(2)表示：



其中n為水合物中水的數目，對酞來說其等於0。在化學式(2)中， Li_3PO_4 與 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 或其水合物 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 反應，其中n為水合物中水的數目。

從化學式可看見，若使用 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 做為合成用之初始材料則不會產生副產物。另一方面，若使用 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，則無毒的水為副產物。

傳統地，將做為合成材料之碳酸鋰、磷酸二氫銨及醋酸亞鐵II以預定的比率混合及燒結而合成 LiFePO_4 ，其反應可由下列化學式(3)顯示：



從反應式(3)可看見，使用傳統的方法合成 LiFePO_4 在燒結時會產生有毒的副產物，諸如氨或醋酸。因此，需要大規模的設備(諸如氣體收集器)用來處理這些有毒的副產物，因此會增加成本。此外， LiFePO_4 之產率會因為這些副產物大量地產生而降低。

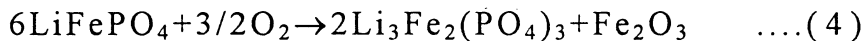
根據本發明，使用 Li_3PO_4 、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 或其水合物

五、發明說明 (21)

$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (其中 n 為水合物中水的數目) 做為合成用之初始材料可製造出作為目標之 LiFePO_4 而沒有產生有毒的副產物。換句話說，燒結之安全性與傳統的製造方法比較可明顯地改善。再者，因為迄今為止需要較大規模的處理設備來處理有毒的副產物，本發明之製造方法僅會產生無害的水做為副產物，因此明顯地簡化處理步驟而可減少處理設備之尺寸。結果為製造成本可明顯地低於會產生需處理的副產物(如氫等等)的傳統系統。再者，因為產生的副產物僅有小量， LiFePO_4 之產率可明顯地改善。

雖然利用上述合成方法來燒結混合物時的燒結溫度為 400 至 900°C ，但在考慮到電池性能時則較佳地為 600°C 或其上下。若燒結溫度少於 400°C ，則既無化學反應且進行的結晶度也不足夠，如此會有合成用之初始材料的雜質相(諸如 Li_3PO_4) 存留的風險，因此無法製造出同質的 LiFePO_4 。相反地，若燒結溫度超過 900°C ，會過度地結晶以致於 LiFePO_4 粒子的尺寸變粗糙而減少了 LiFePO_4 及碳材料間的接觸面積，使得難以獲得足夠的放電容量。

在燒結期間，在已合成之 LiFePO_4 碳複合材料中的 Fe 為二價狀態。因此，在級數 600°C 的合成溫度中，在 LiFePO_4 碳複合材料中的 Fe 立即地由燒結大氣氛中的氧氧化成 Fe^{3+} ，其根據下列顯示的化學式(4)：



所以會產生諸如三價的 Fe 化合物雜質而妨礙單相 LiFePO_4 碳複合材料之合成。

五、發明說明 (22)

因此，藉由使用惰性氣體(諸如氮或氬)或還原氣體(諸如氫或一氧化碳)做為燒結大氣氛，同時將燒結大氣氛中的氧濃度規定在 LiFePO_4 碳複合材料中的Fe不氧化的範圍內，亦即該氧濃度不大於1012 ppm(體積)。藉由將燒結大氣氛中之氧濃度設定為1012 ppm(體積)或較少，可防止Fe被氧化(甚至在合成溫度 600°C 或其上下)而獲得單相合成之 LiFePO_4 碳複合材料。

若燒結大氣氛中的氧濃度為1012 ppm(體積)或較高，在燒結大氣氛中有過多的氧量，以致在 LiFePO_4 碳複合材料中的Fe氧化成 Fe^{3+} 而產生雜質而妨礙單相 LiFePO_4 碳複合材料之合成。

至於已燒結之 LiFePO_4 碳複合材料的取出，該已燒結之 LiFePO_4 碳複合材料的取出溫度(亦即當 LiFePO_4 碳複合材料曝露在大氣氛時之溫度)合意地為 305°C 或較低。另一方面，已燒結之 LiFePO_4 碳複合材料的取出溫度更合意地為 204°C 或較低。藉由設定 LiFePO_4 碳複合材料的取出溫度為 305°C 或較低，在已燒結之 LiFePO_4 碳複合材料中的Fe會由大氣氛中的氧氧化以防止雜質產生。

若已燒結之 LiFePO_4 碳複合材料在不夠充分地冷卻狀態下取出，在 LiFePO_4 碳複合材料中的Fe會由大氣氛中的氧氧化，如此趨向於產生雜質。但是，若 LiFePO_4 碳複合材料的冷卻溫度太低，則會降低操作效率。

因此，藉由設定已燒結之 LiFePO_4 碳複合材料的取出溫度為 305°C 或較低，其可防止在已燒結之 LiFePO_4 碳複合材料

五、發明說明 (23)

中的Fe由大氣氛中的氧氧化，因此可防止產生雜質且維持操作效率及可合成具有想要的特性之 LiFePO_4 碳複合材料和具有高效率的電池。

同時，如此燒結的 LiFePO_4 碳複合材料之冷卻可在燒結爐中實現。所使用的冷卻方法可為自然冷卻或強迫冷卻。但是，若需要較短的冷卻時間(其操作效率較高)，則強迫冷卻為想要的。在使用強迫冷卻的實例中，可將氧及惰性氣體之氣體混合物(或僅有惰性氣體)提供進入燒結爐，而在燒結爐中的氧濃度將不高於先前提及的氧濃度(1012 ppm(體積)或較少)。

在上文中，碳材料在研磨步驟前加入。再者，碳材料亦可在研磨步驟後或在燒結步驟後加入。

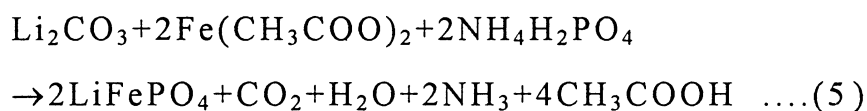
但是，若碳材料在燒結步驟後加入則無法獲得在燒結期間的還原效應或氧化防止效應，如此碳材料之加入僅對改良導電性有幫助。因此，在碳材料於燒結步驟後加入的實例中變成需要使用某些其它方法來防止 Fe^{3+} 遺留在上面。

需注意的是，若碳材料在燒結步驟後加入，在燒結中合成之產物不是 LiFePO_4 碳複合材料而是 LiFePO_4 。因此，在將碳材料加入至在燒結中合成之 LiFePO_4 後需再次施加研磨。藉由第二次研磨，加入的碳材料可研成粉末因此更易於黏附在 LiFePO_4 表面。再者，藉由此第二次研磨， LiFePO_4 及碳材料充分地混合而讓已研成粉末之碳材料可均勻地附著在 LiFePO_4 表面。因此，甚至在碳材料於燒結後加入的實例中可獲得的產物類似於在研磨前加入碳材料所獲得的產

五、發明說明 (24)

物，亦即為 LiFePO_4 碳複合材料，且可獲得類似於在上文描述之適合的效應。

在前述中，可使用 Li_3PO_4 、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 或其水合物 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (其中 n 為水合物中水的數目)做為合成 Li_xFePO_4 用之初始材料。但是，本發明不欲限制於此及可應用至一實例，其中將做為合成 LiFePO_4 用之初始材料的碳酸鋰、磷酸二氫銨及醋酸亞鐵II以預定的比率一起混合、燒結及根據下式(5)反應：



使用如上所述獲得的 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料之非水性電解質電池1，例如可如下製備：

對陽極2之製備來說，將陽極活性材料及黏著劑分散在溶劑中以形成漿體化的陽極混合物。將所製造之陽極混合物均勻地塗敷在電流收集器上及就地乾燥，以形成一陽極活性材料層而形成陽極2。至於陽極混合物用之黏著劑，可使用任何合適的熟知型式的黏著劑，或可將熟知型式之黏著劑加入陽極混合物。此外，做為陽極活性材料的金屬鋰可直接地使用做為陽極2。

至於陰極4，將做為陰極活性材料的 LiFePO_4 碳複合材料及黏著劑一起混合以形成陰極混合物，然後分散在溶劑中形成一漿體。

將所製造之漿體化陰極混合物均勻地塗敷在電流收集器上及就地乾燥，以形成一陰極活性材料層而完成陰極4。至

五、發明說明 (25)

於陰極混合物用之黏著劑，可使用任何合適的熟知型式的黏著劑，或可將熟知型式之黏著劑加入陰極混合物。

非水性電解質溶液可利用將電解質鹽溶解在非水性溶劑中而製備。

將陽極2嵌入陽極容器3、將陰極4嵌入陰極容器5及將由聚丙稀多孔薄膜組成的分離器6安排在陽極2及陰極4之間。將非水性電解質溶液充入陽極容器3及陰極容器5。將陽極容器3及陰極容器5一起填隙及透過配置在中間的絕緣襯墊7弄緊以完成硬幣形狀之非水性電解質電池1。

如上所述製備之非水性電解質電池1具有高容量，因為其使用在單相合成中獲得的 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料。

對具體化本發明之非水性電解質電池1的形狀並無特別的限制，如此其可為圓柱形、方形、硬幣形或鈕扣形，同時其可為所需的尺寸，諸如薄型式或大形式。

實例

現在基於特定的實驗結果解釋本發明之第一個觀點。至於檢查本發明適合的效應，則製備一 LiFePO_4 碳複合材料，及使用所製造之 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料製備一非水性電解質電池來評估其特性。

實例 A-1

合成做為陰極活性材料的 LiFePO_4 碳複合材料。現在解釋此陰極活性材料之製造方法。

首先，混合 Li_3PO_4 及 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 以產生鋰與鐵元素之

五、發明說明 (26)

比率為1:1，且加入乙炔黑粉末(其量為全部已燒結之產物的10重量%)以產生一混合物。接著將此混合物與直徑10毫米的氧化鋁球充入容積容量為500立方公分的氧化鋁容器中，其中混合物與氧化鋁球的質量比率為1:200，且放置在球磨機旋轉檯上。然後，在下列條件下使用球磨機來研磨混合物：

球研磨機條件

容器旋轉速度：150 rpm

驅動時間：120小時

然後將500立方公分已研磨之混合物充入直徑15.5毫米的不銹鋼沖模中，使用手動的液壓機加壓至壓力2.0噸/平方公分以形成一小顆粒。混合物之加壓密度可從經稱重的小顆粒重量乘以從小粒厚度計算的體積來測量。

最後地，將該小顆粒充入陶瓷坩堝及在600°C的電烤箱中維持在氮大氣氛下烘烤5小時以形成 LiFePO_4 碳複合材料。

將85重量份所製造的 LiFePO_4 碳複合材料、10重量份做為帶電試劑的乙炔黑、及5重量份做為黏著劑的聚(偏二氟乙烯)氟樹脂粉末一起混合，在壓力下鑄造以形成小粒形狀的陰極。

然後將金屬鋰箔衝孔以形成實質上與陰極相同形狀的陽極。

接著，將 LiPF_6 溶解在由等體積的碳酸丙二酯及碳酸二甲酯組成的溶劑混合物中至濃度為1莫耳/升，以製備非水性電解質溶液。

五、發明說明(27)

將因此製備之陰極充入陰極容器，同時將陽極容納在陽極容器且將分離器安排在陰極及陽極之間。將非水性電解質溶液注入陽極容器及注入陰極容器。將陽極容器及陰極容器一起填隙及弄緊以完成2016型式之硬幣形狀測試電池，其直徑為20.0毫米及厚度為1.6毫米。

實例 A-2

以與實例 A-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了使用2.1噸/平方公分的壓力做為用來鑄造已研磨之混合物的壓力。

實例 A-3

以與實例 A-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了使用2.2噸/平方公分的壓力做為用來鑄造已研磨之混合物的壓力。

實例 A-4

以與實例 A-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了使用2.3噸/平方公分的壓力做為用來鑄造已研磨之混合物的壓力。

實例 A-5

以與實例 A-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了使用2.4噸/平方公分的壓力做為用來鑄造已研磨之混合物的壓力。

比較例 A-1

以與實例 A-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了使用1.5噸/平方公分的壓力做為用來鑄造已研磨之混合物

五、發明說明 (28)

的壓力。

比較例 A-2

以與實例 A-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了使用 1.6 噸/平方公分的壓力做為用來鑄造已研磨之混合物的壓力。

比較例 A-3

以與實例 A-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了使用 1.7 噸/平方公分的壓力做為用來鑄造已研磨之混合物的壓力。

比較例 A-4

以與實例 A-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了使用 1.8 噸/平方公分的壓力做為用來鑄造已研磨之混合物的壓力。

比較例 A-5

以與實例 A-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了使用 1.9 噸/平方公分的壓力做為用來鑄造已研磨之混合物的壓力。

對在實例 A-1 至 A-5 及比較例 A-1 至 A-5 中合成的陰極活性材料進行 X-射線繞射。結果顯示在表 A-1，其中若測試電池和在 JCPDS 案號 401499 中描述之粉末 X-射線繞射線相符且沒有觀察到其它繞射線則用 O 標記該測試電池，即為其中之 LiFePO_4 由單相合成而製備；同時若測試電池和在 JCPDS 案號 401499 中描述之粉末 X-射線繞射線不相符，或若測試電池和粉末 X-射線繞射線相符但是觀察到其它繞射

五、發明說明 (29)

線時則用×標記該測試電池，即為其中之LiFePO₄不由單相合成而製備。

表 A - 1

	鑄造壓力 (噸/平方公分)	加壓密度 (克/立方公分)	合成能力	放電容量密度 (mAh/克)
比較例A-1	1.5	1.45	×	2.3
比較例A-2	1.6	1.50	×	2.6
比較例A-3	1.7	1.54	×	3.0
比較例A-4	1.8	1.59	×	3.3
比較例A-5	1.9	1.65	×	3.7
實例A-1	2.0	1.71	O	4.1
實例A-2	2.1	1.73	O	4.2
實例A-3	2.2	1.76	O	4.2
實例A-4	2.3	1.77	O	4.2
實例A-5	2.4	1.80	O	4.2

從表A-1看見，實例A-1至A-5中使用在鑄造研磨之混合物的壓力不少於2.0噸/平方公分，亦即加壓密度不少於1.71克/立方公分，其和在JCPDS案號401499中所指定之粉末X-射線繞射線相符且無其它繞射線，所以在這些實例中，LiFePO₄碳複合材料為單相合成。

相反地，比較例A-1至A-5中使用在鑄造研磨之混合物的壓力不高於1.9噸/平方公分，亦即加壓密度不高於1.65克/

五、發明說明 (30)

立方公分，在燒結的產物中之繞射線經鑑定不為JCPDS案號401499所指定而可歸於 Li_3PO_4 或 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ，因此指出於此發生非單相合成 LiFePO_4 碳複合材料。此大概可歸因於事實上因為加壓密度太低因而無法提供合成 LiFePO_4 碳複合材料用之初始材料有足夠的接觸面積，因而 LiFePO_4 之合成反應無法繼續進行，如此雜質遺留在燒結的產物上。

從上述可了解，藉由將充入燒結步驟的合成 LiFePO_4 碳複合材料用之初始材料的加壓密度設定在不少於1.71克/立方公分時，可令人滿意地發生合成 LiFePO_4 碳複材料用之初始材料的單相合成。

在如上所述製備的實例A-1至A-5及比較例A-1至A-5之硬幣形狀測試電池中，進行下列的充電/放電測試以評估初始放電容量密度。

<充電/放電測試>

將每個測試電池以定電流充電。當電池電壓到達4.2伏特時，將定電流充電切換至定電壓充電，及當電壓為維持在4.2伏特時進行充電。在電池電壓下降至2.0伏特的時間點中斷充電。充電及放電二者皆在周溫(25°C)下進行，及此時的電流密度設定為0.1毫安培/平方公分。結果亦顯示在表A-1。

從表A-1可看見，實例A-1至A-5中使用在鑄造研磨之混合物的壓力為2.1噸/平方公分或較高，也就是說加壓密度為1.71克/立方公分或較高，其初始放電容量密度顯示出令人滿意的值。

五、發明說明 (31)

相反地，比較例1至5中使用在鑄造研磨之混合物的壓力為1.9噸/平方公分或較低，亦即其加壓密度為1.65克/立方公分或較低，其初始放電容量密度僅顯示出低值。此大概可歸因於事實上因為加壓密度太低 LiFePO_4 合成難以繼續進行，如此做為陰極活性材料的 LiFePO_4 碳複合材料難以製造成單相，因此參與電池反應的陰極活性材料僅有小量。

從上述可了解，因為合成 LiFePO_4 碳複合材料用之初始材料可令人滿意地合成單相，其藉由將充入烘烤步驟的合成 LiFePO_4 碳複合材料用之材料的加壓密度設定為1.71克/立方公分或較高，而可製造出具有優秀的初始放電容量密度之陰極活性材料，因此可製造具有優秀的初始放電容量密度之非水性電解質電池。

其次研究另一個實例，在該實例中使用在鑄造已研磨之產物的壓力大大地增加。

實例A-6

以與實例A-1相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了將不銹鋼沖模之直徑設定為10毫米及將鑄造壓力設定為4.8噸/平方公分，其用來提昇使用在鑄造已研磨之混合物的壓力。

實例A-7

以與實例A-1相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了將不銹鋼沖模之直徑設定為10毫米及將鑄造壓力設定為5.0噸/平方公分，其用來提昇使用在鑄造已研磨之混合物的壓力。

五、發明說明 (32)

比較例 A-6

以與實例 A-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了將不銹鋼沖模之直徑設定為 10 毫米及將鑄造壓力設定為 5.3 噸/平方公分，其用來提昇使用在鑄造已研磨之混合物的壓力。

比較例 A-7

以與實例 A-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了將不銹鋼沖模之直徑設定為 10 毫米及將鑄造壓力設定為 5.5 噸/平方公分，用來提昇使用在鑄造已研磨之混合物的壓力。

在實例 A-6、A-7 及比較例 A-6、A-7 中合成之陰極活性材料上進行 X-射線繞射。結果顯示在表 A-1，其中若測試電池和在 JCPDS 案號 401499 中描述之粉末 X-射線繞射線相符且沒有觀察到其它繞射線則用 O 標記該測試電池，即為其中之 LiFePO_4 由單相合成而製備；同時若測試電池和在 JCPDS 案號 401499 中所描述之粉末 X-射線繞射線不相符，或測試電池和粉末 X-射線繞射線相符但是觀察到其它繞射線則用 × 標記該測試電池，即為其中之 LiFePO_4 不由單相合成而製備。

表 A-2

	鑄造壓力 (噸/平方公分)	加壓密度 (克/立方公分)	合成能力	放電容量密度 (mAh/克)
實例 A-6	4.8	2.41	O	3.9

裝
訂
線

五、發明說明 (33)

實例A-7	5.0	2.45	G	3.2
比較例A-6	5.3	2.48	O	2.3
比較例A-7	5.5	2.50	O	2.0

從表A-2可看見，全部之陰極活性材料和在JCPDS-案號401499中所指定之粉末X-射線繞射線相符，而沒有鑑定出其它繞射線，因此證明LiFePO₄碳複合材料實現單相合成。此大概可歸因於事實上因為加壓密度高，可保證在合成LiFePO₄碳複合材料用之初始材料間有足夠的接觸面積而令人滿意地進行LiFePO₄之合成反應，所以無雜質遺留在燒結的產物上。

在實例A-6、A-7及比較例A-6、A-7之硬幣形狀測試電池上以如上述相同的方法進行充電/放電測試，以評估初始放電容量密度。結果亦顯示在表A-2。

從表A-2可看見，實例A-6及A-7中使用在鑄造已研磨之混合物的壓力為5.0噸/平方公分，也就是說其加壓密度為2.45克/立方公分或較少，而具有最理想的初始放電容量密度。

相反地，比較例A-6及A-7中使用在鑄造已研磨之混合物的壓力為5.3噸/平方公分，亦即其加壓密度為2.48克/立方公分或較高，則其初始放電容量密度較低。此大概可歸因於事實上若使用在鑄造已研磨之混合物的壓力增加至5.3噸/平方公分，亦即若加壓密度增加至2.48克/立方公分，在合成LiFePO₄碳複合材料用之初始材料間的接觸面積過大，

裝
訂
線

五、發明說明 (34)

LiFePO₄碳之合成反應過度地進行使得LiFePO₄顆粒過度地成長，結果在LiFePO₄碳複合材料及導電材料間的接觸面積減少而降低LiFePO₄碳複合材料之電子導電度。

從上述了解，藉由將充入燒結步驟的合成LiFePO₄碳複合材料用之初始材料的加壓密度設定為不少於1.71克/立方公分及不高於2.45克/立方公分，合成LiFePO₄碳複合材料用之初始材料可令人滿意地合成，因此達成具優秀的初始放電容量密度之陰極活性材料，因此可製造具有優秀的初始放電容量密度之非水性電解質電池。

至於陰極活性材料，合成其它非LiFePO₄碳複合材料的Li_xFe_{1-y}M_yPO₄碳複合材料，及製備使用這些陰極活性材料的電池以評估其特性。

實例A-8

以與實例A-1相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了使用LiFe_{0.2}Mn_{0.8}PO₄取代LiFePO₄碳複合材料做為陰極活性材料及接受如上所述的充電/放電測試。經發現可獲得類似於那些實例A-1至A-7之適合的效應。

實例A-9

以與實例A-1相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了使用LiFe_{0.2}Cr_{0.8}PO₄取代LiFePO₄碳複合物做為陰極活性材料及接受如上所述的充電/放電測試。經發現可獲得類似於那些實例A-1至A-7之適合的效應。

實例A-10

以與實例A-1相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了

五、發明說明 (35)

使用 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料及接受如上所述的充電/放電測試。經發現可獲得類似於那些實例 A-1 至 A-7 之適合的效應。

實例 A-11

以與實例 A-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料及接受如上所述的充電/放電測試。經發現可獲得類似於那些實例 A-1 至 A-7 之適合的效應。

實例 A-12

以與實例 A-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料及接受如上所述的充電/放電測試。經發現可獲得類似於那些實例 A-1 至 A-7 之適合的效應。

實例 A-13

以與實例 A-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料及接受如上所述的充電/放電測試。經發現可獲得類似於那些實例 A-1 至 A-7 之適合的效應。

實例 A-14

以與實例 A-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mo}_{0.75}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料及接受如上所述的充電/放電測試。經發現可獲得類似於那些實例 A-1 至 A-7 之適合的效應。

實例 A-15

裝
訂
線

五、發明說明 (36)

以與實例 A-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料及接受如上所述的充電/放電測試。經發現可獲得類似於那些實例 A-1 至 A-7 之適合的效應。

實例 A-16

以與實例 A-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料及接受如上所述的充電/放電測試。經發現可獲得類似於那些實例 A-1 至 A-7 之適合的效應。

實例 A-17

以與實例 A-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料及接受如上所述的充電/放電測試。經發現可獲得類似於那些實例 A-1 至 A-7 之適合的效應。

實例 A-18

以與實例 A-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料及接受如上所述的充電/放電測試。經發現可獲得類似於那些實例 A-1 至 A-7 之適合的效應。

實例 A-19

以與實例 A-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料及接受如上所述的充電/放電測試。經發現可獲得類似於那些實例 A-1 至 A-7 之適合的效應。

五、發明說明 (37)

實例 A-20

以與實例 A-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料及接受如上所述的充電/放電測試。經發現可獲得類似於那些實例 A-1 至 A-7 之適合的效應。

實例 A-21

以與實例 A-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料及接受如上所述的充電/放電測試。經發現可獲得類似於那些實例 A-1 至 A-7 之適合的效應。

其次，製備聚合物電池以評估其特性。

實例 A-22

如下製備一種凝膠電極：首先，混合與 6.9 重量%的六氟丙烯共聚合之聚偏二氟乙烯、非水性電解質及碳酸二甲酯；攪拌及溶解成溶膠似的電解質溶液。將 0.5 重量%的碳酸亞乙烯酯 VC 加入溶膠似的電解質溶液以形成凝膠電解質溶液。至於非水性電解質溶液，可使用混合容積比率為 6：4 之碳酸亞乙酯 EC 及碳酸丙二酯 PC 而獲得的溶液，及在所得的混合物中以 0.85 莫耳/公斤之比例溶解 LiPF_6 。

然後如下製備陰極：首先，將 85 重量份在實例 A-1 中製備之 LiFePO_4 碳複合材料、10 重量份做為帶電試劑之乙炔黑、及 5 重量份做為黏著劑之氟樹脂粉末形式的聚(偏二氟乙烯)一起混合，及加入 N-甲基吡咯烷酮以產生一漿體；接著將此漿體塗敷在鋁箔上 20 微米厚，在加熱下就地乾燥及

五、發明說明 (38)

加壓以形成一陰極塗佈物薄膜。然後將凝膠電解質溶液塗佈在陰極塗佈物薄膜的一邊表面及就地乾燥以移除溶劑。依電池直徑而定，將產生的產物衝孔至直徑15毫米的圓形以形成一陰極電極。

接著如下製備陽極：首先，將10重量%做為黏著劑之氟樹脂粉末混合進入石墨粉末，及加入N-甲基吡咯烷酮以形成一漿體；然後塗敷在一銅箔上；在加熱下就地乾燥；加壓及依電池直徑而定衝孔成直徑16.5毫米的圓形以形成一陽極電極。

將因此製備的陰極充入陰極容器，同時將陽極容納在陽極容器且將分離器安排在陰極及陽極之間。將陽極容器及陰極容器一起填隙及弄緊以完成2016型式的硬幣形狀鋰聚合物電池，其直徑20毫米及厚度1.6毫米。

實例A-23

在製備陰極中，使用在實例A-5中製備的 LiFePO_4 碳複合材料。以與實例A-22相同的方法製備硬幣形狀鋰聚合物電池。

如上所述製備實例A-22及A-23之硬幣形狀測試電池，如現在解釋地進行充電/放電測試以測量初始放電容量及在30次循環後之容量保有比率。

<充電/放電循環特性之測試>

以重覆充電/放電後之容量保有比率為準評估充電/放電循環特性。

每個硬幣形狀鋰聚合物電池以定電流充電，在電池電壓

五、發明說明 (39)

到達4.2伏特之時間點時將定電流充電切換成定電壓充電，將電池電壓保持在4.2伏特進行充電。在電流值下降至0.01毫安培/平方公分之時間點或較少時終止充電。每個測試電池接著放電。在電池電壓下降至2.0伏特之時間點終止放電。

以上述的方法為一次循環，進行30次循環，在第一循環及第30循環時測量放電容量。以在第30循環的放電容量(C2)與第一循環的放電容量(C1)之比率(或 $(C2/C1) \times 100$)測量其放電容量保有比率。同時，在周溫(25°C)進行充電及放電二者，此時將電流密度設定為0.1毫安培/平方公分。結果顯示在表3。

表 A - 3

	加壓密度 (克/立方公分)	初始放電容量 密度(mAh/克)	在30次循環後之 放電容量保有比率(%)
實例A-22	1.71	154	95.2
實例A-23	1.80	155	94.9

從表A-3可看見，使用實例A-1及A-5之陰極活性材料的實例A-22及A-23顯示出令人滿意的初始放電容量密度及在30次循環後之容量保有比率值二者。從此可証實根據本發明之陰極活性材料對改善放電容量可產生適合的效應，甚至在使用凝膠電解質取代非水性電解質溶液做為非水性電解質的實例中。

至於陰極活性材料，可合成其它非LiFePO₄碳複合材料之

五、發明說明(40)

$\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 碳複合材料，且製備使用這些陰極活性材料的電池以評估其特性。

實例 A-24

以與實例 A-22 相同的方法製備硬幣形狀之鋰聚合物電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料及將使用在鑄造已研磨之混合物的壓力設定為 2.0 噸/平方公分，亦即將加壓密度設定為 1.71 克/立方公分，及接受如上所述的充電/放電循環測試。經發現可獲得類似於那些實例 A-22 及 A-23 之適合的效應。

實例 A-25

以與實例 A-22 相同的方法製備硬幣形狀之鋰聚合物電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料及將使用在鑄造已研磨之混合物的壓力設定為 2.0 噸/平方公分，亦即將加壓密度設定為 1.71 克/立方公分，及接受如上所述的充電/放電循環測試。經發現可獲得類似於那些實例 A-22 及 A-23 之適合的效應。

實例 A-26

以與實例 A-22 相同的方法製備硬幣形狀之鋰聚合物電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料及將使用在鑄造已研磨之混合物的壓力設定為 2.0 噸/平方公分，亦即將加壓密度設定為 1.71 克/立方公分，及接受如上所述的充電/放電循環測試。經發現可獲得類似於那些實例 A-22 及 A-23 之適合的效應。

實例 A-27

五、發明說明(41)

以與實例A-22相同的方法製備硬幣形狀之鋰聚合物電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料及將使用在鑄造已研磨之混合物的壓力設定為2.0噸/平方公分，亦即將加壓密度設定為1.71克/立方公分，及接受如上所述的充電/放電循環測試。經發現可獲得類似於那些實例A-22及A-23之適合的效應。

實例A-28

以與實例A-22相同的方法製備硬幣形狀之鋰聚合物電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料及將使用在鑄造已研磨之混合物的壓力設定為2.0噸/平方公分，亦即將加壓密度設定為1.71克/立方公分，及接受如上所述的充電/放電循環測試。經發現可獲得類似於那些實例A-22及A-23之適合的效應。

實例A-29

以與實例A-22相同的方法製備硬幣形狀之鋰聚合物電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料及將使用在鑄造已研磨之混合物的壓力設定為2.0噸/平方公分，亦即將加壓密度設定為1.71克/立方公分，及接受如上所述的充電/放電循環測試。經發現可獲得類似於那些實例A-22及A-23之適合的效應。

實例A-30

以與實例A-22相同的方法製備硬幣形狀之鋰聚合物電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mo}_{0.75}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料及將使用在鑄造已研磨之混合物的壓力設定

五、發明說明(42)

為2.0噸/平方公分，亦即將加壓密度設定為1.71克/立方公分，及接受如上所述的充電/放電循環測試。經發現可獲得類似於那些實例A-22及A-23之適合的效應。

實例A-31

以與實例A-22相同的方法製備硬幣形狀之鋰聚合物電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料及將使用在鑄造已研磨之混合物的壓力設定為2.0噸/平方公分，亦即將加壓密度設定為1.71克/立方公分，及接受如上所述的充電/放電循環測試。經發現可獲得類似於那些實例A-22及A-23之適合的效應。

實例A-32

以與實例A-22相同的方法製備硬幣形狀之鋰聚合物電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料及將使用在鑄造已研磨之混合物的壓力設定為2.0噸/平方公分，亦即將加壓密度設定為1.71克/立方公分，及接受如上所述的充電/放電循環測試。經發現可獲得類似於那些實例A-22及A-23之適合的效應。

實例A-33

以與實例A-22相同的方法製備硬幣形狀之鋰聚合物電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料及將使用在鑄造已研磨之混合物的壓力設定為2.0噸/平方公分，亦即將加壓密度設定為1.71克/立方公分，及接受如上所述的充電/放電循環測試。經發現可獲得類似於那些實例A-22及A-23之適合的效應。

五、發明說明 (43)

實例 A-34

以與實例 A-22 相同的方法製備硬幣形狀之鋰聚合物電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料及將使用在鑄造已研磨之混合物的壓力設定為 2.0 噸/平方公分，亦即將加壓密度設定為 1.71 克/立方公分，及接受如上所述的充電/放電循環測試。經發現可獲得類似於那些實例 A-22 及 A-23 之適合的效應。

實例 A-35

以與實例 A-22 相同的方法製備硬幣形狀之鋰聚合物電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料及將使用在鑄造已研磨之混合物的壓力設定為 2.0 噸/平方公分，亦即將加壓密度設定為 1.71 克/立方公分，及接受如上所述的充電/放電循環測試。經發現可獲得類似於那些實例 A-22 及 A-23 之適合的效應。

實例 A-36

以與實例 A-22 相同的方法製備硬幣形狀之鋰聚合物電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料及將使用在鑄造已研磨之混合物的壓力設定為 2.0 噸/平方公分，亦即將加壓密度設定為 1.71 克/立方公分，及接受如上所述的充電/放電循環測試。經發現可獲得類似於那些實例 A-22 及 A-23 之適合的效應。

實例 A-37

以與實例 A-22 相同的方法製備硬幣形狀之鋰聚合物電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料做為陰

五、發明說明 (44)

極活性材料及將使用在鑄造已研磨之混合物的壓力設定為 2.0 噸/平方公分，亦即將加壓密度設定為 1.71 克/立方公分，及接受如上所述的充電/放電循環測試。經發現可獲得類似於那些實例 A-22 及 A-23 之適合的效應。

現在基於詳細指明的實驗結果解釋本發明之第二觀點。

實例 B-1

陰極活性材料之製備

首先，將 Li_3PO_4 與 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 混合以產生鋰與鐵元素比率等於 1 : 1。將具有 0.3 微米的第一級數粒子尺寸之 kitchen 黑粉末加入所得的混合物。將混合物與每個直徑 10 毫米的氧化鋁球充入直徑 100 毫米的氧化鋁鍋中，其中混合物與氧化鋁之重量比率球等於 1 : 2。該混合物使用行星式球磨機研磨。至於此行星式球磨機，使用行星式旋轉鍋研磨機用來測試，其商品名稱為 LAPO_4 而由 ITO SEISAKUSHO KK 製造，及將混合物在下列條件下研磨：

行星式球研磨機之條件

繞著中心齒輪的旋轉半徑：200 毫米

繞著中心齒輪之旋轉數：230 rpm

繞著行星式齒輪其自身之旋轉數：230 rpm

驅動時間：10 小時

已研磨之混合物的堆積密度使用 Ishiyama 型式體積測試機測量，如圖 4 所示。

如圖 5 所示，此測試機包括一個測試盒 12，其具有一橡膠薄片 11 擱在其底部；二個金屬導管 13，每個在其中容納

五、發明說明 (45)

已標上刻度容量20毫升的測試管；及一個旋轉葉片14，用來讓這些金屬管13從預定的高度下降。

金屬管13之尺寸足夠容納已標上刻度容量20毫升之測試管15（容量20毫升、重量15至16克、高度A 174至176毫米、外部直徑B 16至17毫米及內部直徑14.7至15.7毫米），及可支援在測試盒12中的垂直移動。此金屬管13安裝一上凸緣16且使其可由蓋子17開關。此蓋子17及凸緣16使用彈簧18互相連接。蓋子17可藉由拉伸或收縮彈簧18而分離而准許嵌入或移除測試管15。蓋子17改造成當金屬管13垂直地移動時不藉由彈簧18的彈回力量接合。

如圖6所示，安排在二個金屬管13間之旋轉葉片14具有二個相等間隔開勾形葉片19，及由穿過測試盒12之左邊及右邊牆壁部分的旋轉軸20、21支持在預定的高度位置。亦即，當二個葉片19在各別的上部位置時此旋轉葉片14壓緊金屬管13的凸緣16至較低的表面。旋轉葉片14支持在此一位置，如此當轉動時舉起此凸緣16，其中金屬管13底部表面與橡膠薄片11的高度h為45毫米。

將裝載旋轉葉片14的旋轉軸21連接至放置在測試盒12外部的馬達22，以便藉由馬達22之驅動力量透過旋轉軸21轉動。另一個支撐旋轉葉片14的旋轉軸20則裝載計數器23而允許測量旋轉葉片14的rpm。

因此，金屬管13之旋轉葉片14利用馬達22進行轉動，所以每次二個葉片19與凸緣16接觸時二個葉片19、19舉起至離底部上面45毫米的位置，及葉片19、19與凸緣16分

五、發明說明 (46)

離時則從此位置下降到橡膠板11上。下降次數由計數器23測量。

陰極活性材料之堆積密度使用上述的測試機如下測量：

首先，將5至10克正確稱重(諸如10克)的樣品輕輕地充入已標上刻度20毫升之測試管15。在此時從刻度讀取體積，亦即為表觀堆積密度。將具有樣品因此安裝在其中的測試管15容納在金屬管13中。封閉蓋子17，旋轉葉片14進行轉動及金屬管13發生從在底部上45毫米的位置下降。以每二秒下降一次之速率重覆操作此下降程序40次。用此方法下降金屬管13之後，再從刻度讀取測試管3中的樣品體積(永久的堆積密度)。

堆積密度可根據方程式測量：堆積密度(克/立方公分)=樣品(克)/體積(立方公分)。同時，此測試用四個測試管進行且將測試結果平均以獲得在研磨後的合成用之初始材料的堆積密度。對此測量，在實例B-1中在研磨後之混合物的堆積密度為0.40克/立方公分。

在測量堆積密度後將混合物充入陶瓷坩堝，及在600°C的電烤箱中維持在氮大氣氛下燒結5小時，以產生做為陰極活性材料的 LiFePO_4 碳複合材料。

<製備使用非水性電解質溶液之測試電池>

製備具有如上所述獲得的 LiFePO_4 碳複合材料之非水性電解質電池。

首先，將95重量份在實例B-1中製備做為陰極活性材料之 LiFePO_4 碳複合材料、10重量份之乙炔黑，及5重量份做

五、發明說明 (47)

為黏著劑之氟樹脂粉末形式的聚(偏二氟乙烯)一起混合，及在壓力下鑄造以形成小粒形狀之陰極，其直徑15.5毫米及厚度0.1毫米。

接著衝孔金屬鋰箔至實質上與陰極相同形狀以形成陽極。

接著製備非水性電解質溶液，藉由將LiPF₆溶解在由等體積的碳酸丙二酯及碳酸二甲酯組成的溶劑混合物中至濃度1莫耳/升，以製備非水性電解質溶液。

將因此製備的陰極充入陰極容器，同時陽極容納在陽極容器中且將分離器安排在陰極及陽極之間。將非水性電解質溶液注入陽極容器及注入陰極容器。將陽極容器及陰極容器一起填隙及弄緊以完成2016型式的硬幣形狀非水性電解質電池，其直徑20.0毫米及厚度1.6毫米。

實例B-2

以與實例B-1相同的方法製備LiFePO₄碳複合材料，除了將行星式球磨機之繞著中心齒輪的旋轉數及繞著行星式齒輪自身的旋轉數設定為250 rpm，及使用所製造之LiFeFO₄碳複合材料做為陰極活性材料製備硬幣形狀測試電池。

實例B-3

以與實例B-1相同的方法製備LiFePO₄碳複合材料，除了將行星式球磨機之繞著中心齒輪的旋轉數及繞著行星式齒輪自身的旋轉數設定為270 rpm，及使用所製造之LiFeFO₄碳複合材料做為陰極活性材料製備硬幣形狀測試電池。

實例B-4

以與實例B-1相同的方法製備LiFePO₄碳複合材料，除了

五、發明說明 (48)

將行星式球磨機之繞著中心齒輪的旋轉數及繞著行星式齒輪自身的旋轉數設定為 320 rpm，及使用所製造之 LiFeFO_4 碳複合材料做為陰極活性材料製備硬幣形狀測試電池。

比較例 B-1

以與實例 B-1 相同的方法製備 LiFePO_4 碳複合材料，除了將行星式球磨機之繞著中心齒輪的旋轉數及繞著行星式齒輪自身的旋轉數設定為 200 rpm，及使用所製造之 LiFeFO_4 碳複合材料做為陰極活性材料製備硬幣形狀測試電池。

比較例 B-2

以與實例 B-1 相同的方法製備 LiFePO_4 碳複合材料，除了將行星式球磨機之繞著中心齒輪的旋轉數及繞著行星式齒輪自身的旋轉數設定為 350 rpm，及使用所製造之 LiFeFO_4 碳複合材料做為陰極活性材料製備硬幣形狀測試電池。

在如上所述合成之 LiFePO_4 碳複合材料上進行 X-射線繞射。若陰極活性材料樣品和在 JCPDS 案號 401499 中所描述之粉末 X-射線繞射線相符且沒有觀察到其它繞射線時則用 O 標記，而為由單相合成製備；同時若陰極活性材料樣品和在 JCPDS 案號 401499 中所描述之粉末 X-射線繞射線不相符，或雖然與粉末 X-射線繞射線相符但在其中觀察到其它繞射線時則用 × 標記，而為不由單相合成製備。

現在解釋在如上所述製備的硬幣形狀測試電池上進行充電/放電測試，以進行多種不同測量。

<充電/放電測試>

每個測試電池以定電流充電，及在電池電壓到達 4.2 伏特

五、發明說明 (49)

之時間點將定電流充電切換成定電壓充電，且於電池電壓保持在4.2伏特時進行充電。在電流值下降至0.01毫安培/平方公分之時間點或較少時終止充電。每個測試電池接著放電。在電池電壓下降至2.0伏特之時間點終止放電，及測量每單位重量的陰極活性材料之初始放電容量。在周溫(25℃)下進行充電及放電二者，此時的電流密度設定為0.1毫安培/平方公分。

以上所描述之充電/放電循環做為一個循環，測量每單位重量的陰極活性材料在50次循環後之放電容量。測量容量保有比率(其為50次循環後的放電容量與初始放電容量之比例)以評估循環特性。

實際上有用的電池需要具有初始放電容量不低於140 mAh/克，及容量保有比率不低於80%。更合意的為初始放電容量及容量保有比率分別地不少於150 mAh/克及不低於90%。

上述測量結果及堆積密度顯示在表B-1。

表 B - 1

	堆積密度 (克/立方公分)	XRD 的判定	初始放電容 量(mAh/克)	容量保有比率 (%)
實例B-1	0.40	O	149.5	92.2
實例B-2	0.63	O	153.3	94.5
實例B-3	1.02	O	151.2	94.1
實例B-4	2.00	O	146.2	90.2
比較例B-1	0.35	×	120.3	78.1
比較例B-2	2.21	O	133.2	75.3

裝
訂
線

五、發明說明 (50)

從表B-1可看見，在合成 LiFePO_4 碳複合材料用之初始材料中，實例B-1至B-4之陰極活性材料樣品中在研磨後的合成用之初始材料的堆積密度不少於0.4克/立方公分及不大於2.0克/立方公分，且其與在JCPDS案號401499中所描述之粉末X-射線繞射線相符而為無其它繞射線，因此證明 LiFePO_4 碳複合材料實現單相合成。亦可看見使用此陰極活性材料的測試電池具有較大的初始放電容量及高容量保有比率。

相反地，比較例B-1之陰極活性材料其合成 LiFePO_4 碳複合材料用之初始材料的堆積密度少於0.4克/立方公分，且其繞射線不相符或雖然可獲得相符但並非無其它繞射線，因此證明無實現單相合成 LiFePO_4 碳複合材料。亦可看見使用此陰極活性材料之測試電池僅具有小的初始放電容量，因此不為實際上有用的。

亦可看見，比較例B-2之陰極活性材料其合成 LiFePO_4 碳複合材料用之初始材料的堆積密度超過2.0克/立方公分，雖然其實現單相合成 LiFePO_4 碳複合材料，但當其使用在測試電池時具有低的容量保有比率。因此，該陰極活性材料無法實際上有用的。

可從上述看見，藉由將在研磨後的合成用之初始材料的堆積密度設定為不少於0.4克/立方公分及不大於2.0克/立方公分，於合成 LiFePO_4 碳複合材料中可令人滿意地獲得單相合成 LiFePO_4 碳複合材料，所以可製造不含雜質的陰極活性材料，及藉由使用因此製造的陰極活性材料可製造出具

五、發明說明 (51)

有高容量及優秀的循環特性之非水性電解質二次電池。

可製備多種其它非 LiFePO_4 碳複合材料的 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 碳複合材料做為陰極活性材料樣品，及使用這些陰極活性材料樣品製造電池，因此評估因此製造的電池。

實例 B-5

以如實例 B-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了合成 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$ 碳複合材料做為陰極活性材料。

實例 B-6

以如實例 B-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了合成 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{PO}_4$ 碳複合材料做為陰極活性材料。

實例 B-7

以如實例 B-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了合成 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{PO}_4$ 碳複合材料做為陰極活性材料。

實例 B-8

以如實例 B-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了合成 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{PO}_4$ 碳複合材料做為陰極活性材料。

實例 B-9

以如實例 B-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了合成 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{PO}_4$ 碳複合材料做為陰極活性材料。

實例 B-10

以如實例 B-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了合成 $\text{LiFe}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{PO}_4$ 碳複合材料做為陰極活性材料。

實例 B-11

以如實例 B-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了

五、發明說明 (52)

合成 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mo}_{0.75}\text{PO}_4$ 碳複合材料做為陰極活性材料。

實例 B-12

以如實例 B-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了合成 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{PO}_4$ 碳複合材料做為陰極活性材料。

實例 B-13

以如實例 B-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了合成 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{PO}_4$ 碳複合材料做為陰極活性材料。

實例 B-14

以如實例 B-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了合成 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{PO}_4$ 碳複合材料做為陰極活性材料。

實例 B-15

以如實例 B-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了合成 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{PO}_4$ 碳複合材料做為陰極活性材料。

實例 B-16

以如實例 B-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了合成 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{PO}_4$ 碳複合材料做為陰極活性材料。

實例 B-17

以如實例 B-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了合成 $\text{LiFe}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{PO}_4$ 碳複合材料做為陰極活性材料及評估使用此陰極活性材料製造之電池特性。

實例 B-18

以如實例 B-1 相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了合成 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}\text{PO}_4$ 碳複合材料做為陰極活性材料。

在實例 B-5 至 B-18 的硬幣形狀測試電池上，以類似的方

裝
訂
線

五、發明說明 (53)

法進行先前提及的充電/放電測試以測量初始放電容量及容量保有比率。結果發現，在任何上述的具體實施例上，進行令人滿意地單相合成陰極活性材料，及使用此陰極活性材料製備的測試電池具有高容量及優秀的循環特性。

因此，其可以說，藉由將在研磨後的合成 $\text{LiFe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 用之初始材料的堆積密度設定至不少於0.4克/立方公分及不大於2.0克/立方公分，在合成 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料中可製造無雜質的陰極活性材料。亦可了解，藉由使用因此製造的陰極活性材料，可製造具有高容量及優秀的循環特性之非水性電解質二次電池。

<製備使用聚合物電解質之測試電池>

實例B-19

如下製備一凝膠電極：首先，將與6.9重量%的六氟丙烯共聚合的聚偏二氟乙烯、非水性電解質及碳酸二甲酯混合；攪拌及溶解成溶膠似的電解質溶液。加入0.5重量%的碳酸亞乙烯酯VC至此溶膠似的電解質溶液以形成凝膠電解質溶液。至於非水性電解質溶液，可使用此一溶液，其可以容積比率為6：4混合碳酸亞乙酯EC及碳酸丙二酯PC及以0.85莫耳/公斤的比例將 LiPF_6 溶解在所得的混合物中而獲得。

然後如下製備陰極：首先，將95重量份於實例B-2中製備的 LiFePO_4 碳複合材料、10重量份的乙炔黑、及5重量份做為黏著劑之以氟樹脂粉末形式的聚(偏二氟乙烯)混合在一起，及加入N-甲基吡咯烷酮以產生一漿體。將此陰極混合物塗敷在鋁箔上20微米厚，在加熱下就地乾燥及加壓以

五、發明說明 (54)

形成陰極塗佈物薄膜。然後將凝膠電解質溶液塗佈至陰極塗佈物薄膜的一邊表面及就地乾燥以移除溶劑。依電池直徑而定，將產生的產物衝孔成直徑15毫米的圓形，以形成一陰極電極。

接著如下製備陽極：首先，將10重量%做為黏著劑的氟樹脂粉末混合進入石墨粉末，及加入N-甲基吡咯烷酮以形成一漿體，然後將其塗敷在銅箔上，在加熱下就地乾燥及加壓以形成陽極塗佈物箔。於陽極塗佈物箔的一邊表面上塗佈該凝膠電解質溶液及就地乾燥以移除溶劑。依電池直徑而定，將產生的產物衝孔成直徑16.5毫米的圓形，以形成陽極電極。

將因此製備的陰極充入陰極容器，同時將陽極容納在陽極容器中。將陽極容器及陰極容器一起填隙及弄緊以完成2016型式的硬幣形狀鋰聚合物電池，其直徑及厚度分別地為20毫米及1.6毫米。

比較例B-3

以如實例B-19中相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了使用於比較例B-1中製備的 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料。

比較例B-4

以如實例B-19中相同的方法製備硬幣形狀測試電池，除了使用於比較例B-2中製備的 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料。

在如上所述製備的實例B-5及比較例B-3及B-4之聚合物

五、發明說明 (55)

電池上測試充電/放電特性，以類似的方法在上述描述的使用非水性電解質溶液之測試電池上進行，以測量初始的充電/放電容量及接著50循環後的容量保有比率，以評估電池特性。

測量的結果與陰極活性材料的堆積密度一起顯示在表B-2。實際上有用的電池需要有初始放電容量及容量保有比率分別地不少於140 mAh/克及不少於80%，及較佳地分別為不少於150 mAh/克及不少於90%。

表 B - 2

	堆積密度 (克/立方公分)	XRD 的判定	初始放電容量 (mAh/克)	容量保有比率 (%)
實例B-19	0.63	○	152.1	92.5
比較例B-3	0.35	×	120.2	76.5
比較例B-4	2.21	○	132.4	72.2

從表B-2可看見，對實例B-19之非水性電解質電池來說，使用藉由將在研磨後的合成LiFePO₄碳複合材料用之初始材料的堆積密度設定至不少於0.4克/立方公分及不大於2.0克/立方公分而製備的陰極活性材料，放電容量和循環特性可改善，甚至在使用凝膠電解質取代非水性電解質溶液做為非水性電解質的實例中。

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 製造陰極活性材料之方法及製造非水性電解電池之方法)

一種具有優秀的電池特性之陰極活性材料的製造方法，此材料可透過由一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 表示之化合物及碳材料組成的複合材料之單相合成而獲得；及使用因此製造得之陰極活性材料製造非水性電解質電池之方法。就此而言，該陰極活性材料之製備步驟包括，混合初始材料以合成由一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 表示之化合物的步驟、研磨由混合步驟中獲得的混合物之步驟、壓縮由混合步驟獲得之混合物至預定密度的步驟、及燒結由壓縮步驟獲得之混合物的步驟。碳材料可在燒結步驟前於上述任何一個步驟中加入。在壓縮步驟中混合物之密度設定為不少於1.71克/立方公分及不大於2.45克/立方公分。

英文發明摘要 (發明之名稱： METHOD FOR PRODUCING CATHODE ACTIVE MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING NON-AQUEOUS ELECTROLYTE CELL)

A method for producing a cathode active material having superior cell characteristics through single-phase synthesis of a composite material composed of a compound represented by the general formula $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ and a carbon material positively and a method for producing a non-aqueous electrolyte cell employing the so produced cathode active material. To this end, the cathode active material is prepared by a step of mixing the starting materials for synthesis of the compound represented by the general formula $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$, a step of milling a mixture obtained by the mixing step, a step of compressing the mixture obtained by the mixing step to a preset density and a step of sintering the mixture obtained by the compressing step. A carbon

四、中文發明摘要（發明之名稱：

）

英文發明摘要（發明之名稱：

）

material is added in any one of the above steps prior to the sintering step. The density of the mixture in the compressing step is set to not less than 1.71 g/cm³ and not larger than 2.45 g/cm³.

六、申請專利範圍

1. 一種陰極活性材料之製備方法，其包含：

一混合步驟，其混合用於合成由一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 表示的化合物之初始材料，其中M為至少一種選自由Mn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B及Nb所組成之群組， $0.05 \leq x \leq 1.2$ 及 $0 \leq y \leq 0.8$ ；

一研磨步驟，其研磨於該混合步驟中獲得的該混合物；

一壓縮步驟，其壓縮於該研磨步驟中經研磨的該混合物至預定密度；及

一燒結步驟，其燒結於該壓縮步驟中經壓縮之該混合物，其中碳材料可在該燒結步驟之前於上述任何步驟中加入，其中在該壓縮步驟中，該混合物的預定密度不少於1.71克/立方公分及不大於2.45克/立方公分。

2. 一種非水性電解電池之製備方法，該電池具有一含陰極活性材料的陰極、一含陽極活性材料的陽極及一非水性電解質，其中該陰極活性材料之製造步驟包括一混合步驟，其混合用於合成由一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 表示的化合物之初始材料，其中M為至少一種選自由Mn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B及Nb所組成之群組， $0.05 \leq x \leq 1.2$ 及 $0 \leq y \leq 0.8$ ；一研磨步驟，其研磨於該混合步驟中獲得的該混合物；一壓縮步驟，其壓縮於研磨步驟中經研磨的該混合物至預定密度；及一燒結步驟，其燒結於該壓縮步驟中經壓縮的該混合物，

其中碳材料可在該燒結步驟之前於上述任何步驟中加

六、申請專利範圍

入，其中該混合物在該壓縮步驟中的預定密度為不少於1.71克/立方公分及不大於2.45克/立方公分。

3. 如申請專利範圍第2項之非水性電解電池的製備方法，其中非水性電解質係以將電解質溶於非質子非水性溶劑中之溶液的形式使用。
4. 如申請專利範圍第2項之非水性電解電池的製備方法，其中係使用聚合物電解質以作為固態電解質。
5. 一種陰極活性材料之製備方法，其包含：

一混合步驟，其混合用於合成由一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 表示的化合物之初始材料，其中M為至少一種選自由Mn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B及Nb所組成之群組， $0.05 \leq x \leq 1.2$ 及 $0 \leq y \leq 0.8$ ；

一研磨步驟，其研磨該混合步驟中獲得的該混合物；及

一燒結步驟，其燒結於該研磨步驟中經研磨的該混合物，

其中碳材料可於上述任何步驟中加入，及其中在該研磨步驟後，合成用之初始材料的堆積密度不少於0.4克/立方公分及不大於2.0克/立方公分。

6. 如申請專利範圍第5項之陰極活性材料的製備方法，其中係合成一般式 Li_xFePO_4 表示之化合物(其中 $0 < x \leq 1$) 以成為一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 表示的化合物。
7. 一種非水性電解電池之製備方法，該電池具有一含陰極活性材料的陰極、一含陽極活性材料的陽極及一非水性電解質，其中該陰極活性材料之製造步驟包括一混合步

六、申請專利範圍

驟，其混合用於合成由一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 表示的化合物之初始材料，其中M為至少一種選自由Mn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B及Nb所組成之群組， $0.05 \leq x \leq 1.2$ 及 $0 \leq y \leq 0.8$ ；一研磨步驟，其研磨於該混合步驟中獲得的該混合物；及一燒結步驟，其燒結於該研磨步驟中經研磨的該混合物，

其中碳材料可於上述任何步驟中加入，及其中在該研磨步驟後，合成用之初始材料的堆積密度不少於0.4克/立方公分及不大於2.0克/立方公分。

8. 如申請專利範圍第7項之非水性電解電池的製備方法，其中係合成由一般式 Li_xFePO_4 表示之化合物（其中 $0 < x \leq 1$ ）以成為該一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 表示之化合物。
9. 如申請專利範圍第7項之非水性電解電池的製備方法，其中非水性電解質係以將電解質溶於非質子非水性溶劑中之溶液的形式使用。
10. 如申請專利範圍第7項之非水性電解電池的製備方法，其中係使用聚合物電解質以作為固態電解質。

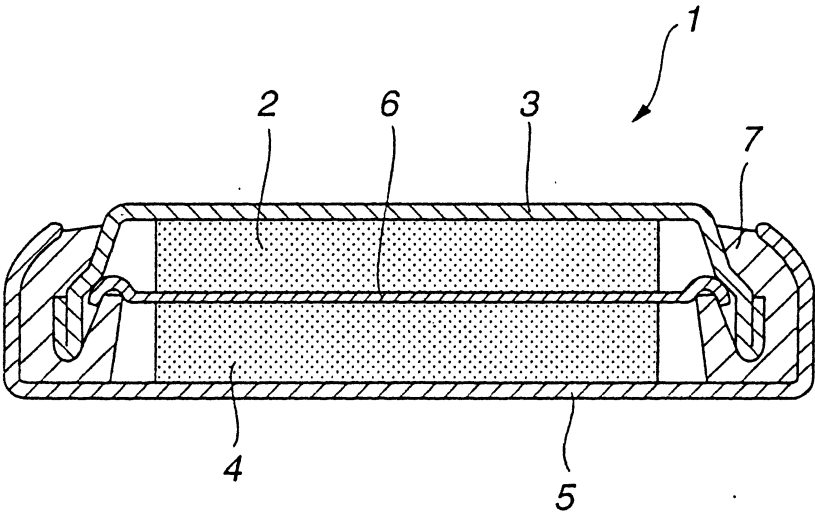
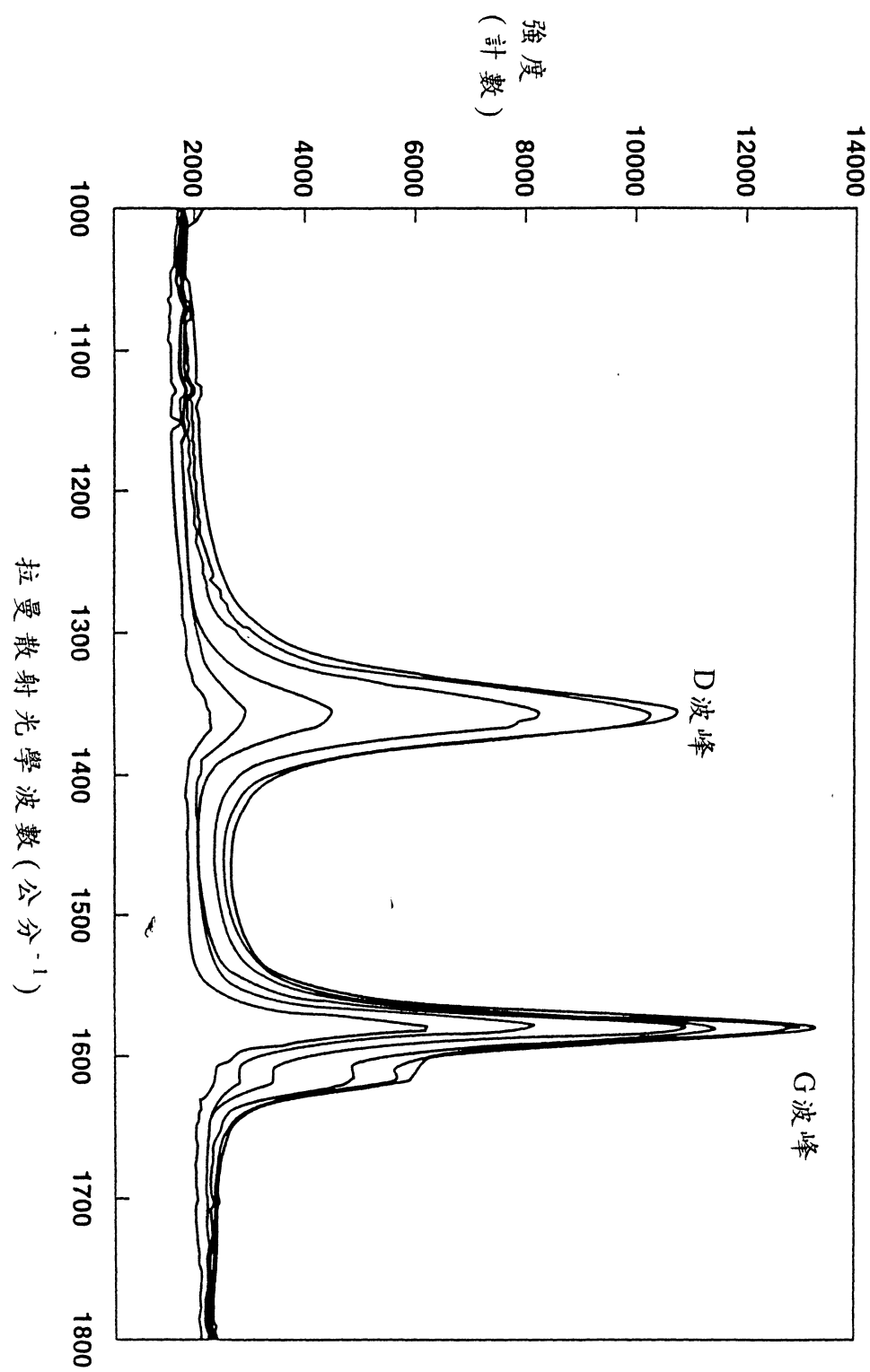


圖 1



拉曼散射光學波數(公分⁻¹)

圖 2

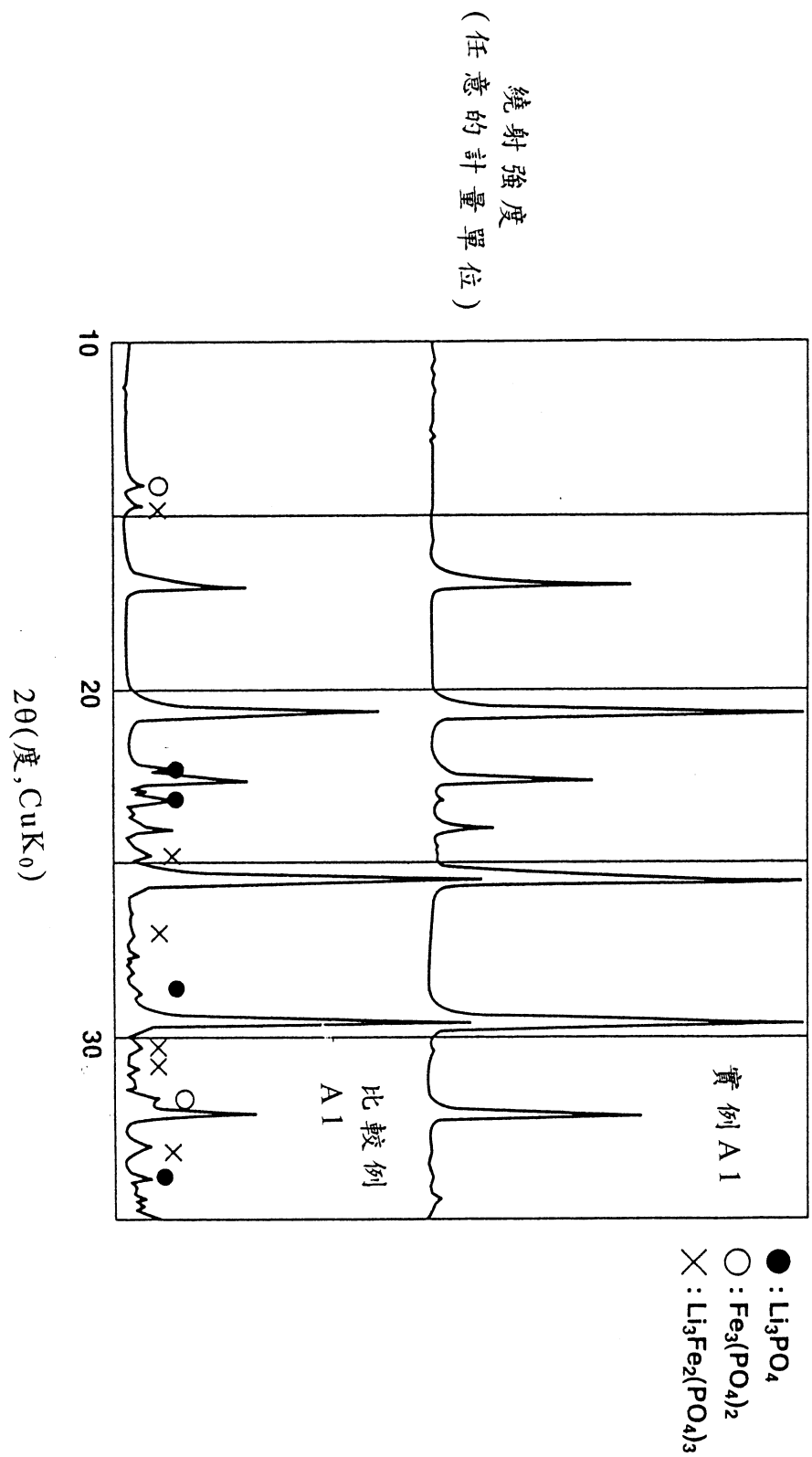


圖 3

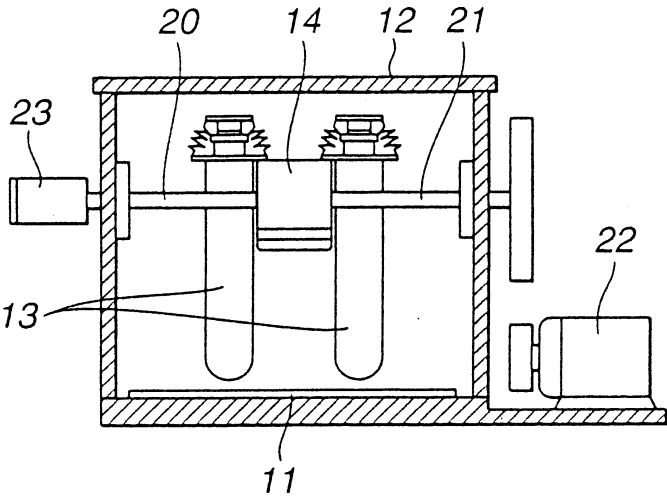


圖 4

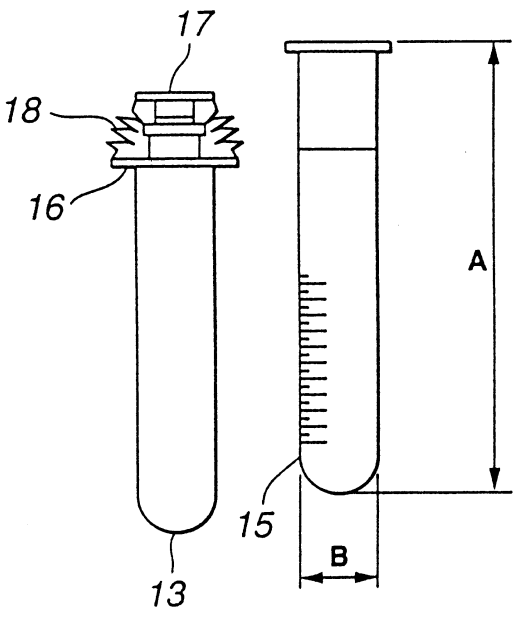


圖 5

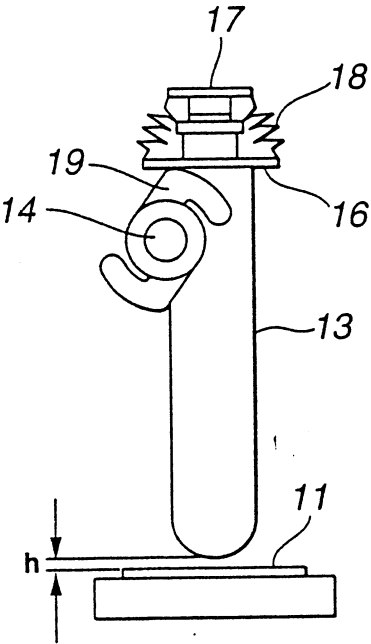


圖 6