

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

日本 2000年10月05日 特願2000-306877 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明背景

發明範圍

本發明係關於一種非水性電解質電池及一種固態電解質電池。更特別地是，本發明係關於非水性電解質電池及固態電解質電池的電池組分之陰極材料及陽極材料。

相關技藝的描述

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(非水性電解質溶液或固態電解質)組成，該陰極及陽極每個皆具有能可逆地摻雜/去摻雜至少鋰離子之活性材料。

至於陽極活性材料，可使用一般的金屬鋰；鋰合金，諸如Li-Al合金；摻雜鋰的導電高分子材料，諸如聚乙炔或聚吡咯；內層化合物類，鋰離子會捕捉在其結晶中；及碳材料。

至於陰極活性材料，可使用金屬氧化物類；金屬硫化物類或聚合物類，諸如 TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_2 或 V_2O_5 。

鋰離子二次電池的放電反應程序為陰極的鋰離子去內插而進入電解質溶液中再內插進入陽極活性材料中。於充電時，反應與充電反應程序相反，如此鋰離子會再內插入陰

五、發明說明(2)

極。也就是說，重覆地充電/放電即鋰離子重覆地發生從陰極進出及從陽極活性材料出進的反應。

至於鋰離子二次電池的陰極活性材料，可使用 LiCoO_2 、 LiNiO_2 或 LiMnO_4 ，因為這些材料具有高能量密度及高電壓。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，且其成本高及在相關的供給穩定性上難以滿足。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，已顯現出對可使用做陰極活性材料的新穎取代材料之需要。

可做為陰極活性材料的新穎取代材料之計劃已製得。具有橄欖石結構的式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 之化合物可單獨地或與其它材料組合著使用而做為陰極活性材料，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，而 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 及 $2.0 \leq y \leq 0.8$ 。 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 在其組成物中包含不貴且能充足供應的鐵材料，因此其比任何先前提及之材料 LiCoO_2 、 LiNiO_2 或 LiMnO_4 較不昂貴。再者， $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 具有較低的毒性而較不會影響環境。

但是，若使用 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 做為陰極活性材料且重覆地進行充電/放電時，則充電/放電容量會由於發生內部短路而明顯地減少。特別地，對使用 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 做為陰極活性材料的鋰離子二次電池來說，其時常發生的事件為電容量在第30次循環時會減少至初始電容量的50%或較少。此可歸因於在陰極及陽極材料中由於在充電/放電期間發生電池反應而產生體積改變。這些體積改變發生在參與電池反應

五、發明說明 (3)

的陰極及陽極材料部分。若有部分的陰極及陽極材料不參與電池反應，則其會遭受從參與電池反應部分的體積改變而來的應力。結果為陰極及陽極材料中不參與電池反應的活性材料部分會從電流收集器分離而造成內部短路。

在鋰離子二次電池中，若將長條形的陰極及陽極材料積層及一起捲繞而形成能使用做為電池裝置的捲繞產物時，該捲繞產物之陰極及陽極材料的最內部周圍部分彼此面對且具有相同的極性，然而其最外邊部分面對外部材料，所以這些最內部及最外邊部分不參與電池反應。特別地， $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 經歷的體積改變比在使用其它材料做為陰極活性材料的實例中還大，特別地體積的改變約7%，所以會施加較大的應力至不參與電池反應的陰極及陽極材料部分，因此會進一步增加內部短路發生的可能性。因此，若在製造捲繞產物中使用 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 做為陰極材料的陰極活性材料時，無法獲得最理想的電池循環特性。

另一方面，就適合的活性材料特性而論，每單位體積的 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 之能量密度比以Co-、Ni-或Mn-為基底的活性材料還低。結果，若使用 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 做為陰極活性材料時，對固定體積的電池來說，其電容量比在使用其它活性材料的實例中之電容量還小，然而，對相同電容量的電池來說，其電池的外在尺寸比若使用其他陰極活性材料的電池尺寸還大。在這二個實例中，無法得到可實行的優點。

發明概述

因此本發明之目標為提供一種非水性電解質電池及一種

五、發明說明(4)

固態電解質電池，其使用 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 做為陰極活性材料且抑制了內部短路的發生而改良其電池循環特性，且在製備定電容電池之實例中可減少其電池尺寸及厚度，在製備定外形電池之實例中可獲得高電池容量。

在一個觀點中，本發明提供一種非水性電解質電池，其包括一具有陰極電流收集器的陰極材料，在該收集器上沉積一由具橄欖石結晶結構之化合物形成的陰極活性材料，其可由式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 表示，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 $0 \leq y \leq 0.8$ ，該化合物可單獨地使用或與其它材料組合著使用；一具有陽極電流收集器的陽極材料，在該收集器上沉積一陽極活性材料；一分離器，用來將陰極材料及陽極材料彼此分離；及一非水性電解質溶液。陰極及陽極材料與分離器插入物一起積層及捲繞，所以陽極及陰極材料各別地配置成朝向內邊周圍及朝向外邊周圍以形成一電池裝置，而將此裝置密封在外部材料中。電流收集器曝露部分則由曝露在面對位於電池裝置的徑向最外邊部分上的陰極材料之外部材料的表面上之收集器提供，或在面對位於電池裝置徑向最內部部分上之陽極材料部分的表面之收集器提供。

於另一個觀點中，本發明提供一種固態電解質電池，其包括一具有陰極電流收集器的陰極材料，在該收集器上沉積一由具橄欖石結晶結構之化合物形成的陰極活性材料，其可由式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 表示，其中M為至少一種選自於Mn、

五、發明說明(5)

Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B及Nb、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 及 $0 \leq y \leq 0.8$ ，該化合物可單獨地使用或與其它材料組合著使用；一具有陽極電流收集器之陽極材料，在該收集器上沉積一陽極活性材料；及一固態電解質。該陰極及陽極材料一起積層及捲繞，所以陽極及陰極材料各別地配置成朝向外邊周圍及朝向內邊周圍以形成一電池裝置，將此裝置密封在外部材料中。電流收集器曝露部分則由曝露在面對位於電池裝置徑向最外邊部分上的陰極材料之外部材料的表面上之收集器提供，或在面對位於電池裝置徑向最內部部分上之陽極材料部分的表面上之收集器提供。

根據本發明之非水性電解質電池及固態電解質電池，電池裝置的徑向最外邊部分面對著外部材料因此不參與電池反應，及其徑向最內部部分具有相同極性且彼此面對因此類似地不參與電池反應，二者皆形成電流收集器曝露部分，其中電流收集器由於不沉積活性材料而曝露。因此，若重覆地進行充電/放電時，應力會施加至這些不參與電池反應的電池裝置部分，則沒有活性材料會分離以至脫離的風險，結果可抑制內部短路而改良循環特性。

再者，根據本發明，因為活性材料不沉積在不參與電池反應的電流收集器上，此可減少電池的外在尺寸或厚度，或若電池的外形依然保持不變則可增加參與電池反應的活性材料量，因此可具有高電容量。

亦即，根據本發明之非水性電解質電池及固態電解質電

五、發明說明(7)

的非水性電解質電池做為實例。

參照至圖1，其顯示出非水性電解質電池1，陰極材料2及陽極材料3與中間的分離器4一起積層及一起螺旋地捲繞許多次以產生電池裝置5，而電池裝置5與非水性電解質溶液一起密封在外罩6。

參照至圖2a及2b，陰極活性材料層8包含一能電子地放出及吸收鋰的陰極活性材料，而於每個長條形的陰極電流收集器7之磁光碟上形成。在形成上文描述的電池裝置5中，陰極材料2之一端為捲繞起始端2a，而另一端為捲繞終端2b。在圖2a及2b中，在電池裝置5已形成之實例中，圖2a顯示出電池裝置5面向外的外邊周圍側，然而圖2b顯示出面向內的內部周圍側。

陰極導線9安裝在陰極材料2之捲繞起始端2a附近區域。朝向在陰極材料2之外邊周圍側上的捲繞終端2b沒有形成陰極活性材料層8而形成電流收集器曝露部分2c，用以曝露陰極電流收集器7。

例如，陰極電流收集器7可為一鋁箔。至於包含在陰極活性材料層8中的陰極活性材料，可使用具有橄欖石結構之化合物，其可由式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 表示，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 $2.0 \leq y \leq 0.8$ ，其可單獨地使用或與其它化合物組合著使用。在本具體實施例中，使用由 LiFeFO_4 及碳材料組成的複合材料做為陰極活性材料，其隨後將更詳細地解釋。在下列描述中， LiFePO_4 使用做為

五、發明說明(8)

$\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ ，及使用由 LiFePO_4 及碳材料組成的複合材料做為陰極活性材料。

由 LiFePO_4 及碳材料組成的複合材料(即為 LiFePO_4 碳複合材料)由許多黏附至 LiFePO_4 顆粒表面的碳材料顆粒組成，且碳材料之顆粒尺寸遠比 LiFePO_4 顆粒小。因為碳材料具有導電性，由碳材料及 LiFePO_4 組成的 LiFePO_4 碳複合材料其電子導電度比僅由 LiFePO_4 組成之陰極活性材料還高。也就是說，因為 LiFePO_4 碳複合材料藉由碳顆粒黏附至 LiFePO_4 顆粒表面而改善電子導電度，則可充分地得到適合於 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達成具有高電容量的非水性電解質電池 1。

每單位重量的 LiFePO_4 碳複合材料之碳含量合意地不少於 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%時，黏附在 LiFePO_4 表面的碳顆粒量不足夠，如此無法充分地得到適合的效應以改善電子導電度。

至於形成 LiFePO_4 碳複合材料的碳材料，較佳地使用繞射線之強度面積比率 $A(D/G)$ 不少於 0.3 的材料，其中繞射線之強度面積比率為在拉曼光譜儀中石墨(以 Gr 縮寫)在拉曼光譜波數於 1570 至 1590 公分^{-1} 處與在 1340 至 1360 公分^{-1} 處的比率。

強度面積比率 $A(D/G)$ 於此定義為使用拉曼光譜儀測量時顯示在波數 1340 至 1360 公分^{-1} 處的 D 波峰與顯示在波數 1570 至 1590 公分^{-1} 處的 G 波峰之無背景拉曼光譜的強度面積比率 $A(D/G)$ ，如圖 2 所示。"無背景"與不考慮雜訊部分同

五、發明說明(9)

義。

在Gr拉曼光譜的許多波峰當中，觀察如上所述的二個波峰，換句話說顯示在 1570 至 1590 公分 $^{-1}$ 波數處的G波峰及顯示在 1340 至 1360 公分 $^{-1}$ 波數處的D波峰。至於這些，D波峰為固有的而不源自G波峰，當結構變形及結構的對稱性變低時會顯露的非拉曼活性波峰。因此，熟知的是D波峰用來測量結構變形，而D與G波峰之強度面積比率 $A(D/G)$ 與沿著Gr之a-軸的結晶尺寸La之倒數有線性關係。

至於此碳材料，可較佳地使用非晶狀碳材料，諸如乙炔黑。

例如可使用諸如經粉碎機粉碎處理而獲得強度面積比率 $A(D/G)$ 不少於 0.3 之碳材料。可藉由控制研磨時間非常容易地獲得具有合適的 $A(D/G)$ 之碳材料。

例如，結晶的石墨碳材料可利用強有力的粉碎機(諸如行星式球磨機)來粉碎而非常容易地破壞其結構，而逐漸地非晶狀化以增加強度面積比率 $A(D/G)$ 。亦即，藉由控制粉碎機之驅動時間可非常容易地製造具有不少於 0.3 之合適的 $A(D/G)$ 之碳材料。因此，在粉碎上，亦可較佳地使用結晶的碳材料。

LiFePO_4 碳複合材料之粉末密度較佳地不少於 2.2 克/立方公分。若合成用之起始材料研磨至 LiFePO_4 碳複合材料的粉末密度不少於 2.2 克/立方公分的程度時，則該複合材料已充分地研成粉末。因此，該陰極活性材料可改進充電密度，因此可產生具有高容量之非水性電解質電池1。另一方

五、發明說明 (10)

面，因為將 LiFePO_4 碳複合材料研成粉末以滿足上所提及之粉末密度，亦可說增加了 LiFePO_4 之比表面積。也就是說，可保證在 LiFePO_4 及碳材料間有足夠的接觸面積而使得能夠改善電子導電度。

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，所以無法改善陰極材料2之活性材料充電比率。

LiFePO_4 碳複合材料的巴爾奈烏爾-埃梅特-特勒 (Bullnauer Emmet Teller)(BET)比表面積較佳地不少於10.3平方公尺/克。若 LiFePO_4 碳複合材料的BET比表面積不少於10.3平方公尺/克，則每單位面積 LiFePO_4 的比表面積可足夠地大而增加 LiFePO_4 與碳材料的接觸面積。此結果為可改良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不大於3.1微米。由於 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 LiFePO_4 的比表面積可足夠地大而增加 LiFePO_4 與碳材料的接觸面積。此結果再次改良陰極活性材料之電子導電度。

在本具體實施例中，使用 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料。但是，本發明並不限制於此。在本發明中， LiFePO_4 其自身可使用做為陰極活性材料，或為具有式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 之化合物(其與 LiFePO_4 不同)，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 $2.0 \leq y \leq 0.8$ ，其可單獨

五、發明說明 (11)

地使用或與其它材料組合著使用。這些化合物的例子有，例如， $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mo}_{0.75}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{PO}_4$ 及 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}\text{PO}_4$ 。

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。

在陽極材料3中，如在陰極材料2中一般，在每個長條形陽極電流收集器10之主要表面上形成陽極活性材料層11。在形成螺旋捲繞的電池裝置5中，陽極材料3之一端為捲繞起始端3a，而另一端為捲繞終端3b。在圖3a及3b中，在電池裝置5已形成的實例中，圖3a顯示出電池裝置5面向外的外邊周圍側，然而圖3b則顯示出面向內的內部周圍側。

陽極導線12安裝在捲繞起始端3a的附近區域。在陽極材料3中，在捲繞起始端3a上不形成陽極活性材料層11而形成電流收集器曝露部分3c，以曝露出陽極電流收集器10。

至於陽極電流收集器10，例如可使用鎳箔。在陽極活性材料層11中，可使用能摻雜/去摻雜鋰的此材料做為陽極活性材料。至於能夠摻雜/去摻雜鋰之陽極活性材料，可使用金屬鋰、鋰合金、摻雜鋰的導電高分子材料、碳材料或積層的化合物，諸如金屬氧化物。至於含在陽極活性材料層11中的黏著劑，可使用任何合適的熟知樹脂材料，其通常使用在此類型的非水性電解質電池之陽極活性材料層

五、發明說明(12)

中做為黏著劑。

分離器4使用來將陰極材料2之陰極活性材料層8及陽極材料3之陽極活性材料層11彼此分離。就分離器而言，可使用任何合適的熟知材料，其通常用做此類型的非水性電解質電池之分離器。例如，該分離器可為高分子材料薄膜，諸如聚丙烯。再者，考慮到鋰離子導電度及能量密度間的關係，分離器4的厚度較佳地儘可能地薄。特別地，分離器的厚度較佳地例如不大於50微米。

至於非水性電解質溶液，可使用將電解質溶解在非質子非水性溶劑中而獲得的此溶液。

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、sulforan、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。特別地，從電壓穩定性的觀點來看，可較佳地使用環狀碳酸酯類，諸如碳酸丙二酯、碳酸亞乙酯、碳酸丁二酯或碳酸亞乙烯酯；及鏈狀碳酸酯，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 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 。至於這些鋰鹽類，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，採用使用以液體為基底的電解質做為非水性電解質之非水性電解質電池1做為

五、發明說明(13)

上述具體實施例中的實例。本發明不限制於此具體實施例而可合適地應用至使用固態電解質之實例。至於固態電解質，可使用無機固態電解質、高分子固態電解質或膠凝電解質做為固態電解質，其限制條件為使用之材料須具有鋰離子導電度。高分子固態電解質由電解質鹽及溶解電解質鹽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之共聚物或混合物。在此實例中，可使用任何可在吸收非水性電解質溶液後膠凝的不同高分子材料做為膠凝電解質之基質。這些高分子材料之例證有，例如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，從氧化還原穩定性的觀點來看，以氟為基底的高分子材料為特別含意。應該注意的是在使用固態電解質做為非水性電解質的固態電解質電池中，形成固態電解質的電解質層可提供在每個陰極材料及陽極材料的至少一邊表面，而該電解質層可取代使用來將陰極材料及陽極材料彼此分離的分離器，該電解質層與陰極及陽極材料一起積層及捲繞形成電池裝置5，所以電解質層將放置在陰極活性材料層及陽極活性材料之間。

參照圖1，其顯示出電池裝置5，陰極材料2及陽極材料3

五、發明說明(14)

與在中間的分離器4一起積層及一起螺旋地捲繞多次以獲得電池裝置5。在此電池裝置5中，在最內部周圍部分的陰極材料2之不同部分彼此面對，然而陰極材料2在最外邊周圍部分則面對外罩6。這些位置皆不參與電池反應，由於在充電/放電期間在電池裝置5中陰極材料2及陽極材料3彼此面對而參與電池反應的部分會產生體積的改變，因此會應力施加。但是，在電池裝置5的最內部周圍部分處之陽極材料3的捲繞起始端3a上並不形成陽極活性材料層11，而是形成電流收集器曝露部分3c用以曝露陽極電流收集器10。再者，在電池裝置5最外邊周圍處之陰極材料2的捲繞終端2b上並不形成陰極活性材料層8，而是形成電流收集器曝露部分2c用以曝露陰極電流收集器7。因此，若由於在充電/放電期間產生之體積改變而施加應力至電池裝置5中因不參與電池反應而不遭受體積改變的部分時，並沒有活性材料會分離以至於脫離的風險，則可防止會在非水性電解質電池1中產生的內部短路，因此改善循環特性。

此外，在電池裝置5中不參與電池反應的部分沒有提供活性材料層。因此，非水性電解質電池1之電池裝置5會減少其自身的厚度而達成減少尺寸及減少厚度。再者，對非水性電解質電池1來說，可增加參與電池反應的活性材料層厚度以獲得高電容量。

使用外罩6來密封電池裝置5及非水性電解質溶液。對外罩6來說，在使用非水性電解質溶液當做非水性電解質之實例中，可使用內襯著內部平板的鐵電池容器。若使用固

五、發明說明 (15)

態電解質做為非水性電解質時，可使用具彈性的多層積層薄膜。

現在解釋上文描述之非水性電解質電池1的製造方法。

首先，合成做為陰極活性材料之 LiFePO_4 及碳材料的複合材料，其利用下列指出的方法製造。

對合成陰極活性材料來說，將做為合成用之起始材料的 LiFePO_4 一起揉捏、研磨及燒結。在混合、研磨及燒結期間合適的時間點將碳材料加入至經揉捏的合成用之起始材料。至於合成用之 LiFePO_4 起始材料，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。

在下列實例中解釋使用磷酸鋰 Li_3PO_4 及 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 水合物(以下列解釋之方法合成)做為合成用之起始材料，及其中在加入碳材料至這些合成用之起始材料後，執行一數量的製程步驟以合成 LiFePO_4 碳複合材料。

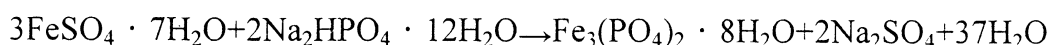
首先，利用混合步驟將合成用之 LiFePO_4 起始材料與碳材料一起混合以形成混合物。然後，將從該混合步驟來的混合物利用研磨製程進行研磨，再將該經研磨的混合物經由燒結製程進行烘烤。

在混合製程中，磷酸鋰及磷酸鐵I 8水合物以預定的比率一起混合，同時進一步加入碳材料以形成混合物。

此合成用之起始材料磷酸鐵I 8水合物的合成可藉由將磷酸氫二鈉12水合物($2\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)加入將硫酸鐵7水合物($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)溶解在水中而獲得的水性溶液中，及讓產生的主體停留預定的時間。磷酸鐵I 8水合物的合成反應

五、發明說明 (16)

可由下式表示：



在做為合成用之材料的磷酸鐵I 8水合物中會從合成製程中包含某些量的 Fe^{3+} 。若 Fe^{3+} 遺留在合成用的材料中，三價的Fe化合物會藉由燒結而產生而妨礙 LiFePO_4 碳複合材料之單相合成。因此需要在燒結之前加入還原試劑至合成用之起始材料中，以將包含在合成用的起始材料中之 Fe^{3+} 在時烘烤還原成 Fe^{2+} 。

但是，對利用還原試劑將 Fe^{3+} 還原成 Fe^{2+} 的還原試劑容量有一限制，如此，若在合成用之起始材料中的 Fe^{3+} 含量過多時， Fe^{3+} 可能不會全部還原而會遺留在 LiFePO_4 碳複合材料中。

因此想要的是將在磷酸鐵I 8水合物之總鐵含量中的 Fe^{3+} 設定為61重量%或較少。藉由從開始時將磷酸鐵I 8水合物之總鐵含量中的 Fe^{3+} 限制在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 Fe^{3+} 在烘烤時遺留，因此沒有產生可歸因於 Fe^{3+} 之雜質。

應該注意的是，在產生磷酸鐵I 8水合物時的停留時間愈長，在所產生的產物中之 Fe^{3+} 含量愈大，所以藉由控制停留時間與預定的時間相等可產生具有適當的 Fe^{3+} 之磷酸鐵I 8水合物。在磷酸鐵I 8水合物之總鐵量中 Fe^{3+} 的含量可利用梅思鮑爾(Messbauer)方法測量。

加入合成用之起始材料的碳材料可作為燒結時將 Fe^{3+} 還原成 Fe^{2+} 的還原試劑，甚至可將包含在做為合成用之起始材料

五、發明說明 (17)

的磷酸鐵I 8水合物中的 Fe^{2+} ，其由大氣氛中或由於燒結中的氧化變成 Fe^{3+} 都可還原。因此，即使 Fe^{3+} 遺留在合成用之起始材料中，亦可防止雜質的產生以保證 LiFePO_4 碳複合材料的單相合成。再者，碳材料可作為抗氧化劑以防止包含在合成用之起始材料中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 。亦即，碳材料可防止在燒結之前或期間由存在於大氣氛中或烘箱中的氧將 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 。

也就是說，碳材料不僅可作為改善陰極活性材料之電子導電度用之帶電試劑，同時亦可作為還原試劑及抗氧化劑。同時，因為此碳材料為 LiFePO_4 碳複合材料之組分，不需要在 LiFePO_4 碳複合材料之合成後移除碳材料。結果為可改進 LiFePO_4 碳複合材料之製備效率。

應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的 LiFePO_4 碳複合材料之碳含量不少於3重量%，可將固有在 LiFePO_4 中的容量及循環特性利用至最滿的程度。

在研磨製程中，研磨從混合製程中產生之混合物，於此研磨及混合同步地發生。於本文中研磨意謂著使用球磨機強有力地研成粉末及混合。至於球磨機，可選擇地使用行星式球磨機、攪拌式球磨機或機械-熔融式。

藉由研磨從混合製程來的混合物，合成用之起始材料及碳材料可均相地混合。再者，若合成用之起始材料利用研磨研成粉末，則合成用之起始材料的比表面積會增加，因此可增加合成用之起始材料顆粒間的接觸面積以促進在接

五、發明說明(18)

著的燒結步驟中之合成反應。

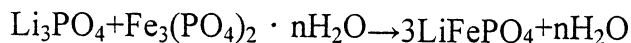
較佳地，研磨含合成用之起始材料的混合物，使得含有粒子尺寸不少於3微米的顆粒之顆粒尺寸分佈就體積整合頻率而論為22%或較少。藉由將合成用之起始材料的顆粒尺寸分佈如上所述設定，合成用之起始材料可達成具有足夠合成反應用之表面活性的寬廣表面。因此，即使燒結溫度低且低於合成用之起始材料之熔點600°C，該反應效率亦高且相當可靠地單相合成LiFePO₄碳複合材料。

亦較佳地進行研磨，使得LiFePO₄碳複合材料之粉末密度不少於2.2克/平方公分。藉由將合成用之起始材料研成粉末而產生先前提及的粉末密度可增加LiFePO₄與碳材料間的接觸面積，以改進陰極活性材料之電子導電度。

因此，藉由研磨含合成用之起始材料的混合物，可製造出可達成高容量非水性電解質電池1之陰極活性材料。

在燒結步驟中，燒結在研磨步驟中研磨的混合物。藉由燒結該混合物，磷酸鋰與磷酸鐵I 8水合物反應而合成LiFePO₄。

LiFePO₄之合成反應可由下列反應式表示：



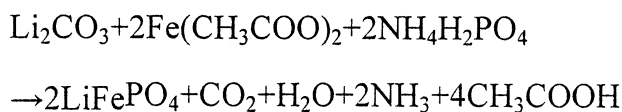
其中n為水合物中水之數，對酐而言其等於0。在上述化學式中，Li₃PO₄與Fe₃(PO₄)₂或其水合物Fe₃(PO₄)₂·nH₂O反應，其中n為水合物中之水數。

從化學式(2)可看見，若使用Fe₃(PO₄)₂做為合成用之起始材料則不會產生副產物。另一方面，若使用Fe₃(PO₄)₂·nH₂O

五、發明說明 (19)

，則無毒的水為副產物。

迄今為止，將做為合成用之起始材料的碳酸鋰、磷酸二氫銨及醋酸鐵 II 以預定的比率混合，再燒結以合成 LiFePO_4 ，其反應可由化學式顯示出：



從上述反應式可看見，使用傳統的合成方法來合成 LiFePO_4 時，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）來處理這些有毒的副產物，因此會增加成本。此外，因為這些副產物大量地產生而會降低 LiFePO_4 之產率。

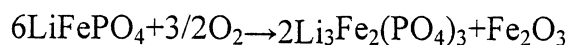
根據本發明，使用 Li_3PO_4 、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 或其水合物 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （其中 n 為水合物中之水數）做為合成用之起始材料可製造出標的 LiFePO_4 而沒有產生有毒的副產物。換句話說，與傳統的製造方法比較，燒結之安全性可明顯地改善。再者，迄今為止需要大規模的處理設備來處理有毒的副產物，本發明之製造方法僅產生無害的水做為副產物，因此明顯地簡化處理步驟而可減少處理設備之尺寸。結果為製造成本可明顯地低於必需處理氨等等的副產物的傳統系統。再者，因為產生的副產物僅有小量， LiFePO_4 之產率可明顯地改善。

雖然利用上述的合成方法在燒結混合物時的燒結溫度為 400 至 900°C，在考慮電池性能下，較佳地為 600°C 或其上下。若燒結溫度少於 400°C，既無法進行化學反應亦無足夠

五、發明說明(20)

結晶度，如此會有諸如合成用之起始材料 Li_3FO_4 的雜相存留的風險，因此無法產生均相的 LiFePO_4 。相反地若燒結溫度超過 900°C ，則會過度地結晶使得 LiFePO_4 顆粒尺寸粗糙而減少在 LiFePO_4 及碳材料間的接觸面積，而使得難以獲得足夠的放電容量。

在燒結期間，在合成的 LiFePO_4 碳複合材料中之 Fe 為二價狀態。因此，在合成溫度為 600°C 的溫度級數下，在 LiFePO_4 碳複合材料中的 Fe 在燒結的大氣中立即地由氧根據下列化學式氧化成 Fe^{3+} ：



所以產生諸如三價 Fe 化合物的雜質而妨礙 LiFePO_4 碳複合材料的單相合成。

因此，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，同時在燒結大氣氛中之氧濃度須在指定在使 LiFePO_4 碳複合材料中的 Fe 不氧化之範圍內(不大於 1012 ppm(體積))。藉由將在燒結大氣氛中之氧濃度設定為 1012 ppm(體積)或較少，甚至在合成溫度 600°C 或其上下亦可防止 Fe 氧化，而可獲得單相合成的 LiFePO_4 碳複合材料。

若在燒結大氣氛中之氧濃度為 1012 ppm(體積)或較高時，則燒結大氣氛中之含氧量過高，如此在 LiFePO_4 碳複合材料中的 Fe 會氧化成 Fe^{3+} ，而產生雜質而妨礙單相 LiFePO_4 碳複合材料之合成。

至於取出已燒結的 LiFePO_4 碳複合材料，已燒結的 LiFePO_4

五、發明說明(21)

碳複合材料之取出溫度合意地為305°C或較低，而取出溫度為當LiFePO₄碳複合材料曝露至大氣氛時的溫度。另一方面，已燒結的LiFePO₄碳複合材料之取出溫度合意地為204°C或較低。藉由設定LiFePO₄碳複合材料之取出溫度為305°C或較低，在已燒結的LiFePO₄碳複合材料中的Fe會由大氣氛中之氧氧化而防止雜質產生。

若已燒結的LiFePO₄碳複合材料於不夠充分地冷卻下取出時，在LiFePO₄碳複合材料中的Fe會由大氣氛中的氧氧化，如此會趨向於產生雜質。但是，若LiFePO₄碳複合材料冷卻至太低的溫度時，操作效率會趨向於降低。

因此，藉由設定已燒結的LiFePO₄碳複合材料之取出溫度為305°C或較低可防止已燒結的LiFePO₄碳複合材料中之Fe由大氣氛中的氧氧化，因此可防止雜質產生且維持操作效率，及可高效率地合成具有合意的電池特性之LiFePO₄碳複合材料。

同時，將已燒結的LiFePO₄碳複合材料在燒結爐中冷卻。使用的冷卻方法有自然冷卻或強迫冷卻。但是，假若需冷卻時間較短(其操作效率較高)則強迫冷卻為想要的。在強迫冷卻之實例中，可將氧及惰性氣體或僅有惰性氣體之氣體混合物提供進入燒結爐即足夠，所以燒結爐中之氧濃度將不高於先前提及的氧濃度(1012 ppm(體積)或較少)。

在前述中，碳材料在研磨步驟之前加入。此外，亦可在研磨步驟後或在燒結步驟後加入碳材料。

但是，若在燒結步驟後加入碳材料，則在燒結期間無法

五、發明說明(22)

獲得還原效應或氧化保護效應，如此加入碳材料僅對導電性的改進有幫助。因此，在碳材料於燒結步驟後加入的實例中，則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，若在燒結步驟後加入碳材料，則在燒結時合成的產物不是 LiFePO_4 碳複合材料而是 LiFePO_4 。因此，在將碳材料加入在燒結中合成之 LiFePO_4 後需再次施加研磨。藉由此第二次研磨，加入的碳材料已研成粉末因此變得更易黏附在 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准許研成粉末之碳材料可均勻地黏附在 LiFePO_4 表面。因此，甚至在燒結後加入碳材料的實例中，可獲得的產物亦類似在研磨前加入碳材料而獲得的產物(其為 LiFePO_4 碳複合材料)，及可獲得類似於上文描述之效應。

使用如上所述獲得的 LiFePO_4 碳複合材料之非水性電解質電池1可如下製備：

在製備陰極材料2中，將做為陰極活性材料的 LiFePO_4 碳複合材料及黏著劑分散在溶劑中以製備漿體化的陰極混合物。將因此製造的陰極混合物均勻地塗敷在陰極電流收集器7上，及就地乾燥以形成陰極活性材料層8而完成陰極材料2。塗敷該陰極混合物，所以電流收集器曝露部分2c將於陰極電流收集器7的捲繞終端2b處形成。至於陰極混合物用的黏著劑，不僅可使用任何合適的熟知黏著劑，而且亦可加入任何合適熟知的黏著劑至陰極混合物。

五、發明說明 (23)

在本具體實施例中，使用 LiFePO_4 碳複合材料做為陰極活性材料。但是，本發明不限制於此具體實施例。至於陰極活性材料，可單獨地使用 LiFePO_4 ，或具有式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 之橄欖石結構化合物，但是其不同於 LiFePO_4 ，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 $0 \leq y \leq 0.8$ ，其可單獨地使用或與其它材料組合著使用。這些化合物的例子有例如 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mo}_{0.75}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{PO}_4$ 及 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}\text{PO}_4$ 。

在製備陽極材料 3 中，將陽極活性材料及黏著劑分散在溶劑中以製備漿體化的陽極混合物。將因此製造的陽極混合物均勻地塗敷在陽極電流收集器上，及就地乾燥以形成陽極活性材料層而完成陰極材料 2。塗敷陽極混合物所以電流收集器曝露部分 3c 將於陽極電流收集器 10 的捲繞起始端 3a 處形成。至於陽極混合物用之黏著劑，不僅可使用任何合適的熟知黏著劑，而且亦可加入任何合適的熟知黏著劑至陽極混合物。

因此製備之陰極材料 2 及陽極材料 3 與在中間的分離器 4 一起積層，捲繞多次以製備電池裝置 5。

藉由將電解質鹽溶解在非水性溶劑中來製備非水性電解質溶液。

將電池裝置 5 安裝在充入非水性電解質溶液的外罩 6 中。

五、發明說明(24)

以蓋子透過襯墊來填隙外罩6而完成非水性電解質電池1。

實例

於此之後本發明將基於特定的實驗結果來解釋。

比較例1

首先，將做為陰極活性材料之 LiFePO_4 碳複合材料及黏著劑分散在溶劑中以製備漿體化的陰極混合物，然後將其塗敷在陰極電流收集器上而製備陰極材料，在一邊表面上塗敷物之厚度為60微米及在二邊表面上之塗敷物長度為30公分。

將陽極活性材料及黏著劑分散在溶劑中以製備漿體化的陽極混合物，接著將其塗敷在陽極電流收集器上而製備陽極混合物，在一邊的塗敷物厚度為45微米及在二邊的塗敷物長度為30公分。

將陰極及陽極混合物與在中間的30微米之電解質層一起捲繞5圈以製備具有總厚度為3.11毫米之電池裝置。將此電池裝置安裝及密封在3.6毫米厚、35毫米寬及60毫米長之電池容器中以製造電池。在本比較例1之電池中，並無電流收集器曝露部分，及在電池裝置的最內部周圍部分處之陽極材料的內部表面與在其上面的部分陰極活性材料層彼此面對，同時在裝置的最外邊周圍部分處之陰極材料的外在表面上之陰極活性材料層則面對電池容器的內部表面。

實例1

以與比較例1的那些電池之相同條件製備電池，除了在

五、發明說明(25)

陰極活性材料之一邊表面上的塗敷物厚度為64.5微米、在陽極活性材料之一邊表面上的塗敷物厚度為48.5微米及在捲繞時在外側的陰極活性材料之塗敷物長度從捲繞起始端為23公分，所以電池裝置之總厚度將如比較例1之電池一般為3.11毫米。在本實例1之電池中，在電池裝置之徑向最外邊周圍處的陰極材料部分面對電池容器的內部表面，而為朝向陰極材料之捲繞終端的外表面，而提供一沒有塗敷陰極活性材料的電流收集器曝露部分。

實例2

以與比較例1的那些電池之相同條件製備電池，除了在陰極活性材料的一邊表面上之塗敷物厚度為65微米、在陽極活性材料的一邊表面上之塗敷物厚度為49微米，及在捲繞時在內側上的陰極活性材料之塗敷物長度從捲繞終端為24公分，所以電池裝置之總厚度將如比較例1之電池一般為3.11毫米。在本實例2之電池中，在電池裝置之徑向最內部周圍的陽極材料部分彼此面對，而為朝向陽極材料之捲繞起始端的內表面，而提供一沒有塗敷陽極活性材料之電流收集器曝露部分。

實例3

以與比較例1的那些電池之相同條件製備電池，除了在陰極活性材料的一邊表面上之塗敷物厚度為70.5微米、在陽極活性材料的一邊表面上之塗敷物厚度為53微米、在捲繞時在外側的陰極活性材料之塗敷物長度從捲繞起始端為23公分、及在捲繞時在內側的陽極活性材料之塗敷物長度

五、發明說明 (26)

從捲繞終端為24公分，所以電池裝置之總厚度將如比較例1之電池一般為3.11毫米。在本實例3中之電池，在電池裝置之徑向最外邊周圍處的陰極材料部分面對電池容器的內部表面，而為陰極材料之捲繞終端的外表面，及在電池裝置之徑向最內部周圍處之陽極材料部分，其為朝向陽極材料之捲繞起始端的內表面，提供一沒有塗敷活性材料之電流收集器曝露部分。

實例4

使用如實例1之相同方法製備電池，除了在陰極及陽極材料之間提供一厚度為30微米的分離器取代該電解質層，且將電解質溶液充入電池容器。

比較例2

首先，將做為陰極活性材料的 LiFePO_4 碳複合材料及黏著劑分散在溶劑中以製備漿體化的陰極混合物，然後將其塗敷在陰極電流收集器上而製備陰極材料，其在一邊表面上之塗敷物厚度為60微米及在二邊表面上之塗敷物長度從捲繞起始端至捲繞終端為35公分。

接著，將陽極活性材料及黏著劑分散在溶劑中以製備漿體化的陽極混合物，然後將其塗敷在陽極電流收集器上，在一邊表面上之塗敷物厚度為45微米及在二邊表面上之塗敷物長度為35公分。

再將陰極及陽極材料與在中間的30微米厚之電解質層捲繞六次以製造總厚度為3.71毫米的電池裝置。將此電池裝置安裝在外部的多層積層薄膜中以製備電池。在比較例2

五、發明說明(27)

中之電池，無電流收集器曝露部分。此外，在電池裝置之徑向最內部周圍部分處的陽極材料之內部表面與在其上面的陰極活性材料層部分彼此面對，同時在裝置最外邊周圍部分處之陰極材料的外表面上的陰極活性材料層則面對電池容器之內部表面。

實例5

以如比較例2的那些電池之相同條件製備電池，除了在捲繞時在外側的陰極活性材料之塗敷物長度從捲繞起始端設定為29公分，及其電池裝置之總厚度設定為3.56毫米。在本實例5中之電池，在電池裝置之徑向最外邊周圍的陰極材料部分面對電池容器之內部表面，其為朝向外部薄膜之捲繞終端的外表面，提供一沒有塗敷陰極活性材料之電流收集器曝露部分。

實例6

以如比較例2的那些電池之相同條件製備電池，除了在捲繞時在內側的陽極活性材料之塗敷物長度設定為30公分，及其電池裝置之總厚度設定為3.53毫米。在本實例6中之電池，在電池裝置之徑向最內部周圍上之陽極材料部分，其為朝向陽極材料之捲繞起始端的內表面，而提供一沒有塗敷陽極活性材料之電流收集器曝露部分。

實例7

以如比較例2的那些電池之相同條件製備電池，除了在捲繞時在內側的陽極活性材料之塗敷物長度從捲繞起始端設定為29公分、及在捲繞時在內側的陽極活性材料之塗敷

五、發明說明(28)

物長度從捲繞終端設定為30公分，而電池裝置之總厚度為3.38毫米。在本實例7中之電池，在徑向最外邊周圍之陰極材料部分面對外部薄膜的內表面，其為朝向陰極材料之捲繞終端的陰極材料外表面；及電池裝置之徑向最內部周圍部分，其為朝向陽極材料之捲繞終端的內表面部分，皆提供一沒有塗敷活性材料之電流收集器曝露部分。

實例8

使用如實例7之相同方法製備電池，除了在外部薄膜中的陰極及陽極材料間插入一厚度30微米的分離器，而取代在陰極及陽極材料間的電解質層，且充入電解質溶液。

評估比較例1及2之電池及實例1至8之電池的電容量、外形及循環特性。

結果顯示在表1。

五、發明說明 (29)

表 1

	電解質	電流收集器曝露部分	圈數	裝置厚度 (毫米)	定 體 積 的 外 部 材料
比較例1	固態電解質	無	5	3.11	OK
實例1		在陰極的徑向最外端	5	3.11	OK
實例2	固態電解質	在陽極的徑向最外端	5	3.11	OK
實例3	固態電解質	在陰極的徑向最外側+	5	3.11	OK
		在陽極的徑向最內側			
實例4		在陰極的徑向最外側+	5	3.12	OK
		在陽極的徑向最內側			
比較例2	固態電解質	無	6	3.71	NG
實例5	固態電解質	在陰極的徑向最外端	6	3.56	OK
實例6	固態電解質	在陽極的徑向最外端	6	3.53	OK
實例7	固態電解質	在陰極的徑向最外側+	6	3.38	OK
		在陽極的徑向最內側			
實例8	非水性電解質	在陰極的徑向最外側+	6	3.39	OK
		在陽極的徑向最內側			

五、發明說明 (30)

表 1 (繼續)

	厚度減少 比率(%)	電 容 量 mAh	增 加 比 率(%)	電容量密 度	增 加 比 率(%)	內 部 短 路 比率(在300 循環後)(%)
比較例1	100	646	100	132	100	28%
實例1	100	689	107	144	109	4%
實例2	100	693	107	144	110	7%
實例3	100	745	115	155	118	0%
實例4	100	744	115	155	118	0%
比較例2	100	751	116	132	100	23%
實例5	96	752	116	139	106	3%
實例6	95	751	116	139	106	5%
實例7	91	753	117	148	112	0%
實例8	91	752	117	147	112	0%

首先，比較例1及實例1至4之電池彼此比較以評估其電容量。

實例1至4之電池裝置與比較例1之電池做比較，於比較例1中活性材料塗敷在全部的電流收集器表面及無提供電流收集器曝露部分；實例1至4中藉由提供電流收集器曝露部分，參與電池反應的部分活性材料層可增加厚度，其量與不參與電池反應的活性材料層之減少量相符，電池裝置之總厚度保持與比較例1之電池相等。結果為實例1至4之電池電容量約690 mAh至750 mAh，其高於比較例1之電池電容量646 mAh，結果顯示在表1。特別地，實例1之電池電容量增加至107%(於該陰極材料上提供電流收集器曝露部

五、發明說明 (31)

分)，而實例2之電池電容量增加至107%(於該陽極材料上提供電流收集器曝露部分)，及實例3和4則增加至115%(於該陰極及陽極材料上提供電流收集器曝露部分)。

在比較例之裝置結構中，若圈數增加至六圈則該裝置的厚度與比較例2相等，特別地，等於顯示在表1之電池裝置的總厚度3.71毫米，所以電池無法容納在如於比較例1及實例1至4中使用的厚度3.6毫米之電池容器中。相反地，對實例之裝置結構來說，若活性材料塗敷至類似於比較例1的塗敷物厚度、圈數增加至6，則總裝置厚度與實例5至8的那些裝置有相同值。對實例1至8之裝置結構來說，此總裝置厚度少於3.6毫米，因此指出可藉由增加圈數來增加其電容量。

同時，因為於實例3及4中電容量的增加類似，可看見電容量可藉由使用實例1至8之裝置結構而增加，不僅在使用分離器將陰極材料與陽極材料分離且使用液體電解質的實例中，且亦在使用固態電解質的實例中。亦可看見在利用電解質層及分離器將陰極及陽極材料彼此分離的實例中可獲得類似適合的效應。

比較例2及實例5及6之電池彼此比較以評估其外形。需注意的是，因為裝置之總厚度直接地反映在該電池之總厚度，若使用多層積層薄膜做為外部材料時，則以電池裝置之厚度為基礎來評估其外形。

至於實例5至8的電池則與比較例2之電池做比較，比較例2中活性材料塗敷在陰極及陽極之電流收集器的全部表

五、發明說明 (32)

面而無電流收集器曝露部分；而實例5至8藉由提供電流收集器曝露部分來消除不參與電池反應的活性材料層，則總裝置厚度會減少但其電容量維持在與比較例2之電池的值相等。結果為，當比較例2之電池裝置總厚度為3.71毫米時，實例5之電池裝置總厚度為3.56毫米，其厚度減少比率為96%；實例6之電池裝置總厚度為3.53毫米，其厚度減少比率為95%；實例7之電池裝置總厚度為3.38毫米，其厚度減少比率為91%；及實例8之電池裝置總厚度為3.39毫米，其厚度減少比率為91%，因此達成減少電池厚度。在此實例中，可看見實例5至8的電池其每單位體積的電容量密度高於比較例2之電池，然而實例5至8及比較例2之電容量大致相等。

因為實例7及8之厚度減少比率類似，可看見電池尺寸及厚度之減少可藉由使用顯示在實例1至8之裝置結構而達成，無論使用液體電解質或使用固態電解質來將陰極及陽極材料彼此分離。遵循此，當使用電解質層及分離器二者將陰極及陽極材料彼此分離時可獲得類似適合的結果。

各別製備比較例1及2及實例1至8之測試電池100個且評估其循環特性。因為內部短路可以測試電池在300次的充電/放電循環後減少至不高於起始容量的50%之電容量來定義，內部短路比率可從" $\text{內部短路數目} \times 100 / 100 (\text{測試電池之數目})$ "測得，及如此獲得之值可使用來評估循環特性。

在比較例1及2中之電池，其活性材料塗敷在電流收集器的全部表面，其內部短路比率不少於20%，然而，在實例

五、發明說明 (33)

1、2、5及6中之電池，其在陰極材料或陽極材料中提供電流收集器曝露部分，其內部短路比率減少至10%或更少。額外地，實例3、4、7及8中之電池，其在陰極及陽極材料二者皆提供電流收集器曝露部分，其內部短路比率為0%。此可歸於事實上在陰極及陽極材料之電極中，由於參與充電/放電電池反應的電極部分之體積改變，應力會施加至不參與電池反應的電極部分且累積，活性材料會從電流收集器分離而減少以造成內部短路；在比較例之電池實例中，該活性材料亦塗敷在不參與電池反應但加應力的電極部分；然而，在實例1至8之電池中，無活性材料塗敷在加應力部分，所以沒有活性材料會分離或脫離而造成內部短路。因此，藉由不將活性材料層塗敷在不參與電池反應的電極部分可防止產生內部短路而改善循環特性。

因為在每個實例3、4、7及8中之內部短路比率為0%，其可說藉由使用實例1至8之電池結構可改善電池之循環特性，無論陰極及陽極材料使用液體電解質分離器或使用固態電解質來彼此分離。同樣地，遵循此，在使用電解質層及分離器來分離陰極及陽極材料的實例中可得到類似適合的結果。

進一步地，製備實例9至22之電池且評估其外形及其循環特性。

實例9

以如實例3之電池的相同條件製備電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料。

五、發明說明 (34)

實例 10

以如實例 3 之電池的相同條件製備電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料。

實例 11

以如實例 3 之電池的相同條件製備電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料。

實例 12

以如實例 3 之電池的相同條件製備電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料。

實例 13

以如實例 3 之電池的相同條件製備電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料。

實例 14

以如實例 3 之電池的相同條件製備電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料。

實例 15

以如實例 3 之電池的相同條件製備電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mo}_{0.75}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料。

實例 16

以如實例 3 之電池的相同條件製備電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料。

實例 17

以如實例 3 之電池的相同條件製備電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料。

五、發明說明 (35)

實例 18

以如實例 3 之電池的相同條件製備電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料。

實例 19

以如實例 3 之電池的相同條件製備電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料。

實例 20

以如實例 3 之電池的相同條件製備電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料。

實例 21

以如實例 3 之電池的相同條件製備電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料。

實例 22

以如實例 3 之電池的相同條件製備電池，除了使用 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}\text{PO}_4$ 取代 LiFePO_4 碳複合材料。

同樣地評估實例 9 至 22 之電池的電容量、外形及循環特性。與使用 LiFePO_4 做為陰極活性材料的實例 3 做比較已證實其有合適的結果。

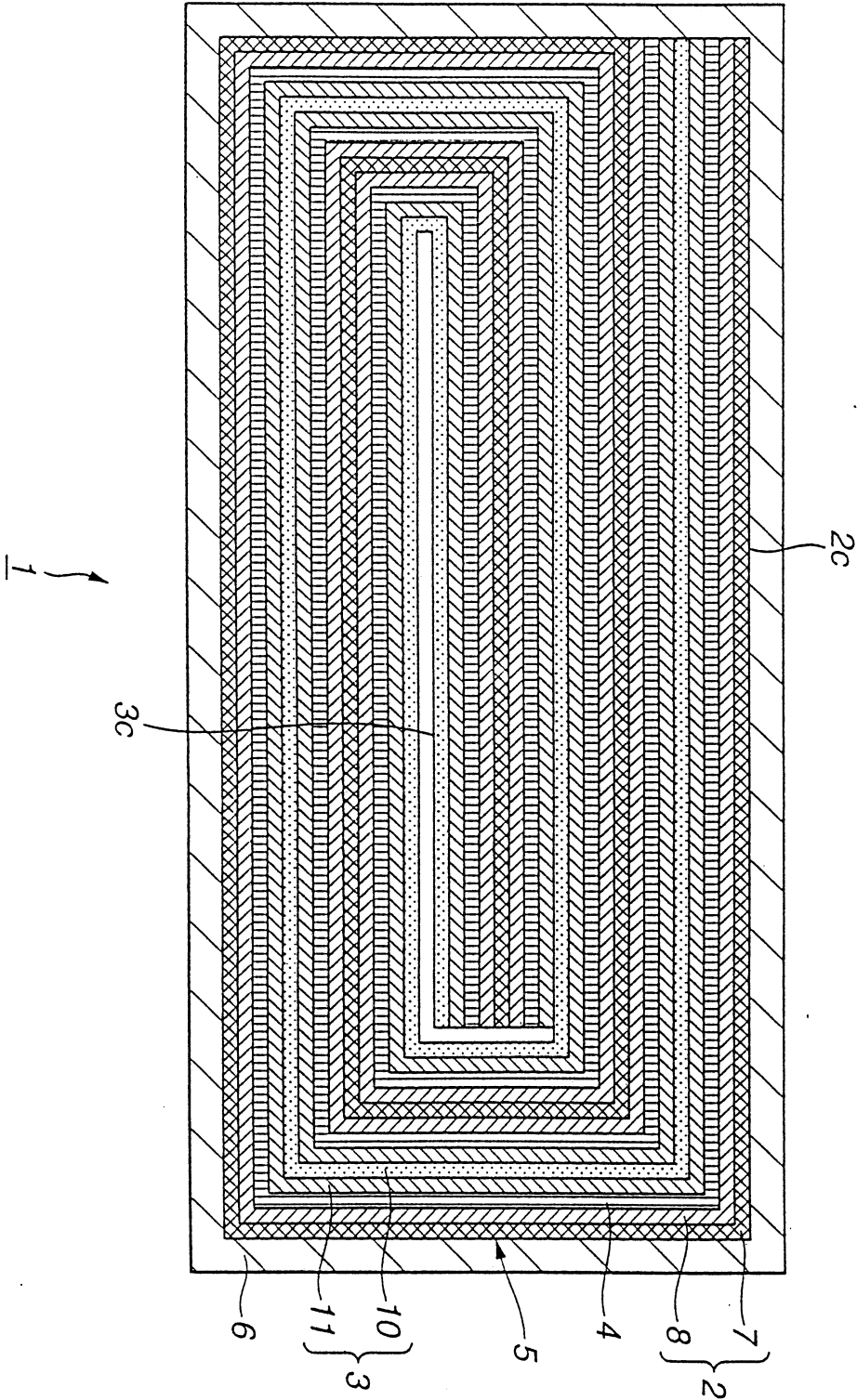


圖 1

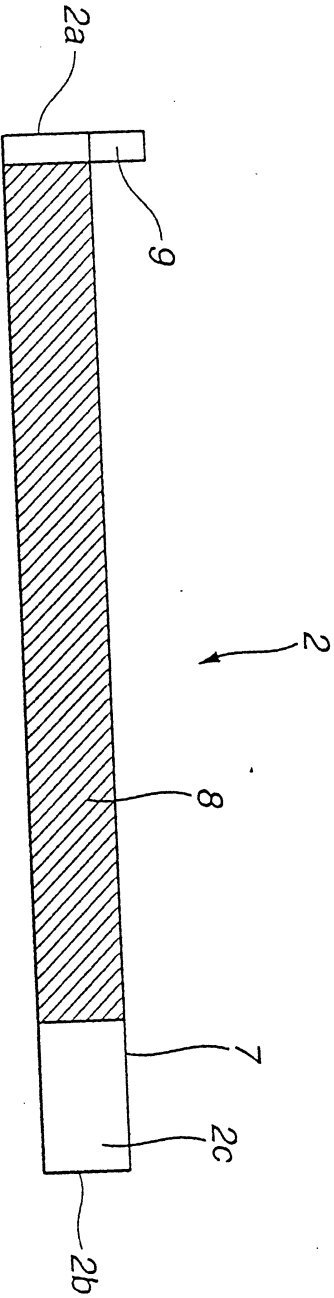


圖 2A

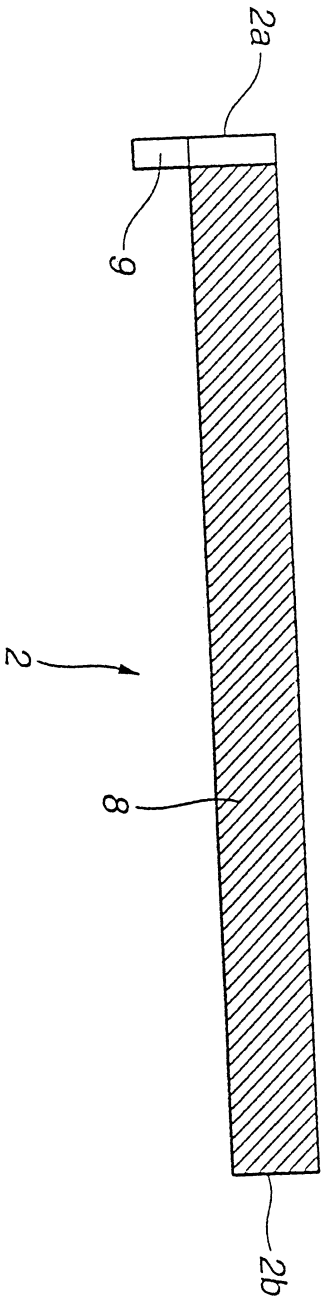


圖 2B

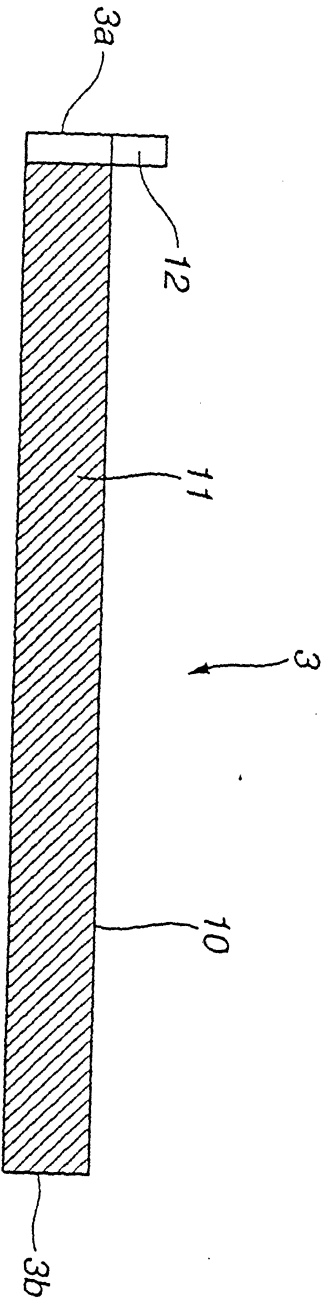


圖 3A

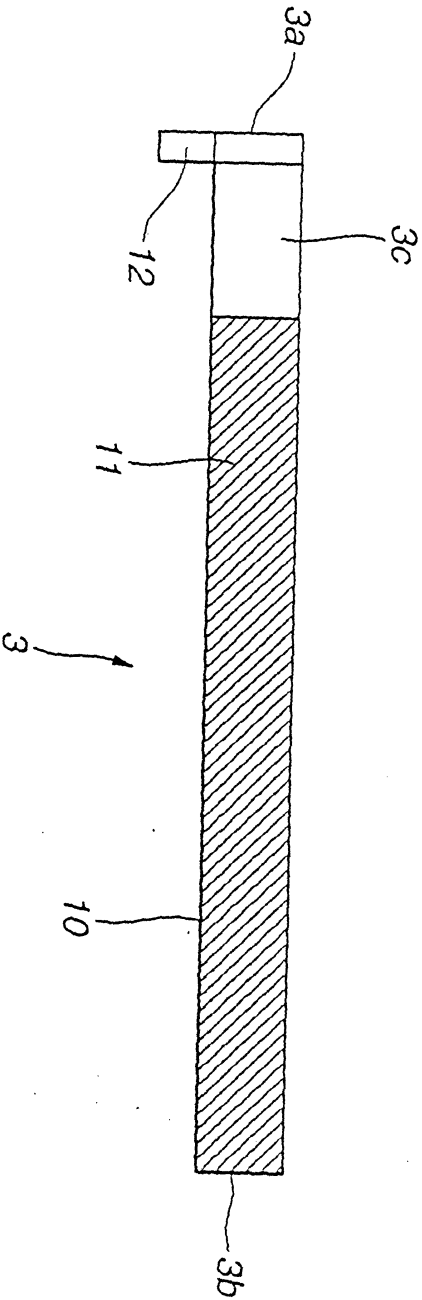


圖 3B

公告本

申請日期	90. 10. 3
案 號	90124408
類 別	H01M 4/40

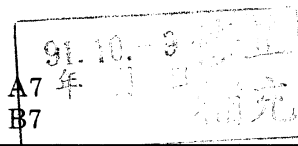
91 年 10 月 日 修正
補充 A4
C4

中文說明書修正頁(91年10月) 522594

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	非水性電解質電池及固態電解質電池
	英 文	NON-AQUEOUS ELECTROLYTE CELL AND SOLID ELECTROLYTE CELL
二、發明人	姓 名	1.高橋 公雄 KIMIO TAKAHASHI 2.細谷 守 MAMORU HOSOYA 3.三宅 正美 MASAMI MIYAKE
	國 籍	均日本
	住、居所	均日本東京都品川區北品川六丁目七番35號
三、申請人	姓 名 (名 稱)	日商新力股份有限公司 SONY CORPORATION
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	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



五、發明說明(6)

池，其陰極活性材料由具橄欖石結晶結構之化合物形成，其可由式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 表示，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 $0 \leq y \leq 0.8$ ，其可單獨地使用或與其它材料組合著使用。電池裝置中不參與電池反應的陰極及陽極材料部分不塗敷活性材料，而准許電流收集器曝露以抑制內部短路而維持最理想的循環特性。再者，根據本發明之此電池裝置結構，對保持固定外形的電池來說可增加其電容量，或對保持電池電容量不變來說可減少電池的尺寸及/或厚度。

圖式簡述

圖1為具體化本發明之非水性電解質電池的縱向截面圖。

圖2A及2B說明一形成具體化本發明之非水性電解質電池的電池裝置之陰極材料，各別地，圖2A顯示出捲繞成線圈狀的電池裝置之內部周圍側，及圖2B則顯示出其外邊周圍側。

圖3A及3B說明一形成具體化本發明之非水性電解質電池之電池裝置的陽極材料，各別地，圖3A顯示出捲繞成線圈狀的電池裝置之內部周圍側，及圖3B則顯示出其外邊周圍側。

較佳具體實施例之描述

本發明將參照圖形而詳細地解釋較佳的具體實施例。在本具體實施例中，採用使用電解質溶液做為非水性電解質

四、中文發明摘要(發明之名稱：非水性電解質電池及固態電解質電池)

一種電池，其甚至當過放電至電池電壓變為0伏特時亦不會損壞其電池特性且可維持其密封在積層薄膜中的電池形狀。該電池包括一陰極，其包含具有式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 之化合物，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所構成群組，其中 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 及 $0 \leq y \leq 0.8$ ；一陽極；及一固態電解質。由該陰極及該陽極與固態電解質插入物一起積層所組成的電極構件1，係密封在積層薄膜2中。

英文發明摘要(發明之名稱：NON-AQUEOUS ELECTROLYTE CELL AND SOLID ELECTROLYTE CELL)

A cell which is not deteriorated in cell characteristics and which maintains a cell shape encapsulated in a laminate film even when overdischarged to a cell voltage of 0V. The cell includes a cathode containing a compound having the formula $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$, where M is at least one selected from the group consisting of Mn, Cr, Co, Cu, Ni, V, Mo, Ti, Zn, Al, Ga, Mg, B and Nb, with $0.05 \leq x \leq 1.2$ and $0 \leq y \leq 0.8$, an anode and a solid electrolyte. An electrode member 1 comprised of the cathode and the anode, layered together with the interposition of a solid electrolyte, is encapsulated in a laminate film 2.

六、申請專利範圍

1. 一種非水性電解質電池，其包含：

一具有陰極電流收集器之陰極材料，於該收集器上沉積一由具橄欖石結晶結構之化合物形成的陰極活性材料，該化合物係由式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 表示，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所構成群組、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 及 $0 \leq y \leq 0.8$ ，該化合物可單獨地使用或與其它材料組合著使用；

一具有陽極電流收集器的陽極材料，在該收集器上沉積一陽極活性材料；

一分離器，用來將該陰極材料及該陽極材料彼此分離；及

一非水性電解質溶液；

該陰極及陽極材料與該分離器插入物一起積層及捲繞，以使該陽極及陰極材料分別地配置成朝向外邊周圍及朝向內邊周圍，以形成一電池裝置且密封在外部材料中；其中

電流收集器曝露部分係由曝露在面對該電池裝置之徑向最外面部分處之該陰極材料的該外部材料表面上的收集器提供，或在面對該電池裝置之徑向最內面部分處的該陽極材料部分表面上的收集器提供。

2. 如申請專利範圍第1項之非水性電解質電池，其中該陽極活性材料為一種能摻雜/去摻雜鋰的陽極活性材料。

3. 如申請專利範圍第1項之非水性電解質電池，其中該陽極活性材料為一種由該化合物及碳材料組成之 LiFePO_4 碳

六、申請專利範圍

複合材料。

4. 如申請專利範圍第3項之非水性的電解質電池，其中在該 LiFePO_4 碳複合材料中每單位體積之碳含量不少於3重量%。
5. 如申請專利範圍第3項之非水性電解質電池，其中該 LiFePO_4 碳複合材料之碳材料的強度面積比率等於0.3或較高，其為在拉曼光譜儀中拉曼光譜於波數1570至1590公分⁻¹處的繞射線(G波峰)與於波數1340至1360公分⁻¹處的繞射線(D波峰)之比率，或A(D/G)。
6. 如申請專利範圍第3項之非水性電解質電池，其中該 LiFePO_4 碳複合材料的粉末密度不少於2.2克/立方公分。
7. 如申請專利範圍第3項之非水性電解質電池，其中該巴爾奈烏爾-埃梅特-特勒比表面積不少於10.3平方公尺/克。
8. 如申請專利範圍第3項之非水性電解質電池，其中該 LiFePO_4 碳複合材料的第一級數粒子尺寸不大於3.1微米。
9. 一種固態電解質電池，其至少包含：

一具有陰極電流收集器的陰極材料，在該收集器上沉積一由具橄欖石結晶結構之化合物形成的陰極活性材料，該化合物可由式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 表示，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所構成群組、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 及 $0 \leq y \leq 0.8$ ，該化合物可單獨地使用或與其它材料組合著使用；

一具有陽極電流收集器的陽極材料，在該收集器上沉

六、申請專利範圍

積一陽極活性材料；及

一固態電解質；

該陰極及陽極材料一起積層及捲繞，所以該陽極及陰極材料分別地配置成朝向內部周圍及朝向外邊周圍，以形成電池裝置而密封在外部材料中；其中

電流收集器曝露部分由曝露在面對該電池裝置之徑向最外面部分處之該陰極材料的外部材料表面上的收集器提供，或面對該電池裝置之徑向最內面部分處的陽極材料部分表面上的收集器提供。

10.如申請專利範圍第9項之固態電解質電池，其中一分離器提供在該陰極及陽極材料之間。

11.如申請專利範圍第9項之固態電解質電池，其中該陽極活性材料為一種能摻雜/去摻雜鋰的陽極活性材料。

12.如申請專利範圍第9項之固態電解質電池，其中該陽極活性材料為一種由該化合物及碳材料組成的 LiFePO_4 碳複合材料。

13.如申請專利範圍第12項之固態電解質電池，其中在該 LiFePO_4 碳複合材料中每單位體積之碳含量不少於3重量%。

14.如申請專利範圍第12項之固態電解質電池，其中該 LiFePO_4 碳複合材料之碳材料的強度面積比率等於0.3或較高，其為在拉曼光譜儀中拉曼光譜於波數1570至1590公分⁻¹處的繞射線(G波峰)與於波數1340至1360公分⁻¹處的繞射線(D波峰)之比率，或A(D/G)。

六、申請專利範圍

- 15.如申請專利範圍第12項之固態電解質電池，其中該 LiFePO_4 碳複合材料的粉末密度不少於2.2克/立方公分。
- 16.如申請專利範圍第12項之固態電解質電池，其中該巴爾奈烏爾-埃梅特-特勒比表面積不少於10.3平方公尺/克。
- 17.如申請專利範圍第12項之固態電解質電池，其中該 LiFePO_4 碳複合材料的第一級數顆粒尺寸不大於3.1微米。