



(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 201218492 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100108716

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 15 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/136 (2010.01)*

H01M4/139 (2010.01)

(30)優先權：2010/03/19 日本

2010-065101

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

日本

(72)發明人：川上貴洋 KAWAKAMI, TAKAHIRO (JP)；山梶正樹 YAMAKAJI, MASAKI (JP)；
高橋 娜蒂亞 TAKAHASHI, NADINE (US)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：28 共 71 頁

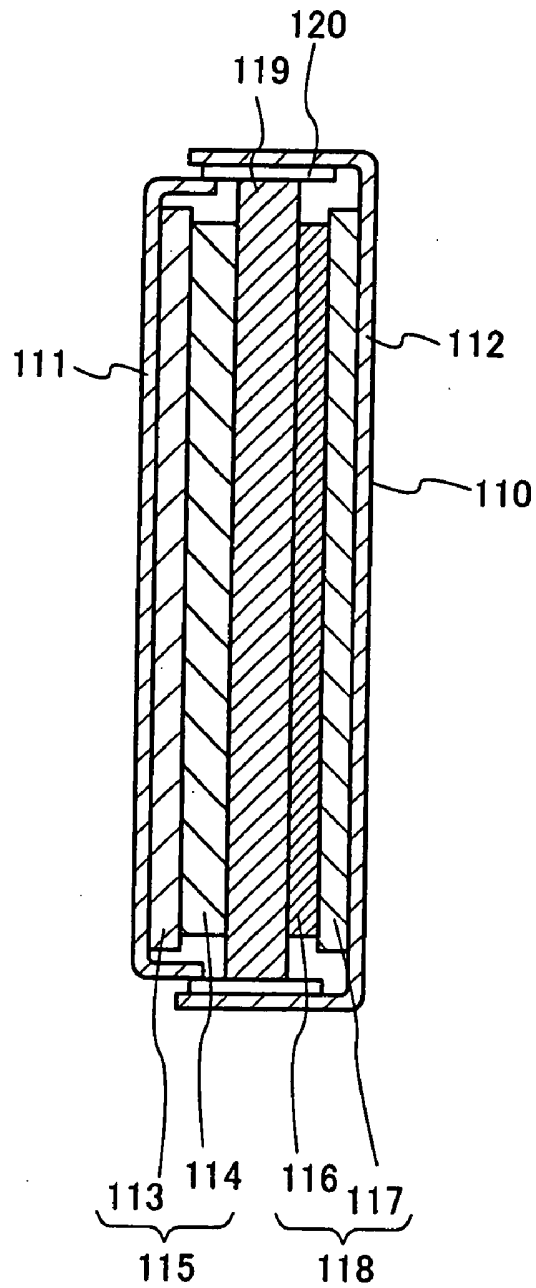
(54)名稱

電力儲存裝置及其製造方法

POWER STORAGE DEVICE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57)摘要

一種包含正電極之電力儲存裝置，該正電極於正電極活性材料層中包括磷酸鋰鐵粒子，該磷酸鋰鐵粒子之表面係藉由碳材料支撐，且其 X 光衍射峰的半寬度為小於或等於 0.17° ，或大於或等於 0.13° 及小於或等於 0.165° ，或其粒子尺寸為大於或等於 20 nm 及小於 50 nm，或大於或等於 30 nm 及小於 40 nm，或一種電力儲存裝置之製造方法，包含以下步驟：混合該磷酸鋰鐵粒子、導電助劑、及黏合劑，以便成為糊劑，及將該糊劑施加於集電器上，藉此製造正電極。



110：二次電池

111：外殼

112：外殼

113：正電極集電器

114：正電極活性材料層

115：正電極

116：負電極活性材料層

117：負電極集電器

118：負電極

119：分離器

120：環形絕緣體



(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 201218492 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100108716

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 15 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/136 (2010.01)*

H01M4/139 (2010.01)

(30)優先權：2010/03/19 日本

2010-065101

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

日本

(72)發明人：川上貴洋 KAWAKAMI, TAKAHIRO (JP)；山梶正樹 YAMAKAJI, MASAKI (JP)；
高橋 娜蒂亞 TAKAHASHI, NADINE (US)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：28 共 71 頁

(54)名稱

電力儲存裝置及其製造方法

POWER STORAGE DEVICE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57)摘要

一種包含正電極之電力儲存裝置，該正電極於正電極活性材料層中包括磷酸鋰鐵粒子，該磷酸鋰鐵粒子之表面係藉由碳材料支撐，且其 X 光衍射峰的半寬度為小於或等於 0.17° ，或大於或等於 0.13° 及小於或等於 0.165° ，或其粒子尺寸為大於或等於 20 nm 及小於 50 nm，或大於或等於 30 nm 及小於 40 nm，或一種電力儲存裝置之製造方法，包含以下步驟：混合該磷酸鋰鐵粒子、導電助劑、及黏合劑，以便成為糊劑，及將該糊劑施加於集電器上，藉此製造正電極。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

所揭露發明之一實施例關於電力儲存裝置及其製造方法。

【先前技術】

近年來，基於環境工程的增加，已積極實施較習知發電方法對環境造成較少負擔之發電技術（例如太陽能發電）的發展。同時基於發電技術之發展，已進行電力儲存技術之發展。

電力儲存技術包括例如鋰離子二次電池。由於能量密度高及因為適合微型化，鋰離子二次電池廣泛流行。有關於鋰離子二次電池之正電極的材料，例如存在具有橄欖石結構之磷酸鋰鐵（ LiFePO_4 ）（詳專利文獻1）。

磷酸鋰鐵（ LiFePO_4 ）具有甚至當執行充電及放電時穩定之結構及高安全程度之優點。

[參考文獻]

[專利文獻1]日本公開專利申請案No. 2008-257894

然而，具有該等大電容之磷酸鋰鐵（ LiFePO_4 ）具有高體電阻率（磷酸鋰鐵之電導率為約 $6.8 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ ）之缺點。體電阻率為磷酸鋰鐵本身之電阻係數。體電阻率取決於磷酸鋰鐵之結晶結構及形成磷酸鋰鐵之元素。「高體電阻率」表示電子傳導不良。

因為磷酸鋰鐵具有高體電阻率，磷酸鋰鐵用做正電極活性材料之電力儲存裝置的充電及放電緩慢。

此外，磷酸鋰鐵其中鋰（Li）離子之擴散緩慢是不利的。緩慢離子擴散之原因在於具有橄欖石結構之磷酸鋰鐵，鋰離子係以<010>方向一維擴散。換言之，鋰離子僅沿一方向擴散。

磷酸鋰鐵（ LiFePO_4 ）之理論容量為170 mAh/g。此理論容量係從磷酸鋰鐵之結晶結構藉由計算而獲得。然而，因為磷酸鋰鐵之結晶中鋰離子擴散緩慢，鋰離子難以達到磷酸鋰鐵之結晶內部。因此，在磷酸鋰鐵用做正電極活性材料之電力儲存裝置中，僅可獲得小於理論容量之電容。

【發明內容】

鑒於上述問題，所揭露發明之一實施例的目標為獲得具快速充電及放電之電力儲存裝置。

所揭露發明之一實施例的另一目標為加速鋰離子之擴散。

所揭露發明之一實施例的另一目標為獲得具有大電容之電力儲存裝置。

磷酸鋰鐵之粒子尺寸為奈米尺寸。因此，可縮短磷酸鋰鐵中鋰離子之擴散長度。因而，可增加電力儲存裝置之電容。

當使用具該等小粒子尺寸之磷酸鋰鐵粒子製造正電極時，磷酸鋰鐵粒子為聚合的。然而，藉由使用碳材料做為

具小粒子尺寸之磷酸鋰鐵粒子的表面支撐，可抑制磷酸鋰鐵粒子之聚合。藉由抑制磷酸鋰鐵粒子之聚合，可減少整個正電極之電阻。因此，可達成電力儲存裝置之快速充電及放電。在本說明書中，「磷酸鋰鐵粒子之表面藉由碳材料支撐」亦表示磷酸鋰鐵粒子為碳塗層。此外，在本說明書中，「磷酸鋰鐵粒子之表面藉由碳材料支撐」表示磷酸鋰鐵粒子之表面以碳材料包覆，即使磷酸鋰鐵粒子之表面未完全以碳材料包覆。

所揭露發明之一實施例關於包含正電極之電力儲存裝置，正電極係包括於正電極活性材料層中，磷酸鋰鐵粒子之表面藉由碳材料支撐，及其X光衍射峰之半寬度為小於或等於 0.17° 。

所揭露發明之一實施例關於包含正電極之電力儲存裝置，正電極係包括於正電極活性材料層中，磷酸鋰鐵粒子之表面藉由碳材料支撐，及其X光衍射峰之半寬度為大於或等於 0.13° 及小於或等於 0.165° 。

所揭露發明之一實施例關於包含正電極之電力儲存裝置，正電極係包括於正電極活性材料層中，磷酸鋰鐵粒子之表面藉由碳材料支撐，及其粒子尺寸為大於或等於20 nm及小於50 nm。

揭露發明之一實施例關於包含正電極之電力儲存裝置，正電極係包括於正電極活性材料層中，磷酸鋰鐵粒子之表面藉由碳材料支撐，及其粒子尺寸為大於或等於30 nm及小於40 nm。

揭露發明之一實施例關於電力儲存裝置之製造方法，包含以下步驟：混合其表面藉由碳材料支撐及其X光衍射峰之半寬度為小於或等於 0.17° 之磷酸鋰鐵粒子、導電助劑、及黏合劑，以便成為糊劑；及將該糊劑施加於集電器上，藉此製造正電極。

揭露發明之一實施例關於電力儲存裝置之製造方法，包含以下步驟：混合其表面藉由碳材料支撐及其X光衍射峰之半寬度為大於或等於 0.13° 及小於或等於 0.165° 之磷酸鋰鐵粒子、導電助劑、及黏合劑，以便成為糊劑；及將該糊劑施加於集電器上，藉此製造正電極。

揭露發明之一實施例關於電力儲存裝置之製造方法，包含以下步驟：混合其表面藉由碳材料支撐及其粒子尺寸為大於或等於20 nm及小於50 nm之磷酸鋰鐵粒子、導電助劑、及黏合劑，以便成為糊劑；及將該糊劑施加於集電器上，藉此製造正電極。

揭露發明之一實施例關於電力儲存裝置之製造方法，包含以下步驟：混合其表面藉由碳材料支撐及其粒子尺寸為大於或等於30 nm及小於40 nm之磷酸鋰鐵粒子、導電助劑、及黏合劑，以便成為糊劑；及將該糊劑施加於集電器上，藉此製造正電極。

依據所揭露發明之一實施例，可獲得具快速充電及放電之電力儲存裝置。此外，可加速鋰離子之擴散。因而，可獲得具有大電容之電力儲存裝置。

【實施方式】

以下將參照附圖說明本說明書中所揭露發明之實施例。請注意，本說明書中所揭露發明可以各種不同模式實施，且熟悉本技藝之人士輕易理解在不偏離其精神及範圍下，可以各種方式改變本說明書中所揭露發明之模式及細節。因此，本發明並不解譯為侷限於實施例模式及實施例之說明。請注意，在以下所示圖式中，具有類似功能之相同部分係標示相同代號，及其重複說明將省略。

[實施例 1]

參照圖 1A 至 1C、圖 2A 至 2C、圖 3A 至 3C、圖 4A 至 4C、圖 5、圖 6、圖 7、圖 8、圖 9、圖 10、圖 11A 至 11C、圖 12、圖 13、圖 14、圖 15、圖 16、圖 17、圖 18、圖 19、圖 20、圖 21、圖 22、圖 23、圖 24、圖 25、圖 26A 及 26B、圖 27、及圖 28 說明本實施例之電力儲存裝置及電力儲存裝置之製造方法。

在本實施例中，磷酸鋰鐵（ LiFePO_4 ）用做二次電池之正電極活性材料。以下說明磷酸鋰鐵、其製造方法、及其特性。接著，說明磷酸鋰鐵用做正電極活性材料之二次電池、其製造方法、及其特性。

（磷酸鋰鐵粒子之製造方法）

首先，以下說明磷酸鋰鐵（ LiFePO_4 ）粒子之製造方法。

有關磷酸鋰鐵之材料，碳酸鋰（ Li_2CO_3 ）、草酸鐵（ FeC_2O_4 ）、及磷酸二氫鉍（ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ）混合。

碳酸鋰為導入鋰之原材料；草酸鐵為導入鐵之原材料；及磷酸二氫鉍為導入磷酸之原材料。該些材料之混合物係於第一球磨處理中執行。

第一球磨處理係以下列方式執行，例如添加丙酮做為溶劑，及具 $\phi 3\text{ mm}$ 球直徑之球磨機以400 rpm（每分鐘轉數）旋轉達2小時（旋轉時間）。藉由第一球磨處理，達成均勻混合物及材料微型化，並促進固相反應。

從上述材料，合成磷酸鋰鐵（ LiFePO_4 ）。

在第一球磨處理之後，加壓原材料混合物使得改進混合之原材料之間的接觸。基此加壓程序，附加促進原材料混合物之反應。具體地，以 $1.47 \times 10^2\text{ N}$ （150 kgf）的力將原材料混合物成形為小球。

其次，已定形為小球之原材料混合物歷經第一烘烤。在本實施例中，有關第一烘烤，已定形為小球之原材料混合物以 350°C 於氮氣（ N_2 ）中烘烤10小時。

在第一烘烤之後，烘烤之小球於研鉢等中磨碎。

此處，產生碳之材料添加至表面藉由碳材料支撐之樣本。具體地，藉由熱分解產生導電碳之物質（以下稱為導電碳先質）添加至磨碎的小球。有關導電碳先質，例如醣類，更具體地為添加葡萄糖。藉由添加導電碳先質，接著實施下列製造程序，以碳材料支撐磷酸鋰鐵粒子之表面。即，磷酸鋰鐵粒子為碳塗層。

藉由添加醣類做為導電碳先質，醣類中所包括之大量烴基強烈地與原材料相互作用，並形成磷酸鋰鐵粒子之表面。因此，控制磷酸鋰鐵粒子之晶體成長。即，使用醣類，可獲得賦予磷酸鋰鐵粒子導電之效果，並可控制磷酸鋰鐵粒子之結晶成長。

此外，在本實施例中，製造具有不同葡萄糖量之樣本。葡萄糖量為5重量%、10重量%、及15重量%。請注意參考樣本之葡萄糖量為10重量%。除非特別指明，下列葡萄糖量為10重量%。

接著，於磨碎的小球上執行第二球磨處理。於類似於第一球磨處理之狀況下執行第二球磨處理。

在第二球磨處理之後，原材料混合物再次成形為小球。接著，再次成形為小球之原材料混合物於氮氣中歷經第二烘烤。

在本實施例中，製造第二烘烤之烘烤溫度及烘烤時間改變之樣本。烘烤溫度為400℃、500℃、及600℃（烘烤時間為10小時）。此外，烘烤時間為3小時、5小時、及10小時（烘烤溫度為600℃）。請注意，參考樣本中烘烤溫度為600℃及烘烤時間為10小時。除非特別指明，下列說明中烘烤溫度為600℃及烘烤時間為10小時。

在第二烘烤之後，烘烤的小球於研鉢等中磨碎。於磨碎的小球上執行第三球磨處理。以下列方式執行第三球磨處理，例如添加丙酮做為溶劑，及具 $\phi 3$ mm球直徑之球磨機以300 rpm（每分鐘轉數）旋轉達3小時（旋轉時間）。

經由上述製造程序，製造磷酸鋰鐵粒子。

圖 26A 及 26B 顯示磷酸鋰鐵粒子中所包含之磷酸鋰鐵粒子與晶粒之間的位置關係。請注意，未描繪包覆磷酸鋰鐵粒子之碳。

以下說明磷酸鋰鐵粒子 101 藉由黏合劑 102 而固定於正電極活性材料層中。磷酸鋰鐵粒子 101 包括複數晶粒 104。晶界 105 存在於相鄰晶粒 104 之間。晶粒之結晶程度係藉由 X 光衍射（XRD）顯示，及磷酸鋰鐵之粒子尺寸係從具體表面面積之測量顯示。

（磷酸鋰鐵粒子之評估）

如上述，獲得正電極材料之磷酸鋰鐵粒子。在本實施例中，首先評估所獲得之磷酸鋰鐵粒子的特性；其次，使用所獲得之磷酸鋰鐵粒子製造正電極；及接著評估使用正電極之電池特性。

（藉由烘烤溫度改變）

有關以改變之烘烤溫度製造的磷酸鋰鐵粒子，以下描繪藉由 X 光衍射之評估結果、具體表面面積之測量、及 SEM 照片。

（烘烤溫度 - X 光衍射）

圖 7、圖 8、及圖 12 中描繪以改變之烘烤溫度製造之磷酸鋰鐵粒子的 X 光衍射結果。

圖 7 顯示其表面藉由碳材料支撐之磷酸鋰鐵粒子的 X 光衍射結果。在第二烘烤中，烘烤溫度為 400℃、500℃、及 600℃。請注意，烘烤時間為 10 小時。

在圖 7 中，可觀察 $2\theta=25^\circ$ 之峰。此為磷酸鋰鐵（201）平面之峰。由此，確認藉由圖 7 之 X 光衍射測量之樣本為具有（201）平面之橄欖石型磷酸鋰鐵。

圖 8 顯示其表面未藉由碳材料支撐之磷酸鋰鐵粒子的 X 光衍射結果。在第二烘烤中，烘烤溫度為 400℃、500℃、及 600℃。請注意，烘烤時間為 10 小時。

在圖 8 中，可觀察 $2\theta=25^\circ$ 之峰。此為磷酸鋰鐵（201）平面之峰。由此，確認藉由圖 8 之 X 光衍射測量之樣本為具有（201）平面之橄欖石型磷酸鋰鐵。

圖 12 顯示設定為 400℃、500℃、或 600℃ 之烘烤溫度（X 軸）與其表面藉由碳材料支撐之磷酸鋰鐵粒子（藉由黑色圓形標示之 C/LiFePO₄）之狀況下及其表面未藉由碳材料支撐之磷酸鋰鐵粒子（藉由黑色方形標示之 LiFePO₄）之狀況下 $2\theta=25^\circ$ 之峰的半寬度（Y 軸）之間的關係。

X 光衍射峰之半寬度顯示結晶程度（結晶度）。請注意，小半寬度表示峰為鋒利及包含大量具有一致結晶方位之晶粒。即，結晶度高。相反地，大半寬度表示峰為寬廣及包含大量具有各種結晶方位之晶粒。即，結晶度低。

在圖 12 中，烘烤溫度愈低，半寬度變得愈大。即，烘烤溫度愈低，結晶度變得愈低。請注意，以下說明半寬度與二次電池之特性之間的關係。

(烘烤溫度-SEM照片)

圖 1A至 1C顯示其表面藉由碳材料支撐之磷酸鋰鐵粒子的 SEM照片，其係以第二烘烤之烘烤溫度設定為 600℃、500℃、及 400℃ 之方式製造。

從圖 1A至 1C，可確認烘烤溫度愈低，磷酸鋰鐵之粒子尺寸變得愈小。

圖 2A至 2C顯示其表面未藉由碳材料支撐之磷酸鋰鐵粒子的 SEM照片，其係以第二烘烤之烘烤溫度設定為 600℃、500℃、及 400℃ 之方式製造。

從圖 2A至 2C，可確認烘烤溫度愈低，磷酸鋰鐵之粒子尺寸變得愈小。

(烘烤溫度-具體表面面積)

圖 5顯示烘烤溫度與圖 1A至 1C及圖 2A至 2C中所示藉由設定第二烘烤之烘烤溫度設定為 600℃、500℃、及 400℃ 而製造之磷酸鋰鐵粒子之具體表面面積之間的關係。

請注意磷酸鋰鐵之具體表面面積為藉由 BET (布魯諾-埃梅特-特勒) 方法測量之具體表面面積。

在圖 5中，藉由黑色圓形標示之 C/LiFePO₄顯示其表面藉由碳材料支撐之磷酸鋰鐵粒子的具體表面面積，及藉由黑色方形標示之 LiFePO₄顯示其表面未藉由碳材料支撐之磷酸鋰鐵粒子的具體表面面積。圖 5顯示具體表面面積係隨著烘烤溫度下降而增加。此外，圖 5亦顯示具體表面面

積藉由以碳材料包覆 LiFePO_4 而增加。

本實施例中製造之磷酸鋰鐵粒子係在該等製造狀況下及使用該等原材料而予形成，以便具有相同密度。在具有相同密度之粒子中，具體表面面積愈大，粒子尺寸愈小。因而，亦在本實施例之磷酸鋰鐵粒子中，具體表面面積愈大，粒子尺寸愈小。

圖 5 顯示粒子尺寸隨烘烤溫度降低而減少，及粒子尺寸藉由以碳材料支撐磷酸鋰鐵粒子之表面而減少。

（藉由烘烤時間改變）

以下藉由 X 光衍射、具體表面面積之測量、及 SEM 照片描繪以改變之烘烤溫度製造的磷酸鋰鐵粒子之評估結果。

（烘烤時間 - X 光衍射）

圖 9、圖 10、及圖 13 中描繪以改變之烘烤時間製造之磷酸鋰鐵粒子的 X 光衍射結果。顯示 600°C 之烘烤溫度的圖 7 之圖形與顯示 10 小時之烘烤時間的圖 9 之圖形相同。

圖 9 顯示其表面藉由碳材料支撐之磷酸鋰鐵粒子的 X 光衍射結果。在第二烘烤中，烘烤時間設定為 3 小時、5 小時、及 10 小時。請注意烘烤溫度為 600°C 。

在圖 9 中，可觀察 $2\theta=25^\circ$ 之峰。此為磷酸鋰鐵（201）平面之峰。由此，確認圖 9 之藉由 X 光衍射測量之樣本為具有（201）平面之橄欖石型磷酸鋰鐵。

圖 10 顯示其表面未藉由碳材料支撐之磷酸鋰鐵粒子的 X 光衍射結果。在第二烘烤中，烘烤時間設定為 3 小時、5 小時、及 10 小時。請注意烘烤溫度為 600℃。

在圖 10 中，可觀察 $2\theta=25^\circ$ 之峰。此為磷酸鋰鐵（201）平面之峰。由此，確認圖 10 之藉由 X 光衍射測量之樣本為具有（201）平面之橄欖石型磷酸鋰鐵。

圖 13 顯示設定為 3 小時、5 小時、及 10 小時之烘烤時間（X 軸）與其表面藉由碳材料支撐之磷酸鋰鐵粒子（藉由黑色圓形標示之 $C/LiFePO_4$ ）之狀況下及其表面未藉由碳材料支撐之磷酸鋰鐵粒子（藉由黑色方形標示之 $LiFePO_4$ ）之狀況下 $2\theta=25^\circ$ 之峰的半寬度（Y 軸）之間的關係。

在圖 13 中，烘烤時間愈短，半寬度變得愈大。即，烘烤時間愈短，結晶度變得愈低。請注意，以下說明半寬度與二次電池之特性之間的關係。

此外，在圖 7、圖 8、圖 9、及圖 10 中，樣本係藉由於第一烘烤結束時 X 光衍射測量而予測量。在圖 7、圖 8、圖 9、及圖 10 之每一者中，於第一烘烤結束時確認 $2\theta=25^\circ$ 之峰。由此，確認具有橄欖石結構之磷酸鋰鐵係藉由第一烘烤製造。

當比較第一烘烤後之 X 光衍射峰與第二烘烤後之 X 光衍射峰時，第二烘烤後之峰較鋒利及峰之強度為大。即，磷酸鋰鐵之結晶成分藉由第二烘烤而增加，換言之，開始結晶化。

(烘烤時間 -SEM 照片)

圖 3A 至 3C 顯示其表面藉由碳材料支撐之磷酸鋰鐵粒子的 SEM 照片，其係以將第二烘烤中烘烤時間設定為 10 小時、5 小時、及 3 小時之方式製造。

從圖 3A 至 3C，確認烘烤時間愈短，磷酸鋰鐵之粒子尺寸變得更小。

圖 4A 至 4C 顯示其表面未藉由碳材料支撐之磷酸鋰鐵粒子的 SEM 照片，其係以將第二烘烤中烘烤時間設定為 10 小時、5 小時、及 3 小時之方式製造。

從圖 4A 至 4C，確認烘烤時間愈短，磷酸鋰鐵之粒子尺寸變得更小。

(烘烤時間 -具體表面面積)

圖 6 顯示烘烤時間與圖 3A 至 3C 及圖 4A 至 4C 中所示藉由將第二烘烤時間設定為 10 小時、5 小時、及 3 小時而製造之磷酸鋰鐵粒子之具體表面面積之間的關係。

在圖 6 中，藉由黑色圓形標示之 $C/LiFePO_4$ 顯示其表面藉由碳材料支撐之磷酸鋰鐵粒子的具體表面面積，及藉由黑色方形標示之 $LiFePO_4$ 顯示其表面未藉由碳材料支撐之磷酸鋰鐵粒子的具體表面面積。圖 6 顯示具體表面面積隨烘烤時間減少而增加。此外，圖 6 亦顯示具體表面面積藉由以碳材料包覆 $LiFePO_4$ 而增加。

圖 6 顯示粒子尺寸隨著烘烤時間變得更短而變得更小，及粒子尺寸藉由以碳材料支撐磷酸鋰鐵粒子之表面而變

得更小。

藉由比較圖 5 及圖 6，發現藉由降低烘烤溫度較藉由縮短烘烤時間，更能增加具體表面面積。

（添加葡萄糖量）

以下藉由 SEM 照片及具體表面面積之測量描繪以添加葡萄糖量改變而製造之磷酸鋰鐵粒子的評估結果。

（添加葡萄糖量 - SEM 照片）

圖 11A 至 11C 顯示藉由將添加葡萄糖量設定為 15 重量 %、10 重量 %、及 5 重量 % 而製造之磷酸鋰鐵粒子的 SEM 照片。

（添加葡萄糖量 - 具體表面面積）

圖 14 顯示添加葡萄糖量與圖 11A 至 11C 中所示及藉由將添加葡萄糖量設定為 15 重量 %、10 重量 %、及 5 重量 % 而製造之磷酸鋰鐵粒子之具體表面面積之間的關係。

在圖 14 中，相對於添加 5 重量 % 及 10 重量 % 之葡萄糖的磷酸鋰鐵粒子之具體表面面積幾乎相同，而相對於添加 15 重量 % 之葡萄糖的磷酸鋰鐵粒子之具體表面面積大於相對於添加 5 重量 % 及 10 重量 % 之葡萄糖的磷酸鋰鐵粒子之具體表面面積。

以下說明包括如上述製造之磷酸鋰鐵粒子的二次電池、其製造方法、及該二次電池之特性。

（二次電池之製造方法）

圖 27 中描繪所製造之二次電池之截面圖。二次電池 110 包括具有正電極集電器 113 及正電極活性材料層 114 之正電極 115、具有負電極集電器 117 及負電極活性材料層 116 之負電極 118、及正電極 115 與負電極 118 之間的電解質。

例如，可使用諸如鋁、銅、鎳、或鈦之導電材料形成正電極集電器 113。而且，例如可使用包含複數上述導電材料之合金材料諸如 Al-Ni 合金、或 Al-Cu 合金而形成正電極集電器 113。可使用分別形成於基板之上及接著從基板分離之導電層而形成正電極集電器 113。

藉由混合磷酸鋰鐵粒子及導電助劑（例如乙炔黑：AB）、黏合劑（聚偏（二）氟乙烯：PVDF）等成為糊劑而形成正電極活性材料層 114，接著施加於正電極集電器 113，或藉由濺鍍法。若藉由塗層法形成正電極活性材料層 114，正電極活性材料層 114 可視需要而加壓模製。

請注意，「活性材料」係僅指關於注入及提取做為載子之離子的材料。即，在本實施例中，正電極活性材料僅為磷酸鋰鐵。在本說明書中，若正電極活性材料層 114 係使用塗層法形成，為了方便之故，正電極活性材料層 114 將統指正電極活性材料層 114 之材料，即，材料為實際「正電極活性材料」（本實施例中為磷酸鋰鐵）及導電助劑、黏合劑等。

請注意，有關導電助劑，可使用未造成電力儲存裝置中化學改變之電子導電材料。例如，可使用諸如石墨或碳纖維之碳材料，諸如銅、鎳、鋁、或銀之金屬材料，或其混合物之粉末或纖維。

應注意的是，有關黏合劑之材料，可使用多醣、熱塑性樹脂、具橡膠彈性之聚合物等。有關該些材料之範例，可提供澱粉、羥甲基纖維素、羥丙基纖維素、再生纖維素、雙乙醯纖維素、聚氯乙烯、聚乙炔基吡咯酮、聚四氟乙烯、聚氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯丙烯二烴單體（EPDM）、磺化EPDM、苯乙烯丁二烯橡膠、丁二烯橡膠、或氟橡膠等。此外，可使用聚乙烯醇、聚環氧乙烷等。

有關負電極集電器 117，可使用簡單物質，諸如銅（Cu）、鋁（Al）、鎳（Ni）、或鈦（Ti），或其化合物。

有關負電極活性材料層 116 之材料，使用可閉塞及釋放鹼金屬離子、鹼土金屬離子、鉍離子、或鎂離子之材料，諸如鹼金屬化合物、鹼土金屬化合物、鉍化合物、或鎂化合物。有關可閉塞及釋放鹼金屬離子、鹼土金屬離子、鉍離子、或鎂離子之材料的範例，提供碳、矽、矽合金等。有關可閉塞及釋放鹼金屬離子、鹼土金屬離子、鉍離子、或鎂離子之碳的範例，提供諸如細微石墨粉末或石墨纖維之碳材料。

有關鹼金屬之範例，此處可提供鋰、鈉、或鉀。此外，有關鹼土金屬之範例，提供鈣、鋇、或鋇。

在本實施例中，鋁箔為用做正電極集電器 113，磷酸

鋰鐵粒子、導電助劑、及黏合劑之混合物施加於正電極集電器 113 做為正電極活性材料層 114。

藉由混合上述材料、導電助劑（例如乙炔黑：AB）、黏合劑（聚偏（二）氟乙烯：PVDF）等成為糊劑而形成負電極活性材料層 116，接著施加於負電極集電器 117，或藉由濺鍍法。若藉由塗層法形成負電極活性材料層 116，負電極活性材料層 116 可視需要而加壓模製。

請注意，「活性材料」係僅指關於注入及提取做為載子之離子的材料。即，在本實施例中，負電極活性材料僅為可插入及提取鹼金屬離子、鹼土金屬離子、鋁離子、或鎂離子之材料，諸如鹼金屬化合物、鹼土金屬化合物、鋁化合物、或鎂化合物。在本說明書中，若負電極活性材料層 116 係使用塗層法形成，為了方便之故，負電極活性材料層 116 將統指負電極活性材料層 116 之材料，即，材料為實際「負電極活性材料」及導電助劑、黏合劑等。

在形成正電極 115 及負電極 118 之後，於正電極 115 與負電極 118 之間形成電解質。

在圖 27 之二次電池 110 中，配置於正電極 115 與負電極 118 之間的分離器 119 以電解質溶液浸漬，其為液態電解質。

電解質溶液包含鹼金屬離子、鹼土金屬離子、鋁離子、或鎂離子，其為載子離子，及該些離子負責導電。有關鹼金屬離子之範例，提供鋰離子、鈉離子、及鉀離子。有關鹼土金屬離子之範例，提供鈣離子、鋇離子、及鋇離子。

。 電解質溶液包含例如溶劑及溶解於其中之鋰鹽或鈉鹽。有關鋰鹽之範例，可提供氯化鋰（ LiCl ）、氟化鋰（ LiF ）、高氯酸鋰（ LiClO_4 ）、四氟硼酸鋰（ LiBF_4 ）、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等。有關鈉鹽之範例，可提供氯化鈉（ NaCl ）、氟化鈉（ NaF ）、高氯酸鈉（ NaClO_4 ）、四氟硼酸鈉（ NaBF_4 ）等。

用於電解質溶液之溶劑範例包括環狀碳酸酯，諸如碳酸乙烯酯（以下縮寫為EC）、碳酸丙烯酯（PC）、碳酸丁烯酯（BC）、及碳酸亞乙烯酯（VC）；無環碳酸酯，諸如碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯（DEC）、乙基甲基碳酸鹽（EMC）、甲基丙基碳酸鹽（MFC）、甲基異丁基碳酸鹽（MIBC）、及碳酸二丙酯（DPC）；脂肪族羧酸酯，諸如甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯、及丙酸乙酯； γ -內酯，諸如 γ -丁內酯；無環醚，諸如1,2-乙二醇二甲醚（DME）、1,2-二乙氧基乙烷（DEE）、及甲氧基乙氧基乙烷（EME）；環狀醚類，諸如四氫呋喃及2-甲基四氫呋喃；二甲基氧化硫；1,3-二氧戊環等；鹼磷酸酯，諸如磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、及磷酸三辛酯，及其氟化物，以上各項可單獨使用或組合使用。

有關分離器119，可使用紙、不織布、玻璃纖維、人造纖維諸如尼龍（聚醯胺）、維尼綸（聚乙烯醇基纖維）、聚酯、丙烯酸、聚烯烴、或聚氨基甲酸乙酯等。然而，應選擇不溶解於電解質溶液之材料。

用於分離器 119 之材料的更具體範例為以氟基聚合物為主之高分子化合物，可單獨或組合使用以下各項：聚醚諸如聚環氧乙烷及聚環氧丙烷、聚烯烴諸如聚乙烯及聚丙烯、聚丙烯腈、聚偏二氯乙烯、聚甲基、聚丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸腈、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚次乙亞胺、聚丁二烯、聚苯乙烯、聚異戊二烯、及聚氨酯、其衍生物、纖維素、紙、及不織布。

若為圖 27 中所描繪之二次電池 110，分離器 119 較佳地為多孔膜。有關多孔膜之材料，可使用人造樹脂物質、陶瓷基板等。有關多孔膜之材料的範例，較佳地可使用聚乙烯、聚丙烯等。

以此方式製造之二次電池 110 可具有各式結構，諸如硬幣型結構、層壓型結構、或圓柱型結構。

以下說明本實施例之二次電池 110 的具體製造方法。

如上述獲得之磷酸鋰鐵粒子、導電助劑、黏合劑、及溶劑混合在一起，並使用均質器等分散。分散之材料施加於正電極集電器 113 上並乾燥，藉此獲得正電極活性材料層 114。

在本實施例中，鋁（A1）箔用做正電極集電器。此外，在本實施例中，乙炔黑（AB）用做導電助劑；聚偏（二）氟乙烯（PVDF）用做黏合劑；及 N-甲基-2-吡咯烷酮（N-甲基吡咯烷酮：NMP）用做溶劑。

壓力施加於乾燥材料，及安排乾燥材料之形狀，藉此形成正電極。具體地，以壓輥施加壓力使得膜厚度為約 50

μm 及磷酸鋰鐵之量為約 3 mg/cm^2 ，並於材料上執行沖壓而具有 $\phi 12\text{ mm}$ 之圓形，藉此獲得鋰離子二次電池之正電極 115。

此外，在本實施例中，鋰箔用於負電極，及聚丙烯（PP）用於分離器 119。對電解質溶液而言，使用其中溶解六氟磷酸鋰（ LiPF_6 ）之碳酸乙烯酯（EC）及碳酸二甲酯（DC）。分離器 119係以電解質溶液浸漬。

上述以電解質溶液浸漬之負電極 118及分離器 119係安裝於外殼 112中。接著，環形絕緣體 120經安裝而圍繞分離器 119及負電極 118。

環形絕緣體 120具有將正電極 115與負電極 118絕緣之功能。此外，較佳地使用絕緣樹脂形成環形絕緣體 120。

此外，正電極 115係安裝於外殼 111中。其中安裝正電極 115之外殼 111反轉以便安裝於其中配置環形絕緣體 120之外殼 112中。

如上述，正電極 115藉由環形絕緣體 120而與負電極 118絕緣，使得以避免短路。

以上述方式，獲得包括正電極 115、負電極 118、分離器 119、及電解質溶液之硬幣型鋰離子二次電池。諸如正電極 115、負電極 118、分離器 119、及電解質溶液之電池組裝係在具氬氣之手套工作箱中執行。

（二次電池之特性）

圖 15、圖 16、圖 17、圖 18、圖 19、圖 20、圖 21、圖 22

、圖 23、圖 24、及圖 25 中描繪所獲得之硬幣型鋰離子二次電池之特性。

（藉由烘烤溫度改變）

所顯示者為包括以改變之烘烤溫度製造之磷酸鋰鐵粒子的二次電池之特性評估。

（烘烤溫度-充電及放電特性）

圖 15 顯示包括使用其表面藉由碳材料支撐並以設定為 600℃（紅）、500℃（綠）、及 400℃（藍）之第二烘烤的烘烤溫度製造之磷酸鋰鐵粒子的正電極之鋰離子二次電池的充電及放電特性。請注意，實線顯示放電電容與電壓之間的關係，及虛線顯示充電電容與電壓之間的關係。

請注意，充電及放電測試係以固定電流驅動／固定電壓驅動（CCVC 驅動）0.2 C 的速度實施。此外，實線顯示放電曲線及虛線顯示充電曲線。以下所說明之充電及放電測試的狀況相同。

圖 15 顯示隨著烘烤溫度降低，放電電容及充電電容減少。

（烘烤溫度-速度特性）

圖 16 顯示包括使用其表面藉由碳材料支撐並以設定為 600℃（紅）、500℃（綠）、及 400℃（藍）之第二烘烤的烘烤溫度製造之磷酸鋰鐵粒子的正電極之鋰離子二次電池

的速度特性。

在圖 16 中，X 軸（水平軸）代表放電率，其中二次電池以 0.2 C（請注意 X 為 0 C 或更高）之充電率充電之後，二次電池放電。0.2 C 之充電率表示二次電池於一小時充電 0.2 次，換言之，二次電池花五小時充電一次。

此外，圖 16 中 Y 軸（垂直軸）為放電電容相對於在放電率為 2 C 下之放電電容的比例。2 C 之充電率表示二次電池每一小時放電兩次，換言之，二次電池花 30 分鐘放電一次。

即，圖 16 中 Y 軸顯示以 2 C 放電率之放電電容用做參考（100%），放電電容的減少量。

如上述，圖 16 顯示依據放電率增加，放電電容的減少量。

當放電率增加時，難以維持鋰離子注入磷酸鋰鐵粒子及自其提取鋰離子之速度，即擴散速度；因此，放電電容減少。因而，可以說圖 16 中所示測量係顯示鋰離子之擴散率的測量。

相反地，甚至在放電率增加之狀況下放電電容未減少，其表示鋰離子之擴散率未減少。

圖 16 顯示甚至在放電率相同之狀況下，當烘烤溫度減少時，放電電容減少。

（藉由烘烤時間改變）

所顯示者為包括以改變之烘烤時間製造之磷酸鋰鐵粒

子的二次電池之特性評估。

(烘烤時間 - 充電及放電特性)

圖 17 顯示包括使用其表面藉由碳材料支撐並以設定為 10 小時 (紅) 、 5 小時 (綠) 、 及 3 小時 (藍) 之第二烘烤的烘烤時間製造之磷酸鋰鐵粒子的正電極之鋰離子二次電池的充電及放電特性。請注意，實線顯示放電電容與電壓之間的關係，及虛線顯示充電電容與電壓之間的關係。

圖 17 顯示當烘烤時間為 10 小時時放電電容及充電電容最大，此為最長烘烤時間。換言之，當烘烤時間為 5 小時及 3 小時時，放電電容及充電電容減少。

具體地，當烘烤時間為 10 小時時，放電電容大至 160 mAh/g。

此外，圖 21 顯示其表面藉由碳材料支撐之磷酸鋰鐵粒子 (以橘色代表之 C/LiFePO₄) 用於正電極之鋰離子二次電池與其表面未藉由碳材料支撐之磷酸鋰鐵粒子 (以紫色代表之 LiFePO₄) 用於正電極之鋰離子二次電池之間的充電及放電電容特性比較。請注意，在每一鋰離子二次電池中，於下列狀況中執行第二烘烤：烘烤溫度 600℃；烘烤時間 10 小時；及添加之葡萄糖量 10 重量 %。請注意，實線顯示放電電容與電壓之間的關係，及虛線顯示充電電容與電壓之間的關係。

在圖 21 中，使用其表面藉由碳材料支撐之磷酸鋰鐵粒子的鋰離子二次電池之放電電容為 160 mAh/g，及使用其

表面未藉由碳材料支撐之磷酸鋰鐵粒子的鋰離子二次電池之放電電容為 140 mAh/g。

如上述，鋰離子二次電池之理論容量為 170 mAh/g。因此，發現鋰離子二次電池之放電電容，即具有其表面藉由碳材料支撐並於下列狀況下製造之磷酸鋰鐵粒子的鋰離子二次電池之放電電容接近理論容量：烘烤溫度 600℃；烘烤時間 10 小時；及添加之葡萄糖量 10 重量 %。

即，於本實施例中所獲得之磷酸鋰鐵且二次電池使用該等磷酸鋰鐵做為正電極活性材料，其中鋰離子之擴散為全部 $(160 \text{ mAh/g}) / (170 \text{ mAh/g}) \times 100 (\%)$ 的 94%。

（烘烤時間-速度特性）

圖 18 顯示使用其表面藉由碳材料支撐並以設定為 10 小時（紅）、5 小時（綠）、及 3 小時（藍）之第二烘烤之烘烤時間製造的磷酸鋰鐵粒子之鋰離子二次電池的速度特性。

從圖 18，甚至在放電率相同之狀況下，可確認放電電容減少量隨著烘烤時間縮短而減少之比率。

具體地，在圖 18 中，當放電率（X 軸）為 10 C 時，使用磷酸鋰鐵粒子之二次電池於烘烤時間為 3 小時之狀況下，具有放電電容相對於放電率為 2 C 之狀況下放電電容（放電電容 / 2 C 放電電容（Y 軸）），大至 89.5% 之比率。

（添加葡萄糖量）

所顯示者為包括以添加葡萄糖量改變而製造之磷酸鋰鐵粒子之二次電池的特性評估結果。

(添加葡萄糖量 - 充電及放電特性)

圖 19 顯示包括使用其表面藉由碳材料支撐及藉由將添加葡萄糖量設定為 15 重量 % (紅) 、 10 重量 % (綠) 、 及 5 重量 % (藍) 而製造之磷酸鋰鐵粒子的正電極之鋰離子二次電池的充電及放電特性。請注意，實線顯示放電電容與電壓之間的關係，及虛線顯示充電電容與電壓之間的關係。

圖 19 顯示當添加葡萄糖量為 10 重量 % 時，放電電容及充電電容為最大。另一方面，當添加葡萄糖量為 5 重量 % 及 10 重量 % 時，放電電容及充電電容減少。

使用圖 19 及圖 14，添加 5 重量 % 葡萄糖之磷酸鋰鐵粒子與添加 10 重量 % 葡萄糖之磷酸鋰鐵粒子相比較。儘管圖 14 顯示添加 5 重量 % 葡萄糖之磷酸鋰鐵粒子的具體表面面積與添加 10 重量 % 葡萄糖之磷酸鋰鐵粒子的具體表面面積幾乎相同，圖 19 顯示添加 5 重量 % 葡萄糖之磷酸鋰鐵粒子的放電電容及充電電容小於添加 10 重量 % 葡萄糖之磷酸鋰鐵粒子的放電電容及充電電容。

如上述，於本實施例中製造之磷酸鋰鐵粒子係在該等製造狀況及使用該等原材料下形成，以便具有相同密度。在具有相同密度之粒子中，具體表面面積愈大，粒子尺寸愈小。因而，亦在本實施例之磷酸鋰鐵粒子中，具體表面

面積愈大，粒子尺寸愈小。

此外，可考量當磷酸鋰鐵粒子具有幾乎相同具體表面面積時，磷酸鋰鐵粒子之粒子尺寸幾乎相同。即，添加5重量%及10重量%葡萄糖之磷酸鋰鐵粒子具有幾乎相同具體表面面積，及幾乎相同粒子尺寸。

然而，儘管添加5重量%及10重量%葡萄糖之磷酸鋰鐵粒子具有幾乎相同粒子尺寸，添加5重量%葡萄糖之磷酸鋰鐵粒子的放電電容及充電電容小於添加10重量%葡萄糖之磷酸鋰鐵粒子的放電電容及充電電容。

當即使磷酸鋰鐵之粒子尺寸幾乎相同，但磷酸鋰鐵粒子之放電電容及充電電容不同時，表示包覆磷酸鋰鐵粒子之碳的導電不同。

即，當添加葡萄糖量小時，存在少量未熱分解之烴基，藉此導電減少。

（添加葡萄糖量-速度特性）

圖20顯示包括使用其表面藉由碳材料支撐及藉由將添加葡萄糖量設定為15重量%（紅）、10重量%（綠）、及5重量%（藍）而製造之磷酸鋰鐵粒子的正電極之鋰離子二次電池的速度特性。

圖20顯示甚至當放電率相同時，隨著添加葡萄糖量小，放電電容增加。

（半寬度與放電電容之間的關係）

圖 22 顯示 X 光衍射峰之半寬度與放電電容之間的關係。請注意，在圖 22 中，於烘烤溫度、烘烤時間、及添加葡萄糖量之不同製造狀況下所製造磷酸鋰鐵粒子之半寬度均視為 X 軸上之值。如上述，X 光衍射峰之半寬度代表結晶程度（結晶度）。

如圖 22 中所示，隨著半寬度愈小，即隨著結晶度為高，放電電容為大。

以下說明為何放電電容隨結晶度改進而增加之原因。

在具有橄欖石結構之磷酸鋰鐵中，鋰離子一維擴散。因而，由於結晶度為高，鋰離子之擴散路徑獲確保，及可插入及提取大量鋰離子。

圖 22 顯示具有半寬度大於 0.17° 之磷酸鋰鐵做為正電極活性材料的二次電池之放電電容，小於具有半寬度小於或等於 0.17° 之磷酸鋰鐵的二次電池之放電電容。在半寬度大於 0.17° 之磷酸鋰鐵中，存在結晶變形及結晶中擴散路徑無法維持之可能性。因而，鋰離子之插入及提取受限，且放電電容減少。

因此，其 X 光衍射峰之半寬度小於或等於 0.17° 且用做二次電池之正電極活性材料的磷酸鋰鐵較佳，因為放電電容大。

（具體表面面積與放電電容之間的關係）

圖 23 顯示具體表面面積與放電電容之間的關係。如上

述具體表面面積為藉由BET法測量之具體表面面積。請注意，在圖23中，於烘烤溫度、烘烤時間、及添加葡萄糖量之不同製造狀況下所製造磷酸鋰鐵粒子之具體表面面積均視為X軸上之值。

圖23顯示甚至當磷酸鋰鐵粒子之具體表面面積改變時，放電電容未改變。如上述，在本實施例之磷酸鋰鐵粒子中，具體表面面積愈大，粒子尺寸愈小。即，圖23顯示甚至當磷酸鋰鐵粒子之粒子尺寸改變時，放電電容未改變。

（半寬度與速度特性之間的關係）

圖24顯示X光衍射峰之半寬度與速度特性之間的關係。在本實施例中，速度特性為放電率為10 C之狀況下相關放電電容相對於放電率為2 C之狀況下放電電容之特性。請注意，在圖24中，於烘烤溫度、烘烤時間、及添加葡萄糖量之不同製造狀況下所製造磷酸鋰鐵粒子之半寬度均視為X軸上之值。

如上述，X光衍射峰之半寬度代表結晶程度（結晶度）。圖24顯示其半寬度為大於或等於 0.13° 及小於或等於 0.165° 之磷酸鋰鐵粒子具有良好速度特性。

尤其，放電率為10 C之狀況下放電電容相對於放電率為2 C之狀況下放電電容（ $10\text{ C放電電容} / 2\text{ C放電電容}$ ）之比率的最大值出現於 0.155° 之半寬度附近。半寬度之最大值的存在表示相對於速度特性之結晶程度的最大值存在。

當結晶程度過低時，晶粒與晶粒之間的晶界捕捉載子離子，藉此載子離子之移動性變低。因而，速度特性變低。另一方面，當結晶度過高時，一晶粒中所包括之載子離子花時間顯露。因此，速度特性變低。

藉由使用其半寬度為大於或等於 0.13° 及小於或等於 0.165° 之磷酸鋰鐵粒子，較佳地為 0.155° ，做為用於正電極活性材料層之材料，可獲得具良好速度特性之二次電池。

（粒子尺寸與速度特性之間的關係）

圖 28 顯示磷酸鋰鐵粒子之粒子尺寸分佈。此係圖 18 中所示於下列狀況烘烤之磷酸鋰鐵粒子之粒子尺寸分佈：烘烤時間 3 小時；烘烤溫度 600°C ；及添加葡萄糖量 10 重量%。如上述，使用磷酸鋰鐵粒子之二次電池具有 89.5% 之大的放電電容比率（放電電容 / 2 C 放電電容）（Y 軸）。放電電容相對於在放電率為 2C 之狀況下放電電容之比率（放電電容 / 2 C 放電電容）顯示放電電容減少量。此外，放電電容減少量顯示鋰離子之擴散率。

在圖 28 中，具大於或等於 20 nm 及小於 50 nm 之粒子尺寸的磷酸鋰鐵粒子之數量為全部的 60%。粒子之最大數量的粒子尺寸分佈介於大於或等於 30 nm 及小於 40 nm 之範圍。此外，粒子尺寸之平均值為 52 nm，及最大值為 35 nm。因此，當粒子尺寸為大於或等於 20 nm 及小於 50 nm 時，較佳地為大於或等於 30 nm 及小於 40 nm，鋰離子之擴散率未

減少，及可獲得具良好速度特性之二次電池。

（具體表面面積與速度特性之間的關係）

圖 25 顯示具體表面面積與速度特性之間的關係。在圖 24 中，具有於烘烤溫度、烘烤時間、及添加葡萄糖量之不同製造狀況下所製造磷酸鋰鐵粒子之樣本的半寬度均視為 X 軸上之值。如上述，具體表面面積之增加及減少與磷酸鋰鐵粒子之粒子尺寸的增加及減少相關。

如圖 25 中所示，若具體表面面積為大於或等於 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 及小於或等於 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ ，隨著磷酸鋰鐵粒子之具體表面面積愈大，速度特性愈佳。這是因為當具體表面面積變大時，鋰離子之擴散路徑增加。

另一方面，亦可以說因為粒子尺寸藉由具有具體表面面積及鋰離子之間的擴散距離縮短而減少，速度特性變佳。

進一步另一方面，亦可以說基於磷酸鋰鐵粒子之具體表面面積增加及粒子尺寸減少之雙重效果，速度特性變佳。

依據上述所揭露發明之一實施例，可獲得具低體電阻率之磷酸鋰鐵。此外，可獲得具快速充電及放電之電力儲存裝置。此外，可加速鋰離子之擴散。因而，可獲得具大電容之電力儲存裝置。

本申請案係依據 2010 年 3 月 19 日向日本專利局提出申請之序號 2010-065101 日本專利申請案，其整個內容係以

提及方式併入本文。

【圖式簡單說明】

圖 1A 至 1C 為其表面藉由碳材料支撐之磷酸鋰鐵粒子的 SEM 照片。

圖 2A 至 2C 為磷酸鋰鐵粒子的 SEM 照片。

圖 3A 至 3C 為其表面藉由碳材料支撐之磷酸鋰鐵粒子的 SEM 照片。

圖 4A 至 4C 為磷酸鋰鐵粒子的 SEM 照片。

圖 5 顯示烘烤溫度與具體表面面積之間的關係。

圖 6 顯示烘烤時間與具體表面面積之間的關係。

圖 7 顯示其表面藉由碳材料支撐之磷酸鋰鐵粒子之 X 光衍射的結果。

圖 8 顯示磷酸鋰鐵粒子之 X 光衍射的結果。

圖 9 顯示其表面藉由碳材料支撐之磷酸鋰鐵粒子之 X 光衍射的結果。

圖 10 顯示磷酸鋰鐵粒子之 X 光衍射的結果。

圖 11A 至 11C 為其表面藉由碳材料支撐之磷酸鋰鐵粒子的 SEM 照片。

圖 12 顯示烘烤溫度與半寬度之間的關係。

圖 13 顯示烘烤時間與半寬度之間的關係。

圖 14 顯示將添加之葡萄糖量與具體表面面積之間的關係。

圖 15 顯示烘烤溫度與充電及放電電容之間的關係。

圖 16 顯示烘烤溫度與速度特性之間的關係。

圖 17 顯示烘烤時間與充電及放電電容之間的關係。

圖 18 顯示烘烤時間與速度特性之間的關係。

圖 19 顯示將添加之葡萄糖量與充電及放電電容之間的關係。

圖 20 顯示將添加之葡萄糖量與速度特性之間的關係。

圖 21 顯示其表面藉由碳材料支撐之磷酸鋰鐵粒子與其表面未藉由碳材料支撐之磷酸鋰鐵粒子之間的充電及放電電容之關係。

圖 22 顯示 X 光衍射峰之半寬度與放電電容之間的關係。

圖 23 顯示具體表面面積與放電電容之間的關係。

圖 24 顯示 X 光衍射峰之半寬度與速度特性之間的關係。

圖 25 顯示具體表面面積與速度特性之間的關係。

圖 26A 及 26B 顯示正電極活性材料層、磷酸鋰鐵粒子、及晶粒之間的關係。

圖 27 顯示二次電池之結構。

圖 28 顯示磷酸鋰鐵粒子之粒子尺寸分佈。

【主要元件符號說明】

101：磷酸鋰鐵粒子

102：黏合劑

104：晶粒

105：晶界

110：二次電池

111、112：外殼

113：正電極集電器

114：正電極活性材料層

115：正電極

116：負電極活性材料層

117：負電極集電器

118：負電極

119：分離器

120：環形絕緣體

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：100108716

※申請日：100 年 03 月 15 日

※IPC 分類：

H01M 4/136 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

電力儲存裝置及其製造方法

Power storage device and manufacturing method thereof

二、中文發明摘要：

一種包含正電極之電力儲存裝置，該正電極於正電極活性材料層中包括磷酸鋰鐵粒子，該磷酸鋰鐵粒子之表面係藉由碳材料支撐，且其X光衍射峰的半寬度為小於或等於 0.17° ，或大於或等於 0.13° 及小於或等於 0.165° ，或其粒子尺寸為大於或等於20 nm及小於50 nm，或大於或等於30 nm及小於40 nm，或一種電力儲存裝置之製造方法，包含以下步驟：混合該磷酸鋰鐵粒子、導電助劑、及黏合劑，以便成為糊劑，及將該糊劑施加於集電器上，藉此製造正電極。

三、英文發明摘要：

A power storage device comprising a positive electrode which includes in a positive electrode active material layer, lithium iron phosphate particles whose surface is supported by a carbon material and whose half width of the X-ray diffraction peak is less than or equal to 0.17° , or greater than or equal to 0.13° and less than or equal to 0.165° or whose particle size is greater than or equal to 20 nm and less than 50 nm or greater than or equal to 30 nm and less than 40 nm; or a method for manufacturing a power storage device comprising the steps of mixing the lithium iron phosphate particles, a conduction auxiliary agent, and a binder so as to be a paste, and applying the paste on a current collector, thereby manufacturing a positive electrode.

七、申請專利範圍：

1.一種電力儲存裝置，包含：

包含正電極活性材料層之正電極，該正電極活性材料層包括磷酸鋰鐵粒子，

其中該磷酸鋰鐵粒子之表面係藉由碳材料支撐，及

其中該磷酸鋰鐵粒子之X光衍射峰的半寬度為小於或等於 0.17° 。

2.如申請專利範圍第1項之電力儲存裝置，其中該磷酸鋰鐵粒子之該X光衍射峰的該半寬度為大於或等於 0.13° 及小於或等於 0.165° 。

3.如申請專利範圍第1項之電力儲存裝置，其中該X光衍射峰為 $2\theta=25^{\circ}$ 附近之峰。

4.如申請專利範圍第1項之電力儲存裝置，其中該磷酸鋰鐵粒子具有橄欖石結構。

5.一種電力儲存裝置，包含：

包含正電極活性材料層之正電極，該正電極活性材料層包括磷酸鋰鐵粒子，

其中該磷酸鋰鐵粒子之表面係藉由碳材料支撐，及

其中該磷酸鋰鐵粒子之粒子尺寸為大於或等於20 nm及小於50 nm。

6.如申請專利範圍第5項之電力儲存裝置，其中該磷酸鋰鐵粒子之該粒子尺寸為大於或等於30 nm及小於40 nm。

7.如申請專利範圍第5項之電力儲存裝置，其中該磷

酸鋰鐵粒子具有橄欖石結構。

8.一種電力儲存裝置之製造方法，包含以下步驟：

混合磷酸鋰鐵粒子、導電助劑、及黏合劑，以便成為糊劑；及

將該糊劑施加於集電器上，藉此製造正電極，

其中該磷酸鋰鐵粒子之表面係藉由碳材料支撐，及

其中該磷酸鋰鐵粒子之X光衍射峰的半寬度為小於或等於 0.17° 。

9.如申請專利範圍第8項之電力儲存裝置之製造方法，其中該磷酸鋰鐵粒子之該X光衍射峰的該半寬度為大於或等於 0.13° 及小於或等於 0.165° 。

10.如申請專利範圍第8項之電力儲存裝置之製造方法，其中該X光衍射峰為 $2\theta=25^{\circ}$ 附近之峰。

11.如申請專利範圍第8項之電力儲存裝置之製造方法，其中該磷酸鋰鐵粒子具有橄欖石結構。

12.一種電力儲存裝置之製造方法，包含以下步驟：

混合磷酸鋰鐵粒子、導電助劑、及黏合劑，以便成為糊劑，及

將該糊劑施加於集電器上，藉此製造正電極，

其中該磷酸鋰鐵粒子之表面係藉由碳材料支撐，及

其中該磷酸鋰鐵粒子之粒子尺寸為大於或等於20 nm及小於50 nm。

13.如申請專利範圍第12項之電力儲存裝置之製造方法，其中該磷酸鋰鐵粒子之該粒子尺寸為大於或等於30

nm及小於40 nm。

14.如申請專利範圍第12項之電力儲存裝置之製造方法，其中該磷酸鋰鐵粒子具有橄欖石結構。

圖1A

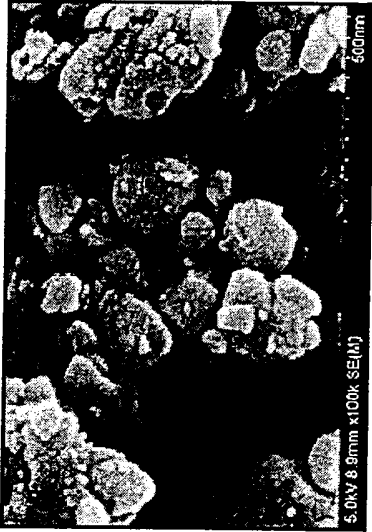


圖1B

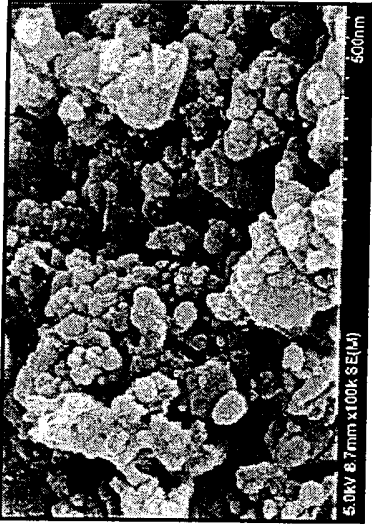


圖1C

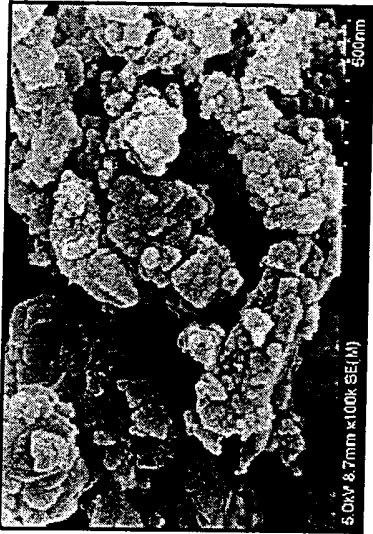


圖2A

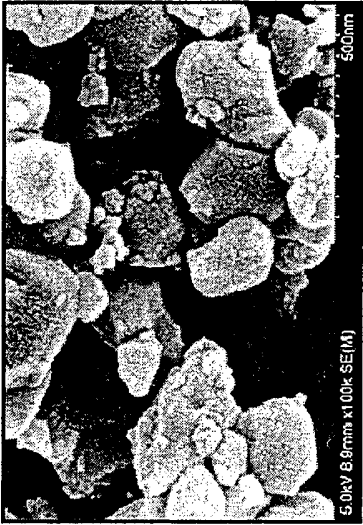


圖2B

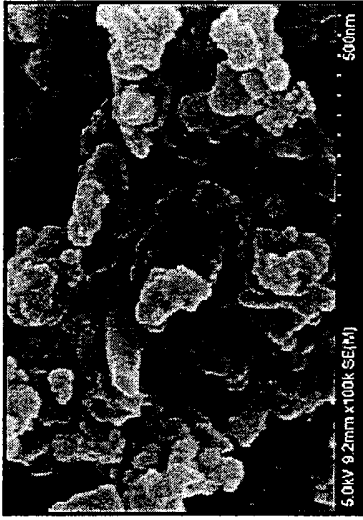


圖2C

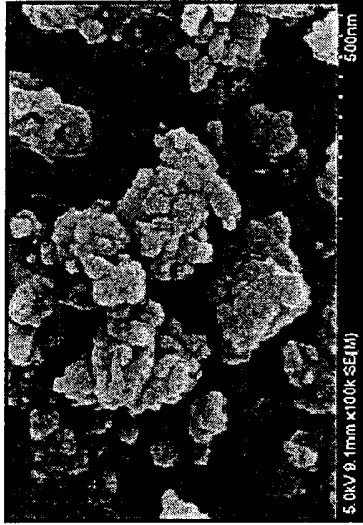


圖 3A

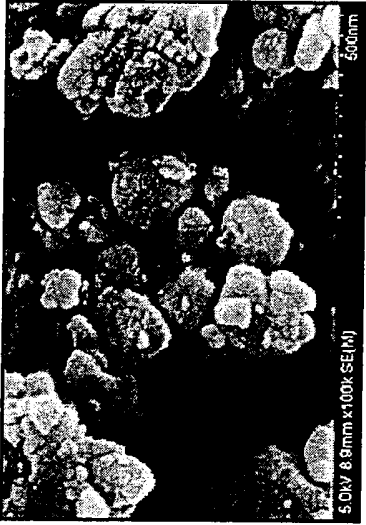


圖 3B

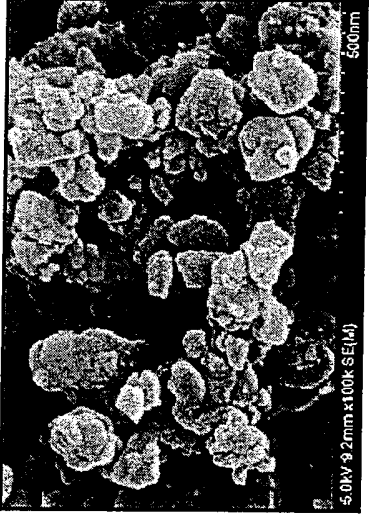


圖 3C

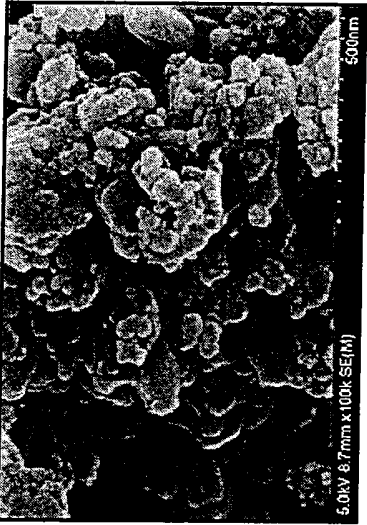


圖 4A

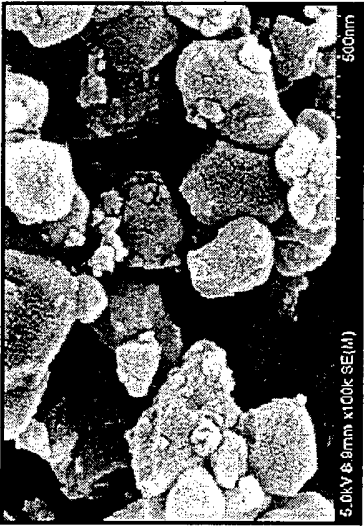


圖 4B

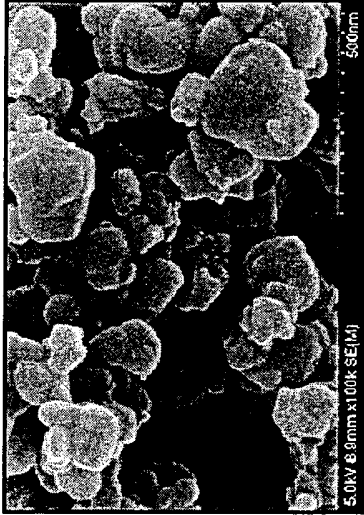


圖 4C

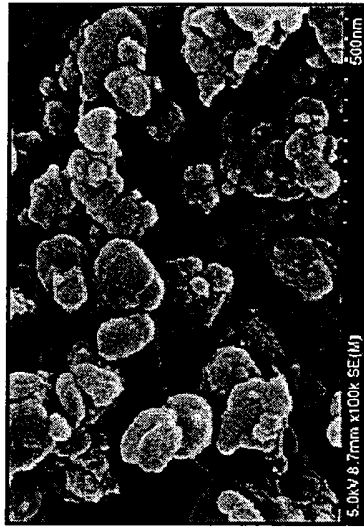
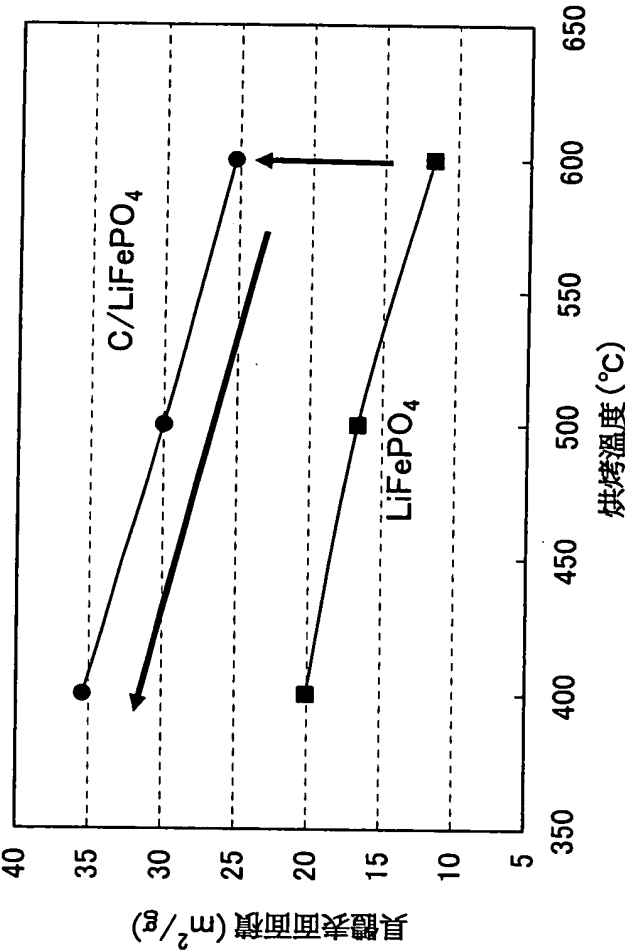


圖5



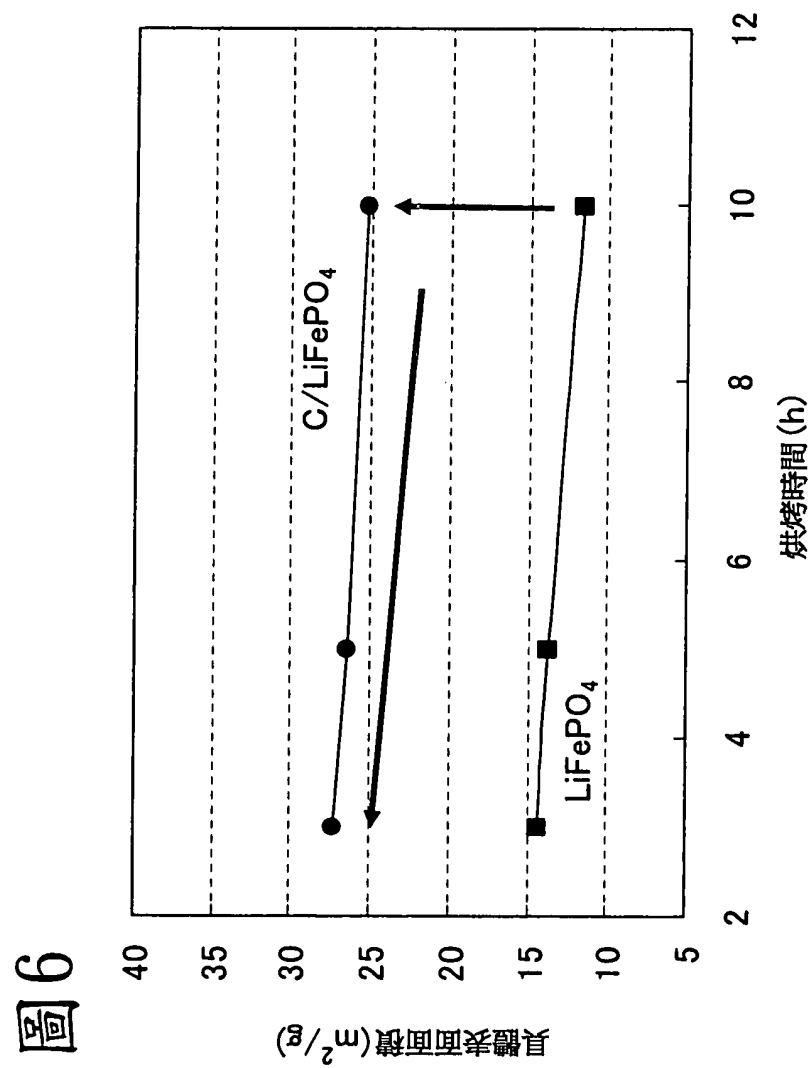


圖7

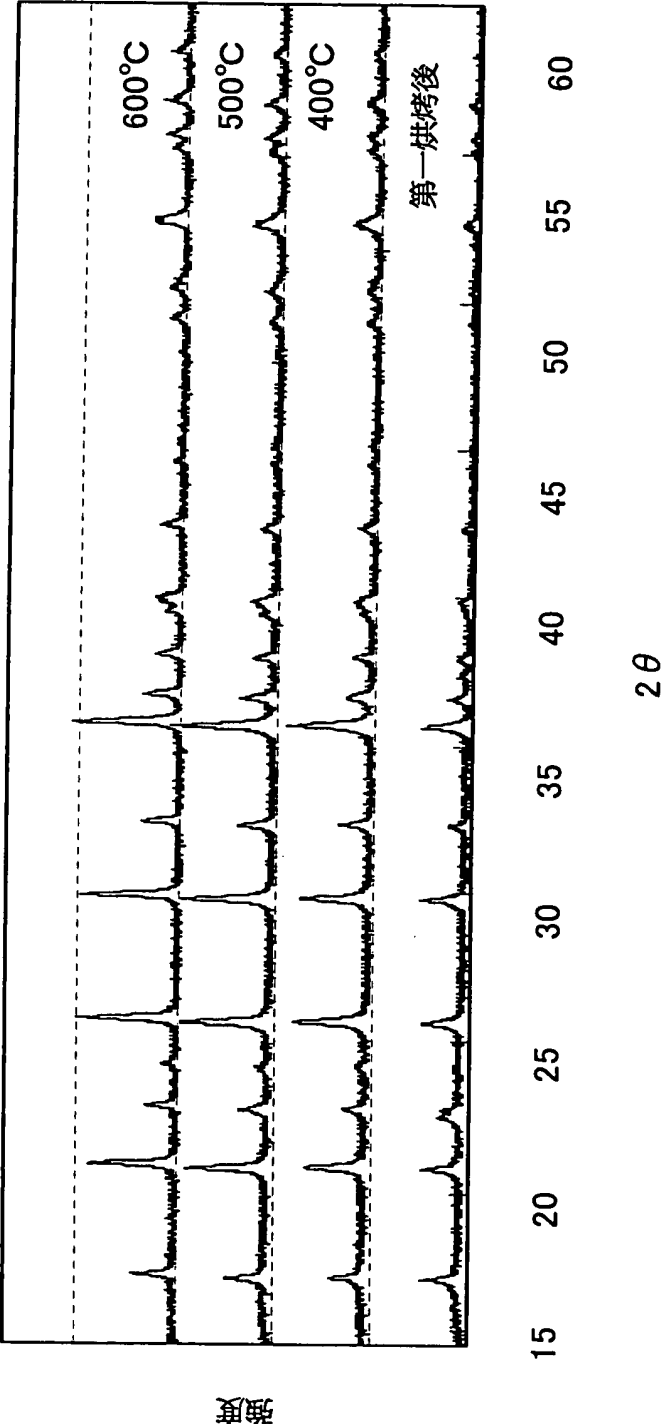


圖8

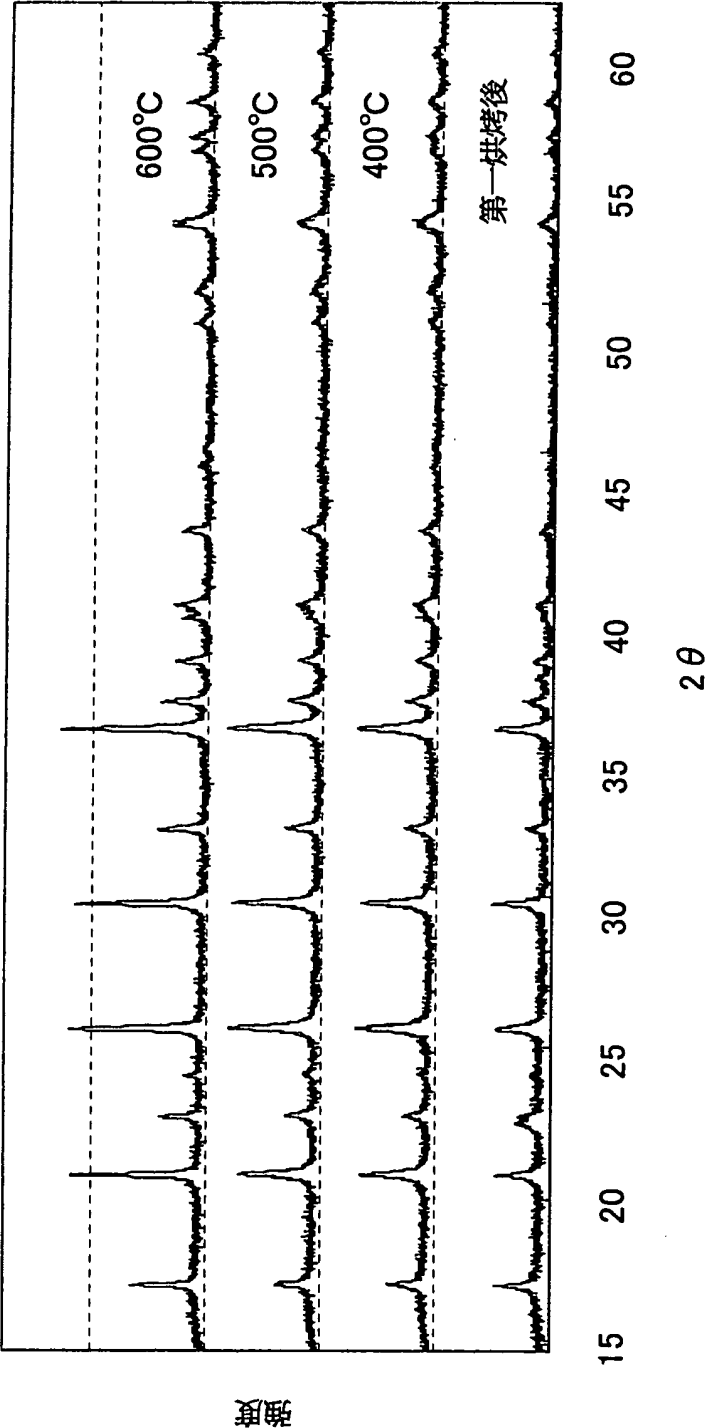


圖9

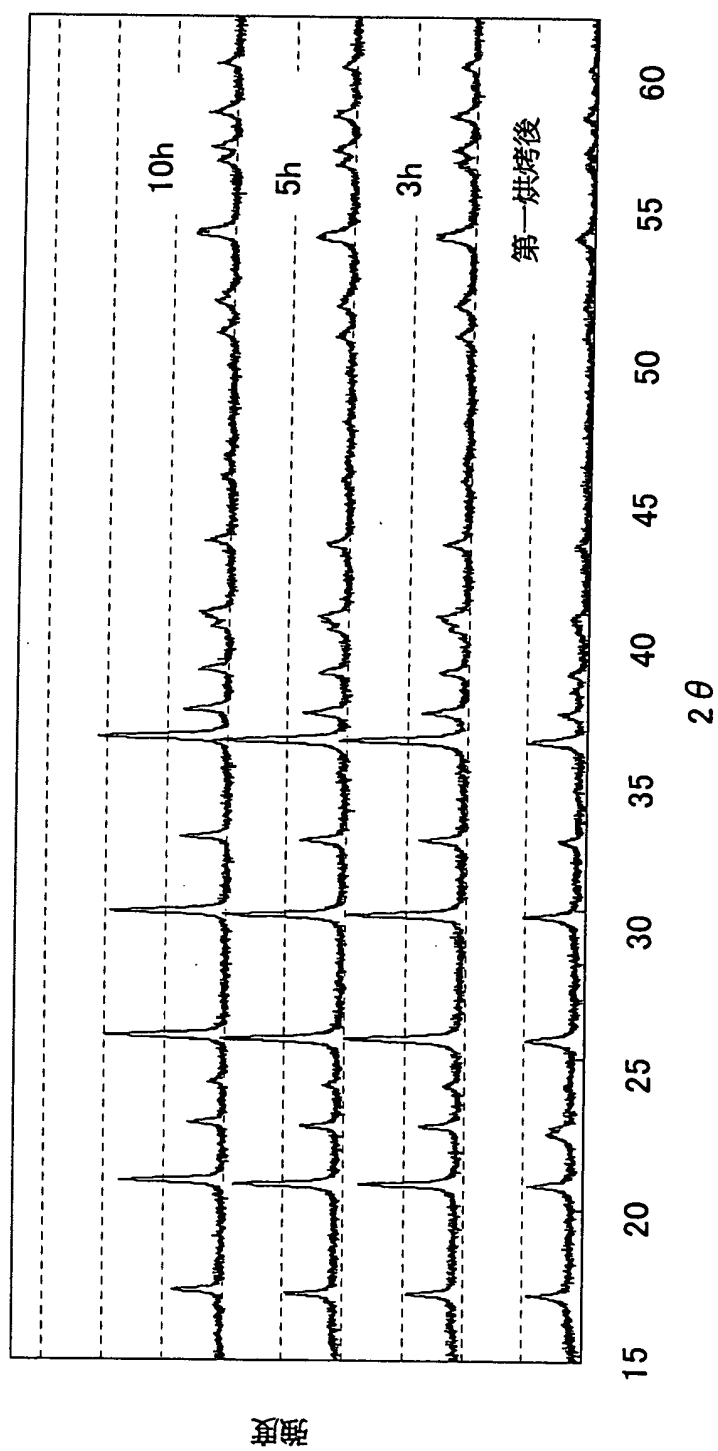


圖10

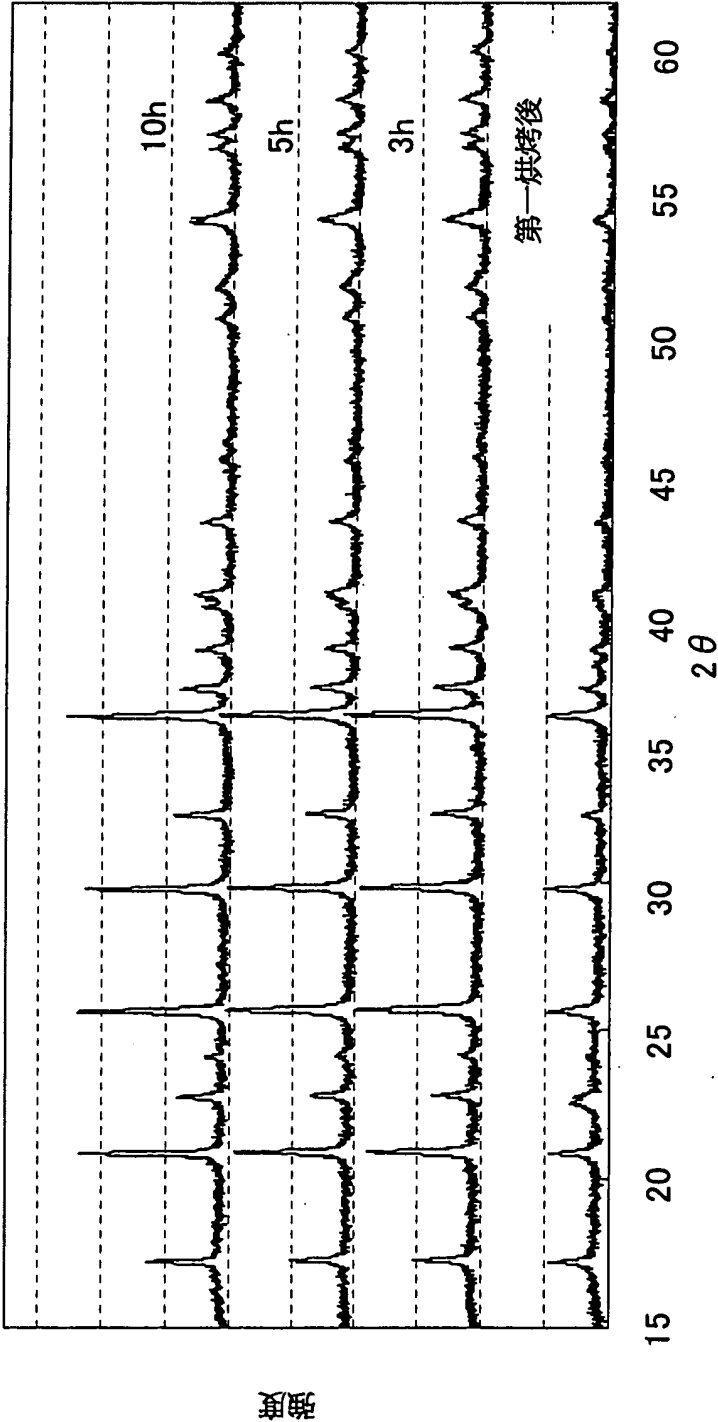


圖11A

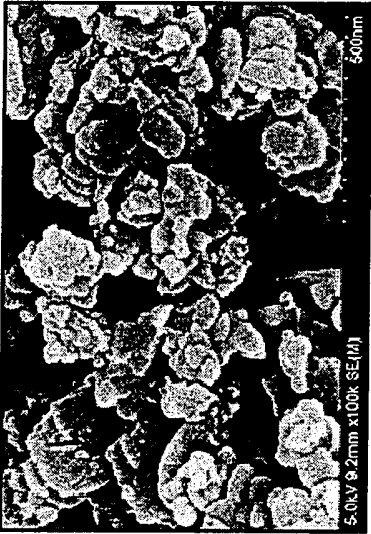


圖11B

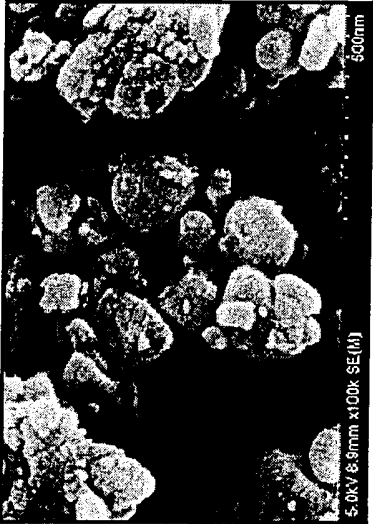


圖11C

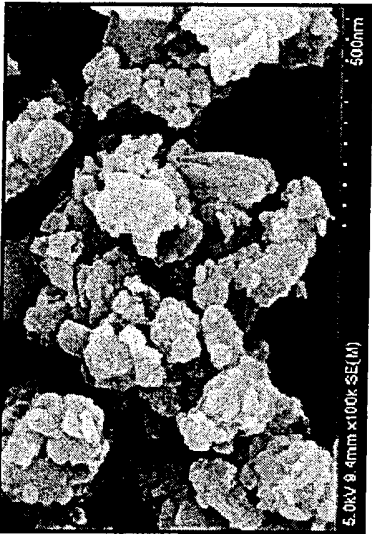


圖12

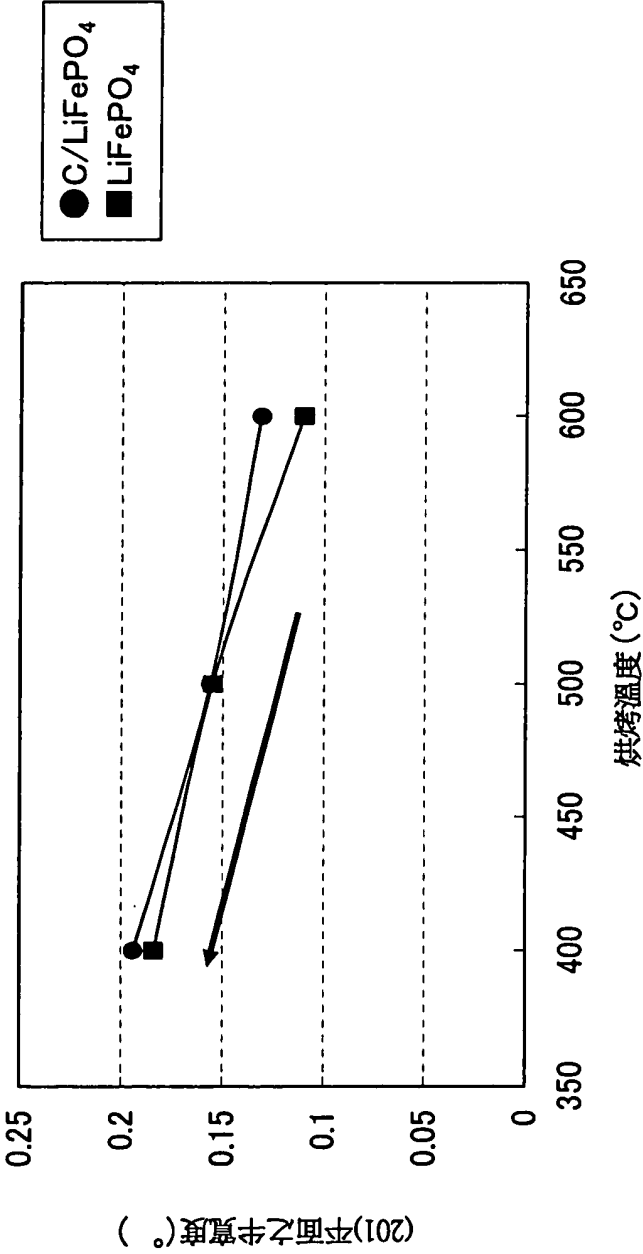


圖13

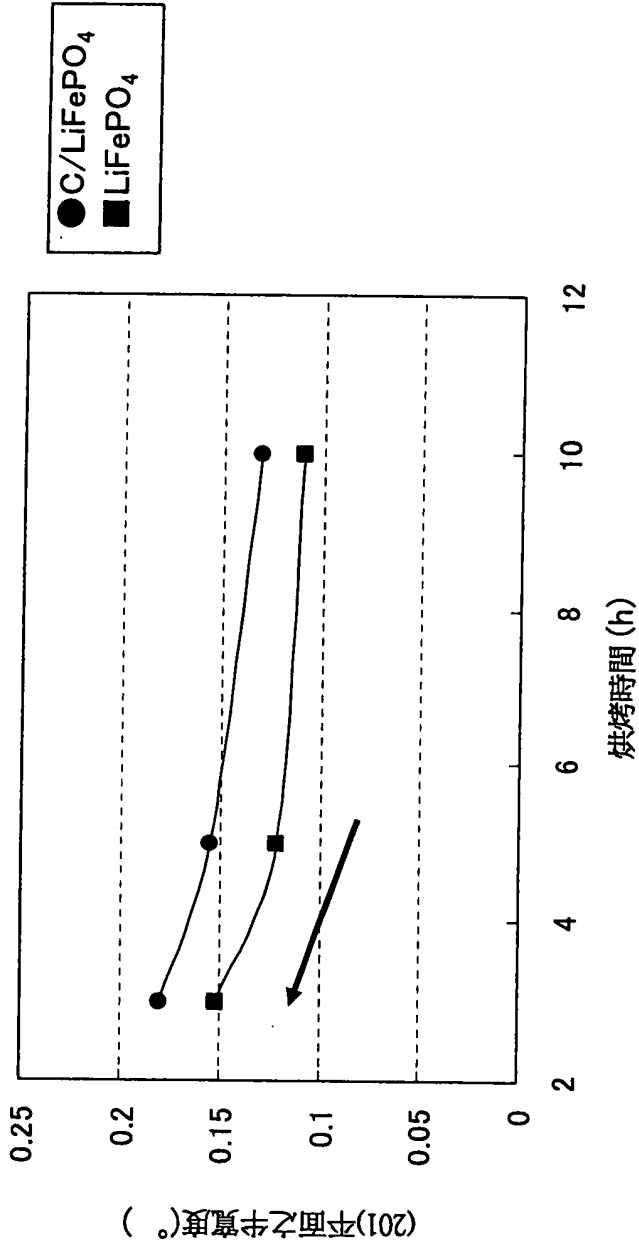


圖14

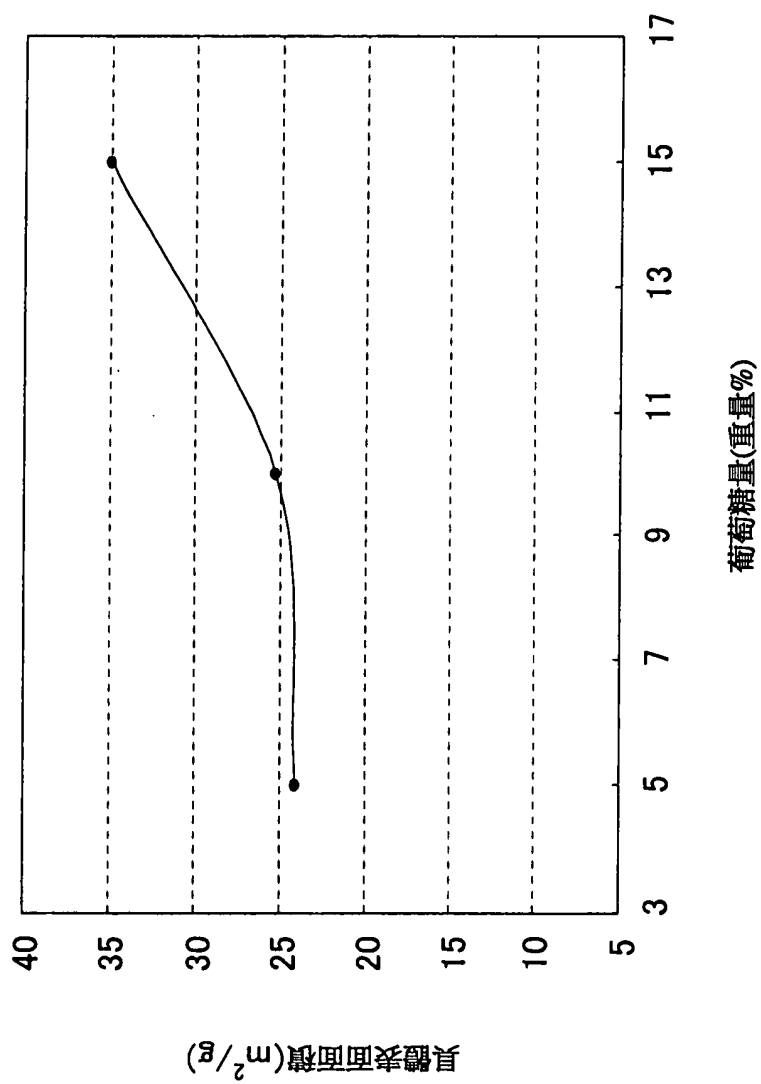


圖15

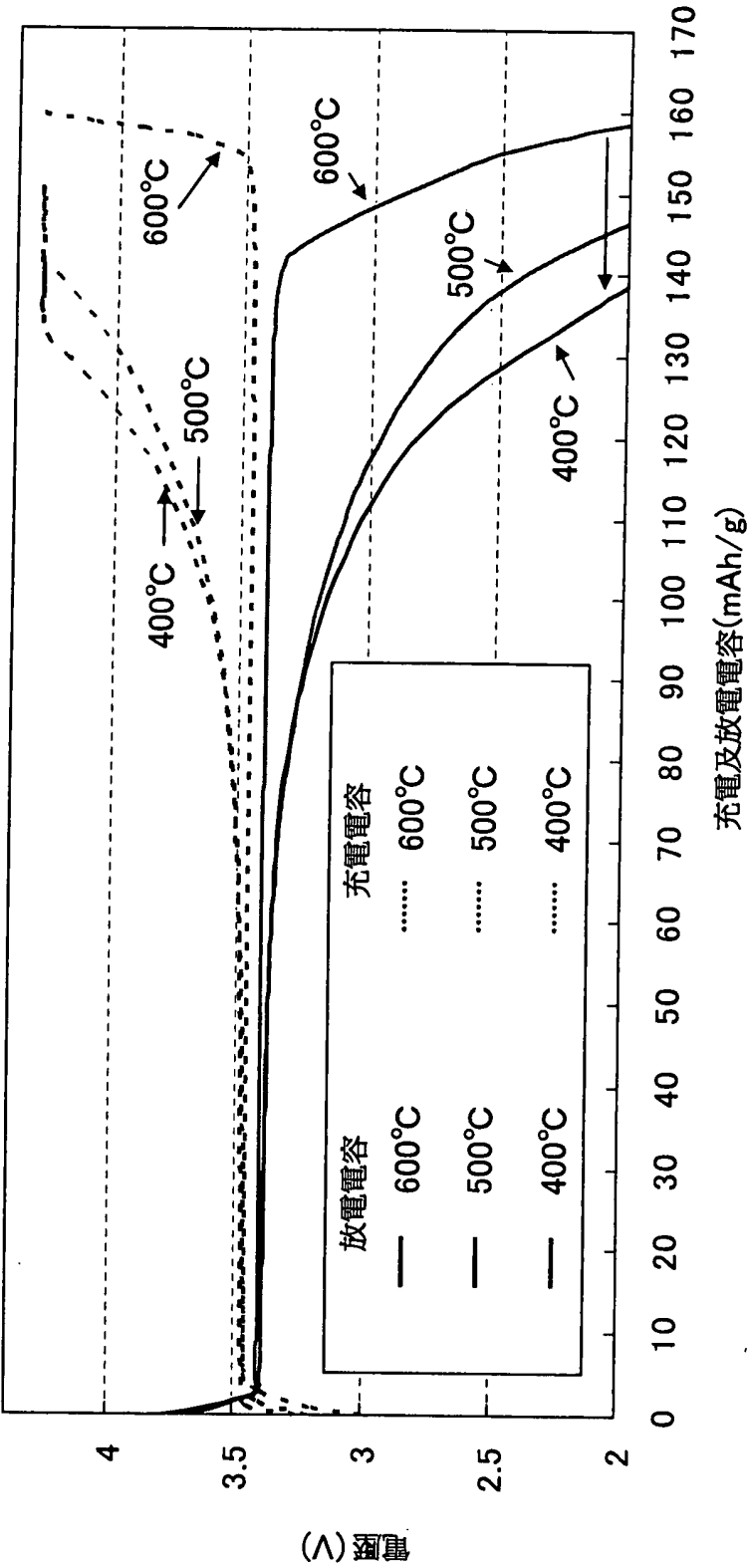


圖16

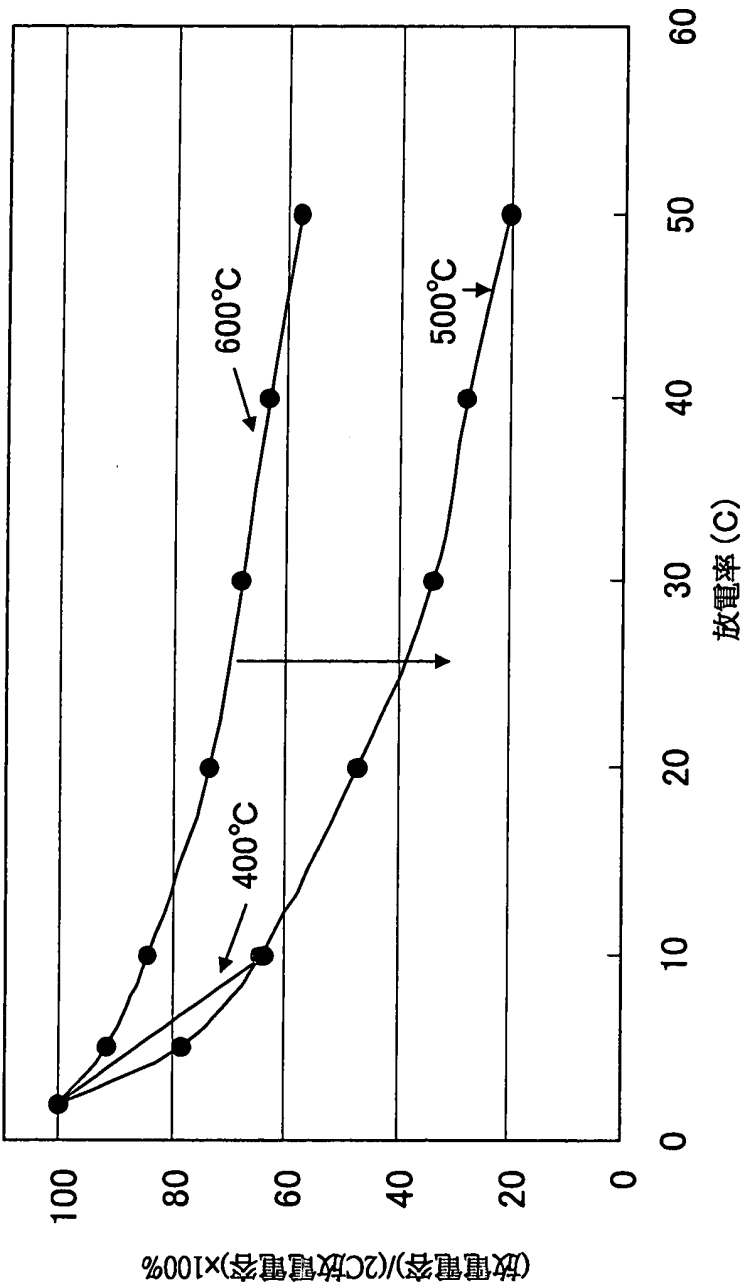


圖17

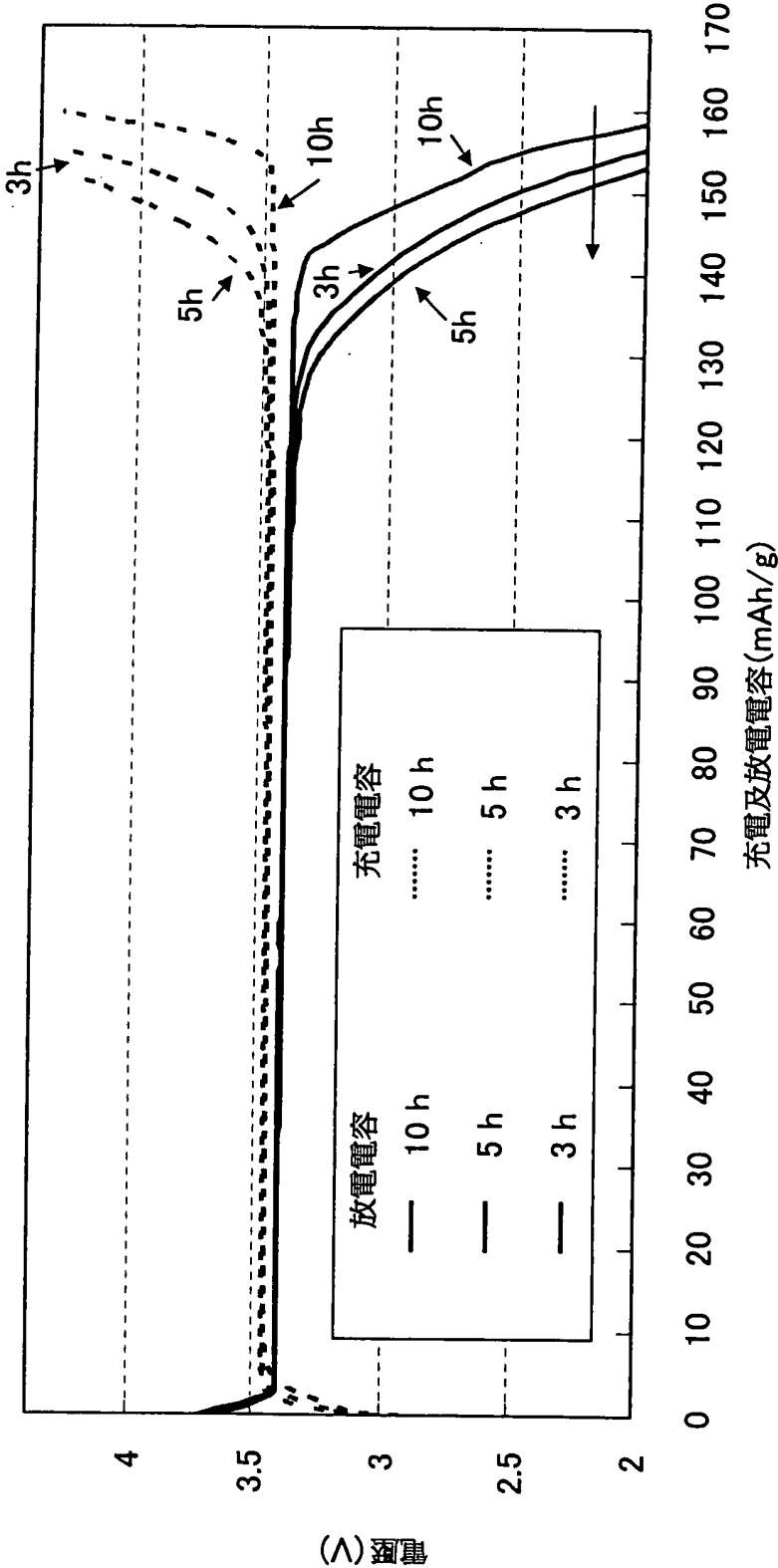


圖18

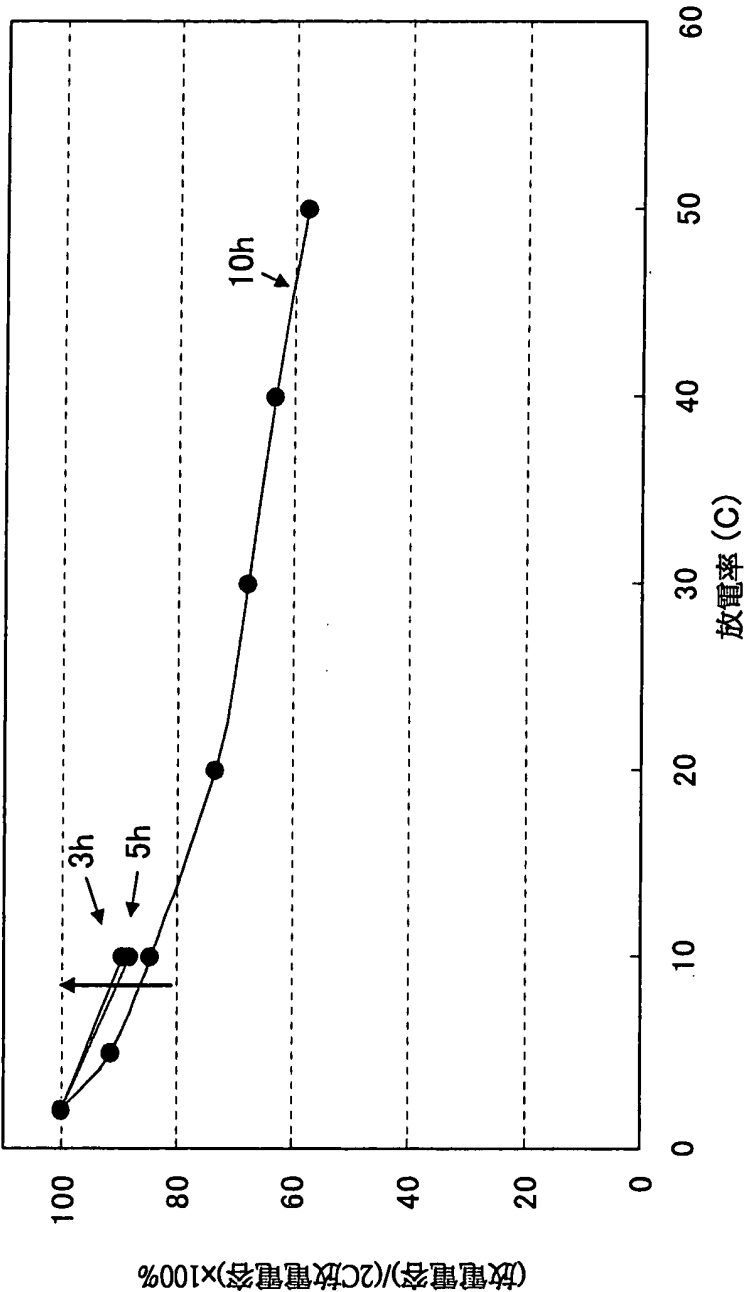


圖19

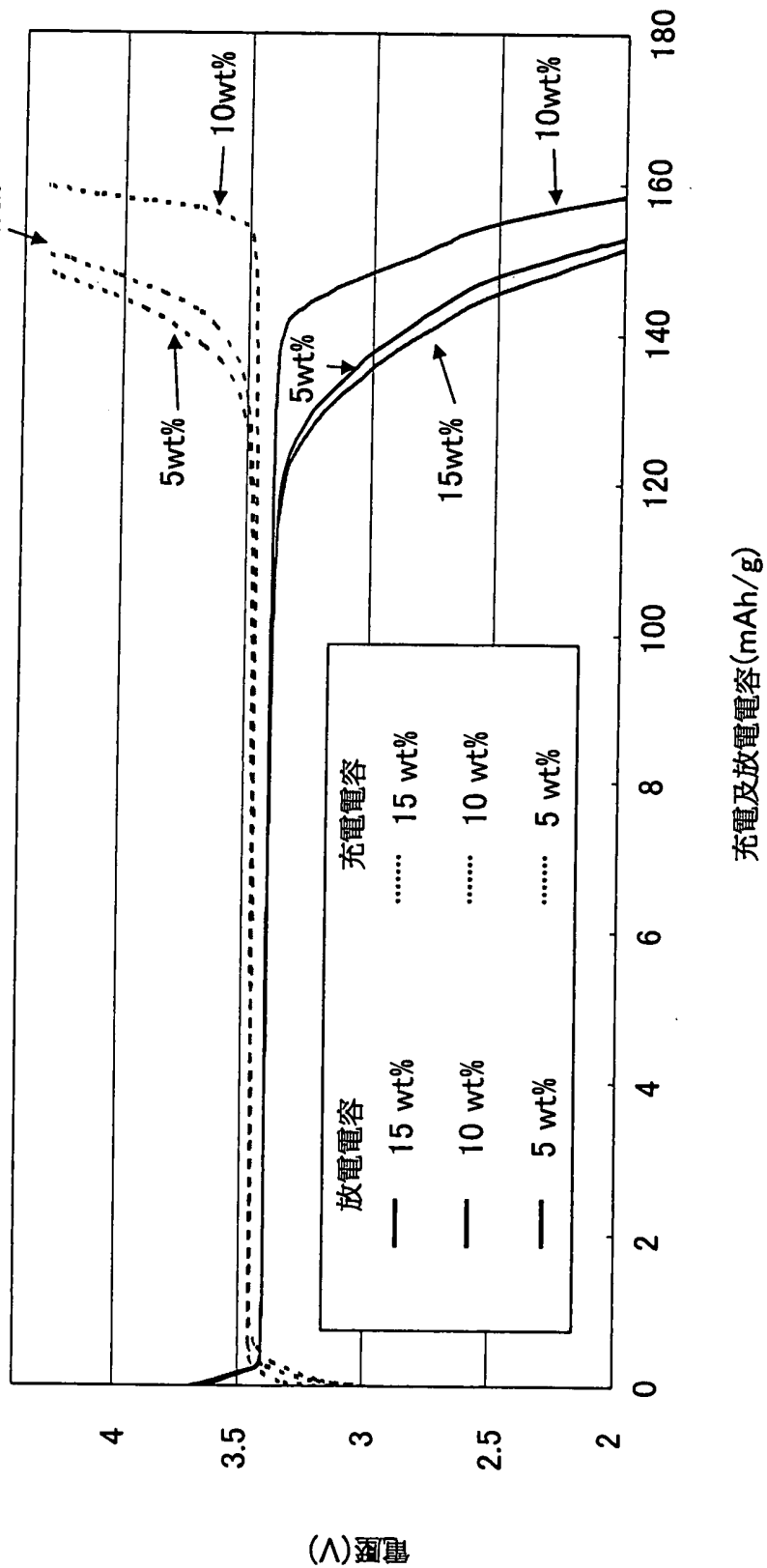


圖20

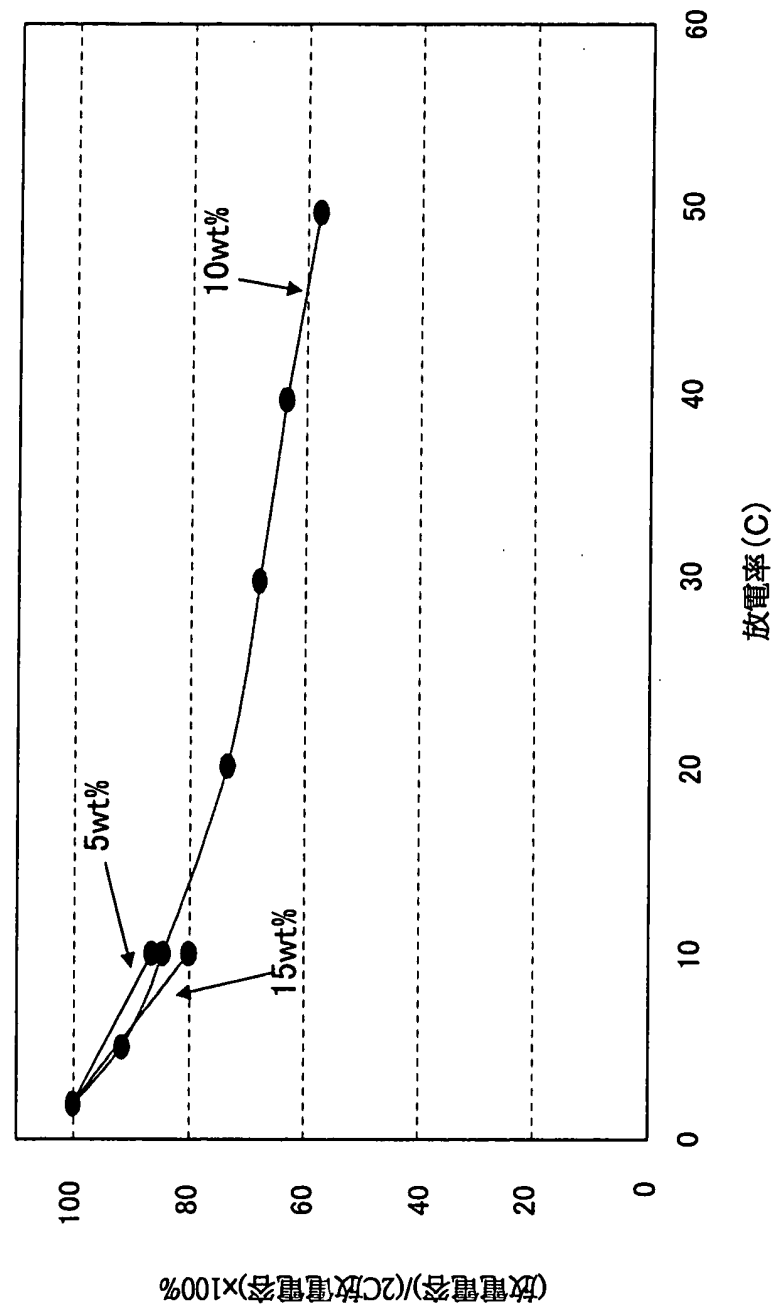


圖21

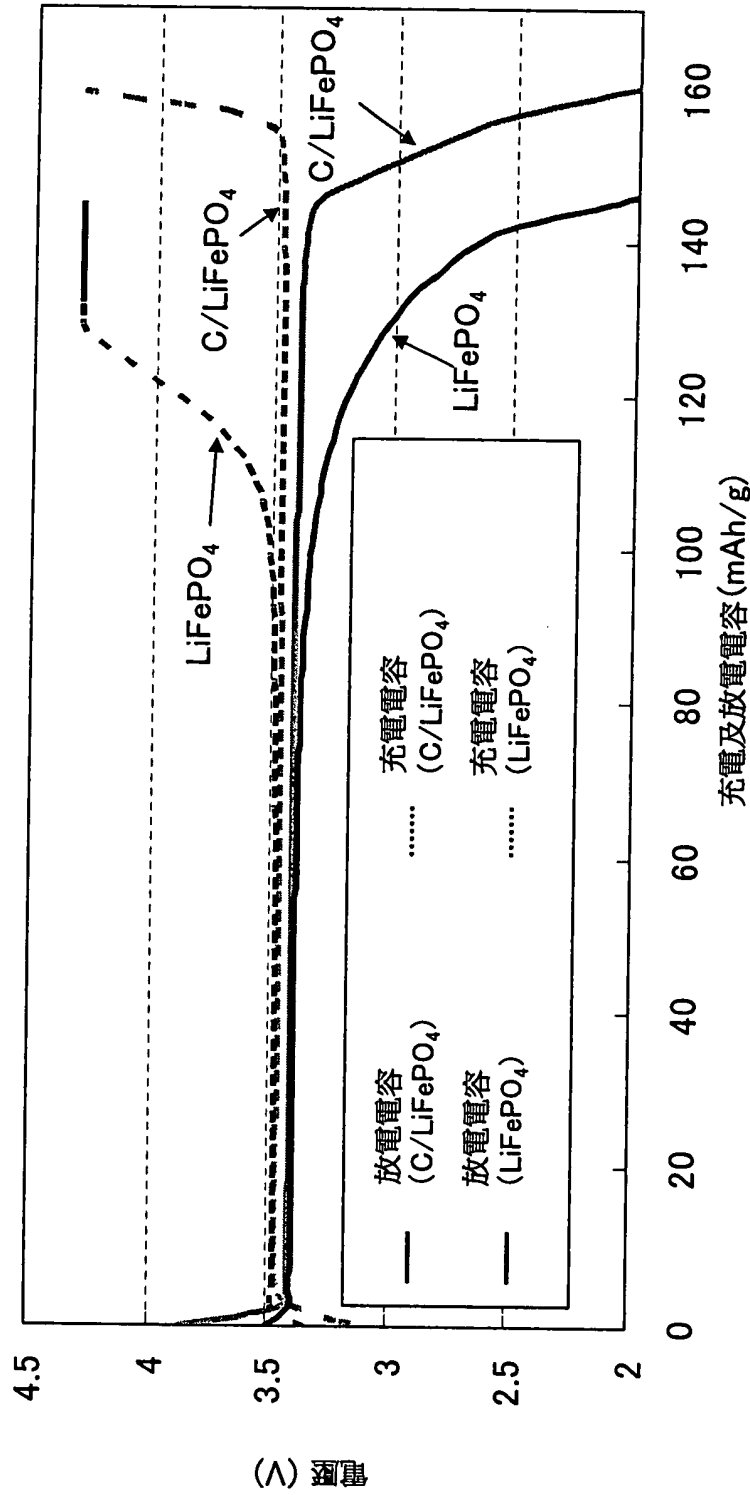


圖22

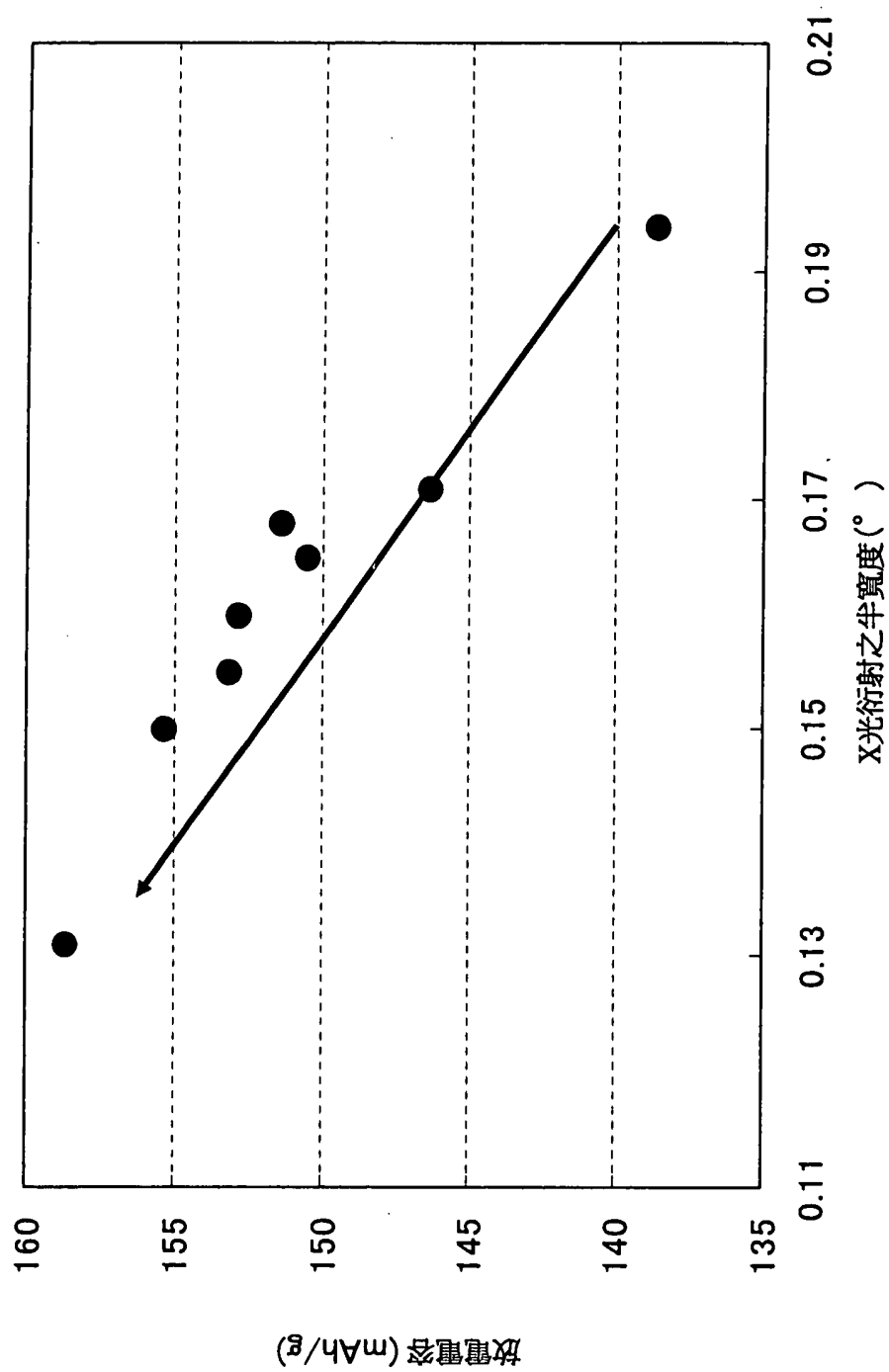


圖23

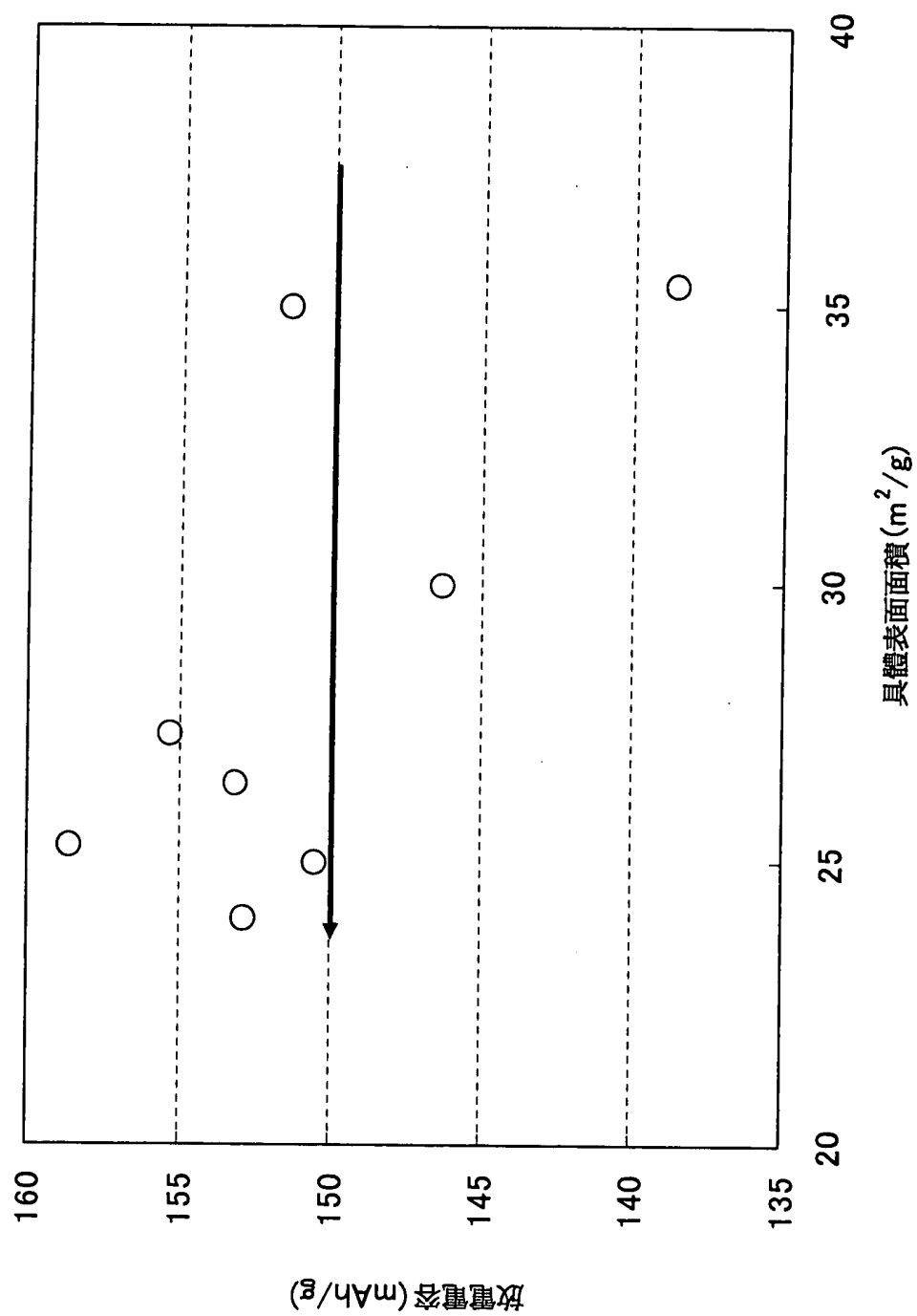


圖24

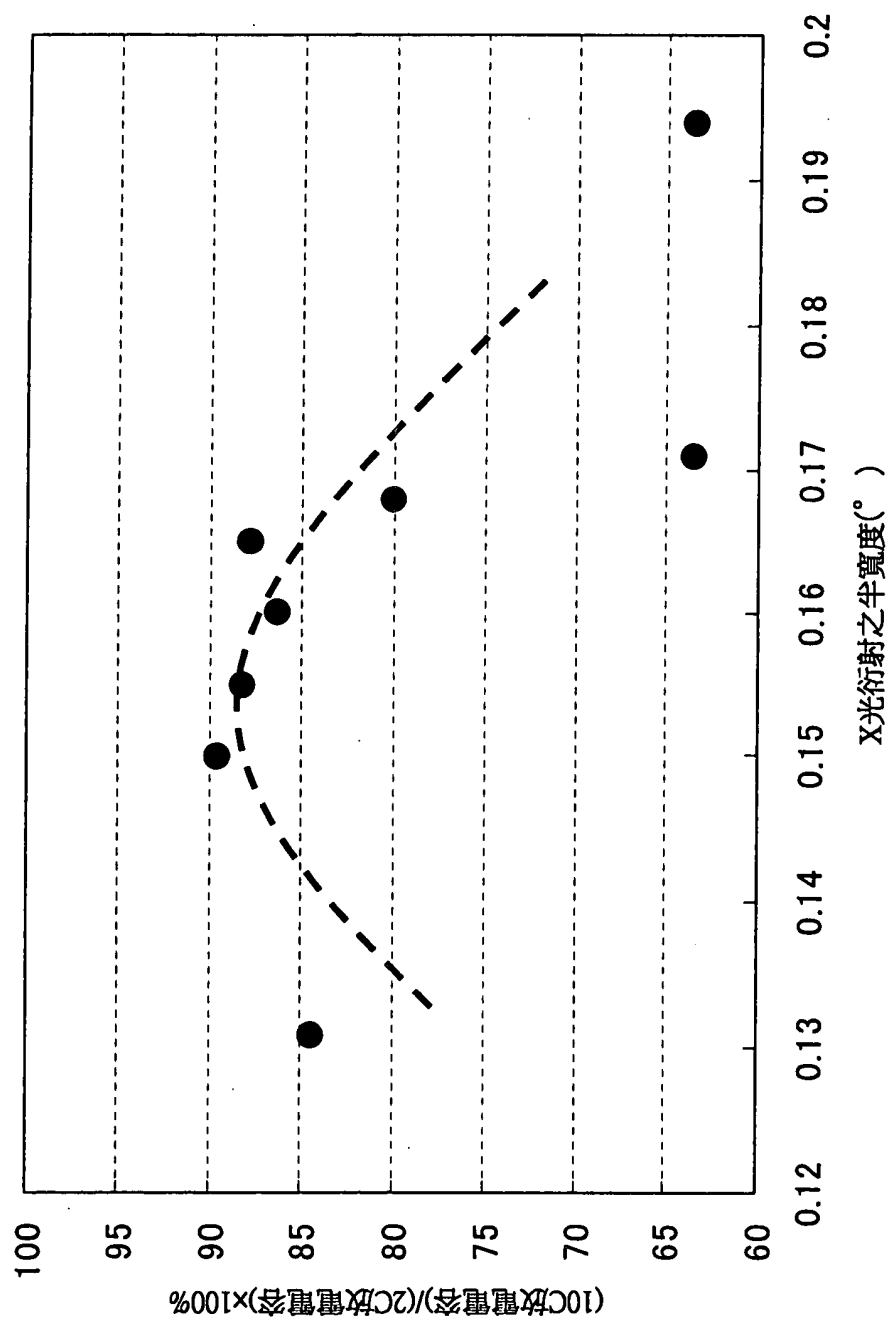


圖25

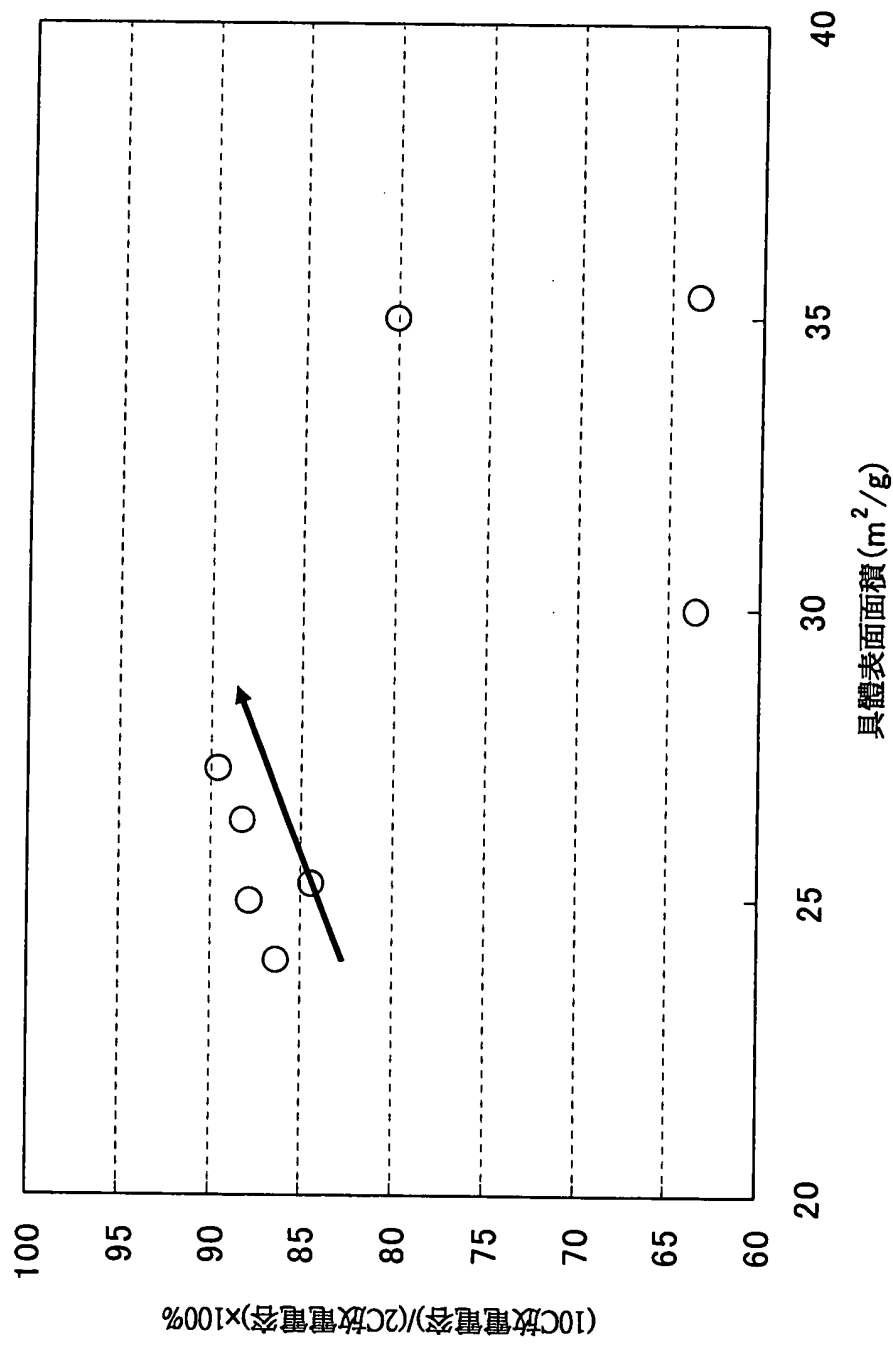


圖 26A

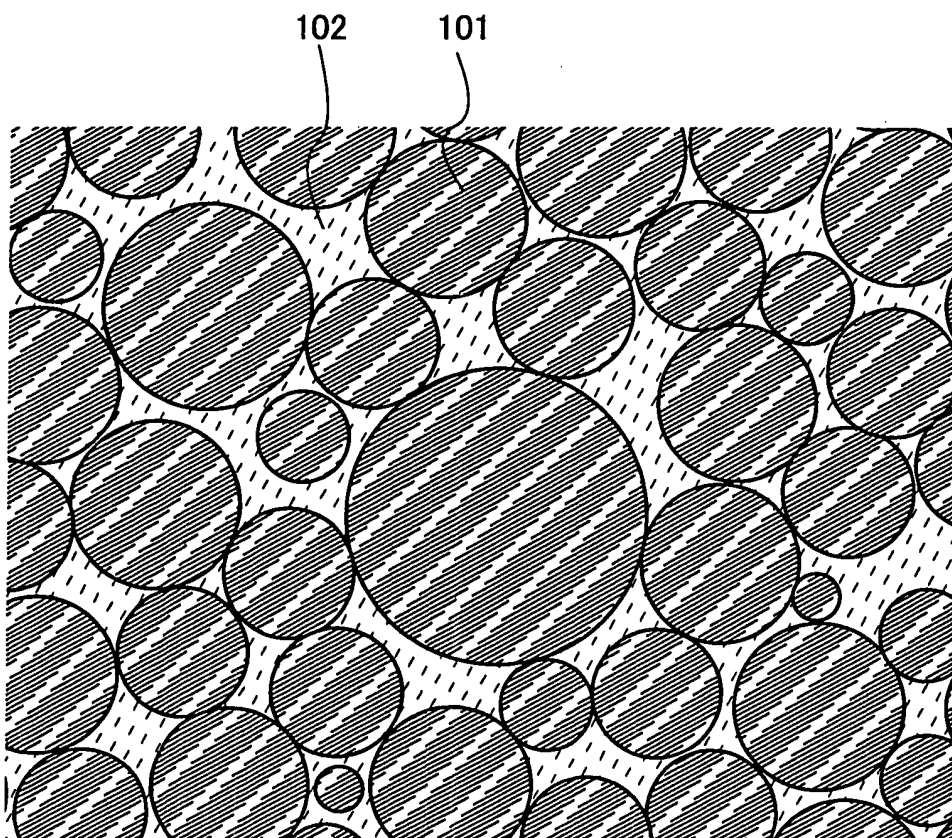


圖 26B

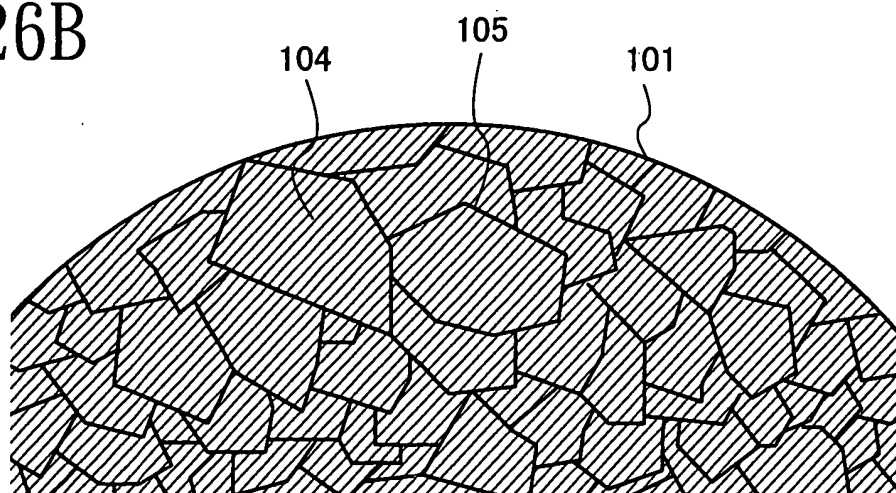


圖27

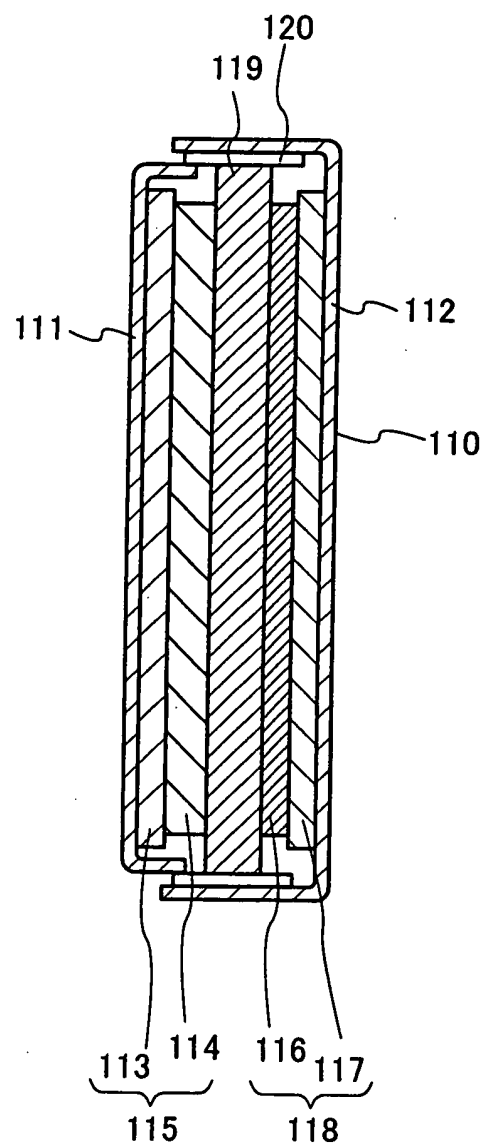
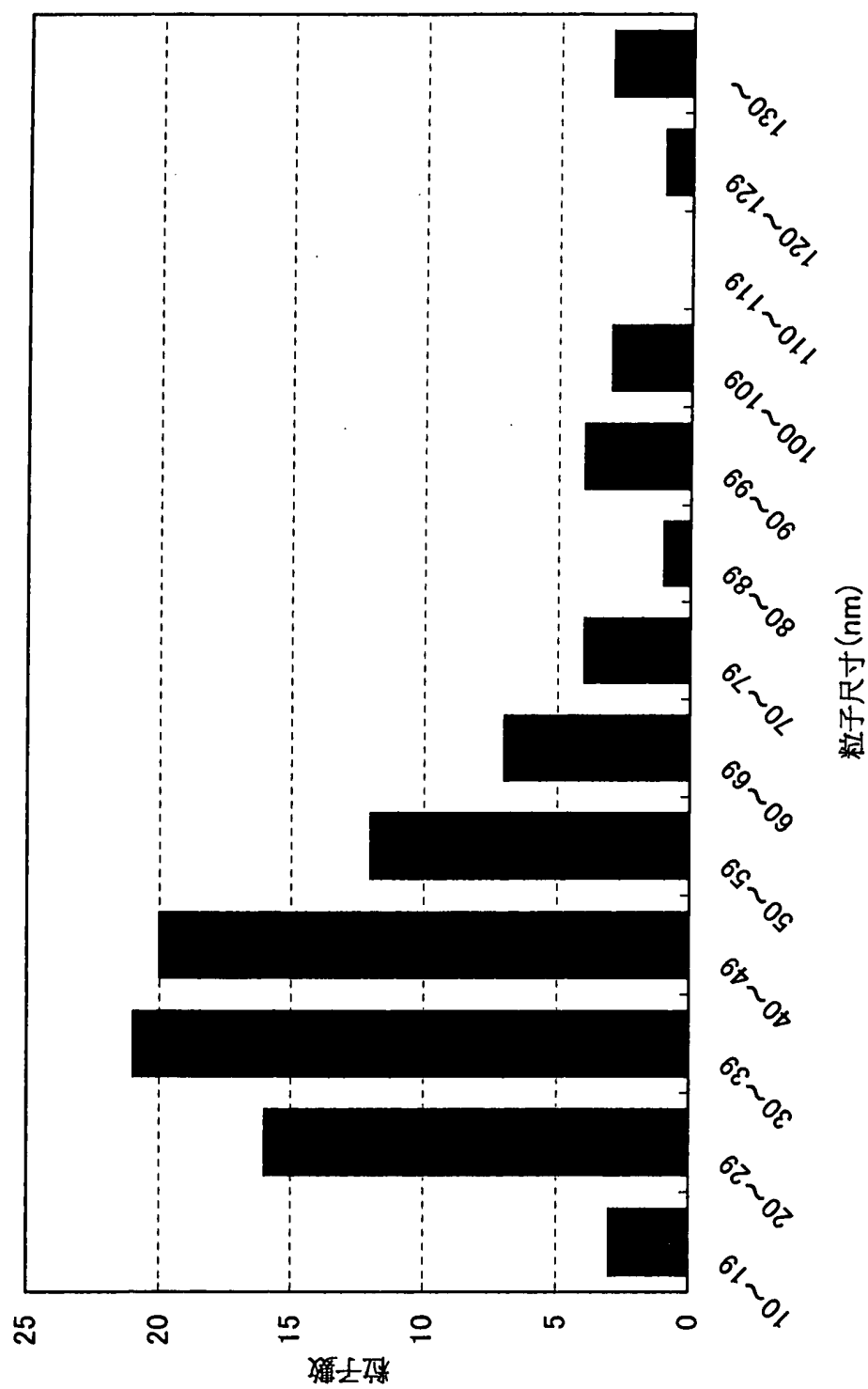


圖28



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(27)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

110：二次電池

111、112：外殼

113：正電極集電器

114：正電極活性材料層

115：正電極

116：負電極活性材料層

117：負電極集電器

118：負電極

119：分離器

120：環形絕緣體

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