

公告本

申請日期	89 12 27
案 號	89127988
類 別	NOIM 4/86

A4
C4

504853

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	用作鋰離子電池電極之細粒邊界材料
	英 文	GRAIN BOUNDARY MATERIALS AS ELECTRODES FOR LITHIUM ION CELLS
二、發明 人	姓 名	1.傑弗瑞 雷孟德 達恩 JEFFREY RAYMOND DAHN 2.路克 伊馮 約瑟 包利尤 LUC YVON JOSEPH BEAULIEU
	國 籍	1,2均加拿大
三、申請人	住、居所	1,2均加拿大諾瓦史可堤省賀利費司市達豪西大學
	代 表 人 姓 名	美商3M新設資產公司 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY 美國 美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心 吉拉德 F. 柴爾尼維 GERALD F. CHERNIVEC

申請日期	
案 號	
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 型 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	3.多明尼哥 克莉絲汀 拉爾雪 DOMINIQUE CHRISTIAN LARCHER 4.布萊恩 大衛 費得烈森 BRIAN DAVID FREDERICKSEN
	國 籍	3.法國 4.美國
	住、居所	3.法國亞曼斯市聖里悠街33號皮卡迪大學 4.美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(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
美國	1999年12月28日	60/173,364	☒ 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)

優先權聲明

本申請案源自1999年12月28日提出之臨時申請案序號60/173364，發明名稱“Grain Boundary Materials as Anodes for Lithium Ion Gells”，其內容在此併入作為參考。

技術領域

本發明係關於一種用於鋰離子電池之陽極組合物。

背景

兩種材料已被提議作為鋰離子電池之陽極。一種包括如石墨與碳之材料，其可插入鋰中。雖然插入陽極通常呈現良好之循環壽命及庫倫效率，其電容相當低。特別地，石墨可以每6個碳原子為1個鋰原子之最大值插入鋰。其對應373 mAh/克之碳之電容比。因為石墨密度為2.2克/cc，其轉換成818 mAh/cc之體積電容。其他型式之碳具有較高之電容比值，但是遭受一或更多個缺點，如相當低之密度、不吸引人之電壓外形、及大不可逆電容，其限制其在商業鋰離子電池之用途。

第二種包括與鋰金屬合金之金屬。這些合金型陽極通常相對插入型陽極呈現較高之電容。例如，伴隨鋰-鋁合金形成之電容比為992 mAh/克。鋰-錫合金形成之對應值為991 mAh/克。然而，此種合金的一個問題為，由於合金顆粒在伴隨合金中組合變化之膨脹及收縮時破碎，其呈現相當不良之循環壽命及庫倫效率。

概要

本發明提供一種適合用於鋰離子電池之電極組合物，其

五、發明說明(2)

中電極組合物具有即使在重複循環後仍維持之高起初電容。此種電極組合物，及加入這些組合物之電池，亦易於製造。

爲了完成這些目的，在第一種狀態，本發明之特點爲包括具有單一化學組合物之顆粒之電極組合物，其由(a)至少一種選自包括錫、鋁、矽、銻、鉛、銻、鎂、鋅、鎘、鉍、與銦之金屬元素；(b)至少一種選自包括錳、鉬、銱、鎢、鈮、鐵、鈦、鈇、鉻、鎳、鈷、鈳、鈹、鈳、鎳、鈳、鉑、與銻之金屬元素；視情況地，及(c)碳形成。此顆粒具有特徵爲多個被化學活性非結晶區域分離之電化學非活性、奈米大小結晶細粒之微結構。

在此使用之“顆粒”爲粉末成分。各顆粒由許多個結晶“細粒”製成。結晶細粒爲顆粒連貫地發生繞射之區域(即，細粒內之結晶軸具有固定方向)。結晶細粒被非結晶區域分離。這些區域特徵爲，比結晶細粒低之序度。

“單一化學組合物”表示在以透視電子顯微鏡分析樣品時，偵測之原子形式在奈米尺規範圍相同，不論將電子束置於樣品內何處。

“電化學活性”材料爲在鋰電池中充電及放電時一般遭遇之條件下，與鋰反應之材料。

“電化學非活性”材料爲在鋰電池中充電及放電時一般遭遇之條件下，不與鋰反應之材料。

可用顆粒之實例包括特徵爲化學組合物 SnMn_3C 與 SnFe_3C 者。這些材料具有電化學非活性結晶細粒，而由於分離結

五、發明說明(3)

晶細粒之非結晶區域中電化學活性錫原子之存在，仍形成可用之電極材料。較佳為，顆粒具有範圍為約2微米至約30微米之大小(以掃描電子顯微鏡測量)。結晶細粒較佳為不大於約20奈米，其中此特點指細粒之最長尺寸之長度。非結晶區域較佳為顆粒之至少約10體積%，其由假設球形細粒之透視電子顯微鏡數據計算。

本發明之一或更多個具體實施例之細節敘述於以下之附圖及說明。本發明之其他特點、目的、及優點由說明及圖式及由申請專利範圍而為明顯的。

圖式之說明

圖1為藉由球磨20小時製備之 SnMn_3C 樣品之x-射線外形。所有之觀察繞射峰均來自 SnMn_3C 。

圖2為藉由球磨20小時製備之 SnFe_3C 樣品之x-射線外形。所有之觀察繞射峰均來自 SnFe_3C 。

圖3a出電壓相對電容之角度描述 $\text{Li}/\text{SnMn}_3\text{C}$ 電池之循環性能。

圖3b出電容相對循環次數之角度描述 $\text{Li}/\text{SnMn}_3\text{C}$ 電池之循環性能。

圖4由電容差相對電壓之角度描述 $\text{Li}/\text{SnMn}_3\text{C}$ 電池之循環性能。

圖5為在放電時得到之 $\text{Li}/\text{SnMn}_3\text{C}$ 電池之一系列x-射線繞射外形。

圖6為在放電時得到之 $\text{Li}/\text{SnMn}_3\text{C}$ 電池之一系列Missbauer光譜掃描。

五、發明說明(4)

圖 7 描述充電及放電時 $\text{Li}/\text{SnMn}_3\text{C}$ 電池之少量成分之 Mössbauer 中央位移。

圖 8 為未加熱 SnMn_3C 樣品及加熱至 400°C 、 500°C 、與 600°C 之樣品之一系列 x-射線繞射外形。

圖 9 出電壓相對電容及由電容相對循環次數之角度，描述使用圖 8 所述樣品構成之電池之循環性能。

圖 10 包括未加熱 SnFe_3C 樣品及加熱至 100°C 、 200°C 、與 300°C 之樣品之一系列 x-射線繞射外形，而且更由電壓相對電容之角度描述使用這些材料構成之電池之循環性能。

圖 11 包括未加熱 SnFe_3C 樣品及加熱至 400°C 、 500°C 、與 600°C 之樣品之一系列 x-射線繞射外形，而且要由電壓相對電容之角度描述使用這些材料構成之電池之循環性能。

圖 12 與 13 為 SnMn_3C 樣品之透視電子顯微相片。

詳細說明

電極組合物為由顆粒製成之粉末形式。顆粒具有以上概要中所述之化學組合物及微結構。粉末可直接使用如球磨之技術製備。或者，粉末可使用如噴鍍、化學蒸氣沉積、真空沉積、真空蒸發、熔旋、潑冷、噴灑霧化等之技術之薄膜形式，然後粉碎以形成粉末而製備。

電極組合物作為鋰離子電池之陽極特別有用。為了製備電池，電極粉末組合黏合劑（例如，聚氟亞乙烯黏合劑）及溶劑以形成漿料，其然後使用習知塗覆技術塗覆於襯墊上且乾燥以形成陽極。陽極然後組合電解質與陰極（相對電極）。電解質可為固態或液態電解質。固態電解質之實例包

五、發明說明(5)

括聚合電解質，如聚環氧乙烷、聚四氟乙烯、含氟共聚物、及其組合。液態電解質之實例包括碳酸仲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸仲丙酯、及其組合。電解質具有鋰電解質鹽。適合之鹽之實例包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、與 LiClO_4 。

含液態電解質電池之適合之陰極組合物包括 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{0.2}\text{NiO}_2$ 、及 $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$ 。含固態電解質電池之適合之陰極組合物包括 LiV_3O_8 與 LiV_2O_5 。

本發明現在藉以下之實例進一步說明。

實例

球磨步驟

使用Spex 8000高衝擊混合器研磨機劇烈地搖動密封、淬硬鋼瓶至少約40小時。在充氬手套箱中，將所需量之元素粉末或金屬間相，及許多個測量為直徑12.7毫米之淬硬鋼球加入瓶中。然後將瓶密封且轉移至研磨機，在此劇烈地搖動。選擇足以達到研磨平衡之研磨時間。通常，研磨時間為約16小時之級數。

循環行為

電極藉由將粉末之漿料塗覆於銅箔上，然後將載體溶劑蒸發而製備。在典型製備中，約82重量%之粉末(藉球磨製備)、10重量%之SuperS碳黑(比利時之MMM碳公司)、及8重量%之聚氟亞乙烯(Atochem公司)藉由在密封瓶中攪拌而完全地混合N-甲基吡咯啉酮，以製造漿料；聚氟亞乙烯在粉末與碳黑之加成之前，預先溶於N-甲基吡咯啉酮。在銅箔上以刮刀片散佈器將漿料散佈成薄層(約150微米厚)。然

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

後將樣品置於維持在105°C之消音烤箱中3小時之期間，以蒸發N-甲基吡咯啉酮。

使用電極打洞器自乾燥膜切割測量為直徑1公分之圓形電極。將電極稱重，然後減去銅重而計算電極之活性質量(即，電極總重量乘以由活性電極粉末製造之電極比例)。然後在聚乙烯袋中將圓形電極熱密封直到以後使用。

使用電極製備試驗用之硬幣電池。所有之電池構造及密封在充氬手套箱中完成。具有125微米厚度之鋰箔作為陽極及參考電極。電池特點為2325硬體，其裝有間隔板(304不銹鋼)，及碟形彈簧(軟鋼)。選擇碟形彈簧使得在電池折疊封閉時，約15巴之壓力施加至各電池電極。分隔器為Celgard #2502微孔性聚丙烯膜(Hoechst-Celanese公司)，其已以LiPF₆溶於碳酸仲乙酯與碳酸二乙酯之30:70體積混合物之1M溶液(三菱化學公司)浸濕。

在構成後，自手套箱移除電池且使用MACCOR固定電流循環器循環試驗。循環條件一般設為37 mA/克之活性材料之固定電流。使用0.0伏特及1.3伏特之遮斷電壓。

X-射線繞射

使用裝有銅目標x-射線管與繞射光束單色器之Siemens D5000繞射儀收集粉末x-射線繞射圖案。收集10度至80度之散射角度之間之數據，除非另有指示。

為了在循環時檢驗電極材料，實行原位x-射線繞射實驗。如上在循環實驗之情形組合用於原位x-射線繞射之電池，除了以下之差異。硬幣電池具有測量為直徑18毫米之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

圓洞。使用壓力敏感黏著劑(得自紐約卅Port Chester之Rosco公司之Roscobond)將21毫米之鈹窗(厚度=250微米)固定於洞之內部。電極材料在連接至罐之前直接塗覆窗上。

電池安裝在Siemens D5000繞射儀且緩慢地放電及充電，同時連續地取得x-射線繞射掃描。一般而言，完全掃描花費2-5小時及放電與充電時間花費40-60小時，產生約10-30張之電極之結晶結構之快照，如其充電狀態之函數。在循環時連續地監測電池之電壓。

Mössbauer光譜術

使用原位 ^{119}mSn Mössbauer光譜術研究錫原子在與鋰反應時之局部環境。Mössbauer光譜術之優點為，其可區別非結晶區域內之錫原子與結晶細粒內之錫原子。

以在23 Hz之頻率操作之Wissel System II固定加速光譜儀及氬/ CO_2 x-射線比例計數器(Reuter-Stokes公司)完成室溫Mössbauer測量。偵測器使用Pd濾光器。使用Ortec ACE多通道縮放板收集數據。 $\text{Ca}^{119}\text{mSnO}_3$ 來源具有0.78毫米/秒之固有線(FWHM)，及速度尺規使用錫與 BaSnO_3 之混合樣品校正。使用置於樣品附近而不阻擋 γ 射線之小型加熱器完成高溫測量。

如下製備粉末樣品。將粉末人工地研磨及篩選(-325篩目)。一般而言，將150毫克之粉末均勻地分佈在30毫米之Scotch Brand膠帶(明尼蘇達州St. Paul之3M公司)片上，並且藉其上之另一片膠帶保持定位。全部測量時間範圍為3至24小時。

五、發明說明⁽⁸⁾

用於原位 Mössbauer 測量之電池類似用於原位 x-射線光譜術之電池，除了其設計為用於 γ 射線之最大穿透。因此，移除所有銅部份(包括間隔器及彈簧)，及在電池頂部切割第二個洞(直徑=13毫米)。將第二片之鈹(直徑=15毫米，厚度=1毫米)置於洞上且藉 Rosco 壓力敏感黏著劑保持定位。在組合電池之後，將薄粒之 Torr Seal (得自 Varian 公司之高真空級)塗佈在電池底部與鈹片之間之界面，及在電池頂部與鈹片之間之界面。如上所述製備之電極直接塗覆於鈹上。

電池保持在距偵測器約10公分及距來源1公分之定位。充電及放電電流以連接至裝有一般目的界面匯流排之電腦之 Keithley 220 可程式化電流來源控制。使用 Keithley 196 數位伏特計測量電壓。在電池放電繼而充電時，連續地得到光譜。全部實驗時間為約180小時，此時收集約60個三小時 Mössbauer 光譜。光譜符合一或更多個 Lorentzian-形峰。監測符合峰之中央位移、面積、及半寬。

透視電子顯微鏡

藉由將粉末分散於甲醇且將分散液超音波振盪1分鐘，製備用於透視電子顯微鏡之樣品。其次，將一滴超音波振盪分散液置於標準3毫米透視電子顯微鏡網(支撐在銅篩網上之碳/熱塑樹脂薄層膜)上。過量溶液以濾紙楔毛細，而且使其餘樣品在插入顯微鏡之前乾燥10分鐘。

透視電子顯微鏡及電子繞射分析在300 kV 操作之 Hitachi H9000 儀器實行。在相同之儀器上使用 Noran Voyager X-射

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

線光譜術系統實行能量分散x-射線光譜術。

如下製備及試驗特定樣品。

實例1

藉由在充氬手套箱中將化學計量比例之0.800克錫粉(Aldrich化學公司)、1.111克之錳粉(Aldrich化學公司)、與0.081克石墨粉(得自Osaka Gas有限公司之內消旋碳微粒，其已加熱至2650°C)，及12.7毫米直徑淬硬鋼球，加入淬硬鋼瓶，而製備金屬間化合物 SnMn_3C 。將瓶置於Spex 8000混合器且依照上述之一般步驟接受最大研磨強度20小時。

研磨樣品之x-射線繞射圖案示於圖1。其與 SnMn_3C 之文獻圖案一致，除了Bragg峰寬(寬度=約1度)，顯示奈米大小細粒之存在。使用Scherer公式， $L=0.9\lambda/(B\cos\theta)$ ，其中L為細粒大小， λ 為x-射線波長(1.54178Å)，B為在特定x-射線峰之最大值一半之全寬強度，及 θ 為峰之Bragg角度，細粒計算為約8奈米。樣品之粒度為2-50微米之範圍，其由掃描電子顯微鏡測定，證明各顆粒由許多細粒製成。

如上所述構成電化學電池且試驗其循環行為。圖3a顯示電池之電壓-電容。電池呈現約130 mAh/克之可逆電容。

圖3b顯示圖3a所述電池及相同電池之電容相對循環次數。兩者均顯示超過100次循環無電容損失。電池之一在第120次循環減緩至18.5 mAh/克，及在第160次循環為9 mAh/克。在最低電流，觀察到150 mAh/克之電容。其對應約1200 mAh/克之體積電容(基於7.9克/cc之 SnMn_3C 密度值而計算)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

圖4顯示在減緩電池之許多循環次數之差式電容相對電壓。差式電容在超過前150次循環顯示安定之圖樣，基質中奈米大小錫細粒之特徵。在差式電容中未發生尖銳峰，顯示無錫凝集成大區域及錫原子為活性。如果所有之錫原子為活性，則各可與4.4 Li/Sn反應，然後 SnMn_3C 之電容比為約400 mAh/克。150 mAh/克之觀察值對應約1.5 Li/Sn。

使用電流比進行原位x-射線繞射測量。連續地取得3小時之x-射線掃描。圖5(a)-(d)顯示放電時得自電極之x-射線繞射圖案；圖5(e)顯示樣品之電壓相對電容(下軸)及相對掃描次數(上軸)。各繞射圖案表示5個相鄰x-射線掃描之總和，以改良信號對雜訊比。x-射線數據證明，即使約2 Li/Sn已與電極反應(基於電流、電極質量、及電流流動時間而電量地計算)，歸因於32、39、及40°之 SnMn_3C 之主要Bragg峰之位置或強度並無變化。另一方面，接近22°之寬“圓丘”隨放電過程進行而加強。

Bragg峰不改變之事實為奈米結晶細粒完全不與鋰反應之證據。因此，唯一可與鋰反應之材料為位於分離細粒之非結晶區域之錫原子。接近22°之“圓丘”之強化可能為非結晶區域中少量(例如，數個原子之級數)之 Li_4Sn 之結果。

依照上述之步驟使用2.2 mA/克之放電電流進行原位Missbauer光譜測量。連續地收集3小時期間之光譜。圖6(a)、(b)、與(c)顯示第一、第二十、及第四十次掃描。圖6(d)顯示樣品之電壓相對電容(下軸)及相對掃描次數(上軸)。第一光譜(圖6(a))符合具有接近1.7毫米/秒之中央位

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

移之主要成分，及具有接近2.5毫米/秒之中央位移之少量成分。亦包括具有接近0.0毫米/秒之中央位移之第三成分，但是其對於得到良好之符合並不需要。因為x-繞射數據顯示奈米大小結晶細粒不與鋰反應，主要成分之中央位移及半寬保持固定，同時符合隨放電進行所取之光譜。

圖6(b)與(c)顯示少量成分隨鋰與樣品反應而位移至較小速度。Missbauer光譜證明，鋰與錫反應時，約2.5至約1.8之平均中央位移變化。因此，少量成分之位移與鋰與錫之反應一致。

圖7顯示少量成分之中央位移變化如放電與充電時所取掃描次數之函數。充電時使用之電流為3.3 mA/克。中央位移之變化為可逆的。其為鋰與位於樣品中非結晶區域內之錫原子之可逆反應之證據。

圖12與13為以高(400,000X)及低(20,000X)倍放大拍攝之樣品之透視電子顯微相片。顯微相片顯示兩型顆粒之存在。第一型範圍為10奈米至超過10微米。這些顆粒由具有8奈米範圍大小之結晶細粒組成。細粒被遠比結晶細粒無序之非結晶區域彼此分離。掃描之區域呈現單一繞射圖案。第二型之顆粒為具有大縱橫比，大約10-30奈米乘100-300奈米級數之單一結晶(在10:1至20:1之間)。

實例2

依照實例1之步驟製備三個額外之 SnMn_3O 樣品。樣品在真空下各在 400°C 、 500°C 、及 600°C 熱處理3小時。三個樣品及實例1所製備無熱處理之樣品之x-射線繞射光譜示於圖

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

8。如圖 8 所示， SnMn_3O 相之 Bragg 峰之寬度隨溫度增加而變窄，其與奈米大小結晶細粒之大小成長及非結晶區域中原子數目之減少一致。圖 8 亦顯示一些代表 Fe-C 相之少量雜質之證據，其在加熱時如研磨時鐵污染之結果而形成。

圖 9 顯示由這些樣品製造之電池之電壓相對電容及電容相對循環次數結果。含熱處理材料之電池顯示遠比含未熱處理材料之電池小之電容，其中約 15 mAh/克源自用以製備電極組合物之 Super S 碳黑。這些結果為熱處理誘發細粒成長，因而降低非結晶區域之大小及降低材料之可逆電容之進一步證據。電容之減小依序有關非結晶區域中可與鋰反應之錫原子數之減少。

實例 3

依照實例 1 之步驟，除了使用 0.823 克之錫粉末、1.160 克之鐵粉末 (Aldrich 化學公司)、及 0.084 克之石墨粉末製備具有式 SnFe_3C 之材料。材料之 X-射線圖案示於圖 2。其與 SnFe_3C 之文獻圖案一致，除了 Bragg 峰寬，顯示奈米大小細粒之存在。樣品之粒度使用掃描電子顯微鏡測定為 2-50 微米之範圍，證明各顆粒由許多細粒製成。

實例 4

依照實例 2 之步驟製備六個額外之 SnFe_3O 樣品。樣品在真空下各在 100°C、200°C、300°C、400°C、500°C、及 600°C 熱處理 3 小時。六個樣品及實例 2 所製備無熱處理之樣品之 x-射線繞射光譜示於圖 10。如圖 10 所示， SnFe_3O 相之 Bragg 峰之寬度隨溫度增加而變窄，其與結晶細粒之大小成長及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

非結晶區域中原子數目之減少一致。

圖 11 顯示由這些樣品製造之電池之電壓相對電容及電容相對循環次數結果。含熱處理材料之電池顯示遠比含未熱處理材料之電池小之電容，其中約 15 mAh/克源自用以製備電極組合物之 Super S 碳黑。這些結果為熱處理誘發細粒成長，因而降低非結晶區域之寬度及降低材料之可逆電容之進一步證據。電容之減小依序有關非結晶區域中可與鋰反應之錫原子數之減少。

已敘述本發明之許多具體實施例。儘管如此，應了解，可進行各種修改而不背離本發明之精神與範圍。因此，其他具體實施例在以下申請專利範圍之範圍內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：用作鋰離子電池電極之細粒邊界材料）

一種用作鋰離子電池之電極組合物，其包含具有單一化學組合物之顆粒。此顆粒包括(a)至少一種選自包括錫、鋁、矽、銻、鉛、鍺、鎂、鋅、鎘、鉍、與銦之金屬元素；(b)至少一種選自包括錳、鈾、鈮、鎢、鈮、鐵、鈦、鈮、鉻、鎳、鈷、鈳、鈹、鈦、鎳、鈮、鈹、與銻之金屬元素；視情況地，及(c)碳，並且具有特徵為多個被化學活性非結晶區域分離之電化學非活性、奈米大小結晶細粒之微結構。

英文發明摘要（發明之名稱：GRAIN BOUNDARY MATERIALS AS ELECTRODES FOR LITHIUM ION CELLS）

An electrode composition for a lithium ion battery comprising particles having a single chemical composition. The particles consist of (a) at least one metal element selected from the group consisting of tin, aluminum, silicon, antimony, lead, germanium, magnesium, zinc, cadmium, bismuth, and indium; (b) at least one metal element selected from the group consisting of manganese, molybdenum, niobium, tungsten, tantalum, iron, titanium, vanadium, chromium, nickel, cobalt, zirconium, tantalum, scandium, yttrium, ruthenium, platinum, and rhenium; and, optionally, (c) carbon, and have a microstructure characterized by a plurality of electrochemically inactive, nanometer-sized crystalline grains separated by electrochemically active non-crystalline regions.

（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

六、申請專利範圍

1. 一種用作鋰離子電池之陽極組合物，其包含具有單一化學組合物之顆粒，

該顆粒包括(a)至少一種選自包括錫、鋁、矽、銻、鉛、鍺、鎂、鋅、鎘、銻、與銦之金屬元素；(b)至少一種選自包括錳、鉬、鈮、鎢、鈮、鐵、鈦、鈮、鉻、鎳、鈷、鈳、鈹、釷、釷、釷、與銻之金屬元素；視情況地，及(c)碳，

該顆粒具有特徵為多個被化學活性非結晶區域分離之電化學非活性、奈米大小結晶細粒之微結構。

2. 根據申請專利範圍第1項之陽極組合物，其中該顆粒包括(a)錫；(b)至少一種選自包括錳、鉬、鈮、鎢、鈮、鐵、鈮、鈮、鉻、鎳、鈷、鈳、鈹、釷、釷、釷、與銻之金屬元素；視情況地，及(c)碳。
3. 根據申請專利範圍第1項之陽極組合物，其中該顆粒包括(a)至少一種選自包括錫、鋁、矽、銻、鉛、鍺、鎂、鋅、鎘、銻、與銦之金屬元素；(b)鐵；視情況地，及(c)碳。
4. 根據申請專利範圍第1項之陽極組合物，其中該顆粒包括(a)至少一種選自包括錫、鋁、矽、銻、鉛、鍺、鎂、鋅、鎘、銻、與銦之金屬元素；(b)錳；視情況地，及(c)碳。
5. 根據申請專利範圍第1項之陽極組合物，其中該顆粒包括 SnMn_3C 形式之錫、錳、及碳。
6. 根據申請專利範圍第1項之陽極組合物，其中該顆粒包

六、申請專利範圍

括 SnFe_3C 形式之錫、鐵、及碳。

7. 根據申請專利範圍第1項之陽極組合物，其中該顆粒大小範圍為約2微米至約30微米。
8. 根據申請專利範圍第1項之陽極組合物，其中該結晶細粒不大於約20奈米。
9. 根據申請專利範圍第1項之陽極組合物，其中該非結晶區域表示該顆粒之至少約10體積%，其由假設球形細粒之透視電子顯微鏡數據計算。
10. 一種鋰離子電池，其包含：
 - (a) 陽極，其包括具有單一化學組合物之顆粒，
該顆粒包括 (i) 至少一種選自包括錫、鋁、矽、銻、鉛、鍺、鎂、鋅、鎘、鉍、與銦之金屬元素；(ii) 至少一種選自包括錳、鉬、鈮、鎢、鈮、鐵、銅、鈦、鈇、鉻、鎳、鈷、銨、鈹、釷、釷、鈳、與銻之金屬元素；視情況地，及 (iii) 碳，
該顆粒具有特徵為多個被化學活性非結晶區域分離之電化學非活性、奈米大小結晶細粒之微結構；
 - (b) 陰極；及
 - (c) 分離該陽極與該陰極之電解質。
11. 根據申請專利範圍第10項之電池，其中該顆粒包括 (a) 錫；(b) 至少一種選自包括錳、鉬、鈮、鎢、鈮、鐵、銅、鈦、鈇、鉻、鎳、鈷、銨、鈹、釷、釷、鈳、與銻之金屬元素；視情況地，及 (c) 碳。
12. 根據申請專利範圍第10項之電池，其中該顆粒包括 (a) 至

六、申請專利範圍

少一種選自包括錫、鋁、矽、銻、鉛、鍺、鎂、鋅、鎢、鈹、與銦之金屬元素；(b)鐵；視情況地，及(c)碳。

13. 根據申請專利範圍第10項之電池，其中該顆粒包括(a)至少一種選自包括錫、鋁、矽、銻、鉛、鍺、鎂、鋅、鎢、鈹、與銦之金屬元素；(b)錳；視情況地，及(c)碳。

14. 根據申請專利範圍第10項之電池，其中該顆粒包括 SnMn_3C 形式之錫、錳、及碳。—

15. 根據申請專利範圍第10項之電池，其中該顆粒包括 SnFe_3C 形式之錫、鐵、及碳。

16. 根據申請專利範圍第10項之電池，其中該顆粒大小範圍為約2微米至約30微米。

17. 根據申請專利範圍第10項之電池，其中該結晶細粒不大於約20奈米。

18. 根據申請專利範圍第10項之電池，其中該非結晶區域表示該顆粒之至少約10體積%

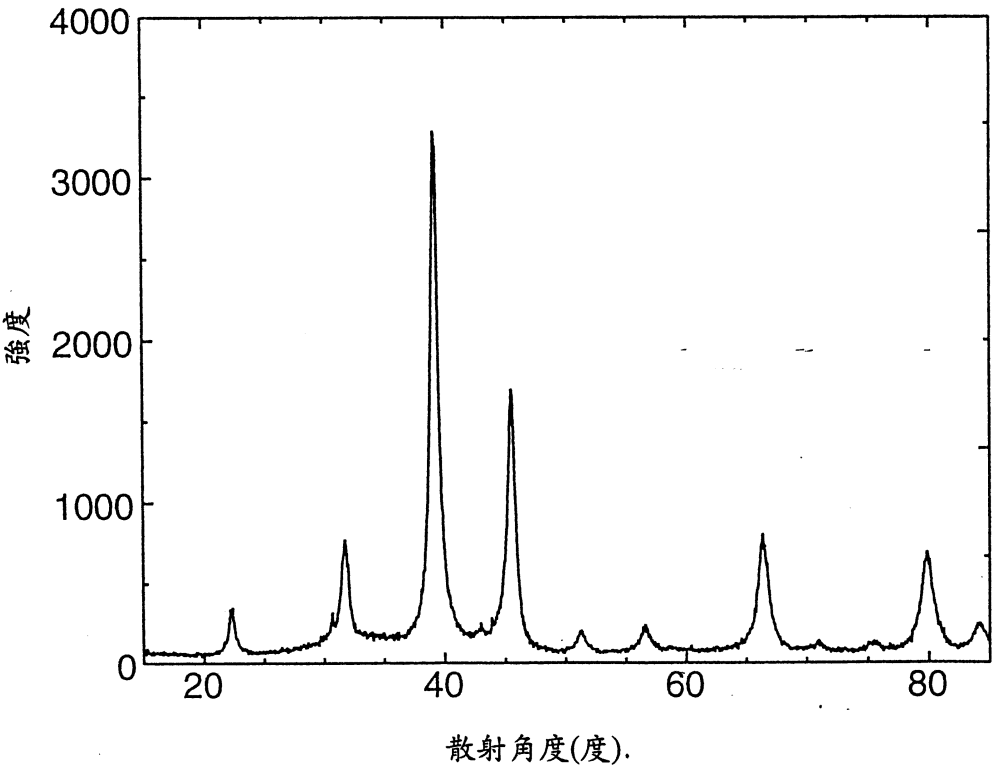


圖 1

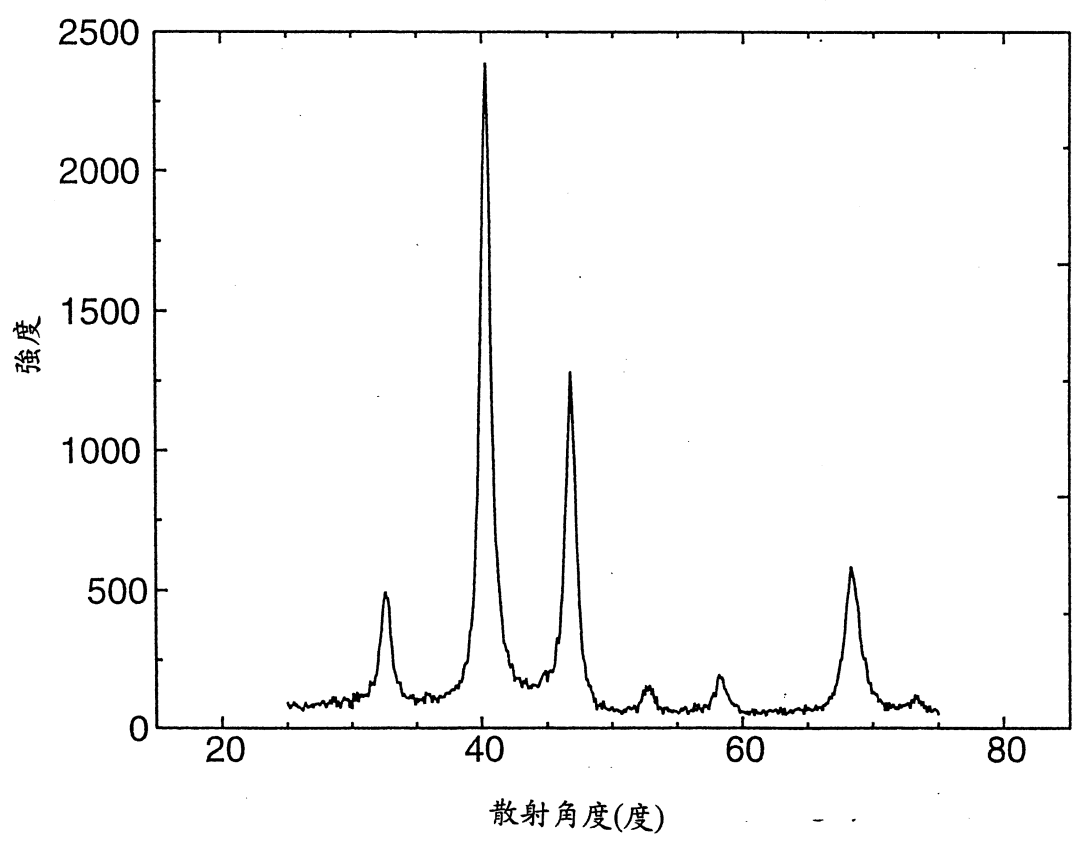


圖 2

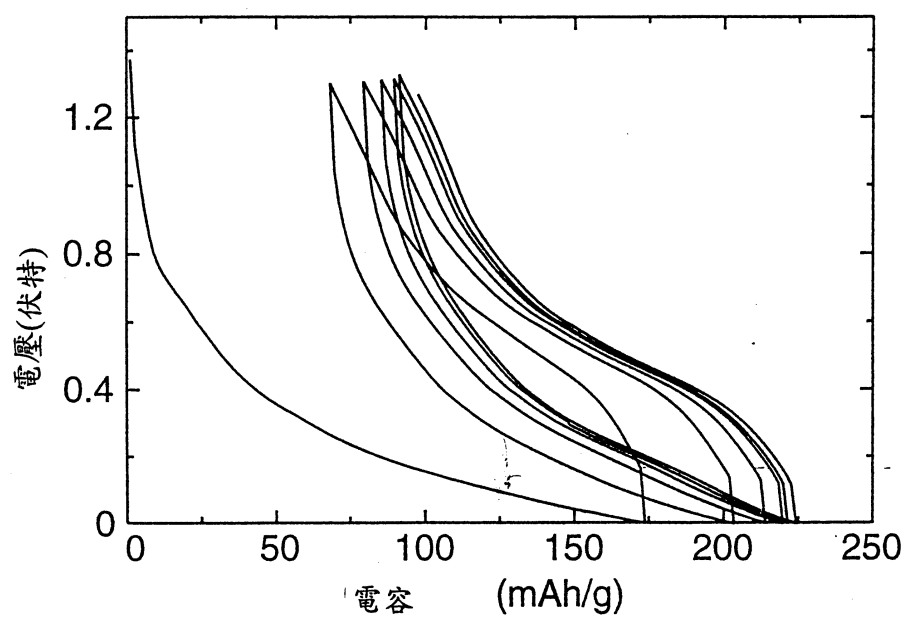


圖 3a

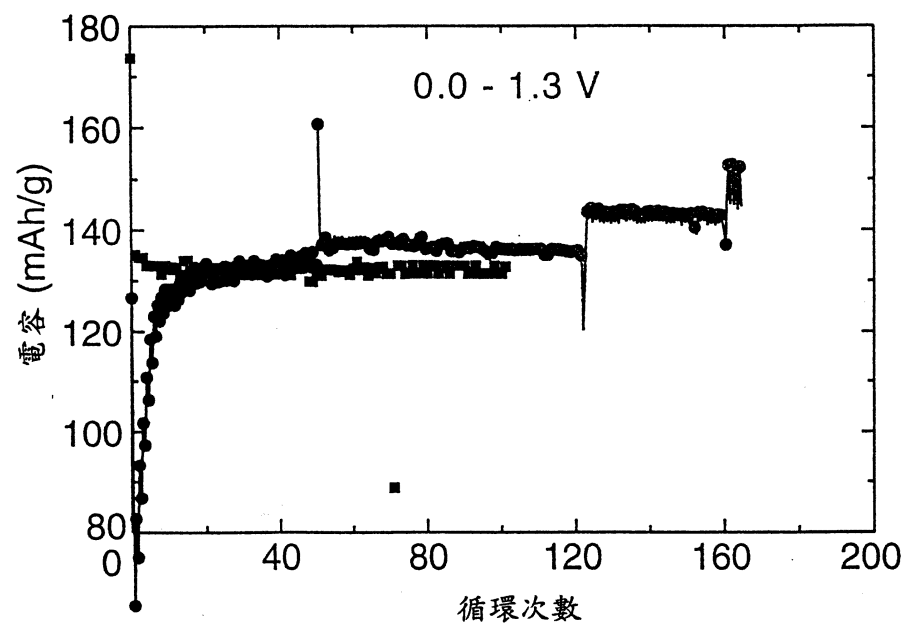


圖 3b

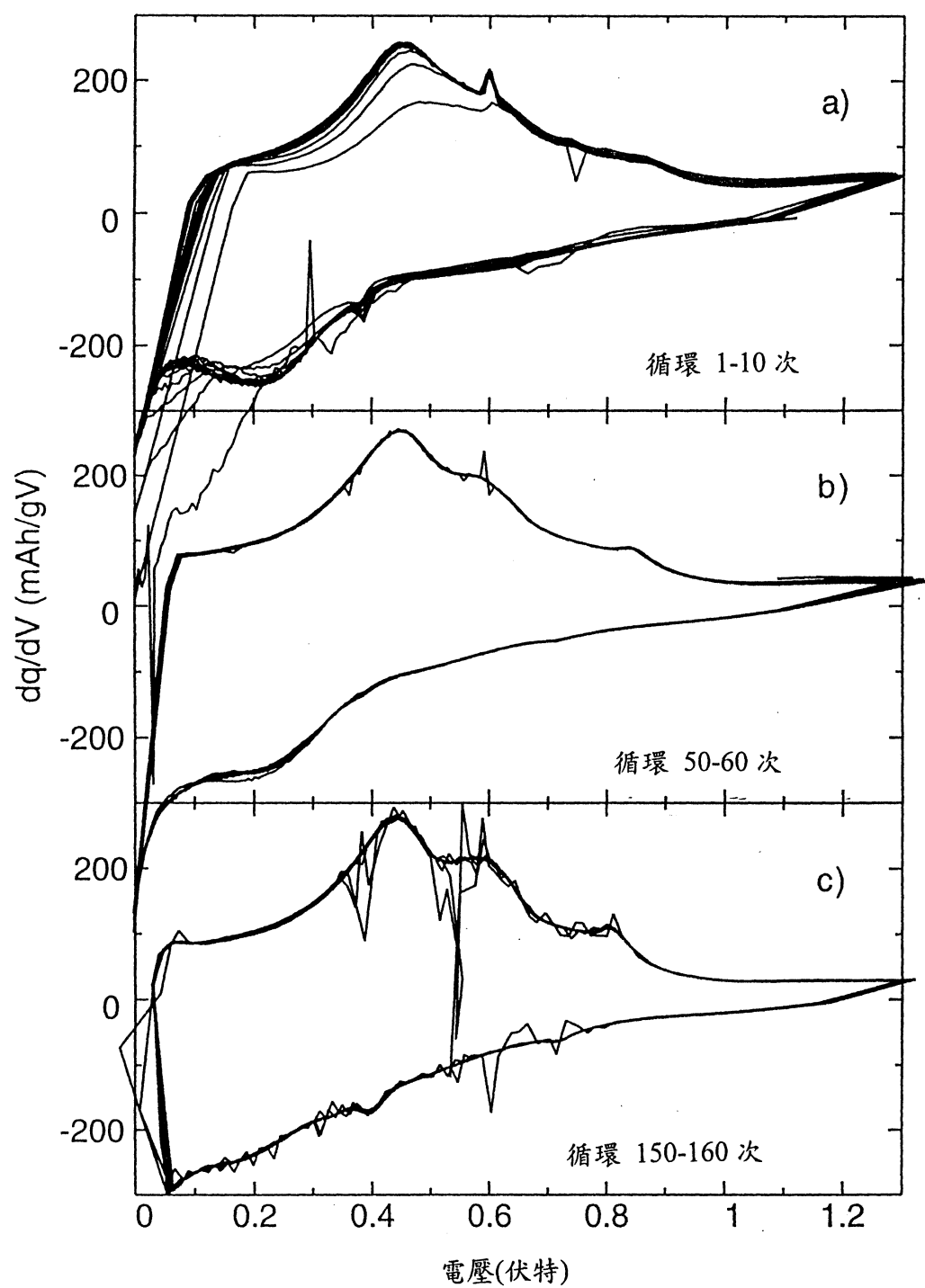


圖 4

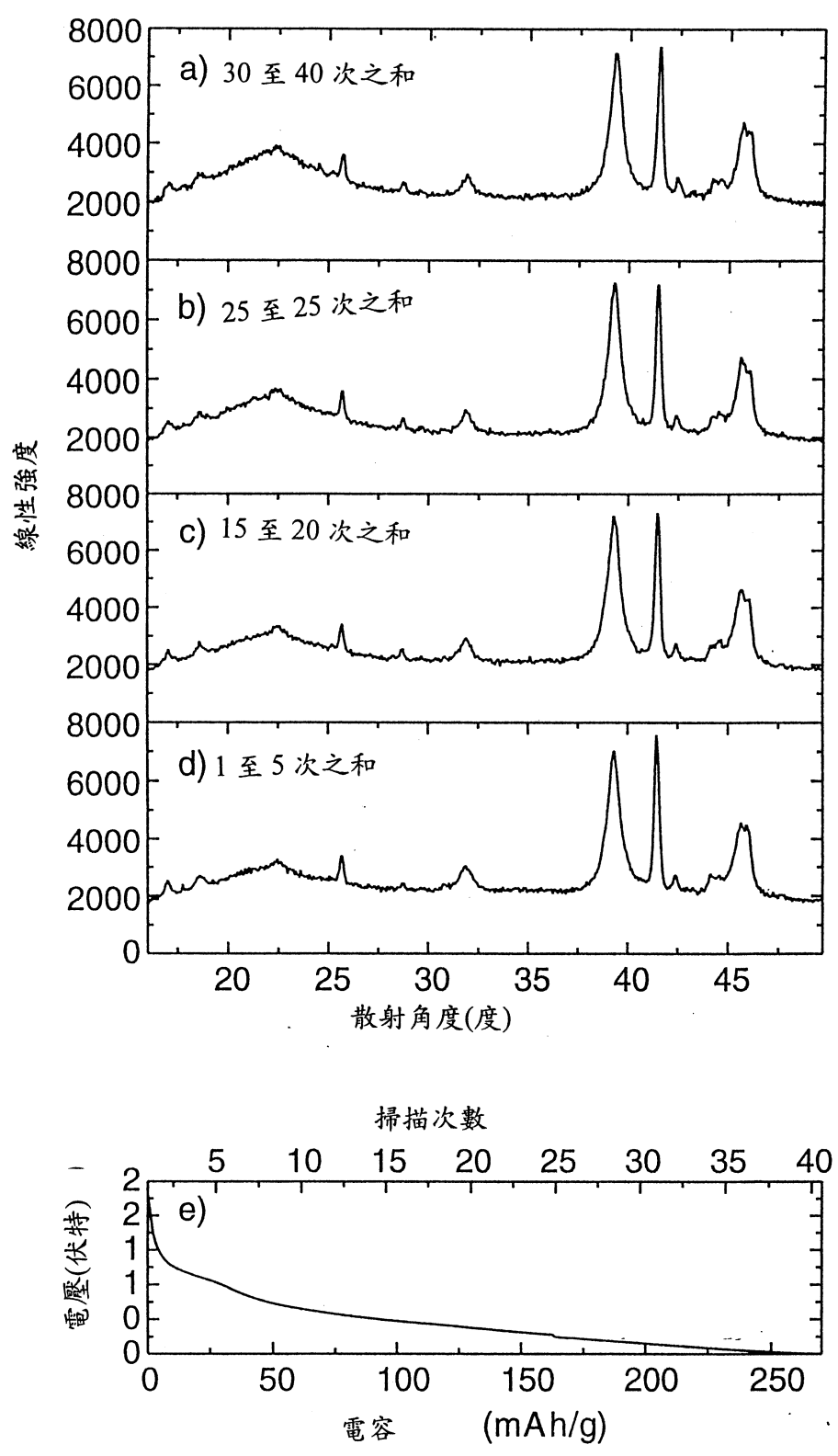


圖 5

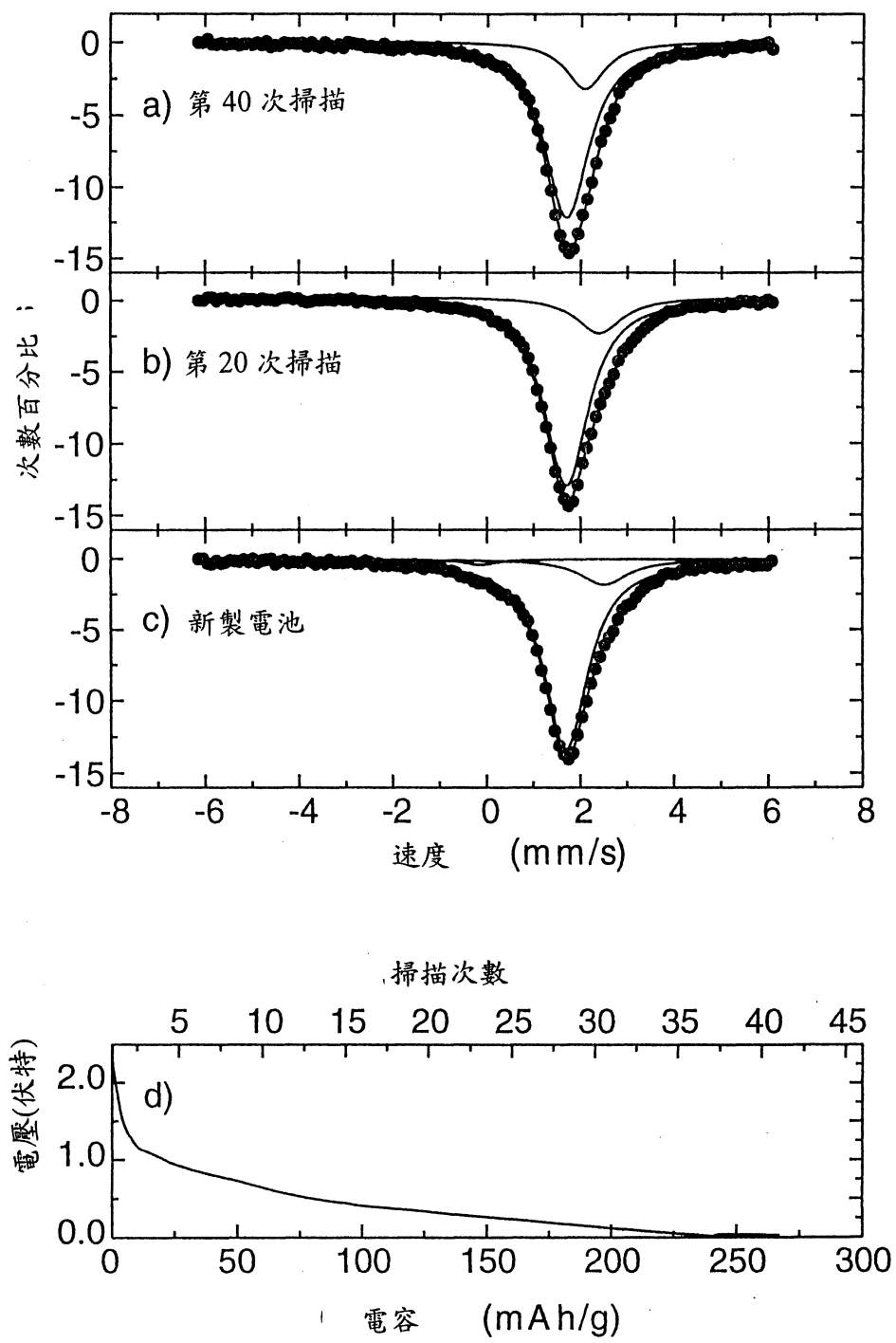


圖 6

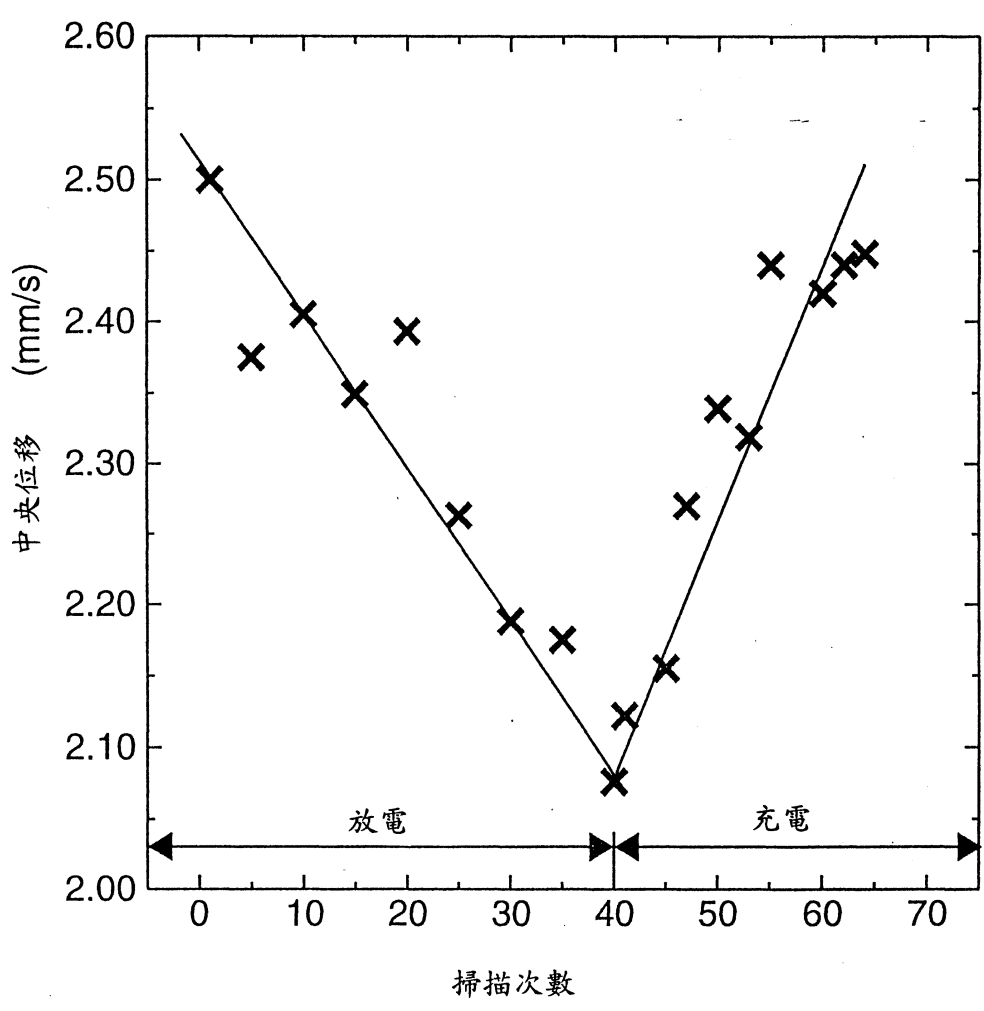


圖 7

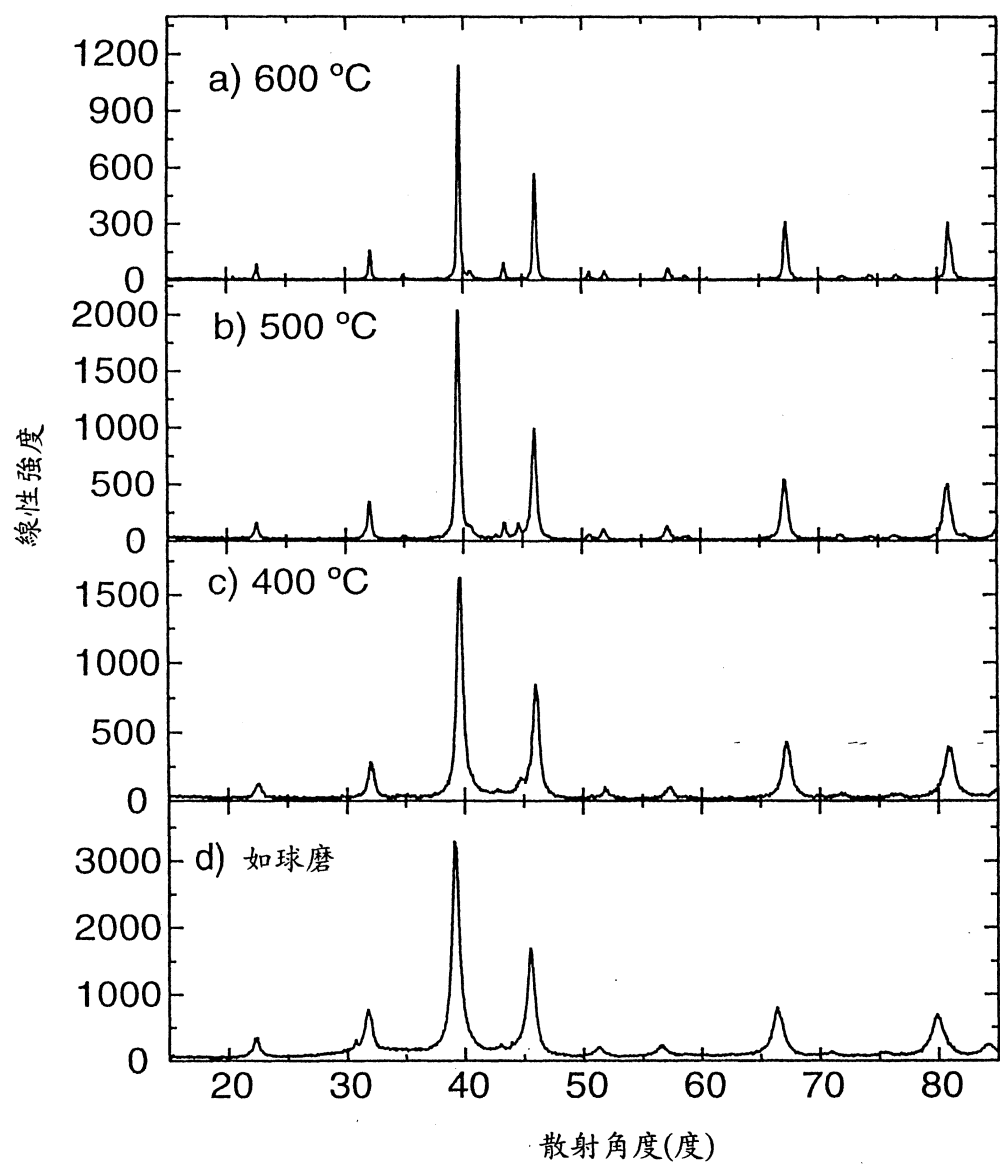


圖 8

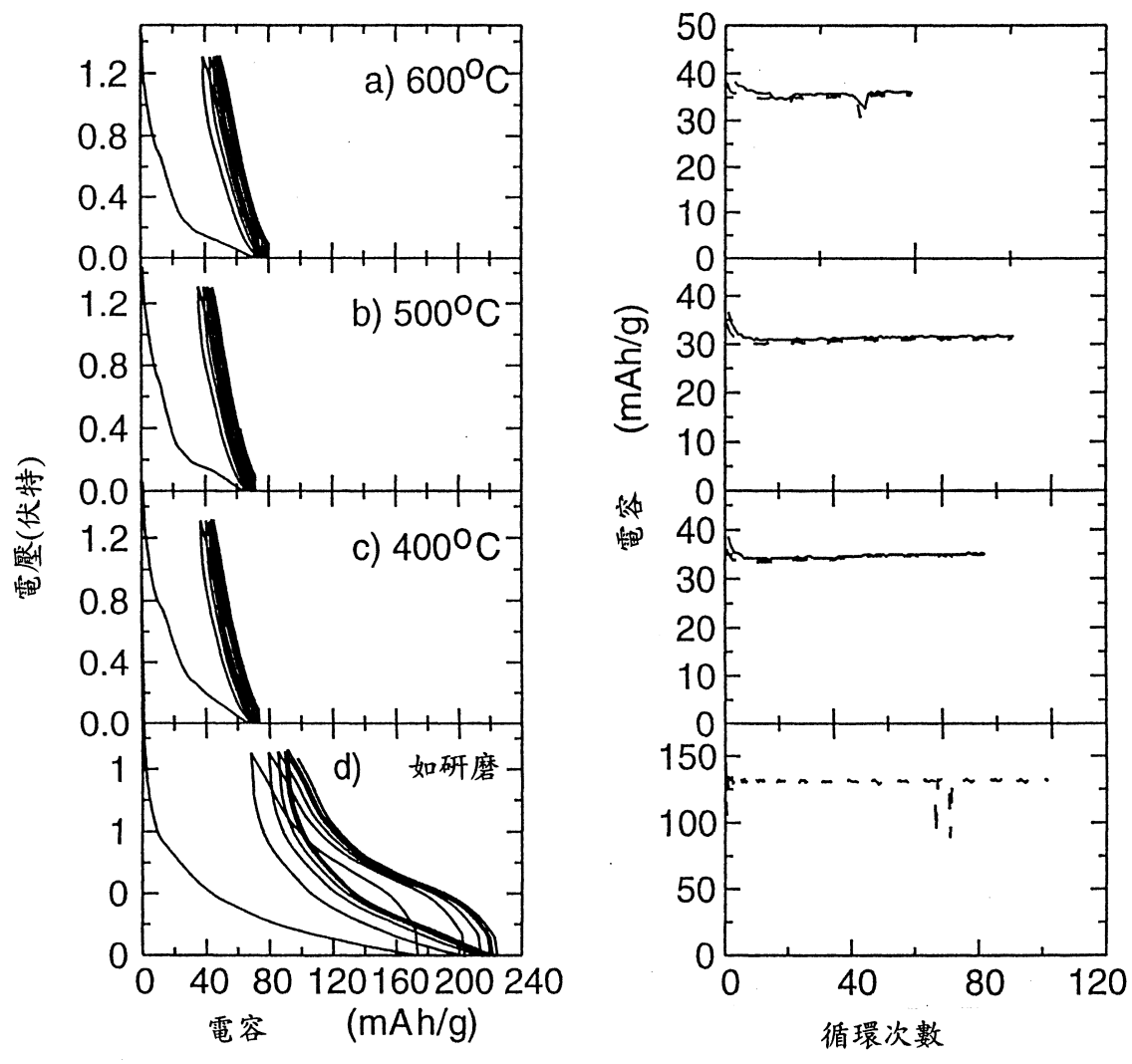


圖 9

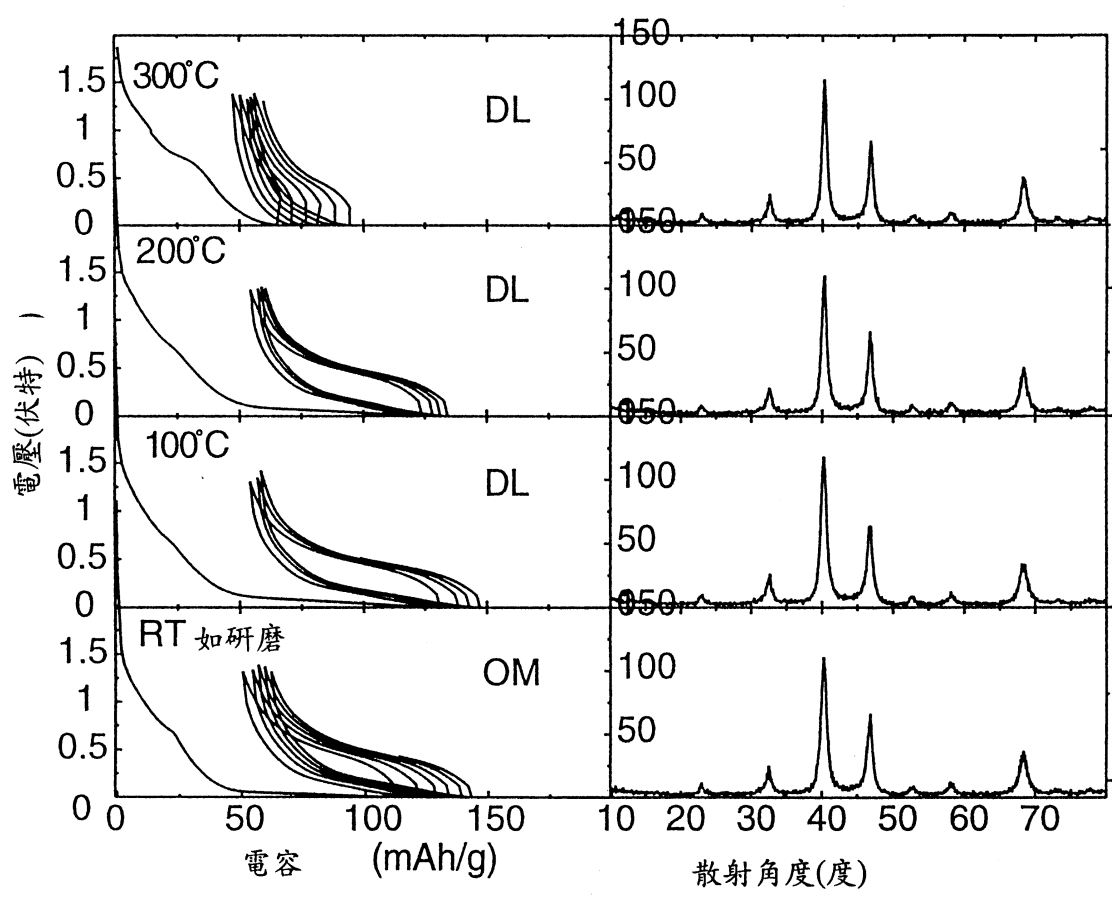


圖 10

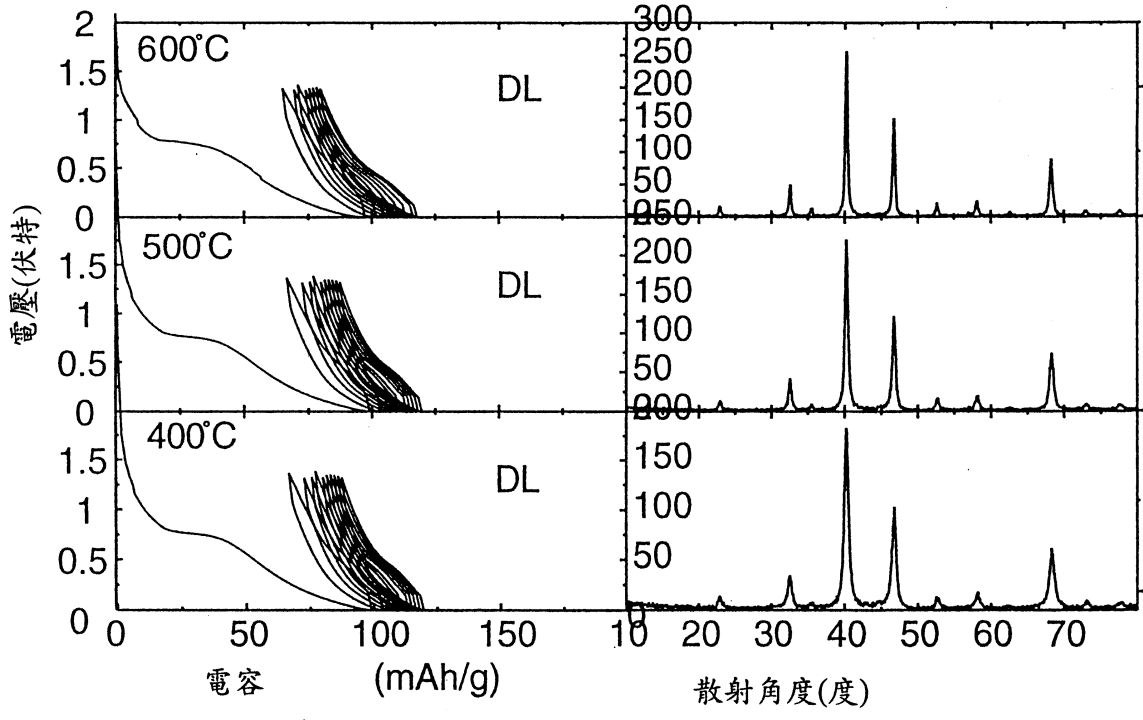
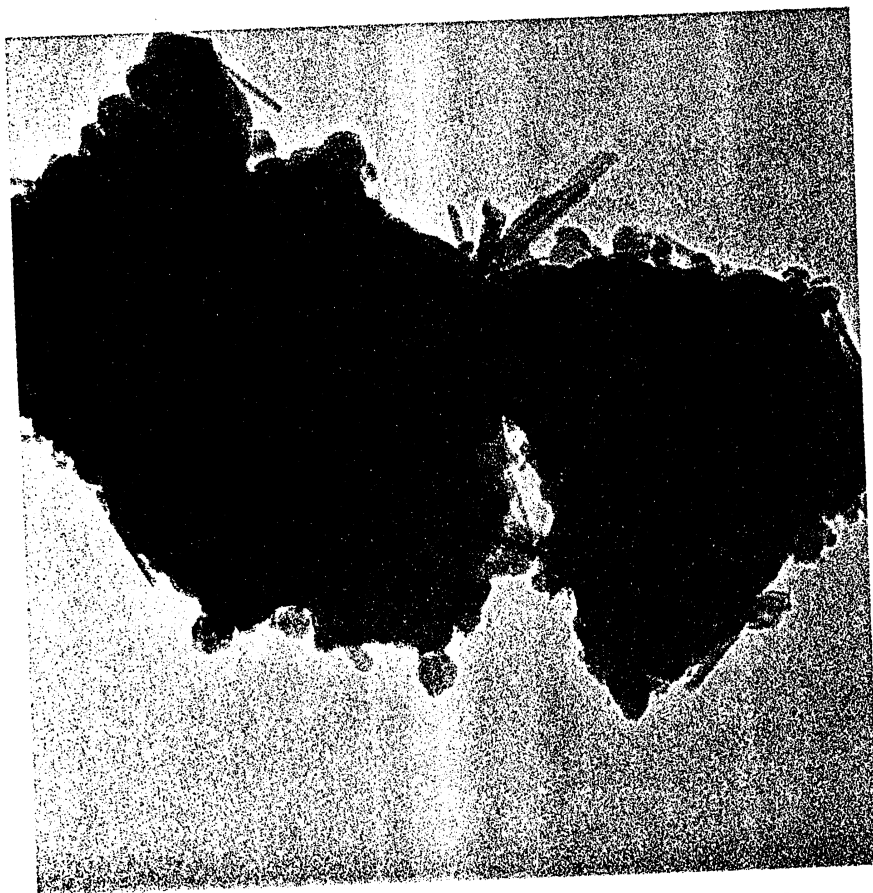
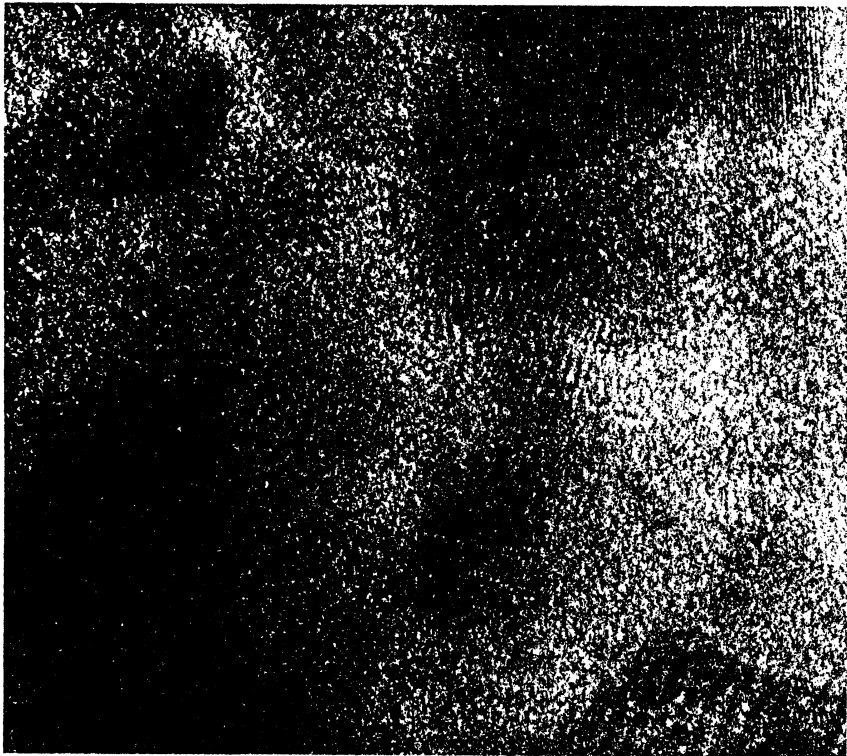


圖 11



100.00 nm

圖 12



6.00 nm

圖 13