



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102823036 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 03

(21) 申请号 201180016317. 9

(22) 申请日 2011. 02. 18

(30) 优先权数据

2010-072750 2010. 03. 26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 09. 26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/054210 2011. 02. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/118328 EN 2011. 09. 29

(73) 专利权人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川县厚木市

(72) 发明人 汤川干央 森若圭惠

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 叶晓勇 朱海煜

(51) Int. Cl.

H01M 4/58(2006. 01)

C01B 25/45(2006. 01)

H01M 4/136(2006. 01)

H01M 4/1397(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1875506 A, 2006. 12. 06,

CN 1875506 A, 2006. 12. 06,

JP 特开 2004-111068 A, 2004. 04. 08,

审查员 李发喜

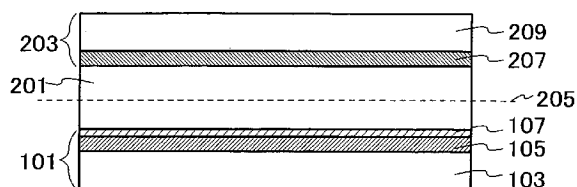
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

电力存储装置和用于制造电力存储装置的方法

(57) 摘要

提供具有有利的电池特性的电力存储装置和其制造方法。该电力存储装置至少包括正电极和负电极,该负电极以与正电极之间设置有电解质的方式面对正电极而设置。正电极包括集电极和在集电极之上的包含活性物质的膜。包含活性物质的膜包含满足关系 $3.5 \leq h/g \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq g/f \leq 1.1$ 和 $0 \leq e/f \leq 1.3$ 的 $\text{Li}_a\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$ 和满足关系 $3.5 \leq d/c \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq c/b \leq 1.8$ 和 $0.7 \leq a/b \leq 2.8$ 的 $\text{Li}_a\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$ 。包含活性物质的膜在与电解质接触的区域中包含满足关系 $3.5 \leq d/c \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq c/b \leq 1.8$ 和 $0.7 \leq a/b \leq 2.8$ 的 $\text{Li}_a\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$ 。



1. 一种电力存储装置,包括:
负电极;以及
正电极,以与所述负电极之间设置有电解质的方式面对所述负电极,
其中,所述正电极包括:
集电极;
在所述集电极之上的第一膜,所述第一膜包含第一活性物质;以及
在所述第一膜之上并且与所述电解质接触的第二膜,所述第二膜包含第二活性物质,
其中,所述第一活性物质为包含 Fe (II) 的磷酸铁锂,并且
所述第二活性物质为包含 Fe (III) 的磷酸铁锂。
2. 根据权利要求 1 所述的电力存储装置,其中,
所述第一活性物质具有满足关系 $3.5 \leq h/g \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq g/f \leq 1.1$ 和 $0 \leq e/f \leq 1.3$ 的 $\text{Li}_e\text{Fe}_h\text{P}_g\text{O}_h$ 的组成。
3. 根据权利要求 1 所述的电力存储装置,其中,
所述第二活性物质具有满足关系 $3.5 \leq d/c \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq c/b \leq 1.8$ 和 $0.7 \leq a/b \leq 2.8$ 的 $\text{Li}_a\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$ 的组成。
4. 根据权利要求 1 所述的电力存储装置,其中,
所述第一活性物质具有满足关系 $3.5 \leq h/g \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq g/f \leq 1.1$ 和 $0 \leq e/f \leq 1.3$ 的 $\text{Li}_e\text{Fe}_h\text{P}_g\text{O}_h$ 的组成,并且
所述第二活性物质具有满足关系 $3.5 \leq d/c \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq c/b \leq 1.8$ 和 $0.7 \leq a/b \leq 2.8$ 的 $\text{Li}_a\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$ 的组成。
5. 根据权利要求 4 所述的电力存储装置,其中,
关系 $g/f < c/b$ 是满足的。
6. 根据权利要求 4 所述的电力存储装置,其中,
关系 $e/f < a/b$ 是满足的。
7. 根据权利要求 1 所述的电力存储装置,其中,
所述第一活性物质具有非晶结构。
8. 根据权利要求 1 所述的电力存储装置,其中,
所述第二活性物质具有非晶结构。
9. 根据权利要求 1 所述的电力存储装置,其中,
所述第一活性物质具有橄榄石结构。
10. 根据权利要求 1 所述的电力存储装置,其中,
所述第二活性物质具有 NASICON 结构。
11. 根据权利要求 1 所述的电力存储装置,其中,
所述第一膜的厚度大于所述第二膜的厚度。
12. 一种用于制造电力存储装置的方法,所述方法包括如下步骤:
在集电极之上并与其接触地形成第一活性膜;以及
在所述第一活性膜之上形成第二活性膜,
其中,所述第一活性膜包括第一活性物质,
所述第二活性膜包括第二活性物质,

所述第一活性物质为包含 Fe (II) 的磷酸铁锂, 并且

所述第二活性物质为包含 Fe (III) 的磷酸铁锂。

13. 根据权利要求 12 所述的方法, 其中,

所述第一活性物质具有满足关系 $3.5 \leq h/g \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq g/f \leq 1.1$ 和 $0 \leq e/f \leq 1.3$ 的 $\text{Li}_e\text{Fe}_f\text{P}_g\text{O}_h$ 的组成。

14. 根据权利要求 12 所述的方法, 其中,

所述第二活性物质具有满足关系 $3.5 \leq d/c \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq c/b \leq 1.8$ 和 $0.7 \leq a/b \leq 2.8$ 的 $\text{Li}_a\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$ 的组成。

15. 根据权利要求 12 所述的方法, 其中,

在具有 0.01% 或更低的氧分压的气氛中通过溅射法形成所述第一活性膜。

16. 根据权利要求 12 所述的方法, 其中,

在具有 0.1% 或更高的氧分压的气氛中通过溅射法形成所述第二活性膜。

17. 根据权利要求 12 所述的方法, 其中,

通过溅射法并利用靶来形成所述第一活性膜, 并且

通过溅射法并利用在形成所述第一活性膜中使用的所述靶来形成所述第二活性膜。

电力存储装置和用于制造电力存储装置的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电力存储装置及其制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,诸如锂离子二次电池和锂离子电容器的电力存储装置的开发已经进行。二次电池中,利用包含锂的金属氧化物(诸如磷酸铁锂)来形成的锂离子电池具有高电容和高安全性。

[0003] 作为用于二次电池的正电极的磷酸铁锂的典型结构的示例,有包含二价铁离子(在下文中称为 Fe (II)) 的橄榄石结构的 LiFePO_4 和包含三价铁离子(在下文中称为 Fe (III)) 的 NASICON 结构的 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 。包含 Fe (II) 的橄榄石结构的 LiFePO_4 为良好的正电极材料,该材料具有高电容和高放电电位(参见专利文献 1)。

[0004] 在磷酸铁锂用作正电极的活性物质的电池中,由于锂离子的插入和抽出,在铁中发生氧化还原反应。例如,已知的是,在具有橄榄石结构的 LiFePO_4 中,由于锂离子的插入和抽出,在 Fe (II) 和 Fe (III) 之间发生氧化还原反应。以类似方式,在包含 Fe (III) 的磷酸铁锂(诸如具有 NASICON 结构的 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$) 中,在 Fe (III) 和 Fe (II) 之间发生氧化还原反应(参见专利文献 2)。

[0005] 其电极通过用于形成薄膜的技术(例如,溅射法)来形成的薄膜电池具有诸如良好的柔性和高耐久性的特性,且近年来引起了关注。在许多情况下,通过溅射法形成的磷酸铁锂具有非晶结构。此外,在经受热处理时,具有非晶结构的磷酸铁锂能够变成具有结晶结构的磷酸铁锂,诸如具有橄榄石结构的 LiFePO_4 或具有 NASICON 结构的 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 。具有非晶结构的磷酸铁锂和具有结晶结构的磷酸铁锂能够用作正电极的活性物质。

[0006] [专利文献]

[0007] 专利文献 1:日本专利申请公开 No. 2008-257894

[0008] 专利文献 2:PCT 国际申请 No. 2000-509193 的日语译文。

发明内容

[0009] 然而,在包含 Fe (II) 的橄榄石结构的 LiFePO_4 中,Fe (II) 容易被大气中的氧氧化成 Fe (III)。例如,在对通过用于形成薄膜的技术而形成的具有非晶结构的磷酸铁锂进行热处理的步骤中,热处理气氛中剩余的氧使 Fe (II) 氧化,并且具有非晶结构的磷酸铁锂变成包含 Fe (III) 的具有 NASICON 结构的 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$,这是有问题的。此外,甚至在不对其进行热处理的具有非晶结构的磷酸铁锂中,通过空气中的氧而发生自然氧化,使得包含 Fe (III) 的具有 NASICON 结构的 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 形成于表面上。控制自然氧化是相对困难的,这使得难以控制具有 NASICON 结构的磷酸铁锂的厚度,并且降低了其作为正电极的活性物质的可靠性。

[0010] 另一方面,在从 Fe (III) 至 Fe (II) 的还原发生在包含 Fe (III) 的具有 NASICON 结构的磷酸铁锂中的情况下,需要将锂离子插入至包含 Fe (III) 的磷酸铁锂。因此,在包

含 Fe (III) 的具有 NASICON 结构的磷酸铁锂用作正电极的活性物质时, 需要将包含锂的材料用于负电极。

[0011] 然而, 在使用一般用作锂离子电池中的负电极材料的石墨的情况下, 石墨需要预先掺杂有锂, 这使得工序复杂化。能够给出钛酸锂 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 作为包含锂的负电极材料的示例, 但具有比石墨更高的还原电位且也使得电池电位更低。此外, 在利用锂金属形成负电极时, 生成了沉淀物并且正电极和负电极短路, 这是有问题的。由于以上原因, 在利用包含锂的材料形成负电极时, 难以制造简单的具有高可靠性和高电池电位的电力存储装置。

[0012] 本发明的一个实施例的目的在于, 提供具有有利的电池特性的电力存储装置以及电力存储装置的制造方法。

[0013] 鉴于以上内容, 本发明的一个实施例为至少包括正电极和负电极的电力存储装置, 该负电极以与正电极之间设置有电解质的方式面对正电极而设置。正电极包括集电极和包含设置在集电极之上的活性物质的膜。包含活性物质的膜包含满足关系 $3.5 \leq h/g \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq g/f \leq 1.1$ 和 $0 \leq e/f \leq 1.3$ 的 $\text{Li}_e\text{Fe}_f\text{P}_g\text{O}_h$ 和满足关系 $3.5 \leq d/c \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq c/b \leq 1.8$ 和 $0.7 \leq a/b \leq 2.8$ 的 $\text{Li}_a\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$ 。包含活性物质的膜在与电解质接触的区域中包含满足关系 $3.5 \leq d/c \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq c/b \leq 1.8$ 和 $0.7 \leq a/b \leq 2.8$ 的 $\text{Li}_a\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$ 。

[0014] 负电极可包含不包括锂的材料。

[0015] 在包含活性物质的膜中, 在电极的形成之后且在电池的运行之前, 包含 Fe (II) 的磷酸铁锂形成在与集电极接触的表面上, 并且包含 Fe (III) 的磷酸铁锂形成在与电解质接触的表面上。

[0016] 包含 Fe (II) 的磷酸铁锂的典型示例为 LiFePO_4 。包含 Fe (III) 的磷酸铁锂的典型示例为 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 。包含 Fe (II) 的磷酸铁锂和包含 Fe (III) 的磷酸铁锂的每个可具有非晶结构。备选地, 在包含 Fe (II) 的磷酸铁锂具有结晶结构时, 包含 Fe (II) 的磷酸铁锂可为具有橄榄石结构的 LiFePO_4 。另外, 在包含 Fe (III) 的磷酸铁锂具有结晶结构时, 包含 Fe (III) 的磷酸铁锂可为具有 NASICON 结构的 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 。

[0017] 具有以上结构的正电极的活性物质可形成为具有包括两个或多个层的叠层结构。在这种情况下, 例如, 正电极具有包括集电极的叠层结构, 包含活性物质 (A) 的膜形成于集电极之上, 并且包含活性物质 (B) 的膜形成于包含活性物质 (A) 的膜之上。在电极的形成之后和在电池的运行之前, 活性物质 (A) 包括包含 Fe (II) 的磷酸铁锂, 并且活性物质 (B) 为包含 Fe (III) 的磷酸铁锂。在正电极中, 包含活性物质 (B) 的膜放置在与电解质接触的表面上。因此, 包含活性物质 (B) 的膜放置在包含活性物质 (A) 的膜和电解质之间。注意, 只要活性物质 (A) 至少包括包含 Fe (II) 的磷酸铁锂, 另外的结构是可接受的。例如, 活性物质 (A) 可包括包含 Fe (II) 的磷酸铁锂和包含 Fe (III) 的磷酸铁锂。

[0018] 在以上结构中, 包括在活性物质 (A) 中的包含 Fe (II) 的磷酸铁锂为满足关系 $3.5 \leq h/g \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq g/f \leq 1.1$ 和 $0 \leq e/f \leq 1.3$ 的 $\text{Li}_e\text{Fe}_f\text{P}_g\text{O}_h$ 。作为活性物质 (B) 的包含 Fe (III) 的磷酸铁锂为满足关系 $3.5 \leq d/c \leq 4.5$ 、 $0.6 \leq c/b \leq 1.8$ 和 $0.7 \leq a/b \leq 2.8$ 的 $\text{Li}_a\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$ 。

[0019] 在以上结构中, 包含活性物质 (A) 的膜和包含活性物质 (B) 的膜的每个可具有非晶结构。备选地, 在活性物质 (A) 具有结晶结构时, 活性物质 (A) 可为具有橄榄石结构的

LiFePO_4 。另外,在活性物质(B)具有结晶结构时,活性物质(B)可为具有 NASICON 结构的 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 。

[0020] 本发明的一个实施例为用于制造包括正电极和负电极的电力存储装置的方法,该负电极以与正电极之间设置有电解质的方式面对正电极而设置。通过在集电极之上形成包含活性物质(A)的膜来形成正电极,且然后在包含活性物质(A)的膜之上形成包含活性物质(B)的膜。活性物质(A)包括包含 Fe (II) 的磷酸铁锂,并且活性物质(B)为包含 Fe (III) 的磷酸铁锂。

[0021] 本发明的一个实施例为用于制造包括正电极和负电极的电力存储装置的方法,该负电极以与正电极之间设置有电解质的方式面对正电极而设置。通过包括下列步骤的方法来形成正电极:通过溅射法在集电极之上形成包含活性物质(A)的膜的步骤;以及通过溅射法在包含活性物质(A)的膜之上形成包含活性物质(B)的膜的步骤。借助于相同的靶形成这两个层叠膜。活性物质(A)包括包含 Fe (II) 的磷酸铁锂,并且活性物质(B)为包含 Fe (III) 的磷酸铁锂。

[0022] 在以上结构中,在溅射法中使用的靶为包括包含 Fe (II) 的磷酸铁锂作为主要成分的材料。通过溅射法形成包含活性物质(A)的膜时的沉积气氛中的氧分压大于或等于 0% 并且小于或等于 0.01%;在形成包含活性物质(B)的膜时的沉积气氛中的氧分压为 0.1% 或更高,优选地为 1% 或更高。

[0023] 因此,能够制造具有高可靠性和良好电池特性的电力存储装置。

附图说明

[0024] 在附图中:

[0025] 图 1 为示出电力存储装置的结构模式的截面图;以及

[0026] 图 2A 至图 2C 为示出电力存储装置的结构模式的截面图。

具体实施方式

[0027] 在下文中,将参照附图详细描述实施例。注意,因为下面描述的实施例能够以许多不同模式实现,所以本领域技术人员易于理解,模式和细节可通过各种方式进行改变,而不背离本发明的精神和范围。因此,本发明不应当被理解为局限于下述实施例的描述。在用于解释实施例的附图中,相同的部分或具有相似功能的部分由相同的参考标号来表示,并且不重复对这些部分的描述。

[0028] 在本实施例中,将描述电力存储装置的结构示例。

[0029] 图 1 示出在电力存储装置中使用的正电极的结构示例。

[0030] 正电极 101 包括集电极 103、形成于集电极 103 之上的包含活性物质(A)的膜 105 以及形成于包含活性物质(A)的膜 105 之上的包含活性物质(B)的膜 107。

[0031] 作为活性物质(A),至少使用包含 Fe (II) 的磷酸铁锂。活性物质(B)为包含 Fe (III) 的磷酸铁锂。注意,只要活性物质(A)至少包括包含 Fe (II) 的磷酸铁锂,另外的结构是可接受的。例如,活性物质(A)可包括包含 Fe (II) 的磷酸铁锂和包含 Fe (III) 的磷酸铁锂。在本实施例中,描述包含 Fe (II) 的磷酸铁锂用作活性物质(A)的情况。

[0032] 包含在活性物质(A)中的包含 Fe (II) 的磷酸铁锂 ($\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{P}_z\text{O}_n$) 满足关系 $3.5 \leq$

$h/g \leq 4.5, 0.6 \leq g/f \leq 1.1$ 和 $0 \leq e/f \leq 1.3$ 。作为活性物质(B)的包含 Fe (III) 的磷酸铁锂 ($\text{Li}_a\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$) 满足关系 $3.5 \leq d/c \leq 4.5, 0.6 \leq c/b \leq 1.8$ 和 $0.7 \leq a/b \leq 2.8$ 。

[0033] 在这个结构中,关系 $0.6 \leq g/f \leq 1.1, 0.6 \leq c/b \leq 1.8$ 和 $g/f \leq c/b$ 是满足的。因此,在包含 Fe (III) 的磷酸铁锂 ($\text{Li}_a\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$) 中的 P 与 Fe (c/b) 的比例高于包含 Fe (II) 的磷酸铁锂 ($\text{Li}_e\text{Fe}_f\text{P}_g\text{O}_h$) 中的 P 与 Fe (c/b) 的比例。

[0034] 另外,关系 $0 \leq e/f \leq 1.3, 0.7 \leq a/b \leq 2.8$ 和 $e/f \leq a/b$ 是满足的,并且在包含 Fe (III) 的磷酸铁锂 ($\text{Li}_a\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$) 中的 Li 与 Fe (a/b) 的比例高于包含 Fe (II) 的磷酸铁锂 ($\text{Li}_e\text{Fe}_f\text{P}_g\text{O}_h$) 中的 Li 与 Fe (a/b) 的比例。从关系 $e/f \leq a/b$ 发现,在包含 Fe (III) 的磷酸铁锂 ($\text{Li}_a\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$) 中的 Li 与 Fe (a/b) 的比例高于包含 Fe (II) 中的磷酸铁锂 ($\text{Li}_e\text{Fe}_f\text{P}_g\text{O}_h$) 的 Li 与 Fe (a/b) 的比例。

[0035] 包括在活性物质(A)中的包含 Fe (II) 的磷酸铁锂 ($\text{Li}_e\text{Fe}_f\text{P}_g\text{O}_h$) 的典型示例为 LiFePO_4 ($h/g=4, g/f=1$ 和 $e/f=1$)。可采用具有非晶结构的 LiFePO_4 。在采用具有结晶结构的 LiFePO_4 时, LiFePO_4 具有橄榄石结构。包含 Fe (III) 的磷酸铁锂 ($\text{Li}_a\text{Fe}_b\text{P}_c\text{O}_d$) 的典型示例为 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($d/c=4, c/b=1.5$ 和 $a/b=1.5$)。可采用具有非晶结构的 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 。在采用具有结晶结构的 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 时, $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 具有 NASICON 结构。

[0036] 包含活性物质(A)的膜 105 和包含活性物质(B)的膜 107 的每个可为活性物质的薄膜,其中活性物质的粒子是分散的膜,或活性物质的粒子的集合体。包含活性物质(A)的膜 105 的厚度优选地大于或等于 50nm 且小于或等于 30 μm 。另外,包含活性物质(B)的膜 107 的厚度优选大于或等于 5nm 且小于或等于 1 μm 。在包含活性物质(B)的膜 107 的厚度为包含活性物质(A)的膜 105 的厚度的一半或更少时,能够防止放电电容的降低。另外,当活性物质的粒子包括在包含活性物质(A)的膜 105 和包含活性物质(B)的膜 107 中时(例如,在膜 105 和膜 107 的每个是其中分散了活性物质的粒子的膜,或是活性物质的粒子的集合体时),粒子的直径优选地大于或等于 5 nm 且小于或等于 200 nm。

[0037] 在本实施例中,包含活性物质(A)的膜 105 和包含活性物质(B)的膜 107 通过溅射法形成。借助于诸如氩、氦、氙、氪或氮的稀有气体作为溅射气体,对包括包含 Fe (II) 的磷酸铁锂作为主要成分的靶进行溅射,使得包含活性物质(A)的膜 105 形成于集电极 103 之上。此时,处理室中的氧分压大于或等于 0% 且小于或等于 0.01%,由此包含 Fe (II) 的磷酸铁锂能够形成作为包含活性物质(A)的膜 105。

[0038] 在那之后,借助于具有 0.1% 或更高,优选地为 1% 或更高的氧分压的诸如氩、氦、氙、氪或氮的稀有气体作为溅射气体,对包括包含 Fe (II) 的磷酸铁锂作为主要成分的靶进行溅射,使得包含活性物质(B)的膜 107 形成于包含活性物质(A)的膜 105 之上。此时,在处理室中的氧分压为 0.1% 或更高,优选地为 1% 或更高,由此包含 Fe (III) 的磷酸铁锂能够形成作为包含活性物质(B)的膜 107。

[0039] 包含活性物质(A)的膜 105 和包含活性物质(B)的膜 107 能够在一个室中顺序地形成,这有助于工序的简化。另外,当在一个室中膜顺序地形成时,能够防止界面的污染,并且包含活性物质的膜能够具有有利的电特性。此外,在对氧化稳定且不容易被氧化的、包含活性物质(B)的膜 107 形成在正电极的表面上时,能够抑制包含 Fe (II) 的磷酸铁锂在空气气氛中的自然氧化。

[0040] 这里,使用包括包含 Fe (II)的磷酸铁锂的材料作为靶。借助于其中 Ar =100% 的溅射气体来对靶进行溅射;因此,作为包含活性物质(A)的膜 105,具有非晶结构的包含 Fe (II)的磷酸铁锂的膜形成为 400 nm 的厚度。然后,借助于其中 Ar=99% 且 O₂=1% 的溅射气体来对相同的靶进行溅射;因此,作为包含活性物质(B)的膜 107,具有非晶结构的包含 Fe (III)的磷酸铁锂的膜在包含活性物质(A)的膜 105 之上形成为 40 nm 的厚度。

[0041] 另外,包含活性物质(A)的膜 105 和包含活性物质(B)的膜 107 可经受热处理,以便具有结晶结构。对氧化稳定且不容易被氧化的包含 Fe (III)的磷酸铁锂,形成在作为正电极的活性物质的包含 Fe (II)的磷酸铁锂的表面上,由此能够防止由于热处理气氛中剩余的氧而产生的表面氧化,并且能够获取稳定的膜。

[0042] 注意,作为集电极 103 的材料,虽然没有具体地限制,但是能够使用诸如铝或钛之类的具有高导电性的材料。

[0043] 随后,描述包括上述正电极的电力存储装置的结构示例。

[0044] 图 2A 至图 2C 示出电力存储装置的结构示例。电力存储装置包括正电极 101 和负电极 203,该负电极 203 以与正电极 101 之间设置有电解质 201 的方式面对正电极 101 而设置。隔板 205 设置在正电极 101 和负电极 203 之间。

[0045] 电解质 201 具有运输锂离子的功能。电解质 201 的材料能够为液体或固体。

[0046] 在电解质为液体时,电解质包括溶剂和溶解在溶剂中的溶质(盐)。作为溶剂,例如,能够使用诸如碳酸丙烯酯或碳酸乙烯酯的环状碳酸酯,或诸如碳酸二甲酯或碳酸二乙酯的非环状碳酸盐。溶质(盐)能够包含一种或多种轻金属盐(例如,锂盐)。例如,溶质(盐)能够为 LiPF₆、LiBF₄、Li(CF₃SO₂)₂N (LiTFSa) 等。

[0047] 在电解质为固体时,例如,能够使用 Li₃PO₄、通过将 Li₃PO₄和氮混合而形成的 Li_xP_yO_zN_z (x、y 和 z 为正实数)、Li₂S-SiS₂、Li₂S-P₂S₅、Li₂S-B₂S₃等。备选地,能够使用掺杂有 LiI 的任意这些盐。

[0048] 隔板 205 防止在正电极 101 和负电极 203 之间的接触,并且具有允许锂离子的运输的功能。隔板 205 的材料的示例包括纸,无纺布,玻璃纤维,诸如尼龙(聚酰胺)、维尼纶(聚(乙烯醇)类纤维)的聚合材料,诸如聚丙烯、聚酯、丙烯酸树脂或聚氨酯的聚烯烃等。注意,应该选择不会溶入电解质中的材料。注意,在采用固体电解质作为电解质 201 时,隔板 205 可省略。

[0049] 负电极 203 包括集电极 209 和包含活性物质的膜 207。

[0050] 作为集电极 209 的材料,虽然没有具体地限制,但是能够使用诸如铂、铝、铜或钛之类的具有高导电性的材料。作为包含在膜 207 中的活性物质的材料,虽然没有具体地限制,能够使用碳材料(例如,石墨)、硅等。在本实施例中,包括在负电极中的包含活性物质的膜 207 利用石墨形成。

[0051] 正电极 101 包括在图 1 中示出的以下部件:形成于集电极 103 之上的包含活性物质(A)的膜 105;以及形成于包含活性物质(A)的膜 105 之上的包含活性物质(B)的膜 107。

[0052] 随后,描述在电力存储装置为锂二次电池时的充电和放电的示例。

[0053] 电源 211 连接在如在图 2B 中示出的正电极 101 和负电极 203 之间,由此能够进行充电。在从电源 211 施加电压时,在包括在正电极 101 中的、包含活性物质(A)的膜 105 中的锂离子从膜 105 抽出,并且生成电子 215。锂离子 213 通过电解质 201 输送至负电极

203。电子 215 通过电源 211 移动至负电极 203。然后,锂离子 213 在负电极 203 中接收电子 215,并且插入至负电极 203 作为锂。

[0054] 在进行充电时,由于锂离子从正电极 101 的抽出,从 Fe (II) 到 Fe (III) 的氧化发生在包括于包含活性物质(A)的膜 105 中的磷酸铁锂中,该膜 105 包括在正电极中。注意,在本实施例中,在进行首次充电时,锂离子不从包含活性物质(B)的膜 107 抽出,因为在包含活性物质(B)的膜 107 中,活性物质(B)为包含 Fe (III)的磷酸铁锂且从 Fe (III)到 Fe (IV)的氧化很难发生。

[0055] 放电时,负载 217 连接在如图 2C 中示出的正电极 101 和负电极 203 之间,由此能够进行放电。使通过充电插入至负电极 203 的锂电离,锂离子 213 从负电极 203 抽出,并且生成电子 215。锂离子 213 通过电解质 201 运输至正电极 101。电子 215 通过负载 217 移动至正电极 101。然后,通过包含活性物质(B)的层 107 运输锂离子 213,并且在包含活性物质(A)的膜 105 中俘获。此时,由于接收电子 215、产生 Fe (II),充电时形成的 Fe (III) 得到减少。

[0056] 在进行放电时,锂离子一部分在包含活性物质(B)的膜 107 中俘获。然而,在使包含活性物质(B)的膜 107 薄于包含活性物质(A)的膜 105 时,能够将在包含活性物质(B)的膜 107 中的锂离子的俘获抑制成最小。

[0057] 在本实施例中描述的正电极 101 中,包含活性物质(B)的膜 107 形成于包含活性物质(A)的膜 105 之上。活性物质(A)包括包含 Fe (II)的磷酸铁锂,而活性物质(B)是对氧化稳定的包含 Fe (III)的磷酸铁锂;因此,能够形成具有稳定特性的电极,并且改善了电力存储装置的电池特性。

[0058] 本申请基于 2010 年 3 月 26 日向日本专利局提交的序号为 2010-072750 的日本专利申请,通过引用将其完整内容结合于此。

[0059]

标号说明

101: 正电极, 103: 集电极, 105: 包含活性物质(A)的膜, 107: 包含活性物质(B)的膜, 201: 电解质, 203: 负电极, 205: 隔板, 207: 包含活性物质的膜, 209: 集电极, 211: 电源, 213: 锂离子, 215: 电子, 以及 217: 负载。

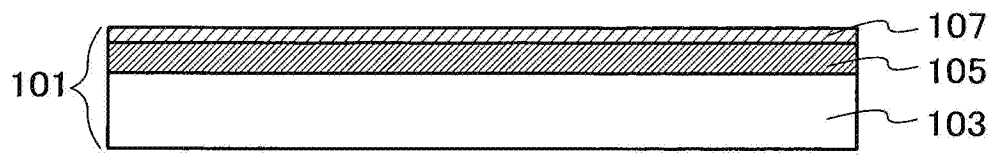


图 1

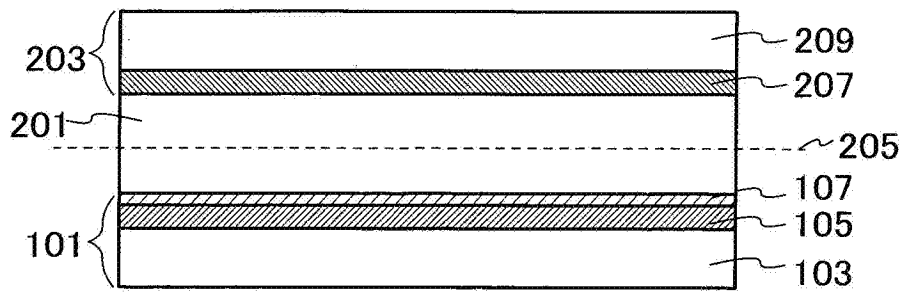


图 2A

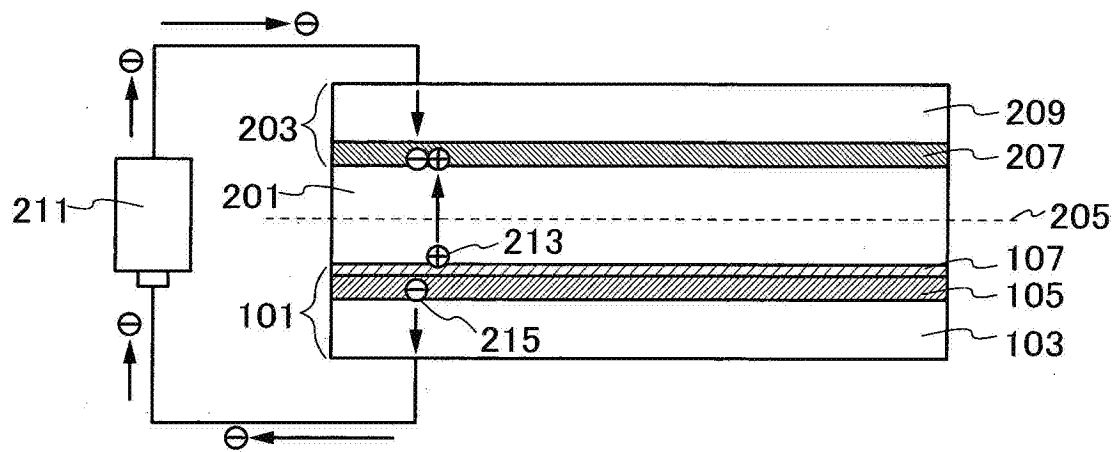


图 2B

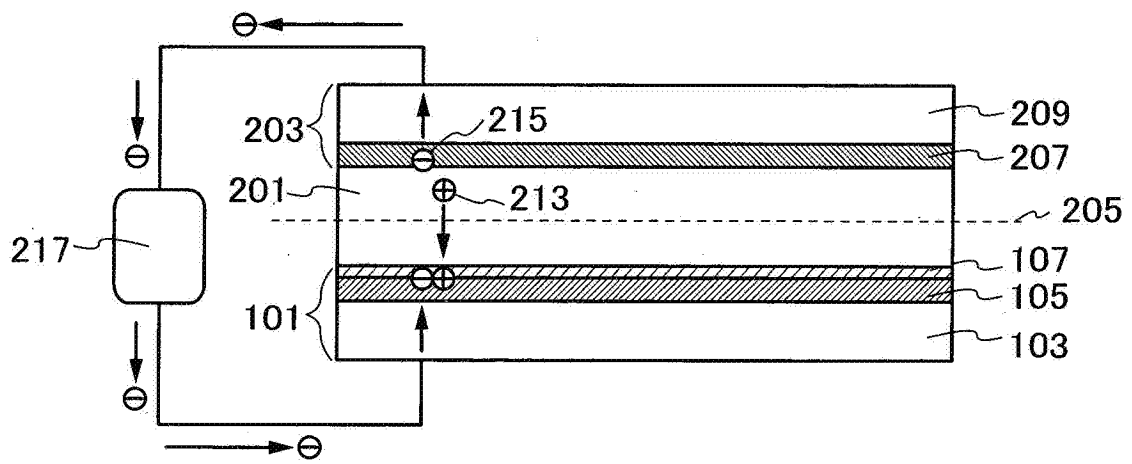


图 2C