

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880001116. X

H01M 4/58 (2010.01)  
H01M 4/525 (2010.01)  
H01M 4/1397 (2010.01)  
H01M 4/1391 (2010.01)  
H01M 10/0525 (2010.01)

[43] 公开日 2010年3月31日

[11] 公开号 CN 101689632A

[22] 申请日 2008.4.8

[21] 申请号 200880001116. X

[30] 优先权

[32] 2007.4.13 [33] JP [31] 105574/2007

[86] 国际申请 PCT/IB2008/001522 2008.4.8

[87] 国际公布 WO2008/125984 英 2008.10.23

[85] 进入国家阶段日期 2009.5.14

[71] 申请人 丰田自动车株式会社

地址 日本爱知县

共同申请人 国立大学法人九州大学

[72] 发明人 冈田重人 山木准一 矶野基史

[74] 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

代理人 蔡胜有 王春伟

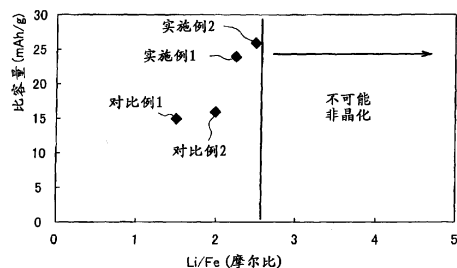
权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 1 页

[54] 发明名称

活性电极材料、其制造方法和利用该活性电极材料的锂离子电池

[57] 摘要

提供一种电极活性材料，所述电极活性材料主要是由  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$  表示的非晶磷酸铁复合物，其中  $x$  和  $y$  的值分别独立地满足  $2 < x \leq 2.5$  和  $1.5 \leq y \leq 2$ ； $z = (x + 5y + \text{铁的化合价})/2$ ，以满足化学计量比；铁的化合价为 2 或 3。



1. 一种电极活性材料，所述电极活性材料由  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$  表示并具有非晶磷酸铁复合物作为主要成分，其特征在于  $x$  和  $y$  的值分别独立地满足  $2 < x \leq 2.5$  和  $1.5 \leq y \leq 2$ ； $z = (x + 5y + \text{铁的化合价})/2$ ，以满足化学计量比；铁的化合价为 2 或 3。

2. 一种制造电极活性材料的方法，其特征在于包括：

熔融混合原料组合物，所述原料组合物包含构成  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$ （其中  $x$  和  $y$  的值分别独立地满足  $2 < x \leq 2.5$  和  $1.5 \leq y \leq 2$ ， $z = (x + 5y + \text{铁的化合价})/2$ ，以满足化学计量比，铁的化合价为 2 或 3）的原材料；和使熔融混合的所述原料组合物从熔融状态迅速固化。

3. 一种锂离子二次电池，其特征在于包括：

包含根据权利要求 1 所述的电极活性材料作为正极活性材料的正极层；

包含负极活性材料的负极层；和

非水电解质。

## 活性电极材料、其制造方法和利用该活性电极材料的锂离子电池

### 技术领域

本发明涉及主要为由  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$  表示的非晶磷酸铁复合物的容量电极活性材料、该电极活性材料的制造方法和应用该活性电极材料的锂离子电池。

### 相关技术的描述

通过在电极之间移动的阳离子诸如锂离子充电和放电的二次电池是已知的。这种二次电池的一个典型实例是锂离子二次电池。可以吸收和释放锂离子的材料可用于这种二次电池的电极活性材料。这种材料的一个实例是诸如石墨的含碳材料，石墨是负极活性材料的一个实例。另一方面，正极活性材料的一个实例是具有锂和过渡金属作为构成元素的氧化物，例如锂镍氧化物或锂钴氧化物（在下文中，这种氧化物也可以称为“含锂复合氧化物”）。而且，近年来，具有橄榄石结构的化学化合物，例如由通式  $\text{LiMPO}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{V}$ ) 表示的化学化合物部分因为其大的理论容量而有希望用于正极活性材料。

同时，日本专利申请公开 2005-158673 (JP-A-2005-158673) 描述了主要为具有橄榄石结构的非晶金属磷酸盐复合物的电极活性材料。利用主要为金属磷酸盐复合物的电极活性材料，与相关技术的结晶物相比，可以通过迅速冷却以短的时间段和以极低的成本由廉价的金属氧化物合成非晶物。而且，所得非晶物看起来表现出与结晶物相同的电池性能。

然而，对于主要为由  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$  表示的非晶金属磷酸盐复合物的电极活性材料，尚未找到会增加容量的  $x$ 、 $y$  和  $z$  的相对比例的最佳范围，因此容量是小的。

### 发明内容

因此，本发明提供主要为由  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$  表示的非晶磷酸铁复合物的容量电极活性材料。

本发明的第一方面涉及由  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$  (其中  $x$  和  $y$  的值分别独立地满足  $2 < x \leq 2.5$  和  $1.5 \leq y \leq 2$ ;  $z = (x + 5y + \text{铁的化合价})/2$ , 以满足化学计量比, 铁的化合价为 2 或 3) 表示的并具有非晶磷酸铁复合物作为主要成分的电极活性材料。

根据本发明的该第一方面, 主要为由  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$  表示的非晶磷酸铁复合物的电极活性材料的相对比例为  $2 < x \leq 2.5$ 、 $1.5 \leq y \leq 2$ 、 $z = (x + 5y + \text{铁的化合价 } 2 \text{ 或 } 3)/2$ , 从而使得电子和锂离子能够容易地移动, 这是实现高容量所必需的; 由此使得能够获得高容量电极活性材料。

本发明的第二方面涉及电极活性材料的制造方法, 该方法包括熔融混合原料组合物, 所述原料组合物包含构成  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$  (其中  $x$  和  $y$  的值分别独立地满足  $2 < x \leq 2.5$  和  $1.5 \leq y \leq 2$ ,  $z = (x + 5y + \text{铁的化合价})/2$ , 以满足化学计量比, 铁的化合价为 2 或 3) 的原料; 和使熔融混合的所述原料组合物从熔融状态迅速固化。

根据本发明的该第二方面, 主要为由  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$  表示的非晶磷酸铁复合物的电极活性材料的相对比例为  $2 < x \leq 2.5$ 、 $1.5 \leq y \leq 2$ 、和  $z = (x + 5y + \text{铁的化合价 } 2 \text{ 或 } 3)/2$ , 从而使得电子和锂离子能够容易地移动, 这是实现高容量所必需的; 由此使得能够获得高容量电极活性材料。

本发明的第三方面涉及锂离子二次电池, 其包括包含根据本发明第一方面的电极活性材料作为正极活性材料的正极层、包含负极活性材料的负极层、和非水电解质。

根据本发明的该第三方面, 可以获得高容量锂离子二次电池。

本发明使得能够实现主要为由  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$  表示的非晶磷酸铁复合物且具有高容量的电极活性材料。

## 附图说明

参照附图, 从以下示例实施方案的描述中, 本发明的前述和其它目的、特征和优点会变得明显, 附图中类似的附图标记用于表示类似的要素, 其中

图 1 是显示利用得自实施例 1 和 2 以及对比例 1 和 2 的电极活性材料的非水电解质二次电池的比容量 (mAh/g) 相对于 Li/Fe 比 (摩尔比)

的图；和

图 2 是显示利用得自实施例 3 和 4 以及对比例 3 和 4 的电极活性材料的非水电解质二次电池的比容量 (mAh/g) 相对于 P/Fe 比 (摩尔比) 的图。

### 实施方案的详细说明

首先, 将描述根据本发明一个示例实施方案的电极活性材料。根据本发明该示例实施方案的电极活性材料主要为由  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$  (其中  $x$  和  $y$  的值分别独立地满足  $2 < x \leq 2.5$  和  $1.5 \leq y \leq 2$ ;  $z = (x + 5y + \text{铁的化合价})/2$ , 以满足化学计量比, 铁的化合价为 2 或 3) 表示的非晶磷酸铁复合物。

根据本发明的该示例实施方案, 主要为由  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$  表示的非晶磷酸铁复合物的电极活性材料的相对比例为  $2 < x \leq 2.5$ 、 $1.5 \leq y \leq 2$ 、和  $z = (x + 5y + \text{铁的化合价 } 2 \text{ 或 } 3)/2$ , 使得电子和锂离子能够容易地移动, 这是实现高容量所必需的; 由此使得能够获得高容量电极活性材料。在下文, 将会更详细地描述本发明该示例实施方案的电极活性材料。

本发明该实例实施方案中的磷酸铁复合物由以下通式 (1) 表示。



其中  $x$  和  $y$  的值分别独立地满足  $2 < x \leq 2.5$  和  $1.5 \leq y \leq 2$ ,  $z = (x + 5y + \text{铁的化合价})/2$ , 以满足化学计量比, 铁的化合价为 2 或 3。

在该式中, 如果  $x$  和  $y$  为上述组成范围内的值, 则可以获得主要为由  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$  代表的非晶磷酸铁复合物且具有高容量的电极活性材料。据认为其原因如下。为了提高电极活性材料的容量, 必须不仅 Li 易于分散, 而且电子也要能够容易地移动。也就是说, 在该电极活性材料中, 当代表 Li 的比例的  $x$  ( $= \text{Li/Fe}$  (摩尔比)) 在上述范围内时, Li 相对于 Fe 的量增加, 因此 Li 更易于分散。此外, P (磷) 可能干扰电子的移动, 因此通过将代表 P 的比例的  $y$  ( $= \text{P/Fe}$  (摩尔比)) 保持在上述范围内, P 相对于 Fe 的量变得较少。结果, 抑制了因 P 引起的对电子移动的干扰, 因此电子可以更容易地移动。如上所述, 在本发明的该示例实施方案中的  $x$  和  $y$  的确满足了上述组成范围。然而, 优选它们分别在  $2.25 \leq x \leq 2.5$  和  $1.5 \leq y \leq 1.75$  的范围内。

此外，在通式  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$  (1) 中， $z$  的值由铁的化合价和  $x$  与  $y$  的值确定，以满足化学计量比， $z$  的值由以下方程式 (2) 表示。

$$z = (x + 5y + \text{铁的化合价 } 2 \text{ 或 } 3) / 2 \dots (2)$$

在方程式 (2) 中，当磷酸铁复合物在惰性气氛或还原性气氛（在本说明书中简称为“非氧化性环境”）中反应时铁的化合价为 2，当磷酸铁复合物在氧化性气氛中反应时铁的化合价为 3。因此，取决于气氛，铁的化合价为 2 或 3。在该情况下， $z$  可以更具体地为  $5.75 \leq z \leq 7.75$  的组成范围内的值。在本发明中，气氛优选为非氧化性气氛，即，铁的化合价优选为 2。在该情况下， $z$  为在  $5.75 \leq z \leq 7.25$  的组成范围内的值。

在本发明的该示例实施方案中，具有前述通式 (1)  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$ （其中  $x$  和  $y$  的值分别独立地满足  $2 < x \leq 2.5$  和  $1.5 \leq y \leq 2$ ， $z = (x + 5y + \text{铁的化合价}) / 2$  以满足化学计量比，铁的化合价为 2 或 3）组成的磷酸铁复合物是非晶材料。非晶磷酸铁复合物的非晶程度可以达到例如满足一个或两个或更多个以下条件。(1) 平均微晶尺寸等于或小于约 1000 埃（优选等于或小于约 100 埃，更优选等于或小于约 50 埃）；(2) 与当磷酸铁复合物完全为晶体时的比重（理论值）相比，磷酸铁复合物的比重大了约 3% 以上（更优选约 5% 以上）；和 (3) 在 X 射线衍射图谱中不能观察到支持磷酸铁复合物为晶体的峰。也就是说，此处描述的磷酸铁复合物的典型实例主要是满足前述条件 (1) ~ (3) 中的一个或两个或更多个的磷酸锂铁复合物。在本发明中，所述磷酸铁复合物优选为满足至少条件 (3) 的磷酸锂铁复合物。顺便提及，可以利用可从例如 Rigaku 公司获得的 X 射线衍射仪 (XRD) (型号 Rigaku RINT 2100 HLR/PC) 得到 X 射线图。在此处，主要是非晶金属磷酸盐复合物的电极活性材料是指如下的电极活性材料，该电极活性材料具有足够的非晶部分以在整体上认为具有上述 (1) ~ (3) 的非晶特性，即使在所述电极活性材料中存在结晶部分也是如此。

不具体限定制造前述电极活性材料的方法，只要能够获得所述电极活性材料即可。例如，可以根据迅速冷却具有  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$  组成的熔体的非晶化 (amorphising) 方法制造本发明的电极活性材料。

现在将描述这种非晶化方法。该非晶化方法是通过迅速冷却具有

$\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$  组成的熔体获得非晶磷酸铁复合物的方法。

用于迅速冷却该方法（即熔体迅速冷却法）中所用的熔体的方法是通过使金属复合物从熔融状态迅速固化而使金属复合物非晶化的方法。例如，通过将处于熔融状态的金属复合物放入低温介质（例如冰水）中使其迅速固化来迅速固化金属复合物。更具体地，可以使用例如用于迅速冷却熔体的单辊法。必要时，可以重复这种非晶化方法两次或更多次。

通常，为了使非晶磷酸铁复合物包含 2 价的铁，优选该方法在非氧化性气氛比如例如氩气或氮（ $\text{N}_2$ ）的惰性气体气氛或包含诸如氢气的还原性气体的气氛中进行。其中，优选氩气的惰性气体气氛。

熔融迅速冷却法包括使包含对应于  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$  的锂原料（例如锂化合物）、Fe 原料（例如 Fe 氧化物）和 P 原料（例如磷酸盐化合物）的混合物从熔融状态迅速固化的步骤。这种方法可优选应用于磷酸锂铁复合物等。

该步骤中使用的 Li 原料可以是一种或两种或更多种 Li 化合物。Li 化合物可以为例如  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH}$  或  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 。其中，优选  $\text{Li}_2\text{O}$ 。利用这种锂化合物使得能够获得对应于已经事先吸收锂的状态的电极活性材料。结果，可以减小不可逆的容量。此外，可以通过选择能够作为使材料更容易熔融的熔剂或助熔剂的锂化合物来降低混合物的熔点。

此外，该步骤中所用的 Fe 原料可以是一种或两种或更多种 Fe 氧化物。Fe 氧化物可以为例如  $\text{FeO}$  或  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等，更优选  $\text{FeO}$ 。

此外，该步骤中所用的 P 原料可以是一种或两种或更多种磷化合物。磷化合物可以为例如磷氧化物或磷铵盐等，优选  $\text{P}_2\text{O}_5$ 。

不具体限制该步骤中所用原料的平均粒径和粒径分布等。此外，通常优选原料相对均匀地混合，更优选几乎完全均匀地混合。然而，一旦熔融原料组合物，即使其不是如此均匀，仍然可以制造具有足以用于实际应用的均一性的电极活性材料。以该方式，该示例实施方案中所用的方法与相关技术中的固体反应方法的不同之处在于它抑制了原料组合物的性质和均一性对产物材料的影响，并容易控制制造条件。

根据本发明的该示例实施方案的电极活性材料可以用作例如高电压非水电解质二次电池的正极活性材料，这将在下面详细描述。

非水电解质二次电池是具有包含电极活性材料的正极、包含负极活性材料的负极、和非水电解质的非水电解质二次电池。非水电解质二次电池的有利之处在于它可以具有较大的容量，即使在以高电势方式使用时也是如此。在下文中，将描述非水电解质二次电池具有这种优点的原因。非水电解质二次电池能够通过使用上述电极活性材料作为正极活性材料来实现较大的容量。也就是说，利用具有不仅有利于 Li 分散而且有利于电子移动（两者对于提高容量都是必需的）的组成范围的前述电极活性材料作为正极活性材料，提高了比容量，使得可以获得具有优异的充电和放电特性的非水电解质二次电池，该非水电解质二次电池能够具有较大的容量，即使当以高电势方式使用时也是如此。在下文中，将针对每一结构详细描述根据本发明该示例实施方案的非水电解质二次电池。

首先，将描述在高电压非水电解质二次电池中使用的正极。该正极至少具有上述电极活性材料，并且通常还具有粘结剂以保持电极活性材料。

可以使用任意熟知的粘结剂。更具体地，粘结剂可以为例如聚偏二氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物（PVDF-HFP）、诸如氟橡胶的含氟树脂、或诸如聚丙烯或聚乙烯的热塑性树脂。此外，正极层的粘结剂的含量为例如在 1~10%（以质量计）的范围内，优选在 3~7%（以质量计）的范围内。

此外，除了正极活性材料和粘结剂之外，正极可以包含添加剂。例如，可以使用导电剂作为添加剂。更具体地，可以使用炭黑、乙炔黑、科琴碳黑（Ketjen Black）或石墨等作为导电剂。

接下来，将描述高电压非水电解质二次电池中使用的负极。当使用前述电极活性材料作为电池的正极时，可以使用诸如锂（Li）、钠（Na）、镁（Mg）、铝（Al）或其合金或能够吸收和释放阳离子的碳材料作为用于正极的对电极的负极活性材料。而且，负极也通常具有粘结剂以保持负极活性材料。

粘结剂的实例包括聚偏二氟乙烯 (PVDF) 和苯乙烯-丁二烯橡胶聚合物 (SBR), 更优选聚偏二氟乙烯 (PVDF)。

此外, 除了负极活性材料和粘结剂之外, 负极还可以包含添加剂。例如, 可以使用导电剂作为添加剂。更具体地, 可以使用炭黑、乙炔黑、科琴碳黑或石墨等作为导电剂。

高电压非水电解质二次电池中使用的非水电解质可以包含非水溶剂和包含能够插入电极活性材料并可以从电极活性材料中移出的阳离子的化合物 (支持电解质)。非水电解质的非水溶剂可以是各种类型非质子溶剂中的任意种, 诸如碳酸酯、酯、醚、腈、砜或内酯类。实例包括碳酸亚丙酯; 碳酸亚乙酯; 碳酸二乙酯; 碳酸二甲酯; 碳酸甲乙酯; 1,2-二甲氧基乙烷; 1,2-二乙氧基乙烷; 乙腈; 丙腈; 四氢呋喃; 2-甲基四氢呋喃; 二噁烷; 1,3-二氧杂环戊烷; 硝基甲烷; N,N-二甲基甲酰胺; 二甲亚砜; 环丁砜; 和  $\gamma$ -丁内酯。可以使用选自这些种类的非水溶剂的非水溶剂的仅一种类型或两种或更多种类型的混合物。此外, 可以使用包含插入电解质活性材料/从电解质材料移除的阳离子的化合物作为构成非水电解质的支持电解质。例如, 对于锂离子二次电池, 可以使用一种或两种或更多种类型的锂化合物 (锂盐), 诸如  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  和  $\text{LiClO}_4$ 。

非水电解质二次电池可以为各种形状中的任意种。例如, 它可以为纽扣形的、叠层 (堆叠) 的或圆柱形的。

此外, 可以以高电压的方式使用非水电解质二次电池, 最大电压范围是例如 1.5 ~ 5 V, 优选 2 ~ 4.75 V, 更优选 2.5 ~ 4.5 V。

不具体限制使用非水电解质二次电池的目的。例如, 非水电解质二次电池可用于机动车中。

顺便提及, 本发明不限于前述示例实施方案。前述示例实施方案只是说明了一个实施例。具有与本发明专利权利要求的范围内所述技术构思基本相同结构并显示出相同的操作和效果的其它实施例也在本发明的技术范围内。

在下文中, 将用以下实施例进一步更详细地描述本发明。

### [实施例 1]

将作为 Li 原料的  $\text{Li}_2\text{O}$ 、作为 Fe 原料的  $\text{FeO}$ 、和作为 P 原料的  $\text{P}_2\text{O}_5$  以  $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P} = 2.25:1:1.9$  ( $\text{Li}/\text{Fe} = 2.25$ ,  $\text{P}/\text{Fe} = 1.9$ ) 的摩尔比混合在一起。然后将该混合物在 Ar 气氛中在  $1200^\circ\text{C}$  下熔化 1 分钟, 然后利用单辊迅速冷却设备用 Cu 辊迅速冷却, 以获得由  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$  (其中  $x = 2.25$  且  $y = 1.9$ ) 表示的电极活性材料。

### [实施例 2]

除了  $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}$  的摩尔比为  $2.5:1:1.9$  ( $\text{Li}/\text{Fe} = 2.5$ ,  $\text{P}/\text{Fe} = 1.9$ ) 之外, 如上述实施例 1 中制备电极活性材料, 使得获得由  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$  (其中  $x = 2.5$ ,  $y = 1.9$ ) 表示的电极活性材料。

### [对比例 1]

除了  $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}$  的摩尔比为  $1.5:1:1.9$  ( $\text{Li}/\text{Fe} = 1.5$ ,  $\text{P}/\text{Fe} = 1.9$ ) 之外, 如上述实施例 1 中制备电极活性材料, 使得获得由  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$  (其中  $x = 1.5$ ,  $y = 1.9$ ) 表示的电极活性材料。

### [对比例 2]

除了  $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}$  的摩尔比为  $2:1:1.9$  ( $\text{Li}/\text{Fe} = 2$ ,  $\text{P}/\text{Fe} = 1.9$ ) 之外, 如上述实施例 1 中制备电极活性材料, 使得获得由  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$  (其中  $x = 2$ ,  $y = 1.9$ ) 表示的电极活性材料。

### [实施例 3]

除了  $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}$  的摩尔比为  $2.05:1:2$  ( $\text{Li}/\text{Fe} = 2.05$ ,  $\text{P}/\text{Fe} = 2$ ) 之外, 如上述实施例 1 中制备电极活性材料, 使得获得由  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$  (其中  $x = 2.05$ ,  $y = 2$ ) 表示的电极活性材料。

### [实施例 4]

除了  $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}$  的摩尔比为  $2.05:1:1.5$  ( $\text{Li}/\text{Fe} = 2.05$ ,  $\text{P}/\text{Fe} = 1.5$ ) 之外, 如上述实施例 1 中制备电极活性材料, 使得获得由  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$  (其中  $x = 2.05$ ,  $y = 1.5$ ) 表示的电极活性材料。

### [对比例 3]

除了 Li:Fe:P 的摩尔比为 2.05:1:3 (Li/Fe = 2.05, P/Fe = 3) 之外, 如上述实施例 1 中制备电极活性材料, 使得获得由  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$  (其中  $x = 2.05$ ,  $y = 3$ ) 表示的电极活性材料。

### [对比例 4]

除了 Li:Fe:P 的摩尔比为 2.05:1:2.5 (Li/Fe = 2.05, P/Fe = 2.5) 之外, 如上述实施例 1 中制备电极活性材料, 使得获得由  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$  (其中  $x = 2.05$ ,  $y = 2.5$ ) 表示的电极活性材料。

接下来, 在以下条件下通过 X 射线衍射评估从实施例 1~4 和对比例 1~4 获得的由  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$  表示的电极活性材料的结晶度: 所用的仪器为 Rigaku, RAD-X; X 射线:  $\text{CuK}\alpha$ , 40 kV, 40 mA; 扫描范围:  $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ 。在利用 X 射线衍射评估从实施例 1~4 和对比例 1~4 获得的电极活性材料之后, 在所有的电极活性材料中只能发现非晶材料所特有的 X 射线漫散射。因此, 证实所得全部电极活性材料均为非晶的, 证实没有晶体材料。顺便提及, 当 Li/Fe (摩尔比) 大于 2.5 和 P/Fe (摩尔比) 小于 1.5 时, 非晶化是不可能的。可能进行非晶化的范围是 Li/Fe (摩尔比)  $\leq 2.5$  和 P/Fe (摩尔比)  $\geq 1.5$ 。

利用通过实施例 1~4 和对比例 1~4 获得的由  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$  表示的电极活性材料制造测试电池, 并且评价每个测试电池的充电和放电特性。也就是说, 将作为电极活性材料的电极活性材料样品、作为导电剂的乙炔黑、和作为粘结剂的聚四氟乙烯 (PTFE) 混合在一起, 使得电极活性材料:导电剂:粘结剂的质量比为 70:25:5 (质量百分比)。然后通过将该混合物压到 SUS (不锈钢) 网上以使它附着至该网来制造测试电极。使用金属 Li 作为对电极, 使用聚乙烯 (PE) 隔离器 (隔板, Ube Industries Ltd.) 作为隔离器。此外, 对于电解质溶液, 使用如下混合物: 其中将作为支持盐的六氟磷酸锂 ( $\text{LiPF}_6$ ) 以 1 摩尔/L 的浓度与体积比 3:7 的碳酸亚乙酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 的混合溶剂相混合。利用这些构成元件制造测试纽扣式电池。然后, 在 2.5~4.5 V 的电压范围内以  $0.1 (\text{mA}/\text{cm}^2)$  的电流值, 对这些测试电池进行充电和放电, 并测量每个测试电池的比容量。图 1 中示出了具有 P/Fe (摩尔比) 固定在 1.9 而

Li/Fe (摩尔比) 变化的通式  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$  组成的实施例 1 和 2 与对比例 1 和 2 的比容量。图 2 中示出了具有 P/Fe (摩尔比) 固定在 2.05 而 Li/Fe (摩尔比) 变化的通式  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$  组成的实施例 3 和 4 与对比例 3 和 4 的比容量。

如图 1 所示, 在 Li/Fe (摩尔比) 的值大于 2 的实施例 1 和 2 中, 比容量分别为 24 (mAh/g) 和 26 (mAh/g)。这些比容量分别大于其中 Li/Fe (摩尔比) 的值等于或小于 2 的对比例 1 和 2 的比容量, 对比例 1 和 2 的比容量分别为 15 (mAh/g) 和 16 (mAh/g)。

同样, 如图 2 所示, 在 P/Fe (摩尔比) 的值等于或小于 2 的实施例 3 和 4 中, 比容量分别为 16 (mAh/g) 和 28 (mAh/g)。这些比容量分别大于其中 P/Fe (摩尔比) 的值大于 2 的对比例 3 和 4 的比容量, 对比例 3 和 4 的比容量分别为 4 (mAh/g) 和 14 (mAh/g)。

如从这些结果中明显可见的, 通过使由  $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_z$  表示的磷酸铁复合物中  $x$  (= Li/Fe (摩尔比)) 和  $y$  (= P/Fe (摩尔比)) 的相对比例分别在  $2 < x \leq 2.5$  和  $1.5 \leq y \leq 2$  的范围内, 能够获得高容量非晶电极活性材料。

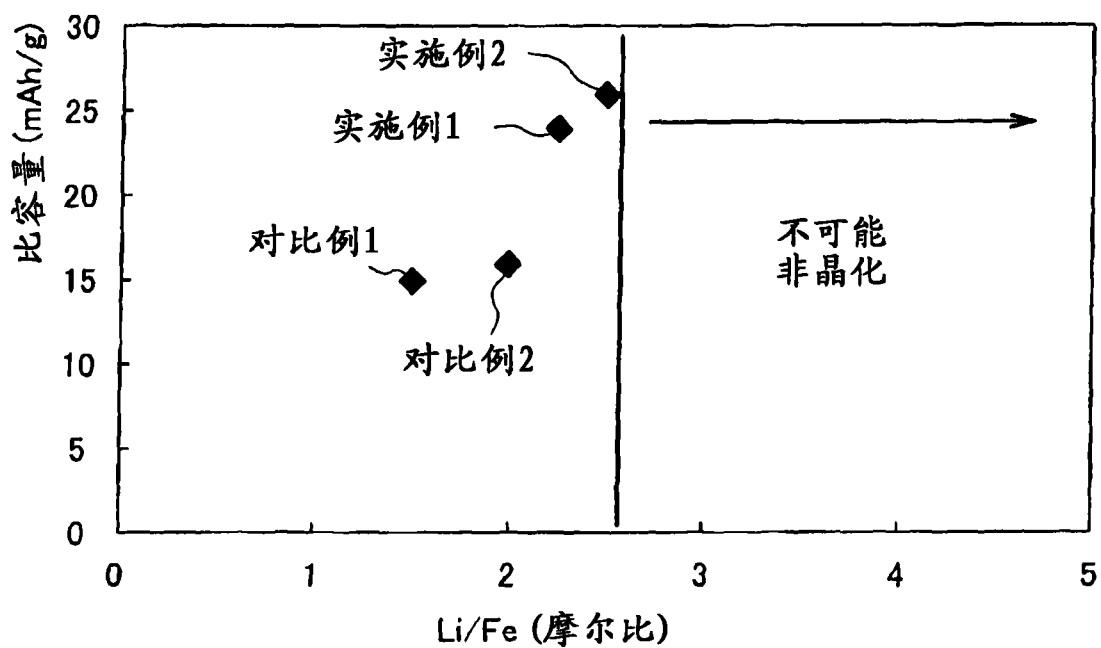


图1

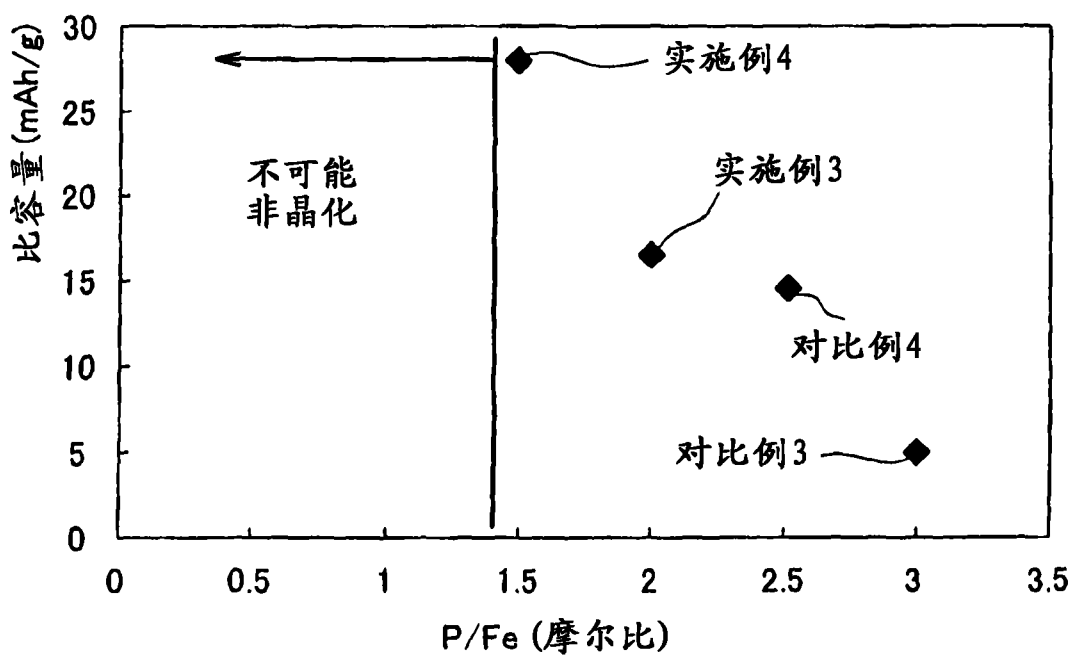


图2