



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I555262 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：100110175

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 24 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/131 (2010.01)**H01M4/505 (2010.01)**H01M4/525 (2010.01)**H01M10/052 (2010.01)*

(30)優先權：2010/03/26 日本

2010-073404

2010/03/26 日本

2010-073727

(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

(56)參考文獻：

CN 101447586A

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：6 共 36 頁

(54)名稱

蓄電裝置

POWER STORAGE DEVICE

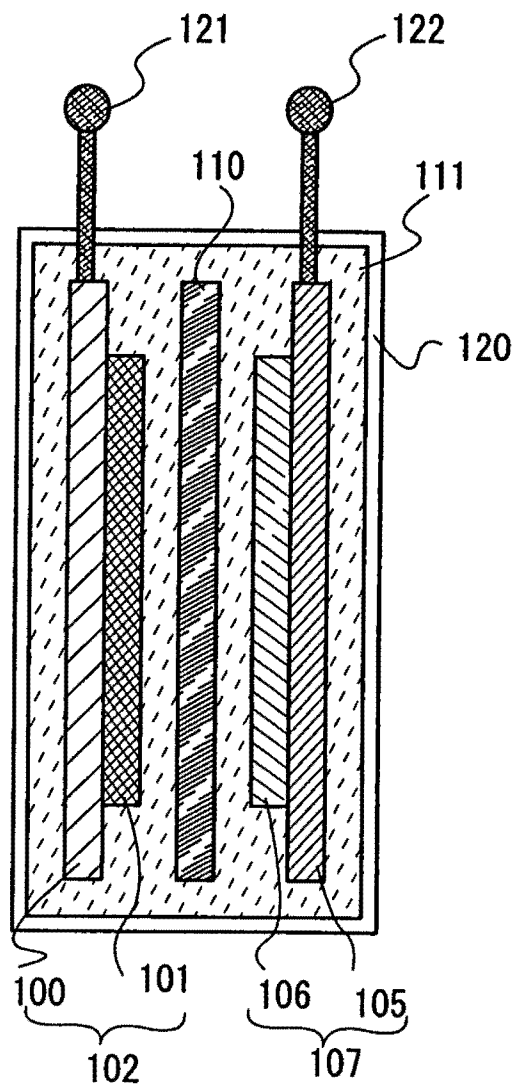
(57)摘要

一種蓄電裝置，包括正極，此正極包括正極集流器及覆於正極集流器上具有橄欖石結構之正極活性材料，此材料係以結構式 $\text{LiFe}_x\text{Me}_{1-x}\text{PO}_4$ ($\text{Me}=\text{Mn}$ 、 Ni 或 Co) (x 大於 0 且小於 1) 表示，或一種蓄電裝置，包括含有正極集流器及正極活性材料之正極，及經由電解質面向正極之負極，其中放電電容係大於或等於 150 mAh/g，且每單位重量之能量密度係高於或等於 500 mWh/g。

A power storage device includes a positive electrode including a positive electrode current collector and a positive electrode active material having an olivine structure which is represented by a structural formula $\text{LiFe}_x\text{Me}_{1-x}\text{PO}_4$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{or Co}$) (x is greater than 0 and less than 1) over the positive electrode current collector, or a power storage device includes a positive electrode including a positive electrode current collector and a positive electrode active material, and a negative electrode which faces the positive electrode through an electrolyte, where discharging capacitance is greater than or equal to 150 mAh/g and energy density per unit weight is higher than or equal to 500 mWh/g.

指定代表圖：

圖 1



- 符號簡單說明：
- 100 . . . 正極集流器
 - 101 . . . 正極活性材料層
 - 102 . . . 正極
 - 105 . . . 負極集流器
 - 106 . . . 負極活性材料層
 - 107 . . . 負極
 - 110 . . . 分隔器
 - 111 . . . 電解質
 - 120 . . . 外殼
 - 121 . . . 電極
 - 122 . . . 電極

公告本

781113

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：100110175

※申請日：100 年 03 月 24 日

※IPC 分類：

$H/M \frac{4}{131}$ (2006.01)
 $\frac{4}{55}$ (2006.01)
 $\frac{4}{525}$ (2006.01)
 $\frac{12}{052}$ (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

蓄電裝置

Power storage device

二、中文發明摘要：

一種蓄電裝置，包括正極，此正極包括正極集流器及覆於正極集流器上具有橄欖石結構之正極活性材料，此材料係以結構式 $LiFe_xMe_{1-x}PO_4$ ($Me = Mn、Ni$ 或 Co) (x 大於 0 且小於 1) 表示，或一種蓄電裝置，包括含有正極集流器及正極活性材料之正極，及經由電解質面向正極之負極，其中放電電容係大於或等於 150 mAh/g，且每單位重量之能量密度係高於或等於 500 mWh/g。

三、英文發明摘要：

A power storage device includes a positive electrode including a positive electrode current collector and a positive electrode active material having an olivine structure which is represented by a structural formula $\text{LiFe}_x\text{Me}_{1-x}\text{PO}_4$ (Me = Mn, Ni, or Co) (x is greater than 0 and less than 1) over the positive electrode current collector, or a power storage device includes a positive electrode including a positive electrode current collector and a positive electrode active material, and a negative electrode which faces the positive electrode through an electrolyte, where discharging capacitance is greater than or equal to 150 mAh/g and energy density per unit weight is higher than or equal to 500 mWh/g.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

100：正極集流器

101：正極活性材料層

102：正極

105：負極集流器

106：負極活性材料層

107：負極

110：分隔器

111：電解質

120：外殼

121：電極

122：電極

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

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本文所揭示之本發明之一具體實施態樣係有關一種蓄電裝置。

【先前技術】

可攜式電子裝置諸如個人電腦及手機已大幅演進。可攜式電子裝置需要具有高能量密度之蓄電裝置，此裝置要型小、質輕且可信。作為此種蓄電裝置，已知有例如鋰離子二次電池組。另外，由於對環境問題及能量問題的認知日漸高漲，故裝置有二次電池組之電動式交通工具亦迅速發展。

作為鋰離子二次電池組之正極材料，已發展出可穩定的供應鋰之材料。

例如，作為鋰供應來源，已知有具有橄欖石結構之磷酸鹽化合物，其含有鋰及鐵(Fe)或鈷(Co)，諸如磷酸鋰鐵(LiFePO_4)或磷酸鋰鈷(LiCoPO_4) (參見專利文件 1 及非專利文件 1)。

[參考資料]

[專利文件]

[專利文件 1]日本公開專利申請案編號 H11-25983

[Non-Patent Document 1] Byoungwoo Kang, Gerbrand Deder, Nature , Vol. 458 (12), pp. 190-193 (2009)

【發明內容】

前述具有橄欖石結構之磷酸鹽化合物，其含有鋰及鐵(Fe)或鈷(Co)，係為穩定之鋰供應來源。

尤其，其中使用磷酸鋰鐵(LiFePO_4)作為正極活性材料之鋰離子二次電池組具有穩定結構，即使在執行充電及放電時亦然，且具有高度安全性。此外，使用磷酸鋰鐵(LiFePO_4)作為正極活性材料之鋰離子二次電池組具有高電容之優點。

然而，該種使用鋰供應來源之磷酸鋰鐵(LiFePO_4)作為正極活性材料的穩定鋰離子二次電池組具有輸出能量具有低能量密度的缺點。

針對前述問題，本文所揭示之本發明具體實施態樣中之一的目的係得到具有高放電電容及高能量密度的蓄電裝置。

本文所揭示之本發明具體實施態樣中之一係為具有橄欖石結構之磷酸鋰鐵，其中具有高於鐵之氧化-還原電位之金屬原子置換了一部分鐵原子，且係作為正極活性材料。

另外，本文所揭示之另一本發明具體實施態樣係為具有該正極活性材料的蓄電裝置。

作為具有高於鐵原子之氧化-還原電位的金屬原子，一般使用錳、鈷、鎳或諸如此類者。

換言之，本發明之一具體實施態樣的正極活性材料係為結構式 $\text{LiFe}_x\text{Me}_{1-x}\text{PO}_4$ 所示化合物。在結構式

$\text{LiFe}_x\text{Me}_{1-x}\text{PO}_4$ 中， x 較佳係大於 0 且小於 1，更佳係大於或等於 0.2 且小於或等於 0.8，或再更佳係大於或等於 0.3 且小於或等於 0.5。

具有橄欖石結構之磷酸鋰鐵具有高電導係數，因此，電容高。然而，能量密度低。

然而，使用含有鋰、鐵及具有高於鐵之氧化-還原電位的金屬 Me 之磷酸鹽化合物作為正極活性材料，在鋰離子二次電池組之充電及放電中產生金屬 Me 的氧化-還原反應及鐵原子的氧化-還原反應；因此，可得到高放電電容以及高放電電壓及高能量密度。

如前所述，可得到具有高放電電容及高能量密度之正極活性材料。此外，藉由得到該種正極活性材料，可製得具有高放電電容、高放電電壓及高能量密度之蓄電裝置。

更明確的說，藉由得到該種正極活性材料，可得到放電電容高(大於或等於 150mAh/g)、放電電壓高且能量密度高(大於 500mWh/g)之蓄電裝置。

本文所揭示之本發明具體實施態樣中之一係有關一種蓄電裝置，其包括正極，此電極包括具有橄欖石結構之正極活性材料，此材料係以結構式 $\text{LiFe}_x\text{Me}_{1-x}\text{PO}_4$ ($\text{Me}=\text{Mn}$ 、 Ni 或 Co) (x 大於 0 且小於 1)表示且具有大於或等於或等於 $1\times 10^{-9}\text{ S/cm}$ 且小於或等於 $6\times 10^{-9}\text{ S/cm}$ 之電導係數。

本文所揭示之另一個本發明具體實施態樣係有關一種蓄電裝置，其包括正極集流器，此正極包括具有橄欖石結

構之正極活性材料，此材料係以結構式 $\text{LiFe}_x\text{Me}_{1-x}\text{PO}_4$ ($\text{Me}=\text{Mn}$ 、 Ni 或 Co) (x 大於 0 且小於 1) 表示且具有大於或等於 $1 \times 10^{-9} \text{S/cm}$ 且小於或等於 $6 \times 10^{-9} \text{S/cm}$ 之電導係數在正極集流器上；及一負極，其經由電解質面對正極。

正極活性材料具有大於或等於 150mAh/g 之放電電容及每單位重量高於或等於 550mWh/g 。

本文所揭示之另一本發明具體實施態樣係為一種蓄電裝置，其包括正極集流器；包括正極活性材料之正極，覆於該正極集流器上；及經由電解質面向正極之負極，其中在具有橄欖石結構之磷酸鋰鐵中，具有高於鐵之氧化-還原電位的金屬原子係取代一部分且用為正極活性材料，可得到大於或等於 150mAh/g 之放電電容及高於 500mWh/g 之能量密度。

負極含有石墨、矽及鋁中之一或多種。

電解質係為含鋰離子之電解質溶液。

根據本文所揭示之本發明具體實施態樣中之一，可得到具有高電容、高放電電壓及高能量密度之蓄電裝置。

進行本發明之最佳模式

下文將參考圖式描述本發明具體實施態樣。然而，本發明不受限於以下描述。熟習此技術者可輕易明瞭可於各式方式改變模式及細節，除非偏離本發明範圍及精神。因此，除非該等改變及修飾偏離本發明範圍，否則應視為包括於其中。請注意在不同圖式中使用共同參考編號來表示

相同部分。

請注意圖中所說明之尺寸、層厚及各結構之區域與具體實施態樣中諸如此類者在某些情況下係爲了簡化而有所誇大。因此，本發明不受限於該等標度。

請注意具有序號之術語，諸如本說明書中"第一"、"第二"及"第三"係用以確認組份，該等術語對組份並無次序上之限制。

此具體實施態樣中，作爲蓄電裝置之正極活性材料，使用具有橄欖石結構且含有鋰及金屬 Me 之磷酸鐵化合物，此材料係以結構式 $\text{LiFe}_x\text{Me}_{1-x}\text{PO}_4$ ((Me 係爲 Mn、Ni 或 Co) (x 大於 0 且小於 1)) 表示。請注意，在說明書中，於某些情況下，具有橄欖石結構且含有鋰及金屬 Me 之磷酸鐵化合物，係簡稱爲"磷酸鐵化合物"。

該磷酸鐵化合物含有鋰(Li)、鐵(Fe)及磷酸根(PO_4)，且，作爲金屬 Me，包括錳(Mn)、鎳(Ni)及鈷(Co)中之任一種元素，此元素係各具有高於鐵之氧化-還原電位的金屬原子。另外，該磷酸鐵化合物係爲固體溶液，其中具有橄欖石結構之磷酸鋰鐵之鐵原子的一部分配位體系爲金屬 Me 之原子。具有橄欖石結構之結構式 $\text{LiFe}_x\text{Me}_{1-x}\text{PO}_4$ (Me 係爲 Mn、Ni 或 Co) 中， x 較佳係大於 0 且小於 1，更佳係大於或等於 0.2 且小於或等於 0.8，或再更佳係大於或等於 0.3 且小於或等於 0.5。在結構式 $\text{LiFe}_x\text{Me}_{1-x}\text{PO}_4$ (Me 係爲 Mn、Ni 或 Co) 中，作爲金屬 Me，連同鐵一起含有錳(Mn)、鎳(Ni)及鈷(Co)中之任一種各具有高於鐵之氧化-還

原電位的金屬原子。另外，有關鐵相對於金屬 Me 之比例，前述結構式中 x 之值係設定於大於 0 且小於 1，較佳係大於或等於 0.2 且小於或等於 0.8，或更佳係大於或等於 0.3 且小於或等於 0.5，藉以使錳(Mn)、鎳(Ni)及鈷(Co)中之任一種作為觸媒，且磷酸鐵化合物之能量密度以及電導係數增高。結果，在其中正極活性材料層使用磷酸鐵化合物之鋰離子二次電池組中，放電電壓連同放電電容可增加(更明確的說，放電電容可大於或等於 150mAh/g)。此外，由放電電容及放電電壓之乘積得到能量密度；因此，可增加磷酸鐵化合物之能量密度。更明確的說，能量密度可高於 500mWh/g，較佳係高於或等於 550mWh/g。

接著，描述具有橄欖石結構且含有鋰及金屬 Me 之磷酸鐵化合物。

作為鋰之原料的實例，可列出碳酸鋰(LiCO_3)、氫氧化鋰(Li(OH))、氫氧化鋰水合物($\text{Li(OH)} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、硝酸鋰(LiNO_3)及諸如此類者。作為鐵之原料的實例，可列出草酸鐵二水合物($\text{Fe(COO)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氯化鐵(FeCl_2)及諸如此類者。作為磷酸根之原料的實例，可列出磷酸氫二銨($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、磷酸二氫銨($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、五氧化二磷(P_2O_5)及諸如此類者。

另外，作為錳之原料的實例，可列出(MnCO_3)、氯化錳四水合物($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)及諸如此類者。作為鎳之原料的實例，可列出氧化鎳(NiO)、氫氧化鎳(Ni(OH)_2)及諸如此類者。作為鈷之原料的實例，可列出碳酸鈷(CoCO_3)、氯

化鈷 (CoCl_2) 及諸如此類者。

然而，個別原料不限於前述者，只要各含有各金屬諸如鋰、鐵、錳、鎳及鈷，且可使用另一氧化物、碳酸鹽、草酸鹽、氯化物、硫酸鹽或諸如此類者。

而且，作為磷酸鹽之原料，可使用另一種含磷酸根之原料，而不限於前述原料。

根據所期望磷酸鐵化合物之結構式的化學計量比例，原料於可得到所需莫耳比的量係個別稱重。於前述結構式中，鋰、鐵、Me 及磷酸根之比例係 $1 : x : (1-x) : 1$ (請注意 x 大於 0 且小於 1，較佳係大於或等於 0.2 且小於或等於 0.8，或更佳係大於或等於 0.3 且小於或等於 0.5)，原料之量係根據此莫耳比個別精確的稱重。

稱重後之原料置入球磨機中，研磨至原料變成粉末 (第一研磨步驟)。此時，較佳係使用預防其他材料進入原料內之材料 (例如 agate) 所製得的球磨機。當此時同時添加少量丙酮、醇或諸如此類者時，原料輕易的聚在一起，且可抑制粉末的散射。

之後，對粉末施以施加第一壓力的步驟，因而模塑成片粒狀態。將片粒置入烤爐中，加熱，並施以第一烘烤步驟。實質上於此步驟中執行原料之各種脫氣及熱分解。

當完成第一烘烤步驟時，可添加諸如葡萄糖之有機化合物。在添加葡萄糖後執行後續步驟時，由葡萄糖供應之碳承載於磷酸鐵化合物粒子的表面上。

請注意在此說明書中，磷酸鐵化合物粒子之表面載有

碳材料之狀態亦描述為磷酸鐵化合物粒子塗覆碳。

所承載碳(碳層)之厚度較佳係大於 0nm 且小於或等於 100nm，更佳係大於或等於 5nm 且小於或等於 10nm。

藉由將碳承載於磷酸鐵化合物粒子之表面上，可增加磷酸鐵化合物粒子表面的電導係數。另外，當磷酸鐵化合物粒子經由承載於表面上之碳而彼此接觸時，磷酸鐵化合物粒子變成彼此導電，因此，可增加正極活性材料之電導係數。

請注意此具體實施態樣使用葡萄糖作為碳供應來源，因為葡萄糖易與磷酸根反應，但可使用與磷酸根充分反應之環狀單醣、直鏈單醣或多醣來置換葡萄糖。

之後，將片粒連同丙酮一起置入球磨機中，混合物再次研磨(第二研磨步驟)。接著，細粉再次模塑成片粒狀態，於烤爐中執行第二烘烤步驟。藉由第二烘烤步驟，可形成複數個含比例為 1 : x : (1-x) : 1 鋰、鐵、Me 及磷酸根基之磷酸鐵化合物粒子。

經由第二烘烤步驟得到之磷酸鐵化合物顆粒的粒徑係大於或等於 10nm 且小於或等於 100nm，較佳係大於或等於 20nm 且小於或等於 60nm。當磷酸鐵化合物顆粒之粒度在前述範圍內時，磷酸鐵化合物顆粒小；因此，易消去鋰離子；是故，改善鋰離子二次電池組之速率特徵，可於短時間內執行完成充電。

所得磷酸鐵化合物片粒之電導係數較佳係大於或等於 $1 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ 且小於或等於 $6 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ 。

含鋰及金屬 Me 且含有鐵之磷酸鐵化合物具有高於含有鋰及金屬 Me 但不含鐵的磷酸鹽化合物之電導係數。另外，當磷酸鐵化合物之電導係數係大於或等於 $1 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ 時，電子可輕易的於磷酸鐵化合物中傳送。因為電子的傳送，鋰離子亦可輕易的於磷酸鐵化合物中傳送。

當鋰離子輕易的於磷酸鐵化合物中傳送時，鋰離子數目增加，其嵌入作為正極活性材料之磷酸鐵化合物中及自彼消除。另外，因為金屬 Me 連同鐵進行氧化-還原反應，故可增加作為鋰離子二次電池組之放電電容。

而且，磷酸鋰鐵之電導係數 (LiFePO_4) 係 $7 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ ；因此，此具體實施態樣所得之磷酸鐵化合物較佳地接近該值。

下文描述其中使用經由前述製造方法得到之磷酸鐵化合物作為正極活性材料的鋰離子二次電池組。鋰離子二次電池組之示意結構係說明於圖 1 中。

圖 1 所闡釋之鋰離子二次電池組中，正極 102、負極 107 及分隔器 110 係提供於外殼 120 中，此外殼與外界隔離，電解質 111 係填充於外殼 120 中。另外，分隔器 110 係提供於正極 102 及負極 107 之間。第一電極 121 及第二電極 122 係分別連接至正極集流器 100 及負極集流器 105 藉由該第一電極 121 及第二電極 122 執行充電及放電。而且，在正極活性材料層 101 與分隔器 110 之間及負極活性材料層 106 與分隔器 110 之間是有特定之間隙。然而，在不設限之情況下，正極活性材料層 101 可與分隔器 110 接

觸，而負極活性材料層 106 可與分隔器 110 接觸。此外，鋰離子二次電池組可在將分隔器 110 提供於正極 102 與負極 107 之間的情況下捲成圓柱形。

該正極活性材料層 101 係形成於正極集流器 100 上。該正極活性材料層 101 含有此具體實施態樣製造之含鋰及金屬 Me 之磷酸鐵化合物。另一方面，該負極活性材料層 106 形成為附在負極集流器 105 上。此說明書中，正極活性材料層 101 及被所形成之正極活性材料層 101 所覆蓋之正極集流器 100 總稱為正極 102。負極活性材料層 106 及被所形成之負極活性材料層 106 所覆蓋之正極集流器 105 總稱為負極 107。

請注意"活性材料"意指有關嵌入及消去作為載流子之離子之材料，且不包括含有葡萄糖之碳層或諸如此類者。因此，活性材料電導係數係指活性材料本身之電導係數，非意指包括形成於其表面之碳層的活性材料之電導係數。當藉稍後所述之塗覆方法形成正極 102 時，包括碳層之活性材料層與諸如傳導輔劑、黏合劑或溶劑之另一種材料混合，於正極集流器 100 上形成為正極活性材料層 101。因此，活性材料及正極活性材料層 101 有所區別。

作為正極集流器 100，可使用諸如鋁或不銹鋼之具有高電導係數之材料。電極集流器 100 可具有薄箔形、板形、網形或諸如此類適用者。

作為正極活性材料，具有橄欖石結構之磷酸鐵化合物，此材料係以結構式 $\text{LiFe}_x\text{Me}_{1-x}\text{PO}_4$ 表示 (Me 係為 Mn、Ni

或 Co) (x 較佳係大於 0 且小於 1，更佳係大於或等於 0.2 且小於或等於 0.8，或再更佳係大於或等於 0.3 且小於或等於 0.5)。

第二烘烤步驟之後，所得之磷酸鐵化合物再次於球磨機中研磨(第三研磨步驟)以得到細粉。可將傳導助劑、黏合劑或溶劑混入所得細粉中，以得到糊劑。

作為傳導助劑，可使用本身為電子導體且不會造成與電池組裝置中與其他材料之化學反應的材料。例如，可列出以碳為主之材料，諸如石墨、碳纖維、碳黑、乙炔黑及 VGCF(註冊商標)；金屬材料，諸如銅、鎳、鋁及銀；及粉末、纖維及諸如此類者及其混合物。該傳導助劑係為幫助活性材料間之電導係數的材料；其係填於分開之活性材料間且於活性材料間造成傳導。

作為黏合劑，可列出多醣諸如澱粉、聚乙烯醇、羧基甲基纖維素、羥基丙基纖維素、再生纖維素或二乙醯基纖維素；熱塑性樹脂諸如聚氯乙烯、聚乙烯基吡咯啉酮、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯或聚丙烯；或具有橡膠彈性之聚合物，諸如乙烯-丙烯-二烯單體(EPDM)、磺化 EPDM、苯乙烯-丁二烯橡膠、丁二烯橡膠、氟橡膠或聚環氧乙烷。

該活性材料、傳導助劑及黏合劑個別係於 80wt%至 96wt%、2wt%至 10wt%及 2wt%至 10wt%混合，總量係為 100wt%。此外，於其中混合體積約與活性材料混合物相同之有機溶劑且加工成漿液狀態。請注意藉由將活性材料

、傳導助劑、黏合劑及有機溶劑加工處理成為漿液狀態的目標，係指漿液。作為溶劑，可使用 N-甲基-2-吡咯啉酮、乳酸酯或諸如此類者。活性材料、傳導助劑及黏合劑之比例較佳係於該種情況下視需要調整，例如，當活性材料及傳導助劑在膜形成時具有低值黏附力，黏合劑之量增加，當活性材料之阻抗高時，傳導助劑之量增加。

此情況下，使用鋁箔作為正極集流器 100，於其上滴加漿液，以鑄造法薄薄的展布。之後，藉滾壓機進一步拉伸漿液後，均勻的形成厚度，藉由施予真空乾燥（小於或等於 10Pa）或熱乾燥（於 150°C 至 280°C）而於正極集流器 100 上形成正極活性材料層 101。至於正極活性材料層 101 之厚度，所需厚度係選自 20 μ m 至 100 μ m 範圍。較佳係適當的調整正極活性材料層 101 之厚度，以免產生裂紋及間距。此外，較佳係不僅是在鋰離子二次電池組為平面時不讓正極活性材料層 101 發生裂紋及間距，在該電池組捲成圓筒形時亦如此，唯該情況係視鋰離子二次電池組之形式而定。

作為負極集流器 105，可使用具有高電導係數之材料，諸如銅、不銹鋼、鐵或鎳。

作為負極活性材料層 106，使用鋰、鋁、石墨、矽、鎳或諸如此類者。負極活性材料層 106 可藉由塗覆方法、濺鍍方法、蒸發方法或諸如此類者形成於負極集流器 105 上。或者，每一種材料各可單獨使用作為負極活性材料層 106。對鎳、矽、鋰及鋁之理論鋰包電容係大於石墨。當

包電容大時，可充分執行充電及放電，即使是小面積亦然，且可得到作為負極之功能；因此，可實現鋰離子二次電池組之成本降低及小型化。然而，當係矽或諸如此類者時，體積較包容鋰之前增大約四倍；因此，必需注意爆炸的風險，材料本身造成危險的機會及諸如此類者。

作為電解質，可使用在液態時為電解質的電解質溶液，在固態時為電解質之固體電解質。電解質溶液含有鹼金屬離子或鹼土金屬離子作為載流子離子，此載流子離子造成電傳導。鹼金屬離子之實例包括鋰離子、鈉離子及鉀離子。鹼土金屬離子之實例係包括鈣離子、鋇離子及鎂離子。

電解質 111 包括例如溶劑及溶於該溶劑中之鋰鹽或鈉鹽。鋰鹽之實例包括氯化鋰 (LiCl)、氟化鋰 (LiF)、過氯酸鋰 (LiClO_4)、四氟硼酸鋰 (LiBF_4)、 LiAsF_6 、 LiPF_6 及 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 。鈉鹽之實例係包括氯化鈉 (NaCl)、氟化鈉 (NaF)、過氯酸鈉 (NaClO_4) 及氟硼酸鈉 (NaBF_4)。

用於電解質 111 之溶劑實例包括環狀碳酸酯(例如伸乙基碳酸酯(以下簡稱為 EC)、伸丙基碳酸酯(PC)、伸丁基碳酸酯(BC)及伸乙烯基碳酸酯(VC))；無環碳酸酯(例如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)碳酸甲酯乙酯(EMC)碳酸甲酯丙酯(MPC)、碳酸甲酯異丁酯(MIBC)及碳酸二丙酯(DPC))；脂族羧酸酯(例如甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯及丙酸乙酯)；無環醚(例如 1,2-二甲氧基乙烷(DME)、1,2-二乙氧基乙烷(DEE)、乙氧基甲氧基乙烷

(EME)及 γ -內酯，諸如 γ -丁內酯)；環醚(例如四氫呋喃及 2-甲基四氫呋喃)；環砜(例如環丁砜)；磷酸烷基酯(例如二甲基亞砜及 1,3-二氧戊環及磷酸三甲酯、磷酸三乙酯及磷酸三辛酯)；及其氟化物。所有前述溶劑皆可單獨或組合使用作為電解質 111。

作為分隔器 110，可使用紙；不織布；玻璃纖維；合成纖維，諸如尼龍(聚醯胺)、維尼綸(vinylon)(亦稱為 vinalon)(聚乙烯醇為主之纖維)、聚酯、丙烯酸系、聚烯烴或聚胺基甲酸乙酯或諸如此類者。然而，應選擇不溶於前述電解質 111 中之材料。

用於分隔器 110 之材料的更明確實例有以氟為主之聚合物的高分子化合物、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、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸腈、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯基吡咯啉酮、聚伸乙亞胺、聚丁二烯、聚苯乙烯、聚異戊二烯、及聚胺基甲酸乙酯；其衍生物；纖維素；紙；及不織布，所有材料皆可單獨或組合使用。

當執行前述鋰離子二次電池組之充電時，正極末端連接至第一電極 121 及負極末端連接至第二電極 122。電子自正極 102 取出，經過第一電極 121 並經由第二電極 122 傳送至負極 107。另外，鋰離子自正極活性材料層 101 中活性材料溶離出來，經分隔器 110 到達負極 107，並被置入負極活性材料層 106 之活性材料中。鋰離子及電子於此

區中集結且吸留於負極活性材料層 106 中。同時，在正極活性材料層 101 中，電子自活性材料釋出，活性材料中所含之鐵與金屬 Me 之間產生氧化反應。

在放電時，負極 107、負極活性材料層 106 釋出離子形式之鋰，電子被傳送至第二電極 122。鋰離子通經分隔器 110，到達正極活性材料層 101 且被吸留於正極活性材料層 101 中之活性材料中。該種情況下，來自負極 107 之電子亦到達正極 102，鐵與金屬 Me 之間產生還原反應。

如前述般製造之鋰離子二次電池組包括具有橄欖石結構且含有鋰及金屬 Me 之磷酸鐵化合物作為正極活性材料。該種活性材料每單位重量之電容係大於或等於 150mAh/g。另一方面，當使用下文所述之磷酸鋰鐵 (LiFePO_4) 作為正極活性材料時，鋰離子二次電池組之活性材料每單位重量電容為 160mAh/g。

因此，此具體實施態樣所得之鋰離子二次電池組(其包括具有橄欖石結構且含有鋰及金屬 Me 之磷酸鐵化合物作為正極活性材料)之放電電容係如同包括磷酸鋰鐵 (LiFePO_4) 作為正極活性材料的鋰離子二次電池組一般高。

然而，如前述般包括磷酸鋰鐵 (LiFePO_4) 作為正極活性材料之鋰離子二次電池組具有低放電電壓及低能量密度。

另一方面，此具體實施態樣所製得包括具有橄欖石結構且含有鋰及金屬 Me 之磷酸鐵化合物作為正極活性材料

之鋰離子二次電池組的活性材料具有高能量密度，能量密度/單位重高於 500mWh/g ，較佳係高於或等於 550mWh/g 。

此具體實施態樣所得之磷酸鐵化合物(其含有鋰及金屬 Me)中，具有較鐵高之氧化-還原電位之金屬 Me 原子取代一部分鐵原子。使用金屬 Me 之此種氧化-還原反應，增加磷酸鐵化合物之能量密度。而且，包括磷酸鐵化合物作為正極活性材料之鋰離子二次電池組的放電電壓及能量密度增加。

如前所述，在具有橄欖石結構且含有鋰及金屬 Me 之磷酸鐵化合物中，可藉由以具有高於鐵之氧化-還原電位的金屬 Me 原子取代一部分鐵原子，得到具有高放電電容及高能量密度的正極活性材料。此外，藉由得到正極活性材料，可得到具有高放電電容(詳言之，大於或等於 150mAh/g)、高放電電壓及高能量密度(詳言之，高於 500mWh/g ，較佳係高於或等於 550mWh/g)之蓄電裝置。

【實施方式】

[實施例 1]

此實施例中，描述具有橄欖石結構之磷酸鋰鐵錳($\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$) (x 大於 0 且小於 1)之製造方法及所製造具有橄欖石結構之磷酸鋰鐵錳($\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$) (x 大於 0 且小於 1)的性質評估結果。另外，描述當使用磷酸鋰鐵錳($\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$)作為正極活性材料時的鋰離子二次電池

組之性質評估結果。

首先，描述磷酸鋰鐵錳 ($\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$) 之製造方法。

使用碳酸鋰 (LiCO_3) 作為鋰之原料、草酸鐵二水合物 ($\text{Fe}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 作為鐵之原料、碳酸錳 (MnCO_3) 作為錳之原料及磷酸二氫銨 ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) 作為磷酸根之原料。

根據磷酸鋰鐵錳結構式 ($\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$) 的化學計量比例，各稱量可得到所需莫耳比之原料的量。前述結構式中，鋰、鐵、錳及磷酸根之速率係 $1 : x : (1-x) : 1$ ，且根據此莫耳比各稱量原料之量。

具體實施態樣 1 係用以指稱磷酸鋰鐵錳 ($\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$) 之製造方法。請注意具體實施態樣 1 描述之第一壓力係為 $1.96 \times 10^7 \text{ Pa}$ 至 $4.90 \times 10^7 \text{ Pa}$ (200 kgf/cm^2 至 500 kgf/cm^2)，較佳係 $3.82 \times 10^7 \text{ Pa}$ (400 kgf/cm^2)。

具體實施態樣 1 所述之第一烘烤步驟中，加熱處理係於 350°C 在爐中於氮氛圍下執行 10 小時。

具體實施態樣 1 所述之第二烘烤步驟中，加熱處理係於 600°C 在爐中於氮氛圍下執行 10 小時。

圖 2 顯示藉 X-射線繞射方法所得磷酸鋰鐵錳的結晶結構測量結果，其中 x 係 0.5，即結構式 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 所示之磷酸鋰鐵錳。由圖 2 發現所得磷酸鋰鐵錳 ($\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$) 具橄欖石結構，其中間隔基係 pnma (62)。

另外，具有橄欖石結構之磷酸鋰鐵錳 ($\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$)，其中 x 之值改變 ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$ 及 1) 係模塑成片

粒狀態，如具體實施態樣 1 所述。圖 5 顯示所得片粒之電導係數。請注意圖 5 顯示藉執行達到第二烘烤步驟而未承載碳層(不執行碳塗覆)所得磷酸鋰鐵錳的電導係數。

具體實施態樣 1 中，描述磷酸鐵化合物片粒之電導係數較佳係大於或等於 $1 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ 且小於或等於 $6 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ 。根據圖 5，此實施例所製造之磷酸鋰鐵錳 ($\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$) 中，電導係數較佳係大於或等於 $1 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ 且小於或等於 $6 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ ， x 範圍大於 0 且小於 1。

含有鐵之含鋰及金屬 Me 的磷酸鐵化合物具有高於磷酸鋰錳 (LiMnPO_4) 之電導係數，其中 x 係為 1，電子輕易於磷酸鐵化合物中傳送。因為電子的傳送，鋰離子亦可輕易的於磷酸鐵化合物中傳送。

當鋰離子輕易的於磷酸鐵化合物中傳送時，鋰離子數目增加，其嵌入作為正極活性材料之磷酸鐵化合物中及自彼消除。另外，因為金屬 Me 連同鐵進行氧化-還原反應，故可增加作為鋰離子二次電池組之放電電容。

接著，鋁使用於正極集流器 100，在正極集流器 100 上形成含有磷酸鋰鐵錳 ($\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$) 之正極活性材料層 101。就正極活性材料層 101 而言，使用乙炔黑作為傳導助劑且使用聚四氟乙烯 (PTFE) 作為黏合劑。負極 107 使用鋰金屬。

圖 3 顯示鋰離子二次電池組之電性質，其中如前所述般得到之磷酸鋰鐵錳 ($\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$) 作為正極活性材料

由圖 3，顯示在充電時間之電壓 3.5 V (第一平面部分)及 4.2 V (第二平面部分)。已知當鋰離子變成鋰金屬時之標準電極電位係 -3.05 V，當三價鐵變成二價鐵時，標準電極電位為 +0.77 V，且當三價錳變成二價錳時，標準電極電位係 +1.51 V。

當自前文得到電位差時，鋰與鐵之間的電壓可計算為 3.8 V，且鋰與錳之間的電壓可計算為 4.5 V。因此，在圖 3 充電曲線中電壓 3.5 V 係自磷酸鋰鐵之鋰放電機制所衍生，而圖 3 充電曲線中之電壓 4.2 V 係自磷酸鋰錳之鋰放電機制衍生。

另一方面，在圖 3 中，得到在放電時間之電壓 3.9 V (第三平面部分)及 3.4 V (第四平面部分)。

圖 3 中，電壓自 3.9 V 變成 3.4 V 之點的放電電容係 70 mAh/g 至 80 mAh/g，且係最大總放電電容之一半。是故，發現放電電容取決於活性材料中鐵與錳間之比例。

此外，圖 3 顯示活性材料之每單位重量放電電容係 158 mAh/g。此放電電容等同於具有橄欖石結構之磷酸鋰鐵的理論電容，係 160 mAh/g 至 170 mAh/g。具有橄欖石結構之磷酸鋰鐵之理論電容係為基於具有橄欖石結構之磷酸鋰鐵晶格計算所得之電容。

圖 3 顯示在使用此實施例製造之磷酸鋰鐵錳作為正極活性材料，得到鋰離子二次電池組之高放電電容。

圖 4 顯示鋰離子二次電池組，其中具有橄欖石結構之

磷酸鋰鐵錳 ($\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$) 中之個別 x 值改變 ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$ 及 1)。水平軸表示放電電容，垂直軸表示放電電壓。曲線 201 表示放電曲線，其中 x 係 0 (LiMnPO_4)，曲線 203 表示放電曲線，其中 x 係 0.1 ($\text{LiFe}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$)，曲線 205 表示放電曲線，其中 x 係 0.3 ($\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$)，曲線 207 表示放電曲線，其中 x 係 0.5 ($\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$)，且曲線 209 表示放電曲線，其中 x 係 1 (LiFePO_4)。

當圖 4 中 x 係 0 時，即，在磷酸鋰錳 (LiMnPO_4) 之情況下，雖然放電電容低，但輸出電壓高。另一方面，當 x 係 1 時，即，當係磷酸鋰鐵 (LiFePO_4) 時，雖然放電電容高，但輸出電壓低。

當 x 係介於 0 及 1 之間的值時，尤其當 x 係 0.3 ($\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$) 及 0.5 ($\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$) 時，放電電容之值實質上與僅使用磷酸鋰鐵之情況相同。此因磷酸鋰鐵錳 ($\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$) 以及磷酸鋰鐵 (LiFePO_4) 包括鐵，因此具有高電導係數，因此，在與磷酸鋰錳 (LiMnPO_4) 比較時，電子可輕易的於其中傳送。是故，促進鐵之氧化反應、錳之氧化反應及鋰離子之還原反應；因此，鋰離子化易於輸送。

而且，在具有橄欖石結構之磷酸鋰鐵錳 ($\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$) 中，錳原子取代一部分磷酸鋰鐵之鐵原子。是故，當鋰離子輕易輸送時，鋰離子可輕易的輸送至包括錳原子之部分。結果，嵌入整體整體磷酸鋰鐵錳內之鋰

離子數量增加。因此，放電電容可增加。

此外，在此實施例所得之磷酸鋰鐵錳中，氧化-還原電位高於鐵之錳原子取代磷酸鋰鐵之一部分鐵原子。使用錳原子之此種氧化-還原反應，磷酸鋰鐵錳之放電電壓及能量密度可較磷酸鋰鐵(LiFePO_4)增加，且得到高能量密度。

如前所述，使用具有橄欖石結構之磷酸鋰鐵錳($\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$)作為活性材料，可得到具有高放電電容及高能量密度之正極活性材料。此外，藉由得到該種正極活性材料，可製得具有高放電電容、高放電電壓及高能量密度之鋰離子二次電池組。

接著，圖 6 顯示結構式 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ 之能量密度，當 x 係 0 (LiMnPO_4)，當 x 係 0.5 ($\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$) 且當 x 係 1 (LiFePO_4)。圖 6 所示之能量密度係藉由垂直軸中電壓對圖 4 水平軸積分。請注意圖 6 中，曲線 211 表示當 x 係 0 (LiMnPO_4) 時之能量密度，曲線 213 表示 x 係 0.5 ($\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$) 時之能量密度，且曲線 215 係表示 x 係 1 (LiFePO_4) 之能量密度。

如圖 6 所示，當使用磷酸鋰鐵錳($\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$)其中 x 係 0.5 作為正極活性材料時，能量密度超過 550 mW/g 且達到 570 mW/g。該高能量密度係因其中含有高氧化-還原電位之錳原子。

如前所述，使用具有橄欖石結構之磷酸鋰鐵錳，可得到具有高放電電容及高能量密度之正極活性材料。此外，

藉由得到正極活性材料，可得到具有高放電電容(詳言之，大於或等於 150 mAh/g)、高放電電壓及高能量密度(詳言之，高於 500 mWh/g，較佳係高於或等於 550 mWh/g)之鋰離子二次電池組。本申請案係基於 2010 年 3 月 26 日在日本專利局申請之日本專利應用編號 2010-073404 及 2010 年 3 月 26 日在日本專利局申請之日本專利應用編號 2010-073727，其內容係以引用方式併入本文。

【圖式簡單說明】

圖 1 係為蓄電裝置之剖面圖。

圖 2 係為顯示 XRD 繞射之結果的圖。

圖 3 係為顯示蓄電裝置之充電及放電特徵。

圖 4 係為顯示蓄電裝置之放電特徵。

圖 5 顯示磷酸鐵化合物之電導係數的圖。

圖 6 係為顯示蓄電裝置之能量密度的圖。

【主要元件符號說明】

100：正極集流器

101：正極活性材料層

102：正極

105：負極集流器

106：負極活性材料層

107：負極

110：分隔器

111 : 電 解 質

120 : 外 殼

121 : 電 極

122 : 電 極

201 : 曲 線

203 : 曲 線

205 : 曲 線

207 : 曲 線

209 : 曲 線

211 : 曲 線

213 : 曲 線

215 : 曲 線

服4)

空白頁

七、申請專利範圍：**1. 一種蓄電裝置，其包含：**

正極，其包括具有橄欖石結構之正極活性材料，此材料係以結構式 $\text{LiFe}_x\text{Me}_{1-x}\text{PO}_4$ ($\text{Me} = \text{Mn}$ 、 Ni 或 Co) (x 大於 0.3 且小於或等於 0.5) 表示，且具有大於或等於 1×10^{-9} S/cm 且小於或等於 6×10^{-9} S/cm 之電導係數。

2. 一種蓄電裝置，其包含：

正極，其包含正極集流器及被提供於該正極集流器上之正極活性材料層，該正極活性材料層包括具有橄欖石結構之正極活性材料，此材料係以結構式 $\text{LiFe}_x\text{Me}_{1-x}\text{PO}_4$ ($\text{Me} = \text{Mn}$ 、 Ni 或 Co) (x 大於 0.3 且小於或等於 0.5) 表示，且其具有大於或等於 1×10^{-9} S/cm 且小於或等於 6×10^{-9} S/cm 之電導係數；及

負極，其透過電解質面對該正極。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之蓄電裝置，其中該正極活性材料具有大於或等於 150 mAh/g 之放電電容且能量密度高於或等於 550 mWh/g。

4. 一種蓄電裝置，其包含：

正極，其包含正極集流器及被提供於正極集流器上的正極活性材料層，該正極活性材料層包括具有橄欖石結構之正極活性材料，此材料係以結構式 $\text{LiFe}_x\text{Me}_{1-x}\text{PO}_4$ ($\text{Me} = \text{Mn}$ 、 Ni 或 Co) (x 大於 0.3 且小於或等於 0.5) 表示；及

負極，其透過電解質面對該正極，

其中放電電容係大於或等於 150 mAh/g，且能量密度

高於 500 mWh/g。

5. 一種蓄電裝置，其包含：

正極，其包含正極集流器及被提供於正極集流器上的正極活性材料層，該正極活性材料層包括具有橄欖石結構之正極活性材料，此材料係以結構式 $\text{LiFe}_x\text{Me}_{1-x}\text{PO}_4$ ($\text{Me} = \text{Mn}$ 、 Ni 或 Co) (x 大於 0.3 且小於或等於 0.5) 表示；及

負極，其透過電解質面對該正極，

其中放電電容係大於或等於 150 mAh/g，且能量密度高於 550 mWh/g。

6. 如申請專利範圍第 1、2、4 及 5 項中任一項之蓄電裝置，其中該正極活性材料包含複數個粒子，其粒度各係大於或等於 10 nm 且小於或等於 100 nm。

7. 如申請專利範圍第 1、2、4 及 5 項中任一項之蓄電裝置，其中各個粒子係被覆有碳層，該碳層之厚度係大於 0 且小於或等於 100 nm。

8. 如申請專利範圍第 1、2、4 及 5 項中任一項之蓄電裝置，其中該負極含有石墨、矽及鋁中之一或多種。

9. 如申請專利範圍第 1、2、4 及 5 項中任一項之蓄電裝置，其中該電解質係為含有鋰離子之電解質溶液。

10. 如申請專利範圍第 1、2、4 及 5 項中任一項之蓄電裝置，其中 Me 為 Mn ，且 x 等於 0.5。

圖 1

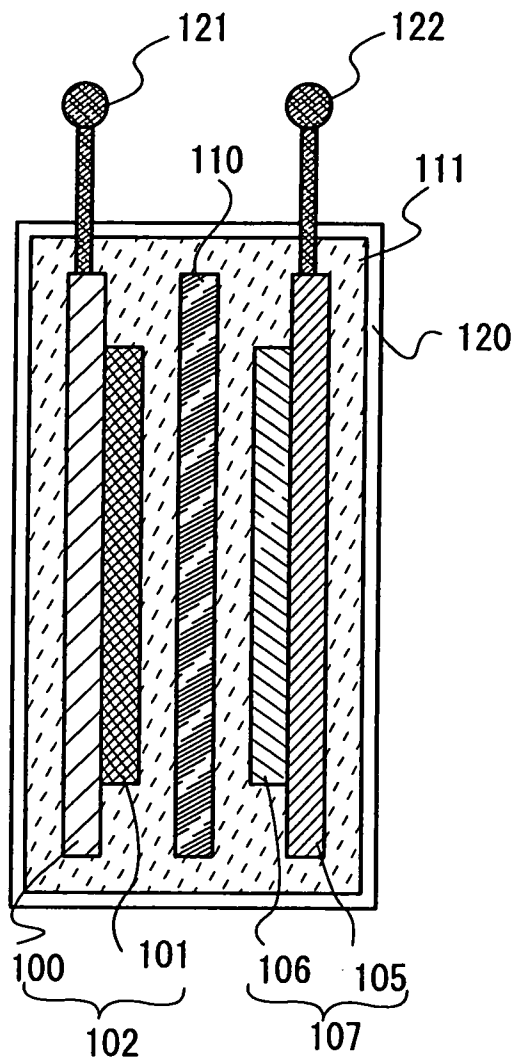


圖2

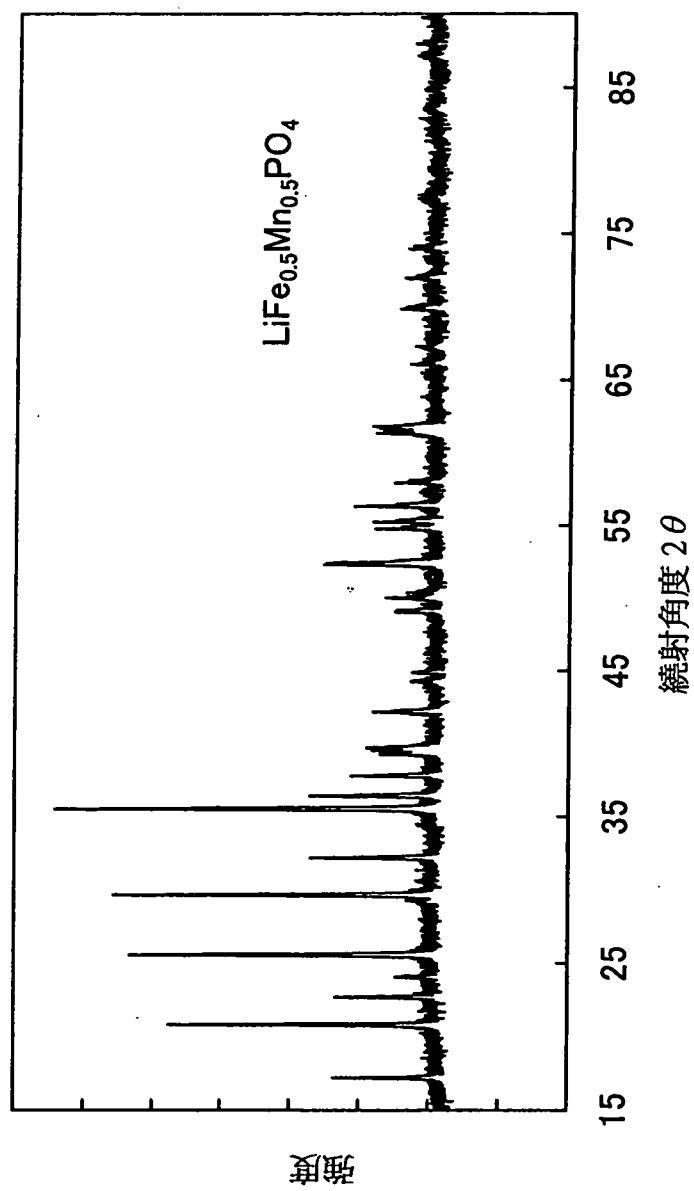


圖3

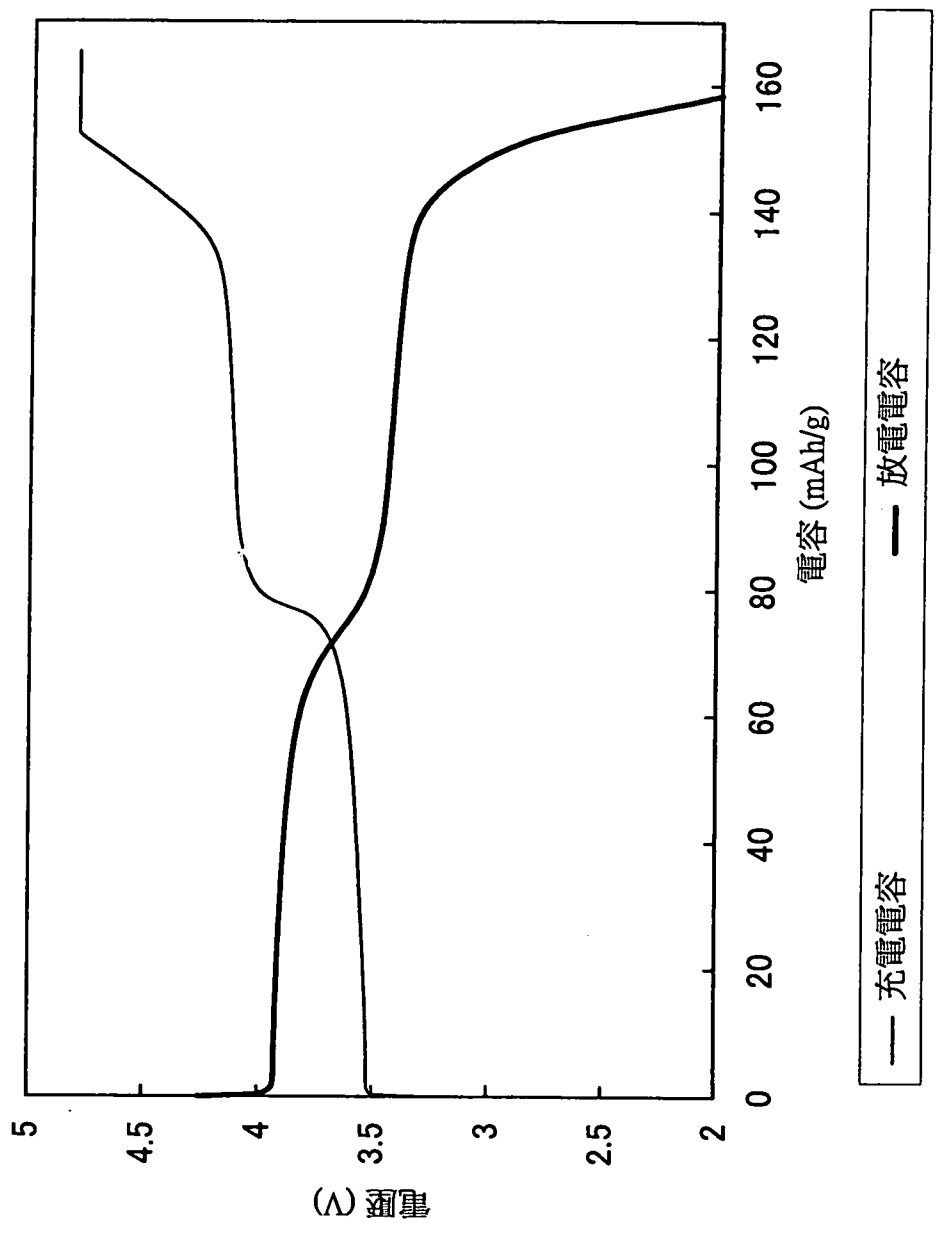


圖4

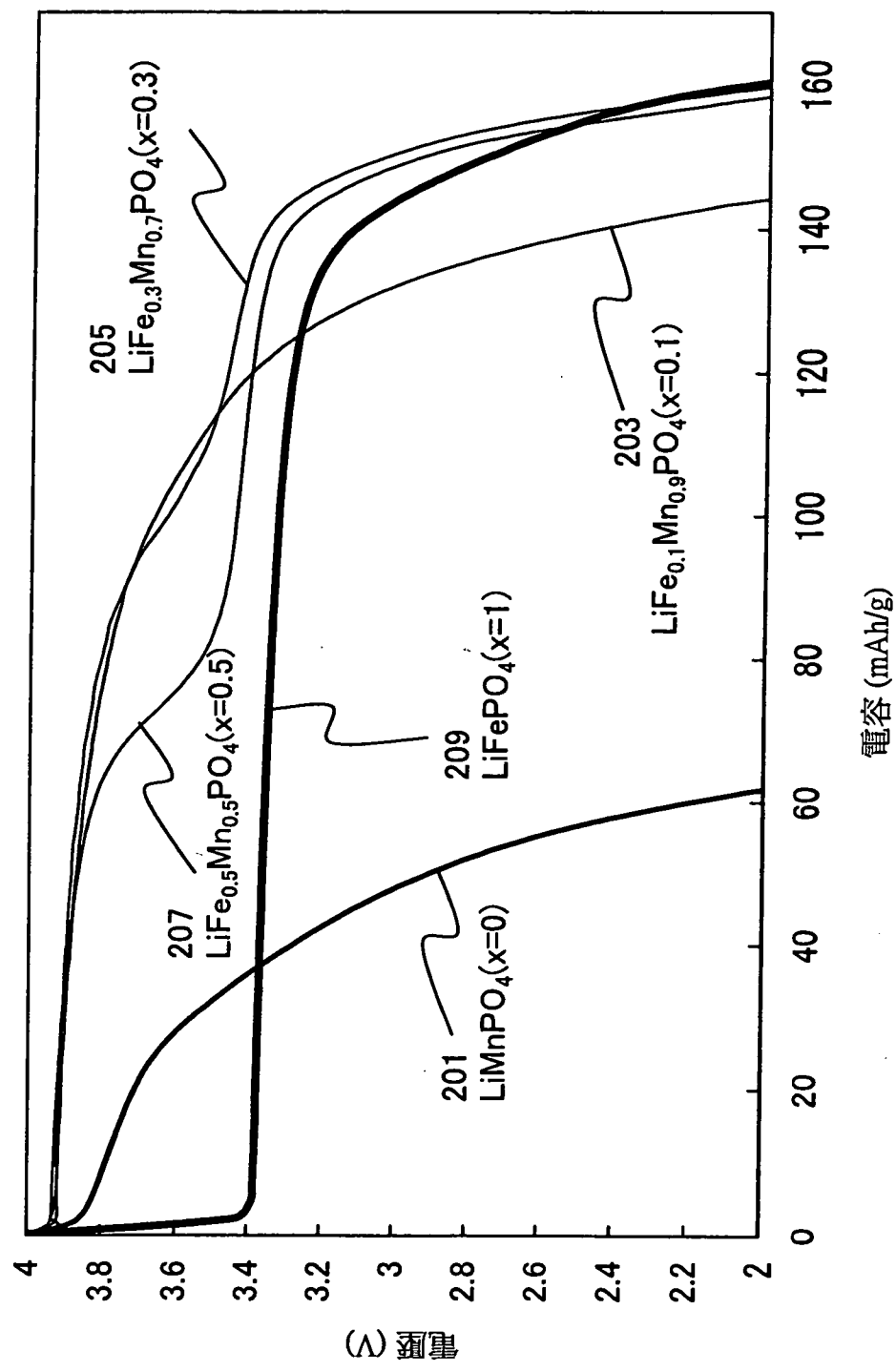


圖5

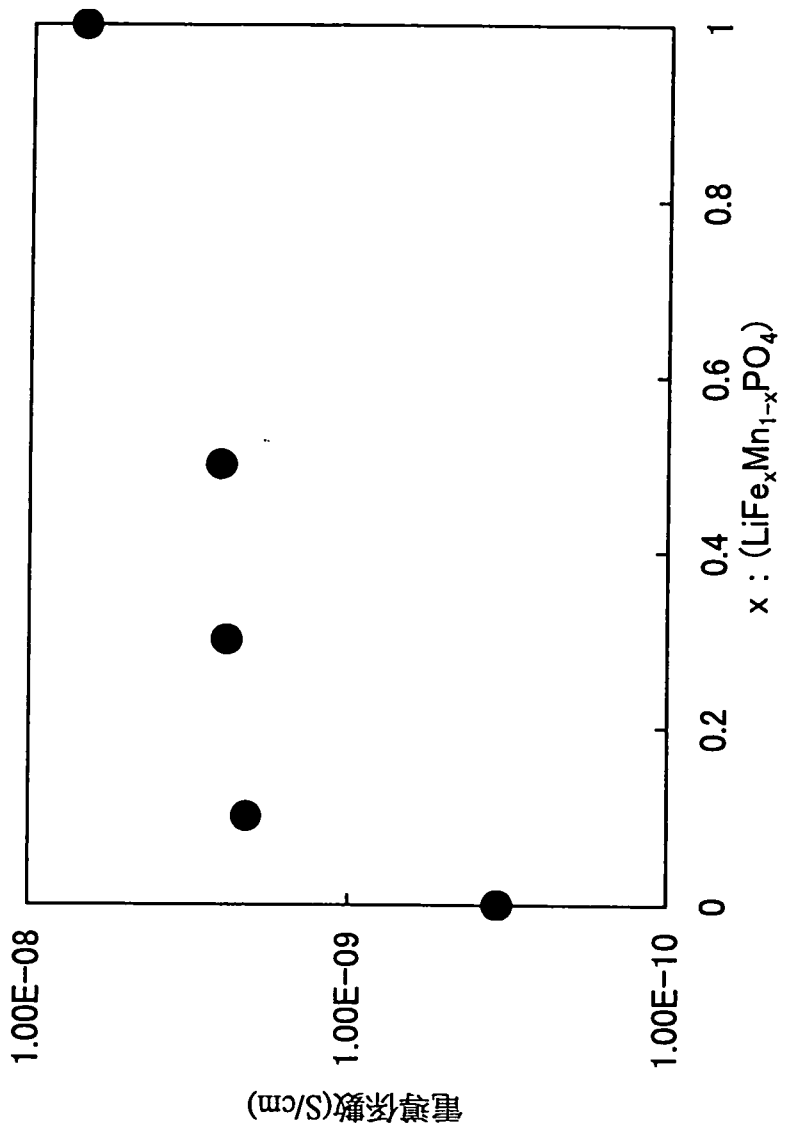


圖6

