



(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 I618286 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：103113053

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 09 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/505 (2010.01)**H01M4/58 (2010.01)*

(30)優先權：2013/04/18 美國

13/865,963

(71)申請人：長園科技實業股份有限公司 (中華民國) CHANGS ASCENDING ENTERPRISE CO., LTD. (TW)

臺中市西屯區科雅東路 9 號

(72)發明人：張惇杰 CHANG, CHUN-CHIEH (US)；張惇育 CHANG, TSUN YU (TW)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

(56)參考文獻：

CN 103022485A

US 2006/0222946A1

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：5 共 21 頁

(54)名稱

用於鋰離子電池應用的化學合成路徑

CHEMICAL SYNTHESIS ROUTE FOR LITHIUM ION BATTERY APPLICATIONS

(57)摘要

合成方法的示例性實施例包括下列動作或步驟：提供 LiMn_2O_4 材料做為前驅物；使用酸，自 LiMn_2O_4 材料溶出 Mn，以形成合成溶液；將碳質材料加至合成溶液中；將磷酸加至具有碳質材料的合成溶液中，以形成 MnPO_4 複合材料；及將含 Li 化合物加至 MnPO_4 複合材料中，以形成 LiMnPO_4 複合材料。

An exemplary embodiment of a synthesis method includes the following acts or steps: providing LiMn_2O_4 material as a precursor; leaching Mn from the LiMn_2O_4 material using an acid to form a synthesized solution; adding carbonaceous material to the synthesized solution; adding phosphoric acid to the synthesized solution with carbonaceous material to form MnPO_4 composite material; and adding Li containing compound to the MnPO_4 composite material to form LiMnPO_4 composite material.

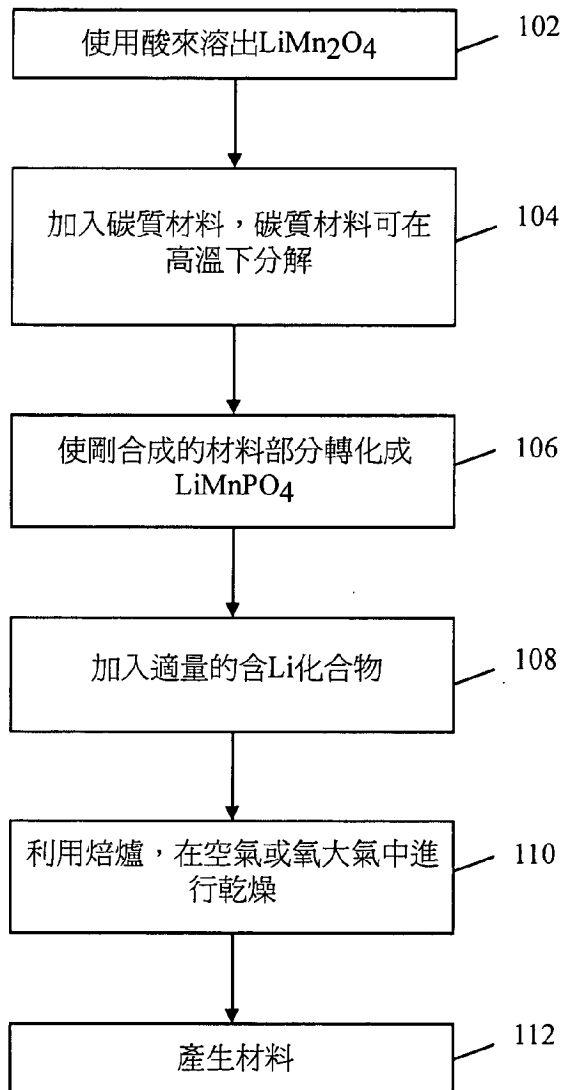
指定代表圖：

符號簡單說明：

102、104、106、

108、110、

112 . . . 步驟



第1圖

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於鋰離子電池應用的化學合成路徑

CHEMICAL SYNTHESIS ROUTE FOR LITHIUM ION BATTERY
APPLICATIONS

【交互參照之相關申請案】

【0001】 本申請案主張西元 2013 年 4 月 18 日申請的美國專利申請案第 13/865,963 號的優先權權益。

【技術領域】

【0002】 本發明大體係關於用於鋰離子電池的材料合成處理技術。

【先前技術】

【0003】 習知 LiMnPO_4 材料係具低導電率的材料。故此材料在合成條件和用於鋰離子電池應用的電極製備方法方面多有限制或很挑剔。即便使用碳塗層來改善電化學性質，單單碳塗層並不能解決 LiMnPO_4 材料本質上的低導電率本性。另外，碳塗層會限制所得材料的儲存時間，在漿料製作製程期間，尤其溶劑為水系時，塗層本性將遭破壞。由於塗層只在材料表面上，故電極製作製程期間的塗層完整性總是深具挑戰性，且此將增加最終電池性能不穩定（不一致）的機會。

【發明內容】

【0004】 本文揭示用於鋰離子電池應用的某些新穎化學合成路徑實施例。在此一實施例中，電池活性材料 LiMn_2O_4 用作

起始前驅物。故所述新的合成路徑將顯示如何在低溫下使用 LiMn_2O_4 做為合成前驅物來製作 LiMnPO_4 複合材料。如此，可利用殘留的 LiMn_2O_4 而增進所得材料的導電率。另外，藉助在低溫下合成磷酸酯材料的路徑，可合成具雙重電池活性材料的材料，從而達到修改合成材料的物性與電化學性質的目的。此外，本發明的實施例涵蓋且容許多重活性材料的材料系統用於電池應用。

【0005】 根據本發明，在不同實施例中，尖晶石結構的 LiMn_2O_4 可用作前驅材料。由於尖晶石結構的 LiMn_2O_4 在高溫下很穩定，故使用尖晶石結構材料做為前驅物，很容易合成出混合的氧化物磷酸酯材料。例如，使用 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})_2\text{O}_4$ 做為起始前驅物，可合成 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{PO}_4$ 。

【0006】 此外，在不同實施例中，控制磷含量可決定前驅物與所得材料的比率。此有利於修改所得材料的導電率和電化學容量。例如，易於控制所得材料中的磷含量可更靈活地修改最終材料的物性和電化學性質。

【0007】 以下敘述揭示新的合成路徑實施例，以顯示如何在低溫下（例如低於 400°C ，且可低至 120°C ）使用 LiMn_2O_4 做為合成前驅物來製作 LiMnPO_4 或 $\text{LiMnPO}_4\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ 複合材料。低溫合成可維持所得材料中的前驅材料結構（及維持電化學活性）。

【0008】 通常，如第 1 圖所示，新的材料合成製程實施例含有數個重要步驟。製程始於在步驟 102 中，使用酸來溶出 LiMn_2O_4 。接著，在步驟 104 中，加入碳質材料，碳質材料可

4. 接著，使用冰浴來冷卻溶液。
5. 接著，在冰浴中，慢慢將磷酸（例如 207 g）（1.8 莫耳， H_3PO_4 含量佔 85%）加至溶液中（在 2 小時內）。
6. 接著，加熱溶液達 50°C ，計 2 小時（此時將形成綠色粉末）。
7. 再次冷卻溶液，及加入甲酸（例如 50 g）（1.1 莫耳）。然後，將 Li_2CO_3 （例如 33.3 g）（Li 含量佔 0.9 莫耳）加至溶液中。將 Li_2CO_3 加至溶液中時，將形成泡沫，溶液則變成漿料。
8. 加入 Li_2CO_3 後，再次提高漿料溫度至 50°C 。此時，將觀察到發泡。
9. 發泡 2 小時後，以 120°C 乾燥此很黏的溶液，計 10 小時。

【0021】 上述步驟 1 和 2 係用於自 LiMn_2O_4 溶出 Mn。步驟 1 所用酸不限於草酸。甲酸、乙酸、鹽酸、硝酸皆可使用。然在一些實施例中，較佳為有機酸。

【0022】 上述步驟 3 係用於碳質材料添加。碳質材料不限於蔗糖。甲基纖維素（MC）、甲基羧基甲基纖維素（CMC）、乙酸纖維素、澱粉、苯乙烯丁二烯橡膠皆可用於達成相同的目標（即提高材料分解後的導電率）。事實上，若所得材料中存有適量及適當分布的 LiMn_2O_4 ，則材料合成可不加入碳質材料。

【0023】 上述步驟 4、5 和 6 係用於 MnPO_4 形成。該等步驟控制 LiMn_2O_4 的殘留百分比或 MnPO_4 的形成百分比。上述步

驟 7、8 和 9 係用於形成泡沫形式的 LiMnPO_4 。發泡有助於製作具開放孔隙的材料。

【0024】 在比較分析方面，以 XRD（X 光繞射）檢驗所得材料，第 3A 圖至第 3B 圖圖示 XRD 結果。利用空間群 $\text{Pmnb}(62)$ ，Rietveld 精算 XRD 結果。晶格參數經測定為 $a=6.10287$ ， $b=10.4603$ ， $c=4.74375$ ，且晶胞容積 $=302.8(\text{\AA}^3)$ ，密度 $=3.4401$ 克/立方公分。在此情況下，XRD 圖未發現微量的 LiMn_2O_4 相。表 1 亦列出前驅物 LiMn_2O_4 和所得材料的粒徑和 BET 分析，以比較合成路徑期間的材料物性演進。

表 1

	粒徑資料 (μm)			表面積資料 (BET) (m^2/g)
	D10	D50	D100	
LiMn_2O_4	2.88	15.97	71.08	0.6368
所得材料†	0.78	2.39	44.60	1.2556
熱處理後‡	0.86	2.81	60.03	2.35

† 所得材料係以 120°C 乾燥樣品 10 小時後而得。

‡ 熱處理後係指 260°C ，計 2 小時。

【0025】 從表 1 可知，在合成期間，前驅材料將會粉碎。粒徑會隨比表面積增加而減小。以 260°C 、在空氣中進一步熱處理所得材料 2 小時的結果將顯示，適度增大粒徑會伴隨比表面積顯著增加（請參見表 1）。此結果表示，在 260°C 下，材料燒結並不嚴厲，但碳質材料分解會造成比表面積明顯增加。應注意在 260°C 下分解將因存有碳質材料分解產生的導電碳而有利於材料的導電率。

實例 2

莫耳比=1.8 : 0.1 (相當於 95 莫耳%的 LiMnPO_4 與 5 莫耳%的 LiMn_2O_4) 的 LiMnPO_4 - LiMn_2O_4 的電化學特徵

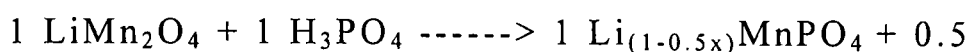
【0026】 在電極製備方面，5 g 的活性材料、1 g 的 Super-P 碳黑和 0.3 g 的 SBR (苯乙烯丁二烯橡膠) 用於漿料製作。用刮刀塗佈後，以 110°C 乾燥塗佈電極，計 3 小時，然後沖壓電極。再次以 110°C 真空乾燥整夜後，將電極轉移到手套箱，以測試電池組件。測試電池係三電極設計且 Li 做為參考電極。電極裝載為 6 毫克 (mg)，活性材料含量為 81.3%。所用 C- 速率為約 C/10，室溫為約 23°C 。

【0027】 如第 4 圖的實驗結果所示，所得充電容量為 160.5 mAh/g，放電容量為 51 mAh/g。對應庫倫效率為 31.7%。由於測試電池經充電至 4.9 伏特 (V)，充電期間，電解質或多或少分解可能會導致低庫倫效率。

實例 3

合成莫耳比=1 : 0.5 (相當於 67 莫耳%的 LiMnPO_4 與 33 莫耳%的 LiMn_2O_4) 的 LiMnPO_4 - LiMn_2O_4

【0028】 總反應可簡化描述如下：



$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ，其中 x 代表 Li 的虧數。示例性合成程序詳述如下：

1. 首先，在 80°C 下，使草酸 (例如 11.25 g) (0.125 莫耳) 溶於 CMC (1 重量%的羧基甲基纖維素溶液) (例如 40 g)。

2. 將 LiMn_2O_4 (例如 90.5 g) (0.5 莫耳) 加至溶液中。此時，紫色泡沫形成意味著 Mn 溶於溶液中。使溶液維持在

發明摘要

※ 申請案號：103113053

※ 申請日：2014 年 04 月 09 日

※IPC 分類：*H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01)

【發明名稱】（中文/英文）

用於鋰離子電池應用的化學合成路徑

CHEMICAL SYNTHESIS ROUTE FOR LITHIUM ION BATTERY
APPLICATIONS

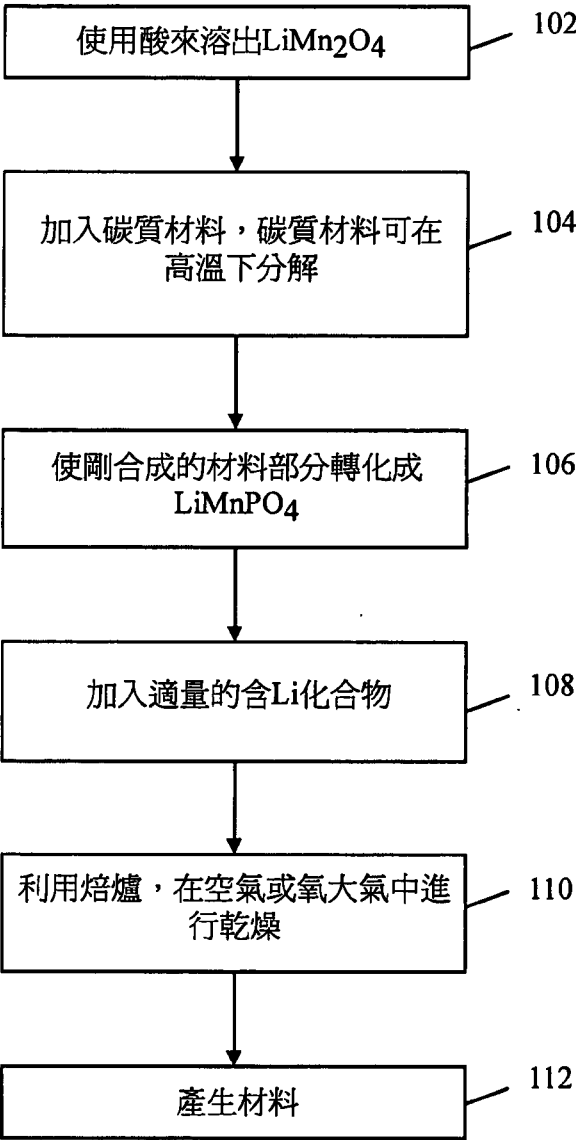
【中文】

合成方法的示例性實施例包括下列動作或步驟：提供 LiMn_2O_4 材料做為前驅物；使用酸，自 LiMn_2O_4 材料溶出 Mn，以形成合成溶液；將碳質材料加至合成溶液中；將磷酸加至具有碳質材料的合成溶液中，以形成 MnPO_4 複合材料；及將含 Li 化合物加至 MnPO_4 複合材料中，以形成 LiMnPO_4 複合材料。

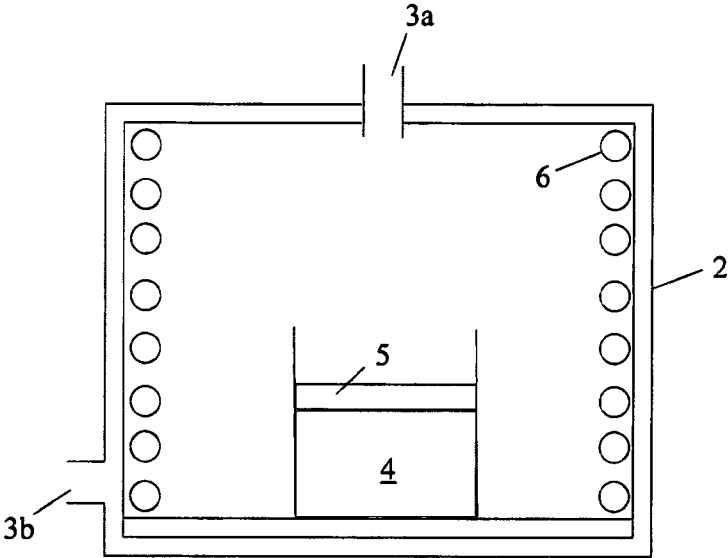
【英文】

An exemplary embodiment of a synthesis method includes the following acts or steps: providing LiMn_2O_4 material as a precursor; leaching Mn from the LiMn_2O_4 material using an acid to form a synthesized solution; adding carbonaceous material to the synthesized solution; adding phosphoric acid to the synthesized solution with carbonaceous material to form MnPO_4 composite material; and adding Li containing compound to the MnPO_4 composite material to form LiMnPO_4 composite material.

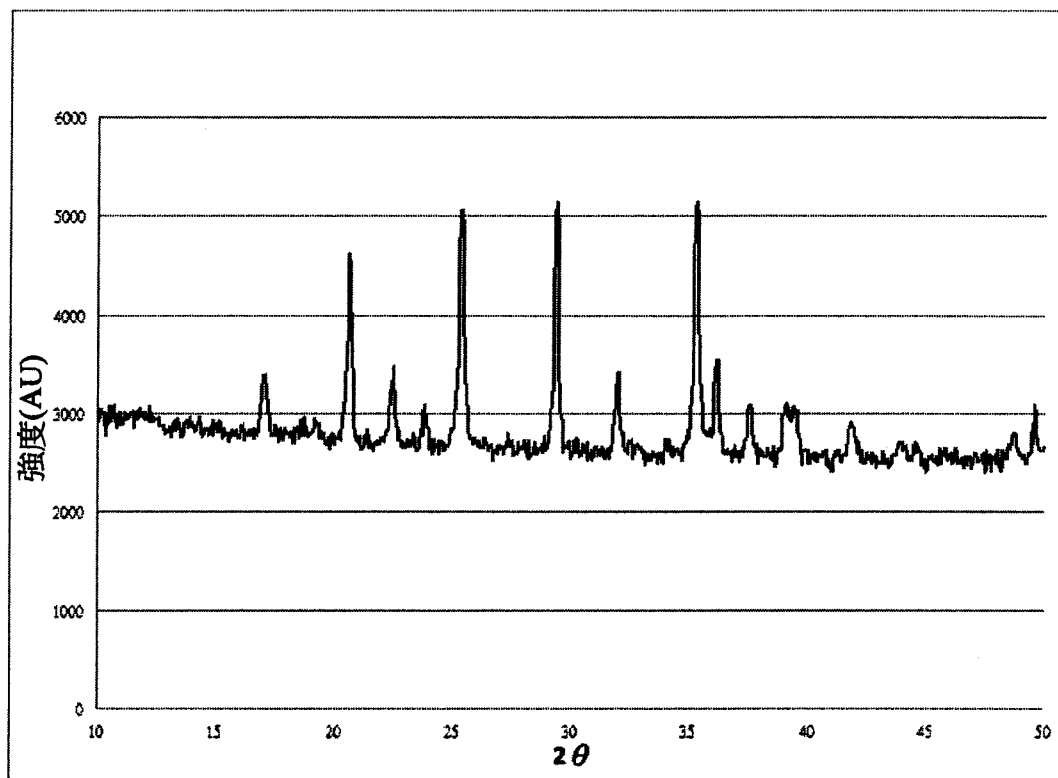
圖式



第1圖



第2圖



第3A圖

Phase #1 [Bragg-R = 2.45%]: Lithiophilite

Chemical Formula = LiMnPO_4

Orthorhombic: Pmnb (62), Z=4, oP? [PDF#00-033-0803]

[x] a = 6.10287 (0.00265) <2> [] α = 90.0 (0.0) <2>

[x] b = 10.4603 (0.00438) <2> [] β = 90.0 (0.0) <2>

[x] c = 4.74375 (0.00223) <2> [] γ = 90.0 (0.0) <2>

Unit Cell Volume = 302.8($\text{\AA}^3$), Density = 3.4401(g/cm^3), Absorption(μ) = 410.0($1/\text{cm}$)

[x] SF = 31.2795 (0.70381) <1> Intensity Scale Factor

[] TF = 0.0 (0.0) <4> Overall Temperature Factor (Ctrl: All Phases)

[] TS = 0.0 (0.0) <4> Thin Specimen Absorption Correction

[] PO = 1.0 (0.0) <3> Preferred Orientation Correction

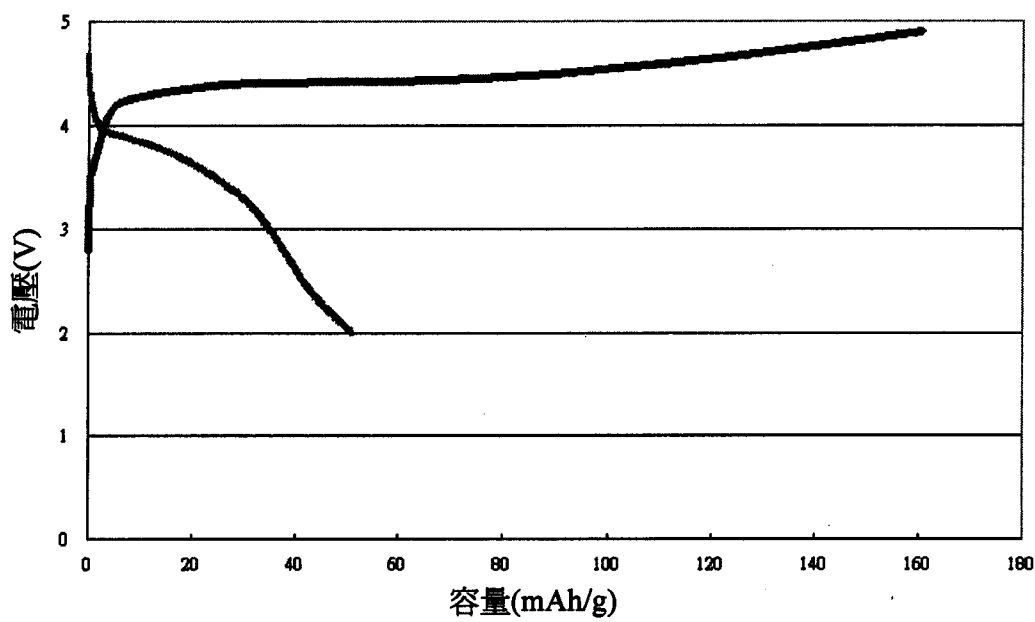
[x] f0 = 0.13593 (0.01862) <2> FWHM = $f0 + f1 \times 2\theta + f2 \times 2\theta^2$

[x] f1 = 0.12464 (0.03578) <3>

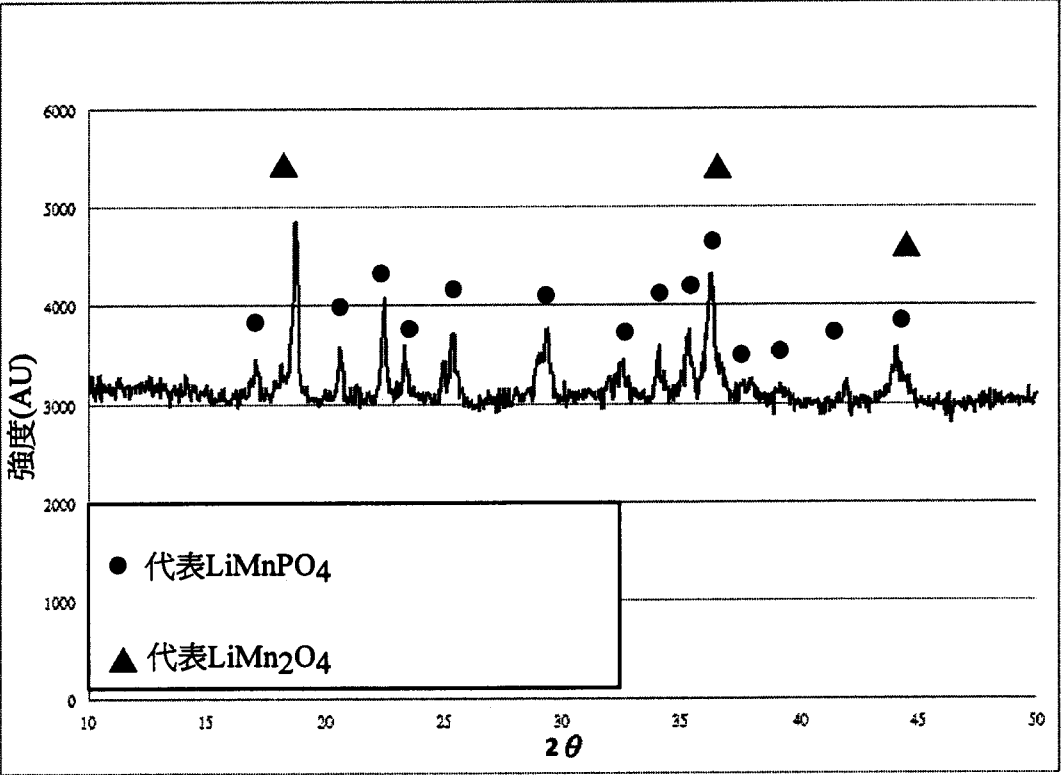
[] f2 = 0.0 (0.0) <3>

Refinement Halted (R/E=1.32), Round=3, Iter=7, P=31, R=2.45% (E=1.86%, EPS=0.5)

第3B圖



第4圖



第5圖

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

102、104、106、108、110、112 步驟

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

在高溫下分解。在此，高溫擬包括足以分解碳質材料的溫度，以提高材料導電率。

【0009】 返回參照圖式，在步驟 106 中，使合成材料部分轉化成 LiMnPO_4 ；在步驟 108 中，加入適量的含 Li 化合物，此將進一步詳述於後。接著，在步驟 110 中，利用爐，在空氣或氧氛圍(oxygen atmosphere)中，乾燥合成材料，以在步驟 112 中製造或產生材料。

【0010】 第 2 圖圖示用於合成本文所述材料的爐和熱處理環境設計。第 2 圖圖示反應容器 1，反應容器開向爐 2 內的空氣。爐開向 3a 及 3b 處的大氣，使爐內得實質維持呈大氣壓。進出爐的氣流視爐的加熱與冷卻循環和爐中發生的材料化學反應而定。空氣可自由進入爐，反應容器 1 中的空氣及/或材料 4 的化學反應產物可自由離開爐。根據本發明，在加熱步驟期間，容器 1 中的材料 4 經化學反應而形成陰極材料。容器 1 中面向爐內空氣的材料 4 被高溫惰性毯覆層 5 覆蓋，毯覆層係多孔透氣，且可讓加熱步驟造成的氣體逸出。爐的加熱線圈以 6 表示。

【0011】 以下為根據本發明實施例的合成路徑實例。

【圖式簡單說明】

【0012】 本發明的許多態樣在參閱以下圖式後將變得更好理解。圖式組件未必按比例繪製，重點係放在清楚說明本發明某些實施例的原理。再者，各圖以相同的元件符號代表不同視圖中對應的零件。

【0013】 第 1 圖係圖示根據本發明一示例性實施例，用於合

成鋰離子電池材料的製程流程圖。

【0014】 第 2 圖係根據本發明一示例性實施例，用於材料合成的爐和熱處理環境的方塊圖。

【0015】 第 3A 圖至第 3B 圖係根據本發明實施例，利用 X 光繞射檢驗合成材料的結果示意圖。

【0016】 第 4 圖係根據本發明實施例，合成材料的充電容量的檢驗結果示意圖。

【0017】 第 5 圖係根據本發明實施例，利用 X 光繞射檢驗合成材料的結果示意圖。

【實施方式】

實例 1

合成莫耳比=1.8：0.1（相當於 95 莫耳%的 LiMnPO_4 與 5 莫耳%的 LiMn_2O_4 ）的 $\text{LiMnPO}_4\text{-LiMn}_2\text{O}_4$

【0018】 總反應可簡化描述如下：

【0019】 $1 \text{ LiMn}_2\text{O}_4 + 1.8 \text{ H}_3\text{PO}_4 + 0.9 \text{ Li} \text{ -----} \rightarrow 1.8 \text{ LiMnPO}_4 + 0.1 \text{ LiMn}_2\text{O}_4 + (\text{H 與 O})$ 。

【0020】 示例性合成程序詳述如下：

1. 首先，在 60°C 下，使草酸（例如 22.5 克（g））溶於 40 g 的 CMC（1 重量%的羧基甲基纖維素溶液）。

2. 將 LiMn_2O_4 （例如 181 g）（1 莫耳）加至溶液中。此時，紫色泡沫形成意味著 Mn 溶於溶液中。使溶液維持在 80°C ，計 2 小時，直到反應完全為止。

3. 加入適量的碳質材料。在此示例性情況下，將蔗糖（例如 67.5 g）加至溶液中。

80°C，計 2 小時，直到反應完全為止。

3. 加入適量的碳質材料。在此示例性情況下，將蔗糖（例如 33.75 g）加至溶液中。

4. 接著，使用冰浴來冷卻溶液。

5. 接著，在冰浴中，慢慢將磷酸（例如 57.65 g）（0.5 莫耳， H_3PO_4 含量佔 85%）加至溶液中（在 2 小時內）。

6. 接著，加熱溶液達 50°C，計 2 小時（此時將形成綠色粉末）。

7. 待溶液變黏。

8. 把前驅材料直接送進爐，並以 380°C、在氧中進行熱處理，計 10 小時。

【0029】 在比較分析方面，以 XRD 檢驗所得材料，第 5 圖圖示 XRD 結果。從 XRD 結果可知，所得材料係由兩相（ LiMnPO_4 與 LiMn_2O_4 共存）組成，兩相係同時存在。

【0030】 至此，顯然根據本發明實施例的低溫合成容許 LiMnPO_4 與 LiMn_2O_4 共存。電化學資料展現使用 LiMn_2O_4 做為起始前驅物來合成 LiMnPO_4 且存有 LiMn_2O_4 的潛力。有利地， $\text{LiMnPO}_4/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 複合材料中存有 LiMn_2O_4 可提供複合材料電化學活性和導電能力。根據本發明，用於鋰離子電池應用的示例性複合材料可呈下列形式： $(x)\text{LiMnPO}_4/(1-x)\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ，其中 x 為 0.67 莫耳%至 0.99 莫耳%。

【0031】 任何製程敘述或流程圖的方塊應理解成代表示例性製程中的步驟，替代實施方式當包括在本發明範圍內，其中

如同熟諳本發明技術者所理解，視涉及功能而定，步驟可不依所示或所述順序執行，包括實質同時或依相反順序。

【0032】 應強調的是，上述實施例僅為舉例說明可行的實施方式，以對本發明的原理有更清楚的理解。在未實質脫離本發明的精神和原理內，當可對上述實施例作許多更動與潤飾。本發明的範圍擬涵蓋所有此類修改例與變化例，本發明的保護範圍以後附申請專利範圍所界定者為準。

【符號說明】

【0033】

1 反應容器

2 爐

3a、3b 處

4 材料

5 毯覆層

6 加熱線圈

102、104、106、108、110、112 步驟

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

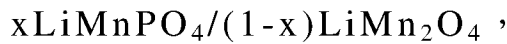
無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

申請專利範圍

1. 一種用於鋰離子電池應用的複合材料，該複合材料呈下列形式：



其中 x 的範圍自 0.67 莫耳%至 0.99 莫耳%。

2. 如請求項 1 所述之複合材料，其中 LiMnPO_4 對 LiMn_2O_4 的一莫耳比為 1.8 : 0.1。

3. 如請求項 1 所述之複合材料，其中 LiMnPO_4 對 LiMn_2O_4 的一莫耳比為 1 : 0.5。

4. 一種合成方法，包含以下步驟：

提供 LiMn_2O_4 材料做為一前驅物；

使用一有機酸，自該 LiMn_2O_4 材料溶出 Mn，以形成一合成溶液；

將碳質材料加至該合成溶液中，其中該碳質材料包含蔗糖、甲基纖維素、甲基羧基甲基纖維素（CMC）、乙酸纖維素、澱粉或苯乙炔丁二烯橡膠中之一；

將磷酸加至具有該碳質材料的該合成溶液中，以形成 MnPO_4 複合材料；及

將含 Li 化合物加至該 MnPO_4 複合材料中，以形成 LiMnPO_4 複合材料。

5. 如請求項 4 所述之方法，其中該酸係草酸、甲酸、乙酸、鹽酸或硝酸中之一。
6. 如請求項 4 所述之方法，進一步包含以下步驟：
在加入該碳質材料後，冷卻具有該碳質材料的該合成材料，其中在該合成材料還冷卻時，加入該磷酸。
7. 如請求項 4 所述之方法，其中在加入該含 Li 化合物前，將甲酸加至該 MnPO_4 複合材料中。
8. 如請求項 4 所述之方法，進一步包含以下步驟：
在加入該含 Li 化合物後，加熱該 LiMnPO_4 複合材料，以產生發泡。
9. 如請求項 4 所述之方法，進一步包含以下步驟：
在加入該含 Li 化合物後，利用一爐，在空氣或氧氛圍中，乾燥該 LiMnPO_4 複合材料。
10. 如請求項 9 所述之方法，其中在約 10 小時的一乾燥時間期間，該爐的一溫度不超過 200°C 。
11. 如請求項 9 所述之方法，其中在約 10 小時的一乾燥時間期間，該爐的一溫度不超過 160°C 。

12. 如請求項 11 所述之方法，進一步包含以下步驟：

在乾燥該 LiMnPO_4 複合材料後，在約 260°C 或高於約 260°C 下進一步加熱該合成材料達約 2 小時，以助於該碳質材料的分解。

13. 如請求項 4 所述之方法，進一步包含以下步驟：

在將該含 Li 化合物加至該 MnPO_4 複合材料中，以形成該 LiMnPO_4 複合材料後，進一步加熱該合成材料達低於 400°C 的一溫度。

14. 一種合成方法，包含以下步驟：

提供 LiMn_2O_4 材料做為一前驅物；

使用一有機酸，自該 LiMn_2O_4 材料溶出 Mn，以形成一合成溶液；

加入碳質材料做為該合成溶液的一部分；及

加入磷酸做為具有該碳質材料的該合成溶液的一部分，以形成 $\text{LiMnPO}_4\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ 複合材料。

15. 如請求項 14 所述之方法，其中該碳質材料包含蔗糖、甲基纖維素、甲基羧基甲基纖維素（CMC）、乙酸纖維素、澱粉或苯乙烯丁二烯橡膠中之一。

16. 如請求項 14 所述之方法，進一步包含以下步驟：

在加入該碳質材料後，冷卻具有該碳質材料做為一部分

的該合成材料，其中在該合成材料還冷卻時，加入該磷酸。

17. 如請求項 14 所述之方法，進一步包含以下步驟：

利用一爐，在空氣或氧氛圍中，乾燥該 $\text{LiMnPO}_4\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ 複合材料。

18. 如請求項 17 所述之方法，其中該爐的一溫度不超過 400°C 。

19. 如請求項 17 所述之方法，其中在乾燥後的一進一步熱處理不超過 400°C 。

20. 如請求項 14 所述之方法，進一步包含以下步驟：

在加入該磷酸後，加熱該 $\text{LiMnPO}_4\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ 複合材料，以產生發泡。

21. 如請求項 14 所述之方法，進一步包含以下步驟：

在加入磷酸做為具有該碳質材料的該合成溶液的一部分，以形成該 $\text{LiMnPO}_4\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ 複合材料後，在約 400°C 或低於約 400°C 下加熱具有該碳質材料的該合成材料達約 2 小時，以助於該碳質材料的分解。