



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213236 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100123230

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 30 日

(51)Int. Cl.：

C01B33/32 (2006.01)

H01M4/131 (2010.01)

H01M4/1391 (2010.01)

H01M4/485 (2010.01)

H01M4/525 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2010/06/30 瑞典

1000705-2

(71)申請人：好根那公司 (瑞典) HOGANAS AB (PUBL) (SE)

瑞典

(72)發明人：陳 瑟達 TAN, SERDAR (TR)；湯瑪士 約翰 THOMAS, JOHN (SE)；安德森
韓瑞克 ANDERSSON, HENRIK (SE)；古塔桑 投裘恩 GUSTAFSSON, TORBJORN
(SE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：3 共 19 頁

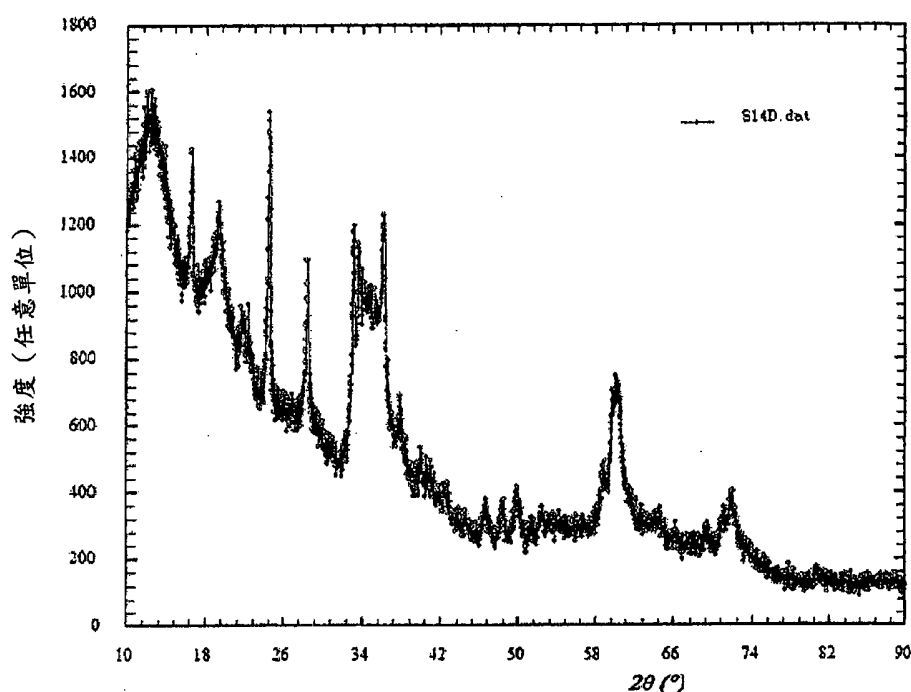
(54)名稱

鋰鐵矽酸鹽陰極材料及其製備

LITHIUM IRON SILICATE CATHODE MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57)摘要

本發明係關於製備鋰插入材料之方法，其包括以下步驟：提供含鐵化合物、含鋰化合物及含矽酸鹽化合物；提供溶劑；使該等化合物在該溶劑中溶解以獲得溶液；將該溶液在 1 大氣壓及大於 1 大氣壓之壓力下置於高於該溶液沸點之溫度下以獲得沉澱物；及自該溶液過濾出所獲得沉澱物且洗滌並乾燥該沉澱物。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213236 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100123230

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 30 日

(51)Int. Cl.：

C01B33/32 (2006.01)

H01M4/131 (2010.01)

H01M4/1391 (2010.01)

H01M4/485 (2010.01)

H01M4/525 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2010/06/30 瑞典

1000705-2

(71)申請人：好根那公司 (瑞典) HOGANAS AB (PUBL) (SE)

瑞典

(72)發明人：陳 瑟達 TAN, SERDAR (TR)；湯瑪士 約翰 THOMAS, JOHN (SE)；安德森
韓瑞克 ANDERSSON, HENRIK (SE)；古塔桑 投裘恩 GUSTAFSSON, TORBJORN
(SE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：3 共 19 頁

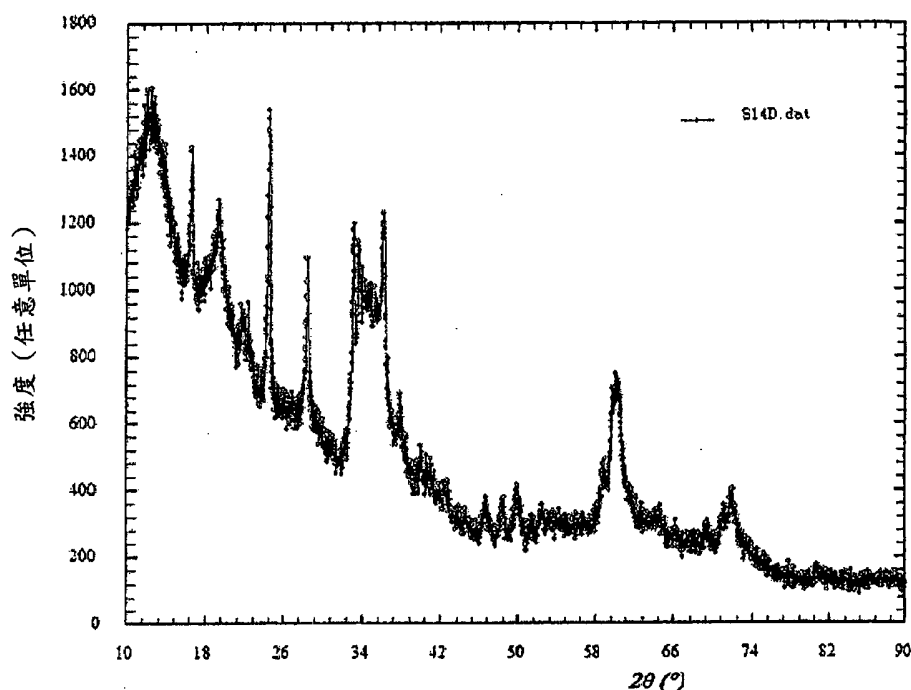
(54)名稱

鋰鐵矽酸鹽陰極材料及其製備

LITHIUM IRON SILICATE CATHODE MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57)摘要

本發明係關於製備鋰插入材料之方法，其包括以下步驟：提供含鐵化合物、含鋰化合物及含矽酸鹽化合物；提供溶劑；使該等化合物在該溶劑中溶解以獲得溶液；將該溶液在 1 大氣壓及大於 1 大氣壓之壓力下置於高於該溶液沸點之溫度下以獲得沉澱物；及自該溶液過濾出所獲得沉澱物且洗滌並乾燥該沉澱物。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於製備電池用鋰插入材料之方法，材料包括鐵、鋰及矽酸鹽。

【先前技術】

由於人們認為在大規模發展諸如電動混合動力車輛及類似車輛等電動車中，電池技術係最重要特徵，故長期以來，鋰離子電池之進一步研發始終係科學家及工程師之優先領域。迄今為止，對於此等應用，鋰離子電池已成為最有希望之電池類型。此等電池之關鍵特徵係陰極材料且此領域係大量研究之主題。人們已提出許多類型之化合物及其修飾形式。

目前，鋰電池使用固體還原劑作為陽極且使用固體氧化劑作為陰極。在放電時，陽極向 Li^+ 電解質供應 Li^+ 且向外電路供應電子。通常陰極係 Li 離子主體，來自作為客體物質之電解質之 Li^+ 離子可逆地插入其中且藉由來自外電路之電子進行電荷補償。

在可充電鋰電池之陽極及陰極處之化學反應必須嚴密可逆。在充電時，藉由所施加電場自陰極移除電子，從而將 Li^+ 離子釋放至電解質中，且陽極中增加之電子將電荷補償性 Li^+ 吸引至陽極中以恢復陽極。

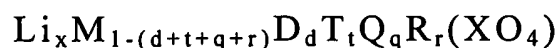
常見類型之可充電 Li 離子電池使用插入鋰之石墨作為陽極，且使用分層或框架式過渡金屬氧化物作為陰極。然而，使用鈷及/或鎳之分層氧化物昂貴且可因自電解質納

入不期望樣品而降格。

多年來，人們已提出各種化合物以便提供具有強結合三維網絡及互連間隙空間以供鋰插入之廉價陰極材料。

頒予 Goodenough 等人之美國專利第 5,910,382 號揭示過渡金屬化合物作為用作陰極材料之至少一種組份，其具有有序橄欖石結構或菱形 NASICON (Na、Si、C、O、N) 結構且基於多價陰離子 $(PO)_4^{3-}$ ，該材料具有式 $LiM(PO_4)$ ，其中 M 可係 Mn、Co、Ni 或 Fe。該材料藉由以下方式來製造：煅燒化學計量比例之含有 Li、Fe、 PO_4^{3-} 之化合物之均勻混合物，隨後在 800°C 下固態反應 24 小時。該專利中所報導之具有各種組成之實例係藉由在介於 300°C 至 1200°C 之溫度下進行固態還原來製造。

頒予 Armand 等人之美國專利第 6,514,640 號闡述具有下式之有序或經修飾橄欖石結構之陰極材料：



其中 M 係選自以下之群之陽離子：Fe、Mn、Co、Ti 及 Ni。

D 係具有 +2 氧化狀態之金屬且選自以下之群： Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 及 Ti^{2+}

T 係具有 +3 氧化狀態之金屬且選自以下之群： Al^{3+} 、 Ti^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Zn^{3+} 及 V^{3+}

Q 係具有 +4 氧化狀態之金屬且選自以下之群： Ti^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 及 V^{4+}

R 係具有 +5 氧化狀態之金屬且選自由 V^{5+} 、 Nb^{5+} 及 Ta^{5+} 組成之群

X包括Si、S、P、V或其混合物，

$0 \leq x \leq 1$ 且

$0 \leq d、t、q、r \leq 1$ 其中d、t、q、r中至少一者不為0。

依據US 6,514,640之各種樣品之製造包含在500°C與950°C之間之溫度下進行固態反應，在某些情形中隨後在300°C下在熔融LiNO₃中進行離子交換。

對於欲用於Li離子電池之含有鋰-鐵-矽酸鹽之陰極材料，已提出有多種不同特定化合物及用於其製備之方法以及起始材料。

在WO 2008/107571中闡述陰極材料及形成此種材料之製程，該材料具有式 $\text{Li}_2\text{M}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{M}^{\text{III}}_x\text{SiO}_4(\text{OH})_x$ ，其中 $0 \leq x \leq 1$ ，且M係Fe、Co、Mn或Ni。該材料具有粒徑介於400至600 nm之間之球形。

該化合物之製造係在矽酸鹽、金屬鹽及氫氧化鋰之水溶液中實施。另外，當M係Fe時，添加選自抗壞血酸或肼之還原劑。在介於80°C與溶液沸點之間之溫度下反應24小時。在開始反應之前允使氫氣對溶液脫氣，反應係在回流下發生。

在WO 2008/107571中揭示之x-射線繞射圖明確顯示，存在有如圖2-6所示之鋰鐵矽酸鹽之良好結晶材料，且圖11中之鋰錳矽酸鹽顯示清晰的尖繞射峰。

業內需要更有效之電池陰極用材料及其更有效之製備方法。

【發明內容】

本發明之目的係提供電池陰極用有效材料及提供此等材料之有效製備方法。

現在已驚奇地發現，與先前技術相比，當利用類似起始材料(例如 LiOH 、 FeCl_2 及 Na_2SiO_3)，以類似方式但經顯著較短之時間在高於溶液沸點之溫度下，在1大氣壓及在大於1大氣壓之壓力下處理時，產生具有類似或甚至改良之電化學特性之鋰插入材料。應注意，與先前所述製程不同，在本發明之製程期間碳之存在並非必備條件。

端視製程參數而定，所獲得材料可顯示相對較高結晶度(最尖XRD峰)、相對較低結晶度(較不尖之XRD峰)或基本上無結晶度(離散XRD圖形)。

另外，材料之主要粒徑小於200 nm或100 nm且藉由BET所量測之比表面積大於40 $\text{m}^2/\text{克}$ 或大於100 $\text{m}^2/\text{克}$ 。另一驚人的發現係，即使不添加諸如檸檬酸等碳膜形成前驅物，亦已實現極佳電化學性質。不受限於任何具體科學闡釋，據信此係由於材料之微細粒徑所致。

本發明之第一態樣提供製備鋰插入材料之方法，其包括以下步驟：提供含鐵化合物、含鋰化合物及含矽酸鹽化合物；提供溶劑；使化合物在該溶劑中溶解以獲得溶液；將溶液在1大氣壓及大於1大氣壓之壓力下置於高於溶液沸點之溫度下以獲得沉澱物；及自溶液中過濾所獲得沉澱物且洗滌並乾燥沉澱物。

可使用鋰插入材料作為電池陰極。

電池可係鋰離子電池。

方法可另外包括以下步驟：使所獲得沉澱物在惰性或低還原性氣氛中及升高溫度下經歷預定時間段。

含鐵化合物可選自包括氯化鐵、硫酸鐵、亞硫酸鐵、硝酸鐵、乙酸鐵、碳酸鐵、草酸鐵及甲酸鐵之群，較佳地選自由氯化鐵及硫酸鐵組成之群。

含鋰化合物可係氯化鋰、硫酸鋰、亞硫酸鋰、硝酸鋰、乙酸鋰、草酸鋰、甲酸鋰、氫氧化鋰或碳酸鋰，較佳係氫氧化鋰。

含矽酸鹽化合物可選自包括矽酸鈉、矽酸鉀及矽酸鋰之群，較佳係矽酸鈉。

化合物可呈固態。

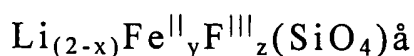
在一實施例中，製程不包含任何碳源。

溶劑可選自水或醇，較佳係水。

溫度可高於 100°C 且最高 350°C，高於 100°C 且最高 300°C，高於 100°C 且最高 200°C，或介於 150-250°C 之間。較佳在 1-10 小時期間或在 1-6 小時期間、最佳在 2-5 小時期間實施加熱。

壓力可高於 1.013 巴且最高 165 巴，高於 1.013 巴且最高 86 巴，高於 1.013 巴且最高 15.5 巴或介於 4.8 巴與 39.8 巴之間。

本發明之第二態樣提供電池陰極用鋰插入材料，其具有下式之組成；



其中 $0 < x < 2$ ，且

$$4a = (2-x) + 2y + 3z。$$

â較佳為1。

鋰插入材料之特性可在於係根據技術方案1至9中任一項所述之方法來製備。

電池陰極用鋰插入材料之特性可在於係根據技術方案1至9中任一項所述之方法來製備。

可使用鋰插入材料作為電池陰極。

電池可係鋰離子電池。

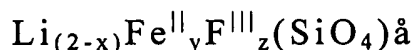
本發明之第三態樣提供電池陰極，其包括根據技術方案1至9中任一項所述之方法來製備之鋰插入材料。

本發明之第四態樣提供鋰離子電池，其包括如技術方案13之陰極。

上文所給出闡釋中關於該方法之相關部分亦適用於鋰插入材料及陰極。因此，可參照該等闡釋。

【實施方式】

根據本發明之方法所獲得之材料可根據下式來闡述；



其中 $0 < x < 2$

$$4a = (2-x) + 2y + 3z$$

以下實例顯示經由組成及製程參數之變化來實現本發明。所用成份為標準試劑級，自實驗室化學品供應商購得。參照圖1-3。

一般程序係在添加溶劑之前預混合且研磨固體成份。在所有情形中溶劑皆係去離子水，其量為56 ml。除了一個實例，在所有實例中，在添加固體成份之前，藉由用氫氣

吹掃而使溶劑進一步去氧。隨後使材料溶解且均質化40分鐘時間段。隨後，經預設時間段以不同次數、溫度及壓力實施進一步處理。為達成高於溶液沸點之溫度及其次高於一個大氣壓之壓力，在高壓釜中在氫氣氛下實施此反應步驟。在該等情形中，將反應容器置於預加熱之烘箱中。當使用升高之溫度時，隨後使溶液冷卻至室溫，之後繼續實施以下步驟。隨後，自溶液過濾出沉澱之產物，且用去離子水洗滌，隨後用丙酮洗滌。最後，將所獲得產物研磨且隨後在100°C下於真空中乾燥，之後進行進一步分析。

表1展示所用原材料之量及類型，以及製程參數。

表1.

實例編號	Na ₂ SiO ₃ •5H ₂ O	SiO ₂	FeCl ₂ *4H ₂ O	乙酸鐵	LiOH	溫度	時間	備註
1	2.128 g		2.490 g		0.484 g	240°C	2h	高壓釜
3	1.939 g		2.723 g		0.438 g	240°C	2h	高壓釜
4	2.267 g			2.324 g	0.512 g	240°C	2h	高壓釜
5	2.128 g		2.490 g		0.484 g	200°C	2h	高壓釜
6	2.128 g		2.490 g		0.484 g	160°C	2h	高壓釜
比較實例 7	2.128 g		2.490 g		0.484 g	25°C	2h	氫吹掃
8	2.128 g		2.490 g		0.484 g	240°C	5h	高壓釜
9	2.128 g		2.490 g		0.484 g	240°C	2h	高壓釜 無Ar吹掃
比較實例 10		1.307 g	1.990 g		0.960 g			高壓釜 Ar吹掃

使用各種技術來表徵所獲得鋰插入材料。

使用X-射線繞射(XRD, Cu-K_α輻射, 2θ: 10°-75°, 0.02°/步)來測定晶體結構。使用BET (Brunauer, Emmet, Teller)

分析來測定所獲得試樣之表面積，且使用掃描電子顯微術 (FE-SEM)來獲得關於粒徑之資訊。

藉由紅外光譜法 (FTIR)來獲得如圖 3 中所示之化學分析。

鋰插入材料之電化學測試係使用以下程序來實施：將活性材料與 15 重量 % 之黏合劑溶液 (以在 NMP 中之 5% PVDF 之溶液形式添加)及 10 重量 % 之導電碳質材料 (即碳黑，Super P，來自 Evonics)相混合。將濕混合物球磨 1 小時且然後以漿液形式塗覆至 20 μm 厚之 Al 箔上。塗層之厚度係 20-30 μm 。

然後將經塗覆箔安裝於電池中作為陰極半電池，其中陽極係由薄鋰金屬箔來製造。所用電解質係在 EC (碳酸伸乙酯):DMC (碳酸二甲酯)之體積比為 1:1 之溶劑混合物中之 1 M LiPF_6 。藉由在該等電極之間放置多孔隔板 (Solupor®，購自 Lydell 公司)來使其相互電絕緣。

使電池在 4.0 與 1.5 伏之間對 Li/Li^+ 以 C/20 之速率電化學循環 (使電池充電 20 小時，且放電 20 小時)。在大多數情形中，電池測試溫度係 60°C。然而，在某些情形中，亦在室溫下進行測試。結果以毫安培小時/克 (mAh/g) 表示。參見表 2。

表 2.

編號	XRD	BET [m ² /g]	主要粒 徑，直徑 [nm]	初始放 電容量 C/20 60°C [mAh/g]	循環5次後之 放電容量 C/20 60°C [mAh/g]	循環10次後之 放電容量 C/20 60°C，試 樣1在室溫下	循環20次 後之放電 容量 C/20 60°C
1	a	123	<100	142	140	100	
3	b	140	<100	163	146	132	99
4	b			145	126	127	100
5	b			175	149	160	211
6	c		<100	176	159	208	17
7	c	389	<100	258	177	163	103
8	a	46	<200	121	130	122	80
9	a	85		150	139	128	110
10	a			10	20		

a=根據XRD顯示相對較高結晶度

b=根據XRD顯示相對較低結晶度

c=根據XRD顯示基本上無結晶度

在依次包括熱液處理以及洗滌及乾燥且無任何其他熱處理之製程中，可獲得具有小粒徑及大BET面積之陰極材料。

基於Li-Fi-矽酸鹽之陰極之最大放電容量係172 mAh/g，數值高於此閾值表明發生對陰極有害之副反應。此在6號及7號中顯而易見。據信5號在進一步循環後將受到類似影響。

因此，為使經由偏矽酸鈉、LiOH及/或Li₂CO₃及FeCl₂之熱液處理所獲得之陰極材料獲得可接受之數值，應將前驅物溶解於水中且進一步在最高300°C之溫度下將其置於升高之壓力下，且端視欲處理材料之量保持10分鐘至5小時之時間段。另外，亦已注意到，與先前所認為之情況相反，添加有機含碳化合物用作還原劑或碳膜形成前驅物並非必要。

圖 1 中之曲線圖顯示試樣 1 之 XRD 結果。

如圖 1 所示，XRD 峰在大多數情形中係尖峰，但亦記錄一些較不尖之峰。

圖 2 中之 SEM 影像顯示試樣 1 之粒子，其具有聚結結構且主要粒子小於 100 nm。

亦已對試樣 1 進行 FTIR 分析，所得跡線展示於圖 3 中。

FTIR 分析揭示，未鑑別出氫氧根基團。

根據以上實驗可得出以下結論：

- 基於 Li-Fe-Si 之無碳活性陰極材料係在一步式製程中在低於 300°C 之溫度下製備，其中使用相當便宜之原材料且不使用任何還原劑，
- 在 60°C 下，合成材料之初始放電容量高於 140 mAh/g，
- 在室溫下，材料具有相當穩定之電化學活性，且放電容量為大約 90 mAh/g，
- 所合成粉末具有小於 200 nm(例如小於 100 nm)之粒徑及高於 40 m²/g 之 BET 表面積，且結果之大多數高於 100 m²/g，
- 使用 Na₂SiO₃ 作為 Si 源有利於得到具有高電化學活性之陰極材料。

【圖式簡單說明】

圖 1 圖解說明自 XRD 獲得之曲線圖。

圖 2 圖解說明 SEM 影像。

圖 3 圖解說明來自 FTIR 分析之結果。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100123230

※申請日：100.6.30

※IPC 分類：

C01B 33/32 (2006.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/1391 (2010.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

鋰鐵矽酸鹽陰極材料及其製備

LITHIUM IRON SILICATE CATHODE MATERIAL AND ITS
PRODUCTION

二、中文發明摘要：

本發明係關於製備鋰插入材料之方法，其包括以下步驟：提供含鐵化合物、含鋰化合物及含矽酸鹽化合物；提供溶劑；使該等化合物在該溶劑中溶解以獲得溶液；將該溶液在1大氣壓及大於1大氣壓之壓力下置於高於該溶液沸點之溫度下以獲得沉澱物；及自該溶液過濾出所獲得沉澱物且洗滌並乾燥該沉澱物。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a method for producing a lithium insertion material comprising the steps of: providing an iron containing compound, a lithium containing compound and a silicate containing compound; providing a solvent; subjecting the compounds in said solvent to dissolution in order to obtain a solution; subjecting the solution to temperature above the boiling point of the solution at 1 atmosphere and at pressure above 1 atmosphere in order to obtain a precipitate; and filtering the obtained precipitate from the solution and subjecting the precipitate to washing and drying.

七、申請專利範圍：

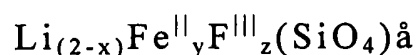
1. 一種製備鋰插入材料之方法，其包括以下步驟：
提供含鐵化合物、含鋰化合物及含矽酸鹽化合物；
提供溶劑；
使該等化合物溶解於該溶劑中以獲得溶液；
將該溶液在1大氣壓及大於1大氣壓之壓力下置於高於該溶液沸點之溫度下以獲得沉澱物；及
自該溶液過濾出所獲得之沉澱物且洗滌並乾燥該沉澱物。
2. 如請求項1之方法，其中該含鐵化合物選自包括氯化鐵、硫酸鐵、亞硫酸鐵、硝酸鐵、乙酸鐵、碳酸鐵、草酸鐵及甲酸鐵之群，較佳地選自由氯化鐵及硫酸鐵組成之群。
3. 如請求項1或2之方法，其中該含鋰化合物係氯化鋰、硫酸鋰、亞硫酸鋰、硝酸鋰、乙酸鋰、草酸鋰、甲酸鋰、氫氧化鋰或碳酸鋰，較佳係氫氧化鋰。
4. 如請求項1或2之方法，其中該含矽酸鹽化合物係選自包括矽酸鈉、矽酸鉀及矽酸鋰之群，較佳係矽酸鈉。
5. 如請求項1或2之方法，其中該溶劑係選自水或醇，較佳係水。
6. 如請求項2之方法，其中該等溫度係高於100℃且最高350℃，高於100℃且最高300℃，高於100℃且最高200℃，或介於150℃至250℃之間。
7. 如請求項6之方法，其中該溫度係高於100℃且最高

300°C，高於100°C且最高200°C，或介於150°C至250°C之間。

8. 如請求項2之方法，其中該壓力係高於1.013巴且最高165巴，高於1.013巴且最高86巴，高於1.013巴且最高15.5巴或介於4.8巴與39.8巴之間。

9. 如請求項8之方法，其中該壓力係介於4.8巴至39.8巴之間。

10. 一種電池陰極用鋰插入材料，其具有下式之組成；



其中 $0 < x < 2$ ，且

$$4a = (2-x) + 2y + 3z。$$

11. 一種電池陰極用鋰插入材料，該鋰插入材料之特徵係根據如請求項1至9中任一項之方法所製備。

12. 一種電池陰極，其包括根據如請求項1至9中任一項之方法製備之鋰插入材料。

13. 一種鋰離子電池，其包括如請求項12之陰極。

八、圖式：

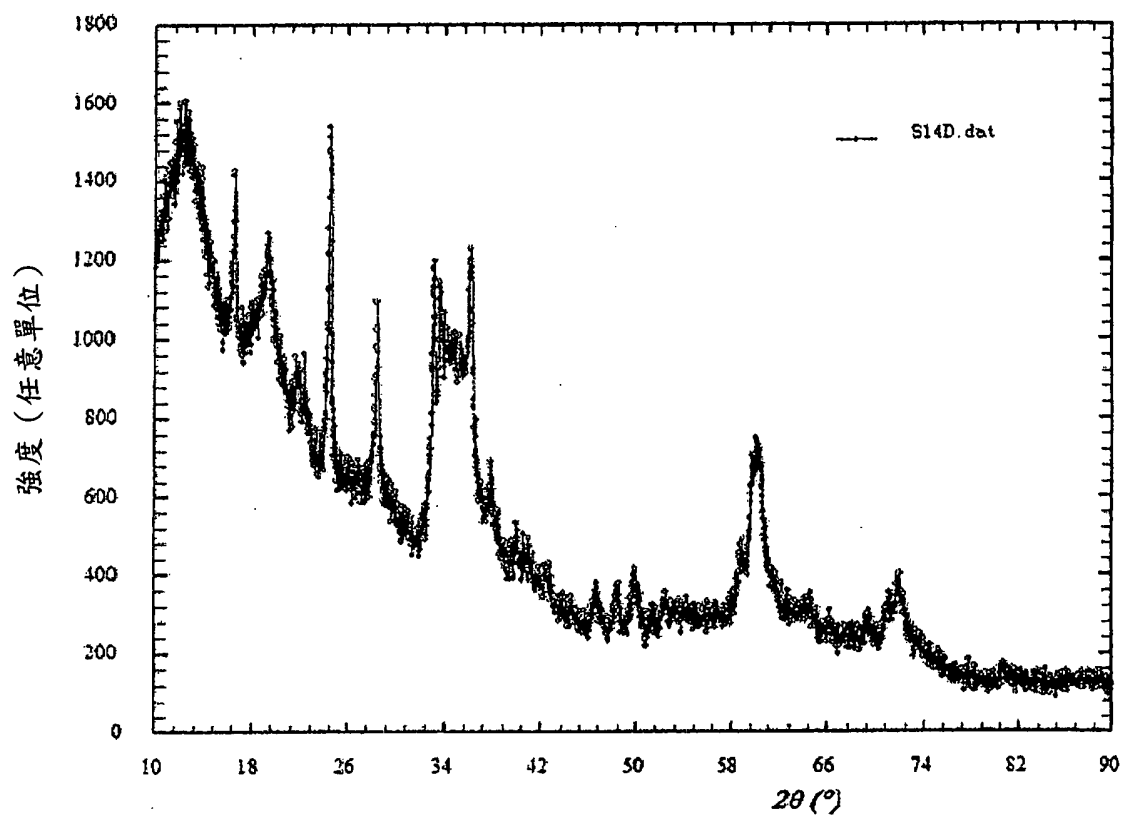


圖 1

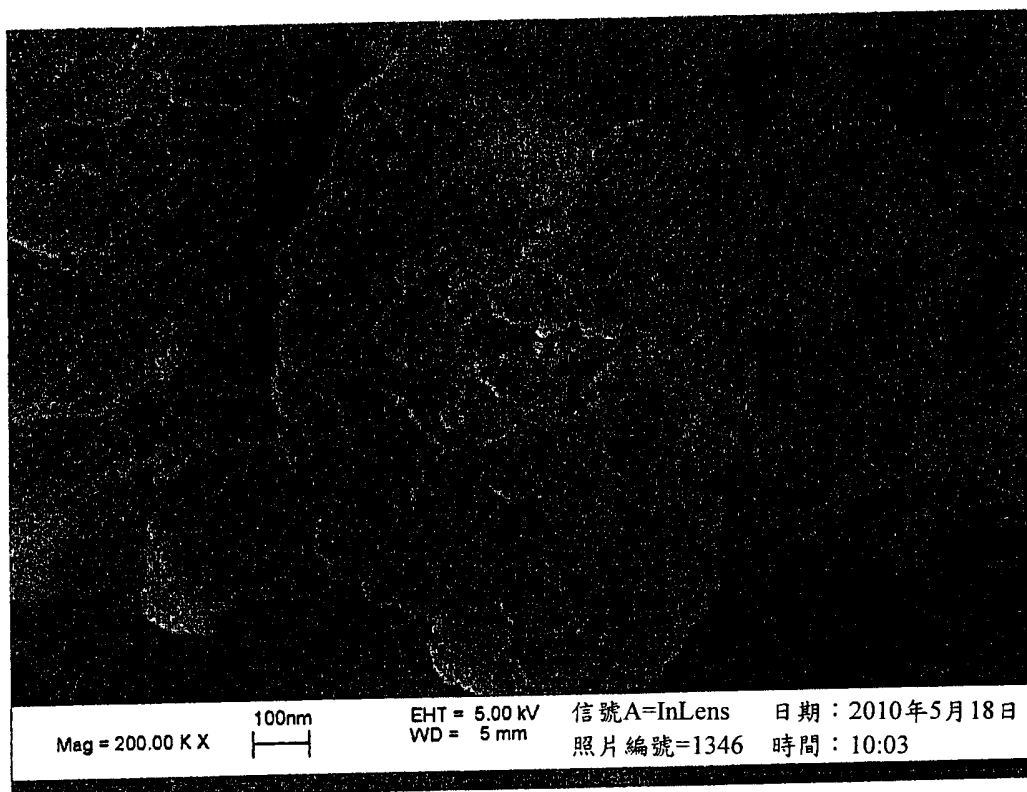


圖 2

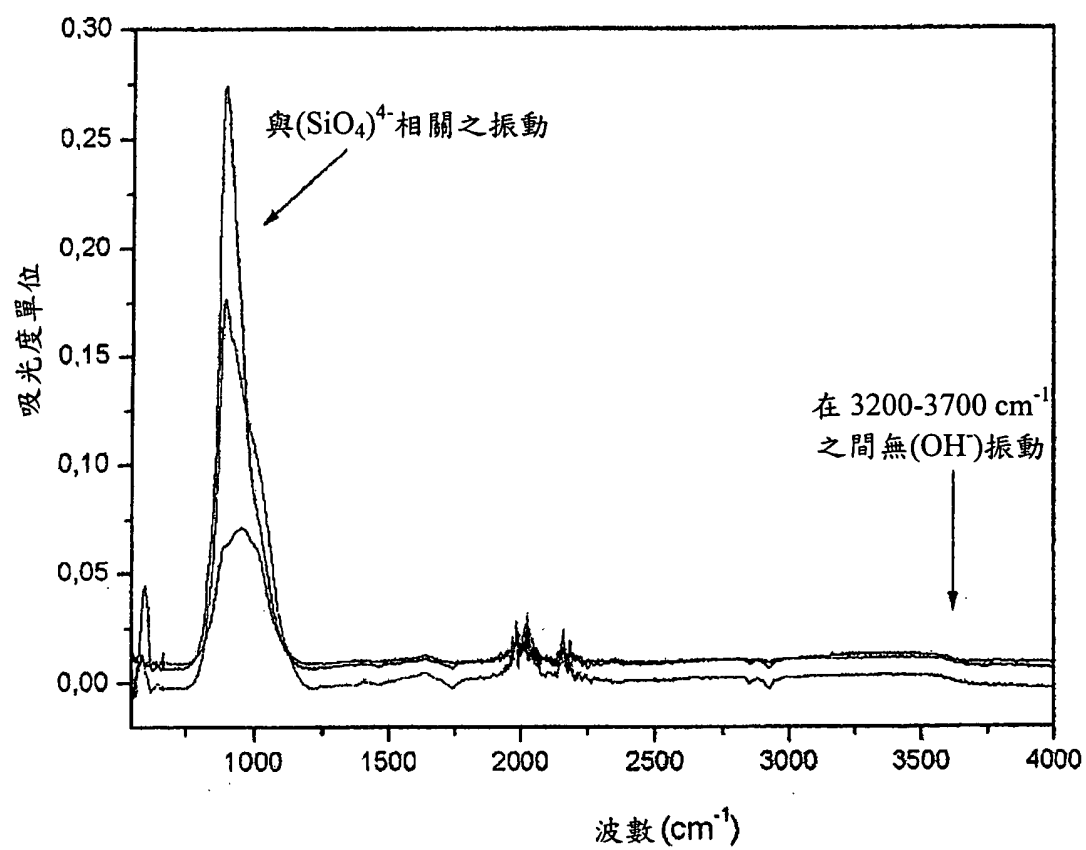


圖 3

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：

(無元件符號說明)

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)