



(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 201114092 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：099121090

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 28 日

(51)Int. Cl. : H01M4/38 (2006.01)

H01M4/134 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2009/06/29 美國

12/493,285

(71)申請人：3M新設資產公司(美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)

美國

戴恩 傑佛瑞 R (加拿大) DAHN, JEFFREY R. (CA)

加拿大

(72)發明人：戴恩 傑佛瑞 瑞蒙德 DAHN, JEFFREY RAYMOND (CA)；黎丁巴 LE, DINH BA

(US)；菲古森 皮爾瑞 飛利浦 FERGUSON, PIERRE PHILIPPE (CA)；蘭都希

詹姆斯 雷納德 LANDUCCI, JAMES RONALD (US)；歐布萊維克 馬克 尼可

拉斯 OBROVAC, MARK NIKOLAS (CA)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：7 共 28 頁

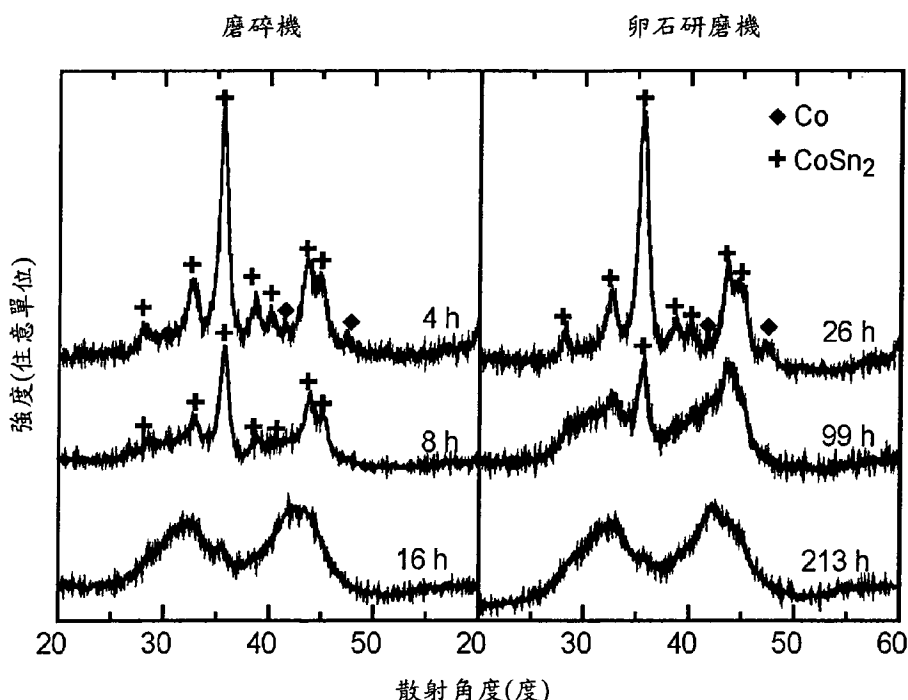
(54)名稱

製造作為負電極組合物之以錫為基之合金之方法

METHOD OF MAKING TIN-BASED ALLOYS FOR NEGATIVE ELECTRODE COMPOSITIONS

(57)摘要

本發明提供粉末研磨技術、由此形成之以錫為基之合金、及將該等合金作為鋰離子電池組用電極組合物之用途。該等合金包括錫及至少一種過渡金屬，然不包含矽。粉末研磨係採用低能量式輥磨(卵石研磨)實現。





(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 201114092 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：099121090

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 28 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/38 (2006.01)*

H01M4/134 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2009/06/29 美國

12/493,285

(71)申請人：3 M新設資產公司(美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)

美國

戴恩 傑佛瑞 R (加拿大) DAHN, JEFFREY R. (CA)

加拿大

(72)發明人：戴恩 傑佛瑞 瑞蒙德 DAHN, JEFFREY RAYMOND (CA)；黎丁巴 LE, DINH BA

(US)；菲古森 皮爾瑞 飛利浦 FERGUSON, PIERRE PHILIPPE (CA)；蘭都希

詹姆斯 雷納德 LANDUCCI, JAMES RONALD (US)；歐布萊維克 馬克 尼可

拉斯 OBROVAC, MARK NIKOLAS (CA)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：7 共 28 頁

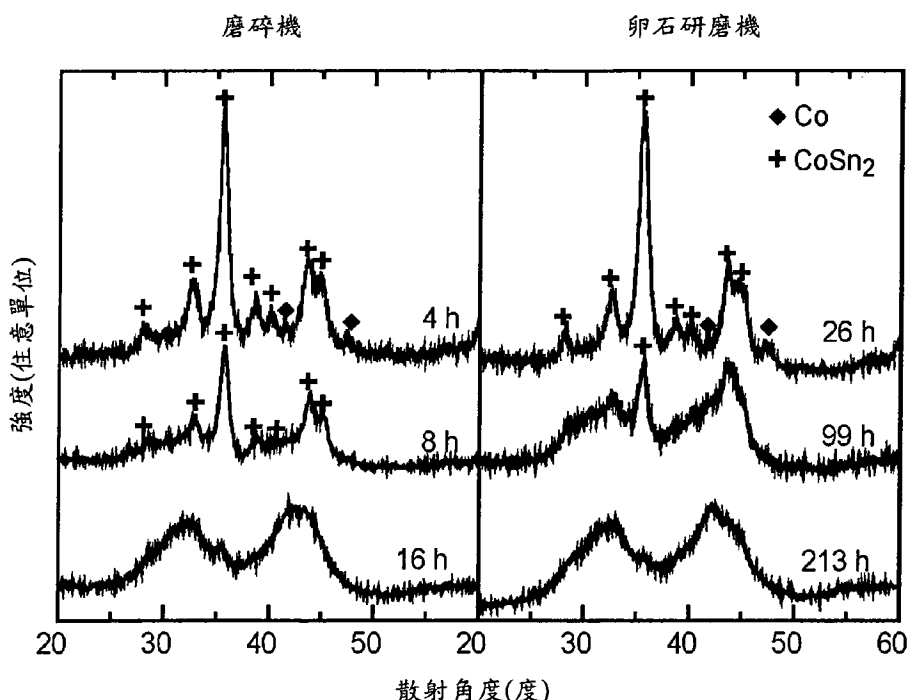
(54)名稱

製造作為負電極組合物之以錫為基之合金之方法

METHOD OF MAKING TIN-BASED ALLOYS FOR NEGATIVE ELECTRODE COMPOSITIONS

(57)摘要

本發明提供粉末研磨技術、由此形成之以錫為基之合金、及將該等合金作為鋰離子電池組用電極組合物之用途。該等合金包括錫及至少一種過渡金屬，然不包含矽。粉末研磨係採用低能量式輥磨(卵石研磨)實現。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明提供粉末研磨技術、由此形成之以錫為基之合金、及將該等合金作為鋰離子電池組用電極組合物之用途。

【先前技術】

卵石研磨機為一種球磨機，其特徵為於水平軸上旋轉之圓柱形或錐形容器。卵石研磨機可具有鋼內壁，然通常係襯有陶瓷、橡膠、塑料或其他材料。卵石研磨機係以與研磨介質連用的形式採用，該研磨介質一般為鋼或陶瓷，但亦可採用其他研磨介質。

卵石研磨機可呈圓柱形儲罐的形式，其可被加載到於該儲罐一端上之可密封埠。在研磨製程期間，較小型卵石研磨機通常係置於動力式滾輪套組上。較大型卵石研磨機通常係由沿著其縱軸水平安裝於埠腳上並藉由軸、齒輪、或皮帶驅動之圓柱形容器組成。該等卵石研磨機通常進一步包括可將研磨容器密閉之固定遮罩。該遮罩可在容器旋轉時使研磨機排放。卵石研磨容器有時具有雙壁以使該研磨容器進行水冷卻，具有舉起耙以防止於該容器內壁上之介質發生滑動，且/或具有埠以在操作期間可進行氣洗。

卵石研磨機通常適用於將粉末碾磨至微粒尺寸或適用於將粉末或顏料分散於溶劑中。在習知之乾式碾磨操作中，卵石研磨機一般係利用研磨介質與待碾磨粉末之混合物(通常稱為研磨基質)填充至彼者體積之一半。該研磨介質

通常係有3種：球形、圓柱形或不規則形。就球形研磨介質而言，研磨介質對研磨基質之體積比一般為30：20。設定容器之轉速以使該容器內部之介質形成連續瀑布狀物，且該瀑布狀物之角度係在相對於水平為45至60°之範圍內。在彼者針對粉末之有效研磨為最優化時，可廣泛採用該等條件。在較高之轉速下，該介質趨於射入該容器內部之空氣中。在更高之轉速下，該介質可藉由離心力作用開始釘紮至容器側壁。該介質開始釘紮至容器側壁時之以轉數/分鐘(rpm)表示之理論轉速稱為研磨機之臨界速度且由下式表示：

$$\text{rpm}_{\text{臨界}} = 54.2/R^{0.5}$$

其中R為以英尺表示之研磨容器內徑。

【發明內容】

由於錫之低熔點，製造奈米結構以錫為基之合金比製造以矽為基之合金更困難。儘管吾人悉知適用於鋰離子電化學電池中負電極之以錫為基之合金組合物，彼者係有些困難予以製造且相對昂貴。所需要的係一種製造可以負電極材料形式採用之奈米結構以錫為基之合金之經濟方法。

在一個態樣中，提供一種製造實質上不包含矽之奈米結構合金顆粒之方法，該方法包括：使研磨基質在含有研磨介質之卵石研磨機中進行研磨以提供奈米結構合金顆粒，其中該研磨基質包括錫、及碳或過渡金屬之至少一者，且其中該等奈米結構合金顆粒實質上不含尺寸大於50奈米之

結晶域。

在另一個態樣中，提供一種製造鋰離子電化學電池用負電極組合物之方法，該方法包括：使研磨基質在卵石研磨機中進行研磨，其中該研磨基質包括錫、及碳或過渡金屬之至少一者，其中該等奈米結構合金顆粒實質上不含尺寸大於500奈米之結晶域，繼而將該等奈米結構合金顆粒分散於包含聚合黏結劑之漿料中，及，將該漿料塗佈至金屬集電體上以提供負電極。

在一些實施例中，研磨介質對研磨基質之體積比大於1.5：1。在一些實施例中，研磨介質對研磨基質之體積比大於5：1。在一些實施例中，奈米結構合金顆粒為非晶形。在一些實施例中，卵石研磨機對已組合之研磨介質及研磨基質之體積比為2：1或更小。在一些實施例中，該卵石研磨機具有理論臨界速度，且其中該卵石研磨機具有在理論臨界速度之50至140%之範圍內之轉速。在一些實施例中，該卵石研磨機具有在0.01至0.3焦耳範圍內之最大衝擊能量。在一些實施例中，該卵石研磨機具有一具有溫度之密封壁，其中該溫度維持於100°C或低於100°C。在一些實施例中，該卵石研磨機具有鋼內壁。在一些實施例中，該卵石研磨機具有陶瓷或襯陶瓷之密封壁。

在一些實施例中，該等奈米結構合金顆粒包括錫、碳、及過渡金屬。在一些實施例中，該研磨基質包括鐵、鈷或其組合。在一些實施例中，卵石研磨機進一步包括包含飽和高碳數脂肪酸或其鹽之研磨助劑。在一些實施例中，該

研磨助劑包括硬脂酸。在一些實施例中，該等奈米結構合金顆粒可合適地用作鋰離子電池中負電極組合物中之活性物質。在一些實施例中，該等奈米結構合金顆粒包括至少10、20、30、40、50、60、或甚至70重量%之錫、或更多。彼者實質上不包含矽。

如文中所採用者：

用語「合金」係指具有一種或多種金屬相，且包括兩種或多種金屬元素之物質；

用語「金屬化合物」係指包括至少一種金屬元素之化合物；

用語「合金化」係指一種形成合金之方法；

施用至一物質之用語「非晶形」意指該物質缺乏如藉由x-光繞射觀察到之晶形物質長程原子有序性質；

用語「去鋰化」係指一種自電極材料移去鋰之方法；

用語「電化學活性」係指一般在鋰離子電池充電及放電期間所遇到條件下可與鋰發生可逆反應之物質；

用語「金屬元素」係指所有元素金屬(包括錫)、矽、及碳；

用語「研磨機」係指一種進行合金化、碾磨、研磨、粉碎、或又將物質裂解成小顆粒之裝置(實例包括卵石研磨機、噴射研磨機、球磨機、棒磨機及磨碎機)；

用語「研磨」係指先將物質置於研磨機中，繼而操作該研磨機以進行合金化、或碾磨、粉碎、或使該物質裂解成小或較小顆粒之一種方法；

用語「奈米結構合金」係指實質上不含尺寸大於50奈米之結晶域之合金；

用語「非晶形合金」係指缺乏其原子位置長程有序之奈米結構合金；

用語「負電極」係指在放電過程中發生電化學氧化及去鋰化之鋰離子電池電極(通常稱為陽極)；

短語「正電極」係指在放電過程中發生電化學還原及鋰化之電極(通常稱為陰極)；且

短語「實質上不含矽」係指基本上不具有矽之組合物，然而，彼者可以小於1重量%之含量包含少量矽雜質。

合適地，提供研磨方法以製得實質上不含具有超過50奈米尺寸結晶區之奈米結構合金顆粒。例如，該等奈米結構合金顆粒可具有小於1重量%、小於0.5重量百分比(重量%)、或甚至小於0.1重量%之具有超過50奈米尺寸之結晶區。

此外，該等研磨方法可容易擴展達商業性製造水平。相反地，當前所採用之技術(例如高衝擊研磨機)極易形成較大結晶區，及/或擴大規模以製得商業上有用量之奈米結構合金顆粒係成問題。就於鋰離子電池組負電極中之用途而言，該等奈米結構合金顆粒應為非晶形或至少實質上不含具有超過50奈米尺寸之結晶區，因為具有該等區之物質一般不宜用於重複鋰化/去鋰化。

以上概述不欲描述每次實施本發明之各個所揭示實施例。接下來之圖示簡單說明及實施方式將更具體列示性說

明實施例。

【實施方式】

在以下描述中，參照構成本文描述部分之附隨附圖且其中該等圖式係藉由列示若干特定實施例之方式顯示。可瞭解為，在不偏離本發明之範圍或精神下，可設計並列舉其他實施例。因此，以下詳細描述並無限制意義。

除非另外指明，否則說明書及申請專利範圍中所採用之表示特徵尺寸、含量及物理性質之所有數字應瞭解為在所有實例中皆經用語「約」修飾。因此，除非作相反指明，否則前述說明書及附屬申請專利範圍中所載之數字參數為近似值，該等值可根據熟習此項相關技術之人士利用文中所揭示之教示企圖獲得之期望性質而變化。以端點指示之數字範圍之使用係包括在該範圍內之所有數字(例如，1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、及5)及該範圍內之任一範圍。

卵石研磨機為粉末加工技術所悉知。其等可廣泛地購自多家製造商。無論係大致圓柱形、大致圓錐形、或一些其他形狀，可用之卵石研磨機可相對小(例如具有6英寸(15 cm)或更小之最大內徑)或其等可具有最大較大內徑(例如至多6英尺(2 m)或更大)；使得其等適用於商業規模製造。例如，該等卵石研磨機可具有鋼壁或襯有陶瓷材料。如本技術所習知，該卵石研磨機可為雙壁式，其中冷卻介質(例如水)可在該等壁之間循環，因此調節內壁之溫度。例如，內(密封)壁之溫度可維持於100°C或低於100°C。

在正常運行中，卵石研磨機一般具有一理論臨界速度，在該理論臨界速度下，包含於卵石研磨機中之研磨介質理論上藉由離心力釘向壁，且研磨效率明顯下降。然而，在至少一些情況下，已意外地發現，接近或高於理論臨界速度之研磨速度可得到奈米結構合金。雖然實驗條件將根據卵石研磨機設計而有些微改變，但發現在臨界速度之50至140%範圍內之轉速一般適用於製造非晶形或至少實質上不含尺寸大於50奈米之結晶域之奈米結構合金顆粒。在該等條件下，包含於卵石研磨機中之研磨介質之最大衝擊能量一般不足以引發該等奈米結構合金顆粒之有效結晶。

可用之研磨介質容易自商業來源獲得且包括不鏽鋼、玻璃及陶瓷介質，然而，亦可採用其他研磨介質。該研磨介質可具有球、棒、不規則成形體形式，及其組合。研磨介質之實例包括鉻鋼球、陶瓷球、陶瓷圓柱體、長鋼棒、段鋼棒、及其組合。

在一些實施例中，研磨基質包括具有不同組成之多種顆粒。例如，該研磨基質可包括錫顆粒、碳顆粒、及過渡金屬顆粒。在一些實施例中，該研磨基質包括該等錫顆粒、碳顆粒及/或過渡金屬顆粒之一種或多種合金。合金之實例包括一種或多種過渡金屬(包括稀土金屬)諸如，例如Fe、Ti、Y、V、Cu、Zr、Zn、Co、Mn、Mo、及Ni；例如，稀土金屬合金(稀土金屬之混合物)之合金。無論該研磨基質之組成如何，若打算將奈米結構合金顆粒用於鋰離子電池中之負電極組合物中，則一般應調整比例以使所得

負電極組合物為電化學活性，此點為電池界中所習知。

該研磨基質可進一步包括研磨助劑。研磨助劑之實例包括一種或多種飽和高碳數脂肪酸(例如硬脂酸、月桂酸、及棕櫚酸)及其鹽；烴類(諸如礦物油、十二烷、聚乙烯粉末)。一般，任一可選用之研磨助劑之含量小於研磨基質之5重量%、一般小於1重量%。

若需要，則固態研磨基劑組分可以粉末形式獲得或可在將彼者置於卵石研磨機中之前自錠或塊還原成粉末。在一些情況下，錠或塊可直接用於卵石研磨機中，在此種情況下，錠或塊在研磨製程期間裂解。可採用純元素作為研磨基質之組分，或彼者之一者或多者可藉由預成形合金取代；例如，一般描述於皆在2009年5月14日申請之U.S.申請案編號12/465,865(Le)及12/465,852 (Le et 等人)中者。

可採用任一相對含量之研磨基質及研磨介質，然而一般，大於1.5：1、或甚至大於5：1之研磨介質對研磨基質之體積比可提供相對高之生產率及品質。卵石研磨機密閉體積對研磨介質及研磨基質可使用任何體積比。一般，當卵石研磨機之密閉體積除以經組合之研磨介質及研磨基質係在2：1或更小之範圍內時，可獲得實質上不含具有超過50奈米尺寸之結晶區之奈米結構合金顆粒。一般，研磨應在受控氧氣環境中，例如在惰性氣體(例如氮氣、氬氣及/或氬氣)環境中進行。

例示性奈米結構合金包括包括約30重量%至約70重量%錫及鈷及約10重量%至約30重量%碳之錫合金。例示性錫

合金亦可包含鐵。例如，可用錫合金之實例揭示於U.S.專利公開案編號2006/0068292(Mizutani等人)、2007/0020528(Obrovac等人)及2009/0111022(Dahn等人)中。

採用電池界中習知之技術，將根據所提供之方法製得之奈米結構合金顆粒分散於聚合黏結劑中可形成負電極組合物及/或正電極組合物。例示性聚合黏結劑包括含氧酸及其鹽，諸如羧甲基纖維素鈉、聚丙烯酸及聚丙烯酸鋰。聚合黏結劑之其他實例包括聚烯烴，諸如由乙烯、丙烯、或丁烯單體製得者；氟化聚烯烴，諸如由偏二氟乙烯單體製得者；全氟化聚烯烴，諸如由六氟丙烯單體製得者；全氟化聚(烷基乙烯基醚)；全氟化聚(烷氧基乙烯基醚)；或其組合物。其他聚合黏結劑包括聚醯亞胺，諸如芳香族、脂肪族或環脂族聚醯亞胺及聚丙烯酸酯。該聚合黏結劑可經交聯。交聯化可改良該等黏結劑之機械性質且可改良活性物質組合物及可能存在之任一導電稀釋劑間之接觸。

電極組合物可包含諸如如習此相關技術之人士悉知者之添加劑。例如，電極組合物可包括導電稀釋劑以促使電子從粉末狀物質轉移至集電體。導電稀釋劑包括(但不限於)碳(例如負電極用碳黑及正電極用碳黑、片狀石墨及其類似物)、金屬、金屬氮化物、金屬碳化物、金屬矽化物、及金屬硼化物。代表性導電碳稀釋劑包括碳黑，諸如Super P及Super S碳黑(皆獲自MMM Carbon, Belgium)、Shawinigan碳黑(Chevron Chemical Co., Houston, TX)、乙炔黑、爐黑、燈碳黑、石墨、碳纖維及其組合物。

可用之電極組合物亦可包括作為活性物質發揮作用之石墨。石墨為負電極活性材料且此外適用於減小壓延製程期間電極之孔隙度。可用石墨之實例為MAG-E(Hitachi Chemical有限公司, Tokyo, Japan)及SLP30與SFG-44(皆獲自TIMCAL有限公司, Bodio, Switzerland)。可用於所提供電極組合物中之其他添加劑可包括促使粉末狀物質或導電稀釋劑黏著至黏結劑之黏著促進劑或可促使電極組分分散於塗佈溶劑中之表面活性劑。

為製造負電極，使視需要包括塗佈黏度調節劑(諸如羧甲基纖維素)及熟習此項相關技術之人士悉知之其他添加劑之負電極組合物在合適之塗佈溶劑(諸如水、乙醇、甲醇、異丙醇、正丙醇或N-甲基吡咯烷酮)中混合以形成塗佈分散液或塗佈混合物。使該分散液徹底混合，且然後，藉由任一合適之分散液塗佈技術(例如刀塗、缺口棒塗佈、狹縫型擠壓式塗佈、浸塗、噴塗、電噴霧塗佈、或凹版塗佈)塗覆至金屬箔集電體上。

集電體一般為導電金屬薄箔(諸如，例如銅、不鏽鋼、或鎳箔)。在將漿料塗佈於集電體箔上之後，通常藉著在一般設定於約80°C至約300°C下之加熱烘箱中乾燥約1小時以去除溶劑後而乾燥。如熟習此項相關技術之人士悉知者，負電極可藉著在介於兩板或滾輪之間進行壓製而壓縮。亦可提供具有如U.S.專利公開案2008/0248386(Obrovac等人)中所述浮雕圖案之電極。

以類似負電極的方式，例如，可藉由於鋁集電體上塗佈

正電極組合物形成正電極。例示性正電極組合物可包括聚合黏結劑及鋰過渡金屬氧化物，諸如 LiV_3O_8 、 LiV_2O_5 、 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 ；包括已混合金屬氧化物之組合物(例如，鈷、錳、及鎳之兩者或三者)。

正電極及負電極可與電解質組合以形成鋰離子電化學電池。製造鋰離子電化學電池之方法為熟習電池技術者所悉知。電池中，電解質係與正電極組合物及負電極組合物兩者接觸，且該正電極及該負電極彼此並非實體接觸；一般，彼者係藉由夾於該等電極間之聚合隔離膜隔離。就性能評估而言，一般採用2325型鈕扣電池。彼者之結構進一步描述於實例中。

電解質可為液態、固態、或凝膠。固態電解質之實例包括聚合電解質，諸如聚環氧乙烷、聚四氟乙烯、含氟共聚物、及其組合物。液態電解質溶劑之實例包括碳酸乙二酯、碳酸1-氟伸乙基酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸乙酯甲酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙二酯、及其組合物。電解質溶劑提供具有鋰電解質鹽以製得電解質。合適鋰電解質鹽之實例包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、雙(草酸)硼酸鋰、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、及其組合物。

本發明之目標及優點可進一步藉由以下實例例示，然而，該等實例中所引用之具體物質及其含量，以及其他條件及細節不應視為過度限制本發明。

實例

樣本製法

可藉由低能量滾輪研磨(卵石研磨機)、或藉由垂直軸磨碎機研磨(01-HD磨碎機, 獲自 Union Process, Akron, OH)使 $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{40}\text{C}_{40}$ 、 $\text{Sn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{C}_{20}$ 及 $\text{Sn}_{40}\text{Co}_{40}\text{C}_{20}$ 樣本予以機械合金化。實例之起始物質為 CoSn_2 、 Co (Sigma-Aldrich, $<150\ \mu$, 99.9+%)、 Fe (Alfa Aesar, 球體, $<10\ \mu$, 99.5%)及石墨(Fluka, purum)。 CoSn_2 係由元素 Sn (Sigma-Aldrich, $<150\ \mu$, 99.9+%)及 Co 予以電弧熔融, 接著, 在流動氫氣條件下, 於 500°C 下退火24小時。然後, 將經退火之物質碾磨成粉末。

垂直軸磨碎機中採用 20.5 g 反應物進料。使約 $1,400\frac{1}{4}$ " (0.67 cm)直徑之不鏽鋼球隨著該等反應物載入 700 mL 不鏽鋼磨碎機罐內。該磨碎機罐係安裝於水冷套內且在研磨期間維持於 20°C 。該罐係配備有密封蓋, 通過該蓋突設有旋轉軸。軸密封件及軸承係經內部改質可提供氣密長期密封。旋轉軸具有可將球及反應物進料劇烈攪拌之8個攪拌臂。就文中所述之結果而言, 可將該軸之角速度設為 700 RPM。

卵石研磨機中採用 30.0 g 反應物進料。卵石研磨室之外徑為 9.95 "(25.3 cm)、內徑(包含球之腔室直徑)為 6.5 "(16.5 cm)、及該腔室之寬度為 1.6 "(4.1 cm)。該卵石研磨室具有兩個相同之固定在一起且利用 O-環密封之圓柱體半體。使約 $2,215\frac{1}{4}$ (0.67 cm)直徑之不鏽鋼球係隨反應物載入硬化鋼

室內。就文中所述之結構而言，可將該室之角速度設為99 RPM。

卵石研磨混合室及磨碎機兩者之粉末處理及載入可在氬氣填充式手套箱內部進行。以4、8、及16小時之研磨時間以磨碎機研磨製得個別樣本。藉由卵石研磨製得之 $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{40}\text{C}_{40}$ 、 $\text{Sn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{C}_{20}$ 、及 $\text{Sn}_{40}\text{Co}_{40}\text{C}_{20}$ 之樣本係在不同研磨時間後取得。為此，打開氬氣填充式手套箱內部之腔室，其該處移除約0.5 g物質。然後，使該腔室在該氬氣填充式手套箱內部重新密封。

電極之製備

將電極粉末塗佈至具有80%之經研磨粉末、12% Super-S 碳黑(MMM Carbon, Belgium)、及由8%聚丙烯酸溶液(獲自Alfa-Aesar, Ward Hill, MA, MW 240K)組成之黏結劑之重量-對-重量比之銅箔上，該聚丙烯酸係以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, Milwaukee, WI)中和形成聚丙烯酸鋰(Li-PAA)溶液。在使用前，先將電極在90°C下乾燥4小時。將100 mL含於90重量%碳酸乙二酯(EC)：碳酸二乙二酯(DEC)(1:2 v/v，獲自Ferro Chemicals, Zachary, LA)及10重量%碳酸氟乙二酯(FEC，獲自Fujian Chuangxin Science and Technology Development, LTP, Fujian, China)中之1 M LiPF_6 電解質溶液混合且使用作為電解質。自該電極塗層切出圓盤(13 mm直徑)使用於2325型鈕扣電池。各2325型鈕扣電池包括用作間隔物之18 mm直徑之不鏽鋼圓盤(34密耳(900 μm)厚)、13 mm直徑之合金電極圓盤、兩個20 mm

直徑之微孔間隔物 (CELGARD 2300，獲自 Separation Products, Hoechst Celanese公司，Charlotte, NC)、13 mm 直徑之鋰 (0.38 mm厚之鋰帶，獲自 Aldrich, Milwaukee, WI)、及經選擇成可於該組件上施加 200 PSI垂直堆疊壓力之不鏽鋼貝式 (Belleville) 墊圈。該等鈕扣電池係在氬氣填充式手套箱中進行裝配。

電化學測試方案

就所有電池而言，採用相同的電化學測試方案。假設僅僅 Sn 及 C 為活性物質，且每個 Sn 原子具有 4.4 個 Li 及每個 C 原子具有 0.5 個 Li，計算經研磨物質之理論容量。在裝配後，使該等鈕扣電池自斷路 (接近 2.7 V) 放電至 0.005 V。然後，使電位增加至 2.5 V 並再次降至 0.005 V。該循環係以 C/10 速率進行總計兩個週期，該速率係自預期理論電容預先計算者。在前兩個週期後，使該等電池以 C/5 速率自 0.005 V 至 1.2 V 進行放電-充電若干週期。

採用配備有 Cu 靶材 X-射線管及繞射光束單色儀之粉末 X-射線繞射儀經由 X-射線繞射研究藉由上述方法製造之樣本粉末。以 10 或 30 秒/點，以 -0.05 度增量自 20 至 60 度收集各次 X-射線掃描。

實例 1

採用 CoSn_2 、Co 及石墨作為起始物質藉由卵石研磨製得式 $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{30}\text{C}_{40}$ 之物質。在卵石研磨 213 小時後，測量粉末之 x-射線繞射圖案。該粉末圖案之特徵為由非晶形多數相及具有小於約 3 nm 之顆粒尺寸之少量奈米結構 CoSn_2 少數

相組成之合金。相較於藉由磨碎機研磨製得之相同式，圖1顯示實例1中所製得(藉由卵石研磨製得)之粉末之x-射線繞射結果。

實例2

採用Sn、Co及石墨作為起始物質藉由卵石研磨製得式 $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{30}\text{C}_{40}$ 之物質。在卵石研磨284小時後，測量該粉末之x-射線繞射圖案。該粉末圖案之特徵為由非晶形多數相及具有小於約3 nm之顆粒尺寸之少量奈米結構 CoSn_2 少數相組成之合金。該樣本之x-射線繞射結果顯示於圖2中。圖3顯示經由卵石研磨及磨碎機研磨由 CoSn_2 、Co及石墨製造之 $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{30}\text{C}_{40}$ 正電極之比電容(mAh/g)相對於週期數。該等電極係併入2325型鈕扣電池內且如以上所述進行循環。

比較例1

嘗試藉由磨碎機研磨採用Sn、Co及石墨作為起始物質製造具有式 $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{30}\text{C}_{40}$ 之物質。不形成合金，反而Sn顆粒自起始物質離析且熔接在一起成塊體。由此結論出， $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{30}\text{C}_{40}$ 合金無法採用此方法製造。

實例3

採用Sn、Fe及石墨作為起始物質藉由卵石研磨製得式 $\text{Sn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{C}_{20}$ 之物質。在卵石研磨410小時後，測量x-射線繞射圖案。該繞射圖案之特徵為由非晶形相及具有約3 nm顆粒尺寸之奈米結構 SnFe_3C 相組成之合金。該物質之x-射線繞射圖案顯示於圖4中。圖5顯示藉由實例3之物質製造並

併入2325型鈕扣電池內之電極之循環性能(比電容相對於週期數)。

實例4

採用 CoSn_2 、Co、及石墨作為起始物質藉由卵石研磨製得式 $\text{Sn}_{40}\text{Co}_{40}\text{C}_{20}$ 之物質。在卵石研磨213小時後，測量粉末之x-射線繞射圖案。該繞射圖案之特徵為非晶形合金。該物質之x-射線繞射圖案顯示於圖6中。循環行為(比電容相對於週期數)係針對採用實例4之物質製造並製成2325電化學電池之電極顯示。表1顯示藉由實例1至4之物質製造之電池在20次放電週期後及在100次放電週期後之放電電容。實例1至4之循環結果之特徵為具有高電容及長循環使用壽命之負電極材料。該等材料適用於鋰離子電化學電池及電池組中。

表1
2325型鈕扣電池之循環性能

電極材料	週期20之放電電容 (mAh/g)	週期100之放電電容 (mAh/g)
實例1	420	410
實例2	450	410
實例3	410	400
實例4	390	380

對於熟習此項相關技術者而言，可知在不偏離本發明之範圍及精神下可對本發明進行各種修改及變化。應瞭解本

發明不欲受前文中前述例示性實施例及實例過度受限，且該等實例及實施例僅係以舉例方式提示，而本發明之範圍僅由申請專利範圍加以侷限。該內容中所引用之所有參考的全文係以引用的方式併入本文。

【圖式簡單說明】

圖1為經由垂直軸磨碎機研磨製得之 $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{40}\text{C}_{40}$ 及採用卵石研磨機製得之 $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{40}\text{C}_{40}$ 之X光繞射圖案(XRD)對研磨時間之圖。

圖2顯示採用卵石研磨機製得之 $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{40}\text{C}_{40}$ 之XRD圖案對研磨時間。

圖3為圖1及2中所述之所選擇經研磨物質之比電容(mAh/g)對週期數之圖。

圖4顯示經採用卵石研磨機製得之 $\text{Sn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{C}_{20}$ 之XRD圖案。

圖5為圖4樣本之比電容(mAh/g)對週期數之圖。

圖6顯示經採用卵石研磨機在研磨200小時後製得之 $\text{Sn}_{40}\text{Co}_{40}\text{C}_{20}$ 之XRD圖案。

圖7為圖6樣本之比電容(mAh/g)對週期數之圖。

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： 99121090

※ 申請日： 99.6.28

※IPC 分類：H01M 4/38 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

4/34 (2006.01)

17/2525 (2006.01)

製造作為負電極組合物之以錫為基之合金之方法

METHOD OF MAKING TIN-BASED ALLOYS FOR NEGATIVE
ELECTRODE COMPOSITIONS

二、中文發明摘要：

本發明提供粉末研磨技術、由此形成之以錫為基之合金、及將該等合金作為鋰離子電池組用電極組合物之用途。該等合金包括錫及至少一種過渡金屬，然不包含矽。粉末研磨係採用低能量式輥磨(卵石研磨)實現。

三、英文發明摘要：

Powder milling techniques, tin-based alloys formed thereby, and the use of such alloys as electrode compositions for lithium ion batteries are provided. The alloys include tin and at least one transition metal but contain no silicon. The powder milling is done using low energy roller milling (pebble milling).

七、申請專利範圍：

1. 一種製造實質上不包含矽之奈米結構合金顆粒之方法，該方法包括：使研磨基質在含有研磨介質之卵石研磨機中進行研磨以提供奈米結構合金顆粒，其中該研磨基質包括：錫、及碳或過渡金屬之至少一者，且其中該等奈米結構合金顆粒實質上不含尺寸大於50奈米之結晶域。
2. 如請求項1之方法，其中該卵石研磨機具有一理論臨界速度，且其中該卵石研磨機具有在該理論臨界速度之50至140%範圍內之轉速。
3. 如請求項1之方法，其中該卵石研磨機具有一理論臨界速度，且其中該卵石研磨機包括具有一溫度之密封壁，且其中該溫度係維持於100°C或低於100°C。
4. 如請求項1之方法，其中該研磨時間係小於約300小時。
5. 如請求項4之方法，其中該研磨時間係小於約100小時。
6. 如請求項1之方法，其中該研磨介質包括不鏽鋼。
7. 如請求項6之方法，其中該介質具有小於約1.3 cm之平均直徑。
8. 如請求項6之方法，其中該介質具有小於約0.70 cm之平均直徑。
9. 如請求項1之方法，其中該研磨基質包括錫、碳及至少一種過渡金屬。
10. 如請求項9之方法，其中該研磨基質包括鐵或鈷中之至少一者。
11. 如請求項1之方法，其中該等奈米結構合金顆粒適用於

鋰離子電化學電池中之負電極組合物。

12. 如請求項1之方法，其進一步包括研磨助劑。

13. 如請求項12之方法，其中該研磨助劑包括硬脂酸。

14. 一種鋰離子電化學電池，其包括根據請求項1製得之負電極組合物。

15. 一種製造鋰離子電化學電池用負電極之方法，該方法包括：

使研磨基質在卵石研磨機中進行研磨，其中該研磨基質包括：

錫；及

碳或過渡金屬之至少一者，其中該等奈米結構合金顆粒實質上不含尺寸大於50奈米之結晶域；且

使該等奈米結構合金顆粒分散於包含聚合黏結劑之漿料中；及

將該漿料塗佈至金屬集電體上。

16. 如請求項15之方法，其中該等奈米結構合金顆粒包括錫、碳及過渡金屬。

17. 如請求項16之方法，其中該過渡金屬為鐵及鈷中之至少一者。

18. 一種鋰離子電化學電池，其包括根據請求項17之方法製得之負電極。

八、圖式：

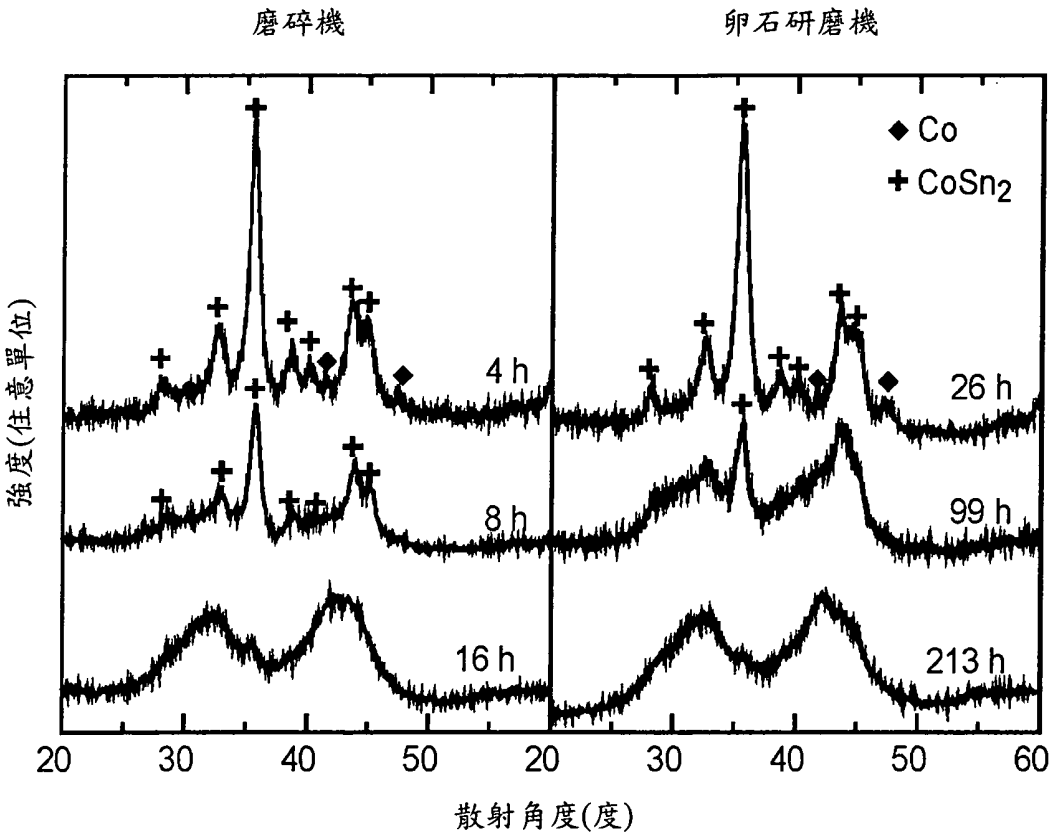


圖 1

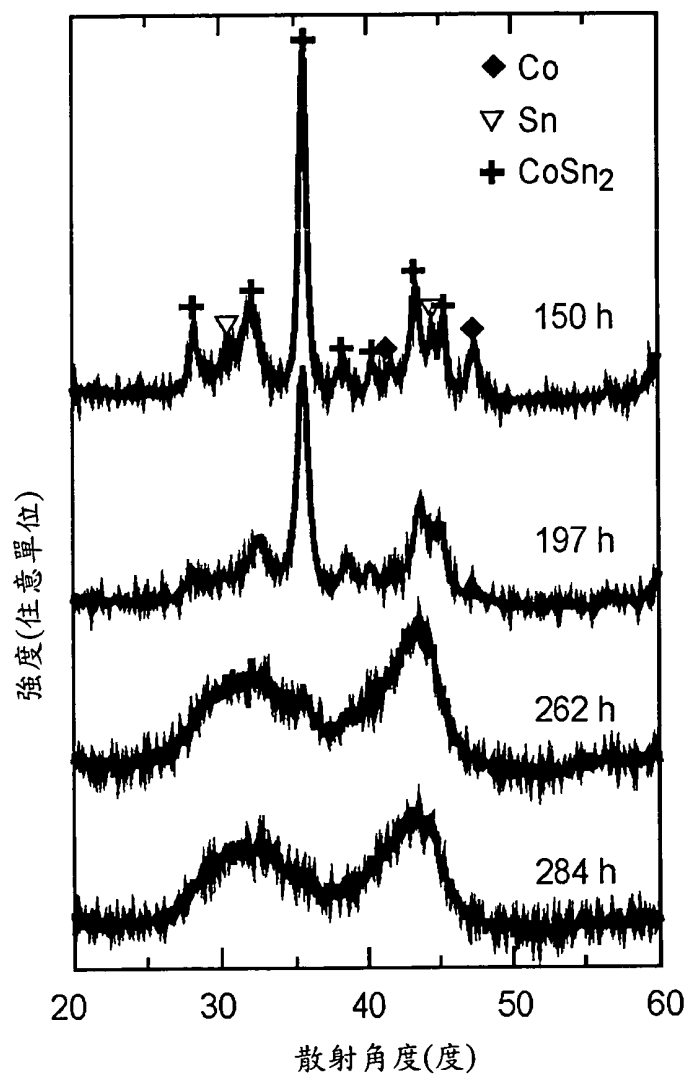


圖 2

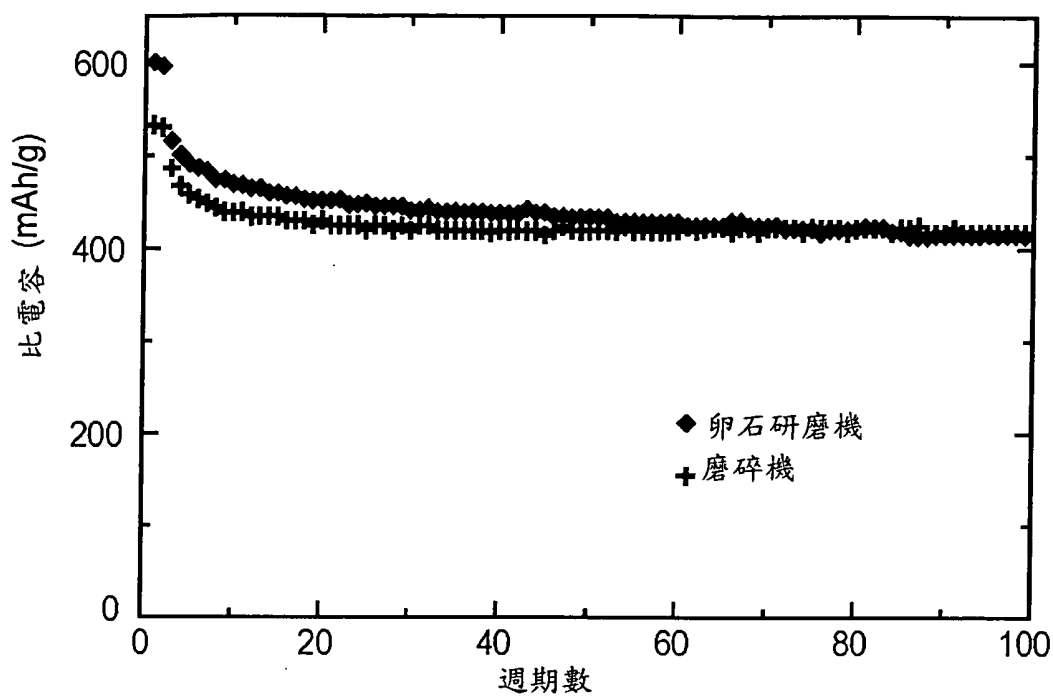


圖 3

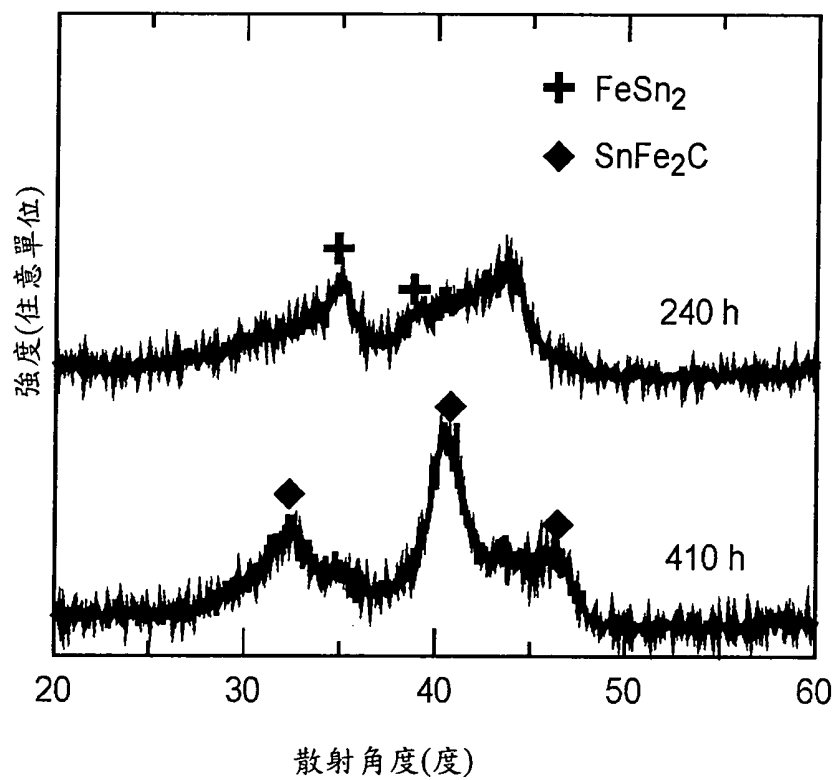


圖 4

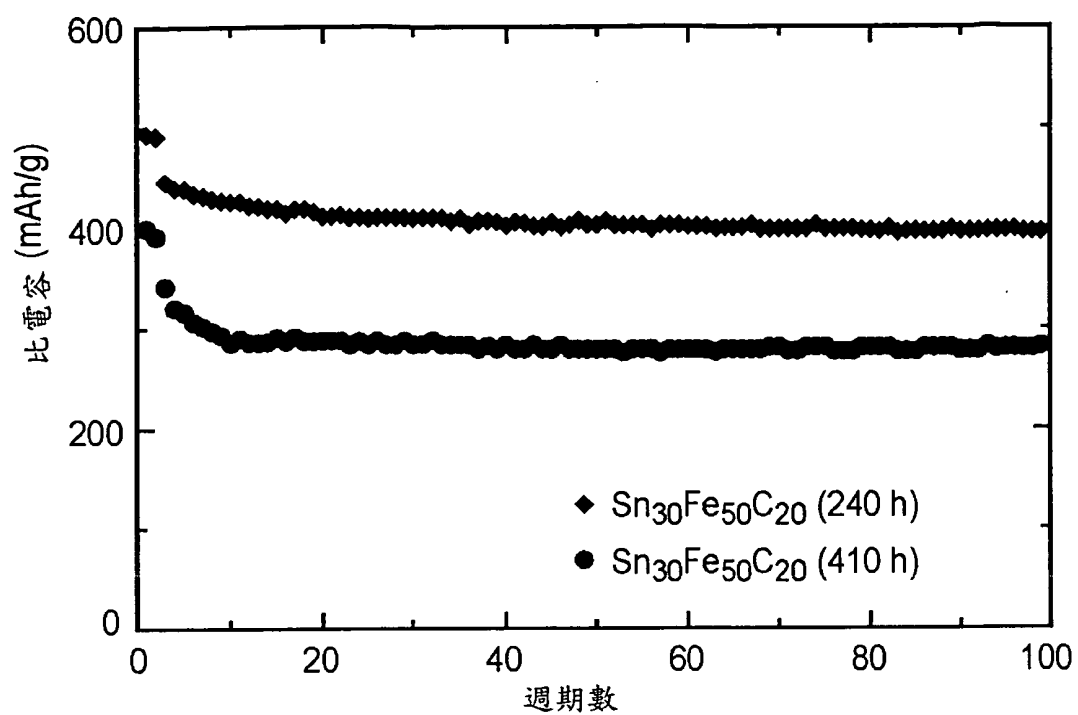


圖 5

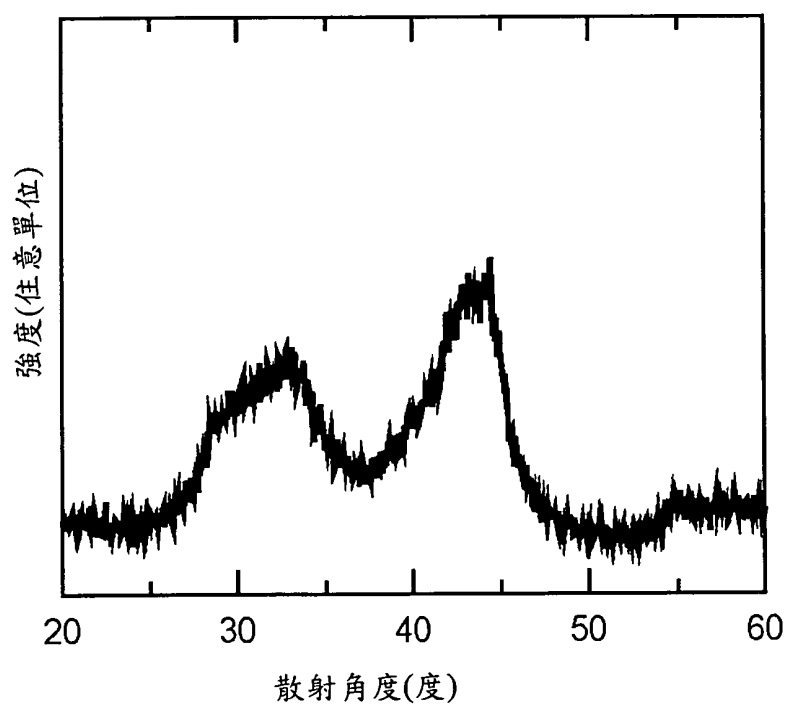


圖 6

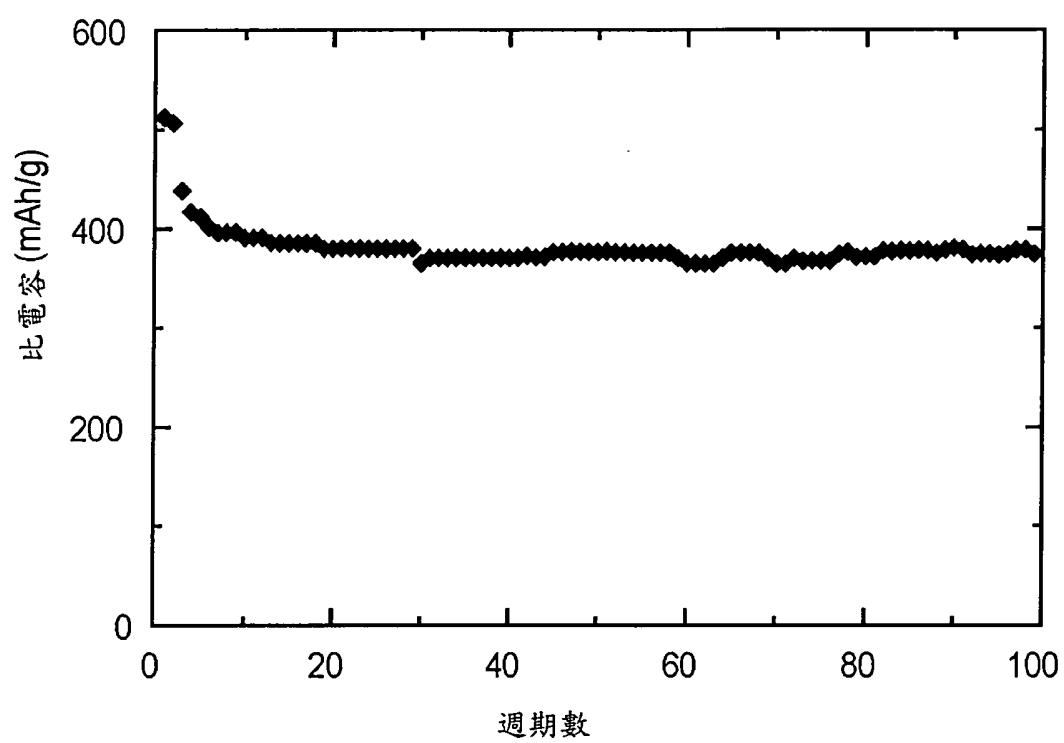


圖 7

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)