



(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 201204675 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：100117550

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 19 日

(51)Int. Cl.：

C04B35/447 (2006.01)

H01M4/583 (2010.01)

H01M4/136 (2010.01)

(30)優先權：2010/05/27

德國

10 2010 021 804.9

(71)申請人：南方化學股份有限公司 (德國) SUED-CHEMIE AG (DE)

德國

(72)發明人：納斯普 格哈爾德 NUSPL, GERHARD (DE)；特朗 尼可拉斯 TRAN, NICOLAS (FR)；佛格 克里斯汀 VOGLER, CHRISTIAN (AT)；史汀那 克里斯多福 STINNER, CHRISTOPH (DE)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：2 共 24 頁

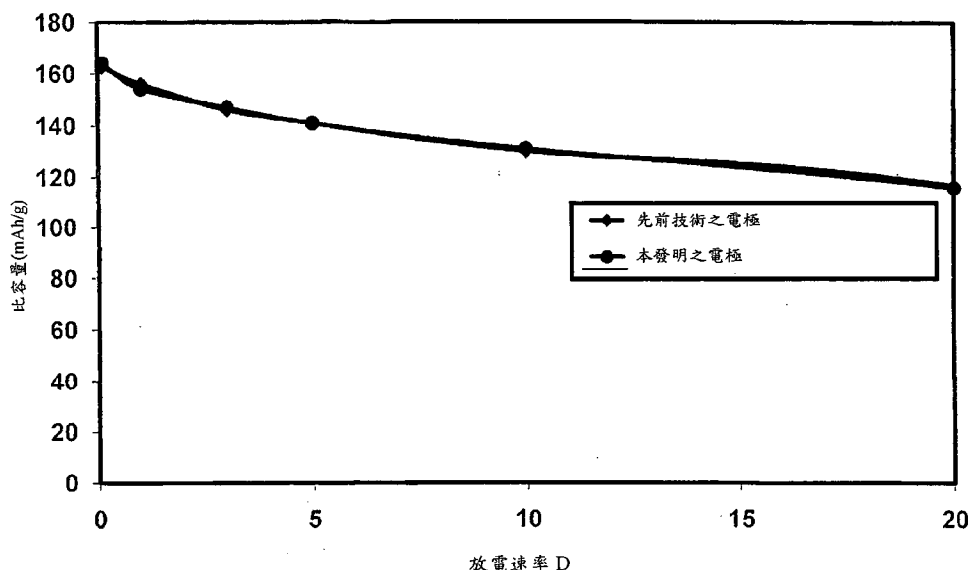
(54)名稱

含有混合鋰金屬磷酸鹽的複合材料

COMPOSITE MATERIAL CONTAINING A MIXED LITHIUM METAL PHOSPHATE

(57)摘要

本發明係關於一種含有鋰過渡金屬磷酸鹽與碳之顆粒的複合材料，其中碳含量 ≤ 1.4 wt%。本發明進一步關於含有該複合材料之電極及含有包含該複合材料之電極的二次鋰離子電池。





(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 201204675 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：100117550

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 19 日

(51)Int. Cl.：

C04B35/447 (2006.01)

H01M4/583 (2010.01)

H01M4/136 (2010.01)

(30)優先權：2010/05/27

德國

10 2010 021 804.9

(71)申請人：南方化學股份有限公司 (德國) SUED-CHEMIE AG (DE)

德國

(72)發明人：納斯普 格哈爾德 NUSPL, GERHARD (DE)；特朗 尼可拉斯 TRAN, NICOLAS (FR)；佛格 克里斯汀 VOGLER, CHRISTIAN (AT)；史汀那 克里斯多福 STINNER, CHRISTOPH (DE)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：2 共 24 頁

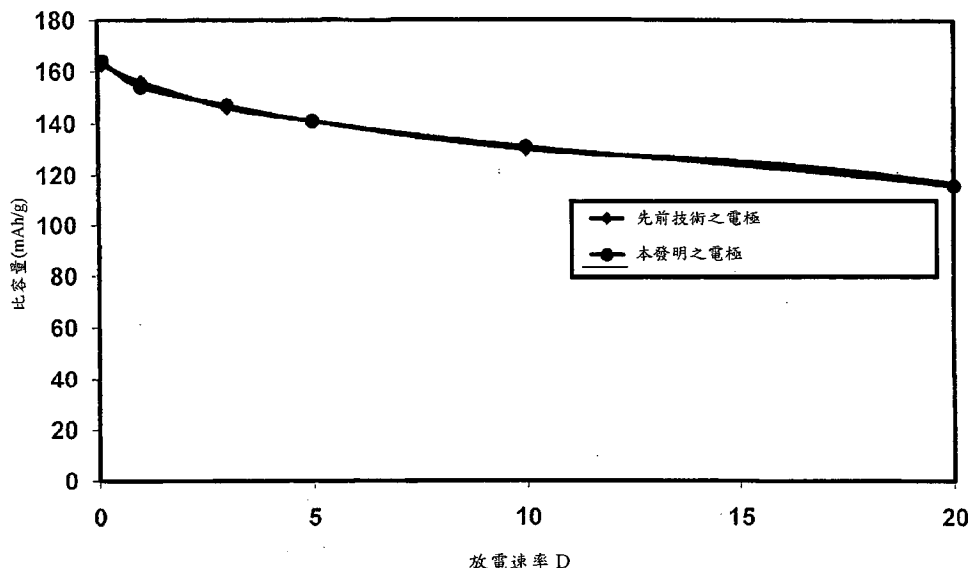
(54)名稱

含有混合鋰金屬磷酸鹽的複合材料

COMPOSITE MATERIAL CONTAINING A MIXED LITHIUM METAL PHOSPHATE

(57)摘要

本發明係關於一種含有鋰過渡金屬磷酸鹽與碳之顆粒的複合材料，其中碳含量 ≤ 1.4 wt%。本發明進一步關於含有該複合材料之電極及含有包含該複合材料之電極的二次鋰離子電池。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種含有鋰過渡金屬磷酸鹽與碳之顆粒的複合材料，其中碳含量 ≤ 1.4 wt%。本發明進一步關於二次鋰離子電池之電極，其含有本發明之複合材料。

【先前技術】

摻雜及未摻雜之混合鋰金屬氧化物近來受到關注，尤其作為所謂「鋰離子電池」中之電極材料而受到關注。

舉例而言，自 Goodenough 等人之論文 (US 5,910,382) 以來，未摻雜或摻雜之混合鋰過渡金屬磷酸鹽已用作陰極材料，尤其用作二次鋰離子電池電極之陰極材料。為製造鋰過渡金屬磷酸鹽，已提出固態合成以及所謂利用水溶液進行的熱液合成。同時，由先前技術已知幾乎所有的金屬及過渡金屬陽離子用作摻雜陽離子。

因此 WO 02/099913 描述一種製造 LiMPO_4 之方法，其中 M (除鐵之外) 為元素週期表第一過渡金屬系列之一或多種過渡金屬陽離子，以便製造視情況摻雜之相純 (phase-pure) LiMPO_4 。

EP 1 195 838 A2 描述藉助於固態製程製造鋰過渡金屬磷酸鹽 (詳言之 LiFePO_4)，其中典型地將磷酸鋰與磷酸亞鐵(II)混合且在約 600°C 之溫度下燒結。

製造詳言之磷酸鋰鐵之其他方法已描述於例如 Journal of Power Sources 119 至 121 (2003) 247 至 251、JP 2002-151082 A 以及 DE 103 53 266 A1 中。

通常將導電碳黑添加至由此獲得之摻雜或未摻雜之鋰過渡金屬磷酸鹽中，且將其加工為陰極調配物。因此，EP 1 193 784 A1、EP 1 193 785 A1 以及 EP 1 193 786 A1 描述 LiFePO_4 及非晶形碳之所謂碳複合材料，在由硫酸亞鐵製造磷酸亞鐵時，磷酸氫二鈉亦充當硫酸亞鐵中殘餘 Fe^{3+} 殘餘物之還原劑以及防止 Fe^{2+} 氧化為 Fe^{3+} 。添加碳亦意欲增加陰極中磷酸鋰鐵活性材料之導電性。因此，尤其是 EP 1 193 786 A1 指出磷酸鋰鐵碳複合材料中必須含有不少於 3 wt% 碳，以便達到該材料之必需容量及相應循環特徵。

EP 1 049 182 B1 提出藉由用非晶形碳塗佈磷酸鋰鐵來解決類似問題。

然而，對為現今用途所提供的可再充電鋰離子電池（特定言之，亦用於小汽車中的可再充電鋰離子電池）提出了高要求，詳言之，與其放電循環以及其容量有關。

然而，迄今提出之材料或材料混合物仍須達到所需電極密度，因為其未顯示所需壓縮粉末密度。材料之壓縮密度可與電極密度或所謂活性材料之密度以及電池容量大致相關。壓縮密度愈高，則電池容量亦愈高。

因此，本發明之目標為提供一種用於二次鋰離子電池之經改良之電極材料，詳言之經改良之陰極材料，詳言之與先前技術之材料相比具有經改良之壓縮密度。

【發明內容】

本發明之目標藉由一種含有鋰過渡金屬磷酸鹽與碳之顆粒的複合材料來達成，其中碳含量 ≤ 1.4 wt%，在較佳具體

實例中為 0.5 wt%至 1.3 wt%，更佳為 0.7 wt%至 1.3 wt%且在另一具體實例中為大於 0.9 wt%至 1.3 wt%。

令人驚訝的是，本發明複合材料之壓縮密度與先前技術之常用電極材料相比顯示約 5%及 5%以上之改良。不受特定陳述約束，此效果須歸因於低碳含量。

藉由增加壓縮密度，可提高電極密度，結果當本發明之複合材料用作二次鋰離子電池陰極之活性材料時，電池容量（經由陰極之體積能量密度來量測）亦增加約 5%及 5%以上。

此發現更令人驚訝的是，本發明複合材料中之碳含量比先前根據先前技術製造含有複合材料之工業適用電極視為必需之碳含量小得多。

術語「鋰過渡金屬磷酸鹽」在本發明之範圍內意謂鋰過渡金屬磷酸鹽以摻雜或未摻雜形式存在。

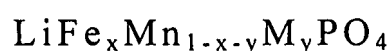
「未摻雜」意謂使用純（詳言之相純）鋰過渡金屬磷酸鹽。過渡金屬較佳選自由 Fe、Co、Mn 或 Ni 或其混合物組成之群，因此具有例如經驗式 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 或 LiNiPO_4 。

摻雜之（換言之「經混合取代之」）鋰過渡金屬磷酸鹽意謂式 $\text{LiM}'_y\text{M}''_x\text{PO}_4$ 之化合物，其中 $\text{M}'' = \text{Fe}$ 、 Co 、 Ni 或 Mn ， M' 不同於 M'' 且表示至少一種選自由 Co 、 Ni 、 Mn 、 Fe 、 Nb 、 Ti 、 Ru 、 Zr 、 B 、 Mg 、 Zn 、 Ca 、 Cu 、 Cr 、 Sr 、 Ir 或其組合組成之群的金屬陽離子，但較佳表示 Co 、 Ni 、 Mn 、 Fe 、 Ti 、 B 、 Mg 、 Zn 及 Nb ， x 為 <1 且 >0.01 之數字且 y 為 >0.001

且 <0.99 之數字。典型較佳化合物為例如 $\text{LiNb}_y\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 、 $\text{LiMg}_y\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 、 $\text{LiB}_y\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 、 $\text{LiMn}_y\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 、 $\text{LiCo}_y\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 、 $\text{LiMn}_z\text{Co}_y\text{Fe}_x\text{PO}_4$ ，其中 $0 \leq x, y, z \leq 1$ 。

【實施方式】

在本發明之其他具體實例中，此術語亦包括下式之化合物：



其中 M 為選自 Sn、Pb、Zn、Mg、Ca、Sr、Ba、Co、Ti 及 Cd 之群之二價金屬且其中： $x < 1$ 、 $y < 0.3$ 且 $x + y < 1$ 。在此類化合物中，尤其較佳之二價金屬 M 為 Zn、Mg 或 Ca，更佳為 Zn 及 Mg。

在上文列舉之所有混合鋰過渡金屬磷酸鹽中，摻雜金屬離子相對於總鋰過渡金屬磷酸鹽較佳以 0.05 wt% 至 3 wt%，較佳 1-3 wt% 之量存在。摻雜金屬陽離子佔據金屬或鋰之晶格位置。此外為混合之 Fe、Co、Mn、Ni 混合磷酸鹽，其含有至少兩種上文列舉之元素，其中亦可存在較大量之摻雜金屬陽離子，在極端情況下多至 50 wt%。

根據本發明，複合材料中之碳可以純熱解碳及/或元素碳形式存在，其中熱解碳較佳。

術語「元素碳」在本文中意謂可使用的純碳顆粒可為非晶形與晶體，但形成離散顆粒（呈球體形式，諸如球狀石墨、片狀石墨、粒狀石墨等）。非晶形碳之實例為例如科

琴碳黑 (Ketjenblack)、乙炔碳黑、碳黑等。然而，在本發明之範圍內，在其他具體實例中較佳使用結晶元素碳的同素異形體。其實例為石墨、奈米碳管以及富勒體類化合物及其混合物。此外，所謂 VGCF 碳（氣相生長碳纖維）與結晶同素異形體同樣較佳。

術語「熱解碳」在本發明之範圍內表示在具有非結晶碳（其不含有離散碳顆粒）之鋰過渡金屬磷酸鹽顆粒上存在不間斷的連續層。

熱解碳藉由加熱獲得，亦即在 1500°C 以下，較佳 1200°C 以下且更佳 1000°C 以下且最佳 800°C 以下之溫度下熱解前驅體化合物。尤其在 $> 1000^{\circ}\text{C}$ 之較高溫度下，由於所謂「熔融」，鋰過渡金屬磷酸鹽之顆粒經常發生聚結，典型地導致本發明複合材料之載流容量較差。此處重要的僅是未形成結晶有序合成石墨，其製造在正常壓力下需要至少 2800°C 之溫度。

典型前驅體化合物為例如碳水化合物，諸如乳糖、蔗糖、葡萄糖、澱粉；聚合物，諸如聚苯乙烯丁二烯嵌段共聚物、聚乙烯、聚丙烯；芳族化合物，諸如苯、蒽、甲苯、萘；高碳醇，諸如乙二醇及聚乙二醇；以及熟習此項技術者已知本身適用於此目的的所有其他化合物。

精確溫度亦取決於待塗佈之特定混合鋰過渡金屬磷酸鹽，因為個別鋰過渡金屬磷酸鹽在約 800°C 之溫度下通常已分解為磷化物。

熱解碳塗層之層厚度宜為 2-15 nm，較佳為 2-10 nm 且

尤佳為 2-5 nm，其中層厚度可選擇性地設定，詳言之依據前驅體材料之類型及起始濃度、精確的溫度選擇及加熱持續時間而設定。

如上所述，在本發明之特定具體實例中，熱解碳與元素碳皆可存在於本發明之複合材料中。各別碳類型之比率為總碳含量之至少 10%。

本發明複合材料之容積密度大於 600 g/l，在其他具體實例中大於 650 g/l，在其他具體實例中大於 700 g/l。其有助於增大含有本發明之複合材料作為活性材料之電極的壓縮密度，且由此亦增大其容量。已展示此參數尤其適於電極活性材料之特性化。

本發明複合材料之 BET 表面積 $\leq 12.5 \text{ m}^2/\text{g}$ （根據 DIN ISO 9277:2003-05 量測），因此若加工成電極，則所需黏合劑比在具有較高 BET 表面積之材料的情況下所需黏合劑少。小 BET 表面積另外具有以下優勢：增大壓縮密度且由此增大電極密度，從而亦增大電池容量。

本發明複合材料之壓縮密度 $> 2.2 \text{ g/cm}^3$ ，該壓縮密度較佳處於 2.2 g/cm^3 至 3.5 g/cm^3 之範圍內。由於此等壓縮密度值，因此電極密度明顯高於在先前技術材料之情況下的電極密度可產生含有本發明複合材料之電極，結果若使用該電極，則電池電容量亦增加。

在單峰粒徑分佈的情況下，複合材料之 D_{10} 值較佳 $\leq 0.30 \text{ }\mu\text{m}$ ， D_{50} 值較佳 $\leq 0.70 \text{ }\mu\text{m}$ 且 D_{90} 值 $\leq 5.00 \text{ }\mu\text{m}$ 。

如上所述，當用作電池電極中之活性材料時，本發明

複合材料之小粒徑引起較高電流密度且亦引起較佳循環穩定性。當然，若特定用途需要，則本發明之複合材料亦可研磨至甚至更細。使用熟習此項技術者本身已知之方法進行研磨製程。

本發明複合材料之粉末電阻較佳 $<70 \Omega \cdot \text{cm}$ ，尤佳 $<50 \Omega \cdot \text{cm}$ ，其中含有具有本發明複合材料之電極的電池亦藉由尤其較高之載流容量特性化。

本發明之複合材料藉由本身已知的方法製造，其包含以下步驟：

- a) 提供鋰過渡金屬磷酸鹽顆粒，
- b) 視情況添加熱解碳之前驅體化合物及視情況選用之元素碳顆粒以形成混合物，
- c) 壓縮步驟 b) 之混合物，
- d) 加熱壓縮混合物。

如上所述，用於本發明方法之鋰過渡金屬磷酸鹽可以摻雜及未摻雜形式存在。

根據本發明，在用於本發明之方法之前如何進行鋰過渡金屬磷酸鹽之合成並不重要。換言之，鋰過渡金屬磷酸鹽可在固態合成範圍內或亦在所謂熱液合成範圍內，或亦經由任何其他方法來獲得。

然而，已展示本發明之方法及本發明之複合材料尤佳使用藉由熱液途徑獲得之鋰過渡金屬磷酸鹽，因為此途徑所得到的雜質通常比固態合成所得到之雜質少。

如上所述，可在本發明方法之反應條件下轉化為碳之

幾乎所有有機化合物皆適用作熱解碳之前驅體化合物。

在本發明方法之範圍內，較佳詳言之為碳水化合物，諸如乳糖、蔗糖、葡萄糖、澱粉或其混合物，尤佳為乳糖；其他高碳醇，諸如乙二醇、聚乙二醇；聚合物，諸如聚苯乙烯丁二烯嵌段共聚物、聚乙烯、聚丙烯；芳族化合物，諸如苯、萘、甲苯、芘以及其混合物；及熟習此項技術者已知本身適於此目的的所有其他化合物。

當使用碳水化合物時，在較佳具體實例中，此等碳水化合物以水溶液形式使用，或在本發明之有利演變中，在使碳與鋰過渡金屬磷酸鹽及/或元素碳混合後，接著添加水，從而獲得漿液，與其他方法變化形式相比，較佳對其進一步加工（尤其就製造工程及排放觀點而言）。

其他前驅體材料，諸如苯、甲苯、萘、聚乙烯、聚丙烯等，可直接用作純物質或用於有機溶劑中。

典型地，在該方法範圍內，形成漿液，接著將其乾燥，隨後在 100°C 至 400°C 之溫度下壓縮。

壓縮乾燥混合物本身不僅可以機械壓縮方式進行，例如藉助於輥壓機或製錠機進行，而且可以滾軋、堆積或濕式造粒方式或藉助於熟習此項技術者認為適用於此目的之任何其他技術方法來進行。

在壓縮步驟 b) 之混合物（詳言之乾燥混合物）之後，如上已詳述，該混合物尤佳在 $\leq 800^{\circ}\text{C}$ 下，甚至更佳在 $\leq 750^{\circ}\text{C}$ 下燒結，其中該燒結較佳在保護氣體氛圍下進行。在所選條件下，熱解碳之前驅體化合物未形成石墨，但形成部分

或完全覆蓋鋰過渡金屬磷酸鹽顆粒之熱解碳連續層。

雖然前驅體化合物在燒結期間仍可在寬溫度範圍內的較高溫度下形成熱解碳，但詳言之鋰過渡金屬磷酸鹽顆粒之粒徑經由結塊而增加，使其具有上述缺點。

出於製造工程原因，在燒結或熱解期間使用氮氣作為保護氣體，但亦可使用所有其他已知保護氣體（諸如氫氣等）以及其混合物。同樣亦可使用具有低氧含量之工業級氮氣。在加熱後，所得產物經精細研磨，以便隨後用作製造電極之起始產物。

本發明之目標進一步藉由二次鋰離子電池之電極（詳言之陰極）含有本發明之複合材料作為活性材料來達成。調配後電極中之電極活性材料密度亦由於本發明複合材料之壓縮密度增大而提高。

除活性材料之外，電極之典型其他組份為導電碳黑以及黏合劑。熟習此項技術者本身已知的任何黏合劑可用作黏合劑，諸如聚四氟乙烯（PTFE）、聚偏二氟乙烯（PVDF）、聚偏二氟乙烯六氟丙烯共聚物（PVDF-HFP）、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物（EPDM）、四氟乙烯六氟丙烯共聚物、聚氧化乙烯（PEO）、聚丙烯腈（PAN）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、羧甲基纖維素（CMC）及其衍生物及混合物。

在本發明之範圍內，電極材料個別組份之典型比率較佳為 80 至 95 重量份之活性材料（亦即本發明之複合材料）、10 至 2.5 重量份之導電碳及 10 至 2.5 重量份之黏合劑。

由於本發明之複合材料已含有碳，因此尤其在本發明

之情況下電極調配物中導電碳的量比先前技術之鋰過渡金屬磷酸鹽電極亦可明顯減少。

在本發明之其他具體實例中，儘管複合材料之碳含量驚人的低，但仍可完全避免將所謂導電碳添加於電極調配物中。在此情況下，典型電極調配物為 90 至 95 重量份之活性材料及 10 至 5 重量份，較佳 5 重量份之黏合劑。

本發明之電極典型地具有 $>1.9 \text{ g/cm}^3$ ，較佳 $>2.2 \text{ g/cm}^3$ ，尤佳 $>2.3 \text{ g/cm}^3$ 之壓縮密度。本發明電極之比容量在 $>300 \text{ mAh/cm}^3$ ，更佳 $>350 \text{ mAh/cm}^3$ 之體積能量密度下為約 150 mA/g 。根據本發明同樣獲得多至 390 mAh/cm^3 之值。

本發明之目標進一步藉由二次鋰離子電池含有本發明之電極作為陰極來達成，從而獲得具有較高電極密度（或活性材料密度）之電池，其具有高於先前已知二次鋰離子電池之容量，其中該等鋰離子電池尤其亦可用於小汽車中，同時減小電極或電池之總體尺寸。

陰極-陽極對為陰極含有本發明之複合材料作為活性材料（在下文中僅給出鋰過渡金屬磷酸鹽之經驗式）之彼等陰極-陽極對，在不被理解為限制的情況下，例如單一電池電壓為約 1.9 V 之 $\text{LiFePO}_4 // \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ，其因電池電壓增大及能量密度改良而極適用於取代鉛酸電池或 $\text{LiCo}_2\text{Mn}_y\text{Fe}_x\text{PO}_4 // \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

本發明借助於圖式及一些實施例較詳細地說明，其不應理解為限制本發明之範疇。

1. 量測方法

根據 DIN ISO 9277:2003-05 測定 BET 表面積。

根據 ISO 13320:2009，使用 Malvern Mastersizer 2000，藉助於雷射顆粒測定法測定粒徑分佈。

同時使用 Mitsubishi MCP-PD51 製錠機及 Loresta-GP MCP-T610 電阻計測定壓縮密度及粉末電阻，該等儀器安裝於以氮氣填充之手套箱中以排除氧氣及濕氣之潛在破壞性作用。該製錠機經由人工 Enerpac PN80-APJ 液壓機而液壓操作（最大值為 10,000 psi/700 bar）。

使用製造商推薦之設定量測 4 g 樣品。

隨後根據以下方程式計算粉末電阻：

粉末電阻 [Ω/cm] = 電阻 [Ω] $\times$ 厚度 [cm] $\times$ RCF。

RCF 值與設備有關且根據製造商之設定值，在此情況下指定為 2.758。

根據下式計算壓縮密度：

$$\text{壓縮密度 (g/cm}^3\text{)} = \frac{\text{樣品質量 (g)}}{\pi \times r^2 \text{ (cm}^2\text{)} \times \text{樣品厚度 (cm)}}$$

r = 樣品錠劑之半徑

慣用誤差容許度至多為 3%。

測定電極中之活性材料密度

為測定活性材料（亦即本發明之複合材料）之材料密度，製造由 90 wt% 活性材料、5 wt% 導電碳黑及 5 wt% 黏合劑組成之電極（厚度約 60 μm ）。

為此，稱取 2.0 g 於 NMP（N-甲基吡咯啉酮）中之 10%

PVDF 溶液、5.4 g NMP、0.20 g Super P Li (Timcal) 導電碳黑、3.6 g 來自實施例 1 及 2 之本發明複合材料或來自比較實施例 1 至 5 之比較材料至 50 ml 螺旋蓋罐中且使用 Hielscher UP200S 超音波指在 600 rpm 下混合 5 分鐘，分散 1 分鐘，且接著在添加 20 個直徑 4 mm 之玻璃珠且密封玻璃杯之後，在滾子台上以 10 rpm 之速度旋轉至少 15 小時。為塗佈電極，將由此獲得之均勻懸浮液用實驗室塗佈刀以 200 μm 之間隙寬度及 20 毫米/秒之進料速度施用於鋁載體箔片上。在 80°C 下在真空乾燥櫃中乾燥後，自箔片衝壓 13 mm 直徑之電極且在室溫下於 Specac 單軸液壓實驗壓製機上以 10 t 之負重機械後壓實 60 秒。為測定密度，利用載體箔片之總重量及已知單位重量測定淨電極重量，且使用小於載體箔片已知厚度之測微螺旋測定淨電極厚度。

如下計算電極中之活性材料密度 (g/cm^3):

$$(\text{電極調配物中之活性材料部分}(90\%)\times\text{電極淨重}(\text{g}))/(\pi(0.65\text{cm})^2\times\text{淨電極厚度}(\text{cm}))。$$

實施例 1：含有 LiFePO_4 之本發明複合材料

將藉由熱液合成(根據 WO 2005/051840)製造之 283.4 kg 磷酸鋰鐵新鮮濾餅(187.6 kg 乾重及 66.2%固體含量)、對應於 52.5 g/kg 磷酸鋰鐵之 9.84 kg 乳糖單水合物置於具有刀頭(cutter head)之臥式 EMT 5501 犁刀混合機中。隨後，經由內部噴頭添加 80 公升去離子水且在 140 RPM 水平波及 1500 RPM 刀頭之旋轉速度下混合 15 分鐘。

為防止聚結，隨後使漿液通過 Probst & Class 微磨機/

錐形磨，且在具有霧化噴嘴之 Stork & Bowen 乾燥器中，在 350°C 之氣體進口溫度及 125°C 之出口溫度下，在 6.0 巴之霧化壓力下噴霧乾燥。隨後將乾燥產物機械造粒。為此，在 35 巴之輥壓及 8 rpm 之輥速度及 30 rpm 之進料裝置速度下使用 Alexanderwerk WP 50N/75 輥壓機。在具有 2.5 mm 篩插片之臥式篩轉子磨中將壓縮樣品造粒，且在具有 0.6 mm 篩孔尺寸之振動篩上與粉末部分分離。

由此獲得之淺灰色顆粒隨後在氮氣下，在氣密式 Linn 箱式爐中，在保護氣體下，在 750°C 之溫度下煅燒，且加熱升溫時間及保持時間各為 3 小時。得到最終碳含量總計為 1.14 wt% 之完整複合材料。

隨後在具有 5.0 mm 研磨噴嘴之 Alpine AFG 200 研磨機上，在 2.5 巴之研磨壓力下研磨目前為黑色的顆粒。

實施例 2：含有 LiFePO_4 之本發明複合材料

除添加 10.96 kg 乳糖單水合物以外，如同實施例 1 合成本發明之複合材料，以便獲得總含碳量為 1.27 wt% 的產物。

比較實施例 1

將藉由熱液合成（根據 WO 2005/051840）製造之 283.4 kg 磷酸鋰鐵新鮮濾餅（187.6 kg 乾重及 66.2% 固體含量）、對應於 78.3 g/kg 磷酸鋰鐵之 14.67 kg 乳糖單水合物或約 1.7 wt% 所得熱解碳置於具有刀頭之臥式 EMT 5501 犁刀混合機中。隨後，經由內部噴頭添加 80 公升去離子水且在 140 RPM 水平波及 1500 RPM 刀盤之旋轉速度下混合 15 分鐘。

為防止聚結，隨後使漿液通過 Probst & Class 微磨機/錐形磨，且在具有霧化噴嘴之 Stork & Bowen 乾燥器中，在 350°C 之氣體進口溫度及 125°C 之出口溫度下，在 6.0 巴之霧化壓力下噴霧乾燥。隨後將乾燥產物機械造粒。為此，在 35 巴之輥壓及 8 rpm 之輥速度及 30 rpm 之進料裝置速度下使用 Alexanderwerk WP 50N/75 輥壓機。在具有 2.5 mm 篩插片之臥式篩轉子磨中將壓縮樣品造粒，且在具有 0.6 mm 篩孔尺寸之振動篩上與粉末部分分離。

由此獲得之淺灰色顆粒隨後在氮氣下，在氣密式 Linn 箱式爐中，在保護氣體下，在 750°C 之溫度下煅燒，且加熱升溫時間及保持時間各為 3 小時。

隨後在具有 5.0 mm 研磨噴嘴之 Alpine AFG 200 研磨機上，在 2.5 巴之研磨壓力下研磨目前為黑色的顆粒。

比較實施例 2

作為實施例 1 之本發明複合材料的其他參考，如同實施例 1 或比較實施例 1 處理磷酸鋰鐵，但每公斤磷酸鋰鐵乾燥材料與 105 g 乳糖單水合物混合，結果在煅燒後所得總含碳量為 2.25 wt%（作為熱解碳）。

比較實施例 3 至 5

如同上述實施例及比較實施例之複合材料的合成進行比較實施例 3 至 5，其中改變乳糖單水合物的添加量，以便獲得表 1 中所指定之各別複合材料之碳含量。

實施例 1 以及比較實施例之本發明複合材料的物理參數以及含有該等複合材料作為活性材料之電極的電性質展

示於表 1 中。

表 1

實施例	碳 [wt%]	容積 密度 (g/l)	d10 [μm]	d50 [μm]	d90 [μm]	BET [m ² /g]	粉末電阻 (Ω·cm)	壓縮密度 (g/cm ³)	比容量 C/12,25°C 2.9-4.0V (mAh/g)	體積能量 密度 (mAh/cm ³)
CE 4	0.70	493	0.19	0.39	1.29	10.1	>10 ⁷	1.77	97	172
CE 5	0.87	501	0.19	0.59	2.21	10.4	1035.84	1.79	149	267
1	1.14	711	0.21	0.56	2.03	11.4	44.47	2.40	150	360
2	1.27	737	0.22	0.63	2.01	11.8	40.21	2.34	151	353
CE 3	1.44	666	0.20	0.46	1.96	12.5	27.61	2.31	151	349
CE 1	1.70	653	0.19	0.46	2.13	12.8	24.97	2.15	152	327
CE 2	2.25	528	0.18	0.39	3.06	16.2	21.84	2.11	153	323

如自表 1 中可看出，實施例 1 及 2 之本發明複合材料與比較實施例相比具有顯著增大的容積密度。在本發明之範圍中碳含量的最大值與較低及較高碳含量相比為顯著的。壓縮密度（與電極活性材料密度相關）明顯增大同樣顯而易見。

與比較實施例之材料相比，當使用本發明之複合材料作為電極活性材料時，電極之體積能量密度亦處於其最高值。

如自圖 1 可看出，實施例 1 及 2 之本發明複合材料中之活性材料的比容量與比較實施例 1 至 3 及 5 之材料中的電極活性材料相比大致相同。比容量目前與碳含量之進一步減少保持一致（比較實施例 4）。另一方面，如自圖 2 及表 1 中之值可看出，電極之體積容量（能量密度）彼此明顯不同。

根據以下方程式計算體積能量密度：

壓縮粉末密度=電極中之活性材料密度(g/cm^3) $\times$ 比容量
(g/cm^3) $\times$ 比容量。

【圖式簡單說明】

圖 1：本發明電極之比容量與 C-速率之相關性與先前技術電極的比較。

圖 2：本發明電極之體積容量與先前技術電極之比較。

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100117550

C04B 35/447 (2006.01)

※申請日：100-5-19

※IPC 分類：H01M 4/583 (2010.01)

H01M 4/136 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

含有混合鋰金屬磷酸鹽的複合材料

Composite material containing a mixed lithium metal
phosphate

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種含有鋰過渡金屬磷酸鹽與碳之顆粒的複合材料，其中碳含量 ≤ 1.4 wt%。本發明進一步關於含有該複合材料之電極及含有包含該複合材料之電極的二次鋰離子電池。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a composite material containing particles of a lithium transition metal phosphate and carbon with a carbon content of ≤ 1.4 wt.-%. The present invention further relates to an electrode containing the composite material and a secondary lithium-ion battery containing an electrode comprising the composite material.

七、申請專利範圍：

1.一種含有鋰過渡金屬磷酸鹽與碳之顆粒的複合材料，其中碳含量 <1.4 wt.%。

2.如申請專利範圍第1項之複合材料，其中該過渡金屬為Fe、Co、Mn或Ni或其混合物。

3.如申請專利範圍第2項之複合材料，其中該鋰過渡金屬磷酸鹽摻雜有外來原子。

4.如申請專利範圍第3項之複合材料，其中該等外來原子係選自Mg、Zn、Ca、B、Bi、Nb、Ta、Zr、Ti、Hf、V、W、Mo、Ru、Cu、Ag、Au、Ir。

5.如前述申請專利範圍第1項至第4項中任一項之複合材料，其中該碳為熱解碳及/或元素碳。

6.如申請專利範圍第5項之複合材料，其中該熱解碳係以該等鋰過渡金屬磷酸鹽顆粒上之塗層形式存在。

7.如申請專利範圍第6項之複合材料，其中該熱解碳塗層之層厚度處於2 nm至15 nm之範圍中。

8.如申請專利範圍第5項之複合材料，其中該元素碳為碳之結晶同素異形體，其選自石墨、奈米碳管、富勒體及其混合物，或為VGCF碳。

9.如申請專利範圍第1項至第4項中任一項之複合材料，其容積密度為 > 600 g/l。

10.如申請專利範圍第7項之複合材料，其容積密度為 > 600 g/l。

11.如申請專利範圍第9項之複合材料，其BET表面積

為 $\leq 12.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

12.如申請專利範圍第 10 項之複合材料，其 BET 表面積為 $\leq 12.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

13.如申請專利範圍第 11 項之複合材料，其壓縮密度為 $> 2.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

14.如申請專利範圍第 12 項之複合材料，其壓縮密度為 $> 2.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

15.如申請專利範圍第 13 項之複合材料，其中該壓縮密度處於 $2.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 至 $3.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 之範圍中。

16.如申請專利範圍第 14 項之複合材料，其中該壓縮密度處於 $2.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 至 $3.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 之範圍中。

17.如申請專利範圍第 15 項之複合材料，其粉末電阻為 $< 70 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

18.如申請專利範圍第 16 項之複合材料，其粉末電阻為 $< 70 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

19.一種用於二次鋰離子電池之電極，其含有如申請專利範圍第 1 項至第 18 項中任一項之複合材料作為活性材料。

20.一種二次鋰離子電池，其包含如申請專利範圍第 19 項之電極。

八、圖式：

(如次頁)

為 $\leq 12.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

12.如申請專利範圍第 10 項之複合材料，其 BET 表面積為 $\leq 12.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

13.如申請專利範圍第 11 項之複合材料，其壓縮密度為 $> 2.2 \text{ g/cm}^3$ 。

14.如申請專利範圍第 12 項之複合材料，其壓縮密度為 $> 2.2 \text{ g/cm}^3$ 。

15.如申請專利範圍第 13 項之複合材料，其中該壓縮密度處於 2.2 g/cm^3 至 3.5 g/cm^3 之範圍中。

16.如申請專利範圍第 14 項之複合材料，其中該壓縮密度處於 2.2 g/cm^3 至 3.5 g/cm^3 之範圍中。

17.如申請專利範圍第 15 項之複合材料，其粉末電阻為 $< 70 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

18.如申請專利範圍第 16 項之複合材料，其粉末電阻為 $< 70 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

19.一種用於二次鋰離子電池之電極，其含有如申請專利範圍第 1 項至第 18 項中任一項之複合材料作為活性材料。

20.一種二次鋰離子電池，其包含如申請專利範圍第 19 項之電極。

八、圖式：

(如次頁)

圖 1

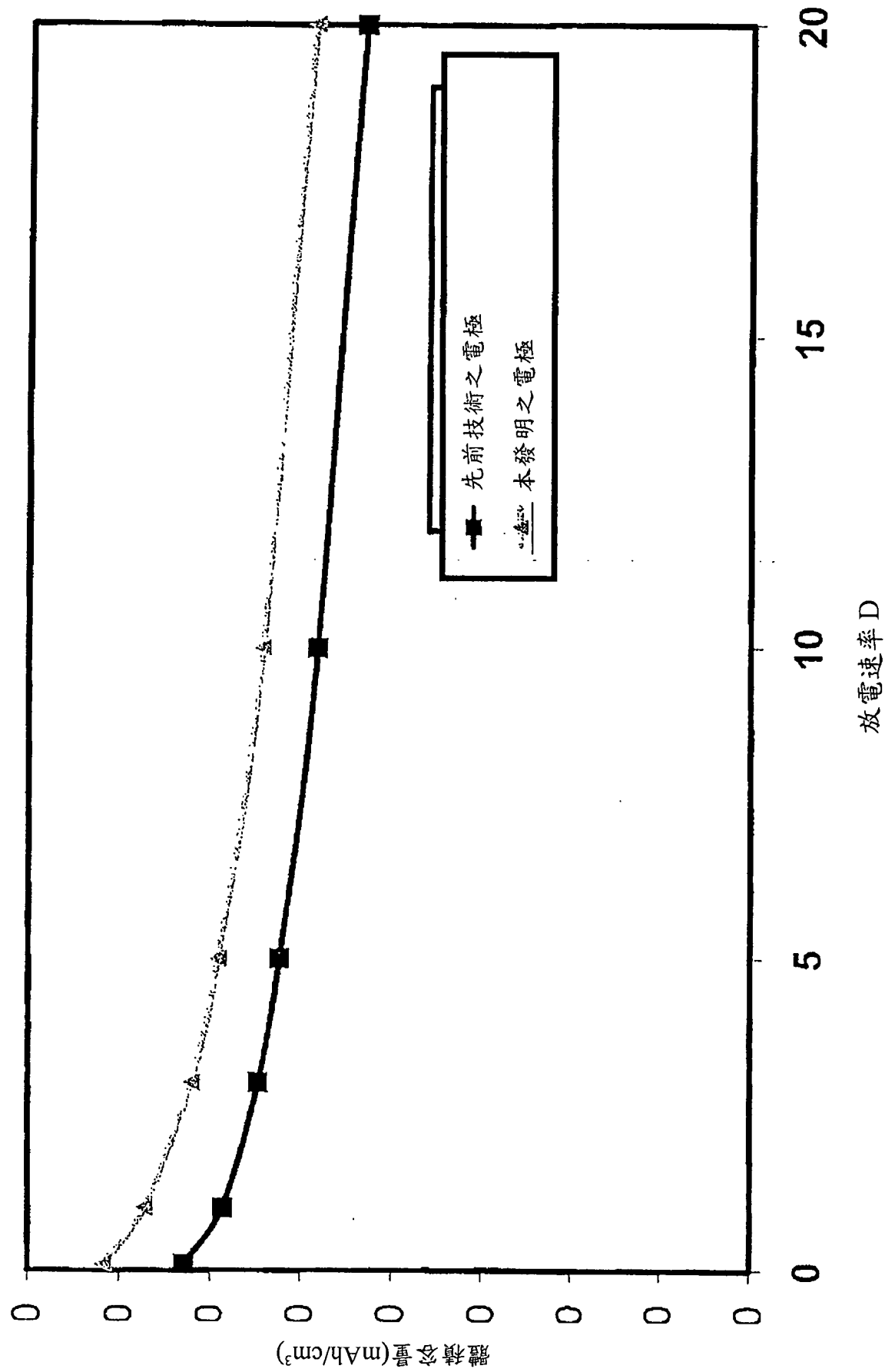
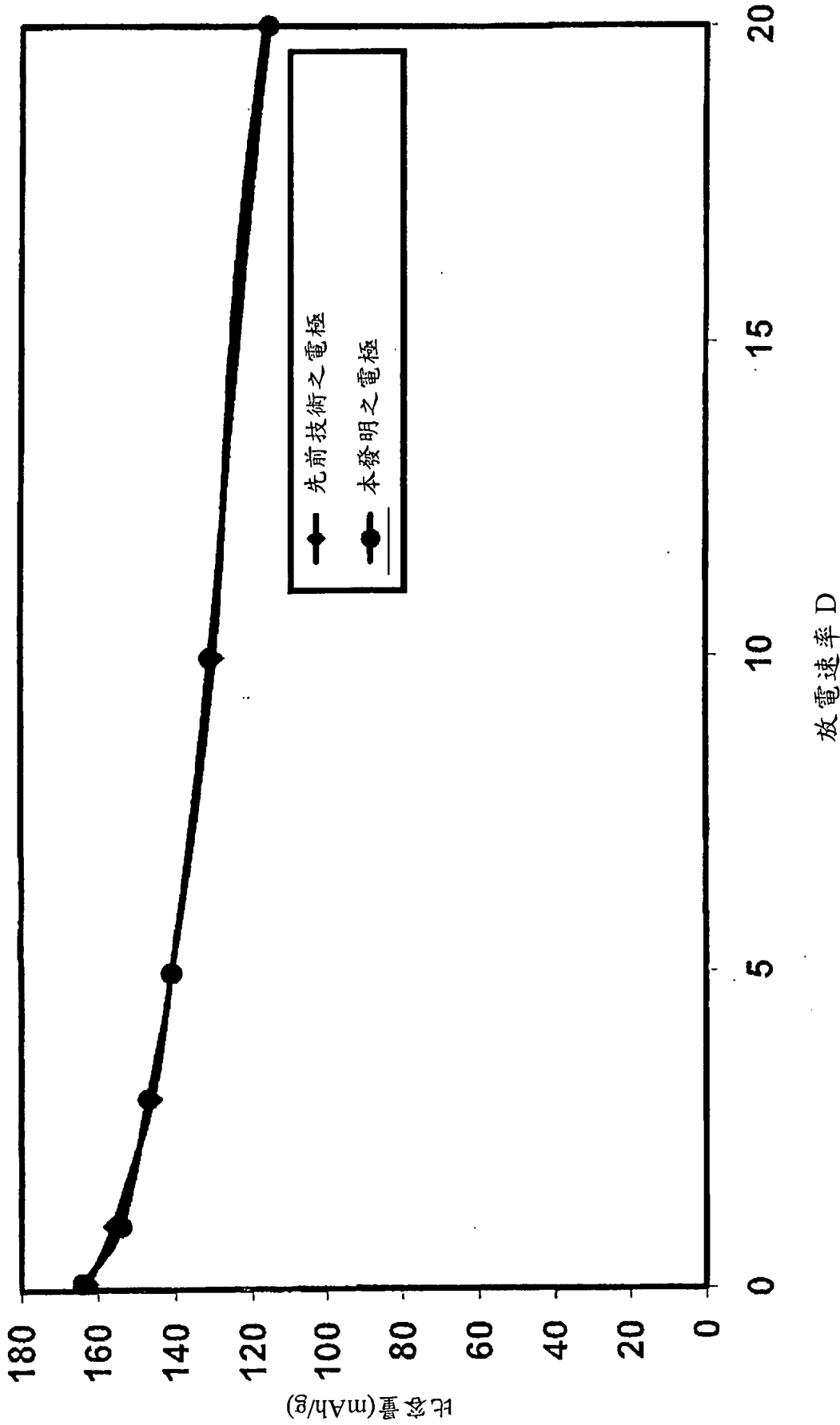


圖 2



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 2。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

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

圖1

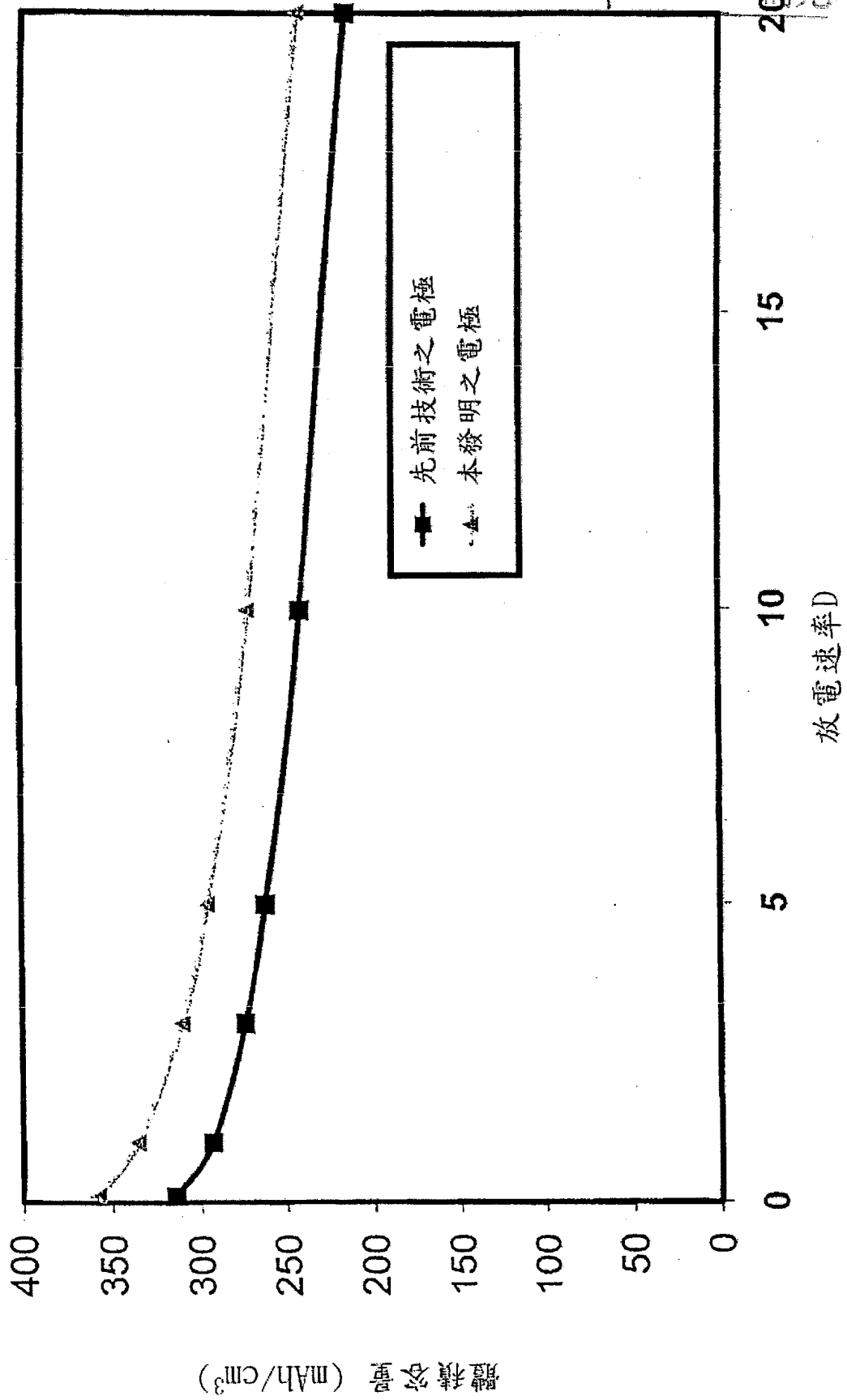


圖2

