



(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 201536675 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：103110719

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 21 日

(51)Int. Cl.：

*C01B25/45 (2006.01)**H01M4/525 (2010.01)**H01M4/583 (2010.01)**H01M10/0525(2010.01)*

(71)申請人：台塑生醫科技股份有限公司(中華民國) FORMOSA BIOMEDICAL TECHNOLOGY CORP. (TW)

臺北市松山區敦化北路 201 號前棟 5 樓

(72)發明人：王瑞瑜 WANG, RUEY YU (TW)；楊純誠 YANG, CHUN CHEN (TW)；陳偉皇 CHEN, WEI HOUNG (TW)；張世璋 CHANG, SHIH CHANG (TW)；簡文鎮 CHIEN, WEN CHEN (TW)

(74)代理人：周業進

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：32 共 86 頁

(54)名稱

一種磷酸鋰鈣／磷酸鋰鐵／碳複合材料的製法及其用途

PROCESS FOR PRODUCING LVP/LFP/C COMPOSITE MATERIAL AND USE THE SAME

(57)摘要

一種磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料，應用水熱法、固態法、溶膠-凝膠法及噴霧乾燥法製備方法合成製得，含有磷酸鋰鈣及磷酸鋰鐵二種不同陰極材料，且使用呋喃(Furan)樹脂、聚乙烯醇(PVA)、聚苯乙烯(PS)高分子及聚苯乙烯球(PS 球)碳源或導電碳材經過煅燒後成為磷酸鋰鈣及磷酸鋰鐵之間的均勻性佳的碳層塗佈，可以有效改善複合材料本身的電化學性能，使得磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料具有高電壓平台及高能量密度性能，同時也具有非常優異的高倍率充/放電時的循環穩定性，使用用途適合製備成鋰離子電池的陰極電極。

This invention proposes to use four kinds of preparation method, i.e., a Hydrothermal method, a Solid-state method, a Sol-gel method or a Spray dry method, to synthesize the $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{LiFePO}_4/\text{C}$ (donated as LVP/LFP/C) composite cathode materials for secondary rechargeable Li ion battery by using Furan resin, poly(vinyl alcohol) (PVA), polystyrene (PS) polymer and polystyrene sphere (PS sphere) as the carbon sources. The improved performance of as-prepared LVP/LFP/C composite cathode is due to the uniform carbon layer on the surface of the LVP/LFP materials with the higher voltage plateau and higher energy density; at the same time, showed the excellent high rate capability and good cycle stability. The results indicate that the as-prepared LVP/LFP/C can be a promised cathode material for advanced lithium ion batteries.

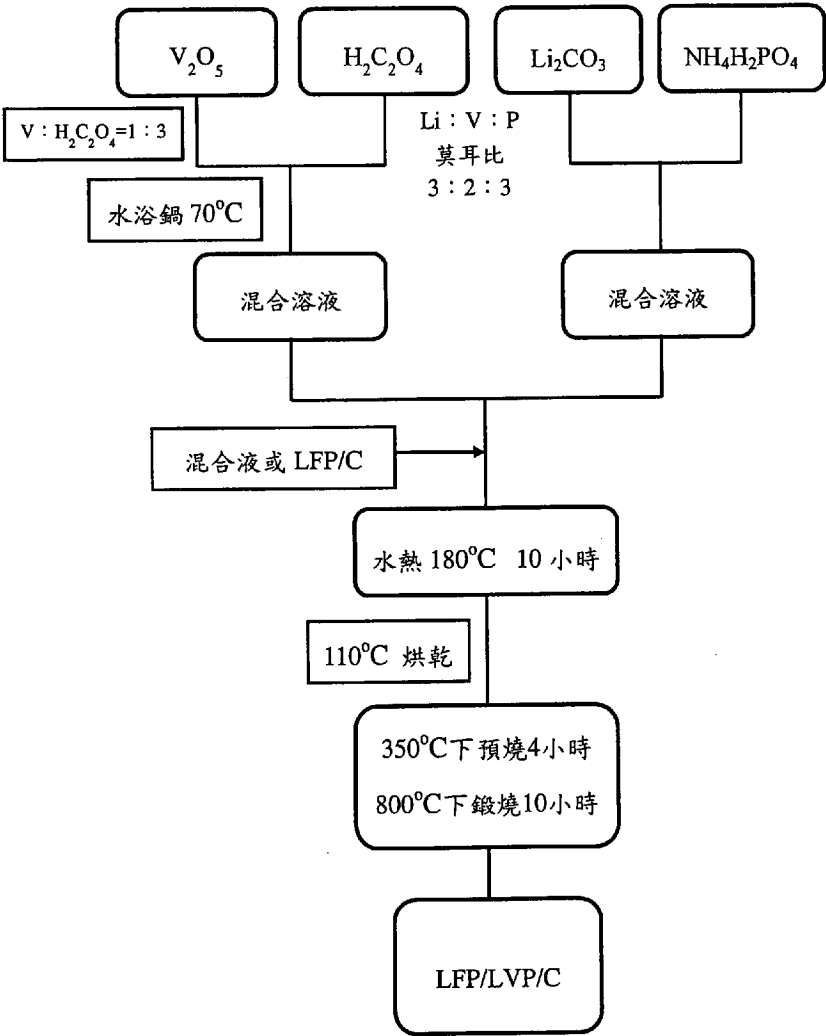


圖 2 a

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)

一種磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料的製法及其用途
/ PROCESS FOR PRODUCING LVP/LFP/C COMPOSITE
MATERIAL AND USE THE SAME

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料，特別是有關一種磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料的製法及其用途。

【先前技術】

【0002】 隨著3C產業的發展，許多攜帶式科技產品皆以具備高能量、長循環壽命、低成本及環境保護的鋰離子二次電池為電源。鋰離子二次電池主要由陽極、陰極、電解液和隔膜四部分組成，其中，陰極材料佔據著最重要的地位，陰極材料的好壞，直接決定了二次電池產品的最終性能，而陰極材料在電池成本中所占比例也最高。

【0003】 鋰離子二次電池常用的陰極材料，包括：鋰鈷氧化物(LiCoO_2)、鋰鎳氧化物(LiNiO_2)、鋰錳氧化物(LiMn_2O_4)、磷酸鋰鐵(LiFePO_4)和磷酸鋰鈣($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)等；但，這些常用的陰極材料皆有其缺點，例如，鋰鈷氧化物(LiCoO_2)的原料價格高且不環保；鋰鎳氧化物(LiNiO_2)的熱安定性較差；鋰錳氧化物(LiMn_2O_4)的電容量不高，且錳離子易溶解於電解質液中；尤其是，磷酸鋰鐵(LFP)及磷酸鋰鈣(LVP)的電子導電率(σ_e)和鋰離子擴散係數(D_i)均較低，導致這些陰極材料在鋰離子二次電池的陰極材料發展上受到限制。

【0004】 為了提高磷酸鋰鈣(LVP)或磷酸鋰鐵(LFP)材料的電子導電率(σ_e)，在現有技術中有以下常見的技術手段：

【0005】

1. 對磷酸鋰鈣(LVP)材料或磷酸鋰鐵(LFP)材料進行碳包覆(surface carbon coating)，所製得的磷酸鋰鈣/碳(以下簡稱 LVP/C)複合材料或磷酸鋰鐵/碳(以下簡稱 LFP/C)複合材料，明顯提高了電子導電率和電化學性能。

- 2.使用碳作為還原劑，以碳熱還原法(carbon thermal reduction)在高溫下合成磷酸鋰鈣(LVP)材料或磷酸鋰鐵(LFP)材料，藉剩餘的碳作為導電劑，以提高 LVP 材料或 LFP 材料的電子導電率及電化學性能。
- 3.使用靜電濺射沉積法(ESD)製備 LVP/C 薄膜或 LFP/C 薄膜，以提高 LVP/C 薄膜或 LFP/C 薄膜的電子導電率及放電倍率性能等。
- 4.利用摻雜金屬離子提高 LVP 材料或 LFP 材料的電子電導率以及在高倍率放電時的循環穩定性。

【0006】 但，上述現有技術都沒有提到添加高分子碳源來解決磷酸鋰鈣(LVP)材料或磷酸鋰鐵(LFP)材料的低電子導電率問題，也沒有提到添加導電碳材(例如Super P或碳球(CS)導電碳材)作為磷酸鋰鈣(LVP)材料或磷酸鋰鐵(LFP)材料的導電劑，甚至也沒有提到一種磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料在高倍率放電時具備優異的循環穩定性。

【發明內容】

【0007】 有鑑於此，本發明的主要目的在於提供一種磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料，應用水熱法、固態法、溶膠-凝膠法或噴霧乾燥法合成製得含有磷酸鋰鈣及磷酸鋰鐵二種不同陰極材料，且使用高分子碳源或導電碳材經過煅燒後成為磷酸鋰鈣及磷酸鋰鐵之間的碳層(或稱殘留碳含量)，可有效改善複合材料本身的電化學性能，使得製得的磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料具有高電壓平台及高功率性能，也具有非常優異的充/放循環壽命。

【0008】 本發明的磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料，包含殘留碳含量介於1~15wt%，優選為介於5~10wt%，最優選為介於3~8wt%。

【0009】 本發明的磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料，使用固相法製備的步驟，包括：

【0010】

- a)製備磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料；
- b)製備磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)陰極材料；
- c)使用固態法製備磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳陰極材料；

依磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)：磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)的莫耳比為 1:1 或 3:1 或 5:1

的其中一種，定量選取預製的磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料及磷酸鋰鈎/碳(LVP/C)陰極材料，使用固態法將兩種材料直接均勻混合及研磨，以製得所述磷酸鋰鈎/磷酸鋰鐵/碳複合材料。

【0011】 本發明的磷酸鋰鈎/磷酸鋰鐵/碳複合材料，使用水熱法製備的步驟，包括：

【0012】

- a)製備磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料：
- b)基於磷酸鋰鈎/磷酸鋰鐵/碳複合材料的重量，選擇使用量為 1~30wt%的碳源；
- c)使用水熱法製備磷酸鋰鈎/磷酸鋰鐵/碳陰極材料前驅物；
 - c1)依鋰(Li)：鈎(V)：磷酸(PO_4)的莫耳比為 3：2：3，選擇鋰源、鈎源及磷酸源為原料，且液相混合成磷酸鋰鈎(LVP)水溶液；
 - c2)依磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)：磷酸鋰鈎/碳(LVP/C)的莫耳比為 1:1 或 3:1 或 5:1 的其中一種，定量選取預製的磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料；
 - c3)將選取的磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料及碳源加入所述磷酸鋰鈎(LVP)水溶液，且均勻攪拌成含有碳源的磷酸鋰鈎/磷酸鋰鐵(LVP/LFP)混合水溶液；再使用水熱法使磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料的表面包圍一層磷酸鋰鈎/碳(LVP/C)陰極材料，經乾燥取得磷酸鋰鈎/磷酸鋰鐵/碳陰極材料前驅物；
- d)將所述磷酸鋰鈎/磷酸鋰鐵/碳陰極材料前驅物置入高溫爐煅燒，以製得殘留碳含量介於 1~15wt%的磷酸鋰鈎/磷酸鋰鐵/碳複合材料。

【0013】 本發明的磷酸鋰鈎/磷酸鋰鐵/碳複合材料，使用溶膠-凝膠法製備的步驟，包括：

【0014】

- a)製備磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料：
- b)基於磷酸鋰鈎/磷酸鋰鐵/碳複合材料的重量，選擇使用量為 1~30wt%的碳源；
- c)製備磷酸鋰鈎/碳(LVP/C)陰極材料；
- d)製備鈎醇鹽溶膠；

e)使用溶膠-凝膠法製備磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳陰極材料前驅物；

e1)依磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)：磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)的莫耳比為 1:6、1:5、1:4、1:3、1:2、1:1、2:1、3:1、4:1、5:1、7:3、8:2 或 9:1 的其中一種，定量選取預製的磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料及磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)陰極材料；

e2)將選取的磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料、磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)陰極材料及碳源加入所述鈣醇鹽溶膠，在溫度 100~120°C 下均勻混合變成凝膠，使磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料的表面包圍一層磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)陰極材料，經乾燥取得磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳陰極材料前驅物；

f)將所述磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳陰極材料前驅物置入高溫爐煅燒，以製得殘留碳含量介於 1~15wt%的磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料。

【0015】 本發明的磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料，使用噴霧乾燥製備的步驟，包括：

【0016】

a)製備磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料：

b)基於磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料的重量，選擇使用量為 1~30wt%的碳源；

c)製備磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)陰極材料；

d)使用噴霧乾燥製備磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳陰極材料前驅物；

d1)依磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)：磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)的莫耳比為 1:6、1:5、1:4、1:3、1:2、1:1、2:1、3:1、4:1、5:1、7:3、8:2 或 9:1 的其中一種，選取預製的磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料及磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)陰極材料；

d2)將選取的磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料、磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)陰極材料及碳源做液相混合成水溶液，再施予噴霧乾燥形成磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料的表面包圍一層磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)陰極材料的球體結構磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳陰極材料前驅物；

f)將所述磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳陰極材料前驅物置入高溫爐煅燒，以製得殘留碳含量介於 1~15wt%的磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料。

【0017】 本發明的磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料，在製備過程中，

預製磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料的步驟，包括：

【0018】

- a1)依鋰(Li)：鐵(Fe)：磷酸(PO_4)的莫耳比為 1：1：1，選擇鋰源、鐵源及磷酸源為原料；
- a2)基於磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料的重量，選擇使用量為 1~30wt%的碳源；
- a3)使用固相法、水熱法、溶膠-凝膠法或噴霧乾燥法的其中一種合成方法，使所述鋰源、鐵源、磷酸源及碳源四種原料合成為磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料前趨物；
- a4)將所述磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料前趨物置入高溫爐煅燒，以製得所述磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料。

【0019】 本發明的磷酸鋰鈎/磷酸鋰鐵/碳複合材料，在製備過程中，預製磷酸鋰鈎/碳(LVP/C)陰極材料的步驟，包括：

【0020】

- b1)依鋰(Li)：鈎(V)：磷酸(PO_4)的莫耳比為 3：2：3，選擇鋰源、鈎源及磷酸源為原料；
- b2)基於磷酸鋰鈎/碳(LVP/C)陰極材料的重量，選擇使用量為 1~30wt%的碳源；
- b3)使用固相法、水熱法、溶膠-凝膠法或噴霧乾燥法的其中一種合成方法，使所述鋰源、鈎源、磷酸源及碳源四種原料合成為磷酸鋰鈎/碳(LVP/C)陰極材料前趨物；
- b4)將所述磷酸鋰鈎/碳(LVP/C)陰極材料前趨物置入高溫爐煅燒，以製得所述磷酸鋰鈎/碳(LVP/C)陰極材料。

【0021】 本發明的磷酸鋰鈎/磷酸鋰鐵/碳複合材料，在製備過程中，鋰源選自碳酸鋰、碳酸氫鋰、氫氧化鋰、硝酸鋰、醋酸鋰、磷酸氫鋰或磷酸鋰的其中一種或以上混合；鐵源選自硫酸鐵、草酸亞鐵、磷酸鐵、氧化鐵、醋酸鐵、硝酸鐵或氯化鐵的其中一種或以上混合；鈎源選自五氧化二鈎、偏鈎酸胺、三氧化二鈎、硫酸氧鈎或鈎酸鈉的其中一種或以上混合；磷酸源選自磷酸二氫鈎、磷酸鈎、磷酸氫鈎、磷酸鋰、磷酸氫鋰、磷酸鈎

鋰或磷酸鈉的其中一種或以上混合；碳源選自蔗糖、維生素-C、檸檬酸、澱粉、葡萄糖、呋喃樹脂、聚乙烯醇、酚醛樹脂、聚乙烯吡咯烷酮、聚苯乙烯、奈米聚苯乙烯球、奈米聚甲基丙烯酸甲酯球、SP導電碳材、CS導電碳材、碳黑導電碳材、石墨烯導電碳材、CNTs碳材、人工石墨、合成石墨、乙炔黑、碳纖維或中間相碳微球的其中一種或以上混合。

【0022】 本發明的磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料，在高溫爐煅燒的過程中，是在高溫爐升溫至300~500°C下進行第一段預燒熱處理，再升溫至500~1000°C下進行第二段煅燒熱處理，預燒及煅燒熱處理的反應時間介於8~72 小時。

【0023】 本發明的磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料，在高溫爐進行第一段預燒熱處理及/或第二段煅燒熱處理的過程中，是在通入氫氣及氬氣的條件下進行熱處理，氫氣及氬氣混合氣體的組成，為 $H_2 : Ar = 10\% : 90\%$ 、 $H_2 : Ar = 5\% : 95\%$ 、 $H_2 : Ar = 3\% : 97\%$ 、 $H_2 : Ar = 2\% : 98\%$ 或 $H_2 : Ar = 1\% : 99\%$ 的其中一種；其中，氬氣(Ar)也可以使用氮氣(N_2)取代。

【0024】 本發明的磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料，具有優異電子導電度，且適用於製成鋰離子二次電池、鈕扣型電池或半電池的陰極電極，在-20°C低溫及50°C高溫環境下，也具有非常好的高功率特性與良好的充放循環壽命。

【圖式簡單說明】

【0025】

圖 1 a 為本發明以固態法製備的LVP/LFP/C複合材料的結構示意圖。

圖 1 b 為本發明以水熱法製備的LVP/LFP/C複合材料的結構示意圖。

圖 2 a 為本發明的磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳(LVP/LFP/C)複合材料使用水熱法製備的流程圖。

圖 2 b 為本發明的磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳(LVP/LFP/C)複合材料使用溶膠-凝膠法製備的流程圖。

圖 3 a 為本發明以固態法製備(LFP : LVP莫耳比=5 : 1)的LVP/LFP/C複合材料的SEM表面分析結果圖。

圖 3 b 為本發明以水熱法製備(LFP : LVP莫耳比=5 : 1)的LVP/LFP/C

複合材料的SEM表面分析結果圖。

圖 3 c 為本發明以溶膠-凝膠法製備(LFP : LVP 莫耳比 = 5 : 1)的 LVP/LFP/C 複合材料的SEM表面分析結果圖。

圖 3 d 為本發明以噴霧乾燥法製備(LFP : LVP 莫耳比 = 5 : 1)的 LVP/LFP/C 複合材料的SEM表面分析結果圖。

圖 4 a 為本發明以固態法製備(LFP : LVP 莫耳比 = 5 : 1)的 LVP/LFP/C 複合材料的XRD分析圖。

圖 4 b 為本發明以水熱法製備(LFP : LVP 莫耳比 = 5 : 1)的 LVP/LFP/C 複合材料的XRD分析圖。

圖 4 c 為本發明以溶膠-凝膠法製備(LFP : LVP 莫耳比 = 5 : 1)的 LVP/LFP/C 複合材料的XRD分析圖。

圖 4 d 為本發明以噴霧乾燥法製備(LFP : LVP 莫耳比 = 5 : 1)的 LVP/LFP/C 複合材料的XRD分析圖。

圖 5 a 為本發明使用固態法或水熱法製備(LFP : LVP 莫耳比 = 5 : 1)的 LVP/LFP/C 複合材料的全範圍顯微拉曼(micro-Raman)光譜圖。

圖 5 b 為本發明使用溶膠-凝膠法製備(LFP : LVP 莫耳比 = 5 : 1)的 LVP/LFP/C 複合材料的全範圍顯微拉曼(micro-Raman)光譜圖。

圖 5 c 為本發明使用噴霧乾燥法製備(LFP : LVP 莫耳比 = 5 : 1)的 LVP/LFP/C 複合材料的全範圍顯微拉曼(micro-Raman)光譜圖。

圖 5 d 為本發明使用噴霧乾燥法製備(LFP : LVP 莫耳比 = 7 : 3)的 LVP/LFP/C 複合材料的全範圍顯微拉曼(micro-Raman)光譜圖。

圖 6 為使用本發明以水熱法製備的 LVP/LFP/C 複合材料製作鋰離子二次電池的陰極電極的流程圖。

圖 7 為一般鈕扣型電池的零組件分解圖。

圖 8 a 為本發明實施例 1 使用固態法製備(LFP : LVP 莫耳比 = 5 : 1)的 LVP/LFP/C 複合材料樣品 A 的 CV 分析圖及使用水熱法製備(LFP : LVP 莫耳比 = 5 : 1)的 LVP/LFP/C 複合材料樣品 B 的 CV 分析圖。

圖 8 b 為本發明實施例 1 使用水熱法製備(LFP : LVP 莫耳比 = 3 : 1)的 LVP/LFP/C 複合材料樣品 C 的 CV 分析圖。

圖 8 c 為本發明實施例 1 使用噴霧乾燥法製備(LFP : LVP莫耳比=5 : 1)的LVP/LFP/C複合材料樣品 F 的CV分析圖。

圖 9 為本發明實施例 2 製成的2032鈕扣型電池在電壓2.0~4.3V之間的0.1C速率充/放電下的充放電曲線圖。

圖 1 0 為本發明實施例 2 製成的2032鈕扣型電池在電壓2.0~4.3V之間的0.2C~10C速率充/放電下的充放電曲線圖。

圖 1 1 為本發明實施例 3 製成的2032鈕扣型電池在電壓2.0~4.8V之間的0.2C~10C速率充/放電下的充放電曲線圖。

圖 1 2 為本發明實施例 4 製成的2032鈕扣型電池在電壓2.0~4.3V之間的 0.1C速率充/放電下的充放電曲線圖。

圖 1 3 為本發明實施例 4 製成的2032鈕扣型電池在電壓2.0~4.3V之間的0.2C~10C速率充/放電下的充放電曲線圖。

圖 1 4 為本發明實施例 5 製成的2032鈕扣型電池在電壓2.0~4.8V之間的 0.1C速率充/放電下的充放電曲線圖。

圖 1 5 為本發明實施例 5 製成的2032鈕扣型電池在電壓2.0~4.8V之間的0.2C~10C速率充/放電下的充放電曲線圖。

圖 1 6 為本發明實施例 6 製成的2032鈕扣型電池在電壓2.0~4.3V之間的 0.1C速率充/放電下的充放電曲線圖。

圖 1 7 為本發明實施例 6 製成的2032鈕扣型電池在電壓2.0~4.3V之間的0.2C~10C速率充/放電下的充放電曲線圖。

圖 1 8 為本發明實施例 7 製成的2032鈕扣型電池在電壓2.0~4.8V之間的 0.1C速率充/放電下的充放電曲線圖。

圖 1 9 為本發明實施例 7 製成的2032鈕扣型電池在電壓2.0~4.8V之間的0.2C~10C速率充/放電下的充放電曲線圖。

圖 2 0 為本發明實施例 8 選取實施例 2 及實施例 4 的2032鈕扣型電池在電壓2.0~4.3V下進行充放電80次的循環壽命測試結果。

圖 2 1 為本發明實施例 9 製成的2032鈕扣型電池在電壓2.0~4.8V之間的 0.1C速率充/放電下的充放電曲線圖。

圖 2 2 為本發明實施例 9 製成的2032鈕扣型電池在電壓2.0~4.8V之間

的0.2C~10C速率充/放電下的充放電曲線圖。

圖 2 3 為本發明實施例 1 0 製成的2032鈕扣型電池在電壓2.0~4.8V之間的 0.1C速率充/放電下的充放電曲線圖。

圖 2 4 為本發明實施例 1 0 製成的2032鈕扣型電池在電壓2.0~4.8V之間的0.2C~10C速率充/放電下的充放電曲線圖。

圖 2 5 為本發明實施例 1 1 製成的2032鈕扣型電池在電壓2.0~4.8V之間的 0.1C速率充/放電下的充放電曲線圖。

圖 2 6 為本發明實施例 1 1 製成的2032鈕扣型電池在電壓2.0~4.8V之間的0.2C~10C速率充/放電下的充放電曲線圖。

圖 2 7 為實施例 9 、實施例 1 0 及實施例 1 1 製成的2032鈕扣型電池在2.0~4.8V間的0.2C~10C充放電性能比較圖。

圖 2 8 為實施例 1 0 製成的鈕扣型電池在50°C環境下、在電壓2.0~4.8V之間的0.1/0.1C充放電曲線圖。

圖 2 9 為實施例 1 0 製成的鈕扣型電池在50°C環境下、在電壓2.0~4.8V之間的0.2C~10C充放電曲線圖。

圖 3 0 為實施例 1 0 製成的鈕扣型電池在-20°C環境下、在電壓2.0~4.8V之間的0.1/0.1C充放電曲線圖。

圖 3 1 為實施例 1 0 製成的鈕扣型電池在-20°C環境下、在電壓2.0~4.8V之間的0.2C~10C充放電曲線圖。

圖 3 2 為實施例 1 0 製成的鈕扣型電池在-20°C、25°C及50°C不同溫度環境下、在電壓2.0~4.8V之間的0.2C~10C充放電性能比較圖。

【實施方式】

【0026】 本發明的磷酸鋰鈦/磷酸鋰鐵/碳陰極材料(或簡稱LVP/LFP/C複合材料)的製法，包括水熱法、固態法、溶膠-凝膠法或噴霧乾燥法四種製備方法。

【0027】 本發明的LVP/LFP/C複合材料製法，使用固態法(或稱固相法)製備方法時，包括下列各項步驟：

【0028】

1.製備磷酸鋰鐵/碳陰極材料(或簡稱 LFP/C 材料)；

【0029】 製備LFP/C材料的步驟，包括：

【0030】

- 1)依鋰(Li)：鐵(Fe)：磷酸(PO_4)的莫耳比為 1：1：1 的比例，選擇鋰源、鐵源及磷酸源為原料；
- 2)基於 LFP/C 材料的總重量，選擇一定使用量的碳源；

【0031】 其中，所述碳源包括有機化合物碳源、高分子化合物碳源或視情況需要再添加的導電碳材；基於LFP/C材料的總重量，所述碳源的使用量為1~30wt%，優選為5~10wt%。

【0032】

- 3)使用固相法、水熱法、溶膠-凝膠法或噴霧乾燥法的其中一種合成方法，對預先選擇的鋰源、鐵源、磷酸源及碳源四種原料合成為 LFP/C 材料前趨物；
- 4)將 LFP/C 材料前趨物置入高溫爐煅燒，使磷酸鋰鐵(LFP)粒子獲得碳源的包覆改質，即製得所述磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料。

【0033】

2.製備磷酸鋰鈮/碳陰極材料(或簡稱 LVP/C 材料)；

【0034】 製備LVP/C材料的步驟，包括：

【0035】

- 1)依鋰(Li)：鈮(V)：磷酸(PO_4)的莫耳比為 3：2：3 的比例，選擇鋰源、鈮源及磷酸源為原料；
- 2)基於 LVP/C 材料的總重量，選擇一定使用量的碳源；

【0036】 其中，所述碳源包括有機化合物碳源、高分子化合物碳源或視情況需要再添加的導電碳材；基於LVP/C材料的總重量，所述碳源的使用量為5~10wt%，優選為5~8wt%。

【0037】

- 3)使用固相法、水熱法、溶膠-凝膠法或噴霧乾燥法的其中一種合成方法，對預先選擇的鋰源、鈮源、磷酸源及碳源四種原料合成為 LVP/C 材料前趨物；
- 4)將 LVP/C 材料前趨物置入高溫爐煅燒，使磷酸鋰鈮(LVP)粒子獲得碳源

的包覆改質，即製得所述磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)陰極材料。

【0038】

3.使用固態法製備磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳(LVP/LFP/C)陰極材料；

【0039】 取一定比例的LFP/C材料及LVP/C材料；將兩種材料直接做均勻混合及研磨後，即製得結構如圖 1 a 所示的LVP/LFP/C複合材料。其中，磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)：磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)的莫耳比為1:1或3:1或5:1的其中一種，優選為5:1。

【0040】 本發明的LVP/LFP/C複合材料製法，使用另一種水熱法製備方法時，包括下列各項步驟：

【0041】

1.製備 LFP/C 材料；

所述 LFP/C 材料的製備方法及製備條件，與前述使用固態法製備 LVP/LFP/C 複合材料的步驟 1 相同。

【0042】

2.使用水熱法製備磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳(LVP/LFP/C)陰極材料；

1)依鋰(Li)：鈣(V)：磷酸(PO_4)的莫耳比為 3：2：3 的比例，選擇鋰源、鈣源及磷酸源為原料；

2)將預先選擇的鋰源、鈣源及磷酸源三種原料均勻混合成磷酸鋰鈣(LVP)混合水溶液；

3)對預製的磷酸鋰鈣(LVP)混合水溶液，加入一定使用量的 LFP/C 材料，且均勻攪拌混合成磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵(LVP/LFP)混合水溶液；

其中，磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)：磷酸鋰鈣(LVP)的莫耳比為 1:1 或 3:1 或 5:1 的其中一種，優選為 5:1。

4)對預製的磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵(LVP/LFP)混合水溶液，再加入一定使用量的碳源，利用水熱法合成使 LVP/C 材料均勻塗佈在 LFP/C 材料的表面，即形成如圖 1 b 所示的具殼-核結構的 LVP/LFP/C 複合材料前趨物；

5)將 LVP/LFP/C 複合材料前趨物置入高溫爐煅燒，使磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)粒子獲得磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)及碳源的包覆改質，即製得結構如圖 1 b 所示的磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳(LVP/LFP/C)陰極材料。

【0043】 本發明的LVP/LFP/C複合材料製法，使用另一種溶膠-凝膠法製備方法時，包括下列各項步驟：

【0044】

1.製備 LFP/C 材料；

所述 LFP/C 材料的製備方法及製備條件，與前述使用固態法製備 LVP/LFP/C 複合材料的步驟 1 相同。

2.使用溶膠-凝膠法製備磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)材料；

3.選擇碳源；

4.製備鈣醇鹽溶膠；

5.取一定使用量的 LFP/C 材料、LVP/C 材料及碳源加入預製的鈣醇鹽溶膠中，在溫度 100~120°C 下均勻混合，待轉變成凝膠結構，使 LVP/C 材料均勻塗佈在 LFP/C 材料的表面，即形成如圖 1 b 所示的具殼-核結構的 LVP/LFP/C 複合材料前趨物；

【0045】 上述製法中，磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)：磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)的莫耳比為1:6、1:5、1:4、1:3、1:2、1:1、2:1、3:1、4:1、5:1、7:3、8:2或9:1的其中一種。優選是在溫度120°C下，使溶膠轉變成凝膠。

【0046】

6.將 LVP/LFP/C 複合材料前趨物置入高溫爐煅燒，使 LFP/C 粒子獲得 LVP/C 材料及碳源的包覆改質，即製得結構如圖 1 b 所示的磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳(LVP/LFP/C)陰極材料。

【0047】 本發明的LVP/LFP/C複合材料製法，使用另一種噴霧乾燥法製備方法時，包括下列各項步驟：

【0048】

1.製備 LFP/C 材料；

所述 LFP/C 材料的製備方法及製備條件，與前述使用固態法製備 LVP/LFP/C 複合材料的步驟 1 相同。

2.製備 LVP/C 材料；

所述 LVP/C 材料的製備方法及製備條件，與前述使用固態法製備 LVP/LFP/C 複合材料的步驟 2 相同。

3.選擇碳源；

4.取一定使用量的 LFP/C 材料、LVP/C 材料及碳源直接做液相混合；

【0049】 上述製法中，磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)：磷酸鋰鈦/碳(LVP/C)的莫耳比為1:6、1:5、1:4、1:3、1:2、1:1、2:1、3:1、4:1、5:1、7:3、8:2或9:1的其中一種。

【0050】

5.對預製的 LFP/C 材料、LVP/C 材料及碳源混合水溶液，施予噴霧乾燥形成包覆碳源的球體結構 LVP/LFP/C 複合材料前趨物；

6.將 LVP/LFP/C 複合材料前趨物置入高溫爐在還原環境下進行鍛燒，使 LFP/C 粒子獲得 LVP/C 材料及碳源的包覆改質，即製得結構如圖 1 b 所示的磷酸鋰鈦/磷酸鋰鐵/碳(LVP/LFP/C)陰極材料。

【0051】 本發明的LVP/LFP/C複合材料，在製備過程中需要使用螯合劑及還原劑時，可使用選自草酸、酒石酸、檸檬酸、聚丙烯酸或琥珀酸等螯合劑。

【0052】 本發明的LVP/LFP/C複合材料，分別使用水熱法、固態法、溶膠-凝膠法或噴霧乾燥法製備時，在進行高溫爐鍛燒階段，可採兩段升溫，在高溫爐升溫至300~500°C，優選為升溫至350°C~400°C，最優選為升溫至 350°C的條件下，進行第一段預燒熱處理後，再以2~10°C/min升溫速率，優選為以10°C/min升溫速率，在高溫爐升溫至550~1000°C，優選為升溫至600~900°C，最優選為升溫至700~800°C的條件下，進行第二段煅燒熱處理。預燒及煅燒熱處理的反應時間為8~72 小時之間，最佳反應時間在12~20 小時之間。

【0053】 對置入高溫爐的LVP/LFP/C複合材料前趨物，進行第一段預燒熱處理的目的，是為去除LVP/LFP/C複合材料前趨物的水份及小分子，改善LVP/LFP/C複合材料前趨物的結晶性，在進行鍛燒時，不易產生其他的錯合物；預燒熱處理的時間，介於1~20小時，優選為介於10~12小時。

【0054】 而且，在高溫爐內對LVP/LFP/C複合材料前趨物進行預燒及煅燒熱處理時，是可以在空氣中、或在氫氣或氮氣還原環境下、或在通入氫氣及氮氣的還原環境下進行燒結熱處理，其中，氫氣及氮氣混合氣體

的組成比例，為 $H_2 : Ar = 10\% : 90\%$ 、 $H_2 : Ar = 5\% : 95\%$ 、 $H_2 : Ar = 3\% : 97\%$ 、 $H_2 : Ar = 2\% : 98\%$ 或 $H_2 : Ar = 1\% : 99\%$ 。而且，上述氫氣及氬氣混合氣體中的氬氣(Ar)惰性氣體，可以使用氮氣(N_2)取代。

【0055】 在本發明的LVP/LFP/C複合材料的製法中，所述鋰源的定義，是指鋰的來源，可選自碳酸鋰、碳酸氫鋰、氫氧化鋰、硝酸鋰、醋酸鋰、磷酸氫鋰或磷酸鋰的其中一種或以上混合。

【0056】 所述鈇源的定義，是指鈇的來源，可選自五氧化二鈇、偏鈇酸胺、三氧化二鈇、硫酸氧鈇或鈇酸鹽(例如鈇酸鈉)的其中一種或以上混合。

【0057】 所述鐵源的定義，是指鐵的來源，可選硫酸鐵、草酸亞鐵、磷酸鐵、氧化鐵、醋酸鐵、硝酸鐵或氯化鐵的其中一種或以上混合。

【0058】 所述磷酸源的定源，是指磷酸的來源，可選自磷酸二氫銨、磷酸銨、磷酸氫銨、磷酸鋰、磷酸氫鋰、磷酸銨鋰、磷酸或磷酸鈉的其中一種或以上混合。

【0059】 所述碳源的定義，是指碳的來源，可選自低分子量碳源、高分子量碳源或同時添加低分子量碳源及高分子量碳源。誠如前面所述，以下文中凡提到“碳源”，也包括視情況需要再添加的導電碳材的來源。

【0060】 其中，低分子量碳源可選自蔗糖(sucrose)、維生素-C(ascorbic acid)、檸檬酸(citric acid)、澱粉(starch)或葡萄糖(glucose)的其中一種或以上混合；高分子量碳源可選自呋喃(Furan)樹脂、聚乙烯醇(PVA)、酚醛樹脂、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚苯乙烯(PS)、奈米聚苯乙烯球(以下簡稱為PS球)或奈米聚甲基丙烯酸甲酯球(簡稱PMMA球)的其中一種或以上混合。

【0061】 所述導電碳材可以使用選自Super P導電碳材(以下簡稱SP導電碳材)、碳球導電碳材(以下簡稱CS導電碳材)、碳黑導電碳材、石墨烯導電碳材、奈米碳管碳材(以下簡稱CNTs碳材)、人工石墨、合成石墨、乙炔黑、碳纖維或中間相碳微球(MCMB)的其中一種；也可以使用不同組合的導電碳材，例如，使用SP導電碳材與CS導電碳材的組合、或SP導電碳材與CNTs碳材的組合、或是使用石墨與CNTs碳材的組合；也可以使用相同或不同形態的導電碳材。其中，所述CS導電碳材的粒徑，介於200~500nm

【0062】 本發明的LVP/LFP/C複合材料，在製備過程中，基於LVP/LFP/C複合材料的總重量，所述碳源的添加量介於1~30wt%，優選為介於3~12wt%，最優選為介於5~10wt%；而且，經過高溫爐煅燒熱處理後，所製得的LVP/LFP/C複合材料的碳源含量(或稱殘留碳含量)，介於1~15wt%，優選為介於5~10wt%，最優選為介於3~8wt%。

【0063】 本發明的LVP/LFP/C複合材料，在製備過程中預製磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料的具體製法，包括下列各項步驟：

【0064】

- 1)依鋰(Li)：鐵(Fe)：磷酸(PO_4) 的莫耳比為 1：1：1 將鋰源、鐵源、磷酸源直接做固相混合及研磨；
- 2)置入高溫爐煅燒，在燒結溫度 600~950°C 下，持續熱處理 10~72 小時後合成磷酸鋰鐵(LFP)；
- 3)對步驟 2)製得的磷酸鋰鐵(LFP)添加基於最終產物總重量 1~30wt%的碳源進行碳包覆改質；
- 4)再進行熱處理，在燒結溫度 600~800°C 下，持續熱處理 1~20 小時結束後，待降至室溫製得一種磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料。

【0065】 本發明的LVP/LFP/C複合材料，在製備過程中預製磷酸鋰鈎/碳(LVP/C)陰極材料的具體製法，包括下列各項步驟：

【0066】

- 1)分別配製體積莫耳濃度為 1M 的碳酸鋰(Li_2CO_3)水溶液、五氧化二鈎(V_2O_5)水溶液、磷酸二氫銨($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)水溶液及草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)水溶液；
- 2)將呋喃(Furan)高分子溶在甲醇(methyl alcohol)或乙醇(ethyl alcohol)有機溶劑中配製成重量百分濃度 2~10wt%呋喃溶液；
- 3)取五氧化二鈎(V_2O_5)水溶液與草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)水溶液依體積比 1：3 的比例混合，在溫度 50~90°C 下均勻混合，使得 V^{5+} 還原成 V^{3+} ，而得到五氧化二鈎(V_2O_5)混合溶液；其中，草酸作為螯合劑及還原劑使用，反應後合成 $\text{VOC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中間物；
- 4)取碳酸鋰(Li_2CO_3)水溶液與磷酸二氫銨($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)水溶液依體積比 1：2 的

比例均勻混合後，再加入五氧化二釩(V_2O_5)混合溶液，而得到磷酸鋰釩(LVP)混合水溶液；

5)將 2~10wt%呋喃溶液緩慢地加入配置的磷酸鋰釩(LVP)混合水溶液；或者，為提昇活性物質的導電性，視情況選擇性地多添加入 0.1~30wt%導電碳材，優選為加入 1~10wt%導電碳材；

6)將上述溶液倒入水熱合成法使用的 600mL PTFE 容器中及置入不鏽鋼罐裡，進行水熱反應處理，在反應溫度介於 120~200°C 下反應 10~20 小時；待水熱法完成後，將粉末在溫度 110°C 下烘乾後，放入鍛燒溫度 700~850°C 的高溫管狀爐鍛燒，即製得 LVP/C 材料。

【0067】 本發明的LVP/LFP/C複合材料的具體製法，分別舉以下四種具體製法作為說明：

【0068】

一、使用水熱法(簡稱 hy)製備本發明的 LVP/LFP/C 複合材料的製備方法，如圖 2 a 所示，包括下列各項步驟：

【0069】

- 1.製備磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)；
- 2.分別配製體積莫耳濃度為 1M 的碳酸鋰(Li_2CO_3)水溶液、五氧化二釩(V_2O_5)水溶液、磷酸二氫銨($NH_4H_2PO_4$)水溶液及草酸($H_2C_2O_4$)水溶液；
- 3.將呋喃(Furan)高分子溶在乙醇(alcohol)有機溶劑中配製成重量百分濃度 5~10wt%呋喃溶液；
- 4.取五氧化二釩(V_2O_5)水溶液與草酸($H_2C_2O_4$)水溶液依體積比 1：3 的比例混合，例如，取 50mL 五氧化二釩(V_2O_5)水溶液與 150mL 草酸($H_2C_2O_4$)水溶液混合，並且在溫度 50~90°C 下均勻混合，優選為在溫度 70°C 下均勻混合，使得 V^{5+} 還原成 V^{3+} ，而得到五氧化二釩(V_2O_5)混合溶液；其中，草酸作為螯合劑及還原劑使用，反應後合成 $VOC_2O_4 \cdot nH_2O$ 中間物；
- 5.取碳酸鋰(Li_2CO_3)水溶液與磷酸二氫銨($NH_4H_2PO_4$)水溶液依體積比 1：2 的比例均勻混合；例如，取 75mL 碳酸鋰(Li_2CO_3)水溶液與 150mL 磷酸二氫銨($NH_4H_2PO_4$)水溶液均勻混合後，再加入五氧化二釩(V_2O_5)混合溶

液，而得到磷酸鋰鈣(LVP)混合水溶液；

- 6.取適量 LFP/C 緩慢加入磷酸鋰鈣(LVP)混合水溶液，在常溫下攪拌 2 小時後，得到 LVP/LFP 混和前驅物水溶液；其中，磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)：磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)的莫耳比為 1:1 或 3:1 或 5:1 的其中一種。
- 7.將 5~10wt%呋喃溶液或緩慢地加入配置的磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵(LVP/LFP)混合水溶液；或者，為提昇活性物質的導電性，視情況選擇性地多添加入 0.1~30wt%導電碳材，優選為加入 1~10wt%導電碳材；
- 8.將上述溶液倒入水熱合成法使用的 600mL PTFE 容器中及置入不鏽鋼罐裡，進行水熱反應處理，反應溫度介於 120~250°C，反應時間介於 10~20 小時之間，優選為在反應溫度 170~200°C 下進行水熱反應 10 小時；待水熱法完成後，將粉末在溫度 110°C 下烘乾後，放入高溫管狀爐鍛燒，在鍛燒溫度 800~1000°C 下，優選為在鍛燒溫度 800~850°C 下，鍛燒 10~16 小時；結束後待降至室溫，即製得 LVP/LFP/C 複合材料。

【0070】

二、使用固態法(簡稱 BM)製備本發明的 LVP/LFP/C 複合材料的製備方法，包括下列各項步驟：

【0071】

- 1.分別製備磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料及磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)陰極材料；
- 2.依 LFP：LVP 莫爾比為 1：1 或 3：1 或 5：1 的比例，秤取定量磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料及磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)陰極；
- 3.使用球磨機將兩種材料以濕磨方式直接做均勻混合，在研磨轉速 200~600rpm 下，研磨 3-6 小時，優選為在轉速 300 rpm 下，研磨 4 小時，即製得 LVP/LFP/C 複合材料。

【0072】

三、使用溶膠-凝膠法(簡稱 SJ)製備本發明的 LVP/LFP/C 複合材料的製備方法，如圖 2 b 所示，包括下列各項步驟：

【0073】

- 1.製備磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料；
- 2.分別配製體積莫耳濃度為 1M 的碳酸鋰(Li_2CO_3)水溶液、五氧化二鈣

(V_2O_5)水溶液、磷酸二氫銨($NH_4H_2PO_4$)水溶液、草酸($H_2C_2O_4$)水溶液及己二酸水溶液；

- 3.取聚乙烯吡咯烷酮(PVP)高分子為碳源，在水溫 $70^{\circ}C$ 下攪拌配製成重量百分濃度 5~10wt% 的 PVP 碳源水溶液；
- 4.取五氧化二釩(V_2O_5)水溶液與草酸($H_2C_2O_4$)水溶液依體積比 1：1.5 的比例混合，在溫度 $50\sim 90^{\circ}C$ 下均勻混合，優選為在溫度 $70^{\circ}C$ 下均勻混合，使得 V^{5+} 還原成 V^{3+} ，而得到五氧化二釩(V_2O_5)混合溶液；其中，草酸作為螯合劑及還原劑使用，反應後合成 $VOC_2O_4 \cdot nH_2O$ 中間物；
- 5.依鋰(Li)：釩(V)：磷酸(PO_4)的莫耳比為 3：2：3 的比例配製，將碳酸鋰(Li_2CO_3)水溶液、磷酸二氫銨($NH_4H_2PO_4$)水溶液與己二酸水溶液倒入五氧化二釩(V_2O_5)混合溶液中，製得磷酸鋰釩(LVP)前趨物水溶液；
- 6.將 PVP 碳源水溶液、磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料加入磷酸鋰釩(LVP)前趨物水溶液中，經轉變成凝膠及乾燥後，製得以溶膠-凝膠法製備的磷酸鋰釩/磷酸鋰鐵/碳(LVP/LFP/C)陰極材料前趨物；這種前趨物具有核-殼(core-shell)結構，內層為 LFP/C 材料，外殼為 LVP/C 材料；
- 7.將乾燥的磷酸鋰釩/磷酸鋰鐵/碳(LVP/LFP/C)陰極材料前趨物放置石英舟內，再放入高溫爐內，以 $5^{\circ}C/min$ 升溫速率，在高溫爐升溫至 $350^{\circ}C$ 的條件下，進行第一段預燒熱處理 4 小時後，再以 $10^{\circ}C/min$ 升溫速率，在高溫爐升溫至 $800^{\circ}C$ 的條件下，進行第二段煅燒熱處理 10 小時；結束後待降至室溫，即製得 LVP/LFP/C 複合材料。

【0074】

四、使用噴霧乾燥法(簡稱 Sp)製備本發明的 LVP/LFP/C 複合材料的製備方法，包括下列各項步驟：

【0075】

- 1.分別製備磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料及磷酸鋰釩/碳(LVP/C)陰極材料；
- 2.依 LFP：LVP 莫爾比為 5：1 的比例，秤取定量 LFP/C 材料及 LVP/C 材料；
- 3.取約 0.6g 的葡萄糖(glucose)有機物做為第一種碳源；
- 4.取約 10g 自製的奈米聚苯乙烯球(PS 球)做為第二種碳源；
- 5.使用去離子水為溶劑，將秤取的 LFP/C 材料及 LVP/C 材料與選取的葡萄

- 糖(glucose)碳源直接做液相混合；經持續攪拌 1 小時後，將液相混合水溶液置入高溫烘箱，在溫度 120 °C 下烘乾，取得包覆第一種碳源的 LVP/LFP/C 前趨物，再磨碎形成細粉；
- 6.使用去離子水為溶劑，將磨碎的 LVP/LFP/C 前趨物細粉與選取的奈米聚苯乙烯球(PS 球)直接做液相混合，且持續攪拌 2 小時；
- 7.對前步驟的液相混合水溶液施予噴霧乾燥造粒，製得包覆二種碳源的球體結構 LVP/LFP/C 複合材料前趨物；
- 8.將前步驟的 LVP/LFP/C 複合材料前趨物放置石英舟內，再放入高溫爐內，在高溫爐通入氫氣及氬氣(H₂：Ar=5%：95%)的還原環境下，且升溫至 600~700°C 的條件下，進行煅燒熱處理 10 小時；結束後待降至室溫，即製得包覆二種碳源的 LVP/LFP/C 複合材料。

【0076】 為了具體說明本發明的LVP/LFP/C複合材料的特點，取材料成分中，包含使用呋喃(Furan)樹脂、葡萄糖(glucose)有機物或/及奈米聚苯乙烯球(PS球)為碳源，且包含使用磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)：磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)的莫耳比為5:1的LVP/LFP/C複合材料為樣品。按照下列表1的製備方法，取以固態法(BM)製得的LVP/LFP/C複合材料為樣品A，取以水熱法(hy)製得的LVP/LFP/C複合材料為樣品B，取以溶膠-凝膠法(SJ)製得的LVP/LFP/C複合材料為樣品E，取以噴霧乾燥法(Sp)製得的LVP/LFP/C複合材料為樣品F，再以電子顯微鏡(SEM, Hitachi 2600S)觀察分析其表面形態，分別取得：

【0077】

- 1.以固態法(BM)製備的樣品A的 SEM 表面分析結構圖，如圖 3 a 所示；
- 2.以水熱法(hy)製備的樣品B的 SEM 表面分析結構圖，如圖 3 b 所示；
- 3.以溶膠-凝膠法(SJ)製備的樣品E的 SEM 表面分析結構圖，如圖 3 c 所示；
- 4.以噴霧乾燥法(Sp)製備的樣品F的 SEM 表面分析結構圖，如圖 3 d 所示。

【0078】

表 1

樣品	材料成分	莫耳比	碳源	製備方法
A	LVP/LFP/C	LFP：LVP=5：1	呋喃(Furan)	固態法(BM)

B	LVP/LFP/C	LFP : LVP=5 : 1	呋喃(Furan)	水熱法(hy)
E	LVP/LFP/C	LFP : LVP=5 : 1	葡萄糖+PS 球	溶膠-凝膠法(SJ)
F	LVP/LFP/C	LFP : LVP=5 : 1	葡萄糖+PS 球	噴霧乾燥法(Sp)
G	LVP/LFP/C	LFP : LVP=7 : 3	葡萄糖+PS 球	噴霧乾燥法(Sp)

【0079】 從觀察分析圖 3 a、圖 3 b、圖 3 c 及圖 3 d 的SEM表面分析結構圖，得到以下結論：

【0080】

1.本發明的 LVP/LFP/C 複合材料，不論使用固態法製得樣品 A、或使用水熱法製得樣品 B、或使用溶膠-凝膠法製得樣品 E、或使用噴霧乾燥法製得樣品 F，在 LVP/LFP/C 粒子的周圍，有較不均勻的碳層；

【0081】

2.分析比較圖 3 a (固態法)、圖 3 b (水熱法)、圖 3 c (溶膠-凝膠法)及圖 3 d (噴霧乾燥法)的 SEM 表面分析結構圖，使用水熱法製得的樣品 B 的材料表面結構，顆粒大小較均一，且均勻分散，尤其是 LVP 材料可以均勻地包覆著 LFP 表面，形成具殼-核結構的材料，會有較佳的結構穩定性，在進行高充放電時具有極佳的穩定性及克電容量。

【0082】 而使用噴霧乾燥法製得樣品 F，先包覆一層葡萄糖(glucose)碳源後，可讓LVP材料及PS球有效的附著在LFP/C活性物質的表面及周圍，且分散的很完全，形成具許多隙的多孔性3D球體結構，有助於使電解液更深入活性物質中，並使得電子的傳導更為容易，在進行高充放電時，具有最佳的穩定性及克電容量。

【0083】 相對地，使用固態法製得的樣品 A 或使用溶膠-凝膠法製得的樣品E的材料表面結構，包括呋喃、葡萄糖或PS球等碳源分散較不均勻，在進行充/放電時，電子較不容易進出樣品本身，材料整體穩定度較差。

【0084】

3.根據前項的結論，使用水熱法或噴霧乾燥法製得的 LVP/LFP/C 複合材料，可讓 LVP 材料及碳源有效包覆在所有的 LFP/C 活性物質的表面及周圍；當應用於製成鋰離子二次電池常用的陰極材料，在進行高電壓(4.8V vs. Li/Li+)充放電時，可增加電池整體的循環測試穩定性及克電容量。

【0085】 將本發明的LVP/LFP/C複合材料的樣品A、樣品B、樣品E及樣品F，以不銹鋼研鉢，將材料分別磨細之後，填入不銹鋼載台中壓平，再分別放入X光繞射儀(XRD，硬體設備：Brucker D2 Phaser，Germany)中分析晶體結構，取得圖4 a及圖4 b、4 c及圖4 d所示的X光繞射圖譜。經比對，圖4 a至圖4 d的LVP/LFP/C複合材料X光繞射圖譜，與文獻上的X光繞射圖譜皆一樣，並無其他雜項產生。

【0086】 取本發明的LVP/LFP/C複合材料樣品A、樣品B、樣品E、樣品F及參照上述表1取以噴霧乾燥法(Sp)製得的LVP/LFP/C複合材料樣品G (LFP:LVP=7:3)為材料，各秤取約5 mg左右，再分別放置顯微鏡試片座上，並以藥匙壓平，將顯微鏡試片置於顯微拉曼光譜儀(Confocal micro-Renishaw)顯微鏡試片座上，並使用拉曼光譜針對不同合成方法所製備的LVP/LFP/C複合材料表面做分析，取得圖5 a至圖5 d所示的全範圍顯微拉曼光譜圖。

【0087】 分析圖5 a至圖5 d全範圍顯微拉曼光譜圖，得到以下結論：

【0088】

- 1.即使使用不同合成方法製備，樣品A、樣品B、樣品E、樣品F及樣品G之LVP/LFP/C複合材料，其磷酸根(PO_4^{3-})的主要位置在 940 cm^{-1} 、 990 cm^{-1} 、 1060 cm^{-1} ；而碳源的Raman峰主要是D-band (I_D)在 1320 cm^{-1} 及G-band (I_G)在 1580 cm^{-1} 左右二支峰(peaks)；

【0089】

- 2.從觀察分析樣品B及樣品F的拉曼光譜圖，結果發現本發明的LVP/LFP/C複合材料使用水熱法或噴霧乾燥法進行碳源包覆改質的石墨化程度會越好，原因是水熱法或噴霧乾燥法將碳源均勻的分散，在鍛燒時，可更均勻受熱，並且可有效地包覆LVP/LFP/C複合材料。

【0090】 此外，樣品A及樣品B經過 R_1 值及 R_2 值的分析結果，如表2所示。

【0091】

表 2

樣品 \ 數據		I _D Intensity/a.u.	I _G Intensity/a.u.	PO ₄ ³⁻ Intensity/a.u.	R ₁ ⁽¹⁾	R ₂ ⁽²⁾
A	LVP/LFP/C 固態法製備	1980.27	1358.08	3507.54	1.46	0.952
B	LVP/LFP/C 水熱法製備	2835.74	2178.52	3098.05	1.30	1.619
E	LVP/LFP/C 溶膠-凝膠法製備	1683.03	1103.32	3044.81	1.53	0.914
		2163.25	1821.90	4356.62	1.19	0.914
F	LVP/LFP/C 噴霧乾燥法製備	1070.62	808.37	1865.38	1.32	1.01
		1665.38	1079.00	2931.85	1.54	0.936
G	LVP/LFP/C 噴霧乾燥法製備	2360.56	1849.59	5910.35	1.27	0.71
		2036.06	1754.53	3849.50	1.16	0.98

註 1：R₁=I_D/I_G； 註 2：R₂=(I_D+I_G)/PO₄³⁻

【0092】 根據表2的數據，樣品 E 的R₁ 平均值為1.36，樣品 G（LFP：LVP=7：3）的R₁ 平均值為1.22，所以，以噴霧乾燥法製備的LVP/LFP/C複合材料(即樣品 G) 的R₁ 值(R₁=1.22)最低，以水熱法製備的LVP/LFP/C複合材料(即樣品 B) 的R₁ 值(R₁=1.30)次低，此說明樣品 G 及樣品 B 的碳層中石墨狀結構碳較多，將有利LVP/LFP/C複合材料的電子導電性。

【0093】 另外，以水熱法製備的LVP/LFP/C複合材料(即樣品 B)的R₂ 值(R₂=1.619)最高，以噴霧乾燥法製備的LVP/LFP/C複合材料(即樣品 F) 的R₂ 值(R₂=1.01)次高，R₂ 值愈高代表殘碳包覆在LVP/C的碳量愈多，此說明本發明的LVP/LFP/C複合材料以水熱法或以噴霧乾燥法製備，其優點包括：包覆LVP/C材料的殘碳含量增加且均勻分散更佳。

【0094】

3.從觀察分析樣品 A、樣品 B、樣品 E 及樣品 F 的拉曼光譜圖，結果發現以使用水熱法或噴霧乾燥法製備的 LVP/LFP/C 複合材料樣品，其偵測強度較強，這表示本發明的 LVP/LFP/C 複合材料以水熱法製備或以噴霧乾燥法製備，可有效的改善提升複合 LVP/LFP/C 陰極材料的整體結晶性，使材料結構更加穩定。

【0095】 按照下列表3的製備方法，選取本發明的LVP/LFP/C複合材料樣品 A、樣品 B、樣品 E、樣品 F 及樣品 G 為材料，另選取預製的磷酸

鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料(其成分為LFP+10wt%Furan)為樣品 H、磷酸鋰鈎/碳(LVP/C)陰極材料(其成分為LVP+5wt%Furan)為樣品 I，磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料(其成分為LFP+10wt%Glucose+ 10wt%PS球)為樣品 J、磷酸鋰鈎/碳(LVP/C)陰極材料(其成分為LVP+10wt%Glucose+ 10wt%PS球)為樣品 K，按每次秤取量約1.5~2.5mg的方式，分別秤取各二次，再分別放入鋁盤中並包覆好之後，分別置入元素分析儀(EA，硬體設備：Perkin Elmer EA 2400)的樣品槽中，對LVP/LFP/C複合材料、磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料及磷酸鋰鈎/碳(LVP/C)陰極材料的總碳量做定量分析。

【0096】 經過EA分析的結果，如表3所示。

【0097】

表3 EA 分析

樣 品		第1次		第2次		平均殘留碳量 (wt%)
		取重 (mg)	殘留碳量 (wt%)	取重 (mg)	殘留碳量 (wt%)	
A	LVP/LFP/C (LVP:LFP=1:5) 固態法製備	1.60	6.39	1.80	6.38	6.39
B	LVP/LFP/C (LVP:LFP=1:5) 水熱法製備	1.68	5.99	2.03	5.97	5.98
E	LVP/LFP/C (LVP:LFP=1:5) 溶膠-凝膠法製備	3.24	4.63	1.76	4.78	4.71
F	LVP/LFP/C (LVP:LFP=1:5) 噴霧乾燥法製備	3.24	4.63	1.76	4.78	4.71
G	LVP/LFP/C (LVP:LFP=3:7) 噴霧乾燥法製備	3.17	5.40	2.62	5.33	5.37
H	LFP+10wt%Furan 固態法製備(LFP/C)	1.73	5.64	1.90	5.84	5.74
I	LVP+5wt%Furan 水熱法製備(LVP/C)	1.58	6.62	1.76	6.46	6.54
J	LFP+10wt%Glucose+ 10wt%PS 球 噴霧乾燥法製備(LFP/C)	1.63	5.19	1.57	5.28	5.24
K	LVP+10wt%Glucose+ 10wt%PS 球 噴霧乾燥法製備(LVP/C)	2.03	3.83	2.32	3.82	3.83

【0098】 根據表3的數據，得到以下結論：

【0099】

- 1.本發明預製的 LFP/C 及 LVP/C 複合材料，以不同合成方法製備，且選擇使用不同高分子材料當作碳源或添加不同使用量的碳源，經鍛燒後的殘留碳量皆有所不同，例如，以固態法製備的樣品 E 的殘留碳量為 5.74wt%；以水熱法製備的樣品 F 的殘留碳量為 6.54wt%；以噴霧乾燥法製備的樣品 J 及樣品 K 的殘留碳量分別為 5.24wt%及 3.83wt%；
- 2.本發明的 LVP/LFP/C 複合材料，以不同合成方法製備，且選擇使用不同莫耳比例的 LFP 及 LVP，並且添加不同碳源，經鍛燒後的殘留碳量皆有所不同，例如，以固態法製備(LFP：LVP 莫耳比=5：1)的樣品 A 的殘留碳量為 6.39wt%；以水熱法製備(LFP：LVP 莫耳比=5：1)的樣品 B 的殘留碳量為 6.54wt%；以溶膠-凝膠法製備或以噴霧乾燥法製備(LFP：LVP 莫耳比=5：1)的樣品 E 或樣品 F 的殘留碳量同為 4.71wt%；而以噴霧乾燥法製備(LFP：LVP 莫耳比=7：3)的樣品 G 的殘留碳量為 5.37wt%。

【0100】 據此，本發明的LVP/LFP/C複合材料的製法，將基於製備方法不同與碳源的使用種類不同或添加量的多寡不同，而獲得不同的殘留碳量。因此，本發明的LVP/LFP/C複合材料的殘留碳量，得以控制在最適化的5.0wt% 左右。

【0101】 取上述表1之LVP/LFP/C複合材料樣品 A 及樣品 B，分別秤取約1.0 g，再各別加入0.02 g的聚偏二氟乙烯(PVDF)水溶液混合、經均勻攪拌成漿料後，將漿料放入打碇器裡打碇，再將打碇的完成品放入烘箱烘乾，待烘乾後將碇放入兩極式測膜夾具中，利用AC阻抗分析儀測量其AC電阻值(R_b)、面積(A)及 δ (電極厚度)，計算其電子電導度(σ_e)，其公式為 $\sigma_e = \delta / (A \times R_b)$ 。

【0102】 經過電子導電率(σ_e)分析的結果，如表4所示。

【0103】

表 4 電子導電率(σ_e)分析

樣 品	數 據	厚度 (mm)	電阻 (Ω)	電子導電率(σ_e) ($S\ cm^{-1}$)
-----	-----	------------	--------------------	---

A	LVP/LFP/C 固態法製備	1.510	61.83	1.893×10^{-3}
B	LVP/LFP/C 水熱法製備	1.740	53.28	2.532×10^{-3}

【0104】 根據表4的數據，得到以下結論：

【0105】

1.在電子導電率(σ_e)方面，樣品A的電子導電度(σ_e)為 $1.893 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ，相對於樣品B的電子導電度(σ_e)約在 $2.532 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ，樣品B的LVP/LFP/C複合材料的電子導電度(σ_e)較優異。

【0106】 據此，顯示使用水熱法製備的LVP/LFP/C複合材料的碳源包覆均勻性較佳，故可獲得較高的電子導電度(σ_e)。

【0107】

2.本發明的 LVP/LFP/C 複合材料，當使用呋喃(Furan)樹脂為碳源，因為呋喃(Furan)樹脂屬於五環狀類型高分子材料，經過鍛燒後容易使得LVP/LFP/C複合材料獲得殘留碳層包覆，進而提昇電子的傳導速度。

【0108】 所以，本發明的LVP/LFP/C複合材料添加高分子為碳源，除了可以加快電子的傳輸速度之外，還可獲得較高電子導電率(σ_e)及較佳的高功率放電能力。

【0109】 根據前面所述，本發明的LVP/LFP/C複合材料適用於製成電極片，並且具備高的放電克電容量；例如，根據下面實施例1所製成的鈕扣型電池，在2.0V~4.3V之間做充/放電時，在0.1C充/放電速率下的克電容量為133~135mAh/g之間；根據下面實施例7所製成的鈕扣型電池，在2.0V~4.8V之間做充/放電時，在0.1C充/放電速率下的克電容量為151~155mAh/g，在1C充/放電速率下的克電容量為127~129mAh/g。據此，在使用用途上，由本發明的LVP/LFP/C複合材料製成的電極片，是可以做為鋰離子二次電池的陰極電極使用。

【0110】 如圖6所示，製作鋰離子二次電池的陰極電極(cathode)的電極片時，選取本發明使用不同合成方法製備的其中一種LVP/LFP/C複合材料、聚偏二氟乙烯(PVDF，Poly(vinylidene difluoride))／N-甲基吡咯酮(約14 wt%) (NMP(14 wt%))黏著劑、N-甲基吡咯酮溶劑(NMP溶劑，百瑞克

(Panreac)公司製品)和Super P導電碳材(或稱碳黑導電劑)為原料；依照 LVP/LFP/C：PVDF：Super P = 80wt%：10wt%：10wt%之比例摻合，分別秤取3 g的LVP/LFP/C複合材料、2.678 g的PVDF／NMP(約14 wt%)、8 g的NMP、0.375 g的Super P導電碳材後；將PVDF/NMP與NMP先攪拌10 min後，將Super P導電碳材緩緩加入10.678 g的PVDF/NMP中並用攪拌機攪拌，待攪拌均勻後，接著將LVP/LFP/C複合材料慢慢加入漿料當中持續攪拌，待完全攪拌均勻後，將配製好的漿料以刮刀塗佈於經過處理的鋁箔(Al foil)上，且製成陰電極，並將製作好的陰電極放入烘箱中，以去除殘留的有機溶劑，例如，在溫度70℃下，烘乾2-3小時後，再一次經過溫度110℃下烘乾2小時；將烘乾後的陰電極利用滾壓機碾壓整平處理。最後，使用13 mm裁切機裁切圓形陰電極。陰極電極片製作過程中的固液比控制為1：3，陰極電極片的活性物質平均重量大約在4~6 mg之間。

【0111】 如圖 7 所示，一般鈕扣型電池10的結構，包括一上蓋20、一圓形陰電極30、一隔離膜40、一鋰金屬50及一下蓋60。由本發明使用不同合成方法製備的其中一種LVP/LFP/C複合材料製成的電極片，可以做為鈕扣型電池10的圓形陰電極30使用。

【0112】

【實施例】

使用於下列實施例 1 - 8 的 LVP/LFP/C 複合材料樣品 A ~ D，是按照下表所列成分製成：

【0113】

樣品	材料成分	莫耳比	碳源	製備方法
A	LVP/LFP/C	LFP：LVP=5：1	呋喃(Furan)	固態法(BM)
B	LVP/LFP/C	LFP：LVP=5：1	呋喃(Furan)	水熱法(hy)
C	LVP/LFP/C	LFP：LVP=3：1	呋喃(Furan)	水熱法(hy)
D	LVP/LFP/C	LFP：LVP=5：1	聚苯乙烯(PS)	水熱法(hy)
E	LVP/LFP/C	LFP：LVP=5：1	葡萄糖+PS 球	溶膠-凝膠法(SJ)
F	LVP/LFP/C	LFP：LVP=5：1	葡萄糖+PS 球	噴霧乾燥法(Sp)

G	LVP/LFP/C	LFP : LVP=7 : 3	葡萄糖+PS 球	噴霧乾燥法(Sp)
---	-----------	-----------------	----------	-----------

【0114】 而且，根據下列測定條件的結果，實施例 1 - 8 將具體說明本發明的LVP/LFP/C複合材料適用於製成用於鈕扣型電池的圓形陰電極。

【0115】

1.循環伏安法分析：

循環伏安法(cyclic voltammetry, CV)是判斷電極是否具備可逆性氧化/還原電化學反應的方法。實施例的 LVP/LFP/C 陰電極的 CV 圖及其參數值，是利用循環伏安法(CV)取得，且藉以判斷及分析 LVP/LFP/C 陰電極是在何種電位範圍內發生可逆性氧化/還原電化學反應。

基本原理是利用改變電位而得到電極的氧化還原反應循環電位圖(或稱循環伏安法圖，簡稱 CV 圖)。從所得的 CV 圖中的氧化波和還原波的峰高和對稱性，可以判斷電活性物質在電極表面反應的可逆程度。若電極的氧化/還原電化學反應是可逆的，則 CV 圖中的曲線呈現上下對稱，反之，若是不可逆，則 CV 圖中的曲線呈現上下不對稱。

【0116】

2.交流阻抗分析：

交流阻抗分析(AC impedance)是量測電池電極行為及分析材料電子阻抗的重要項目。藉交流阻抗頻譜儀取得交流阻抗分析圖(或稱訊號響應圖(Nyquist plot))，以分析鋰離子電池內部可能發生的電化學反應。

基本原理是將測試電池置入測試製具中，利用恆電位儀(Potentionstat Analyzer)使測試電池在恒定電流速率下充/放電，再使用交流電阻抗頻譜儀發出設定的交流訊號，使得原本恆電位儀供應給測試製具的穩定電場產生不同頻率的振幅訊號，藉此方法可觀察測試電池經過電化學反應時的電子對不同頻率所產生的響應訊號，而取得測試電池的交流阻抗分析圖。

從交流阻抗分析圖可以分辨出測試電池的各組成元件(例如陰電極)的表面反應與本質阻抗、界面阻抗及電容效應等數交流(AC)阻抗參數值的變化。例如，整體阻抗值(Bulk Resistance、 R_b)與電極上電荷轉移阻抗(Charge Transfer Resistance、 R_a)的 AC 阻抗參數值的變化。

電荷轉移阻抗(R_{ct})代表電極上電荷轉移阻力，也就是鋰離子在電極上得失電子的阻力。 R_{ct} 參數值的大小可用來觀察電極上反應的難易度；若 R_{ct} 參數值很大，則表示電極反應相當緩慢，若 R_{ct} 值較小，則表示電反應相當迅速。

【0117】

3.充/放電分析

量測硬體：使用佳優公司製的型號(Model BAT-750B)充放電分析儀。

量測方式：將沒有短路的鈕扣型電池置於充/放電分析儀上，設定及調整參數，設定電壓範圍介於 3.0V 至 4.8 V，依不同的設定電流值進行在定電流下的不同充/放電速率檢測。

限定條件：每次充放電結束後，休息間隔約 3 分鐘後，再繼續進行下一個循環檢測。

經過連續數次充/放電檢測，利用電腦記錄及取得電壓與時間變化的放電曲線及電容量資料，經分析比較，即取得測試電池在不同放電率下的實際放電量。

【0118】

實施例 1

使用 LVP/LFP/C 複合材料樣品 A、樣品 B、樣品 F 及樣品 C 為材料，分別製成用於鈕扣型電池的圓形陰電極，且經由電池封裝機密封分別製成鈕扣型電池。

【0119】 利用循環伏安法(CV)分別取得使用樣品 A、樣品 B、樣品 C 及樣品 F 製備的 LVP/LFP/C 陰電極的可逆性氧化/還原電化學反應 CV 圖，如圖 8 a、圖 8 b 及圖 8 c 所示，以及取得其相關 CV 參數值，如表 5 所示。

【0120】 經過分析如圖 8 a、圖 8 b 及圖 8 c 的 CV 圖，所製備的 LVP/LFP/C 陰電極，在 2.0-4.3V 電位範圍內，得到不同氧化/還原峰對，具備可逆性氧化/還原電化學反應。

【0121】 而表 5 的 CV 參數中， R_1 、 R_2 及 R_3 的值愈接近 1 時，表示所製成的 LVP/LFP/C 陰電極具備更佳的可逆性氧化/還原電化學反應。 ΔE_1 、

ΔE_2 及 ΔE_3 的值愈接近0，表示電子更容易在LVP/LFP/C陰電極內部傳導，有助於提升電池在高充/放電的能力。

【0122】

表 5 CV 參數值

LVP/LFP/C 樣品	A	B	C	F
製備方法	固態法製備 LFP:LVP=5:1	水熱法製備 LFP:LVP=5:1	水熱法製備 LFP:LVP=3:1	噴霧乾燥法 LFP:LVP=5:1
參數				
$E_{p.a1}/V$ (σ_1)	3.601	3.582	3.647	3.775
$E_{p.c1}/V$ (σ_2)	3.265	3.277	3.218	3.027
$\Delta E_1/V$ ($\sigma_1-\sigma_2$)	0.336	0.305	0.429	0.748
$i_{p.a1}/mA\ cm^{-2}$	192.54	186.40	178.30	75.48
$i_{p.c1}/mA\ cm^{-2}$	-175.07	-149.74	-139.71	-60.3
$R_1(=i_{p.a1}/i_{p.c1})$	1.099	1.245	1.276	1.247
$E_{p.a2}/V$ (ρ_1)	3.709	3.719	3.758	3.901
$E_{p.a2}/V$ (ρ_2)	3.626	3.631	3.602	3.573
$\Delta E_2/V$ ($\rho_1-\rho_2$)	0.083	0.088	0.156	0.328
$i_{p.a2}/mA\ cm^{-2}$	110.09	105.84	133.28	78.00
$i_{p.c2}/mA\ cm^{-2}$	-58.71	-64.75	-67.25	-72.89
$R_2(=i_{p.a2}/i_{p.c2})$	1.875	1.635	1.982	1.092
$E_{p.a3}/V$ (θ_1)	4.131	4.126	4.163	4.211
$E_{p.c3}/V$ (θ_2)	4.002	4.009	3.975	3.901
$\Delta E_3/V$ ($\theta_1-\theta_2$)	0.129	0.117	0.188	0.310
$i_{p.a3}/mA\ cm^{-2}$	91.64	106.75	110.65	84.19
$i_{p.c3}/mA\ cm^{-2}$	-83.21	-90.38	-93.17	-73.59
$R_3(=i_{p.a3}/i_{p.c3})$	1.101	1.181	1.188	1.079

【0123】 根據表 5 的CV參數值，使用樣品 A 製備的LVP/LFP/C陰電極的 R_1 及 R_3 在1.099~1.101之間；其 ΔE_1 及 ΔE_2 介在0.083~0.336之間；此表示使用固態法製作的LVP/LFP/C複合式陰極材料，具極佳可逆性氧化/還原電化學反應，也有助於提升電池在高充/放電的能力。

【0124】 使用樣品 B 製備的LVP/LFP/C陰電極的 R_1 及 R_3 在1.181~1.245之間；其 ΔE_1 及 ΔE_2 介在0.088~0.305之間；此表示使用水熱法製作的LVP/LFP/C複合式陰極材料，具備良好可逆性氧化/還原電化學反應，也有

助於提升電池在高充/放電的能力。

【0125】 使用樣品 C 製備的LVP/LFP/C陰電極的 R_1 及 R_3 在1.188~1.276之間；其 ΔE_1 及 ΔE_2 介在0.156~0.429之間，同樣具備良好可逆性氧化/還原電化學反應，也有助於提升電池在高充/放電的能力。

【0126】 使用樣品 F 製備的LVP/LFP/C陰電極的 R_1 及 R_3 在1.079~1.247之間；其 ΔE_1 及 ΔE_2 介在0.328~0.748之間，此表示使用噴霧乾燥法製作的LVP/LFP/C複合式陰極材料具有非常不錯的氧化/還原可逆性，可改善電池整體的穩定性及充放電的能力。

【0127】 相較之下，使用樣品 B 製備的LVP/LFP/C陰電極，其 ΔE_1 、 ΔE_2 及 ΔE_3 的值愈接近0，表示電子更容易在LVP/LFP/C陰電極內部傳導，更有助於提升電池在高充/放電的能力。

【0128】 由此證實，本發明的LVP/LFP/C複合材料，以使用水熱法製備，具有很好的氧化/還原的可逆性以及減少電位極化，且應用於製成LVP/LFP/C陰電極的性能更加優異，有助於使得鈕扣型電池增加穩定性及提高充放電的能力。

【0129】

實施例 2

使用以固態法(BM)製備的 LVP/LFP/C 複合材料樣品 A 為材料，且製成用於 2032 鈕扣型電池的 LVP/LFP/C 陰電極，以及組裝成 2032 鈕扣型電池。

【0130】 使用充/放電分析儀(佳優公司製造，型號：BAT-750B)依不同電流值進行在定電流下的不同充/放電速率電性檢測。電壓範圍設定在2.0~4.3V之間，對電池測試四次在0.1C速率充/放電下及三次在0.2C~10C速率充/放電下的放電量；每一次充放電結束後，休息約3分鐘後再繼續進行下一個循環檢測。

【0131】 測試後，電池在0.1C速率充/放電下的充放電曲線，如圖 9 所示；電池在0.2C~10C速率充/放電下的克電容量，測試結果如表 6 所示，其充放電曲線如圖 10 所示。

【0132】

表 6 在 2.0V~4.3V 之間，0.2C~10C 不同充/放電速率下的克電容量

參數 充/放電速率	充電電容量 (mAh)	放電電容量 (mAh)	庫侖效率 (%)	活性物質 淨重 (g)	克電容量 (mAh/g)
0.2C/0.2C	0.610	0.613	100.49	0.0047	129.87
0.2C/0.2C	0.633	0.610	96.37	0.0047	129.24
0.2C/0.2C	0.632	0.615	97.31	0.0047	130.30
0.2C/0.5C	0.676	0.575	85.06	0.0047	121.82
0.2C/0.5C	0.601	0.591	98.34	0.0047	125.21
0.2C/0.5C	0.610	0.623	102.13	0.0047	131.99
0.2C/1C	0.641	0.572	89.24	0.0047	121.19
0.2C/1C	0.589	0.565	95.93	0.0047	119.70
0.2C/1C	0.574	0.574	100.00	0.0047	121.61
0.2C/3C	0.586	0.456	77.82	0.0047	96.61
0.2C/3C	0.465	0.432	92.90	0.0047	91.53
0.2C/3C	0.441	0.426	96.60	0.0047	90.25
0.2C/5C	0.433	0.360	83.14	0.0047	76.27
0.2C/5C	0.369	0.343	92.95	0.0047	72.67
0.2C/5C	0.349	0.340	97.42	0.0047	72.03
0.2C/10C	0.348	0.098	28.16	0.0047	20.76
0.2C/10C	0.102	0.095	93.14	0.0047	20.13
0.2C/10C	0.099	0.089	89.90	0.0047	18.86

【0133】 本實施例的鈕扣型電池在2.0~4.3V之間的克電容量：

【0134】

- 1.在 0.1C 速率充/放電下，根據圖 9 的充放電曲線，達 135 mAh/g；
- 2.在 0.2C、0.5C、1C、3C、5C 與 10C 速率充/放電下，根據表 6 的克電容量參數值，分別達 130 mAh/g、125 mAh/g、121 mAh/g、96 mAh/g、76 mAh/g 及 20 mAh/g。

【0135】 由此證實，使用固態法製備的LVP/LFP/C複合材料，適用於製成鈕扣型電池的圓形陰電極，且組裝的鈕扣型電池在2.0~4.3V之間具備極佳的高速率充放能力及好的電性表現。

【0136】

實施例 3

同實施例 2，但充/放電分析儀的電壓範圍設定在 2.0~4.8V 之間，對電

池測試三次在 0.2C~10C 速率充/放電下的放電量。

【0137】 測試後，電池在0.2C~10C速率充/放電下的克電容量，測試結果如表 7 所示，其充放電曲線如圖 1 1 所示。

【0138】

表 7 在 2.0V~4.8V 之間，0.2C~10C 不同充/放電速率下的克電容量

參數 充/放電速率	充電電容量 (mAh)	放電電容量 (mAh)	庫侖效率 (%)	活性物質 淨重 (g)	克電容量 (mAh/g)
0.2C/0.2C	1.052	1.054	100.19	0.0078	135.13
0.2C/0.2C	1.068	1.048	98.13	0.0078	134.36
0.2C/0.2C	1.065	1.051	98.69	0.0078	134.74
0.2C/0.5C	1.115	1.059	94.98	0.0078	135.77
0.2C/0.5C	1.091	1.056	96.79	0.0078	135.38
0.2C/0.5C	1.093	1.059	96.89	0.0078	135.77
0.2C/1C	1.094	1.033	94.42	0.0078	132.44
0.2C/1C	1.059	1.028	97.07	0.0078	131.79
0.2C/1C	1.056	1.028	97.35	0.0078	131.79
0.2C/3C	1.056	0.912	86.36	0.0078	116.92
0.2C/3C	0.94	0.888	94.47	0.0078	113.85
0.2C/3C	0.917	0.89	97.06	0.0078	114.10
0.2C/5C	0.914	0.716	78.34	0.0078	91.79
0.2C/5C	0.734	0.703	95.78	0.0078	90.13
0.2C/5C	0.696	0.659	94.68	0.0078	84.49
0.2C/10C	0.699	0.237	33.91	0.0078	30.38
0.2C/10C	0.226	0.183	80.97	0.0078	23.46
0.2C/10C	0.2	0.165	82.50	0.0078	21.15

【0139】 本實施例的鈕扣型電池在2.0~4.8V之間的克電容量，在0.2C、0.5C、1C、3C、5C與10C速率充/放電下，根據表 7 的克電容量($Q_{sp, ch}$)參數值，分別達134 mAh/g、135 mAh/g、131 mAh/g、113 mAh/g、91 mAh/g及30 mAh/g。

【0140】 由此證實，使用固態法製備的LVP/LFP/C複合材料，可將材料放電平台由3.4V提升至4.3V或4.8V，可提升原LFP材料之高功率密度(W/kg)能力和高能量密度(Wh/kg)，並適用於製成鈕扣型電池的圓形陰電極

，且組裝的鈕扣型電池在2.0~4.8V之間具備極佳的高速率充放能力及好的電性表現。

【0141】

實施例 4

使用以水熱法(hy)製備的 LVP/LFP/C 複合材料樣品 B 為材料，且製成用於 2032 鈕扣型電池的 LVP/LFP/C 陰電極，以及組裝成 2032 鈕扣型電池。

【0142】 使用電壓範圍設定在2.0~4.3V之間的充/放電分析儀，對電池測試四次在0.1C速率充/放電下及三次在0.2C~10C速率充/放電下的放電量。

【0143】 測試後，電池在0.1C速率充/放電下的充放電曲線，如圖 1 2 所示；電池在0.2C~10C速率充/放電下的克電容量，測試結果如表 8 所示，其充放電曲線如圖 1 3 所示。

【0144】

表 8 在 2.0V~4.3V 之間，0.2C~10C 不同充/放電速率下的克電容量

參數 充/放電速率	充電電容量 (mAh)	放電電容量 (mAh)	庫侖效率 (%)	活性物質 淨重 (g)	克電容量 (mAh/g)
0.2C/0.2C	0.564	0.806	142.99	0.0061	132.57
0.2C/0.2C	0.822	0.806	98.10	0.0061	132.57
0.2C/0.2C	0.815	0.808	99.11	0.0061	132.91
0.2C/0.5C	0.830	0.787	94.86	0.0061	129.49
0.2C/0.5C	0.803	0.785	97.80	0.0061	129.15
0.2C/0.5C	0.802	0.787	98.18	0.0061	129.49
0.2C/1C	0.805	0.758	94.19	0.0061	124.70
0.2C/1C	0.775	0.767	98.93	0.0061	126.07
0.2C/1C	0.779	0.767	98.40	0.0061	126.07
0.2C/3C	0.752	0.676	89.89	0.0061	111.18
0.2C/3C	0.688	0.624	90.70	0.0061	102.63
0.2C/3C	0.633	0.615	97.16	0.0061	101.15
0.2C/5C	0.626	0.568	90.73	0.0061	93.42
0.2C/5C	0.578	0.558	96.54	0.0061	91.78
0.2C/5C	0.568	0.552	97.18	0.0061	90.79
0.2C/10C	0.563	0.464	82.42	0.0061	76.32

0.2C/10C	0.475	0.470	98.95	0.0061	77.30
0.2C/10C	0.481	0.470	97.71	0.0061	77.30

【0145】 本實施例的鈕扣型電池在2.0~4.3V之間的克電容量：

【0146】

- 1.在 0.1C 速率充/放電下，根據圖 1 2 的充放電曲線，也達 135 mAh/g；
- 2.在 0.2C、0.5C、1C、3C、5C 與 10C 速率充/放電下，根據表 8 的克電容量參數值，分別達約 132 mAh/g、129 mAh/g、126 mAh/g、111 mAh/g、93 mAh/g 及 77 mAh/g。

【0147】 與實施例2的鈕扣型電池相較，在5C與10C速率充放電下的克電容量，本實施例的鈕扣型電池顯然更加優異。

【0148】 由此證實，使用水熱法製備的LVP/LFP/C複合材料，比使用固態法製備的LVP/LFP/C複合材料，更適用於製成鈕扣型電池的圓形陰電極，且組裝的鈕扣型電池在2.0~4.3V之間具備更佳的高速率充放能力及好的電性表現。

【0149】

實施例 5

使用以水熱法(hy)製備的 LVP/LFP/C 複合材料樣品 C 為材料，且製成用於 2032 鈕扣型電池的 LVP/LFP/C 陰電極，以及組裝成 2032 鈕扣型電池。

【0150】 使用電壓範圍設定在2.0~4.8V之間的充/放電分析儀，對電池測試四次在0.1C速率充/放電下及三次在0.2C~10C速率充/放電下的放電量。

【0151】 測試後，電池在0.1C速率充/放電下的充放電曲線，如圖 1 4 所示；電池在0.2C~10C速率充/放電下的克電容量，測試結果如表 9 所示，其充放電曲線如圖 1 5 所示。

【0152】

表 9 在 2.0V~4.8V 之間，0.2C~10C 不同充/放電速率下的克電容量

參數 充/放電速率	充電電容量 (mAh)	放電電容量 (mAh)	庫侖效率 (%)	活性物質 淨重 (g)	克電容量 (mAh/g)
0.2C/0.2C	0.848	0.595	70.17	0.0049	121.93
0.2C/0.2C	0.629	0.572	90.94	0.0049	117.21

0.2C/0.2C	0.580	0.562	96.90	0.0049	115.16
0.2C/0.5C	0.696	0.539	77.44	0.0049	110.45
0.2C/0.5C	0.621	0.513	82.61	0.0049	105.12
0.2C/0.5C	0.665	0.533	15.35	0.0049	109.22
0.2C/1C	0.601	0.464	77.20	0.0049	95.08
0.2C/1C	0.517	0.475	91.88	0.0049	97.34
0.2C/1C	0.551	0.484	87.84	0.0049	99.18
0.2C/3C	0.534	0.331	61.99	0.0049	67.83
0.2C/3C	0.363	0.331	91.18	0.0049	67.83
0.2C/3C	0.365	0.317	86.85	0.0049	64.96
0.2C/5C	0.351	0.221	62.96	0.0049	45.29
0.2C/5C	0.246	0.220	89.43	0.0049	45.08
0.2C/5C	0.241	0.224	92.95	0.0049	45.90
0.2C/10C	0.244	0.020	8.20	0.0049	4.10
0.2C/10C	0.029	0.034	117.24	0.0049	6.97
0.2C/10C	0.043	0.040	93.02	0.0049	8.20

【0153】 本實施例的鈕扣型電池在2.0~4.8V之間的克電容量：

【0154】

- 1.在 0.1C 速率充放電下，根據圖 1 4 的充放電曲線，也達 137 mAh/g；
- 2.在 0.2C、0.5C、1C、3C、5C 與 10C 速率充/放電下，根據表 9 的克電容量參數值，分別達 121 mAh/g、110 mAh/g、99 mAh/g、67 mAh/g、45 mAh/g、8 mAh/g

【0155】 與實施例 3 (LFP：LVP莫耳比=5：1)的鈕扣型電池相較，在0.2C與0.5C速率充/放電下的克電容量，本實施例(LFP：LVP莫耳比=3：1)的鈕扣型電池毫不遜色。

【0156】 由此證實，使用水熱法製備的LVP/LFP/C複合材料時，可以使用較少量的LFP，且仍適用於製成鈕扣型電池的圓形陰電極，經組裝成鈕扣型電池在2.0~4.8V之間仍然具備高速率充放能力及好的電性表現。

【0157】

實施例 6

使用以水熱法(hy)製備的 LVP/LFP/C 複合材料樣品 D 為材料，且製成

用於 2032 鈕扣型電池的 LVP/LFP/C 陰電極，以及組裝成 2032 鈕扣型電池。

【0158】 使用電壓範圍設定在2.0~4.3V之間的充/放電分析儀，對電池測試四次在0.1C速率充/放電下及三次在0.2C~10C速率充/放電下的放電量。

【0159】 測試後，電池在0.1C速率充/放電下的充放電曲線，如圖 1 6 所示；電池在0.2C~10C速率充/放電下的克電容量，測試結果如表 1 0 所示，其充放電曲線如圖 1 7 所示。

【0160】

表 10 在 2.0V~4.3V 之間，0.2C~10C 不同充/放電速率下的克電容量

參數 充/放電速率	充電電容量 (mAh)	放電電容量 (mAh)	庫侖效率 (%)	活性物質 淨重 (g)	克電容量 (mAh/g)
0.2C/0.2C	1.036	0.998	96.33	0.0077	129.95
0.2C/0.2C	1.021	0.998	97.75	0.0077	129.95
0.2C/0.2C	1.012	0.996	98.42	0.0077	129.69
0.2C/0.5C	1.022	0.984	96.28	0.0077	128.13
0.2C/0.5C	1.001	0.995	99.40	0.0077	129.56
0.2C/0.5C	1.001	0.995	99.40	0.0077	129.56
0.2C/1C	0.999	0.964	96.50	0.0077	125.52
0.2C/1C	0.975	0.969	99.38	0.0077	126.17
0.2C/1C	0.974	0.972	99.79	0.0077	126.56
0.2C/3C	0.978	0.890	91.00	0.0077	115.89
0.2C/3C	0.894	0.897	100.34	0.0077	116.80
0.2C/3C	0.897	0.893	99.55	0.0077	116.28
0.2C/5C	0.899	0.829	92.21	0.0077	107.94
0.2C/5C	0.841	0.851	101.19	0.0077	110.81
0.2C/5C	0.858	0.835	97.32	0.0077	108.72
0.2C/10C	0.836	0.551	65.91	0.0077	71.74
0.2C/10C	0.558	0.551	98.75	0.0077	71.74
0.2C/10C	0.549	0.555	101.09	0.0077	72.27

【0161】 本實施例的鈕扣型電池在2.0~4.3V之間的克電容量：

【0162】

1.在 0.1C 速率充/放電下，根據圖 1 6 的充放電曲線，也達 127 mAh/g；

2.在 0.2C、0.5C、1C、3C、5C 與 10C 速率充/放電下，根據表 1 0 的克電容量參數值，分別達 129 mAh/g、129 mAh/g、126 mAh/g、116 mAh/g、110 mAh/g 及 72 mAh/g。

【0163】 與實施例4的鈕扣型電池相較，在5C與10C速率充放電下的克電容量，本實施例的鈕扣型電池毫不遜色。

【0164】 由此證實，選用呋喃(Furan)或聚苯乙烯(PS)不同高分子為碳源，且使用水熱法製備的LVP/LFP/C複合材料，均適用於製成鈕扣型電池的圓形陰電極，且組裝的鈕扣型電池在2.0~4.3V之間具備極佳的高速率充放能力及好的電性表現。

【0165】

實施例 7

同實施例 6，但充/放電分析儀的電壓範圍設定在 2.0~4.8V 之間，對電池測試三次在 0.2C~10C 速率充/放電下的放電量。

【0166】 測試後，電池在0.1C速率充/放電下的充放電曲線，如圖 1 8 所示；電池在0.2C~10C速率充/放電下的克電容量，測試結果如表 1 1 所示，其充放電曲線如圖 1 9 所示。

【0167】

表 11 在 2.0V~4.8V 之間，0.2C~10C 不同充/放電速率下的克電容量

參數 充/放電速率	充電電容量 (mAh)	放電電容量 (mAh)	庫侖效率 (%)	活性物質 淨重 (g)	克電容量 (mAh/g)
0.2C/0.2C	1.050	0.970	92.38	0.0067	144.35
0.2C/0.2C	1.015	0.964	94.98	0.0067	143.45
0.2C/0.2C	1.006	0.964	95.83	0.0067	143.45
0.2C/0.5C	1.328	0.941	70.86	0.0067	140.03
0.2C/0.5C	0.967	0.900	93.07	0.0067	133.93
0.2C/0.5C	0.948	0.914	96.41	0.0067	136.01
0.2C/1C	0.957	0.864	90.28	0.0067	128.57
0.2C/1C	0.906	0.858	94.70	0.0067	127.68
0.2C/1C	0.894	0.871	97.43	0.0067	129.61
0.2C/3C	0.911	0.645	70.80	0.0067	95.98
0.2C/3C	0.670	0.655	97.76	0.0067	97.47

0.2C/3C	0.684	0.607	88.74	0.0067	90.33
0.2C/5C	0.636	0.526	82.70	0.0067	78.27
0.2C/5C	0.545	0.505	92.66	0.0067	75.15
0.2C/5C	0.531	0.493	92.84	0.0067	73.36
0.2C/10C	0.516	0.250	48.45	0.0067	37.20
0.2C/10C	0.267	0.250	93.63	0.0067	37.20
0.2C/10C	0.267	0.227	85.02	0.0067	33.78

【0168】 本實施例的鈕扣型電池在2.0~4.8V之間的克電容量：

【0169】

- 1.在 0.1C 速率充/放電下，根據圖 1 8 的充放電曲線，達 151~155 mAh/g；
- 2.在 0.2C、0.5C、1C、3C、5C 與 10C 速率充放電下，根據表 1 1 的克電容量($Q_{sp, ch}$)參數值，分別達 143 mAh/g、140 mAh/g、129 mAh/g、97 mAh/g、78 mAh/g 及 37 mAh/g。

【0170】 由此證實，使用聚苯乙烯(PS)為碳源，且使用水熱法製備的LVP/LFP/C複合材料，適用於製成鈕扣型電池的圓形陰電極，且組裝的鈕扣型電池在2.0~4.8V之間具備極佳的高速率充放能力及好的電性表現(包括整體克電容量、高功率密度(W/kg)能力和高能量密度(Wh/kg)等)。

【0171】

實施例 8

取實施例 2 及實施例 4 的鈕扣型電池為樣品，在電壓 2.0~4.3V 之間做充/放電，在 0.2C/1C 的充/放電速率下進行充放電 80 次的循環壽命測試，結果如圖 2 0 所示。

【0172】 根據圖 2 0 的循環壽命測試結果，不論使用固態法(參見實施例 2)或水熱法(實施例 4)製備的LVP/LFP/C複合材料，在經過充放電80次後，其克電容量仍有115 mAh/g，均適用於製成鈕扣型電池的圓形陰電極。

【0173】

實施例 9

使用以溶膠-凝膠法(SJ)製備(LFP：LVP 莫耳比=5：1)的 LVP/LFP/C 複合材料樣品 E 為材料，且製成用於 2032 鈕扣型電池的 LVP/LFP/C 陰電極，

以及組裝成 2032 鈕扣型電池。

【0174】 使用電壓範圍設定在2.0~4.8V之間的充/放電分析儀，對電池測試四次在0.1C速率充/放電下及三次在0.2C~10C速率充/放電下的放電量。

【0175】 測試後，電池在0.1C速率充/放電下的克電容量，測試結果如表 1 2 所示，其充放電曲線充放電曲線，如圖 2 1 所示；電池在0.2C~10C速率充/放電下的克電容量，測試結果如表 1 3 所示，其充放電曲線如圖 2 2 所示。

【0176】

表 12 在 2.0V~4.8V 之間，0.1C/0.1C 充/放電速率下的克電容量

參數 充/放電速率		充電電容量 (mAh)	放電電容量 (mAh)	庫侖效率 (%)	活性物質 淨重 (g)	克電容量 (mAh/g)
1 st Cycle	0.1C/0.1C	0.688	0.536	77.91	0.00360	148.89
2 nd Cycle	0.1C/0.1C	0.583	0.539	92.45	0.00360	149.72
10 th Cycle	0.1C/0.1C	0.589	0.548	93.04	0.00360	152.22
20 th Cycle	0.1C/0.1C	0.581	0.545	93.80	0.00360	151.39

【0177】

表 13 在 2.0V~4.8V 之間，0.2C~10C 不同充/放電速率下的克電容量

參數 充/放電速率		充電電容量 (mAh)	放電電容量 (mAh)	庫侖效率 (%)	活性物質 淨重 (g)	克電容量 (mAh/g)
0.2C/0.2C		0.655	0.549	83.82	0.004	137.25
0.2C/0.2C		0.578	0.551	95.33	0.004	137.75
0.2C/0.2C		0.575	0.552	96.00	0.004	138.00
0.2C/0.5C		0.621	0.539	86.80	0.004	134.75
0.2C/0.5C		0.580	0.539	92.93	0.004	134.75
0.2C/0.5C		0.574	0.540	94.08	0.004	135.00
0.2C/1C		0.571	0.505	88.44	0.004	126.25
0.2C/1C		0.536	0.504	94.03	0.004	126.00
0.2C/1C		0.531	0.504	94.92	0.004	126.00
0.2C/3C		0.528	0.404	76.52	0.004	101.00
0.2C/3C		0.427	0.391	91.57	0.004	97.75
0.2C/3C		0.414	0.391	94.44	0.004	97.75
0.2C/5C		0.415	0.308	74.22	0.004	77.00

0.2C/5C	0.334	0.310	92.81	0.004	77.50
0.2C/5C	0.333	0.307	92.19	0.004	76.75
0.2C/10C	0.331	0.011	3.32	0.004	2.75
0.2C/10C	0.020	0.011	55.00	0.004	2.75
0.2C/10C	0.017	0.011	64.71	0.004	2.75

【0178】 本實施例的鈕扣型電池在2.0~4.8V之間的克電容量：

【0179】

- 1.在 0.1C 速率充/放電下，根據表 1 2 的克電容量參數值，也達 152 mAh/g；
- 2.在 0.2C、0.5C、1C 速率充/放電下，根據表 1 3 的克電容量參數值，分別達 138、135 mAh/g、126 mAh/g。

【0180】

實施例 1 0

使用以噴霧乾燥法(Sp)製備(LFP：LVP 莫耳比=5：1)的 LVP/LFP/C 複合材料樣品 F 為材料，且製成用於 2032 鈕扣型電池的 LVP/LFP/C 陰電極，以及組裝成 2032 鈕扣型電池。

【0181】 使用電壓範圍設定在2.0~4.8V之間的充/放電分析儀，對電池測試四次在0.1C速率充/放電下及三次在0.2C~10C速率充/放電下的放電量。

【0182】 測試後，電池在0.1C速率充/放電下的克電容量，測試結果如表 1 4 所示，其充放電曲線充放電曲線，如圖 2 3 所示；電池在 0.2C~10C速率充/放電下的克電容量，測試結果如表 1 5 所示，其充放電曲線如圖 2 4 所示。

【0183】 而且，實施例 9 及本實施例的鈕扣型電池，在2.0~4.8V間的電性分析結果，彙整成如圖 2 7 所示。

【0184】

表 14 在 2.0V~4.8V 之間，0.1C/0.1C 充/放電速率下的克電容量

參數		充電電容量 (mAh)	放電電容量 (mAh)	庫倫效率 (%)	活性物質 淨重 (g)	克電容量 (mAh/g)
充/放電速率						
1 st Cycle	0.1C/0.1C	0.676	0.563	83.28	0.00360	156.39
2 nd Cycle	0.1C/0.1C	0.623	0.569	91.33	0.00360	158.06

10 th Cycle	0.1C/0.1C	0.620	0.578	93.23	0.00360	160.56
20 th Cycle	0.1C/0.1C	0.604	0.568	94.04	0.00360	157.78

【0185】

表 15 在 2.0V~4.8V 之間，0.2C~10C 不同充/放電速率下的克電容量

參數 充/放電速率	充電電容量 (mAh)	放電電容量 (mAh)	庫侖效率 (%)	活性物質 淨重 (g)	克電容量 (mAh/g)
0.2C/0.2C	0.735	0.595	80.95	0.00408	145.83
0.2C/0.2C	0.633	0.604	95.42	0.00408	148.04
0.2C/0.2C	0.632	0.609	96.36	0.00408	149.26
0.2C/0.5C	0.662	0.584	88.22	0.00408	143.14
0.2C/0.5C	0.627	0.586	93.46	0.00408	143.63
0.2C/0.5C	0.627	0.597	95.22	0.00408	146.32
0.2C/1C	0.635	0.551	86.77	0.00408	135.05
0.2C/1C	0.591	0.549	92.89	0.00408	134.56
0.2C/1C	0.583	0.551	94.51	0.00408	135.05
0.2C/3C	0.591	0.470	79.53	0.00408	115.20
0.2C/3C	0.504	0.468	92.86	0.00408	114.71
0.2C/3C	0.500	0.465	93.00	0.00408	113.97
0.2C/5C	0.499	0.420	84.17	0.00408	102.94
0.2C/5C	0.452	0.420	92.92	0.00408	102.94
0.2C/5C	0.447	0.420	93.96	0.00408	102.94
0.2C/10C	0.450	0.340	75.56	0.00408	83.33
0.2C/10C	0.366	0.337	92.08	0.00408	82.60
0.2C/10C	0.368	0.337	91.58	0.00408	82.60

【0186】 本實施例的鈕扣型電池在2.0~4.8V之間的克電容量：

【0187】

- 1.在 0.1C 速率充/放電下，根據表 1 4 的克電容量參數值，可達 160mAh/g；
- 2.在 0.2C、0.5C、1C、3C、5C 與 10C 速率充/放電下，根據表 1 5 的克電容量參數值，分別達 149 mAh/g、146 mAh/g、135 mAh/g、115 mAh/g、103 mAh/g、82 mAh/g 的放電克電容量產生；
- 3.參照圖 2 7 的電性分析結果，使用噴霧乾燥法製備的 LVP/LFP/C 複合材料，其電性表現(包括整體克電容量、高功率密度(W/kg)能力和高能量密

度(Wh/kg)等)優於使用溶膠-凝膠法製備的 LVP/LFP/C 複合材料。

【0188】

實施例 1 1

使用以噴霧乾燥法(Sp)製備(LFP：LVP 莫耳比=7：3)的 LVP/LFP/C 複合材料樣品 F 為材料，且製成用於 2032 鈕扣型電池的 LVP/LFP/C 陰電極，以及組裝成 2032 鈕扣型電池。

【0189】 使用電壓範圍設定在2.0~4.8V之間的充/放電分析儀，對電池測試四次在0.1C速率充/放電下及三次在0.2C~10C速率充/放電下的放電量。

【0190】 測試後，電池在0.1C速率充/放電下的克電容量，測試結果如表 1 6 所示，其充放電曲線充放電曲線，如圖 2 5 所示；電池在 0.2C~10C速率充/放電下的克電容量，測試結果如表 1 7 所示，其充放電曲線如圖 2 6 所示。

【0191】 而且，實施例 1 0 及本實施例的鈕扣型電池，在2.0~4.8V間的電性分析結果，彙整成如圖 2 7 所示

【0192】

表 16 在 2.0V~4.8V 之間，0.1C/0.1C 充/放電速率下的克電容量

參數 充/放電速率		充電電容量 (mAh)	放電電容量 (mAh)	庫侖效率 (%)	活性物質 淨重 (g)	克電容量 (mAh/g)
1 st Cycle	0.1C/0.1C	0.636	0.620	97.48	0.00392	158.16
2 nd Cycle	0.1C/0.1C	0.662	0.616	93.05	0.00392	157.14
10 th Cycle	0.1C/0.1C	0.647	0.616	95.21	0.00392	157.14
20 th Cycle	0.1C/0.1C	0.655	0.620	94.66	0.00392	158.16

【0193】

表 17 在 2.0V~4.8V 之間，0.2C~10C 不同充/放電速率下的克電容量

參數 充/放電速率		充電電容量 (mAh)	放電電容量 (mAh)	庫侖效率 (%)	活性物質 淨重 (g)	克電容量 (mAh/g)
0.2C/0.2C		0.652	0.583	89.42	0.00432	150.93
0.2C/0.2C		0.613	0.587	95.76	0.00432	141.90
0.2C/0.2C		0.601	0.577	96.01	0.00432	139.12
0.2C/0.5C		0.616	0.558	90.58	0.00432	142.59

0.2C/0.5C	0.575	0.557	96.87	0.00432	133.10
0.2C/0.5C	0.572	0.557	97.38	0.00432	132.41
0.2C/1C	0.574	0.526	91.64	0.00432	132.87
0.2C/1C	0.537	0.526	97.95	0.00432	124.31
0.2C/1C	0.531	0.523	98.49	0.00432	122.92
0.2C/3C	0.374	0.371	99.20	0.00432	86.57
0.2C/3C	0.366	0.365	99.73	0.00432	84.72
0.2C/3C	0.366	0.363	99.18	0.00432	84.72
0.2C/5C	0.067	0.064	95.52	0.00432	15.51
0.2C/5C	0.058	0.055	94.83	0.00432	13.43
0.2C/5C	0.052	0.049	94.23	0.00432	12.04
0.2C/10C	0.006	0.003	50.00	0.00432	1.39
0.2C/10C	0.005	0.003	60.00	0.00432	1.16
0.2C/10C	0.006	0.003	50.00	0.00432	0.69

【0194】 本實施例的鈕扣型電池在2.0~4.8V之間的克電容量：

【0195】

- 1.在 0.1C 充/放電速率下，根據表 1 6 的克電容量參數值，可達 158mAh/g；
- 2.在 0.2C、0.5C、1C 速率充放電下，根據表 1 7 的克電容量參數值，分別達約 150 mAh/g、142 mAh/g、132 mAh/g 的放電克電容量產生；
- 3.參照圖 2 7 的電性分析結果，使用噴霧乾燥法製備(LFP：LVP 莫耳比=5：1)的 LVP/LFP/C 複合材料，其電性表現(包括整體克電容量、高功率密度(W/kg)能力和高能量密度(Wh/kg)等)優於使用噴霧乾燥法製備(LFP：LVP 莫耳比=7：3)的 LVP/LFP/C 複合材料。

【0196】

實施例 1 2

將實施例 1 0 的鈕扣型電池置於充/放電分析儀上，在 50℃ 高溫環境下，電壓範圍設定在 2.0~4.8V 之間，在 0.1C/0.1C、0.2C/0.2C、0.2C/0.5C、0.2C/1C、0.2C/3C、0.2C/5C 及 0.2C/10C 充/放電速率下，各別測量三次放電量，測試結果如表 1 8 及表 1 9 所示，充放電曲線分別如圖 2 8 及圖 2 9 所示。

【0197】

表 18 在 50°C 高溫環境下 0.1C/0.1C 充/放電速率下的克電容量

參數 充/放電速率		充電電容量 (mAh)	放電電容量 (mAh)	庫侖效率 (%)	活性物質 淨重 (g)	克電容量 (mAh/g)
1 st Cycle	0.1C/0.1C	0.694	0.607	87.46	0.00352	172.44
2 nd Cycle	0.1C/0.1C	0.656	0.601	91.62	0.00352	170.74
3 rd Cycle	0.1C/0.1C	0.659	0.604	91.65	0.00352	171.59

【0198】

表 19 在 50°C 高溫環境下 0.2C~10C 不同充/放電速率下的克電容量

參數 充/放電速率		充電電容量 (mAh)	放電電容量 (mAh)	庫侖效率 (%)	活性物質 淨重 (g)	克電容量 (mAh/g)
0.2C/0.2C		0.661	0.603	91.23	0.00360	167.50
0.2C/0.2C		0.639	0.603	94.37	0.00360	167.50
0.2C/0.2C		0.633	0.600	94.79	0.00360	166.67
0.2C/0.5C		0.758	0.600	79.16	0.00360	166.67
0.2C/0.5C		0.714	0.597	83.61	0.00360	165.83
0.2C/0.5C		0.705	0.592	83.97	0.00360	164.44
0.2C/1C		0.713	0.562	78.82	0.00360	156.11
0.2C/1C		0.694	0.557	80.26	0.00360	154.72
0.2C/1C		0.688	0.551	80.09	0.00360	153.06
0.2C/3C		0.679	0.432	63.62	0.00360	120.00
0.2C/3C		0.548	0.420	76.64	0.00360	116.67
0.2C/3C		0.522	0.412	78.93	0.00360	114.44
0.2C/5C		0.504	0.179	35.52	0.00360	49.72
0.2C/5C		0.246	0.165	67.07	0.00360	45.83
0.2C/5C		0.237	0.156	65.82	0.00360	43.33
0.2C/10C		0.227	0.003	1.32	0.00360	0.83
0.2C/10C		0.018	0.003	16.67	0.00360	0.83
0.2C/10C		0.018	0.003	16.67	0.00360	0.83

【0199】 實施例 10 的鈕扣型電池，使用以噴霧乾燥法製備(LFP：LVP莫耳比=5：1)的LVP/LFP/C複合材料為圓形陰電極：

【0200】

1.在 50°C 高溫下，0.1C 充/放電速率的克電容量，根據表 18 的克電容量參數值，可達 172mAh/g；

- 2.在 50°C 高溫下，0.2C/0.2C、0.2C/0.5C、0.2C/1C、0.2C/3C 及 0.2C/5C 充/放電速率下的克電容量，根據表 1 9 的克電容量參數值，分別達 167 mAh/g、166mAh/g、156 mAh/g、120 mAh/g 及 49 mAh/g。
- 3.與實施例 1 0 的鈕扣型電池在 25°C 下測試的表 1 4 及表 1 5 結果相較，鈕扣型電池的充放電克電容量，隨著溫度提高也提昇約 10 mAh/g 左右，顯示溫度對於提升鈕扣型電池的充放電克電容量，有很大的效益。

【0201】 根據上述結果，可據以證實本實施例的鈕扣型電池在50°C 高溫環境下具備極佳及非常穩定的高速率充放能力及非常優異的電性表現。

【0202】

結果

- 1.本發明使用固態法製備LVP/LFP/C複合材料，且用於組裝成鈕扣型電池的圓形陰電極時，在2.0V~4.3V之間做充/放電時，在0.1C充/放電速率下的克電容量為133~135mAh/g之間，在0.1C充/放電速率下經80 cycles測試後仍有114mAh/g；在1C充/放電速率下的克電容量為119~121mAh/g；在5C充/放電速率下的克電容量可達72~76mAh/g。
- 2.本發明使用水熱法製備LVP/LFP/C複合材料，且用於組裝成鈕扣型電池的圓形陰電極時，在2.0V~4.3V之間做充/放電時，在0.1C充/放電速率下的克電容量為133~135mAh/g之間，在0.1C充/放電速率下經80 cycles測試後仍有115mAh/g；在1C充/放電速率下的克電容量為124~126 mAh/g；在5C充/放電速率下的克電容量可達90~93 mAh/g。

在2.0V~4.8V之間做充/放電時，在0.1C充/放電速率下的克電容量可提升至151~155mAh/g；在1C充/放電速率下的克電容量為127~129 mAh/g。

- 3.比較使用固態法及水熱法製備LVP/LFP/C複合材料的優劣時，以使用水熱法製備LVP/LFP/C複合材料較佳，用於組裝成鈕扣型電池的圓形陰電極時，有助提升鈕扣型電池的整體克電容量及提高充放電的工作電壓。
- 4.本發明使用固態法及水熱法分別製備LVP/LFP/C複合材料，均適用於製成鈕扣型電池的圓形陰電極，且組裝成鈕扣型電池時，在電壓2.0~4.3V之間，甚至電壓提升至2.0~4.8V之間，均具備極佳的高速率充放能力及好

的電性表現。

- 5.本發明使用溶膠-凝膠法製備LVP/LFP/C複合材料，且用於組裝成鈕扣型電池的圓形陰電極時，在2.0V~4.8V之間做充/放電時，在0.1C充/放電速率下的克電容量為148~151mAh/g之間；在1C充/放電速率下的克電容量為126mAh/g；在5C充/放電速率下的克電容量可達76~77mAh/g。
- 6.本發明使用噴霧乾燥法製備LVP/LFP/C複合材料，且用於組裝成鈕扣型電池的圓形陰電極時，在2.0V~4.8V之間做充/放電時，在0.1C充/放電速率下的克電容量可提升至為156~160mAh/g之間；在1C充/放電速率下的克電容量為148~150mAh/g；在5C充/放電速率下的克電容量可達102mAh/g；在10C高速率放電下克電容量可達82~83 mAh/g之間。
- 7.參照圖 2 7 所示，經比對實施例 9 至實施例11製備的LVP/LFP/C複合材料的電性表現，結果實施例 1 0 以噴霧乾燥法(Sp)製備(LFP：LVP莫耳比=5：1)的LVP/LFP/C複合材料具有較高的平均放電克電容量約160 mAh/g；其中原因為所添加的奈米PS sphere碳源均勻分散在LVP/LFP/C上可以有效的提高複合材料放電克電容量及提昇高功率放電能力以及穩定性。
- 8.本發明製備的LVP/LFP/C複合材料，適用於組裝成鈕扣型電池的圓形陰電極，在-20℃低溫環境及50℃高溫環境下，仍具備極佳及非常穩定的高速率充放能力及非常優異的電性表現。

【符號說明】

【0100】

- 10 鈕扣型電池
- 20 上蓋
- 30 圓形陰電極
- 40 隔離膜
- 50 鋰金屬
- 60 下蓋

201536675

發明摘要

※ 申請案號：103110719

※ 申請日：103. 3. 21

※ IPC 分類：

C01B 25/45 2006.01
H01M 4/52 2010.01
4/583
10/545

【發明名稱】(中文/英文)

一種磷酸鋰鈮/磷酸鋰鐵/碳複合材料的製法及其用途
/ PROCESS FOR PRODUCING LVP/LFP/C COMPOSITE
MATERIAL AND USE THE SAME

【中文】

一種磷酸鋰鈮/磷酸鋰鐵/碳複合材料，應用水熱法、固態法、溶膠-凝膠法及噴霧乾燥法製備方法合成製得，含有磷酸鋰鈮及磷酸鋰鐵二種不同陰極材料，且使用呋喃(Furan)樹脂、聚乙烯醇(PVA)、聚苯乙烯(PS)高分子及聚苯乙烯球(PS 球)碳源或導電碳材經過煅燒後成為磷酸鋰鈮及磷酸鋰鐵之間的均勻性佳的碳層塗佈，可以有效改善複合材料本身的電化學性能，使得磷酸鋰鈮/磷酸鋰鐵/碳複合材料具有高電壓平台及高能量密度性能，同時也具有非常優異的高倍率充/放電時的循環穩定性，使用用途適合製備成鋰離子電池的陰極電極。

【英文】

This invention proposes to use four kinds of preparation method, i.e., a Hydrothermal method, a Solid-state method, a Sol-gel method or a Spray dry method, to synthesize the $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{LiFePO}_4/\text{C}$ (donated as LVP/LFP/C) composite cathode materials for secondary rechargeable Li ion battery by using Furan resin, poly(vinyl alcohol) (PVA), polystyrene (PS) polymer and polystyrene sphere (PS sphere) as the carbon sources. The improved performance of as-prepared LVP/LFP/C composite cathode is due to the uniform carbon layer on the surface of the LVP/LFP materials with the higher voltage plateau and higher energy density; at the same time, showed the excellent high rate capability and good cycle stability. The results indicate that the as-prepared LVP/LFP/C can be a promised cathode material for advanced lithium ion batteries.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（2 a）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

申請專利範圍

- 1.一種磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料的製法，其特徵在於，包括下列步驟：
 - a)製備磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料；
 - b)製備磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)陰極材料；
 - c)使用固態法製備磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳陰極材料；
 依磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)：磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)的莫耳比為 1:1 或 3:1 或 5:1 的其中一種，定量選取預製的磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料及磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)陰極材料，使用固態法將兩種材料直接均勻混合及研磨，以製得所述磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料。
- 2.一種磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料的製法，其特徵在於，包括下列步驟：
 - a)製備磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料；
 - b)基於磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料的重量，選擇使用量為 1~30wt%的碳源；
 - c)使用水熱法製備磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳陰極材料前驅物；
 - c1)依鋰(Li)：鈣(V)：磷酸(PO_4)的莫耳比為 3：2：3，選擇鋰源、鈣源及磷酸源為原料，且液相混合成磷酸鋰鈣(LVP)水溶液；
 - c2)依磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)：磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)的莫耳比為 1:1 或 3:1 或 5:1 的其中一種，定量選取預製的磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料；
 - c3)將選取的磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料及碳源加入所述磷酸鋰鈣(LVP)水溶液，且均勻攪拌成含有碳源的磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵(LVP/LFP)混合水溶液；再使用水熱法使磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料的表面包圍一層磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)陰極材料，經乾燥取得磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳陰極材料前驅物；
 - d)將所述磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳陰極材料前驅物置入高溫爐煅燒，以製得殘留碳含量介於 1~15wt%的磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料。
- 3.一種磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料的製法，其特徵在於，包括下列步驟：
 - a)製備磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料；
 - b)基於磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料的重量，選擇使用量為 1~30wt%的

碳源；

c)製備磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)陰極材料；

d)製備鈣醇鹽溶膠；

e)使用溶膠-凝膠法製備磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳陰極材料前驅物；

e1)依磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)：磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)的莫耳比為 1:6、1:5、1:4、1:3、1:2、1:1、2:1、3:1、4:1、5:1、7:3、8:2 或 9:1 的其中一種，定量選取預製的磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料及磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)陰極材料；

e2)將選取的磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料、磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)陰極材料及碳源加入所述鈣醇鹽溶膠，在溫度 100~120°C 下均勻混合變成凝膠，使磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料的表面包圍一層磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)陰極材料，經乾燥取得磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳陰極材料前驅物；

f)將所述磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳陰極材料前驅物置入高溫爐煅燒，以製得殘留碳含量介於 1~15wt%的磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料。

4.一種磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料的製法，其特徵在於，包括下列步驟：

a)製備磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料；

b)基於磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料的重量，選擇使用量為 1~30wt%的碳源；

c)製備磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)陰極材料；

d)使用噴霧乾燥製備磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳陰極材料前驅物；

d1)依磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)：磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)的莫耳比為 1:6、1:5、1:4、1:3、1:2、1:1、2:1、3:1、4:1、5:1、7:3、8:2 或 9:1 的其中一種，選取預製的磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料及磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)陰極材料；

d2)將選取的磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料、磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)陰極材料及碳源做液相混合成水溶液，再施予噴霧乾燥形成磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料的表面包圍一層磷酸鋰鈣/碳(LVP/C)陰極材料的球

體結構磷酸鋰鈮/磷酸鋰鐵/碳陰極材料前驅物；

f)將所述磷酸鋰鈮/磷酸鋰鐵/碳陰極材料前驅物置入高溫爐煅燒，以製得殘留碳含量介於 1~15wt%的磷酸鋰鈮/磷酸鋰鐵/碳複合材料。

5.如申請專利範圍第 1 項至第 4 項的其中任一項所述之一種磷酸鋰鈮/磷酸鋰鐵/碳複合材料的製法，其中，製備磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料的步驟，包括：

a1)依鋰(Li)：鐵(Fe)：磷酸(PO_4)的莫耳比為 1：1：1，選擇鋰源、鐵源及磷酸源為原料；

a2)基於磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料的重量，選擇使用量為 1~30wt%的碳源；

a3)使用固相法、水熱法、溶膠-凝膠法或噴霧乾燥法的其中一種合成方法，使所述鋰源、鐵源、磷酸源及碳源四種原料合成為磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料前趨物；

a4)將所述磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料前趨物置入高溫爐煅燒，以製得所述磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料。

6.如申請專利範圍第 1 項、第 3 項或第 4 項所述之一種磷酸鋰鈮/磷酸鋰鐵/碳複合材料的製法，其中，製備磷酸鋰鈮/碳(LVP/C)陰極材料的步驟，包括：

b1)依鋰(Li)：鈮(V)：磷酸(PO_4)的莫耳比為 3：2：3，選擇鋰源、鈮源及磷酸源為原料；

b2)基於磷酸鋰鈮/碳(LVP/C)陰極材料的重量，選擇使用量為 1~30wt%的碳源；

b3)使用固相法、水熱法、溶膠-凝膠法或噴霧乾燥法的其中一種合成方法，使所述鋰源、鈮源、磷酸源及碳源四種原料合成為磷酸鋰鈮/碳(LVP/C)陰極材料前趨物；

b4)將所述磷酸鋰鈮/碳(LVP/C)陰極材料前趨物置入高溫爐煅燒，以製得所述磷酸鋰鈮/碳(LVP/C)陰極材料。

7.如申請專利範圍第 1 項至第 4 項的其中任一項所述之一種磷酸鋰鈮/磷酸

鋰鐵/碳複合材料的製法，其中，

所述鋰源為選自碳酸鋰、碳酸氫鋰、氫氧化鋰、硝酸鋰、醋酸鋰、磷酸氫鋰或磷酸鋰的其中一種或以上混合；

所述鐵源為選自硫酸鐵、草酸亞鐵、磷酸鐵、氧化鐵、醋酸鐵、硝酸鐵或氯化鐵的其中一種或以上混合；

所述鈣源為選自五氧化二鈣、偏鈣酸銨、三氧化二鈣、硫酸氧鈣或鈣酸鈉的其中一種或以上混合；

所述磷酸源為選自磷酸二氫銨、磷酸銨、磷酸氫銨、磷酸鋰、磷酸氫鋰、磷酸銨鋰或磷酸鈉的其中一種或以上混合；

所述碳源為選自蔗糖、維生素-C、檸檬酸、澱粉、葡萄糖、呋喃樹脂、聚乙烯醇、酚醛樹脂、聚乙烯吡咯烷酮、聚苯乙烯、奈米聚苯乙烯球、奈米聚甲基丙烯酸甲酯球、SP 導電碳材、CS 導電碳材、碳黑導電碳材、石墨烯導電碳材、CNTs 碳材、人工石墨、合成石墨、乙炔黑、碳纖維或中間相碳微球的其中一種或以上混合。

8.如申請專利範圍第 1 項至第 4 項的其中任一項所述之一種磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料的製法，其中，所述前趨物置入高溫爐煅燒的過程中，在高溫爐升溫至 300~500°C 下進行第一段預燒熱處理，再升溫至 500~1000°C 下進行第二段煅燒熱處理，預燒及煅燒熱處理的反應時間介於 8~72 小時。

9.如申請專利範圍第 7 項所述之一種磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料的製法，其中，在第一段預燒熱處理及/或第二段煅燒熱處理的過程中，是在通入氫氣及氬氣的條件下進行熱處理，氫氣及氬氣混合氣體的組成，為 $H_2 : Ar = 10\% : 90\%$ 、 $H_2 : Ar = 5\% : 95\%$ 、 $H_2 : Ar = 3\% : 97\%$ 、 $H_2 : Ar = 2\% : 98\%$ 或 $H_2 : Ar = 1\% : 99\%$ 的其中一種。

10.如申請專利範圍第 8 項所述之一種磷酸鋰鈣/磷酸鋰鐵/碳複合材料的製法，其中，氬氣(Ar)以氮氣(N₂)取代。

11.如申請專利範圍第 2 項至第 4 項的其中任一項所述之一種磷酸鋰鈣/磷酸

鋰鐵/碳複合材料的製法，經過煅燒後的磷酸鋰鈮/磷酸鋰鐵/碳複合材料的殘碳含量介於 5~10 wt%。

12.一種鋰離子二次電池的陰極電極，使用申請專利範圍第 1 項至第 4 項的其中任一項之磷酸鋰鈮/磷酸鋰鐵/碳複合材料製成。

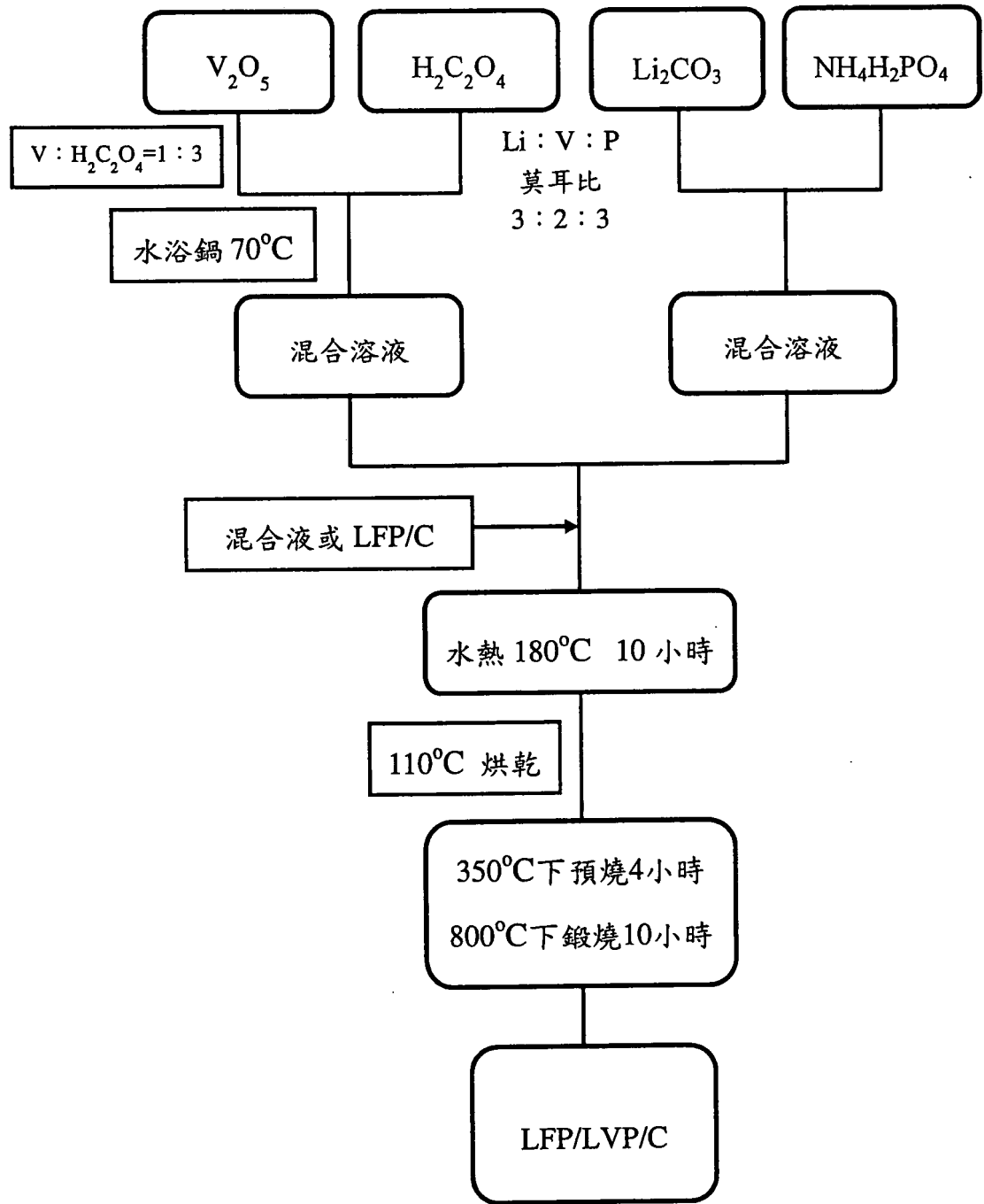


圖 2 a

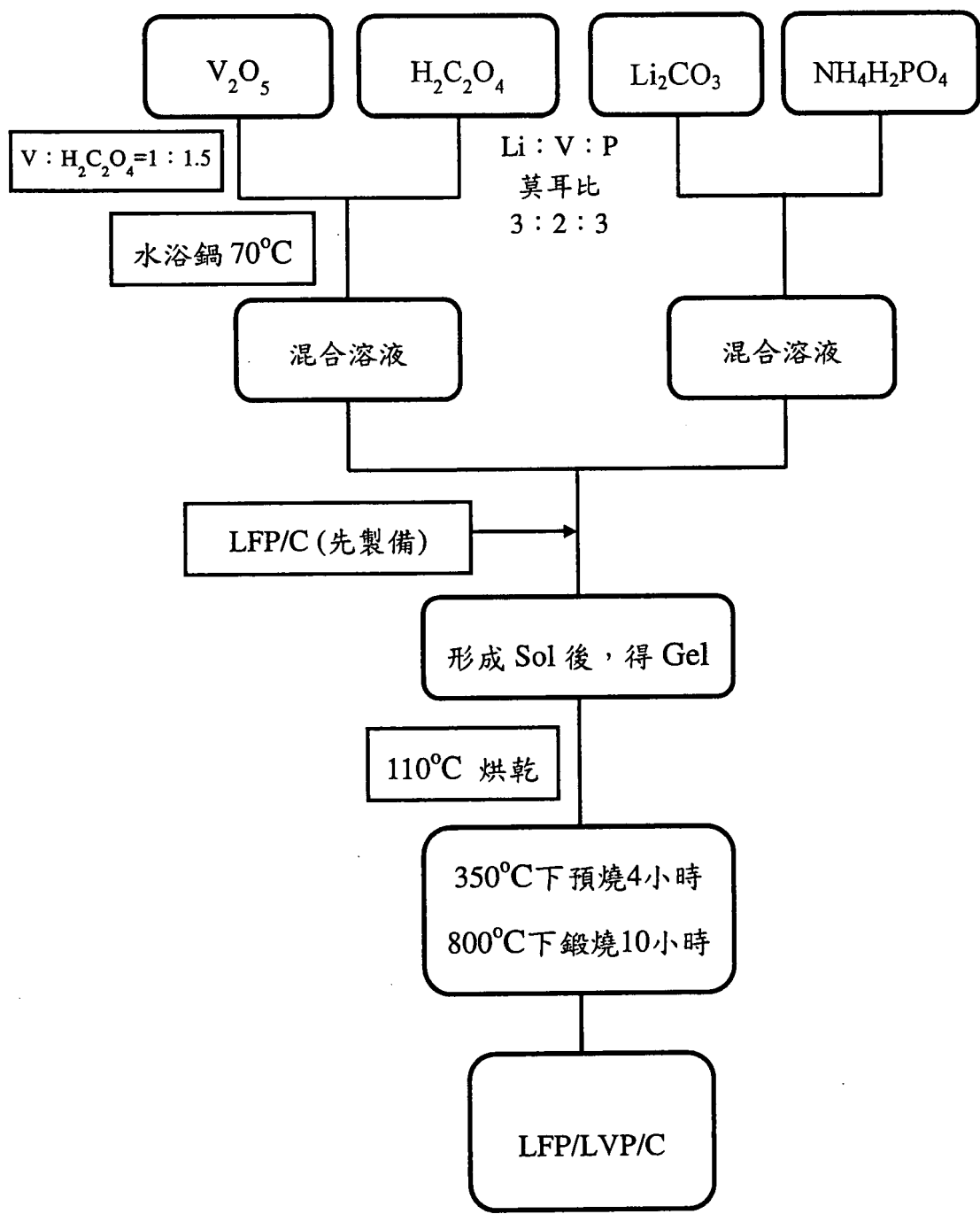


圖 2 b

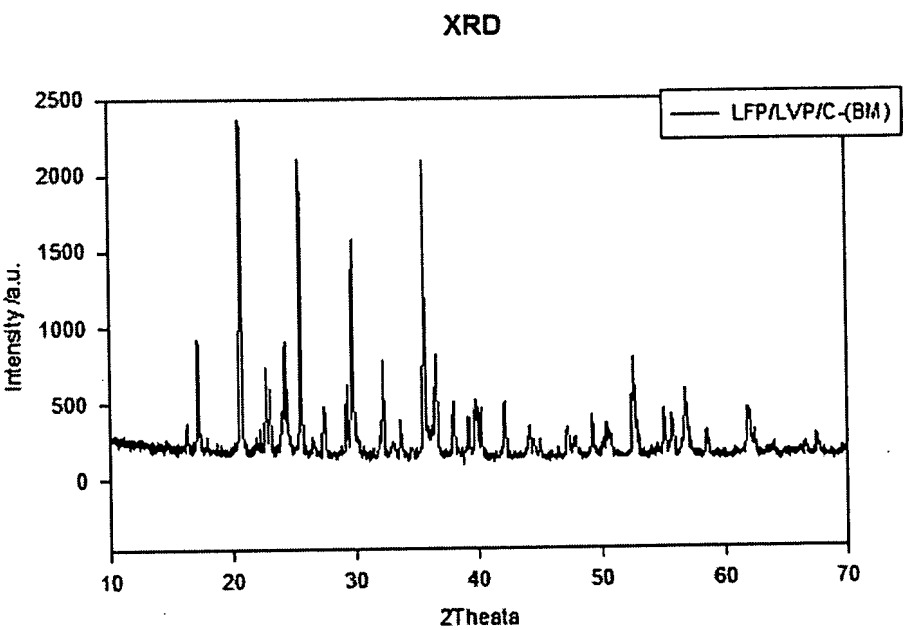


圖 4 a

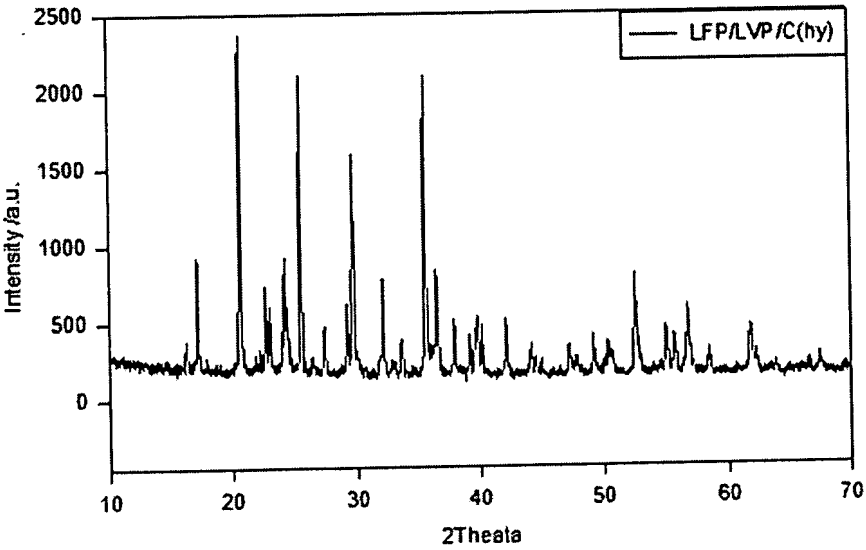


圖 4 b

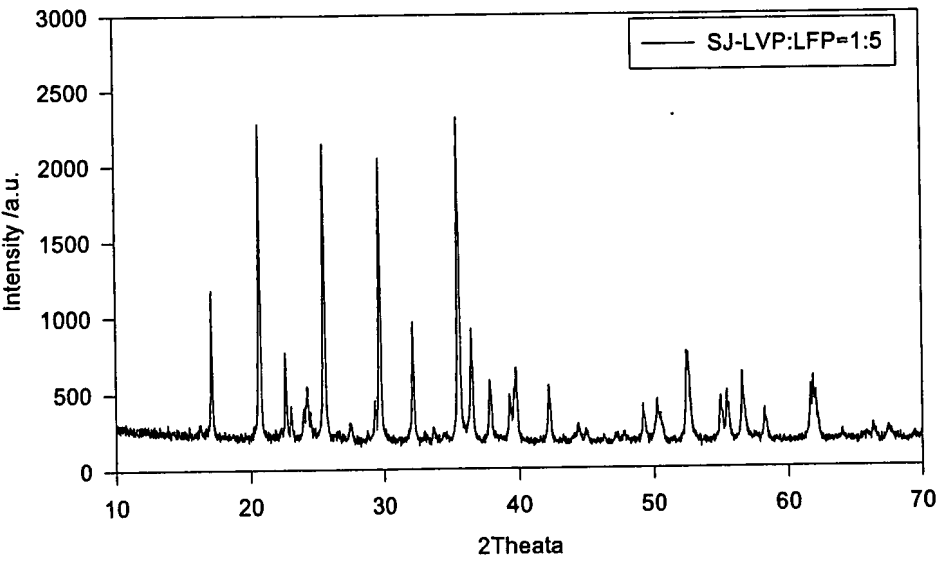


圖 4 c

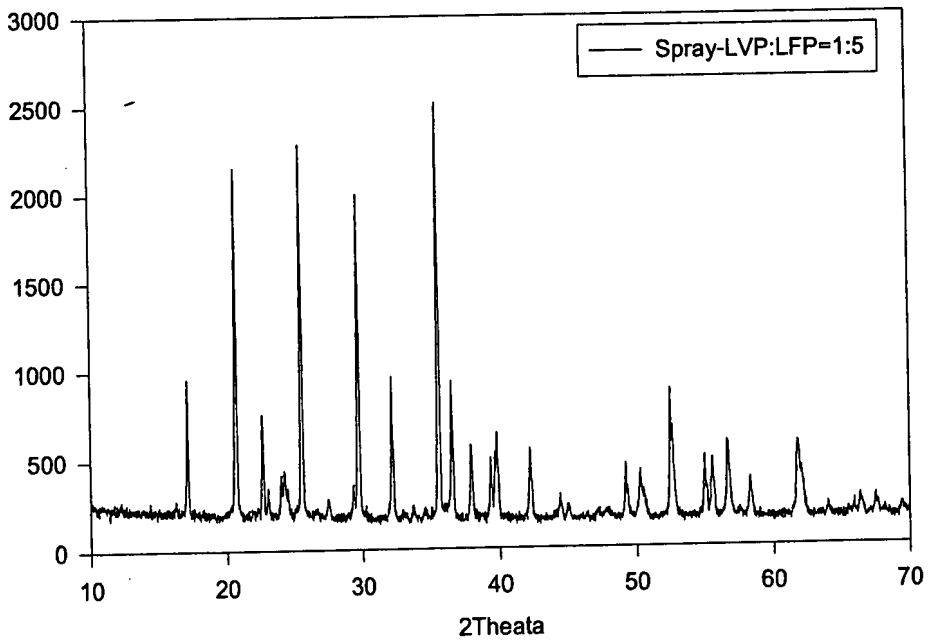


圖 4 d

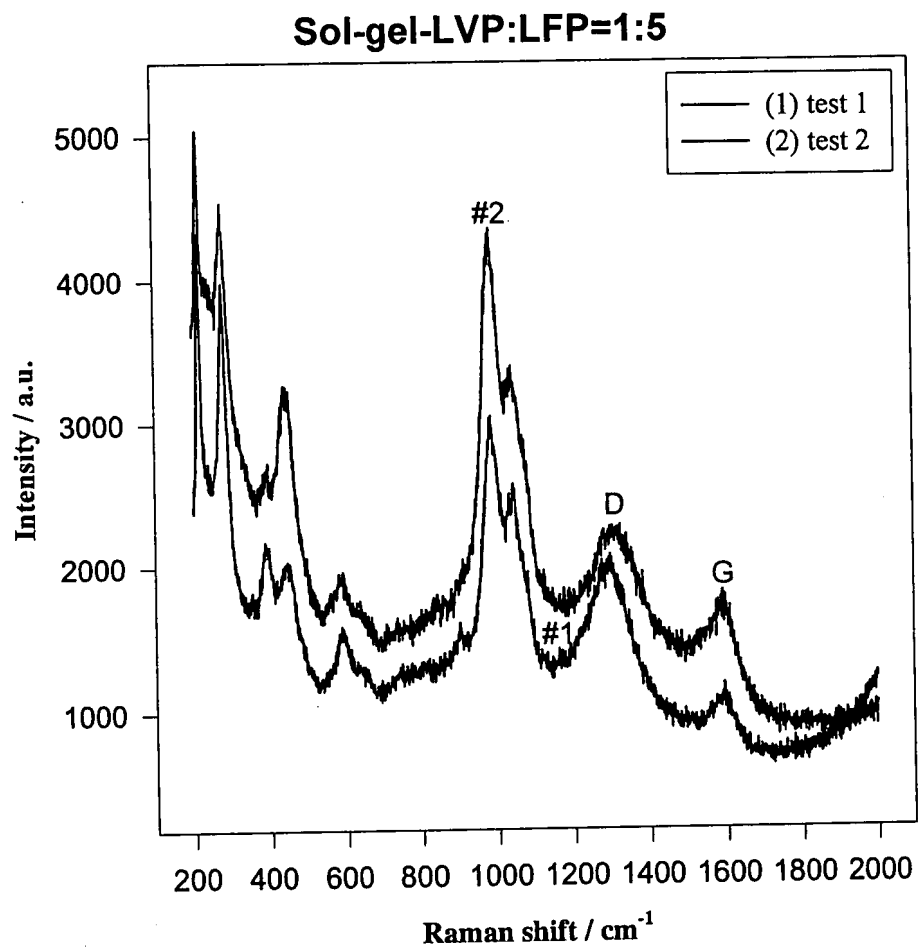


圖 5 b

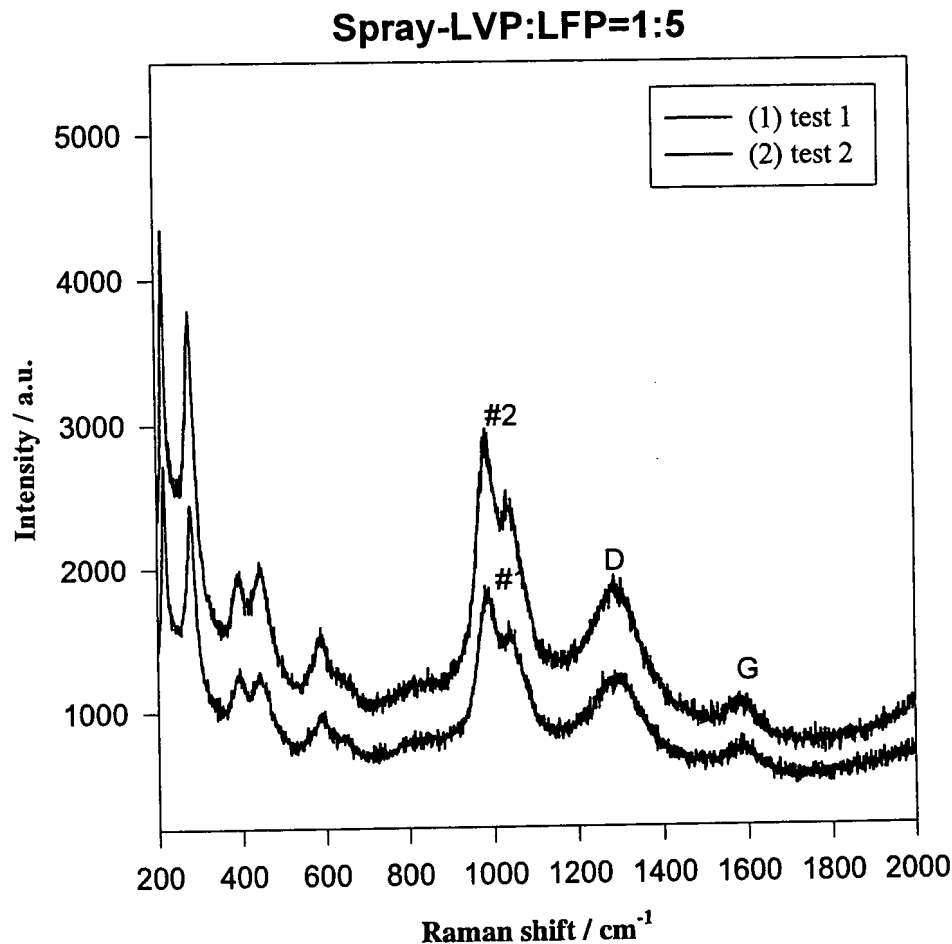


圖 5 c

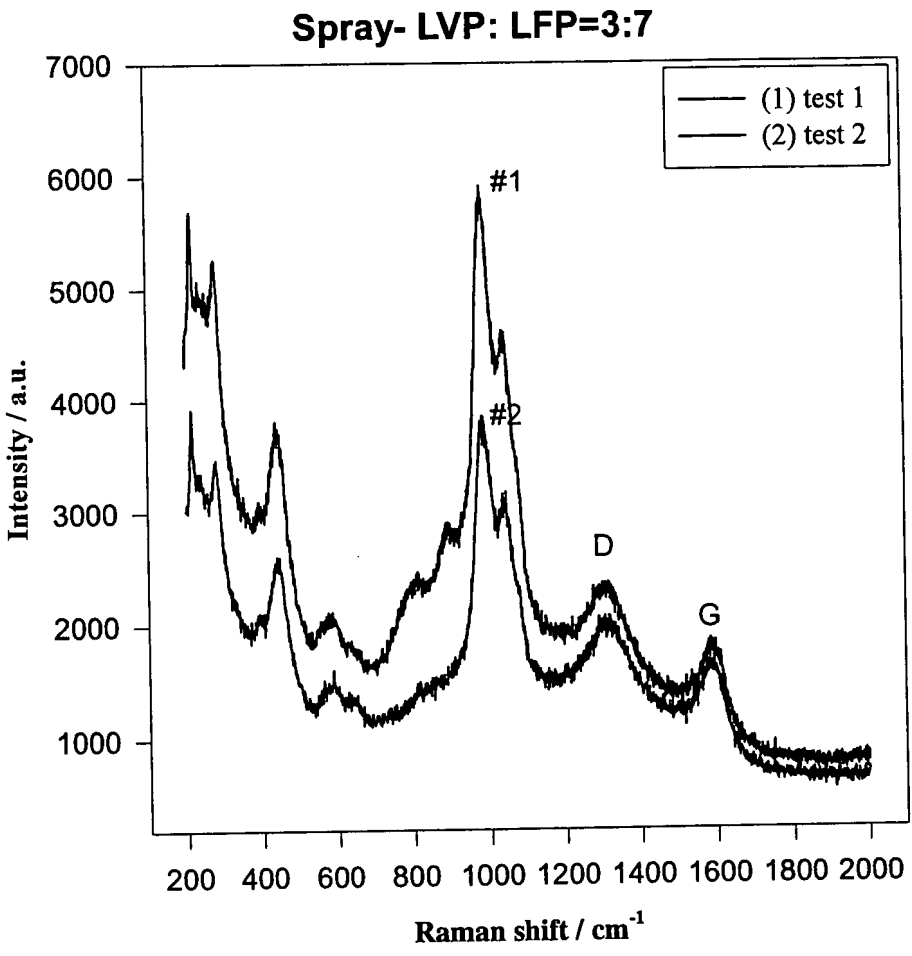


圖 5 d

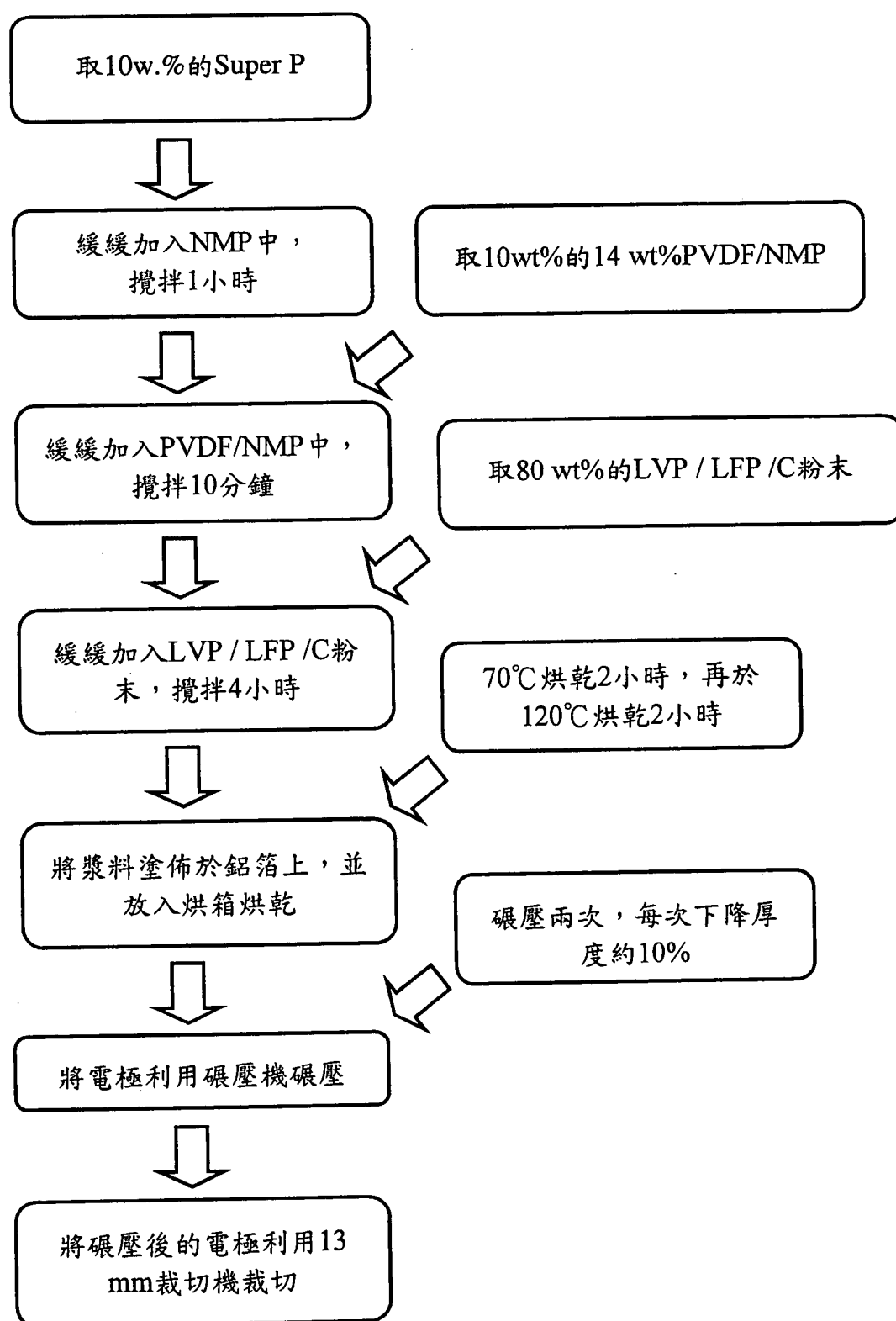


圖 6

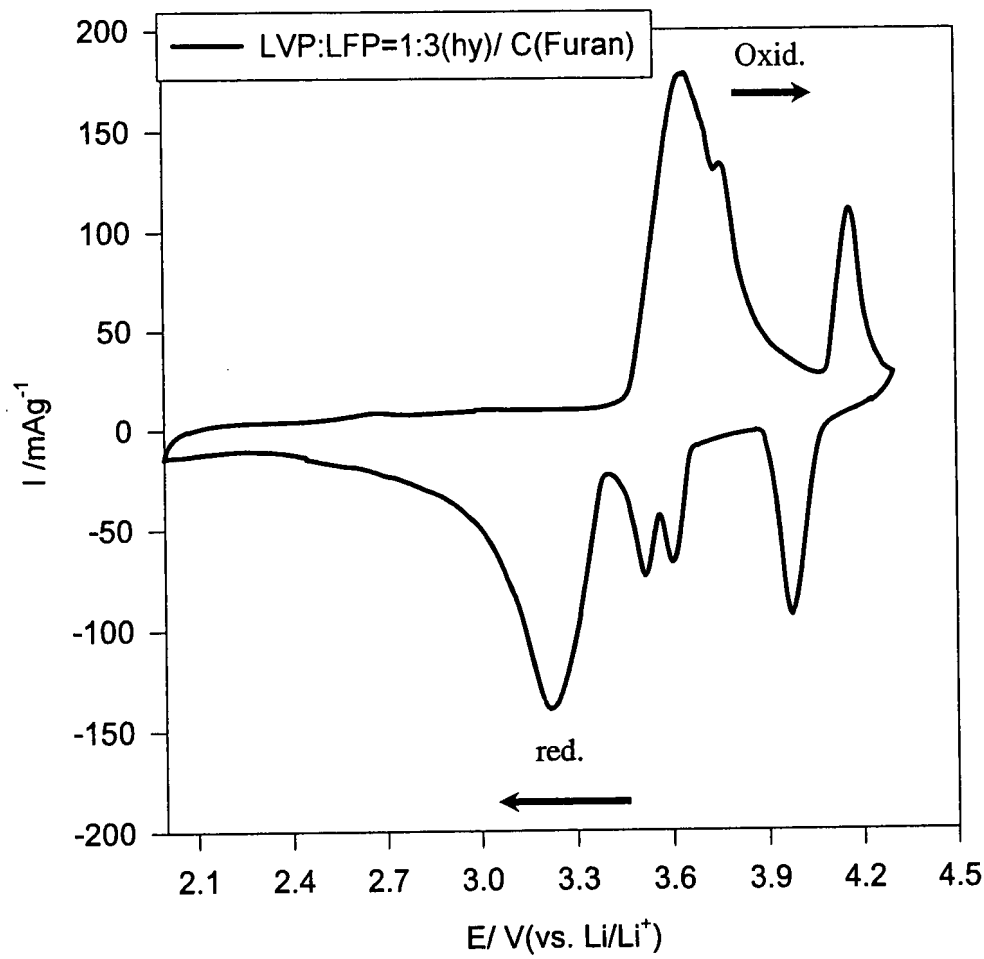


圖 8 b

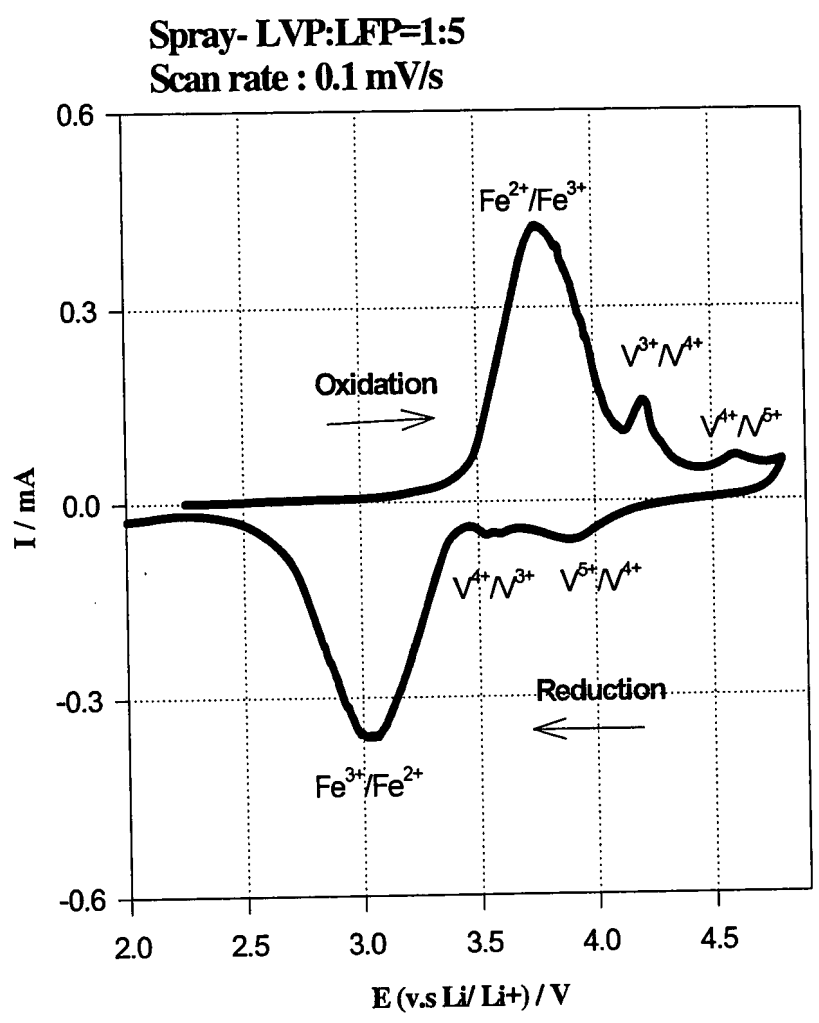


圖 8 c

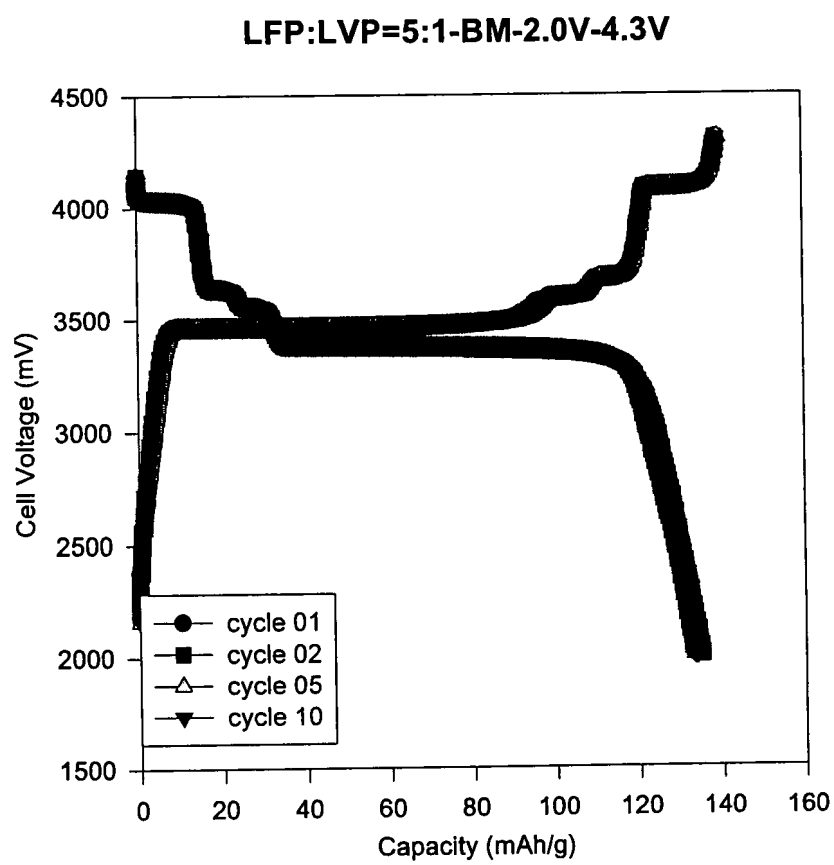


圖 9

的電性表現。

- 5.本發明使用溶膠-凝膠法製備LVP/LFP/C複合材料，且用於組裝成鈕扣型電池的圓形陰電極時，在2.0V~4.8V之間做充/放電時，在0.1C充/放電速率下的克電容量為148~151mAh/g之間；在1C充/放電速率下的克電容量為126mAh/g；在5C充/放電速率下的克電容量可達76~77mAh/g。
- 6.本發明使用噴霧乾燥法製備LVP/LFP/C複合材料，且用於組裝成鈕扣型電池的圓形陰電極時，在2.0V~4.8V之間做充/放電時，在0.1C充/放電速率下的克電容量可提升至為156~160mAh/g之間；在1C充/放電速率下的克電容量為148~150mAh/g；在5C充/放電速率下的克電容量可達102mAh/g；在10C高速率放電下克電容量可達82~83 mAh/g之間。
- 7.參照圖 2 7 所示，經比對實施例 9 至實施例11製備的LVP/LFP/C複合材料的電性表現，結果實施例 1 0 以噴霧乾燥法(Sp)製備(LFP：LVP莫耳比=5：1)的LVP/LFP/C複合材料具有較高的平均放電克電容量約160 mAh/g；其中原因為所添加的奈米PS sphere碳源均勻分散在LVP/LFP/C上可以有效的提高複合材料放電克電容量及提昇高功率放電能力以及穩定性。
- 8.本發明製備的LVP/LFP/C複合材料，適用於組裝成鈕扣型電池的圓形陰電極，在-20℃低溫環境及50℃高溫環境下，仍具備極佳及非常穩定的高速率充放能力及非常優異的電性表現。

【符號說明】

【0203】

- 10 鈕扣型電池
- 20 上蓋
- 30 圓形陰電極
- 40 隔離膜
- 50 鋰金屬
- 60 下蓋