

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： 95149230

※申請日期： 95.12.27

※IPC 分類： H01M4/02, 1/40
C01B 27/08

一、發明名稱：(中文/英文)

磷化物複合材料和鋰離子電池的負極材料

COMPOSITE MATERIAL OF PHOSPHIDE AND
ANODE MATERIAL OF LITHIUM ION CELL

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

財團法人工業技術研究院/ INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH
INSTITUTE

代表人：(中文/英文) 林信義/LIN, HSIN-I

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹縣竹東鎮中興路四段 195 號/ NO. 195, SECTION 4, CHUNG HSING
ROAD, CHUTUNG, HSINCHU, TAIWAN, R.O.C.

國 籍：(中文/英文) 中華民國/TW

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 陳利君 / LI-JIUN CHEN

2. 郭政肇 / ZHENG-ZHAO GUO

3. 楊模樺 / MO-HUA YANG

國 籍：(中文/英文) 1-3 中華民國/TW

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☐ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☐ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種磷化物複合材料，且特別是有關於一種能夠應用於鋰離子電池的負極材料的磷化物複合材料。

【先前技術】

鋰離子電池陸續被應用或是規劃被使用於高功率的動力系統上，除了電池設計與電池製作技術需要進一步突破外，從電池系統來看，對於電池材料的規格需求也需要提昇。電池材料中對於電極材料的需求最大，在正極材料陸續有所突破後，下一階段需突破的技術重點即在負極材料的開發，其中對於負極材料的鋰離子儲存量(電容量)以及材料穩定性。目前普遍使用的商用電池負極材料為碳材，其電容量為 200~350 mAh/g 左右〔軟碳(Soft Carbon, 200-240 mAh/g)或介穩相球狀碳石墨(MCMB graphite, 300-340 mAh/g)〕，早期碳材料的缺點是易與電解液聚碳酸酯產生反應，因為鋰與電解液會在碳材或石墨表面形成鈍化膜，因此造成不可逆電容量的損失，致使首次充放電效率低，或電池壽命短。目前為了因應高功率與高能量的電池動力需求，負極材料的電容量與穩定性需更進一步的提昇。

關於負極材料的開發，除了碳材的改質外，還有(1)二元或三元成分的鋰合金系統，如 SnSb、SnCo，由 Idota 等人所研發，(2)A 族元素的氧化物，如 Si 及 Sn 的氧化物，

由富士底片所開發，以及(3)過渡金屬的氧化物，如 CoO ，由 Nazar 及 Tarascon 所研發，(4)過渡金屬的氮化物，由 Takeda 所研發。目前鋰電池負極材料研究題材，最重要的研究方向是希望能達到比現有 1.碳材具有高能量密度與 2.較佳的材料結構穩定性，並且 3.在第一次過程中，可逆電容量的使用比率提高，同時在材料製備製程方面也希望簡化，然而這些需求對應到前述幾個研究方向的優缺點，目前為止上述的研究工作並沒有進一步的突破，而這些研究瓶頸也是阻礙新負極材料研發的困難點，因此進行中的新負極材料開發工作需要同時解決上述在材料特性與材料製備製程上的困難點。

過渡金屬磷化物，例如 FeP_2 、 CoP_3 與 MnP_4 等，已被研究證實具有較高的電容量，以 FeP_2 為例，Nazar 等人發現其電容量有 1250 mAh/g ，但經過小於十次循環充放電之後，其電容量迅速衰退至無法使用，其鋰離子遷出遷入的機制雖然歸類與氧化物的鋰儲存機制類似，但詳細機制尚未完全確認，因此推論該材料衰退的主因為鋰離子遷入後，造成體積的膨脹收縮，在多次充放之後使得材料結構崩毀所致。另外，在其他的研究[Chemistry material 2006,18,3531]中也提出 FeP_1 等磷化物和目前鋰電池電解液系統可能在材料表面產生不可逆的化學反應。因此，雖然過渡金屬磷化物具有高電容量的儲存能力，現階段仍然無法應用於鋰離子電池的負極材料。

【發明內容】

本發明提供一種磷化物複合材料，能夠具有比碳材更高的電容量，並且具有較過渡金屬磷化物更佳的結構穩定性，而能夠應用於鋰離子電池的負極材料而得到具有高效能的負極。

本發明提出一種磷化物複合材料，其至少包括一次粒子，其中一次粒子包括過渡金屬磷化物以及包覆前述過渡金屬磷化物的披覆層。

如上所述之磷化物複合材料，其中過渡金屬磷化物中所使用的過渡金屬包括鐵、鈷、鎳、銅、鋅、錳、鉻、鈇、鈦或鈷。

如上所述之磷化物複合材料，其中披覆層的材質為可使鋰離子通過披覆層的材質。

如上所述之磷化物複合材料，其中披覆層的材質包括碳。

如上所述之磷化物複合材料，其中一次粒子的粒徑小於 100 nm。

如上所述之磷化物複合材料，其中一次粒子構成二次粒子，且二次粒子構成磷化物複合材料的粉體。

如上所述之磷化物複合材料，其中二次粒子的粒徑小於 20 μm 。

本發明提出一種鋰離子電池的負極材料，其使用磷化物複合材料以作為鋰離子電池的負極材料。

本發明提出另一種鋰離子電池的負極材料，其使用磷化物複合材料和介穩相球狀碳石墨材的混合材料以作為鋰

離子電池的負極材料。

如上所述之鋰離子電池的負極材料，其中前述磷化物複合材和前述介穩相球狀碳石墨材的混合比例為重量比 1 : 1。

由上述可知，本發明之磷化物複合材料將能夠藉由披覆層來控制一次粒子與鋰離子反應時所產生的體積膨脹。尚且，本發明之一次粒子將能夠藉由其小於 100 nm 的微小尺寸，進一步提昇磷化物複合材料的體積膨脹控制能力。因此本發明之磷化物複合材料將能夠適用於作為鋰離子電池的負極材料。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉較佳實施例並詳細說明如下。

【實施方式】

圖 1 所示為本發明的磷化物複合材料的基本構成元素的示意圖。請參照圖 1，本發明之磷化物複合材料至少包括一次粒子 10，其中一次粒子 10 至少是由過渡金屬磷化物 12 以及包覆該過渡金屬磷化物 12 的披覆層 14 所構成。過渡金屬磷化物 12 是藉由使過渡金屬磷化物中的磷與鋰離子反應而達成儲存鋰離子的目的，其中過渡金屬磷化物 12 所使用的過渡金屬例如是鐵、鈷、鎳、銅、鋅、錳、鉻、鈮、鈦或鈳等。而披覆層 14 的材質例如是可使鋰離子通過該披覆層 14 的材質，在考慮到與現有電解液的相容性的情況下，披覆層 14 的材質較佳例如是碳。尚且，一次粒子 10 的粒徑例如是小於 100 nm。

此外，本發明之磷化物複合材料中還可以視實際需要摻雜一些其他的元素，以對其電化學性質進行調整。於本發明較佳實施例中，於本發明之磷化物複合材料中例如是摻雜有微量的錫。

本發明的磷化物複合材料其實際的外觀形狀主要呈粉末狀，圖 2 所示為本發明的磷化物複合材料的粉體結構的示意圖。如圖 2 所示，磷化物複合材料的粉體主要是由一次粒子 10 所聚集而成的二次粒子 20 所構成，並且，其中二次粒子 20 的粒徑例如是小於 20 μm 。

此處值得注意的是，在本發明之磷化物複合材料中，由於一次粒子 10 是由過渡金屬磷化物 12 以及包覆該過渡金屬磷化物 12 的披覆層 14 所構成，因此本發明之一次粒子 10 將能夠藉由披覆層 14 來控制一次粒子 10 與鋰離子反應時所產生的體積膨脹。

尚且，由於本發明之一次粒子 10 具有小於 100 nm 之奈米等級的微小尺寸，因此藉由此一次粒子 10 所具有的微小顆粒尺寸，對於本發明的磷化物複合材料而言，其體積膨脹控制能力將能夠進一步的提昇，進而獲得結構穩定性較習知之過渡金屬磷化物更佳的磷化物複合材料。

綜合上述之磷化物複合材料的優點，本發明之磷化物複合材料將能夠利用過渡金屬磷化物的特性，而在應用於鋰離子電池的負極材料時，具有較習知所使用的碳材更高的電容量。尚且，利用本發明之磷化物複合材料對於體積膨脹控制能力以及材料結構穩定性的改善，而在應用於鋰

離子電池的負極材料時，相較於習知的過渡金屬磷化物材料，本發明之磷化物複合材料具有更佳的结构穩定性，而能夠獲得更佳的循環充放電的能力。

〔實驗例〕

[磷化物複合材料的製備]

首先將硝酸鐵（磷化鐵的前驅物）、磷酸以及氯化錫加入水中以形成水溶液，接著將水溶液調整至適當的 pH 值並控制適當莫耳比，以使硝酸鐵、磷酸以及氯化錫產生化學沉澱反應，生成奈米級磷化鐵的沉澱。接著在沉澱的同時加入添加劑例如是高分子分散劑（PAC），以控制產出之磷化鐵粒徑及碳層，然後，經過燒結的過程，形成奈米級的碳被覆磷化鐵的结构。而經由上述製備方法所製得的碳被覆磷化鐵，經分析可得知磷化鐵的结构為 $\text{Fe}_1\text{P}_{(0.898\sim1.17)}$ 、碳披覆層為 8.5~11.5 重量%，並且錫的摻雜量小於 3 重量%。

圖 3 所示為碳披覆磷化鐵的粉體结构的電子顯微鏡圖，如圖 3 所示，磷化鐵的粉體结构實際上是由一次粒子所組成的二次粒子，其中一次粒子粒徑主要分佈在 20~50 nm 左右，並且如圖 3 所示，一次粒子是在磷化鐵的外部披覆碳網絡，以形成將磷化鐵完全包覆的碳披覆層。因此，由圖 3 之電子顯微鏡圖，可以確認依上述方法所製備的碳被覆奈米磷化鐵粉體確實為具有本發明之技術特徵的磷化物複合材料。

[電化學性質的測試]

本發明之經由上述方法所製備的碳披覆磷化鐵粉體，其電化學性質測試是以商用的介穩相球狀碳石墨材(MCMB graphite)以重量比 1：1 的比例和碳披覆磷化鐵粉體摻混以進行評估。

圖 4 所示為碳披覆磷化鐵材料的循環伏安(Cyclic Voltammetry, CV)測試結果，此測試可了解鋰離子遷入磷化鐵材料過程中的電化學反應電位。如圖 4 所示碳披覆的磷化鐵材料在測試中顯示，在 1.0 V 左右開始有還原反應產生，可推論為電解液與材料表面反應有關，當電位達 0.4V 之後出現一個明顯的還原反應，對照第二圈之後的測試結果可推論此反應電位為鋰離子遷入磷化鐵的反應電位，而對應到 0.6V 的氧化電位，則是鋰遷出磷化鐵的反應，在第二圈之後，可觀察到此遷入遷出的反應電位電流強度幾乎維持固定，因而可進一步推論此遷入遷出行為是屬於相當穩定的電化學反應。

圖 5 所示為碳披覆磷化鐵材料的電容量測試結果的示意圖。如圖 5 所示，從電流電壓曲線圖譜可觀察到在第二圈測試時，0.5 V 出現一個充電平台，而在 1.0 V 左右也可看到對應的放電平台，隨著充放電圈數增加，平台的充放電電容量並沒有明顯降低，因此本發明之碳披覆磷化鐵材料具有相當的結構穩定度。另外，從此結果也可以觀察到此碳披覆磷化鐵材料第一圈的充電電容量約有 800 mAh/g

而可逆電容約有 550 mAh/g。

圖 6 所示為碳披覆磷化鐵材料的循環壽命測試結果的示意圖。如圖 6 所示，在第二十圈測試時，本發明之碳披覆磷化鐵仍有 400 mAh/g 的電容量，而根據文獻報導的磷化鐵材料測試結果，其在第十圈後其電容量即由 1200 mAh 衰退接近無法充放電的階段，本發明的碳披覆磷化鐵材料的充放電穩定度有明顯的提升。

由上述之電化學性質的測試結果可知，將本發明之碳披覆磷化鐵材料與介穩相球狀碳石墨材以重量比 1:1 混合所得到的電極材料，其在作為鋰離子電池的負極材料的應用性方面，能夠大幅度的提高。

綜上所述，由於本發明之磷化物複合材料的一次粒子是由過渡金屬磷化物以及包覆該過渡金屬磷化物的披覆層所構成，因此本發明之磷化物複合材料將能夠藉由披覆層來控制一次粒子與鋰離子反應時所產生的體積膨脹。

尚且，由於本發明之一次粒子具有小於 100 nm 之奈米等級的微小尺寸，因此能夠進一步提昇本發明的磷化物複合材料的體積膨脹控制能力。

因此，本發明之磷化物複合材料不僅具有高電容量，並且其結構穩定性相較於習知的過渡金屬磷化物能得到長足的改善，在鋰離子電池的負極材料的應用方面具有相當高的發展性與可行性。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神

和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

圖 1 所示為本發明的磷化物複合材料的基本構成元素的示意圖。

圖 2 所示為本發明的磷化物複合材料的粉體結構的示意圖。

圖 3 所示為碳披覆磷化鐵的粉體結構的电子顯微鏡圖。

圖 4 所示為碳披覆磷化鐵材料的循環伏安測試結果的示意圖。

圖 5 所示為碳披覆磷化鐵材料的電容量測試結果的示意圖。

圖 6 所示為碳披覆磷化鐵材料的循環壽命測試結果的示意圖。

【主要元件符號說明】

10：一次粒子

12：過渡金屬磷化物

14：披覆層

20：二次粒子

五、中文發明摘要：

一種磷化物複合材料，其至少包括一次粒子，其中一次粒子包括過渡金屬磷化物以及包覆過渡金屬磷化物的披覆層。本發明之磷化物複合材料具有比碳材更高的電容量，並且具有較過渡金屬磷化物更佳的结构穩定性，而能夠適用於作為鋰離子電池的負極材料。

六、英文發明摘要：

A composite material of phosphide at least includes primary particles, wherein the primary particle includes a phosphide of transition metal and a coating layer covering the phosphide of transition metal. The capacity of the composite material of phosphide of this invention is higher than carbon, and the structure stability of the composite material of phosphide is better than the phosphide of transition metal, therefore the composite material of phosphide is suit for anode material of Li ion battery.

十、申請專利範圍：

1.一種磷化物複合材料，至少包括：

一次粒子，其中前述一次粒子包括：

過渡金屬磷化物；以及

披覆層，包覆前述過渡金屬磷化物。

2.如申請專利範圍第 1 項所述的磷化物複合材料，其中前述過渡金屬磷化物中所使用的過渡金屬包括鐵、鈷、鎳、銅、鋅、錳、鉻、釩、鈦或鈷。

3.如申請專利範圍第 1 項所述的磷化物複合材料，其中前述披覆層的材質為可使鋰離子通過該披覆層的材質。

4.如申請專利範圍第 1 項所述的磷化物複合材料，其中前述披覆層的材質包括碳。

5.如申請專利範圍第 1 項所述的磷化物複合材料，其中前述一次粒子的粒徑小於 100 nm。

6.如申請專利範圍第 1 項所述的磷化物複合材料，其中前述一次粒子構成為二次粒子，且前述二次粒子構成磷化物複合材料的粉體。

7.如申請專利範圍第 6 項所述的磷化物複合材料，其中前述二次粒子的粒徑小於 20 μm 。

8.一種鋰離子電池的負極材料，其使用如申請專利範圍第 1 項至第 7 項之任一項所述的磷化物複合材以作為鋰離子電池的負極材料。

9.一種鋰離子電池的負極材料，其使用如申請專利範圍第 1 項至第 7 項之任一項所述的磷化物複合材和介穩相

球狀碳石墨材的混合材料以作為鋰離子電池的負極材料。

10.如申請專利範圍第 9 項所述的鋰離子電池的負極材料，其中前述磷化物複合材和前述介穩相球狀碳石墨材的混合比例為重量比 1：1。

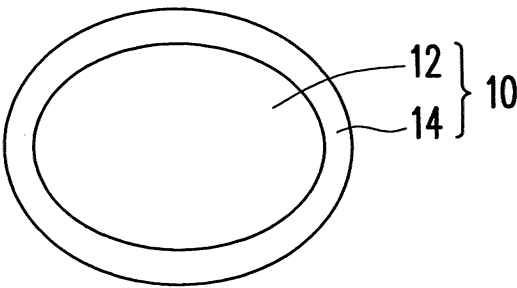


圖 1

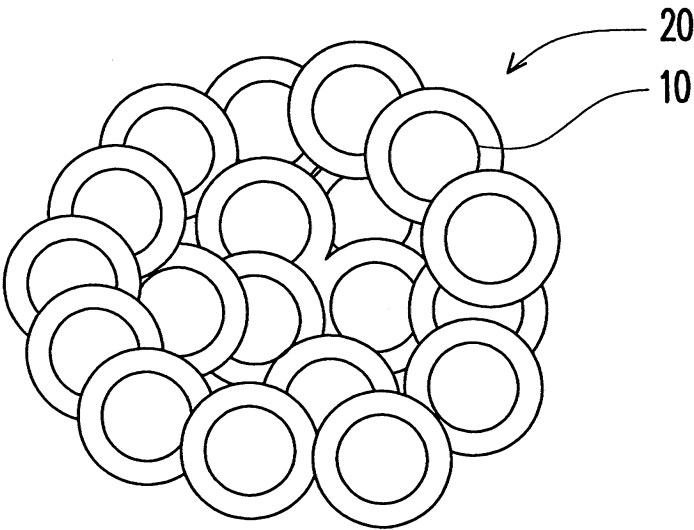


圖 2

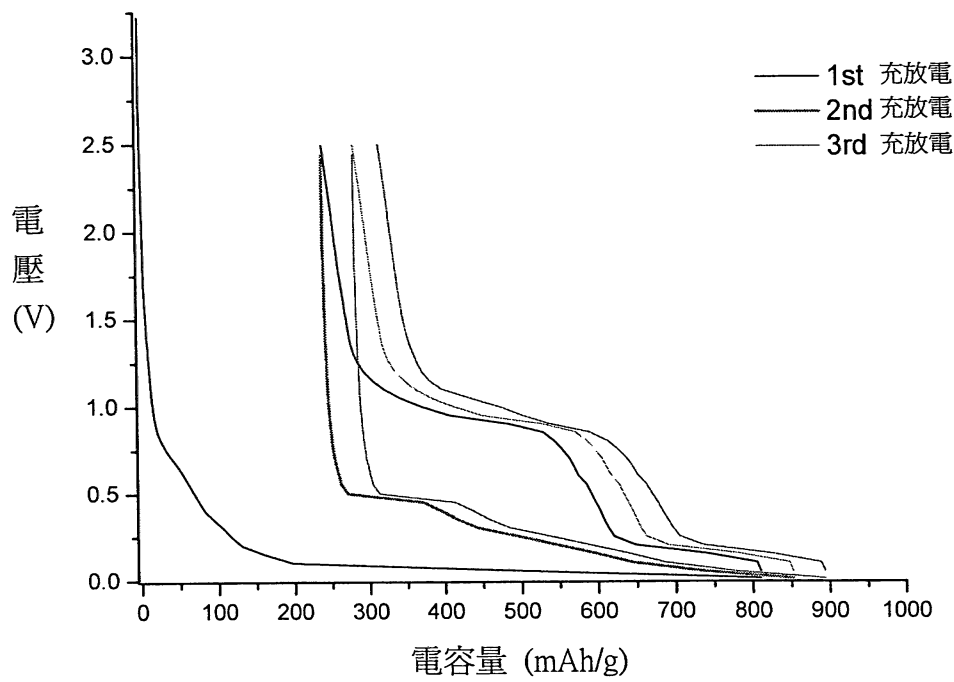


圖 5

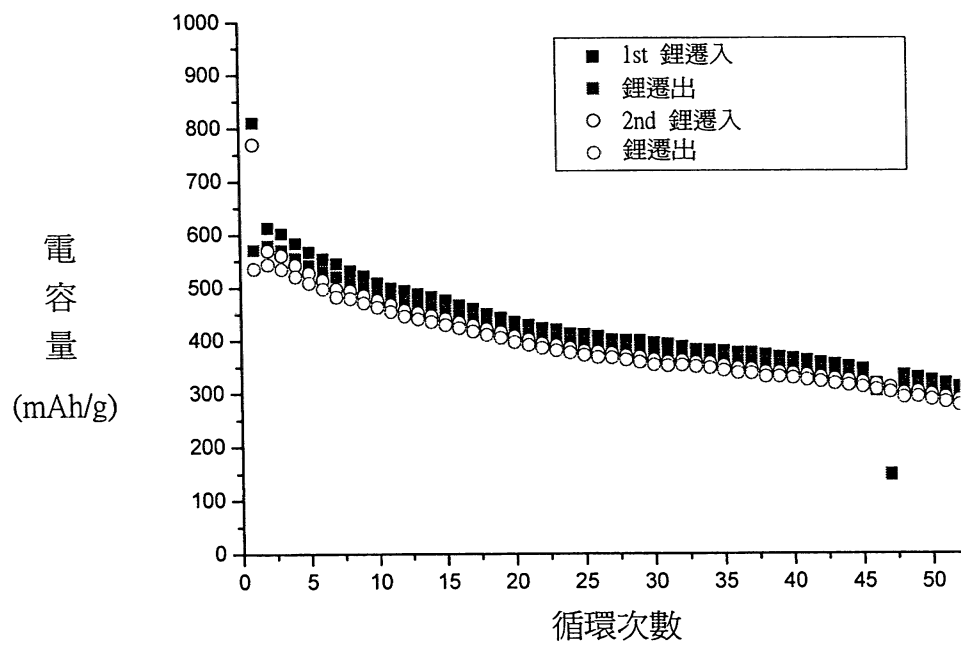


圖 6

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之主要符號簡單說明：

10：一次粒子

12：過渡金屬磷化物

14：披覆層

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。