



(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 201223860 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：100134727

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 27 日

(51)Int. Cl. : **C01B25/45 (2006.01)**

H01M4/58 (2010.01)

(30)優先權：2010/09/27 日本

2010-216038

(71)申請人：日本化學工業股份有限公司 (日本) NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.
(JP)

日本

富士重工業股份有限公司 (日本) FUJI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA (JP)

日本

(72)發明人：菊地敦 KIKUCHI, TSUTOMU (JP)；瀧本一樹 TAKIMOTO, KAZUKI (JP)；柳田
英雄 YANAGITA, HIDEO (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：6 共 36 頁

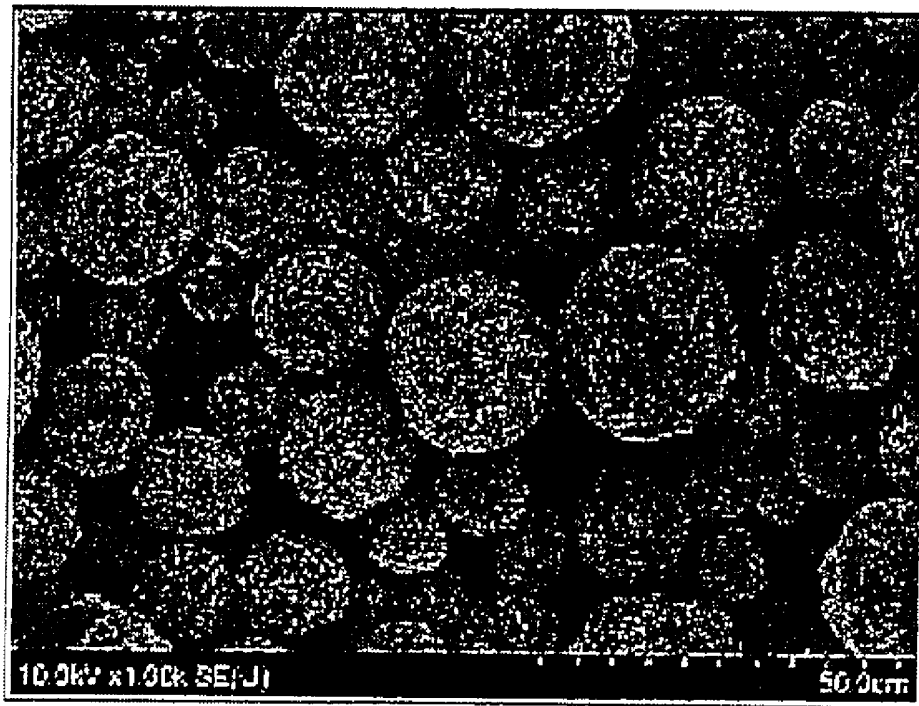
(54)名稱

磷酸釩鋰碳複合物之製造方法

METHOD OF PRODUCING LITHIUM VANADIUM PHOSPHATE-CARBON COMPOSITE
MATERIAL

(57)摘要

本發明係關於磷酸釩鋰碳複合物之製造方法，係包括有：第 1 步驟，其係將鋰源、5 價或 4 價釩化合物、磷源、以及經加熱分解會生成碳的導電性碳材料源，在水溶劑中進行混合而調製原料混合液；第 2 步驟，其係加熱該原料混合液而施行沉澱生成反應，獲得含沉澱生成物的反應液；第 3 步驟，其係將該含沉澱生成物的反應液，利用介質研磨機施行濕式粉碎處理，獲得含粉碎處理物的漿料；第 4 步驟，其係將該含粉碎處理物的漿料施行噴霧乾燥處理，獲得反應前驅體；以及第 5 步驟，其係將該反應前驅體在惰性氣體環境中或還原環境中，於 600~1300°C 施行燒製。根據本發明，可提供當使用為鋰二次電池的正極活性物質時，能對鋰二次電池賦予較高放電電容等優異電池性能的磷酸釩鋰碳複合物之製造方法。





(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 201223860 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：100134727

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 27 日

(51)Int. Cl. : **C01B25/45 (2006.01)**

H01M4/58 (2010.01)

(30)優先權：2010/09/27 日本

2010-216038

(71)申請人：日本化學工業股份有限公司 (日本) NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.
(JP)

日本

富士重工業股份有限公司 (日本) FUJI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA (JP)

日本

(72)發明人：菊地敦 KIKUCHI, TSUTOMU (JP)；瀧本一樹 TAKIMOTO, KAZUKI (JP)；柳田
英雄 YANAGITA, HIDEO (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：6 共 36 頁

(54)名稱

磷酸釩鋰碳複合物之製造方法

METHOD OF PRODUCING LITHIUM VANADIUM PHOSPHATE-CARBON COMPOSITE
MATERIAL

(57)摘要

本發明係關於磷酸釩鋰碳複合物之製造方法，係包括有：第 1 步驟，其係將鋰源、5 價或 4 價釩化合物、磷源、以及經加熱分解會生成碳的導電性碳材料源，在水溶劑中進行混合而調製原料混合液；第 2 步驟，其係加熱該原料混合液而施行沉澱生成反應，獲得含沉澱生成物的反應液；第 3 步驟，其係將該含沉澱生成物的反應液，利用介質研磨機施行濕式粉碎處理，獲得含粉碎處理物的漿料；第 4 步驟，其係將該含粉碎處理物的漿料施行噴霧乾燥處理，獲得反應前驅體；以及第 5 步驟，其係將該反應前驅體在惰性氣體環境中或還原環境中，於 600~1300°C 施行燒製。根據本發明，可提供當使用為鋰二次電池的正極活性物質時，能對鋰二次電池賦予較高放電電容等優異電池性能的磷酸釩鋰碳複合物之製造方法。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於有用於作為鋰二次電池之正極活性物質，且由磷酸釩鋰與導電性碳材料所構成的磷酸釩鋰碳複合物之製造方法。

【先前技術】

作為用於行動機器、筆記型個人電腦、電動汽車及油電混合式汽車的電池，係活用鋰離子電池。一般而言，鋰離子電池的電容及能量密度係優異，目前其正極主要係使用 LiCoO_2 ，但因 Co 的資源問題， LiMnO_2 、 LiNiO_2 等的開發亦熱烈展開。

目前，作為進一步之替代材料，係著眼於 LiFePO_4 ，且已由各機關進行研究開發。Fe 係資源性優異，使用其的 LiFePO_4 雖能量密度略低，但因為高溫特性優異，因而期待用作電動車輛的鋰離子電池用正極材料。

但是， LiFePO_4 的動作電壓略低，便著眼於取代 Fe 而改為使用 V 之具有 NASICON(Na Super Ionic Conductor，鈉超離子導體)結構的磷酸釩鋰($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)。

磷酸釩鋰之製造方法係提案有：例如將鋰源、釩化合物及磷源予以粉碎混合，再將所獲得均勻混合物成形為丸粒狀，接著再將該成形品施行燒製的方法(例如參照專利文獻 1 與 2)。又，下述專利文獻 3 提案有：將氧化釩(V)溶解於含氫

氧化鋰的水溶液中，進一步添加磷源、與碳及/或非揮發性有機化合物，將所獲得原料混合液施行乾燥而獲得前驅體，再將該前驅體於惰性環境下施行熱處理，便獲得 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 與導電性碳材料的複合物之方法。

[先行技術文獻]

[專利文獻]

專利文獻 1：日本專利特表 2001-500665 號公報

專利文獻 2：日本專利特表 2002-530835 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2008-052970 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

已知 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的理論電容係 197mAhg^{-1} 的較高值。

然而，習知將 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 使用為正極活性物質的鋰二次電池，放電電容較低，就將 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 使用為正極活性物質的鋰二次電池，期待能更進一步提升放電電容。

所以，本發明目的在於提供：能有用於作為鋰二次電池的正極活性物質，且當使用為鋰二次電池的正極活性物質時，能對鋰二次電池賦予較高放電電容等優異電池性能的磷酸釩鋰碳複合物之製造方法。

(解決問題之手段)

本發明者等有鑑於上述課題而反覆深入鑽研的結果，發現將由經特定步驟所獲得之磷酸釩鋰與導電性碳材料構成的

磷酸釩鋰碳複合物作為正極活性物質的鋰二次電池，可成為特別係放電電容較高、循環特性優異者，遂完成本發明。

即，本發明係提供磷酸釩鋰碳複合物之製造方法，其係由具 NASICON 結構的磷酸釩鋰與導電性碳材料所構成之磷酸釩鋰碳複合物之製造方法，其特徵為包括有：

第 1 步驟，其係將鋰源、5 價或 4 價釩化合物、磷源、以及經加熱分解會生成碳的導電性碳材料源，在水溶劑中進行混合而調製原料混合液；第 2 步驟，其係加熱該原料混合液而施行沉澱生成反應，獲得含沉澱生成物的反應液；第 3 步驟，其係將該含沉澱生成物的反應液，利用介質研磨機施行濕式粉碎處理，獲得含粉碎處理物的漿料；第 4 步驟，其係將該含粉碎處理物的漿料施行噴霧乾燥處理，獲得反應前驅體；以及第 5 步驟，其係將該反應前驅體在惰性氣體環境中或還原環境中，於 600~1300℃ 施行燒製。

(發明效果)

根據本發明，可依照工業上有利的方法，提供有用於作為鋰二次電池之正極活性物質，且由磷酸釩鋰與導電性碳材料所構成的磷酸釩鋰碳複合物。又，將依照本發明的製造方法所獲得之磷酸釩鋰碳複合物作為正極活性物質的鋰二次電池，特別係放電電容高、循環特性優異。

【實施方式】

以下，針對本發明，根據較佳實施形態進行說明。

依照本發明的製造方法所獲得之磷酸釩鋰碳複合物，係由具有 NASICON 結構之磷酸釩鋰(以下簡稱「磷酸釩鋰」)與導電性碳材料所構成。

本發明中，上述磷酸釩鋰係例如由下述一般式(1)：



(式中，x 係表示 2.5 以上且 3.5 以下，y 係表示 1.8 以上且 2.2 以下)

所示之磷酸釩鋰，或由一般式(1)所示之磷酸釩鋰中，視需要含有 Me 元素(Me 係表示 V 以外的原子序 11 以上之金屬元素或過渡金屬元素)的磷酸釩鋰。x 較佳係 2.5 以上且 3.5 以下、特佳係 2.8 以上且 3.2 以下。y 較佳係 1.8 以上且 2.2 以下、特佳係 1.9 以上且 2.1 以下。Me 元素較佳係 Mg、Ca、Al、Mn、Co、Ni、Fe、Ti、Zr、Bi、Cr、Nb、Mo、Cu。

本發明的上述磷酸釩鋰碳複合物之製造方法，係包括有下述步驟：第 1 步驟，其係將鋰源、5 價或 4 價釩化合物(以下簡稱「釩化合物」)、磷源、以及經加熱分解會生成碳的導電性碳材料源，在水溶劑中進行混合而調製得原料混合液；第 2 步驟，其係加熱該原料混合液而施行沉澱生成反應，獲得含沉澱生成物的反應液；第 3 步驟，其係將該含沉澱生成物的反應液，利用介質研磨機施行濕式粉碎處理，而獲得含粉碎處理物的漿料；第 4 步驟，其係對該含粉碎處理物的漿料施行噴霧乾燥處理，而獲得反應前驅體；第 5 步

驟，其係將該反應前驅體在惰性氣體環境中或還原環境中，於 600~1300°C 施行燒製。

本發明的第 1 步驟係將鋰源、釩化合物、磷源、以及經加熱分解會生成碳的導電性碳材料源，在水溶劑中進行混合處理，而獲得各原料係溶解或分散之原料混合液的步驟。

上述鋰源係可列舉：碳酸鋰、氫氧化鋰、氧化鋰、硝酸鋰或草酸鋰等有機酸鋰等等，該等係可為含水物、亦可為無水物。其中，因為氫氧化鋰對水的溶解性較高，因而就從能工業上有利地施行反應的觀點係屬較佳。

上述釩化合物係可列舉：五氧化釩、釩酸銨、氧草酸釩等。其中，五氧化釩係就從可工業上廉價取得，且能獲得具優異反應性之反應前驅體的觀點，係屬較佳。

上述磷源係可列舉：磷酸、聚磷酸、磷酸酐、磷酸二氫銨、磷酸氫二銨、磷酸銨等。其中，磷酸係就從可工業上廉價取得，且能獲得具優異反應性之反應前驅體的觀點，係屬較佳。

釩化合物的混合量，就從最終生成物可輕易獲得單相的磷酸釩鋰，且成為放電電容較高者的觀點，較佳係依釩化合物中的 V 原子、與磷源中的 P 原子之莫耳比(V/P)計，為 0.50~0.80、較佳為 0.60~0.73。又，鋰源的添加量，就從最終生成物可輕易獲得單相的磷酸釩鋰，且成為放電電容較高者的觀點，較佳係依鋰源中的 Li 原子、與磷源中的 P 原子之莫耳比(Li/P)計，為 0.70~1.30、較佳為 0.83~1.17。

上述導電性碳材料源係至少使用依第 5 步驟進行燒製，會加熱分解而生成碳者。導電性碳材料源係對磷酸鈳鋰賦予導電性，且屬於在後述第 2 步驟的沉澱生成反應中，促進鈳化合物的還原反應而進行沉澱生成反應的必要成分，且在一連串步驟中具有抑制被還原鈳遭氧化的作用，對獲得安定品質的磷酸鈳鋰碳複合物具有貢獻。

導電性碳材料源係可列舉例如：從軟瀝青起至硬瀝青的煤焦油瀝青；乾餾液化油等石碳系重油、常壓殘油、減壓殘油的直馏重油、原油、石腦油等熱分解時所副生成的乙烯焦油等分解系重油之石油系重油；萘烯、十環烯、蒽、菲等芳香族烴；吩咩、聯苯、三聯苯等聚伸苯基；聚氯乙烯；聚乙烯醇、聚乙烯丁醛、聚乙二醇等水溶性聚合物、及該等的不溶化處理品；含氮性聚丙烯腈；聚吡咯等有機高分子；含硫性聚噻吩、聚苯乙烯等有機高分子；葡萄糖、果糖、乳糖、麥芽糖、蔗糖等糖類等等天然高分子；聚苯硫醚、聚苯醚等熱可塑性樹脂、酚-甲醛樹脂、醯亞胺樹脂等熱硬化性樹脂，該等之中，就從可工業上廉價取得，且將最終獲得的磷酸鈳鋰碳複合物作為正極活性物質的鋰二次電池之放電電容較高、循環特性優異之觀點，較佳為糖類。

導電性碳材料源的混合量係相對於所生成之磷酸鈳鋰，依 C 原子換算，較佳為 0.1~20 質量%的混合量。

相較於燒製前，燒製後會有導電性碳材料中所含 C 原子

量減少的傾向。因而，第 1 步驟中，若相對於所生成之磷酸鈳鋰 100 質量份，導電性碳材料源的調配量依 C 原子換算計為 0.5~40 質量份、較佳為 5~30 質量份，便容易成為相對於磷酸鈳鋰碳複合物中的磷酸鈳鋰 100 質量份，導電性碳材料調配量依 C 原子換算計為 0.1~20 質量份、較佳為 1~15 質量份。藉由相對於所生成之磷酸鈳鋰 100 質量份，導電性碳材料源的調配量在上述範圍內，當將磷酸鈳鋰碳複合物使用為鋰二次電池的正極活性物質時，便可賦予充分的導電性，因而可降低鋰二次電池的內部電阻，且提高每質量或體積的放電電容。另一方面，若相對於所生成之磷酸鈳鋰 100 質量份，導電性碳材料源調配量未滿上述範圍，則當將磷酸鈳鋰碳複合物使用為鋰二次電池的正極活性物質時，便無法賦予充分的導電性，因而鋰二次電池的內部電阻容易變高，又若超過上述範圍，則每質量或體積的放電電容容易降低。

原料混合液中的原料混合物含量(鋰源、鈳化合物、磷源及導電性碳材料源的合計含量)，係取決於所使用原料的種類，就從操作性及經濟性的觀點，較佳係多數情況為 5~50 重量%、較佳為 10~30 重量%。

本發明第 1 步驟中所使用的鋰源、鈳化合物、磷源、及導電性碳材料源，無論製造履歷為何皆無妨，但為能製造高純度的磷酸鈳鋰碳複合物，較佳係雜質含量盡可能少者。

將鋰源、鈳化合物、磷源及導電性碳材料源添加於水溶劑

的順序、混合手段並無特別限制，只要屬於能形成上述各原料係均勻溶解或分散之原料混合液的手段便可。

本發明的第2步驟係將上述第1步驟所獲得之均勻混合有各原料的原料混合液加熱至特定溫度而進行沉澱生成反應，獲得含沉澱生成物的反應液之步驟。

第2步驟的沉澱生成反應中，因為除釩化合物的還原反應外，尚會同時產生複數反應，因而沉澱生成物中的組成亦變為複雜，但沉澱生成物的組成若針對可X射線鑑定者觀之，至少在X射線繞射分析中可確認到磷酸鋰及磷酸氫釩係主尖峰。又，除此之外，係成為鋰化合物、釩化合物或該等的反應生成物等等化合物的混雜物，但在不損及本發明效果之前提下，混雜該等化合物亦無妨。

當將原料混合液直接施行噴霧乾燥而獲得的噴霧乾燥物施行燒製時，粒徑控制較困難，較難獲得粒度分佈狹窄者。相對於此，依本發明第2步驟所獲得之沉澱生成物，因為係屬於能依平均粒徑(二次粒徑)為 $10\sim 100\mu\text{m}$ 、較佳為 $20\sim 70\mu\text{m}$ 粉碎的柔軟粒子之凝聚體，因而在後述第3步驟中可施行至平均粒徑 $2\mu\text{m}$ 以下、較佳為 $0.1\sim 2\mu\text{m}$ 的粉碎處理，當該沉澱生成物依後述第5步驟施行燒製時，因為幾乎不會引發晶粒成長，因而一次粒徑與二次粒徑的控制較為容易。

本發明的製造方法中，係將該沉澱生成物當作提供給後述第3步驟與第4步驟物的反應前驅體，藉由依第5步驟對反

應前驅體進行燒製，便可獲得由 X 射線單相的磷酸釩鋰與導電性碳材料所構成之磷酸釩鋰碳複合物，且將依本發明的製造方法所獲得之磷酸釩鋰碳複合物當作正極活性物質的鋰二次電池，相較於將原料混合液直接施行噴霧乾燥而獲得之噴霧乾燥物施行燒製的情況下，特別係放電電容較高、循環特性優異。

第 2 步驟的加溫溫度係 60~100°C 以上、較佳係 80~100°C。若加溫溫度較低於 60°C，則反應時間會極端拉長，因而在工業上不利，又，若加溫溫度高於 100°C，則會有必須使用加壓容器的限制，在工業上非屬有利。

第 2 步驟的加熱時間並無特別限定，若加熱達 0.2 小時以上、較佳 0.5~2 小時，便可獲得沉澱生成物。

依第 2 步驟施行加熱而使沉澱生成物生成後，將含沉澱生成物的反應液視需要經濃度調節後提供予第 3 步驟。

本發明的第 3 步驟係將進行第 2 步驟所獲得之含沉澱生成物的反應液，利用介質研磨機施行濕式粉碎，而獲得含粉碎處理物的漿料之步驟。

利用介質研磨機施行濕式粉碎時，含沉澱生成物的反應液中之固形份濃度，就從操作性良好、且能有效率施行粉碎處理的觀點，較佳係 5~50 重量%、特佳係 10~30 重量%。因而，經施行第 2 步驟後，視需要宜依成為上述反應液濃度的方式，對含沉澱生成物的反應液施行濃度調節後，進行濕式

粉碎處理。

然後，將含沉澱生成物的反應液利用介質研磨機施行濕式粉碎處理。藉由採用該方法，便可將沉澱生成物進行更細微的粉碎，因而可獲得具有更優異反應性的反應前驅體。

介質研磨機係可列舉：珠磨機、球磨機、塗料攪拌器、磨碎器、砂磨機等，較佳為珠磨機。當使用珠磨機時，關於運轉條件、磨球的種類與大小，係只要配合裝置的尺寸與處理量而適當選擇便可。

就從使用介質研磨機的處理能更有效率進行的觀點，亦可在含沉澱生成物的反應液中添加分散劑。只要依照種類選擇適當的分散劑便可。分散劑係可列舉各種界面活性劑、多元羧酸銨鹽等。反應液中的濃度較佳係就從能獲得充分分散效果的觀點，為 0.01~10 重量%、較佳為 0.1~5 重量%。

第 3 步驟中，使用介質研磨機的濕式粉碎處理，就從可獲得具優異反應性的反應前驅體、抑制電池特性同批次內之變動的觀點，較佳係利用雷射散射/繞射法施行直到粉碎處理物的平均粒徑成為 $2\mu\text{m}$ 以下、較佳 $0.1\sim 2\mu\text{m}$ 為止。

依此，藉由施行第 3 步驟，便可獲得含粉碎處理物的漿料。

本發明的第 4 步驟係將依第 3 步驟所獲得之含粉碎處理物的漿料，施行噴霧乾燥而獲得反應前驅體的步驟。

漿料的乾燥方法雖亦已知有除噴霧乾燥法以外的方法，但本發明的製造方法中，基於選擇噴霧乾燥法係較為有利的發

現，而採用該種乾燥方法。

詳細而言，若利用噴霧乾燥法施行乾燥，便可獲得均勻含有細微粉碎處理物與細微導電性碳材料源，且呈原料粒子緻密填塞狀態的造粒物，因而將該造粒物在本發明的製造方法中當作反應前驅體，並將反應前驅體利用後述第 5 步驟進行燒製，便可獲得粉末 X 射線繞射單相的磷酸釩鋰與導電性碳材料之複合物。

噴霧乾燥法中，藉由利用既定手段將漿料施行霧化，再將依此所產生的細微液滴施行乾燥，便可獲得反應前驅體。漿料的霧化係有例如：使用旋轉圓盤的方法、及使用壓力噴嘴的方法。第 5 步驟中係任一方法均可使用。

噴霧乾燥法中，經霧化的漿料的液滴大小、與其中所含粉碎處理物的粒子大小間之關係，會對安定乾燥、所獲得之乾燥粉的性狀構成影響。詳細而言，相對於液滴大小，若粉碎處理物的原料粒子大小過小，則液滴便呈不安定，不易成功地施行乾燥。就從此觀點，經霧化的液滴大小較佳係 5~100 μm 、特佳係 10~50 μm 。漿料對噴霧乾燥裝置的供給量，宜考慮此種觀點而決定。

依噴霧乾燥法所獲得的反應前驅體，係利用第 5 步驟進行燒製，所獲得之磷酸釩鋰碳複合物的平均粒徑等粉體特性，係大略沿續反應前驅體。因而，關於第 4 步驟中的噴霧乾燥，就從目標磷酸釩鋰碳複合物的粒徑控制觀點，反應前驅

體的二次粒子大小，較佳係依掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察所求得之粒徑成為 $5\sim 100\ \mu\text{m}$ 的方式施行噴霧乾燥，特佳係依成為 $10\sim 50\ \mu\text{m}$ 的方式施行噴霧乾燥。

另外，噴霧乾燥裝置的乾燥溫度，就從防止粉體吸濕、使粉體回收較為容易的觀點，較佳為熱風入口溫度係調整為 $200\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、較佳 $210\sim 240^{\circ}\text{C}$ ，而熱風出口溫度係調整為 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、較佳係 $105\sim 130^{\circ}\text{C}$ 。

依此施行第 4 步驟所獲得的反應前驅體，便提供予在惰性氣體環境中或還原環境中，於 $600\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 進行燒製的第 5 步驟，而獲得目標之磷酸釩鋰碳複合物。

本發明的第 5 步驟係將依第 4 步驟所獲得之反應前驅體於 $600\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 進行燒製，而獲得由粉末 X 射線繞射單相之磷酸釩鋰與導電性碳材料所構成之磷酸釩鋰碳複合物的步驟。

第 5 步驟的燒製溫度係 $600\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 、較佳係 $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 。若燒製溫度低於 600°C ，則直到成為 X 射線單相為止的燒製時間會變長，造成工業上不利，另一方面，若燒製溫度高於 1300°C ，則磷酸釩鋰會熔融。

第 5 步驟的燒製環境係就從防止釩的氧化、且防止磷源的熔融之理由，較佳為惰性氣體環境或還原環境。

第 5 步驟中的燒製時間並無特別限制，若進行 1 小時以上、較佳 $2\sim 12$ 小時的燒製，便可獲得由粉末 X 射線繞射單相的磷酸釩鋰與導電性碳材料所構成之複合物。

第 5 步驟中，經燒製而獲得之磷酸釩鋰碳複合物，視需要亦可施行複數次燒製。

施行第 5 步驟而獲得的磷酸釩鋰碳複合物，視需要亦可施行破碎處理或粉碎處理，並更進一步施行分級。

本發明中，在更加提升循環特性等電池性能之目的下，視需要藉由將 Me 源(Me 係表示除 V 以外的原子序 11 以上之金屬元素或過渡金屬元素)混合於本發明製造方法的第 1 步驟之原料混合液中，接著再進行本發明製造方法的第 2 步驟~第 5 步驟，便可獲得使上述一般式(1)所示之磷酸釩鋰中含有 Me 元素者、或使磷酸釩鋰碳複合物中含有 Me 元素者。

Me 源中的 Me 係除 V 以外的原子序 11 以上之金屬元素或過渡金屬元素，較佳的 Me 元素係可列舉：Mg、Ca、Al、Mn、Co、Ni、Fe、Ti、Zr、Bi、Cr、Nb、Mo、Cu 等，該等係可單獨使用 1 種、或組合使用 2 種以上。

Me 源係可列舉：具有 Me 元素的氧化物、氫氧化物、鹵化物、碳酸鹽、硝酸鹽、硫酸鹽、有機酸鹽等。另外，Me 源亦可溶解存在於第 1 步驟的原料混合液中，亦可以固形物形式存在。當在原料混合液中 Me 源係以固形物存在的情況，就從能獲得具有優異反應性之反應前驅體的觀點，較佳係使用平均粒徑 $100\ \mu\text{m}$ 以下、較佳為 $0.1\sim 50\ \mu\text{m}$ 者。

再者，當混合 Me 源的情況，Me 源的混合量係取決於所含 Me 元素的種類，多數情況係釩化合物的 V 原子及 Me 源

中的 Me 原子之合計($V+Me=M$)、與磷源中的 P 原子之莫耳比(M/P)為 0.5~0.80、較佳為 0.60~0.73，且較佳係 Me 源中的 Me 原子與鈮化合物的 V 原子之莫耳比(Me/V)為大於 0 且 0.45 以下、較佳為大於 0 且 0.1 以下的量。

實施本發明的製造方法所獲得之磷酸鈮鋰碳複合物，係由 X 射線單相之磷酸鈮鋰與導電性碳材料所構成，就從當作鋰二次電池的正極活性物質用時能獲得較高放電電容的觀點，其較佳物性為：平均粒徑 $10\mu m$ 以下、較佳係 $0.01\sim 5\mu m$ 的一次粒子多數聚集，而形成平均粒徑 $1\sim 100\mu m$ 、較佳係 $1\sim 30\mu m$ 的二次粒子之凝聚狀磷酸鈮鋰，係被導電性碳材料所包覆。

再者，更進一步，若磷酸鈮鋰碳複合物的 BET 比表面積為 $15\sim 50m^2/g$ 、較佳為 $20\sim 45m^2/g$ ，則塗料化時的塗劑特性呈良好，可依磷酸鈮鋰中導電性碳材料充分分散之狀態形成複合物，因而呈現良好電子傳導性，故而較佳。

{實施例}

以下，針對本發明，利用實施例進行詳細說明，惟本發明並不侷限於該等實施例。

{實施例 1}

<第 1 步驟>

在 5L 燒杯中裝入離子交換水 2L，在其中投入：85%磷酸 605g、氫氧化鋰 220g、五氧化鈮 320g、及蔗糖(sucrose)170g，

於室溫(25℃)進行攪拌，便獲得土黃色原料混合液。

< 第 2 步驟 >

將所獲得之原料混合液於 95℃ 在攪拌下施行 1 小時加熱，而進行沉澱生成反應，便獲得含沉澱生成物的綠色反應液。

所獲得之沉澱生成物經雷射散射/繞射法(日機裝製、型號 9320-X100 型)進行測定，結果平均粒徑為 30 μm 。

< 第 3 步驟 >

反應液經冷卻後，在濕式粉碎裝置中裝填直徑 0.5mm 的二氧化鋁磨球，利用珠磨機施行粉碎處理，直到反應液中的粉碎處理物平均粒徑(D_{50})成為 2.0 μm 以下為止，便獲得分散漿料。

< 第 4 步驟 >

接著，在熱風入口溫度設為 230℃、出口溫度設為 120℃ 的噴霧乾燥裝置中，供應分散漿料，獲得反應前驅體。反應前驅體經 SEM 觀察法所求得之二次粒子的平均粒徑係 25 μm 。

所獲得之反應前驅體係經施行使用 $\text{CuK}\alpha$ 線作為線源的粉末 X 射線繞射測定，結果反應前驅體亦確認到源自磷酸鋰的繞射尖峰 ($2\theta=14^\circ$)、源自磷酸氫鈣的繞射尖峰 ($2\theta=29^\circ$)、以及未鑑定的結晶性化合物的繞射尖峰，因而確認所獲得之反應前驅體係由磷酸鋰、磷酸氫鈣及未鑑定的結

晶性化合物混雜之混合物。又，反應前驅體的 X 射線繞射圖係示於圖 1。又，反應前驅體的電子顯微鏡照片(SEM 影像)係示於圖 2。

另外，反應前驅體的二次粒子平均粒徑測定，首先對二次粒子的 SEM 影像施行影像解析，將二次粒子依二次元投影，並任意抽出 200 個二次粒子。接著，測定所抽出的二次粒子之粒徑。接著，將所抽出 200 個份的二次粒子之粒徑予以平均，便求得反應前驅體的二次粒子平均粒徑。

< 第 5 步驟 >

將所獲得之反應前驅體裝入高鋁紅柱石製匣鉢中，於氮環境下於 900°C 施行 12 小時燒製。

所獲得之磷酸鈮鋰碳複合物試料的電子顯微鏡照片(SEM 影像)係示於圖 3。

{ 實施例 2 }

< 第 1 步驟 >

在 5L 燒杯中裝入離子交換水 2L，在其中投入：85%磷酸 605g、氫氧化鋰 220g、五氧化鈮 320g、及蔗糖 170g，於室溫(25°C)進行攪拌，便獲得土黃色原料混合液。

< 第 2 步驟 >

將所獲得之原料混合液於 95°C 在攪拌下施行 1 小時加熱，而進行沉澱生成反應，便獲得含沉澱生成物的綠色反應液。

所獲得之沉澱生成物經雷射散射/繞射法(日機裝製、型號 9320-X100 型)進行測定，結果平均粒徑為 $30\ \mu\text{m}$ 。

< 第 3 步驟 >

反應液經冷卻後，在濕式粉碎裝置中裝填直徑 0.5mm 的二氧化鋁磨球，利用珠磨機施行粉碎處理，直到反應液中的粉碎處理物平均粒徑(D_{50})成為 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下為止，便獲得分散漿料。

< 第 4 步驟 >

接著，在熱風入口溫度設為 230°C 、出口溫度設為 120°C 的噴霧乾燥裝置中，供應分散漿料，獲得反應前驅體。反應前驅體經 SEM 觀察法所求得之平均二次粒徑係 $25\ \mu\text{m}$ 。

所獲得之反應前驅體係經施行使用 $\text{CuK}\alpha$ 線作為線源的粉末 X 射線繞射測定，結果反應前驅體亦確認到源自磷酸鋰的繞射尖峰 ($2\theta=14^{\circ}$)、源自磷酸氫鈣的繞射尖峰 ($2\theta=29^{\circ}$)、以及未鑑定的結晶性化合物的繞射尖峰，因而確認所獲得之反應前驅體係由磷酸鋰、磷酸氫鈣及未鑑定的結晶性化合物混雜之混合物。

< 第 5 步驟 >

將所獲得之反應前驅體裝入高鋁紅柱石製匣鉢中，於氮環境下於 900°C 施行 12 小時燒製。

< 破碎 >

燒製物經利用噴射研磨機施行破碎，而獲得磷酸鈣鋰碳複

合物試料。

所獲得之磷酸鈮鋰碳複合物的粒度分佈測定結果係示於圖 4。

{實施例 3}

< 第 1 步驟 >

在 5L 燒杯中裝入離子交換水 2L，在其中投入：85%磷酸 605g、氫氧化鋰 220g、五氧化鈮 320g、及蔗糖 80g，於室溫(25°C)進行攪拌，便獲得土黃色原料混合液。

< 第 2 步驟 >

將所獲得之原料混合液於 95°C 在攪拌下施行 1 小時加熱，而進行沉澱生成反應，便獲得含沉澱生成物的綠色反應液。

所獲得之沉澱生成物經雷射散射/繞射法(日機裝製、型號 9320-X100 型)進行測定，結果平均粒徑為 30 μm 。

< 第 3 步驟 >

反應液經冷卻後，在濕式粉碎裝置中裝填直徑 0.5mm 的二氧化鋁磨球，利用珠磨機施行粉碎處理，直到反應液中的粉碎處理物平均粒徑(D_{50})成為 2.0 μm 以下為止，便獲得分散漿料。

< 第 4 步驟 >

接著，在熱風入口溫度設為 230°C、出口溫度設為 120°C 的噴霧乾燥裝置中，供應分散漿料，獲得反應前驅體。反應

前驅體經 SEM 觀察法所求得之平均二次粒徑係 $25\mu\text{m}$ 。

所獲得之反應前驅體係經施行使用 $\text{CuK}\alpha$ 線作為線源的粉末 X 射線繞射測定，結果反應前驅體亦確認到源自磷酸鋰的繞射尖峰 ($2\theta=14^\circ$)、源自磷酸氫鈣的繞射尖峰 ($2\theta=29^\circ$)、以及未鑑定的結晶性化合物的繞射尖峰，因而確認所獲得之反應前驅體係由磷酸鋰、磷酸氫鈣及未鑑定的結晶性化合物混雜之混合物。

< 第 5 步驟 >

將所獲得之反應前驅體裝入高鋁紅柱石製匣鉢中，於氮環境下於 900°C 施行 12 小時燒製。

< 破碎 >

燒製物經利用噴射研磨機施行破碎，而獲得磷酸鈣鋰碳複合物試料。

{ 實施例 4 }

< 第 1 步驟 >

在 5L 燒杯中裝入離子交換水 2L，在其中投入：85%磷酸 605g、氫氧化鋰 220g、五氧化鈣 312g、氫氧化鎂 6g、及蔗糖 170g，於室溫 (25°C) 進行攪拌，便獲得土黃色原料混合液。

< 第 2 步驟 >

將所獲得之原料混合液於 95°C 在攪拌下施行 1 小時加熱，而進行沉澱生成反應，便獲得含沉澱生成物的綠色反應液。

所獲得之沉澱生成物經雷射散射/繞射法(日機裝製、型號 9320-X100 型)進行測定，結果平均粒徑為 $30\ \mu\text{m}$ 。

< 第 3 步驟 >

反應液經冷卻後，在濕式粉碎裝置中裝填直徑 0.5mm 的二氧化鋁磨球，利用珠磨機施行粉碎處理，直到反應液中的粉碎處理物平均粒徑(D_{50})成為 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下為止，便獲得分散漿料。

< 第 4 步驟 >

接著，在熱風入口溫度設為 230°C 、出口溫度設為 120°C 的噴霧乾燥裝置中，供應分散漿料，獲得反應前驅體。反應前驅體經 SEM 觀察法所求得之平均二次粒徑係 $25\ \mu\text{m}$ 。

所獲得之反應前驅體係經施行使用 $\text{CuK}\alpha$ 線作為線源的粉末 X 射線繞射測定，結果反應前驅體亦確認到源自磷酸鋰的繞射尖峰 ($2\theta=14^{\circ}$)、源自磷酸氫鈣的繞射尖峰 ($2\theta=29^{\circ}$)、以及未鑑定的結晶性化合物的繞射尖峰，因而確認所獲得之反應前驅體係由磷酸鋰、磷酸氫鈣及未鑑定的結晶性化合物混雜之混合物。

< 第 5 步驟 >

將所獲得之反應前驅體裝入高鋁紅柱石製匣鉢中，於氮環境下於 900°C 施行 12 小時燒製。

< 破碎 >

燒製物經利用噴射研磨機施行破碎，而獲得磷酸鈣鋰碳複

合物試料。

{實施例 5}

< 第 1 步驟 >

在 5L 燒杯中裝入離子交換水 2L，在其中投入：85%磷酸 605g、碳酸鋰 195g、五氧化釩 320g、及蔗糖 120g，於室溫 (25°C) 進行攪拌，便獲得土黃色原料混合液。

< 第 2 步驟 >

將所獲得之原料混合液於 95°C 在攪拌下施行 1 小時加熱，而進行沉澱生成反應，便獲得含沉澱生成物的綠色反應液。

所獲得之沉澱生成物經雷射散射/繞射法(日機裝製、型號 9320-X100 型)進行測定，結果平均粒徑為 30 μm 。

< 第 3 步驟 >

反應液經冷卻後，在濕式粉碎裝置中裝填直徑 0.5mm 的二氧化鋯磨球，利用珠磨機施行粉碎處理，直到反應液中的粉碎處理物平均粒徑(D_{50})成為 2.0 μm 以下為止，便獲得分散漿料。

< 第 4 步驟 >

接著，在熱風入口溫度設為 230°C、出口溫度設為 120°C 的噴霧乾燥裝置中，供應分散漿料，獲得反應前驅體。反應前驅體經 SEM 觀察法所求得之平均二次粒徑係 25 μm 。

所獲得之反應前驅體係經施行使用 $\text{CuK}\alpha$ 線作為線源的

粉末 X 射線繞射測定，結果反應前驅體亦確認到源自磷酸鋰的繞射尖峰 ($2\theta=14^\circ$)、源自磷酸氫鈣的繞射尖峰 ($2\theta=29^\circ$)、以及未鑑定的結晶性化合物的繞射尖峰，因而確認所獲得之反應前驅體係由磷酸鋰、磷酸氫鈣及未鑑定的結晶性化合物混雜之混合物。

< 第 5 步驟 >

將所獲得之反應前驅體裝入高鋁紅柱石製匣鉢中，於氮環境下於 900°C 施行 12 小時燒製。

< 破碎 >

將燒製物予以破碎，便獲得磷酸鈣鋰碳複合物試料。

{比較例 1}

在 5L 燒杯中裝入離子交換水 2L，在其中添加氫氧化鋰 252g 並溶解。在該溶液中添加五氧化鈣 364g 並施行 1 小時攪拌。在該溶液中添加葡萄糖(glucose)72g 與 85%磷酸 692g 並攪拌 1 小時，獲得原料混合液。接著，將原料混合液供應至熱風入口溫度設為 230°C 、出口溫度設為 120°C 的噴霧乾燥裝置，便獲得噴霧乾燥物。將所獲得之噴霧乾燥物裝入高鋁紅柱石製匣鉢中，於氮環境下於 900°C 進行 12 小時燒製。燒製物經利用噴射研磨機施行破碎，而獲得磷酸鈣鋰碳複合物試料。所獲得之磷酸鈣鋰碳複合物試料的粒度分佈測定結果係示於圖 5。

< 磷酸鈣鋰碳複合物之物性評估 >

針對實施例 1~5 及比較例 1 所獲得之磷酸釩鋰碳複合物，測定主成分、導電性碳材料含量、及平均粒徑。所獲得之結果係示於表 1。又，X 射線繞射分析結果係示於圖 6。

另外，主成分的測定係利用 ICP 發光分析實施，平均粒徑的測定係依照雷射散射/繞射法(日機裝製、型號 9320-X100 型)實施。又，導電性碳材料的含量係藉由針對碳原子含量利用 TOC 總有機碳分析儀(島津製作所製 TOC-5000A)進行測定，而依 C 原子含量形式求取。

[表 1]

	成分					D ₅₀ (μ m)	X射線繞射分析之評估
	比例 (wt%)				導電性碳材料 C原子換算 (wt%)		
	Li	V	P	Me			
實施例1	4.9	23.7	22.4	—	2.9	25	單相的 Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃
實施例2	4.9	23.9	22.3	—	2.8	1.5	單相的 Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃
實施例3	5.0	24.4	23	—	0.1	1.3	單相的 Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃
實施例4	5.0	24.4	22.9	0.3	2.7	1.5	單相的 Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃
實施例5	5.0	24.5	22.7	—	1.0	2.8	單相的 Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃
比較例1	5.3	24.4	22.9	—	0.1	2.3	單相的 Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃

註)實施例 4 的 Me 係表示 Mg。

<電池性能之評估>

<電池性能試驗>

(1) 鋰二次電池之製作：

將依如上述所製造的實施例 1~3 與比較例 1 之磷酸釩鋰碳複合物試料 91 質量%、石墨粉末 6 質量%、及聚偏氟乙烯 3 質量%進行混合，並作為正極劑，使其分散於 N-甲基-2-吡咯啉酮中，而調製混練塗劑。將所獲得之混練塗劑塗佈於鋁

箔之後，經乾燥、壓製，再衝壓成直徑 15mm 圓盤，便獲得正極板。

使用該正極板，並使用分離器、負極、正極、集電板、安裝夾具、外部端子、及電解液等各構件製作鋰二次電池。其中，負極係使用金屬鋰箔，電解液係使用在碳酸乙烯酯與碳酸甲基乙酯的 1:1 混練液 1 公升中，溶解 LiPF_6 (1 莫耳) 者。

(2) 電池之性能評估

使所製作的鋰二次電池依下述條件進行動作，並評估電池性能。

< 循環特性之評估 1 >

以 0.5C 充電至 4.5V，接著利用保持在 4.5V 之總充電時間 5 小時的定電流定電壓 (CCCV) 充電進行充電後，進行以 0.1C 施行放電至 2.0V 的定電流 (CC) 放電，將該等操作設為 1 循環，且每 1 循環均測定放電電容。重複該循環共計 20 循環，從第 1 循環與第 20 循環的各放電電容，依下式計算出電容維持率。另外，將第 1 循環的放電電容設為「初期放電電容」。

電容維持率 (%) = ((第 20 循環的放電電容) / (第 1 循環的放電電容)) × 100

[表 2]

	初期放電電容 (mAhg ⁻¹)	電容維持率(%)
實施例1	141	100
實施例2	135	100
實施例3	111	91
比較例1	102	80

<循環特性之評估 2>

針對使用實施例2與實施例5的磷酸釩鋰碳複合物試料之鋰二次電池，進一步依如下條件評估循環特性。

以 0.5C 充電至 4.6V，接著利用保持在 4.6V 之總充電時間 5 小時的定電流定電壓(CCCV)充電進行充電後，進行以 0.1C 施行放電至 2.0V 的定電流(CC)放電，將該等操作設為 1 循環，且每 1 循環均測定放電電容。重複該循環共計 20 循環，從第 1 循環與第 20 循環的各放電電容，依下式計算出電容維持率。另外，將第 1 循環的放電電容設為「初期放電電容」。

電容維持率(%)=((第 20 循環的放電電容)/(第 1 循環的放電電容))×100

[表 3]

	初期放電電容 (mAhg ⁻¹)	電容維持率(%)
實施例2	170	82
實施例5	177	81

(產業上之可利用性)

根據本發明，可依照工業上有利的方法，提供有用於作為

鋰二次電池之正極活性物質，且由磷酸釩鋰與導電性碳材料所構成的磷酸釩鋰碳複合物。又，將依照本發明的製造方法所獲得之磷酸釩鋰碳複合物作為正極活性物質的鋰二次電池，特別係放電電容高、且循環特性優異。

【圖式簡單說明】

圖 1 係由實施例 1 之第 4 步驟所獲得之反應前驅體的 X 射線繞射圖。

圖 2 係由實施例 1 之第 4 步驟所獲得之反應前驅體的 SEM 照片。

圖 3 係由實施例 1 所獲得之磷酸釩鋰碳複合物試料的 SEM 照片。

圖 4 係由實施例 2 所獲得之磷酸釩鋰碳複合物試料的粒度分佈圖。

圖 5 係由比較例 1 所獲得之磷酸釩鋰碳複合物試料的粒度分佈圖。

圖 6 係由實施例 1~4 及比較例 1 所獲得之磷酸釩鋰碳複合物試料的 X 射線繞射圖。

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：100134727

※申請日：100/09/27

※IPC 分類：C01B 25/45 (2006.01)
H01M 4/58 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

磷酸釩鋰碳複合物之製造方法

METHOD OF PRODUCING LITHIUM VANADIUM
PHOSPHATE-CARBON COMPOSITE MATERIAL

二、中文發明摘要：

本發明係關於磷酸釩鋰碳複合物之製造方法，係包括有：

第 1 步驟，其係將鋰源、5 價或 4 價釩化合物、磷源、以及經加熱分解會生成碳的導電性碳材料源，在水溶劑中進行混合而調製原料混合液；第 2 步驟，其係加熱該原料混合液而施行沉澱生成反應，獲得含沉澱生成物的反應液；第 3 步驟，其係將該含沉澱生成物的反應液，利用介質研磨機施行濕式粉碎處理，獲得含粉碎處理物的漿料；第 4 步驟，其係將該含粉碎處理物的漿料施行噴霧乾燥處理，獲得反應前驅體；以及第 5 步驟，其係將該反應前驅體在惰性氣體環境中或還原環境中，於 600~1300℃ 施行燒製。

根據本發明，可提供當使用為鋰二次電池的正極活性物質時，能對鋰二次電池賦予較高放電電容等優異電池性能的磷酸釩鋰碳複合物之製造方法。

三、英文發明摘要：

A method of producing a lithium vanadium phosphate-carbon composite material includes a first step of mixing a lithium source, a pentavalent or tetravalent vanadium compound, a phosphorus source, and a conductive carbon material source that produces carbon through thermal decomposition, in an aqueous solvent to prepare a raw material mixture, a second step of heating the raw material mixture to effect precipitation to obtain a reaction solution containing the precipitate, a third step of subjecting the reaction solution containing the precipitate to wet grinding using a media mill to obtain a slurry containing the ground product, a fourth step of spray-drying the slurry containing the ground product to obtain a reaction precursor, and a fifth step of firing the reaction precursor at 600 to 1300°C in an inert gas atmosphere or a reducing atmosphere. The lithium vanadium phosphate-carbon composite material may provide a lithium secondary battery with excellent battery performance such as high discharge capacity when used as a positive electrode active material.

七、申請專利範圍：

1.一種磷酸釩鋰碳複合物之製造方法，係由具鈉超離子導體(NASICON)結構的磷酸釩鋰與導電性碳材料所構成之磷酸釩鋰碳複合物之製造方法，其特徵為包括有：

第 1 步驟，其係將鋰源、5 價或 4 價釩化合物、磷源、以及經加熱分解會生成碳的導電性碳材料源，在水溶劑中進行混合而調製原料混合液；

第 2 步驟，其係加熱該原料混合液而施行沉澱生成反應，獲得含沉澱生成物的反應液；

第 3 步驟，其係將該含沉澱生成物的反應液，利用介質研磨機施行濕式粉碎處理，獲得含粉碎處理物的漿料；

第 4 步驟，其係將該含粉碎處理物的漿料施行噴霧乾燥處理，獲得反應前驅體；以及

第 5 步驟，其係將該反應前驅體在惰性氣體環境中或還原環境中，於 600~1300°C 施行燒製。

2.如申請專利範圍第 1 項之磷酸釩鋰碳複合物之製造方法，其中，上述第 2 步驟的加熱溫度係 60~100°C。

3.如申請專利範圍第 1 項之磷酸釩鋰碳複合物之製造方法，其中，上述第 3 步驟中，獲得含粉碎處理物的漿料中之固形份平均粒徑為 2 μ m 以下的含粉碎處理物之漿料。

4.如申請專利範圍第 1 項之磷酸釩鋰碳複合物之製造方法，其中，上述鋰源係氫氧化鋰。

5.如申請專利範圍第 1 項之磷酸釩鋰碳複合物之製造方法，其中，上述 4 價或 5 價釩化合物係五氧化釩。

6.如申請專利範圍第 1 項之磷酸釩鋰碳複合物之製造方法，其中，上述磷源係磷酸。

7.如申請專利範圍第 1 項之磷酸釩鋰碳複合物之製造方法，其中，上述導電性碳材料源係糖類。

8.如申請專利範圍第 1 項之磷酸釩鋰碳複合物之製造方法，其中，上述第 1 步驟中，進一步將 Me 源(Me 係表示除 V 以外的原子序 11 以上之金屬元素或過渡金屬元素)混合於上述原料混合液中。

八、圖式：

1/2

圖1

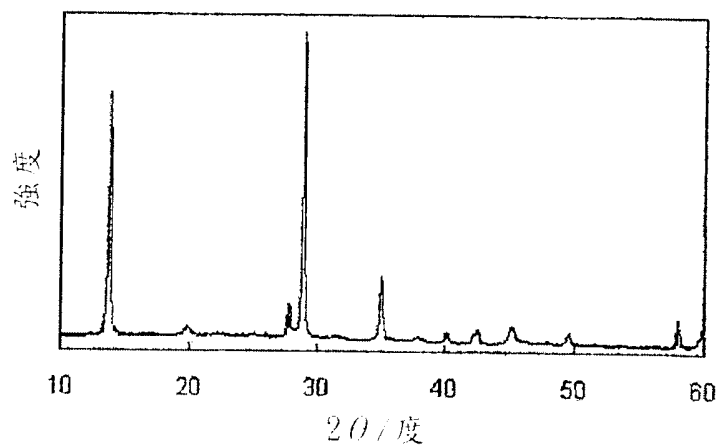


圖2

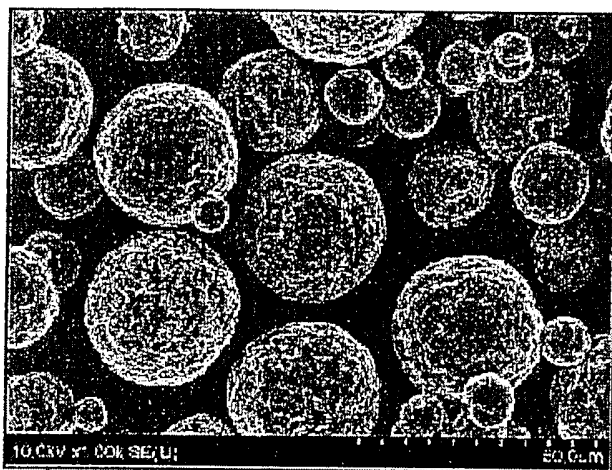


圖3



圖4

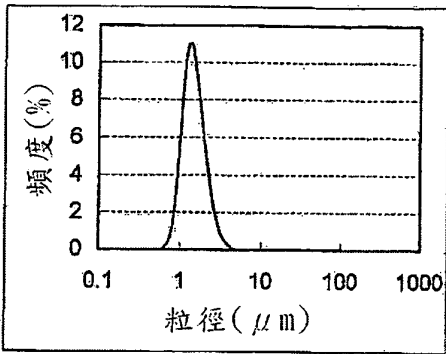


圖5

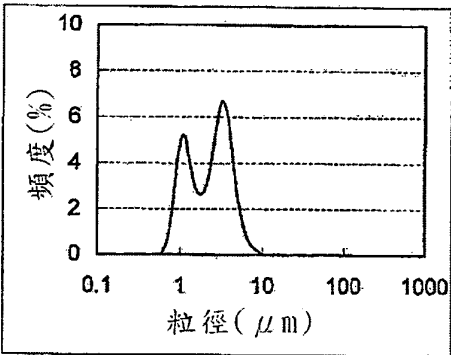
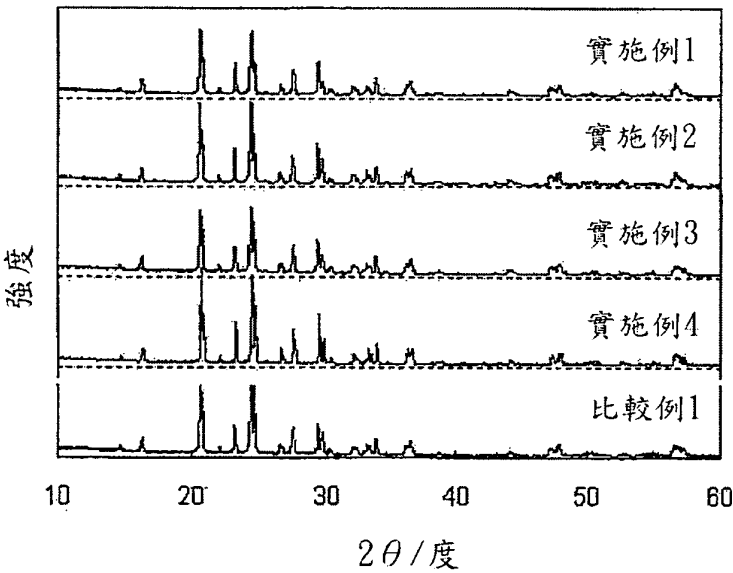


圖6



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 3 ）圖。

(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