



(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 201100321 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：099114757

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 05 月 10 日

(51)Int. Cl.：

C01B25/45 (2006.01)

C01G23/00 (2006.01)

H01M4/136 (2010.01)

H01M4/131 (2010.01)

H01M4/1397 (2010.01)

H01M4/1391 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2009/05/11 德國

10 2009 020 832.1

(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：包爾 彼得 BAUER, PETER (DE)；特朗 尼可拉斯 TRAN, NICOLAS (FR)；佛格
克里斯汀 VOGLER, CHRISTIAN (AT)

(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：32 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

含有混合鋰金屬氧化物的複合材料

COMPOSITE MATERIAL CONTAINING A MIXED LITHIUM METAL OXIDE

(57)摘要

本發明係關於一種複合材料，其含有部分具有熱解碳塗層之混合鋰金屬氧化物粒子以及部分具有熱解碳層之元素碳粒子。本發明亦係關於一種產生此類複合材料之方法，以及一種含有該複合材料之電極，及一種含有包含該複合材料之電極之二次鋰離子電池。



(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 201100321 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：099114757

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 05 月 10 日

(51)Int. Cl.：

C01B25/45 (2006.01)

C01G23/00 (2006.01)

H01M4/136 (2010.01)

H01M4/131 (2010.01)

H01M4/1397 (2010.01)

H01M4/1391 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2009/05/11 德國

10 2009 020 832.1

(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：包爾 彼得 BAUER, PETER (DE)；特朗 尼可拉斯 TRAN, NICOLAS (FR)；佛格
克里斯汀 VOGLER, CHRISTIAN (AT)

(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：32 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

含有混合鋰金屬氧化物的複合材料

COMPOSITE MATERIAL CONTAINING A MIXED LITHIUM METAL OXIDE

(57)摘要

本發明係關於一種複合材料，其含有部分具有熱解碳塗層之混合鋰金屬氧化物粒子以及部分具有熱解碳層之元素碳粒子。本發明亦係關於一種產生此類複合材料之方法，以及一種含有該複合材料之電極，及一種含有包含該複合材料之電極之二次鋰離子電池。

六、發明說明：

本發明係關於一種複合材料，其含有部分塗有熱解碳之混合鋰金屬氧化物粒子以及同樣部分塗有熱解碳之元素碳粒子。本發明進一步係關於一種產生此類複合材料之方法及此類複合材料在二次鋰離子電池之電極中的用途。

摻雜型及非摻雜型混合鋰金屬氧化物近來頗受關注，尤其作為所謂的「鋰離子電池」中之電極材料。

舉例而言，自 Goodenough 等人之文獻 (US 5,910,382) 時起，已使用非摻雜型或摻雜型混合鋰過渡金屬磷酸鹽作為陰極材料，尤其作為二次鋰離子電池之電極中的陰極材料。為了產生鋰過渡金屬磷酸鹽，提出了固態合成與所謂的自水溶液之熱液合成 (hydrothermal syntheses)。同時，由先前技術可知，幾乎所有金屬及過渡金屬陽離子皆可作為摻入陽離子。

因此，WO 02/099913 描述一種產生 LiMPO_4 之方法，其中 M 除鐵以外亦可為元素週期表第一過渡金屬系的一或多種過渡金屬陽離子，從而產生相純 (phase-pure) 且視情況摻雜的 LiMPO_4 。

EP 1 195 838 A2 描述藉助於固態方法產生鋰過渡金屬磷酸鹽，尤其 LiFePO_4 ，其中典型地混合磷酸鋰與磷酸鐵 (II)，且在約 600°C 之溫度下燒結。

例如 Journal of Power Sources 119 至 121 (2003) 247 至

251、JP 2002-151082 A 以及 DE 103 53 266 中描述其他尤其產生磷酸鋰鐵之方法。

通常將導電碳黑添加至所獲得之摻雜型或非摻雜型鋰過渡金屬磷酸鹽中且加工成陰極調配物。因此，EP 1 193 784、EP 1 193 785 以及 EP 1 193 786 描述 LiFePO_4 與無晶型碳之所謂的碳複合材料，當自硫酸鐵產生磷酸鐵時，磷酸氫二鈉亦充當硫酸鐵中殘餘 Fe^{3+} 基團之還原劑以及阻止 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 。添加碳亦意欲增加陰極中磷酸鋰鐵活性材料之傳導性。因此，EP 1 193 786 特別指示在磷酸鋰鐵碳複合材料中必須含有不少於 3 wt% 之碳以獲得該材料之必要容量及相應的循環特徵。

EP 1 049 182 提出藉由以無晶型碳塗佈磷酸鋰鐵解決類似問題。

所謂的鋰離子電池中之陽極材料的當前概述可見於例如 Bruce 等人，Angew.Chem. Int .Ed. 2008, 47, 2930-2946 中。

描述摻雜型及非摻雜型鈦酸鋰（尤其鈦酸鋰 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （鋰鈦尖晶石））在可再充電鋰離子電池中作為石墨之替代物用作陽極材料已有一段時間。

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相較於石墨之優點尤其在於其較佳的循環穩定性、其較佳的熱負荷容量及較高的操作可靠性。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相較於鋰具有 1.55 V 之相對恆定的電位差，且可在容量損失 < 20% 之情況下，實現數千次充電/放電循環。

因此，鈦酸鋰比先前通常用作可再充電鋰離子電池中

之陽極的石墨具有明顯更大的正電位。

然而，較高的電位亦產生較低的電壓差。加之相較於石墨 372 mAh/g（理論值）的低容量 175 mAh/g，此使得相較於具有石墨陽極之鋰離子電池，能量密度明顯較低。

然而， $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有長壽命且無毒，且因此亦不被列為會對環境造成威脅。

如上文已述，近來已使用 LiFePO_4 作為鋰離子電池中之陰極材料，由此可在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 與 LiFePO_4 之組合中實現 2 V 之電壓差。

已詳細描述產生鈦酸鋰 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 之各種態樣。通常，藉助於在超過 750°C 之高溫下使鈦化合物（典型地為 TiO_2 ）與鋰化合物（典型地為 Li_2CO_3 ）發生固態反應來獲得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （US 5,545,468）。雖然為了獲得相對較純且令人滿意之可結晶 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ，此高溫煅燒步驟似乎為必需的，但其帶來獲得過度粗糙之初級粒子且材料發生部分熔融的缺點。因此，必須充分碾磨所獲得之產物，而此會產生其他雜質。典型地，高溫通常亦產生殘留在產物中之副產物，諸如金紅石或銳鈦礦殘渣（EP 1 722 439 A1）。

亦已描述產生 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 之溶膠-凝膠法（DE 103 19 464 A1）。在此等方法中，有機鈦化合物（諸如四異丙醇鈦或四丁醇鈦）與例如乙酸鋰或乙醇鋰在無水介質中反應產生 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。然而，溶膠-凝膠法需要使用遠比 TiO_2 昂貴之鈦起始化合物，且該等鈦起始化合物之鈦含量低於 TiO_2 ，由此藉助於溶膠-凝膠法產生鋰鈦尖晶石通常不經濟，特定言

之因為在溶膠-凝膠反應之後，產物仍必須煅燒以獲得結晶性。

亦提出藉助於噴焰熱解之製造方法（Ernst, F.O. 等人, Materials Chemistry and Physics 2007, 101(2-3) 第 372-378 頁）以及所謂的於無水介質中之「熱液方法（hydrothermal process）」（Kalbac, M. 等人, Journal of Solid State Electrochemistry 2003, 8(1) 第 2-6 頁）。

雖然例如 US 2007/0202036 A1 以及 US 6,645,673 中描述了產生鈦酸鋰之其他可能性，尤其藉助於固態方法之可能性，但其具有上文已述之缺點，亦即存在諸如金紅石或銳鈦礦殘渣之雜質，以及固態反應中之諸如 Li_2TiO_3 等其他中間產物。

此外，除產生非摻雜型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 外，亦已描述 Al、Ga 及 Co 摻雜型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 之產生及性質（S. Huang 等人, J. Power Sources 165 (2007), 第 408-412 頁）。

然而，對為了用於現今、尤其亦用於汽車而提供之可再充電鋰離子電池提出了高要求，尤其在其放電循環以及其容量方面。然而，迄今提出之材料或材料混合物仍需達成所需的電極密度，因為其不呈現所需的壓縮粉末密度。材料之壓縮密度可大致與電極密度或所謂的活性材料密度以及電池容量相關聯。壓縮密度越高，則電池容量亦越高。

因此，本發明之目的在於提供一種用於二次鋰離子電池之改良電極材料，特定言之，其相較於先前技術之材料

具有改良的壓縮密度。

本發明之目的由複合材料達成，該複合材料含有部分具有熱解碳塗層之混合鋰金屬氧化物粒子及部分具有熱解碳層之元素碳粒子。

驚人的是，本發明之複合材料相較於先前技術之常見電極材料具有呈現至少 10% 之改良的壓縮密度。

藉由增加壓縮密度，由此亦達成較高的電極密度，從而藉由使用本發明之複合材料作為二次鋰離子電池陰極及/或陽極中之活性材料，電池容量亦增加約 5%。

混合鋰金屬氧化物在此處意謂除鋰及氧以外亦含有至少一種其他主族或副族金屬的化合物。此術語因此亦包括諸如具有通式 LiMPO_4 之磷酸鹽、具有通式 LiMVO_4 之釩酸鹽、相應的鉛酸鹽、鉬酸鹽及鉍酸鹽的化合物。此外，此術語亦理解為「經典氧化物 (classic oxide)」，諸如通式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}$ ($0 \leq x, y \leq 1$) 之混合鋰過渡金屬氧化物，其中 M 較佳為所謂的「前過渡金屬」，諸如 Ti、Zr 或 Sc，但次佳亦可為「後過渡金屬」，諸如 Co、Ni、Mn、Fe、Cr。

術語「元素碳 (elementary carbon)」在此處意謂可使用純碳粒子，該碳可為無晶型與結晶型，但形成離散粒子（呈球形（諸如球形石墨）、薄片、顆粒等形式）。無晶型碳之實例為例如科琴黑 (Ketjenblack)、乙炔黑、碳黑等。然而，在本發明之構架內，尤其較佳使用結晶元素碳同素異形體。此結晶元素碳同素異形體之實例為石墨、碳奈米

管以及笑樂烯化合物類及其混合物。又，所謂的 VGCF 碳（氣相生長碳纖維（vapour grown carbon fibre））如結晶同素異形體一樣較佳。

術語「熱解碳」表示非晶碳之不間斷連續層，其無離散碳粒子。藉由在 1500°C 以下、較佳 1200°C 以下、且更佳 1000°C 以下、且最佳 800°C 以下之溫度加熱（亦即熱解）前驅化合物獲得熱解碳。在尤其 $> 1000^{\circ}\text{C}$ 之較高溫度下，常在混合鋰金屬氧化物上發生歸因於所謂的「熔融」之粒子黏聚，此典型地導致本發明之複合材料的載流容量（current-carrying capacity）較低。此處重要的僅是無結晶有序合成石墨形成，該合成石墨之產生要求在正常壓力下溫度為至少 2800°C 。

典型的前驅化合物為例如碳水化合物，諸如乳糖、蔗糖、葡萄糖；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、蔥、甲苯、芘；以及熟習此項技術者已知本身適於此目的之所有其他化合物。

精確溫度亦視欲塗佈之特定混合鋰金屬氧化物而定，如例如鋰過渡金屬磷酸鹽通常在約 800°C 之溫度下已分解為磷化物，而「經典」鋰金屬氧化物通常甚至可在加熱至高達 2000°C 後而不分解。

在本發明之較佳具體實例中，本發明之複合材料的混合鋰金屬氧化物為鋰過渡金屬磷酸鹽。

術語「鋰過渡金屬磷酸鹽」在本發明之構架內意謂鋰

過渡金屬磷酸鹽可呈摻雜型或非摻雜型。

「非摻雜型」意謂使用純、尤其相純過渡金屬磷酸鹽。過渡金屬較佳選自由 Fe、Co、Mn 或 Ni [其組合] 組成之群，因此具有式 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 或 LiNiPO_4 。

摻雜型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 $\text{M}'' = \text{Fe、Co、Ni 或 Ni}$ ， M' 不同於 M'' 且表示至少一種來自由 Co、Ni、Mn、Fe、Nb、Ti、Ru、Zr、B、Mg、Ca、Cu、Cr 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 及 Nb， x 為 < 1 且 > 0.01 之數字，且 y 為 > 0.001 且 < 0.99 之數字。典型的較佳化合物為例如 $\text{LiNb}_y\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 、 $\text{LiMg}_y\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 、 $\text{LiB}_y\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 、 $\text{LiMn}_y\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 、 $\text{LiCo}_y\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 、 $\text{LiMn}_z\text{Co}_y\text{Fe}_x\text{PO}_4$ ，其中 $0 \leq x, y, z \leq 1$ 。

在本發明之其他較佳具體實例中，本發明之複合材料的混合鋰金屬氧化物為鋰鈦氧化物。

「鋰鈦氧化物」在此處理解為空間群 (spatial group) $\text{Fd}3\text{m}$ 之 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ (其中 $0 \leq x \leq 1$) 型之所有摻雜型或非摻雜型鋰鈦尖晶石 (所謂的「鈦酸鋰」)，且一般亦為通式 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}$ ($0 \leq x, y \leq 1$) 之所有混合鋰鈦氧化物。

如上文已述，在較佳發展中，用於本發明之複合材料中的混合鋰鈦氧化物摻有至少一種其他金屬，此使得在使用摻雜型鋰鈦氧化物作為陽極時穩定性及循環穩定性增加。特定言之，此係藉由將額外金屬離子、更佳 Al、B、Mg、Ga、Fe、Co、Sc、Y、Mn、Ni、Cr、V、Sb、Bi 或若

于此等離子併入晶格結構中達成。

摻雜型及非摻雜型鋰鈦尖晶石較佳不含金紅石。

在所有上述混合鋰金屬氧化物中，摻入之金屬離子之量以總混合鋰金屬氧化物計較佳為 0.05 至 3 wt%，較佳 1-3 wt%。摻入之金屬陽離子佔據金屬或鋰之晶格位置。其中例外為混合 Fe、Co、Mn、Ni 混合磷酸鹽，其含有至少兩種上述元素，其中亦可存在較大量之摻入金屬陽離子，在極端情況下，高達 50 wt%。

在單頂粒度分佈下，複合材料之 D_{10} 值較佳為 ≤ 0.19 ， D_{50} 值較佳為 ≤ 0.43 且 D_{90} 值為 $\leq 2.15 \mu\text{m}$ 。

如已描述，當本發明之小粒度複合材料用作電池中之電極時，其產生較高的電流密度以及較佳的循環穩定性。當然，當特定用途需要時，亦可甚至更精細地碾磨本發明之複合材料。碾磨程序係利用本身為熟習此項技術者已知之方法進行。

熱解碳塗層之層厚度宜為 2-15 nm，較佳為 3-10 nm 且尤其較佳為 5-7 nm，其中特定言之，可由前驅材料之起始濃度、溫度之精確選擇及加熱之持續時間選擇性地設定層厚度。

在本發明之尤其較佳之具體實例中，熱解碳塗層位於混合鋰金屬氧化物粒子與元素碳粒子的整個表面上。元素碳粒子上之聚碳層的形成可例如利用 TEM（穿透式電子顯微鏡術）方法偵測。

在尤其較佳之具體實例中，混合鋰金屬氧化物之根據

DIN 66134 的 BET 表面積為 $\leq 20 \text{ m}^2/\text{g}$ ，尤其較佳為 $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$ ，且最佳為 $\leq 12 \text{ m}^2/\text{g}$ 。小 BET 表面積具有壓縮密度、及因此電極密度、由此以及電池容量增加的優點。

驚人的是，儘管混合鋰金屬氧化物粒子之至少部分塗層為熱解碳，此暗示較大 BET 表面積及因此小壓縮密度，但本發明之複合材料具有 $\geq 2.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ ，較佳在 2.0 至 $3.3 \text{ g}/\text{cm}^3$ 之範圍內，更佳在 2.2 至 $2.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ 之範圍內的高壓縮密度。此壓縮密度使得含有本發明之複合材料之電極的電極密度明顯大於先前技術之材料，從而在使用此類電極時，電池容量亦增加。

本發明之複合材料的粉末電阻較佳為 $< 35 \text{ } \Omega/\text{cm}$ ，尤其較佳為 $< 33 \text{ } \Omega/\text{cm}$ ，甚至更佳為 $< 30 \text{ } \Omega/\text{cm}$ ，藉此含有此類電極之電池之特徵亦在於尤其較高之載流容量。

本發明之複合材料的全部碳含量（因此熱解碳及元素碳粒子之總和）以複合材料之總質量計較佳為 $< 3 \text{ wt}\%$ ，甚至更佳為 $< 2.5 \text{ wt}\%$ 。

在其他較佳具體實例中，總碳含量為約 $2.2 \pm 0.2 \text{ wt}\%$ 。元素碳與熱解碳之比率在 3:1 至 1:3 範圍內。比率尤其較佳為 1:1，由此在總碳含量為 $2.2 \text{ wt}\%$ 下，元素碳粒子之碳含量更佳為 50%，亦即以複合材料之總質量計為 $1.1 \pm 0.1 \text{ wt}\%$ ，且混合鋰金屬氧化物粒子與元素碳粒子上之熱解碳塗層的其餘總碳因此為 $1.1 \pm 0.1 \text{ wt}\%$ 。

本發明之目的進一步由產生本發明之複合材料的方法達成，該方法包含以下步驟：

- a) 提供鋰金屬氧化物粒子
- b) 添加熱解碳及元素碳粒子之前驅化合物以形成混合物
- c) 壓實步驟 b) 之混合物
- d) 加熱該壓實之混合物。

如上文已述，用於本發明之方法中的混合鋰金屬氧化物可呈摻雜型與非摻雜型。上文更詳細描述之所有混合鋰金屬氧化物皆可用於本發明方法中。

根據本發明，在用於本發明之方法中之前如何進行混合鋰金屬氧化物之合成並不重要。換言之，混合鋰金屬氧化物可在固態合成構架或亦可在所謂的熱液合成構架內，或亦可經由任何其他方法獲得。

然而，已顯示經由熱液途徑獲得之混合鋰金屬氧化物，尤其鋰過渡金屬磷酸鹽尤其較佳用於本發明之方法及本發明之複合材料中，因為此通常含有比經由固態合成所獲得者少的雜質。

如上文已提及，幾乎所有在本發明方法之反應條件下可轉化成碳的有機化合物皆適用作熱解碳之前驅化合物。

特定言之，在本發明之方法的構架內較佳為碳水化合物，諸如乳糖、蔗糖、葡萄糖或其混合物，尤其較佳為乳糖；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之所有化合物。

當使用碳水化合物時，在較佳具體實例中，其以水溶

液形式使用，或在本發明之有利發展中，在混合碳與混合鋰金屬氧化物及/或元素碳之後添加水，由此獲得漿料，相較於其他方法改型，自生產工程及排放之觀點，進一步加工該漿料尤其較佳。

其他前驅材料，諸如苯、甲苯、萘、聚乙烯、聚丙烯等，可直接以純物質使用或於有機溶劑中使用。

典型地，在本發明之方法的構架內，形成漿料，接著在 100°C 至 400°C 之溫度下乾燥，之後壓實。

乾燥混合物本身之壓實不僅可用例如藉助於輥壓實機或製錠機之機械壓實來進行，而且可用輥軋、增層 (build-up) 或溼式造粒或藉助於對熟習此項技術者而言似乎適於該目的之任何其他技術方法來進行。

如上文已詳述，在壓實步驟 b) 之混合物 (尤其乾燥之混合物) 之後，該混合物尤其較佳在 $\leq 800^{\circ}\text{C}$ 下、甚至更佳在 $\leq 750^{\circ}\text{C}$ 下燒結，其中燒結較佳在保護性氣體氛圍下進行。在所選條件下，前驅化合物無獲得熱解碳用之石墨，但產生部分或完全覆蓋混合鋰金屬氧化物粒子及元素碳粒子的連續熱解碳層。

儘管在燒結期間在較高溫度下在寬溫度範圍內，前驅化合物仍形成熱解碳，但尤其混合鋰金屬氧化物粒子之粒度經由結塊而增加，此使之具有上述缺點。

儘管出於生產工程原因，在燒結或熱解期間，使用氮氣作為保護性氣體，但可使用所有其他已知的保護性氣體 (諸如氫氣等) 以及其混合物。同樣亦可使用具有低氧氣

含量之工業級氮氣。在加熱之後，接著精細碾磨所得產物以隨後用作產生電極之起始產品。

本發明之目的進一步由用於二次鋰離子電池之含有本發明之複合材料作為活性材料的電極達成。調配後，由於本發明之複合材料的壓縮密度增加，因此亦在電極中獲得較高的電極活性材料密度。電極之典型其他組分除活性材料外亦為導電碳黑及黏合劑。可使用任何本身為熟習此項技術者已知之黏合劑作為黏合劑，諸如聚四氟乙烯（PTFE）、聚二氟乙烯（PVDF）、聚二氟乙烯-六氟丙烯共聚物（PVDF-HFP）、乙烯-丙烯-二烯三聚物（EPDM）、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚氧乙烯（PEO）、聚丙烯腈（PAN）、聚甲基丙烯酸丙酯（PMMA）、羧甲基纖維素（CMC）及其衍生物及混合物。

在本發明之構架內，電極材料之個別組分的典型比例較佳為 80 至 90 重量份活性材料（亦即本發明複合材料）、10 至 5 重量份導電碳及 10 至 5 重量份黏合劑。

由於存在已含有碳之本發明複合材料，因此，尤其在本發明之情況下，電極調配物中之導電碳的量相較於先前技術之電極亦可明顯降低。

本發明之電極之壓縮密度典型地為 $> 1.5 \text{ g/cm}^3$ ，較佳 $> 2.0 \text{ g/cm}^3$ ，尤其較佳 $> 2.2 \text{ g/cm}^3$ 。本發明之電極的比容量在 $> 200 \text{ mAh/cm}^3$ 、更佳 $> 225 \text{ mAh/cm}^3$ 之體積容量下為約 150 mA/g 。

視混合鋰金屬氧化物之性質而定，電極充當陽極（較

佳在摻雜型或非摻雜型鋰鈦氧化物之情況下，在次佳具體實例中，又視輔助電極之性質而定，其當然可用作陰極），或充當陰極（較佳在摻雜型或非摻雜型鋰過渡金屬磷酸鹽之情況下）。

本發明之目的進一步由含有本發明之電極作為陰極或陽極的二次鋰離子電池達成，由此獲得具有較高電極密度（或活性材料密度）之電池，該電池具有比先前已知之二次鋰離子電池高的容量，藉此亦有可能使用此等鋰離子電池，尤其在車中使用，同時電極或電池整體之尺寸較小。

在本發明之尤其較佳之發展中，本發明之二次鋰離子電池含有兩個本發明之電極，其中一個為陽極，含有含摻雜型或非摻雜型鋰鈦氧化物的本發明複合材料，另一個為陰極，含有摻雜型或非摻雜型鋰過渡金屬磷酸鹽。尤其較佳之陰極/陽極對為單節電池電壓為約 2.0 V 之 $\text{LiFePO}_4//\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}$ （其非常適合用作鉛酸電池之替代物），或電池電壓增加且能量密度改良之 $\text{LiCo}_z\text{Mn}_y\text{Fe}_x\text{PO}_4//\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}$ （其中 x、y 及 z 如上文所定義）。

下文借助於一些實施例更詳細地說明本發明，該等實施例不應理解為限制本發明之範圍。

1. 量測方法

根據 DIN 66134 量測 BET 表面積。

根據 DIN 66133 用 Malvern Mastersizer 2000 藉助於雷射測粒術測定粒度分佈。

用 Mitsubishi MCP-PD51 製錠機及 Loresta-GP MCP-T610 電阻計同時量測壓縮密度及粉末電阻，製錠機及電阻計係安裝於充有氮氣以排除氧氣及水分之潛在破壞效應的手套箱中。經由手動 Enerpac PN80-APJ 水壓機（最大 10,000 psi/700 bar）來水力操作製錠機。

在製造商推薦之設置下量測 4 g 樣品。

接著根據以下等式計算粉末電阻：

粉末電阻 $[\Omega/\text{cm}] = \text{電阻} [\Omega] \times \text{厚度} [\text{cm}] \times \text{RCF}$
RCF 值視設備而定，且根據製造商之值設置，為 2.758。

根據下式計算壓縮密度：

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

r = 樣品錠之半徑

習慣誤差容差為至多 3%。

實施例 1：含有磷酸鋰鐵的本發明複合材料

將經由熱液合成（根據 CA 2,537,278）產生之 283.4 kg 新鮮磷酸鋰鐵濾餅（乾重為 187.6，固體含量為 66.2%）、9.84 kg 乳糖單水合物（對應於每公斤磷酸鋰鐵 52.5 公克，或約 1.1 wt% 所得熱解碳）及 2.06 kg Timcal 片狀石墨 SFG 6（對應於磷酸鋰鐵之 1.1 wt%）置放於具有刀頭之水平 EMT 5501 犁刀混合機中。接著，經由內部噴頭添加 80 公升去離子水，且在水平波為 140 RPM 及刀頭為 1500 RPM 之轉速下混合 15 分鐘。

總體而言，總複合材料之最終碳含量為 2.2 wt%，其中微粒結晶碳與熱解碳之重量比為約 1:1。

所用 SFG 6 石墨之 D_{90} 值 $< 16 \mu\text{m}$ 。或者，亦可使用購自同一製造商之所謂的球形石墨 Timcal KS。

元素碳（無論為石墨或碳奈米管或芙樂烯或 VGCF 碳）粒子的 D_{90} 值較佳應不超過 $30 \mu\text{m}$ ，較佳不超過 $25 \mu\text{m}$ ，且尤其較佳不超過 $18 \mu\text{m}$ 。

粒子可具有纖維、薄片、球形等形式，無幾何形式尤其較佳。

為了防止黏聚物，接著使漿料穿過 Probst & Class 微磨機/錐形研磨機，且在具有霧化噴嘴之 Stork & Bowen 乾燥機中在氣體進口溫度 350°C 及出口溫度 125°C 下在 6.0 巴之霧化壓力下噴霧乾燥。接著機械粒化乾燥產物。為此，使用 Alexanderwerk WP 50N/75 輥壓實機，輥壓力為 35 巴，且輥速度為 8 rpm，且供給裝置速度為 30 rpm。在具有 2.5 mm 篩插入物之水平篩旋轉研磨機中粒化壓實樣品，且在篩孔尺寸為 0.6 mm 之振動篩上與粉塵部分分離。

接著在氮氣下在溫度為 750°C 且升熱時間及保持時間各 3 小時之於保護性氣體下之氣密 Linn 腔室爐中煅燒所獲得之淺灰色顆粒。

接著在具有 5.0 mm 碾磨噴嘴之 Alpine AFG 200 碾磨機上在 2.5 巴之碾磨壓力下碾磨此刻為黑色的顆粒。

實施例 2：含有鋰鈦氧化物的本發明複合材料

正如實施例 1 中一樣引入 100 kg 經由固態合成產生之

購自 Phostech Lithium 公司的市售級 EXM 1037 鋰鈦氧化物、3.0 kg 乳糖單水合物（對應於每公斤鋰鈦氧化物 30 公克，或約 1%所得熱解碳）及 1.0 kg Timcal 片狀石墨 SFG 6（對應於以鋰鈦氧化物計之 1.0 wt%），且進一步加工，其中此時，將 300 l 去離子水噴灑於混合物上以獲得固體含量為 25%之可噴灑懸浮液。

總體而言，成品複合材料之最終碳含量為約 2.0 wt%，微粒結晶碳與熱解碳之重量比為約 1:1。

比較實施例 1

作為實施例 1 之本發明複合材料的參考，如實施例 1 中一樣處理磷酸鋰鐵，但

a) 在第一改型中，在不添加石墨的情況下，與每公斤磷酸鋰鐵乾燥質量 105 g 乳糖單水合物混合，由此煅燒中產生之 2.2 wt%碳含量全部以熱解碳存在。

b) 在第二改型中，在不添加乳糖的情況下，與以磷酸鋰鐵乾燥質量計 2.2 wt%之 SFG 6 石墨混合，由此 2.2 wt%碳量全部以微粒結晶碳存在。

比較實施例 2

作為實施例 2 之本發明複合材料的參考，如實施例 1 中一樣處理鋰鈦氧化物，但

a) 在第一改型中，在不添加石墨的情況下，與每公斤鋰鈦氧化物乾燥質量 120 g 乳糖單水合物混合，由此煅燒中產生之約 2.0 wt%碳含量全部以熱解碳存在。

b) 在第二改型中，在不添加乳糖的情況下，與以鋰鈦

氧化物乾燥質量計 2.0 wt% 之 SFG 6 石墨混合，由此 2.0 wt% 碳量全部以微粒結晶碳存在。

實施例 1 及實施例 2 之本發明複合材料以及比較實施例之複合材料的物理參數顯示於表 1 中。

表 1

實施例	碳 [wt%]	微粒/熱解 碳之比率	d10 [μm]	d50 [μm]	d90 [μm]	BET [m^2/g]	粉末電阻 (Ω/cm)	壓縮密度 (g/cm^3)
1	2.2	1:1	0.19	0.43	2.11	11.5	32.7	2.34
比較實施例 1a	2.2	0:1	0.19	0.41	2.33	12.5	24.6	2.13
比較實施例 1b	2.2	1:0	0.20	0.40	1.13	8.8	>>100	1.60
2	2.0	1:1	0.90	2.14	4.37	6.4	21.8	2.39
比較實施例 2a	2.0	0:1	0.92	2.25	4.61	7.0	10.4	2.17
比較實施例 2b	2.0	1:0	0.91	1.96	3.86	3.0	>>100	2.13

由表 1 可知，壓縮密度增加大於 10%。

實施例 3

量測電極中之活性材料的密度

為了量測活性材料（亦即本發明複合材料）的材料密度，產生由 90% 活性材料、5 wt% 導電碳黑及 5 wt% 黏合劑組成之電極（厚度為約 60 μm ）。

為此

稱重 2.0 g 10% PVDF 之 NMP (N-甲基吡咯啉酮) 溶液、5.4 g NMP、0.20 g Super P Li (Timcal) 導電碳黑、3.6 g 實施例 1 之本發明複合材料或比較實施例 1a 之比較材料至 50 ml 螺旋蓋瓶中，且在 600 rpm 下混合 5 分鐘，用 Hielscher UP200S 超音波指狀物 (ultrasound finger) 分散 1 分鐘，接

著在添加 20 個直徑為 4 mm 之玻璃珠並密封玻璃之後，在 10 rpm 之速度下於輓台上旋轉至少 15 小時。為了塗佈電極，用 Doctor-Blade 實驗室塗佈刀以 200 μm 間隙寬度及 20 mm/sec 之前進速率，將所獲得之均質懸浮液施加於鋁載體箔片上。在 80°C 下於真空乾燥櫥中乾燥之後，將直徑為 13 mm 之電極衝壓出箔片，且在室溫下於 Specac 單軸水力實驗室壓機上以 10 t 負載機械進行後壓實 60 秒。為了量測密度，根據毛重及載體膜之已知單位重量確定淨電極重量，且用測微螺旋測定且減去載體膜之已知厚度確定淨電極厚度。

如下計算電極中之活性材料密度（以 g/cm^3 計）：

（電極調配物中之活性材料比例（90%）） $\times$ 電極淨重（以 g 計）/ $\left(\Pi\left(0.65\text{ cm}\right)^2\times\right.$ 淨電極厚度（以 cm 計））

電極中之活性材料密度的所得值，在比較實施例 1a 之比較材料中為 $2.00\text{ g}/\text{cm}^3$ ，而在實施例 1 之本發明複合材料中為 $2.17\text{ g}/\text{cm}^3$ ，產生了 8% 之改良。

【圖式簡單說明】

無

【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： 99114159 COB 27/45 (2006.01)

※申請日： 99.5.10 ※IPC 分類： COG 27/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) H01M 4/36 (2006.01)

含有混合鋰金屬氧化物的複合材料 H01M 4/31 (2006.01)

Composite material containing a mixed lithium metal
oxide H01M 4/391 (2006.01)

H01M 4/391 (2006.01)

二、中文發明摘要：

H01M 10/525 (2006.01)

本發明係關於一種複合材料，其含有部分具有熱解碳塗層之混合鋰金屬氧化物粒子以及部分具有熱解碳層之元素碳粒子。本發明亦係關於一種產生此類複合材料之方法，以及一種含有該複合材料之電極，及一種含有包含該複合材料之電極之二次鋰離子電池。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a composite material containing particles, in part provided with a pyrocarbon coating, of a mixed lithium metal oxide, as well as particles, in part provided with a pyrocarbon layer, of elementary carbon. The present invention also relates to a process for producing such a composite material as well as an electrode containing the composite material and a secondary

201100321

lithium-ion battery containing an electrode comprising the composite material.

七、申請專利範圍：

- 1.一種複合材料，其含有部分具有熱解碳塗層之混合鋰金屬氧化物粒子以及部分具有熱解碳層之元素碳粒子。
- 2.如申請專利範圍第 1 項之複合材料，其中該混合鋰金屬氧化物為摻雜型或非摻雜型鋰過渡金屬磷酸鹽。
- 3.如申請專利範圍第 2 項之複合材料，其中該過渡金屬為 Fe、Co、Mn 或 Ni。
- 4.如申請專利範圍第 3 項之複合材料，其中該過渡金屬為 Fe。
- 5.如申請專利範圍第 1 項之複合材料，其中該混合鋰金屬氧化物為摻雜型或非摻雜型鋰鈦氧化物。
- 6.如申請專利範圍第 5 項之複合材料，其中該摻雜型或非摻雜型鋰鈦氧化物為鈦酸鋰 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。
- 7.如前述申請專利範圍中任一項之複合材料，其中該元素碳為碳結晶同素異形體或 VGCF 碳。
- 8.如申請專利範圍第 7 項之複合材料，其中該碳結晶同素異形體係選自石墨、碳奈米管、芙樂烯以及其混合物。
- 9.如前述申請專利範圍中任一項之複合材料，其中該熱解碳塗層之層厚度在 2 nm 至 5 nm 範圍內。
- 10.如申請專利範圍第 9 項之複合材料，其中該等混合鋰金屬氧化物粒子及/或該等元素碳粒子上之該熱解碳塗層覆蓋此等粒子之整個表面。
- 11.如前述申請專利範圍中任一項之複合材料，其粒度 D_{90} 為 ≤ 2.15 。

12.如前述申請專利範圍中任一項之複合材料，其 BET 表面積為 $\leq 12 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

13.如前述申請專利範圍中任一項之複合材料，其壓縮密度為 $> 2.0 \text{ g/cm}^3$ 。

14.如申請專利範圍第 13 項之複合材料，其中該壓縮密度在 2.0 g/cm^3 至 3.3 g/cm^3 範圍內。

15.如前述申請專利範圍中任一項之複合材料，其粉末電阻為 $< 35 \Omega/\text{cm}$ 。

16.如前述申請專利範圍中任一項之複合材料，其總碳含量以該複合材料之總重量計為 $< 3 \text{ wt}\%$ 。

17.一種產生前述申請專利範圍中任一項之複合材料的方法，該方法包含以下步驟：

a) 提供混合鋰金屬氧化物

b) 添加 i) 熱解碳之前驅化合物以及 ii) 元素碳，且產生混合物

c) 壓實步驟 b) 之混合物

d) 加熱該經壓實之混合物。

18.如申請專利範圍第 17 項之方法，其中使用摻雜型或非摻雜型鋰過渡金屬磷酸鹽作為混合鋰金屬氧化物。

19.如申請專利範圍第 17 項之方法，其中使用摻雜型或非摻雜型鋰鈦氧化物作為混合鋰金屬氧化物。

20.如前述申請專利範圍第 17 項至第 19 項中任一項之方法，其中使用碳水化合物作為熱解碳之前驅化合物。

21.如申請專利範圍第 20 項之方法，其中在步驟 b) 中，

產生呈漿料形式之水性混合物。

22.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該漿料在步驟 c) 之前經乾燥。

23.如前述申請專利範圍第 17 項至第 12 項中任一項之方法，其中步驟 d) 中之加熱在 $\leq 750^{\circ}\text{C}$ 之溫度下進行。

24.如申請專利範圍第 23 項之方法，其中該加熱在保護性氣體氛圍下進行。

25.如申請專利範圍第 23 項或第 24 項之方法，其中在加熱之後，碾磨所獲得之產物。

26.一種二次鋰離子電池之電極，其含有申請專利範圍第 1 項至第 16 項中任一項之複合材料作為活性材料。

27.如申請專利範圍第 26 項之電極，其含有 80 至 90 重量份之活性材料，10 至 5 重量份之導電碳及 10 至 5 重量份之黏合劑。

28.如申請專利範圍第 26 項或第 27 項之電極，其中該電極之活性材料之密度為 $> 1.9 \text{ g/cm}^3$ 。

29.如申請專利範圍第 26 項至第 28 項中任一項之電極，其中該複合材料含有摻雜型或非摻雜型鋰過渡金屬磷酸鹽。

30.如申請專利範圍第 26 項至第 28 項中任一項之電極，其中該複合材料含有摻雜型或非摻雜型鋰鈦氧化物。

31.一種二次鋰離子電池，其包含申請專利範圍第 26 項至第 30 項中任一項之電極。

32.一種二次鋰離子電池，其包含申請專利範圍第 29 項

之電極作為陰極及申請專利範圍第 30 之電極作為陽極。

八、圖式：

無

之電極作為陰極及申請專利範圍第 30 之電極作為陽極。

八、圖式：

無

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (無) 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

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種複合材料，其含有部分塗有熱解碳之混合鋰金屬氧化物粒子以及同樣部分塗有熱解碳之元素碳粒子。本發明進一步係關於一種產生此類複合材料之方法及此類複合材料在二次鋰離子電池之電極中的用途。

【先前技術】

摻雜型及非摻雜型混合鋰金屬氧化物近來頗受關注，尤其作為所謂的「鋰離子電池」中之電極材料。

舉例而言，自 Goodenough 等人之文獻 (US 5,910,382) 時起，已使用非摻雜型或摻雜型混合鋰過渡金屬磷酸鹽作為陰極材料，尤其作為二次鋰離子電池之電極中的陰極材料。為了產生鋰過渡金屬磷酸鹽，提出了固態合成與所謂的自水溶液之熱液合成 (hydrothermal syntheses)。同時，由先前技術可知，幾乎所有金屬及過渡金屬陽離子皆可作為摻入陽離子。

因此，WO 02/099913 描述一種產生 LiMPO_4 之方法，其中 M 除鐵以外亦可為元素週期表第一過渡金屬系的一或多種過渡金屬陽離子，從而產生相純 (phase-pure) 且視情況摻雜的 LiMPO_4 。

EP 1 195 838 A2 描述藉助於固態方法產生鋰過渡金屬磷酸鹽，尤其 LiFePO_4 ，其中典型地混合磷酸鋰與磷酸鐵 (II)，且在約 600°C 之溫度下燒結。

例如 Journal of Power Sources 119 至 121 (2003) 247 至

之因為在溶膠-凝膠反應之後，產物仍必須煅燒以獲得結晶性。

亦提出藉助於噴焰熱解之製造方法（Ernst, F.O.等人, Materials Chemistry and Physics 2007, 101(2-3) 第 372-378 頁）以及所謂的於無水介質中之「熱液方法（hydrothermal process）」（Kalbac, M.等人, Journal of Solid State Electrochemistry 2003, 8(1) 第 2-6 頁）。

雖然例如 US 2007/0202036 A1 以及 US 6,645,673 中描述了產生鈦酸鋰之其他可能性，尤其藉助於固態方法之可能性，但其具有上文已述之缺點，亦即存在諸如金紅石或銳鈦礦殘渣之雜質，以及固態反應中之諸如 Li_2TiO_3 等其他中間產物。

此外，除產生非摻雜型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 外，亦已描述 Al、Ga 及 Co 摻雜型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 之產生及性質（S. Huang 等人, J. Power Sources 165 (2007), 第 408-412 頁）。

然而，對為了用於現今、尤其亦用於汽車而提供之可再充電鋰離子電池提出了高要求，尤其在其放電循環以及其容量方面。然而，迄今提出之材料或材料混合物仍需達成所需的電極密度，因為其不呈現所需的壓縮粉末密度。材料之壓縮密度可大致與電極密度或所謂的活性材料密度以及電池容量相關聯。壓縮密度越高，則電池容量亦越高。

【發明內容】

因此，本發明之目的在於提供一種用於二次鋰離子電池之改良電極材料，特定言之，其相較於先前技術之材料

具有改良的壓縮密度。

本發明之目的由複合材料達成，該複合材料含有部分具有熱解碳塗層之混合鋰金屬氧化物粒子及部分具有熱解碳層之元素碳粒子。

驚人的是，本發明之複合材料相較於先前技術之常見電極材料具有呈現至少 10% 之改良的壓縮密度。

藉由增加壓縮密度，由此亦達成較高的電極密度，從而藉由使用本發明之複合材料作為二次鋰離子電池陰極及/或陽極中之活性材料，電池容量亦增加約 5%。

混合鋰金屬氧化物在此處意謂除鋰及氧以外亦含有至少一種其他主族或副族金屬的化合物。此術語因此亦包括諸如具有通式 LiMPO_4 之磷酸鹽、具有通式 LiMVO_4 之釩酸鹽、相應的鉛酸鹽、鉬酸鹽及鉍酸鹽的化合物。此外，此術語亦理解為「經典氧化物 (classic oxide)」，諸如通式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}$ ($0 \leq x, y \leq 1$) 之混合鋰過渡金屬氧化物，其中 M 較佳為所謂的「前過渡金屬」，諸如 Ti、Zr 或 Sc，但次佳亦可為「後過渡金屬」，諸如 Co、Ni、Mn、Fe、Cr。

【實施方式】

術語「元素碳 (elementary carbon)」在此處意謂可使用純碳粒子，該碳可為無晶型與結晶型，但形成離散粒子（呈球形（諸如球形石墨）、薄片、顆粒等形式）。無晶型碳之實例為例如科琴黑 (Ketjenblack)、乙炔黑、碳黑等。然而，在本發明之構架內，尤其較佳使用結晶元素碳同素異形體。此結晶元素碳同素異形體之實例為石墨、碳奈米

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(無)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