(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 201201442 A1
(43)公開日： 中華民國 101 (2012) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：100117856 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 05 月 20 日
(51)Int. Cl.： *H01M4/48 (2010.01)* *H01M4/583 (2010.01)*
H01M4/131 (2010.01) *H01M4/133 (2010.01)*
H01M4/1391 (2010.01) *H01M4/1393 (2010.01)*
(30)優先權：2010/05/21 美國 61/346,919
(71)申請人：巴地斯顏料化工廠 (德國) BASF SE (DE)
德國
(72)發明人：舒爾茨 德布里克 馬丁 SCHULZ-DOBRICK, MARTIN (DE)；希比斯特 哈慕特 HIBST, HARTMUT (DE)；萊伯特 喬登 凱斯 LAMPERT, JORDAN KEITH (US)；葛連 羅伯特 GLAUM, ROBERT (DE)；艾倫伯格 赫爾穆特 EHRENBERG, HELMUT (DE)；格伯 凱瑟琳娜 GERBER, KATHARINA (DE)；荷羅茲 馬克思 HERKLOTZ, MARKUS (DE)；沙伊巴 韋比曼 SCHEIBA, FRIEDER (DE)
(74)代理人：陳長文
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：1 共 32 頁

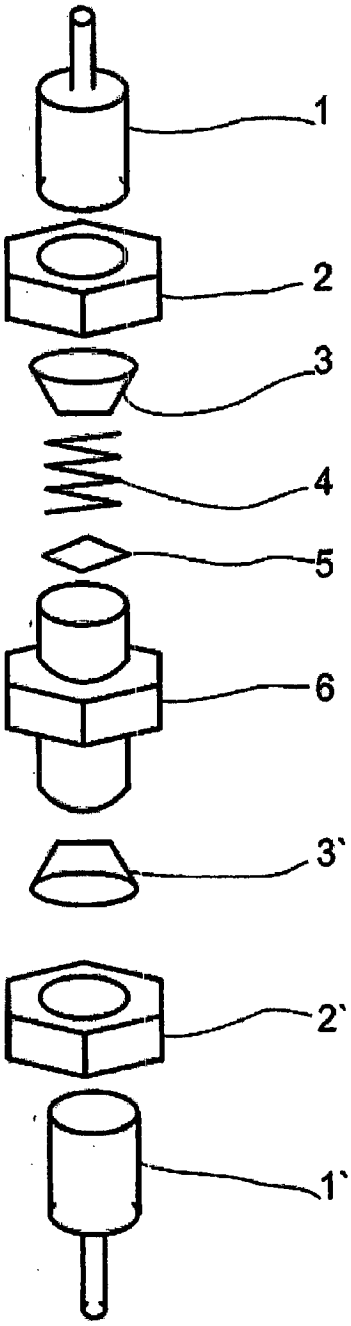
(54)名稱

電極材料及其於製備電化學電池之用途

ELECTRODE MATERIAL AND USE THEREOF FOR PRODUCTION OF ELECTROCHEMICAL CELLS

(57)摘要

本發明係關於一種通式(I)之化合物 $A_aM_bP_cO_d$ (I) 其中該等變數各自係如以下定義：M 為至少一種選自 Co、Ni、Mn、Fe 及 Cr 之過渡金屬，A 為 Li 或 Li_xNa_{1-x}，其中 x 係介於 0.2 至 1.0 之範圍內，a 係介於 3.5 至 4.5 之範圍內，b 係介於 0.8 至 1.2 之範圍內，c 係介於 1.8 至 2.2 之範圍內及 d 係介於 7.2 至 8.8 之範圍內。



1：模頭
1'：模頭
2：螺母
2'：螺母
3：密封環
3'：密封環
4：盤簧
5：鎳輸出導體
6：外殼

(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 201201442 A1
(43)公開日： 中華民國 101 (2012) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：100117856 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 05 月 20 日
(51)Int. Cl.： *H01M4/48 (2010.01)* *H01M4/583 (2010.01)*
H01M4/131 (2010.01) *H01M4/133 (2010.01)*
H01M4/1391 (2010.01) *H01M4/1393 (2010.01)*
(30)優先權：2010/05/21 美國 61/346,919
(71)申請人：巴地斯顏料化工廠 (德國) BASF SE (DE)
德國
(72)發明人：舒爾茨 德布里克 馬丁 SCHULZ-DOBRICK, MARTIN (DE)；希比斯特 哈慕特 HIBST, HARTMUT (DE)；萊伯特 喬登 凱斯 LAMPERT, JORDAN KEITH (US)；葛連 羅伯特 GLAUM, ROBERT (DE)；艾倫伯格 赫爾穆特 EHRENBERG, HELMUT (DE)；格伯 凱瑟琳娜 GERBER, KATHARINA (DE)；荷羅茲 馬克思 HERKLOTZ, MARKUS (DE)；沙伊巴 韋比曼 SCHEIBA, FRIEDER (DE)
(74)代理人：陳長文
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：1 共 32 頁

(54)名稱

電極材料及其於製備電化學電池之用途

ELECTRODE MATERIAL AND USE THEREOF FOR PRODUCTION OF ELECTROCHEMICAL CELLS

(57)摘要

本發明係關於一種通式(I)之化合物 $A_aM_bP_cO_d$ (I) 其中該等變數各自係如以下定義：M 為至少一種選自 Co、Ni、Mn、Fe 及 Cr 之過渡金屬，A 為 Li 或 Li_xNa_{1-x}，其中 x 係介於 0.2 至 1.0 之範圍內，a 係介於 3.5 至 4.5 之範圍內，b 係介於 0.8 至 1.2 之範圍內，c 係介於 1.8 至 2.2 之範圍內及 d 係介於 7.2 至 8.8 之範圍內。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於通式(I)之化合物

$$A_aM_bP_cO_d \qquad (I)$$

其中該等變數各自係如以下定義：

M為至少一種選自Co、Ni、Mn、Fe及Cr之過渡金屬，

A為Li或Li_xNa_{1-x}，其中x係介於0.2至1.0之範圍內，

a係介於3.5至4.5之範圍內，

b係介於0.8至1.2之範圍內，

c係介於1.8至2.2之範圍內及

d係介於7.2至8.8之範圍內。

本發明進一步係關於包括至少一種本發明電極材料之電極。本發明進一步係關於包括至少一種本發明電極之電化學電池。本發明進一步係關於適用於製備電化學電池之化合物。

【先前技術】

具有與最大操作電壓耦合之高儲存容量之電化學電池越來越具重要性。所期容量一般無法藉由基於含水系統工作之電化學電池實現。

在鋰離子電池中，不是藉由呈或多或少水合形式之質子而是藉由於非水性溶劑或非水性溶劑系統中之鋰離子來確保電荷轉移。依據電極材料假設特殊作用。

自文獻中悉知之許多電極材料為鋰與一或多種過渡金屬之混合氧化物；參見，例如US 2003/0087154。在電池之

充電狀態中，該等材料趨於分解並與電解質系統發生反應，以致在許多情況下，最大充電電壓受到限制。此限制對於電池之可實現能量密度具有不利效應。特別對於行動應用而言，電池之高能量密度一般係有利的。

其他悉知之電極材料為具有橄欖石結構之通式$LiMetPO_4$ (Met=Fe、Mn、Ni、Co)之鋰金屬磷酸鹽；參見，例如EP 0 904 607。然而，該等鋰金屬磷酸鹽具有低能量密度。

因此，已發現最初所定義之化合物，在本發明內容中，其亦稱為本發明化合物或通式(I)之本發明化合物。

【發明內容】

在通式(I)之本發明化合物中

$$A_aM_bP_cO_d \qquad (I)$$

該等變數各自係如以下定義：

M　為至少一種選自Co、Ni、Mn、Fe及Cr之過渡金屬，較佳為Co。

A　係選自Li及Li_xNa_{1-x}，其中x係介於0.2至1.0之範圍內，較佳為0.2至0.99。

a　係介於3.5至4.5之範圍內，較佳為3.6至4.1及更佳為4，

b　係介於0.8至1.2之範圍內，較佳為0.9至1.1及更佳為1.0，

c　係介於1.8至2.2之範圍內，較佳為1.9至2.1及更佳為2.0，及

d　係介於7.2至8.8之範圍內，較佳為7.6至8.2及更佳為

8.0。

在本發明之一較佳實施例中，d係c之4倍大。

在本發明之一實施例中，變數a至d各係選擇如下：a=4，b=1，c=2及d=8。

M可在不超過20莫耳%之範圍內，較佳在不超過10莫耳%之範圍內經Zn置換。在本發明之一實施例中，M係選自Co_yZn_{1-y}，其中y係介於0.75至1.0(例如，至0.99)之範圍內。

在本發明之一實施例中，P係在不超過10莫耳%之範圍內經B、Si或As(較佳經Si或B)置換。

在本發明之一實施例中，M之形式氧化態為+2。

在其中P係由Si置換之該等情況下，M之平均氧化態可大於+2。

本發明化合物一般無法以橄欖石結構結晶。

通式(I)之本發明化合物可以不同晶體多形體存在。特定晶格之結構可藉由本身已知之方法(例如X射線繞射或電子繞射)測定。

在本發明之一實施例中，通式(I)之本發明化合物係呈非晶形粉末形式。在本發明之另一實施例中，通式(I)之本發明化合物係呈晶形粉末形式。

在本發明之一實施例中，依據電子顯微圖之評定所測，通式(I)之本發明化合物係呈平均直徑(數量平均值)介於10 nm至200 μm之範圍內，較佳為20 nm至30 μm之顆粒形式。

本發明化合物具有高能量密度且特別適用於發明複合物之製備及本發明電極之製備。

在本發明之一實施例中，通式(I)之本發明化合物係以與導電碳質材料(B)之複合物形式存於本發明電極中。例如，可例如利用導電碳質材料(B)塗覆來處理本發明電極中之通式(I)之化合物。該等複合物同樣構成本發明之主旨之部分。

導電碳質材料可選自，例如，石墨、碳黑、碳奈米管、石墨烯或前述材料中至少兩者之混合物。在本發明內容中，導電碳質材料亦可稱為導電碳質材料(B)或簡稱為碳(B)。

在本發明之一實施例中，導電碳質材料(B)為碳黑。例如，碳黑可選自燈黑、爐黑、焰黑、熱裂解碳黑、乙炔黑及工業碳黑。碳黑可包含雜質，例如烴(尤其係芳族烴)、或含氧化合物或含氧基團(例如OH基)。此外，含硫-或鐵雜質可能存於碳黑中。

在一種變體中，導電碳質材料(B)為經部分氧化之碳黑。

在本發明之一實施例中，導電碳質材料(B)包括碳奈米管。本身悉知碳奈米管(簡稱為CNT)(例如單壁碳奈米管(SW CNT)及較佳多壁碳奈米管(MW CNT))。其製法及一些性質例如由A. Jess等人描述於Chemie Ingenieur Technik 2006, 78, 94至100中。

在本發明之一實施例中，碳奈米管具有介於0.4至50

nm(較佳1至25 nm)範圍內之直徑。

在本發明之一實施例中，碳奈米管具有介於10 nm至1 mm(較佳100 nm至500 nm)範圍內之長度。

碳奈米管可藉由本身悉知之方法製得。例如，可使揮發性碳化合物(例如甲烷或一氧化碳、乙炔或乙烯)或揮發性碳化合物之混合物(例如合成氣體)在一或多種還原劑(例如氫氣及/或另一種氣體(例如氮氣))之存在下分解。另一種適宜之氣體混合物為一氧化碳與乙烯之混合物。例如，用於分解之適宜溫度係介於400至1000℃(較佳500至800℃)之範圍內。例如，用於分解之適宜壓力條件係介於標準壓力至100巴(較佳至10巴)之範圍內。

例如，可特定言之在分解觸媒之存在或不存在下藉由利用弧光燈分解含碳化合物來獲得單-或多壁碳奈米管。

在一實施例中，揮發性含碳化合物或含碳化合物之分解係在分解觸媒(例如Fe、Co或較佳Ni)之存在下進行。

在本發明內容中，應明瞭石墨烯意指具有與單一石墨層類似之結構之幾乎理想或理想之二維六方碳結晶。

在本發明之一實施例中，通式(I)化合物與碳(B)之重量比係介於200:1至5:1(較佳100:1至10:1)之範圍內。

本發明之另一態樣為包括至少一種通式(I)化合物、至少一種導電碳質材料(B)及至少一種黏結劑(C)之電極。

以上描述了通式(I)化合物及導電碳質材料(B)。

適宜之黏結劑較佳係選自有機(共)聚合物。例如，適宜之(共)聚合物(即均聚物或共聚物)可選自可經陰離子、觸

媒或自由基(共)聚合作用，特別自聚乙烯、聚丙烯腈、聚丁二烯、聚苯乙烯及選自乙烯、丙烯、苯乙烯、(甲基)丙烯腈及1,3-丁二烯之至少兩種共聚單體之共聚物獲得之(共)聚合物。聚丙烯亦為適宜的。此外，聚異戊二烯及聚丙烯酸酯為適宜的。尤佳為聚丙烯腈。

在本發明內容中，應明瞭聚丙烯腈不但意指聚丙烯腈均聚物，而且意指丙烯腈與1,3-丁二烯或苯乙烯之共聚物。較佳為聚丙烯腈均聚物。

在本發明內容中，應明瞭聚乙烯不但意指均聚乙烯，而且意指乙烯之共聚物，其包含至少50莫耳%共聚合乙烯及不超過50莫耳%之至少一種其他共聚單體，例如α-烯烴(諸如丙烯、丁烯(1-丁烯)、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-戊烯)，亦及異丁烯、乙烯基芳族化合物(例如苯乙烯)，亦及(甲基)丙烯酸、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸之C_1-C_{10}-烷基酯(尤其係丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯)，亦及馬來酸、馬來酸酐及衣康酸酐。聚乙烯可為HDPE或LDPE。

在本發明內容中，應明瞭聚丙烯不但意指均聚丙烯，而且意指丙烯之共聚物，其包含至少50莫耳%之共聚合丙烯及不超過50莫耳%之至少一種其他共聚單體，例如乙烯及α-烯烴(諸如丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯及1-戊烯)。聚丙烯較佳為等規或基本上等規聚丙烯。

在本發明內容中，應明瞭聚苯乙烯不但意指苯乙烯之均聚物，而且意指與丙烯腈、1,3-丁二烯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸之C_1-C_{10}-烷基酯、二乙烯苯(尤其係1,3-二乙烯苯)、1,2-二苯基乙烯及α-甲基苯乙烯之共聚物。

另一較佳之黏結劑為聚丁二烯。

其他適宜之黏結劑係選自聚環氧乙烷(PEO)、纖維素、羧甲基纖維素、聚醯亞胺及聚乙烯醇。

在本發明之一實施例中，黏結劑係選自具有介於50 000至1 000 000 g/mol(較佳至500 000 g/mol)範圍內之平均分子量M_w之該等(共)聚合物。

黏結劑(C)可為交聯或非交聯(共)聚合物。

在本發明之一尤佳實施例中，黏結劑(C)係選自鹵化(共)聚合物，特別係選自氟化(共)聚合物。應明瞭鹵化或氟化(共)聚合物意指包含至少一種每分子具有至少一個鹵原子或至少一個氟原子(更佳地，每分子具有至少兩個鹵原子或至少兩個氟原子)之(共)聚合(共)單體之該等(共)聚合物。

實例為聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯(PVdF)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVdF-HFP)、偏二氟乙烯-四氟乙烯共聚物、全氟烷基乙烯基醚共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物及乙烯-氟氯乙烯共聚物。

適宜之黏結劑(C)尤其為聚乙烯醇及鹵化(共)聚合物，例如聚氯乙烯或聚偏二氟乙烯，尤其係氟化(共)聚合物(諸如

聚氟乙烯及尤其係聚偏二氟乙烯及聚四氟乙烯)。

在本發明電極之一實施例中，例如，導電碳質材料(B)係選自石墨、碳黑、碳奈米管、石墨烯或前述材料中至少兩者之混合物。

在本發明之一實施例中，本發明電極材料包含：

(A) 介於60至98重量%，較佳70至96重量%範圍內之通式(I)化合物，

(B) 介於1至20重量%，較佳2至15重量%範圍內之黏結劑，

(C) 介於1至25重量%，較佳2至20重量%範圍內之導電碳質材料。

可在寬限度範圍內選擇本發明電極之幾何形狀。較佳係將本發明電極組態成薄層，例如具有介於10 μm至250 μm(較佳20至130 μm)範圍內之厚度之層。

在本發明之一實施例中，本發明電極進一步包括箔(例如金屬箔(尤其係鋁箔))或可未經處理或經矽化之聚合物薄膜(例如聚酯薄膜)。

本發明進一步提供一種本發明電極材料或本發明電極於電化學電池中之用途。本發明進一步提供一種採用本發明電極材料或本發明電極製備電化學電池之方法。本發明進一步提供包括至少一種本發明電極材料或至少一種本發明電極之電化學電池。

根據定義，本發明電化學電池中之本發明電極係充當陰極。本發明電化學電池包括反電極，其係定義為本發明內

容中之陽極，且其可例如為碳陽極(尤其係石墨陽極)、鋰陽極、矽陽極或鈦酸鋰陽極。

本發明電化學電池可例如為電池組或蓄電池。

除了陽極及本發明電極之外，本發明電化學電池可包括其他成分，例如導電鹽、非水性溶劑、分離器、例如由金屬或合金製得之輸出導體亦及電纜連接及外殼。

在本發明之一實施例中，發明電池包含至少一種於室溫下可為液態或固態之非水性溶劑，其較佳係選自聚合物、環狀或非環狀醚、環狀及非環狀縮醛及環狀或非環狀有機碳酸酯。

適宜聚合物之實例尤其為聚烷二醇，較佳為聚-C_1-C_4-烷二醇且尤其係聚乙二醇。此等聚乙二醇可包括不超過20莫耳%之呈共聚合形式之一或多種C_1-C_4-烷二醇。該等聚烷二醇較佳為經甲基或乙基雙封端之聚烷二醇。

適宜聚烷二醇(且尤其適宜聚乙二醇)之分子量M_w可為至少400 g/mol。

適宜聚烷二醇(且尤其適宜聚乙二醇)之分子量M_w可高達5 000 000 g/mol，較佳高達2 000 000 g/mol。

例如，適宜非環狀醚之實例為二異丙醚、二正丁醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷，較佳為1,2-二甲氧基乙烷。

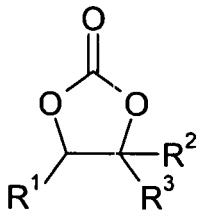
適宜環狀醚之實例為四氫呋喃及1,4-二噁烷。

例如，適宜非環狀縮醛之實例為二甲氧基甲烷、二乙氧基甲烷、1,1-二甲氧基乙烷及1,1-二乙氧基乙烷。

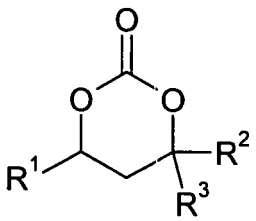
適宜環狀縮醛之實例為1,3-二噁烷(且尤其係1,3-二氧戊環)。

適宜非環狀有機碳酸酯之實例為碳酸二甲酯、碳酸乙酯甲酯及碳酸二乙酯。

適宜環狀有機碳酸酯之實例為通式(II)及(III)之化合物



(II)

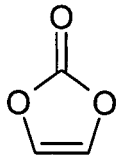


(III)

其中R^1、R^2及R^3可相同或不同且係選自氫及C_1-C_4烷基(例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基及第三丁基)，其中R^2與R^3較佳係不同時為第三丁基。

在尤佳之實施例中，R^1為甲基及R^2與R^3各為氫，或R^1、R^2及R^3各為氫。

另一種較佳環狀有機碳酸酯為碳酸伸乙烯酯(式(IV))。



(IV)

溶劑較佳係以所謂之無水狀態使用，即：具有可例如藉由Karl Fischer滴定測得介於1 ppm至0.1重量%範圍內之水

含量。

本發明電化學電池進一步包含一或多種導電鹽。適宜之導電鹽尤其為鋰鹽。適宜鋰鹽之實例為$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiC(C_nF_{2n+1}SO_2)_3$、諸如$LiN(C_nF_{2n+1}SO_2)_2$之醯胺鋰(其中n為介於1至20範圍內之整數)、$LiN(SO_2F)_2$、Li_2SiF_6、$LiSbF_6$、$LiAlCl_4$，及通式$(C_nF_{2n+1}SO_2)_mXLi$之鹽，其中m係如以下定義：

當X係選自氧及硫時，m=1，

當X係選自氮及磷時，m=2，及

當X係選自碳及矽時，m=3。

較佳之導電鹽係選自$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$，尤佳係選自$LiPF_6$及$LiN(CF_3SO_2)_2$。

在本發明之一實施例中，本發明電化學電池包含一或多個電極藉由其機械分離之分離器。適宜之分離器為聚合物薄膜(尤其係多孔聚合物薄膜)，其對金屬鋰不具反應性。用於分離器之特別適宜之材料為聚烯烴，尤其係呈薄膜形式之多孔聚乙烯及呈薄膜形式之多孔聚丙烯。

由聚烯烴製得(尤其係由聚乙烯或聚丙烯製得)之分離器可具有介於35至45%範圍內之孔隙率。例如，適宜之孔隙直徑係介於30至500 nm範圍內。

在本發明之另一實施例中，分離器可選自經無機顆粒充填之PET不織布。該等分離器可具有介於40至55%範圍內之孔隙率。例如，適宜之孔隙直徑係介於80至750 nm範圍

內。

本發明電化學電池進一步包括可具有任何所期形狀(例如立方形或圓柱盤狀)之外殼。在一種變體中，所使用之外殼為稱為囊之金屬箔。

本發明電化學電池可提供高電壓且值得一提的係高能量密度及良好穩定性。

例如，本發明電化學電池可以串聯或並聯形式彼此組合。串聯為較佳。

本發明進一步提供本發明電化學電池於單元中(尤其係於行動單元中)之用途。行動單元之實例為機動車輛，例如汽車、自行車、飛行器或諸如船隻或船艦之水上交通工具。行動單元之其他實例為人工移動之彼等，例如電腦(尤其係膝上型電腦)、電話或例如建築領域中之電動工具(尤其係鑽機、電池供電鑽或電池供電釘機)。

於單元中使用本發明電化學電池有在再充電之前之運行時間較長之優點。若希望達到與具有較低能量密度之電化學電池相同的運行時間，則電化學電池必須承受較大的重量。

本發明進一步提供一種製備電極之方法，其包括：

以一或多個步驟使以下材料彼此混合：

(A)至少一種通式(I)之化合物

$$A_aM_bP_cO_d \qquad (I)$$

其中該等變數各自係如以下定義：

M　為至少一種選自Co、Ni、Mn、Fe及Cr之過渡金屬，

A　為Li或Li_xNa_{1-x}，其中x係介於0.2至1.0之範圍內，

a　係介於3.5至4.5之範圍內，

b　係介於0.8至1.2之範圍內，

c　係介於1.8至2.2之範圍內及

d　係介於7.2至8.8之範圍內，

(B)至少一種導電碳質材料及

(C)至少一種黏結劑，

然後，視需要將其等施用於

(D)至少一金屬箔或聚合物薄膜。

以上已定義通式(I)化合物、導電碳質材料或碳(B)及黏結劑(C)。

此混合可以一或多個步驟實施。

在根據本發明方法之一種變體中，例如，通式(I)化合物、碳(B)及黏結劑(C)係在研磨機(尤其係球磨機)中以一個步驟混合。隨後，可將可由此獲得之混合物以薄層形式施覆至載體(例如金屬箔或聚合物薄膜(D))。於併入電化學電池中之前或之時，可移除該載體。在其他變體中，保留該載體。

在根據本發明方法之另一變體中，例如，通式(I)化合物、碳(B)及黏結劑(C)係在研磨機(尤其係球磨機)中以複數個步驟混合。例如，可先將通式(I)化合物及碳(B)彼此混合。接著與黏結劑(C)混合。隨後，將可由此獲得之混合物以薄層形式施覆至載體(例如金屬箔或聚合物薄膜(D))。於併入電化學電池中之前或之時，可移除該載體。

在其他變體中，並未移除該載體。

在根據本發明方法之一變體中，通式(I)化合物、碳(B)及黏結劑(C)係在水或有機溶劑(例如N-甲基吡咯啶酮或丙酮)中混合。將可由此獲得之懸浮液以薄層形式施覆至載體(例如金屬箔或聚合物薄膜(D))，然後藉由熱處理移除該溶劑。於併入電化學電池中之前或之時，可移除該載體。在其他變體中，並未移除該載體。

例如，本發明內容中之薄層可具有介於2 μm至250 μm範圍內之厚度。

爲了改良機械穩定性，電極可經熱處理或較佳經機械處理(例如壓製或壓延)。

在本發明之一實施例中，碳質導電層係藉由獲得包含至少一種通式(I)化合物及至少一種碳質可熱分解化合物之混合物，繼而使該混合物經歷熱分解而獲得。

在本發明之一實施例中，碳質導電層係藉由在合成通式(I)化合物期間，存有至少一種碳質可熱分解化合物，該化合物分解於該通式(I)化合物上形成碳質導電層而獲得。

根據本發明之方法極適用於製備本發明電極材料及可由其獲得之電極。

本發明進一步提供包含至少一種通式(I)之化合物及至少一種導電碳質材料(亦稱為碳(B))之複合物：

$$A_aM_bP_cO_d \qquad (I)$$

其中該等變數各自係如以下定義：

M　為至少一種選自Co、Ni、Mn、Fe及Cr之過渡金屬，

A　為Li或Li_xNa_{1-x}，其中x係介於0.2至1.0之範圍內，

a　係介於3.5至4.5之範圍內，

b　係介於0.8至1.2之範圍內，

c　係介於1.8至2.2之範圍內，

d　係介於7.2至8.8之範圍內。

在發明複合物中，通式(I)化合物已(例如)經碳(B)塗佈處理。

在本發明之一實施例中，發明複合物中之通式(I)化合物及碳(B)係以介於98:1至12:5(較佳48:1至7:2)範圍內之重量比存在。

發明複合物特別適用於製備本發明電極材料。以上描述其製法且其同樣構成本發明主旨之一部分。

本發明進一步提供一種製備通式(I)之本發明化合物之方法(亦稱為根據本發明之合成法)。根據本發明之合成法可以使金屬M及Li之至少一種磷酸鹽、碳酸鹽或氧化物、及視需要之其他化合物(例如磷酸氫銨(尤其係$(NH_4)H_2PO_4$或$(NH_4)_2HPO_4$))彼此加熱達到700℃以上之溫度，例如於介於800至1000℃之間(較佳至950℃)之溫度下之方式進行。此加熱可於不存有溶劑下，例如在坩堝、安瓿、攪拌槽、高壓釜或旋轉爐中實施。

在根據本發明合成法之另一實施例中，在實際加熱之前，使金屬M及Li之至少一種磷酸鹽、碳酸鹽或氧化物、及視需要之其他化合物(例如磷酸氫銨(尤其係$(NH_4)H_2PO_4$或$(NH_4)_2HPO_4$))在溶劑或溶劑混合物中彼此混合且加熱達

到介於150至350℃範圍內之溫度。接著在不存有溶劑下加熱達到700℃以上之溫度，例如於介於800至1000℃之間(較佳至950℃)之溫度。有用之溶劑較佳為具有至少150℃沸點之彼等，例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇或二甲亞碸(DMSO)。

在根據本發明合成法之一具體變體中，在實際加熱之前，使金屬M及Li之至少一種磷酸鹽、碳酸鹽或氧化物、及視需要之其他化合物(例如磷酸氫銨(尤其係$(NH_4)H_2PO_4$或$(NH_4)_2HPO_4$))在溶劑或溶劑混合物中且額外在二-、三-或聚羧酸(例如己二酸或尤其檸檬酸)存在下彼此混合。

根據本發明之合成法可在保護性氣體下或在空氣下進行。

根據本發明之合成法可在標準壓力下進行。在本發明之另一實施例中，根據本發明之合成法可在介於1.1至25巴範圍內之壓力下進行。在本發明之另一實施例中，根據本發明之合成法可在減壓下(例如，在介於1毫巴至500毫巴範圍內之壓力下)進行。

根據本發明合成法中之加熱可在總計1至100小時(較佳1小時至24小時)之期間內進行。

於加熱之後，再次冷卻混合物。較佳係在10分鐘內例如自700至1000℃快速冷卻至50至70℃。冷卻速度越快，本發明化合物越純。

【實施方式】

由工作實例例示本發明。

使用材料：

導電碳質材料：

碳(B.1)：碳黑，BET表面積為62 m^2/g，以「Super P Li」購自Timcal

黏結劑(C.1)：聚偏二氟乙烯(丸狀)，以Solef® PVDF 1013購自Solvay。

I. 本發明化合物之製法

I.1 本發明化合物(I.1)之製法

以$CoCO_3$、Li_2CO_3及$(NH_4)_2HPO_4$作為反應物開始製得$Li_4Co(PO_4)_2$。於瑪瑙研缽中以1:2:2之莫耳比相互研製該等反應物。將由此獲得之粉末引入氧化鋁坩堝中且在400℃下於空氣中加熱2小時(加熱速率150 K/h)。將所得材料在瑪瑙研缽中研製且使用粉末來製備壓製盤(1 g材料/盤)。將該等盤引入氧化鋁坩堝中且在900℃下於空氣中加熱12小時(加熱速率150 K/h)。隨後，自900℃之爐中移出該氧化鋁坩堝且在使其數分鐘內冷卻至室溫。粉碎該等盤。如此獲得之粉末為深藍色。藉由粉末之X射線繞射圖(Cu-Kα1輻射)，可識別本發明化合物(I.1)為$Li_4Co(PO_4)_2$。

I.2 本發明化合物(I.2)之製法

以CoO及$Li_4P_2O_7$作為反應物開始製得$Li_4Co(PO_4)_2$。於瑪瑙研缽中以1:1之莫耳比相互研製該等反應物。使用由此獲得之粉末來製備藉由熔融密封於抽真空石英玻璃安瓿(15 cm^3)中之壓製棒狀物並將其引入單區爐中。將該石英玻璃安瓿於850℃下加熱72小時，然後自該爐中移出，繼

而在數分鐘內冷卻至室溫。粉碎該壓製棒狀物。如此獲得之粉末為深藍色。藉由粉末之X射線繞射圖(Cu-Kα1輻射)，可識別本發明化合物(I.2)為$Li_4Co(PO_4)_2$。

I.3 經$LiCoPO_4$污染之本發明化合物(I.2)之製法

$Li_4Co(PO_4)_2$之一種替代性製法係由CoO及$Li_4P_2O_7$作為反應物開始。使該等反應物懸浮於乙二醇與檸檬酸(40:60份，按重量計)之混合物中。隨後將由此獲得之懸浮液加熱達250℃直到形成棕色、焦糖狀殘餘物。於瑪瑙研缽中研製此殘餘物，然後於一側打開之石英玻璃安瓿中在350℃下於空氣中加熱24小時且然後在850℃下加熱72小時。然後自爐中移出該安瓿且在數分鐘內冷卻至室溫。存於該安瓿中之粉末為深藍色。藉由粉末之X射線繞射圖(Cu-Kα1輻射)，識別$Li_4Co(PO_4)_2$為主要相及$LiCoPO_4$為次要相(約5%)。

I.4 本發明化合物(I.3)之製法

由$CoCO_3$、ZnO、Li_2CO_3及$(NH_4)_2HPO_4$作為反應物開始製備$Li_4Co_{0.8}Zn_{0.2}(PO_4)_2$。於瑪瑙研缽中以0.8:0.2:2:2之莫耳比相互研製該等反應物。將由此獲得之粉末引入氧化鋁坩堝中且在400℃下於空氣中加熱2小時(加熱速率150 K/h)。將所得材料在瑪瑙研缽中研製且使用由此獲得之粉末來製備壓製盤(1 g材料/盤)。將該等壓製盤引入氧化鋁坩堝中且在900℃下於空氣中加熱12小時(加熱速率150 K/h)。隨後，將該氧化鋁坩堝自900℃之爐中移出且使該等壓製盤在數分鐘內冷卻至室溫。粉碎該等壓製盤。如此

獲得之粉末為深藍色。藉由粉末之X射線繞射圖(Cu-Kα1輻射)，可識別本發明化合物(I.3)為$Li_4Co_{0.8}Zn_{0.2}(PO_4)_2$。

I.5 本發明化合物(I.4)之製法

由$CoCO_3$、Li_2CO_3、Na_2CO_3及$(NH_4)_2HPO_4$作為反應物開始製備$Li_{3.6}Na_{0.4}Co(PO_4)_2$。於瑪瑙研缽中以1:1.8:0.2:2之莫耳比相互研製該等反應物。將由此獲得之粉末引入氧化鋁坩堝中且在400℃下於空氣中加熱2小時(加熱速率150 K/h)。將由此形成之材料在瑪瑙研缽中研製且使用所得粉末來製備壓製盤(1 g材料/盤)。將該等壓製盤引入氧化鋁坩堝中且在900℃下於空氣中加熱12小時(加熱速率150 K/h)。隨後，自900℃之爐中移出該坩堝且使該等盤在數分鐘內冷卻至室溫。粉碎該等盤。如此獲得之粉末為深藍色。藉由粉末之X射線繞射圖(Cu-Kα1輻射)，可識別本發明化合物(I.4)為$Li_{3.6}Na_{0.4}Co(PO_4)_2$。

I.6 本發明化合物(I.5)之製法

由$CoCO_3$、Li_2CO_3、Na_2CO_3及$(NH_4)_2HPO_4$作為反應物開始製備$LiNa_3Co(PO_4)_2$。於瑪瑙研缽中以1:0.5:1.5:2之莫耳比相互研製該等反應物。將由此獲得之粉末引入氧化鋁坩堝中且在400℃下於空氣中加熱2小時(加熱速率150 K/h)。將由此形成之材料在瑪瑙研缽中研製且使用所得粉末來製備壓製盤(1 g材料/盤)。將該等壓製盤引入氧化鋁坩堝中且在600℃下於空氣中加熱12小時(加熱速率150 K/h)。隨後，自600℃之爐中移出該坩堝且使該等盤在數分鐘內冷卻至室溫。粉碎該等盤。存有之粉末為亮藍色。藉由粉末

之X射線繞射圖(Cu-Kα1輻射)，可識別本發明化合物(I.5)為$LiNa_3Co(PO_4)_2$。

II. 採用實例I.1中之$Li_4CO(PO_4)_2$之實例製造本發明之電化學電池

II.1 發明陰極(電極)之製法

後文中所述之電極製法均係在以氬氣作為保護性氣體及排除水及氧氣之惰性氣體手套箱中進行。

在瑪瑙研缽中使48 mg之實例I.1之$Li_4Co(PO_4)_2$之粉末與6 mg(B.1)及6 mg(C.1)混合，且利用研杵碾碎10分鐘。此舉得到混合物。爲製備電極，將該混合物壓製於鋁網格(標稱孔徑：0.11 mm，線徑：0.1 mm)上(壓力=5 t)。然後，於95℃下，將由此獲得之電極儲存於真空乾燥箱中歷時24小時。此舉得到本發明電極。

II.2 本發明電化學電池之製法

在本發明電化學電池之組件中，根據圖1中之示意圖，將其自底部向上裝配在一起。在圖1中，陽極側位於頂部，陰極側位於底部。

標記含義：

1, 1'模頭

2, 2'螺帽

3, 3'密封環-在各情況下有兩個，此處並沒有出示在各情況下稍小之第二密封環

4盤簧

5鎳輸出導體

6外殼

將已壓製於鋁網格上並乾燥之陰極材料施覆至陰極側上之模頭1'。隨後將兩個玻璃纖維分離器(厚度 0.5 mm)置於該鋁網格上。將電解質施覆至該等分離器，且其係由溶於碳酸乙二酯及碳酸二甲酯(質量比為1:1)中之1 M $LiPF_6$組成。所使用之陽極為已置於浸漬分離器上之元素鋰之箔(厚度 0.5 mm)。所使用之輸出導體為直接施用至鋰之鎳板。隨後，將該組件螺栓在一起。藉由鋼板彈簧，及藉由陽極模頭之螺旋連接所產生之壓力，確保電接觸。

此得到本發明之電化學電池EZ.1。

II.3 本發明電化學電池EZ.1之特徵

電化學特徵化係藉由獲自Bio-Logic SAS, Claix, France之VMP3穩壓器進行。使本發明之電化學電池EZ.1在環境控制箱中平衡至25℃。

所採用之電化學表徵法為一種稱為PITT(恒電位間歇滴定技術)之方法。在該方法中，電壓並非係以固定時間間隔增加，反而，每個電位步進之時間係藉由極限電流$I_{極限}$定義。若電流降至低於$I_{極限}$，則使電位增加ΔE。在選擇充分小的極限電流之情況中，對照循環伏安法，該測量原理可相對準確地測得具有緩慢動力之電極製程之氧化還原電位。藉由最大值，考量每個電位步進流過之電荷的量dq顯示發生氧化及還原過程之電位。

研究各情況下兩個本發明電池EZ.1之第一次充電及放電操作。相對於鋰所施加之電位係在3.0 V與5.2 V之間變

化。將$I_{極限}$設定至5.25 μA。

對於EZ.1，在充電循環及放電循環兩者中，在介於4.5 V與5.0 V之間之區域內觀察電化學操作。

【圖式簡單說明】

圖1用於測試本發明電極之經拆卸之電化學電池之示意圖。

【主要元件符號說明】

1, 1'	模頭
2, 2'	螺母
3, 3'	密封環
4	盤簧
5	鎳輸出導體
6	外殼

201201442

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：100117856 (2006.01)

※ 申請日：100.5.20 ※IPC 分類：H01M 4/48 (2006.01)
4/583 (2006.01)
4/131 (2006.01)
4/133 (2006.01)
4/1391 (2006.01)
4/1393 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

電極材料及其於製備電化學電池之用途

ELECTRODE MATERIAL AND USE THEREOF FOR PRODUCTION OF ELECTROCHEMICAL CELLS

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種通式(I)之化合物

$$A_aM_bP_cO_d \qquad (I)$$

其中該等變數各自係如以下定義：

M為至少一種選自Co、Ni、Mn、Fe及Cr之過渡金屬，

A為Li或Li_xNa_{1-x}，其中x係介於0.2至1.0之範圍內，

a係介於3.5至4.5之範圍內，

b係介於0.8至1.2之範圍內，

c係介於1.8至2.2之範圍內及

d係介於7.2至8.8之範圍內。

三、英文發明摘要：

Electrode material and use thereof for production of electrochemical cells

A compound of the general formula (I)

$$A_aM_bP_cO_d \qquad (I)$$

in which the variables are each defined as follows:

M is at least one transition metal selected from Co, Ni, Mn, Fe and Cr,
A is Li or Li_xNa_{1-x} where x is in the range from 0.2 to 1.0,
a is in the range from 3.5 to 4.5,
b is in the range from 0.8 to 1.2,
c is in the range from 1.8 to 2.2 and
d is in the range from 7.2 to 8.8.

七、申請專利範圍：

1. 一種通式(I)之化合物

$$A_aM_bP_cO_d \qquad (I)$$

其中該等變數各自係如以下定義：

M 為至少一種選自Co、Ni、Mn、Fe及Cr之過渡金屬，

A 為Li或Li_xNa_{1-x}，其中x係介於0.2至1.0之範圍內，

a 係介於3.5至4.5之範圍內，

b 係介於0.8至1.2之範圍內，

c 係介於1.8至2.2之範圍內及

d 係介於7.2至8.8之範圍內。

2. 如請求項1之化合物，其中A在不超過10莫耳%之範圍內經K、Be、Mg或Ca置換。

3. 如請求項1或2之化合物，其中該等變數各自係選擇如下：a=4，b=1，c=2及d=8。

4. 如請求項1或2之化合物，其中M在不超過20莫耳%之範圍內經Zn置換。

5. 如請求項1或2之化合物，其中M係選自Co_yZn_{1-y}，其中y係介於0.75至1.0之範圍內。

6. 如請求項1或2之化合物，其中P在不超過10莫耳%之範圍內經B、Si或As置換。

7. 一種電極，其包括至少一種如請求項1至6中任一項之化合物、至少一種導電碳質材料及至少一種黏結劑。

8. 如請求項7之電極，其中該導電碳質材料係選自石墨、

碳黑、碳奈米管、石墨烯或前述材料中至少兩者之混合物。

9. 一種如請求項1至6中任一項之化合物或如請求項7或8之電極於電化學電池中之用途。

10. 一種使用至少一種如請求項1至6中任一項之化合物或如請求項7或8之電極製備電化學電池之方法。

11. 一種使用至少一種如請求項1至6中任一項之化合物或如請求項7或8之電極製備電極之方法。

12. 一種電化學電池，其包括至少一種如請求項1至6中任一項之化合物或如請求項7或8之電極。

13. 一種將如請求項12之電化學電池作為行動單元之電源之用途。

14. 如請求項13之電化學電池之用途，其中該行動單元為汽車、自行車、飛行器、電腦、電話或電動工具。

15. 一種製備電極之方法，其包括

於一或多個步驟中使以下材料彼此混合：

(A)至少一種通式(I)之化合物

$$A_aM_bP_cO_d \qquad (I)$$

其中該等變數各自係如以下定義：

M　為至少一種選自Co、Ni、Mn、Fe及Cr之過渡金屬，

A　為Li或Li_xNa_{1-x}，其中x係介於0.2至1.0之範圍內，

a　係介於3.5至4.5之範圍內，

b　係介於0.8至1.2之範圍內，

c　係介於1.8至2.2之範圍內及

d　係介於7.2至8.8之範圍內，

(B)至少一種導電碳質材料及

(C)至少一種黏結劑；

然後視需要將其等施用於

(D)至少一金屬箔或聚合物薄膜。

16. 一種複合物，其包含：

(A)至少一種通式(I)之化合物

$$A_aM_bP_cO_d \qquad (I)$$

其中該等變數各自係如以下定義：

M　為至少一種選自Co、Ni、Mn、Fe及Cr之過渡金屬，

A　為Li或Li_xNa_{1-x}，其中x係介於0.2至1.0之範圍內，

a　係介於3.5至4.5之範圍內，

b　係介於0.8至1.2之範圍內，

c　係介於1.8至2.2之範圍內及

d　係介於7.2至8.8之範圍內，及

(B)至少一種導電碳質材料。

八、圖式：

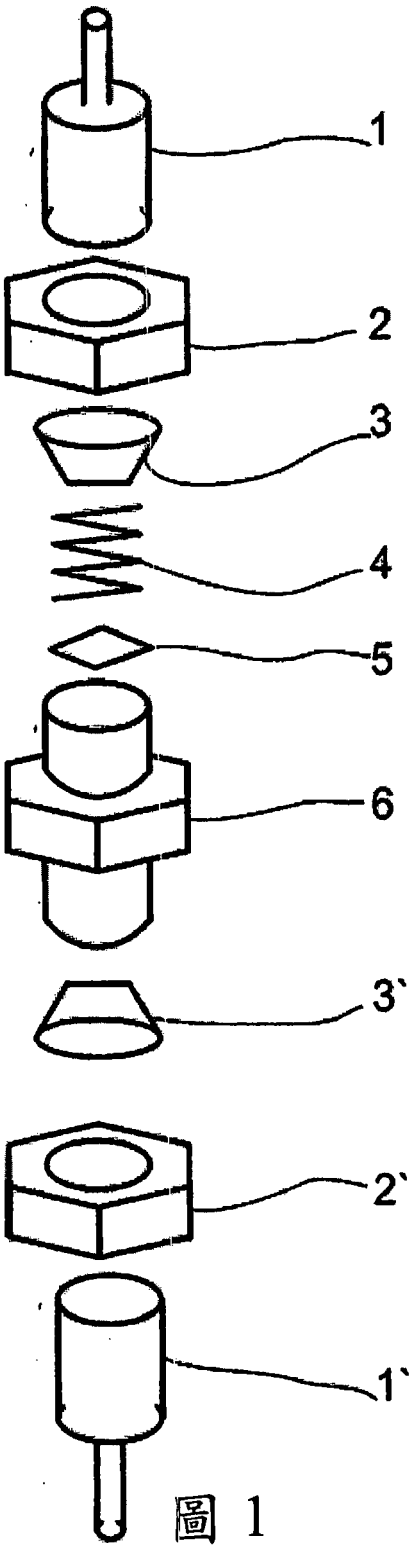


圖 1

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（1）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1, 1'	模頭
2, 2'	螺母
3, 3'	密封環
4	盤簧
5	鎳輸出導體
6	外殼

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

$$A_aM_bP_cO_d \qquad (I)$$