

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-110102

(P2018-110102A)

(43) 公開日 平成30年7月12日(2018.7.12)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H O 1 M 4/58	(2010.01)	H O 1 M 4/58		5 H O 5 O
H O 1 M 4/36	(2006.01)	H O 1 M 4/36	A	
C O 1 B 25/45	(2006.01)	C O 1 B 25/45	Z	
C O 1 B 25/42	(2006.01)	C O 1 B 25/42		

審査請求 有 請求項の数 20 O L 外国語出願 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2017-206854 (P2017-206854)	(71) 出願人	517375705 尚志精密化学股▲ふん▼有限公司 台湾328桃園市觀音區▲草▼▲累▼里1 6鄰247-1號
(22) 出願日	平成29年10月26日(2017.10.26)	(74) 代理人	100107423 弁理士 城村 邦彦
(31) 優先権主張番号	105143853	(74) 代理人	100120949 弁理士 熊野 剛
(32) 優先日	平成28年12月29日(2016.12.29)	(74) 代理人	100093997 弁理士 田中 秀佳
(33) 優先権主張国	台湾(TW)	(72) 発明者	張 建民 台湾328桃園市觀音區▲草▼▲累▼里1 6鄰247-1號

最終頁に続く

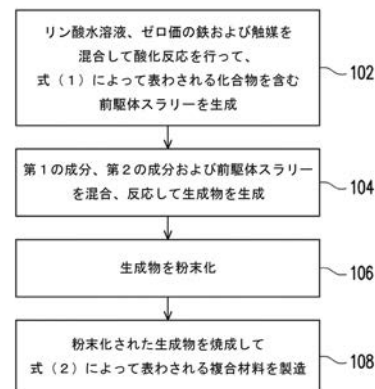
(54) 【発明の名称】 電池複合材料の前駆体スラリーおよび電池複合材料の調製方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】前駆体スラリーを用いて調製された電池複合材料の比容量を高めることができる、より小さな平均粒径を有する電池複合材料の前駆体スラリーの提供。

【解決手段】以下のような工程を含む電池複合材料の調製方法である。リン酸溶液と、ゼロ価の鉄と、触媒とを混合し、酸化反応を行って、式(1)の化合物を含む前駆体スラリーを生成させる。前駆体スラリー、第1の成分および第2の成分を混合、反応させて生成物を生成する。その生成物を粉末化する。次いで、粉末化された生成物を焼成して、下記式(2)で表される複合材料を製造する。 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 式(1) LiFePO_4/C 式(2)

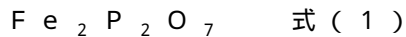
【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(1)で表される化合物を含む、電池複合材料の前駆体スラリーであって、前記前駆体スラリーは、リン酸水溶液と、ゼロ価の鉄と、触媒との混合物の酸化反応により調製される、前駆体スラリー。



【請求項 2】

前記前駆体スラリーの平均粒径が10 μm未満である、請求項1に記載の前駆体スラリー。

【請求項 3】

前記リン酸水溶液のモル濃度が0.1 M ~ 10 Mである、請求項1に記載の前駆体スラリー。

【請求項 4】

ゼロ価の鉄の形態が、板状、固体球状、多孔質構造、またはそれらの組み合わせを含む、請求項1に記載の前駆体スラリー。

【請求項 5】

前記触媒が、金属または金属酸化物を含む、請求項1に記載の前駆体スラリー。

【請求項 6】

前記触媒が五酸化バナジウムを含む、請求項5に記載の前駆体スラリー。

【請求項 7】

前記前駆体スラリーの総量に基づいて、前記前駆体スラリー中の前記リン酸水溶液の含有量が70重量% ~ 90重量%であり、前記前駆体スラリー中のゼロ価の鉄の含有量が、1重量% ~ 27重量%であり、前記前駆体スラリー中の触媒の含有量が0.001重量% ~ 3重量%である、請求項1に記載の前駆体スラリー。

【請求項 8】

前記触媒の含有量が、前記ゼロ価の鉄の含有量の約0.1% ~ 10%である、請求項7に記載の前駆体スラリー。

【請求項 9】

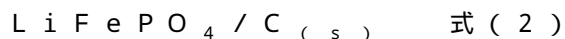
電池複合材料の調製方法であって、

リン酸水溶液と、ゼロ価の鉄と、触媒とを混合して酸化反応を行って、式(1)で表される化合物を含む前駆体スラリーを生成させること、

第1の成分、第2の成分および前駆体スラリーを混合、反応させて生成物を生成すること、

前記生成物を粉末化すること、

粉末化された生成物を焼成して式(2)で表される複合材料を製造することを含む、調製方法。



【請求項 10】

前記生成物を噴霧乾燥処理により粉末化する、請求項9に記載の調製方法。

【請求項 11】

前記粉末化された生成物を不活性ガス環境下で焼成する、請求項9に記載の調製方法。

【請求項 12】

前記リン酸水溶液のモル濃度が0.1 M ~ 10 Mである、請求項9に記載の調製方法。

【請求項 13】

ゼロ価の鉄の形態が、板状、固体球状、多孔質構造、またはそれらの組み合わせを含む、請求項9に記載の調製方法。

【請求項 14】

前記触媒が、金属または金属酸化物を含む、請求項9に記載の調製方法。

【請求項 15】

10

20

30

40

50

前記前駆体スラリーの平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ 未満である、請求項 9 に記載の調製方法。

【請求項 16】

前記前駆体スラリーの総量に基づいて、前記前駆体スラリー中の前記リン酸水溶液の含有量が 70 重量% ~ 90 重量% であり、前記前駆体スラリー中のゼロ価の鉄の含有量が 1 重量% ~ 27 重量% であり、前記前駆体スラリー中の触媒の含有量が 0.001 重量% ~ 3 重量% である、請求項 9 に記載の調製方法。

【請求項 17】

前記触媒の含有量は、ゼロ価の鉄の含有量の約 0.1% ~ 10% である、請求項 16 に記載の調製方法。

【請求項 18】

前記第 1 の成分が、水酸化リチウム、炭酸リチウムまたはこれらの組み合わせを含む、請求項 9 に記載の調製方法。

【請求項 19】

前記第 2 の成分が、炭素系材料、 $10,000$ 未満の分子量を有する有機化合物、 $10,000$ を超える分子量を有する有機化合物、またはそれらの組み合わせを含む、請求項 9 に記載の調製方法。

【請求項 20】

前記前駆体スラリー 100 重量部に対して、前記第 1 の成分の量が 0.4 重量部 ~ 20.8 重量部であり、前記第 2 の成分の量が 0.01 重量部 ~ 15 重量部である、請求項 9 に記載の調製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム電池の技術に関し、より詳しくは、電池複合材料の前駆体スラリーおよび電池複合材料の調製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池などのパワー電池において、近年では、リン酸鉄リチウム (LFP) が、電池のカソード材料として機能を果たす一般的な材料である。具体的には、リン酸鉄リチウムの大量生産は、大部分が固相反応法または溶液法によって行われる。しかし、高 C レート試験 (急速充放電試験) では、固相反応法で得られるリン酸鉄リチウムの比容量が期待値に比べて小さい。一方、溶液法で得られたリン酸鉄リチウムは、高 C レートでより高い比容量を有するが、はるかに長い反応時間およびより高い製造コストが必要とされる。しかし、反応時間が長くなるにつれて、リン酸鉄リチウムの合成プロセスで他の望ましくない反応が非常に起こりやすくなり、酸化鉄や酸化鉄 (III) 水酸化物 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) などの不純物が生成され、それによって、その比容量を低下させる。

【0003】

したがって、高 C レートで測定される高い比容量を有する電池複合材料を調製することができる方法が必要とされている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上記課題を解決し、前駆体スラリーを用いて調製された電池複合材料の比容量を高めることができる、より小さな平均粒径を有する電池複合材料の前駆体スラリーを提供することを目的とする。

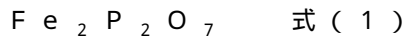
【0005】

また、本発明は、比容量が高く、レート性能がより良好な電池複合材料を得ることができる電池複合材料の調製方法も提供する。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

上記課題を解決するために、本発明の電池複合材料の前駆体スラリーは、式(1)で表される化合物を含む。



ここで、前駆体スラリーは、リン酸水溶液と、ゼロ価の鉄と、触媒との混合物の酸化反応によって調製される。

【 0 0 0 7 】

本発明の一実施形態では、前駆体スラリーの平均粒径は10マイクロメートル(μm)未満である。

【 0 0 0 8 】

本発明の一実施形態では、リン酸水溶液のモル濃度は0.1M~10Mである。

【 0 0 0 9 】

本発明の一実施形態では、ゼロ価の鉄の形態は、プレート形状、固体球形、多孔質構造、またはそれらの組み合わせを含む。

【 0 0 1 0 】

本発明の一実施形態では、触媒は金属または金属酸化物を含む。

【 0 0 1 1 】

本発明の一実施形態では、触媒は五酸化バナジウム(V_2O_5)を含む。

【 0 0 1 2 】

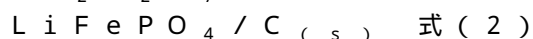
本発明の一実施形態では、前駆体スラリーの総量に基づいて、前駆体スラリー中のリン酸水溶液の含有量は70重量%~90重量%であり、前駆体スラリー中のゼロ価の鉄の含有量は1重量%~27重量%であり、前駆体スラリー中の触媒の含有量は0.001重量%~3重量%である。

【 0 0 1 3 】

本発明の一実施形態では、触媒の含有量は、ゼロ価の鉄の含有量の約0.1%~10%である。

【 0 0 1 4 】

上記課題を解決するために、本発明の電池複合材料の調製方法は、以下の工程を含む。リン酸水溶液と、ゼロ価の鉄と、触媒とを混合した後、酸化反応を行い、式(1)で表される化合物を含む前駆体スラリーを生成させる。第1の成分、第2の成分および前駆体スラリーを混合し、反応させて生成物を生成する。その生成物を粉末化する。粉末化された生成物を焼成して、式(2)で表される複合材料を製造する。



【 0 0 1 5 】

本発明の一実施形態では、生成物を噴霧乾燥処理によって粉末化する。

【 0 0 1 6 】

本発明の一実施形態では、粉末化された生成物を不活性ガス環境下で焼成する。

【 0 0 1 7 】

本発明の一実施形態では、リン酸水溶液のモル濃度は0.1M~10Mである。

【 0 0 1 8 】

本発明の一実施形態では、ゼロ価の鉄の形態は、プレート形状、固体球形、多孔質構造、またはそれらの組み合わせを含む。

【 0 0 1 9 】

本発明の一実施形態では、触媒は金属または金属酸化物を含む。

【 0 0 2 0 】

本発明の一実施形態では、前駆体スラリーの平均粒径は10マイクロメートル(μm)未満である。

【 0 0 2 1 】

本発明の一実施形態では、前駆体スラリーの総量に基づいて、前駆体スラリー中のリン

10

20

30

40

50

酸水溶液の含有量は70重量%～90重量%であり、前駆体スラリー中のゼロ価の鉄の含有量は1重量%～27重量%であり、前駆体スラリー中の触媒の含有量は0.001重量%～3重量%である。

【0022】

本発明の一実施形態では、触媒の含有量は、ゼロ価の鉄の含有量の約0.1%～10%である。

【0023】

本発明の一実施形態では、第1の成分は、水酸化リチウム、炭酸リチウム、またはそれらの組み合わせを含む。

【0024】

本発明の一実施形態では、第2の成分は、炭素系材料、10,000未満の分子量を有する有機化合物、10,000を超える分子量を有する有機化合物、またはそれらの組み合わせを含む。

【0025】

本発明の一実施形態では、前駆体スラリー100重量部に対して、第1の成分の量は0.4重量部～20.8重量部であり、第2の成分の量は0.01重量部～15重量部である。

【発明の効果】

【0026】

以上のことから、本発明における電池複合材料の前駆体スラリーに触媒を添加して、前駆体スラリーの平均粒径の微細化を改善し、電池複合材料の前駆体スラリーの反応時間を短縮することができる。これにより、比容量を低下する不純物（酸化鉄、酸化鉄（III）水酸化物（ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ）等）の発生量を低減することができる。加えて、本発明で使用される触媒を、前駆体スラリー中のドーパントとして使用して、続いて生成される複合材料の比容量を高めることができる。したがって、高レート試験では、本発明の電池複合材料の調製方法によって形成された複合材料からなる正極を有する電池は、比容量が高く、レート性能が良好である。

【0027】

図面を伴ういくつかの例示的な実施形態を以下で詳細に説明して、本開示を詳細にさらに説明する。

【0028】

さらなる理解をもたらすために添付図面が含まれ、当該添付図面は本明細書に組み込まれ、その一部を構成する。図面は例示的な実施形態を示し、本開示の原理を明細書と共に説明する役割を果たす。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】本発明の一実施形態による電池複合材料の調製方法のフローチャートを概略的に示す。

【0030】

【図2】本発明の実験例における電池複合材料のX線回折（XRD）パターンと純粋なリン酸鉄リチウムのXRDパターンの比較図である。

【0031】

【図3】実験例における電池複合材料の前駆体スラリー（粉末化および焼成後）のXRDパターンと、純粋なピロリン酸第一鉄のXRDパターンとの比較図である。

【0032】

【図4】実験例における電池複合材料の粒径分布の曲線図である。

【0033】

【図5】比較例で生成した電池複合材料の粒径分布を示す曲線図である。

【0034】

【図6】実験例の電池複合材料の異なる充放電率での充放電曲線である。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 5 】

【 図 7 】 比較例の電池複合材料の異なる充放電率での充放電曲線である。

【 0 0 3 6 】

なお、本明細書において、「数値～他の数値」によって表される範囲とは、本明細書で当該範囲内の全ての数値を記載するのを避けるための略記である。したがって、特定の数値範囲の記載は、明細書の任意の数値およびそのより小さい数値範囲の場合と同様に、数値範囲の任意の数値および数値範囲の任意の数値によって規定されるより小さい数値範囲に及ぶ。

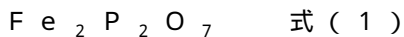
【 0 0 3 7 】

図 1 は、本発明の一実施形態による電池複合材料の調製方法のフローチャートを概略的に示す。

10

【 0 0 3 8 】

図 1 を参照すると、工程 1 0 2 において、リン酸水溶液と、ゼロ価の鉄と、触媒とを混合した後、酸化反応を行い、式 (1) で表される化合物を含む前駆体スラリーを生成する。



【 0 0 3 9 】

一実施形態では、前駆体スラリーの総量に基づいて、前駆体スラリー中のリン酸水溶液の含有量は 7 0 重量 % ～ 9 0 重量 % であり、前駆体スラリー中のゼロ価の鉄の含有量は、1 重量 % ～ 2 7 重量 % であり、前駆体スラリー中の触媒の含有量は 0 . 0 0 1 重量 % ～ 3 重量 % である。本発明の一実施形態では、触媒の含有量は、ゼロ価の鉄の含有量の約 0 . 1 % ～ 1 0 % である。本発明の一実施形態では、前駆体スラリーの平均粒径は 1 0 μ m 未満である。

20

【 0 0 4 0 】

本実施形態では、リン酸水溶液、ゼロ価の鉄および触媒を混合して酸化反応を行うことは、以下の工程を含む。第 1 に、リン酸水溶液、ゼロ価の鉄および触媒を、化学量論に従って正確に秤量することによって調製し、続いて、必要に応じて、反応温度と攪拌速度とを適宜調整して要求される前駆体スラリーを合成する。逐次結合のために、リン酸水溶液において、ゼロ価の鉄を 2 価の鉄イオン (例えば、 Fe^{2+}) に酸化し、加えて、ゼロ価の鉄とリン酸水溶液との反応速度を加速し、触媒を添加することによって、ゼロ価の鉄のサイズの微細化 (例えば、寸法の低減) の程度を促進して、本発明の前駆体スラリーを形成する。前駆体スラリーを用いて調製された複合材料の比容量を増加するように、触媒が前駆体スラリー中のドーパントとしても機能を果たすことは注目に値する。

30

【 0 0 4 1 】

本発明の一実施形態では、リン酸水溶液のモル濃度は、例えば、0 . 1 M ～ 1 0 M、好ましくは 0 . 5 M ～ 5 M である。本発明の一実施形態では、ゼロ価の鉄は、例えば、固体状態の鉄金属を含み、バルク、シートまたは粉末の形態であってもよい。本発明の一実施形態では、ゼロ価の鉄の形態は、例えば、プレート形状、固体球形、多孔質構造、またはそれらの組み合わせを含む。本発明の一実施形態では、触媒は金属または金属酸化物を含む。典型的には、一実施形態では、触媒は、ゼロ価の鉄とリン酸水溶液との間の反応速度を加速し、ゼロ価の鉄のサイズの微細化の程度を促進するための五酸化バナジウム (V_2O_5) を含んでもよい。なお、五酸化バナジウムは、リン酸水溶液に溶解するがゼロ価の鉄とは反応せず、五酸化バナジウムのバナジウムイオンが前駆体スラリー中のドーパントとして機能を果たし、前駆体スラリーを用いて調製された複合材料の比容量が増加する。本発明の一実施形態では、反応温度は 2 0 ～ 7 0 であり、攪拌速度は約 5 0 0 r p m ～ 3 0 0 0 r p m (回転 / 分) である。

40

【 0 0 4 2 】

図 1 を参照すると、工程 1 0 4 において、第 1 の成分、第 2 の成分および前駆体スラリーを混合し、反応させて生成物を生成する。本発明の一実施形態では、前駆体スラリー 1 0 0 重量部に対して、第 1 の成分の量は 0 . 4 重量部 ～ 2 0 . 8 重量部であり、第 2 の成

50

分の量は 0.01 重量部 ~ 15 重量部である。

【0043】

この実施形態では、第 1 の成分、第 2 の成分および前駆体スラリーを混合することは、第 1 の成分、第 2 の成分および前駆体スラリーを化学量論に従って正確に秤量することによって調製することを含み、続いて必要に応じて、反応温度と攪拌速度を適宜調整して要求される生成物を合成する。本発明の一実施形態では、第 1 の成分はリチウムイオン含有前駆体であり、第 1 の成分は、例えば、水酸化リチウム、炭酸リチウムまたはそれらの組み合わせを含む。本発明の一実施形態では、第 2 の成分は炭素含有前駆体であり、第 2 の成分は、例えば、炭素系材料（例えば、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェンなど）、10,000 未満の分子量を有する有機化合物（例えば、スクロース、ラクトース、グルコースなど）、10,000 を超える分子量を有する有機化合物（例えば、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリエチレングリコール（PEG）、エポキシ樹脂など）、またはそれらの組み合わせを含む。本発明の一実施形態において、反応温度は 20 ~ 70 であり、攪拌速度は約 500 rpm ~ 3000 rpm である。

10

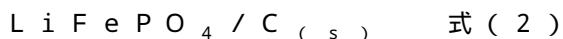
【0044】

図 1 を参照すると、工程 106 において、生成物を粉末化する（例えば、液体状態の生成物を乾燥粉末、すなわち、固体状態に変換する）。本発明の一実施形態では、生成物を噴霧乾燥処理によって粉末化する。一実施形態では、噴霧乾燥処理は、例えば、噴霧乾燥装置によって行われ、処理条件としては、例えば、約 1 気圧（atm）の環境圧、約 20,000 rpm ~ 22,000 rpm の回転速度、約 190 ~ 220 の操作温度が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

20

【0045】

図 1 を参照すると、工程 108 において、粉末化された生成物を焼成して、式（2）で表される複合材料を製造する。



【0046】

本発明の一実施形態では、粉末化された生成物を、400 ~ 1000 の焼成温度で 1 時間 ~ 20 時間（焼成時間）の不活性ガス雰囲気（不活性ガス環境など）下で焼成する。一実施形態において、不活性ガスは、例えば、アルゴンガスまたは窒素ガスを含み、焼成時間は、例えば、好ましくは 4 時間 ~ 16 時間である。

30

【0047】

さらに、一実施形態では、工程 102 において、前駆体スラリーの粘度を調整するために、リン酸水溶液、ゼロ価の鉄および触媒の混合物に溶媒が任意に添加されるが、当該溶媒は、リン酸水溶液、ゼロ価の鉄、触媒、第 1 の成分、および第 2 の成分とは反応しない。本発明は、溶媒の種類を特に限定するものではない。

【0048】

以下に、例示的な実験を示し、本発明の電池複合材料の調製方法によって作製された電池複合材料の効果を検証するが、本発明の範囲はこれに限定されるものではない。

【0049】

< 出発原料 >

40

【0050】

リン酸水溶液：3 M リン酸水溶液（Yeou Yuan Trading Co., Ltd. 製）

【0051】

ゼロ価の鉄：多孔質構造の表面を有する粉末状のゼロ価の鉄（Hoganas Taiwan Ltd. 製）

【0052】

触媒：V₂O₅ 粉末（シグマアルドリッチ社製）

【0053】

第 1 の成分：水酸化リチウム粉末（シグマアルドリッチ社製）

50

【0054】

第2の成分：15% PVA水溶液（First Chemical Manufacture Co., Ltd. 製）

【0055】

溶媒：純水

【0056】

< 実験例 >

【0057】

3Mリン酸水溶液500グラム、 V_2O_5 粉末1.3グラム、および粉末ゼロ価の鉄83.7グラムを、化学量論に従って正確に秤量して調製し、2,000ミリリットル（mL）のビーカーに入れ、その後、機械的攪拌機によって混合、反応させ、前駆体スラリーを生成した。攪拌速度は約500rpm～1,500rpm、攪拌温度は約20～70、攪拌時間は約3時間であった。前駆体スラリーに300mLの純水を加え、24時間攪拌した。水酸化リチウム63.0gと15% PVA水溶液39.5gを化学量論的に正確に秤量して調製し、次いでビーカーに加えて前駆体スラリーと混合、反応させて生成物を生成した。攪拌速度は約500rpm～1,000rpmであり、攪拌温度は約20～70であり、攪拌時間は約1～5時間であった。その後、生成物を均一に混合した後、噴霧乾燥装置によって噴霧乾燥して粉末化し、加工条件としては、例えば、1気圧の環境圧、約20,000rpm～22,000rpmの回転速度、入口動作温度約190～220、出口操作温度約75～95であった。最終的に、窒素ガス雰囲気下で、粉末化された生成物を焼成して、最終生成物として、粉末複合材料 $LiFePO_4/C(s)$ を製造し、焼成温度は約800であり、焼成時間は約8時間であった。

【0058】

実験例の生成物をX線回折（XRD）分析で調査し、純粋なリン酸鉄リチウムのXRDパターンと比較し、図2が得られる。図2によれば、実験例の生成物は、式（2）で表される化合物であることが確認される。

$LiFePO_4/C(s)$ 式（2）

【0059】

実験例の前駆体スラリーは、さらに、噴霧乾燥処理（環境圧1気圧、回転数約20,000rpm～22,000rpm、入口動作温度約190～220、出口操作温度約75～95）、熱処理（焼成温度約800、焼成時間約8時間、窒素ガス環境下）によって処理した後、XRD分析で調査し、純粋なピロリン酸第一鉄のXRDパターンと比較し、図3が得られる。図3によれば、実験例の前駆体スラリーは、式（1）で表される化合物を有することが確認される。

$Fe_2P_2O_7$ 式（1）

【0060】

実験例の前駆体スラリーを動的光散乱（DLS）分析で調査し、その結果を図4に示す。図4によれば、実験例の前駆体スラリーの平均粒径は10μm未満である。

【0061】

< 比較例 >

【0062】

実験例の調製プロセスによって比較例の前駆体スラリーを調製したが、比較例の前駆体スラリーを調整するために V_2O_5 粉末（触媒など）を使用しなかった。

【0063】

比較例の前駆体スラリーをDLS分析で調査し、その結果を図5に示す。図5によれば、実験例の前駆体スラリーの平均粒径は約200μmである。

【0064】

そこで、本発明では、電池複合材料を調製するための前駆体スラリーに触媒を添加することにより、前駆体スラリーの平均粒径の微細化が改善され、電池複合材料の前駆体スラリーの反応時間が短縮された。これにより、比容量を低下する不純物（酸化鉄、酸化鉄（

10

20

30

40

50

【 0 0 6 5 】
＜ 評価方法 ＞

【 0 0 6 6 】

試験材料の装置として、水分および 1 p p m 未満の酸素含有量を有するアルゴン充填グローブボックスに組み立てられたコインセル（サイズ C R 2 0 3 2 ）を用い、負極がリチウム金属であり、電解液は、エチレンカーボネート（ E C ） - プロピレンカーボネート（ P C ） - ジエチルカーボネート（ D E C ）（体積比 E C / P C / D E C = 1 : 1 : 1 ）の混合物中に 1 . 0 M の L i P F ₆ を含む。実験例の複合材料と比較例の複合材料をそれぞれ 1 つのコインセルの正極に用い、異なる充放電率で充放電試験を行い、その結果を図 6 および図 7 にそれぞれ示す。

10

【 0 0 6 7 】

図 6 は、実験例の複合材料を異なる充放電率で正極として用いたコインセルの充放電曲線を示す。図 7 は、比較例の複合材料を正極として異なる充放電率で使用したコインセルの充放電曲線を示す。

【 0 0 6 8 】

図 6 を参照して、充放電率 0 . 2 C （低率）では、実験例の複合材料を正極として用いたコインセルは、比容量が 1 5 2 m A h / g であり、充放電率 1 C （高率）では、実験例の複合材料を正極としたコインセルの比容量は、 1 3 9 m A h / g であった。一方、図 7 を参照して、比較例の複合材料を正極として用いたコインセルは、充放電率 0 . 2 C （低率）で、比容量が 1 4 9 m A h / g であり、比較例の複合材料を正極として用いたコインセルは、充放電率 1 C （高率）で、比容量が 1 2 9 m A h / g である。図 6 および図 7 によれば、実験例の複合材料を正極として使用したコインセルは、高い比容量およびより良好なレート性能を示す。

20

【 0 0 6 9 】

以上を踏まえて、本発明では、電池複合材料の前駆体スラリーに触媒を添加して、前駆体スラリーの平均粒径の微細化を改善し、電池複合材料の前駆体スラリーの反応時間を短縮する。これにより、比容量を低下する不純物（酸化鉄、酸化鉄（ I I I ）水酸化物（ F e （ O H ） ₃ ）等）の発生量が低減される。さらに、本発明に使用される触媒は、前駆体スラリー中のドーパントとして使用することで、続いて生成される複合材料の比容量を高めることができる。したがって、高 C レート試験では、本発明の電池複合材料の調製方法により形成された複合材料からなる正極を有する電池は、比容量が高く、レート性能が良好である。

30

【 0 0 7 0 】

開示された実施形態の構造に対して様々な変更および変形が本開示の範囲または精神から逸脱することなくなされ得ることが、当業者には明らかであろう。上記を考慮して、本開示は、本開示の修正および変形が、以下の特許請求の範囲およびその均等の範囲内に含まれるならばそれらに及ぶことが意図される。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 7 1 】

前駆体スラリーの平均粒径の微細化は、高い比容量およびより良好なレート性能を有する電池複合材料を生成するために使用することができ、そのような電池複合材料は、リチウム電池の分野で適用することができ、その結果、このような電池複合材料を有するリチウム電池の性能を向上することができる。

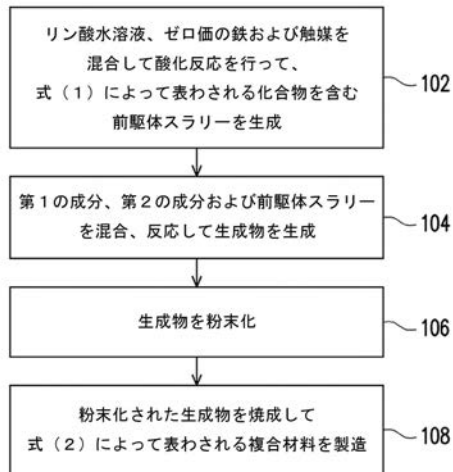
40

【 符号の説明 】

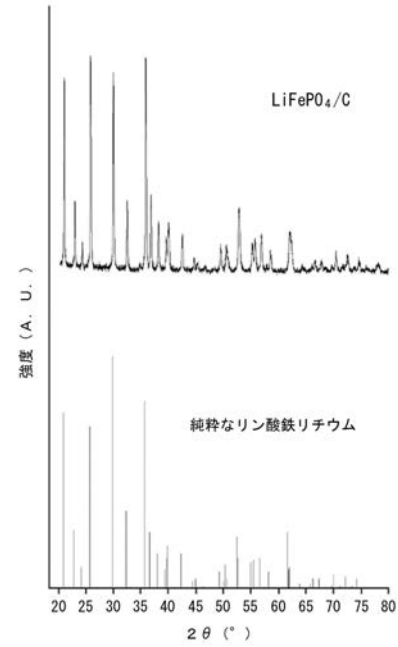
【 0 0 7 2 】

1 0 2 , 1 0 4 , 1 0 6 , 1 0 8 工程

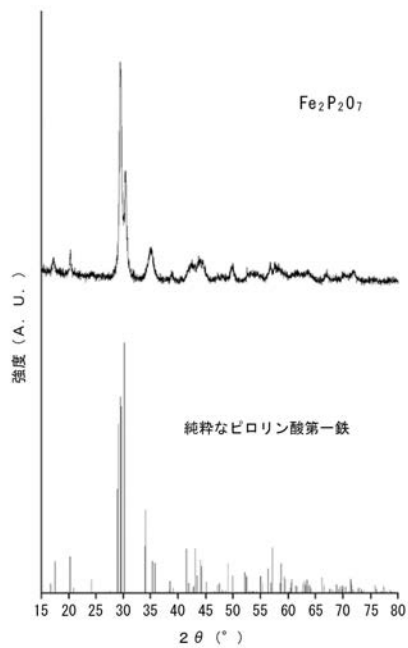
【図 1】



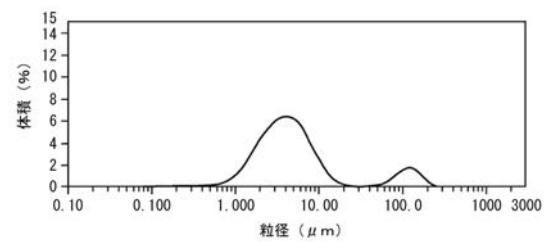
【図 2】



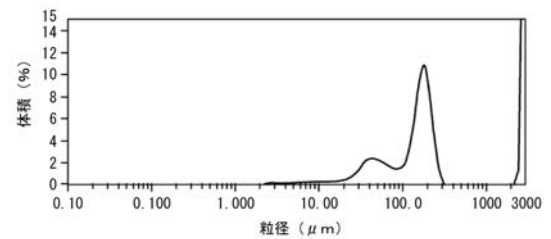
【図 3】



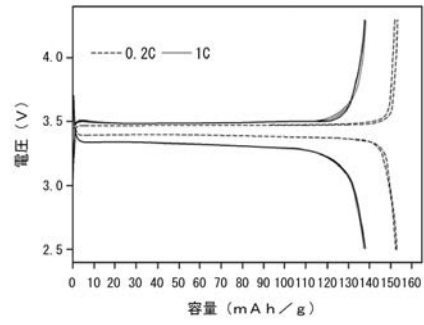
【図 4】



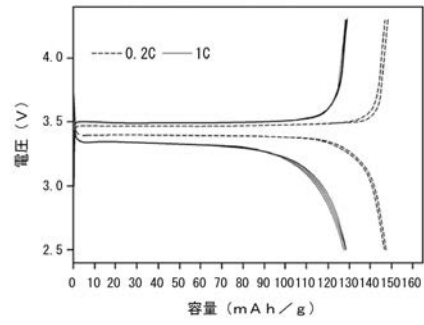
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H050 AA02 AA08 AA19 BA16 BA17 CA01 CB12 DA10 EA08 FA17
GA02 GA10 GA15 GA27 HA01 HA02 HA05 HA10 HA11

【外国語明細書】

66391

PRECURSOR SLURRY OF BATTERY COMPOSITE MATERIAL AND
PREPARATION METHOD OF BATTERY COMPOSITE MATERIAL

TECHNICAL FIELD

- 5 [0001] The invention relates to a technology of lithium battery; and more particularly relates to a precursor slurry of a battery composite material and a preparation method of a battery composite material.

BACKGROUND

- 10 [0002] For power batteries, such as a lithium-ion battery, lithium iron phosphate (LFP) is a common material serving as a cathode material of a battery in recent years. Specifically, the mass production of the lithium iron phosphate is mostly done by solid-state reaction method or solution method. However, for a high C rate test (a rapid charge/discharge test), a specific capacity of the lithium iron phosphate obtained
15 by the solid-state reaction method is less as comparing to the expected value. On the other hand, although the lithium iron phosphate obtained by the solution method has a higher specific capacity at high C rate, a much longer reaction time and higher manufacturing cost are required. Yet, as the reaction time is getting longer, other undesirable reactions are very likely to occur in the synthesis process of the lithium iron
20 phosphate, and impurities such as iron oxide and iron(III) oxide-hydroxide ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) are generated, and thereby reducing specific capacity thereof.
- [0003] Therefore, there is a need for a method capable of preparing a battery composite material having a high specific capacity measured at high C rate.

66391

SUMMARY

[Objective of the Invention]

[0004] The invention intends to solve the problem aforementioned and provides a
5 precursor slurry of a battery composite material having smaller mean particle diameter,
which can increase the specific capacity of the battery composite material prepared with
the precursor slurry.

[0005] The invention also provides a preparing method of a battery composite
material, which is capable of obtaining a battery composite material of high specific
10 capacity and better rate capability.

[Means for solving problem]

[0006] In order to arrive at the objection above, the precursor slurry of the battery
composite material of the invention includes a compound represented by formula (1),



15 wherein the precursor slurry is prepared by an oxidation reaction of a mixture of a
phosphoric acid aqueous solution, a zero-valent iron and a catalyst.

[0007] In an embodiment of the invention, a mean particle diameter of the precursor
slurry is less than 10 micrometers (μm).

[0008] In an embodiment of the invention, a molarity of the phosphoric acid aqueous
20 solution is between 0.1 M and 10 M.

[0009] In an embodiment of the invention, a morphology of the zero-valent iron
includes a plate shape, a solid spherical shape, a porous structure, or a combination
thereof.

66391

[0010] In an embodiment of the invention, the catalyst includes metals or metal oxides.

[0011] In an embodiment of the invention, the catalyst includes vanadium pentoxide (V_2O_5).

5 [0012] In an embodiment of the invention, based on a total amount of the precursor slurry, a content of the phosphoric acid aqueous solution in the precursor slurry is between 70 wt% and 90 wt%, a content of the zero-valent iron in the precursor slurry is between 1 wt% and 27 wt%, and a content of the catalyst in the precursor slurry is between 0.001 wt% and 3 wt%.

10 [0013] In an embodiment of the invention, a content of the catalyst is about 0.1% to 10% of a content of the zero-valent iron.

[0014] In order to arrive at the objection above, the preparing method of a battery composite material of the invention includes steps as follow. A phosphoric acid aqueous solution, a zero-valent iron and a catalyst are mixed and then undergo an oxidation
15 reaction to generate a precursor slurry including a compound represented by formula (1). A first component, a second component and the precursor slurry are mixed and reacted to generate a resultant. The resultant is powderized. The powderized resultant is calcined to produce a composite material represented by formula (2).

$Fe_2P_2O_7$ formula (1),

20 $LiFePO_4/C_{(s)}$ formula (2).

[0015] In an embodiment of the invention, the resultant is powderized by a spray drying treatment.

[0016] In an embodiment of the invention, the powderized resultant is calcined under

66391

an inert gas environment.

[0017] In an embodiment of the invention, a molarity of the phosphoric acid aqueous solution is between 0.1 M and 10 M.

[0018] In an embodiment of the invention, a morphology of the zero-valent iron
5 includes a plate shape, a solid spherical shape, a porous structure, or a combination thereof.

[0019] In an embodiment of the invention, the catalyst includes metals or metal oxides.

[0020] In an embodiment of the invention, a mean particle diameter of the precursor
10 slurry is less than 10 micrometers (μm).

[0021] In an embodiment of the invention, based on a total amount of the precursor slurry, a content of the phosphoric acid aqueous solution in the precursor slurry is between 70 wt% and 90 wt%, a content of the zero-valent iron in the precursor slurry is between 1 wt% and 27 wt%, and a content of the catalyst in the precursor slurry is
15 between 0.001 wt% and 3 wt%.

[0022] In an embodiment of the invention, a content of the catalyst is about 0.1% to 10% of a content of the zero-valent iron.

[0023] In an embodiment of the invention, the first component includes lithium hydroxide, lithium carbonate, or a combination thereof.

[0024] In an embodiment of the invention, the second component includes
20 carbon-based materials, organic compounds having a molecular weight less than 10,000, organic compounds having a molecular weight greater than 10,000, or a combination thereof.

66391

[0025] In an embodiment of the invention, based on 100 parts by weight of the precursor slurry, an amount of the first component ranges from 0.4 parts by weight to 20.8 parts by weight, and an amount of the second component ranges from 0.01 parts by weight to 15 parts by weight.

5 [Effect of the Invention]

[0026] Based on the above, a catalyst is added into the precursor slurry of a battery composite material in the invention to improve a refinement of the mean particle diameter of the precursor slurry, the reaction time of the precursor slurry of a battery composite material can be shorten. Accordingly, the generated amount of the
10 impurities (such as iron oxide and iron(III) oxide-hydroxide ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), etc.) that decreasing specific capacity can be reduced. In addition, the catalyst used in the invention can be used as a dopant in the precursor slurry to enhance the specific capacity of a composite material subsequently generated. Therefore, in a high C rate test, a battery, which has a positive electrode made of a composite material formed by the
15 preparing method of a battery composite material of the invention, has a high specific capacity and a good rate capability.

[0027] Several exemplary embodiments accompanied with figures are described in detail below to further describe the disclosure in details.

20

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0028] The accompanying drawings are included to provide further understanding, and are incorporated in and constitute a part of this specification. The drawings

66391

illustrate exemplary embodiments and, together with the description, serve to explain the principles of the disclosure.

[0029] Fig. 1 schematically illustrates the flow chart of a preparing method of a battery composite material according to an embodiment of the invention.

5 [0030] Fig. 2 is a comparison diagram of an X-ray diffraction (XRD) pattern of a battery composite material in an experimental example of the invention and an XRD pattern of a pure lithium iron phosphate.

[0031] Fig. 3 is a comparison diagram of an XRD pattern of a precursor slurry (after powderizing and calcining) of the battery composite material in the experimental
10 example and an XRD pattern of a pure ferrous pyrophosphate.

[0032] Fig. 4 is a curve diagram of particle diameter distribution of the battery composite material in the experimental example.

[0033] Fig. 5 is a curve diagram of particle diameter distribution of a battery composite material generated in a comparative example.

15 [0034] Fig. 6 is a charge/discharge curve of the battery composite material in the experimental example at different charge/discharge rates.

[0035] Fig. 7 is a charge/discharge curve of the battery composite material in the comparative example at different charge/discharge rates.

20

DESCRIPTION OF THE EMBODIMENTS

[0036] In the specification, scopes represented by “a numerical value to another numerical value” are schematic representations in order to avoid listing all of the numerical values in the scopes in the specification. Therefore, the recitation of a

66391

specific numerical range covers any numerical value in the numerical range and a smaller numerical range defined by any numerical value in the numerical range, as is the case with any numerical value and a smaller numerical range thereof in the specification.

5 [0037] Fig. 1 schematically illustrates the flow chart of a preparing method of a battery composite material according to an embodiment of the invention.

[0038] Referring to Fig. 1, in step 102, a phosphoric acid aqueous solution, a zero-valent iron and a catalyst are mixed and then undergo an oxidation reaction to generate a precursor slurry including a compound represented by formula (1).

10
$$\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7 \quad \text{formula (1)}$$

[0039] In an embodiment, based on a total amount of the precursor slurry, a content of the phosphoric acid aqueous solution in the precursor slurry is between 70 wt% and 90 wt%, a content of the zero-valent iron in the precursor slurry is between 1 wt% and 27 wt%, and a content of the catalyst in the precursor slurry is between 0.001 wt% and 3 wt%. In an embodiment of the invention, a content of the catalyst is about 0.1% to 15 10% of a content of the zero-valent iron. In an embodiment of the invention, a mean particle diameter of the precursor slurry is less than 10 μm .

[0040] In the embodiment, mixing the phosphoric acid aqueous solution, the zero-valent iron and the catalyst to perform an oxidation reaction includes the following 20 steps. Firstly, the phosphoric acid aqueous solution, the zero-valent iron and the catalyst are prepared by precise weighting according to stoichiometry; and sequentially, based on the need, reaction temperature and stirring speed is properly adjusted to synthesize a precursor slurry as demanded. The zero-valent iron is oxidized to a

66391

divalent iron ion (e.g. Fe^{2+}) in the phosphoric acid aqueous solution for sequential bonding, and in addition, a reaction rate between the zero-valent iron and the phosphoric acid aqueous solution is accelerated and the degree of a size refinement (e.g. reduction in the size dimension) of the zero-valent iron is promoted by adding the catalyst, so as to
5 form the precursor slurry of the invention. It is worth noting that the catalyst is also served as a dopant in the precursor slurry, such that the specific capacity of the composite material prepared with the precursor slurry is increased.

[0041] In an embodiment of the invention, a molarity of the phosphoric acid aqueous solution is, for instance, between 0.1 M and 10 M, preferably between 0.5 M and 5 M.

10 In an embodiment of the invention, the zero-valent iron, for instance, includes iron metal in solid state, which may be in form of bulk, sheet or powder. In an embodiment of the invention, a morphology of the zero-valent iron, for instance, includes a plate shape, a solid spherical shape, a porous structure, or a combination thereof. In an embodiment of the invention, the catalyst includes metals or metal oxides. For
15 exemplary, in one embodiment, the catalyst may include vanadium pentoxide (V_2O_5) for accelerating the reaction rate between the zero-valent iron and the phosphoric acid aqueous solution and promoting the degree of the size refinement of the zero-valent iron. Note that, the vanadium pentoxide is dissolved in the phosphoric acid aqueous solution but does not react with the zero-valent iron, wherein vanadium ions of the vanadium
20 pentoxide are served as a dopant in the precursor slurry, such that the specific capacity of the composite material prepared with the precursor slurry is increased. In an embodiment of the invention, the reaction temperature is ranging from 20 °C to 70 °C, and the stirring speed is about 500 rpm to 3000 rpm (rotations per minute).

66391

[0042] Referring to Fig. 1, in step 104, a first component, a second component and the precursor slurry are mixed and reacted to generate a resultant. In an embodiment of the invention, based on 100 parts by weight of the precursor slurry, an amount of the first component ranges from 0.4 parts by weight to 20.8 parts by weight, and an amount of the second component ranges from 0.01 parts by weight to 15 parts by weight.

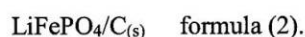
[0043] In the embodiment, mixing the first component, the second component and the precursor slurry includes preparing the first component, the second component and the precursor slurry by precise weighting according to stoichiometry; and sequentially, based on the need, reaction temperature and stirring speed is properly adjusted to synthesize a resultant as demanded. In an embodiment of the invention, the first component is a lithium ion-containing precursor, and the first component, for example, includes lithium hydroxide, lithium carbonate, or a combination thereof. In an embodiment of the invention, the second component is a carbon-containing precursor, and the second component, for example, includes carbon-based materials (such as acetylene black, carbon nanotubes, graphene, etc.), organic compounds having a molecular weight less than 10,000 (such as sucrose, lactose, glucose, etc.), organic compounds having a molecular weight greater than 10,000 (such as polyvinyl alcohol (PVA), polyethylene glycol (PEG), epoxy resin, etc.), or a combination thereof. In an embodiment of the invention, the reaction temperature is ranging from 20 °C to 70 °C, and the stirring speed is about 500 rpm to 3000 rpm.

[0044] Referring to Fig. 1, in step 106, the resultant is powderized (e.g. the resultant in a liquid state is transformed into dry powder, i.e., a solid state). In an embodiment of the invention, the resultant is powderized by a spray drying treatment. In one

66391

embodiment, the spray drying treatment is, for example, performed via a spray drying device, wherein the processing conditions, for examples, include an environment pressure of about 1 atmosphere (atm), a rotation speed of about 20,000 rpm to 22,000 rpm, and an operation temperature of about 190 °C to 220 °C, however the invention is
5 not limited thereto.

[0045] Referring to Fig. 1, in step 108, the powderized resultant is calcined to produce a composite material represented by formula (2).



[0046] In an embodiment of the invention, the powderized resultant is calcined under
10 an atmosphere of inert gases (e.g., an inert gas environment) at a calcined temperature of 400 °C to 1000 °C for 1 hour to 20 hours (a time for calcining). In one embodiment, the inert gases, for example, include argon gas or nitrogen gas, and the calcining time is, for example, preferably from 4 hours to 16 hours.

[0047] Furthermore, in one embodiment, a solvent is optionally added into the
15 mixture of the phosphoric acid aqueous solution, the zero-valent iron and the catalyst in step 102 for adjusting the viscosity of the precursor slurry, but does not react with the phosphoric acid aqueous solution, the zero-valent iron, the catalyst, the first component, and the second component. The invention does not particularly limit the type of the solvent.

20 **[0048]** An exemplary experiment is provided below to verify the effect of the battery composite material made by the preparing method of the battery composite material of the invention, but the scope of the invention is not limited thereto.

[0049] <Starting Materials>

66391

[0050] Phosphoric acid aqueous solution: 3 M phosphoric acid aqueous solution (manufactured by Yeou Yuan Trading CO., Ltd.)

[0051] Zero-valent iron: powdery zero-valent iron having a surface of porous structure (manufactured by Hoganas Taiwan Ltd.)

5 [0052] Catalyst: V_2O_5 powder (manufactured by Sigma-Aldrich Co., Ltd)

[0053] First component: lithium hydroxide powder (manufactured by Sigma-Aldrich Co., Ltd.)

[0054] Second component: 15% PVA aqueous solution (manufactured by First Chemical Manufacture Co., Ltd.)

10 [0055] Solvent: pure water

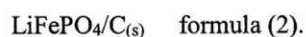
[0056] <Experimental Example>

[0057] 500 grams of 3 M phosphoric acid aqueous solution, 1.3 grams of V_2O_5 powder, and 83.7 grams of powdery zero-valent iron were prepared by precisely weighting according to stoichiometry and placed in a 2,000 milliliter (mL) beaker, and
15 then were mixed and reacted via a mechanical stirrer to generate a precursor slurry. The stirring speed was about 500 rpm to 1,500 rpm, the stirring temperature was about 20 °C to 70 °C, and the time for stirring was about 3 hours. 300 mL of pure water were added into the precursor slurry and stirred for 24 hours. 63.0 grams of lithium hydroxide and 39.5 grams of 15% PVA aqueous solution were prepared by precisely
20 weighting according to stoichiometry and then were added into the beaker to mix and react with the precursor slurry to generate a resultant. The stirring speed was about 500 rpm to 1,000 rpm, the stirring temperature was about 20 °C to 70 °C, and the time for stirring was about 1~5 hours. Then, the resultant was evenly mixed and then

66391

powderized by spray drying via a spray drying device, wherein the processing conditions, for example, included an environment pressure of 1 atm, a rotation speed of about 20,000 rpm to 22,000 rpm, an inlet operation temperature of about 190 °C to 220 °C, and an outlet operation temperature of about 75 °C to 95 °C. Finally, the powderized
5 resultant was calcined to produce a final product, a powdery composite material: $\text{LiFePO}_4/\text{C}_{(s)}$, under an atmosphere of nitrogen gas, wherein the calcining temperature was about 800 °C, and the calcining time was about 8 hours.

[0058] The product of the experimental example is examined with X-ray diffraction (XRD) analysis and compared to a XRD pattern of a pure lithium iron phosphate, and
10 thus Fig. 2 is obtained. According to Fig. 2, the product of the experimental example is confirmed to be a compound represented by formula (2),



[0059] The precursor slurry of the experimental example is further processed by spray drying treatment (at an environment pressure of 1 atm, a rotation speed of about 20,000
15 rpm to 22,000 rpm, an inlet operation temperature of about 190 °C to 220 °C, and an outlet operation temperature of about 75 °C to 95 °C) and thermal treatment (a calcining temperature of about 800 °C, a calcining time of about 8 hours, and under a nitrogen gas environment), and then is examined with XRD analysis and compared to a XRD pattern of a pure ferrous pyrophosphate, and thus Fig. 3 is obtained. According to Fig. 3, the
20 precursor slurry of the experimental example is confirmed for having a compound represented by formula (1),



[0060] The precursor slurry of the experimental example is examined with dynamic

66391

light scattering (DLS) analysis, the result is shown in Fig. 4. According to Fig. 4, the precursor slurry of the experimental example has a mean particle diameter less than 10 μm .

[0061] <Comparative Example>

5 **[0062]** A precursor slurry of the comparative example was prepared according to a preparing process of the experimental example, but no V_2O_5 powder (e.g., the catalyst) was used to prepare the precursor slurry of the comparative example.

[0063] The precursor slurry of the comparative example is examined with DLS analysis, the result is shown in Fig. 5. According to Fig. 5, the precursor slurry of the
10 experimental example has a mean particle diameter of about 200 μm .

[0064] In view of above, in the invention, the catalyst is added into the precursor slurry for preparing the battery composite material, which improves the refinement of the mean particle diameter of the precursor slurry and has shorten the reaction time of the precursor slurry of the battery composite material. Accordingly, the generated
15 amount of the impurities (such as iron oxide and iron(III) oxide-hydroxide ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), etc.) that decreasing specific capacity can be reduced.

[0065] <Evaluation Method>

[0066] A coin cell (size CR2032) assembled in an argon-filled glove box having the moisture and oxygen content less than 1 ppm is used as the device of a test material,
20 wherein a negative electrode is a lithium metal, and the electrolyte solution is 1.0 M of LiPF_6 in a mixture of ethylene carbonate (EC)-propylene carbonate (PC)-diethyl carbonate (DEC) with a volume ratio $\text{EC/PC/DEC} = 1:1:1$. The composite material in the experimental example and the composite material in the comparative example are

66391

respectively used as the positive electrode of one coin cell, and a charge/discharge test at different charge/discharge rates is conducted, and results thereof are shown in Fig. 6 and Fig. 7, respectively.

[0067] Fig. 6 shows a charge/discharge curve of the coin cell using the composite material in the experimental example as the positive electrode at different
5 charge/discharge rates. Fig. 7 shows a charge/discharge curve of the coin cell using the composite material in the comparative example as the positive electrode at different charge/discharge rates.

[0068] Referring to Fig. 6, with a charge/discharge rate of 0.2 C (low rate), the coin
10 cell using the composite material in the experimental example as the positive electrode has a specific capacity of 152 mAh/g; and with a charge/discharge rate of 1C (high rate), the coin cell using the composite material in the experimental example as the positive electrode has a specific capacity of 139 mAh/g. On the other hand, referring to Fig. 7, with a charge/discharge rate of 0.2 C (low rate), the coin cell using the composite
15 material in the comparative example as the positive electrode has a specific capacity of 149 mAh/g; and with a charge/discharge rate of 1C (high rate), the coin cell using the composite material in the comparative example as the positive electrode has a specific capacity of 129 mAh/g. According to Fig. 6 and Fig. 7, the coin cell using the composite material in the experimental example as the positive electrode shows a high
20 specific capacity and a better rate capability.

[0069] Based on the above, in the invention, the catalyst is added into the precursor slurry of a battery composite material to improve the refinement of mean particle diameter of the precursor slurry and to reduce the reaction time of the precursor slurry of

66391

a battery composite material. Accordingly, the generated amount of the impurities (such as iron oxide and iron(III) oxide-hydroxide ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), etc.) that decreasing specific capacity is reduced. Moreover, the catalyst used in the invention can be used as a dopant in the precursor slurry to enhance the specific capacity of a composite material subsequently generated. Therefore, in a high C rate test, a battery having a positive electrode made of a composite material formed by the preparing method of a battery composite material of the invention has a high specific capacity and a good rate capability.

[0070] It will be apparent to those skilled in the art that various modifications and variations can be made to the structure of the disclosed embodiments without departing from the scope or spirit of the disclosure. In view of the foregoing, it is intended that the disclosure cover modifications and variations of this disclosure provided they fall within the scope of the following claims and their equivalents.

[Industrial Applicability]

[0071] The refinement of mean particle diameter of the precursor slurry can be used to generate a battery composite material having high specific capacity and better rate capability, where such battery composite material is able to be applied in the field of lithium battery, so that the performance of lithium batteries having such battery composite material can be enhanced.

20

[Brief Description for Symbols of Components in The Drawings]

102、104、106、108 : step

66391

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A precursor slurry of a battery composite material, comprising:

a compound represented by formula (1),



5 wherein the precursor slurry is prepared by an oxidation reaction of a mixture of
a phosphoric acid aqueous solution, a zero-valent iron and a catalyst.

2. The precursor slurry of claim 1, wherein a mean particle diameter of the
precursor slurry is less than 10 μm .

3. The precursor slurry of claim 1, wherein a molarity of the phosphoric acid
10 aqueous solution is between 0.1 M and 10 M.

4. The precursor slurry of claim 1, wherein a morphology of the zero-valent iron
comprises a plate shape, a solid spherical shape, a porous structure, or a combination
thereof.

5. The precursor slurry of claim 1, wherein the catalyst comprises metals or
15 metal oxides.

6. The precursor slurry of claim 5, wherein the catalyst comprises vanadium
pentoxide.

7. The precursor slurry of claim 1, wherein based on a total amount of the
precursor slurry, a content of the phosphoric acid aqueous solution in the precursor
20 slurry is between 70 wt% and 90 wt%, a content of the zero-valent iron in the precursor
slurry is between 1 wt% and 27 wt%, and a content of the catalyst in the precursor slurry
is between 0.001 wt% and 3 wt%.

8. The precursor slurry of claim 7, wherein the content of the catalyst is about

66391

0.1% to 10% of the content of the zero-valent iron.

9. A preparing method of a battery composite material, comprising:

mixing a phosphoric acid aqueous solution, a zero-valent iron and a catalyst to perform an oxidation reaction, so as to generate a precursor slurry comprising a

5 compound represented by formula (1);

mixing and reacting a first component, a second component and the precursor slurry, so as to generate a resultant;

powderizing the resultant; and

calcining the powderized resultant to produce a composite material represented

10 by formula (2),

$\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ formula (1),

$\text{LiFePO}_4/\text{C}_{(\text{s})}$ formula (2).

10. The preparing method of claim 9, wherein the resultant is powderized by a spray drying treatment.

15 11. The preparing method of claim 9, wherein the powderized resultant is calcined under an inert gas environment.

12. The preparing method of claim 9, wherein a molarity of the phosphoric acid aqueous solution is between 0.1 M and 10 M.

13. The preparing method of claim 9, wherein a morphology of the zero-valent
20 iron comprises a plate shape, a solid spherical shape, a porous structure, or a combination thereof.

14. The preparing method of claim 9, wherein the catalyst comprises metals or metal oxides.

66391

15. The preparing method of claim 9, wherein a mean particle diameter of the precursor slurry is less than 10 μm .

16. The preparing method of claim 9, wherein based on a total amount of the precursor slurry, a content of the phosphoric acid aqueous solution in the precursor
5 slurry is between 70 wt% and 90 wt%, a content of the zero-valent iron in the precursor slurry is between 1 wt% and 27 wt%, and a content of the catalyst in the precursor slurry is between 0.001 wt% and 3 wt%.

17. The preparing method of claim 16, wherein the content of the catalyst is about 0.1% to 10% of the content of the zero-valent iron.

10 18. The preparing method of claim 9, wherein the first component comprises lithium hydroxide, lithium carbonate, or a combination thereof.

19. The preparing method of claim 9, wherein the second component comprises carbon-based materials, organic compounds having a molecular weight less than 10,000, organic compounds having a molecular weight greater than 10,000, or a combination
15 thereof.

20. The preparing method of claim 9, wherein based on 100 parts by weight of the precursor slurry, an amount of the first component ranges from 0.4 parts by weight to 20.8 parts by weight, and an amount of the second component ranges from 0.01 parts by weight to 15 parts by weight.

20

66391

ABSTRACT

A preparation method of a battery composite material includes steps as follows.

A phosphoric acid solution, a zerovalent iron and a catalyst are mixed and undergoing an oxidation reaction to generate a precursor slurry including a compound of formula (1).

- 5 The precursor slurry, a first component, and a second component are mixed and reacted to generate a resultant. The resultant is powderized. Then powderized resultant is calcined to produce a composite material represented by the following formula (2).



10

[Representative Drawing] FIG. 1

66391

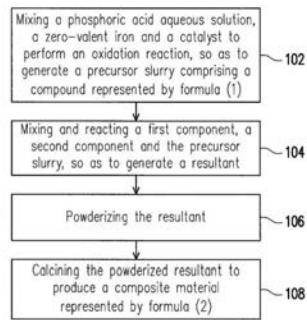


FIG. 1

20

66391

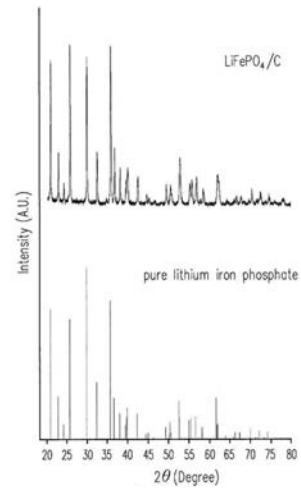


FIG. 2

21

66391

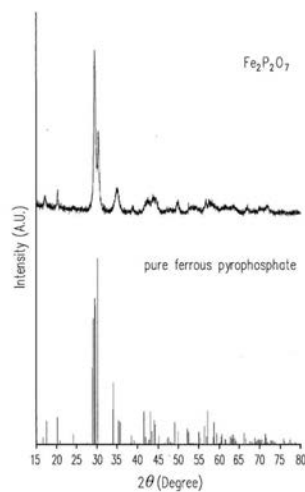


FIG. 3

22

66391

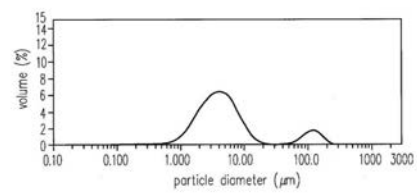


FIG. 4

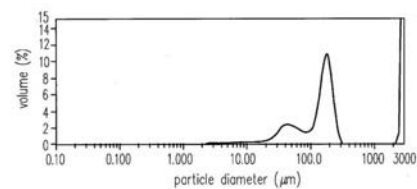


FIG. 5

23

66391

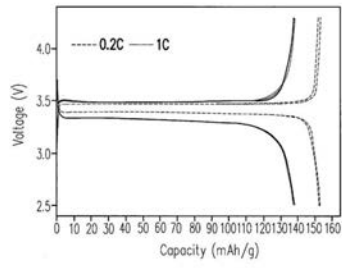


FIG. 6

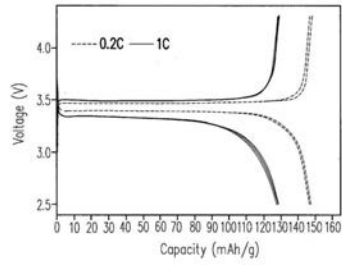


FIG. 7