



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I676317 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：104138765

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 23 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/525 (2010.01)**H01M4/1391 (2010.01)**H01M4/48 (2010.01)**H01M10/052 (2010.01)*

(30)優先權：2014/12/25 日本

2014-261986

(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)  
日本(72)發明人：栗野英和 AWANO, HIDEKAZU (JP)；加茂博道 KAMO, HIROMICHI (JP)；廣瀨  
貴一 HIROSE, TAKAKAZU (JP)；吉川博樹 YOSHIKAWA, HIROKI (JP)

(74)代理人：李世章；彭國洋

(56)參考文獻：

US 2004/0016632A1

審查人員：林偉

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：1 共 45 頁

## (54)名稱

鋰磷系複合氧化物碳複合體和其製造方法、以及電化學元件和鋰離子二次電池

## (57)摘要

本發明是一種鋰磷系複合氧化物碳複合體，其用於電化學元件的正極活性物質，且是該鋰磷系複合氧化物的表面覆蓋有碳而成，該鋰磷系複合氧化物碳複合體的特徵在於：以相對於鋰磷系複合氧化物碳複合體之質量比計，使鋰磷系複合氧化物碳複合體分散於超純水中而成之溶出液中所溶出的氟離子，是 500ppm 以上且 15000ppm 以下；鋰磷系複合氧化物的組成，是以通式(1)所代表：

$$\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{PO}_{4-a}\text{F}_a$$

其中， $-0.1 \leq x < 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ ， $0 \leq a \leq 4 \dots (1)$

式(1)中，M 表示由 Mn、Ni、Co、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Zn 所組成之群組中選出的 1 種以上的金屬元素。

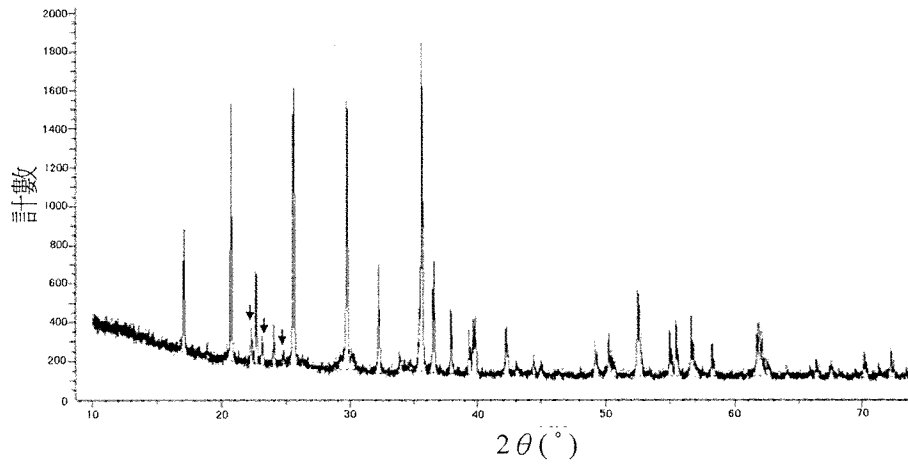
藉此，提供一種鋰磷系複合氧化物碳複合體，其即便使用包含三價之原料，在用作為電化學元件的正極活性物質時，也可得到高的充放電容量。

指定代表圖：

I676317

TW I676317 B

第 1 圖



## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 鋰磷系複合氧化物碳複合體和其製造方法、以及電化學元件和鋰離子二次電池

【英文發明名稱】 無

### 【技術領域】

【0001】 本發明是關於一種鋰磷系複合氧化物碳複合體和其製造方法、以及使用此鋰磷系複合氧化物碳複合體而成之電化學元件和鋰離子二次電池。

### 【先前技術】

【0002】 近年，移動終端機(mobile terminal)等為代表之小型電子機器廣泛普及，而強烈尋求進一步小型化、輕量化及長壽命化。對於這樣的市場要求，推進了特別是小型且輕量又可得到高能量密度的二次電池的開發。此二次電池不限於對小型電子機器的適用，對汽車等為代表的大型電子機器、住家等為代表的電力儲存系統的適用也正在檢討中。

【0003】 其中，鋰離子二次電池容易進行小型且高容量化而受到廣大期待。這是由於其可得到比鉛電池、鎳鎘電池更高的能量密度。

【0004】 鋰離子二次電池具備正極、負極、及隔板還有電解液。此正極、負極包含關於充放電反應之正極活性物質、負極活性物質。

【0005】 在近年，作為鋰離子二次電池的正極電極活性物質，具有橄欖石(olivine)型結晶構造之磷酸鐵鋰( $\text{LiFePO}_4$ )受到了注目。

【0006】 此 $\text{LiFePO}_4$ ，其在構成元素中包含磷(P)，全部的氧與磷牢固地共價鍵結著。因此，即便成為高溫也不會放出氧，熱安定性優良，而適合對高輸出、大容量的二次電池電極活性物質之應用。又，由於以每一個Fe(鐵)原子就會有一個的方式來包含能夠依據充放電而脫離、插入之鋰，故作為取代鋰鈷氧化物(lithium cobalt oxide)之嶄新的鋰離子二次電池的正極活性物質而受到了檢討。

[先前技術文獻]

(專利文獻)

【0007】 專利文獻1:日本特開2005-108681號公報

專利文獻2:日本特開2012-195158號公報

專利文獻3:日本特開2013-058391號公報

專利文獻4:日本特開2000-015216號公報

專利文獻5:日本特開2000-231941號公報

專利文獻6:日本特開2004-349210號公報

專利文獻7:日本特開平08-022846號公報

專利文獻8:日本特開平10-330855號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

【0008】然而，利用以往的方法所製造的磷酸鐵鋰( $\text{LiFePO}_4$ )碳複合體，其是與導電性碳材料之複合物，而有製造步驟複雜化、加工費變高這樣的問題。爲了使加工費變得低廉，較佳是使用由合成容易的三價鐵所構成的原料來合成磷酸鐵鋰。然而，若使用三價鐵之原料，則會有需要還原步驟又未能得到充分的充放電容量這樣的問題。

【0009】就專利文獻1所提出的鋰磷系複合氧化物碳複合體而言，雖然可使用二價鐵原料與三價鐵原料，但三價鐵原料包含鋰，僅是加了鋰化合物來焙燒，結晶化度並不會充分地提高，在關於鋰的取出、加入之充放電容量這點還不能說是充分。

【0010】就專利文獻2所提出的鋰磷系複合氧化物碳複合體而言，雖然記載了由三價之 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 原料來合成，但這也是在充放電容量這點還不能說是充分。

【0011】就專利文獻3所提出的方法而言，雖然是粉碎一種無機化合物，其含有將三價鐵作爲構成元素來包含之結晶，但無法得到高結晶又充放電容量高的橄欖石型鐵。

【0012】就專利文獻4所提倡即由鋰離子二次電池取出正極並使其成爲溶液之方法而言，必須使正極溶解一次，由生產性這點是不利的。

【0013】就專利文獻5所提倡即藉由將老化後的已非晶質(amorphous)化之正極焙燒並將此以預定的速度冷卻來使其再結晶化之方法而言，用於再生之正極的鋰含

量不均勻，再生時在一部分正極表面會產生非活性的氧化物層，而無法得到充分的充放電容量。

【0014】 專利文獻6所提倡的再生方法，其具有將正極在 $750^{\circ}\text{C}$ 以上且 $1000^{\circ}\text{C}$ 以下的焙燒溫度來焙燒之焙燒步驟、與由該焙燒溫度以 $0.2\sim 2.0^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的速度冷卻至預定溫度為止之冷卻步驟，就此再生方法而言，僅是在鋰不均勻地取出、加入之狀態下再焙燒，要回到原本的活性物質是困難的，而難以再現高的充放電容量。

【0015】 就專利文獻7、8所揭示的方法而言，雖然是可以由正極活性物質回收所含有的元素，但要將經回收的材料就此再生為正極活性物質是困難的。也就是說，就專利文獻7、8所揭示的方法而言，其並未針對詳細的處理條件來作記載，即便將未揭示的條件設為按照一般的條件來處理，要使作為正極活性物質之功能(正極容量)回復也是困難的。

【0016】 本發明是有鑑於上述問題點而完成，其目的在於提供一種鋰磷系複合氧化物碳複合體和其製造方法，該鋰磷系複合氧化物碳複合體，當作為電化學元件的正極活性物質來使用時，即便使用包含三價之原料，也可得到高的充放電容量。

〔解決問題的技術手段〕

【0017】 為了達成上述目的，本發明提供一種鋰磷系複合氧化物碳複合體，其用於電化學元件的正極的活性物質，且是鋰磷系複合氧化物的表面覆蓋有碳而成，該鋰磷

系複合氧化物碳複合體的特徵在於：以相對於前述鋰磷系複合氧化物碳複合體之質量比計，使前述鋰磷系複合氧化物碳複合體分散於超純水中而成之溶出液中所溶出的氟離子，是500ppm以上且15000ppm以下；前述鋰磷系複合氧化物的組成，是以下述通式(1)所代表：  

$$\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{PO}_{4-a}\text{F}_a$$
，其中， $-0.1 \leq x < 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ ， $0 \leq a \leq 4 \cdots (1)$

式(1)中，M表示由Mn、Ni、Co、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Zn所組成之群組中選出的1種以上的金屬元素。

【0018】 若是這樣的鋰磷系複合氧化物碳複合體，則由於當作爲電化學元件的正極活性物質來使用時，鋰離子的脫離、插入會變得順利，藉此可安定並適當地供給鋰離子，故可提高充放電容量。

【0019】 此時，較佳是以相對於前述鋰磷系複合氧化物碳複合體之質量比計，使前述鋰磷系複合氧化物碳複合體分散於超純水中而成之溶出液中所溶出的鋰離子，是500ppm以上且5000ppm以下。

【0020】 若在使鋰磷系複合氧化物碳複合體分散於超純水中時，以相對於鋰磷系複合氧化物碳複合體之質量比計，溶出液所溶出的鋰離子是在上述範圍內，則當作爲電化學元件的正極活性物質來使用時，可更有效地提高充放電容量。

【0021】此時，較佳是使前述鋰磷系複合氧化物碳複合體分散於超純水中而成之溶出液中所溶出的鋰離子與前述氟離子之質量比(氟離子的質量/鋰離子的質量)是0.1以上且10以下。

【0022】若溶出的鋰離子與氟離子之質量比(氟離子的質量/鋰離子的質量)是在上述範圍內，則當作爲電化學元件的正極活性物質來使用時，可更確實地提高充放電容量。

【0023】此時，較佳是藉由X光繞射測定，在 $2\theta$ 的值是 $20^\circ$ 以上且 $25^\circ$ 以下的範圍內，可看到相當於磷酸鋰之峰。

【0024】若是具有這樣的X光繞射圖案之鋰磷系複合氧化物碳複合體，則當作爲電化學元件的正極活性物質來使用時，可更確實地提高充放電容量，而可適合地用於電化學元件的正極活性物質。

【0025】此時，較佳是平均粒徑是 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $30.0\mu\text{m}$ 以下。

【0026】若鋰磷系複合氧化物碳複合體的平均粒徑是在上述範圍內，則當作爲電化學元件的正極活性物質來使用時，可更有效地提高充放電容量。

【0027】此時，較佳是BET比表面積是 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $50.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

【0038】藉由使用包含四氟硼酸鋰者來作為與鋰磷系複合氧化物前驅體反應之鋰化合物，可使鋰磷系複合氧化物碳複合體中包含氟。

【0039】此時，較佳是前述反應步驟包含焙燒階段，在前述焙燒階段中，焙燒溫度是 $500^{\circ}\text{C}$ 以上且 $1000^{\circ}\text{C}$ 以下。

【0040】作為使鋰磷系複合氧化物前驅體與鋰化合物反應之方法，可適合地使用在上述溫度範圍進行焙燒之方法。

【0041】此時，較佳是前述反應步驟包含焙燒階段，在前述焙燒階段中是在氮氣氛中焙燒。

【0042】藉由在氮氣氛中進行焙燒，可防止鋰磷系複合氧化物碳複合體的氧化。

【0043】此時，較佳是前述反應步驟包含焙燒階段，在前述焙燒階段中是在氬氣氛中焙燒。

【0044】藉由在氬氣氛中進行焙燒，可防止鋰磷系複合氧化物碳複合體的氧化。

【0045】進一步，本發明提供一種電化學元件，其特徵在於具有：負極，其由負極活性物質層與負極集電體所構成，該負極活性物質層含有負極活性物質粒子，該負極活性物質粒子當作為電化學元件的負極活性物質使用時，其充放電效率是80%以下；及，正極，其由正極活性物質層與正極集電體所構成，該正極活性物質層包含如上述之鋰磷系複合氧化物碳複合體。

【0046】 若是這樣的電化學元件，則可使其成為具有高的充放電容量者。

【0047】 又，本發明提供一種電化學元件，其特徵在於具有：負極，其由負極活性物質層與負極集電體所構成，該負極活性物質層含有負極活性物質粒子，該負極活性物質粒子含有組成式是以  $\text{SiO}_x$  ( $0.5 \leq x < 1.6$ ) 所代表之氧化矽；及，正極，其由正極活性物質層與正極集電體所構成，該正極活性物質層包含上述之鋰磷系複合氧化物碳複合體。

【0048】 若是這樣的電化學元件，則可使其成為具有高的充放電容量者。

【0049】 又，本發明提供一種鋰離子二次電池，其特徵在於具有：負極，其由負極活性物質層與負極集電體所構成，該負極活性物質層含有負極活性物質粒子，該負極活性物質粒子當作為鋰離子二次電池的負極活性物質使用時，其充放電效率是80%以下；及，正極，其由正極活性物質層與正極集電體所構成，該正極活性物質層包含上述之鋰磷系複合氧化物碳複合體。

【0050】 若是這樣的鋰離子二次電池，則可使其成為具有高的充放電容量者。

【0051】 又，本發明提供一種鋰離子二次電池，其特徵在於具有：負極，其由負極活性物質層與負極集電體所構成，該負極活性物質層含有負極活性物質粒子，該負極活性物質粒子含有組成式是以  $\text{SiO}_x$  ( $0.5 \leq x < 1.6$ ) 所代表

之氧化矽；及，正極，其由正極活性物質層與正極集電體所構成，該正極活性物質層包含上述之鋰磷系複合氧化物碳複合體。

【0052】 若是這樣的鋰離子二次電池，則可使其成為具有高的充放電容量者。

〔發明的功效〕

【0053】 如上所述，若是本發明的鋰磷系複合氧化物碳複合體，由於當作為電化學元件的正極活性物質來使用時，鋰離子的脫離、插入會變得順利，藉此可安定並適當地供給鋰離子，故可提高充放電容量。又，若依據本發明的鋰磷系複合氧化物碳複合體的製造方法，則可確實地製造一種鋰磷系複合氧化物碳複合體，以相對於鋰磷系複合氧化物碳複合體之質量比計，使鋰磷系複合氧化物碳複合體分散於超純水中而成之溶出液中所溶出的氟離子的量會成為預定的範圍。進一步，若是本發明的電化學元件，則可使其成為具有高的充放電容量者。又，若是本發明的鋰離子二次電池，則可使其成為具有高的充放電容量者。

【圖式簡單說明】

【0054】 第1圖是顯示實施例1的鋰磷系複合氧化物碳複合體的X光繞射圖案之圖。

【實施方式】

【0055】 以下，作為實施態樣的一例，針對本發明來詳細說明，但本發明並非限定於此實施態樣。

【0056】 如前所述，利用以往的方法所製造的磷酸鐵鋰( $\text{LiFePO}_4$ )碳複合物，其是與導電性碳材料之複合物，而有製造步驟複雜化、加工費變高這樣的問題。為了使加工費變得低廉，較佳是使用由合成容易的三價鐵所構成的原料來合成磷酸鐵鋰，但若使用三價鐵之原料，則會有需要還原步驟又未能得到高的充放電容量這樣的問題。

【0057】 因此，本發明人等針對一種鋰磷系複合氧化物碳複合體重複認真檢討，該鋰磷系複合氧化物碳複合體即便使用三價鐵之原料，當作為電化學元件的正極活性物質來使用時，也可得到高的充放電容量。其結果，發現若是一種鋰磷系複合氧化物碳複合體，以相對於前述鋰磷系複合氧化物碳複合體之質量比計，使鋰磷系複合氧化物碳複合體分散於超純水中而成之溶出液中所溶出的氟離子，是500ppm以上且15000ppm以下，則即便使用三價鐵之原料，當作為電化學元件的正極活性物質來使用時，也可得到高的充放電容量，而完成本發明。

【0058】 首先，針對本發明的鋰磷系複合氧化物碳複合體來說明。

【0059】 本發明的鋰磷系複合氧化物碳複合體，其用於電化學元件的正極的活性物質，且是鋰磷系複合氧化物的表面覆蓋有碳而成，該鋰磷系複合氧化物碳複合體是如下述者：以相對於鋰磷系複合氧化物碳複合體之質量比計，

當分散於超純水中時，經過濾之溶出液中所溶出的氟離子，是500ppm以上且15000ppm以下，進一步較佳是1000ppm以上且15000ppm以下，更佳是1500ppm以上且15000ppm以下；前述鋰磷系複合氧化物的組成是以下述通式(1)所代表：

$\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{PO}_{4-a}\text{F}_a$ ，其中， $-0.1 \leq x < 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ ， $0 \leq a \leq 4 \cdots (1)$

式(1)中，M表示由Mn、Ni、Co、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Zn所組成之群組中選出的1種以上的金屬元素。此處，x較佳是 $0 \leq x < 0.5$ ，更佳是 $0 \leq x < 0.3$ 。又，z較佳是 $0 < z < 0.7$ ，更佳是 $0 < z < 0.4$ 。

【0060】 若是這樣的鋰磷系複合氧化物碳複合體，由於當作電化學元件的正極活性物質來使用時，鋰離子的脫離、插入會變得順利，藉此可安定並適當地供給鋰離子，故可提高充放電容量。溶出之氟離子被認為會以LiF的形式被包含在複合體表面。但是，在本發明中，重要的是氟離子如上所述地溶出時的量是在上述規定的範圍內。氟也有固溶在母材中的情況。

【0061】 上述鋰磷系複合氧化物碳複合體，以相對於前述鋰磷系複合氧化物碳複合體之質量比計，當分散於超純水中時，經過濾之溶出液中所溶出的鋰離子較佳是500ppm以上且5000ppm以下，較佳是600ppm以上且5000ppm以下，更佳是1000ppm以上且5000ppm以下。

【0062】 若以相對於鋰磷系複合氧化物碳複合體之質量比計，當分散於超純水中時，經過濾之溶出液中所溶出的鋰離子是在上述範圍內，則當作爲電化學元件的正極的活性物質來使用時，可更有效地提高充放電容量。

【0063】 上述鋰磷系複合氧化物碳複合體，當分散於超純水中時，經過濾之溶出液中所溶出的鋰離子與氟離子之質量比(氟離子的質量/鋰離子的質量)，較佳是0.1以上且10以下，更佳是0.5以上且8以下。

【0064】 若溶出的鋰離子與氟離子之質量比(氟離子的質量/鋰離子的質量)是在上述範圍內，則當作爲電化學元件的正極活性物質來使用時，可更確實地提高充放電容量。此處，氟離子的溶出量例如可藉由在使鋰磷系複合氧化物前驅體與鋰化合物反應時控制含有氟之電解液的量來控制。亦即，在氟不足之情況下，補足電解液來再生，在氟過剩之情況下，利用離心分離等來使電解液放出，則可控制氟離子的溶出量。鋰離子的溶出量，例如，若氟離子的溶出量已決定，則可利用電解液以外的鋰源的量、焙燒溫度等來控制。

【0065】 上述鋰磷系複合氧化物碳複合體，較佳是藉由X光繞射測定，在 $2\theta$ 的值是 $20^\circ$ 以上且 $25^\circ$ 以下的範圍內，可看到相當於磷酸鋰之峰；又，較佳是所得到的相當於磷酸鋰之峰強度小。

【0066】 若是具有這樣的X光繞射圖案之鋰磷系複合氧化物碳複合體，則當作爲電化學元件的正極活性物質來

使用時，可更確實地提高充放電容量，而可適合地用於電化學元件的正極活性物質，若所得到的磷酸鋰峰的強度小至偵測極限之程度，則可防止充放電容量的減少。

【0067】 上述鋰磷系複合氧化物碳複合體的平均粒徑(中值粒徑，median diameter)較佳是 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下，更佳是 $1\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。此處，平均粒徑的基準是體積基準。

【0068】 若上述鋰磷系複合氧化物碳複合體的平均粒徑是在上述範圍內，則當作爲電化學元件的正極活性物質來使用時，可更有效地提高充放電容量。

【0069】 上述鋰磷系複合氧化物碳複合體的BET比表面積較佳是 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $50.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下，進一步較佳是 $7.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $50.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下，更佳是 $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $50.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。此處，BET比表面積意謂利用BET法(使氮等氣體粒子吸附至固體粒子並由所吸附的量來測定表面積的方法)所求取之每單位質量的表面積。

【0070】 若上述鋰磷系複合氧化物碳複合體的BET比表面積是在上述範圍內，則當作爲電化學元件的正極活性物質來使用時，可更有效地提高充放電容量。

【0071】 上述鋰磷系複合氧化物碳複合體，其導電性碳材料的含量較佳是大於0質量%且是20質量%以下，進一步較佳是1.0質量%以上且20質量%以下，更佳是2質量%以上且20.0質量%以下。這是由於當作爲電化學元件的正極活性物質來使用時，可更確實地提高充放電容量。

【0086】 在上述鋰磷系複合氧化物碳複合體的製造方法中，亦可與其他含鋰化合物併用來焙燒。此含鋰化合物可舉出例如由鋰與過渡金屬元素所構成之複合氧化物、或具有鋰與過渡金屬元素之磷酸化合物。在這些含鋰化合物中，較佳是具有鎳、鐵、錳、鈷之至少1種以上之化合物。作為這些化合物的化學式，可以例如  $\text{Li}_c\text{M1O}_2$  或  $\text{Li}_d\text{M2PO}_4$  來代表。式中，M1、M2表示至少1種以上之過渡金屬元素，c、d的數值雖然會依據電池充放電狀態而表示不同數值，但一般而言表示  $0.05 \leq c \leq 1.1$ ， $0.05 \leq d \leq 1.1$ 。作為具有鋰與過渡金屬元素之複合氧化物，可舉出例如鋰鈷複合氧化物 ( $\text{Li}_c\text{CoO}_2$ )、鋰鎳複合氧化物 ( $\text{Li}_c\text{NiO}_2$ ) 等，作為具有鋰與過渡金屬元素之磷酸化合物，可舉出例如磷酸鐵鋰化合物 ( $\text{Li}_d\text{FePO}_4$ )、或磷酸鋰鐵錳化合物 ( $\text{Li}_d\text{Fe}_{1-e}\text{Mn}_e\text{PO}_4$  ( $0 < e < 1$ )) 等。這是由於可得到高的電池容量還有亦可得到優良的循環特性。

【0087】 在上述鋰磷系複合氧化物碳複合體的製造方法中，在將鋰磷系複合氧化物前驅體與鋰化合物混合並使其反應時，可使用焙燒以外的方法，亦可併用焙燒與其他方法。例如，在使其反應時，可進行：施行水熱處理、增加焙燒次數、進行丸粒成型來焙燒等。

【0088】 若依據上述所說明之鋰磷系複合氧化物碳複合體的製造方法，則可確實地製造一種鋰磷系複合氧化物碳複合體，以相對於鋰磷系複合氧化物碳複合體之質量比

計，使鋰磷系複合氧化物碳複合體分散於超純水中而成之溶出液中所溶出的氟離子的量會成為前述之預定的範圍。

【0089】 上述鋰磷系複合氧化物碳複合體可作為各種電化學元件(例如，電池、感測器、電解槽等)的正極活性物質來利用。此處，「電化學元件」是一般指包含流通電流之極板材料之元件亦即能夠取出電能之裝置之用語，是包含電解槽、一次電池、及二次電池之概念。又，「二次電池」是包含鋰離子二次電池、鎳氫電池、鎳鎘電池等即所謂蓄電池以及電雙層電容器等蓄電裝置之概念。上述鋰複合氧化物特別適合作為鋰離子二次電池、電解槽的電極材料。電解槽的形狀可以是任何形狀，包含流通電流之極板材料即可。鋰離子二次電池的形狀可適用錐狀、鈕扣狀、片狀、圓柱狀、方形之任一者。並且，適用本發明的鋰複合氧化物之鋰離子二次電池的用途雖無特別限制，但可舉出例如筆記型個人電腦、膝上型個人電腦、口袋型文字處理機、行動電話、無線電話、可攜式CD播放器、收音機等電子機器、汽車、電動車輛、遊戲機等民生用電子機器等。

【0090】 以下，針對適用上述鋰複合氧化物之電化學元件、鋰離子二次電池的構成要素來說明。

【0091】 〔正極活性物質層〕

正極活性物質層可設為包含本發明的鋰磷系複合氧化物碳複合體50~100質量%者。又，可包含能夠吸收儲

存、放出鋰離子之正極活性物質之任1種或2種以上，視設計亦可包含黏結劑、導電助劑、分散劑等其他材料。

【0092】〔正極〕

正極例如在集電體的雙面或單面具有正極活性物質層。集電體可以是例如藉由鋁等導電性材料所形成者。

【0093】〔負極活性物質層〕

負極活性物質較佳是設為通式 $\text{SiO}_x$  ( $0.5 \leq x < 1.6$ ) 所代表之氧化矽的任一種或其中2種以上之混合物。負極活性物質層包含上述負極活性物質，視設計可包含黏結劑、導電助劑、分散劑等其他材料。

【0094】〔負極〕

負極具有與上述正極相同的構成，例如在集電體的單面抑或雙面具有負極活性物質層。此負極較佳是相較於由鋰複合氧化物活性物質材料所得到的電容量(作為電池之充電容量)，其負極充電容量成為更大。這是為了抑制在負極上之鋰金屬的析出。

【0095】〔黏結劑〕

作為黏結劑，可使用例如高分子材料、合成橡膠等之任1種以上。高分子材料是例如聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride)、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、芳香族聚醯胺、聚丙烯酸、或聚丙烯酸鋰、羧甲基纖維素等。合成橡膠是例如苯乙烯-丁二烯系橡膠、氟系橡膠、乙烯-丙烯-二烯共聚橡膠等。

【0096】〔導電助劑〕

作為鋰複合氧化物導電助劑、負極導電助劑，可使用例如碳黑、乙炔黑、石墨、科琴黑(Ketjen black)、奈米碳管、奈米碳纖維等碳材料之任1種以上。

【0097】〔電解液〕

在活性物質層的至少一部分或在隔板含浸有液狀電解質(電解液)。此電解液在溶劑中溶解有電解質鹽，並可包含添加劑等其他材料。溶劑可舉出例如非水溶劑。作為非水溶劑，可舉出例如以下的材料。碳酸伸乙酯(ethylene carbonate)、碳酸丙烯酯(propylene carbonate，碳酸伸丙酯)、碳酸丁烯酯(butylene carbonate，碳酸伸丁酯)、碳酸二甲酯(dimethyl carbonate)、碳酸二乙酯(diethyl carbonate)、碳酸甲基乙基酯(ethyl methyl carbonate)、碳酸甲基丙基酯(methyl propyl carbonate)、1,2-二甲氧基乙烷、或四氫呋喃。其中，較希望是碳酸伸乙酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基乙基酯之中至少1種以上。這是由於可得到較良好的特性。又，在此情況下，若組合碳酸伸乙酯、碳酸丙烯酯等高黏度溶劑與碳酸二甲酯、碳酸甲基乙基酯、碳酸二乙酯等低黏度溶劑，則可得到較優越的特性。這是因為電解質鹽的解離性和離子移動率會提高。

【0098】特別是，作為溶劑，較希望包含鹵化鏈狀碳酸酯或鹵化環狀碳酸酯之中至少1種。這是由於在充放電時特別是充電時，負極活性物質表面會形成安定的被膜。鹵

化鏈狀碳酸酯是具有鹵素作為構成元素(至少1個氫被鹵素取代)之鏈狀碳酸酯。鹵化環狀碳酸酯是具有鹵素作為構成元素(至少1個氫被鹵素取代)之環狀碳酸酯。

【0099】 鹵素的種類雖無特別限定，但較佳是氟。這是由於會形成比其他鹵素品質更良好的被膜。又，鹵素數量希望越多越好，這是由於所得到的被膜會較安定，電解液的分解反應會降低。鹵化鏈狀碳酸酯可舉出例如碳酸氟甲基甲基酯(fluoromethyl methyl carbonate)、碳酸二氟甲基甲基酯(difluoromethyl methyl carbonate)等。作為鹵化環狀碳酸酯，4-氟-1,3-二氧五環烷-2-酮(4-fluoro-1,3-dioxolan-2-one)或4,5-二氟-1,3-二氧五環烷-2-酮(4,5-difluoro-1,3-dioxolan-2-one)等。

【0100】 作為溶劑添加物，較佳是包含不飽和碳鍵環狀碳酸酯。在充放電時，負極表面會形成安定的被膜，這是由於可抑制電解液的分解反應。作為不飽和碳鍵環狀碳酸酯，可舉出例如碳酸伸乙烯酯(vinylene carbonate)或乙烯基碳酸伸乙酯(vinyl ethylene carbonate)等。又，作為溶劑添加物，較佳是包含磺內酯(sultone，即環狀磺酸酯)。這是由於電池的化學安定性會提高。作為磺內酯，可舉出例如丙烷磺內酯、丙烯磺內酯。

【0101】 進一步，溶劑較佳是包含酸酐。這是由於電解液的化學安定性會提高。作為酸酐，可舉出例如丙烷二磺酸酐(propane disulfonic anhydride)。

【0102】 電解質鹽可包含例如鋰鹽等輕金屬鹽之任一種以上。作為鋰鹽，可舉出例如六氟磷酸鋰( $\text{LiPF}_6$ )、四氟硼酸鋰( $\text{LiBF}_4$ )等。電解質鹽的含量，其相對於溶劑，較佳是 $0.5\text{ mol/kg}$ 以上且 $2.5\text{ mol/kg}$ 以下。這是由於可得到高的離子傳導性。

【0103】 [集電體]

電極的集電體，其只要是在所構成之鋰離子二次電池、電化學元件中不會起化學變化之電導體即無特別限制，但可使用例如不銹鋼、鎳、鋁、鈦、焙燒碳(baked carbon，也就是碳精電極)、將鋁或不銹鋼的表面利用碳、鎳、銅、鈦、或銀來表面處理而成者，就負極而言，可使用不銹鋼、鎳、銅、鈦、鋁、焙燒碳等之外，尚有將銅或不銹鋼的表面利用碳、鎳、鈦或銀等處理而成者、Al(鋁)-Cd(鎘)合金等。

【0104】 [隔板]

隔板是一邊將正極與負極隔離而防止兩極接觸所伴隨的電流短路並一邊使鋰離子通過者。此隔板可藉由例如由合成樹脂、或陶瓷所構成的多孔質膜來形成，並可具有由2種以上的多孔質膜積層而成之積層構造。作為合成樹脂，可舉出例如聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯等。

【0105】 其次，針對本發明的電化學元件來說明。

【0106】 本發明的電化學元件，其具有：負極，其由負極活性物質層與負極集電體所構成，該負極活性物質層含有負極活性物質粒子，該負極活性物質粒子當作為電化學

元件的負極活性物質使用時，其充放電效率是80%以下；及，正極，其由正極活性物質層與正極集電體所構成，該正極活性物質層包含上述之鋰磷系複合氧化物碳複合體。又，本發明的電化學元件，其亦可具有：負極，其由負極活性物質層與負極集電體所構成，該負極活性物質層含有負極活性物質粒子，該負極活性物質粒子含有組成式是以 $\text{SiO}_x$  ( $0.5 \leq x < 1.6$ )所代表之氧化矽；及，正極，其由正極活性物質層與正極集電體所構成，該正極活性物質層包含上述之鋰磷系複合氧化物碳複合體。並且，上述負極及正極可設為不包含集電體之構成。

【0107】 若是這樣的電化學元件，則可使其成為具有高的充放電容量者。

【0108】 並且，經再生之鋰磷系複合氧化物碳複合體會處於粉體阻抗增加的傾向，由於若粉體阻抗增加則充放電效率會減少，故使用充放電效率是80%以下之負極活性物質粒子之時，在正極與負極的充放電效率之平衡這點是良好的，可得到安定的充放電電流而較佳。

【0109】 其次，針對本發明的鋰二次電池來說明。

【0110】 本發明的鋰二次電池，其具有：負極，其由負極活性物質層與負極集電體所構成，該負極活性物質層含有負極活性物質粒子，該負極活性物質粒子當作為鋰離子二次電池的負極活性物質使用時，其充放電效率是80%以下；及，正極，其由正極活性物質層與正極集電體所構成，該正極活性物質層包含上述之鋰磷系複合氧化物碳複

合體。又，本發明的鋰二次電池，其可具有：負極，其由負極活性物質層與負極集電體所構成，該負極活性物質層含有負極活性物質粒子，該負極活性物質粒子含有組成式是以 $\text{SiO}_x$  ( $0.5 \leq x < 1.6$ )所代表之氧化矽；及，正極，其由正極活性物質層與正極集電體所構成，該正極活性物質層包含上述之鋰磷系複合氧化物碳複合體。並且，上述負極及正極可設為不包含集電體之構成。

【0111】 若是這樣的鋰二次電池，則可使其成為具有高的充放電容量者。

〔實施例〕

【0112】 以下，顯示實施例及比較例來更具體地說明本發明，但本發明並非限定於此。

【0113】 (實施例1～4)

將由已丸粒成型之 $\text{LiFePO}_4$ (覆蓋有碳)利用一定電流拔除鋰至50%為止而成之 $\text{Li}_{0.5}\text{FePO}_4$ ，在包含有含氟電解液之狀態下便進行乾燥、輕微粉碎成粉末，並對該粉末以 $\text{Li}/\text{Fe}$ 當量比成為1.05/1.00的方式來混合氫氧化鋰( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )。將此混合物在氮-氫混合氣體(氫濃度3%)中焙燒後，冷卻並細密地粉碎。其次，利用孔徑75  $\mu\text{m}$ 的篩子來分級，而製造一種鋰磷系複合氧化物碳複合體，其擁有 $\text{LiFePO}_4$ 之組成，該 $\text{LiFePO}_4$ 的組成具有相當於磷酸鋰之峰，且該鋰磷系複合氧化物碳複合體的表面覆蓋有碳。但是，焙燒條件在實施例1～2中設為650℃且8小時，在實施例3中設為650℃且10小時，在實施例4

中設為 $600^{\circ}\text{C}$ 且10小時。針對在實施例1中所得到的粉體進行了X光繞射測定。所得到的X光繞射圖案顯示於第1圖中。由第1圖確認了於實施例1中所得到的鋰磷系複合氧化物碳複合體，在 $2\theta$ 的值是 $20^{\circ}$ 以上且 $25^{\circ}$ 以下的範圍可看到相當於磷酸鋰之峰(第1圖中附有記號之峰)。針對實施例2~4，與實施例1同樣地進行X光繞射測定，並確認了可看到相當於磷酸鋰之峰。

#### 【0114】 (實施例5~8)

將由已丸粒成型之 $\text{LiFePO}_4$ 利用一定電流拔除鋰至50%為止而成之 $\text{Li}_{0.5}\text{FePO}_4$ ，利用DMC(dimethyl carbonate，碳酸二甲酯)來洗淨、過濾乾燥、輕微粉碎成粉末，並對該粉末以 $\text{Li}/\text{Fe}$ 當量比成為1.05/1.00的方式來混合氫氧化鋰( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ )與六氟磷酸鋰( $\text{LiPF}_6$ ，所添加之全部鋰的5%)，進一步混合蔗糖(sucrose,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ )。將此混合物在氮氣中焙燒後，冷卻並細密地粉碎。其次，利用孔徑 $75\mu\text{m}$ 的篩子來分級，而製造一種鋰磷系複合氧化物碳複合體，其擁有 $\text{LiFePO}_4$ 之組成，該 $\text{LiFePO}_4$ 的組成具有相當於磷酸鋰之峰，且該鋰磷系複合氧化物碳複合體的表面覆蓋有碳。但是，焙燒條件在實施例5中設為 $700^{\circ}\text{C}$ 且3小時，在實施例6中設為 $580^{\circ}\text{C}$ 且4小時，在實施例7中設為 $750^{\circ}\text{C}$ 且4小時，在實施例8中設為 $550^{\circ}\text{C}$ 且5小時。針對實施例5~8，與實施例1同樣地進行X光繞射測定，並確認了可看到相當於磷酸鋰之峰。

**【0115】（實施例9～11）**

將由已丸粒成型之 $\text{LiFePO}_4$ 利用一定電流拔除鋰至50%為止而成之 $\text{Li}_{0.5}\text{FePO}_4$ ，在包含有含氟電解液之狀態下即乾燥、輕微粉碎成粉末，並對該粉末以 $\text{Li}/\text{Fe}$ 當量比成為1.05/1.00的方式來混合氫氧化鋰( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ )與四氟硼酸鋰( $\text{LiBF}_4$ ，所添加之全部鋰的5%)，進一步混合蔗糖( $\text{sucrose}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ )。將此混合物在氫氣中焙燒後，冷卻並細密地粉碎。其次，利用孔徑 $75\text{ }\mu\text{m}$ 的篩子來分級，而製造一種鋰磷系複合氧化物碳複合體，其擁有 $\text{LiFePO}_4$ 的組成，該 $\text{LiFePO}_4$ 之組成具有相當於磷酸鋰之峰，且該鋰磷系複合氧化物碳複合體的表面覆蓋有碳。但是，焙燒條件在實施例9中設為 $780^\circ\text{C}$ 且4小時，在實施例10中設為 $650^\circ\text{C}$ 且4小時，在實施例11中設為 $650^\circ\text{C}$ 且4小時。針對實施例9～11，與實施例1同樣地進行X光繞射測定，並確認了可看到相當於磷酸鋰之峰。

**【0116】（比較例1～5）**

將由已丸粒成型之 $\text{LiFePO}_4$ 利用一定電流拔除鋰至50%為止而成之 $\text{Li}_{0.5}\text{FePO}_4$ ，在包含有含氟電解液之狀態下即乾燥、輕微粉碎成粉末，並對該粉末以 $\text{Li}/\text{Fe}$ 當量比成為1.05/1.00的方式來混合氫氧化鋰( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ )。將此混合物在氫氣中焙燒後，冷卻並細密地粉碎。其次，利用孔徑 $75\text{ }\mu\text{m}$ 的篩子來分級，而製造一種鋰磷系複合氧化物碳複合體，其擁有 $\text{LiFePO}_4$ 之組成，且該 $\text{LiFePO}_4$ 之組成具有相當於磷酸鋰之峰。但是，

焙燒條件在比較例1中設為500℃且10小時，在比較例2中設為900℃且10小時，在比較例3～5中設為650℃且5小時。針對比較例1～5，與實施例1同樣地進行X光繞射測定，但並未看到相當於磷酸鋰之峰。

【0117】（平均粒徑(中值粒徑)之測定)

實施例1～11、比較例1～5之鋰磷系複合氧化物碳複合體的粒度分佈的測定是將去離子水作為分散媒，並使用Microtrac MK-II(SRA)(LEED&NORTHROP，雷射散射光檢測型)來進行。

並且，粒度分佈測定中的分散劑、環流量、超音波之輸出顯示如下。

分散劑：10%六偏磷酸鈉水溶液2ml

環流量：40ml/sec

超音波之輸出：40W且60sec

平均粒徑的測定結果顯示於表1中。

【0118】（BET比表面積之測定)

實施例1～11、比較例1～5之鋰磷系複合氧化物碳複合體的BET比表面積之測定是使用Flow Sorb 2300型(島津製作所製)來進行。

BET比表面積之測定結果顯示於表1中。

【0119】（溶出氟離子的質量之測定)

藉由ICP法(高頻感應耦合電漿法)來測定使實施例1～11、比較例1～5之鋰磷系複合氧化物碳複合體分散於超純水中而成之溶出液中所溶出的氟離子的質量，並算出

相對於鋰磷系複合氧化物碳複合體之質量比。所得到的質量比顯示於表 1 中。

【0120】（溶出鋰離子的質量之測定）

測定使實施例 1～11、比較例 1～5 之鋰磷系複合氧化物碳複合體分散於超純水中而成之溶出液中所溶出的鋰離子的質量，並藉由 ICP 法（高頻感應耦合電漿法）來算出相對於鋰磷系複合氧化物碳複合體之質量比。所得到的質量比顯示於表 1 中。又，此時的溶出氟離子與溶出鋰離子之質量比（氟離子的質量/鋰離子的質量）亦顯示於表 1 中。

【0121】（含碳量之測定）

針對實施例 1～11、比較例 1～5 之鋰磷系複合氧化物碳複合體，使用碳分析裝置（HORIBA EMIA-110）來測定含碳量。

測定結果顯示於表 1 中。

【0122】＜電池性能測驗＞

（正極之製作）

使用如上述所製造之實施例 1～11、比較例 1～5 的鋰磷系複合氧化物碳複合體來製作正極。混合所製造之鋰磷系複合氧化物碳複合體 88 質量%、石墨粉末 4.0 質量%、及聚偏二氟乙烯 8.0 質量%來作為正極材料，並使其分散於 N-甲基-2-吡咯啉酮（以下，稱為 NMP）中來調製調合糊劑。將該調合糊劑塗布於鋁箔（集電體）後乾燥，壓合並沖壓（punch）成直徑 15 mm 之圓盤而得到正極板。

### 【0123】（負極的製作）

其次作成SiO負極。SiO負極是將金屬矽與二氧化矽混合而成之原料設置至反應爐，在10Pa之真空度中沈積並充分冷卻後，取出沈積物並利用球磨法粉碎。調整粒徑後，視需要而藉由進行熱分解CVD(化學氣相沈積)來得到碳層。所作成之粉末在碳酸丙烯酯及碳酸伸乙酯之1:1混合溶劑(電解質鹽1.3mol/kg)中使用電化學法來進行整體改性(bulk modification)。所得到的材料視需要而在氧化碳氣氛下進行乾燥處理。接著，將負極活性物質粒子、負極黏結劑之前驅體、導電助劑1(科琴黑)、與導電助劑2(乙炔黑)以80:8:10:2之乾燥重量比混合來作為負極材料，並利用NMP稀釋來作為糊劑狀之負極混合劑漿料。在此情況下，作為聚醯胺酸(polyamic acid)之溶劑使用NMP。接著，利用塗膜裝置在負極集電體上塗布負極混合劑漿料後使其乾燥。作為此負極集電體，使用電解銅箔(厚度=15 μm)。最後，在真空氣氛中焙燒400℃且1小時。藉由此焙燒，形成負極黏結劑(聚醯亞胺)。壓合並沖壓成直徑16mm之圓盤而得到負極板。

### 【0124】（硬幣型非水電解質二次電池之製作）

使用所製作之正極板及負極板、隔板、安裝配件、外部端子、及電解液等各個部件來製作非水電解質二次硬幣型電池。其中，就電解液而言，使用在1公升的碳酸伸乙酯、碳酸伸乙酯與氟代碳酸乙烯酯(fluoroethylene

carbonate) 之 2 : 7 : 1 調合液中溶解 1 莫耳的  $\text{LiPF}_6$  而成者。

【0125】（正極放電容量之測定）

進行充放電試驗並測定正極初次放電容量 (mAh/g)，該充放電試驗是將如上述製作而成之硬幣型鋰離子二次電池利用相當於 0.5 C 之電流至 4.00 V 為止以定電流定電壓充電 5 小時，其次，利用相當於 0.1 C 之電流放電至 2.5 V 為止。將測定結果顯示於表 1。

【0126】 [表1]

|       | 平均粒徑<br>( $\mu\text{m}$ ) | BET 比<br>表面積<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 放電<br>容量<br>(mAh/g) | 焙燒溫<br>度( $^{\circ}\text{C}$ ) | 焙燒時<br>間(小時) | 焙燒氣氛     | 溶出 F<br>(ppm) | 溶出 Li<br>(ppm) | F/Li  | 碳含量<br>(質量%) | 磷酸鋰<br>的峰 |
|-------|---------------------------|-------------------------------------------|---------------------|--------------------------------|--------------|----------|---------------|----------------|-------|--------------|-----------|
| 實施例1  | 10.2                      | 26.20                                     | 162                 | 650                            | 8            | 氮+氬 (3%) | 5350          | 1500           | 3.57  | 6.00         | 有         |
| 實施例2  | 15.2                      | 24.50                                     | 161                 | 650                            | 8            | 氮+氬 (3%) | 6200          | 1800           | 3.44  | 5.40         | 有         |
| 實施例3  | 13.8                      | 31.00                                     | 155                 | 650                            | 10           | 氮+氬 (3%) | 2700          | 620            | 4.35  | 3.20         | 有         |
| 實施例4  | 12.1                      | 21.00                                     | 158                 | 600                            | 10           | 氮+氬 (3%) | 5800          | 1270           | 3.75  | 9.10         | 有         |
| 實施例5  | 10.4                      | 15.10                                     | 154                 | 700                            | 3            | 氮        | 12580         | 4500           | 2.80  | 2.00         | 有         |
| 實施例6  | 14.6                      | 12.80                                     | 157                 | 580                            | 4            | 氮        | 3250          | 3000           | 1.08  | 2.10         | 有         |
| 實施例7  | 12.1                      | 7.20                                      | 155                 | 750                            | 4            | 氮        | 1450          | 3540           | 0.41  | 2.5          | 有         |
| 實施例8  | 0.6                       | 48.20                                     | 144                 | 550                            | 5            | 氮        | 14500         | 2010           | 7.21  | 15.7         | 有         |
| 實施例9  | 29.5                      | 8.35                                      | 138                 | 780                            | 4            | 氬        | 510           | 4800           | 0.11  | 1.10         | 有         |
| 實施例10 | 13.8                      | 18.00                                     | 142                 | 650                            | 4            | 氬        | 8900          | 920            | 9.67  | 2.10         | 有         |
| 實施例11 | 16.8                      | 20.50                                     | 144                 | 650                            | 4            | 氬        | 9500          | 2000           | 4.75  | 2.20         | 有         |
| 比較例1  | 0.4                       | 50.50                                     | 121                 | 500                            | 10           | 氬        | 16700         | 1650           | 10.12 | 21.00        | 無         |
| 比較例2  | 31.5                      | 4.20                                      | 125                 | 900                            | 10           | 氬        | 350           | 5200           | 0.07  | 1.00         | 無         |
| 比較例3  | 16.1                      | 20.20                                     | 123                 | 650                            | 5            | 氬        | 120           | 8500           | 0.01  | 3.10         | 無         |
| 比較例4  | 12.8                      | 23.50                                     | 125                 | 650                            | 5            | 氬        | 480           | 400            | 1.20  | 1.80         | 無         |
| 比較例5  | 15.2                      | 27.60                                     | 121                 | 650                            | 5            | 氬        | 15500         | 2800           | 5.54  | 2.00         | 無         |

【0127】 由表 1 可知，在使用實施例 1 ~ 11 之鋰磷系複合氧化物碳複合體所製作之非水電解質二次硬幣型電池中，比起使用比較例 1 ~ 5 之鋰磷系複合氧化物碳複合體

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

I676317

申請案號：104138765

申請日：2015 年 11 月 23 日

IPC 分類：

**【發明摘要】**

**【中文發明名稱】** 鋰磷系複合氧化物碳複合體和其製造方法、以及電化學元件和鋰離子二次電池

**【英文發明名稱】** 無

**【中文】**

本發明是一種鋰磷系複合氧化物碳複合體，其用於電化學元件的正極活性物質，且是該鋰磷系複合氧化物的表面覆蓋有碳而成，該鋰磷系複合氧化物碳複合體的特徵在於：以相對於鋰磷系複合氧化物碳複合體之質量比計，使鋰磷系複合氧化物碳複合體分散於超純水中而成之溶出液中所溶出的氟離子，是 500 ppm 以上且 15000 ppm 以下；鋰磷系複合氧化物的組成，是以通式(1)所代表：
$$\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{PO}_{4-a}\text{F}_a$$
，其中， $-0.1 \leq x < 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ ， $0 \leq a \leq 4$  … (1)

式(1)中，M表示由Mn、Ni、Co、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Zn所組成之群組中選出的1種以上的金屬元素。

藉此，提供一種鋰磷系複合氧化物碳複合體，其即便使用包含三價之原料，在用作為電化學元件的正極活性物質時，也可得到高的充放電容量。

**【英文】** 無

申請案號：104138765

申請日：2015 年 11 月 23 日

IPC 分類：

【指定代表圖】第1 圖。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【0028】 若鋰磷系複合氧化物碳複合體的BET比表面積是在上述範圍內，則當作為電化學元件的正極活性物質來使用時，可更有效地提高充放電容量。

【0029】 又，本發明提供一種鋰磷系複合氧化物碳複合體的製造方法，其是製造鋰磷系複合氧化物的表面覆蓋有碳而成之鋰磷系複合氧化物碳複合體的方法，該製造方法的特徵在於：

該鋰磷系複合氧化物的組成，是以下述通式(1)所代表： $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{PO}_{4-a}\text{F}_a$ ，其中， $-0.1 \leq x < 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ ， $0 \leq a \leq 4$  … (1)

式(1)中，M表示由Mn、Ni、Co、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Zn所組成之群組中選出的1種以上的金屬元素；其中，該製造方法具有將鋰磷系複合氧化物前驅體與鋰化合物混合並使其反應之步驟，該鋰磷系複合氧化物前驅體的組成是以下述通式(2)所代表，且鋰經拔除：

$\text{Li}_{1-y}\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{PO}_{4-b}\text{F}_b$  其中， $x < y < 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ ， $0 \leq b \leq 4$  … (2)

式(2)中，M表示由Mn、Ni、Co、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Zn所組成之群組中選出的1種以上的金屬元素；並且，該製造方法，使用已覆蓋有碳之前述鋰磷系複合氧化物前驅體、或是具有對前述鋰磷系複合氧化物前驅體或前述鋰磷系複合氧化物覆蓋碳之步驟；其中，使用前述鋰磷系複合氧化物前驅體、或使用含氟的前述鋰化合物，藉此，所製造的前述鋰磷系複合氧化物碳複合體，當

使其分散於超純水中而形成溶出液時，以相對於前述鋰磷系複合氧化物碳複合體之質量比計，使溶出於溶出液中的氟離子是500ppm以上且15000ppm以下。

【0030】 若是這樣的製造方法，則可確實地製造一種鋰磷系複合氧化物碳複合體，以相對於鋰磷系複合氧化物碳複合體之質量比計，使鋰磷系複合氧化物碳複合體分散於超純水中而成之溶出液中所溶出的氟離子的量會成為預定的範圍。

【0031】 此時，較佳是前述鋰磷系複合氧化物前驅體，其鋰被電化學地拔除。

【0032】 作為將鋰拔除之方法，可適合地使用這樣的方法。

【0033】 此時，較佳是前述鋰磷系複合氧化物前驅體是在以厚度1.0mm以上被成型後，其鋰被電化學地拔除。

【0034】 作為將鋰拔除之方法，亦可適合地使用這樣的方法。

【0035】 此時，較佳是前述鋰化合物包含六氟磷酸鋰( $\text{LiPF}_6$ )。

【0036】 藉由使用包含六氟磷酸鋰者來作為與鋰磷系複合氧化物前驅體反應之鋰化合物，可使鋰磷系複合氧化物碳複合體中包含氟。

【0037】 此時，較佳是前述鋰化合物包含四氟硼酸鋰( $\text{LiBF}_4$ )。

【0072】 若是上述所說明之鋰磷系複合氧化物碳複合體，則由於當作為電化學元件的正極活性物質來使用時，鋰離子的脫離、插入會變得順利，藉此可安定並適當地供給鋰離子，故可提高充放電容量。

【0073】 其次，針對本發明的鋰磷系複合氧化物碳複合體的製造方法來說明。

【0074】 本發明的鋰磷系複合氧化物碳複合體的製造方法，其是製造鋰磷系複合氧化物的表面覆蓋有碳而成之鋰磷系複合氧化物碳複合體的方法，該鋰磷系複合氧化物的組成是以下述通式(1)所代表：

$$\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{PO}_{4-a}\text{F}_a, \text{ 其中, } -0.1 \leq x < 1, 0 \leq z \leq 1, 0 \leq a \leq 4 \cdots (1)$$

式(1)中，M表示由Mn、Ni、Co、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Zn所組成之群組中選出的1種以上的金屬元素；其中，該製造方法具有將鋰磷系複合氧化物前驅體與鋰化合物混合並使其反應之步驟，該鋰磷系複合氧化物前驅體的組成是以下述通式(2)所代表，且鋰經拔除：

$$\text{Li}_{1-y}\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{PO}_{4-b}\text{F}_b, \text{ 其中, } x < y < 1, 0 \leq z \leq 1, 0 \leq b \leq 4 \cdots (2)$$

式(2)中，M表示由Mn、Ni、Co、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Zn所組成之群組中選出的1種以上的金屬元素；並且，該製造方法，使用已覆蓋有碳之鋰磷系複合氧化物前驅體、或是具有對鋰磷系複合氧化物前驅體或鋰磷系複合氧化物覆蓋碳之步驟；其中，使用鋰磷系複合氧

化物前驅體、或使用含氟的鋰化合物，藉此，所製造的鋰磷系複合氧化物碳複合體，當使其分散於超純水中而形成溶出液時，以相對於鋰磷系複合氧化物碳複合體之質量比計，使溶出於溶出液中的氟離子是  $500\text{ ppm}$  以上且  $15000\text{ ppm}$  以下。此處， $x$  更較佳是  $0 \leq x < 0.5$ ，進一步較佳是  $0 \leq x < 0.3$ 。又， $y$  更佳是  $0 < y < 0.8$ ，進一步較佳是  $0 < y < 0.6$ 。進一步， $z$  更佳是  $0 < z < 0.7$ ，進一步較佳是  $0 < z < 0.4$ 。

【0075】 若是這樣的製造方法，則可確實地製造一種鋰磷系複合氧化物碳複合體，以相對於鋰磷系複合氧化物碳複合體之質量比計，使鋰磷系複合氧化物碳複合體分散於超純水中而成之溶出液中所溶出的氟離子的量會成為前述之預定的範圍。又，雖然經拔除鋰之鋰磷系複合氧化物碳複合前驅體包含價數是三價的鐵而再生困難，但若作為原料來使用，則可再生電化學地使用過的鋰磷系複合氧化物，而可製造具有成本競爭力之鋰磷系複合氧化物碳複合體。進一步，由於若是這樣的製造方法，則可使所使用之鋰化合物的量變少，故可廉價地製造鋰磷系複合氧化物碳複合體。

【0076】 在上述鋰磷系複合氧化物碳複合體的製造方法中，經拔除鋰之鋰磷系複合氧化物前驅體，意指例如使用有機溶劑而由已使用之充放電後的電極溶解取出者、化學萃取鋰而成者、鋰離子藉由在高溫之焙燒而飛散之狀態者、藉由充放電而由粉體或丸粒拔除鋰後的狀態者等。鋰

磷系複合氧化物前驅體可以是覆蓋有碳而成者。若使用鋰的一部份經拔除之鋰磷系複合氧化物前驅體，則由於鋰的一部份殘留，比起使用共沉物之原料的情況，鋰磷系複合氧化物碳複合體的生成容易，進一步，所使用之鋰化合物的量可以少，而可廉價地製造鋰磷系複合氧化物碳複合體。鋰磷系複合氧化物前驅體  $\text{Li}_{1-y}\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{PO}_{4-b}\text{F}_b$  可藉由充放電而由已回到原本狀態之狀態即  $\text{Li}_{1-y}\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{PO}_{4-b}\text{F}_b (y=0)$  之狀態再生。

【0077】 在上述鋰磷系複合氧化物碳複合體的製造方法中，鋰磷系複合氧化物前驅體，較佳是其鋰被電化學地（具體而言，藉由充放電）拔除。

【0078】 作為將鋰拔除之方法，可適合地使用這樣的方法。這是由於鋰的拔除是容易的。

【0079】 在上述鋰磷系複合氧化物碳複合體的製造方法中，較佳是鋰磷系複合氧化物前驅體是在以厚度 1.0 mm 以上且進一步較佳是 5.0 mm 以上被成型後，其鋰被電化學地拔除。

【0080】 作為將鋰拔除之方法，可適合地使用這樣的方法。這是由於鋰磷系複合氧化物前驅體若以上述厚度來成型，則處理性會良好。

【0081】 在上述鋰磷系複合氧化物碳複合體的製造方法中，鋰化合物可舉出例如碳酸鋰、氫氧化鋰、氧化鋰、草酸鋰、磷酸鋰、六氟磷酸鋰、四氟硼酸鋰等，但較佳是氫氧化鋰，進一步較佳是氫氧化鋰與六氟磷酸鋰之混合

體、或氫氧化鋰與四氟硼酸鋰之混合體，更佳是氫氧化鋰與六氟磷酸鋰之混合體。

【0082】 氫氧化鋰由於工業上可輕易取得、富有反應性、廉價，故特佳。又，其是在六氟磷酸鋰、四氟硼酸鋰電解液中作為電解質來包含的良好鋰導體，並是用以得到優良的充放電容量之理想的鋰化合物。

【0083】 在上述鋰磷系複合氧化物碳複合體的製造方法中，較佳是反應步驟包含焙燒階段，在焙燒階段中，焙燒溫度是 $500^{\circ}\text{C}$ 以上且 $1000^{\circ}\text{C}$ 以下，更佳是 $550^{\circ}\text{C}$ 以上且 $900^{\circ}\text{C}$ 以下，進一步較佳是 $550^{\circ}\text{C}$ 以上且 $800^{\circ}\text{C}$ 以下。

【0084】 作為使鋰磷系複合氧化物前驅體與鋰化合物反應之方法，可適合地使用在上述溫度範圍進行焙燒之方法。又，焙燒時間較佳是1小時以上且50小時以下，更佳是2小時以上且15小時以下，進一步較佳是2小時以上且8小時以下。進一步，較佳是在焙燒之前加入煅燒(calcination，預燒)步驟，煅燒溫度較佳是 $150^{\circ}\text{C}$ 以上且 $450^{\circ}\text{C}$ 以下，更佳是 $200^{\circ}\text{C}$ 以上且 $300^{\circ}\text{C}$ 以下，煅燒時間較佳是30分鐘以上且5小時以下，更佳是2小時以上且5小時以下。

【0085】 在上述鋰磷系複合氧化物碳複合體的製造方法中，較佳是在氫氣或氮氣之氣氛中進行焙燒。此處，氫氣或氮氣之氣氛意謂包含50%以上氫氣或氮氣之氣氛。又，更佳是包含1~10%氫之混合氣體。這是為了防止鋰磷系複合氧化物碳複合體的氧化。

所製作之非水電解質二次硬幣型電池可得到更高的放電容量，其中，以相對於鋰磷系複合氧化物碳複合體之質量比計，實施例1～11之鋰磷系複合氧化物碳複合體分散於超純水中而成之溶出液中所溶出的氟離子，是500ppm以上且15000ppm以下，並且，以相對於鋰磷系複合氧化物碳複合體之質量比計，比較例1～5之鋰磷系複合氧化物碳複合體分散於超純水中而成之溶出液中所溶出的氟離子是未滿500ppm或大於15000ppm。

【0128】 並且，本發明並不限定於上述實施態樣。上述實施態樣是例示，任何與本發明的申請專利範圍所記載的技術思想具有實質相同之構成並達到同樣的作用效果者皆包含於本發明的技術範圍內。

【符號說明】

【0129】

無

【生物材料寄存】

【0130】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【0131】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種鋰磷系複合氧化物碳複合體，其用於電化學元件的正極的活性物質，且是鋰磷系複合氧化物的表面覆蓋有碳而成，該鋰磷系複合氧化物碳複合體的特徵在於：

以相對於前述鋰磷系複合氧化物碳複合體之質量比計，使前述鋰磷系複合氧化物碳複合體分散於超純水中而成之溶出液中所溶出的氟離子，是 500 ppm 以上且 15000 ppm 以下；

以相對於前述鋰磷系複合氧化物碳複合體之質量比計，使前述鋰磷系複合氧化物碳複合體分散於超純水中而成之溶出液中所溶出的鋰離子，是 500 ppm 以上且 5000 ppm 以下；

前述鋰磷系複合氧化物的組成，是以下述通式(1)所代表：

$$\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{PO}_{4-a}\text{F}_a$$
，其中， $-0.1 \leq x < 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ ， $0 \leq a \leq 4 \cdots (1)$

式(1)中，M 表示由 Mn、Ni、Co、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Zn 所組成之群組中選出的 1 種以上的金屬元素。

【第2項】 如請求項 1 所述之鋰磷系複合氧化物碳複合體，其中，使前述鋰磷系複合氧化物碳複合體分散於超純

水中而成之溶出液中所溶出的鋰離子與前述氟離子之質量比，也就是氟離子的質量/鋰離子的質量，是 0.1 以上且 10 以下。

【第3項】如請求項 1 所述之鋰磷系複合氧化物碳複合體，其中，藉由 X 光繞射測定，在  $2\theta$  的值是  $20^\circ$  以上且  $25^\circ$  以下的範圍內，可看到相當於磷酸鋰之峰。

【第4項】如請求項 2 所述之鋰磷系複合氧化物碳複合體，其中，藉由 X 光繞射測定，在  $2\theta$  的值是  $20^\circ$  以上且  $25^\circ$  以下的範圍內，可看到相當於磷酸鋰之峰。

【第5項】如請求項 1～請求項 4 中任一項所述之鋰磷系複合氧化物碳複合體，其中，平均粒徑是  $0.5\ \mu\text{m}$  以上且  $30.0\ \mu\text{m}$  以下。

【第6項】如請求項 1～請求項 4 中任一項所述之鋰磷系複合氧化物碳複合體，其中，BET 比表面積是  $5.0\ \text{m}^2/\text{g}$  以上且  $50.0\ \text{m}^2/\text{g}$  以下。

【第7項】如請求項 5 所述之鋰磷系複合氧化物碳複合體，其中，BET 比表面積是  $5.0\ \text{m}^2/\text{g}$  以上且  $50.0\ \text{m}^2/\text{g}$  以下。

【第8項】一種鋰磷系複合氧化物碳複合體的製造方法，其是製造鋰磷系複合氧化物的表面覆蓋有碳而成之鋰磷系複合氧化物碳複合體的方法，該製造方法的特徵在於：

該鋰磷系複合氧化物的組成是以下述通式(1)所代表：

$$\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{PO}_{4-a}\text{F}_a, \text{ 其中, } -0.1 \leq x < 1, 0 \leq z \leq 1, 0 \leq a \leq 4 \cdots (1)$$

式(1)中，M 表示由 Mn、Ni、Co、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Zn 所組成之群組中選出的 1 種以上的金屬元素；

其中，該製造方法具有將鋰磷系複合氧化物前驅體與鋰化合物混合並使其反應之步驟，該鋰磷系複合氧化物前驅體的組成是以下述通式(2)所代表，且鋰經拔除：

$$\text{Li}_{1-y}\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{PO}_{4-b}\text{F}_b, \text{ 其中, } x < y < 1, 0 \leq z \leq 1, 0 \leq b \leq 4 \cdots (2)$$

式(2)中，M 表示由 Mn、Ni、Co、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Zn 所組成之群組中選出的 1 種以上的金屬元素；

並且，該製造方法，使用已覆蓋有碳之前述鋰磷系複合氧化物前驅體、或是具有對前述鋰磷系複合氧化物前驅體或前述鋰磷系複合氧化物覆蓋碳之步驟；

其中，使用前述鋰磷系複合氧化物前驅體、或使用含氟的前述鋰化合物，藉此，所製造的前述鋰磷系複合氧化物碳複合體，當使其分散於超純水中而形成溶出液時，以相對於前述鋰磷系複合氧化物碳複合體之質量比計，使溶

出於溶出液中的氟離子是 500 ppm 以上且 15000 ppm 以下。

【第9項】 如請求項 8 所述之鋰磷系複合氧化物碳複合體的製造方法，其中，前述鋰磷系複合氧化物前驅體，其鋰被電化學地拔除。

【第10項】 如請求項 8 所述之鋰磷系複合氧化物碳複合體的製造方法，其中，前述鋰磷系複合氧化物前驅體是在以厚度 1.0 mm 以上被成型後，其鋰被電化學地拔除。

【第11項】 如請求項 8 所述之鋰磷系複合氧化物碳複合體的製造方法，其中，前述鋰化合物包含六氟磷酸鋰。

【第12項】 如請求項 9 所述之鋰磷系複合氧化物碳複合體的製造方法，其中，前述鋰化合物包含六氟磷酸鋰。

【第13項】 如請求項 10 所述之鋰磷系複合氧化物碳複合體的製造方法，其中，前述鋰化合物包含六氟磷酸鋰。

【第14項】 如請求項 8～請求項 13 中任一項所述之鋰磷系複合氧化物碳複合體的製造方法，其中，前述鋰化合物包含四氟硼酸鋰。

【第15項】 如請求項 8～請求項 13 中任一項所述之鋰磷系複合氧化物碳複合體的製造方法，其中，前述反應步驟包含焙燒階段，在前述焙燒階段中，焙燒溫度是 500℃ 以上且 1000℃ 以下。

【第16項】 如請求項 14 所述之鋰磷系複合氧化物碳

複合體的製造方法，其中，前述反應步驟包含焙燒階段，在前述焙燒階段中，焙燒溫度是  $500^{\circ}\text{C}$  以上且  $1000^{\circ}\text{C}$  以下。

【第17項】 如請求項8～請求項13中任一項所述之鋰磷系複合氧化物碳複合體的製造方法，其中，前述反應步驟包含焙燒階段，在前述焙燒階段中是在氬氣氛中焙燒。

【第18項】 如請求項14所述之鋰磷系複合氧化物碳複合體的製造方法，其中，前述反應步驟包含焙燒階段，在前述焙燒階段中是在氬氣氛中焙燒。

【第19項】 如請求項8～請求項13中任一項所述之鋰磷系複合氧化物碳複合體的製造方法，其中，前述反應步驟包含焙燒階段，在前述焙燒階段中是在氬氣氛中焙燒。

【第20項】 如請求項14所述之鋰磷系複合氧化物碳複合體的製造方法，其中，前述反應步驟包含焙燒階段，在前述焙燒階段中是在氬氣氛中焙燒。

【第21項】 一種電化學元件，其特徵在於具有：

負極，其由負極活性物質層與負極集電體所構成，該負極活性物質層含有負極活性物質粒子，該負極活性物質粒子當作為電化學元件的負極活性物質使用時，其充放電效率是  $80\%$  以下；及，

正極，其由正極活性物質層與正極集電體所構成，該正極活性物質層包含如請求項1～請求項4中任一項所

述之鋰磷系複合氧化物碳複合體。

【第22項】 一種電化學元件，其特徵在於具有：

負極，其由負極活性物質層與負極集電體所構成，該負極活性物質層含有負極活性物質粒子，該負極活性物質粒子含有組成式是以  $\text{SiO}_x$  所代表之氧化矽，其中， $0.5 \leq x < 1.6$ ；及，

正極，其由正極活性物質層與正極集電體所構成，該正極活性物質層包含如請求項 1～請求項 4 中任一項所述之鋰磷系複合氧化物碳複合體。

【第23項】 一種鋰離子二次電池，其特徵在於具有：

負極，其由負極活性物質層與負極集電體所構成，該負極活性物質層含有負極活性物質粒子，該負極活性物質粒子當作為鋰離子二次電池的負極活性物質使用時，其充放電效率是 80% 以下；及，

正極，其由正極活性物質層與正極集電體所構成，該正極活性物質層包含如請求項 1～請求項 4 中任一項所述之鋰磷系複合氧化物碳複合體。

【第24項】 一種鋰離子二次電池，其特徵在於具有：

負極，其由負極活性物質層與負極集電體所構成，該負極活性物質層含有負極活性物質粒子，該負極活性物質粒子含有組成式是以  $\text{SiO}_x$  所代表之氧化矽，其中， $0.5 \leq x < 1.6$ ；及，

正極，其由正極活性物質層與正極集電體所構成，該正極活性物質層包含如請求項 1～請求項 4 中任一項所述之鋰磷系複合氧化物碳複合體。