

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610074964.6

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

C01B 25/45 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年11月25日

[11] 授权公告号 CN 100563047C

[22] 申请日 2006.4.25

[21] 申请号 200610074964.6

[73] 专利权人 立凯电能科技股份有限公司

地址 中国台湾台北市

[72] 发明人 杨智伟

[56] 参考文献

CN1346162A 2002.4.24

US5910382A 1999.6.8

US6716372B2 2004.4.6

US6815122B2 2004.11.9

审查员 张 钰

[74] 专利代理机构 北京中原华和知识产权代理有限公司

代理人 寿 宁 张华辉

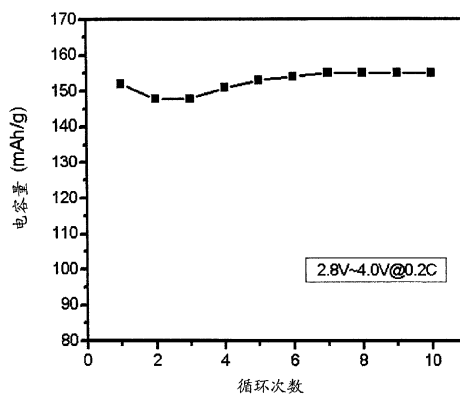
权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 5 页

[54] 发明名称

适用于制作二次电池的正极的复合材料及其所制得的电池

[57] 摘要

本发明是有关于一种适用于制作二次电池的正极的复合材料及其所制得的电池。该适用于制作二次电池的正极的复合材料，是呈粉末状并具有橄榄石结构或 NASICON 结构，该复合材料粉末具有粒径介于 10 ~ 500 纳米的一次粒子，及由一次粒子组成的粒径大于 1 微米的二次粒子。该二次电池，包括一负电极、一电解质及一由复合材料制成的正电极，该复合材料呈粉末状并具有橄榄石结构或 NASICON 结构，且复合材料粉末具有粒径介于 10 ~ 500 纳米的一次粒子，及由一次粒子形成的粒径大于 1 微米的二次粒子。本发明可大幅提升材料的比表面积，能增加电容量，同时具有制作方便，且形成的电池具有高充放电速率、高电容量，且减少过充电或过放电而可增加电池寿命。



1、一种适用于制作二次电池的正极的复合材料，其特征在于该复合材料是呈粉末状，并具有橄榄石结构或 NASICON 结构，且该复合材料粉末具有粒径介于 10~500 纳米的一次粒子，以及由所述一次粒子形成的粒径不小于 7 微米的二次粒子。

2、根据权利要求 1 所述的适用于制作二次电池的正极的复合材料，其特征在于其中所述的复合材料粉末具有作为基质的  $A_{3x}M_{2y}(PO_4)_3$  化合物的一次粒子，所述部分一次粒子表面上附着少量的碳，其中，A 为选自锂、钠、钾、铍、镁、硼及铝中的至少其中之一；M 为选自钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、钇、锆、铌、钼、铍、镁、钙、锶、硼、铝、锗、锡及镓中的至少其中之一；且  $0 < x \leq 1.2$ ， $0 < y \leq 1.6$ 。

3、根据权利要求 1 所述的适用于制作二次电池的正极的复合材料，其特征在于其中所述的复合材料粉末具有介于 5~100 平方米/克的比表面积。

4、根据权利要求 1 所述的适用于制作二次电池的正极的复合材料，其特征在于其中所述的复合材料粉末具有粒径介于 7~50 微米的二次粒子。

5、一种二次电池，包含一负电极、一电解质及一由一复合材料制成的正电极，其特征在于：

该复合材料是呈粉末状并具有橄榄石结构或 NASICON 结构，且该复合材料粉末具有粒径介于 10~500 纳米的一次粒子，及由所述一次粒子形成的粒径大于 7 微米的二次粒子。

6、根据权利要求 5 所述的二次电池，其特征在于其中所述的复合材料粉末具有作为基质的  $A_{3x}M_{2y}(PO_4)_3$  化合物的一次粒子，所述部分一次粒子表面上附着少量的碳，其中，A 为选自锂、钠、钾、铍、镁、硼及铝中的至少其中之一；M 为选自钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、钇、锆、铌、钼、铍、镁、钙、锶、硼、铝、锗、锡及镓中的至少其中之一；且  $0 < x \leq 1.2$ ， $0 < y \leq 1.6$ 。

7、根据权利要求 5 所述的二次电池，其特征在于其中所述的复合材料粉末具有介于 5~100 平方米/克的比表面积。

8、根据权利要求 5 所述的二次电池，其特征在于其中所述的复合材料粉末具有粒径介于 7~50 微米的二次粒子。

9、根据权利要求 5 所述的二次电池，其特征在于其中所述的正电极是以一可溶于水或 N-甲基-四吡咯烷酮溶剂的粘结剂与该复合材料混合所制成。

适用于制作二次电池的正极的复合材料及其所制得的电池

### 技术领域

本发明涉及一种适用于制作电池的正极的材料及电池，特别是涉及一种可大幅提升材料的比表面积，能增加电容量，同时具有制作方便，且形成的电池具有高充放电速率、高电容量，且减少过充电或过放电而可增加电池寿命的适用于制作二次电池的正极的复合材料及其所制得的电池。

### 背景技术

随着电子产品的多元化发展，使得可携式能源的需求与日俱增，例如消费性电子产品、医疗器材、电动脚踏车、电动汽车、电动手工具等领域，都需要可携式电源以作为其电力来源。目前可携式能源则以能够重复使用的二次电池使用较为广泛，而在现有的二次电池种类中，因锂离子二次电池具有高体积比电容、无污染、循环充放特性良好，且无记忆效应等优点较具有发展潜力。

又，影响锂离子二次电池的性能表现的因素，是其用以制作正极的材料较为关键，在已知的用以制作电池的正极的材料中，因为磷酸锂铁化合物或与其相同结构的同性质化合物，例如  $\text{LiMPO}_4$ （此为化合物代表式，M 可为锰、钴、镍等过渡金属，及该化学式可为磷酸锂锰、磷酸锂钴、磷酸锂镍等，该化合物代表式以下均称为  $\text{LiMPO}_4$ ），M 为 Mn、Co、Ni 等过渡金属（以下将磷酸锂铁化合物及其同性质化合物一并简称为类磷酸锂铁化合物），具有良好的电化学特征、无环境污染、安全性较佳、原材料来源丰富、比容量高、循环性能及热稳定性好且充放电效率高等优点，而被认为是极具使用潜力的锂离子电池正极材料之一。

然而，目前已知的类磷酸锂铁化合物的电化学性质与理论值仍有一些差距。以电容量为例，类磷酸锂铁化合物的理论值可达 170 mAh/g，但是美国专利案 US 5,910,382 所揭露的一种磷酸锂铁化合物的电容量仅大约为 120 mAh/g，远低于理论值。为了改善磷酸锂铁化合物的电容量特性，大都在维持化合物的橄榄石结构或钠硅康（NASICON，此名称在文献中通常是以英文表示，未见中文译名，故本文直接音译，且以下均称为 NASICON）结构下，利用其他元素部分取代或全部取代磷酸锂铁化合物中的锂、铁或磷等元素以增加电容量，其中又以取代铁金属较为常见，例如美国专利案 US 6,716,372、US 6,815,122 等。由于用以取代铁金属的元素通常较不容易取得，使得原料成本较高，以产业使用的成本考量仍受到相当的限制。

此外,美国专利 US 6,632,566 号揭露了利用提高磷酸锂铁化合物粉末的比表面积以利于  $\text{Li}^+$  于材料中的扩散,借而可以提高电容量。虽然其实例所记载的电容量可达约 163mAh/g,但其化合物粉末仍然存在有粒径较大且分布不均匀,所以无法在高电流下进行充放电动作的缺点,且从其实施例的资料计算,电池的充放电速率约为 1/37 C,在实际使用上仍显缓慢,故还有再进行改进的空间。

因此,申请人于 2005 年 5 月 10 日在中国台湾提出申请的申请案号为 94115023 发明专利案,提供了一种制作具有橄榄石结构的  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  化合物的方法,其步骤是将  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  的离子来源在溶液中混合,再将溶液干燥得一起始物,将该起始物在一含有碳微粒的非氧化性气氛中进行热处理,而制得  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  化合物。以该方法制得的  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  化合物可具有较小粒径且分布均匀的粉末。

### 发明内容

本发明的目的在于,提供一种新型结构的适用于制作二次电池的正极的复合材料,所要解决的技术问题是使其复合材料的粉末具有纳米级的一次粒子及由一次粒子形成的微米级二次粒子,而可以增加复合材料的比表面积,达到提升电容量的功效,从而更加适于实用。

本发明的另一目的在于,提供一种新型结构的以上述正极的复合材料所制得的二次电池,所要解决的技术问题是使其复合材料的粉末具有粒径较大的二次粒子且粒径分布均匀,容易与粘结剂及溶剂均匀混合,可直接涂布于电池极板即具有良好的附着性,并降低团聚现象,达到有利于电池之电极的制作、增加充放电速率、减少过充放电现象,及延长电池寿命的功效,从而更加适于实用。

本发明的目的及解决其技术问题是采用以下技术方案来实现的。依据本发明提出的一种适用于制作二次电池的正极的复合材料,该复合材料是呈粉末状,并具有橄榄石结构或 NASICON 结构,且该复合材料粉末具有粒径介于 10~500 纳米的一次粒子,以及由所述一次粒子形成的粒径不小于 7 微米的二次粒子。

本发明的目的及解决其技术问题还可采用以下技术措施进一步实现。

前述的适用于制作二次电池的正极的复合材料,其中所述的复合材料粉末具有作为基质的  $\text{A}_{3x}\text{M}_y(\text{PO}_4)_3$  化合物的一次粒子,所述部分一次粒子表面上附着少量的碳,其中,A 为选自锂、钠、钾、铍、镁、硼及铝中的至少其中之一;M 为选自钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、钇、锆、铈、钼、铍、镁、钙、锶、硼、铝、锗、锡及镓中的至少其中之一;且  $0 < x \leq 1.2$ ,  $0 < y \leq 1.6$ 。

前述的适用于制作二次电池的正极的复合材料,其中所述的复合材料粉末具有介于5~100平方米(平方公尺)/克的比表面积。

前述的适用于制作二次电池的正极的复合材料,其中所述的复合材料粉末具有粒径介于7~50微米的二次粒子。

本发明的目的及解决其技术问题还采用以下的技术方案来实现。依据本发明提出的一种二次电池,包含一负电极、一电解质及一由一复合材料制成的正电极,该复合材料是呈粉末状并具有橄榄石结构或NASICON结构,且该复合材料粉末具有粒径介于10~500纳米的一次粒子,及由所述一次粒子形成的粒径大于7微米的二次粒子。

本发明的目的及解决其技术问题还可采用以下技术措施进一步实现。

前述的二次电池,其中所述的复合材料粉末具有作为基质的 $A_{3x}M_{2y}(PO_4)_3$ 化合物的一次粒子,所述部分一次粒子表面上附着少量的碳,其中,A为选自锂、钠、钾、铍、镁、硼及铝中的至少其中之一;M为选自钐、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、钇、锆、铌、钼、铍、镁、钙、锶、硼、铝、锗、锡及镓中的至少其中之一;且 $0 < x \leq 1.2$ ,  $0 < y \leq 1.6$ 。

前述的二次电池,其中所述的复合材料粉末具有介于5~100平方米/克的比表面积。

前述的二次电池,其中所述的复合材料粉末具有粒径介于7~50微米的二次粒子。

前述的二次电池,其中所述的正电极是以一可溶于水或N-甲基-四吡咯烷酮溶剂的粘结剂与该复合材料混合所制成。

本发明与现有技术相比具有明显的优点和有益效果。由以上技术方案可知,本发明的主要技术内容如下:

本发明即是依据前申请案说明书所揭露的利用含碳微粒的非氧化性气氛进行热处理,以适量的碳微粒将反应起始物中的 $M^{3+}$ 还原成 $M^{2+}$ ,借而制得一具有橄榄石结构的 $Li_xM_yPO_4$ 化合物的技术内容为基础进一步研发而完成。

由于本发明是在含碳微粒的非氧化性气氛中进行热处理,所以可利用气氛中的碳微粒抑制起始物在热处理过程中进行晶粒成长,使得所制成的化合物粉末具有纳米级粒径的一次粒子(primary particles),同时,在热处理过程中会有少量的碳微粒熔融附着于部分一次粒子的表面,并进一步由所述一次粒子与混掺在所述一次粒子之间的碳形成含有粒径可达1微米( $\mu m$ )以上的二次粒子(secondary particles)的复合材料粉末。

以该复合材料粉末作为制作二次电池的正极的材料时,由于该复合材料中化合物的一次粒子之间混掺有碳,所以可增加 $Li^+$ 嵌入及脱嵌过程中的导电性,而且,具有纳米级一次粒子与微米级二次粒子的粉末具有较大的

比表面积,所以能有效增加电池的容量。此外,由于该复合材料粉末具有粒径较大的二次粒子且粒径分布均匀,容易与粘结剂及溶剂均匀混合,且直接涂布于电池极板即具有良好的附着性,并可降低团聚现象,所以能增加充放电速率及减少过充放电现象,也更有利于电池的电极的制作,同时可延长电池寿命。

因此,本发明的目的即是提供一种适用于制作二次电池的正极的复合材料,其是呈粉末状并具有橄榄石结构或/及钠硅康(NASICON)结构,且该粉末具有作为基质的 $A_{3x}M_{2y}(PO_4)_3$ 化合物的纳米级粒径的一次粒子,以及由所述一次粒子与附着在部分一次粒子表面上的少量的碳所形成的粒径大于1微米的二次粒子。该一次粒子的粒径以介于10~500纳米(nm)为宜,而二次粒子的粒径以介于1~50微米为佳。再者,该复合材料粉末具有介于5~100平方米(平方公尺)/克( $m^2/g$ )的比表面积。

上述的 $A_{3x}M_{2y}(PO_4)_3$ 中,A为选自锂(Li)、钠(Na)、钾(K)、铍(Be)、镁(Mg)、硼(B)及铝(Al)中的至少一者,M为选自钪(Sc)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、钇(Y)、锆(Zr)、铌(Nb)、钼(Mo)、铍(Be)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、硼(B)、铝(Al)、锗(Ge)、锡(Sn)及镓(Ga)中的至少其中之一,且 $0 < x \leq 1.2$ ,  $0 < y \leq 1.6$ ,但其组成的元素并不以前述所列元素为限。

该复合材料的制造方法,可以前申请案为基础,依实际需求选择可以提供组成复合材料的离子来源的材料,依适当比例均匀混合于溶液中,再将该溶液干燥制得一起始物,将该起始物置于含碳微粒的非氧化性气氛中,以400~900℃的温度,热处理6~48小时,即可制得具有作为基质的 $A_{3x}M_{2y}(PO_4)_3$ 化合物的纳米级粒径的一次粒子,以及由所述一次粒子与附着在部分一次粒子表面上的少量的碳所形成的粒径大于1微米的二次粒子的复合材料粉末。

进一步地,在溶液中混合适量含碳化合物及/或碳粉,更具有抑制晶粒成长的较佳效果,且其中的碳也可成为该复合材料中的碳的另一来源。前述含碳化合物可为多质子有机酸(例如柠檬酸、草酸、酒石酸、乳酸、对苯二甲酸、乙二胺四乙酸(ethylenediaminetetraacetic-acid, EDTA)、醋酸等)及/或糖类(例如蔗糖、乳糖、葡萄糖、寡糖等),碳粉可以为乙炔碳、碳黑、介稳相球状碳(Mesophase Carbon Micro Beads, MCMB)、super P及/或石墨碳粉。

另外,干燥方式可为烘干法、超音波喷雾干燥法、喷雾干燥法、燃烧喷雾干燥法、冷冻干燥法、真空干燥法、过滤干燥法、喷雾热裂解法等。

除了前述先形成大粒径的二次粒子再裂解形成一次粒子的制造方法之

外,也可先形成一次粒子,再由一次粒子聚集形成二次粒子。此制法与前述不同之处在于,将混合溶液干燥形成起始物后,将该起始物置于含碳微粒非氧化性气氛中以  $550^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$  的温度煅烧 (calcining) 2~24 小时,接着将煅烧后的起始物进行混合造粒制程,再将球磨混合后的浆料干燥,之后,将干燥后的粉末置于含碳微粒的非氧化性气氛中,以  $400 \sim 900^{\circ}\text{C}$  的温度,烧结 6~48 小时,也可制得具有作为基质的  $\text{A}_{3x}\text{M}_{2y}(\text{PO}_4)_3$  化合物的纳米级粒径的一次粒子,及由所述一次粒子与附着在部分一次粒子表面上的少量的碳所形成的粒径大于 1 微米的二次粒子的复合材料粉末。

该复合材料粉末具有纳米级的一次粒子,及由所述一次粒子所形成的微米级且粒径分布一致的二次粒子,可与多种的粘结剂及溶剂均匀混合,尤其可使用水溶性粘结剂并以去离子水为溶剂,而不像现有的材料仅能使用聚偏二氟乙烯 (PolyVinylidene Fluoride, PVDF) 及 N-甲基-四吡咯烷酮 (N-methyl-pyrrolidone, NMP) 为粘结剂及溶剂,而且将该复合材料与粘结剂混合后直接涂布于电池极板即具有良好的附着性,因此,以该复合材料制作二次电池的正电极,可以简化制程步骤,以及降低粘结剂与溶剂的材料成本,有助于商业化的量产制造。

以该复合材料制得的正电极再与负电极和电解质等组装,即可制得二次电池。电池的制作为熟习该项技术领域技术人员所熟知,可依实际需求搭配适当的负电极与电解质,在此不再详细描述。

借由上述技术方案,本发明适用于制作二次电池的正极的复合材料及其所制得的电池至少具有下列优点:

1、本发明适用于制作二次电池的正极的复合材料,其复合材料的粉末具有纳米级的一次粒子及由一次粒子形成的微米级二次粒子,而可以增加复合材料的比表面积,达到提升电容量的功效。

2、本发明具有易于涂布于极板上的优点,并且以不同溶剂和粘结剂,都可有效的将本发明的复合材料粉末涂布于极板上,尤其是能够混合于去离子水中,而具有极佳的产业利用性。

3、本发明适用于制作二次电池的正极的复合材料,可大幅提升材料的比表面积,进而具有增加电容量的效果,同时能以不同的溶剂与粘结剂涂布于极板上,不但制作方便,而且所形成的电池可具有高充放电速率、高电容量,且能减少过充电或过放电的情况而可以增加电池的寿命。

4、本发明的以上述正极的复合材料所制得的二次电池,其复合材料的粉末具有粒径较大的二次粒子且粒径分布均匀,容易与粘结剂及溶剂均匀混合,可直接涂布于电池极板即具有良好的附着性,并降低团聚现象,可以达到有利于电池的电极的制作、增加充放电速率、减少过充放电现象,以及延长电池寿命的功效,非常适于实用。

综上所述,本发明新颖的适用于制作二次电池的正极的复合材料及其所制得的电池,可大幅提升材料的比表面积,能增加电容量,同时具有制作方便,且形成的电池具有高充放电速率、高电容量,且减少过充电或过放电而可增加电池寿命。本发明具有上述诸多优点及实用价值,其不论在产品结构或功能上皆有较大改进,在技术上有显著的进步,并产生了好用及实用的效果,从而更加适于实用,并具有产业的广泛利用价值,诚为一新颖、进步、实用的新设计。

上述说明仅是本发明技术方案的概述,为了能够更清楚了解本发明的技术手段,而可依照说明书的内容予以实施,并且为了让本发明的上述和其他目的、特征和优点能够更明显易懂,以下特举较佳实施例,并配合附图,详细说明如下。

### 附图说明

图1是一SEM影像,说明本发明适用于制作二次电池的正极的复合材料的实施例D所制得的粉末的二次粒子。

图2是一SEM影像,说明该实施例D所制得的复合材料粉末的一次粒子。

图3是一粒径分析图,说明该实施例D所制得的复合材料粉末的粒径分布。

图4是一SEM影像,说明本发明的实施例H所制得的复合材料粉末的二次粒子。

图5是一充放电循环次数与电容量的关系图,说明本发明的实施例F所制得的复合材料粉末制成正极片后的充放电循环测试。

图6是一电容量与电压的关系图,说明本发明的实施例G所制得的复合材料粉末制成正极片后的充放电循环测试。

图7是另一电容量与电压的关系图,说明本发明的实施例H所制得的复合材料粉末制成正极片后的充放电测试。

图8是另一电容量与电压的关系图,说明本发明的实施例F所制得的粉末制成全电池后的充放电循环测试。

图9是另一电容量与电压的关系图,说明本发明的实施例F所制得的粉末与不同粘结剂混合制成全电池后的充放电测试。

### 具体实施方式

为更进一步阐述本发明为达成预定发明目的所采取的技术手段及功效,以下结合附图及较佳实施例,对依据本发明提出的适用于制作二次电池的正极的复合材料及其所制得的电池其具体实施方式、结构、特征及其功效,详细说明如后。



### 分析仪器

- 1、扫描式电子显微镜 (SEM): Hitachi model S-3500V。
- 2、粒径分析仪: HORIBA ,LA-910。
- 3、充放电机: Maccor 4000。
- 4、比表面积测试: ASAP 2010。

以下将借实施例更详细地说明本发明的内容。

### 实施例

#### < 实施例 A >

将 0.2 莫耳硝酸铁加至 200 毫升(ml) 去离子水中溶解, 待完全溶解后加入 0.2 莫耳的磷酸, 再将预先配好的含有 0.2 莫耳的氢氧化锂水溶液 100ml 加入混合, 使溶液中锂离子: 铁离子: 磷酸根离子依  $\text{LiFePO}_4$  的计量比例 (1: 1: 1) 混合, 待完全混合反应后形成一含有 Fe 金属离子、 $\text{Li}^+$  及  $(\text{PO}_4)^{3-}$  的溶液, 并在溶液中再加入含有草酸 0.252g 的 100ml 水溶液, 充分搅拌之后, 再将该溶液干燥, 干燥后即得一粉末状的起始物。

将该起始物置于氧化铝坩锅中, 再将此坩锅设置于放有木炭的管状炉内, 使其在通氮气氛下以 700°C 热处理 12 小时, 热处理过程中木炭在高温下产生的碳粒子悬浮物借由流动的氮气载送, 使碳微粒掺杂入该起始物的粉末中, 而制得一以磷酸锂铁为基质并混掺有碳的复合材料粉末。

#### < 实施例 B >

实施例 B 与该实施例 A 的制法大致相同, 其差异之处在于, 将硝酸铁置换成 0.2 莫耳氯化铁溶于去离子水中, 其余步骤与该实施例 A 相同, 制得一以磷酸锂铁为基质并混掺有碳的复合材料粉末。

#### < 实施例 C >

实施例 C 与该实施例 A 的制法大致相同, 其差异之处在于, 将硝酸铁置换成 0.2 莫耳铁粉溶于去离子水中, 其余步骤与该实施例 A 相同, 制得一以磷酸锂铁为基质并混掺有碳的复合材料粉末。

#### < 实施例 D >

实施例 D 与该实施例 C 的制法大致相同, 其差异之处在于, 将 100 ml 草酸水溶液置换成含 0.42g 柠檬酸的 100 ml 水溶液, 其余步骤与该实施例 C 相同, 制得一以磷酸锂铁为基质并混掺有碳的复合材料粉末。

#### < 实施例 E >

实施例 E 与该实施例 D 的制法大致相同, 其差异之处在于, 溶液中更加入 0.1g 的葡萄糖, 其余步骤与该实施例 D 相同, 制得一以磷酸锂铁为基质并混掺有碳的复合材料粉末。

#### < 实施例 F >

实施例 F 与该实施例 D 的制法大致相同, 其差异之处在于, 溶液中更

加入 1g 的蔗糖，其余步骤与该实施例 D 相同，制得一以磷酸锂铁为基质并混掺有碳的复合材料粉末。

### < 实施例 G >

实施例 G 与该实施例 D 的制法大致相同，其差异之处在于，将实施例 D 中 0.2 莫耳铁粉以 0.196 莫耳铁粉、0.002 莫耳  $MgCl_2$ 、0.002 莫耳  $AlCl_3$  取代，其余步骤与该实施例 D 相同，制得一以  $LiFe_{0.98}Mg_{0.01}Al_{0.01}PO_4$  为基质并混掺有碳的复合材料粉末。

### < 实施例 H >

实施例 H 与该实施例 D 制备起始物的步骤相同，实施例 H 与实施例 D 不同之处在于其后的热处理步骤。

实施例 H 是将干燥后的起始物置于氧化铝坩锅中，再将此坩锅置入管状炉中并于氮气气氛下以  $5^\circ C/min$  的升温速度升温至  $600^\circ C$ ，持温 4 小时之后，再以炉冷方式降至室温，完成煅烧。将煅烧后所得的粉末与 2 wt% 的聚乙烯醇 (PVA) 水溶液以固液比 40:60 于球磨机中进行混合分散三小时的造粒制程，将所形成的浆状溶液以喷雾干燥法干燥，并将干燥后的粉末置于氧化铝坩锅中，再将此坩锅置于放有木炭的管状炉内，木炭在高温下产生的碳粒子悬浮物借由流动的氮气载送，使经过煅烧的起始物粉末在含碳微粒的通氮气气氛下以  $800^\circ C$  热处理 8 小时进行烧结，再以炉冷方式降至室温，制得一以磷酸锂铁为基质并混掺有碳的复合材料粉末。

## 发明效果

### 粒径分析

请参阅图 1 与图 2 所示，将实施例 D 所制得的复合材料粉末以扫描式电子显微镜观察，由 5000 倍 (图 1 所示) 及 10000 倍 (图 2 所示) 的放大影像显示，实施例 D 的复合材料粉末是由均匀的 50~100nm 左右的一次粒子团聚，而形成大于  $10\mu m$  以上的二次粒子。

另外取实施例 D 的复合材料粉末 10 克，以粒径分析仪分析其粒径的分布。请参阅图 3 所示，粒子分布范围 (diameter on%): D10 约为  $33.7\mu m$ , D20 约为  $27.6\mu m$ , D30 约为  $23.8\mu m$ , D50 约为  $18.3\mu m$ , D80 约为  $11\mu m$ , D90 约为  $7.0\mu m$ ，由 D50 的值可推知，实施例 D 的复合材料粉末的二次粒子为  $\mu m$  级尺寸，且为单一峰值，显示其粒径分布相当一致。

请参阅图 4 所示，为实施例 H 所制得的复合材料粉末以扫描式电子显微镜观察的放大 5000 倍影像，其影像与图 1 相似，可看出实施例 H 所制得的复合材料粉末也是由均匀的 50~100nm 左右的一次粒子团聚，而形成大于  $10\mu m$  以上的二次粒子。

### 比表面积分析

将实施例 E 制得的复合材料粉末，利用氮气等温吸附/脱附曲线原理计

算其样品在 77K 温度下的 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 比表面积。由测试结果可知, 其比表面积可达  $38.42 \text{ m}^2/\text{g}$ 。此外, 将实施例 H 制得的复合材料粉末, 以同样方法测其比表面积可达  $39 \text{ m}^2/\text{g}$ 。与美国专利案 US 6, 632, 566 的实施例相较, 该案在  $700^\circ\text{C}$  热处理后所得的比表面积仅约  $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ , 本发明的复合材料粉末的比表面积有显著的提升。

### 充放电循环测试

分别将实施例 F、G、H 制得的复合材料粉末与乙炔碳黑和聚偏二氟乙烯 (PVDF) 依重量比 83: 10: 7 的比例混合成浆料, 再均匀涂布于铝箔上。经烘干后, 制成适当的正极试片, 并与锂金属组成 2032 钮型扣电池, 以 0.2C 的充放电速率在 2.8V ~ 4.0V 之间, 利用充放电机进行充放电循环测试。测试结果分别示于图 5、图 6、图 7。

请参阅图 5 所示, 实施例 F 制得的复合材料粉末制成正极片后, 其初始电容量可达  $152\text{mAh/g}$ , 且在 10 次循环后, 其电容量仍可维持 100% 以上。图 6 显示, 实施例 G 制得的复合材料粉末制成正极片后, 其电容量高达  $167\text{mAh/g}$ , 接近此材料的理论电容量  $170\text{mAh/g}$ 。而如图 7 所示, 实施例 H 制得的复合材料粉末制成的正极片经 10 次充放电后, 其电容量可达  $162\text{mAh/g}$ 。由此可知, 本发明由小粒径的一次粒子组成大粒径的二次粒子的粉末型态, 具有高比表面积而有助于提升电容量, 并在制作电极时, 有利于浆料的分散与涂布。

### 全电池测试

将实施例 F 所制得的复合材料粉末分别以不同的溶剂及粘结剂混合涂布于极板上, 再制成全电池, 并以不同的充放电速率测试其电性。

#### 电池 1

将该复合材料粉末与聚偏二氟乙烯 (PVDF)、碳粉依 85: 12: 3 比例充分混合于 NMP 溶剂, 其粘度为  $4000\text{mPa}\cdot\text{s}$ , 再涂布于铝箔极板并经  $100^\circ\text{C}$  烘干后, 其厚度为  $132\mu\text{m}$ , 且完全无掉粉现象, 将此极板裁切以组成方形电池。该电池所用负极材料为碳材, 而电解液为含有  $\text{LiPF}_6$   $1\text{mol/L}$  的碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯 (ethylene carbonate/diethyl carbonate, EC/DEC) 溶液。再分别以 0.2C、0.5C、1C、2C、3C 及 5C 等不同的充放电速率测试。请参阅图 8 所示 (图中曲线以横向段视之, 由上至下分别为 0.2C、0.5C、1C、2C、3C 及 5C 的放电速率的曲线), 该电池在不同充放电速率, 都能够有效的充放电, 而且在 5C 放电时的电容量仍有 0.2C 放电电容量的 87%, 可知本发明由小粒径的一次粒子组成大粒径的二次粒子的粉末型态, 具有易于涂布于极板上的优点, 才能达到如此高的充放电速率。

#### 电池 2

将该复合材料粉末与苯乙烯-丁二烯橡胶 (styrene-butadiene

rubber, SBR)、碳酸甲基纤维素 (Carboxy methyl cellulose, CMC) 及碳粉依 95:1.5:0.5:3 比例充分混合于去离子水中, 其粘度为 4000mPa.s, 再涂布于铝箔极板并经 80°C 烘干后, 其厚度为 200 um, 且完全无掉粉现象, 将此极板裁切以组成 18650 电池。该电池所用负极材料为碳材, 而电解液为含有  $\text{LiPF}_6$  1mol/L 的 EC/DEC 溶液。再分别以 0.5C、1C、2C、5C 及 8C 等不同的充放电速率测试。请参阅图 9 所示 (图中曲线以横向段视之, 由上至下分别为 0.5C、1C、2C、5C 及 8C 的放电速率的曲线), 该电池在不同充放电速率, 都能够有效的充放电, 而且在 8C 放电时的电容量仍有 0.5C 放电电容量的 90%。

由电池 1、2 可知, 本发明由小粒径的一次粒子组成大粒径的二次粒子的粉末型态具有易于涂布于极板上的优点, 并且以不同的溶剂和粘结剂, 都能够有效的将本发明的复合材料粉末涂布于极板上, 尤其能够混合于去离子水中, 为现有技术无法达成, 所以具有极佳的产业利用性。

归纳上述, 本发明适用于制作二次电池的正极的复合材料, 其粉末具有纳米级的一次粒子, 并以所述一次粒子组成微米级且粒径分布一致的二次粒子, 可以大幅提升材料的比表面积, 进而具有增加电容量的效果, 同时能够以不同的溶剂与粘结剂涂布于极板上, 不但方便制作, 而且所形成的电池可具有高充放电速率、高电容量, 且能够减少过充电或过放电的情况而增加电池寿命, 确实能够达成本发明的目的。

以上所述, 仅是本发明的较佳实施例而已, 并非对本发明作任何形式上的限制, 虽然本发明已以较佳实施例揭露如上, 然而并非用以限定本发明, 任何熟悉本专业的技术人员, 在不脱离本发明技术方案范围内, 当可利用上述揭示的技术内容作出些许更动或修饰为等同变化的等效实施例, 但凡是未脱离本发明技术方案内容, 依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰, 均仍属于本发明技术方案的范围。

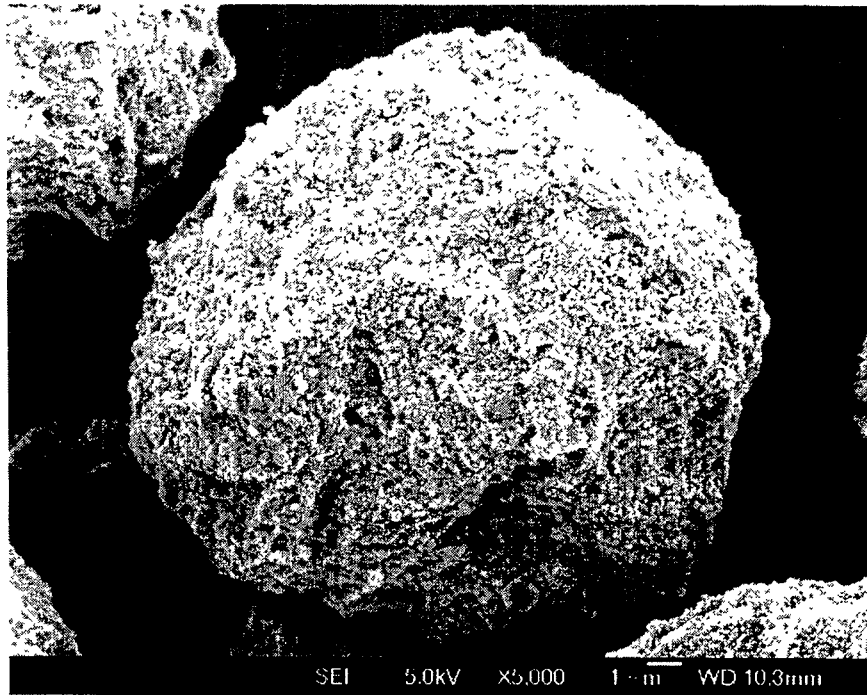


图 1

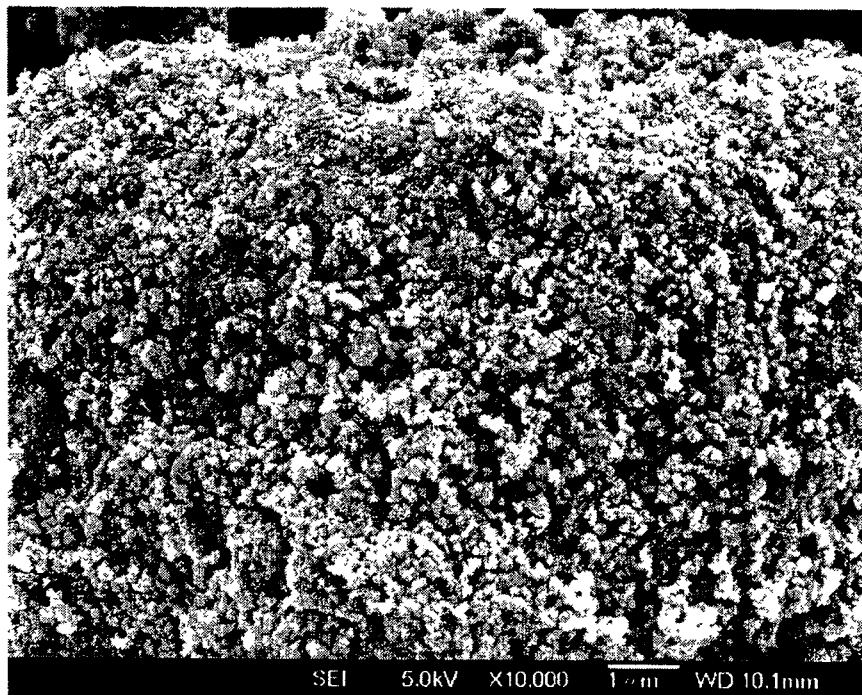


图 2

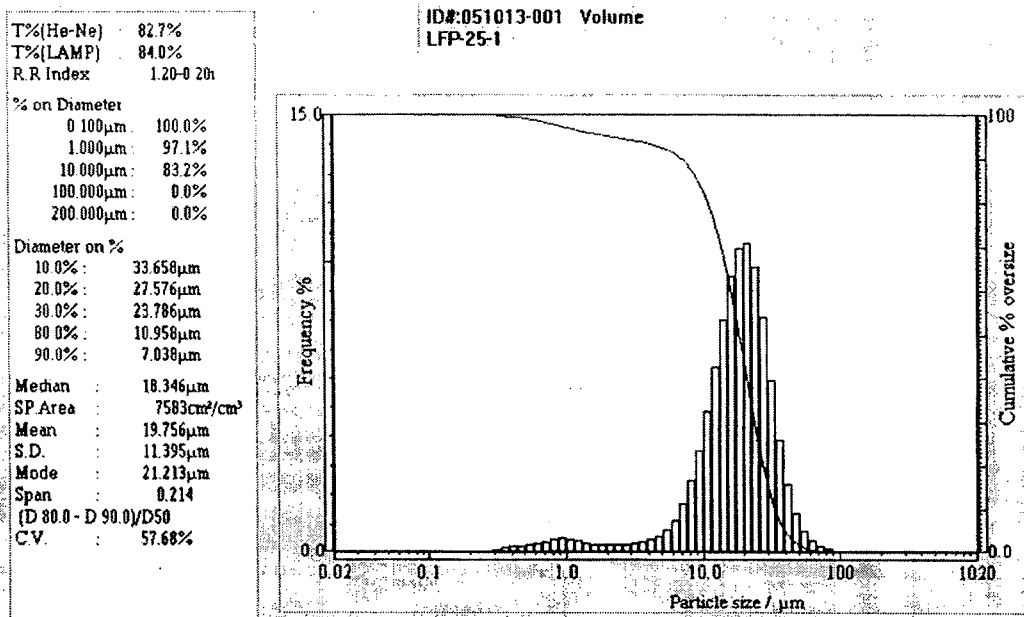


图 3

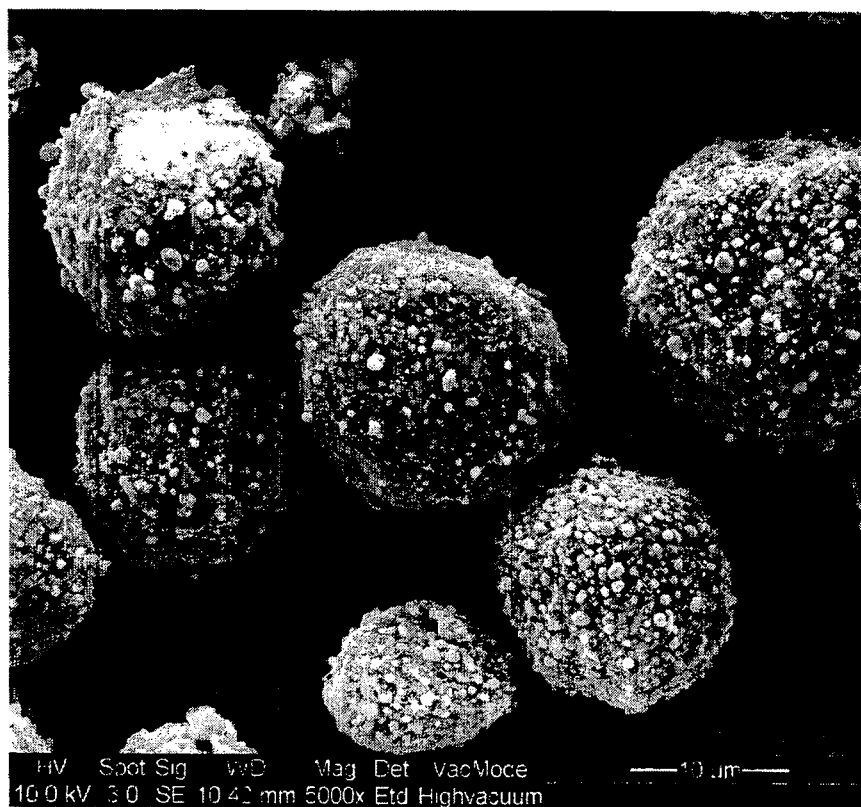


图 4

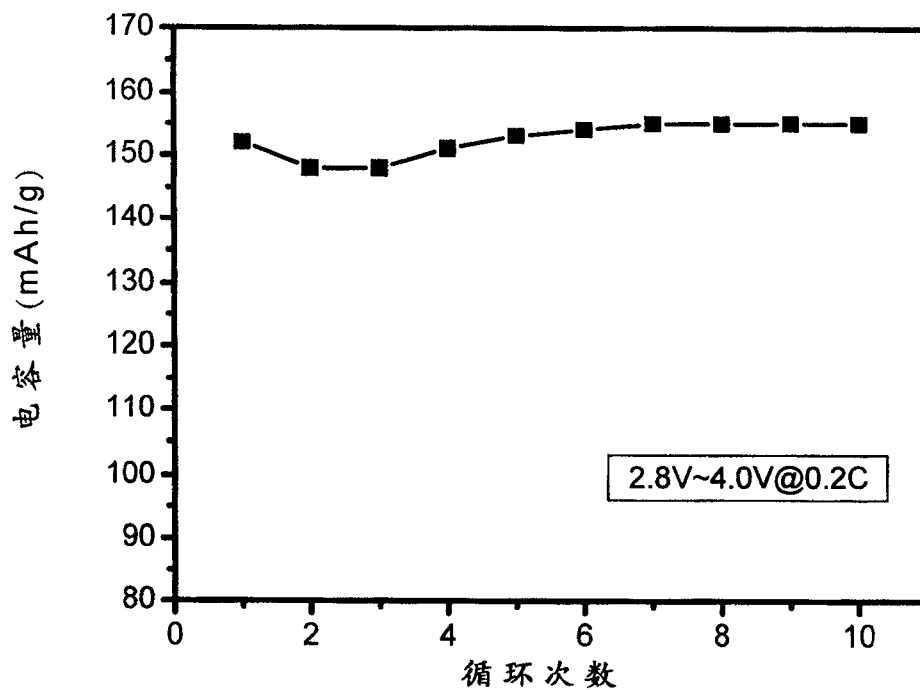


图 5

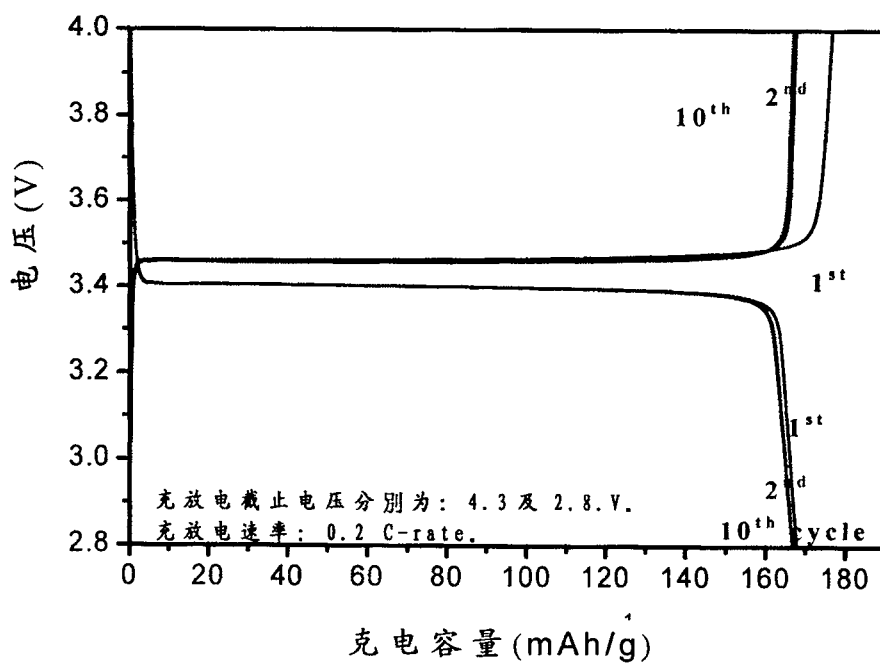


图 6

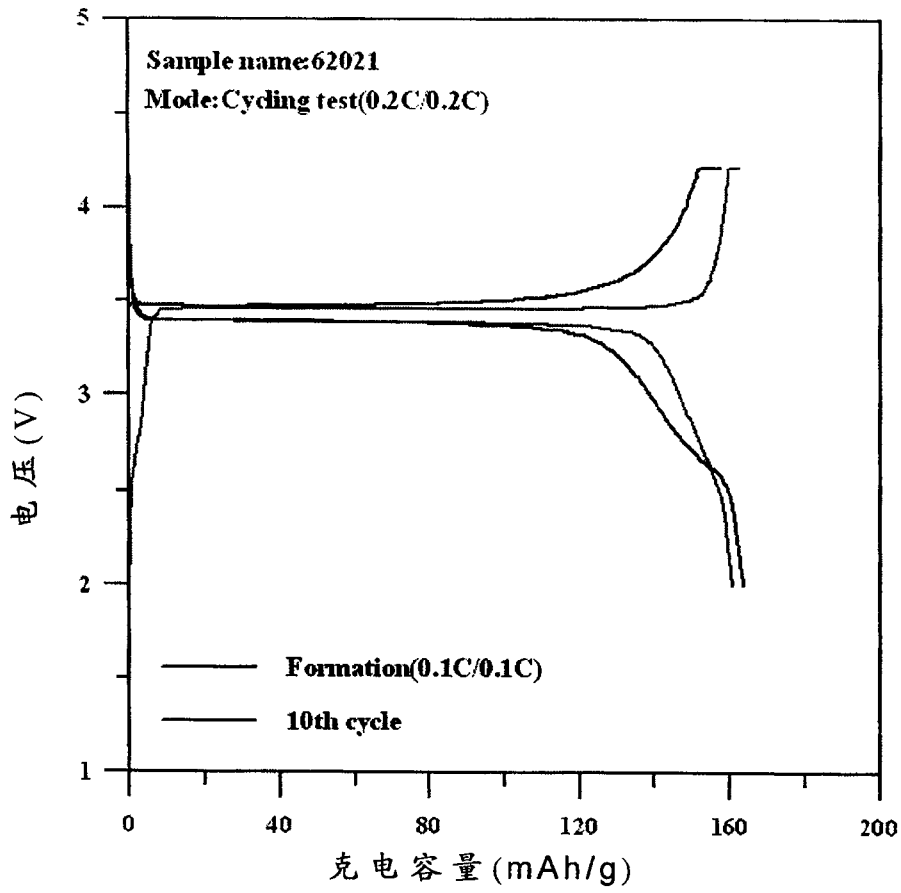


图 7

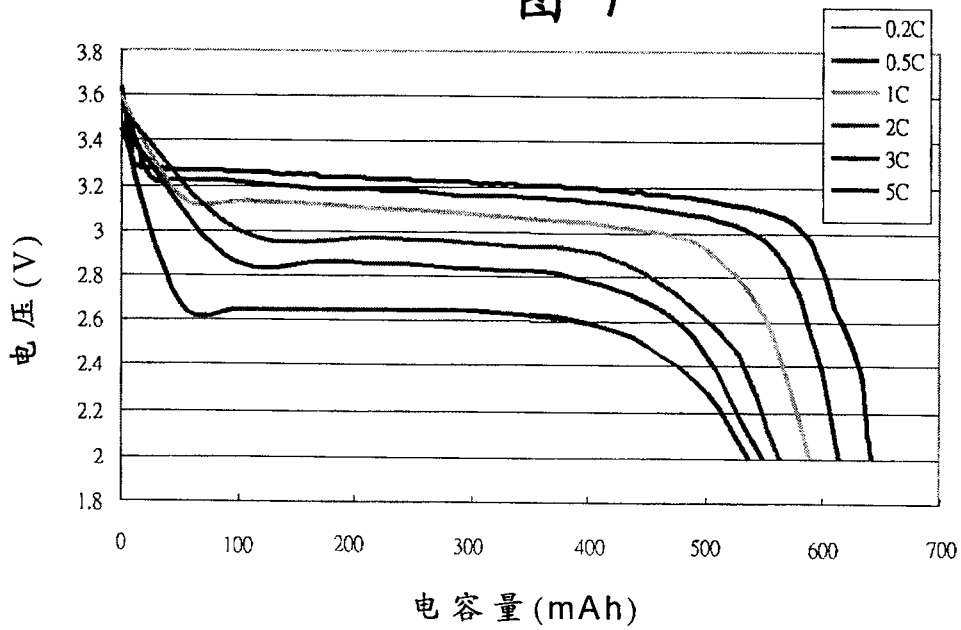


图 8



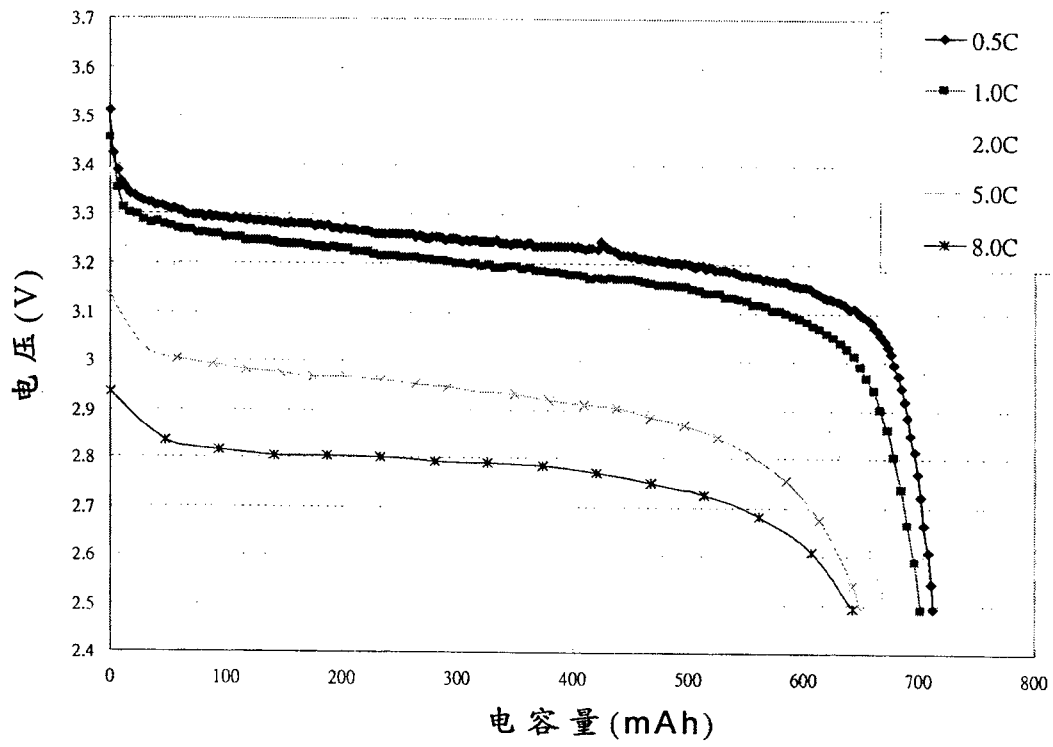


图 9