



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102683642 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 19

(21) 申请号 201110061778. X

(22) 申请日 2011. 03. 15

(71) 申请人 倍特利能源科技股份有限公司

地址 中国台湾桃园县中坜市东园路 38-2 号

(72) 发明人 费定国 林逸全 卓永达 黄楷斌

(74) 专利代理机构 长沙正奇专利事务所有限责  
任公司 43113

代理人 何 为 袁颖华

(51) Int. Cl.

H01M 4/139 (2010. 01)

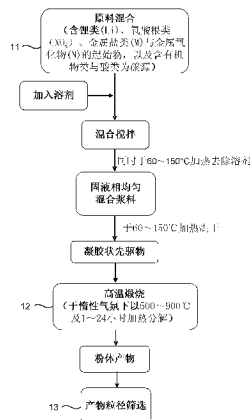
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 5 页

(54) 发明名称

以流变相法制备橄榄石晶格缺陷结构的锂离子  
电池复合阴极材料的合成方法

(57) 摘要

一种以流变相法制备橄榄石晶格缺陷结构的  
锂离子电池复合阴极材料的合成方法,是以流变  
相法使用不同种类的有机物类与酸类为碳源及螯  
合剂,以及不同种类金属作为掺杂物质在高温均  
相反应下,碳源与螯合剂裂解后,于嵌入式阴极材  
料粉体表面形成碳网络层,与藉由螯合剂与金属  
离子形成错离子,达到均质相螯合反应,同时将金  
属离子掺杂于嵌入式阴极材料粉体内部,并将产  
品佐以粉体粒径筛选合成具有橄榄石晶格缺陷的  
 $Li_xM_yN_zXO_4/C(x : y : z \neq 1 : 1 : 1)$  复合阴极  
材料。藉此,适用于高功率锂离子电池,具有高电  
容量、高振实密度、高安全性、高批次再现性、与  
承受大电流充放电的特性,产品可应用在电动车辆、  
电动工具及大型储电系统市场上。



1. 一种以流变相法制备橄榄石晶格缺陷结构的锂离子电池复合阴极材料的合成方法, 是利用不同种类的有机物类与酸类为碳源及螯合剂, 与不同种类金属氧化物为掺杂金属, 以流变相法制备橄榄石晶格缺陷结构的锂离子电池  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{XO}_4/\text{C}$  复合阴极材料, 其合成方法至少包括下列步骤:

(A) 原料混合步骤: 先将一至少含锂 Li 的起始物与一至少含氧酸根  $\text{XO}_4$  的起始物先溶解于一液体媒介, 经搅拌待澄清后, 再加入一至少含有机物类的起始物与一至少含酸类的起始物于该液体媒介中混合搅拌, 待液体呈现澄清后, 最后加入一至少含金属盐类 M 的起始物与一含掺杂金属氧化物 N 的起始物, 以流变相法进行混合搅拌加热程序, 在  $60 \sim 150^\circ\text{C}$  加热搅拌  $1 \sim 10$  小时, 并经搅拌烘干后, 得到干凝胶粉末, 其中, 上述含锂的起始物、含金属盐类的起始物以及含掺杂金属氧化物的起始物的化学计量比  $x : y : z \neq 1 : 1 : 1$ ;

(B) 高温煅烧步骤: 将上述干凝胶粉末, 置于一高温炉中, 于惰性气氛下, 于  $500 \sim 900^\circ\text{C}$  加热分解  $1 \sim 24$  小时, 获得此具有橄榄石晶格缺陷结构的复合锂嵌入式阴极材料, 其中该复合锂嵌入式阴极材料为具有橄榄石结构的  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{XO}_4/\text{C}$  复合阴极材料, 且上述化学式中  $x$  为  $0.0 \leq x \leq 1.5$  的范围,  $y$  为  $0.01 \leq y \leq 1.5$  的范围,  $z$  为  $0.001 \leq z \leq 0.1$  的范围; 以及

(C) 粒径筛选步骤: 利用旋风粉碎机与空气分级机, 将上述复合锂嵌入式阴极材料进行粒径筛选, 以得到不同粒径的复合锂嵌入式阴极材料粉体。

2. 如权利要求 1 所述的以流变相法制备橄榄石晶格缺陷结构的锂离子电池复合阴极材料的合成方法, 其特征在于: 所述含锂的起始物为碳酸锂、氢氧化锂、磷酸一氢锂、磷酸二氢锂、或有机锂盐所组成群组中的至少一种。

3. 如权利要求 1 所述的以流变相法制备橄榄石晶格缺陷结构的锂离子电池复合阴极材料的合成方法, 其特征在于: 所述含金属盐类的起始物至少包含一个或多个元素的钴、铁、锰及镍的金属粉末、碳酸盐类、硝酸盐类、硫酸盐类、无机盐类或有机盐类所组成群组中的至少一种。

4. 如权利要求 3 所述的以流变相法制备橄榄石晶格缺陷结构的锂离子电池复合阴极材料的合成方法, 其特征在于: 所述含铁的金属盐类起始物为铁粉、三氧化二铁、二氯化铁、草酸亚铁、硝酸铁、硫酸亚铁、铁的有机盐或氧化物所组成群组中的至少一种。

5. 如权利要求 1 所述的以流变相法制备橄榄石晶格缺陷结构的锂离子电池复合阴极材料的合成方法, 其特征在于: 所述含氧酸根的起始物至少包含一个或多个元素的钼、磷、硫、硅、钒或钨中的至少一种。

6. 如权利要求 5 所述的以流变相法制备橄榄石晶格缺陷结构的锂离子电池复合阴极材料的合成方法, 其特征在于: 所述含磷的酸根起始物系为磷酸、金属磷酸盐、磷酸氢盐或磷酸二氢盐类所组成群组中的至少一种。

7. 如权利要求 1 所述的以流变相法制备橄榄石晶格缺陷结构的锂离子电池复合阴极材料的合成方法, 其特征在于: 所述含有机物类的起始物为葡萄糖、果糖、蔗糖、淀粉、纤维素、白糖或木质磺酸钙中的至少一种。

8. 如权利要求 1 所述的以流变相法制备橄榄石晶格缺陷结构的锂离子电池复合阴极材料的合成方法, 其特征在于: 所述含酸类的起始物为水扬酸、柠檬酸、酒石酸、苹果酸、丙二酸、己二酸、癸二酸、牛磺酸、葡萄糖酸、酒石酸氢钾或草酸所组成群组中的至少一种。

9. 如权利要求 1 所述的以流变相法制备橄榄石晶格缺陷结构的锂离子电池复合阴极材料的合成方法,其特征在于:所述含掺杂金属氧化物的起始物至少包含一个或多个元素的钙、镁、锶、钛、锰、镧、钒及银的氧化物,并为氢氧化钙、氧化锶、二氧化钛、二氧化锰、氧化镧、五氧化二钒或氧化银中的其中之一或其组合。

10. 如权利要求 1 所述的以流变相法制备橄榄石晶格缺陷结构的锂离子电池复合阴极材料的合成方法,其特征在于:所述液体媒介为可回收再利用的有机溶剂,该有机溶剂为甲醇、乙醇、丁醇、异丙醇或丙酮中的一种。

11. 如权利要求 1 所述的以流变相法制备橄榄石晶格缺陷结构的锂离子电池复合阴极材料的合成方法,其特征在于:所述液体媒介为可回收再利用的无机溶剂,该无机溶剂为去离子水。

12. 如权利要求 1 所述的以流变相法制备橄榄石晶格缺陷结构的锂离子电池复合阴极材料的合成方法,其特征在于:所述步骤(A)中的含氧酸根起始物为含磷的酸根起始物,含金属盐类起始物为含铁的盐类起始物。

13. 如权利要求 1 所述的以流变相法制备橄榄石晶格缺陷结构的锂离子电池复合阴极材料的合成方法,其特征在于:所述步骤(B)的高温炉内的惰性气氛为以氮气、氩气或氙气与氢气的混合气氛。

14. 如权利要求 1 所述的以流变相法制备橄榄石晶格缺陷结构的锂离子电池复合阴极材料的合成方法,其特征在于:所述有机物类的含量占产物-复合锂嵌入式阴极材料粉体的重量百分比为 5~80wt. %。

15. 如权利要求 1 所述的以流变相法制备橄榄石晶格缺陷结构的锂离子电池复合阴极材料的合成方法,其特征在于:所述酸类的含量占产物-复合锂嵌入式阴极材料粉体的重量百分比为 1~80wt. %。

16. 如权利要求 1 所述的以流变相法制备橄榄石晶格缺陷结构的锂离子电池复合阴极材料的合成方法,其特征在于:所述掺杂金属氧化物的含量占产物-复合锂嵌入式阴极材料粉体的摩尔百分比为 0.1~10mol. %。

17. 如权利要求 1 所述的以流变相法制备橄榄石晶格缺陷结构的锂离子电池复合阴极材料的合成方法,其特征在于:所述  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{XO}_4/\text{C}$  复合阴极材料的 M 选自钴、铁、锰或镍其中之一或其组合, N 选自钙、镁、锶、钛、锰、铜、银、钒、镧或其它镧系元素其中之一或其组合, X 选自钼、磷、硫、硅、钒或钨其中之一或其组合。

## 以流变相法制备橄榄石晶格缺陷结构的锂离子电池复合阴极材料的合成方法

### 技术领域：

[0001] 本发明涉及一种以流变相法制备橄榄石晶格缺陷结构的锂离子电池复合阴极材料的合成方法,尤指涉及一种制备优异的物化性与电化学性能,且达到低成本、低污染及高性能的高功率用阴极材料,特别是指结合流变相法(Rheological Phase Method)、螯合剂(Chelating Agent)的络合反应、不同种类碳源表面改质、金属掺杂改质与粒径控制方法,以及藉由改变各金属间计量比,造成晶格结构缺陷等特性,制备具有橄榄石结构的锂嵌入式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{XO}_4/\text{C}(x : y : z \neq 1 : 1 : 1)$ 复合阴极材料的合成方法。

### 背景技术：

[0002] 目前3C使用的商用锂离子电池几乎全以钴酸锂( $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ )为阴极材料,此材料属于层状结构材料,在充放电过程中,当电压在4.1伏特(V)与4.2V(V vsLi+/Li)之间时,材料结构将从六方晶格结构转变成单斜晶格结构,产生非等向性的体积变化,造成不可逆的相变化,并破坏材料主体结构,所以充电电压不宜超过4.2V。此层状材料结构所引起的应用瓶颈,使电容量及循环寿命功能无法完全发挥,因而限制其在大电流领域的应用。

[0003] 橄榄石结构的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{XO}_4/\text{C}$ 复合材料为新型的阴极材料,因具备低成本、高安全性、低污染,与耐大电流充放电等优点,且在结构上能从橄榄石结构的 $\text{LiFePO}_4$ 完全转变为钙钛矿结构的 $\text{FePO}_4$ ,允许锂完全地释出,不仅可提高其电容量,而且可增进材料结构稳定性及使用安全性,就应用于电动车辆的能源系统而言,实为高安全的适当材料。惟此材料目前量产不易,主要有低导电度、低实振密度与低锂扩散系数,以及量产批次再现性不佳等缺点。一般在合成橄榄石结构 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 复合材料过程中,利用高温固态法、溶液法或喷雾法等,添加某些特定种类碳源,如糖类或有机物质等,除可增进粒子间导电度及电池性能外,另一方面亦可避免于高温煅烧下晶粒的团聚,进而达到缩小粒径的目的;唯这些方法所得产物皆有粉体粒径及电性不一的缺点,故一般皆无法符合使用者于实际使用时所需。

[0004] 职是之故,鉴于已知技术中所产生的缺失弊端,实有急待改进的必要,针对既有的缺失加以改良,发展一种能避免已知技术方法的缺点,并且能够进行符合实用进步性与产业利用性的方法有其必要。

### 发明内容：

[0005] 本发明所要解决的技术问题是:针对上述现有技术中所遭遇的上述问题,提供一种制备低成本、低污染且高性能的高功率用锂离子电池阴极材料的方法,藉由流变相法,并且使用不同种类的有机物类与酸类为碳源及螯合剂,以及不同种类金属作为掺杂物质,利用于高温均相反应下,碳源与螯合剂裂解后,于嵌入式阴极材料粉体表面形成碳网络层,与藉由螯合剂与金属离子形成络离子,达到均质相螯合反应,同时将金属离子掺杂于嵌入式阴极材料粉体内部,并将产品佐以粉体粒径筛选技术,而合成具有橄榄石晶格缺陷的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{XO}_4/\text{C}(x : y : z \neq 1 : 1 : 1)$ 复合阴极材料。

[0006] 为了解决上述技术问题,本发明所采用的技术方案是:一种以流变相法制备橄榄石晶格缺陷结构的锂离子电池复合阴极材料的合成方法,是利用不同种类的有机物类与酸类为碳源及螯合剂,与不同种类金属氧化物为掺杂金属,以流变相法制备橄榄石晶格缺陷结构的锂离子电池  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{XO}_4/\text{C}$  复合阴极材料,其合成方法至少包括下列步骤:

[0007] (A) 原料混合步骤:先将一至少含锂 Li 的起始物与一至少含氧酸根  $\text{XO}_4$  的起始物先溶解于一液体媒介,经搅拌待澄清后,再加入一至少含有机物类的起始物与一至少含酸类的起始物于该液体媒介中混合搅拌,待液体呈现澄清后,最后加入一至少含金属盐类 M 的起始物与一含掺杂金属氧化物 N 的起始物,以流变相法进行混合搅拌加热程序,在  $60 \sim 150^\circ\text{C}$  加热搅拌  $1 \sim 10$  小时,并经搅拌烘干后,得到干凝胶粉末,其中,上述含锂的起始物、含金属盐类的起始物以及含掺杂金属氧化物的起始物的化学计量比  $x : y : z \neq 1 : 1 : 1$ ;

[0008] (B) 高温煅烧步骤:将上述干凝胶粉末,置于一高温炉中,于惰性气氛下,于  $500 \sim 900^\circ\text{C}$  加热分解  $1 \sim 24$  小时,获得此具有橄榄石晶格缺陷结构的复合锂嵌入式阴极材料,其中该复合锂嵌入式阴极材料为具有橄榄石结构的  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{XO}_4/\text{C}$  复合阴极材料,且上述化学式中  $x$  为  $0.0 \leq x \leq 1.5$  的范围, $y$  为  $0.01 \leq y \leq 1.5$  的范围, $z$  为  $0.001 \leq z \leq 0.1$  的范围;以及

[0009] (C) 粒径筛选步骤:利用旋风粉碎机与空气分级机,将上述复合锂嵌入式阴极材料进行粒径筛选,以得到不同粒径的复合锂嵌入式阴极材料粉体。

[0010] 如此,本发明藉由流变相法,并且使用不同种类的有机物类与酸类为碳源及螯合剂,以及不同种类金属作为掺杂物质,利用于高温均相反应下,碳源与螯合剂裂解后,于嵌入式阴极材料粉体表面形成碳网络层,与藉由螯合剂与金属离子形成络离子,达到均质相螯合反应,同时将金属离子掺杂于嵌入式阴极材料粉体内部,并将产品佐以粉体粒径筛选技术,而合成具有橄榄石晶格缺陷的  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{XO}_4/\text{C}$  ( $x : y : z \neq 1 : 1 : 1$ ) 复合阴极材料。本发明制程设备与程序简便,操作容易,并以水为溶剂,成本既低且可回收,亦无污染问题,更因不使用有机溶剂,亦无空污及消防问题,系无环保顾虑而可作为无毒与低污染的绿色制程。适用于高功率锂离子电池,可具有高电容量、高振实密度、高安全性、高批次再现性、与承受大电流充放电的特性。

#### 附图说明:

[0011] 图 1 为本发明的制作流程示意图。

[0012] 图 2 为本发明的电池循环性能测试示意图。

[0013] 图 3 为本发明第一粒径范围的电池循环性能测试示意图。

[0014] 图 4 为本发明第二粒径范围的电池循环性能测试示意图。

[0015] 图 5 为本发明第三粒径范围的电池循环性能测试示意图。

[0016] 图 6 是本发明的表 1,显示了测试结果。

[0017] 标号说明:

[0018] 步骤 (A) 原料混合 11    步骤 (B) 高温煅烧 12

[0019] 步骤 (C) 粒径筛选 13    放电容量循环曲线 21 ~ 26

[0020] 放电容量循环曲线 31 ~ 34、36                                放电容量循环曲线 41 ~ 44、46

[0021] 放电容量循环曲线 51 ~ 54、56

### 具体实施方式：

[0022] 请参阅图 1 所示,为本发明的制作流程示意图。如图所示:本发明为一种以流变相法制备橄榄石晶格缺陷结构的锂离子电池复合阴极材料的合成方法,是结合流变相法(Rheological Phase Method)、螯合剂(Chelating Agent)的错合反应、不同种类碳源表面改质、金属掺杂改质与粒径控制方法,以及藉由改变各金属间计量比,造成晶格结构缺陷等特性,合成橄榄石晶格缺陷结构的锂离子电池  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{XO}_4/\text{C}$  ( $x : y : z \neq 1 : 1 : 1$ ) 复合阴极材料,此制程方法是将起始物分为均质相与异质相或全为均质相,透过球磨或搅拌方式使均质相均匀分布于异质相表面,并以不同种类的有机物类与酸类当碳源与螯合剂,利用有机物类与酸类经高温均相反应裂解后所形成的高导电度碳层,将其包覆于  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{XO}_4/\text{C}$  粉体表面,并还原三价的金属盐类的起始物,而酸类亦当作螯合剂或错合剂(Complexing Agent),与各种类金属氧化物形成错离子,以增进分子级均相混合反应,利用金属掺杂方式,并经高温反应后将金属氧化物掺杂于嵌入式阴极材料粉体内部,藉此可改善粉体内部与粉体间的导电度、振实密度与锂离子扩散速率,以及藉由高温均相反应,可增进批次电化学稳定性,所得产品并佐以粉体粒径筛选技术,以获得粒径较接近的粉体,以利于电极极片的制作与性能改进。本制程合成方法至少包括下列步骤:

[0023] (A) 原料混合步骤 11:先将一至少含锂(Li)的起始物与一至少含氧酸根( $\text{XO}_4$ )的起始物先溶解于一液体媒介,经搅拌待澄清后,再加入一至少含有机物类的起始物与一至少含酸类的起始物于该液体媒介中混合搅拌,待液体呈现澄清后,最后加入一至少含金属盐类(M)的起始物与一含掺杂金属氧化物(N)的起始物,以流变相法进行混合搅拌加温程序,经过高速搅拌机混合,最后搅拌烘干得到干凝胶粉末,其中,上述含锂的起始物、含金属盐类的起始物以及含掺杂金属氧化物的起始物的化学计量比  $x : y : z \neq 1 : 1 : 1$ ;

[0024] (B) 高温煅烧步骤 12:将上述干凝胶粉末,置于一高温炉中,于惰性气氛下,以特定温度与时间加热分解后,即获得此具有橄榄石晶格缺陷结构的复合锂嵌入式阴极材料,其中该复合锂嵌入式阴极材料系为具有橄榄石结构的  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{XO}_4/\text{C}$  复合阴极材料,于其中 M 选自钴(Co)、铁(Fe)、锰(Mn)及镍(Ni)其中之一或其组合, N 系选自钙(Ca)、镁(Mg)、铋(Sb)、钛(Ti)、钒(V)、铜(Cu)、银(Ag)、镧(La)或其它镧系元素等其中之一或其组合, X 选自钼(Mo)、磷(P)、硫(S)、硅(Si)、钒及钨(W)其中之一或其组合,且上述化学式中  $x$  为  $0 \leq x \leq 1.5$  的范围,  $y$  为  $0.01 \leq y \leq 1.5$  的范围,  $z$  为  $0.001 \leq z \leq 0.1$  的范围;以及

[0025] (C) 粒径筛选步骤 13:利用旋风粉碎机与空气分级机,将上述复合锂嵌入式阴极材料进行粒径筛选,以得到不同粒径的复合锂嵌入式阴极材料粉体。

[0026] 上述步骤(A)含锂的起始物可为碳酸锂(Lithium Carbonate,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )、氢氧化锂(Lithium Hydroxide,  $\text{LiOH}$ )、磷酸一氢锂(Lithium hydrogen Phosphate,  $\text{Li}_2\text{HPO}_4$ )、磷酸二氢锂(Lithium Dihydrogen Phosphate,  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ )或有机锂盐等所组成群组中选出的至少一种。

[0027] 上述步骤(A)含金属盐类的起始物至少包含一个或多个元素的钴、铁、锰及镍的金属粉末、碳酸盐类、硝酸盐类、硫酸盐类、无机盐类或有机盐类所组成群组中选出的至少一种,于其中含铁的金属盐类起始物并可为铁粉、三氧化二铁(Ferric Oxide,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、二氯

化亚铁 (Ferrous Chloride,  $\text{FeCl}_2$ )、草酸亚铁 (Ferrous Oxalate,  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ )、硝酸铁 (Ferric Nitrate,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ )、硫酸亚铁 (Ferrous Sulfate,  $\text{FeSO}_4$ )、铁的有机盐或氧化物所组成群组中选出的至少一种。

[0028] 上述步骤 (A) 含氧酸根的起始物至少包含一个或多个元素的铝、磷、硫、硅、钒及钨中选出的至少一种,于其中含磷的酸根起始物并可为磷酸 (Phosphate Acid)、金属磷酸盐、磷酸氢盐 (Hydrogen Phosphate,  $\text{HPO}_4^{-2}$ ) 或磷酸二氢盐 (Dihydrogen Phosphate,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) 类所组成群组中选出的至少一种。

[0029] 上述步骤 (A) 含有机物类的起始物可为葡萄糖、果糖、蔗糖、淀粉、纤维素、白糖或木质磺酸钙中选出的至少一种,且该有机物类的含量占产物-复合锂嵌入式阴极材料粉体的重量百分比为 5 ~ 80wt. % 之间。

[0030] 上述步骤 (A) 含酸类的起始物可为水扬酸、柠檬酸、酒石酸、苹果酸、丙二酸、己二酸、癸二酸、牛磺酸、葡萄糖酸、酒石酸氢钾或草酸所组成群组中选出的至少一种,且该酸类的含量占产物-复合锂嵌入式阴极材料粉体的重量百分比为 1 ~ 80wt. % 之间。

[0031] 上述步骤 (A) 含掺杂金属氧化物的起始物为至少包含一个或多个元素的钙、镁、锑、钛、锰、镧、钒、铜及银的氧化物所组成群组中选出的至少一种,并可为氢氧化钙 (Calcium Hydroxide,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )、氧化锑 (Antimony Trioxide,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )、二氧化钛 (Titanium Dioxide,  $\text{TiO}_2$ )、二氧化锰 (Manganese Dioxide,  $\text{MnO}_2$ )、氧化镧 (Lanthanum Oxide,  $\text{La}_2\text{O}_3$ )、五氧化二钒 (Vanadium Pentoxide,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) 及氧化银 (Silver Oxide,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ) 其中之一或其组合,且该掺杂金属氧化物的含量占产物-复合锂嵌入式阴极材料粉体的摩尔百分比为 0.1 ~ 10mol. % 之间。

[0032] 上述步骤 (A) 中液体媒介为有机溶剂,并可为甲醇 (Methanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ )、乙醇 (Ethyl Alcohol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )、丁醇 (Butanol,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ )、异丙醇 (Isopropyl Alcohol,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ) 或丙酮 (Acetone,  $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$ ) 中择其一;亦可为无机溶剂,并可为去离子水 (Deionized Water)。

[0033] 上述步骤 (A) 所使用液体媒介可回收再利用,且当选择使用无机媒介去离子水作为溶剂时,既便宜又可回收,不仅成本大幅降低,且亦无环保顾虑,令此制程属于无毒与低污染的绿色制程 (Green Process)。

[0034] 本发明于一较佳实施例中,系将至少一含锂的起始物,包含可为  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{HPO}_4$  或  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  任一种;至少一含铁的起始物,包含可为铁粉、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{FeSO}_4$  或铁的有机盐或氧化物任一种;至少一含磷酸根的起始物,包含可为磷酸、金属磷酸盐、 $\text{HPO}_4^{-2}$  或  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  任一种;至少一含掺杂金属氧化物的起始物,包含可为  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  及  $\text{Ag}_2\text{O}$  任一种;至少一含有机物类的起始物,包含可为葡萄糖、果糖、蔗糖、淀粉、纤维素、白糖或木质磺酸钙任一种;至少一含酸类或螯合剂的起始物,包含可为水扬酸、柠檬酸、酒石酸、苹果酸、丙二酸、己二酸、癸二酸、牛磺酸、葡萄糖酸、酒石酸氢钾或草酸任一种,于甲醇、乙醇、丁醇、异丙醇、丙酮或去离子水等任一种液体媒介中,其中该液体媒介与全部的起始物的总重量比值为 0.1 : 1 ~ 4 : 1 之间。当制备时,系先将锂源起始原料与磷源起始原料溶于液体媒介中,加入特定比例的有机物类与酸类,待呈现澄清溶液后,再加入铁源与掺杂金属两种起始原料,在温度控制于 60 ~ 150°C 范围下进行搅拌加热 1 ~ 10 小时;待溶剂慢慢挥发后,形成干凝胶,并于此 60 ~ 150°C 下干燥。最后将所得的混合粉末置于一高温炉内,在氮气、氩气或氩气与氢气的混合气氛中,于 500 ~ 900°C

高温范围煅烧 1 ~ 24 小时,即可获得以流变相法、碳源涂布与金属掺杂所制备的橄榄石晶格缺陷结构的  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{XO}_4/\text{C}(x : y : z \neq 1 : 1 : 1)$  复合锂嵌入式阴极材料。最后藉由旋风粉碎机与空气分级机,将此复合锂嵌入式阴极材料进行粒径筛选,以得到不同粒径复合锂嵌入式阴极材料粉体。

[0035] 本发明于运用时,系利用流变相法以不同种类低成本有机物类与酸类为碳源与螯合剂(亦为错合剂),不同种类金属氧化物为掺杂物质,合成锂离子电池橄榄石晶格缺陷结构的  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{XO}_4/\text{C}(x : y : z \neq 1 : 1 : 1)$  复合阴极材料,利用有机物类与酸类经高温均相反应裂解后所形成的高导电度碳层,将其包覆于  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{XO}_4/\text{C}$  粉体表面,并利用金属氧化物掺杂于  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{XO}_4/\text{C}$  粉体内部,以同时获得颗粒外部与内部的导电度、电池性能与批次电化学稳定性的改善。此外,利用  $x : y : z \neq 1 : 1 : 1$  的化学计量比调配,使  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{XO}_4/\text{C}$  材料结构产生晶格缺陷,大幅地提升锂离子扩散效能,使其具有耐大电流充放电的能力。再者,本制程程序简易,且当溶剂为水时,系可进行回收再利用,具低成本并且环保,堪称绿色制程,可成为高功率用锂离子电池阴极材料最具市场价值的新合成方法,并除了适合发展于锂电池产业外,将其应用于电动车、电动工具及大型储电系统市场上,亦具有极大的经济效益。

[0036] 请参阅图 2 所示,为本发明的电池循环性能测试示意图。如图所示:将本发明使用流变相法并添加 40wt. % 有机酸作为碳源所合成的  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{XO}_4/\text{C}(x : y : z \neq 1 : 1 : 1)$  复合阴极材料,其相关数据如表 1 所示,所得粉体粒径为 0.3 ~ 67 微米 ( $\mu\text{m}$ ),振实密度(T. D.) 为  $1.16\text{g}/\text{cm}^3$ ,材料碳含量(TOC) 为 4.13%。

[0037] 对上述所合成的  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{XO}_4/\text{C}(x : y : z \neq 1 : 1 : 1)$  复合阴极材料,于 0.2C、0.5C、1C、5C、10C 及 20C 等不同充放电速率(C-rate),以及 4.6 ~ 2.0 伏特(V) 充放电截止电压的条件下,进行本发明的电池循环性能测试。经表 1(见图 6) 测试结果并配合图 2 中的 0.2C、0.5C、1C、5C、10C 及 20C 等不同充放电速率的放电容量循环曲线 21、22、23、24、25 及 26 可知,其放电电容量分别为 149mAh/g、141mAh/g、132mAh/g、98mAh/g、65mAh/g 及 22mAh/g。

[0038] 请参阅图 3 至图 5 所示,分别为本发明第一(Primary) 粒径范围的电池循环性能测试示意图、本发明第二(Secondary) 粒径范围的电池循环性能测试示意图、及本发明第三(Tertiary) 粒径范围的电池循环性能测试示意图。如图所示:针对所得的  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{XO}_4/\text{C}$  复合阴极材料进行粒径筛选,得到三种不同粒径范围的复合锂嵌入式阴极材料粉体。于 0.2C、0.5C、1C、5C、20C 等不同充放电速率,以及 4.6 ~ 2.0 伏特(V) 充放电截止电压的条件下,进行本发明的电池循环性能测试。经表 1(见图 6) 测试结果并配合图 3 中粒径范围 2.37 ~ 3.85  $\mu\text{m}$  的 0.2C、0.5C、1C、5C 及 20C 等不同充放电速率的放电容量循环曲线 31、32、33、34 及 36 可知,其放电电容量分别为 149mAh/g、146mAh/g、138mAh/g、100mAh/g 及 30mAh/g。

[0039] 于 0.2C、0.5C、1C、5C、20C 等不同充放电速率,以及 4.6 ~ 2.0 伏特(V) 充放电截止电压的条件下,进行本发明的电池循环性能测试。经表 1(见图 6) 测试结果并配合图 4 中粒径范围 8.8 ~ 11.06  $\mu\text{m}$  的 0.2C、0.5C、1C、5C 及 20C 等不同充放电速率的放电容量循环曲线 41、42、43、44 及 46 可知,其放电电容量分别为 144mAh/g、138mAh/g、130mAh/g、100mAh/g 及 34mAh/g。



[0040] 于 0.2C、0.5C、1C、5C、20C 等不同充放电速率,以及 4.6 ~ 2.0 伏特 (V) 充放电截止电压的条件下,进行本发明的电池循环性能测试。经表 1(见图 6)测试结果并配合图 5 中,粒径范围 20.67  $\mu\text{m}$  的 0.2C、0.5C、1C、5C 及 20C 等不同充放电速率的放电容量循环曲线 51、52、53、54 及 56 可知,其放电容量分别为 148mAh/g、132mAh/g、128mAh/g、98mAh/g 及 39mAh/g。

[0041] 由此可知,本发明为一种藉由流变相法,并且使用不同种类的有机物类与酸类为碳源及螯合剂,以及不同种类金属作为掺杂物质,利用于高温均相反应下,碳源与螯合剂裂解后,于嵌入式阴极材料粉体表面形成碳网络层,与藉由螯合剂与金属离子形成错离子,达到均质相螯合反应,同时将金属离子掺杂于嵌入式阴极材料粉体内部,并将产品佐以粉体粒径筛选技术,而合成具有橄榄石晶格缺陷的  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{XO}_4/\text{C}(x : y : z \neq 1 : 1 : 1)$  复合阴极材料。藉此,本制程设备与程序简便,操作容易,并以水为溶剂,成本既低且可回收,亦无污染问题,更因不使用有机溶剂,亦无空污及消防问题,系无环保顾虑而可作为绿色制程的典范。由于先驱物粉体经高温均相反应后所得的粉体,其晶体具有 M 晶格缺陷,使锂离子能藉由此缺陷,增加嵌入或释出的机会,导致此复合材料具有承受大电流充放电的能力,此项改善尤其适用于高功率锂离子电池,当用于锂离子电池电极时,可具有高电容量、高振实密度、高安全性、高批次再现性、与承受大电流充放电的特性。以上这些优异的化性、物性与电化学性能,确定本制程可达到低成本、低污染且高性能的目的,成为高功率用锂离子电池阴极材料最具市场价值的新合成方法,并将产品应用在电动车辆、电动工具及大型储电系统市场上。

[0042] 综上所述,本发明系一种以流变相法制备橄榄石晶格缺陷结构的锂离子电池复合阴极材料的合成方法,可有效改善现有技术的种种缺点,系结合流变相法 (Rheological Phase Method)、螯合剂 (Chelating Agent) 的错合反应、不同种类碳源表面改质、金属掺杂改质与粒径控制方法,以及藉由改变各金属间计量比,造成晶格结构缺陷等特性,合成具有橄榄石结构的锂嵌入式  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{XO}_4/\text{C}(x : y : z \neq 1 : 1 : 1)$  复合阴极材料,为具备优异的物化性与电化学性能,且可达到低成本、低污染及高性能的高功率用阴极材料,进而使本发明能产生更进步、更实用、更符合使用者的需求,确已符合发明专利申请的要件,依法提出专利申请。

[0043] 惟以上所述,仅为本发明的较佳实施例而已,当不能以此限定本发明实施的范围;故,凡依本发明申请专利范围及发明说明书内容所作的简单的等效变化与修饰,皆应仍属本发明专利涵盖的范围内。

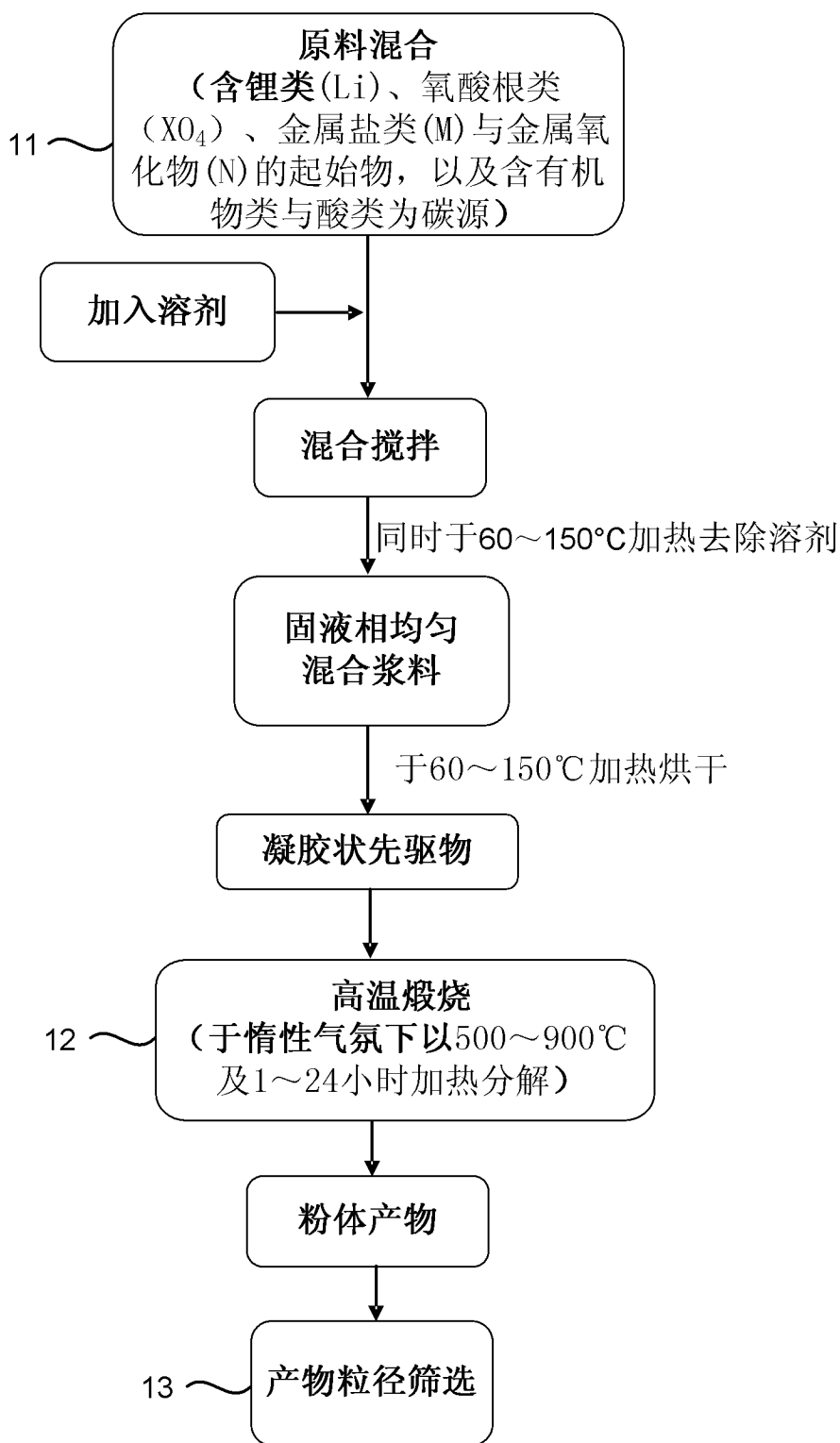


图 1

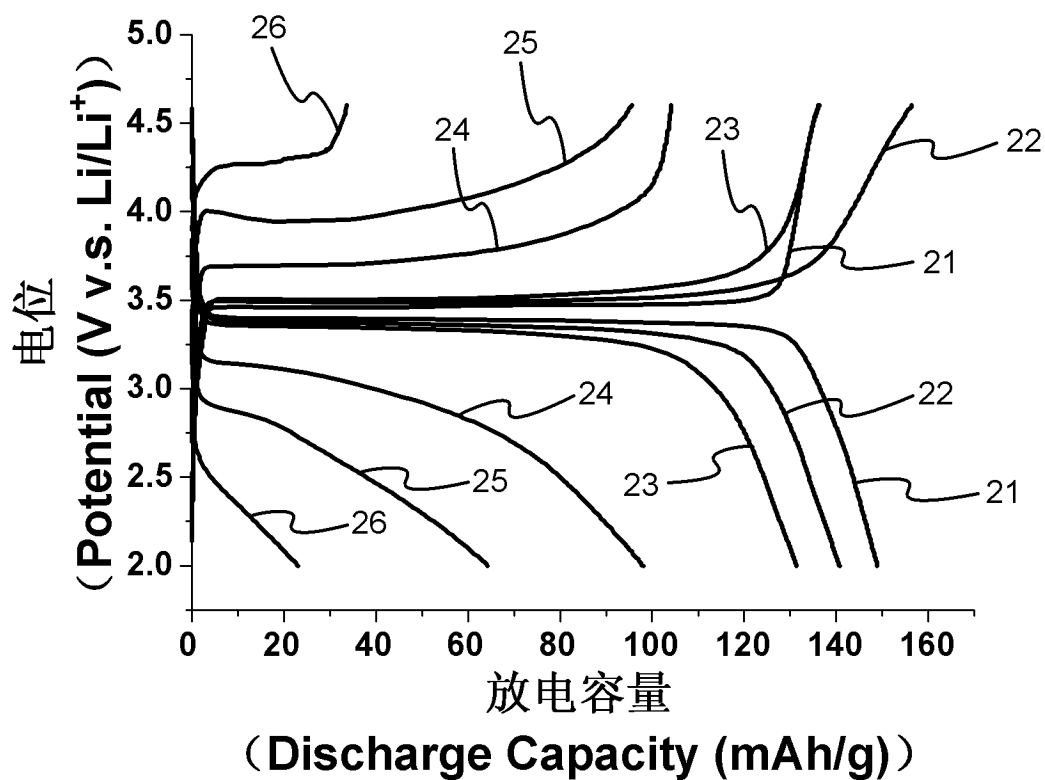


图 2

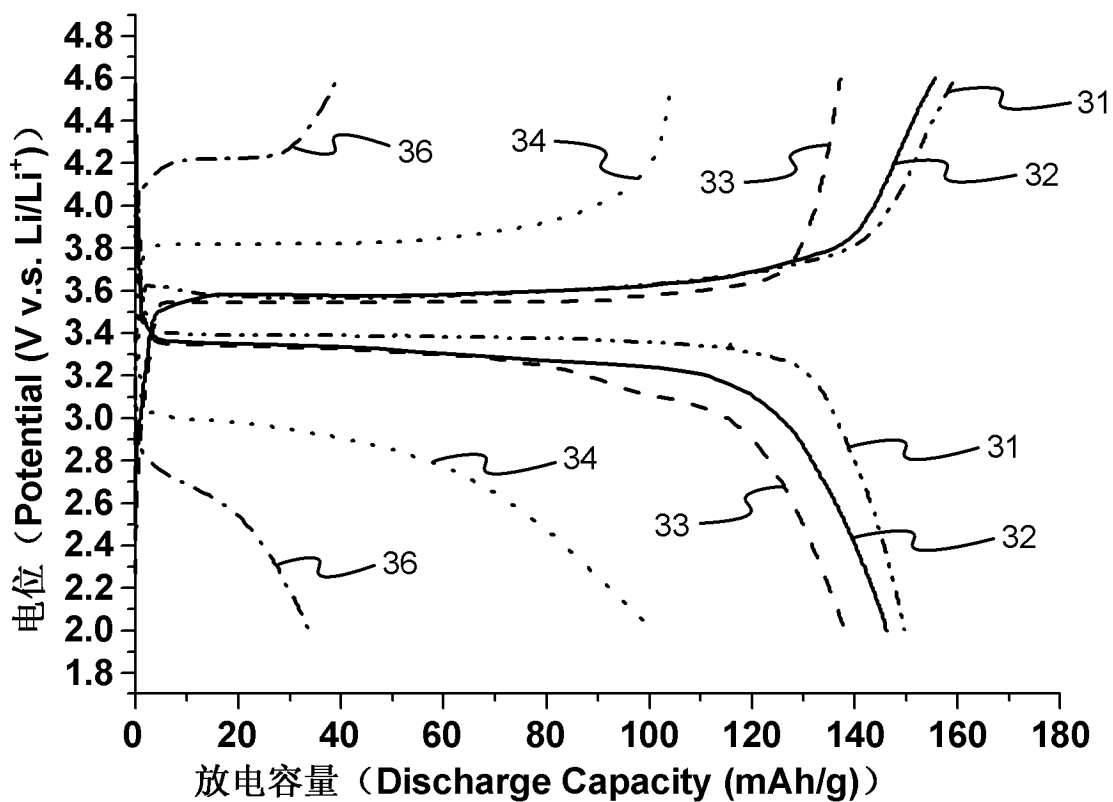


图 3

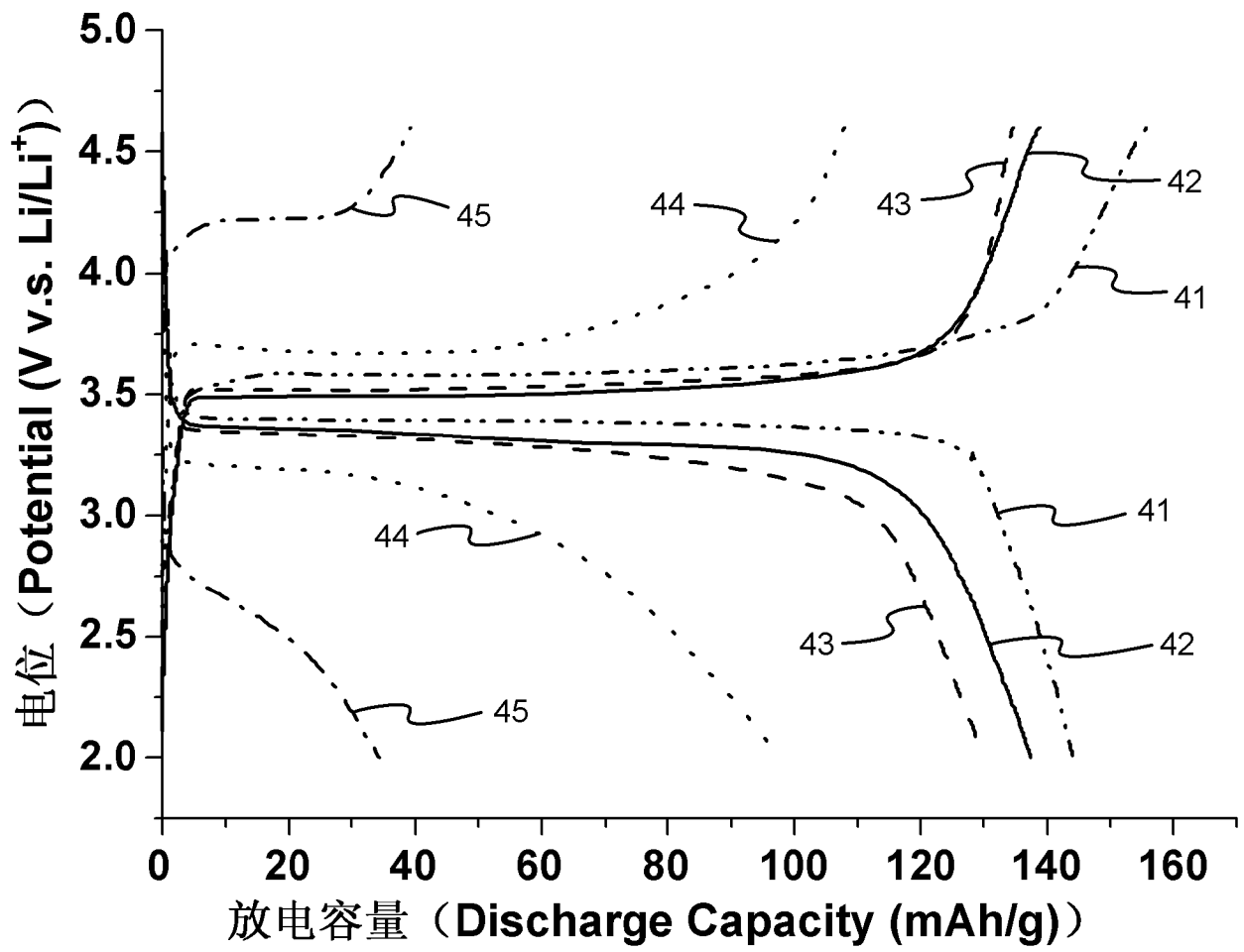


图 4

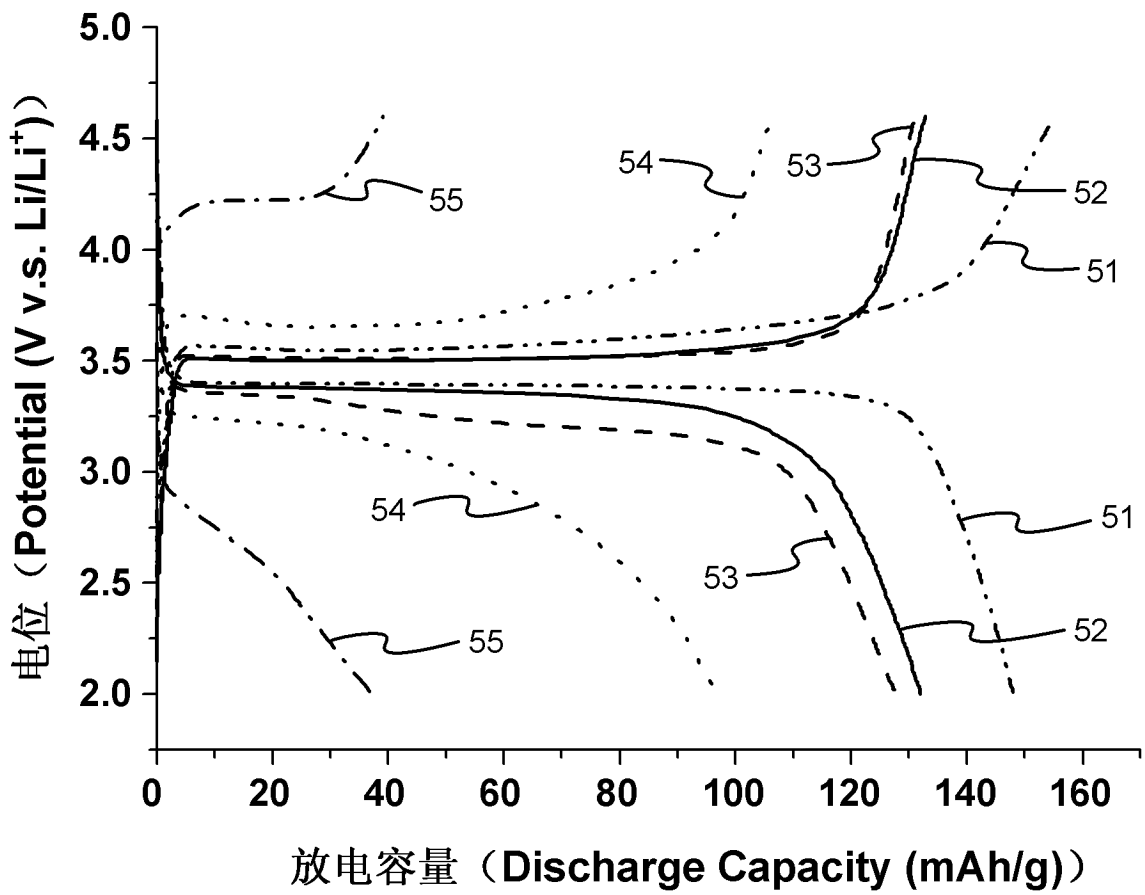


图 5

表1

编号	平均粒径 ( $d_{50}$ , $\mu\text{m}$ )	粒径 分布 ( $\mu\text{m}$ )	电池性能 4.6~2.0V							材料鉴定	
			0.2C	0.5C	1C	5C	10C	20C	30C	T.D.	TOC
未经 筛选 样品	10	0.3~67	149	141	132	98	65	22	2	1.16	4.13
A	2.37~3.85	0.3~26	149	146	138	100	60	30	5	0.75	3.37
B	8.8~11.06	0.5~34	144	138	130	100	68	34	5	0.98	3.42
C	20.67	0.6~67	148	132	128	98	70	39	15	1.13	3.69

图 6