

# Patent Review

## 台塑生醫在鋰離子二次電池之專利布局解析

宋煒晟撰

2020 年 10 月 26 日

### 一、前言

特斯拉(TSLA)帶動電動車產業的興起，鋰離子二次電池的需求日益擴大，加上英國首相強森宣示將在 2035 年停止銷售燃油車，包括汽油、柴油和混合動力車，期望在 2050 年達到零碳排放的目標，法國能源部長尼古拉斯·霍洛表示為實現《巴黎協定》目標，法國計劃從 2040 年起全面停止出售汽油車和柴油車，德國也將在 2030 年全面禁售燃油車，電動車成為未來汽車行業發展的趨勢<sup>[1]</sup>。而原在特斯拉的電動車上所搭載的是鎳鈷錳三元鋰離子二次電池，但鈷的問題在於它太貴了，造成特斯拉的電池佔全車成本相當高的問題，需尋找新的鋰離子二次電池替代材料，來滿足需求。因此，2020 年在上海的特斯拉工廠所生產的 Model 3 車系改用磷酸鐵鋰離子二次電池，使新款 Model 3 的售價下降約 10%，續航里程由原先的 445 公里增加到 468 公里，多出了 23 公里可行駛里程<sup>[2]</sup>。

鋰離子二次電池電池的專利技術主要由日本 Panasonic、韓國 Samsung、韓國 LG Chem 領先，而台灣在全球鋰離子二次電池的生產製造也占有相當高的份額，國內上市櫃公司的鋰離子二次電池產業鏈，如下：

#### 1、上游電池材料：

- (1) 陰極材料：立凱-KY (5227)、至上(8112)、美琪瑪(4721)、中電(1611)、康普(4739)、台塑(1301)。
- (2) 電解液：聚和(6509)、台塑(1301)。
- (3) 陽極材料：永裕(1323)、中碳(1723)、和桐(1714)。

# Patent Review

(4) 隔離膜：明基材(8215)。

(5) 銅箔：南亞(1303)。

2、中游電池芯：興能高(6558)、台達電(2308)。

3、下游電池組：新普(6121)、順達科(3211)、正崴(2392)、加百裕(3323)、西勝(3625)、興能高(6558)、台達電(2308)。

## 二、鋰離子二次電池陰極材料

在台灣鋰離子二次電池材料的產業中，台塑(1301)集團耕耘鋰離子二次電池相關材料的研發多年，其中台塑生醫科技股份有限公司自 2015 年起已取得鋰離子二次電池陰極材料相關台灣專利共 5 篇，以下為專利內容重點說明：

### 1、TW I472482 B，公告日：2015/02/11

#### 專利名稱：一種磷酸鋰鈮/碳複合材料的製法及其用途

磷酸鋰鈮  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ，簡稱 LVP，是具備高電壓及高電容量的材料，其理論克電容量高達 197 mAh/g，但磷酸鋰鈮材料也同其他材料一樣，具較低的電子導電率( $\sigma_e=1 \times 10^{-9} \text{S/cm}$ )和鋰離子擴散係數( $D_i=1 \times 10^{-14} \text{cm}^2/\text{s}$ )，此嚴重限制了磷酸鋰鈮材料的電化學性能。

為了提高磷酸鋰鈮材料的電子導電率( $\sigma_e$ )，此發明提供一種磷酸鋰鈮/碳(LVP/C)複合材料的製法，在水熱法製備磷酸鋰鈮材料時，添加不同高分子材料當作碳源，包括添加呋喃樹脂(Furan Resin)、聚乙烯醇(Polyvinyl Alcohol，簡稱 PVA)或聚苯乙烯(polystyrene，簡稱 PS)高分子材料及聚苯乙烯球(polystyrene，簡稱 PS sphere)，並且視需要再選擇性添加 Super P 或碳球(CS)導電碳材為磷酸鋰鈮材料的導電劑，再經過鍛燒使碳源成為磷酸鋰鈮粒子

# Patent Review

之間的導電性碳後，即製得一種磷酸鋰鈮/碳複合材料。

磷酸鋰鈮經過碳源的複合製成磷酸鋰鈮/碳複合材料，可以改善磷酸鋰鈮材料電子導電度不佳的問題及提高其電化學性能。

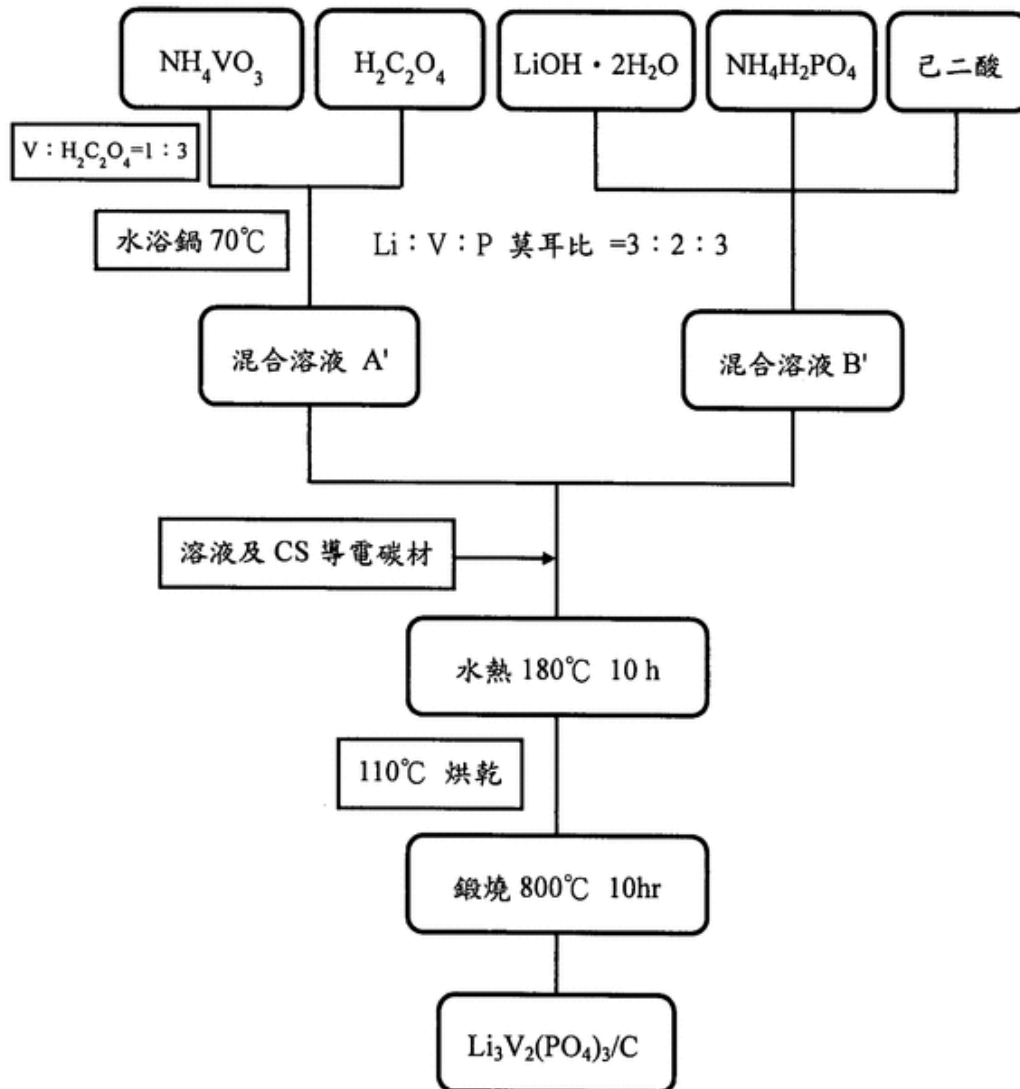


圖 1、磷酸鋰鈮/碳(LVP/C)複合材料的製法代表圖<sup>[3]</sup>

# Patent Review

## 2、TW I483448 B，公告日：2015/05/01

### 專利名稱：一種複合式球形鋰鐵材料/碳陰極材料的製法及其用途

磷酸鋰鐵  $\text{LiFePO}_4$ ，簡稱 LFP，具有結構穩定、無毒、成本低及安全性高的特點，且理論克電容量達  $170\text{mAh/g}$ ，是應用於鋰離子二次電池的其中一種理想陰極材料。磷酸鋰鐵( $\text{LiFePO}_4$ )具橄欖石狀特殊結構，卻也存在著「電子導電度低」與「鋰離子擴散係數低」的缺點。

此發明提供一種複合式球形鋰鐵材料/碳陰極材料製備方法，用於對鋰鐵材料(LFP)進行包覆碳層改質，且使用噴霧乾燥合成具球體結構的鋰鐵材料/碳(LFP/C)陰極材料，包括以下步驟：(a)將鋰鐵材料、碳源及/或導電碳材直接做液相混合；其中，所述鋰鐵材料得由固相法、液相法或其他陰極材料製備方法所製得，其材料可為不同來源，包括磷酸鋰鐵( $\text{LiFePO}_4$ )、氧化鋰鐵磷( $\text{LiFe}_{(1-x)}\text{M}_x\text{P}_{(1-x)}\text{O}_{2(2-x)}$ )或鋰鐵系列材料等；(b)選擇進行一段式噴霧包覆碳源或二段式噴霧包覆碳源的製備方法噴霧乾燥形成球體結構 LFP/C 粉末；(c)置入高溫爐在  $600\sim 800^\circ\text{C}$  溫度下鍛燒製得複合式球形鋰鐵材料/碳陰極材料。

以噴霧乾燥技術對鋰鐵材料材料造粒，具有極佳的均勻粒徑及 3D 立體形態多孔性球體結構，可有效解決「電子導電度低」與「鋰離子擴散係數低」的缺點，改善鋰鐵材料/碳陰極材料的電性特性。

# Patent Review

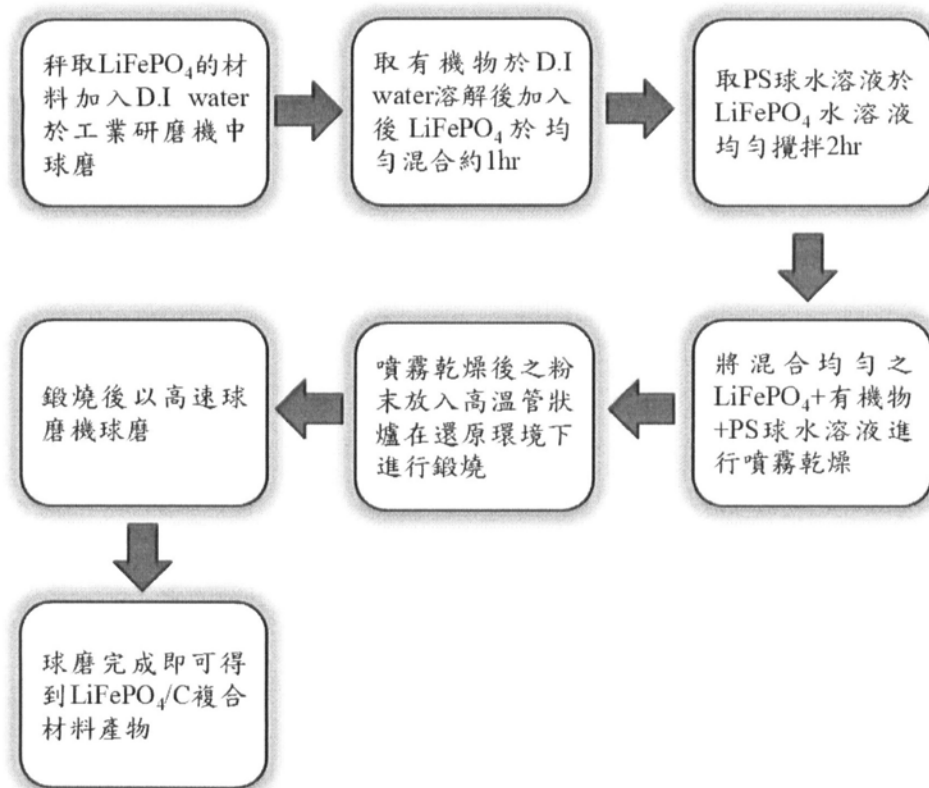


圖 2、磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料的製法代表圖<sup>[4]</sup>

### 3、TW I507353 B，公告日：2015/11/11

#### 專利名稱：一種磷酸鋰鐵/碳陰極材料的製法及其用途

磷酸鋰鐵 LiFePO<sub>4</sub>，簡稱 LFP，具有結構穩定、無毒、成本低及安全性高的特點，且理論克電容量達 170mAh/g，是應用於鋰離子二次電池的其中一種理想陰極材料。磷酸鋰鐵具橄欖石狀特殊結構，卻也存在著「電子導電度低」與「鋰離子擴散係數低」的缺點。

此發明提供一種磷酸鋰鐵/碳(LiFePO<sub>4</sub>/C)陰極材料之製備方法，以固態法(或稱固相法)合成藉添加不同組合的碳源或碳材做包覆碳層改質的磷酸鋰鐵/碳陰極材料，步驟包括：將鋰源、鐵源、磷酸源直接做固相混合及研

# Patent Review

磨，置入高溫爐在燒結溫度  $600\sim 950^{\circ}\text{C}$  下煅燒，合成磷酸鋰鐵；再施予二階段碳源包覆改質，將第一種碳源均勻分散在去離子水中，再加入磷酸鋰鐵，持續攪拌使得磷酸鋰鐵包覆一層所述碳源後，予以烘乾；取去離子水為溶劑，將第二種碳源與已包覆一層碳源的磷酸鋰鐵一起加入溶劑中，持續攪拌使得所述磷酸鋰鐵再包覆第二層碳源後，再予以烘乾；對完成二階段碳源包覆改質的磷酸鋰鐵進行熱處理，在燒結溫度  $600\sim 800^{\circ}\text{C}$  下持續熱處理結束後，獲得磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料。

藉所添加的碳源或碳材均勻分散於磷酸鋰鐵活性物質的表面上，可增加粒子與粒子間的電子傳導路徑，以及有效改善及提高磷酸鋰鐵/碳陰極材料的導電度，使得磷酸鋰鐵/碳陰極材料具有良好的電化學性能。

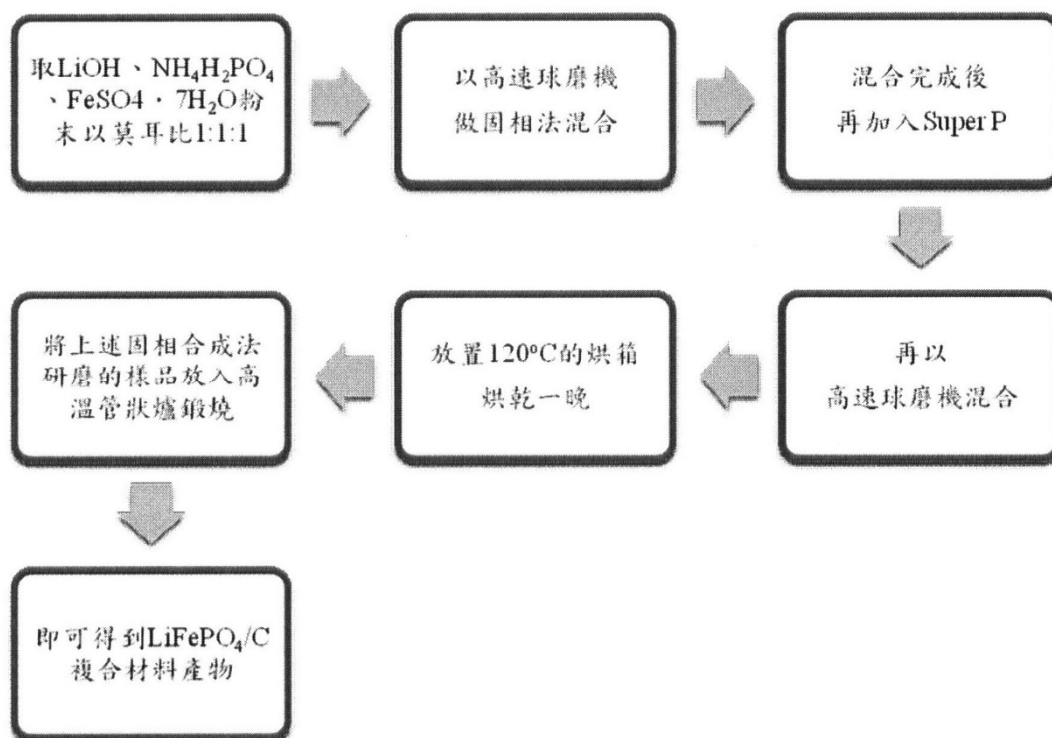


圖 3、磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料的製法代表圖<sup>[5]</sup>

# Patent Review

## 4、TW I513084 B，公告日：2015/12/11

### 專利名稱：一種磷酸鋰鐵錳/碳陰極材料的製造方法及其用途

適用於製成二次鋰離子電池陰極電極有鋰鈷氧化物(LiCoO<sub>2</sub>)、鋰鎳氧化物(LiNiO<sub>2</sub>)、鋰錳氧化物(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)和磷酸鋰鐵(LiFePO<sub>4</sub>)等陰極材料。然而，上述四種陰極材料皆有其缺點，例如，鋰鈷氧化物(LiCoO<sub>2</sub>)除原料來源缺乏價格昂貴外，還存在環保的問題；鋰鎳氧化物(LiNiO<sub>2</sub>)的重量能量密度較高，但熱穩定性較差；鋰錳氧化物(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)的結構安定性較佳，但錳離子易溶解於電解質液中，電容量不高；磷酸鋰鐵(LiFePO<sub>4</sub>)雖具結構穩定、無毒、成本較低及安全性較高的特點，卻也存在著「電子導電度低」與「鋰離子擴散係數低」的缺點。

為解決上述陰極材料的問題，此發明提供一種製程簡單且具備優異的克電容量及材料熱穩定性的磷酸鋰鐵錳/碳(LiFe<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>PO<sub>4</sub>/C，且 0<y<1)陰極複合材料的製造方法，可以有效解決鋰錳氧化物(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)及磷酸鋰鐵(LiFePO<sub>4</sub>)陰極材料的缺點。所述製造方法 1：以固相法合成磷酸鋰鐵錳陰極複合材料的步驟，包括將鋰源、鐵源、錳源、磷酸源、碳源五種原料，以及需要加入的導電碳材；直接做固相混合及研磨，研磨後的前趨物置入高溫爐在 600~900°C 溫度下進行煅燒熱處理，使得碳源或導電碳材對經過煅燒的磷酸鋰鐵錳(LFMP)粒子進行包覆碳層改質，即製得所述磷酸鋰鐵錳/碳陰極複合材料。製造方法 2：使用噴霧乾燥法製造磷酸鋰鐵錳陰極複合材料的步驟，包括：製備磷酸鋰鐵錳(LFMP)陰極複合材料，將磷酸鋰鐵錳陰極複合材料與碳源或導電碳材直接做液相混合，施予噴霧乾燥形成包覆碳源的球體結構磷酸鋰鐵錳/碳陰極複合材料前趨物，將前趨物置入高溫爐在 600~900°C 溫度下進行煅燒熱處理，使得碳源或導電碳材對經過煅燒的磷酸鋰鐵錳(LFMP)粒子進行包覆碳層改質，即製得所述磷酸鋰鐵錳/碳陰極複合材料。

對磷酸鋰鐵錳陰極複合材料進行包覆碳層改質，藉所添加的碳源或導電碳材均勻分散於磷酸鋰鐵錳活性物質的表面上，增加粒子與粒子間的電

# Patent Review

子傳導路徑，有效改善及提高磷酸鋰鐵錳活性物質的導電度，故所製得的磷酸鋰鐵錳/碳陰極複合材料具有非常好電化學特性。

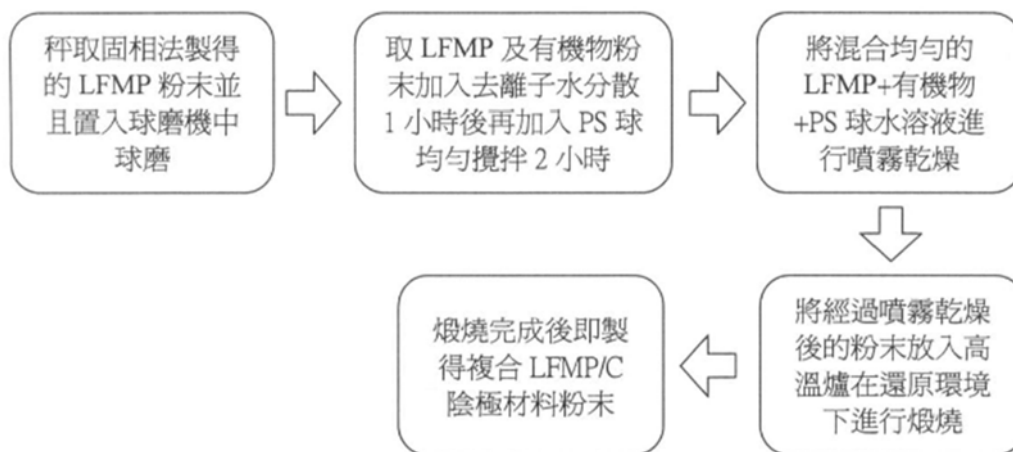


圖 4、磷酸鋰鐵錳/碳(LFMP/C)陰極材料的製法代表圖<sup>[6]</sup>

## 5、TW I551541 B，公告日：2016/10/01

### 專利名稱：一種磷酸鋰鈮/磷酸鋰鐵/碳複合材料的製法及其用途

磷酸鋰鐵( $\text{LiFePO}_4$ ，簡稱 LFP)及磷酸鋰鈮( $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ，簡稱 LVP)存在電子導電率( $\sigma_e$ )和鋰離子擴散係數( $D_i$ )較低的問題。為了提高磷酸鋰鐵(LFP)或磷酸鋰鈮(LVP)材料的電子導電率( $\sigma_e$ )，在現有技術中有以下常見的技術手段：1. 對 LVP 材料或 LFP 材料進行碳包覆。2. 使用碳作為還原劑，以碳熱還原法在高溫下合成 LVP 材料或 LFP 材料。3. 使用靜電濺射沉積法(ESD)製備 LVP/C 薄膜或 LFP/C 薄膜。4. 利用摻雜金屬離子提高 LVP 材料或 LFP 材料。但上述現有技術都未提到添加高分子碳源來解決低電子導電率問題，亦未提到添加導電碳材(例如 Super P 或碳球(CS)導電碳材)作為導電劑。

為解決上述問題，此發明提供一種磷酸鋰鈮/磷酸鋰鐵/碳複合材料的製造方法，將磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)、磷酸鋰鈮/碳(LVP/C)、高分子碳源或導電碳材的碳源混合，再應用水熱法、固態法、溶膠-凝膠法或噴霧乾燥法形成磷



# Patent Review

磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)陰極材料的表面包圍一層磷酸鋰鈎/碳(LVP/C)陰極材料的磷酸鋰鈎/磷酸鋰鐵/碳陰極材料前驅物，將所述磷酸鋰鈎/磷酸鋰鐵/碳陰極材料前驅物置入高溫爐煅燒，以製得殘留碳含量介於 1~15wt%的磷酸鋰鈎/磷酸鋰鐵/碳複合材料。

磷酸鋰鈎及磷酸鋰鐵二種不同陰極材料混合使用高分子碳源或導電碳材，經過煅燒後成為磷酸鋰鈎及磷酸鋰鐵之間的碳層(或稱殘留碳含量)，可有效改善電化學性能，使得磷酸鋰鈎/磷酸鋰鐵/碳複合材料具有高電壓平台及高能量密度性能，同時也具有非常優異的高倍率充/放電時的循環穩定性。

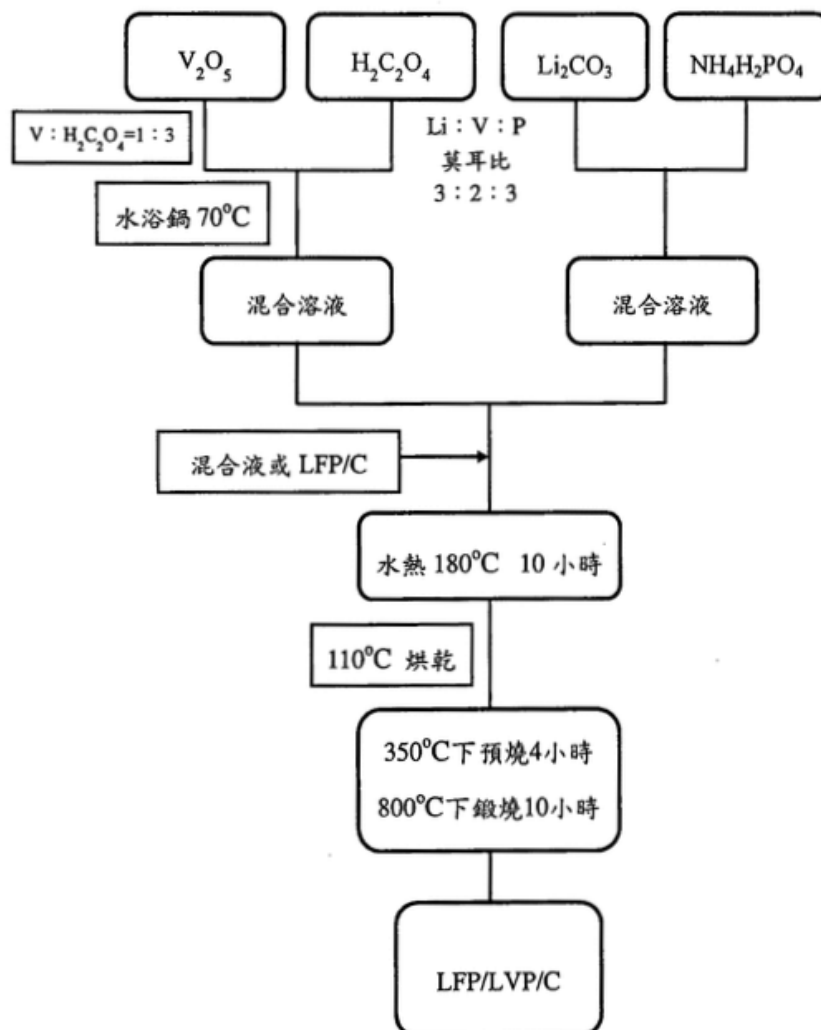


圖 5、磷酸鋰鈎/磷酸鋰鐵/碳複合材料的製法代表圖<sup>[7]</sup>

# Patent Review

## 三、結語

發展綠能建設為我國的「前瞻基礎建設計畫」重點項目，以節能、儲能、創能及系統整合為 4 大主軸推動，其中包含智慧電網、大型儲能設備、電動車及再生能源的電力儲存，對於儲能裝置具有相當高的市場需求，而鋰離子二次電池為優選的儲能裝置，具有良好的發展潛力，將是未來的重點投資對象。

由前述專利內容得知，鋰離子二次電池為了達到高安全性與可快速充放電的需要，主要欲解決的問題為陰極材料的「電子導電度低」與「鋰離子擴散係數低」。然而，台塑生醫的專利布局是針對磷酸鋰鈮/碳(LVP/C)、磷酸鋰鐵/碳(LFP/C)、磷酸鋰鐵錳/碳(LFMP/C)、磷酸鋰鈮/磷酸鋰鐵/碳(LVP/LFP/C)陰極材料，提出使用碳材料在陰極材料表面包覆碳層的技术，以形成複合材料，可有效提高陰極材料的導電性。

## 四、參考文獻

- [1] The News Lens 關鍵評論，作者 丁肇九、翁世航：歐洲各國訂下「禁售燃油車」年限，台灣機車產業不轉型就淘汰，2020/08/15，網址：<https://www.thenewslens.com/article/138467>。
- [2] DDCAR 論壇，作者 JiJi.H：史上最低價特斯拉誕生！106 萬元買磷酸鐵鋰新電池 Model 3，續航里程不減反增，2020/10/01，網址：<https://www.ddcar.com.tw/blogs/articles/detail/13344>。
- [3] 中華民國專利 TW I472482 B，公告日：2015/02/11。
- [4] 中華民國專利 TW I483448 B，公告日：2015/05/01。
- [5] 中華民國專利 TW I507353 B，公告日：2015/11/11。
- [6] 中華民國專利 TW I513084 B，公告日：2015/12/11。
- [7] 中華民國專利 TW I551541 B，公告日：2016/10/01。