



(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 I583623 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：101148759 (22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 20 日

(51)Int. Cl. : C01B25/26 (2006.01) C01B25/45 (2006.01)  
 H01M4/58 (2010.01) H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2011/12/21 德國 102011056812.3

(71)申請人：坎斯菲立克布登漢兩合公司(德國)CHEMISCHE FABRIK BUDENHEIM KG (DE)  
 德國

(72)發明人：布勒 古納 BUEHLER, GUNNAR (DE)；葛瑞夫 克里斯汀 GRAF, CHRISTIAN  
 (DE)；迦迪恩 安德里亞 JAZDANIAN, ANDREAS (DE)；舒瓦茲 奇連  
 SCHWARZ, KILIAN (DE)；瑞普漢 麥克 RAPPHAHN, MICHAEL (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：  
 TW 201138193A1 EP 2355214A1

審查人員：謝文瑜

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：8 共 53 頁

## (54)名稱

金屬磷酸鹽及製造彼之方法

METAL PHOSPHATES AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF

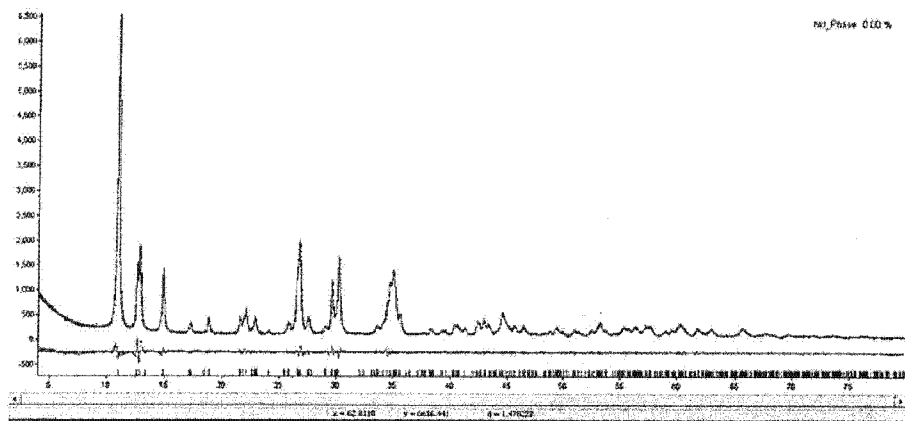
## (57)摘要

本發明關於一種用以製造 $(M1 M2 M3 \dots Mx)_3(PO_4)_2 \cdot a H_2O$  型之單金屬或合金屬磷酸鹽之方法， $0 < a \leq 9$ ，其中 $(M1, M2, M3 \dots Mx)$ 代表單金屬之一種金屬或合金屬磷酸鹽之複數種金屬，且係選自 Mn, Fe, Co, Ni, Sc, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr, Hf, Re, Ru, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 及 Lu，前提為磷酸鹽中至少一種金屬係選自 Mn, Fe, Co 及 Ni，其中該方法的特徵在於：a)製造水性溶液(I)，其包含至少一或多種之金屬 Mn, Fe, Co 及/或 Ni 作為二價陽離子，藉由將氧化金屬(II)-、金屬(III)-及/或金屬(IV)化合物或其混合物，或具有混合氧化物級之化合物與至少一種之金屬 Mn, Fe, Co 及/或 Ni 之元素形式或合金一起引至含有磷酸之水性介質，並將氧化金屬化合物與金屬之元素形式或合金(氧化還原反應中)反應以得到二價金屬離子，該混合氧化物級係選自至少一種之金屬 Mn, Fe, Co 及/或 Ni 之氫氧化物、氧化物、氧化物-氫氧化物、氧化物-水合物、碳酸鹽及氫氧化物碳酸鹽；b)從磷酸水性溶液(I)分離可能包含的固體物質；c)若磷酸鹽為合金屬磷酸鹽且除了引入階段 a)之溶液中的金屬以外還進一步包含選自 $(M1, M2, M3 \dots Mx)$ 之金屬，另外以水性溶液形式或以鹽形式之固體物質加入至少一金屬 $(M1, M2, M3 \dots Mx)$ 之至少一種化合物至該水性溶液(I)，其中該至少一種化合物係選自該金屬之氫氧化物、氧化物、氧化物-氫氧化物、氧化物-水合物、碳酸鹽、氫氧化物碳酸鹽、羧酸鹽、硫酸鹽、氯化物或硝酸鹽；d)提供 pH 值為 5 至 8 之受體溶液(II)，其藉由以水性鹼金屬氫氧化物溶液中和而由水性磷酸溶液製造或由一或多種鹼金屬磷酸鹽之水性溶液製造；e)該水性溶液(I)係經計量地加入該受體溶液(II)中，且同時經計量地以最終反應混合物的 pH 值

維持在 5 至 8 範圍之方式加入鹼性水性鹼金屬氫氧化物溶液，較佳 6 至 7，其中沉澱 $(M1\ M2\ M3\dots Mx)_3(PO_4)_2 \cdot a\ H_2O$  型之磷酸鹽；及 f) 從反應溶液分離經沉澱之磷酸鹽。

A process for producing a monometal or mixed-metal phosphate of the type  $(M1\ M2\ M3\dots Mx)_3(PO_4)_2 \cdot a\ H_2O$  with  $0 \leq a \leq 9$ , wherein (M1, M2, M3 ... Mx) represent the one metal of the monometal or the plurality of metals of the mixed-metal phosphate and are selected from Mn, Fe, Co, Ni, Sc, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr, Hf, Re, Ru, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu, with the proviso that at least one of the metals in the phosphate is selected from Mn, Fe, Co and Ni, wherein the process is characterised in that a) an aqueous solution (I) is produced, which contains at least one or more of the metals Mn, Fe, Co and/or Ni as divalent cations, by introducing oxidic metal(II)-, metal(III)- and/or metal(IV) compounds or their mixtures or compounds with mixed oxide stages selected from hydroxides, oxides, oxide-hydroxides, oxide-hydrates, carbonates and hydroxide carbonates, of at least one of the metals Mn, Fe, Co and/or Ni together with the elementary forms or alloys of at least one of the metals Mn, Fe, Co and/or Ni into an aqueous medium containing phosphoric acid, and reacting the oxidic metal compounds with the elementary forms or alloys of the metals (in a redox reaction) to give the divalent metal ions, b) possibly contained solid substances are separated from the phosphoric-acid aqueous solution (I), c) if the phosphate is a mixed-metal phosphate and in addition to the metals introduced into the solution in stage a) contains further metals selected from (M1, M2, M3 ... Mx), in addition at least one compound of at least one of the metals (M1, M2, M3...Mx) is added to the aqueous solution (I) in the form of an aqueous solution or in the form of a solid substance in the form of a salt, wherein the at least one compound is selected from hydroxides, oxides, oxide-hydroxides, oxide-hydrates, carbonates, hydroxide carbonates, carboxylates, sulphates, chlorides or nitrates of the metals, d) a receiver solution (II) with a pH-value of 5 to 8 and produced from an aqueous phosphoric acid solution by neutralisation with an aqueous alkali hydroxide solution or produced from an aqueous solution of one or more alkali phosphates is provided, e) the aqueous solution (I) is meteredly added to the receiver solution (II) and at the same time a basic aqueous alkali hydroxide solution is meteredly added in such a way that the pH-value of the resulting reaction mixture is kept in the region of 5 to 8, preferably 6 to 7, wherein the phosphate of type  $(M1\ M2\ M3\dots Mx)_3(PO_4)_2 \cdot a\ H_2O$  is precipitated, and f) the precipitated phosphate is separated from the reaction solution.

指定代表圖：



第1圖

公告本
-----

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101148759

※申請日：101 年 12 月 20 日

※IPC 分類：

CO1B 25/26 (2006.01)

25/45 (2006.01)

H01M 4/5-8 (2010.01)

10/525 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

金屬磷酸鹽及製造彼之方法

Metal phosphates and process for the production thereof

二、中文發明摘要：

本發明關於一種用以製造  $(M1 M2 M3 \dots Mx)_3(PO_4)_2$ ·

a  $H_2O$  型之單金屬或合金屬磷酸鹽之方法， $0 \leq a \leq 9$ ，其中  $(M1, M2, M3 \dots Mx)$  代表單金屬之一種金屬或合金屬磷酸鹽之複數種金屬，且係選自 Mn, Fe, Co, Ni, Sc, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr, Hf, Re, Ru, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 及 Lu，前提為磷酸鹽中至少一種金屬係選自 Mn, Fe, Co 及 Ni，其中該方法的特徵在於：

a) 製造水性溶液 (I)，其包含至少一或多種之金屬 Mn, Fe, Co 及 / 或 Ni 作為二價陽離子，藉由將氧化金屬 (II)-、金屬 (III)- 及 / 或金屬 (IV) 化合物或其混合物，或具有混合氧化物級之化合物與至少一種之金屬 Mn, Fe, Co 及 / 或 Ni 之元素形式或合金一起引至含有磷酸之水性介質，並將氧化金屬化合物與金屬之元素形式或合金 (氧化還原反應中) 反應以得到二價金屬離子，該混合氧化物級

係選自至少一種之金屬 Mn, Fe, Co 及 / 或 Ni 之氫氧化物、氧化物、氧化物-氫氧化物、氧化物-水合物、碳酸鹽及氫氧化物碳酸鹽；

b) 從磷酸水性溶液 (I) 分離可能包含的固體物質；

c) 若磷酸鹽為合金屬磷酸鹽且除了引入階段 a) 之溶液中的金屬以外還進一步包含選自 (M1, M2, M3... Mx) 之金屬，另外以水性溶液形式或以鹽形式之固體物質加入至少一金屬 (M1, M2, M3... Mx) 之至少一種化合物至該水性溶液 (I)，其中該至少一種化合物係選自該金屬之氫氧化物、氧化物、氧化物-氫氧化物、氧化物-水合物、碳酸鹽、氫氧化物碳酸鹽、羧酸鹽、硫酸鹽、氯化物或硝酸鹽；

d) 提供 pH 值為 5 至 8 之受體溶液 (II)，其藉由以水性鹼金屬氫氧化物溶液中和而由水性磷酸溶液製造或由一或多種鹼金屬磷酸鹽之水性溶液製造；

e) 該水性溶液 (I) 係經計量地加入該受體溶液 (II) 中，且同時經計量地以最終反應混合物的 pH 值維持在 5 至 8 範圍之方式加入鹼性水性鹼金屬氫氧化物溶液，較佳 6 至 7，其中沉澱  $(M1 M2 M3... Mx)_3(PO_4)_2 \cdot a H_2O$  型之磷酸鹽；及

f) 從反應溶液分離經沉澱之磷酸鹽。

### 三、英文發明摘要：

A process for producing a monometal or mixed-metal phosphate of the type  $(M1\ M2\ M3\dots Mx)_3(PO_4)_2 \cdot a\ H_2O$  with  $0 \leq a \leq 9$ , wherein (M1, M2, M3 ... Mx) represent the one metal of the monometal or the plurality of metals of the mixed-metal phosphate and are selected from Mn, Fe, Co, Ni, Sc, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr, Hf, Re, Ru, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu, with the proviso that at least one of the metals in the phosphate is selected from Mn, Fe, Co and Ni, wherein the process is characterised in that

a) an aqueous solution (I) is produced, which contains at least one or more of the metals Mn, Fe, Co and/or Ni as divalent cations, by introducing oxidic metal(II)-, metal(III)- and/or metal(IV) compounds or their mixtures or compounds with mixed oxide stages selected from hydroxides, oxides, oxide-hydroxides, oxide-hydrates, carbonates and hydroxide carbonates, of at least one of the metals Mn, Fe, Co and/or Ni together with the elementary forms or alloys of at least one of the metals Mn, Fe, Co and/or Ni into an aqueous medium containing phosphoric acid, and reacting the oxidic metal compounds with the elementary forms or alloys of the metals (in a redox reaction) to give the divalent metal ions,

b) possibly contained solid substances are separated from the phosphoric-acid aqueous solution (I),

c) if the phosphate is a mixed-metal phosphate and in addition to the metals introduced into the solution in stage a) contains further metals selected from (M1, M2, M3 ... Mx), in addition at least one compound of at least one of the metals (M1, M2, M3...Mx) is added to the aqueous solution (I) in the form of an aqueous solution or in the form of a solid substance in the form of a salt, wherein the at least one compound is selected from hydroxides, oxides, oxide-hydroxides, oxide-hydrates, carbonates, hydroxide carbonates, carboxylates, sulphates, chlorides or nitrates of the metals,

d) a receiver solution (II) with a pH-value of 5 to 8 and produced from an aqueous phosphoric acid solution by neutralisation with an aqueous alkali hydroxide solution or produced from an aqueous solution of one or more alkali phosphates is provided,

e) the aqueous solution (I) is meteredly added to the receiver solution (II) and at the same time a basic aqueous alkali hydroxide solution is meteredly added in such a way that the pH-value of the resulting reaction mixture is kept in the region of 5 to 8, preferably 6 to 7, wherein the phosphate of type  $(M1\ M2\ M3\dots Mx)_3(PO_4)_2 \cdot a\ H_2O$  is precipitated, and

f) the precipitated phosphate is separated from the reaction solution.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第 ( 1 ) 圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種  $(M1\ M2\ M3\dots Mx)_3(PO_4)_2 \cdot a\ H_2O$  型之單金屬或合金屬磷酸鹽， $0 \leq a \leq 9$ ，其中  $(M1, M2, M3\dots Mx)$  代表單金屬之一種金屬或合金屬磷酸鹽之複數種金屬，且係選自 Mn, Fe, Co, Ni, Sc, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr, Hf, Re, Ru, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 及 Lu，前提為磷酸鹽中至少一種金屬係選自 Mn, Fe, Co 及 Ni。本發明進一步關於製造磷酸鹽的方法。

### 【先前技術】

可重複充電之鋰離子蓄電池為廣泛使用的能量儲存裝置，尤其是在行動電子領域。諸如  $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_{1-x}Co_xO_2$  及  $LiMn_2O_4$  之鋰金屬氧化物本身已被製作為陰極材料。除了氧化物，諸如  $LiFePO_4$  (LFP) 之具橄欖石結構的含鋰磷酸鹽也被製作出來，其適用於陰極材料。那些材料因良好的功率輸出、高比電容值及高穩定性而被突顯。

除了 LFP，尚有進一步被討論作為商業上可使用陰極材料的含鋰磷酸鹽，諸如  $LiMnO_4$ 、 $LiCoPO_4$  或  $LiNiPO_4$ 。尚且  $LiA_xB_yC_zPO_4$  ( $x+y+z=1$ ) 型的合金屬化合物也被討論到，諸如  $LiNi_xCo_{x-1}PO_4$  或  $LiFe_xMn_{1-x}PO_4$  形式的  $LiNiPO_4$  與  $LiCoPO_4$  合金。

特別是  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_y\text{PO}_4$  與  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{PO}_4$  (LFMP)(其中 M 為金屬陽離子像是如 Mg)，即被討論為用於取代陰極材料中之純  $\text{LiFePO}_4$ (LFP)的合適化合物。由於含錳或鎳或鈷化合物相對於含鐵橄欖石之較高工作電壓，其可能達到較高程度的能量儲存密度。

德國專利第 10 2009 001 204 號敘述製造帶有磷鐵礦或磷菱鐵礦 II-晶體構造之晶狀二水合正磷酸鐵(III)的方法，其中磷鐵礦或磷菱鐵礦 II-晶體構造藉由製造方法而得，並且按照文獻中所述方法之材料性質係高度適合作為製造 LFP 的前驅化合物。

WO 97/40541、美國公告專利第 5 910 382 號與 WO 00/60680 敘述鋰混合金屬磷酸鹽之製造，其中不同金屬鹽類的物理性混合料或加上金屬有機化合物通常首先被製造出來，其於接續步驟中係以高溫下固體合成之習知方法而被鍛燒，也可能以氣壓控制。在該方面的大部分情況中，以僅保留用於建構目標化合物之所需離子於反應系統中的方式而破壞起始化合物。

為達到不同陽離子在晶體基質中理想的均向分佈，通常在如鍛燒的熱處理中，充分大量的能量必須被導入反應系統，以確保充足的離子擴散。一般而言，全部所用之原始材料的強力混合，會作為初始步驟而被執行以減少涉入的能量與時間量。特別是乾式或濕式機械性方法，例如球磨機，即適合於原始材料的混合。其不論如何地會造成不同金屬鹽類之顆粒或晶體的機械性混合料。在接續的鍛燒

操作中則因而必須確保，用來建構所需晶相之必要離子得以擴散越過初級晶粒邊界。為達該目的，通常需要超過 700 而至 800°C 之溫度以及超過 15 小時的鍛燒時間。為引起初始的分解，物理性混合料先期性地遭受到於較低溫度 (300-400°C) 的加熱步驟亦屬尋常。那些中間產物係隨後再度被擣碎並且劇烈地被徹底混合，以達到相純度、結晶度及均質性觀念上整體性的良好結果。習知的熱方法係因此而屬能量與時間密集。

此外，如同所有組份，特別高的純度要求會被加諸在鋰離子電池中所用於陰極材料之製造的起始材料上，而未分解的雜質會保留在反應系統中且因此留於產物中。當被使用為起始材料 (例如  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  等) 之金屬化合物的陽離子與陰離子分解時，也會產生氣體，因為潛在的危險性質 (例如  $\text{CO}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{NO}_x$  等)，其必須在排放氣流中以昂貴且複雜的程序來處理。

連續申請案第 02443725 號敘述使用硫酸鐵、硫酸錳及磷酸鋰製造  $\text{LiXYPO}_4$  (X、Y = 金屬，例如鐵、錳等)，尚且以氫氧化鋰為起始材料，而未被充分詳細特徵化的一種固體物質會首先由其中被生成，接著藉由在 300 至 1000°C 之鍛燒步驟而被轉化為所需的產物。

將所提供硫酸鹽形式之金屬以關於磷酸鹽的莫耳當量進行導入，通常需要使產物接受徹底的清洗處理以將硫酸鹽含量降低至一可容忍量。由於腐蝕性行為，硫酸鹽係被習知為鋰離子電池中不被需要的雜質。然而鋰也會由於徹

底的清洗處理而從產物被移除掉一個可觀的量，因為在鋰正磷酸鹽當中僅有正磷酸三鋰具備非常低度的溶解度。若連續申請案第 02443725 號中的產物遭受到此種清洗處理，其即被認定為鋰已被清洗殆盡。不過，連續申請案第 02443725 號並沒有提及清洗處理，其依序將造成產物中高度的硫酸鹽污染。

若所導入陽離子與陰離子之溶解度與錯合常數或者結晶成長因子，可以藉由僅需求物種以可獨立形式在所選基質中被製造的反應程序方法而極度受到控制與調整，則藉由水熱或溶劑熱方法達到陽離子完全均勻的分佈程度原則上是可能的。在許多案例中，表面活性物質或加上促進所提供晶相之形成或促進在較佳方向之成長的添加物(本技術領域中熟習技藝者所習知之所謂的模版)，此時即被使用以控制晶體成長。在那些方法中，操作常常是在超過反應基質沸點的封閉系統中執行，當中涉及的壓力非常高。對反應器技術有高度需求。在許多案例中，所獲得產物仍然必須或額外地接著被鍛燒，以確保必要的結晶度。表面活性添加物必須大量地被移除以避免造成後續使用的任何負面影響。其亦可藉加熱而達成，那些物質即在當中燃燒掉或碳/灰化。

在無壓力模式下操作的方法也有所敘述，其中所需產品之結晶化時間總是被具體說明為數天到數週。其商業使用的利益性令人質疑。

## 【發明內容】

本發明之目的係為提供製造單金屬或合金金屬磷酸鹽，其相對地具能源效率與簡單，且可具以產出高純度的磷酸鹽，以使在與目前最佳技術相比下，其係更為適合用於鋰離子電池之鋰化陰極材料之製造的前驅化合物(前驅物)。

本發明目的之達成，係藉由一種製造  $(M1\ M2\ M3\ \dots\ Mx)_3(PO_4)_2 \cdot a\ H_2O$  型之單金屬或合金金屬磷酸鹽之方法， $0 \leq a \leq 9$ ，其中  $(M1, M2, M3\ \dots\ Mx)$  代表單金屬之一種金屬或合金金屬磷酸鹽之複數種金屬，且係選自 Mn, Fe, Co, Ni, Sc, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr, Hf, Re, Ru, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 及 Lu，前提為磷酸鹽中至少一種金屬係選自 Mn, Fe, Co 及 Ni，其中該方法的特徵在於：

a) 製造水性溶液(I)，其包含至少一或多種之金屬 Mn, Fe, Co 及 / 或 Ni 作為二價陽離子，藉由將氧化金屬(II)-、金屬(III)-及 / 或金屬(IV)化合物或其混合物，或具有混合氧化物級之化合物與至少一種之金屬 Mn, Fe, Co 及 / 或 Ni 之元素形式或合金一起引至含有磷酸之水性介質，並將該氧化金屬化合物與金屬之元素形式或合金(氧化還原反應中)反應以得到二價金屬離子；

b) 自磷酸之水性溶液(I)分離可能包含的固體物質；

c) 若磷酸鹽為合金金屬磷酸鹽且除了引入階段 a)之

溶液中的金屬以外還進一步包含選自 (M1, M2, M3...Mx) 之金屬，另外以水性溶液形式或以鹽形式之固體物質形式加入至少一該金屬 (M1, M2, M3...Mx) 之至少一種化合物至該水性溶液 (I)，其中該至少一種化合物較佳係選自該金屬之氫氧化物、氧化物、氧化物-氫氧化物、氧化物-水合物、碳酸鹽、氫氧化物碳酸鹽、羧酸鹽、硫酸鹽、氯化物或硝酸鹽；

d) 提供 pH 值為 5 至 8 且藉由與水性鹼金屬氫氧化物溶液中和而由水性磷酸溶液製造或由一或多種鹼金屬磷酸鹽之水性溶液製造之受體溶液 (II)；

e) 該水性溶液 (I) 係經計量地加入該受體溶液 (II) 中，且同時經計量地以最終溶液混合物的 pH 值維持在 5 至 8 範圍之方式加入鹼性水性鹼金屬氫氧化物溶液，較佳 6 至 7，其中沉澱  $(M1\ M2\ M3\ \dots\ Mx)_3(PO_4)_2 \cdot a\ H_2O$  型之磷酸鹽；及

f) 自反應溶分離經沉澱之磷酸鹽液。

符合本發明之單金屬磷酸鹽係為  $M_3(PO_4)_2 \cdot a\ H_2O$  型之磷酸鹽，且  $0 \leq a \leq 9$ ，其中 M 係選自 Mn, Fe, Co 及 Ni。在單金屬磷酸鹽案例中，化學式代號 (M1, M2, M3...Mx) 因此代表單一金屬 M。

符合本發明之混合金屬磷酸鹽係為  $(M1\ M2\ M3\ \dots\ Mx)_3(PO_4)_2 \cdot a\ H_2O$  型之磷酸鹽，且  $0 \leq a \leq 9$ ，其中化學式代號 (M1, M2, M3...Mx) 因此代表兩個或多個不同之金屬，其至少一者係選自 Mn, Fe, Co 及 Ni。排除已選自

Mn, Fe, Co 及 Ni 的金屬，其另一個金屬係選自 Mn, Fe, Co, Ni, Sc, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr, Hf, Re, Ru, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 及 Lu。

在階段 a) 中導入溶液 (I) 的金屬 Mn, Fe, Co 及 / 或 Ni，此處也被指定為“主要金屬”。在階段 c) 中任意地被導入溶液 (I) 之選自 Mn, Fe, Co, Ni, Sc, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr, Hf, Re, Ru, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 及 Lu 的金屬，此處也被指定為“摻雜金屬”。摻雜的金屬可在溶液內以二價金屬離子形式存在，但其亦可以三價或四價金屬離子形式存在於溶液中。某些摻雜金屬較佳以三價金屬存在。若根據本發明之磷酸鹽進一步被處理例如以提供為陰極材料，接著那些非二價之金屬離子會在結構中代表準脫位 (quasi-dislocation)，其可以有利益地影響陰極材料的效能。

相較於目前最佳技術，根據本發明製造單金屬或混合金屬磷酸鹽的方法既簡單且便宜。根據本發明之方法的進一步優點為磷酸水溶液 (I) 僅含有所需的金屬陽離子，且獨佔性地或優勢性地含有磷酸鹽陰離子或磷酸。在根據本發明之製造產物的進一步過程中，即因此不需要針對移除如硫酸鹽、硝酸鹽、氯鹽或其他外來陰離子而有昂貴操作。若根據本發明方法之階段 c) 中，摻雜金屬以例如其硫酸鹽、硝酸鹽或氯鹽之形式而被導入，硫酸鹽、硝酸鹽、氯鹽或其他外來陰離子會在被製造之產物仍可接受的少許

數量內被產生，而不會反向性地影響或僅在合理程度影響產物特性。根據本發明之磷酸鹽因而享有高純度，其會特別地適合例如針對鋰化陰極材料的製造。鋰化作用可以藉由簡單的熱反應步驟(鍛燒)而被執行，其中此處案例必須依照磷酸鹽材料之個別性質而加入合適的鋰鹽。似橄欖石之  $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$  或基本型  $\text{Li}(\text{M}_1, \text{M}_2, \text{M}_3 \dots \text{M}_x)_3(\text{PO}_4)$  之固體溶液可以根據本發明以簡單的方式由磷酸鹽而被製造。

根據本發明之方法得以獲得極度彈性的反應原理，其有可能代表文中所敘述之類型的大量磷酸鹽系統，例如(擬)二元、(擬)三元及(擬)四元系統。

根據本發明之方法足以提供對某些材料參數之控制，如晶相與陽離子分佈、晶形、微晶與次級粒徑，以及藉由適當選擇沈澱條件如 pH 值、濃度值、溫度等等所獲得之產物的化學純度。在該情況中，較佳產物係為具小板型晶形之前述產物，其具有單一性晶相及陽離子之均向分佈。在一較佳具體實施例中，小板型晶形產物具有板厚範圍 10 至 300 nm，特佳為 20 至 100 nm，更佳為 30 至 50 nm。

在根據本發明方法之第一反應階段中，氧化金屬(II)-、金屬(III)-及/或金屬(IV)化合物係與主要金屬或合金在磷酸的水性介質以氧化還原反應方式進行反應，以提供二價金屬離子。氧化化合物與主要金屬之間氧化還原反應的程序，係與當電子轉移發生於介面時其各自的比表面積有

關。氫氣之形成則被認為是並行的次級反應，其與電子由主要金屬形式轉移至氧化金屬形式有關。此牽涉了電子由主要金屬形式轉移至質子，並生成自由基，其藉自由基結合而形成氫氣。被使用之主要金屬與氧化金屬形式的粒徑，應該因而與彼此相符以抑制次級反應，並以獲得由便宜氧化金屬行事之溶解帶來的最大可能利益。一般而言，若氧化形式未提供充分大量的活性表面，主要金屬形式越細微，次級反應便對應性地更佳被促進。

依據反應溶液的個別組成，未反應組份可以在溶液中保持為固體殘留物。若固體物質仍包含在結果的反應溶液中，他們較佳地會從磷酸水溶液而被分離。固體物質之分離可以利用所有習知合適之分離液體與固體的方法而執行，例如過濾、離心、沉降等等。

若根據本發明所製造之磷酸鹽，係混合金屬磷酸鹽加上在階段 a) 被引入溶液中的金屬，包含有更多選自 (M1, M2, M3... Mx) 的金屬，則至少一種以水性溶液形式或以固體鹽類形式之金屬 (M1, M2, M3... Mx) 的至少一種化合物，係在水溶液 (I) 於階段 e) 中被計量加入受體溶液 (II) 之前而被加入水溶液 (I)，其中該至少一種化合物係較佳地選自金屬的氫氧化物、氧化物、氧化物-氫氧化物、氧化物-水合物、碳酸鹽、氫氧化物碳酸鹽、羧酸鹽、硫酸鹽、氯化物或硝酸鹽。在可能被包括的固體業已自磷酸水溶液 (I) 被分離之後，那些摻雜金屬的添加係較佳地在方法中的階段 c) 被完成。替代性地，所述摻雜金屬之添加，也可以在

階段 a) 溶液 (I) 的製造之後及可能被包括之固體物質的分離之前立即被執行。可能被包括之固體物質的分離則是接在摻雜金屬添加之後而執行。

合適的金屬鹽類(摻雜金屬)以所述形式加入，會使得將所需金屬含量或在被製造之磷酸鹽中金屬對彼此之比例進行極正確的調整成爲可能。這特別應用在以稍微少量使用的金屬。嚮往地，應引入金屬化合物，其在方法之進一步程序中不會將棘手的陰離子引入混合物中以確保非常高程度的產物純度。特別爲氫氧化物、氧化物、氧化物-氫氧化物、氧化物-水合物、碳酸鹽及氫氧化物碳酸鹽，其在盛行的酸條件中與形成的水反應或分解。若對於本領域中熟習技術人員所熟悉之所需緩衝液可被用以避免不想要的未成熟或未控制的沉澱。羧酸鹽亦適合當有機酸的混合物中剩餘的部分通常在產物的後續鍛燒中分解。若以硫酸鹽、氯化物或硝酸鹽在產物中的含量不超過對於個別應用皆可接受的特定限值，添加的金屬以其硫酸鹽、氯化物或硝酸鹽之形式亦適合用於摻雜金屬。

用以接續沉澱根據本發明之磷酸鹽之受體溶液 (II) 亦爲磷酸鹽溶液，具有在 5 至 8 區間中緩衝的 pH 值。受體溶液亦藉由與水性鹼金屬氫氧化物溶液中和而由水性磷酸溶液製造或直接由一或多種鹼金屬磷酸鹽之水性溶液製造。水性溶液 (I) 係經計量地加入用以沉澱根據本發明之磷酸鹽之受體溶液 (II)。在此方面，因磷酸溶液 (I) 之低 pH 值，鹼性水性鹼金屬氫氧化物溶液係同時經計量地加入以

維持所得反應混合物的 pH 值於 5 至 8 的區間。受體溶液 (II) 或所得反應混合物過低的 pH 值，低於 5 之 pH 值，具有缺點為，除了根據本發明之所需的晶相，亦可形成其他晶相，例如金屬氫或金屬二氫磷酸鹽。受體溶液 (II) 之過高 pH 值，高於 8 之 pH 值，具有缺點為形成微量的金屬氫氧化物，此代表根據本發明之產物中不想要的汙染。較佳地，鹼性水性鹼金屬氫氧化物係經計量的加入，以此方法正當經計量添加溶液 (I) 於反應混合物中時，有 6 至 7 區間之 pH 值。此具有優點為形成本發明之專有晶相。

在沉澱本發明之磷酸鹽後，將磷酸鹽與反應溶液分離。也就是一旦使用本身已知方法亦再次受到影響，例如過濾、離心、沉澱等。與反應溶液分離的磷酸鹽係接著經乾燥，也就是說從其中移除水。在周圍大氣中、在保護性氣體大氣中、及 / 或在減壓下及 / 或在升溫中 (高於室溫,  $25^{\circ}\text{C}$ ) 選擇性地影響乾燥程度。適合此目的的方法對於本領域中熟習技藝者是很熟悉的，且不需要仔細地描述。作為補充考量，注意下述的實施例。在乾燥操作中，自由水由從反應溶液分離的殘留物中移除。取決於所要的產物，然而結晶作用的結合水亦由乾燥操作移除成為想要的產物之水合物級。較佳地，產物被乾燥為水合物級  $(\text{M1 M2 M3} \dots \text{Mx})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot a \text{ H}_2\text{O}$  且  $0 \leq a \leq 8$ ，較佳地水合物級  $(\text{M1 M2 M3} \dots \text{Mx})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot a \text{ H}_2\text{O}$  且  $0 \leq a \leq 3$ 。乾燥為  $0 \leq a \leq 3$  之水合物級具有超越較高水合物級之優勢，即為其在廣泛溫度下穩定，且依據本發明其因此不會在後續之產物處理上有任何

問題。

根據本發明之特佳具體實施例中，磷酸鹽係包含至少兩種不同金屬  $M_1, M_2, M_3 \dots M_x$ 。根據本發明之方法在合金屬磷酸鹽之製造上具有相當可觀的優點，在效率、方法成本、能源消耗及可達成之產物純度方面超越目前最佳技術。此外，合金屬磷酸鹽中不同金屬之比例可以輕易且精確地被調整。尚且，根據本發明之方法使得藉由適當的選擇沈澱條件，諸如 pH 值、濃度值、溫度等等，以控制某些材料參數以及所得產物的化學純度成為可能。材料參數例如：晶相與陽離子分佈、晶形、晶粒與次級粒徑。以將金屬磷酸鹽與其他金屬混合並接著藉鍛燒而熱反應的已知方法，是不可能或僅有限度的可能而達成上述狀況，而且通常會承擔更為超過的能量涉入。

根據本發明之合金屬磷酸鹽理論上可以包含選自本文中所指定之任何不同數量的金屬。然而，合金屬磷酸鹽較佳地不會包含超過 10 種金屬  $M_1, M_2, M_3 \dots M_x$ ，特佳地不超過 6 種金屬。大多數案例中，根據本發明之種類的合金屬磷酸鹽，係有需要地被製造具有兩種、三種或四種不同金屬。經常地需要製造包含高比例之一或兩種不同選自 Mn、Fe、Co 及 / 或 Ni 的金屬 (即所謂的主要金屬)，以及個別地低比例之一或兩種所謂的摻雜金屬。舉例來說，根據本發明之含錳或含鐵的主要金屬磷酸鹽可以有利地包含低比例之更多金屬，如 Mg、Al、Cu 或 鑼系金屬，如同實施例 13 至 20 展示。

根據本發明之  $(M1\ M2\ M3 \dots Mx)_3(PO_4)_2 \cdot a\ H_2O$  型磷酸鹽，在較佳具體實施例中具有小板型晶形。

在本發明之方法的較佳具體實施例中，階段 e) 中  $(M1\ M2\ M3 \dots Mx)_3(PO_4)_2 \cdot a\ H_2O$  型磷酸鹽之沉澱係在 5 至 105 °C 之範圍中的溫度進行。在這樣的情況下，溫度可藉由適合的調節單元穩定維持在所需溫度附近  $\pm 5$  °C 的區間。較高的溫度通常導致產物中更明顯的結晶度。低於 5 °C 的溫度一般係公認可能需要多餘的冷卻。在室溫或在因反應發生的沉澱的溫度下產生沉澱是最有利的。在高於 105 °C 的溫度，反應混合物造成不想要的沸騰且可能是不利的。特佳是在階段 e) 中磷酸鹽的沉澱於 10 至 40 °C 範圍中之溫度進行，因為這是最便宜的。

在根據本發明方法之進一步較佳具體實施例中，碳來源在階段 e) 中經計量加入受體溶液 (II) 前係分散在水性溶液 (I) 中，其中碳來源包括元素碳或專門由元素碳組成，且係較佳選自石墨、膨脹石墨、類似碳黑或松煙的粉塵、碳奈米管 (CNT)、富勒烯、石墨烯、玻璃碳 (類玻璃碳)、碳纖維、活性炭或其混合物，或除了元素碳以外，上述碳來源包括有機化合物，其中有機化合物較佳係選自烴類、醇類、醛類、羧酸類、表面活性劑 (tensides)、寡聚物、聚合物、碳水化合物或其混合物。

在根據本發明之方法中添加碳來源至水性溶液 (I) 容許磷酸鹽-碳組成物的製造，材料本身的導電實施或由材料製造的產物可能為例如用以製造用於鋰-離子蓄電池之

陰極材料。加至溶液(I)之碳來源的添加量及特性在特定限制內可自由地調整產生的碳含量及導電性。關於沉積的磷酸鹽與碳之重量，想要的碳來源係以 1 至 10 重量%的碳量被加入該水性溶液(I)中，較佳 1.5 至 5 重量%的碳，特佳 1.8 至 4 重量%的碳。極高碳含量具有之缺點為在之後於鋰-離子電池的使用中降低活性陰極材料之最大可能量。以低於 1 重量%的碳含量，再也無法達到適當的導電性增加。

爲了增加溶液中碳成分的分散穩定度，取決於個別碳來源之本質，藉由機械力的作動在溶液中精細地分散碳來源是有利的。除了引入高剪力之已知方法外，使用攪拌球磨機是特別適合此目的。除了碳來源之精細分散外，使用攪拌球磨機代表亦可修飾來源的平均粒徑或凝聚尺寸。因此例如石墨的平均晶粒尺寸可被降至小於 300 奈米。雖然石墨通常具有初始疏水材料特性，在數天後幾乎沒有固體石墨沉澱的趨勢，所得的分散係高度穩定且均勻。所述的處理及混合物中多餘的自由磷酸鹽或磷酸提供了石墨的表面係經修飾且在分散液中的固體係經穩定。碳或石墨的親水性方法亦爲已知，其可有利地被使用，例如表面的部分氧化。在加入中，溶液中(I)碳來源的分散穩定性亦可有利地藉由加入表面活性物質而改善。

除了其他碳來源或替代地，聚合物或生物聚合物亦可被加入溶液中做爲碳來源。在勝過溶液中(I)之酸性條件下，藉由穩定地碳來源而提供優勢。若此成分應不可溶，

溶液中的分布亦可藉由剪力的反應而改善。

本發明之方法進一步的較佳具體實施例中，用於製造水性溶液(I)之含有磷酸之水性介質，其包括超過相較於氧化金屬化合物之金屬陽離子的莫耳量的總數而言的莫耳之磷酸，金屬陽離子被引入溶液且金屬以元素形式或作為合金被引入。沒有超過的磷酸，氧化還原反應在此種低速中不會發生，此方法對於商業應用不再具有吸引力。

在水性溶液(I)中想要的磷酸濃度在階段 a)中就水性溶液(I)的重量而言為 5%至 85%，較佳 10%至 40%，特佳 15%至 30%，更佳 20%至 25%。

在本發明方法之進一步的較佳具體實施例中，受體溶液(II)包含磷酸根離子，以  $P_2O_5$  計在 0.35 至 1.85 莫耳/公升之範圍內的濃度。磷酸根離子濃度低於 0.35 莫耳/公升具有缺點為反應混合物經多餘地稀釋，且就商業應用來說，多餘的大體積濾液必須經處理。超過 1.85 莫耳/公升  $P_2O_5$  之磷酸根離子濃度具有缺點為反應混合物因大比例的固體及所產生的高黏性而無法適當的經混合。因此，涉及的局部濃度梯度依次對於形成所需的晶相具有不利的影響。

在本發明方法的進一步較佳具體實施例中，氧化金屬化合物與元素形式或合金的金屬於階段 a)之反應係在 5°C 至 105°C 範圍內之溫度進行，較佳在 10°C 至 75°C 範圍內，特佳在 20°C 至 50°C 範圍內，根據本發明範圍內的溫度，且在令人滿意的速度而與空氣中的氧不涉及氧化現

象，可平穩的實施與各種金屬化合物的反應。

另外，對於氧化金屬化合物與元素形式或合金的金屬於階段 a) 之反應以密集徹底混合進行以達到均勻反應及避免反應溶液中之局部過度濃度。此亦應用於後續沉澱階段。

氧化金屬化合物與元素形式或合金的金屬於階段 a) 之所需反應係進行持續 1 分鐘至 240 分鐘的期間，較佳 5 分鐘至 120 分鐘，特佳 30 至 90 分鐘。針對足夠完成反應所需的反應期間取決於反應物及反應條件，且可簡單地藉由本領域中熟習技藝者藉由一些簡單的實驗測定。藉由極短反應時間，一般將不足以完全反應，且反應將涉及太多未反應地起始物質。然而反應時間亦不應太長而使方法變得不夠經濟。目標是要達到完全的反應以獲得預定的金屬組成物。如上述，在溶液中各金屬的濃度可藉由添加適合的金屬鹽類調整。然而此意味著額外的複雜度及花費，且增加程序的花費以及無法忍受之陰離子污染的風險。

本發明亦包括一種  $(M_1 M_2 M_3 \dots M_x)_3(PO_4)_2 \cdot a H_2O$  型之單金屬或合金屬磷酸鹽， $0 \leq a \leq 9$ ，其中  $(M_1, M_2, M_3 \dots M_x)$  代表單金屬之一種金屬或合金屬磷酸鹽之複數種金屬，且係選自 Mn, Fe, Co, Ni, Sc, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr, Hf, Re, Ru, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 及 Lu，前提為磷酸鹽中至少一種金屬係選自 Mn, Fe, Co 及 Ni，其係或可依照描述於此之本發明方法製造。

在本發明的具體實施例中，磷酸鹽係混合金屬磷酸鹽，其包含至少兩種不同金屬  $M_1, M_2, M_3 \dots M_x$ ，其中磷酸鹽較佳包含不超過 10 種不同金屬  $M_1, M_2, M_3 \dots M_x$ 。

在本發明的進一步具體實施例中，就與碳一起沉澱之混合金屬磷酸鹽之重量而言，磷酸鹽係以碳組成物的形式存在，且包含 1 至 10 重量%的碳，較佳 1.5 至 5 重量%的碳，特佳 1.8 至 4 重量%的碳。此具體實施例之優點上文中已有所敘述。

例如依照文獻中所描述的方法，本發明亦包括本發明之磷酸鹽用以製造鋰離子蓄電池之鋰化(含鋰)陰極材料之用途。根據本發明之磷酸鹽作為用以製造鋰化陰極材料之前驅物的用途對於已知用於此目的方法之用途具有優勢，根據本發明之磷酸鹽中，各種所需的金屬陽離子在高純度前驅物中以理想等向分佈形式存在，前驅物可使用簡單的已知方法在其晶相、組成物及晶形方面特徵化成良好定義的形式。根據本發明較佳為奈米級小板形式的初級微晶，在鋰化操作中藉由簡單且便宜的鍛燒處理中小板形式確保了最短可能擴散路徑及擴散時間。因不需要金屬離子擴散越過晶粒邊界，已經存在的金屬離子之理想等向分布在這樣的情況下亦降低所需的鍛燒溫度及鍛燒時間。定義的微晶結構確保在鍛燒操作中及在製造陰極材料中之清楚的定義及可再現的反應路徑。當主要成分已存在於經定義的化合物中，在前驅物混合物之精確製造中涉及的複雜性及開支與已知方法相比係明顯的降低。根據本發明之磷酸鹽的

高純度，特別是非常重要的缺少或非常低含量的陰離子雜質，例如硫酸鹽、硝酸鹽、氯化物等，因顯著的高循環抗性及使用壽命而在後續電池應用中具有影響，增加了鋰離子電池的經濟效益及允許例如電動車之應用。

本發明進一步關於用於 Li 離子蓄電池之鋰化(含鋰)陰極材料，使用本發明之磷酸鹽製造。

本發明進一步關於含有本發明之鋰化(含鋰)陰極材料之一種 Li 離子蓄電池。

最後本發明也關於製造包含單金屬或多種金屬(M1, M2, M3...Mx)之陽離子之水性溶液的方法，其中：

a) 在僅包含單金屬之水性溶液中的金屬係選自 Mn、Co 及 Ni，且

b) 在包含不同金屬之水性溶液中的金屬(M1, M2, M3...Mx)係選自 Mn, Fe, Co, Ni, Sc, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr, Hf, Re, Ru, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 及 Lu，前提為磷酸鹽中至少一種金屬係選自 Mn, Fe, Co 及 Ni，

其中該方法的特徵在於：

氧化金屬(II)-、金屬(III)-及/或金屬(IV)-化合物，或其混合物，或具有混合氧化級之化合物，其選自金屬 Mn、Fe、Co 及/或 Ni 之至少一種的氫氧化物、氧化物、氧化物-氫氧化物、氧化物-水合物、碳酸鹽與氫氧化物碳酸鹽，連同金屬 Mn、Fe、Co 及/或 Ni 之至少一種的元素態或合金一起被導入含磷酸的水性介質中；而氧化金屬化

合物會與金屬之元素態或合金反應(以一種氧化還原反應方式)以獲得二價金屬離子，並且

任意地金屬  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3 \dots M_x$  之至少一種的至少一種化合物會以水性溶液形式或固體物質之鹽類形式被加入水性溶液(I)，其中至少一種化合物係較佳地選自金屬的氫氧化物、氧化物、氧化物-氫氧化物、氧化物-水合物、碳酸鹽、氫氧化物碳酸鹽、羧酸鹽、硫酸鹽、氯鹽或硝酸鹽。

以該方法獲得之溶液代表了根據本發明前文所述方法的中間產物。依據個別儲存條件，此中間產物已驚人地被證明可以超過數天至數週的長期呈現穩定，並且保持適合用於與前述本發明相符之方法的進一步處理。然而，溶液也可以進一步被當作獨立產物而使用於其他需要所定義之組成與高純度之金屬磷酸鹽溶液的應用。令人吃驚的是，除了由文獻中所知的穩定磷酸鐵(II)溶液之外，根據本發明之方法也可能得以製造其他金屬如  $Mn$ 、 $Ni$  及  $Co$  之單金屬溶液，以及前述種類之合金金屬溶液。以不同金屬之特定氧化還原電位為基礎，那並不能真正地期待。可根據本發明而所獲之溶液，可以不只被用於電池製造，還主要地可以被反應以取得此處未更詳細敘述的其他產物。本領域熟習技藝者會熟悉此觀點，亦即舉例之沈澱也可以在低 pH 值被引發，低 pH 值則與其他產物有關，例如合金金屬的氫或二氫磷酸鹽也會導致，低 pH 值所引發沈澱接著也具有高純度，並且相當地不會被外來陰離子(非磷酸

鹽離子)所污染。爲了該目的之可能應用係爲例如當金屬 Fe、Mn、Ni 及 Co 以及磷酸鹽代表一般生長因素，用於任何種類動物、植物或其他微生物的微量營養素。可以從該處製造之溶液或產物使用金屬表面處理也是可信的，例如金屬之磷酸處理或熱成型。在該方面，被仔細地分散於溶液中之石墨的添加可能也非常有利。金屬磷酸鹽與石墨之液體混合物係習知用於期於鍛造處理中的正向分離與潤滑動作。

### 【實施方式】

#### 實施例 1

磷酸溶液(I)係由 80 克的 75% $H_3PO_4$  及 160 克的去離子水製成。加入 14.3 克的  $Mn_3O_4$  及 3.5 克的 Fe 至溶液(I)。在室溫攪拌溶液(I)90 分鐘，且接著過濾以移除可能殘存的溶解殘渣。

鹼性溶液亦由 40 克之 NaOH 及 1000 克去離子水製成。將 25 克之  $H_3PO_4$  及 100 克的水置於反應容器中，並以鹼性溶液中和至 7 之 pH 值，獲得受體溶液(II)。磷酸  $Me^{2+}$ -溶液(I)及鹼性溶液係經計量地加入經中和的受體溶液(II)，同時攪拌，使得受體溶液(II)的 pH 值總是維持在 6.5 及 7 之間。在結束經計量添加後，進一步攪拌溶液 5 分鐘。接著藉由 Nutsche 過濾器吸出沉澱固體，並以去離子水沖洗。在循環氣流乾燥箱中於 120°C 乾燥濾餅。

## 實施例 2

磷酸溶液 (I) 由 230 克之 75%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 460 克去離子水製造。8.9 克之  $\text{MnO}_2$  和 30.1 克之  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  一樣與 13.1 克的 Fe 加入溶液 (I)。在室溫攪拌溶液 (I) 60 分鐘，且接著過濾以移除可能殘存的溶解殘渣。

鹼性溶液亦由 120 克之 NaOH 及 3000 克去離子水製成。將 25 克之  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 100 克的水置於反應容器中，並以鹼性溶液中和至 7 之 pH 值，獲得受體溶液 (II)。磷酸  $\text{Me}^{2+}$ -溶液 (I) 及鹼性溶液係經計量地加入經中和的受體溶液 (II)，同時攪拌，使得受體溶液 (II) 的 pH 值總是維持在 6.5 及 7 之間。在結束經計量添加後，進一步攪拌溶液 5 分鐘。接著藉由 Nutsche 過濾器吸出沉澱固體，並以去離子水沖洗。在循環氣流乾燥箱中於 90°C 乾燥濾餅。

## 實施例 3

磷酸溶液 (I) 由 80 克之 75%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 160 克去離子水製造。14.3 克之  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  與 3.8 克的 Co 加入溶液 (I)。在 60 °C 攪拌溶液 (I) 60 分鐘，且接著過濾以移除可能殘存的溶解殘渣。

鹼性溶液亦由 40.4 克之 NaOH 及 229 克的水製成。將 25 克之  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 100 克的水置於反應容器中，並以鹼性溶液中和至 7 之 pH 值，獲得受體溶液 (II)。磷酸  $\text{Me}^{2+}$ -溶液 (I) 及鹼性溶液係經計量地加入，同時攪拌，使得受體溶液 (II) 的 pH 值總是維持在 6.5 及 7 之間。在結束經計

量添加後，進一步攪拌溶液 5 分鐘。接著藉由 Nutsche 過濾器吸出沉澱固體，並以去離子水沖洗。在循環氣流乾燥箱中於 70°C 乾燥濾餅。

#### 實施例 4

磷酸溶液 (I) 由 80 克之 75%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 160 克去離子水製造。14.1 克之  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  與 3.5 克的 Fe 加入溶液 (I)。在 60°C 攪拌溶液 (I) 60 分鐘，而且加入溶解於 100 克水中之 33.1 克的  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。過濾得到的溶液以移除可能殘存的溶解殘渣。

鹼性溶液亦由 50 克之 NaOH 及 500 克的水製成。將 10 克之  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 100 克的水置於反應容器中，並以鹼性溶液中和至 7 之 pH 值，獲得受體溶液 (II)。磷酸  $\text{Me}^{2+}$ -溶液 (I) 及鹼性溶液係經計量地加入經中和的受體溶液 (II)，同時攪拌，使得受體溶液 (II) 的 pH 值總是維持在 6.5 及 7 之間。在結束經計量添加後，進一步攪拌溶液 5 分鐘。接著藉由 Nutsche 過濾器吸出沉澱固體，並以去離子水沖洗。在循環氣流乾燥箱中於 100°C 乾燥濾餅。

#### 實施例 5

磷酸溶液 (I) 由 80 克之 75%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 160 克去離子水製造。14.1 克之  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  與 3.8 克的 Co 加入溶液 (I)。在 60°C 攪拌溶液 (I) 60 分鐘，且接著過濾得到的溶液以移除可能殘存的溶解殘渣。

鹼性溶液亦由 50 克之 NaOH 及 500 克之水製成。將 10 克之  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 100 克的水置於反應容器中，並以鹼性溶液中和至 7 之 pH 值，獲得受體溶液(II)。磷酸  $\text{Me}^{2+}$ -溶液(I)及鹼性溶液係經計量地加入經中和的受體溶液(II)，同時攪拌，使得受體溶液(II)的 pH 值總是維持在 6.5 及 7 之間。在結束經計量添加後，進一步攪拌溶液 5 分鐘。接著藉由 Nutsche 過濾器吸出沉澱固體，並以去離子水沖洗。在循環氣流乾燥箱中於  $70^\circ\text{C}$  乾燥濾餅。

#### 實施例 6

磷酸溶液(I)由 80 克之 75%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 160 克去離子水製造。14.4 克之  $\text{Co}_3\text{O}_4$  與 3.8 克的 Co 加入溶液(I)。在室溫攪拌溶液(I)60 分鐘，且接著過濾以移除可能殘存的溶解殘渣。

鹼性溶液亦由 41.9 克之 NaOH 及 376.8 克之水製成。將 10 克之  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 100 克的水置於反應容器中，並以鹼性溶液中和至 7 之 pH 值，獲得受體溶液(II)。磷酸  $\text{Me}^{2+}$ -溶液(I)及鹼性溶液係經計量地加入經中和的受體溶液(II)，同時攪拌，使得受體溶液(II)的 pH 值總是維持在 6.5 及 7 之間。在結束經計量添加後，進一步攪拌溶液 5 分鐘。接著藉由 Nutsche 過濾器吸出沉澱固體，並以去離子水沖洗。在循環氣流乾燥箱中於  $80^\circ\text{C}$  乾燥濾餅。

#### 實施例 7

磷酸溶液(I)由 80 克之 75%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 160 克去離子水製造。14.1 克之  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  與 3.5 克的 Fe 加入溶液(I)。在 60  $^\circ\text{C}$  攪拌溶液(I)60 分鐘，且接著過濾以移除可能殘存的溶解殘渣。

鹼性溶液亦由 17.6 克之 NaOH 及 158.7 克之水製成。將 10 克之  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 100 克的水置於反應容器中，並以鹼性溶液中和至 7 之 pH 值，獲得受體溶液(II)。磷酸  $\text{Me}^{2+}$ -溶液(I)及鹼性溶液係經計量地加入經中和的受體溶液(II)，同時攪拌，使得受體溶液(II)的 pH 值總是維持在 6.5 及 7 之間。在結束經計量添加後，進一步攪拌溶液 5 分鐘。接著藉由 Nutsche 過濾器吸出沉澱固體，並以去離子水沖洗。在循環氣流乾燥箱中於 80  $^\circ\text{C}$  乾燥濾餅。

#### 實施例 8

磷酸溶液(I)由 80 克之 75%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 160 克去離子水製造。14.1 克之  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  與 4.5 克的 Mn 加入溶液(I)。在 20  $^\circ\text{C}$  攪拌溶液(I)90 分鐘，且接著過濾以移除可能殘存的溶解殘渣。

鹼性溶液亦由 17.6 克之 NaOH 及 158.7 克之水製成。將 10 克之  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 100 克的水置於反應容器中，並以鹼性溶液中和至 7 之 pH 值，獲得受體溶液(II)。磷酸  $\text{Me}^{2+}$ -溶液(I)及鹼性溶液係經計量地加入經中和的受體溶液(II)，同時攪拌，使得受體溶液(II)的 pH 值總是維持在 6.5 及 7 之間。在結束經計量添加後，進一步攪拌溶液 5

分鐘。接著藉由 Nutsche 過濾器吸出沉澱固體，並以去離子水沖洗。在循環氣流乾燥箱中於 80°C 乾燥濾餅。

#### 實施例 9

磷酸溶液 (I) 由 80 克之 75%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 160 克之去離子水製造。將 14.4 克之  $\text{Co}_3\text{O}_4$  與 3.5 克的 Fe 加入溶液 (I)。在室溫攪拌溶液 (I) 60 分鐘，且接著過濾以移除可能殘存的溶解殘渣。

鹼性溶液亦由 41.9 克之 NaOH 及 376.8 克之水製成。將 10 克之  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 100 克的水置於反應容器中，並以鹼性溶液中和至 7 之 pH 值，獲得受體溶液 (II)。磷酸  $\text{Me}^{2+}$ -溶液 (I) 及鹼性溶液係經計量地加入經中和的受體溶液 (II)，同時攪拌，使得受體溶液 (II) 的 pH 值總是維持在 6.5 及 7 之間。在結束經計量添加後，進一步攪拌溶液 5 分鐘。接著藉由 Nutsche 過濾器吸出沉澱固體，並以去離子水沖洗。在循環氣流乾燥箱中於 80°C 乾燥濾餅。

#### 實施例 10

磷酸溶液 (I) 由 80 克之 75%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 160 克之去離子水製造。將 14.3 克之  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  與 3.5 克的 Fe 加入溶液 (I)。在室溫攪拌溶液 (I) 90 分鐘，且接著加入溶解於 20 克水中的 17.7 克之  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。接著過濾以移除可能殘存的溶解殘渣。

鹼性溶液亦由 40 克之 NaOH 及 1000 克之水製成。將

25 克之  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 100 克的水置於反應容器中，並以鹼性溶液中中和至 7 之 pH 值，獲得受體溶液 (II)。磷酸  $\text{Me}^{2+}$ -溶液 (I) 及鹼性溶液係經計量地加入經中和的受體溶液 (II)，同時攪拌，使得受體溶液 (II) 的 pH 值總是維持在 6.5 及 7 之間。在結束經計量添加後，進一步攪拌溶液 5 分鐘。接著藉由 Nutsche 過濾器吸出沉澱固體，並以去離子水沖洗。在循環氣流乾燥箱中於  $80^\circ\text{C}$  乾燥濾餅。

#### 實施例 11

磷酸溶液 (I) 由 80 克之 75%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 160 克之去離子水製造。將 14.3 克之  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  與 3.5 克的 Fe 加入溶液 (I)。在  $60^\circ\text{C}$  攪拌溶液 (I) 90 分鐘，接著將溶解於 20 克水中的 2.6 克之  $\text{Mg}(\text{乙酸})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  加入。接著過濾以移除可能殘存的溶解殘渣。

鹼性溶液亦由 50 克之 NaOH 及 450 克之水製成。將 10 克之  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 100 克的水置於反應容器中，並以鹼性溶液中中和至 7 之 pH 值，獲得受體溶液 (II)。磷酸  $\text{Me}^{2+}$ -溶液 (I) 及鹼性溶液係經計量地加入經中和的受體溶液 (II)，同時攪拌，使得受體溶液 (II) 的 pH 值總是維持在 6.5 及 7 之間。在結束經計量添加後，進一步攪拌溶液 5 分鐘。接著藉由 Nutsche 過濾器吸出沉澱固體，並以去離子水沖洗。在循環氣流乾燥箱中於  $80^\circ\text{C}$  乾燥濾餅。

#### 實施例 12

磷酸溶液(I)由 80 克之 75%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 160 克之去離子水製造。將 14.3 克之  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  與 2.2 克的 Fe 及 1.5 克的 Co 加入溶液(I)。在室溫攪拌溶液(I)90 分鐘，且接著過濾以移除可能殘存的溶解殘渣。

鹼性溶液亦由 40 克之 NaOH 及 1000 克之去離子水製成。將 25 克之  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 100 克的水置於反應容器中，並以鹼性溶液中中和至 7 之 pH 值，獲得受體溶液(II)。磷酸  $\text{Me}^{2+}$ -溶液(I)及鹼性溶液係經計量地加入，同時攪拌，使得受體溶液(II)的 pH 值總是維持在 6.5 及 7 之間。在結束經計量添加後，進一步攪拌溶液 5 分鐘。接著藉由 Nutsche 過濾器吸出沉澱固體，並以去離子水沖洗。在循環氣流乾燥箱中分別於  $60^\circ\text{C}$  與  $120^\circ\text{C}$  切割濾餅及乾燥各個部分之濾餅。

### 實施例 13

磷酸溶液(I)由 80 克之 75%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 160 克之去離子水製造。將 14.3 克之  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  與 2.2 克的 Fe 以及 1.5 克之 Co 加入溶液(I)。在室溫攪拌溶液(I)90 分鐘，接著過濾以移除可能殘存的溶解殘渣。接著將溶解於 20 克水中的 2.6 克之  $\text{Mg}(\text{乙酸})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  混入溶液中。

鹼性溶液亦由 40 克之 NaOH 及 1000 克之去離子水製成。將 25 克之  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 100 克的水置於反應容器中，並以鹼性溶液中中和至 7 之 pH 值，獲得受體溶液(II)。磷酸  $\text{Me}^{2+}$ -溶液(I)及鹼性溶液係經計量地加入經中和的受體溶

液(II)，同時攪拌，使得受體溶液(II)的 pH 值總是維持在 6.5 及 7 之間。在結束經計量添加後，進一步攪拌溶液 5 分鐘。接著藉由 Nutsche 過濾器吸出沉澱固體，並以去離子水沖洗。在循環氣流乾燥箱中分別於 60°C 與 120°C 切割濾餅及乾燥各個部分之濾餅。

#### 實施例 14

磷酸溶液(I)由 1090 克之 75%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 2380 克之去離子水製造。將 209 克之  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  與 51 克的 Fe 加入溶液(I)。在室溫攪拌溶液(I)90 分鐘，接著將溶解於 20 毫升水中的 1.94 克之  $\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  形成之 100 克的溶液加入，緊接著過濾以移除可能殘存的溶解殘渣。

鹼性溶液亦由 50 克之 NaOH 及 450 克之水製成。將 10 克之  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 100 克的水置於反應容器中，並以鹼性溶液中和至 7 之 pH 值，獲得受體溶液(II)。磷酸  $\text{Me}^{2+}$ -溶液(I)及鹼性溶液係經計量地加入經中和的受體溶液(II)，同時攪拌，使得受體溶液(II)的 pH 值總是維持在 6.5 及 7 之間。在結束經計量添加後，進一步攪拌溶液 5 分鐘。接著藉由 Nutsche 過濾器吸出沉澱固體，並以去離子水沖洗。在循環氣流乾燥箱中於 80°C 乾燥濾餅。

#### 實施例 15

磷酸溶液(I)由 1090 克之 75%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 2380 克之去離子水製造。將 209 克之  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  與 51 克的 Fe 加入溶液

(I)。在室溫攪拌溶液(I)90分鐘，接著將溶解於20毫升稀釋HCl中的0.65克之 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 形成之100克的溶液加入，緊接著過濾以移除可能殘存的溶解殘渣。

鹼性溶液亦由50克之NaOH及450克之水製成。將10克之 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 及100克的水置於反應容器中，並以鹼性溶液中和至7之pH值，獲得受體溶液(II)。磷酸 $\text{Me}^{2+}$ -溶液(I)及鹼性溶液係經計量地加入經中和的受體溶液(II)，同時攪拌，使得受體溶液(II)的pH值總是維持在6.5及7之間。在結束經計量添加後，進一步攪拌溶液5分鐘。接著藉由Nutsche過濾器吸出沉澱固體，並以去離子水沖洗。在循環氣流乾燥箱中於 $80^\circ\text{C}$ 乾燥濾餅。

#### 實施例 16

磷酸溶液(I)由1090克之75% $\text{H}_3\text{PO}_4$ 及2380克之去離子水製造。將209克之 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 與51克的Fe加入溶液(I)。在室溫攪拌溶液(I)90分鐘，接著將溶解於20毫升水中的1.09克之 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 所形成的100克溶液加入，接著過濾以移除可能殘存的溶解殘渣。

鹼性溶液亦由50克之NaOH及450克之水製成。將10克之 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 及100克的水置於反應容器中，並以鹼性溶液中和至7之pH值，獲得受體溶液(II)。磷酸 $\text{Me}^{2+}$ -溶液(I)及鹼性溶液係經計量地加入經中和的受體溶液(II)，同時攪拌，使得受體溶液(II)的pH值總是維持在6.5及7之間。在結束經計量添加後，進一步攪拌溶液5分鐘。接

著藉由 Nutsche 過濾器吸出沉澱固體，並以去離子水沖洗。在循環氣流乾燥箱中於 80°C 乾燥濾餅。

#### 實施例 17

磷酸溶液 (I) 由 1090 克之 75%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 2380 克之去離子水製造。將 209 克之  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  與 51 克的 Fe 加入溶液 (I)。在室溫攪拌溶液 (I) 90 分鐘，接著將溶解於 20 毫升水中的 1.12 克之  $\text{EuCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  所形成的 100 克溶液加入，且接著過濾以移除可能殘存的溶解殘渣。

鹼性溶液亦由 50 克之 NaOH 及 450 克之水製成。將 10 克之  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 100 克的水置於反應容器中，並以鹼性溶液中和至 7 之 pH 值，獲得受體溶液 (II)。磷酸  $\text{Me}^{2+}$ -溶液 (I) 及鹼性溶液係經計量地加入，同時攪拌，使得受體溶液 (II) 的 pH 值總是維持在 6.5 及 7 之間。在結束經計量添加後，進一步攪拌溶液 5 分鐘。接著藉由 Nutsche 過濾器吸出沉澱固體，並以去離子水沖洗。在循環氣流乾燥箱中於 80°C 乾燥濾餅。

#### 實施例 18

磷酸溶液 (I) 由 1090 克之 75%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 2380 克之去離子水製造。將 209 克之  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  與 51 克的 Fe 加入溶液 (I)。在室溫攪拌溶液 (I) 90 分鐘，接著將溶解於 20 毫升稀釋 HCl 中的 0.66 克之  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  所形成的 100 克溶液加入，且接著過濾以移除可能殘存的溶解殘渣。

鹼性溶液亦由 50 克之 NaOH 及 450 克之水製成。將 10 克之  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 100 克的水置於反應容器中，並以鹼性溶液中和至 7 之 pH 值，獲得受體溶液 (II)。磷酸  $\text{Me}^{2+}$ -溶液 (I) 及鹼性溶液係經計量地加入經中和的受體溶液 (II)，同時攪拌，使得受體溶液 (II) 的 pH 值總是維持在 6.5 及 7 之間。在結束經計量添加後，進一步攪拌溶液 5 分鐘。接著藉由 Nutsche 過濾器吸出沉澱固體，並以去離子水沖洗。在循環氣流乾燥箱中於  $80^\circ\text{C}$  乾燥濾餅。

#### 實施例 19

磷酸溶液 (I) 由 1090 克之 75%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 2380 克之去離子水製造。將 209 克之  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  與 51 克的 Fe 加入溶液 (I)。在室溫攪拌溶液 (I) 90 分鐘，接著將溶解於 20 毫升稀釋 HCl 中的 0.95 克之  $\text{ZrOCl}_2$  所形成的 100 克溶液加入，接著過濾以移除可能殘存的溶解殘渣。

鹼性溶液亦由 50 克之 NaOH 及 450 克之水製成。將 10 克之  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 100 克的水置於反應容器中，並以鹼性溶液中和至 7 之 pH 值，獲得受體溶液 (II)。磷酸  $\text{Me}^{2+}$ -溶液 (I) 及鹼性溶液係經計量地加入經中和的受體溶液 (II)，同時攪拌，使得受體溶液 (II) 的 pH 值總是維持在 6.5 及 7 之間。在結束經計量添加後，進一步攪拌溶液 5 分鐘。接著藉由 Nutsche 過濾器吸出沉澱固體，並以去離子水沖洗。在循環氣流乾燥箱中於  $80^\circ\text{C}$  乾燥濾餅。

## 實施例 20

磷酸溶液 (I) 由 1090 克之 75%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 2380 克之去離子水製造。將 209 克之  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  與 51 克的 Fe 加入溶液 (I)。在室溫攪拌溶液 (I) 90 分鐘，接著將溶解於 20 毫升稀釋 HCl 中的 0.33 克之  $\text{CaCl}_2$  所形成的 100 克溶液加入，接著過濾以移除可能殘存的溶解殘渣。

鹼性溶液亦由 50 克之 NaOH 及 450 克之水製成。將 10 克之  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 100 克的水置於反應容器中，並以鹼性溶液中和至 7 之 pH 值，獲得受體溶液 (II)。磷酸  $\text{Me}^{2+}$ -溶液 (I) 及鹼性溶液係經計量地加入經中和的受體溶液 (II)，同時攪拌，使得受體溶液 (II) 的 pH 值總是維持在 6.5 及 7 之間。在結束經計量添加後，進一步攪拌溶液 5 分鐘。接著藉由 Nutsche 過濾器吸出沉澱固體，並以去離子水沖洗。在循環氣流乾燥箱中於  $80^\circ\text{C}$  乾燥濾餅。

表 1 結合實施例 1 至 20 以及各產物的分析研究結果。

實施例顯示，依照本發明的方法，獲得根據本發明帶有結晶的水含量之單金屬或多金屬磷酸鹽，且金屬對磷酸鹽 ( $\text{PO}_4$ ) 的比例係約 3 比 2。若所包含的金屬 Fe, Mn, Ni 及 Co 係因此以其二價形式存在於產物中。可理解的，在另一氧化階段中，有非常少量的這些金屬，例如 Fe 可在粒子表面有些微程度的氧化，例如在乾燥操作中且在高溫。此種由二價形式的些微偏差根據本發明可被視作無可避免的雜質，藉此不能構成選離本發明之保護範圍。摻雜

的金屬可以其穩定或已知的氧化階段之形式存在。

在 X 光繞射分析中，實施例 1 至 20 的產物應皆與藍鐵礦晶體結構型  $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$  或其脫水階段或先前未描述的晶體結構型（在本文被認定是  $[\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  晶體結構型）有關聯。

乾燥溫度對結晶作用之結合水的含量有影響。乾燥溫度越高且乾燥時間越長，相應地結晶的水含量越少。降低的水分壓加速了乾燥的進行。

粉末 x 光影像分析及穿透式電子顯微鏡中之電子繞射分析，例如實施例 1、2、3、8 及 10 至 20 之產物，其呈現的繞射圖形顯示，存在軸長為  $13.2 \pm 0.2$ ;  $8.6 \pm 0.2$  及  $8.1 \pm 0.2$  埃的斜方晶系基本晶胞。這些具有特定參數的基本晶胞迄今在相關的數據庫中對於組成物  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  及其(偽)二元、(偽)三元或(偽(四元))變體的化合物仍為未知，特定參數根據在特定範圍內金屬組分的各個組成物有些微不同。

若根據本發明的產物專門含有 Mn 作為金屬(見實施例 8)或若包括其他金屬，則觀察到此結構。實施例的結果僅暗示相對於所有包括的金屬，至少約 55% 的錳含量是需要的或足以形成所需的  $[\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  晶體結構型。然而，實施例中調查以外的其他陽離子比例亦並非不可能導致此種結構的形成。

本文中特定之的具有  $[\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  晶體結構型的產品皆顯示相同的 X 光繞射分析影像，取決於各種金屬

的特性及濃度，故僅有峰值位置具有些微的位移，此係由不同離子半徑及基本晶胞中晶格中的陽離子位置所佔據的不同程度造成。

國際繞射數據中心 (International Centre for Diffraction Data, ICDD) 的數據庫，在號碼 003-0426，具有對於  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  型之化合物的粉末繞射檔案 (Powder Diffraction File, PDF) 登錄，但在儲存於數據庫的數據及對於本發明之  $[\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  晶體結構型] 產物在此實驗測定的值之間關於所述反射的位置、數量及密度沒有一致性。此外，在 ICDD 數據庫中對於所描述的化合物，沒有儲存描述完整晶體結構的結晶學數據。因此迄今沒有描述在此特別指明的本發明之  $[\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  晶體結構型。

本發明產物明顯涉及初級微晶的小板狀晶形，其中掃描式電子顯微鏡中的板厚可以約 30 至 50 奈米的大小等級測定，在許多情況中是  $<30$  奈米。在具有高鎳比例的產品情況中（實施例 4），亦可能發現球形初級微晶。

所製成產物的小板狀晶形原則上允許微晶的緊密堆積，也就是說小板可以較圓球粒子情況更小的空隙體積堆疊。建構成層狀之材料的聚合或凝聚可簡單的在剪力效應下藉由一般方法轉換成初級粒子的分散。

當鋰離子在反應中必須行進短擴散路徑時，本發明產物的晶體小板之小厚度確保磷酸鹽之鋰化中的高反應速率，以得到活性陰極材料。當 Li 離子的擴散距離及時間

與習知材料相較明顯地降低時，此亦導致完成的陰極材料之改善的導電度。

表1

實施例	使用的元素金屬、氧化金屬化合物及鹽類							分析結果						
	M1	M2	M3	M4	T*	M1 [重量%]	M2 [重量%]	M3 [重量%]	M4 [重量%]	晶體結構	晶形			
1	Fe	Mn3O4	-	-	120	24.4	75.6	-	-	Mn3(PO4)2 · 3 H2O	小板狀			
2	Fe	MnO2	Mn3O4	-	120	31.8	68.2	-	-	Mn3(PO4)2 · 3 H2O	小板狀			
3	Co	Mn3O4	-	-	70	37.3	62.7	-	-	Mn3(PO4)2 · 3 H2O	小板狀			
4	Fe	Fe3O4	NiSO4	-	100	39.2	---	60.8	-	藍鐵礦型	小板狀+球形			
5	Co	Fe3O4	-	-	70	25.7	74.3	-	-	藍鐵礦型	小板狀			
6	Co	Co3O4	-	-	80	100.0	---	-	-	藍鐵礦型	小板狀			
7	Fe	Fe3O4	-	-	80	100.0	---	-	-	藍鐵礦型	小板狀			
8	Mn	Mn3O4	-	-	80	100.0	---	-	-	Mn3(PO4)2 · 3 H2O	小板狀			
9	Fe	Co3O4	-	-	80	11.2	88.8	-	-	藍鐵礦型	小板狀			
10	Fe	Mn3O4	CoSO4	-	80	19.4	58.2	22.4	-	Mn3(PO4)2 · 3 H2O	小板狀			
11	Fe	Mn3O4	MgOAc2	-	80	25.2	72.9	1.8	-	Mn3(PO4)2 · 3 H2O	小板狀			
12	Fe	Co	Mn3O4	-	80	14.6	12.4	73.0	-	Mn3(PO4)2 · 3 H2O	n.k.			
13	Fe	Co	Mn3O4	MgOAc2	80	13.7	12.4	73.0	1.0	Mn3(PO4)2 · 3 H2O	n.k.			
14	Fe	Mn3O4	Al2(SO4)3	-	80	24.6	72.7	2.7	-	Mn3(PO4)2 · 3 H2O	n.k.			
15	Fe	Mn3O4	CuCO3. Cu(OH)2	-	80	24.3	70.8	5.0	-	Mn3(PO4)2 · 3 H2O	n.k.			
16	Fe	Mn3O4	LaCl3	-	80	23.8	68.1	8.1	-	Mn3(PO4)2 · 3 H2O	n.k.			
17	Fe	Mn3O4	EuCl3	-	80	23.6	69.5	6.9	-	Mn3(PO4)2 · 3 H2O	n.k.			
18	Fe	Mn3O4	SnCl2	-	80	24.0	70.2	5.8	-	Mn3(PO4)2 · 3 H2O	n.k.			
19	Fe	Mn3O4	ZrOCl2	-	80	24.2	70.6	5.2	-	Mn3(PO4)2 · 3 H2O	n.k.			
20	Fe	Mn3O4	CaCl2	-	80	25.1	73.0	1.9	-	Mn3(PO4)2 · 3 H2O	n.k.			

- T\* = 乾燥溫度; "vac" = 真空;

- "分析結果"下的M1,M2,M3及M4=引入金屬之重量%,相對於引入金屬的總量  
(...=前述欄位中詳細指明的金屬之相同金屬比例)

**【圖式簡單說明】**

第 1 圖顯示以  $\text{CuK}\alpha$ -輻射為基礎，實施例 8 之產物之 X 光粉末繞射圖譜。

第 2 圖顯示穿透式電子顯微鏡 (TEM) 紀錄實施例 8 之產物的個別小板形式晶體。

第 3 圖顯示 TEM 研究實施例 8 之產物的個別小板形式晶體所得的電子繞射影像。

第 4 圖顯示電子顯微鏡紀錄之實施例 1 的產物。

第 5 圖顯示電子顯微鏡紀錄之實施例 3 的產物。

第 6 圖顯示電子顯微鏡紀錄之實施例 6 的產物。

第 7 圖顯示使用  $\text{CuK}\alpha$ -輻射之實施例 5 產物的 X 光粉末繞射圖譜，其可以完全依照 PDF 75-1186 ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$ ) 及 41-0375 ( $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$ ) 索引。

第 8 圖顯示使用  $\text{CuK}\alpha$ -輻射之實施例 4 產物的 X 光粉末繞射圖譜，其可以完全依照 PDF 75-1186 ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$ ) 及 46-1388 ( $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$ ) 索引。



## 七、申請專利範圍：

1. 一種用以製造  $(M1\ M2\ M3\dots Mx)_3(PO_4)_2 \cdot a\ H_2O$  型之單金屬或合金屬磷酸鹽之方法， $0 \leq a \leq 9$ ，其中  $(M1, M2, M3\dots Mx)$  代表單金屬之一種金屬或合金屬磷酸鹽之複數種金屬，且係選自 Mn, Fe, Co, Ni, Sc, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr, Hf, Re, Ru, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 及 Lu，前提為磷酸鹽中至少一種金屬係選自 Mn, Fe, Co 及 Ni，其中該方法的特徵在於：

a) 製造水性溶液 (I)，其包含至少一或多種之金屬 Mn, Fe, Co 及 / 或 Ni 作為二價陽離子，藉由將氧化金屬 (II)-、金屬 (III)- 及 / 或金屬 (IV) 化合物或其混合物，或具有混合氧化物級之化合物與至少一種之金屬 Mn, Fe, Co 及 / 或 Ni 之元素形式或合金一起引至含有磷酸之水性介質，並將該氧化金屬化合物與金屬之元素形式或合金 (氧化還原反應中) 反應以得到二價金屬離子，該混合氧化物級係選自至少一種之金屬 Mn, Fe, Co 及 / 或 Ni 之氫氧化物、氧化物、氧化物-氫氧化物、氧化物-水合物、碳酸鹽及氫氧化物碳酸鹽；

b) 從磷酸水性溶液 (I) 分離可能包含的固體物質；

c) 若磷酸鹽為合金屬磷酸鹽且除了引入階段 a) 之溶液中的金屬以外還進一步包含選自  $(M1, M2, M3\dots Mx)$  之金屬，另外以水性溶液形式或以鹽形式之固體物質形式加入至少一該金屬  $(M1, M2, M3\dots Mx)$  之至少一種化合物至該

水性溶液(I)，其中該至少一種化合物係選自該金屬之氫氧化物、氧化物、氧化物-氫氧化物、氧化物-水合物、碳酸鹽、氫氧化物碳酸鹽、羧酸鹽、硫酸鹽、氯化物或硝酸鹽；

d) 提供 pH 值為 5 至 8 之受體溶液(II)，其藉由以水性鹼金屬氫氧化物溶液中和而由水性磷酸溶液製造或由一或多種鹼金屬磷酸鹽之水性溶液製造；

e) 該水性溶液(I)係經計量地加入該受體溶液(II)中，且同時經計量地以最終反應混合物的 pH 值維持在 5 至 8 範圍之方式加入鹼性水性鹼金屬氫氧化物溶液，其中沉澱  $(M1 M2 M3 \dots Mx)_3(PO_4)_2 \cdot a H_2O$  型之磷酸鹽；及

f) 從反應溶液分離經沉澱之磷酸鹽。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中乾燥從該反應溶液分離之該經沉澱之磷酸鹽。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該磷酸鹽為混合金屬磷酸鹽，包含至少兩種不同金屬  $M1, M2, M3 \dots Mx$ 。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中階段 e)中產物  $(M1, M2, M3 \dots Mx)_3(PO_4)_2 \cdot a H_2O$  型之沉澱係在 5 至 105 °C 之範圍中的溫度進行。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中碳來源在階段 e)中經計量加入該受體溶液(II)前係分散在該水性溶液(I)中，其中該碳來源包括元素碳或專門由元素碳組成，且係選自石墨、膨脹石墨、類似碳黑或松煙的煤煙、碳奈米

管 (CNT)、富勒烯、石墨烯、玻璃碳(類玻璃碳)、碳纖維、活化碳或其混合物，或除了元素碳以外，上述該碳來源包括有機化合物，其中該有機化合物係選自烴類、醇類、醛類、羧酸類、表面活性劑(tensides)、寡聚物、聚合物、碳水化合物或其混合物。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中就與碳一起沉澱之磷酸鹽之重量而言，該碳來源係以 1 至 10 重量%的碳量被加入該水性溶液(I)中。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中用以製造該水性溶液(I)之包括磷酸的水性介質，包括該磷酸以超過金屬陽離子之莫耳量總和的莫耳引入該氧化金屬化合物及以元素形式或作為合金引入之金屬的溶液中。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該受體溶液(II)包含磷酸離子，以  $P_2O_5$  在 0.35 至 1.85 莫耳/公升之範圍內的濃度計算之。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氧化金屬化合物與元素形式或合金的金屬於階段 a)之反應係在  $5^{\circ}C$  至  $105^{\circ}C$  範圍內之溫度進行，及/或以密集徹底混合，及/或持續 1 分鐘至 240 分鐘的期間。

10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該水性溶液(I)中的磷酸濃度在階段 a)中就該水性溶液(I)的重量而言為 5%至 85%。

11. 一種  $(M1 M2 M3 \dots Mx)_3(PO_4)_2 \cdot a H_2O$  型之單金屬或混合金屬磷酸鹽， $0 \leq a \leq 9$ ，其中  $(M1, M2, M3 \dots Mx)$  代表

單金屬之一種金屬或合金屬磷酸鹽之複數種金屬，且係選自 Mn, Fe, Co, Ni, Sc, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr, Hf, Re, Ru, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 及 Lu，前提為磷酸鹽中至少一種金屬係選自 Mn, Fe, Co 及 Ni，該單金屬或合金屬磷酸鹽係根據上述申請專利範圍之一者製造。

12. 如申請專利範圍第 11 項之磷酸鹽，其中該磷酸鹽為合金屬磷酸鹽，包含至少兩種不同金屬 M1, M2, M3 ... Mx。

13. 如申請專利範圍第 11 或 12 項之磷酸鹽，其中就與碳一起沉澱之合金屬磷酸鹽之重量而言，該磷酸鹽係以碳組成物的形式存在，且包含 1 至 10 重量%的碳。

14. 一種如申請專利範圍第 11 至 13 項中任一項之磷酸鹽之用途，用以製造鋰離子蓄電池之鋰化(含鋰)陰極材料。

15. 一種使用如申請專利範圍第 11 至 13 項中任一項之磷酸鹽製造鋰離子蓄電池之鋰化(含鋰)陰極材料。

16. 一種包括如申請專利範圍第 15 項之鋰化(含鋰)陰極材料之鋰離子蓄電池。

17. 一種用以製造包含單金屬或各種金屬(M1, M2, M3 ... Mx)陽離子之水性溶液之方法，其中

a) 僅包含單一金屬之水性溶液中之金屬係選自 Mn, Co 及 Ni；且

b) 包含各種金屬之水性溶液中之金屬(M1, M2,

M3...Mx)係選自 Mn, Fe, Co, Ni, Sc, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr, Hf, Re, Ru, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 及 Lu, 前提為至少一種金屬係選自 Mn, Fe, Co 及 Ni;

其中該方法之特徵在於：

氧化金屬(II)-、金屬(III)-及/或金屬(IV)化合物或其混合物，或具有混合氧化物級之化合物與至少一種之金屬 Mn, Fe, Co 及/或 Ni 之元素形式或合金一起引至含有磷酸之水性介質，並將該氧化金屬化合物與金屬之元素形式或合金(氧化還原反應中)反應以得到二價金屬離子，該混合氧化物級係選自至少一種之金屬 Mn, Fe, Co 及/或 Ni 之氫氧化物、氧化物、氧化物-氫氧化物、氧化物-水合物、碳酸鹽或氫氧化物碳酸鹽；且

任意地將以水性溶液形式或以鹽形式之固體物之至少一種金屬 M1, M2, M3...Mx 之至少一種化合物加入該水性溶液(I)，其中該至少一種化合物係選自該金屬之氫氧化物、氧化物、氧化物-氫氧化物、氧化物-水合物、碳酸鹽、氫氧化物碳酸鹽、羧酸鹽、硫酸鹽、氯化物或硝酸鹽。