



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201223859 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：100131701

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 02 日

(51)Int. Cl. : **C01B25/30 (2006.01)**

H01M4/485 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2010/09/03 日本

2010-198303

(71)申請人：昭和電工股份有限公司 (日本) SHOWA DENKO K. K. (JP)

日本

(72)發明人：白川彰彥 SHIRAKAWA, AKIHIKO (JP) ; 河邊功 KABE, ISAO (JP) ; 利根川明央
TONEGAWA, AKIHISA (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 35 頁

(54)名稱

鋰金屬磷酸鹽之製造方法

METHOD FOR MANUFACTURING LITHIUM METAL PHOSPHATE

(57)摘要

一種鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其係包含在極性溶劑之存在下，使由氫氧化鋰等之鋰離子(Li^+)源、二價過渡金屬硫酸鹽等之二價過渡金屬離子(M^{2+})源及磷酸等之磷酸離子(PO_4^{3-})源之轉換成鋰金屬磷酸鹽之反應在 150°C 以上開始進行。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201223859 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：100131701

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 02 日

(51)Int. Cl. : **C01B25/30 (2006.01)**

H01M4/485 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2010/09/03 日本

2010-198303

(71)申請人：昭和電工股份有限公司 (日本) SHOWA DENKO K. K. (JP)

日本

(72)發明人：白川彰彥 SHIRAKAWA, AKIHIKO (JP)；河邊功 KABE, ISAO (JP)；利根川明央
TONEGAWA, AKIHISA (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 35 頁

(54)名稱

鋰金屬磷酸鹽之製造方法

METHOD FOR MANUFACTURING LITHIUM METAL PHOSPHATE

(57)摘要

一種鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其係包含在極性溶劑之存在下，使由氫氧化鋰等之鋰離子(Li^+)源、二價過渡金屬硫酸鹽等之二價過渡金屬離子(M^{2+})源及磷酸等之磷酸離子(PO_4^{3-})源之轉換成鋰金屬磷酸鹽之反應在 150°C 以上開始進行。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於鋰金屬磷酸鹽之製造方法。更詳細言之，本發明為有關在作為能使鋰離子電池之容量提昇之正極活性物質為有用的鋰金屬磷酸鹽之製造方法。

【先前技術】

以化學式 LiMPO_4 等所示的鋰金屬磷酸鹽，相較於 LiCoO_2 為廉價，且已知使用其之電池之安全性為高。因此，鋰金屬磷酸鹽在作為鋰離子電池用正極活性物質，特別是搭載於汽車等之大型電池用之正極活性物質，備受期待。

作為鋰金屬磷酸鹽之製造方法，已知有固相合成法、共沈煅燒法、玻璃結晶化法、水熱合成法等。此等之中又以水熱合成法為適合於鋰離子電池用正極活性物質，因可得到小粒徑之鋰金屬磷酸鹽而優異。

專利文獻 1 中揭示著一種鋰鐵磷酸鹽之製造方法，其係包含將磷酸鋰及氯化鐵(II)四水合物與蒸餾水一起置入於耐壓容器中，以氬氣取代並予以密閉，之後，將此耐壓容器置入於 180°C 之油浴中，將容器加溫使產生反應。然後揭示著，使用以此製法所得到的鋰鐵磷酸鹽之鋰離子電池，該電池之放電容量為 3.38mAh 。

專利文獻 2 中揭示著一種鋰鐵磷酸鹽之製造方法，其係包含將含有硫酸亞鐵七水合物與磷酸之水溶液置入於蒸

壓鍋中，並將含有氫氧化鋰之水溶液注入蒸壓鍋中，以 50℃加熱並進行氮氣沖淡，之後使昇溫至 160℃，以 160℃進行水熱處理。

專利文獻 3 中記載著一種鋰金屬磷酸鹽之製法，其係含有下述步驟 a～步驟 c；步驟 a：使磷酸鋰、二價金屬鹽及酸性磷酸源在極性溶劑中產生反應，並使生成含有二價金屬之磷酸鹽之懸浮液；步驟 b：將鹼性鋰源加入於在該步驟 a 所得到的懸浮液中，使生成沈澱物；步驟 c：將在該步驟 b 所得到的沈澱物轉換成為鋰金屬磷酸鹽。專利文獻 3 中揭示著，在步驟 a 使液體之 pH 由未滿 2 之值上昇至 2～6 之範圍內、在步驟 b 使液體之 pH 上昇至 6～8 之範圍內之值。更，專利文獻 3 揭示著，步驟 a 與步驟 b 時將溫度保持在 5℃～80℃，在步驟 c 之水熱合成反應時，將溫度設定為 100～250℃之內容。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]特開 2002-151082 號公報

[專利文獻 2]特表 2007-511458 號公報

[專利文獻 3]特表 2008-532910 號公報

[專利文獻 4]特開 2010-40272 號公報

[專利文獻 5]特開 2010-170997 號公報

[非專利文獻]

[非專利文獻 1]Solid State Ionics 178(2008)、1680-1681 頁

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

然而，以專利文獻 1、2 及 3 中記載之製法所得到的鋰鐵磷酸鹽，使用該等鋰鐵磷酸鹽所得到的鋰離子電池之放電容量，仍不足以作為汽車用等大型電池等所使用者。

因此，本發明之目的係以提供一作為正極活性物質為有用的鋰金屬磷酸鹽之製造方法。本發明之目的係以提供一容量為高的鋰離子電池之製造方法。

[解決課題之手段]

專利文獻 1、2 及 3 中記載之製法，係使鋰離子源、鐵離子源及磷酸離子源在室溫附近混合，將其一邊徐徐提昇至 160～180℃範圍之溫度，一邊予以進行反應。如專利文獻 2 中所記載般，當熱水之溫度超過 110℃附近時，鋰鐵磷酸鹽會開始生成。另一方面，在非專利文獻 1 中教示著，在低熱水溫度時，二價過渡金屬離子會進入到鋰端，並可得到在鋰端之二價過渡金屬離子之佔有率為高的鋰金屬磷酸鹽。

本發明團隊推測，以專利文獻 1 等記載之製法所得到的鋰鐵磷酸鹽，之所以無法得到高容量之鋰離子電池之原因，係因在正極活性物質中含有多數在鋰端之二價過渡金屬離子之佔有率為高的鋰金屬磷酸鹽。因此，本發明團隊在未滿 150℃之水熱合成反應為實質上不會產生之狀態下，調製鋰離子源、二價過渡金屬離子源及磷酸離子源，使

水熱合成反應在 150°C 以上反應、進行般地予以操作，結果發現可得到進入到鋰端之過渡金屬離子為大幅降低之鋰金屬磷酸鹽。接著，發現藉由使用此鋰金屬磷酸鹽，可得到高放電容量之鋰離子電池。本發明係基於此等見解，更藉由不斷重覆之檢討遂而完成者。

即，本發明係包含以下者。

[1]一種鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其係包含在極性溶劑之存在下，使由鋰離子 (Li^+) 源、二價過渡金屬離子 (M^{2+}) 源及磷酸離子 (PO_4^{3-}) 源之轉換成鋰金屬磷酸鹽之反應在 150°C 以上開始進行。

[2]如 [1]之鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其中在未滿 150°C 時，在轉換成鋰金屬磷酸鹽之反應為實質上未產生之狀態下，進而含有調製鋰離子 (Li^+) 源、二價過渡金屬離子 (M^{2+}) 源及磷酸離子 (PO_4^{3-}) 源。

[3]如前述 [1]或 [2]之鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其中前述轉換反應，係藉由使含有鋰離子、二價過渡金屬離子及磷酸離子中任 1 種離子之液體 A 與含有其以外離子之液體 B 在 150°C 以上接觸，而開始進行。

[4]如前述 [3]之鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其中液體 A 係含有鋰離子之液體，液體 B 係含有二價過渡金屬離子及磷酸離子之液體。

[5]如前述 [3]之鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其中液體 A 係含有磷酸離子之液體，液體 B 係含有二價過渡金屬離子及鋰離子之液體。

[6]如前述[3]之鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其中液體 A 係含有二價過渡金屬離子之液體，液體 B 係含有磷酸離子及鋰離子之液體。

[7]如前述[1]或[2]之鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其中前述轉換反應，係藉由使含有鋰離子、二價過渡金屬離子及磷酸離子之未滿 pH4 之液體 C 之 pH 以成為 4 以上，而開始進行。

[8]如前述[7]之鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其中使液體 C 之 pH 以成為 4 以上，係將 pH9 以上之液體添加至液體 C 中。

[9]如前述[8]之鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其中 pH9 以上之液體，係含有氨、胺類、或氫氧化鋰之液體。

[10]如前述[1]～[9]中任一項之鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其中鋰離子源為氫氧化鋰。

[11]如前述[1]～[10]中任一項之鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其中磷酸離子源為磷酸。

[12]如前述[1]～[11]中任一項之鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其中二價過渡金屬離子源為二價過渡金屬硫酸鹽。

[13]如前述[1]～[12]中任一項之鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其中二價過渡金屬離子係由鐵離子及錳離子所成之群所選出之至少 1 種。

[14]如前述[1]～[13]中任一項之鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其中二價過渡金屬離子源為硫酸鐵(II)、硫酸鐵(II)水合物、硫酸錳(II)及/或硫酸錳(II)水合物。

[15]如前述[1]～[14]中任一項之鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其中鋰離子源或二價過渡金屬離子源，係磷酸鋰或二價過渡金屬磷酸鹽。

[16]如前述[1]～[15]中任一項之鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其中前述轉換反應係在0.5MPa以上之壓力下進行。

[17]如前述[1]～[16]中任一項之鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其中極性溶劑為水。

[18]一種鋰離子電池用正極材料之製造方法，其係包含使用如前述[1]～[17]中任一項之方法來製造鋰金屬磷酸鹽之步驟。

[19]一種鋰離子電池用正極材料之製造方法，其係將鋰金屬磷酸鹽與含碳物質或導電性物質，或此等之前驅物予以混合，在惰性條件下或還原條件下，進而含有將該混合物煅燒之步驟。

[20]一種鋰離子電池之製造方法，其係包含使用如前述[1]～[17]中任一項之方法來製造鋰金屬磷酸鹽之步驟。

[21]一種鋰離子電池之製造方法，其係包含使用如前述[18]或[19]之方法來製造鋰離子電池用正極材料之步驟。

[22]一種鋰金屬磷酸鹽，其係使用如前述[1]～[17]中任一項之方法所得到。

[23]一種鋰金屬磷酸鹽，其係藉由粉末X射線繞射與Rietveld法(Rietveld Analysis)進行解析，在鋰端之二價過渡金屬離子之佔有率為1.5%以下。

[24]一種導電性鋰金屬磷酸鹽，其係將如前述[22]或[23]

之鋰金屬磷酸鹽以碳被覆所成。

[25]如前述[22]～[24]中任一項之鋰金屬磷酸鹽或導電性鋰金屬磷酸鹽，其體積平均粒徑 D_{50} 係 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 。

[發明之效果]

藉由本發明之製造方法，可得到在作為正極活性物質為有用的鋰金屬磷酸鹽。藉由使用以本發明之製造方法所得到的鋰金屬磷酸鹽作為正極材料，可得到容量高的鋰離子電池。

[實施發明的最佳形態]

本發明相關之鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其係包含在極性溶劑之存在下，使由鋰離子(Li^+)源、二價過渡金屬離子(M^{2+})源及磷酸離子(PO_4^{3-})源之轉換成鋰金屬磷酸鹽之反應在 150°C 以上開始進行。

作為本發明相關之製造方法所使用的極性溶劑，舉例如水、甲醇、乙醇、2-丙醇、乙二醇、丙二醇、丙酮、環己酮、2-甲基吡咯啉酮、乙基甲基酮、2-乙氧基乙醇、碳酸丙烯酯、碳酸仲乙酯、碳酸二甲酯、二甲基甲醯胺、二甲亞砷等。此等之中，較佳為水。此等可單獨 1 種或組合 2 種以上予以使用。

作為二價過渡金屬離子(M^{2+})，舉例如鐵離子、鈷離子、鎳離子、錳離子等。此等之中，較佳為鐵離子及/或錳離子。作為二價過渡金屬離子源，舉例如二價過渡金屬

硫酸鹽、二價過渡金屬氯化物、二價過渡金屬氟化物、二價過渡金屬溴化物、二價過渡金屬碘化物、二價過渡金屬硝酸鹽、二價過渡金屬磷酸鹽、二價過渡金屬草酸鹽、二價過渡金屬醋酸鹽等。二價過渡金屬離子源，較佳為容易溶解於極性溶劑之化合物。此等之中，較佳為二價過渡金屬硫酸鹽，更佳為硫酸鐵(II)、硫酸鐵(II)水合物、硫酸錳(II)及/或硫酸錳(II)水合物。

鋰離子(Li^+)源，較佳為容易溶解於極性溶劑之化合物。例如，舉例如氫氧化鋰、氯化鋰、氟化鋰、溴化鋰、碘化鋰、氧化鋰、硫酸氫鋰、磷酸二氫鋰、磷酸鋰、碳酸鋰、碳酸氫鋰等。此等之中，較佳為氫氧化鋰。

磷酸離子(PO_4^{3-})源，較佳為容易溶解於極性溶劑之化合物。例如，舉例如磷酸(正磷酸)、偏磷酸、焦磷酸、三磷酸、四磷酸、磷酸氫、磷酸二氫、磷酸銨、磷酸酐銨、磷酸二氫銨、磷酸氫二銨、磷酸鋰、磷酸鐵等。尚，磷酸鋰或二價過渡金屬磷酸鹽，亦可作為鋰離子源或二價過渡金屬離子源使用。

在本發明之製造方法中，首先，在未滿 150°C 時，在轉換成鋰金屬磷酸鹽之反應為實質上未產生之狀態下，調製鋰離子(Li^+)源、二價過渡金屬離子(M^{2+})源及磷酸離子(PO_4^{3-})源。在此，所謂的轉換反應為實質上未產生之狀態，意指成為 LiMPO_4 等鋰金屬磷酸鹽之轉換反應，即，由鋰離子、二價過渡金屬離子及磷酸離子之水熱合成反應為未產生之狀態。因此，磷酸離子源與鋰離子源之間所產生

的反應、二價過渡金屬離子源與鋰離子源之間所產生的反應、二價過渡金屬離子源與磷酸離子源之間所產生的反應等在未包含在該轉換反應中。

作為前述離子源之調製，舉例如 a1)使含有鋰離子、二價過渡金屬離子及磷酸離子中任 1 種離子之液體 A 與含有其以外離子之液體 B 在不接觸之狀態下進行調製，及 a2)調製含有鋰離子、二價過渡金屬離子及磷酸離子之未滿 pH4 之液體 C。

作為 a1)之調製之具體例，舉例如，液體 A 方面為調製含有鋰離子之液體，液體 B 方面為調製含有二價過渡金屬離子及磷酸離子之液體之樣態；液體 A 方面為調製含有磷酸離子之液體，液體 B 方面為調製含有二價過渡金屬離子及鋰離子之液體之樣態；及液體 A 方面為調製含有二價過渡金屬離子之液體，液體 B 方面為調製含有磷酸離子及鋰離子之液體之樣態。

接著，使該液體 A 與液體 B 為不接觸般地，具體為不使液體 A 與液體 B 混合。如此般地，使轉換成鋰金屬磷酸鹽之反應在未滿 150℃以實質上未產生般地進行設定。

另一方面，作為 a2)之調製之具體例，舉例如，將鋰離子源、二價過渡金屬離子源及磷酸離子源添加於強酸性之液體中來調製液體 C 之樣態；事先將強酸性之液體與含有鋰離子之液體混合，並將含有二價過渡金屬離子之液體及含有磷酸離子之液體添加於其中來調製液體 C 之樣態；將鋰離子源、二價過渡金屬離子源及磷酸離子源添加於約

80℃以下之水中，並將強酸性之液體添加於其中來調製液體 C 之樣態。含有鋰離子、二價過渡金屬離子及磷酸離子之液體 C，較佳為 pH 為未滿 4。藉由將液體 C 之 pH 保持於未滿 4，使轉換成鋰金屬磷酸鹽之反應在未滿 150℃以實質上未產生般地進行設定。

在各離子源之調製中，較佳為將鋰離子、二價過渡金屬離子及磷酸離子設定為與鋰金屬磷酸鹽之化學計量比為大約相同之比例。依照本發明之製造方法，藉由調整各離子源之比例，亦可得到如專利文獻 4 或專利文獻 5 中所記載般，以 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{P}_z\text{O}_4$ (但，x 為 0.95~1.05、y 為 0.85~1.05、z 為 0.95~1.03) 所示之鋰金屬磷酸鹽。

接著，使轉換成鋰金屬磷酸鹽之反應在 150℃以上、較佳為 175℃以上開始及進行。

作為使反應開始及進行之操作，舉例如 b1) 使液體 A 與液體 B 接觸，及 b2) 使液體 C 之 pH 成為 4 以上。

b1) 之操作時，較佳為將以 a1) 之調製所得到的液體 A 及/或液體 B，在使液體 A 與液體 B 接觸前予以加溫。接著，在混合液體 A 與液體 B 時，較佳為將該混合液之溫度以不會成為未滿 150℃般地予以設定。混合時只要是該混合液之溫度為成為 150℃以上，另一之液體可較 150℃為低溫，但為了防止極端之溫度不均勻，另一之液體較佳為 100℃以上。又，在混合液體 A 與液體 B 時，該混合液之 pH 較佳為 4 以上、更佳為 7 以上。

另一方面，b2) 之操作時，較佳為將以 a2) 之調製所得

到的液體 C，以保持於未滿 pH4 之狀態設定為 150℃ 以上。若在 pH 已為 4 以上之狀態下來升高液體 C 之溫度時，在 100℃ 附近便會開始轉換成鋰金屬磷酸鹽之反應。

為了使液體 C 之 pH 設定為 4 以上，可添加鹼性液體、較佳為 pH9 以上之液體於液體 C 中。於液體 C 中添加鹼性液體時，較佳為將該混合液之溫度以不會成為未滿 150℃ 般地予以設定。於液體 C 中添加鹼性液體時，只要是該混合液之溫度為成為 150℃ 以上，鹼性液體可較 150℃ 為低溫，但為了防止極端之溫度不均勻，鹼性液體較佳為 100℃ 以上。

用來將液體 C 之 pH 設定為 4 以上所添加之鹼性液體中，較佳設定為不含有鈉離子、鉀離子等鋰以外之鹼金屬之離子。若含有鋰以外之鹼金屬之離子時，鋰離子電池之性能有降低之傾向。作為該鹼性液體，舉例如含有氨、胺類、氫氧化鋰等之液體。

轉換成該鋰金屬磷酸鹽之反應，較佳為在 0.5MPa 以上、更佳為在 1~10MPa 之壓力下進行。例如，在蒸壓鍋般之耐壓反應器中進行該反應。反應器內較佳為以惰性氣體所取代。作為惰性氣體，舉例如氮、氬等。

使反應在 150℃ 以上開始後，將溫度維持在 150℃ 以上，使轉換反應結束。轉換反應中，較佳為將液體予以攪拌。藉由此轉換反應，可得到鋰金屬磷酸鹽為懸浮之液體。

將所得到的懸浮液冷卻，進行固液分離。被分離之液體中，因有含有未反應之鋰離子等之情形，可由被分離之

液體進行鋰離子源等之回收。回收方法未特別限制。例如，將鹼性磷酸源加入於被分離之液體中，使磷酸鋰沈澱。接著，將該沈澱物回收，並可作為鋰離子源或磷酸離子源而再使用。

自懸浮液所分離之固體，即，鋰金屬磷酸鹽，視所需地進行洗淨，並使乾燥。乾燥時，較佳為選擇不會使二價過渡金屬被氧化般之條件。該乾燥，較佳為使用真空乾燥法。

為了賦予鋰金屬磷酸鹽導電性，可將鋰金屬磷酸鹽與含碳物質或導電性物質，或是此等之前驅物混合，使該混合物視所需地予以真空乾燥，接著，可在惰性條件下或還原條件下，較佳為在 $500^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 之溫度下，進行煅燒。藉由進行如此之煅燒時，可得到被碳被覆之鋰金屬磷酸鹽。煅燒時，較佳為選擇不會使二價過渡金屬被氧化般之條件。

作為在上述煅燒為可使用之含碳物質或導電性物質，舉例如碳黑、導電性碳、氣相法碳纖維、奈米碳管、奈米碳纖維等。又，作為在上述煅燒為可使用之前驅物，如碳水化合物類等，只要是在煅燒步驟能得到導電性物質之物質即可，可廣泛地使用，宜為糖質、醇、醚等之水溶性有機物。

本發明之鋰金屬磷酸鹽，藉由粉末 X 射線繞射與 Rietveld 法 (Rietveld Analysis) 進行解析，在鋰端之二價過渡金屬離子之佔有率較佳為 1.5% 以下、更佳為 1.3% 以下、又更佳為

1.1%以下。尚，所謂的 Rietveld 法，係假定結晶構造模型，並使由該構造所推導出的 X 射線繞射圖型成為符合實際所測量之 X 射線繞射圖型般地，將該結晶構造之各種參數（晶格常數或佔有率等）予以精密化之方法。

本發明相關之鋰離子電池用正極材料，係含有使用前述之方法所製造的鋰金屬磷酸鹽。該鋰金屬磷酸鹽，較佳為被碳被覆者。

正極材料之鋰金屬磷酸鹽，體積平均粒徑 D_{50} 較佳為 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 、更佳為 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 。鋰金屬磷酸鹽之粒徑，可藉由控制前述轉換成鋰金屬磷酸鹽之反應時之溫度、壓力、攪拌強度等，或藉由將所得的鋰金屬磷酸鹽進行粉碎及分級而予以調整。尚，粒徑可藉由雷射繞射散亂法進行測定。

鋰離子電池用正極材料中，視所需，亦可含有黏合劑、導電性助劑、離子傳導性化合物、增黏劑、分散劑、潤滑材等。

作為黏合劑，舉例如聚乙烯、聚丙烯、乙烯丙烯共聚物、乙烯丙烯三共聚物、聚丁二烯橡膠、苯乙烯聚丁二烯橡膠、丁基橡膠、聚四氟乙烯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚偏二氟乙烯、聚環氧乙烷、聚環氧丙烷、聚環氧氯丙烷、聚磷腈、聚丙烯腈等。

作為導電性助劑，舉例如銀粉等之導電性金屬粉；爐黑、Ketjen black、乙炔黑等之導電性碳粉；奈米碳管、奈米碳纖維、氣相法碳纖維等。作為導電性助劑，較佳為

氣相法碳纖維。氣相法碳纖維，該纖維徑較佳為 5nm 以上、 $0.2\mu\text{m}$ 以下。纖維長/纖維徑之比，較佳為 5~1000。氣相法碳纖維之含有量，相對於正極材料之乾燥質量，較佳為 0.1~10 質量%。

作為離子傳導性化合物，舉例如殼糖、聚殼質糖等之多糖類，或該多糖類之交聯物等。

作為增黏劑，舉例如羧甲基纖維素、聚乙烯醇等。

本發明之鋰離子電池，係具備正極與負極。正極，係將前述的正極材料藉由各種的成形法所成形者。又，對於該正極，通常會層合有用來容易與端子或導電線等通電之集電體。

正極，例如，將糊料狀之正極材料塗佈集電體，使乾燥，藉由進行加壓成形，或藉由將粉粒狀之正極材料於集電體上進行加壓成形而得到。正極之厚度，通常為 0.04mm 以上、0.15mm 以下。藉由調整成形時所施加之壓力，可得到任意電極密度之正極。成形時所施加之壓力，較佳為 $1\text{t}/\text{cm}^2 \sim 3\text{t}/\text{cm}^2$ 左右。

作為集電體，舉例如導電性金屬之箔、導電性金屬之網、導電性金屬之沖壓金屬等。作為導電性金屬，可使用含有銅、鋁、鎳等者。作為正極用集電體，較佳為含有鋁者。

負極，可使用鋰離子電池以往以來所使用者。

負極，係將含有黑鉛等之負極活性物質之負極材料藉由各種的成形法而成形者。作為成形法，可採用與正極之

成形法為類似之方法。又，對於該負極，通常會層合有用來容易與端子或導電線等通電之集電體。作為負極用之集電體，較佳為含有銅者。負極材料，亦可進而含有以往習知的負極用添加劑。

鋰離子電池，通常為正極與負極浸漬於電解質中。電解質，可為液體、凝膠或固體。

作為液體電解質，舉例如鋰鹽之非水系溶劑溶液。作為鋰鹽，舉例如 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等。作為液體電解質中所使用的非水系溶劑，較佳為自由碳酸伸乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸丙烯酸酯、碳酸丁烯酯、 γ -丁內酯、及碳酸伸乙烯酯所成之群所選出之至少 1 種。

作為固體電解質或凝膠電解質，舉例如磺化苯乙烯-烯烴共聚物等之高分子電解質、使用聚環氧乙烷與 MgClO_4 之高分子電解質、具有氧雜環丁烷(trimethylene oxide)構造之高分子電解質等。作為高分子電解質中所使用的非水系溶劑，較佳為自由碳酸伸乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸丙烯酸酯、碳酸丁烯酯、 γ -丁內酯、及碳酸伸乙烯酯所成之群所選出之至少 1 種。

視所需，正極與負極之間可設置分隔器。作為分隔器，可舉例如不織布、織布、微細孔質薄膜等，或此等之組合者等。

本發明相關之鋰離子電池，可在各種領域使用。例如，可例舉個人電腦、平板型電腦、筆記型電腦、行動電話

、無線對講機、電子記事簿、電子辭典、PDA(Personal Digital Assistant)、電子計器、電子鎖、電子標籤、電力儲藏裝置、電動工具、玩具、數位照相機、數位攝影機、AV機器、除塵器等之電氣·電子機器；電動汽車、油電混合汽車、電動機車、油電混合機車、電動腳踏車、電動輔助腳踏車、鐵路火車、航空機、船舶等之交通工具；太陽光發電系統、風力發電系統、潮力發電系統、地熱發電系統、熱差發電系統、振動發電系統等之發電系統等。

【實施方式】

[實施例]

以下舉例實施例，將本發明更具體地予以說明。惟，本發明並不限定於此等實施例者，並包含將上述技術事項單獨1種或組合2種以上之全數樣態。

(實施例 1)

[調製]

在已充滿氫氣之手套箱內，進行以下之操作。

藉由使氫氣在蒸餾水中起泡15小時，調製脫氣水。

使 L(+)-抗壞血酸(關東化學公司製 特級)0.65g 溶解於脫氣水 300ml 中。使 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (和光純藥公司製 特級)55.61g 溶解於其中。接著，使 H_3PO_4 (關東化學公司製 特級 85.0%水溶液)23.06g 溶解於其中。將所得到水溶液作為 A1 液體。

使 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (關東化學公司製 鹿特級) 25.18g 溶解於脫氣水 200ml 中。將此水溶液作為 B1 液體。B1 液體之 pH 為 14。

將 A1 液體置入簡易型蒸壓鍋 (耐壓玻璃工業公司製、Hyper-Glaster TEM-V1000N; SUS316 不鏽鋼製容器) 中，蓋上蓋子。開起氣體導入噴嘴與氣體排出噴嘴，並由氣體導入噴嘴以 1L/分鐘之流量將氮氣導入於蒸壓鍋內 5 分鐘。接著，關閉氣體排出噴嘴，然後關閉氣體導入噴嘴。將攪拌速度設定於 300rpm，開始攪拌。將蒸壓鍋之溫度設定於 180℃，開始加熱。以 1 小時使由室溫昇溫至 180℃ 為止。

藉由配管加熱裝置將高壓注入裝置 (股份有限公司 AKICO 公司製、MDP-300) 接續於前述蒸壓鍋中。將 B1 液體安置於該高壓注入裝置中。

〔水熱合成反應〕

在蒸壓鍋內之 A1 液體之溫度變成 180℃ 後，使用配管加熱裝置，將 B1 液體之溫度保持在 150℃，同時將 B1 液體以 1mL/分鐘自高壓注入裝置注入到蒸壓鍋中。

B1 液體之注入結束後，將蒸壓鍋內之液體以 180℃ 攪拌 7 小時。之後，將蒸壓鍋內之液體冷卻至室溫。B1 液體注入結束後之液體 pH 為 7.2。

將懸浮液自蒸壓鍋取出。使用離心分離機將此進行固液分離。將上清液丟棄，加入新的蒸餾水，進行攪拌使再

分散。將該分散液使用離心分離機進行固液分離。將上清液丟棄。持續此操作，直至上清液之導電率成爲 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以下爲止。

接著，在上清液之導電率成爲 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以下時，將所得到的固形分在已控制爲 90°C 之真空乾燥機內使乾燥，得到鋰鐵磷酸鹽。

對於已乾燥的鋰鐵磷酸鹽，使用 Spring-8 BL19B2 beam line，以內徑 $0.3\text{mm}\Phi$ 之林德曼玻璃毛細管，使用波長 $0.7\text{\AA}$ 之 X 射線測定繞射。接著，以 Rietveld 法進行解析，算出在鋰端之 Fe 離子之佔有率。該佔有率爲 0.4%。

〔 碳被覆 〕

於已乾燥之鋰鐵磷酸鹽 10g 中添加蔗糖 2.15g，進一步添加蒸餾水 10mL 後，予以捏合。使該捏合物在已控制爲 90°C 之真空乾燥機內乾燥。

使用研鉢將乾燥物分解破碎。將該分解破碎物置入於氧化鋁舟中。將該氧化鋁舟安置於 $80\text{mm}\Phi$ 之石英製管狀爐中。管狀爐，以 1L/分鐘流通氮，同時將爐之溫度以 $100^\circ\text{C}/\text{小時}$ 提高至 400°C 。接著，於 400°C 氮氣流下保持 1 小時。將因爲蔗糖之分解所生成的氣體排出於系外。

之後，於氮氣流下，將爐之溫度以 $100^\circ\text{C}/\text{小時}$ 提高至 700°C ，以 700°C 保持 4 小時。然後，於氮氣流下，冷卻至 100°C 以下。如此般地，得到被碳被覆之鋰鐵磷酸鹽。將此使用來作爲正極活性物質。

〔電池評價〕

充分地將正極活性物質 5g、乙炔黑(電氣化學工業公司製 HS-100)1.43g、及聚偏二氟乙烯(Kureha 公司製 KFpolymer W#1300)0.71g 予以伴合。接著，將 N-甲基-2-吡咯啉酮(Kishida 化學公司製)16.67g 以分批少量地添加於此伴合物中，予以充分伴合，得到塗佈液。將此塗佈液使用刮墨刀片(doctor blade)，塗佈於厚度 $15\mu\text{m}$ 之 Al 箔上。自所得到的塗膜使 N-甲基-2-吡咯啉酮揮發。然後，切出 $20\text{mm}\times 20\text{mm}$ 之大小，將 $20\text{mm}\times 5\text{mm}\times 15\mu\text{m}$ 厚之 Al 製引線焊接於塗膜之背面。將此使用來作為正極。塗膜之平均厚度為 $105\mu\text{m}$ 。又，塗膜之重量為 36mg。

在以氬氣所充滿，且露點為控制於 -75°C 以下之手套箱內，如以下般地組裝評價用電池。

將 $22\text{mm}\times 22\text{mm}\times 200\mu\text{m}$ 厚之 Li 箔壓著於附有引線之 SUS316 不鏽鋼製網狀上，得到負極。

將 $30\text{mm}\times 50\text{mm}$ 之分隔器(Celgard 2400: Hoechst Celanese 公司製)折二摺，將負極包圍。

將以前述所得到的正極與分隔器所包圍的負極，使正極之塗膜面與負極之 Li 箔面以對向般地重疊，並將其以 $30\text{mm}\times 30\text{mm}\times 1\text{mm}$ 之玻璃板 2 片挾持。

將此置入於 30ml 之密閉型玻璃容器中，將正極及負極之分別之引線使用在密閉型玻璃容器外側為連接之彈簧夾予以固定。使以玻璃板挾持之部分完全漬般地，將電解

液 (1M LiPF_6 EC: MEC=30:70)置入於密閉型玻璃容器中製成評價用電池。

自手套箱將評價用電池取出，靜置於室溫 2 小時。接著，進行充放電試驗。充放電試驗，首先，以 0.04mA 進行充電，在到達 4.2V 之時間點停止充電，休息 10 分鐘。接著，以 0.04mA 進行放電，在到達 2.0V 之時間點停止放電，休息 10 分鐘。重覆此操作。第 2 次充放電操作時之放電容量係正極活性物質每單位重量為 158mAh/g。

[表1]

表1

		第2次放電容量 [mAh/g]	在鋰端之Fe或Mn之佔有率 [%]
實 施 例	1	158	0.4
	2	152	0.9
	3	152	1.0
	4	157	0.6
	5	159	0.2
	6	161	0.1
	7	152	0.9
	8	158	0.3
比 較 例	1	144	1.6
	2	142	2.2

(實施例 2)

除了將蒸壓鍋之溫度(A1 液體之溫度)設定為 150℃以

外，使用與實施例 1 為相同之手法，得到被碳被覆之鋰鐵磷酸鹽，並使用其組裝電池，進行評價。結果如表 1 所示。

(比較例 1)

除了將蒸壓鍋之溫度(A1 液體之溫度)設定為 140℃以外，使用與實施例 1 為相同之手法，得到被碳被覆之鋰鐵磷酸鹽，並使用其組裝電池，進行評價。結果如表 1 所示。

(實施例 3)

於實施例 1 所調製的 B1 液體中加入硫酸，將 pH 調整為 9.1，得到 B2 液體。除了使用 B2 液體來取代 B1 液體以外，使用與實施例 1 為相同之手法，得到被碳被覆之鋰鐵磷酸鹽，並使用其組裝電池，進行評價。結果如表 1 所示。尚，B2 液體注入結束後之液體的 pH 為 4.0。

(實施例 4)

將 A1 液體、B1 液體及 1 當量硫酸 10ml 置入於簡易型蒸壓鍋(耐壓玻璃工業公司製 Hyper-Glaster TEM-V1000N、SUS316 不鏽鋼製容器)中，蓋上蓋子。該混合液之 pH 為 3.3。

開起氣體導入噴嘴與氣體排出噴嘴，並由氣體導入噴嘴以 1L/分鐘之流量將氮氣導入於蒸壓鍋內 5 分鐘。接著

，關閉氣體排出噴嘴，然後關閉氣體導入噴嘴。將攪拌速度設定於 300rpm，開始攪拌。將蒸壓鍋之溫度設定於 180℃，開始加熱。以 1 小時使由室溫昇溫至 180℃為止。

藉由配管加熱裝置將高壓注入裝置(股份有限公司 AKICO 公司製、MDP-300)接續於前述蒸壓鍋中。將 1 當量氨水溶液 50ml 安置於該高壓注入裝置中。

在蒸壓鍋內之混合液溫度變成 180℃後，使用配管加熱裝置，將氨水溶液之溫度保持在 150℃，同時將氨水溶液以 1mL/分鐘自高壓注入裝置注入到蒸壓鍋中。

氨水溶液之注入結束後，將蒸壓鍋內之液體以 180℃攪拌 7 小時。之後，將蒸壓鍋內之液體冷卻至室溫。氨水溶液注入結束後之液體 pH 為 10.6。

接下來使用與實施例 1 為相同之手法，得到被碳被覆之鋰鐵磷酸鹽，並使用其組裝電池，進行評價。結果如表 1 所示。

(實施例 5)

使 L(+)-抗壞血酸(關東化學公司製 特級)0.65g 溶解於脫氣水 300ml 中。使 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (和光純藥公司製 特級)55.61g 溶解於其中。將所得到水溶液作為 A3 液體。

使 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (關東化學公司製 鹿特級)25.18g 溶解於脫氣水 200ml 中。將此水溶液作為 B3 液體。測定 pH 之結果為 14。

將 A3 液體與 B3 液體置入於簡易型蒸壓鍋(耐壓玻璃

工業公司製 Hyper-Glaster TEM-V1000N、SUS316 不鏽鋼製容器)中，蓋上蓋子。該混合液之 pH 為 13.1。開起氣體導入噴嘴與氣體排出噴嘴，並由氣體導入噴嘴以 1L/分鐘之流量將氮氣導入於蒸壓鍋內 5 分鐘。接著，關閉氣體排出噴嘴，然後關閉氣體導入噴嘴。將攪拌速度設定於 300rpm，開始攪拌。將蒸壓鍋之溫度設定於 180℃，開始加熱。以 1 小時使由室溫昇溫至 180℃為止。

藉由配管加熱裝置將高壓注入裝置(股份有限公司 AKICO 公司製、MDP-300)接續於前述蒸壓鍋中。將磷酸 H_3PO_4 (關東化學公司製 特級 85.0%水溶液)23.06g 安置於該高壓注入裝置中。

在蒸壓鍋內之混合液溫度變成 180℃後，使用配管加熱裝置，將磷酸之溫度保持在 150℃，同時將磷酸以 1mL/分鐘自高壓注入裝置注入到蒸壓鍋中。

磷酸之注入結束後，將蒸壓鍋內之液體以 180℃攪拌 7 小時。之後，將蒸壓鍋內之液體冷卻至室溫。磷酸注入結束後之液體 pH 為 7.2。

接下來使用與實施例 1 為相同之手法，得到被碳被覆之鋰鐵磷酸鹽，並使用其組裝電池，進行評價。結果如表 1 所示。

(實施例 6)

使 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (關東化學公司製 鹿特級)25.18g 溶解於脫氣水 200ml 中。接著，添加 H_3PO_4 (關東化學公司製 特

級 85.0%水溶液)23.06g。將此作為 A4 液體。

使 L(+)-抗壞血酸(關東化學公司製 特級)0.65g 溶解於脫氣水 300ml 中。接著，使 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (和光純藥公司製 特級)55.61g 溶解。將此作為 B4 液體。

將 A4 液體置入於簡易型蒸壓鍋(耐壓玻璃工業公司製 Hyper-Glaster TEM-V1000N、SUS316 不鏽鋼製容器)中，蓋上蓋子。開起氣體導入噴嘴與氣體排出噴嘴，並由氣體導入噴嘴以 1L/分鐘之流量將氮氣導入於蒸壓鍋內 5 分鐘。接著，關閉氣體排出噴嘴，然後關閉氣體導入噴嘴。將攪拌速度設定於 300rpm，開始攪拌。將蒸壓鍋之溫度設定於 180℃，開始加熱。以 1 小時使由室溫昇溫至 180℃為止。

藉由配管加熱裝置將高壓注入裝置(股份有限公司 AKICO 公司製、MDP-300)接續於前述蒸壓鍋中。將 B4 液體安置於該高壓注入裝置中。

在蒸壓鍋內之 A4 液體溫度變成 180℃後，使用配管加熱裝置，將 B4 液體之溫度保持在 150℃，同時將 B4 液體以 1mL/分鐘自高壓注入裝置注入到蒸壓鍋中。

B4 液體之注入結束後，將蒸壓鍋內之液體以 180℃攪拌 7 小時。之後，將蒸壓鍋內之液體冷卻至室溫。B4 液體注入結束後之液體 pH 為 7.2。

接下來使用與實施例 1 為相同之手法，得到被碳被覆之鋰鐵磷酸鹽，並使用其組裝電池，進行評價。結果如表 1 所示。

(實施例 7)

除了使用 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (和光純藥公司製 特級) 48.22g 取代 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (和光純藥公司製 特級) 55.61g 以外，使用與實施例 1 為相同之手法，得到鋰錳磷酸鹽。B1 液體注入結束後之液體 pH 為 7.1。

對於已乾燥的鋰鐵磷酸鹽，使用 Spring-8 BL19B2 beam line，以內徑 0.3mm Φ 之林德曼玻璃毛細管，使用波長 0.7Å 之 X 射線測定繞射。接著，以 Rietveld 法進行解析，算出在鋰端之 Mn 離子之佔有率。該佔有率為 0.9%。

除了使用已乾燥的鋰錳磷酸鹽取代鋰鐵磷酸鹽以外，使用與實施例 1 為相同之手法，得到被碳被覆之鋰錳磷酸鹽，並使用其組裝電池，進行評價。第 2 次充放電操作時之放電容量係正極活性物質每單位重量為 152mAh/g。

(實施例 8)

將脫氣水 100ml 置入於簡易型蒸壓鍋 (耐壓玻璃工業公司製 Hyper-Glaster TEM-V1000N、SUS316 不鏽鋼製容器) 中，蓋上蓋子。開起氣體導入噴嘴與氣體排出噴嘴，並由氣體導入噴嘴以 1L/分鐘之流量將氮氣導入於蒸壓鍋內 5 分鐘。接著，關閉氣體排出噴嘴，然後關閉氣體導入噴嘴。將攪拌速度設定於 300rpm，開始攪拌。將蒸壓鍋之溫度設定於 180℃，開始加熱。以 1 小時使由室溫昇溫至 180℃ 為止。

藉由配管加熱裝置將高壓注入裝置 A(股份有限公司 AKICO 公司製、MDP-300)接續於前述蒸壓鍋中。將實施例 1 所調製的 A1 液體安置於該高壓注入裝置 A 中。藉由配管加熱裝置將高壓注入裝置 B(股份有限公司 AKICO 公司製、MDP-300)接續於前述蒸壓鍋中。將實施例 1 所調製的 B1 液體安置於該高壓注入裝置 B 中。

在蒸壓鍋內之水溫變成 180℃後，使用配管加熱裝置，將 A1 液體之溫度保持在 150℃，同時將 A1 液體以 1.5mL/分鐘自高壓注入裝置 A 注入到蒸壓鍋中。與此同時，使用配管加熱裝置，將 B1 液體之溫度保持在 150℃，同時將 B1 液體以 1mL/分鐘自高壓注入裝置 B 注入到蒸壓鍋中。

A1 液體及 B1 液體之注入結束後，將蒸壓鍋內之液體以 180℃攪拌 7 小時。之後，將蒸壓鍋內之液體冷卻至室溫。A1 液體及 B1 液體注入結束後之液體 pH 為 7.1。

接下來使用與實施例 1 為相同之手法，得到被碳被覆之鋰鐵磷酸鹽，並使用其組裝電池，進行評價。結果如表 1 所示。

(比較例 2)

將實施例 1 所調製的 A1 液體與 B1 液體置入於簡易型蒸壓鍋(耐壓玻璃工業公司製、Hyper-Glaster TEM-V1000N; SUS316 不鏽鋼製容器)中，蓋上蓋子。蒸壓鍋內之液體 pH 為 7.2。開起氣體導入噴嘴與氣體排出噴嘴，並由氣體導

入噴嘴以 1L/分鐘之流量將氮氣導入於蒸壓鍋內 5 分鐘。接著，關閉氣體排出噴嘴，然後關閉氣體導入噴嘴。將攪拌速度設定於 300rpm，開始攪拌。將蒸壓鍋之溫度設定於 180℃，開始加熱。以 1 小時使由室溫昇溫至 180℃為止。一邊持續攪拌，一邊以 180℃保持 7 小時。之後，將蒸壓鍋內之液體冷卻至室溫。

接下來使用與實施例 1 為相同之手法，得到被碳被覆之鋰鐵磷酸鹽，並使用其組裝電池，進行評價。結果如表 1 所示。

如表 1 所示，依據本發明之製造方法所得到的鋰金屬磷酸鹽(實施例)，在鋰端之二價過渡金屬離子之佔有率低。然後，將以實施例所得到的鋰金屬磷酸鹽作為正極活性物質使用的鋰離子電池，放電容量高。

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：100131701

※申請日：100 年 09 月 02 日

※IPC 分類：

C01B 25/30 (2006.01)
H01M 4/85 (2006.01)
10/55 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

鋰金屬磷酸鹽之製造方法

Method for manufacturing lithium metal phosphate

二、中文發明摘要：

一種鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其係包含在極性溶劑之存在下，使由氫氧化鋰等之鋰離子(Li^+)源、二價過渡金屬硫酸鹽等之二價過渡金屬離子(M^{2+})源及磷酸等之磷酸離子(PO_4^{3-})源之轉換成鋰金屬磷酸鹽之反應在 150°C 以上開始進行。

三、英文發明摘要：

A method for manufacturing a lithium metal phosphate, in which the method comprises the steps of: initiating and progressing a transformation reaction at a temperature of not less than 150 °C, in which the lithium metal phosphate is produced from a lithium ion (Li^+) source such as lithium hydroxide, a divalent transition metal ion (M^{2+}) source such as divalent transition metal sulfate, and a phosphate ion (PO_4^{3-}) source such as phosphoric acid in the presence of polar solvent in the transformation reaction.

七、申請專利範圍：

1.一種鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其係包含在極性溶劑之存在下，使由鋰離子(Li^+)源、二價過渡金屬離子(M^{2+})源及磷酸離子(PO_4^{3-})源之轉換成鋰金屬磷酸鹽之反應在 150°C 以上開始進行。

2.如申請專利範圍第 1 項之鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其中前述轉換反應，係藉由使含有鋰離子、二價過渡金屬離子及磷酸離子中任 1 種離子之液體 A 與含有其以外離子之液體 B 在 150°C 以上接觸，而開始進行。

3.如申請專利範圍第 2 項之鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其中液體 A 係含有鋰離子之液體，液體 B 係含有二價過渡金屬離子及磷酸離子之液體。

4.如申請專利範圍第 2 項之鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其中液體 A 係含有磷酸離子之液體，液體 B 係含有二價過渡金屬離子及鋰離子之液體。

5.如申請專利範圍第 2 項之鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其中液體 A 係含有二價過渡金屬離子之液體，液體 B 係含有磷酸離子及鋰離子之液體。

6.如申請專利範圍第 1 項之鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其中前述轉換反應，係藉由使含有鋰離子、二價過渡金屬離子及磷酸離子之未滿 $\text{pH}4$ 之液體 C 之 pH 以成為 4 以上，而開始進行。

7.如申請專利範圍第 6 項之鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其中使液體 C 之 pH 以成為 4 以上，係將 $\text{pH}9$ 以上之液

體添加至液體 C 中。

8.如申請專利範圍第 1 項之鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其中鋰離子源為氫氧化鋰，二價過渡金屬離子源為二價過渡金屬硫酸鹽，磷酸離子源為磷酸。

9.如申請專利範圍第 1 項之鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其中二價過渡金屬離子係由鐵離子及錳離子所成之群所選出之至少 1 種。

10.如申請專利範圍第 1～9 項中任一項之鋰金屬磷酸鹽之製造方法，其中前述轉換反應係在 0.5MPa 以上之壓力下進行。

11.一種鋰離子電池用正極材料之製造方法，其係包含使用如申請專利範圍第 1～10 項中任一項之方法來製造鋰金屬磷酸鹽之步驟。

12.一種鋰離子電池之製造方法，其係包含使用如申請專利範圍第 1～10 項中任一項之方法來製造鋰金屬磷酸鹽之步驟。

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(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