



(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 201111276 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：099120631

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 24 日

(51)Int. Cl.：

C01B25/45 (2006.01)

C01B31/00 (2006.01)

H01M4/136 (2010.01)

(30)優先權：2009/06/24

美國

61/219,802

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：舒洛德 賽門 SCHRODLE, SIMON (DE)；希比斯特 哈慕特 HIBST, HARTMUT (DE)；羅伯特 布萊恩 ROBERTS, BRIAN (US)；布蘭尼克 奇瑞兒 BRAMNIK, KIRILL (RU)；萊伯特 喬登 凱斯 LAMPERT, JORDAN KEITH (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 46 頁

(54)名稱

製備 LiFePO_4 -碳複合物之方法

PROCESS FOR THE PREPARATION OF LiFePO_4 -CARBON COMPOSITES

(57)摘要

本發明係關於一種製備包括至少一種通式(I)化合物及碳之顆粒之方法， $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{O}_o\text{N}_n\text{F}_f$ (I) 其中 M^1 、 M^2 、 M^3 、O、N、F、a、b、c、o、n 及 f 具有以下定義： M^1 至少一種鹼金屬， M^2 至少一種呈+2 氧化態之過渡金屬， M^3 至少一種選自 S、Se、P、As、Si、Ge 及/或 B 之非金屬，O 氧，N 氮，F 氟，a 0.8-4.2，b 0.8-1.9，c 0.8-2.2，o 1.0-8.4，n 0-2.0 及 f 0-2.0，其中選擇 a、b、c、o、n 及 f 以確保通式(I)化合物之電中性，該方法包括至少以下步驟：(A)提供一種實質上呈水性之混合物，其包括：至少一種包括 M^1 之化合物、至少一種包括 M^2 (其至少部份具有高於+2 之氧化態)之化合物、視需要選用之至少一種包括 M^3 之化合物、至少一種包括 N 之化合物(若存在)、及/或至少一種包括 F 之化合物(若存在)、至少一種作為碳前驅物之分子量 M 為至少 50000g/mol 之包含葡萄糖之多醣及至少一種還原劑；(B)乾燥步驟(A)中提供之混合物，以獲得固體顆粒及(C)在 300 至 950°C 之溫度下，煅燒自步驟(B)獲得之固體顆粒。



(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 201111276 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：099120631

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 24 日

(51)Int. Cl.：

C01B25/45 (2006.01)

C01B31/00 (2006.01)

H01M4/136 (2010.01)

(30)優先權：2009/06/24

美國

61/219,802

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：舒洛德 賽門 SCHRODLE, SIMON (DE)；希比斯特 哈慕特 HIBST, HARTMUT (DE)；羅伯特 布萊恩 ROBERTS, BRIAN (US)；布蘭尼克 奇瑞兒 BRAMNIK, KIRILL (RU)；萊伯特 喬登 凱斯 LAMPERT, JORDAN KEITH (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 46 頁

(54)名稱

製備 LiFePO_4 -碳複合物之方法

PROCESS FOR THE PREPARATION OF LiFePO_4 -CARBON COMPOSITES

(57)摘要

本發明係關於一種製備包括至少一種通式(I)化合物及碳之顆粒之方法， $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{O}_o\text{N}_n\text{F}_f$ (I) 其中 M^1 、 M^2 、 M^3 、O、N、F、a、b、c、o、n 及 f 具有以下定義： M^1 至少一種鹼金屬， M^2 至少一種呈+2 氧化態之過渡金屬， M^3 至少一種選自 S、Se、P、As、Si、Ge 及/或 B 之非金屬，O 氧，N 氮，F 氟，a 0.8-4.2，b 0.8-1.9，c 0.8-2.2，o 1.0-8.4，n 0-2.0 及 f 0-2.0，其中選擇 a、b、c、o、n 及 f 以確保通式(I)化合物之電中性，該方法包括至少以下步驟：(A)提供一種實質上呈水性之混合物，其包括：至少一種包括 M^1 之化合物、至少一種包括 M^2 (其至少部份具有高於+2 之氧化態)之化合物、視需要選用之至少一種包括 M^3 之化合物、至少一種包括 N 之化合物(若存在)、及/或至少一種包括 F 之化合物(若存在)、至少一種作為碳前驅物之分子量 M 為至少 50000g/mol 之包含葡萄糖之多醣及至少一種還原劑；(B)乾燥步驟(A)中提供之混合物，以獲得固體顆粒及(C)在 300 至 950°C 之溫度下，煅燒自步驟(B)獲得之固體顆粒。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製備顆粒之方法，該等顆粒包括至少一種包含第一金屬(如鋰)、第二金屬(如鐵)及至少一種陰離子(如磷酸根陰離子)之化合物及碳；可由此方法製得之顆粒及該等顆粒用於製備鋰離子電池之陰極之用途。

【先前技術】

自先前技術已知製備包括 LiFePO_4 及視需要選用之碳之顆粒之方法。

US 2003/0082454 A1揭示一種藉由混合 Li_2CO_3 或 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ 與 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 來製備 LiFePO_4 之方法。在300至350°C下煅燒該固體混合物，以去除 NH_3 、 H_2O 及 CO_2 。隨後在800°C及氫氣下進一步處理該混合物24小時。此文獻進一步提及藉由煅燒包括 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 LiH_2PO_4 及 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之研磨混合物來製備以 LiFePO_4 為主之物質之方法。

US 6,962,666 B2揭示一種藉由在氫氣下煅燒由3重量%之聚丙烯粉末、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 及 Li_3PO_4 組成之研磨混合物來製備包括含碳塗層之 LiFePO_4 之方法。在300°C及氫氣下煅燒該混合物3小時以使 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 脫水且隨後在700°C下煅燒7小時。該聚丙烯粉末係將 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 中之 $\text{Fe}(\text{III})$ 還原成 LiFePO_4 中之 $\text{Fe}(\text{II})$ 並同時形成碳之還原劑。

US 6,702,961 B2亦揭示一種藉由將由 FePO_4 、 Li_2CO_3 及

碳組成之研磨混合物製粒，隨後在700℃及惰性氣氛下煅燒8小時來製備 LiFePO_4 之方法。

CN 1547273 A之摘要揭示一種藉由在微波輻射下煅燒加入碳之 Li_2CO_3 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 之研磨且隨後經壓片之混合物來製備 LiFePO_4 之方法。

DE 10 2005 015613 A1揭示可藉由在160℃及氮氣下將包括 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3PO_4 及 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 之實質上呈水性之混合物水熱處理10小時獲得 LiFePO_4 。

DE 10 2005 012 640 A1揭示可藉由在160℃下將沉澱之 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 與 Li_3PO_4 及 Li_2SO_4 水熱處理10小時獲得 LiFePO_4 。

WO 2006/057146 A2揭示可藉由在1100℃及氫氣下熔融包括 FeO 、 P_2O_5 及 LiOH 之混合物且隨後研磨來獲得 LiFePO_4 。

US 2004/0013943揭示一種製備用於電極或電池之活性物質之方法，其中將含碳還原劑加入包括鹼金屬及含過渡金屬之化合物之混合物中。

根據先前技術之製備包括 LiFePO_4 及碳之顆粒之方法具有必須在還原氣氛下實施煅燒步驟之缺點。由於碳只有在高反應溫度下才能作為還原劑，因此需要高煅燒溫度，但其導致具有較大晶粒及寬粒度分佈之物質。其他缺點係：自該等習知方法獲得之固體化合物顯示仍可經改良之壓實體積密度及電化學特性。

【發明內容】

本發明之目的係提供一種製備包括至少一種較佳包含鋰、鐵及磷酸根陰離子之化合物及碳且顯示高敲緊密度及有利電化學特性之顆粒之方法。另外，本發明之目的係提供一種可容易實施且僅具有少數反應步驟之製造該等所述顆粒之方法。

該等目的係藉由製備包括至少一種通式(I)化合物及碳之顆粒之第一方法而實現，



其中 M^1 、 M^2 、 M^3 、O、N、F、a、b、c、o、n及f具有以下定義：

M^1 至少一種鹼金屬，

M^2 至少一種呈+2氧化態之過渡金屬，

M^3 至少一種選自S、Se、P、As、Si、Ge及/或B之非金屬，

O 氧，

N 氮，

F 氟，

a 0.8-4.2，

b 0.8-1.9，

c 0.8-2.2，

o 1.0-8.4，

n 0-2.0及

f 0-2.0，

其中選擇a、b、c、o、n及f以確保通式(I)化合物之電中

性，該方法包括至少以下步驟：

- (A) 提供一種實質上呈水性之混合物，其包括：至少一種包括 M^1 之化合物、至少一種包括 M^2 (其至少部份具有高於 +2 之氧化態) 之化合物、視需要選用之至少一種包括 M^3 之化合物、至少一種包括 N 之化合物 (若存在)、及/或至少一種包括 F 之化合物 (若存在)、至少一種作為碳前驅物之分子量 M 為至少 50000 g/mol 之包含葡萄糖之多醣及至少一種還原劑；
- (B) 乾燥步驟 (A) 中提供之混合物，以獲得固體顆粒及
- (C) 在 300 至 950°C 之溫度下，煅燒自步驟 (B) 獲得之固體顆粒。

該等目的另外係藉由製備包括至少一種如上所定義之通式 (I) 化合物及碳之顆粒之第二方法而實現，該方法包括至少以下步驟：

- (D) 將至少一種如上所定義之通式 (I) 化合物與至少一種作為碳前驅物之分子量 M 為至少 50000 g/mol 之包含葡萄糖之多醣的水溶液混合；
- (E) 乾燥步驟 (A) 中提供之混合物，以獲得固體顆粒及
- (F) 在 300 至 950°C 之溫度下，煅燒自步驟 (E) 獲得之固體顆粒。

在根據本發明之第一方法中，藉由還原作用自通式 (I) 之含 M^1 -、 M^2 -及 M^3 前驅物與特定多醣製備包括至少一種通式 (I) 化合物及碳之顆粒。在根據本發明之第二方法中，藉由混合通式 (I) 化合物與特定多醣製備包括至少一種通式 (I) 化

合物及碳之顆粒。

以下將解釋包括至少步驟(A)至(C)之第一方法：

藉由根據本發明之第一方法製備之顆粒包括至少一種通式(I)化合物：



其中 M^1 、 M^2 、 M^3 、O、N、F、a、b、c、o、n及f具有以下定義：

M^1 至少一種鹼金屬，

M^2 至少一種過渡金屬，

M^3 至少一種選自S、Se、P、As、Si、Ge及/或B之非金屬，

O 氧，

N 氮，

F 氟，

a 0.8-4.2，

b 0.8-1.9，

c 0.8-2.2，

o 1.0-8.4，

n 0-2.0及

f 0-2.0，

其中選擇a、b、c、o、n及f以確保通式(I)化合物之電中性。在通式(I)中， M^1 及 M^2 係金屬且 M^3 係選自上述之群之非金屬。在存在氧(O)之基礎上，根據通式(I)之化合物較佳係硫酸鹽、磷酸鹽、砷酸鹽、矽酸鹽、鋳酸鹽及/或硼

酸鹽。

M^1 係至少一種(例如)選自由Li、Na、K、Rb、Cs及其混合物所組成之群的鹼金屬，較佳為Li、Na及/或K，特別佳為Li。

M^2 係至少一種(例如)選自由Fe、Mn、Ni、Co及其混合物所組成之群的過渡金屬，較佳為Fe、Mn、Ni及/或Co，特別佳為Fe。

M^3 係至少一種選自S、Se、P、As、Si、Ge及/或B之非金屬，較佳選自由P、Si、S所組成之群。在存在氧(O)之基礎上，根據通式(I)之化合物較佳係硫酸鹽、磷酸鹽、砷酸鹽、矽酸鹽、鍺酸鹽及/或硼酸鹽。

在本發明方法之一較佳實施例中，通式(I)中之 M^1 、 M^2 、 M^3 、O、a、b、c、o、n及f具有以下定義：

M^1 Li及視需要選用之至少一種其他鹼金屬，

M^2 Fe、Mn、Ni及/或Co，及視需要選用之至少一種其他過渡金屬，

M^3 P及視需要選用之至少一種選自Si及/或S之其他非金屬，

O 氧，

a 0.8-1.9，特別佳為0.9至1.1，例如1.0，

b 0.8-1.9，特別佳為0.9至1.1，例如1.0，

c 0.8-1.9，特別佳為0.9至1.1，例如1.0，

o 3.0-5.0，特別佳為3.5至4.5，例如4.0，及

n、f 0。

在此較佳實施例中， n 及 f 係0，即無氮(N)且無氟(F)存在於根據通式(I)之化合物中。

例如，在一極佳實施例中， M^1 係Li， M^2 係Fe， M^3 係P，且無其他鹼金屬、無其他過渡金屬及無其他選自Si及/或S之非金屬存在，以獲得通式(I)之電中性化合物 LiFePO_4 (其中Fe係+2氧化態)。因此，在一極佳實施例中，通式(I)化合物係 LiFePO_4 。

在其他較佳實施例中， M^1 係Li， M^2 係Mn， M^3 係P，且無其他鹼金屬、無其他過渡金屬及無其他選自Si及/或S之非金屬存在，以獲得通式(I)之電中性化合物 LiMnPO_4 (其中Mn係+2氧化態)。因此，在另一較佳實施例中，通式(I)化合物係 LiMnPO_4 。

因此，根據通式(I)之其他較佳化合物係 LiNiPO_4 及 LiCoPO_4 。

在其他較佳實施例中，除 M^1 (例如Li)以外，存在至少一種含量最高達10 mol%(就 M^1 與該至少一種其他鹼金屬之總量而言)之其他鹼金屬(例如Na)。

在另一較佳實施例中，除 M^2 (例如Fe)以外，存在至少一種含量最高達30 mol%(就 M^2 與該至少一種其他過渡金屬之總量而言)之其他過渡金屬(例如Mn)。

在另一較佳實施例中，除 M^3 (例如P)以外，存在至少一種含量最高達10 mol%(就 M^3 與該至少一種其他非金屬之總量而言)之選自Si及/或S之其他非金屬。

根據本發明製備之顆粒另外包括碳。一般而言，碳係以

非特定形式存在於根據本發明之顆粒中。在一較佳實施例中，碳主要存在於根據本發明之顆粒之表面上，碳特別佳係以厚度最高達該等顆粒之直徑的20%(較佳10%)之層體存在於該表面上。在一較佳實施例中，最高達80%，特別佳最高達90%(例如最高達95%)之存在於該顆粒中之碳係以所述之層體存在於該顆粒之表面。

在藉由本發明方法製得之顆粒中，碳一般係以0.5至10重量%，較佳1至6重量%，且特別佳3至5重量%之含量存在。

以下詳細闡述方法步驟(A)、(B)及(C)：

步驟(A)：

步驟(A)包括

(A) 提供一種實質上呈水性之混合物，其包括：至少一種包括 M^1 之化合物、至少一種包括 M^2 (其至少部份具有高於+2之氧化態)之化合物、視需要選用之至少一種包括 M^3 之化合物、至少一種包括N之化合物(若存在)、及/或至少一種包括F之化合物(若存在)、至少一種作為碳前驅物之分子量M為至少50000 g/mol之包含葡萄糖之多醣及至少一種還原劑；

本發明方法之步驟(A)中所提供之混合物實質上係水性，例如實質上呈水性之溶液、分散液或漿液。

一般而言，本發明方法可使用熟悉此項技術者已知的所有可併入該方法之步驟(A)中之混合物中的含 M^1 -、 M^2 -及 M^3 化合物。

在其中 M^1 係Li之較佳實施例中，步驟(A)之含鋰化合物較佳係選自由氫氧化鋰(LiOH)、水合氫氧化鋰(LiOH·H₂O)、醋酸鋰(LiOAc)、碳酸鋰(Li₂CO₃)、磷酸鋰(如LiH₂PO₄、Li₂HPO₄、Li₃PO₄、LiH₂PO₃、Li₂HPO₃、Li₃PO₃、LiH₂PO₂)、及其混合物所組成之群。在一極佳實施例中，使用氫氧化鋰(LiOH)及/或水合氫氧化鋰(LiOH·H₂O)及/或碳酸鋰(Li₂CO₃)作為本發明方法之步驟(A)中之含鋰化合物。兩種特別佳之含鋰化合物係氫氧化鋰(LiOH)與水合氫氧化鋰(LiOH·H₂O)。

該至少一種含 M^1 (較佳為鋰)化合物一般係以基於各實施例之總反應混合物計為0.04至4 mol M^1 /L，較佳0.1至2.0 mol M^1 /L，特別佳0.2至1.5 mol M^1 /L之濃度添加至本發明方法之步驟(A)之混合物中。

其他含 M^1 化合物(若存在)較佳係選自由氫氧化鈉(NaOH)、水合氫氧化鈉(NaOH·H₂O)、醋酸鈉(NaOAc)、碳酸鈉(Na₂CO₃)及其混合物所組成之群。在一極佳實施例中，使用氫氧化鈉(NaOH)及/或水合氫氧化鈉(NaOH·H₂O)及/或碳酸鈉(Na₂CO₃)作為本發明方法之步驟(A)中之含鈉化合物。兩種特別佳之含鈉化合物係氫氧化鈉(NaOH)與水合氫氧化鈉(NaOH·H₂O)。

在其中 M^2 係Fe之較佳實施例中，較佳使用氫氧化氧化鐵(III)(FeOOH)作為含有 M^2 之化合物。FeOOH較佳係選自由 α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH及其混合物所組成之群。以氫氧化氧化鐵(III)(FeOOH)之 α -及 γ -修飾物較佳。以

α -FeOOH特別佳。

在一較佳實施例中，FeOOH係以針狀形態存在，其特別佳係具有 >1.5 、較佳 >2 、特別佳 >5 之長度對厚度比。

使用FeOOH(較佳呈針狀形態)之優點係：在該混合物(較佳包括至少一種含鋰化合物及至少一種含磷化合物)中存在非常短之擴散通道，其使得可獲得極均勻且呈單相之通式(I)化合物。該Fe(III)陽離子可容易在鋰與磷原子之間移動，以到達晶體中之適當位置，而若使用不同之含Fe化合物，則不容易實現此目的。

在其中 M^2 係Mn之另一實施例中，較佳係使用 Mn_3O_4 、 $NH_4MnPO_4 \cdot H_2O$ 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 或兩種或更多種該等化合物之混合作為含有 M^2 之化合物，以 Mn_3O_4 特別佳。另外，可使用Mn-、Ni-、Co-、及/或Fe-鹽之混合氫氧化物、氧化物及碳酸鹽作為含有 M^2 之化合物。較佳係藉由沉澱各自之鹽(較佳為各自之硫酸鹽)來獲得該等混合化合物。

該至少一種含 M^2 (較佳為鐵)化合物一般係以基於各實例之總反應混合物計為 0.04 至 $4.0 \text{ mol } M^2/L$ ，較佳 0.1 至 $2.0 \text{ mol } M^2/L$ ，特別佳 0.2 至 $1.5 \text{ mol } M^2/L$ 之濃度添加至本發明方法之步驟(A)之混合物中。

其他含 M^2 化合物(若存在)較佳係選自具有所需陽離子及選自氫氧根、醋酸根、氧離子、碳酸根、鹵離子(如氟離子、氯離子、溴離子、碘離子)、硝酸根、及其混合物之陰離子之化合物。在一極佳實施例中，該至少一種含 M^2 化合物之陰離子係醋酸根、氧離子、氫氧根、碳酸根、硝酸

根、或其混合物。

在其中 M^3 係P之較佳實施例中，較佳前驅物包含至少一個呈+5氧化態之磷原子。該等化合物較佳係選自由 H_3PO_4 、 $(NH_4)H_2PO_4$ 、 $(NH_4)_2HPO_4$ 、 $(NH_4)_3PO_4$ 、 Li_3PO_4 、 LiH_2PO_4 、 Li_2HPO_4 及其混合物所組成之群。以 H_3PO_4 特別佳。

該至少一種含 M^3 化合物(較佳為包含至少一個呈+5氧化態之磷原子之化合物)一般係以基於各實例之總反應混合物計為0.04至4.0 mol M^3 /L，較佳為0.1至2.0 mol M^3 /L，特別佳為0.2至1.5 mol M^3 /L之濃度添加至本發明方法之步驟(A)之混合物中。

其他含 M^3 化合物(若存在)較佳係選自 H_2SO_4 、 $(NH_4)HSO_4$ 、 $(NH_4)_2SO_4$ 、 $LiHSO_4$ 、 Li_2SO_4 、微細 SiO_2 (如呈溶膠形式)、 H_4SiO_4 、矽酸鋰、及其混合物。

一般而言，含 M^1 -、 M^2 -及 M^3 之化合物係以其等存在於式(I)化合物中之含量添加至實質上呈水性之混合物中。熟悉此項技術者瞭解如何計算所需之含量。

本發明方法之步驟(A)中所提供之實質上呈水性之混合物另外包括至少一種分子量M為至少50000 g/mol之包含葡萄糖之多醣作為碳前驅物。

一般而言，本發明方法之步驟(A)中可使用滿足所述特徵之所有合適之多醣。本發明方法所使用之多醣較佳具有至少80000 g/mol之分子量M，特別佳為至少150000 g/mol。

在一極佳實施例中，該至少一種多醣係支鏈澱粉。

支鏈澱粉一般具有200,000至1,000,000 g/mol之莫耳質量，其相當於約1,200至6,200個在 α -1,4-位置以糖苷鍵相互連接之D-葡萄糖單體。在約25個單體之距離內，存在 α -1,6-糖苷鍵連接。

在本發明方法中用作碳前驅物之較佳支鏈澱粉一般係以至少95%，較佳至少96%，特別佳至少98%之純度使用。

可藉由熟悉此項技術者已知之所有方法獲得支鏈澱粉，例如藉由自蔬菜(如馬鈴薯)，較佳amflora[®]馬鈴薯中提取。在一較佳實施例中，可自轉基因蔬菜(較佳為馬鈴薯)中獲得本發明方法中使用之支鏈澱粉。

本發明進一步係關於在步驟(A)中另外添加至少一種單-及/或雙醣之本發明方法。

在本發明方法之另一實施例中，在本發明方法之步驟(A)中，與至少一種單-及/或雙醣組合添加至少一種分子量M為至少50000 g/mol之含葡萄糖之多醣作為碳前驅物。一般而言，在該實施例中可使用熟悉本項技術者已知之所有單-及/或雙醣。上述該至少一種多醣一般係以基於各實例中之至少一種多醣與至少一種單-及/或雙醣之總混合物計為25至95重量%，較佳30至90重量%，最佳40至85重量%之含量存在於含有至少一種單-及/或雙醣之混合物中。

該至少一種單-及/或雙醣一般係以基於各實例中之至少一種多醣與至少一種單-及/或雙醣之總混合物計為5至75重量%，較佳10至70重量%，最佳15至60重量%之含量存

在。在各實例中，至少一種多醣與至少一種單-及/或雙醣之總量係100重量%。

根據本發明，若使用至少一種多醣與至少一種單-及/或雙醣之混合物，則該至少一種多醣必須以基於總混合物計為至少25重量%之含量存在，以獲得具有合適敲緊密度之顆粒。

可視需要添加至本發明方法之步驟(A)中之合適的單-及/或雙醣較佳係選自由蔗糖、乳糖及其混合物所組成之群。

本發明方法之步驟(A)中提供之混合物另外包括至少一種還原劑。在一較佳實施例中，本發明方法之步驟(A)中所添加之該至少一種還原劑係水溶性。根據本發明，「水溶性」意指添加至該實質上呈水性的混合物中之還原劑之至少50%係溶解的。

在本發明方法之另一較佳實施例中，該至少一種還原劑不含碳。根據本發明，不含碳意指無0氧化態碳原子存在於該還原劑中。不含碳之還原劑之優勢係可在低溫(如300或350°C)下實施還原反應，而作為還原劑之元素態碳要求600°C及更高之溫度。該等低溫可能獲得奈米結晶物質。在使用碳作為還原劑所必需的高溫下無法獲得奈米結晶物質。

在本發明方法之一較佳實施例中，該至少一種還原劑係選自由胍或其衍生物、羥胺或其衍生物、還原糖、醇、抗壞血酸、及包含可易於氧化之雙鍵之化合物、包含呈+3氧化態之磷原子之化合物、及其混合物所組成之群。

在一較佳實施例中，該至少一種不含碳且在本發明方法之步驟(A)中添加之還原劑較佳係選自由胥或其衍生物、羥胺或其衍生物所組成之群。胥衍生物之實例係胥水合物、胥硫酸鹽、胥二鹽酸鹽及其他物質。羥胺衍生物之實例係羥胺鹽酸鹽。特別佳之不含碳之還原劑係胥、胥水合物、羥胺或其混合物。

在本發明之一特別佳實施例中，在本發明方法之步驟(A)中所添加之該至少一種還原劑係至少一種在根據本發明方法之過程中經氧化成至少一種包含至少一個+5氧化態磷原子之化合物的還原劑。使用至少一種經氧化成至少一種包含至少一個+5氧化態磷原子之化合物之還原劑的優勢為：該還原劑之氧化產物產生為獲得通式(I)(若 M^3 為P)之含 PO_4^{3-} 化合物所必需之 PO_4^{3-} 陰離子。因此，在本發明之一極佳實施例中，若 M^3 為P，則使用至少一種在根據本發明方法之過程中經氧化成至少一種包含至少一個+5氧化態磷原子之化合物之還原劑。在該較佳實施例中，在本發明方法之步驟(A)中添加之該還原劑與該至少一種含 M^3 化合物係至少部份相同。

在一較佳實施例中，該至少一種經氧化成至少一種含至少一個+5氧化態磷原子之化合物之還原劑不含碳。根據本發明，不含碳意指無碳原子存在於該含磷還原劑中。不含碳還原劑之優勢係如上所述。

在一較佳實施例中，該至少一種經氧化成至少一種包含至少一個+5氧化態磷原子之化合物之還原劑係選自由及

H_3PO_3 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ 、 H_3PO 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_2$ 、 LiH_2PO_3 、 Li_2HPO_3 、 LiH_2PO_2 及其混合物所組成之群。在一特別佳實施例中，使用 H_3PO_3 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ ，極佳的還原劑係 H_3PO_3 。

該至少一種經氧化成至少一種包含至少一個+5氧化態磷原子之化合物之還原劑一般係以基於各實例中之總反應混合物計為 0.04 至 2.0 mol P/L，較佳 0.1 至 1.3 mol P/L，特別佳 0.15 至 1.0 mol P/L(例如 0.7 mol P/L)之濃度添加至本發明方法之步驟(A)之混合物中。

本發明方法中所使用之還原劑較佳將被氧化成 PO_4^{3-} 。若該至少一種經氧化成至少一種包含至少一個呈+5氧化態之磷原子之化合物之還原劑係以較佳至少等莫耳量，特別佳以等莫耳量添加至該反應混合物中，則將獲得含量足夠為通式(I)(若 M^3 為 P)化合物之磷酸根陰離子 PO_4^{3-} 之全部量的作為氧化產物之 PO_4^{3-} 。在該較佳情況下，不需添加其他含 M^3 化合物，特定而言不需添加具有至少一個呈+5氧化態之磷原子之化合物。

在本申請案之另一較佳實施例中，步驟(A)中提供之混合物除至少一種經氧化成至少一種包含至少一個呈+5氧化態之磷原子之化合物的還原劑以外，還包括至少一種包含至少一個呈+5氧化態之磷原子之化合物作為含 M^3 化合物。在本發明之該較佳實施例中，在本發明方法之步驟(A)之反應混合物中添加至少一種經氧化成至少一種包含至少一個呈+5氧化態之磷原子之化合物的還原劑與作為含 M^3 化合

物之至少一種包含至少一個呈+5氧化態的磷原子之化合物之組合。在本申請案方法之該實施例中，作為氧化產物獲得之 PO_4^{3-} 不需以足夠為通式(I)化合物之磷酸根陰離子之全部量之含量存在，因為在該實施例中，亦添加至少一種包含至少一個呈+5氧化態之磷原子之化合物作為含 M^3 化合物。該至少一種包含至少一個呈+5氧化態之磷原子之化合物將係必須併入通式(I)化合物中之 PO_4^{3-} 陰離子之第二來源。

在步驟(A)中視需要添加作為含 M^3 化合物之包含至少一個呈+5氧化態之磷原子之較佳化合物係選自由 H_3PO_4 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 Li_3PO_4 、 LiH_2PO_4 、 Li_2HPO_4 及其混合物所組成之群。以 H_3PO_4 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 及其混合物特別佳，以 H_3PO_4 極佳。

該至少一種包含至少一個呈+5氧化態之磷原子之化合物一般係以基於各實例中之總反應混合物計為0.04至2.0 mol P/L，較佳0.1至1.3 mol P/L，特別佳0.15至1.0 mol P/L之濃度添加至本發明方法之步驟(A)之混合物中。

若在本發明方法中使用就該方法而言具有兩種官能性之化合物(例如包括鋰陽離子及 PO_4^{3-} 或 PO_3^{3-} 陰離子之化合物)，則藉由所有必需組分以適於獲得通式(I)化合物之含量存在於反應混合物中之方式調整該等引入反應混合物中之化合物之含量。熟悉此項技術者瞭解如何計算該等含量。

該至少一種還原劑係以較佳為0.01至1.0 mol/mol M^2 (較佳為Fe)之濃度添加至本發明方法之步驟(A)之混合物中。

在一極佳實施例中，該至少一種作為含 M^1 化合物之含鋰化合物、作為含 M^2 化合物之 $FeOOH$ 、視需要選用之作為含 M^3 化合物之該至少一種包含至少一個呈+5氧化態之磷原子之化合物、及該至少一種包含至少一個經氧化成+5氧化態之磷原子之還原劑係以經獲得根據通式(I)之化學計量之方式調整之含量添加至該較佳實質上呈水性的混合物中。熟悉此項技術者瞭解如何計算該等所需含量。在本發明之另一較佳實施例中，該至少一種含 M^1 (較佳為鋰)化合物係以比根據通式(I)之化學計量高 ≥ 1 重量%，較佳 $\geq 2\%$ (例如高2-5%)之含量添加。

在本發明方法之步驟(A)中所提供之混合物係實質上呈水性。本發明中術語「實質上」之定義為：大於50重量%，較佳大於65重量%，特別佳大於80重量%之用於提供本發明方法之步驟(A)中的實質上呈水性之混合物之溶劑係水。

除水之外，可存在易與水混溶之其他溶劑。該等溶劑之實例係具有1至10個碳原子之脂族醇，如甲醇、乙醇、丙醇(如正丁醇或異丁醇)、丁醇(如正丁醇、異丁醇)。根據本發明，可添加醇作為水溶性還原劑及/或其他溶劑。

在一極佳實施例中，在本發明方法之步驟(A)中所使用之溶劑係不含任何其他溶劑之水。該溶劑(較佳為水)係以使在本發明方法之步驟(A)中獲得之混合物為漿液、分散

液或較佳為溶液之含量添加。

未確定將不同組分添加至步驟(A)之溶劑或溶劑混合物中之順序。在一較佳實施例中，首先將包含 M^1 之化合物添加至該溶劑中，將含 M^2 化合物作為第二組分添加。隨後添加該至少一種還原劑及該至少一種含 M^3 化合物，接著添加該至少一種多醣。

在本發明之一較佳實施例中，自本發明方法之步驟(A)獲得之混合物係作為含 M^1 化合物之至少一種含鋰化合物、作為含 M^2 化合物之 $FeOOH$ 、作為含 M^3 化合物之至少一種包含至少一個呈+5氧化態之磷原子之化合物(較佳為 H_3PO_4)、至少一種水溶性還原劑(較佳為 H_3PO_3)及支鏈澱粉之實質上呈水性的溶液或分散液。

可在熟悉此項技術者已知之所有合適反應器中實施步驟(A)。可連續地或不連續地實施步驟(A)。

實施本發明方法之步驟(A)之溫度係10至120°C，較佳60至100°C，特別佳40至95°C。若使用高於100°C之溫度，則實質上呈水性之反應混合物由於水的沸點而必須存在於抗壓反應器內。為增加混合物之均勻性，在高溫及視需要在剪切力下(例如藉由使用Ultrathurax)進行混合。

在一較佳實施例中，在步驟(A)中攪拌混合物0.05至80小時，特別佳0.5至20小時之時間。在攪拌終點之混合物之pH值一般低於pH 11，較佳低於pH 10，例如pH 2.0至8.0。

可在空氣或惰性氣氛下實施本發明方法之步驟(A)。惰性氣體之實例係氮氣、諸如氦或氬之惰性氣體。在一較佳

實施例中，在氮氣氛下實施步驟(A)。

一般在本發明方法之步驟(B)及/或(C)，較佳步驟(C)中實施大部份 M^{2+} 前驅物(較佳為經還原成 Fe^{2+} 之 Fe^{3+})之還原反應。還原反應亦可在將還原劑添加至混合物中後立即在步驟(A)中開始。還原反應另外可在將實質上呈水性之混合物加熱至40至100°C，較佳60至95°C之升高溫度後開始。

步驟(B)：

本發明方法之步驟(B)包括：

(B) 乾燥步驟(A)中提供之混合物，以獲得固體顆粒。

在步驟(B)中，將自步驟(A)獲得之實質上呈水性之混合物轉化為固體化合物。可藉由此項技術之一般技術者已知且適用於移除上述組分之實質上呈水性之混合物之水的所有方法乾燥本發明方法之步驟(A)中提供之混合物。

在步驟(B)中乾燥來自步驟(A)之混合物之較佳方法係噴霧乾燥、冷凍乾燥或其組合。根據本發明，可僅藉由噴霧乾燥、僅藉由冷凍乾燥或藉由噴霧乾燥與冷凍乾燥之兩種次序組合實施步驟(B)中之乾燥。較佳係藉由噴霧乾燥實施本發明方法之步驟(B)。步驟(B)中之噴霧乾燥較佳促使獲得包括至少一種通式(I)化合物(較佳為 $LiFePO_4$)及碳之顆粒，其中碳較佳係以顆粒表面之層體存在。

一般藉由使自步驟(A)獲得之混合物通過一或更多個狹窄噴嘴來進行噴霧乾燥，其中獲得微細液滴，其係經熱空氣或氮氣或空氣、氮氣、純氧、氫、氮、氫之熱混合物，

較佳熱空氣或熱氮氣或空氣與氮氣及視需要之氧氣之熱混合物，特別佳熱空氣之流體乾燥。或者可藉由旋轉盤實現噴霧。在一較佳實施例中，使用溫度為100至500°C，特別佳110至350°C之熱空氣或氮氣流。通常直接對步驟(A)之混合物進行噴霧乾燥而無任何中間步驟。

噴霧乾燥通常產生平均直徑 $<0.5\text{ mm}$ (例如15-300 μm ，較佳20-200 μm ，特別佳30-150 μm)之球塊。為獲得相對小之具有3-50 μm 平均直徑之球塊，在步驟(B)之一較佳實施例中，可使用稀釋溶液且可使用高壓噴嘴實施該等稀釋溶液之噴霧乾燥。為增加溶液之稀釋度，一般添加額外的水。

在另一實施例中，藉由冷凍乾燥實施本發明方法之步驟(B)。為此，將噴霧混合物噴霧至(例如)液態氮中。可在低溫之真空中乾燥由此獲得之球形顆粒及團塊。

實施步驟(B)中之乾燥以獲得乾燥固體。在一較佳實施例中，實施本發明方法之步驟(B)中之乾燥，以獲得具有少於50重量%，較佳少於35重量%，特別佳少於25重量%之存在於該固體中之水含量之固體。

在步驟(B)之後，該所需固體係以直徑為3至300 μm ，較佳6至200 μm ，極佳6至150 μm 、特別佳8至40 μm 之較佳呈球形之顆粒存在。

步驟(C)：

本發明方法之步驟(C)包括：

(C) 在300至950°C之溫度下，煅燒自步驟(B)獲得之固體顆

粒。

較佳在480至900°C之煅燒溫度下，特別佳在490至850°C之煅燒溫度(例如650至750°C)下實施本發明方法之步驟(C)。

若使用高於850°C之煅燒溫度(例如950°C)，則藉由本發明方法獲得之至少部份顆粒至少部份分解成非所需之初級顆粒。因此，在較佳實施例中，應避免高於850°C之煅燒溫度。

一般在惰性氣體氣氛下實施煅燒。惰性氣體之實例係氮氣、包括微量氧氣或惰性氣體(如氮及/或氬)之工業氮氣。在一較佳實施例中，在本發明方法之步驟(C)中使用氮氣。

本發明方法之一優勢係：可在惰性氣體下實施煅燒且不需要在根據先前技術之氣體還原氣氛下實施步驟(C)。基於此點，可以更節省時間與成本之方式實施本發明方法。不存在還原劑(例如氬)可避免爆炸性氣體混合物之存在。若在煅燒步驟中使用之氮氣包含較高含量之氧氣，則可將還原氣體(如CO或氬氣)添加至該含氧氮氣中。

實施本發明方法之步驟(C)達0.1至8小時，較佳0.5至3小時之時間。在步驟(C)之一較佳實施例中，將煅燒溫度保持0.1至2小時，極佳0.5至1.5小時之時間，且在終點時將該溫度降低至室溫。

在一較佳實施例中，自步驟(C)獲得之產物係基本上由直徑為3至300 μm ，較佳6至200 μm ，極佳10至150 μm 之顆

粒組成。

煅燒溫度對包括至少一種通式(I)化合物及碳之顆粒之比表面具有重要影響。煅燒期間之低溫通常產生高比表面積。煅燒期間之高溫通常產生低比表面積。

自本發明方法之步驟(C)獲得之顆粒一般具有0.01至50 m²/g，較佳0.1至40 m²/g之BET比表面積。本發明進一步係關於可藉由本發明方法獲得之上述顆粒。該等顆粒具有如上所述之特徵。

可連續或非連續實施本發明方法之步驟(C)。在一較佳實施例中，連續實施本發明方法。熟悉此項技術者已知適於步驟(C)之裝置。用於非連續或連續煅燒之一實例係旋轉爐。在連續煅燒之情況下，在旋轉爐中之滯留時間取決於該爐之傾斜度及旋轉速度。相關技術之一般技術者知曉如何調整旋轉反應爐中之合適之滯留時間。在一較佳實施例中，本發明方法之步驟(C)中所煅燒之顆粒在煅燒期間係運動的，例如在流化床反應器中或在旋轉爐中。在煅燒期間亦可攪拌該固體。該旋轉爐可包括不同溫度區域。例如，在第一區域中，將溫度調整至低溫以排出噴霧乾燥之粉末，而在另一區域存在較高之煅燒溫度。粉末之加熱速度取決於不同區域之溫度及該粉末在該反應爐中之運動速度。

一般在適於實現較佳完全轉化成所需產物之壓力下實施本發明方法之步驟(C)。在一較佳實施例中，在稍高於大氣壓力之壓力下實施步驟(C)，以防止氧氣自外界滲入反

應器中。較佳係藉由至少一種在該步驟中所煅燒之固體化合物上流動之惰性氣體形成該稍微增加之大氣壓力。

實施本發明第二方法以製備包括至少一種如上所定義之通式(I)化合物及碳之顆粒，其包括至少以下步驟：

- (D) 將至少一種如上所定義之通式(I)化合物與至少一種作為碳前驅物之分子量M為至少50000 g/mol之包含葡萄糖的多糖之水溶液混合；
- (E) 乾燥步驟(A)中提供之混合物，以獲得固體顆粒及
- (F) 在300至950℃之溫度下，煅燒自步驟(E)獲得之固體顆粒。

本發明第二方法形成包括至少一種如上所述之通式(I)化合物及碳之顆粒。一般而言，碳係以非特定形式存在於根據本發明第二方法之顆粒中。在一較佳實施例中，碳主要存在於本發明顆粒之表面上，碳特別佳係以厚度最高達該等顆粒之直徑的20%(較佳10%)之層體存在於該表面上。在一較佳實施例中，最高達80%，特別佳最高達90%(例如最高達95%)之存在於該顆粒中之碳係以所述之層體存在於該顆粒之表面。

在藉由本發明第二方法製得之顆粒中，碳係以0.5至10重量%，較佳1至6重量%，且特別佳3至5重量%之含量存在。

明確而言，藉由本發明第二方法製得之顆粒包含至少一種通式(I)化合物：



其中 M^1 、 M^2 、 M^3 、O、N、F、a、b、c、o、n及f具有以下定義：

M^1 至少一種鹼金屬，

M^2 至少一種過渡金屬，

M^3 至少一種選自S、Se、P、As、Si、Ge及/或B之非金屬，

O 氧，

N 氮，

F 氟，

a 0.8-4.2，

b 0.1-1.9，

c 0.8-2.2，

o 1.0-8.4，

n 0-2.0及

f 0-2.0，

其中選擇a、b、c、o、n及f以確保通式(I)化合物之電中性。

在通式(I)中， M^1 及 M^2 係金屬且 M^3 係選自上述之群之非金屬。在另外存在氧(O)時，通式(I)化合物較佳係硫酸鹽、磷酸鹽、砷酸鹽、矽酸鹽、鋇酸鹽及/或硼酸鹽。

M^1 係至少一種(例如)選自由Li、Na、K、Rb、Cs及其混合物所組成之群的鹼金屬，較佳為Li、Na及/或K。

M^2 係至少一種(例如)選自由Fe、Mn、Ni、Co及其混合物所組成之群的過渡金屬，較佳為Fe、Mn、Ni及/或Co。

M^3 係至少一種選自S、Se、P、As、Si、Ge及/或B之非金屬，較佳選自由P、Si、S所組成之群。

在本發明方法之一較佳實施例中，通式(I)中之 M^1 、 M^2 、 M^3 、O、a、b、c、o、n及f具有以下定義：

M^1 Li及視需要選用之至少一種其他鹼金屬，

M^2 Fe、Mn、Ni及/或Co，及視需要選用之至少一種其他過渡金屬，

M^3 P及視需要選用之至少一種選自Si及/或S之其他非金屬，

O 氧，

a 0.8-1.9，特別佳為0.9至1.1，例如1.0，

b 0.8-1.9，特別佳為0.9至1.1，例如1.0，

c 0.8-1.9，特別佳為0.9至1.1，例如1.0，

o 3.0-5.0，特別佳為3.5至4.5，例如4.0，及

n、f 0。

在此較佳實施例中，n及f係0，即無氮(N)且無氟(F)存在於通式(I)化合物中。

例如，在一極佳實施例中， M^1 係Li， M^2 係Fe、Mn、Ni及/或Co， M^3 係P，且不存在至少一種其他鹼金屬、至少一種其他過渡金屬及至少一種選自Si及/或S之其他非金屬，以獲得通式(I)之電中性化合物，例如 LiFePO_4 (其中Fe係+2氧化態)。因此，在一極佳實施例中，通式(I)化合物係 LiFePO_4 。

在其他較佳實施例中，除 M^1 (例如Li)以外，存在至少一

種含量最高達10 mol%(就 M^1 與該至少一種其他鹼金屬之總量而言)之其他鹼金屬(例如Na)。在另一較佳實施例中，除 M^2 (例如Fe)以外，存在至少一種含量最高達30 mol%(就 M^2 與該至少一種其他過渡金屬之總量而言)之其他過渡金屬(例如Mn)。在另一較佳實施例中，除 M^3 (例如P)以外，存在至少一種含量最高達10 mol%(就 M^3 與該至少一種其他非金屬之總量而言)之選自Si及/或S之其他非金屬。

在本發明第二方法之一極佳實施例中，通式(I)化合物係 LiFePO_4 或 LiMnPO_4 。

步驟(D)：

本發明第二方法之步驟(D)包括：

(D) 將至少一種如上所定義之通式(I)化合物與至少一種作為碳前驅物之分子量 M 為至少50000 g/mol之包含葡萄糖的多醣之水溶液混合。

可藉由熟悉此項技術者已知之任何方法獲得本發明方法之步驟(D)中所使用之至少一種通式(I)化合物。特定而言，可藉由視需要在至少一種還原劑之存在下，使各陽離子與 PO_4^{3-} 陰離子或其前驅物反應獲得步驟(D)中所用之固體顆粒。

可藉由熟悉此項技術者已知之任何合適方法(例如利用攪拌槽反應器)實施步驟(D)中之混合，在一較佳實施例中，根據上述步驟(A)來實施步驟(D)。

在一較佳實施例中，製備至少一種通式(I)化合物之實質上呈水性之溶液、分散液或漿液，並與至少一種作為碳前

驅物之分子量M為至少50000 g/mol之包含葡萄糖的多醣之水溶液混合。

步驟(E)：

本發明第二方法之步驟(E)包括：

(E) 乾燥步驟(D)中所獲得之混合物，以獲得固體顆粒。

可藉由熟悉此項技術者已知之任何合適方法(例如藉由噴霧乾燥)實施步驟(E)，在一較佳實施例中，根據以上所述之步驟(B)實施步驟(E)。

步驟(F)：

本發明第二方法之步驟(F)包括：

(F) 在300至950°C之溫度下，煅燒自步驟(E)獲得之固體顆粒。

可藉由熟悉此項技術者已知之任何合適方法實施步驟(F)。在一較佳實施例中，根據以上所述之步驟(C)實施步驟(F)。

依據可自根據本發明製得之顆粒製備之電極之組成及所得之鋰離子電池之所需電化學特性，根據本申請案，若在步驟(D)或(F)之前機械處理自步驟(B)或(E)獲得之顆粒及/或若在步驟(D)或(F)之後機械處理自步驟(C)或(F)獲得之固體化合物，以將團塊破碎成具有所需尺寸之較小及較密集之顆粒或成為初級顆粒，則其可係有利。熟悉此項技術者已知合適之研磨機。實例係磨損非常低之氣流研磨機(較佳在氮氣及/或空氣之使用下)。對於煅燒產物之研磨，濕磨法亦可具有優勢，例如藉由使用珠粒研磨機。其他合

適之裝置係壓實機及/或碾壓機。

本發明進一步係關於一種可藉由本發明方法製備之較佳具有球狀形態之顆粒。

該等較佳具有球狀形態之顆粒具有上述諸如直徑及孔隙度之典型特徵。該等顆粒較佳包括結晶初級顆粒，其較佳實質上顯示 LiFePO_4 及碳之晶體結構。熟悉此項技術者已知測定結晶度之分析方法，例如XRD。本發明物質之典型可利用容量一般為120至160 Ah/kg，較佳130至158 Ah/kg，極佳132至155 Ah/kg(在各實例中為34 A/kg)。

本發明物質之典型敲緊密度為0.81至1.30 g/cm³，較佳0.82至1.10 g/cm³，最佳0.83至1.05 g/cm³。

與藉由先前技術之方法製備之化合物相比，可藉由本發明方法製備之具有通式(I)組成之該等顆粒顯示改良之結晶度。另外，所獲得之顆粒的尺寸分佈比先前技術窄。所獲得之顆粒之結晶度經改良且獲得之固體具有改良之成分分散。此外，本發明可顯著降低通常所施用的800°C及更高之高煅燒溫度，以製備通式(I)之單相化合物，例如磷酸鐵鋰，其包含較佳以層體存在於顆粒表面附近之碳。煅燒溫度之降低一般產生具有極窄微晶尺寸分佈之更微細分割之物質，其在鋰離子電池之充電及放電中提供改良之鋰離子擴散率。藉由改善鋰離子之擴散率，可提高功率特性且另外增加鋰離子電池之電容量。

本發明進一步係關於一種包括至少一種如上所述之通式(I)化合物及碳之顆粒，其中碳係以非特定形式存在於顆粒

中且位於該等顆粒之表面。

碳較佳係以厚度最高達該等顆粒之直徑的20%(較佳10%)之層體存在於該表面上。在一較佳實施例中，最高達80%，特別佳最高達90%(例如最高達95%)之存在於該顆粒中之碳係以所述之層體存在於該顆粒之表面上。

本發明顆粒尤其適用於製備鋰離子電池或電化學電池之陰極之應用。因此，本發明亦係關於一種可藉由本發明方法獲得/製備之顆粒用於製備鋰離子電池或電化學電池之陰極之用途。

本發明進一步係關於一種鋰離子電池之陰極，其包含至少一種可藉由本發明方法獲得/製備之顆粒。為獲得上述陰極，將本發明顆粒與至少一種描述於(例如)WO 2004/082047中之導電性物質混合。

本發明亦係關於一種包含上述顆粒之鋰離子電池之陰極。

為製備使用本發明顆粒及至少一種上述導電性物質之陰極，在一較佳實施例中使用以下黏合劑：

聚環氧乙烷(PEO)、纖維素、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯-丁二烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVdF-HFP)、全氟烷基-乙烯基醚共聚物、偏二氟乙烯-氯三氟乙烯共聚物、乙烯-氯氟乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物(包含或不包含鈉離子)、乙烯-甲基丙烯酸共聚物(包含或不包含鈉離子)、聚醯亞胺及聚異丁烯。

該黏著劑在各實例中通常係以基於總陰極物質計為1至10重量%，較佳2至8重量%，特別佳3至7重量%之含量添加。

【實施方式】

藉由以下實例進一步闡述本發明：

實例：

比較例1：以蔗糖作為碳前驅物

自 $\text{LiOH} + \text{FeOOH} + \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ + 蔗糖獲得之 LiFePO_4

在可自外部加熱之10 L-玻璃反應器中，將6000 mL水置於90°C及 N_2 流下。在進一步製程期間保持該 N_2 流覆蓋層。在攪拌下添加並溶解174.97 g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (57.49% LiOH , 4.2 mol Li , Chemetall GmbH, 36679 Langenheim)。添加363.23 g $\alpha\text{-FeOOH}$ (61.5% Fe , , 4.0 mol Fe , CATHAY PIGMENTS (USA) Inc., 4901 Evans Ave., Valparaiso, IN 46383, USA)，其中獲得黃色懸浮液。隨後，緩慢添加167.34 g (2 Mol) H_3PO_3 (98%, Fa. Acros Organics, 2440 Geel/Belgium)及230.58 g H_3PO_4 (85%, 2 Mol P , Fa. Bernd Krafft, 47167 Duisburg)。將115.41 g蔗糖添加至該黃色懸浮液中。隨後在90°C下攪拌所獲得之懸浮液2小時。該懸浮液之pH為5.7。

隨後在噴霧乾燥器(Minor MM型，Niro, Danmark)中及氮氣下噴霧乾燥該懸浮液(入口處溫度=330°C，出口處溫度=103至108°C)。

然後在實驗室旋轉爐(BASF SE)中，於氮氣流(15 NL/h)

下將自噴霧乾燥獲得之粉末添加至連續旋轉(7 rpm)之1 L-石英玻璃泡中並歷時一小時加熱至300至750°C之溫度，且在此溫度下保持一小時。隨後在N₂流下將該煅燒粉末冷卻至室溫。

比較例2：以蔗糖作為碳前驅物

自LiOH+FeOOH+H₃PO₃+H₃PO₄+蔗糖獲得之LiFePO₄

在可自外部加熱之10 L-玻璃反應器中，將6000 mL水置於90°C及N₂流下。在進一步製程期間保持該N₂流覆蓋層。在攪拌下添加並溶解174.97 g LiOH·H₂O (57.49% LiOH, 4.2 mol Li, Chemetall GmbH, 36679 Langenheim)。添加363.23 g α-FeOOH (61.5% Fe, 4.0 mol Fe, CATHAY PIGMENTS (USA) Inc., 4901 Evans Ave., Valparaiso, IN 46383, USA)，其中獲得黃色懸浮液。隨後，緩慢添加167.34 g(2 Mol)H₃PO₃ (98%, Fa. Acros Organics, 2440 Geel/Belgium)及230.58 g H₃PO₄ (85%, 2 Mol P, Fa. Bernd Krafft, 47167 Duisburg)。將180.33 g蔗糖添加至該黃色懸浮液中。隨後在90°C下攪拌所獲得之懸浮液2小時。該懸浮液之pH為5.7。

隨後在噴霧乾燥器(Minor MM型，Niro, Danmark)中及氮氣下噴霧乾燥該懸浮液(入口處溫度=330°C，出口處溫度=103至108°C)。

然後在實驗室旋轉爐(BASF SE)中，於氮氣流(15 NL/h)下將自噴霧乾燥獲得之粉末添加至連續旋轉(7 rpm)之1 L-石英玻璃泡中並歷時一小時加熱至300至750°C之溫度，且

在此溫度下保持一小時。隨後在 N_2 流下將該煅燒粉末冷卻至室溫。

比較例3：以乳糖作為碳前驅物

自 $LiOH+FeOOH+H_3PO_3+H_3PO_4$ +乳糖獲得之 $LiFePO_4$

在可自外部加熱之10 L-玻璃反應器中，將6000 mL水置於 $90^\circ C$ 及 N_2 流下。在進一步製程期間保持該 N_2 流覆蓋層。在攪拌下添加並溶解177.72 g $LiOH \cdot H_2O$ (56.6% $LiOH$, 4.2 mol Li , Chemetall GmbH, 36679 Langenheim)。添加354.58 g α - $FeOOH$ (63% Fe , 4.0 mol Fe , CATHAY PIGMENTS (USA) Inc., 4901 Evans Ave., Valparaiso, IN 46383, USA)，其中獲得黃色懸浮液。隨後，緩慢添加165.49 g (2 Mol) H_3PO_3 (99.1%, Fa. Acros Organics, 2440 Geel/Belgium)及230.58 g H_3PO_4 (85%, 2 Mol P , Fa. Bernd Krafft, 47167 Duisburg)。將136.85 g乳糖添加至該黃色懸浮液中。隨後在 $90^\circ C$ 下攪拌所獲得之懸浮液2小時。該懸浮液之pH為5.4。

隨後在噴霧乾燥器(Minor MM型，Niro, Danmark)中及氮氣下噴霧乾燥該懸浮液(入口處溫度= $330^\circ C$ ，出口處溫度= 103 至 $108^\circ C$)。

然後在實驗室旋轉爐(BASF SE)中，於氮氣流(15 NL/h)下將自噴霧乾燥獲得之粉末添加至連續旋轉(7 rpm)之1 L-石英玻璃泡中並歷時一小時加熱至 700 至 $850^\circ C$ 之溫度，且在此溫度下保持一小時。隨後在 N_2 流下將該煅燒粉末冷卻至室溫。

實例1：30重量%之支鏈澱粉及70重量%之蔗糖

自 $\text{LiOH} + \text{FeOOH} + \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{支鏈澱粉} + \text{蔗糖}$ 獲得之 LiFePO_4

在可自外部加熱之10 L-玻璃反應器中，將6000 mL水置於90°C及 N_2 流下。在進一步製程期間保持該 N_2 流覆蓋層。在攪拌下添加並溶解177.72 g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (56.6% LiOH , 4.2 mol Li , Chemetall GmbH, 36679 Langenheim)。添加354.58 g $\alpha\text{-FeOOH}$ (63% Fe , 4.0 mol Fe , CATHAY PIGMENTS (USA) Inc., 4901 Evans Ave., Valparaiso, IN 46383, USA)，其中獲得黃色懸浮液。隨後，緩慢添加165.49 g (2 Mol) H_3PO_3 (98%, Fa. Acros Organics, 2440 Geel/Belgium)及230.58 g H_3PO_4 (85%, 2 Mol P , Fa. Bernd Krafft, 47167 Duisburg)。將230.58 g支鏈澱粉(Prevalent EH 92-527-1, BASF SE)及106.80 g蔗糖添加至該黃色懸浮液中。隨後在90°C下攪拌所獲得之懸浮液2小時。該懸浮液之pH為5.4。

隨後在噴霧乾燥器(Minor MM型，Niro, Danmark)中及氮氣下噴霧乾燥該懸浮液(入口處溫度=330°C，出口處溫度=103至108°C)。

然後在實驗室旋轉爐(BASF SE)中，於氮氣流(15 NL/h)下將自噴霧乾燥獲得之粉末添加至連續旋轉(7 rpm)之1 L-石英玻璃泡中並歷時一小時加熱至700至850°C之溫度，且在此溫度下保持一小時。隨後在 N_2 流下將該煅燒粉末冷卻至室溫。

實例2：50重量%之支鏈澱粉及50重量%之蔗糖

自 $\text{LiOH} + \text{FeOOH} + \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{支鏈澱粉} + \text{蔗糖}$ 獲得之 LiFePO_4

在可自外部加熱之10 L-玻璃反應器中，將6000 mL水置於90°C及 N_2 流下。在進一步製程期間保持該 N_2 流覆蓋層。在攪拌下添加並溶解168.18 g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (58.1% LiOH , 4.08 mol Li , Chemetall GmbH, 36679 Langenheim)。添加354.58 g $\alpha\text{-FeOOH}$ (63% Fe , 4.0 mol Fe , CATHAY PIGMENTS (USA) Inc., 4901 Evans Ave., Valparaiso, IN 46383, USA)，其中獲得黃色懸浮液。隨後，緩慢添加165.49 g (2 Mol) H_3PO_3 (98%, Fa. Acros Organics, 2440 Geel/Belgium)及230.58 g H_3PO_4 (85%, 2 Mol P , Fa. Bernd Krafft, 47167 Duisburg)。將70.00 g支鏈澱粉(Prevalent EH 92-527-1, BASF SE)及65.00 g蔗糖添加至該黃色懸浮液中。隨後在90°C下攪拌所獲得之懸浮液2小時。該懸浮液之pH為5.4。

隨後在噴霧乾燥器(Minor MM型, Niro, Danmark)中及氮氣下噴霧乾燥該懸浮液(入口處溫度=330°C，出口處溫度=103至108°C)。

然後在實驗室旋轉爐(BASF SE)中，於氮氣流(15 NL/h)下將自噴霧乾燥獲得之粉末添加至連續旋轉(7 rpm)之1 L-石英玻璃泡中並歷時一小時加熱至700至850°C之溫度，且在此溫度下保持一小時。隨後在 N_2 流下將該煅燒粉末冷卻至室溫。

實例3：80重量%之支鏈澱粉及20重量%之蔗糖

自 $\text{LiOH} + \text{FeOOH} + \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{支鏈澱粉} + \text{蔗糖}$ 獲得之 LiFePO_4

在可自外部加熱之10 L-玻璃反應器中，將6000 mL水置於90℃及 N_2 流下。在進一步製程期間保持該 N_2 流覆蓋層。在攪拌下添加且溶解168.18 g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (58.1% LiOH , 4.08 mol Li , Chemetall GmbH, 36679 Langenheim)。添加354.58 g $\alpha\text{-FeOOH}$ (63% Fe , 4.0 mol Fe , CATHAY PIGMENTS (USA) Inc., 4901 Evans Ave., Valparaiso, IN 46383, USA)，其中獲得黃色懸浮液。隨後，緩慢添加165.49 g (2 Mol) H_3PO_3 (98%, Fa. Acros Organics, 2440 Geel/Belgium)及230.58 g H_3PO_4 (85%, 2 Mol P , Fa. Bernd Krafft, 47167 Duisburg)。將112.00 g支鏈澱粉(Prevalent EH 92-527-1, BASF SE)及51.20 g蔗糖添加至該黃色懸浮液中。隨後在90℃下攪拌所獲得之懸浮液2小時。該懸浮液之pH為5.4。

隨後在噴霧乾燥器(Minor MM型，Niro, Danmark)中及氮氣下噴霧乾燥該懸浮液(入口處溫度=330℃，出口處溫度=103至108℃)。

然後在實驗室旋轉爐(BASF SE)中，於氮氣流(15 NL/h)下將自噴霧乾燥獲得之粉末添加至連續旋轉(7 rpm)之1 L-石英玻璃泡中並歷時一小時加熱至700至850℃之溫度，且在此溫度下保持一小時。隨後在 N_2 流下將該煅燒粉末冷卻至室溫。

實例 4：100 重量 % 之支鏈澱粉

自 $\text{LiOH} + \text{FeOOH} + \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{支鏈澱粉}$ 獲得之 LiFePO_4

在可自外部加熱之 10 L-玻璃反應器中，將 6000 mL 水置於 90°C 及 N_2 流下。在進一步製程期間保持該 N_2 流覆蓋層。在攪拌下添加且溶解 174.97 g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (57.49% LiOH , 4.2 mol Li , Chemetall GmbH, 36679 Langenheim)。添加 363.23 g $\alpha\text{-FeOOH}$ (61.5% Fe , 4.0 mol Fe , CATHAY PIGMENTS (USA) Inc., 4901 Evans Ave., Valparaiso, IN 46383, USA)，其中獲得黃色懸浮液。隨後，緩慢添加 167.34 g (2 Mol) H_3PO_3 (98%, Fa. Acros Organics, 2440 Geel/Belgium) 及 230.58 g H_3PO_4 (85%, 2 Mol P , Fa. Bernd Krafft, 47167 Duisburg)。將 180.33 g 支鏈澱粉 (Prevalent EH 92-527-1, BASF SE) 添加至該黃色懸浮液中。隨後在 90°C 下攪拌所獲得之懸浮液 2 小時。該懸浮液之 pH 為 5.6。

隨後在噴霧乾燥器 (Minor MM 型，Niro, Danmark) 中及氮氣下噴霧乾燥該黃色懸浮液 (入口處溫度 = 330°C ，出口處溫度 = 103 至 108°C)。

然後在實驗室旋轉爐 (BASF SE) 中，於氮氣流 (15 NL/h) 下將自噴霧乾燥獲得之粉末添加至連續旋轉 (7 rpm) 之 1 L-石英玻璃泡中並歷時一小時加熱至 300 至 750°C 之溫度，在此溫度下保持一小時，且隨後在 N_2 流下冷卻至室溫。

已分析自所述實例及比較例獲得之物質之存在的碳含量、敲緊密度及電容。已藉由熟悉此項技術者已知之方法獲得該碳含量、敲緊密度及電容。表 1 顯示該等結果。

表 1：分析數據

	煅燒溫度 [°C]	碳前驅物	碳含量 [%]	敲緊密度 [g/cm ³]	有效電容 [Ah/kg在 34 A/kg]
比較例1	700	蔗糖	3.7	0.77	149
	750	蔗糖	3.4	0.78	139
比較例2	700	蔗糖	5.6	0.73	144
	750	蔗糖	5.1	0.73	143
比較例3	700	乳糖	4.1	0.77	-
	750	乳糖	3.8	0.80	
實例1	700	30%支鏈澱粉/ 70%蔗糖	4.4	0.78	139
	750	30%支鏈澱粉/ 70%蔗糖	3.9	0.78	140
實例2	700	50%支鏈澱粉/ 50%蔗糖	4.2	1.01	154
	750	50%支鏈澱粉/ 50%蔗糖	3.9	0.98	151
實例3	750	80%支鏈澱粉/ 20%蔗糖	4.6	0.97	135
實例4	700	支鏈澱粉	3.8	0.83	-
	750	支鏈澱粉	3.4	0.86	-
實例5	700	支鏈澱粉	5.4	1.00	142
	750	支鏈澱粉	5.4	1.04	143

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：

99120631

※申請日：

2010.06.24

※IPC 分類：

C01B 25/45 (2006.01)

C01B 3/00 (2006.01)

H01M 4/36 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製備LiFePO₄-碳複合物之方法

PROCESS FOR THE PREPARATION OF LiFePO₄-CARBON
COMPOSITES

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種製備包括至少一種通式(I)化合物及碳之顆粒之方法，



其中M¹、M²、M³、O、N、F、a、b、c、o、n及f具有以下定義：

M¹ 至少一種鹼金屬，

M² 至少一種呈+2氧化態之過渡金屬，

M³ 至少一種選自S、Se、P、As、Si、Ge及/或B之非金屬，

O 氧，

N 氮，

F 氟，

a 0.8-4.2，

b 0.8-1.9，

c 0.8-2.2，

o 1.0-8.4 ,

n 0-2.0及

f 0-2.0 ,

其中選擇 a、b、c、o、n及f以確保通式(I)化合物之電中性，該方法包括至少以下步驟：

- (A) 提供一種實質上呈水性之混合物，其包括：至少一種包括 M^1 之化合物、至少一種包括 M^2 (其至少部份具有高於 +2 之氧化態) 之化合物、視需要選用之至少一種包括 M^3 之化合物、至少一種包括 N 之化合物 (若存在)、及/或至少一種包括 F 之化合物 (若存在)、至少一種作為碳前驅物之分子量 M 為至少 50000 g/mol 之包含葡萄糖之多醣及至少一種還原劑；
- (B) 乾燥步驟(A)中提供之混合物，以獲得固體顆粒及
- (C) 在 300 至 950°C 之溫度下，煅燒自步驟(B)獲得之固體顆粒。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for the preparation of particles comprising at least one compound according to general formula (I)



wherein M^1 , M^2 , M^3 , O, N, F, a, b, c, o, n and f have the following meanings:

- M^1 at least one alkaline metal,
- M^2 at least one transition metal in oxidation state +2,
- M^3 at least one non-metal chosen from S, Se, P, As, Si, Ge and/or B,
- O oxygen,
- N nitrogen,
- F fluorine,
- a 0.8 - 4.2,
- b 0.8 - 1.9,
- c 0.8 - 2.2,
- o 1.0 - 8.4,
- n 0 - 2.0 and
- f 0 - 2.0,

wherein a, b, c, o, n and f are chosen to ensure electroneutrality of the compound according to general formula (I), and carbon, comprising at least the following steps:

- (A) providing an essentially aqueous mixture comprising at least one compound comprising M^1 , at least one compound comprising M^2 having at least partially an oxidation state higher than +2, optionally at least one compound comprising M^3 ; at least one compound comprising N, if present, and/or at least one compound comprising F, if present, at least one polysaccharide comprising glucose having a molecular weight M of at least 50000 g/mol as carbon precursor and at least one reducing agent,
- (B) drying the mixture provided in step (A), in order to obtain a solid particle and
- (C) calcining the solid particle obtained from step (B) at a temperature of 300 to 950 °C.

七、申請專利範圍：

1. 一種製備包含至少一種通式(I)化合物及碳之顆粒之方法，



其中 M^1 、 M^2 、 M^3 、O、N、F、a、b、c、o、n及f具有以下定義：

M^1 至少一種鹼金屬，

M^2 至少一種呈+2氧化態之過渡金屬，

M^3 至少一種選自S、Se、P、As、Si、Ge及/或B之非金屬，

O 氧，

N 氮，

F 氟，

a 0.8-4.2，

b 0.8-1.9，

c 0.8-2.2，

o 1.0-8.4，

n 0-2.0及

f 0-2.0，

其中選擇a、b、c、o、n及f以確保通式(I)化合物之電中性，該方法包括至少以下步驟：

(A) 提供一種實質上呈水性之混合物，其包括：至少一種包含 M^1 之化合物、至少一種包含 M^2 (其至少部份具有高於+2之氧化態)之化合物、視需要選用之至少

一種包含 M^3 之化合物、至少一種包含N之化合物(若存在)、及/或至少一種包含F之化合物(若存在)、至少一種作為碳前驅物之分子量 M 為至少50000 g/mol之包含葡萄糖之多醣及至少一種還原劑；

(B) 乾燥步驟(A)中提供之混合物，以獲得固體顆粒及

(C) 在300至950°C之溫度下，煅燒自步驟(B)獲得之固體顆粒。

2. 一種製備包含至少一種如請求項1所定義之通式(I)化合物及碳之顆粒之方法，其包括至少以下步驟：

(D) 將至少一種如上所定義之通式(I)化合物與至少一種作為碳前驅物之分子量 M 為至少50000 g/mol之包含葡萄糖之多醣的水溶液混合；

(E) 乾燥步驟(A)中提供之混合物，以獲得固體顆粒，及

(F) 在300至950°C之溫度下，煅燒自步驟(E)獲得之固體顆粒。

3. 如請求項1或2之方法，其中通式(I)中之 M^1 、 M^2 、 M^3 、O、a、b、c及o具有以下定義：

M^1 Li及視需要選用之至少一種其他鹼金屬，

M^2 Fe、Mn、Ni及/或Co，及視需要選用之至少一種其他過渡金屬，

M^3 P及視需要選用之至少一種選自Si及/或S之其他非金屬，

O 氧，

a 0.8-1.9，

- b 0.8-1.9 ,
- c 0.8-1.9 ,
- o 3.0-5.0 , 及
- n、f 0。

4. 如請求項1或2之方法，其中該通式(I)化合物係 LiFePO_4 。
5. 如請求項1之方法，其中該至少一種還原劑係水溶性。
6. 如請求項1或2之方法，其中該至少一種還原劑係選自由肼或其衍生物、羥胺或其衍生物、還原糖、醇、抗壞血酸、及包括可易於氧化之雙鍵之化合物、包含呈+3氧化態之磷原子之化合物、及其混合物所組成之群。
7. 如請求項1之方法，其中藉由噴霧乾燥實施步驟(B)中之乾燥。
8. 如請求項1之方法，其中在步驟(A)中另外添加至少一種單-及/或雙糖。
9. 一種可藉由如請求項1或2之方法獲得之顆粒。
10. 一種包含至少一種如請求項1所定義之通式(I)化合物及碳之顆粒，其中碳係以非特定形式存在於該等顆粒之表面。
11. 一種如請求項9或10之顆粒用於製備鋰離子電池或電化學電池之陰極之用途。
12. 一種鋰離子電池之陰極，其包含至少一種如請求項9或10之顆粒。

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：

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)