



(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 I673232 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：104142108

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 15 日

(51)Int. Cl. : C01B25/26 (2006.01)

H01M4/58 (2010.01)

(30)優先權：2014/12/17 德國

102014118907.8

(71)申請人：德商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：葛瑞夫 克里斯汀 GRAF, CHRISTIAN (DE)；邦奇后 丹尼爾 BUCHOLD, DANIEL
(DE)；舒瓦茲 奇連 SCHWARZ, KILIAN (DE)；瑞普漢 麥克 RAPPAHN,
MICHAEL (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 200819390A

TW 201341303A

審查人員：馮俊璋

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：5 共 31 頁

(54)名稱

適於生產 Li 離子電池之正極的磷酸鹽化合物

(57)摘要

一種 $(M1_a M2_b M3_c M4_d)_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ 型(其中 $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$, $0 \leq d \leq 1$, $a+b+c+d=1$ 且 $0 \leq x \leq 8$)之結晶、非晶形或混合結晶與非晶形磷酸鹽化合物，其中 M1、M2 及 M3 為自 Mn、Fe、Co 及 Ni 所組成之群組的金屬，且 M4 為自 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Zr 及 La 所組成之群組中的一或多種金屬；以及其生產之方法。

A crystalline, amorphous or mixed crystalline and amorphous phosphate compound of the type $(M1_a M2_b M3_c M4_d)_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ with $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$, $0 \leq d \leq 1$, $a+b+c+d=1$ and $0 \leq x \leq 8$, wherein M1, M2 and M3 are metals from the group consisting of Mn, Fe, Co and Ni, and M4 is one or more metals from the group consisting of Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr and La and process for the production thereof.

指定代表圖：

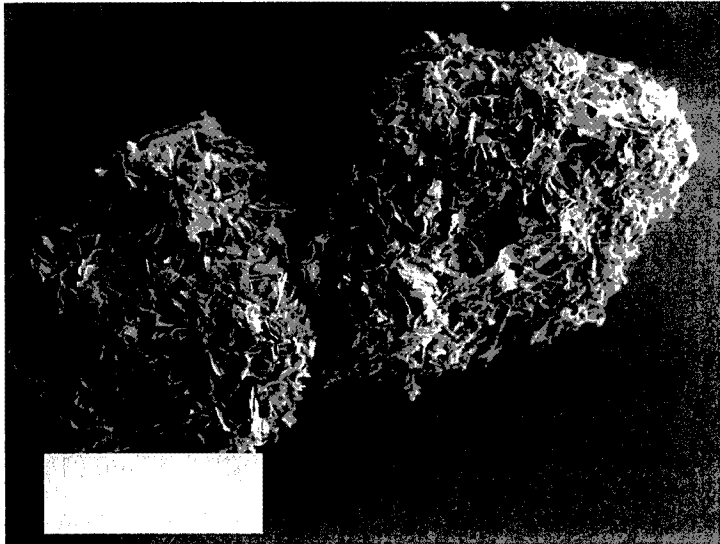


圖 1a

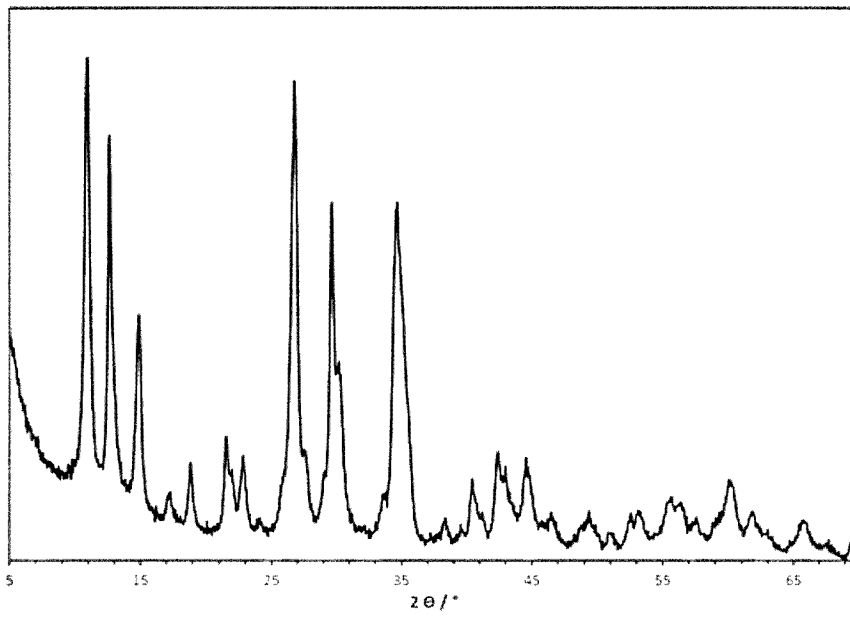
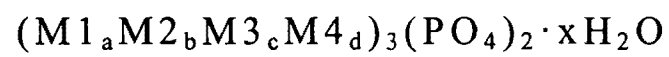


圖 1b

特徵化學式：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

適於生產 Li 離子電池之正極的磷酸鹽化合物

Phosphate compounds suitable for the production of cathodes for Li-ion batteries

【技術領域】

本發明關於一種生產 $(M1_a M2_b M3_c M4_d)_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ 型 (其中 $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$, $0 \leq d \leq 1$, $a+b+c+d=1$ 且 $0 \leq x \leq 8$) 之結晶、非晶形或結晶與非晶形磷酸鹽化合物的混合物之方法，其中 M1、M2 及 M3 為自 Mn、Fe、Co 及 Ni 所組成之群組的金屬，且 M4 為自 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Zr 及 La 所組成之群組中的一或多種金屬。

【先前技術】

可充電 Li 離子電池係廣為使用的儲能裝置，特別是用在行動電子產品領域中。鋰金屬氧化物等例如 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ 及 $LiMn_2O_4$ 已確立作為正極材料。除了氧化物之外，亦已發展合適之帶鋰之磷酸鹽作為正極材料，如 $LiMPO_4$ (其中 $M = Fe、Mn、Ni$ 或 Co) 型之化合物及其固溶體，例如 $LiFe_xMn_yPO_4$ (其中 $x+y=1$) 及 $LiFe_xMn_yM_zPO_4$ (其中 $x+y+z=1$ 且 M 特別是

Mg)，由於分別含有錳或鎳或鈷之化合物相較於帶有鐵的橄欖石有更高工作電壓而可能獲致更高儲能密度，故探討其作為正極材料中的純 LiFePO_4 替代物之有前景的候選材料。

DE 10 2009 001 204 描述生產具有磷紅鐵礦或變紅磷鐵礦 II 晶體結構之結晶二水合正磷酸鐵 (III) (FOP) 的方法，藉由該生產方法及該材料性質，其極適於作為根據該文獻中所述之方法的生產 LiFePO_4 之前驅物化合物（前驅物）。

DE 10 2011 056 812 描述藉由中和含有對應金屬離子之磷酸溶液來生產 $(\text{M1 M2 M3...Mx})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot a\text{H}_2\text{O}$ 型之單金屬或混合金屬磷酸鹽的方法。在所有情況下，中和係使用含有鹼金屬離子之鹼性溶液進行。然而，由於鹼金屬離子會佔據稍後正極材料中之鋰離子的晶格位點，其會降低此種正極材料之效率、使用壽命及容量。

WO 97/40541、US 5 910 382 及 WO 00/60680 描述鋰混合金屬磷酸鹽之生產，其中通常先從各種金屬鹽以及有機金屬化合物生產物理混合物，其在隨後步驟中係以慣用固態合成方法在高溫及隨意地在控制氣氛下煅燒。通常，在這方面，起始化合物係以只有所希望離子留下以供構成反應系統中之目標化合物的方式破裂。該等方法的缺點在於反應所需之高能量輸入，此連結至高製程成本。因未獲致組分之均勻分布以及粒子形態亦未受控制，產物品質亦經常未能令人滿意。

CA 02443725 描述 LiXYPO_4 ($X, Y =$ 金屬, 例如 Fe、Mn 等) 之生產, 其係使用硫酸鐵、硫酸錳及磷酸鋰及額外的氫氧化鋰作為起始材料, 從該等材料先生產未詳細表示特徵的固態混合物, 該混合物隨後藉由煅燒步驟在 300 至 1000°C 下轉化成所希望的產物。由於使用硫酸鹽, 該產物應接受充分清洗程序以減少硫酸鹽含量至可容許程度, 因而可從該產物取得鋰。

原則上, 若在選定基質中於反應程序期間引入之陽離子及陰離子之溶解性及複合常數或晶體生長因數可以可單離形式只生產所希望之物種的方式控制及調整, 藉由水熱法或溶劑熱法可能獲致相當均勻的陽離子分布。在許多情況下, 此處使用表面活性物質或者促進給定晶體相產生或沿較佳方向之生長的佐劑 (熟習本領域之人士已知的所謂模板) 以控制晶體生長。在該等方法中, 操作經常係在超過反應基質的沸點之封閉系統中實施, 因而涉及非常高之壓力。此對於反應器技術產生高要求。儘管如此或此外, 所獲得之產物經常必須隨後煅燒以確保必要的結晶度。表面活性添加劑亦必須定量移除以免造成後續使用的負面影響。此亦藉由加熱獲致, 該情況下, 該等物質會燒掉或燒焦或成灰。

亦描述以較低壓力模式操作之方法, 其中所希望之產物的結晶時間終始指定為複數天至複數週。此使商業用途的經濟可行性存在疑慮。

由於生產中留在產物中之雜質會導致 Li 離子電池的

正極材料之效率損失，故對於用以生產 Li 離子電池之正極材料的起始材料特別高純度要求。此種損害效率之雜質特別是氯化物及硫酸鹽，其經常在生產製程中經由起始化合物而引入產物中。為了將產物中之此等雜質減少到可容許程度，該產物必須接受充分清洗程序。然而，由於只有正磷酸三鋰在鋰之正磷酸鹽當中具有非常低度溶解性，結果亦會從該產物取出相當量之鋰。

【發明內容】

本發明目的係提供生產混合金屬磷酸鹽之方法，其相對具有能源效率且簡單，使用該方法可生產高純度之磷酸鹽，特別是關於麻煩的外來離子，因此，相較於最新技術，該等磷酸鹽能更佳地適用於例如作為生產鋰離子電池之鋰化正極材料的前驅物化合物（前驅物）。

【圖式簡單說明】

圖 1a：實施例 1 之產物的光柵電子顯微鏡影像（REM）；

圖 1b：實施例 1 之產物使用 CuK α 輻射的粉末 X 射線繞射圖，其根據 PDF 003-0426 完全可索引（indexable）；

圖 2a：實施例 3 之產物的光柵電子顯微鏡影像（REM）；

圖 2b：實施例 3 之產物使用 CuK α 輻射的粉末 X 射

線繞射圖，其根據 PDF 003-0426 完全可索引；

圖 3a：實施例 5 之產物的光柵電子顯微鏡影像（REM）；

圖 3b：實施例 5 之產物使用 $\text{CuK}\alpha$ 輻射的粉末 X 射線繞射圖，其根據 PDF 01-073-7353 完全可索引；

圖 3c：來自實施例 5 之材料的伏安測量；

圖 3d：來自實施例 5 之材料的固定電流環化；

圖 4a：實施例 7 之產物的光柵電子顯微鏡影像（REM）；

圖 4b：實施例 7 之產物使用 $\text{CuK}\alpha$ 輻射的粉末 X 射線繞射圖，其根據 PDF 001-089-7115 完全可索引；

圖 5a：實施例 8 之產物的光柵電子顯微鏡影像（REM）；

圖 5b：實施例 8 之產物使用 $\text{CuK}\alpha$ 輻射的粉末 X 射線繞射圖，其根據 PDF 050-0554 完全可索引。

【實施方式】

本發明目的係以生產 $(\text{M1}_a\text{M2}_b\text{M3}_c\text{M4}_d)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 型（其中 $0 \leq a \leq 1$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 \leq c \leq 1$ ， $0 \leq d \leq 1$ ， $a+b+c+d=1$ 且 $0 \leq x \leq 8$ ）之結晶、非晶形或混合結晶-非晶形磷酸鹽化合物的方法達成，其中 M1、M2 及 M3 為自 Mn、Fe、Co 及 Ni 所組成之群組的金屬，且 M4 為自 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Zr 及 La 所組成之群組中的一或多種金屬，且

其中該方法之特徵在於

a) 製備第一水溶液 (I)，其含有金屬 M1、M2 及 M3 中之至少一或多者的二價陽離子以及羧酸根陰離子，

其中該金屬 M1、M2 及 M3 中之至少一或多者係以其元素形式或合金形式溶解於羧酸 (HX) 或羧酸 (HX) 之水溶液中，以及

隨意地以選自由下列所組成之群組的金屬化合物形式添加至少一種額外的金屬 M4：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、氯化物及硝酸鹽，其中該添加係以該金屬化合物之水溶液形式或作為固體進行，

b) 製備第二磷酸水溶液 (II)，其中磷酸濃度在 5 至 85 重量%之範圍，該水溶液隨意地含有金屬 M1、M2 及 M3 中之至少一或多者的二價陽離子，

其中該二價陽離子係藉由將選自金屬 M1、M2 及 M3 中之至少一或多者的氫氧化物、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之至少一種帶氧的金屬化合物溶解於水性磷酸中而引入該溶液，以及

隨意地以選自由下列所組成之群組的金屬化合物形式添加至少一種額外的金屬 M4：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、氯化物及硝酸鹽，其中該添加係以該金屬化合物之水溶液形式或作為固體進行，

c) 將該溶液 (I) 及 (II) 與

$(M1_aM2_bM3_cM4_d)_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ 型之磷酸鹽化合物的沉澱結合。

本發明方法提供高純度混合金屬磷酸鹽，其特別適用作為供進一步反應之前驅物以提供用作鋰離子電池的正極材料之鋰金屬磷酸鹽。該方法不需要使用含有鹼金屬離子之鹼性溶液來提高 pH 值。在本發明之方法中，使用溶液（I）及（II）中之酸的緩衝劑作用將結合溶液（I）及（II）過程中之 pH 值調整至磷酸鹽沉澱反應最佳的範圍並保持在該範圍。

溶液（I）中之羧酸（HX）以氧化或還原化學方式溶解根據以下系統所使用的金屬：

$2 HX + M \{M^{2+}; 2 X^{-}\}_{aq} + H_2 \uparrow \quad M = \text{金屬}, HX = \text{羧酸}$

溶解於溶液（I）之羧酸（HX）中的金屬離子（ M^{2+} ）然後藉由與磷酸水溶液（II）結合而沉澱，該情況下，金屬鹽-鹽之混合物 $\{M^{2+}; 2 x X^{-}\}_{aq}$ 與游離酸（HX）形成緩衝劑系統，其使所得之溶液的 pH 值保持實質上固定：

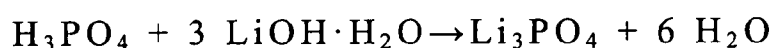
$5 \{M^{2+}; 2 X^{-}\}_{aq} + 2 H_3PO_4 \rightarrow M_3(PO_4)_2 \cdot x H_2O \downarrow + 2 \{M^{2+}; 2 X^{-}\}_{aq} + 6 HX$

根據本發明之節省資源及便宜方法使得可能生產高純度之無鹼材料。

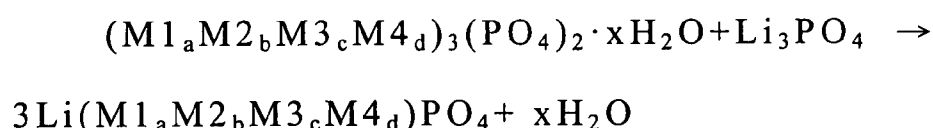
該製程在以過量溶解之金屬離子進行操作且使用化學計量之量的磷酸以沉澱所希望的磷酸鹽之實施中特別經

濟。然後可將剩餘或回收之羧酸 HX 再循環至該方法以溶解金屬及生產溶液 (I)。羧酸 HX 之再循環不產生或僅生產少量副產物或廢棄產物，此能實現特別經濟且節省資源的製程。

本發明之混合金屬磷酸鹽 $(M1_aM2_bM3_cM4_d)_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ 可與適用鋰源進一步反應產生混合金屬鋰金屬磷酸鹽。就該目的而言特別有利的是將 $(M1_aM2_bM3_cM4_d)_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ 之沉澱物懸浮在稀磷酸中，並將之與 $LiOH \cdot H_2O$ 的水溶液混合。在該情況中形成磷酸鋰，其均勻沉澱在混合金屬磷酸鹽上：



該方法的優點係磷酸鋰均勻分布在該混合金屬磷酸鹽上，且可以與彼此為最佳關係的方式提供鋰、金屬組分及磷酸鹽以供進一步反應產生鋰金屬磷酸鹽：



因鋰、磷以及 M1、M2、M3 及 M4 金屬之總和的等莫耳比，不必另外添加含有磷或鋰之化合物，且此代表上述隨後製程相當簡化。

此外，在於該混合金屬磷酸鹽前驅物上形成磷酸鋰時，可將碳源引入該水溶液，其在材料之熱反應中形成均勻碳層，該均勻碳層提供正極材料經改善的電化學性質。

根據本發明，術語混合結晶-非晶形磷酸鹽化合物意指磷酸鹽化合物以該磷酸鹽化合物之結晶及非晶形部分的

混合物形式存在。化合物之結晶度通常根據 X 射線繞射圖評估，其中涉及較低強度之寬峰表示比具有較高強度之窄峰更低或不良的結晶度。然而，亦注意到峰之寬度及強度亦會受到受測材料的形態影響。因此，粒度在奈米範圍之結晶材料的片狀形態會導致與其他形態相比峰變寬及/或強度降低。然而熟習本領域之人士明白必須將此考慮在內。

溶液 (II) 中之磷酸的濃度係在 5 至 85 重量%之範圍。若濃度太低，則在一些情況下，隨意地包含在溶液 (II) 中之金屬離子不會被溶解。若濃度太高，該方法技術方面會變複雜且變貴，因此因該溶液之高黏度而可能不經濟。

在本發明方法之實施態樣中，在步驟 a) 中之該羧酸 (HX) 係選自由下列所組成之群組：甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸及丙烯酸，其中在步驟 a) 中之該羧酸 (HX) 較佳為乙酸。

在本發明方法之另一實施態樣中，在步驟 a) 中之該羧酸 (HX) 係以 5 至 50 重量%，較佳為 10 至 30 重量%之羧酸的濃度之水溶液形式使用。

該水性羧酸溶液的濃度範圍已證實有利於快速且實質上完全溶解二價金屬陽離子 M1、M2 及/或 M3。在該水性羧酸溶液之濃度過低時，二價金屬陽離子之解離可能不完全，且不以可接受速度發生。該水性羧酸溶液之濃度過高會導致最終產物的產率降低及不純相沉澱。由於反應係放

熱發生且在較高羧酸溶液濃度下更快速發生，故在過高濃度下，該水性羧酸溶液中之金屬陽離子解離亦會造成技術困難。

本發明方法之另一實施態樣中，在步驟 c) 中，該溶液 (I) 及 (II) 係藉由提供某一量之該溶液 (I) 或 (II) 且計量添加個別另一溶液 (II) 或 (I) 至所提供的溶液而與該 $(M1_aM2_bM3_cM4_d)_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ 型之磷酸鹽化合物的沉澱結合。

視在溶液 (I) 及 (II) 中之 M1、M2、M3 及 M4 之個別所希望比以及其分布而定，對於方法技術可能有利的是存在較大量溶液。提供過小量會涉及方法技術之均勻化及偵測測量參數方面的缺點。另外發現計量速率顯示出對於相之形成的影響。在約 10 至 20 分鐘之期間內將一種溶液計量添加至個別的另一溶液已證實是有利的。

在本發明方法之另一實施態樣中，在步驟 c) 中組合之前或在步驟 c) 中之該溶液 (I) 及 (II) 的組合時，將碳源摻混至該溶液 (I) 或 (II) 中之一或二者，碳源係以獨立溶液、分散液或懸浮液之形式摻混，其中該碳源係選自由下列所組成之群組：元素碳、其有機化合物或混合物，較佳係由下列所組成：石墨、膨脹石墨、碳黑、松煙、奈米碳管 (CNT)、富勒烯、石墨烯、玻璃狀碳、碳纖維、活性碳、烴、醇、醛、羧酸、界面活性劑、寡聚物、聚合物、碳水化合物或其混合物。較佳係該碳源以相對於沉澱之磷酸鹽化合物的重量為 1 至 10 重量%之碳，

較佳為 1.5 至 5 重量%之碳，特佳為 1.8 至 4 重量%之碳的量添加。由於該材料之適當傳導性保證在該範圍內且不引入過高不活性物質，其對稍後反應以產生用作鋰離子電池之正極材料的鋰金屬磷酸鹽是有利的。

在本發明方法之另一實施態樣中，該磷酸水溶液（II）係製成磷酸濃度在 5 至 70 重量%，較佳為 10 至 60 重量%，特佳為 15 至 40 重量%之範圍。其對於該方法及產物性質，如產率、固體比例、粒度分布及化學組成而言是有利的。

在本發明方法之另一實施態樣中，在步驟 c) 中該溶液（I）及（II）與 $(M1_aM2_bM3_cM4_d)_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ 型之磷酸鹽化合物的沉澱結合係在該溶液（I）及（II）之溫度在 15°C 至 90°C 之範圍，較佳係在 20°C 至 75°C 之範圍，特佳係在 25°C 至 65°C 之範圍的溫度下進行。其對於該方法及產物性質，如產率、固體比例、粒度分布及化學組成而言是有利的。

在本發明方法之另一實施態樣中，在 $(M1_aM2_bM3_cM4_d)_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ 型之步驟 c) 中沉澱之磷酸鹽化合物係藉由自該溶液過濾、離心或沉降而分離，且將該不含沉澱磷酸鹽化合物之溶液（濾液、離心液）送返該方法的步驟 a)。

在本發明方法之另一實施態樣中，在步驟 c) 之結合之前自在步驟 a) 中產生之第一水溶液（I）、在步驟 b) 中產生之第二磷酸水溶液（II）或二者溶液（I）及（II）

分離未溶解之固體。

在本發明方法之另一實施態樣中，在該第一水溶液（I）中之 M1、M2 及 M3 的金屬濃度係經調整以使該溶液（I）在步驟 c）之前含有濃度為 0.2 至 3.5 mol/l，較佳為 0.8 至 2.0 mol/l，更佳為 1.0 至 1.7 mol/l，特佳為 1.1 至 1.3 mol/l 的金屬離子。其對於產物之形態及粒度而言是有利的。

本發明亦包括一種 $(M1_a M2_b M3_c M4_d)_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ 型，其中 $0 \leq a \leq 1$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 \leq c \leq 1$ ， $0 \leq d \leq 1$ ， $a+b+c+d=1$ 且 $0 \leq x \leq 8$ ，之結晶、非晶形或混合結晶-非晶形磷酸鹽化合物，其中 M1、M2 及 M3 為自 Mn、Fe、Co 及 Ni 所組成之群組的金屬，且 M4 為自 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Zr 及 La 所組成之群組中的一或多種金屬，其係根據本文所述之本發明方法所生產。

在本發明較佳實施態樣中，磷酸鹽化合物具有微晶體之平均厚度為 <1000 nm，較佳為 <500 nm，特佳為 <100 nm，又特佳為 <50 nm 的片狀形態。

在本發明另一較佳實施態樣中，該磷酸鹽化合物具有之鈉及鉀的含量分別為 <300 ppm，較佳為 <200 ppm，特佳為 <100 ppm 及/或該磷酸鹽化合物具有之硫含量為 <300 ppm，較佳為 <200 ppm，特佳為 <100 ppm 及/或該磷酸鹽化合物具有之氯含量為 <300 ppm，較佳為 <200 ppm，特佳為 <100 ppm 及/或該磷酸鹽化合物具有之硝酸鹽含量為 <300

ppm，較佳為 <200 ppm，特佳為 <100 ppm。

本發明另外包括使用本文所述之本發明磷酸鹽化合物作為生產 Li 離子電池的正極材料之前驅物化合物。

本發明另外包括生產 Li 離子電池之正極材料的方法，其中 Li 化合物係與本發明之磷酸鹽化合物反應。

最後，本發明亦包括如申請專利範圍第 15 項之生產 $\text{NH}_4(\text{M1}_a\text{M2}_b\text{M3}_c\text{M4}_d)\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 型之結晶、非晶形或混合結晶-非晶形磷酸鹽化合物的方法以及藉由如申請專利範圍第 15 項之方法所生產的產物。與申請專利範圍第 2 至 10 項以及申請專利範圍第 12 及 13 項相似地提供根據申請專利範圍第 15 項之方法的有利組態及藉此生產的產物。

實施例

實施例 1：生產 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

以 781.3 g 之去離子水稀釋 218.8 g 之 80% 乙酸，產生 17.5% 之乙酸，然後與 53 g 之呈小片形式的元素 Mn 混合並攪動直到產生澄清溶液。之後，過濾該溶液以移除懸浮物質。將所得之乙酸 Mn^{2+} 溶液與 55.7 g 之 75% 磷酸混合。形成淺粉紅色沉澱物，然後利用 Nutsche 吸濾器將其從該溶液分離出來。該沉澱物經清洗並在空氣氣氛下於 120°C 下乾燥 12 小時。產率為 72.9 g 之乾燥粉紅色產物。藉由電子顯微鏡（圖 1a）及放射線攝影（圖 1b）研究識別該產物為 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

實施例 2：藉由再循環羧酸來生產 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

將來自實施例 1 之濾液與 37.1 g 之呈小片形式的元素 Mn 混合並攪動 2 小時。與實施例 1 相似的，將所得之乙酸 Mn^{2+} 溶液與 55.7 g 之 75% 磷酸混合。再次形成淺粉紅色沉澱物，然後利用 Nutsche 吸濾器將其從該溶液分離出來。該沉澱物經清洗並在空氣氣氛中於 120°C 下乾燥 12 小時。產率為 72.9 g 之乾燥粉紅色產物。與實施例 1 相似的，識別該產物為 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

雖然該實施例添加比實施例 1 添加較少元素 Mn，但產率與實施例 1 一樣好。其原因係實施例 1 中之沉澱操作中有過量 Mn^{2+} 離子，因此在分離沉澱產物之後， Mn^{2+} 離子仍包含在該溶液（濾液）中。因此，在再循環該濾液時，必須使用較少量之 Mn 以在該乙酸 Mn^{2+} 溶液中獲致相同 Mn 濃度。在隨後以磷酸沉澱之後，Mn 再次留在該溶液中，此解釋獲致與實施例 1 相同產率。

實施例 3：生產 $(\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

將 1200 g 之 12.5% 乙酸與 63 g 之 Mn 小片混合並攪動直到產生澄清溶液。之後，過濾該溶液以移除懸浮物質。與 DE 10 2009 001 204 相似的，從 13 g 之 Fe_2O_3 及 8 g 之 Fe 生產鐵含量為 6.2% 且磷酸濃度為 30% 之磷酸 Fe^{2+} 溶液。將該磷酸 Fe 溶液加熱至 80°C 並緩慢添加先前生產的乙酸 Mn 溶液。在添加完成之後，將該反應溶液沸騰 10

分鐘。形成黃綠色沉澱物，然後利用 Nutsche 吸濾器將其從該溶液分離出來。該沉澱物經清洗並在空氣氣氛中於 120℃ 下乾燥 12 小時。產率為 151.2 g 之乾燥粉紅色產物。利用 XRF 分析確定樣本中之 Fe : Mn 比為 0.3。藉由電子顯微鏡（圖 2a）及放射線攝影（圖 2b）研究識別該產物為 $(\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

實施例 4：藉由再循環羧酸來生產 $(\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

以 12.5% 乙酸填充來自實施例 3 之濾液至 1200 g，並與 50 g 之 Mn 小片混合並攪動 2 小時。與實施例 3 相似的，從 13 g 之 Fe_2O_3 及 8 g 之 Fe 生產鐵含量為 6.2% 且磷酸濃度為 30% 之磷酸 Fe^{2+} 溶液。將該磷酸 Fe 溶液加熱至 80℃ 並緩慢添加乙酸 Mn 溶液。在添加完成之後，將該反應溶液沸騰 10 分鐘。再次形成黃綠色沉澱，然後利用 Nutsche 吸濾器將其從該溶液分離出來。該沉澱物經清洗並在空氣氣氛中於 120℃ 下乾燥 12 小時。產率為 148.0 g 之乾燥粉紅色產物。與實施例 3 相似的，識別該產物為 $(\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

實施例 5：生產 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$

將實施例 3 之產物與 Li_2CO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 及蔗糖以 2 : 3 : 2 : 1 之比混合。然後該混合物係在 700℃ 下於形成氣體之下回火 12 小時。獲得黑色粉末，利用電子顯微鏡

(圖 3a) 及放射線攝影 (圖 3b) 研究可識別其為 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ 。將其處理以形成具有聚偏二氟乙烯 (PVDF)、碳黑及 N-甲基-2-吡咯啉酮 (NMP) 之分散液然後施加至鋁膜。將所得之電極作為正極並結合作為陽極之鋰電極用於鈕扣電池中，並進行電化學研究 (圖 3c 及圖 3d)。

實施例 6：生產 $\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$

與實施例 3 相似的，將磷酸 Fe 溶液與乙酸 Mn 溶液混合。其產生黃綠色沉澱物，並將該沉澱物濾出。清洗該固體，然後將 8.69 g 之該固體懸浮於 10.3 g 之 20% 磷酸中。將水性飽和 LiOH 溶液添加至該懸浮液，該水性飽和 LiOH 溶液係 2.65 g 之 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 生產。在此情況下，形成白色沉澱物。利用 Nutsche 吸濾器分離出固體成分，清洗並在空氣氣氛中於 120°C 下乾燥 12 小時。

實施例 7：生產 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$

實施例 6 中所獲得的產物係在形成氣體之下於 700°C 下回火 12 小時。獲得黑色粉末，利用電子顯微鏡 (圖 4a) 及放射線攝影 (圖 4b) 研究可識別其為 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ 。

實施例 8：生產 $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

與實施例 1 相似的，將 15% 乙酸與 Mn 小片混合並攪

動直到產生澄清溶液。過濾該溶液以移除懸浮物質。磷酸銨溶液係從氨及磷酸生產。然後將該磷酸銨溶液與 Mn 溶液混合並加熱至 80°C。形成黃綠色沉澱物，然後將其吸除且充分清洗。在 120°C 下在空氣氣氛中乾燥該沉澱物至少 12 小時。藉由電子顯微鏡（圖 5a）及放射線攝影（圖 5b）研究識別該產物為 $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

I673232

發明摘要

※申請案號：104142108

※申請日：104 年 12 月 15 日

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

適於生產 Li 離子電池之正極的磷酸鹽化合物

Phosphate compounds suitable for the production of cathodes for Li-ion batteries

【中文】

一種 $(M1_a M2_b M3_c M4_d)_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ 型 (其中 $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$, $0 \leq d \leq 1$, $a+b+c+d=1$ 且 $0 \leq x \leq 8$) 之結晶、非晶形或混合結晶與非晶形磷酸鹽化合物, 其中 M1、M2 及 M3 為自 Mn、Fe、Co 及 Ni 所組成之群組的金屬, 且 M4 為自 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Zr 及 La 所組成之群組中的一或多種金屬; 以及其生產之方法。

【英文】

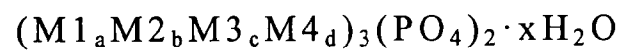
A crystalline, amorphous or mixed crystalline and amorphous phosphate compound of the type $(M1_a M2_b M3_c M4_d)_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ with $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$, $0 \leq d \leq 1$, $a+b+c+d=1$ and $0 \leq x \leq 8$, wherein M1, M2 and M3 are metals from the group consisting of Mn, Fe, Co and Ni, and M4 is one or more metals from the group consisting of Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr and La and process for the production thereof.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



申請專利範圍

1. 一種生產 $(M1_a M2_b M3_c M4_d)_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ 型之結晶、非晶形或混合結晶-非晶形磷酸鹽化合物的方法，其中 $0 \leq a \leq 1$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 \leq c \leq 1$ ， $0 \leq d \leq 1$ ， $a+b+c+d=1$ 且 $0 \leq x \leq 8$ ，其中 M1、M2 及 M3 為自 Mn、Fe、Co 及 Ni 所組成之群組的金屬，且 M4 為自 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Zr 及 La 所組成之群組中的一或多種金屬，且

其中該方法之特徵在於

a) 製備第一水溶液 (I)，其含有金屬 M1、M2 及 M3 中之至少一或多者的二價陽離子以及羧酸根陰離子，

其中該金屬 M1、M2 及 M3 中之至少一或多者係以其元素形式或合金形式溶解於羧酸 (HX) 或羧酸 (HX) 之水溶液中，以及

隨意地以選自由下列所組成之群組的金屬化合物形式添加至少一種額外的金屬 M4：氫氧化物、氧化物、氧化物氫氧化物 (oxide hydroxide)、氧化物水合物、碳酸鹽、氫氧化物碳酸鹽、羧酸鹽、硫酸鹽、氯化物及硝酸鹽，其中該添加係以該金屬化合物之水溶液形式或作為固體進行，

b) 製備第二磷酸水溶液 (II)，其中磷酸濃度在 5 至 85 重量%之範圍，該水溶液隨意地含有金屬 M1、M2 及 M3 中之至少一或多者的二價陽離子，

其中該二價陽離子係藉由將選自金屬 M1、M2 及 M3

中之至少一或多者的氫氧化物、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之至少一種帶氧的金屬化合物溶解於水性磷酸中而引入該溶液，以及

隨意地以選自由下列所組成之群組的金屬化合物形式添加至少一種額外的金屬 M4：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、氯化物及硝酸鹽，其中該添加係以該金屬化合物之水溶液形式或作為固體進行，

c) 將該溶液 (I) 及 (II) 與 $(M1_aM2_bM3_cM4_d)_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ 型之磷酸鹽化合物的沉澱結合，

其中在步驟 a) 中之該羧酸 (HX) 係以 5 至 50 重量 % 之羧酸的濃度之水溶液形式使用。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟 a) 中之該羧酸 (HX) 係選自由下列所組成之群組：甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸及丙烯酸。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在步驟 a) 中之該羧酸 (HX) 係以 10 至 30 重量 % 之羧酸的濃度之水溶液形式使用。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在步驟 c) 中，該溶液 (I) 及 (II) 係藉由提供某一量之該溶液 (I) 或 (II) 且計量添加個別另一溶液 (II) 或 (I) 至所提供的溶液而與該 $(M1_aM2_bM3_cM4_d)_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ 型之

磷酸鹽化合物的沉澱結合。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在步驟 c) 中組合之前或在步驟 c) 中之該溶液 (I) 及 (II) 的組合時，將碳源摻混至該溶液 (I) 或 (II) 中之一或二者，碳源係以獨立溶液、分散液或懸浮液之形式摻混，其中該碳源係選自由下列所組成之群組：元素碳、其有機化合物或混合物，其中該碳源係以相對於沉澱之磷酸鹽化合物的重量為 1 至 10 重量 % 之碳的量添加。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該碳源係選自由下列所組成之群組：石墨、膨脹石墨、碳黑、松煙、奈米碳管 (CNT)、富勒烯、石墨烯、玻璃狀碳、碳纖維、活性碳、烴、醇、醛、羧酸、界面活性劑、寡聚物、聚合物、碳水化合物或其混合物。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該磷酸水溶液 (II) 係製成磷酸濃度在 5 至 70 重量 % 之範圍。

8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在步驟 c) 中該溶液 (I) 及 (II) 與 $(M1_aM2_bM3_cM4_d)_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ 型之磷酸鹽化合物的沉澱結合係在該溶液 (I) 及 (II) 之溫度在 $15^{\circ}C$ 至 $90^{\circ}C$ 之範圍的溫度下進行。

9. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在 $(M1_aM2_bM3_cM4_d)_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ 型之步驟 c) 中沉澱之磷酸鹽化合物係藉由自該溶液過濾、離心或沉降而分離，且將該不含沉澱磷酸鹽化合物之溶液 (濾液、離心液) 送返該

方法的步驟 a)。

10. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在步驟 c) 之結合之前自在步驟 a) 中產生之第一水溶液 (I)、在步驟 b) 中產生之第二磷酸水溶液 (II) 或二者溶液 (I) 及 (II) 分離未溶解之固體。

11. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在該第一水溶液 (I) 中之 M1、M2 及 M3 的金屬濃度係經調整以使該溶液 (I) 在步驟 c) 之前含有濃度為 0.2 至 3.5 mol/l 的金屬離子。

12. 一種 $(M1_a M2_b M3_c M4_d)_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ 型之結晶、非晶形或混合結晶-非晶形磷酸鹽化合物，其中 $0 \leq a \leq 1$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 \leq c \leq 1$ ， $0 \leq d \leq 1$ ， $a+b+c+d=1$ 且 $0 \leq x \leq 8$ ，其中 M1、M2 及 M3 為自 Mn、Fe、Co 及 Ni 所組成之群組的金屬，且 M4 為自 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Zr 及 La 所組成之群組中的一或多種金屬，其係如前述申請專利範圍中任一項所生產。

13. 如申請專利範圍第 12 項之磷酸鹽化合物，其中該磷酸鹽化合物具有微晶體的平均厚度為 <500 nm 的片狀形態。

14. 如申請專利範圍第 12 或 13 項中任一項之磷酸鹽化合物，其中

該磷酸鹽化合物具有之鈉及鉀的含量分別為 <300 ppm，及/或

該磷酸鹽化合物具有之硫的含量為 <300 ppm，及/或
該磷酸鹽化合物具有之氯的含量為 <300 ppm，及/或
該磷酸鹽化合物具有之硝酸鹽的含量為 <300 ppm。

15. 一種如申請專利範圍第 12 至 14 項中任一項之磷酸鹽化合物的用途，其係作為生產 Li 離子電池之正極（cathode）材料的前驅物化合物。

16. 一種生產 $(M1_a M2_b M3_c M4_d)_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ 型之結晶、非晶形或混合結晶-非晶形磷酸鹽化合物的方法，其中 $0 \leq a \leq 1$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 \leq c \leq 1$ ， $0 \leq d \leq 1$ ， $a+b+c+d=1$ 且 $0 \leq x \leq 8$ ，其中 M1、M2 及 M3 為自 Mn、Fe、Co 及 Ni 所組成之群組的金屬，且 M4 為自 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Zr 及 La 所組成之群組中的一或多種金屬，且

其中該方法之特徵在於

a) 製備第一水溶液（I），其含有金屬 M1、M2 及 M3 中之至少一或多者的二價陽離子以及羧酸根陰離子，

其中該金屬 M1、M2 及 M3 中之至少一或多者係以其元素形式或合金形式溶解於羧酸（HX）或羧酸（HX）之水溶液中，以及

隨意地以選自由下列所組成之群組的金屬化合物形式添加至少一種額外的金屬 M4：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、氯化物及硝酸鹽，其中該添加係以該金屬化合物之水溶液形式或作為固體進行，

b) 製備第二磷酸水溶液 (II)，其中磷酸濃度在 5 至 85 重量 % 之範圍，該水溶液含有銨離子 (NH_4^+)，其中該銨離子 (NH_4^+) 係藉由添加氨或銨鹽而引入該溶液，及其中該第二磷酸水溶液 (II) 隨意地含有金屬 M1、M2 及 M3 中之至少一或多者的二價陽離子，

其中該二價陽離子係藉由將選自金屬 M1、M2 及 M3 中之至少一或多者的氫氧化物、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之至少一種帶氧的金屬化合物溶解於水性磷酸中而引入該溶液，以及

隨意地以選自由下列所組成之群組的金屬化合物形式添加至少一種額外的金屬 M4：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、氯化物及硝酸鹽，其中該添加係以該金屬化合物之水溶液形式或作為固體進行，

c) 該溶液 (I) 及 (II) 與 $\text{NH}_4(\text{M1}_a\text{M2}_b\text{M3}_c\text{M4}_d)\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 型之磷酸鹽化合物的沉澱結合。