



(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 201405920 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：102118625

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 27 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/13 (2010.01)

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2012/05/29

美國

61/652,463

(71)申請人：科萊恩（加拿大）股份有限公司（加拿大）CLARIANT (CANADA) INC. (CA)

加拿大

蒙特婁大學（加拿大）UNIVERSITE DE MONTREAL (CA)

加拿大

蒙特婁理工學院公司（加拿大）LA CORPORATION DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE
DE MONTREAL (CA)

加拿大

(72)發明人：高利爾 米契爾 GAUTHIER, MICHEL (CA)；麥克尼爾 迪恩 MACNEIL, DEAN

(CA)；約瑟夫 翁特裘 JOSEPH, WONTCHEU (CM)；查特蘭德 派翠斯

CHARTRAND, PATRICE (CA)；梁國憲 LIANG, GUOXIAN (CA)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：11 共 85 頁

(54)名稱

製備晶形電極材料的方法及由之獲致的材料

PROCESS FOR PREPARING CRYSTALLINE ELECTRODE MATERIALS AND MATERIALS
OBTAINED THEREFROM

(57)摘要

提供一種製備晶形電極材料之方法，此方法包含：提供一液體浴，其包含呈熔融態之電極材料；及使電極材料之一先質引至液體浴內，其中，電極材料包含鋰、一金屬，及磷酸鹽。亦提供一種晶形電極材料，其包含鋰，其係以少於 0.1 原子之 Na 或 K 取代；Fe 及/或 Mn，其係以少於 0.1 原子比率之下列者取代：(a)Mg、Ca、Al 及 B，(b)Nb、Zr、Mo、V 及 Cr，(c)Fe(III)，或(d)其等之任何組合；及 PO₄，其係以少於 20%原子量之選自 SO₄、SiO₄、BO₄、P₂O₇，及其等之任何組合之氧陰離子取代，此材料係呈顆粒型式，於其表面之至少一部份上係具有一非碳且非橄欖石之相。

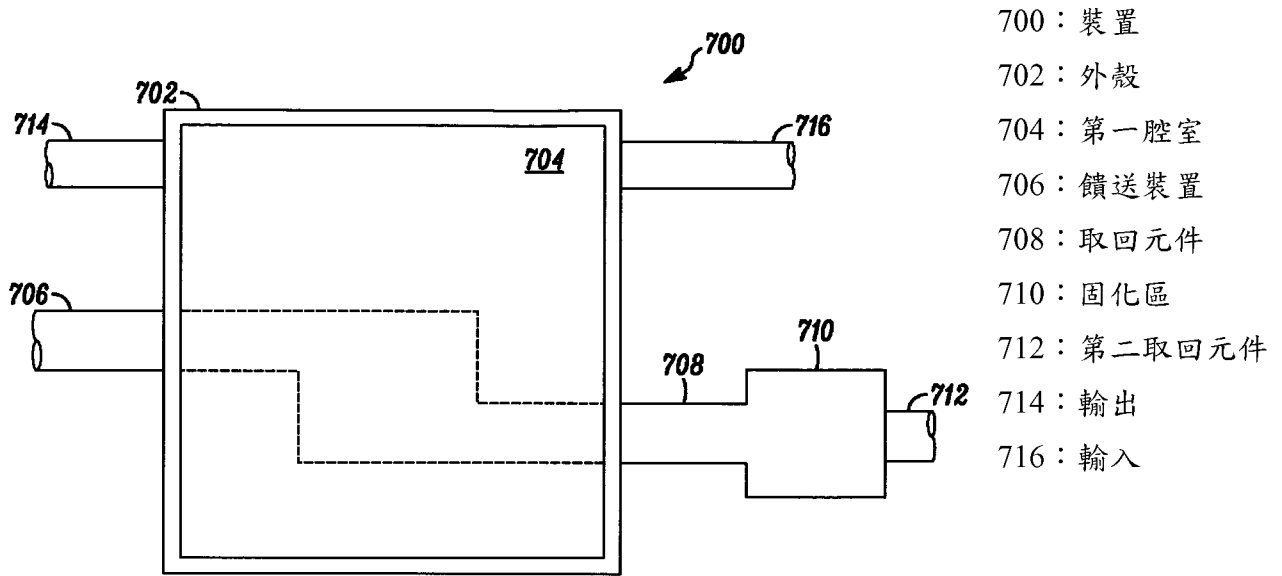


圖 9A



(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 201405920 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：102118625

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 27 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/13 (2010.01)

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2012/05/29

美國

61/652,463

(71)申請人：科萊恩（加拿大）股份有限公司（加拿大）CLARIANT (CANADA) INC. (CA)

加拿大

蒙特婁大學（加拿大）UNIVERSITE DE MONTREAL (CA)

加拿大

蒙特婁理工學院公司（加拿大）LA CORPORATION DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE
DE MONTREAL (CA)

加拿大

(72)發明人：高利爾 米契爾 GAUTHIER, MICHEL (CA)；麥克尼爾 迪恩 MACNEIL, DEAN

(CA)；約瑟夫 翁特裘 JOSEPH, WONTCHEU (CM)；查特蘭德 派翠斯

CHARTRAND, PATRICE (CA)；梁國憲 LIANG, GUOXIAN (CA)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：11 共 85 頁

(54)名稱

製備晶形電極材料的方法及由之獲致的材料

PROCESS FOR PREPARING CRYSTALLINE ELECTRODE MATERIALS AND MATERIALS
OBTAINED THEREFROM

(57)摘要

提供一種製備晶形電極材料之方法，此方法包含：提供一液體浴，其包含呈熔融態之電極材料；及使電極材料之一先質引至液體浴內，其中，電極材料包含鋰、一金屬，及磷酸鹽。亦提供一種晶形電極材料，其包含鋰，其係以少於 0.1 原子之 Na 或 K 取代；Fe 及/或 Mn，其係以少於 0.1 原子比率之下列者取代：(a)Mg、Ca、Al 及 B，(b)Nb、Zr、Mo、V 及 Cr，(c)Fe(III)，或(d)其等之任何組合；及 PO₄，其係以少於 20%原子量之選自 SO₄、SiO₄、BO₄、P₂O₇，及其等之任何組合之氧陰離子取代，此材料係呈顆粒型式，於其表面之至少一部份上係具有一非碳且非橄欖石之相。

發明摘要

※ 申請案號：102118625

※ 申請日：102.5.27

※IPC 分類：H01M 4/13 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

H01M 10/052 (2010.01)

製備晶形電極材料的方法及由之獲致的材料

PROCESS FOR PREPARING CRYSTALLINE ELECTRODE MATERIALS AND MATERIALS OBTAINED THEREFROM

【中文】

提供一種製備晶形電極材料之方法，此方法包含：提供一液體浴，其包含呈熔融態之電極材料；及使電極材料之一先質引至液體浴內，其中，電極材料包含鋰、一金屬，及磷酸鹽。亦提供一種晶形電極材料，其包含鋰，其係以少於0.1原子之Na或K取代；Fe及/或Mn，其係以少於0.1原子比率之下列者取代：(a)Mg、Ca、Al及B，(b)Nb、Zr、Mo、V及Cr，(c)Fe(III)，或(d)其等之任何組合；及PO₄，其係以少於20%原子量之選自SO₄、SiO₄、BO₄、P₂O₇，及其等之任何組合之氧陰離子取代，此材料係呈顆粒型式，於其表面之至少一部份上係具有一非碳且非橄欖石之相。

【英文】

There is provided a process for preparing a crystalline electrode material, the process comprising: providing a liquid bath comprising the electrode material in a melted state; and introducing a precursor of the electrode material into the liquid bath, wherein the electrode material comprises lithium, a metal and phosphate. There is also provided a crystalline electrode material, comprising lithium substituted by less than 0.1 atomic of Na or K; Fe and/or Mn, substituted by less than 0.1 atomic ratio of: (a) Mg, Ca, Al and B, (b) Nb, Zr, Mo, V and Cr, (c) Fe(III), or (d) any combinations thereof; and PO₄, substituted by less than 20% atomic weight of an oxyanion selected from SO₄, SiO₄, BO₄, P₂O₇, and any combinations thereof, the material being in the form of particles having a non-carbon and non-olivine phase on at least a portion of the surface thereof.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 9A ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

700...裝置

702...外殼

704...第一腔室

706...饋送裝置

708...取回元件

710...固化區

712...第二取回元件

714...輸出

716...輸入

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)



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)

製備晶形電極材料的方法及由之獲致的材料

PROCESS FOR PREPARING CRYSTALLINE ELECTRODE
MATERIALS AND MATERIALS OBTAINED THEREFROM

【技術領域】

相關申請案之對照參考資料

[0001]本申請案係主張2012年5月29申請之美國臨時申請案第61/652,463號案之利益，其內容在此係完整地併入本案以爲參考資料。

技術領域

[0002]本申請案一般係有關於一種製備晶形電極材料之方法及由之獲致之材料。

【先前技術】

背景

[0003]各種實用方法先前已被建議用於製備可用於製造用於電池應用之鋰離子可逆式電極之晶形電極材料。例如，WO 2005/062404描述一種方法，其包含使電極材料之先質加熱獲得一熔融物，及使熔融物冷卻以便誘發其固化及獲得晶形電極材料。此方法之產業實施留有不滿意，因爲此方法係一種批式方法，其需要一完整熱循環，因此，增加成本及/或降低生產力。

【發明內容】

概要

[0004]於一非限制性廣泛方面，本發明係有關於一種用於製備具有一橄欖石結構之一晶形電極材料的方法。此方法包含提供一液體浴，其包含呈熔融態之電極材料；及使電極材料之一先質引至液體浴內。電極材料包含鋰、一金屬，及磷酸鹽。

[0005]於另一非限制性廣泛方法，本發明係有關於一種晶形電極材料，其具有一橄欖石結構，此材料包含鋰，其係以相對於鋰為少於0.1原子比率之Na或K取代；選自Fe、Mn，及其等之混合物之一金屬，其係以相對於此金屬為少於0.1原子比率之選自由下列所組成組群之一原子取代：(a)Mg、Ca、Al及B，(b)Nb、Zr、Mo、V及Cr，(c)Fe(III)，及(d)其等之任何組合；及 PO_4 ，其係以少於20%原子量之選自 SO_4 、 SiO_4 、 BO_4 、 P_2O_7 ，及其等之任何組合之非金屬氧陰離子取代，其中，此材料係呈顆粒型式，此等顆粒於其表面之至少一部份上具有一非碳且非橄欖石之相。

[0006]於另一非限制性廣泛方面，本發明係有關於一種用於製備晶形電極材料之裝置，包含一腔室，其係用於容納包含呈熔融態之電極材料之一液體浴，該電極材料包含鋰、一金屬，及磷酸鹽；一進料裝置，其係組配成用以使電極材料之一先質饋送至液體浴內；一固化區，其係與該腔室連通，用以誘發引至固化區內之液體浴的一部份固化，以便獲得一經固化之電極材料；及一加熱器，其係使液體浴內之電極材料維持於該熔融態。

[0007]本發明之此等及其它方面及特徵現將於檢閱下

列之圖式簡要說明及實施例詳細說明而對熟習此項技藝者變明顯。

【圖式簡單說明】

[0008] 本發明特別實施例之詳細說明於下參考附圖僅作為例示而提供。

[0009] 圖1顯示自 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ 於範例1製造之 $\text{LiPO}_3(\text{A})$ 及自 LiH_2PO_4 製造之 $\text{LiPO}_3(\text{B})$ 之於 25°C 的非限制性例示x-射線繞射(XRD)分析結果。 $2-\theta: 15.000^\circ - \theta: 7.500^\circ - \text{Chi } 0.00^\circ$ 。此圖亦顯示單斜 LiPO_3 之於 25°C 之非限制性例示XRD標準圖案(C)。Y: 44.36% - d x by: 1, - WL: 1.78897 - 單斜 - a 13.07400 - b 5.40680 - c 16.45200 - α 90.000 - β 99.000 - 原始 - P2/n (13) - 20 - 114。

[0010] 圖2顯示範例2製造之產物於 25°C 之非限制性例示XRD分析(A)。2Th/Th 鎖定 - 起始 15.000° - 結束: 59.977° - 階級 0.050° - 階級時間 6912.6 s。此圖亦顯示實質上純的 LiFePO_4 之非限制性例示XRD標準圖案(B)。Y: 35.74% - d x by: 1。-WL: 1.5406-斜方晶-a 10.33400 - b 6.01000 - c 4.69300 - α 90.000 - β 90.0。 R_{exp} : 1.78, R_{wp} : 2.67, R_p : 1.83, GOF: 1.20, $a(\text{\AA})=10.332(1)$, $b(\text{\AA})=6.002(1)$, $c(\text{\AA})=4.695(2)$, $V(\text{\AA})=291.14(2)$ 。

[0011] 圖3顯示範例2a所述之 $1 \text{ LiPO}_3 + 1/3 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 1/3 \text{ Fe}^0$ 之混合物以 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 之與差式掃描量熱術及質譜儀結合之非限制性例示熱重量分析(TGA-DSC-MS)。重量損失(A), 熱流(B)。虛線係對於氣體: CO_2 (下)、CO及 H_2O (上)。

[0012]圖4顯示包含於範例2製造之產物的鈕扣型電池之非限制性例示的起始循環能力分析(mAh/g)，其係於環境溫度以C/10速率評估前8週期。

[0013]圖5顯示範例3獲得之產物於25 °C之非限制性例示XRD分析結果(A)。2 θ /Th鎖定- 起始：14.869 °-結束：79.901 °- 階級：0.011 °-階級時間：90.1 s -起始時間：13 s - 2- θ ：14.869 ° - θ ：7.500 ° - Chi: 0.0。此圖亦顯示Li₄P₂O₇之非限制性例示XRD標準圖案(B)。Y: 100.01% - d x by: 1。- WL: 1.78897-三斜晶-a 8.56130 - b 7.11000 - c 5.18510 - α 111.441 - β 89.986 - γ 103.065 - 原始 - P-1 (2) - 2 - 284.99。此圖亦顯示實質上純的LiFePO₄之非限制性例示XRD標準圖案(C)。Y: 92.24% - d x by: 1。- WL: 1.78897 - 斜方晶 - a 10.32900 - b 6.00650 - c 4.69080 - α 90.000 - β 90.000 - γ 90.000 - 原始 - Pnma (62)。

[0014]圖6A顯示範例4a之液體浴，包含維持於1100 °C之熔融化學計量LiMnPO₄且容納於在空氣下之已添加MnO及LiPO₃之固體混合物之一石墨坩堝內。圖6B顯示範例4a之液體浴之一樣品部份固化後獲得之一材料。此材料具有一非均勻顏色圖案，暗示一非均勻組成物。圖6C顯示範例4b之液體浴之一部份固化後獲得之一材料，其中，此材料具有一實質上均勻之著色，暗示一均勻組成物。

[0015]圖7顯示範例4a獲得之化合物於第一熱步驟後於25 °C之非限制性例示XRD分析結果(A)。2 θ /Th鎖定-起始：15.000 °-結束：80.002 °-階級：0.010 °-階級時間：90.1

s-起始時間：12 s - $2-\theta$ ：15.000° - θ ：7.500° - Chi: 0.00°
 - P操作：平滑0.099 | Y軸刻度增加-1000。此圖亦顯示範例4b獲得之化合物於過量LiPO₃存在中之第二熱步驟後於25°C之非限制性例示XRD分析結果(B)。2Th/Th鎖定-起始：15.000°-結束：80.002° - -階級：0.010°-階級時間：90.1 s-
 起始時間：起始時間：12 s - $2-\theta$ ：15.000° - θ ：7.500° - Chi: 0.00°。此圖亦顯示實質上純的LiMnPO₄於25°C之非限制性例示XRD標準圖案(C)。Y：491.22% - d x by: 1。WL：1.78897-斜方晶 - a 10.43100 - b 6.09470 - c 4.73660 - α 90.000 - β 90.000 - γ 90.000-原始 - P；及方錳礦MnO₂(D)，Y: 58.49% - d x by：1。- WL: 1.78897 - a 4.43540。

[0016] 圖8A顯示範例5a之液體浴之一部份固化後獲得之一材料。此材料具有96.8%純度。圖8B顯示範例5獲得之化合物之於25 °C 之非限制性例示XRD分析結果。此圖亦顯示非限制性例示XRD標準圖案(垂直虛線。Y：80.16% - d x by: 1。- WL: 1.78897 - 斜方晶 - a 10.32900 - b 6.00650 - c 4.69080 - α 90.000 - β 90.000 - γ 90.000 -原始 - Pnma (62)。此圖亦顯示Li₃PO₄之非限制性例示XRD標準圖案(垂直實線)。Y：5.64% - d x by 1。- WL：1.78897-斜方晶 - a 6.12000 - b 10.53000 - c 4.93000 - α 90.000 - β 90.000 -原始 - Pnmb (62) - 4 - 3。

[0017] 圖9A及9B顯示實施本發明之依據第一特別範例之一裝置。

[0018]圖10顯示實施本發明之依據第二特別範例之一裝置。

[0019]圖11顯示實施本發明之依據第三特別範例之一裝置。

[0020]明確瞭解說明及圖式僅係用於例示本發明之某些實施例，且係助於瞭解。其等非意欲為限制本發明之限定。

【實施方式】

實施例之詳細說明

[0021]本案發明人提議一種用於製備包含鋰、一金屬及磷酸鹽之一晶形電極材料之方法。包含鋰、一金屬及磷酸鹽之晶形電極材料係有用於製造用於電池應用之鋰離子可逆電極，且係此項技藝已知。不受限制地見，例如：WO 2009/096255、WO 2010/134579、JP 2011/77030、WO 2002/027824、WO 2002/027823，及WO 2011/072397。

[0022]於一非限制性方面，提議之方法包含提供包含呈熔融態之電極材料一液體浴，及使此電極材料之一先質引至此液體浴內。

[0023]有利地，提議之方法能使先質以相對較高速率直接引至液體浴內，因此，相對於具有一完整熱循環(即，包含一遞增溫度上升之循環)之一批式方法，一般係降低整體反應時間及/或增加生產力。

[0024]亦有利地，使先質直接引至液體浴內可或者或另外地使於發生於具有一完整熱循環之一批式方法發生之遞



增溫度上升期間會形成之副產物之形成避免或達最小。

[0025]亦有利地，使先質直接引至液體浴內能使用粗質天然礦物及/或粗略混合之先質，因為液體浴會相對較快速地使熔融元素產生平衡，以便獲得電極材料。例如，較不純之先質，例如，天然礦物氧化鐵，之產業使用可降低成本。

[0026]一般且無任何限制，此方法可用以製備大部份於US 5,910,382、US 6,514,640、US 6,391,493、EP 0 931 361、EP 1 339 119、WO 2003/069701、WO 2005/062404等中所述之電極材料。

[0027]於一非限制性實施例，電極材料進一步包含相對於鋰之少於0.1，或少於0.05，或少於0.01原子比率之Na或K。或者或另外地，電極材料進一步包含少於0.1，或少於0.05，或少於0.01原子比率(相對於鐵及/或錳)之選自由下列所組成組群之一取代物：(a)Mg、Ca、Al及B，(b)Nb、Zr、Mo、V及Cr，(c)Fe(III)，及(d)其等之任何組合。或者或另外地，電極材料進一步包含少於20%，或少於15%，或少於10%，或少於5%原子量(相對於磷酸鹽)之選自由SO₄、SiO₄、BO₄、P₂O₇，及其等之任何組合之一磷酸鹽取代物。

[0028]於一非限制性實施例，氧可以少於35%原子量之一氟化物離子取代，如自然界中於礦物(例如，氟磷灰石)及生物中所發現般。

[0029]於一非限制性實施例，此方法可用於製備具有一公稱化學式Li(Fe_{1-x}Mn_x)PO₄之二元組成物之一晶形電極材

料，其中， $0 \leq x \leq 1$ ，或於其中MnO係以CaO或FeO係以MgO取代之情況，具有一三元或四元組成物之一晶形電極材料，諸如，Ni等人，‘Triphylite-lithiophilite series in China’ Yanshi Kuangwuxue ZaZhi (1989), 8(2) 144-55觀察到般之可於自然界中發現者。

[0030]於一非限制性實施例，此方法可用以製備包含具有如上所述公稱化學式且其表面之至少一部份上具有一非粉末狀黏著性碳塗層之顆粒之一晶形電極材料。

[0031]一種用於製備可用於製造用於電池應用之鋰離子可逆電極之晶形電極材料之先質亦係此項技藝已知。此先質之非限制性例子係描述於下。

[0032]於一非限制性實施例，電極材料之先質包今單一或多數個來源化合物。於具明多數個來源化合物之情況，多數個來源化合物之此等化合物可個別或組合地引至液體浴內。

[0033]於一非限制性實施例，先質包含用以化學反應以便獲得所欲電極材料而選擇之化學品的混合物。

[0034]於一非限制性實施例，先質係選自由一已合成之電極材料、用於電極材料之一自然發生來源、係電極材料之一元素的來源之一化學反應物，及其等之任何組合所組成之組群。

[0035]於一非限制性實施例，先質包含選自由氧化鋰、氫氧化鋰、碳酸鋰、 Li_3PO_4 及/或 LiPO_3 、 LiH_2PO_4 、 LiNaHPO_4 、 LiKHPO_4 、 Li_2HPO_4 、鋰之正、偏或聚矽酸鹽、

硫酸鋰、草酸鋰、乙酸鋰，及其等之任何混合物所組成組群之一鋰來源。熟習此項技藝者能於無過度努力下選擇一適合鋰來源。

[0036]於一非限制性實施例，先質包含如前所述之一鋰來源，及選自由氧化鈉、氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀、 Na_3PO_4 、 K_3PO_4 、 NaH_2PO_4 、 KH_2PO_4 、鈉或鉀之正、偏或聚矽酸鹽、硫酸鈉、硫酸鉀、草酸鈉、草酸鉀、乙酸鈉、乙酸鉀，及其等之任何混合物所組成組群之一鋰取代物來源。熟習此項技藝者能於無過度努力下選擇一適合鋰取代物。

[0037]於一非限制性實施例，先質包含選自由鐵、氧化鐵(III)或磁鐵礦、四價鐵磷酸鹽、鋰鐵羥基磷酸鹽或三價鐵硝酸鹽、磷酸亞鐵，水合或非水合，藍鐵礦 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 、乙酸鐵 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}$ 、硫酸鐵 (FeSO_4) 、草酸鐵、硝酸鐵(III)、硝酸亞鐵(II)、 FeCl_3 、 FeCl_2 、 FeO 、磷酸銨鐵 $(\text{NH}_4\text{FePO}_4)$ 、 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、二茂鐵，及其等之任何混合物；錳、 MnO 、 MnO_2 、乙酸錳、草酸錳、 Mn(III) 乙醯基丙酮酸鹽、 Mn(II) 乙醯基丙酮酸鹽、 Mn(II) 氯化物、 MnCO_3 、硫酸錳、硝酸錳、磷酸錳鹽、二茂錳，及其等之任何混合物；鐵及錳之磷酸鹽或焦磷酸鹽；及其等之任何混合物所組成組群之一金屬來源。

[0038]於一非限制性實施例，金屬來源包含 Fe^{3+} ，或 Fe^{+2} ，或一 $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ 混合物，或一 $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{+3}$ 混合物，或其等之任何組合。例如，可使用其中存在氧化態+2及+3二種鐵

之含鐵化合物，，例如， Fe_3O_4 ，但不限於此。亦可使用包含其中鐵具有氧化態+3之一化合物及其中鐵具有氧化態+2之另一化合物之不同含鐵化合物之一混合物。亦可使用包含其中鐵具有氧化態+3之一化合物及其中鐵係金屬鐵之另一化合物之不同含鐵化合物之一混合物。

[0039]於一非限制性實施例，金屬來源係選自由氧化鐵(II,III)、氧化鐵(III)、氧化鐵(III)氫氧化物，或氫氧化鐵，例如， Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 及其等之任何混合物所組成之組群之其中鐵具有氧化鐵+3之一含鐵化合物。

[0040]於一非限制性實施例，金屬來源係一自然鐵礦，諸如，赤鐵礦(Fe^{+3})或磁鐵礦(Fe^{+2} 及 Fe^{+3})。於此一情況，礦物濃縮物(~95%)及其它先質可以一粗質型式使用，<200微米。

[0041]於一非限制性實施例，先質包含其中金屬係鐵或錳之此金屬的一自然發生來源化合物。較佳地，自然發生來源係一含有氧化物之磁鐵礦或赤鐵礦。

[0042]熟習此項技藝者能於無過度努力下選擇一適合金屬來源。

[0043]於一非限制性實施例，先質包含諸如先前所述之一金屬來源，及選自由Mg、Ca、Al及B、Nb、Zr、Mo、V、Cr、Fe(III)，及其等之任何組合之來源所組成組群之一金屬取代物來源。

[0044]於一非限制性實施例，此金屬取代物來源係選自

由乙酸鋅、氯化鋅、乙醯基丙銅酸鋅、硝酸鋅、硫酸鋅、硬脂酸鋅、碳酸鈣、氫氧化鈣、乙酸鈣、 CaSO_4 ，及其等之任何混合物所組成之組群。

[0045]熟習此項技藝者能於無過度努力下選擇一適合之金屬取代物來源。

[0046]於一非限制性實施例，先質包含選自由氧化磷、磷酸鹽、聚磷酸鹽、呈其鹽、銨及酸型式之焦磷酸鹽，及其等之任何組合，諸如磷灰石之自然磷酸鹽礦物所組成組群之一磷酸鹽來源。熟習此項技藝者能於無過度努力下選擇一適合磷酸鹽來源。

[0047]於一非限制性實施例，先質包含如上所述之一磷酸鹽來源，及選自由有機矽、烷氧化矽、四乙基正矽酸鹽、奈米化之 SiO_2 、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 、 SO_4 來源、 BO_3 來源，及其等之任何混合物所組成組群之一磷酸鹽取代物來源。熟習此項技藝者能於無過度努力下選擇一適合磷酸鹽取代物來源。

[0048]於一非限制性實施例，先質進一步包含選自，例如， MoO_3 、Ni之氧化物、硫酸鹽或硝酸鹽、Co之氧化物、硫酸鹽或硝酸鹽、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、 Cr_2O_3 、 CrPO_4 等之單一或多數個摻雜元素來源。熟習此項技藝者能於無過度努力下選擇一適合摻雜元素來源。

[0049]於一非限制性實施例，當所欲電極材料係 LiFePO_4 ，先質可選自鐵、氧化鐵、磷酸鹽礦物及商品鋰或磷酸鹽化學品，諸如： Li_2CO_3 、 LiOH 、 P_2O_5 、 H_3PO_4 ，銨

或鋰之氫化磷酸鹽。

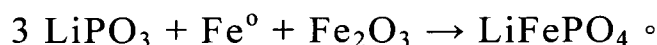
[0050]於一非限制性實施例，電極材料之先質特徵在於於液體浴內實質上未產生氣體釋放。例如，此氣體釋放可代表反應氣體(例如，來自 Li_2CO_3 降解之 CO_2)·脫水之氣體(例如，來自 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脫水之水)等。換言之，此先質應於液體浴內實質上不產生液體發射或發泡。

[0051]有利地，使用特徵在於在液體浴內實質上未產生氣體釋放之先質能以相對較高之速率使先質連續或半連續地供應至液體浴內。

[0052]例如，可使用於液體浴內自然地實質上不產生氣體釋放之一先質，或可使用小量之使得任何氣體釋放於液體浴內會實質上不產生液體發射或發泡之一先質，或可使用於引至液體浴內之前已經處理使得先質於液體浴內實質上不會產生氣體釋放之一先質。例如，可使一先質經一熱處理，以便起始一於引至液體浴內之前釋放氣體之反應，例如，自 Li_2CO_3 降解釋放 CO_2 ，自 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脫水而釋放水等。

[0053]於一非限制性實施例，於其中電極材料包含Fe及/或Mn及其中氧陰離子包含 PO_4 之特別情況，特徵在於在液體浴內實質上不產生氣體釋放之一先質之一第一非限制性例子係包含 LiPO_3 者。此先質係呈其晶形或玻璃態，且係Li及P之單一來源，如下列可能反應所例示般，可製造，例如， LiFePO_4 或 LiMnPO_4 ：

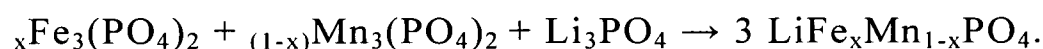




[0054] LiPO_3 之熔點係約656 °C，而 LiFePO_4 之熔點係約970°C，且 LiMnPO_4 係約984 °C。

[0055] LiPO_3 可經由數種路徑獲得。例如，熟習此項技藝者可實施 LiH_2PO_4 ；單鉍或二鉍磷酸鹽及 Li_2CO_3 或 LiOH ；或 H_3PO_4 及 LiOH 或 Li_2CO_3 等之控制式熱步驟而獲得 LiPO_3 。

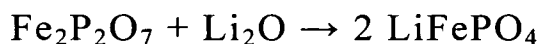
[0056] 於另一非限制性實施例，於其中電極材料包含Fe及/或Mn且其中氧陰離子包含 PO_4 之特別情況，特徵在於在液體浴內實質上不產生氣體釋放之一先質之一第二非限制性例子包含 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 及/或 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ 。此先質係Fe/Mn及P之單一來源。於此特別情況，如下列可能反應例示般，可製造，例如， LiFePO_4 或 LiMnPO_4 或 LiMnFePO_4 。



[0057] $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 及/或 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ 可經由數種路徑獲得。例如，熟習此項技藝者可於一非氧化氛圍下實施 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 及/或其Mn等化物之控制式熱步驟使水蒸發而獲得 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 及/或 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ 。

[0058] 於另一非限制性實施例，於其中此處所述之電極材料包含Fe且其中氧陰離子包含 PO_4 之特別情況，特徵在於在液體浴內實質上不產生氣體釋放之一先質之一第三非限制性例子包含 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。此先質係Fe及P之單一來源。於此特別情況，如下列可能反應所例示，可製造，例如，

LiFePO₄：



[0059]另外，Li₂CO₃或LiOH可用以替代Li₂O，且於一固態熱方法中與Fe₂P₂O₇反應製造LiFePO₄。此固態方法可為於WO 2002/27824及WO 2002/27823中所述者。然後，LiFePO₄被引至液體浴內，且特徵在於在液體浴內實質上不產生氣體釋放。

[0060]於另一非限制性實施例，可使用包含一Li-PO₄組成物之一先質，其係藉由包含使呈正確化學計量之Li₃PO₄及NH₄H₂PO₄添加至包含呈熔融態LiPO₃之一液體浴內之方法獲得。有利地，於此方法使用此Li-PO₄組成物能製備除晶形橄欖石相另外包含富Li-PO₄之相的一材料，其中，富Li-PO₄相之組成物係藉由使用之Li₃PO₄對LiPO₃之比率、熱處理條件、冷卻條件，或其等之任何組合而控制。

[0061]熟習此項技藝者能於無過度努力下選擇一適合先質，及若需要時選擇確保先質係特徵在於在液體浴內實質上不產生氣體釋放之技術。

[0062]注意於其中使用取代化學品之清況，內液體浴自取代化學品釋放之最終氣體的量會決定取代化學品之處理是否需要，以避免擾亂此方法之連續或半連續特徵。熟習此項技藝者能於無過度努力下決定是否需要此處理。

[0063]於非限制性實施例，此方法進一步包含取得一部份之液體浴及誘發此部份之固化，以便獲得一經固化之電極材料。此取得步驟可被組配成以一實質上連續或半連續

之方法自此液體浴取得液體。此可，例如，藉由自液體浴直接擷取液體而進行，或於其中液體浴包含一含有熔融態之電極材料之液相及一另外不可混溶液體金屬相之特別情況，此可藉由使用玻璃產業已知之一玻璃漂浮技術自液體浴擷取液體而進行。熟習此項技藝者能於無過度努力下識別一適合取得步驟技術及組配此技術。

[0064]於一非限制性實施例，誘發固化之步驟包含一冷卻、鑄製或霧化之步驟。例如，何使用一霧化裝置(噴射霧化、離心、超音波等)、一冷卻模具或滾筒、曝露於空氣或非氧化氛圍，及於水、油，或水及油中驟冷等。熟習此項技藝者能於無過度努力下識別一適合誘發固化步驟技術及組配此技術。

[0065]於另一非限制性實施例，引入及取得之步驟係附隨地實施。此實施例之產業上實施可連續操作，因此，增加生產力。

[0066]於另一非限制性實施例，引入及取得之步驟係以一個別速率實施，以便使液體浴之液體維持於一固定水平。此實施例之產業上實施可促進此方法及監測及/或促進液體浴之溫度均勻性。

[0067]於一非限制性實施例，液體浴係維持於電極材料之熔融溫度與高於其熔融溫度約300°C之間的溫度，較佳係於電極材料之熔融溫度與高於其熔融溫度約150°C之間。熟習此項技藝者能於無過度努力下識別一適合溫度。含鋰之電極材料的熔融溫度及/或其先質之熔融溫度係此項技藝

已知，或可於無過度努力下識別。

[0068]於一非限制性實施例，液體浴係使用標準加熱手段維持於此高溫，諸如，電阻、燃氣、感應式，或於電冶金術已知之其它加熱手段。

[0069]於另一非限制性實施例，液體浴係於實施輔助式對流時維持於此高溫。例如，輔助式對流係使用一機械式攪拌器、氣體注射、藉由熱梯度之強迫式對流等攪拌液體浴。熟習此項技藝者能於無過度努力下實施輔助式對流。

[0070]輔助式對流於使用高黏稠性先質時會係有利，諸如，聚磷酸鹽，例如， LiPO_3 ，但不限於此。輔助式對流亦可促進使金屬之取代離子或氧陰離子有效引至存在於液體浴之電極材料內。例如，可使諸如得自 M^{+3} 至 M^{+6} 離子者之金屬離子，或諸如 SO_4^{-2} 、 SiO_4^{-4} 、 BO_3^{-3} 之氧陰離子或其它硼或非金屬之氧陰離子引至液體浴內。於此等情況，固化步驟可界定電中性條件或此條件會依互補離子之多重取代的使用而定。輔助式對流於使用粗質先質時亦會係有利。

[0071]輔助式對流亦可促進液體浴之液體內的元素與一另外氣體、液體或固體相之平衡。

[0072]於一非限制性實施例，此方法進一步包含自經固化之含鋰的電極材料移除一含離質之相。例女，可實施機械式切除此含雜質之相。

[0073]於另一非限制性實施例，此方法進一步包含固化電極材料粉末步驟，以便控制固化材料之顆粒尺寸。粉碎步驟可藉由使用此項技藝已知技術之任一者實施，諸如，

壓碎、顎式磨機或滾磨機、噴射磨機、濕式或乾式磨機、烘乾磨碎機、高能量研磨、研磨、霧化、粉末化、分類，及機械融合，但不限於此等。例如，如U.S. 2010/0323245中所述般，熟習此項技藝者可實施一步驟，使得電極材料係由顆粒所組成。例如，熟習此項技藝者可實施一高能量研磨步驟，其係足以獲得具有少於1微米尺寸之顆粒。實施此研磨步驟之一裝置可選自可使顆粒尺寸降至奈米範圍之任何珠磨機，例如，高能量珠磨機、粉碎混合磨、行星式珠磨機、滾筒/珠磨機、搖動磨機、攪拌式珠磨機、混合珠磨機、垂直及水平式磨碎機，及等化之研磨設備，但不限於此等。特別提及可為日本Kotobuki Industries Co. Ltd之Ultra APEX™研磨機、德國Netzsch之高速Netzsch Zeta™攪拌珠磨機、日本Hosokawa之Hosokawa Alpine AHM™研磨機，及瑞士Bühler之MicroMedia(R)™ P1 & MicroMedia(R)™ P2珠磨機。研磨設備之研磨零件較佳係由陶瓷製造，或以陶瓷塗覆，例如，氧化鋁、矽酸鋯、氧化鋯、氧化釷或二氧化鈾穩定化之氧化鋯、氮化矽、碳化鎢，或碳化矽，但不限於此等。熟習此項技藝者能於無過度努力下識別用於實施此處所述研磨步驟之一裝置或適合研磨零件。

[0074]於另一非限制性實施例，此方法進一步包含於粉碎步驟之前、伴隨或之後添加碳之一有機來源，及實施一熱步驟，以於顆粒表面之至少一部份上獲得一碳塗層。此碳塗層可以一大抵上均勻沉積物存在，且係以少於15重量

%，較佳係少於10重量%，更佳係少於5重量%，更佳係接近2重量%存在，其中，百分率係相對於電極材料總重量。使用時，碳塗層可參與電子交換。碳塗層可，例如，如U.S. 6,855,273、U.S. 6,962,666、WO 2002/27824及WO 2002/27823所述般對碳之有機來源實施一熱步驟而沉積，或改良以便於低氧分壓(低 pO_2)實施。熟習此項技藝者能於無過度努力下實施一適合熱步驟以獲得碳塗層。

[0075]於一非限制性實施例，液體浴係容納於一腔室內，例如，一坩鍋內。坩鍋有利地係由選自石墨、碳化矽、黏土石墨、氧化鋯氧化物、氧化鋁，及鋁酸矽等之一材料製造。熟習此項技藝者能於無過度努力下識別一適合材料。

[0076]於一非限制性實施例，對碳之有機來源實施之固化步驟或熱步驟亦能控制本體內及/或其表面之材料組成。例如，可獲得具有與液體浴內之熔融材料的公稱配方不同之一公稱配方的一固化材料。或者或另外地，可獲得位於橄欖石結晶間之結晶邊界處之一次要非碳及非橄欖石之相。見，例如，*Journal of the Electrochemical Society*, 157 (4), 453-62, 2010。

[0077]次要之非碳及非橄欖石之相亦可藉由改變此方法之其它參數而獲得，例如，可控制存在於液體浴內之液體的元素之化學計量及活性、熱處理參數、固化步驟參數、於碳沉積步驟期間存在之氛圍的組成等。

[0078]例如，熟習此項技藝者可控制固化條件，以便獲得此材料之緩慢方向性冷卻，產生於橄欖石結構結晶外部

局部化之含雜質的相。此等含雜質之相可於後被移除或以一非活性電化學型式保持。

[0079]另外，熟習此項技藝者可控制固化條件，以便獲得一快速冷卻或霧化，能獲得具有與液體浴之液體內之熔融電極材料實質上相同之正稱配方之一電極材料。

[0080]另外，熟習此項技藝者可控制固化條件，以便獲得此材料之一緩慢方向性冷卻及固化，實施此處所述之粉碎步驟，及實施一熱步驟，例如，於低 pO_2 存在中獲得碳沉積物之熱步驟(熱解)。此等步驟之組合能沉澱或隔離一或多種含雜質之相，因此，獲得具有多數個本體及/或表面改質之顆粒。例如，可獲得含有顆粒之一電極材料，其中，此等顆粒具有存在於顆粒表面之至少一部份上之一非碳及非橄欖石之相，其中，此等顆粒具有包含多數個平均顆粒尺寸之顆粒尺寸分佈，且此等多數個平均顆粒尺寸具有一非均勻之非碳及非橄欖石之相含量。

[0081]雖不受任何理論約束，但相信於實施此方法期間，存在於坩鍋材料內之Si、Al、Z或此等之組合會併入液體浴內，且最後併入非碳及非橄欖石之相內。

[0082]熟習此項技藝者能於無過度努力下實施獲得非碳非橄欖石之相(及若有的話，不均勻含量)之適合步驟。

[0083]於一非限制性實施例，碳之有機來源係呈液態或呈氣態之一化合物，可以於液體溶液內之溶液型式使用之一化合物，或於其熱分解或轉換期間變成液態或氣態之一化合物，包含變成CO氣體，其可形成C及CO₂，以便形成此

處所述之大抵上連續之均勻碳塗層。例如，碳之有機來源係選自液體、固體或氣體之烴及其等之衍生物(特別是多環狀芳香族實物，諸如，焦油或瀝青)、茈及其衍生物、多羥基化合物(例如，糖及碳水化物，及其等之衍生物)、聚合物、纖維素、澱粉及其酯與醚、脂肪酸鹽(例如，硬脂酸、油酸或硬脂酸鋰)、脂肪酸酯、脂肪醇酯、經烷氧化之醇、經烷氧化之胺、脂肪醇硫酸鹽或磷酸酯、咪唑及四級銨鹽、環氧乙烷/環氧丙烷共聚物、環氧乙烷/環氧丁烷共聚物，及其等之混合物。作為聚合物例子提及者可為聚烯烴、聚丁二烯、聚乙烯醇、酚之縮合產物(包含自與醛反應獲得者)、自糠醇、自苯乙烯、自二乙烯基苯、自萘、自茈、自丙烯腈，及自乙酸乙烯酯衍生之聚合物。一非限制性例子係 Unithox™ 550 乙氧化物(Baker Hughes)。Unithox™ 乙氧化物係具高分子量及熔點之非離子性乳化劑及濕浸劑。此等 Baker Petrolite 乙氧化產物係自係完全飽和之長鏈線性 C₂₀ 至 C₅₀ 合成醇之 Unilin™ 醇製造。熟習此項技藝者能於無過度努力下選擇碳之一適合有機來源。

[0084] 於一非限制性實施例，液體浴係以足以避免先質內之至少一金屬的氧化態氧化且不會完全還原成元素態之量存在於碳或碳之一有機來源中。

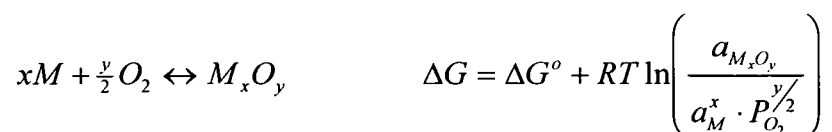
[0085] 於一非限制性實施例，液體浴包含一第二不可混溶之液相、氣相或液相，其可參與溶解、反應或固定液體浴內之一或多種元素之活性，因此，控制形成電極材料之化學組成，或參與捕集來自先質之雜質。有利地，氣相可

用以控制氧分壓， pO_2 。

[0086]於一非限制性實施例，此第二相係固體，且包含以矽酸鹽或鈣為主之礦渣或熔渣或不可溶之碳粉末相。固相可於，例如，想要使用一礦物或礦物化合物作為一先質時使用或獲得。例如，可使用一固體 $Ca_5(PO_4)_3F$ 自然礦灰石相作為 XO_4 內之 O^{2-} 的F⁻取代元素之一來源，或 PO_4 之一來源，可使用一固體 $CaSO_4$ 相作為Mn或Fe之Ca取代元素之一來源等。相似地，自然磁鐵礦礦物可作為一Fe先質，其係逐步產生主要含有鋁酸矽固體熔渣之一固相，而能使用一低等級且低成本之Fe先質，且助於控制Fe活性。例如，於 $LiPO_3$ 或包含 $LiPO_3$ - Li_3PO_4 之組成物之特別情況，使用超過1-1-1 $LiMPO_4$ 化學計量通常會產生一另外固相，其組成會依引至液體浴內之起始 $LiPO_3$ 及/或 Li_3PO_4 相對量而改變。

[0087]於一非限制性實施例，液體浴內之另外不可混溶液體可包含Sn-Cu、Sn、Sn合金、Ti，或以錫為主之組成物。

[0088]雖不受任何特別理論約束，但相信金屬(M)與氧(O_2)反應形成金屬氧化物(M_xO_y)一般係藉由下列反應以熱力學式控制：

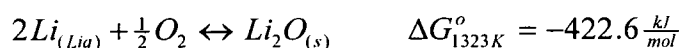
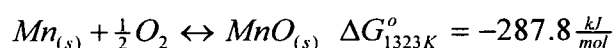
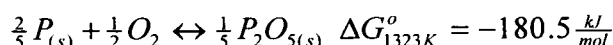


其中， ΔG 係於T、P及組成之真實條件下此系統之吉布斯能量變化， ΔG° 係於具有純材料之T及P之標準條件下此系統之吉布斯能量變化，T係絕對溫度(K)，R係理想氣體常數(8.31451 J/mol-K)， a_i 係金屬氧化物之金屬相對於純材料之

化學活性，且 P_{O_2} 係 O_2 之分壓。平衡時， $\Delta G = 0$ 。此反應之標準吉布斯能量， ΔG° ，係與反應之標準焓及熵有關：

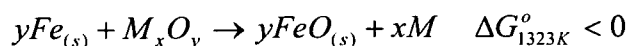
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

[0089]對於Li-Fe-P-O系統，可與金屬呈平衡(於約 1050°C)之基本氧化物係：

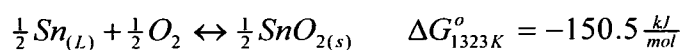
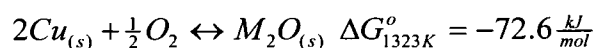


[0090]當 ΔG° 係更為負時，金屬氧化趨勢更高。鋰係更易氧化，鐵及磷係更易還原。

[0091]於 $LiFePO_4$ 或 $LiMnPO_4$ 之特別情況，包含磷之所有金屬元素(Li、Fe、Mn及P)被氧化。若於1)比Li、Fe、Mn及P更不易氧化，及2)於 $LiFePO_4$ 及 $LiMnPO_4$ 係液體之溫度時係液體之一惰性氛圍， $LiFePO_4$ 及/或 $LiMnPO_4$ 添加至一金屬元素，則可預期此金屬元素不會氧化且不會與 $LiFePO_4$ 或 $LiMnPO_4$ 反應。此金屬元素因此可與此氧化物作為助熔劑。為更不易氧化，相對於Li、Fe、Mn及P間之更為正者，其係具有 $\Delta G_{1323K}^\circ = -178.9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 之鐵，氧化反應之標準吉布斯能量需更為正(每莫耳之O作為計算基準)。因此，與Fe之所有氧化還原反應會利於Fe之氧化及金屬元素之還原。



[0092]符合上述標準之金屬元素之非限制性例子係Cu及Sn。其等於 1050°C 氧化之標準吉布斯能量係：



[0093]此二數值係比Fe⁰ 氧化成Fe²⁺更為正。液體Cu及液體Sn係實質上完全可混溶，且其等之個別熔點溫度係1083 °C及231 °C。Fe、Mn、P及Li係些微可溶於熔融Cu-Sn合金，因此，可發現具有其中液體溫度係位於此二極限值間之組成的Cu及Sn之合金。

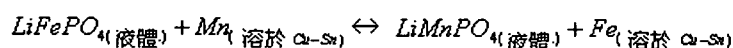
[0094]因此，液態Cu、Sn或Cu-Sn合金可用於與此處所述之包含呈熔融態之電極材料之液體達平衡，以便：1)使用此等合金作為自不同反應物合成電極材料之介質，及2)使用此等合金作為微調形成電極材料之化學計量/組成之方式。

[0095]例如，製備一具惰性氛圍之閉密爐，及一含有1莫耳Li，1莫耳Fe，1莫耳P，2莫耳O₂，4莫耳Cu及1莫耳Sn之碳坩鍋。理論上，於1050°C之穩定反應產物應為1莫耳之液體LiFePO₄及5莫耳之一Cu-Sn液體合金(80莫耳%之Cu及20莫耳%之Sn)。Cu-Sn液體合金中之Li、Fe及P之量需為極小(即，少於0.1莫耳%)，且Cu₂O及SnO₂之量需為可忽略。

[0096]例如，製備一具有惰性氛圍(氬)之一密閉爐，及一含有1050 °C之於Fe中飽和之LiPO₃及熔融Cu-20%Sn合金之碳坩鍋。藉由添加一化學計量之Fe₂O₃(以來自Fe₂O₃之O添加為基準)，獲得LiPO₃ + 1/3 Fe_(溶於Cu-Sn) + 1/3 Fe₂O₃ → LiFePO₄。其它Li₂O-P₂O₅-Fe_xO來源可用以獲得LiFePO₄化學計量。於此範例，液體 Cu-Sn合金內之過量有利於LiFePO₄

相內之所欲 Fe^{2+} 氧化態。重複相同實驗，但使用一Mn來源，獲得 LiMnPO_4 。

[0097]藉由改變Cu-Sn合金之Fe及Mn之含量，迫使下列反應向右或向左，於 LiFePO_4 及 LiMnPO_4 之混合物中達到一適合Fe/Mn比率：



[0098]Cu-Sn合金之高密度使其為一用於與 LiMPO_4 相分離之相對較佳的介質。若有的話，一高Sn之合金可用於若化一緻密之平 LiMPO_4 產物。

[0099]於一非限制性實施例，此方法可用以製備包含具有如先所述公稱化學式且於其表面之至少一部分上具有一非碳及非-橄欖石之相的顆粒之一電極材料。

[0100]非碳且非橄欖石之相包含未反應之先質；中間反應化合物；使電極材料維持於一熔融態時產生之一雜質；公稱配方Li-M，或M-P，或Li-P-O；或其等之任何組合之化合物；包含相對於晶形電極材料重量係少於5重量%，較佳係少於2重量%，但於任何情況相對於晶形電極材料整體組成物係多於500 pm之濃度的Si、Al、Zr，或其等之任何組合之化合物；或其等之任何組合。

[0101]非碳且非橄欖石之相可使用諸如 LiPO_3 或 $\text{LiPO}_3\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 之一適合先質，或藉由於分解如上所述之碳沉積物期間控制熱步驟參數而獲得。

[0102]於一非限制性實施例，此方法可用於製備包含具有如前所述公稱化學式且於其表面之至少一部份上具有一

非粉末狀黏著碳塗層及一非碳且非橄欖石之相的一電極材料。

[0103]於一非限制性實施例，此非碳且非橄欖石之相係位於電極材料橄欖石結構之外部且位於碳沉積物結構之外部。

[0104]有利地，此非碳且非橄欖石之相可捕集及/或濃縮橄欖石結晶結構外部之雜質。

[0105]有利地，非碳且非橄欖石之相與碳沉積物一起可參與離子及電子互換。

[0106]需瞭解電極材料內之每一元素之化學計量可偏離化學式 $1-1-1-4$ (Li-M-P-O)比率，例如，最高達 ± 0.2 原子比率，特別是於液體浴內之熔融材料。

[0107]於一非限制性實施例，此方法進一步包含對電極材料表面及/或本體添加添加劑之一步驟，此添加劑係無任何限制地係諸如下述，碳顆粒、碳纖維及奈米纖維、碳奈米管、石墨烯、蒸氣生長導電纖維(VGCF)、金屬氧化物，及其等之任何混合物。此等添加劑可呈任何型式，包含球(顆粒)型式、纖維型式等。熟習此項技藝者能於無過度努力下選擇一適合添加劑。

[0108]於一非限制性實施例，此方法之至少一部份可於一非氧化氛圍下實施，無任何限制地諸如，氮、氬，及或氮或氧差燃燒氣體。

[0109]於一非限制性實施例，此方法之至少一部份係於一部份還原或還原氛圍下實施，其係能參與還原及/或避免

先質內之至少一金屬之氧化態氧化，且不會完全還原成一元素狀態。

[0110]於一非限制性實施例，還原氛圍不受限制地係一外部施加之還原氛圍、自一來源化合物路降解衍生之一還原氛圍，或自合成反應衍生之一還原氛圍。

[0111]於一非限制性實施例，上述外部施加之還原氛圍包含不受限制地諸如CO、H₂、NH₃、包含天然氣之HC，及其等之任何組合之氣體，其能參與還原或避免先質內至少一金屬之氧化態氧化，且不會完全還原成一元素態，且其中，HC係指呈氣體或蒸氣型式之任何烴或含碳產物。外部施加之還原氛圍亦可包含不受限制地諸如CO₂、N₂、氫、氮、氬或其它惰性氣體之氣體。

[0112]於一非限制性實施例，上述還原氛圍係自於加熱期間使用之天然氣或燃料之燃燒衍生。

[0113]於一非限制性實施例，上述之自一來源化合物降低衍生之還原氛圍不受限制地係於來源化合物在一熱步驟期間降解或轉換時產生之一還原氛圍。來源化合物可為一還原劑來源，其於一熱步驟降解或轉換，且產生一還原氛圍，其參與還原或避免先質內之至少一金屬之氧化態氧化，且不會完全還原成一元素態。於一非限制性實施例，此還原氛圍包含CO、CO/CO₂、H₂，或其等之任何組合。

[0114]於一非限制性實施例，上述之自合成反應衍生之還原氛圍不受限制地係於此處所述之熱步驟期間產生之一還原氛圍，且其係參與還原或避免先質內之至少一金屬之

氧化態氧化，且不會完全還原成一元素態。於一非限制性實施例，此還原氛圍包含CO、CO/CO₂、H₂，或其等之任何組合。

[0115]熟習此項技藝者能於無過度努力下選擇一適當氛圍。

[0116]於另一非限制性廣泛方面，本發明亦包含一晶形電極材料，其具有一橄欖石結構，此材料其包含鋰，其係以相對於鋰為少於0.1，或少於0.05，或少於0.01之原子比率之Na或K取代；選自Fe、Mn，及其等之混合物之一金屬，其相對於此屬係以少於0.1，或少於0.05，或少於0.01原子比率之選自如下所組成組群之一原子取代：(a)Mg、Ca、Al及B，(b)Nb、Zr、Mo、V及Cr，(c)Fe(III)，及(d)此等之任何組合；及PO₄，其係以少於20%，或少於15%，或少於10%，或少於5%原子量之選自SO₄、SiO₄、BO₄、P₂O₇，及其等之任何組合之一非金屬氧陰離子取代，其中，此材料係呈顆粒型式，此等顆粒於其表面之至少一部份上具有一非碳且非橄欖石之相。

[0117]於一非限制性實施例，電極材料於顆粒表面之至少一部上具有一非粉末狀黏著碳塗層，此塗層係以少於15重量%，較佳係少於10重量%，更佳係少於5重量%，更佳係接近2重量%存在，其中，百分率係相對於電極材料總重量。

[0118]於非限制性實施例，非碳且非橄欖石之相包含未反應之先質；中間反應化合物；使電極材料維持於一熔融

態時產生之一雜質；公稱配方Li-M，或M-P，或Li-P-O；或其等之任何組合之化合物；包含相對於晶形電極材料重量係少於5重量%，較佳係少於2重量%，但於任何情況相對於晶形電極材料整體組成物係多於500 pm之濃度的Si、Al、Zr，或其等之任何組合之化合物；或其等之任何組合。

[0119]有利地，非碳且非橄欖石之相與碳沉積物一起可參與離子及電子交換，或非碳且非橄欖石之相可捕集及/或濃縮橄欖石結晶結構外部之雜質。

[0120]於一非限制性實施例，非碳且非橄欖石之相係位於電極材料橄欖石結構外部及碳沉積物結構外部。

[0121]於一非限制性實施例，非碳且非橄欖石之相係一離子導電相。

[0122]於一非限制性實施例，相對於電極材料重量，非碳且非橄欖石之相可以少於15重量%，或少於10重量%，或少於5重量%存在。

[0123]於一非限制性實施例，此處所述之材料具有顆粒，其具有存在於顆粒表面之至少一部份上之一非碳且非橄欖石之相，其中，此等顆粒具有包含多數個平均顆粒尺寸之一顆粒尺寸分佈，且其中，此等多數個平均顆粒尺寸具有一不均勻之非碳且非橄欖石之相的含量。

[0124]於一非限制性實施例，電極材料包含個別顆粒及其等之集塊，其中，個別顆粒之尺寸係於約10 nm與約3 μ m之間，及/或集塊之尺寸係於約100 nm與約30 μ m之間。

[0125]於一非限制性實施例，電極材料包含個別顆粒及

其集塊，其中，集塊之 D_{50} 尺寸係於約500 nm與約10 μm 之間。於另一非限制性實施例，集塊之 D_{90} 尺寸係少於30 μm 。

[0126]於一非限制性實施例，此處所述之材料具有包含微米尺寸(> 1微米)，或奈米尺寸(< 1微米)顆粒，或此等之任何混合物之一顆粒尺寸分佈。

[0127]於一非限制性實施例，此處所述之集塊可藉由下述獲得：(1)於一熱步驟期間部份燒結個別顆粒，或(2)以碳橋接個別顆粒，其中，碳係一非粉末狀黏著碳塗層，或(3)以此處所述之非碳且非橄欖石之相橋接個別顆粒，或(4)其等之任何組合。熟習此項技藝者能於無過度努力下選擇獲得集塊之一適合方法。

特別物理實施

[0128]於一非限制性實施例，用於製備晶形電極材料之裝置包含一用於容納包含呈熔融態之電極材料之液體浴的腔室。此裝置亦包含一饋送裝置，組配成用以使電極材料之先質饋送至液體浴內；及一固化區，其係組配成誘發引至此固化區內之液體浴之一液體部份固化，以便獲得一經固化之電極材料。此裝置包含一加熱器，其係用於使液體浴內之電極材料維持於熔融態。加熱器包含電阻、燃氣、電弧加熱，或於電冶金術已知之其它加熱手段。

[0129]於一非限制性實施例，用於容納液體浴之腔室係藉由一外殼(例如，一坩鍋)界定，其係由選自石墨、碳化矽、黏土石墨、氧化鋯氧化物、氧化鋁，及鋁酸矽等之材料製造。熟習此項技藝者能於無過度努力下識別一適合材料。

[0130]於一非限制性例子，饋送裝置可包含組配成用於使電極材料之先質饋送至液體浴內之任何裝置。例如，可使用一饋送螺桿。於一非限制性實施例，饋送裝置係組配成用於使饋送裝置內所含之電極材料之先質於一控制氛圍下加熱。熟習此項技藝者能於無過度努力下選擇一適合饋送裝置及組配此裝置。

[0131]於一非限制性實施例，腔室係組配成提供輔助式對流。例如，輔助式對流之實施可使用用於攪拌液體浴之手段，其係不受限制地選自一機械式攪拌器、氣體注射、藉由熱梯度之強力對流等。熟習此項技藝者能於無過度努力下識別用於實施輔助式對流之適合手段。

[0132]於一非限制性實施例，固化區包含一冷卻表面、一模具，或一霧化區。

[0133]於一非限制性實施例，此裝置進一步包含至少一用於研磨固化電極材料以獲得其顆粒之粉碎機。粉碎機可為配成用於壓碎、顎式研磨或滾磨、噴射研磨、濕式或乾式研磨、磨碎機高能量研磨、研磨、霧化、粉末化、分類，及實施機械融合之任何裝置。用於實施此研磨之裝置可選自可使顆粒尺寸降至奈米範圍之任何珠磨機，不受限制地例如，高能量珠磨機、粉碎混合磨、行星式珠磨機、滾筒/珠磨機、搖動磨機、攪拌式珠磨機、混合珠磨機、垂直及水平式磨碎機，及等化之研磨設備。特別提及可為日本Kotobuki Industries Co. Ltd之Ultra APEX™研磨機、德國Netzsch之高速Netzsch Zeta™攪拌珠磨機、日本Hosokawa

之 Hosokawa Alpine AHM™ 研磨機，及瑞士 Buehler 之 MicroMedia(R)™ P1 & MicroMedia(R)™ P2 珠磨機。研磨設備之研磨零件較佳係由陶瓷製造，或以陶瓷塗覆，例如，氧化鋁、矽酸鋁、氧化鋁、氧化釷或二氧化鈾穩定化之氧化鋁、氮化矽、碳化鎢，或碳化矽，但不限於此等。熟習此項技藝者能於無過度努力下識別用一裝置或適合研磨零件。

[0134] 於一非限制性實施例，此裝置進一步包含一加工區域，其係用於藉由使一有機碳來源加熱使一碳塗層沉積於電極材料之顆粒表面之至少一部份上。此加工區可包含一腔室，其係組配成用於在一控制氛圍下加熱此材料及碳之有機來源，以便於材料顆粒表面之至少一部份上獲得碳沉積物。

[0135] 於一非限制性實施例，饋送裝置係組配成使先質饋送至腔室內，同時使來自腔室之液體連續或半連續地轉移至固化區。

[0136] 於一非限制性實施例，饋送裝置係組配成使先質以與使來自腔室之液體轉移至固化區之速率相配的速率饋送至腔室內，以使腔室內之液體維持於一概略固定之水平。

[0137] 提議之裝置 700 之一第一非限制性實施例係描述於圖 9A 及 9B。裝置 700 包含一外殼 702，其界定一第一腔室 704。如圖 9B 中較佳描述般，此裝置包含一第二腔室 720，其係用於容納液體浴。裝置 700 亦包含一加熱器，其係用於使液體浴內之電極材料維持於一熔融態。腔室 720 係藉由一

外殼718界定。

[0138]一饋送裝置706係組配成使電極材料之一先質饋送至第二腔室720，使得先質係直接引至液體浴內。

[0139]若有的話，第一腔室704係與第二腔室720連通，使得相同氛圍可存在於第一及第二腔室內。

[0140]裝置700進一步包含一固化區710，其係用於固化自第二腔室720取得之一液體部份。固化區包含一冷卻表面、一模具或一霧化區。一選擇性之取回元件708係顯示於圖9A及9B，用於使固化區710與第二腔室720連通。

[0141]一選擇性之第二取回元件712係顯示用於自固化區710取回經固化之含鋰的電極材料。若有的話，輸入716及輸出714可與外殼702連通而存在，以個別地供料及自第一腔室704取回氛圍。選擇性之輸入及輸出亦可與固化區710連通而存在，以供料及自其取回氛圍。

[0142]提議之裝置800之一第二非限制性實施例係描述於圖10。裝置800包含一外殼802，其界定一第一腔室804。此裝置包含一第二腔室，其係用於容納液體浴，如圖9B中以元件720較佳描述般。裝置800亦包含一加熱器，其於使液體浴內之電極材料維持於一熔融態。

[0143]一饋送裝置806係組配成使電極材料之一先質供料至第二腔室內，使得先質係直接引至液體浴內。

[0144]若有的話，第一腔室804可與第二腔室連通，使得相同氛圍存在於第一及第二腔室內。

[0145]裝置800包含一固化區810，其係用於誘發自第二

腔室取回之一液體部份固化。固化區包含一冷卻表面、一模具或一霧化區。一選擇性之取回元件808係顯示用於使固化區810與第二腔室連通。

[0146]若有的話，輸入816及輸出814可與外殼802連通而存在，以便饋送及自第一腔室804取回氛圍。選擇性之輸入及輸出亦可與固化區810連通而存在，以便饋送及自其取回氛圍。

[0147]裝置800進一步包含一粉碎機822，其係用於研磨經固化之材料以便控制材料顆粒尺寸。一選擇性之第二取回元件824係顯示使粉碎機822與固化區810連通。選擇性之輸入及輸出亦可存在於固化區810及/或粉碎機822上，以饋送及自其取回氛圍。

[0148]提議之裝置900之一第三非限制性實施例係描述於圖11。反應器900包含一第一外殼902，其界定一第一腔室904。此裝置包含一第二腔室，其係用於容納液體浴，如圖9B中以元件720較佳描述般。裝置900亦包含一加熱器，其係用於使液體浴內之電極材料維持於熔融態。

[0149]一饋送裝置906係與外殼902連通，用於使電極材料之一先質饋送至液體浴內。

[0150]若有的話，第一腔室904可與第二腔室連通，使得相同氛圍存在於第一及第二腔室內。

[0151]裝置900包含一固化區910，其係用於誘發自第二腔室取回之一液體部份固化。固化區包含一冷卻表面、一模具，或一霧化區。一選擇性之取回元件908係顯示使固化

區910與第二腔室連通。

[0152]若有的話，輸入916及輸出914可與外殼902連通而存在，以便饋送及自第一腔室904取回氛圍。選擇性之輸入及輸出亦可與固化區910連通而存在，以饋送及自其取回氛圍。

[0153]裝置900進一步包含一粉碎機922，其係用於研磨經固化之材料，以便控制材料顆粒尺寸。一選擇性之第二取回元件924係顯示使粉碎機922與固化區910連通。選擇性之輸入及輸出亦可存在於固化區910及/或粉碎機822上，以饋送及自其取回氛圍。

[0154]裝置900進一步包含一加工區，其係藉由一第二外殼902'界定。選擇性地，第二外殼902'可與圖11所述般之第一外殼902概略相同。第二外殼902'係組配成用以於粉碎材料顆粒上獲得一碳沉積物。

[0155]一選擇性之第三取回元件924係顯示使粉碎機922與第二外殼902'連通。

[0156]第二外殼902'包含一加熱器，其係用於加熱碳之有機來源，以便於電極材料之顆粒表面之至少一部份上形成一碳塗層。輸入916'及輸出914'係與腔室904'連通，以饋送及自腔室904'取回氛圍。

[0157]一選擇性之輸入926係顯示與粉碎機922連通，以於粉碎機922內實施粉碎之前、同時，或之後，使化合物添加至電極材料之顆粒，例如，一穩定劑(例如，如EP 2 095 451中所述般)及/或碳之一有機來源。選擇性之輸入及輸出可與

固化區910及/或粉碎機922連通，以饋送及自其取回氛圍。

[0158]雖然圖9A、9B、10及11描述之實施例顯示具有特別組態之一裝置，但會瞭解如上呈現之裝置的概念之另類實施可包含其它組態。

[0159]例如，先前呈現之饋送裝置可被組配成用以具有一控制氛圍(例如，一還原氛圍，或一部份還原氛圍，或一非氧化氛圍)。饋送裝置亦可包含一加熱器，其係用於加熱先質，使得先質於引至液體浴內前釋放氣體。

[0160]此外，雖然先前呈現之裝置的例子顯示一實質上矩形之外殼，此裝置之變體可包含其它形狀，例如，概略呈圓柱形等。適合裝置之例子不受限制地包括迴轉窯、推進式窯、流體化床、皮帶驅動式窯等。熟習此項技藝者能於無過度努力下識別一適合裝置。

[0161]此外，此裝置之變體可被組配成於所述之饋送/取回元件之任一者內具有一部份還原、還原，或惰性氛圍。

[0162]此外，若有的話，此裝置之變體可組配成實施輔助式對流。例如，輔助式對流可用於一機械式攪拌器、氣體注射、藉由熱梯度之強力對流等攪拌液體浴。熟習此項技藝者能於無過度努力下組配用以實施輔助式對流之裝置。

[0163]此外，此裝置之變體可使用手動或自動之驅動機構操作取回元件。再者，反應器之變體可省略一或多個此等取回元件，或可於特別元件/區域間中斷，例如，參考圖11，取回元件912可中斷，使得可自固化區910連續或半連

續地取回電極材料，進一步材料之進一步加工，例如，自電極材料移除雜質相，其後，使電極材料引至粉碎機922內。

[0164]此外，雖然先前呈現之裝置的例子係以長導管描述輸入及輸出元件，此裝置之變體可替代地具有口孔，例如，用於容納一外部輸入或輸出元件，或用於以手動使化合物嵌入一外殼及/或元件及/或區域及/或自其等取回。

[0165]此外，雖然先前參考圖11所呈現之裝置的例子顯示二外殼902及902'，但此裝置之變體可包含三、四，或更多個外殼，每一外殼係組配具有不同參數，例如，一特定溫度。

[0166]前述被認為僅係例示說明本發明原理。再者，因為多種修改及變化會對熟習此項技藝者輕易發生，因此並不想使本發明限於所示及所述之精確正範例及實施例，因此，所有適合之修改及等化物可被訴諸落於本發明範圍內。

範例

[0167]無意限制本發明範圍，依據本發明實施例之例示儀器、裝置、方法及其等之相關結果係於下提供。

範例1

製備LiPO₃

範例1a

[0168]28.75克之NH₄H₂PO₄(得自Aldrich)與9.24克之Li₂CO₃(99.99%，得自Limtech)於一研鉢內混合。一熱步驟係於一開放式石墨容器內於空氣下對此混合物實施48小時達190 °C、350 °C及450 °C。獲得一白色晶形產物。圖1(A)

顯示此產物之XRD特徵。

範例1b

[0169]一熱步驟係於一開放式石墨容器內於空氣下對40克之 LiH_2PO_4 (99%，得自Aldrich Cat. No.: 442682)實施48達 190°C 、 350°C 及 450°C 。獲得一白色晶形產品。圖1(B)顯示此產物之XRD特徵。

範例1c

[0170]範例1a及1b之實驗於相同條件下複製，但係使用二熱步驟 250°C 持續3小時，其後係一冷卻步驟，及其後於 500°C 之研磨步驟持續3小時。形成之 LiPO_3 產物亦顯示與範例1a及1b相同之XRD圖案。

範例1d

[0171] LiPO_3 亦自 Li_2CO_3 與無水 P_2O_5 反應而獲得。當使用過量 P_2O_5 時，形成之產物係實質上純的 LiPO_3 。無此過量，此反應係形成 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ，而非 LiPO_3 。

範例1e

[0172]範例1a之實驗係於相同條件下複製，但係使用於 650°C 之單一熱步驟，獲得玻璃狀 LiPO_3 。

範例1f

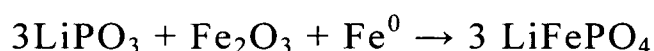
[0173]玻璃狀 LiPO_3 亦自 Li_3PO_4 與 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 反應，藉由使具正確化學計量之反應物逐漸引至在空氣下於一石墨坩鍋內之包含熔融 LiPO_3 且維持於 680°C 之一液體浴內而獲得。

範例2

自LiPO₃製備LiFePO₄

範例2a

[0174]一熱步驟係於一惰性氬氛圍下，於維持於1050°C之一石墨坩鍋容器內，對化學計量之8.17克之LiPO₃、5.06克之Fe₂O₃(Bayer之色料)及1.77克之Fe⁰(QMP Atomet等級195SP < 45微米)之混合物實施1小時。實質上無氣體自液體浴內釋出。圖2顯示形成產物之XRD圖案，其係與實質上純的LiFePO₄者(垂直實線)相同。形成之化學反應因此係相對應於：



範例2b

[0175]範例2a之實驗係於相同條件下複製，但係使用一氧化鋁坩鍋替代石墨坩鍋，產生LiFePO₄。其後，無氣體於液體浴內釋放。形成之產物亦係實質上純的LiFePO₄。此實驗暗示Fe₂O₃之還原未藉由石墨坩鍋造成，反而可能係藉由Fe⁰存在而造成。

範例2c

[0176]範例2a之實驗係於相同條件下複製產生LiFePO₄，且此反應後係一TGA-DSC-MS熱研究。圖3顯示1LiPO₃+ 1/3 Fe₂O₃ + 1/3 Fe混合物之熱分析(於10°C/分鐘)：熱反應於約400°C起始，且持續至最終產物LiFePO₄之熔融溫度(980°C)。實質上無氣體於液體浴內釋放，且無顯著重量損失。

範例2d

[0177] 範例2a之實驗於相同條件下複製產生 LiFePO_4 。實施一第一研磨步驟，且經研磨之 LiFePO_4 篩選成45微米。一第二研磨步驟於異丙醇(IPA)內實施1小時，以便獲得具有約100 nm尺寸之顆粒。然後，顆粒以一乳糖溶液浸漬，且接受一熱步驟(熱解)，獲得於其表面之至少一部份上具有塗覆層之顆粒(C- LiFePO_4)。碳塗層因此係藉由此熱方法沉積。

[0178] 此等顆粒被用以塗覆一C- LiFePO_4 複合物陰極膜，且依據下列程序製成一 Li^0 /液體碳酸鹽+ LiPF_6 電解質/C- LiFePO_4 標準鈕扣型電池。

[0179] C- LiFePO_4 , HFP- VF_2 共聚物(Kynar[®] HSV 900，由Atochem供應)及一EBN-1010石墨粉末(由Superior Graphite提供)係於一顎式磨機內，以於N-甲基吡咯啉酮(NMP)內之氧化鋯珠進行珠磨10小時，以便獲得以總重量係80/10/10比率C- LiFePO_4 /HFP- VF_2 /石墨之分散液。獲得之分散液其後係使用一Gardner[®]裝置沉積於載負一經碳處理之塗層(由Exopack Advanced Coating提供)之一鋁片材上，且沉積膜於80°C真空下乾燥24小時，製得陰極電極。一“鈕扣”型電池係於一手套箱內，使用一鋰膜作為陽極及於EC/DEC 3/7混合物內之 LiPF_6 之1M溶液浸漬之具有25 μm 厚度之一隔片(由Celgard提供)組合及密封。

[0180] 此鈕扣型電池於環境溫度以C/10速率(1C速率係相對應於滿載容量於1小時之放電)評估起始循環能力。圖4顯示鈕扣型電池於前8週期之比放電及充電能力。

範例3

自LiPO₃製備LiFePO₄

[0181]一熱步驟係於一空氣氛圍下，於維持於1100 °C之一石墨坩鍋容器內，對9.26克Fe₃O₄(Bayer磁鐵礦色料)、13.74克LiPO₃及2.23克Fe⁰(QMP Atomet等級195SP < 45微米)之一化學計量混合物實施。一GrafoilTM蓋係用於先質混合物之頂部上。Timcal石墨(Timcal石墨及碳，Bodio，Switzerland)添加至蓋子且，且未與先質呈物理接觸，因此，於熱處理時產生一局部CO/CO₂非氧化氛圍。一第二Grafoil蓋用於Timcal石墨之頂部上。

[0182]一熱步驟於1100 °C實施½小時。實質上無氣體於液體浴內釋放。然後，坩鍋以手攪動而攪拌液體浴。然後，爐冷卻至700°C。然後，坩鍋快速浸入油內，使形成之產物冷卻，且實質上未與環境空氣接觸。石墨粉末基本上維持完整，即使曝露於空氣。圖5顯示形成產物之XRD圖案，係與純晶形LiFePO₄者實質上相同，且具有最小存在之Li₄P₂O₇。形成之化學反應因此係相對應於：



範例4

自LiPO₃製備LiMnPO₄及Li_{1.2}MnPO₄

範例4a

[0183]製造23.65克LiPO₃及28.64克MnO之一化學計量混合物。一熱步驟係於一空氣氛圍下，於維持於1100 °C之一石墨坩鍋容器內，對此混合物之一第一半部份實施。於實質上熔融所有混合物且獲得一液體浴時，剩餘之第二半



部份之混合物被引至液體浴內。第二半之混合物係於少於1分鐘內吸收至液體浴內，如圖6A所示，其例示一液體反應浴之益處。於使第二半之混合物引入期間，實質上無氣體於液體浴釋放。

[0184]一第一樣品部自液體浴取出，且於5公分直徑之一高速旋轉Grafoil盤上霧化。一第二樣品部係相對應於粗略係液體浴之四分之一體積而取得，且置於另一坩鍋內，緩慢冷卻以獲得一經固化之材料。一XRD分析顯示獲得之產物係 LiMnPO_4 。

[0185]然後，約4.7克之另外量的 LiPO_3 添加至維持於 1100°C 之剩餘液體浴。實質上無氣體於液體浴內釋放。一第三樣品部被取得且置於另一坩鍋內，緩慢冷卻以便獲得一經固化之材料。圖6B顯示於第三樣品固化後獲得之材料。此材料具有一不均勻顏色之圖案，暗示一不均勻組成物，其可能係由於液體浴內之不均勻相。

範例4b

[0186]一另外之熱步驟係使用一石墨坩鍋於 1100°C ，對自範例4a之第三樣品部獲得之固化材料實施。形成之液體浴以一SS實驗室抹刀以手動式快速攪拌約1分鐘。實質上無氣體於液體浴內釋放。然後，液體浴緩慢冷卻，以便獲得一經固化之材料。圖6C顯示形成之產物係一實質上均勻產物。圖7顯示獲得之產物係 $\text{Li}_{1.2}\text{MnPO}_4$ 。形成之XRD圖案係極相似於實質上純的 LiMnPO_4 者，暗示另外之 LiPO_3 可能以一另外非晶形相存在。

範例5

自 LiPO_3 及自然礦物製備 LiFePO_4

範例5a

[0187]用於鋼鐵產業而生產之得自Quebec North-Shore之一自然礦物濃縮物被作為一原料及低成本之鐵來源。此礦物組成以重量%係：65.77%之Fe(包含6.88%之呈FeO)、0.9%之Mn、4.60%之 SiO_2 、0.2%之 Al_2O_3 、0.37%之CaO，及0.28%之MgO。此礦物被乾燥及研磨成 < 200 篩目。

[0188]25克之經研磨的礦物、7.553克之得自QMP (Atomet 195SP)之鐵金屬滴液(<150 微米)及36.914克之 LiPO_3 的混合物於一研鉢內製得。13.33克之 LiFePO_4 粉末先添加至一石墨坩鍋於液體浴內作為熔融態之電極材料。然後，混合物添加至 LiFePO_4 粉末之頂部。Timcal Super C65石墨粉末置於反應物頂部上，且一Grafoil蓋調整至於坩鍋之頂部上。

[0189]一熱步驟係於一空氣氛圍下於 1080°C 對反應物實施3小。實質上無氣體於液體浴內釋放。然後，液體被攪拌且於一石墨模具內快速鑄製及冷卻。即使於圖8A可見到於空氣下鑄製及冷卻之一些表面氧化，獲得之 LiFePO_4 具有一乾淨XRD圖案(圖8B)，其具有96.8%純度，約3.2% Li_3PO_4 過量及此等熔融物典型之大結晶(178nm)。此範例顯示使用經粗質研磨及混合的先質之本發明方法之益處。

[0190]雖不受任何理論約束，但因非電活性 Li_3PO_4 相於用於坩鍋底部之 LiFePO_4 粉末觀察到，可假定此相因此無

需與礦物合成有關。

範例5b

[0191]範例5a之實驗係於相同條件下複製，但係以10克之微晶形纖維素粉末(Aldrich 435236)替代 Fe^0 滴液(用於 Fe^{3+} 還原)且係使用二步驟熱處理。已知纖維素粉末之熱處理(熱解)產生還原氣體及碳殘質(木炭)。

[0192]此二步驟熱處理係如下。一第一熱步驟係於600 °C對石墨坩鍋實施2小時，以轉換纖維素粉末及使 Fe^{3+} 還原成 Fe^{2+} 。一第二熱步驟係於1080 °C實施3小時，且以手攪拌，獲得包含熔融 LiFePO_4 之液體浴，且使此礦物與 LiPO_3 反應。實質上無氣體於液體浴內釋放。然後，液體浴於800°C冷卻1小時，然後，於600°C冷卻1小時，然後，於空氣下快速冷卻。經固化之產物具有與範例5a中獲得者相似之特徵。

範例5c

[0193]範例5a之實驗係於相同條件下複製，但係以一黏土石墨坩鍋替代坩鍋，使用碳石墨粉末及一Grafoil蓋使液體浴限制於一還原氛圍。

[0194]於1080°C熱步驟並且偶爾攪拌後，液體浴倒至具有一些碳粉末之一石墨坩鍋，且於1080°C維持1小時。然後，石墨坩鍋緩慢冷卻至750 °C，且於此溫度維持1小時，獲得橄欖石相結晶生長。石墨坩鍋快速冷卻，以避免於空氣下之顯著 LiFePO_4 氧化。

[0195]獲得之材料具有與範例5a及5b者相似之XRD結果及純度。進一步顯微檢測顯示此材料亦含有存在於晶形

區域間之次要相。此等次要相包含富磷酸鋰之晶形相及含有Li-Fe-PO₄及Si及Al之非碳非橄欖石之相。晶形區域間之次要相存在(於橄欖石結晶結構外部)證實若有的話，可藉由移除此次要相進一步自存在於先質之雜質純化此材料。

範例6

自LiPO₃製備LiCa_{0.02}Mn_{0.98}PO₄

[0196] LiCa_{0.02}Mn_{0.98}PO₄係使用LiPO₃, MnO及CaO之混合物作為先質而製備。簡言之，一熱步驟係於空氣氛圍下於1100°C對此混合物實施。實質上無氣體於液體浴內釋放。XRD及XPS分析確認結構XRD特徵及進入磷酸鋰錳結晶內之固體溶液內之Ca存在。

範例7

自Fe₃(PO₄)₂製備LiFePO₄

範例7a

[0197] 一熱步驟係於一惰性氮氛圍下於650 °C對Fe₃(PO₄)₂·8H₂O(藍鐵礦)實施，以自藍鐵礦大量移除水。然後，此先質以化學計量使用製造具有Li₃PO₃之混合物。一熱步係於一石墨坩鍋內，於一惰性氮氛圍下，於1050°C對此混合物實施，且溫和攪拌形成之液體浴。實質上無氣體於液體浴內釋放。一些石墨粉末留於液體浴表面，以保持一局部非氧化氛圍。

[0198] 然後，液體浴被冷卻，獲得一經固化之材料。經固化之材料的XRD分析係與圖2 所述者實質上相同，且顯示形成產物係LiFePO₄。

範例7b

[0199]範例7a之實驗於相同條件下複製，但係於冷卻步驟前移除石墨粉末。形成產物亦係 LiFePO_4 。

範例7c

[0200]範例7a之實驗係於相同條件下複製，但於 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 脫氣期間係使用些微還原氛圍，以確保避免鐵氧化。形成產物亦係 LiFePO_4 。

範例7d

[0201]範例7a之實驗於相同條件下複製，但脫氣步驟係於製造 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 及 Li_3PO_3 之混合物後實。形成產物亦係 LiFePO_4 。

範例8

自己合成之電極材料先質且於液體浴中使用一另外不可混溶之液體製備 LiFePO_4 或 $\text{LiCa}_{0.02}\text{Mn}_{0.98}\text{PO}_4$

範例8a

[0202]一混合物係於一石墨坩鍋內以36.0克之Cu、16.2克之Sn及50.4克之已合成之 LiFePO_4 製造。置放一第一Grafoil蓋以覆蓋此混合物，石墨粉末置於第一蓋之頂部上，且一第二Grafoil蓋置於石墨粉末頂部上，以於熱處理(例如，於 700°C)時產生一局部 CO/CO_2 非氧化氛圍。然後，坩鍋被引入於空氣中操作之一電阻爐內，且一熱步驟係於 1100°C 實施2小時，於液體浴內獲得二液相。實質上無氣體於液體浴內釋放。於亦實施手動攪拌時實施第二熱步驟。於2小時後，此二液體相係在環境溫度於一平石墨模具內鑄

製。Sn-Cu相及 LiFePO_4 相完全分離，確認於液體 LiFePO_4 相存在中液體錫之熱力學穩定性。

[0203]形成 LiFePO_4 之銅含量藉由原子吸收測試發現係2651 ppm。

範例8b

[0204]範例8a之實驗於相同條件下複製，但係於一石墨坩鍋內以43.8克之Cu及17.9克之Sn與42.7克之已合成之 $\text{LiCa}_{0.02}\text{Mn}_{0.98}\text{PO}_4$ 製造一混合物，且使此坩鍋直接引至一爐內，及於 1100°C 實施一熱步驟2小時。圖9顯示於鑄製時，Sn-Cu相及 $\text{LiCa}_{0.02}\text{Mn}_{0.98}\text{PO}_4$ 相完全分離。

[0205]形成 $\text{LiCa}_{0.02}\text{Mn}_{0.98}\text{PO}_4$ 之銅含量於藉由原子吸收測試發現係379 ppm。

[0206]雖不受任何特別理論約束，但相信 $\text{LiCa}_{0.02}\text{Mn}_{0.98}\text{PO}_4$ 內相對於範例8a之 LiFePO_4 的不同銅含量可自 Cu^0 還原Fe離子相對於Mn離子的能力之差異而造成。

[0207]於電極材料之銅含量可能非所欲之特別應用，例如，當此含量對整體電池之循環性能會有負面影響時，熟習此項技藝者可使用無顯著Cu之Sn或Sn合金，以使形成之電極材料的Cu含量達最小或避免。

範例9

自 LiPO_3 製備 LiFePO_4

範例9a

[0208]一混合物係於一石墨坩鍋內以 LiPO_3 、 Fe^0 及經粗質研磨(200篩目)之鐵自然礦物鐵來源(包含 $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$)製

造。置放一第一Grafoil蓋以覆蓋此混合物，石墨粉末置於第一蓋之頂部上，且一第二Grafoil蓋置於石墨粉末頂部上，於熱處理(例如，700 °C)時產生一局部CO/CO₂非氧化氛圍。一熱步驟係於1100°C實施2小時。於亦實施手動攪拌時實施第二熱步驟。然後，液體浴被冷卻獲得一經固化之材料。形成之產物係約96%純之LiFePO₄。

範例9b

[0209]範例8之實驗係於相同條件下複製，但係使用一黏土石墨坩鍋，亦產生約96%純之LiFePO₄。一些矽石係於產物橄欖石結晶結構周圍之下熔融非碳非橄欖石相中觀察到，此下熔融相係於固化步驟期間形成。

範例10

製備作為合成LiFePO₄之一另外不可混溶金屬液體相之Sn-Fe合金

[0210] 15克Fe⁰(QMP滴液)之混合物係與0.5克之石墨製造。然後，70克之純Sn添加至此混合物。混合物被置於一石墨坩鍋內。Timcal Super C石墨粉末置於混合物頂部上，且一Grafoil蓋置於坩鍋頂部上，以避免Fe及Sn之環境空氣氧化。一熱步驟係於1080°C實施1小時。攪拌後，坩鍋快速冷卻至環境溫度。於LiFePO₄分析之實驗條件Fe快速溶解於Sn內被清楚見到。

範例11

[0211]此方法亦用於在每一情況使用此處所述之一適合先質製備LiFe_{0.9}Mg_{0.1}PO₄、LiFe_{0.65}Mn_{0.3}Mg_{0.05}PO₄、

$\text{LiMn}_{0.675}\text{Fe}_{0.275}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{FePO}_4$ 、 NaFePO_4 、 $\text{LiFe}(\text{PO}_4)_{0.95}(\text{SiO}_4)_{0.05}$ 、以Cr摻雜之 LiFePO_4 、以Mo摻雜之 LiFePO_4 ，及 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ 。

[0212] 下列非限制性實施例提供依據本發明之一方法、一材料及一裝置之非限制性例子之進一步說明。

[0213] 實施例1：一種用於製備晶形電極材料之方法，此方法包含：提供一液體浴，其包含呈熔融態之此電極材料；及使此電極材料之一先質引至此液體浴內，其中，此電極材料包含一鋰、一金屬，及磷酸鹽。

[0214] 實施例2：如實施例1之方法，進一步包含取回一部份之此液體浴，及誘發此部份之固化，以便獲得一經固化之電極材料。選擇性地，此方法進一步包含自經固化之電極材料移除一含雜質之相。

[0215] 實施例3：如實施例2之方法，其中，該誘發固化步驟包含一冷卻步驟，一鑄製步驟，或一霧化步驟。

[0216] 實施例4：如實施例2之方法，進一步包含使經固化之電極材料粉碎之步驟，以便獲得該經固化之電極材料之顆粒。

[0217] 實施例5：如實施例4之方法，該方法進一步包含於該粉碎步驟之前、同時，或之後添加碳之一有機來源，及加熱以於電極材料顆粒表面之至少一部份獲得一碳塗層。

[0218] 實施例6：如實施例1至5中任一者之方法，其中，此液體浴係維持於電極材料之熔融溫度與高於此熔融溫度

約300°C間之溫度，較佳係於電極材料之熔融溫度與高於此熔融溫度約150°C之間，以便使電極材料維持於該熔融態。

[0219] 實施例7：如實施例6之方法，其中，輔助式對流係於使液體浴維持於該溫度時實施。

[0220] 實施例8：如實施例1至7中任一者之方法，其中，該先質係選自由一已合成之電極材料、電極材料之一自然發生之來源化合物、係電極材料之一元素之一來源之一化學反應物，及其等之任何組合所組成之組群。較佳地，當金屬包含Mn或Fe，自然發生之來源化合物係含有氧化物之磁鐵礦或赤鐵礦。

[0221] 實施例9：如實施例1至8中任一者之方法，其中，該液體浴包含一第一液體及一第二液體，或一氣體，或一固體，其中，該第一液體包含呈熔融態之該電極材料。

[0222] 實施例10：如實施例9之方法，其中，該第二液體包含Cu-Sn、Sn，或一Sn合金。

[0223] 實施例11：如實施例1至10中任一者之方法，其中，該液體浴係於碳或一有機碳來源存在中，其含量係足以避免先質內之至少一金屬之氧化態氧化，且不會完全還原成一元素態。

[0224] 實施例12：如實施例1至11中任一者之方法，其中，此先質包含選自由氧化鋰、氫氧化鋰、碳酸鋰、 Li_3PO_4 、 LiH_2PO_4 、 LiNaHPO_4 、 LiKHPO_4 、 Li_2HPO_4 、鋰之正、偏或聚矽酸鹽、硫酸鋰、草酸鋰、乙酸鋰，及其等之任何混合物所組成組群之一鋰來源。

[0225] 實施例13：如實施例12之方法，其中，此先質進一步包含選自由氧化鈉、氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀、 Na_3PO_4 、 K_3PO_4 、 NaH_2PO_4 、 KH_2PO_4 、鈉或鉀之正、偏或聚矽酸鹽、硫酸鈉、硫酸鉀、草酸鈉、草酸鉀、乙酸鈉、乙酸鉀，及其等之任何混合物所組成組群之一鋰取代物來源。

[0226] 實施例14：如實施例1至13中任一者之方法，其中，該先質包含選自由鐵、氧化鐵(III)或磁鐵礦、四價鐵磷酸鹽、鋰鐵羥基磷酸鹽或三價鐵硝酸鹽、磷酸亞鐵，水合或非水合，藍鐵礦 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 、乙酸鐵 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}$ 、硫酸鐵(FeSO_4)、草酸鐵、硝酸鐵(III)、硝酸亞鐵(II)、 FeCl_3 、 FeCl_2 、 FeO 、磷酸銨鐵(NH_4FePO_4)、 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、二茂鐵，及其等之任何混合物；錳、 MnO 、 MnO_2 、乙酸錳、草酸錳、 Mn(III) 乙醯基丙酮酸鹽、 Mn(II) 乙醯基丙酮酸鹽、 Mn(II) 氯化物、 MnCO_3 、硫酸錳、硝酸錳、磷酸錳鹽、二茂錳，及其等之任何混合物；鐵及錳之磷酸鹽或焦磷酸鹽；及其等之任何混合物所組成組群之一金屬來源。

[0227] 實施例15：如實施例14之方法，其中，此先質進一步包含選自由 Mg 、 Ca 、 Al 及 B 、 Nb 、 Zr 、 Mo 、 V 、 Cr 、 Fe(III) ，及其等之任何組合之來源所組成組群之一金屬取代物來源。

[0228] 實施例16：如實施例1至15中任一者之方法，其中，此先質包含選自由氧化磷、磷酸鹽、聚磷酸鹽、呈其鹽及酸型式之焦磷酸鹽，及其等之任何組合所組成組群之

一磷酸鹽來源。

[0229] 實施例17：如實施例16之方法，其中，此先質進一步包含選自由有機矽、烷氧化矽、四乙基正矽酸鹽、奈米化之 SiO_2 、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 、 SO_4 來源、 BO_3 來源，及其等之任何混合物所組成組群之一磷酸鹽取代物來源。

[0230] 實施例18：如實施例1至17中任一者之方法，其中，此先質進一步包含選自，例如， MoO_3 、Ni之氧化物、硫酸鹽或硝酸鹽、Co之氧化物、硫酸鹽或硝酸鹽、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、 Cr_2O_3 、 CrPO_4 及，及此等之任何混合物之單一或多數個摻雜元素來源。

[0231] 實施例19：如實施例1至18中任一者之方法，其中，其至少一部份係於一惰性氛圍、一部份還原氛圍，或一還原氛圍下進行。

[0232] 實施例20：如實施例19之方法，其中，該部份還原氛圍或還原氛圍包含選自由 CO 、 H_2 、 NH_3 、HC及其等之任何混合物所組成組群之至少一氣體，其中，HC表示一烴。

[0233] 實施例21：如實施例1至20中任一者之方法，其中，該液體浴係於環境空氣下於碳存在中，其中，碳係足以避免液體浴內之一金屬氧化之量。

[0234] 實施例22：如實施例21之方法，其中，液體浴係容納於一外殼內，其中，此外殼之至少一部份係由石墨或石墨-矽、氧化鋁或氧化鋯製造。

[0235] 實施例23：如實施例1至22中任一者之方法，係用於製備一晶形電極材料，其具有一橄欖石結構，此材料

包含具有公稱化學式 $AM(PO_4)$ 之顆粒，其中，A係鋰，其係以少於該A之20%原子量之Na或K取代；M係Fe、Mn，或其等之混合物，其係以少於該M之15%原子量之選自由下列所組成組群之一原子取代：Mg、Ca、Al及B、Nb、Zr、Mo、V及Cr、Fe(III)，及(a)、(b)及(c)之任何組合；且其中，該 PO_4 係以少於20%原子量(相對於磷酸鹽)之選自由 SO_4 、 SiO_4 、 BO_4 、 P_2O_7 及其等之任何組合所組成組群之一磷酸鹽取代物取代。

[0236] 實施例24：如實施例23之方法，其中，此等顆粒具有公稱化學式 $Li(Fe_{1-x}Mn_x)PO_4$ ，其中， $0 \leq x \leq 1$ 。

[0237] 實施例25：如23之方法，其中，此等顆粒具有公稱化學式 $LiFePO_4$ 。

[0238] 實施例26：如實施例23至25中任一者之方法，該等顆粒具有一非碳且非橄欖石之相，其包含Li-M，或M-P，或Li-P-O，或其等之任何組合，該非碳且非橄欖石之相係存在於其表面之至少一部份上，且選擇性地進一步包含Si、Zr及Al。

[0239] 實施例27：如實施例26之方法，其中，相對於電極材料之重量，此非碳且非橄欖石之相係以少於15重量%，或少於10重量%，或少於5重量%之量存在。

[0240] 實施例28：如實施例23至27中任一者之方法，該等顆粒具有於其表面之至少一部份上之一非粉末狀且黏著性之碳塗層。

[0241] 實施例29：如實施例28之方法，該碳塗層係藉由

一熱方法沉積於此表面上。

[0242] 實施例30：一種晶形電極材料，其係藉由如實施例1至28中任一者之方法製造。

[0243] 實施例31：一種晶形電極材料，其具有一橄欖石結構，此材料包含鋰，其係以少於20%原子量之Na或K取代；選自Fe、Mn，及其等之混合物之一金屬，其係以少於15%原子量之選自由：(a)Mg、Ca、Al及B，(b)Nb、Zr、Mo、V及Cr，(c)Fe(III)，及(d)其等之任何組合所組成組群之一原子取代；及PO₄，其係以少於20%原子量之選自由SO₄、SiO₄、BO₄、P₂O₇，及其等之任何組合所組成組群之一氧陰離子取代，其中，此材料係呈顆粒型式，此等顆粒於其表面之至少一部份上具有一非碳且非橄欖石之相，及選擇性之一非粉末狀黏性碳塗層。

[0244] 實施例32：如實施例31之晶形電極材料，其中，相對於電極材料重量，此非碳且非橄欖石之相係以少於15重量%，或少於10重量%，或少於5重量%存在。

[0245] 實施例33：如實施例31或32之晶形電極材料，其中，此等顆粒具有包含多數個平均顆粒尺寸之顆粒尺寸分佈，且其中，此多數個平均顆粒尺寸具有一非均勻之非碳且非橄欖石相含量。

[0246] 實施例34：如實施例31至33中任一者之晶形電極材料，其中，電極材料包含個別顆粒及其等之集塊，其中，個別顆粒之尺寸係於約10 nm與約3 μm之間，且集塊之尺寸係於約100 nm與約30 μm之間。

[0247] 實施例35：如實施例34之晶形電極材料，其中，集塊係藉由下述獲得：(1)於一熱步驟期間部份燒結此等顆粒，或(2)以非粉末狀黏著性碳塗層橋接此等顆粒，或(3)以非碳且非橄欖石之相橋接此等顆粒，或(4)此等之任何組合。

[0248] 實施例36：如實施例31至35中任一者之晶形電極材料，其中，此等顆粒具有公稱化學式 $\text{Li}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{PO}_4$ ，其中， $0 \leq x \leq 1$ 。

[0249] 實施例37：如實施例31至35中任一者之晶形電極材料，其中，此等顆粒具有公稱化學式 LiFePO_4 。

[0250] 實施例38：如實施例31至43中任一者之晶形電極材料，其中，此非碳非橄欖石之相包含Li-P-O，選擇性地進一步包含Si、Zr及Al。

[0251] 實施例39：如實施例31至38中任一者之晶形電極材料，其中，該碳塗層係存在於顆粒表面之至少一部份上。

[0252] 實施例40：如實施例39之晶形電極材料，該碳塗層係藉由一熱方法沉積於顆粒表面上。

[0253] 實施例41：一種製造具有通式 LiMXO_4 之呈粉末型式之晶形電極材料之熔融合成方法，其中，Li基本上係鋰，M包含至少鐵或錳或呈 $\text{M}^{+3}/\text{M}^{+2}$ 活性氧化還原耦合之二者，且X係包含至少磷之一非金屬，此方法包含至少下列步驟及特徵：

a-個別或組合地引入Li、M、X及O之先質來源，及使其等一起於一加熱液體反應介質中反應形成具一般為 LiMXO_4 組成物之一液體浴之步驟，該步驟特徵在於熔融時

無或極少之反應氣體產物藉由先質產生或釋放，因此，能連續或半連續地以高速率使先質饋送至液體反應介質內，且無液體注射或發泡，

b- 其中液體反應介質係藉由包含機械式攪拌及氣氣注射之輔助式對流均質化之步驟，以使液態之一般為 LiMXO_4 組成物之元素快速混合及平衡，於其係於另一液體或不可溶固體相或還原氣體相存在或不存在中，以使 LiMXO_4 熔融組成物中之每一組份活性固定，

c-其中一般係 LiMXO_4 組成物之液體浴以一連續或半連續操作自反應介質萃取，且經由一或多個冷卻步驟固化之步驟，以獲得具通式 LiMXO_4 之一固體材料，

d-使一般係 LiMPO_4 組成物之固體材料降低成以元素或集塊顆粒型式存在之微米或奈米規格之粉末的一或多個步驟，

e-至少一熱處理步驟，其中，一碳沉積係藉由熱解一有機材料而於粉末上製得，以便獲得於一碳相及於固化及熱解步驟期間獲得之選擇性之至少另一非橄欖石相存在中之至少橄欖石結構且一般係 LiMPO_4 組成物之一晶形相；

每一步驟係依序進行。

[0254] 實施例42：如實施例41之方法，其中，M之先質來源包含至少於0、+2或+3氧化態之一鐵化合物或其等之組合，或0、+2、+3或+4之氧化態之一錳化合物或其等之組合。

[0255] 實施例43：如實施例42之方法，其中，M之先質來源包含選自下述之至少一化合物：鐵金屬、氧化物 FeO 、

Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 ，或任何特定 $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ 比率之自然礦物組成物、 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、錳金屬、氧化物 MnO 、 MnO_2 或鐵及錳之磷酸鹽或焦磷酸鹽，或其等之組合。

[0256] 實施例44：如實施例41之方法，其中，P之先質來源包含至少氧化磷、磷酸鹽、偏磷酸鹽、聚磷酸鹽、呈鹽及酸型式之焦磷酸鹽，或其等之組合。

[0257] 實施例45：如實施例41之方法，其中，Li之先質來源包含： Li_2O 、 Li_2CO_3 、 LiOH 、 Li_2SO_4 、 Li_4SiO_4 或 Li_3PO_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 LiPO_3 及其等之混合物之至少一者。

[0258] 實施例46：如實施例41至45之方法，其中，M、P或Li之至少二來源係於其等於實施例67之加熱反應介質中反應前一起反應及脫氣。

[0259] 實施例47：如實施例46之方法，其中，M、P或Li之至少二來源若需要係混合在一起及脫氣，且係選自： $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)$ 、 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)$ 、 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 Li_3PO_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 LiPO_3 ， Li_3PO_4 與 LiPO_3 間或更普遍係 Li_2O 與 P_2O_5 間包含之任何中間組成物。

[0260] 實施例48：實施例41之方法，其中，液體反應介質係具一般組成 LiMXO_4 本身之液體浴，其中，Li-M- XO_4 之任何組份之比率可以少於 ± 0.2 比率之偏離真確化學計量1-1-1，以便調整熔融物內之任何組份化學活性。

[0261] 實施例49：如實施例48之方法，其中，一般係 LiMXO_4 液體浴組成物之一或多個少數組份可以少於0.1之原子比率存在，其係呈離子，包含其它鹼金屬，固定價數

之陽離子，包含Mg、Ca、Al、B，或多價過渡金屬陽離子，或氧離子，包含硫酸鹽、硼酸鹽、矽酸鹽，或氟化物陰離子。

[0262] 實施例50：如實施例41及48之方法，其中，液體反應介質亦包含另一液體，諸如，一金屬池或另一熔融組成物，或與具一般組成 LiMXO_4 之液體浴之液體共同存在之一分離固相，以便控制於 LiMXO_4 液體內之金屬離子或氧陰離子活性及化學計量比率，或能自所欲 LiMXO_4 熔融組成物捕集掉雜質。

[0263] 實施例51：如實施例50之方法，其中，液體反應介質包含一金屬池，其組成物係由與液體浴之Li、M、P元素接觸不會氧化，但能於溶解 LiMXO_4 組成物之某些元素時有助於反應動能，或固定其等之化學活性或移除存在於此相的雜質之金屬所製造。

[0264] 實施例52：如實施例50之方法，其中，與 LiMXO_4 液體浴呈平衡之金屬池組成物含有選自Cu、Fe、Mn、Sn、Pb、Li、C，及P之元素。

[0265] 實施例53：如實施例41之方法，其中，一般之 LiMXO_4 組成物於固化後係與熔融液體浴基本上相同。

[0266] 實施例54：如實施例53之方法，其中，固化係藉由鑄製/冷卻方法，使用一液體金屬時係藉由漂浮玻璃技術，或藉由自金屬熔融態直接霧化而進行。

[0267] 實施例55：如實施例41之方法，橄欖石之一般係 LiMXO_4 組成物於固化或熱處理後係不同於熔融液體浴，且

形成與具 LiMXO_4 組成物之橄欖石結構不同之一或多個次要相。

[0268] 實施例56：如實施例55之方法，其中，固化之控制條件能使非橄欖石之次要相與欲被結晶化之橄欖石結構物理性分離，使結晶化鑄錠之含有雜質的區段濃縮且最終剝離。

[0269] 實施例57：如實施例56之方法，其中，至少一非橄欖石次要相含有Si、Zr或Al雜質。

[0270] 實施例58：實施例53至57中任一者之方法，其中，固化係藉由快速鑄製/冷卻方法，或藉由自熔融態直接霧化而進行，且於包含熱解碳沉積物之熱處理步驟前降至粉末型式，以便誘發自一般係 LiMXO_4 固體組成物形成非橄欖石次要相，其係與碳沉積物一起存在於晶形橄欖石顆粒之至少表面上。

[0271] 實施例59：如實施例58之方法，其中，次要相係至少於顆粒表面局部化，且由數量及組成會依熱處理及碳沉積條件而定之非橄欖石相組成，諸如， Li_3PO_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 LiPO_3 ，或含有或不含有Fe或Mn，或 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 或 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 或存在或添加至一般係 LiMXO_4 熔融組成物之先質之其它少數組份或雜質之其等的中間組成物。

[0272] 實施例60：如實施例41之方法，其中，加藉由係於環境氛圍下藉由感應，藉由電阻或電弧加熱，或藉由燃燒氣體加熱而進行，但當M係鐵時，於此情況，一惰性或局部還原或非氧化氛圍係於液體 LiMXO_4 相熔融及鑄製期

間被維持，諸如，氮或乏氧燃燒氣體被循環，或碳粉末及石墨蓋被用於坩鍋，使任何氧入口燃燒及產生非氧化之CO/CO₂混合物。

[0273] 實施例61：如實施例41至60任一者之方法，其中，熔融相容器係C或石墨、碳化矽、黏土石墨、氧化鋯氧化物、氧化鋁，及鋁酸矽，及高熔融溫度之磷酸鹽。

[0274] 實施例62：如實施例41之方法，其中，攪拌手段係一機械式攪拌器或於液體浴內之一暫時性氣體注射。

[0275] 實施例63：如實施例41之方法，其中，一般係LiMXO₄之組成物之加熱液體浴的溫度係維持於800與1350°C之間，較佳係於900與1250°C之間。

[0276] 實施例64：如實施例41之方法，其中，經預反應及預脫氣之先質係連續或半連續地饋送於熔融相內。

[0277] 實施例65：如實施例41之方法，其中，於引至熔融相內之前，先質或其混合物之任一者係於一經加熱且以氣體循環之饋送螺桿預熱及預脫氣。

[0278] 實施例66：如實施例41之方法，其中，一般係LiMXO₄組成物之液體浴係藉由液體循環至霧化，或藉由傾析及倒至鑄製步驟，或使用其它自液體金屬池或熔渣之分離技術，或自與諸如Fe₂P之其它不可溶雜質結合之諸如含Si-Al-Ca之固體相或C粉末之固體礦渣過濾或挖掘而連續或半連續萃取至固化步驟。

[0279] 實施例67：具有橄欖石結構之晶形電極材料，其係藉由具橄欖石結構之先前實施例之任一者獲得，且具有

一般組成 LiMXO_4 ，其中，Li基本上係包含於0.9與1.1間之原子比率之鋰，M基本上係Fe或Mn或具有包含於0.8與1.1間之總(Fe + Mn)原子比率之二者， XO_4 中之X基本上係具有0.8至1之原子比率之P，且O係相對於X具有3.5至4之原子比率的氧，此一組成物係與冷卻前於液體熔融態內之 LiMXO_4 配方之一般組成物不同。

[0280]實施例68：如實施例67之晶形電極材料，其中，固有或外在缺陷存在於具一般組成 LiMXO_4 之橄欖石結構，包含反位缺陷，於M+2位置上之+3金屬離子，空缺，嵌入，或於Li、M、 XO_4 位置上之取代離子，取代離子係選自非鋰之其它鹼金屬、包含Ni、Co、V、Zr、Nb、Cr之非Fe或Mn之其它過渡金屬、其它鹼土金屬，或Al+3或B+3或於M+2位置上之其它氧化態之Fe及Mn、非磷之其它非金屬，包含對於 XO_4 位置之Si、S、B、Mo、Zr、Nb，對於O位置之氟化物離子。

[0281]實施例69：實施例67或68之如晶形電極材料，其中，橄欖石結構係與至少另一相共存，其不是橄欖石且一以奈米分散物或包藏物存在於晶形橄欖石之結晶內或表面，或於晶形間之區域，此第二相係於固化方法期間或熱處理及熱解碳沉積方法期間形成，且係因呈平衡之一般係 LiMXO_4 組成物之液體熔融相與冷卻或熱處理/熱解步驟期間形成之晶形固體相之間的組成差異而造成。

[0282]實施例70：如實施例 69之晶形電極材料，其中，於粉末化後，一熱解碳沉積相係與晶形橄欖石組成物及相

對於橄欖石相為少於10%重量之量的至少一非橄欖石相共存，該材料係以 $C\text{-LiMXO}_4$ 表示。

[0283] 實施例71：如實施例70之晶形電極材料，其中，至少一非橄欖石相含有至少 Li-Fe 或 Mn-PO_4 ，及係 Si 、 Zr 或 Al 之其它雜質。

[0284] 實施例72：如實施例67至70中任一者之晶形電極材料，其係以奈米規格程度粉末化，且特徵在於一熱解碳塗層。

[0285] 實施例73：中介組成物，其係藉由固化如實施例41界定之具一般組成 LiMXO_4 之液體浴獲得，特徵在於於包含霧化之固化後的固體材料整體上具有與固化前之熔融液體浴相同之組成物。

[0286] 實施例 74：一種電極，包含如實施例30至40及67至72中任一者之晶形電極材料。

[0287] 實施例75：一種電池，包含一陰極、一陽離，及一電解質，其中，陰極包含如實施例74之電極。

[0288] 實施例76：一種用於製備含晶形鋰的電極材料之裝置，包含：

- 一腔室，係用於容納包含呈熔融態之電極材料之一液體浴，該電極材料包含鋰、一金屬，及磷酸鹽；

- 一加熱器，係用於維持液體浴內之電極材料呈該熔融態；

- 一饋送裝置，其係組配成用於使電極材料之一先質饋送至液體浴內；及

-一固化區，其係與該腔室連通，用於誘發引至固化區之液體浴之一部份固化，以便獲得一經固化之電極材料。

[0289]實施例77：如實施例76之裝置，其中，該饋送裝置係組配成使容納於饋送裝置內之電極材料先質於一控制氛圍下加熱。

[0290]實施例78：如實施例76或77之裝置，其中，該腔室係組配成提供輔助式對流。

[0291]實施例79：如實施例76至78中任一者之裝置，其中，該固化區包含一冷卻表面、一模具，或一霧化區。

[0292]實施例80：如實施例76至78中任一者之反應器，進一步包含一粉碎機，其係用於研磨經固化之電極材料，以便獲得其顆粒。

[0293]實施例81：如實施例80之裝置，進一步包含一加工區，其係用於藉由加熱一有機碳來源使一碳塗層沉積於含鋰電極材料顆粒上。

[0294]實施例82：如實施例76至81中任一者之裝置，其中，該饋送裝置係組配成於來自腔室之液體被轉移至固化區時，使先質饋送至腔室內。

[0295]實施例83：如實施例76至81中任一者之裝置，其中，饋送裝置係組配成以與使來自腔室液體轉移至固化區之速率相配之速率使先質供應至腔室內，以便使腔室內之液體維持於概略固定之水平。

[0296]注意標題或副標題爲了方便讀者會存在於整份說明書，其等決不應限制本發明範圍。再者，某些理論於

此處被提出及揭露；但是，無論正確與否，其等決不應限制本發明範圍，只要本發明你依據本揭露內容實施，而無論任何特別理論或作用方式。

[0297]“公稱化學式”之表示於此係用以意指由於存在於材料結構中之取代或其它缺陷，此表示所指之固化材料之化學計量可以偏離化學計量一些百分率變化。此取代或其它缺陷之範例包含反位結構缺陷，不受限地諸如 LiFePO_4 結晶內之鐵與鋰間之陽離子無序。見，例如，Maier等人 [Defect Chemistry of LiFePO_4 , Journal of the Electrochemical Society, 155, 4, A339-A344, 2008]及Nazar等人 [Proof of Supervalent Doping in Olivine LiFePO_4 , Chemistry of Materials, 2008, 20 (20), 6313-6315]。亦可參考‘Elementary Thermodynamics for Geologists’ by B.J. Wood, Oxford University Press, 1977以瞭解此現象之概論。

[0298]於此處使用時，“橄欖石”之表示係具有指實質上純的晶形 LiFePO_4 或 LiMnPO_4 化合物之主要XRD特徵之結構，含有於橄欖石結構內之金屬離子或陰離子取代、反位缺陷、空缺、填隙離子，與於結晶內存在且奈米分散之元素包藏物。

[0299]熟習此項技藝者會瞭解於本說明書各種，於一術語前使用之術語“一”包含含有一或多個此術語所指者之實施例。熟習此項技藝者亦會瞭解於本說明書各種，術語“包含”，其係與“包括”、“含有”或“特徵在於”同義，係包容性或開放性且不排除另外未述及之元素或方法步驟。熟習此

項技藝者亦會瞭解轉折語“基本上由...組成”係使一申請專利範圍之範圍限於特定材料或步驟及實質上不會影響請求本發明之基本及新穎特徵者。

[0300]雖然本發明已參考其某些實施例作相當詳細說明，但變化及改進在未偏離本發明下係可能。雖然本發明之組成物及方法已以較佳實施例作說明，但對熟習此項技藝者明顯的是在不偏離本發明之概念、精神及範圍下，可對此處所述之組成物及/或方法與步驟或方法之步驟順序作改變。對熟習此項技藝者明顯之所有此等相似取代及修改被視為係於藉由所附申請專利範圍所界定之本發明的精神、範圍，及概念內。

[0301]說明書各種引述之所有參考資料在此完整併入本案以為參考資料。

【符號說明】

700...裝置	720...第二腔室
702...外殼	800...裝置
704...第一腔室	802...外殼
706...饋送裝置	804...第一腔室
708...取回元件	806...饋送裝置
710...固化區	808...取回元件
712...第二取回元件	810...固化區
714...輸出	814...輸出
716...輸入	816...輸入
718...外殼	822...粉碎機

824...第二取回元件	714...輸出
900...裝置	716...輸入
902...第一外殼	718...外殼
902'...第二外殼	720...第二腔室
904...第一腔室	800...裝置
904'...腔室	802...外殼
906...饋送裝置	804...第一腔室
908...取回元件	806...饋送裝置
910...固化區	808...取回元件
913...取回元件	810...固化區
914...輸出	814...輸出
914'...輸出	816...輸入
916...輸入	822...粉碎機
916'...輸入	824...第二取回元件
922...粉碎機	900...裝置
924...第二取回元件	902...第一外殼
926...輸入	902'...第二外殼
700...裝置	904...第一腔室
702...外殼	904'...腔室
704...第一腔室	906...饋送裝置
706...饋送裝置	908...取回元件
708...取回元件	910...固化區
710...固化區	913...取回元件
712...第二取回元件	914...輸出

914'...輸出

916...輸入

916'...輸入

922...粉碎機

924...第二取回元件

926...輸入



申請專利範圍

1. 一種用於製備晶形電極材料之方法，該方法包含：
 - 提供一液體浴，其包含呈一熔融態之該電極材料；及
 - 使該電極材料之一先質引至該液體浴內，其中，該電極材料包含鋰、一金屬，及磷酸鹽。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，進一步包含取回一部份之該液體浴，及誘發該部份之固化，以便獲得一經固化之電極材料。
3. 如申請專利範圍第2項之方法，進一步包含自該經固化之電極材料移除一含雜質之部份。
4. 如申請專利範圍第2項之方法，其中，該誘發固化步驟包含一冷卻步驟，一鑄製步驟，或一霧化步驟。
5. 如申請專利範圍第2項之方法，進一步包含使該經固化之電極材料粉碎之步驟，以便獲得該經固化之電極材料之顆粒。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該液體浴係維持於該電極材料之熔融溫度與高於該熔融溫度約300°C間之溫度，以便使該電極材料維持於該熔融態。
7. 如申請專利範圍第6項之方法，其中，輔助式對流係於使該液體浴維持於該溫度時實施。
8. 如申請專利範圍第5項之方法，進一步包含於該粉碎步驟之前、同時，或之後添加碳之一有機來源，及加熱以於該電極材料顆粒表面之至少一部份上獲得一碳塗層。

9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該液體浴包含一第一液體及一第二液體，或一氣體，或一固體，其中，該第一液體包含呈該熔融態之該電極材料，且該第一液體係與該第二液體，或氣體，或固體呈熱力學平衡。
10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中，該第二液體包含Cu-Sn、Sn，或一Sn合金。
11. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該先質包含該金屬之一自然發生來源化合物。
12. 如申請專利範圍第11項之方法，其中，該金屬係鐵或錳，且該自然發生來源係一含有氧化物之磁鐵礦或赤鐵礦。
13. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該液體浴係容納於一外殼內，其中，該外殼之至少一部份係由石墨或石墨-矽、氧化鋁，或氧化鋯製造。
14. 如申請專利範圍第2項之方法，該先質係以與一液體取回速率相配之一速率引至該液體浴內，以使該液體浴內之該液體維持於一般係固定之水平。
15. 一種晶形電極材料，其具有橄欖石結構，該材料包含鋰，其係以相對於鋰為少於0.1原子比率之Na或K取代；選自Fe、Mn，及其等之混合物之一金屬，其係以相對於該金屬為少於0.1原子比率之選自由下列所組成組群之一原子取代：(a)Mg、Ca、Al及B，(b)Nb、Zr、Mo、V及Cr，(c)Fe(III)，及(d)其等之任何組合；及PO₄，其係以少於20%原子量之選自SO₄、SiO₄、BO₄、P₂O₇，及

其等之任何組合之非金屬氧陰離子取代，其中，該材料係呈顆粒型式，該等顆粒於其表面之至少一部份上具有一非碳且非橄欖石之相。

16. 如申請專利範圍第15項之晶形電極材料，其中，相對於該電極材料之重量，該非碳且非橄欖石之相係以少於15重量%，或少於10重量%，或少於5重量%存在。
17. 如申請專利範圍第15項之晶形電極材料，其中，該非碳且非橄欖石之相包含相對於該電極材料之重量係少於5重量%且多於500 ppm之濃度之Si、Al、Zr或其等之組合。
18. 如申請專利範圍第15項之晶形電極材料，進一步包含於該等顆粒之表面之至少一部上之一非粉末狀黏著碳塗層，相對於該電極材料之重量，該塗層係以少於15重量%，或少於10重量%，或少於5重量%存在。
19. 如申請專利範圍第15項之晶形電極材料，其中，該電極材料包含個別顆粒及其等之集塊，其中，該等個別顆粒之尺寸係於約10 nm與約3 μm 之間，且集塊之尺寸係於約100 nm與約30 μm 之間。
20. 如申請專利範圍第15項之晶形電極材料，其中，該材料具有公稱化學式 $\text{Li}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{PO}_4$ ，其中， $0 \leq x \leq 1$ 。

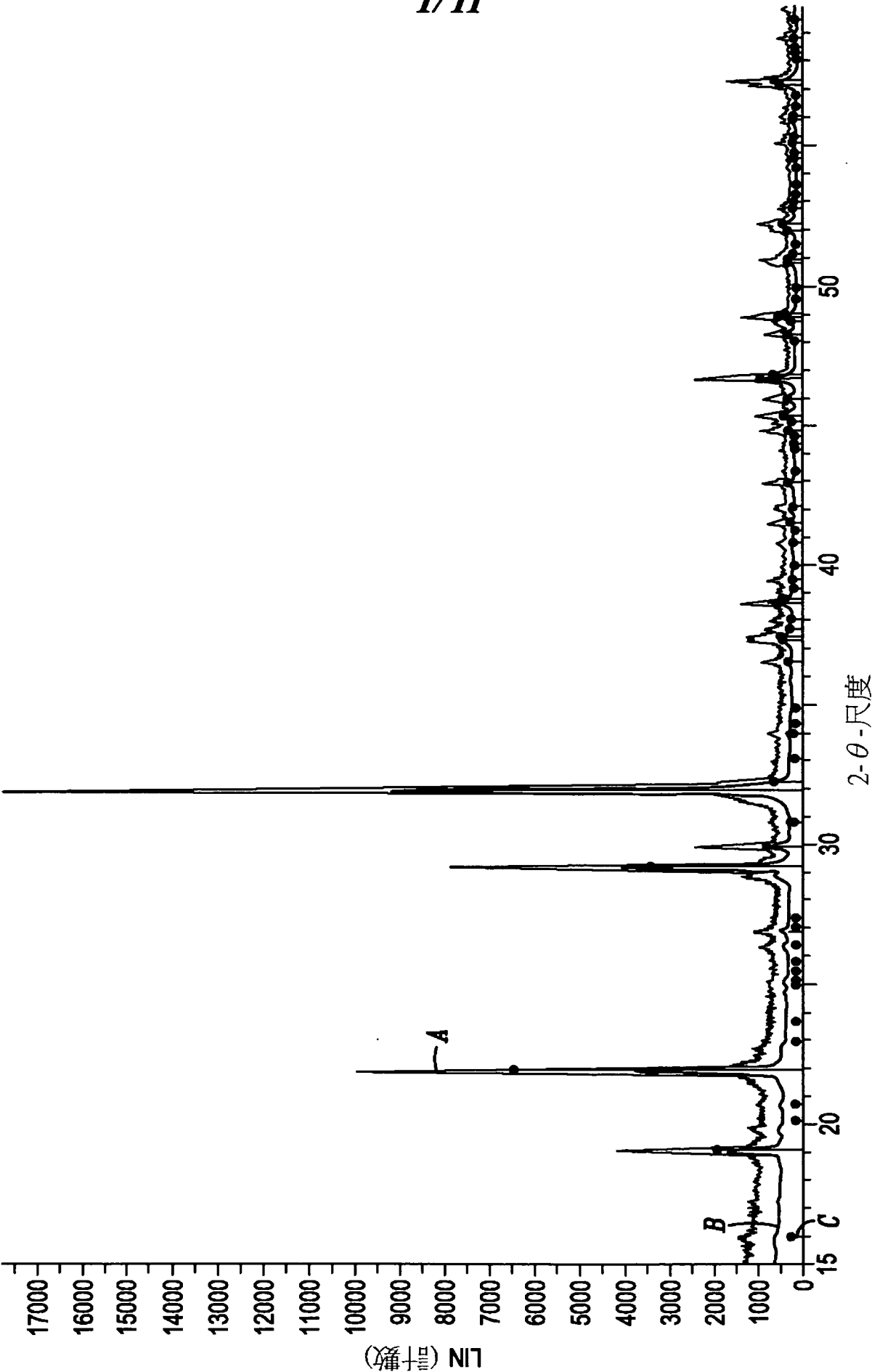


圖 1

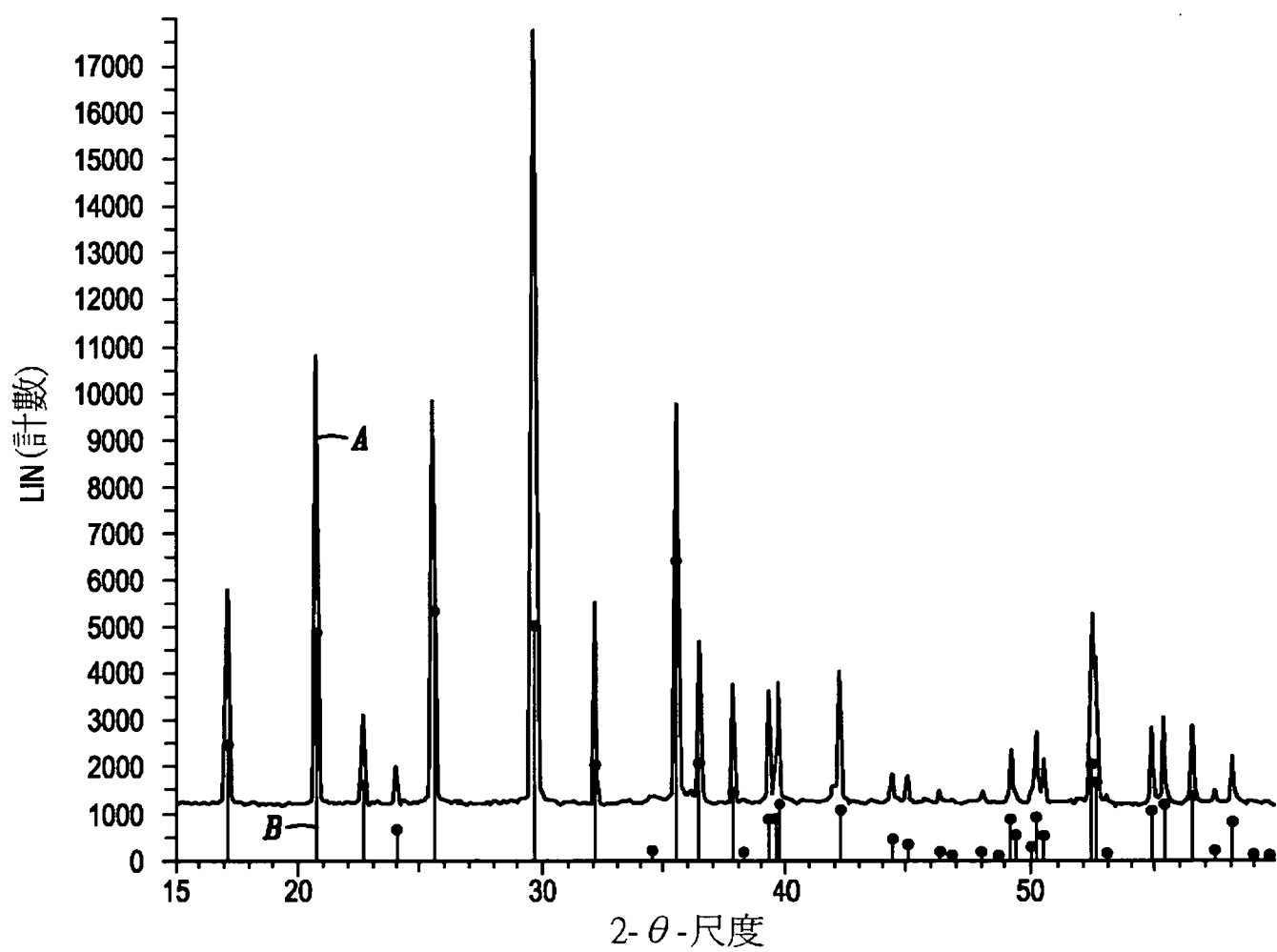


圖 2

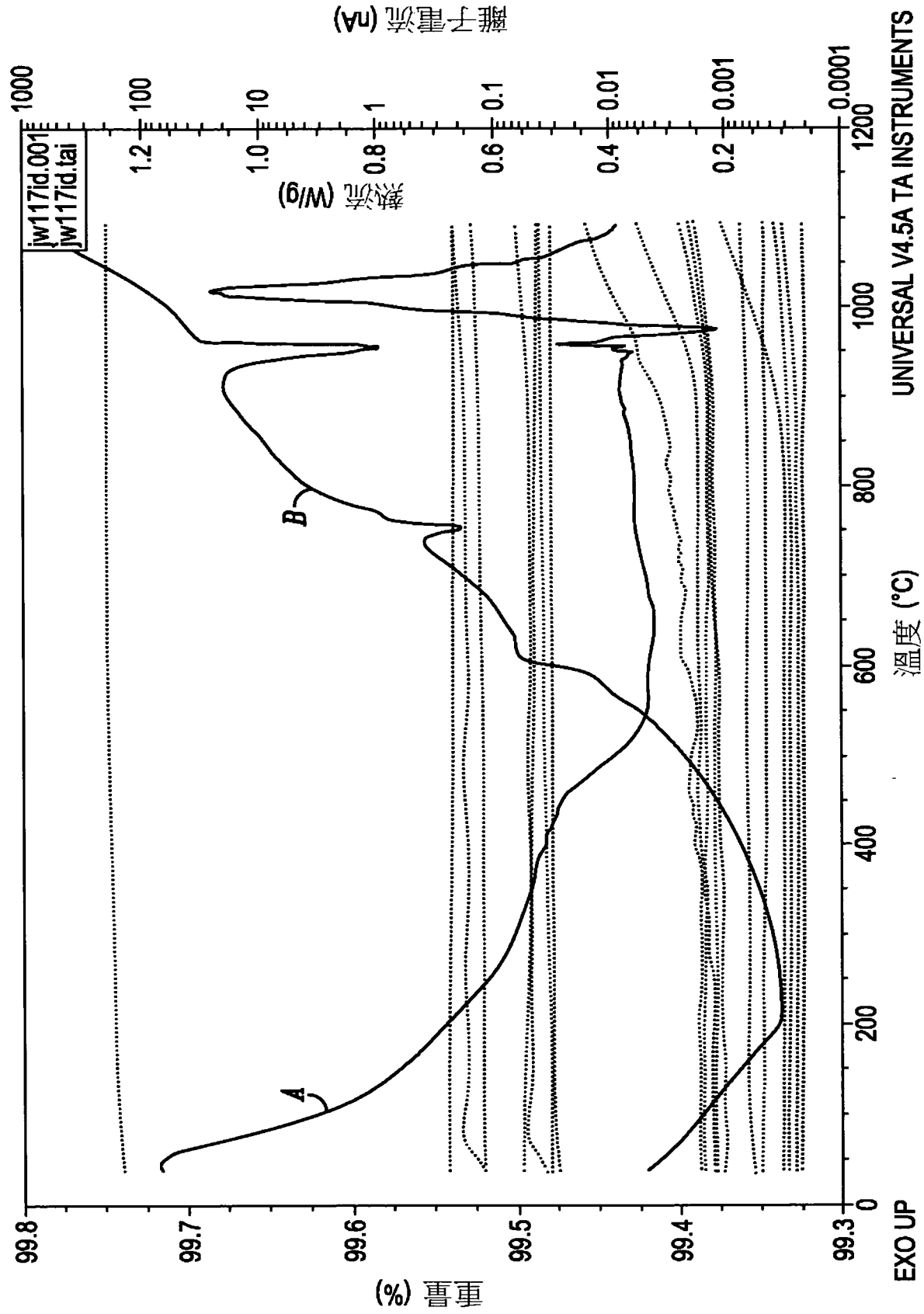


圖 3

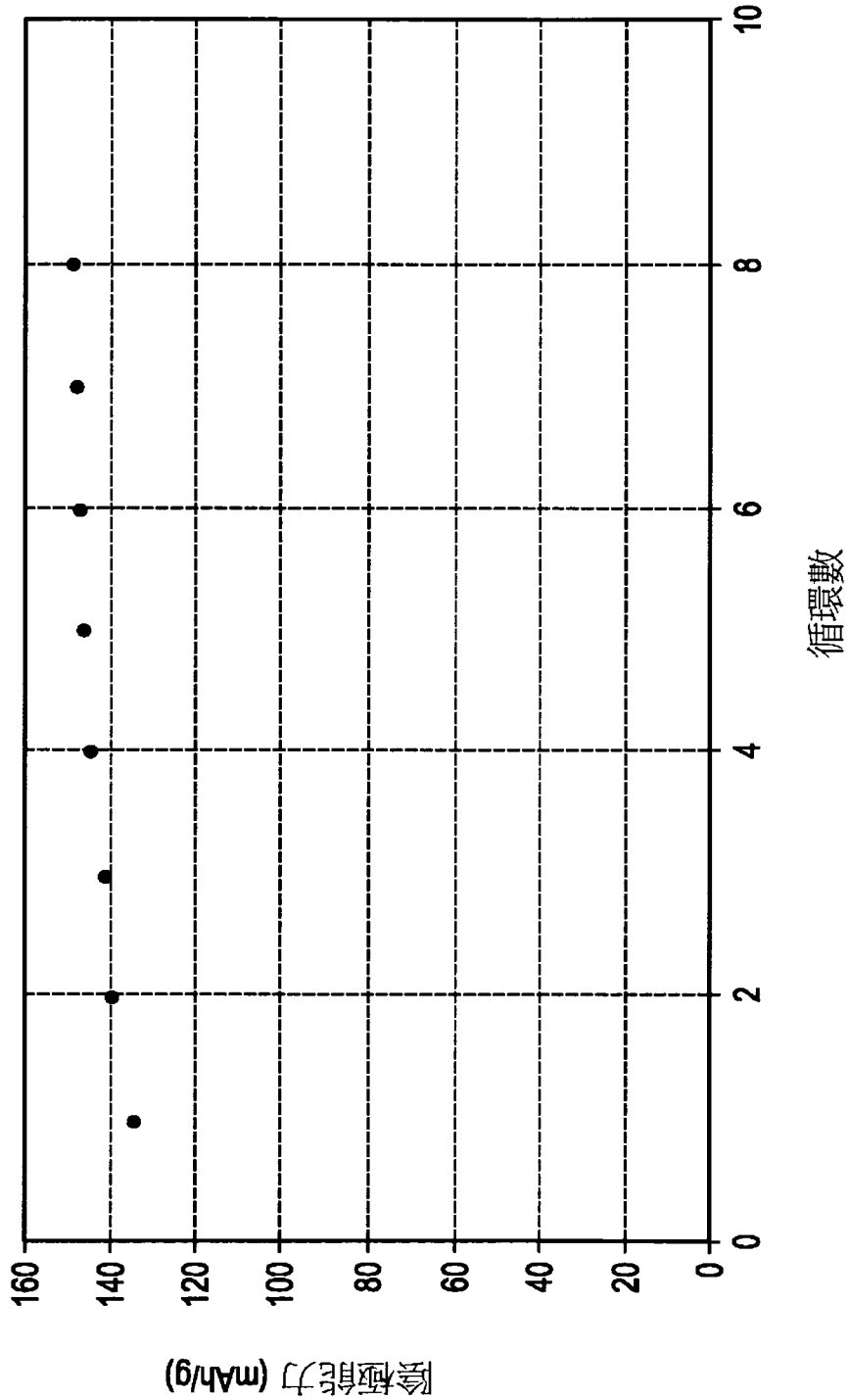


圖 4

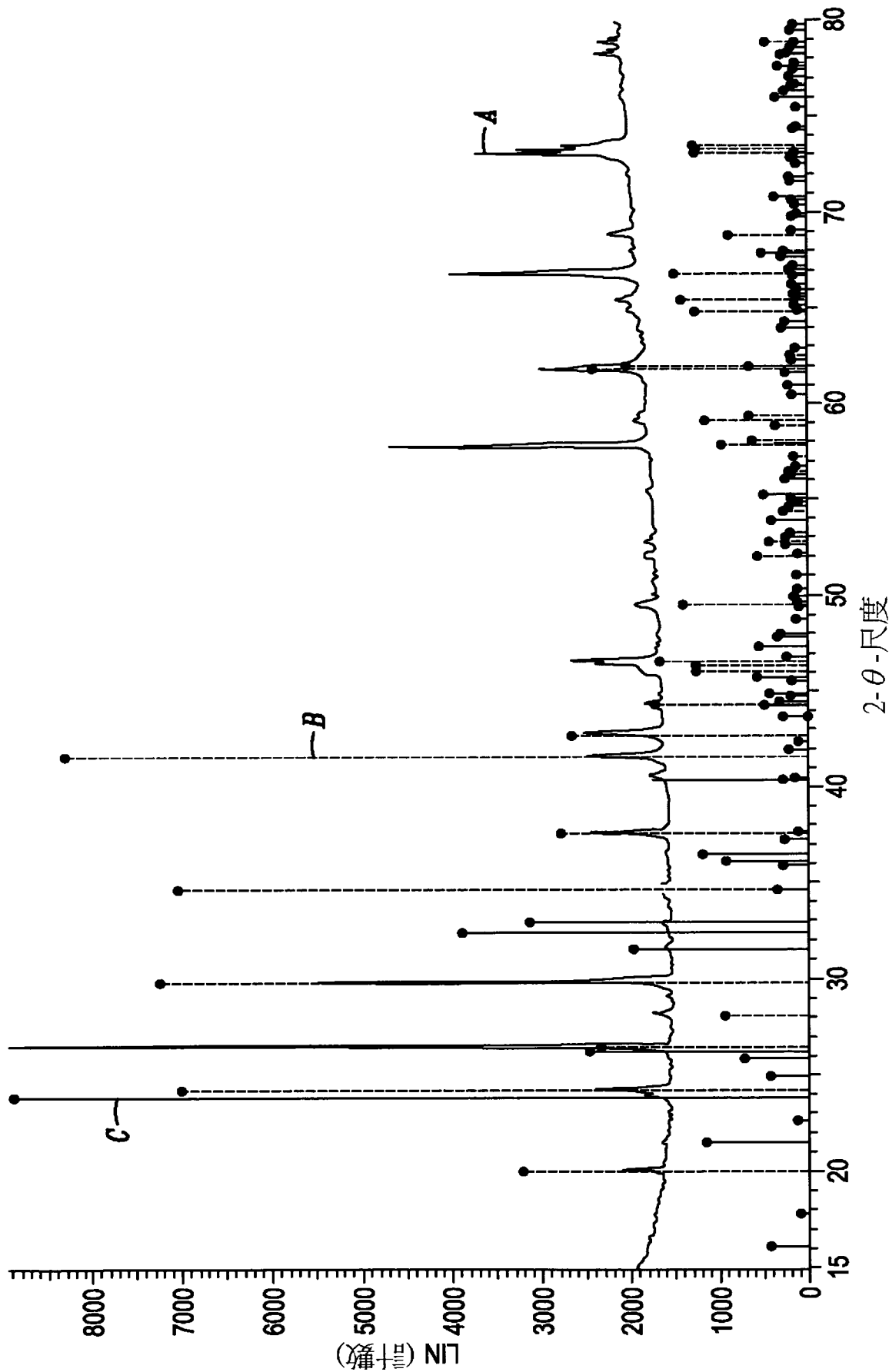
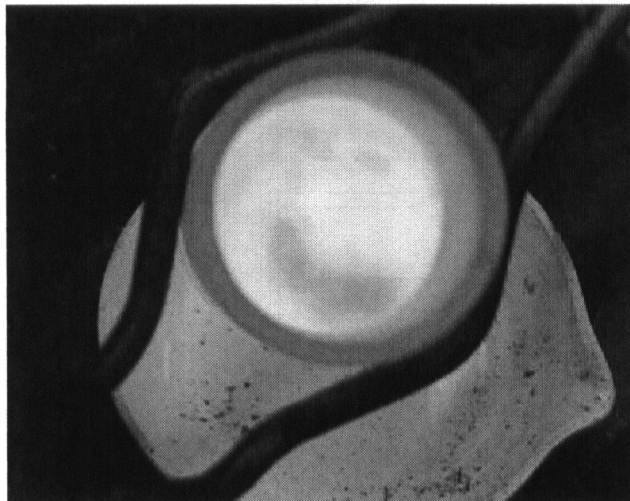
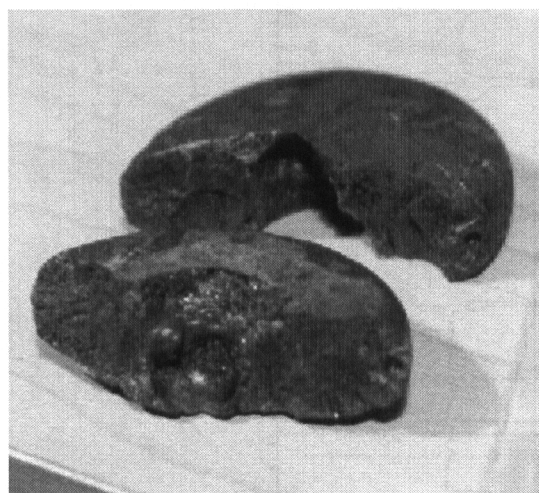


圖 5

A

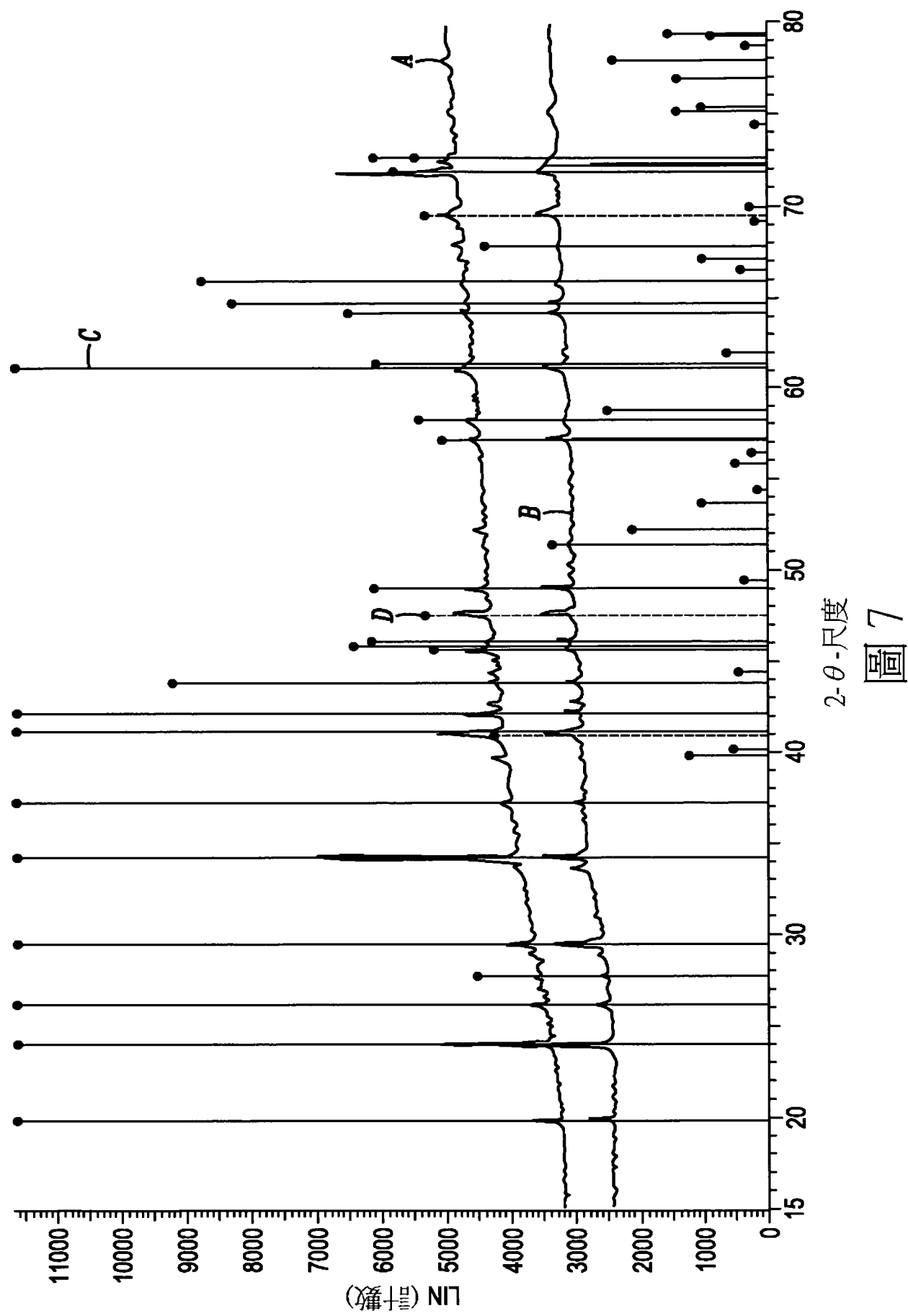


B



C

圖 6



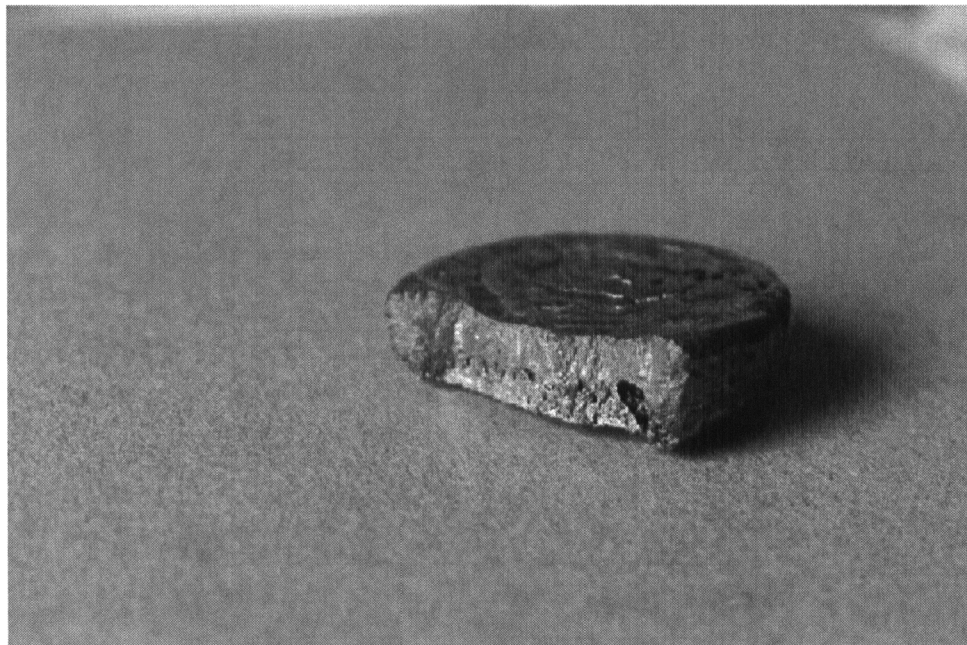
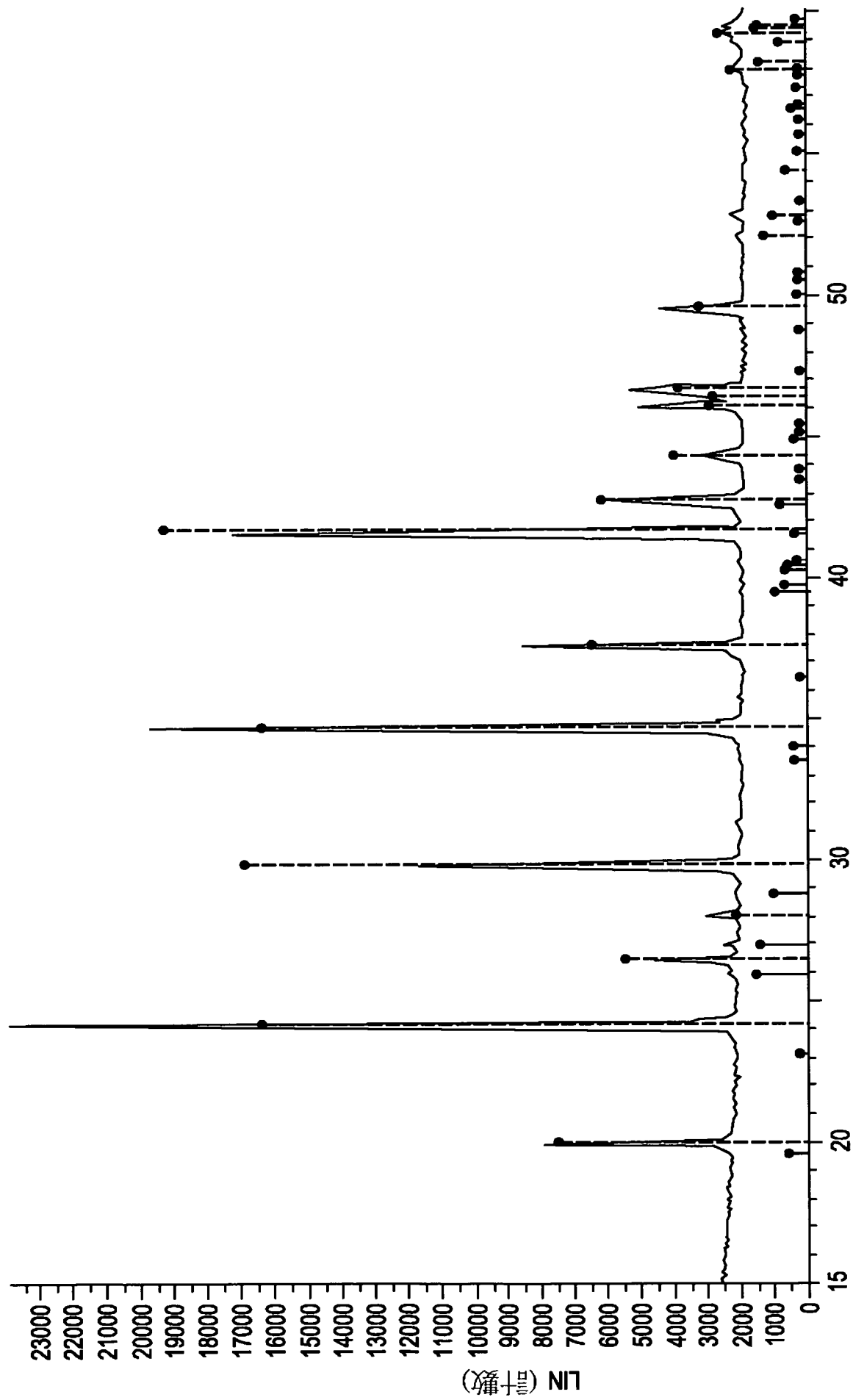


圖 8A



2-θ-尺度

圖 8B

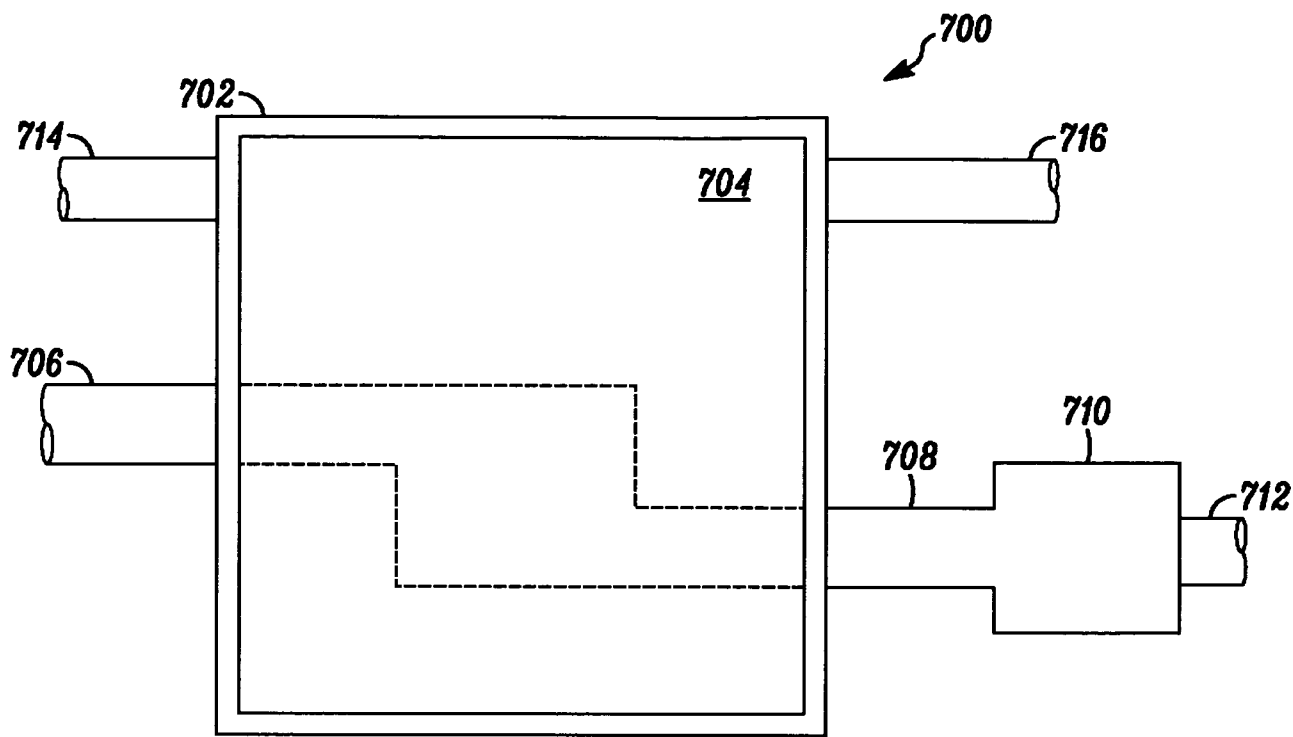


圖 9A

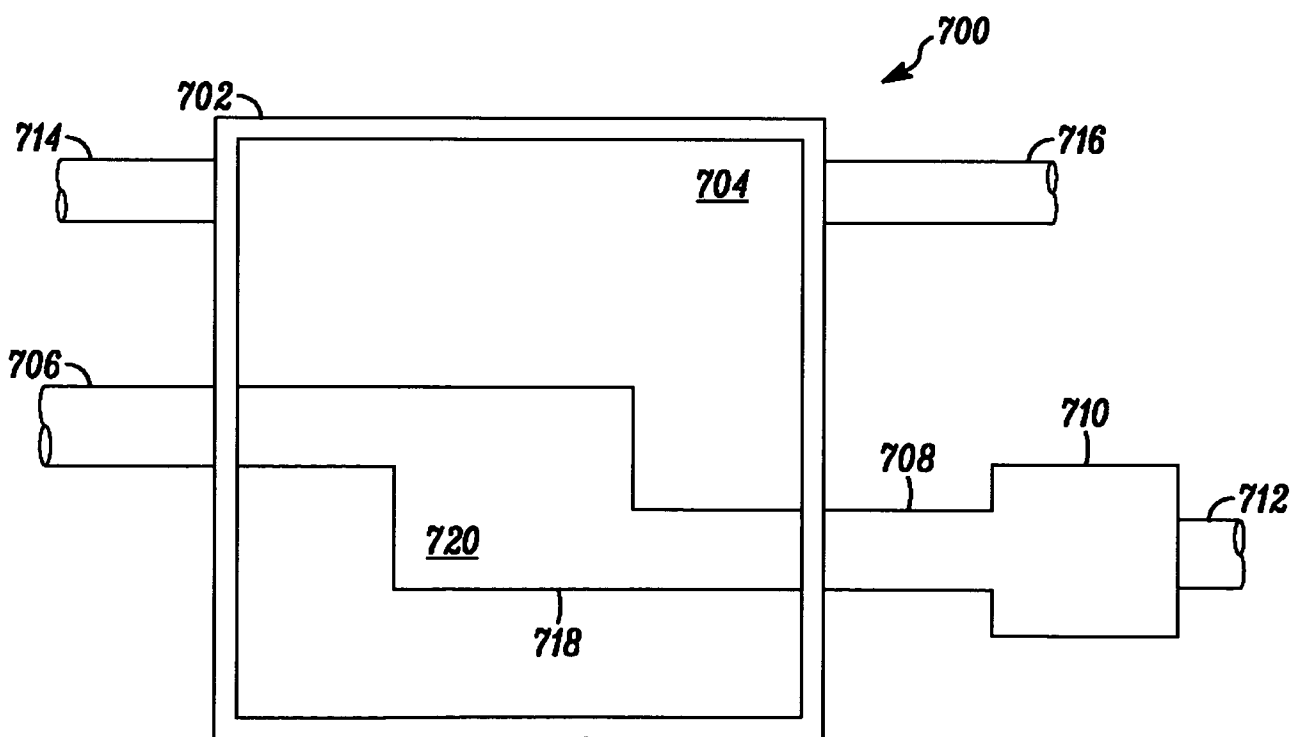


圖 9B

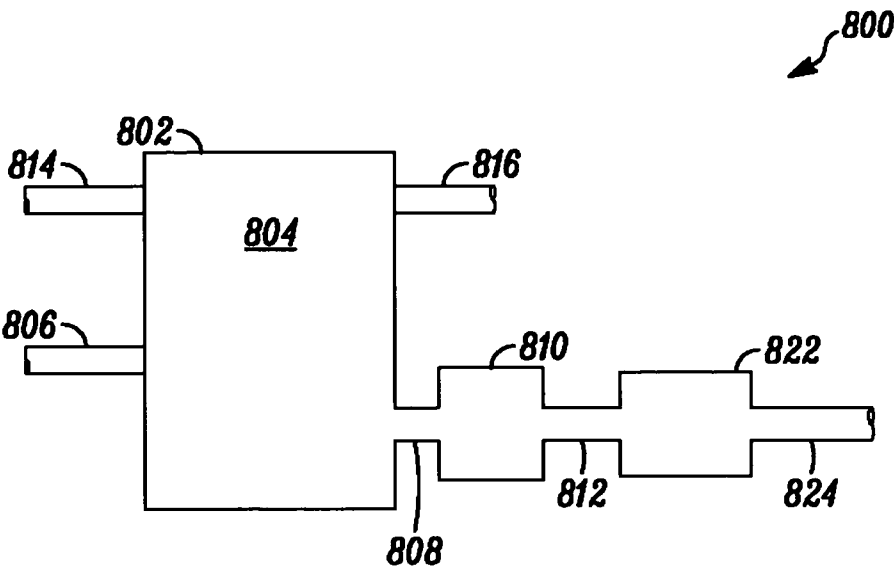


圖 10

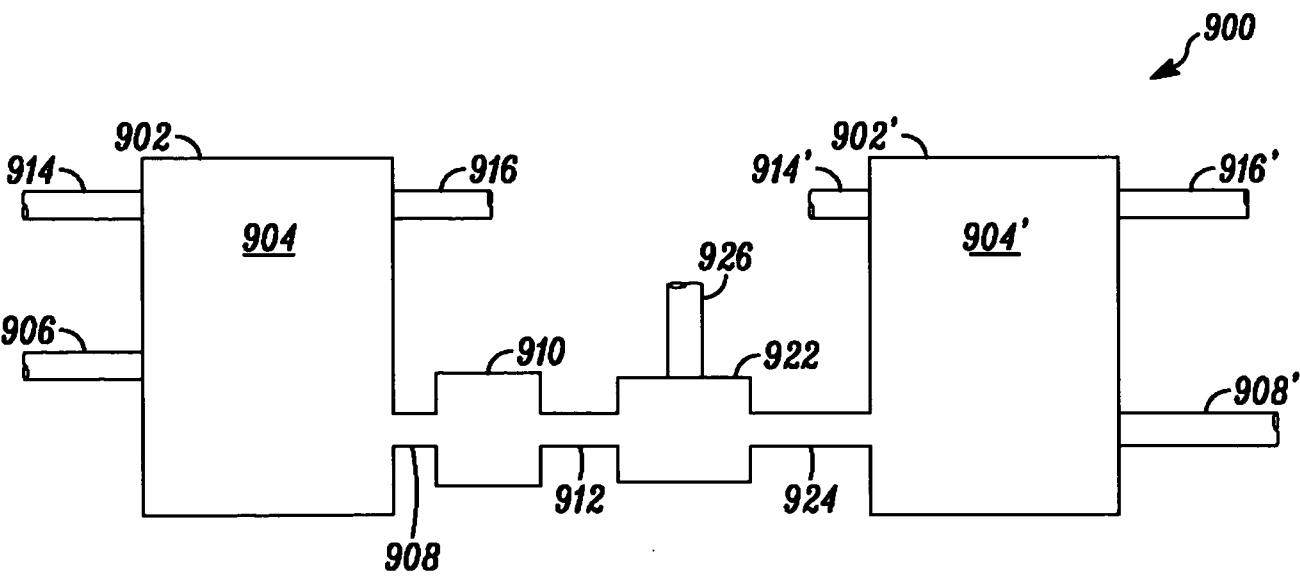


圖 11