



(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 201124338 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：099140378

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 23 日

(51)Int. Cl.：

C01B25/45 (2006.01)

H01M4/58 (2010.01)

H01M4/1397 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2009/11/24

日本

2009-266372

(71)申請人：旭硝子股份有限公司 (日本) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：別府義久 BEPPU, YOSHIHISA (JP)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

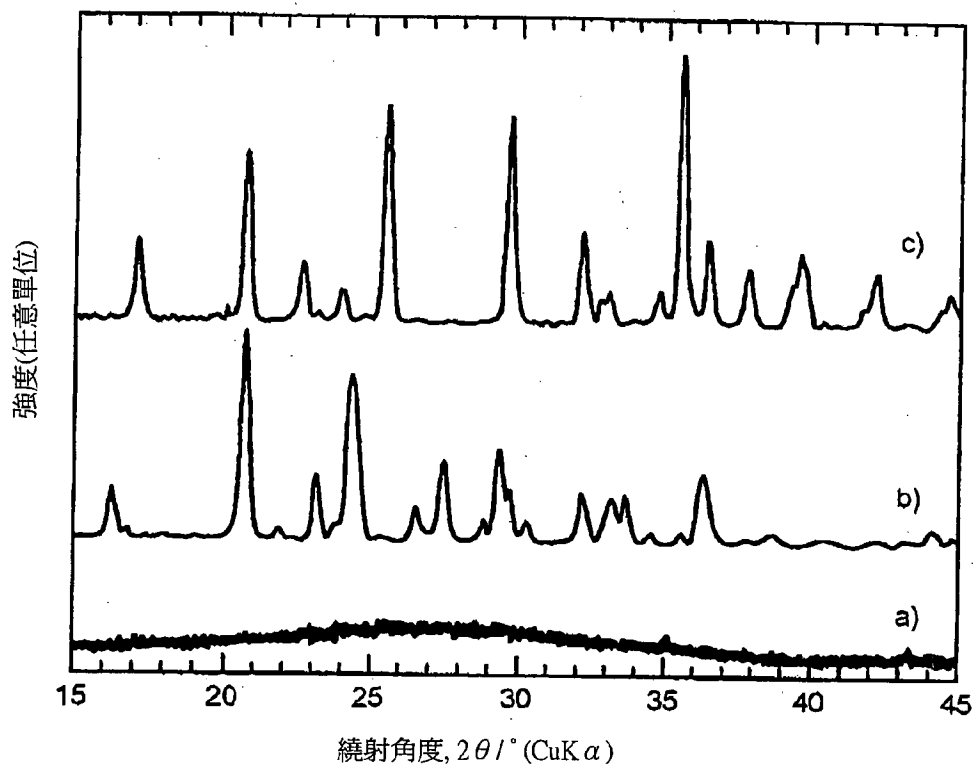
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：3 共 49 頁

(54)名稱

磷酸化合物之製造方法及二次電池之製造方法

(57)摘要

本發明係提供一種磷酸化合物之製造方法，係可廉價且簡便地製造特性與可靠度均優異的磷酸化合物之橄欖石型結晶粒子。特別係提供有效使用為二次電池用正極材料的磷酸化合物之製造方法。將具有 $A_xM_yP_3O_z$ (元素 A 係選自由 Li 及 Na 所構成群組中之至少 1 種者；元素 M 係選自由 Fe、Mn、Co、及 Ni 所構成群組中之至少 1 種者，且元素 M 的價數 N 係 $+2 < N \leq +4$ 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 3$) 所示組成的化合物(Y)之固體粒子、與含元素 M 的化合物(Z)，調合成 $A_aM_bPO_w$ ($0 < a < 2$ 、 $0.8 < b < 1.2$) 組成，再將調合物粉碎並進行混合後，於惰性氣體中或還原氣體中施行加熱，利用固相反應獲得具有 $A_aM_bPO_w$ (A 係源自化合物(Y)，M 係源自化合物(Y)與化合物(Z)) 所示組成的磷酸化合物(X)之粒子。





(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 201124338 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：099140378

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 23 日

(51)Int. Cl.：

C01B25/45 (2006.01)

H01M4/58 (2010.01)

H01M4/1397 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2009/11/24

日本

2009-266372

(71)申請人：旭硝子股份有限公司 (日本) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：別府義久 BEPPU, YOSHIHISA (JP)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：3 共 49 頁

(54)名稱

磷酸化合物之製造方法及二次電池之製造方法

(57)摘要

本發明係提供一種磷酸化合物之製造方法，係可廉價且簡便地製造特性與可靠度均優異的磷酸化合物之橄欖石型結晶粒子。特別係提供有效使用為二次電池用正極材料的磷酸化合物之製造方法。將具有 $A_xM_yP_3O_z$ (元素 A 係選自由 Li 及 Na 所構成群組中之至少 1 種者；元素 M 係選自由 Fe、Mn、Co、及 Ni 所構成群組中之至少 1 種者，且元素 M 的價數 N 係 $+2 < N \leq +4$ 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 3$) 所示組成的化合物(Y)之固體粒子、與含元素 M 的化合物(Z)，調合成 $A_aM_bPO_w$ ($0 < a < 2$ 、 $0.8 < b < 1.2$) 組成，再將調合物粉碎並進行混合後，於惰性氣體中或還原氣體中施行加熱，利用固相反應獲得具有 $A_aM_bPO_w$ (A 係源自化合物(Y)，M 係源自化合物(Y)與化合物(Z)) 所示組成的磷酸化合物(X)之粒子。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係關於磷酸化合物之製造方法及二次電池之製造方法。

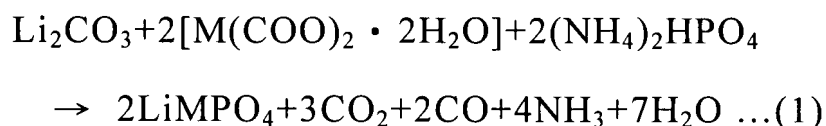
【先前技術】

發明背景

近年，就諸如行動電話、筆記型個人電腦等行動式電子機器、電動工具等的電源廣泛使用鋰離子二次電池。鋰離子二次電池的正極材料大多採用層狀岩鹽態 LiCoO_2 。但是，層狀岩鹽態 LiCoO_2 係屬於安全性不足，且Co係資源性貧乏的元素，潛在有高單價且價格變動較大等問題。更因朝諸如電動汽車、油電混合式車輛等的開發、普及演進，而對鋰離子二次電池要求在維持安全性情況下，能達大幅的高容量化與大型化。

另一方面，就從資源面、安全面、成本面、安定性等觀點，以橄欖石型磷酸鐵鋰(LiFePO_4)所代表的橄欖石型磷酸化合物(LiMPO_4 (M係過渡金屬元素))，係備受矚目的新世代鋰離子二次電池用正極材料(參照專利文獻1、2)。橄欖石型磷酸化合物(LiMPO_4)的合成方法，已知有如固相反應法、水熱合成法、共沈法等。

專利文獻2有記載：依照下式(1)所示固相反應，製造 LiMPO_4 (M係過渡金屬元素)的方法。

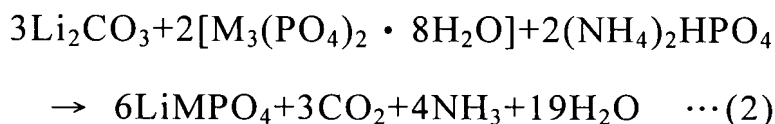


含元素M的化合物係使用屬於有機酸鹽的草酸鹽，但潛在有其本身便屬高單價的困難處。且，在原料的混合粉碎時必需使用諸如乙醇、丙酮等有機溶劑，導致製造成本提高。

再者，隨原料的分解會衍生較多的氣體產生量，在式(1)中為能獲得1莫耳的 LiMPO_4 ，會產生8莫耳的氣體。氣體的產生不僅含有需要處理的氣體種類，尚會阻礙 LiMPO_4 的生成與晶粒成長。依2階段加熱，即將原料混合物依 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 施行加熱而使產生氣體，接著再施行諸如破碎、粉碎、成形等之後，必需再度依 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 施行加熱而製造 LiMPO_4 粒子。當含元素M的化合物係使用諸如醋酸鹽、檸檬酸鹽等有機酸鹽的情況，因為亦是同樣的進行製造，因而會有同樣的困難處。

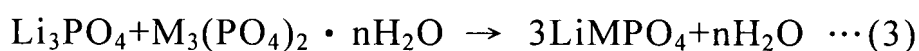
因為 LiMPO_4 相較於習知正極材料之下，前者的電阻較高，因而當使用為鋰離子二次電池的正極材料時，會造成在充放電時鋰的插入・脫離反應變慢，結果造成二次電池的容量容易低於理論上的值之困難處。專利文獻3有記載藉由在粒子內部組合由碳所構成的導電通路(conductive path)，便改善 LiMPO_4 粒子的導電性。然而，在採用有機酸鹽當作含元素M的化合物之固相反應法上，會因燒成時的反應與體積變化，而有導致無法充分形成導電通路的可能性。

專利文獻4有記載依照下式(2)所示固相反應，製造 LiMPO_4 (M係過渡金屬元素)的方法。



相較於依式(1)所進行的製造方法，雖製造成本較廉價、且氣體產生量亦較少，但因為當作含有元素M之化合物用的磷酸鹽($\text{M}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)係屬於高單價，因而無法充分降低 LiMPO_4 的製造成本。

專利文獻5及專利文獻6有記載：依照下式(3)所示固相反應，製造 LiMPO_4 的方法。



雖反應係單純，且亦不會出現有害氣體產生，但因為當作含有元素M之化合物用的磷酸鹽($\text{M}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)係屬於高單價，因而無法充分降低 LiMPO_4 的製造成本。且，諸如磷酸鐵鋰等磷酸化合物的組成控制困難。

專利文獻7有記載將由 Li_2O 、 Fe_2O_3 等M的氧化物、以及 P_2O_5 等所構成的混合物予以熔融，再將該熔融物施行急冷而形成前驅物玻璃之後，再對該前驅物玻璃施行熱處理，便製得由 LiMPO_4 (M係過渡金屬元素)所示化合物構成的結晶粒子之方法。具有粒子製造時不會有氣體產生，且粒子能大量生產的優點。但是，前驅物玻璃組成中的玻璃化範圍較為狹窄， LiMPO_4 粒子的組成控制困難。

先行技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本專利特開平09-134724號公報

專利文獻2：日本專利特開平09-134725號公報

專利文獻3：日本專利特開2003-203628號公報

專利文獻4：日本專利特開平09-171827號公報

專利文獻5：日本專利特開2003-292308號公報

專利文獻6：日本專利特開2003-292309號公報

專利文獻7：日本專利特開2009-087933號公報

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

本發明目的在於提供：藉由提高橄欖石型磷酸化合物的組成控制性與製造性等，便可廉價且簡便地製造在特性與可靠度方面均優異之磷酸化合物的磷酸化合物之製造方法。

用以欲解決課題之手段

本發明係以下的[1]~[15]發明。

[1] 一種磷酸化合物之製造方法，係使具有以 $A_xM_yP_3O_z$ (式中，元素A係選自由Li及Na所構成群組中之至少1種者；元素M係選自由Fe、Mn、Co、及Ni所構成群組中之至少1種者，且元素M的價數N係 $+2 < N \leq +4$ ；x係 $0 < x < 4$ ；y係 $0 < y < 3$ ；z係依據x、y的數值及元素M之價數N的數)所示組成之化合物(Y)的固體粒子、

與含有選自由Fe、Mn、Co、及Ni所構成群組中之至少1種元素M的化合物(Z)利用固相反應進行反應，

來製造具有以 $A_aM_bPO_w$ (式中，A與M係同前所述；A係源自化合物(Y)；M係源自化合物(Y)及化合物(Z)；a係 $0 < a$

< 2 ； b 係 $0.8 < b < 1.2$ ； w 係依據 a 、 b 的數值及元素 M 之價數的數)所示組成之磷酸化合物(X)的方法，該磷酸化合物之製造方法的特徵在於包括有：

將前述化合物(Y)的固體粒子、與前述化合物(Z)調合成前述磷酸化合物(X)之比例，以獲得調合物的步驟；

將前述調合物粉碎並進行混合，以獲得混合物的步驟；及

將前述混合物在惰性氣體中或還原氣體中進行加熱，再利用固相反應來獲得前述磷酸化合物(X)的步驟。

[2]如[1]之磷酸化合物之製造方法，其中化合物(Y)的固體粒子係結晶物。

[3]如[2]之磷酸化合物之製造方法，其中屬於結晶物之化合物(Y)的固體粒子，係將具有以 $A_xM_yP_3O_z$ 所示組成之化合物的固體粒子，在空氣中或在氧分壓超過0.21且1.0以下的氧化氣體中進行加熱處理，而獲得的固體粒子。

[4]如[1]之磷酸化合物之製造方法，其中化合物(Y)的固體粒子係非晶質物。

[5]如[4]之磷酸化合物之製造方法，其中屬於非晶質物之化合物(Y)的固體粒子，係將具有以 $A_xM_yP_3O_z$ 所示組成之化合物的熔融物，依 $-100^{\circ}\text{C}/\text{秒} \sim -1 \times 10^{10}^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 的冷卻速度進行冷卻，而獲得的固體粒子。

[6]如[1]~[5]項中任一項之磷酸化合物之製造方法，其中前述化合物(Y)的固體粒子係具有以 $A_3M_2P_3O_{12}$ 所示組成之化合物的固體粒子。

[7]如[1]~[6]項中任一項之磷酸化合物之製造方法，其中前述元素A係Li。

[8]如[1]~[7]項中任一項之磷酸化合物之製造方法，其中前述化合物(Z)係前述元素M的氧化物。

[9]如[1]~[8]項中任一項之磷酸化合物之製造方法，其中前述化合物(Z)係選自由 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、及 MnO_2 所構成群組中之至少1種者。

[10]如[1]~[9]項中任一項之磷酸化合物之製造方法，其中前述調合物含有選自由有機化合物及碳粉末所構成群組中之至少1種碳源。

[11]如[10]之磷酸化合物之製造方法，其中相對於含碳源之調合物的質量(其中，碳源質量係經換算為碳量的質量)，前述調合物中的碳源量經換算為碳量的質量係0.1~20質量%。

[12]如[1]~[11]項中任一項之磷酸化合物之製造方法，其中前述所獲得之磷酸化合物(X)係橄欖石型結晶粒子。

[13]如[1]~[12]項中任一項之磷酸化合物之製造方法，其中前述所獲得磷酸化合物(X)係以 $\text{LiFe}_c\text{Mn}_{1-c}\text{PO}_4$ ($0 \leq c \leq 1$) 所示組成的橄欖石型結晶粒子、或係以 LiFePO_4 所示組成的橄欖石型結晶粒子。

[14]一種二次電池用正極之製造方法，其特徵在於：依照如[1]~[12]項中任一項之製造方法來獲得磷酸化合物(X)，接著將該磷酸化合物(X)使用於二次電池用正極材料以製造二次電池用正極。

[15]一種二次電池之製造方法，其特徵在於：依照如前述[14]之製造方法來獲得二次電池用正極，接著使用該二次電池用正極以製造二次電池。

發明效果

根據本發明磷酸化合物之製造方法，因為磷酸化合物的組成控制較為容易，因而可廉價且不需使用特別的裝置與反應條件，便可製造磷酸化合物。所以，可廉價且簡便地製造在特性與可靠度方面均優異的磷酸化合物及二次電池。

圖式簡單說明

第1圖係實施例6所使用的化合物(Y)、與使用其進行製造的橄欖石型磷酸化合物粒子之X射線繞射圖案圖。(a)係化合物(Y)的非晶質粒子之X射線繞射圖案，(b)係將(a)的非晶質粒子施行加熱而獲得的結晶粒子之X射線繞射圖案，(c)係使用(a)的非晶質粒子並依本發明方法所製得的橄欖石型磷酸化合物粒子(結晶粒子)之X射線繞射圖案。

第2圖係依照實施例9所製得橄欖石型磷酸化合物粒子(結晶粒子)的X射線繞射圖案圖。

第3圖係依照實施例10所製得橄欖石型磷酸化合物粒子(結晶粒子)的X射線繞射圖案圖。

【實施方式】

用以實施發明之形態

<磷酸化合物(X)之製造方法>

本發明磷酸化合物(X)之製造方法，係使化合物(Y)的

固體粒子、與化合物(Z)，利用固相反應進行反應，而製造磷酸化合物(X)的固體粒子之方法。該本發明之製造方法係依照以下(1)、(2)、(3)步驟的順序實施。

(1)將化合物(Y)的固體粒子、與化合物(Z)調合成為磷酸化合物(X)的比例，以獲得調合物的步驟(以下亦稱「調合步驟」)。

(2)將前述調合物粉碎並進行混合，以獲得混合物的步驟(以下亦稱「混合步驟」)。

(3)將前述混合物在惰性氣體中或還原氣體中進行加熱，再利用固相反應來獲得前述磷酸化合物(X)的步驟(以下亦稱「加熱步驟」)。

另外，在各步驟前、步驟間及步驟後，於不致對各步驟造成影響的前提下，亦可施行其他步驟。

針對各化合物及各步驟，進行以下詳述。另外，磷酸化合物(X)在以下亦簡稱「化合物(X)」。

(磷酸化合物(X))

本發明之目的物係具有下述式(5)所示組成的磷酸化合物(X)。



式中，元素A係選自由Li及Na所構成群組中之至少1種者；元素M係選自Fe、Mn、Co、及Ni中之至少1種者，且元素M的價數N'係 $+2 \leq N' \leq +4$ 。又，a係 $0 < a < 2$ ，b係 $0.8 < b < 1.2$ ，w係依據a、b之數值及元素M之價數N'的數。又，w值係從式 $(a+bN'+5)/2$ 求取。

由化合物(Y)的固體粒子與化合物(Z)之固相反應所獲得化合物(X)係屬於固體，通常係獲得化合物(X)的粒子。本發明的固相反應中，生成物係容易生成一次粒子，可獲得細微粒子。當所獲得粒子包含有二次粒子的情況、或由二次粒子構成的情況，可施行粉碎而形成細微粒子。

依本發明製造方法所獲得化合物(X)的粒子，通常係屬於結晶的粒子。但，亦可為含有非晶質部分的結晶粒子。較佳是由本發明之製造方法製造非晶質部分較少(甚至實質無存在非晶質部分)的結晶粒子。又，結晶的粒子較佳係橄欖石型結晶粒子。

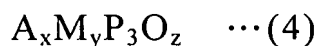
再者，依照本發明之製造方法所獲得化合物(X)的粒子，亦有屬於固溶體之粒子的情況。即，亦有屬於上述式(5)所示組成範圍內的2種以上結晶之混合物(混晶)。

元素A更佳係Li。由元素A為Li的化合物(X)(即，具有 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{PO}_w$ 所示組成的磷酸化合物)之橄欖石型結晶粒子所構成粉末，係頗適用為正極材料。藉由將含Li的磷酸化合物之橄欖石型結晶粒子粉末使用為正極材料，便可提高二次電池每單位體積(質量)的容量。

再者，當將化合物(X)的粉末使用為正極材料的情況，元素M係就從電極物性與材料成本的觀點，較佳係選自由Fe及Mn所構成群組中之至少1種者。Fe係就從容易顯現出正極材料的理論容量(theoretical capacity)之觀點，屬於特佳。(化合物(Y))

本發明的原料之一係具有下述式(4)所示組成的化合物

(Y)之固體粒子。



式中，元素A係選自由Li及Na所構成群組中之至少1種者；元素M係選自Fe、Mn、Co、及Ni中之至少1種者，且元素M的價數N係 $+2 < N \leq +4$ ，x係 $0 < x < 4$ ，y係 $0 < y < 3$ ，z係依據x、y之數值及元素M之價數N的數。

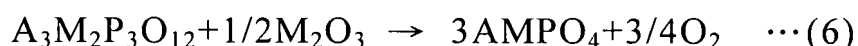
當N係上述範圍的情況，因為化合物(Y)的調製並無必要在惰性氣體中或還原氣體中實施，因而屬較佳。元素M為Fe時的N較佳為+3，元素M為Mn時的N較佳為+4，元素M為Co時的N較佳為8/3。

藉由將式(4)的x、y值分別設為上述範圍，便可獲得具有前述式(5)所示組成的化合物(X)。z值係依據x、y值及M的價數N，會因該等值而變化的數值。例如若元素A為Li、元素M為Fe，且Fe(元素M)的價數N為+3，x值為3、y值為2，則z值便為12。z值係從式 $(x+yN+15)/2$ 求取。

再者，x值更佳係 $2.7 \leq x \leq 3.3$ ，y值更佳係 $1.8 \leq y \leq 2.2$ 。因為使用具有滿足此種x值與y值的式(4)所示組成之化合物(Y)時，可輕易地獲得 $AMPO_4$ 所示化合物(X)的橄欖石型結晶粒子，因而屬較佳。又，在將含元素M的化合物(Z)進行混合時，因為化合物(Y)與化合物(Z)的莫耳比可調整為 $2/3 : 3/1 \sim 1/3 : 2/3$ 範圍程度，因而可提升粉碎效率。

當作化合物(Y)使用的具有 $A_xM_yP_3O_z$ 所示組成之化合物(以下將該化合物簡稱「 $A_xM_yP_3O_z$ 」)。其他化合物亦同)，特佳係具有 $A_3M_2P_3O_{12}$ (元素A為Li時便為 $Li_3M_2P_3O_{12}$)所示

組成的化合物。當將此種 $A_3M_2P_3O_{12}$ (M價數為+3)，與當作化合物(Z)用的元素M之氧化物(例如 M_2O_3 。其中，M價數為+3)進行混合並加熱時，固相反應係依照下式(6)採化學計量式進行，可輕易地獲得 $AMPO_4$ (元素A為Li時便為 $LiMPO_4$ 。其中，M價數為+2)，因而屬較佳。



化合物(Y)並不僅侷限於僅由元素A、元素M、磷(P)、及氧(O)構成者，尚可含有選自由V、Si、B、Al、Mg、及Zn所構成群組中之至少1種的元素R。藉由使化合物(Y)含有元素R，便可改善 $A_xM_yP_3O_z$ 、 $A_aM_bPO_w$ 的反應性。又，當化合物(Y)的固體粒子係使用非晶質粒子之情況，於製造化合物(Y)之非晶質粒子時，可促進化合物(Y)的非晶質化。元素R的含量(複數元素的情況便為合計量)，宜相對於元素M與元素R的合計量，而將元素R比(原子比)($R/(M+R)$)設為0.01~0.2。

化合物(Y)的純度並無特別的限定，若考慮反應性、磷酸化合物的特性等，以達99質量%以上為佳。刻意添加時，由上述元素R以外的元素所構成雜質(例如源自原料化合物的非金屬元素)，以少於1質量%為佳。當雜質的種類、含量係屬已知時(例如元素M為Fe，雜質為Mn的情況)，亦可非為高純度，只要反映於調合時的組成便可。

化合物(Y)的固體粒子係可為結晶粒子、亦可為非晶質粒子。特別係較佳為含非晶質部分的固體粒子，更佳係非晶質部分為80~100質量%的固體粒子(即非晶質粒子)。若化

合物(Y)的固體粒子係含有非晶質部分，在加熱步驟中可輕易地獲得 $A_xM_yP_3O_z$ 。且，因為非晶質部分較結晶部分柔軟，因而含非晶質部分的固體粒子較容易粉碎，俾可提高與含元素M之化合物(Z)間的反應性，故屬較佳。非晶質粒子亦可其中一部分含有結晶部分。若屬含有結晶部分的情況，係以少量為佳。具體而言，更佳係結晶部分的量少於10質量%。少量結晶係在加熱步驟中會成為結晶核，具有促進反應的效果。

(化合物(Y)之固體粒子的調整)

化合物(Y)的固體粒子係將含有元素A的化合物、與含有元素M的化合物、以及含有P的化合物，調合成具有前述式(4)所示組成的化合物而形成原料混合物，再加熱該原料混合物，使上述原料化合物進行反應而獲得。結晶粒子較佳係將含有元素A的化合物、與含有元素M的化合物、以及含有P的化合物粉碎並進行混合，使該等依固相反應進行反應而製造。又，結晶粒子亦可利用將原料混合物熔融後，再徐緩冷卻以使結晶化的方法、或者加熱化合物(Y)的非晶質物質以]使結晶化的方法而獲得。非晶質粒子較佳係將含有元素A的化合物、與含有元素M的化合物、以及含有P的化合物予以混合，再加熱該混合物而使反應並熔融，再將熔融物急冷而製造。任一方法中，所獲得化合物(Y)的固體，經視需要施行粉碎，便形成具有適合目的之粒徑的固體粒子。

使用於前述調合步驟(即將化合物(Y)的固體粒子與化

合物(Z)進行調合的步驟)時，化合物(Y)的固體粒子之平均粒徑，較佳係體積換算的中間直徑為 $1\text{nm}\sim 100\mu\text{m}$ 。平均粒徑係例如利用電子顯微鏡施行觀察、或利用雷射繞射式粒度分佈儀施行測定等便可求得。當以化合物(Y)的固體粒子製造所獲得化合物(Y)的平均粒徑逾越上述範圍外時，宜在調合之前便預先施行粉碎而調整為上述範圍內。因該粉碎而生成在上述範圍外之大小的微粒子等，並無需要特別地予以除去。使用於前述調合步驟時，化合物(Y)的固體粒子之平均粒徑，更佳係體積換算的中間直徑為 $10\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ 、特佳係 $10\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 。另外，當係依固相反應製造化合物(Y)的結晶粒子時，若依所製得結晶粒子的平均粒徑在上述範圍內的結晶粒子的方式進行製造，就從能縮短該製造步驟的觀點，屬較佳。

前述原料混合物係含有：含有元素A的化合物、含有元素M的化合物、以及含有P的化合物。較佳係將該等化合物粉碎並進行混合而形成原料混合物。

含有元素A的化合物較佳係選自由A的碳酸鹽、A的碳酸氫鹽、A的氫氧化物、A的矽酸鹽、A的磷酸鹽、A的磷酸氫鹽、A的硝酸鹽、A的氯化物、A的硫酸鹽、A的醋酸鹽、及A的草酸鹽所構成群組中之至少1種(其中，該1種以上的其中一部分或全部，分別亦可形成水合鹽)，而就從廉價且取用容易的點，較佳為A的碳酸鹽或碳酸氫鹽。

含有元素M的化合物，係可舉例如：M的氧化物(FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 CoO 、 Co_3O_4 、 Co_2O_3 、

NiO)、M的氧(氫氧)化物($\text{MO}(\text{OH})$)、M的金屬、M的磷酸鹽($\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 MPO_4 等)等。就從取得容易度與成本的觀點，較佳為 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 Co_3O_4 、及 NiO 。

含有P的化合物係可舉例如：氧化磷(P_2O_5)、磷酸銨($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$)、磷酸一氫銨($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、磷酸二氫銨($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、磷酸(H_3PO_4)、聚磷酸($\text{H}_{(n+2)}\text{P}_n\text{O}_{(3n+1)}$)、亞磷酸(H_3PO_3)、次磷酸(H_3PO_2)、A的磷酸鹽、M的磷酸鹽等，就從取得容易度與取用容易的觀點，較佳為 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、及 P_2O_5 。

較佳的原料混合物組合係A的碳酸鹽或碳酸氫鹽、M的氧化物或M的氧(氫氧)化物、磷酸一氫銨、及磷酸二氫銨，更佳係 Li_2CO_3 或 LiHCO_3 ； Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、或 MnO_2 ；磷酸二氫銨及磷酸一氫銨的組合。

前述原料化合物的粉碎・混合，較佳係使用諸如球磨機、噴射粉碎機、行星式研磨機等實施。粉碎・混合係可為乾式或濕式任一種。就從不需要施行分散媒除去的觀點，較佳為乾式。

(化合物(Y)的結晶粒子之製造)

化合物(Y)的結晶粒子係將前述原料混合物加熱至不會熔融的溫度而使反應便可獲得。又，加熱前述原料混合物而形成熔融物，再將熔融物徐緩冷卻以使結晶化亦可獲得。前者係屬固相反應，係屬於原料化合物至少其中一部分仍維持固體狀態進行反應的方法。固相反應中，原料化合物其中一部分亦可熔融。另外，亦有前述化合物在加熱

初期會熱分解，再由該熱分解物進行固相反應的情況。例如金屬碳酸鹽多數情況會在未達引起固相反應之溫度的溫度下產生熱分解而形成金屬氧化物，再由所生成的金屬氧化物進行固相反應。

當使原料混合物依固相反應進行反應時，反應溫度雖依原料化合物的種類而有所差異，但低於 900°C 較為適當。反應溫度的下限係只要能引發固相反應的溫度便可。固相反應的反應溫度較佳係 $350\sim 800^{\circ}\text{C}$ 、更佳係 $400\sim 750^{\circ}\text{C}$ 。

反應環境係可為空氣中、空氣以外的含氧惰性氣體中、未含氧的惰性氣體中任一者。較佳係在空氣中或氧分壓超過0.21且1.0以下的氧化氣體中、更佳係未控制氧分壓的空氣中進行反應。

當採加熱原料混合物而形成熔融物，再將熔融物徐緩冷卻以使結晶化的方法時，係利用與後述製造非晶質粒子的方法為相同方法製造熔融物，相較於在非晶質粒子製造時施行急冷的情況，較佳係依較慢的冷卻速度施行冷卻而使生成結晶。

(化合物(Y)的非晶質粒子之製造)

化合物(Y)的非晶質粒子係利用在將原料混合物予以加熱熔融後，再施行冷卻而製造玻璃狀非晶質物質的方法，或者水熱法、溶膠-凝膠法便可獲得。就從能廉價且大量製造非晶質粒子的觀點，係以在將原料混合物予以加熱熔融而形成化合物(Y)的熔融物後，經急冷而製得玻璃狀非晶質物質，再將其施行粉碎而形成非晶質粒子的方法為佳。

使前述原料混合物加熱熔融的溫度較佳係900~1,400℃、更佳係1,000~1,300℃。若溫度在該範圍的下限值以上，熔融便較為容易，若在溫度的上限值以下，原料便不易揮發。在該溫度下原料混合物會進行反應而成為化合物(Y)，並形成化合物(Y)的熔融物。又，加熱熔融的時間較佳係0.2~2小時、更佳係0.5~2小時。藉由設為該時間，熔融物的均勻性便充足，且原料不易揮發。

使前述原料混合物加熱熔融的環境係可在空氣中、空氣以外的含氧惰性氣體中、未含氧的惰性氣體中之任一環境。較佳係在空氣中或氧分壓超過0.21且1.0以下的氧化氣體中，更佳係在未控制氧分壓的空氣中施行加熱熔融。

依如上述所獲得化合物(Y)的熔融物之急冷方法，並無特別的限定。但是，較佳為：在呈旋轉的雙輓間滴下熔融物並進行急冷的方法、將熔融物壓合於經冷卻的碳板或金屬板上並進行急冷的方法。前者因為冷卻速度較快，並可大量處理，因而屬特佳。雙輓較佳係使用金屬製、碳製、陶瓷製物。

在呈旋轉的雙輓間滴下熔融物並進行急冷的方法中，為能輕易地獲得非晶質部分，冷卻速度較佳係達-100℃/秒以上、更佳係達 -1×10^4 ℃/秒以上。上限值係若考慮製造設備、大量生產性，較佳為 -1×10^{10} ℃/秒程度，且就從實用性的觀點，較佳為 -1×10^8 ℃/秒以下。依照此種急冷方法便可更簡便地獲得非晶質物。

將熔融物施行急冷的方法，亦可採取將熔融物直接投

入於水或液態氮中進行急冷的方法。但是，直接投入於水中進行急冷的方法，較難控制，且冷卻速度最大也只有 $-1\times 10\sim -1\times 10^2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 程度而已。又，直接投入於液態氮中進行急冷的方法，冷卻速度雖可較使用水的方法為快，但因為會有與使用水的方法為同樣問題、及導致高成本化，因而非屬較佳。

(化合物(Z))

化合物(Z)係含有元素M(M係與化合物(Y)中的M同義，化合物(Y)中的M、與化合物(Z)中的M係可為相同、亦可為不同)的化合物。

化合物(Z)較佳係使用M的氧化物、氫氧化物、磷酸鹽、硝酸鹽、硫酸鹽、氯化物等。就從在與化合物(Y)間進行加熱反應時不會發生有害氣體、取得容易、且廉價的觀點，更佳係使用M的氧化物。M的氧化物一般因為容積比重較大，與化合物(Y)($A_xM_yP_3O_z$)間之容積比重差異較小，因而能有效率的進行混合步驟與加熱步驟。化合物(Z)係就從取得容易、廉價的觀點，較佳為選自由 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、及 MnO_2 所構成群組中之至少1種者。

化合物(Z)的元素M係可與化合物(Y)的元素M為相同元素，亦可為不同的元素。例如當係生成 $A_a\text{Fe}_b\text{PO}_w$ 作為磷酸化合物(X)時，係可使用 $A_x\text{Fe}_y\text{P}_3\text{O}_z$ 作為化合物(Y)，同時係可使用 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 等Fe氧化物作為化合物(Z)。又，當係生成 $A_a(\text{Fe}_c\text{Mn}_{1-c})_b\text{PO}_w$ ($0\leq c\leq 1$)作為化合物(X)時，係可使用 $A_x\text{Fe}_y\text{P}_3\text{O}_z$ 、 $A_x\text{Mn}_y\text{P}_3\text{O}_z$ 、 $A_x(\text{Fe}_c\text{Mn}_{1-c})_y\text{P}_3\text{O}_z$ 等作為化合

物(Y)，同時係可使用 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 等Fe氧化物、 MnO_2 等Mn氧化物、Fe與Mn的複合氧化物等作為化合物(Z)。同樣的，當 $\text{A}_a\text{M}_b\text{PO}_w$ 的M係由2種以上元素構成的情況，化合物(Y)中的M與化合物(Z)中的M係可為相同、亦可為不同。

化合物(Z)的純度並無特別的限定，若考慮反應性、磷酸化合物的特性等，較佳係達99質量%以上。當雜質的種類、含量係屬已知時(例如元素M為Fe，雜質為Mn的情況)，亦可非為高純度，只要反映於調合時的組成便可。

化合物(Z)較佳係依固體粒子狀態使用於調合步驟。使用於調合步驟時，化合物(Z)的固體粒子之平均粒徑較佳係與前述化合物(Y)的固體粒子之平均粒徑相同程度。即，依體積換算的中間直徑計較佳為 $1\text{nm}\sim 100\mu\text{m}$ 。平均粒徑係例如利用電子顯微鏡施行觀察、或利用雷射繞射式粒度分佈儀施行測定等便可求得。若是化合物(Z)的固體粒子之平均粒徑在使用於調合步驟之前便逾越上述範圍外的情況，則宜在調合之前預先施行粉碎而調整為上述範圍內。因該粉碎而生成在上述範圍外之大小的微粒子等，並無需要特別地予以除去。使用於前述調合步驟時，化合物(Z)的固體粒子之平均粒徑，更佳係體積換算的中間直徑為 $10\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ 、特佳係 $10\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 。藉由使用此種粒狀化合物(Z)，便可有效率地施行混合步驟中的粉碎・混合。

[調合步驟]

原料調合步驟係將化合物(Y)的固體粒子、與化合物(Z)調合成為磷酸化合物(X)的比例，以獲得調合物的步驟。

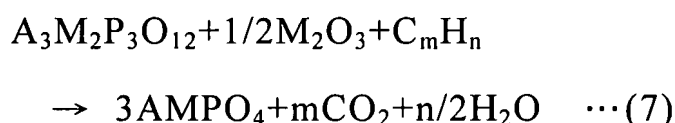
藉由將化合物(Y)的固體粒子與化合物(Z)，調合成具有前述式(5)所示組成的化合物，即調合成 a 為 $0 < a < 2$ 、 b 為 $0.8 < b < 1.2$ 狀態，便可獲得具有 $A_aM_bPO_w$ (其中， A 與 M 係同前所述， A 係源自化合物(Y)， M 係源自化合物(Y)與化合物(Z))所示組成的化合物(X)之粒子，較佳係化合物(X)的橄欖石型結晶粒子。該粒子特佳係具有 $AMPO_4$ 所示組成的化合物(X)之橄欖石型結晶粒子。

本發明中，將化合物(Y)的固體粒子與化合物(Z)進行調合便可獲得調合物。調合的手段係採取使特定量的2以上化合物相融合的手段，本發明中係以藉由將化合物(Y)的固體粒子與化合物(Z)的固體粒子進行混合而相融合為佳。在該調合物中亦可更進一步添加選自由有機化合物及碳粉末所構成群組中之至少1種的碳源。該等係在加熱步驟中具有還原劑的機能，具有當作由所獲得化合物(X)的粒子所構成粉末(以下亦稱「化合物(X)的粉末」)之導電材料的機能。當將化合物(X)的粉末使用為正極材料時，藉由化合物(X)的粉末含有導電材料，便可提高正極材料的導電性。

調合物中所添加的碳粉末係依後述加熱步驟而固著於所生成化合物(X)的粒子(較佳為橄欖石型結晶粒子)之粒子表面，俾提升粒子間的導電性者。有機化合物係對化合物(X)的粒子具有當作結合材料的機能，加之本身藉由加熱步驟會熱分解並碳化，而提升粒子間的導電性。因為有機化合物及碳粉末均具有導電材料的機能，因而只要添加至少1種便可。

再者，當導電材料係使用碳粉末的情況，就從提高對粒子表面的結合力觀點，宜併用有機化合物。較佳係在調合物中單獨添加有機化合物、或單獨添加碳粉末、或有機化合物與碳粉末均添加。屬於有機化合物在加熱步驟中之熱分解物的碳化物，本身具有導電材料的機能，加之亦具有碳粉末之結合材料的機能。所以，有機化合物宜具有依加熱步驟進行熱分解反應，使例如氫原子或氧原子脫離並碳化的性質，藉此便可使有機化合物在加熱步驟中的反應物具有導電材料的機能。

有機化合物與碳粉末係在加熱步驟中具有促進化合物(Y)的固體粒子與化合物(Z)的調合物之還原反應的機能。例如當將 $A_3M_2P_3O_{12}$ (M的價數為+3)與 M_2O_3 (M的價數為+3)施行加熱時，若是屬添加有機化合物(C_mH_n)的情況，依照下式(7)促進還原反應，便可輕易地獲得 $AMPO_4$ (M的價數係+2)。另外，下式(7)中，m係 $0 \leq m \leq 3/4$ 、n係 $0 < n < 3/2$ ，其他的符號係同前所述。



有機化合物較佳係會在化合物(Y)的固體粒子與化合物(Z)的反應溫度(當化合物(Y)的固體粒子係非晶質粒子之情況，便包含其結晶核生成及晶粒成長溫度)更高的溫度下進行分解、碳化者。但是，因化合物(Y)的固體粒子與化合物(Z)的反應所造成體積變化小，因而並不因分解溫度而受限定。另外，有機化合物因為本身對碳粉末的化合物(X)粒

子具有當作結合材料的機能，因而依情況，亦可屬在加熱步驟中不會進行熱分解或碳化者。此情況，有機化合物係與碳粉末併用。有機化合物較佳係與溶劑一起使用。該溶劑較佳係使用水，且有機化合物係在使均勻分散於調合物的粒子表面之前提下，較佳為水溶性。且，就從防止混合步驟中的調合物氧化、促進還原的觀點，較佳為具還原性的有機化合物。

有機化合物較佳係水溶性有機化合物，較佳係選自由醣類、胺基酸類、肽類、醛類、及酮類所構成群組中之1種以上，更佳係醣類、胺基酸類、及肽類。醣類係可舉例如：葡萄糖、果糖、半乳糖等單醣類；蔗糖、麥芽糖、纖維雙醣、海藻醣等寡醣；轉化糖、糊精、直鏈澱粉、支鏈澱粉、纖維素等多醣類；及抗壞血酸等該等的類似物質。當有機化合物係使用醣類時，因為越是屬於低分子越容易提高對水的溶解度，因而屬較佳。特別係單醣類及部分寡醣的還原性較強，屬較佳。

胺基酸類係可舉例如：丙胺酸、甘胺酸等胺基酸類。肽類較佳係分子量1,000以下的低分子肽。更進一步亦可舉例如具有醛基、酮基等還原性官能基的有機化合物。有機化合物特別適用諸如：葡萄糖、蔗糖、葡萄糖-果糖轉化糖、焦糖、水溶性澱粉、 α 化澱粉、及羧甲基纖維素等。

碳粉末較佳係使用碳黑(乙炔黑等)、石墨等。藉由將碳粉末添加於調合物中，在加熱步驟中獲得化合物(X)的粒子之後，便不需要另外設計在由該粒子所構成粉末中混合碳

粉末的步驟。且，藉由將碳粉末與有機化合物一起施行調合物添加，在由化合物(X)的粉末所構成正極材料內的碳粉末分佈便呈均勻，且在與有機化合物或其熱分解物(碳化物)間的接觸面積會變大。藉此，便可提高碳粉末對化合物(X)粒子的結合力。

當使調合物中含有碳源的情況，調合物中的碳源量係依經換算為碳量的質量，相對於含碳源之調合物的質量(其中，碳源質量係經換算為碳量的質量)，較佳為0.1~20質量%、更佳為2~10質量%。所謂「經換算為碳源之碳量的質量」係當有機化合物的情況，便指在其中所含碳原子的量。理由係有機化合物通常係在依加熱步驟所獲得化合物(X)粉末中以碳存在。當碳源係碳黑等碳粉末的情況，經換算為碳量的質量便指該碳粉末的量。

藉由碳換算量(質量)設定在上述範圍的下限值以上，便具有充分提高由化合物(X)粉末所構成正極材料之導電性的優點。藉由將碳換算量(質量)設定在上述範圍的上限值以下，當將化合物(X)的粉末使用為正極材料時，便具有將當作正極材料用的特性保持於較高狀態之優點。

[混合步驟]

混合步驟係將依調合步驟所獲得調合物粉碎並進行混合的步驟。在調合物中亦可添加上述碳源。又，可在混合步驟的途中添加碳源，亦可在混合步驟後才添加混入碳源。碳源較佳係含於混合步驟前的調合物中。

混合步驟較佳係使用諸如球磨機、噴射粉碎機、行星

式研磨機等實施。混合步驟係可依乾式實施，但較佳為依濕式實施。特別係當調合物含有碳源的情況，在使碳源均勻地分散於粉碎粒子表面之前提下，較佳為依濕式粉碎並進行混合。

依濕式粉碎並進行混合時的分散媒，係可使用諸如：水、或者乙醇、異丙醇、丙酮、己烷、及甲苯等有機溶劑。就從取用較為容易、廉價且安全的觀點，較佳為水。又，因為化合物(Y)的固體粒子係屬於非水溶性，且通常的化合物(Z)亦是屬於非水溶性，因而依濕式進行粉碎・混合時的分散媒係以水較為有效。

混合步驟結束時點的混合物中，化合物(Y)的固體粒子之平均粒徑，為求能在加熱步驟中促進化合物(Y)的固體粒子與化合物(Z)間之反應，故依體積換算的中間直徑較佳係10 μm 以下、更佳係1 μm 以下。若平均粒徑在上述上限值以下，便可降低加熱步驟的加熱溫度與時間，因而屬較佳。而化合物(Z)屬於固體粒子的情況亦然，在混合步驟結束時點的混合物中，化合物(Z)的固體粒子之平均粒徑，就同樣的理由，依體積換算的中間直徑較佳為10 μm 以下、更佳為1 μm 以下。

另外，當依濕式施行混合步驟的情況，係宜在將分散媒利用沉澱、過濾、減壓乾燥、加熱乾燥等而除去之後，才施行加熱步驟。另外，分散媒的除去亦可組合於加熱步驟的初期。

[加熱步驟]

加熱步驟係將含有化合物(Y)的固體粒子與化合物(Z)的前述混合物進行加熱，而使依固相反應進行反應的步驟。該步驟中，較佳係獲得磷酸化合物(X)的結晶粒子，特別係較佳為橄欖石型結晶粒子。當化合物(Y)的固體粒子係屬於非晶質粒子的情況，較佳係在加熱步驟中，使與化合物(Z)產生固相反應而生成化合物(X)，且引發所生成化合物(X)的結晶核生成及晶粒成長，而生成化合物(X)的結晶粒子。再者，若是使用含碳源的混合物之情況，則碳附著在依加熱步驟所生成的化合物(X)之粒子表面上，而獲得含碳的化合物(X)之粉末。

加熱步驟較佳係在惰性氣體中或還原氣體中，依加熱溫度400~900℃實施。當化合物(Y)的固體粒子係使用非晶質粒子的情況，可依比通常固相反應加熱溫度更低的溫度實施加熱步驟。只要加熱溫度達400℃以上，便容易產生反應。又，當化合物(Y)的固體粒子係使用非晶質粒子的情況，化合物(X)的結晶會容易析出。若加熱溫度在900℃以下，便不易引發融解。更佳係將加熱溫度設為500~800℃。若在前述範圍內，便可輕易地獲得具有適度結晶性、粒徑、及粒度分佈等的化合物(X)之橄欖石型結晶粒子。

加熱步驟並不僅侷限於保持於一定溫度，亦可多階段性設定溫度來實施。因為在400~900℃的溫度範圍內，有越高提高加熱溫度，則所生成結晶粒子的直徑會越大的傾向，因而以配合所需的粒徑設定加熱溫度為宜。又，加熱時間(依加熱溫度進行的保持時間)係經考慮所需粒徑而宜設定

為2~72小時。另外，雖拉長加熱時間亦可加大粒徑，不過影響程度不如加熱溫度來得大，因而當欲微調整橄欖石型結晶粒子的直徑時，宜利用使加熱時間變化來因應。

加熱步驟係在惰性氣體中或還原氣體中實施。藉此可獲得磷酸化合物(X)的結晶粒子、較佳係橄欖石型結晶粒子。所謂「惰性氣體中」係指在含有選自由氮氣(N_2)、氦氣(He)、及氬氣(Ar)等稀有氣體所構成群組中之至少1種惰性氣體，達99體積%以上的氣體中。所謂「在還原氣體中」係指上述惰性氣體中含有具還原性的氣體，實質未含有氧的氣體中。具有還原性的氣體係可舉例如：氫氣(H_2)、一氧化碳氣體(CO)、及氨氣(NH_3)等。惰性氣體中具還原性的氣體量，較佳係在總氣體中具還原性的氣體達0.1體積%以上、更佳係1~10體積%。氧含量係在該氣體中，較佳在1體積%以下、更佳在0.1體積%以下。

加熱步驟亦可在惰性氣體中或還原氣體中，經減壓(0.9×10^5 Pa以下)才實施。又，亦可在加熱爐內裝填已放入還原劑的容器。根據此種加熱步驟，可促進M離子的還原(例如從 M^{3+} 變化為 M_2^+)，俾可重現性佳地獲得 $A_aM_bPO_w$ (特別係 $AMPO_4$)構成組成的磷酸化合物(X)之橄欖石型結晶粒子。

在調合步驟與混合步驟中所添加的碳源，係結合於依加熱步驟所生成磷酸化合物(X)的粒子表面，而具有當作導電材料用的機能。有機化合物會因加熱步驟而被熱分解，且至少其中一部分會成為碳化物(反應物)，而具有當作導電材料用的機能。有機化合物的熱分解較佳係依 400°C 以下實

施，碳化較佳係依600°C以下實施。

藉由經上述各項步驟，便可製得由磷酸化合物(X)的結晶粒子所構成粉末，較佳為由橄欖石型結晶粒子所構成的粉末，特佳係由能有效使用為二次電池用正極材料的橄欖石型結晶粒子所構成粉末。該粉末係包括有一次粒子與二次粒子兩者。又，當在製造步驟有使用碳源時，可製得在化合物(X)的結晶粒子生成之同時其粒子表面上均勻且牢固地結合著源自碳源的導電材料(有機化合物的碳化物、碳粉末、該等的混雜物等)之粉末。該粉末頗適用為二次電池用正極材料。另外，當所獲得化合物(X)的粉末中有存在二次粒子時，亦可在一次粒子不致遭破壞的程度範圍內施行破碎及粉碎。本發明化合物(X)的粒子之平均粒徑，係依體積換算的中間直徑較佳為10nm~10 μ m、更佳為10nm~2 μ m。藉由將平均粒徑設為該範圍內，便可更加提高導電性。

本發明之製造方法係磷酸化合物(X)的組成控制較為容易，在未使用特別的裝置與反應條件之情況下，便可廉價且簡便地製造磷酸化合物(X)之粉末。特別係可提高橄欖石型結晶粒子的製造效率。更，可獲得化學組成與粒徑均勻性皆優異，且具有高結晶性的橄欖石型結晶粒子。此種橄欖石型結晶粒子基於化學組成與粒徑均勻性，可達特性與可靠度的提升。又，因為所獲得橄欖石型結晶粒子係具有高結晶性，因而當使用為二次電池用正極材料時，可抑制重複使用時的機能降低情形。所以，可廉價地提供特性與可靠度均優異的二次電池用正極材料。

再者，在使用碳源的情況下，因為可使導電材料均勻且牢固地結合於化合物(X)的粒子表面，因而可提高使用由橄欖石型結晶粒子所構成粉末的正極材料之導電性與其可靠度。即，可重現性佳地獲得含導電材料的特性與可靠度均優異之二次電池用正極材料。所以，可提供能提升鋰離子二次電池等的容量，且經長期仍可維持特性與可靠度的二次電池用正極材料。

依照本發明之製造方法所獲得磷酸化合物(X)的粉末係可有效使用為正極材料，係由具有前述式(5)所示組成的化合物之粒子所構成的粉末。特別係較佳為具有元素A係使用Li，且元素M係使用選自由Fe及Mn所構成群組中之至少1種之組成的化合物。磷酸化合物的組成較佳係 LiMPO_4 、更佳係 $\text{LiFe}_c\text{Mn}_{1-c}\text{PO}_4$ ($0 \leq c \leq 1$)、特佳係 LiFePO_4 。由此種組成的磷酸化合物所構成粉末係頗適用為二次電池用正極材料。

本發明中，特佳的製造方法係如下所述，惟本發明並不僅侷限於此。

化合物(Y)的固體粒子係使用結晶粒子或非晶質粒子，且化合物(Y)係使用具有元素M為選自由Fe及Mn所構成群組中之至少1種的 $\text{A}_x(\text{Fe}_c\text{Mn}_{1-c})_y\text{P}_3\text{O}_z$ ($0 \leq c \leq 1$)所示組成之化合物。化合物(Z)係使用M的化合物。特別係若選擇其氧化物容易以微粒子狀態獲得的M，則可促進化合物(Z)的固體粒子與化合物(Y)的固體粒子間之反應，故屬較佳。所獲得的磷酸化合物(X)較佳係結晶粒子。

特佳例係可舉如：使用化合物(Y)為 $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、化合

物(Z)為選自由 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、及 MnO_2 所構成群組中之至少1種，利用固相反應製造具有 $\text{LiFe}_c\text{Mn}_{1-c}\text{PO}_4$ ($0 \leq c \leq 1$)所示組成的橄欖石型結晶粒子之方法。又，可舉如：使用具有 $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 所示組成的化合物(Y)之固體粒子、與化合物(Z)係選自由 Fe_3O_4 及 Fe_2O_3 所構成群組中之至少1種的固體粒子，利用固相反應，製造具有 LiFeO_4 所示組成之橄欖石型結晶粒子的方法。

<二次電池用正極及二次電池之製造方法>

依照本發明之製造方法所獲得磷酸化合物(X)的粉末，係可有效使用為二次電池用正極材料。所以，使用該磷酸化合物(X)的粉末，便可製造二次電池用正極及二次電池。

二次電池係可舉例如：金屬鋰二次電池、鋰離子二次電池、鋰聚合物二次電池等，較佳為鋰離子二次電池。電池形狀並無限制，可適當採用例如：圓筒狀、角形、鈕釦型等各種形狀、尺寸。

二次電池用正極的製造，除使用依本發明製造方法所獲得磷酸化合物(X)的粉末之外，其餘均依照公知電極之製造方法便可。例如將本發明磷酸化合物(X)的粉末，視需要與公知的黏結材(聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚氯乙烯、乙烯丙烯二烯聚合物、苯乙烯-丁二烯橡膠、丙烯腈-丁二烯橡膠、氟橡膠、聚醋酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、硝化纖維素等)、以及視需要的公知導電材料(乙炔黑、碳、石墨、天然石墨、人造石墨、針狀焦碳(needle coke)

等)進行混合後，再將所獲得混合粉末在不銹鋼製等支撐體上施行壓接成形、或填充於金屬製容器中便可。或者，例如依照將該混合粉末與有機溶劑(N-甲基吡咯啉酮、甲苯、環己烷、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、甲乙酮、醋酸甲酯、丙烯酸甲酯、二乙三胺、N-N-二甲胺基丙胺、環氧乙烷、四氫呋喃等)進行混合而獲得的漿料，在諸如鋁、鎳、不銹鋼、銅等金屬基板上施行塗佈等方法，亦可製造電極。

二次電池的製造係除將依本發明製造方法所獲得二次電池用正極，使用為電極之外，其餘均可採用公知二次電池的構成要件。相關隔板、電池外殼等要件亦同。負極係活性物質可使用公知的負極用活性物質，但較佳為使用選自由鹼金屬材料及鹼土族金屬材料所構成群組中之至少1種。電解液較佳係非水系。即，依本發明製造方法所獲得二次電池，較佳係非水電解質鋰離子二次電池。

實施例

針對本發明舉實施例進行具體說明，惟本發明並不僅侷限於以下的說明。

(實施例1)

秤取碳酸鋰(Li_2CO_3)、三氧化二鐵(Fe_2O_3)、及磷酸二氫銨($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)以成為 $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 所示組成，即各原料的莫耳比成為3:2:6，再以乙醇為介質並依濕式施行粉碎・混合。將該混合物在空氣中依 350°C 加熱2小時後，冷卻至室溫再依乾式施行破碎。將所獲得破碎物在空氣中依 700°C 加熱8小時，便獲得具有 $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 所示組成的化合物之粉

末。經利用X射線繞射裝置鑑定所獲得化合物的礦物相，結果獲得類似現有 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (PDF編號01-078-1106)繞射圖案的繞射圖案。

接著，將具有 $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 所示組成的結晶化合物、與三氧化二鐵(Fe_2O_3)，調合成氧化物基準的莫耳比為2：1狀態，再對調合物添加碳黑成為調合物與碳黑的質量比為9：1狀態。將該等以水為介質並依濕式施行粉碎・混合。將所獲得混合物在3體積% H_2 -Ar環境中依700℃加熱8小時，便獲得含碳之具有 LiFePO_4 所示組成的磷酸化合物之粒子。

使用X射線繞射裝置鑑定所獲得粒子的礦物相。結果獲得類似現有 LiFePO_4 (PDF編號01-083-2092)繞射圖案的繞射圖案，可確認到屬於結晶粒子。又，經利用掃描式電子顯微鏡觀察粒子的表面，確認到粒子表面有均勻附著碳。又，經測定被認為屬一次粒子的粒子直徑(長徑)，結果10個粒子的平均係2.8 μm 。粒子的碳含量係使用碳分析計進行定量，結果以C量而言係5.6質量%。

(實施例2)

將依實施例1所獲得具有 $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 所示組成的化合物、與三氧化二鐵(Fe_2O_3)，調合成氧化物基準的莫耳比為2：1狀態，更對調合物添加碳黑與葡萄糖成為調合物與碳黑及葡萄糖的質量比為90：5：5狀態。將該等以水為介質並依濕式施行粉碎・混合。將所獲得混合物依110℃施行乾燥後，再依與實施例1相同的條件施行加熱，獲得含碳之具 LiFePO_4 所示組成的磷酸化合物之粒子。所獲得粒子的繞射

圖案係類似於現有 LiFePO_4 (PDF編號01-083-2092)的繞射圖案，可確認到屬於結晶粒子。

(實施例3)

秤取碳酸鋰(Li_2CO_3)、四氧化三鐵(Fe_3O_4)、及磷酸二氫銨($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)以成為 $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 所示組成，即各原料的莫耳比成為9：4：18，再與實施例1同樣的施行粉碎・混合及加熱，獲得具有 $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 所示組成的化合物之粉末。所獲得化合物的粒子之繞射圖案，係類似現有 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (PDF編號01-078-1106)的繞射圖案，可確認到屬於結晶粒子。

接著，將具有 $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 所示組成的化合物、與四氧化三鐵(Fe_3O_4)，調合成氧化物基準的莫耳比為3：1之後，再以水為介質並依濕式施行粉碎・混合。將所獲得混合物在3體積% H_2 -Ar環境中依700℃加熱8小時，便獲得具有 LiFePO_4 所示組成的磷酸化合物之粒子。經利用X射線繞射裝置鑑定所獲得粒子的礦物相，結果獲得類似現有 LiFePO_4 (PDF編號01-083-2092)繞射圖案的繞射圖案，得知屬於結晶粒子。又，經利用雷射繞射/散射式粒度分佈測定裝置(堀場製作所製、裝置名：LA-920)測定粒徑分佈，結果依體積換算的中間直徑分別為2.5 μm 。

(實施例4)

將實施例3所獲得具有 $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 所示組成的化合物、與四氧化三鐵(Fe_3O_4)，調合成氧化物基準的莫耳比為3：1，更對調合物添加碳黑使調合物與碳黑的質量比成為

9:1。將該等以水為介質並依濕式施行粉碎・混合。將所獲得混合物在Ar環境中依700°C加熱8小時，藉此便獲得含碳之具 LiFePO_4 所示組成的磷酸化合物之粒子。使用X射線繞射裝置鑑定所獲得粒子的礦物相，結果獲得類似現有 LiFePO_4 (PDF編號01-083-2092)繞射圖案的繞射圖案，可確認到屬於結晶粒子。

(實施例5~7)

秤取碳酸鋰(Li_2CO_3)、三氧化二鐵(Fe_2O_3)、及磷酸二氫銨($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)，以分別形成 $\text{Li}_{3.5}\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12.1}$ 所示組成(實施例5)、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 所示組成(實施例6)、 $\text{Li}_3\text{Fe}_{2.2}\text{P}_3\text{O}_{12.3}$ 所示組成(實施例7)，再依乾式施行粉碎・混合。將該等混合物分別填充於含20質量%銦的白金合金製具噴嘴坩堝中，使用設有矽化鉬製發熱體的電爐，在空氣中依1,300°C加熱0.5小時而使完全熔融。

接著，一邊利用電爐加熱在坩堝中所設置的噴嘴下端部，一邊使熔融物滴下，並藉由通過每分鐘400旋轉的直徑約15cm雙輥，而將液滴依 1×10^5 °C/秒的冷卻速度急速冷卻，便製得茶褐色透明的碎片狀固化物(非晶質物)。實施例6所獲得碎片狀固化物(非晶質物)的X射線繞射圖案，如第1(a)圖所示。另外，接著將所獲得碎片狀固化物的其中一部分，分別依乾式施行8小時粉碎後，在空氣中依700°C加熱8小時，而形成結晶化物。從實施例6所獲得碎片狀固化物其中一部分所製得結晶化物的X射線繞射圖案，係如第1(b)圖所示。

將實施例5~7的固化物(非晶質物)與四氧化三鐵(Fe_3O_4)，調合成氧化物基準的莫耳比為3：1之後，再以水為介質並依濕式施行粉碎・混合。將各混合物在3體積% H_2 -Ar環境中依500°C加熱24小間，分別獲得具 LiFePO_4 所示組成的磷酸化合物之粒子。經利用X射線繞射裝置鑑定所獲得各粒子的礦物相，結果均獲得類似現有 LiFePO_4 (PDF編號01-083-2092)繞射圖案的繞射圖案，可確認到屬於結晶粒子。實施例6所獲得 LiFePO_4 粒子的X射線繞射圖案，如第1(c)圖所示。

(實施例8)

將實施例6所獲得固化物(非晶質物)($\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$)、與四氧化三鐵(Fe_3O_4)，調合成為氧化物基準的莫耳比為3：1，再對調合物添加碳黑與葡萄糖使調合物與碳黑及葡萄糖的質量比成為90：5：5狀態。將該等以水為介質並依濕式施行粉碎・混合。將所獲得混合物在Ar環境中依500°C加熱16小時，獲得含碳之具有 LiFePO_4 所示組成的磷酸化合物之粒子。所獲得粒子繞射圖案係類似現有 LiFePO_4 (PDF編號01-083-2092)繞射圖案，可確認到屬於結晶粒子。

(實施例9)

將實施例6所獲得固化物(非晶質物)($\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$)、與二氧化錳(MnO_2)，調合成氧化物基準的莫耳比為1：1，再對調合物添加碳黑與葡萄糖使調合物與碳黑及葡萄糖的質量比成為90：5：5狀態。將該等以水為介質並依濕式施行粉碎・混合。將所獲得混合物依與實施例6相同的條件施行加

熱，獲得含碳之具有 $\text{LiFe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{PO}_4$ 所示組成的磷酸化合物之粒子。

使用X射線繞射裝置鑑定所獲得粒子的礦物相，結果獲得類似現有 LiFePO_4 (PDF編號01-083-2092)繞射圖案及 LiMnPO_4 (PDF編號01-077-0178)繞射圖案的繞射圖案，所獲得粒子可認為係屬於該等的固溶體。粒子的X射線繞射圖案係如第2圖所示。

(實施例10)

秤取碳酸鋰(Li_2CO_3)、三氧化二鐵(Fe_2O_3)、二氧化錳(MnO_2)、及磷酸二氫銨($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)以成為 $\text{Li}_3\text{Fe}_{1.4}\text{Mn}_{0.6}\text{P}_3\text{O}_{12}$ 所示組成，再與實施例6同樣地施行粉碎・混合、熔融、及急冷，獲得碎片狀固化物。將所獲得固化物(非晶質物)($\text{Li}_3\text{Fe}_{1.4}\text{Mn}_{0.6}\text{P}_3\text{O}_{12}$ 化合物)、與四氧化三鐵(Fe_3O_4)，調合成氧化物基準的莫耳比為3:1之後，再依與實施例6相同的條件施行加熱，獲得含碳之具有 $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4$ 所示組成的磷酸化合物之粒子。

使用X射線繞射裝置鑑定所獲得粒子的礦物相，結果獲得類似現有 LiFePO_4 (PDF編號01-083-2092)繞射圖案及 LiMnPO_4 (PDF編號01-077-0178)繞射圖案的繞射圖案，所獲得粒子可認為係屬於該等的固溶體。粒子的X射線繞射圖案係如第3圖所示。

(實施例11)

秤取碳酸鋰(Li_2CO_3)、三氧化二鐵(Fe_2O_3)、二氧化錳(MnO_2)、四氧化三鈷(Co_3O_4)、氧化鎳(NiO)、及磷酸二氫銨

($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)以成為 $\text{Li}_3\text{Fe}_{1.7}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{P}_3\text{O}_{12}$ 所示組成，再與實施例6同樣地施行粉碎・混合、熔融、及急冷，獲得碎片狀固化物。

接著，將所獲得固化物（非晶質物）($\text{Li}_3\text{Fe}_{1.7}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{P}_3\text{O}_{12}$)、與四氧化三鐵(Fe_3O_4)，調合成氧化物基準的莫耳比為3：1之後，再與實施例6同樣地施行加熱，獲得含碳之具有 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.033}\text{Co}_{0.033}\text{Ni}_{0.033}\text{PO}_4$ 所示組成的磷酸化合物之粒子。使用X射線繞射裝置鑑定所獲得粒子的礦物相，結果獲得類似現有 LiFePO_4 (PDF編號01-083-2092)繞射圖案的繞射圖案。

(實施例12)

秤取碳酸鋰(Li_2CO_3)、三氧化二鐵(Fe_2O_3)、磷酸二氫銨($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、氧化硼(B_2O_3)、及氧化矽(SiO_2)以成為 $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{P}_{2.7}\text{B}_{0.1}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{11.8}$ 所示組成，再與實施例6同樣地施行粉碎・混合、熔融、及急冷，獲得碎片狀固化物。

接著，將所獲得的固化物（非晶質物）($\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{P}_{2.7}\text{B}_{0.1}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{11.8}$)與四氧化三鐵(Fe_3O_4)調合成氧化物基準的莫耳比為3：1之後，再依與實施例6相同的條件施行加熱，獲得含碳之具有 $\text{LiFe}_{0.9}\text{P}_{0.9}\text{B}_{0.033}\text{Si}_{0.067}\text{O}_{3.9}$ 所示組成的磷酸化合物之粒子。使用X射線繞射裝置鑑定所獲得粒子的礦物相，結果獲得類似現有 LiFePO_4 (PDF編號01-083-2092)繞射圖案的繞射圖案。

(實施例13)

[Li離子二次電池用正極及評價用電池之製造]

以質量比成為85：5：10的比率，秤取由實施例6所獲得含碳之具有 LiFePO_4 所示組成的磷酸化合物之粒子所構成粉末(正極材料)當作活性物質、以及當作黏結劑用的聚偏氟乙烯樹脂、與當作導電材料用的乙炔黑，再以N-甲基吡咯啉酮為溶劑充分混合而作成漿料。接著，將該漿料利用棒塗機塗佈於厚 $30\mu\text{m}$ 的鋁箔上，於空氣中依 120°C 施行乾燥，而將溶劑除去。利用輥壓機對塗佈層施行壓密化後，切取為寬 $10\text{mm}\times$ 長 40mm 的短條狀。

塗佈層係殘留短條狀鋁箔前端 $10\times 10\text{mm}$ 的部分其餘則剝離，並以其為電極。所獲得電極經輥壓後的塗佈層厚係 $20\mu\text{m}$ 。該電極依 150°C 施行真空乾燥後，再搬入充滿精製氫氣的套手工作箱中，並與業已於鎳篩網上壓接鋁箔的相對電極，隔著多孔質聚乙烯膜製隔板呈相對向，且由二側利用聚乙烯板夾置固定。

將該相對電極放入聚乙烯製燒杯中，注入非水電解液，並使充分浸滲，該非水電解液係在碳酸乙烯酯與碳酸乙基甲酯的混合溶劑(1:1體積比)中依 1mol/L 濃度溶解六氟磷酸鋰之物。將經電解液浸滲後的電極從燒杯中取出，放入積層膜鋁薄袋中，拉出引線部並密封便構成半電池。該半電池的特性係依如下進行測定。

[Li離子二次電池用正極之充放電特性評價]

將所獲得半電池放入 25°C 恆溫槽中，並連接定電流充放電試驗機(北斗電工公司製、裝置名：HJ201B)，施行充放電試驗。電流密度係將電極活性物質每單位質量(扣除導

電材料與黏結劑後的質量)的電流值設為85mA/g，施行充放電。充電終止電位係以Li相對電極基準設為4.2V，在到達終止電壓後便立即開始放電。放電終止電壓係以Li相對電極基準設定為2.0V。重複此種充放電循環計10循環。第10循環的放電容量係147mAh/g。

產業上之可利用性

依本發明所獲得的磷酸化合物，係可有效使用為諸如鋰離子二次電池等二次電池的正極製造時，所使用的正極材料。

另外，2009年11月24日所提出申請的日本專利申請案2009-266372號之說明書、申請專利範圍、圖式及摘要等全部內容，均爰引於本案中，並融入為本發明說明書的揭示。

【圖式簡單說明】

第1圖係實施例6所使用的化合物(Y)、與使用其進行製造的橄欖石型磷酸化合物粒子之X射線繞射圖案圖。(a)係化合物(Y)的非晶質粒子之X射線繞射圖案，(b)係將(a)的非晶質粒子施行加熱而獲得的結晶粒子之X射線繞射圖案，(c)係使用(a)的非晶質粒子並依本發明方法所製得的橄欖石型磷酸化合物粒子(結晶粒子)之X射線繞射圖案。

第2圖係依照實施例9所製得橄欖石型磷酸化合物粒子(結晶粒子)的X射線繞射圖案圖。

第3圖係依照實施例10所製得橄欖石型磷酸化合物粒子(結晶粒子)的X射線繞射圖案圖。

【主要元件符號說明】

201124338

(無)

...

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99140378

※申請日：99-11-23

※IPC 分類：

C01B 25/45 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 4/1397 (2006.01)

H01M 4/0525 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

磷酸化合物之製造方法及二次電池之製造方法

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種磷酸化合物之製造方法，係可廉價且簡便地製造特性與可靠度均優異的磷酸化合物之橄欖石型結晶粒子。特別係提供有效使用為二次電池用正極材料的磷酸化合物之製造方法。

將具有 $A_xM_yP_3O_z$ (元素A係選自由Li及Na所構成群組中之至少1種者；元素M係選自由Fe、Mn、Co、及Ni所構成群組中之至少1種者，且元素M的價數N係 $+2 < N \leq +4$ 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 3$)所示組成的化合物(Y)之固體粒子、與含元素M的化合物(Z)，調合成 $A_aM_bPO_w$ ($0 < a < 2$ 、 $0.8 < b < 1.2$)組成，再將調合物粉碎並進行混合後，於惰性氣體中或還原氣體中施行加熱，利用固相反應獲得具有 $A_aM_bPO_w$ (A係源自化合物(Y)，M係源自化合物(Y)與化合物(Z))所示組成的磷酸化合物(X)之粒子。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種磷酸化合物之製造方法，係使具有以 $A_xM_yP_3O_z$ (式中，元素A係選自由Li及Na所構成群組中之至少1種者；元素M係選自由Fe、Mn、Co、及Ni所構成群組中之至少1種者，且元素M的價數N係 $+2 < N \leq +4$ ；x係 $0 < x < 4$ ；y係 $0 < y < 3$ ；z係依據x、y的數值及元素M之價數N的數)所示組成之化合物(Y)的固體粒子、

與含有選自由Fe、Mn、Co、及Ni所構成群組中之至少1種元素M的化合物(Z)利用固相反應進行反應，

來製造具有以 $A_aM_bPO_w$ (式中，A與M係同前所述；A係源自化合物(Y)；M係源自化合物(Y)及化合物(Z)；a係 $0 < a < 2$ ；b係 $0.8 < b < 1.2$ ；w係依據a、b的數值及元素M之價數的數)所示組成之磷酸化合物(X)的方法，該磷酸化合物之製造方法的特徵在於包括有：

將前述化合物(Y)的固體粒子、與前述化合物(Z)調合成前述磷酸化合物(X)之比例，以獲得調合物的步驟；

將前述調合物粉碎並進行混合，以獲得混合物的步驟；及

將前述混合物在惰性氣體中或還原氣體中進行加熱，再利用固相反應來獲得前述磷酸化合物(X)的步驟。

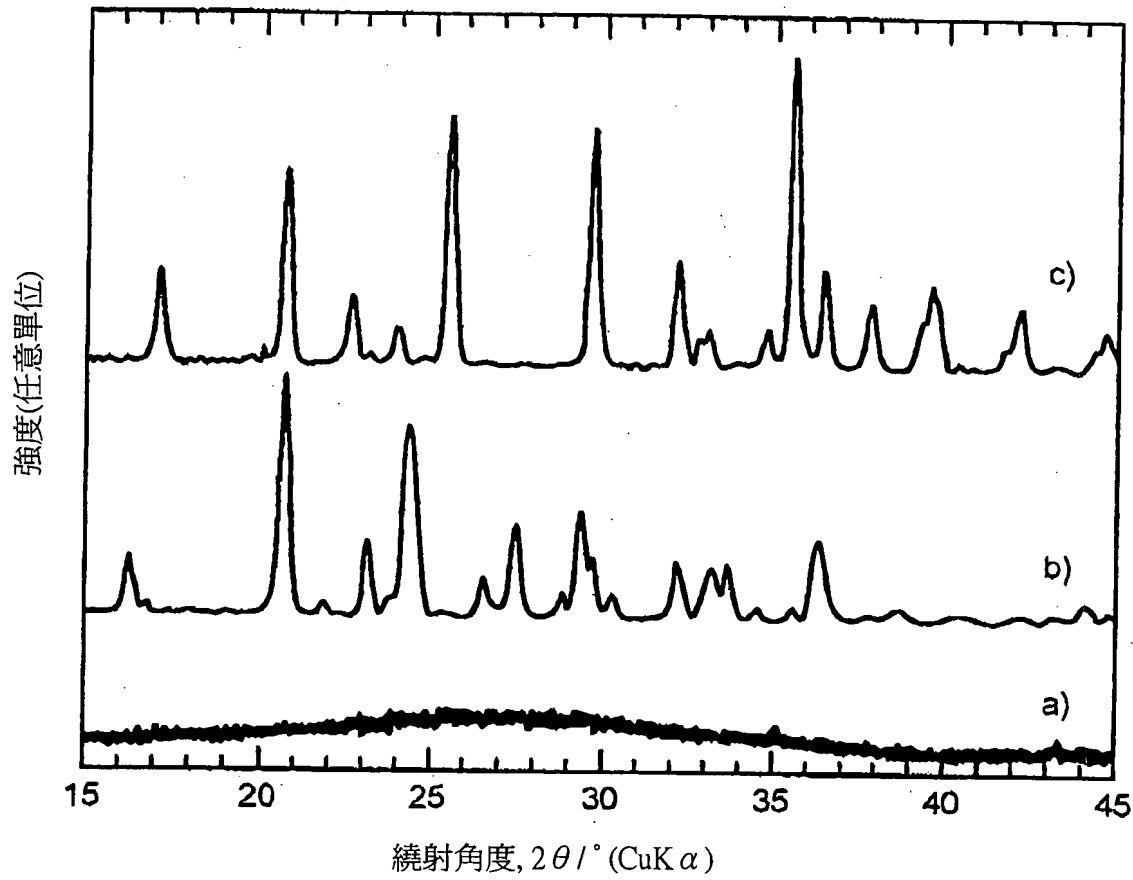
2. 如申請專利範圍第1項之磷酸化合物之製造方法，其中化合物(Y)的固體粒子係結晶物。
3. 如申請專利範圍第2項之磷酸化合物之製造方法，其中屬於結晶物之化合物(Y)的固體粒子，係將具有以

$A_xM_yP_3O_z$ 所示組成之化合物的固體粒子，在空氣中或在氧分壓超過0.21且1.0以下的氧化氣體中進行加熱處理，而獲得的固體粒子。

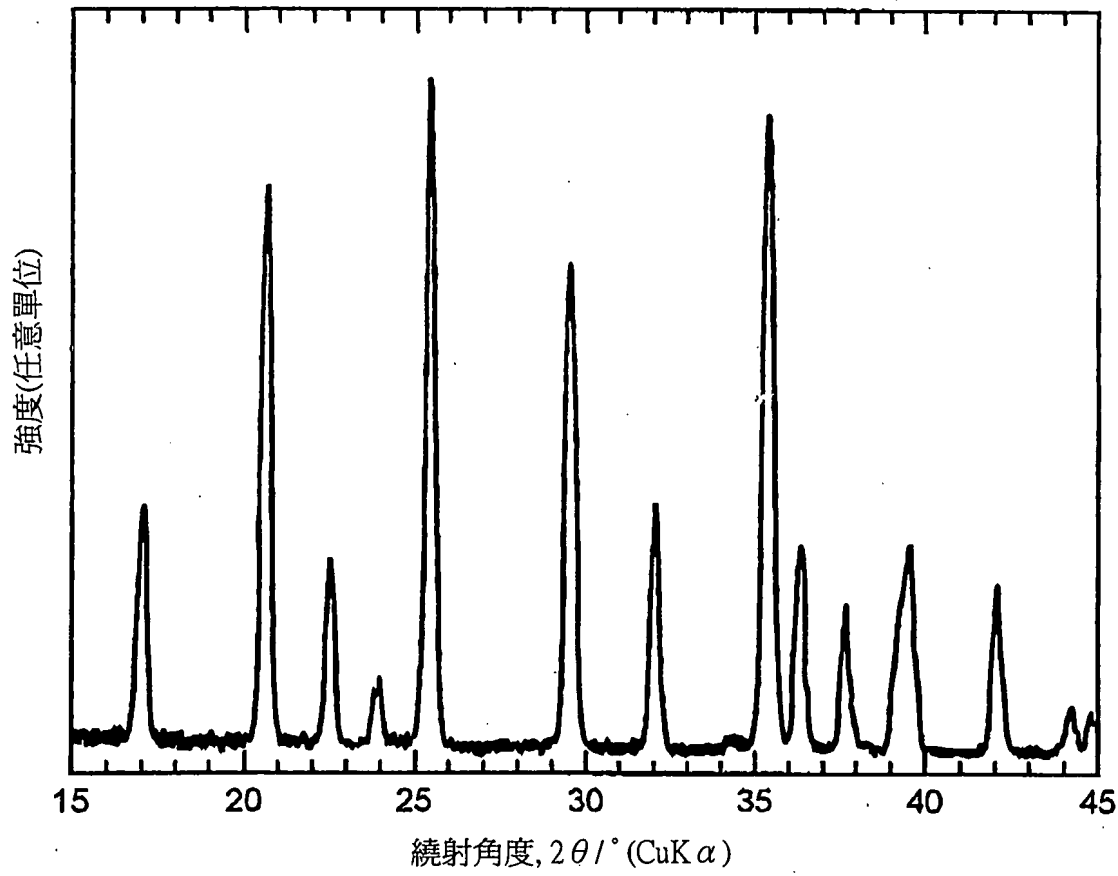
4. 如申請專利範圍第1項之磷酸化合物之製造方法，其中化合物(Y)的固體粒子係非晶質物。
5. 如申請專利範圍第4項之磷酸化合物之製造方法，其中屬於非晶質物之化合物(Y)的固體粒子，係將具有以 $A_xM_yP_3O_z$ 所示組成之化合物的熔融物，依 $-100^{\circ}\text{C}/\text{秒} \sim -1 \times 10^{10}^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 的冷卻速度進行冷卻，而獲得的固體粒子。
6. 如申請專利範圍第1至5項中任一項之磷酸化合物之製造方法，其中前述化合物(Y)的固體粒子係具有以 $A_3M_2P_3O_{12}$ 所示組成之化合物的固體粒子。
7. 如申請專利範圍第1至6項中任一項之磷酸化合物之製造方法，其中前述元素A係Li。
8. 如申請專利範圍第1至7項中任一項之磷酸化合物之製造方法，其中前述化合物(Z)係前述元素M的氧化物。
9. 如申請專利範圍第1至8項中任一項之磷酸化合物之製造方法，其中前述化合物(Z)係選自由 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、及 MnO_2 所構成群組中之至少1種者。
10. 如申請專利範圍第1至9項中任一項之磷酸化合物之製造方法，其中前述調合物含有選自由有機化合物及碳粉末所構成群組中之至少1種碳源。
11. 如申請專利範圍第10項之磷酸化合物之製造方法，其中相對於含碳源之調合物的質量(其中，碳源質量係經換

- 算為碳量的質量)，前述調合物中的碳源量經換算為碳量的質量係0.1~20質量%。
12. 如申請專利範圍第1至11項中任一項之磷酸化合物之製造方法，其中前述所獲得之磷酸化合物(X)係橄欖石型結晶粒子。
13. 如申請專利範圍第1至12項中任一項之磷酸化合物之製造方法，其中前述所獲得磷酸化合物(X)係以 $\text{LiFe}_c\text{Mn}_{1-c}\text{PO}_4$ ($0 \leq c \leq 1$)所示組成的橄欖石型結晶粒子、或係以 LiFePO_4 所示組成的橄欖石型結晶粒子。
14. 一種二次電池用正極之製造方法，其特徵在於：依照如申請專利範圍第1至13項中任一項之製造方法來獲得磷酸化合物(X)，接著將該磷酸化合物(X)使用於二次電池用正極材料以製造二次電池用正極。
15. 一種二次電池之製造方法，其特徵在於：依照如申請專利範圍第14項之製造方法來獲得二次電池用正極，接著使用該二次電池用正極以製造二次電池。

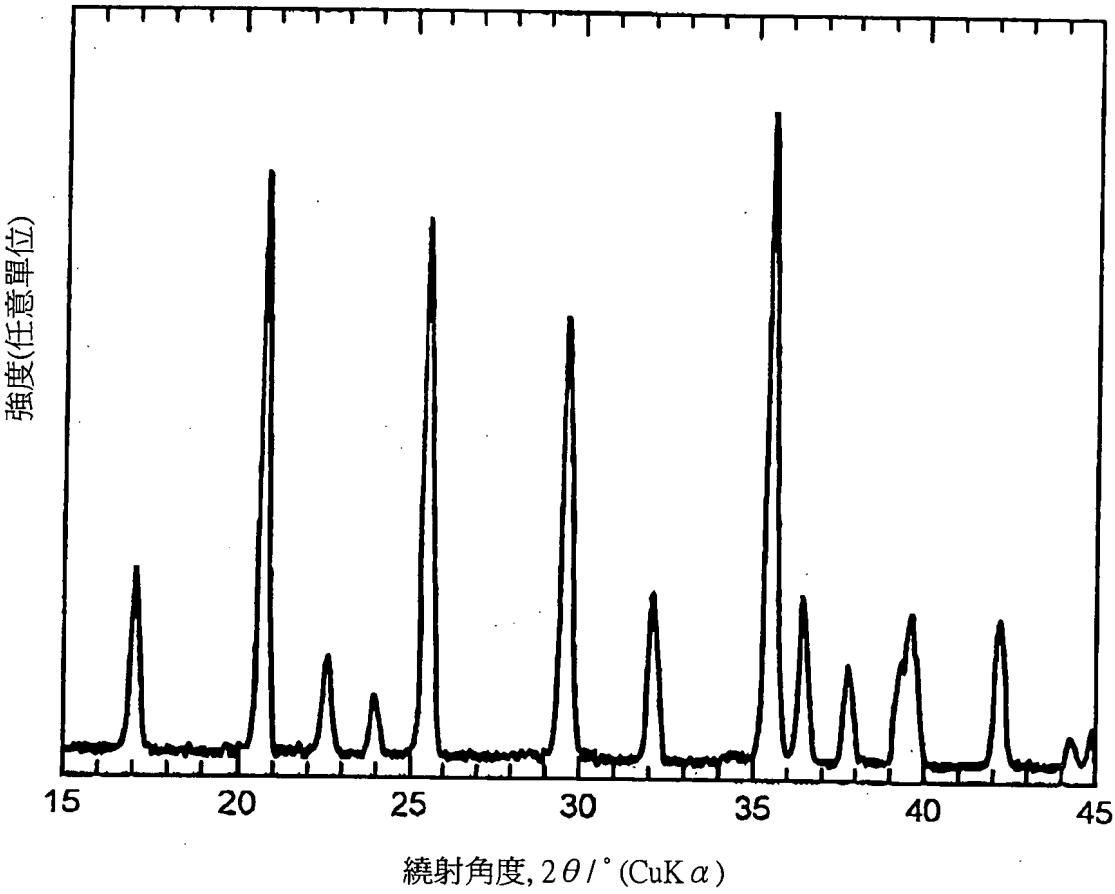
第1圖



第2圖



第3圖



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：