



(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 I474970 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：098140836

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 30 日

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

B01J19/00 (2006.01)

H01M4/58 (2010.01)

(30)優先權：2008/12/29 美國

61/141,117

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：布蘭尼克 奇瑞兒 BRAMNIK, KIRILL (RU)；希比斯特 哈慕特 HIBST,
HARTMUT (DE)；萊伯特 喬登 凱斯 LAMPERT, JORDAN KEITH (US)；史奇
洛朵 賽門 SCHROEDLE, SIMON (DE)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200706487

CN 1652999A

審查人員：廖學章

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 45 頁

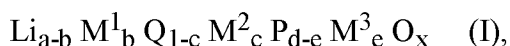
(54)名稱

於水熱條件下合成鋰—金屬—磷酸鹽

SYNTHESIS OF LITHIUM-METAL-PHOSPHATES UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS

(57)摘要

本發明係關於製備通式(I)化合物之方法



其中 Q 具有+2 氧化態，且 M^1 、 M^2 、 M^3 、a、b、c、d、e 及 x 為：Q：Fe、Mn、Co、Ni，
 M^1 ：Na、K、Rb 及/或 Cs， M^2 ：Mg、Al、Ca、Ti、Co、Ni、Cr、V、Fe、Mn，其中 Q 與 M^2 彼此不同， M^3 ：Si、S、F，a：0.8-1.9，b：0-0.3，c：0-0.9，d：0.8-1.9，e：0-0.5，
x：1.0-8，視 Li、 M^1 、 M^2 、P、 M^3 之量及氧化態而定，其中通式(I)化合物不帶電，該方法包含以下步驟

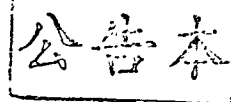
(A)提供一混合物，其包含至少一種包含鋰之化合物、至少一種包含 Q 之化合物，其中 Q 至少部分具有高於+2 之氧化態、及至少一種包含 M^1 之化合物(若存在)、及/或至少一種包含 M^2 之化合物(若存在)、及/或至少一種包含 M^3 之化合物(若存在)、及至少一種還原劑，該還原劑可氧化成至少一種包含至少一個+5 氧化態之磷原子的化合物，及

(B)在 100 至 500°C 之溫度下且在自生壓力下加熱步驟(A)中獲得之該混合物，將 Q 還原成+2 氧化態且獲得通式(I)化合物。

The present invention relates to a process for the preparation of compounds of general formula (I) $\text{Li}_{a-b} \text{M}^1_b \text{Q}_{1-c} \text{M}^2_c \text{P}_{d-e} \text{M}^3_e \text{O}_x$ (I), wherein Q has the oxidation state +2 and M^1 , M^2 , M^3 , a, b, c, d, e and x are: Q: Fe, Mn, Co, Ni, M^1 : Na, K, Rb and/or Cs, M^2 : Mg, Al, Ca, Ti, Co, Ni, Cr, V, Fe, Mn,

wherein Q and M^2 are different from each other, M^3 : Si, S, F a: 0.8-1.9, b: 0-0.3, c: 0-0.9, d: 0.8-1.9, e: 0-0.5, x: 1.0-8, depending on the amount and oxidation state of Li, M^1 , M^2 , P, M^3 , wherein compounds of general formula (I) are neutrally charged, comprising the following steps (A) providing a mixture comprising at least one lithium-comprising compound, at least one Q-comprising compound, in which Q has at least partially an oxidation state higher than +2, and at least one M^1 -comprising compound, if present, and/or at least one M^2 -comprising compound, if present, and/or at least one M^3 -comprising compound, if present, and at least one reducing agent which is oxidized to at least one compound comprising at least one phosphorous atom in oxidation state +5, and (B) heating the mixture obtained in step (A) at a temperature of 100 to 500 °C and at an autogeneous pressure to reduce Q to oxidation state +2 and to obtain a compound of general formula (I).

發明專利說明書



(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98140836

Co/B 25/30 (2006.01)

※申請日：98.11.30

※IPC 分類：B01J 1/00 (2006.01)

H1M 4/58 (2010.01)

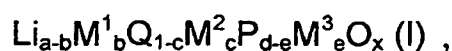
一、發明名稱：(中文/英文)

於水熱條件下合成鋰-金屬-磷酸鹽

SYNTHESIS OF LITHIUM-METAL-PHOSPHATES UNDER
HYDROTHERMAL CONDITIONS

二、中文發明摘要：

本發明係關於製備通式(I)化合物之方法



其中 Q 具有 +2 氧化態，且 M^1 、 M^2 、 M^3 、a、b、c、d、e 及 x 為：

Q：Fe、Mn、Co、Ni，

M^1 ：Na、K、Rb 及 / 或 Cs，

M^2 ：Mg、Al、Ca、Ti、Co、Ni、Cr、V、Fe、Mn，其

中 Q 與 M^2 彼此不同，

M^3 ：Si、S、F，

a：0.8-1.9，

b：0-0.3，

c：0-0.9，

d：0.8-1.9，

e：0-0.5，

x: 1.0-8, 視 Li、M¹、M²、P、M³之量及氧化態而定，

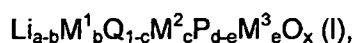
其中通式(I)化合物不帶電，

該方法包含以下步驟

- (A) 提供一混合物，其包含至少一種包含鋰之化合物、至少一種包含Q之化合物，其中Q至少部分具有高於+2之氧化態、及至少一種包含M¹之化合物(若存在)、及/或至少一種包含M²之化合物(若存在)、及/或至少一種包含M³之化合物(若存在)、及至少一種還原劑，該還原劑可氧化成至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物，及
- (B) 在100至500°C之溫度下且在自生壓力下加熱步驟(A)中獲得之該混合物，將Q還原成+2氧化態且獲得通式(I)化合物。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for the preparation of compounds of general formula (I)



wherein Q has the oxidation state +2 and M¹, M², M³, a, b, c, d, e and x are:

- Q: Fe, Mn, Co, Ni,
M¹: Na, K, Rb and/or Cs,
M²: Mg, Al, Ca, Ti, Co, Ni, Cr, V, Fe, Mn, wherein Q and M² are different from each other,
M³: Si, S, F
a: 0.8 - 1.9,
b: 0 - 0.3,
c: 0 - 0.9,

- d: 0.8 - 1.9,
- e: 0 - 0.5,
- x: 1.0 - 8, depending on the amount and oxidation state of Li, M¹, M², P, M³,

wherein compounds of general formula (I) are neutrally charged,

comprising the following steps

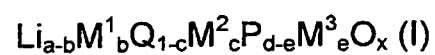
- (A) providing a mixture comprising at least one lithium-comprising compound, at least one Q-comprising compound, in which Q has at least partially an oxidation state higher than +2, and at least one M¹-comprising compound, if present, and/or at least one M²-comprising compound, if present, and/or at least one M³-comprising compound, if present, and at least one reducing agent which is oxidized to at least one compound comprising at least one phosphorous atom in oxidation state +5, and
- (B) heating the mixture obtained in step (A) at a temperature of 100 to 500 °C and at an autogeneous pressure to reduce Q to oxidation state +2 and to obtain a compound of general formula (I).

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製備包含鋰、至少一種其他金屬及磷酸根陰離子之化合物的方法，一種製備包含此等化合物及至少一種導電材料之混合物的方法，可藉由此等方法製備之化合物及混合物，及此等化合物及混合物用於製備鋰離子電池之陰極的用途。

【先前技術】

自先前技術已知製備 LiFePO_4 之方法。

US 2003/0082454 A1揭示藉由混合 Li_2CO_3 或 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ 與 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 製備 LiFePO_4 之方法。在 300 至 350°C 下煅燒固體混合物，從而消除 NH_3 、 H_2O 及 CO_2 。隨後在氫氣下在 800°C 下進一步處理混合物歷時 24 小時。此文獻進一步提及藉由煅燒包含 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 LiH_2PO_4 及 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之經研磨混合物而製備基於 LiFePO_4 之材料的方法。

US 6,702,961 B2亦揭示藉由使由 FePO_4 、 Li_2CO_3 及碳組成之經研磨混合物粒化，隨後在 700°C 下在惰性氛圍中煅燒 8 小時來製備 LiFePO_4 之方法。

CN 1547273 A之摘要揭示在微波輻射下，藉由添加碳，煅燒經研磨且隨後經壓片之混合物製備 LiFePO_4 的方法，該混合物具有 Li_2CO_3 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 。

DE 10 2005 015613 A1及 DE 10 2005 012 640 A1揭示可藉由在氫氣下在 160°C 下水熱處理包含 $\text{Fe}(\text{II})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、

H_3PO_4 及 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 之水性混合物歷時 10 小時獲得 LiFePO_4 。在該水熱處理期間，所要 LiFePO_4 自水性混合物沈澱。反應混合物之組份未經還原或氧化。

WO 2006/057146 A2 揭示可藉由在 1100°C 下在氫氣下熔融包含 Fe(II)O 、 P_2O_5 及 LiOH 之混合物，且隨後研磨而獲得 LiFePO_4 。

WO 2007/093856 A1 係關於製備 LiMnPO_4 之方法，其藉由在水中混合相應前驅化合物(如 Mn(II) 化合物、 Li 化合物及包含 PO_4 之化合物)，隨後進行沈澱反應，未經任何還原步驟獲得所要化合物。WO 2007/113624 A1 揭示極類似方法，其中在多元醇溶劑中混合及沈澱前驅化合物。

在 WO 2007/049815 A2 中揭示可藉由將 Mn(OH)_x 化合物還原成 Mn(OH)_2 ，隨後混合所獲得之 Mn(OH)_2 與含有 Li 及 PO_4 之化合物，藉由沈澱獲得 LiMnPO_4 ，從而獲得 LiMnPO_4 。在此先前技術中未揭示藉由在其他前驅物存在下還原包含 Mn 之化合物而製備 LiMnPO_4 之方法。

根據先前技術製備 LiFePO_4 之方法具有以下缺點：必需於反應混合物中添加額外還原劑(如碳)或煅燒步驟必需在還原氛圍中進行。因為所添加之碳僅在高反應溫度下用作還原劑，所以高煅燒溫度為必需的，此產生具有大晶粒且具有廣泛顆粒尺寸分布之材料。

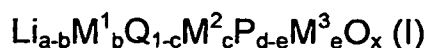
其他弊端在於若固體化合物(如 Li_2CO_3 及 Fe_2O_3)以固相混合，則難以獲得不同離子在整個混合物中均勻分散之混合物。此外，含有碳之還原劑顯示以下弊端，其還原能力與

其使用量有關，且因此不易預知還原需要何種量之含碳還原劑，且何種量可用作導電材料。

【發明內容】

本發明目標為提供製備鋰-金屬-磷酸鹽之方法，該方法使得可能獲得極均勻混合及結晶狀態之此等化合物。此外，本發明目標為提供製備所述化合物之方法，該方法可僅以兩個反應步驟容易地進行。此外，本發明之較佳目標為提供製備鋰-金屬-磷酸鹽之方法，其中根本無需任何煅燒步驟。另一目標為提供以下方法，其中僅獲得所要化合物，而無任何干擾副產物，使得任何純化及/或洗滌步驟並非必需。另一目標為獲得具有極窄微晶尺寸分布的更精細分散之材料，在Li離子電池之充電及放電中提供改良之Li離子擴散性，從而改良Li離子擴散性且隨之改良功率特徵，且另外增加Li離子電池之容量。

此等目標係藉由製備通式(I)化合物之方法實現



其中Q具有+2氧化態，且 M^1 、 M^2 、 M^3 、a、b、c、d、e及x為：

Q： Fe、Mn、Co、Ni，

M^1 ： Na、K、Rb及/或Cs，

M^2 ： Mg、Al、Ca、Ti、Co、Ni、Cr、V、Fe、Mn，其中Q與 M^2 彼此不同，

M^3 ： Si、S、F，

a : 0.8-1.9 ,

b : 0-0.3 ,

c : 0-0.9 ,

d : 0.8-1.9 ,

e : 0-0.5 ,

x : 1.0-8 , 視 Li、 M^1 、 M^2 、P、 M^3 之量及氧化態而定 ,

其中通式(I)化合物不帶電 ,

該方法包含以下步驟

(A) 提供一混合物 , 其包含至少一種包含鋰之化合物、至少一種包含Q之化合物 , 其中Q至少部分具有高於+2之氧化態、及至少一種包含 M^1 之化合物(若存在)、及/或至少一種包含 M^2 之化合物(若存在)、及/或至少一種包含 M^3 之化合物(若存在)、及至少一種還原劑 , 該還原劑可氧化成至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物 , 及

(B) 在100至500°C之溫度下且在自生壓力下加熱步驟(A)中獲得之混合物 , 將Q還原成+2氧化態且獲得通式(I)化合物。

在一較佳實施例中 , M^1 、 M^2 、 M^3 、a、b、c、d、e及x具有以下含義 :

Q : Fe、Mn、Co、Ni ,

M^1 : Na ,

M^2 : Mn、Mg、Al、Ca、Ti、Co、Ni , 其中Q與 M^2 彼此

不同，

M^3 ：Si、S、F，

a： 0.6-1.6，尤其較佳0.9-1.3，

b： 0-0.1，

c： 0-0.6，尤其較佳0-0.3，

d： 0.6-1.6，尤其較佳0.9-1.3，

e： 0-0.3，尤其較佳0-0.1，

x： 2-6，視Li、 M^1 、 M^2 、P、 M^3 之量及氧化態而定，

其中通式(I)化合物不帶電。

舉例而言，在極佳實施例中， M^1 、 M^2 及 M^3 不存在，且Q為Fe，以便具有通式(I)之不帶電化合物 LiFePO_4 ，其中Fe為+2氧化態。因此，在第一極佳實施例中，進行本發明方法以獲得式 LiFePO_4 之化合物。

在另一極佳實施例中， M^1 、 M^2 及 M^3 不存在，且Q為Mn，以便具有通式(I)之不帶電化合物 LiMnPO_4 ，其中Mn為+2氧化態。因此，在第二極佳實施例中，進行本發明方法以獲得式 LiMnPO_4 之化合物。

在另一較佳實施例中，就Li與 M^1 之和而言， M^1 (例如為Na)係以至多10莫耳%之量存在。在另一較佳實施例中，就化合物中所存在之Q(較佳為Fe或Mn)與 M^2 之和而言， M^2 係以至多30莫耳%之量存在。在另一較佳實施例中，就磷與 M^3 之和而言， M^3 (例如為Si)係以至多10莫耳%之量存在。

下文中更詳細闡述方法步驟(A)及(B)：

步驟 (A)：

本發明方法之步驟(A)包含提供混合物，該混合物包含至少一種包含鋰之化合物、至少一種包含Q之化合物(例如為包含Fe或包含Mn之化合物)，其中Q至少部分具有高於+2之氧化態、及至少一種包含 M^1 之化合物(若存在)、及/或至少一種包含 M^2 之化合物(若存在)、及/或至少一種包含 M^3 之化合物(若存在)、及至少一種還原劑，該還原劑可氧化成至少一種包含至少一個為+5氧化態之磷原子的化合物。

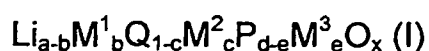
一般而言，在本發明方法中可使用所有一般熟習此項技術者已知能夠在方法之步驟(A)中併入至基本上水性之混合物中的包含Li、 M^1 、 M^2 、 M^3 及Q之化合物(較佳為包含Fe或Mn之化合物)。

步驟(A)中包含Li之化合物較佳係選自由氫氧化鋰LiOH、氫氧化鋰水合物 $LiOH \cdot H_2O$ 、乙酸鋰LiOAc、碳酸鋰 Li_2CO_3 、磷酸鋰、亞磷酸鋰、次磷酸鋰(如 LiH_2PO_4 、 Li_2HPO_4 、 Li_3PO_4 、 LiH_2PO_3 、 Li_2HPO_3 及/或 LiH_2PO_2)及其混合物組成之群。在極佳實施例中，氫氧化鋰LiOH及/或氫氧化鋰水合物 $LiOH \cdot H_2O$ 及/或碳酸鋰 Li_2CO_3 用作本發明方法之步驟(A)中的包含鋰之化合物。兩種尤其較佳之包含鋰之化合物為氫氧化鋰LiOH及氫氧化鋰水合物 $LiOH \cdot H_2O$ 。

在本發明方法之步驟(A)中，以在各情形下全部反應混合物計一般0.04至3 mol Li/L，較佳0.2至2.0 mol Li/L，尤

其較佳 0.3 至 1.5 mol Li/L 之濃度於混合物中添加至少一種包含鋰之化合物。

在第一較佳實施例中，Q 為 Fe，從而獲得通式 (Ia) 化合物



其中 Fe 具有 +2 氧化態，且 M^1 、 M^2 、 M^3 、a、b、c、d、e 及 x 具有如上文所述之含義。在此實施例中，在本發明方法之步驟 (A) 中，包含 Q 之化合物必需為包含鐵之化合物，其中鐵具有 +3 氧化態。

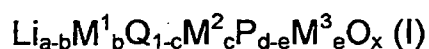
一般而言，在本發明方法中可使用所有一般熟習此項技術者已知能夠在方法之步驟 (A) 中併入至較佳基本上水性之混合物中的包含鐵之化合物 (其中鐵具有 +3 氧化態)。根據本發明，可使用單一種包含鐵之化合物 (其中鐵具有 +3 氧化態) 或不同種包含鐵之化合物的混合物 (其中鐵具有 +3 氧化態)。亦可能使用存在 +2 氧化態及 +3 氧化態之鐵的包含鐵之化合物，例如 Fe_3O_4 。亦可能使用不同種包含鐵之化合物的混合物，該混合物包含鐵具有 +3 氧化態之一種化合物及鐵具有 +2 氧化態的另一種化合物。

在一較佳實施例中，包含鐵之化合物 (其中鐵具有 +3 氧化態) 係選自由氧化鐵 (II, III)、氧化鐵 (III)、氫氧化鐵 (III) 或氫氧化鐵 (III) 組成之群，例如 Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 及 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。較佳為 α -、 β -及 γ 改質之氫氧化鐵 (III) (FeOOH) 及 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

包含鐵之化合物一般具有至少 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳至少 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳至少 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 之 BET 表面，此係根據一般熟習此項技術者已知的方法量測。BET 表面一般不超過 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 。若使用具有極高 BET 表面的包含鐵之化合物，則方法之反應時間可降低，從而產生比先前技術之方法更快且更經濟之本發明方法。

在本發明方法之步驟(A)中，以在各情形下全部反應混合物計一般 0.04 至 4.0 mol Fe/L ，較佳 0.1 至 2.0 mol Fe/L ，尤其較佳 0.2 至 1.5 mol Fe/L 之濃度於混合物中添加至少一種包含鐵之化合物。

在第二較佳實施例中，Q 為 Mn，從而獲得通式 (Ia) 化合物



其中 Mn 具有 +2 之氧化態，且 M^1 、 M^2 、 M^3 、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 及 x 具有如上文所述之含義。在此實施例中，在本發明方法之步驟(A)中，包含 Q 之化合物必需為包含錳之化合物，其中錳之氧化態至少部分高於 +2。

一般而言，在本發明方法中可使用所有一般熟習此項技術者已知能夠在方法之步驟(A)中併入至較佳基本上水性之混合物中的包含錳之化合物(其中錳之氧化態至少部分高於 +2 且可還原成 Mn(II))。

在包含錳之化合物中，錳可以所有可能氧化態(例如 +2、+3、+4、+5、+6 及 +7)存在，其中至少一些錳應以高

於+2之氧化態存在。根據本發明，可使用單種包含錳之化合物(其中錳具有+2、+3、+4、+5、+6及/或+7氧化態，較佳+2及+3或+4氧化態)或不同種包含錳之化合物的混合物(其中錳具有+2、+3、+4、+5、+6及/或+7氧化態，較佳+2及+3或+4氧化態)。

較佳使用存在+2及+3氧化態之錳的包含錳之化合物，例如 Mn_3O_4 。在另一較佳實施例中，使用錳具有+4氧化態(如 MnO_2)或+3氧化態(如 Mn_2O_3)的包含錳之化合物。亦可能使用不同種包含錳之化合物的混合物，該混合物包含錳具有+2及+3氧化態之一種化合物(如 Mn_3O_4)及錳具有+4氧化態的另一種化合物(如 MnO_2)。

在一較佳實施例中，包含錳之化合物係選自由氧化錳(II,III) Mn_3O_4 、氧化錳(IV) MnO_2 、 Mn_2O_3 及其混合物組成之群。

包含錳之化合物一般具有至少 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳至少 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳至少 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 之BET表面，此係根據一般熟習此項技術者已知的方法量測。BET表面一般不超過 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 。若使用具有極高BET表面的包含錳之化合物，則方法之反應時間可降低，從而產生比先前技術之方法更快且更經濟之本發明方法。

在本發明方法之步驟(A)中，以在各情形下全部反應混合物計一般 0.04 至 4.0 mol Mn/L ，較佳 0.1 至 2.0 mol Mn/L ，尤其較佳 0.2 至 1.5 mol Mn/L 之濃度於混合物中添加至少一種包含錳之化合物。

一般而言，包含Q之化合物一般具有至少 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳至少 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳至少 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 之BET表面，此係根據一般熟習此項技術者已知的方法量測。BET表面一般不超過 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 。若使用具有極高BET表面的包含Q之化合物，則方法之反應時間可降低，從而產生比先前技術之方法更快且更經濟之本發明方法。

一般而言，在本發明方法之步驟(A)中，以在各情形下全部反應混合物計一般 0.04 至 4.0 mol Q/L ，較佳 0.1 至 2.0 mol Q/L ，尤其較佳 0.2 至 1.5 mol Q/L 之濃度於混合物中添加至少一種包含Q之化合物。

在本發明方法中可使用所有一般熟習此項技術者已知能夠在方法之步驟(A)中併入至較佳基本上水性之混合物中的包含鈷之化合物，其中鈷具有至少部分高於+2之氧化態且可還原成Co(II)。較佳的包含Co之化合物為CoO(OH)及Co₃O₄。

此外，在本發明方法中所有可使用一般熟習此項技術者已知能夠在方法之步驟(A)中併入至較佳基本上水性之混合物中的包含鎳之化合物，其中鎳具有至少部分高於+2之氧化態且可還原成Ni(II)。較佳包含Ni之化合物為NiO(OH)。

至少一種包含M¹之化合物(若存在)較佳係選自由氫氧化鈉NaOH、乙酸鈉NaOAc、碳酸鈉Na₂CO₃及其混合物組成之群。在極佳實施例中，氫氧化鈉NaOH及/或碳酸鈉Na₂CO₃係用作本發明方法之步驟(A)中包含鈉之化合物。

至少一種包含 M^2 之化合物(若存在)較佳係選自具有所要陽離子及陰離子之化合物，該陰離子係選自氫氧根、乙酸根、氧離子、碳酸根、鹵離子(如氟離子、氯離子、溴離子、碘離子)、硝酸根及其混合物。在極佳實施例中，至少一種包含 M^2 之化合物的陰離子為乙酸根、氧離子、氫氧根、碳酸根、硝酸根或其混合物。

至少一種包含 M^3 之化合物(若存在)較佳係選自 H_2SO_4 、 $(NH_4)HSO_4$ 、 $(NH_4)_2SO_4$ 、 $LiHSO_4$ 、 Li_2SO_4 、細粉狀 SiO_2 (例如呈溶膠形式)、 H_4SiO_4 、矽酸鋰、 NH_4F 、 LiF 、 HF 、聚(一氟化碳)(polycarbon monofluoride)、聚(氟化碳)、聚(一氟化碳)、氟化石墨、 Li_2SiF_6 、 $(NH_4)_2SiF_6$ 及其混合物。

於較佳基本上水性之混合物中添加包含 M^1 、 M^2 及/或 M^3 之化合物(若存在)，其等之添加量為其在式(I)化合物中之存在量。一般熟習此項技術者已知如何計算所要量。

藉由在本發明方法之步驟(A)中將至少一種還原劑引入至混合物中來進行本發明方法，該(等)還原劑在本發明方法期間可氧化成至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物。至少一種還原劑(可氧化成至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物)的使用具有以下優勢：此還原劑之氧化產物導致 PO_4^{3-} 陰離子，該等陰離子為獲得包含 PO_4^{3-} 之通式(I)化合物所需的。

在一較佳實施例中，該至少一種可氧化成至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物之還原劑不含碳。根

據本發明，不含碳意謂該含磷之還原劑中無碳原子存在。不含碳之還原劑(如 H_3PO_3)的優勢在於還原可在水熱法中在至多 300°C 之低溫下進行，而例如作為還原劑之碳使得溫度必需為 600°C 及更高。本發明之此等低溫使得其可能獲得奈米晶形材料。奈米晶形材料在高溫下易聚集，若例如使用碳作為還原劑，則高溫一般為必需的。

在一較佳實施例中，該至少一種可氧化成至少一種包含至少一個 +5 氧化態之磷原子的化合物之還原劑係選自由 H_3PO_3 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ 、 H_3PO_2 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_2$ 、 LiH_2PO_3 、 Li_2HPO_3 、 LiH_2PO_2 及其混合物組成之群。在一尤其較佳實施例中，使用 H_3PO_3 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ ，極佳還原劑為 H_3PO_3 。

在本發明方法之步驟(A)中，以在各情形下全部反應混合物計一般 0.04 至 2.0 mol P/L，較佳 0.1 至 1.3 mol P/L，尤其較佳 0.15 至 1.0 mol P/L 之濃度於混合物中添加該至少一種可氧化成至少一種包含至少一個 +5 氧化態之磷原子的化合物的還原劑。

根據本發明，在本發明方法之步驟(A)中於反應混合物中添加至少一種還原劑，該還原劑可氧化成至少一種包含至少一個 +5 氧化態之磷原子的化合物。本發明方法中所使用之還原劑較佳將氧化成 PO_4^{3-} 。若以較佳至少等莫耳量，尤其較佳等莫耳量於反應混合物中添加至少一種還原劑(其可氧化成至少一種包含至少一個 +5 氧化態之磷原子的化合物)，則以足夠高以實現通式(I)化合物之磷酸根陰離

子 PO_4^{3-} 之量的量獲得作為氧化產物之 PO_4^{3-} 。根據此實施例，無需添加具有至少一個+5氧化態之磷原子的化合物。

在本申請案之另一較佳實施例中，在步驟(A)中提供之混合物另外包含至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物。在本發明之此較佳實施例中，在本發明方法之步驟(A)中於反應混合物中添加至少一種還原劑(其可氧化成至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物)與至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物的組合。在本發明方法之此實施例中，所獲得的作為氧化產物之 PO_4^{3-} 無需以足夠高以實現通式(I)化合物之磷酸根陰離子之量的量存在，因為在此實施例中，亦添加至少一種具有至少一個+5氧化態之磷原子的化合物。此至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物將為 PO_4^{3-} 陰離子之第二來源，其必需併入至通式(I)化合物中。

在步驟(A)中視情況添加之包含至少一個+5氧化態之磷原子的較佳化合物係選自由 H_3PO_4 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 Li_3PO_4 、 LiH_2PO_4 、 Li_2HPO_4 及其混合物組成之群。尤其較佳為 H_3PO_4 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 及其混合物，極佳為 H_3PO_4 。

在本發明方法之步驟(A)中，以在各情形下全部反應混合物計一般0.04至2.0 mol P/L，較佳0.1至1.3 mol P/L，尤其較佳0.15至1.0 mol P/L之濃度於混合物中添加至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物。

若在本發明方法中使用具有兩種關於本發明方法之官能

基的化合物，例如包含鋰陽離子及 PO_4^{3-} 或 PO_3^{3-} 陰離子之化合物，則以所有必需組份以適於獲得通式(I)化合物之量存在於反應混合物中的方式調整引入至反應混合物中之化合物的量。一般熟習此項技術者已知如何計算此等量。

在另一較佳實施例中，除了至少一種還原劑(其可氧化成至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物)及視情況選用之至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物之外，在本發明方法之步驟(A)中於混合物中添加至少一種額外還原劑。該額外還原劑亦可不含碳或可含有碳。

該至少一種額外還原劑較佳係選自胼或其衍生物；羥胺或其衍生物；還原糖，如葡萄糖、蔗糖(saccharose、succhrose)及/或乳糖；醇類，如具有1至10個碳原子之脂族醇，如甲醇、乙醇、丙醇(例如正丙醇或異丙醇)、丁醇(例如正丁醇、異丁醇)；抗壞血酸及包含易氧化之雙鍵的化合物，及其混合物。

胼之衍生物的實例為水合胼、硫酸胼、二鹽酸胼等。羥胺之衍生物的實例為羥胺鹽酸鹽。尤其較佳之不會氧化成至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子之化合物的不含碳之還原劑為胼、水合胼、羥胺或其混合物。

一方面，在本發明方法之步驟(A)中視情況添加之至少一種還原劑本身不能提供可併入至通式(I)化合物中的作為氧化產物之 PO_4^{3-} 陰離子。另一方面，該至少一種還原劑不具有將包含Q之前驅物(較佳Fe(III)前驅物或Mn前驅物，其

中Mn至少部分具有高於+2之氧化態)完全還原成Q(II)(較佳Fe(II)及或Mn(II))之總還原潛力。因此，若使用此等額外還原劑中之至少一種，則亦必需使用此等還原劑與至少一種可氧化成包含至少一個氧化態之磷原子的化合物之化合物及視情況至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物的組合，以獲得具有本發明之有利電化學特徵及微結構的通式(I)化合物。在此等情形下，因此必需調整在步驟(A)中添加之至少一種氧化成至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物之化合物、視情況選用之至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物及視情況選用之至少一種額外還原劑的量及濃度。一般熟習此項技術者已知如何計算各別量。

在本發明方法之步驟(A)中，視情況以一定濃度於混合物中添加至少一種額外還原劑，該濃度極其依賴於此試劑之還原能力及還原潛力。一般熟習此項技術者已知如何計算各別量。

一般而言，至少一種還原劑(其可氧化成至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物)與至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物之間的莫耳比為0.8至1.5，更佳0.9至1.1，最佳1.0。

在另一實施例中，若在本發明方法之步驟(A)中添加至少一種還原劑(其可氧化成包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物，較佳 H_3PO_3)與至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物(較佳 H_3PO_4)之組合，則較佳以大於

獲得所要通式(I)化合物必需之比率之比率(例如 $\text{H}_3\text{PO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$)添加此組合,以克服合成途徑(例如在氧存在下混合物的製備中及/或在氧雜質存在下經乾燥材料的可選煅燒中)中之氧化影響。一般熟習此項技術者已知如何計算本發明步驟(A)之混合物中之組份的化學計量之量。

在一較佳實施例中,以一定量於基本上水性之混合物中添加至少一種包含鋰之化合物、至少一種包含Q之化合物(其中Q至少部分具有高於+2之氧化態,如上文所提及,較佳為+3氧化態之鐵或較佳為至少部分具有高於+2氧化態之錳)、至少一種還原劑(其可氧化成至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物)及視情況選用之至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物,該等量以獲得通式(I)之化學計量的方式受到調整。一般熟習此項技術者已知如何計算所需量。

在本發明之另一較佳實施例中,以比通式(I)之化學計量之量高 ≥ 1 重量%,較佳 ≥ 2 重量%之量添加至少一種包含鋰之化合物。

在本發明方法之一實施例中,步驟(A)中提供之混合物中所存在的組份係藉由精細研磨以乾燥狀態混合。一般熟習此項技術者已知可如何獲得此精細研磨且可使用何種設備(如研磨機)。接著將經研磨組份溶解於合適量之溶劑中,較佳水。

在本發明方法之步驟(A)的另一實施例中,藉由隨後將

組份溶解於溶劑(較佳水)中來混合各組份。

在一較佳實施例中，在本發明方法之步驟(A)中提供之混合物為基本上水性的。本發明中的用詞「基本上水性」具有以下含義，50重量%以上，較佳65重量%以上，尤其較佳80重量%以上之溶劑為水，該溶劑用於在本發明方法之步驟(A)中提供基本上水性之混合物。

除水之外，可存在可與水混溶之其他溶劑。此等溶劑之實例為具有1至10個碳原子的脂族醇，如甲醇、乙醇、丙醇(例如正丙醇或異丙醇)、丁醇(例如正丁醇、異丁醇)。根據本發明，可在本發明方法之步驟(A)中添加醇作為其他還原劑及/或額外溶劑。

在極佳實施例中，本發明方法之步驟(A)中所用之溶劑為水，無任何其他溶劑。在本發明上下文中，用詞「無任何其他溶劑」意謂在水用作唯一溶劑之極佳實施例中，反應混合物中存在2重量%以下、較佳1重量%以下、更佳0.15重量%以下之量的除水之外的溶劑。

在步驟(A)中於溶劑或溶劑混合物中添加不同組份之順序並非確定的。在一較佳實施例中，首先於溶劑中添加包含鋰之化合物，添加包含Q之化合物(較佳鐵具有+3氧化態的包含鐵之化合物或錳至少部分具有高於+2之氧化態的包含錳之化合物)作為第二組份。視情況而言，相繼添加至少一種具有至少一個+5氧化態之磷原子的化合物，及至少一種還原劑及視情況選用之至少一種額外還原劑。

在本發明之一較佳實施例中，自本發明方法之步驟(A)

獲得之混合物為至少一種包含鋰之化合物、至少一種包含Q之化合物(較佳至少一種包含鐵之化合物，其中鐵具有+3氧化態；或至少一種包含錳之化合物，其中錳至少部分具有高於+2之氧化態)、至少一種還原劑(其可氧化成至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物)、以及視情況選用之至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物的基本上水性溶液。

當以基本上水性方式進行時，步驟(A)可在熟習此項技術者已知的所有合適反應器中進行，例如高壓釜。可以連續或不連續方式進行步驟(A)。

本發明方法之步驟(A)以基本上水性之方式進行的溫度為10至120°C，較佳15至100°C，尤其較佳20至30°C，例如室溫。若使用高於100°C之溫度，則反應混合物因為水之沸點而必需存在於耐壓反應器中。為了提高混合物之均勻性，在高溫下且視情況在施用剪切力之情形下，例如藉由使用ultrathurax進行混合。

在一較佳實施例中，在步驟(A)中攪拌混合物歷時0.05至80小時，尤其較佳0.1至20小時，例如0.5至2小時之時間。在本發明方法之步驟(A)中獲得之反應混合物的pH值一般低於pH 7，較佳低於pH 6，例如為2.0至5.0。

本發明方法之步驟(A)可在空氣中或惰性氛圍下進行。惰性氣體之實例為氮氣，如氮氣或氫氣之稀有氣體。在一較佳實施例中，在空氣中或在氮氣氛圍下進行步驟(A)。

一般在本發明方法之步驟(B)中進行多數Q至Q²⁺，較佳

Fe^{3+} 至 Fe^{2+} 或 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 、 Mn^{5+} 、 Mn^{6+} 及 / 或 Mn^{7+} 至 Mn^{2+} 的還原。亦可能在水性混合物中添加還原劑後，在步驟(A)中立即開始還原。在此實施例中，在本發明方法之步驟(A)中，至少部分 Q 還原成 Q(II)，較佳 Fe(III) 還原成 Fe(II) 或 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 、 Mn^{5+} 、 Mn^{6+} 及 / 或 Mn^{7+} 還原成 Mn^{2+} 。另外可能在水性混合物被加熱至 40 至 100°C，較佳 60 至 95°C 之高溫後開始還原。在另一較佳實施例中，若兩種包含 P 之化合物的組合(例如 $\text{H}_3\text{PO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$)用作還原劑，則當添加兩種組份時開始還原。

步驟(B)：

本發明方法之步驟(B)包含在 100 至 500°C 之溫度下且在自生壓力下加熱步驟(A)中獲得之混合物，將 Q(較佳 Fe 或 Mn)還原成 +2 氧化態且獲得通式(I)化合物。

本發明方法之步驟(B)一般係在 100 至 500°C 下，較佳在 180 至 350°C 下，更佳在 180 至 400°C 下，最佳在 220 至 320°C 下，例如在 250 至 300°C 之溫度下進行。

在一實施例中，本發明方法之步驟(B)可在水熱條件(其中液態水與水蒸汽以平衡狀態存在)下進行，例如在 100 至 374.15°C 之溫度下。較佳在水熱條件下進行本發明方法之步驟(B)。在水熱條件下，高壓釜中存在 100°C 下 1 巴至 374°C 下 220 巴的自生壓力。

在另一實施例中，本發明方法之步驟(B)係在超臨界條件下進行，例如在高於 374.15°C 之溫度下。若本發明方法之步驟(B)係在超臨界條件下進行，則反應混合物係以超

臨界相存在。在此實施例中，視高壓釜之填充程度而定，可獲得500巴或500巴以上之壓力。

本發明方法之步驟(B)一般係在1至200巴，較佳2至150巴，最佳50至100巴之壓力下進行。在一實施例中，可由反應混合物之組份設定在本發明方法之步驟(B)中存在的壓力，該反應混合物被加熱至已提及之溫度。舉例而言，若水為步驟(A)中所製備且在本發明方法之步驟(B)中經水熱處理之反應混合物的溶劑，則其將在高於100°C之溫度下蒸發。若步驟(B)係在密封反應器(例如高壓釜)中進行，則蒸發的溶劑將引起此反應器中之壓力升高。在極佳實施例中，本發明方法之步驟(B)係在高壓釜中進行。

在本發明方法之第二實施例中，可藉由於反應器中添加至少一種合適氣體來調整步驟(B)中反應混合物之壓力。此氣體較佳為惰性氣體，最佳選自稀有氣體(如氫氣、氦氣或混合物)或氮氣。在本發明方法之一較佳實施例中，使用氮氣作為惰性氣體。

在本發明方法之另一實施例中，自步驟(A)獲得之反應混合物置於合適反應器(例如高壓釜)中，隨後將反應器中之壓力調整至高於大氣壓之壓力，例如1.5至20巴，最佳5至15巴，例如10巴。隨後，將反應混合物加熱至所要溫度(較佳如上文所提及之溫度)，其中壓力同時升至如上文所提及之值。

本發明方法之步驟(B)可在適於步驟(B)之溫度及壓力的任何反應器中進行。在較佳實施例中，本發明方法之步驟

(B)係在高壓釜中進行。在更佳實施例中，本發明方法之步驟(B)係與方法之步驟(A)在同一反應器中進行。

本發明方法之步驟(B)可以連續或不連續方式進行。

只要對於獲得式(I)化合物必需，則進行本發明方法之步驟(B)的加熱。在一較佳實施例中，進行本發明方法之步驟(B)歷時0.5至30小時，較佳4至20小時，最佳8至16小時，例如12小時。

一般而言，在本發明方法之步驟(B)中攪拌反應混合物。在較佳實施例中，在步驟(B)中極快地攪拌混合物，以獲得極均勻之通式(I)化合物。步驟(B)中之攪拌器速度較佳為400至1200 rpm(每分鐘轉數)，更佳600至100 rpm，例如700 rpm。步驟(B)中之攪拌器速度對自本發明方法獲得之產物的品質具有重要作用。一般熟習此項技術者已知合適攪拌器，例如翼式攪拌器。

在本發明方法之步驟(B)後，在已於方法之步驟(A)中施加的溶劑中獲得產物(至少一種通式(I)化合物，最佳為 LiFePO_4 或 LiMnPO_4)。在本發明方法之一較佳實施例中，使用水作為溶劑。在藉由本發明方法製備不為 LiFePO_4 之其他通式(I)化合物(例如 LiMnPO_4)的情形下，視此等化合物在溶劑中之溶解度而定，在步驟(B)中獲得溶液或乳液。在本發明方法中獲得 LiFePO_4 或 LiMnPO_4 之較佳情形下，在步驟(B)中獲得 LiFePO_4 或 LiMnPO_4 之水性懸浮液。

若在本發明方法之步驟(B)後獲得乳液(此為較佳的)，則此乳液具有一般3至7，較佳4.5至6.5，例如5.5之pH值。

本發明亦係關於可藉由本發明方法製備的如上文所定義之通式(I)化合物。

在本發明方法之一較佳實施例中，使自步驟(B)獲得之反應混合物經受步驟(C)(其為可選分離步驟)，從而自反應介質分離通式(I)化合物。

步驟C：

在本發明方法之一較佳實施例中，在步驟(B)之後，進行以下步驟(C)：

(C)自在步驟(B)中獲得之混合物分離通式(I)化合物。

一般而言，本發明方法之步驟(C)中可使用一般熟習此項技術者已知的用於自溶液或乳液分離固體材料之所有方法。較佳方法為過濾、離心、乾燥。在步驟(C)之一較佳實施例中，在步驟(C)中藉由較佳由施加加壓或減壓支援之過濾來分離在步驟(B)中在較佳水性乳液中獲得之至少一種通式(I)化合物。一般熟習此項技術者已知如何進行此步驟。

在本發明方法之另一較佳實施例中，在以固體形式分離至少一種通式(I)化合物後，洗滌此固體，從而獲得至少一種基本上純形式之化合物。就本發明方法而言，「基本上純」意謂在洗滌後，存在5重量%以下，較佳2重量%以下，更佳1重量%以下不為通式(I)化合物之化合物。

在一較佳實施例中，以至少一種通式(I)化合物基本上不可溶解於其中之合適溶劑進行洗滌。「基本上不可溶」意謂5重量%以下，較佳2重量%以下，更佳1重量%以下的至

少一種通式(I)化合物在洗滌程序期間溶解。

就本發明方法而言，「基本上」意謂90%以上，較佳95%以上，更佳98%以上。

在極佳實施例中，本發明方法之步驟(C)中的洗滌係以水進行。在本發明之一更佳實施例中，洗滌係以若干份水而非完整一份水進行。一般而言，按所需的次數進行洗滌，從而獲得基本上純形式之通式(I)化合物。用以測定獲得基本上純的化合物必需之水量的方法為例如化合物之導電率，其中基本上純的化合物顯示極低導電率。

在另一較佳實施例中，使在本發明方法之步驟(C)後獲得之至少一種化合物乾燥，從而移除溶劑，較佳水。可藉由一般熟習此項技術者已知的任何方法進行乾燥，例如加熱至40至150°C之溫度。在本發明方法之另一實施例中，可在減壓(例如400至900毫巴)下進行乾燥。可在適於乾燥且為熟習此項技術者已知的任何設備中藉由加熱進行乾燥，例如在熱氣烘箱(hot air cabinet)或任何種類之爐中進行。

只要移除基本上全部量之溶劑(較佳水)必需，則進行本發明步驟(C)之乾燥。一般熟習此項技術者已知，若通式(I)化合物達到恆重，則基本上所有溶劑得以移除，例如所有溶劑得以移除。

自本發明方法之步驟(C)獲得之固體在含有其之Li離子電池的充電及放電時提供改良之Li離子擴散性。藉由改良Li離子擴散性，可提高Li離子電池之功率特徵，且另外提

高容量。

因此，本發明亦係關於包含至少一種可藉由本發明方法獲得/製備之通式(I)化合物的顆粒或聚集物。

由於此事實，包含至少一種可藉由本發明方法製備的通式(I)化合物(較佳 LiFePO_4 或 LiMnPO_4)之顆粒或聚集物尤其適用於製備鋰離子電池或電化電池之陰極。因此，本發明亦係關於使用可藉由本發明方法獲得/製備之通式(I)化合物製備鋰離子電池或電化電池之陰極。

此外，本發明係關於鋰離子電池之陰極，其包含至少一種可藉由本發明方法製備之顆粒或聚集物或至少一種可藉由本發明方法製備之通式(I)化合物，較佳 LiFePO_4 或 LiMnPO_4 。

步驟(D)：

在本發明方法之一實施例中，在本發明方法之可選步驟(D)中，視情況在300至1000°C之煅燒溫度下煅燒自步驟(C)獲得之固體化合物。

較佳在375至1100°C之煅燒溫度下，尤其較佳在400至950°C之煅燒溫度下，例如在450至850°C下進行可選步驟(D)。

一般在惰性氣體氛圍下進行煅燒。惰性氣體之實例為氮氣，包含痕量氧氣之工業氮氣或稀有氣體(如氬氣及/或氦氣)。在一較佳實施例中，在本發明方法之可選步驟(D)中使用氮氣。若在本發明之可選步驟(D)中使用工業氮氣，則此氮氣可包含痕量氧氣。

本發明方法之一優勢在於煅燒可在惰性氛圍下進行，且無需根據先前技術在還原氛圍下進行可選步驟(D)。基於此，本發明方法可以更節省時間且節省成本之方式進行。無氣態還原劑(例如氫)存在可避免存在爆炸性氣態混合物。若煅燒步驟中所用之氮氣包含較大量之氧氣，則可能於包含氧氣之氮氣中添加還原氣體(如CO或氫氣)。

進行本發明方法之可選步驟(D)歷時0.1至8小時，較佳0.5至3小時之時間。在可選步驟(D)之一較佳實施例中，保持煅燒溫度歷時0.1至2小時，極佳0.5至1.5小時之時段，且在結束時將溫度降至室溫。

煅燒溫度對通式(I)化合物之比表面積具有重要影響。煅燒期間之低溫通常導致高比表面積。煅燒期間之高溫一般導致低比表面積。

在本發明方法之步驟(D)中獲得之顆粒或聚集物可視情況包含其他元素(例如碳)，其係可選地藉由高溫分解額外還原劑(例如糖)獲得。

本發明方法可以連續或不連續方式進行。在一較佳實施例中，本發明方法係以連續方式進行。一般熟習此項技術者已知用於可選步驟(D)之合適設備。不連續或連續煅燒之一實例為迴轉爐。在連續煅燒之情形下，在迴轉爐內之滯留時間係基於爐之傾角及旋轉速度。一般熟習此項技術者已知如何調整在迴轉爐內之合適滯留時間。在一較佳實施例中，例如在流體化床反應器中或在迴轉爐中煅燒期間移動本發明方法之步驟(D)中所煅燒之固體。在煅燒期

間，亦可攪拌固體。迴轉爐可包含不同溫度區段。舉例而言，在第一區段中，將溫度調整為低溫以排出噴霧乾燥之粉末，而在另一區段中，存在較高煅燒溫度。粉末之加熱速度係視不同區段中之溫度及粉末在爐中之移動速度而定。

本發明方法之可選步驟(D)一般係在合適獲得較佳完全轉化成所要產物之壓力下進行。在一較佳實施例中，在略微高於大氣壓之壓力下進行可選步驟(D)，從而防止氧氣由外部滲入反應器中。此略微提高之大氣壓較佳係由至少一種流過此步驟中所煅燒之固體化合物上方的惰性氣體產生。

視可由通式(I)化合物製得之電極的組成及所得鋰離子電池之所要電化學特性而定，根據本申請案，若自步驟(C)獲得之固體化合物在可選步驟(D)之前先經機械處理，及/或若自步驟(D)獲得之固體化合物在步驟(D)之後係經機械處理以將聚集物破壞成具有所要尺寸的較小且較緻密之聚集物或破壞成初始顆粒係有利的。一般熟習此項技術者已知合適之研磨機、壓實機及/或滾筒。實例為較佳在使用氮氣及/或空氣之情形下提供極低磨損之噴射研磨機。對於經煅燒產物之研磨，例如藉由使用砂磨機(bead mill)之濕式研磨法亦為有利的。其他合適設備為壓實機及/或滾筒。

可藉由本發明方法製備的本發明之通式(I)材料尤其適用於製備鋰離子電池或電化電池之陰極。因此，本發明亦係

關於可藉由本發明方法獲得/製備之通式(I)化合物的顆粒或聚集物於製備鋰離子電池或電化電池之陰極的用途。

本發明進一步係關於鋰離子電池之陰極，其包含至少一種可藉由本發明方法獲得/製備之通式(I)化合物(較佳 LiFePO_4 或 LiMnPO_4)之顆粒或聚集物。為了獲得如上文所述之陰極，使通式(I)化合物與至少一種導電材料(例如WO 2004/082047中所述)混合。

合適導電材料為例如碳黑、石墨、碳纖維、碳奈米纖維、碳奈米管或導電聚合物。在陰極中，通常與通式(I)化合物一起使用2.0至40重量%的至少一種導電材料。為了獲得陰極，視情況在有機溶劑存在下且視情況在有機黏合劑(例如PVDF)存在下混合導電材料與通式(I)化合物，且視情況將此混合物成形且乾燥。在乾燥步驟中應用80至150°C之溫度。

在一較佳實施例中，在如上文所述之通式(I)化合物的製備期間添加至少一種導電材料或導電材料的至少一種前驅物的至少一部分。在一較佳實施例中，在通式(I)化合物的製備中於起始物質之混合物添加至少一種導電材料或導電材料的至少一種前驅物的至少一部分。在此製備後，添加在通式(I)化合物製備期間未添加之至少一種導電材料或導電材料的至少一種前驅物的其餘部分。

因此，本發明亦係關於製備包含至少一種如上文所定義之通式(I)化合物與至少一種導電材料之混合物的方法，該方法包含以下步驟

(E) 提供一混合物，其包含至少一種導電材料或導電材料的至少一種前驅物、至少一種包含鋰之化合物、至少一種包含Q之化合物，其中Q具有高於+2之氧化態(較佳為+3氧化態之Fe或至少部分為高於+2之氧化態的Mn)、及至少一種包含 M^1 之化合物(若存在)、及/或至少一種包含 M^2 之化合物(若存在)、及/或至少一種包含 M^3 之化合物(若存在)、及至少一種還原劑，該還原劑可氧化成至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物，及

(F) 在100至500°C之溫度下且在自生壓力下加熱步驟(E)中獲得之混合物，將Q還原成+2氧化態且獲得包含至少一種通式(I)化合物及至少一種導電材料之混合物。

在本發明之此方法的一較佳實施例中，步驟(E)中提供之混合物基本上為水性的。在另一較佳實施例中，步驟(E)中提供之混合物另外包含至少一種化合物，該化合物包含至少一個+5氧化態之磷原子。

包含鋰、 M^1 、 M^2 及/或 M^3 之化合物、包含Q之化合物、至少一種還原劑(其可氧化成至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物)、視情況存在之至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物、導電材料、步驟(E)及(F)之設備及方法參數與上文所述者對應。在一較佳實施例中，如上文所述及定義，除了至少一種還原劑(其可氧化成至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合

物)、視情況存在之至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物外，還可添加至少一種額外還原劑。

在另一較佳實施例中，至少一種還原劑(其可氧化成至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物)係選自由 H_3PO_3 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ 、 H_3PO_2 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_2$ 、 LiH_2PO_3 、 Li_2HPO_3 、 LiH_2PO_2 及其混合物組成之群。

在製備包含至少一種如上文所定義之通式(I)化合物及至少一種導電材料之混合物的方法中，導電材料係選自由碳黑、石墨、碳纖維、碳奈米纖維、碳奈米管、導電聚合物及其混合物組成之群。在本發明方法之步驟(E)中，一般以本發明方法之步驟(E)中存在的全部反應混合物計0.01至15重量%、較佳0.1至10重量%、更佳0.2至8重量%之量添加該至少一種導電材料。

若將碳黑、石墨或基本上由碳組成之物質用作步驟(E)中之導電材料，則此等材料較佳懸浮於其他組份之混合物中，較佳為基本上水溶液或分散液。此可藉由於其他組份之混合物(較佳為水性)中直接添加此等導電材料來實現。或者，碳黑、石墨或基本上由碳組成之物質可懸浮於過氧化氫水溶液中，且此懸浮液接著可添加至如上文所述之一或多種組份的溶液或分散液中。用過氧化氫的處理通常會改良碳之水可濕潤性，且可能獲得具有改良穩定性，亦即具有低分層傾向之含碳懸浮液。此外，亦改良了導電材料於混合物中之均勻分散。藉由進一步攪拌及/或加熱水性懸浮液，過量之過氧化氫在催化性存在含有Li、Q及/或P

之前驅物的情形下分解為水與氧氣。

在另一實施例中，在本發明方法之步驟(E)中可添加至少一種界面活性劑。合適界面活性劑例如為非離子性界面活性劑，較佳為氧化乙烯/氧化丙烯嵌段共聚物。

若在本發明方法之步驟(E)中添加至少一種還原劑(其可氧化成至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物)及至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物，則至少一種還原劑(其可氧化成至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物)與至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物之間的比率為例如0.8至5.0，較佳0.9至4.0，更佳1.0。

步驟(G)：

在本發明方法之一較佳實施例中，在步驟(F)之後，進行以下步驟(G)：

(G)自步驟(F)中獲得之混合物分離包含如上文所定義之至少一種通式(I)化合物與至少一種導電材料的混合物。

一般而言，在本發明方法之步驟(G)中可使用一般熟習此項技術者已知的用於自溶液或乳液分離固體材料之所有方法。

原則上，可根據如上文所述之步驟(C)進行本發明方法之可選步驟(G)。因此，已關於步驟(C)闡述之細節及較佳實施例亦為步驟(G)之細節及較佳實施例，區別在於，在步驟(G)中，處理包含如上文所定義之至少一種通式(I)化

合物及至少一種導電材料的混合物，而在步驟(C)中，處理如上文所定義之至少一種通式(I)化合物。

步驟(H)：

在本發明方法之一實施例中，在本發明方法之可選步驟(H)中，在300至1000°C之煅燒溫度下煅燒自步驟(G)獲得之固體化合物。

原則上，可根據如上文所述之步驟(D)進行本發明方法之可選步驟(H)。因此，已關於步驟(D)闡述之細節及較佳實施例亦為步驟(H)之細節及較佳實施例，區別在於，在步驟(H)中，處理包含如上文所定義之至少一種通式(I)化合物及至少一種導電材料的混合物，而在步驟(D)中，處理如上文所定義之至少一種通式(I)化合物。

本發明亦係關於包含如上文所定義之至少一種通式(I)化合物及至少一種導電材料之混合物，該混合物可藉由包含如上文所述之步驟(E)、(F)及視情況選用之(G)及/或(H)之方法製備。與先前技術之材料對比，此等本發明混合物顯示至少一種導電材料在所得材料之聚集物內改良之分散。改良之C分散在本發明之陰極材料粉末中產生高導電性的碳滲透網路，且另外導致層(如電極)的改良之導電性。包含至少一種通式(I)化合物及至少一種導電材料之混合物一般具有BET表面積，該表面積由混合物中之額外碳的種類及量決定，且可在0.1至500 m²/g的範圍內變化。

因此，本發明亦係關於使用如上文所述之混合物或包含該混合物(包含如上文所定義之至少一種通式(I)化合物及

至少一種導電材料)之聚集物以製備鋰離子電池或電化電池之陰極。

本發明亦係關於用於鋰離子電池之陰極，其包含如上文所述之混合物或包含該混合物之聚集物。

在一較佳實施例中，為了使用如上文所述之通式(I)化合物或包含如上文所述之通式(I)化合物或聚集物及如上文所述之至少一種導電材料的混合物製備陰極，使用以下黏合劑：

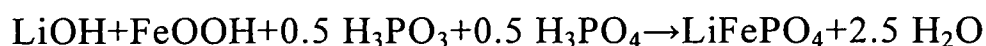
聚氧化乙烯(PEO)、纖維素、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚(丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯)、苯乙烯-丁二烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVdF-HFP)、全氟烷基-乙烯醚共聚物、偏二氟乙烯-氯三氟乙烯共聚物、乙烯-氯氟乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物(包括及不包括鈉離子)、乙烯-甲基丙烯酸(包括及不包括鈉離子)、聚醯亞胺及聚異丁烯。

通常以在各情形下全部陰極材料計1至10重量%，較佳2至8重量%，尤其較佳3至7重量%之量添加黏合劑。

【實施方式】

藉由以下實例進一步說明本發明方法：

實例 1



在攪拌下，將14.66 g(98%，0.6 mol，Merck) LiOH溶解於1000 mL水中。於此溶液中添加34.5 g(85%，0.3 mol，Bernd Kraft GmbH Duisburg，Germany)H₃PO₄。出現白色

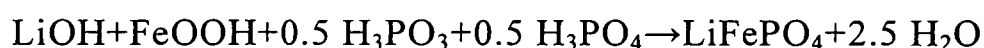
沈澱物，pH 值為 6.5。隨後添加 64.1 g Bayoxid EF300(FeOOH，Fe 含量 51.3%，0.6 mol，BET 290 m²/g)。隨後，添加 25.05 g H₃PO₃(98%，0.3 mol，Acros)的 320 mL 溶液，獲得 2.84 之 pH 值。

反應在 3.5 l 高壓釜中進行。以氮氣將高壓釜中之壓力設定為 10 巴。啟動攪拌器，轉速 700 rpm。在室溫下攪拌反應混合物歷時 1 小時，且接著加熱至 270°C。溫度保持於 270°C 歷時 12 小時，且接著降至室溫。

所獲得之懸浮液具有 5.52 之 pH 值及 2.09 mS 之導電率。

過濾反應混合物，且以 1000 mL 去離子水分成 5 份洗滌所獲得之固體。導電率為 26.4 μS。固體在 80°C 下在乾燥爐中乾燥隔夜，直至達到恆重。

實例 2



在攪拌下，將 14.66 g(98%，0.6 mol，Merck) LiOH 溶解於 1000 mL 水中。於此溶液中添加 34.5 g(85%，0.3 mol，Bernd Kraft GmbH Duisburg，Germany)H₃PO₄。出現白色沈澱物，pH 值為 6.5。隨後添加 64.1 g Bayoxid EF300(FeOOH，Fe 含量 51.3%，0.6 mol，BET 290 m²/g)。隨後，添加 25.05 g H₃PO₃(98%，0.3 mol，Acros)的 320 mL 溶液，獲得 pH 值為 2.84 之懸浮液 A。

於水中添加 3 g 碳黑 (Timcal Super P Li，Timcal Deutschland GmbH，D-40212 Düsseldorf，Germany)，其中碳黑浮在表面上。隨後，在攪拌下逐滴添加 150 ml H₂O₂

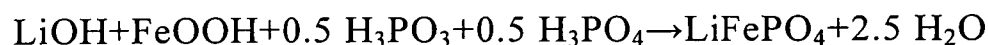
水溶液 (30% , Merck GmbH , D-64293 Darmstadt , Germany) , 其中碳黑分散於水中。在攪拌下 , 於懸浮液 A 中添加所獲得之黑色水性碳黑分散液 B。

反應在 3.5 l 高壓釜中進行。以氮氣將高壓釜中之壓力設定為 10 巴。啟動攪拌器 , 轉速為 700 rpm。在室溫下攪拌反應混合物歷時 1 小時 , 且接著加熱至 270°C。溫度保持於 270°C 歷時 12 小時 , 且接著降至室溫。

所獲得之懸浮液具有 5.48 之 pH 值及 2.4 mS 之導電率。

過濾反應混合物 , 且以 1000 mL 去離子水分成 5 份洗滌所獲得之固體。導電率為 29 μ S。固體在 80°C 下在乾燥爐中乾燥隔夜 , 直至達到恆重。

實例 3



在攪拌下 , 將 14.66 g (98% , 0.6 mol , Merck) LiOH 溶解於 1000 mL 水中。於此溶液中添加 34.5 g (85% , 0.3 mol , Bernd Kraft GmbH Duisburg , Germany) H_3PO_4 。出現白色沈澱物 , pH 值為 6.5。隨後添加 64.1 g Bayoxid EF300 (FeOOH , Fe 含量 51.3% , 0.6 mol , BET 290 m^2/g)。隨後 , 添加 25.05 g H_3PO_3 (98% , 0.3 mol , Acros) 的 320 mL 溶液 , 獲得 pH 值為 2.84 之懸浮液 A。

於水中添加 3 g 碳黑 (Timcal Super P Li , Timcal Deutschland GmbH , D-40212 Düsseldorf , Germany) , 其中碳黑浮在表面上。隨後 , 在攪拌下添加 0.3 g Pluronic 10400 (BASF SE , 67056 Ludwigshafen , Germany) , 其中

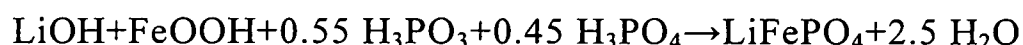
碳黑分散於水中。在攪拌下，於懸浮液A中添加所獲得之黑色水性碳黑分散液B。

反應在3.5 l高壓釜中進行。以氮氣將高壓釜中之壓力設定為10巴。啟動攪拌器，轉速為700 rpm。在室溫下攪拌反應混合物歷時1小時，且接著加熱至270°C。溫度保持於270°C歷時12小時，且接著降至室溫。

所獲得之懸浮液具有5.9之pH值及3.9 mS之導電率。

過濾反應混合物，且以1000 mL去離子水分成5份洗滌所獲得之固體。導電率為29 μ S。固體在80°C下在乾燥爐中乾燥隔夜，直至達到恆重。

實例4



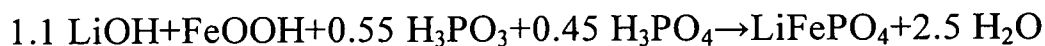
在攪拌下，將14.66 g(98%，0.6 mol，Merck) LiOH溶解於1000 mL水中。於此溶液中添加32.75 g(85%，0.285 mol，Bernd Kraft GmbH Duisburg，Germany) H_3PO_4 。出現白色沈澱物，pH值為6.5。隨後添加64.1 g Bayoxid EF300(Fe含量51.3%，0.6 mol，BET 290 m^2/g)。隨後，添加26.30 g H_3PO_3 (98%，0.315 mol，Acros)的320 mL溶液，獲得2.68之pH值。

反應在3.5 l高壓釜中進行。以氮氣將高壓釜中之壓力設定為10巴。啟動攪拌器，轉速為700 rpm。在室溫下攪拌反應混合物歷時1小時，且接著加熱至270°C。溫度保持於270°C歷時12小時，且接著降至室溫。

所獲得之懸浮液具有5.4之pH值及2.3 mS之導電率。

過濾反應混合物，且以1000 mL去離子水分成5份洗滌所獲得之固體。導電率為30 μS 。固體在80°C下在乾燥爐中乾燥隔夜，直至達到恆重。

實例 5



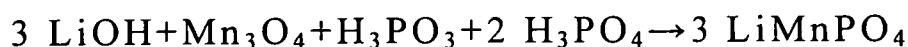
在攪拌下，將16.13 g(98%，0.6 mol，Merck) LiOH溶解於1000 mL水中。於此溶液中添加32.75 g(85%，0.285 mol，Bernd Kraft GmbH Duisburg，Germany) H_3PO_4 。出現白色沈澱物，pH值為6.5。隨後添加64.1 g Bayoxid EF300(Fe含量51.3%，0.6 mol，BET 290 m^2/g)。隨後，添加26.30 g H_3PO_3 (98%，0.315 mol，Acros)的320 mL溶液，獲得2.8之pH值。

反應在3.5 l高壓釜中進行。以氮氣將高壓釜中之壓力設定為10巴。啟動攪拌器，轉速為700 rpm。在室溫下攪拌反應混合物歷時1小時，且接著加熱至270°C。溫度保持於270°C歷時12小時，且接著降至室溫。

所獲得之懸浮液具有5.7之pH值及1.2 mS之導電率。

過濾反應混合物，且以1000 mL去離子水分成5份洗滌所獲得之固體。導電率為30 μS 。固體在80°C下在乾燥爐中乾燥隔夜，直至達到恆重。

實例 6



在燒杯中，在攪拌下將7.69 g氫氧化鋰(98%，0.315莫耳，5%過量，Merck)溶解於1000 ml水中，且將溶液轉移

至高壓釜中。添加 23.6 g 磷酸(85%，0.2 莫耳)。隨後，添加 23.21 g Mn_3O_4 (Mn 含量 71%，0.1 莫耳，BASF)。隨後，添加 10.25 g 膦酸 H_3PO_3 (98%ig，0.1 莫耳，Acros)於 320 ml 水中之溶液。

添加膦酸後，以氮氣將高壓釜設定為 10 巴壓力。啟動攪拌器至 700 rpm(每分鐘轉數)之攪拌速度。在室溫下攪拌反應混合物歷時一小時，且接著加熱至 270°C。此溫度保持於 270°C 歷時 12 小時，且接著冷卻至室溫。將高壓釜中之壓力設定為大氣壓。

過濾反應混合物，且所獲得之固體在乾燥室中在 80°C 下乾燥。獲得單相 LiMnPO_4 ，Mn 之氧化態為 +2.0。

實例 7



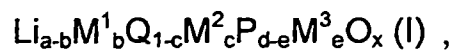
在燒杯中，在攪拌下將 10.26 g 氫氧化鋰(98%，0.42 莫耳，5%過量，Merck)溶解於 1000 ml 水中，且將溶液轉移至高壓釜中。添加 37.25 g 二氧化錳(Mn 含量 59%，0.4 莫耳，Tronox)。隨後，添加 33.46 g 膦酸 H_3PO_3 (98%ig，0.4 莫耳，Acros)於 320 ml 水中之溶液。

添加膦酸後，以氮氣將高壓釜設定為 10 巴壓力。啟動攪拌器至 700 rpm(每分鐘轉數)之攪拌速度。在室溫下攪拌反應混合物歷時一小時，且接著加熱至 270°C。此溫度保持於 270°C 歷時 12 小時，且接著冷卻至室溫。將高壓釜中之壓力設定為大氣壓。

過濾反應混合物，且所獲得之固體在乾燥室中在 80°C 下乾燥。獲得單相 LiMnPO_4 ，Mn 之氧化態為 +2.0。

七、申請專利範圍：

1. 一種製備通式(I)化合物之方法，



其中 Q 具有 +2 氧化態，且 M^1 、 M^2 、 M^3 、a、b、c、d、e 及 x 為：

Q：Fe、Mn、Co、Ni，

M^1 ：Na、K、Rb 及 / 或 Cs，

M^2 ：Mg、Al、Ca、Ti、Co、Ni、Cr、V、Fe、Mn，

其中 Q 與 M^2 彼此不同，

M^3 ：Si、S、F，

a：0.8-1.9，

b：0-0.3，

c：0-0.9，

d：0.8-1.9，

e：0-0.5，

x：1.0-8，視 Li、 M^1 、 M^2 、P、 M^3 之量及氧化態而定，

其中通式(I)化合物不帶電，

該方法包含以下步驟

(A) 提供一混合物，其包含至少一種包含鋰之化合物、至少一種包含 Q 之化合物，其中 Q 至少部分具有高於 +2 之氧化態、及至少一種包含 M^1 之化合物(若存在)、及 / 或至少一種包含 M^2 之化合物(若存

在)、及/或至少一種包含 M^3 之化合物(若存在)、
及至少一種還原劑,該還原劑可氧化成至少一種
包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物,及

(B)在100至500°C之溫度下且在自生壓力下加熱步驟
(A)中獲得之該混合物,將Q還原成+2氧化態且獲
得通式(I)化合物。

2. 如請求項1之方法,其中步驟(A)中所提供之該混合物為基本上水性的。
3. 如請求項1或2之方法,其中步驟(A)中所提供之該混合物另外包含至少一種化合物,該至少一種化合物包含至少一個+5氧化態之磷原子。
4. 如請求項1或2之方法,其中該至少一種氧化成至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物之還原劑係選自由 H_3PO_3 、 $(NH_4)H_2PO_3$ 、 $(NH_4)_2HPO_3$ 、 H_3PO_2 、 $(NH_4)H_2PO_2$ 、 LiH_2PO_3 、 Li_2HPO_3 、 Li_2PO_2 及其混合物組成之群。
5. 如請求項3之方法,其中在步驟(A)中所添加的該至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物係選自由 H_3PO_4 、 $(NH_4)H_2PO_4$ 、 $(NH_4)_2HPO_4$ 、 $(NH_4)_3PO_4$ 、 Li_3PO_4 、 LiH_2PO_4 、 Li_2HPO_4 及其混合物組成之群。
6. 如請求項2之方法,其中步驟(B)中之加熱係在180至350°C之溫度下進行。
7. 如請求項3之方法,其中步驟(B)中之加熱係在180至350°C之溫度下進行。

8. 如請求項1或2之方法，其中在步驟(B)之後，進行如下之步驟(C)：

(C) 自步驟(B)中獲得之該混合物分離出該通式(I)化合物。

9. 如請求項1或2之方法，其中步驟(B)係在高壓釜中進行。

10. 一種用於製備包含至少一種如請求項1所定義之通式(I)化合物及至少一種導電材料之混合物的方法，該方法包含以下步驟

(E) 提供一混合物，其包含至少一種導電材料或至少一種導電材料之前驅物、至少一種包含鋰之化合物、至少一種包含Q之化合物，其中Q至少部分具有高於+2之氧化態、及至少一種包含 M^1 之化合物(若存在)、及/或至少一種包含 M^2 之化合物(若存在)、及/或至少一種包含 M^3 之化合物(若存在)、及至少一種還原劑，該還原劑可氧化成至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物，及

(F) 在100至500°C之溫度下且在自生壓力下加熱步驟(E)中獲得之該混合物，將Q還原成+2氧化態且獲得包含至少一種通式(I)化合物之混合物。

11. 如請求項10之方法，其中在步驟(E)中所提供之該混合物另外包含至少一種化合物，該至少一種化合物包含至少一個+5氧化態之磷原子。

12. 如請求項10或11之方法，其中該至少一種氧化成至少一種包含至少一個+5氧化態之磷原子的化合物之還原劑係

選自由 H_3PO_3 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ 、 H_3PO_2 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_2$ 、 LiH_2PO_3 、 Li_2HPO_3 、 LiH_2PO_2 及其混合物組成之群。

13. 如請求項 10 或 11 之方法，其中該導電材料係選自由碳黑、石墨、碳纖維、碳奈米纖維、碳奈米管、導電聚合物或其混合物組成之群。