



(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 201112481 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：099121127

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 25 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/136 (2010.01)*

H01M4/1397 (2010.01)

H01M4/58 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2009/06/26 日本

2009-152181

(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) ; 吉田直樹 YOSHIDA, NAOKI (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：18 項 圖式數：2 共 43 頁

(54)名稱

二次電池用正極材料之製造方法與二次電池用正極材料

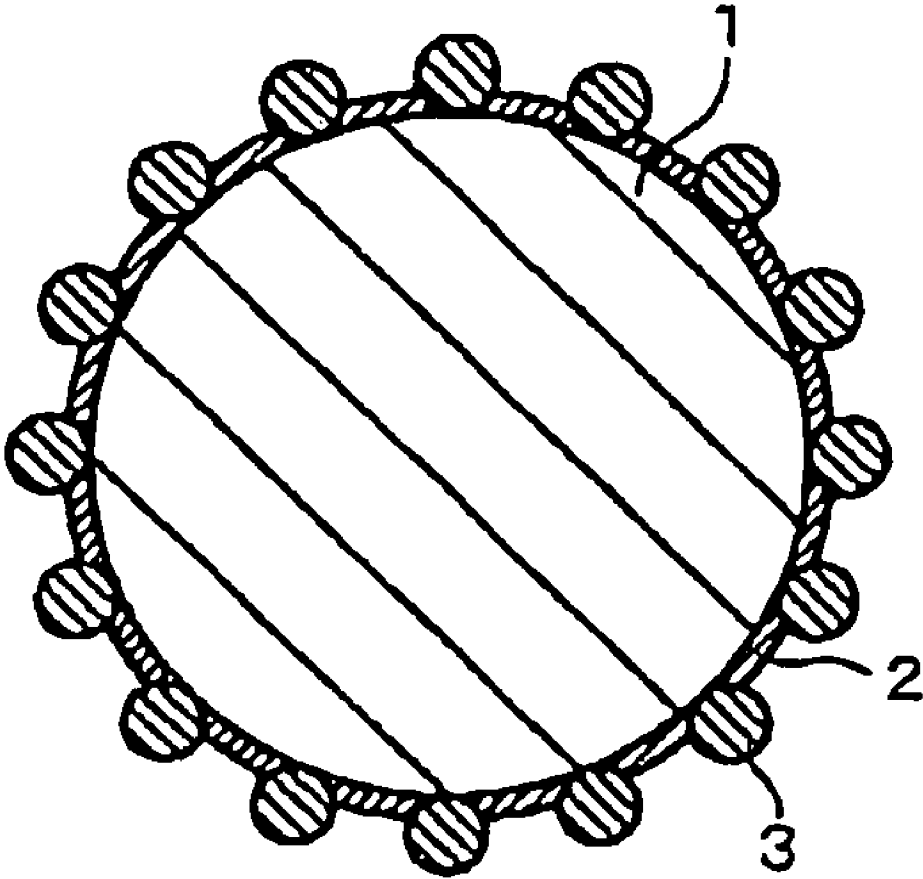
(57)摘要

本發明提供一種二次電池用正極材料之製造方法，其可簡便地製造經提高導電性與其信賴性且由橄欖石型磷酸鋁化合物所構成的正極材料。即，將以氧化物換算量(單位：莫耳%)計係含有： A_2O (A係選自於由Li及Na所構成群組中之至少1種元素)5~40%、 MO (M係選自於由Fe、Mn、Co及Ni所構成群組中之至少1種元素)40~70%以及 P_2O_5 15~40%之熔融物冷卻使其固化。將固化物與選自於由有機化合物及碳粉所構成群組中之至少1種物質混合，同時加以粉碎後，加熱而使含有橄欖石型 $AMPO_4$ 的結晶析出，並使選自於由有機化合物、碳粉以及該等反應物所構成群組中之至少1種物質結合至結晶之表面。熔融步驟與加熱步驟係於惰性條件或還原條件下實施。

1：結晶粒子

2：有機化合物之碳化物

3：碳粉





(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 201112481 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：099121127

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 25 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/136 (2010.01)*

H01M4/1397 (2010.01)

H01M4/58 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2009/06/26 日本

2009-152181

(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) ; 吉田直樹 YOSHIDA, NAOKI (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：18 項 圖式數：2 共 43 頁

(54)名稱

二次電池用正極材料之製造方法與二次電池用正極材料

(57)摘要

本發明提供一種二次電池用正極材料之製造方法，其可簡便地製造經提高導電性與其信賴性且由橄欖石型磷酸鋁化合物所構成的正極材料。即，將以氧化物換算量(單位：莫耳%)計係含有： A_2O (A係選自於由Li及Na所構成群組中之至少1種元素)5~40%、 MO (M係選自於由Fe、Mn、Co及Ni所構成群組中之至少1種元素)40~70%以及 P_2O_5 15~40%之熔融物冷卻使其固化。將固化物與選自於由有機化合物及碳粉所構成群組中之至少1種物質混合，同時加以粉碎後，加熱而使含有橄欖石型 $AMPO_4$ 的結晶析出，並使選自於由有機化合物、碳粉以及該等反應物所構成群組中之至少1種物質結合至結晶之表面。熔融步驟與加熱步驟係於惰性條件或還原條件下實施。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明有關於一種二次電池用正極材料之製造方法與二次電池用正極材料。

【先前技術】

發明背景

近年來，作為行動電話或筆記型電腦等攜帶型電子機器以及電動工具等之電源，而廣泛地使用鋰離子二次電池。鋰離子二次電池之正極材料多採用層狀岩鹽型 LiCoO_2 。但是，層狀岩鹽型 LiCoO_2 的安全性不足，且Co為資源上貧乏之元素，具有高價且價格變動大等問題。再者，隨著電動車或油電混合車等的開發與普及，鋰離子二次電池被要求在維持安全性的同時，大幅度地高容量化與大型化。

另一方面，從資源面、安全面、成本面及安定性等觀點來看，以橄欖石型磷酸鐵鋰(LiFePO_4)為代表的橄欖石型磷酸錯化合物(LiMPO_4 (M為過渡金屬元素))正作為次世代之鋰離子二次電池用正極材料而受到注目(參照專利文獻1、2)。儘管如此，橄欖石型磷酸錯化合物(LiMPO_4)相較於習知材料電阻較高，因此以其作為正極材料之鋰離子二次電池於充放電時，鋰之嵌入與脫嵌反應將變慢，其結果則是會有二次電池之容量相較於理論值容易降低之缺點。

對於此一缺點，專利文獻3記載一種使銀、鉑、金及碳

等導電性微粒子載持於橄欖石型磷酸鐵鋰粉末上之正極材料。在使用銀、鉑及金作為導電性微粒子時，除其本身價昂之外，由於比重較大，將無法避免正極材料的高比重化。在使用碳作為導電性微粒子時，雖可謀求低成本化與低比重化，但因專利文獻3係於利用固相反應生成橄欖石型磷酸鐵鋰時添加碳粉，基於固態反應時的體積變化，將難以均勻載持碳粉，且碳粉之載持力亦容易變得不足。

專利文獻4記載一種於橄欖石型磷酸鋰錯化合物(LiMPO_4 (M係Co、Ni、Mn或是Fe))之粒子內部組入由碳所構成之導電路徑(conductive path)的正極材料。在此係將原料(將橄欖石型磷酸鋰錯化合物燒成而合成出)與有機物混合，藉由燒成該混合物，在合成出橄欖石型磷酸鋰錯化合物的同時，將碳所構成之導電通路組入該粒子內部組入。若以此方法，由於燒成時之反應或體積變化等原因，會有未充分形成導電通路之虞。

專利文獻5記載一種正極材料之製造方法，其藉由將橄欖石型磷酸鋰錯化合物(LiMPO_4 (M係Fe、Co、Mn或是Ni))與具有還原性之水溶性碳水化合物於惰性條件下作加熱處理，使水溶性碳水化合物碳化而在磷酸鋰錯化合物粒子之表面或粒子間形成導電性碳層。此方法有必要事先合成橄欖石型磷酸鋰錯化合物(磷酸鐵鋰等)，其後再使水溶性碳水化合物碳化而於磷酸鋰錯化合物粒子之表面或粒子間形成碳層，因此而有製造步驟繁雜之缺點。

先行技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本特開平09-134724號公報

專利文獻2：日本特開平09-134725號公報

專利文獻3：日本特開2001-110414號公報

專利文獻4：日本特開2003-203628號公報

專利文獻5：日本特開2008-034306號公報

【發明內容】

發明概要

發明所欲解決之課題

本發明提供一種二次電池用正極材料之製造方法與二次電池用正極材料，該二次電池用正極材料之製造方法可簡便地製造經提高導電性與其信賴性且由橄欖石型磷酸鋁化合物所構成的正極材料。

解決課題之手段

本發明係下述[1]~[18]之發明。

[1] 一種二次電池用正極材料的製造方法，依序具有下列步驟：

熔融步驟，係用以製得熔融物者，該熔融物以氧化物換算量(單位：莫耳%)計係含有5~40%之 A_2O (A係選自於由Li及Na所構成群組中之至少1種元素)、40~70%之 MO (M係選自於由Fe、Mn、Co及Ni所構成群組中之至少1種元素)以及15~40%之 P_2O_5 ；

冷卻步驟，係冷卻前述熔融物而製得固化物者；

粉碎步驟，係將前述固化物與選自於由有機化合物

及碳粉所構成群組中之至少1種物質混合，同時加以粉碎而製得粉碎物；

加熱步驟，係加熱前述粉碎物而使含有橄欖石型 AMPO_4 的結晶析出，並使選自於由前述有機化合物、前述碳粉及其等之反應物所構成群組中之至少1種物質結合至前述結晶之表面者；

且，該製造方法之特徵在於：至少使前述熔融步驟與加熱步驟於惰性條件或還原條件下實施。

[2] 如[1]的二次電池用正極材料之製造方法，其係使前述冷卻步驟於惰性條件或還原條件下實施。

[3] 如[1]或[2]的二次電池用正極材料之製造方法，其中前述冷卻步驟中之前述熔融物的冷卻速度為 $100 \sim 10^{10} \text{ } ^\circ\text{C} / \text{秒}$ 。

[4] 如[1]~[3]的二次電池用正極材料之製造方法，其中前述粉碎步驟係於分散介質中進行。

[5] 如[1]~[4]的二次電池用正極材料之製造方法，其係將前述粉碎步驟所混合的選自於由前述有機化合物及碳粉所構成群組中之至少1種物質以其成為前述二次電池用正極材料中碳含量之 $0.1 \sim 20$ 質量% 的方式予以混合。

[6] 如[1]~[5]的二次電池用正極材料之製造方法，其係於前述加熱步驟使前述有機化合物之至少一部分碳化。

[7] 如[1]~[6]的二次電池用正極材料之製造方法，其中前述結晶具有下式(1)所示之組成：



(式中， x 及 y 為 $0 < x \leq 1.5$ 、 $0.8 \leq y \leq 1.2$ ； w 為依元素M之價數而定的數值，且以 $w = (x + yz + 5)/2$ (z 為元素M之價數)表示)。

[8] 如[1]~[7]的二次電池用正極材料之製造方法，其中前述有機化合物為具有水溶性之化合物。

[9] 如[1]~[8]的二次電池用正極材料之製造方法，其中前述有機化合物為具有還原性之化合物。

[10] 如[1]~[9]的二次電池用正極材料之製造方法，其係於前述熔融步驟添加還原劑。

[11] 如[1]~[10]的二次電池用正極材料之製造方法，其中前述元素A為Li。

[12] 如[1]~[11]的二次電池用正極材料之製造方法，其中前述元素M為選自於由Fe及Mn所構成群組中之至少1種元素。

[13] 如[1]~[12]的二次電池用正極材料之製造方法，其中前述結晶具有下式(2)所示之組成：



(式中， x 及 y 為 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 、 $0.95 \leq y \leq 1.05$ ； w 為依元素M之價數而定的數值，且以 $w = (x + yz + 5)/2$ (z 為元素M之價數)表示)。

[14] 如[1]~[13]的二次電池用正極材料之製造方法，其係於前述熔融步驟中，將原料調合物予以加熱而製得前述熔融物者，且前述原料調合物包含：含元素A之化合物、含元素M之化合物以及含P之化合物。

[15]如[14]的二次電池用正極材料之製造方法，其中前述熔融步驟中之含元素M之化合物係使用前述M之氧化物(但是，該1種以上氧化物的一部分或全部亦可各自形成水合鹽)。

[16]如[14]或[15]的二次電池用正極材料之製造方法，其中前述熔融步驟中之含P化合物係使用：選自於由氧化磷(P_2O_5)、磷酸銨 $((NH_4)_3PO_4)$ 、磷酸氫銨 $((NH_4)_2HPO_4$ 、 $NH_4H_2PO_4$)、磷酸(H_3PO_4)、亞磷酸(H_3PO_3)、次磷酸(H_3PO_2)及M之磷酸鹽所構成群組中之至少1種物質(但是，該1種以上物質的一部分或全部亦可各自形成水合鹽)。

[17]一種二次電池用正極材料，其特徵在於：該二次電池用正極材料係藉由如[1]~[16]之二次電池用正極材料的製造方法所製出者。

[18]一種二次電池的製造方法，其特徵在於：使用如[17]之方法所製出之二次電池用正極材料進行製造。

本發明之二次電池用正極材料的特徵在於：可由本發明之二次電池用正極材料之製造方法製得。

發明效果

若依本發明之二次電池用正極材料之製造方法，可使以有機化合物或碳粉為主之導電材均勻且強固地結合在藉加熱步驟而製得之含有橄欖石型 $AMPO_4$ 的結晶粒子表面。故而，能夠再現性及效率良好地製出經提高導電性與其信賴度且由橄欖石型磷酸錯化合物所構成的正極材料。

圖式簡單說明

第1圖為截面圖，模式性地顯示可藉由實施本發明而製得之正極材料的構成例。

第2圖係顯示本發明之實施例18~21所製得磷酸錯化合物粒子之X射線繞射圖案者。

【實施方式】

發明之實施形態

本發明係一種由橄欖石型磷酸錯化合物粒子(含橄欖石型 AMPO_4 之結晶粒子)所構成之二次電池用正極材料之製造方法，依序具有下列步驟：熔融步驟，係用以製得熔融物者，該熔融物以氧化物換算量(單位：莫耳%)計係含有5~40%之 A_2O 、40~70%之 MO 以及15~40%之 P_2O_5 ；冷卻步驟，係冷卻前述熔融物而製得固化物者；粉碎步驟，係將前述固化物與選自於由有機化合物及碳粉所構成群組中之至少1種物質混合，同時加以粉碎而製得粉碎物；加熱步驟，係加熱前述粉碎物而使含有橄欖石型 AMPO_4 的結晶析出，並使選自於由前述有機化合物、前述碳粉及其等之反應物所構成群組中之至少1種物質結合至前述結晶之表面者；以下，對各步驟加以詳述。

[熔融步驟]

熔融步驟係用以製得以氧化物換算量(單位：莫耳%)計係含有5~40%之 A_2O (A係選自於由Li及Na所構成群組中之至少1種元素)、40~70%之 MO (M係選自於由Fe、Mn、Co及Ni所構成群組中之至少1種元素)以及15~40%之 P_2O_5 的熔

融物者，且係一用以於後續冷卻步驟製得至少大部分由非晶質體構成之固化物的步驟。前述組成範圍之熔融物由於能使其熔融且具有適度黏性，因此可於後續冷卻步驟簡便地處理，故而較佳。另外，只要無特別聲明，表示組成之「%」係表示氧化物換算量(單位：莫耳%)者。

前述熔融物之組成範圍中，各成份(A_2O 、 MO 及 P_2O_5)之含量未達下限值或超出上限值時，於其後之加熱步驟中，將難以使所期望之含有橄欖石型 $AMPO_4$ 的結晶析出。在熔融物中的 MO 之含量比率大於70%且 P_2O_5 之含量比率小於15%的情況下，或者是在 A_2O 之含量比率小於5%的情況下，將難以進行熔融。另一方面，在熔融物中的 MO 之含量比率小於40%且 P_2O_5 之含量比率超過40%的情況下，或者是在 A_2O 之含量比率超過40%的情況下，原料之蒸發將變得顯著。

熔融物中各成份之含量比率以 A_2O 為10~35%、 MO 為40~60%以及 P_2O_5 為20~35%較佳。具有此種組成之熔融物可使其熔融且容易製得所期望之含有橄欖石型 $AMPO_4$ 的結晶。再者，藉由使熔融物中 A_2O 之含量比率為20~30%、 MO 之含量比率為45~55%以及 P_2O_5 之含量比率為20~30%，可製得大致上為 $AMPO_4$ 之結晶。另外，熔融物的組成可依目的之粒子組成作適當選擇，基本上調製成各成份之合計含量為100%。

在此，將熔融物製成非晶質物質(玻璃)時， P_2O_5 會成為骨架形成氧化物(Network Former)， A_2O 會成為骨架修飾氧

化物(Network modifier)，MO則會成為該等物質之中間氧化物。元素A係選自於由Li及Na所構成群組中之至少1種元素即可，尤其在將使用Li之磷酸鋇化合物(LiMPO_4)應用在正極材料時，可提高二次電池之每單位體積(質量)之容量，因此元素A以使用Li為佳。元素M僅需係選自於由Fe、Mn、Co及Ni所構成群組中之至少1種元素即可，但在謀求正極材料之低成本化的考量上，元素M宜使用選自於由Fe及Mn所構成群組中之至少1種元素。

熔融物係使用含元素A之化合物、含元素M之化合物以及含P之化合物作為原料。將該等各原料以預定比率混合為原料調合物以使熔融物之組成成為前述組成，並於惰性條件或還原條件下將該原料調合物加熱，藉此即可製得熔融物。原則上，原料調合物之組成與從該等原料調合物所製得之熔融物之組成在理論上會相對應。但是，由於原料調合物中存有容易於熔融中因揮發等而失去之成分(例如P之成分)，因此所製得之熔融物組成與從各原料饋入量計算出之氧化物換算量(單位：莫耳%)有時會有若干相異之情形。

另外，於本發明說明書中，所謂熔融係指：原料調合物溶解而成目視透明之狀態。

惰性條件表示：含有選自於由氮(N_2)、氦(He)及氬(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%以上之氣體環境。還原條件則表示：於前述惰性氣體中，添加0.1體積%以上(以1~10體積%較佳)之具有還原性之氫(H_2)、一氧化碳(CO)及氨(NH_3)等，且氧(O_2)之含量在1體積

%以下(以0.1體積%以下較佳)之氣體環境。但是，在原料分解或溶解時發生氣體的情況下，於該期間內亦可不滿足前述條件。再者，原料調合物亦可在惰性條件或還原條件下且為減壓(0.8×10^5 Pa以下)狀態下熔融。

含元素A之化合物宜使用：選自於由A之碳酸鹽(A_2CO_3)、A之氫氧化物(AOH)、A之磷酸鹽(A_3PO_4)以及A之磷酸氫鹽(A_2HPO_4 、 AH_2PO_4)所構成群組中之至少1種物質。此等物質由於可容易製得所期望之含有橄欖石型 $AMPO_4$ 的結晶而甚理想。又，亦可使用A之硝酸鹽(ANO_3)、A之氯化物(ACl)、A之硫酸鹽(A_2SO_4)以及A之草酸鹽($(COOA)_2$)及乙酸鹽(CH_3COOA)等有機酸鹽。以上化合物之該1種以上之各個物質的一部分或全部亦可各自形成水合鹽。

含元素M之化合物宜使用選自於由M之氧化物(FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 CoO 、 Co_3O_4 、 Co_2O_3 以及 NiO)、M之氫氧根氧化物($MO(OH)$)、M之金屬以及M之磷酸鹽($Fe_3(PO_4)_2$ 、 $FePO_4$ 、 $Fe_4(P_2O_7)_3$ 、 $Mn_3(PO_4)_2$ 、 $MnPO_4$ 、 $Mn_2P_2O_7$ 、 $Co_3(PO_4)_2$ 、 $Ni_3(PO_4)_2$ 以及 $Ni_2P_2O_7$)所構成群組中之至少1種物質。

此等化合物由於可容易製得所期望之含有橄欖石型 $AMPO_4$ 的結晶而為理想之原料。在此等物質中，M之氧化物因價格便宜且容易取得而甚理想。又，亦可使用M之硝酸鹽、M之氯化物、M之硫酸鹽以及M之草酸鹽、乙酸鹽及檸檬酸鹽等之有機酸鹽。以上化合物之該1種以上之各個物

質的一部分或全部亦可各自形成水合鹽。

含P之化合物宜使用：選自於由氧化磷(P_2O_5)、磷酸銨($(NH_4)_3PO_4$)、磷酸氫銨($(NH_4)_2HPO_4$ 、 $NH_4H_2PO_4$)、磷酸(H_3PO_4)、亞磷酸(H_3PO_3)、次磷酸(H_3PO_2)以及元素M之磷酸鹽所構成群組中之至少1種物質。由於此等物質可容易製得所期望之含有橄欖石型 $AMPO_4$ 的結晶，而為理想之化合物。以上化合物之該1種以上之各個物質的一部分或全部，亦可各自形成水合鹽。

原料調合物之較佳組合為：

含元素A之化合物係選自於由A之碳酸鹽(A_2CO_3)、A之碳酸氫鹽($AHCO_3$)、A之氫氧化物(AOH)、A之磷酸鹽(A_3PO_4)、A之磷酸氫鹽(A_2HPO_4 、 AH_2PO_4)、A之硝酸鹽(ANO_3)、A之氯化物(ACl)、A之硫酸鹽(A_2SO_4)以及A之草酸鹽($(COOA)_2$)或乙酸鹽(CH_3COOA)等有機酸鹽所構成群組中之至少1種物質(但是，該1種以上物質之一部分或全部亦可各自形成水合鹽)；

含元素M之化合物係選自於由M之氧化物(FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 CoO 、 Co_3O_4 、 Co_2O_3 以及 NiO)、M之氫氧根氧化物($MO(OH)$)、M之金屬以及M之磷酸鹽($Fe_3(PO_4)_2$ 、 $FePO_4$ 、 $Fe_4(P_2O_7)_3$ 、 $Mn_3(PO_4)_2$ 、 $MnPO_4$ 、 $Mn_2P_2O_7$ 、 $Co_3(PO_4)_2$ 、 $Ni_3(PO_4)_2$ 以及 $Ni_2P_2O_7$)所構成群組中之至少1種物質(但是，該1種以上物質之一部分或全部，亦可各自形成水合鹽)；

含P之化合物係選自於由氧化磷(P_2O_5)、磷酸銨

$((\text{NH}_4)_3\text{PO}_4)$ 、磷酸氫銨 $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4、\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)$ 、磷酸 (H_3PO_4) 、亞磷酸 (H_3PO_3) 、次磷酸 (H_3PO_2) 以及元素M之磷酸鹽所構成群組中之至少1種物質(但是，該1種以上物質之一部分或全部亦可各自形成水合鹽)。

更為適宜之組合為：

含元素A之化合物為A之碳酸鹽或A之碳酸氫鹽，含元素M之化合物為M之氧化物(但是，該1種以上物質之一部分或全部亦可各自形成氧化物鹽)，含P之化合物為磷酸氫銨。

再者，原料調合物中可添加還原劑。還原劑係使用碳、分解後產生CO或 NH_3 之物質、亞磷酸(鹽)、次磷酸(鹽)以及金屬M等。該等還原劑係用以達成將原料調合物之熔融氣體環境維持在惰性條件或還原條件下之功能。其中，又以碳價格便宜且易處理而甚理想。又，當爐內有設置空間時，亦可將還原劑裝入容器內配置。

只要在不使所期望之特性降低之範圍內，各原料之純度並無特別限定，但是以除去水合水後之純度在99%以上為佳，且以99.9%以上之純度更佳。各原料之粒度只要在熔融後可製得均勻的熔融物之範圍內亦無特別限定。各原料宜使用混合器、球磨機以及行星式研磨機等混合及粉碎裝置作乾式或濕式混合後予以熔融。

用於熔融原料調合物之容器宜為氧化鋁製、碳製、碳化矽製、硼化鋁製、硼化鈦製、氮化硼製、鉑製或是含鉍之鉑合金製，但亦可使用由耐火物磚所構成之容器。再者，為防止昇華及蒸發，宜將容器加蓋進行熔融。為使後續冷

卻步驟容易進行，以使用具有排出口之容器為佳。

熔融宜使用電阻加熱爐、高頻感應電爐或是離子體電弧爐(plasma arc furnace)進行。電阻加熱爐以具有鎳鉻合金等金屬製、碳化矽製或是矽化鉬製之發熱體的電爐為佳。高頻感應電爐僅需為具有感應線圈且可控制輸出功率者即可。離子體電弧爐僅需為具有由碳等所構成之電極並可利用藉該電極產生之電漿弧(plasma arc)者即可。再者，亦可應用紅外線加熱或雷射直接加熱所引起之熔融。

原料調合物可在粉體狀態下熔融，亦可將已預先成型之混合物熔融。原料調合物之熔融宜在惰性條件或還原條件下以800℃以上之溫度加熱進行，更宜在1000~1400℃下進行。又，所製得之玻璃熔融物為提高均勻性亦可予以攪拌。

[冷卻步驟]

冷卻步驟係將前述熔融物急速冷卻至室溫附近而製得固化物之步驟。固化物宜為非晶質物質。又，亦可含少量之結晶化物。少量之結晶化物於後續步驟之加熱步驟中將會成為最終所得結晶之結晶核，而具有使結晶化之控制容易進行的作用。一旦使非晶質物質結晶化而生成磷酸鋳化合物，舉例來說，與利用固相反應而從多數粉體合成出化合物之例相較下，可使反應時間縮短，更可提高化學組成、礦物組成及構造等之均勻性。此外，於加熱步驟中因固化物之結晶化所造成之體積變化較小，且因其係微量之收縮，因此可抑制有機化合物或碳粉等之結合狀態低落。

熔融物之冷卻速度宜為 $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上，更宜為 $1\times 10^4^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上。冷卻速度若在下限值以上則容易製得非晶質物。冷卻速度愈快愈容易製得非晶質物，但若考量到製造設備與大量生產性，則 $1\times 10^{10}^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 程度將會成為上限，從實用性的觀點來看宜為 $1\times 10^8^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下。熔融物之冷卻宜在惰性條件或還原條件下實施。於開放系統中急速冷卻時，宜令熔融物與冷卻介質之接觸部分周圍之氣體環境為惰性條件或還原條件。

於冷卻步驟中，適合使用的方法有：於高速旋轉之雙輥間滴下熔融物而製得片狀固化物之方法；及，將熔融物加壓於經冷卻的碳板或金屬板而製得固化物之方法。其中，前者之方法因急速冷卻程度高且可大量地進行處理而較佳。雙輥宜使用金屬製、碳製或是陶瓷製者。再者，亦可使用以下方法：利用高速旋轉之滾筒，從熔融物連續地捲取纖維狀固化物(長纖維)之方法；及，使側壁設有細孔之旋轉器高速旋轉而製得纖維狀固化物(短纖維)之方法。若使用該等裝置，可使熔融物有效地急速冷卻，而製得高純度且化學組成均勻之固化物。

固化物為片狀時，宜急速冷卻成使其平均厚度在 $200\mu\text{m}$ 以下(更宜 $100\mu\text{m}$ 以下)。呈纖維狀時，宜急速冷卻成使其平均直徑在 $50\mu\text{m}$ 以下(更宜 $30\mu\text{m}$ 以下)。藉著使平均厚度或平均直徑為上述上限值以下，可提高後續粉碎步驟及加熱步驟中之結晶化效率。另外，呈片狀時之平均厚度可藉由游標卡尺或是測微計作測定。呈纖維狀時之平均直徑可

藉由前述方法或是利用顯微鏡觀察來測定。

[粉碎步驟]

粉碎步驟係如下所述之步驟：將冷卻步驟所製得之固化物與選自於由有機化合物及碳粉所構成群組中之至少1種物質混合並同時粉碎，將固化物粉碎為所期望之粒子形狀，並製得粉碎物與有機化合物或碳粉之混合物。固化物宜於粉碎步驟中將粒徑及粒徑分布在所期望之範圍內，再於其後之加熱步驟使其結晶化。在將固化物直接加熱後粉碎的情況下，應力會集中於粉碎物而會有特性降低之虞。

將冷卻步驟所製得之固化物以可製得具有所期望之粒徑及粒徑分布之磷酸化合物粒子的方式粉碎，其後藉由實施加熱步驟，可製得粒徑及化學組成之均勻性優異且結晶性高之橄欖石型磷酸錯化合物粒子。再者，由於可想見粉碎時所產生之內部應力的大部分會於加熱步驟中消失，故而可再現性良好地獲得橄欖石型磷酸錯化合物粒子原本所具有之作為正極材料的機能，且更可提高其持續性。

粉碎步驟宜使用球磨機、噴射磨機及行星式研磨機等來進行。粉碎步驟雖可乾式實施，但仍宜使選自於由有機化合物及碳粉所構成群組中之至少1種物質均勻地分散於固化物之粉碎物表面後，以濕式進行粉碎步驟。濕式粉碎時之分散介質宜使用水或是乙醇、異丙醇、丙酮、己烷及甲苯等有機溶劑。由於水容易處理又價格便宜且安全，尤宜用作為分散介質使用。

固化物、分散介質、有機化合物以及碳粉之混合順序並無特別限定。固化物與選自於由有機化合物及碳粉所構成群組中之至少1種物質的混合，可在漿狀或糊狀下進行。由於分散介質在混合後有除去之必要，在可進行粉碎之範圍內以少量為宜。固化物粉碎後之平均粒徑並無特別限定，可依使用用途來適當設定，但固化物為片狀時，粉碎後之平均粒徑以換算為體積之中位直徑(median diameter)計宜為10nm~10 μ m，且較宜為50nm~5 μ m，更宜為300nm~3 μ m。舉例來說，粒徑之測定可利用雷射繞射/散射式粒徑測定裝置來測定。固化物為纖維狀時，宜令長度為10nm~50 μ m。超過該等上限者宜以篩等除去。

混合於固化物中之選自於由有機化合物及碳粉所構成群組中之至少1種物質係於加熱後會作為導電材而發揮機能者。分散於粉碎物表面之碳粉係藉由固著於加熱步驟所生成之磷酸錯化合物粒子表面來提昇磷酸錯化合物粒子之導電性。有機化合物則除了作為碳粉對磷酸錯化合物粒子之結合材而發揮機能之外，舉例來說，其本身亦藉加熱步驟而熱分解，進而碳化而使磷酸錯化合物粒子之導電性提高。有機化合物與碳粉中之任一者皆可做為導電材發揮機能，因此僅需將選自於由該等物質所構成群組中之至少1種物質予以混合即可。

使用碳粉作為導電材時，為提高對磷酸錯化合物粒子之結合力，宜併用有機化合物。亦即，宜於固化物中單獨混合有機化合物或者混合有機化合物與碳粉。有機化合物

於加熱步驟中之反應物(碳化物)，其自身除可作為導電材而發揮機能之外，亦可做為碳粉之結合材來發揮機能。因此，有機化合物宜具有於加熱步驟中進行熱分解反應(例如氫原子或氧原子脫離)而碳化之性質，藉此，可使有機化合物於加熱步驟中之反應物作為導電材來發揮機能。

有機化合物宜於較固化物之結晶核生成與粒成長溫度更高之溫度下分解及碳化，但固化物之結晶化所造成之體積變化小，且係微量之收縮，因此不必要限定於熱分解溫度。此外，有機化合物其自身係作為碳粉對磷酸錯化合物粒子之結合材而發揮機能，因此依情況而定，亦可於加熱步驟中不作熱分解或碳化。此時，有機化合物將與碳粉併用。有機化合物宜使用水做為溶劑，且為使有機化合物均勻地分散在固化物之粉碎物表面，有機化合物以水溶性為佳。再者，為防止粉碎時固化物(特別是表面部位)氧化，以具有還原性之有機化合物為佳。

此類有機化合物可列舉如：葡萄糖、果糖、半乳糖等單糖類；蔗糖、麥芽糖、纖維雙糖(cellobiose)、海藻糖(trehalose)等寡糖；轉化糖、糊精、直鏈澱粉、支鏈澱粉、纖維素等多糖類；以及該等之相關物質。有機化合物之分子量愈低，對於水之溶解度愈容易提高。特別是單糖類及一部分寡糖之還原性甚強。又，可使用抗壞血酸、丙胺酸及甘胺酸等胺基酸及低分子肽。再者，亦可為具有醛基或酮基等還原性官能基之有機化合物。其中，又以葡萄糖、蔗糖、葡萄糖-果糖轉化糖、焦糖、水溶性澱粉、 α 化澱粉

及羧甲纖維素等可適於使用。

碳粉宜使用碳黑、石墨及乙炔黑(acetylene black)等。藉由在固化物粉碎時混合碳粉，加熱步驟後無須另設混合碳粉之步驟。再者，藉由在固化物粉碎時將碳粉與有機化合物一起混合，正極材料內之碳粉分布變得均勻，且其與有機化合物或其熱分解物(碳化物)之接觸面積增大。因此，可提高碳粉對磷酸鋁化合物粒子之結合力。

就選自於由有機化合物及碳粉所構成群組中之至少1種物質之使用量(相對於固化物)而言，於加熱粉碎物製得磷酸鋁化合物粒子時，相對於固化物與有機化合物及/或碳粉中之碳的合計量(100質量%)，其碳含量宜為0.1~20質量%。在併用有機化合物與碳粉之情況下，該等之合計使用量則調整成前述範圍。有機化合物及碳粉之添加量若未達磷酸鋁化合物粒子碳含量之0.1質量%，則無法充分提昇磷酸鋁化合物粒子之導電性。另一方面，有機化合物與碳粉之使用量若超過磷酸鋁化合物粒子碳含量之20質量%，則磷酸鋁化合物粒子作為正極材料之特性將會有降低之虞。

[加熱步驟]

加熱步驟為下述之步驟：加熱粉碎物，使含有橄欖石型 AMPO_4 的結晶析出而製造出磷酸鋁化合物之結晶粒子，並使選自於由有機化合物、碳粉及其等之反應物所構成群組中之至少1種物質結合至磷酸鋁化合物之結晶粒子表面者。粉碎步驟以濕式進行的情況下，宜將分散介質以過濾、減壓乾燥及加熱乾燥等方式除去後，再實施加熱步驟。分

散介質之除去步驟亦可納入加熱步驟中。

加熱步驟宜於400~800℃下進行。加熱溫度若小於400℃，則即使連續進行加熱結晶亦不易析出。加熱溫度若超過800℃，粉碎物有熔解之虞。又加熱溫度較宜為400~650℃。藉由使用此等加熱溫度，可較易製得具有適度粒徑與粒度分布之粒子。

加熱步驟具有緩和或除去粉碎物及所生成磷酸錯化合物之結晶粒子之應力的效果。可以想見的是，這是因為，用以結晶化之加熱所產生的能量均勻地傳播至粉碎物，因此可緩和或除去因固化物之粉碎而積蓄之應力。若利用加熱步驟，不僅是粉碎物中之應力，就連所生成之結晶化物中之應力亦可予以緩和或除去。

加熱步驟並不限於保持一定溫度，亦可將溫度設定成多階段來進行。於400~800℃內，越使加熱溫度提高，析出的結晶粒徑有愈大之傾向，因此僅需因應所期望之粒徑來設定加熱溫度即可。基於可使結晶核生成以及粒成長之觀點，加熱時間宜為2~32小時。另外，延長加熱時間亦可使結晶粒徑增大，但其影響不若加熱溫度大，因此，欲微調整含有橄欖石型 AMPO_4 的結晶粒徑時，宜變化加熱時間來因應。加熱後之結晶粒子的平均粒徑(以換算成體積之中位直徑)宜為100nm~30 μm ，且較宜為100nm~5 μm 。

加熱步驟係於惰性條件或還原性條件下實施。具體的惰性條件或還原性條件係如前述。又，亦可於加熱爐內裝填已裝有還原劑之容器。藉此加熱步驟，可防止粉碎物(固

化物)中之M離子的氧化(例如從 M^{2+} 轉變為 M^{3+})，同時可促進粉碎物中可能含有之氧化數較高的M離子之還原(例如從 M^{3+} 轉變為 M^{2+})。藉此，可再現性更佳地製得橄欖石型磷酸錯化合物($AMPO_4$)的結晶。使熔融步驟與冷卻步驟於惰性條件或還原性條件下實施亦是依據同樣之理由。再者，藉由在惰性條件或還原性條件下實施加熱步驟，可促進有機化合物之碳化。

於粉碎步驟中附著至固化物之粉碎物表面的有機化合物與碳粉會結合至加熱步驟中所生成之磷酸錯化合物之結晶粒子表面，而作為導電材發揮機能。也就是說，有機化合物會在加熱步驟受到熱分解，且更會有至少一部分成為碳化物(反應物)而作為導電材發揮機能。有機化合物之熱分解宜在 400°C 以下進行，碳化則宜在 600°C 以下進行。除了使附著在粉碎物表面之有機化合物在與加熱步驟同一之步驟中碳化之外，因固化物之結晶化所造成之體積變化小且係微量之收縮，故而可使有機化合物之碳化物均勻且強固地結合至磷酸錯化合物之結晶粒子表面。

由於碳粉係在附著於固化物之粉碎物表面的狀態下受到加熱，又固化物之結晶化所造成之體積變化小且係微量之收縮，故而可使碳粉均勻且強固地結合至磷酸錯化合物之結晶粒子表面。再者，一起使用碳粉與有機化合物時，如第1圖所示，覆蓋結晶粒子1表面的有機化合物之碳化物2係作為碳粉3之結合材而發揮機能，因此可使碳粉3更強固地結合至結晶粒子1表面。從此觀點來看，碳粉宜與有機化

合物併用。但是，亦可使碳粉單獨作為導電材來發揮機能。

再者，附著於固化物表面之有機化合物及碳粉亦可作為結晶化物(加熱步驟中使固化物(粉碎物)結晶化而生成者)之粒成長抑制材而發揮機能。亦即，藉著有機化合物、碳粉或是該等反應物(有機化合物之熱分解物或碳化物等)，固化物(粉碎物)之結晶化物所致粒子彼此變得不易接觸，結晶粒子之粒成長因此受到抑制。將粒徑小的磷酸錯化合物粒子用作二次電池用正極材料時，鋰離子等負責導電之金屬離子的擴散路徑縮短，同時反應面積擴大，因此可提高二次電池之容量。

循前述熔融、冷卻、粉碎以及加熱步驟，可於製造橄欖石型磷酸錯化合物粒子之同時，製得使其表面均勻且強固地結合有以有機化合物與碳粉為主之導電材(有機化合物之碳化物、碳粉以及該等之混合物等)的二次電極用正極材料。另外，所製得之二次電池用正極材料中存在二次粒子時，亦可於一次粒子不受破壞之程度的範圍內進行碎解及粉碎。

將本發明之橄欖石型磷酸錯化合物粒子應用於二次電池用正極材料時，因粒子本身導電性低而有添加碳之必要，因此結晶粒子宜盡可能微細。為提高粒子之導電性，橄欖石型磷酸錯化合物粒子之平均粒徑(換算為體積之中位直徑)宜為 $10\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ ，且更宜為 $50\text{nm}\sim 3\mu\text{m}$ 。若在下限值以上，則因粒子體積不至於過大而易於製造電池用正極，甚為理想。舉例來說，粒徑之測定可利用雷射繞射/散

射式粒徑測定裝置來測定。另外，粒子宜僅由一次粒子構成。再者，於橄欖石型磷酸鋁化合物粒子表面存在碳化物的情況下，其平均粒徑(換算為體積之中間徑)宜為10nm~5 μ m。此時，由於一次粒子容易凝集，在作為正極材料應用前，宜進行破碎或輕微粉碎。

藉由本發明之製造方法，可製得粒徑與化學組成之均勻性優且具有高結晶性之橄欖石型磷酸鋁化合物粒子。此種粒子係基於粒徑與化學組成之均勻性而可謀求信賴性的提昇。又，所製得之粒子具有高結晶性，因此可抑制反覆使用過程中之機能降低。此外，由於使導電材均勻且強固地結合至粒子表面，而可提高二次電池用正極材料之導電性與其信賴性。因此，可在謀求鋰離子二次電池等之容量提昇的同時，並提供能長期維持其特性與信賴性之二次電池用正極材料。

本發明之製造方法所製造之橄欖石型磷酸鋁化合物粒子宜具有下式(1)所示之組成：



(式中，x及y為 $0 < x \leq 1.5$ 、 $0.8 \leq y \leq 1.2$ ；w為依元素M之價數而定的數值，且以 $w = (x + yz + 5)/2$ (z為元素M之價數)表示)。

具有前述組成之橄欖石型磷酸鋁化合物粒子由於化學組成之均勻性、特性及信賴性等均優異，因此可使二次電池用正極材料之特性提高。

再者，橄欖石型磷酸鋁化合物粒子較宜具有下式(2)所

示之組成且實質上僅由橄欖石型 LiMPO_4 構成：



(式中， x 及 y 為 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 、 $0.95 \leq y \leq 1.05$ ； w 為依元素 M 之價數而定的數值，且以 $w=(x+yz+5)/2$ (z 為元素 M 之價數)表示)。

此種橄欖石型磷酸錯化合物粒子更宜為橄欖石型磷酸錯化合物之結晶粒子。

橄欖石型磷酸錯化合物粒子作為二次電池用正極材料係甚為理想。

又，本發明所製造之二次電池用正極材料係使以有機化合物與碳粉為主之導電材結合至前述橄欖石型磷酸錯化合物粒子之表面者。此種二次電池用正極材料宜以碳含量成為 $0.1 \sim 20$ 質量%之方式含有作為導電材之有機化合物之碳化物與碳粉。藉此，可提高二次電池用正極材料之導電性。再者，二次電池用正極材料之碳含量更宜為可提高導電材效率之 $2 \sim 10$ 質量%。

實施例

舉實施例以具體說明本發明，但本發明並不受限於以下之說明。

(實施例1~10)

[加熱步驟]

分別秤量：碳酸鋰(Li_2CO_3)；四氧化三鐵(Fe_3O_4)、二氧化錳(MnO_2)、四氧化三鈷(Co_3O_4)或氧化鎳(NiO)；以及，磷酸二氫銨($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)，使熔融物之組成以 Li_2O 、 MO (M 係

選自於由Fe、Mn、Co及Ni所構成群組中之至少1種元素)及 P_2O_5 作為基準之氧化物換算量(單位：莫耳%)計成為如表1所示比率，以乾式予以混合及粉碎後，調製出原料調合物。

接著，將原料填充於含20質量%銦之鉑合金製附噴嘴坩鍋，並使用具有矽化鉬製發熱體的電爐，以1L/分的流量使 N_2 氣體流通，同時以 $300^\circ\text{C}/\text{分}$ 之速度昇溫，於 $1,300^\circ\text{C}$ 下加熱0.5小時使前述原料熔融。另外，將已裝入鋁容器之碳黑配置在電爐內，並於此狀態下加熱原料調合物而使其熔融。

[冷卻步驟]

接下來，一邊以電爐將設於坩鍋的噴嘴之下端部加熱一邊使熔融物滴下，並藉由通過直徑約15cm的不鏽鋼製雙輥(以每分鐘400轉之轉速旋轉)，使熔融物以 $1\times 10^5^\circ\text{C}/\text{秒}$ 之冷卻速度急速冷卻，製得片狀之固化物。另外，於雙輥與熔融物之接觸部吹送 N_2 氣體。每10片分批測定所製得之片狀物厚度，結果片狀物厚度為 $50\sim 150\ \mu\text{m}$ 。在此，使用各固化物(片狀物)之一部分，預先以示差掃描熱析計(DSC，Differential Scanning Calorimetry)求出玻璃轉移溫度與結晶化溫度。

[粉碎步驟]

將30g之前述片狀固化物加至50mL之7.5質量%葡萄糖水溶液，使用鋳製球與行星式研磨機以濕式粉碎。另外，實施例4中以雷射繞射/散射式粒度測定裝置(堀場製作所社製，裝置名：LA-950)測定固化物之平均粒徑(將葡萄糖水

洗除去後)，結果，體積換算之中位直徑為 $0.82\ \mu\text{m}$ 。

[加熱步驟]

以 110°C 使漿狀粉碎物乾燥後，於表1所示加熱溫度下，在3體積% H_2 -Ar氣體環境中加熱8小時，藉此使含有橄欖石型 LiMPO_4 之結晶粒子析出。

使用X光繞射裝置鑑定所製得結晶粒子之礦物相。其結果，實施例1~5得到與既存之 LiFePO_4 (PDF編號01-070-6684)之繞射尖峰類似的繞射圖案。實施例6~7得到與既存之 LiMnPO_4 (PDF編號01-077-0718)之繞射尖峰類似的繞射圖案。實施例8~9得到與既存之 LiCoPO_4 (PDF編號00-032-0552)之繞射尖峰類似的繞射圖案。實施例10則得到與既存之 LiNiPO_4 (PDF編號00-032-0578)之繞射尖峰類似的繞射圖案。

使用螢光X射線分析裝置以及原子吸光分析計而求得實施例3~5所製得結晶粒子之結晶部分的組成。 Fe 及 P 係使用螢光X射線分析裝置定量。 Li 則使用原子吸光分析計定量。首先，以 4MHNO_3 使結晶粒子表面之有機物氧化並予以後，添加 6MHCl 而於熱浴中進行分解。以原子吸光光度法定量分解液中之 Li 。從各定量值求得組成式。但是，假定 Fe 皆以 Fe^{2+} 的形式存在。其結果，實施例3之組成為 $\text{Li}_{0.82}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_{3.89}$ ，實施例4之組成為 $\text{Li}_{0.99}\text{Fe}_{1.02}\text{PO}_{4.02}$ ，實施例5之組成為 $\text{Li}_{1.14}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_{4.04}$ 。

接著，以掃描式電子顯微鏡觀察實施例4所製得之結晶粒子表面。其結果，確認到結晶粒子表面均勻地附著有葡

葡萄糖之碳化物。其他實施例之結晶粒子亦確認到同樣之結果。再者，使用碳分析計定量出實施例4所製得結晶粒子之碳含量，結果，C量為4.2質量%。以雷射繞射/散射式粒度測定裝置(堀場製作所社製，裝置名：LA-950)測定實施例4之粒子的粒徑分布，結果，換算為體積之中位直徑為 $1.9\mu\text{m}$ ，又，除去表面之碳化物後再加以測定之結果，換算為體積之中位直徑係 $0.85\mu\text{m}$ 。

(實施例11)

使用與實施例4相同組成之原料調合物，與實施例4同樣地實施熔融步驟與冷卻步驟。接著，將製得之固化物30g與乙炔黑2.25g加入50mL之3.75質量%之葡萄糖水溶液中，使用鋳製球與行星式研磨機以濕式進行粉碎。使此漿狀粉碎物於 110°C 下乾燥後，與實施例4同樣地加熱，藉此使含 LiFePO_4 之結晶粒子析出。

以掃描式電子顯微鏡觀察所製得之結晶粒子表面。其結果，確認到結晶粒子表面均勻地附著有葡萄糖之碳化物與源自乙炔黑之碳粒子。再者，從葡萄糖之碳化物與源自乙炔黑之碳粒子之存在形態來看，已確認葡萄糖之碳化物係作為源自乙炔黑之碳粒子之結合材而發揮機能。又，與實施例4同樣地定量結晶粒子之碳含量，結果C量為9.5質量%。

(實施例12)

使用與實施例4相同組成之原料調合物，與實施例4同樣地實施熔融步驟與冷卻步驟。接著，將製得之固化物

30g、碳黑0.75g與水溶性澱粉3.38g加入50mL之蒸餾水中，使用鉗製球與行星式研磨機以濕式進行粉碎。接著，攪拌此漿狀粉碎物同時加熱至90℃，使澱粉糊(α)化而製得凝膠狀混合物。

接著，以冷凍庫將凝膠狀混合物凍結並使其真空乾燥。將此乾燥物與實施例4同樣地加熱，藉此使含 LiFePO_4 之結晶粒子析出。以掃描式電子顯微鏡觀察所製得之結晶粒子表面。其結果，確認到結晶粒子表面均勻地附著有澱粉之碳化物與源自碳黑之碳粒子。又，與實施例4同樣地定量粒子之碳含量，結果C量為4.2質量%。

(實施例13)

使用與實施例4相同組成之原料調合物，實施例4同樣地實施熔融步驟與冷卻步驟。接著，將製得之固化物30g加入50mL之10.1質量%蔗糖水溶液中，使用鉗製球與行星式研磨機以濕式進行粉碎。將此漿狀粉碎物加溫至90℃，而製得焦糖狀混合物。將此混合物與實施例4同樣地進行加熱，藉此使含 LiFePO_4 之結晶粒子析出。

以掃描式電子顯微鏡觀察所製得之結晶粒子表面。其結果，確認到結晶粒子表面均勻地附著有蔗糖之碳化物。又，與實施例1同樣地定量結晶粒子之碳含量，結果C量為7.1質量%。

(實施例14~29)

將碳酸鋰(Li_2CO_3)、選自於由四氧化三鐵(Fe_3O_4)、二氧化錳(MnO_2)、四氧化三鈷(Co_3O_4)及氧化鎳(NiO)所構成群組

中之2種以上物質以及磷酸二氫銨($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)混合並粉碎，而使熔融物之組成以 Li_2O 、 MO (M係選自於由Fe、Mn、Co及Ni所構成群組中之2種以上元素)及 P_2O_5 作為基準之氧化物換算量(單位：莫耳%)計成為如表1所示比率，使用此原料調合物與實施例1同樣地實施熔融步驟及冷卻步驟。

接著，與實施例1同樣地，於所製得之固化物中加入葡萄糖水溶液並予以粉碎，使此漿狀粉碎物於 110°C 下乾燥後，與實施例1同樣地加熱，藉此使含 LiMPO_4 之結晶粒子析出。

使用X光繞射裝置鑑定如此製得之各結晶粒子之礦物相。其結果，任一者皆得到與既存之 LiFePO_4 (PDF編號01-070-6684)、 LiMnPO_4 (PDF編號01-077-0718)、既存之 LiCoPO_4 (PDF編號00-032-0552)及既存之 LiNiPO_4 (PDF編號00-032-0578)中之至少1種物質之繞射尖峰類似的繞射圖案。茲將實施例18~21所製得之粒子之X光繞射圖案示於第2圖。

使用螢光X射線分析裝置以及原子吸光分析計而求得實施例19~20所製得結晶粒子之結晶部分之組成。Fe、Mn、Co、Ni及P係使用螢光X射線裝置定量。Li則與實施例3同樣地使用原子吸光分析計定量。其結果，實施例19之組成為 $\text{Li}_{0.99}\text{Fe}_{0.59}\text{Mn}_{0.40}\text{PO}_{3.99}$ ，實施例20之組成為 $\text{Li}_{1.02}\text{Fe}_{0.39}\text{Mn}_{0.62}\text{PO}_{4.02}$ 。又，與實施例4同樣地觀察各實施例之結晶粒子表面狀態，結果確認到獲得與實施例4同樣之表面狀態。碳含量亦相同。

(比較例1)

分別秤量碳酸鋰(Li_2CO_3)、四氧化三鐵(Fe_3O_4)以及磷酸二氫銨($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)，使熔融物之組成以 Li_2O 、 FeO 及 P_2O_5 為基準之氧化物換算量(單位：莫耳%)計成為37.5%、25.0%、37.5%，以乾式混合並粉碎而製得原料調合物後，除了使全部步驟均於大氣下進行以外，與實施例1相同地實施熔融、冷卻、粉碎及加熱(溫度：540°C)之各步驟。另外，於熔融步驟中並未配置還原劑(碳黑)。使用X光繞射裝置鑑定所製得粒子之礦物相，結果得到與既存之 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (PDF編號01-078-1106)之繞射尖峰類似的繞射圖案。由於熔融步驟與加熱步驟未在惰性條件或還原條件下實施，而無法製得含 LiMPO_4 之結晶粒子。

[表 1]

	熔融物之組成(mol%)							加熱溫度 (℃)
	Li ₂ O	MO					P ₂ O ₅	
		FeO	MnO	CoO	NiO	合計		
實施例1	7.6	61.0	—	—	—	61.0	31.4	510
實施例2	14.2	56.7	—	—	—	56.7	29.2	530
實施例3	20.9	52.2	—	—	—	52.2	26.9	550
實施例4	24.6	49.6	—	—	—	49.6	25.6	550
實施例5	28.4	47.3	—	—	—	47.3	24.4	550
實施例6	16.7	—	55.6	—	—	55.6	27.8	490
實施例7	21.1	—	52.6	—	—	52.6	26.3	490
實施例8	16.7	—	—	55.6	—	55.6	27.8	580
實施例9	21.1	—	—	52.6	—	52.6	26.3	580
實施例10	21.1	—	—	—	52.6	52.6	26.3	580
實施例11	24.8	49.6	—	—	—	49.6	25.6	550
實施例12	24.8	49.6	—	—	—	49.6	25.6	550
實施例13	24.8	49.6	—	—	—	49.6	25.6	550
實施例14	21.1	31.6	21.1	—	—	52.6	26.3	550
實施例15	21.1	21.1	31.6	—	—	52.6	26.3	550
實施例16	28.6	28.6	19.1	—	—	47.6	23.8	550
實施例17	28.6	19.1	28.6	—	—	47.6	25.0	550
實施例18	25.0	40.0	10.0	—	—	50.0	25.0	540
實施例19	25.0	30.0	20.0	—	—	50.0	25.0	530
實施例20	25.0	20.0	30.0	—	—	50.0	25.0	510
實施例21	25.0	10.0	40.0	—	—	50.0	25.0	510
實施例22	25.0	30.0	—	20.0	—	50.0	25.0	550
實施例23	25.0	30.0	—	—	20.0	50.0	25.0	590
實施例24	25.0	16.7	16.7	16.7	—	50.0	25.0	560
實施例25	25.0	12.5	12.5	12.5	12.5	50.0	25.0	520
實施例26	25.0	—	25.0	25.0	—	50.0	25.0	520
實施例27	25.0	—	25.0	—	25.0	50.0	25.0	520
實施例28	25.0	—	—	25.0	25.0	50.0	25.0	520
實施例29	25.0	—	16.7	16.7	16.7	50.0	25.0	520
比較例1	37.5	25.0	—	—	—	—	37.5	540

(實施例 30)

以實施例 4 所製得結晶粒子做為活性物質，將其與作為接著劑之聚二氟亞乙烯樹脂及作為導電材之乙炔黑秤量成質量比為 85：5：10 之比例，並與作為溶劑之 N-甲基吡咯啉酮均勻混合而製成漿料。接著，以桿塗機將此漿料塗佈於厚度 30 μ m 之鋁箔。大氣中於 120°C 下使其乾燥除去溶劑

後，以輥軋機將塗佈層壓密後，切出寬10mm×長40mm之短條狀。

剝離塗佈層，僅留下短條狀鋁箔先端10×10mm之部分做為電極。製得之電極於輥軋後之塗佈層厚度為20 μ m。製得之電極於150℃下真空乾燥後，搬入充滿純化氫氣之套手工作箱(glove box)內，與將鎳網壓附於鋁箔之對極隔著多孔性聚乙烯膜製分離件相對向，更以聚乙烯板夾合固定兩側。

將此對向電極置入聚乙烯製燒杯內，以1mol/L之濃度將六氟化磷酸鋰溶解於碳酸仲乙酯與碳酸甲乙酯之混合溶劑(1:1體積比)中，再注入非水電解液，使對向電極充分地浸漬。自燒杯取出浸漬電解液後之電極，置入鋁積層膜袋，取出導線部分並加以密封而構成半電池。以如下方式測定此半電池之特性。

[Li離子二次電池用正極之充放電特性評價]

首先，將製得之半電池置入25℃之恆溫槽內，與定電流充放電實驗機(北斗電工社製)連接後進行充放電實驗。電流密度係以每質量單位之電極活性物質(除去導電材與接著劑之質量)的電流值為85mA/g來進行充放電。以Li對極基準，令充電終止電位為4.2V，到達終止電壓後即立刻開始放電。以Li對極基準，令放電終止電壓為2.0V。將此充放電循環反覆進行10個循環。第10個循環之放電容量為150mAh/g。

(實施例31)

除使用實施例21所製得之結晶粒子作為活性物質以

外，與實施例30同樣地製造電極及半電池。並與實施例30同樣地評價所製得半電池之充放電特性。但是，令電流密度為17mA/L。第10個循環之放電容量為130mAh/g。

(實施例32)

以實施例11所製得結晶粒子作為活性物質，秤量其與做為接著劑之聚二氟亞乙烯樹脂，使質量比成95：5之比例，並與作為溶劑之N-甲基吡咯啉酮充分混合後製成漿料。在此並未混合作為導電材之乙炔黑。除使用此種漿料以外，與實施例30同樣地製造電極及半電池。並與實施例30同樣地評價所製得半電池之充放電特性。第10個循環之放電容量為152mAh/g。

(比較例2)

分別秤量碳酸鋰(Li_2CO_3)、四氧化三鐵(Fe_3O_4)以及磷酸二氫銨($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)，使熔融物之組成以 Li_2O 、 FeO 及 P_2O_5 為基準之氧化物換算量(單位：莫耳%)計成為24.8%、49.6%、49.6%(與實施例4同組成)，以乾式進行混合並粉碎，製得原料調合物。使用此種原料調合物，與實施例1同樣地實施熔融、冷卻及粉碎之各步驟，更透過網目大小106 μm 之篩除去粗大粒子。不對此粉碎物施加實施例4中所實施之加熱步驟而用作正極材料，與實施例30同樣地製造電極及半電池。與實施例30同樣地評價所製得半電池之充放電特性。第10個循環之放電容量為59mAh/g。由於未經加熱步驟，其特性不夠充分。

(比較例3)

不於比較例2製造之粉碎物中混合作為導電材發揮機能之有機化合物與碳粉，實施加熱步驟。使用所製得之結晶化物作為正極材料，與實施例30同樣地製造電極及半電池。並與實施例30同樣地評價所製得半電池之充放電特性。第10個循環之放電容量為97mAh/g。由於未混合作為導電材而發揮機能之有機化合物與碳粉，其特性不夠充分。產業上之可利用性

本發明之製造方法可使用在製造二次電池用正極材料所用之橄欖石型磷酸錯化合物粒子。

另外，在此引用已在2009年6月26日申請的日本專利申請案2009-152181號之專利說明書、申請專利範圍、圖式及發明摘要的所有內容，並納入作為本發明說明書的揭示內容。

【圖式簡單說明】

第1圖為截面圖，模式性地顯示可藉由實施本發明而製得之正極材料的構成例。

第2圖係顯示本發明之實施例18~21所製得磷酸錯化合物粒子之X射線繞射圖案者。

【主要元件符號說明】

1…結晶粒子

3…碳粉

2…有機化合物之碳化物

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：

99121127

※申請日：

2010.8.25

※IPC 分類：

H01M 4/36

(2010.01)

H01M 4/37

(2010.01)

H01M 4/38

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

二次電池用正極材料之製造方法與二次電池用正極材料

H01M 10/525

(2010.01)

二、中文發明摘要：

本發明提供一種二次電池用正極材料之製造方法，其可簡便地製造經提高導電性與其信賴性且由橄欖石型磷酸錯化合物所構成的正極材料。即，將以氧化物換算量(單位：莫耳%)計係含有： A_2O (A係選自於由Li及Na所構成群組中之至少1種元素)5~40%、 MO (M係選自於由Fe、Mn、Co及Ni所構成群組中之至少1種元素)40~70%以及 P_2O_5 15~40%之熔融物冷卻使其固化。將固化物與選自於由有機化合物及碳粉所構成群組中之至少1種物質混合，同時加以粉碎後，加熱而使含有橄欖石型 $AMPO_4$ 的結晶析出，並使選自於由有機化合物、碳粉以及該等反應物所構成群組中之至少1種物質結合至結晶之表面。熔融步驟與加熱步驟係於惰性條件或還原條件下實施。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種二次電池用正極材料的製造方法，依序具有下列步驟：

熔融步驟，係用以製得熔融物者，該熔融物以氧化物換算量(單位：莫耳%)計係含有5~40%之 A_2O (A係選自於由Li及Na所構成群組中之至少1種元素)、40~70%之 MO (M係選自於由Fe、Mn、Co及Ni所構成群組中之至少1種元素)以及15~40%之 P_2O_5 ；

冷卻步驟，係冷卻前述熔融物而製得固化物者；

粉碎步驟，係將前述固化物與選自於由有機化合物及碳粉所構成群組中之至少1種物質混合，同時加以粉碎而製得粉碎物；

加熱步驟，係加熱前述粉碎物而使含有橄欖石型 $AMPO_4$ 的結晶析出，並使選自於由前述有機化合物、前述碳粉及其等之反應物所構成群組中之至少1種物質結合至前述結晶之表面者；

且，該製造方法之特徵在於：至少使前述熔融步驟與加熱步驟於惰性條件或還原條件下實施。

2. 如申請專利範圍第1項之二次電池用正極材料的製造方法，其係使前述冷卻步驟於惰性條件或還原條件下實施。
3. 如申請專利範圍第1項或第2項之二次電池用正極材料的製造方法，其中前述冷卻步驟中之前述熔融物的冷卻速度為 $100\sim 10^{10}^{\circ}C/秒$ 。

4. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之二次電池用正極材料的製造方法，其中前述粉碎步驟係於分散介質中進行。
5. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之二次電池用正極材料的製造方法，其係將前述粉碎步驟所混合的選自於由前述有機化合物及碳粉所構成群組中之至少1種物質以其成為前述二次電池用正極材料中碳含量之0.1~20質量%的方式予以混合。
6. 如申請專利範圍第1至5項中任一項之二次電池用正極材料的製造方法，其係於前述加熱步驟使前述有機化合物之至少一部分碳化。
7. 如申請專利範圍第1至6項中任一項之二次電池用正極材料的製造方法，其中前述結晶具有下式(1)所示之組成：



(式中，x及y為 $0 < x \leq 1.5$ 、 $0.8 \leq y \leq 1.2$ ；w為依元素M之價數而定的數值，且以 $w = (x + yz + 5)/2$ (z為元素M之價數)表示)。

8. 如申請專利範圍第1至7項中任一項之二次電池用正極材料的製造方法，其中前述有機化合物為具有水溶性之化合物。
9. 如申請專利範圍第1至8項中任一項之二次電池用正極材料的製造方法，其中前述有機化合物為具有還原性之化合物。

10. 如申請專利範圍第1至9項中任一項之二次電池用正極材料的製造方法，其係於前述熔融步驟添加還原劑。
11. 如申請專利範圍第1至10項中任一項之二次電池用正極材料的製造方法，其中前述元素A為Li。
12. 如申請專利範圍第1至11項中任一項之二次電池用正極材料的製造方法，其中前述元素M為選自於由Fe及Mn所構成群組中之至少1種元素。
13. 如申請專利範圍第1至12項中任一項之二次電池用正極材料的製造方法，其中前述結晶具有下式(2)所示之組成：



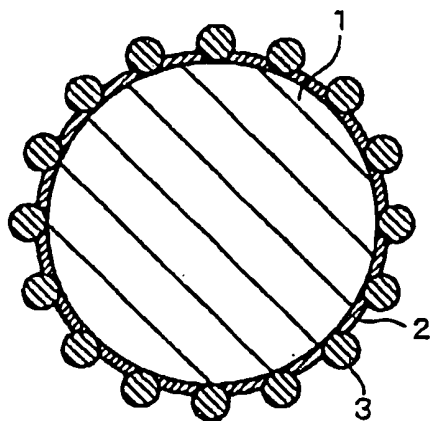
(式中，x及y為 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 、 $0.95 \leq y \leq 1.05$ ；w為依元素M之價數而定的數值，且以 $w=(x+yz+5)/2$ (z為元素M之價數)表示)。

14. 如申請專利範圍第1至13項中任一項之二次電池用正極材料的製造方法，其係於前述熔融步驟中，將原料調合物予以加熱而製得前述熔融物者，且前述原料調合物包含：含元素A之化合物、含元素M之化合物以及含P之化合物。
15. 如申請專利範圍第14項之二次電池用正極材料的製造方法，其中前述熔融步驟中之含元素M之化合物係使用前述M之氧化物(但是，該1種以上氧化物的一部分或全部亦可各自形成水合鹽)。
16. 如申請專利範圍第14項或第15項之二次電池用正極材

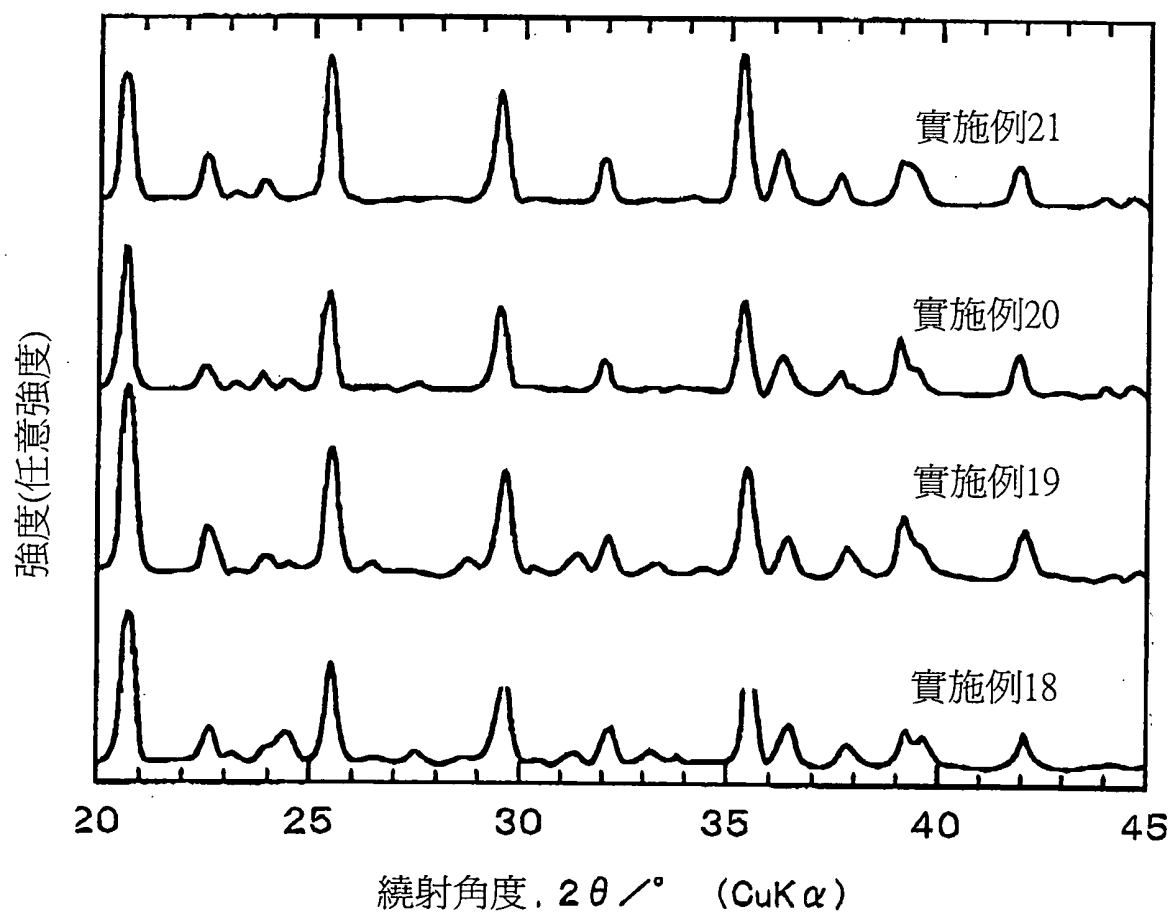
料的製造方法，其中前述熔融步驟中之含P化合物係使用：選自於由氧化磷(P_2O_5)、磷酸銨($(NH_4)_3PO_4$)、磷酸氫銨($(NH_4)_2HPO_4$ 、 $NH_4H_2PO_4$)、磷酸(H_3PO_4)、亞磷酸(H_3PO_3)、次磷酸(H_3PO_2)及M之磷酸鹽所構成群組中之至少1種物質(但是，該1種以上物質的一部分或全部亦可各自形成水合鹽)。

17. 一種二次電池用正極材料，其特徵在於：該二次電池用正極材料係藉由如申請專利範圍第1至16項中任一項之二次電池用正極材料的製造方法所製出者。
18. 一種二次電池的製造方法，其特徵在於：使用如申請專利範圍第17項之方法所製出之二次電池用正極材料進行製造。

第1圖



第2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：

1…結晶粒子

2…有機化合物之碳化物

3…碳粉

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)