

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2013年1月24日 (24.01.2013)



(10) 国际公布号
WO 2013/010505 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/58 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2012/078973
- (22) 国际申请日: 2012年7月20日 (20.07.2012)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
61/509,636 2011年7月20日 (20.07.2011) US
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 台湾立凯电
科技股份有限公司 (ADVANCED LITHIUM ELEC-
TROCHEMISTRY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国台湾省
桃园县桃园市兴华路2之1号, Taiwan 330 (CN)。
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 余佩蓉 (YU, Peijung)
[CN/CN]; 中国台湾省桃园县桃园市兴华路2之1
号, Taiwan 330 (CN)。 谢瀚纬 (HSIEH, Hanwei)
[CN/CN]; 中国台湾省桃园县桃园市兴华路2之1
号, Taiwan 330 (CN)。

- (74) 代理人: 隆天国际知识产权代理有限公司 (LUN-
GTIN INTERNATIONAL INTELLECTUAL PROP-
ERTY AGENT LTD.); 中国北京市朝阳区慧忠路5
号远大中心B座18层, Beijing 100101 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保
护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,
RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY,
TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保
护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA,
RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ,
BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING BATTERY COMPOSITE MATERIAL AND PRECURSOR THEREOF

(54) 发明名称: 电池复合材料及其前驱体的制备方法

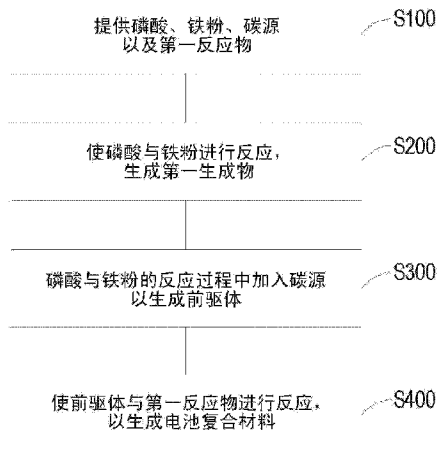


图 1 / Fig. 1

S100 PROVIDE PHOSPHORIC ACID, IRON POWDER, A CARBON SOURCE AND A FIRST REACTANT
 S200 REACT PHOSPHORIC ACID AND THE IRON POWDER, TO GENERATE A FIRST PRODUCT
 S300 ADD A CARBON SOURCE DURING THE REACTION OF PHOSPHORIC ACID AND THE IRON POWDER, TO GENERATE A PRECURSOR
 S400 REACT THE PRECURSOR AND THE FIRST PRODUCT, TO GENERATE A BATTERY COMPOSITE MATERIAL

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a battery composite material, at least comprising: a step of providing phosphoric acid, iron powder, a carbon source and a first reactant, wherein the chemical formula of phosphoric acid is H_3PO_4 , the chemical formula of the iron powder is Fe; a step of reacting phosphoric acid and the iron powder, to generate a first product; a step of calcinating the first product to generate a precursor, wherein the chemical formula of the precursor is $Fe_7(PO_4)_6$; and a step of reacting the precursor and the first reactant and calcinating the reaction mixture, to generate a battery composite material. In the present invention, the preparation is performed without using a base compound, and the grinding time in the manufacturing process is reduced, thereby reducing the cost in time and money. At the same time, the efficacy of reducing the difficulty of the manufacturing process and operation of the production line is achieved.

(57) 摘要: 本发明涉及一种电池复合材料的制备方法, 至少包括: 提供磷酸、铁粉、碳源以及第一反应物的步骤, 其中, 磷酸的化学式为 H_3PO_4 , 铁粉的化学式为 Fe; 使磷酸与铁粉进行反应, 以生成第一生成物的步骤; 煅烧第一生成物以生成前驱体的步骤, 其中, 前驱体的化学式为 $Fe_7(PO_4)_6$; 以及使前驱体、碳源与第一反应物进行反应, 再煅烧反应的混合物, 以生成电池复合材料的步骤。本发明可在无需使用碱类化合物的情况下进行制备并缩短制造工序研磨时间, 从而降低时间及金钱成本。同

时, 还可达到降低制造工序及生产线操作难度的功效。



WO 2013/010505 A1

RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, **本国际公布:**
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。 — 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

电池复合材料及其前驱体的制备方法

技术领域

- 5 本发明涉及一种制备方法，尤其是，涉及一种电池复合材料及其前驱体的制备方法。

背景技术

10 由于全球能源的持续短缺，造成石油价格高居不下，以及近年来环保意识的逐渐抬头，目前相关产业最关心的议题莫过于如何提供环保、干净又不失效能的能源。在各种替代性的能源中，化学电池是目前业界积极研发的技术。随着相关产业持续投入研发，不但使电池的技术不断精进、提升，同时也广泛地应用于日常生活，例如消费性电子产品、医疗器材、电动脚踏车、电动机车、电动汽车以及电动巴士等。

15 其中，磷酸铁锂（ LiFePO_4 ，简称 LFP）复合材料电池，因为其不会有爆炸的危险，且具有大电流、循环寿命长等优点，故广为市场所接受，以取代铅酸、镍氢、镍镉等低功率、高污染的传统电池。经过多年研发，更开发出了纳米金属氧化物共晶体化磷酸铁锂化合物（LFP-NCO）电池，其是由含有锂、铁、磷与金属或金属化合物的前驱体所形成的单一不可分割化合物，并且是一种非掺杂也非涂布型态的材料，可大幅改善传统磷酸铁锂材料导电率
20 较低及杂质多的问题，且价格比传统磷酸铁锂材料便宜，具有较佳的市场竞争力，遂成为目前市场的主流。

然而，目前应用于纳米金属氧化物共晶体化磷酸铁锂化合物的制备方法，多数是通过磷酸铁（ FePO_4 ）、氢氧化锂（ LiOH ）以及碳酸锂（ Li_2CO_3 ）进
25 行反应而制备，由于氢氧化锂的原料成本较高，且制备时须使用较多的磷酸铁原料，并耗费较多时间进行原料研磨，使得电池的单位时间及金钱成本连带提高，再加上该反应包括酸碱中和反应，故对制造工序 pH 值相当敏感，更会连带造成原料黏滞，进而导致制造工序的管路堵塞，且由于酸碱中和伴随的吸、放热现象，使制造工序温度无法稳定控制，加大了制造工序的操作
30 难度。此外，前述制备方法在制造工序中须经过多次原料移槽的动作，导致原料可能造成污染的风险，严重影响产品质量。

因此，如何改善上述现有技术的缺陷，提升产品质量，降低原料、时间成本以及制造工序操作难度，实为目前迫切需要解决的问题。

发明内容

5 本发明的主要目的在于，提供一种电池复合材料及其前驱体的制备方法，以解决现有电池的制备中存在的所需原料及时间成本较高，且酸碱中和反应造成制造工序 pH 值敏感、管路堵塞及温度控制不易，以及多次原料移槽导致污染等缺点。

10 本发明的另一目的在于，提供一种电池复合材料及其前驱体的制备方法，通过反应产生的前驱体来制备电池复合材料，可大幅缩短研磨所需时间，进而降低单位时间及金钱成本。同时，还可达到降低制造工序 pH 值敏感性、避免原料黏滞及管路堵塞以及稳定控制制造工序温度，进而降低制造工序及生产线的操作难度。

15 本发明的另一目的在于，提供一种电池复合材料及其前驱体的制备方法，通过磷酸、去离子水与铁粉的二次反应，使磷酸与铁粉充分反应，以达到有效降低原料的浪费并全面提升产品质量的功效。

20 为达成上述目的，本发明的一实施方式提供一种电池复合材料的制备方法，至少包括：(a) 提供磷酸、铁粉、碳源(如醣类、有机化合物、聚合物或高分子材料)以及第一反应物的步骤，该磷酸的化学式为 H_3PO_4 ，该铁粉的化学式为 Fe；(b) 使该磷酸与该铁粉进行反应，以生成第一生成物的步骤，此步骤中还可加入碳源进行反应；(c) 煅烧该第一生成物以生成前驱体的步骤，该前驱体的化学式为 $Fe_7(PO_4)_6$ ；以及(d)使该前驱体、碳源与该第一反应物进行反应，再煅烧反应的混合物，以生成该电池复合材料的步骤。

25 为达成上述目的，本发明的另一实施方式提供一种电池复合材料的制备方法，至少包括：(a) 提供磷酸、铁粉、碳源(如醣类、有机化合物、聚合物或高分子材料)以及第一反应物的步骤，该磷酸的化学式为 H_3PO_4 ，该铁粉的化学式为 Fe；(b) 通过去离子水溶解第一一定量的该磷酸，以形成第一磷酸溶液的步骤；(c) 使该第一磷酸溶液与该铁粉进行反应的步骤；(d) 加入具有第二定量该磷酸的第二磷酸溶液，并使该第一磷酸溶液、该第二磷酸溶液与该
30 铁粉进行反应，以生成前驱体溶液的步骤，其中，该第一定量与该第二定量

的重量比例为 3 比 1，在(c)或(d)步骤中还可加入碳源进行反应；(e) 对该前驱体溶液进行一喷雾干燥动作及一热处理动作，以得到前驱体的步骤，该前驱体的化学式为 $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ ；以及，(f) 使该前驱体与该第一反应物进行反应，以生成该电池复合材料的步骤。

5 为达成上述目的，本发明的另一实施方式提供一种电池复合材料前驱体的制备方法，至少包括：使在溶液中释放磷酸根离子的化合物与铁粉进行反应，以生成第一生成物的步骤，此步骤中还可加入碳源(如醣类、有机化合物、聚合物或高分子材料)一同进行反应；以及，热处理该第一生成物以生成前驱体的步骤，该前驱体的化学式为 $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ 。

10 为达成上述目的，本发明的另一实施方式提供一种电池复合材料的制备方法，至少包括：将 $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ 作为前驱体，并使该前驱体与第一反应物进行反应，再煅烧反应的混合物，以生成电池复合材料的步骤，其中，该电池复合材料的化学式为 LiFePO_4 ，第一反应物为含锂的化合物，如 LiOH 或 Li_2CO_3 ，或多种含锂化合物的混合物。

15

附图说明

图 1 为本发明优选实施例的电池复合材料的制备方法流程图。

图 2 为本发明电池复合材料的制备方法的一细部流程图。

图 3 为本发明电池复合材料的制备方法的另一细部流程图。

20 图 4 为本发明电池复合材料的制备方法的又一细部流程图。

图 5 为以本发明电池复合材料的制备方法制备的前驱体的 X 射线衍射分析图。

图 6 为以本发明电池复合材料的制备方法制备的前驱体的扫描式电子显微镜分析图。

25 图 7 为以本发明电池复合材料的制备方法制备的电池复合材料成品的 X 射线衍射分析图。

图 8 为以本发明电池复合材料的制备方法制备的电池复合材料成品的扫描式电子显微镜分析图。

30 图 9 为以本发明电池复合材料的制备方法制备的电池复合材料成品制成的钮扣型电池的充放电性图。

其中，附图标记说明如下：

S100~S400：步骤

S201~S203：步骤

S301~S303：步骤

5 S401~S404：步骤

具体实施方式

体现本发明特征与优点的一些典型实施例将在后段的说明中详细叙述。应理解的是，本发明能够在不同的实施方式上具有各种的变化，其皆不脱离
10 本发明的范围，且其中的说明及图示在本质上是当作说明之用，而非用以限制本发明。

请参阅图 1，其为本发明优选实施例的电池复合材料的制备方法流程图。如图 1 所示，本发明电池复合材料的制备方法包括如下步骤：首先，如步骤
15 S100 所示，提供磷酸、铁粉、碳源(糖类、有机化合物、聚合物或高分子材料)以及第一反应物。其中，磷酸的化学式为 H_3PO_4 ，且铁粉的化学式为 Fe 。在一些实施例中，糖类可为例如但不限于果糖、蔗糖、乳糖、半乳糖等，高分子材料可为例如但不限于聚乙烯吡咯烷酮 (PVP，化学式为 $(C_6H_9NO)_n$)，且第一反应物可为碳酸锂 (化学式为 Li_2CO_3)、氢氧化锂(化学式为 $LiOH$) 或其它带有锂原子的化合物，或多种含锂化合物的混合物，但不以此为限。

20 其次，如步骤 S200 所示，使磷酸与铁粉进行反应，以生成第一生成物，在此实施例中，该第一生成物为磷酸铁的无定形体，化学式为 $a-FePO_4 \cdot xH_2O$ ，其中 x 大于 0。

然后，如步骤 S300 所示，在磷酸与铁粉的反应及研磨过程中加入碳源，并在煅烧研磨混合物后生成前驱体，该前驱体的化学式为 $Fe_7(PO_4)_6$ 。

25 最后，如步骤 S400 所示，使前驱体与第一反应物进行反应，以生成电池复合材料，例如 $LiFePO_4$ 。步骤 S400 中还可加入金属氧化物，如 V_2O_5 、 MgO 等，则可得含有金属氧化物的 $LiFePO_4$ 材料，该含有金属氧化物的 $LiFePO_4$ 材料可称之为“纳米金属氧化物共晶体化磷酸铁锂化合物 (LFP-NCO)”。

由此可见，本发明电池复合材料的制备方法，通过反应产生的前驱体与
30 带有锂原子的化合物进行反应以制备电池复合材料，使得可用的锂化合物不限于氢氧化锂，进而降低原料成本。同时，还可达到降低制造工序 pH 值敏

感性、避免原料黏滞及管路堵塞以及稳定控制制造工序温度，进而降低制造工序及生产线的操作难度等功效。

请参阅图 2 并配合图 1，其中，图 2 为本发明电池复合材料的制备方法的一细部流程图。如图 1 及图 2 所示，本发明电池复合材料的制备方法的步骤 S200 的细部流程包括如下步骤：如步骤 S201 所示，在第一温度环境中，例如预热至摄氏 40 度至 50 度的环境中，通过去离子水溶解第一一定量的磷酸，以形成第一磷酸溶液，且以预热至摄氏 42 度的环境为优选，但不以此为限。接着，如步骤 S202 所示，在第二温度环境中，使第一磷酸溶液与铁粉进行反应，并在达到第二温度后，降温至第三温度并保持一第一时间。根据本发明的构想，还可以其它于混合后在溶液中释放磷酸根离子的化合物与铁粉进行反应，但不以此为限。其中，第二温度可为摄氏 60 度以下并以摄氏 60 度为优选，且第三温度可为摄氏 50 度以下并以摄氏 50 度为优选。至于第一时间，则为至少 3 小时的时间，并以 3 小时为优选。

换言之，步骤 S202 的优选实施例为：在摄氏 60 度的环境中，使第一磷酸溶液与铁粉进行反应，并于达到摄氏 60 度后，降温至摄氏 50 度并保持 3 小时，但不以此为限。而后，如步骤 S203 所示，降温至第四温度，并加入具有第二定量磷酸的第二磷酸溶液，并使第一磷酸溶液、第二磷酸溶液与铁粉持续反应一第二时间，以生成第一生成物。

在此实施例中，该第一生成物为磷酸铁的无定形体，化学式为 $a\text{-FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}(x>0)$ ，第四温度为摄氏 30 度以下，优选为摄氏 30 度，第二时间为至少 23 小时，优选为 23 小时，且第一定量与第二定量的重量比例为 3 比 1，即第一定量为 75%，第二定量为 25%，通过磷酸、去离子水与铁粉的二次反应，可使磷酸溶液与铁粉充分反应，以达到有效降低原料的浪费并全面提升产品质量的功效。

在前述反应满 26 小时后，进行本发明电池复合材料的制备方法的步骤 S300，以下将说明其细部流程。请参阅图 3，其为本发明电池复合材料的制备方法的另一细部流程图。首先，如图 3 的步骤 S301 所示，对第一生成物以第一转速进行研磨动作，该第一转速为每分钟 450 转至 650 转(450-650rpm)，且以每分钟 550 转(550rpm)为优选。

其次，如步骤 S302 所示，在研磨动作进行中加入碳源，优选为进行一第

三时间，例如至少 5 分钟后，加入碳源，该碳源如高分子材料 PVP，以生成前驱体溶液，同时持续进行研磨动作，直到如步骤 S303 所示，前驱体溶液中平均粒子直径（即平均粒度 D50）研磨至小于第一长度时，例如但不限于小于 1 微米(1 μm)时，对前驱体溶液进行喷雾干燥动作以及热处理动作，以得到干燥的前驱体，该前驱体的化学式为 $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ 。

其中，喷雾干燥动作的实现是通过一转盘式喷雾干燥机，其入口温度为摄氏 210 度，出口温度为摄氏零下 95 度，且转盘转速为 350 赫兹，但不以此为限。此外，该热处理动作是将经过喷雾干燥后的成品，置于一纯氮气环境中，并依次先以摄氏 280 度热处理 2 小时，再以摄氏 350 度进行 1 小时的热处理，但不以此为限。

至此，本发明电池复合材料的制备方法所述的前驱体已制备完成，以下将说明后续步骤 S400 的细部流程。请参阅图 4，其为本发明电池复合材料的制备方法的又一细部流程图。如图 4 所示，步骤 S401 将前驱体，也即 $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ 与第一反应物混合，该第一反应物可为碳酸锂（化学式为 Li_2CO_3 ）、氢氧化锂(化学式为 LiOH)或其它带有锂原子的化合物，或多种含锂化合物的混合物。紧接着，如步骤 S402 所示，加入分散剂并进行喷雾造粒动作。然后，如步骤 S403 所示，进行高温煅烧动作。最后，则如步骤 S404 所示，生成本发明要制备的电池复合材料的成品，例如磷酸铁锂，化学式为 LiFePO_4 。

以下，通过一个示范性实施例辅助说明本发明的电池复合材料的制备方法。

实施例

首先，提供 5169 克的磷酸(纯度 85%以上)、12.2 公升的去离子水以及 2948 克的铁粉(纯度 99%以上)，并进行二次反应及搅拌共反应 26 小时后，加入分散剂并使用卧式砂磨机进行研磨(转速 450~650rpm)一小时，研磨过程中还可加入碳源(糖类、有机化合物、聚合物或高分子材料，高分子材料如 PVP)，以得到 $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ 前驱体溶液。将此前驱体溶液进行喷雾干燥。再将喷雾干燥后的成品置于陶瓷匣钵中，依次分别在摄氏 280 度及 350 度的氮气中煅烧 2 小时及 1 小时。煅烧后得到的化合物，经 X 射线衍射(X-ray Diffraction,

XRD)分析结果如图 5 所示, 对照标准衍射图谱(JCPDS Card)后, 确认其结构为 $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$; 其表面形态的扫描式电子显微镜(SEM)分析图则如图 6 所示。

接着, 将前述得到的 4804 克 $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ 与 392 克磷酸、189 克碳酸锂、3.5 克五氧化二钒、62.5 克果糖及 0.06 克聚乙二醇辛基苯基醚(TritonX-100)加入
5 纯水中, 经卧式砂磨机研磨, 得到 LiFePO_4 前驱体溶液。将此前驱体溶液进行喷雾干燥。再将喷雾干燥后的前驱体置于陶瓷匣钵中, 在摄氏 550 度至 750 度的氮气中煅烧 8 至 12 小时。煅烧后得到的化合物, 经 X 射线衍射分析结果如图 7 所示, 确认其结构为磷酸铁锂 LiFePO_4 ; 其表面形态的扫描式电子显微镜(SEM)分析图则如图 8 所示。

10 将前述步骤所得的 LiFePO_4 制作成钮扣型电池(Coin-Cell), 利用充放电机电进行 0.1 库仑充放 2 个循环以及 2 库仑充放 2 个循环的电性测试, 测试结果如图 9 所示, 其截止电压为 2 至 4.2 伏特。

综上所述, 本发明的电池复合材料的制备方法, 通过反应产生的前驱体,
15 使得可用的锂化合物不限于氢氧化锂的情况下制备电池复合材料, 并大幅缩短研磨所需时间, 进而降低单位时间及金钱成本。同时, 还可达到降低制造工序 pH 值敏感性、避免原料黏滞及管路堵塞以及稳定控制制造工序温度, 进而降低制造工序及生产线的操作难度。此外, 通过磷酸、去离子水与铁粉的二次反应, 使得磷酸溶液与铁粉充分反应, 以达到有效降低原料的浪费并
20 全面提升产品质量的功效。

纵使本发明已由上述实施例详细叙述而可由本领域技术人员任施匠思而为诸般修饰, 然皆不脱如附权利要求范围所欲保护者。

权利要求

1. 一种电池复合材料的制备方法，至少包括：

5 (a) 提供磷酸、铁粉、碳源以及第一反应物的步骤，其中，该磷酸的化学式为 H_3PO_4 ，该铁粉的化学式为 Fe ；

(b) 使该磷酸与该铁粉进行反应，以生成第一生成物的步骤；

(c) 煅烧该第一生成物以生成前驱体的步骤，其中，该前驱体的化学式为 $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ ；以及

10 (d) 使该前驱体、碳源与该第一反应物进行反应，再煅烧反应的混合物，以生成该电池复合材料的步骤。

2. 如权利要求 1 所述的电池复合材料的制备方法，其中，该第一生成物为磷酸铁的无定形体，化学式为 $a\text{-FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ， x 大于 0。

3. 如权利要求 1 所述的电池复合材料的制备方法，其中，该高分子材料为聚乙烯吡咯烷酮，化学式为 $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ ，IUPAC 命名为 PVP。

15 4. 如权利要求 1 所述的电池复合材料的制备方法，其中，该第一反应物为碳酸锂，化学式为 Li_2CO_3 ，且该电池复合材料为一纳米金属氧化物共晶体化磷酸铁锂化合物即 LFP-NCO。

5. 如权利要求 1 所述的电池复合材料的制备方法，其中，该步骤(b)还包括：

20 (b1) 在一第一温度环境中，通过去离子水溶解第一一定量的该磷酸，以形成第一磷酸溶液的步骤；

(b2) 在一第二温度环境中，使该第一磷酸溶液与该铁粉进行反应，并在达到该第二温度后，降温至一第三温度并保持一第一时间的步骤；以及

25 (b3) 降温至一第四温度，并加入具有第二定量该磷酸的第二磷酸溶液，并使该第一磷酸溶液、该第二磷酸溶液与该铁粉持续反应一第二时间，以生成该第一生成物的步骤。

6. 如权利要求 5 所述的电池复合材料的制备方法，其中，该第一定量及该第二定量的重量比例为 3 比 1。

30 7. 如权利要求 5 所述的电池复合材料的制备方法，其中，该第一温度为摄氏 40 度至 50 度，该第二温度为摄氏 60 度以下，该第三温度为摄氏 50 度

以下，以及该第四温度为摄氏 30 度以下。

8. 如权利要求 5 所述的电池复合材料的制备方法，其中，该第一时间为至少 3 小时以及该第二时间为至少 23 小时。

9. 如权利要求 1 所述的电池复合材料的制备方法，其中，该步骤(c)还包括：

(c1) 对该第一生成物以一第一转速进行一研磨动作的步骤；

(c2) 在该研磨动作进行一第三时间后，加入该高分子材料，并使该高分子材料与该第一生成物进行反应，以生成前驱体溶液，并持续进行该研磨动作的步骤；以及

10 (c3) 通过该研磨动作该前驱体溶液中平均粒子直径小于一第一长度时，对该前驱体溶液进行一喷雾干燥动作及一热处理动作，以得到该前驱体的步骤。

10. 如权利要求 9 所述的电池复合材料的制备方法，其中，该喷雾干燥动作的入口温度为摄氏 210 度，出口温度为摄氏零下 95 度，且转盘转速为 15 350 赫兹。

11. 如权利要求 9 所述的电池复合材料的制备方法，其中，该热处理动作是在氮气中，依次以摄氏 280 度及摄氏 350 度分别进行 2 小时及 1 小时的热处理。

12. 如权利要求 9 所述的电池复合材料的制备方法，其中，该第一转速为每分钟 450 转至 650 转。

13. 如权利要求 9 所述的电池复合材料的制备方法，其中，该第三时间为至少 5 分钟。

14. 如权利要求 9 所述的电池复合材料的制备方法，其中，该第一长度为 1 微米。

25 15. 如权利要求 1 所述的电池复合材料的制备方法，其中，该步骤(d)还包括：

(d1) 混合该前驱体与该第一反应物的步骤；

(d2) 加入分散剂并进行一喷雾造粒动作的步骤；

(d3) 进行一高温煅烧动作的步骤；以及

30 (d4) 生成该电池复合材料的步骤。

16. 一种电池复合材料的制备方法，至少包括：

(a) 提供磷酸、铁粉、碳源以及第一反应物的步骤，其中，该磷酸的化学式为 H_3PO_4 ，该铁粉的化学式为 Fe ；

5 (b) 通过去离子水溶解第一一定量的该磷酸，以形成第一磷酸溶液的步骤；

(c) 使该第一磷酸溶液与该铁粉进行反应的步骤；

(d) 加入具有第二定量该磷酸的第二磷酸溶液，并使该第一磷酸溶液、该第二磷酸溶液与该铁粉进行反应，以生成前驱体溶液的步骤，其中，该第一定量与该第二定量的重量比例为 3 比 1；

10 (e) 对该前驱体溶液进行一喷雾干燥动作及一热处理动作，以得到前驱体的步骤，其中，该前驱体的化学式为 $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ ；以及

(f) 使该前驱体与该第一反应物进行反应，以生成该电池复合材料的步骤。

17. 一种电池复合材料前驱体的制备方法，至少包括：

15 使在溶液中释放磷酸根离子的化合物与铁粉进行反应，以生成第一生成物的步骤；以及

热处理该第一生成物以生成前驱体的步骤，其中，该前驱体的化学式为 $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ 。

18. 一种电池复合材料的制备方法，至少包括：

20 将 $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ 作为前驱体，并使该前驱体与第一反应物进行反应，再煅烧反应的混合物，以生成电池复合材料的步骤，其中，该电池复合材料的化学式为 LiFePO_4 。

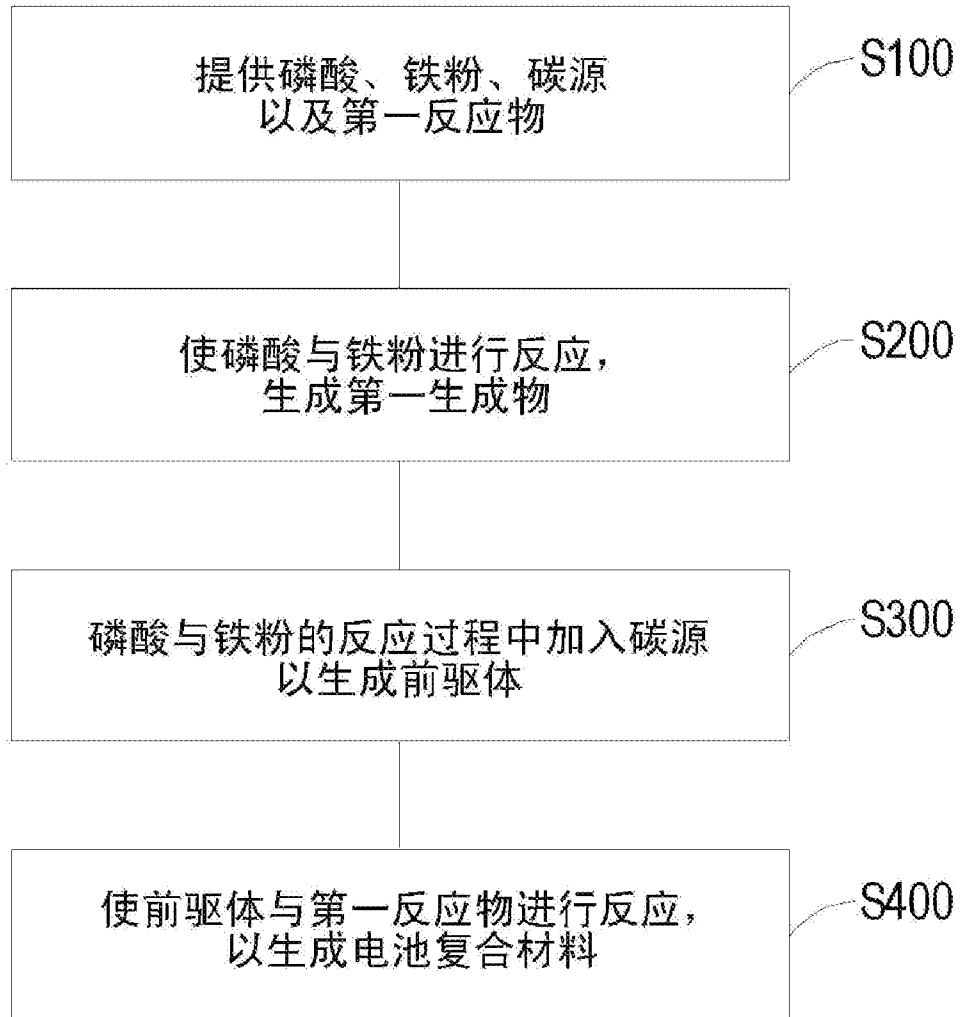


图 1

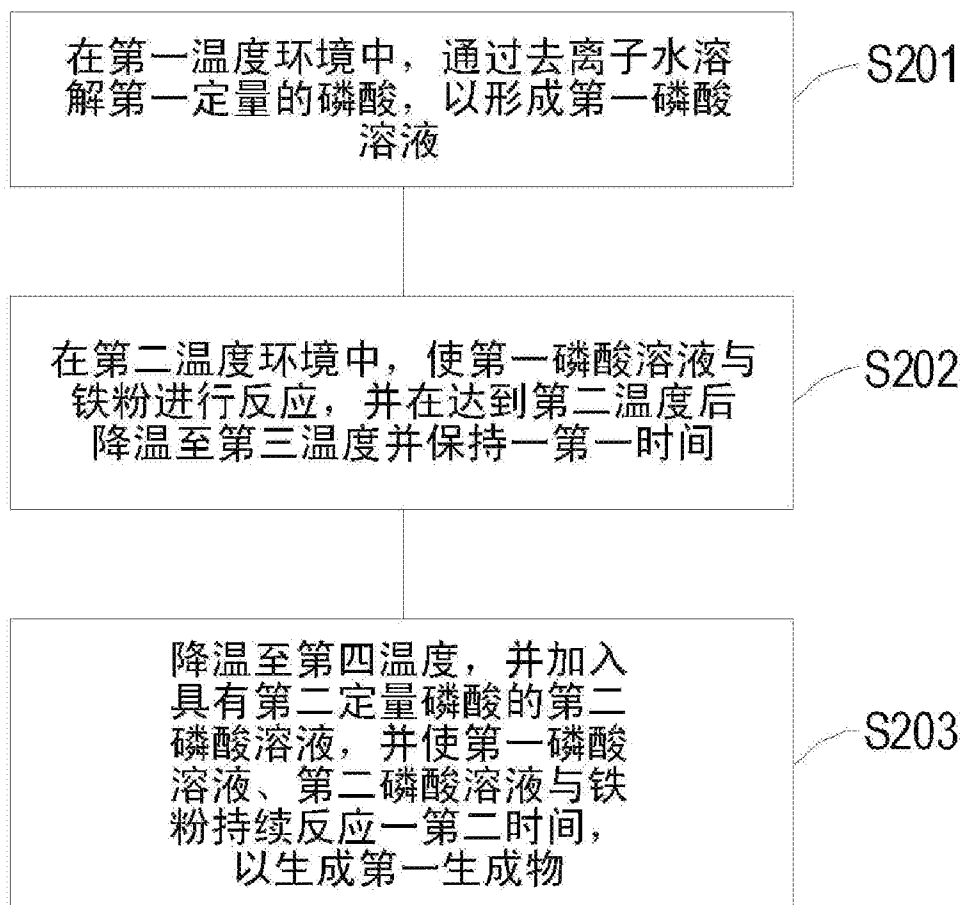


图2

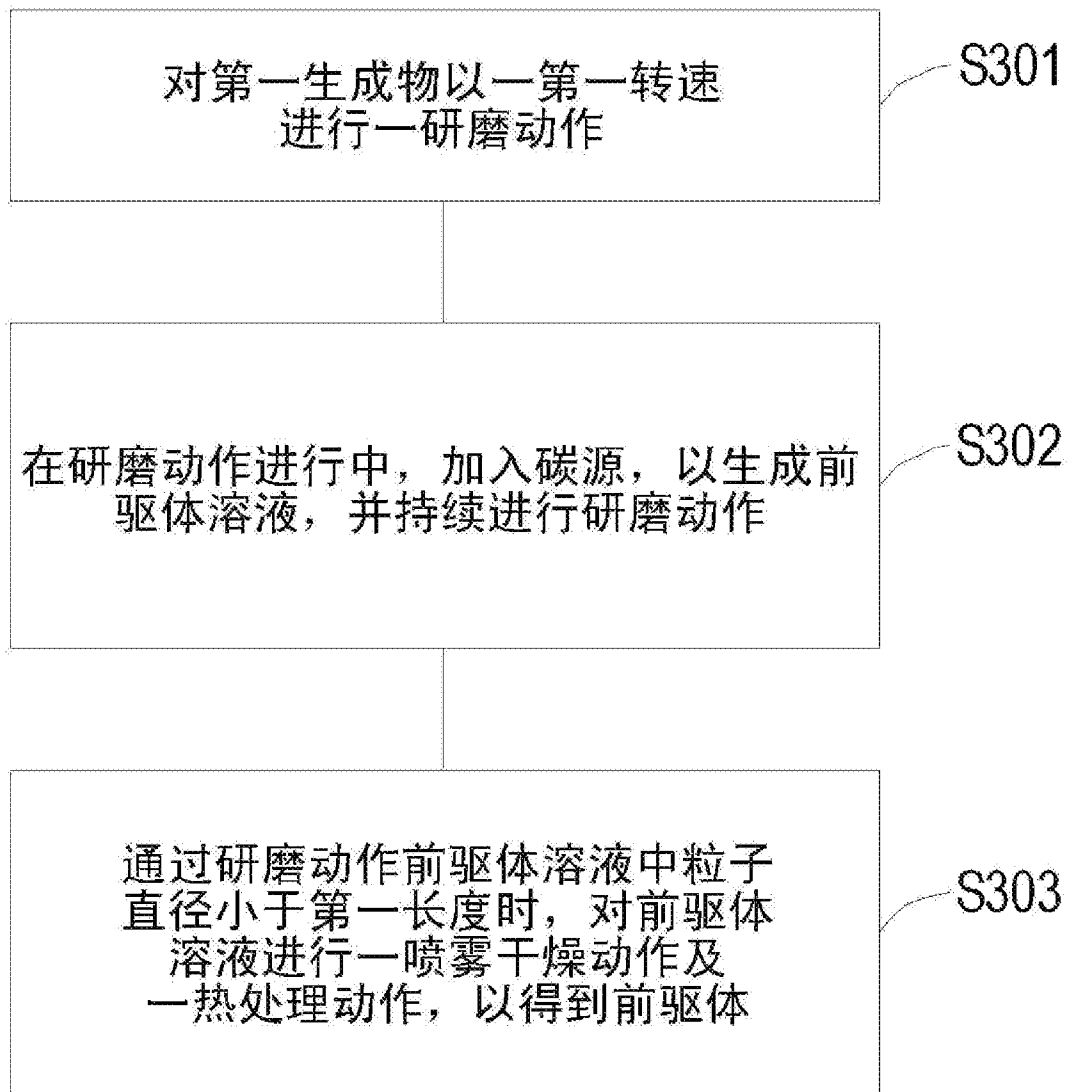


图3



图4

磷酸铁

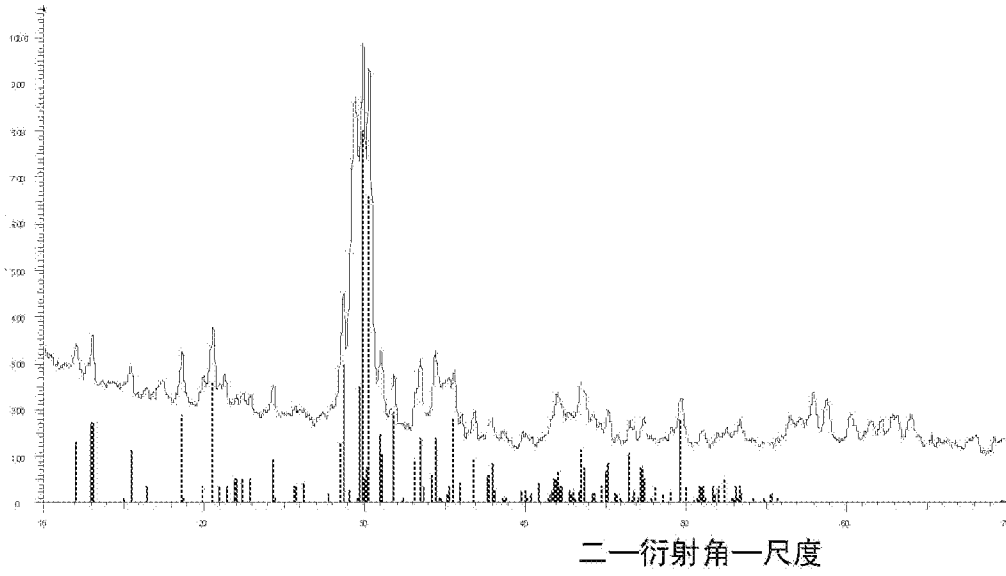


图5

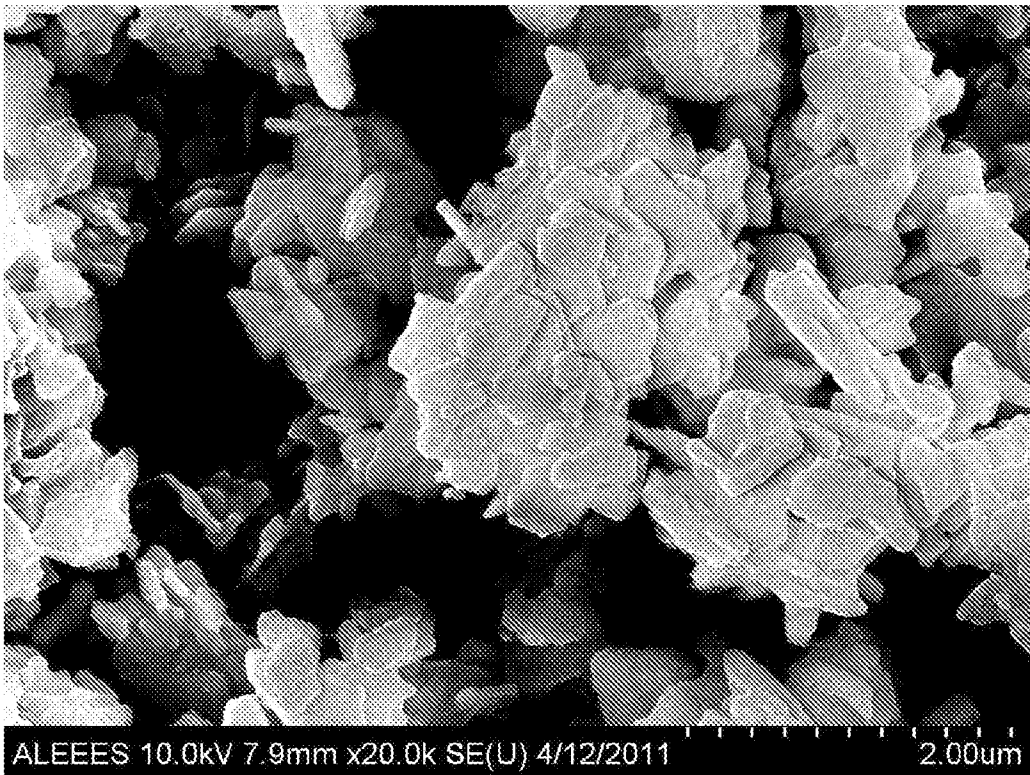


图6

磷酸铁锂

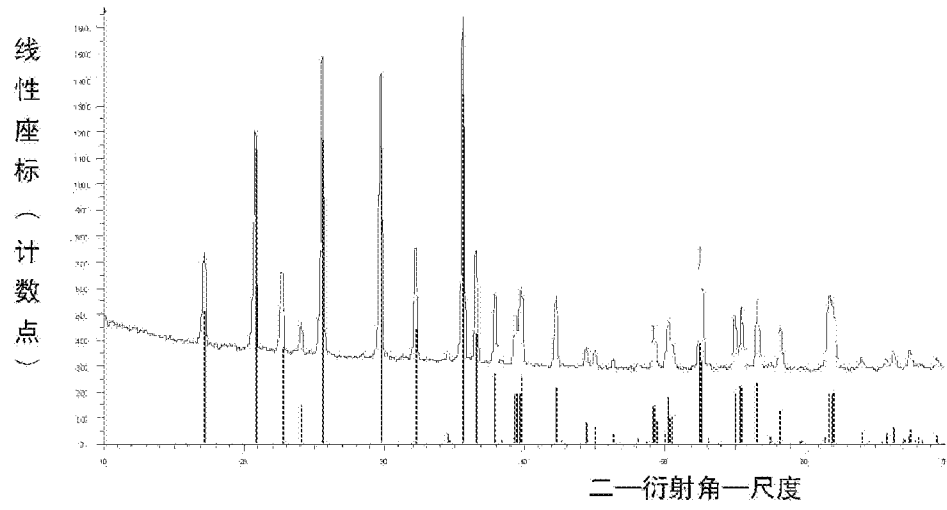


图7

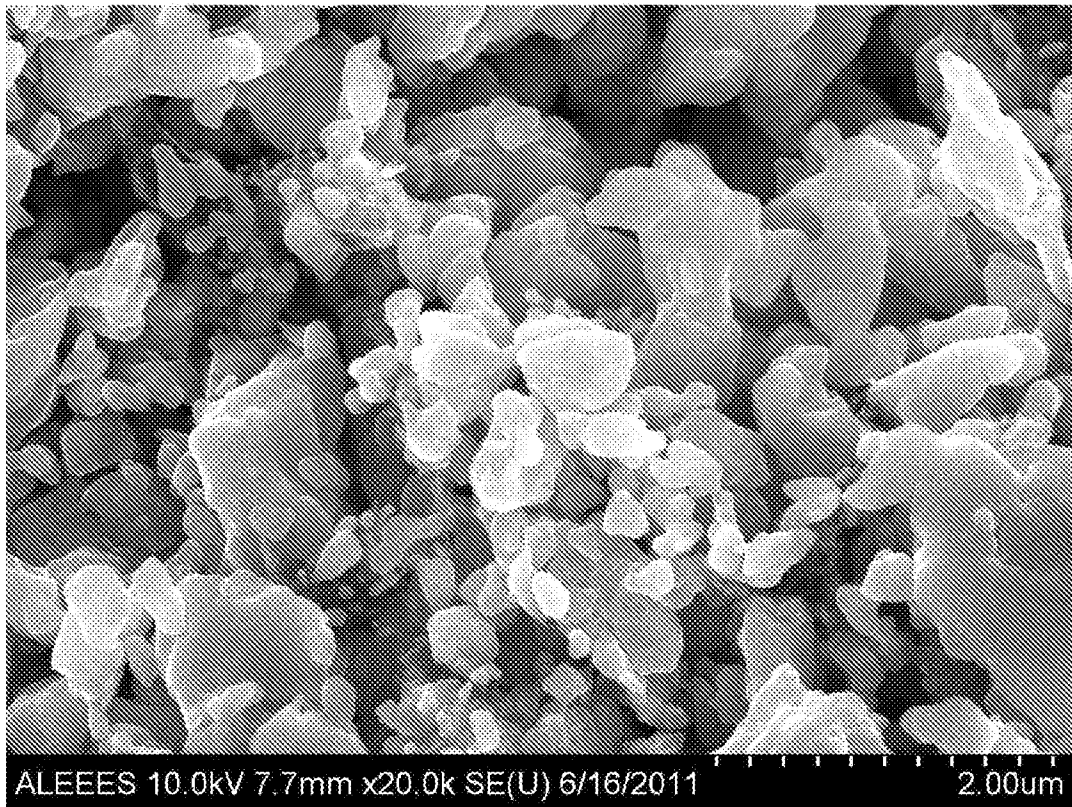


图8

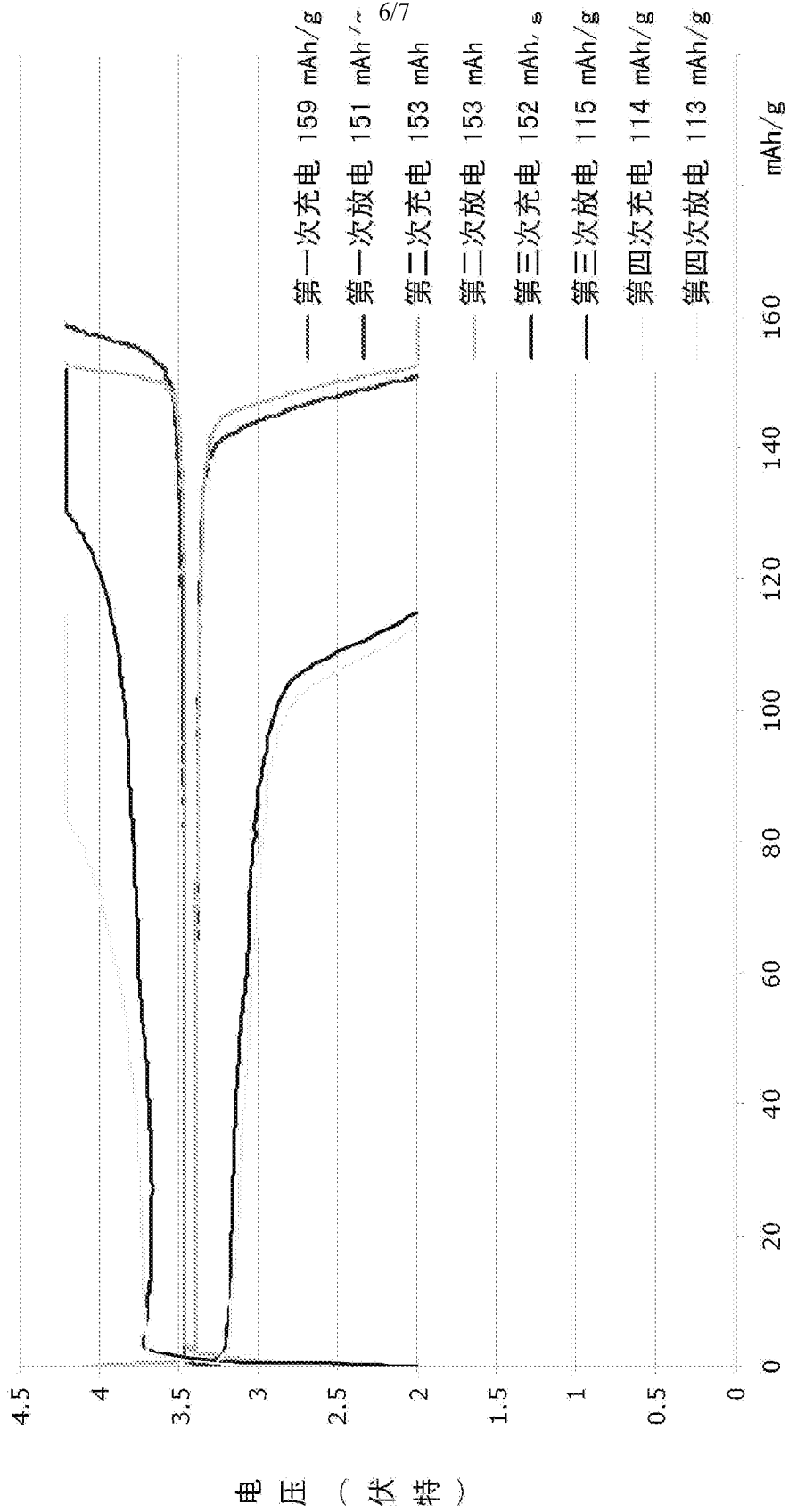


图9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2012/078973

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
See the extra sheet		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC: H01M, C01B, C01D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
WPI; EPODOC; CPRS; CNKI: phosphoric acid, iron, iron powder, lithium iron phosphate		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN101764205A (SUN, Qi) 30 Jun. 2010 (30.06.2010) the whole document	1-18
A	WO2010/103821A1 (JFE CHEMICAL CORP) 16 Sep.2010(16.09.2010) the whole document	1-18
A	JP2008004317A (GS YUASA CORP KK) 10 Jan. 2008(10.01.2008) the whole document	1-18
A	JP2005067924A (CENTRAL GLASS CO LTD) 17 Mar. 2005(17.03.2005) the whole document	1-18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&”document member of the same patent family	
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 10 Sep.2012 (10.09.2012)	Date of mailing of the international search report 18 Oct. 2012 (18.10.2012)	
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451	Authorized officer LI, Hua Telephone No. (86-10) 62411623	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2012/078973

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101764205A	30.06.2010	NONE	
WO2010/103821A1	16.09.2010	JP2011042553A	03.03.2011
		KR20110117213A	26.10.2011
		EP2407422A1	18.01.2012
		US2012032119A1	09.02.2012
		CN102348634A	08.02.2012
JP2008004317A	10.01.2008	NONE	
JP2005067924A	17.03.2005	JP4343618B2	14.10.2009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/078973

Classification of subject matter:

H01M4/04 (2006.01)i

H01M4/58 (2006.01)i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2012/078973

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: H01M, C01B, C01D

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI; EPODOC; CPRS; CNKI: 磷酸, 铁, 铁粉, 磷酸铁锂, phosphoric acid, iron, iron powder, lithium iron phosphate

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN101764205A (孙琦) 30.6 月 2010 (30.06.2010) 全文	1-18
A	WO2010/103821A1 (杰富意化学株式会社) 16.9 月 2010 (16.09.2010) 全文	1-18
A	JP2008004317A (GS YUASA CORP KK) 10.1 月 2008 (10.01.2008) 全文	1-18
A	JP2005067924A (CENTRAL GLASS CO LTD) 17.3 月 2005 (17.03.2005) 全文	1-18

其余文件在 C 栏的续页中列出。

见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期
10.9 月 2012 (10.09.2012)

国际检索报告邮寄日期
18.10 月 2012 (18.10.2012)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:
中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088
传真号: (86-10)62019451

受权官员
李华
电话号码: (86-10) 62411623

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2012/078973

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101764205A	30.06.2010	无	
WO2010/103821A1	16.09.2010	JP2011042553A	03.03.2011
		KR20110117213A	26.10.2011
		EP2407422A1	18.01.2012
		US2012032119A1	09.02.2012
		CN102348634A	08.02.2012
JP2008004317A	10.01.2008	无	
JP2005067924A	17.03.2005	JP4343618B2	14.10.2009

主题的分类:

H01M4/04 (2006.01) i

H01M4/58 (2006.01) i