



(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 201311547 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：101126674

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 24 日

(51)Int. Cl. : C01B25/45 (2006.01)

H01M4/525 (2010.01)

H01M4/58 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2011/08/03 日本

2011-170300

(71)申請人：村田製作所股份有限公司 (日本) MURATA MANUFACTURING CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：金高祐仁 KINTAKA, YUJI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：1 共 30 頁

(54)名稱

磷酸鋰鐵之製造方法、電極活性物質及二次電池

(57)摘要

本發明可以簡單之製造步驟容易地製造具有良好之快速充電特性之適於二次電池用電極活性物質的磷酸鋰鐵。將 H_3PO_4 等 P 源、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 等 2 價 Fe 化合物、及 H_2O_2 等氧化劑以特定比例混合而製作混合水溶液。然後，將該混合水溶液滴加至 pH 值為 1.5~9 之緩衝溶液中，生成 $FePO_4 \cdot nH_2O$ 之共沈粉。使 $FePO_4 \cdot nH_2O$ 與酸性或中性之鋰鹽反應而製作 $LiFePO_4$ 之共沈粉，進行焙燒處理而獲得 $LiFePO_4$ 之焙燒粉。亦可使用混合有鋰氫氧化物與有機酸等中和劑之中和溶液代替上述鋰鹽。中和溶液較佳為於鋰氫氧化物中添加中和劑，且達到當量點時之中和劑之添加莫耳量相對於鋰氫氧化物之莫耳量以莫耳比計為 0.2 以上。



(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 201311547 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：101126674

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 24 日

(51)Int. Cl. : C01B25/45 (2006.01)

H01M4/525 (2010.01)

H01M4/58 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2011/08/03 日本

2011-170300

(71)申請人：村田製作所股份有限公司 (日本) MURATA MANUFACTURING CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：金高祐仁 KINTAKA, YUJI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：1 共 30 頁

(54)名稱

磷酸鋰鐵之製造方法、電極活性物質及二次電池

(57)摘要

本發明可以簡單之製造步驟容易地製造具有良好之快速充電特性之適於二次電池用電極活性物質的磷酸鋰鐵。將 H_3PO_4 等 P 源、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 等 2 價 Fe 化合物、及 H_2O_2 等氧化劑以特定比例混合而製作混合水溶液。然後，將該混合水溶液滴加至 pH 值為 1.5~9 之緩衝溶液中，生成 $FePO_4 \cdot nH_2O$ 之共沈粉。使 $FePO_4 \cdot nH_2O$ 與酸性或中性之鋰鹽反應而製作 $LiFePO_4$ 之共沈粉，進行焙燒處理而獲得 $LiFePO_4$ 之焙燒粉。亦可使用混合有鋰氫氧化物與有機酸等中和劑之中和溶液代替上述鋰鹽。中和溶液較佳為於鋰氫氧化物中添加中和劑，且達到當量點時之中和劑之添加莫耳量相對於鋰氫氧化物之莫耳量以莫耳比計為 0.2 以上。

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： 101126674

※申請日： 101.7.24

※IPC 分類：C01B^{25/45} (2006.01)

H01M^{4/525} (2010.01)

4/58 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

磷酸鋰鐵之製造方法、電極活性物質及二次電池

10/6525 (2010.01)

二、中文發明摘要：

本發明可以簡單之製造步驟容易地製造具有良好之快速充電特性之適於二次電池用電極活性物質的磷酸鋰鐵。將 H_3PO_4 等 P 源、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 等 2 價 Fe 化合物、及 H_2O_2 等氧化劑以特定比例混合而製作混合水溶液。然後，將該混合水溶液滴加至 pH 值為 1.5~9 之緩衝溶液中，生成 $FePO_4 \cdot nH_2O$ 之共沈粉。使 $FePO_4 \cdot nH_2O$ 與酸性或中性之鋰鹽反應而製作 $LiFePO_4$ 之共沈粉，進行焙燒處理而獲得 $LiFePO_4$ 之焙燒粉。亦可使用混合有鋰氫氧化物與有機酸等中和劑之中和溶液代替上述鋰鹽。中和溶液較佳為於鋰氫氧化物中添加工中和劑，且達到當量點時之中和劑之添加莫耳量相對於鋰氫氧化物之莫耳量以莫耳比計為 0.2 以上。

三、英文發明摘要：

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：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種磷酸鋰鐵之製造方法、電極活性物質及二次電池，更詳細而言，係關於一種適於二次電池用電極活性物質之磷酸鋰鐵之製造方法，使用該磷酸鋰鐵之電極活性物質，及於正極含有該電極活性物質之二次電池。

【先前技術】

隨著行動電話、筆記型電腦、數位相機等行動用電子機器市場之擴大，作為該等電子機器之無線電源而期望一種能量密度較大且壽命較長之二次電池。

並且，為了回應此種要求，開發有將鋰離子等鹼金屬離子作為帶電載體而利用伴隨其電荷授受之電化學反應之二次電池。尤其是能量密度較大之鋰離子二次電池目前廣泛普及。

二次電池之構成要素中，電極活性物質係直接有助於充電反應、放電反應等電池電極反應之物質，具有二次電池之中心作用。即，電池電極反應係藉由對與配置於電解質中之電極電性地連接之電極活性物質施加電壓而隨著電子之授受而產生的反應，於電池之充放電時進行。因此，如上述般電極活性物質於系統中具有二次電池之中心作用。

並且，上述鋰離子二次電池中，使用含鋰之過渡金屬氧化物作為正極活性物質，使用碳材料作為負極活性物質，利用鋰離子對該等電極活性物質之插入反應及脫離反應而進行充放電。

作為正極活性物質所使用之含鋰之過渡金屬氧化物，自先前以來已知有鈷酸鋰(LiCoO_2)、鎳酸鋰(LiNiO_2)、錳酸鋰(LiMn_2O_4)等。其中， LiCoO_2 與 LiMn_2O_4 等相比充放電特性或能量密度較好，因此廣泛採用。

然而， LiCoO_2 存在含有資源性制約較大、價格較高且毒性較強之Co之問題。又， LiCoO_2 於 180°C 左右之溫度下釋放大量氧氣，因此於使用可燃性有機電解質之鋰離子電池中於安全性方面亦存在問題。因此，於將 LiCoO_2 使用於電極活性物質之情形時，適於小電容二次電池，於使用於高功率、大電容之二次電池時則存在較多應解決之問題。

因此，近年來，作為鋰離子二次電池用之電極活性物質，具有橄欖石型晶體結構之磷酸鋰鐵(LiFePO_4)備受注目。該 LiFePO_4 於構成元素中含有磷(P)，且全部之氧與磷牢固地共價鍵結。因此，一般認為，其即便於高溫下亦不釋放氧氣且熱穩定性優異，適於應用於高功率、大電容之二次電池用電極活性物質。

作為該 LiFePO_4 之合成法，自先前以來已知有：固相法、水熱合成法、共沈法、溶膠-凝膠法等，尤其是共沈法可工業化地合成 $0.1\ \mu\text{m}$ 左右之微粒子。

並且，專利文獻1中提出有含有Mn原子之鋰鐵磷系複合氧化物碳複合體之製造方法，該方法包括如下步驟：於溶解有2價鐵鹽與2價錳鹽及磷酸之水溶液中添加鹼而獲得含有鐵、錳及磷之共沈體的第1步驟；將上述共沈體、磷酸鋰及導電性碳材料混合之第2步驟；將所獲得之混合物以

乾式進行粉碎處理而獲得比容為1.5 mL/g以下之反應前驅物的第3步驟；將該反應前驅物以500~700°C進行焙燒之第4步驟。

該專利文獻1中，於溶解有 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等2價Fe鹽、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等2價Mn鹽、及 H_3PO_4 之水溶液中添加氫氧化鈉等鹼而合成 $(\text{Fe}, \text{Mn})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 之共沈粉，並於該共沈體中混合 Li_3PO_4 及碳黑等導電性碳材料，粉碎至1.5 mL/g以下後，以500~700°C之溫度進行焙燒，藉此獲得Li-Fe-P系複合氧化物碳複合體。

又，非專利文獻1中，報告有以共沈法製作之具有高敲緊密度之 LiFePO_4 -碳複合體之電化學性行為中之形態特性之效果。

該非專利文獻1中，以作為3價Fe鹽之 $\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 及 H_3PO_4 作為起始原料，使用共沈法合成 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，將其於氫氣環境下以550°C之溫度熱處理10小時，使水合水脫離而製作無水 FePO_4 ，此後將該無水 FePO_4 與作為Li源之 Li_2CO_3 及作為C塗佈源之蔗糖混合，於Ar- H_2 環境中以650~850°C之焙燒溫度焙燒15小時，藉此獲得 LiFePO_4 -碳複合體。

即，該非專利文獻1中，於將 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 與 Li_2CO_3 直接混合並焙燒之情形時，有焙燒中 FePO_4 發生氧化之虞，而於焙燒前將 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 進行熱處理，而使水合水脫離。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開2005-047751號公報(技術方案1)

[非專利文獻]

[非專利文獻1] Sung Woo Oh et al. 著 "The effect of Morphological Properties on the Electrochemical Behavior of High Tap Density C-LiFePO₄ Prepared via Coprecipitation", Journal of the Electrochemical Society, Vol. 155, No. 6, 2008, pp. A 414-420。

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

然而，專利文獻1存在如下問題：由於作為共沈粉之(Fe, Mn)₃(PO₄)₂·nH₂O中之Fe為2價，故而於大氣中不穩定而易於被氧化成3價Fe。

又，關於非專利文獻1，本發明者之實驗結果為，於將FePO₄·nH₂O不進行熱處理而直接與Li₂CO₃混合並焙燒之情形時，無法以單相獲得LiFePO₄。

並且，亦確認，藉由於將FePO₄·nH₂O與Li₂CO₃混合之前對FePO₄·nH₂O進行熱處理，而可合成單相之LiFePO₄。

但，一般認為，作為必需上述熱處理之理由，原因不僅在於如非專利文獻1中所記載之FePO₄·nH₂O共沈粉之水合水之氧化作用，亦在於Li₂CO₃。即，於在焙燒前不對上述共沈粉進行熱處理之情形時，FePO₄·nH₂O之水合水於焙燒中作為氧化劑而發揮作用，Li₂CO₃產生之CO₂亦作為

氧化劑而發揮作用。並且結果，認為由於Fe自3價向2價之還原更進一步受到抑制，故而3價Fe化合物作為異相而殘存，無法獲得單相之高純度 LiFePO_4 。

即，認為：如非專利文獻1般，於使 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 與 Li_2CO_3 混合之情形下，於焙燒前進行熱處理而使 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 之水合水脫離，由此使氧化源減少，此後進行焙燒處理，藉此而可合成單相之 LiFePO_4 。

總之，如非專利文獻1般，為了使 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 與 Li_2CO_3 反應而製作 LiFePO_4 ，必需於對 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 之共沈粉進行熱處理之後將其與 Li_2CO_3 混合，其後進行焙燒處理。

如上述般，非專利文獻1中記載之方法必需進行至少2次熱處理，而存在製造步驟複雜化之問題。

本發明係鑒於此種情況而完成者，其目的在於提供一種可以簡單之製造步驟容易地製造具有良好之快速充放電特性之適於二次電池用電極活性物質之磷酸鋰鐵的磷酸鋰鐵之製造方法，及以使用該製造方法而獲得之磷酸鋰鐵為主體之電極活性物質，以及於正極含有該電極活性物質之二次電池。

[解決問題之技術手段]

本發明者為達成上述目的而進行銳意研究，結果，獲得如下見解：藉由使磷酸鐵(III)與酸性或中性之鋰鹽溶液、例如與乙酸鋰溶液反應，而可容易地製造即便快速地進行充放電亦可抑制充放電電容之維持率下降的磷酸鋰鐵

(LiFePO₄)。

本發明係基於此種見解而成者，本發明之磷酸鋰鐵之製造方法之特徵在於：使磷酸鐵(III)與酸性或中性之鋰鹽溶液混合並反應後，進行焙燒處理而合成磷酸鋰鐵粉末。

又，本發明之磷酸鋰鐵之製造方法中，較佳為上述鋰鹽溶液為乙酸鋰。

進而，本發明者反覆銳意研究，結果發現，使鋰氫氧化物與有機酸等中和劑混合而製作中和溶液並使該中和溶液與磷酸鐵反應之情形亦與上述相同，可容易地製造即便快速地進行充放電亦可抑制充放電電容之維持率下降的磷酸鋰鐵。

即，本發明之磷酸鋰鐵之製造方法之特徵在於：使鋰氫氧化物與中和劑混合而製作中和溶液，使磷酸鐵(III)與上述中和溶液混合並反應之後，進行焙燒處理而合成磷酸鋰鐵粉末。

又，本發明之磷酸鋰鐵之製造方法中，較佳為上述中和溶液中上述中和劑之添加莫耳量相對於達到中和點時之上述中和劑之莫耳量為0.2倍以上。

進而，本發明之磷酸鋰鐵之製造方法中，較佳為上述中和劑為有機酸。

又，磷酸鐵(III)可使磷源與含有3價鐵之鐵化合物反應而合成，更佳為，將溶解有磷源與上述鐵化合物之水溶液滴加至pH值調製為1.5~9之緩衝溶液中使該等接觸，藉此可不於鐵與磷之元素分佈上產生分散不均而高效率地製造

鐵與磷均勻或大致均勻地分散之高純度之磷酸鐵。

即，本發明之磷酸鋰鐵之製造方法中，較佳為上述磷酸鐵(III)為使磷源與含有3價鐵之鐵化合物反應而合成。

進而，本發明之磷酸鋰鐵之製造方法中，較佳為上述磷酸鐵(III)為使溶解有磷源與上述鐵化合物之混合水溶液與pH值為1.5~9之緩衝溶液接觸而生成。

又，本發明之電極活性物質之特徵在於：其係用作藉由電池電極反應而重複充放電之二次電池之活性物質者，且以利用上述任一記載之方法而製作之磷酸鋰鐵為主體。

又，本發明之二次電池之特徵在於：其具有正極、負極及電解質，且上述正極含有上述電極活性物質。

[發明之效果]

根據本發明之磷酸鋰鐵之製造方法，於使磷酸鐵(III)與乙酸鋰等中性或酸性之鋰鹽溶液混合且反應之後，進行焙燒處理而合成磷酸鋰鐵粉末，因此無需複雜之製造步驟即可利用1次熱處理而製造即便快速地進行充放電亦可抑制充放電電容之維持率下降的磷酸鋰鐵。

又，使鋰氫氧化物與中和劑混合而製作中和溶液，使磷酸鐵(III)與中和溶液混合並反應之後，進行焙燒處理而合成磷酸鋰鐵粉末，因此與上述相同，可利用1次熱處理而容易地製造快速充放電特性良好之磷酸鋰鐵。

於該情形下，上述中和溶液中，藉由使上述中和劑之添加莫耳量相對於達到中和點時之上述中和劑之莫耳量為0.2倍以上，而使鋰氫氧化物之鹼度稀釋而pH值向中性側

移動。因此，無需使磷酸鐵與強鹼性溶液接觸而發生分解反應即可製造具有所需之快速充放電特性之適於二次電池用電極活性物質的磷酸鋰鐵。

上述磷酸鐵(III)係使磷源與含有3價鐵之鐵化合物反應而合成，更詳細而言，係使溶解有磷源與上述鐵化合物之混合水溶液與pH值為1.5~9之緩衝溶液接觸而生成，藉此可不生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 而高效率地獲得Fe與P之元素分佈均勻或大致均勻地分散之高純度之磷酸鐵。並且，藉由緩衝溶液之緩衝作用而粉末生成時之pH值之變化亦減小，可獲得微粒且粒徑整齊之磷酸鐵粉末。

又，根據本發明之電極活性物質，用作藉由電池電極反應而重複充放電之二次電池之活性物質的電極活性物質係以上述磷酸鋰鐵為主體，因此可獲得安全且具有高能量密度之電極活性物質。

又，根據本發明之二次電池，其具有正極、負極及電解質，且上述正極含有上述電極活性物質，因此可獲得安全方面優異之大電容、高功率之二次電池。

【實施方式】

繼而，對用以實施本發明之形態進行詳細說明。

本發明之磷酸鋰鐵之製造方法之一實施形態(第1實施形態)中，使P源與含有3價Fe之Fe化合物反應而生成磷酸鐵($\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)粉末(共沈粉)，以濕式混合上述共沈粉及酸性或中性之鋰鹽溶液，進行焙燒處理，而生成磷酸鋰鐵(LiFePO_4)粉末(焙燒粉)。

並且藉此，不使 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 於溶液中分解，而可無需複雜之製造步驟，利用1次熱處理而製造即便快速地進行充放電亦可抑制充放電電容之維持率下降的磷酸鋰鐵。

例如，於使用氫氧化鋰(LiOH)代替鋰鹽之情形時， LiOH 之水溶液為pH值12~13之強鹼性。因此，若使 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 與 LiOH 水溶液接觸，則 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 一面發生分解反應一面與Li反應，因此 FePO_4 微細化，但當增大充放電速率而進行快速充放電時，與充放電速率較小之情形相比，充放電電容之維持率下降，快速充放電特性較差。

因此，藉由使酸性或中性之鋰鹽溶液代替此種具有強鹼性之 LiOH 水溶液與 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 反應，而避免產生 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 之分解反應，藉此獲得快速充放電特性良好之 LiFePO_4 。

並且，不招致製造步驟之複雜化即可容易地利用1次焙燒處理由 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 製造 LiFePO_4 。

此處，作為鋰鹽，只要為酸性或中性則並無特別限定，例如可使用pH值為7之乙酸鋰二水合物、硝酸鋰、硫酸鋰一水合物、乳酸鋰、草酸鋰、酒石酸鋰一水合物、檸檬酸鋰四水合物等。並且於該等之中，尤佳為使用乙酸鋰。

以下，對上述 LiFePO_4 之製造方法進行具體說明。

首先，使P源與含有3價Fe之Fe化合物反應而生成 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 粉末。

作為 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 之生成方法，並無特別限定，但較佳為，使溶解有P源與Fe化合物之混合水溶液與pH值為1.5~9

之緩衝溶液接觸而生成。

即，若將溶解有P源與3價之Fe化合物之混合水溶液滴加至pH值製備為9以下之緩衝溶液中使該等接觸，則不生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等副產物即可生成 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。並且，藉此可高效率地生成Fe與P之元素分佈均勻或大致均勻、微粒且高純度之 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。並且，藉由緩衝溶液之緩衝作用而抑制pH值之變化，因此於 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 粉末生成時pH值之變化亦減小，可獲得粒徑整齊之球狀 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 粉末。

再者，若緩衝溶液之pH值未達1.5，則有不沈澱而溶出之Fe與P之量增加而粉末生成之產率下降之虞，因此欠佳。

繼而，對使用該緩衝溶液之 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 之製作方法進行詳述。

首先，準備 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等含有2價Fe之Fe化合物、 H_3PO_4 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 等P源及 H_2O_2 等氧化劑，將該等以成為特定比例之方式進行混合，而製作混合水溶液。此處，2價Fe化合物與P源係以莫耳比率計為等量或大致等量之方式而混合，氧化劑係以2價Fe完全被氧化成3價Fe之方式相對於2價Fe化合物而過剩(例如以莫耳比計為1.5倍左右)地添加。

繼而，製作pH值製備為9以下、較佳為1.5~9之緩衝溶液。

此處，緩衝溶液之製作方法並無特別限定，例如使乙酸-乙酸銨、乳酸-乳酸鈉、乙醇酸-乙醇酸鈉、順丁烯二

酸-順丁烯二酸二鈉等弱酸-共軛鹼混合而製作緩衝溶液之方法廣為人知，可適當調整該等弱酸-共軛鹼之混合比例而製作。又，緩衝溶液之構成物質之組成亦不限定於弱酸-共軛鹼，亦可為其他組成，例如弱酸-強鹼等。

繼而，將緩衝溶液於常溫下攪拌，一面監控緩衝溶液之pH值一面將上述混合水溶液滴加至緩衝溶液中使該等接觸，藉此獲得褐色之 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 共沈粉。

再者，隨著混合水溶液之滴加量增加，緩衝溶液之pH值下降，較佳為混合水溶液之滴加結束於pH值達到1.5之前。若於pH值變成1.5以下之後繼續滴加混合水溶液，則如上所述，沈澱之 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 開始溶解，Fe或P溶出，因此有招致沈澱粉末之產率降低之虞。

又，於未使用上述緩衝溶液而將氨水或NaOH等鹼溶液滴加至混合水溶液中之情形時，滴加周邊之pH值暫時性增大而優先生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，因此欠佳。即，於該情形下，藉由攪拌混合水溶液，而滴加周邊之pH值下降而生成 FePO_4 ，但既已生成之 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 難以變為 FePO_4 。因此，所獲得之共沈粉為 FePO_4 與 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 之混合物，Fe與P不均勻地分散而產生分散不均，粒度分佈亦差異較大，形狀亦不整齊，欠佳。

繼而，使該 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 與酸性或中性之鋰鹽進行濕式混合而反應，藉此生成 LiFePO_4 。

即，以上述 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 粉末與鋰鹽以莫耳比率計為1:1之方式稱出該等 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 粉末及鋰鹽，將該稱出物與

純水及聚羧酸等高分子分散劑一同投入至球磨機中進行混合粉碎，而獲得混合粉末。

再者，就確保電子電導性之觀點而言，較佳為於 FePO_4 中添加蔗糖等碳源，以碳被覆 LiFePO_4 之表面。又，為了使 LiFePO_4 微細化而增大比表面積，較佳為添加碳。即，可藉由以碳被覆 LiFePO_4 之表面，而於焙燒時阻礙 LiFePO_4 之晶粒生長，確保較大之比表面積，就此而言亦較佳。

繼而，於將該混合粉末乾燥、造粒之後，於特定還原環境下，以特定溫度(例如 $500\sim 700^\circ\text{C}$)進行5小時左右之熱處理。並且，藉此使3價Fe還原為2價，獲得 LiFePO_4 之粉末。

如上所述，於上述實施形態中，使磷源與含有3價鐵之鐵化合物反應而合成磷酸鐵，使上述磷酸鐵與酸性或中性之鋰鹽溶液混合且反應之後，進行焙燒處理而合成 LiFePO_4 粉末，因此， FePO_4 不分解，而可使 FePO_4 與鋰鹽反應獲得 LiFePO_4 粉末，可獲得適於二次電池用之電極活性物質之快速充放電特性良好之 LiFePO_4 。

並且，不招致製造步驟之複雜化即可容易地利用1次焙燒處理由 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 製造 LiFePO_4 。

進而，以 LiFePO_4 為主體之電極活性物質之原材料並無如Co之資源性制約，便宜且易於獲得，並且該電極活性物質可以低成本實現安全性亦優異之大電容、高功率之二次電池。

又，本發明不限定於上述實施形態，作為第2實施形

態，亦較佳為使LiOH與中和劑混合而製作中和溶液，使用該中和溶液代替上述鋰鹽。

即，與第1實施形態相同，使P與含有3價鐵之鐵化合物反應而合成 FePO_4 。並且，使LiOH與中和劑混合而製作中和溶液，且使 FePO_4 與中和溶液混合且反應之後，進行焙燒處理，藉此可合成 LiFePO_4 。

此處，中和劑並無特別限定，較佳為可使用有機酸，例如：乙酸、順丁烯二酸、乳酸、乙醇酸、蘋果酸、酒石酸、檸檬酸等。

又，作為中和溶液，只要上述中和劑之添加莫耳量相對於達到中和點時之上述中和劑之莫耳量的比率(以下稱為「中和度」)為0.2以上即可。即，此處所指之中和度係指於將中和劑添加至LiOH中之情形時將達到中和點之添加莫耳量設為1而以莫耳比計表示者，例如，由於乙酸為1價之酸，故而於相對於LiOH進行等莫耳添加之情形時，中和度為1，由於順丁烯二酸為2價之酸，故而於相對於LiOH添加1/2莫耳之情形時中和度為1。並且，中和度較佳為成為pH值7之中性之1，但亦可未必為1，若為0.2以上，則可獲得於快速充放電時抑制充放電電容之維持率下降之 LiFePO_4 。

其中，若中和度未達0.2，則鋰氫氧化物之影響增大，中和溶液顯示強鹼性。因此，於使 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 與中和溶液接觸之情形時，有 FePO_4 分解而無法獲得所需之快速充放電特性之虞。

繼而，對使用上述電極活性物質之二次電池進行詳述。

圖1係表示作為本發明之二次電池之一實施形態之鈕扣式二次電池的剖面圖，且於本實施形態中，將以 LiFePO_4 為主體之電極活性物質用於正極活性物質。

電池罐1具有正極蓋2與負極蓋3，該正極蓋2及負極蓋3均形成圓盤狀之薄板形狀。又，於構成正極集電體之正極蓋2之底部中央配置有將電極活性物質形成為片狀之正極4。又，於正極4上積層有由聚丙烯等之多孔質膜形成之分隔件5，進而於分隔件5上積層有負極6。作為負極6，例如可使用於Cu上重合有鋰之金屬箔者，或於上述金屬箔上塗佈有石墨或硬碳等儲鋰材料者。並且，於負極6上積層由Cu等形成之負極集電體7，並且於該負極集電體7上載置有金屬製彈簧8。又，將電解質9填充於內部空間中，並且負極蓋3係抵抗金屬製彈簧8之賦能力而固著於正極蓋2上，且經由墊片10而密封。

繼而，對上述二次電池之製造方法之一例進行詳述。

首先，將作為電極活性物質主體之 LiFePO_4 形成為電極形狀。例如，將 LiFePO_4 與導電助劑及黏合劑一同混合並添加溶劑而製成漿料，將該漿料以任意塗敷方法塗敷於正極集電體上並進行乾燥，藉此而形成正極4。

此處，作為導電助劑並無特別限定，例如，可使用：石墨、碳黑、乙炔黑等碳質微粒子，氣相沈積碳纖維(VGCF)、奈米碳管、碳奈米角等碳纖維，聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔、多并苯等導電性高分子等。又，亦

可將2種以上導電助劑混合使用。再者，導電助劑於正極4中之含有率較佳為10~80重量%。

又，黏合劑亦無特別限定，可使用：聚乙烯、聚偏二氟乙烯、聚六氟丙烯、聚四氟乙烯、聚環氧乙烷、羥甲基纖維素等各種樹脂。

進而，關於溶劑亦無特別限定，例如可使用：二甲基亞砷、二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、碳酸丙二酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、 γ -丁內酯等鹼性溶劑，乙腈、四氫呋喃、硝基苯、丙酮等非水溶劑，甲醇、乙醇等質子性溶劑等。

又，溶劑之種類、有機化合物與溶劑之調配比、添加劑之種類與其添加量等可考慮二次電池之要求特性或生產性等而任意設定。

繼而，使該正極4浸漬於電解質9中而使上述電解質9滲入該正極4，之後，將正極4載置於正極蓋2之底部中央之正極集電體上。繼而，將含浸有上述電解質9之分隔件5積層於正極4上，進而依次積層負極6及負極集電體7，之後將電解質9注入至內部空間。並且，將金屬製彈簧8載置於負極集電體7上，並且於周緣配置墊片10，利用斂縫機等將負極蓋3固著於正極蓋2上並封裝密封，藉此而製作鈕扣式二次電池。

再者，上述電解質9介在於正極4與其對向電極即負極6之間而進行兩電極間之帶電載體輸送，作為此種電解質9，可使用於室溫下具有 $10^{-5} \sim 10^{-1}$ S/cm之導電率者，例如

可使用使電解質鹽溶解於有機溶劑中而成之電解液。

此處，作為電解質鹽，例如，可使用 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}$ 等。

又，作為有機溶劑，可使用：碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、 γ -丁內酯、四氫呋喃、二氧戊環、環丁砜、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等。

如上所述，根據本實施形態，將上述之微粒且高純度之 LiFePO_4 用作正極活性物質之主體，因此可以低成本實現大電容、高功率且安全性亦優異之二次電池。

再者，本發明並不限定於上述實施形態。例如，於上述實施形態中，藉由在 FePO_4 之製造過程中使2價Fe化合物與氧化劑混合，而將2價Fe氧化為3價Fe而獲得3價Fe化合物，但亦可自最初便使用3價Fe化合物，並滴加至緩衝溶液中使該等接觸，該情形下之Fe化合物例如可使用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等。

又，已於上述實施形態中對鈕扣式二次電池進行說明，但自不待言電池形狀並無特別限定，可使用圓筒形、角形、片形等。又，封裝方法亦無特別限定，可使用金屬盒或成型樹脂、鋁層壓膜等。

繼而，對本發明之實施例進行具體說明。

[實施例1]

[試樣之製作]

使 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解於純水中，並於其中添加作為 P 源之 H_3PO_4 (85% 水溶液) 及作為氧化劑之 H_2O_2 (30% 水溶液) 而製作混合水溶液。此處， $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3PO_4 及 H_2O_2 係以莫耳比率計為 1:1:1.5 之方式進行調合。

繼而，於乙酸中添加純水，並於其中溶解乙酸銨，藉此而製作緩衝溶液。再者，乙酸與乙酸銨之莫耳比為 1:1，乙酸及乙酸銨之濃度均設為 0.5 mol/L。測定該緩衝溶液之 pH 值，結果為 4.6。

繼而，一面於常溫下攪拌緩衝溶液，一面將上述混合水溶液滴加至緩衝溶液中，而製作沈澱粉末。再者，隨著混合水溶液之滴加量增加，緩衝溶液之 pH 值下降，於 pH 值變成 2.0 時結束混合水溶液對緩衝溶液之滴加。

繼而，將所獲得之沈澱粉末過濾，以大量水清洗後加熱至 120°C 之溫度，使其乾燥，而製作褐色之 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末。

繼而，將該 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末與 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (乙酸鋰二水合物) 以莫耳比計為 1:1 之方式調合，於其中添加純水及聚羧酸系高分子分散劑，使用球磨機混合粉碎，而獲得漿料。繼而，以噴霧乾燥機將所獲得之漿料乾燥之後，進行造粒，使用 H_2 - H_2O 之混合氣體將氧分壓調整為 10^{-20} MPa 之還原環境，並於 600°C 之溫度下熱處理 5 小時，而製作實施例試樣。

又，除了使用 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 代替 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 以外，利用與實施例試樣相同之方法、順序製作比較例試樣。

[二次電池之製作]

使用實施例及比較例之各試樣製作二次電池。

首先，準備 LiFePO_4 、作為導電助劑之乙炔黑、作為黏合劑之聚偏二氟乙烯，將該等 LiFePO_4 、乙炔黑及聚偏二氟乙烯以重量比計為88:6:6之方式稱量並混合，並使其分散於作為溶劑之N-甲基-2-吡咯烷酮中而製作漿料，將該漿料以成為 6 mg/cm^2 之方式塗佈於厚度 $20 \text{ }\mu\text{m}$ 之鋁箔上，於 140°C 之溫度下乾燥之後，以 98 MPa 之壓力進行壓製，藉此而製作電極片，並進而衝壓至直徑為 12 mm ，而製作具有以 LiFePO_4 為主體之正極活性物質之正極。

繼而，將該正極浸漬於電解液中，使電解液滲入至該正極中之空隙中。作為電解液，使用含有莫耳濃度為 1.0 mol/L 之 LiPF_6 (電解質鹽)之有機溶劑即碳酸乙二酯/碳酸二乙酯混合溶液。再者，碳酸乙二酯與碳酸二乙酯之混合比率以體積%計而設為碳酸乙二酯：碳酸二乙酯=3:7。

繼而，將該正極載置於正極集電體上，進而將包含含浸有上述電解液之聚丙烯多孔質膜之厚度 $20 \text{ }\mu\text{m}$ 之分隔件積層於上述正極上，進而將於銅箔之雙面貼布有鋰之負極積層於分隔件上。並且，於在負極上積層Cu製之負極集電體之後，將電解液注入至內部空間，之後將金屬製彈簧載置於負極集電體上，並且於在周緣配置有墊片之狀態下將負極蓋接合於正極蓋上，藉由斂縫機進行封裝密封，藉此，製作具有 LiFePO_4 作為正極活性物質、具有金屬鋰作為負極活性物質之直徑 20 mm 、厚度 3.2 mm 之二次電池。

[試樣之評價]

於 25°C 之恆溫槽內，將電壓範圍設為 2.0~4.2 V，以 0.2 C、1 C、3 C、及 5 C(1 C 係於 1 小時內即結束充電或放電之電流量)4 種充放電速率使該二次電池進行充放電。即，以各充電速率充電至電壓為 4.2 V 為止，之後，以相同之放電速率放電至 2.0 V 為止。

並且，求各充放電速率下之充放電之各電容密度及電容維持率。此處，電容維持率係以充放電速率最小之 0.2C 之充放電電容密度為基準而求充放電速率為 1 C、3 C、5 C 時之充放電電容密度的比率。

表 1 表示實施例試樣之測定結果，表 2 表示比較例試樣之測定結果。

[表 1]

充放電速率	充電電容密度 (mAh/g)	充電電容維持率 (%)	放電電容密度 (mAh/g)	放電電容維持率 (%)
0.2 C	155.6	100.0	152.2	100.0
1 C	151.5	97.3	147.6	97.0
3 C	148.0	95.1	142.3	93.5
5 C	145.1	93.2	138.4	90.9

[表 2]

充放電速率	充電電容密度 (mAh/g)	充電電容維持率 (%)	放電電容密度 (mAh/g)	放電電容維持率 (%)
0.2 C	157.8	100.0	154.1	100.0
1 C	152.5	96.7	147.0	95.4
3 C	148.6	94.2	138.4	89.8
5 C	145.1	92.0	132.8	86.2

根據表 2 可明確，比較例試樣於充放電速率為 5 C 之情形時，與充放電速率為 0.2 C 之情形相比，充電電容維持率下

降至92.0%，放電電容維持率下降至86.2%，均大幅度下降。

相對於此，實施例試樣如根據表1所明確般，即便於充放電速率為5 C之情形時，與充放電速率為0.2 C之情形相比，亦為充電電容維持率為93.2%，放電電容維持率為90.9%，與比較例試樣相比均控制電容維持率之下降，而可知，即便於負載大電流而快速充電且釋放大電流之情形時，亦可獲得良好之充放電電容密度，且可獲得快速充放電特性。

[實施例2]

除了使用表3所示之各種鋰鹽(pH值均為7)代替 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 以外，利用與實施例1相同之方法、順序製作試樣編號1~6之試樣，使用該等各試樣製作二次電池。

繼而，將該二次電池於 25°C 之恆溫槽內充電至4.2 V為止，之後以0.2 C及5 C之放電速率放電至電壓為2.0 V為止，求0.2 C及5 C之放電速率下之放電電容密度，並以放電速率0.2 C下之放電電容密度為基準算出放電速率5 C下之放電電容維持率。

表3表示試樣編號1~6中使用之鋰鹽與放電電容維持率。

[表3]

試樣編號	鋰鹽	放電電容維持率 (%)
1	硝酸鋰	89.3
2	硫酸鋰一水合物	88.6
3	乳酸鋰	88.3
4	草酸鋰	89.5
5	酒石酸鋰一水合物	88.5
6	檸檬酸鋰四水合物	88.0

如根據該表3所明確般，放電電容維持率為88.0~89.5%，若與使用 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作為鋰鹽之情形(實施例1、表1)相比，則放電電容維持率下降，但若與使用 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 之情形(實施例1、表2)相比，則放電電容維持率提高，而可知，藉由使用鋰鹽可提高快速放電特性。

[實施例3]

使 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解於水中而呈鹼性之後，添加特定量之表4所示之各種有機酸作為中和劑，而製作中和溶液。即，以具有如表4所示之中和度之方式於 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中添加各種有機酸，而製作具有特定中和度之中和溶液。

繼而，除了使該中和溶液與磷酸鐵反應以外，以與實施例1相同之方式製作試樣編號11~40之試樣。

繼而，與實施例2相同，將該二次電池於 25°C 之恆溫槽內充電至4.2 V為止，之後，以0.2 C及5 C之放電速率放電至電壓為2.0 V為止，求於0.2 C及5 C放電速率下之放電電容密度，並以放電速率0.2 C下之放電電容密度為基準而算出放電速率5 C下之放電電容維持率。

表4表示試樣編號11~40中使用之中和劑、中和度、放電電容維持率。又，該表4中為了比較而再次揭示實施例1中製作之比較例試樣之放電電容維持率。

[表 4]

試樣編號	中和劑	中和度	放電電容維持率 (%)
11	乙酸	0.2	87.1
12	乙酸	0.3	87.7
13	乙酸	0.5	88.5
14	乙酸	0.75	89.5
15	乙酸	1	90.3
16	乙酸	1.5	90.2
17	乙酸	2	90.2
18	乙酸	2.5	89.8
19	乙酸	3	90.0
20	順丁烯二酸	0.25	87.1
21	順丁烯二酸	0.5	88.0
22	順丁烯二酸	0.75	88.8
23	順丁烯二酸	1	89.8
24	順丁烯二酸	2	90.1
25	順丁烯二酸	3	90.0
26	乳酸	0.5	87.2
27	乳酸	1	88.5
28	乳酸	2	88.6
29	乙醇酸	0.5	87.8
30	乙醇酸	1	89.0
31	蘋果酸	0.5	87.5
32	蘋果酸	1	88.3
33	酒石酸	0.25	87.3
34	酒石酸	0.5	87.7
35	酒石酸	0.75	88.2
36	酒石酸	1	88.6
37	酒石酸	2	88.8
38	檸檬酸	0.5	86.9
39	檸檬酸	1	88.1
40	檸檬酸	2	88.3
比較例	無	-	86.2

如根據該表 4 所明確般，可知，即便中和溶液不為酸性或中性溶液，若至少中和度為 0.2 以上，則放電電容維持率為 86.9% 以上，與使 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 單獨與 FePO_4 反應之比較例試樣相比，放電電容維持率提高。

又，亦可知，於將相同中和劑添加於 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中之情形時，隨著中和度增大，即隨著中和溶液自鹼性移動至中性側，放電電容維持率提高。

[產業上之可利用性]

可以簡單之製造步驟容易地製造適於二次電池用電極活性物質之快速充放電特性良好的磷酸鋰鐵。

【圖式簡單說明】

圖1係表示作為本發明之二次電池之鈕扣式電池之一實施形態的剖面圖。

【主要元件符號說明】

- | | |
|----|-------|
| 1 | 電池罐 |
| 2 | 正極蓋 |
| 3 | 負極蓋 |
| 4 | 正極 |
| 5 | 分隔件 |
| 6 | 負極 |
| 7 | 負極集電體 |
| 8 | 金屬製彈簧 |
| 9 | 電解質 |
| 10 | 墊片 |

七、申請專利範圍：

1. 一種磷酸鋰鐵之製造方法，其特徵在於：使磷酸鐵(III)與酸性或中性之鋰鹽溶液混合且反應之後，進行焙燒處理而合成磷酸鋰鐵粉末。
2. 如請求項1之磷酸鋰鐵之製造方法，其中上述鋰鹽溶液為乙酸鋰溶液。
3. 一種磷酸鋰鐵之製造方法，其特徵在於：
使鋰氫氧化物與中和劑混合而製作中和溶液，
使磷酸鐵(III)與上述中和溶液混合且反應之後，進行焙燒處理而合成磷酸鋰鐵粉末。
4. 如請求項3之磷酸鋰鐵之製造方法，其中上述中和溶液中上述中和劑之添加莫耳量相對於達到中和點時之上述中和劑之莫耳量為0.2倍以上。
5. 如請求項3或4之磷酸鋰鐵之製造方法，其中上述中和劑為有機酸。
6. 如請求項1至4中任一項之磷酸鋰鐵之製造方法，其中上述磷酸鐵(III)為使磷源與含有3價鐵之鐵化合物反應而合成。
7. 如請求項5之磷酸鋰鐵之製造方法，其中上述磷酸鐵(III)為使磷源與含有3價鐵之鐵化合物反應而合成。
8. 如請求項6之磷酸鋰鐵之製造方法，其中上述磷酸鐵(III)為使溶解有磷源與上述鐵化合物之混合水溶液與pH值為1.5~9之緩衝溶液接觸而生成。
9. 如請求項7之磷酸鋰鐵之製造方法，其中上述磷酸鐵(III)

為使溶解有磷源與上述鐵化合物之混合水溶液與pH值為1.5~9之緩衝溶液接觸而生成。

10. 一種電極活性物質，其特徵在於：

其係用作藉由電池電極反應而重複充放電之二次電池之活性物質者，且

其以利用如請求項1至9中任一項之方法而製造之磷酸鋰鐵為主體。

11. 一種二次電池，其特徵在於：其具有正極、負極及電解質，且上述正極包含如請求項10之電極活性物質。

八、圖式：

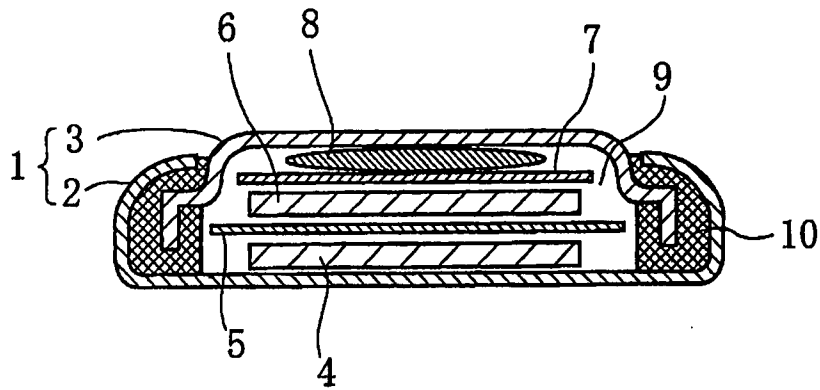


圖 1