



(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 201100320 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：099110339

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 02 日

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

H01M4/136 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2009/04/03 日本

2009-091581

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

日本

(72)發明人：別府義久 BEPPU, YOSHIHISA (JP)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

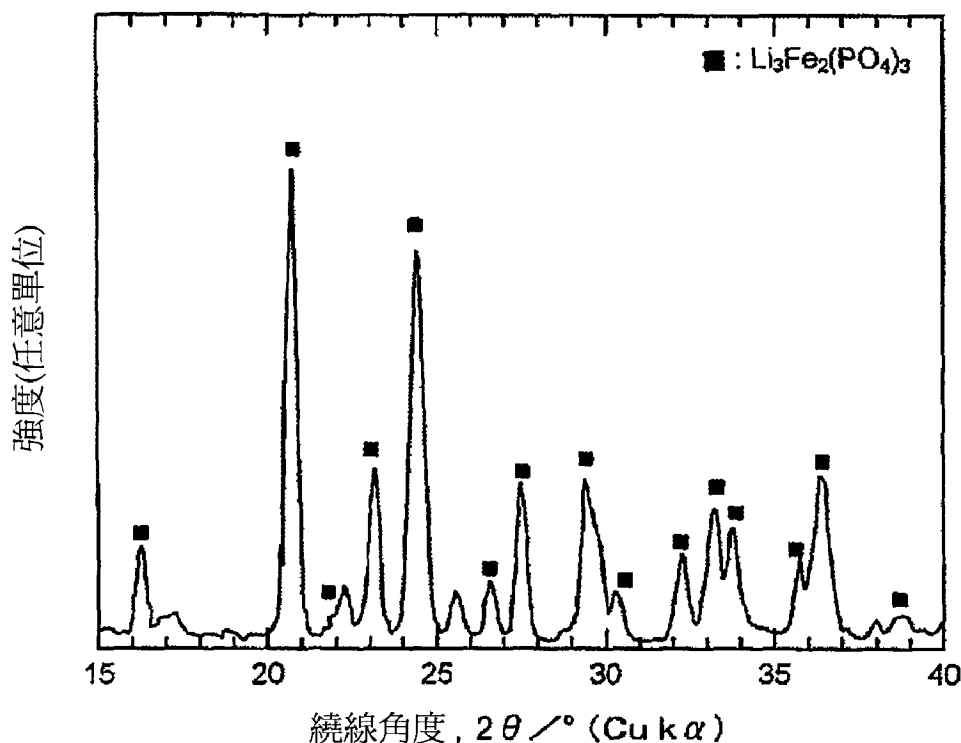
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 29 頁

(54)名稱

磷酸鐵鋰粒子之製造方法及二次電池之製造方法

(57)摘要

在製造 NASICON 型磷酸鐵鋰粒子時，所要求的是提高粒徑與化學組成均勻性，且使結晶性提升。磷酸鐵鋰粒子之製造方法係依序包括有：獲得一熔融物的步驟，該熔融物含有以氧化物為基準的莫耳％表示在 1~50％範圍內之 Li_2O 、在 20~50％範圍內之 Fe_2O_3 、在 30~60％範圍內之 P_2O_5 ；冷卻該熔融物而使其固化的步驟；將固化物粉碎成所需粒子形狀的步驟；以及在大氣下或氧化條件下 ($0.21 < \text{氧分壓} \leq 1.0$) 下，在 350~800℃ 下加熱粉碎物而使得 $\text{Li}_n\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 < n \leq 3$) 之結晶析出的步驟。





(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 201100320 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：099110339

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 02 日

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

H01M4/136 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2009/04/03 日本

2009-091581

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

日本

(72)發明人：別府義久 BEPPU, YOSHIHISA (JP)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

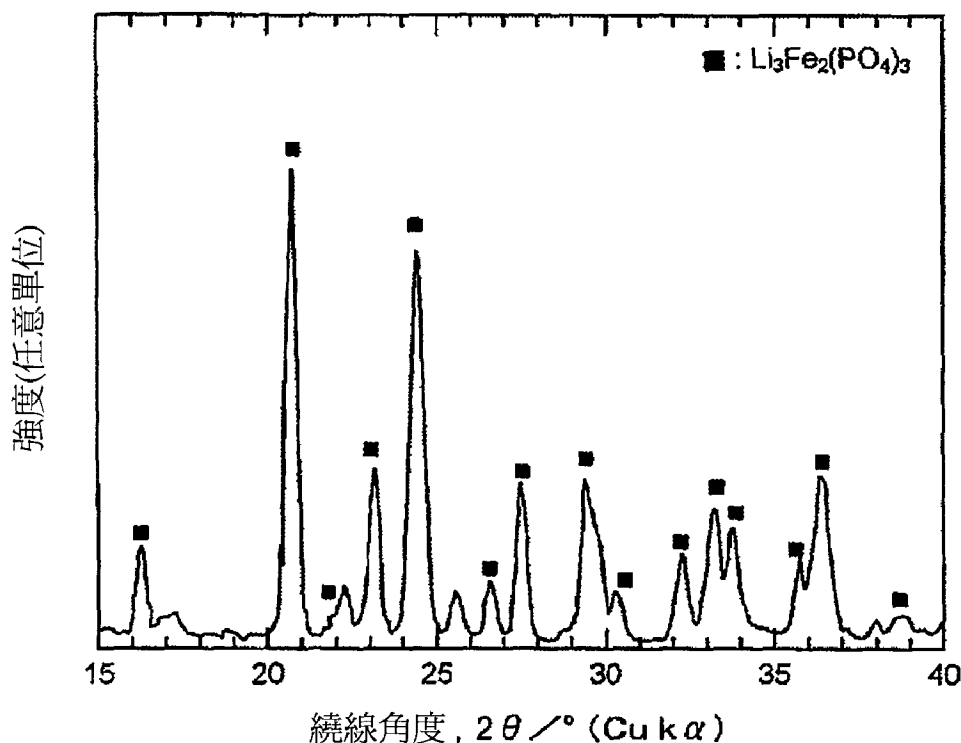
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 29 頁

(54)名稱

磷酸鐵鋰粒子之製造方法及二次電池之製造方法

(57)摘要

在製造 NASICON 型磷酸鐵鋰粒子時，所要求的是提高粒徑與化學組成均勻性，且使結晶性提升。磷酸鐵鋰粒子之製造方法係依序包括有：獲得一熔融物的步驟，該熔融物含有以氧化物為基準的莫耳％表示在 1~50％範圍內之 Li_2O 、在 20~50％範圍內之 Fe_2O_3 、在 30~60％範圍內之 P_2O_5 ；冷卻該熔融物而使其固化的步驟；將固化物粉碎成所需粒子形狀的步驟；以及在大氣下或氧化條件下 ($0.21 < \text{氧分壓} \leq 1.0$) 下，在 350~800℃ 下加熱粉碎物而使得 $\text{Li}_n\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 < n \leq 3$) 之結晶析出的步驟。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係關於磷酸鐵鋰粒子之製造方法及二次電池之製造方法。

【先前技術】

發明背景

因為固體電解質不會漏液而屬安全，且可靠度高等因素，而被使用作為電池、氣體感測器、電雙層元件等的材料。固體電解質的形成材料自以往便廣泛使用鋰系物質。又，鈷酸鋰或其複合氧化物適用於作為非水系二次電池的正極。將鈷酸鋰等使用為正極的二次電池，因為操作電壓高、能量密度高、輕量等因素，廣泛被使用作為攜帶式電子機器、電動工具、電動汽車的電源。

但是，鈷酸鋰等的材料係使用資源性缺乏的元素，除屬高價之外，尚有安全性未必充足等難處。又，非水系二次電池被要求更進一步的高性能化與高電容化。就從此種狀況觀之，替代鈷酸鋰的廉價、安全、且性能優異的材料之開發便屬當務之急。作為此種代替材料，近年來NASICON型與橄欖石型磷酸鐵鋰系材料備受矚目，且研究開發正顯著地進展中。

相關磷酸鐵鋰系材料的製造方法，自以往便有提案各種方法。專利文獻1中，就NASICON型磷酸鐵鋰的製造方法，有記載利用固相反應製造 $\text{Li}_n\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 < n \leq 3$) 的方法。

法。該方法中，在利用固相反應生成磷酸鐵鋰之後，為能將磷酸鐵鋰系活性物質使用為正極材料，因而必需施行粉碎。因而，等同降低磷酸鐵鋰的結晶性，當將其使用為正極時會有電池特性劣化的可能性。

專利文獻2有記載：將含有 Li_2O 、 Fe_2O_3 、 P_2O_5 、 Nb_2O_5 等的材料熔融，再將該熔融物急冷而形成前驅體玻璃後，對該前驅體玻璃施行熱處理而製造NASICON型、橄欖石型、尖晶石型磷酸鐵鋰的方法。為形成前驅體玻璃，除 Li_2O 源、 Fe_2O_3 源、 P_2O_5 源以外尚有添加 Nb_2O_5 源等。因而，如 $\text{Li}(\text{Fe},\text{Nb})(\text{PO}_4)_3$ 或 $\text{Li}_3(\text{Fe},\text{Nb})_2(\text{PO}_4)_3$ ，僅能由起始原料獲得含Nb等的磷酸鐵鋰結晶。

專利文獻2並未揭示磷酸鐵鋰粒子的製造方法。又，專利文獻2雖有圖示磷酸鐵鋰的粉末X射線繞射圖案，但為能獲得磷酸鐵鋰粒子，必需將藉由對前驅體玻璃施行熱處理而使之結晶化的成形體施行粉碎。會有發生諸如磷酸鐵鋰結晶性降低等各種不良情況的可能性。又，當加熱係使用雷射處理的情況，並無法避免結晶化步驟的高成本化等。

如上述，磷酸鐵鋰相較於鈷酸鋰之下，因為屬廉價且安全性亦高，因而在使用為固體電解質用材料與二次電池用正極材料上受到期待。特別係表示為 $\text{Li}_n\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 < n \leq 3$)的NASICON型磷酸鐵鋰，對固體電解質與二次電池用正極的特性提升具有貢獻，因而備受矚目。然而，習知磷酸鐵鋰粒子的製造方法會有所獲得粒子的結晶性偏低，且粒徑與化學組成的均勻性容易降低等難處。

先行技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本專利特開2002-056849號公報

專利文獻2：日本專利特開2008-047412號公報

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

本發明之目的在於提供：可廉價地且以不需使用特別的裝置與反應條件便可製造出粒徑與化學組成的均勻性均優異、且具有高結晶性之NASICON型磷酸鐵鋰粒子的方法。又，本發明之目的亦在於提供一使用該磷酸鐵鋰粒子來廉價且簡便地製造出特性與可靠度均優異的二次電池之方法。

用以欲解決課題之手段

本發明係提供以下[1]~[10]所記載的磷酸鐵鋰粒子之製造方法及二次電池之製造方法。

[1]一種磷酸鐵鋰粒子之製造方法，其特徵在於依序包括有：

獲得一熔融物的步驟，該熔融物含有以氧化物為基準的莫耳%表示在1~50%範圍內之 Li_2O 、在20~50%範圍內之 Fe_2O_3 、在30~60%範圍內之 P_2O_5 ；

冷卻前述熔融物而使其固化的步驟；

粉碎前述固化物的步驟；以及

在大氣下或氧分壓超過0.21且1.0以下的氧化條件下，在

350~800°C 下加熱前述粉碎物而使得 $\text{Li}_n\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 < n \leq 3$)之結晶析出的步驟。

[2]如[1]項的磷酸鐵鋰粒子之製造方法，其係使用從碳酸鋰(LiCO_3)、氫氧化鋰(LiOH)、磷酸鋰(Li_3PO_4)、磷酸氫鋰(Li_2HPO_4)、磷酸二氫鋰(LiH_2PO_4)、及該等的含水化合物所構成群組中選擇至少1種物質作為前述 Li_2O 源。

[3]如[1]或[2]項的磷酸鐵鋰粒子之製造方法，其係使用從一氧化鐵(FeO)、四氧化三鐵(Fe_3O_4)、三氧化二鐵(Fe_2O_3)、氧(氫氧)化鐵(III)($\text{FeO}(\text{OH})$)、金屬鐵(Fe)、磷酸鐵(FePO_4)、磷酸亞鐵($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$)、焦磷酸鐵($\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$)、及該等的含水化合物所構成群組中選擇至少1種物質作為前述 Fe_2O_3 源。

[4]如[1]~[3]項的磷酸鐵鋰粒子之製造方法，其係使用從氧化磷(P_2O_5)、磷酸(H_3PO_4)、磷酸銨($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$)、磷酸氫銨($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、磷酸二氫銨($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、磷酸鐵(FePO_4)、磷酸鐵(II)($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$)、焦磷酸鐵($\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$)、及該等的含水化合物所構成群組中選擇至少1種物質作為前述 P_2O_5 源。

[5]如[1]~[4]項的磷酸鐵鋰粒子之製造方法，其係使用三氧化二鐵(Fe_2O_3)作為前述 Fe_2O_3 源。

[6]如[1]~[5]項的磷酸鐵鋰粒子之製造方法，其在大氣下或前述氧化條件下進行所有前述步驟。

[7]如[1]~[6]項中任一項的磷酸鐵鋰粒子之製造方法，其中前述結晶中的Fe原子價係+3價。

[8]如[1]~[7]項的磷酸鐵鋰粒子之製造方法，其中前述 $\text{Li}_n\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 係 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 。

[9]如[1]~[8]項的磷酸鐵鋰粒子之製造方法，其中熔融物的冷卻速度係 $100^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上。

[10]一種二次電池之製造方法，其特徵在於：使用藉由如[1]~[9]項的磷酸鐵鋰粒子之製造方法所獲得的磷酸鐵鋰粒子作為二次電池用正極材料，以製造二次電池。

發明效果

根據本發明的製造方法，可廉價地且在不需使用特別的裝置與反應條件的情況下，製造出粒徑與化學組成的均勻性均優異、且具有高結晶性的NASICON型磷酸鐵鋰粒子。所以，可廉價且簡便地製造出特性與可靠度均優異的磷酸鐵鋰粒子及二次電池。

圖式簡單說明

第1圖係顯示依本發明實施例4所獲得之磷酸鐵鋰粒子的X射線繞射圖案之圖。

【實施方式】

用以實施發明之形態

以下，本發明的製造方法係依序執行以下(1)、(2)、(3)、(4)步驟：

(1)獲得一熔融物的步驟(以下稱「熔融步驟」)，該熔融物含有在1~50%範圍內之 Li_2O 、在20~50%範圍內之 Fe_2O_3 、在30~60%範圍內之 P_2O_5 ；

(2)冷卻前述熔融物而使其固化的步驟(以下稱「冷卻步

驟」)；

(3)將前述固化物粉碎為所需粒子形狀的步驟(以下稱「粉碎步驟」)；

(4)在大氣下或氧化條件下($0.21 < \text{氧分壓} \leq 1.0$)，在 $350 \sim 800^\circ\text{C}$ 下加熱而使得 $\text{Li}_n\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 < n \leq 3$)之結晶析出的步驟(以下稱「加熱步驟」)。

[熔融步驟]

熔融步驟係獲得一熔融物的步驟，該熔融物含有以氧化物為基準的莫耳%表示在1~50%範圍內之 Li_2O 、在20~50%範圍內之 Fe_2O_3 、在30~60%範圍內之 P_2O_5 。因為此種組成區域的熔融物係可使其熔融，且具有適度的黏性，因而在後續冷卻步驟中可簡便地進行處理，故屬較佳。另外，所謂「熔融」係指以成為 Li_2O 源的化合物(Li源)、成為 Fe_2O_3 源的化合物(Fe源)、成為 P_2O_5 源的化合物(P源)作為原料並融解，變成以目視呈透明之狀態。以下，表示組成的「%」係指以氧化物為基準的莫耳%。

當熔融物中的 Fe_2O_3 含有比例超過50%的情況、以及當 P_2O_5 含有比例小於30%的情況，熔融容易呈不完全。當 Li_2O 含有比例小於1%的情況，無法獲得所需的 $\text{Li}_n\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 < n \leq 3$)粒子。另一方面，當熔融物中的 Fe_2O_3 含有比例小於20%的情況、 P_2O_5 含有比例超過60%的情況、或 Li_2O 含有比例超過50%的情況，即使施行後續處理，仍無法獲得所需的 $\text{Li}_n\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 < n \leq 3$)粒子。

熔融物更宜含有在10~50%範圍內之 Li_2O 、在20~35%範

圍內之 Fe_2O_3 、在30~50%範圍內之 P_2O_5 。因為具有此種組成的熔融物係可使之完全熔融，容易獲得 $\text{Li}_n\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 < n \leq 3$) 粒子，因而後續處理較為容易。另外，熔融物的組成係配合目標粒子的組成($\text{Li}_n\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 < n \leq 3$))而適當選擇，基本上係調製成各成分的合計含有量為100%之狀態。

再者，當將所獲得之磷酸鐵鋰粒子當作二次電極正極材料使用時，為能提高電池性能，亦可將Fe其中一部分以M(M係從Mn、Co及Ni中選擇至少1種以上)取代。該比例係依原子換算計， $M/(\text{Fe}+\text{M})$ 宜為1%~50%。

在此，本發明中所謂「以氧化物為基準的莫耳%」，在無特別限定的前提下，係指以成為該金屬氧化數最大之氧化物的分子為基準之莫耳百分率，而從原料的準備量進行計算。即，從原料的準備量求取源自各原料的各元素(Li、Fe及P)量，將各元素的量換算為成為該元素氧化數最大的氧化物(Li_2O 、 Fe_2O_3 及 P_2O_5)量，藉由計算出相對於該等氧化物合計的各氧化物比例(莫耳%)，而求得以氧化物為基準的莫耳%。

熔融物係將Li源、Fe源及P源作為原料，令獲得的熔融物組成成為上述組成的方式來依既定比率進行混合，再藉由將該原料混合物在大氣下或氧化條件下($0.21 < \text{氧分壓} \leq 1.0$)加熱便可獲得。

原料混合物的組成，原則上係與從該混合物所獲得熔融物的組成在理論上對應。但，原料混合物中存在有於熔融中會因揮發等而容易喪失的成分，例如P之類的成分，因

而所獲得熔融物的組成會有與從各原料的準備量所計算而得之以氧化物為基準的莫耳%出現稍微不同的情況。

宜使用從碳酸鋰(Li_2CO_3)、氫氧化鋰(LiOH)、磷酸鋰(Li_3PO_4)、磷酸氫鋰(Li_2HPO_4)、及磷酸二氫鋰(LiH_2PO_4)所構成群組中選擇至少1種物質作為Li源。因為容易獲得 $\text{Li}_n\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 < n \leq 3$)粒子而屬較佳。又，亦可使用諸如硝酸鋰(LiNO_3)、氯化鋰(LiCl)、硫酸鋰(Li_2SO_4)、草酸鋰($(\text{COOLi})_2$)、及醋酸鋰(CH_3COOLi)等有機酸鹽。該等化合物亦可分別為含有結晶水的含水化合物。

宜使用從一氧化鐵(FeO)、四氧化三鐵(Fe_3O_4)、三氧化二鐵(Fe_2O_3)、氧(氫氧)化鐵(III)($\text{FeO}(\text{OH})$)、金屬鐵(Fe)、磷酸鐵(FePO_4)、磷酸亞鐵($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$)、及焦磷酸鐵($\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$)所構成群組選擇至少1種物質作為Fe源。因為容易獲得 $\text{Li}_n\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 < n \leq 3$)粒子而屬較佳。其中，更佳為 Fe_3O_4 (四氧化三鐵/磁鐵礦)或 Fe_2O_3 (三氧化二鐵/赤鐵礦)，因為 Fe_2O_3 係廉價且取得容易、處置亦容易，因而屬特佳。又，亦可使用諸如硝酸鐵($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)、氯化鐵(FeCl_2 、 FeCl_3)、硫酸鐵(FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)、草酸鐵($\text{Fe}(\text{COO})_2$)、醋酸鐵($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、及檸檬酸鐵($\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$)等有機酸鹽。該等化合物亦可分別為含有結晶水的含水化合物。

宜使用從氧化磷(P_2O_5)、磷酸(H_3PO_4)、磷酸銨($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$)、磷酸氫銨($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、磷酸二氫銨($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、磷酸鐵(FePO_4)、磷酸亞鐵($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$)、及焦磷酸鐵($\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$)所構成群組選擇至少1種作為P源。因為

容易獲得 $\text{Li}_n\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 < n \leq 3$) 粒子) 粒子而屬較佳。該等化合物亦可分別為含有結晶水的含水化合物。

本案發明的較佳Li源、Fe源、P源之組合係：因取得容易且處置容易，Li源宜為碳酸鋰(Li_2CO_3)或/及碳酸氫鋰(LiHCO_3)，因取得容易且處置容易，Fe源宜為三氧化二鐵(Fe_2O_3)或/及四氧化三鐵(Fe_3O_4)，因取得容易，P源宜為磷酸二氫銨($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)或/及磷酸氫銨($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)的組合。因價格低廉，更宜為以碳酸鋰(Li_2CO_3)作為Li源、以三氧化二鐵(Fe_2O_3)作為Fe源、以磷酸二氫銨($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)作為P源的組合。

各原料的純度只需在不致使特性降低的範圍內，並無特別的限定，但較佳為除結合水之外的純度達99%以上、更佳為99.9%以上。各原料的粒度亦只需在經熔融可獲得均勻熔融物的範圍內，並無特別的限定。各原料宜使用諸如球磨機、行星式軋機(planetary mill)等混合、粉碎手段，依乾式或濕式進行混合後才熔融。各原料的粒徑只需在不致對混合狀態、對熔融容器的裝填操作、及熔融性構成阻礙的範圍內，並無特別的限定。

原料混合物的熔融宜在大氣下、經調整氧分壓($0.21 < \text{氧分壓} \leq 1.0$)的氧化條件下、經控制氧流量的氧化條件下實施。熔融時所使用的坩堝宜為氧化鋁製、白金製、或含鉍的白金合金製，但亦可使用耐火物製坩堝。且，為防止揮發與蒸發，宜在坩堝上裝設蓋並施行熔融。

宜使用電阻加熱爐、高頻感應爐、或電漿電弧爐來進

行熔融。電阻加熱爐宜為具備有鎳鉻合金等金屬製、碳化矽製、或矽化鉬製發熱體的電爐。高頻感應爐係具備有感應線圈，只要能控制輸出者便可。電漿電弧爐係具備有由碳等所構成的電極，只要能利用由其所產生的電漿電弧者便可。且，紅外線加熱或雷射直接加熱而達成的熔融亦可適用。

原料混合物係可在粉體狀態下進行熔融，亦可將預先成形的混合物施行熔融。當利用電漿電弧爐時，亦可將預先成形的混合物直接施行熔融，接著再施行冷卻。原料混合物的熔融宜在 800°C 以上的溫度實施，更佳係在 $1,000\sim 1,300^{\circ}\text{C}$ 範圍內的溫度實施。另外，為了提高所獲得玻璃熔融物之均勻性，亦可施行攪拌。

[冷卻步驟]

冷卻步驟係將於熔融步驟所獲得之熔融物急速冷卻至室溫左右而獲得固化物的步驟。固化物宜為非晶質物質。又，亦可含有少量的結晶化物。少量的結晶化物在後續步驟的加熱步驟中會成為最終獲得結晶的結晶核，具有使結晶化控制變得容易的作用。熔融物的冷卻速度宜為 $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上、更佳為 $1\times 10^4\sim 1\times 10^8^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 。環境並無必要特別的控制，可在大氣下實施，亦可在氧化條件下實施。為能促進冷卻，亦可將壓縮空氣或富氧氣體吹抵於冷卻部。

冷卻步驟最好使用：在依高速旋轉的雙輥間滴下熔融物，而獲得小片狀固化物的方法，或利用高速旋轉的滾筒從熔融物連續地捲取纖狀固化物(長纖維)的方法。雙輥與滾

筒宜使用金屬製或陶瓷製者。又，亦可使側壁設有細孔的旋轉器在高速下旋轉而獲得纖狀固化物(短纖維)。若使用該等裝置，便可有效地將熔融物冷卻，獲得純度高且化學組成均勻的固化物。

當固化物呈小片狀的情況，宜施行冷卻而使其平均厚度在 $200\mu\text{m}$ 以下、更宜在 $100\mu\text{m}$ 以下。當呈纖維狀的情況，宜施行冷卻而使其平均直徑在 $50\mu\text{m}$ 以下、更佳在 $30\mu\text{m}$ 以下。藉由將平均厚度或平均直徑成為上述上限值以下，便可提高後續粉碎步驟與加熱步驟中的結晶化效率。另外，小片狀時的平均厚度係可利用游標卡尺或測微計進行測定。纖維狀時的平均直徑係可依照上述方法或使用顯微鏡進行觀察而測定。

[粉碎步驟]

粉碎步驟係將於冷卻步驟所獲得之固化物粉碎成所需粒子形狀而獲得粉碎物的步驟，利用此種粉碎步驟將粒徑與其分佈控制於所需範圍內。

藉由將於冷卻步驟所獲得之結晶化前的固化物粉碎成所需粒子形狀，便可提高各粒子的組成均勻性。且，如後述，因為沒有必要考慮在粉碎時所產生的內部應力影響，因而可提高粒徑的均勻性，且藉由將此種組成與粒徑均勻性均優異的粒子(粉碎物)加熱，便可提升各粒子的結晶性。

在此，當將固化物在未粉碎的情況下施行加熱，然後才施行粉碎而製造磷酸鐵鋰粒子時，除容易造成粒子結晶性降低之外，亦會有將一次粒子粉碎(破壞)的可能性。這會

成為在粒子發生內部應力的肇因，而會有導致磷酸鐵鋰粒子的功能明顯降低之虞。由此項操作而導致內部應力發生的機制雖尚未明確，但推定因為若在未使固化物粉碎，大小參差不一的狀態施行加熱處理，因加熱而賦予固化物的能量不會在固化物中均等地傳遞的緣故所致。且，在加熱後才粉碎的情況，可想見在粉碎物中未臻及破壞之程度的能量會在內部成為應力並囤積。

所以，本案發明的製造方法中，將於冷卻步驟所獲得之固化物施行粉碎以達成目標粒徑與分佈後，才實施用以結晶化的加熱步驟。經粉碎後於加熱步驟所獲得 $\text{Li}_n\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3 (0 < n \leq 3)$ 粒子係如後述，可想見因粉碎步驟所產生的內部應力大部分會由於結晶化時所施加的熱而消失，因而 $\text{Li}_n\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3 (0 < n \leq 3)$ 粒子便可重現性佳地獲得原本具有的功能，可更提高持續性。

在此，作為評估粉體內部應力的一方法，可舉例如從X射線繞射圖案中，由式X所求得的晶格畸變。

$$\beta \cos \theta = \lambda / D + 2 \eta \sin \theta \quad \text{式X}$$

β 係繞射線寬(rad)， θ 係繞射角($^\circ$)， λ 係X射線的波長(nm)， D 係晶粒徑(nm)， η 係晶格畸變。若相對於 $\beta \cos \theta$ 進行 $\sin \theta$ 繪圖，便可從直線的斜率求得 η 。但，因為屬於相對的價，因而該物質的 η 價若為小於比較(對照)物質的價，便意味著內部應力較少。所以，可想見若該 η 價相對的愈小，內部應力便更少，電池特性(特別是循環特性等)就會更優異。

粉碎步驟宜使用球磨機、噴射粉碎機、行星式軋機等並以乾式來實施。又，當固化物僅有不會在結晶化步驟造成不良影響之程度地溶解至所使用的溶劑中之情況，亦可使用純水或有機溶劑並以濕式來施行粉碎。經粉碎後的粒徑並無特別的限定，可配合使用用途而適當設定，當固化物呈小片狀時，經粉碎後的粒徑依體積為基準的中數直徑計，較佳在10nm~10 μ m範圍內，若在10nm~5 μ m範圍內，便會提高藉由後續加熱而獲得磷酸鐵鋰粒子的放電特性，因而屬更佳。當固化物呈纖維狀時，宜施行粉碎而使長度成為10nm~5 μ m範圍內。

再者，亦可從有機化合物與碳粉末中所選擇的至少1種物質與固化物一起進行混合之後才施行粉碎。有機化合物與碳粉末係可使導電材均勻且牢固地結合於磷酸鐵鋰粒子表面。因而，可提高由磷酸鐵鋰粒子所構成之二次電池用正極材料的導電性及其可靠度。即，可重現性佳地獲得包括導電性在內的特性與可靠度均優異之二次電池用正極材料。所以，可提供能使鋰離子二次電池等的電容提升，且能長期維持特性與可靠度的二次電池用正極材料。

有機化合物宜從醣類、胺基酸類、肽類、醛類、及酮類中選擇至少1種，更佳係醣類、胺基酸類、肽類。醣類係可舉例如：葡萄糖、果糖、半乳糖等單醣類；蔗糖、麥芽糖、纖維雙醣、海藻糖等寡糖；轉化糖、糊精、直鏈澱粉、支鏈澱粉、纖維素等多醣類；及抗壞血酸等該等物質的類似物質。單醣類及部分寡糖係還原性強而屬較佳。

氨基酸類係可舉例如：丙胺酸、甘胺酸等氨基酸。肽類係有如分子量1,000以下的低分子肽。且，尚可舉例如具有醛基、酮基等還原性官能基的有機化合物。有機化合物中特別是以葡萄糖、蔗糖、葡萄糖-果糖轉化糖、焦糖、澱粉、 α 化澱粉、羧甲基纖維素等為佳。

碳粉末宜使用諸如碳黑、石墨、乙炔黑等。藉由在粉碎步驟中添加碳粉末，便無必要在實施加熱步驟而生成磷酸鐵鋰粒子後，另外設計混合碳粉末的步驟。且，藉由在粉碎步驟中一起添加碳粉末與有機化合物，便可使磷酸鐵鋰粒子內的碳粉末分佈呈均勻，且與有機化合物或其熱分解物(碳化物)的接觸面積會變大。藉此，可提高碳粉末對磷酸鐵鋰粒子的結合力。

[加熱步驟]

加熱步驟係將於冷卻步驟獲得之固化物預先粉碎為所需粒子形狀的粉碎物施行加熱，而獲得含有 $\text{Li}_n\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 < n \leq 3$) 結晶之析出物(結晶化物)的步驟。

加熱步驟係具有緩和或去除粉碎物及所生成之結晶化物的應力之效果。這可想見是藉由用以結晶化的加熱而來之能量在粉碎物中均等地進行傳遞，而將因固化物的粉碎而囤積的應力緩和或除去。藉由粉碎步驟後的加熱步驟，不用說是粉碎物中的應力，連所生成之結晶化物中的應力都可緩和或除去。

加熱溫度係 $350\sim 800^\circ\text{C}$ 。若加熱溫度達 350°C 以上，結晶容易析出。若加熱溫度在 800°C 以下，粉碎物(固化物)不

會融解。從容易獲得具有適度粒徑與粒度分佈的粒子的觀點來看，加熱溫度宜為400~650℃。

加熱步驟係可保持一定溫度，亦可多階段設定溫度實施。因為在350~800℃中，加熱溫度越高，會有所析出結晶的粒徑越大之傾向，因而只要配合所需粒徑設定加熱溫度便可。

加熱時間宜為2~32小時。其係從結晶核的生成與晶粒成長的觀點而屬較佳。因為加熱時間越長久，會有所析出結晶的粒徑越大之傾向，因而只要配合所需粒徑設定結晶化時間便可。

加熱步驟係在大氣下、或氧分壓超過0.21且1.0以下的氧化條件下實施。此處所適用的氧化條件係從含有超過大氣中氧分壓的氧氣條件(除氧以外的氣體成分係例如氮、氫等)起至純氧條件為止的氧化條件。另外，在其他步驟中使用氧化條件的情況亦同。藉由在此種環境中實施加熱步驟，便可重現性佳地獲得 $\text{Li}_n\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 < n \leq 3$) 粒子。且，為能促進粒子的氧化，降低或消除結晶中的 Fe^{2+} ，亦可在加熱空間內流通壓縮空氣或富氧氣體。

再者，亦可將從有機化合物與碳粉末中選擇至少1種物質進行混合後才施行加熱。有機化合物與碳粉末係可使導電材均勻且牢固地結合於磷酸鐵鋰粒子的表面。因而，可提高由磷酸鐵鋰粒子所構成之二次電池用正極材料的導電性與其可靠度。即，可重現性佳地獲得包括導電性在內之特性與可靠度均優異的二次電池用正極材料。所以，可提供能使鋰離子二次電池等的電容提升，且能長期維持特性

與可靠度的二次電池用正極材料。

為求能提高放電特性，對所獲得磷酸鐵鋰粒子的粒徑來說，其平均粒徑係依體積為基準的中數直徑計，宜為10nm~5 μ m、更宜為10nm~3 μ m。此外，利用氮吸附法所求得之比表面積宜為0.5m²/g~200m²/g。晶粒徑係從X射線繞射尖峰之半寬度的擴張所求取的值，就獲得良好放電特性的觀點，宜為5nm~200nm、更宜為10nm~50nm。

藉由經由上述熔融、冷卻、粉碎及加熱(結晶化)等各步驟，便可獲得Li_nFe₂(PO₄)₃(0<n≤3)粒子(含Li_nFe₂(PO₄)₃結晶的粒子)，即NASICON型磷酸鐵鋰粒子。另外，當存在有除目標磷酸鐵鋰粒子以外的物質時，若屬水溶性，亦可利用水洗而除去。此外，亦可使用稀酸或稀鹼溶液除去。且，當存在有二次粒子時，亦可在一次粒子不會遭破壞程度的範圍內施行碎解與粉碎。

根據本發明的製造方法，可獲得粒徑與化學組成均勻性均優異，且具有高結晶性的Li_nFe₂(PO₄)₃(0<n≤3)粒子(含Li_nFe₂(PO₄)₃結晶的粒子)，即NASICON型磷酸鐵鋰粒子。且，因為所獲得粒子具有高結晶性，因而可抑制反覆使用時的功能降低情形。所以，就電池、氣體感測器、電雙層元件等所使用的固體電解質用材料與二次電池用正極材料而言，可提供能長期維持特性與可靠度的磷酸鐵鋰粒子。

依本發明製造方法所製得之磷酸鐵鋰粒子，Li_nFe₂(PO₄)₃(0<n≤3)結晶中的Fe原子價宜為+3價。藉此，可提升磷酸鐵鋰粒子的化學組成均勻性與可靠度。此種

$\text{Li}_n\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 < n \leq 3$) 粒子雖僅藉由加熱步驟的環境控制便可獲得，但藉由熔融步驟的環境控制，甚至所有步驟均在大氣下或氧化條件 ($0.21 < \text{氧分壓} \leq 1.0$) 下實施，將可簡便地獲得。

再者，依照本發明製造方法所製得之磷酸鐵鋰粒子宜具有 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 結晶。藉由使用 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 結晶，便可使磷酸鐵鋰粒子在用來作為固體電解質材料或二次電池用正極材料時的特性提升。具有 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 結晶的磷酸鐵鋰粒子係可根據熔融物的組成控制等而獲得。

再者，為求提升電池性能，磷酸鐵鋰粒子亦可為將 Fe 用 M (M 係從 Mn、Co、及 Ni 中選擇至少 1 種以上者) 取代的粒子，其組成宜為 $\text{Li}_3\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0.01 \leq x \leq 1.0$)。

實施例

以下將針對本發明舉實施例進行具體說明，惟本發明並不僅侷限於以下說明。

(實施例 1~6)

使熔融物的組成依以 Li_2O 、 Fe_2O_3 及 P_2O_5 為基準的莫耳 % 表示而成為表 1 所示比例的方式，來分別秤量碳酸鋰 (Li_2CO_3)、氧化鐵 (Fe_2O_3) 及磷酸二氫銨 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)，並依乾式施行混合、粉碎，而調製原料混合物。將該原料混合物填充於含銦 20 質量 % 的白金合金製具注口坩堝中，使用設有矽化鉬製發熱體的電爐，在 $1,300^\circ\text{C}$ 下加熱 0.5 小時而使熔融。熔融係在大氣下實施。

接著，一邊利用電爐加熱設置在坩堝的注口的下端部，一邊使玻璃熔融物滴下，並藉由通過以 300 轉/分進行

旋轉、直徑約15cm之雙輥，使得液滴依 1×10^5 °C/秒左右的冷卻速度冷卻以獲得小片狀固化物。所獲得小片之厚度利用測微計施行測定，結果小片之厚度係50~80 μ m。使用二氧化鋁製磨球，將小片狀固化物依乾式在大氣下施行粉碎8小時。將該粉碎物通過開孔106 μ m的篩。針對依實施例4所獲得之小片狀固形物的粉碎物粒徑，經使用雷射繞射/散射式粒度分佈儀施行測定，結果以體積為基準的中數直徑為3.7 μ m。

使用上述粉碎物其中一部分，預先利用微差掃描熱量測定儀(DSC)求取結晶化溫度，並在各自結晶化溫度左右的溫度下，並在大氣下加熱8小時，而使 $\text{Li}_n\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 < n \leq 3$) 結晶析出，便分別製得磷酸鐵鋰粒子。實施例1~6中用於結晶化的加熱溫度係如表1所示。

針對所獲得磷酸鐵鋰粒子的礦物相，使用X射線繞射裝置進行鑑定。結果，實施例1~6中任一者均可獲得類似現有 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (PDF編號01-078-1106) 繞射尖峰的繞射圖案。依實施例4所獲得粒子的X射線繞射圖案如第1圖所示。此外，針對依實施例4所獲得粒子的粒徑，經使用雷射繞射/散射式粒度分佈儀進行測定，結果以體積為基準的中數直徑為2.4 μ m。且，以二氧化鋁磨球為媒介，使用行星式研磨機施行乾式粉碎。該粉碎物的以體積為基準的中數直徑係1.8 μ m。又，經利用氮吸附法測定比表面積，結果為1.1 m^2/g 。

[表1]

	熔融物的化學組成[mol%]			加熱溫度 [°C]
	Li_2O	Fe_2O_3	P_2O_5	
實施例1	16.7	33.3	50.0	550

實施例2	23.1	30.8	46.1	550
實施例3	28.6	28.6	42.8	540
實施例4	37.5	25.0	37.5	480
實施例5	44.5	22.2	33.3	420
實施例6	47.3	21.1	31.6	410

(實施例7)

使熔融物的組成依以 Li_2O 、 Fe_2O_3 及 P_2O_5 為基準的莫耳%表示而成為與實施例4同樣般的方式來混合、粉碎碳酸鋰(Li_2CO_3)、氧化鐵(Fe_3O_4)及磷酸二氫銨($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)而得的原料混合物，對其施行與實施例1同樣的熔融、冷卻、粉碎等各步驟。且，除將加熱溫度變更為 460°C 之外，其餘均如同實施例1般的實施加熱步驟。經實施所獲得粒子的X射線繞射，結果確認到X射線繞射圖案係類似現有 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (PDF編號01-078-1106)繞射尖峰。

(實施例8~9)

除起始原料係就實施例8為使用磷酸鋰(Li_3PO_4)與磷酸鐵(FePO_4)，就實施例9為使用碳酸鋰(Li_2CO_3)、磷酸鐵(FePO_4)及磷酸二氫銨($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)之外，其餘均如同實施例7般的製造粒子。經實施所獲得粒子的X射線繞射，結果確認到X射線繞射圖案皆係類似現有 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (PDF編號01-078-1106)繞射尖峰。

(實施例10)

使熔融物的組成依以 Li_2O 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 及 P_2O_5 為基準的莫耳%表示而成為36.6%、22.0%、4.8%、及36.6%的方式，來分別秤量碳酸鋰(Li_2CO_3)、氧化鐵(Fe_2O_3)、氧化錳(MnO_2)

及磷酸二氫銨($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)，並如同實施例4般的施行原料混合物的調製、熔融、急冷、加熱，獲得含錳的磷酸鐵鋰粒子。該調配中的 $\text{Mn}/(\text{Fe}+\text{Mn})$ 原子比係0.1。經實施所獲得粒子的X射線繞射分析，結果X射線繞射圖案均類似現有 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (PDF編號01-078-1106)的繞射尖峰，確認Mn呈固溶。

(實施例11)

將實施例4中施行粉碎而獲得的正極材料粒子作為活性物質，將其與作為黏結劑的聚偏二氟乙烯樹脂、及作為導電材的乙炔黑進行秤量使依質量比成為85：5：10，與作為溶劑的N-甲基吡咯啉酮充分混合而形成漿料。接著，將該漿料利用棒塗機塗佈於厚度 $30\mu\text{m}$ 鋁箔上。將其在大氣下，在 120°C 施行乾燥而將溶劑除去後，再利用輥壓將塗佈層施行壓密化之後，切取呈寬 $10\text{mm}\times$ 長 40mm 的長方形狀。

塗佈層係剝離並殘留在長方形狀鋁箔前端 $10\times 10\text{mm}$ 部分，並將其當作電極。所獲得電極經輥壓後的塗佈層厚度係 $20\mu\text{m}$ 。所獲得之電極經 150°C 施行真空乾燥後，搬入於充滿精純氫氣的套手工作箱中，與將鋰箔壓接於鎳篩網上的對向電極，隔著多孔質聚乙烯膜製隔板呈相對向，更將二側利用聚乙烯板夾置固定。

將該對向電極放入聚乙烯製燒杯中，將六氟磷酸鋰依 1mol/L 濃度溶解於乙烯碳酸酯與碳酸乙基甲酯的混合溶劑(1：1體積比)中，注入非水電解液而使之充分浸漬。將經電解液浸漬後的電極從燒杯中取出，放入鋁層積膜袋中，取

出導線部並密封而構成半電池。該半電池的特性依如下進行測定。

將所獲得半電池放入25℃恆溫槽中，連接於定電流充放電試驗機(北斗電工社製、裝置名：HJ201B)並施行充放電試驗。將電流密度：電極活性物質每單位質量(扣除導電材與黏結劑以外的質量)的電流值設為65mA/g，施行充放電。放電終止電壓係依Li對向電極為基準設為2.0V。充電終止電位係依Li對向電極基準設為4.2V。該充放電循環重複施行5循環。第5次循環的放電電容係59mAh/g。

(比較例1)

使熔融物的組成依 Li_2O 、 Fe_2O_3 及 P_2O_5 為基準的莫耳%表示而成為30.0%、5.0%及65.0%的方式，來分別秤量碳酸鋰(Li_2CO_3)、氧化鐵(Fe_3O_4)及磷酸二氫銨($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)，並依乾式施行混合、粉碎而調製原料混合物。除該原料混合物的熔融係在1,000℃下實施之外，其餘均如同實施例1般地實施熔融、冷卻、粉碎、加熱等各步驟。經實施所獲得粒子的X射線繞射，並未有檢測到明確的尖峰。

(比較例2)

使熔融物的組成依 Li_2O 、 Fe_2O_3 及 P_2O_5 為基準的莫耳%表示而成為與實施例4同樣般，來分別秤量碳酸鋰(Li_2CO_3)、氧化鐵(Fe_3O_4)及磷酸二氫銨($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)並混合。將該混合物利用球磨機，並以丙酮為溶劑來施行粉碎，再施行減壓乾燥。將該乾燥粉在大氣下，於850℃加熱8小時而使進行反應。接著，將反應粉使用二氧化鋁製磨球，

在大氣下施行8小時粉碎，而製得磷酸鐵鋰粒子。

經實施所獲得粒子的X射線繞射，結果確認到X射線繞射圖案類似現有 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (PDF編號01-078-1106)繞射尖峰。但，從X射線繞射尖峰之擴張所看到的晶粒徑與晶格畸變，分別為80nm與0.51%。另一方面，依實施例4獲得粒子的晶粒徑與晶格畸變，分別係36nm與0.11%。所以，可想見比較例2的晶格畸變(即內部應力)約5倍。

產業之可利用性

本發明係可利用於二次電池用NASICON型磷酸鐵鋰粒子的製造。

另外，2009年4月3日所提出申請的日本專利申請案2009-091581號之說明書、申請專利範圍、圖式及摘要等全部內容均爰引於本案中，並融入為本發明說明書揭示。

【圖式簡單說明】

第1圖係顯示依本發明實施例4所獲得之磷酸鐵鋰粒子的X射線繞射圖案之圖。

【主要元件符號說明】

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99110339

※申請日：99.4.2

※IPC 分類：

C01B 27/45

(2006.01)

H01M 4/36

(2010.01)

H01M 10/25

(2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

磷酸鐵鋰粒子之製造方法及二次電池之製造方法

二、中文發明摘要：

在製造NASICON型磷酸鐵鋰粒子時，所要求的是提高粒徑與化學組成均勻性，且使結晶性提升。磷酸鐵鋰粒子之製造方法係依序包括有：獲得一熔融物的步驟，該熔融物含有以氧化物為基準的莫耳%表示在1~50%範圍內之 Li_2O 、在20~50%範圍內之 Fe_2O_3 、在30~60%範圍內之 P_2O_5 ；冷卻該熔融物而使其固化的步驟；將固化物粉碎成所需粒子形狀的步驟；以及在大氣下或氧化條件下($0.21 < \text{氧分壓} \leq 1.0$)下，在 $350 \sim 800^\circ\text{C}$ 下加熱粉碎物而使得 $\text{Li}_n\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 < n \leq 3$)之結晶析出的步驟。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種磷酸鐵鋰粒子之製造方法，其特徵在於依序包括有：

獲得一熔融物的步驟，該熔融物含有以氧化物為基準的莫耳%表示在1~50%範圍內之 Li_2O 、在20~50%範圍內之 Fe_2O_3 、在30~60%範圍內之 P_2O_5 ；

冷卻前述熔融物而使其固化的步驟；

粉碎前述固化物的步驟；以及

在大氣下或氧分壓超過0.21且1.0以下的氧化條件下，在350~800℃下加熱前述粉碎物而使得 $\text{Li}_n\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 < n \leq 3$)之結晶析出的步驟。

2. 如申請專利範圍第1項之磷酸鐵鋰粒子之製造方法，其係使用從碳酸鋰(LiCO_3)、氫氧化鋰(LiOH)、磷酸鋰(Li_3PO_4)、磷酸氫鋰(Li_2HPO_4)、磷酸二氫鋰(LiH_2PO_4)、及該等的含水化合物所構成群組中選擇至少1種物質作為前述 Li_2O 源。

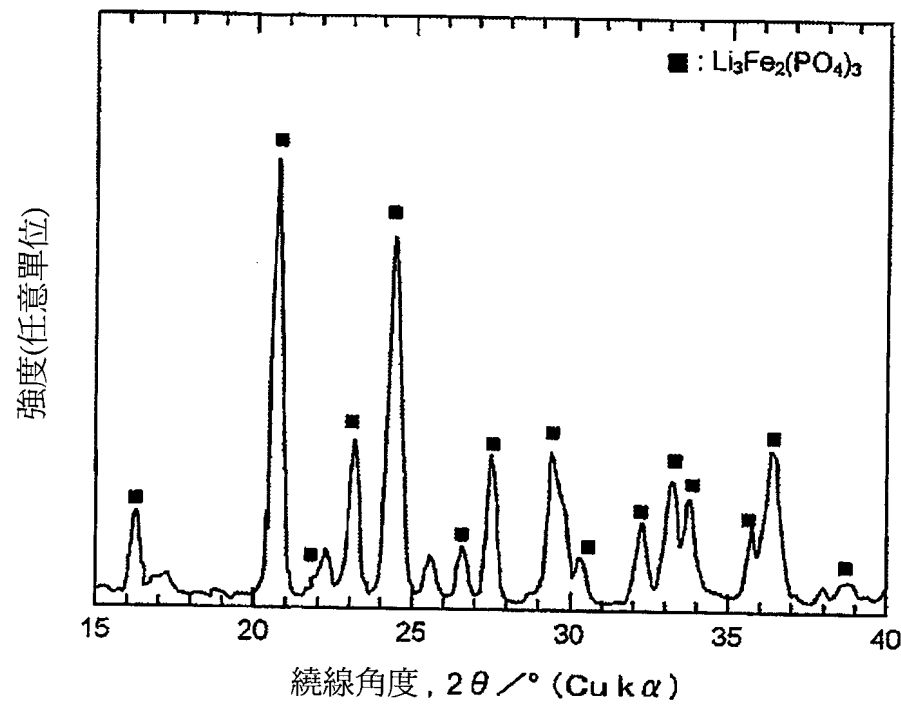
3. 如申請專利範圍第1或2項之磷酸鐵鋰粒子之製造方法，其係使用從一氧化鐵(FeO)、四氧化三鐵(Fe_3O_4)、三氧化二鐵(Fe_2O_3)、氧(氫氧)化鐵(III)($\text{FeO}(\text{OH})$)、金屬鐵(Fe)、磷酸鐵(FePO_4)、磷酸亞鐵($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$)、焦磷酸鐵($\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$)、及該等的含水化合物所構成群組中選擇至少1種物質作為前述 Fe_2O_3 源。

4. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之磷酸鐵鋰粒子之製造方法，其係使用從氧化磷(P_2O_5)、磷酸(H_3PO_4)、磷酸銨($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$)、磷酸氫銨($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、磷酸二氫銨

($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、磷酸鐵(FePO_4)、磷酸鐵(II)($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$)、焦磷酸鐵($\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$)、及該等的含水化合物所構成群組中選擇至少1種物質作為前述 P_2O_5 源。

5. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之磷酸鐵鋰粒子之製造方法，其係使用三氧化二鐵(Fe_2O_3)作為前述 Fe_2O_3 源。
6. 如申請專利範圍第1至5項中任一項之磷酸鐵鋰粒子之製造方法，其在大氣下或前述氧化條件下進行所有前述步驟。
7. 如申請專利範圍第1至6項中任一項之磷酸鐵鋰粒子之製造方法，其中前述結晶中的Fe原子價係+3價。
8. 如申請專利範圍第1至7項中任一項之磷酸鐵鋰粒子之製造方法，其中前述 $\text{Li}_n\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 係 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 。
9. 如申請專利範圍第1至8項中任一項之磷酸鐵鋰粒子之製造方法，其中熔融物的冷卻速度係 $100^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上。
10. 一種二次電池之製造方法，其特徵在於：使用藉由如申請專利範圍第1至9項中任一項之磷酸鐵鋰粒子之製造方法所獲得的磷酸鐵鋰粒子作為二次電池用正極材料，以製造二次電池。

第 1 圖



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：