



(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 201010944 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：098112365

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 04 月 14 日

(51)Int. Cl.：

C01D15/00 (2006.01)

H01M4/40 (2006.01)

H01M4/24 (2006.01)

(30)優先權：2008/04/17

美國

61/045,802

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：希比斯特 哈慕特 HIBST, HARTMUT (DE)；羅伯特 布來恩 ROBERTS, BRIAN (US)；萊伯特 喬登 凱斯 LAMPERT, JORDAN KEITH (US)；布蘭尼克 奇瑞兒 BRAMNIK, KIRILL (RU)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：7 共 38 頁

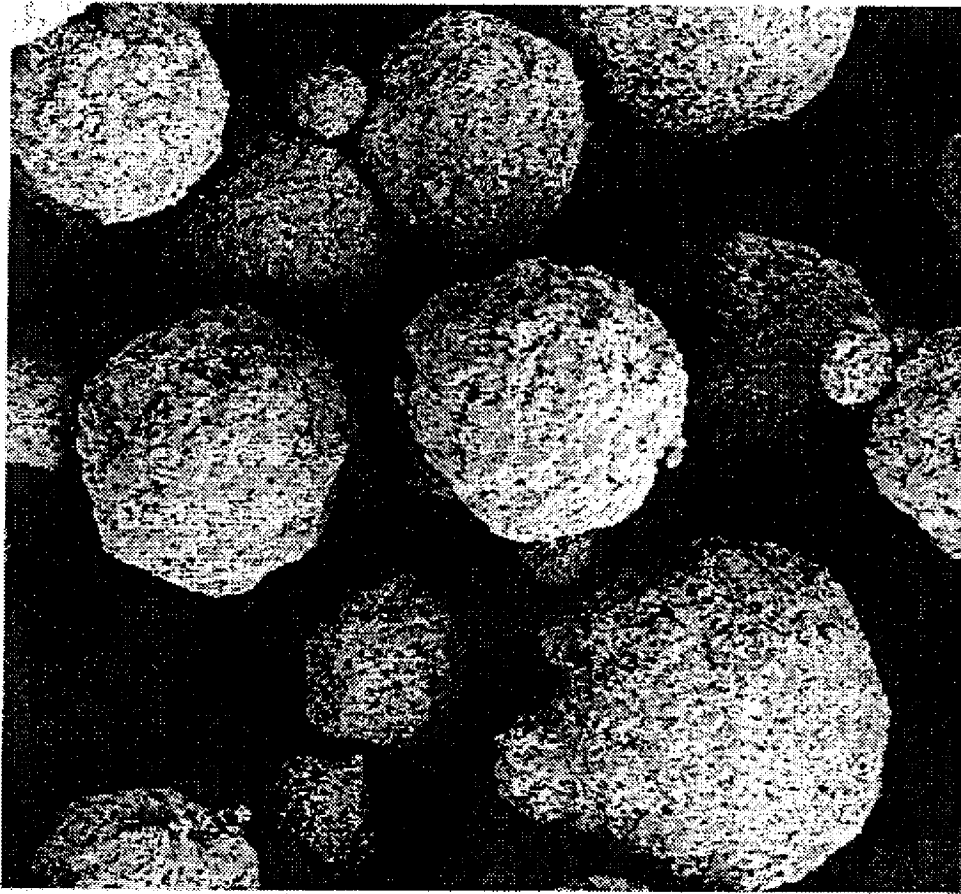
(54)名稱

製備含結晶性鋰、鐵及磷酸之材料之方法

PROCESS FOR THE PREPARATION OF CRYSTALLINE LITHIUM-, IRON-AND PHOSPHATE-COMPRISING MATERIALS

(57)摘要

本發明係關於一種製備通式(I)之化合物之方法， $\text{Li}_{a-b}\text{M}^1_b\text{Fe}_{1-c}\text{M}^2_c\text{P}_{d-e}\text{M}^3_e\text{O}_x$ (I)其中 M^1 、 M^2 、 M^3 、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 及 x 如下： M^1 ：Na、K、Rb 及/或 Cs， M^2 ：Mn、Mg、Ca、Ti、Co、Ni、Cr、V， M^3 ：Si、S， 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，端視 Li、 M^1 、Fe、 M^2 、P、 M^3 之含量及氧化態而定，其中通式(I)化合物係電中性；該方法包含以下步驟：(A)提供基本上為水性之混合物，其包含至少一種含鋰化合物、作為含鐵化合物之 FeOOH 及至少一種含 M^1 化合物(若存在)及/或至少一種含 M^2 化合物(若存在)及/或至少一種含 M^3 化合物(若存在)、至少一種包含至少一個磷原子之化合物及至少一種還原劑，(B)乾燥步驟(A)中所提供之混合物以獲得固體化合物，及(C)在 300 至 950°C 之溫度下煅燒自步驟(A)或(B)獲得之固體化合物。



1000 : 1

20µm



(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 201010944 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：098112365

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 04 月 14 日

(51)Int. Cl.：

C01D15/00 (2006.01)

H01M4/40 (2006.01)

H01M4/24 (2006.01)

(30)優先權：2008/04/17

美國

61/045,802

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：希比斯特 哈慕特 HIBST, HARTMUT (DE)；羅伯特 布來恩 ROBERTS, BRIAN (US)；萊伯特 喬登 凱斯 LAMPERT, JORDAN KEITH (US)；布蘭尼克 奇瑞兒 BRAMNIK, KIRILL (RU)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：7 共 38 頁

(54)名稱

製備含結晶性鋰、鐵及磷酸之材料之方法

PROCESS FOR THE PREPARATION OF CRYSTALLINE LITHIUM-, IRON-AND PHOSPHATE-COMPRISING MATERIALS

(57)摘要

本發明係關於一種製備通式(I)之化合物之方法， $\text{Li}_{a-b}\text{M}^1_b\text{Fe}_{1-c}\text{M}^2_c\text{P}_{d-e}\text{M}^3_e\text{O}_x$ (I)其中 M^1 、 M^2 、 M^3 、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 及 x 如下： M^1 ：Na、K、Rb 及/或 Cs， M^2 ：Mn、Mg、Ca、Ti、Co、Ni、Cr、V， M^3 ：Si、S， 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，端視 Li、 M^1 、Fe、 M^2 、P、 M^3 之含量及氧化態而定，其中通式(I)化合物係電中性；該方法包含以下步驟：(A)提供基本上為水性之混合物，其包含至少一種含鋰化合物、作為含鐵化合物之 FeOOH 及至少一種含 M^1 化合物(若存在)及/或至少一種含 M^2 化合物(若存在)及/或至少一種含 M^3 化合物(若存在)、至少一種包含至少一個磷原子之化合物及至少一種還原劑，(B)乾燥步驟(A)中所提供之混合物以獲得固體化合物，及(C)在 300 至 950°C 之溫度下煅燒自步驟(A)或(B)獲得之固體化合物。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於製備包含鋰、鐵及磷酸根陰離子之化合物之方法，係關於製備包含該等化合物及至少一種導電材料之混合物之方法，係關於可藉由該等方法製備之化合物及混合物，及該等化合物及混合物製備鋰離子電池陰極之用途。

【先前技術】

已自先前技術獲知製備 LiFePO_4 之方法。

US 2003/0082454 A1 揭示藉由混合 Li_2CO_3 或 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ 及 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 來製備 LiFePO_4 之方法。在 $300\text{--}350^\circ\text{C}$ 下煅燒固體混合物以消除 NH_3 、 H_2O 及 CO_2 。隨後在氫及 800°C 下將混合物進一步處理 24 小時。此文獻另外提及藉由煅燒包含 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 LiH_2PO_4 及 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之經研磨混合物來製備 LiFePO_4 基材料之方法。

US 6,962,666 B2 揭示藉由在氫下煅燒由 3 重量% 聚丙烯粉末、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 及 Li_3PO_4 組成之經研磨混合物來製備包含含碳塗層之 LiFePO_4 之方法。在 300°C 及氫下將混合物煅燒 3 小時以使 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 脫水且隨後在 700°C 下將其煅燒 7 小時。聚丙烯粉末係還原劑以將 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 中之 $\text{Fe}(\text{III})$ 還原為 LiFePO_4 中之 $\text{Fe}(\text{II})$ 且同時產生碳。

US 6,702,961 B2 亦揭示藉由粒化由 FePO_4 、 Li_2CO_3 及碳組成之經研磨混合物、之後在 700°C 及惰性氣氛下將其煅燒 8 小時來製備 LiFePO_4 之方法。

CN 1547273 A之摘要揭示藉由在微波輻射下煅燒經研磨後錠劑化且添加有碳之 Li_2CO_3 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 與 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 之混合物來製備 LiFePO_4 的方法。

DE 10 2005 015613 A1揭示，可藉由在氮及 160°C 下將包含 $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 、 H_3PO_4 及 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 之基本上為水性之混合物水熱處理10小時來獲得 LiFePO_4 。

DE 10 2005 012 640 A1揭示，可藉由在 160°C 下對沉澱 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ 及 Li_3PO_4 與 Li_2SO_4 水熱處理10小時來獲得 LiFePO_4 。

WO 2006/057146 A2揭示，可藉由在 1100°C 及氮下熔化包含 FeO 、 P_2O_5 及 LiOH 之混合物之後對其實施研磨來獲得 LiFePO_4 。

US 2004/0013943揭示製備電極或電池活性材料之方法，其中將含碳還原劑添加至包含鹼金屬及含過渡金屬化合物之混合物中。

根據先前技術製備 LiFePO_4 之方法具有以下缺陷：必須在還原性氣氛中實施燒結步驟。由於還原劑碳僅在高反應溫度下才作為還原劑發揮作用，因此需要高煅燒溫度，從而產生具有大晶粒及較寬粒徑分佈的材料。其他缺點在於，若諸如 Li_2CO_3 及 Fe_2O_3 等固體化合物係以固相混合，則難於獲得不同離子在整個混合物中均勻分散之混合物。

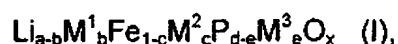
【發明內容】

本發明之目標係提供製備鋰-鐵-磷酸之方法，其使得可獲得呈極均勻混合及結晶狀態之該等化合物。此外，本發

明目標係提供製備所提及化合物之方法，其易於實施且僅具有數個反應步驟。此外，本發明目標係提供製備鋰-鐵-磷酸之方法，其中所施用煅燒溫度可降低至500°C或更低以製備單相鋰-鐵-磷酸。因此本發明另一目標係獲得分散更精細且具有極窄晶體粒徑分佈之材料，從而在Li離子電池之充電及放電中提供經改良Li離子擴散性，以改良Li離子擴散性並藉此改良功率特徵且另外提高Li離子電池容量。本發明另一目標係獲得具有多孔球體形態之材料，該等球體中聚集了複數個晶體初級顆粒。

【實施方式】

該等目標可藉由製備通式(I)化合物之方法來達成：



其中 M^1 、 M^2 、 M^3 、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 及 x 如下：

M^1 : Na、K、Rb及/或Cs，

M^2 : Mn、Mg、Ca、Ti、Co、Ni、Cr及/或V，

M^3 : Si及/或S，

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，端視Li、 M^1 、Fe、 M^2 、P、 M^3 之含量及氧化態而定，其中通式(I)化合物係電中性，

該方法包含以下步驟：

- (A) 提供基本上為水性之混合物，其包含至少一種含鋰化合物、作為含鐵化合物之 FeOOH 及至少一種含 M^1 化合物(若存在)及/或至少一種含 M^2 化合物(若存在)及/或至少一種含 M^3 化合物(若存在)、至少一種包含至少一個磷原子之化合物及至少一種還原劑，
- (B) 乾燥步驟(A)中所提供之混合物以獲得固體化合物，及
- (C) 在300至950°C之溫度下煅燒自步驟(A)或(B)獲得之固體化合物。

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：

M^1 ： Na，

M^2 ： Mn、Mg、Ca、Ti、Co、Ni，

M^3 ： Si、S，

a： 0.6-1.6，尤佳為0.9-1.3，

b： 0-.1，

c： 0-0.6、尤佳為0-0.3，

d： 0.6-1.6、尤佳為0.9-1.3，

e： 0-0.3、尤佳為0-0.1，

x： 2.0-6，端視Li、 M^1 、Fe、 M^2 、P、 M^3 之含量及氧化態而定，其中通式(I)化合物係電中性。

舉例而言，在極佳實施例中， M^1 、 M^2 及 M^3 不存在，以獲得電中性通式(I)化合物 LiFePO_4 ，其中Fe呈氧化態+2。

因此，在極佳實施例中，實施本發明方法以獲得式 LiFePO_4 化合物。

在其他較佳實施例中，以 Li 與 M^1 之和計 M^1 (例如為 Na) 係以最多 10 莫耳%之量存在。在另一較佳實施例中，以化合物中所存在鐵(II)與 M^2 之和計 M^2 (例如為 Mn) 係以最多 30 莫耳%之量存在。在另一較佳實施例中，以磷與 M^3 之和計 M^3 (例如為 Si) 係以最多 10 莫耳%之量存在。

方法步驟(A)、(B)及(C)更詳細地闡述於下文中：

步驟(A)：

本發明方法之步驟(A)包含提供基本上為水性之混合物，其包含至少一種含鋰化合物、作為含鐵化合物之 FeOOH 及至少一種含 M^1 化合物(若存在)及/或至少一種含 M^2 化合物(若存在)及/或至少一種含 M^3 化合物(若存在)、至少一種包含至少一個磷原子之化合物及至少一種還原劑。

本發明方法之步驟(A)中提供之混合物基本上為水性，例如基本上為水性之溶液、分散液或漿液。

一般而言，在本發明方法中可使用熟習此項技術者已知能納入該方法步驟(A)混合物中之所有含 Li -、 M^1 -、 M^2 -及 M^3 之化合物。

步驟(A)中之含 Li 化合物較佳選自由以下組成之群：氫氧化鋰 LiOH 、水合氫氧化鋰 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、乙酸鋰 LiOAc 、碳酸鋰 Li_2CO_3 、諸如 LiH_2PO_4 、 Li_2HPO_4 、 Li_3PO_4 、 LiH_2PO_3 、 Li_2HPO_3 、 Li_3PO_3 、 LiH_2PO_2 等磷酸鋰、及其混合物。在一極佳實施例中，在本發明方法之步驟(A)中使

用氫氧化鋰LiOH及/或水合氫氧化鋰LiOH·H₂O及/或碳酸鋰Li₂CO₃作為含鋰化合物。兩種尤佳含鋰化合物係氫氧化鋰LiOH及水合氫氧化鋰LiOH·H₂O。

以通常0.04-4 mol Li/L、較佳0.1-2.0 mol Li/L、尤佳0.2-1.5 mol Li/L之濃度將至少一種含鋰化合物添加至本發明方法步驟(A)中之混合物中，上述各濃度皆係以整體反應混合物計。

使用氫氧化鐵(III) FeOOH作為含鐵化合物。FeOOH較佳選自由以下組成之群： α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH及其混合物。較佳者係氫氧化鐵(III) (FeOOH)之 α -及 γ -修飾。 α -FeOOH尤佳。

在一較佳實施例中，FeOOH係以針形形狀存在，尤佳具有>1.5、較佳>2、尤佳>5之長度：厚度比。

使用較佳呈針形形狀之FeOOH之優勢在於，在包含至少一種含鋰化合物、至少一種含磷化合物之混合物中，存在極短擴散路徑，從而使得可獲得極均勻單相通式(I)化合物。Fe(III)陽離子可在鋰與磷原子之間容易地移動以到達晶體中之適當位置，但若使用不同含Fe化合物則不易達成此目的。

以通常0.04-4.0 mol Fe/L、較佳0.1-2.0 mol Fe/L、尤佳0.2-1.5 mol Fe/L之濃度將至少一種含鐵化合物添加至本發明方法步驟(A)之混合物中，上述各濃度皆係以整體反應混合物計。

至少一種含M¹化合物(若存在)較佳選自由以下組成之

群：氫氧化鈉 NaOH 、水合氫氧化鈉 $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、乙酸鈉 NaOAc 、碳酸鈉 Na_2CO_3 、及其混合物。在一極佳實施例中，在本發明方法之步驟(A)中使用氫氧化鈉 NaOH 及/或水合氫氧化鈉 $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 及/或碳酸鈉 Na_2CO_3 作為含鈉化合物。兩種尤佳含鈉化合物係氫氧化鈉 NaOH 及水合氫氧化鈉 $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。

至少一種含 M^2 化合物(若存在)較佳選自具有所需陽離子及選自以下之陰離子之化合物：氫氧根離子、乙酸根離子、氧負離子(oxide)、碳酸根離子、諸如氟離子、氯離子、溴離子、碘離子等鹵離子、硝酸根離子、及其混合。在一極佳實施例中，至少一種含 M^2 化合物之陰離子係乙酸根離子、氧負離子、氫氧根離子、碳酸根離子、硝酸根離子、或其混合。

至少一種含 M^3 化合物(若存在)較佳選自 H_2SO_4 、 $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 LiHSO_4 、 Li_2SO_4 、精細 SiO_2 (例如呈溶膠形式)、 H_4SiO_4 、矽酸 Li 、及其混合物。

將含 M^1 -、 M^2 -、及/或 M^3 化合物以其存於式(I)化合物中之量添加至基本上為水性之混合物(若存在)中。熟習此項技術者已知如何計算所需量。

在一較佳實施例中，在本發明方法之步驟(A)中添加之至少一種還原劑係水溶性的。在本發明中，「水溶性」意指添加至基本上為水性之混合物中的還原劑溶解至少 50%。

在本發明方法之另一實施例中，該至少一種還原劑不含

碳。根據本發明，不含碳意指還原劑中不存在氧化態為0之碳原子。無碳還原劑之優勢在於可在諸如300或350°C等低溫下實施還原，而作為還原劑之元素形式之碳需要600°C及更高之溫度。該等低溫使得可獲得奈米晶體材料。在高溫下不能方便地獲得奈米晶體材料，而在使用碳作為還原劑時需要高溫。

在一較佳實施例中，在本發明方法之步驟(A)中添加之至少一種無碳還原劑較佳選自由以下組成之群：胼或其衍生物、羥胺或其衍生物。胼衍生物之實例係水合胼、硫酸胼、二鹽酸胼及其他。羥胺衍生物之實例係鹽酸羥胺。尤佳無碳還原劑係胼、水合胼、羥胺或其衍生物。

在另一較佳實施例中，至少一種還原劑含有碳，例如選自由以下組成之群：還原糖，例如葡萄糖、蔗糖(succhrose)及/或乳糖；醇，例如具有1至10個碳原子之脂肪族醇，例如甲醇、乙醇、諸如正丙醇或異丙醇等丙醇、諸如正丁醇、異丁醇等丁醇；抗壞血酸；及包含易氧化雙鍵之化合物；及其混合物。

較佳將至少一種水溶性含碳還原劑氧化至碳(0)以使具有通式(I)化合物之混合物中存在碳，以提高導電性。碳存於通式(I)化合物中之量為，例如0.1-20重量%、較佳0.5-15重量%，上述各濃度皆係以通式(I)化合物計。

以較佳0.01-1.0 mol/mol Fe之濃度將至少一種還原劑添加至本發明方法步驟(A)之混合物中。

較佳藉由將至少一種水溶性還原劑引入本發明方法步驟

(A)之混合物中來實施本發明方法。基於此，在本發明方法之步驟(A)中需要添加至少一種包含至少一個磷原子(較佳為+5氧化態)之化合物，從而釋放所需 PO_4^{3-} 陰離子以獲得含 PO_4^{3-} 之通式(I)化合物。

在步驟(A)中添加之包含至少一個+5氧化態磷原子之較佳化合物選自由以下組成之群： 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。尤佳者係 H_3PO_4 。

以通常0.04-4.0 mol P/L、較佳0.1-2.0 mol P/L、尤佳0.2-1.5 mol P/L之濃度將至少一種包含至少一個磷原子之化合物添加至本發明方法步驟(A)之混合物中，上述各濃度皆係以整體反應混合物計。

在一較佳實施例中，以經調整可獲得通式(I)化學計算量之量，將至少一種含鋰化合物、作為含鐵化合物之 FeOOH 、至少一種包含至少一個磷原子之化合物及至少一種還原劑添加至較佳基本上為水性之混合物中。熟習此項技術者已知如何計算所需量。在本發明另一較佳實施例中，以 ≥ 1 重量%、較佳 $\geq 2\%$ 之高於通式(I)化學計算量之量，添加至少一種含鋰化合物。

本發明方法之步驟(A)中所提供之混合物基本上為水性。在本申請案中片語「基本上」具有以下含義：用於提供本發明方法步驟(A)中基本上為水性之混合物之溶劑超過50重量%、較佳超過65重量%、尤佳超過80重量%為水。

除水外，可存在可與水混溶之其他溶劑。該等溶劑之實例係具有1至10個碳原子之脂肪族醇，例如甲醇、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，可添加醇作為水溶性還原劑及/或作為額外溶劑。

在一極佳實施例中，用於本發明方法之步驟(A)中之溶劑係不含任何其他溶劑之水。以使本發明方法步驟(A)中所獲得混合物呈漿液、分散液或較佳溶液形式之量添加較佳為水之溶劑。

向步驟(A)中之溶劑或溶劑混合物添加不同組份之順序並未確定。在一較佳實施例中，首先將含鋰化合物添加至溶劑中，添加作為含鐵化合物之 FeOOH 作為第二組份。依次添加至少一種還原劑及至少一種具有至少一個磷原子之化合物。

在本發明一較佳實施例中，自本發明方法之步驟(A)獲得之混合物係至少一種含鋰化合物、作為含鐵化合物之 FeOOH 、至少一種包含至少一個磷原子之化合物及至少一種水溶性還原劑之基本上為水性之溶液或分散液。

可在熟習此項技術者已知之所有適宜反應器中實施步驟(A)。步驟(A)可以連續或不連續方式來實施。

實施本發明方法步驟(A)之溫度係10至120°C，較佳為60至100°C，尤佳為40至95°C。若使用高於100°C之溫度，則由於超過水之沸點故基本上為水性之反應混合物必須存於抗壓反應器中。為提高混合物之均勻性，在高溫及視需要

剪切力之施加下實施混合，例如藉由使用 ultrathurax 來實施混合。

在一較佳實施例中，在步驟(A)中將混合物攪拌 0.05 至 80 小時時間，尤佳攪拌 0.5 至 20 小時。在攪拌結束時混合物之 pH 值通常低於 pH 11，較佳低於 pH 10，例如為 pH 2.0 至 8.0。

本發明方法之步驟(A)可在空氣中或在惰性氣氛中實施。惰性氣體之實例係氮、諸如氦或氬等稀有氣體。在一較佳實施例中，步驟(A)係在氮氣氛下實施。

大部分 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 之還原通常係在本發明方法之步驟(B)及/或步驟(C)中進行，較佳在步驟(C)中進行。亦可在步驟(A)中向混合物中添加還原劑後立即開始還原。另外可在將基本上為水性之混合物加熱至 40 至 100°C、較佳 60 至 95°C 之升高溫度後開始還原。

步驟(B)：

本發明方法之步驟(B)包含乾燥步驟(A)中所提供之混合物以獲得固體化合物。

在步驟(B)中，將自步驟(A)獲得之基本上為水性之混合物轉化為固體化合物。可藉由熟習此項技術者已知適於去除上述各組份之基本上為水性之混合物中之水的所有方法對本發明方法步驟(A)中所提供混合物實施乾燥。

在步驟(B)中乾燥步驟(A)混合物之較佳方法係噴霧乾燥、冷凍乾燥或其組合。根據本發明，步驟(B)中之乾燥可僅藉由噴霧乾燥、僅藉由冷凍乾燥或藉由噴霧乾燥與冷

凍乾燥之兩種順序之組合來實施。本發明方法之步驟(B)較佳係藉由噴霧乾燥來實施。步驟(B)中之噴霧乾燥較佳導致獲得通式(I)化合物、較佳 LiFePO_4 之球形團聚體。

噴霧乾燥一般係藉由使自步驟(A)獲得之混合物經過一或多個狹窄噴嘴來實施，其中所獲得微細液滴經以下氣流乾燥：熱空氣或熱氮氣或空氣、氮、純氧、氫、氮、氫之熱混合物，較佳者為熱空氣或熱氮氣、或空氣與氮氣與(視需要)氧氣之熱混合物，尤佳者係熱空氣。或者較佳地，可經由旋轉圓盤來達成噴霧。在一較佳實施例中，使用溫度為 100 至 500°C 、尤佳 110 至 350°C 之熱空氣或熱氮氣流。通常不經任何中間步驟直接使用步驟(A)之混合物來實施噴霧乾燥。噴霧乾燥通常產生平均直徑 $<0.5\text{ mm}$ (例如 $15\text{-}300\text{ }\mu\text{m}$)、較佳 $20\text{-}200\text{ }\mu\text{m}$ 、尤佳 $30\text{-}150\text{ }\mu\text{m}$ 之球形團聚體。在步驟(B)之較佳實施例中，為獲得平均直徑為 $3\text{-}50\text{ }\mu\text{m}$ 之相對較小球形團聚體，可使用稀溶液且可使用高壓噴嘴來實施該等稀溶液之噴霧乾燥。為提高溶液之稀釋度，一般另外添加水。

在第二實施例中，本發明方法之步驟(B)係藉由冷凍乾燥來實施。因此將所噴霧混合物噴霧至(例如)液氮中。可在真空及低溫下乾燥藉此獲得之球形顆粒及團聚體。

實施步驟(B)中之乾燥以獲得乾燥固體。在一較佳實施例中，實施本發明方法之步驟(B)中之乾燥以獲得固體中水之存在量小於 50 重量%、較佳小於 35 重量%、尤佳小於 25 重量%之固體。

在實施步驟(B)後，期望固體較佳以直徑為3至300 μm 、較佳6至200 μm 、極佳10至150 μm 之球形團聚體形式存在。

步驟(C)：

本發明方法之步驟(C)包含在300至950°C之煅燒溫度下煅燒自步驟(B)獲得之固體化合物。步驟(C)較佳係在480至900°C之煅燒溫度下、尤佳在490至850°C之煅燒溫度下實施。

若施用高於850°C(例如950°C)之燒結溫度，則至少一部分藉由本發明方法獲得之球形團聚體至少部分分解為初級顆粒，此係不期望的。因此，在較佳實施例中應避免燒結溫度高於850°C。

一般在惰性氣體氣氛下實施煅燒。惰性氣體之實例係氮，工業級氮包含痕量氧或諸如氮及/或氫等稀有氣體。在一較佳實施例中，在本發明方法之步驟(C)中使用氮。

本發明方法之一優點在於，可在惰性氣氛下實施煅燒且不需要如先前技術中那般在氣態還原性氣氛下實施步驟(C)。基於此優點本發明方法可以更節約時間及成本之方式來實施。由於不存在諸如氫等還原劑，故可避免爆炸性氣態混合物之存在。若在煅燒步驟中所用之氮包含較大量氧，則可向該含氧氮中添加諸如CO或氫等還原性氣體。

本發明方法之步驟(C)係經0.1至8小時、較佳0.5至3小時之時間來實施。在步驟(C)之較佳實施例中，將煅燒溫度保持0.1至2小時、極佳0.5至1.5小時之時間，且在最後使

溫度降至室溫。

在一較佳實施例中，自步驟(C)獲得之產物基本上係由直徑為3至300 μm 、較佳6至200 μm 、極佳10至150 μm 之球形團聚體組成。使用諸如SEM或TEM等不同分析工具進行之研究顯示，球形團聚體由晶體初級顆粒組成且另外包含孔。孔隙度值取決於不同標準，例如FeOOH顆粒大小、針形FeOOH顆粒之長寬比、步驟(A)中所使用溶液、分散液或漿液之濃度、步驟(B)中噴霧乾燥之速率(其進一步取決於所用氣體溫度)，此外亦取決於所用噴霧塔之配置。球形團聚體之總孔隙度一般為3-85%、較佳5-70%、尤佳5-50%。

煅燒溫度對通式(I)化合物之比表面具有顯著影響。在煅燒期間低溫通常產生高比表面積。在煅燒期間高溫通常產生低比表面積。

自本發明方法步驟(C)獲得之球形顆粒或團聚體之BET比表面積一般為0.01至50 m^2/g ，較佳為0.1至40 m^2/g 。本發明另外係關於包含至少一種可藉由本發明方法獲得之通式(I)化合物之球形顆粒或團聚體。該等球形顆粒或團聚體具有上述特徵。

在本發明方法步驟(C)中獲得之球形顆粒或團聚體可視需要包含視需要藉由諸如糖等還原劑熱解獲得之諸如碳等其他元素。

本發明方法之步驟(C)可以連續或不連續方式來實施。在一較佳實施例中，本發明方法係以連續方式來實施。用

於步驟(C)之適宜裝置為熟習此項技術者已知。不連續或連續煅燒之一實例係轉爐。在連續煅燒情況下，於轉爐中之停留時間係根據爐之傾角及旋轉速率而定。熟習此項技術者已知如何在轉爐中調節適宜停留時間。在一較佳實施例中，在(例如)流化床反應器或轉爐中煅燒期間移動在本發明方法步驟(C)中煅燒之固體。在煅燒期間亦攪拌該固體。轉爐可包含不同溫度區。舉例而言，在第一區中將溫度調節至低溫以排幹噴霧乾燥粉末，而在另一區中存在較高煅燒溫度。粉末之加熱速率取決於不同區中之溫度及在爐中移動粉末之速率。

本發明方法之步驟(C)一般係在可以較佳完成度達成向期望產物轉化之適宜壓力下實施。在一較佳實施例中，步驟(C)係在稍高於大氣壓之壓力下實施，以防止氧自外部滲入反應器中。較佳藉由至少一種在此步驟中所煅燒固體上流動之惰性氣體來達成此稍高大氣壓。

端視可自通式(I)化合物製備之電極組成及所得鋰離子電池之期望電化學特性，根據本申請案可有利地在步驟(C)之前對自步驟(B)獲得之固體化合物實施機械處理，及/或在步驟(C)後對自步驟(C)獲得之固體化合物實施機械處理，以將球形團聚體破壞成具有所需大小之較小且更緻密的團聚體或將其破壞成初級顆粒。適宜磨機為熟習此項技術者已知。實例係噴射式磨機，其較佳在使用氮及/或空氣時可提供極低磨損。對於煅燒產品之研磨而言，濕研磨方法亦係有利的，例如藉由使用珠磨機來研磨。其他適宜

裝置係壓縮機及/或輥壓機。

本發明另外係關於較佳具有球形形態之上述通式(I)化合物，其可藉由本發明方法來製備。該等具有球形形態之化合物具有上述諸如直徑及孔隙度等特徵。該等球形顆粒較佳由晶體初級顆粒組成，該等顆粒較佳主要表現 LiFePO_4 之晶體結構。該等可藉由本發明方法製備之具有通式(I)組成之初級顆粒與藉由先前技術方法製備之化合物相比表現經改良結晶度。此外，所獲得初級顆粒之粒徑分佈比先前技術狹窄。所獲得初級顆粒之結晶度經改良且所獲得固體中各成份之分散經改良。此外，本發明使得可顯著降低通常所用 800°C 及更高之高煅燒溫度以製備單相鋰-鐵-磷酸。煅燒溫度之降低一般可產生具有極窄晶體粒徑分佈之更精細材料，從而在Li離子電池之充電及放電中提供經改良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以及容量。

由於該等事實，可藉由本發明方法製備之本發明通式(I)之材料尤其適用於製備鋰離子電池或電化學電池之陰極。因此，本發明亦係關於可藉由本發明方法獲得/製備之球形顆粒或團聚體或通式(I)化合物在製備鋰離子電池或電化學電池之陰極中的用途。

本發明另外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/製備之球形顆粒或團聚體或至少一種通式(I)化合物。為獲得上述陰極，將通式(I)化合物與(例如)WO 2004/082047中所述之至少一種導電材料混合。

適宜導電材料例如炭黑、石墨、碳纖維、碳奈米纖維、碳奈米管或導電聚合物。在陰極中通常將2.0-40重量%之至少一種導電材料與通式(I)化合物一起使用。為獲得陰極，視需要在有機溶劑存在下且視需要在有機黏合劑(例如聚異丁烯)存在下，混合導電材料及通式(I)化合物，且此混合物視需要形成並乾燥。在乾燥步驟中較佳施加80至150°C之溫度。

在一較佳實施例中，在上述通式(I)化合物之製備期間添加至少一種導電材料之至少一部分或導電材料之至少一種前體。在一較佳實施例中，在通式(I)化合物製備期間將至少一種導電材料之至少一部分或導電材料之至少一種前體添加至起始材料混合物中。在通式(I)化合物製備後，添加在此製備期間未添加之至少一種導電材料之其餘部分或導電材料之至少一種前體。

因此，本發明亦係關於製備包含至少一種上文所定義通式(I)化合物及至少一種導電材料之混合物之方法，其包含以下步驟：

(D) 提供基本上為水性之混合物，其包含至少一種導電材料或導電材料之至少一種前體、至少一種含鋰化合物、作為含鐵化合物之FeOOH、及至少一種含M¹化合物(若存在)及/或至少一種含M²化合物(若存在)及/或至少一種含M³化合物(若存在)、至少一種包含至少一個磷原子之化合物及至少一種還原劑，

(E) 乾燥步驟(D)中所提供之混合物以獲得固體化合物，及

(F) 在300至950°C之溫度下煅燒自步驟(E)獲得之固體化合物。

步驟(D)至(F)中包含鋰、 M^1 、 M^2 及/或 M^3 之化合物、作為含鐵化合物之 $FeOOH$ 、至少一種包含至少一個磷原子之化合物及至少一種較佳為水溶性之還原劑、導電材料、裝置及方法參數皆與上文所述一致。

在一較佳實施例中，導電材料選自由以下組成之群：炭黑、石墨、碳纖維、碳奈米纖維、碳奈米管、導電聚合物、或其混合物。導電材料之至少一種前體較佳選自在本發明混合物製備期間可藉由熱解反應生成碳之化合物，例如聚乙烯、聚丙烯、葡萄糖、果糖、succhrose、蔗糖、木糖、山梨糖、乳糖、澱粉、纖維素及其酯、乙烯與環氧乙烷之嵌段聚合物、及糠基醇聚合物、或其混合物。尤佳者係水溶性碳前體。

所提及關於含碳還原劑及關於導電材料前體化合物之化合物可滿足該兩種功能，從而可還原 $FeOOH$ 以獲得 $Fe(II)$ 並轉化為碳而作為導電材料存於所獲得混合物中。

若使用炭黑、石墨或基本上由碳組成之物質作為步驟(D)中之導電材料，則較佳使該等材料懸浮於其他組份之基本上為水性之混合物中，較佳懸浮於基本上為水性之溶液或分散液中。此可藉由將該等導電材料直接添加至基本上為水性之其他組份之混合物中來達成。或者，可使炭

黑、石墨或基本上由碳組成之物質懸浮於過氧化氫之基本上為水性之溶液中，且隨後可將此懸浮液添加至一或多種上述組份之溶液或分散液中。用過氧化氫處理通常可改良水對碳之可濕性且使得可獲得具有經改良穩定性、即具有較低分層傾向之含碳懸浮液。此外，導電材料於混合物中之均勻分散性經改良。藉由進一步攪拌及/或加熱基本上為水性之懸浮液，過量過氧化氫在含Li、Fe及/或P之前體之催化性存在下分解為水及氧。

或者，代替過氧化氫或除過氧化氫外，可使用表面活性劑以分散基本上由碳組成之物質。適宜表面活性劑為熟習此項技術者已知，例如環氧乙烷及/或環氧丙烷之嵌段共聚物，例如可以BASF SE之商品名Pluronic®購得之表面活性劑。

若使用導電材料之至少一種前體，則可使用此至少一種前體而不添加至少一種導電材料，或視需要在具有至少一種導電材料之混合物中使用。

本發明亦係關於可藉由上述方法製備之混合物，其包含至少一種上文所定義之通式(I)化合物及至少一種導電材料。與先前技術之材料相反，本發明該等混合物表現至少一種導電材料在所得材料球形團聚體內之經改良分散。此經改良C分散可在本發明陰極材料粉末中形成高導電滲流碳網，且此外可改良諸如電極等層之導電性。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之BET表面積一般可由該混合物內額外碳之種類及含量來決定且可在

0.1-500 m²/g內變化。

本發明另外係關於包含可藉由本發明方法製備之混合物之球形顆粒或團聚體，該混合物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。關於大小、孔隙度等之特徵與不包含上文所定義導電材料之球形顆粒或團聚體一致。

因此，本發明亦係關於上述混合物或包含該混合物之球形顆粒或團聚體在製備鋰離子電池或電化學電池陰極中之用途，該混合物包含至少一種上文所定義之通式(I)化合物及至少一種導電材料。

本發明亦係關於鋰離子電池之陰極，其包含混合物或包含上述混合物之球形顆粒或團聚體。

在一較佳實施例中，在使用上述通式(I)化合物或包含通式(I)化合物或上述球形顆粒或團聚體及至少一種上述導電材料之混合物來製備陰極時，使用以下黏合劑：

聚氧乙烯(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、聚偏氟乙烯-六氟丙烯-共聚物(PVdF-HFP)、全氟烷基-乙烯基醚-共聚物、二氟亞乙烯-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(包括或不包括鈉離子)、乙烯-甲基丙烯酸(包括或不包括鈉離子)、聚醯亞胺及聚異丁烯。

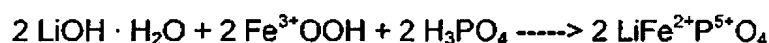
通常以1-10重量%、較佳2-8重量%、尤佳3-7重量%之量添加黏合劑，上述各量皆係以整體陰極材料計。

實例：

藉由以下實例進一步闡釋本發明：

實例 1

來自 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 及 H_3PO_4 之 LiFePO_4 (化學計算量，攪拌 2 h，succhrose 還原劑，額外 succhrose 之原位熱解產生約 9 重量 % 之碳)



在 80°C 及流動 N_2 (50 NL/h) 下將 6 L 水置於可自外部加熱之 10 L 玻璃反應器中。在進一步處理期間維持流動 N_2 覆蓋。在攪拌下添加並溶解 174.97 g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (57.49% LiOH , 4.2 mol Li, Chemetall GmbH, D-60487 Frankfurt, Germany) 以獲得透明無色溶液。添加 366.20 g $\alpha\text{-FeOOH}$ (61.0% Fe, BET=14 m^2/g , 4.0 mol Fe; ZMAG-5102, CATHAY PIGMENTS (USA) 公司, 4901 Evans Ave., Valparaiso, IN 46383, USA)。在透射電子顯微術中，所添加此 ZMAG-5102 型 $\alpha\text{-FeOOH}$ 表現平均針長度為 1 μm 且平均針直徑為 100-200 nm 之針形形狀。隨後，經 0.5 分鐘將 461.18 g H_3PO_4 (85%, 4 Mol P, Riedel-de-Haen, D-30926 Seelze) 及 250.0 g 蔗糖 (succhrose, $\text{C}_{12}\text{O}_{11}\text{H}_{22}$, 0.23 mol, Riedel-de-Haen, D-30926 Seelze, Germany) 添加至基本上為水性之琥珀色懸浮液中並在進一步攪拌下溶解。在 90°C 及流動氮下將所獲得基本上為水性之懸浮液攪拌 16 小時且其 pH 為 5.6。隨後在氮下於噴霧乾燥器 (Minor MM 型, Niro,

Danmark)中噴霧乾燥黃色懸浮液(入口溫度=330°C，出口溫度=106°C)。

隨後在流動氮氣(15 NL/h)下將所獲得50 g噴霧粉末添加至實驗室轉爐(BASF)中之連續旋轉(7 rpm) 1 L石英玻璃泡狀瓶中，且在一小時內將其加熱至最終溫度T，且在此溫度T下保持一小時並隨後在流動N₂下使其冷卻至室溫。

實例 1.1

500°C之最終溫度T產生BET表面為84 m²/g之粉末。X射線粉末繞射圖案展示斜方晶LiFePO₄(磷鐵鋰礦)之單相晶體結構。鐵氧化態Fe_{ox}=2.05。所獲得鋰-鐵-磷酸之化學組成顯示為Li_{1.03}Fe(PO₄)_{0.99}。碳含量為9.3重量%。掃描電子顯微術顯示，粉末具有球形形狀，其中值球體尺寸為約30 μm。單一球體由LiFePO₄初級顆粒組成，其中在初級顆粒之間存在空穴(圖1及2)。

實例 1.2

700°C之最終溫度T產生BET表面為87 m²/g之粉末。X射線粉末繞射圖案展示具有斜方晶LiFePO₄(磷鐵鋰礦)晶體結構之單相。鐵氧化態Fe_{ox}=2.02。所獲得鋰-鐵-磷酸之化學組成顯示為Li_{1.05}Fe(PO₄)_{1.00}。碳含量為9.0重量%。掃描電子顯微術顯示，粉末具有球形形狀，其中值球體尺寸為約30 μm。單一球體由LiFePO₄初級顆粒組成，其中在初級顆粒之間存在空穴(圖3及4)。

實例 1.3

800°C之最終溫度T產生BET表面為86 m²/g之粉末。X射

線粉末繞射圖案展示具有斜方晶 LiFePO_4 (磷鐵鋰礦)晶體結構之單相。鐵氧化態 $\text{Fe}_{\text{ox}}=2.00$ 。所獲得鋰-鐵-磷酸之化學組成顯示為 $\text{Li}_{1.05}\text{Fe}(\text{PO}_4)_{0.99}$ 。碳含量為8.7重量%。掃描電子顯微術顯示，粉末具有球形形狀，其中值球體尺寸為約 $30\text{ }\mu\text{m}$ 。單一球體由 LiFePO_4 初級顆粒組成，其中在初級顆粒之間存在空穴。初級顆粒之直徑為約 $300\text{ -}500\text{ nm}$ (圖5至7)。

【圖式簡單說明】

圖1至7展示在以上實例中獲得之化合物及混合物之掃描電子顯微鏡(SEM)圖。

圖1及2展示在 500°C 下煅燒後獲得之粉末的SEM圖，其係由具有斜方晶磷鐵鋰礦晶體結構之 LiFePO_4 初級顆粒及另外納入之炭黑組成。

圖3及4展示在 700°C 下煅燒後獲得之粉末的SEM圖，其係由具有斜方晶磷鐵鋰礦晶體結構之 LiFePO_4 初級顆粒及另外納入之炭黑組成。

圖5、6及7展示在 800°C 下煅燒後獲得之粉末的SEM圖，其係由具有斜方晶磷鐵鋰礦晶體結構之 LiFePO_4 初級顆粒及另外納入之炭黑組成。

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：98/12365

※ 申請日：98.4.14

※IPC 分類：C01D 15/00 (2006.01)

H01M 4/40 (2006.01)

H01M 4/24 (2006.01)

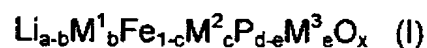
一、發明名稱：(中文/英文)

製備含結晶性鋰、鐵及磷酸之材料之方法

PROCESS FOR THE PREPARATION OF CRYSTALLINE LITHIUM-,
IRON- AND PHOSPHATE-COMPRISING MATERIALS

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種製備通式(I)之化合物之方法，



其中 M^1 、 M^2 、 M^3 、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 及 x 如下：

M^1 ：Na、K、Rb 及 / 或 Cs，

M^2 ：Mn、Mg、Ca、Ti、Co、Ni、Cr、V，

M^3 ：Si、S，

a ：0.8-1.9，

b ：0-0.3，

c ：0-0.9，

d ：0.8-1.9，

e ：0-0.5，

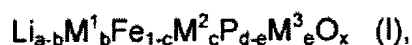
x ：1.0-8，端視 Li、 M^1 、Fe、 M^2 、P、 M^3 之含量及氧化態而定，其中通式(I)化合物係電中性；

該方法包含以下步驟：

- (A) 提供基本上為水性之混合物，其包含至少一種含鋰化合物、作為含鐵化合物之 FeOOH 及至少一種含 M^1 化合物(若存在)及/或至少一種含 M^2 化合物(若存在)及/或至少一種含 M^3 化合物(若存在)、至少一種包含至少一個磷原子之化合物及至少一種還原劑，
- (B) 乾燥步驟(A)中所提供之混合物以獲得固體化合物，及
- (C) 在 300 至 950°C 之溫度下煅燒自步驟(A)或(B)獲得之固體化合物。

三、英文發明摘要：

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



wherein M^1 , M^2 , M^3 , a, b, c, d, e and x:

M^1 : Na, K, Rb and/or Cs,

M^2 : Mn, Mg, Ca, Ti, Co, Ni, Cr, V,

M^3 : Si, S,

a: 0.8 - 1.9,

b: 0 - 0.3,

c: 0 - 0.9,

d: 0.8 - 1.9,

e: 0 - 0.5,

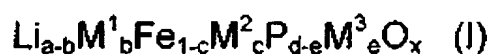
x: 1.0 - 8, depending on the amount and oxidation state of Li, M¹, Fe, M², P, M³, wherein compounds of general formula (I) are neutrally charged,

comprising the following steps

- (A) providing an essentially aqueous mixture comprising at least one lithium-comprising compound, FeOOH as iron-comprising compound 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, at least one compound comprising at least one phosphorous atom and at least one reducing agent,
- (B) drying the mixture provided in step (A), in order to obtain a solid compound and
- (C) calcining the solid compound obtained from step (A) or (B) at a temperature of 300 to 950 °C.

七、申請專利範圍：

1. 一種製備通式(I)化合物之方法，



其中 M^1 、 M^2 、 M^3 、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 及 x 如下：

M^1 ： Na、K、Rb及/或Cs，

M^2 ： Mn、Mg、Ca、Ti、Co、Ni、Cr、V，

M^3 ： Si、S，

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，端視Li、 M^1 、Fe、 M^2 、P、 M^3 之含量及氧化態而定，其中通式(I)化合物係電中性，

該方法包含以下步驟：

- (A) 提供基本上為水性之混合物，其包含至少一種含鋰化合物、作為含鐵化合物之 FeOOH 、及至少一種含 M^1 化合物(若存在)及/或至少一種含 M^2 化合物(若存在)及/或至少一種含 M^3 化合物(若存在)、至少一種包含至少一個磷原子之化合物及至少一種還原劑，
- (B) 乾燥步驟(A)中所提供之該混合物以獲得固體化合物，及
- (C) 在300至950°C之溫度下煅燒自步驟(A)或(B)獲得之

該固體化合物。

2. 如請求項1之方法，其中該至少一種還原劑具有水溶性。
3. 如請求項1或2之方法，其中該至少一種還原劑選自由以下組成之群：還原糖、醇、抗壞血酸、及包含易氧化雙鍵之化合物及其混合物。
4. 如請求項1或2之方法，其中FeOOH選自由 α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH及其混合物組成之群。
5. 如請求項2之方法，其中該至少一種包含至少一個磷原子之化合物選自由以下組成之群： 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。
6. 如請求項3之方法，其中該至少一種包含至少一個磷原子之化合物選自由以下組成之群： 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。
7. 如請求項2之方法，其中步驟(B)中之乾燥係藉由噴霧乾燥來實施。
8. 如請求項3之方法，其中步驟(B)中之乾燥係藉由噴霧乾燥來實施。
9. 一種球形顆粒或團聚體，其包含至少一種可藉由如請求項1或2之方法獲得之通式(I)化合物。
10. 一種如請求項1所定義之通式(I)之化合物，其可藉由如請求項1或2之方法來製備。

11. 一種使用如請求項9之球形顆粒或團聚體或如請求項10之化合物來製備鋰離子電池或電化學電池陰極之方法。
12. 一種鋰離子電池之陰極，其包含至少一種如請求項9之球形顆粒或團聚體或至少一種如請求項10之化合物。
13. 一種製備包含至少一種如請求項1所定義通式(I)化合物及至少一種導電材料之混合物之方法，其包含以下步驟
 - (D) 提供基本上為水性之混合物，其包含至少一種導電材料或導電材料之至少一種前體、至少一種含鋰化合物、作為含鐵化合物之 FeOOH 、及至少一種含 M^1 化合物(若存在)及/或至少一種含 M^2 化合物(若存在)及/或至少一種含 M^3 化合物(若存在)、至少一種包含至少一個磷原子之化合物及至少一種還原劑，
 - (E) 乾燥步驟(D)中所提供之該混合物以獲得固體化合物，及
 - (F) 在300至950°C之溫度下煅燒自步驟(E)獲得之該固體化合物。
14. 如請求項13之方法，其中該至少一種還原劑選自由以下組成之群：還原糖、醇、抗壞血酸、及包含易氧化雙鍵之化合物及其混合物。
15. 如請求項13或14之方法，其中該至少一種包含至少一個磷原子之化合物選自由以下組成之群： 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。
16. 如請求項13或14之方法，其中該導電材料選自由以下組

成之群：炭黑、石墨、碳纖維、碳奈米纖維、碳奈米管、導電聚合物、或其混合物。

17. 一種混合物，其包含至少一種如請求項1所定義之通式(I)化合物及至少一種可藉由如請求項13或14之方法製備之導電材料。
18. 一種球形顆粒或團聚體，其包含如請求項17之混合物。
19. 一種使用如請求項17之混合物或如請求項18之球形顆粒或團聚體來製備鋰離子電池或電化學電池陰極之方法。
20. 一種鋰離子電池之陰極，其包含如請求項17之混合物或如請求項18之球形顆粒或團聚體。

八、圖式：

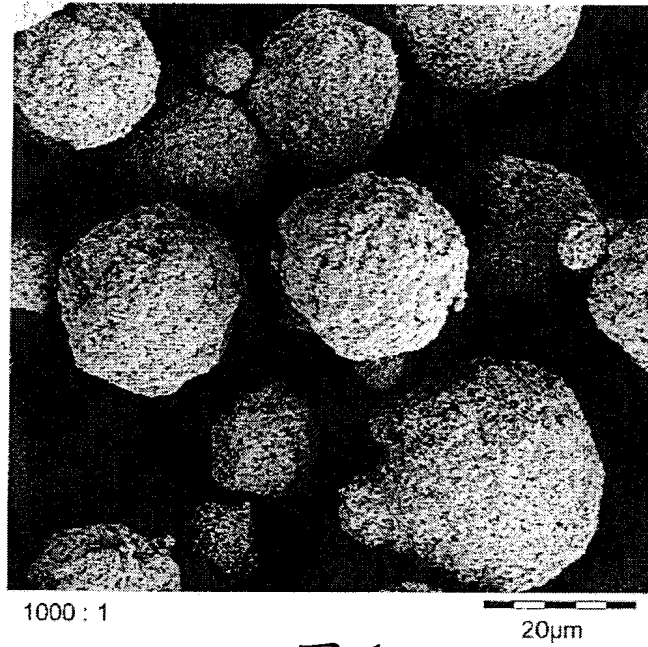


圖 1

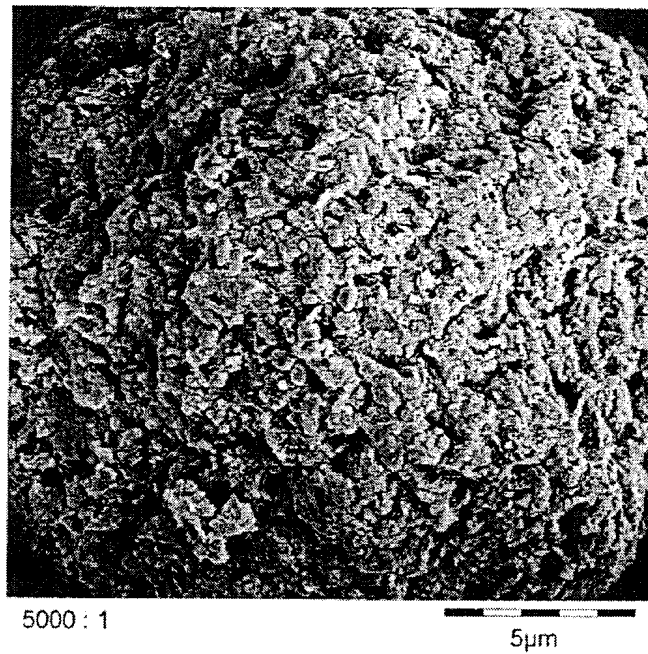


圖 2

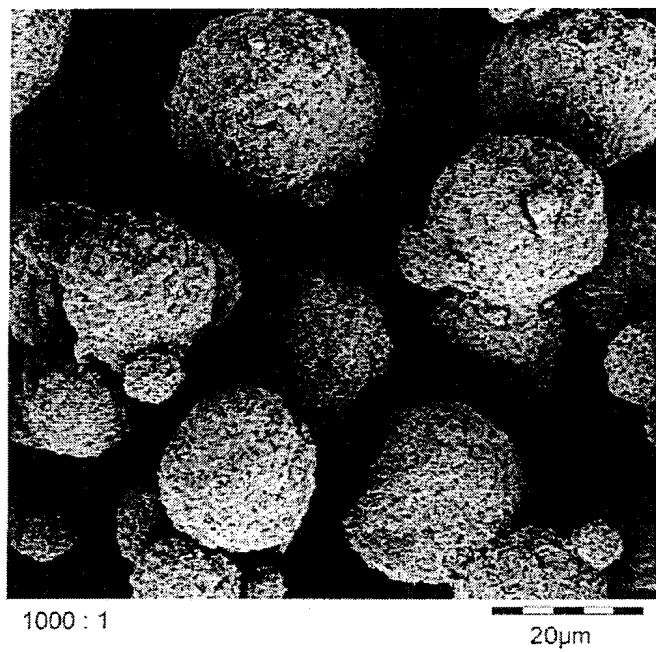


圖 3

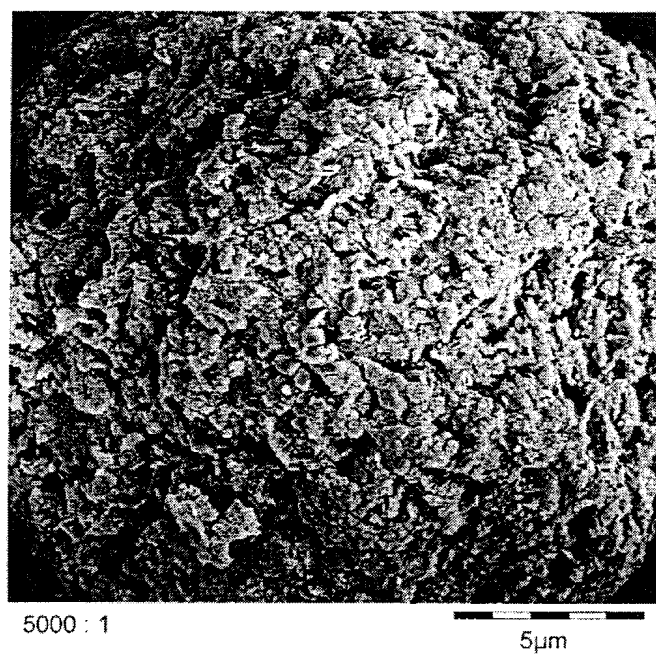


圖 4

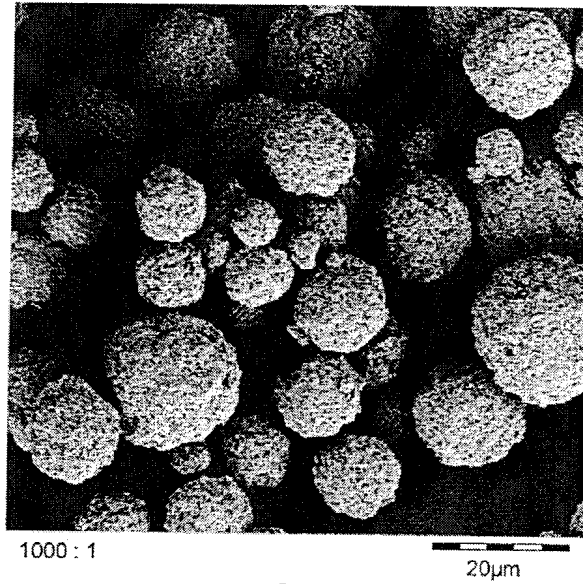


圖 5

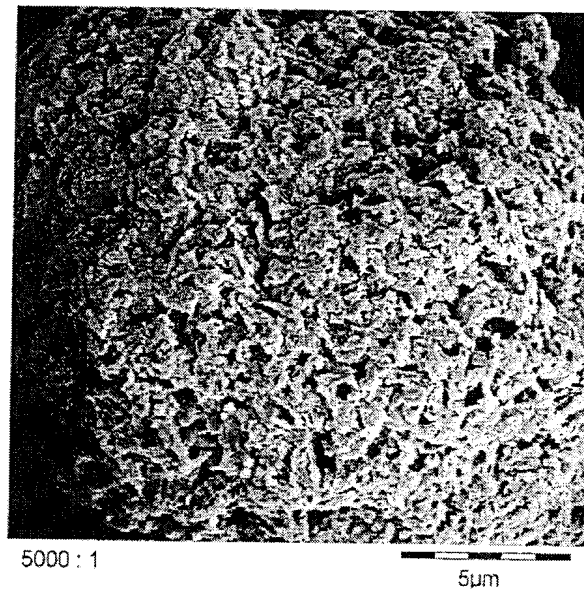


圖 6

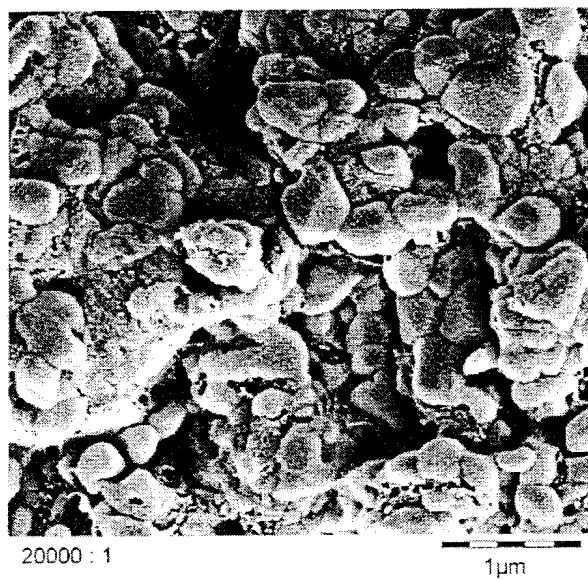


圖7

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：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

