

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01B 25/45 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480029822.7

[43] 公开日 2006年11月22日

[11] 公开号 CN 1867514A

[22] 申请日 2004.11.14

[21] 申请号 200480029822.7

[30] 优先权

[32] 2003.11.14 [33] DE [31] 10353266.8

[86] 国际申请 PCT/EP2004/012911 2004.11.14

[87] 国际公布 WO2005/051840 德 2005.6.9

[85] 进入国家阶段日期 2006.4.11

[71] 申请人 苏德 - 化学股份公司

地址 德国慕尼黑

[72] 发明人 G·努斯普 L·维默尔

M·艾斯格鲁博

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所
代理人 刘明海

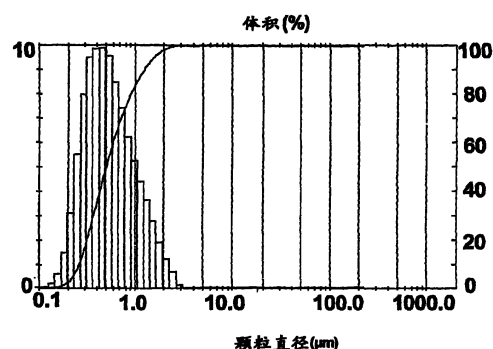
权利要求书 4 页 说明书 16 页 附图 3 页

[54] 发明名称

锂金属磷酸盐、其制法及作为电极材料的用途

[57] 摘要

本发明描述了一种制备式 LiMPO_4 化合物的方法，其中 M 表示第一过渡系的至少一种金属，包括以下步骤：a. 制备含有至少一种 Li^+ 源、至少一种 M^{2+} 源和至少一种 PO_4^{3-} 源的前体混合物，以便沉淀出沉淀物，从而制得前体悬浮体；b. 分散或研磨处理该前体混合物和/或前体悬浮体，直到前体悬浮体中颗粒的 D90 值小于 $50\ \mu\text{m}$ ；和 c. 从根据 b) 得到的前体悬浮体中获得 LiMPO_4 ，优选通过水热条件下的反应得到。由此得到的材料在电极中使用时具有特别有利的粒径分布和电化学性质。



1. 制备式 LiMPO_4 化合物的方法，其中 M 表示第一过渡系列的至少一种金属，包括以下步骤：

a. 制备含有至少一种 Li^+ 源、至少一种 M^{2+} 源和至少一种 PO_4^{3-} 源的前体混合物，以便沉淀出沉淀物，从而制得前体悬浮体；

b. 分散或研磨处理该前体混合物和/或前体悬浮体，直到前体悬浮体中颗粒的 D90 值小于 $50\mu\text{m}$ ；

c. 从根据 b) 得到的前体悬浮体中获得 LiMPO_4 ，优选通过水热条件下的反应得到。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，悬浮体中颗粒的 D90 值最大为 $25\mu\text{m}$ ，尤其是最大为 $20\mu\text{m}$ ，特别优选最大为 $15\mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，M 至少包括 Fe 或者是 Fe。

4. 根据前述权利要求之一的方法，其特征在于，M 包括 Fe、Mn、Co 和/或 Ni。

5. 根据前述权利要求之一的方法，其特征在于，以纯相形式得到 LiMPO_4 。

6. 根据前述权利要求之一的方法，其特征在于，在沉淀前体混合物之前或过程中使用分散或研磨处理，并继续直到沉淀结束。

7. 根据前述权利要求之一的方法，其特征在于，在沉淀前体混合物之前使用分散处理，以便确保大量形成晶核，并防止形成大晶体和晶体附聚物。

8. 根据前述权利要求之一的方法，其特征在于，在前体混合物或悬浮体在水热条件下反应前没有进行蒸发。

9. 根据前述权利要求之一的方法，其特征在于，在前体混合物或悬浮体在水热条件下反应前没有进行烧结。

10. 根据前述权利要求之一的方法，其特征在于，在水热条件下反应后干燥 LiMPO_4 。

11. 根据前述权利要求之一的方法，其特征在于，前体混合物或悬浮体的制备或者在水热条件下的反应是在至少一种其他成分，尤其是含碳或导电物质或者导电物质的前体存在下进行的。

12. 根据前述权利要求之一的方法，其特征在于，导电物质是炭，尤其是导电石墨或碳纤维。

13. 根据前述权利要求之一的方法，其特征在于，导电物质的前体是含碳物质，尤其是糖化合物。

14. 根据前述权利要求之一的方法，其特征在于，使用 LiOH 或 Li_2CO_3 作为锂源。

15. 根据前述权利要求之一的方法，其特征在于，使用 Fe^{2+} 盐；尤其是 FeSO_4 、 FeCl_2 、 FeNO_3 、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 或铁的有机基盐作为 Fe^{2+} 源。

16. 根据前述权利要求之一的方法，其特征在于，使用磷酸、金属磷酸盐、磷酸氢盐或磷酸二氢盐作为 PO_4^{3-} 源。

17. 根据前述权利要求之一的方法，其特征在于，在前体混合物中使用水作为溶剂。

18. 根据前述权利要求之一的方法，其特征在于，以水溶液形式使用 Li^+ 源、 M^{2+} 源，以液体或水溶液形式使用 PO_4^{3-} 源。

19. 根据前述权利要求之一的方法，其特征在于，在前体悬浮体中形成的沉淀物含有至少一种 LiMPO_4 的前体，尤其是蓝铁矿，并优选然后在水热条件下反应形成 LiMPO_4 。

20. 根据前述权利要求之一的方法，其特征在于，在水热条件下使用 100 到 250°C，尤其是 100 到 180°C 的温度，以及 1 巴到 40 巴，尤其是 1 巴到 10 巴蒸汽压的压力。

21. 根据前述权利要求之一的方法，其特征在于，前体混合物的组分具有以下的化学计量比例存在：

a. 1 mol Fe^{2+} ；1 mol PO_4^{3-} ；1 mol Li^+ (1 : 1 : 1)

b. 1 mol Fe^{2+} ；1 mol PO_4^{3-} ；3 mol Li^+ (1 : 1 : 3)

c. 在 a 和 b 之间的任何混合比例。

22. 根据前述权利要求之一的方法，其特征在于，前体混合物或

悬浮体在水热条件下的合并或反应是在惰性气体气氛中进行，优选在相同容器中进行。

23. 根据前述权利要求之一的方法，其特征在于，首先在含水溶剂中，尤其是在惰性气体气氛下，混合 M^{2+} 源和 PO_4^{3-} 源，然后，优选再次在保护气体或惰性气氛下，加入 Li^+ 源，然后在水热条件下进行反应。

24. 根据前述权利要求之一的方法，其特征在于，分散或研磨处理是用分散器(有或没有泵转子)，Ultraturrax，磨，如胶体磨或 Manton-Gaulin 磨，强力混合器，离心泵，在线混合器，混合喷嘴，如注射喷嘴或者超声设备进行的处理。

25. 根据前述权利要求之一的方法，其特征在于，为了进行权利要求 1b 的高剪切处理，使用搅拌装置或其类似物，尤其是 Ultra-Turrax 搅拌器，其中根据式 $P = 2 \pi n M$ 计算的输入功率至少为 $5kW/m^3$ ，尤其是至少为 $7kW/m^3$ ，其中 M 表示转矩， n 表示转数。

26. 根据前述权利要求之一的方法，其特征在于，使用权利要求 11 或 12 的额外成分作为前体混合物的沉淀或反应中的晶核。

27. 根据前述权利要求之一的方法得到，尤其是 $LiFePO_4$ 。

28. $LiMPO_4$ ，尤其是根据权利要求 27 的 $LiMPO_4$ ，其特征在于，平均粒径(D50 值)小于 $0.8\mu m$ ，优选小于 $0.7\mu m$ ，尤其是小于 $0.6\mu m$ ，特别优选小于 $0.5\mu m$ 。

29. 根据权利要求 27 或 28 的 $LiMPO_4$ ，其特征在于，颗粒的 D10 值小于 $0.4\mu m$ ，优选小于 $0.35\mu m$ ，和更优选 D90 值小于 $3.0\mu m$ ，尤其是小于 $2.5\mu m$ ，最优选小于 $2.0\mu m$ 。

30. 根据权利要求 27 到 29 之一的 $LiMPO_4$ ，其特征在于，颗粒的 D90 值和 D10 值之间的差值不大于 $2\mu m$ ，优选不大于 $1.5\mu m$ ，尤其是不大于 $1\mu m$ ，特别优选不大于 $0.5\mu m$ 。

31. 根据权利要求 27 到 30 之一的 $LiMPO_4$ ，其特征在于，BET 表面大于 $3.5m^2/g$ ，尤其是大于 $4m^2/g$ ，特别优选大于 $5m^2/g$ ，更优选大于 $10m^2/g$ ，最优选大于 $15m^2/g$ 。

32. 组合物，尤其是电极材料，含有权利要求 27 到 31 之一的

LiMPO₄。

33. 根据权利要求 32 的组合物, 此外还含有至少一种其他成分, 尤其是含碳或导电物质或者导电物质的前体, 特别优选炭, 导电石墨或碳纤维。

34. 含有根据权利要求 32 或 33 的组合物, 尤其是电极材料的二次电池。

35. 权利要求 27 到 31 之一的 LiMPO₄ 作为电极材料的用途。

36. 根据权利要求 1 到 26 之一的方法, 其特征在于, 水热处理后分离出 LiMPO₄, 尤其是通过过滤和/或离心进行, 任选进行干燥并任选解附聚。

37. 根据权利要求 1 到 26 之一的方法, 其特征在于, 由水热处理得到的 LiMPO₄, 在热解方法中, 其中, 至少一种碳前体材料, 优选碳水化合物, 例如糖或纤维素, 特别优选乳糖, 与 LiMPO₄ 混合, 例如通过捏合进行, 其中, 可以加入水作为助剂。

38. 根据权利要求 37 的方法, 其特征在于, 将碳前体材料加入在水热合成后通过分离得到的潮湿的 LiMPO₄ 滤饼中, 干燥由 LiMPO₄ 和碳前体材料组成的混合物, 并加热到 500°C 到 1000°C, 优选 700°C 到 800°C 的温度, 其中碳前体材料热解形成炭。

39. 根据权利要求 38 的方法, 其特征在于, 热解后进行研磨或解附聚处理。

40. 根据权利要求 38 或 39 的方法, 其特征在于, 优选在保护气体、空气或真空中, 优选在 50°C 到 200°C 温度下, 进行干燥, 并且在保护气体下进行热解。

锂金属磷酸盐、其制法及作为电极材料的用途

本发明涉及一种制备锂铁磷酸盐的方法，由此获得的粒径很小并且粒径分布窄的材料，其尤其在二次电池中的用途。

现有技术公开了合成的锂铁磷酸盐 (LiFePO_4) 作为锂离子电池可替代阴极材料的用途。在 A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. 144 卷(1997) 中对此首次进行了描述，并例如还公开在 US 5910382 中。

此外在 WO 02/099913A1 中还描述了磷酸盐例如锂铁磷酸盐作为二次锂电池正极的用途，其中，为了从 Li^+ 、 Fe^{3+} 和 PO_4^{3-} 的等摩尔水溶液进行制备，将水蒸发，从而制得固体混合物，然后在低于 500°C 的温度下使固体混合物分解，以便形成纯的 Li 和 Fe 磷酸盐前体，然后通过前体在低于 800°C 的温度下在还原气氛中反应，得到 LiFePO_4 粉末。

此外现有技术还公开了所谓的烧结方法。其缺点之一在于，起始化学品(例如草酸铁)的材料成本高。在烧结过程期间保护气消耗也很大，并且在烧结时形成有毒的副产物，例如 CO。还发现，产物的粒径分布通常是很宽的，并且是双峰。例如，WO 02/083555、EP 1094523A1、US 2003/0124423 以及 Franger 等人，Journal of Power Sources 119-121(2003)，252-257 页还公开了其他生产方法。

JP 2002 - 151082A 还公开了锂铁磷酸盐、其制备方法以及使用其的二次电池。制备锂铁磷酸盐的方法的特征在于，混合锂化合物、二价铁化合物和磷酸化合物，使得至少二价铁离子和磷酸离子的摩尔比约为 1: 1，并且使该混合物在 $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 的温度范围内，在密闭性封闭的容器中，在添加极性溶剂和不活泼气体情况下，进行反应。然后将这样得到的锂铁磷酸盐进行物理性粉碎。

尽管用现有技术的方法可以得到已经可使用的锂铁磷酸盐，不过

通常的制备方法还有以下缺点，不能得到粒径非常小并且粒径分布非常窄的粉末状锂铁磷酸盐。

因此，非常迫切地需要一种制备粒径非常小并且粒径分布非常窄的锂铁磷酸盐的合适方法，该锂铁磷酸盐可以成功地掺入二次电池的电极材料中，并表现出非常好的电化学性质。

因此，本发明的目的在于，提供一种制备锂铁磷酸盐的方法，该方法避免了现有技术的缺点，尤其是提供特别适合可重复充电电池的电极的材料。

根据本发明，上述目的通过权利要求1的方法得以实现。从属权利要求给出了有利的或者优选的改进方案。

本发明方法除了可以用于制备 LiFePO_4 外，还可以用于制备经验通式 LiMPO_4 的其他化合物，其中 M 表示第一过渡系的至少一种金属。一般而言，M 选自 Fe、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Zr 和 La 组的至少一种金属。特别优选 M 选自 Fe、Mn、Co 和/或 Ni。不过优选 M 至少包括 Fe。

在化合物 LiMPO_4 中 M 还可以表示两种或更多种过渡金属；例如 LiFePO_4 中的铁可以部分被选自上述组的一种或多种其他金属所代替，例如被 Zn 代替。特别优选 LiFePO_4 。根据本发明方法， LiMPO_4 优选以纯相形式得到。

根据本发明，令人惊讶地发现，在一种制备 LiMPO_4 的方法中通过强烈分散或研磨处理含有至少一种 Li^+ 源、至少一种 M^{2+} 源和至少一种 PO_4^{3-} 源的前体混合物或前体悬浮体，可以使最终产品 LiMPO_4 的粒径分布非常窄并且粒径非常小。

根据本发明，利用分散或研磨处理前体混合物，起到强烈混合作用，同时起到解附聚或者粉碎悬浮体中的颗粒附聚物的作用。通过低速度的常规搅拌是达不到这点的。

为了实现本发明的分散或研磨处理，可以使用技术人员认为合适的任何装置，可以产生足够的剪切力或者涡流，以实现强烈混合，同时解附聚或者粉碎悬浮体中的颗粒附聚物，使得达到 D90 值小于 $50\mu\text{m}$ 。

优选的装置包括分散器(有或没有泵转子), Ultraturrax, 磨, 如胶体磨或 Manton-Gaulin 磨, 强力混合器, 离心泵, 在线混合器, 混合喷嘴, 如注射喷嘴或者超声设备。这些装置本身是技术人员已知的。为了获得对前体悬浮体(参见以上所述)的平均粒径希望的作用, 根据装置类型, 可以采用常规实验确定所需要的设定。

多数情况下, 对于本发明的分散或研磨处理, 前体悬浮体中的输入功率至少为 $5\text{kW}/\text{m}^3$ 处理的混合物或者悬浮体, 尤其是至少为 $7\text{kW}/\text{m}^3$ 。可以以已知方式根据装置来确定该输入功率, 例如当使用 Ultra-Turrax 搅拌器时, 通过式 $P = 2 \cdot \pi \cdot n \cdot M$ 确定, 其中 M 表示转矩, n 表示转数。

根据另一优选的本发明实施方式, 对于本发明的分散或研磨处理, 前体悬浮体中的能量输入至少为 $5\text{kWh}/\text{m}^3$ 处理的混合物或者悬浮体, 尤其是至少为 $7\text{kWh}/\text{m}^3$ 。在此情况下, 优选(但不是强制性的)还与输入功率以上所述的值一致。

还令人惊讶地发现, 在本发明生产过程中, 代替分散或研磨处理, 使制成的 LiMPO_4 粉碎, 不会导致 LiFePO_4 粉末相应有利的性质, 即使尝试得到可比较的粒径分布。

本发明不限于该理论机理, 认为, 根据本发明在分散或研磨处理时, 尤其是防止了在生产混合悬浮体过程中最初形成的大晶体附聚物, 或者至少在形成后使之粉碎。作为中间产物, 该晶体附聚物还可以(部分)归因于 Li^+ 和 M^{2+} 的磷酸盐, 这取决于它们的浓度, 由于形成较大的晶体片状物或附聚物, 会使粘度升高。因此, 根据特别优选的本发明实施方式, 还可以使用这样的装置对前体混合物或悬浮体进行分散处理, 它的高的混合作用(或剪切作用)足以防止在混合物或悬浮体中形成大的晶状物或晶状物附聚物, 同时使晶核生成速率高。以上已经提及了合适装置的非限定性实例。

所述晶体附聚物或晶体片状物还可以通过从可溶性 Li^+ 源、可溶性 M^{2+} 源和(可溶性) PO_4^{3-} 源沉淀确定的前体形成。在以下的发明实施例中, 例如加入 Fe^{2+} 源的水溶液, 尤其是七水硫酸亚铁(II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的

水溶液，和液体 PO_4^{3-} 源，尤其是 85%磷酸，并且在缓慢加入含水 Li^+ 源，尤其是 LiOH 水溶液情况下，沉淀出蓝铁矿 ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 水合物) 的新鲜沉淀物。本文中，优选都进行分散或研磨处理在从最初晶体生成开始直到沉淀结束，已经防止形成大晶体片状物或晶体附聚物，或者使之粉碎。在随后优选的水热处理前，在使用分散或研磨设备情况下，存在均匀的前体混合物或者悬浮体，优选含有包括蓝铁矿(任选浸有 Li^+ 离子)、磷酸锂和/或氢氧化铁的固体成分。不必分离该中间产物。优选在水热容器中已经合并和/或沉淀该前体混合物或悬浮体(一锅法)。

因此，本发明的分散或研磨处理可以确保很均匀地进行沉淀，并且形成由大量近似相同尺寸的小晶核组成的均匀混合物。然后，特别是在随后的水热处理过程中，该晶核可以反应形成粒径分布非常窄的最终产品 LiMPO_4 非常均匀生长的晶体。原则上，在本发明范围内，代替水热处理，任选在分离母液(例如通过过滤和/或离心进行)后，还可以干燥和任选烧结从本发明的分散或研磨处理后的前体混合物形成的沉淀物。不过，优选水热处理，并得到最佳结果。

为了获得理想的效果，还优选在从前体混合物沉淀出沉淀物之前或过程中开始本发明的分散或研磨处理，以防止形成大晶核或附聚物，或者使之粉碎和均匀化。悬浮体中颗粒的 D_{90} 值小于 $50\mu\text{m}$ 。优选前体悬浮体中颗粒的 D_{90} 值最大为 $25\mu\text{m}$ ，尤其是最大为 $20\mu\text{m}$ ，特别优选最大为 $15\mu\text{m}$ ，因为在这些值情况下可以观察到最终产物的最佳性质。

根据一种本发明的实施方式，本发明的分散或研磨处理还可以在从前体混合物中沉淀出沉淀物后进行，只要达到上述的 D_{90} 值。

还令人惊讶地发现，为了得到最佳结果，本发明的分散或研磨处理优选在最后的反应形成锂铁磷酸盐之前进行，尤其是在前体混合物沉淀后的水热处理结束之前进行。不过，在水热处理之前和过程中对前体混合物的处理也被视为本发明的分散或研磨处理。

本发明方法的主要优点在于，可以重复性特别好地控制所制得 LiMPO_4 的粒径分布，因此还可以无大波动地稳定保持良好的电化学性

质。

在本发明中， Li^+ 源、 M^{2+} 源和 PO_4^{3-} 源的选择基本上不受限制。可以使用技术人员熟悉的或认为合适的所有起始原料。可以适当地组合使用很多种锂化合物、M的二价化合物和磷酸化合物，作为合成原料。优选Li和M的可溶性盐或化合物以及液体或可溶性的 PO_4 源。合适的锂化合物的实例非限定性地特别是氟化锂、氯化锂、溴化锂、碘化锂、碳酸锂、氢氧化锂或磷酸锂。特别优选 LiOH 。

M的二价化合物的实例，例如 $\text{M} = \text{Fe}$ ，非限定性地特别是氟化铁、氯化铁、溴化铁、碘化铁、硫酸铁、磷酸铁、硝酸铁、铁的有机基盐例如草酸铁或乙酸铁。硫酸铁是特别优选的。如果M是Fe以外的其他金属，可以使用类似的化合物。

磷酸化合物的实例，非限定性地特别是正磷酸、偏磷酸、焦磷酸、三磷酸、四磷酸、磷酸氢盐或磷酸二氢盐，例如磷酸铵或磷酸二氢铵，磷酸锂或磷酸铁，或者其任意混合物。磷酸是特别优选的。

此外，当使用 LiOH 作为 Li^+ 源以及磷酸作为 PO_4^{3-} 源时，可以通过加入 LiOH 而中和磷酸，从而引发在前体混合物中的沉淀。

根据本发明，含有至少一种 Li^+ 源、至少一种 M^{2+} 源和至少一种 PO_4^{3-} 源的任何液体或流体混合物可以被视为前体混合物。

根据本发明，至少部分沉淀一种沉淀物后的任何液体或流体的前体混合物可以被视为前体悬浮体。该沉淀物可以含有 LiMPO_4 或中间产物。

通常，前体混合物含有溶剂，尤其是极性溶剂。作为极性溶剂，例如可以提及水、甲醇、乙醇、2-丙醇、乙二醇、丙二醇、丙酮、环己酮、2-甲基吡咯烷酮、乙基甲基酮、2-乙氧基乙醇、碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、二甲基甲酰胺或二甲亚砜，或者其混合物。优选水作为溶剂。可以进行根据本发明优选的从水溶液湿沉淀 LiMPO_4 。根据本发明，还可以从已知的和技术人员熟悉的起始物或者溶液或悬浮体开始制备 LiMPO_4 。尤其是可以使用对于从溶液进行湿沉淀已知的配方和方法，其中还额外进行本发明的分散或研磨处理。在制备前体

混合物或者合并至少一种 Li^+ 源、至少一种 M^{2+} 源和/或至少一种 PO_4^{3-} 源的过程中，所用温度优选约 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ ，尤其是 $25 \sim 60^\circ\text{C}$ 。

根据本发明方法一种优选的实施方式，没有直接蒸发或干燥该前体混合物或前体悬浮体。根据一种优选的实施方式，还可以不烧结该前体混合物或前体悬浮体，因为这对所得最终产品的性质有负面影响。

此外，令人惊讶地发现，通过水热处理该前体混合物或前体悬浮体以及随后干燥并任选烧结完全反应的 LiFePO_4 ，可以得到最好结果。

本发明范围内，水热条件下前体混合物的转化反应是指室温以上的温度和 1 巴以上的蒸汽压下的任何处理。以技术人员熟悉的并且已知的方式进行水热处理。水热条件下优选使用 $100 \sim 250^\circ\text{C}$ ，尤其是 $100 \sim 180^\circ\text{C}$ 的温度以及 1 巴 \sim 40 巴，尤其是 1 巴 \sim 10 巴蒸汽压的压力。可行的水热方法例如在 JP 2002-151082 中有述，其公开内容通过引用并入本文。根据一种实施方式，该前体混合物在密封封闭或耐压的容器中进行反应。该反应优选在惰性气体或保护气体气氛中进行。合适的惰性气体例如是氮气、氩气、二氧化碳、一氧化碳或其混合物。水热处理例如可以进行 0.5 \sim 15 小时，尤其是 3 \sim 11 小时。仅仅是非限定性实例，可以选择以下特定条件：从 50°C (前体混合物的温度) 到 160°C 加热 1.5 小时，在 160°C 水热处理 10 小时，从 160°C 到 30°C 冷却 3 小时。

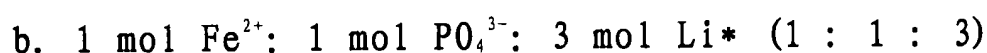
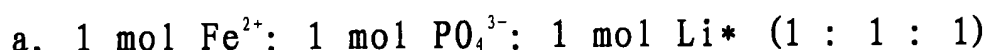
根据一种优选的本发明实施方式，首先在含水介质中，尤其是在惰性气体气氛下，混合 M^{2+} 源和 PO_4^{3-} 源，然后，优选再次在惰性气体气氛下加入 Li^+ 源。最后，随着前体混合物的中和增加而开始沉淀时，然后开始分散或研磨处理，并在水热条件下进行反应。根据本发明的一种实施方式，水热处理后从悬浮体分离 LiMPO_4 ，例如通过过滤和/或离心。此外，根据本发明的一种实施方式，洗涤分离的 LiMPO_4 ，特别是用水洗涤，以便减少或除去盐含量。同样，可以在水热处理后对 LiMPO_4 进行干燥和/或烧结，尤其是在保护气体或惰性气体气氛中进行。为了最终产品的电化学品质，通常需要小心的干燥/再干燥，因为即使很少的水分痕量对于该材料在 Li 蓄电池或者 Li 电池的电化学应用中都会

带来问题，例如使导电的盐 LiPF_6 分解。任选可以进行烧结。

可以在约 $50 \sim 750^\circ\text{C}$ 的宽温度范围内对 LiMPO_4 进行干燥，干燥温度还取决于经济方面的考虑。如果在不存在含碳或导电的物质或其前体(参见以下)情况下制备 LiMPO_4 ，多数情况下，在约 $50 \sim 350^\circ\text{C}$ ，例如在 250°C 干燥 3 小时，在使用氮气 5.0、真空或合成气(Formiergas)进行干燥是足够的。

如果在含碳或导电的物质或其前体(参见以下)存在下制备 LiMPO_4 ，为了起到预涂碳的作用，通常选择较高的干燥温度，通常在 500 或 700°C 以上。特别是可以进行烧结，例如使用氮气 5.0 情况下，在约 750°C 下加热 3 小时。只有在足够高的温度下，可以得到含碳或导电的物质理想的导电涂层。

根据一种优选的本发明实施方式，该前体混合物的组分具有以下化学计量比例：



c. a 和 b 之间的任何混合比例

优选 M^{2+} 铁离子与 PO_4^{3-} 的摩尔比例至少为约 $1 : 1$ 。从经济角度看，上述化学计量的比例也是优选的，不过不是强制的。在水热方法中， LiMPO_4 优选已经形成热力学最稳定相，此外，偏离上述比例以影响沉淀或形态学性质，个别情况下甚至可以是故意的。通常甚至可以忍受偏离上述化学计量比例的 20%，至少约 10%。

水热法的优点还在于，与从干燥的粉末预混物或前体混合物的可替换烧结法相比，大大减少了保护气体需要量。此外，令人惊讶地发现，与单纯的烧结法相比，可以更精确地控制颗粒形态学和粒径分布。

高充电-放电速率(高充电-/放电电流)时，太大的 LiFePO_4 颗粒导致对可从蓄电池取出(entnehmbar)的容量构成动力学控制的限制，即，在放电时，锂离子不再能够快速地迁移通过界面层 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ ，在高充电/放电速率下电极的比容量显著下降。但是，对于商用锂铁磷酸盐而言，即使在高充电/放电电流下，足够的比容量是重要的。

本发明人进行的研究还表明，通过单纯的再研磨和/或筛选最终的、没有进行本发明的分散或研磨处理而制得的 LiMPO_4 ，不能达到同样的小粒径和窄粒径分布，也不能得到突出的电化学性质。仅通过直接烧结粉末前体混合物而制得的 LiMPO_4 也是这样。认为这归因于均匀和小的晶核，其通过本发明的分散或研磨处理而产生，并形成反应为最终 LiMPO_4 产物的基础。由此得到的细分散并均匀的粒径对于根据本发明方法制得的 LiMPO_4 的干燥或烧结情形也有正面影响。

因此，本发明另一方面涉及根据上述方法得到的 LiMPO_4 。该材料的颗粒 D_{90} 值优选最大为 $25\mu\text{m}$ ，尤其是最大为 $20\mu\text{m}$ ，特别优选最大为 $15\mu\text{m}$ 。平均粒径 ($D50$ 值) 小于 $0.8\mu\text{m}$ ，优选小于 $0.7\mu\text{m}$ ，尤其是小于 $0.6\mu\text{m}$ ，特别优选小于 $0.5\mu\text{m}$ 。粒径分布优选至少基本上是正态分布 (单峰)。根据一种实施方式， $D10$ 值小于 $0.35\mu\text{m}$ ，优选小于 $0.40\mu\text{m}$ ，不过，取决于 $D90$ 值，在窄粒径分布情况下也可以更高些。 $D90$ 值优选小于 $3.0\mu\text{m}$ ，优选小于 $2.5\mu\text{m}$ ，尤其是小于 $2.0\mu\text{m}$ 。

如上所述，本发明 LiMPO_4 的粒径分布优选很窄，根据一种特别优选的实施方式， $D90$ 值与 $D10$ 值之间的差值不大于 $2\mu\text{m}$ ，优选不大于 $1.5\mu\text{m}$ ，尤其是不大于 $1\mu\text{m}$ ，特别优选不大于 $0.5\mu\text{m}$ 。

令人惊讶地表明，本发明 LiMPO_4 的上述优点在接下来用其他成分，例如在制备电极材料过程中的含碳材料处理时，还带来特殊优点。本发明的 LiMPO_4 ，由于其特别的粒径分布 (如文中定义)，显然能够更好并且更容易地处理成为电极材料，并且例如与含碳的导电材料特别紧密地结合。因此，本发明另一方面还涉及一种含有如文中定义的 LiMPO_4 的组合物，尤其是电极材料。

本发明另一方面涉及如上定义的 LiMPO_4 材料在锂离子电池或二次 (可反复充电的) Li 电池中作为电极材料的用途。最终 LiMPO_4 产物的初级颗粒 (= 晶状物) 在 REM 图像中的尺寸和形态学方面优选是基本上均匀的。反之，不是根据本发明方法制得的 LiMPO_4 具有不均匀大小的初级颗粒或者不均匀的晶体形态学。

根据一种优选的本发明实施方式，制备或沉淀该前体混合物和/或

水热条件下的反应，是在其他成分、尤其是导电物质存在下进行的。优选这可以是含碳的固体，例如炭，尤其是导电石墨 (Leitkohle) 或碳纤维。还可以使用导电物质或者含碳固体的前体，该前体在干燥或者烧结 LiMPO_4 过程中转化为碳颗粒，例如糖化合物。合适的有机化合物的其他实例在 WO 02/083555 中有述，其公开内容通过引用并入本文。最终 LiMPO_4 产物中含有的碳颗粒优选均匀分布。根据一种特别优选的本发明实施方式，所用的含碳固体被用作前体混合物反应中的晶核。

不过，原则上，任何技术人员熟悉的方法都适合引入炭或含碳的导电材料或者与其他成分混合。也可以使最终的 LiMPO_4 与至少一种含碳的固体例如导电石墨进行强烈混合或研磨。其他可行的方法包括，在含水或不含水的悬浮体中将炭颗粒聚集于 LiMPO_4 颗粒的表面上，或者热解由 LiMPO_4 粉末和碳前体材料组成的混合物。以 LiMPO_4 计，这样得到的含碳 LiMPO_4 例如通常含有最多 10 重量%，优选最多 5 重量%，特别优选最多 2.5 重量%的碳。

在工业上优选热解方法，其中，至少一种碳前体材料，优选碳水化合物，例如糖或纤维素，特别优选乳糖，与本发明的 LiMPO_4 粉末混合，例如捏合，其中，可以加入水作为助剂。根据一种工业特别优选的实施方式，碳前体材料被加入到尚未干燥、潮湿的 LiMPO_4 滤饼。随后，由本发明的 LiMPO_4 粉末和碳前体材料组成的混合物，在保护气体下，在空气中或者在真空中，在优选 $50^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 温度下干燥，并且在保护气体例如氮气 5.0 或氩气下，加热到例如 $500^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 温度，优选 $700^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 温度，在此过程中，碳前体材料被热解形成炭。接下来优选进行研磨或解附聚处理。

根据另一种优选的本发明实施方式，按照 DIN 66131 (多点测定) 测定的所用 LiMPO_4 的 BET 表面大于约 $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，尤其是大于约 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ ，特别优选大于 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，大于 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ，或者甚至大于 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

通过预涂碳来改善 LiFePO_4 性质的方法还描述在: Ravet 等人，文摘号 127, 196th ECS-Meeting, Honolulu, HI, 8月 17-22 (1999)。

通过改变表面性质，碳含量还改善 LiMPO_4 粉末加工成为电池电极

的可加工性，和/或改善电池电极中的电连接。

或者，通过有目的地掺杂 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 还可以明显改善导电性 (S. Y. Chung, J. T. Bloking, Y. M. Chiang, Nature, 1 卷, 2002 年八月, 123)。

本发明另一方面涉及一种含有本发明的、任选含碳的 $LiMPO_4$ 的 Li 蓄电池或 Li 二次电池。该二次电池(锂离子二次电池)本身可以以已知方式制得，例如如下所述，并在 JP 2002-151082 中有述。在此情况下，如上得到的本发明锂铁磷酸盐被至少作为二次电池正极的部分材料使用。在此情况下，按照制备二次电池正极的常用方法，首先，本发明的锂铁磷酸盐与必要时的导电添加剂和粘合剂混合。然后，从该正极和通常使用的负极材料，例如金属锂或层状碳化合物，例如石墨，此外还从通常使用的不含水的电解液，例如碳酸丙烯酯或碳酸乙烯酯等，其中溶有锂盐例如 $LiBF_4$ 或 $LiPF_6$ ，作为主成分制备二次电池。

粒径分布的测定:

使用商用装置，通过光散射法测定前体悬浮体和所产生的 $LiMPO_4$ 的粒径分布。该方法是技术人员已知的，本文还参考 JP 2002-151082 和 WO 02/083555 的公开内容，并通过引用并入本文。此时，借助激光衍射测量设备 (auf Mastersizer S, Firma Malvern Instruments GmbH, Herrenberg, DE) 和生产者的软件 (2.19 版本)，带有 Malvern 小体积样品分散单元 DIF 2002 作为测量单元，测定粒径分布。选择以下测量条件：压缩范围；活性射线长度 2.4 mm；测量范围：300 RF；0.05 到 900 μm 。按照生产者说明书进行样品准备和测量。

D90 值表示其中所测量样品中 90% 颗粒具有较小或相等的颗粒直径时的值。相应地，D50 值或 D10 值表示其中所测量样品中 50% 或 10% 颗粒具有较小或相等的颗粒直径时的值。

根据一种特别优选的本发明实施方式，在本说明书中提及的 D10 值、D50 值、D90 值以及 D90 和 D10 值差值的值，是以各颗粒在总体积中的体积份额计的。因此，根据本发明的该实施方式，这里所述的 D10、D50 和 D90 值表示其中所测量样品中 10 体积%或 50 体积%或 90 体积%

的颗粒具有较小或相等的颗粒直径时的值。在保持这些值情况下，根据本发明可以提供特别有利的材料，并避免较粗大颗粒(相对大的体积份额)对可加工性和电化学的产物性质的负面影响。在本说明书中提及的 D10 值、D50 值、D90 值以及 D90 和 D10 值差值的值，还特别优选是以颗粒的百分数或体积百分数计的。

在除了 LiMPO_4 还含有其他成分的组合物(例如电极材料)情况下，尤其是在含碳组合物情况下，上述光散射法会产生误导性结果，因为 LiMPO_4 颗粒可以通过额外的(例如含碳的)材料，结合成更大的附聚物。不过，这种组合物中 LiMPO_4 的粒径分布可以通过 REM 图像如下测定：

少量粉末样品悬浮于丙酮中，并用超声分散 10 分钟。然后立即将几滴悬浮体滴在扫描电镜(REM)的试样玻片上。这样计量悬浮体的固体浓度和滴数，使得在载片上形成基本上单层的粉末颗粒(术语"颗粒"作为"粒子"的同意词使用)，以防止粉末颗粒相互遮盖。在颗粒通过沉降按照尺寸分离前，必须快速滴加。空气干燥后，将样品转入 REM 的测量室中。本实施例中，REM 是 LEO 1530 型的设备，用 1.5kV 激发电压的场发射电极和 4 mm 的样品间距进行操作。从样品中取出至少 20 个随机确定的放大倍数 20000 的截面放大图。分别将其与插入的放大比例一起打印在 DIN A4 纸上。如果可能，在至少 20 张纸的每张上随机选择至少 10 个自由可见的 LiMPO_4 颗粒，由其与含碳的材料一起形成粉末颗粒， LiMPO_4 颗粒的边界通过不存在固体的直接生长的桥而确定。不过，由碳材料形成的桥连被认为属于颗粒边界。对于这些所选出的每个 LiMPO_4 颗粒，用尺子分别测量投影的最长和最短轴，并基于比例将其转化为真实的颗粒尺寸。对于每个测出的 LiMPO_4 颗粒，将最长和最短轴的算术平均值定义为颗粒直径。然后，类似于使用光散射测量的情形，将所测量的 LiMPO_4 颗粒分成尺寸等级。如果相对尺寸等级绘制各相关的 LiMPO_4 颗粒数，则得到基于颗粒数的微分的粒径分布。如果从小的颗粒等级到大的颗粒等级连续累加颗粒数，则得到累计的粒径分布，由此在尺寸轴上可以直接读出 D10、D50 和 D90。

所述方法还用于含有 LiMPO_4 的电池电极。不过，在此情况下，不

是粉末样品，而是将电极新的切割面或折断面固定在试样载片上，并在 REM 下进行研究。

现在借助以下非限定性实施例详细解释本发明。附图为：

图 1 是按照实施例 1 本发明制得的 LiMPO_4 的粒径分布 (以体积计)；

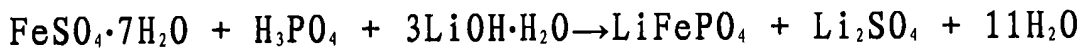
图 2 是按照实施例 2 本发明制得的 LiMPO_4 的粒径分布 (以体积计)；

图 3 是按照实施例 3 本发明制得的 LiMPO_4 的粒径分布 (以体积计)。

实施例：

实施例 1：根据本发明方法，包括水热处理来制备 LiFePO_4

反应式



LiFePO_4 以最终产物在室温下可存放于空气中，没有氧化。

按照所示反应式制备 LiFePO_4 时应注意， $\text{LiFe}^{\text{II}}\text{PO}_4$ 从 Fe^{II} 前体水溶液中沉淀出来。因此，反应和干燥/烧结在保护气体下或真空中进行，以避免 Fe^{II} 部分氧化为 Fe^{III} ，形成副产物例如 Fe_2O_3 或 FePO_4 。

制备和沉淀前体混合物

417.04g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于约 1 升蒸馏水中，在搅拌下缓慢加入 172.74g 85% 磷酸。随后用蒸馏水加到 1.5 升。将该酸性溶液装入实验室高压釜 (体积：1 加仑) 中，搅拌器速度 400 UPM，通过潜管，向高压釜中通入约 6-7 巴氮气，然后经排空阀再次卸压。重复该过程 2 次。

188.82g 氢氧化锂 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于 1 升蒸馏水中。

为了进行本发明的分散或研磨处理，在高压釜上，在排空阀和底部出口阀之间连接分散器 (Firma IKA, ULTRATURRAXO[®] UTL 25 Basic Inline, 带有分散室 DK 25.11)。分散器的泵送方向为，底部出口阀-分散器-排空阀。按照生产者的说明，分散器以平均的功率水平 (13500 UPM) 开始。

接下来，准备的 LiOH 溶液用 Prominent 膜式泵经潜管泵入高压釜中 (冲程 100%，180 冲程/分钟；相应于泵的最高功率)，然后用约 500 到 600ml 蒸馏水冲洗。该过程持续约 20 分钟，在此过程中，相应悬浮体的温度升高到约 35°C。泵送和冲洗后，在高压釜中将悬浮体加热到

50°C。加入氢氧化锂后沉淀出黑绿色的沉淀物。

在开始加入 LiOH 前起动的分散器总共使用了约 1 小时，以强烈混合或者研磨所形成的很粘的悬浮体(在 50°C 泵送 LiOH 溶液后)。之后粒径为 $D_{90} = 13.2 \mu\text{m}$ 。以体积计的 D_{90} 值是类似的。

为了测量前体悬浮体中的粒径，可以如下进行：参考实施例前给出的测量粒径(分布)的方法，将 20 到 40 mg 悬浮体悬浮于 15ml 水中，并用超声探针(净功率 25 瓦特，60%功率)分散 5 分钟。然后在测量单元中立即进行测量。每种情况下对试样量的正确设定可以通过测量设备上的显示(绿色测量范围)进行检验。

使用分散器起到强烈混合并解附聚沉淀的粘性预混合物的作用。在前体悬浮体进行的沉淀和结晶过程中，在分散器中进行的预研磨或者强烈混合产生了由大量大致相同尺寸的小晶核形成的均匀混合物。该晶核在随后的水热处理(参见以下所述)中结晶化为非常均匀生长的最终产品 LiFePO_4 的晶体，其粒径分布非常窄。分散处理的功率或能量输入分别为大于 7 kW/m^3 ，或者大于 7 kWh/m^3 处理过的前体混合物/悬浮体。

水热处理：

每种新制得的悬浮体在实验室高压釜中进行水热处理。在加热悬浮体前，用氮气吹扫高压釜，以便在水热处理前将存在的空气从高压釜中除去。从约 100 到 120°C 的水热温度开始形成 LiFePO_4 。水热过程后，用 Seitz 过滤器过滤材料，并洗涤。具体如下：

关闭并断开分散器后，在 1.5 小时内将物料加热到 160°C，并在 160°C 进行水热处理 10 小时。然后在 3 小时内冷却到 30°C。

然后 LiFePO_4 在空气中或在干燥箱中干燥，例如在温和的温度下(40°C)，没有明显的氧化。

不过，也可以对如上所述得到的材料进行如下的进一步处理：

过滤锂铁磷酸盐 LiFePO_4

水热处理后，冷却的悬浮体(最高 30°C)在氮气气氛下，通过高压釜的底部出口阀泵入压力过滤器(所谓的"Seitz 过滤器")中。此时这

样调节 Prominent 膜式泵, 使得压力不超过 5 巴。用蒸馏水洗涤滤饼, 直到洗涤水的导电能力小于 $200\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

干燥并解附聚锂铁磷酸盐 LiFePO_4

滤饼在 70°C 的真空干燥箱中预干燥过夜, 使得残余水分小于 5%, 然后在保护气体炉 ("Linn KS80-S") 中, 在 $2001/\text{h}$ 的合成气流 ($90\% \text{N}_2 / 10\% \text{H}_2$) 下, 在 250°C 再干燥到残余水分 $< 0.5\%$ 。然后在带有 0.08 mm 筛子的实验室转磨 ("Fritsch Pulverisette 14") 中使 LiFePO_4 解附聚。

从图 1 可以看出最终的 LiFePO_4 (用分散器处理, 水热处理后, 如上所述进行干燥和解附聚) 所得的典型的粒径分布。为了说明有利的粒径分布和本发明产物中不存在干扰性的较大颗粒, 表示出以体积计的数据。以颗粒含量 (%) 计的值如下: D_{50} 值小于 $0.5\mu\text{m}$; D_{10} 值小于 $0.35\mu\text{m}$; D_{90} 值小于 $2.0\mu\text{m}$; D_{90} 值和 D_{10} 值之间的差值小于 $1.5\mu\text{m}$ 。

为了测量粉末状样品的粒径, 可以如下进行: 参考实施例前给出的方法测定粒径(分布), 将 20 到 40 mg 粉末样品悬浮于 15ml 水中, 并用超声探针(净功率 25 瓦特, 60%功率)分散 5 分钟。然后在测量单元中立即进行测量。每种情况下对试样量的正确设定可以通过测量设备上的显示(绿色测量范围)进行检验。

实施例 2: 制备 LiFePO_4 , 没有进行分散器处理(对比)

为了比较, 按照如实施例 1 中描述的同样合成方法制备 LiFePO_4 , 不过没有根据本发明使用分散器。在其它方面相同的反应条件下, 得到明显更宽的粒径分布, 生长的附聚物结构份额较大。没有使用分散器情况下, 加入 LiOH 溶液后的 D_{90} 值(以体积含量或颗粒数计)大于 $200\mu\text{m}$ 。图 2 表示, 尽管同样得到纯相的 LiFePO_4 , 但最终 LiFePO_4 的粒径分布明显更粗(水热处理, 干燥和解附聚后)。为了说明存在干扰性的较大颗粒, 表示出以体积计的数据。以颗粒含量 (%) 计的 D_{50} 值超过 $0.8\mu\text{m}$ 。

根据 US2003/0124423, 10 页, [0015]段制得的 LiFePO_4 , 尽管用研杵强烈研磨, 也不能达到本发明产物的粒径分布; 不能获得小于

0.8 μm 的D50值以及2 μm 或更小的D90和D10值的差值。

实施例3：根据本发明方法，包括水热处理来制备LiFePO₄

按照如实施例1中描述的同样合成方法制备LiFePO₄，不过以最高的功率水平操作分散器(Firma IKA, ULTRATURRAXO[®] UTL 25 Basic Inline, 带有分散室DK 25.11)。分散处理的功率或者能量输入大于10kW/m³或者大于10kWh/m³处理过的前体混合物/悬浮体。分散器处理后的悬浮体的粒径为D₉₀=10.8 μm 。以体积计的D90值略低于该值。

如实施例1中所示进行水热处理、过滤、干燥和解附聚。从图3可以看出由此得到的最终LiFePO₄典型的粒径分布。为了说明有利的粒径分布和本发明产物中不存在干扰性的较大颗粒，表示出以体积计的数据。以颗粒含量(%)计的值如下：D50值小于0.5 μm ；D10值小于0.35 μm ；D90值小于2.0 μm ；D90值和D10值之间的差值小于1.0 μm 。

在电化学测试中，与没有使用分散器制得的对比材料以及根据现有技术通过单纯烧结方法制得的材料相比，使用分散器制得的本发明LiFePO₄表现出最佳性质，尤其是在高充电/放电速率时。

实施例4：根据本发明方法，包括水热处理来制备LiFePO₄

21.894kg FeSO₄·7H₂O溶于42升去离子水中，并在搅拌下缓慢加入9.080kg 85%磷酸。该酸性溶液装在带有锚式搅拌器的上釉的200升高压釜中，并在45 UPM搅拌。高压釜的顶部在封闭前用氮气吹扫。经离心泵循环该酸性溶液，该离心泵功率消耗约5kW，并且测定的平均流量为7000升/小时。溶液经高压釜的底部出口阀排出，并经顶部法兰再次加入。10.289kg LiOH·H₂O溶于62升去离子水中。通过单螺杆泵和注射喷嘴，该碱性溶液在离心泵的压力侧供入循环的酸性溶液中。该过程持续15分钟，循环的溶液的温度从18.3℃升高到42.1℃。由此形成的悬浮体用离心泵再循环45分钟，并用锚式搅拌器以45 UPM搅拌，此过程中温度再升高到51.1℃。根据本发明，在整个过程中，离心泵以其高涡流作用确保形成细颗粒的悬浮体，由此可达到与实施例1的粒径分布可比较的粒径分布。经分散器处理的功率或者能量输入大于7kW/m³或者大于7 kWh/m³处理过的前体混合物/悬浮体。

关闭并断开外部设备后，气密性密封高压釜，并且在 90 UPM 的不断搅拌下在 1.5 小时内加热到 160°C，保持此温度 10 小时。然后在 3 小时内冷却到 20°C，类似于实施例 1，在“Seitz-过滤器”中过滤最终的 LiFePO_4 悬浮体。滤液的 pH 值为 7.5。然后用去离子水洗涤，直到滤液的导电值小于 480 μS 。灰白色、固态并易于溶解的滤饼在 < 100mbar 的真空干燥箱中在 70°C 下干燥过夜，并在带有 0.08mm 筛子的实验室转磨 ("Fritsch Pulverisette 14") 中解附聚。由此得到的粒径分布具有与实施例 1 相同的范围。

实施例 5: 根据本发明方法制得的材料的碳化

由实施例 1 到 4 得到的 1kg 干燥的 LiFePO_4 粉末与 112g 乳糖一水合物和 330g 去离子水充分混合，并在 70°C 和 < 100mbar 的真空干燥箱中干燥过夜，使残余水分 < 5%。用手掰开脆硬的干燥产物，并在盘间距为 1mm 的盘式磨 ("Fritsch Pulverisette 13") 中粗磨，然后转入保护气体室炉 ("Linn KS80-S") 的不锈钢坩埚中。在 200 升/小时的氮气流下，在 3 小时内加热到 750°C，保持此温度 5 小时，并在约 36 小时内冷却到室温。在带有 0.08mm 筛子的实验室转磨 ("Fritsch Pulverisette 14") 中使该含碳产物解附聚。

粒径分布的 REM 分析如实施例前对于含碳材料所述的那样进行，得到以下值: D50 值小于 0.6 μm , D90 值和 D10 值之间的差值小于 1.5 μm 。

在对薄膜电极的电化学测试中，例如在 Anderson 等人，Electrochem. And Solid State Letters 3 (2) (2000), 66-68 页中所公开的，与没有使用分散器制得的对比材料以及根据现有技术通过单纯烧结方法制得的材料相比，含碳的本发明材料(从实施例 1、3 和 4 的产物出发)表现出最佳性质，尤其是在高充电/放电速率时。

图1

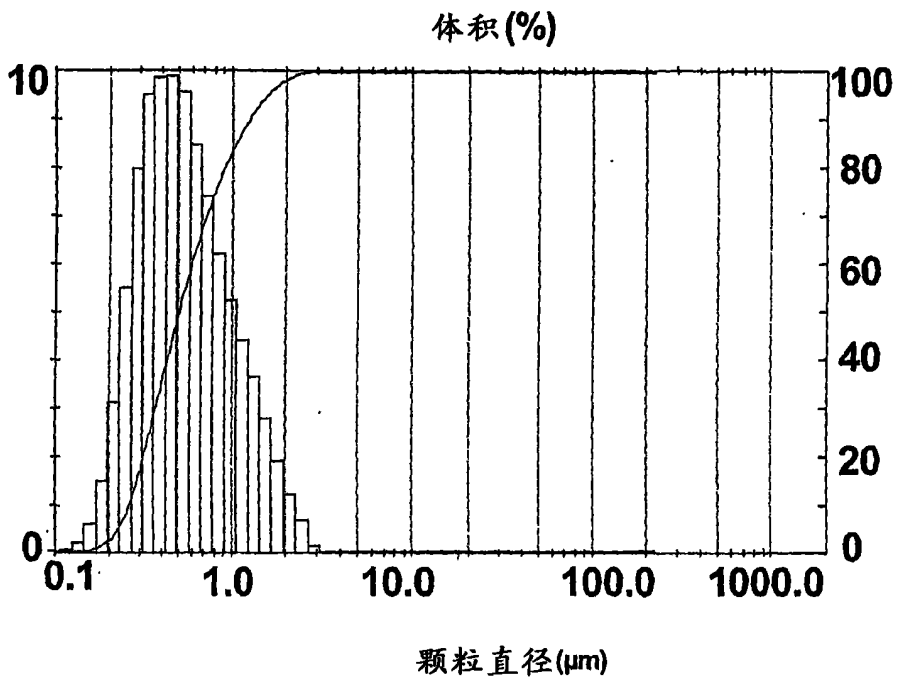


图 2

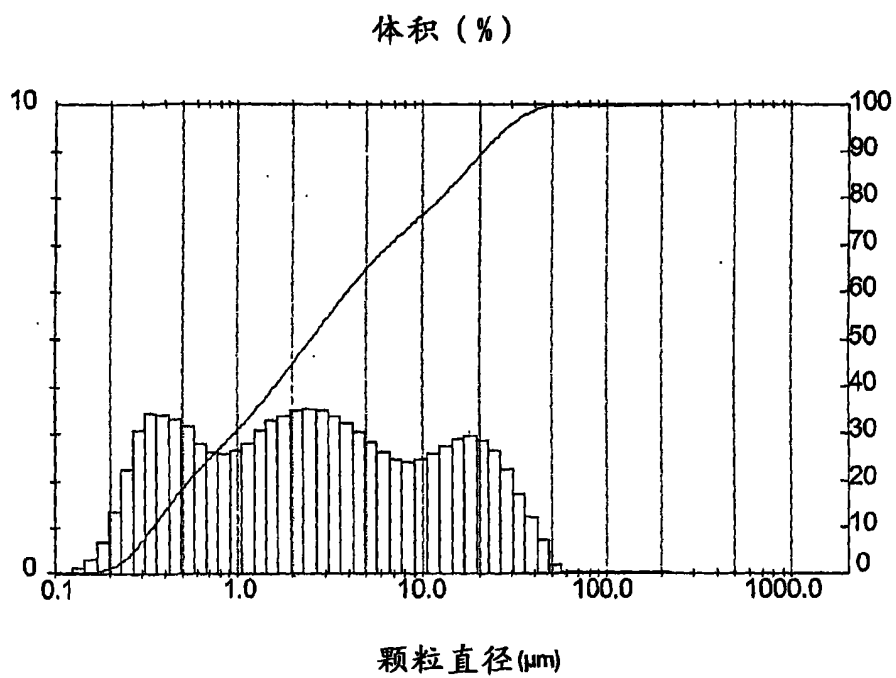


图 3

