



(21)申請案號：099133672

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 04 日

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

(30)優先權：2009/10/15 歐洲專利局 09 013 035.2

(71)申請人：南方化學 I P 公司 (德國) SUED-CHEMIE IP GMBH & CO. KG (DE)
德國(72)發明人：佛格 克里斯汀 VOGLER, CHRISTIAN (AT)；包爾 彼得 BAUER, PETER
(DE)；米措 克里斯多福 MICHOT, CHRISTOPHE (FR)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW 200523210A

CN 1867514A

審查人員：馮俊璋

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：2 共 20 頁

(54)名稱

從粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料中移除粒狀污染物的方法

METHOD FOR REMOVING A PARTICULATE CONTAMINANT MATERIAL FROM A
PARTICULATE MIXED LITHIUM METAL PHOSPHATE MATERIAL

(57)摘要

本發明係關於一種從粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料中移除粒狀污染物之方法，其包含以下步驟：提供質量為 $x \cdot m$ 之包括粒狀污染物及細粒狀混合鋰金屬磷酸鹽的粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料；將粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料饋入含有質量為 m 之粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料的流體化階段，及將其流體化；將流體化粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料饋入篩分階段中且使其通過篩分階段；在已向流體化階段中饋入 10 至 100 倍質量 m 之後，停止向流體化階段中饋入粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料；停止饋入之後，流體化且篩分流體化階段中存在的材料，直至流體化階段中存在的材料質量變為質量 m 的 10% 至 100%；及從流體化階段中移除剩餘材料，其中依序重複進行步驟 b) 至 f) 直至已處理總質量為 $x \cdot m$ 。

The present invention relates to a method for removing a particulate contaminant material from a particulate mixed lithium metal phosphate material, comprising the steps of providing a particulate mixed lithium metal phosphate material, including a particulate contaminant material and a fine particulate mixed lithium metal phosphate, having the mass $x \cdot m$, feeding the particulate mixed lithium metal phosphate material into a fluidizing stage containing particulate mixed lithium metal phosphate material of mass m , and fluidizing it in the fluidizing stage, feeding the fluidized particulate mixed lithium metal phosphate material to a sifting stage and passing it through the sifting stage, discontinuing the feed of the particulate mixed lithium metal phosphate material into the fluidizing stage after 10 to 100 times of the mass m have been fed into the fluidizing stage, fluidizing and sifting the material present in the fluidizing stage after discontinuing the feed, until the mass of the material present in the fluidizing stage becomes 10 % to 100 % of the mass m , and removing the remaining material from the fluidizing stage, wherein the sequence of steps b) to f) is repeated until the total mass $x \cdot m$ has been processed.

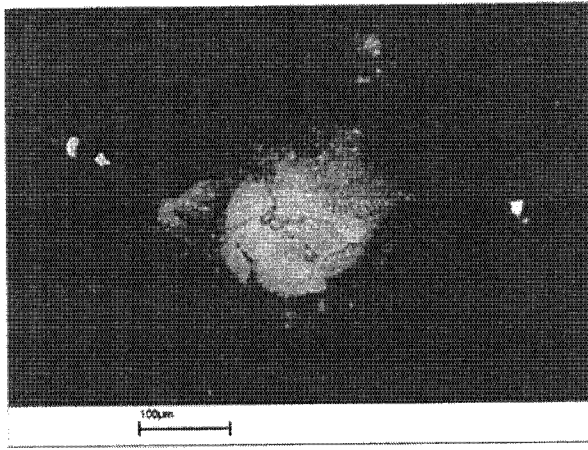


圖 1A

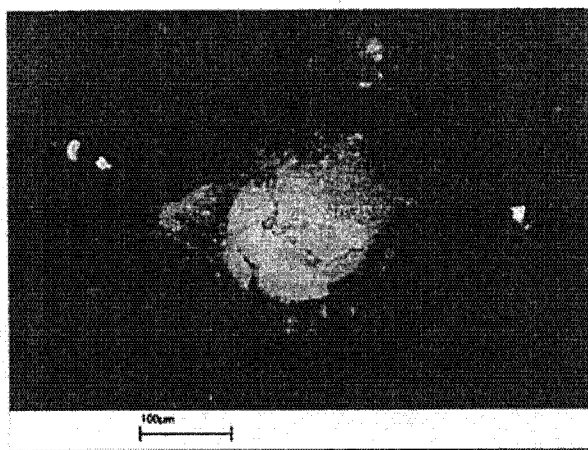


圖 1A

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：99137672

CO1B 25/45 (2006.01)

※申請日：99.10.4

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

從粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料中移除粒狀污染物的方法

Method for removing a particulate contaminant material from a particulate mixed lithium metal phosphate material

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種從粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料中移除粒狀污染物之方法，其包含以下步驟：提供質量為 $x \cdot m$ 之包括粒狀污染物及細粒狀混合鋰金屬磷酸鹽的粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料；將粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料饋入含有質量為 m 之粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料的流體化階段，及將其在流體化階段中流體化；將流體化粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料饋入篩分階段中且使其通過篩分階段；在已向流體化階段中饋入 10 至 100 倍質量 m 之後，停止向流體化階段中饋入粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料；停止饋入之後，流體化且篩分流體化階段中存在的材料，直至流體化階段中存在的材料質量變為質量 m 的 10% 至 100%；及從流體化階段中移除剩餘材料，其中依序重複進行步驟 b) 至 f) 直至已處理總質量為 $x \cdot m$ 。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a method for removing a particulate contaminant material from a particulate mixed lithium metal phosphate material, comprising the steps of providing a particulate mixed lithium metal phosphate material, including a particulate contaminant material and a fine particulate mixed lithium metal phosphate, having the mass $x \cdot m$, feeding the particulate mixed lithium metal phosphate material into a fluidizing stage containing particulate mixed lithium metal phosphate material of mass m , and fluidizing it in the fluidizing stage, feeding the fluidized particulate mixed lithium metal phosphate material to a sifting stage and passing it through the sifting stage, discontinuing the feed of the particulate mixed lithium metal phosphate material into the fluidizing stage after 10 to 100 times of the mass m have been fed into the fluidizing stage, fluidizing and sifting the material present in the fluidizing stage after discontinuing the feed, until the mass of the material present in the fluidizing stage becomes 10 % to 100 % of the mass m , and removing the remaining material from the fluidizing stage, wherein the sequence of steps b) to f) is repeated until the total mass $x \cdot m$ has been processed.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1A) 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：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種從粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料中移除粒狀污染物之方法。

【先前技術】

合成的混合鋰過渡金屬磷酸鹽，尤其磷酸鋰鐵 (LiFePO_4) 用作鋰離子電池中之替代性陰極材料之用途係由先前技術已知且對其進行大量研究工作。此用途首次於 A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. 第 144 卷(1997)中描述且亦(例如)在 US 5,910,382 中揭示。

迄今為止已描述許多用於獲得摻雜及未摻雜鋰過渡金屬磷酸鹽之合成方法。

WO 02/099913 A1 揭示一種合成方法，其中從 Li^+ 、 Fe^{3+} 及 PO_4^{3-} 之等莫耳濃度水溶液中蒸出水，得到固體混合物，之後在低於 500°C 之溫度下分解固體混合物，得到純的混合 Li/Fe 磷酸鹽前驅體。接著藉由在還原氣氛中在低於 800°C 之溫度下使前驅體反應獲得純相的 LiFePO_4 粉末。

由先前技術亦已知固態方法。缺點首先包括起始化學物(例如草酸鐵)之高材料成本。在燒結過程期間亦大量消耗保護性氣體，且在燒結期間形成毒性副產物，諸如 CO。亦已發現由此獲得的產物之粒度分佈常常極寬且為雙峰分佈。其他製造方法由例如 WO 02/083555、EP 1 094 523 A1、US 2003/0124423 及 Franger 等人, Journal of Power Sources

119-121 (2003), 第 252-257 頁已知。

JP 2002-151082 A 描述磷酸鋰鐵、製造其之方法及使用其之二次電池。製造磷酸鋰鐵之方法之特徵在於：將鋰化合物、二價鐵化合物及磷酸化合物以二價鐵離子與磷酸離子之莫耳比至少為約 1:1 之方式彼此混合，且在密閉容器中，在至少 100°C 至至多 200°C 範圍內之溫度下，經添加極性溶劑及惰性氣體而使混合物反應。可隨後以物理方式粉碎以此方式獲得的磷酸鋰鐵。

雖然已能使用根據先前技術之方法獲得可用的磷酸鋰鐵，但該等製造方法仍具有以下缺點：不能獲得粒度極小及粒度分佈極窄之粉狀磷酸鋰鐵。

US 2007/0054187 A1 中描述製造混合鋰金屬磷酸鹽(例如磷酸鋰鐵)之方法，其避免先前技術之該等缺點，詳言之，提供尤其適用於可充電電池之電極的材料。

US 2007/0054187 A1 之方法係如下實施：製造含有至少一種 Li^+ 源、至少一種 M^{2+} 源及至少一種 PO_4^{3-} 源之前驅體混合物，其中 M 包含至少一種來自第一過渡系列之金屬以形成沈澱物且從而產生前驅體懸浮液，分散或研磨前驅體混合物或懸浮液直至前驅體混合物或懸浮液之沈澱物中的粒子之 D_{90} 值小於 50 μm ，及藉由在水熱條件下反應從前驅體混合物或懸浮液中獲得 LiMPO_4 。

根據 US 2007/0054187 A1 獲得的 LiMPO_4 產物具有用作可充電電池之電極材料的良好性質。

然而已注意到，當實際上使用根據 US 2007/0054187 A1 獲得之 LiMPO_4 產物時，以該等 LiMPO_4 產物製造的鋰離子

電池有時具有高自放電率及失效率。當分析用於該等鋰離子電池之 LiMPO_4 產物時，發現其包括粒狀污染物，尤其是金屬及/或氧化（氧化物）粒狀污染物，例如在 LiFePO_4 之情況下，污染物為鐵及鐵氧化物，其平均粒度超過該等 LiMPO_4 產物之平均粒度。該等粒狀污染物之量以 LiMPO_4 產物計在 1 ppm 至 10 ppm 之範圍內。

為了減少或較佳排除用該等 LiMPO_4 產物所製造的鋰離子電池出現高自放電率及失效率，需要提供一種從該等 LiMPO_4 產物中移除該等粒狀污染物之簡單但有效的方法。

根據從粒狀材料中移除粒狀污染物之習知技術（其中粒狀污染物粒度比粒狀材料粒度大），流體化床中之受污染粒狀材料連續通過篩分裝置，例如旋風分離器或篩分輪。根據此項技術，較細粒子之粒狀材料與粗粒子之粒狀污染物分離，從而除去進入流體化床中之粒狀污染物。在研磨受污染粒狀材料後將其流體化/篩分的情況下，亦已知難以研磨之粒狀污染物（如金屬粒子）因其較大而不如主要產物一樣容易通過篩分器，因此會或多或少積聚於流體化床中。

當應用上述習知技術從粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料中移除粒狀污染物時，發現習知技術不足以有效地從粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料中移除大量（較佳基本上所有）粒狀污染物。

因此，本發明之根本問題在於提供從粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料中移除粒狀污染物之另一方法。

【發明內容】

藉由從粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料中移除粒狀污染物之方法解決該問題，該方法包含以下步驟：

a) 提供質量為 $x*m$ (其中 $x \geq 100$) 之包括粒狀污染物及細粒狀混合鋰金屬磷酸鹽的粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料，

b) 將粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料饋入流體化階段中且在流體化階段對其進行流體化，

c) 將流體化粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料饋入篩分階段中且使其通過篩分階段，

d) 在已向流體化階段中饋入 10 至 100 倍質量 m 之後，停止向流體化階段中饋入粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料，

e) 停止饋入之後，流體化且篩分流體化階段中存在的材料，直至該流體化階段中存在的材料之質量變為質量 m 之 10% 至 100%，及

f) 從流體化階段中移除剩餘材料，

其中依序重複進行步驟 b) 至 f) 直至已處理總質量為 $x*m$ 。

在本發明上下文中 m 意謂用於流體化階段中的流體化床腔室之填充度 (材料之平均質量)。若使用多個流體化床腔室，則 m 意謂所有流體化床腔室之填充度。

意外地發現，根據本發明方法可從粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料中移除粒狀污染物，使得粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料中剩餘的粒狀污染物之量以粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料計小於 1 ppm，較佳小於 0.1 ppm，更佳小於 0.02 ppm。

【實施方式】

根據本發明方法之一較佳具體實例，在已向流體化階段中饋入 20 至 85 倍，較佳 30 至 70 倍，尤其 40 至 60 倍質量 m 之後，停止向流體化階段中饋入粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料。

根據本發明方法之一較佳具體實例，停止饋料之後對存在於流體化階段中之材料進行流體化及篩分，直至存在於流體化階段中之材料質量變為質量 m 之 20% 至 80%，較佳 30% 至 70% 且尤其 40% 至 60%。在本發明之其他具體實例中，流體化階段較佳在至少一個流體化床腔室中進行，可使用多個（亦即兩個或兩個以上）該等流體化床腔室。

粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料包含細粒狀混合鋰金屬磷酸鹽及粒狀污染物。

根據本發明方法之另一較佳具體實例，混合鋰金屬磷酸鹽係由式 LiMPO_4 表示，其中 M 係選自至少一種選自由以下組成之群的金屬： Fe 、 Sc 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Al 、 Zr 、 La 及稀土金屬及其組合。

在化合物 LiMPO_4 中， M 亦可能表示兩種或兩種以上過渡金屬。舉例而言， LiFePO_4 中之鐵可部分地置換為一或多種選自上述群（諸如 Mn 、 Co 、 Ni 、 Mg 、 Nb 、 Ta 、 Sc 、 Zr 、 Zn 及稀土金屬）之其他金屬。

因此，根據本發明方法之另一較佳具體實例， M 係選自 Fe 、 Mn 、 Co 及/或 Ni 。

根據本發明方法之另一較佳具體實例，M 為 Fe，亦即混合鋰金屬磷酸鹽為 LiFePO_4 。

根據本發明方法之另一較佳具體實例，M 為 Fe 且另一過渡金屬為 Mg 或 Nb，亦即混合鋰金屬磷酸鹽為 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ 或 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{PO}_4$ ，其中 $x \leq 0.5$ 。

根據本發明方法之另一較佳具體實例，細粒狀混合鋰金屬磷酸鹽係由具有至多 $25 \mu\text{m}$ 之 D_{90} 值，更佳至多 $20 \mu\text{m}$ 之 D_{90} 值，尤佳至多 $15 \mu\text{m}$ 之 D_{90} 值的粒子組成。

該等粒子之平均粒度 (D_{50}) 值較佳小於 $0.8 \mu\text{m}$ ，更佳小於 $0.7 \mu\text{m}$ ，尤其小於 $0.6 \mu\text{m}$ ，最佳小於 $0.5 \mu\text{m}$ 。粒度分佈較佳至少實質上為正態分佈 (單峰)。

進一步較佳的是，該等粒子之 D_{10} 值小於 $0.35 \mu\text{m}$ ，較佳小於 $0.40 \mu\text{m}$ ，而且視 D_{90} 值而定，在粒度分佈窄之情況下亦可更高。 D_{90} 值較佳小於 $3.0 \mu\text{m}$ ，較佳小於 $2.5 \mu\text{m}$ ，尤其小於 $2.0 \mu\text{m}$ 。

細粒狀混合鋰金屬磷酸鹽之粒度分佈較佳極窄。因此， D_{90} 值與 D_{10} 值相差較佳不超過 $2 \mu\text{m}$ ，較佳不超過 $1.5 \mu\text{m}$ ，尤其不超過 $1 \mu\text{m}$ ，最佳不超過 $0.5 \mu\text{m}$ 。

使用市售設備，以光散射法測定用於本發明方法中的 LiMPO_4 之粒度分佈。熟習此項技術者精通此方法，且在本文中，亦參考 JP 2002-151082 及 WO 02/083555 之揭示內容。在此情況下，藉由雷射繞射測量儀器 (Mastersizer S, Malvern Instruments GmbH, Herrenberg, DE) 及製造商軟體 (版本 2.19) (以 Malvern 小體積樣品分散單元 (Malvern Small Volume Sample Dispersion Unit, DIF 2002) 作為量測

單元) 來測定粒度分佈。選擇下列量測條件：壓縮範圍；有效光束長度 2.4 mm；測定範圍：300 RF；0.05 至 900 μm 。根據製造商說明書進行試樣製備及量測。

D_{90} 值指示所量測樣品中 90% 之粒子具有小於或等於此值之粒子直徑值。相應地， D_{50} 值及 D_{10} 值指示所量測樣品中 50% 及 10% 之粒子具有小於或等於此等值之粒子直徑值。

根據本發明方法之另一較佳具體實例，粒狀污染物為金屬材料及/或金屬氧化物材料。形成粒狀污染物的金屬材料及/或金屬氧化物材料之種類視所用特定細粒狀混合鋰金屬磷酸鹽而定。舉例而言，在 LiFePO_4 之情況下，粒狀污染物將包括金屬 Fe 粒子及/或鐵氧化物，如 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 等。

粒狀污染物之平均粒度大於細粒狀混合鋰金屬磷酸鹽之平均粒度。詳言之，粒狀污染物之平均粒度為至少 50 μm ，較佳至少 60 μm ，尤其至少 70 μm 。

根據本發明方法之另一較佳具體實例，流體化階段為流體化床腔室。熟習此項技術者知曉適用於流體化上述受污染細粒狀混合鋰金屬磷酸鹽之流體化床腔室設計。可藉由空氣或任何其他常見流體化氣體實現流體化，舉例而言，藉由噴嘴或藉由分配板來噴射，或藉由機械衝擊，例如藉由轉子系統。

此外，可使用適於根據粒子尺寸及/或密度將其分級之任何裝置用於篩分階段。因此，適用於篩分階段之裝置為分級輪、氣流篩及旋風分離器。

根據本發明方法之另一較佳具體實例，該方法另外包含介於步驟 a) 與 b) 之間或介於步驟 b) 與 c) 之間的步驟

b1) : 在研磨階段中研磨粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料。

研磨步驟用來解聚粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料粒子，以便於從細粒狀混合鋰金屬磷酸鹽中移除粒狀污染物。

研磨階段較佳藉由噴射磨機進行。出於本發明之目的，可使用熟習此項技術者認為適合之任何噴射磨機。

根據本發明方法之另一較佳具體實例，流體化階段及篩分階段及可選之研磨階段為獨立階段。在此情況下，可藉由氣動輸送管及/或藉由重力輸送流體化粉末。

在本發明方法之另一較佳具體實例中，流體化階段、篩分階段及可選之研磨階段係整合於一個裝置中。出於本發明之目的，可使用熟習此項技術者認為適合的任何裝置，其包括流體化階段與篩分階段與可選之研磨階段之組合。

舉例而言，可使用 Hosokawa Alpine AG, Augsburg, Germany 所製造的“流體化床對沖式噴射磨機 AFG200 (Fluidized Bed Opposed Jet Mill AFG200)”型噴射磨機來實施本發明方法。

根據本發明方法之另一較佳具體實例，流體化階段、篩分階段及可選之研磨階段包括用於防止磨損之橡膠內襯及/或陶瓷部件，以減少磨損且因此延長相應階段之使用壽命。

流體化階段宜包括自動噴射閥以便在步驟 f) 中移除流體化階段之內含物。

自動噴射閥用來定期移除流體化階段之全部內含物以實現本發明方法之污染物移除效果。

此外，由於流體化床腔室之填充度會影響篩分階段之效率，所以較佳藉助於控制重量、控制篩分階段之電力需求或適用於此目的之任何其他控制方式來控制填充度。

在下文中，更詳細解釋本發明，其中實施例及圖式不用來限制本發明之範疇。

實施例

根據 US 2007/0054187 A1 中所揭示之方法獲得 5000 kg (質量 $x \cdot m$ ，其中 $x = 500$) 粒狀磷酸鋰鐵材料作為粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料，在流化床對沖式噴射磨機 AFG200 (Hosokawa Alpine AG, Augsburg, Germany 製造) 中根據本發明方法連續處理。噴射磨機裝備有耐磨性陶瓷分級輪及空氣噴射嘴及亦由陶瓷製成的產物出口管。研磨腔室及所有其他相關產物導管係藉由 Vulkollan 橡膠塗層防止磨損。

所用研磨參數如下：

噴嘴直徑：	5 mm
空氣壓力：	2.5 巴
篩分階段內之壓力：	1 atm (1013 hPa)
分級輪之旋轉速度：	7530 rpm
流體化床腔室之填充度：	10 kg (亦即質量 m)

藉由將粒狀磷酸鋰鐵材料連續饋入噴射磨機中來開始處理。在已向噴射磨機中饋入 500 kg (50 倍質量 m) 粒狀磷酸鋰鐵材料之後，中止向噴射磨機中饋入更多粒狀磷酸鋰鐵材料之該過程，直至流體化床腔室之內含物減少至 5 kg (質量 m 之 50%)。之後，敞開噴射磨機且從流體化床腔室中完全移除 5 kg 殘餘粉末且丟棄。對剩餘的 4500 kg 細粒

狀磷酸鋰鐵重複相同程序（亦即 500 kg 分別處理）。

根據下列測試方法測試 500 g 最終產物樣品的磁性粒子污染情況。

在 2 公升圓柱形塑膠瓶中，將 500 g 樣品材料隨一個直徑為 12.7 mm 之磁球（材料：NdFeB N35，表面：Ni-Cu-Ni，磁通量密度：11700 至 12100 高斯(Gauss)）一起分散於 1000 ml 蒸餾水中。在不接觸磁極區域之情況下從漿料中分離磁球，以蒸餾水清洗且在超音波浴中清潔，其中導引水流以使得黏附在磁體上的磁性材料集中於磁通量密度具有最大值之磁極上。之後，在實驗室烘箱中，在低於 90°C 之溫度下乾燥磁球。在具備黏性導電膜之 SEM 樣品座上擠壓雙極，以將磁性粒子轉移至樣品座上用於 SEM 分析。以 BSE 偵測器模式執行分析以便能區分磁性金屬或氧化粒子（亮白至亮灰 BSE 對比度）及黏附的磷酸鋰鐵粒子（暗灰 BSE 對比度）。

圖 1A 展示該最終產物樣品之 SEM/BSE 影像。因為磷酸鋰鐵為強順磁性材料，儘管有洗滌程序，但影像中心處之暗灰色粒子仍為黏附於用於測試方法中的磁球上之細粒狀磷酸鋰鐵產物粒子。SEM/BSE 影像展示僅有少量亮粒子，指示金屬或主要氧化磁性粒子污染極少。

樣品之定量分析展示最終產物包括極少量之小於 0.02 ppm、主要由四氧化三鐵 Fe_3O_4 組成之粒狀污染物。

此外，在全部 5000 kg 研磨處理結束時從流體化床腔室中移除最後 5 公斤殘餘物 500 g 第二樣品，根據相同測試方法測試其磁性粒子污染情況。

圖 1B 展示第二樣品之 SEM/BSE 影像，其中磁球攜帶大量磁性粒子 (< 10 ppm 重量%之粒狀污染物，主要為 Fe-Cr-Ni 不鏽鋼及四氧化三鐵 Fe_3O_4)。此現象說明在流體化床腔室中有大量磁性污染物粒子，但個別粒子可藉由篩分階段除去，因為間歇地移除研磨殘餘物可大幅減少粒狀污染物之積聚量。

上述測試展示本發明方法提供包括極少量粒狀污染物之細粒狀磷酸鋰鐵產物，該產物藉由本發明方法處理僅損失約 1%。

比較實施例

根據 US 2007/0054187 A1 中所揭示之方法獲得 5000 kg 細粒狀磷酸鋰鐵作為粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料，用與實施例相同之噴射磨機及相同之研磨參數連續處理，例外之處為不停止噴射磨機且在全部 5000 kg 粒狀磷酸鋰鐵材料研磨期間不排空其流體化床腔室。

根據上述測試方法測試在全部 5000 kg 研磨處理結束時通過噴射磨機之 500 g 最終產物之磁性粒子污染情況。

圖 2A 展示該最終產物樣品之 SEM/BSE 影像。暗灰色粒子再次為細粒狀磷酸鋰鐵產物粒子。然而，在 SEM/BSE 影像中可見大量亮粒子，指示金屬或氧化磁性粒子污染度高。圖 2A 亦展示此等粒狀污染物中有些極大 (超過 $50\ \mu\text{m}$) 且因此比篩分階段之典型截止尺寸大得多。因此，由於金屬或氧化性大粒子有較小但不容忽視的機率通過篩分階段以及其積聚導致該等粒子高比例地存在於流體化粉末床中，所以許多污染物粒子仍會殘留於最終產物中。

此外，根據相同測試方法測試在全部 5000 公斤研磨處理結束時從流體化床腔室中移除的 500 g 最後 5 公斤殘餘物之磁性粒子污染情況。

圖 2B 展示該殘餘物樣品之 SEM/BSE 影像，其中磁球攜帶極其大量之磁性粒子。此現象說明有大量磁性粒子積聚在流體化床腔室中，促使粒狀污染物通過篩分階段而未隨研磨殘餘物被間歇地移除。

上述測試展示本發明方法提供包括極少量粒狀污染物之粒狀磷酸鋰鐵產物，起始產物藉由本發明方法處理僅損失約 1%。

【圖式簡單說明】

圖 1A 展示實施例中所獲得之最終產物樣品的 SEM/BSE (BSE=背向散射電子成像) 影像。

圖 1B 展示實施例中所獲得之流體化床殘餘物樣品的 SEM/BSE 影像。

圖 2A 展示比較實施例中所獲得之最終產物樣品的 SEM/BSE 影像。

圖 2B 展示比較實施例中所獲得之流體化床殘餘物樣品的 SEM/BSE 影像。

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種從粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料中移除粒狀污染物的方法，其包含以下步驟

a) 提供質量為 $x*m$ ($x > 100$) 之包括粒狀污染物及細粒狀混合鋰金屬磷酸鹽的粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料，

b) 將該粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料饋入流體化階段中且在該流體化階段對其進行流體化，而該流體化階段中之流體化材料的平均質量為 m ，

c) 將流體化粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料饋入篩分階段中且使其通過該篩分階段，

d) 在已向該流體化階段中饋入 10 至 100 倍質量 m 之後，停止向該流體化階段中饋入該粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料，

e) 停止饋入之後，流體化且篩分該流體化階段中存在的材料，直至該流體化階段中存在的材料質量變為質量 m 的 10% 至 100%，及

f) 從該流體化階段中移除剩餘材料，

其中依序重複進行步驟 b) 至 f) 直至已處理總質量為 $x*m$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在已向該流體化階段中饋入 30 至 70 倍質量 m 之後，停止向該流體化階段中饋入該粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中停止饋料之後，流體化且篩分該流體化階段中存在之材料，直至該流體化階段中存在之材料質量變為質量 m 之 20% 至 80%。

4.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該混合鋰金屬磷酸鹽係由式 LiMPO_4 表示，其中 M 係選自至少一種選自由以下組成之群的金屬：Fe、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Zr、La 及稀土金屬。

5.如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該混合鋰金屬磷酸鹽係由式 LiMPO_4 表示，其中 M 係選自至少一種選自由以下組成之群的金屬：Fe、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Zr、La 及稀土金屬。

6.如申請專利範圍第 4 項之方法，其中 M 係選自 Fe、Mn、Co 及/或 Ni 及其混合物。

7.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中 M 係選自 Fe、Mn、Co 及/或 Ni 及其混合物。

8.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中 M 為 Fe。

9.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中 M 為 Fe。

10.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該細粒狀混合鋰金屬磷酸鹽係由具有至多 $25\ \mu\text{m}$ 之 D_{90} 值的粒子組成。

11.如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該等粒子具有小於 $0.8\ \mu\text{m}$ 之 D_{50} 值。

12.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該粒狀污染物為金屬及/或氧化物材料。

13.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該流體化階段為流體化床腔室。

14.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該方

法另外包含介於步驟 a) 與 b) 之間或介於 b) 與 c) 之間的步驟 b1)：在研磨步驟中研磨該粒狀混合鋰金屬磷酸鹽材料。

15.如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該研磨步驟係用噴射磨機進行。

16.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該流體化階段、該篩分階段及可選之研磨階段為獨立階段。

17.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該流體化階段、該篩分階段及該可選之研磨階段係整合於一個裝置中。

18.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該流體化階段包括自動噴射閥以便在步驟 f) 中移除該流體化階段之內含物。

八、圖式：

(如次頁)

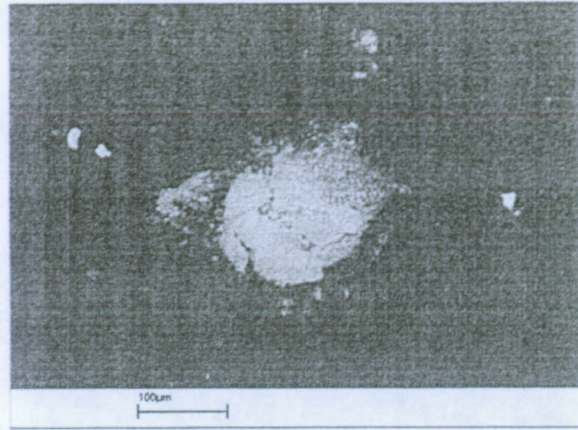


圖1A

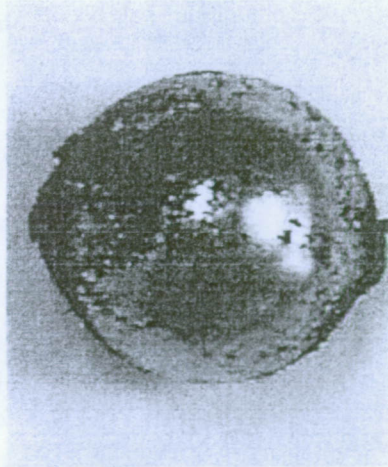


圖1B

本告公

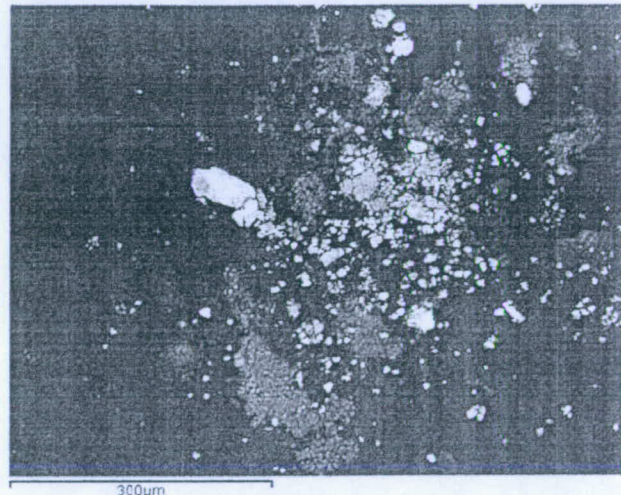


圖2A



圖2B