

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. USA 2007.06.18 11/764,629
2. USA 2007.11.14 11/940,276

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種電化學組成物及其製備方法。

【先前技術】

許多電化學應用及裝置，例如電化學電池或電池，使用展現電化學氧化還原活性及/或可參與電化學氧化還原反應之組成物。舉例來說，使用鋰離子組成物之二次電池或可再充電電池已產生相當大的效益。舉例來說，鋰離子電池通常具有鋰離子電解質、固態還原物作為陽極以及固態氧化物作為陰極，後者通常為電化學導電性基質，其中鋰離子係於放電階段可逆地遷入其中，並且於充電階段可逆地從其中遷出鋰離子。在陽極和陰極處出現之電化學反應實質上是可逆的，造成電池實質上是可再充電的。

已研究出許多適用於作為電化學氧化還原活性電極材料之固態組成物。此等組成物包含具有例如尖晶石結構、橄欖石結構、NASICON結構及/或類似結構者。一些此等組成物已展現不足的導電性或可操作性，或已連結其他負面相關性，例如太貴或不易製造或污染環境。

適用於電化學氧化還原反應之組成物、其製造方法、其用途及/或相關技術通常是必要的。

【發明內容】

本案揭示適用於電化學氧化還原反應之組成物。此一組成物可包含以通式 $A_xM_yXO_4$ 表示之材料，其中通式中之A代表至少一種選自鹼金屬元素、鈹、鎂、鎳、硼及鋁之元素；M代表至少一種選自過渡金屬元素、鋅、鎳、鈹、鎂、鈣、鋇、硼、鋁、矽、鎳、鎳、鎳、鎳、鎳、鎳及鈹之元素；X代表至少一種選自磷、砷、矽及硫之元素；O代表氧；x代表數目約0.8至約1.2(含)，並且y代表數目約0.8至約1.2(含)。此一組成物亦可包含至少一種選自過渡金屬元素、鋅、鎳、鈹、鎂、鈣、鋇、硼、鋁、矽、鎳、鎳、鎳、鎳、鎳、鎳及鈹之元素的氧化物。其組成使得材料和氧化物呈共結晶態。過量的氧化物可沿著金屬-氧化物共結晶態結構形成層狀物。此一組成物可為奈米級，由例如奈米級共結晶態顆粒構成。

適用於電化學氧化還原反應之組成物可包含以通式 M_yXO_4 表示之材料，其中材料可遷入離子A以形成 $A_xM_yXO_4$ ，其中A、M、X、O、x及y係如上所述。舉例來說，當材料於參考電極存在下置於含有離子A之溶液中以及受到離子插入或遷入程序時，可形成 $A_xM_yXO_4$ 。舉例來說，當以通式 $A_xM_yXO_4$ 表示之材料於參考電極存在下置於含有離子A之溶液中以及受到離子提取(ion-extraction)或遷出(de-intercalation)程序時，可形成 M_yXO_4 。此一組成物亦可含有上述之氧化物。其組成使得材料和氧化物呈共結晶態。此一組成物可為奈米級，由例如奈米級共結晶態顆粒構成。

此一組成物可用於許多應用、環境和裝置。舉例來說，電極(例如陰極)可含有此一組成物。舉例來說，電化學電池(例如電池)可含有此一組成物。

本案亦揭示一種適用於電化學氧化還原反應之組成物的製備方法。此一方法包含合併含有M之第一材料，其中M代表至少一種選自過渡金屬元素、鋅、鎘、銍、鎂、鈣、鋇、硼、鋁、矽、鎳、銻、銻、銻、銻及銻之元素，與含有X之第二材料之溶液，其中X代表至少一種選自磷、砷、矽及硫之元素。視所述之X的本性而定，第二材料可對應地含有至少一種選自磷酸鹽、砷酸鹽、矽酸鹽及硫酸鹽之材料。該溶液可包含足以促進該第一材料與該第二材料反應之界面活性劑。該第一材料添加該第二材料後可製備出一混合溶液。

此一種製備方法可包含在反應溶液中合併此一混合溶液與含有離子A之第三材料，其中A代表至少一種選自鹼金屬元素、銍、鎂、鎘、硼及鋁之元素。合併此一混合溶液與該第三材料之步驟可包含調整反應溶液的pH，以促進反應。可從反應溶液得到顆粒混合物。當形成的材料不含A成分時，製備方法可包含由上述混合溶液得到顆粒混合物，而非由上述反應溶液得到。

得到顆粒混合物之步驟可包含研磨該顆粒混合物。研磨步驟可造成材料原本各自的結晶態結構破壞，使得顆粒混合物形成例如半結晶態的 M_yXO_4 或 AM_yXO_4 組成物。

此一製備方法可包含以至少一種選自過渡金屬元

素、鋅、鎘、鈹、鎂、鈣、鋁、硼、鋁、矽、鎳、鎳、鈷、鈷、錫、鎢及鈹之元素的氧化物加入研磨而形成該顆粒混合物。研磨過程可生成半結晶態奈米級顆粒混合物，其可經乾燥而作為提供的前驅物。此一方法可包含煅燒該前驅物，以生成奈米級組成物。此煅燒步驟可包含在惰性氣體存在下，或於惰性氣體與懸浮於惰性氣體中之碳粒存在下煅燒該前驅物。奈米級組成物可包含以通式 $A_xM_yXO_4$ 或 M_yXO_4 表示之材料以及共結晶態形式的氧化物。

體現本案特徵與優點的一些典型實施例將在後段的說明中詳細敘述。應理解的是本案能夠在不同的態樣上具有各種的變化，其皆不脫離本案的範圍，且其中的說明及圖示在本質上係當作說明之用，而非用以限制本案。

【實施方式】

本發明揭示一種適用於電化學氧化還原反應之組成物。本發明亦揭示一種此一組成物之製備方法。另外，本發明亦提供許多態樣、特徵、具體例及實施例之說明。

除非暗示地或明確地瞭解或表明，應瞭解此中所示之單數文字涵蓋其複數對應字，並且此中所示之複數文字涵蓋其單數對應字。再者，除非暗示地或明確地瞭解或表明，應瞭解針對任一種此中給定的元件而言，任一種針對該元件所列之可能的候選物或替代物通常可個別地或彼此合併使用。另外，除非暗示地或明確地瞭解或表明，應

瞭解任一種此等候選物或替代物僅為說明之用，而非用以限制本發明。再者，除非暗示地或明確地瞭解或表明，應瞭解此中所示之任一數字或數目或數量為近似值，並且任一數值範圍包含界定該範圍之最小值和最大值(無論是否使用「含」一字)。一般而言，除非暗示地或明確地瞭解或表明，有關數字或數目或數量之「大約(approximately)」或「約(about)」或符號「~」等用語代表落在 $\pm 5\%$ 之範圍內。再者，應瞭解所用的任一標題僅為便利之用，而非用以限制本發明。另外，除非暗示地或明確地瞭解或表明，應瞭解任一種放任的、開放的或無限制語言涵蓋任一種相對放任至限制式語言、較不開放至封閉式語言、或較無限制至無限制式語言。舉例來說，「包含(comprising)」一字可涵蓋「包含(comprising)」、「大體上包括(consisting essentially)」及/或「包括」等類型語言。

此中所述之所有專利、專利申請案、專利申請案之公開案以及其他材料(例如物件、書籍、說明書、公開案、文字、事件及/或類似物)係完整地合併於本案以供參考，除非有關其任一者或任一審查歷史紀錄與本案文件不一致或互相衝突，或者可具有如申請專利範圍或之後有關本案文件的最廣範圍之有限效果之外。舉例來說，與任一種合併的材料以及與本案文件有關的用語之說明、定義及/或用途之間應有任一不一致或衝突，並且本案文件中之用語的說明、定義及/或用途應是普遍性的。

此中通常可描述、定義及/或使用各種用語來增進瞭

解。應瞭解各種用語之對應的一般說明、定義及/或用途可適用於各種用語之對應的語言或文法變體或形式。亦應瞭解當以非通常或更特別方式使用用語時，則可能無法適用或可能無法完全地適用此中之任一用語的一般說明、定義及/或用途或對應的一般說明、定義及/或用途。亦應瞭解用以說明特殊具體例之此中所用的術語及/或其說明及/或其定義不受限制。亦應瞭解此中所述的具體例或此中所述之應用不受限制，可施以變化。

「鹼金屬元素」一詞通常代表週期表第IA族中之元素之任一者，即鋰、鈉、鉀、銣、鉍及鈾。「過渡金屬元素」一詞通常代表元素21至29(鈦至銅)、39至47(鈷至銀)、57至79(鐳至金)以及所有從週期表中標號89(銨)向前已知的元素中之任一者。一般而言，「第一列過渡金屬元素」一詞代表元素21至29中之任一者，即鈦、鈦、鈦、鈦、鈦、鈦、鈦、鈦及銅；「第二列過渡金屬元素」一詞通常代表元素39至47中之任一者，即鈷、鈷、鈷、鈷、鈷、鈷、鈷、鈷及銀；並且「第三列過渡金屬元素」一詞通常代表元素57至79中之任一者，即鐳、鈷、鈷、鈷、鈷、鈷、鈷、鈷及金。「氧化物」一詞通常代表其中至少一元素原子(例如金屬原子)鍵結於至少一氧原子之無機物。

一般而言，「結晶態」一詞代表材料的特性，亦即在空間中之實質上規則的重複結構中排列或鍵結的材料中具有每一元素的原子之特性。一般而言，「半結晶態」一詞代表材料的特性，亦即部分由結晶態物質和部分由非結晶

態物質(例如非結晶物質)組成者。一般而言,「共結晶態」一詞代表材料的特性,亦即具有晶體聚集物和實質上均勻地分布於晶體聚集物的表面或分子結構中之分子之材料。因此,共結晶態材料可包含混合的結晶相,其中分子係分布於有關晶體聚集物之晶格內。可藉由任一種適合的方法,例如共生、沉澱及/或自發性結晶作用,出現共結晶態特性。一般而言,「奈米級」一詞代表材料的特性,亦即由顆粒組成、其個別顆粒的有效直徑小於或等於約500奈米(例如約200奈米至約500奈米(含),或約300奈米至約500奈米(含))之材料。

一般而言,「研磨」一詞代表碾碎材料。球磨機和礫磨機為可用於研磨之裝置的實施例。一般而言,「煅燒」一詞代表加熱材料至低於其熔點之溫度,俾導致水份喪失、還原、氧化、熱分解軌域及/或除熔化外之相過渡現象。一般而言,「界面活性劑」一詞代表表面活性劑。

一般而言,「電極」一詞代表材料在其上被電性氧化或電性還原之工作電極。陽極和陰極為電極的實施例。一般而言,其他特殊的電極為例如此中提到之參考電極。一般而言,「電化學電池」一詞代表一種可於其上發生電化學反應之電池。電化學燃料電池、動力電池和電池為電化學電池之實施例。

此刻揭示一種適用於電化學氧化還原反應之組成物。此一組成物可包含以通式I: $A_xM_yXO_4$ 表示之材料,此將進一步說明如下。

於通式I中，A代表至少一種選自鹼金屬元素、鉍、鎂、鎳、硼及鋁之元素。一些適合的鹼金屬元素的實施例包含鋰、鈉及鉀。如上所述，使用鹼離子組成物(例如鋰離子組成物)之電池已成為相當大的效益。因此，適合的鹼金屬元素的實施例為鋰，以下將進一步證實。

於通式I中，M代表至少一種選自過渡金屬元素、鋅、鎳、鉍、鎂、鈣、鋁、硼、鋁、矽、鎳、鎢、鎢、錫、鎢及鉍之元素。一些適合的過渡金屬元素的實施例包含第一列過渡金屬元素、第二列過渡金屬元素及第三列過渡金屬元素。適合的第一列過渡金屬元素的實施例為鐵。再者，於通式I中，X代表至少一種選自磷、砷、矽及硫之元素，並且O代表氧。

於通式I中，x代表數目約0.8至約1.2(含)，例如約0.9至約1.1(含)。當A代表超過一種元素時， A_x 之x代表有關每一種元素的數目之總和之數目。舉例來說，倘若A代表Li、Na及K，則 Li_{x1} 之x1代表第一數目， Na_{x2} 之x2代表第二數目，並且 K_{x3} 之x3代表第三數目，使得 A_x 代表 $Li_{x1}Na_{x2}K_{x3}$ ，而 A_x 之x代表以x1表示之第一數目、以x2表示之第二數目與以x3表示之第三數目的合計。於通式I中，y代表數目約0.8至約1.2(含)，例如約0.9至約1.1(含)。舉例來說，倘若M代表Fe和Co，則 Fe_{y1} 之y1代表第一數目，並且 Co_{y2} 之y2代表第二數目，使得 M_y 代表 $Fe_{y1}Co_{y2}$ ，而 M_y 之y代表以y1表示之第一數目與以y2表示之第二數目的合計。於此中所述之通式I、II和III中，以x表示之數目和以y表示之數目可藉

由適合的技術測定，例如依賴感應耦合電漿(ICP)之原子發射光譜。請參照 Gladstone 等人，Introduction to Atomic Emission Spectrometry(原子發射光譜簡介)，ICP Optical Emission Spectroscopy，Technical Note 12，其係合併於本案以供參考。僅為了便利或簡化之目的，於此中所述之通式 I、II 和 III 中之 x 和 y 中的每一者可以數目 1 表示，然而仍保有其較廣泛的意義。

適合的組成物亦可包含至少一種選自過渡金屬元素、鋅、鎘、銍、鎂、鈣、鋁、硼、鋁、矽、鎳、銻、銻、錫、銻及鉍之元素的氧化物。一些適合的過渡金屬元素的實施例包含第一列過渡金屬元素、第二列過渡金屬元素及第三列過渡金屬元素。適合的第一列過渡金屬元素的實施例包含鈦、鈮、鉻及銅。

組成物係可使如上述以通式 I 表示之材料和如上述之氧化物呈共結晶態。在此情況下，共結晶態材料可以通式 II： $A_xM_yXO_4 \cdot zB$ 表示，其中 A 、 M 、 X 、 O 、 x 及 y 係與上述有關通式 I 所表示之材料相同， B 代表上述的氧化物， z 代表大於 0 且小於或等於約 0.1 之數目，並且符號「 $\cdot$ 」代表材料和氧化物的結晶性。可藉由任一種適合的技術，例如上述的 AES/ICP 技術，測定此中所述之通式 II 和 III 中以 z 表示之數目。以 z 表示之數目代表 B 成分相對於組成物的莫耳百分率。僅為了便利或簡化之目的， z 係以不特定方式表示，然而仍保有其較廣泛的意義。

於此中所述之通式 I、II 和 III 代表存在四個氧原子成

份。咸信於其中以通式I表示之材料和氧化物形成共晶體之例子中，與以通式I表示之材料有關的結晶晶格結構係於形成以通式II或通式III表示之共晶體之過程中改變。舉例來說，可放大共結晶態組成物的晶格結構，其中分別相對於以通式I表示之材料的晶格結構、常數和體積而言，晶格常數 a 、 b 和 c 中之至少一常數增加，並且晶格體積($a \times b \times c$)或單位晶格體積增加。此中提供與晶格體積有關的數據，即不同共結晶態組成物的晶格常數 a 、 b 和 c 以及晶格體積。

咸信在此變化下，共結晶態組成物中之至少一部分氧組份可比通式II或通式III之 X 與 M 更緊密結合，雖然藉由目前方法(例如上述的AES/ICP技術)測定此結合的性質是不易或不可能的。咸信任一部分氧成分與 M 或 X 之間的任一種鍵結結合本質上是共價的。通式II和III之每一者在此方面而言是普遍的，並且代表共結晶態組成物(無論任一部分氧成分與 M 或 X 之結合性質為何)，因而涵蓋例如分別以 $A_xM_yO_{4-w}XO_w \cdot zB$ 或 $A_xM_yO_{4-w}XO_w \cdot zB/C$ 表示者，其中 w 代表數目約0至約4，又例如分別為 $A_xM_yXO_4 \cdot zB$ 或 $A_xM_yXO_4 \cdot zB/C$ ，其中 w 代表4，又例如分別為 $A_xM_yO_2XO_2 \cdot zB$ 或 $A_xM_yO_2XO_2 \cdot zB/C$ ，其中 w 代表2，或例如分別為 $A_xM_yO_4X \cdot zB$ 或 $A_xM_yO_4X \cdot zB/C$ ，其中 w 代表0。舉例來說， w 可代表大於0或小於約4之數目。

咸信放大的共結晶態結構(即相對於以通式I表示之材料的結晶結構而言是放大的)對於離子插入或遷入程序以

及涉及A之離子提取或遷出程序提供更多空間，並且依此可促進任一種此等程序。涉及共結晶態複合材料 $\text{LiFe(II)PO}_4\cdot\text{ZnO/C}$ 中心原子的鐵($M=\text{Fe}$)從 Fe(II) 至 Fe(III) 之氧化反應離子提取或遷出程序，以及涉及共結晶態複合材料 $\text{Fe(II)PO}_4\cdot\text{ZnO/C}$ 的中心原子($M=\text{Fe}$)從 Fe(III) 至 Fe(II) 之還原反應之離子插入程序的實施例，則提供於實施例6中。咸信此實施例證實 $\text{LiFe(II)PO}_4\cdot\text{ZnO/C}$ 共結晶態複合材料及其 $\text{Fe(II)PO}_4\cdot\text{ZnO/C}$ 互補性共結晶態複合材料的離子導電性。

此中所述之組成物可使得以通式I表示之材料和氧化物形成共結晶態材料。如上所述，當材料和氧化物呈共結晶態形式時，此一組成物可以通式II表示。過量氧化物(若存在的話)可至少部分地沿著(例如實質上沿著)例如共結晶態材料形成實質上均勻的邊緣。此一組成物可具有至少一層，例如碳粒的層體或塗層。倘若氧化物的邊緣不存在，則結果將恰為一碳粒層；倘若氧化物的邊緣存在，則結果將為多層結構。於任一情況下，組成物可以通式III： $A_xM_y\text{XO}_4\cdot z\text{B/C}$ 表示，當材料和氧化物呈共結晶態形式時，碳粒(以C表示)形成層體或塗層，符號「/」代表介於共結晶態形式與碳粒層之間的界面，並且在缺少或存在過量氧化物邊緣的不明確情況下，碳粒可用以增進組成物的導電性。

以通式II或III表示之組成物可為奈米級，由例如奈米級共結晶態顆粒構成。個別的奈米級共結晶態顆粒可具有

有效直徑為小於或等於約500奈米，例如約200奈米至約500奈米(含)。咸信組成物的奈米級顆粒態樣係與組成物的相當高放電容量有關。亦即，預期此中所述之奈米級組成物將與比在相同條件下之此中所述的非奈米級組成物更高的放電容量有關。此中所述之任一種奈米級組成物可具有過量的氧化物邊緣，如以上所述其具有厚度係小於或等於約10奈米，例如厚度為約3~5奈米。

如上所述，適用於電化學氧化還原反應之組成物可包含以通式 M_yXO_4 表示之材料，其中材料可遷入離子A以形成 $A_xM_yXO_4$ ，其中A、M、X、O、x及y係如上所述。就此一組成物而言，通式I、II及II可具有對應以下通式之形式，分別為通式I： M_yXO_4 ；通式II： $M_yXO_4 \cdot zB$ ；以及通式III： $M_yXO_4 \cdot zB/C$ ，其中M、X、O、B、C、y及z係如上所述。舉例來說，當此一材料於參考電極存在下置於含有離子A之溶液中以及受到離子插入或遷入程序時，可分別形成 $A_xM_yXO_4$ 、 $A_xM_yXO_4 \cdot zB$ 或 $A_xM_yXO_4 \cdot zB/C$ 。再者，舉例來說，當以通式 $A_xM_yXO_4$ 、 $A_xM_yXO_4 \cdot zB$ 或 $A_xM_yXO_4 \cdot zB/C$ 表示之材料於參考電極存在下置於含有離子A之溶液中以及受到離子提取或遷出程序時，可分別形成 $A_xM_yXO_4$ 、 $A_xM_yXO_4 \cdot zB$ 或 $A_xM_yXO_4 \cdot zB/C$ 。

此中所述之組成物可適用於許多應用、環境及裝置。舉例來說，電極(例如陰極)可含有此中所述的組成物。舉例來說，電化學電池(例如電池)可含有此中所述的組成物。適合的組成物、應用、環境及裝置的實施例將於說明

用於製備此一組成物之方法之後提出。

一種適用於電化學氧化還原反應之組成物的製備方法可包含合併含有M之第一材料，其中M代表至少一種選自過渡金屬元素、鋅、鎘、鈹、鎂、鈣、鋇、硼、鋁、矽、鎳、銻、銻、錫、銻及鉍之元素，與含有X之第二材料之溶液，其中X代表至少一種選自磷、砷、矽及硫之元素。合併方式可包含混合，例如徹底混合或攪拌。舉例來說，M可代表Fe。

就溶液而言，當X代表磷時，第二材料可為磷酸鹽形式；當X代表砷時，第二材料可為砷酸鹽形式；當X代表矽時，第二材料可為矽酸鹽形式；當X代表硫時，第二材料可為硫酸鹽形式；或當X代表超過一種上述元素時，因此第二材料可為超過一種上述形式。舉例來說，可藉由在水性媒介(例如去離子水)中分別溶解磷酸及/或其鹽類及/或砷酸及/或其鹽類來製備含有磷酸鹽或砷酸鹽之溶液。

溶液可含有界面活性劑及/或足以促進第一材料與第二材料反應之pH調整劑。此一界面活性劑及/或調整劑可足以調整溶液的pH至適用於形成外膜(shell)之程度，此部分將於以下實施例中進一步說明之。可使用任一適量的界面活性劑及/或調整劑，例如約1毫升之界面活性劑。適合的界面活性劑的實施例包含離子型、非離子型及兩性界面活性劑。適合的界面活性劑的實施例包含例如DNP (二硝基苯基，一種陽離子型界面活性劑)、Triton X-100 (辛基酚乙氧酸酯，一種非離子型界面活性劑)以及BS-12 (十二基

甲基甜菜鹼或cocoal kanoyl amido propyl betaine，一種兩性界面活性劑)。可使用任一種適合的pH調整劑，例如 NH_3 或 NH_4OH ，或其適合的組合。於適合的混合條件下，例如徹底混合或攪拌下，可將任一種此等界面活性劑及/或調整劑加入溶液中。不含界面活性劑、pH調整劑及/或調整pH之情況下，溶液仍可能是適當的。

合併該第一材料與該溶液可產生含有反應產物之混合溶液。在此部分說明中，為了簡便之故，M於此刻將代表單一金屬元素，例如Fe，即使其可為金屬元素以外者或可為超過一種上述的元素，並且X於此刻將代表僅含有磷，即使其可含有如上述之磷、砷、矽及/或硫。可合併含有金屬之第一材料以及含有磷酸鹽之溶液，使得金屬與磷酸鹽反應，並且可提供含有反應產物之混合溶液。反應可進行一段適合的期間，例如約12小時。

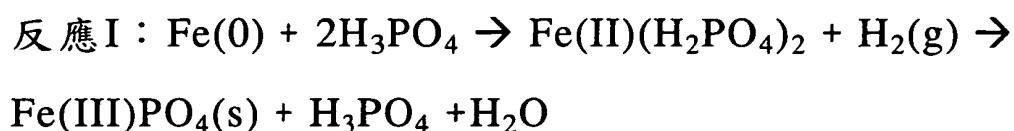
咸信於金屬與磷酸鹽之反應過程中，形成可稱為自組裝膠體單層外皮(self-assembled colloidal monolayer husk)之保護膜。再者，咸信倘若磷酸鹽溶液中之游離酸的含量太低時，則保護膜不易溶解，並且倘若溶液中之游離酸含量太高時，則保護膜更易溶解，使得外膜形成受到阻礙。(於X包含磷、砷、矽及/或硫以及含有對應的第二材料之溶液或對應的第二材料之例子中，咸信保護膜將形成，並且將以類似方式受到游離酸含量影響。)依此，針對形成適合的外膜來調整溶液的pH。適合的pH範圍的實施例為約1至約2.5。溶液的pH為適當時，則不必或不需要進行pH調

整。

可使用適合的界面活性劑及/或pH調整劑(例如任一種上述者)或其適合的組合來調整溶液的pH，俾促進外膜形成，及/或促進金屬與磷酸鹽之反應。任一種此等促進作用可包含增進相對於不使用界面活性劑或調整劑時之反應速率的速率，及/或使反應在不使用界面活性劑或調整劑時之溫度(例如約70°C至約80°C)之降溫下進行，例如從約20°C至約35°C。咸信一或多種適合的界面活性劑可依照第1A圖與第1B圖(合稱第1圖)示意此刻說明之方式，促進金屬與磷酸鹽反應。如第1圖所示，於金屬與磷酸鹽反應之過程中，金屬顆粒10可至少被保護膜12包覆。一般而言，保護膜12可阻礙金屬顆粒10與溶液中的磷酸鹽之接觸，使得涉及二者之反應受到阻礙。咸信可使用適合的界面活性劑來促進保護膜12脫離金屬顆粒10，使得得以促進金屬顆粒10與磷酸鹽間之反應，例如容許實質上連續地進行。保護膜12是以帶電荷或電中性形式存在。若保護膜12是帶電的，則離子型或兩性界面活性劑可因例如靜電力作用而被電性吸引至外膜表面上，因而形成界面活性劑擴散層14。倘若保護膜12是電中性的，則非離子型界面活性劑則可經由例如凡德瓦力(Van der waals force)吸附於外膜表面上。於保護膜12與界面活性劑間之任一種此等交互作用可促進保護膜12與金屬顆粒10分離，使得可適當地進行金屬顆粒與溶液中之磷酸鹽的反應。(於X包含磷、砷、矽及/或硫以及含有對應的第二材料之溶液或對應的第二材料之例

子中，咸信保護膜將形成，並且將以類似方式受到界面活性劑交互作用之影響。)

如上所述，此反應可提供含有反應產物之混合溶液。反應產物可以通式 M_yXO_4 表示。舉例來說，當M為Fe且X為P時，反應順序可如以下之反應I所示者，其中緊接在鐵元素後之括號數目代表其價態。



此中所述之製備方法可包含在反應溶液中合併上述混合溶液與含有離子A之第三材料，其中A代表至少一種選自鹼金屬元素、鈹、鎂、鋁、硼及鋁之元素。在此部分說明中，為了簡便之故，A於此刻將代表單一鹼金屬元素，例如Li，即使其可為鹼金屬元素以外者或可為超過一種上述的元素。於此一實施例中，第三材料可包含例如氫氧化鋰及/或氯化鋰。合併混合溶液與該第三材料之步驟可包含混合，例如徹底混合或攪拌或研磨。混合一段適合的期間，例如透過球磨研磨4小時，或研磨一段足以斷裂、破壞或降低前驅物結晶態結構之時間。合併混合溶液與該第三材料之步驟可包含調整反應溶液的pH，以促進反應。適合的pH範圍的實施例為約7至約11。倘若溶液的pH適當，則不需進行pH調整。合併混合溶液與該第三材料可生成適

用於進一步處理之反應溶液，此將進一步說明如下。

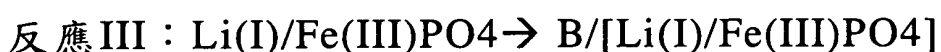
當所形成的材料不含A成分時，製備方法可包含由上述混合溶液(而不是如上述之反應溶液)得到顆粒混合物。可使用任一種適合的pH調整及/或混合方式。

如上述，可由反應溶液或由混合溶液得到顆粒混合物。得到此混合物之步驟包含過濾溶液以得到固態混合物。顆粒混合物實質上可為非結晶態。顆粒混合物可包含一些結晶態材料。可充分地研磨顆粒混合物，以斷裂、破壞或降低結晶態結構，並且使顆粒混合物成為半結晶態，例如部分結晶態和部分非結晶態。可充分地研磨顆粒混合物，以使顆粒混合物中的顆粒是奈米級的。研磨期間可夠長，以促進顆粒混合物之「奈米化」。於研磨過程中，顆粒混合物可呈溶液形式。舉例來說，可透過球磨研磨，並且研磨時間為約4小時。混合溶液與第三材料之合併以及研磨程序可接續地或實質上同時進行。舉例來說，混合溶液與第三材料之合併步驟可以例如以下反應II所示之反應順序表示，其中M為Fe、X為P且A為Li，其中緊接在鐵元素後之括號材料代表其價態，其中緊接在鋰元素後之括號材料代表其價態，「/」符號代表介於Li(I)與Fe(III)PO₄之間的界面。



第一材料、第二材料及/或第三材料可依序地合併，例如依照上述方式或任一種適合方式，或依任一種適合方式實質上同時地合併。此等材料之合併可生成顆粒混合物(如此中所述將進一步說明者)。

此中所述之製備方法可包含合併顆粒混合物與至少一種選自過渡金屬元素、鋅、鎘、鈹、鎂、鈣、鋁、硼、鋁、矽、鎳、鎳、錫、銻及鉍之元素的氧化物。合併方式可包含研磨程序。於研磨程序中，顆粒混合物與氧化物可為溶液形式。研磨可生成半結晶態奈米級顆粒混合物。咸信此一混合物的奈米級顆粒可包含 MXO_4 、離子A及氧化物。舉例來說，當M為Fe，X為P，A為Li，且B代表氧化物成分時，其中緊接在鐵元素後之括號材料代表其價態，其中緊接在鋰元素後之括號材料代表其價態，並且「/」符號代表介於Li(I)與Fe(III)PO₄之間的界面。



此中提供適合的製備方法，例如於實施例1-3中所提供者。此中所示之製備方法的修改是可能的。舉例來說，可於前驅物之前的任一適當時間提供至少一種選自過渡金屬元素、鋅、鎘、鈹、鎂、鈣、鋁、硼、鋁、矽、鎳、鎳、錫、銻及鉍之元素的氧化物。咸信氧化物將不參與於如上述之時間前之反應，使得其可於提供前驅物前之任一

適合的或方便的時間加入，例如於乾燥顆粒混合物以提供前驅物之前或期間的任一時間點。舉例來說，不採取合併混合溶液與上述含有離子A之第三材料，可合併混合溶液、含有離子A之第三材料與氧化物。

可乾燥上述的半結晶態奈米級顆粒混合物，以提供前驅物。可使用任一種有效率的乾燥程序，例如噴霧乾燥。舉例來說，可處理半結晶態奈米級顆粒混合物，以形成奈米級顆粒之微滴。此方法可包含離心混合物。此離心作用可於中溫或高溫環境中，例如中溫或高溫的空氣環境中進行。此離心作用可進行一段期間，係根據液滴的「飛行」時間決定。咸信當離心混合物時，其形成「飛行」微滴，並且隨著轉盤進行而發展出增加的表面張力，故液滴會有形成圓球狀的趨勢。咸信透過在奈米級顆粒間之孔隙所造成的毛細力，可將顆粒內部之水分送至表面持續揮發。再者，咸信當顆粒表面遭遇到環境中溫或高溫環境時，表面上的水分蒸發，使得顆粒被乾燥。可控制某些涉及乾燥或離心程序或環境之參數，例如涉及製程或製程有關設備之時間(例如「飛行」時間)、溫度(例如艙體溫度)或環境(例如空氣溫度)，俾得到適合的結果。由此中所述之半結晶態奈米級顆粒混合物的適合乾燥作用所生成的前驅物可包含實質上乾燥的球形顆粒。此等顆粒可包含 MXO_4 、離子A及氧化物B。

第二圖為前驅物顆粒的示意圖。顆粒可包含可具有 MXO_4 之主體部分20以及可具有至少部分圍繞(例如實質

上圍繞)主體部分20之邊緣或邊界部分22。邊界部分22可包含離子A(當A存在時)以及氧化物成分。舉例來說，邊界部分22可包含一界面、可含有離子A(當A存在時)之最內層24以及可含有氧化物成分之最外層26，其中最外層26可至少部分圍繞(例如實質上圍繞)最內層24。

此中所述之製備方法可包含煅燒前驅物以產生奈米級組成物。可使用任一種適合的煅燒程序。舉例來說，煅燒可包含在惰性氣體(例如氫氣或氮氣)存在下以及碳粒懸浮在惰性氣體中煅燒前驅物。可於引入前驅物和碳粒至爐中進行煅燒。碳粒的尺寸可小於前驅物顆粒。舉例來說，個別的碳粒的有效直徑可小於或等於約100奈米。可以例如循環或其他適合流體形式將惰性氣體引入爐中，俾使前驅物與碳粒變為懸浮在氣體中以混合。可於最多約900°C之任一適合的溫度下，例如約800°C，進行煅燒。可藉由惰性氣體排出任一此製程中不想要的產物，例如水分、反應氣體及/或二氧化碳。咸信在此過程中，藉由例如混合物中相鄰顆粒之間隙間產生的剪力，碳粒可至少部分地填塞於前驅物的間隙中。

可於任一適當時間，依任一適當方式添加足以改變M成分的價態之藥劑。可於煅燒之前或期間加入此藥劑。舉例來說，可加入還原劑以降低M成分的價態，或可加入氧化劑以提高M成分的價態。適合的還原劑的實施例包含任一種含碳質材料之還原劑，例如焦炭、石墨、碳粉及/或有機化合物(例如蔗糖或多醣)。含碳質材料之還原劑亦可適

用於作為碳源，因而可促進碳塗覆。

咸信前驅物顆粒在煅燒中進行許多程序。舉例來說，咸信在初期煅燒階段中(例如溫度為約25°C至約400°C之熱處理以及約6小時之處理時間)，前驅物顆粒歷經顆粒擴散、體擴散、蒸發及凝結作用。咸信材料孔隙中之氣體(例如二氧化碳)在此等製程初步階段中可能被排出。咸信此等程序生成顆粒，個別顆粒可包含共結晶態主體部分、可至少部分圍繞(例如實質上圍繞)主體部分之中間或邊界部分以及可至少部分圍繞(例如實質上圍繞)中間部分之外圍部分。主體部分可包含 M_yXO_4 或 $A_xM_yXO_4$ ，邊界部分可包含氧化物成分B，並且外圍部分可包含過量的氧化物成分B(當此過量存在時)及/或碳(當碳於煅燒期間存在時)。舉例來說，當煅燒包含與以C表示之碳混合時，以及當M、X、A、B和括號材料如有關反應III所示時，化合物可以C/B/[Li(I)/Fe(II)PO₄]表示。在本實施例中，鐵元素的價態已由III還原至II。

舉例來說，咸信於中期煅燒階段中(例如溫度為約400°C至約800°C之熱處理以及約6小時之處理時間)，前驅物顆粒歷經某些重組作用。舉例來說，咸信快速擴散至晶界，再緩慢擴散形成多層性晶質材料，而形成斜方晶系結晶結構。同時，外圍部分含有過量氧化物成分B及/或碳則經由擴散以致緊密地圍繞結晶態材料的主體部分和邊界部分。舉例來說，當煅燒包含與以C表示之碳混合時，以及當M、X、A、B和括號材料如有關反應III所示時，所生

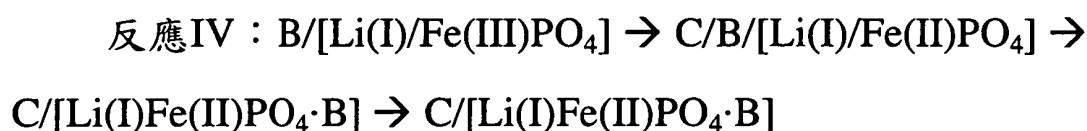
成材料可以 $C/[Li(I)/Fe(II)PO_4 \cdot B]$ 表示，其中符號“ $\cdot$ ”代表共結晶結構。

此刻請參照第三圖 A，咸信結晶態材料的主體包含具有沿著 ac-平面方向延伸的八面體結構 32 與四面體結構 34 交互組成的聚合物鏈 30。在八面體結構 32 中，每一中心 M 成分具有由六個顯示於八面體的角落上之氧原子 36 (未完全顯示於第三圖 A 中) 所形成略為扭曲的八面體配位幾何形狀。在每一四面體結構中，每一中心 X (未顯示) 成分具有由四個顯示於四面體的角落上之氧原子 36 (未完全顯示於第三圖 A 中)，形成之四面體配位幾何形狀，每二個氧原子共用相鄰的八面體結構。咸信當 A 成分存在時，於主體內及 A 成分的此等不同幾何結構旁者為可用以平衡與 M 成分有關的價態之 A 成分的離子 38，故整體結構實質上是中性的。A 成分的此等離子 38 可比主體 30 的四面體 34 更緊密地與八面體 32 結合。再者，咸信與主體 30 和剛提到的許多成分緊密結合者為結晶態材料的氧化物成分 (未顯示)。再者，當煅燒過程中存在有碳粒時，咸信碳成分 (未顯示) 將相鄰主體 30 存在，但超出剛提到的氧化物成分。

舉例來說，在後期煅燒階段中 (例如可包含溫度為約 800°C 之熱處理以及約 4 小時之處理時間)，結晶材料逐漸地緻密化。咸信所生成材料包含具有主體 30 和其成分之共結晶態結構 (如第三圖 A 所示) 以及共結晶態形式氧化物成分。當煅燒期間不存在碳粒時，所生成材料可以通式 II 表示。當煅燒期間存在碳粒時，所生成材料可以通式 III 表

示，使得以通式II表示之基底共結晶態結構被以通式III之C表示之碳粒層至少部分地包覆，例如實質上包覆。此一共結晶態結構40係示意地顯示於第三圖B中，其中上述的主體共結晶態部分42被含有過量氧化物成分(塗覆碳粒46)之邊緣部份44包覆。另一種此類型共結晶態結構48則顯示於第三圖C中，其中上述的主體共結晶態部分42被以碳粒層體或塗層(未顯示)至少部分地包覆，例如實質上包覆。

舉例來說，當煅燒包含與以C表示之碳混合時，當M、X、A、B和括號材料如有關反應III所示時，以及符號「·」代表共結晶態結構時，所生成材料可以C/[Li(I)/Fe(II)PO₄·B]表示。在此情況下，有關初期、中期和後期煅燒階段之順序可顯示於以下表IV中。



由煅燒生成之材料於此亦可以C/[Li(I)_xFe(II)_yPO₄·zB]表示。

適合的製備方法的實施例亦於此中提供，例如提供於實施例1-3。上述製備方法之改變是可能的。舉例來說，可於提供前驅物前之任一適合的時間加入至少一種選自過渡金屬元素、鋅、鎘、鈹、鎂、鈣、鋁、硼、矽、鎵、銻、銻、錫、銻及鉍之元素的氧化物。成信氧化物將不會

影響上述時間前發生的反應，故可於提供前驅物前之任一適合或方便的時間加入氧化物，例如於乾燥顆粒混合物以提供前驅物之前的任一時間或期間。

此中所述之生成的奈米級組成物可包含以通式 $A_xM_yXO_4$ 表示之材料以及共結晶態形式之氧化物。可以通式 II 或 III 表示組成物。組成物之整個結構大體上是中性的。當施加電壓於組成物時，中心金屬 M 可被氧化，使得組成物的主體實質上是電中性的。可釋放 A 的離子並產生電子，以平衡組成物的總價態。當組成物在惰性環境中時，中心金屬 M 可被還原，並產生電流以穩定組成物結構。咸信氧化物與碳粒之存在可用以增進組成物的電化學可逆性。咸信組成物具有良好的結構穩定性與電化學可逆性。

舉例來說，以 $M_yXO_4 \cdot zB$ 、 $M_yXO_4 \cdot zB/C$ 、 $A_xM_yXO_4 \cdot zB$ 或 $A_xM_yXO_4 \cdot zB/C$ 表示之奈米級共結晶態組成物，A(當存在時)代表至少一種選自鋰和鈉之元素；M代表至少一種選自錳、鐵、鈷和鎳之元素 M1 以及至少一種選自鈦、鈮、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、鎂、鋁、矽、金、銻和鐳之元素 M2，其中 M1 和 M2 不同；X 代表磷；O 代表氧；氧化物 B 係為至少一種選自鈦、鈮、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、鎂、鋁、矽、金、銻和鐳之元素的氧化物；並且 x、y 和 z 係如上所述。在該組成物中，M1 與至少一種有關氧化物 B 之元素可相異。再者，舉例來說，當 M_y 代表 $M1_{y1}M2_{y2}$ 時， $y1$ 和 $y2$ 可為使得 $y1$ 代表數目相當於 1 減去以 $y2$ 表示之數

目。舉例來說， y_2 可為0至約0.2 (含)。如上所述，於共結晶態組成物中之至少一部分氧化物成分比X更緊密地與M結合。

咸信在此中所述之 $M_yXO_4 \cdot zB$ 、 $M_yXO_4 \cdot zB/C$ 、 $A_xM_yXO_4 \cdot zB$ 或 $A_xM_yXO_4 \cdot zB/C$ 複合組成物中，氧化物成分B經共結晶於對應的 M_yXO_4 或 $A_xM_yXO_4$ 材料或顆粒之上或之中。再者，咸信當過量氧化物成分可於 M_yXO_4 或 $A_xM_yXO_4$ 材料或顆粒的外側形成實質上均勻的邊緣時，至少一些部分(通常為大部分)氧化物成分將依此方式共結晶。咸信X-射線精細結構分析及X-射線吸收光譜顯示氧化物成分並非摻雜或塗覆於此中所述的複合組成物中。

顯示與氧化物成分有關之精細結構峰之X-射線繞射研究可區別此中所述的複合組成物(例如 $A_xM_yXO_4 \cdot zB$ 或 $A_xM_yXO_4 \cdot zB/C$) 與比較材料(例如天然的 $LiFePO_4$ 、 $LiFePO_4/C$ 或塗覆或摻雜金屬氧化物之此等比較材料的任一種)。再者，咸信相較於使用此等比較材料之電化學電池，使用此中所述的複合組成物之電化學電池通常就初充電/放電容量、充電/放電容量保留率以及有關電化學電池操作之充電/放電速率容量等方面而言通常是增強的。咸信增強的初容量可歸因於複合組成物的氧化物成分，而增強的速率容量可歸因於以低和高C速率進行充放電循環過程中之降低陽離子失序的效果。

以下將提供有關此中所述的組成物及相關技術，例如相關方法。

實施例

實施例1：複合材料 $\text{Li}_{1.01}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4 \cdot 0.012\text{MgO/C}$

將0.2莫耳磷酸氫二銨與0.25莫耳檸檬酸混合，並且以300 毫升的去離子水進行溶解，以形成酸性溶液。將10毫升Triton X-100(一種非離子型界面活性劑)加入酸性溶液中。於徹底混合所生成溶液之後，加入 2莫耳氯化亞鐵，俾於 20°C 至 30°C 之溫度下形成磷酸鐵與磷酸亞鐵之混合物。伴隨著徹底攪拌，加入 2莫耳氯化鋰。以99%醋酸滴定所生成溶液，至反應溶液的pH值為5。進行持續攪拌，以完全地分散反應溶液。於48小時持續攪拌之後，以聚丙烯過濾膜過濾分散溶液，以形成磷酸鐵與磷酸亞鐵之固態混合物。

以蒸餾水清洗固態混合物，以移除不純物。將所生成的固態混合物、600毫升蒸餾水與0.02莫耳氧化鎂置於球磨罐中，並且使其徹底地研磨及分散於球磨罐中，以於溶液中形成半結晶奈米化顆粒混合物。將上述的半結晶奈米化顆粒混合物噴霧乾燥為前驅物。

將前驅物承載於氧化鋁匣鉢上，並且放入高溫爐中。亦將碳粉放入爐子中。使高溫爐填充氫氣載氣。使高溫爐以每次增加 20°C 將溫度由室溫升溫至 800°C ，並且在 800°C 下持續24 小時。在高溫爐中，使碳粉粒子懸浮於氫

氣載氣中，並且與前驅物混合，以製得含有磷酸鋰鐵主體、氧化鎂以及外部碳層共結晶之複合材料 $\text{Li}_{1.01}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4 \cdot 0.012\text{MgO/C}$ 。透過AES/ICP技術測定x、y和z的數目分別為1.01、0.98和0.012。材料係為可簡單地以 $\text{Li(I)Fe(II)PO}_4 \cdot \text{MgO/C}$ 或 $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{MgO/C}$ 表示且可簡單地稱為 $\text{Li(I)Fe(II)PO}_4 \cdot \text{MgO/C}$ 或 $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{MgO/C}$ 之材料的實施例。

實施例2：複合材料 $\text{Li}_{1.04}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4 \cdot 0.005\text{TiO}_2/\text{C}$

將0.2莫耳磷酸氫二銨與0.25莫耳檸檬酸混合，並且以300毫升的去離子水進行溶解，以形成酸性溶液。將10毫升BS-12 (Cocoal kanoy lamido propyl betaine，一種兩性表面活性劑)加入酸性溶液中。於徹底混合所生成溶液之後，加入2莫耳氯化亞鐵，俾於20°C至30°C之溫度下形成磷酸鐵與磷酸亞鐵之混合物。伴隨著徹底攪拌，加入2莫耳氯化鋰。以99%醋酸滴定所生成溶液，至反應溶液的pH值為5。進行持續攪拌，以完全地分散反應溶液。於48小時持續攪拌之後，以聚丙烯過濾膜過濾分散溶液，以形成磷酸鐵與磷酸亞鐵之固態混合物。

以蒸餾水清洗固態混合物，以移除不純物。將所生成的固態混合物、600毫升蒸餾水與0.02莫耳氧化鈦置於球磨罐中，並且使其徹底地研磨及分散於球磨罐中，以於溶液

中形成半結晶奈米化顆粒混合物。將半結晶奈米化顆粒混合物噴霧乾燥為前驅物。

將前驅物承載於氧化鋁匣鉢上，並且放入高溫爐中。亦將碳粉放入高溫爐中。使高溫爐填充氫氣載氣。使高溫爐以每次增加 20°C 將溫度由室溫升溫至 800°C，並且在 800°C 下持續 24 小時。在高溫爐中，使碳粉粒子懸浮於氫氣載氣中，並且與前驅物混合，以製得含有磷酸鋰鐵主體、氧化鈦和外部碳層共結晶之複合材料 $\text{Li}_{1.04}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4 \cdot 0.005\text{TiO}_2/\text{C}$ 。透過 AES/ICP 技術測定 x、y 和 z 的數目分別為 1.04、0.99 和 0.005。材料係為可簡單地以 $\text{Li(I)Fe(II)PO}_4 \cdot \text{TiO}_2/\text{C}$ 或 $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{TiO}_2/\text{C}$ 表示且可簡單地稱為 $\text{Li(I)Fe(II)PO}_4 \cdot \text{TiO}_2/\text{C}$ 或 $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{TiO}_2/\text{C}$ 之材料的實施例。

實施例 3：複合材料 $\text{Li}_{1.03}\text{Fe}_{0.996}\text{PO}_4 \cdot 0.02\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$

將 0.2 莫耳磷酸氫二銨與 0.25 莫耳檸檬酸混合，並且以 300 毫升的去離子水進行溶解，以形成酸性溶液。將 10 毫升 DNP (一種陽離子型界面活性劑) 加入酸性溶液中。於徹底混合所生成溶液之後，加入 2 莫耳氯化亞鐵，俾於 20°C 至 30°C 之溫度下形成磷酸鐵與磷酸亞鐵之混合物。伴隨著徹底攪拌，加入 2 莫耳氯化鋰。以 99% 醋酸滴定所生成溶液，至反應溶液的 pH 值為 5。進行持續攪拌，以完全地分

散反應溶液。於48小時持續攪拌之後，以聚丙烯過濾膜過濾分散溶液，以形成磷酸鐵與磷酸亞鐵之固態混合物。

以蒸餾水清洗固態混合物，以移除不純物。將所生成的固態混合物、600毫升蒸餾水與0.02莫耳氧化釩置於球磨罐中，並且使其徹底地研磨及分散於球磨罐中，以於溶液中形成半結晶奈米化顆粒混合物。將半結晶奈米化顆粒混合物噴霧乾燥為前驅物。

將前驅物承載於氧化鋁匣鉢上，並且放入高溫爐中。亦將碳粉放入高溫爐中。使高溫爐填充氫氣載氣。使高溫爐以每次增加20°C將溫度由室溫升溫至800°C，並且在800°C下持續24小時。在高溫爐中，使碳粉粒子懸浮於氫氣載氣中，並且與前驅物混合，以製得含有磷酸鋰鐵主體、氧化釩和外部碳層共結晶之複合材料 $\text{Li}_{1.03}\text{Fe}_{0.996}\text{PO}_4 \cdot 0.02\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 。透過AES/ICP技術測定x、y和z的數目分別為1.03、0.996和0.02。材料係為可簡單地以 $\text{Li(I)Fe(II)PO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 或 $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 表示且可簡單地稱為 $\text{Li(I)Fe(II)PO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 或 $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 之材料的實施例。

實施例4：其他複合材料

依照類似實施例1-3中所用之方法或類似以下在本實施例中所用之方法來製備其他共結晶態材料。此等材料包

含以下表1所示者。就以下所列之材料而言，為了便利，僅將y的數目以1表示。就以下所列之材料以及其他另外列出之材料而言，z的數目可接近百分之一。以下所列以粗體出現、標為複合材料I(為實施例1之複合材料)、複合材料II、複合材料III、複合材料IV及複合材料V等之五種材料係用於此中討論之一些實施例中。

表1: 共結晶態組成物
$\text{Li}_{1.17}\text{FePO}_4 \cdot 0.0097 \text{ ZnO} / \text{C}$
$\text{Li}_{1.01}\text{FePO}_4 \cdot 0.005 \text{ ZnO} / \text{C}$
$\text{Li}_{1.05}\text{FePO}_4 \cdot 0.0097 \text{ MnO} / \text{C}$
$\text{Li}_{0.93}\text{FePO}_4 \cdot 0.0098 \text{ MnO} / \text{C}$
$\text{Li}_{1.03}\text{FePO}_4 \cdot 0.015 \text{ MnO} / \text{C}$
$\text{Li}_{1.01}\text{FePO}_4 \cdot 0.02 \text{ MnO} / \text{C}$
$\text{Li}_{1.04}\text{FePO}_4 \cdot 0.03 \text{ MnO} / \text{C}$
$\text{Li}_{1.02}\text{FePO}_4 \cdot 0.05 \text{ MnO} / \text{C}$
$\text{Li}_{1.11}\text{FePO}_4 \cdot 0.013 \text{ MgO} / \text{C}$
複合材料I:
$\text{Li}_{1.01}\text{FePO}_4 \cdot 0.012 \text{ MgO} / \text{C}$
$\text{Li}_{1.03}\text{FePO}_4 \cdot 0.017 \text{ MgO} / \text{C}$
$\text{Li}_{0.99}\text{FePO}_4 \cdot 0.021 \text{ MgO} / \text{C}$

$\text{Li}_{0.99}\text{FePO}_4 \cdot 0.032 \text{ MgO} / \text{C}$
$\text{Li}_{1.01}\text{FePO}_4 \cdot 0.05 \text{ MgO} / \text{C}$
$\text{Li}_{1.23} \text{FePO}_4 \cdot 0.009 \text{ Al}_2\text{O}_3 / \text{C}$
$\text{Li}_{1.03} \text{FePO}_4 \cdot 0.016 \text{ Al}_2\text{O}_3 / \text{C}$
$\text{Li}_{1.08} \text{FePO}_4 \cdot 0.01 \text{ NiO} / \text{C}$
$\text{Li}_{1.04} \text{FePO}_4 \cdot 0.01 \text{ NiO} / \text{C}$
$\text{Li}_{1.03} \text{FePO}_4 \cdot 0.02 \text{ V}_2\text{O}_3 / \text{C}$
$\text{Li}_{1.07} \text{FePO}_4 \cdot 0.021 \text{ V}_2\text{O}_3 / \text{C}$
$\text{Li}_{0.95} \text{FePO}_4 \cdot 0.032 \text{ V}_2\text{O}_3 / \text{C}$
複合材料III：
$\text{Li}_{0.98} \text{FePO}_4 \cdot 0.044 \text{ V}_2\text{O}_3 / \text{C}$
$\text{Li}_{1.00} \text{FePO}_4 \cdot 0.067 \text{ V}_2\text{O}_3 / \text{C}$
$\text{Li}_{1.06} \text{FePO}_4 \cdot 0.098 \text{ V}_2\text{O}_3 / \text{C}$
$\text{Li}_{1.09} \text{FePO}_4 \cdot 0.0098 \text{ CuO} / \text{C}$
$\text{Li}_{0.96} \text{FePO}_4 \cdot 0.0097 \text{ CuO} / \text{C}$
$\text{Li}_{1.10} \text{FePO}_4 \cdot 0.0156 \text{ CuO} / \text{C}$
$\text{Li}_{1.03} \text{FePO}_4 \cdot 0.02 \text{ CuO} / \text{C}$
$\text{Li}_{1.04} \text{FePO}_4 \cdot 0.03 \text{ CuO} / \text{C}$
複合材料IV：
$\text{Li}_{1.03} \text{FePO}_4 \cdot 0.05 \text{ CuO} / \text{C}$
$\text{Li}_{1.12} \text{FePO}_4 \cdot 0.01 \text{ CoO} / \text{C}$

$\text{Li}_{0.95} \text{FePO}_4 \cdot 0.098 \text{CoO} / \text{C}$
$\text{Li}_{1.11} \text{FePO}_4 \cdot 0.018 \text{SiO}_2 / \text{C}$
複合材料V：
$\text{Li}_{0.96} \text{FePO}_4 \cdot 0.012 \text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{C}$
$\text{Li}_{1.04} \text{FePO}_4 \cdot 0.0047 \text{TiO}_2 / \text{C}$
$\text{Li}_{1.07} \text{FePO}_4 \cdot 0.014 \text{TiO}_2 / \text{C}$
$\text{Li}_{1.04} \text{FePO}_4 \cdot 0.013 \text{TiO}_2 / \text{C}$
複合材料II：
$\text{Li}_{1.03} \text{FePO}_4 \cdot 0.029 \text{TiO}_2 / \text{C}$

可依照類似實施例1-3中之任一者所用的方法製備此等複合材料。此刻將說明一些使用 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、鐵粉、 H_3PO_4 及氧化物成分B作為反應物之複合材料。在此製法中，將理想配比含量的反應物溶解於加入至少一種界面活性劑作為螯合劑之去離子水中，以促進膠體形成。噴霧乾燥每一種製得的溶液，直到形成細顆粒為止。在流動 N_2 氣體環境下，將顆粒加熱至 400°C ，以釋放 CO_2 ，並且進一步在 800°C 下燒結所生成的分解前驅物顆粒。燒結作用係在還原氛圍中進行，以防止 Fe^{2+} 陽離子氧化。

於複合材料II和複合材料IV之製程中，氧化物成分 TiO_2 和 CuO 的理論含量分別用於個別製得的溶液中。理論

含量分別為0.051莫耳%和0.030莫耳%。藉由感應耦合電漿(ICP)分析測定分別存在於複合材料II和複合材料IV中之CuO和TiO₂的真實含量分別為0.05莫耳%和0.029莫耳%。真實含量稍低於理論含量，這代表在處理過程中已喪失此等氧化物的一些含量。

針對製得的各種複合材料得到X-射線繞射圖案(採用Cu K)，以測定相純度。使用具有場發射之高解析度穿透式電子顯微照相(High-resolution transmission electron microscopy, HRTEM)以研究各種複合材料的粉末的表面形態。X光射線吸收光譜研究(於台灣之國家同步輻射中心進行)係使用容許同步輻射通過之密拉視窗(Mylar window)，亦可用以描繪各種複合材料的特徵。於此等研究中，電子儲存環係以束電流100-200毫安培在1.5 GeV之能量下進行。

X-射線不可對於偵測複合材料的許多氧化物成分(例如Cr₂O₃和V₂O₃)過於敏感。進行k³-權重之Cr、V和Ti K-邊緣EXAFS測量之各種傅立葉轉換(Fourier transforms, FTs)，俾確認各種氧化物成分是否為各種複合材料的共結晶態型成之一部分。各種K-邊緣EXAFS頻譜係以BL17C Wiggler光束線獲得。

使用各種複合材料製備CR2032鈕扣型電池，並且用以研究此等電池的電化學特性，包含恆電流充電和放電特性。一般而言，鈕扣型電池的電極之形成方式係藉由分散85重量%活性複合材料、8重量%碳黑與7重量%聚亞乙烯氟

(PVDF)於N-甲基-1-吡咯烷酮(NMP)溶劑中，以形成淤漿；將淤漿塗佈於鋁箔上；並且在真空烘箱中乾燥塗佈於鋁箔上的電極，接著壓製電極。在填氬之手套箱中(德國Mbraun, Unilab)(使用鋰箔作為負極)組裝每一鈕扣型電池。在給定的鈕扣型電池之電化學特性研究中，係使用碳酸乙烯酯(EC)與碳酸二甲酯(DMC)之1:1混合物中之 LiPF_6 (1 M) 的電解液。在每一循環伏安法 (CV)研究中，係使用掃描速率為0.1毫伏特/秒之電化學工作站進行測量，並且每一電池係於2.5至4.3伏特範圍內以C/10速率恆電流充電和放電。

本實施例大體上說明一些所製備的複合組成物、用以製備複合組成物之各種方法、用以計算之各種技術以及用於此等技術之各種參數。此中涵蓋全部的變化。在此中的其他實施例中，各種複合組成物、其製備方法、技術和用以評估之參數將更特別地描述於此等實施例中。

實施例5：複合材料的表面形態和能量分布頻譜

製備各種複合材料，即 $\text{Li(I)Fe(II)PO}_4 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$ 、 $\text{Li(I)Fe(II)PO}_4 \cdot \text{CuO}/\text{C}$ 和 $\text{Li(I)Fe(II)PO}_4 \cdot \text{TiO}_2/\text{C}$ 。於此等製程中，將各種離子(分別為鋰、鐵和磷酸根的離子以及鉻、銅和鈦)溶解於水性媒介中，並且以原子級混合。咸信此等製法生成具有橄欖石晶格結構之組成物，其中分別為 Cr_2O_3 、

CuO和TiO₂之實質上均勻的共結晶作用。

顯示Li(I)Fe(II)PO₄·Cr₂O₃/C複合材料的部份顆粒的表面形態之照相圖係透過高解析穿透式電子顯微照相術得到。照相圖顯示於第四圖A中。在第四圖A的右邊角落中出現的線代表30奈米，並且放大倍率為300K。咸信較深部分52對應於複合材料50的Li(I)Fe(II)PO₄·Cr₂O₃共晶體，並且較淺或半透明外部56對應於複合材料50的碳成分。複合材料的顆粒可被認為大體上呈球形。複合材料的顆粒之有效直徑經發現為奈米級的。

顯示Li(I)Fe(II)PO₄·CuO複合材料的部份顆粒的表面形態之照相圖係透過高解析穿透式電子顯微照相術得到。照相圖顯示於第四圖B中。在第四圖B的右邊角落中出現的線代表15奈米，並且放大倍率為600K。咸信較深部分52對應於複合材料50的Li(I)Fe(II)PO₄·CuO共晶體，並且邊緣部分54對應於過量的CuO。在三個位置之邊緣的厚度為介於約3奈米與約3.5奈米之間，即分別為3.02奈米、3.35奈米和3.45奈米。複合材料的顆粒可被認為大體上呈球形。顆粒的共結晶態主體的有效直徑和顆粒邊緣的厚度二者經發現是奈米級的。

第四圖B照相圖顯示材料表面上的可變特徵輪廓比第四圖C所示的照相圖(將說明如下)較為清晰。照相圖中顯示顆粒邊緣形成實質上均勻的CuO層，其厚度介於約3奈米與約3.5奈米之間。咸信照相圖中顯示CuO共結晶，亦實質上均勻地分布於複合材料的顆粒中，其中過量的CuO析出，

但不是以無序方式析出於顆粒表面上。

顯示 $\text{Li(I)Fe(II)PO}_4 \cdot \text{TiO}_2$ 複合材料的部份顆粒的表面形態之照相圖係透過高解析式穿透電子顯微照相術得到。照相圖顯示於第四圖C中。在第四圖C的右邊角落中出現的線代表10奈米，並且放大倍率為600K。咸信較深部分52對應於複合材料50的 $\text{Li(I)Fe(II)PO}_4 \cdot \text{TiO}_2$ 共晶體，並且邊緣部分54對應於過量的 TiO_2 。複合材料的顆粒可被認為大體上呈球形。顆粒的共結晶態主體的有效直徑和顆粒邊緣的厚度二者經發現是奈米級的。咸信照相圖顯示 TiO_2 共結晶，並且實質上均勻地分布於複合材料的顆粒中，其中過量 TiO_2 析出，但不是以無序方式析出於顆粒表面上。

$\text{Li(I)Fe(II)PO}_4 \cdot \text{TiO}_2/\text{C}$ 複合材料受到能量色散頻譜(EDS)作用。所生成的EDS頻譜(強度(cts)對能量(keV))係顯示於第四圖D中。咸信EDS頻譜分析顯示共結晶態材料的個別結晶的元素表面上有關氧化物成分之元素(即離子性 Ti^{4+})之均勻分布。

倘若此中所述之複合材料的氧化物成分僅為塗層，則在TEM照相圖上可看到材料顆粒外側上無序的氧化物成分分布。此外，倘若此中所述之複合材料的氧化物成分僅為摻雜物，則將不會出現於TEM照相圖中材料顆粒之外側。

顯示非共結晶態的比較 LiFePO_4 材料的表面形態之照相圖係顯示於第四圖E中。在第四圖E的右邊角落中出現的線代表20奈米，並且放大倍率為300K。不似第四圖B和第 [S]

四圖C中所示的照相圖，僅可於照相圖上看到深色的主體。此外，照相圖顯示相當清晰的輪廓以及相當平坦或均勻的表面。

咸信共結晶態複合材料的照相圖顯示氧化物成分B均勻地分布於材料的橄欖石結構相。咸信此可顯示出此等氧化物成分存在於橄欖石結構之中或之上。

實施例6：複合材料的繞射圖案和結構參數

與複合材料I的粉末有關之繞射圖案係透過粉末X-射線繞射儀得到(使用Cu Ka輻射，掃描速率為每10秒0.1度，以及2 θ 軸為10至50度)。針對每一複合材料II和複合材料III分開地進行相同的程序。雖然未顯示此等繞射圖案，但有關Li(I)Fe(II)PO₄·TiO₂/C複合材料(複合材料II)、另一複合材料Li(I)Fe(II)PO₄·CuO/C(複合材料IV)與比較材料所得到的繞射圖案係於實施例9說明且顯示於第六圖中。

使用電腦軟體(CellRef Lattice Refinement Routine)(請參照 [www.ccp13.ac.uk/ software/Unsupported/cellref.html](http://www.ccp13.ac.uk/software/Unsupported/cellref.html).)以改良測定複合材料I、複合材料II與複合材料III中每一者之結構參數的結果。有關此等複合材料之結構或晶格參數係透過Reitveld改良法測定，並且顯示於下表2中。

表2：有關複合材料的晶格常數

複合材料	複合材料I	複合材料II	複合材料III
a [Å]	10.3508	10.3410	10.3563
b [Å]	6.0144	6.0203	6.0160
c [Å]	4.6979	4.6956	4.6934
α, β, γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	292.5	292.3	292.4

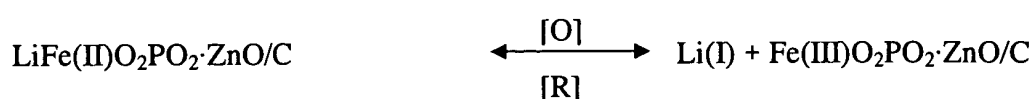
透過比較，與 LiFePO_4 有關的各種晶格參數係報告如下： $a = 10.334 \text{ Å}$ ； $b = 6.008 \text{ Å}$ ； $c = 4.693 \text{ Å}$ 及 $V = 291.392 \text{ Å}^3$ (A.K. Padhi et al., *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1188 (1997))，以及 $a = 10.328 \text{ Å}$ ； $b = 6.009 \text{ Å}$ ； $c = 4.694 \text{ Å}$ 及 $V = 291.31 \text{ Å}^3$ (於*Electrochimica Acta.* **50**, 2955-2958 (2005))。

咸信此等結構分別證實複合材料I的 Li(I)Fe(II)PO_4 部分和 MgO 部分、複合材料II的 TiO_2 部分以及複合材料III的 V_2O_3 部分的共結晶態結構。咸信每一種此等共結晶態結構包含表明為斜方晶系 $Pmna$ 空間群之有規則的橄欖石結構。再者，當使用低濃度之此中的每一氧化物成分(分別為複合材料I、II和III中之 MgO 、 TiO_2 和 V_2O_3)時，則不會破壞有關材料的 LiFePO_4 部分之晶格結構。再者，由於此中的氧化物的每一非氧元素(分別為複合材料I、II和III中之 Mg 、 Ti 和 V)的離子半徑和材料的 LiFePO_4 部分的鐵離子有些類似，故有關材料的 LiFePO_4 部分之晶格結構的變形是微小的或可忽略的。然而，共結晶態材料的晶格結構與如

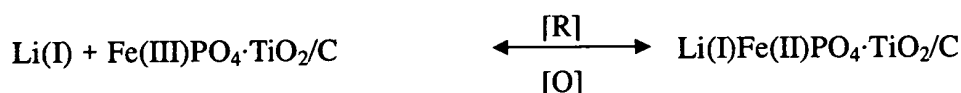
上所述之 LiFePO_4 的晶格結構不同。咸信此中所述之共結晶態材料具有晶格結構為比如上所述之 LiFePO_4 的晶格結構大體上更大的晶格常數之一和更大的晶格體積。咸信倘若此中所述之複合材料的氧化物成分僅適用於作為替代共結晶態成分之塗層及/或摻雜物，則此種放大將不會發生。

實施例7：複合材料的循環伏安圖

此刻說明使用循環電壓電位掃描評估各種材料的離子導電率。使用適當的氧化物材料(ZnO)製造起始材料，一種 $\text{LiFe(II)PO}_4 \cdot \text{ZnO/C}$ 複合材料。於室溫下，於 Ag/AgCl 參考電極存在下，將起始材料置於 LiNO_3 水溶液(3M)中。涉及離子性鋰之離子提取或遷出程序造成中心原子的鐵從 Fe(II) 氧化為 Fe(III) ，此涉及電位3.0伏特。涉及離子性鋰之離子插入或遷入程序造成中心原子的鐵從 Fe(III) 還原為 Fe(II) ，此涉及電位3.6伏特。對應於上述之循環伏安示意圖(電流(A)對電位(V)對 Ag/AgCl 參考電極)係顯示於第五圖A中，並且對應於上述之反應架構示意圖則顯示如下。



一種 $\text{LiFe(II)PO}_4\cdot\text{TiO}_2/\text{C}$ 複合材料的製造係使用適當的起始氧化物材料 (TiO_2)，並且省略含 A 成分 (例如含鋰成分或氯化鋰或 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$)。於室溫下，於 Ag/AgCl 參考電極存在下，將起始材料置於 LiNO_3 水溶液 (3M) 中。涉及離子性鋰之離子插入或遷入程序造成中心原子的鐵從 Fe(III) 還原為 Fe(II) ，此涉及電位 3.02 伏特。涉及離子性鋰之離子提取或遷出程序造成中心原子的鐵從 Fe(II) 氧化為 Fe(III) ，此涉及電位 3.5 伏特。對應於上述之循環伏安示意圖 (電流 (A) 對電位 (V) 對 Ag/AgCl 參考電極) 係顯示於第五圖 B 中，並且對應於上述之反應架構示意圖則顯示如下。



在此特殊實施例中，反應涉及 $\text{Fe(III)PO}_4\cdot 0.03\text{TiO}_2/\text{C}$ 作為起始材料，並且產生複合材料 $\text{Li(I)}_{1.03}\text{Fe(II)PO}_4\cdot 0.029\text{TiO}_2/\text{C}$ (複合材料 II) 作為離子插入程序之最終材料。(請參見實施例 4 有關製備方法中所用的氧化物成分 (在此為 0.03TiO_2) 的理論含量與透過製程產物中之 ICP 分析測定的真實含量 (在此為 0.029TiO_2) 之間的差異)。

咸信以上證實 $\text{LiFePO}_4\cdot\text{ZnO}/\text{C}$ 共結晶態複合材料與對應的 $\text{FePO}_4\cdot\text{ZnO}/\text{C}$ 共結晶態複合材料以及 $\text{LiFePO}_4\cdot\text{TiO}_2/\text{C}$ 共結晶態複合材料與對應的 $\text{FePO}_4\cdot\text{TiO}_2/\text{C}$ 共結晶態複合材

料的離子導電率。咸信材料的 LiFe(II)PO_4 部分的氧化還原中心(在此等實施例中為鐵)涉及還原和氧化程序，而材料之剩餘的 ZnO 或 TiO_2 部分的氧化物(在此等實施例中分別為鋅或鈦)不涉及此等程序。還原和氧化程序引起相對於鋰的費米能階(Fermi level)之 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化還原的高開路電壓(OCV)。咸信在共結晶態材料中之少量的氧化物成分(例如 ZnO 或 TiO_2)不會影響或明顯地影響與此中所述的共結晶態複合材料有關之OCV，其主要係由共結晶態材料的聚陰離子決定(例如 PO_4^{3-})。

如上有關實施例6之說明，有關 $[\text{Li(I)Fe(II)PO}_4 \cdot \text{TiO}_2]/\text{C}$ 複合材料之晶格參數與有關 LiFePO_4 組成物之晶格參數不同，前者通常較大。咸信有關此中所述的複合材料之此一相對放大的結構可提供相對上較大的空間予離子插入或遷入程序。

實施例8：含有複合材料之電化學可逆性半電池及其效能

將得自實施例1之複合材料(即複合材料I)與碳黑及聚偏二氟乙烯(polyvinylidene difluoride, PVDF)以80 : 10 : 10 的重量比例混合於1毫升N-甲基-1-吡咯烷酮(NMP)溶劑中。將所生成的混合物塗佈於鋁箔上，經 120°C 烘乾後製成厚度150微米之正極試片。使正極試片結合鋰金屬負極材料組成鈕扣型電化學可逆式半電池。除了分別以實施

例2之複合材料和實施例3之複合材料取代實施例1之複合材料外，針對來自實施例2和實施例3之每一複合材料分開地進行相同程序。

測試上述的每一鈕扣型電化學可逆式半電池，以決定在室溫下經過若干充電/放電循環之相關的充電和放電特性。使用以下參數：施加的充電電壓和施加的放電電壓每一者係在2.5伏特至4.3伏特之範圍內；充電速率和放電速率，每一者係設定為C/10；以及室溫條件。測定以下特性：分別有關第一次充電-放電循環和第十次充電-放電循環之充電容量(mAh/克)。有關每一鈕扣型電化學可逆式半電池之結果係顯示於以下表3中。

表3：有關使用複合材料之半電池的充電容量

半電池的 複合材料	第一次充 電容量 (mAh/克)	第一次放 電容量 (mAh/克)	第十次充 電容量 (mAh/克)	第十次放 電容量 (mAh/克)
實施例1之 複合材料	131	131	133	132
實施例2之 複合材料	168	144	147	146
實施例3之 複合材料	165	141	145	143

咸信此種小的寬峰可與以上有關二種複合材料所討論到的窄繞射峰相區別。咸信有關二種複合材料之窄繞射峰代表分別含有奈米結晶態金屬氧化物成分(分別為TiO₂或CuO)之共結晶態複合材料。

有關二種複合材料和比較材料之結構或晶格參數係透過使用一般結構分析系統(GSAS)之Reitveld改良法(請參照 ncnr.nist.gov/programs/crystallography/software/gsas.html)測定，並且分別顯示於以下之表4-6中。在三個表中，x、y 和z參數代表三維笛卡爾座標。

表4：有關複合材料II的結構參數

原子	x	Y	z	佔有	U _{iso} (Å ²)	原子間距離(Å)	
Li	0	0	0	1	0.0446	Fe-O(1) × 1	2.2028
						Fe-O(2) × 1	2.1097
Fe	0.281950	0.25	0.974278	1	0.02324	Fe-O(3) × 2	2.26258
						Fe-O(3) × 2	2.0791
P	0.094191	0.25	0.418392	1	0.02347	Fe-O 平均	2.163545
O(1)	0.097353	0.25	0.742852	1	0.02222	P-O(1) × 1	1.5295
						P-O(2) × 1	1.56670
O(2)	0.454857	0.25	0.210292	1	0.02406	P-O(3) × 2	1.56072
O(3)	0.164126	0.046604	0.283358	1	0.02415	P-O 平均	1.552307
空間群：Pnma (斜方晶系)				信賴因子：R _p =2.95%；R _w =4.28%；χ ² =1.158			
晶格常數：a=10.367494 Å；b=6.031734 Å；c=4.713031 Å				鍵角(度)	O(2)-Fe(1)-O(3)	89.983	
					O(3)-Fe(1)-O(3)	118.738	

表5：有關複合材料IV的結構參數

原子	x	y	z	佔有	U _{iso} (Å ²)	原子間距離(Å)	
Li	0	0	0	1	0.04098	Fe-O(1) × 1	2.20872
						Fe-O(2) × 1	2.07320
Fe	0.281418	0.25	0.973963	1	0.01948	Fe-O(3) × 2	2.25349
						Fe-O(3) × 2	2.06754
P	0.095765	0.25	0.417908	1	0.02332	Fe-O平均	2.15073
O(1)	0.095146	0.25	0.741751	1	0.02216	P-O(1) × 1	1.51809
						P-O(2) × 1	1.57353
O(2)	0.453422	0.25	0.202606	1	0.0228	P-O(3) × 2	1.53910
O(3)	0.164024	0.046907	0.285033	1	0.02321	P-O平均	1.543573
空間群：Pnma (斜方晶系)				信賴因子：R _o =4.07%; R _w =7.15%; χ ² =2.963			
晶格常數：a=10.31746 Å; b=5.999946 Å; c=4.687699 Å				鍵角(度)	O(2)-Fe(1)-O(3)	89.336	
					O(3)-Fe(1)-O(3)	118.997	

表6：有關未經修飾的LiFePO₄/C之比較材料的結構參數

原子	x	Y	z	佔有	$U_{iso}(\text{\AA}^2)$	原子間距離(Å)	
Li	0	0	0	1	0.03751	Fe-O(1) × 1	2.19655
						Fe-O(2) × 1	2.09911
Fe	0.28289	0.25	0.974445	1	0.02222	Fe-O(3) × 2	2.24855
						Fe-O(3) × 2	2.06275
P	0.095108	0.25	0.418506	1	0.021532	Fe-O平均	2.15174
O(1)	0.095108	0.25	0.744203	1	0.021536	P-O(1) × 1	1.52295
						P-O(2) × 1	1.54701
O(2)	0.456303	0.25	0.209478	1	0.02002	P-O(3) × 2	1.53878

O(3)	0.163637	0.046879	0.283875	1	0.283875	P-O平均	1.53624
空間群：Pnma (斜方晶系)				信賴因子：R _o =4.07%；R _w =7.15%； χ^2 =2.963			
晶格常數：a=10.2775 Å；b=5.9802 Å；c=4.6758 Å				鍵角(度)	O(2)-Fe(1)-O(3)	89.806	
					O(3)-Fe(1)-O(3)	118.79	

如表4和5所示，在二種複合材料之每一者中的鐵位置佔有率經測定為1，其接近共結晶態材料配方中之鐵的理想配比指數。嘗試分別含括Ti和Cu於計算法中是不成功的，因為所得到的數值遠較材料樣品中之Ti和Cu的真實含量為高。倘若複合材料摻雜金屬氧化物，則預期鐵位置的佔有率將小於1。咸信二種複合材料的佔有率數據係代表其中不存在金屬氧化物TiO₂或CuO為摻雜物之複合材料。

如表4-6中所示，與複合材料有關的晶格參數大於與比較材料有關者。咸信此等差異可歸因於氧化物成分B存在於共結晶態材料中。此種材料不存在於非共結晶態之比較材料中。

與二種複合材料和比較材料有關的Fe-O距離亦顯示於表4-6中。在二種複合材料中，每一中心M（在此為Fe）之八面體結構與四個其他中心M之八面體結構和四個中心X之四面體結構（在此為P）相連，其中一些八面體-四面體共用氧原子係如第三圖A所示。因此，中心M和中心P原子沿著M-O-X（在此為Fe-O-P）鍵結共用最接近的O原子。咸信由於M-O-X鍵結的感應效果以及M與X間之靜電排斥，相對於有關M-O鍵結之共價鍵，介於M-O-X鍵結中之M與O之間

的共價鍵較弱。咸信此引起有關M基底還原氧化對(在此為 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)相對於A成分(在此為鋰)的費米能階之高開路電壓(OCV)。咸信氧化物成分B存在於複合材料的共晶體中時，此OCV並不改變。

實施例10：複合材料和比較材料的結構分析

使用Fe K-邊緣延伸式X射線吸收精細結構(EXAFS)頻譜分析複合材料II、複合材料IV以及比較材料(未有摻雜的 LiFePO_4/C)。所生成的頻譜(吸收強度(a.u.)對能量(eV))係顯示於第七圖D中(其中複合材料II和IV以及比較材料係分別以「II」、「IV」和「CM」表示)，其中顯示插入之頻譜的放大區域。Fe K-邊緣EXAFS頻譜包含二個主要部分，前邊緣區和主邊緣區。就此中所分析之每一材料而言，前邊緣區的波峰被認為是用於決定Fe氧化態和配位環境之最有用的特性。此波峰係位於對應於1s至3d電子躍遷之突升吸收邊緣的低能量側，並且代表1s至3d四級電子躍遷。此躍遷通常為偶極禁止程序，雖然就此中的複合材料而言，部分地容許藉由混合Fe的d-軌域與周圍氧原子的p-軌域以及使離子性Fe配位幾何形狀脫離理想的八面體幾何形狀。與前邊緣區有關的能量對Fe氧化態而言是敏感的。有關前邊緣區之強度對於中心對稱而言是敏感的，並且最具中心對稱性的Fe配位幾何形狀與最低強度有關。前邊緣區的強度最小值與八面體對稱性有關，並且前邊緣區

及比較材料係分別以「II」、「IV」和「CM」表示)。使用所有可能的散射路徑之Fe-O環境的FEFF擬合分析之理論結構的示意圖(僅顯示第一波峰)亦顯示於第八圖中。就三種材料之每一者而言,徑向結構函數顯示隨著原子間距離提高,二個強波峰之後為二個較弱波峰。與波峰有關的原子間距離接近反向散射邊緣的半徑。針對三種材料之每一者,使用所有可能的 LiFePO_4 散射路徑的FEFF擬合分析之理論結構定量地分析對應於原子間距離為至多約4.1 Å之最初三個訊號峰。第一訊號峰、第二訊號峰及第三訊號峰的配位原子經測定分別為氧、磷及鐵。

針對二種複合材料與比較材料中之每一者進行FEFF擬合分析,以生成如以下表7中所示之結構參數,其中 Z_a-Z_b 代表中間吸收物和散射原子(或路徑)相關性,CN為配位數,R為原子間距離, s^2 代表Debye-Waller無序參數,並且折減係數為6/5.0315。

表7:複合材料和比較材料之FEFF擬合分析數據

材料	Z_a-Z_b	CN	$R(\text{\AA})$	$s^2(\text{\AA}^2 10^{-3})$
複合材料II	Fe-O	5.1766	2.0804	1.124
複合材料IV	Fe-O	5.1287	2.0830	1.076
比較材料	Fe-O	5.0815	2.0830	1.142

藉由假設表7中所示之Fe-O原子間距離得到第一訊號峰的最佳擬合結果。根據文獻,藉由假設三種不同的Fe-O

距離分別為 1.9912 Å、2.1223 Å 和 2.2645 Å 可得到 LiFePO_4 之最佳擬合數據。請參見 *Electrochimica Acta*. **50**, 5200-5207 (2005)。二種複合材料與比較材料之數據比較顯示相當微細的改變，例如微小的結構重組以及 Fe-O 配位和 Fe-O 原子間距離之最小變化(如表 7 所示)。

咸信本實施例的結果證實二種複合材料之每一氧化物成分 B 係與 LiFePO_4 共結晶，而非塗覆及/或摻雜 LiFePO_4 成分。一般而言，當摻雜未經修飾的 LiFePO_4 材料時，一些有關 Fe^{2+} 以及氧化物中 M 的特性以及與徑向結構函數的第一波峰有關的原子間距離將不同於或有明顯改變相較於未經修飾的材料。EXAFS 頻譜的結果顯示二種複合材料和比較材料之有關 Fe^{2+} 的前邊緣區波峰實質上是相同的。此等結果顯示二種複合材料和比較材料之有關 Fe^{2+} 的前邊緣區波峰的吸收強度僅稍微不同，並且充分地表示 Fe 氧化態中無明顯的擾動。徑向結構函數測定的結果顯示與二種複合材料和比較材料的第一波峰有關之原子間距離實質上是相同的。二種複合材料與比較材料之數據比較顯示相當微細的改變，例如微小的結構重組以及 Fe-O 配位和原子內 Fe-O 距離之最小變化。

實施例 11：複合材料和比較材料的結構分析

藉由使用 Cr K-邊緣延伸式 X 射線吸收精細結構

頻譜中缺少更遠原子的強波峰特徵。咸信結果證實複合材料的Cr主要呈結晶態 Cr_2O_3 形式。

在 Cr_2O_3 晶體構造中，Cr原子係八面體配位於第一配位外殼的六個氧原子(三個在 $1.96\text{\AA}$ 及三個在 $2.01\text{\AA}$)以及四個在第二配位外殼中之Cr原子(一個在 $2.65\text{\AA}$ 及三個在 $2.88\text{\AA}$)，並且具有交替的氧和Cr鄰接外殼。使用至多 $4.0\text{\AA}$ 之單一和顯著多重散射路徑複合材料和比較材料進行FEFF擬合分析，以產生如以下表8中所示之結構參數，其中 Z_a-Z_b 代表中間吸收物和散射原子(或路徑)相關性，CN為配位數，R為原子間距離， s^2 代表Debye-Waller無序參數，並且折減係數為6/5.0315。

表8:複合材料和比較材料之FEFF擬合分析數據

材料	Z_a-Z_b	CN	$R(\text{\AA})$	$s^2(\text{\AA}^2 10^{-3})$
複合材料V	Cr-O	4.4274	1.9857	1.142
比較材料	Cr-O	4.7297	1.9876	3.765

如圖9中所示，在 $3.6\text{\AA}^{-1}$ 與 $13.5\text{\AA}^{-1}$ 之間的有限k-空間範圍內(R至多在 $2\text{\AA}$ 之範圍內，尤其約 $1.98\text{\AA}$)，可得到複合材料與比較材料之EXAFS頻譜間之良好的擬合效果。針對複合材料與比較材料間之FEFF擬合分析間可得到良好的擬合效果，如表8所示，前者顯示六個氧原子在距離 $1.9857\text{\AA}$ 處。

咸信本實施例的結果擬合結論為，複合材料的中心Cr [S]

別以「III」和「CM」表示)。複合材料和 V_2O_3 比較材料之FEFF擬合分析的理論結果之示意圖亦顯示於第十圖中(其中複合材料V之擬合)和比較材料之擬合分別顯示為「III fit」和「CM fit」。

針對複合材料與 V_2O_3 比較材料中之每一者進行FEFF擬合分析，以生成如以下表9中所示之結構參數，其中 Z_a-Z_b 代表中間吸收物和散射原子(或路徑)相關性，CN為配位數，R為原子間距離， s^2 代表Debye-Waller無序參數，並且折減係數為6/5.0315。

表9:複合材料和比較材料之FEFF擬合分析數據

材料	Z_a-Z_b	CN	$R(\text{\AA})$	$s^2(\text{\AA}^2 10^{-2})$
複合材料III	V-O	3.7039	1.9996	2.264
比較材料 V_2O_3	V-O	2.2902	1.9681	5.449

如圖10中所示，在 $3.95 \text{ \AA}^{-1}$ 與 $12.55 \text{ \AA}^{-1}$ 之間的有限k-空間範圍內(R為在至多 $2 \text{ \AA}$ 之範圍內，尤其約 $1.99 \text{ \AA}$)，可得到複合材料與比較材料之EXAFS頻譜間之良好的擬合效果。針對複合材料與比較材料間之FEFF擬合分析間可得到良好的擬合效果，如表9所示，前者顯示六個氧原子在距離釩原子1.9996處。

威信本實施例的結果擬合結論為，複合材料的中心V比比較材料的中心Vr更接近理想的八面體 VO_6 結構。

實施例13：複合材料和比較材料的結構分析

藉由使用 Ti K-邊緣延伸式 X 射線吸收精細結構 (EXAFS) 頻譜分析複合材料 II 以及二種比較材料金紅石 TiO_2 和銳鈦礦 TiO_2 。針對複合材料 II 所生成的頻譜(強度 (a.u.) 對能量 (eV)，未顯示)顯示在約 4950 eV 至約 5100 eV 範圍內(與有關金紅石 TiO_2 之範圍內相似)之波峰。

實施例14：複合材料和比較材料的結構分析

一般而言，歸因於陽離子相對於相鄰氧原子運動之振動模式對於氧主體中的陽離子之點群對稱性是敏感的。可使用傅利葉紅外線 (FTIR) 頻譜研究密集堆積的氧原子的晶格中之陽離子。

使用室溫下之 FTIR 頻譜分析複合材料和比較材料 LiFePO_4/C 。在 400公分^{-1} 至 4000公分^{-1} 頻率範圍內之複合材料的頻譜 ($T(\%)$ 對頻率 (公分^{-1})) 係顯示於第十一圖 A 中。在 400公分^{-1} 至 1500公分^{-1} 頻率範圍內之複合材料和比較材料的頻譜 ($T(\%)$ 對頻率 (公分^{-1})) 係顯示於第十一圖 B 中(其中複合材料 II 以及比較材料係分別以「II」和「CM」表示)。

針對無機氧化物，八面體孔隙(例如 LiO_6 中之鹼金屬陽離子)中之陽離子的共振頻率係位於 200公分^{-1} 至 400公分^{-1} 頻率範圍內。針對原磷酸鹽，陽離子的共振頻率係位於 520

公分⁻¹至580公分⁻¹和1000公分⁻¹至1060公分⁻¹二個主要頻率範圍內。複合材料的頻譜顯示在800公分⁻¹至1200公分⁻¹頻率範圍內之五個波峰，咸信可確認PO₄陰離子之存在。此頻譜顯示在2500公分⁻¹至3500公分⁻¹頻率範圍內沒有明顯的吸收峰，咸信可確認Fe(OH)₂不存在於複合材料中。咸信在約547公分⁻¹之波峰和在約638公分⁻¹之波峰可歸因於具有不同鏈長之P-O-P基團的拉伸振動，並且在約966公分⁻¹之波峰可歸因於P-O-P彎曲模式。咸信在約463公分⁻¹之波峰可歸因於O-P-O和O=P-O基團的彎曲諧波，並且在約1043公分⁻¹之波峰可歸因於金屬-(PO₄)₃鍵結振動。咸信第十一圖B中所示之頻譜顯示複合材料的信號峰位置相對於比較材料之明顯位移，這代表不同材料的結構中之差異。

實施例15：含有複合材料之電化學可逆性半電池及其效能

依照有關實施例8所述之方式，使用不同的複合材料（即 LiFePO₄·TiO₂/C、LiFePO₄·V₂O₃/C、LiFePO₄·MnO/C, LiFePO₄·CoO/C、LiFePO₄·NiO/C、LiFePO₄·CuO/C, LiFePO₄·ZnO/C、LiFePO₄·MgO/C、LiFePO₄·Al₂O₃/C 及 LiFePO₄·SiO₂/C)和使用比較材料(未經修飾的LiFePO₄/C)製備鈕扣型電化學可逆式半電池。測試上述的每一鈕扣型電化學可逆式半電池，以決定在室溫下經過若干充電/放電循環之相關的充電和放電特性。使用以下參數：施加的充電電壓和施加的放電電壓每一者係在2.5伏特至4.3伏特之 [S]

範圍內；充電速率和放電速率，每一者係設定為C/10；以及室溫條件。以電流密度0.1C測定第一次充電-放電循環之充電容量(mAh/克)和放電容量(mAh/克)。

針對含有複合材料之電化學可逆性半電池所得到的結果(電位(V)對容量(mAh/克)顯示於第十二圖中，第一次充電容量為約70 mAh/克，並且第一次放電容量為約55 mAh/克。針對含有每一種複合材料之電化學可逆性半電池所得到的第一次充電容量為約70 mAh/克顯示於第十三圖中，其中每一複合材料係簡單地由其氧化物成分鑑定，第一次充電容量為從約100 mAh/克(針對 $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$)至約145 mAh/克(針對 $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{TiO}_2/\text{C}$)或約155 mAh/克($\text{LiFePO}_4 \cdot \text{MnO}/\text{C}$)。咸信每一種複合材料之特徵在於導電率大於比較材料之晶體單元以及大於比較材料之導電率，故有關每一複合材料之鋰離子移動和電子轉移程序比有關複合材料更快。咸信此種差異造成與每一複合材料有關之放電容量大於與複合材料有關者。咸信當使用高充電和放電速率時，此種差異將提供類似的結果。

每一種含有複合材料之半電池(有時稱為複合材料半電池)以及含有比較電池之半電池(有時稱為比較材料半電池)歷經C/10速率之恆電流充電和放電。雖然半電池的極化作用是低的(暗示觀察到的電壓接近平衡值)，但在恆電流測量中之低和高充電速率下之傾斜電壓曲線經常歸因於動力限制。此中之恆電流測量係用以提供有關平衡非理想配比程度之限定的資訊。

「原型」複合材料半電池和比較材料半電池的恆電流充電和放電結果(電位(V)對常態化的容量(%))顯示於第十四圖(放電)和第十五圖(充電)中(其中「原型」複合材料和比較材料分別以「原型」和「CM」顯示)。在此，原型複合材料半電池的結果係以以上所列的每一比較材料半電池的結果平均值為基礎。與放電曲線平坦區有關的平均值，就原型複合材料半電池而言，比比較材料半電池稍高，並且與充電曲線平坦區有關的平均值，就原型複合材料半電池而言，比比較材料半電池稍低。如第十四圖中所示，原型複合材料半電池的放電曲線平坦區顯示增加現象，而比較複合材料半電池的放電曲線平坦區則不是如此。如第十五圖中所示，原型複合材料半電池的充電曲線平坦區顯示降低現象，而比較複合材料半電池的充電曲線平坦區則不是如此。咸信此等相對差異性不歸因於兩種電池間之極化差異，而是兩種電池間之熱力學差異，受到與原型複合材料半電池有關的開路電壓(OCV)所反映的後者差異性比有關比較複合材料半電池之OCV高約0.01伏特。

與原型複合材料半電池有關之放電和充電曲線的更固定或更不固定的電壓平坦區比比較複合材料半電池為廣。咸信原型複合材料半電池的平坦區之較大的相對寬度代表半電池中所用的材料之共結晶作用。此等平坦區的寬度暗示與此種共結晶作用有關的組成範圍的寬度。咸信這意味著就原型複合材料半電池而言，在半電池的複合材料中有涉及共結晶作用之寬組成範圍。

咸信本實施例的結果擬合結論為，複合材料半電池之放電比比比較複合材料半電池之放電更可使用較高的C速率，由複合材料半電池比由比較複合材料半電池更可放出現增加現象之較高電壓或功率，並且複合材料半電池之充電比比比較複合材料半電池之充電更可使用展現降低現象之較低電壓或功率。咸信此等差異可歸因於用於複合材料半電池中所用的共結晶態單元的電化學行為。

咸信此中所述之複合材料與比較材料(例如 LiFePO_4) 不同之重要方式在於其僅摻雜及/或塗覆金屬氧化物成分。舉例來說，咸信此等複合材料具有例如相對於比較材料之增強的性質，例如離子擴散性、電子導電性及放電特性及/或晶格安定性。咸信此中所述之複合材料特別適用於電化學應用。舉例來說，含有此一複合材料製成的電極之電化學電池、傳感器或電池(例如可再充電鋰電池)，可提供良好的充電/放電容量、良好的充電/放電容量保留率及/或良好的充電/放電速率容量。

熟習本技藝之人士當可明白，許多修飾、方法及各種結構是可行的。關於瞭解、信任、理論、基本假設及/或操作或預示例，可解釋或說明各種態樣、特徵或具體例，雖然應瞭解任一種特殊的瞭解、信任、理論、基本假設及/或操作或預示例不受限制。惟，以上所述僅為本發明之較佳實施例，舉凡熟悉本案技藝之人士援依本發明之創作精神所作之等效修飾或變化，皆應涵蓋在本案所載之申請專利範圍內。

【圖式簡單說明】

第一圖A和第一圖B係為可由界面活性劑促進之金屬與含磷酸鹽溶液之反應的示意圖。第一圖A和第一圖B可共同稱為第一圖。

第二圖係前驅物顆粒的示意圖。

第三圖A、第三圖B和第三圖C為可於處理前驅物顆粒過程中形成之材料的結構的示意圖。

第四圖A、第四圖B、第四圖C、第四圖D和第四圖E為分別顯示三種不同的複合材料和比較材料的顆粒表面形態(於實施例5中說明)之照片圖。第四圖D為第四圖C中所示的複合材料的EDS頻譜的示意圖(於實施例5中說明)。

第五圖A和第五圖B為實施例7中得到的循環伏安示意圖。第五圖A和第五圖B可共同稱為第五圖。

第六圖為有關二種複合材料和比較材料所得到的繞射圖案之示意圖(於實施例9中說明)。

第七圖為有關二種複合材料和比較材料所得到的有關二種複合材料和比較材料所得到的X-射線吸收頻譜(吸收度對能量(eV))的示意圖，其中放大區域出現在插圖中(於實施例10中說明)。

第八圖為有關二種複合材料和一種比較材料所得到的原子間距離 $R(\text{\AA})$ 的函數之徑向結構函數(FT大小)的示意圖，其包含 LiFePO_4 的FEFF擬合分析的理論結果(僅顯示第一波峰)之示意圖(於實施例10中說明)。

第九圖為有關複合材料和比較材料所得到的原子間距離 $R(\text{\AA})$ 的函數之徑向結構函數(FT大小)的示意圖，其包含一種複合材料和一種比較材料的FEFF擬合分析的理論結果之示意圖(於實施例11中說明)。

第十圖為有關複合材料和比較材料所得到的原子間距離 $R(\text{\AA})$ 的函數之徑向結構函數(FT大小)的示意圖，其包含一種複合材料和一種比較材料的FEFF擬合分析的理論結果之示意圖(於實施例12中說明)。

第十一圖A為在特定頻率範圍內有關一種複合材料所得到之傅立葉紅外線頻譜(穿透率(%)對頻率(公分⁻¹))的示意圖，並且第十一圖B為在特定頻率範圍內有關一種複合材料和一種比較材料所得到之傅立葉紅外線頻譜(穿透率(%)對頻率(公分⁻¹))的示意圖(於實施例14中說明)。

第十二圖為有關含有複合材料之半電池所得到的充電和放電結果(電位(V)對容量(mAh/克))的示意圖(於實施例15中說明)。

第十三圖為有關若干含有不同複合材料之半電池所得到的第一次放電容量(mAh/克)的示意圖(於實施例15中說明)。

第十四圖為有關含有原型複合材料之半電池和含有比較材料之半電池所得到的放電結果(電位(V)對常態化容量(%))的示意圖，其中放大區域出現在插圖中(於實施例15中說明)。

第十五圖為有關含有原型複合材料之半電池和含有比較材料之半電池所得到的充電結果(電位(V)對常態化容量(%))的示意圖，其中放大區域出現在插圖中(於實施例15中說明)。

【主要元件符號說明】

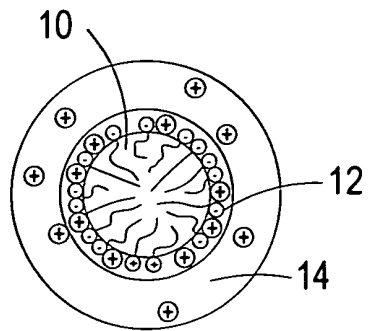
- 10 金屬顆粒
- 12 保護膜
- 14 界面活性劑擴散層
- 20 主體部分
- 22 邊緣或邊界部分
- 24 最內層
- 26 最外層
- 30 聚合物鏈
- 32 八面體
- 34 四面體
- 38 離子
- 40 共結晶態結構
- 42 主體共結晶態部分
- 44 邊緣部份
- 46 碳粒
- 48 共結晶態結構
- 50 複合材料
- 52 深部分
- 54 邊緣部分
- 56 較淺或半透明外部

五、中文發明摘要：

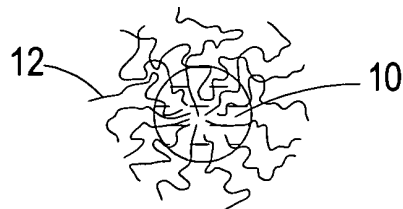
本發明揭示一種適用於電化學氧化還原反應之組成物。組成物可包含一種以通式 M_yXO_4 或 $A_xM_yXO_4$ 表示之材料，其中A(若存在的話)、M與X中之每一者彼此獨立地代表至少一元素，O代表氧，並且x(若存在的話)與y中之每一者代表一數目，以及一種元素的氧化物，其中材料和氧化物是共結晶態的，及/或其中組成物的結晶結構單元的體積大於單獨使用材料的結晶結構單元的體積。本案亦揭示含有組成物之電極，以及含有此一電極之電化學電池。本案亦揭示一種適用於電化學氧化還原反應之組成物的製備方法。

六、英文發明摘要：

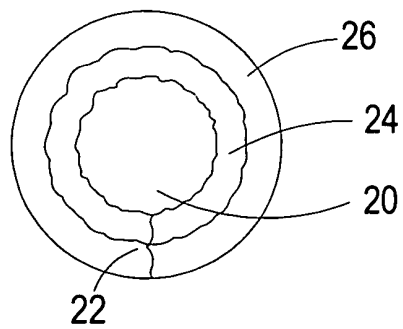
A composition for use in an electrochemical redox reaction is described. The composition may comprise a material represented by a general formula M_yXO_4 or $A_xM_yXO_4$, where each of A (where present), M, and X independently represents at least one element, O represents oxygen, and each of x (where present) and y represent a number, and an oxide of at least one element, wherein the material and the oxide are cocrystalline, and/or wherein a volume of a crystalline structural unit of the composition is larger than a volume of a crystalline structural unit of the material alone. An electrode comprising such a composition is also described, as is an electrochemical cell comprising such an electrode. A process of preparing a composition for use in an electrochemical redox reaction is also described.



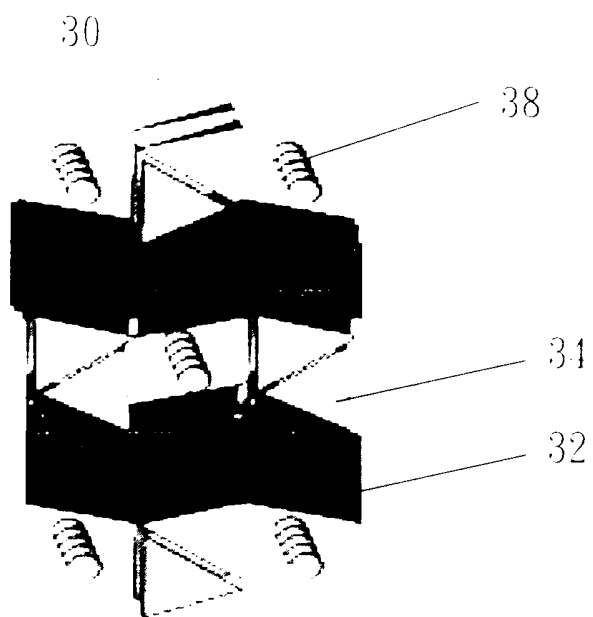
第一圖A



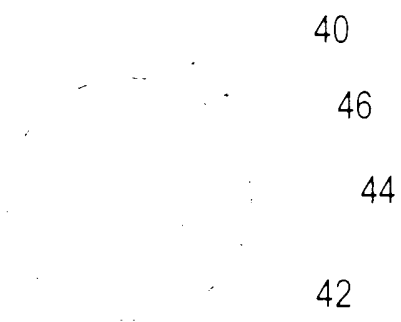
第一圖B



第二圖



第三圖A

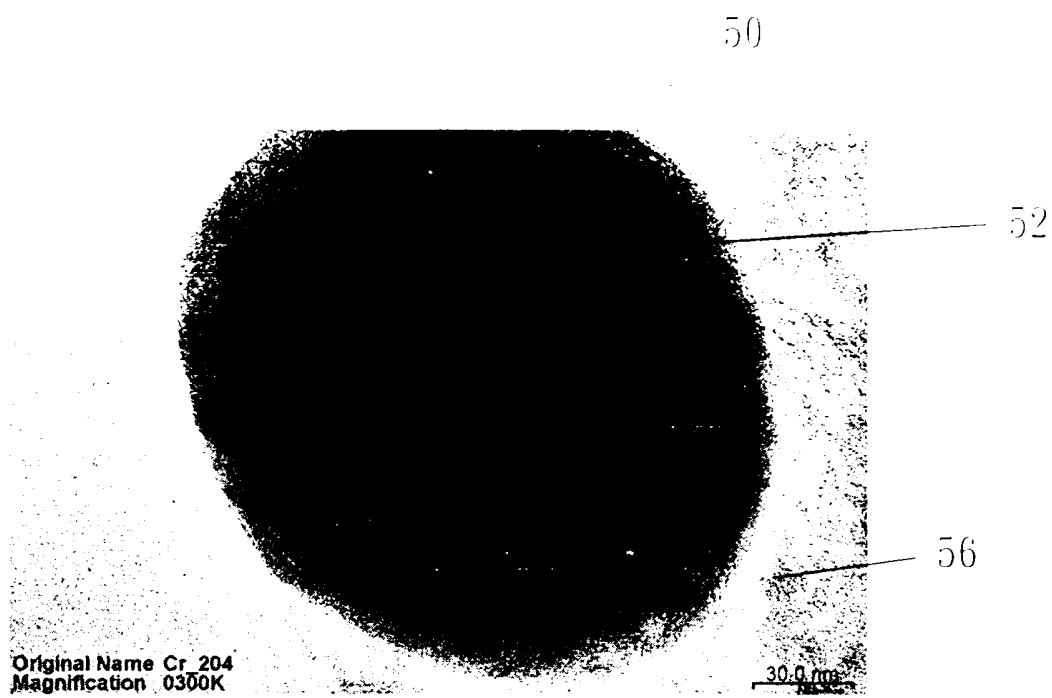


第三圖B

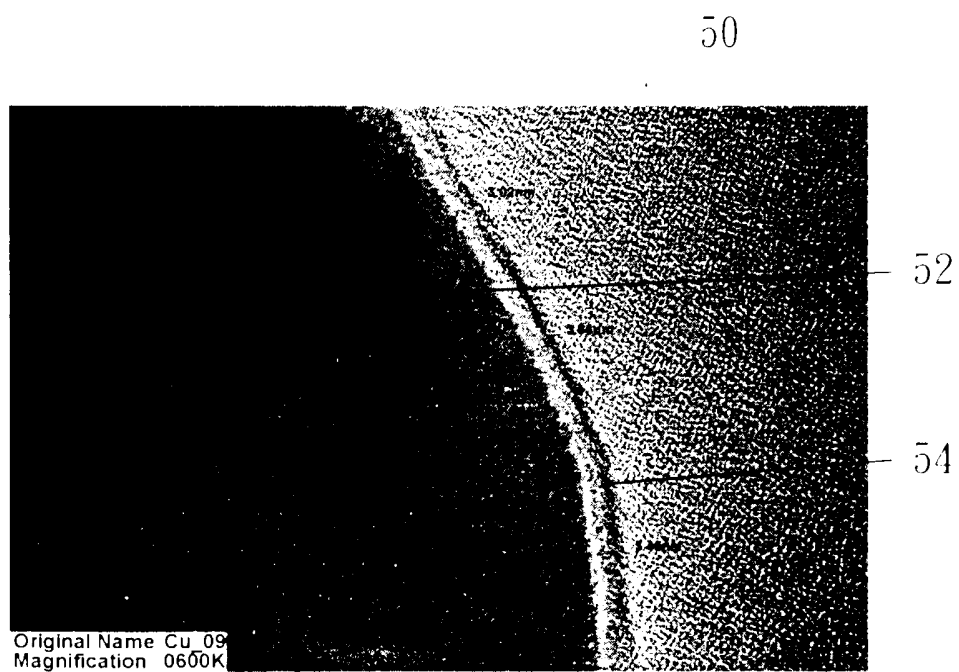
48

42

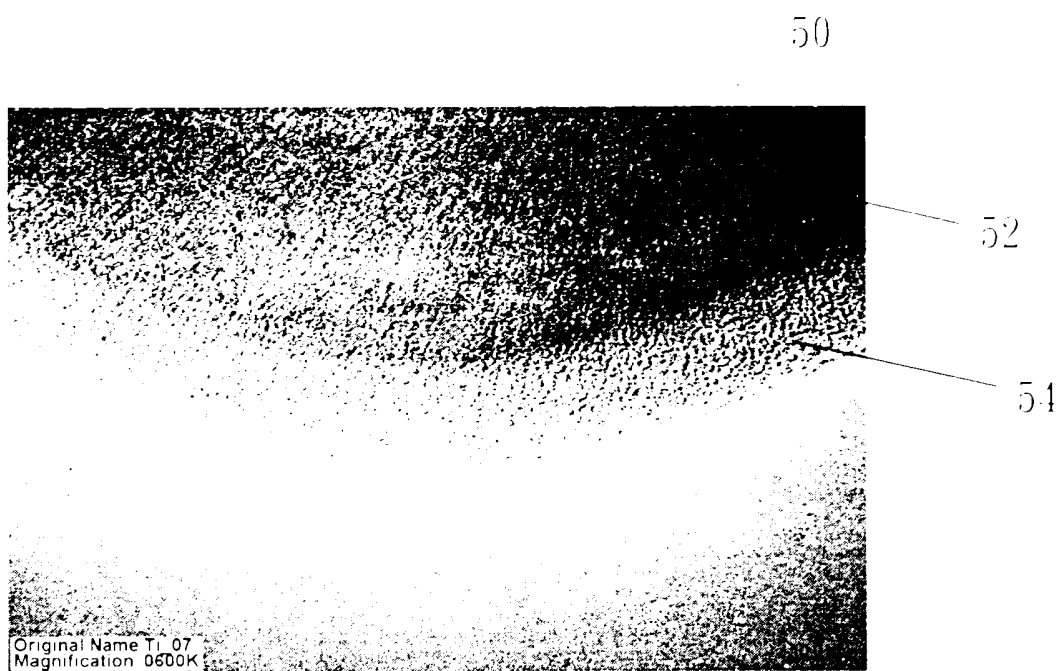
第三圖C



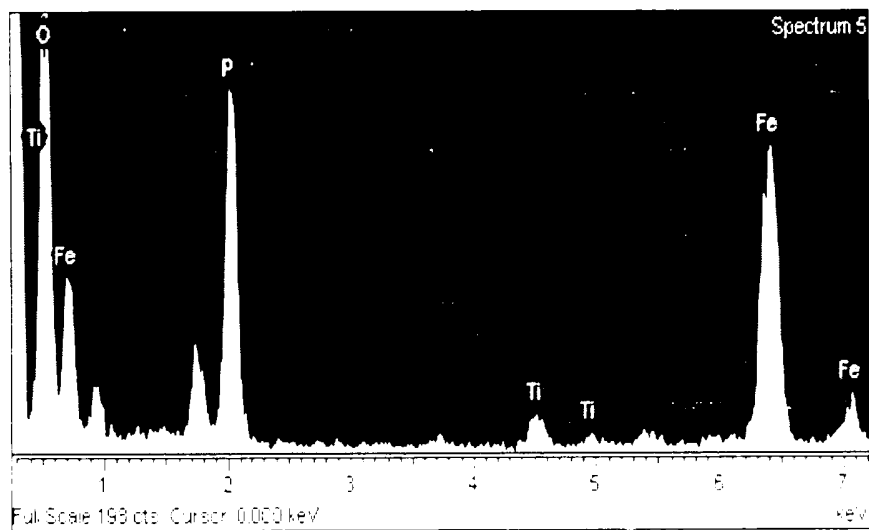
第四圖A



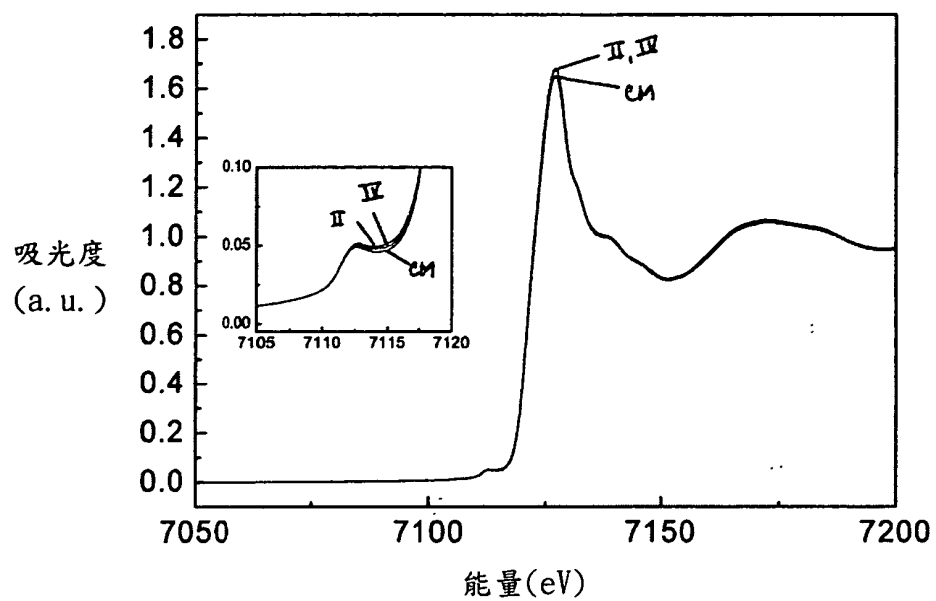
第四圖B



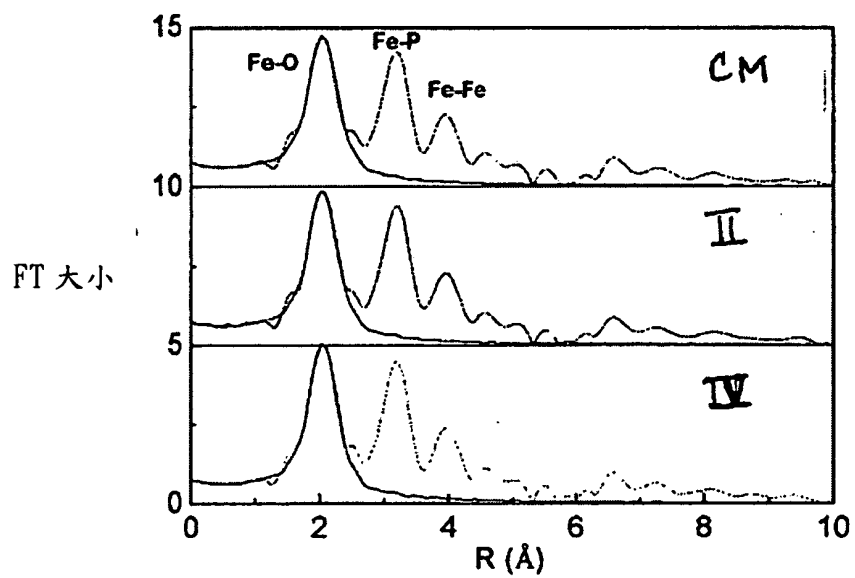
第四圖C



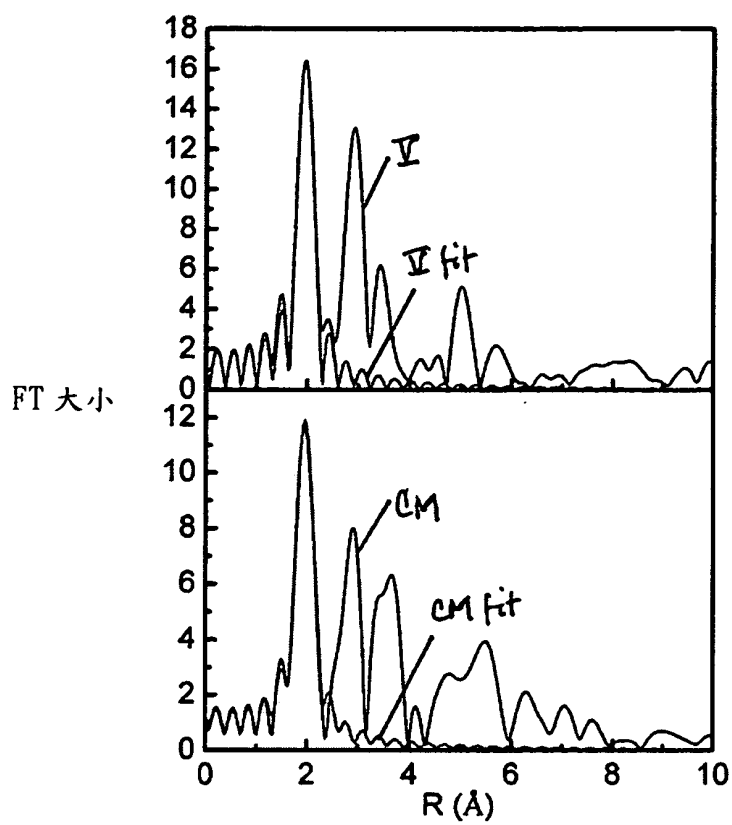
第四圖D



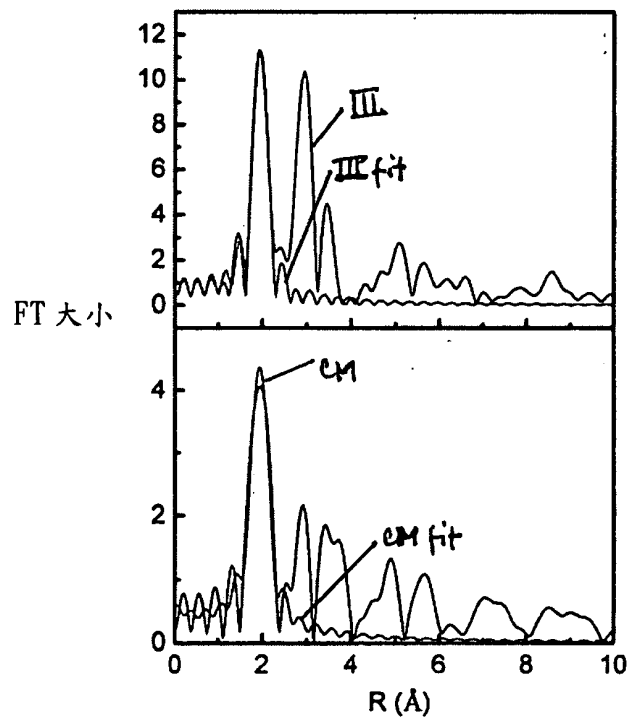
第七圖



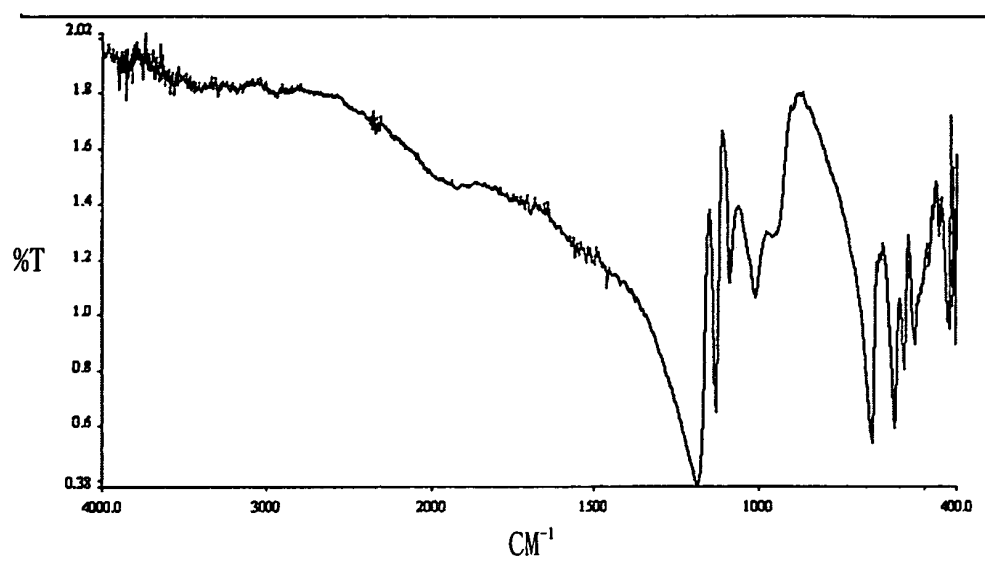
第八圖



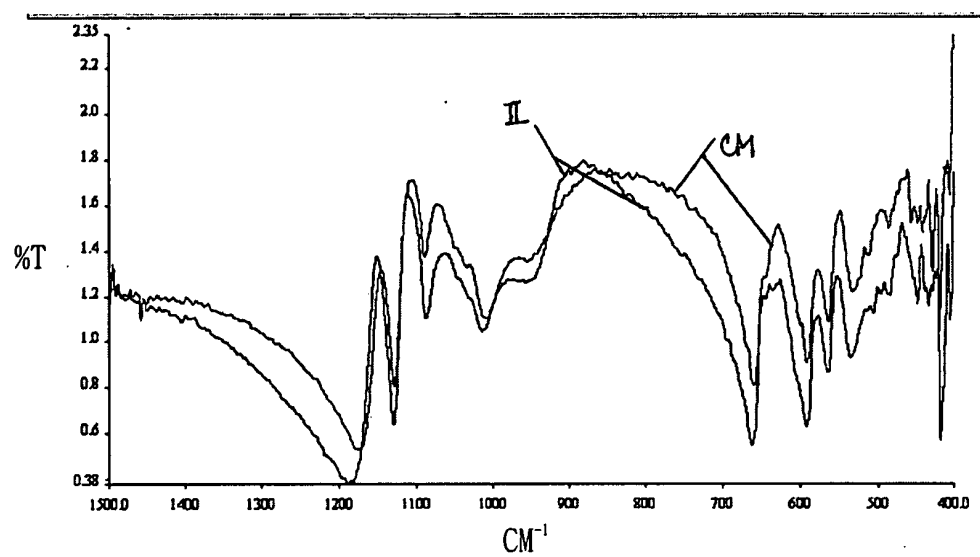
第九圖



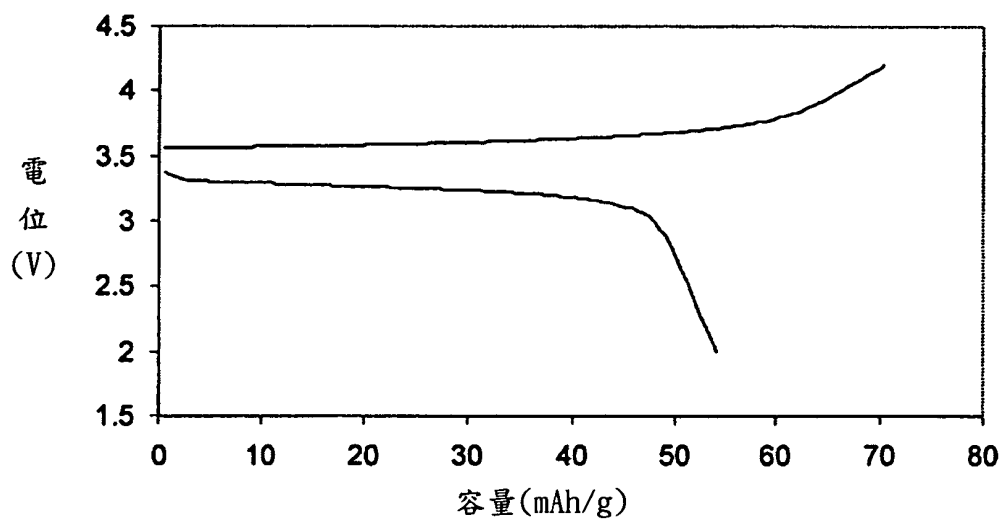
第十圖



第十一圖A

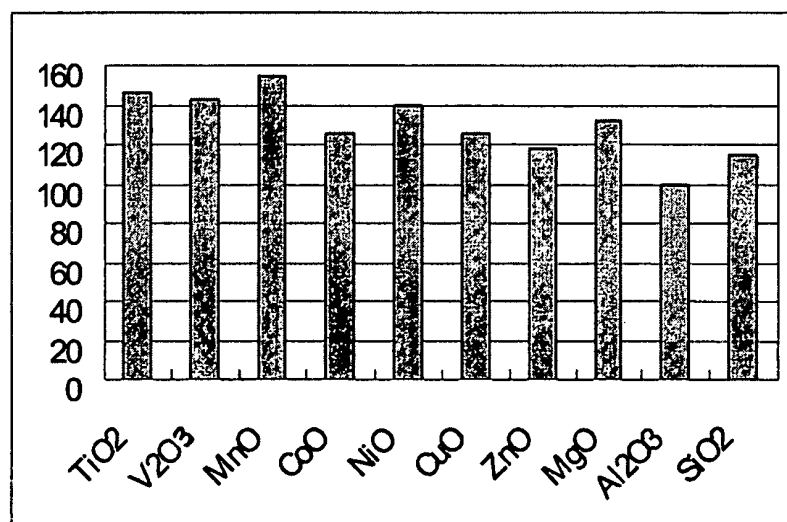


第十一圖B

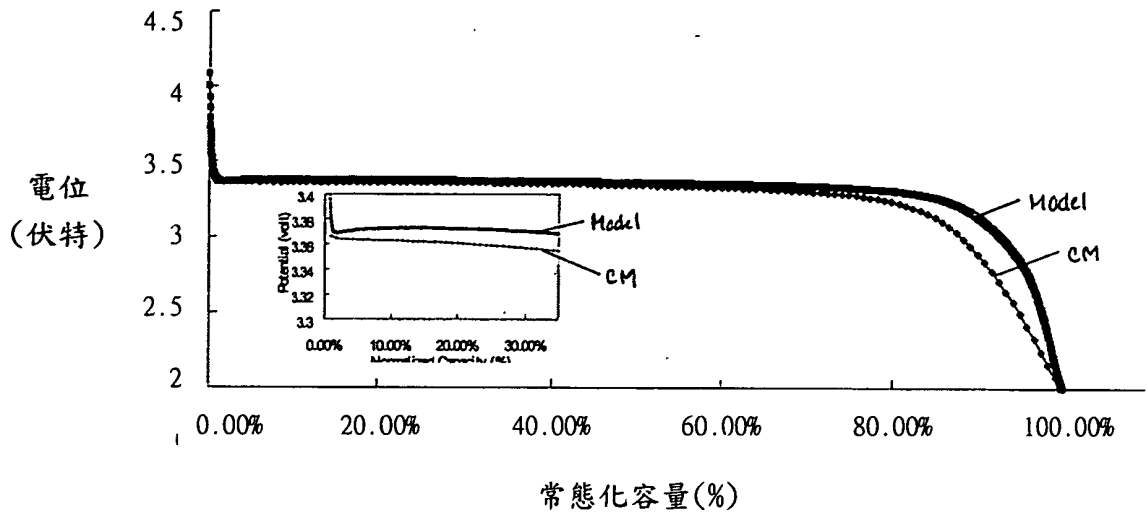


第十二圖

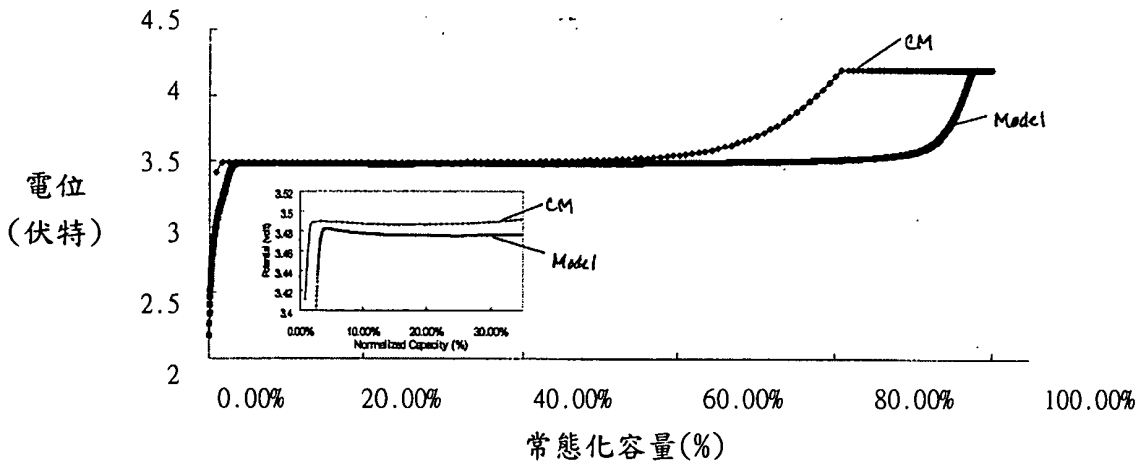
第一次放電容量
(mAh/克)



第十三圖



第十四圖



第十五圖

公告本

101年02月24日修正頁

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：97122713

※申請日期：97.6.18

※IPC分類：

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/36 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

電化學組成物及相關技術/ELECTROCHEMICAL COMPOSITION AND
ASSOCIATED TECHNOLOGY

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

台灣立凱電能科技股份有限公司/

Advanced Lithium Electrochemistry Co., Ltd

代表人：(中文/英文) 王天來 / WANG, TIEN LAI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

桃園縣桃園市興華路2之1號 /

No. 2-1, Singhua Rd., Taoyuan City, Taoyuan County, 330, Taiwan,
R.O.C.

國籍：(中文/英文) 中華民國/TW

三、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 廖本傑 LIAW, BEN JIE

2. 劉文仁 LIU, WEN REN

3. 張聖時 CHANG, SHENG SHIH

國籍：(中文/英文)

1. 中華民國/TW

2. 中華民國/TW

3. 中華民國/TW

如所示，針對半電池之一而言，有關初放電之比容量達到約144 mAh/克，而有關第十次放電之比容量達到約146 mAh/克。結果證實使用此中所述的複合材料之電化學可逆式半電池展現良好的充電-放電效能以及良好的充電-放電循環安定性。

實施例9：複合材料的繞射圖案和結構參數

如上有關實施例4之說明，製備 $\text{Li(I)Fe(II)PO}_4 \cdot \text{TiO}_2/\text{C}$ 複合材料(即複合材料II)以及 $\text{Li(I)Fe(II)PO}_4 \cdot \text{CuO}/\text{C}$ 複合材料(即複合材料IV)。針對每一複合材料，透過粉末X-射線繞射儀(使用Cu K α 輻射，掃描速率為每10秒0.1度，2 θ 軸為10至50度，以及溫度為300K)得到有關複合材料的粉末之繞射圖案。每一複合材料的繞射線顯示斜方晶系晶體結構。使用電腦軟體以改良測定複合材料之結構參數的結果。

有關此等複合材料之結構或晶格參數係透過Reitveld改良法測定，並且顯示於以下表2中。有關每一此種複合材料所得到之繞射圖案(強度(cts)對2 θ (度))連同有關比較材料(未經修飾的 LiFePO_4/C (未摻雜的))之繞射圖案係顯示於第六圖中。第六圖中所示之三個圓形區域顯示有關複合材料II和 IV(在第六圖中分別以「II」和「IV」顯示)之圖

案相對於比較材料的圖案(在第六圖中以「CM」顯示)之差異性。

與 $\text{Li(I)Fe(II)PO}_4 \cdot \text{TiO}_2/\text{C}$ 和 $\text{Li(I)Fe(II)PO}_4 \cdot \text{CuO}/\text{C}$ 有關的個別圖案之每一者具有陡峭、輪廓明顯的 Bragg 波峰，這代表純結晶相之存在。每一此等圖案無法顯示有關每一材料的碳成分之波峰，以及可能有關不純物之波峰。咸信每一此等圖案證實形成具有出現於 10 至 50 度之 2θ 範圍內之微變化之共結晶態結構。在前者之例子中，圖案證實共結晶相中之磷鐵鋰礦 Li(I)Fe(II)PO_4 和金屬氧化物 TiO_2 ，其中具有良好結構之金紅石 TiO_2 係位於 2θ 為約 27 度和約 41 度。在後一例中，圖案證實共結晶相中之磷鐵鋰礦 Li(I)Fe(II)PO_4 和金屬氧化物 CuO ，其中具有良好結構之 CuO 係位於 2θ 為約 43 度。每一此等圖案與有關 LiFePO_4/C 者不同。如上有關實施例 6 中所述，有關 $\text{Li(I)Fe(II)PO}_4 \cdot \text{TiO}_2/\text{C}$ 複合材料之晶格參數與有關 LiFePO_4 組成物之晶格參數不同。

在塗覆金屬氧化物之 LiCoO_2 中，有關金屬氧化物之波峰已被報告為顯示金屬氧化物分布於 LiCoO_2 材料中。*Electrochemical and Solid-State Letters*, **6**, A221-A224 (2003); *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 3367 (2001)。塗氧化鋯之 LiCoO_2 的 XRD 圖案已顯示有關位於 2θ 為約 30 度之 LiCoO_2 之主峰以及小的寬峰。*Electrochemical and Solid-State Letters*, **6**, A221-A224 (2003)。咸信此種小的寬峰代表存在為 LiCoO_2 材料周圍之塗層之氧化物成分(在此為氧化鋯)。

97年9月17日 (A) 王裕良

的強度最大值與四面體配位有關。

如第七圖所示，二種複合材料和比較材料的前邊緣區強度峰與超過7110 eV之能量有關。由於針對 Fe^{2+} 可觀察到相同的能量，故咸信大部分此等材料中之Fe的價態為+2。在此等前邊緣區波峰的能量或吸收強度中沒有涉及二種複合材料中之氧化物成分B存在之變化。咸信微量的此等成分造成二種複合材料中之少許或相當不明顯的Fe價態擾動。

亦如第七圖所示，對應於約7125 eV之吸收峰的強度，就二種複合材料而言，高於比較材料。咸信當二種複合材料與比較材料之光譜的相對比較時亦如此。咸信二種複合材料的產生較高強度是反映出增加二種複合材料中 LiFePO_4 顆粒表面層中鐵離子的d-軌域未填滿的數目。再者，咸信二種共結晶複合材料的氧化物成分B可更容易地從 Fe^{2+} 吸引3d電子，藉以在此等離子的3d軌域中產生電洞並且在二種複合材料中引起增加的p型導電性。

使用標準校正程序，包含背景減除、能量校正、常態化以及不同軌域之 k^3 數據權重來處理Fe K-邊緣EXAFS頻譜，並且，俾產生 $k^3\chi(k)$ 函數。為了比較目的，使用標準散射路徑使三個頻譜分別擬合二種複合材料與比較材料所產生的EXAFS頻譜。針對二種複合材料與比較材料之每一者，在0與 $15 \text{ \AA}^{-1}$ 之間的有限k-空間範圍內進行 $k^3\chi(k)$ 之傅立葉轉換，以提供對應的徑向結構函數(FT大小)，如第八圖所示係為原子間距離 $R(\text{\AA})$ 的函數(其中複合材料II和IV以

97.9.19

(EXAFS)頻譜分析複合材料V以及比較材料(具有氧化態3+之 Cr_2O_3)。每一Cr K-邊緣EXAFS頻譜係使用IFEFFIT基礎套裝軟體(參照B. Ravel, et al., *J. Synchrotron Radiat.* **12**, 537 (2005))和FEFF6碼(參照Rehr et al., *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3397)處理，其中光電散射路徑從假設的原子分布計算ab開端。可得到所生成的頻譜(強度(a.u.)對能量(eV)，未顯示)，其中能階係相對於金屬的Cr K-邊緣能量(5989.0 eV)。二種材料的前邊緣區的波峰幾乎相同，代表複合物中之鉻的平均氧化態主要為3+。

以類似上述有關實施例10所述之方式處理每一Cr K-邊緣EXAFS頻譜。針對複合材料與比較材料之每一者，在 $3.6\text{\AA}^{-1}$ 與 $13.5\text{\AA}^{-1}$ 之間的有限k-空間範圍內進行 $k^3_\chi(k)$ 之傅立葉轉換，以提供對應的徑向結構函數(FT大小)，如第九圖所示係為原子間距離R($\text{\AA}$)的函數(其中複合材料V以及比較材料係分別以「V」和「CM」表示)。複合材料和比較材料之FEFF擬合分析的理論結果之示意圖亦顯示於第九圖中(其中複合材料V之擬合和比較材料之擬合分別顯示為「V fit」和「CM fit」)。

就複合材料而言，頻譜顯示出三個主峰，代表Cr原子附近最接近配位原子之貢獻。就具有六方晶系晶體結構之比較材料而言，頻譜顯示出三個主峰，代表半徑低於 $4\text{\AA}$ 之Cr原子附近最接近配位原子之貢獻(請參照C. Engemann, et al., *Chemical Phys.* **237**, 471 (1998))。此等頻譜的第一波峰(代表最接近Cr原子之配位原子之貢獻)相當類似。在兩

比比比較材料的中心Cr更接近理想的八面體 CrO_6 結構。

實施例12：複合材料和比較材料的結構分析

藉由使用V K-邊緣延伸式X射線吸收精細結構(EXAFS)頻譜分析複合材料III以及比較材料 V_2O_3 、 VO_2 和 V_2O_5 ，以描繪共結晶態結構的特徵。可得到所生成的頻譜(強度(a.u.)對能量(eV)，未顯示)，其中能階係相對於金屬的V K-邊緣能量(5465.0 eV)。二種材料的前邊緣區的波峰幾乎相同，代表複合物中之鈮的平均氧化態主要為3+。

就複合材料而言，頻譜顯示出三個主峰，代表V原子附近的最接近配位外殼之貢獻。就具有三角形晶體結構之 V_2O_3 複合材料而言，頻譜顯示出三個主峰，代表V附近的最接近配位原子之貢獻。複合材料的頻譜比其他比較材料的任一頻譜更類似 V_2O_3 比較材料的頻譜。就複合材料的頻譜和 V_2O_3 比較材料的頻譜而言，缺乏更遠的原子的強波峰特性。咸信結果證實複合材料的V主要呈結晶態 V_2O_3 形式。

以類似上述有關實施例11所述之方式處理有關複合材料和 V_2O_3 比較材料之每一V K-邊緣EXAFS頻譜。針對複合材料與 V_2O_3 比較材料之每一者，在 $3.95 \text{ \AA}^{-1}$ 與 $12.55 \text{ \AA}^{-1}$ 之間的有限k-空間範圍內進行 $k^3_\chi(k)$ 之傅立葉轉換，以提供對應的徑向結構函數(FT大小)，如第十圖所示係為原子間距離 $R(\text{\AA})$ 的函數(其中複合材料III以及 V_2O_3 比較材料係分

十、申請專利範圍：

1.一種適用於電化學氧化還原反應之組成物，其包含：

一種以通式 M_yXO_4 表示之材料，其中M代表至少一種選自過渡金屬元素、鋅、鎘、鈹、鎂、鈣、鋇、硼、鋁、矽、鎳、銻、銻、錫、銻及鉍之元素；X代表至少一種選自磷、砷、矽及硫之元素；O代表氧；並且y代表數目約0.8至約1.2(含)；

其中該材料可遷入離子A以形成 $A_xM_yXO_4$ ，其中A代表至少一種選自鹼金屬元素、鈹、鎂、鎘、硼及鋁之元素；並且x代表數目約0.8至約1.2(含)；以及

至少一種選自過渡金屬元素、鋅、鎘、鈹、鎂、鈣、鋇、硼、鋁、矽、鎳、銻、銻、錫、銻及鉍之元素的氧化物；

其中該材料和該氧化物是共結晶態的。

2.一種適用於電化學氧化還原反應之組成物，其包含：

一種以通式 $A_xM_yXO_4$ 表示之材料，其中A代表至少一種選自鹼金屬元素、鈹、鎂、鎘、硼及鋁之元素；M代表至少一種選自過渡金屬元素、鋅、鎘、鈹、鎂、鈣、鋇、硼、鋁、矽、鎳、銻、銻、錫、銻及鉍之元素；X代表至少一種選自磷、砷、矽及硫之元素；O代表氧；x代表數目約0.8至約1.2(含)，並且y代表數目約0.8至約1.2(含)；以及

至少一種選自過渡金屬元素、鋅、鎘、鈹、鎂、鈣、

鋇、硼、鋁、矽、鎳、銻、銻、錫、銻及鉍之元素的氧化物；

其中該材料和該氧化物是共結晶態的。

- 3.如申請專利範圍第1或2項所述之組成物，其中A代表至少一種選自鋰、鈉及鉀之元素。
- 4.如申請專利範圍第1或2項所述之組成物，其中M代表至少一種選自第一列過渡金屬元素之元素。
- 5.如申請專利範圍第1或2項所述之組成物，其中X代表至少一種選自磷及砷之元素。
- 6.如申請專利範圍第1或2項所述之組成物，其中該氧化物為至少一種選自第一列過渡金屬元素、鋅、鎂、鋁及矽之元素的氧化物。
- 7.如申請專利範圍第1或2項所述之組成物，其中相對於該組成物，該氧化物的存在量為小於或等於0.1莫耳比。
- 8.如申請專利範圍第1或2項所述之組成物，其中在通式中，A代表至少一種選自鹼金屬元素之元素；M代表至少一種選自過渡金屬元素之元素；並且X代表至少一種選自磷及砷之元素。
- 9.如申請專利範圍第1或2項所述之組成物，進一步含有碳。
- 10.如申請專利範圍第1或2項所述之組成物，其中適量的氧化物和該材料形成共結晶態部分，並且過量的氧化物形成至少部分地包覆該共結晶態部分之外部。

- 11.如申請專利範圍第1或2項所述之組成物，進一步包含碳，其中適量的氧化物和該材料形成共結晶態部分、並且過量的氧化物形成至少部分地包覆該共結晶態部分之外部，並且該碳至少部分地包覆該外部。
- 12.如申請專利範圍第1或2項所述之組成物，其中該組成物是奈米級的。
- 13.如申請專利範圍第1或2項所述之組成物，其中A代表至少一種選自鋰及鈉之元素；M代表至少一種選自錳、鐵、鈷和鎳之元素M1以及至少一種選自鈦、鈮、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、鎂、鋁、矽、金、銻和鐳之元素M2，其中M1和M2不同；X代表磷；O代表氧；氧化物係為至少一種選自鈦、鈮、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、鎂、鋁、矽、金、銻和鐳之元素的氧化物。
- 14.如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中呈共結晶態之該材料和該氧化物係以通式 $M_yXO_4 \cdot zB$ 表示，其中B代表氧化物，並且z為小於或等於0.1。
- 15.如申請專利範圍第2項所述之組成物，其中呈共結晶態之該材料和該氧化物係以通式 $A_xM_yXO_4 \cdot zB$ 表示，其中B代表氧化物，並且z為小於或等於0.1。
- 16.一種電極，其包含如申請專利範圍第1或2項所述之組成物。
- 17.一種電化學電池，其包含如申請專利範圍第16項所述之電極。

18.一種適用於電化學氧化還原反應之組成物，其包含：

一種以通式 M_yXO_4 表示之材料，其中M代表至少一種選自過渡金屬元素、鋅、鎘、鈹、鎂、鈣、鋇、硼、鋁、矽、鎳、銻、銻、錫、銻及鉍之元素；X代表至少一種選自磷、砷、矽及硫之元素；O代表氧；並且y代表數目約0.8至約1.2(含)；

其中該材料可遷入離子A以形成 $A_xM_yXO_4$ ，其中A代表至少一種選自鹼金屬元素、鈉、鎂、鎘、硼及鋁之元素；並且x代表數目約0.8至約1.2(含)，並且y代表數目約0.8至約1.2(含)；以及

至少一種選自過渡金屬元素、鋅、鎘、鈹、鎂、鈣、鋇、硼、鋁、矽、鎳、銻、銻、錫、銻及鉍之元素的氧化物；

其中一體積之該組成物的結晶態結構單元大於一體積之單獨該材料的結晶態結構單元。

19.一種適用於電化學氧化還原反應之組成物，其包含：

一種以通式 $A_xM_yXO_4$ 表示之材料，其中A代表至少一種選自鹼金屬元素、鈉、鎂、鎘、硼及鋁之元素；M代表至少一種選自過渡金屬元素、鋅、鎘、鈹、鎂、鈣、鋇、硼、鋁、矽、鎳、銻、銻、錫、銻及鉍之元素；X代表至少一種選自磷、砷、矽及硫之元素；O代表氧；x代表數目約0.8至約1.2(含)，並且y代表數目約0.8至約1.2(含)；以及

至少一種選自過渡金屬元素、鋅、鎳、鈹、鎂、鈣、鋁、硼、鋁、矽、鎳、鎳、鎳、鎳及鈹之元素的氧化物；

其中一體積之該組成物的結晶態結構單元大於一體積之單獨該材料的結晶態結構單元。

20.一種製備適用於電化學氧化還原反應之組成物的方法，其包含：

合併含有M之第一材料，其中M代表至少一種選自過渡金屬元素、鋅、鎳、鈹、鎂、鈣、鋁、硼、鋁、矽、鎳、鎳、鎳、鎳及鈹之元素，與含有X之第二材料之溶液，其中X代表至少一種選自磷、砷、矽及硫之元素，並且該第二材料對應地含有至少一種選自磷酸鹽、砷酸鹽、矽酸鹽及硫酸鹽之材料，俾製造所生成溶液；

由該所生成溶液得到顆粒混合物；

以至少一種選自過渡金屬元素、鋅、鎳、鈹、鎂、鈣、鋁、硼、鋁、矽、鎳、鎳、鎳、鎳及鈹之元素的氧化物研磨該顆粒混合物，俾製造半結晶態顆粒混合物；

乾燥該半結晶態顆粒混合物以提供前驅物；以及

煅燒該前驅物，以生成含有氧化物與以通式 M_yXO_4 表示之材料，其中O代表氧，並且y代表數目約0.8至約1.2(含)，該組成物可遷入離子A以形成 $A_xM_yXO_4$ ，其中A代表至少一種選自鹼金屬元素、鈹、鎂、鎳、硼及鋁之

元素；並且x代表數目約0.8至約1.2(含)。

21.一種製備適用於電化學氧化還原反應之組成物的方法，其包含：

合併含有M之第一材料，其中M代表至少一種選自過渡金屬元素、鋅、鎘、鈹、鎂、鈣、鋇、硼、鋁、矽、鎳、銻、銻、錫、銻及鉍之元素；含有X之第二材料之溶液，其中X代表至少一種選自磷、砷、矽及硫之元素，並且該第二材料對應地含有至少一種選自磷酸鹽、砷酸鹽、矽酸鹽及硫酸鹽之材料；A代表至少一種選自鹼金屬元素、鈉、鎂、鎘、硼及鋁之元素，俾製造所生成溶液；

由該所生成溶液得到顆粒混合物；

以至少一種選自過渡金屬元素、鋅、鎘、鈹、鎂、鈣、鋇、硼、鋁、矽、鎳、銻、銻、錫、銻及鉍之元素的氧化物研磨該顆粒混合物，俾製造半結晶態顆粒混合物；與含有離子A之第三材料，其中

乾燥該半結晶態顆粒混合物以提供前驅物；以及

煅燒該前驅物，以生成含有氧化物與以通式 $A_xM_yXO_4$ 表示之材料，其中O代表氧，x代表數目約0.8至約1.2(含)，並且y代表數目約0.8至約1.2(含)。

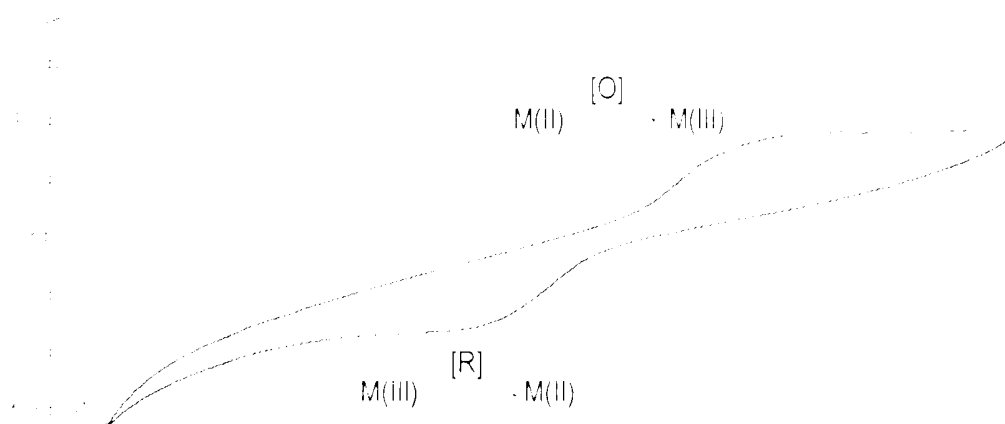
22.如申請專利範圍第20或21項所述之方法，其中該合併步驟與得到顆粒混合物之步驟之至少一者進一步包含調整pH。

- 23.如申請專利範圍第21項所述之方法，其中該合併步驟包含首先合併該第一材料與該溶液以生成第一溶液，接著合併該第一溶液與該第三材料。
- 24.如申請專利範圍第20或21項所述之方法，其中該研磨步驟係足以製造半結晶態奈米級顆粒混合物。
- 25.如申請專利範圍第20或21項所述之方法，其中煅燒該前驅物之步驟包含在惰性氣體與懸浮於惰性氣體中之碳粒存在下煅燒該前驅物。
- 26.如申請專利範圍第20或21項所述之方法，進一步包含加入還原劑。
- 27.如申請專利範圍第20或21項所述之方法，其中A代表至少一種選自鋰、鈉及鉀之元素。
- 28.如申請專利範圍第20或21項所述之方法，其中M代表至少一種選自第一列過渡金屬元素之元素。
- 29.如申請專利範圍第20或21項所述之方法，其中該氧化物為至少一種選自第一列過渡金屬元素及鎂之元素的氧化物。
- 30.如申請專利範圍第20或21項所述之方法，其中該材料和該氧化物是共結晶態的。
- 31.如申請專利範圍第20或21項所述之方法，其中該組成物是奈米級的。



第四圖E

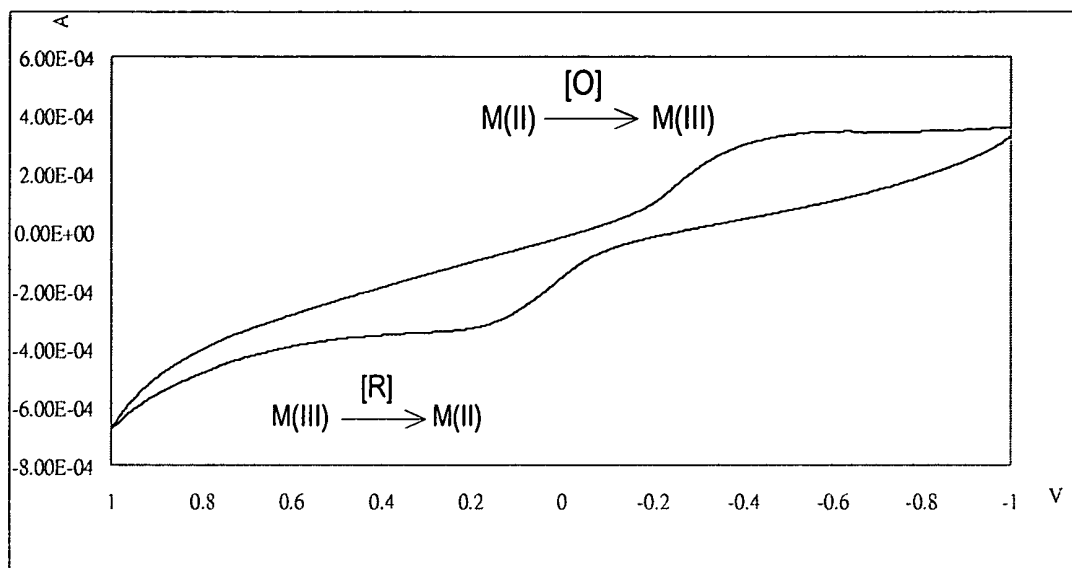
電
流
(A)



電位 (V)

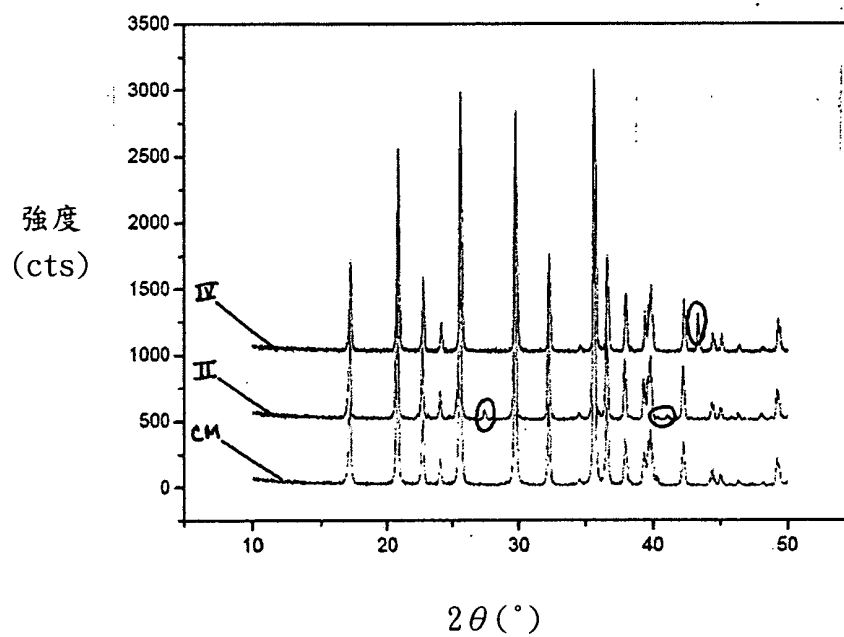
第五圖A

99.9.17

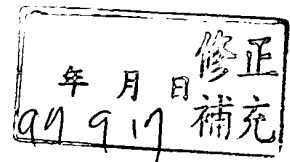
電
流
(A)

電位(V)

第五圖B



第六圖



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第三圖B。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

40：共結晶態結構

42：主體共結晶態部分

44：邊緣部份

46：碳粒

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

