



(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 201619047 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：104126254

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 12 日

(51)Int. Cl.：

*C01B25/45 (2006.01)**H01M4/58 (2010.01)**H01M10/052 (2010.01)*

(30)優先權：2014/08/13

世界智慧財產權組織

PCT/IB2014/063890

(71)申請人：烏明克公司 (比利時) UMICORE (BE)

比利時

優美科韓國有限責任公司 (南韓) UMICORE KOREA LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：金大宇 KIM, DAE-HYUN (KR)；保羅森 詹斯 PAULSEN, JENS (DE)；張靜 ZHANG, JING (CN)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：15 共 48 頁

(54)名稱

具有改良電池性能之橄欖石組成

OLIVINE COMPOSITION WITH IMPROVED CELL PERFORMANCE

(57)摘要

具有式  $\text{Li}_a\text{Fe}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{D}_{(y+z)}(\text{PO}_4)_c$  的橄欖石陰極材料，其中  $a$ 、 $c$ 、 $x$ 、 $y$  及  $z$  代表莫耳量，其中  $\text{D}=\text{Mg}$  及/或  $\text{Cr}$ ，其中  $y$  代表  $\text{Mg}$  之量，且  $z$  代表  $\text{Cr}$  之量，其中  $1.04 < a < 1.15$ ；其中  $0.97 < (2 \cdot c / (a + 1)) < 1.07$ ；其中  $0.6 < x < 1 - y - z$ ；其中  $0 < y + z < 0.1$ 。此等材料在基於鋰之可充電電池中展現改良之陰極性質。

An olivine cathode material having the formula  $\text{Li}_a\text{Fe}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{D}_{(y+z)}(\text{PO}_4)_c$ , wherein  $a$ ,  $c$ ,  $x$ ,  $y$  and  $z$  represent molar amounts, wherein  $\text{D} = \text{Mg}$  and/or  $\text{Cr}$ , wherein  $y$  represent the amount of  $\text{Mg}$  and  $z$  represents the amount of  $\text{Cr}$ , wherein  $1.04 < a < 1.15$ ; wherein  $0.97 < (2 \cdot c / (a + 1)) < 1.07$ ; wherein  $0.6 < x < 1 - y - z$ ; wherein  $0 < y + z < 0.1$ . These material show improved cathode properties in lithium based rechargeable batteries.

## 發明摘要

※申請案號：104126254

※申請日：104 年 08 月 12 日

※IPC 分類：  
*C01B25/45(2006.01)*  
*H01M4/58(2010.01)*  
*H01M10/052(2010.01)*

【發明名稱】(中文/英文)

具有改良電池性能之橄欖石組成

Olivine composition with improved cell performance

【中文】

具有式  $\text{Li}_a\text{Fe}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{D}_{(y+z)}(\text{PO}_4)_c$  的橄欖石陰極材料，其中  $a$ 、 $c$ 、 $x$ 、 $y$  及  $z$  代表莫耳量，其中  $\text{D} = \text{Mg}$  及/或  $\text{Cr}$ ，其中  $y$  代表  $\text{Mg}$  之量，且  $z$  代表  $\text{Cr}$  之量，其中  $1.04 < a < 1.15$ ；其中  $0.97 < (2*c/(a + 1)) < 1.07$ ；其中  $0.6 < x < 1-y-z$ ；其中  $0 < y + z < 0.1$ 。此等材料在基於鋰之可充電電池中展現改良之陰極性質。

【英文】

An olivine cathode material having the formula  $\text{Li}_a\text{Fe}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{D}_{(y+z)}(\text{PO}_4)_c$ , wherein  $a$ ,  $c$ ,  $x$ ,  $y$  and  $z$  represent molar amounts, wherein  $\text{D} = \text{Mg}$  and/or  $\text{Cr}$ , wherein  $y$  represent the amount of  $\text{Mg}$  and  $z$  represents the amount of  $\text{Cr}$ , wherein  $1.04 < a < 1.15$ ; wherein  $0.97 < (2*c/(a+1)) < 1.07$ ; wherein  $0.6 < x < 1-y-z$ ; wherein  $0 < y+z < 0.1$ . These material show improved cathode properties in lithium based rechargeable batteries.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

具有改良電池性能之橄欖石組成

Olivine composition with improved cell performance

## 【技術領域】

[0001] 本發明係有關一種用於可充電電池之基於磷酸鹽之陰極材料，其具有橄欖石結構，更具體言之其係基於摻雜非化學計量(non-stoichiometric)之  $\text{LiMPO}_4(\text{M}=\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)$  之陰極材料。

## 【先前技術】

[0002] 大多數可充電鋰電池商品係使用 LCO 作為陰極材料。於本文件中，LCO 代表基於  $\text{LiCoO}_2$  之陰極材料。然而，LCO 具有嚴重缺點，諸如有限之安全性，其中已充電之電池可能變得不安全，最終造成可能導致嚴重爆炸的熱散逸(thermal runaway)，及基於鈷的金屬成本高昂。以較便宜之 NMC 取代 LCO 正在進行，然而 NMC 亦展現嚴重之安全問題。NMC 為基於  $\text{LiMO}_2(\text{M}=\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y)$  之陰極材料之縮寫。

[0003] LCO 與 NMC 屬於具有層狀結晶結構(layered crystal structure)之陰極材料。Li 電池陰極之另一種結晶結構為尖晶石結構(spinel structure)。具有尖晶石結構之

陰極材料為例如 LMO 或 LNMO。LMO 代表基於  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  之陰極材料，而 LNMO 為基於  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  之陰極材料之縮寫。此等尖晶石確保改良之安全性，但卻展現其他缺點。LMO 實際使用上的容量太低，而 LNMO 具有極高之充電電壓，以致很難找到在寬廣電壓範圍內良好運作之足夠穩定的電解質。

[0004] 除了層狀結晶結構陰極(LCO 與 NMC)與尖晶石結構陰極(LMO 與 LNMO)外，具有橄欖石結構(olivine structure)之基於磷酸鹽之陰極材料亦被關注，尤其因為其固有之遠高得多的安全性。橄欖石結構化之磷酸鹽陰極材料係由 Goodenough 於 1996 年首度提出。

[0005] Goodenough 專利案 US5,910,382 揭示 LFP 及 LFMP 之實例。LFP 代表基於  $\text{LiFePO}_4$  之陰極材料，且 LFMP 代表基於  $\text{LiMPO}_4$  (其中  $\text{M}=\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$ ) 之陰極材料。商業化橄欖石結晶結構磷酸鹽陰極材料之障礙在於其固有之低導電率。陰極需要具有良好之電子接觸性，因為提取(或再插入)一個 Li 陽離子需要同時提取(或添加)一個電子： $\text{LiMPO}_4 \rightarrow \text{MPO}_4 + \text{Li}^+ + \text{e}^-$ 。

[0006] 在 US7,285,260 中，M. Armand 與同事建議一種藉由碳塗布橄欖石以改良導電率之方法。繼此揭示之後，對橄欖石結構磷酸鹽之關注增加。商業上之努力大多聚焦於 LFP。然而，儘管具有低成本、高安全性與高穩定性之潛力，LFP 在商業上仍為較不重要的陰極材料，主要因為 LFP 具有低能量密度。重量能量密度(gravimetric

energy density)為陰極材料的平均電壓與每單位質量之容量的乘積。容積能量(volumetric energy)為陰極材料的平均電壓與每單位體積之容量的乘積。儘管有約 155 至 160 mAh/g 之相對高的容量，其能量密度(尤指容積能量密度[陰極之 Wh/L])對許多應用係不足。其歸因於相對低之結晶學密度(約  $3.6 \text{ g/cm}^3$ )及僅 3.3V 的相對低平均操作電壓。相較之下， $\text{LiCoO}_2$  具有類似之容量，但平均電壓為 4.0V(而非 3.3 V)且密度為  $5.05 \text{ g/cm}^3$ (相較於 LFP 之  $3.6 \text{ g/cm}^3$ )。

[0007] Goodenough 專利案已教示，在 LFP 中，過渡金屬鐵可使用其他過渡金屬諸如錳置換。若以一些 Mn 置換 Fe，則得到 LFMP，但若所有 Fe 均被 Mn 置換，則形成 LMP。LMP 代表  $\text{LiMnPO}_4$ 。LMP 受基本關注，因為其具有較高理論能量密度。

[0008] 相較於 LFP，LMP 具有約相同之理論容量，但具有較高的平均電壓(4.1 V 相對於 3.3 V)，其確保能量密度的顯著(24%)提高；然而此效應卻被 LMP 之較低結晶學密度( $3.4 \text{ g/cm}^3$  相對於 LFP 之  $3.6 \text{ g/cm}^3$ )部分抵消(-6%)。迄今，製備真正具有競爭性之  $\text{LiMnPO}_4$  的嘗試均失敗。此不良性能之原因可能在於  $\text{LiMnPO}_4$  固有之極低導電率，其即使在碳塗布後仍無法達到充足性能。

[0009] LFP、LFMP 與 LMP 之基本性質與相關問題已詳細說明於例如：Yamada 等人之「Olivine-type cathodes: Achievements and problems」，Journal of Power Sources

119-121 (2003) 232-238。

[0010] US 2009/0186277 A1 揭示藉由偏離  $\text{Li} : \text{M} : \text{PO}_4 = 1 : 1 : 1$  的化學計量比率所改良之基於  $\text{LiFePO}_4$  之陰極。該專利揭示  $\text{Li} : \text{M}$  (鋰：過渡金屬之比率) 介於 1 至 1.3 之間，及  $\text{PO}_4 : \text{M}$  (磷酸鹽對過渡金屬之比率) 範圍為 1.0 至 1.14，且過渡金屬係選自 Cr、Mn、Fe、Co 或 Ni。於一實施例中，M 係選為 Fe，額外摻雜最多 5% 之 V、Nb、Ti、Al、Mn、Co、Ni、Mg、及 Zr。該等實例專指  $\text{M} = \text{Fe}$ ，排除以錳或其他元素摻雜之情形。該等實例展示非化學計量  $\text{Li} : \text{M}$  與  $\text{PO}_4 : \text{Fe}$  比率之優點。化學計量比率係指  $\text{Li} : \text{M} : \text{PO}_4 = 1.00 : 1.00 : 1.00$ ，對應至理想橄欖石化學式  $\text{LiFePO}_4$ 。該等實例展示，當選擇超過 1.0 的  $\text{Li} : \text{M}$  與  $\text{PO}_4 : \text{M}$  比率時，可達到更佳 LFMP 性能。

[0011] Yamada 等人在「Reaction Mechanism of the Olivine-Type  $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ , ( $0 < x < 1$ )」, Journal of The Electrochemical Society, 148 (7) A747-A754 (2001) 中描述 LFMP 之電化學性質。當 Li 被提取時，首先建立部分脫鋰相 (partially delithiated phase)，晶格常數 (lattice constant) 會依單相方式變化，直到所有 Fe 均從 2 價改變成 3 價價態。在所有 Fe 均達到 3 價狀態後，進一步脫鋰建立一新相，即完全脫鋰之 LFMP，其與部分脫鋰相共存直到所有 Mn 均從 2 價改變為 3 價。該文獻提出 LFP、LFMP 與 LMP 之晶格常數 (見表 1)。於表 1 中，體積係指包含 4 個  $\text{LiMPO}_4$  化學式單元之完全單位晶胞 (unit cell) 體

積。於本發明中，體積係指單一化學式單元之體積。使用表 1 之數據可以針對化學計量 LFMP，使用魏加氏定律 (Vegard's law)(晶格常數之線性變化)計算 LFMP 之約略晶格常數。

表 1：LFP、LFMP與LMP之晶格常數

| 相                                         | a (Å)           | b (Å)           | c (Å)           | vol (Å <sup>3</sup> ) |
|-------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|
| LFP                                       | a1=6.008(1)     | b1=10.324(2)    | c1=4.694(1)     | v1=291.1(6)           |
| LMP                                       | a2=6.108(1)     | b2=10.455(2)    | c2=4.750(2)     | v2=303.3(5)           |
| LFMP, M=Fe <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> | a1(1-x) + a2(x) | b1(1-x) + b2(x) | c1(1-x) + c2(x) | v1(1-x) + v2(x)       |

[0012] US 2011/0052988 A1 揭示一種改良之 LFMP 陰極材料。此專利申請案揭示藉由額外摻雜至多 10%之 Co、Ni、V 或 Nb 的 M (M=Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)來改良性能。於 M 中，錳含量為 35 至 60 mol%。

[0013] 根據此專利申請案之 LFMP 組成並非確切理想之化學計量組成(Li：M：PO<sub>4</sub>=1.00：1.00：1.00)，但已非常接近化學計量組成。該專利案揭示 Li：M=1.00 至 1.05 之狹窄範圍，及非常接近化學計量值之 PO<sub>4</sub>：M=1.00 至 1.020 狹窄範圍。

[0014] US 專利案 7,858,233 揭示 LFP 之改良性能，其亦藉由偏離化學計量 Li：M：PO<sub>4</sub>=1.00：1.00：1.00 的比率。最佳性能可在富集 Fe 之陰極得到，其中 Li：M < 1.0 且 PO<sub>4</sub>：M < 1.0。

[0015] JP2004063422(A)揭示一系列摻雜選自 Mg、Ti、Ni、V、Cr、Co、Ni、Cu 與 Zn 中的元素之 LFMP 陰極材料。在該等實例中，此等經摻雜之 LFMP 樣本與未摻

雜之 LFMP 相比呈現較高容量。該專利案陳述此改良係由經摻雜之陰極材料的增強導電率所造成。考量絕對值，此專利案中的容量性能不具前景。在組成方面，根據此發明的 LFMP 樣本接近化學計量組成，其中  $\text{PO}_4 : \text{M}$  等於 1，其中 M 為 Fe、Mn 與摻雜元素之總和， $\text{Li} : \text{M}$  為 1，或  $\text{Li} : \text{M}$  接近 1，其中 Li 稍微過量以達到補償燒結過程中之 Li 蒸發的目的。於一實施例中，使用 Cr 作為摻雜元素，摻雜程度為 M 的 4 mol%，但其對應之容量不令人滿意且限於 109 mAh/g。

[0016] US 2009/0186277 A1 揭示一種基於非化學計量 LFP 之陰極材料，其具有過量之 Li 及或  $\text{PO}_4$ 。在一項或多項實施例中，Fe 作為主要電活性金屬，Co、Ni、Mn、Cr 係以低於 Fe 之 10 mol% 的量用作為摻雜物金屬。根據此發明之陰極材料為一種複合材料，其含有基於化學計量 LFP 之橄欖石化合物與鋰與磷酸鹽之二次富集相。此專利案相信二次相(secondary phase)之存在可以加強此複合陰極材料之導電率並改良倍率性能(rate performance)。

[0017] 在「 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  : A cathode for lithium-ion batteries, Journal of Power Sources, 196, 3659-3663 (2011)」中，作者描述有不同的 Fe 摻雜程度之化學計量 LFMP 化合物( $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ ，其中  $x=0$ 、0.05、0.1、0.16 及 0.2)。在  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$  之電化學測試中，其呈現此陰極材料之不良倍率性能。因此，高含量之 Mn 可能造成化學計量 LFMP 陰極材料之不良倍率能力。

[0018] 本發明之目的係提供一種與(塊材(bulk))電化學性能、能量密度、奈米型態、表面積及電極密度相關的問題之解決方法，特別是取得具有更佳性質組合之材料。

# 【發明內容】

[0019] 從第一態樣觀之，本發明提供一種非化學計量單相橄欖石陰極材料，其具有式  $\text{Li}_a\text{Fe}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{D}_{(y+z)}(\text{PO}_4)_c$ ，其中  $a$ 、 $c$ 、 $x$ 、 $y$  及  $z$  代表莫耳量，其中  $\text{D}=\text{Mg}$  及/或  $\text{Cr}$ ，其中  $y$  代表  $\text{Mg}$  之量，且  $z$  代表  $\text{Cr}$  之量，其中  $1.04 < a < 1.15$ ；其中  $0.97 < (2 \cdot c / (a+1)) < 1.07$ ；其中  $0.6 < x < 1-y-z$ ；其中  $0 < y+z < 0.1$ ；其中  $1.042 \leq a/M \leq 1.106$  且  $1.003 \leq c/M \leq 1.034$ ，其中  $M=\text{Fe}+\text{Mn}+\text{D}$ 。

[0020] 本發明之架構中， $a/M$  對應於莫耳比率  $\text{Li} : \text{M}$ ，且  $c/M$  對應於莫耳比率  $\text{PO}_4 : \text{M}$ 。

[0021] 根據本發明的橄欖石陰極材料較佳地具有下列特徵之單一或組合：

- 當藉由 XRD 特徵化時，該橄欖石陰極材料顯示：

- 具有第一強度  $I_1$  之第一峰，其在  $2\theta=35.0$  至  $40.0$  度之範圍內係最高；

- 第二峰，其在  $2\theta=27.5$  至  $32.5$  度之範圍內呈現最高第二強度  $I_2$ ；

- 第三峰，其在  $2\theta=22.5$  至  $27.5$  度之範圍內呈現最高第三強度  $I_3$ ；及

- 具有第四強度  $I_4$  之第四峰，其在  $2\theta=15.0$  至

20.0 度之範圍內係最高，

且較佳地無顯示 (101) 及 / 或 (041) 布拉格峰 (Bragg peak) 強度。

- $0.04 < y+z < 0.08$ ，較佳地  $0.05 \leq y+z < 0.08$
- 莫耳比率  $z/y > 1$ ，較佳地  $> 2$
- $y=0$
- 該橄欖石陰極材料為一種實質上不含 Mg 之材料
- $0.04 < z < 0.1$ ，較佳地  $0.04 < z < 0.08$ ，更佳地  $0.05 \leq z < 0.08$
- $0.7 < x < 0.9$ ，較佳地  $0.75 < x < 0.895$
- $1.07 < a < 1.13$
- $0.98 < (2 \cdot c / (a+1)) < 1$
- BET 表面積值  $> 10 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

[0022] 於本發明中，正確選擇組成很重要。在  $\text{Li-M-PO}_4$  相圖中，僅狹窄範圍之組成產生良好性能。

[0023] 除了組成外，摻雜物之選擇亦非常重要。在若干實施例中，摻雜 Cr 可顯著改良性能。

[0024] 具體而言，已注意到，在傳統組成中提高 Mn/Fe 比率可以提高陰極材料之能量密度，但僅提高至特定點，超過該點之後即再度下降，此乃因容量的下降快過電壓之上升。

[0025] 於根據本發明之組成中，由於 Cr 及 / 或 Mg 之存在，可在不降低能量密度下達到高出許多的 Mn 量，換言之比起過去可以讓以 Mn 置換 Fe 所得之效益延伸至更

高量的 Mn。

[0026] 本發明亦提供一種橄欖石陰極材料，其具有式  $\text{Li}_a\text{Fe}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{D}_{(y+z)}(\text{PO}_4)_c$ ，其中 a、c、x、y 及 z 代表莫耳量，其中 D=Mg 及/或 Cr，其中 y 代表 Mg 之量，且 z 代表 Cr 之量，其中  $1.04 < a < 1.15$ ；其中  $0.97 < (2*c/(a+1)) < 1.07$ ；其中  $0.6 < x < 1-y-z$ ；其中  $0 < y+z < 0.1$ 。

[0027] 如此處上述之根據本發明的橄欖石陰極材料較佳地具有下列特徵之單一或組合：

- 該橄欖石陰極材料為一種非化學計量橄欖石
- 該橄欖石陰極材料為一種單相橄欖石
- 當藉由 XRD 特徵化時，該橄欖石陰極材料顯示：

- 具有第一強度  $I_1$  之第一峰，其在  $2\theta=35.0$  至  $40.0$  度之範圍內係最高；

- 第二峰，其在  $2\theta=27.5$  至  $32.5$  度之範圍內呈現最高第二強度  $I_2$ ；

- 第三峰，其在  $2\theta=22.5$  至  $27.5$  度之範圍內呈現最高第三強度  $I_3$ ；及

- 具有第四強度  $I_4$  之第四峰，其在  $2\theta=15.0$  至  $20.0$  度之範圍內係最高

- 當藉由 XRD 特徵化時，該橄欖石陰極材料無顯示 (101) 及/或 (041) 布拉格峰強度

- $c/M \geq 1.003$  且  $a/M \leq 1.106$

- $c/M \leq 1.034$  且  $a/M \geq 1.042$

· 該橄欖石陰極材料為  $c/M \geq 1.003$  且  $a/M \leq 1.106$  的一種非化學計量橄欖石

· 該橄欖石陰極材料為  $c/M \leq 1.034$  且  $a/M \geq 1.042$  的一種非化學計量橄欖石

·  $1.042 \leq a/M \leq 1.106$  且  $1.003 \leq c/M \leq 1.034$ ，其中  $M = Fe + Mn + D$

·  $c/(Li^+)M > 1.0$

·  $a/M > 1.0$ ，較佳地  $a/M > 1.04$ ，進一步較佳地  $a/M > 1.042$

·  $0.04 < y+z < 0.08$ ，較佳地  $0.05 \leq y+z < 0.08$

· 莫耳比率  $z/y > 1$ ，較佳地  $> 2$

·  $y=0$

· 該橄欖石陰極材料為一種實質上不含 Mg 之材料

·  $0.04 < z < 0.1$ ，較佳地  $0.04 < z < 0.08$ ，更佳地  $0.05 \leq z < 0.08$

·  $0.7 < x < 0.9$ ，較佳地  $0.75 < x < 0.895$

·  $1.07 < a < 1.13$

·  $0.98 < (2 * c / (a + 1)) < 1$

· BET 表面積值  $> 10 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

## 【圖式簡單說明】

[0028]

-圖 1.1：具有不同  $Mn/(Mn+Fe)$  比率之非化學計量 LFMP 之電壓分布曲線。

-圖 2.1：指示根據本發明的非化學計量 LFMP 之一些組成之相圖。

-圖 5.1：具有最佳 Li:M 比率與磷組成(組成 A)及摻雜 7.5 mol%的 Cr 之非化學計量 LFMP 之 XRD 繞射圖案與里特韋爾精化(Rietveld refinement)。

-圖 5.2：具有次佳 Li:M 比率與磷組成(組成 B)及摻雜 7.5 mol%的 Cr 之非化學計量 LFMP 之 XRD 繞射圖案與里特韋爾精化。

-圖 5.3：指示根據本發明的非化學計量 LFMP 之一些組成之相圖及相圖中之雜質分布。

-圖 6.1：在具有經最佳化  $P(0.982)$ 與  $LM(1.106)$ 化學計量之樣本中，體積隨 Cr 摻雜程度線性變化。

-圖 7.1：MF 比例與 XRD 測試得到的單位晶胞體積的關係圖。

-圖 9.1：具有最佳組成( $Mn/(Mn+Fe)$ 比率為 0.9 且摻雜 5 mol%的 Cr)之非化學計量 LFMP 之高解析度 XRD 繞射圖案與里特韋爾精化。

-圖 9.2：具有最佳組成( $Mn/(Mn+Fe)$ 比率為 0.9 且摻雜 7.5 mol%的 Cr)之非化學計量 LFMP 之高解析度 XRD 繞射圖案與里特韋爾精化。

-圖 13.1：在具有經最佳化  $P(0.982)$ 與  $LM(1.106)$ 化學計量之樣本中，體積隨 Mg 摻雜程度線性變化。

-圖 15.1：對於具有不同組成之大量系列樣本，描繪體積(由式 2 所計算)相對於從里特韋爾精化所得的測定體

積。

### 【實施方式】

實驗細節：鋰鐵磷酸鹽(LFMP)之製備

[0029] 藉由下列主要步驟製備本發明的 LFMP：

- (a) 摻合鋰、鐵、錳、磷酸鹽、摻雜物與碳前驅物；
- (b) 於還原氛圍中合成；及
- (c) 碾磨(milling)。

[0030] 各步驟詳細說明如下：

步驟(a)：使用例如球磨處理(ball mill process)摻合所欲量之鋰、鐵、錳、磷酸鹽、摻雜物與碳前驅物。放置該等前驅物於有氧化鋯球與丙酮之小瓶內。於一實施例中，使用碳酸鋰、草酸鐵二水合物、草酸錳、與磷酸銨作為鋰、鐵、錳、與磷酸鹽前驅物。於另一實施例中，使用氫氧化鎂與乙酸鉻氫氧化物作為鎂與鉻之前驅物。可使用聚乙烯-嵌段-聚乙二醇(PE-PEG)作為用以改良導電率之碳前驅物。該等前驅物於小瓶中藉由球磨處理碾磨與摻合。藉由漏斗將濕型摻合物與丙酮分離，於烘箱中以 120°C 乾燥以移除丙酮。最後，藉由研磨機碾磨乾燥之摻合物。

[0031] 步驟(b)：於還原氛圍下燒結。藉由在管式爐中於還原氛圍下使用來自步驟(a)之摻合物來合成 LFMP 樣本。於一實施例中，燒結溫度為 650°C 且駐留時間為 2 小時。使用氮氣(N<sub>2</sub>，99%)與氫氣(H<sub>2</sub>，1%)之混合物作為還原氣體。

[0032] 步驟(c)：碾磨。最後，在燒結後，使用研磨機碾磨樣本。

## 鋰離子二次電池之製備

[0033] 藉由下列主要步驟製備本發明中的電池：

(a)製備正電極，及

(b)組裝電池。

[0034] 各步驟詳細說明如下：

步驟(a)：製備正電極。藉由球磨處理製備含有電化學活性材料 LFMP、導體、接合劑與溶劑之漿液。舉例而言，該配方包含之電化學活性材料、導體、及接合劑係 83.3：8.3：8.3。於一實施例中，分別使用導電性碳黑(由 Timcal 所生產的 Super P)與 PVDF 聚合物(KF#9305，製造商 Kureha)、1-甲基-2-吡咯啉酮(NMP，製造商 Sigma-Aldrich)作為導體、接合劑之溶液、及溶劑。此等材料於小瓶中經球碾磨 90 分鐘。使用刮刀塗布機(doctor blade coater)將經碾磨漿液分布於鋁箔之一側上。其於烘箱中以 120℃ 乾燥，藉由使用壓延機加壓，且再度於真空烘箱中乾燥以移除溶劑。

[0035] 步驟(b)：電池組裝。於本發明中，使用半電池(鈕扣型電池)測試電化學性質。於充滿惰性氣體(氬氣)之手套箱中組裝半電池。放置分隔件(來自 SK Innovation)於正電極與作為負電極之一片鋰金屬之間。使用 1M LiPF<sub>6</sub> 於 EC/DMC(1：2)中作為電解質，滴於分隔件與電

極之間。

# 電池測試程序

[0036] 本發明中之所有電池測試均依據表 2 所示之相同程序進行。C-倍率 (C-rate)可定義為充電或放電 140mAh/g 之小時的反數(inverse number)。舉例而言，5C 意指電池將於 1/5 小時內充電或放電。「E-Curr」與「V」分別代表終止電流(end current)與截止電壓(cut-off voltage)。在第一次循環時，測定 DQ1(第一次循環之放電容量)與 IRRQ(不可逆容量)。由第二次至第六次循環計算倍率性能。第七次循環則重覆五十次以取得有關循環穩定性之資訊。

表 2：鈕扣型電池測試程序

| 循環 # | 次數 | 充電   |        |     | 放電   |        |     |
|------|----|------|--------|-----|------|--------|-----|
|      |    | C-倍率 | E-Curr | V   | C-倍率 | E-Curr | V   |
| 1    | 1  | 0.1  | 0.05C  | 4.4 | 0.1  | -      | 2.7 |
| 2    | 1  | 0.2  | 0.05C  | 4.4 | 1    | -      | 2.7 |
| 3    | 1  | 0.2  | 0.05C  | 4.4 | 5    | -      | 2.7 |
| 4    | 1  | 0.2  | 0.05C  | 4.4 | 10   | -      | 2.7 |
| 5    | 1  | 0.2  | 0.05C  | 4.4 | 15   | -      | 2.7 |
| 6    | 1  | 0.2  | 0.05C  | 4.4 | 20   | -      | 2.7 |
| 7    | 50 | 0.5  | 0.05C  | 4.4 | 1    | -      | 2.7 |

[0037] 陰極材料為非化學計量，因此鋰/金屬比率及/或磷化學計量  $\text{PO}_4/(\text{鋰}+\text{金屬})$  偏離 1：亦即  $\text{Li}:\text{M} > 1.0$  及/或  $\text{PO}_4:(\text{Li}+\text{M}) > 1.0$ ，且在較佳實施例中， $\text{M}=1.0$ 。

[0038] 應注意到，此處及下文中「金屬」或 M 係用以代表 Fe、Mn、Cr 與 Mg 之全體。

[0039] 製備若干具有式  $\text{Li}_a\text{Fe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{D}_{y+z}(\text{PO}_4)_c$  的橄欖石陰極材料，其中  $\text{D}=\text{Mg}$  及/或  $\text{Cr}$ 。

[0040] 令人意外的是，LFMP 之性能極敏感地取決於磷之化學計量，且在化學計量值 1:1 下無法達到最佳性能。良好性能係以高可逆容量、高倍率性能、與良好之循環穩定性來定義。最佳磷化學計量之微小偏離造成電化學性能之顯著偏離。先前技術通常認為鋰對金屬之比率及磷對金屬之比率係重要。於本申請案中，吾等檢測到使用磷化學計量(即  $\text{PO}_4$  之量相較於鋰與金屬總和的一半)係更適當之變數，因為藉由使用進一步稱為「P」之後者比率更能準確預測電化學性能之變化。

[0041] 於若干實施例中，陰極具有最佳鋰對金屬比率、磷對(鋰+金屬)/2 比率為約 0.980，且令人意外的是最佳鋰對金屬比率 LM 及最佳磷化學計量 P 不會取決於所選擇之摻雜物及 MF 比率。

[0042] 於高 Mn 對 Fe 比率的例子中(其中  $\text{MF} > 0.75$ )，摻雜 Cr 顯著改良倍率性能，且因此允許得到高放電容量與能量密度。作者們咸信，此改良係由於塊材中的更佳固態擴散所造成。該改良並非源於實例 8 中所展示的較大表面。

實例 1：不同 MF 比率( $\text{Mn} : (\text{Mn} + \text{Fe})$ )之電壓分布曲線

[0043] 圖 1.1 顯示四個非化學計量的 LFMP 樣本之電壓分布曲線，其中唯一變數為錳對鐵之比率(MF 比率)。

該圖中，「V」代表平均電壓，且「Q」代表放電容量。對各曲線而言，其等係指具有不同 MF 比率(從 0 至 0.75 不等)之 LFMP 樣本。當  $MF > 0$  時，電壓分布曲線出現雙平台區，其中較高者對應  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ ，而較低者係為  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ 。當 MF 上升時，較高平台區會延伸，而較低者縮小。因此，平均電壓隨增加的 MF 而增加。大體上較高電壓在電池應用中受到關注。

[0044] 反之，當 MF 改變更多時，放電容量變更小。因此，對於 MF 上升之能量密度的改變取決於電壓上升與放電容量下降間之適當性。能量密度隨 MF 比率之改變可能有一最高點。為了得到更高的能量密度，找到此最高點並將其往高 MF 方向推進係相當有利的。

[0045] 再者，較高之 Mn 含量將允許消除所觀察到之雙平台電壓。此係有利的，因為該雙平台電壓對進一步實際應用有害。

[0046] 然而，對於無摻雜之陰極產物而言，要增加 Mn 僅能以較低能量密度作為交換。

## 實例 2：非化學計量 LFMP

[0047] 圖 2.1 顯示指示非化學計量 LFMP 之特定組成(以 A 至 E 表示)之相圖，星號「☆」指示 1:1:1 化學計量比率。對於此實例之組成而言，Mn 量等於 Fe 量，即  $MF = 0.5 : 0.5$ 。本發明中樣本 ID(名稱)係由兩部分組成；即組成與摻雜狀態。圖 1.1 中所示之拉丁字母代表各非化

學計量 LFMP 樣本之目標組成。ICP(感應耦合電漿)分析之結果顯示與目標組成有良好一致性。藉由上述程序製備及分析非化學計量 LFMP 與鈕扣型電池。

[0048] 製備五個無摻雜之非化學計量 LFMP 樣本。各樣本之電化學性質係顯示於表 1 中。樣本 ID 中之「-50MF」與「-ND」分別代表  $Mn/(Mn+Fe)$  比率為 50 以及沒有以 Mg 及/或 Cr 摻雜之樣本。DQ1、IRRQ、5C、及衰減分別意指第一次循環之放電容量、不可逆容量之比率、5C 時之放電容量、及經過 100 次循環後衰減放電容量之比率。大多數物理與電化學性質隨  $PO_4$  含量對  $(Li+M)$  含量之比率改變而敏感地偏移。 $PO_4 : [(Li+M)/2]$  值接近 0.982 之三個樣本具有較高放電容量、較低不可逆容量、較佳倍率性能、及可接受之循環穩定性。於其等之中，A-50MF-ND 具有優於其他兩個樣本的電化學性能。星號-50MF-ND 代表無摻雜之化學計量樣本。其放電容量明顯小於具有  $PO_4 : [(Li+M)/2]$  為 0.982 之值的三個樣本。因此，基於放電容量之比較，非化學計量樣本 A 係展示為用於進一步探討之最佳組成，其稍微優於樣本 B 且遠優於化學計量樣本。

表 1：隨組成改變的非化學計量LFMP樣本之電化學性質樣本

| 樣本<br>ID   | 組成                 |       |                             | DQ1     | IRRQ | 5C      | 衰減      |
|------------|--------------------|-------|-----------------------------|---------|------|---------|---------|
|            | PO <sub>4</sub> /M | Li/M  | PO <sub>4</sub> /[(Li+M)/2] | (mAh/g) | (%)  | (mAh/g) | (%/100) |
| A-50MF-ND  | 1.034              | 1.106 | 0.982                       | 144.0   | 2.8  | 125.8   | -0.9    |
| B-50MF-ND  | 1.003              | 1.042 | 0.982                       | 140.0   | 3.9  | 122.0   | -0.7    |
| C-50MF-ND  | 1.066              | 1.074 | 1.028                       | 140.0   | 6.4  | 113.5   | 1.8     |
| D-50MF-ND  | 1.003              | 1.137 | 0.939                       | 138.8   | 10.7 | 123.1   | -2.1    |
| E-50MF-ND  | 1.068              | 1.174 | 0.982                       | 141.4   | 3.1  | 122.9   | -3.4    |
| 星號-50MF-ND | 1.000              | 1.000 | 1.000                       | 138.3   | 2.9  | 121.4   | -5.7    |

### 實例 3：摻雜 Cr 之非化學計量 LFMP

[0049] 採用先前描述之程序製備及分析五個摻雜 Cr 的非化學計量 LFMP 樣本。Mn 與 Fe 間之莫耳量的比率為 75 對 25。各樣本之電化學性質係顯示於表 2 中。樣本 ID 中之拉丁字母與「-75MF-2Cr」代表圖 2.1 中所示各 LFMP 樣本之目標組成，各樣本分別包含 2 mol% 的 Cr，且 Mn：(Mn+Fe)比率為 75。大多數物理與電化學性質隨 PO<sub>4</sub> 含量對 (Li+M) 含量之比率改變而敏感地偏移。PO<sub>4</sub>/[(Li+M)/2] 值接近 0.982 之三個樣本具有較高放電容量、較低不可逆容量、較佳倍率性能、及可接受之循環穩定性。於其等之中，A-75MF-2Cr 具有最佳性能。此與無摻雜之 LFMP 樣本的情況一致。因此，即使摻雜 2 mol% 的 Cr，對於非化學計量 LFMP 之最佳組成仍位於 A，其稍微優於樣本 B。

表 2：隨組成改變的摻雜 2 mol% 的 Cr 之非化學計量 LFMP 樣本之電化學性質

| 樣本 ID      | 組成                 |       |                             | DQ1     | IRRQ | 5C      | 衰減      |
|------------|--------------------|-------|-----------------------------|---------|------|---------|---------|
|            | PO <sub>4</sub> /M | Li/M  | PO <sub>4</sub> /[(Li+M)/2] | (mAh/g) | (%)  | (mAh/g) | (%/100) |
| A-75MF-2Cr | 1.034              | 1.106 | 0.982                       | 145.3   | 3.37 | 133.9   | -4.35   |
| B-75MF-2Cr | 1.003              | 1.042 | 0.982                       | 144.5   | 4.11 | 133.6   | -3.63   |
| C-75MF-2Cr | 1.066              | 1.074 | 1.028                       | 113.9   | 6.43 | 86.9    | -16.25  |
| D-75MF-2Cr | 1.003              | 1.137 | 0.939                       | 138.4   | 4.84 | 128.6   | -3.38   |
| E-75MF-2Cr | 1.068              | 1.174 | 0.982                       | 139.0   | 3.61 | 127.5   | -2.69   |

實例 4：固定之 PO<sub>4</sub> 與 Li/M 化學計量以及不同之 Mn/(Mn+Fe) 比率

[0050] 藉由先前描述程序製備及分析五個無摻雜之非化學計量 LFMP 樣本，該等樣本具有樣本「A-」之 P 與 L/M 化學計量比，但有不同之 Mn：(Mn+Fe) 比率。該等樣本之物理與電化學性質係顯示於表 3 中。樣本 ID 中之「A-」代表其中 PO<sub>4</sub>/[(Li+M)/2] 為 0.982 且 Li/M 為 1.106 之特定組成，且「0MF、25MF、50MF、75MF、100MF」代表以 mol% 為單位的 Mn：(Mn+Fe) 比率。DQ1、IRRQ、5C、V<sub>avg</sub> 與能量密度分別意指第一次循環之放電容量、不可逆容量之比率(1-放電容量/充電容量)、5C 時之放電容量、第一次循環期間之平均電壓、及由第一次循環之放電容量與平均電壓計算之能量密度。「體積」欄提供每橄欖石化學式單元 LiMPO<sub>4</sub> 之單位晶胞體積。

[0051] 以能量密度言之，對於具有 P=0.982 且 LM=1.106 的非化學計量組成而言，可在 MF=0.25 時達到優異結果。A-25MF-ND 於此等樣本中具有最高能量密度

值，且具有高於 A-0MF-ND(LFP)的平均電壓。當 MF 比率由 0.25 提高至 0.75 時，放電容量會線性下降，同時平均電壓會線性上升，且能量密度會下降，因為放電容量之下降比率高於平均電壓之上升比率。於 MF=1.00 時，得到相對較差之性能。可以陳述的是，無摻雜 LFMP 之性能從約 MF=0.75 時開始惡化。

[0052] 因此，對於包含高量 Mn 之無摻雜 LFMP 樣本而言，達成良好電化學性能係不可能的。可進一步推斷的是，為了改良性能可能需要修飾富集 Mn 之 LFMP，諸如離子摻雜。

表 3：隨Mn/(Mn+Fe)比率改變的無摻雜LFMP樣本之物理與電化學性質

| 樣本 ID      | Mn/(Mn+Fe) | 體積                | DQ1     | IRRQ | 5C      | V <sub>avg</sub> | 能量密度    |
|------------|------------|-------------------|---------|------|---------|------------------|---------|
|            | 比率         | (Å <sup>3</sup> ) | (mAh/g) | (%)  | (mAh/g) | (V)              | (mWh/g) |
| A-0MF-ND   | 0%         | 72.6747           | 158.5   | -0.8 | 148.3   | 3.40             | 538.8   |
| A-25MF-ND  | 25%        | 73.4495           | 153.6   | 0.1  | 143.7   | 3.57             | 548.2   |
| A-50MF-ND  | 50%        | 74.2107           | 144.0   | 2.8  | 125.8   | 3.71             | 533.9   |
| A-75MF-ND  | 75%        | 74.9960           | 136.2   | 3.3  | 121.7   | 3.86             | 525.9   |
| A-100MF-ND | 100%       | 75.7086           | 111.0   | 9.0  | 69.9    | 3.87             | 428.9   |

實例 5：具高量 Mn 的中度摻雜 Cr 之非化學計量 LFMP

[0053] 採用先前描述之程序製備及分析五個摻雜 Cr 的非化學計量 LFMP 樣本。Mn 與 Fe 間之莫耳量的比率為 80 對 20。各樣本之電化學性質係顯示於表 4 中。樣本 ID 中之拉丁字母與「-80MF-7.5Cr」代表圖 2.1 中所示各 LFMP 樣本之目標組成，各樣本分別包含 7.5 mol%的 Cr，且 Mn/(Mn+Fe)比率為 0.8。大多數物理與電化學性質隨



PO<sub>4</sub> 含量對 (Li+M) 含量之比率改變而敏感地偏移。PO<sub>4</sub>/[(Li+M)/2]值接近 0.98 之三個樣本具有較高放電容量及較佳倍率性能。於其等之中，A-80MF-7.5Cr 具有最佳性能。此與實例 2 及 3 的情況一致。因此，進一步證實的是，即使在高 Cr 摻雜條件下，樣本「A-」仍為非化學計量 LFMP 之最佳組成。

表 4：隨組成改變的摻雜7,5 mol%的Cr之非化學計量LFMP樣本之電化學性質

| 樣本 ID         | 組成                 |       |                             | DQ1     | IRRQ | 5C      | 衰減      |
|---------------|--------------------|-------|-----------------------------|---------|------|---------|---------|
|               | PO <sub>4</sub> /M | Li/M  | PO <sub>4</sub> /[(Li+M)/2] | (mAh/g) | (%)  | (mAh/g) | (%/100) |
| A-80MF-7.5Cr  | 1.034              | 1.106 | 0.982                       | 143.9   | 3.31 | 136.0   | 1.63    |
| B-80MF -7.5Cr | 1.003              | 1.042 | 0.982                       | 141.5   | 3.34 | 128.7   | 3.26    |
| C-80MF -7.5Cr | 1.066              | 1.074 | 1.028                       | 122.3   | 3.88 | 94.8    | 5.94    |
| D-80MF -7.5Cr | 1.003              | 1.137 | 0.939                       | 131.4   | 4.19 | 118.1   | 1.79    |
| E-80MF -7.5Cr | 1.068              | 1.174 | 0.982                       | 139.8   | 4.06 | 132.8   | 3.27    |

[0054] 圖 5.1 與 5.2 分別提供所選取樣本「A-80MF-7.5Cr」與「B-80MF-7.5Cr」之 XRD 粉末繞射與里特韋爾精化結果。這些圖中存在經測定圖案、經計算圖案、及兩種圖案間之差異。沒有解析到主要雜質。

[0055] 舉例而言，典型的 Li 與 PO<sub>4</sub> 之過量雜質為 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>。其特徵為位於 2θ=24 至 25 度之範圍內的布拉格峰(101)(通常出現在 23.40 度)。另一典型雜質相(impurity phase)為 Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>。其布拉格峰(101)與(041)大致上分別位於 20.47 度與 28.05 度。

[0056] 於圖 5.1 與 5.2 中，實質上沒有以上提及之布拉格峰痕跡，且 XRD 圖案完全符合 LFMP 橄欖石化合物

之指標：

-具有第一強度  $I_1$  之第一峰 [(311)]，其在  $2\theta=35.0$  至  $40.0$  度之範圍內係最高且指標為布拉格峰 (311)；在圖 5.1 上，(311)峰位於  $2\theta=35.2$  度處，且呈現最高強度；

-第二峰 [(020)-(211)]，其分裂成兩個布拉格峰 (020)與 (211)，在  $2\theta=27.5$  至  $32.5$  度之範圍內呈現最高第二強度  $I_2$ ；

-第三峰 [(111)-(201)]，其分裂成兩個布拉格峰 (111)與 (201)，在  $2\theta=22.5$  至  $27.5$  度之範圍內呈現最高第三強度  $I_3$ ；及

-具有第四強度  $I_4$  之第四峰 [(101)]，其在  $2\theta=15.0$  至  $20.0$  度之範圍內係最高。

[0057] 樣本 A-與 B-呈現如上述之 XRD 分布曲線，且其實質上沒有 (101)與 (041)布拉格峰，且因此擁有非化學計量單相結構。

[0058] 在一項可選用的實施例中，非化學計量單相結構之特徵為沒有 (101)峰的 XRD 光譜，較佳係沒有 (101)與 (041)峰。

[0059] 與樣本「A-」及「B-」相反，其他三個樣本「C-」、「D-」與「E-」包含少量雜質。

[0060] 圖 5.3 提供列於表 4 中之樣本之雜質痕跡。每個有色圓圈代表一種雜質相，如圖例說明(legend bar)中所示。例如，樣本「C-80MF-7.5Cr」被圈起，意指此樣本含有  $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$  之雜質相。

[0061] 因此，在五種非化學計量組成中，僅「A-」與「B-」具有單相鋰鐵錳橄欖石相之特徵，且在與表 4 中其他樣本相比時呈現較高的 DQ1。

[0062] 因此，較佳係得到純的非化學計量 LFMP 化合物作為陰極材料，以便達到高容量。

[0063] 當提高 Li:M 比率時，該組成傾向組成 D-與 E-，其已證實包含雜質相且擁有相對低的 DQ1 值。

[0064] 當降低 Li:M 比率時，該組成回到化學計量組成，其在圖 5.3 之三相圖中以星號代表。此組成已在先前技術中廣泛探討，並已證實當化合物中的 Mn 含量高(例如， $>$ 或 $=75$  mol%之 M)時，此組成具有不良之倍率與容量性能。當提高  $\text{PO}_4$ :M 比率時，該組成往樣本 C-之方向前進，其亦已提及具有雜質相及不良之電化學性能。反之，降低  $\text{PO}_4$ :M 比率時，該組成趨向樣本 D-，其已如上述討論。因此，為了得到具有進一步改良電化學行為之單相非化學計量 LFMP 化合物，較佳地係考慮讓 Li:M 比率在 1.042 至 1.106 之範圍內，且  $\text{PO}_4$ :M 之比率在 1.003 至 1.034 之範圍內(見樣本 A-與 B-)。

實例 6：Cr 摻雜程度與藉由 XRD 測量之單位晶胞體積間的關係

[0065] 此實例顯示四個摻雜 Cr 之樣本，其具有最佳非化學計量組成「A-」及固定為 0.75 之 MF ( $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Fe})$ )。各樣本具有不同 Cr 摻雜程度。表 5 列出樣本及其等由里

特韋爾精化所得的晶格參數 a、b 與 c 之 XRD 結果。

「Vol」欄提供每橄欖石化學式單元  $\text{LiMPO}_4$  之單位晶胞體積。顯然可見的是，體積隨 Cr 量增加而下降。因此，證實當摻雜程度高達 7.5 mol%時，Cr 的確摻雜入 LFMP 結構中。發明人觀察到摻雜(Cr)之體積變化依循魏加氏定律之良好近似，展現線性關係。圖 6.1 提供此線性關係之實例，其中「V」代表每 LFMP 化學式之單位晶胞體積，星號代表測定值，且虛線指線性擬合。擬合結果係以下列方程式表示： $\text{體積} = -5.0747 * \text{Cr} + 74.9948$ 。

表 5：具有較佳非化學計量PO4及Li：M化學計量學之樣本的 XRD繞射結果

| 樣本            | a (Å)   | b (Å)  | c (Å)  | Vol (Å <sup>3</sup> ) |
|---------------|---------|--------|--------|-----------------------|
| A-75MF-ND     | 10.4198 | 6.0820 | 4.7336 | 74.9960               |
| A-75MF -2Cr   | 10.4127 | 6.0780 | 4.7321 | 74.8724               |
| A-75MF -5Cr   | 10.4131 | 6.0772 | 4.7308 | 74.8448               |
| A-75MF -7.5Cr | 10.3933 | 6.0715 | 4.7300 | 74.6193               |

實例 7：MF 比率與藉由 XRD 測量之單位晶胞體積間的關係

[0066] 此實例提供在固定之最佳非化學計量組成「A-」下具不同 MF 比率與 Cr 摻雜程度的樣本。其等係藉由先前描述的程序製備及分析。這些樣本之單位晶胞體積係透過 XRD 粉末圖案之里特韋爾精化所得。發明人已發現錳化學計量學  $\text{MF}(\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Fe}))$ 之體積變化依循魏加氏定律之良好近似，展現線性關係。圖 7.1 提供此等線性關係之實例，其中「V」代表每 LFMP 化學式之單位晶胞體積。方形、圓形、三角形與十字標誌分別代表無摻雜、

摻雜 2 mol% 的 Cr、摻雜 5 mol% 的 Cr、以及摻雜 7.5 mol% 的 Cr 之 LFMP 樣本。這些擬合線之斜率係相當類似且近於 3.2。這些線性關係暗示摻雜 Cr 之非化學計量 LFMP 樣本中的固溶體(solid-solution)行為。

實例 8：具高量 Mn 之中度摻雜 Cr 的非化學計量 LFMP 之優異電化學性能

[0067] 表 6 提供一系列摻雜 Cr 之非化學計量 LFMP，其等具有高量 Mn 及最佳組成「A-」。樣本 ID 之「75MF」、「80MF」與「90MF」係指 MF 比率為 0.75、0.8 與 0.9；「2Cr」、「5Cr」與「7.5Cr」代表 Cr 摻雜程度為 0.02、0.05 與 0.075。「BET」欄係指 BET 表面積。表面積沒有隨 Cr 摻雜與 MF 比率變化之清楚趨勢。大多數樣本值係接近  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

[0068] 通常性能取決於 BET 表面積。於此例子中，由於 BET 沒有變化，性能改良係由組成所致。

[0069] 至於電化學性質，所觀察到的是透過摻雜適量 Cr，放電容量和無摻雜 LFMP 相比大幅增強。於實例 4 中，所陳述的是當 MF 比率從 0.75 上升至 1 時，放電容量從  $136 \text{ mAh/g}$  快速下降至  $111 \text{ mAh/g}$ 。於此實例中，樣本「A-75MF-2Cr」與「A-75MF-5Cr」二者藉由摻雜 2 mol% 及 5 mol% 的 Cr 而擁有較高放電容量。當提高 MF 比率達 0.8 或甚至 0.9 時，放電容量在摻雜 Cr 之協助下幾乎維持相同。此外，電壓顯然如所預期隨 MF 比率升高而增加，

因此在高 MF 及適當 Cr 摻雜下，能量密度確定有所改善。在所測試樣本中，最佳者為「A-90MF-5Cr」，其中能量密度達到 572.5 mWh/g。

[0070] 因此，於此實例中，所證明者係具高 MF 比率之非化學計量 LFMP 可藉由摻雜 Cr 之方法而擁有優異之電化學性質。

表 6：具高量Mn之中度摻雜Cr的樣本之物理與電化學性質

| 樣本 ID        | Volume            | BET                 | DQ1     | IRRQ | 5C      | V <sub>avg</sub> | 能量密度    |
|--------------|-------------------|---------------------|---------|------|---------|------------------|---------|
|              | (Å <sup>3</sup> ) | (m <sup>2</sup> /g) | (mAh/g) | (%)  | (mAh/g) | (V)              | (mWh/g) |
| A-75MF-2Cr   | 74.8956           | 29.3                | 145.2   | 3.4  | 92.2    | 3.86             | 560.7   |
| A-75MF-5Cr   | 74.7326           | 35.5                | 145.7   | 3.9  | 93.4    | 3.87             | 564.3   |
| A-80MF-5Cr   | 74.8913           | 33.0                | 144.1   | 2.9  | 91.4    | 3.92             | 565.7   |
| A-90MF-5Cr   | 75.2065           | 28.9                | 144.4   | 3.6  | 89.0    | 3.96             | 572.5   |
| A-80MF-7.5Cr | 74.7472           | 30.2                | 143.9   | 3.3  | 94.5    | 3.92             | 564.9   |

實例 9：具高量 Mn 之中度摻雜 Cr 的非化學計量 LFMP 之 XRD 數據

[0071] 以同步 XRD(synchrotron XRD)(高解析度)進一步探討樣本「A-90MF-5Cr」與「A-90MF-7.5Cr」係分別示於圖 9.1 與 9.2 中。圖包括經測定圖案、經計算圖案、及兩種圖案間之差異。於兩例中均未解析到明顯的雜質相。因此，即使在高解析度 XRD 分析中，可證實高度摻雜 Cr 且富集 Mn 之非化學計量 LFMP 達成單相。

[0072] 在 LFMP 之里特韋爾精化中，Mn 與 Fe 位於

PNMA 空間群組(space group)之 4c 位點(site)。此位點表示為「M'-位點」。當 Cr 摻雜入結構中時，據信其以三價態佔據「M'-位點」，且 Li<sup>+</sup>離子伴隨其進入「M'-位點」用於電荷補償。

[0073] 然而，在里特韋爾精化中，已發現當 Cr 摻雜程度增加時，於「M'-位點」之 Li<sup>+</sup>不增加。此與最初的假設相反。因此可能的是 Cr 以二價狀態插入「M'-位點」中，表示不需要用於電荷補償的 Li<sup>+</sup>。Cr 摻雜發生為同價摻雜(homo-valent doping)，而非異價摻雜(hetero-valent doping)。

實例 10：具高量 Mn 之高度摻雜 Cr 的非化學計量 LFMP

表 7：具高量Mn之高度摻雜Cr的樣本之物理與電化學性質

| 樣本 ID       | 體積                | BET                 | DQ1     | IRRQ | 5C      | V <sub>avg</sub> | 能量密度    |
|-------------|-------------------|---------------------|---------|------|---------|------------------|---------|
|             | (Å <sup>3</sup> ) | (m <sup>2</sup> /g) | (mAh/g) | (%)  | (mAh/g) | (V)              | (mWh/g) |
| A-80MF-10Cr | 74.9003           | 30.3                | 134.3   | 2.9  | 89.7    | 3.90             | 524.1   |
| A-90MF-10Cr | 75.0660           | 33.7                | 136.8   | 5.3  | 90.5    | 3.97             | 543.1   |

[0074] 採用先前描述之程序製備及分析兩個摻雜 10 mol%之 Cr 的非化學計量 LFMP 樣本。這些樣本之 MF 比率為 0.8 與 0.9。表 7 列出其等之物理與電化學性質。此兩個樣本之 BET 表面積接近 30，其類似實例 8 中之數據。由於高量的 Mn，「A-80MF-10Cr」與「A-90MF-10Cr」之平均電壓如所預期般高。但其放電容量比起摻雜較少 Cr 之樣本(諸如實例 8 之「A-90MF-5Cr」)相對為

低。因此，依據放電容量與電壓數據，樣本「A-80MF-10Cr」與「A-90MF-10Cr」之能量密度較小。可能的理由係太多 Cr 摻雜入橄欖石結構中，使得「活性位點(active site)」減少。這兩個樣本之 XRD 粉末繞射顯示存在少量含 Cr 雜質，其證實在這兩個樣本中 Cr 過載之說法。

實例 11：非化學計量組成 B 之具高量 Mn 的中度摻雜 CrLFMP

[0075] 以和實例 8 中樣本相同的 MF 比率和 Cr 摻雜程度來製備五個樣本，且將非化學計量組成自「A-」改成「B-」。表 8 提供其等之物理與電化學性質。於此實例中所有樣本之 BET 表面積略高於實例 8 中對應樣本之表面積。由於實例 8 與 11 兩者中樣本具有相同 MF 比率與 Cr 摻雜程度，且 BET 略為較大，「A」樣本之性質改良係歸因於如圖 2.1 中所示之非化學計量組成。與實例 8 中的樣本「A-」相比，此實例中的樣本「B-」具有略低之放電容量與電壓，因此能量密度亦較低。此再次證實的是，不論何種摻雜條件(Cr=0 至 7.5 mol%)，最佳非化學計量組成維持在「A-」。IRRQ 與倍率性能不具有隨組成變化的明顯改變趨勢。

表 8：具高量Mn與非化學計量組成「B-」之中度摻雜Cr的樣本之物理與電化學性質

| 樣本 ID        | 體積                | BET                 | DQ1     | IRRQ | 5C      | V <sub>avg</sub> | 能量密度    |
|--------------|-------------------|---------------------|---------|------|---------|------------------|---------|
|              | (Å <sup>3</sup> ) | (m <sup>2</sup> /g) | (mAh/g) | (%)  | (mAh/g) | (V)              | (mWh/g) |
| B-75MF-2Cr   | 74.9223           | 32.3                | 144.5   | 4.1  | 92.4    | 3.86             | 557.9   |
| B-75MF-5Cr   | 74.7750           | 38.7                | 144.5   | 2.9  | 90.1    | 3.86             | 557.9   |
| B-80MF-5Cr   | 74.8751           | 33.5                | 141.6   | 2.3  | 93.0    | 3.90             | 551.9   |
| B-90MF-5Cr   | 75.2041           | 32.8                | 139.4   | 5.8  | 88.2    | 3.95             | 549.9   |
| B-80MF-7.5Cr | 74.7919           | 34.9                | 141.5   | 3.3  | 91.0    | 3.90             | 551.5   |

實例 12：摻雜條件(Cr 摻雜程度與 MF 比率)與藉由 XRD 測量之單位晶胞體積間的關係

[0076] 此實例顯示實例 8 中樣本「A-」之 XRD 粉末繞射與里特韋爾精化的結果。表 9 提供其等之晶格常數與單位晶胞體積。表 9 之最後一欄提供藉由下列式 1 所計算之單位晶胞體積 Vol。其顯示經計算體積相當接近經測定體積。因此式 1 可用於估計含高量 Mn 之摻雜 Cr 的非化學計量 LFMP 之單位晶胞體積。

[0077] 在該式中，Cr 為摻雜程度 z，且 MF 為錳化學計量值 x，由  $M=(Fe_{1-x}Mn_x)_{1-y-z}Mg_yCr_z$  定義。此式之可用性限於單相，且偏好非化學計量組成「A-」。Cr 與 Mn 變數之係數相當接近實例 6 與 7 中擬合線之斜率，其中單位晶胞體積與 Cr 摻雜狀態或 Mn 量之相關性係經描述。因此證實此式於摻雜 Cr 之非化學計量 LFMP 樣本的可用性。

表 9：組成「A-」之中度摻雜Cr樣本的XRD繞射結果

| 樣本           | a (Å)   | b (Å)  | c (Å)  | Vol (Å <sup>3</sup> ) | Vol (計算) |
|--------------|---------|--------|--------|-----------------------|----------|
| A-75MF-2Cr   | 10.4147 | 6.0791 | 4.7319 | 74.8956               | 74.9008  |
| A-75MF-5Cr   | 10.4014 | 6.0737 | 4.7318 | 74.7326               | 74.7339  |
| A-80MF-5Cr   | 10.4182 | 6.0779 | 4.7309 | 74.8913               | 74.8925  |
| A-90MF-5Cr   | 10.4205 | 6.0928 | 4.7382 | 75.2065               | 75.2097  |
| A-80MF-7.5Cr | 10.3982 | 6.0750 | 4.7332 | 74.7472               | 74.7534  |

式 1

$$Vol = 72.633 - 5.562 \text{ Cr} + 3.172 \text{ Mn}$$

實例 13：摻雜 Mg 之非化學計量 LFMP

[0078] 藉由先前描述的程序製備及分析三個以 0 mol%、1.5 mol%與 3 mol%摻雜 Mg 之非化學計量 LFMP 樣本。Mn 量等於 Fe 量，組成經選擇為「A-」。表 10 提供樣本及其等之物理與電化學性質。明顯可見的是，單位晶胞體積隨 Mg 摻雜程度上升而下降。圖 13.1 展示此相依性係線性。

表 10：具固定組成「A-」之摻雜Mg的非化學計量LFMP樣本之物理與電化學性質

| 樣本 ID       | 體積                | BET                 | DQ1     | IRRQ | 5C      | 衰減      |
|-------------|-------------------|---------------------|---------|------|---------|---------|
|             | (Å <sup>3</sup> ) | (m <sup>2</sup> /g) | (mAh/g) | (%)  | (mAh/g) | (%/100) |
| A-50MF-ND   | 74.2037           | 29.8                | 140.7   | 2.9  | 123.4   | -5.7    |
| A-50MF-1.5M | 74.1556           | 30.9                | 144.7   | 2.7  | 128.3   | 0.7     |
| A-50MF-3M   | 74.1020           | 30.6                | 143.0   | 2.8  | 125.7   | -0.1    |



實例 14：摻雜條件(Cr、Mg 摻雜程度與 MF 比率)與藉由 XRD 測量之單位晶胞體積間的關係

[0079] 以實例 12 與 13 為基礎，式 1 可延伸至包括摻雜 Mg 之例子。此延伸式係顯示為以下的式 2。在該式中，Mg 與 Cr 為摻雜程度  $y$  與  $z$ ，且 MF 為錳化學計量  $x$ ，由  $M=(Fe_{1-x}Mn_x)_{1-y-z}Mg_yCr_z$  定義。表 11 顯示實例 13 中樣本之晶格常數。最後一欄提供藉由式 2 所計算之單位晶胞體積 Vol。所計算之體積相當接近所測定數據，因此式 2 可應用於在摻雜 Mg 之非化學計量 LFMP 的例子中估計單位晶胞體積。可進一步推斷，此式可用於預測摻雜 Mg 及/或 Cr 之非化學計量 LFMP 樣本之單位晶胞體積。

式 2

$$Vol=72.633-3.8715 \text{ Mg}-5.562 \text{ Cr}+3.172 \text{ Mn}$$

表 11：組成「A-」之摻雜Mg的非化學計量LFMP樣本之XRD繞射結果

| 樣本          | a (Å)   | b (Å)  | c (Å)  | Vol (Å <sup>3</sup> ) | Vol (計算) |
|-------------|---------|--------|--------|-----------------------|----------|
| A-50MF-ND   | 10.3868 | 6.0548 | 4.7196 | 74.2107               | 74.2190  |
| A-50MF-1.5M | 10.3836 | 6.0529 | 4.7195 | 74.1556               | 74.1609  |
| A-50MF-3M   | 10.3801 | 6.0508 | 4.7192 | 74.1020               | 74.1029  |

實例 15：隨摻雜條件(Cr 摻雜程度與 MF 比率)及組成改變的摻雜 Cr 且富集 Mn 之非化學計量 LFMP 的比較

[0080] 實例 8 至 11 指示，所分析樣本之群組中，具有特定組成(其中  $P=0.982$  與  $LM=1.106$ )之非化學計量 LFMP 具有最佳電化學性質，且這些電化學性質可藉由摻雜改良。於一實施例中，使用 Cr 作為摻雜元素以改良電

化學性質。表 12 顯示隨摻雜條件(Cr 摻雜程度與 MF 比率)及組成改變的非化學計量 LFMP 樣本之單位晶胞體積與能量密度。體積(計算)欄提供藉由式 2 基於摻雜資訊所計算之單位晶胞體積。

[0081] 圖 15.1 顯示表 12 中樣本之圖。「V」代表由里特韋爾精化所得之每 LFMP 化學式的測定單位晶胞體積(單位為  $\text{\AA}^3$ )。「V'」代表應用式 2 所得之單位晶胞體積。其清楚顯示五個具有組成「A-」之樣本與等值線(圖中之黑色實線)相當擬合。等值線  $\pm 0.01 (\text{\AA}^3)$  的範圍內之體積區域係定義為區域 I。由於此區域中的所有五個樣本皆擁有優異的電化學性能，可推斷的是具最佳化摻雜條件與組成的樣本位於此區中。藉由延伸區域 I 之體積範圍至等值線  $\pm 0.05 (\text{\AA}^3)$  時，區域 II 係定義為電化學性質之次佳區域，因為位於此區域之樣本具有略低於區域 I 中樣本之能量密度。藉由排除區域 I 及 II，剩下區域係定義為區域 III，其中樣本之電化學性能為表 12 之所分析樣本中最差者。因此，藉由應用式 2 與圖 15.1 至摻雜 Cr 且富集 Mn 之非化學計量 LFMP 樣本，其電化學性能可被評估。

表 12：摻雜Cr且富集Mn之非化學計量LFMP樣本的單位晶胞體積與能量密度

| 樣本<br>ID     | 區域<br>ID | 組成    |                                        | 體積                 | 體積<br>(計算)         | 能量密度    |
|--------------|----------|-------|----------------------------------------|--------------------|--------------------|---------|
|              |          | Li/M  | $\text{PO}_4/[(\text{Li}+\text{M})/2]$ | ( $\text{\AA}^3$ ) | ( $\text{\AA}^3$ ) | (mWh/g) |
| A-75MF-2Cr   | I        | 1.106 | 0.982                                  | 74.8956            | 74.90076           | 560.7   |
| A-75MF-5Cr   | I        | 1.106 | 0.982                                  | 74.7326            | 74.7339            | 564.3   |
| A-80MF-5Cr   | I        | 1.106 | 0.982                                  | 74.8913            | 74.8925            | 565.7   |
| A-90MF-5Cr   | I        | 1.106 | 0.982                                  | 75.2065            | 75.2097            | 572.5   |
| A-80MF-7.5Cr | I        | 1.106 | 0.982                                  | 74.7472            | 74.75345           | 564.9   |
| B-75MF-2Cr   | II       | 1.042 | 0.982                                  | 74.9223            | 74.90076           | 557.9   |
| B-75MF-5Cr   | II       | 1.042 | 0.982                                  | 74.7750            | 74.7339            | 557.9   |
| B-80MF-5Cr   | II       | 1.042 | 0.982                                  | 74.8751            | 74.8925            | 551.9   |
| B-90MF-5Cr   | II       | 1.042 | 0.982                                  | 75.2041            | 74.75345           | 549.9   |
| B-80MF-7.5Cr | II       | 1.042 | 0.982                                  | 74.7919            | 75.2097            | 551.5   |
| D-75MF-2Cr   | III      | 1.137 | 0.939                                  | 74.9680            | 74.9008            | 534.3   |
| D-75MF-5Cr   | III      | 1.137 | 0.939                                  | 74.9419            | 74.7339            | 514.3   |
| E-80MF-5Cr   | III      | 1.174 | 0.982                                  | 74.9474            | 74.8925            | 514.2   |
| E-90MF-5Cr   | III      | 1.174 | 0.982                                  | 75.2610            | 75.2097            | 537.8   |
| D-80MF-7.5Cr | III      | 1.137 | 0.939                                  | 74.8236            | 74.7534            | 511.0   |

## 申請專利範圍

1.一種非化學計量單相橄欖石陰極材料，其具有式  $\text{Li}_a\text{Fe}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{D}_{(y+z)}(\text{PO}_4)_c$ ，其中  $a$ 、 $c$ 、 $x$ 、 $y$  及  $z$  代表莫耳量，其中  $\text{D}=\text{Mg}$  及/或  $\text{Cr}$ ，其中  $y$  代表  $\text{Mg}$  之量，且  $z$  代表  $\text{Cr}$  之量，其中  $1.04 < a < 1.15$ ；其中  $0.97 < (2*c/(a+1)) < 1.07$ ；其中  $0.6 < x < 1-y-z$ ；其中  $0 < y+z < 0.1$ ；其中  $1.042 \leq a/M \leq 1.106$  且  $1.003 \leq c/M \leq 1.034$ ，其中  $M=\text{Fe}+\text{Mn}+\text{D}$ 。

2.如請求項 1 之橄欖石陰極材料，當藉由 XDR 特徵化時，其無顯示(101)及/或(041)布拉格峰(Bragg peak)強度。

3.如請求項 1 之橄欖石陰極材料，當藉由 XDR 特徵化時，其顯示：

-具有第一強度  $I_1$  之第一峰，其在  $2\theta=35.0$  至  $40.0$  度之範圍內係最高；

-第二峰，其在  $2\theta=27.5$  至  $32.5$  度之範圍內呈現最高第二強度  $I_2$ ；

-第三峰，其在  $2\theta=22.5$  至  $27.5$  度之範圍內呈現最高第三強度  $I_3$ ；及

-具有第四強度  $I_4$  之第四峰，其在  $2\theta=15.0$  至  $20.0$  度之範圍內係最高。

4.如請求項 1 之橄欖石陰極材料，其中  $0.04 < y+z < 0.08$ 。

5.如請求項 4 之橄欖石陰極材料，其中  $y+z \geq 0.05$ 。

6.如請求項 1、2、4、及 5 中任一項之橄欖石陰極材料，其中  $z/y > 1$ 。

7.如請求項 6 之橄欖石陰極材料，其中  $y=0$ 。

8.如請求項 1、2、4、及 5 中任一項之橄欖石陰極材料，其中  $0.7 < x < 0.9$ 。

9.如請求項 8 之橄欖石陰極材料，其中  $z/y > 1$ 。

10.如請求項 9 之橄欖石陰極材料，其中  $y=0$ 。

11.如請求項 8 之橄欖石陰極材料，其中  $0.75 < x < 0.895$ 。

12.如請求項 10 之橄欖石陰極材料，其中  $z/y > 1$ 。

13.如請求項 12 之橄欖石陰極材料，其中  $y=0$ 。

14.如請求項 1、2、4、及 5 中任一項之橄欖石陰極材料，其中  $1.07 < a < 1.13$ 。

15.如請求項 1、2、4、及 5 中任一項之橄欖石陰極材料，其中  $0.98 < (2*c/(a+1)) < 1$ 。

16.如請求項 1、2、4、及 5 中任一項之橄欖石陰極材料，其中  $1.07 < a < 1.13$ ，且其中  $0.7 < x < 0.9$ 。

17.如請求項 16 之橄欖石陰極材料，其中  $z/y > 1$ 。

18.如請求項 17 之橄欖石陰極材料，其中  $y=0$ 。

19.如請求項 16 之橄欖石陰極材料，其中  $0.98 < (2*c/(a+1)) < 1$ 。

20.如請求項 19 之橄欖石陰極材料，其中  $0.75 < x < 0.895$ 。

21.如請求項 8 之橄欖石陰極材料，其中  $0.98$

$$<(2*c/(a+1))<1。$$

22.如請求項 14 之橄欖石陰極材料，其中  $0.98 <(2*c/(a+1))<1。$

23.如請求項 1、2、4、及 5 中任一項之橄欖石陰極材料，其中橄欖石之一個化學式單元的以  $\text{\AA}^3$  為單位之單位晶胞體積在  $72.633-3.8715y-5.562z+3.172x-0.05$  至  $72.633-3.8715y-5.562z+3.172x+0.05$  間。

24.如請求項 1、2、4、及 5 中任一項之橄欖石陰極材料，其中橄欖石之一個化學式單元的以  $\text{\AA}^3$  為單位之單位晶胞體積在  $72.633-3.8715y-5.562z+3.172x-0.01$  至  $72.633-3.8715y-5.562z+3.172x+0.01$  間。

25.如請求項 1、2、4、及 5 中任一項之橄欖石陰極材料，其具有  $> 10 \text{ m}^2/\text{g}$  之 BET 表面積值。

圖 式

圖 1.1

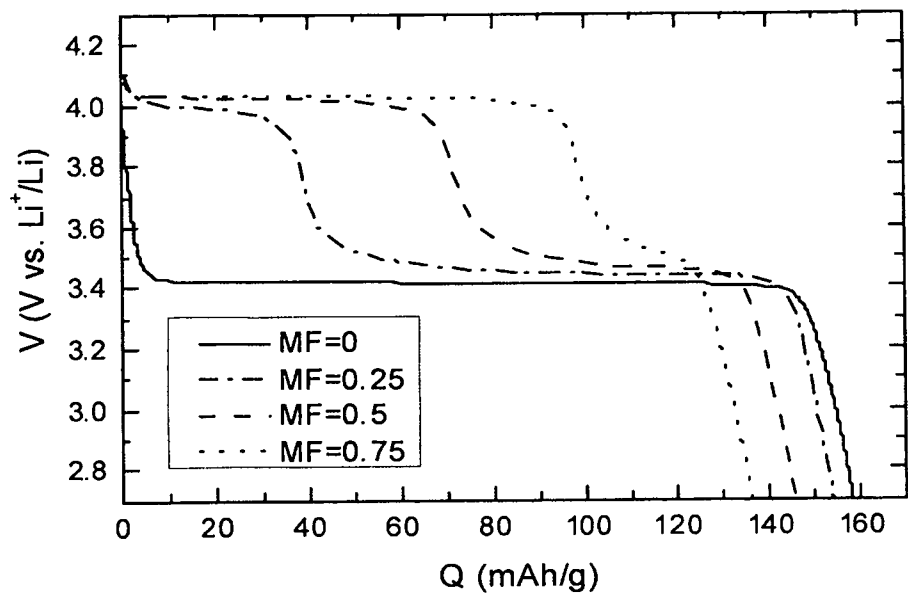


圖 2.1

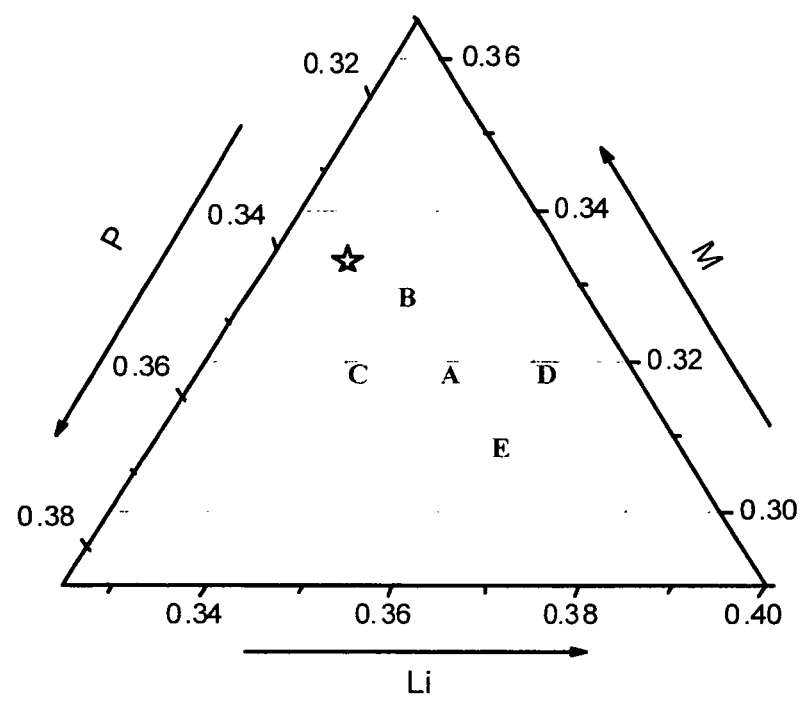


圖 5.1

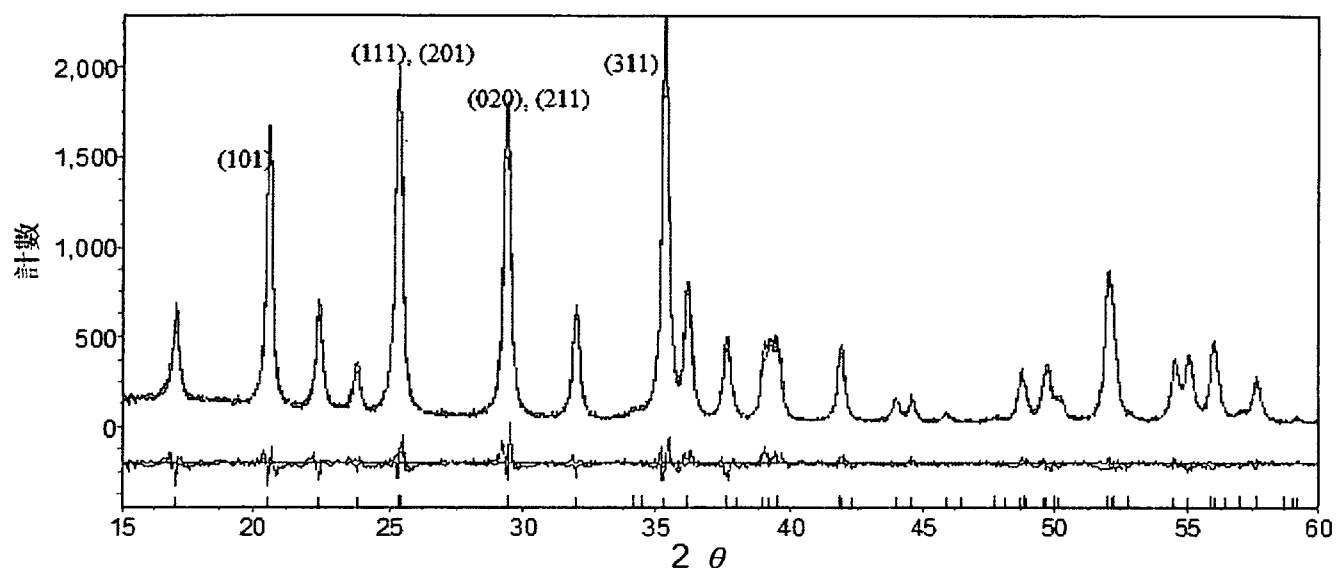


圖 5.2

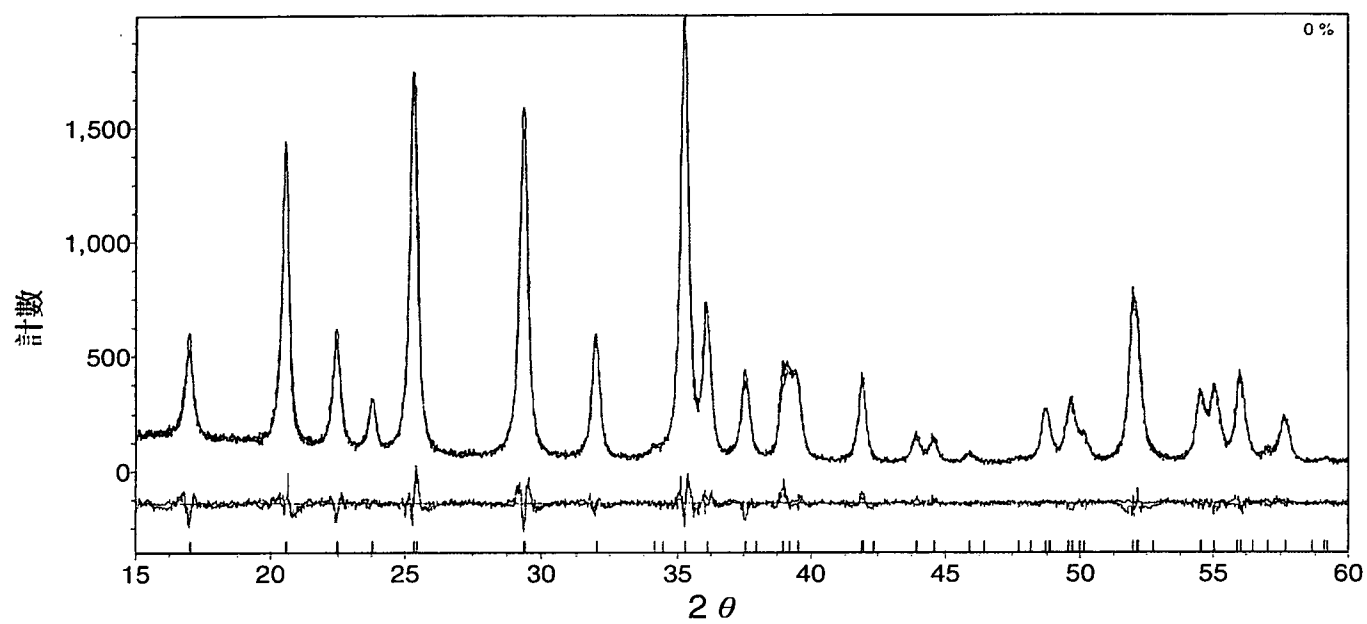


圖 5.3

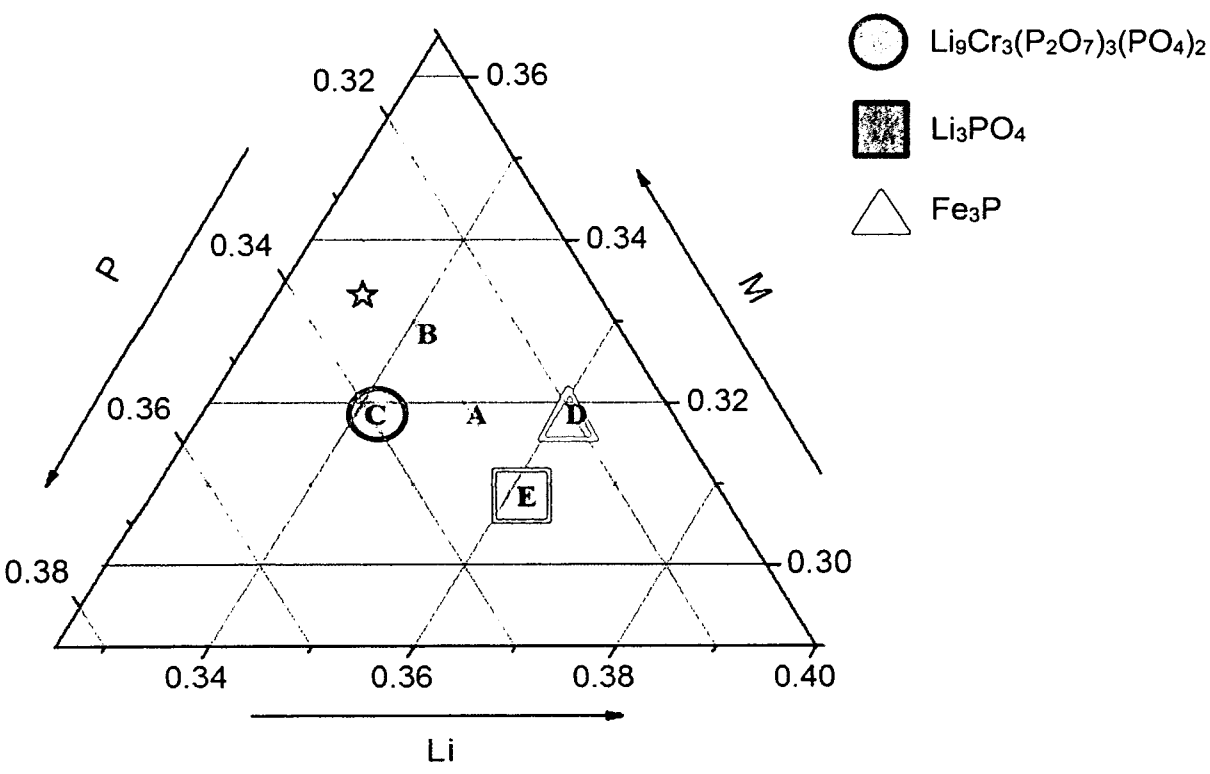


圖 6.1

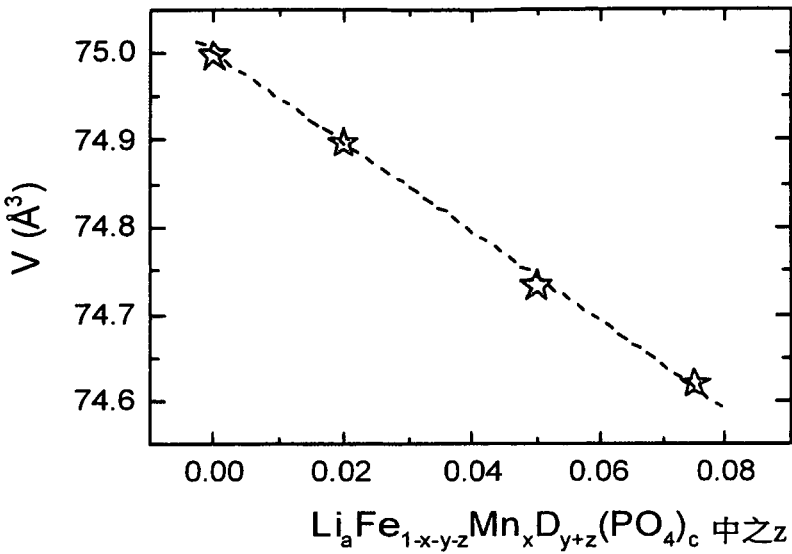


圖 7.1

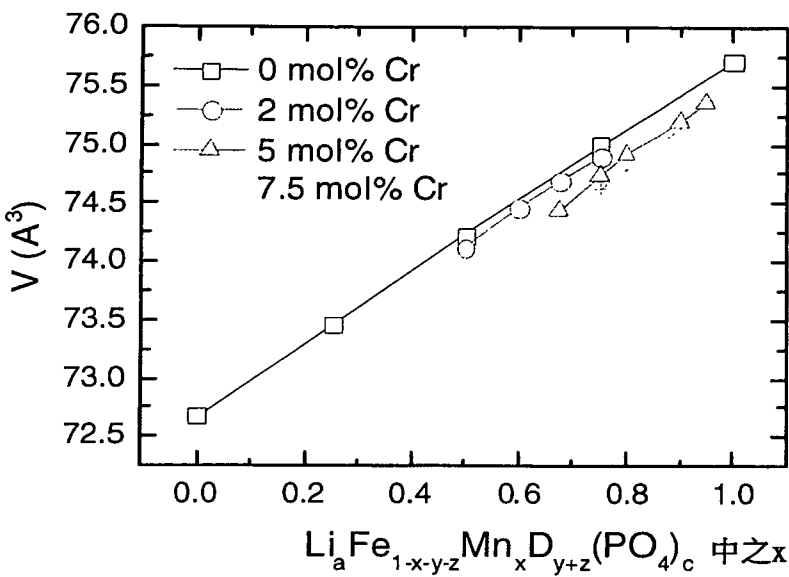


圖 9.1

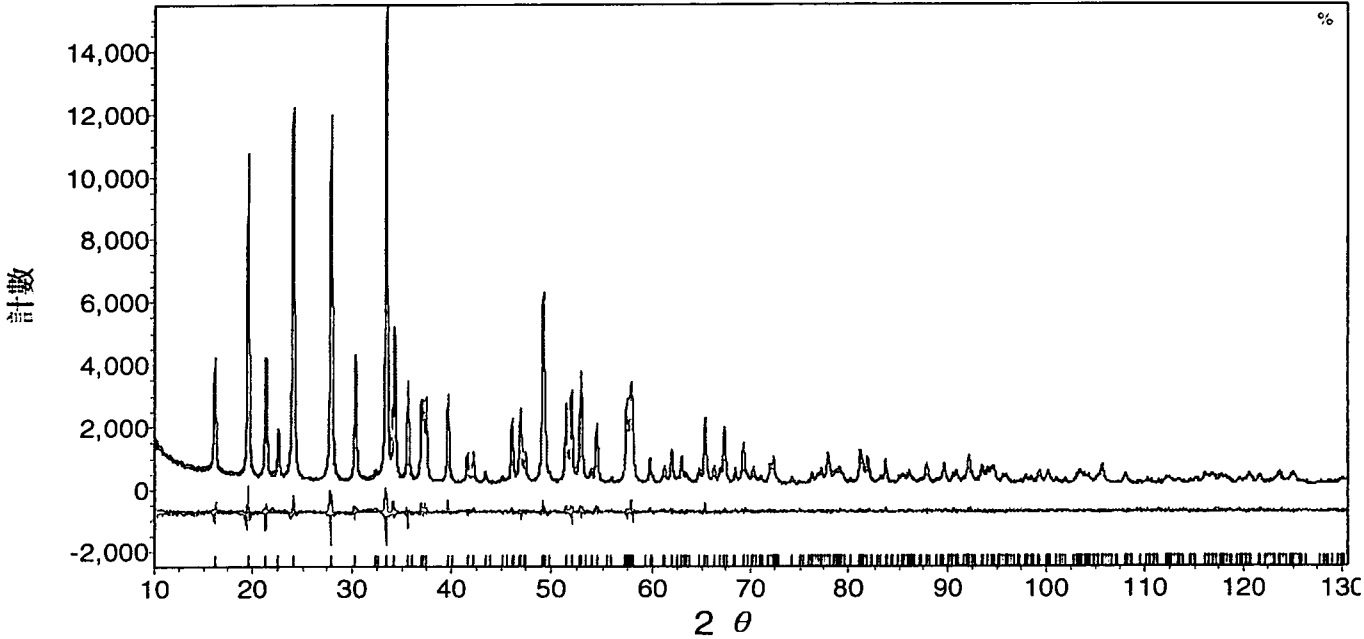


圖 9.2

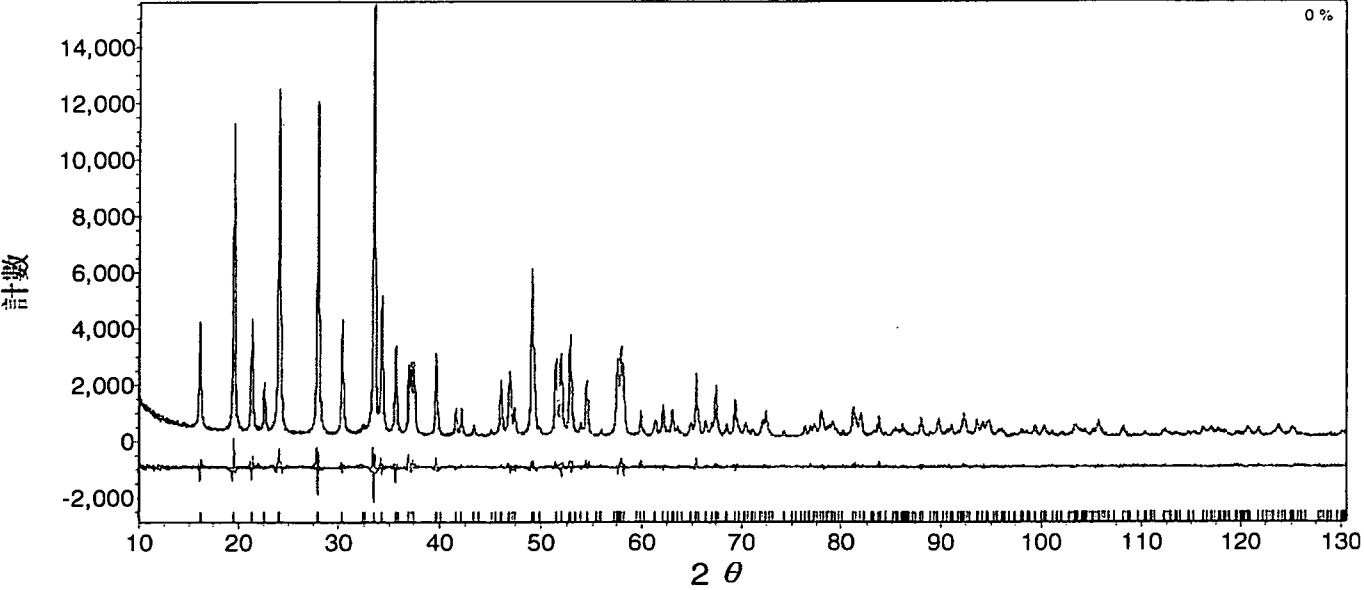


圖 13.1

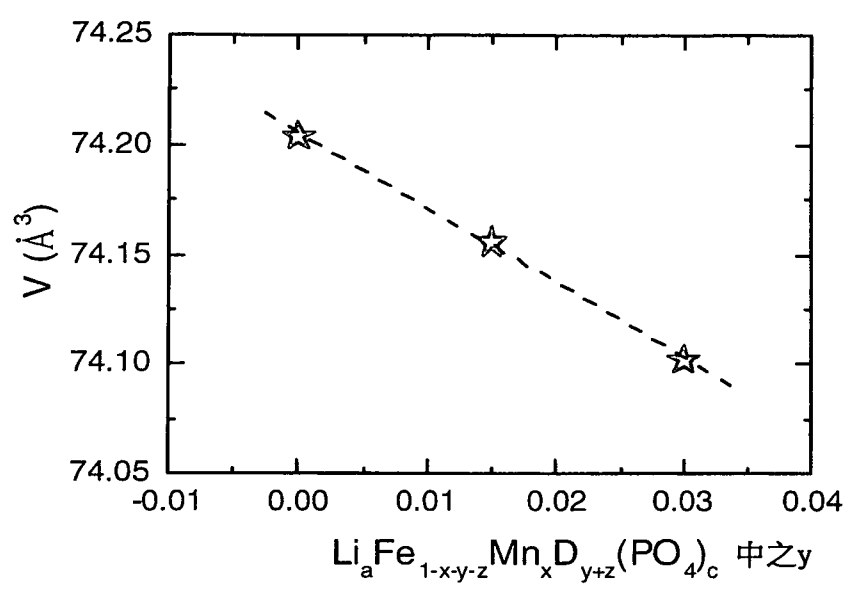


圖 15.1

