

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)

公告本

※申請案號：97126523

※申請日期：970711

※IPC 分類：H01M

4/36 (2006.01)

H01M 10/36 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

碳包覆磷酸鋰錳陰極材料

CARBON COATED LITHIUM MANGANESE PHOSPHATE CATHODE
MATERIAL

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

陶氏全球科技公司

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC

代表人：(中文/英文)

約翰 B. 崔安根

TREANGEN, JOHN B.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國密西根州48674密德蘭市陶氏中心2040號

2040 Dow Center, Midland, Michigan 48674, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 / U.S.A.

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 愛凡 伊克斯納
EXNAR, IVAN
2. 瑟瑞 卓睿森
DREZEN, THIERRY
3. 馬卡塔 族卡羅娃
ZUKALOVA, MARKETA
4. 詹姆士 麥諾斯
MINERS, JAMES
5. 歐達卡 法蘭克
FRANK, OTAKAR
6. 拉迪絲拉芙 卡文
KAVAN, LADISLAV

國 籍：(中文/英文)

1. 瑞士 SWITZERLAND
2. 法國 FRANCE
3. 捷克 CZECH REPUBLIC
4. 英國 U.K.
5. 捷克 CZECH REPUBLIC
6. 捷克 CZECH REPUBLIC

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，其事實發生日期為： 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. 歐洲專利機構；2007年07月13日；07112490.3

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 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。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種碳包覆之鋰金屬磷酸鹽材料，其在 LiMnPO_4 材料或 $\text{C/LiMn}_{1-x}\text{Z}_x\text{PO}_4$ 材料與碳層之間含有氧化錳層，其中 $\text{Z}=\text{Fe}、\text{Co}、\text{Ni}、\text{Mg}、\text{Ca}、\text{Al}、\text{Zr}、\text{V}、\text{Ti}$ 且 $x=0.01-0.3$ 。

六、英文發明摘要：

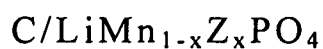
The present invention concerns a carbon coated lithium metal phosphate material containing a manganese oxide layer between the LiMnPO_4 material or the $\text{C/LiMn}_{1-x}\text{Z}_x\text{PO}_4$ material, where $\text{Z}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Al}, \text{Zr}, \text{V}, \text{Ti}$ and $x=0.01-0.3$, and the carbon layer.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於電池、尤其用於鋰電池之電化學活性材料。更確切言之係關於以碳層包覆之磷酸鋰錳材料。

【先前技術】

近年來已廣泛研究將可逆地插入鋰之陰極材料在高級高能量密度電池中用作電極材料之用途，且其形成鋰離子電池工業出現之基礎。

鋰離子電池係自包括負極(陽極)、正極(陰極)及用於促進離子電荷載體在負極與正極之間移動的電解質之一或多個鋰電化學電池製造。電極使用兩種不同插入化合物：一個類型用於活性陰極且一個類型用於陽極材料。插入化合物為彼等充當用於可逆插入客體原子之固體主體者。在鋰離子電池中，當電池充電時，鋰自陰極材料萃取出而同時鋰被插入陽極中。鋰原子以溶解於非水性電解質中之離子形式自一個電極行進或"擺動"至另一電極。

近來，當與目前使用之 LiCoO_2 相比時，歸因於較低毒性、較低成本及較佳化學及熱穩定性，鋰過渡金屬(正)磷酸鹽作為潛在Li離子電池陰極材料已引起注意。橄欖石結構形式中之氧離子與 P^{5+} 及 PO_4^{3-} 四面體聚陰離子強共價鍵結以使三維框架穩定¹。其他諸如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 及 LiMn_2O_4 之鋰過渡金屬氧化物在循環期間遭受顯著容量消退。此係歸於萃取及再插入期間引起的結構重排。 LiMnPO_4 提供比對 Li^+/Li 之4.1 V之氧化還原電勢^{1, 2}，

此被視為易受大多數液體電解質影響之最大限制。令人遺憾地，磷酸鋰錳具有低本徵電子及離子導電率，且由此具有不良放電速率能力。電化學效能在高電流密度下尤其不佳，此為晶粒內緩慢鋰擴散動力學及低本徵電子電導率之結果^{3, 4}。為提高其速率效能，一種方法係經由陽離子摻雜增強本徵電子電導率⁵⁻⁷。然而，當在高溫下電子電導率之增加可因所製備試樣中導電性雜質之存在而產生時，摻雜之作用已受到質疑⁸。

另一種方法係最小化橄欖石材料之粒徑^{9, 10}，由此降低鋰離子在陰極材料中之擴散路徑長度且確立與諸如碳之導電性添加劑之大接觸面積¹¹⁻¹³。

Delacourt等人¹⁴藉由沈澱合成100 nm直徑之 LiMnPO_4 顆粒，對於1 μm 直徑顆粒而言，其在C/20下將可逆容量自僅35 mAh/g提高至70 mAh/g。Yonemura等人⁴以小顆粒在C/100下達到150 mAh/g放電容量，接近170 mAh/g之理論容量。Kwon等人¹⁵亦報導溶膠凝膠法製備的具有在140至160 nm範圍內各種粒徑之 LiMnPO_4 之電化學效能及在C/100下156 mAh/g之所得可逆容量。因此，顯然粒徑在決定適用之鋰容量及充電/放電速率中為關鍵的¹⁶⁻¹⁸。迄今為止，內消旋顆粒 LiMPO_4 (M=Fe、Mn)之製備仍為挑戰且僅少數群組已成功地製造具有適於在鋰離子電池中得到所需電化學效能之尺寸的材料。因此，需要新穎方法提高此類型電極材料之電化學效能。根據本發明， LiMnPO_4 材料上特定界面之形成似乎為提高 LiMnPO_4 材料之電化學活性的

最佳手段。

【發明內容】

本發明之主要目標係提供具有有利電化學特性且適用作電化學活性材料之新穎材料。

本發明提供電活性磷酸鋰錳材料(LiMnPO_4)或摻雜 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Z}_x\text{PO}_4$ (其中 $\text{Z}=\text{Fe}$ 、 Co 、 Ni 、 Mg 、 Ca 、 Al 、 Zr 、 V 、 Ti 且 $x=0.01-0.3$)材料，其特徵在於其在分別為 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Z}_x\text{PO}_4$ 材料之 LiMnPO_4 材料上包含氧化錳層。

在本發明之一實施例中，上述氧化錳在分別為 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Z}_x\text{PO}_4$ 材料之 LiMnPO_4 材料與諸如碳之導電性添加劑之間。

在本發明之一實施例中，上述氧化錳為 Mn_3O_4 (黑錳礦)、 $\beta\text{-MnO}_2$ (軟錳礦)、 MnO (方錳礦)、 MnOOH (錳橢石)或 $\text{Mn}_{1.85}\text{O}_{0.6}\text{H}_2\text{O}$ (水鈉錳礦)。

在一較佳實施例中，根據本發明之碳包覆磷酸鋰錳 C/LiMnPO_4 材料含有濃度為0.01-5%之氧化錳層。

在本發明之另一實施例中，藉由氧化 LiMnPO_4 製備在 LiMnPO_4 材料與諸如碳之導電性添加劑之間的氧化錳層。

根據本發明之磷酸鋰錳 LiMnPO_4 材料含有粒徑為約10 nm至約1000 nm之 LiMnPO_4 材料。

在本發明之一實施例中，藉由包括在空氣氣氛下以碳研磨 LiMnPO_4 顆粒之步驟的方法獲得上述電極材料。

在一較佳實施例中，按照亦使用添加水之上述方法獲得電極材料。

在一尤其較佳實施例中，按照另外包括130°C至300°C、

較佳約200℃至250℃熱處理之上述方法製造電極材料。

本發明之另一目標係提供包含根據本發明之材料的可再充電電池。

本發明之其他目標係提供一種電化學裝置，其包含：(a)陽極、陰極及與該陽極與陰極接觸且將該陽極與陰極分開之電解質；(b)與陰極電連通之陰極集電器；及(c)與陽極電連通之陽極集電器；其中陽極及陰極中之至少一者包含電活性碳包覆材料，其具有化學式 $C/LiMnPO_4$ 或 $C/LiMn_{1-x}Z_xPO_4$ ，其中 $Z=Fe、Co、Ni、Mg、Ca、Al、Zr、V、Ti$ 且 $x=0.01-0.3$ ，其中其在分別為 $LiMn_{1-x}Z_xPO_4$ 材料之 $LiMnPO_4$ 材料與碳層之間包含氧化錳中間層。

本發明之另一目標係提供製造上述材料之方法。

在本發明之一實施例中，可藉由以如臭氧、四氟硼酸硝鎘等之氧化劑部分氧化 $LiMnPO_4$ ，藉由以氧化錳層包覆 $LiMnPO_4$ 顆粒或藉由在空氣條件下直接與碳共同高能研磨產生氧化錳層。

在本發明之一較佳實施例中，用以製造根據本發明之材料的方法包括在空氣氣氛下球磨 $LiMnPO_4$ 顆粒之步驟。

在一尤其較佳實施例中，在濕性條件下進行上述方法。較佳液體為水或重量含量在約0.5%至約20%、較佳3%至10%、更佳8%範圍內之 $LiOH$ 溶液。

在本發明之一更尤其較佳實施例中，在上述方法之後接著為熱處理。所施加溫度範圍為130℃至300℃，歷時2至20小時，較佳200℃至250℃，歷時12小時，更佳230℃歷時

12小時。加熱期為2至20小時、較佳12小時。

【實施方式】

將在圖支持下以實例詳細描述本發明。

表

表1彙集在研究中之不同材料。

表2總結所量測樣品之拉曼頻帶及與文獻之比較。頻帶說明： ν_2 及 ν_4 - PO_4 之對稱及不對稱彎曲； ν_1 及 ν_3 - PO_4 之對稱及不對稱伸縮；強度： νw -極弱、 w -弱、 m -中等、 s -強。

樣品名稱	組成	註釋
703061-P	LiMnPO_4	藉由"多元醇"合成製備之純 LiMnPO_4
703061-P-BX1	C/ LiMnPO_4 複合物(20% C)	藉由在增濕條件下(3.2%水)球磨製備之C/ LiMnPO_4
703061-P-BX1-230	C/ LiMnPO_4 複合物(20% C)	藉由在增濕條件下(3.2%水)球磨在230℃下乾燥隔夜製備之C/ LiMnPO_4
703061-P-BX2	LiMnPO_4	藉由"多元醇"合成、在無碳情況下在增濕條件下球磨4 h製備之純 LiMnPO_4
703061-P-BX2-230	LiMnPO_4	藉由"多元醇"合成、在無碳情況下在增濕條件下球磨4 h且隨後在230℃下乾燥隔夜製備之純 LiMnPO_4
703061-P-BX3	C/ LiMnPO_4 複合物(20% C)	藉由在乾燥條件下球磨製備之C/ LiMnPO_4
703061-P-BX3-230	C/ LiMnPO_4 複合物(20% C)	藉由在乾燥條件下球磨且在230℃下乾燥隔夜製備之C/ LiMnPO_4
Mn_3O_4	Mn_3O_4	市售 Mn_3O_4 (黑錳礦)粉末，Aldrich 97%

表 1

LiMnPO ₄		C/LiMnPO ₄		LiMnPO ₄		Mn ₃ O ₄		β-MnO ₂		說明	
703061-P		703061-P-BX1-230		參考文獻 ¹		Mn ₃ O ₄ (實例)		參考文獻 ⁶	參考文獻 ⁶		
				315	vw	319	w	300-310	319	vw	
				366	vw	371	w	350-360	377	vw	
412	vw	410	w							v ₂	
438	vw	442	m	430	vw					v ₂	
				470	vw	480	vw	485	486	w	
				525	w					538	s
						567	vw	579			
575	w	580		580	vw					v ₄	
586	w	590	w							v ₄	
625	w	626	m	620	sh					v ₄	
				652	s	658	s	650-668	665	s	
				720	vw					750	vw
760	vw										
945	s	948.5	s	945						v ₁	
		999								v ₃	
1003	w	1006	m	1000	vw					v ₃	
1015	sh	1018	w							v ₃	
				1040	w						
1061	vw	1067	m	1058	vw					v ₃	
1075	sh	1080	w							v ₃	
				1350	s					D	
				1600	s					G	

表 2

以下實例僅意欲說明本發明，而非限制其範疇或精神。

實例

使用根據本發明之方法合成LiMnPO₄/C材料

在第一步中，藉由自先前技術已知之方法製備純LiMnPO₄ (703061-P)。舉例而言，國際專利申請案 WO

2007/049815揭示製造具有優良晶態及高純度之 LiMnPO_4 的方法。方法之另一實例揭示於國際專利申請案 WO 2007/113624中且其描述純 LiMnPO_4 之"多元醇"合成。

實例 1

藉由在空氣氣氛下將 LiMnPO_4 與碳黑共同高能研磨而獲得 LiMnPO_4 /碳複合物(703061-P-BX3)。

將 16 g LiMnPO_4 粉末及 4 g 碳黑(Ketjenblack EC-600-JD-SSA $\approx 1500\text{m}^2/\text{g}$)置於 250 mL 不鏽鋼容器中。在空氣氣氛下施行以行星式球磨機(Retsch PM4000)使用 9 個 20 mm 直徑之不鏽鋼球進行的高能研磨，歷時 4 小時。將研磨速度固定在 300 rpm。接著獲得 LiMnPO_4 /碳複合物之複合物。

實例 2

藉由在空氣及增濕條件下(3.2%水)高能研磨來製備 LiMnPO_4 /碳複合物(703061-P-BX1)。或者可使用 LiOH 水溶液。

將 16 g LiMnPO_4 粉末、0.512 mL 水及 4 g 碳黑(Ketjenblack EC-600-JD-SSA $\approx 1500\text{m}^2/\text{g}$)置於 250 mL 不鏽鋼容器中。在空氣氣氛下施行以行星式球磨機(Retsch PM4000)使用 9 個 20 mm 直徑之不鏽鋼球進行的高能研磨，歷時 4 小時。將研磨速度固定在 300 rpm。接著獲得 LiMnPO_4 /碳複合物之複合物。

實例 3

如實例 2 所述藉由在空氣及增濕條件下(3.2%水)高能研磨且隨後在 230°C 下乾燥隔夜來製備 LiMnPO_4 /碳複合物

(703061-P-BX1-230)。

比較性實例

藉由以20重量%之碳黑在氫下簡單研磨 LiMnPO_4 且隨後在 230°C 下乾燥隔夜來製備 LiMnPO_4 /碳複合物(樣品A)。

實例4

以乙酸錳水溶液處理如WO 2007/113624中所述製備之 LiMnPO_4 顆粒。乙酸鹽在後續 400°C 煅燒步驟中分解為氧化錳。隨後以碳包覆所得經氧化錳層包覆之 LiMnPO_4 ，以便氧化錳層在活性磷酸鹽層與碳之間產生界面。

實例5

藉由以質量比(87.5:5:7.5)在N-甲基-2-吡咯啉酮中混合活性材料(複合物)與石墨(來自Timcal之KS4)及黏合劑(聚偏二氟乙烯-PVDF)製備如實例4中所述的 LiMnPO_4 /碳複合物活性材料之正電極組合物。接著，將漿料包覆於經鋁箔預包覆的碳上，充當集電器。隨後在真空下在 80°C 下將N-甲基-2-吡咯啉酮蒸發隔夜。接著，將電極在 160°C 下在真空下乾燥隔夜。

根據本發明之材料的結構分析

在與Peltier冷卻CCD偵測器耦聯之多通道Renishaw *In Via Reflex*光譜儀上進行根據本發明之材料的微拉曼分析。激發係由二極體雷射之785 nm線或 Ar^+ 雷射之514.5 nm線提供。以 2 cm^{-1} 之光譜解析度移動，自100至 3700 cm^{-1} 波數掃描樣品。在 520.2 cm^{-1} 下使用Si模式進行校準。各拉曼光譜之掃描參數通常耗時10秒，且對於各實驗操作累積

10(對於純樣品)至30(對於具有乙炔黑之樣品)次掃描以提供更佳信雜比。對相同樣品之不同區域進行多點分析以檢查光譜再現性。

將根據實例1至3獲得之3個樣品與按照自先前技術已知之方法製備的樣品相比較，該等樣品無碳(純 LiMnPO_4)。

所有研究樣品之拉曼光譜展示於圖1及圖2中。關於 PO_4 之 ν_1 頻帶在 945 cm^{-1} 下的強度將 LiMnPO_4 之光譜正規化。所量測樣品之主頻帶及與文獻資料之比較提供於表2中。

藉由多元醇合成(703061-P)製備之純 LiMnPO_4 的光譜揭示此橄欖石類型結構之拉曼頻帶特徵¹。光譜中集中在約 945 cm^{-1} 的最強頻帶指定為 PO_4 四面體之 ν_1 對稱伸縮振動。在 $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ 區域中，可將弱頻帶指定為 PO_4 四面體之 ν_3 反對稱伸縮振動(1003 、 1015 、 1061 及 1075 cm^{-1})。在低至中頻率區域(低於 700 cm^{-1})， PO_4 四面體之彎曲振動出現，亦即在 412 及 438 cm^{-1} 下之 ν_2 (對稱)及在 620 、 586 及 575 cm^{-1} 下之 ν_4 (反對稱)。低於 400 cm^{-1} 之極弱頻帶屬於 Mn-O 外部模式及晶格振動。涉及 Li 之運動並未進入拉曼光譜，此係因為 LiMnPO_4 中之 Li 陽離子佔據具有 C_i 對稱性之 $4a$ 部位¹。

如由中心在約 1350 及 1600 cm^{-1} 處之分別對應於無序碳的D及G頻帶的弱寬頻帶所證明，其他兩個純 LiMnPO_4 樣品(703061-P-BX2及703061-P-BX2-230)之拉曼光譜展示受碳輕微污染。儘管如此， LiMnPO_4 頻帶之位置及相對強度仍保持不變。

如圖1中可見， LiMnPO_4 -碳複合物($\text{LiMnPO}_4\text{-C}$)樣品之光

譜展示存在至少3個不同相：

具有中心分別在約1350及1600 cm^{-1} 處之D及G頻帶的無序碳。

具有如以上關於相純材料所述之頻帶的 LiMnPO_4 。

特徵主要在於存在650-665 cm^{-1} (確切位置視顆粒晶粒且尤其視雷射功率而定)處之強頻帶及約315、370、475、525及720 cm^{-1} 處之弱頻帶的未知相。在較高頻率區域中，出現在約1040 cm^{-1} 處之新頻帶。

如圖1及表2可見， Mn_3O_4 黑錳礦之頻帶位置準確對應於 LiMnPO_4/C 中大多數彼等未知相。與文獻資料比較證明此說明，先前觀測到655 cm^{-1} 頻帶位置($\text{Mn}^{\text{II}}\text{-O}$ 伸縮振動)之變化²²⁻²⁴。然而，已知 Mn_3O_4 為在雷射束下最穩定氧化錳中之一者，因此，不能排除(例如) $\beta\text{-MnO}_2$ (軟錳礦)、 MnO (方錳礦)、 MnOOH (錳橢石)或 $\text{Mn}_{1.85}\text{O}_{0.6}\text{H}_2\text{O}$ (水鈉錳礦)之存在。 LiMnPO_4/C 在約525及715 cm^{-1} 處之光譜的剩餘未指定頻帶可能係歸因於此等氧化物³。

因此，根據本發明所製備之3種樣品(實例1至3)展示由氧化錳構成之中間層。實際上，第三相(除 LiMnPO_4 及碳黑之外)之存在經所呈示資料以及吾人對不同樣品批次之先前量測明確證明。

可以如下系列觀察到在655 cm^{-1} 處之頻帶強度之明顯增強：703061-P-BX3(實例1)→703061-P-BX3-230(乾燥條件，在230°C下乾燥)→703061-P-BX1(實例2)→703061-P-BX1-230(實例3)，此意謂對於在潮濕條件下球磨之樣品

(實例2)而言未知相之相對含量較高，且當在230℃下乾燥隔夜時亦較高(實例3)。

根據本發明之材料的功能分析

可使用本發明中描述之材料來調配陰極。藉由將LiMnPO₄/C材料(90 wt%)與聚(偏二氟乙烯)(PVdF)黏合劑(5 wt%)及乙炔黑(5 wt%)之N-甲基吡咯啉酮(NMP)漿料於鋁集電器上薄帶成型來製備用於電化學測試之電極。在160℃下在真空下乾燥後，將電極壓縮成具有50-60 μm之厚度的23 mm Φ盤狀物，活性材料負載量為8 mg/cm²。使用Li金屬箔作為反電極以微孔聚合物分離器(Celgard 2400™)及在碳酸丙二酯(PC)、碳酸乙二酯(EC)及碳酸二甲酯(DMC)(1:1:3體積)之溶劑混合物中含有1M LiPF₆的液體電解質混合物於Swagelok™裝置中組裝電池。藉由靜電充電/放電及循環伏安法使用Arbin BT 2000電化學量測系統量測LiMnPO₄電極之電化學特性。

在圖3中可見根據實例1至3的3個樣品在不同放電速率下之電化學效能。將此等樣品與為按照先前技術已知之方法製備的LiMnPO₄與碳(無包覆製程)之混合物的樣品A相比較。

如自圖3可見，如比較性實例中所示製備的曲線1之(參見圖2)在LiMnPO₄/碳界面不含可偵測氧化錳(黑錳礦)的LiMnPO₄/C陰極材料展示極低電化學效能。根據本發明之LiMnPO₄/C陰極材料展示於曲線2-4中。根據實例2獲得之材料展示優於根據實例1製備的材料之電化學效能。根據

實例3獲得之材料展示優於根據實例2製備的材料之電化學效能。因此，3個具有如圖1中所偵側的遞增濃度之氧化錳(黑錳礦)的樣品(實例1至3)之電化學效能得以改良。

可得出以下結論：藉由在空氣及濕性條件下高能研磨且隨後在230℃下乾燥製備之 LiMnPO_4/C 材料(實例3)展示最佳電化學效能。

參考文獻

1. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, 及 J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144, (4), 1188-1194 (1997)。
2. A. Yamada, 及 S. C. Chung, *J. Electrochem. Soc.* 148, (8), A960-A967 (2001)。
3. C. Delacourt, L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, J. B. Leriche, M. Morcrette, J. M. Tarascon, 及 C. Masquelier, *J. Electrochem. Soc.* 152, (5), A913-A921 (2005)。
4. M. Yonemura, A. Yamada, Y. Takei, N. Sonoyama, 及 R. Kanno, *J. Electrochem. Soc.* 151, (9), A1352-A1356 (2004)。
5. C. H. Chen, J. T. Vaughey, A. N. Jansen, D. W. Dees, A. J. Kahaian, T. Goacher, 及 M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.* 148, (1), A102-A104 (2001)。
6. S. Q. Shi, L. J. Liu, C. Y. Ouyang, D. S. Wang, Z. X. Wang, L. Q. Chen, 及 X. J. Huang, *Phys. Rev. B* 68, (19), -(2003)。
7. S. Y. Chung, J. T. Bloking, 及 Y. M. Chiang, *Nature Mater.* 1, (2), 123-128 (2002)。
8. P. S. Herle, B. Ellis, N. Coombs, 及 L. F. Nazar, *Nature*

Mater. 3, (3), 147-152 (2004)。

9. A. Yamada, S. C. Chung, 及 K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.* 148, (3), A224-A229 (2001)。

10. P. P. Prosini, M. Carewska, S. Scaccia, P. Wisniewski, 及 M. Pasquali, *Electrochim. Acta* 48, (28), 4205-4211 (2003)。

11. C. H. Mi, X. B. Zhao, G. S. Cao, 及 J. P. Tu, *J. Electrochem. Soc.* 152, (3), A483-A487 (2005)。

12. S. T. Myung, S. Komaba, N. Hirosaki, H. Yashiro, 及 N. Kumagai, *Electrochim. Acta* 49, (24), 4213-4222 (2004)。

13. H. Huang, S. C. Yin, 及 L. F. Nazar, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4, (10), A170-A172 (2001)。

14. C. Delacourt, P. Poizot, M. Morcrette, J. M. Tarascon, 及 C. Masquelier, *Chem. Mater.* 16, (1), 93-99 (2004)。

15. N.-H. Kwon, T. Drezen, I. Exnar, I. Teerlinck, M. Isono, M. Graetzel, *Electrochemical and Solid-State Letters* 9, (6), A277-A280 (2006)。

16. G. T. K. Fey, R. F. Shiu, V. Subramanian, 及 C. L. Chen, *Solid State Ionics* 148, (3-4), 291-298 (2002)。

17. Y. Q. Hu, M. M. Doeff, R. Kostecki, 及 R. Finones, *J. Electrochem. Soc.* 151, (8), A1279-A1285 (2004)。

18. P. P. Prosini, M. Lisi, D. Zane, 及 M. Pasquali, *Solid State Ionics* 148, (1-2), 45-51 (2002)。

19. R. Yazami, N. Lebrun, M. Bonneau, 及 M. Molteni, *J. Power Sources* 54, (2), 389-392 (1995)。

20. V. Srinivasan, 及 J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 151, (10), A1517-A1529 (2004)。
21. A. S. Andersson, 及 J. O. Thomas, *J. Power Sources* 97-8, 498-502 (2001)。
22. Julien, C. M.; Massot, M.; Poinignon, C. Lattice vibrations of manganese oxides-Part 1. Periodic structures. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 60, (3), 689-700 (2004)。
23. Bernard, M. C.; Goff, A. H. L.; Thi, B. V.; Detorresi, S. C. Electrochromic Reactions in Manganese Oxides .1. Raman Analysis. *J. Electrochem. Soc.* 140, (11), 3065-3070 (1993)。
24. Lutz, H. D.; Muller, B.; Steiner, H. J. Lattice Vibration-Spectra .59. Single-Crystal Infrared and Raman Studies of Spinel Type Oxides. *Journal of Solid State Chemistry* 90, (1), 54-60 (1991)。

【圖式簡單說明】

圖 1 展示由 514.5 nm 雷射激發之所有所量測樣品的拉曼光譜。

圖 2 展示與純 LiMnPO_4 、 C/LiMnPO_4 (703061-P-BX2-230) 及純黑錳礦相比，以碳黑在氬及乾燥條件下研磨的 LiMnPO_4 之拉曼光譜。

圖 3 展示根據本發明製備的碳包覆 LiMnPO_4 活性材料之電化學效能及與先前技術已知之 LiMnPO_4 與碳的混合物之比較。

十、申請專利範圍：

1. 一種電活性碳包覆材料，其具有化學式 $C/LiMnPO_4$ 或 $C/LiMn_{1-x}Z_xPO_4$ ，其中 $Z=Fe、Co、Ni、Mg、Ca、Al、Zr、V、Ti$ 且 $x=0.01-0.3$ ，其特徵在於其在分別為該 $LiMn_{1-x}Z_xPO_4$ 材料之 $LiMnPO_4$ 材料與該碳層之間包含氧化錳界面層。
2. 如請求項 1 之材料，其中氧化錳層為 Mn_3O_4 (黑錳礦)、 $\beta-MnO_2$ (軟錳礦)、 MnO (方錳礦)、 $MnOOH$ (錳橢石)或 $Mn1.85O.6H_2O$ (水鈉錳礦)。
3. 如請求項 1 或 2 之材料，其中氧化錳之濃度為 0.01-5%。
4. 如請求項 1 或 2 之材料，其中該氧化錳層係藉由氧化 $LiMnPO_4$ 而製備。
5. 如請求項 4 之材料，其係藉由包括在空氣氣氛下將 $LiMnPO_4$ 顆粒與碳共同高能研磨之步驟的方法獲得。
6. 如請求項 5 之材料，其中該方法係在濕性條件下進行。
7. 如請求項 6 之材料，其中水含量為 0.5-20%。
8. 如請求項 5 之材料，其中該方法係在添加 $LiOH$ 溶液下進行。
9. 如請求項 5 之材料，其另外包括 $130^{\circ}C$ 至 $300^{\circ}C$ ，較佳 $200^{\circ}C$ 至 $250^{\circ}C$ 之熱處理。
10. 一種可再充電電池，其包含如請求項 1 至 9 中任一項之材料。
11. 一種電化學裝置，其包含：(a)陽極、陰極及與該陽極及該陰極接觸且將該陽極及該陰極分開之電解質；(b)與該

陰極電連通之陰極集電器；及(c)與該陽極電連通之陽極集電器，其中該陽極與該陰極中之至少一者包含如請求項1之材料。

12. 一種製造如請求項1之材料之方法，其中在空氣氣氛下將 LiMnPO_4 或 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Z}_x\text{PO}_4$ 顆粒與碳共同研磨。

13. 如請求項12之方法，其中該方法係在濕性條件下進行。

14. 如請求項13之方法，其中該方法之後接著進行 130°C 至 300°C ，較佳 200°C 至 250°C 之熱處理。

十一、圖式：

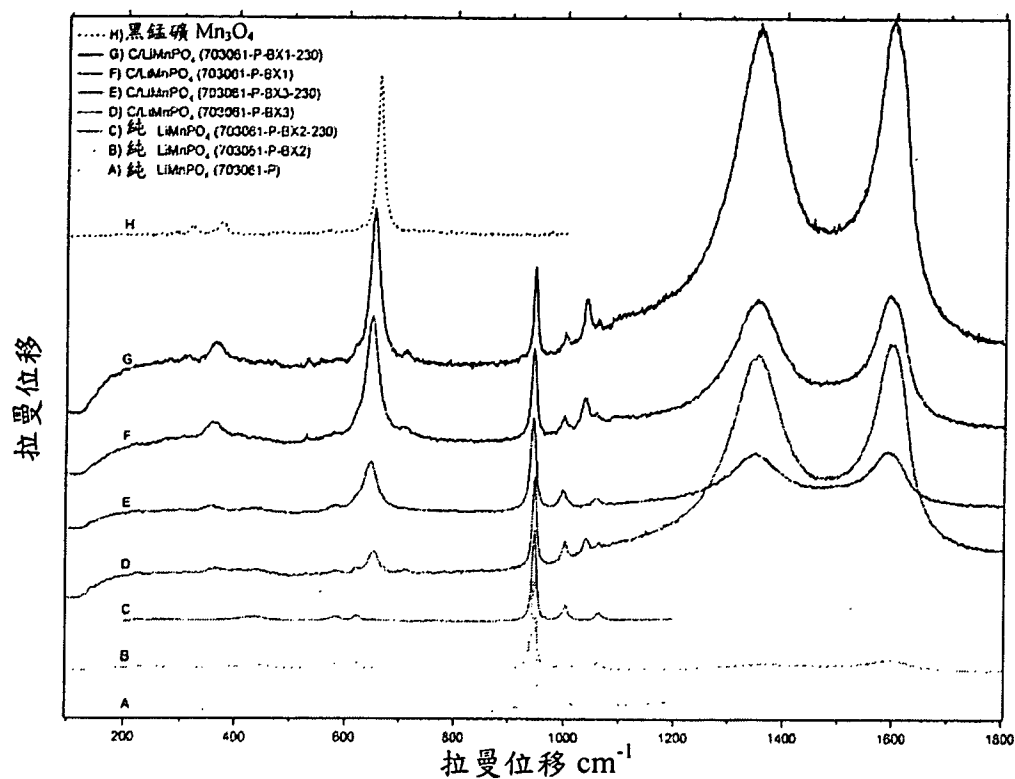


圖 1

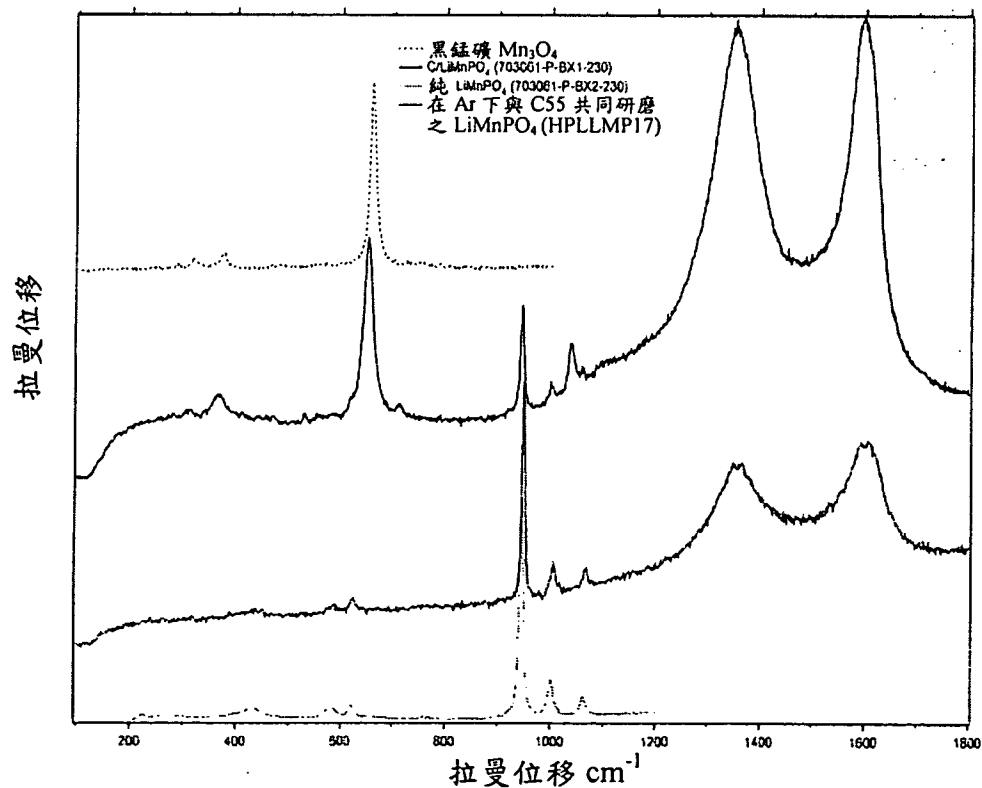


圖 2

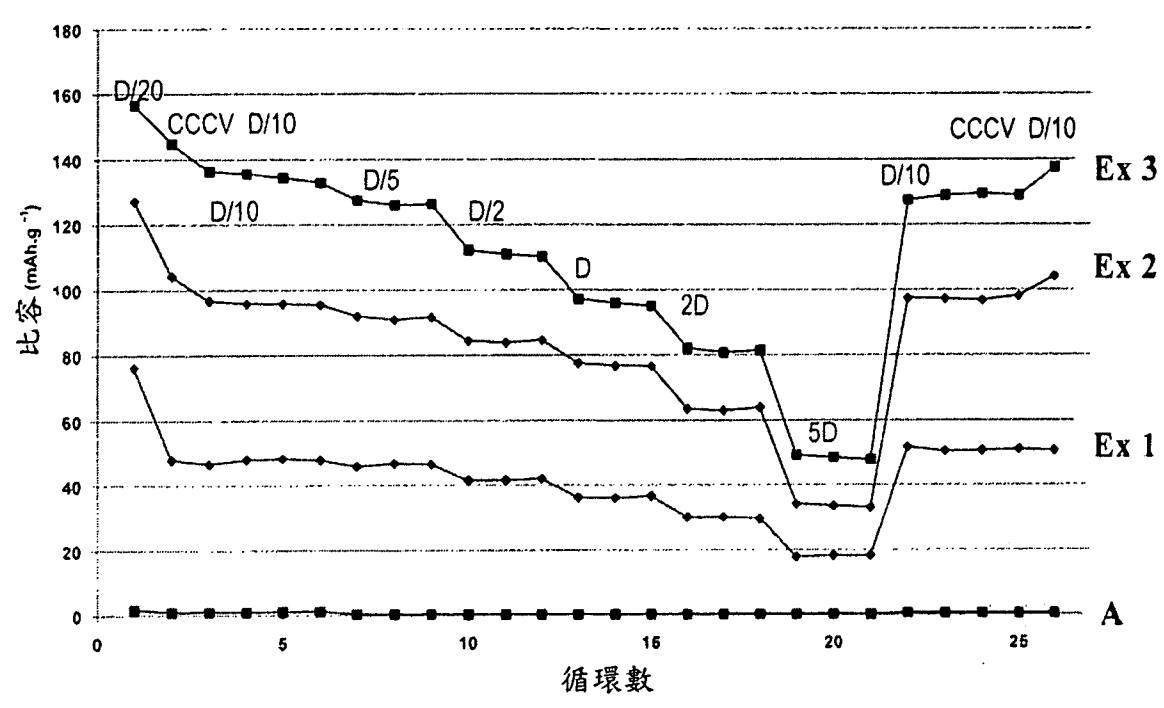


圖 3