



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I627788 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 06 月 21 日

(21) 申請案號：103107907

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 07 日

(51) Int. Cl. : **H01M4/58 (2010.01)**

(30) 優先權：2013/03/08 世界智慧財產權組織 PCT/IB2013/051846

(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：保羅森 詹斯 PAULSEN, JENS (DE) ; 金大宇 KIM, DAE-HYUN (KR) ; 洪憲表 HONG, HEONPYO (KR)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

TW 523945B

CN 102569802A

US 2011/0012067A1

審查人員：鐘文宏

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：11 共 45 頁

(54) 名稱

具有改進的電池性能的橄欖石組合物

OLIVINE COMPOSITION WITH IMPROVED CELL PERFORMANCE

(57) 摘要

本發明揭露了一種包含 Li、M 和 PO₄ 之橄欖石陰極材料，該橄欖石陰極材料具有一非化學計量組成，其中：-磷化學計量 PO₄ : [(Li+M)/2] 係在 0.940 與 1.020 之間，-鋰與金屬的比率 Li : M 係在 1.040 與 1.150 之間，並且其中 M = Fe_{1-x-z'}Mn_xD_{z'}，其中 0.10 < x < 0.90，z' > 0，D 係一包含 Cr 和 Mg 中任一者或二者的摻雜劑。在一個實施方式中，PO₄ : [(Li+M)/2] 係在 0.960 與 1.000 之間，產生一性能甚至更好之材料。在另一個實施方式中，性能甚至更多地得到改進，其中 PO₄ : [(Li+M)/2] 係小於 1.000。對於其中該鋰與金屬之比率 Li : M 係在 1.070 與 1.120 之間的實施方式，或其中該錳與鐵之比率 Mn/(Mn+Fe) 係在 0.25 與 0.75 之間的實施方式，或對於其中 z' < 0.05 的另一個實施方式也獲得了性能上的改進。

The invention discloses an olivine cathode material comprising Li, M and PO₄, having a non-stoichiometric composition wherein: - the phosphor stoichiometry PO₄ : [(Li+M)/2] is between 0.940 and 1.020, - the lithium to metal ratio Li : M is between 1.040 and 1.150, and wherein M = Fe_{1-x-z'}Mn_xD_{z'}, with 0.10 < x < 0.90, z' > 0, D being a dopant comprising either one or both of Cr and Mg. In one embodiment PO₄ : [(Li+M)/2] is between 0.960 and 1.000, resulting in an even better performing material. Performance is improved even more in another embodiment wherein PO₄ : [(Li+M)/2] is less than 1.000. Improvements in performance are also obtained for either an embodiment wherein the lithium to metal ratio Li : M is between

1.070 and 1.120; or an embodiment wherein the manganese to iron ratio $Mn/(Mn+Fe)$ is between 0.25 and 0.75; or for another embodiment wherein $z' < 0.05$.

指定代表圖：

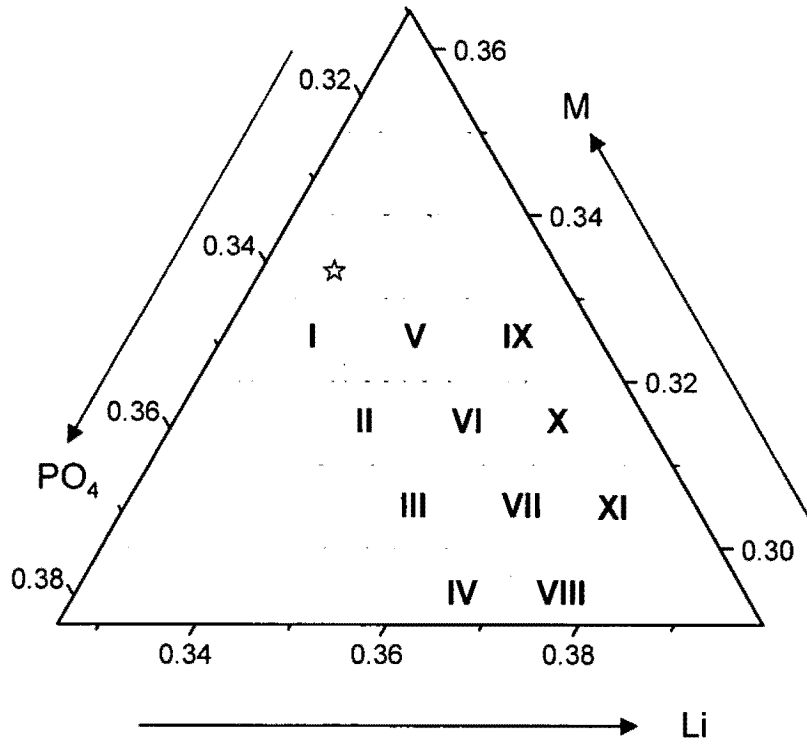


圖 1

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)

具有改進的電池性能的橄欖石組合物

Olivine composition with improved cell performance

【技術領域】

本發明涉及具有一種橄欖石結構的用於可充電電池的基於磷酸鹽之陰極材料，更具體地基於非化學計量摻雜的 $\text{LiMPO}_4\text{-M}=\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$ 之陰極材料。

【先前技術】

大多數商業可充電鋰電池使用 LCO 作為陰極材料。在該文件中，LCO 代表基於 LiCoO_2 之陰極材料。然而，LCO 具有以下主要的缺點：如有限的安全性，其中已充電的電池可能變得不安全，最終將會熱失控（這可能導致嚴重的爆炸）；以及該鈷基金屬的高成本。藉由更廉價的 NMC 來替代 LCO 正在進行，然而 NMC 也顯示了嚴重的安全問題。NMC 係基於 LiMO_2 ， $\text{M}=\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y$ 的陰極材料之縮寫。

LCO 和 NMC 屬於具有一種層狀晶體結構之陰極材料。Li 電池陰極的另一種晶體結構係尖晶石結構。具有尖晶石結構的陰極材料係例如 LMO 或 LNMO。LMO 代表基於 LiMn_2O_4 之陰極材料，而 LNMO 係基於 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

的陰極材料的縮寫。該等尖晶石允許改進的安全性但顯示了其他缺點。實際上 LMO 具有太低的容量，並且 LNMO 具有非常高的充電電壓，這使得非常難以找到一種可以在寬的電壓窗口內良好運行的足夠穩定之電解液。

除了該等層狀晶體結構陰極（LCO 和 NMC）和該等尖晶石結構陰極（LMO 和 LNMO）之外，具有橄欖石結構的基於磷酸鹽的陰極材料特別由於它們的固有地高得多的安全性也是令人感興趣的。橄欖石結構的磷酸鹽陰極材料由 Goodenough 在 1996 年首次提出。Goodenough 的專利 US5,910,382 揭露了 LEP 以及 LFMP 的實例。LFP 代表 LiFePO_4 ，並且 LFMP 代表基於 LiMPO_4 （其中 $\text{M}=\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$ ）的陰極材料。橄欖石晶體結構磷酸鹽陰極材料的商品化的一障礙係固有地低電子傳導率。要求陰極的良好電子接觸，因為一個 Li 陽離子的提取（或重新插入）要求一個電子同時提取（或添加）：



在 US7,285,260 中，M.Armand 和合作者建議一種藉由橄欖石的碳塗覆來改進傳導率之方法。在這個揭露之後，對橄欖石結構磷酸鹽的興趣增加。商業上大多數努力集中於 LEP。然而-儘管潛在地低成本、高安全性和高穩定性-LFP 仍是商業上一次要的陰極材料，主要因為 LFP 具有低能量密度。重量能量密度係每質量陰極材料的平均

電壓和容量的乘積。體積能量密度係每體積陰極材料的平均電壓和容量的乘積。儘管約 155-160mAh/g 的相對高之容量，該能量密度（特別該體積能量密度 [陰極的 Wh/L]）對於許多應用是不足的。這係因為相對低的結晶密度（約 3.6g/cm^3 ）和僅 3.3V 的相對低的平均工作電壓。為了比較， LiCoO_2 具有類似的容量但平均電壓係 4.0V（而不是 3.3V）並且密度係 5.05g/cm^3 （與 LFP 的 3.6g/cm^3 相比）。

該 Goodenough 專利已經傳授了在 LFP 中，該過渡金屬鐵可以被其他過渡金屬（如錳）取代。如果一些 Mn 取代 Fe，那麼獲得 LFMP，而如果所有 Fe 被 Mn 取代，則形成 LMP。LMP 代表 LiMnPO_4 。LMP 具有基礎意義，因為它具有更高的理論能量密度。

與 LFP 相比，LMP 具有約相同的理論密度但更高的平均電壓（4.1V 對比 3.3V），這允許該能量密度的顯著（24%）增加；然而這種效應被 LMP 的更低的結晶密度（ 3.4g/cm^3 對比 LFP 的 3.6g/cm^3 ）部分抵消（-6%）。到目前為止，嘗試製備真正有競爭力的 LiMnPO_4 失敗了。這種較差的性能的原因可能是 LiMnPO_4 甚至在碳塗覆之後的非常低的固有傳導率阻止了實現足夠的性能。

例如在 Yamada 等人的“橄欖石型陰極：成果和問題（Olivine-type cathodes : Achievements and problems）”，電源雜誌（Journal of Power Sources），119-121（2003）232-238 中很好地描述了 LFP、LFMP 和

LMP 的基本特性和問題。US2009/0186277A1 揭露了藉由偏離 $\text{Li} : \text{M} : \text{PO}_4 = 1 : 1 : 1$ 化學計量比的改進的基於 LiFePO_4 的陰極。該專利揭露了在 1-1.3 之間的 $\text{Li} : \text{M}$ (鋰：過渡金屬的比率) 以及 1.0-1.14 的 $\text{PO}_4 : \text{M}$ (磷酸鹽與過渡金屬的比率) 範圍，並且該過渡金屬選自 Cr、Mn、Fe、Co 或 Ni。在一個實施方式中，M 被選作 Fe，另外由高達 5% 的 V、Nb、Ti、Al、Mn、Co、Ni、Mg、和 Zr 進行摻雜。該等實例排他地是指 $\text{M} = \text{Fe}$ ，排除由錳或其他元素進行摻雜。該等實例展示了為非化學計量的 $\text{Li} : \text{M}$ 和 $\text{PO}_4 : \text{Fe}$ 的比率的優點。非化學計量比係指 $\text{Li} : \text{M} : \text{PO}_4 = 1.00 : 1.00 : 1.00$ ，對應於理想的橄欖石化學式 LiFePO_4 。該等實例展示了當選擇超過 1.0 的 $\text{Li} : \text{M}$ 和 $\text{PO}_4 : \text{M}$ 比率時，可以實現更好的 LFMP 性能。

在 Yamada 等人的“橄欖石型 $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ ，($0 < x < 1$) 的反應機制 (Reaction Mechanism of the Olivine-Type $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$, ($0 < x < 1$))”，電化學學會志 (*Journal of The Electrochemical Society*), 148 (7) A747-A754 (2001) 中描述了 LFMP 的電化學特性。當提取 Li 時，首先產生一個部分脫鋰的相，該等晶格常數按一單相方式變化直到所有 Fe 已經從 2-價改變價態至 3-價。在所有 Fe 已經達到 3-價態時，另外的脫鋰產生一新相 - 完全脫鋰的 LFMP - 其與該部分脫鋰的相共存，直到所有 Mn 已經從 2-價改變至 3-價。該論文給出了 LFP、LFMP 和 LMP 的晶格常數 (參見表 1)。在表 1 中，體積

係該完整晶胞的體積，包括 4 個 LiMPO_4 的化學式單元。在本發明中，體積係指一單一化學式單元的體積。使用表 1 的數據允許對於化學計量的 LFMP 使用維加德定律（晶格常數的線性變化）計算 LFMP 的近似晶格常數。

表 1：LFP、LFMP 和 LMP 之晶格常數

相	a(Å)	b(Å)	c(Å)	vol(Å ³)
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 _{1-x} Mn _x	a1(1-x)+a2(x)	b1(1-x)+b2(x)	c1(1-x)+c2(x)	v1(1-x)+v2(x)

US2011/0052988A1 揭露了一種改進的 LFMP 陰極材料。該專利揭露了藉由另外地將 M (M=Fe_{1-x}Mn_x) 用高達 10% 的 Co、Ni、V 或 Nb 摻雜的改進的性能。在 M 中，錳含量係 35mol%-60mol%。根據該專利的 LFMP 橄欖石磷酸鹽的組成不是精確的理想化學計量組成 (Li : M : PO₄=1.00 : 1.00 : 1.00) 但非常接近該化學計量組成。該專利揭露了對於 Li : M=1.00-1.05 的窄範圍，以及非常接近該化學計量值的窄的 PO₄ : M=1.00-1.020。美國專利 7,858,233 揭露了也藉由偏離該化學計量的 Li : M : PO₄=1.00 : 1.00 : 1.00 的比率的 LFP 的改進的性能。最佳的性能係對於富含 Fe 的陰極獲得的，其中 Li : M < 1.0 並且 PO₄ : M < 1.0。

然而 LCO 具有高的 Li 擴散以及通常足夠的電導率，LFP 或 LFMP 橄欖石陰極材料中的 Li 擴散速率和電導率

係低的。儘管大的緊湊的 LCO 顆粒 ($>20\mu\text{m}$ 大小) 能夠作為陰極材料很好地工作，但是具有如類似形態的 LFMP 則不能。LFMP 需要係奈米結構的。奈米結構係指一形態，其中該固體中的 Li 擴散路徑長度係小的。在該電池中，Li 在液體電解質中快速擴散至奈米顆粒，並且然後在該固體中僅一短距離進入該顆粒或從該顆粒出去。因為該短擴散長度，儘管較差的擴散性，但可以實現良好功率。實現更高的本體 Li 擴散和電導率允許良好性能，同時更少需要該陰極係奈米結構的。先前技術沒有充分地傳授如何增加該本體 Li 擴散速率。

該奈米顆粒本身通常是較小尺寸的初級奈米顆粒的較大的多孔團聚體的一部分。所以高功率 LFMP 陰極材料直接與小的初級粒徑相關。除了顯微鏡研究之外，BET 比表面積係估算該初級粒徑的一良好的工具。高性能的 LFMP 典型地具有超過 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的表面積，而大顆粒 LCO 的表面積可以是低至 $0.15\text{m}^2/\text{g}$ ，但仍遞送高倍率性能 LCO。一較佳的奈米形態的 LFMP 之設計係一複雜任務。該形態取決於先質之化學組成和類型。在許多情況下，在燒制之前施用先質的研磨以改變該形態，但存在限制。原則上，改變燒結溫度允許改變初級粒徑，但對於 LFMP，僅相對小的溫度窗口存在以實現最終陰極產品的良好電化學性能。實際上，溫度足夠高或低以顯著減少或增加 BET 比表面積通常給出較差的性能。

在先前技術水平中，缺乏有效的工具來改變 LFMP 的

奈米形態。當設計該最優化的奈米形態時，典型地 BET 比表面積的增加導致其他重要參數的惡化。所以，奈米結構的陰極經常不很好地填充，該低壓制密度導致低的電極密度，這再次減少最終電池的體積能量密度。該電極密度可以藉由球粒密度測量來估算。還缺乏如何實現更高的表面積而不使其他特性像電極密度顯著惡化的知識。所提及的先前技術都未足夠改進該橄欖石結構的磷酸鹽以使得該材料對於商業大規模應用係真正有競爭力的。要求容量和功率的另外增加。需要如何藉由改變組成或摻雜來改進本體性能的知識。如何改變組成或如何摻雜可以改性並且改進該奈米形態的知識也還是沒有充分可獲得的。

【發明內容】

本發明的一目的係提供一種用於與（本體）電化學性能、能量密度、奈米形態、表面積和電極密度相關的問題之解決方案。

概述

從一第一方面來看，本發明可以提供一種包含 Li、M 和 PO_4 的橄欖石陰極材料，該橄欖石陰極材料具有一非化學計量組成，其中：

-磷化學計量 PO_4 ： $[(\text{Li}+\text{M})/2]$ 係在 0.940 與 1.020 之間，

-鋰與金屬的比率 Li：M 係在 1.040 與 1.150 之間，

並且其中 $M = \text{Fe}_{1-x-z'}\text{Mn}_x\text{D}_{z'}$ ，其中 $0.10 < x < 0.90$ ， $z' > 0$ ，D 係包含 Cr 和 Mg 中任一者或二者的摻雜劑。在一個實施方式中， $\text{PO}_4 : [(\text{Li} + \text{M}) / 2]$ 係在 0.960 與 1.000 之間，產生一性能甚至更好的材料。在另一個實施方式中，性能甚至更多地得到改進，其中 $\text{PO}_4 : [(\text{Li} + \text{M}) / 2]$ 係小於 1.000。對於其中該鋰與金屬之比率 $\text{Li} : \text{M}$ 係在 1.070 與 1.120 之間的實施方式；或其中該錳與鐵之比率 $\text{Mn} / (\text{Mn} + \text{Fe})$ 係在 0.25 與 0.75 之間的實施方式；或對於其中 $z' < 0.05$ 的另一個實施方式也獲得了性能上的改進。

在此所述的橄欖石陰極材料可以具有 $>30\text{m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積值。在多個實施方式中，其中 D 包含 Cr，可以獲得 $>40\text{m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積。在示出某一協同作用的一具體實施方式中，D 包含 Mg 和 Cr 兩者。在此類實施方式中，當 $0.010 < z' < 0.045$ 時，並且特別當 $0.020 < z' < 0.030$ 時，甚至獲得更好的結果。

在又一個實施方式中， $M = \text{Fe}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Mg}_y\text{Cr}_z$ ，並且橄欖石的一個化學式單元的晶胞體積由以下方程式給出：

$$\text{Vol} = 74.21478 \pm \Delta\text{Vol} - (3.87150 * y) - (3.76943 * z) + (3.04572 * [(x / (1 - y - z)) - 0.5])$$

其中 $\Delta\text{Vol} = 0.0255$ 。在這個方程式中，對於 $\Delta\text{Vol} = 0.0126$ 獲得了甚至改進的組成。

在本發明中，組成的正確選擇係重要的。在該 Li-M-PO_4 相圖內，僅一窄範圍的組合物給出良好的性能。在該等最優化的實施方式中之一中，該磷化學計量係

$\text{PO}_4 : [(\text{Li}+\text{M}) / 2] = 0.980 \pm 0.020$ ，並且該鋰與金屬的比率係 $\text{Li} : \text{M} = 1.095 \pm 0.025$ 。M 佔優勢地是 Mn 和 Fe，它在化學式 $\text{M} = \text{Fe}_{1-x-z} \cdot \text{Mn}_x \text{D}_z$ 中還可以被一摻雜劑 D 摻雜，其中 x 係約 0.5 但可以在從 0.25 至 0.75 的範圍內。

除了組成之外，摻雜劑的選擇也是非常重要的。在一個實施方式中，Cr 和 Mg 兩者摻雜顯著改進了性能。在該三元相圖內的最佳 Li-M- PO_4 組成不被摻雜而改變，該最佳磷化學計量和鋰：金屬的比率兩者保持穩定。

在 Mg 摻雜情況下改進的性能不是由形態改變引起的，因為 BET 比表面積和微晶尺寸不被 Mg 摻雜而改變。明顯地，Mg 摻雜改進了 Li 擴散性。不受理論所束縛，此類改進要求該本體 Li 擴散顯著改進亦或表面電荷轉移特性顯著改進。在 Cr 摻雜情況下改進的性能係至少部分由該形態的改性引起的。施用 Cr 摻雜產生了允許更高的倍率性能的高 BET 比表面積。不受理論所束縛，據信 Cr 作為一燒結抑制劑起作用，並且以此方式 Cr 摻雜可以用於獲得一所希望的形態。

【圖式簡單說明】

-圖 1：表明根據本發明的非化學計量 LFMP 的某些組合物之相圖。

-圖 2：非摻雜的非化學計量的 LFMP 的放電容量之等值線圖。

-圖 3：4.5 mol% Mg 摻雜的非化學計量的 LFMP 的放

電容量之等值線圖。

-圖 4：2.3mol%Mg 和 2.3mol%Cr 摻雜的非化學計量的 LFMP 的放電容量之等值線圖。

-圖 5 與圖 6：非摻雜的和 Mg 摻雜（圖 5）和 Cr 摻雜（圖 6）的 LFMP 作為 C-倍率的函數之倍率性能。

-圖 7（a）至圖 7（e）：具有最佳 Li：M 比率和磷組成：（a）非摻雜的，（b）3%Mg 摻雜的，（c）3%Cr 摻雜的，（d）2.3+2.3%Mg+Cr 摻雜的以及（e）用 MF=25% 摻雜的非化學計量的 LFMP 之 XRD 衍射圖案和 Rietveld 精修。

-圖 8 至圖 10：在具有最優化的 P（0.982）和 LM（1.095）化學計量的樣品中體積作為摻雜的函數而線性變化。

-圖 11：從具有不同組分的一大系列的樣品的 Rietveld 精修獲得的對比所測量的體積繪製的體積（由公式 1 計算的）。

【實施方式】

詳細說明

實驗詳細內容：製備磷酸鐵鋰（LFMP）

本發明的 LFMP 係由以下主要步驟來製備的：

（a）將鋰、鐵、錳、磷酸鹽、摻雜劑和碳先質共混；

（b）在一還原氣氛中進行合成；並且

(c) 研磨。

每個步驟的詳細說明如下：

步驟 (a)：例如使用一球磨機工藝將鋰、鐵、錳、磷酸鹽、摻雜劑和碳先質共混。將該等先質放入一具有多個氧化鋯球和丙酮的小瓶中。在一個實施方式中，碳酸鋰、二水合草酸鐵、草酸錳、和磷酸銨用作該鋰、鐵、錳和磷酸鹽先質。在另一個實施方式中，氫氧化鎂和乙酸鉻氫氧化物用作鎂和鉻的先質。聚乙烯-嵌段-聚乙二醇 (PE-PEG) 可以用作改進電導率的一碳先質。將該等先質在該小瓶中藉由球磨工藝進行研磨並且共混。將該濕類型的共混物在一烘箱中在 120°C 下乾燥以去除丙酮。最終，將該乾燥的共混物藉由一研磨機進行研磨。

步驟 (b)：在一還原氣氛中燒結。該 LFMP 樣品係藉由使用來自步驟 (a) 的共混物在一還原氣氛中在一管式爐中合成的。在一個實施方式中，該燒結溫度係 650°C 並且該停留時間係 2 小時。氮氣 (N_2 , 99%) 和氫氣 (H_2 , 1%) 的一混合物可以用作一還原氣體。

步驟 (c)：研磨。在燒結之後，最終，將該樣品藉由一研磨機進行研磨。

製備一鋰離子二次電池

本發明中一種電池係由以下主要步驟來製備的：

(a) 製備一正電極，並且

(b) 電池組裝。

每個步驟的詳細說明如下：

步驟（a）：製備一正電極。藉由一均質化方法來製備含有該電化學活性材料 LFMP、導體、粘合劑和溶劑的一漿料。包括該電化學活性材料、導體和粘合劑的配方係例如 83.3 : 8.3 : 8.3。在一個實施方式中，導電炭黑（SuperP，由特密高公司（Timcal）生產的）和 PVDF 聚合物（KF#9305，由吳羽公司（Kureha）生產的）、1-甲基-2-吡咯烷酮（NMP，由西格瑪奧德里奇公司（Sigma-Aldrich）生產的）分別用作導體、粘合劑的溶液、和溶劑。將該等材料藉由使用一均化器（HF-93，由傳動技術公司（SMT）生產的）在一金屬杯中均勻化 45 分鐘。將該均勻化的漿料藉由使用一刮刀塗覆器鋪展在一鋁箔的一側上。將它在 120°C 下在一烘箱中乾燥，藉由使用一壓延工具進行壓制，並且再次在一真空烘箱中乾燥以去除溶劑。

步驟（b）：電池組裝。在本發明中，一個半電池（硬幣型電池）用於測試電化學特性。該半電池係在一手套箱中進行組裝，該手套箱填充有一惰性氣體（氬氣）。將一隔膜（來自 SK 創新公司（SKInnovation））定位於該正電極與作為一負電極的一片鋰金屬之間。EC/DMC（1 : 2）中的 1M LiPF₆ 用作電解質，在隔膜和該等電極之間下降。

電池測試程序

本發明中的所有電池測試遵循表 2 中示出的相同程序。C-倍率可以被定義為用於充電或放電 140mAh/g 的小時之倒數。例如，5C 係指該電池將在 1/5 小時內被充電或放電。“E-電流 (E-Curr)”和“V”分別代表最終電流和截止電壓。在第一循環中，測定了 DQ1 (該第一循環的放電容量) 和 IRRQ (不可逆容量)。該倍率性能可以從該第二至第六循環來計算。將該第七循環重複五十次以獲得關於該循環穩定性之訊息。

表 2：硬幣型電池測試程序

循環編號	次數	充電			放電		
		C-倍率	E-電流	V	C-倍率	E-電流	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

諸位作者發現該活性材料的特性隨該基本組成按一系統方式而變化。選擇該磷化學計量-進一步還被稱為“P”，其中 $P=PO_4 : [(Li+M) / 2]$ -在其中發揮關鍵作用，因為根據本發明的材料之特性系統地並且隨該磷化學計量 P 而顯著變化。在給出優異結果的一個實施方式中，該磷化學計量係 0.980 ± 0.040 ，在另一個實施方式中，它係 0.980 ± 0.020 ，給出甚至更好的結果。與該等最佳值的小偏

差，即，不大於 2%至 4%，可能必然引起性能的顯著惡化。對於具有一最佳磷化學計量之陰極材料，可以確定相對寬的區域的最佳鋰與金屬比率，這係製備該等材料中的一另外的優點。在一個實施方式中，該鋰與金屬比率（進一步被稱為 LM） $LM=Li:M$ 係 1.095 ± 0.055 ，產生了優異結果，在另一個實施方式中，對於甚至更好的結果，它係 1.095 ± 0.025 。

在一實施方式中，LFMP 中的 MF 比率 = $Mn:(Mn+Fe)$ 係在 0.25 至 0.75 的範圍內，因為：

-對於下限：該平均電壓隨 MF 比率（ $MF=Mn:(Mn+Fe)$ ）而增加，並且高於 LFP 的平均電壓的一平均電壓係可能的或甚至係所希望的，

-對於上限：諸位發明人觀察到大於 $MF=0.75$ 時，更難以獲得高功率的陰極材料。明顯地，只要 $MF<0.75$ ，鋰本體特性（Li 擴散、電導率）係足夠高的，但當該 MF 比率超過 0.75 時，它們可能惡化。

該等陰極材料為非化學計量的，因此該鋰：金屬比率（ $LM=Li:M$ ）和該磷化學計量*（ $P=PO_4:[(Li+M)/2]$ ）偏離統一。在該 LFMP 公式 $M=Fe_{1-x-z}Mn_yD_z$ 中，其中 D 係一摻雜劑，並且 D 包含選自 Mg 和 Cr 的至少一者。

出人意料地，LFMP 的性能非常敏感地取決於該磷化學計量 $PO_4:[(Li+M)/2]$ ，並且該最佳性能不是接近該化學計量值 1:1 時實現的。一良好的性能係由高可逆容

量、高倍率性能和良好的循環穩定性定義的。該最佳磷化學計量之小偏差導致該電化學性能的顯著偏差。先有技術通常報告一鋰與金屬比率 $\text{Li} : \text{M}$ 和一磷與金屬比率 $\text{PO}_4 : \text{M}$ 。在本申請中，我們檢測出使用磷化學計量（為 $\text{PO}_4 : [(\text{Li} + \text{M}) / 2]$ ）係一更適當的變數，因為電化學性能上的變化可以藉由使用該後者化學計量比“P”更準確地進行預測。

在幾個實施方式中，該等陰極具有約 1.095 的最佳鋰金屬比率 $\text{LM} = \text{Li} : \text{M}$ 和一約 0.980 的磷化學計量 $\text{P} = \text{PO}_4 / [(\text{Li} + \text{M}) / 2]$ ，並且出人意料低，該最佳鋰金屬比率 LM 和該最佳鋰化學計量 P 不取決於摻雜劑的選擇。在化學式 $\text{M} = \text{Fe}_{1-x-z} \text{Mn}_x \text{D}_z$ 中，包含從 Mg 和 Cr 選擇的至少一者的摻雜劑 D 具有兩種主要功能：

- Mg 改進該等本體特性，並且另外地獲得該改進的性能而不改變該奈米形態，

- 另一方面， Cr 改變該微觀結構。 Cr 還可以具有該本體特性的積極影響。在本發明中， Cr 被視為一“形態摻雜劑”：出人意料地， Cr 摻雜以某種方式改變了該等燒結特性，使得實現了一具有更大的 BET 的奈米形態。該高 BET 改進了功率（特別以更高的倍率性能表達的）。同時，該更高的 BET 不引起球粒密度的顯著惡化。

- 因此， Mg 和 Cr 摻雜允許改進性能，其中這不顯著取決於摻雜水平。

用於本發明的實例的陰極包含約 2000-3000ppm 的

鈣。

實例 1：非化學計量之 LFMP

圖 1 示出了表明非化學計量 LFMP 的某些組合物之相圖，該等組分由羅馬數字 I 至 XI 指示，1:1:1 化學計量比由☆指示。對於這個實例中的組合物，Mn 的量等於 Fe 的量。本發明中的樣品 ID（特性各自）係由兩個部分組成：組成和摻雜狀態。圖 1 中示出的羅馬數字代表每個非化學計量的 LFMP 樣品之目標群組成。ICP（電感耦合電漿法）分析的結果顯示了與該目標群組成的良好一致。藉由之前所述的程序來製備並且分析該非化學計量的 LFMP 和該等硬幣型電池。

製備（無摻雜）幾個非化學計量的 LFMP 樣品。該每個樣品的電化學特性在表 3 中示出。一樣品 ID 中的“-ND”代表沒有用 Mg 和/或 Cr 摻雜的樣品。DQ1、IRRQ、5C 和衰減分別指該第一循環之放電容量、不可逆容量之比率、5C 下之放電容量、以及在 100 個循環之後衰減的放電容量之比率。大多數物理和電化學特性作為 PO_4 含量與 $(Li+M)$ 含量的比率的函數而靈敏地移動。其 $PO_4 : [(Li+M)/2]$ 值接近 0.982 的三個樣品具有更高的放電容量、更低的不可逆容量、更好的倍率性能、和可接受的循環穩定性。圖 2 係非化學計量的 LFMP 的放電容量（以 mAh/g 為單位）作為組成的函數而變化之等值線圖。就該等電化學特性而言，藉由內插法可以推論出其中 $P=PO_4 :$

[(Li+M) /2] 係 0.980 ± 0.040 、並且 LM=Li : M 係 1.095 ± 0.055 的組成範圍係該非化學計量的 LFMP 的最優化的組成實施方式。在另一個實施方式中，對於 $P=0.980\pm 0.020$ 和 $LM=1.095\pm 0.025$ 實現了甚至更好的電化學特性。

表 3：非化學計量的 LFMP 樣品作為組成的函數而變化之電化學特性

樣品	組成			DQ1	IRRQ	5C	衰減
ID	PO ₄ /M	Li/M	PO ₄ /[(Li+M)/2]	(mAh/g)	(%)	(mAh/g)	(%/100)
II-ND	1.066	1.074	1.028	140.0	6.4	113.5	1.8
III-ND	1.100	1.142	1.028	127.8	8.1	90.8	-5.4
V-ND	1.003	1.042	0.982	140.0	3.9	122.0	-0.7
VI-ND	1.034	1.106	0.982	144.0	2.8	125.8	-0.9
VII-ND	1.068	1.174	0.982	141.4	3.1	122.9	-3.4
IX-ND	0.972	1.072	0.939	136.9	13.9	121.5	-2.6
X-ND	1.003	1.137	0.939	138.8	10.7	123.1	-2.1

實例 2：Mg 摻雜的非化學計量之 LFMP

藉由之前所述的程序來製備並且分析十一個 Mg 摻雜的非化學計量的 LFMP 樣品。Mn 的量等於 Fe 的量。每個樣品的電化學特性在表 4 中示出。該等羅馬數字和樣品 ID 中的“-45M”代表如圖 1 中所示的每個 LFMP 樣品的目標群組成，每個樣品包含 4.5 mol%Mg。摻雜水平 z' 可以被定義為該摻雜劑含量與該金屬的莫耳比， $D/(Fe+Mn+D)$ 。大多數物理和電化學特性作為 PO₄ 含量與

(Li+M) 含量的比率的函數而靈敏地移動。其 $PO_4 : [(Li+M) / 2]$ 值接近 0.98 的四個樣品具有更高的放電容量、更低的不可逆容量、更好的倍率性能、和可接受的循環穩定性。圖 3 係 Mg 摻雜的非化學計量的 LFMP 的放電容量作為組成的函數而變化之等值線圖。如在實例 1 中，藉由內插法可以推論出其中 $P=PO_4 : [(Li+M) / 2]$ 係 0.980 ± 0.04 、並且 $LM=Li : M$ 係 1.095 ± 0.055 的組成範圍係該非化學計量的 LFMP 的最優化的組成實施方式。在另一個實施方式中，對於 $P=0.980 \pm 0.020$ 和 $LM=1.095 \pm 0.025$ 實現了甚至更好的電化學特性。

表 4：4.5mol%Mg 摻雜的 LFMP 樣品作為組成的函數而變化之電化學特性

樣品	組成			DQ1	IRRQ	5C	衰減
ID	PO_4/M	Li/M	$PO_4/[(Li+M)/2]$	(mAh/g)	(%)	(mAh/g)	(%/100)
I-45M	1.033	1.011	1.028	122.9	6.8	103.9	-6.9
II-45M	1.066	1.074	1.028	133.7	6.5	109.6	-1.1
III-45M	1.100	1.142	1.028	118.8	11.1	88.8	0.3
IV-45M	1.137	1.213	1.028	109.9	12.3	80.8	-1.6
V-45M	1.003	1.042	0.982	143.7	3.4	128.8	0.2
VI-45M	1.034	1.106	0.982	144.5	2.9	126.2	0.6
VII-45M	1.068	1.174	0.982	142.6	3.1	124.5	2.6
VIII-45M	1.104	1.247	0.982	139.5	2.3	121.9	2.8
IX-45M	0.972	1.072	0.939	138.6	9.7	121.6	1.3
X-45M	1.003	1.137	0.939	135.6	10.3	115.5	3.1
XI-45M	1.036	1.207	0.939	134.2	4.1	118.8	1.8

實例 3：Mg 摻雜和 Cr 摻雜的非化學計量之 LFMP

藉由之前所述的程序來製備並且分析七個 Mg 和 Cr 摻雜的非化學計量的 LFMP 樣品。Mn 的量等於 Fe 的量。該每個樣品的電化學特性在表 5 中示出。該等羅馬數字和樣品 ID 中的“-23MC”代表如圖 1 中所示的每個 LFMP 樣品的目標群組成，每個樣品包含 2.3mol%Mg 和 2.3mol%Cr。大多數物理和電化學特性作為 PO_4 含量與 $(\text{Li}+\text{M})$ 含量的比率的函數而靈敏地移動。其 $\text{PO}_4 : [(\text{Li}+\text{M}) / 2]$ 值接近 0.98 的三個樣品具有更高的放電容量、更低的不可逆容量、更好的倍率性能、和可接受的循環穩定性。圖 4 係 Mg 和 Cr 摻雜的非化學計量的 LFMP 的放電容量作為組成的函數而變化的等值線圖。如在實例 1 和 2 中，就該等電化學特性而言，藉由內插法可以推論出其中 $P=\text{PO}_4 : [(\text{Li}+\text{M}) / 2]$ 係 0.980 ± 0.040 、並且 $\text{LM}=\text{Li} : \text{M}$ 係 1.095 ± 0.055 的組成範圍係該非化學計量的 LFMP 的最優化的組成實施方式。在另一個實施方式中，對於 $P=0.980 \pm 0.020$ 和 $\text{LM}=1.095 \pm 0.025$ 實現了甚至更好的電化學特性。

表 5：作為組成的函數而變化的 2.3mol%Mg 和 Cr 摻雜的 LFMP 樣品之電化學特性

樣品	組成			DQ1	IRRQ	5C	衰減
ID	PO ₄ /M	Li/M	PO ₄ /[(Li+M)/2]	(mAh/g)	(%)	(mAh/g)	(%/100)
II-23MC	1.066	1.074	1.028	129.6	7.5	102.5	-3.2
III-23MC	1.100	1.142	1.028	123.1	7.7	93.3	0.0
V-23MC	1.003	1.042	0.982	144.0	3.0	130.0	2.0
VI-23MC	1.034	1.106	0.982	146.2	2.5	131.9	1.2
VII-23MC	1.068	1.174	0.982	140.9	2.6	128.3	1.9
IX-23MC	0.972	1.072	0.939	139.0	2.8	124.5	1.4
X-23MC	1.003	1.137	0.939	140.2	2.3	120.4	0.2

觀察涉及實例 1 至 3：實例 1 示出了該等電化學特性作為相組成的函數而變化。藉由內插法可以得出結論：最好的性能係在約 1.095 的鋰與金屬比率 LM 和約 0.980 的磷化學計量 P 下實現的。出人意料地，摻雜對該等 LM 和 P 比率不具有影響。當 $M = \text{Fe}_{1-y-z'}\text{Mn}_y\text{D}_{z'}$ ，其中 D=Mg 和 / 或 Cr 時，最佳的 PO₄ : [(Li+M) /2] 保持在約 0.980±0.040。在 M 化學式中，y 接近 0.5，並且 z 係摻雜水平。實例 2 和 3 分別示出了該等電化學特性作為 z'=0.045 (4.5mol%) Mg 和 z'=2.3mol%Mg+2.3mol%Cr 的相組成的函數而變化。對於 Mg 摻雜以及對於 Cr+Mg 摻雜兩者，觀察到了性能的改進。與非摻雜的情況相比，該容量可以對於 Mg 摻雜增加了約 1mAh/g 並且對於 Cr+Mg 摻雜增加了約 2mAh/g。在高倍率下，觀察到更顯著的改進 -Mg 摻雜使 5C 放電倍率下的容量改進了 2mAh/g 並且

Cr+Mg 摻雜使 5C 下的容量增加了 5mAh/g。可以清楚地觀察到 Cr 和 Mg 摻雜的一協同效應。許多數據的詳細研究 (BET、傳導率、硬幣型電池性能、結晶度等等-也參加以下實例) 清楚地顯示出-獨立於該等摻雜劑的選擇-實現了特性作為 LM 和 P 比率的函數的類似趨勢，並且具體地該摻雜不改變由 LM 和 P 確定的最佳組成。此類行為對於同價摻雜係可預期的，其中例如 Mg^{2+} 取代 Fe^{2+} ，因為在 LFP 中，Fe 和 Mg 均係二價的。對於 Cr 摻雜不是可以預期的，因為與 Mg 相反，Cr 摻雜係不同價的，因為 Cr^{2+} 通常是不穩定的。如果 Cr^{3+} 取代 Fe^{2+} ，我們將預期該 Li:M 的比率同樣需要進行調整，但是該最佳 Li:M 和 $PO_4 : [(Li+M) / 2]$ 對於 Cr 摻雜不改變的出人意料的事實係意外的。可能是在非化學計量的 LFMP 中的 Mn 和 Fe 兩者不唯一地是二價的，使得由 Cr 取代 3-價 Mn 或 Fe 和由 Mg 取代二價 Fe 和 Mn 係一理論上的可能性。

實例 4：對於非摻雜的、Mg 摻雜的、Mg 和 Cr 摻雜的 LFMP 的 BET 和壓制密度之比較

表 6 示出了 BET 和壓制密度作為組成 (Li:M 和磷化學計量) 和摻雜含量 z' 的函數而變化，其中 $M=Fe_{1-x-z'}Mn_xD_{z'}$ 。樣品 ID 中的“ST”代表該等化學計量的 LFMP 樣品並且“VI”代表如圖 1 中示出的目標群組成 Li:M=1.106 和 $PO_4 : [(Li+M) / 2]=0.982$ 。樣品 ID 中的兩位元數字像“23”、和“45”係摻雜水平的十倍量。“ND”、

“M”、“MC”和“C”分別代表非摻雜的、Mg 摻雜的、Mg 和 Cr 摻雜的、以及 Cr 摻雜的。摻雜水平 z' 被定義為該摻雜劑含量與該等金屬含量的莫耳比， $D/(Fe+Mn+D)$ 。

與非摻雜的 LFMP 相比，Mg 摻雜不改變 LFMP 的形態。因此，對於 Mg 摻雜所觀察到的性能（倍率）的改進係由改進的本體性能引起的。該情況在 Mg 和 Cr 摻雜的 LFMP 的情況下是不同的。在此情況下，獲得了增加的表面積。預期更高的 BET 比表面積有助於更好的容量和倍率性能。顯然地，在 Mg 和 Cr 摻雜之後性能的改進-至少部分地-與不同的形態相關。因此，Cr 摻雜係微觀形態設計的一更有效的工具。不受理論所束縛，諸位發明人相信 Cr 摻雜和 Mg 摻雜具有一協同效應。對於至少某一程度，Cr 有助於更高的表面積，而 Mg 有助於更好的 Li 擴散性。典型地，更高的 BET 導致更低的壓制密度，這減少了最終電池的體積能量密度。然而，就 4.5mol%Cr 摻雜的 LFMP 的電極密度（壓制密度）而言，壓制密度減少了僅 6.0%而 BET 增加了 47%。

表 6. BET 比表面積和壓制密度隨組成和摻雜狀態而變化

樣品	組成			BET (m^2/g)	密度 g/cm^3
	PO ₄ /M	Li/M	PO ₄ /[(Li+M)/2]		
ST-ND	1.000	1.000	1.000	32.3	
ST-45M	1.000	1.000	1.000	32.5	
VI-ND	1.034	1.106	0.982	28.8	1.64
VI-45M	1.034	1.106	0.982	30.9	1.64
VI-23MC	1.034	1.106	0.982	33.8	
VI-45C	1.034	1.106	0.982	42.3	1.54

對於根據本發明之組合物，容易獲得至少 $30\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 值。

實例 5：非化學計量的 LFMP 與 Mg 或 Cr 摻雜的非化學計量的 LFMP 作為摻雜水平的函數而變化之比較

實例 1-3 表明對於所分析的樣品之組，具有其中 $P=0.982$ 和 $LM=1.106$ 的具體組成的非化學計量的 LFMP 具有最好的電化學特性，並且該等電化學特性可以藉由摻雜來改進。在一個實施方式中，Mg 和 Cr 用作該等摻雜元素以改進該等電化學特性。表 7 示出了作為該摻雜狀態的函數而變化的非化學計量的 LFMP 樣品的 BET 和電化學特性。藉由之前所述的程序來製備並且分析七個非化學計量的 LFMP（其中 Mn 的量等於 Fe 的量）和硬幣型電池。樣品 ID 中的“VI-”代表如圖 1 中所示的每個 LFMP 樣品的目標群組成，這意味著這七個樣品的組成係相同的。樣品 ID 中的兩位元數字像“15”、“30”和“40”係摻雜水平的十倍量。“ND”、“M”和“C”分別代表非摻雜的、Mg 摻雜的、和 Cr 摻雜的。例如，“VI-45C”代表其中 $\text{PO}_4/[(\text{Li}+\text{M})/2]$ 係 0.982 並且 Li/M 係 1.106 的 $4.5\text{mol}\%\text{Cr}$ 摻雜的樣品。摻雜水平 z' 可以被定義為該摻雜劑含量與該等金屬含量之莫耳比， $D/(\text{Fe}+\text{Mn}+D)$ 。

非化學計量的 LFMP 樣品的 BET 比表面積和放電容量尤其藉由 Cr 摻雜而增加。圖 5 和圖 6 示出了倍率性能（%）作為該摻雜狀態和 C-倍率的函數而變化。該倍率性

能係每個 C-倍率下的放電容量與 0.1C 下的放電容量的比率。與藉由 Cr 摻雜的倍率性能改進相比，藉由 Mg 摻雜的倍率性能之改進係較不顯著的。在該等 Cr 摻雜的 LFMP 樣品之中，含有 1.5mol%Cr 的“VI-15C”具有良好的倍率性能。總體上，摻雜的樣品好於非摻雜的樣品，但該性能不根據摻雜水平 z' 而顯著變化。

表 7：隨摻雜劑和摻雜劑的量變化而變化的非化學計量的 LFMP 樣品之 BET 和電化學特性

樣品	組成			BET	DQ1	IRRQ	5C	衰減
ID	PO ₄ /M	Li/M	PO ₄ /[(Li+M)/2]	(m ² /g)	(mAh/g)	(%)	(mAh/g)	(%/100)
VI-ND	1.034	1.106	0.982	28.8	144.0	2.8	125.8	-0.9
VI-15M	1.034	1.106	0.982	30.9	144.7	2.7	128.3	0.7
VI-30M	1.034	1.106	0.982	30.6	143.0	2.8	125.7	-0.1
VI-45M	1.034	1.106	0.982	31.0	144.5	2.9	126.2	0.6
VI-15C	1.034	1.106	0.982	36.0	147.8	2.3	136.6	0.8
VI-30C	1.034	1.106	0.982	40.3	150.1	2.7	134.9	2.1
VI-45C	1.034	1.106	0.982	42.3	149.6	2.8	139.7	1.4

結論：實例 5 比較了不同的 LFMP 樣品，該等 LFMP 樣品具有磷化學計量 $PO_4 : [(Li+M) / 2] = 0.982$ 和鋰與金屬比率 $Li : M = 1.106$ 的相同組成，但具有不同的摻雜劑及和摻雜水平 z' ，在總體化學式 $M = Fe_{1-x-z'}Mn_xD_{z'}$ 中， $D = Mg$ 或 Cr 。在這個實例中，展示了摻雜高達 $z' = 0.045$ 的相對高水平。該實例證實了與具有類似的磷化學計量和鋰：金屬比率的非摻雜之參考相比，Mg 以及 Cr 兩者摻雜的非化

學計量的 LFMP 的更高性能。比較該表面積證實了實例 2 和 3 中的觀察：與 Mg 摻雜相反，Cr 摻雜產生了更大的表面積。顯然地，Cr 作為一燒結抑制劑起作用。該數據證實了摻雜改進性能，但總體上，摻雜的 LFMP 的性能係相對穩健的並且不敏感地取決於摻雜水平。最佳性能係在約 3mol% 的摻雜下實現的，但該性能對於從 1.5mol% 高達 4.5mol% 的摻雜保持良好。

實例 6：固定的 PO_4 和 Li:M 化學計量以及不同 Mn: (Mn+Fe) 比率

藉由之前所述的程序來製備並且分析具有樣品“VI-”的 P 和 LM 化學計量但具有不同的 Mn: (Mn+Fe) 比率的五個未摻雜的非化學計量的 LFMP 樣品。該等樣品的物理和電化學特性在表 8 中示出。樣品 ID 中的“VI-”代表其中 $\text{PO}_4: [(\text{Li}+\text{M})/2]$ 為 0.982 並且 Li/M 為 1.106 的具體組成，並且“0MF、25MF、50MF、75MF、100MF”代表以 mol% 為單位的 Mn: (Mn+Fe) 比率。DQ1、IRRQ、5C、 $V_{\text{平均}}$ 和能量密度分別是指該第一循環之放電容量、不可逆容量之比率（1-放電容量/充電容量）、5C 下之放電容量、在該第一循環過程中的平均電壓和從該放電容量和該第一循環的平均電壓計算之能量密度。該列“體積”給出了每橄欖石化學式單位 LiMPO_4 的晶胞體積。

表 8：作為 Mn：(Mn+Fe) 比率的函數而變化的非摻雜的 LFMP 樣品之物理和電化學特性

樣品 ID	Mn:(Mn+Fe)	體積	DQI	IRRQ	5C	V _{平均}	能量密度
	比率	(Å ³)	(mAh/g)	(%)	(mAh/g)	(V)	(mWh/g)
VI-0MF	0%	72.6747	158.5	-0.8	148.3	3.40	538.8
VI-25MF	25%	73.4495	153.6	0.1	143.7	3.57	548.2
VI-50MF	50%	74.2107	144.0	2.8	125.8	3.71	533.9
VI-75MF	75%	74.9960	136.2	3.3	121.7	3.86	525.9
VI-100MF	100%	75.7086	111.0	9.0	69.9	3.87	428.9

就能量密度而言，對於具有 $P=0.982$ 和 $LM=1.106$ 的非化學計量組成實現了在 $MF=0.25$ 下的優異結果。VI-25MF 具有在該等樣品之中的最高能量密度值和高於 VI-0MF (LFP) 的平均電壓。當 MF 比率從 0.25 增加至 0.75 時，該放電容量線性減少，而該平均電壓線性增加並且該能量密度減少，因為該放電容量的減少比率高於該平均電壓的增加比率。在 $MF=1.00$ 下，獲得相對較差的性能。可以指出 LFMP 的性能在約 $MF=0.75$ 下開始惡化。

結論：實例 6 顯示了具有不同的 MF 比率 ($MF=Mn:(Mn+Fe)$) 的非化學計量的 LFMP 的結果。對於 $MF=0.25$ ，對於具有 $P=0.982$ 和 $LM=1.106$ 的非化學計量組成實現了優異的結果 (高能量密度和平均電壓)。在 $MF>0.75$ 下測量性能上的損失。因此，在一個實施方式中，該最優化的 MF 比率範圍係從 0.25 至 0.75。可以進

一步推論出，獨立於該摻雜水平，對於 $M=Fe_{1-x-z}Mn_xD_z$ 中 $0.10 < x < 0.90$ ，可以獲得良好的結果。

實例 7：具有較佳組成的樣品的 XRD 衍射數據

這個實例示出了對於選擇的樣品“VI-”的 XRD 粉末衍射和 Rietveld 精修的結果。表 8 列出了該等樣品和從該精修獲得的晶格常數 a 、 b 、 c 的結果。圖 7 (a) 至圖 7 (e) 示出了樣品 VI-ND (a)、VI-30M (b)、VI-23MC (c)、VI-30C (d) 和 VI-MF25 (e) 的 XRD 精修圖案。在樣品 (a) 至 (d) 中，Mn 的量等於 Fe 的量。該圖示出了所測量之圖案、計算的圖案和這兩個圖案之間的差異。沒有主要雜質可以被分辨出。表 8 中的最後一列給出了由以下公式 1 計算的晶胞體積 Vol 。該表中的結果示出了該結算的體積接近該所測量之體積。顯然地，該晶胞體積 Vol 可以非常好地藉由使用公式 1 來估算。

在該化學式中，由 $M=Fe_{1-x-y-z}Mn_xMg_yCr_z$ 定義的， P 係該磷化學計量 $PO_4 : [(Li+M)/2]$ ， LM 係該鋰與金屬比率 $Li : M$ ， Mg 和 Cr 係摻雜水平 y 、 z ，並且 MF 係錳化學計量 x 。當將 P 和 LM 的最佳值放入公式 1 中時，對於具有給定的 Cr 、 Mg 和 Mn 含量之樣品，所測量的晶胞體積應該在小於使用公式 1 計算的值的 0.02% 內以證實實現了該等最佳 P 和 LM 比率。

表 8：具有較佳的非化學計量的 PO₄ 和 Li : M 化學計量的選擇的樣品之 XRD 衍射結果

樣品	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Vol(Å ³)	Vol(計算的)
VI-ND	6.0549	10.3872	4.7198	74.2107	74.2127
VI-30M	6.0508	10.3801	4.7192	74.1020	74.0965
VI-30C	6.0512	10.3780	4.7197	74.0988	74.0996
VI-23MC	6.0487	10.3739	4.7189	74.0271	74.0408
VI-MF25	6.0295	10.3548	4.7057	73.4495	73.4490

公式 1：

$$Vol = 74.2107 - 0.5404(P - 1) - 0.0708(LM - 1) - 3.8715Mg - 3.7694Cr + 3.0457(MF - 0.5)$$

結論：實例 7 示出了具有最佳組成的幾個樣品的 XRD 結果。該 XRD 衍射圖案證實了主要獲得了單相橄欖石，未檢測出清楚相之雜質。然而如果該磷比率 P 偏離它的最佳值（0.94 至 1.02），那麼雜質出現。

實例 8：藉由 XRD 最佳化學計量（磷化學計量和鋰與金屬比率）和晶胞體積之間的關係

可以非常準確地測量 XRD 晶格常數。與其相反，化學分析方法像 ICP 檢查該化學計量係不太準確的。在非化學計量的樣品的情況下，XRD 晶格常數相當通常地作為化學計量（磷化學計量和 Li 與金屬比率）以及作為摻雜水平（Mg、Cr）的函數而變化。因此，XRD 衍射係證實已經獲得本發明之最優化的化學計量的一強大的工具。具

有具體意義的係從該等晶格常數計算的晶胞體積，因為它對於實驗散射係較不敏感的。

諸位發明人觀察到體積對於摻雜 (Cr、Mg) 以及對於錳化學計量 MF (Mn : (Mn+Fe)) 的改變的變化遵循良好的近似維加德定律，展現線性關係。圖 8 至圖 10 給出了該等線性關係的實例，☆代表所測量的值，虛線代表線性擬合。該等線性擬合使得能夠證實是否該最佳化學計量 $PO_4 : [(Li+M) / 2]$ 和 Li : M 係藉由公式 1 獲得的以對該摻雜進行校正。圖 11 示出了使用之前實例的樣品的具有不同的磷化學計量、鋰與金屬比率和 Mg 和 Cr 摻雜水平的許多樣品的圖。X 軸示出了從該 Rietveld 精修獲得的體積 (以 \AA^3 為單位)。Y 軸示出了當施用公式 1 時獲得的體積。該圖沒有示出 Mn : Fe 系列的數據，因為該晶胞體積改變了多得多。在此，該等 Mn 含量等於 Fe 含量。在右側的比例作為一尺規給出以看到體積藉由摻雜可以被改變多少。隨意選擇 0.00% 的位置。

明顯地，該晶胞體積作為磷化學計量和鋰與金屬比率的函數顯著地並且系統地變化，並且該計算的體積 (使用公式 1) 很好地符合所觀察的體積 (從 Rietveld 精修獲得的)。因此，公式 1 可以用作表達最優化的化學計量之區域。該體積隨著增加的磷化學計量和鋰與金屬比率而減少。最佳的磷化學計量係 0.980 ± 0.040 、更佳的是 0.980 ± 0.020 。最佳的鋰與金屬比率係 1.095 ± 0.055 、更佳的是 1.095 ± 0.025 。使用公式 1 中的該等值，我們獲得了

描述最佳體積（以 \AA^3 為單位）作為摻雜的函數而變化的公式 2。

公式 2：

$$\text{Vol} = 74.2148 \pm \Delta\text{Vol} - 3.8715\text{Mg} - 3.7694\text{Cr} + 3.0457 (\text{MF} - 0.5)$$

其中 Mg 係 M 中的鎂的摻雜水平 y。Cr 係 M 中的鉻的摻雜水平 z， $\text{M} = \text{Fe}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Mg}_y\text{Cr}_z$ 。MF 係錳：鐵+錳比率 $x/[1-y-z]$ 。 ΔVol 係從來自該等最佳值（ $\text{P} = 1.095$ 和 $\text{LM} = 0.980$ ）的 $\text{Li} : \text{M}$ 和 $\text{PO}_4 : [(\text{Li} + \text{M}) / 2]$ 的差異計算的體積差異（範圍）。例如， ΔVol 對於較佳的化學計量係 0.0255 並且對於更佳的化學計量的區域係 0.0126。該公式還可以被寫為：

$$\text{Vol} = 74.2148 \pm \Delta\text{Vol} - (3.8715 * y) - (3.7694 * z) + (3.0457 * [(x / (1 - y - z)) - 0.5])$$

結論：實例 8 展示了 XRD 可以用於理解是否已經實現一較佳的組成。該等晶胞值作為組成（即，磷化學計量和鋰與金屬比率）的函數按一系統方式而變化。晶格常數的系統變化係該 LFMP 允許衍生自具有 $\text{PO}_4 : [(\text{L} + \text{M}) / 2] = 1$ 和 $\text{Li} : \text{M} = 1$ 的理想化學計量的一非化學計量組成之證據。

發明摘要

※申請案號：103107907

※申請日：103年03月07日

※IPC分類：H01M 4/58 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

具有改進的電池性能的橄欖石組合物

Olivine composition with improved cell performance

【中文】

本發明揭露了一種包含 Li、M 和 PO_4 之橄欖石陰極材料，該橄欖石陰極材料具有一非化學計量組成，其中：
-磷化學計量 $PO_4 : [(Li+M)/2]$ 係在 0.940 與 1.020 之間，
-鋰與金屬的比率 Li : M 係在 1.040 與 1.150 之間，並且其中 $M = Fe_{1-x-z}Mn_xD_z$ ，其中 $0.10 < x < 0.90$ ， $z' > 0$ ，D 係一包含 Cr 和 Mg 中任一者或二者的摻雜劑。在一個實施方式中， $PO_4 : [(Li+M)/2]$ 係在 0.960 與 1.000 之間，產生一性能甚至更好之材料。在另一個實施方式中，性能甚至更多地得到改進，其中 $PO_4 : [(Li+M)/2]$ 係小於 1.000。對於其中該鋰與金屬之比率 Li : M 係在 1.070 與 1.120 之間的實施方式，或其中該錳與鐵之比率 $Mn/(Mn+Fe)$ 係在 0.25 與 0.75 之間的實施方式，或對於其中 $z' < 0.05$ 的另一個實施方式也獲得了性能上的改進。

【 英文 】

The invention discloses an olivine cathode material comprising Li, M and PO_4 , having a non-stoichiometric composition wherein:

- the phosphor stoichiometry $\text{PO}_4:[(\text{Li}+\text{M})/2]$ is between 0.940 and 1.020,
- the lithium to metal ratio Li:M is between 1.040 and 1.150,

and wherein $\text{M}=\text{Fe}_{1-x-z}\text{Mn}_x\text{D}_{z'}$, with $0.10 < x < 0.90$, $z' > 0$, D being a dopant comprising either one or both of Cr and Mg. In one embodiment $\text{PO}_4:[(\text{Li}+\text{M})/2]$ is between 0.960 and 1.000, resulting in an even better performing material. Performance is improved even more in another embodiment wherein $\text{PO}_4:[(\text{Li}+\text{M})/2]$ is less than 1.000.

Improvements in performance are also obtained for either an embodiment wherein the lithium to metal ratio Li:M is between 1.070 and 1.120; or an embodiment wherein the manganese to iron ratio $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Fe})$ is between 0.25 and 0.75; or for another embodiment wherein $z' < 0.05$.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【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

申請專利範圍

1. 一種橄欖石陰極材料，包含 Li、M 和 PO_4 ，具有一非化學計量組成，其中：

-磷化學計量 PO_4 ： $[(\text{Li}+\text{M})/2]$ 係在 0.940 與 1.020 之間，

-鋰與金屬的比率 Li：M 係在 1.040 與 1.150 之間，

並且其中 $\text{M}=\text{Fe}_{1-x-z'}\text{Mn}_x\text{D}_{z'}$ ，其中 $0.10 < x < 0.90$ ， $z' > 0$ ，D 係一包含 Cr 和 Mg 中任一者或二者的摻雜劑。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之橄欖石陰極材料，其中， PO_4 ： $[(\text{Li}+\text{M})/2]$ 係在 0.960 與 1.000 之間。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之橄欖石陰極材料，其中， PO_4 ： $[(\text{Li}+\text{M})/2]$ 係小於 1.000。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之橄欖石陰極材料，其中，該鋰與金屬的比率 Li：M 係在 1.070 與 1.120 之間。

5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之橄欖石陰極材料，其中，該錳與鐵的比率 $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Fe})$ 係在 0.25 與 0.75 之間。

6. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之橄欖石陰極材料，其中， $z' < 0.05$ 。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之橄欖石陰極材料，其中，D 包含 Mg 和 Cr 兩者。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之橄欖石陰極材料，其中， $0.010 < z' < 0.045$ 。

9. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之橄欖石陰極材料，其中，該材料係一單相的橄欖石。

10. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之橄欖石陰極材料，其中， $M=Fe_{1-x-y-z}Mn_xMg_yCr_z$ ，其中 y 係 Mg 之摻雜水平、以及 z 係 Cr 之摻雜水平，並且其中對於橄欖石的一個化學式單元之晶胞體積由以下方程式給出：

$$Vol=74.21478\pm\Delta Vol-(3.87150*y)-(3.76943*z)+(3.04572*[(x/(1-y-z))-0.5])$$

其中 $\Delta Vol=0.0126$ 或 0.0255 。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述之橄欖石陰極材料，其中， $\Delta Vol=0.0126$ 。

12. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之橄欖石陰極材料，具有 $>30m^2/g$ 之 BET 比表面積值。

13. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之橄欖石陰極材料，其中，D 包含 Cr，並且該橄欖石陰極材料具有 $>40m^2/g$ 之 BET 比表面積值。

圖式

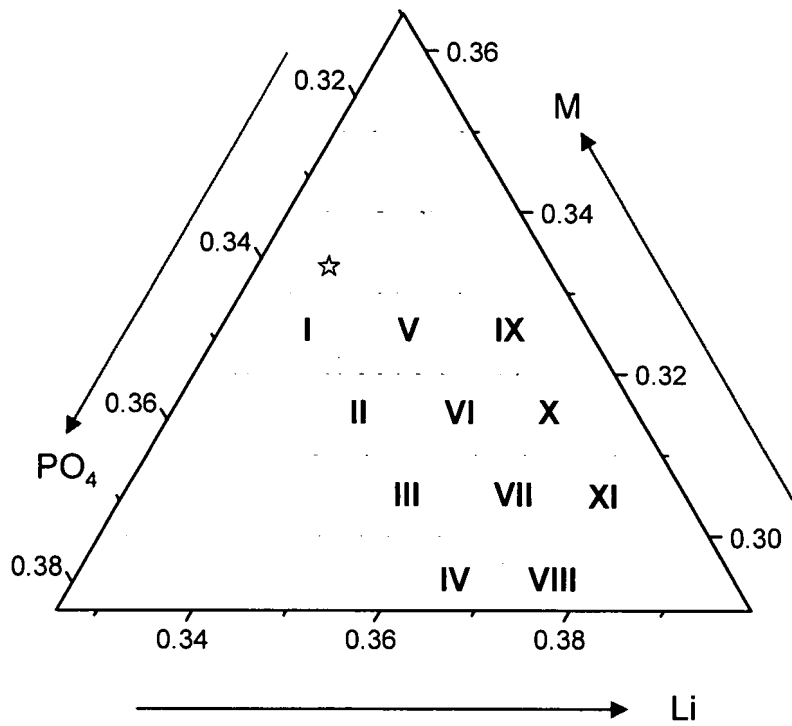


圖 1

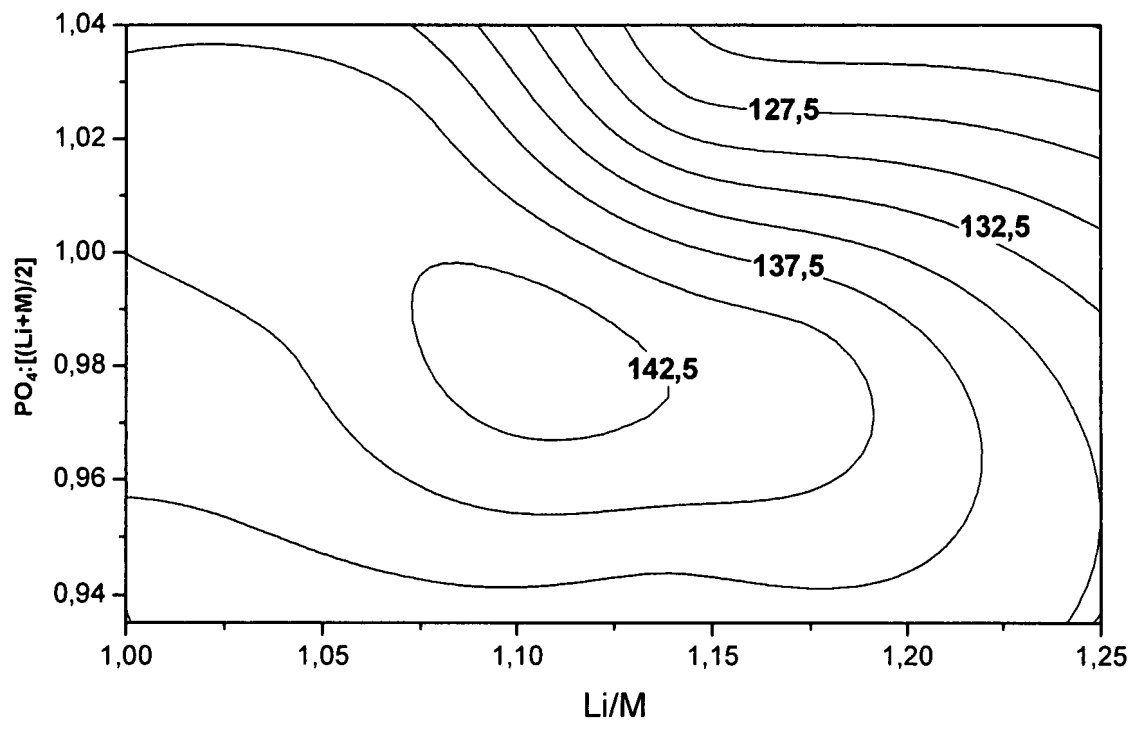


圖 2

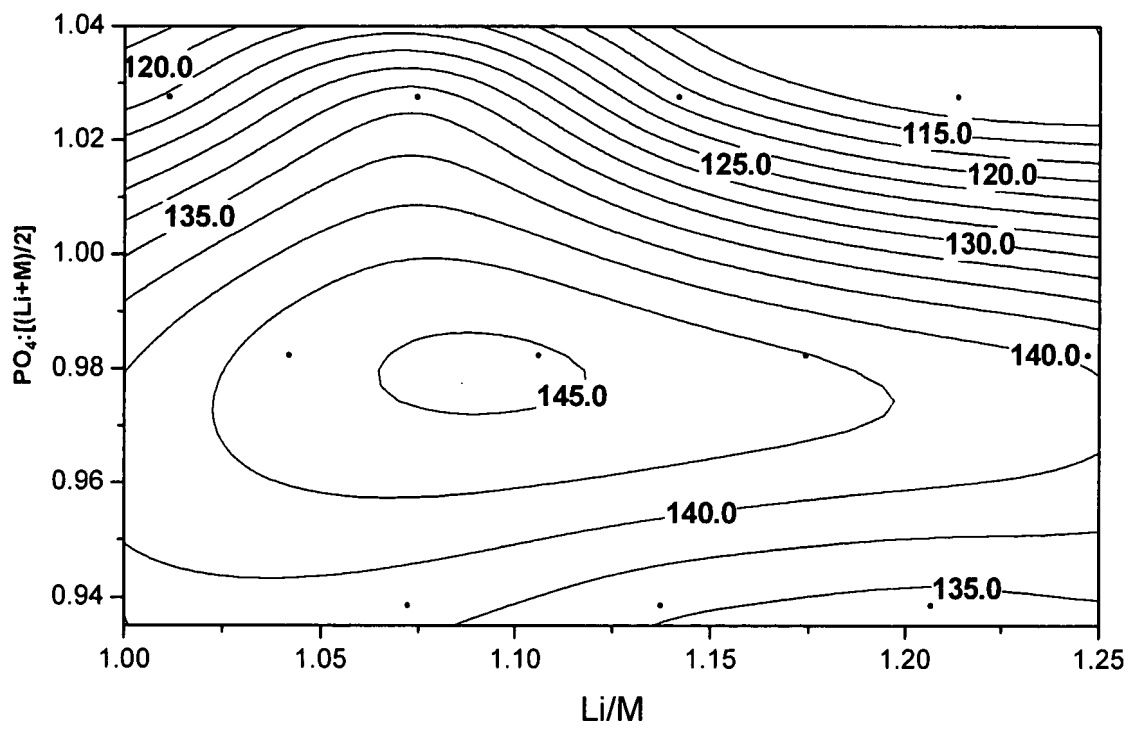


圖 3

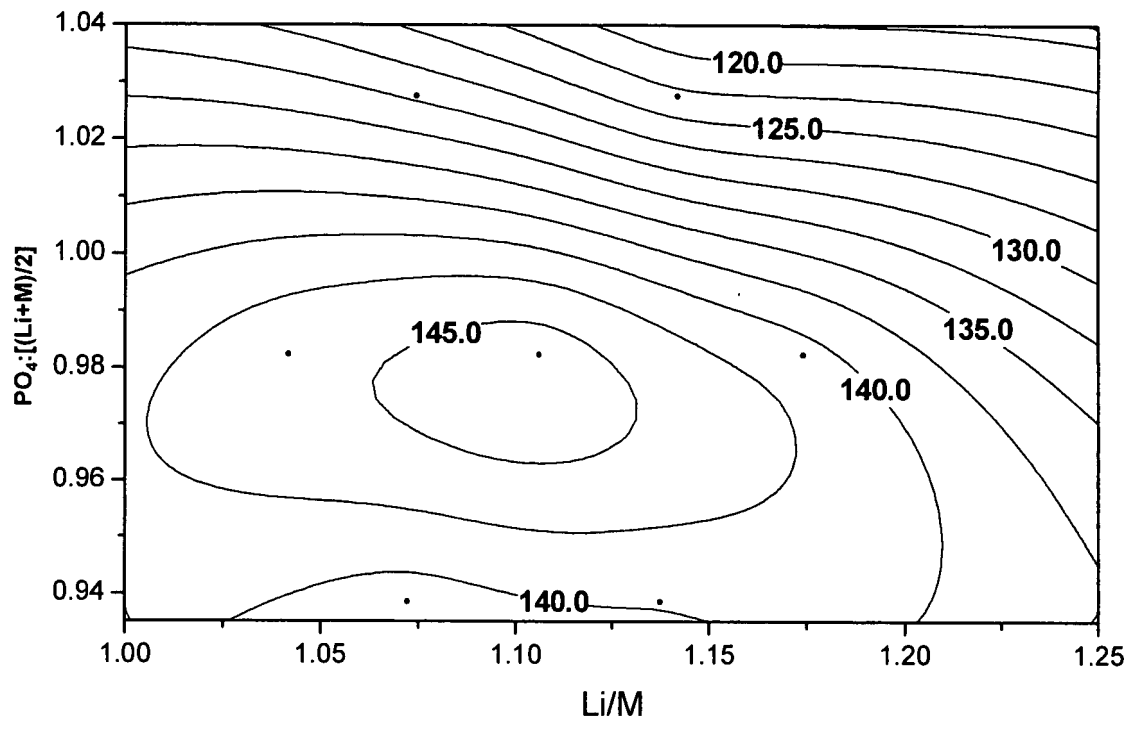


圖 4

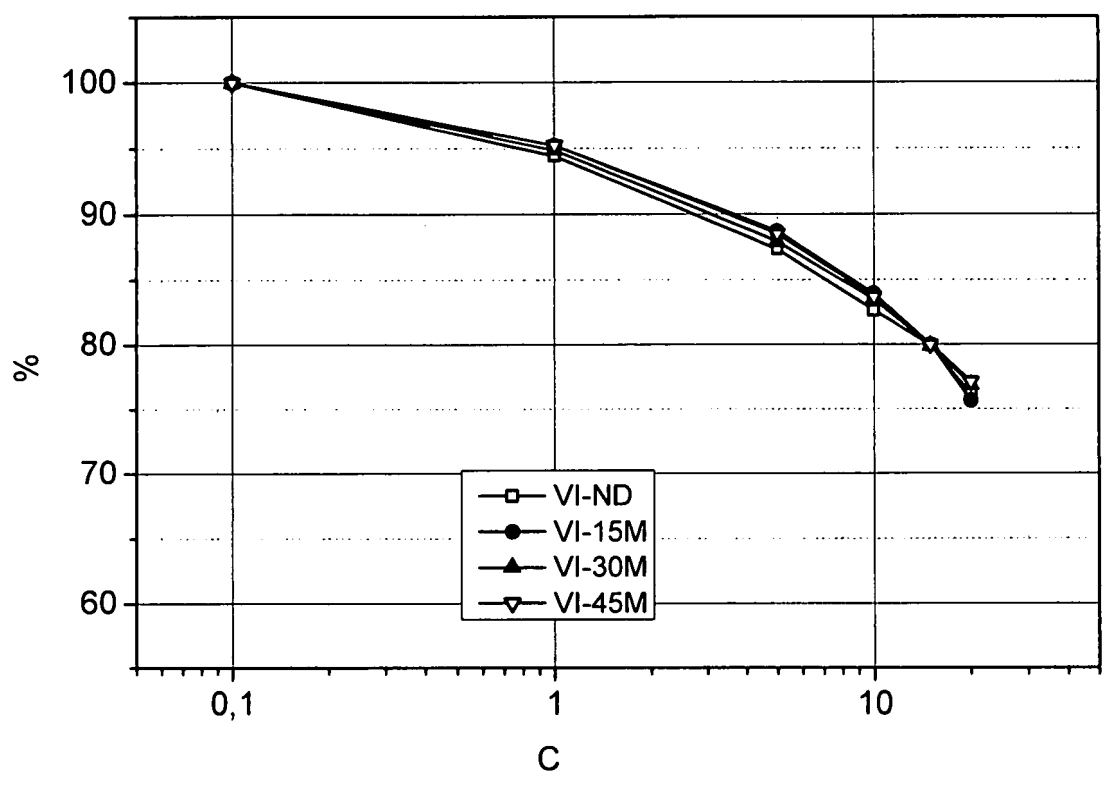


圖 5

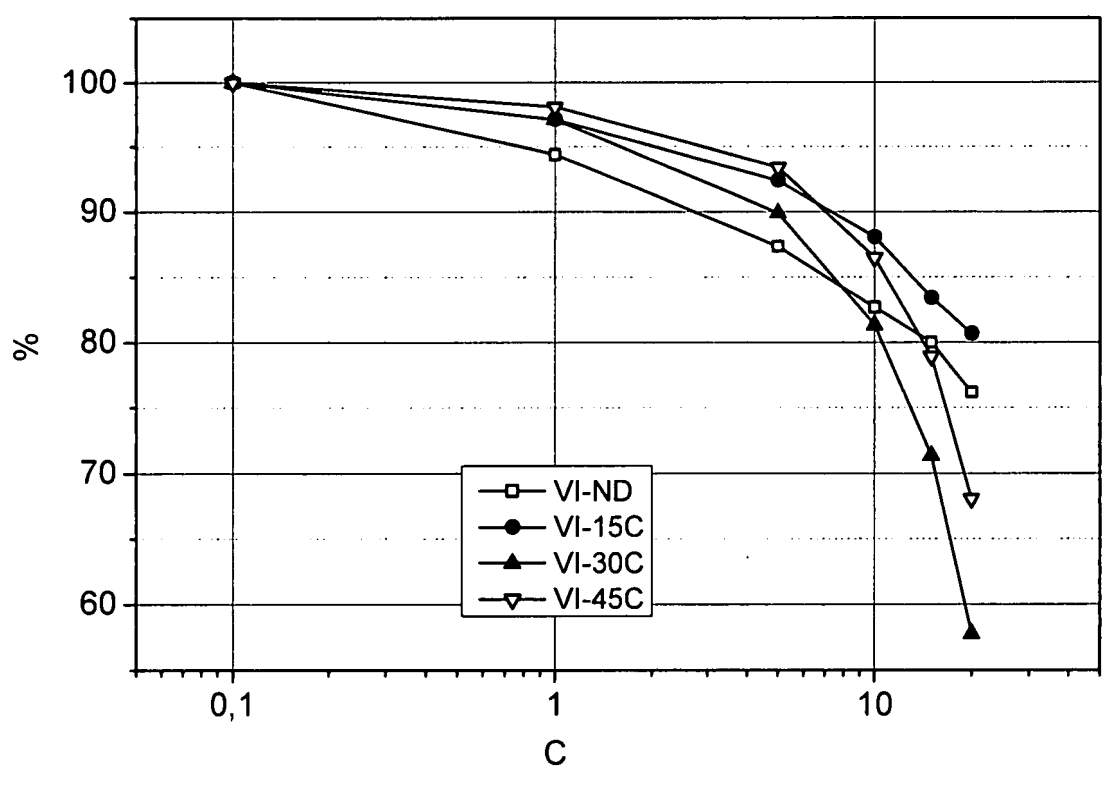


圖 6

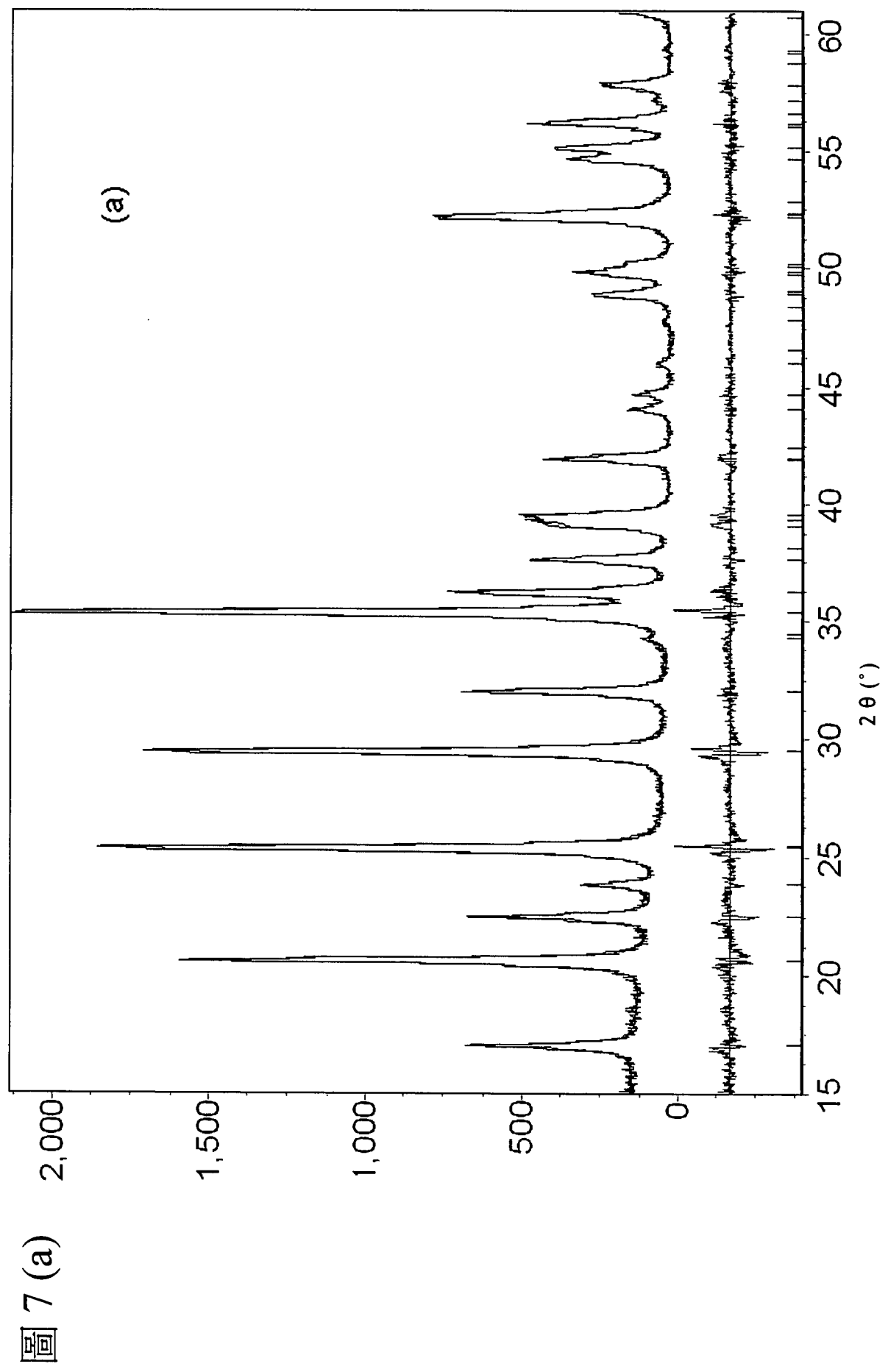
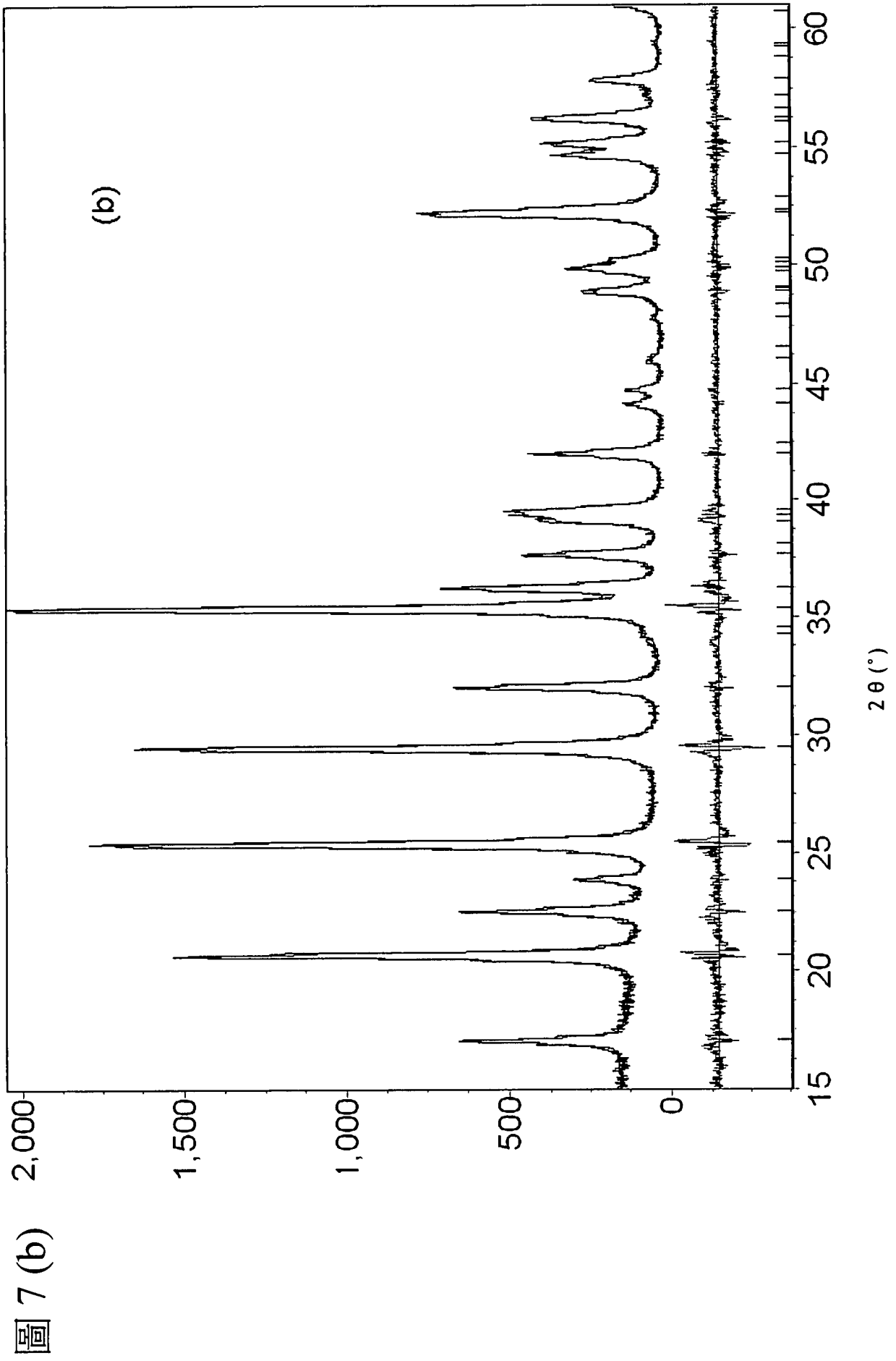


圖 7 (a)



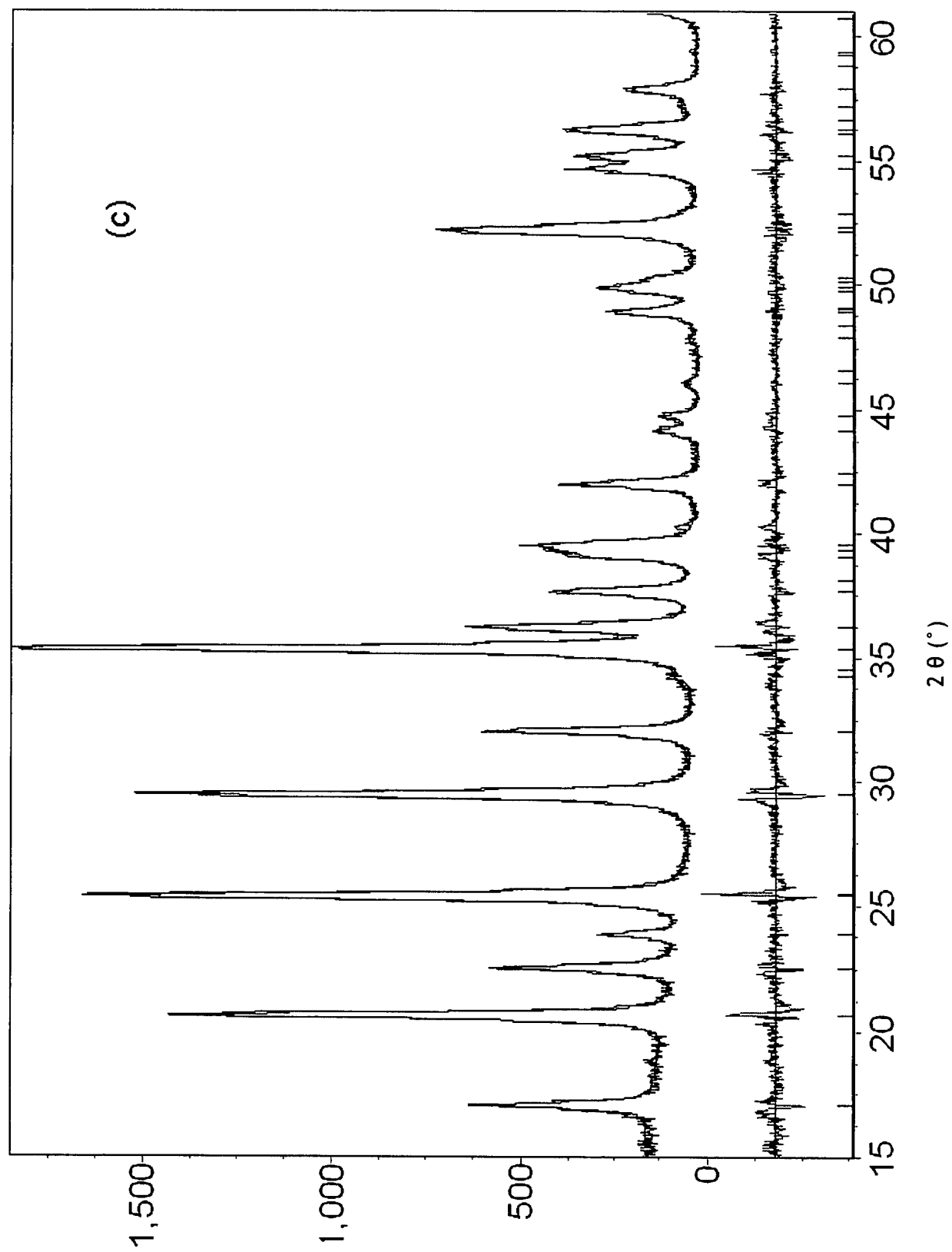


圖 7 (c)

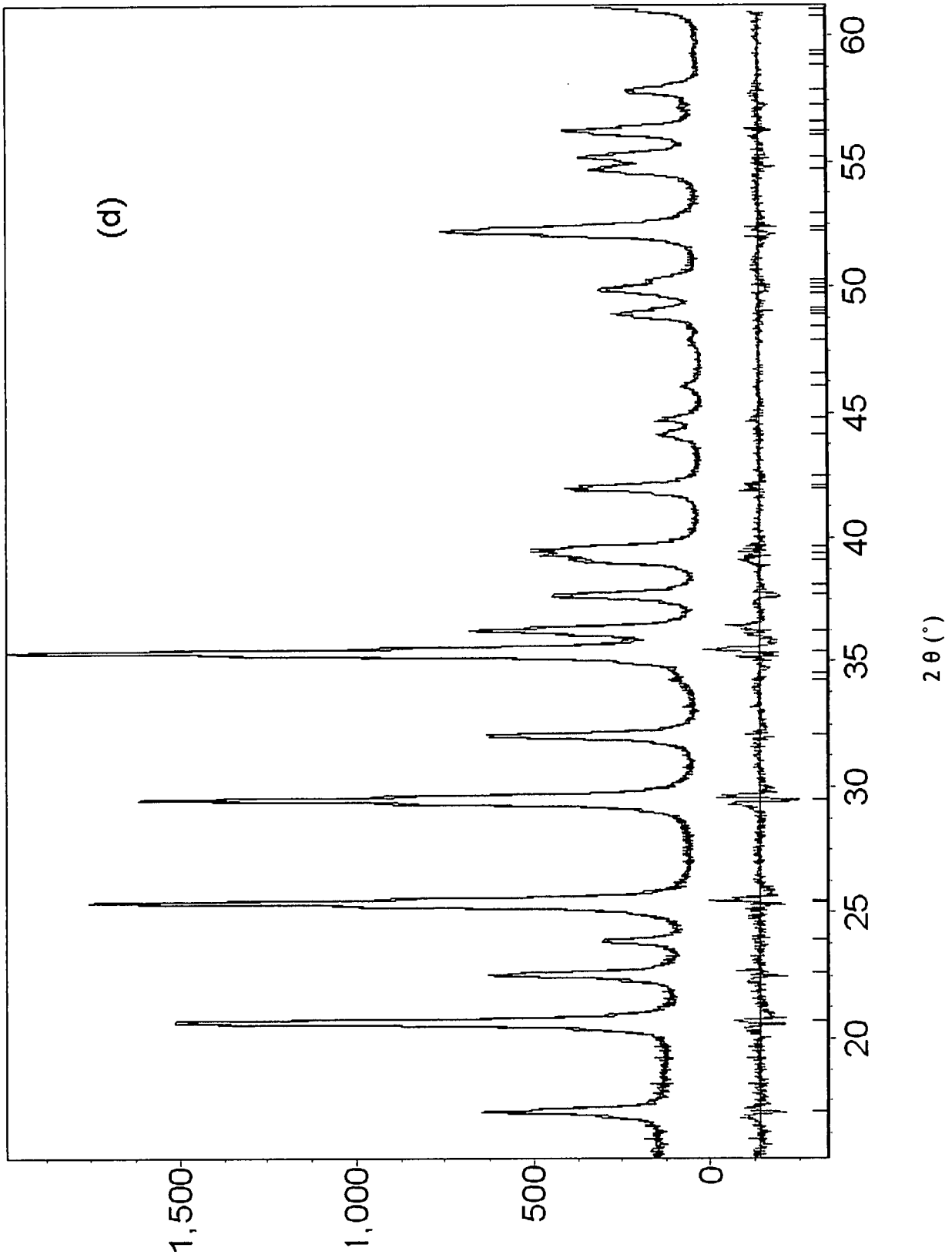


圖 7 (d)

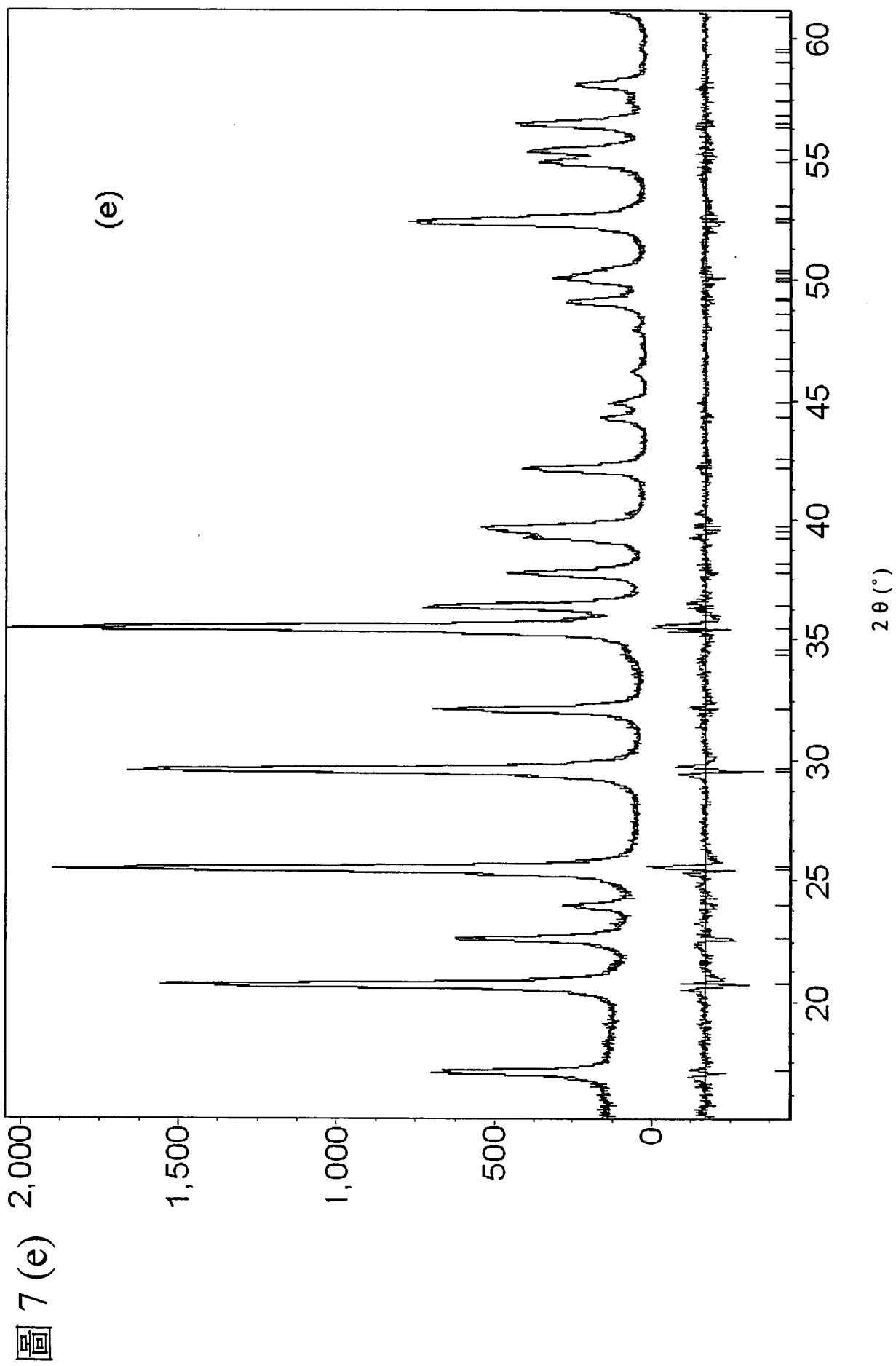


圖 7 (e)

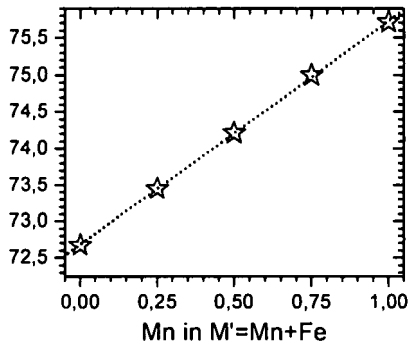


圖 8

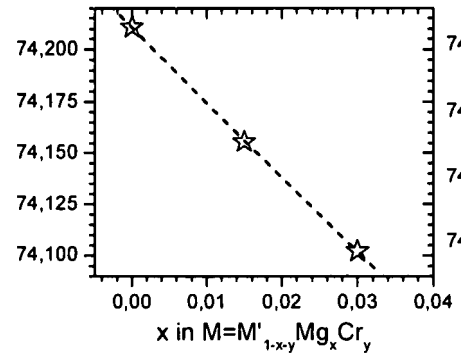


圖 9

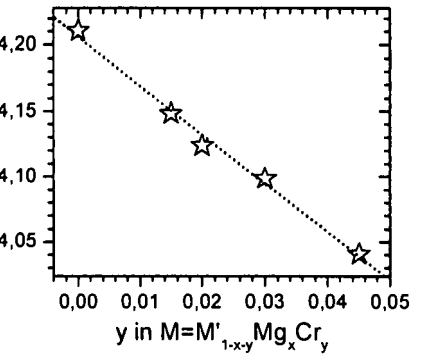


圖 10

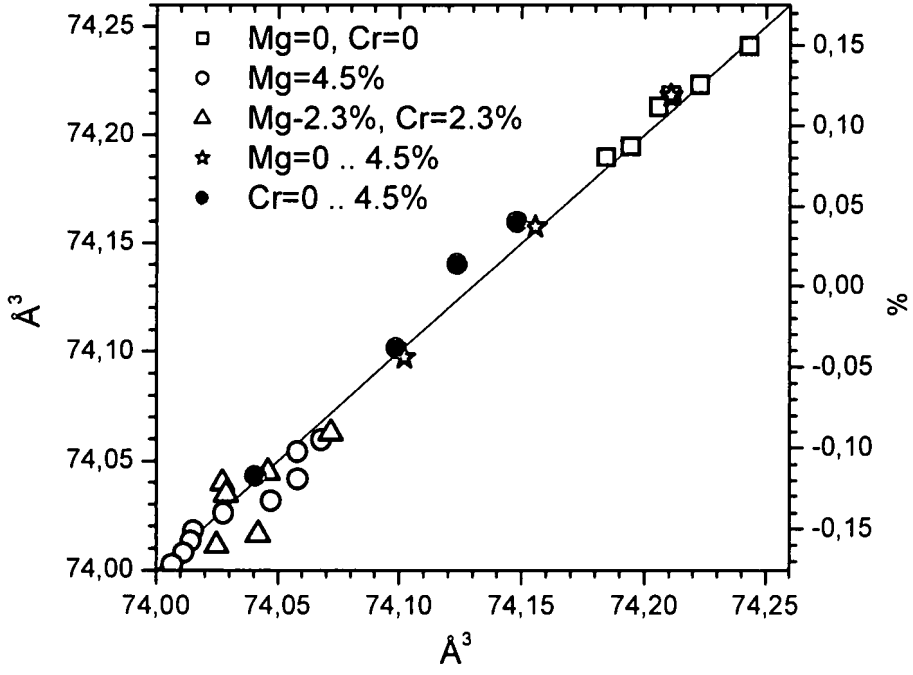


圖 11