



(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 201212350 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：100112467

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 11 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/13 (2010.01)*

H01M4/485 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2010/04/12 歐洲專利局 10003852.0

(71)申請人：畢雷諾斯潔淨電力控股公司 (瑞士) BELENOS CLEAN POWER HOLDING AG
(CH)

瑞士

(72)發明人：奈斯柏 雷哈德 NESPER, REINHARD (CH) ; 王小軍 WANG, XIAO-JUN (CN) ;
克朗梅奇 法蘭克 KRUMEICH, FRANK (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：20 共 67 頁

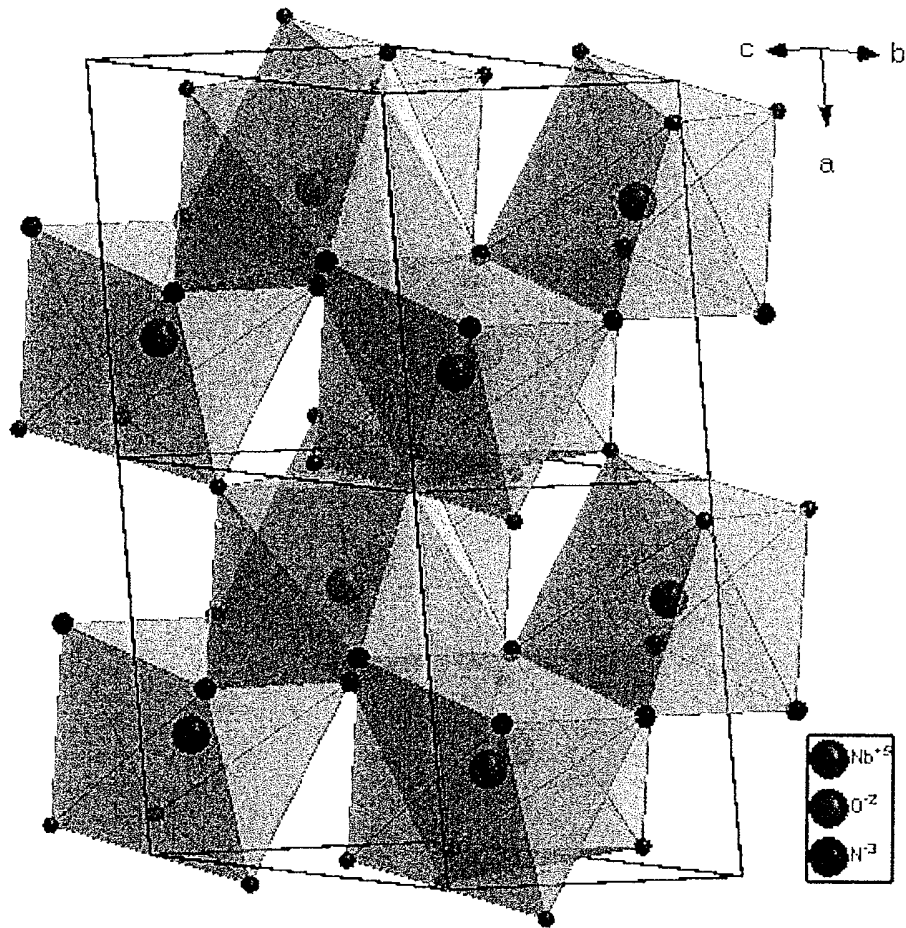
(54)名稱

過渡金屬氧氮化物及摻雜氮的過渡金屬氧化物

TRANSITION METAL OXIDENITRIDES AND NITROGEN-DOPED TRANSITION METAL OXIDES

(57)摘要

一種包含導體及電極塗層的電極，該電極塗層包含呈奈米粒子形式的式 $\text{Li}_x\text{T}^{\text{I}}_m\text{T}^{\text{II}}_n\text{N}_y\text{O}_z$ 之過渡金屬(T)氧氮化物作為電子活性材料，其中 $x=0-3$ ， $y+z=2-4$ ， $y > 0$ ， $z \geq 0.25$ ， $m+n=1$ ， $m=0-1$ ， $n=0-1$ ， T^{I} 及 T^{II} 二者為 IVB、VB、VIB 和 VIIB 族及 3d、4d 和 5d 週期之過渡金屬，特別為選自 Zr、Nb、Mo、Ti、V、Cr、W、Mn、Ni、Co、Fe 及 Cu 之過渡金屬。取決於過渡金屬種類、其氧化態及 Li 含量而定，可將此等材料分別用作為陽極材料或作為陰極材料。





(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 201212350 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：100112467

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 11 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/13 (2010.01)*

H01M4/485 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2010/04/12 歐洲專利局 10003852.0

(71)申請人：畢雷諾斯潔淨電力控股公司 (瑞士) BELENOS CLEAN POWER HOLDING AG
(CH)

瑞士

(72)發明人：奈斯柏 雷哈德 NESPER, REINHARD (CH) ; 王小軍 WANG, XIAO-JUN (CN) ;
克朗梅奇 法蘭克 KRUMEICH, FRANK (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：20 共 67 頁

(54)名稱

過渡金屬氧氮化物及摻雜氮的過渡金屬氧化物

TRANSITION METAL OXIDENITRIDES AND NITROGEN-DOPED TRANSITION METAL OXIDES

(57)摘要

一種包含導體及電極塗層的電極，該電極塗層包含呈奈米粒子形式的式 $\text{Li}_x\text{T}^{\text{I}}_m\text{T}^{\text{II}}_n\text{N}_y\text{O}_z$ 之過渡金屬(T)氧氮化物作為電子活性材料，其中 $x=0-3$ ， $y+z=2-4$ ， $y > 0$ ， $z \geq 0.25$ ， $m+n=1$ ， $m=0-1$ ， $n=0-1$ ， T^{I} 及 T^{II} 二者為 IVB、VB、VIB 和 VIIB 族及 3d、4d 和 5d 週期之過渡金屬，特別為選自 Zr、Nb、Mo、Ti、V、Cr、W、Mn、Ni、Co、Fe 及 Cu 之過渡金屬。取決於過渡金屬種類、其氧化態及 Li 含量而定，可將此等材料分別用作為陽極材料或作為陰極材料。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於作為鋰離子電池中的電極材料之氧氮化物及摻雜氮的氧化物，特別為呈高氧化態的具有過渡金屬之氧氮化物及摻雜氮的氧化物。本發明亦關於一種製造有效率的電池材料之方法。

【先前技術】

時下成為共識的是利用 Li-離子電池作為能量儲存裝置為有限、污染及製造 CO₂ 之化石燃料的最佳取代品之一。即使密集的 Li-離子電池研究已持續幾十年了，但是具有高能源容量之電極材料的發展仍存有大的挑戰¹⁻²。現今廣為人知的是用作為 Li-離子電池之電極的一種大家族化合物為過渡金屬氧化物及多金屬氧化物。此不僅包括陰極用材料，諸如 LiMO₂ (M=Mn、Co 及 Ni) (LiCoO₂ 具有 274 毫安培小時/公克之理論容量)，並亦包括陽極用材料，尤其像是 Fe₃O₄、CuO³⁻⁵。經探究作為氧化物替代品的新類別化合物係藉由引入 (XO₄)^{Y-} (X=S、P、Si、As、Mo、W) 型式之大型多陰離子至晶格中而獲得。(PO₄)³⁻ 及 (SO₄)²⁻ 離子的誘導效應 (inductive effect) 相較於其於氧化物中提升還原氧化能量且亦使結構穩定。例如，LiFePO₄ 由於其價格低、耐久性高及容易合成而成為非常適合的電極材料。其在高電壓下 (3.5 伏特) 可逆地嵌入鋰，且具有好的重量比容量 (gravimetric capacity) (170 毫安培小時/

公克)，其為製造具有高能量密度之電池的重要性質。其類似物（例如， LiMnPO_4 ）亦為電極材料的優異候選材料（更尤其用於正電極材料）。具有相似的組成及晶體結構之矽酸鹽亦被認為是正電極材料。所研究的大部分矽酸鹽具有 Li_2MSiO_4 型式，其中 M^{2+} 為過渡金屬。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 可成為另一種大有可為的電極材料。但是與 LiFePO_4 相比，其具有較低的電子導電性及較低的電極電位²。

然而，氧化物及磷酸鹽二者具有差的電子及Li-離子導電性，其可能限制充電/放電速度，以及此等電池的循環穩定性。增進電子及Li-離子導電性為改進的關鍵。以導體（諸如碳或導電性聚合物）塗佈電極材料粒子可導致改進，尤其在具有此低導電性的化合物之情況中。PPy塗層改進 LiFePO_4 的導電性及增加電極的比表面積，PPy/PEG塗層允許離子及電子更容易進入更深處的 LiFePO_4 結構且改進陰極的電化學活性及電荷轉移反應³⁹。高增長的電化學性能係以非晶形碳塗層製備之材料達成。然而，添加大量的低密度的無活性材料（如碳或聚合物）至活性材料中不幸地造成體積能量密度及比能量密度二者降低。最後，摻雜不同的額外陽離子亦被認為是一種有效方法。例如，當使用陽離子摻雜時， LiFePO_4 成為電子及Li-離子二者的好導體，使得 LiFePO_4 成為另一種大有可為的陰極材料。例如，摻雜鎳的 LiFePO_4/C 奈米複合物展現極佳的電化學性能⁴⁰。當磷酸鐵摻雜Mg時，亦達成可逆容量的改進。將此歸因於活性材料粒子內的電子導電性改進⁴¹。然而，在

更普遍的情況中，仍需要多系列的優化實驗，俾以決定適當類型的陽離子及適當的濃度。

此外，另一類型的電極材料（更尤其與陽極有關）包含過渡金屬氮化物，其包括插鋰化合物，像是例如 Li_3FeN_2 、 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ （ $\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Cu ）、 Li_7MnN_4 ，以及不含鋰化合物，像是例如 CoN 、 $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{N}^{6-12}$ 。氮化物經常具有低功電位，因為在過渡金屬與氮之間的共價（或金屬）鍵結特徵。然而，最近意識到在以碳酸鹽為主之電解質電池中，具有低功電位（ <1 伏特）的陽極可破壞固體電解質界面（SEI），且由此在快速充電期間觸發短路及電解質點火。該等討厭的性質提供強烈的動機來搜尋石墨及似氮化物陽極的新型陽極取代品¹。為了發展安全且長壽命的電池， TiO_2 及 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 吸引更多注意且經密集研究為可適用的陽極¹³⁻¹⁴。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 顯示高達200安培小時/公斤之實際容量及起因於 $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 還原氧化對之在相對於 Li^+/Li^0 的1.5伏特之適當的電位平線區³。 $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$ 對在鉬酸鹽中亦具有相對於 Li^+/Li^0 的約1.5伏特之電位，且進一步還原成 $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$ 對可進一步增加化合物的鋰化能力。例如， Nb_2O_5 及各種鉬酸鹽（像是 AlNbO_4 、 $\text{KNb}_5\text{O}_{13}$ 及 $\text{K}_6\text{Nb}_{10.8}\text{O}_{30}$ ）展現作為Li-離子電池的陽極之顯著的電化學性質¹⁵⁻¹⁸。

最近已開始探索過渡金屬氧氮化物之各種應用，諸如離子導電性、催化作用、顏料及熱電性質¹⁹⁻²¹。然而，僅少許該等氧氮化物被研究作為Li-離子電池中之電極。過

渡金屬氧氮化物確實被用作為Li-離子電池中之電極的第一個例子為 $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ ，其展現與 Li_7MnN_4 相似的電化學表現，但顯示改進的化學穩定性²²⁻²³。必須意識到原則上過渡金屬氧氮化物假設具有比對應之氧化物更高的理論容量，因為彼等每單位重量具有更高的鋰化能力。不幸地由於受制的陶瓷燒結合成法及難以測定結構中的N/O而使過渡金屬氧氮化物的數量非常有限。迄今，過渡金屬氧氮化物的電化學研究大部分集中於IVB、VB及VIB金屬²⁴⁻²⁵。

TaNO係於1966年由Brauer首次以文獻記載且於最近被研究作為新型顏料²⁶。具有5+氧化態之鈮的氧氮化物陰離子係在僅Ba存在於結構中時藉由氮解而發現²⁷。與此相比，NbNO不可經由簡單的氮解反應得到。在1977年，NbNO的單晶體係藉由 NbOCl_3 與過量 NH_4Cl 在900-1000°C下反應而成長且被用於鑑證其晶體結構²⁸。亦報導NbNO的黑色粉末可藉由氧氯胺化鈮的分解而獲得。NbNO與TaNO為等結構(iso-structural)：兩種化合物均具有單斜對稱(空間群 $P2_1/c$)的斜鉛礦(ZrO_2)結構。如圖1所示，Nb原子被3個氧原子及4個氮原子環繞，形成以邊緣共用的N原子及角落共用的O原子連接的不規則八面體 $[\text{NbO}_3\text{N}_4]$ 。Nb(V)氧氮化物由於鈮之完全空的d-譜帶而在電子學上擁有似半導體特性。NbNO具有1.7eV之計算譜帶間隙且假設顯示出藍色²⁹。

電極材料的電化學性能仍為高能量密度電池的決定性

限制因素，且容量的增加具重要性。因此，對改進的電極材料及改進的可再充電電池（包含此種電極材料）大有需求，特別對具有經多次充電-放電循環的高穩定性及/或改進容量的電池大有需求。

【發明內容】

由此，本發明的概括目的係提供與各自的氧化物比較具有更好的容量之電極，亦即陽極或陰極。

更多的目的為包含此等電極的電池及製造此等材料和電極的方法。

此刻，為了實施本發明的上述及其他目的（將隨著更多的說明而更加明白），本發明的電極之特徵在於電極包含導體及電極塗層，其中該電極塗層或電極材料包含呈奈米粒子形式的式 $\text{Li}_x\text{T}^{\text{I}}_m\text{T}^{\text{II}}_n\text{N}_y\text{O}_z$ 之過渡金屬（T）氧氮化物作為電子活性材料，其中 $x=0-3$ ， $y+z=2-4$ ， $y>0$ ， $z\geq 0.25$ ， $m+n=1$ ， $m=0-1$ ， $n=0-1$ ， T^{I} 及 T^{II} 二者為IVB、VB、VIB和VIIB族或3d、4d和5d週期之過渡金屬。經常 T^{I} 為4d或5d週期之過渡金屬，特別為4d週期之過渡金屬，及 T^{II} 為3d週期之過渡金屬。若 T^{I} 及 T^{II} 係呈其最高氧化態時，則x較佳為0。

較佳的過渡金屬為Zr、Nb、Mo、Ti、V、Cr、W、Mn、Ni、Co、Fe及Cu。

在此等材料中，Li可存在於晶格位置中作為T的取代品或嵌入格隙位置內。

取決於過渡金屬種類、其氧化態及Li含量而定，可將此等材料分別用作為陽極材料或作為陰極材料。

與大部分其他常使用的電極氧化物比較，氧氮化物由於較大的氮化物陰離子極化性及較小的譜帶間隙而通常被認為具有更好的電子及離子電導性。另外，氮化物陰離子具有比同時較低的分子量之氧化物更高的負電荷，由此改進每單位重量的容量。

常用於獲得氮化物、氧氮化物及摻雜氮的化合物之方法為氨解法^{27、35、42}。根據典型的實施過程，該方法在於將起始材料放入臥式爐中及接著將其在連續的NH₃或與N₂（或Ar）混合的NH₃氣流下加熱起來。在數小時之後獲得含氮樣品。圖14為氨解設置的圖式代表。溫度程序對所獲得的產物種類有顯著的影響。當溫度增加時，化合物從氧化物，經過摻雜氮的氧化物（可能為具有低價態的其他氧化物），及接著經過氧氮化物，而最終改變成氮化物。NH₃流速亦與所獲得的化合物有關。在電極材料中的氧可藉由敏銳地控制氨解法而以氮部分替換，而不破壞最初的晶體結構，且因此不強加顯著的化學計量張力於電活性化合物。因此，對此方法而言，使用適當的反應條件至關重要。

較佳的起始電極材料含有過渡金屬氧化物，諸如MoO₃、V₂O₅、CrO₃、WO₃、TiO₂、MnO₂、NiO₂、CoO₂及彼等含鋰之氧化物。沒有必要限制起始電極材料的粒子尺寸。然而，粒子尺寸較佳地之至少一維少於100奈米。此

外，起始電極材料不一定只含有上述氧化物。事實上，起始電極材料有可能含有與上述氧化物混合的其他導體，像是碳黑（石墨）、氮化物、碳化物、硫化物及/或導電性聚合物。

氧氮化物亦可藉由先進行另一類型起始材料的氮化作用（例如，藉由氨解反應）及接著藉由選擇性氧化作用而獲得，以作為使用過渡金屬氧化物作為起始材料的替代品。獲得且測試作為Li-離子電池之新型陽極中的電極材料之鈮（Nb）的氧氮化物，以作為獲得氧氮化物的此替代方式的第一實例。亦獲得且測試TaNO以作為第二實例。此氧氮化物為經由氨解方法可獲得的第一種三元化合物。

為了改進此等氧氮化物的製造方法，詳細研習氧氮胺化鈮的分解反應，包括反應條件、熱分析、晶體結構及產物的微特性。以LiI協助的新式合成法經發現擺脫在反應器中的極高壓力。代替NbNO的最終產物經測定為 $\text{NbN}_{0.7(1)}\text{O}_{1.3(1)}$ ，且許多該等產物具有約5奈米直徑粒子的特性。此外，純質且以碳塗佈的化合物經製備以研習彼等在Li-離子電池中的電化學性能，且亦提出循環機制。

所進行的研究進一步建議較佳地先進行氮化作用，亦即經由與例如尿素的氨解反應，接著進行選擇性氧化反應。

為了改進此等產物的重量，可將至少一部分較重的過渡金屬以具同樣相似的最大電荷但較輕的過渡金屬替換，亦即IVB、VB、VIB及/或VIIB族過渡金屬的3d週期之過渡

金屬，得到其中 m 和 n 都不是 0 的化合物，諸如 $m=0.5$ 及 $n=0.5$ 。

爲了增強奈米粒子的電性能，可將導電性塗層（例如碳及/或石墨烯（**graphene**）塗層）或藉由各種有機前驅物（諸如糖）熱解所獲得的塗層塗覆於粒子。此等塗層被證實適合於製造快速獲得最優特徵且經多次充電/放電循環仍保留該等特徵的陰極以及陽極。

具有此等奈米微粒材料的電極可藉由將此等奈米粒子與導電性粒子（諸如碳黑及/或石墨）及黏結劑，或（在替代的具體例中）與奈米微粒導電性黏結劑，隨意地在其他導電性粒子（諸如碳黑及/或石墨）的存在下混合而製備，或藉由進行熱解反應而製備，使得奈米微粒 EAM 經導電塗佈且同時黏結。

在一個具體例中，電極係從奈米複合物形成，該複合物爲

- 開口多孔材料，及
- 導電性材料。

在此具體例中，包含本發明的奈米微粒電極材料的電極包含奈米微粒電子活性材料（EAM）及均勻分布的奈米微粒導電性黏結劑材料（CB）。電子活性材料的奈米粒子之平均粒子尺寸及奈米微粒黏結劑材料的平均粒子尺寸兩者具有相似的尺寸及/或兩者皆在 <500 奈米（平均粒子尺寸）的範圍內，特別在 5 至 500 奈米的範圍內，較佳在 5 至 400 奈米的範圍內，更佳在 20 至 100 奈米的範圍內。

電極可隨意且較佳地包含額外的導電性粒子，諸如碳黑及/或石墨。

相似的粒子尺寸經證實具有重要性。如本文所述之奈米複合物電極材料中以碳塗佈的粒子表現優於已知的材料。不想受到任何理論的限制，此可能由於奈米粒子係以微細的奈米微粒導電性黏結劑材料及微細的奈米級碳覆蓋，使得與電流收集器及在粒子之中有更好的電接觸。不導電黏結劑基質中的“大”微米級導電性填充劑（諸如微米級片狀石墨）及/或更大的碳粒子是不可行，因其導致差的容量保存性。

相似的尺寸意謂不超過100%的差異，較佳為不超過50%，更佳為不超過20%的差異。

電極塗層較佳為開口多孔材料。開口多孔材料意謂孔大且互相連結而致使電解質及 Li^+ -擴散輕易可行。

奈米複合物電極包含彼此緊密混合的EAM及CB奈米粒子，且較佳地由於足夠的黏結劑黏性而在混合、儲存及使用溫度下穩定或藉由加熱或不加熱的壓力處理來穩定。具有導電性黏結劑的低玻璃轉換點的之熱塑性材料為較佳，不僅黏結粒子，並亦黏結奈米複合物至導體（經常為鋁電極/基板）。

導電性聚合物包含聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯及聚噻吩。取決於所欲特徵，該等聚合物可經取代或未經取代。目前較佳的黏結劑為聚（3,4-伸乙二氧基噻吩），以下稱為PEDOT。此聚合物具有導電性，具有適合的黏性及可輕易

製造出奈米粒子形式。

在特殊的具體例中，CB奈米粒子係以奈米複合物重量為基準計4至10%之量存在。

如已於上所述，若EAM粒子為絕緣材料或為了改進粒子的導電性，將奈米粒子以導電層塗佈，特別以碳或石墨或石墨烯（graphene）層塗佈。

在替代的電池中，奈米微粒陰極材料及/或奈米微粒陽極材料可以同時充當導電性塗層及黏結劑的熱解層黏結。此熱解可藉由將EAM、熱解前驅物（諸如糖）及可溶性鋰來源懸浮或溶解在適合的溶劑中（諸如水及/或醇）來進行。將溶劑在溫和的條件下蒸發及接著將經乾燥之產物在250至700℃，特別為400-600℃之溫度下熱解。

可將此方法類似地應用於製造以其他方法黏結之經導電塗佈的奈米微粒EAM。

此等電極的優異表現被認為是由於奈米微粒EAM以主要包含碳但亦包含氧、鋰及氫的鋰離子導電性塗層所塗佈。

奈米微粒導電性聚合物（諸如聚（3,4-伸乙二氧基噻吩（PEDOT））可使用如Sun等人所述之反向微乳液技術製備³⁸。在PEDOT合成的例子中，製備包含經乳化的氧化劑之微乳液，該經乳化的氧化劑包含作為聚合輔助劑的小粒/小滴，諸如FeCl₃/酯琥珀酸雙（2-乙基己基）磺酸鹽粒子。

為了形成奈米複合物電極，將奈米微粒CB較佳地懸浮

在適合的溶劑（諸如乙腈）中，及接著添加經碳塗佈的奈米微粒 EAM，且將混合物均化、乾燥及隨意地在加熱或不加熱的情況下壓縮。若必要時，可額外添加導電性奈米微粒填充劑，諸如碳黑。

PEDOT 為作為奈米微粒導電性聚合黏結劑之引人注目的候選材料。其優點是高化學及環境穩定性、容易合成出各種粒子尺寸及其黏性，使得在室溫下以 0.5 至 2 巴或 $5 \cdot 10^4$ 至 $2 \cdot 10^5$ 帕斯卡之壓力施壓時，該黏性會導致優異的粒子間黏著性與足夠的基板黏著性。

取決於所欲穩定性，可以不加熱，因為小粒子由於凡得瓦（Van-der-Waals）力而有黏性。

【實施方式】

進行本發明的模式

本發明現在利用下列三個合成及分析實例進一步予以說明。

實例 1

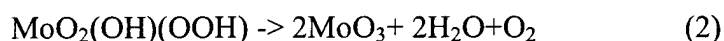
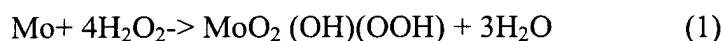
過渡金屬氧化物的氨解法

較佳的起始電極材料為 MoO_3 、 V_2O_5 、 CrO_3 、 WO_3 、 TiO_2 、 MnO_2 、 NiO_2 、 CoO_2 ，更特別為 MoO_3 。如吾等在先前技藝中所述， MoO_3 多年來被考慮為有潛力的電極材料，因為其引人注目的 $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{4+}$ 還原氧化對。以 MoO_3 奈米纖維所製成的電極之容量在首次放電可到達高至 350 毫安

培小時/公克，其接近於 MoO_3 的理論電容：380毫安培小時/公克（每 Mo 原子插入 2 個 Li^+ ）。然而，在首次循環之後，容量戲劇性地降低。吾等於本文進一步說明摻雜氮的 MoO_3 及摻雜對電化學性能的影響。

1. MoO_3 奈米纖維的合成法

MoO_3 奈米纖維的合成法已於別處報導⁴³。典型的反應是在水-冰浴中將 2 公克鉬粉末小心放入 20 毫升 H_2O_2 （30%）中，獲得黃色 $\text{MoO}_2(\text{OH})(\text{OOH})$ 溶液，將溶液裝入 40 毫升 Teflon 內襯的熱壓器中且在 150°C 下加熱 12 小時。將淺黃色粉末清洗，乾燥，收集，供作氮摻雜的實驗使用。整個反應以下列的化學方程式表示：



所獲得的樣品之粉末 X-射線繞射（PXRD）圖案顯示於圖 15 中。所獲得的樣品之所有波峰符合斜方晶 MoO_3 。由於二維奈米結構而使波峰變得更寬。 MoO_3 的一維尺寸為 50-200 奈米，厚度為約幾奈米及長度為微米級。

2. MoO_3 的氮解法

將實例 1 中所獲得的起始材料 MoO_3 奈米纖維裝入圖 14 所示之設備中且設定的溫度分別為 200°C 、 300°C 及 400°C 。在 5 小時之後，產物顏色經觀察從淺黃色改變成深藍色。

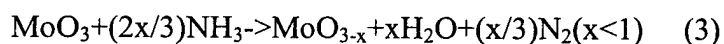
及暗色。將樣品編號、說明及合成條件陳列於下（表1）

:

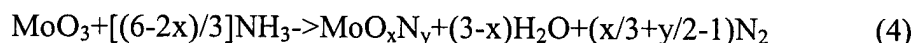
表1.在不同的合成條件下所獲得的樣品列表

編號	合成條件	說明
1	水熱液，150℃，12小時	淺黃色，如起始材料
2	MoO ₃ +NH ₃ ，200℃，5小時	深藍色
3	MoO ₃ +NH ₃ ，300℃，5小時	暗色
4	MoO ₃ +NH ₃ ，400℃，5小時	暗色

粉末XRD圖案呈現於圖16中。在200℃下以NH₃處理5小時之後，在圖16中之顯眼的波峰表明產出未知雜質，且主相仍維持起始的斜方晶MoO₃結構。輕微偏移至大角度的波峰暗示MoO₃從Mo⁶⁺部分還原成Mo⁵⁺，且氧空位縮減晶格常數。可將反應說明如下：

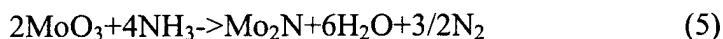


3號樣品的波峰結果是明顯偏移至較大角度，特別為晶體表面（0k0），亦即表面與軸b垂直。如吾等所知，斜方晶MoO₃為沿著軸a以二維b-c平面支撐起的層化結構，其係藉由角落共用而與鉬-氧八面體連接⁴⁴。除了氧空位的因素以外，b軸的晶格常數縮減部分可能由於當氧被氮取代時Mo-N鍵比Mo-O鍵更短的事實。此外，藉由使用有機元素分析方法，在此樣品中偵測出約2%之大量氮。將化學方程式記載於下：



當溫度到達400℃時，MoO₃完全變成氮化物。如XRD

圖案所表明，產物主要是結晶不良的 Mo_2N 。此方法可以下列方程式說明：



3. 電化學測量

3.1 電極材料在電池中的組裝

電化學測量係使用鋰金屬（0.75毫米厚的帶狀物，Aldrich）作為參考電極及由在碳酸仲乙酯與碳酸二甲酯之 1 : 1（w/w）混合物中的 LiPF_6 之 1M 溶液所組成的 Merck Selectipur LP30 作為電解質來進行。將電極材料 / 超 P 碳 / PVDF（80 : 10 : 10 重量 %）研磨及接著在 40°C 下在 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）中經 30 分鐘超聲波分散。將所獲得的漿料使用滴管印刷在鈦電流收集器上，且接著將溶劑在 150°C 下經 1 小時及在 120°C 經隔夜蒸發。此等電極的典型重量為約 5 毫克。

3.2 恆電流間歇性滴定技術（GITT）

GITT 已被用作為獲得 Li-離子電池中的 Li^+ 之化學擴散係數 D^{GITT} 的標準方法。 D^{GITT} -係數係經由以下公式從對小的恆定電流脈衝 I_P 之電位反應而獲得：

$$D^{\text{GITT}} = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{m_B V_M}{M_B S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2$$

τ 代表恆定電流脈衝時間， m_B 、 V_m 和 M_B 為插入電極材

料的質量、莫耳體積和莫耳質量，及 S 為電極-電解質界面的面積。如圖 17a 中所示， ΔE_s 為單步驟 GITT 實驗期間的穩定態電壓變化，及 ΔE_t 為單步驟 GITT 實驗的恆定電流脈衝 τ 期間之電池電壓的總變化，忽略 IR -壓降⁴⁵。GITT 方法允許以電位函數的 D^{GITT} 評估。

使用 1 號及 3 號樣品進行 GITT 測量。在首次放電期間，提供 300 安培/公斤之電流脈衝 I_p ，直到 5 安培小時/公斤為止，亦即 τ 等於 1 分鐘，及接著終止電流，使電池維持在斷路 10 小時。圖 17b 呈現該兩種樣品的數個時期，上面是 1 號樣品及下面是 3 號樣品。

根據上述公式，去掉常數因子 $4/\tau\pi$ ，由 $m_B^2(\Delta E_s/\Delta E_t)^2$ 得知鋰離子擴散係數 D^{GITT} 的量。圖 17c 繪製係數 $m_B^2(\Delta E_s/\Delta E_t)^2$ 相對於電位的函數。當電位降低時，插入結構的鋰越多導致材料中的鋰擴散越少。比較 MoO_3 及摻雜氮的 MoO_3 ，顯然後者在整個放電過程期間具有較高的鋰導電性。

3.3 恆電流循環測量

恆電流放電/充電曲線係使用 30 安培/公斤之電流測量。圖 18 顯示 1、2 及 3 號樣品的恆電流循環性能。在首次放電時， MoO_3 具有高至 350 安培小時/公斤之容量及接著戲劇性地衰退，在 10 次循環之後，僅 170 安培小時/公斤之容量可逆轉。在圖 18b 中，部分還原之 MoO_3 具有差的循環性能。然而，就摻雜氮的 MoO_3 而言（圖 18c），雖然初容量僅

180 安培小時 / 公斤，但是此材料具有還更穩定的電化學表現。吾等相信摻雜氮有助於穩定電化學性質，因為以氮成功的取代氧觸發絕緣體 - 導體轉移，以及增強在材料中的鋰擴散。

實例 2

含鋰的過渡金屬氧化物的氮解法

此摻雜氮的方法亦可成功地使用於含鋰的化合物中。較佳的起始電極材料為 Li_xMoO_y 、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_y$ 、 Li_xCrO_y 、 Li_xWO_y 、 Li_xTiO_y 、 Li_xMnO_y 、 Li_xNiO_y 、 Li_xCoO_y ，更特別為 Li_2MoO_4 。

1. 摻雜氮的鉬酸鋰

在本文以 Li_2MoO_4 的氮解法作為實例。起始材料為取自 Alfa Aesar 之市售化學產品 Li_2MoO_4 (99+% 純度)。表 2 列出以 Li_2MoO_4 在不同的溫度程序下氮解所獲得的產物。

表 2. 用於 Li_2MoO_4 的氮解法之溫度程序及產物

編號	溫度程序	產物 (來自 XRD)
A	450°C/10 小時	Li_2MoO_4
B	480°C/10 小時	具有波峰偏移的 Li_2MoO_4
C	500°C/10 小時	$\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$, Li_2MoO_4 , 未知相
D	520°C/10 小時	$\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$, Li_2MoO_4 , 未知相
E	550°C/10 小時	$\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$, 未知相
F	600°C/10 小時	$\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$, 未知相

Li_2MoO_4 為水溶性白色絕緣體化合物。在以 NH_3 處理

之後，其轉變成暗色且變成半導體（在物理性質測量系統中測量）。圖 19 顯示市售 Li_2MoO_4 及樣品 A-F 的粉末 XRD 圖案演變。當溫度增加時，產物的晶格常數首先開始擴大，圖案的相對強度改變且亦出現一些額外的波峰，如樣品 B 的圖案中所見。該等特徵可解釋氮成功地摻雜至 Li_2MoO_4 中。然而，進一步加熱可破壞 Li_2MoO_4 的原始結構且開始產出 $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ 。為了清楚地例證氮摻雜相，圖 20 提供市售化學產品 Li_2MoO_4 與樣品 B 的圖案比較。

雖然實例 1 及 2 集中於摻雜氮於鉬酸鹽上的例子及彼等在可再充電之 Li-離子電池上的用途，但是根據討論及說明，電極材料不僅限於鉬酸鹽，候選材料可為任何在電池中作為電極材料的過渡金屬化合物。當使用 NH_3 作為氮來源時，在電極材料中的氧係藉由溫和的合成法控制而以氮部分替換，但不破壞最初晶體結構。

實例 3

氮化作用及接著選擇性氧化作用

3.1 材料及方法

3.1.1 化學產品及合成方法

NbOCl_3 係以氣體運輸反應法製備。將 Nb_2O_5 （>99%，JMC）與 NbCl_5 （99.8%，Acros）以 1：3 之莫耳比混合，密封在 Pyrex 管中且以 4 小時加熱高達 400°C 及保持在此溫度下 40 小時。產出深綠色針狀 NbOCl_3 晶體。接著將該等晶體研磨成白色細粉末且與氮在室溫下反應，直到顏色改變成

亮黃色的氧氯胺化鈮 $\text{NbOCl}_3(\text{NH}_3)_x$ 爲止。爲了確定反應完全進行，有必要第二次研磨。考慮 NbCl_5 及 NbOCl_3 二者爲水敏感性，所以實驗係在手套箱中於保護性 Ar 氛圍下進行。

NbNO 係藉由氧氯胺化鈮的分解而合成。在典型的反應中，將 0.8 公克 $\text{NbOCl}_3(\text{NH}_3)_x$ 密封在 Pyrex 管（8 毫米內徑及 1 公尺長度）中，將該管放入豎式管形爐中，使得約 20 公分的管在爐外。將溫度設定至 500°C 經 10-30 小時。在底部獲得黑色 NbNO 粉末，而白色 NH_4Cl 係分開沉澱在 Pyrex 管的頂端。當使用助熔鹽時，通常將 0.8 公克 $\text{NbOCl}_3(\text{NH}_3)_x$ 及 1.7 公克 LiI （超乾燥，99%，Alfa Aesar）密封在長的 Pyrex 管（8 毫米內徑及 12 公分長度）中且加熱達 500°C （加熱速度： $100^\circ\text{C}/\text{小時}$ ）及保持在 Muffin 爐中的此溫度下 5-40 小時。接著將所獲得的黑色物料以去離子水清洗數次，離心及在 100°C 下經 2-3 小時乾燥。獲得最終黑色的 NbNO 粉末產物。

經碳塗佈的樣品係藉由將純 NbNO 與 15 重量 % 之乳糖在少量水中混合及接著在 100°C 下乾燥而製得。接著將殘餘物放入 N_2 流爐中。將溫度非常緩慢地增加至 300°C （ $10^\circ\text{C}/\text{小時}$ ）及接著在 1 小時內增加至 500°C ，保持在 500°C 下 5 小時及關掉爐以冷卻。在最終樣品中偵測出 4.6 重量 % 之碳含量。

3.1.2 熱分析

熱重分析 (TG) 及微差熱分析 (DTA) 係使用 Netzsch STA 409 C/CD 型儀器進行。將 48.1 毫克 $\text{NbOCl}_3(\text{NH}_3)_x$ 裝入氧化鋁坩鍋中及在氬氛圍中進行測量。以 10 K/分鐘在 20°C 至 1400°C 間升高及降低溫度。為合成 NaNO 樣品，將 54.6 毫克樣品裝入開口式氧化鋁坩鍋中及填充 Ar。以 10 K/分鐘的速度進行從 20°C 至 1450°C 的加熱。

3.1.3 繞射特性

粉末 X-射線繞射 (XRD) 數據係收集在具有 Bragg-Brentano 幾何形、 $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1}=1.54056$ 埃輻射 (40 mA, 40 kV) 及鎢單色器的 Bruker 繞射儀上 (AXS mod. D8 Advance)。結構細化數據係在從 15 至 120 度之 2θ 範圍內以每 10 秒 0.015° 步階收集。溫度依賴性 XRD 係在從 5 至 90 度之 2θ 範圍內以每 0.2 秒 0.015° 步階進行。以 0.5°C/秒之速度進行加熱。

中子粉末繞射 (NPD) 數據係在挪威 Kjeller 的 JEEP-II 反應器中以 PUS 雙軸繞射儀收集。使用 1.5561 埃的中子波長。步階尺寸係 0.05，在 10 至 135 度之範圍內 (2θ)。將樣品容納在鈮罐中。XRD 及 NPD 二者的里特維爾德 (Rietveld) 細化係以 GSAS 軟體進行³⁰。

3.1.4 元素分析

在經乳糖處理之樣品中的碳含量係在 "Laboratorium für Organische Chemie" (ETH Zurich) 分析。樣品的 O/N

含量係使用 EMPA (瑞士 Dübendorf) 的 LECO TC500 分析儀以熱氣體提取方法測量。

3.1.5 顯微術分析

掃描式電子顯微術 (SEM) 分析係使用在 1 kV 下操作的 Zeiss Gemini 1530 進行。將用於穿透式電子顯微術 (TEM) 測量的材料沉積在支撐於銅網格上的多孔碳箔上。TEM 研究係使用 CM30ST 顯微鏡 (FEI ; LaB_6 陰極) 或 Tecnai F30 顯微鏡進行 (二者皆在 300 kV 下操作，點解析度 ~ 2 埃) 。

3.1.6 電化學測量

電化學測量係使用鋰金屬 (0.75 毫米厚的帶狀物，Aldrich) 作為參考電極及由在碳酸仲乙酯與碳酸二甲酯之 1 : 1 (w/w) 混合物中的 LiPF_6 之 1M 溶液所組成的 Merck Selectipur LP30 作為電解質來進行。將 NbNO 電極材料 / 超 P 碳 / PVDF (80 : 10 : 10 重量 %) 研磨及接著在 40 °C 下在 N-甲基-2-吡咯啉酮 (NMP) 中經 30 分鐘超聲波分散。將所獲得的漿料使用滴管印刷在鈦電流收集器上，且接著將溶劑在 150 °C 下經 1 小時及在 100 °C 經隔夜蒸發。此等電極的典型重量為約 5 毫克。恆電流放電 / 充電曲線係使用 10 安培小時 / 公斤之電流測量。

3.1.7 : 磁性測量

磁性係使用 Quantum Design SQUID (超導量子干涉裝置 Superconducting Quantum Interference Device) 磁力計 MPMS 5S 測量。可應用之磁場係在 $\pm 5\text{T}$ 之範圍內及 1.7-400K 之溫度。3 號樣品 (參見表 3) 係在 50、1000 及 5000 Oe 之恆定外磁場下從 2K-300K-2K 之溫度變化的 T-環路中測量。先將樣品在零磁場下冷卻 (ZFC) 至 2K, 接著設定磁場及在溫熱的同時測量磁場。接著將溫度降低至 2K 及使磁場保持在相同的水平下 (FC)。

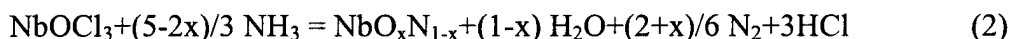
3.2 結果及討論

3.2.1. NbOCl_3 與 NH_3 之間的反應

氧氮化鉬 (niobium oxychlorite amide) $\text{NbOCl}_3(\text{NH}_3)_x$ 係藉由 NbOCl_3 在室溫下氨解而製備。此化合物的熱分析曲線 (圖 2) 展現 $\text{NbOCl}_3(\text{NH}_3)_x$ 的分解係在 200°C 開始且當溫度到達 400°C 時劇烈進行。同時在此反應期間釋出非常大量的熱。以 XRD 偵測在 200°C 下所獲得的分解產物中之 NH_4Cl 。根據分解期間的重量損失, 黃色的氧氮化鉬的分子式可經計算為 $\text{NbOCl}_3(\text{NH}_3)_4$ 。關於化合物的重量, 在此反應大於 500°C 之後到達恆定值。在此反應的部分期間, 如圖 2 的 DTA 曲線所示, 出現一些可從氧氮化鉬的熱性質生成的加熱放射波峰。此討論的細節將呈現在以下關於 NbNO 的熱穩定性之段落中。

如圖 3 所繪製, 在溫度增加至 500°C 時開始形成岩鹽相。與同結構 (isostructural) 化合物 NbN 及 NbO 的 XRD 圖案

比較，最終產物經鑑證為氧氮化鈮 NbO_xN_y ($0 < x, y < 1$)，其報導於先前著作中³¹。顯然增加溫度得到具有更好的結晶作用及更高的氮濃度之產物。總反應方法可以如下的化學方程式說明：

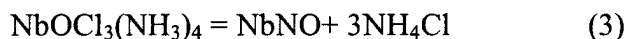


方程式 1 係在室溫下運作。當溫度增加至 500°C 時發生反應 2。

3.2.2. 結晶學特性

(a) 繞射圖案

以上述討論的 TG 及 DTA 結果為基準，化合物 $\text{NbOCl}_3(\text{NH}_3)_4$ 的分解方法可簡單地說明如下：



必須指出產物 NH_4Cl 可在高於 380°C 時進一步分解成 NH_3 及 HCl 。

動態真空及惰性氣體保護環境被用於移除 NH_3 及 HCl ，作為合成法的第一嘗試。驚訝地獲得具有表明氧不足的背景色之 Nb_2O_5 相來代替 NbNO 。在後續的嘗試中發現在封閉的 Pyrex 管中加熱之起始化學材料可成功地產出 NbNO 相。然而，在此反應期間，從形成 NH_3 及 HCl 所生成的高壓出現在封閉的管中。為了擺脫該等麻煩的干擾氣體，試行兩種方式。第一種方式係選擇足夠大的反應器，使得積累的內部壓力保持相對的低壓力。實際上使用在豎式管形爐

中的長 Pyrex 管。NH₄Cl 在爐內部的 Pyrex 管之熱底部分解成 NH₃ 及 HCl，且接著將氣體組合成 NH₄Cl 及沉澱在設置於加熱區外部的 Pyrex 管之冷頂端。研究以不同的反應條件所製備的 5 種樣品（參見表 3）。另一對策係在開始分解之前“吸收”NH₄Cl。該等混合的鹵化物以熱動力學方式轉變成共熔鹽且抑制 NH₄Cl 的分解。在開始時，使 NbOCl₃(NH₃)₄ 直接分解的反應溫度達到最優化。最優化溫度結果是約 500℃。在仔細研習二元鹵化物的相圖之後，LiI 被選擇為助熔候選材料。Li 離子較佳地與 Cl⁻ 而不與 I⁻ 組合，且產物 NH₄I 與 LiCl 可在低於 500℃ 下共熔。此共熔組成物提供反應均勻且安穩的環境。此方法可以下列的化學方程式表示：

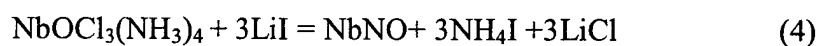


表 3. 經不同方式製備的樣品之反應條件

反應條件	0號	1號	2號	3號	4號
NbOCl ₃ (NH ₃) ₄ :LiI(莫耳)	1:3	1:0	1:6	1:6	1:6
溫度(℃)	500	500	500	500	500
時間(小時)	20	20	5	20	40

圖 4 呈現 5 種不同樣品的 XRD 圖案。可清楚地看出過量的 LiI 有助於去除 LiNbO₃ 雜質。此可以下列方式解釋：過量的 LiI 可與 LiCl/NH₄I 形成共熔混合物且以適當的助熔劑之形式運作，以提供反應用之均勻的氛圍。在此例子中，與 NbOCl₃(NH₃)₄ 的直接分解反應不同，僅釋出少量氣體且可避免反應器中過高的壓力。

圖 4b 放大該等 XRD 圖案特殊的繞射角範圍。可如所見，在此所獲得的樣品之圖案不符合在 1977 年所收集的數據²⁸。雖然兩種樣品顯然具有相同的單斜結構，但是形成不同的相。考慮鈮的各種可能的氧化態，在此所獲得的 NbNO 相中的氧及氮之比有可能大於 1 : 1，Nb 價數介於 +4 與 +5 之間。爲了確認所獲得的氧氮化鈮的組成物及晶體結構，故進行晶體結構的元素分析及細化。

使用元素分析測定最終產物的組成物爲 NbN_{0.7(1)}O_{1.3(1)}。此結果與以 NPD 數據爲基準之 Fullprof 所計算的 O/N 比值 = 0.575 之細化值完全一致。此需要具有混合價之鈮：Nb^{4.7+}。以下的里特維爾德細化係以固定的 1.3/0.7 之 O/N 比值進行。此值係以 1.3 個 O 原子中之 1 個佔據來自參考²⁸的 NbNO 之結構模式中的氧位置，而氮位置被 0.3 個 O 及 0.7 個 N 佔據的方式證實。在參考²⁸與吾等的細化之間的晶體結構訊息的比較結果總結於表 4 中。

表 4. 細化結果

樣品		NbNO ²⁸	NbN _{0.7(1)} O _{1.3(1)}	NbN _{0.7(1)} O _{1.3(1)}
輻射		X-射線 CuK _{α1/2}	X-射線 CuK _{α1/2}	中子
λ , Å		1.5406	1.5406	1.5561
T , K		298	298	298
SG		$P 1 21/c 1$	$P 1 21/c 1$	$P 1 21/c 1$
a , Å		4.970(3)	4.9770(1)	4.9803(5)
b , Å		5.033(3)	5.0218(1)	5.0241(6)
c , Å		5.193(3)	5.2053(1)	5.2098(6)
β , 度		100.23	100.755(1)	100.751(7)
V , Å ³		127.83	127.814(6)	129.07(3)
Z		4	4	4
Nb	x	0.2911(1)	0.2882(2)	0.2881(13)
	y	0.0472(1)	0.0475(2)	0.0475(11)
	z	0.2151(1)	0.2115(2)	0.2055(12)
	U_{iso} , Å ²	0	0.011(1)	0.37(15)
	$Occ.$	1	1	1
O1	x	0.0636(8)	0.050(1)	0.0619(15)
	y	0.3244(8)	0.327(2)	0.3256(12)
	z	0.3476(9)	0.351(2)	0.3470(13)
	U_{iso} , Å ²	0.19	0.015(17)	0.44(13)
	$Occ.$	1	1	1
N/O2	x	0.4402(8)	0.438(1)	0.4354(6)
	y	0.7546(11)	0.753(1)	0.7652(6)
	z	0.4782(9)	0.476(1)	0.4773(6)
	U_{iso} , Å ²	0.03	0.015(17)	0.44 (13)
	$Occ.$	1/0	0.7/0.3 ^a	0.7/0.3 ^a
χ^2		--	26.81	1.303
wR_p		--	0.1295	0.0516
R_p		--	0.0953	0.0393

a: 未經細化

(b) 電子顯微術及磁性表現

熟知細粉末係經由化合物的分解反應而輕易獲得。但

同時高溫相反地驅使該等粒子發黏且熔合在一起，而因此有利於單晶體生長。

圖 6-8 顯示純 $\text{NbN}_{0.7(1)}\text{O}_{1.3(1)}$ 及經乳糖處理的樣品之 SEM、TEM 及 ED 圖。SEM 影像（圖 6a-b）揭露埋置於細粉末中的微米單晶體，其粒子尺寸以 TEM 影像測定為 5-10 奈米（圖 6c-d，8a-b）。如圖 7 所示，由於液體熔融鹽的存在而清楚地顯露當使用 LiI 作為協助的助熔劑時生長出更大的單晶體。而且，當 $\text{NbN}_{0.7}\text{O}_{1.3}$ 經乳糖處理時，顯然樣品被碳完全覆蓋。再者，TEM 圖 8a 及 8c 指出在裸樣品與經 4.6 重量 % 之碳塗佈的樣品之間的差異。然而，藉由評估該等 TEM 圖難以區分碳是否真的塗佈原始 NbNO 粒子或正好被設置於該等粒子之間。此碳的添加確實明顯有效地改進電化學性質，亦即容量及循環穩定性（參見以下循環曲線的討論）。此外，所獲得的結果表明奈米粒子及大的單晶體二者屬於單斜 NbNO 相。首先，在介於奈米晶體中（圖 7b）的原子層之間的 1.8 埃之可觀察的距離對應於 NbNO 中的晶體平面（022）。而且，在電子繞射圖案中的繞射環表明由奈米級粒子所組成的選擇區域之多結晶特徵。藉由標示以 TEM 測量法所偵測的大單晶體之 ED 圖案中的繞射點而鑑證為單斜 NbNO 相（圖 8d 及 8f）。

必須強調由於鈮在 $\text{NbN}_{0.7}\text{O}_{1.3}$ 中的氧化價 +4.7 而使化合物展現超磁性，如圖 13 所描述。事實上，此現象通常發生在奈米粒子的組合中之粒子間磁性交互作用非常弱的情況³²。此證據強力支持在該等化合物中的奈米級粒子及鈮

之不飽和氧化態的特徵。

3.2.3. 熱表現

$\text{NbN}_{0.7(1)}\text{O}_{1.3(1)}$ 的熱穩定性係以 TG、DTA 及溫度依賴性 XRD 研究。根據圖 9 的 XRD 圖案，此化合物的晶格參數驚訝地未改變太多，但即使其隨著所研究的溫度範圍繼續變小。晶格參數的變化不被考慮在細化結果中。此不尋常的熱現象吸引發明者注意，因為正常加熱會導致單位晶格體積膨脹。例如，氧氮化物鈣鈦礦 AMO_2N ($\text{A}=\text{Ba}$ 、 Sr 、 Ca ； $\text{M}=\text{Ta}$ 、 Nb) 展現比對應之同結構氧化物甚至更高的熱膨脹係數³³。已知鈣鈦礦中的八面體傾斜變化對熱膨脹係數的影響更甚於晶格體積膨脹³⁴。然而，在此研究的單斜化合物 $\text{NbN}_{0.7}\text{O}_{1.3}$ 中，鈮與 7 個 O/N 離子連接，形成不規則八面體。與鈣鈦礦中之對稱且規則的八面體比較，很顯然 $[\text{NbO}_3\text{N}_4]$ 多面體的傾斜幾乎不影響化合物的熱膨脹，反而以加熱延伸 Nb-O(N) 鍵顯然扮演更重要的角色。正如 H. Shilling 等人所報導，斜鉛礦及螢石型氧氮化物總具有比同結構氧化物更低的體積熱膨脹係數³⁵。所以預期單斜 $\text{NbN}_{0.7(1)}\text{O}_{1.3(1)}$ 會展現顯著低但正的熱膨脹係數。然而，在圖 10 中的 TG 曲線顯示對應於 4 重量 % 損失的訊號，其係發生在溫度從室溫增加至 500°C 期間。將此歸因於 N_2 釋出，其未於 TaNO 中偵測到³⁵。氧氮化鈮 (V) 相顯然具有比 TaNO 更低的熱穩定性。結果是 $\text{NbN}_{0.7(1)}\text{O}_{1.3(1)}$ 顯示幾乎 0 的熱膨脹係數，因為加熱迫使 Nb-O/N 鍵拉伸，而釋出 N_2 使

晶格體積緊縮。

相反地，如所繪製的TG曲線（圖10）顯而易見，繼續的溫度增加導致化合物的重量在從500至1000℃的溫度範圍內增加4%。此重量增加可歸因於O₂吸收至結構中。在TG測量之後所獲得的黃白色樣品以XRD鑑定為Nb₂O₅相。從NbN_{0.7(1)}O_{1.3(1)}的整個熱處理過程可看出在此氧氮化鈮中的氮在加熱期間與氧競爭。不幸地由於其較低的陰電性而使氮總是處於弱方。此亦解釋為什麼在如上述的合成法期間使用封閉式系統提供有利於製造氧氮化物（例如，NbN_{0.7(1)}O_{1.3(1)}）的條件，而使用開放式系統有利於樣品的氧進攻。

3.2.4. 恆電流循環

純質及經乳糖處理的NbN_{0.7(1)}O_{1.3(1)}相對於Li的電化學性能係在恆電流循環條件下測試及比較。考慮在施加不同的電位範圍時可能有不同的鋰化機制，故兩種測量分別在兩個不同的電位截止（0.05及1伏特）下進行。首次放電係從斷路電壓（OCV）測量至最終電位及後續充電循環至多3伏特。

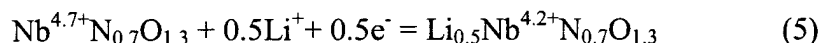
當電位終結於0.05伏特時（圖11a及12a），NbN_{0.7(1)}O_{1.3(1)}的首次放電展現高至500-700安培小時/公斤之異常容量及接著在後續循環期間快速降落成200-300安培小時/公斤。顯然經碳塗佈的樣品顯示比未經塗佈的樣品更好的循環性能：首次放電後以約250安培小時/公斤之非常穩定

的容量循環。純 $\text{NbN}_{0.7(1)}\text{O}_{1.3(1)}$ 的首次電壓輪廓顯示在 0.9 伏特及低於 0.5 伏特的傾斜平線區。相反地，經碳塗佈的樣品觀察到在 1.5 伏特之額外的平線區。爲了詳細研究該等電位波峰，將彼之微差容量曲線分別繪製成圖 11b 及 12b。首先，首次放電顯示在 0.9 伏特的銳峰及接著在後續循環中消失。此平線區常於許多鉬酸鹽的電化學性能中觀察到，例如 MnMoO_4 及 CaMoO_4 。觀察到之約 0.9 伏特的平線區被認定爲以碳催化增強的金屬氧化物架構的損壞³⁶⁻³⁷。其次，最大的容量促成發生在 0.5-0.05 伏特，因爲鋰離子被插入晶格中且破壞晶體結構。在隨後的充電及放電循環期間，該過程的此部分可逆至某種程度。

進一步研究鋰離子是否插入 $\text{NbN}_{0.7(1)}\text{O}_{1.3(1)}$ 的結構空隙中。爲了回答此問題，研究約 1.5 伏特的反應。如圖 11b 及 12b 的插圖顯示，在充電及放電過程期間觀察到約 1.7 伏特的可逆氧化及還原波峰，其與相對於鋰的 $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$ 還原氧化電位一致。此表現相似於其他的鈮酸鹽，如 Nb_2O_5 、 AlNbO_4 及 $\text{KNb}_5\text{O}_{13}$ ¹⁵⁻¹⁸。在該等化合物中， $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$ 的進一步還原發生在 1.2 伏特的另一電位平線區。然而， $\text{NbN}_{0.7(1)}\text{O}_{1.3(1)}$ 僅在首次循環時具有 $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$ 還原對，其接著逐漸消失。如圖 11c 及 12c 所示，設定爲 1.0 伏特的電位截止，使（脫）鋰化性能比在 3-0.05 伏特之電位範圍還更穩定且可逆。由於電子導電性的改良，使經碳塗佈的樣品預期具有更好的電化學表現，且在穩定的運轉中仍維持 70-80 安培小時/公斤之容量。

當繼續充電時，氧化波峰經發現向較小的電位偏移。同時對應於 $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$ 還原的波峰開始變弱。此可以晶體結構在各種環境中的鋰插入反應予以解釋。首先，在放電期間將鋰插入至由 N/O 陰離子所形成的不同空隙中，且接著當越來越多的鋰續留在該等特定位置時，則在充電期間需要不同的電位來撤出其餘的鋰離子。

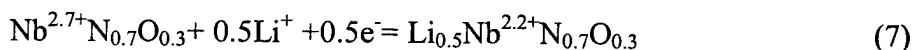
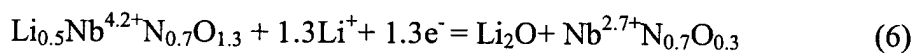
因此，以上述討論及在其他相似的鈮酸鹽和鉬酸鹽所進行的先前研習為基準，在此提出 $\text{NbN}_{0.7(1)}\text{O}_{1.3(1)}$ 的充電-放電反應機制。基本上此過程可以兩個電位部分：0-1 伏特及 1-3 伏特分開討論，如圖 12a 所標記。就從 0 伏特至 1 伏特的首次放電而言，假設鋰以 Li^+ 的形式插入 $\text{NbN}_{0.7}\text{O}_{1.3}$ 的晶體結構中。高至 110 安培小時/公斤之容量意謂約 0.5 個 Li 進入主體中，其以下列的方程式說明：



且此反應在 1-3 伏特的電位範圍內繼續充電時為可逆的。 $\text{NbN}_{0.7(1)}\text{O}_{1.3(1)}$ 與 Nb_2O_5 具有相似的氧化-還原波峰，但是關於鋰插入的能力仍有大的差距。不論 Nb_2O_5 具有何種結構，高至 1.6-1.8 莫耳之 Li^+ 能夠插入每莫耳 Nb_2O_5 中，其被認定為在邊緣與角落共用的 $[\text{NbO}_6]$ 八面體之間有許多可輕易通過的隧道存在。然而，調查晶體結構，在不對稱 $[\text{NbO}_3\text{N}_4]$ 之間所形成的空間為不規則、小且幾乎不適合插入鋰離子。

在 1-0.05 伏特的第二個電壓範圍內，電位降低迫使更多的鋰離子移動至化合物中且損壞主體結構。此低於 1.0

伏特的轉變最常出現在氧化物及氮化物陽極中^{4-5,12}。關於該等簡單的氧化物或氮化物，可輕易瞭解的是鋰會與氧或氮組合且分別產出 Li_2O 及 Li_3N 。在此所研習的氧氮化物中，吾等設想鋰偏好與氧的組合而產出 Li_2O ，且同時氧氮化鉬會還原成另一熱穩定相 $\text{NbO}_{0.3}\text{N}_{0.7}$ 。考慮在室溫下離子於晶格中受限的運送能力，所獲得的化合物的各原子可能偏好停留在靠近於彼等的先前位置上，且因此經常形成非晶形化合物。此為轉變反應之後產物的結晶學變化為什麼不可能以粉末 XRD 證實的原因。再者，在轉變之後，鋰離子可能插入 $\text{NbN}_{0.7}\text{O}_{1.3}$ 中。低於 1 伏特的整個首次放電可以描述如下：



在首次放電期間，總共 2.3 莫耳之 Li^+ 進入每莫耳化合物中，且 Nb 改變其價數從 4.7+ 至 2.2+。必須瞭解的是上述反應機制只不過是建議，決不用於限制本發明範圍。

3.3 結論

具有 4.7+ 氧化價之鉬的氧氮化物係藉由氯胺化鉬的分解而合成。檢驗兩種方法，亦即 $\text{NbOCl}_3(\text{NH}_3)_4$ 的直接分解及以 LiI 協助之方法。在兩種方式中，獲得純化合物且被用於描述其晶體結構、形態學及相對於鋰的電化學性能之特性。所製造的化合物係藉由使用元素分析及中子繞射而測定為 $\text{NbN}_{0.7(1)}\text{O}_{1.3(1)}$ ，而非 NbNO 。樣品以形態學展現為

3-5 奈米級粒子的特徵，其中亦發現一些微米單晶體。 $\text{NbN}_{0.7(1)}\text{O}_{1.3(1)}$ 擁有不尋常的熱性質，增加溫度使晶格參數處於幾乎恆定，因為 N_2 從晶格逸出。研究所獲得的樣品 $\text{NbN}_{0.7(1)}\text{O}_{1.3(1)}$ 在Li-離子電池中的電化學性能，以作為不含鋰的過渡金屬氧氮化物的第一個實例。實驗證實經碳塗佈的 $\text{NbN}_{0.7(1)}\text{O}_{1.3(1)}$ （例如，4.6重量%之碳）比未經塗佈的純樣品還更穩定及可逆的循環性能。當截止電位分別設定在0.05伏特及1伏特時，所測量的容量在首次放電期間分別到達500安培小時/公斤及100安培小時/公斤，且接著在後續循環時穩定在250安培小時/公斤及80安培小時/公斤。對應之合理機制已經提出用於此氧氮化物的放電-充電過程。雖然容量需要改進，由於鋰插入此非常緊密填充的 ZrO_2 -型結構的能力受限，但是其循環性能顯示，例如，過渡金屬氧氮化物作為鋰電池之電極的潛力、穩定的可逆循環及類似於氧化物的潛力。在選擇氧氮化物代替氧化物作為電極候選材料時，此一潛力提供更多機會。藉由摻雜（像是在Mg-Ta-O-N系統中之相轉變的實例）³⁵，或藉由替換部分的過渡金屬陽離子及協調氧和氮含量，而預期更有效的鋰插入及改進此等材料的容量。

實例 4

經由反向乳液定向合成法製備奈米微粒導電性黏結劑，亦即PEDOT奈米管

Sun等人之反向微乳液技術被用於合成PEDOT奈米粒

子³⁸。最初100%功率（410瓦）下的超聲波浴中，將8.5公克（19.12毫莫耳）琥珀酸雙（2-乙基己基）酯磺酸鈉（AOT）溶解在70毫升正己烷中。接著以巴斯德（Pasteur）-吸管逐滴添加在1毫升蒸餾水中的1.6公克（10.00毫莫耳）無水 FeCl_3 之混合物。當添加完所有的氧化劑時，將所得溶液自超聲波浴中取出，且以手輕輕搖動，直到出現乳黃色沉澱物為止。接著將0.38毫升伸乙二氧基噻吩（EDOT）立即添加至乳液中。接著將所得混合物保持在10℃的旋轉蒸發器中1小時。當水浴溫度到達約20℃時開始聚合。之後將水浴溫度維持在30℃3小時。同時反應混合物轉變成綠色及接著轉變成黑色。接著將產物抽氣過濾且以乙醇及丙酮清洗。在100℃下隔夜乾燥，得到PEDOT的藍/黑色奈米粉末。

雖然已顯示及說明本發明目前較佳的具體例，但是應確實瞭解本發明不限於此，但是可在以下的申請專利範圍內另外以各種方式具體化及施行。

參考文獻

1. Goodenough, J. B.; Kim, Y. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 587.
2. Ellis, B. L.; Lee, K. T.; Nazar, L. F. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 691.
3. Ariyoshi, K.; Makimura, Y.; Ohzuku, T. *Lithium Ion Rechargeable Batteries*; Ozawa, K. Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009; Chapter 2.
4. Zhang, W. -M.; Wu, X. -L.; Hu, J. -S.; Guo, Y. -G.; Wan, L. -J. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 3941.
5. Gao, X. P.; Bao, J. L.; Pan, G. L.; Zhu, H. Y.; Huang, P. X.; Wu, F.; Song, D. Y. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 5547.
6. Nishijima, M.; Takeda, Y.; Imanishi, N.; Yamamoto, O. *J. Sol. Stat. Chem.* **1994**, 113, 205.
7. Nishijima, M.; Kagohashi, T.; Takeda, Y.; Imanishi, M.; Yamamoto, O. *J. Power Sour.* **1997**, 68, 510.
8. Rowsell, J. L. C.; Pralong, V.; Nazar, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8598.
9. Cabana, J.; Stoeva, Z.; Titman, J. J.; Gregory, D. H.; Palacin, M. R. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 1676.
10. Nishijima, M.; Tadokoro, N.; Takeda, Y.; Imanishi, N.; Yamamoto, O. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141, 2966.
11. Sun, Q.; Fu, Z. -W. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2008**, 11, A233.
12. Das, B.; Reddy, M. V.; Malar, P.; Osipowicz, T.; Rao, G. V. S.; Chowdari, B. V. R. *Solid State Ion.* **2009**, 180, 1061.
13. Kubiak, P.; Pfanzt, M.; Geserick, J.; Hörmann, U.; Hüsing, N.; Kaiser, U.; Wohlfahrt-Mehrens, M. *J. Power Sour.* **2009**, 194, 1099.

14. Borghols, W. J. H.; Wagemaker, M.; Lafont, U.; Kelder, E. M.; Mulder, F. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 17786.
15. Kodama, R.; Terada, Y.; Nakai, I.; Komaba, S.; Kumagai, N. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, A583.
16. Wei, M.; Wei, K.; Ichihara, M.; Zhou, H. *Electrochem. Commun.* **2008**, 10, 980.
17. Reddy, M. A.; Varadaraju, U. V. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 4557.
18. Han, J. -T.; Liu, D. -Q.; Song, S. -H. ; Kim, Y. ; Goodenough, J. B. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 4753.
19. Wendel, J.; Lerch, M.; Laqua, W. *J. Solid State Chem.* **1999**, 142, 163.
20. Orhan, E.; Tessier, F. Marchand, R. *Solid State Sci.* **2002**, 4, 1071.
21. Logvinovich, D.; Hejtmanek, J.; Knizek, K.; Marysko, M.; Homazava, N.; Tomes, P.; Aguiar, R.; Ebbinghaus, S. G.; Reller, A.; Weidenkaff, A. *J. Appl. Phys.* **2009**, 105, 023522.
22. Cabana, J.; Rouse, G.; Fuertes, A.; Palacin, M. R. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2402.
23. Cabana, J. ; Dupre, N. ; Grey, C. P. ; Subias, G. ; Caldes, M. T. ; Marie, A. -M. ; Palacin, M. R. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, A2246.
24. Elder, S. H. ; DiSalvo, F. J. *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1545.
25. Niewa, R.; Jacobs, H. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2053.
26. Brauer, G.; Weidlein J.; Strähle, J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 348, 298.
27. Clarke, S. J.; Chalker, P. R.; Holman, J. H.; Michie, C. W.; Puyet, M.; Rosseinsky, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3337.
28. Weishaupt M.; Strähle, J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 429, 261.
29. Lummey, M. -W.; Dronskowski, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2173.
30. Larson, A. C.; von Dreele, R. B. *General Structure Analysis System*; Los Alamos

National Laboratory, 1994.

31. Wang, Y.; Lesterb, E.; Gregory, D. H. *J. Mater. Sci.* **2007**, 42, 6779.
32. Bedanta, S.; Kleemann, W. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2009**, 42, 013001.
33. Kim, Y.; Woodward, P. M.; Baba-Kishi, K. Z.; Tai, C. W. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 1267.
34. Megaw, H. D. *Mater. Res. Bull.* **1971**, 6, 1007.
35. Schilling, H.; Lerch, M.; Borger, A.; Berker, K. -D.; Wolff, H.; Dronskowski, R.; Bredow, T.; Tovar, M.; Baetz, C. *J. Sol. Stat. Chem.* **2006**, 179, 2416.
36. Sharma, N.; Shaju, K.M.; Rao, G. V. S.; Chowdari, B. V. R.; Dong, Z. L.; White, T. *J. Chem. Mater.* **2004**, 16, 504.
37. Kim, S. -S.; Ogura, S.; Ikuta, H.; Uchimoto, Y.; Wakihara, M. *Solid State Ion.* **2002**, 146, 249.
38. Yong-Jun Li, Wei-Jun Huang, and Shi-Gang Sun, *Angewandte Chemie*, 118, 2599 (2006).
39. Fedorkovaa, A.; Orinakovab, R.; Orinakb, A.; Taliana, I.; Heilec, A.; Wiemhöferd, H.D.; Kanianskya, D. and Arlinghausc, H.F. *Journal of Power Sources*, **2010**, 195, 3907.
40. Ge, Y.; Yan. X.; Liu, J.; Zhang, X.; Wang, J.; He, X.; Wang, R. and Xie, H. *Electrochimica Acta*, **2010**, 55, 5886.
41. Robertsa, M.R.; Vitinsb, G.; Wown, J.R. *Journal of Power Sources*, **2008**, 179, 754.
42. Kim, Y. and Woodward, P.M. *Journal of Solid State Chemistry*, **2007**, 180, 3224.
43. Zhang, L.; Xu, Y.; Jin, D. and Xie, Y. *Chemistry of Materials*, **2009**, 21, 5681.
44. Papakondylis, A. and Sautet, P. *Journal of Physical Chemistry*, **1996**, 100, 10681.
45. Deiss, E. *Electrochimica Acta*, **2005**, 50, 2927.

【圖式簡單說明】

本發明係在考慮其以下的詳細說明時而更加瞭解，且使除了上述所提出的該等目的以外的其他目的變得顯而易見。該等說明參考附加的圖式，其中：

圖 1：NbNO 的晶體結構²⁸。

圖 2：NbOCl₃(NH₃)_x 的 TG、DTG 及 DTA 曲線。

圖 3：藉由在不同的溫度下在 NbOCl₃ 與 NH₃ 之間的反應所獲得的產物的 XRD 圖案，實線及點直線分別標記 NbN (PDF # 38-1155) 及 NbO (PDF # 42-1125) 的 XRD 波峰位置。

圖 4：不同樣品（參考表 3）的 XRD 圖案，星號標記符合 LiNbO₃ 的雜質波峰；

圖 4a：從 15° 至 70° 的角範圍；

圖 4b：從 24° 至 37.5° 的角範圍。

圖 5：來自以下數據之 NbN_{0.7(1)}O_{1.3(1)} 的里特維爾德細化圖：

圖 5a：XRD 數據；

圖 5b：中子繞射數據。

圖 6：1 號樣品的 SEM（a 和 b）、TEM（c 和 d）及 ED（e）。

圖 7：樣品的 SEM，（a）純的 3 號樣品；（b）經碳塗佈的 3 號樣品。

圖 8：TEM 及 ED 圖，（a）、（b）和（e）純的 3 號樣品；（c）、（d）和（f）經碳塗佈的 3 號樣品。

圖 9：NbN_{0.7(1)}O_{1.3(1)}的就地溫度依賴性 XRD 圖案，（a）從 34.6 至 36.8 度的角範圍；（b）從 50.2 至 53.2 度的角範圍。

圖 10：NbN_{0.7(1)}O_{1.3(1)}的 TG 及 DTA。

圖 11：純 NbN_{0.7(1)}O_{1.3(1)}在不同的電壓窗區中的電壓對容量輪廓及對應之微差容量圖。（a）和（b）電壓 0.01-3 伏特；（c）和（d）電壓 1-3 伏特。所有的循環係在 10 毫安培/公克之電流密度下進行。

圖 12：具有 4.3 重量 % 之碳塗層的 NbN_{0.7(1)}O_{1.3(1)}在不同的電壓窗區中的電壓對容量輪廓及對應之微差容量圖。（a）和（b）電壓 0.01-3 伏特；（c）和（d）電壓 1-3 伏特。所有的循環係在 10 毫安培/公克之電流密度下進行。

圖 13：在不同的磁場所測量之奈米級 NbN_{0.7(1)}O_{1.3(1)}的磁化率之溫度依賴性。

圖 14：用於製造摻雜氮的化合物之氮解設置的圖式代表。

圖 15：MoO₃奈米纖維的粉末 XRD 圖案。

圖 16：在不同的溫度下氮解所獲得的一系列樣品的粉末 XRD 圖案。

圖 17a：在 GITT 測量中的一個單電流脈衝 I_P之曲線；圖 17b：MoO₃（頂部）及摻雜氮的 MoO₃（底部）之 GITT 測量；圖 17c：在首次放電期間的 MoO₃（方點）及摻雜氮的 MoO₃（圓點）之 D^{GITT}的相對量圖形。

圖 18：表 1 的 1 號、2 號及 3 號樣品的最先十次循環中的

恆電流循環曲線。

圖 19：在不同的溫度程序下氨解 Li_2MoO_4 所獲得的產物的粉末 XRD 圖案。

圖 20： Li_2MoO_4 與在 480°C 下以 NH_3 處理 10 小時之樣品（樣品 B）的 XRD 圖案之比較。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100112467

H01M 4/13 (2010.01)

※申請日：100 年 04 月 11 日

※IPC 分類：

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

過渡金屬氧氮化物及摻雜氮的過渡金屬氧化物

Transition metal oxidenitrides and nitrogen-doped transition metal oxides

二、中文發明摘要：

一種包含導體及電極塗層的電極，該電極塗層包含呈奈米粒子形式的式 $\text{Li}_x\text{T}^{\text{I}}_m\text{T}^{\text{II}}_n\text{N}_y\text{O}_z$ 之過渡金屬 (T) 氧氮化物作為電子活性材料，其中 $x=0-3$ ， $y+z=2-4$ ， $y>0$ ， $z\geq 0.25$ ， $m+n=1$ ， $m=0-1$ ， $n=0-1$ ， T^{I} 及 T^{II} 二者為 IVB、VB、VIB 和 VIIB 族及 3d、4d 和 5d 週期之過渡金屬，特別為選自 Zr、Nb、Mo、Ti、V、Cr、W、Mn、Ni、Co、Fe 及 Cu 之過渡金屬。取決於過渡金屬種類、其氧化態及 Li 含量而定，可將此等材料分別用作為陽極材料或作為陰極材料。

三、英文發明摘要：

An electrode comprises a conductor and an electrode coating, said electrode coating comprising as electronically active material a transition metal (T) oxidenitride of formula $\text{Li}_x\text{T}^{\text{I}}_m\text{T}^{\text{II}}_n\text{N}_y\text{O}_z$ in form of nanoparticles, wherein $x = 0 - 3$, $y + z = 2 - 4$, $y > 0$, $z \geq 0.25$, $m+n = 1$, $m = 0-1$, $n = 0-1$, T^{I} and T^{II} both being transition metals of the groups IVB, VB, VIB and VIIB, and periods 3d, 4d and 5d, in particular transition metals selected from Zr, Nb, Mo, Ti, V, Cr, W, Mn, Ni, Co, Fe and Cu. Dependent on the kind of transition metal, its oxidation state and the Li content, such materials may be used as anode materials or as cathode materials, respectively.

七、申請專利範圍：

1.一種電極，其包含導體及電極塗層，該電極塗層包含呈奈米粒子形式的式 $\text{Li}_x\text{T}^{\text{I}}_m\text{T}^{\text{II}}_n\text{N}_y\text{O}_z$ 之過渡金屬（T）氮化物作為電子活性材料，其中 $x=0-3$ ， $y+z=2-4$ ， $y>0$ ， $z\geq 0.25$ ， $m+n=1$ ， $m=0-1$ ， $n=0-1$ ， T^{I} 及 T^{II} 二者為IVB、VB、VIB和VIIB族或3d、4d和5d週期之過渡金屬。

2.根據申請專利範圍第1項之電極，其中 $y+z=2-3$ ， $z=0.25-2$ ， T^{I} 及 T^{II} 二者為IVB、VB、VIB和VIIB族及3d、4d和5d週期之過渡金屬。

3.根據申請專利範圍第1或2項之電極，其中 T^{I} 為4d或5d週期之過渡金屬，特別為4d週期之過渡金屬，及 T^{II} 為3d週期之過渡金屬。

4.根據申請專利範圍第1項之電極，其中 T^{I} 及 T^{II} 係選自Zr、Nb、Mo、Ti、V、Cr、Mn、Fe及Cu。

5.根據申請專利範圍第1項之電極，其中 T^{I} 及 T^{II} 係呈其最高氧化態，及 x 為0。

6.根據申請專利範圍第1項之電極，其中 m 為0.5至1，及 n 為0.5至0。

7.根據申請專利範圍第1項之電極，其中 $m=1$ ，及 $n=0$ 。

8.根據申請專利範圍第1項之電極，其中該奈米微粒電子活性材料係經導電塗佈，特別以熱解可獲得的碳質產物塗佈。

9.根據申請專利範圍第1項之電極，其中該奈米微粒

電子活性材料係以熱解可獲得的碳質產物黏結。

10.根據申請專利範圍第1項之電極，其中該奈米微粒電子活性材料係以奈米微粒導電性黏結劑黏結。

11.根據申請專利範圍第1項之電極，其中 T^I 係選自Mo、Ti、V、Cr、Mn、W、Ni及Co，及其中 $y < 1/10$ ($y+z$)。

12.根據申請專利範圍第1項之電極，其中該電極材料包含奈米微粒導電性填充劑。

13.一種鋰離子電池，其包含至少一種申請專利範圍第1至12項中任一項之電極。

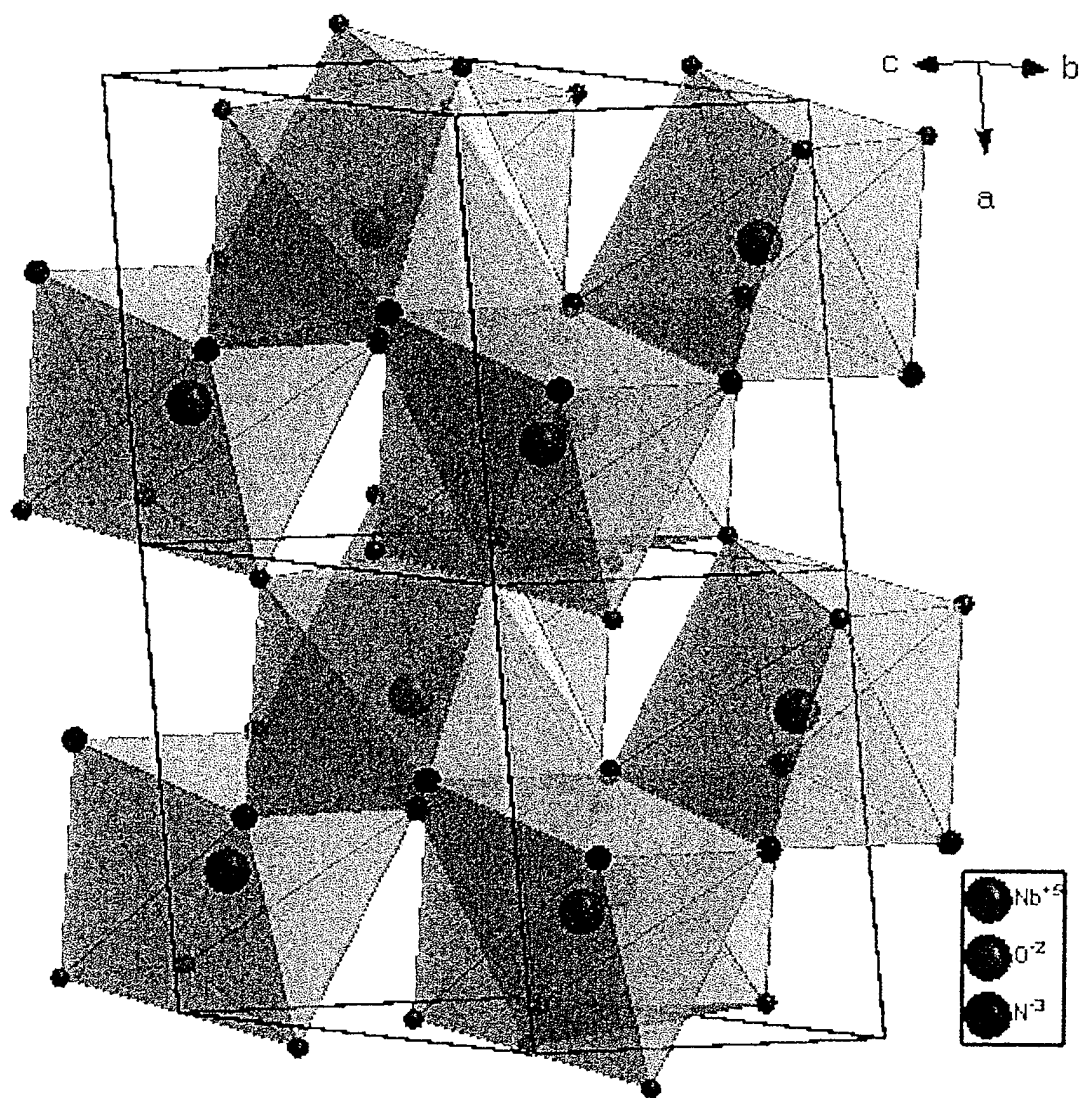


圖 1

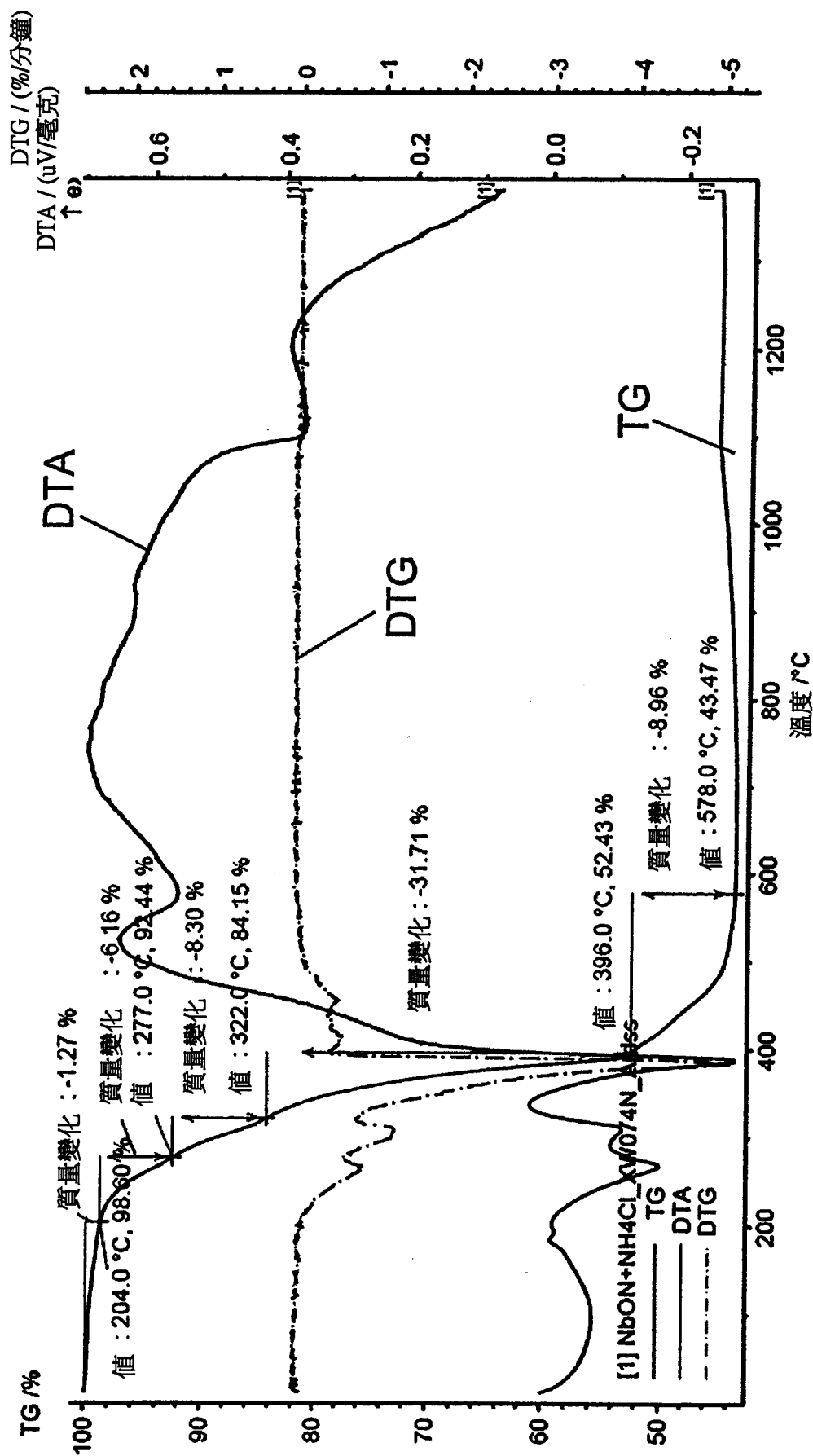


圖2

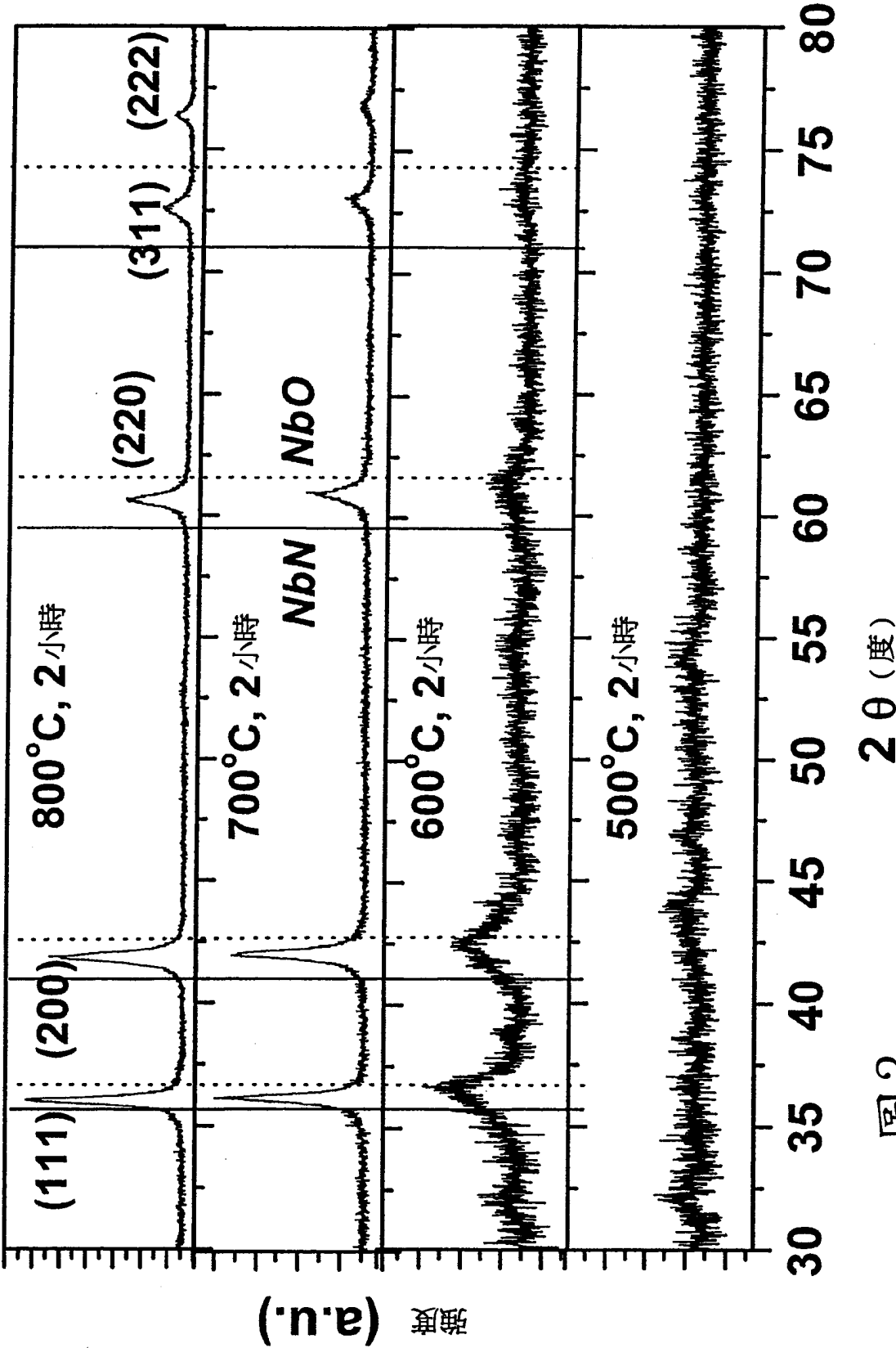


圖3

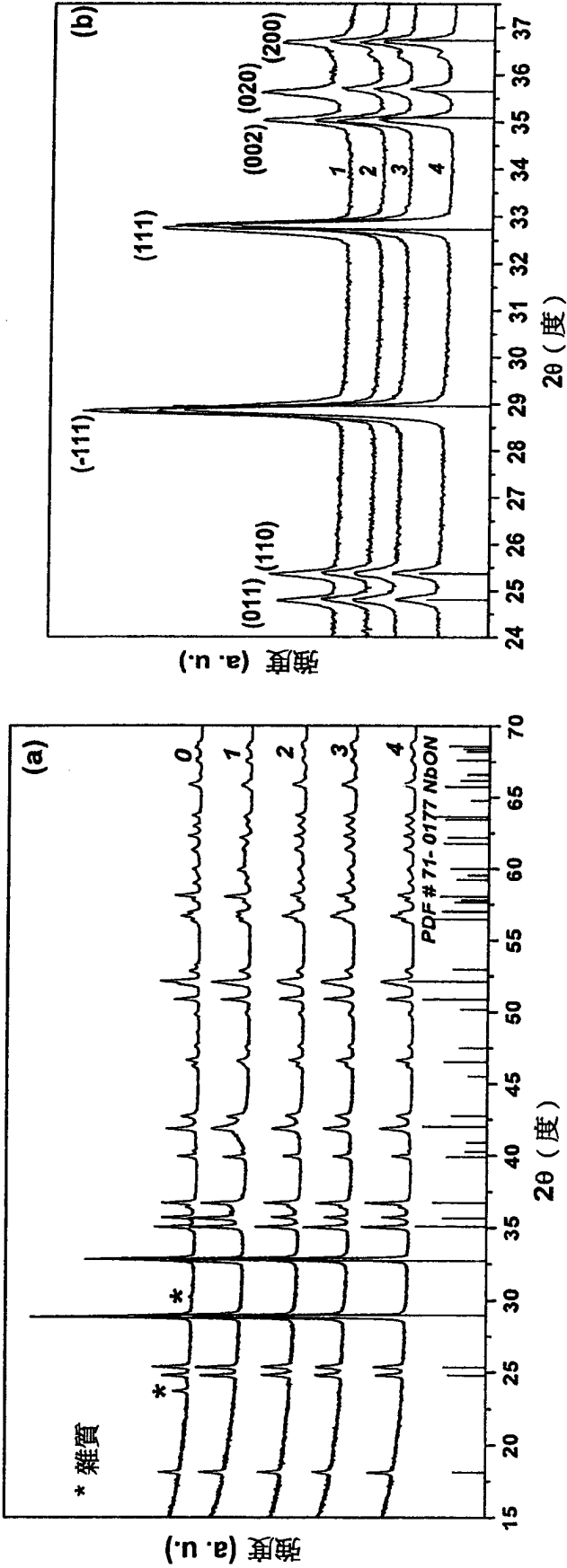


圖 4b

圖 4a

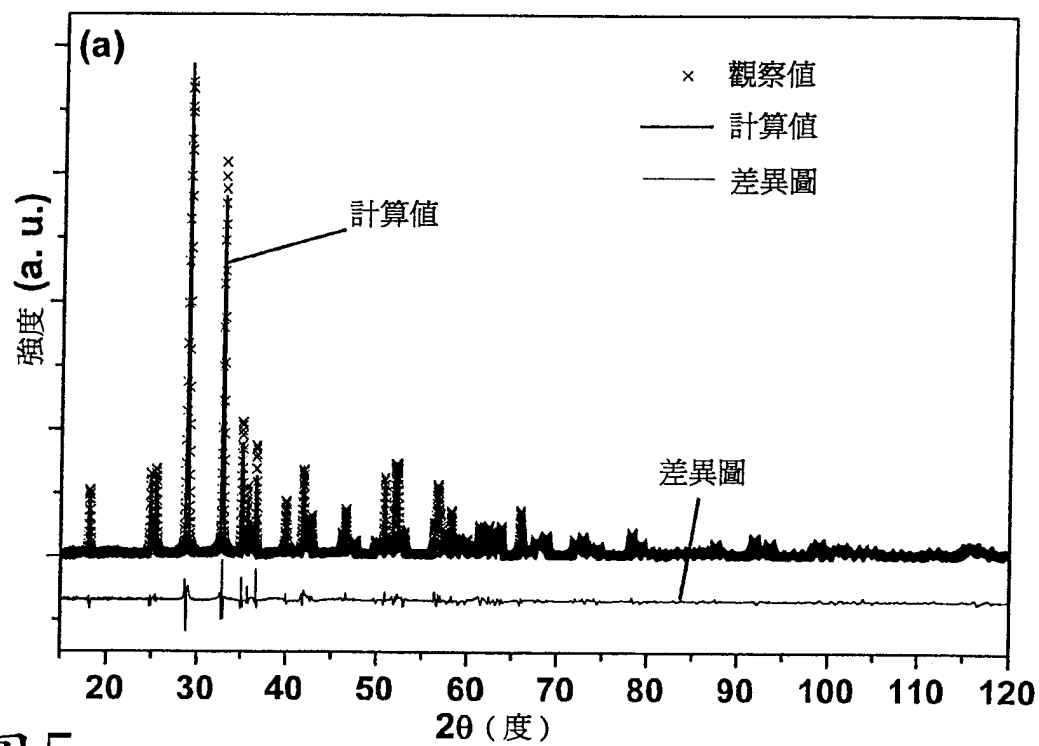


圖5a

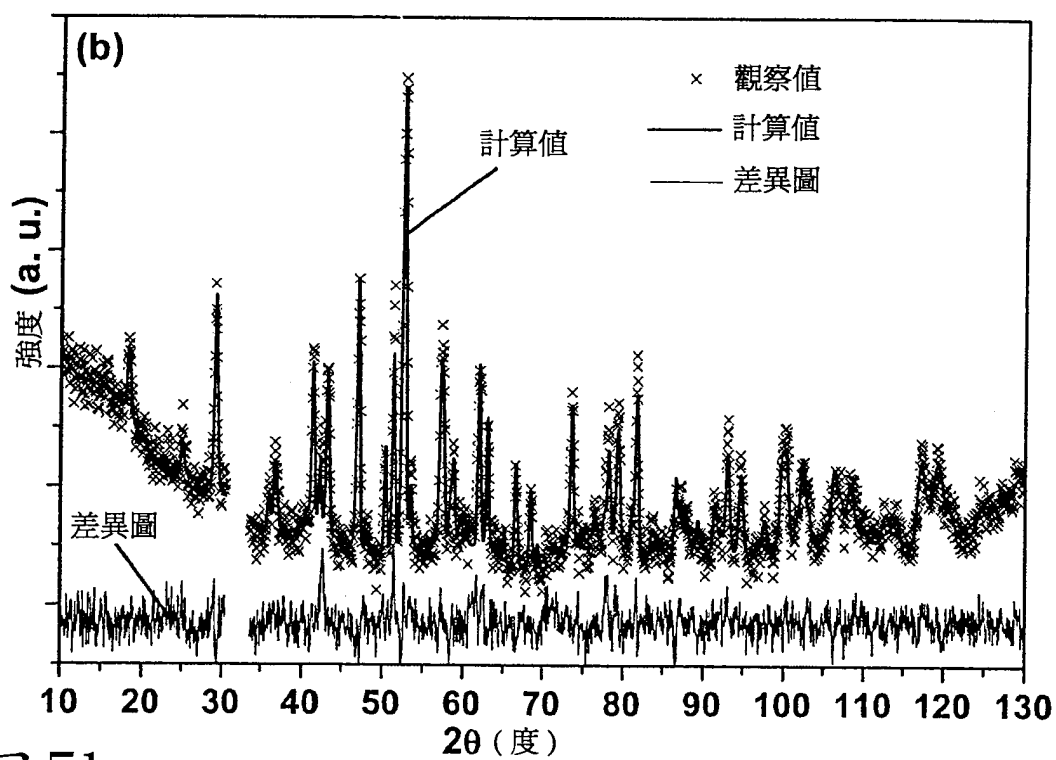


圖5b

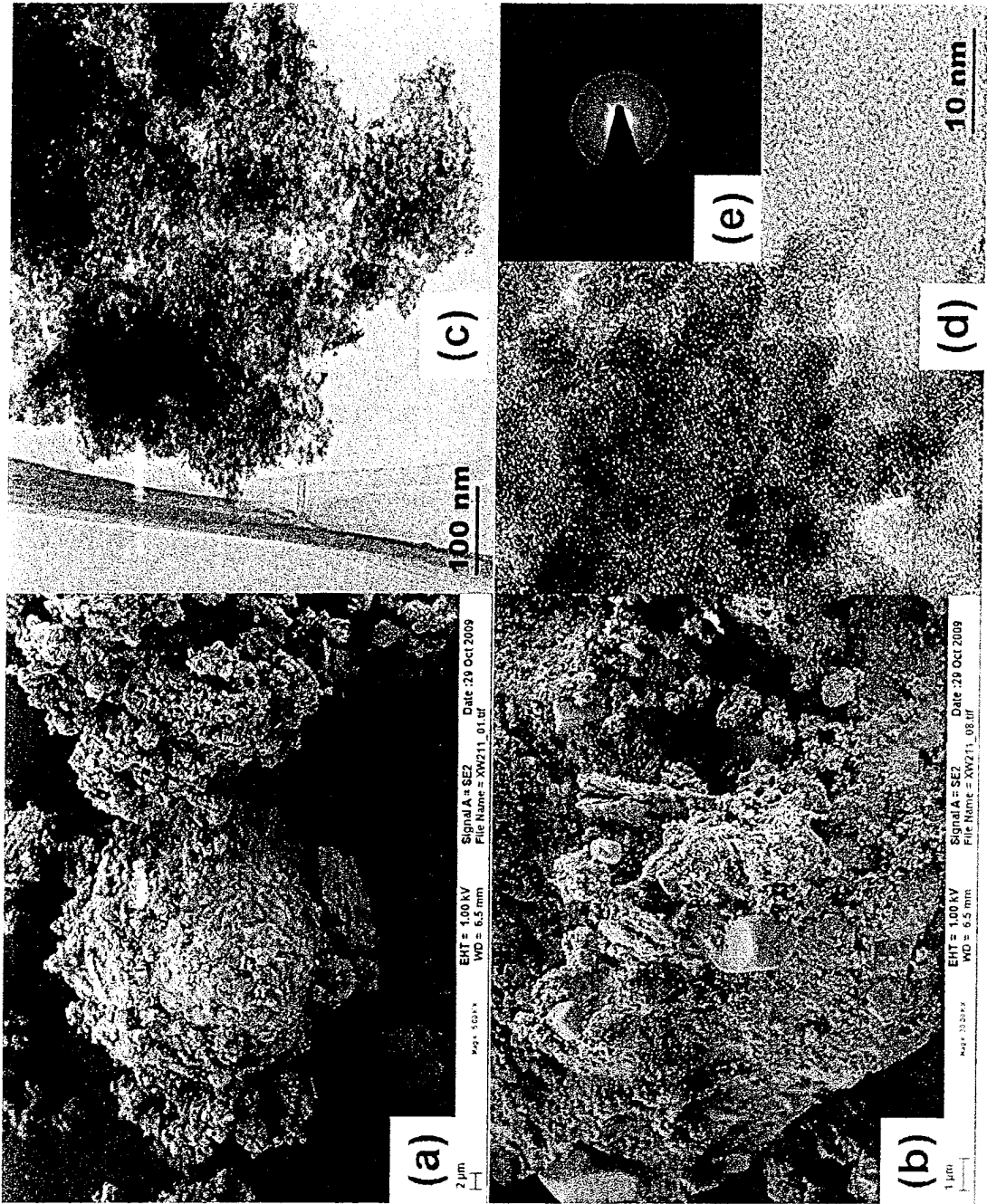


圖6

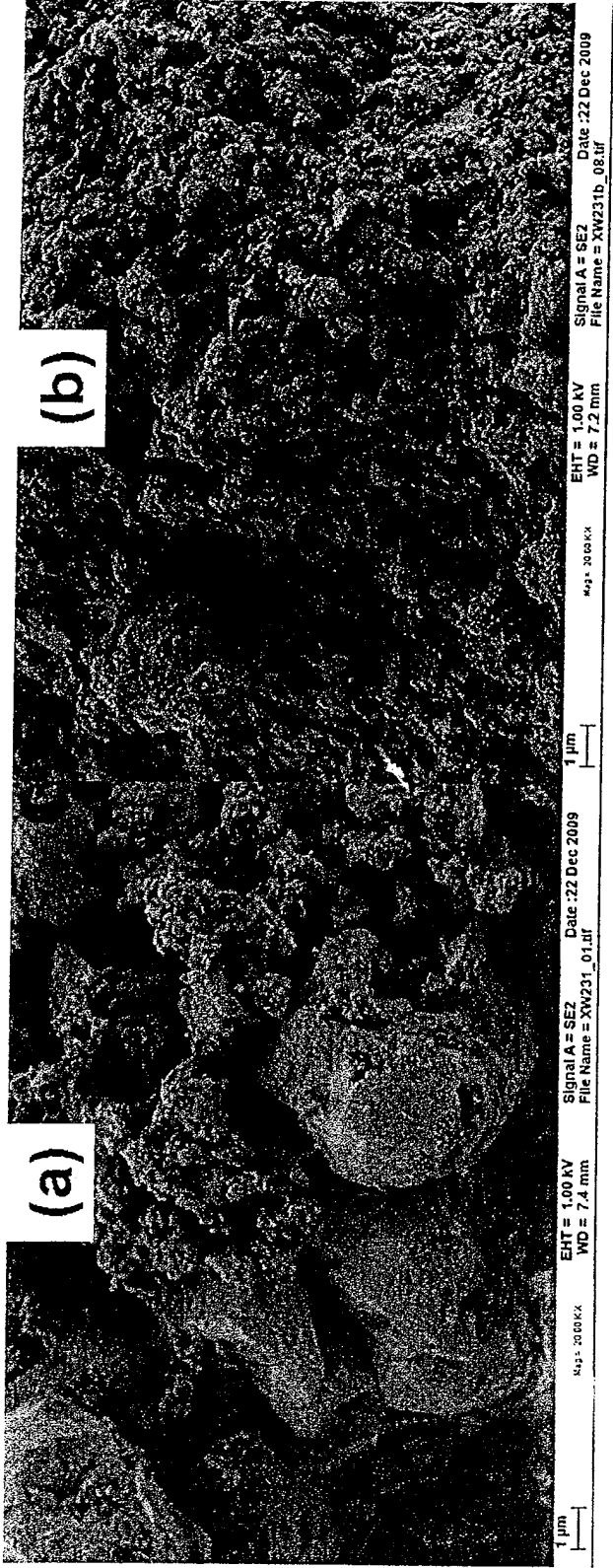


圖7

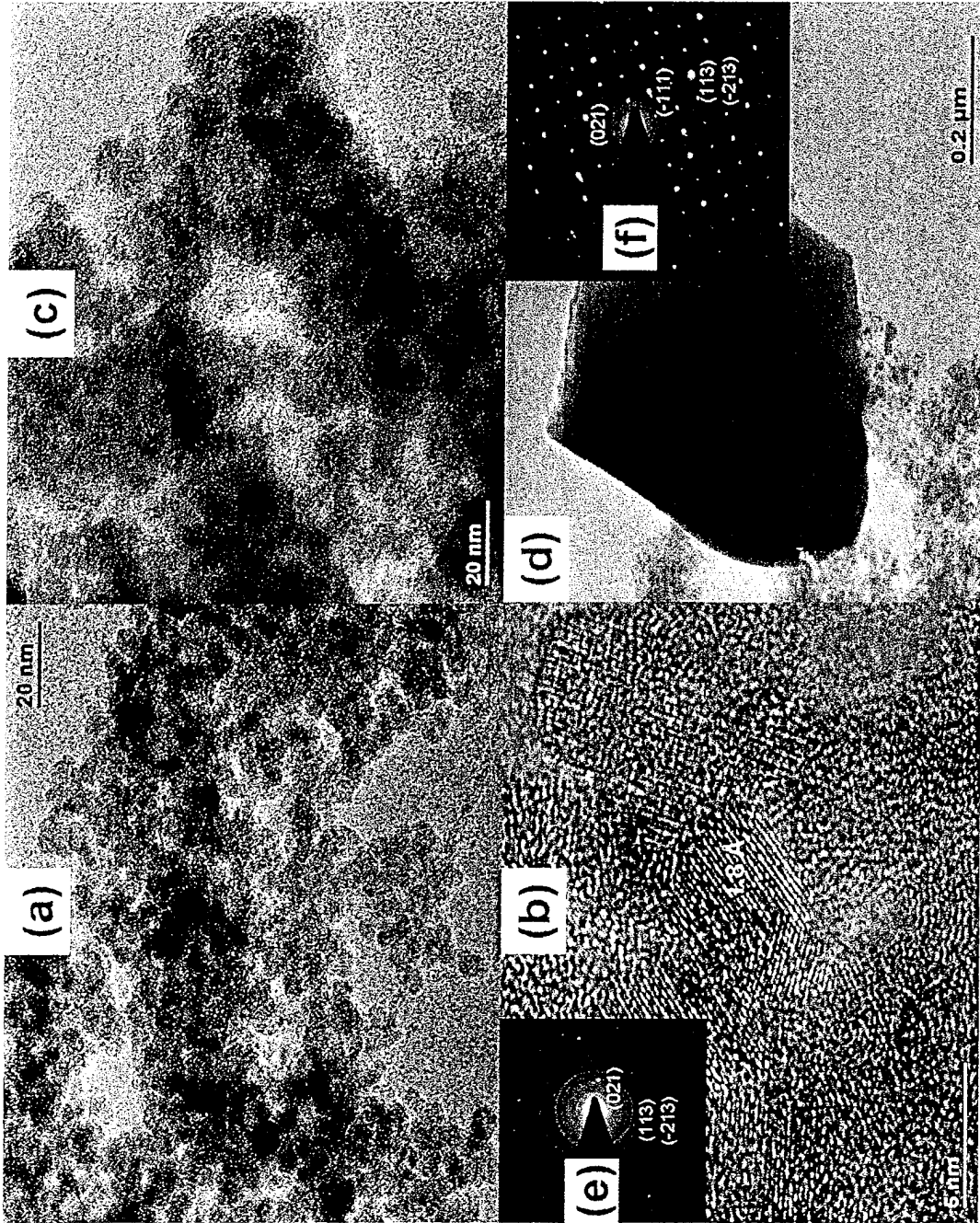


圖 8

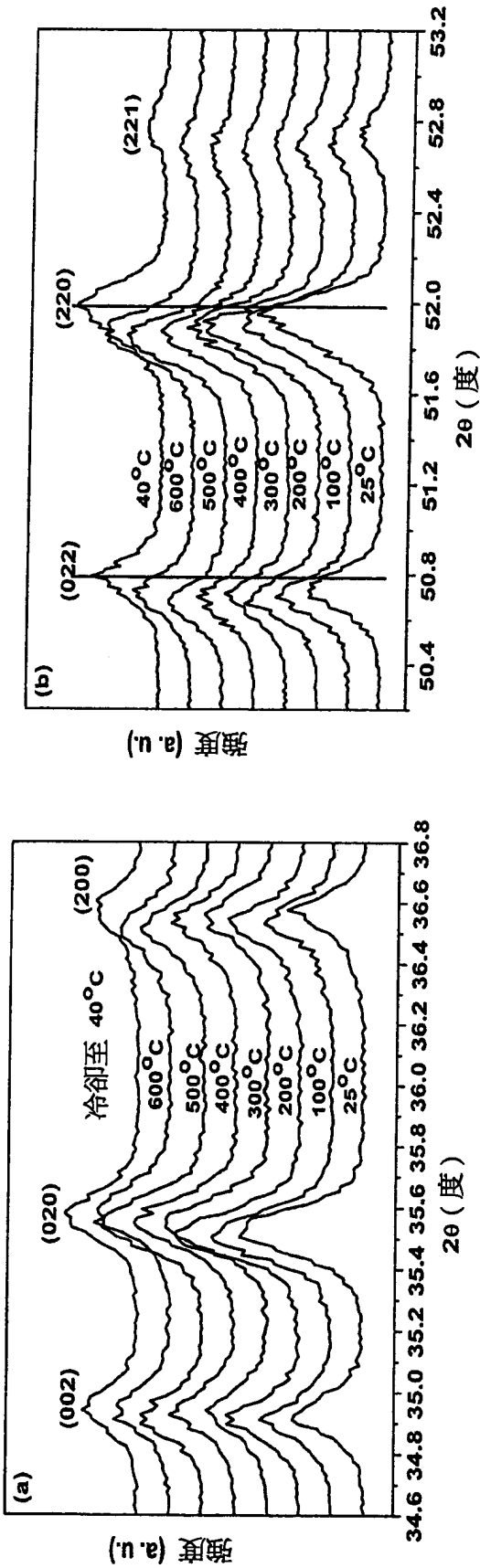


圖9

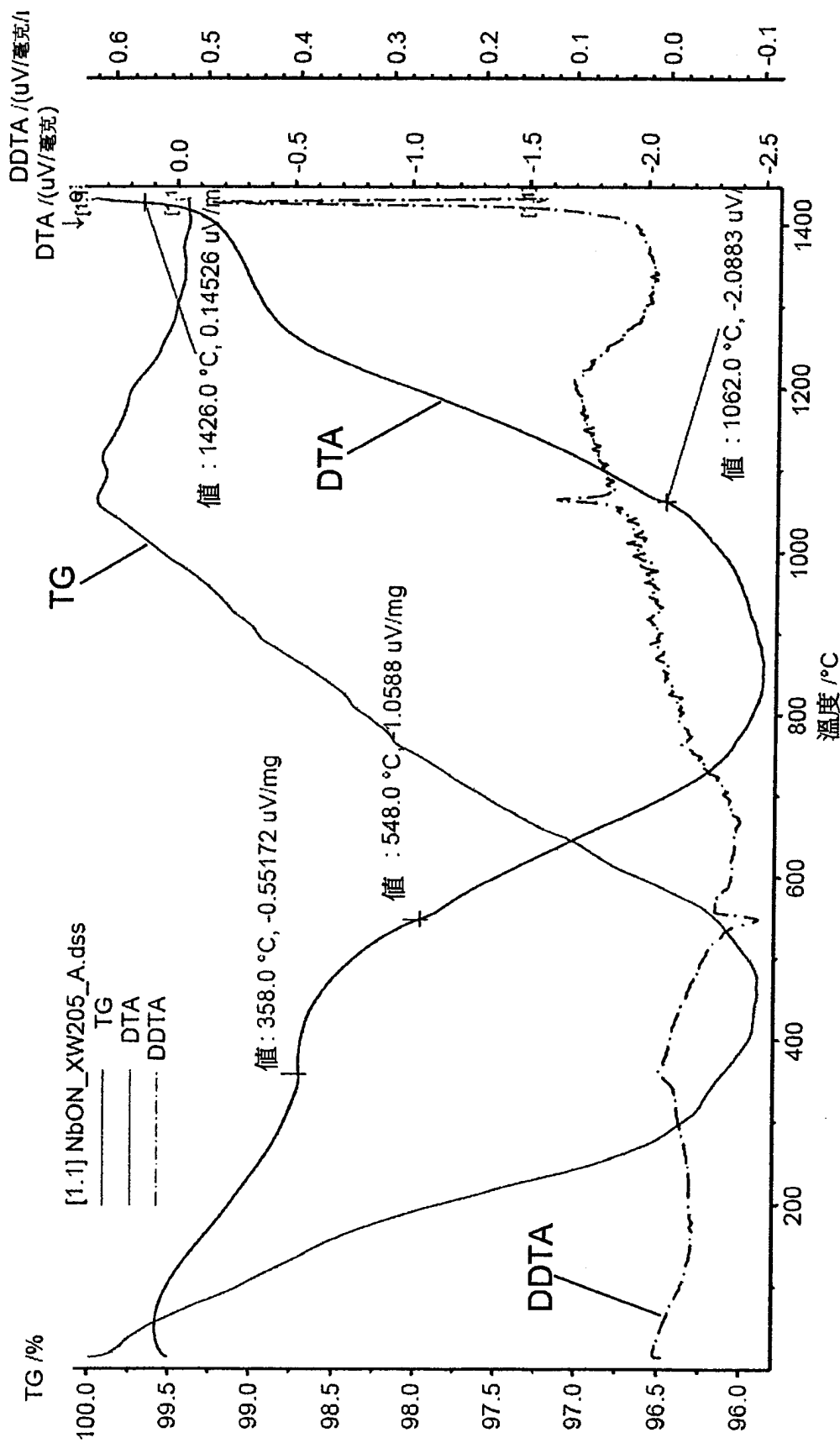


圖10

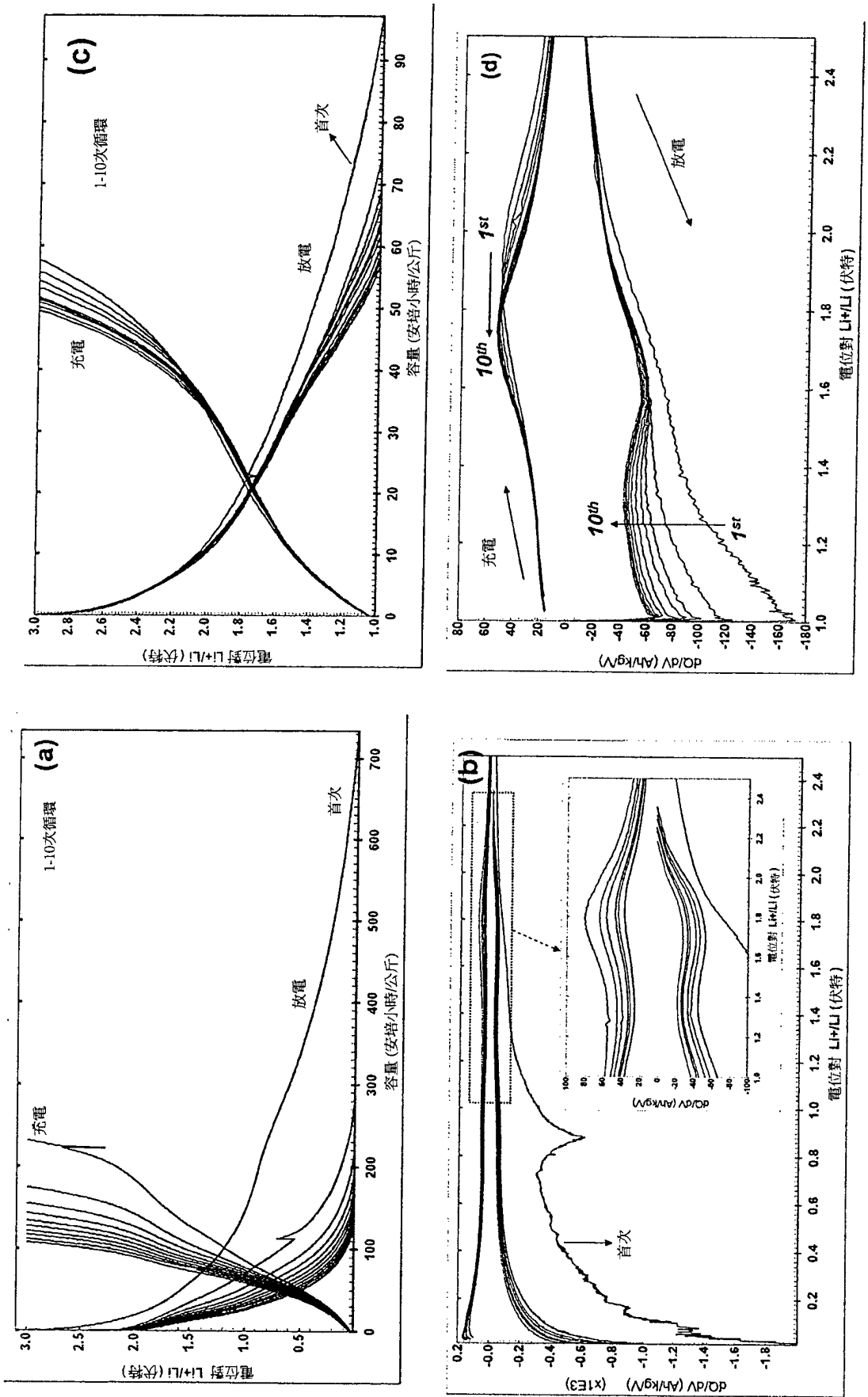


圖11

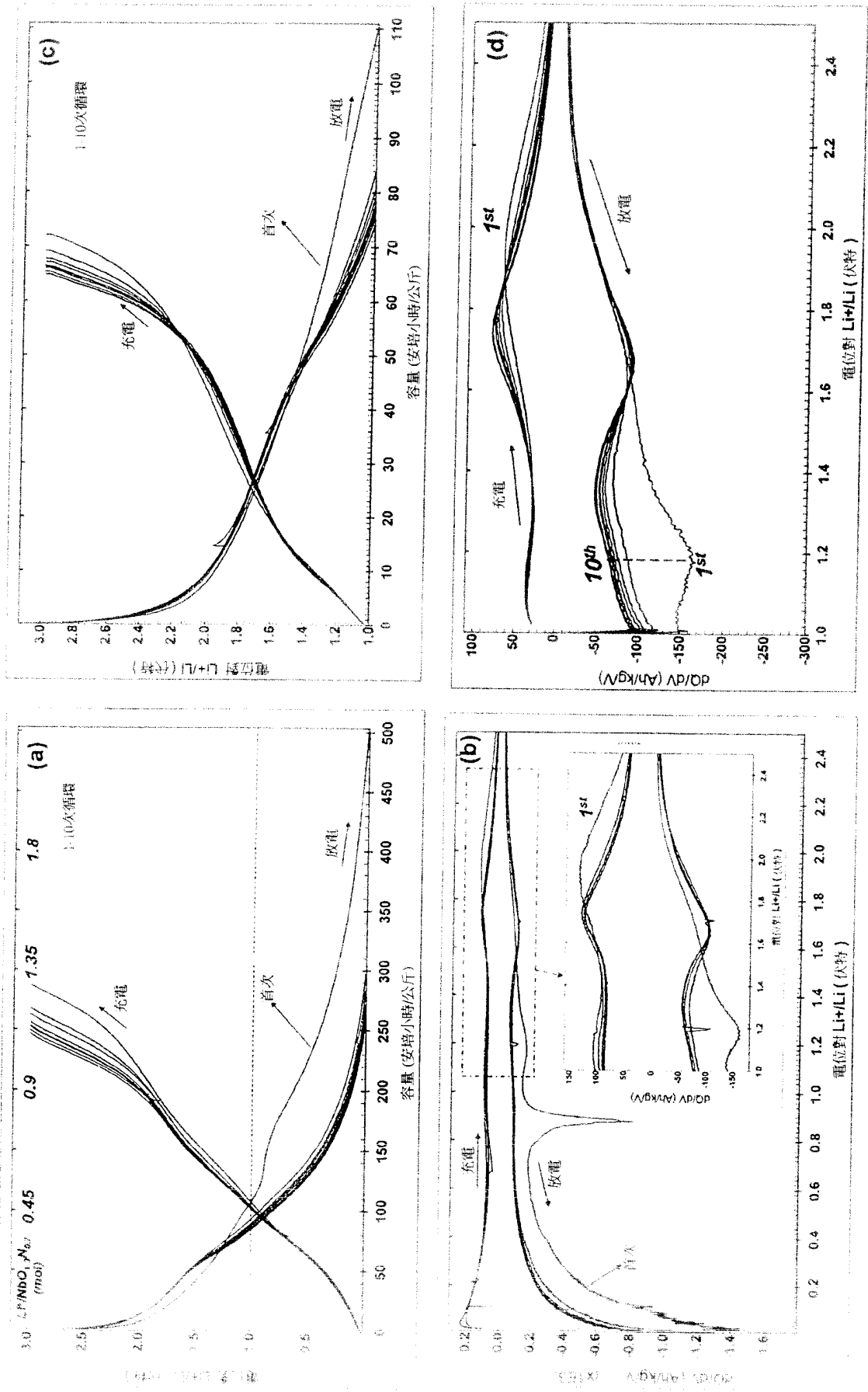


圖12

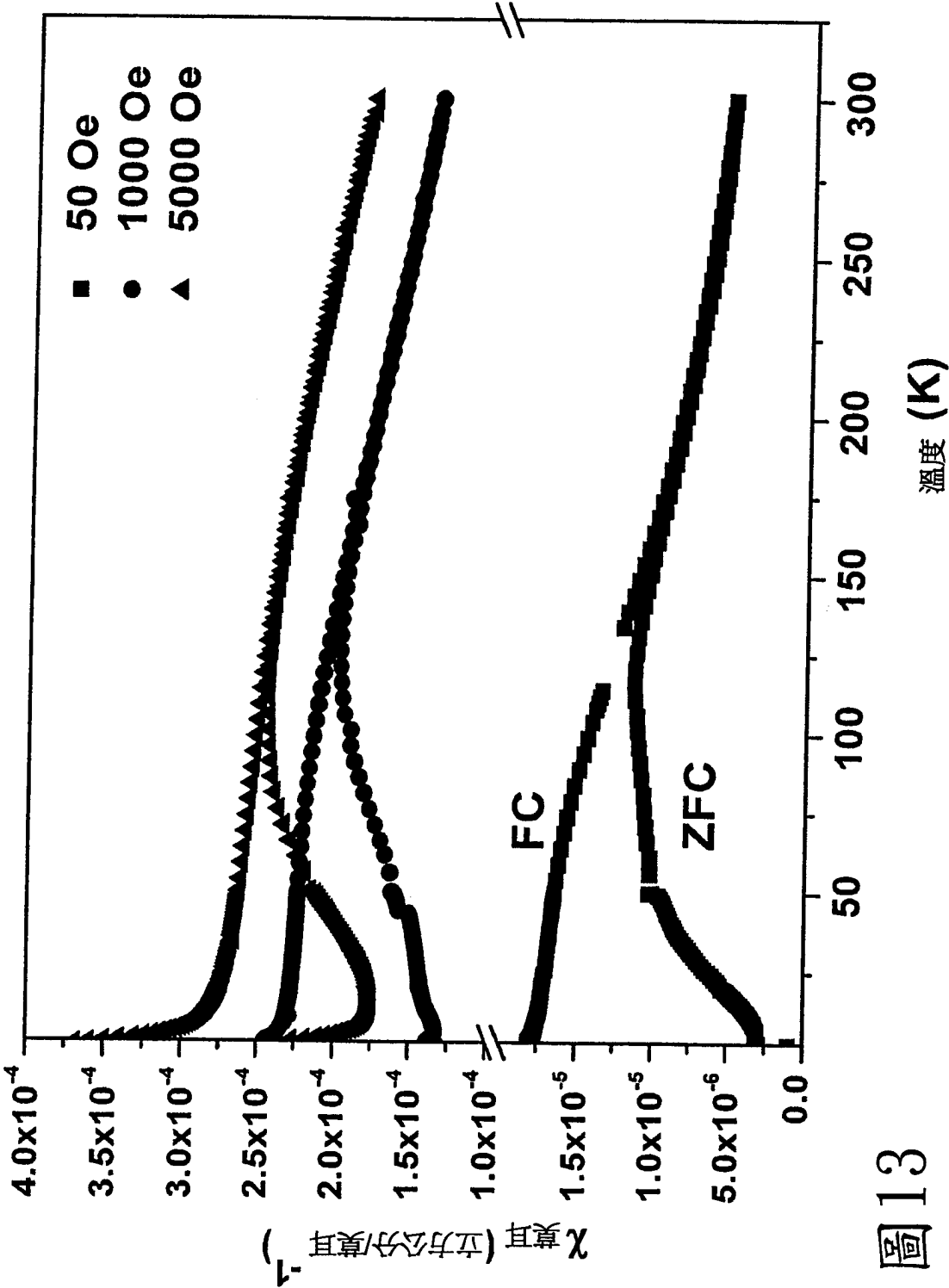


圖13

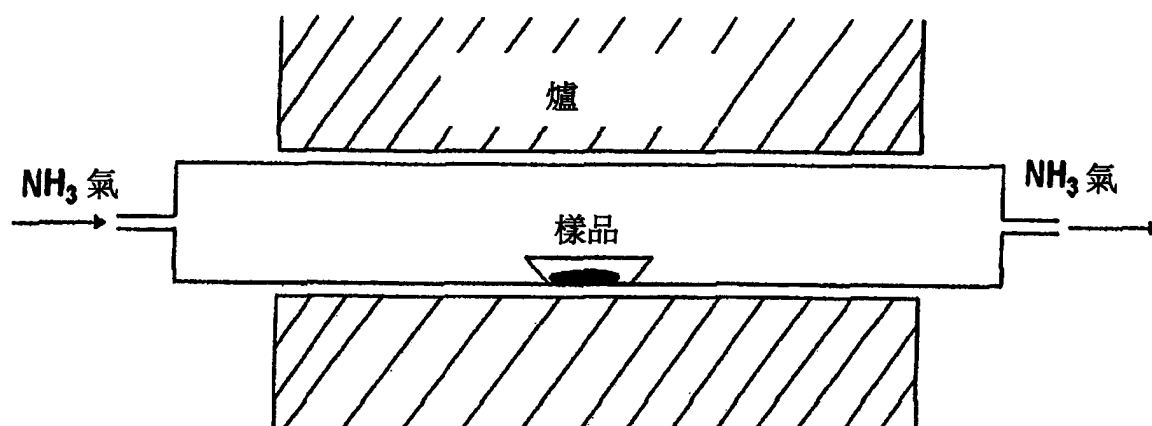


圖 14

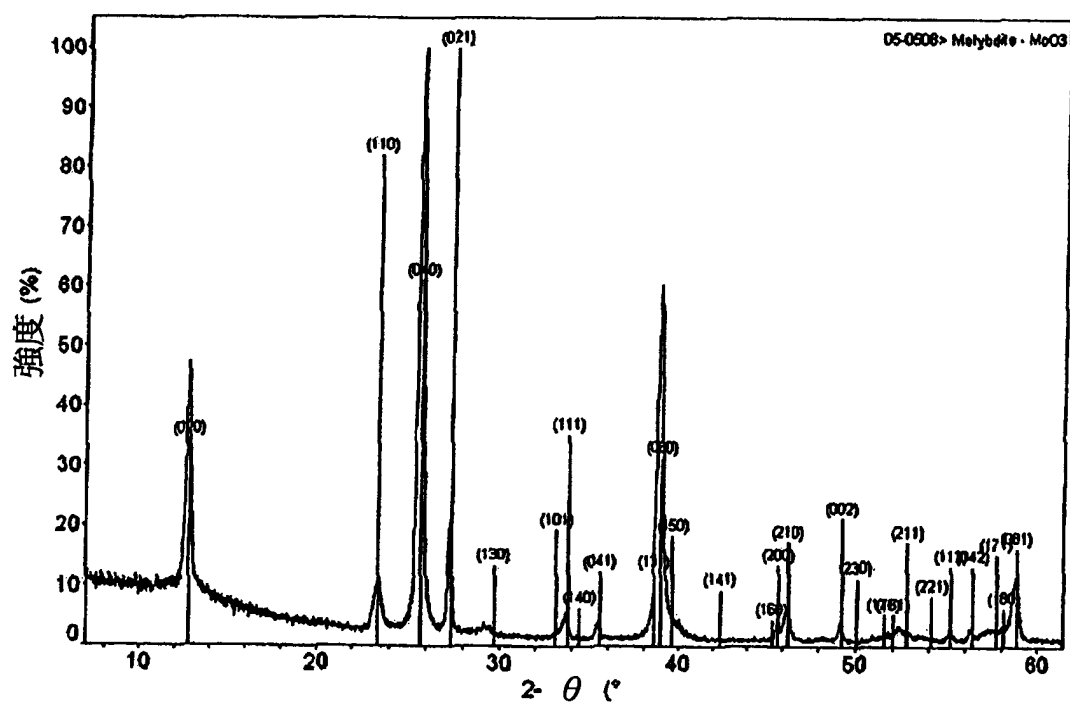


圖 15

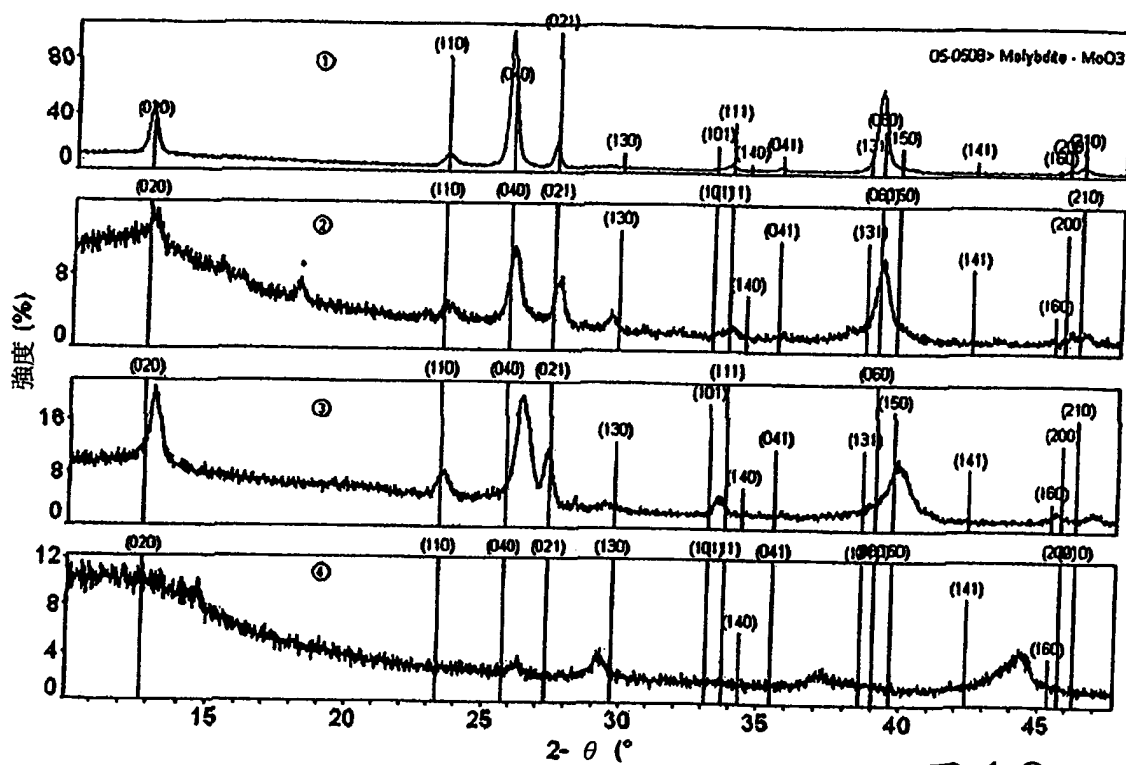


圖 16

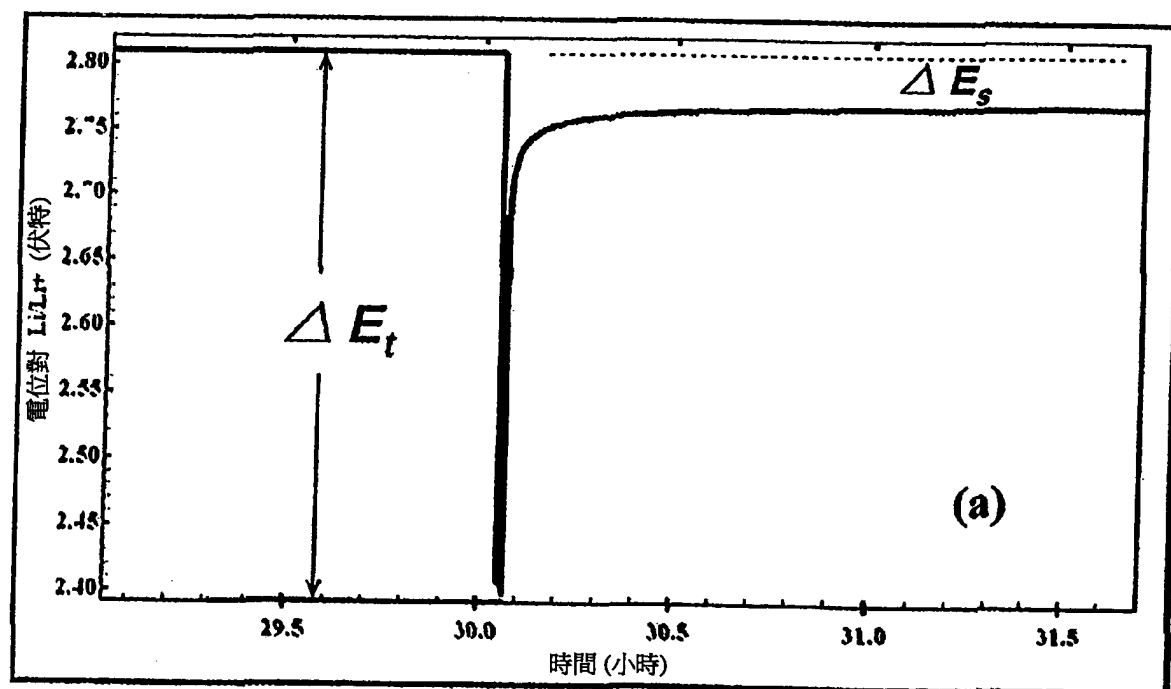


圖 17a

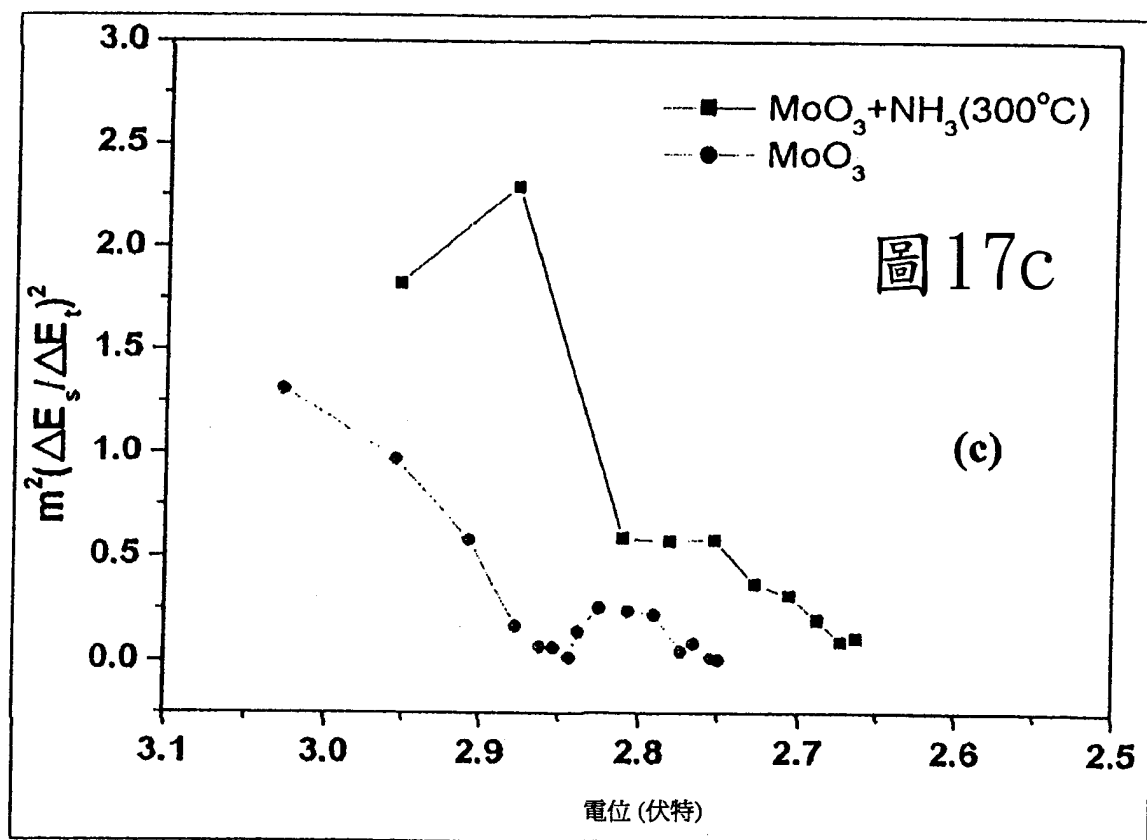
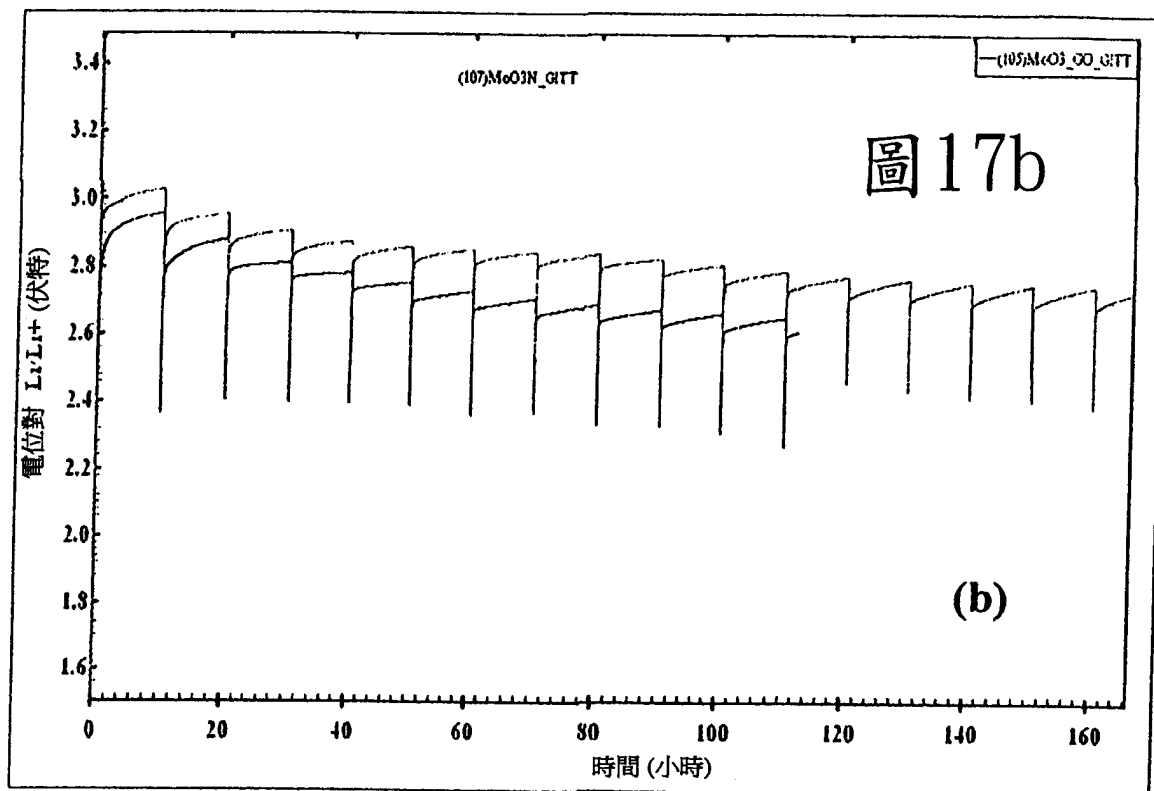


圖 18a

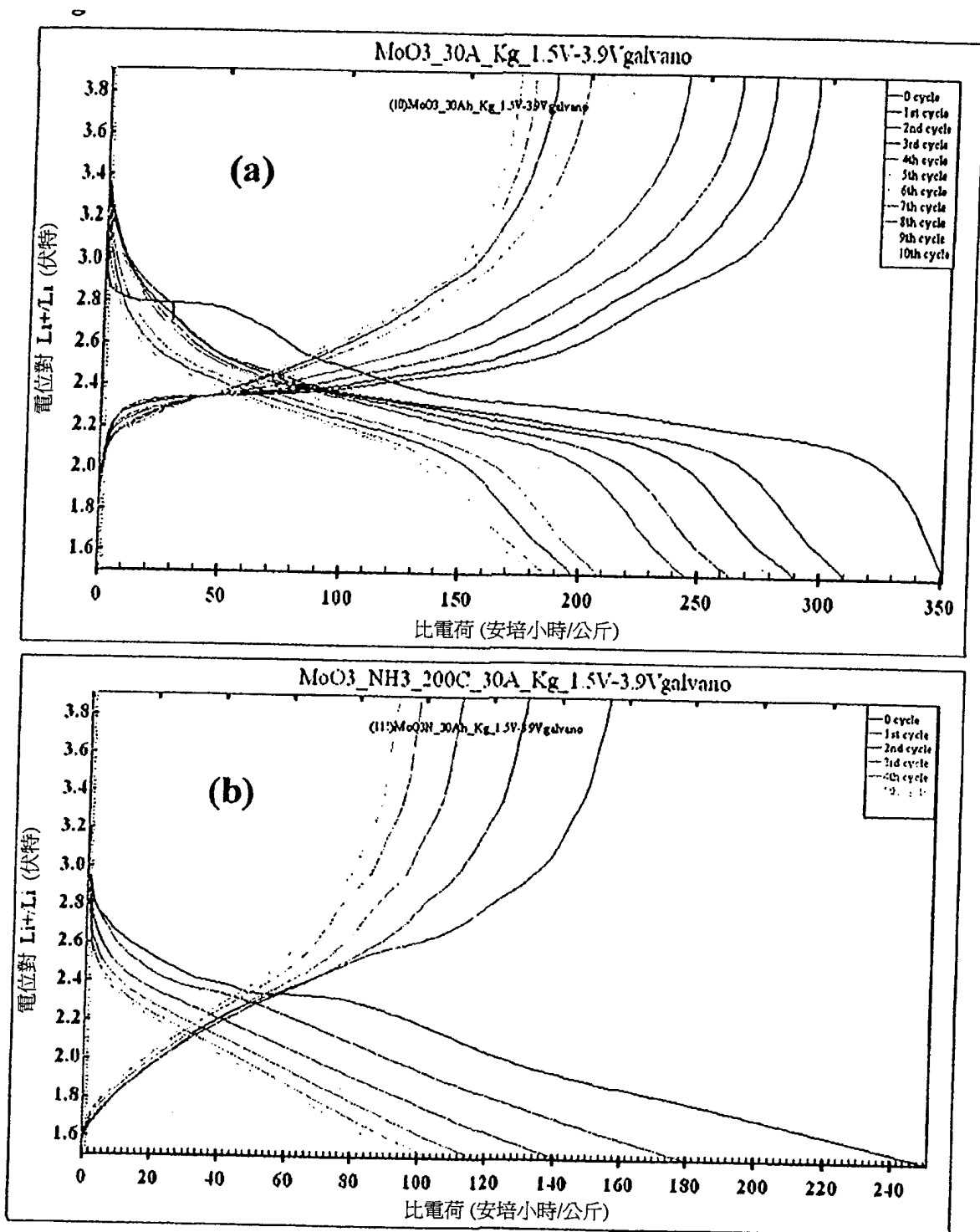


圖 18b

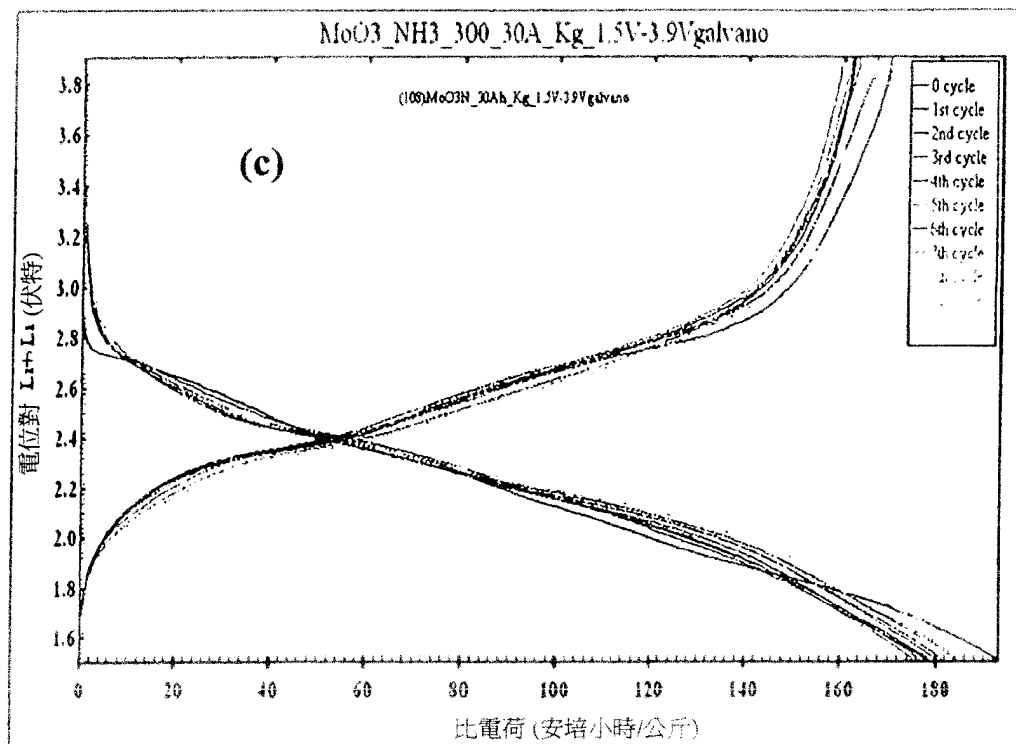


圖 18c

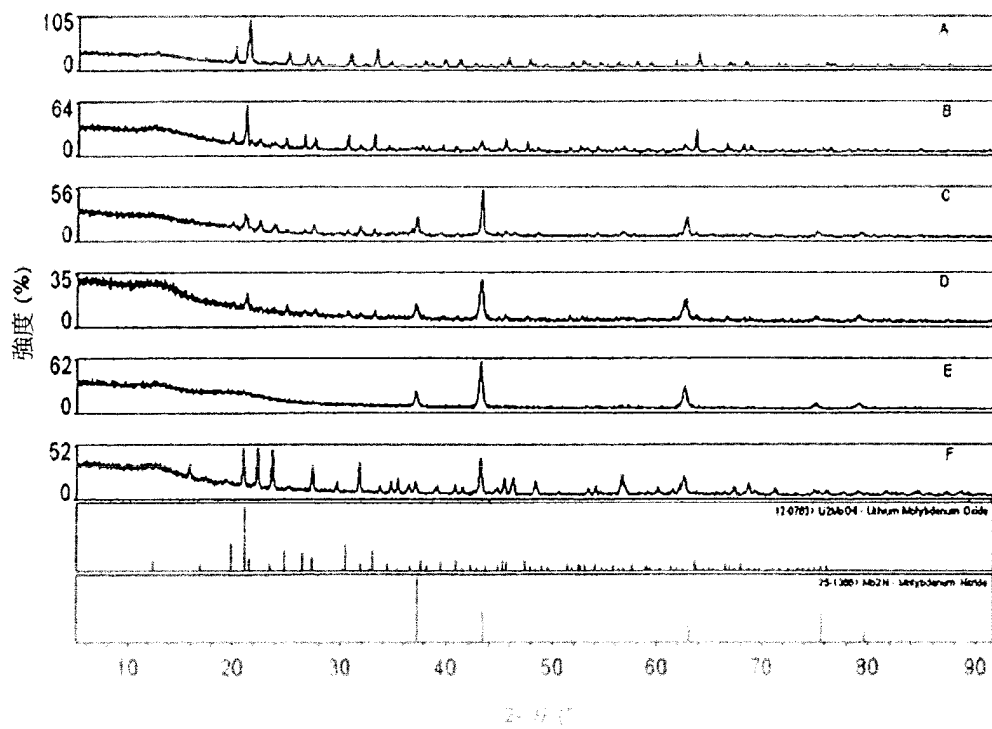


圖 19

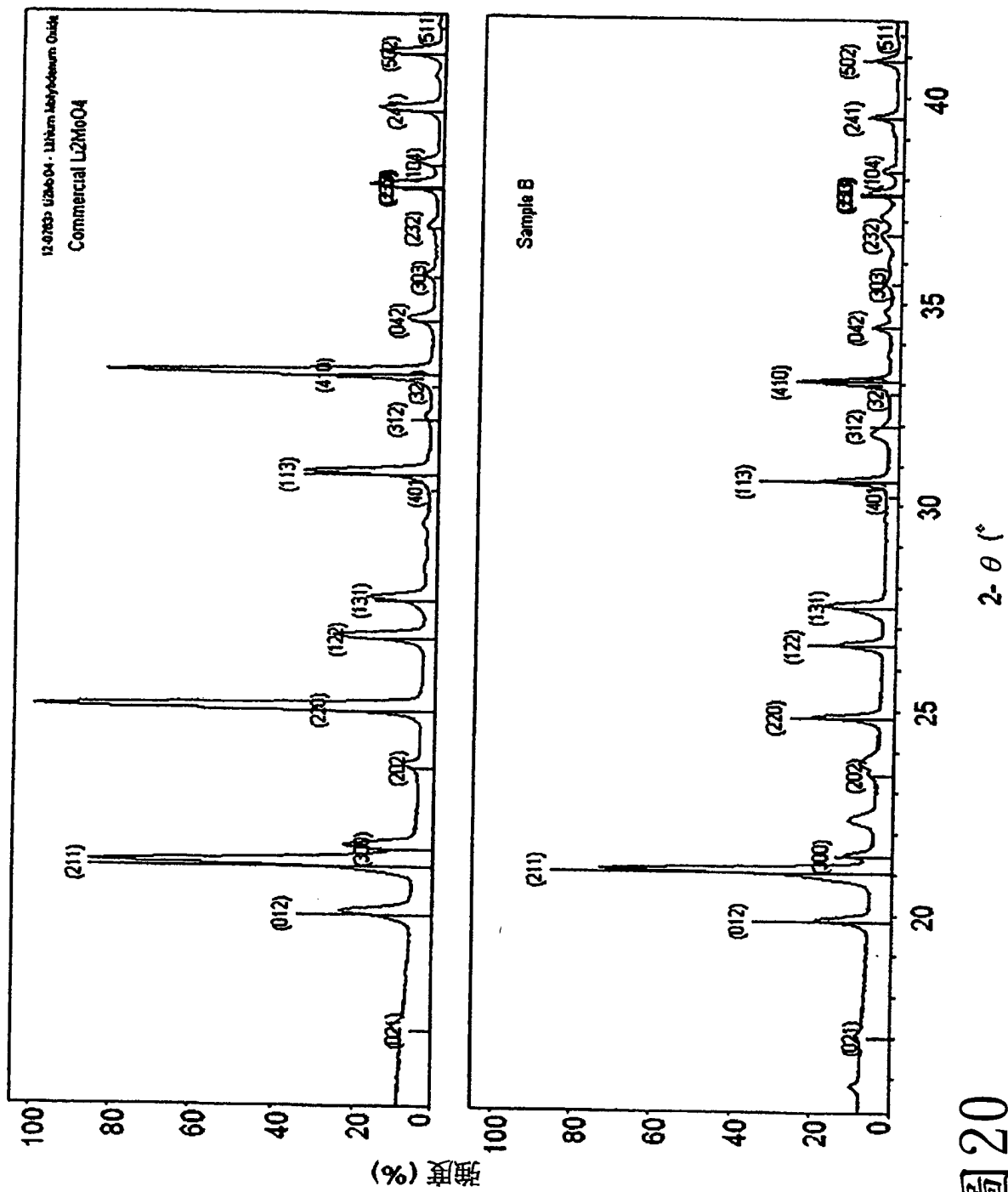


圖 20

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無