



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02827276.5

[45] 授权公告日 2008年8月27日

[11] 授权公告号 CN 100414746C

[22] 申请日 2002.12.23 [21] 申请号 02827276.5
[30] 优先权

[32] 2001.12.21 [33] US [31] 60/343,060

[32] 2002.6.14 [33] US [31] 60/388,721

[32] 2002.9.20 [33] US [31] 60/412,656

[86] 国际申请 PCT/US2002/041471 2002.12.23

[87] 国际公布 WO2003/056646 英 2003.7.10

[85] 进入国家阶段日期 2004.7.19

[73] 专利权人 麻省理工学院

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 姜一民 郑盛允 詹森·T·布洛金
安娜·M·安德森

[56] 参考文献

WO01153198A 2001.7.26

审查员 李 华

[74] 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

代理人 顾晋伟 刘继富

权利要求书 18 页 说明书 71 页 附图 29 页

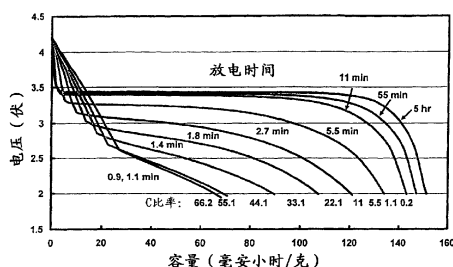
[54] 发明名称

传导性组合物及其制备和应用

[57] 摘要

包括组合物 $A(M'_{1-a}M''_a)_y(XD_4)_z$ 、 $A(M'_{1-a}M''_a)_y(DXD_4)_z$ 或 $A_x(M'_{1-a}M''_a)_y(X_2D_7)_z$ 而且有这样的数值，以致 x 加上 $y(1-a)$ 乘以 M' 的一种或多种形式化合价、加上 ya 乘以 M'' 的一种或多种形式化合价等于 z 乘以 XD_4 、 X_2D_7 或 DXD_4 基团的形式化合价的化合物；或者包括组合物 $(A_{1-a}M''_a)_xM'_y(XD_4)_z$ 、 $(A_{1-a}M''_a)_xM'_y(DXD_4)_z$ 或 $(A_{1-a}M''_a)_xM'_y(X_2D_7)_z$ 而且有这样的数值，以致 $(1-a)x$ 加上量 ax 乘以 M'' 的一种或多种形式化合价加上 y 乘以 M' 的一种或多种形式化合价等于 z 乘以 XD_4 、 X_2D_7 或 DXD_4 基团的形式化合价的化合物。在这些化合物中， A 至少是碱金属或氢之一， M' 是第一排过渡金属， X 至少是磷、硫、砷、硼、铝、硅、钒、钼或钨之一， M'' 是 IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、VIIIA、IB、IIB、IIIB、IVB、VB 和 VIB 族金属中的

任何一种， D 至少是氧、氮、碳或卤素之一； $0.0001 < a \leq 0.1$ ， x ， y 和 z 大于零。这种化合物在 27°C 下有至少大约 10^{-8}S/cm 的导电率。这种化合物可以是能嵌入锂或氢的掺杂的磷酸锂。这种化合物能被用在包括电极和蓄电池在内的电化学装置中而且可以在以大于化合物的 C 率左右的比率充电/放电的时候具有至少大约 80mAh/g 的重量容量。



1. 一种组合物 $A_x(M'_{1-a}M''_a)_y(XD_4)_z$ 、 $A_x(M'_{1-a}M''_a)_y(DXD_4)_z$ 或 $A_x(M'_{1-a}M''_a)_y(X_2D_7)_z$ ，其中 A 是碱金属或氢的至少一种，M' 是至少一种第一排过渡金属，X 是磷、硫、砷、硼、铝、硅、钒、钼和钨的至少一种，M'' 是 IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、VIII A、IB、IIB、IIIB、IVB、VB 和 VIB 族金属中的任何一种，D 是氧、氮、碳或卤素的至少一种， $0.0001 < a \leq 0.1$ ，而 x 等于或大于 0，y 和 z 大于 0 并且有这样的数值以致 x 加上 $y(1-a)$ 乘以 M' 的一种或多种形式化合价加上 ya 乘以 M'' 的一种或多种形式化合价等于 z 乘以 XD_4 、 X_2D_7 或 DXD_4 基团的形式化合价，其中该组合物有至少 $15\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积，和其中所述组合物按橄榄石 (A_xMXO_4)、NASICON ($A_x(M',M'')_2(XO_4)_3$)、 $VOPO_4$ 、或 $LiFe(P_2O_7)_3$ 结构类型的有序的或部分无序的结构结晶。

2. 一种组合物 $(A_{1-a}M''_a)_xM'_y(XD_4)_z$ 、 $(A_{1-a}M''_a)_xM'_y(DXD_4)_z$ 或 $(A_{1-a}M''_a)_xM'_y(X_2D_7)_z$ ，其中 A 是碱金属或氢的至少一种，M' 是至少一种第一排过渡金属，X 是磷、硫、砷、硼、铝、硅、钒、钼和钨的至少一种，M'' 是 IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、VIII A、IB、IIB、IIIB、IVB、VB 和 VIB 族金属中的任何一种，D 是氧、氮、碳或卤素的至少一种， $0.0001 < a \leq 0.1$ ，而 x、y 和 z 大于 0 并且有这样的数值以致 $(1-a)x$ 加上量 ax 乘以 M'' 的一种或多种形式化合价加上 y 乘以 M' 的一种或多种形式化合价等于 z 乘以 XD_4 、 X_2D_7 或 DXD_4 基团的形式化合价，其中该组合物有至少 $15\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积；和其中该组合物按橄榄石 (A_xMXO_4)、NASICON ($A_x(M',M'')_2(XO_4)_3$)、 $VOPO_4$ 、或 $LiFe(P_2O_7)_3$ 结构类型的有序的或部分无序的结构结晶。

3. 一种组合物 $(A_{b-a}M''_a)_xM'_y(XD_4)_z$ 、 $(A_{b-a}M''_a)_xM'_y(DXD_4)_z$ 或 $(A_{b-a}M''_a)_xM'_y(X_2D_7)_z$ ，其中 A 是碱金属或氢的至少一种，M' 是至少一种第一排过渡金属，X 是磷、硫、砷、硼、铝、硅、钒、钼和钨的至少一种，M'' 是 IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、VIII A、IB、IIB、IIIB、IVB、VB 和 VIB 族金属中的任何一种，D 是氧、氮、碳或卤素的至少一种， $0.0001 < a \leq 0.1$ ， $a \leq b \leq 1$ ，而 x、y 和 z 大于 0 并且有这样的数值以致 $(b - a)x$ 加上量 ax 乘以 M'' 的一种或多种形式化合价加上 y 乘以 M' 的一种或多种形式化合价等于 z 乘以 XD_4 、 X_2D_7 或 DXD_4 基团的形式化合价，其中该组合物有至少 $15m^2/g$ 的比表面积；和其中该组合物按橄榄石 (A_xMXO_4) 、NASICON $(A_x(M', M'')_2(XO_4)_3)$ 、 $VOPO_4$ 、或 $LiFe(P_2O_7)_3$ 结构类型的有序的或部分无序的结构结晶。
4. 根据权利要求 1 的组合物，其中该组合物包括通式为 $A_x(M'_{1-a}M''_a)_y(XD_4)_z$ 、 $A_x(M'_{1-a}M''_a)_y(DXD_4)_z$ 或 $A_x(M'_{1-a}M''_a)_y(X_2D_7)_z$ 的化合物。
5. 根据权利要求 2 的组合物，其中该组合物包括通式为 $(A_{1-a}M''_a)_xM'_y(XD_4)_z$ 、 $(A_{1-a}M''_a)_xM'_y(DXD_4)_z$ 或 $(A_{1-a}M''_a)_xM'_y(X_2D_7)_z$ 的化合物。
6. 根据权利要求 3 的组合物，其中该组合物包括通式为 $(A_{b-a}M''_a)_xM'_y(XD_4)_z$ 、 $(A_{b-a}M''_a)_xM'_y(DXD_4)_z$ 或 $(A_{b-a}M''_a)_xM'_y(X_2D_7)_z$ 化合物。
7. 根据权利要求 1、2 和 3 中任何一项的化合物，其中所述的化合物能嵌入碱金属或氢的至少一种。

8. 根据权利要求 1、2 和 3 中任何一项的组合物，其中所述的组合物是多相组合物，而且包括 Fe 或 FeP_3 的一种或多种。
9. 根据权利要求 1、2 和 3 中任何一项的组合物，其中 M'' 是铝、钛、锆、铌、钽、钨和镁之中的任何一种。
10. 根据权利要求 9 的组合物，其中 A 是锂，和/或 X 是磷，和/或 D 是氧。
11. 根据权利要求 10 的组合物，其中 M' 是铁、钒、铬、锰、钴和镍当中的任何一种。
12. 根据权利要求 1、2 和 3 中任何一项的组合物，其中 M' 和 M'' 的至少一种具有比 Fe^{2+} 的离子半径小的离子半径。
13. 根据权利要求 1、2 和 3 中任何一项的组合物，其中化合物不含硅。
14. 根据权利要求 1、2 和 3 中任何一项的组合物，其中化合物有这样的晶体结构，即 M' 或 M'' 原子至少之一占据用阴离子多面体配位的晶格位置，所述的多面体通过共用顶点、拐角、边缘或表面的至少之一形成贯穿该结构的连续网络。
15. 根据权利要求 14 的组合物，其中连续网络的多面体是用过渡金属填充的，或多面体单元是八面体或变形的八面体，或多面体单元与其它包含 M' 或 M'' 的多面体单元共用拐角和边缘。
16. 根据权利要求 1、2 和 3 中任何一项的组合物，其中化合物是 n-型导体、或 p-型导体、或 n-型导体和 p-型导体的混合物。

17. 根据权利要求 1、2 和 3 中任何一项的组合物，其中 A 是锂，而且在制备或使用期间该化合物是完全脱锂的。
18. 根据权利要求 1、2 和 3 中任何一项的组合物，其中化合物在完全锂化时是 p-型导体而在完全脱锂时是 n-型导体。
19. 根据权利要求 1、2 和 3 中任何一项的组合物，其中化合物在脱锂之时经历变成锂化的化合物和脱锂的化合物的相分离，而且每种化合物都有至少 10^{-6} S/cm 的电子导电率。
20. 根据权利要求 1、2 和 3 中任何一项的组合物，其中 x 有介于 0 和 1 之间的数值，y 是 1，而 z 是 1，或 x 有介于 0 和 1 之间的数值，而 y 是 1，或 x 有介于 0 和 5 之间的数值，y 是 2，而 z 是 3，或 x 有介于 0 和 2 之间的数值，y 是 1，而 z 是 1，或 x 有介于 0 和 4 之间的数值，y 是 4，而 z 是 3，或其中 $0 < x/(x+y+z) \leq 2/3$ 。
21. 根据权利要求 1、2 和 3 中任何一项的组合物，其中组合物具有橄榄石结构并包含 Li, Fe, M"和 PO₄。
22. 根据权利要求 1、2 和 3 中任何一项的组合物，其中化合物有橄榄石结构而且在金属 M'和 M"当中同时包含在结晶的固态溶液中，至少一种类型的金属离子是可氧化的和另一种在 23°C是可还原的。
23. 根据权利要求 1、2 和 3 中任何一项的组合物，其中化合物有橄榄石结构，M'包括 Fe，而且至少 M'和 M"之一具有比 Fe²⁺的离子半径小的离子半径。

24. 根据权利要求 1、2 和 3 中任何一项的组合物，其中化合物有橄榄石结构，而且 M'' 包括至少一种离子半径比 M' 离子的平均离子半径小的金属。
25. 根据权利要求 1、2 和 3 中任何一项的组合物，其中空位缺陷存在于晶格位置上。
26. 根据权利要求 1、2 和 3 中任何一项的组合物，其中化合物有结晶固态溶液的通式为 $A_x \text{vac}_y (\text{M}'_{1-a} \text{M}''_a) \text{XO}_4$ 、 $A_{x-a-y} \text{M}''_a \text{vac}_y \text{M}' \text{XO}_4$ 、 $A_x (\text{M}'_{1-a-y} \text{M}''_a \text{vac}_y) \text{XO}_4$ 或 $A_{x-a} \text{M}''_a \text{M}'_{1-y} \text{vac}_y \text{XO}_4$ 的橄榄石结构，其中 vac 表示在初生微晶的任何 M1 和 M2 位置中的空位。
27. 根据权利要求 1、2 和 3 中任何一项的组合物，其中化合物有有序的橄榄石结构类型，而且 A 是锂并且以至少 $10^{18}/\text{cm}^3$ 的浓度被替换到组合物晶体的 M2 位置上，或 x 和 a 是这样选定的，以致锂能作为受体缺陷替换到组合物晶体的 M2 位置中。
28. 根据权利要求 1、2 和 3 中任何一项的组合物，其中组合物是 $\text{Li}_x (\text{M}'_{1-a} \text{M}''_a) \text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x \text{M}''_a \text{M}' \text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x (\text{M}'_{1-a-y} \text{M}''_a \text{Li}_y) \text{PO}_4$ 或 $\text{Li}_{x-a} \text{M}''_a \text{M}'_{1-y} \text{Li}_y \text{PO}_4$ 中的任何一种，其中 $0.0001 < a < 0.1$ 。
29. 根据权利要求 1、2 和 3 中任何一项的组合物，其中组合物是 $\text{Li}_x \text{vac}_{1-x} (\text{M}'_{1-a} \text{M}''_a) \text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x \text{M}''_a \text{vac}_{1-a-x} \text{M}' \text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x (\text{M}'_{1-a-y} \text{M}''_a \text{vac}_y) \text{PO}_4$ 或 $\text{Li}_{x-a} \text{M}''_a \text{M}'_{1-y} \text{vac}_y \text{PO}_4$ 中的任何一种，其中 vac 表示在化合物结构中的空位。
30. 根据权利要求 28 的组合物，其中初生微晶形成互连的多孔网络。

31. 根据权利要求 28 的组合物，其中初生微晶的至少 25% 或至少 50% 的表面区域可用来与电解质接触。
32. 根据权利要求 28 或 29 的组合物，其中 M' 是铁。
33. 根据权利要求 1、2 和 3 中任何一项的组合物，其中化合物有橄榄石结构，而且至少一部分 A 占据 M1 位置。
34. 根据权利要求 1、2 和 3 中任何一项的组合物，其中 M'' 在化合物的晶体结构中呈固态溶液状态，相对 M' 的浓度以至少 0.01 atom%、或至少 0.02mole%、至少 0.05 mole%、至少 0.1mole% 的浓度，平衡表现为附加相。
35. 根据权利要求 1、2 和 3 中任何一项的组合物，其中化合物形成初生微晶，其中至少 50% 具有小于 500 纳米的最小尺寸、或小于 200 纳米的最小尺寸、或小于 100 纳米的最小尺寸、或小于 50 纳米的最小尺寸、或小于 20 纳米的最小尺寸、或小于 10 纳米的最小尺寸。
36. 根据权利要求 1、2 和 3 中任何一项的组合物，其中化合物有至少 $20\text{m}^2/\text{g}$ 、或至少 $30\text{m}^2/\text{g}$ 、或至少 $40\text{m}^2/\text{g}$ 、或至少 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。
37. 根据权利要求 1、2 和 3 中任何一项的组合物，其中导电率是至少 $10^{-7}\text{S}/\text{cm}$ 、或至少 $10^{-6}\text{S}/\text{cm}$ 、或至少 $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 、或至少 $10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ 、或至少 $10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ 、或至少 $10^{-2}\text{S}/\text{cm}$ 。
38. 根据权利要求 1、2 和 3 中任何一项的组合物，进一步包括基于组合物的重量不足 15wt% (重量百分比) 的提高导电率的添加剂，或提高导电率的添加剂以不足 10wt%、或不足

- 7wt%、或不足 5wt%、或不足 3wt%、或不足 2wt%、或不足 1wt%的数量存在，而且任选地提高导电率的添加剂包括碳。
39. 根据权利要求 1、2 和 3 中任何一项的组合物，其中化合物在电化学装置中至少形成一部分电极。
40. 根据权利要求 1、2 和 3 中任何一项的组合物，其中化合物是质子传导和电子传导混合型材料。
41. 根据权利要求 1、2 和 3 中任何一项的组合物，它是通过将碱金属或氢盐、第一排过渡金属化合物、至少磷、硫、砷、钼和钨之一的盐和 IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、VIII A、IB、IIB、IIIB、IVB、VB 和 VIB 族金属之中任何一种的乙醇盐或甲醇盐混合；研磨混合物；然后在足以形成橄榄石、NASICON、VOPO₄、LiFe(P₂O₇)或 Fe₄(P₂O₇)₃ 结构之一的第一温度下热处理该混合物形成的。
42. 根据权利要求 2 或 3 的组合物，其中组合物具有相对元素 X 的浓度有超过原型化合物的理想化学计量比 y/z 至少 0.0001 的金属(M'+ M'')的摩尔浓度。
43. 根据权利要求 1, 2 或 3 的组合物，其中所述组合物有在 27°C 下至少 10⁻⁸S/cm 的导电率。
44. 根据权利要求 1、2 或 3 的任一项的组合物，其中，M''是 IIA、IIIA、VA、VIA 和 IIIB 族金属的任一种，并且 M''的离子半径小于 Fe²⁺的离子半径。
45. 根据权利要求 1、2 或 3 的任一项的组合物，其中，M'是铁。

46. 一种形成权利要求 1、2 和 3 的任一项的化合物的方法，该方法包括：

将碱金属或氢的盐、第一排过渡金属的化合物、至少磷、硫、砷、钼和钨之一的盐和 IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、VIII A、IB、IIB、IIIB、IVB、VB 和 VIB 族当中任何一种金属的乙醇盐或甲醇盐混合；

研磨混合物；以及

在介于 300-900°C 之间的温度下热处理该混合物。

47. 根据权利要求 46 的方法，其中碱金属盐是金属碳酸盐。

48. 根据权利要求 47 的方法，其中金属碳酸盐是碳酸锂或 LiPO_3 。

49. 根据权利要求 46 和 47 的方法，其中第一排过渡金属的盐是金属草酸盐、金属醋酸盐或金属氧化物。

50. 根据权利要求 49 的方法，其中金属草酸盐是草酸铁、金属醋酸盐是醋酸铁，或金属氧化物是氧化铁。

51. 根据权利要求 46、47、48 和 49 任何一项的方法，其中至少磷、硫、砷、硅、铝、硼、钒、钼和钨之一的盐是磷酸铵、或 LiPO_3 、或 P_2O_5 、或磷酸盐。

52. 根据权利要求 46 至 49 的任何一项的方法，其中 IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、VIII A、IB、IIB、IIIB、IVB、VB 和 VIB 族当中任何一种金属的盐是金属的醇盐、或金属氧化物、或金属的醋酸盐、或金属的硝酸盐。

53. 根据权利要求 46 的方法, 其中所述盐包括碳酸锂、草酸铁、磷酸铵和 IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、VIII A、IB、IIB、IIIB、IVB、VB 和 VIB 族之中的任何金属元素的醇盐。
54. 根据权利要求 46 的方法, 其中所述盐包括碳酸锂、草酸铁、磷酸铵和镁、铝、铁、锰、钛、锆、铌或钨之中任何金属元素的醇盐或氧化物。
55. 根据权利要求 46 的方法, 其中所述盐包括 LiPO_3 、 FeO 和 IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、VIII A、IB、IIB、IIIB、IVB、VB 和 VIB 族之中任何金属元素的醇盐或氧化物。
56. 根据权利要求 46 的方法, 其中所述盐包括 LiPO_3 、 FeO 和镁、铝、铁、锰、钛、锆、铌和钨之中任何金属元素的醇盐。
57. 根据权利要求 46 至 56 中任何一项的方法, 其中混和是在混合物为氧分压小于 10^{-4} 大气压、或小于 10^{-5} 大气压、或小于 10^{-6} 大气压的气体气氛的时候完成的, 气体气氛为氮气、或为氩气、或为氢气、或为氮气和氢气的混合物、或为一氧化碳和二氧化碳的气体混合物。
58. 根据权利要求 57 的方法, 进一步包括在两个温度下的热处理, 第二次热处理在高于第一温度的温度下进行。
59. 根据权利要求 57 的方法, 其中所述第一温度为 $300\text{-}400^\circ\text{C}$, 而第二温度为 $500\text{-}900^\circ\text{C}$ 。
60. 一种为了形成导电的化合物而给材料搀杂的方法, 该方法包括:

选择待搀杂的原材料，连同包括用来按预定的搀杂物水平给原材料搀杂的搀杂物的研磨设备一起选择；

在研磨设备中研磨原材料；以及

从研磨步骤回收适合形成包括按预定水平用搀杂物搀杂的原材料的导电材料，其中锂或氢的蓄电化合物是根据权利要求 1-3 之中任何一项的化合物。

61. 根据权利要求 60 的方法，其中从研磨设备添加的搀杂物至少是锆、铝、铁、碳和氟之一。
62. 根据权利要求 60 的方法，其中搀杂物至少包含锆，而研磨设备包括氧化锆研磨介质或容器。
63. 根据权利要求 60 的方法，其中搀杂物至少包含铝，而研磨设备包括氧化铝研磨介质或容器。
64. 根据权利要求 60 的方法，其中搀杂物至少包含铁，而研磨设备包括铁或钢的研磨介质或容器。
65. 根据权利要求 60 的方法，其中搀杂物至少包含碳，而研磨设备包括聚合物的研磨介质或容器。
66. 根据权利要求 60 的方法，其中搀杂物至少包含氟，而研磨设备至少包括生成聚丙烯的、生成聚苯乙烯的或生成聚四氟乙烯的研磨介质或研磨容器之一。
67. 根据权利要求 60 的方法，其中搀杂物至少包含氟，而研磨设备包括含氟聚合物的研磨介质或容器。

68. 一种包含根据权利要求 1、2 和 3 的化合物而且有下列的材料能量密度的电极组合物:

以 $\geq 30\text{mA/g}$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候, 大于 350 瓦小时/千克, 或

以 $\geq 150\text{mA/g}$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候, 大于 280 瓦小时/千克, 或

以 $\geq 300\text{mA/g}$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候, 大于 270 瓦小时/千克, 或

以 $\geq 750\text{mA/g}$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候, 大于 250 瓦小时/千克, 或

以 $\geq 1.5\text{A/g}$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候, 大于 180 瓦小时/千克, 或

以 $\geq 3\text{A/g}$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候, 大于 40 瓦小时/千克, 或

以 $\geq 4.5\text{A/g}$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候, 大于 10 瓦小时/千克。

69. 根据权利要求 68 的电极组合物, 有下列的材料能量密度:

以 $\geq 30\text{mA/g}$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候, 大于 420 瓦小时/千克, 或

以 $\geq 150\text{mA/g}$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候, 大于 400 瓦小时/千克, 或

以 $\geq 300\text{mA/g}$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候, 大于 370 瓦小时/千克, 或

以 $\geq 750\text{mA/g}$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候, 大于 350 瓦小时/千克, 或

以 $\geq 1.5\text{A/g}$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候, 大于 270 瓦小时/千克, 或

以 $\geq 3\text{A/g}$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候, 大于 150 瓦小时/千克, 或

以 $\geq 4.5\text{A/g}$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候, 大于 80 瓦小时/千克, 或

以 $\geq 6\text{A/g}$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候, 大于 35 瓦小时/千克, 或

以 $\geq 7.5\text{A/g}$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候, 大于 50 瓦小时/千克, 或

以 $\geq 15\text{A/g}$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候, 大于 10 瓦小时/千克

70. 根据权利要求 68 的电极组合物, 有下述的材料能量密度: 以 $\geq 30\text{mA/g}$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候, 大于 475 瓦小时/千克, 或

以 $\geq 150\text{mA/g}$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候, 大于 450 瓦小时/千克, 或

以 $\geq 300\text{mA/g}$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候, 大于 430 瓦小时/千克, 或

以 $\geq 750\text{mA/g}$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候, 大于 390 瓦小时/千克, 或

以 $\geq 1.5\text{A/g}$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候, 大于 350 瓦小时/千克, 或

以 $\geq 3\text{A/g}$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候, 大于 300 瓦小时/千克, 或

以 $\geq 4.5\text{A/g}$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候, 大于 250 瓦小时/千克, 或

以 $\geq 7.5\text{A/g}$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候, 大于 150 瓦小时/千克, 或

以 $\geq 11\text{A/g}$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候, 大于 50 瓦小时/千克, 或

以 $\geq 15\text{A/g}$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候, 大于 30 瓦小时/千克。

71. 包括根据权利要求 1、2 和 3 的锂蓄电化合物的电极。
72. 根据权利要求 71 的电极, 其中电极包括用所述蓄电化合物涂布或浸渍过的片材或网状织物。
73. 根据权利要求 71 的电极, 其中电极包括用所述蓄电化合物涂过一侧或两侧的金属箔。
74. 根据权利要求 71 的电极, 其中电极是用每平方厘米片材或网状织物投影面积至少 4 毫克所述蓄电化合物、或用每平方厘米片材或网状织物投影面积至少 8 毫克所述蓄电化合物、或用每平方厘米片材或网状织物投影面积至少 10 毫克所述蓄电化合物、或用每平方厘米片材或网状织物投影面积至少 14 毫克所述蓄电化合物、或用每平方厘米片材或网状织物投影面积至少 20 毫克所述蓄电化合物涂过的电子导电材料的片材或网状织物。
75. 根据权利要求 71 的电极, 其中所述电极是涂上一层所述的蓄电材料而且具有至少 20 微米、或至少 40 微米、或至少 60 微米、或至少 80 微米、或至少 100 微米、或至少 150 微米、

或至少 200 微米的总厚度的电子导电材料的片材或网状织物。

76. 一种蓄电池单元，其中包括：

正电极；

负电极；以及

位于正电极和负电极之间的隔板，其中至少正电极或负电极之一包含根据权利要求 1、2 或 3 的化合物。

77. 根据权利要求 76 的蓄电池单元，其中所述单元是一次性的电池单元或可再次充电的电池单元。

78. 根据权利要求 76 的蓄电池单元，其中所述单元在放电时呈现至少 0.25 瓦小时的能量、或所述单元在放电时呈现至少 1 瓦小时的能量、或所述单元在放电时呈现至少 5 瓦小时的能量、或所述单元在放电时呈现至少 10 瓦小时的能量、或所述单元在放电时呈现至少 20 瓦小时的能量、或所述单元在放电时呈现至少 30 瓦小时的能量、或所述单元在放电时呈现至少 40 瓦小时的能量、或所述单元在放电时呈现至少 50 瓦小时的能量、或所述单元在放电时呈现至少 100 瓦小时的能量。

79. 根据权利要求 76 的蓄电池单元，其中所述单元在放电时呈现至少 30 瓦小时/千克的重量能量密度或至少 100 瓦小时/升的体积能量密度。

80. 根据权利要求 76 的蓄电池单元，其中所述单元在放电时呈现至少 50 瓦小时/千克的重量能量密度或至少 200 瓦小时/升的体积能量密度。

81. 根据权利要求 76 的蓄电池单元，其中所述单元在放电时呈现至少 90 瓦小时/千克的重量能量密度或至少 300 瓦小时/升的体积能量密度。
82. 根据权利要求 76 的蓄电池单元，其中所述单元在放电时呈现至少 100 瓦/千克的重量能量密度或至少 350 瓦/升的体积能量密度。
83. 根据权利要求 76 的蓄电池单元，其中所述单元在放电时呈现至少 500 瓦/千克的重量能量密度或至少 500 瓦/升的体积能量密度。
84. 根据权利要求 76 的蓄电池单元，其中所述单元在放电时呈现至少 1000 瓦/千克的重量能量密度或至少 1000 瓦/升的体积能量密度。
85. 根据权利要求 76 的蓄电池单元，其中所述单元在放电时呈现至少 2000 瓦/千克的重量能量密度或至少 2000 瓦小时/升的体积能量密度。
86. 根据权利要求 76 的蓄电池单元，其中所述单元在放电时至少呈现下述的重量能量密度：

在至少 500 瓦/千克的功率密度下 30 瓦小时/千克，或在至少 1000 瓦/千克的功率密度下 20 瓦小时/千克，或在至少 1500 瓦/千克的功率密度下 10 瓦小时/千克，或在至少 2000 瓦/千克的功率密度下 5 瓦小时/千克，或在至少 2500 瓦/千克的功率密度下 2 瓦小时/千克，或在至少 3000 瓦/千克的功率密度下 1 瓦小时/千克。

87. 根据权利要求 76 的蓄电池单元, 其中所述单元在放电时至少呈现下述的重量能量密度:

在至少 500 瓦/千克的功率密度下 50 瓦小时/千克, 或在至少 1000 瓦/千克的功率密度下 40 瓦小时/千克, 或在至少 2000 瓦/千克的功率密度下 20 瓦小时/千克, 或在至少 3000 瓦/千克的功率密度下 10 瓦小时/千克, 或在至少 4000 瓦/千克的功率密度下 4 瓦小时/千克, 或在至少 5000 瓦/千克的功率密度下 1 瓦小时/千克。

88. 根据权利要求 76 的蓄电池单元, 其中所述单元在放电时至少呈现下述的重量能量密度:

在至少 1000 瓦/千克的功率密度下 80 瓦小时/千克, 或在至少 2000 瓦/千克的功率密度下 70 瓦小时/千克, 或在至少 3000 瓦/千克的功率密度下 60 瓦小时/千克, 或在至少 4000 瓦/千克的功率密度下 55 瓦小时/千克, 或在至少 5000 瓦/千克的功率密度下 50 瓦小时/千克, 或在至少 6000 瓦/千克的功率密度下 30 瓦小时/千克, 或在至少 8000 瓦/千克的功率密度下 10 瓦小时/千克。

89. 根据权利要求 76 的蓄电池单元, 其中锂蓄电化合物是有序的或部份无序的橄榄石结构。

90. 一种包括具有组合物 $\text{Li}_x \text{M}'_y \text{M}''_a \text{PO}_4$ 和至少 $15 \text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积 of 的橄榄石化合物的电极, 其中 M' 是至少一种第一排过渡金属, M'' 选自 IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、VIIIA、IB、

IIB、IIIB、IVB、VB 和 VIB 族金属， x 等于或大于 0，以及 a 和 y 大于 0。

91. 根据权利要求 90 的电极，其中化合物有在 27°C 下至少 10^{-8}S/cm 的导电率。
92. 根据权利要求 90 的电极，其中化合物具有组份 $A_x (M'_{1-a} M''_a) \text{PO}_4$ ，其中 $0.0001 < a < 0.1$ 。
93. 根据权利要求 90 的电极，其中化合物具有组份 $(A_{1-a} M''_a)_x M'_y \text{PO}_4$ ，其中 $0.0001 < a < 0.1$ 。
94. 根据权利要求 90 的电极，其中 M'' 是铌。
95. 根据权利要求 90 的电极，其中所述电极进一步包括过渡金属磷化物。
96. 根据权利要求 90 的电极，其中化合物具有组份 $\text{Li}_x \text{Fe}_y \text{Nb}_a (\text{PO}_4)$ 。
97. 根据权利要求 90 的电极，其中相对于理想化学计量比的橄榄石 $\text{Li}_x \text{MPO}_4$ 化合物，所述化合物是缺乏锂的。
98. 根据权利要求 90 的电极，其中相对于理想化学计量比的橄榄石 $\text{Li}_x \text{MPO}_4$ 化合物，所述化合物包含过量的非锂金属 M' 和 M'' 。
99. 根据权利要求 90 的电极，其中相对于理想化学计量比的橄榄石化合物 $\text{Li}_x \text{MPO}_4$ ，所述化合物是缺乏锂并且包含过量的非锂金属 M' 和 M'' ，以致至少一部分非锂金属占据了橄榄石结构中通常由锂占据的节点。

100. 根据权利要求 90 的电极，进一步包括导电的碳添加剂。
101. 根据权利要求 90 的电极，其中所述化合物具有橄榄石结构，而且在金属 M' 和 M'' 当中把金属离子 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 、 Co^{2+} 和 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 、 V^{2+} 和 V^{3+} 或 Cr^{2+} 和 Cr^{3+} 包含在结晶的固态溶液中，其中较低浓度的离子至少是两种离子浓度总和的百万分之一（1 ppm）。
102. 根据权利要求 90 的电极，其中，M'' 是 IIA、IIIA、VA、VIA 和 IIIB 族金属的任一种，并且 M'' 的离子半径小于 Fe^{2+} 的离子半径。
103. 根据权利要求 90 的电极，其中，M' 是铁。

传导性组合物及其制备和应用

相关的专利申请

这份申请按照美国专利法(35)第119(e)款,要求对2001年12月21日申请的美国专利临时申请第60/343,060号、2002年6月14日申请的美国专利临时申请第60/388,721号和2002年9月20日申请的美国专利临时申请第60/412,656号的优先权,以上申请的内容都通过在此引述而全部合并于本文。

本发明的技术领域

本发明主要涉及能作为碱离子组合物使用的过渡金属多阴离子氧化物,尤其是指能作为电化学的化合物使用的锂离子嵌入结构。

本发明的现有技术

已公开的文献包含熟悉这项技术的人关于这些化合物的绝缘性质以及关于由此产生的利用它们作为电池蓄电材料的限制的许多参考文献。例如, Gaubicher 等人(J. Gaubicher, T. Le Mercier, Y. Chabre, J. Angenault, 和 M. Quarton 的“Li/ β -VOPO₄: A New 4V System for Lithium Batteries (Li/ β -VOPO₄: 新的用于锂电池的 4V 系统)”, J. Electrochem. Soc., 146[12]4375-4379(1999)) 关于 NASICON 化合物的评论, 即“不幸的是, 阴离子单元倾向于隔离过渡元素, 因此导致低的电子导电率”。

H. Huang, S-C. Yin 和 L.F. Nazar 在 “Approching Theoretical Capacity of LiFePO_4 at Room Temperature at High rates (探索在高比率下 LiFePO_4 的室温下的理论容量)” (Electrochem. Sol. St. lett., 4[10]A170-A172(2001)) 中解释说 “然而, 由于它们非常低的导电率, 最初的报告指出在室温下 Li^+ 只能以适度的比率被部份地提取/嵌入”。另外, J-M. Tarascon 和 M. Armand 在 “Issue and challenges facing rechargeable batteries (面对可再次充电的锂电池的争议和挑战) (Nature, 414, 359-367(2001))” 指出就这些化合物而论 “采用这些材料的主要缺点之一是它们低的电子导电率, 而且这个限制不得不通过各种不同的材料处理方法克服, 包括碳涂层的使用、机械研磨或混和、以及获得定制的微粒的低温度合成的路线”。

建议的解决电子导电率低下办法通常完全集中在碳涂层或在合成期间添加大大过量的碳。碳涂层已在 N. Ravet 等人的 “Improved iron-based cathode material (改进的铁基阴极材料) (Abstr. No. 12, ECS Fall meeting, Hawaii, 1999)” 和在 M. Morcrette, C. Wurm, J. Gaubicher 和 C. Masquelier 中的 Morcrette 等人的 “Polyanionic structure as alternative material for lithium batteries (作为替代材料用于锂电池的多阴离子结构) (Abstr. No. 93, Li batteries discussion Meeting, Bordeaux, Archachon, 27 May-1 June 2001)” 中描述过。用碳共同合成已被 H. Huang 等人在沃特卢大学和 Yamada 等人在电化学学会秋季会议 (San Francisco, CA, September 2001) 讨论过。然而, 添加碳作为导电性添加剂能降低蓄电材料的重量容量和体积容量。在一些例证中, 大约 20wt% 的碳被添加到电极配方中 (按体积计大约 30%)。这个相当大的碳体积通常不把锂蓄电储存在多阴离子化合物储存锂的电位下。

所以，熟悉这项技术的人清楚而且普遍认知的是，首先，低的电子导电率是在此讨论的锂-金属-多阴离子化合物的固有的特征，其次，这个固有的特征限制该材料在包括锂电池电极在内的锂蓄电应用中的适用性，尤其是在接近室温的温度下。尽管公开的文献和专利描述了把各种不同的金属添加剂添加到这样的化合物中，但是它们没有说明是否能获得使提高电子导电率成为可能的关键性质。

本发明的概述

本发明提供一些化合物、形成这些化合物的方法、包括这些化合物的电极和包括这些化合物的电极的蓄电池单元。

在一组实施方案中，提供一种化合物。这种化合物包括组合物 $A_x(M'_{1-a}M''_a)_y(XD_4)_z$ 、 $A_x(M'_{1-a}M''_a)_y(DXD_4)_z$ 或 $A_x(M'_{1-a}M''_a)_y(X_2D_7)_z$ ，其中 A 至少是碱金属或氢之一，M' 是第一排过渡金属，X 至少是磷、硫、砷、硼、铝、硅、钒、钼和钨之一，M'' 是 IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、VIII A、IB、IIB、IIIB、IVB、VB 和 VIB 族之中任何一种金属，D 至少是氧、氮、碳或卤素之一， $0.0001 < a < 0.1$ ，x 等于或大于 0，y 和 z 大于 0 而且有这样的数值，以致 x 加上 $y(1-a)$ 乘以 M' 的一种或多种形式化合价加上 ya 乘以 M'' 的一种或多种形式化合价等于 z 乘以 XD_4 、 X_2D_7 或 DXD_4 基团的形式化合价。在一些这样的实施方案中，化合物在 27°C 下有至少大约 $10^{-8} S/cm$ 的导电率。在一些这样的实施方案中，化合物有至少 $15 m^2/g$ 的比表面积。在一些这样的实施方案中，化合物按照橄榄石 (A_xMXO_4)、NASICON ($A_x(M', M'')_2(XO_4)_3$)、 $VOPO_4$ 、 $LiFe(P_2O_7)$ 或 $Fe_4(P_2O_7)_3$ 结构类型的有序的或部份无序的结构结晶，而且有相对于元素 X 的浓度超过原型化合物的理想化学计量比 y/z 至少 0.0001 的金属 ($M'+M''$) 的摩尔浓度。

在另一组实施方案中，提供一种化合物。这种化合物包括组合物 $(A_{1-a}M''_a)_xM'_y(XD_4)_z$ 、 $(A_{1-a}M''_a)_xM'_y(DXD_4)_z$ 或 $(A_{1-a}M''_a)_xM'_y(X_2D_7)_z$ ，其中 A 至少是碱金属或氢之一，M' 是第一排过渡金属，X 至少是磷、硫、砷、硼、铝、硅、钒、钼和钨之一，M'' 是 IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、VIII A、IB、IIB、IIIB、IVB、VB 和 VIB 族中的任何一种金属，D 至少是氧、氮、碳或卤素之一， $0.0001 < a \leq 0.1$ ，而 x、y 和 z 大于 0 并且有这样的数值以致 $(1-a)x$ 加上量 ax 乘以 M'' 的一种或多种形式化合价加上 y 乘以 M' 的一种或多种形式化合价等于 z 乘以 XD_4 、 X_2D_7 或 DXD_4 基团的形式化合价。在一些这样的实施方案中，该化合物在 27°C 下有至少大约 $10^{-8} S/cm$ 的导电率。在一些这样的实施方案中，该化合物具有至少 $15 m^2/g$ 的比表面积。在一些这样的实施方案中，化合物按照橄榄石 (A_xMXO_4)、NASICON ($A_x(M',M'')_2(XO_4)_3$)、 $VOPO_4$ 、 $LiFe(P_2O_7)$ 或 $Fe_4(P_2O_7)_3$ 结构类型的有序的或部份无序的结构结晶，而且有相对于元素 X 的浓度超过原型化合物的理想化学计量比 y/z 至少 0.0001 的金属 ($M'+M''$) 的摩尔浓度。

在另一个实施方案中，提供一种化合物。这种化合物包括组合物 $(A_{b-a}M''_a)_xM'_y(XD_4)_z$ 、 $(A_{b-a}M''_a)_xM'_y(DXD_4)_z$ 或 $(A_{b-a}M''_a)_xM'_y(X_2D_7)_z$ ，其中 A 至少是碱金属或氢之一，M' 是第一排过渡金属，X 至少是磷、硫、砷、硼、铝、硅、钒、钼和钨之一，M'' 是 IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、VIII A、IB、IIB、IIIB、IVB、VB 和 VIB 族中的任何一种金属，D 至少是氧、氮、碳或卤素之一， $0.0001 < a \leq 0.1$ ， $a \leq b \leq 1$ ，而 x、y 和 z 大于 0 并且有这样的数值以致 $(b-a)x$ 加上量 ax 乘以 M'' 的一种或多种形式化合价加上 y 乘以 M' 的一种或多种形式化合价等于 z 乘以 XD_4 、 X_2D_7 或 DXD_4 基团的形式化合价。在一些这样的实施方案中，化合物在 27°C 下的导电率至少大约为 $10^{-8} S/cm$ 。在一些这样的实施方案中，该化合物具有至少 $15 m^2/g$ 的比表面积。在一些这样的

实施方案中，化合物按照橄榄石(A_xMXO_4)、NASICON($A_x(M', M'')_2(XO_4)_3$)、 $VOPO_4$ 、 $LiFe(P_2O_7)$ 或 $Fe_4(P_2O_7)_3$ 结构类型的有序的或部份无序的结构结晶，而且有相对于元素 X 的浓度超过原型化合物的理想化学计量比 y/z 至少 0.0001 的金属($M'+M''$)的摩尔浓度。

在另一组实施方案中，提供形成化合物的方法。该方法包括把碱金属或氢的盐、第一排过渡金属的盐、磷、硫、砷、硅、铝、硼、钒、钼和钨之中至少一种元素的盐和 IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、VIII A、IB、IIB、IIIB、IVB、VB 和 VIB 族中任何一种金属的盐混合；研磨混合物；以及在介于 300-900°C 之间的温度下热处理该混合物。

在另一组实施方案中，提供材料掺杂形成锂或氢的蓄电化合物的方法。该方法包括与研磨设备一起选择待掺杂的原材料，包括用来按预定的掺杂物水平给原材料掺杂的掺杂物。所述方法进一步包括在研磨设备中研磨原材料；以及从研磨步骤恢复适合形成包含按预定的水平用掺杂物掺杂的原材料的锂或氢蓄电化合物的材料。

在另一组实施方案中，提供一种包括锂蓄电化合物的电极。该电极可以包含上述的任何一种化合物而且有这样的材料能量密度(即，电压对 $Li x$ 充电容量)：当以 $\geq 30mA/g$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候，大于 350 瓦小时/千克；以 $\geq 150mA/g$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候，大于 280 瓦小时/千克；以 $\geq 300mA/g$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候，大于 270 瓦小时/千克；以 $\geq 750mA/g$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候，大于 250 瓦小时/千克；以 $\geq 1.5A/g$ 蓄电化合物的比率充电或放电的时候，大于 180 瓦小时/千克；以 $\geq 3 A/g$ 蓄电化合物的比率充电或

放电的时候，大于 40 瓦小时/千克；以 ≥ 4.5 A/g 蓄电化合物的比率充电或放电的时候，大于 10 瓦小时/千克。

在另一组实施方案中，提供包括锂蓄电化合物的电极。锂蓄电化合物是不同于有序的或部份有序的岩盐晶体结构类型、或尖晶石晶体结构类型、或氧化钒或氧化锰之一的化合物。该化合物具有这样的材料能量密度(即，电压对 Li x 充电容量):当以 $\geq 800\text{mA/g}$ 蓄电化合物的比率的充电或放电的时候，大于 250 瓦小时/千克；或，以 $\geq 1.5\text{A/g}$ 蓄电化合物的比率的充电或放电的时候，大于 180 瓦小时/千克；或，以 $\geq 3\text{A/g}$ 蓄电化合物的比率的充电或放电的时候，大于 40 瓦小时/千克；或，以 $\geq 4.5\text{A/g}$ 蓄电化合物的比率的充电或放电的时候，大于 10 瓦小时/千克。

在另一组实施方案中，提供一种电极。该电极包括包含上述的任何化合物的集电器。

在另一组实施方案中，提供一种蓄电池单元。该蓄电池包括正电极、负电极和位于正电极和负电极之间的隔板。至少正电极或负电极之一包含上述的任何化合物。

在连同附图一起考虑的时候，本发明其它的实施方案和新颖特征应该从下面的详细描述变得明显。在被并入本文的文献和这份说明书之间发生冲突的情况下，以这份说明书为准。

附图简要说明

本发明的非限制性的优选实施方案将作为实例参照附图予以描述，其中：

图 1 是实质上依照在实施例 1 中描述的方法制备的并且在氩气中在 600°C 下进行 24 小时热处理的有 0.1%Ti 掺杂的化合物的

TEM 图像的副本, 它表明初生微晶尺寸是大约 100-200 纳米而且初生微晶聚集成较大的颗粒; 而且表明没有可以提供提高的电子导电率的表面涂层或其它的连续相; 因此, 提高的电子导电率有可能是由于化合物本身的改进造成的;

图 2 是实质上依照在实施例 1 中描述的方法制备的并且在氩气中在 600°C 下进行 24 小时热处理或在氮气中在 800°C 下进行 16 小时热处理的 1%Ti 掺杂的样品的扫描透射式电子显微镜图像和能量分散 X 射线组合物分布图的副本。在 600°C 下进行热处理的样品中, 在化合物中有可检测的 Ti 存在于固态溶液中以及有作为附加相出现的过量的 Ti, 然而在 800°C 下进行热处理的样品表明在相本身中没有可检测的 Ti, 从而表明 Ti 的固态溶解度在这些条件下有可能小于大约 0.1%;

图 3 是实质上依照在实施例 1 中描述的方法制备的并且全部在氩气中在 600°C 下进行 24 小时热处理, 在 700°C 下进行 20 小时热处理和在 800°C 下进行 15 小时热处理的 0.2%Nb 掺杂的样品的扫描透射式电子显微镜图像和能量分散 X 射线组合物分布图的副本, 它们表明在 600°C 下进行热处理的样品中, 丰厚的 Nb 能在 LiFePO_4 颗粒内检测到和富 Nb 的附加相实质上不存在; 在 700°C 和 800°C 下进行热处理的样品中, 实质上较少的 Nb 在这种颗粒中是可检测的而且出现富 Nb 的附加相, 因此表明当材料是依照实施例 1 制备的而且在 600°C 下进行热处理的时候 Nb 的溶解度至少是大约 0.2%, 然而在 700°C 以上的温度下进行热处理将引起 Nb 的外溶;

图 4 是展示依照实施例 1 制备的材料、未掺杂的样品和包含 1%Ti、1%Zr、2%Ti 和 2%Zr 的样品在氮气中在 600°C 下进行 24 小时热处理后的 X 射线衍射图的曲线图, 它表明附加相在所有的掺杂样品中都是可检测的, 因此在这些制备条件下掺杂物的溶解

度极限小于 1%；在氩气和氮气中进行热处理的组合物实质上类似于在图 15 中展示的那些；因此表明多种非氧化气体气氛都能用来制备本发明的电子导电材料；

图 5 是依照实施例 1 制备的组合物 $\text{LiFe}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{PO}_4$ 的粉末的 TEM 图像的副本，它展示晶格边缘看得见的而且没有可辨识的另一种材料（例如，碳）的表面相的晶体颗粒；

图 6A 和 6B 展示各种不同的粉末的 x 射线衍射图，它展示关于掺杂物固态溶解度的阳离子化学计量效果。图 35A 借助 XRD 和 TEM/STEM 分析表明在化学计量 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{FePO}_4$ 中包含 1atom% 掺杂物的粉末是单相的。图 35B 表明在化学计量 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{FePO}_4$ 中包含 1atom% 掺杂物的粉末借助 XRD 表明 Li_3PO_4 沉淀，而且借助 TEM/STEM 表明在掺杂物方面富集的次生结晶相(未展示)；

图 7A-7D 展示用 STEM 获得的组合物 $\text{Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{FePO}_4$ (在氩气中 600℃ 烧制 20 小时的)的粉末的元素分布图，它举例说明在化学计量 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{FePO}_4$ 的组合物中观察到的均匀的掺杂物固态溶液；

图 8 和 9 是展示掺杂的和未掺杂的样品的导电率随温度变化的曲线图；

图 10 展示被烧结到高密度的两种 Nb-掺杂的和一种未掺杂的小球的抛光横截面的反向散射电子图像；

图 11 是为了确定样品的电子导电率而完成的四点式微触点测量的配置；

图 12 是在图 10 的三个样品中每个样品的范围内在几个位置测量的导电率；

图 13 展示依照本发明制备的 1%Nb 和 1%Zr 掺杂水平的粉末的亮场 TEM 图像;

图 14 展示在 600°C 烧制的 1%Nb 掺杂的导电组合物的 TEM 图像, 展示未完全反应的母体和结晶的橄榄石相的颗粒, 而用聚焦的电子探针在指出的各个位置取得的能量分散 X 射线光谱, 展示碳在未反应的母体颗粒中被富集而且在橄榄石相的几个位置内未被检测到;

图 15 和 16 展示在 600°C 烧制的 1%Nb 掺杂的导电组合物的高分辨率 TEM 图像, 其中晶格边缘在橄榄石相的微晶中是看得见的, 而且表明没有另一种材料的显著的表面涂层;

图 17A 展示使用 Nb-掺杂的组合物制备的而且在使用非水液体电解质的实验电池中对锂金属负电极进行测试的电极的第一电化学周期。图 17B 展示在 1C 比率(150mA/g)下这个电极的容量随周期数的变化。图 17C 展示在 1C 比率(150mA/g)下库伦效率随周期数的变化;

图 18A 和 18B 展示在采用锂金属负电极和非水液体电解质的传统的锂电池电极设计(78wt% 阴极活性材料、10wt% SuperP™ 碳、12wt% PVdF 粘合剂; 2.5mg/cm² 载液)中对 $\text{Li}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{FePO}_4$ 组合物的电子导电橄榄石的电化学测试数据。图 18A 展示指出在多种电流比率下在超过 150 个周期的时段里高而且稳定的可逆的容量的周期测试结果。高库伦效率(>99.5%)的巨大容量是在高达 3225mA/g(21.5°C)的比率下保有的。图 18B 展示归因于橄榄石粉末的高电子导电率和高比面积的甚至在最高的电流比率下也表明很少极化的充放电曲线;

图 19 展示在使用锂金属负电极和非水液体电解质的传统的电池设计中使用 $\text{Li}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{FePO}_4$ 粉末制作的电极在 2 - 4.2V 之间连续循环期间在 42°C 的温度下测试到 66.2C(9.93A/g) 的放电比率为止的放电曲线;

图 20 展示在使用锂金属负电极和非水液体电解质的传统的电池设计中使用 $\text{Li}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{FePO}_4$ 粉末制作的电极在 2 - 3.8V 之间的恒流恒压循环期间在 22°C 的温度下测试到 200C(30A/g) 的放电比率为止的放电曲线;

图 21 展示在使用锂金属负电极和非水液体电解质的传统的电池设计中使用在 600°C 或 700°C 热处理的 $\text{Li}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{FePO}_4$ 粉末配制的几种电极在 22-23°C 下测试到 60C(9A/g) 的高放电比率为止的放电容量对放电比率的曲线;

图 22 展示在使用锂金属负电极和非水液体电解质的传统的电池设计中使用在 700°C 热处理的未搀杂的 LiFePO_4 粉末配制的两种电极在 23°C 下的放电容量对放电比率的曲线;

图 23 展示在公开的文献中描述的几种 LiFePO_4 电极与本发明的包含 $\text{Li}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{FePO}_4$ 粉末的电极进行比较的放电容量对放电比率的曲线, 它表明在高放电比率下本发明的电极可得到显著地更高的放电容量;

图 24 展示使用 $\text{Li}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{FePO}_4$ 粉末配制的电极在 22°C 的温度下测量的放电能量密度 (以 mAh/g 为单位) 对电流密度 (以 mA/g 为单位) 的曲线;

图 25 展示使用 $\text{Li}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{FePO}_4$ 粉末配制的电极在 23、31 和 42°C 的温度下测量的放电能量密度 (以 mAh/g 为单位) 对电流密度 (以 mA/g 为单位) 的曲线;

图 26 展示使用未掺杂的 LiFePO_4 粉末配制的电极在 23°C 下测量的放电能量密度 (以 mAh/g 为单位) 对电流密度 (以 mA/g 为单位) 的曲线;

图 27 展示使用未掺杂的 LiFePO_4 粉末配制的电极在 23、31 和 42°C 的温度下测量的放电能量密度 (以 mAh/g 为单位) 对电流密度 (以 mA/g 为单位) 的曲线。

图 28 展示基于本发明的锂蓄电材料和电极的蓄电池单元与其它的蓄电池技术进行比较的对数功率密度随对数能量密度变化的 Ragone 曲线, 从而表明在仍然有高能量密度的同时提高了功率密度。

图 29 展示依照本发明的一个实施方案的示意的蓄电池单元。

本发明的详细描述

LiFePO_4 和 $\text{Li}(\text{Mn},\text{Fe})\text{PO}_4$ 是被称为磷酸锂铁矿的有序的橄榄石结构的化合物。它们属于连同过渡金属 M 占据的氧八面体一起叫做有四面体“阴离子”结构单元 $(\text{XO}_4)^n$ 的多阴离子化合物的普通的一族, 而且可以包括 Li_xMXO_4 (橄榄石)、 VOPO_4 、 $\text{Li}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ (NASICON)、 $\text{LiFe}(\text{P}_2\text{O}_7)$ 或 $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 结构的以及通过有占据空隙位置的、对称改变位移的或在多面体的连接性方面改变较小的附加金属离子与这些结构相关的结构的化合物。在这里, X 是由能在多阴离子基团内占据四面体位置而且有重要的共价键特征的金属组合的。X 可能是 P、S、As、Mo、W、Al、Si

或 B。依照本发明，这些化合物在与通常的有机电解质系统一起使用的时候因为它们的高锂介入电位(相对于锂金属)、理论上的高容量、低成本、易于合成和稳定性能作为锂蓄电电极材料使用。不管这些特性，人们已经普遍地承认这个系列的化合物的限制之一是它们的电子导电率低，这大大限制这些材料在电池系统中的实用性。诸如 $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_4$ 之类相关的化合物在室温附近也是电子的绝缘体，而且在大大升高的温度下只有可测量的电子导电率。

所以，这是一项令人惊讶的意想不到的发现：从包括但不限于碳酸锂、磷酸铵和草酸亚铁的锂盐、含铁化合物和磷酸盐原材料制备的、而且有低附加浓度的、对于 Li 是高价 (supervalent) 的金属 (例如，但不限于，Mg、Al、Ti、Fe、Mn、Zr、Nb、Ta 和 W) 以例如金属氧化物或金属醇盐之类的形式添加到其中的 LiFePO_4 的某些组合物，在某种温度范围和气氛中热处理(HT)之后，在室温附近呈现增加的电子导电率从而使该化合物变成有用的锂蓄电材料。

如同在此使用的那样，材料的导电率将以 S/cm 为单位给出，电阻率以欧姆-厘米($\Omega\text{-cm}$)为单位，电阻以欧姆(Ω)为单位、充电和放电容量以每千克蓄电材料安培小时(Ah/kg)或每克蓄电材料毫安小时(mAh/g)为单位，充电和放电比率以每克蓄电化合物毫安(mA/g) 和 C 比率两者为单位。当以 C 比率的单位给出的时候，C 比率被定义为利用在缓慢的比率下测量的电池的全部容量必不可少的时间 (以小时为单位) 的倒数。1C 的比率表示一小时的时间；2C 的比率表示半小时的时间，C/2 的比率表示两小时的时间，依此类推。通常，C 比率是依据以 mA/g 为比率单位相对于在 C/5 以下的较低比率或更低比率测量的化合物或电池的容量计算出来的。例如，在本文的一些实施例中，搀杂的 LiFePO_4 化合

物的名义容量在低比率下是大约 150mAh/g, 所以 1C 的比率对应于 150mA/g 的电流比率, C/5 的比率对应于 30mA/g, 5C 的比率对应于 750mA/g, 依此类推。

在一个方面, 本发明指向这样提高过渡金属多阴离子化合物的电子导电率, 以致它们能作为碱离子蓄电材料(例如, 可再次充电的锂离子电池)使用。本发明的化合物在室温附近(例如, 在 22°C-27°C 的温度下)有至少大约 10^{-8} S/cm 的电子导电率。然而, 在某些情况下, 导电率是至少大约 10^{-7} S/cm, 在其它的情况下, 至少大约 10^{-6} S/cm, 在另一些情况下, 至少大约 10^{-5} S/cm, 在另一些其它的情况下, 至少大约 10^{-4} S/cm, 在优选的情况下, 至少大约 10^{-3} S/cm, 而在更优选的情况下, 至少大约 10^{-2} S/cm。在周期表中的元素和族被提到的地方, 1994 年 Sargent-Welch 公司出版的目录编号为 S-18806 的周期表被作为参考文献使用。

在一个方面, 本发明指向这样提高过渡金属多阴离子化合物的电子导电率, 以致它们在不添加过量的附加的导电化合物(例如, 碳)的情况下能作为碱离子蓄电材料(例如, 可再次充电的锂离子电池)使用。因此, 本发明能包括提高导电率的添加剂, 例如但不限于导电的碳黑, 例如, 不足大约 15wt%; 在某些情况下, 不足大约 10wt%; 在其它的情况下, 不足大约 7wt%; 在其它的情况下, 不足大约 3wt%; 在其它的情况下, 不足 1wt%; 以及在某些情况下没有提高导电率的添加剂。

在另一方面, 本发明指向减小颗粒或微晶的尺寸或提高过渡金属多阴离子化合物的比表面积(通常以每克材料的平方米数 (m^2/g) 给出, 而且是用诸如 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 气体吸附法之类的方法测量的), 以便提供改进的电化学储能, 包括在电化学电池中使用的时候提高电荷储存容量、提高能量密度和功率密度, 以及在电化学电池被可逆地充电和放电的时候提高以

循环次数表示的寿命。组合物是为高比表面积的化合物准备的，包括那些实质上完全结晶的或那些有相当大的电子导电率的。本发明的材料有至少 $15\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。然而，在其它的情况下，它们有至少 $20\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积，在其它的情况下，至少 $30\text{m}^2/\text{g}$ 和在其它的情况下，至少 $40\text{m}^2/\text{g}$ 。

在另一方面，本发明提供用来制备本发明的过渡金属多阴离子化合物(包括有相当高的电子导电率和/或高比表面积和小的颗粒或微晶尺寸的化合物)的方法。

在另一方面，本发明包括蓄电电极，包括使用本发明的过渡金属多阴离子化合物的那些。这样的蓄电电极在被可逆地用在电化学装置中的时候具有对于电化学储能有用的性质，包括有高储能密度、高功率密度和以循环次数表示的长寿命。提供用来制备所述的电极的配方和方法。

在另一方面，本发明包括蓄电池单元，包括那些使用本发明的过渡金属多阴离子化合物的。这样的单元具有包括高能量密度和高功率密度以及以循环次数表示的长寿命在内的有用的储能特性。

电子导电率

在一个实施方案中，本发明提供电化学装置，其中包括包含通式为 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-a}\text{M}^n_a\text{PO}_4$ 而且在 27°C 下导电率至少大约为 $10^{-8}\text{S}/\text{cm}$ 的化合物的电极。然而，在某些情况下，导电率是至少大约 $10^{-7}\text{S}/\text{cm}$ 的事，在其它的情况下，至少大约 $10^{-6}\text{S}/\text{cm}$ ，在其它的情况下，至少大约 $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ ，在另一些其它情况下，至少大约 $10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ ，在优选的情况下，至少大约 $10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ ，而在更优选的情况下，至少大约 $10^{-2}\text{S}/\text{cm}$ 。

在另一个实施方案中，本发明提供电化学装置，其中包括包含通式为 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-a}\text{M}^a\text{PO}_4$ 的化合物的电极，该化合物在装置以比 C 比率高的速率充电/放电的时候具有至少大约 80mAh/g 的重量容量。然而，在一些实施方案中，该容量是至少大约 100 mAh/g，或者在其它的实施方案中，至少大约 120mAh/g，在优选的实施方案中，至少大约 150mAh/g，和另一些其它的实施方案中，至少大约 160mAh/g。在一些实施方案中，本发明还能提供高达该化合物的理论重量容量的容量。

在另一个实施方案中，本发明提供包括包含通式为 $\text{Li}_{x-a}\text{M}^a\text{FePO}_4$ 的化合物的电极的电化学装置。

在另一个实施方案中，本发明提供包括包含通式为 $\text{Li}_{x-a}\text{M}^a\text{FePO}_4$ 而且在 27°C 下导电率至少大约为 10^{-8}S/cm 的化合物的电极的电化学装置。然而，在某些情况下，导电率是至少大约 10^{-7}S/cm ，在其它的情况下，至少大约 10^{-6}S/cm ，在另一些其它的情况下，至少大约 10^{-5}S/cm ，在另一些其它的情况下，至少大约 10^{-4}S/cm ，和优选的情况下，至少大约 10^{-3}S/cm ，而且在更优选的情况下，至少大约 10^{-2}S/cm 。

在另一个实施方案中，本发明提供包括包含通式为 $\text{Li}_{x-a}\text{M}^a\text{FePO}_4$ 的化合物的电极的电化学装置，该化合物在装置以比 C 比率高的速率充电/放电的时候具有至少大约 80mAh/g 的重量容量。然而，在一些实施方案中，该容量是至少大约 100mAh/g，或者在其它的实施方案中，至少大约 120mAh/g，在优选的实施方案中，至少大约 150mAh/g，而在另一些其它的优选实施方案中，至少大约 170mAh/g。在一些实施方案中，本发明还能提供高达化合物的理论重量容量的容量。

依照一个实施方案，包括通式为 $A_x(M'_{1-a}M''_a)_y(XD_4)_z$ 、 $A_x(M'_{1-a}M''_a)_y(DXD_4)_z$ 、或 $A_x(M'_{1-a}M''_a)_y(X_2D_7)_z$ 的化合物的组合物在大约 27°C 下具有至少大约 $10^{-8}S/cm$ 的导电率，其中 A 至少是碱金属和氢之一，M' 是第一排过渡金属，X 至少是磷、硫、砷、钼和钨之一，M'' 是 IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、VIII A、IB、IIB、IIIB、IVB、VB 和 VIB 族之中的任何金属元素，D 至少是氧、氮、碳或卤素之一， $0.0001 < a \leq 0.1$ ，而且 x, y 和 z 有这样的数值以致 x 加上数量 $y(1-a)$ 乘以 M' 的一种或多种形式化合价加上数量 ya 乘以 M'' 的一种或多种形式化合价等于 z 乘以 XD_4 、 X_2D_7 或 DXD_4 基团的形式化合价。X、y 和 z 通常大于 0。化合物的导电率可以是至少大约 $10^{-5}S/cm$ ，至少大约 $10^{-4}S/cm$ ，而且在某些情况下，至少大约 $10^{-2}S/cm$ 。在一些实施方案中，A 是锂，而 $x/(x+y+z)$ 可以在从大约零到大约三分之一，或从大约零到大约三分之二的范围内变化。在一个实施方案中，X 是磷，而在其它的实施方案中，M' 是铁。M'' 可以是铝、钛、锆、铌、钽、钨或镁之中的任何一种元素。M'' 实质上可以处在化合物晶体结构中的固态溶液中。通常，化合物至少具有橄榄石、NASICON、 $VOPO_4$ 、 $LiFe(P_2O_7)$ 或 $Fe_4(P_2O_7)_3$ 结构之一或它们的混合。

在一些实施方案中，化合物是 $LiFePO_4$ 。

在一些实施方案中，M'' 至少部份地以相对于 M' 的浓度至少 0.01mole% 的浓度处在化合物晶体结构中的固态溶液中，平衡表现为附加相，在另外一些实施方案中，相对于 M' 的浓度至少 0.02mole%，平衡表现为附加相，在另一些实施方案中，相对于 M' 的浓度至少 0.05 mole%，平衡表现为附加相，在另外一些实施方案中，以相对于 M' 的浓度至少 0.1mole% 的浓度，平衡表现为附加相。

在一些实施方案中，化合物能作为颗粒或微晶形成，其中至少 50% 具有小于大约 500 纳米的最小尺寸。然而，在某些情况下，最小尺寸小于 200 纳米，在另一些情况下最小尺寸小于 100 纳米，在另一些情况下，最小尺寸小于 50 纳米，在另一些情况下，最小尺寸小于 20 纳米，而且在另外一些情况下，最小尺寸小于 10 纳米。在一些实施方案中，化合物形成包括比表面积至少大约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的微晶的互连多孔网络。然而，在某些情况下，比表面积是至少大约 $20\text{m}^2/\text{g}$ ，在其它的情况下，比表面积是至少大约 $30\text{m}^2/\text{g}$ 在其它的情况下，比表面积是至少大约 $40\text{m}^2/\text{g}$ ，在其它的情况下，比表面积是至少大约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。在这个意义上，最小尺寸意味着横截面。

在某些情况下，本发明提供在 27°C 下有至少大约 $10^{-8}\text{S}/\text{cm}$ 的导电率的通式为 $(\text{A}_{1-a}\text{M}''_a)_x\text{M}'_y(\text{XD}_4)_z$ 、 $(\text{A}_{1-a}\text{M}''_{aa})_x\text{M}'_y(\text{DXD}_4)_z$ 或 $(\text{A}_{1-a}\text{M}''_a)_x\text{M}'_y(\text{X}_2\text{D}_7)_z$ 的化合物，其中 A 至少是碱金属和氢之一，M' 是第一排过渡金属，X 至少是磷、硫、砷、钼和钨之一，M'' 是 IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、VIIIA、IB、IIB、IIIB、IVB、VB 和 VIB 族之中的任何金属元素，D 至少是氧、氮、碳、或卤素之一， $0.0002 < a \leq 0.1$ ，而且 x、y 和 z 有这样的数值以致 $(1-a)x$ 加上数量 ax 乘以 M'' 的一种或多种形式化合价加上 y 乘以 M' 的一种或多种形式化合价等于到 z 乘以 XD_4 、 X_2D_7 或 DXD_4 基团的一种或多种形式化合价。x、y 和 z 的通常大于零。化合物的导电率可以是至少大约 $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ ，至少大约 $10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ ，而在某些情况下，至少大约 $10^{-2}\text{S}/\text{cm}$ 。在一些实施方案中，A 是锂，而 $x/(x+y+z)$ 可以在从大约零到大约三分之一的范围内变化。在一个实施方案中，X 是磷，而在其它的实施方案中，M' 是铁。M'' 可以是铝、钛、锆、铌、钨或镁之中的的任何金属元素。M'' 实质上可以处在化合物晶体结构中的固态溶液之中。通常，化合物具有橄榄石、NASICON、 VOPO_4 、 $\text{LiFe}(\text{P}_2\text{O}_7)$ 或 $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 之中的至少一种结

构，或它们的混合。在一些实施方案中，化合物是 LiFePO_4 。在一些实施方案中， M'' 至少部份地以相对于 M' 的浓度至少 0.01mole% 的浓度处在化合物晶体结构中的固态溶液中，平衡表现为附加相，以相对于 M' 的浓度至少 0.02mole% 的浓度，平衡表现为附加相，在另一些实施方案中，以相对于 M' 的浓度至少 0.05mole% 的浓度，平衡表现为附加相，在另外一些实施方案中，以相对于 M' 的浓度至少 0.1mole% 的浓度，平衡表现为附加相。

在一些实施方案中，电子导电的锂过渡金属磷酸盐橄榄石化合物具有大于大约 10^{-8}S/cm 的适当的电子导电率。电子导电的锂过渡金属磷酸盐化合物可以是组合物 $\text{Li}_x(\text{M}'_{1-a}\text{M}''_a)\text{PO}_4$ 或 $\text{Li}_{x-a}\text{M}''_a\text{M}'\text{PO}_4$ 而且可以按有序的橄榄石或磷酸锂铁矿的结构或相对有序的橄榄石或磷酸锂铁矿结构原子有小的位移但在阳离子周围的阴离子或阴离子周围的阳离子的配位数方面没有实质性改变的结构结晶。在这样的化合物中， Li_+ 实质上通常占据通常被指定为 M1 的八面体位置，而实质上二价的阳离子 M' 实质上占据通常被指定为 M2 的按八面体配位的位置，如同在 J.J. Papike 和 M. Cameron 在 “Crystal Chemistry of Silicate Minerals of Geophysical Interest (地球物理界的硅酸盐矿物的晶体化学” (Reviews of Geophysics and Space Physics, Vol. 14, No. 1, pp37-80, 1976) 中给出的橄榄石结构中所描述的。在一些实施方案中，在完全有序的橄榄石结构中 Li 和金属 M' 在它们各自的位置之间的交换是允许的，以致 M' 可以占据任一位置。 M' 通常是一种或多种第一排过渡金属 V、Cr、Mn、Fe、Co 或 Ni。 M'' 通常是在体结构中作为离子的形式化合价大于 1+ 的金属。

在一些实施方案中， M' 、 M'' 、 x 和 a 是这样选定的，以致化合物是在固态溶液中有电荷补偿空位缺陷来保持在化合物中总电荷呈中性的结晶化合物。在 $\text{Li}_x(\text{M}'_{1-a}\text{M}''_a)\text{PO}_4$ 或 $\text{Li}_{x-a}\text{M}''_a\text{M}'\text{PO}_4$

类型的组合物中，当 a 乘以 M'' 的形式化合价加上 $(1-a)$ 乘以 M' 的形式化合价加上 x 大于比 $3+$ ，从而需要维持电荷中性的附加阳离子缺陷，以致晶体组合物是 $Li_x(M'_{1-a-y}M''_a \text{vac}_y)PO_4$ 或 $Li_{x-a}M''_aM'_{1-y} \text{vac}_yPO_4$ (其中 vac 是空位) 的时候这个条件能够被实现。在缺陷化学的语言中，掺杂物可以是高价的而且可以在促成供体的离子补偿的温度和氧活性的条件下添加进去，从而导致非化学计量性。空位能占据 $M1$ 或 $M2$ 之一的位置。当 $x < 1$ 的时候，化合物在结晶的固态溶液中也有在 $M1$ 位置上的附加阳离子空位，所述空位是通过增加 M'' 或 M' 的氧化态得到补偿的。为了有效地提高电子导电率，所述阳离子空位的适当浓度应该大于或等于每立方厘米 10^{18} 。

在某些情况下，化合物有橄榄石结构而且在金属 M' 和 M'' 当中同时把金属离子 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 、 Co^{2+} 和 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 、 V^{2+} 和 V^{3+} 、或 Cr^{2+} 和 Cr^{3+} 包含在结晶的固态溶液之中，浓度较低的离子至少是两种离子浓度之和的百万分之十。

在一些实施方案中，化合物具有有序的橄榄石结构，而且 A 、 M' 、 M'' 、 x 和 a 是这样选定的，以致可以有被替换到 $M2$ 上的 Li 作为受体缺陷。在 $Li_x(M'_{1-a}M''_a)PO_4$ 或 $Li_{x-a}M''_aM'PO_4$ 类型的组合物中，对应的典型的晶体组合物是 $Li_x(M'_{1-a-y}M''_aLi_y)PO_4$ 或 $Li_{x-a}M''_aM'_{1-y}Li_yPO_4$ 。在这个例证中，被替换到 M' 或 M'' 的 $M2$ 位置上的低价的 (subvalent) Li 能起受体缺陷的作用。为了有效地提高电子导电率，所述的在 $M2$ 位置上的 Li 的适当浓度应该大于或等于每立方厘米 10^{18} 。

在一些实施方案中，本发明提供 p -型半导体组合物 $Li_x(M'_{1-a}M''_a)PO_4$ 、 $Li_xM''_aM'PO_4$ 、 $Li_x(M'_{1-a-y}M''_a \text{vac}_y)PO_4$ 、 $Li_{x-a}M''_aM'_{1-y} \text{vac}_yPO_4$ 、 $Li_x(M'_{1-a-y}M''_aLi_y)PO_4$ 或 $Li_{x-a}M''_aM'_{1-y}Li_yPO_4$ 。 M'' 是周期表中 IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、VIII A、IB、IIB、IIIB、

IVB、VB 和 VIB 族的元素(目录编号 S-18806, 1994 年 Sargent-Welch 公司出版)。镁是来自 IIA 族的掺杂物实例, Y 来自 IIIA 族的掺杂物实例, Ti 和 Zr 是来自 IVA 族的掺杂物实例, Nb 和 Ta 是来自 VA 族的掺杂物实例, W 是来自 VIA 族的掺杂物实例, Fe 是来自 VIIIA 族的金属实例, 而 Al 是来自 IIIB 族的掺杂物实例。

x 在最初制备的材料中可以有介于 0 和 1.1 之间的数值, 而且在它作为锂离子蓄电化合物使用期间, x 可以在大约 0 和大约 1.1 之间变化。a 可以具有介于大约 0.0001 和 0.1 之间的数值。在一些实施方案中, 超出总量 a 至少 0.0001 的 M'' 处在化合物晶体结构中的固态溶液中。

在一些实施方案中, M' 是 Fe, 而且在八面体配位中如果 M'' 有小于 Fe^{2+} 的离子半径, 那么 M'' 在晶格中的溶解度能被提高。实现足以把电子导电率提高到 10^{-8}S/cm 以上的固态溶解度可能需要处理条件(例如, 温度、气氛、原材料)允许 M'' 在将提供小于 Fe^{2+} 的离子半径的特定的价态中稳定下来。在某些情况下, 例如, 当固态溶解度被达到的时候, M'' 离子可能占据 M1 位置, 或者它可能优先占据 M2 位置并且引起将正常地占据 M2 位置的 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 占据 M1 位置。

把 M'' 的溶解度要求推广到组合物 $\text{Li}_{x-a}\text{M}''_a\text{M}'\text{PO}_4$ 的其它橄榄石结构, M'' 通常有小于在最初合成化合物的 Li 浓度 x 下 M' 离子的平均离子半径的离子半径。电化学法插入和去除随后能够改变化合价在 M' 离子和 M'' 离子当中的分配。

在某些情况下, M'' 可以通过把具有预期的最终化合价的 M'' 的盐添加到原材料中处在预期的价态和浓度。然而, 在金属 M' 和 M'' 当中预期的化合价分配能通过合成或在适当的温度和气体

气氛条件下热处理获得。例如，如果 M' 是 Fe，热处理应该在保持 2+ 价态为主的温度和气氛条件下进行，虽然一些 Fe³⁺ 是允许的而且甚至对于提高导电率可能是有益的。

在其它的情况下，例如，对于组合物 $\text{Li}_x(\text{M}'_{1-a}\text{M}''_a)\text{PO}_4$ ，在 600°C 下烧制或热处理提供即使 M'' 或 M' 是二价阳离子（例如，Mg²⁺ 或 Mn²⁺）也能导电的组合物。在某些情况下，Li₃PO₄ 的次生结晶相（secondary phase）能出现。因此，依照本发明的一些实施方案的橄榄石型组合物可以有能导致 $\text{Li}_{x-a}\text{M}''_a\text{M}'\text{PO}_4$ 晶体组合物的锂缺陷。

可能的掺杂物 M'' 不局限于先前确定的周期表的那些族，而是 M'' 可以是满足上述的尺寸和化合价要求的任何金属。明确地说，就 M' 是 Fe 的组合物 $\text{Li}_{x-a}\text{M}'_a\text{M}''\text{PO}_4$ 而言，M'' 可以是 Mg²⁺、Mn²⁺、Fe³⁺、Al³⁺、Ce³⁺、Ti⁴⁺、Zr⁴⁺、Hf⁴⁺、Nb⁵⁺、Ta⁵⁺、W⁴⁺、W⁶⁺ 或它们的组合。

在另一个实施方案中，本发明的化合物能作为质子-电子混合型导体被用于燃料电池电极和气体分离膜片之类的应用。含磷的橄榄石（例如 LiFePO₄）可以是为得到高电子导电性而掺杂的，同时它们能充份利用锂离子导电，因此作为锂电池电极提供良好的性能。电化学结果表现出良好的周期性变化而且证明该化合物可以在保持良好的电子导电性的同时脱锂。在某些情况下，橄榄石结构能保持在完全脱锂的状态下。换言之，FePO₄ 有橄榄石结构类型的多晶形物。所以，为了成为质子-电子混合型导体，掺杂的 FePO₄ 可能是可质子化的，因为磷酸盐是良好的质子型导体。

为了形成 H_xFePO₄ 导体（其中 0 < x < 1.1），这项发明的传导性 LiMPO₄ 化合物也可以是可质子化的。这样的化合物能作为质子导电的燃料电池中的电极使用。通常这样的电极能与质子导电的

和对电子绝缘的电解质一起使用。这样的化合物也能被用作为用来把氢气从混合气体中分离出来的固体膜片。例如，氢能在膜片的氢分压较高的一个表面分解成质子和电子，质子通常将穿过膜片扩散到氢分压较低的第二表面，并且与电子再次结合，形成将从第二表面释放到大气中的氢气。

在一些实施方案中，本发明的化合物具有包括过渡金属填充的阴离子多面体单元的连续网络的结构。多面体单元可以是八面体或变形的八面体。例如，在这种结构中的多面体单元能与其它的多面体单元分享顶点、拐角、边缘或面之中的至少一个部位。在某些情况下，多面体单元与其它的多面体单元分享拐角和边缘。

在一些实施方案中，化合物是 n-型导体。在另一些实施方案中，化合物是 n-型导体和 p-型导体的混合。在另外一些实施方案中，化合物是 p-型导体。

在一些实施方案中，化合物实质上是完全脱锂的。该化合物在实质上完全锂化的时候可能是 p-型导体而在实质上完全脱锂的时候可能是 n-型导体。在某些情况下，化合物在脱锂之时经历相分离，变成实质上锂化的化合物和实质上脱锂的化合物，每种都有至少 10^{-6} S/cm 的电子导电率。

本发明的化合物能通过多种技术制备出来，例如，包括固态反应、从液体溶液共沉淀、所谓的溶胶-凝胶法、或者用诸如溅射、激光烧蚀、电子束蒸发、热蒸发和化学汽相淀积之类的方法从蒸汽相淀积。例如，对于大批量生产，这样的组合物能用固态反应法制备。就这样的反应而言，许多可能的原材料是可能的，它们的使用允许对方法进行一般的分类。

每种金属的盐通常是这样选定的，以致它们能在加热之时反应和分解。实例包括用于主要成份(例如，当 M"是 Fe 的时候)的诸如 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 Li_2CO_3 和 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之类盐和作为金属 M"来源的 $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_4)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$ 、 $\text{Nb}(\text{OC}_6\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Ta}(\text{OCH}_3)_5$ 、 $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 或 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 之类的醇盐或有机金属化合物。当使用这些材料之中的一种或多种作为原材料的时候，诸如碳的氧化物氢、水和氨之类的气体物种如有必要在制备期间能生成和除去。

氧化物 Li_2O 、金属 M"的二价氧化物(例如 FeO 、 MnO 、或 CoO)和 P_2O_5 能被用作主要成份的来源。金属的 M"通常是作为处于其被较优选的价态的氧化物(例如，作为 MgO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Fe_2O_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 、 WO_3 或 WO_6)添加的。当使用这样的可仿效的原材料的时候，化合物能够在实质上极少有或没有气体物种形成或引入的情况下结晶。换言之，开始的反应能在通常实质上没有质量向里或向外传送的密闭反应系统中进行。

本发明允许原材料的任何混合物，其中一些将会产生分解产物而另一些将不会。例如，一部分原材料在其形成期间能发生反应释出或吸收气体物种。如果 Li_2CO_3 或 $\text{LiOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 被用作锂来源，那么碳的氧化物或水或两者能在形成期间产生。化合物的其它成份通常是作为其在反应期间不释出或吸收气体物种的通常处在优选的形式化合价的氧化物(例如，如 FeO 、 P_2O_5 和 Nb_2O_5)提供的。在其它的例证中，包括实质上在本发明的材料形成期间极少有或甚至没有质量在反应物之中或之外传送的封闭系统的原材料可以被使用。一个这样的优选反应使用 LiPO_3 和 FeO 形成 LiFePO_4 作为产品。为了获得包括本发明的材料的组合物，调整反应物的相对数量和以阳离子具有它们优选的形式价态的氧化物形式添加诸如搀杂物之类的其它成份很容易被采用。

掺杂物 M''也能通过在包括需要的掺杂材料的研磨介质中研磨原材料添加进去。例如，氧化锆或氧化铝的研磨球或研磨筒可以被用来引入作为掺杂物的 Zr 或 Al。用这样的材料制造的研磨容器之类研磨设备也能被用作掺杂物的来源。掺杂物的数量能通过监视研磨的程度、强度或持续时间或两者得到控制而且这样的控制直到实现掺杂物的预定水平为止。

此外，研磨介质或容器能用来把能在实质上不降低材料的能量密度的情况下对材料的导电率有有益影响的少量的碳添加到（举例说）本发明的材料中。在这个例证中添加的碳的数量优选小于材料总质量的大约 10wt%，更优选小于大约 5 wt%、更优选小于大约 3 wt%。研磨容器或研磨介质包括用聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯和含氟聚合物【例如，Teflon®(E.I du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware)】的制造的那些。

就组合物 $\text{Li}_x(\text{M}'_{1-a}\text{M}''_a)\text{PO}_4$ 而言，a 优选小于大约 0.05，而且化合物优选在各种不同的条件下进行热处理。

实质上还原的或惰性的气体气氛（例如，氮气、氩气、氮气/氢气的混合物、二氧化碳/一氧化碳的混合物、或者氮与氧或氩与氧的混合物）可以被使用。在适用于组合物的烧制条件下气体混合物中的氧分压通常小于大约 10^{-3}atm ，优选小于大约 10^{-4}atm ，更优选小于大约 10^{-5}atm ，进一步优选小于大约 10^{-6}atm 。当使用加热时能分解产生气体产物的盐的时候，化合物可以暴露在第一次热处理之中，以便在某些情况下使盐在比最后的结晶热处理低的温度下分解，从而实质上只留下每种金属的氧化物。例如，如果批量为几克，在 350°C 下在流动的氮气或氩气中热处理 10 小时通常足以使原材料转变。最后的热处理通常随后在较高的温度下进行。在某些情况下，材料不被加热到高于大约 800°C 的温度持

续大约 4 小时以上。优选的是，材料在低于大约 750°C 但高于大约 500°C 的温度下被加热，而且在那个温度下保持 4 到 24 小时。

就组合物 $\text{Li}_{x-a}\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4$ 而言， a 优选小于 0.1，而且材料可以在不损失电子导电率的情况下被加热到比前面的描述更高的温度和更长的时间。换言之，这些组合物能经受宽得多的热处理温度和时间范围，同时仍然得到高电子导电率。各种不同的热处理也能被采用。例如，实质上还原的或惰性的气体气氛（例如，氮气、氩气、氮氢混合物、二氧化碳/一氧化碳混合物或氮与氧或氩与氧的混合物）可以被利用。在烧制条件下适用于组合物的混合气体中的氧分压通常小于大约 10^{-4} 大气压，优选小于大约 10^{-5} atm 和更优选小于大约 10^{-6} atm。当使用在加热之时分解产生气体产物的盐的时候，化合物可以暴露于第一次热处理之中，以便在某些情况下使盐在比最后的结晶热处理低的温度下分解，实质上只留下每种金属的氧化物。例如，如果批量为几克，在流动的氮气或氩气中在 350°C 下热处理 10 小时就能足以使原材料转变。最后的热处理通常随后在较高的温度下进行。在某些情况下，材料优选被加热到高于 500°C 但低于大约 900°C 的温度，更优选高于大约 550°C 和低于大约 800°C，而且在那个温度下保持 4 到 24 小时。

尽管为了详细地理解本发明的材料的传导机理并非是定义或实践本发明必不可少的，但是详细描述与实验观察一致的可能的机理是有用的。

测量结果表明展示高度传导性的组合物通常是 p-型的，不必是 n-型的，而未掺杂的组合物可能是 n-型的。这表明如同在此描述的那样能通过掺杂和热处理引入受体缺陷。在 M1 位置上有高价阳离子能在那个位置上引入供体。然而，由于由此产生的材料是 p-型的，所以人们相信供体阳离子的电子补偿未必是导电率

增加的机理。在 M2 铁的位置上有用于 M1 位置上的高价阳离子的离子补偿的空位,或为了电荷-补偿在 M2 位置上引入的过量的 Fe^{3+} ,可以在 M2 位置上引入受体状态。这类似于在 Fe 的位置上有低价的搀杂物,而且能在 M2 位置上形成受体缺陷。有在 M2 位置上替换化合价较高的阳离子的锂也能在那些位置形成受体缺陷。在 M1 位置上有锂缺陷也能在那些位置上产生受体缺陷。

所以,高传导性的 p-型性状能在 M1 或 M2 位置上有不同时得到其它的溶质或缺陷的电荷补偿的受体缺陷或离子的时候获得。然而,就将在化合物中获得的提高了的 p-型导电率而言,优选的是这样的受体缺陷形成化合物的晶体固态溶液。例如,在未搀杂的绝缘的化合物 LiFePO_4 中,如果在脱锂到总组合物 Li_xFePO_4 ($x < 1$) 之时,化合物形成两种组合物或相,即 Fe 实质上全部处在二价铁(2+)状态的 LiFePO_4 和 Fe 实质上全部处在三价铁(3+)状态的 FePO_4 ,那么每个包括该材料的个别化合物实质上是绝缘的,从而导致整个材料也是绝缘的。

因此,在一个实施方案中,本发明提供包括通式为 $A_x(\text{M}'_{1-a}\text{M}''_a)_y(\text{XD}_4)_z$ 、 $A_x(\text{M}'_{1-a}\text{M}''_a)_y(\text{DXD}_4)_z$ 或 $A_x(\text{M}'_{1-a}\text{M}''_a)_y(\text{X}_2\text{D}_7)_z$ 的组合物的在 27°C 下有至少大约 10^{-8}S/cm 的导电率的化合物。在一些实施方案中,A 至少是碱金属和氢之一, M' 是第一排过渡金属, X 至少是磷、硫、砷、钼和钨之一, M'' 是周期表(目录编号 S-18806, Sargent-Welch 出版, 1994)的 IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、VIII A、IB、IIB、IIIB、IVB、VB 和 VIB 族的任何金属元素, D 至少是氧、氮、碳、或卤素之一, $0.0001 < a \leq 0.1$, 而 x、y 和 z 大于 0 而且有这样的数值以致 x 加上 $y(1-a)$ 乘以 M' 的一种或多种形式化合价加上 ya 乘以 M'' 的一种或多种形式化合价等于 z 乘以 XD_4 、 X_2D_7 或 DXD_4 基团的形式化合价。在另一个实施方案中,本发明提供包括通式为 $(\text{A}_{1-a}\text{M}''_a)_x\text{M}'_y(\text{XD}_4)_z$ 、 $(\text{A}_{1-a}\text{M}''_a)_x\text{M}'_y(\text{DXD}_4)_z$

或 $(A_{1-a}M''_a)_xM'_y(X_2D_7)_z$ 的在 27°C 下有至少大约 $10^{-8}S/cm$ 的导电率的组合物的化合物。在一些实施方案中，A 至少是碱金属和氢之一，M'是第一排过渡金属，X 至少是磷、硫、砷、钼和钨之一，M''是 IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、VIII A、IB、IIB、IIIB、IVB、VB 和 VIB 族之中的任何金属元素， $0.0001 < a \leq 0.1$ ，而 x、y 和 z 大于 0 而且有这样的数值以致 x 加上 $y(1-a)$ 乘以 M'的一种或多种形式化合价加上 ya 乘以 M''的一种或多种形式化合价等于 z 乘以 XD_4 、 X_2D_7 或 DXD_4 基团的形式化合价。

在又一个实施方案中，本发明提供包括通式为 $A_x(M'_{1-a}M''_a)_y(XD_4)_z$ 、 $A_x(M'_{1-a}M''_a)_y(DXD_4)_z$ 、 $A_x(M'_{1-a}M''_a)_y(X_2D_7)_z$ 、 $(A_{1-a}M''_a)_xM'_y(XD_4)_z$ 、 $(A_{1-a}M''_a)_xM'_y(DXD_4)_z$ 或 $(A_{1-a}M''_a)_xM'_y(X_2D_7)_z$ 的质子导电和电子导电混和型材料的燃料电池。在该化合物中，A 至少是碱金属和氢之一，M'是第一排过渡金属，X 至少是磷、硫、砷、钼和钨之一，M''是 IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、VIII A、IB、IIB、IIIB、IVB、VB 和 VIB 族之中的任何金属元素， $0.0001 < a \leq 0.1$ ，而 x、y 和 z 大于 0 而且有这样的数值以致 x 加上 $y(1-a)$ 乘以 M'的一种或多种形式化合价加上 ya 乘以 M''的一种或多种形式化合价等于 z 乘以 XD_4 、 X_2D_7 或 DXD_4 基团的形式化合价。

在本发明的一些实施方案中，化合物实质上没有硅可能是优选的。换言之，硅不以大于痕量的数量存在。

在进一步的实施方案中，本发明提供在 27°C 下有至少大约 $10^{-8}S/cm$ 的导电率的包括通式为 $LiFePO_4$ 的初生微晶的组合物。有橄榄石结构的初生微晶能形成至少一部份互连的多孔网络。

在另外一个实施方案中，本发明提供一种提供电能的方法。该方法包括提供有包括在 27°C 下有至少大约 $10^{-8}S/cm$ 的导电率

和有至少大约 80mAh/g 的容量的化合物的电极的电池的步骤。该方法进一步包括以大于化合物的 C 比率的速率给电池充电的步骤。

在另外一个实施方案中，本发明提供形成化合物的方法。这种方法包括将碱金属或氢的盐、第一排过渡金属的盐、磷、硫、砷、硅、铝、硼、钒、钼和钨之中至少一种元素的盐和 IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、VIII A、IB、IIB、IIIB、IVB、VB 和 VIB 族之中的任何金属元素的盐混合。这种方法进一步包括在介于 300-900 °C 之间的温度下研磨和热处理混合物。这种方法可以用来形成在此描述的任何适当的化合物。

在又一个的实施方案中，本发明指向为了形成导电材料给材料掺杂的方法。该方法包括将锂盐和氧化铁的粉末混合以及添加掺杂物的氧化物的步骤，掺杂物在氧化物中具有与在导电材料中相同的化合价。这种方法还包括为了形成掺杂的导电材料热处理粉末混合物的步骤。

另外，在一个实施方案中，本发明指向为了形成导电化合物给材料掺杂的方法。该方法包括连同包含用来按预定的掺杂物水平为原材料掺杂的掺杂物的研磨设备的选择一起选择待掺杂的原材料和在研磨设备中研磨该原材料的步骤。这种方法进一步包括从研磨步骤恢复适合形成包括按预定的水平用掺杂物掺杂的原材料的导电材料的材料的步骤。

在其它的应用当中，本发明的化合物、电极和电池单元对于用于诸如混和型和电动的交通工具、后备电源、可植入的医疗器件之类的应用和当前使用超级电容器 (supercapacitor) 技术的应用的大功率的安全的和可再次充电的锂电池是有用的。在降低的温度下这些化合物中的高水平的电子和离子传输的组合也使质

子导电的类似物作为电极材料变成对诸如引导为例如低温质子燃料电池电极或氢气分离膜片之类其它的电化学应用有用的。

在一些实施方案中，电极是用文本中描述的任何化合物制成的。在一些实施方案中，虽然并非全部，但是除了有序的或部份有序的岩盐晶体结构类型或尖晶石晶体结构类型或氧化钒或氧化锰之一锂蓄电化合物作为电极材料是优选的。有序的或部份有序的岩盐晶体结构类型的实例包括 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 和它们的固态溶液。尖晶石晶体结构类型的实例包括 LiMn_2O_4 和它的固态溶液。

本发明的电极材料可以在不同的充电或放电速率下有多种材料能量密度。在一组实施方案中，电极有这样的材料能量密度，即以 $\geq 800\text{mA/g}$ 蓄电化合物的速率充电或放电的时候，大于 250 瓦小时/千克，或以 $\geq 1.5\text{A/g}$ 蓄电化合物的速率充电或放电的时候，大于 180 瓦小时/千克，或以 $\geq 3\text{A/g}$ 蓄电化合物的速率充电或放电的时候，大于 40 瓦小时/千克，或以 $\geq 4.5\text{A/g}$ 蓄电化合物的速率充电或放电的时候，大于 10 瓦小时/千克。

在另一组实施方案中，电极有这样的材料能量密度，即以 $\geq 800\text{mA/g}$ 蓄电化合物的速率充电或放电的时候，大于 350 瓦小时/千克，或以 $\geq 1.5\text{A/g}$ 蓄电化合物的速率充电或放电的时候，大于 270 瓦小时/千克，或以 $\geq 3\text{A/g}$ 蓄电化合物的速率充电或放电的时候，大于 150 瓦小时/千克，或以 $\geq 4.5\text{A/g}$ 蓄电化合物的速率充电或放电的时候，大于 80 瓦小时/千克，或以 $\geq 6\text{A/g}$ 蓄电化合物的速率充电或放电的时候，大于 35 瓦小时/千克，或以 $\geq 7.5\text{A/g}$ 蓄电化合物的速率充电或放电的时候，大于 50 瓦小时/千克，或以 $\geq 15\text{A/g}$ 蓄电化合物的速率充电或放电的时候，大于 10 瓦小时/千克。

在另一组实施方案中，电极有这样的材料能量密度，即以 $\geq 800\text{mA/g}$ 蓄电化合物的速率充电或放电的时候，大于390瓦小时/千克，或以 $\geq 1.5\text{A/g}$ 蓄电化合物的速率充电或放电的时候，大于350瓦小时/千克，或以 $\geq 3\text{A/g}$ 蓄电化合物的速率充电或放电的时候，大于300瓦小时/千克，或以 $\geq 4.5\text{A/g}$ 蓄电化合物的速率充电或放电的时候，大于250瓦小时/千克，或以 $\geq 7.5\text{A/g}$ 蓄电化合物的速率充电或放电的时候，大于150瓦小时/千克，或以 $\geq 11\text{A/g}$ 蓄电化合物的速率充电或放电的时候，大于50瓦小时/千克、或以 $\geq 15\text{A/g}$ 蓄电化合物的速率充电或放电的时候，大于30瓦小时/千克。

本发明的电极可以有多种不同的构型，取决于使用电极的应用。在某些情况下，电极可以包括用蓄电化合物涂布或浸渍过的片材或网状织物。在其它的情况下，电极包括在一面或两面涂上一层蓄电化合物的金属箔。

电极可以包括不同数量的蓄电化合物载液。例如，电极可以包括每平方厘米片材或网状织物投影面积至少4毫克、8毫克、10毫克、14毫克或20毫克的载液。

电极可以是总厚度为至少20微米、40微米、60微米、80微米、100微米、150微米或200微米的片材或网状织物。

人们应该理解本发明的电极可以具有本文中描述的那些以外的其它的构型和结构。

图28示意地举例说明依照本发明的一个实施方案的蓄电池单元10。蓄电池单元10包括与正电极14接触的正集电器12。蓄电池单元进一步包括与负电极16接触的负集电器18。隔板20

位于正电极和负电极之间。正或负电极之一（或两者）可以是由在本文中描述的任何组合物构成的。

本发明的蓄电池单元可以呈现不同的性质。例如，该单元在放电之时可以呈现至少 0.25 瓦小时的能量；在其它的情况下，至少 1 瓦小时；在其它的情况下，至少 5 瓦小时；在其它的情况下，至少 10 瓦小时；在其它的情况下，至少 20 瓦小时；在其它的情况下，至少 30 瓦小时；在其它的情况下，至少 40 瓦小时；在其它的情况下，至少 60 瓦小时；和在其它的情况下，至少 100 瓦小时。

蓄电池单元还可以在放电之时呈现多种重量能量密度和/或体积能量密度的组合。例如，蓄电池单元可以呈现重量能量密度或至少 30 瓦小时/千克或体积能量密度至少 100 瓦小时/升、重量能量密度至少 50 瓦小时/千克或测定体积能量密度至少 200 瓦小时/升、重量能量密度至少 90 瓦小时/千克或体积能量密度至少 300 瓦小时/升、重量功率密度至少 500 瓦/千克或体积功率密度至少 500W/升、重量功率密度至少 1000 瓦/千克或体积功率密度至少 1000W/升、重量功率密度至少 2000 瓦/千克或体积功率密度或至少 2000 瓦小时/升的放电。

本发明的蓄电池单元也可以在不同的功率密度下呈现多种重量能量密度。例如，蓄电单元可以在放电之时呈现在至少 500 瓦/千克的功率密度下至少 30 瓦小时/千克、或在至少 1000 瓦/千克的功率密度下 20 瓦小时/千克、或在至少 1500 瓦/千克的功率密度下 10 瓦小时/千克、或在至少 2000 瓦/千克的功率密度下 5 瓦小时/千克、或在至少 2500 瓦/千克的功率密度下 2 瓦小时/千克、或在至少 3000 瓦/千克的功率密度下 1 瓦小时/千克的重量能量密度。

在另一个实施方案中，蓄电单元在放电之时可以呈现在至少 500 瓦/千克的功率密度下 50 瓦小时/千克、或在至少 1000 瓦/千克的功率密度下 40 瓦小时/千克、或在至少 2000 瓦/千克的功率密度下 20 瓦小时/千克、或在至少 3000 瓦/千克的功率密度下 10 瓦小时/千克、或在至少 4000 瓦/千克的功率密度下 4 瓦小时/千克、或在至少 5000 瓦/千克的功率密度下 1 瓦小时/千克的重量能量密度。

在另一个实施方案中，蓄电单元在放电之时可以呈现在至少 1000 瓦/千克的功率密度下 80 瓦小时/千克、或在至少 2000 瓦/千克的功率密度下 70 瓦小时/千克、或在至少 3000 瓦/千克的功率密度下 60 瓦小时/千克、或在至少 4000 瓦/千克的功率密度下 55 瓦小时/千克、或在至少 5000 瓦/千克的功率密度下 50 瓦小时/千克、或在至少 6000 瓦/千克的功率密度下 30 瓦小时/千克、或在至少 8000 瓦/千克的功率密度下 10 瓦小时/千克的重量能量密度。

人们应该理解本发明的某些蓄电单元与本文中描述的那些相比可以有多种不同的结构并且呈现不同的性质。

本发明将进一步通过下面的实施例举例说明，这些实施例实际上是说明性的而不倾向于限制本发明的范围。

实施例 1: 金属掺杂的组合物

这个实施例阐述组成为 $\text{Li}(\text{Fe}_{1-a}\text{M}^n)_a\text{PO}_4$ 的组合物的制备，其中 M^n 是 Al、Ti、Zr、Mn、Nb、Ta、W、Mg 或 Li。特定的组合物、热处理和结果被分别列在表 2 和 3 中。业已发现电子导电率仅仅对于某些低浓度的金属添加剂或掺杂物有所增加。提供高电子导电率(大于大约 10^{-5}S/cm) 的特定的浓度范围对于每种掺杂

物是不同的，但通常小于 Fe 浓度的大约 5mole%。除了有低浓度的搀杂物之外，必不可少的是在这样的条件下热处理该材料，以便获得高电子导电率。这些条件包括在非氧化的气体气氛（包括但不限于氩气、氮气和氮/氢混合气体）中进行热处理。另外，热处理的温度低于大约 800°C。在 600°C 下，在上述的气体气氛中的烧制时间小于大约 100 小时。

样品制备

在表 2 中列出的或在本文中其它地方描述的组合物依照下面的描述制备或调整，以便适合用针对下面的组合物举例说明的方法制备和调整特定的组合物。这个实施例的原材料被列在表 1 中。

表 1: 用于搀杂的 LiFePO_4 的合成方法的原材料

化合物	制造商/纯度 (wt%)	元素	理论含量 (wt%)	*分析含量 (wt%)
Li_2CO_3	Alfa-Aesar, 99.999	Li	18.8	18.9
$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Aldrich, 99.99	Fe	31.0	30.7
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Alfa-Aesar, 99.998	P	26.9	27.2

*金属含量是遵从 ASTM E1097 使用直流等离子体 (DCP) 发射光谱分析的。

原材料使用实验室的高精度天平精确称重。例如，下述搀杂水平和批量的 Zr-搀杂的 LiFePO_4 样品是使用下面的原材料制备的，其中乙氧基锆作为搀杂物的来源：

	5mole%Zr	1mole%Zr	2mole%Zr
	5g 批量	2.5 g 批量	2.5 g 批量
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	3.6645g	1.7254g	1.7254g
Li_2CO_3	1.1171g	0.554g	0.554g
$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5.4177g	2.6715g	2.6715g
$\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	0.4303g	0.0407g	0.0814g

类似地，1mole%和 2mole%Ti 掺杂的 LiFePO_4 是使用上述的原材料制备的，不同之处在于钛的醇盐 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$ 被用作 Ti 的来源(代替 $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$):

	1mole%Ti	2mole%Ti
	2.5 g 批量	2.5 g 批量
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	1.7254g	1.7254g
Li_2CO_3	0.554g	0.554g
$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.6715g	2.6715g
$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$	0.0354g	0.0708g

未掺杂的 LiFePO_4 样品是除了没有掺杂物的盐之外用相同的材料制备的。对于有表 2 列出的掺杂物的其它样品，适当的金属盐被采用。具体地说，为了制备 Nb-掺杂的样品，使用铌的酚盐 $\text{Nb}(\text{OC}_6\text{H}_5)_5$ 作为掺杂物的盐；为了制备 Ta-掺杂的样品，使用甲氧基钽 $\text{Ta}(\text{OCH}_3)_5$ 作为掺杂物的盐；为了制备 W-掺杂的样品，使用乙氧基钨 $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ 作为掺杂物的盐；为了制备 Al-掺杂的样品，使用乙氧基铝 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 作为掺杂物的盐；以及为了制备 Mg-掺杂的样品，使用乙氧基镁【 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 】作为掺杂物的盐。

为了制备每个样品，每个成份都是在填充氩气的手套式操作箱中称重的。然后把它们从手套式操作箱中取出，在聚丙烯罐中使用氧化锆研磨球在丙酮中球磨大约 20 小时。磨细的混合物在不超过 100℃ 的温度下干燥，然后在填充氩气的手套式操作箱中用研钵和研杵磨碎。然后，每种混合物都在表 3 中列出的条件下进行作为“HT1”到“HT7”给出的热处理。在每种情况下，在 350℃ 下持续 10 小时的第一次热处理都是在规定的流动气体气氛中进行的。然后，使用研钵和研杵把每种粉末样品研碎，而且让它在规定的流动气体气氛中经受较高温度下的第二次热处理。

导电率的测量

众所周知固态化合物的导电性难以用细碎的化合物粉末形式精确测量。另一方面，为了实现粉末颗粒之间的烧结接触已被压型和烧制的或已部份地或完全地变密实的粉末允许更精确地测量化合物的导电率。就具有适度的高密度的颗粒之间确实没有较高的接触电阻的烧结小球而言，小球的导电率从化合物本身的电阻率与存在的孔隙度几乎成正比地下降。例如，孔隙度为 10% 的小球可以被判断有化合物导电率的大约 90%。为了在样品按粉末形式制备的时候测量导电率，小球是在第二次热处理之前已从经过热处理的粉末样品压制成形，而且在第二次热处理期间被放在氧化铝坩锅之内，以便粉末和烧结小球一起被热处理。烧制小球的密度从晶体密度的大约 60% 到大约 95%，取决于组合物和热处理。

为了测量导电率，2 点和 4 点(van der Pauw, vdP)导电率测量是依照已知的传统程序完成的。因为使用阻断锂离子并且传导电子的金属触点，所以，由此产生的导电率被理解成反映化合物的电子导电率。一些搀杂样品的室温导电率被列在表 2 中。

X射线衍射、电子显微镜、比表面积测量和化学分析

一些方法被用来测定结晶相、结晶程度、粉末的粒度和形态、粉末的表面面积和掺杂物的位置。样品是在热处理之后用 X 射线衍射评估的，以便确定晶体结构和确定是否存在可检测的次生相。在某些情况下，一些粉末样品是用透射电子显微镜(TEM)和/或扫描透射电子显微镜 (STEM)在较高的分辨率下检验的，以便确定是否存在次生相，是否存在另一相的表面涂层，和测量在 LiFePO_4 相的晶粒内掺杂金属的浓度。这允许确定金属掺杂物在添加浓度和热处理条件下是否是可溶解的或在 LiFePO_4 相中是否已超过它的溶解度极限。确定结晶的化合物颗粒是否有另一种材料的表面涂层也是可能的。在某些情况下，粉末或小球的组成是依照美国材料试验学会 ASTM E1097 标准使用直流等离子体 (DCP)发射光谱或依照 ASTM E1019 标准使用燃烧 IR 检测技术测定的。

在表 2 列出的样品编号中，第一个数字代表掺杂物，第二个代表浓度，而第三个代表热处理。例如，样品 3c1 表示经热处理 HT1 的 0.1mole%浓度的 Ti 掺杂的样品。其中掺杂物的浓度是用摩尔百分比(mole%)给出的，它表示相对的摩尔分数， $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Fe})$ 乘以 100。

表 2: 未掺杂的和掺杂的磷酸锂铁的结果

组合物 (样品)	热处理	室温导电率		XRD/TEM/STEM 观察结果	次要相 (用 XRD)
		2点	Van der Pauw		
1. 未掺杂的					
(1a1) LiFePO ₄	HT1	< 10 ⁻⁶	---	单相橄榄石	未发现
(1b2) LiFePO ₄	HT2	< 10 ⁻⁶	---	单相橄榄石	未发现
(1c3) LiFePO ₄	HT3	< 10 ⁻⁶	---	单相橄榄石	未发现
(1d6) LiFePO ₄	HT6	2.2×10 ⁻⁹ †	---	单相橄榄石	未发现
(1e6) LiFePO ₄	HT6	3.74×10 ⁻⁹ ‡	---	单相橄榄石	未发现
(1f7) LiFePO ₄	HT7	2.22×10 ⁻⁹ †	---	---	---
(1g8) LiFePO ₄	HT8	1.8×10 ⁻¹⁰	---	多相	Li ₃ PO ₄ , Fe ₃ P
2. 铝					
(2a1) Li(Al _{0.02} Fe _{0.98})PO ₄	HT1	8.2×10 ⁻⁵	---	掺杂物可溶	未发现
(2b6) (Li _{0.99} Al _{0.01})FePO ₄	HT6	~10 ⁻³	---	掺杂物可溶	未发现
3. 钛					
(3c5) Li(Ti _{0.01} Fe _{0.99})PO ₄	HT5	< 10 ⁻⁵	---	掺杂物可溶 解	未发现
(3d1) Li(Ti _{0.02} Fe _{0.98})PO ₄	HT1	1.7×10 ⁻⁴	---	超过溶解度	未识别

(3e1) Li(Ti _{0.01} Fe _{0.99})PO ₄	HT1	2.0×10^{-4}	---	超过溶解度	Li ₃ PO ₄
(3e2) Li(Ti _{0.01} Fe _{0.99})PO ₄	HT2	1.9×10^{-4}	---	超过溶解度	Li ₃ PO ₄
(3e3) Li(Ti _{0.01} Fe _{0.99})PO ₄	HT3	$< 10^{-6}$	---	超过溶解度	未识别
(3f2) Li(Ti _{0.02} Fe _{0.98})PO ₄	HT2	1.4×10^{-6}	---	超过溶解度	未识别
(3g6) (Li _{0.99} Ti _{0.01})FePO ₄	HT6	$1.3 \times 10^{-3 \uparrow}$	---	搀杂物可溶	未发现
(3g7) (Li _{0.99} Ti _{0.01})FePO ₄	HT7	$2.3 \times 10^{-2 \uparrow}$	---	超过溶解度	Li ₃ PO ₄ , Fe ₃ P
4. 锆					
(4a1) Li(Zr _{0.002} Fe _{0.998})PO ₄	HT1	5.0×10^{-5}	---	搀杂物可溶	未检测
(4b1) Li(Zr _{0.01} Fe _{0.99})PO ₄	HT1	3.7×10^{-4}	---	超过溶解度	Li ₃ PO ₄
(4b2) Li(Zr _{0.01} Fe _{0.99})PO ₄	HT2	4.5×10^{-5}	---	超过溶解度	Li ₃ PO ₄
(4b3) Li(Zr _{0.01} Fe _{0.99})PO ₄	HT3	$< 10^{-6}$	---	超过溶解度	未识别
(4c2) Li(Zr _{0.02} Fe _{0.98})PO ₄	HT2	1.8×10^{-4}	---	超过溶解度	Li ₂ ZrO ₃
(4d2) Li(Zr _{0.05} Fe _{0.95})PO ₄	HT2	$\sim 10^{-5}$	---	超过溶解度	Li ₂ ZrO ₃
(4e1) (Li _{0.99} Zr _{0.01})FePO ₄	HT1	$\sim 10^{-4}$	---	搀杂物可溶	未检测
(4e2)	HT8	1.6×10^{-2}	---	超过溶解度	Li ₃ PO ₄ ,

$(\text{Li}_{.99}\text{Zr}_{.01})\text{FePO}_4$					Fe_3P
5. 铌					
(5a1) $\text{Li}(\text{Nb}_{.001}\text{Fe}_{.999})\text{PO}_4$	HT1	1.3×10^{-4}	---	搀杂物可溶	未检测
(5c1) $\text{Li}(\text{Nb}_{.002}\text{Fe}_{.998})\text{PO}_4$	HT1	5.8×10^{-4}	---	搀杂物可溶	未检测
(5c4) $\text{Li}(\text{Nb}_{.002}\text{Fe}_{.998})\text{PO}_4$	HT4	$<10^{-6}$	---	---	---
(5e6) $(\text{Li}_{.998}\text{Nb}_{.002})\text{FePO}_4$	HT6	1.1×10^{-3}	---		未检测
(5e7) $(\text{Li}_{.998}\text{Nb}_{.002})\text{FePO}_4$	HT7	$1.1 \times 10^{-2 \uparrow}$	---	搀杂物可溶	未检测
(5f6) $(\text{Li}_{.995}\text{Nb}_{.005})\text{FePO}_4$	HT6	4.1×10^{-2}	---	搀杂物可溶	未检测
(5g6) $(\text{Li}_{.99}\text{Nb}_{.01})\text{FePO}_4$	HT6	2.2×10^{-2}	2.73×10^{-2}	搀杂物可溶	未检测
(5g7) $(\text{Li}_{.99}\text{Nb}_{.01})\text{FePO}_4$	HT7	$4.3 \times 10^{-2 \uparrow}$	---	超过溶解度	Li_3PO_4 , Fe_2P
(5h6) $(\text{Li}_{.98}\text{Nb}_{.02})\text{FePO}_4$	HT6	2.8×10^{-3}	---	超过溶解度	Fe_2P
(5i6) $(\text{Li}_{.96}\text{Nb}_{.04})\text{FePO}_4$	HT6	$\infty 10^{-6}$	---	超过溶解度	Fe_2P
6. 钽					
(6a1) $\text{Li}(\text{Ta}_{.002}\text{Fe}_{.998})\text{PO}_4$	HT1	3.0×10^{-5}	---	搀杂物可溶	未检测
7. 钨					
(7a1)	HT1	1.5×10^{-4}	---	搀杂物可溶	未检测

$\text{Li}(\text{W}_{.002}\text{Fe}_{.998})\text{PO}_4$					
8. 镁					
(8a1) $\text{Li}(\text{Mg}_{.002}\text{Fe}_{.998})\text{PO}_4$	HT1	$\sim 10^{-4}$	---	搀杂物可溶	未检测
(8b6) $(\text{Li}_{.99}\text{Mg}_{.01})\text{FePO}_4$	HT6	6.8×10^{-4} ↓	---	搀杂物可溶	未检测
(8b7) $(\text{Li}_{.99}\text{Mg}_{.01})\text{FePO}_4$	HT7	2.4×10^{-2} ↓	---	超过溶解度	Li_3PO_4 Fe_2P
(8b8) $(\text{Li}_{.99}\text{Mg}_{.01})\text{FePO}_4$	HT8	3.8×10^{-3} ↓	---	超过溶解度	Li_3PO_4 Fe_2P
9. 锰					
(9a1) $\text{Li}(\text{Mn}_{.002}\text{Fe}_{.998})\text{PO}_4$	HT1	$\sim 10^{-4}$	---	搀杂物可溶	未检测
10. 铁 (+2)					
(10a6) $(\text{Li}_{.99}\text{Fe}_{.01})\text{FePO}_4$	HT6	$< 10^{-6}$	---	超过溶解度	Li_3PO_4 $\text{Fe}, \text{Fe}_3\text{P}$
11. 铁 (+3)					
(11a6) $(\text{Li}_{.99}\text{Fe}_{.01})\text{FePO}_4$	HT6	3.3×10^{-3}	4.1×10^{-2}	超过溶解度	Li_3PO_4 $\text{Fe}, \text{Fe}_3\text{P}$
12. 锂					
(12a6) $\text{Li}(\text{Fe}_{.99}\text{Li}_{.01})\text{PO}_4$	HT6	$< 10^{-6}$	---	超过溶解度	Li_3PO_4 $\text{Fe}, \text{Fe}_3\text{P}$

†用 AC 阻抗光谱测量

↓用两点法的测量，使用 Au 溅射电极

表 3.热处理条件

热处理	条件 (所有的气体在 1atm 总压下)		
HT1	350°C,10 小时,Ar	600°C,24 小时,Ar	
HT2	350°C,10 小时,N ₂	600°C,24 小时,N ₂	
HT3	350°C,10 小时,N ₂	800°C,24 小时,N ₂	
HT4	350°C,10 小时,N ₂	800°C,24 小时,N ₂	
HT5	350°C,10 小时,Ar	600°C,24 小时,Ar	600°C,76 小时,Ar
HT6	350°C,10 小时,Ar	700°C,20 小时,Ar	
HT7	350°C,10 小时,Ar	850°C,20 小时,Ar	
HT8	350°C,10 小时,Ar	800°C,15 小时,Ar	

结果

X 射线衍射表明在 350°C 下热处理之后这个实施例的粉末极难结晶而且不属于单一的主结晶相。在第二次更高的温度下热处理之后,所有经受 XRD 的样品都呈现与橄榄石结构相关联的峰。X 射线峰的相对强度表明橄榄石相是主要的晶体相。经过热处理的粉末和小球的视觉观察结果证明是是否已经获得增加电子的导电率的可靠的指示。尽管未掺杂的 LiFePO₄ 是浅中灰色的,但是传导性掺杂的粉末和烧结小球不管特定的掺杂物、浓度或热处理都是黑色。传导性烧结小球用使用隔开 0.5-1cm 放置的两个钢探针的简单的欧姆计测量也容易地与绝缘小球区别开。绝缘的混合物有大得无法测量的电阻 (大于仪器的测量上限 200MΩ), 而传导性样品有通常 30kΩ 到 300kΩ 的电阻。

表 2 中的结果表明热处理未掺杂的 LiFePO_4 在产生可接受的传导性材料方面并非有效的；烧结小球各自的导电率都小于大约 10^{-6}S/cm 。业已发现未掺杂的化合物有非常狭窄的阳离子非化学计量范围，由于如同 1%那样少的草酸亚铁缺陷导致可检测数量的 Li_3PO_4 相。

反之，就列出的掺杂物而言，在低浓度下，生产室温导电率大于大约 10^{-5}S/cm 的样品是可能的。这些导电率数值超过正电极化合物 LiMn_2O_4 的已知数值。进而，用 Al、Ti、Zr、Nb、W、Mg、Mn 和 $\text{Fe}(3+)$ 掺杂的样品可能产生大于 10^{-4}S/cm 的导电率。

电子显微术表明高度电子导电的样品没有表面涂层或其它形式的传导性附加相。典型的图像展示在图 1 中，它是用 0.01%Ti 掺杂的样品的 TEM 图像副本。

这些附图表明在非氧化性的或惰性的气氛中在低于大约 800°C 温度下合成的 LiFePO_4 的掺杂组合物与未掺杂的 LiFePO_4 组合物相比具有增高的电子导电率，因此使它们作为锂蓄电电极（尤其是在实际的充电/放电速率下）变成有用的。在所用的低掺杂水平下，掺杂不限制材料在高电压下（相对于锂金属大约 3.5V ）储存锂或实现高蓄电容量的能力。

结果还表明太高的热处理温度和/或太长的热处理周期能导致绝缘材料。作为特定的比较，在 800°C 下热处理 24 小时的 Ti 掺杂的样品（样品 3e3）是绝缘的（小于 10^{-6}S/cm ），然而，在 600°C 下热处理 24 小时的类似的 1%Ti 掺杂的组合物（样品 3e1 和 3e2）是高度导电的（ 2×10^{-4} 和 $1.9 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ ）。绝缘的样品 3e3 是使用 STEM 检查的，结果表明，不同于导电的样品，在母体相中 Ti 在固态溶液中数量是不可检测的（用能量分散 X 射线分析）。钛似乎聚集成第二相，如图 2 所示（右边的图像）。因此，高温热处理

能使掺杂物变成不溶的。同样，Zr 掺杂的样品（4b3）也在 800 °C 下热处理 24 小时，而且也是绝缘的（小于 10^{-6} S/cm）。在氩气或氮气中在 600 °C 下热处理 24 小时的类似的 1%Zr 掺杂的组合物（4b1 和 4b2）是导电的。Nb-掺杂的样品（5c4）在 800 °C 下热处理 24 小时后发现它是绝缘的，反之，在氩气或氮气中在 600 °C 下热处理 24 小时的类似的 0.2%Nb-掺杂的组合物（5a1 和 5b1）是高度导电的。Nb-掺杂的样品的 STEM 图像的副本展示在图 3 中。值得注意的是 Nb 似乎具有比 Ti 或 Zr 高的溶解度限度。

此外，即使在比较低温度(600 °C)下热处理，太长的热处理时间能把导电的组合物转变成绝缘的组合物。例如，样品 3c5 最初是在 HT1 下热处理的。然后，压制成小球，并且在氩气中追加 76 小时热处理，最后发现相对于具有类似的组成但未追加 76 小时热处理的样品 3c1 传导性要差一些。

此外，结果还表明存在掺杂物限度，而且太多的掺杂物能导致绝缘的组合物。例如，2mole%Ti-掺杂的组合物（3f2）传导性不如 1mole%Ti-掺杂的组合物（3e2）。值得注意的是 2mole%Zr-掺杂的组合物（4c2）与 1mole%Zr-掺杂的组合物（4b2）相比传导性如果不是更好也仍然是较好的。然而，把 Zr 浓度提高到 5mole%（如同在样品 4d2 中那样）将降低导电率。X 射线衍射分析表明 5mole% Zr-掺杂的样品有少量的次生相，它似乎是 Li_2ZrO_3 。反之，2mole%Zr-掺杂的样品有对应于该次生相的可忽略的峰，如图 4 所示。

此外，结果表明所制备的粉末没有碳涂层或其它传导性添加剂相。TEM 和 STEM 表明实施例 1 和 2 的粉末除了橄榄石的大多数相之外通常包含一小部分未反应的产物母体。然而，TEM 在足以使橄榄石相的点阵面成像的高分辨率水平下成像（其实例展示在图 5 中），结果表明颗粒表面没有涂上一层另一种材料的可

分辨的相。因此，这个实施例的传导性粉末的被提高的导电率是在缺乏导电添加剂连续相的情况下获得的。

除了有橄榄石结构的那些之外，其它的多阴离子化合物（例如 NASICON VOPO_4 、 $\text{LiFe}(\text{P}_2\text{O}_7)$ 或 $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$ 结构的那些）同样能为了实现高电子导电率而被掺杂和合成。此外，基于使用 Mg 作为掺杂物获得的结果，我们相信 IIA 族其它的碱土金属（例如 Be、Ca、Sr 和 Ba）应该有类似的效果。基于使用 IVA 族元素 Ti 和 Zr 获得的结果，我们相信 IVA 族的其它元素（例如 Hf）应该有类似的效果。基于使用 VA 族元素 Nb 和 Ta 获得的结果，我们相信 VA 族的其它元素（例如 V）应该有类似的效果。基于使用 VIA 族元素 W 获得的结果，人们将理解 VIA 族的其它元素（例如 Cr 和 Mo）应该有类似的效果。基于使用 Al 获得的结果，我们相信 IIIB 族的其它元素（例如 B、Ga 和 In）应该有类似的效果。

实施例 2: 锂不足的和被取代的组合物

一些组合物是用包括在表 2 中的通式为 $\text{Li}_{1-a}\text{M}^n\text{FePO}_4$ 的全部组合物制备的。实施例 1 的原材料和合成程序被采用，不同之处在于将塑料的和陶瓷的研磨容器与氧化锆研磨介质一起使用。因为聚合物的研磨容器和研磨介质的磨损能作为碳的来源，所以陶瓷的容器被用来比较有和没有这种潜在的碳来源的结果。

如表 2 和表 4 所示，这个掺杂配方的掺杂样品通常有比实施例 1 的那些高的导电率，高达大约 $4 \times 10^{-2} \text{S/cm}$ 的室温导电率是用两点法测量的（样品 5f6 和 5g7）。高度导电的样品是使用塑料的或陶瓷的研磨容器获得的，从而表明从研磨容器添加的过量的碳对于实现这样的导电率并非是必不可少的。结果表明与选定的金属掺杂相结合引入 Li/金属阳离子非化学计量关系能提高电子导电率。另外，与 $\text{LiFe}_{1-a}\text{M}^n\text{PO}_4$ 组合物(实施例 1)相比较，较高

温度的热处理（例如，HT6 和 HT7）能在不损失电子导电率或外溶掺杂物的情况下连同缺乏 Li 的阳离子化学计量组合物一起使用。STEM 的观察结果表明在 LiFePO_4 晶粒中呈现外加掺杂物的可检测浓度的组合物是导电的。

虽然不受任何特定的晶体化学解释的束缚但是有允许对 Li^+ 高价的阳离子置换到 M1 位置上的配方设计的组合物 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{FePO}_4$ 对于一些掺杂物 (Mg^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} 和 W^{6+}) 呈现比组合物 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ 所呈现的更高的溶解度。图 6 比较适合几种 1mol% 掺杂的粉末/阳离子化学计量的 X 射线衍射图；在每种情况下缺乏锂的化学计量(图 6a)没有呈现可检测的杂质相。相反,在铁缺乏的化学计量中有相同掺杂物和浓度的样品用 XRD 展示可检测的 Li_3PO_4 沉淀 (图 6b)而且使用电子显微镜展示在掺杂物方面变富的杂质相。图 7 展示元素的映射表明 Nb 掺杂物均匀分布的第一化学计量的实施例 $\text{Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{FePO}_4$ 。掺杂物在固态溶液中的数量可以小于添加到样品中的掺杂物的总量。例如,在 $\text{Li}_{1-a}\text{Nb}_a\text{FePO}_4$ 组合物中,在 850°C 下热处理,对于 a 大约 0.01 的总组合物,在固态溶液中检测到浓度 x 大约 0.0023。这表明固体溶解度在 850°C 下被限制在大约 $a = 0.0023$ 。然而,有大于或小于 0.0023 的 a 值的组合物都变成导电的。在组合物 $\text{Li}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}^n)_a\text{PO}_4$ 中,在 600°C 处理的样品是导电的,而那些在 700°C 以上处理的样品是不导电的。相应地,在 600°C 处理的样品在用 STEM 检查时在固态溶液中有可检测的掺杂物,而那些在 700°C 处理的样品没有。

导电率的增加不直接与掺杂物浓度成正比的观察结果在某些情况下与有限的掺杂物溶解度一致。换言之,对于那些提高电子导电率的掺杂物,在较低的掺杂水平下导电率就有大的增加,而在略微高一些的掺杂物水平下存在比较弱的导电率-浓度依从

关系。例如，在的情况下，在如同 0.02%那样低的掺杂物浓度下，在导电率方面大于 100 倍的增加（就 $M'' = \text{Ti}$ 、 Nb 和 Mg 而言）被在掺杂物浓度方面进一步增加的情况下在导电率方面小得多的改变跟随着。就组合物 $\text{Li}_{1-a}M''_a\text{FePO}_4$ 而言，电子导电率首先全部比任何组合物 $\text{LiFe}_{1-a}M''_a\text{PO}_4$ 高至少大约一个数量级。与未掺杂的材料相比，导电率的增加是显著的，在如同 0.2%那样低的掺杂水平(Nb -掺杂的)下，要增大 10^7 倍以上。然而，进一步掺杂只适度地增加导电率。

通常以 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 盐的形式包含过量的 Fe 的材料也被合成，如表 2 所示。虽然过量的 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 能如同采用其它掺杂物 M'' 那样被置换到组合物 $\text{Li}_{1-a}M''_a\text{FePO}_4$ 中，但是为了大幅度提高导电率在固态溶液中必须有某种浓度（即，形成一部份晶格），因为这决定电子载体的浓度。用 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 掺杂的结果与使用其它掺杂物 M'' 的表明当导电率增加的时候在固态溶液中发现正在讨论的掺杂物（要么通过关于掺杂物在微晶中的分布的 STEM 测量结果，要么通过借助 STEM 或 XRD 查看有/无杂质相）的实验一致。

此外，我们相信掺杂物 M'' 的溶解度是离子大小的函数。除了 Mn^{2+} 之外，所有作为 M'' 掺杂物能奏效的掺杂物都在八面体配位中具有小于 Fe^{2+} 的离子半径。这得到取自 Shannon 制作的数据表(1976)的离子半径值的支持：

$$R(\text{Fe}^{2+}) = 0.78\text{\AA}; R(\text{Li}^+) = 0.76\text{\AA};$$

$$R(\text{Fe}^{3+}) = 0.65\text{\AA}; R(\text{Mg}^{2+}) = 0.72\text{\AA}; R(\text{Mn}^{2+}) = 0.83\text{\AA}$$

$$R(\text{Ti}^{4+}) = 0.61\text{\AA}; R(\text{Zr}^{4+}) = 0.72\text{\AA}; R(\text{Nb}^{5+}) = 0.64\text{\AA};$$

$$R(\text{Ta}^{5+}) = 0.64\text{\AA}; R(\text{W}^{6+}) = 0.60\text{\AA}; R(\text{Al}^{3+}) = 0.54\text{\AA}.$$

在本发明的材料方面导电率对温度的依赖性是使用从依照实施例 1 和 2 制备的粉末样品压制成形后烧制的小球用 2 点式和

4点式导电率测试法测量的。未掺杂的和掺杂的组合物都被测量过。除此之外，ac(阻抗光谱)测量是在从未掺杂的粉末制备的小球上完成的。导电性对温度的依赖性作为导电率以10为底的对数随 $1000/T(K)$ 变化的曲线图被展示在图8和9中。人们将看到掺杂的组合物能具有比未掺杂的样品高 10^7 以上的导电率。虽然这两种类型都呈现随着温度逐渐增加导电率逐渐增加，从而指出半导体性状，但是掺杂的材料对温度有小得多依赖性。在25至75meV范围内的激活能量被确定适合于高度导电的掺杂样品，这对于浅的受体或供体的电离是合理的，而大约500 meV的激活能量被观察到适合于未掺杂的样品。掺杂样品的高导电率在许多蓄电池应用感兴趣的 -20°C 到 $+150^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内由于对温度的依赖性小而得以保持。在室温附近，例如，介于 21°C 和 27°C 之间，电子导电率随温度的变化是较小的，以致这个范围内的温度在此被提到，人们将理解围绕任何特定数值的温度范围被包括在内。

高度导电的样品还经受 Seebeck 系数测试。白金引线附着到烧结样品的两端，随后一端被加热到比另一端高的温度，并且测量感应电压。业已发现热端相对冷端处在负电位，呈现 -0.1mV 到 -0.3mV 的容易测量的重要电位。这表明导电的 LiFePO_4 组合物是p-型导体。未掺杂的组合物 LiFePO_4 经受同样的测试被发现是n-型。

在某些情况下，样品的导电性是使用四点微触法测量的，以便测定个别晶粒的导电率。对于这些测量，平均颗粒大小大约10微米的密集烧结小球被切开和抛光。采用微触点的共线阵列。电流探针被放在抛光的表面上隔开大约100微米、而电压探针被隔开大约10微米放置。图10展示导电率在显微镜尺度下测试的三个样品，两个是分别在 850°C 和 900°C 烧结的1% Nb-掺杂的导电组合物，而另一个是在 900°C 烧结的未掺杂的组合物。燃烧 IR 测

试结果表明全部三个样品都有低的碳含量，小于 0.5wt%。图 10 中的灰色相是橄榄石相，黑色反差特征是多孔结构，而明亮反差颗粒是磷化铁相。图 11 展示微触点测量几何关系，其中人们可以看到内部的电压触点被分开大约 10 微米、或大约与图 10 的样品中的个别颗粒相同的间距。因此，电压触点通常跨越一个颗粒或一个颗粒边界。微触点阵列在每个样品上被放在 12 到 15 个分开的位置，而且电流-电压关系是在室温实验室中在电流范围内的教点测量的。图 12 展示从测量结果获得的导电率的柱状图，其中每根柱代表微触点阵列的一个位置。人们首先看到，在每个样品内导电率从一处到另一处有类似的数值，从而表明在样品上比较统一的导电率。其次，搀杂样品的导电率用两点和四点测量法横跨整个烧结小球测量的大小大体相同，而且比未搀杂样品的高几个数量级。

TEM 观察是用实施例 2 的粉末完成的。图 13 展示用 1%Nb 或 1%Zr 搀杂的粉末的 TEM 图像的副本。人们将看到个别微晶的平均尺寸在 Nb-搀杂的样品中小于大约 100 纳米，在 Zr-搀杂的样品中小于大约 50 纳米，而且粉末有聚集的形态。进行能量分散 X 射线分析是为了确定通常用燃烧 IR 分析测定的以介于 0.2 和 2.5wt%之间的水平（取决于烧制条件）存在的残留碳的位置。图 14 展示在分析结果表明有有大约 2.4%的残留碳的在 600℃烧制的 1%Nb 搀杂的样品中几个区域的 TEM 图像和对应的化学分析结果。为了确定是否如同现有技术实践的那样在颗粒上存在碳涂层，这个与实施例 2 的其它样品相比较的残留碳的含量比较高的样品被选定用于 TEM。图 14 展示在样品中少量存在的未反应的产物母体的颗粒，发现碳处在富集的水平。在包含橄榄石相的其它区域中，没有碳被检测到。图 15 和 16 展示橄榄石相颗粒的高辨识度 TEM 图像，其中晶格边缘被成像。没有发现碳的或其它分开的导电化合物的表面连续相。因此，人们看到在游离碳的

数量不大的情况下在样品中观察到这些样品的细小粒度和被提高的导电率。

表面积测量是另一种众所周知的有效粒度的度量。在几种条件下热处理过的搀杂的和未搀杂的样品的比表面积是使用 BET 法测量的。表 4 展示几种粉末样品的结果。业已观察到就 600°C 以上的热处理温度而言，未搀杂粉末具有通常小于大约 10m²/g 的比表面积。这些是足以提供几乎完全结晶的粉末的热处理条件。然而，搀杂的组合物有比较高比表面积，对于 600°C 烧制的 1%Zr-搀杂粉末通常大于 40m²/g，对于 600°C 烧制的 1%Nb-搀杂粉末大于 30 m²/g。在搀杂的样品中，虽然少量的未完全结晶的产物母体被遗留到橄榄石相，但是粉末在这些温度烧制之后也几乎完全结晶。用 0.2-1mole% 的 Al、Mg 和 Ti 之类的搀杂物搀杂的其它粉末在 600°C 烧制之后也有 35 到 42 m²/g 的比表面积。在 700 到 800°C 的较高的烧制温度下，搀杂样品的比表面积高于未搀杂样品的。晶体密度为 3.6g/cm³ 的化合物有 40 m²/g 的等价比表面积的单一尺寸的球体的直径 (即，等价球形颗粒尺寸) 是 21 纳米，30 m²/g 的是 28 纳米，29 m²/g 的是 42 纳米，15 m²/g 的是 56 纳米，10m²/g 的是 83 纳米，5m²/g 的是 167 纳米，而 1m²/g 的是 833 纳米。因此，人们看到本实施例的搀杂方法在同一处理和烧制条件下提供高于未搀杂的化合物的高比表面积的同时提供完全或几乎完全结晶的橄榄石结构的化合物。

表 4. 绝缘的和导电的样品的组合物、烧制条件和比表面积

化合物	温度 (°C)	容器	BET 面 积(m ² /g)	导电性	颜色
LiFePO ₄	600	塑料瓶	9.5	绝缘	灰
	700	陶瓷罐	3.9	绝缘	灰

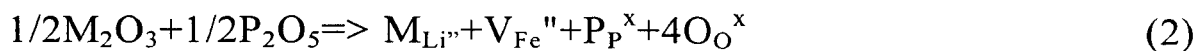
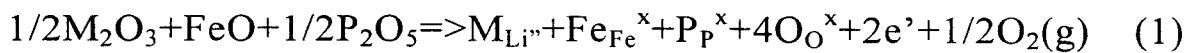
	800	陶瓷罐	~1	绝缘	浅灰
$\text{LiFe}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{PO}_4$	600	陶瓷罐	43.2	导电	黑
	600	陶瓷罐	41.8	导电	黑
	700	陶瓷罐	26.4	导电	黑
	750	陶瓷罐	11.6	导电	暗灰
$\text{LiFe}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{PO}_4$	600	陶瓷罐	34.7	导电	黑
	800P	陶瓷罐	15.3	导电	黑

不受任何特定的解释的束缚，这些结果表明比使用实施例 1 的方法和组合物获得的那些高的导电率能在通常在 LiFePO_4 结构中占据八面体位置的碱离子缺乏而其它金属过量的组合物中获得。如同提到的那样，结果表明当组合物以这种方式配制的时候金属 M'' 的溶解度比较高。不受任何解释的束缚，预期缺乏 Li 和 Mg 过量一个或其它八面体位置阳离子 Mg 或 Fe 占据结构中正常情况下被 Li 占据的八面体位置是合理的。

基于在这个存在过量的非碱金属并且缺乏碱金属的例证中获得的的结果，我们相信几乎任何这样添加到母体化合物的结构中以致发生金属对在正常情况下被主要的碱金属占据的 M1 结晶位置的置换的金属都将对由此产生的化合物的电子导电率有改善的效果。

不受任何特定的解释的束缚，我们注意到 LiFePO_4 是借助具有被称为半金属的那类型的异常能带结构的自旋极化型的基本原理计算发现的。带隙是自旋敏感的而且可能在一种自旋中具有 1 电子伏的间隙而在其它情况是金属。人们还发现电子有效质量比空穴有效质量大得多，这与在 p-型导体中较高电子导电率的观察结果是一致的。

不受任何特定的解释的束缚，我们注意到缺陷形成的机理可以从下述观察结果来理解：本发明材料的高电子导电率是热激活的和 p-型的；在掺杂物浓度和导电率之间不存在严格的比例关系；在导电率方面类似的增加对于 2+到 6+价的掺杂物是可能的；在脱锂时存在两相反应，如同在后面的实施例中展示的和在未掺杂的 LiFeO_4 中看到的那样；以及在掺杂化合物锂化的宽广范围内维持高容量和高额定容量。橄榄石结构具有金属填充的阴离子多面体的连续网络，包括有占据 M2 位置(LiFePO_4 中的 Fe 位置)的阳离子在(010)平面中形成八面体的拐角共享网络，而在 M1(Li)位置上的阳离子在[100]方向形成八面体的边缘共享链。请注意：在组合物 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{FePO}_4$ 中对 Li^+ 高价的阳离子 M 的置换在正常情况下被预期将导致供体掺杂。在氧化物中，变价的 (aliovalent) 溶质能得到电子或离子缺陷的补偿。跟踪点缺陷反应(在 Kroger-Vink 记号法中)，举例说明这些用于分别得到 M2 位置的电子或阳离子空位的补偿的 Fe^{+3} 阳离子的机理：



在第一个例证中，电中性是通过 $[\text{M}_{\text{Li}^{n+}}] = n$ 给出的，即掺杂物直接作为供体物种。如果第二种机理占优势，电中性是通过 $[\text{M}_{\text{Li}^{n+}}] = 2[\text{V}_{\text{Fe}^{n+}}]$ 给出的，在这种情况下供体和空位相互电荷补偿而且对电子载体浓度没有直接的影响是预期的。然而，在这个例证中也能说明次生缺陷平衡应该导致 n-型导电率的增加。这两种简单机理都不能解释 p-型高导电率材料。超出和超过掺杂物浓度的过量的受体点缺陷或前面讨论过的空穴和电子迁移率之间大的差异都是必需的。在 LiFePO_4 结构中可能的受体是阳离子空位($\text{M}_{\text{Li}^{n+}}$, $\text{V}_{\text{Fe}^{n+}}$)，或氧填隙原子($\text{O}^{\prime\prime}$)。后一种缺陷是不太可能在橄榄石中得

到应该导致高阴离子空位形成能量的几乎六角形的密集的氧亚点阵。

借此 M1 位置上的阳离子掺杂允许有净余阳离子空缺的固态溶液稳定的，换言之，掺杂橄榄石的端元有组合物 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{FePO}_4$ 或 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{Fe}_{1-b}\text{PO}_4$ （其中 a 和 b 分别是 M1 或 M2 空位浓度）的固态溶液的机理与结果一致。如果由于 a 和 b 造成的净余电荷超过由于 x 造成的净余电荷，那么材料将有净余的过量的受体缺陷 (Fe^{3+} 离子)。以 M^{3+} 掺杂物为例，就锂不足的固态溶液而言各自的化合价是 $\text{Li}^{1+}_{1-a-x}\text{M}^{3+}_x(\text{Fe}^{2+}_{1-a+2x}\text{Fe}^{3+}_{a-2x})(\text{PO}_4)^{3-}$ 。请注意：锂不足在高温烧制条件下特别有可能是由于锂的挥发性造成的。上述的缺陷机理类似于允许适合纯富 Li 的端元相的固态溶液区域延伸到阳离子不足的固态溶液 ($\text{Li}_{1-a}\text{FePO}_4$) 中。我们记起纯 LiFePO_4 已被观察到在脱锂时立即分解成两个共存相 LiFePO_4 和 FePO_4 ，借此保持 Li 化学势和造成平坦的夹杂电压对锂浓度曲线。因此，未掺杂的 LiFePO_4 的绝缘特性在电化学周期性变化中到处暗示在任一相中可忽略的混合 ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) 的铁化合价。所以，在高度锂化的固态溶液中锂或铁不足的保持力能导致造成用 Fe^{3+} 电荷补偿的 p-型导电率。

关于脱锂的 FePO_4 端元相，在后面的实施例中我们的电化学数据表明它也在周期性变化中处处保有高电子导电率。M1 位置阳离子掺杂的影响就这个力而言预期是十分不同的。用所有的铁是三价铁的纯 FePO_4 开始的阳离子掺杂将导致二价铁的形成： $\text{M}^{3+}_x(\text{Fe}^{2+}_{3x}\text{Fe}^{3+}_{1-3x})\text{PO}_4$ 。这种组合物是在较早给出的固态溶液的脱锂之时获得的。在这个例证中掺杂物可以被看作是占据通常不被占据的 M1 位置的“填隙”阳离子供体，而且 n-型导电率应该产生。在作为锂蓄电材料操作期间，本发明的材料可能是相对比例随着锂的总浓度改变而改变的两相材料，一相是 p-型和另一相

是 n-型。从 p-到 n-型导电率的转变时从整体上说在脱锂发生对于两相材料可能是可测量的。这种性状无论阳离子掺杂物 M 是占据 M1 位置还是优先占据 M2 位置而且把 Fe 移置到 M1 位置可以被观察到。

本发明的一些化合物的室温导电率超过在它们的锂化(放电)状态建立的插层阴极 LiCoO_2 和 LiMn_2O_4 。在电子导电率的这些高水平下,锂离子传输有可能限制夹杂和去夹杂的总速率。换言之,有效的锂化学扩散系数有可能受锂传送的限制(即离子的迁移数 t_{Li} 大约为 0)。因为 LiFePO_4 的脱锂作用导致两相共存是已知的,所以来自蓄电材料颗粒的锂入口和出口需要在一相的数量方面增长,而在另一相的数量方面减少。不受任何相变速率限制的微观机理的特定解释的束缚,微晶尺寸减小当然对离子传送有利。同时,必不可少的是同时适应电子流进出颗粒。本发明的材料结构对于在电池系统中提供最佳的电子/离子混合传送几乎是理想的,有纳米级初生微晶被电解质包围着的多孔絮团结构,从而允许锂离子传送穿过非常小的横截面尺寸,同时保持穿过熔渣颈被电子地“线连”在一起。就导电率较高的材料而言,对于电子传送有限的材料,减少微晶尺寸在横跨颗粒的电位降较小时仍然是有益的。(如果离子传送是限制,电子导电率方面的进一步增加大大提高单一颗粒的额定容量并非是预期的,但是能提高颗粒网络的电子导电率,例如在典型的复合电极中呈现的那种)。

由于本发明提供的掺杂造成的有细小初生微晶尺寸提供高额定容量。所以,本发明材料的另一个特征是以至少有最小尺寸小于 200 纳米、优选小于 100 纳米、更优选小于 50 纳米和更加优选小于 30 纳米的初生微晶为特色的结构。依照本发明,个别微晶通常是通过烧结结合在一起,形成互连但多孔的网络。在某些情况下,初生微晶的平均至少 50%表面积被暴露出来,以便能

够接触电解质。为了确定暴露的表面积的百分比，可以使用下面的程序：测量初生颗粒的平均尺寸和形状（例如借助电子显微镜）并因此能计算单位质量的表面积。这将是对于完全孤立的颗粒产生的表面积。然后粉末的比表面积能够被测量并且与第一个数字进行比较。后者应该是前者的至少 50%。按照有非常小的初生微晶尺寸和不非常密集的絮团，本发明材料的比表面积优选大于大约 $10\text{m}^2/\text{g}$ ，更优选大于大约 $20\text{m}^2/\text{g}$ ，更优选大于大约 $30\text{m}^2/\text{g}$ 和更加优选大于大约 $40\text{m}^2/\text{g}$ 。

当然，用其它金属部份地或完全地取代 Fe 的橄榄石（包括但不限于 LiMnPO_4 和 LiCOPO_4 ，或在多阴离子化合物家族中的其它成员，包括但不限于结构内的多面体被过渡金属的连续连接网络填充的那些）当它们依照本发明被搀杂或处理的时候可以享受提高的电子导电率、减小的微晶尺寸、高度可逆的充电容量、高额定容量的利益和此处描述的其它利益。

实施例 3. 电极制作和电化学测试

组合物 $\text{Li}_{0.998}\text{Nb}_{0.002}\text{FePO}_4$ 如同在实施例 1 和 2 中描述的那样是使用碳酸锂、铌的酚盐、草酸铁和磷酸二氢铵制备的，并且依照在表 2 中展示的标记为 HT1 的程序进行热处理。由此产生的粉末是黑色的和传导性的，而且采用 85 wt% 的所述组合物、10wt% 的 SUPER P™ 碳和 5wt% 的 PVDF 粘合剂的标准配方浇注在位铝箔电流收集器上作为电极涂层。γ-丁内酯 (butyroactone) 被当作溶剂使用。正电极(阴极)涂层是在使用 CELGARD 2400® 隔离膜和 EC:DMC (+1M LiPF_6) 作为电解质的标准电池组件中对锂金属箔反电极(阳极)进行测试的。Galvanostatic 试验是在几种电流比率下完成的。图 17A 展示在 C/30 比率下的第一个电化学周期，其中人们看到大约 $150\text{mA}/\text{g}$ 的容量被获得。平坦的电压平台被观察到，从而表明锂化学势不变的两相平衡。图 17B 展示这

个电极在 1C 比率(150mA/g)下直到大约 260 个周期的容量对周期数的曲线。图 17C 展示库伦效率对周期数的曲线在 1C 比率(150mA/g)下通常大于大约 0.997。这些结果表明本发明的这种材料作为用于可再次充电的锂电池系统的蓄电阴极在实际的充放电速率下有良好的性能,不需要涂上一层导电添加剂之类的特殊处理。

实施例 4. 本发明的锂蓄电化合物和电极的 电极制造和在高放电速率下电化学试验

实施例 1 和 2 的未搀杂的和搀杂的粉末的电化学性能是通过在多种配方的电极中使用它们并且在使用锂金属箔作为负电极的液体电解质电池中作为正电极在宽广的条件范围下进行测试来评估的。表 5 列出一些被制备和测试的电极组成。所有的样品都是在使用 CELGARD[®]2400 或 2500 隔离膜和有 1M LiPF₆ 液体电解质的 1:1 EC:DEC 的情况下进行测试的。

表 5. 锂蓄电材料和电极的组成

样品	活性材料组成和热处理	比表面积 m ² /g	电极组成 (wt%)	活性材料载液 mg/cm ²
A	LiFePO ₄ , 700°C /Ar	3.9	阴极 /Super-P/Kynar461 79/10/11	5.3
B	LiFePO ₄ , 700°C /Ar	3.9	阴极 /Super-P/Kynar461 79/10/11	7.8
C	(Li _{0.99} Zr _{0.01})FePO ₄ , 600°C /Ar	~40	阴极 /Super-P/Alph-Aear PVdF	>3.9

			78.3/10.1/11.6	
D	(Li _{0.99} Zr _{0.01})FePO ₄ ,60 0°C/Ar	≈40	阴极 /Super-P/Alph -Aear PVdF 78.4/10/11.6	2.5
E	(Li _{0.99} Zr _{0.01})FePO ₄ ,60 0°C/Ar	41.8	阴极 /Super-P/kynar 2801 79/10/11	4.0
F	(Li _{0.99} Zr _{0.01})FePO ₄ ,60 0°C/Ar	41.8	阴极 /Super-P/Kyna r 2801 79/10/11	4.3
G	(Li _{0.99} Zr _{0.01})FePO ₄ ,60 0°C/Ar	41.8	阴极 /Super-P/Kyna r 2801 79/10/11 增塑 的	4.4
H	(Li _{0.99} Zr _{0.01})FePO ₄ ,70 0°C/Ar	26.4	阴极/Super-P/ Kynar 461 79/10/11	5.3
I	(Li _{0.99} Ti _{0.01})FePO ₄ ,60 0°C/Ar	≈40	阴极/Super-P/ Kynar 461 79/10/11	5.9
J	(Li _{0.998} Nb _{0.002})FePO ₄ , 600°C/Ar	≈40	阴极/Super-P/ Alph-Aear PVdF 859/10/5	-

表 5, 样品 D

依照实施例 2 的方法在 600°C 下在 Ar 中烧制的具有大约 40m²/g 比表面积的组合物(Li_{0.99}Zr_{0.01})FePO₄ 通过使用 γ -丁内酯作为溶剂将 78.4wt%的活性材料、10.0wt%的 SUPER PTM 碳和 11.6wt%作为粘合剂的 Alfa-Aesar PVdF 混合制成电极。混合是使用牙科混汞机(Win-L-Bug)在装有一个 Teflon[®]球的小塑料容器中进行 5 分钟。混合好的悬浮液被浇注在铝箔电流收集器上、干燥、并且以 4 吨/平方厘米的压力压制成形。电化学测试样品是从压制的浇注材料上切割下来的并且被组装在使用锂金属箔(Alfa Aesar, Ward Hill, MA USA)作为反电极和 CELGARD[®]2400 (Hoechst Celanese, Charlotte, NC, USA)作为隔离膜的不锈钢测试单元中。所用的液体电解质是添加了 1M LiPF₆ 作为传导性的盐的按重量计 1:1 的碳酸乙酯和碳酸二乙酯。

图 18A 展示在室温下在 2.8-4.2V 的电压限度之间在从 15mA/g(C/10)变化到 3225mA/g(21.5C)的比率下在连续的周期性变化中观察到的有大约 2.5mg/cm² 载液的活性材料的电池的充放电容量。请注意, 稳定的容量是基于超过 150 个周期的周期性变化在宽广的比率范围内获得的。图 18B 展示掺杂样品对应的充放电曲线, 其中只有适度的极化, 即使在 21.5C 的放电速率下也在 ~3.1V 有清楚的电压平台。与 LiFePO₄ 的公开数据相比较, 显然用来提高导电率和增大比表面积的低掺杂水平不在低比率下减少蓄电容量, 但是大幅度提高可能的功率密度。低水平的极化归因于在颗粒尺度的高电子导电率。因此, 这种使用本发明的化合物制作的电极被看作是在与先前就未掺杂的 LiFePO₄ 看到的相比高得多的电流比率下具有高能量密度。

表 5, 样品 C

如同表 5 的样品 D 描述的那样制备的有 $>3.9\text{mg}/\text{cm}^2$ 的活性材料载液的电极被装配在 Teflon[®]和不锈钢的 Swagelok 测试容器中, 有锂金属箔(Alfa Aesar, Ward Hill, MA USA)作为反电极和 CELGARD[®]2400(Hoechst Celanese, Charlotte, NC, USA)作为隔离膜。所用的液体电解质是添加了 1M LiPF_6 作为传导性盐的按重量计 1:1 的碳酸乙酯和碳酸二乙酯。

图 19A 展示在连续的周期性变化试验中观察的在 42°C 测量的放电容量。就标注 0.2C 的曲线而言, 电池是在 2-4.2V 的电压限度之间以 0.2C(30mA/g)的电流比率充电和放电的。就其它的曲线而言, 电池以 1.1C(165mA/g)的比率充电, 然后以所示比率放电。人们看到这种电池以高达 66.2C (9.93A/g) 的比率放电时维持有意义的放电容量和较小的极化。与先前就 LiFePO_4 报告的电化学测试数据相比较, 这种电池能以显著地高的功率密度放电, 同时仍然有相当大的能量密度。

表 5, 样品 F、E、G、H

样品 F 是用依照实施例 2 的方法在 600°C 下在 Ar 中烧制并且有 $41.8\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积的组合物 $(\text{Li}_{0.99}\text{Zr}_{0.01})\text{FePO}_4$ 制备的。它采用样品 D 和 C 的程序通过将 79wt% 的活跃材料、10wt% 的 SUPER PTM 碳和 11wt% 的 Kynar2801 粘合剂在作为溶剂的 γ -丁内酯中混合配制成电极。在浇注和干燥之后, 涂层被浸在作为增塑溶剂的 15wt% 碳酸丙烯酯甲醇溶液中, 然后被压制成形和干燥。由此产生的正电极(阴极)是在使用 CELGARD[®]2500 隔离膜和有 1M LiPF_6 液体电解质的 1:1 EC:DEC 的 Swagelok 电池组件中对锂金属箔反电极(阳极)进行测试的。

图 20 展示这种电池用恒流恒压(CCCV)法测试的放电曲线,借此电池首先以 0.5C 的比率(75mA/g)充电,然后保持在 3.8V 的上限电压直到充电电流衰减到 0.001mA,接下来以所述的比率放电到 2V。请注意,在与图 19 的比较中,放电时最初的线性状态未被看到,从而表明线性区域是由于电池中的不完全平衡造成的电容性响应。(在以后计算在连续的周期性变化中被测试的电池的能量密度时,这个线性区域的容量不被包括在内)。图 20 中的结果相当明显地表明即使在 50(7.5A/g)的放电比率下,该电池也提供在大约 C/5 比率下可得的容量的一半。

图 21 将样品 F 的放电能量密度与来自表 5 的样品 E、G 和 H 进行比较。所有的测试都是在 22-23°C 下进行的。样品 G 是以与样品 F 相同的方式制备的,并且依照样品 C 的程序借助连续的周期性变化进行测试。样品 E 除了电极未被增塑之外以与样品 G 相同的方式被制备和测试。在图 21 中,样品 H 是用在高于其它粉末(700°C 在 Ar 中)的温度下烧制的并且有 26.4m²/g 的较低的比表面积粉末制备的,而且采用 Kynar461 粘合剂,但是在其它方面按类似的方式处理和测试。人们将看到图 21 中的四个样品全都在高放电 C 比率下呈现明显高的容量。

表 5, 样品 A 和 B

样品 A 和 B 是用未掺杂的 LiFePO₄ 制备的,在 700°C 下烧制后有 3.9m²/g 的较低的比表面积。电极以类似于表 5 中的样品 H 的方式制备和测试,在 23、31 和 42°C 下测量的结果展示在图 22 中。然而,不同于在图 21 中的结果,未掺杂的样品表现出非常差的放电容量,它凭借大约 5C (750mA/g)的比率下降到大约 20mAh/g。在图 22 中还看到加热到 42°C 温度不大幅度提高放电容量。

与文献数据的比较

对于几种基于 LiFePO_4 的电极，电化学测试结果已在公开文献中报告了。图 23 将来自表 5 的样品 F 的结果与来自一些公开文件的结果进行比较。人们将看到本发明的电极在高比率下有明显地更高的放电容量，然而文献数据通常表明在低于 5C 或 10C 的比率下容量随着逐渐增加比率迅速下降。这个比较结果举例说明本发明的电极和锂蓄电材料的新颖的高性能属性。

能量密度对电流密度

在图 24-27 中，我们展示依据在表 5 的几种电极可得的蓄电化合物的总质量可得到的放电能量密度对每克蓄电材料的电流绘制的曲线。能量密度是通过积分电压对充电容量曲线获得的。在图 24 中，展示在 22°C 的测量温度下来自样品 F 的结果；在图 25 中，展示在 23、31 和 42°C 的测量温度下样品 G 的结果；在图 26 中，展示在 23°C 下样品 I 的测量结果；而在图 27 中，展示在 23、31 和 42°C 的测量温度下样品 A 的结果。将图 24-26 与图 27 比较，本发明的锂蓄电材料与未搀杂的 LiFePO_4 相比在能量密度方面有很大的提高是显而易见的。

实施例 5:蓄电池单元

实施例 4 举例说明在高放电速率下从本发明的锂蓄电化合物和利用所述化合物的电极可得的高放电容量。已清楚地表明本发明的锂蓄电化合物和电极的改进的电化学性质，我们现在举例说明基于这些化合物和电极的不寻常的功率密度和高能量密度的蓄电池单元。

众所周知，为高能量密度设计的基于叠层电极的典型的锂离子电池包含按重量计 25-35%和按体积计 13-18%的正电极蓄电化合物，通常是 LiCoO_2 。当材料的重量和体积分数的较详细的计算针对特定的设计被采用的时候，这些近似值为确定利用现在的锂蓄电化合物的传统电池设计的能量密度和功率密度提供适当的基础。计算出与 LiCoO_2 相比低 29%的 LiFePO_4 的晶体密度并且假定由于比表面积高造成包装密度稍微低一些，保守的估计是优化单元可能包含 10-20wt%的正电极活性材料。使用实施例 4 的电极对锂金属负电极测试的结果并且考虑在连同碳电极一起使用的时候其略微低的单元电压 (3.25 对 3.7V)，获得展示在图 28 中的功率密度-能量密度结果。这些被展示的结果适合于 10wt%、15wt%和 20wt%的正电极活性材料。获得了适合在 20C(3A/g)比率下 800-1500 瓦/千克和 30-60 瓦小时/千克、在 50C(7.5A/g)比率下 1500-4200 瓦/千克和 15-30 瓦小时/千克、在 80C(12A/g)比率下 2500-5000 瓦/千克和 5-10 瓦小时/千克的单元完全放电的功率密度和能量密度。这样的单元可能提供在现在的镍金属-氢化物(400-1200 瓦/千克、40-80 瓦小时/千克)和锂-离子电池(800-2000 瓦/千克，80-170 瓦小时/千克)技术中不可能的功率密度。这些用廉价和超安全的蓄电材料获得的容量对于那些高功率的大电池应用(包括但不限于电动工具和混合型和电力交通工具)可能尤其有吸引力。

实施例 6. 从研磨介质和容器掺杂

这个实施例说明为了得到高电子导电率掺杂可以通过使用适当的研磨介质和容器来完成。它还表明本发明的材料的高电子导电率是在没有过量的碳或其它导电添加剂的情况下获得的。表 6 展示依照实施例 1 和 2 的方法制备的几种材料的碳和锆的分析结果。人们将看到用 3/8" ZrO_2 研磨介质研磨能把可检测浓度的

Zr 添加到样品中。在那些名义上未掺杂的样品当中，当来自研磨介质的 Zr 浓度是 0.018 的时候，观察到大约 10^{-3} S/cm 的高导电率。把这样添加的 Zr 考虑在内，样品的组合物属于与其它的高导电率样品类似的类型 $\text{Li}_{1-a}\text{Zr}_a\text{FePO}_4$ 。人们还能看到聚丙烯研磨罐已把一些过量的碳添加到这个样品中。当使用 1/4" 的 ZrO_2 研磨介质的时候，可忽略的 Zr 掺杂发生。800°C 下烧制的未掺杂样品有 0.25wt% 的碳和 10^{-8} S/cm 的低导电率。

例如，在表 1 中已用氧化锆研磨介质研磨过的稍微掺杂的样品因此也能另外用 Zr 掺杂，从而提高导电率。

四个 Zr 和 Nb 掺杂的样品是为具有 $\text{Li}_{1-a}\text{M}^n_a\text{FePO}_4$ 组合物而配制的，而且具有高电子导电率。碳的浓度在一个例证中小于 2wt%，在其它三个例证中小于 1 wt%。导电率最高 (10^{-2} S/cm) 的样品具有最低的碳浓度，只有 0.32wt%，几乎与高度绝缘的未掺杂样品相同。碳浓度最高的样品具有最低的导电率。这些结果表明掺杂样品的高电子导电率与碳浓度不相关，而与在此描述的掺杂相关。

表 6. 导电的磷酸锂铁材料的碳分析

组合物	制备方法	碳 (wt%)	Zr(wt%)	导电率, 2-探针 (S/cm)
未掺杂的(大批量), 700°C	聚丙烯瓶, 3/8" ZrO_2 介质	0.25	0.009	10^{-10}
未掺杂的 ($\text{Li}_{0.99}\text{FeO}_4$), 700°C	聚丙烯瓶, 3/8" ZrO_2 介质	2.41	0.018	($\sim 10^{-3}$)

掺杂的, 800°C	陶瓷罐, 1/4"ZrO ₂ 介质	0.25		10 ⁻⁸
1%Zr 掺杂的, 700°C	陶瓷罐, 1/4"ZrO ₂ 球	1.46		10 ⁻⁴
1%Zr 掺杂的, 800°C	陶瓷罐, 1/4"ZrO ₂ 球	0.86		10 ⁻³
1%Nb 掺杂的, 800°C	陶瓷罐, 微小的 ZrO ₂ 球	0.56		10 ⁻³
1%Nb 掺杂的, 800°C	聚丙烯瓶, 3/8"ZrO ₂ 介质	0.32		10 ⁻²

实施例 7. 有掺杂物不在固态溶液中的组合物

如同在实施例 1 中那样, 在这个实施例中, 说明当制备类似于上述的实施例的高电子导电率的掺杂的组合物, 但是掺杂物不在固态溶液中的时候, 组合物不是导电的。在实施例 2 中, 说明组合物(Li_{0.99}Nb_{0.01})FePO₄ 当 Nb 掺杂物在晶格中的固态溶液中的时候与未掺杂的 LiFePO₄ 相比有显著提高的导电率和电化学蓄电性质。在此说明在掺杂物不在固态溶液中但作为次生相沉淀的情况下制备的同样的组合物实质上是绝缘的。

1mole% Nb-掺杂的 LiFePO₄ 是使用醋酸铁 Fe(CH₃COO)₂ 作为 Fe 的产物母体制备的。铌的酚盐 Nb(C₆H₅O)₅ 被用作掺杂物来源。在醋酸铁中 Fe 的理论含量是 32.12wt%。然而, 醋酸铁的铁含量往往偏离理想的数值。因此, 预期该化合物的组合物将偏离提供良好的电子导电率的名义组合物(Li_{0.99}Nb_{0.01})FePO₄。一批粉末是依照下表中的原材料比例配制的:

1mole% Nb-掺杂的 LiFePO₄

	∞4 克一批
NH ₄ H ₂ PO ₄	2.3006 克 (99.998%, Alfa-Aesar)
Li ₂ CO ₃	0.7316 克 (99.999%, Alfa-Aesar)
Fe(CH ₃ COO) ₂	3.7867 克 (99.9%, Alfa-Aesar)
Nb(C ₆ H ₅ O) ₅	0.1116 克 (Alfa-Aesar)

每种成份都在填充氩气的手套式操作箱中称重。然后将它们从手套式操作箱中取出，并且使用氧化锆研磨球(∞1/4"直径，400-450 克总重量)在陶瓷研磨罐(300ml 容量)中以 230 转/分的转速在丙酮(150-160 毫升)中球磨 24 小时。被磨细的混合物在不超过 80℃ 的温度下干燥，然后用研钵和研杵在填充氩气的手套式操作箱中研磨。然后混合物按两个步骤进行热处理。在 350℃ 下持续 10 小时的第一次热处理是在流动的 Ar(99.999%纯度)气氛(>400 毫升/分钟)中进行的。然后，粉末样品在实验室空气气氛中使用研钵和研杵研磨，再在流动的 Ar 气(>400 毫升/分钟)中经受过较高的温度(600℃ 到 700℃)下持续 20 小时的第二次热处理。用于每个步骤的加热和冷却速率是 5℃/分钟。加热之前，炉管在流动的 Ar 中净化大约 1 小时。

与使用草酸铁(FeC₂O₄·2H₂O)作为原材料的情况相反，这个样品的 2-探针电阻测量结果表明导电率在 23-27℃ 的温度下小于 10⁻⁷S/cm。在 Ar 中 600℃ 下烧制 20 小时的样品的 X 射线衍射表明它以 LiFePO₄ 为主，但是有少量的未识别的次生相。TEM 分析表明掺杂物 Nb 在颗粒内部是不可检测的，但是作为次生相被隔离。此外，这种材料的比表面积比它在这样制备以致 Nb 掺杂物在固态溶液中的样品中低得多，就 600℃ 烧制而言是 14.3m²/g。因此，说明一般展示在材料中，当大量的外加 Nb 掺杂物不在晶

粒中的固态溶液中的时候，既观察不到提高的导电率，也不实现金属添加剂使微晶尺寸减小的有利特征。当然，作为适合配制 LiFePO_4 的反应物的醋酸铁产物母体当全部组成是已知的并且受到更精确的控制的时候适合生产高度导电的组合物。

实施例 8. LiFePO_4 的固态反应合成

这个实施例描述使用铁酸盐氧化铁 (FeO) 和偏磷酸锂 (LiPO_3) 作为产物母体的 LiFePO_4 的制备。这些产物母体的优点是它们形成封闭的或几乎封闭的反应系统，这意味着在热处理时即使有也极少的气体物种作为反应副产品产生。为了获得组成本发明的材料的组合物，可以调整反应物的相对数量和以氧化物的形式添加诸如搀杂物之类其它成份。

一批 6 克的 LiFePO_4 是使用下述数量的原材料制备的：2.733 克 FeO (99.5%，Alfa -Aesar, Ward Hill, MA, USA)和 3.267 克 LiPO_3 (97%，City Chemical LLC., West Haven, CT, USA)。这些成份在充 Ar 的手套式操作箱中被称重，然后被转移到陶瓷罐中并且使用氧化锆研磨球在丙酮中球磨 48 小时。丙酮在低温($<100^\circ\text{C}$)下从磨细的粉末中蒸发掉，而且干燥后的粉末用研钵和研杵研磨后被压制成小球。小球被埋入同样材料的松散粉末并且被放在氧化铝坩锅中，在 Ar 气氛中经受在 $550\text{-}900^\circ\text{C}$ 下长达 20 小时的单一的热处理。

经过热处理的样品是浅灰色的。对于所有的热处理温度都获得单一的占主导地位的相 LiFePO_4 ，如同用 X 射线衍射识别的那样。较小数量的 Fe_2P 和 Fe 相是用 XRD 在 600°C 和 600°C 以上的热处理温度下发现的。

实施例 9. Nb-掺杂的 LiFePO_4 的固态反应合成

本发明的导电组合物是使用实施例 8 的原材料和基本程序并且为了在优选的价态中获得掺杂物金属离子通过以氧化物、氢氧化物或醇盐的形式添加掺杂物获得的。名义组成为 $\text{LiFePO}_4 + 1\text{mole}\% \text{Nb}$ 的导电样品是使用实施例 8 的产物母体并且添加少量掺杂物铌的酚盐 $\text{Nb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_5$ 制备的。一批大约 1 克的粉末是使用 0.4530 克 FeO 、0.5416 克 LiPO_3 和 0.0352 克 $\text{Nb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_5$ (99.99%, Alfa-Aesar, Ward Hill, MA USA) 制备的。粉末如同在实施例 6 中描述的那样被磨细, 然后被压制成小球, 再在 Ar 气氛中在 600°C 下热处理 20 小时。为了获得更密实的样品或微晶变得更粗糙的样品, 一些烧结小球还在 850°C 下退火。

与实施例 8 的未掺杂粉末相反, 由此产生的粉末是黑灰色的, 这给出与未掺杂的样品相比提高了电子导电率的指示。X 射线衍射分析表明以磷酸锂铁矿 LiFePO_4 结构的单一结晶相为主。电阻测量是使用双触点法在金属探针在烧制小球上的位置隔开大约 5 毫米的情况下进行的, 而且与实施例 8 的在除了没有用铌的酚盐掺杂之外使用相同的程序用相同的原材料制作之时呈现 >200 兆欧 ($\text{M}\Omega$) 的电阻的绝缘样品相反呈现大约 $150\text{k}\Omega$ 的电阻。因此, 说明依照这个实施例的方法制备的本发明的掺杂组合物与未掺杂的组合物相比提高了电子导电率。

实施例 10. 导电的 LiFePO_4 的固态反应合成

在这个实施例中, 除了通过以氧化物形式添加掺杂物获得本发明的导电组合物之外, 使用实施例 8 和 9 的原材料和方法制备提高了电子导电率的掺杂的 LiFePO_4 , 其中掺杂物处在优选的最终价态, 包括但不限于 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 或 WO_6 。掺杂物氧化物以足以在最后的产物中给出预期的浓度的

量被添加到反应物的初始混合物中。采用实施例 8 和 9 的程序混合和烧制，获得本发明的传导性的组合物。

实施例 11. 固态反应合成

这个实施例描述 LiFePO_4 或导电的掺杂 LiFePO_4 的全部固态反应合成，使用铁酸盐氧化铁 (FeO)、氧化锂 (Li_2O) 和氧化磷 (V 价) (P_2O_5) 作为产物母体提供作为掺杂物来源的主要的金属成份和金属的醇盐和金属氧化物。这组产物母体还形成即使有也只有极少的气体物种在合成期间从中释出的封闭的或几乎封闭的反应系统。

12 克的一批 LiFePO_4 是通过使用下述数量的原材料制备的：5.463 克 FeO (99.5%，Alfa -Aesar, Ward Hill, mA, USA)、1.136 克 Li_2O (99.5%，Alfa -Aesar, Ward Hill, mA, USA)和 5.398 克 P_2O_5 (99.99%，Alfa -Aesar, Ward Hill, mA, USA)。这些成份在充 Ar 的手套式操作箱中称重、转移到聚丙烯罐中并且使用氧化锆研磨球球磨 48 小时。由于 P_2O_5 非常容易吸湿的特性，为了避免反应物混合物以任何形式暴露在空气中，采取预防措施。例如，液体的研磨介质(例如，丙酮)在研磨之前是不添加的。在手套式操作箱中从研磨罐中取出干燥的磨细的粉末，再用研钵和研杵研磨和压制成小球。小球被放在氧化铝坩锅中并且在 550°C 或 850°C 下经受 20 小时单一的热处理，此后用 X 射线衍射发现样品包含 LiFePO_4 作为主要的结晶相。掺杂的样品以同样的方式制备，不同之处在于在混合和研磨步骤之前添加金属醇盐或金属氧化物之类掺杂物的盐。

实施例 12. 固态反应合成

这个实施例描述未掺杂的或掺杂的 LiFePO_4 的制备, 使用草酸铁 ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和偏磷酸锂 (LiPO_3) 作为产物母体。合成期间形成的气体物种被限制在每配方单位反应物 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 一配方单位二氧化碳 CO_2 、一配方单位一氧化碳 CO 和两配方单位水 H_2O 。

1 克一批的 LiFePO_4 是通过使用下述数量的原材料制备的: 1.134 克 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, Aldrich, Milwaukee, WI, USA) 和 0.5410 克 LiPO_3 (97%, City Chemical LLC, West Haven, CT, USA)。这些成份在填充 Ar 的手套式操作箱中称重, 并且在陶瓷罐中用氧化锆研磨球在丙酮中球磨大约 24 小时。丙酮在低温度 ($<100^\circ\text{C}$) 下从磨细的粉末中蒸发出来, 而干燥的粉末使用研钵和研杵再次研磨。被研细的粉末在 Ar 气流中在 350°C 下热处理 10 小时。然后, 经过热处理的粉末样品再一次用研钵和研杵研磨并且在第二次热处理步骤之前被压制成小球。这些小球被放在氧化铝坩锅之中并且在 Ar 气中被加热到 600°C 或 700°C 持续 20 小时。X 射线衍射表明占主导地位的单相的 LiFePO_4 就两种热处理温度而言都已获得。少量的其它可检测的相 ($2\theta \approx 27$ 、 28 、 30 和 31°) 也被观察到。掺杂样品以同样的方式制备, 不同之处在于在混合和研磨之前添加掺杂物的盐。

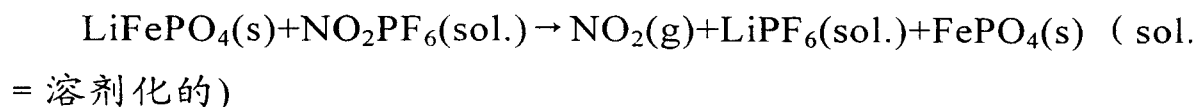
实施例 13. 固态反应合成

这个实施例描述未掺杂的或掺杂的 LiFePO_4 的制备, 使用草酸铁 ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氧化锂 (Li_2O) 和氧化磷(V 价) (P_2O_5) 作为产物母体。在合成期间形成的气体物种被限制在每配方单位反应物 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 一配方单位二氧化碳 CO_2 、一配方单位一氧化碳 CO 和两配方单位水 H_2O 。

1 克一批的 LiFePO_4 是通过使用下述数量的原材料制备的：1.134 克 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, Aldrich, Milwaukee, WI, USA), 0.09421 克 Li_2O (99.5%, Alfa-Aesar, Ward Hill, MA, USA) 和 0.4475 克 P_2O_5 (99.99%, Alfa-Aesar, Ward Hill, MA, USA)。这些成份在填充 Ar 的手套式操作箱中称重，并且在陶瓷罐中使用氧化锆研磨球干研磨大约 24 小时。在手套式操作箱中将研细的粉末从研磨罐中取出并且使用研钵和研杵研磨。然后，粉末在流动的 Ar 气中在 300°C 下进行热处理 10 小时，再一次研磨并且在第二次热处理步骤之前被压制成小球。小球被放在氧化铝坩锅之中并且在 Ar 气中被加热到 600°C 或 700°C 持续 20 小时。X 射线衍射表明就两种热处理温度而言单相的 LiFePO_4 都占主导地位。少量的其它可检测的相 ($2\theta \approx 27$ 和 28°) 和可能少量的 Fe_3O_4 也被观察到。掺杂样品以同样的方式制备，不同之处在于在混合和研磨之前添加掺杂物的盐。

实施例 14. 化学脱锂的掺杂的导电 LiFePO_4

这个实施例描述掺杂的和导电的 LiFePO_4 的化学脱锂，脱锂后它作为占主导地位的 FePO_4 相保持高度电子导电性。 LiFePO_4 的化学还原是通过添加强还原剂实施的，在这种情况下六氟磷酸硝鎓 NO_2PF_6 被添加到原材料和氰代甲烷 CH_3CN 的悬浮液中。磷酸盐中被强壮的减少代理人的附加引导 CH_3CN 。气体二氧化氮 (NO_2) 和溶剂化的六氟磷酸锂 LiPF_6 在反应期间与被还原的 FePO_4 一起形成，反应方程式如下：



明确地说， $(\text{Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.01})\text{FePO}_4$ 的粉末是脱锂的。为了获得比较完全的脱锂水平，摩尔比 $\text{NO}_2\text{PF}_6:(\text{Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.01})\text{FePO}_4$ 被设定为

2:1。就 0.6g 一批的 $(\text{Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.01})\text{FePO}_4$ (依照实施例 2 制备的)而言,使用 1.453 克 NO_2PF_6 (98%, Matrix Scientific, Columbia, SC, USA)。两种反应物在填充 Ar 的手套式操作箱中称重并且被转移到配备了橡皮塞的吸滤瓶中。细玻璃管穿过橡皮塞上的孔装配,而硅树脂管装配在细颈瓶一边的管道孔口上。100 毫升氟化甲烷(99.998%, 无水的, Alfa-Aesar, Ward Hill, MA, USA)被添加到大口杯中,而且玻璃管被这样调整,以致尖端位于液面以下。由此产生的 NO_2PF_6 的溶液浓度是 ca.0.08M。Ar 气流在玻璃管末端被这样引入,以致在反应期间形成的气体物种被引导穿过硅树脂管流到排气罩。反应被允许在用电磁搅拌器搅拌的同时继续进行 24 小时。由此产生的粉末通过装有滤纸(# 595, Schleicher&Schuell)的瓷漏斗过滤从溶液中分离出来。粉末用纯氟代甲烷彻底淋洗并且在真空条件下干燥两小时。对残留的粉末进行 X 射线衍射分析,呈现单相的斜方晶系 FePO_4 结构。粉末是黑色的,而且在被压制成小球的时候高度导电的。因此,这个实施例说明本发明的化合物在脱锂之后保持高电子导电性,而且部份脱锂的化合物包括两相,一相较多地脱锂和另一相较少脱锂,两者都是电子导电的。

本技术领域普通技术人员将轻易地领会到本文描述的全部参数和结构都意味着是作为范例的,而且实际的参数和结构将取决于使用本发明的系统和方法的特定应用。本技术领域普通技术人员将意识到或能够通过不多的例行实验确定对在此处描述的本发明的特定实施方案有许多等价方案。所以,人们应该理解前面的实施方案仅仅是作为实施例提出的,在权利要求书及其等价文件的范围内,本发明可以以不同于已明确描述的方式的其它方式进行实践。因此,本技术领域普通技术人员将意识到在实施例中电化学装置的使用同样不应该受到限制。本发明指向在此描述的每个个别的特征、系统或方法。除此之外,两个以上(包括两

个)这样的特征、系统或方法的任何组合如果这样的特征、系统或方法并非相互矛盾也被包括在本发明的范围之内。

0.1% Ti/600°C/Ar/24 h

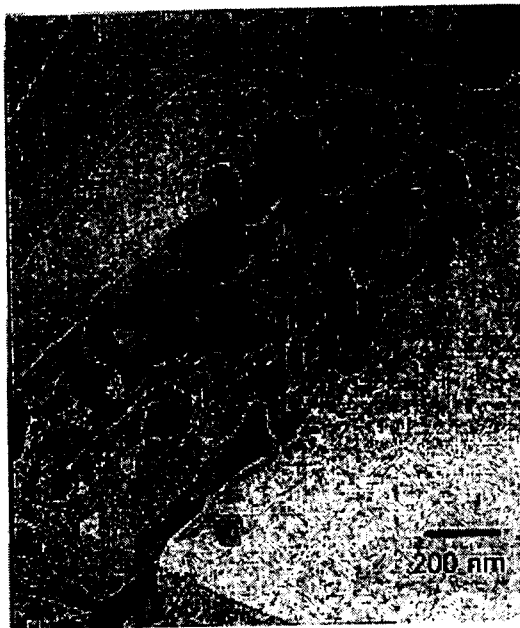


图 1

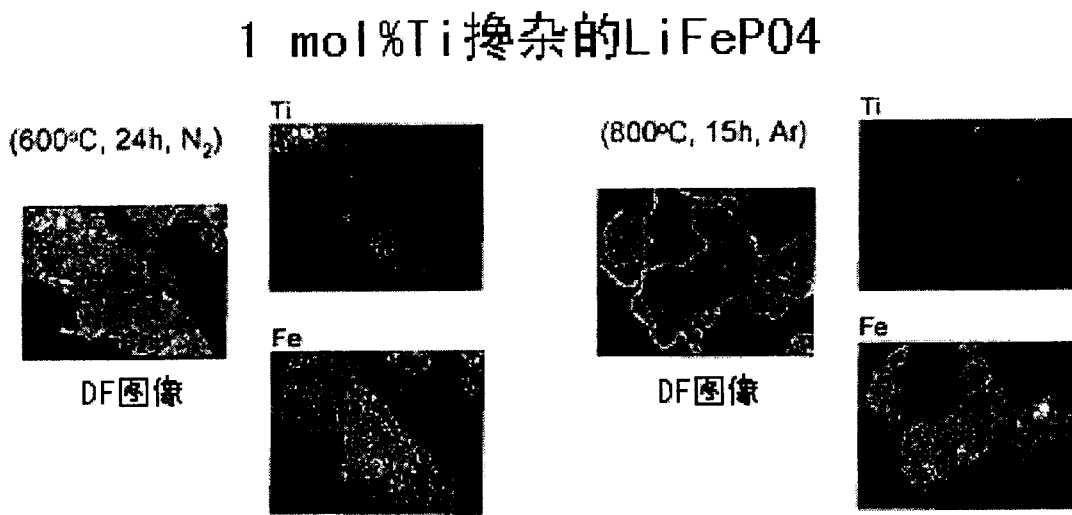


图 2

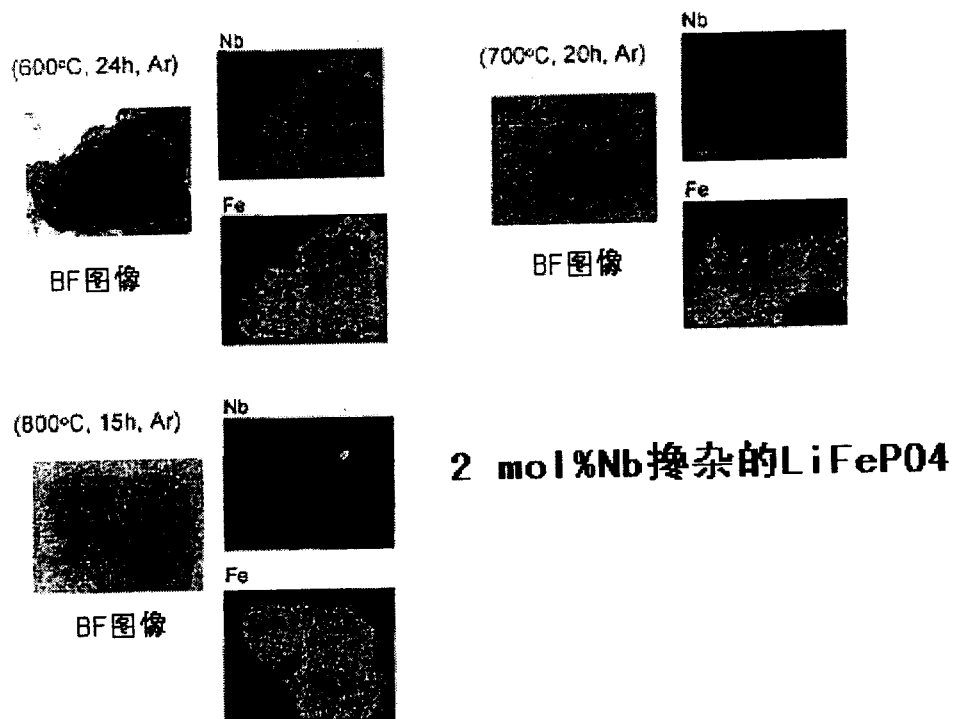


图 3

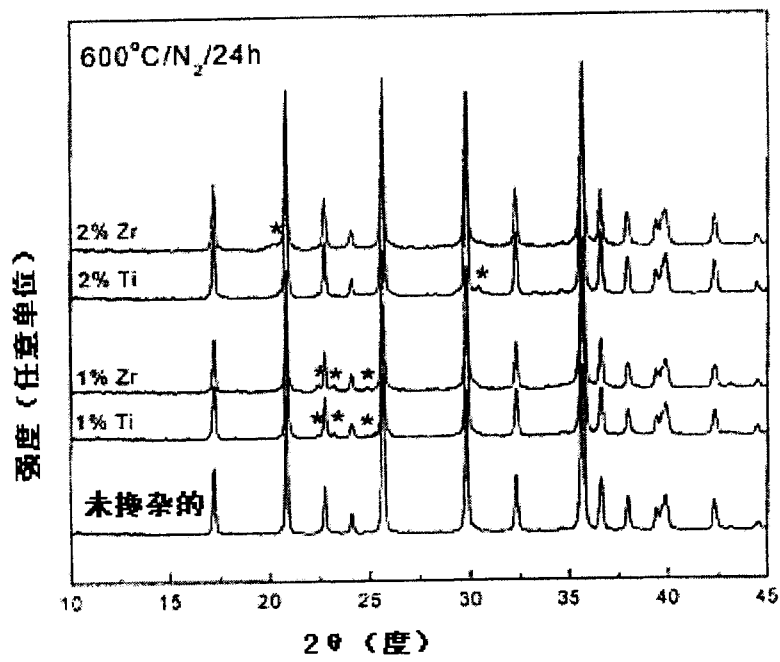


图 4

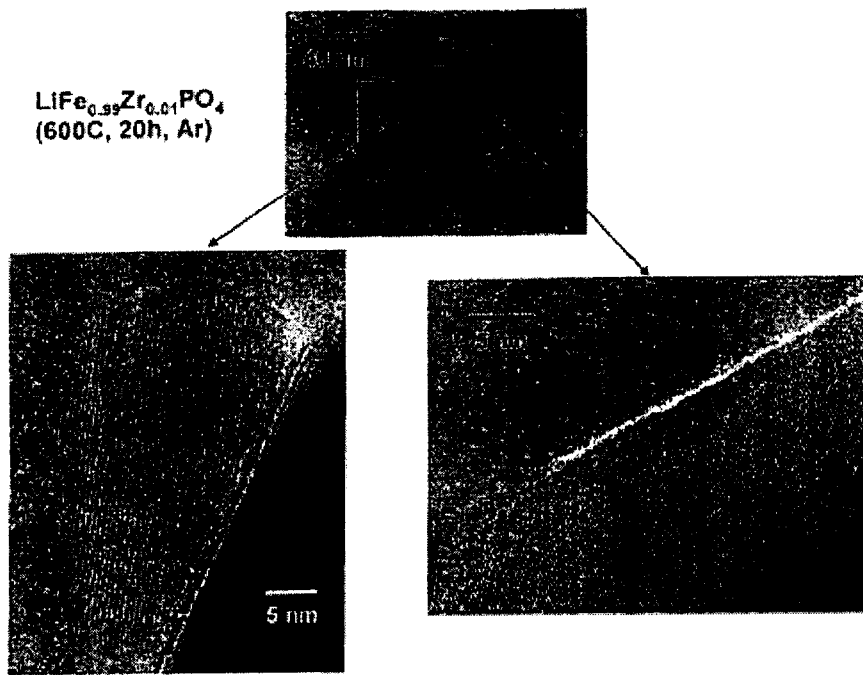


图 5

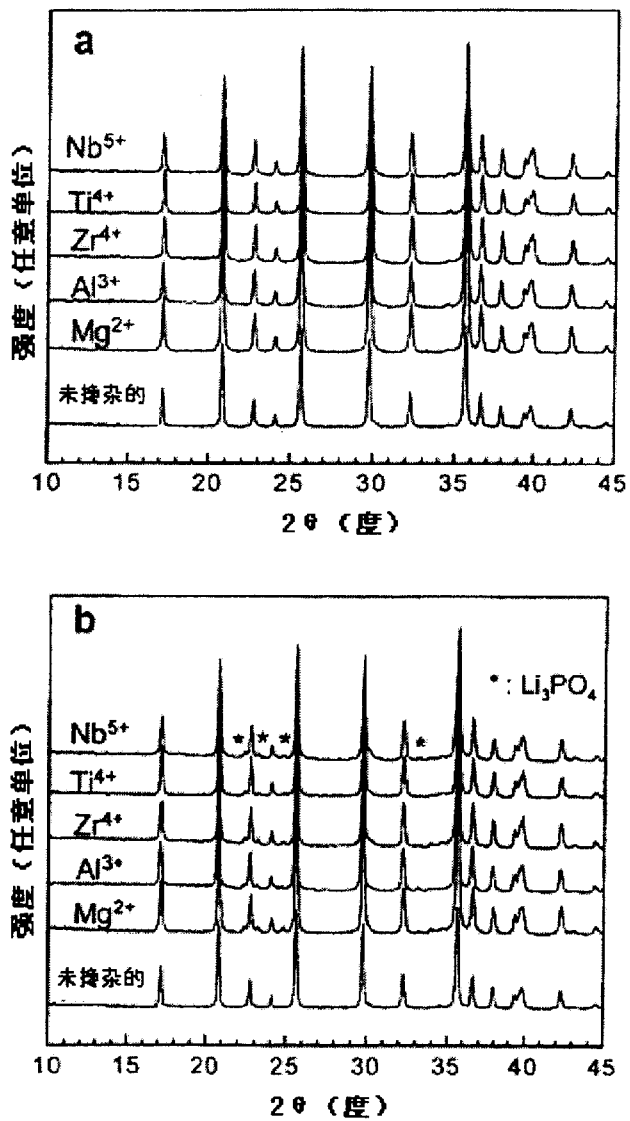


图 6

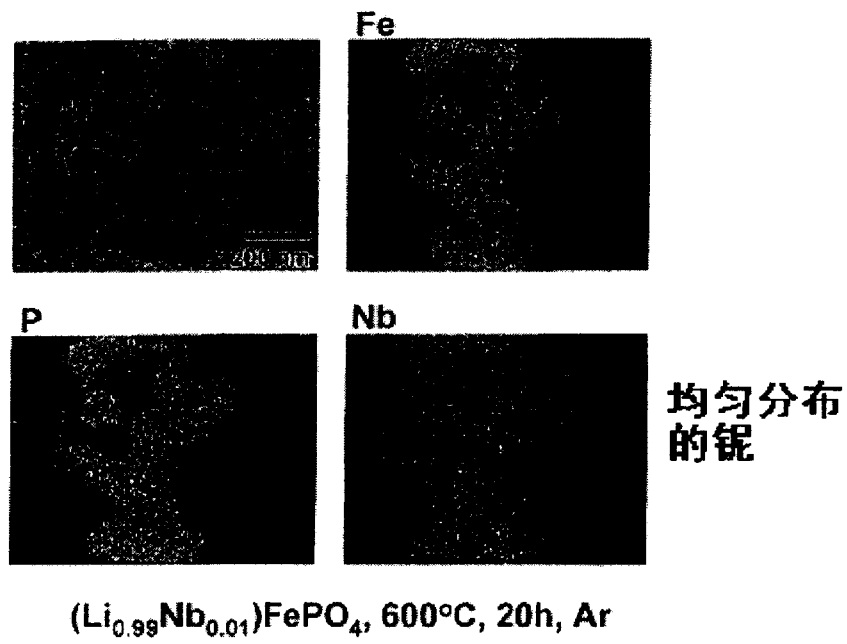


图 7

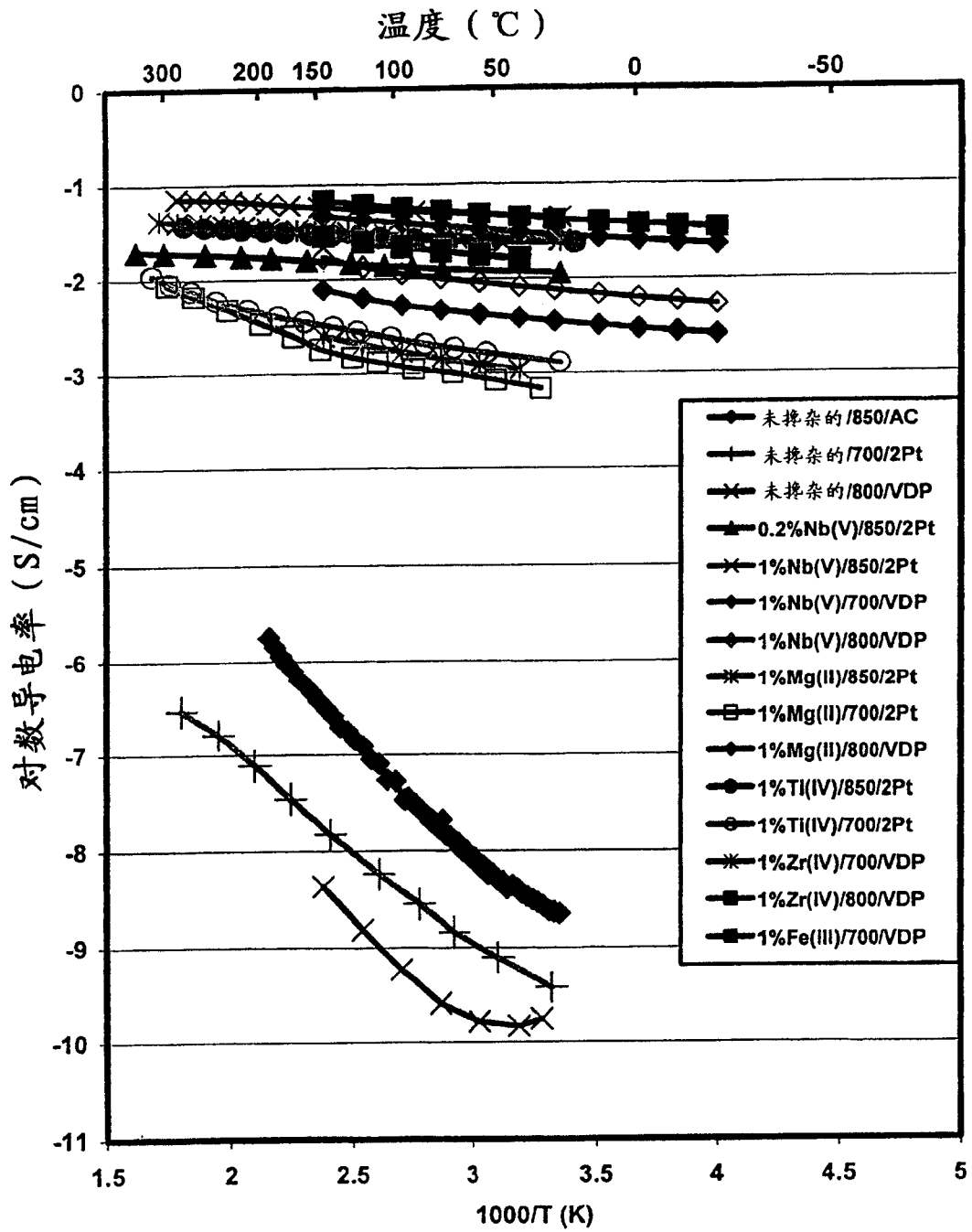


图 8

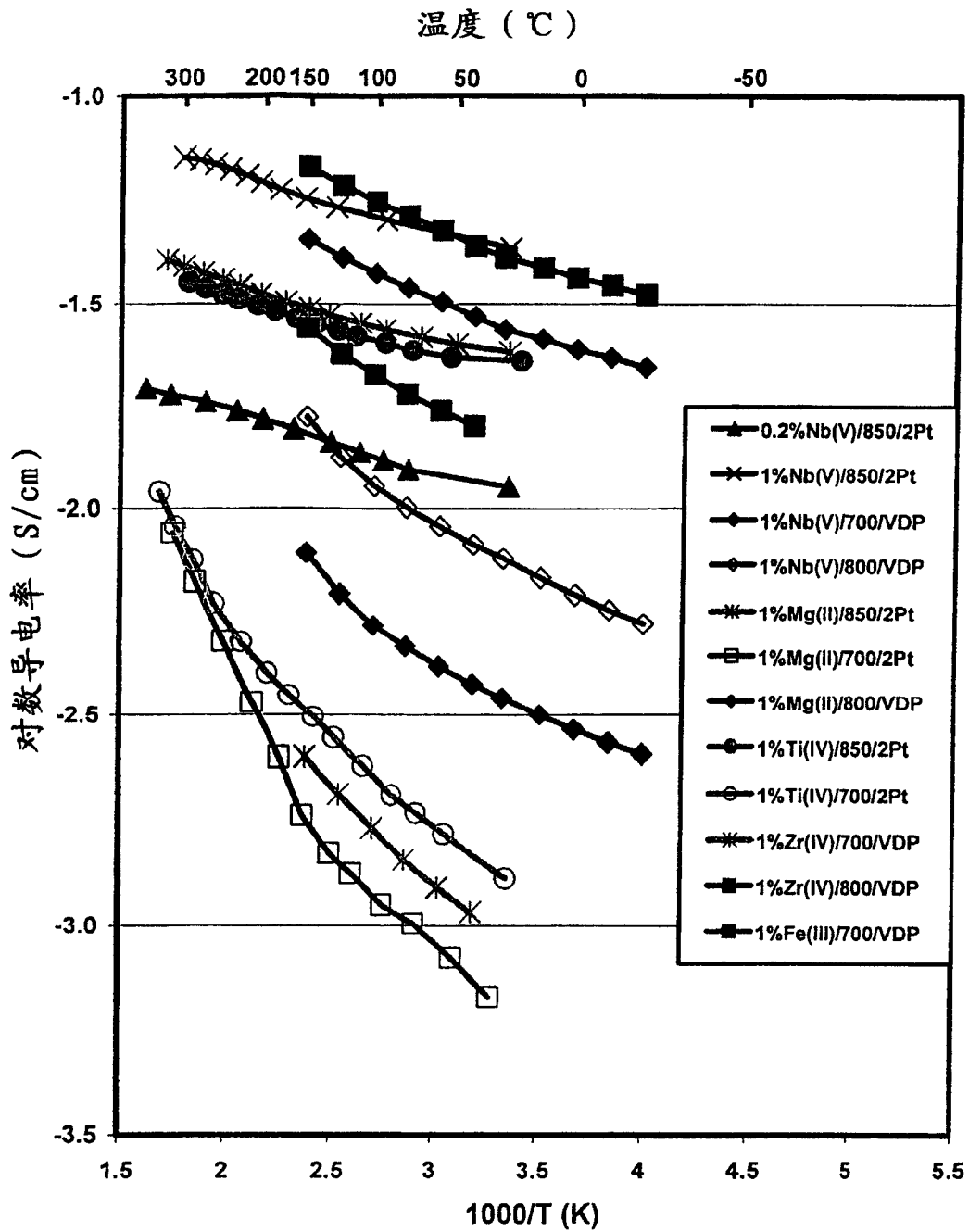
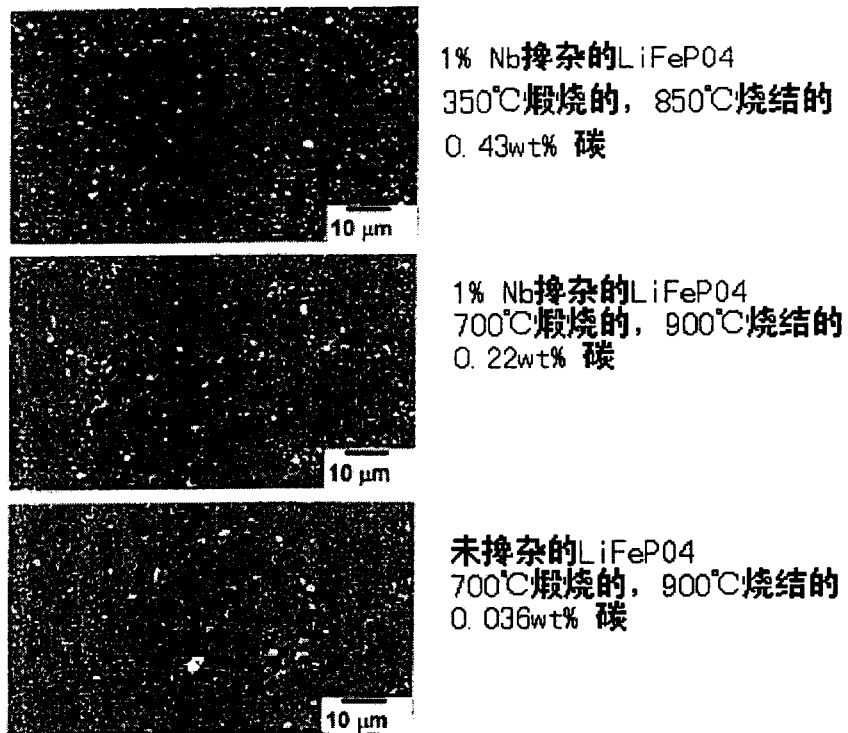
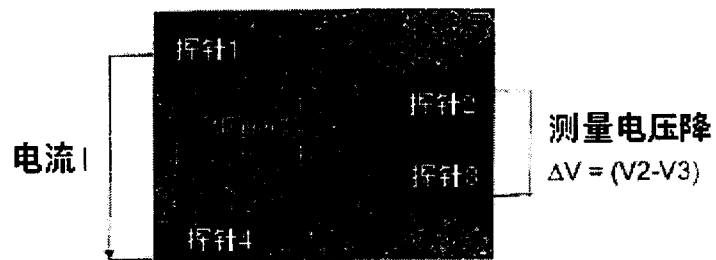


图 9



反向散射电子图像

图 10



半无限大物体的4-点接触电阻率¹

$$\rho = 2\pi sR$$

$$R = \Delta V / I$$

s = 内部探针之间的距离 (10微米) 当样品
厚度 $\gg s$ 的时候有效

1. L. B. Valdes, Proc. IRE, 42, 420-427 (1954).

图 11

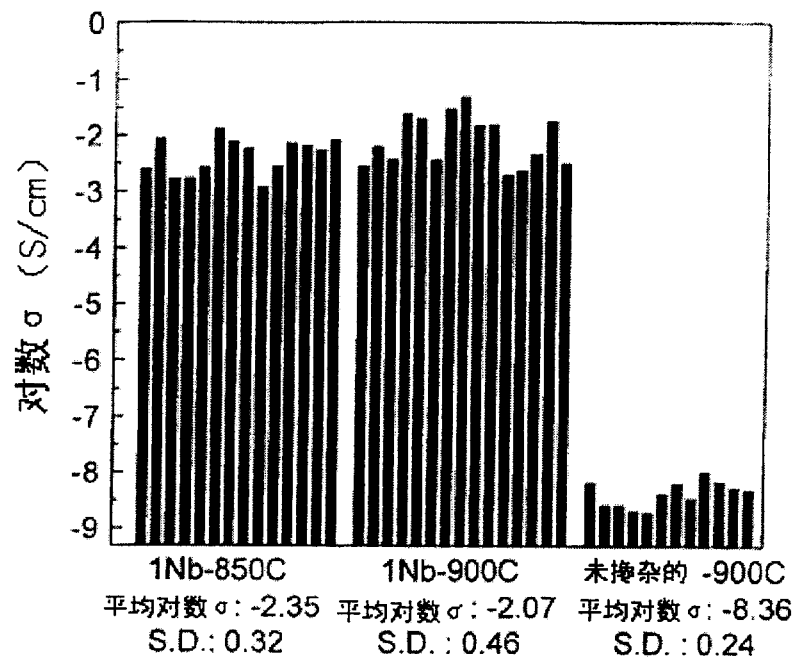


图 12

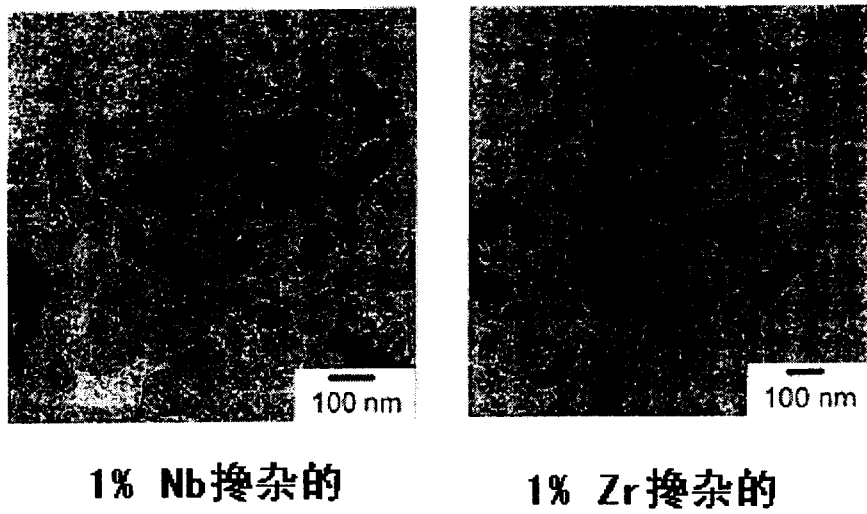


图 13

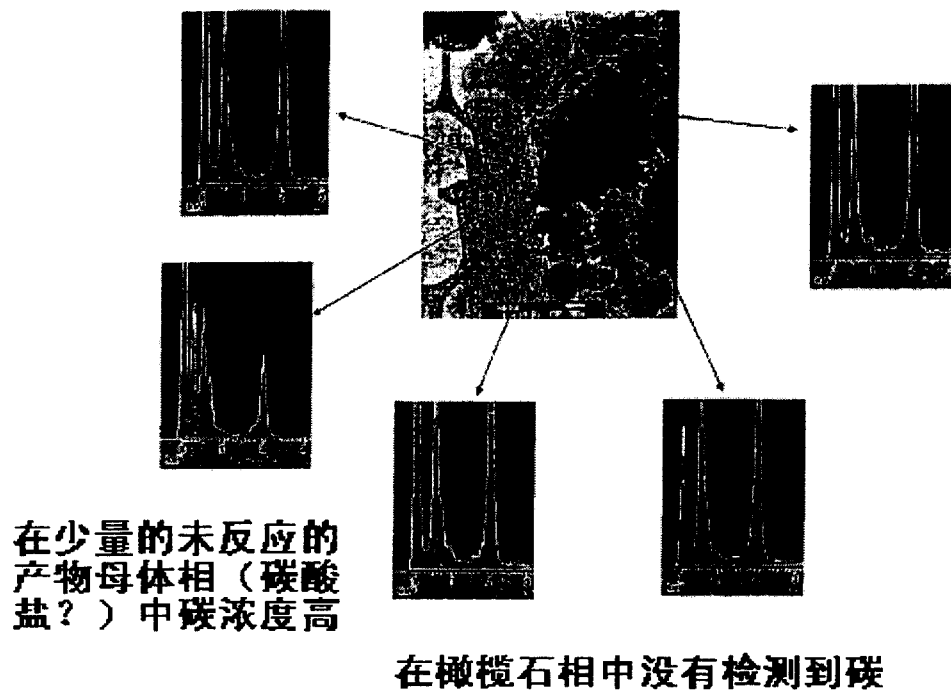


图 14

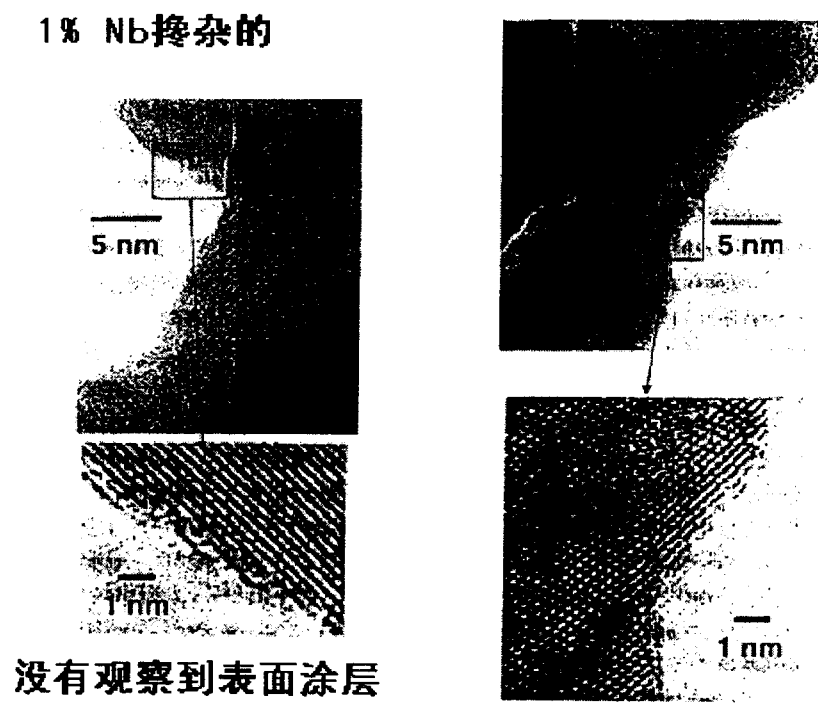
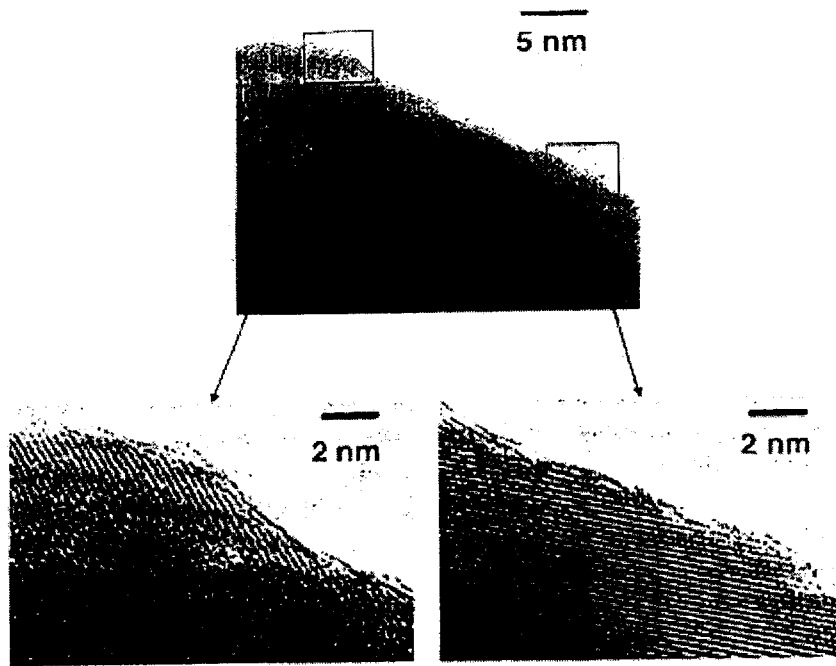


图 15



没有观察到表面涂层

图 16

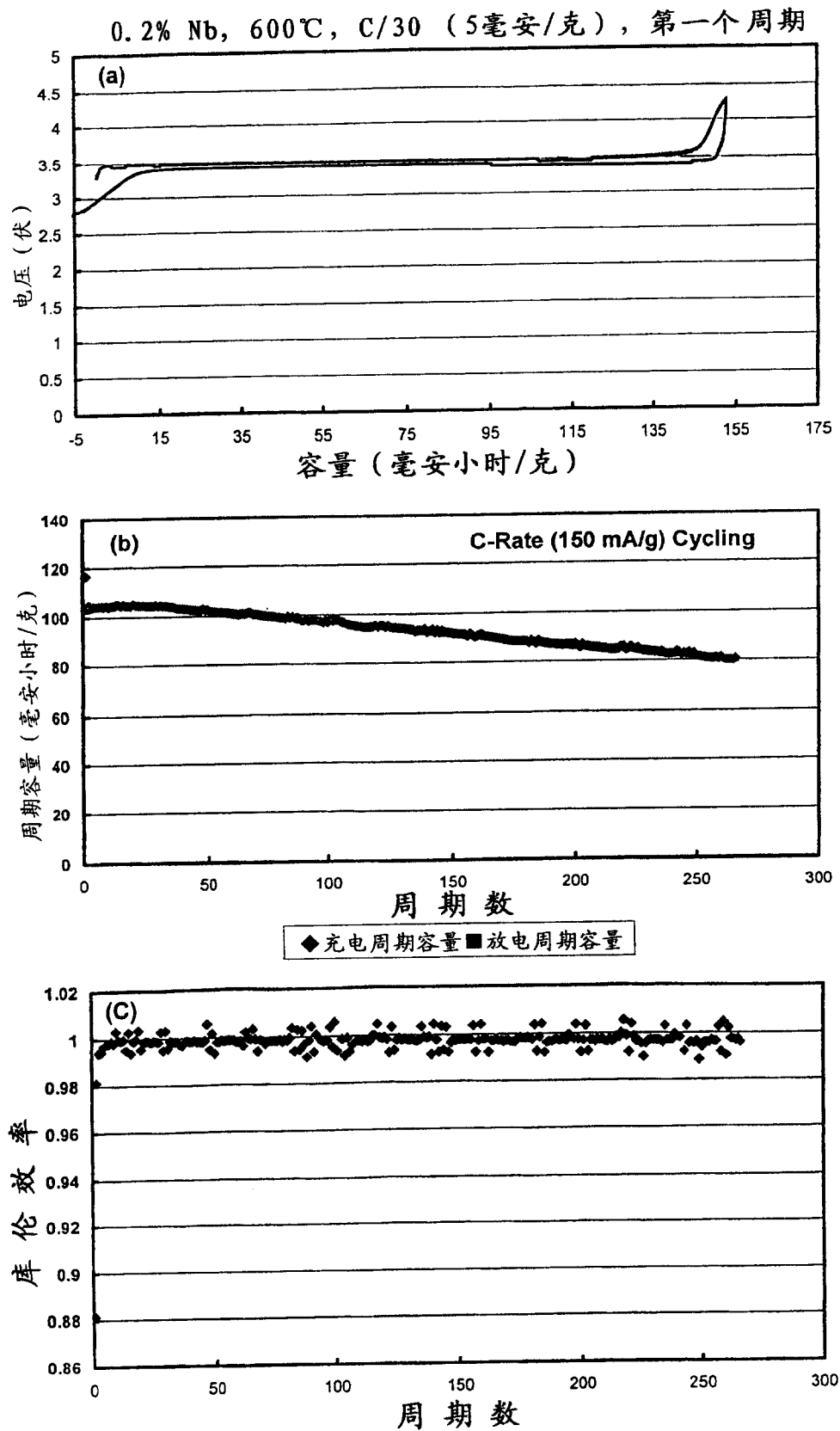


图 17

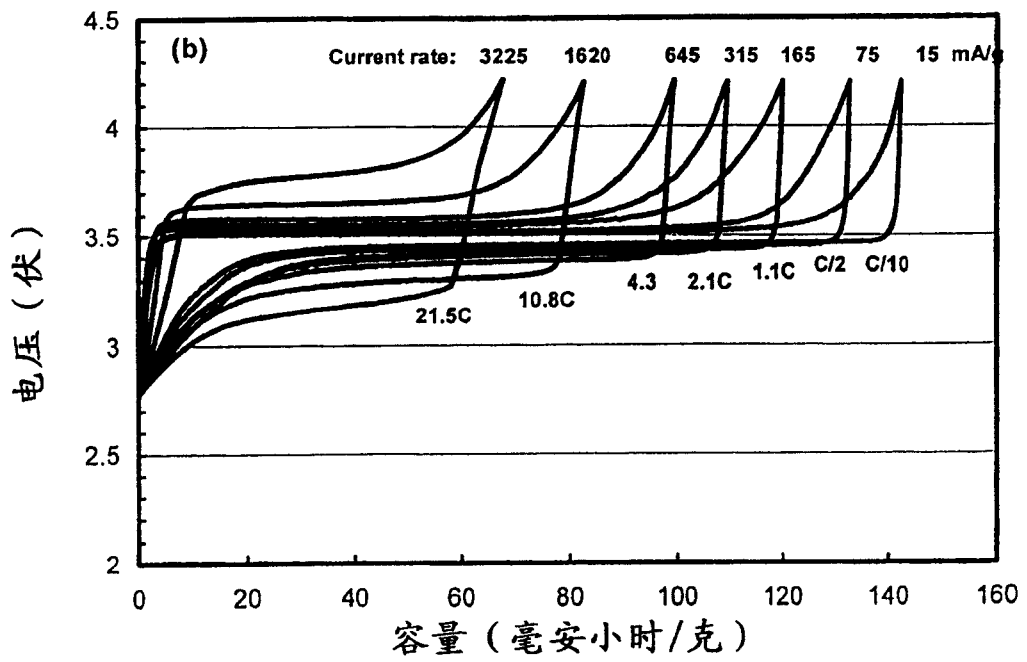
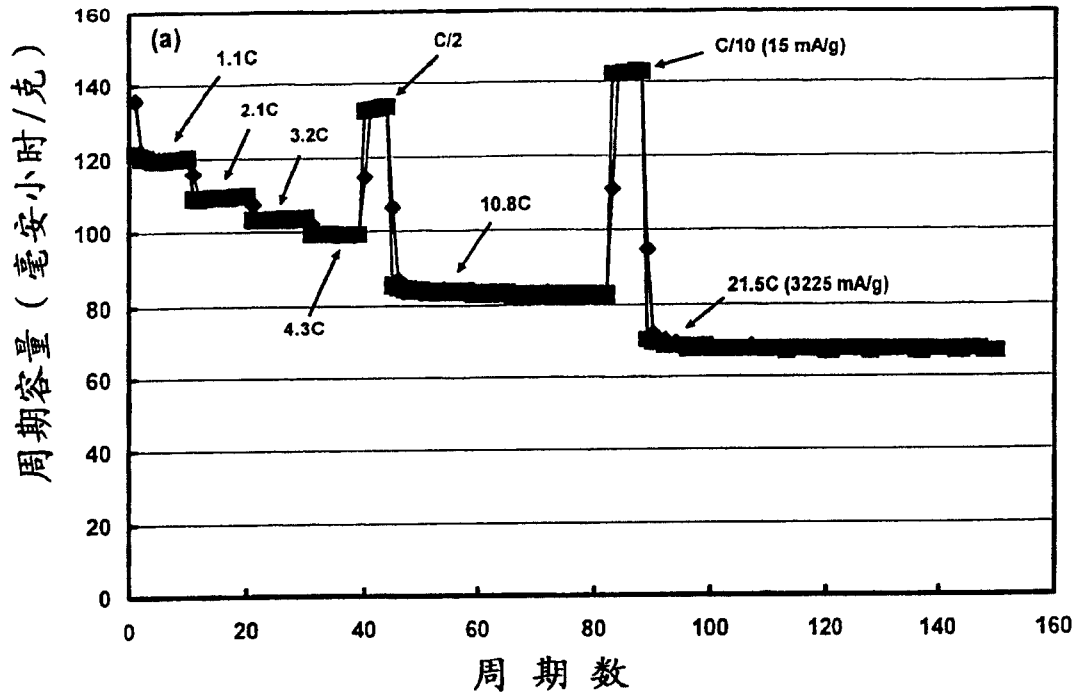


图 18

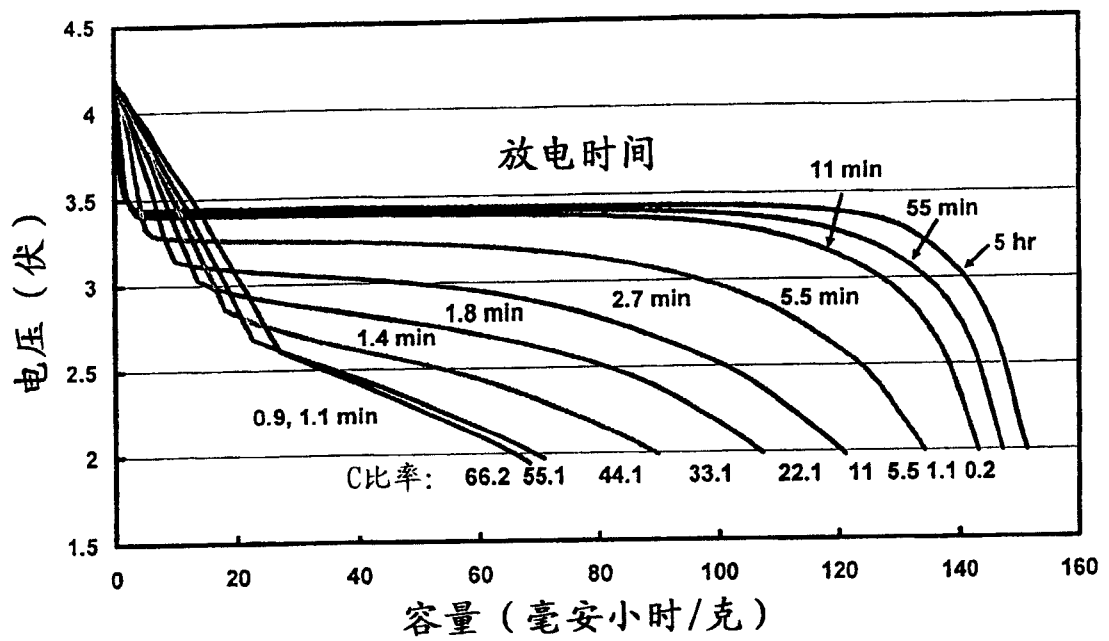


图 19

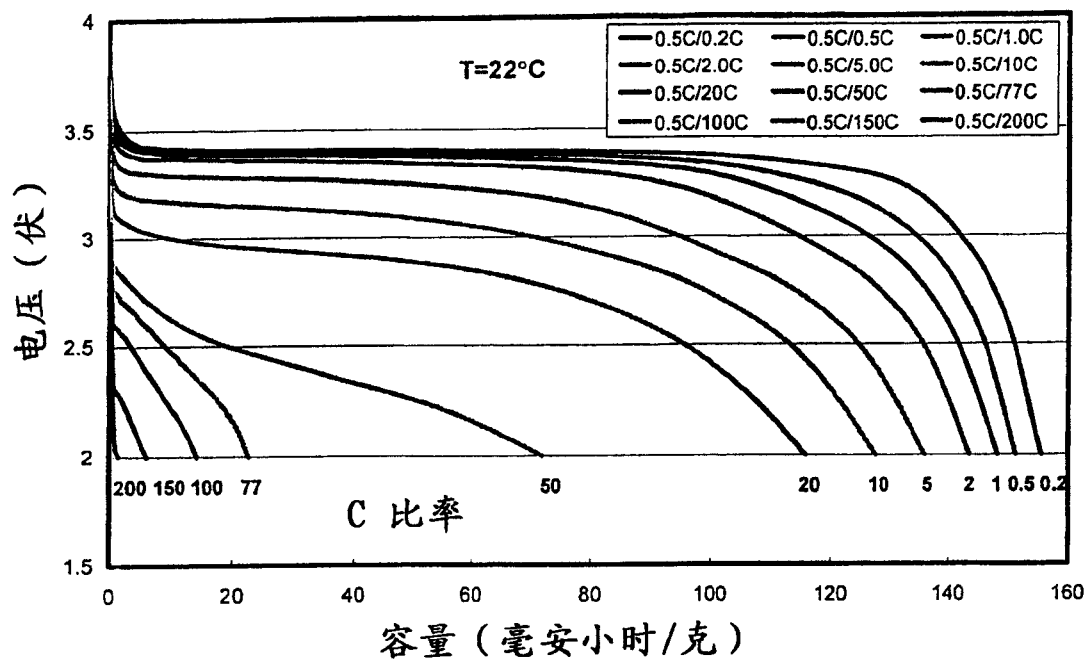


图 20

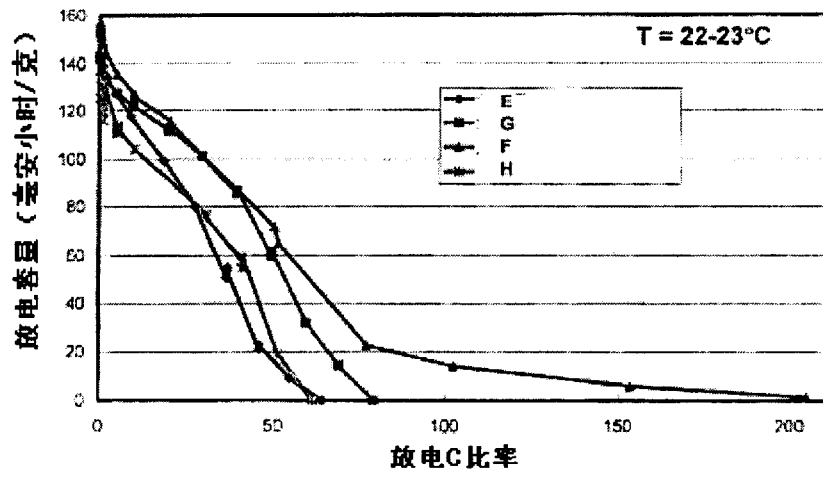


图 21

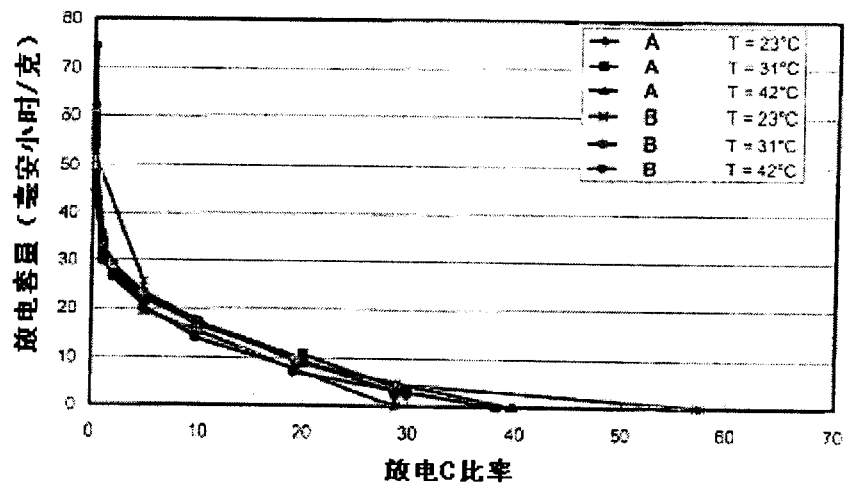


图 22

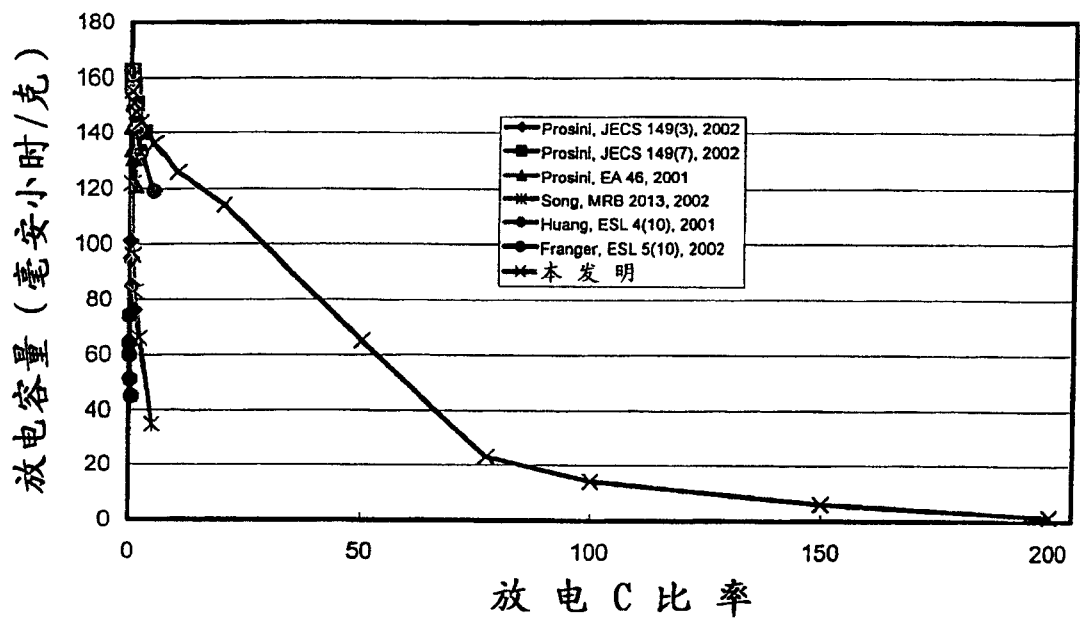


图 23

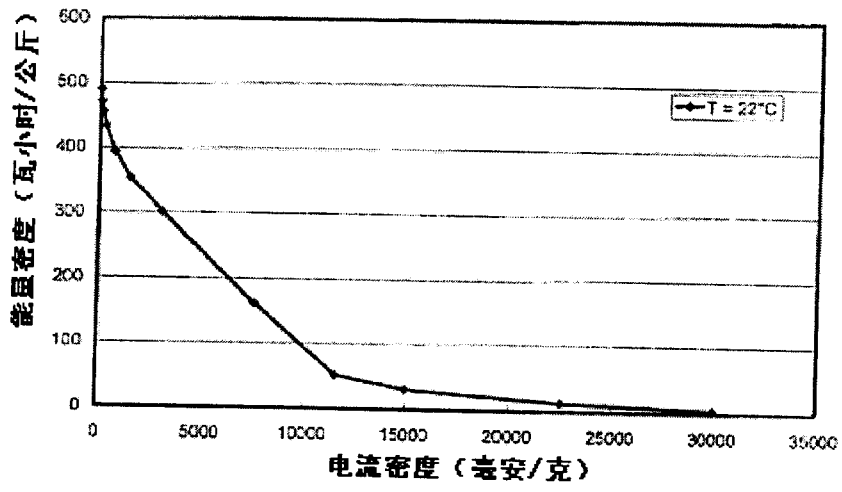


图 24

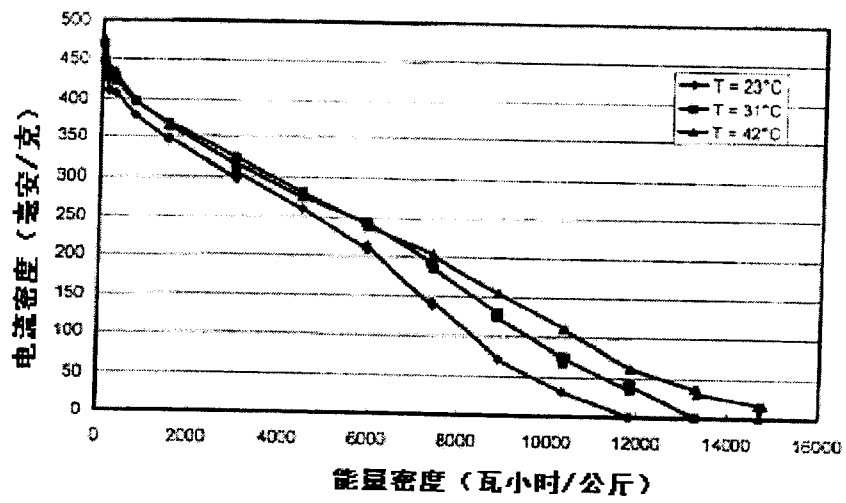


图 25

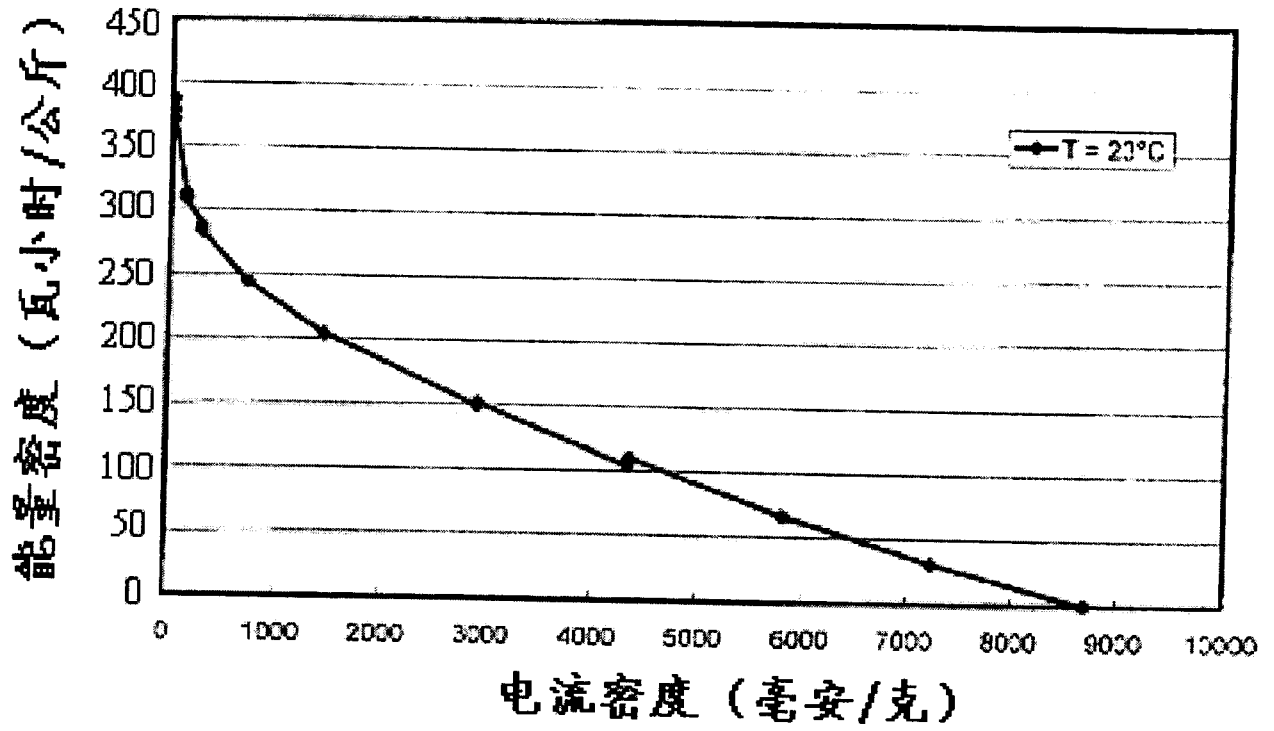


图 26

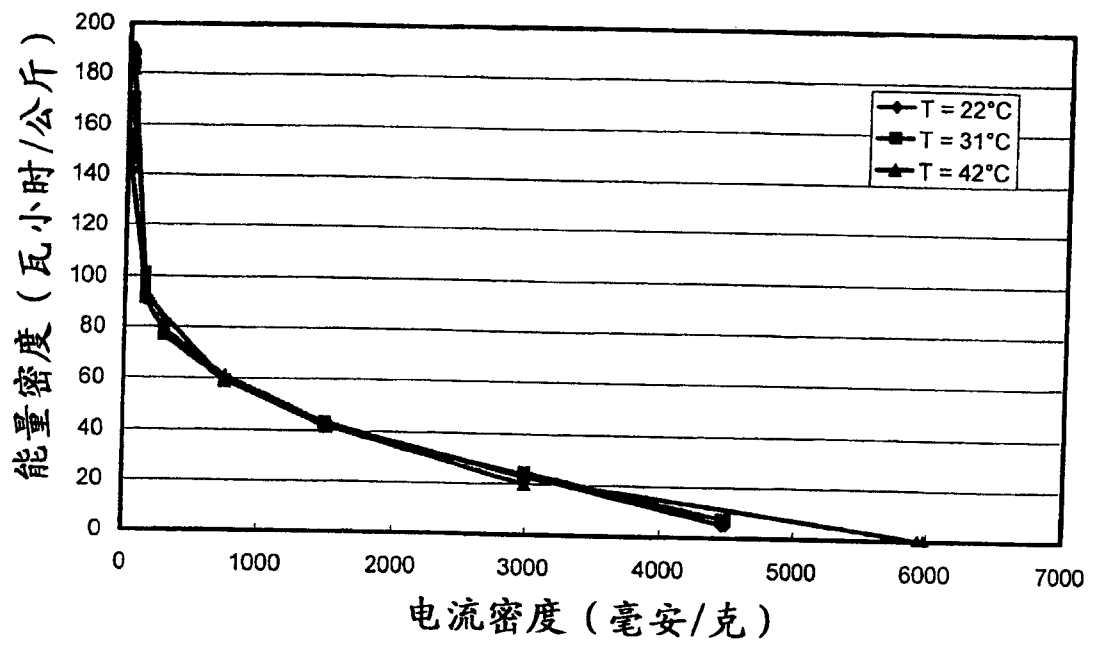


图 27

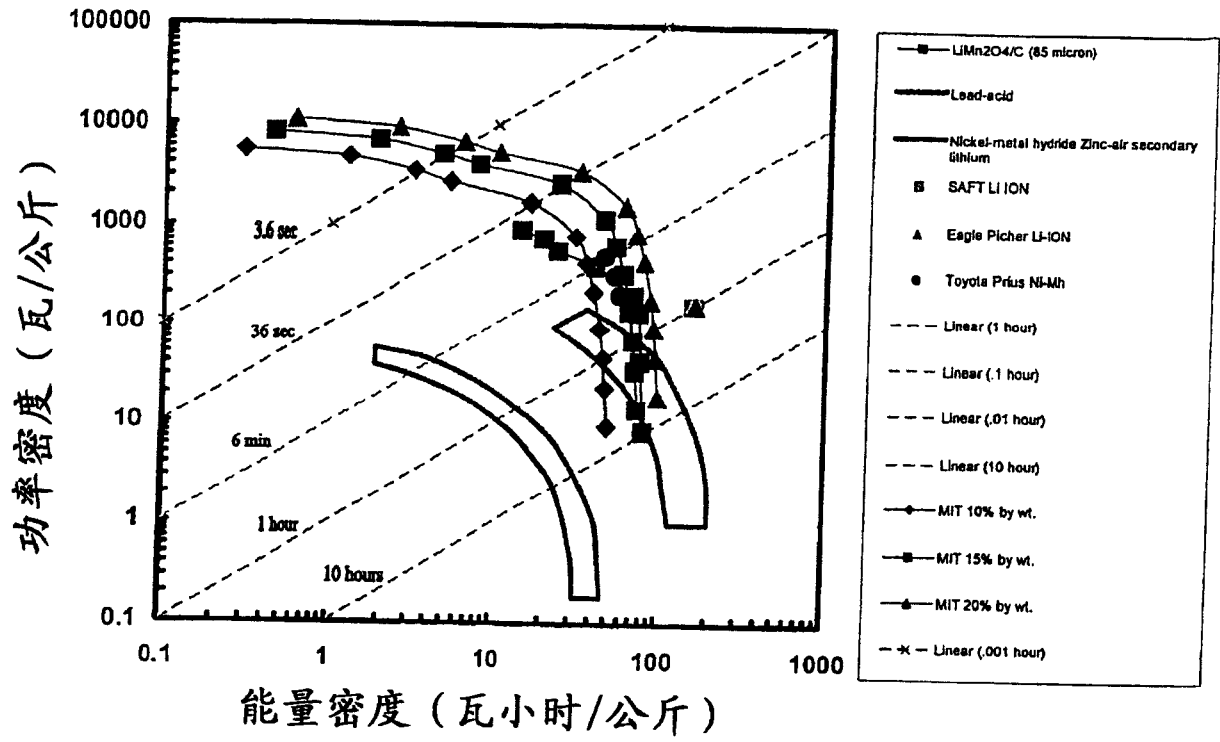


图 28

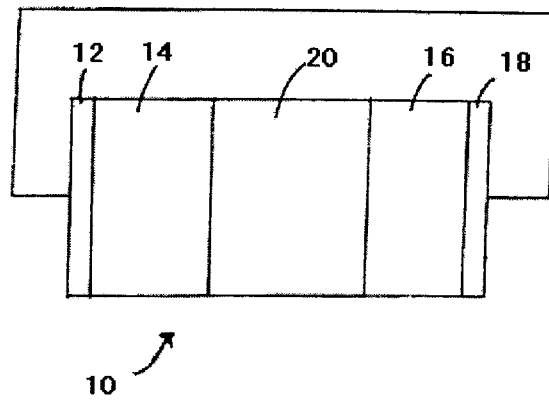


图 29