



(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 201214852 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100124655

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 12 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/505 (2010.01)*

H01M4/525 (2010.01)

(30)優先權：2010/07/13 美國

12/835,208

(71)申請人：華倫斯工業技術公司 (美國) VALENCE TECHNOLOGY, INC. (US)

美國

(72)發明人：巴克 傑洛米 BARKER, JEREMY (GB)；賽狄 M 雅西 SAIDI, M. YAZID (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 64 頁

(54)名稱

鹼 / 過渡金屬鹵素－及羥基－磷酸鹽及相關之電極活性材料

ALKALI/TRANSITION METAL HALO-AND HYDROXY-PHOSPHATES AND RELATED
ELECTRODE ACTIVE MATERIALS

(57)摘要

本發明提供用於二次或可再充電電化學單元中之基於聚陰離子之新穎電極活性材料，其中該電極活性材料係由通式 $A_aM_b(SO_4)_2Z_d$ 表示。



(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 201214852 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100124655

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 12 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/505 (2010.01)*

H01M4/525 (2010.01)

(30)優先權：2010/07/13 美國

12/835,208

(71)申請人：華倫斯工業技術公司 (美國) VALENCE TECHNOLOGY, INC. (US)

美國

(72)發明人：巴克 傑洛米 BARKER, JEREMY (GB)；賽狄 M 雅西 SAIDI, M. YAZID (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 64 頁

(54)名稱

鹼 / 過渡金屬鹵素—及羥基—磷酸鹽及相關之電極活性材料

ALKALI/TRANSITION METAL HALO-AND HYDROXY-PHOSPHATES AND RELATED
ELECTRODE ACTIVE MATERIALS

(57)摘要

本發明提供用於二次或可再充電電化學單元中之基於聚陰離子之新穎電極活性材料，其中該電極活性材料係由通式 $A_aM_b(SO_4)_2Z_d$ 表示。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於電極活性材料、電極、及電池。特定而言，本發明係關於包括鋰或其他鹼金屬、過渡金屬、磷酸鹽或相似部分、及鹵素或羥基部分之活性材料。

本申請案係12008年6月9日提出申請之申請案第12/135,271號的部分接續申請案，申請案第12/135,271號係2007年4月12日提出申請之申請案第11/734,678號的部分接續申請案，申請案第11/734,678號係2004年6月16日提出申請、頒佈為第7,214,448號專利之美國專利申請案第10/870,135號的接續申請案，美國專利申請案第10/870,135號係2001年10月26日提出申請、頒佈為第6,777,132號專利之美國專利申請案第10/014,822號的分案，美國專利申請案第10/014,822號係2000年4月27日提出申請、頒佈為第6,387,568號專利之美國專利申請案第09/559,861號的部分接續申請案。

【先前技術】

業內已知各種電化學單元、或「電池」。一般而言，電池係藉助電化學氧化還原反應將化學能轉化成電能之器件。電池可用於各種應用中，尤其作為電源用於實際上不能藉由集中式電力產生源(例如，藉由使用公用傳輸線之商業發電廠)供電之器件。

通常可將電池闡述為包括三個組件：陽極，其含有在電池放電期間(亦即，在電池提供能量時)發生氧化(產生電

子)之材料；陰極，其含有在電池放電期間發生還原(接受電子)之材料；及電解質，其使離子在陰極與陽極之間轉移。在放電期間，陽極係電池之負極，且陰極係正極。更具體而言，電池可由組成該三種組件中之每一者之具體材料進行表徵。該等組件之選擇可產生可經優化用於特定應用之具有特定電壓及放電特性的電池。

電池通常亦可分類為：「一次電池」，其中電化學反應基本上不可逆，從而電池一旦放電即變得不可用；及「二次電池」，其中電化學反應至少部分地可逆，從而電池可「再充電」並使用一次以上。二次電池由於其便利性(尤其在可能難以替換電池之應用中)、較低成本(藉由減小替換需求)、及環境益處(藉由減少來自電池處置之廢物)而愈來愈多地用於許多應用中。

業內已知各種二次電池系統。最常見系統係鉛-酸、鎳-鎘、鎳-鋅、鎳-鐵、氧化銀、鎳金屬氫化物、可再充電鋅-二氧化錳、鋅-溴化物、金屬-空氣、及鋰電池。含有鋰及鈉之系統可提供許多潛在益處，此乃因該等金屬重量較輕同時具有高標準電位。出於各種原因，鋰電池因其高能量密度、較高單元電壓、及較長存架壽命而尤其具有商業吸引力。

鋰電池係自一或多個含有電化學活性(電活性)材料之鋰電化學單元製得。該等電池尤其係彼等具有金屬鋰陽極及金屬硫屬化物(氧化物)陰極者，其通常稱為「鋰金屬」電池。電解質通常包括溶於一或多種溶劑(通常係非水性非質子性有機溶劑)中之鋰鹽。其他電解質係固體電解質(通

常係聚合基質)，其含有離子性導電介質(通常係溶於有機溶劑中之含鋰鹽)以及本身可離子性導電但電絕緣之聚合物。

具有金屬鋰陽極及金屬硫屬化物陰極之單元在初始條件下帶電。在放電期間，鋰金屬向陽極處之外部電路產生電子。產生通過電解質到達陰極之電化學活性(電活性)材料之帶正電的離子。來自陽極之電子通過外部電路從而向器件供電，並返回陰極。

另一種鋰電池使用「插入陽極」而非鋰金屬，且此通常稱為「鋰離子」電池。插入或「嵌入」電極含有具有離子可插入其中且隨後提取之晶格結構的材料。離子並不以化學方式改變嵌入材料，而是使化合物之內部晶格長度稍微擴展而無大量鍵斷裂或原子重組。插入陽極含有(例如)鋰金屬硫屬化物、鋰金屬氧化物、或碳材料(例如焦炭及石墨)。該等負電極與含鋰插入陰極一起使用。在其初始條件下，單元並不帶電，此乃因陽極不含陽離子源。因此，在使用前，該等單元必須充電以將陽離子(鋰)自陰極轉移至陽極。在放電期間，鋰然後自陽極轉移回陰極。在隨後之再充電中，鋰再次轉移回其重新插入之陽極。鋰離子(Li^+)在充電及放電期間在陽極與陰極之間的此來回傳輸使得該等單元可稱為「搖椅」電池。

已提出用作鋰電池中之陰極活性材料的各種材料。該等材料包含(例如) MoS_2 、 MnO_2 、 TiS_2 、 NbSe_3 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 V_6O_{13} 、 V_2O_5 、 SO_2 、 CuCl_2 。過渡金屬氧化物(例如彼等具有通式 Li_xMO_y 者)係用於具有嵌入電極

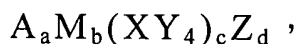
之電池中之尤佳的彼等材料。其他材料包含鋰過渡金屬磷酸鹽，例如 LiFePO_4 、及 $\text{Li}_3\text{V}(\text{PO}_4)_3$ 。具有與橄欖石或 NASICON 材料相似之結構的該等材料在業內尤為人知。業內已知之彼等陰極活性材料揭示於以下文件中：S. Hossain, 「Rechargeable Lithium Batteries (Ambient Temperature),」 Handbook of Batteries, 第2版, 第36章, McGraw Hill (1995); 美國專利第4,194,062號, Carides 等人, 1980年3月18日頒佈; 美國專利第4,464,447號, Lazzari 等人, 1984年8月7日頒佈; 美國專利第5,028,500號, Fong 等人, 1991年7月2日頒佈; 美國專利第5,130,211號, Wilkinson 等人, 1992年7月14日頒佈; 美國專利第5,418,090號, Koksang 等人, 1995年5月23日頒佈; 美國專利第5,514,490號, Chen 等人, 1996年5月7日頒佈; 美國專利第5,538,814號, Kamauchi 等人, 1996年7月23日頒佈; 美國專利第5,695,893號, Arai 等人, 1997年12月9日頒佈; 美國專利第5,804,335號, Kamauchi 等人, 1998年9月8日頒佈; 美國專利第5,871,866號, Barker 等人, 1999年2月16日頒佈; 美國專利第5,910,382號, Goodenough 等人, 1999年6月8日頒佈; PCT公開案 WO/00/31812, Barker 等人, 2000年6月2日公開; PCT公開案 WO/00/57505, Barker, 2000年9月28日公開; 美國專利第6,136,472號, Barker 等人, 2000年10月24日頒佈; 美國專利第6,153,333號, Barker, 2000年11月28日頒佈; PCT公開案 WO/01/13443, Barker, 2001年2月22日公開; 及 PCT公開

案 WO/01/54212，Barker 等人，2001 年 7 月 26 日 公開。

一般而言，此一陰極材料必須呈現與鋰之高反應自由能，能夠嵌入大量鋰，在插入及提取鋰時維持其晶格結構，允許鋰快速擴散，提供良好導電性，並不顯著溶於電池之電解質系統中，且易於經濟地產生。然而，業內已知之許多陰極材料缺乏該等特性中之一或多者。因此，舉例而言，許多該等材料不能經濟地產生，提供不足電壓，具有不足電荷容量，或失去其在多個循環中重新充電之能力。

【發明內容】

本發明提供電極活性材料，其包括鋰或其他鹼金屬、過渡金屬、磷酸鹽或相似部分、及鹵素或羥基部分。該等電極活性材料包含彼等具有下式者：



其中

- (a) A 選自由 Li、Na、K、及其混合物組成之群，且 $0 < a \leq 8$ ；
- (b) M 包括一或多種金屬，其包括至少一種能夠氧化成較高價態之金屬，且 $1 \leq b \leq 3$ ；
- (c) XY_4 選自由 $X'O_{4-x}Y'_x$ 、 $X'O_{4-y}Y'_{2y}$ 、 $X''S_4$ 、及其混合物組成之群，其中 X' 係 P、As、Sb、Si、Ge、S、及其混合物；X'' 係 P、As、Sb、Si、Ge 及其混合物；Y' 係鹵素； $0 \leq x < 3$ ；且 $0 < y < 4$ ；且 $0 < c \leq 3$ ；
- (d) Z 係 OH、鹵素、或其混合物，且 $0 < d \leq 6$ ；且
- (e) 其中選擇 M、X、Y、Z、a、b、c、d、x 及 y 以維持

該化合物之電中性，

(f) 在一較佳實施例中，M包括兩種或更多種來自週期表之第4至11族的過渡金屬。在另一較佳實施例中，M包括M'M"，其中M'係至少一種來自週期表之第4至11族的過渡金屬；且M"係至少一種來自週期表之第2、3、12、13、或14族的元素。較佳實施例包含彼等c=1者、彼等c=2者、及彼等c=3者。較佳實施例包含彼等a≤1且c=1者、彼等a=2且c=1者、及彼等a≥3且c=3者。較佳實施例亦包含彼等具有類似於礦物橄欖石(在本文中係「橄欖石」)之結構者、及彼等具有類似於NASICON(NA超離子導體)材料(在本文中係「NASICON」)之結構者。

(g) 本發明亦提供包括本發明電極活性材料之電極。亦提供電池，其包括具有本發明電極活性材料之第一電極；具有相容活性材料之第二電極；及電解質。在一較佳實施例中，本發明之新穎電極材料係用作正電極(陰極)活性材料，其借助相容負電極(陽極)活性材料使鋰離子可逆地循環。

已發現，本發明之新穎電極材料、電極、及電池可提供優於業內已知彼等材料及器件之益處。該等益處包含增加容量、增強循環能力、增強可逆性、及減小成本。自本文所述之詳細說明可明瞭本發明之具體益處及實施例。然而，應理解，詳細說明及具體實例儘管指出了彼等較佳實施例，但其僅意欲用於例示目的而並不意欲限制本發明範圍。

【實施方式】

本發明提供用於電池中之電極活性材料。如本文所用，「電池」係指包括一或多個用於產生電之電化學單元之器件。每一電化學單元皆包括陽極、陰極、及電解質。可組合、或「堆疊」兩個或更多個電化學單元以產生多單元電池，該多單元電池之電壓為各單元電壓之總和。

本發明電極活性材料可用於陽極、陰極、或此二者中。較佳地，本發明活性材料用於陰極中。(本文所用之術語「陰極」及「陽極」係指在電池放電期間分別發生氧化及還原之電極。在電池充電期間，氧化及還原之部位顛倒。同樣，本文所用之詞語「較佳」及「較佳地」係指在某些情況下可提供某些益處之本發明實施例。然而，在相同或其他情況下，其他實施例亦可能較佳。另外，當提及一或多個較佳實施例時並不意味著其他實施例不可用，且亦不意欲將其他實施例自本發明範圍排除。

電極活性材料：

本發明提供包括鋰或其他鹼金屬、過渡金屬、磷酸鹽或相似部分、及鹵素或羥基部分之活性材料(在本文中係「電極活性材料」)。該等電極活性材料包含彼等具有式 $A_a M_b (XY_4)_c Z_d$ 者。(本文所用之詞語「包含」及其變化形式意欲具有非限制性，從而在提及列表中之項目時並不排除亦可用於本發明之材料、組合物、器件、及方法中的其他類似項目。)

A選自由以下組成之群：Li(鋰)、Na(鈉)、K(鉀)、及其

混合物。在一較佳實施例中，A係Li、或Li與Na之混合物、Li與K之混合物、或Li、Na及K之混合物。在另一較佳實施例中，A係Na、或Na與K之混合物。較佳地，「a」為約0.1至約6、更佳地約0.2至約6。若 $c=1$ ，則a較佳為約0.1至約3、較佳地約0.2至約2。在一較佳實施例中，若 $c=1$ ，則a小於約1。在另一較佳實施例中，若 $c=1$ ，則a約為2。若 $c=2$ ，則a較佳為約0.1至約6、較佳地約1至約6。若 $c=3$ ，則a較佳為約0.1至約6、較佳地約2至約6、較佳地約3至約6。

M包括一或多種金屬，其包括至少一種能夠氧化成較高價態之金屬。在一較佳實施例中，自電極活性材料去除鹼金屬可伴有改變至少一種包括M之金屬的氧化態。可用於電極活性材料氧化之該金屬之量決定了可去除鹼金屬的量。在一般應用中，該等概念在業內已眾所周知，例如，如以下文件中所揭示：美國專利第4,477,541號，Fraoli，1984年10月16日頒佈；及美國專利第6,136,472號，Barker等人，2000年10月24日頒佈，其皆以引用方式併入本文中。

參照通式 $A_aM_b(XY_4)_cZ_d$ ，隨可氧化金屬之量(b')及化合價(V^M)變化之可去除鹼金屬的量(a')為

$$a'=b'(\Delta V^M),$$

其中 ΔV^M 係活性材料中金屬之價態與金屬易於獲得之價態的差值。(術語氧化態及價態在業內可互換使用。)舉例而言，對於包括+2氧化態之鐵(Fe)之活性材料而言， $\Delta V^M=1$ ，其中鐵可氧化成+3氧化態(但在一些情況下鐵亦可氧化成+4氧化態)。若 $b=2$ (每莫耳材料具有兩莫耳Fe)，

則在電池循環期間可去除之鹼金屬(+1氧化態)的最大量(a')為2(2莫耳鹼金屬)。若活性材料包括+2氧化態之錳(Mn)，則 $\Delta V^M=2$ ，其中錳可氧化成+4氧化態(但在一些情況下Mn亦可氧化成更高氧化態)。因此，在此實例中，在電池循環期間可去除之鹼金屬的最大量(a')為4(假設 $a \geq 4$)。

M可包括單一金屬、或兩種或更多種金屬之組合。在M係元素組合之實施例中，活性材料中M之總化合價必須使得所得活性材料為電中性(亦即，材料中所有陰離子物質之正電荷與所有陽離子物質之負電荷平衡)，如下文進一步所述。具有元素混合物(M1、M2...Mt)之M (V^M)的淨化合價可由式

$$V^M = V^{M1}b_1 + V^{M2}b_2 + \dots + V^{Mt}b_t \text{ 表示，}$$

其中 $b_1 + b_2 + \dots + b_t = 1$ ，且 V^{M1} 係M1之氧化態， V^{M2} 係M2之氧化態，等等。(電極活性材料之M及其他組份的淨化合價進一步論述於下文中。)

一般而言，M可為選自由來自週期表中第2 -14族之元素組成之群的金屬或類金屬。如本文中所提及，「族」係指週期表之族數(亦即，行)，如當前IUPAC週期表中所定義。例如，參見美國專利第6,136,472號，Barker等人，2000年10月24日頒佈，其以引用方式併入本文中。在一較佳實施例中，M包括一或多種來自第4至11族之過渡金屬。在另一較佳實施例中，M包括金屬混合物M'M"，其中M'係至少一種來自第4至11族之過渡金屬，且M"係至少一種來自第2、3、12、13、或14族之元素。

本文所用過渡金屬包含彼等選自由以下組成之群者：
Ti(鈦)、V(釩)、Cr(鉻)、Mn(錳)、Fe(鐵)、Co(鈷)、
Ni(鎳)、Cu(銅)、Zr(鋯)、Nb(鈮)、Mo(鉬)、Ru(鈷)、
Rh(銠)、Pd(鈀)、Ag(銀)、Cd(鎘)、Hf(鈷)、Ta(鉭)、
W(鎢)、Re(銲)、Os(銱)、Ir(銱)、Pt(鉑)、Au(金)、
Hg(汞)、及其混合物。較佳者係第一列過渡系列(週期表之
第4週期)，其選自由Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、
及其混合物組成之群。本文所用之尤佳過渡金屬包含Fe、
Co、Mn、Cu、V、Cr、及其混合物，在一些實施例中，過
渡金屬之混合物較佳。然而，可使用該等過渡金屬之各種
氧化態，在一些實施例中，過渡金屬較佳具有+2氧化態。

M亦可包括非過渡金屬及類金屬。該等元素係彼等選自
由以下組成之群者：第2族元素，尤其Be(鈹)、Mg(鎂)、
Ca(鈣)、Sr(銻)、Ba(鋇)；第3族元素，尤其Sc(鈷)、
Y(鈷)，及鑷系元素，尤其La(鑷)、Ce(鈰)、Pr(鐳)、
Nd(釷)、Sm(釷)；第12族元素，尤其Zn(鋅)及Cd(鎘)；第
13族元素，尤其B(硼)、Al(鋁)、Ga(鎳)、In(銻)、Tl(鉈)；
第14族元素，尤其Si(矽)、Ge(鍺)、Sn(錫)、及Pb(鉛)；第
15族元素，尤其As(砷)、Sb(銻)、及Bi(鉍)；第16族元
素，尤其Te(碲)；及其混合物。較佳非過渡金屬包含第2族
元素、第12族元素、第13族元素、及第14族元素。尤佳非
過渡金屬包含彼等選自由以下組成之群者：Mg、Ca、
Zn、Sr、Pb、Cd、Sn、Ba、Be、Al、及其混合物。尤佳
非過渡金屬選自由以下組成之群：Mg、Ca、Zn、Ba、

Al、及其混合物。

如本文進一步所述，選擇「b」以維持電極活性材料之電中性。在一較佳實施例中，若 $c=1$ ，則b為約1至約2、較佳地約1。在另一較佳實施例中，若 $c=2$ ，則b為約2至約3、較佳地約2。

XY_4 選自由以下組成之群： $X'O_{4-x}Y'_x$ 、 $X'O_{4-y}Y'_{2y}$ 、 $X''S_4$ 、及其混合物，其中 X' 係P(磷)、As(砷)、Sb(銻)、Si(矽)、Ge(鍺)、S(硫)、及其混合物； X'' 係P、As、Sb、Si、Ge及其混合物。在一較佳實施例中， X' 及 X'' 分別選自由P、Si、及其混合物組成之群。在一尤佳實施例中， X' 及 X'' 係P。Y係鹵素，較佳係F(氟)。

在一較佳實施例中， $0 < x < 3$ ；且 $0 < y < 4$ ，從而 XY_4 部分中之一部分氧(O)經鹵素取代。在另一較佳實施例中，x及y為0。在一尤佳實施例中， XY_4 為 $X'O_4$ ，其中 X' 較佳係P或Si、更佳地P。

Z係OH、鹵素、或其混合物。在一較佳實施例中，Z選自由以下組成之群：OH(羥基)、F(氟)、Cl(氯)、Br(溴)及其混合物。在一較佳實施例中，Z係OH。在另一較佳實施例中，Z係F、或F與OH、Cl、或Br之混合物。較佳地，「d」為約0.1至約6、更佳地約0.2至約6。若 $c=1$ ，則d較佳為約0.1至約3、較佳地約0.2至約2。在一較佳實施例中，若 $c=1$ ，則d為約1。若 $c=2$ ，則d較佳為約0.1至約6、較佳地約1至約6。若 $c=3$ ，則d較佳為約0.1至約6、較佳地約2至約6、較佳地約3至約6。

選擇 M、X、Y、及 Z 之組成、及 a、b、c、d、x 及 y 之值以維持電極活性材料之電中性。本文所提及之「電中性」係如下電極活性材料狀態：其中材料中陽離子帶電物質(例如，M 及 X)之總和與材料中陰離子帶電物質(例如，Y 及 Z)之總和相等。較佳地，所包括 XY₄ 部分(作為單元部分)係端視 X 之選擇具有 -2、-3、或 -4 之電荷的陰離子。

一般而言，可參照電極活性材料中其他組份元素之組成及價態來確定該材料中每一組份元素的價態。參照通式 A_aM_b(XY₄)_cZ_d，可使用式

$$(V^A)a + (V^M)b + (V^X)c = (V^Y)4c + (V^Z)d$$

來確定材料之電中性，其中 V^A 係 A 之淨化合價，V^M 係 M 之淨化合價，V^Y 係 Y 之淨化合價，且 V^Z 係 Z 之淨化合價。如本文所提及，組份之「淨化合價」係：(a) 具有單一元素之組份之價態，該單一元素在活性材料中出現單一價態；或 (b) 包括一種以上元素、或包括具有一種以上價態之單一元素之組份中所有元素價態的莫耳加權總和。每一組份之淨化合價由下式表示。

$$(V^A)b = [(V^{A1})a^1 + (V^{A2})a^2 + \dots (V^{An})a^n]/n; a^1 + a^2 + \dots a^n = a$$

$$(V^M)b = [(V^{M1})b^1 + (V^{M2})b^2 + \dots (V^{Mn})b^n]/n; b^1 + b^2 + \dots b^n = b$$

$$(V^X)c = [(V^{X1})c^1 + (V^{X2})c^2 + \dots (V^{Xn})c^n]/n; c^1 + c^2 + \dots c^n = c$$

$$(V^Y)c = [(V^{Y1})c^1 + (V^{Y2})c^2 + \dots (V^{Yn})c^n]/n; c^1 + c^2 + \dots c^n = c$$

$$(V^Z)c = [(V^{Z1})c^1 + (V^{Z2})c^2 + \dots (V^{Zn})c^n]/n; c^1 + c^2 + \dots c^n = c$$

一般而言，考慮X之化合價、「e」值、及A之量來選擇M之量及組成，只要M包括至少一種能夠氧化之金屬。若 $V^A=1$ ， $V^Z=1$ ，則M化合價之計算可簡化為如下。

對於 $c=1$ 之化合物而言： $(V^M)b=(V^A)4+d-a-(V^X)$

對於 $c=3$ 之化合物而言： $(V^M)b=(V^A)12+d-a-(V^X)3$

a、b、c、d、x、及y之值可產生電極活性材料之化學計量或非化學計量式。在一較佳實施例中，a、b、c、d、x、及y之值皆為整數值，從而產生化學計量式。在另一較佳實施例中，a、b、c、d、x及y中之一或多者可具有非整數值。然而，應理解，在具有包括多個非化學計量式 $A_aM_b(XY_4)_cZ_d$ 單元之晶格結構的實施例中，當考量多個單元時該式可為化學計量式。亦即，對於a、b、c、d、x、或y中之一或多者為非整數之單元式而言，每一變量值關於為a、b、c、d、x及y中每一者之最小共同乘數的單元數變為整數值。舉例而言，活性材料 $Li_2Fe_{0.5}Mg_{0.5}PO_4F$ 係非化學計量。然而，在晶格結構中包括兩個該等單元之材料中，該式為 $Li_4FeMg(PO_4)_2F_2$ 。

較佳非化學計量電極活性材料具有式 $Li_{1+z}MPO_4F_z$ ，其中 $0 < z \leq 3$ ，較佳地 $0 < z \leq 1$ 。另一較佳非化學計量電極活性材料具有式 $Li_{1+z}M'_{1-y}M''_yPO_4F_z$ ，其中 $0 < z < 3$ ，較佳地 $0 < z < 1$ ；且 $0 \leq y < 1$ 。尤佳非化學計量活性材料係 $Li_{1.25}Fe_{0.9}Mg_{0.1}PO_4F_{0.25}$ 。

較佳電極活性材料實施例包括式 $Li_aM_b(PO_4)_dZ_d$ 之化合物，其中

(a) $0.1 < a \leq 4$ ；

(b) M係M'M"，其中M'係至少一種來自週期表之第4至11族的過渡金屬；且M"係至少一種來自週期表之第2、12、13、或14族的元素，且 $1 \leq b \leq 3$ ；且

(c) Z包括鹵素，且 $0.1 < d \leq 4$ ；且

(d) 其中選擇M、Z、a、b、及d以維持該化合物之電中性。

較佳地，M'選自由以下組成之群：Fe、Co、Ni、Mn、Cu、V、Zr、Ti、Cr、及其混合物；更佳地，M'選自由以下組成之群：Fe、Co、Mn、Cu、V、Cr、及其混合物。較佳地，M"選自由以下組成之群：Mg、Ca、Zn、Sr、Pb、Cd、Sn、Ba、Be、Al、及其混合物；更佳地，M"選自由以下組成之群：Mg、Ca、Zn、Ba、Al、及其混合物。較佳地，Z包括F。

另一較佳實施例包括式 $\text{Li}_a\text{M}_b(\text{PO}_4)\text{Z}_d$ 之化合物，其中

(a) $0.1 < a \leq 4$ ；

(b) M係一或多種金屬，其包括至少一種能夠氧化成較高價態之金屬，且 $1 \leq b \leq 3$ ；且

(c) Z係OH或OH及鹵素之混合物，且 $0.1 < d \leq 4$ ；且

(d) 其中選擇M、Z、a、b、及d以維持該化合物之電中性。

較佳地，M包括M'M"，其中M'係至少一種來自週期表之第4至11族的過渡金屬；且M"係至少一種來自週期表之第2、3、12、13、或14族的元素。較佳地，M'選自由以下組成之群：Fe、Co、Ni、Mn、Cu、V、Zr、Ti、Cr、及其混合物；更佳地，M'選自由以下組成之群：Fe、Co、Mn、

Cu、V、Cr、及其混合物。較佳地，在 $a=2$ 且 $d=1$ 時，M不為Ni。較佳地，M"選自由以下組成之群：Mg、Ca、Zn、Sr、Pb、Cd、Sn、Ba、Be、Al、及其混合物；更佳地，M"選自由以下組成之群：Mg、Ca、Zn、Ba、Al、及其混合物。

另一較佳實施例包括式 $A_2M(PO_4)Z_d$ 之化合物，其中

- (a) A選自由以下組成之群：Li、Na、K、及其混合物；
- (b) M係 $M'_{1-b}M''_b$ ，其中M'係至少一種來自週期表之第4至11族的過渡金屬；且M''係至少一種來自週期表之第2、3、12、13、或14族的元素，且 $0 \leq b < 1$ ；且
- (c) Z包括鹵素，且 $0.1 < d \leq 2$ ；且
- (d) 其中選擇M、Z、b、及d以維持該化合物之電中性。

較佳地，A係Li、或Li與Na、K之混合物、或Na及K之混合物。較佳地，M'選自由以下組成之群：Fe、Co、Mn、Cu、V、Zr、Ti、Cr、及其混合物；更佳地，M'選自由以下組成之群：Fe、Co、Mn、Cu、V、Cr、及其混合物。較佳地，M''選自由以下組成之群：Mg、Ca、Zn、Sr、Pb、Cd、Sn、Ba、Be、Al、及其混合物；更佳地，M''選自由以下組成之群：Mg、Ca、Zn、Ba、Al、及其混合物。較佳地，Z包括F。較佳地，在 $d=1$ 時，M不為Ni。在一較佳實施例中，M'為Fe或Co，M''為Mg，且X為F。一尤佳實施例係 $Li_2Fe_{1-x}Mg_xPO_4F$ 。較佳電極活性材料包含 $Li_2Fe_{0.9}Mg_{0.1}PO_4F$ 、及 $Li_2Fe_{0.8}Mg_{0.2}PO_4F$ 。

較佳電極活性材料具有式 Li_2MPO_4F ，其中M選自由以下

組成之群：Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、或其混合物，較佳係F、Co、Mn、或其混合物。該等較佳化合物尤其係 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 及 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 。

另一較佳實施例包括式 $\text{A}_a\text{M}_b(\text{XY}_4)_3\text{Z}_d$ 之化合物，其中

- (a) A選自由Li、Na、K、及其混合物組成之群，且 $2 \leq a \leq 8$ ；
- (b) M包括一或多種金屬，其包括至少一種能夠氧化成較高價態之金屬，且 $1 \leq b \leq 3$ ；
- (c) XY_4 選自由 $\text{X}'\text{O}_{4-x}\text{Y}'_x$ 、 $\text{X}'\text{O}_{4-y}\text{Y}'_{2y}$ 、 $\text{X}''\text{S}_4$ 、及其混合物組成之群，其中 X' 係P、As、Sb、Si、Ge、S、及其混合物； X'' 係P、As、Sb、Si、Ge及其混合物； Y' 係鹵素； $0 \leq x < 3$ ；且 $0 < y < 4$ ；
- (d) Z係OH、鹵素、或其混合物，且 $0 < d \leq 6$ ；且
- (e) 其中選擇M、X、Y、Z、a、b、d、x及y以維持該化合物之電中性。

在一較佳實施例中，A包括Li、或Li與Na或K之混合物。在另一較佳實施例中，A包括Na、K、或其混合物。在一較佳實施例中，M包括兩種或更多種來自週期表之第4至11族之過渡金屬，較佳地，過渡金屬選自由以下組成之群：Fe、Co、Ni、Mn、Cu、V、Zr、Ti、Cr、及其混合物。在另一較佳實施例中，M包括 $\text{M}'\text{M}''$ ，其中 M' 係至少一種來自週期表之第4至11族之過渡金屬；且 M'' 係至少一種來自週期表之第2、3、12、13、或14族中具有+2價態的元素。較佳地， M' 選自由以下組成之群：Fe、Co、Ni、

Mn、Cu、V、Zr、Ti、Cr、及其混合物；更佳地，M'選自由以下組成之群：Fe、Co、Mn、Cu、V、Cr、及其混合物。較佳地，M''選自由以下組成之群：Mg、Ca、Zn、Sr、Pb、Cd、Sn、Ba、Be、Al、及其混合物；更佳地，M''選自由以下組成之群：Mg、Ca、Zn、Ba、Al、及其混合物。在一較佳實施例中，XY₄較佳係PO₄。在另一較佳實施例中，X'包括As、Sb、Si、Ge、S、及其混合物；X''包括As、Sb、Si、Ge及其混合物；且0 < x < 3。在一較佳實施例中，Z包括F、或F與Cl、Br、OH之混合物、或其混合物。在另一較佳實施例中，Z包括OH、或其與Cl或Br之混合物。較佳電極活性材料包含彼等具有下式者。

- (a) A_{4+d}M'M''(PO₄)₃Z_d，其中M'係+3氧化態過渡或非過渡金屬且M''係+2氧化態過渡金屬或非過渡金屬。
- (b) A_{3+d}M'M''(PO₄)₃Z_d，其中M'係+4氧化態過渡金屬或非過渡金屬且M''係+2氧化態過渡金屬、或非過渡金屬。
- (c) A_{3+d}M₂(PO₄)₃Z_d，其中M係+3氧化態過渡金屬
- (d) A_{1+d}M₂(PO₄)₃Z_d，其中M係+4氧化態過渡金屬
- (e) A_{5+d}M₂(PO₄)₃Z_d，其中M係+2氧化態過渡金屬、或與+2氧化態非過渡金屬之混合物
- (f) A_{2+d}M₂(SiO₄)₂(PO₄)Z_d，其中M係+4氧化態過渡金屬
- (g) A_{3+2x+d}M₂(SiO₄)_{3-x}(PO₄)_xZ_d，其中M係+3氧化態過渡金屬。
- (h) A_{4+d}M₂(SiO₄)₃Z_d，其中M係+4氧化態過渡金屬

- (i) $A_{6+d}M_2(SiO_4)_3Z_d$ ，其中 M 係 +3 氧化態過渡金屬
- (j) $A_{2+d}M_2(SO_4)_3Z_d$ ，其中 M 係 +2 氧化態過渡金屬、或與 +2 氧化態非過渡金屬之混合物
- (k) $A_{1+d}M'M''(SO_4)_3Z_d$ ，其中 M' 係 +2 氧化態金屬；且 M'' 係 +3 氧化態過渡金屬。

本發明之較佳實施例係下列電極活性材料：

$Li_2Fe_{0.8}Mg_{0.2}PO_4F$; $Li_2Fe_{0.5}Co_{0.5}PO_4F$; $Li_3CoPO_4F_2$;
 $KFe(PO_3F)F$; $Li_2Co(PO_3F)Br_2$; $Li_2Fe(PO_3F_2)F$; Li_2FePO_4Cl ; Li_2MnPO_4OH ;
 Li_2CoPO_4F ; $Li_2Fe_{0.5}Co_{0.5}PO_4F$; $Li_2Fe_{0.9}Mg_{0.1}PO_4F$; $Li_2Fe_{0.8}Mg_{0.2}PO_4F$;
 $Li_{1.25}Fe_{0.9}Mg_{0.1}PO_4F_{0.25}$; Li_2MnPO_4F ; Li_2CuPO_4F ; $K_2Fe_{0.9}Mg_{0.1}P_{0.5}As_{0.5}O_4F$;
 Li_2MnSbO_4OH ; $Li_2Fe_{0.6}Co_{0.4}SbO_4Br$; $Na_3CoAsO_4F_2$; $LiFe(AsO_3F)Cl$;
 $Li_2Co(As_{0.5}Sb_{0.5}O_3F)F_2$; $K_2Fe(AsO_3F_2)F$; Li_2NiSbO_4F ; Li_2FeAsO_4OH ; $Li_3Mn_2(PO_4)_3F$;
 $Na_4FeMn(PO_4)_3OH$; $Li_4FeV(PO_4)_3Br$; $Li_3VAl(PO_4)_3F$; $K_3MgV(PO_4)_3Cl$;
 $LiKNaTiFe(PO_4)_3F$; $Li_4Fe_2(PO_{3.82}F_{0.68})_3$; $Li_3FeMn(PO_{3.67}F_{0.33})_3$; $Li_4Ti_2(PO_4)_3Br$;
 $Li_3V_2(PO_4)_3F_2$; $Li_6FeMg(PO_4)_3OH$; $Li_3Mn_2(AsO_4)_3F$; $K_4FeMn(AsO_4)_3OH$;
 $Li_4FeV(P_{0.5}Sb_{0.5}O_4)_3Br$; $LiNaKAIV(AsO_4)_3F$; $K_3MgV(SbO_4)_3Cl$; $Li_3TiFe(SbO_4)_3F$;
 $Li_4Fe_2(SbO_{3.82}F_{0.68})_3$; $Li_3FeMn(P_{0.5}As_{0.5}O_{3.67}F_{0.33})_3$; $Li_4Ti_2(PO_4)_3F$; $Li_{3.25}V_2(PO_4)_3F_{0.25}$;
 $Li_3Na_{0.75}Fe_2(PO_4)_3F_{0.75}$; $Na_{4.5}Fe_2(PO_4)_3(OH)Cl_{0.5}$; $K_8Ti_2(PO_4)_3F_3Br_2$; $K_8Ti_2(PO_4)_3F_5$;
 $Li_2Ti_2(PO_4)_3F$; $LiNa_{1.25}V_2(PO_4)_3F_{0.5}Cl_{0.75}$; $K_{1.25}Mn_2(PO_4)_3OH_{0.25}$;
 $LiNa_{1.25}KTiV(PO_4)_3(OH)_{1.25}Cl$; $Na_6Ti_2(PO_4)_3F_3Cl_2$; $Li_7Fe_2(PO_4)_3F_2$;
 $Li_3FeMg(PO_4)_3F_{2.25}Cl_{0.75}$; $Li_5Na_{2.5}TiMn(PO_4)_3(OH)_2Cl_{0.5}$;
 $Na_3K_{4.5}MnCa(PO_4)_3(OH)_{1.5}Br$; $K_9FeBa(PO_4)_3F_2Cl_2$; $Li_5Ti_2(SiO_4)_2(PO_4)_2F_2$;
 $Na_6Mn_2(SiO_4)_2(PO_4)_2F_2Cl$; $Li_5TiFe(PO_4)_3F$; $Na_4K_2VMg(PO_4)_3FCl$;
 $Li_4NaAlNi(PO_4)_3(OH)$; $Li_3K_3FeMg(PO_4)_3F_2$; $Li_2Na_2K_2CrMn(PO_4)_3(OH)Br$;
 $Li_4TiCa(PO_4)_3F$; $Li_4Ti_{0.75}Fe_{1.5}(PO_4)_3F$; $Li_3NaSnFe(PO_4)_3(OH)$;
 $Li_3NaGe_{0.5}Ni_2(PO_4)_3(OH)$; $Na_3K_2VCo(PO_4)_3(OH)Cl$; $Li_3Na_2MnCa(PO_4)_3F(OH)$;

$\text{Li}_3\text{NaKTiFe}(\text{PO}_4)_3\text{F}$; $\text{Li}_6\text{FeCo}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)\text{F}$; $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{TlV}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)\text{F}$;
 $\text{K}_{5.5}\text{CrMn}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)\text{Cl}_{0.5}$; $\text{Li}_3\text{Na}_{2.5}\text{V}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)(\text{OH})_{0.5}$;
 $\text{Na}_{5.25}\text{FeMn}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)\text{Br}_{0.25}$; $\text{Li}_4\text{NaVTl}(\text{SiO}_4)_3\text{F}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$; $\text{Na}_2\text{K}_{2.5}\text{ZrV}(\text{SiO}_4)_3\text{F}_{0.5}$;
 $\text{Li}_4\text{K}_2\text{MnV}(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})_2$; $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{KTl}_2(\text{SiO}_4)_3\text{F}$; $\text{K}_8\text{V}_2(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})\text{Br}$; $\text{Li}_8\text{FeMn}(\text{SiO}_4)_3\text{F}_2$;
 $\text{Na}_3\text{K}_{4.5}\text{CoNi}(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})_{1.5}$; $\text{Li}_3\text{Na}_2\text{K}_2\text{TlV}(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$; $\text{K}_9\text{VCr}(\text{SiO}_4)_3\text{F}_2\text{Cl}$;
 $\text{Li}_4\text{Na}_4\text{V}_2(\text{SiO}_4)_3\text{FBr}$; $\text{Li}_4\text{FeMg}(\text{SO}_4)_2\text{F}_2$; $\text{Na}_2\text{KNiCo}(\text{SO}_4)(\text{OH})$; $\text{Na}_5\text{MnCa}(\text{SO}_4)_2\text{F}_2\text{Cl}$;
 $\text{Li}_3\text{NaCuBa}(\text{SO}_4)\text{FBr}$; $\text{Li}_{2.5}\text{K}_{0.5}\text{FeZn}(\text{SO}_4)\text{F}$; $\text{Li}_3\text{MgFe}(\text{SO}_4)_3\text{F}_2$; $\text{Li}_2\text{NaCaV}(\text{SO}_4)_3\text{FCI}$;
 $\text{Na}_4\text{NiMn}(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2$; $\text{NaKBaFe}(\text{SO}_4)_3\text{F}$; $\text{Li}_2\text{KCuV}(\text{SO}_4)_3(\text{OH})\text{Br}$; $\text{Li}_{1.5}\text{CoPO}_4\text{F}_{0.5}$;
 $\text{Li}_{1.25}\text{CuPO}_4\text{F}_{0.25}$; $\text{Li}_{1.75}\text{FePO}_4\text{F}_{0.75}$; $\text{Li}_{1.66}\text{MnPO}_4\text{F}_{0.66}$; $\text{Li}_{1.5}\text{Co}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{PO}_4\text{F}_{0.5}$;
 $\text{Li}_{1.75}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4\text{F}_{0.75}$; $\text{Li}_{1.25}\text{Fe}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{PO}_4\text{F}_{0.25}$; $\text{Li}_{1.66}\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{PO}_4\text{F}_{0.66}$;
 $\text{Li}_{1.75}\text{Mn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4\text{F}_{0.75}$; $\text{Li}_2\text{CuSiF}_6$; $\text{LiCoSiO}_4\text{F}$; $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4\text{F}$; KMnSiO_4Cl ;
 $\text{KMn}_2\text{SiO}_4\text{Cl}$; $\text{Li}_2\text{VSiO}_4(\text{OH})_2$; $\text{LiFeCuSiO}_4\text{F}_2$; $\text{LiFeSiO}_3\text{F}_3$; $\text{NaMnSiO}_3\text{F}_4$;
 $\text{Li}_2\text{CuSiO}_3\text{Cl}_3$; Li_2CuGeF ; Li_2FeGeF ; $\text{LiCoGeO}_4\text{F}$; $\text{Li}_2\text{CoGeO}_4\text{F}$; $\text{Li}_3\text{CoGeO}_4\text{F}$;
 $\text{NaMnSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_4\text{Cl}$; $\text{Li}_2\text{TiGeO}_4(\text{OH})_2$; $\text{LiFeCuGeO}_4\text{F}_2$; $\text{NaFeSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_3\text{F}_3$;
 $\text{LiNaCuGeO}_3\text{Cl}_3$; $\text{Li}_5\text{Mn}_2(\text{SiO}_4)_3\text{FCI}$; $\text{Li}_2\text{K}_2\text{Mn}_2(\text{SiO}_4)_3\text{F}$; $\text{Na}_3\text{Mn}(\text{SiO}_{3.66}\text{F}_{0.39})\text{OH}$;
 $\text{Li}_4\text{CuFe}(\text{GeO}_4)_3\text{Cl}$; $\text{Li}_3\text{Mn}_2(\text{GeO}_4)_3\text{OH}$; $\text{Na}_3\text{K}_2\text{Mn}_2(\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_4)_3\text{F}_2$; $\text{Li}_4\text{Mn}_2(\text{GeO}_4)_3\text{F}$;
 $\text{KLi}_2\text{Fe}_2(\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_4)\text{Br}$; $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{GeO}_{3.66}\text{F}_{0.39})_3\text{F}$; $\text{Na}_3\text{Mn}(\text{GeO}_{3.66}\text{F}_{0.39})\text{OH}$; LiMnSO_4F ;
 $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{SO}_4\text{Cl}$; LiFeSO_4F ; LiMnSO_4OH ; KMnSO_4F ; $\text{Li}_4\text{Mn}_3(\text{SO}_4)_3\text{OH}$;
 $\text{Li}_5\text{Fe}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$; $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{SO}_{1.32}\text{F}_{2.68})_3\text{BrCl}$; $\text{Na}_3\text{Mn}(\text{SO}_{1.32}\text{F}_{2.68})_3\text{OH}$;
 $\text{Li}_2\text{FeAl}(\text{SO}_{1.32}\text{F}_{2.68})_3\text{F}$;
 $\text{Li}_2\text{FeZn}(\text{PO}_4)\text{F}_2$; $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)\text{F}_{0.75}$; $\text{Li}_3\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}(\text{PO}_4)\text{F}_{3.5}$;
 $\text{Li}_{0.75}\text{VCa}(\text{PO}_4)\text{F}_{1.75}$; $\text{Li}_4\text{CuBa}(\text{PO}_4)\text{F}_4$; $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}(\text{PO}_4)(\text{OH})_{1.5}$;
 $\text{Li}_{1.5}\text{FeMg}(\text{PO}_4)(\text{OH})\text{Cl}$; $\text{LiFeCoCa}(\text{PO}_4)(\text{OH})_3\text{F}$; $\text{Li}_3\text{CuBa}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2\text{Br}_2$;
 $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{1.5}\text{Al}(\text{PO}_4)(\text{OH})_{3.75}$; $\text{Li}_2\text{Co}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}(\text{PO}_4)\text{F}$; $\text{LiNaCo}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}(\text{PO}_4)\text{F}$;
 $\text{NaKC}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)\text{F}$; $\text{LiNa}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}(\text{PO}_4)\text{F}$; $\text{Li}_{1.5}\text{K}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{PO}_4)\text{F}_2$

$\text{Li}_6\text{CuCa}(\text{SbO}_2\text{F}_4)_3\text{F}$; $\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{Mg}(\text{PS}_4)_3(\text{OH}_2)\text{Cl}$; $\text{Li}_4\text{K}_3\text{CoAl}(\text{AsO}_2\text{F}_4)_3\text{F}_3$;
 $\text{Li}_4\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}(\text{PO}_3\text{F})_3(\text{OH})_{3.5}$; $\text{K}_8\text{FeMg}(\text{PO}_3\text{F})_3\text{F}_3\text{Cl}_3$ $\text{Li}_5\text{Fe}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$; $\text{LiFe}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$,
 $\text{LiMn}_2(\text{SO}_4)_3\text{F}$, $\text{Li}_3\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$, $\text{Li}_3\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3\text{F}$, $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{Br}$, $\text{Li}_3\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3\text{F}$,
 $\text{Li}_3\text{MnFe}(\text{SO}_4)_3\text{F}$, $\text{Li}_3\text{NiCo}(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$; LiMnSO_4F ; LiFeSO_4Cl ; LiNiSO_4F ; LiCoSO_4Cl ;
 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SO}_4\text{F}$, $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SO}_4\text{F}$; $\text{Li}_7\text{ZrMn}(\text{SiO}_4)_3\text{F}$, $\text{Li}_7\text{MnCo}(\text{SiO}_4)_3\text{F}$,
 $\text{Li}_7\text{MnNi}(\text{SiO}_4)_3\text{F}$, $\text{Li}_7\text{VAl}(\text{SiO}_4)_3\text{F}$; $\text{Li}_4\text{MnCo}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)\text{F}$; $\text{Li}_4\text{VAl}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)\text{F}$;
 $\text{Li}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)\text{F}$; $\text{Li}_4\text{CoFe}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)\text{F}$; $\text{Li}_{0.6}\text{VPO}_4\text{F}_{0.6}$; $\text{Li}_{0.8}\text{VPO}_4\text{F}_{0.8}$;
 LiVPO_4F ; $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$; LiVPO_4Cl ; LiVPO_4OH ; NaVPO_4F ; $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)\text{F}$; 及其混
 合
 物。

製造方法：

通式 $\text{A}_a\text{M}_b(\text{XY}_4)_c\text{Z}_d$ 之活性材料易於藉由使起始材料在固態反應中進行反應來合成，其中涉及或並不涉及同時氧化或還原金屬物質。根據產物中 a、b、c、及 d 之期望值，選擇如下起始材料：其含有「a」莫耳來自所有來源之鹼金屬 A、「b」莫耳來自所有來源之金屬 M、「c」莫耳來自所有來源之磷酸鹽(或其他 XY_4 物質)、及「d」莫耳鹵化物或氫氧化物 Z(同樣考慮所有來源)。如下所述，特定起始材料可為組份 A、M、 XY_4 、或 Z 中一種以上的來源。另一選擇為，可使用過量之一或多種起始材料來實施反應。在此一情形下，藉由組份 A、M、 XY_4 、及 Z 中之限制試劑來確定產物的化學計量。因在此一情形下至少一些起始材料存在於反應產物混合物中，故經常期望提供所有起始材料之確切莫耳量。

鹼金屬源包含鋰、鈉、鉀、銣或銇之諸多鹽或離子化合

物中之任一者。鋰、鈉、及鉀之化合物較佳。較佳地，提供呈粉末或微粒形式之鹼金屬源。各種該等材料在無機化學領域中已眾所周知。非限制性實例包含鋰、鈉、及/或鉀之氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、硝酸鹽、亞硝酸鹽、硫酸鹽、硫酸氫鹽、亞硫酸鹽、亞硫酸氫鹽、碳酸鹽、碳酸氫鹽、硼酸鹽、磷酸鹽、磷酸氫鹽、磷酸二氫鹽、矽酸鹽、銻酸鹽、砷酸鹽、鍺酸鹽、氧化物、乙酸鹽、草酸鹽、及諸如此類。亦可使用上述化合物之水合物、以及混合物。特定而言，混合物可含有一種以上之鹼金屬從而在反應中產生混合鹼金屬活性材料。

金屬M之來源包含過渡金屬、鹼土金屬、或鑄系金屬、以及非過渡金屬(例如鋁、鎳、鈷、鈳、錫、鉛、及鈹)中任一者的鹽或化合物。金屬化合物包含(不限於)氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、硝酸鹽、亞硝酸鹽、硫酸鹽、硫酸氫鹽、亞硫酸鹽、亞硫酸氫鹽、碳酸鹽、碳酸氫鹽、硼酸鹽、磷酸鹽、磷酸氫鹽、磷酸二氫鹽、矽酸鹽、銻酸鹽、砷酸鹽、鍺酸鹽、氧化物、氫氧化物、乙酸鹽、草酸鹽、及諸如此類。亦可使用水合物、以及金屬混合物(如同鹼金屬)，從而產生鹼金屬混合金屬活性材料。端視期望產物中所需之氧化態及所涵蓋之氧化或環氧條件，起始材料中之金屬M可具有任一氧化態，如下文所述。選擇金屬源從而使最終反應產物中之至少一種金屬能夠處於高於其在反應產物中之價態的氧化態。

藉由諸多除磷酸鹽(或其他 XY_4 物質)、鹵化物、或氫氧

化物之來源外亦含有帶正電陽離子之鹽或化合物來提供諸如磷酸鹽、鹵化物、及氫氧化物等期望起始材料陰離子源。該等陽離子包含(不限於)金屬離子(例如鹼金屬(alkali metals、alkaline metals)、過渡金屬、或其他非過渡金屬)、以及錯合陽離子(例如銨或四級銨)。該等化合物中之磷酸鹽陰離子可為磷酸鹽、磷酸氫鹽、或磷酸二氫鹽。對於上述鹼金屬源及金屬源而言，較佳提供呈微粒或粉末形式之磷酸鹽、鹵化物、或氫氧化物起始材料。可使用任一上述物質之水合物，亦可使用上述物質之混合物。

起始材料可提供組份A、M、 XY_4 、及Z中之一種以上，如在上述列表中所顯而易見。在本發明各個實施例中，提供組合(例如)鹼金屬與鹵化物、或組合金屬與磷酸鹽之起始材料。因此，舉例而言，鋰、鈉、或鉀之氟化物可與金屬磷酸鹽(例如磷酸鈮或磷酸鉻)、或與金屬化合物(例如金屬磷酸鹽及金屬氫氧化物)之混合物進行反應。在一實施例中，提供含有鹼金屬、金屬、及磷酸鹽之起始材料。端視可用性，可完全靈活選擇含有鹼金屬A、金屬M、磷酸鹽(或其他 XY_4 部分)、及鹵化物/氫氧化物Z中之任一組份的起始材料。亦可使用提供每一組份之起始材料的組合。

一般而言，任一陰離子皆可與鹼金屬陽離子組合以提供鹼金屬源起始材料，或與金屬M陽離子組合以提供金屬M起始材料。同樣，任一陽離子皆可與鹵化物或氫氧化物陰離子組合以提供Z組份起始材料源，且任一陽離子皆可用作磷酸鹽或相似 XY_4 組份之抗衡離子。然而，較佳選擇具

有可產生揮發性副產物之抗衡離子之起始材料。因此，若可能，期望選擇銨鹽、碳酸鹽、氧化物、氫氧化物、及諸如此類。具有該等抗衡離子之起始材料往往會形成可易於自反應混合物去除之揮發性副產物，例如水、氨、及二氧化碳。此概念將在下文實例中進行充分闡釋。

組份 A、M、磷酸鹽(或其他 XY_4 部分)、及 Z 之來源可以固態形式一起反應，同時在足以產生反應產物之時間及溫度下加熱。提供呈粉末或微粒形式之起始材料。使用各種程序中之任一者將粉末混合至一起，例如藉由無摩擦球磨、在研鉢及研杵中摻和、及諸如此類。然後，將粉末狀起始材料之混合物壓縮成錠劑及/或與黏合劑材料保持在一起以形成緊密黏著之反應混合物。在烘箱中、通常在約 400°C 或更高之溫度下加熱反應混合物直至形成反應產物為止。然而，在活性材料中之 Z 係氫氧化物時，較佳地在較低溫度下加熱以避免水分揮發而不能將羥基納入反應產物中。用於反應之實例性時間及溫度在下文實例中給出。

在起始材料含有納入反應產物中之羥基時，反應溫度較佳小於約 400°C 、且更佳地約 250°C 或更低。達成該等溫度之一種方式係以水熱方式實施反應，如實例 15 及 16 中所述。在水熱反應中，將起始材料與少量液體(例如水)混合並置於加壓罐中。反應溫度限於可藉由在壓力下加熱液體水達成者。

可在無氧化還原作用下實施反應，或(若期望)可在還原或氧化條件下進行。在無氧化還原作用下實施反應時，反

應產物中金屬或合金屬之氧化態與起始材料相同。此一方案闡釋於(例如)實例16中。氧化條件可藉由在空氣中實施反應來提供。因此，在實例12中使用來自空氣之氧將平均氧化態為+2.67 (8/3)之起始材料鈷氧化成最終產物中之+3氧化態。

亦可實施還原反應。舉例而言，反應可在還原氛圍(例如氫、氮、甲烷、或還原性氣體混合物)下實施。另一選擇為，還原可藉由在反應混合物中包含還原劑原位實施，該還原劑將參與反應以還原金屬M，但將產生在隨後用於電極或電化學單元中時並不干擾活性材料之副產物。一種用於製備本發明活性材料之便利還原劑係還原碳。在一較佳實施例中，在諸如氫、氮、或二氧化碳等惰性氛圍中實施反應。該還原碳可便利地藉由元素碳提供，或藉由可在反應條件下分解以形成元素碳或具有還原力之相似含碳物質的有機材料來提供。該等有機材料包含(不限於)甘油、澱粉、糖、焦炭、及有機聚合物，其可在反應條件下發生碳化或熱解以產生還原形式之碳。還原碳之較佳來源係元素碳。碳熱還原闡釋於實例7、19、及21中。

可選擇還原之化學計量以及起始組份A、M、PO₄(或其他XY₄部分)、及Z之相對化學計量。通常可容易地提供化學計量過量之還原劑並(若期望)在反應後去除過量者。在還原性氣體及使用還原碳(例如元素碳)之情形下，任一過量之還原劑皆不會產生問題。在前一情形下，氣體具有揮發性且容易地自反應混合物分離，而在後一情形下，反

應產物中之過量碳並不危害活性材料之性質，此乃因碳通常添加至活性材料中以形成用於本發明電化學單元及電池中之電極材料。同樣便利之處在於，可易於自反應混合物去除副產物一氧化碳或二氧化碳(在碳之情形下)或水(在氫之情形下)。

起始材料混合物與氫氣之反應的化學計量闡釋於表中，從而得到在根據反應使起始材料與'n'莫耳氫反應時形成之產物：



'n'值	反應產物	揮發性副產物
1	$\text{Li}_2\text{M}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}$	$0.5 \text{CO}_2 + 3 \text{NH}_3 + 5.5 \text{H}_2\text{O}$
1.5	$\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}$	$\text{CO}_2 + 3 \text{NH}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$
2.5	$\text{Li}_3\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{11}\text{F}$	$\text{CO}_2 + 3 \text{NH}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$

還原程度並不僅僅取決於所存在之氫量-總是可使用過量氫。其取決於反應溫度。較高溫度將促進較大還原力。

此外，在最終產物中獲得(例如) $(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 還是 $\text{P}_3\text{O}_{11}\text{F}$ 取決於產物形成之熱動力學。將優先產生較低能量產物。

在僅一莫耳氫發生反應之溫度下，起始材料中之 M^{+5} 還原成 M^{+4} ，從而使得在反應產物中僅納入2莫耳鋰。在有1.5莫耳氫發生反應時，考慮到還原之化學計量，金屬平均還原成 $\text{M}^{+3.5}$ 。在有2.5莫耳氫發生反應時，金屬平均還原成 $\text{M}^{+2.5}$ 。此時，在平衡反應中沒有足夠的鋰與金屬一起

來抗衡 $(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 基團之-10電荷。出於此原因，反應產物代替為電荷為-8之經修飾 $\text{P}_3\text{O}_{11}\text{F}$ 部分，此允許 Li_3 以平衡電荷。表中闡釋了在合成本發明之 $\text{A}_a\text{M}_b(\text{PO}_4)_c\text{Z}_d$ 活性材料時考慮所有化學計量的重要性。

在使用還原氛圍時，難以提供小於過量之還原性氣體(例如氫)。在此一情形下，較佳地藉由其他限制試劑來控制反應之化學計量，如表中所闡釋。另一選擇為，可在還原碳(例如元素碳)存在下實施還原。根據經驗，如表中所闡釋，對於氫還原劑之情形，可使用精確量之碳還原劑來製備所選化學計量之產物。然而，較佳在莫耳過量之碳中實施碳熱還原。對於還原氛圍而言，此可比較容易地根據經驗獲得，且可產生過量碳分散於反應產物中之產物，如上所述此可提供有用之活性電極材料。

合成混合金屬磷酸鹽之碳熱還原方法已闡述於Barker等人之PCT公開案WO/01/53198中，其以引用方式併入本文中。可使用碳熱方法使起始材料在還原碳之存在下進行反應以形成各種產物。碳用於還原起始材料金屬M源中之金屬離子。將還原碳(例如，呈元素碳粉末形式)與其他起始材料混合並加熱。為得最佳結果，溫度應為約 400°C 或更高、及高達約 950°C 。可使用更高溫度，但通常並不需。

通常，較高溫度(約 650°C 至約 1000°C)之反應會產生副產物 CO ，而在較低溫度(通常高達約 650°C)下傾向於產生 CO_2 。較高溫度之反應會產生 CO 流出物，且化學計量相較

於在較低溫度下產生CO₂流出物之情形需要使用更多碳。此乃因C至CO₂反應之還原效應大於C至CO反應。C至CO₂反應涉及增加+4之碳氧化態(自0至4)且C至CO反應涉及增加+2之碳氧化態(自基態零至2)。原則上，此將影響反應之設計，此乃因必須不僅考慮還原劑之化學計量，且亦考慮反應溫度。然而，在使用過量碳時，不會產生該等問題。因此，較佳使用過量碳，且使用另一起始材料作為限制劑來控制反應之化學計量。

如上所述，本發明之活性材料A_aM_b(XY₄)_cZ_d可含有鹼金屬A之混合物、金屬B之混合物、組份Z之混合物、及代表式中之XY₄基團之磷酸根基團。在本發明另一態樣中，磷酸根基團可完全或部分地由諸多其他XY₄部分取代，此亦稱為「磷酸鹽代替」或「經修飾磷酸鹽」。因此，提供本發明之活性材料，其中XY₄部分係完全或部分地由諸如以下之部分代替之磷酸根基團：硫酸根(SO₄²⁻)、單氟單磷酸根(PO₃F²⁻)、二氟單磷酸根(PO₂F²⁻)、矽酸根(SiO₄⁴⁻)、砷酸根、銻酸根、及鍺酸根。一些或所有氧由硫代替之上述含氧化合物陰離子的類似物亦可用於本發明活性材料中，只是硫酸根基團不可經硫完全取代。舉例而言，亦可使用硫代單磷酸鹽來完全或部分代替本發明活性材料中之磷酸鹽。該等硫代單磷酸鹽包含陰離子PO₃S³⁻、PO₂S₂³⁻、POS₃³⁻、及PS₄³⁻。其可最便利地以鈉、鋰、或鉀衍生物形式使用。

為合成含有經修飾磷酸鹽部分之活性材料，通常可使用

置換陰離子源取代所有或部分上述磷酸鹽化合物。置換係基於化學計量考量，且提供置換陰離子源之起始材料係與如上所述之其他起始材料一起提供。如上所述進行含有經修飾磷酸根基團之活性材料之合成，而並無氧化還原作用或不在氧化或還原條件下進行。對於磷酸鹽化合物之情形，含有一或多個經修飾或置換磷酸根基團之化合物亦可為活性材料中其他組份的來源。舉例而言，鹼金屬及/或合金屬M可為經修飾磷酸鹽化合物之一部分。

單氟單磷酸鹽源之非限制性實例包含 $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ 、 $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiNaPO}_3\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 LiKPO_3F 、 $\text{LiNH}_4\text{PO}_3\text{F}$ 、 $\text{NaNH}_4\text{PO}_3\text{F}$ 、 $\text{NaK}_3(\text{PO}_3\text{F})_2$ 及 $\text{CaPO}_3\text{F}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。二氟單磷酸鹽化合物源之代表性實例包含(不限於) $\text{NH}_4\text{PO}_2\text{F}_2$ 、 NaPO_2F_2 、 KPO_2F_2 、 $\text{Al}(\text{PO}_2\text{F}_2)_3$ 、及 $\text{Fe}(\text{PO}_2\text{F}_2)_3$ 。

在期望使用矽部分地或完全取代活性材料中之磷時，可使用各種矽酸鹽及其他含矽化合物。因此，本發明活性材料中之有用矽源包含原矽酸鹽、焦矽酸鹽、環狀矽酸鹽陰離子(例如 $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ 、 $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ 及諸如此類)及由式 $(\text{SiO}_3^{2-})_n$ 表示之輝石(例如 $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$)。亦可使用矽石或 SiO_2 。矽酸鹽對於磷酸鹽之部分取代闡釋於實例23中。

可用於製備本發明活性材料之代表性砷酸鹽化合物包含 H_3AsO_4 及陰離子 $[\text{H}_2\text{AsO}_4]^-$ 及 $[\text{HAsO}_4]^{2-}$ 之鹽。活性材料中之銻酸鹽源可藉由含銻材料來提供，該等含銻材料係(例如) Sb_2O_5 、 $\text{M}^{\text{I}}\text{SbO}_3$ (其中 M^{I} 係具有 +1 氧化態之金屬)、

$M^{III}SbO_4$ (其中 M^{III} 係具有 +3 氧化態之金屬)、及 $M^{II}Sb_2O_7$ (其中 M^{II} 係具有 +2 氧化態之金屬)。銻酸鹽之額外源包含 (例如) 以下化合物： Li_3SbO_4 、 $NH_4H_2SbO_4$ 、及 $[SbO_4]^{3-}$ 陰離子之其他鹼金屬及/或銨混合鹽。銻酸鹽對於磷酸鹽之部分取代闡釋於實例 24 中。

可用於使用硫部分地或完全代替活性材料中之磷之硫酸鹽化合物源包含鹼金屬及過渡金屬硫酸鹽及硫酸氫鹽以及混合金屬硫酸鹽 (例如 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 、 $NH_4Fe(SO_4)_2$ 及諸如此類)。最後，在期望使用鋳代替活性材料中之部分或所有磷時，可使用諸如 GeO_2 等含鋳化合物。

為製備含有經修飾磷酸根基團之活性材料，基於最終產物中經修飾磷酸根基團之期望化學計量來選擇起始材料之化學計量並根據上述關於磷酸鹽材料的程序使起始材料一起反應即足矣。自然地，使用任一上述經修飾或代替性磷酸根基團來部分或完全取代磷酸根基團使得需要重新計算所需起始材料之化學計量。

在一較佳實施例中，使用兩步驟方法來製備通式 $Li_{1+x}MPO_4F_x$ ，其由以下步驟組成：首先製備 $LiMPO_4$ 化合物 (步驟 1)，然後使該化合物與 x 莫耳 LiF 反應以提供 Li_2MPO_4F (步驟 2)。用於第一步驟之起始 (前體) 材料包含含鋰化合物、含金屬化合物及含磷酸鹽化合物。每一該等化合物皆可單獨使用或可納入相同化合物 (例如鋰金屬化合物或金屬磷酸鹽化合物) 內。

在步驟一中之製備之後，實施反應之步驟二以使鋰金屬

磷酸鹽(在步驟1中提供)與鋰鹽、較佳地氟化鋰(LiF)反應。按比例混合LiF與鋰金屬磷酸鹽以提供鋰化過渡金屬氟磷酸鹽產物。鋰化過渡金屬氟磷酸鹽能夠提供用於電化學電位之鋰離子。

除前文闡述之兩步驟方法外，可使用一步驟反應方法來製備本發明之該等較佳材料。在本發明之一種方法中，將起始材料充分混合且然後在藉由熱引發時一起反應。一般而言，將混合粉末壓製成沉澱物。然後將沉澱物加熱至高溫。此反應可在空氣氛圍或非氧化性氛圍下進行。在另一方法中，用作鋰化過渡金屬氟磷酸鹽反應之前體的鋰金屬磷酸鹽化合物可藉由碳熱反應、或藉由氫還原反應來形成。

上述合成途徑之一般態樣適用於各種起始材料。可在還原劑(例如氫或碳)存在下還原金屬化合物。相同考慮適用於含有其他金屬及磷酸鹽之起始材料。熱動力學考慮(例如所選起始材料之還原便利性、反應動力學、及鹽之熔點)將使得對一般程序(例如還原劑之量、反應溫度、及駐留時間)進行調節。

較佳兩步驟方法之第一步驟包含使含鋰化合物(碳酸鋰 Li_2CO_3)、具有磷酸根基團之合金屬化合物(例如，磷酸鎳 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，其經常具有一莫耳以上之水)、及磷酸衍生物(例如磷酸氫二銨DAHP)進行反應。使用研鉢及研杵預混合粉末直至均勻分散為止，但可使用不同混合方法。將起始材料之混合粉末壓製成沉澱物。藉由在較佳加熱速

率下於烘箱中將沉澱物加熱至高溫來實施第一階段反應，且在該高溫下保持數小時。使用約 $2^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之較佳升溫速率來加熱至約 800°C 之較佳溫度。儘管在許多情形下期望反應具有加熱速率，但並不總是需要加熱速率以成功實施反應。在流動空氣氛圍下實施反應(例如，在M係Ni或Co時)，但可在惰性氛圍(例如 N_2 或Ar)中實施反應(在M係Fe時)。流速取決於烘箱大小及維持氛圍所需之量。將反應混合物在高溫下保持足夠時間以形成反應產物。然後將沉澱物冷卻至環境溫度。試樣之冷卻速率可有所變化。

在第二步驟中，藉由使在步驟一中製得之 LiMPO_4 前體與鋰鹽、較佳地氟化鋰 LiF 反應來製備 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ 活性材料。另一選擇為，前體可包含除鹵化物外之鋰鹽(舉例而言，碳酸鋰)及除氟化鋰外之鹵化物材料(例如氟化銨)。首先使用研鉢及研杵預混合用於步驟2之前體直至均勻分散為止。然後(例如)藉由使用人工製粒機及約1.5"直徑之模具對混合物進行造粒。所得沉澱物較佳為約5 mm厚且係均勻的。然後將沉澱物轉移至溫控管形爐中並在約 $2^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之較佳升溫速率下加熱至約 800°C 之最終溫度。整個反應係在流動氫氣體氛圍中實施。在自箱式烘箱取出之前，將沉澱物冷卻至室溫。如前文所述，沉澱物之冷卻速率對產物似乎並無直接影響。

實例1-6、及8闡釋上述兩步驟方法，而實例7、11、12、及13展示一步驟程序。實例9給出用於製備本發明含鈉活性材料之兩步驟程序。

本發明一替代實施例係混合金屬-氟磷酸鋰化合物之製備。實例6顯示產生一般標稱式 $\text{Li}_2\text{M}'_x\text{M}''_{1-x}\text{PO}_4\text{F}$ (其中 $0 \leq x < 1$)之兩階段反應。一般而言，使鋰或其他鹼金屬化合物、至少兩種金屬化合物、及磷酸鹽化合物在第一步驟中一起反應以提供鋰混合金屬磷酸鹽前體。如前文在其他反應中所闡述，將粉末一起混合並造粒。然後將沉澱物轉移至配備有流動惰性氣體(例如氫)之溫控管形爐中。然後在(例如)約 $2^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 之升溫速率下將試樣加熱至約 750°C 之最終溫度並在此溫度下維持8小時或直至形成反應產物為止。如在各個實例中可看到，所用具體溫度端視使用何種初始化合物來形成前體而有所變化，但所述標準決不將本發明之應用限於各種化合物。特定而言，期望使用高溫，此乃因在形成前體期間會發生碳熱反應。在將沉澱物加熱指定時間後，將沉澱物冷卻至室溫。

第二階段提供鋰混合金屬磷酸鹽化合物與鹼金屬鹵化物(例如氟化鋰)之反應。在自鋰混合金屬磷酸鹽前體及氟化鋰製得沉澱物後，將沉澱物置於有蓋且密封之鎳坩鍋中並轉移至箱式烘箱中。一般而言，鎳坩鍋係用於沉澱物之便利殼體，但亦可使用其他適宜容器，例如陶瓷坩鍋。然後將試樣迅速加熱至約 700°C 之最終溫度並在此溫度下維持約15分鐘。然後自箱式烘箱中取出坩鍋並冷卻至室溫。結果得到本發明之鋰化過渡金屬氟磷酸鹽化合物。

除一般標稱式 $\text{Li}_2\text{M}'_x\text{M}''_{1-x}\text{PO}_4\text{F}$ 外，在實例8中提供具有一般標稱式 $\text{Li}_{1+z}\text{M}'_y\text{M}''_{1-y}\text{PO}_4\text{F}_z$ 之非化學計量的混合金屬鋰

氟磷酸鹽。在遵循製備化學計量式(例如實例6)來製備非化學計量式時，符合相同條件。在實例8中，鋰化過渡金屬磷酸鹽前體與氟化鋰之莫耳比率為約1.0至0.25。使用研鉢及研杵預混合前體化合物且然後進行造粒。然後將沉澱物置於有蓋且密封之坩鍋內並轉移至箱式烘箱中。將試樣迅速加熱至約700°C之最終溫度並在此溫度下維持約15分鐘。在製備標稱通式 $\text{Li}_{1+z}\text{MPO}_4\text{F}_z$ 時，使用相似條件。

再次參照氟化鋰與金屬磷酸鹽反應之論述，反應溫度較佳為約400°C或更高但低於金屬磷酸鹽之熔點，且更佳為約700°C。較佳地以1°C的一小部分至約10°C/分鐘之間且較佳地約2°C/分鐘的升溫速率來加熱前體。獲得期望溫度後，端視所選反應溫度，將反應在反應溫度下保持約10分鐘至數小時。可在空氣氛圍下實施加熱，或(若期望)可在非氧化性或惰性氛圍下實施。反應後，將產物自高溫冷卻至環境溫度(室溫)(亦即，約10°C至約40°C)。期望以約50°C/分鐘之速率進行冷卻。發現該冷卻在一些情形下已足以達成最終產物之期望結構。亦可在約100°C/分鐘之冷卻速率下將產物驟冷。在一些情形下，該快速冷卻可能較佳。發現一般冷卻速率並不適用於某些情形，由此所建議之冷卻要求可有所變化。

電極：

本發明亦提供包括本發明之電極活性材料之電極。在一較佳實施例中，本發明電極包括本發明之電極活性材料、黏合劑及導電碳質材料。

在一較佳實施例中，本發明電極包括：

(a) 約 25% 至約 95%、更佳地約 50% 至約 90% 之活性材料；

(b) 約 2% 至約 95% 之導電材料(例如，碳黑)；及

(c) 約 3% 至約 20% 之黏合劑，其經選擇以使所有微粒材料保持互相接觸而不會降低離子導電率。

(除非另有所述，否則本文中之所有百分比皆係以重量計。)本發明之陰極較佳地包括約 50% 至約 90% 之活性材料、約 5% 至約 30% 之導電材料，且剩餘部分包括黏合劑。本發明之陽極較佳地包括約 50 重量% 至約 95 重量% 之導電材料(例如，較佳係石墨)，且剩餘部分包括黏合劑。

本文中之彼等有用導電材料包含碳黑、石墨、粉末狀鎳、金屬顆粒、導電聚合物(例如，特徵在於雙鍵之偶聯網絡，例如聚吡咯及聚乙炔)、及其混合物。本文所用之黏合劑較佳包括適於形成結合多孔複合物之聚合材料及可提取增塑劑。較佳黏合劑包含鹵代烴聚合物(例如聚(二氯亞乙烯)及聚((二氯-1,4-伸苯基)乙烯))、氟化胺基甲酸酯、氟化環氧化物、氟化丙烯酸樹脂、鹵代烴聚合物之共聚物、環氧化物、乙烯丙烯二胺三單體(EPDM)、乙烯丙烯二胺三單體(EPDM)、聚二氟亞乙烯(PVDF)、六氟丙烯(HFP)、乙烯丙烯酸共聚物(EAA)、乙烯乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、EAA/EVA 共聚物、PVDF/HFP 共聚物、及其混合物。

在製備電極之較佳方法中，將電極活性材料與聚合黏合

劑化合物、溶劑、增塑劑、及視需要導電材料混合成漿液。適當攪動活性材料漿液，且然後經由醫用刮刀以較薄狀態施加至基板。基板可為可去除基板或功能基板，例如附接於電極膜一側之集電器(例如，金屬網格或網層)。在一實施例中，施加熱量或輻射以自電極膜蒸發溶劑，從而留下固體殘餘物。將電極膜進一步凝結，其中向膜施加熱量及壓力以將其燒結及壓延。在另一實施例中，可在適當溫度下將膜風乾以產生共聚物組合物之自支持膜。若基板係可去除類型，則將其自電極膜去除，且進一步層壓至集電器。對於任一類型之基板而言，可能需要在納入電池中之前提提取剩餘增塑劑。

電池：

本發明電池包括：

- (a) 第一電極，包括本發明活性材料；
- (b) 第二電極，其係該第一電極之反電極；及
- (c) 位於該等電極之間之電解質。

本發明之電極活性材料可構成陽極、陰極、或二者。較佳地，電極活性材料包括陰極。

第二反電極之活性材料係與本發明之電極活性材料相容之任一材料。在電極活性材料包括陰極之實施例中，陽極可包括業內熟知各種相容陽極材料中之任一者，包含鋰、鋰合金(例如鋰與鋁之合金)、汞、錳、鐵、鋅、及基於插層之陽極(例如彼等使用碳、氧化鎢、及其混合物者)。在一較佳實施例中，陽極包括：

- (a) 約 0% 至約 95%、較佳地約 25% 至約 95%、更佳地約 50% 至約 90% 之插入材料；
- (b) 約 2% 至約 95% 之導電材料(例如，碳黑)；及
- (c) 約 3% 至約 20% 之黏合劑，其經選擇以使所有微粒材料保持互相接觸而不會降低離子導電率。

在一尤佳實施例中，陽極包括約 50% 至約 90% 之插入材料，該插入材料選自由以下組成之活性材料群：金屬氧化物(尤其過渡金屬氧化物)、金屬硫屬化物、及其混合物。在另一較佳實施例中，陽極不含活性插入材料，但導電材料包括含有碳、石墨、焦炭、中位碳及其混合物之插入基質。一種較佳陽極嵌入材料係能夠形成化合物 Li_xC 之碳，例如焦炭或石墨。本文所用之彼等插入陽極闡述於以下中：美國專利第 5,700,298 號，Shi 等人，1997 年 12 月 23 日頒佈；美國專利第 5,712,059 號，Barker 等人，1998 年 1 月 27 日頒佈；美國專利第 5,830,602 號，Barker 等人，1998 年 11 月 3 日頒佈；及美國專利第 6,103,419 號，Saidi 等人，2000 年 8 月 15 日頒佈；其皆以引用方式併入本文中。

在電極活性材料構成陽極之實施例中，陰極較佳包括：

- (a) 約 25% 至約 95%、更佳地約 50% 至約 90% 之活性材料；
- (b) 約 2% 至約 95% 之導電材料(例如，碳黑)；及
- (c) 約 3% 至約 20% 之黏合劑，其經選擇以使所有微粒材料保持互相接觸而不會降低離子導電率。

用於該等陰極中之活性材料包含本發明之電極活性材

料、以及金屬氧化物(尤其過渡金屬氧化物)、金屬硫屬化合物、及其混合物。其他活性材料包含鋰化過渡金屬氧化物(例如 LiCoO_2 、 LiNiO_2)、及混合過渡金屬氧化物(例如 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ，其中 $0 < x < 1$)。另一較佳活性材料包含鋰化尖晶石活性材料(由具有 LiMn_2O_4 結構之組合物所例示)、以及經表明處理之尖晶石(例如揭示於美國專利第 6,183,718 號中，Barker 等人，2001 年 2 月 6 日頒佈，其以引用方式併入本文中)。亦可使用兩種或更多種任一上述活性材料之摻合物。另一選擇為，陰極可進一步包括鹼性化合物以防止電極降格，如美國專利第 5,869,207 號(1999 年 2 月 9 日頒佈，以引用方式併入本文中)中所述。

本發明電池亦包括適宜電解質，該電解質使得離子在陰極與陽極之間轉移。電解質較佳係呈現高離子導電率、以及具有絕緣性質以防止在儲存期間自放電之材料。電解質可為液體或固體。固體電解質較佳包括含有離子導電介質之聚合基質。液體電解質較佳包括形成離子導電性液體之溶劑及鹼金屬鹽。

一較佳實施例固體聚合電解質，其包括電解質相容材料之固體聚合基質，該固體聚合基質係藉由聚合有機或無機單體(或其部分聚合物)形成且在與電解質之其他組份組合使用時會產生固態電解質。適宜固體聚合基質包含彼等業內所熟知者且包含自以下形成之固體基質：有機聚合物、無機聚合物或形成固體基質之單體及形成固體基質之單體的部分聚合物。

聚合電解質基質包括經由溶劑媒劑均勻分散於整個基質內之鹽(通常係無機鹽)。溶劑較佳係添加至電解質中之低分子量有機溶劑，其可用於溶合無機離子鹽之目的。溶劑較佳係任一相容、相對不揮發、非質子性、相對極性溶劑，包含碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲酯乙酯(EMC)、碳酸丁二酯、 γ -丁內酯、三甘醇二甲醚、四乙醇二甲醚、內酯、酯、二甲基亞砷、二氧戊環、環丁砜、及其混合物。較佳溶劑包含EC/DMC、EC/DEC、EC/DPC及EC/EMC。較佳地，無機離子鹽係鋰鹽或鈉鹽，例如， LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiAlCl_4 、 LiBr 、及其混合物，其中毒性較小之鹽較佳。鹽含量較佳為約5%至約65%、較佳地約8%至約35%。一較佳實施例係重量比率為約60:30:10之混合物EC:DMC: LiPF_6 。本文所用之彼等電解質組合物闡述於以下文件中：美國專利第5,418,091號，Gozdz等人，1995年5月23日頒佈；美國專利第5,508,130號，Golovin，1996年4月16日頒佈；美國專利第5,541,020號，Golovin等人，1996年7月30日頒佈；美國專利第5,620,810號，Golovin等人，1997年4月15日頒佈；美國專利第5,643,695號，Barker等人，1997年7月1日頒佈；美國專利第5,712,059號，Barker等人，1997年1月27日頒佈；美國專利第5,851,504號，Barker等人，1998年12月22日頒佈；美國專利第6,020,087號，Gao，2001年2月1日頒佈；及美國專利第6,103,419號，Saidi等人，2000年8月15日頒佈；其皆以

引用方式併入本文中。

另外，電解質包括分隔件，或由分隔件薄膜包圍。分隔件容許離子遷移穿過薄膜，同時仍提供電極之間之電荷的物理分離以防止短路。較佳地，分隔件亦抑制電池內因不受控反應而可能出現之高溫，此較佳地係藉由在高溫下降格以提供無限大電阻從而防止進一步之不受控反應來達成。在一較佳實施例中，電解質之聚合基質可含有額外聚合物(分隔件)或初始聚合基質本身可用作分隔件，從而提供陽極與陰極之間所需之物理分離。

對於每一份較佳發菸矽石，較佳電解質分隔件膜包括約兩份聚合物。導電溶劑包括任一數量之適宜溶劑及鹽。期望之溶劑及鹽闡述於以下文件中：美國專利第5,643,695號，Barker等人，1997年7月1日頒佈；及美國專利第5,418,091號，Gozdz等人，1995年5月23日頒佈；二者均以引用方式併入本文中。一實例係重量比率為約60:30:10之EC:DMC:LiPF₆混合物。

分隔件薄膜元件通常係聚合物質且自包括共聚物之組合物製得。較佳組合物係75%至92%之二氟亞乙烯與8%至25%之六氟丙烯的共聚物(可購自Atochem North America，例如Kynar FLEX)及有機溶劑增塑劑。此一共聚物組合物亦較佳用於製備電極薄膜元件，此乃因可確保隨後之壓層介面相容性。增塑劑可為通常用作電解質鹽之溶劑的各種有機化合物中之一者(例如，碳酸丙二酯或碳酸乙二酯)、以及該等化合物之混合物。沸點較高之增塑劑化合物較

佳，例如鄰苯甲二酸二丁基酯、鄰苯甲二酸二甲基酯、鄰苯甲二酸二乙基酯、及磷酸參丁氧基乙基酯。可使用無機填充劑輔助劑(例如發菸氧化鋁或矽烷化發菸矽石)來增強分隔件薄膜之物理強度及熔體黏度，且在一些組合物中用於增加隨後之電解質溶液吸收程度。

較佳電池包括層壓單元結構，該層壓單元結構包括陽極層、陰極層、及陽極及陰極層之間之電解質/分隔件。陽極及陰極層包括集電器。較佳集電器係較佳呈開放網格形式之銅集電器箔。將集電器與外部集電器連接片相連以闡述連接片及集電器。該等結構揭示於(例如)以下文件中：美國專利第4,925,752號，Fauteux等人，1990年5月15日頒佈；美國專利第5,011,501號，Shackle等人，1991年4月30日頒佈；及美國專利第5,326,653號，Chang，1994年7月5日頒佈；其皆以引用方式併入本文中。在包括多個電化學單元之電池實施例中，較佳地將陽極連接片焊接至一起並連接至鎳引線。以相似方式焊接陰極連接片並連接至焊接引線，藉此每一引線形成用於外部負載之偏振接入點。

使用習用方式藉由在約120-160°C之溫度下壓製金屬板來層壓組裝之單元結構。層壓後，電池單元材料可使用剩餘增塑劑儲存或在使用選擇性低熔點溶劑提取增塑劑之後以乾燥片形式儲存。增塑劑提取溶劑並不關鍵，且通常使用甲醇或乙醚。

在一較佳實施例中，電極薄膜包括分散於聚合黏合劑基質中之電極活性材料(例如，插入材料(例如碳或石墨)或插

入化合物)。電解質/分隔件薄膜較佳係增塑共聚物，包括聚合分隔件及用於離子傳輸之適宜電解質。電解質/分隔件位於電極元件上且經正電極薄膜覆蓋，該正電極膜包括存於聚合黏合劑基質中之微細鋰插入化合物的組合物。鋁集電器箔或網格可完成總成。保護性套袋材料可覆蓋單元並防止空氣及水分之滲入。

在另一實施例中，可使用銅集電器、負電極、電解質/分隔件、正電極、及鋁集電器來製造多單元電池組態。集電器元件之連接片可形成電池結構之各個終端。

在鋰離子電池之一較佳實施例中，鋁箔或網格之集電器層經正電極膜、或薄膜覆蓋，該正電極膜、或薄膜分別製成插入電極組合物分散液之塗覆層形式。該正電極膜、或薄膜較佳係經乾燥形成正電極之插入化合物，例如存於共聚物基質溶液中且呈粉末形式之本發明活性材料。電解質/分隔件薄膜係以包括含有VdF:HFP共聚物之溶液之組合物的乾燥塗層形式形成，且然後將增塑劑溶劑覆蓋於正電極膜上。類似地，將負電極薄膜(以存於VdF:HFP共聚物基質溶液中之粉末狀碳或其他負電極材料之分散液的乾燥塗層形式形成)覆蓋於分隔件薄膜層上。將銅集電器箔或網格鋪放於負電極層上以完成單元總成。因此，使用VdF:HFP共聚物組合物作為所有主要單元組件正電極膜、負電極膜、及電解質/分隔件薄膜中之黏合劑。然後將經組裝組件在壓力下加熱以達成經增塑共聚物基質電極與電解質組份之間、及至集電器柵格之熱熔融接合，由此形成單元元

件之有效壓層。此會產生基本上單一且撓性之電池結構。

包括本文使用之彼等電極、電解質及其他材料之單元闡述於下列文件中(其皆以引用方式併入本文中)：美國專利第4,668,595號，Yoshino等人，1987年5月26日頒佈；美國專利第4,792,504號，Schwab等人，1988年12月20日頒佈；美國專利第4,830,939號，Lee等人，1989年5月16日頒佈；美國專利第4,935,317號，Fauteaux等人，1980年6月19日頒佈；美國專利第4,990,413號，Lee等人，1991年2月5日頒佈；美國專利第5,037,712號，Shackle等人，1991年8月6日頒佈；美國專利第5,262,253號，Golovin，1993年11月16日頒佈；美國專利第5,300,373號，Shackle，1994年4月5日頒佈；美國專利第5,399,447號，Chaloner-Gill等人，1995年3月21日頒佈；美國專利第5,411,820號，Chaloner-Gill，1995年5月2日頒佈；美國專利第5,435,054號，Tonder等人，1995年7月25日頒佈；美國專利第5,463,179號，Chaloner-Gill等人，1995年10月31日頒佈；美國專利第5,482,795號，Chaloner-Gill，1996年1月9日頒佈；美國專利第5,660,948號，Barker，1995年9月16日頒佈；及美國專利第6,306,215號，Larkin，2001年10月23日頒佈。較佳電解質基質包括有機聚合物(包含VdF:HFP)。使用VdF:HFP之單元之澆注、層壓及形成的實例闡述於以下文件中：美國專利第5,418,091號，Gozdz等人，1995年5月23日頒佈；美國專利第5,460,904號，Gozdz等人，1995年10月24日頒佈；美國專利第5,456,000號，Gozdz等人，1995

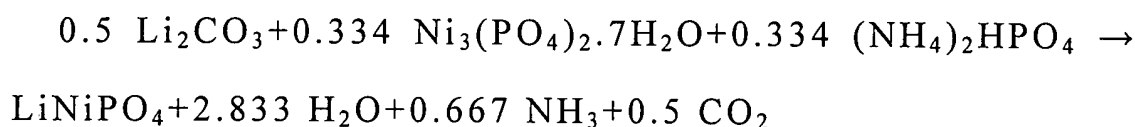
年10月10日頒佈；及美國專利第5,540,741號，Gozdz等人，1996年7月30日頒佈；其皆以引用方式併入本文中。

電化學單元構造通常由電解質相決定。液體電解質電池通常具有圓柱型形狀，其中具有厚保護覆蓋物以防止內部液體洩漏。液體電解質電池由於液相及粗放密封蓋而相對於固體電解質電池往往較龐大。固體電解質電池能夠小型化，且可成型為薄膜。此能力使得在使電池成形及組態接收裝置時可具有極大靈活性。固態聚合物電解質單元可形成平板或稜鏡狀(矩形)包裝，該等平板或稜鏡狀(矩形)包裝在設計階段期間可經改良以裝配至電子器件中剩餘之現有空隙空間中。

下列非限制性實例闡釋本發明之組合物及方法。

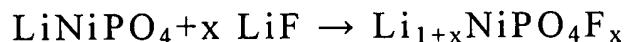
實例1

如下所述來製備包括 $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ (代表式 $\text{Li}_{1+x}\text{NiPO}_4\text{F}_x$)之電極活性材料。首先，根據下列反應圖來製備 LiNiPO_4 前體。



使用研鉢及研杵來製備36.95 g (0.5 mol) Li_2CO_3 、164.01 (0.334 mol) $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、及44.11 g (0.334 mol) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 之混合物。將混合物造粒，並轉移至配備有大氣氣體流之箱式烘箱中。以約 $2^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 之升溫速率將混合物加熱至約 800°C 之最終溫度，並在此溫度下維持16小時。然後將產物冷卻至環境溫度(約 21°C)。

然後自 LiNiPO_4 前體製備 $\text{Li}_{1+x}\text{NiPO}_4\text{F}_x$ 。在下列實例中， x 為 1.0，從而所產生之活性材料由式 $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ 表示。根據下列反應圖來製備材料。

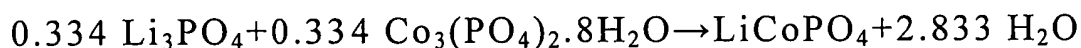


在 x 等於 1.0 時，使用研鉢及研杵製備 160.85 (1 mol) LiNiPO_4 及 25.94 g (1 mol) LiF 之混合物。將混合物造粒，並轉移至配備有氫氣體流之溫控管形爐中。以約 $2^\circ/\text{分鐘}$ 之升溫速率將混合物加熱至約 850°C 之最終溫度。然後將產物冷卻至環境溫度(約 20°C)。

製造包括 $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ 電極活性材料(佔電極活性材料之 80%)、8% Super P 碳、及 12% KYNAR® 黏合劑之陰極電極。(KYNAR® 係用作黏合劑材料之市售 PVdF:HFP 共聚物。) 製造包括陰極、鋰金屬陽極、及電解質之電池，該電解質包括溶於 EC 及 DMC 之 2:1 重量比率混合物中之 1 莫耳 LiPF_6 。

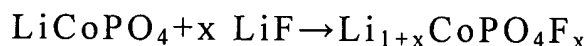
實例 2

如下所述來製備包括 $\text{Li}_{1+x}\text{CoPO}_4\text{F}_x$ 之電極活性材料。首先，根據下列反應圖來製備 LiCoPO_4 前體。



使用研鉢及研杵來製備 38.6 g (0.334 mol) Li_3PO_4 及 170.29 g (0.334 mol) $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 之混合物。將混合物造粒，並轉移至配備有大氣氣體流之箱式烘箱中。以約 $2^\circ/\text{分鐘}$ 之升溫速率將混合物加熱至約 800°C 之最終溫度，並在此溫度下維持約 8 小時。然後將產物冷卻至約 25°C 。

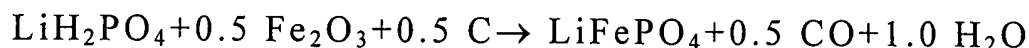
然後根據下列反應圖自LiCoPO₄前體製備Li_{1+x}CoPO₄F_x。



對於x等於1.0時之闡釋，使用研鉢及研杵來製備160.85 g (1.0 mol) LiCoPO₄及25.94 g (1.0 mol) LiF之混合物。然後將混合物造粒，並轉移至配備有氫氣體流之溫控管形爐中。在流動氫氣體氛圍中，以約2°C/分鐘之升溫速率將混合物加熱至約750°C之最終溫度。然後將產物冷卻至環境溫度(約21°C)。

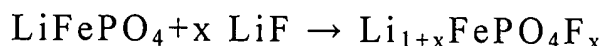
實例3

如下所述來製備包括Li_{1+x}FePO₄F_x之電極活性材料。首先，根據下列反應圖來製備LiFePO₄前體。



使用研鉢及研杵來製備103.93 g (1.0 mol) LiH₂PO₄、79.86 g (0.5 mol) Fe₂O₃、及12.0 g (1.0 mol)碳(100重量%過量)之混合物。將混合物造粒，並轉移至配備有氫氣體流之溫控管形爐中。在惰性氛圍中以約2°C/分鐘之升溫速率將混合物加熱至約750°C之最終溫度，並在此溫度下維持約8小時。然後將產物冷卻至環境溫度(約20°C)。

然後根據下列反應圖自LiFePO₄前體製備Li_{1+x}FePO₄F_x。

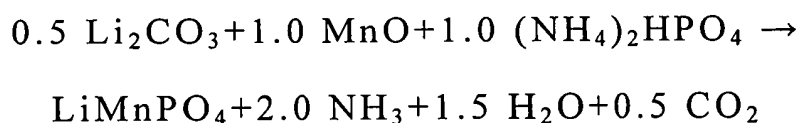


對於x=1.0之情形，使用研鉢及研杵來製備157.76 g (1.0 mol) LiFePO₄及25.94 g (1.0 mol) LiF之混合物。將混合物造粒，並轉移至配備有流動氫氣體流之溫控管形爐中。在惰性氛圍中以約2°C/分鐘之升溫速率將混合物加熱至約

750°C 之最終溫度，並在此溫度下維持約 8 小時。然後將產物冷卻至環境溫度(約 18°C)。

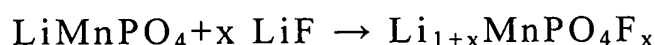
實例 4

如下所述來製備包括 $\text{Li}_{1+x}\text{MnPO}_4\text{F}_x$ (具體例示為 $x=1.0$) 之電極活性材料。首先，藉由下列反應圖來製備 LiMnPO_4 前體。



使用研鉢及研杵來製備 36.95 g (0.5 mol) Li_2CO_3 、70.94 g (1.0 mol) MnO 、及 132.06 g (1.0 mol) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 之混合物。將混合物造粒，並轉移至配備有氫氣體流之箱式烘箱中。以約 2°/分鐘之升溫速率將混合物加熱至約 700°C 之最終溫度，並在此溫度下維持約 24 小時。然後將產物冷卻至環境溫度。

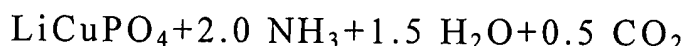
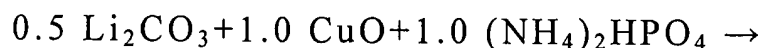
然後藉由下列反應圖自 LiMnPO_4 前體製備 $\text{Li}_{1+x}\text{MnPO}_4\text{F}_x$ 。



對於 $x=1.0$ 而言，使用研鉢及研杵來製備 156.85 g (1.0 mol) LiMnPO_4 及 25.94 g (1.0 mol) LiF 之混合物。將混合物造粒，並轉移至配備有氫氣體流之溫控管形爐中。在氫氣體氛圍中，以約 2°/分鐘之升溫速率將混合物加熱至約 725°C 之最終溫度。然後將產物冷卻至環境溫度。

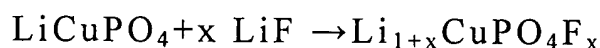
實例 5

如下所述來製備包括 $\text{Li}_{1+x}\text{CuPO}_4\text{F}_x$ 之電極活性材料。首先，藉由下列反應圖來製備 LiCuPO_4 前體。



使用研鉢及研杵來製備 36.95 g (0.5 mol) Li_2CO_3 、79.95 g (1.0 mol) CuO 、及 132.06 g (1.0 mol) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 之混合物。將混合物造粒，並轉移至配備有空氣流之箱式烘箱中。以約 $2^\circ/\text{分鐘}$ 之升溫速率將混合物加熱至約 600°C 之最終溫度，並在此溫度下維持約 8 小時。然後將產物冷卻至環境溫度。

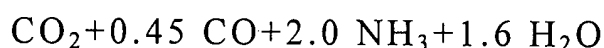
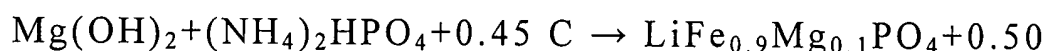
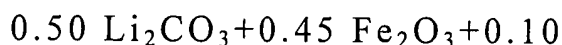
然後藉由下列反應圖自 LiCuPO_4 前體製備 $\text{Li}_{1+x}\text{CuPO}_4\text{F}_x$ 。



對於 $x=1.0$ 時之闡釋，使用研鉢及研杵來製備 165.46 g (1.0 mol) LiCuPO_4 及 25.94 g (1.0 mol) LiF 之混合物，並進行造粒。將混合物置於有蓋且密封之鎳坩鍋內並轉移至箱式烘箱中。將混合物迅速 ($>50^\circ\text{C}/\text{min}$) 加熱至約 600°C 之最終溫度並在此溫度下維持約 15 分鐘。然後將產物冷卻至環境溫度。

實例 6

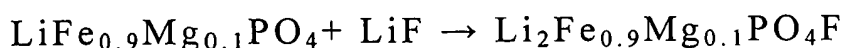
如下所述來製備包括 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4\text{F}$ (代表式 $\text{A}_{1+x}\text{M}'_{1-b}\text{M}''_b\text{PO}_4\text{F}_x$) 之電極活性材料。首先，根據下列反應圖來製備 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ 前體。



使用研鉢及研杵來製備 36.95 g (0.50 mol) Li_2CO_3 、

71.86 g (0.45 mol) Fe_2O_3 、5.83 g (0.10 mol) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、132.06 g (1.0 mol) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、及 10.8 g (0.90 g-mol, 100%過量) 碳之混合物。將混合物造粒，並轉移至配備有氫氣體流之溫控管形爐中。在惰性氛圍中以約 $2^\circ\text{C}/$ 分鐘之升溫速率將混合物加熱至約 750°C 之最終溫度，並在此溫度下維持約 8 小時。然後將產物冷卻至環境溫度(約 22°C)。

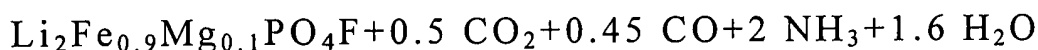
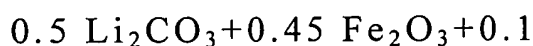
然後根據下列反應圖自 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ 前體來製備 $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4\text{F}_x$ ，其中 x 等於 1.0。



使用研鉢及研杵來製備 1.082 g $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ 及 0.181 g LiF 之混合物。可將混合物造粒，置於有蓋且密封之鎳坩鍋中，並轉移至處於惰性(氫)氛圍之箱式烘箱中。在惰性氛圍中將混合物迅速加熱至約 700°C 之最終溫度，並在此溫度下維持約 15 分鐘。將產物冷卻至環境溫度(約 21°C)。

實例 7

藉由下列替代反應圖來製備式 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4\text{F}$ 之電極活性材料。

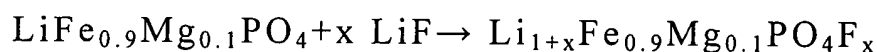


在此實例中，在單一步驟中自含有以下之起始材料來製備實例 6 之產物：鹼金屬化合物、兩種不同金屬源、磷酸鹽化合物及鹼金屬鹵化物(例如氟化鋰)。合併起始材料(莫

耳量如等式中所示)，混合，並造粒。以2°/分鐘之升溫速率在烘箱中將試樣加熱至750°C之最終溫度，並在此溫度下維持8小時。在此溫度下，一氧化碳係自碳形成之主要材料。

實例8

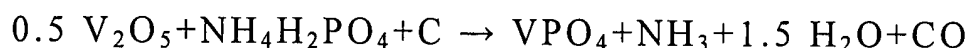
根據下列反應圖來製備包括 $\text{Li}_{1.25}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4\text{F}_{0.25}$ 之電極活性材料。



對於x等於0.25而言，將1.082克 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ (如實例6中所述製得)及0.044克LiF預混合並造粒，轉移至烘箱中並加熱至700°C之最終溫度，且在此溫度下維持15分鐘。冷卻試樣並自烘箱取出。反應記錄中幾乎沒有重量損失，此與將氟化鋰完全納入磷酸鹽結構中以製備式 $\text{Li}_{1.25}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4\text{F}_{0.25}$ 之活性材料一致。

實例9

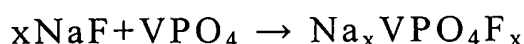
如下所述來製備包括 $\text{Na}_{1.2}\text{VPO}_4\text{F}_{1.2}$ 之電極活性材料。在第一步驟中，藉由金屬氧化物(此處藉由五氧化二釩來例示)之碳熱還原來製備金屬磷酸鹽。碳熱還原之總反應圖如下。



使用31.5克 VPO_5 、39.35克 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 及4.5克碳(10%過量)。使用研鉢及研杵預混合前體且然後造粒。將沉澱物轉移至配備有流動空氣氛圍之烘箱中。以2°/分鐘之升溫速率將試樣加熱至300°C之最終溫度，並在此溫度下維持3小

時。將試樣冷卻至室溫，自烘箱中取出，回收，再次混合，並再次造粒。將沉澱物轉移至具有氫氛圍之爐中。以2°/分鐘之升溫速率將試樣加熱至750°C之最終溫度，並在此溫度下維持8小時。

在第二步驟中，根據下列反應圖，使在第一步驟中製得之磷酸釩與鹼金屬鹵化物(例如氟化鈉)反應。



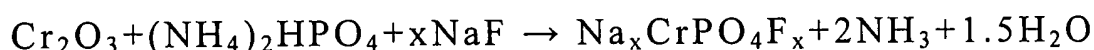
使用 5.836克 VPO₄及 1.679克 NaF。使用研鉢及研杵預混合前體且然後進行造粒。將沉澱物轉移至配備有流動氫氛圍之烘箱中，以2°/分鐘之升溫速率將試樣加熱至750°C之最終溫度並在此溫度下維持一小時。冷卻試樣並自爐取出。

為製備 Na_{1.2}VPO₄F_{1.2}，使用較先前反應20%質量過量之氟化鈉重複反應。如上所述，使用研鉢及研杵預混合前體並造粒。將試樣加熱至700°C之最終溫度並在此溫度下維持15分鐘。冷卻試樣並自烘箱取出。在反應期間僅發生較小重量損失，從而表明NaF幾乎完全納入。

為製備式 Na_{1.5}VPO₄F_{1.5}之活性材料，使用較第一反應約50%重量過量之氟化鈉重複反應。將試樣在700°C下加熱15分鐘，冷卻，並自烘箱取出。

實例10

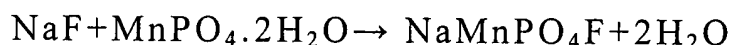
根據下列反應圖來製備包括式 Na_xCrPO₄F_x(例示通式 A_xMPO₄Z_x)化合物之電極活性材料。



使用研鉢及研杵混合起始材料，造粒，置於烘箱中並加熱至800°C之溫度，且在此溫度下維持6小時。

實例 11

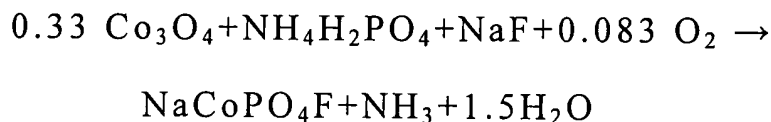
根據下列反應圖來製備包括NaMnPO₄F之電極活性材料。



對於此反應而言，可便利地藉由碳熱還原自Mn₂O₅來製備MnPO₄。混合1.87克MnPO₄·2H₂O及0.419克NaF，造粒，並在烘箱中加熱至500°C之最終溫度，且維持15分鐘。

實例 12

根據下列反應圖來製備包括NaCoPO₄F之電極活性材料。



在氧化條件下製備此活性材料，其中最終產物中之金屬之氧化態高於起始材料中之金屬。混合3克Co₃O₄、1.57克NaF、及4.31克NH₄H₂PO₄，造粒，且加熱至300°C之最終溫度並在該溫度下維持三小時。將此試樣冷卻，自烘箱取出，再次造粒，且放回烘箱中，其中將試樣加熱至800°C之最終溫度並在該溫度下維持8小時。

實例 13

根據下列反應圖來製備包括Li_{0.1}Na_{0.9}VPO₄F之電極活性材料。

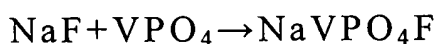


作為使用鹼性氟化物之替代方式，亦可使用 VPO_4 及 NH_4F 與 Li_2CO_3 及 Na_2CO_3 之混合物的反應。

為製備 $Li_{0.1}Na_{0.9}VPO_4F$ ，將 1.459 克 VPO_4 、0.026 克 LiF 、及 0.378 克 NaF 預混合，造粒，置於烘箱中並加熱至 $700^\circ C$ 之最終溫度。維持此溫度 50 分鐘，然後將試樣冷卻至室溫並自烘箱取出。為製備 $Li_{0.95}Na_{0.05}VPO_4F$ ，如先前步驟中所述，將 1.459 克 VPO_4 、0.246 克 LiF 、及 0.021 克 NaF 一起混合並在烘箱中加熱。

實例 14

根據下列反應圖以水熱方式來製備包括 $NaVPO_4F$ 之電極活性材料。

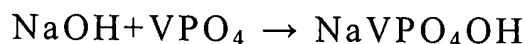


將 1.49 克 VPO_4 及 1.42 克 NaF 與約 20 毫升去離子水預混合，轉移並密封於 Parr 型 4744 彈式消化器 (acid digestion bomb) (其係特氟隆 (Teflon) 襯裏之不銹鋼水熱反應器皿) 中。

將該彈置於烘箱中並以 $5^\circ/\text{分鐘}$ 之升溫速率加熱至 $250^\circ C$ 之最終溫度以產生內部壓力，且在此溫度下維持 48 小時。將試樣緩慢冷卻至室溫並自爐中取出用於分析。使用去離子水重複洗滌產物試樣以去除未反應雜質。然後將試樣在 $250^\circ C$ 下於配備有氫氣體流之烘箱中乾燥一小時。

實例 15

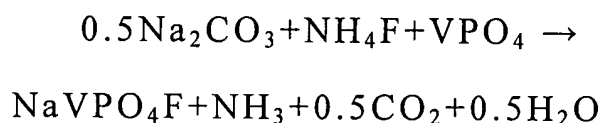
根據下列替代反應圖來製備式 $NaVPO_4OH$ 之電極活性材料。



在此實例中，重複實例14之反應，只是使用適當莫耳量之氫氧化鈉代替氟化鈉。如實例14中以水熱方式實施反應。在相對較低反應溫度下將羥基納入活性材料中。

實例16

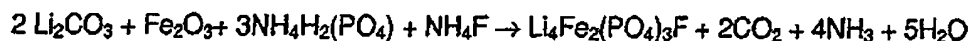
根據下列反應圖來製備包括 NaVPO_4F 之電極活性材料。



將1.23克 VPO_4 、0.31克 NH_4F 、及0.45克 Na_2CO_3 與約20毫升去離子水預混合且轉移並密封於Parr型4744彈式消化器(其係特氟隆襯裏之不銹鋼反應器皿)中。將該彈置於烘箱中並加熱至 250°C 之最終溫度，且在此溫度下維持48小時。將試樣冷卻至室溫並取出用於分析。使用去離子水重複洗滌試樣以去除未反應雜質且然後在 250°C 下於氫氛圍中乾燥一小時。

實例17

根據下列反應圖來製備包括 $\text{Li}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (代表通式 $\text{A}^a\text{M}_b(\text{PO}_4)_3\text{Z}_d$ 之材料)之電極活性材料。

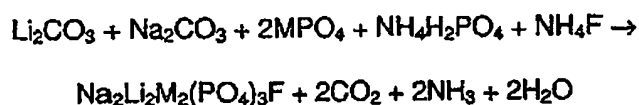


此處， M_2O_3 表示+3金屬氧化物或+3金屬氧化物之混合物。代替2種碳酸鋰，可使用鋰、鈉及鉀之碳酸鹽之混合物(總共兩莫耳)來製備具有鋰、鈉及鉀作為鹼金屬的類似化合物。以所示化學計量比率合併呈粉末形式之起始材料鹼金屬碳酸鹽、金屬或混合金屬+3氧化態氧化物、磷酸二

氫銨、及氟化銨，且如先前實例中來混合粉末並造粒。將沉澱物轉移至烘箱中並加熱至約800°C之最終溫度，且在該溫度下維持8小時。然後冷卻反應混合物並自烘箱取出。

實例 18

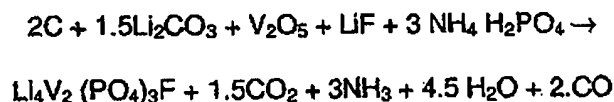
根據下列反應圖來製備包括 $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{M}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 之電極活性材料。



以所示化學計量比率合併起始材料且根據實例 17 之一般程序進行反應。此處， MPO_4 表示 +3 金屬磷酸鹽或 +3 金屬磷酸鹽之混合物。

實例 19

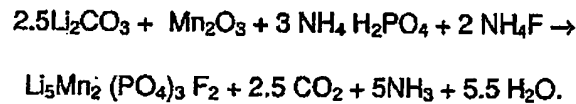
根據下列反應圖使用碳熱還原來合成包括活性材料 $\text{Li}_4\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (代表通式 $\text{A}_a\text{M}_b(\text{PO}_4)_3\text{Z}_d$ 之材料)之電極活性材料。此反應係基於碳熱還原機制中碳至一氧化碳之轉化。



在反應圖中，供應過量碳從而所形成產物受限於存在之其他起始材料。根據上文在實例 7 中所述之方法，合併起始材料，混合，造粒，並加熱。

實例 20

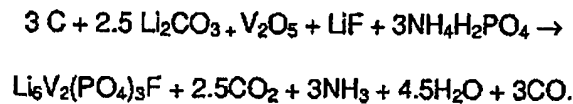
根據下列反應圖來製備包括 $\text{Li}_5\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_2$ 之電極活性材料。



以所示化學計量比率合併起始材料並在與實例17及18相似之條件下進行反應。此反應表示將+4氧化態金屬納入含有三個磷酸根基團之本發明活性材料中。在無還原作用下實施反應。

實例 21

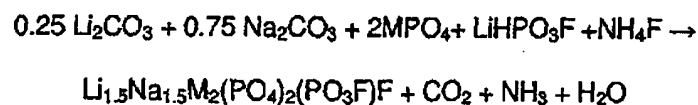
根據以下等式來合成包括 $\text{Li}_6\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 之電極活性材料：



該等式預計碳熱反應可產生一氧化碳。同樣，在此情形下提供過量碳以將+5鈦物質一直還原至其最低氧化態+2。應瞭解，在反應圖中，此一還原係可能的，此乃因在反應圖中有足夠的鋰，從而將鋰以足以中和活性材料之 $(\text{PO}_4)_3\text{F}^{10}$ 基團之量納入反應產物中。

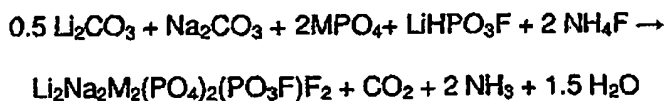
實例 22

如下所述來製備包括 $\text{Li}_{1.5}\text{Na}_{1.5}\text{M}_2(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_3\text{F})\text{F}$ 之電極活性材料，其中磷酸根基團部分地經單氟單磷酸根取代。此方法與實例18中所述類似，只是使用 LiHPO_3F 代替 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 。藉由下列反應圖來製備活性材料。



以所示莫耳比率提供起始材料。將粉末狀起始材料混合，造粒，並在約 700°C 下置於烘箱中保持1-8小時。

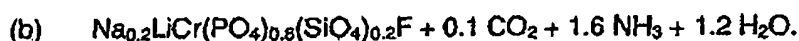
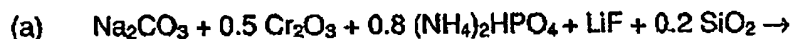
在一替代實施例中，提供額外莫耳之氟化物從而根據以下反應式發生反應：



此實例顯示藉由單氟單磷酸鹽來部分代替磷酸鹽且藉由選擇起始材料之莫耳量來控制反應產物。

實例 23

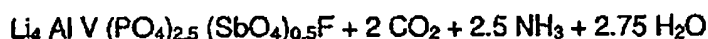
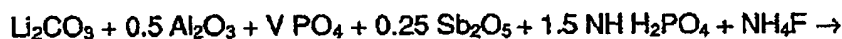
根據下列反應圖來製備包括 $\text{Na}_{0.2}\text{LiCr}(\text{PO}_4)_{0.8}(\text{SiO}_4)_{0.2}\text{F}$ 之電極活性材料。



以所示莫耳量提供粉末狀起始材料，混合，造粒，並置於烘箱中。將試樣加熱至 750°C 之最終溫度並在此溫度下保持 4 小時。

實例 24

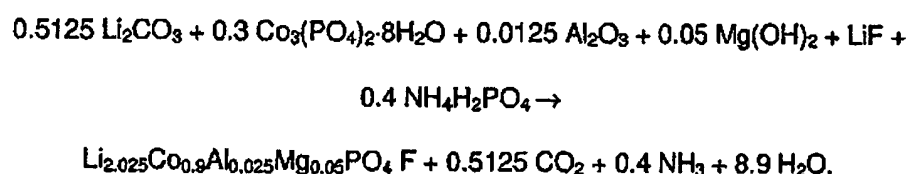
根據下列反應圖來製備包括 $\text{Li}_4\text{AlV}(\text{PO}_4)_{2.5}(\text{SbO}_4)_{0.5}\text{F}$ (代表式 $\text{A}_n\text{M}_1\text{y}^{+3} \text{M}_2\text{z}\text{.y}^{+3} (\text{PO}_4)_z (\text{SbO}_4)_{3-z}\text{F}$ 之材料 (其中 $\text{A}=\text{Li}$ ， $n=4$ ， $\text{M}_1=\text{Al}$ ， $\text{M}_2=\text{V}$ ， $\text{M}_3=\text{Mg}$ ， $y=1$ ，且 $z=2.5$)) 之電極活性材料。



以所示莫耳量提供粉末狀起始材料，混合，造粒，並置於烘箱中。將試樣加熱至 750°C 之最終溫度並在此溫度下保持 4 小時。

實例 25

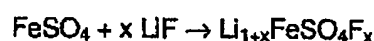
如下所述來製備包括 $\text{Li}_{2.025}\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.025}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4\text{F}$ 之電極活性材料。(此實例展示含有鋰及三種不同金屬(其中兩種金屬呈+2氧化態且一種金屬呈+3氧化態)之混合金屬活性材料之合成)。若 $A=\text{Li}$ ， $a=2.025$ ， $M1=\text{Co}$ ， $M2=\text{Al}$ ，且 $M3=\text{Mg}$ ，則反應根據下列反應式進行。



以所示莫耳比率提供粉末狀起始材料，混合，造粒，並在 750°C 下於烘箱中加熱4小時以產生反應產物。

實例 26

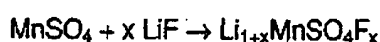
根據下列反應圖來製備包括 $\text{Li}_{1+x}\text{FeSO}_4\text{F}_x$ 之電極活性材料。



將 1.71 克 FeSO_4 (Alfa) 及 0.73 克 LiF (Aldrich) 預混合並造粒，轉移至溫控烘箱中並在氫氣體流 (67 ml/分鐘) 下以 2°C / 分鐘之升溫速率加熱至 500°C 之最終溫度。將此溫度維持 1 小時。冷卻試樣並自烘箱取出以產生式 $\text{Li}_{1+x}\text{FeSO}_4\text{F}_x$ 之材料。

實例 27

根據下列反應圖來製備包括 $\text{Li}_{1+x}\text{MnSO}_4\text{F}_x$ 之電極活性材料。



將 2.56 克 MnSO_4 (Alfa) 及 0.44 克 LiF (Aldrich) 預混合並造粒，轉移至溫控烘箱中並在氫氣體流 (67 ml/分鐘) 下以 $2^\circ\text{C}/$ 分鐘之升溫速率加熱至 500°C 之最終溫度。將此溫度維持 1 小時。冷卻試樣並自烘箱取出以產生式 $\text{Li}_{1+x}\text{MnSO}_4\text{F}_x$ 之材料。

本文所述之實例及其他實施例具有例示性，且並不意欲在闡述本發明組合物及方法之全部範圍時具有限制意義。可對具體實施例、材料、組合物及方法作出屬於本發明範圍內之等效變化、修飾及改變，且具有實質上相似之結果。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100124655

※申請日：100.11.12

※IPC 分類：H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

鹼/過渡金屬鹵素-及羥基-磷酸鹽及相關之電極活性材料

ALKALI/TRANSITION METAL HALO-AND HYDROXY-
PHOSPHATES AND RELATED ELECTRODE ACTIVE MATERIALS

二、中文發明摘要：

本發明提供用於二次或可再充電電化學單元中之基於聚陰離子之新穎電極活性材料，其中該電極活性材料係由通式 $A_aM_b(SO_4)_2Z_d$ 表示。

三、英文發明摘要：

The invention provides a novel polyanion-based electrode active material for use in a secondary or rechargeable electrochemical cell, wherein the electrode active material is represented by the general formula $A_aM_b(SO_4)_2Z_d$.

七、申請專利範圍：

1. 一種由以下通式表示之電極活性材料，



其中

- (a) A係選自由Li、Na、K、及其混合物組成之群，且
 $0.1 < a \leq 6$ ；
- (b) M包括一或多種金屬，其包括至少一種能夠氧化成
 較高價態之金屬，且 $1 \leq b \leq 3$ ；
- (c) $0 < c \leq 3$ ；
- (d) Z係選自由羥基、鹵素、及其混合物組成之群，且
 $0 < d \leq 6$ ；且

其中A、M、Z、a、b、c及d係經選擇以維持該化合物之
 電中性。

2. 如請求項1之電極活性材料，其中A包括Li。
3. 如請求項1之電極活性材料，其中a為約1至約6。
4. 如請求項1之電極活性材料，其中M包括選自週期表之第
 4至11族之過渡金屬。
5. 如請求項4之電極活性材料，其中M係選自由以下組成之
 群：Fe、Co、Ni、Mn、Cu、V、Ti、Cr、及其混合物。
6. 如請求項1之電極活性材料，其中M係M'M"，其中M'係
 至少一種選自週期表之第4至11族之過渡金屬；且M"係
 至少一種選自週期表之第2、3、12、13、及14族之元
 素。
7. 如請求項6之電極活性材料，其中M'係選自由以下組成

- 之群：Fe、Co、Ni、Mn、Cu、V、Ti、Cr、及其混合物。
8. 如請求項6之電極活性材料，其中M'係選自由以下組成之群：Fe、Co、Mn、Cu、V、Cr、及其混合物。
 9. 如請求項6之電極活性材料，其中M"係選自由以下組成之群：Mg、Ca、Zn、Sr、Pb、Cd、Sn、Ba、Be、Al、及其混合物。
 10. 如請求項9之電極活性材料，其中M"係選自由以下組成之群：Mg、Ca、Zn、Ba、Al、及其混合物。
 11. 如請求項1之電極活性材料，其中Z包括F。
 12. 如請求項1之電極活性材料，其中Z係選自由以下組成之群：OH、F、Cl、Br、及其混合物。
 13. 如請求項1之電極活性材料，其係由標稱通式 $\text{Li}_{1+x}\text{FeSO}_4\text{F}_x$ 表示。
 14. 如請求項13之電極活性材料，其係由標稱通式 LiFeSO_4F 表示。
 15. 如請求項1之電極活性材料，其係由標稱通式 $\text{Li}_{1+x}\text{MnSO}_4\text{F}_x$ 表示。
 16. 如請求項15之電極活性材料，其係由標稱通式 LiMnSO_4F 表示。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

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)