

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 4/58 (2006.01)

C01B 25/455 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02821019.0

[45] 授权公告日 2009年7月22日

[11] 授权公告号 CN 100517817C

[22] 申请日 2002.10.18 [21] 申请号 02821019.0

[30] 优先权

[32] 2001.10.26 [33] US [31] 10/014,822

[86] 国际申请 PCT/US2002/033510 2002.10.18

[87] 国际公布 WO2003/038930 英 2003.5.8

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.23

[73] 专利权人 化合价技术股份有限公司

地址 美国内华达州

[72] 发明人 J·巴克 M·Y·塞义迪

J·索叶

[56] 参考文献

JP2001-110414A 2001.4.20

JP11-25983A 1999.1.29

JP2001-85010A 2001.3.30

US 5910382 1999.6.8

JP2001-196061A 2001.7.19

"Synthesis and Crystal Structure of a New Lithium Nickel Fluorophosphate $Li_2 [NiF(PO_4)]$ with an Ordered Mixed Anionic Framework". M. Dutreilh et al. Journal of Solid State Chemistry, Vol. 142. 1999

审查员 刘颖

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 陈剑华

权利要求书 3 页 说明书 39 页

[54] 发明名称

碱金属/过渡金属卤代磷酸盐和羟基磷酸盐以及相关的电极活性材料

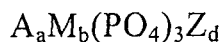
[57] 摘要

一种电极活性材料，它包含锂或其它碱金属、过渡金属、磷酸盐或类似的部分，以及卤素或羟基部分。这些电极活性材料具有以下通式： $A_a M_b (XY_4)_c Z_d$ ，式中 (a) A 选自 Li、Na、K 以及它们的混合物， $0 < a \leq 6$ ；(b) M 是一种或多种金属，包含至少一种能被氧化到更高价态的金属， $1 \leq b \leq 3$ ；(c) XY_4 选自 $X'O_{4-x}Y'_x$ 、 $X''O_{4-y}Y''_{2y}$ 、 $X'S_4$ 以及它们的混合物，式中， X' 为 P、As、Sb、Si、Ge、S 以及它们的混合物； X'' 为 P、As、Sb、Si、Ge 以及它们的混合物； Y' 是卤素； $0 \leq x < 3$ ； $0 < y < 4$ ； $0 < c \leq 3$ ；(d) Z 为 OH、卤素或者它们的混合物， $0 < d \leq 6$ ；并且，对 M、X、Y、Z、a、b、c、d、x 和 y 进行选择以保持所述化合物的电中性。在一个优选的实施方式中，M 包含 2 种或多种选自元素周期表第

4-11 族的过渡金属。在另一个优选的实施方式中，M 是 $M'M''$ ，式中 M' 是至少一种选自元素周期表第 4-11 族的过渡金属； M'' 是至少一种选自元素周期表第 2、3、12、13 或 14 族的元素。优选的实施方式为式中 $c = 1, 2$ 和 3 。优选的实施方式为 $a \leq 1$ 和 $c = 1$ ； $a = 2$ 和 $c = 1$ ； $a \geq 3$ 和 $c = 3$ 。本发明还提供包含本发明的电极活性材料的电极，以及电池，所述电池包括具有本发明的电极活性材料的第一电极、具有相容的活性材料的第二电极、和电解质。

1. 一种电池，它包括：

(A) 包含由以下通式表示的活性材料的第一电极：



式中

(i) A 选自 Li、Na、K 以及它们的混合物， $2 \leq a \leq 8$ ；

(ii) M 是一种或多种金属，包含至少一种能被氧化到更高价态的金属， $1 \leq b \leq 3$ ；

(iii) Z 选自 OH、卤素以及它们的混合物， $0 < d \leq 6$ ；

其中，对 A、M、Z、a、b 和 d 进行选择，保持所述活性材料的电中性；

(B) 作为所述第一电极的对电极的第二电极；以及

(C) 电解质。

2. 如权利要求 1 所述的电池，其特征在于：式中 A 是 Li。

3. 如权利要求 1 所述的电池，其特征在于：式中 A 是 Na。

4. 如权利要求 1-3 中任一项所述的电池，其特征在于：式中 $3 \leq a \leq 6$ 。

5. 如权利要求 1-3 中任一项所述的电池，其特征在于：式中 M 包含一种或多种选自元素周期表第 4-11 族的过渡金属。

6. 如权利要求 5 所述的电池，其特征在于：式中 M 是一种或多种选自元素周期表第 4-11 族的过渡金属。

7. 如权利要求 6 所述的电池，其特征在于：式中 M 选自 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 以及它们的混合物。

8. 如权利要求 1-3 中任一项所述的电池，其特征在于：式中 M 包含至少一种选自元素周期表第 4-11 族的过渡金属，以及至少一种选自元素周期表第 2、3、12、13 和 14 族的非过渡金属。

9. 如权利要求 8 所述的电池，其特征在于：所述至少一种过渡金属选自 Fe、Co、Ni、Mn、Cu、V、Zr、Ti、Cr 以及它们的混合物。

10. 如权利要求 8 所述的电池，其特征在于：所述至少一种过渡金属选自 Fe、Co、Mn、Cu、V、Cr 以及它们的混合物。

11. 如权利要求 8 所述的电池，其特征在于：所述至少一种非过渡金属选自 Mg、Ca、Zn、Sr、Pb、Cd、Sn、Ba、Be、Al 以及它们的混合物。

12. 如权利要求 11 所述的电池，其特征在于：所述至少一种非过渡金属选自 Mg、Ca、Zn、Ba、Al 以及它们的混合物。

13. 如权利要求 1-3 中任一项所述的电池，其特征在于：式中 Z 包含 F。

14. 如权利要求 13 所述的电池，其特征在于：式中 Z 为 F。

15. 如权利要求 1-3 中任一项所述的电池，其特征在于：式中 Z 为 OH。

16. 如权利要求 1-3 中任一项所述的电池，其特征在于：式中 X 为 Br 或 Cl。

17. 如权利要求 1-3 中任一项所述的电池，其特征在于：所述第一电极为正极，所述第二电极为插入负极。

18. 如权利要求 17 所述的电池，其特征在于：所述第二电极包含插入的活性材料，所述活性材料选自金属氧化物、金属硫化物以及它们的混合物。

19. 如权利要求 17 所述的电池，其特征在于：所述第二电极包含插入的活性材料，所述活性材料选自碳、石墨、焦炭、中间碳、以及它们的混合物。

20. 如权利要求 19 所述的电池，其特征在于：所述第二电极包含石墨。

21. 如权利要求 17 所述的电池，其特征在于：所述第一电极和第二电极还各自包含导电材料，所述导电材料选自碳质材料、金属颗粒、导电聚合物、以及它们的混合物。

22. 如权利要求 21 所述的电池，其特征在于：所述金属颗粒是镍粉。

23. 如权利要求 21 所述的电池，其特征在于：所述导电材料为碳质材料，所述碳质材料选自碳黑和石墨。

24. 如权利要求 23 所述的电池，其特征在于：所述导电材料为碳黑。

25. 如权利要求 17 所述的电池，其特征在于：所述第一电极和第二电极还各自包含胶粘剂，所述胶粘剂选自卤化烃聚合物、氟化聚氨酯、氟化环氧树脂、氟化丙烯酸树脂、卤化烃聚合物的共聚物、环氧树脂、三元乙丙橡胶（EPDM）、聚偏二氟乙烯（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）、乙烯丙烯酸/乙烯乙酸乙烯酯共聚物、聚偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物、以及它们的混合物。

26. 如权利要求 1 所述的电池，其特征在于：所述电解质包含一种溶剂，所述溶剂选自碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯（DEC）、二丙基碳酸酯（DPC）、

乙基甲基碳酸酯（EMC）、碳酸丁烯酯、 γ -丁内酯、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、内酯、酯、二甲基亚砷、二噁烷、环丁砜、以及它们的混合物。

27. 如权利要求 26 所述的电池，其特征在于：所述电解质还包含一种盐，所述盐选自 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiAlCl_4 、 LiBr 以及它们的混合物。

碱金属/过渡金属卤代磷酸盐和羟基磷酸盐以及相关的电极活性材料

本申请是提交于 2000 年 4 月 27 日, 序列号为 09/559,861 的美国专利申请的
部分继续申请。

技术领域

本发明涉及电极活性材料、电极和电池。具体地说, 本发明涉及活性材料,
包括锂或其它碱金属、过渡金属、磷酸盐或类似的部分、以及卤素或羟基部分。

背景技术

现有技术中已知有许多种电化学池或“电池”。通常, 电池是通过电化学氧化-还原反应将化学能转化为电能的装置。电池的用途广泛, 特别用作不能通过集中式能量供给源(例如, 使用公用事业性输送线的商业发电厂)实际供给能源的装置用能源。

电池通常包含三个部分: 负极, 它含有在电池放电过程中(即, 当电池供电时)被氧化(产生电子)的材料; 正极, 它含有在电池放电过程中被还原(接受电子)的材料; 以及电解质, 它提供在负极与正极之间输送的离子。在放电过程中, 阳极是电池的负极, 阴极是正极。更具体地, 电池可由构成这三个部分的具体的材料来表征。对这些部分的材料进行选择, 能够得到具有特定电压和放电特性的电池, 它能最优化以用于具体的用途。

通常, 电池分为: “原电池”, 其中的电化学反应是基本上不可逆的, 从而使得电池一旦放电完后就变得不可使用; “二次电池”, 其中的电化学反应是至少部分可逆的, 从而使得电池可以“再充电”, 使用一次以上。在许多用途中二次电池的使用不断增加, 因为二次电池具有方便(尤其是在更换电池较困难的用途中)、成本低(通过减少更换电池的需求)以及对环境有益(通过减少废电池)的优点。

现有技术中已知有多种二次电池系统。其中最普通的系统是铅-酸、镍-镉、镍-锌、镍-铁、氧化银、镍金属氢化物、可再充电的锌-锰二氧化物、锌-溴化物、金

属-空气和锂电池。含有锂和钠的系统具有许多潜在的益处，因为这些金属重量轻，但是具有较高的标准电势。因为多种原因，锂电池在商业上特别引人注目，因为它具有较高的能量密度、电池电压和较长的使用寿命。

锂电池由一种或多种含有电化学活性（电活性）材料的锂电化学池制备。这些电池具有金属锂负极和金属硫族化物（氧化物）正极，通常称作“锂金属”电池。电解质通常包含溶解在一种或多种溶剂（通常是非水的、对质子惰性的有机溶剂）中的锂的盐。其它的电解质是固体电解质（通常为聚合物基质），它们含有离子导电介质（通常为溶解在有机溶剂中的含锂盐）和本身可具有离子导电性但是电绝缘的聚合物。

具有金属锂负极和金属硫族化物正极的电池在初始状态下充电。在放电过程中，金属锂负极向外电路供给电子。产生正电荷的离子，通过电解质进入正极的电化学活性（电活性）材料中。来自负极的电子通过外电路，向装置供电，最后回到正极。

另一种锂电池使用“插入负极”而不是锂金属，通常称作“锂离子”电池。插入电极包含具有一种晶格结构的材料，离子可以插入该晶格结构，然后取出。插入的离子不是化学地改变该化合物，而是稍微地膨胀化合物内部晶格的长度，不产生大量的键断裂或原子重组。插入负极包含，例如锂金属硫族化物、锂金属氧化物、或碳材料，如焦炭和石墨。这些负电极与含锂插入正极一起使用。在这种电池的初始状态，它不是充电的，因为负极不含阳离子源。因此，在使用前，必须对这些电池充电，以将阳离子（锂）从正极输送到负极。在放电过程中，锂就从负极输送回正极。在随后的再充电过程中，锂再次输送回负极，并在那里重新插入。这种在充放电循环中的在负极与正极之间的锂离子（ Li^+ ）的来回输送，使这些电池被称作“摇椅”电池。

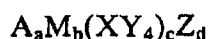
多种材料曾被建议用作锂电池中的正极活性材料。这些材料包括，例如 MoS_2 、 MnO_2 、 TiS_2 、 NbSe_3 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 V_6O_{13} 、 V_2O_5 、 SO_2 、 CuCl_2 。过渡金属氧化物，如通式 Li_xMO_y 所表示的那些，是属于具有插入电极的电池中优选的材料。其它材料包括锂过渡金属磷酸盐，如 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}(\text{PO}_4)_3$ 。具有与橄榄石或 NASICON 材料类似的结构的材料在现有技术中是已知的。现有技术中已知的正极材料公开在：S. Hossain 的“可再充电的锂电池（环境温度）”（Rechargeable

Lithium Batteries (Ambient Temperature)），*电池手册 (Handbook of Batteries)*，第二版，第36章，Mc-Graw Hill (1995)；颁发于1980年3月18日的 Carides 等人的美国专利 4,194,062；颁发于1984年8月7日的 Lazzari 等人的美国专利 4,464,447；颁发于1991年7月2日的 Fong 等人的美国专利 5,028,500；颁发于1992年7月14日的 Wilkinson 等人的美国专利 5,130,211；颁发于1995年5月23日的 Koksband 等人的美国专利 5,418,090；颁发于1996年7月23日的 Kamauchi 等人的美国专利 5,538,814；颁发于1997年12月9日的 Arai 等人的美国专利 5,695,893；颁发于1998年9月8日的 Kamauchi 等人的美国专利 5,804,335；颁发于1999年2月16日的 Barker 等人的美国专利 5,871,866；颁发于1999年6月8日的 Goodenough 等人的美国专利 5,910,382；公布于2000年6月2日的 Barker 等人的 PCT 出版物 WO/00/31812；公布于2000年9月28日的 Barker 等人的 PCT 出版物 WO/00/57505；颁发于2000年10月24日的 Barker 等人的美国专利 6,136,472；颁发于2000年9月28日的 Barker 等人的美国专利 6,153,333；公布于2001年2月22日的 Barker 等人的 PCT 出版物 WO/01/13443；以及公布于2001年7月26日的 Barker 等人的 PCT 出版物 WO/01/54212。

通常，所述正极材料必须具有较高的与锂发生反应的自由能，能够插入大量的锂，在锂插入和取出时能保持其晶格结构，允许锂的迅速扩散，能提供良好的导电性，不会显著溶解在电池的电解质体系中，并且能够容易地、低成本地制造。但是，现有技术中已知的许多正极材料缺少这些特性中的一种或多种。结果，例如，许多这样的材料无法低成本地制造，提供的电压不足，充电容量不足，或者在多次循环后就失去了再次充电的能力。

发明内容

本发明提供了电极活性材料，它包含锂或其它碱金属、过渡金属、磷酸盐或类似的部分，以及卤素或羟基部分。这些电极活性材料具有以下通式：



式中

- (a) A 选自 Li、Na、K 以及它们的混合物， $0 < a \leq 8$ ；
- (b) M 是一种或多种金属，包含至少一种能被氧化到更高价态的金属， $1 \leq b$

≤ 3 ;

(c) XY_4 选自 $X'O_{4-x}Y'_x$ 、 $X'O_{4-y}Y'_{2y}$ 、 $X''S_4$ 以及它们的混合物, 式中, X' 为 P、As、Sb、Si、Ge、S 以及它们的混合物; X'' 为 P、As、Sb、Si、Ge 以及它们的混合物; Y' 是卤素; $0 \leq x < 3$; $0 < y < 4$; $0 < c \leq 3$;

(d) Z 为 OH、卤素或者它们的混合物, 并且 $0 < d \leq 6$;

其中, 对 M、X、Y、Z、a、b、c、d、x 和 y 进行选择以保持所述化合物的电中性。

在一个优选的实施方式中, M 包含两种或多种选自元素周期表第 4-11 族的过渡金属。在另一个优选的实施方式中, M 是 $M'M''$, 式中 M' 是至少一种选自元素周期表第 4-11 族的过渡金属; M'' 是至少一种选自元素周期表第 2、3、12、13 或 14 族的元素。优选的实施方式为式中 $c=1$ 、2 和 3。优选的实施方式为 $a \leq 1$ 和 $c=1$; $a=2$ 和 $c=1$; $a \geq 3$ 和 $c=3$ 。优选的实施方式还包括具有与矿物橄榄石 (本文中称为“橄榄石”) 和 NASICON (钠超离子导体) 材料 (本文中称为“NASICON”) 结构类似的材料。

本发明还提供了包含本发明的电极活性材料的电极。还提供了电池, 它包含具有本发明的电极活性材料的第一电极、具有相容的活性材料的第二电极、以及电解质。在一个优选的实施方式中, 本发明的新颖的电极材料用作正极 (阴极) 活性材料, 与相容的负极 (阳极) 活性材料一起可逆地循环锂离子。

已经发现, 本发明的新颖的电极材料、电极和电池与现有技术中的这些材料和装置相比具有优点。这些优点包括: 电容增加、循环性能提高、可逆性增大、以及成本降低。本发明的具体优点和实施方式将在下文的详细描述中显得清楚。但是, 应该明白, 在描述优选实施方式时所作的这些详细描述和具体的例子, 仅仅是为了说明的目的, 不构成对本发明范围的限制。

具体实施方式

本发明提供用于电池的电极活性材料。本文中使用的术语“电池”指用来产生电的包含一个或多个电化学池的装置。各个电化学池包含一个负极、一个正极和一种电解质。两个或多个电化学池可以组合, 即“堆叠”, 形成电压为各个电化学池的电压之和的多池电池。

本发明的电极活性材料可用于负极、正极或两者。较佳地，本发明的活性材料用于正极。（本文中的术语“正极”和“负极”指在电池放电过程中发生氧化和还原反应的电极。在电池充电过程中，氧化部位和还原部分颠倒过来。本文中的术语“优选的”和“较佳地”是对特定情况下提供特定优点的本发明的实施方式而言。但是，在相同条件或其它条件下，其它实施方式也可能是优选的。此外，一种或多种优选实施方式的列举，并不表明其它实施方式不可使用，也不是将其它实施方式从本发明范围中排除。）

电极活性材料：

本发明提供了活性材料（本文中称为“电极活性材料”），它包含锂或其它碱金属、过渡金属、磷酸盐或类似的部分，以及卤素或羟基部分。这些电极活性材料具有通式 $A_aM_b(XY_4)_cZ_d$ 。（本文中的词“包括”及其类似词表明是非限制的，从而使得一种情况的列举并不排除可用于本发明的材料、组合物、装置和方法的其它类似的情况。）

A 选自 Li（锂）、Na（钠）、K（钾）以及它们的混合物。在一个优选的实施方式中，A 是 Li、或 Li 与 Na 的混合物、Li 与 K 的混合物、或者 Li、Na 和 K 的混合物。在另一个实施方式中，A 是 Na、或 Na 与 K 的混合物。较佳地，“a”约为 0.1-6，更好是约 0.2-6。当 $c=1$ 时，a 较佳为约 0.1-3，更好是约 0.2-2。在一个优选的实施方式中，当 $c=1$ 时，a 大约小于 1。在另一个优选的实施方式中，当 $c=1$ 时，a 约为 2。当 $c=2$ 时，a 较佳为约 0.1-6，更好是约 1-6。当 $c=3$ 时，a 较佳为约 0.1-6，更好是约 2-6，再好是约 3-6。

M 包含一种或多种金属，包含至少一种能被氧化到更高价态的金属。在一个优选的实施方式中，从电极活性材料上除去碱金属伴随着改变至少一种构成 M 的金属的氧化态。电极活性材料中能氧化的所述金属的量决定着可以除去的碱金属的量。在普通的用途中这些原理是现有技术中已知的，例如于 1984 年 10 月 16 日颁发的 Fraioli 的美国专利 4,477,541 和 2000 年 10 月 24 日颁发的 Barker 的美国专利 6,136,472，它们都在本文中引用作为参考。

参看通式 $A_aM_b(XY_4)_cZ_d$ ，可以除去的碱金属的量（a'）与可氧化的金属的量（b'）和价（ v^M ）的关系是

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

式中， ΔV^M 是活性材料中金属易于达到的价态与其实际的价态之差。（术语氧化态和价态在本领域中可互换地使用。）例如，对于包含+2氧化态的铁(Fe)的活性材料而言， $\Delta V^M = 1$ ，因为铁可以氧化到+3氧化态（虽然在某些情况下铁也可以氧化到+4氧化态）。如果 $b = 2$ （2mol 铁/1mol 材料），在电池的循环过程中可以除去的碱金属（氧化态+1）的最大量（ a' ）为 2（即 2mol 碱金属）。如果活性材料包含+2氧化态的锰(Mn)， $\Delta V^M = 2$ ，因为锰可以氧化到+4氧化态（虽然在某些情况下 Mn 也可以氧化到更高的氧化态）。因此，在该例中，在电池的循环过程中可以除去的碱金属的最大量（ a' ）为 4，假定 $a \geq 4$ 。

M 可以是一种金属，或者两种或多种金属的结合。在 M 为一种以上元素的组合的实施方式中，活性材料中 M 的总化合价必须使得最终的活性材料是电中性的（即，材料中的所有阴离子种类的正电荷与所有阳离子种类的负电荷达到平衡），如下文中将进一步讨论的。具有 1 种以上元素的混合物（M1、M2...Mt）的 M 的净化合价(V^M)可由以下通式表示

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

式中， $b_1 + b_2 + \dots + b_t = 1$ ， V^{M1} 是 M1 的氧化态， V^{M2} 是 M2 的氧化态，依此类推。（M 和电极活性材料的其它组分的净化合价将在下文中进一步讨论。）

通常，M 可以是选自元素周期表第 2-14 族的金属和类金属元素。本文中的“族”指现有的 IUPAC 元素周期表中定义的周期表的族序号（即，列）。参见，例如颁发于 2000 年 10 月 24 日的 Barker 等人的美国专利 6,136,472，在本文中引用其作为参考。在一个优选的实施方式中，M 是一种或多种选自第 4-11 族的过渡金属。在另一个优选的实施方式中，M 是金属元素的混合物 M'M''，式中 M' 是至少一种选自第 4-11 族的过渡金属元素，M'' 是至少一种选自第 2、3、12、13 或 14 族的元素。

本文中使用的过渡金属选自：Ti（钛）、V（钒）、Cr（铬）、Mn（锰）、Fe（铁）、Co（钴）、Ni（镍）、Cu（铜）、Zr（锆）、Nb（铌）、Mo（钼）、Ru（钌）、Rh（铑）、Pd（钯）、Ag（银）、Cd（镉）、Hf（铪）、Ta（钽）、W（钨）、Re（铼）、Os（锇）、Ir（铱）、Pt（铂）、Au（金）、Hg（汞）、以及它们的混合物。优选第一行的过渡元素系列（周期表第 4 周期元素），选自 Ti、

V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 以及它们的混合物。本文中特别优选的过渡金属包括 Fe、Co、Mn、Cu、V、Cr 以及它们的混合物。在一些实施方式中，优选过渡金属的混合物。虽然这些过渡金属的许多氧化态都是可用的，但是在一些实施方式中，优选具有+2 氧化态的过渡金属。

M 也可以是非过渡金属和类金属。这些元素选自第 2 族的元素，具体是 Be（铍）、Mg（镁）、Ca（钙）、Sr（锶）、Ba（钡）；第 3 族的元素，具体是 Sc（钪）、Y（钇），以及镧系元素，具体是 La（镧）、Ce（铈）、Pr（镨）、Nd（钕）、Sm（钐）；第 12 族的元素，具体是 Zn（锌）和 Cd（镉）；第 13 族的元素，具体是 B（硼）、Al（铝）、Ga（镓）、In（铟）、Tl（铊）；第 14 族的元素，具体是 Si（硅）、Ge（锗）、Sn（锡）和 Pb（铅）；第 15 族的元素，具体是 As（砷）、Sb（锑）和 Bi（铋）；第 16 族的元素，具体是 Te（碲）；以及它们的混合物。优选的非过渡金属包括第 2、12、13 和 14 族元素。特别优选的非过渡金属选自 Mg、Ca、Zn、Sr、Pb、Cd、Sn、Ba、Be、Al 以及它们的混合物。特别优选的是选自 Mg、Ca、Zn、Ba、Al 以及它们的混合物的非过渡金属。

如本文中将进一步讨论的，对“b”进行选择以保持电极活性材料的电中性。在一个优选的实施方式中，当 $c=1$ 时，b 约为 1-2，优选约为 1。在另一个优选的实施方式中，当 $c=2$ 时，b 约为 2-3，优选约为 2。

XY_4 选自 $X'O_{4-x}Y'_x$ 、 $X'O_{4-y}Y'_{2y}$ 、 $X''S_4$ 以及它们的混合物，式中， X' 为 P（磷）、As（砷）、Sb（锑）、Si（硅）、Ge（锗）、S（硫）以及它们的混合物； X'' 为 P、As、Sb、Si、Ge 以及它们的混合物。在一个优选的实施方式中， X' 和 X'' 分别选自 P、Si 以及它们的混合物。在一个特别优选的实施方式中， X' 和 X'' 是 P。Y 是卤素，优选 F（氟）。

在一个优选的实施方式中， $0 < x < 3$ ， $0 < y < 4$ ，使得 XY_4 部分中的一部分氧（O）被卤素取代。在另一个优选的实施方式中，x 和 y 是 0。在一个特别优选的实施方式中， XY_4 是 $X'O_4$ ，式中 X' 更佳为 P 或 Si，更好是 P。

Z 为 OH、卤素或其它它们的混合物。在一个优选的实施方式中，Z 选自 OH（羟基）、F（氟）、Cl（氯）、Br（溴）以及它们的混合物。在一个优选的实施方式中，Z 为 OH。在另一个优选的实施方式中，Z 为 F，或者 F 与 OH、Cl 或 Br 的混合物。较佳地，“d”约为 0.1-6，更好是约 0.2-6。当 $c=1$ 时，d

较佳为约 0.1-3, 更好是约 0.2-2。在一个优选的实施方式中, 当 $c=1$ 时, d 约为 1。当 $c=2$ 时, d 较佳为约 0.1-6, 更好是约 1-6。当 $c=3$ 时, d 较佳为约 0.1-6, 更好是约 2-6, 再好是约 3-6。

对 M、X、Y 和 Z 的组合以及 a、b、c、d、x 和 y 的值进行选择, 以保持电极活性材料的电中性。本文中的“电中性”指其中阳离子电荷种类(例如 M 和 X)之和等于材料中阴离子电荷种类之和(例如 Y 和 Z)的电极活性材料状态。较佳地, XY_4 部分的组成是作为一个单元部分, 为具有-2、-3 或-4 价电荷的阴离子, 根据 X 的选择而异。

通常, 电极活性材料每个组分元素的价态可以参照该材料其它组分元素的组成和价态来确定。参照通式 $A_aM_b(XY_4)_cZ_d$, 所述材料的电中性可使用以下通式来确定:

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

式中, V^A 是 A 的净化合价, V^M 是 M 的净化合价, V^X 是 X 的净化合价, V^Z 是 Z 的净化合价。本文中所述一个组分的“净化合价”指 (a) 若该组分是单个元素, 即为该元素以单一价态出现在活性材料中的价态; 或者 (b) 若组分包含一种元素以上或者是具有一种以上价态的单个元素, 则是所有元素的价态或单个元素所有价态的摩尔权重之和。各组分的净化合价由以下通式表示:

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

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

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

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

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

通常, 给定 X 的化合价、“c”的值和 A 的量, 对 M 的量和组成进行选择, 只要 M 包含至少一种能氧化的金属。M 的化合价的计算可以简化如下(式中 $V^A=1$,

$V^Z=1$) :

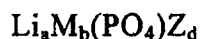
对于式中 $c=1$ 的化合物: $(V^M)_b=(V^A)_{4+d-a}-(V^X)$

对于式中 $c=3$ 的化合物: $(V^M)_b=(V^A)_{12+d-a}-(V^X)_3$

a、b、c、d、x 和 y 的值可能会形成用于电极活性材料的化学计量的或非化学计量的通式。在一个优选的实施方式中, a、b、c、d、x 和 y 的值都是整数, 形成化学计量的通式。在另一个优选的实施方式中, a、b、c、d、x 和 y 中有一个或多个是非整数的值。但是, 应该明白, 在具有包含多元非化学计量的通式 $A_aM_b(XY_4)_cZ_d$ 的晶格结构的实施方式中, 当考虑多个单元时, 该通式可以是化学计量的。即, 对式中 a、b、c、d、x 或 y 中的一个或多个是非整数的单元通式而言, 各变量的值根据单元的数目成为整数值, 所述单元的数目是 a、b、c、d、x 和 y 中每一个的最小公倍数。例如, 活性材料 $Li_2Fe_{0.5}Mg_{0.5}PO_4F$ 是非化学计量的。但是, 在材料的晶格结构中包含两个这种单元时, 通式为 $Li_4FeMg(PO_4)_2F_2$ 。

一个优选的非化学计量的电极活性材料是通式 $Li_{1+z}MPO_4F_z$ 表示的材料, 式中 $0 < z \leq 3$, 较佳是 $0 < z \leq 1$ 。另一个优选的非化学计量的电极活性材料是通式 $Li_{1+z}M'_{1-y}M''_yPO_4F_z$ 表示的材料, 式中 $0 < z < 3$, 较佳是 $0 < z < 1$, 并且 $0 \leq y < 1$ 。特别优选的非化学计量的活性材料是通式 $Li_{1.25}Fe_{0.9}Mg_{0.1}PO_4F_{0.25}$ 表示的材料。

一个优选的电极活性材料是具有以下通式的化合物:



式中

(a) $0.1 < a \leq 4$;

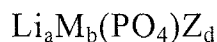
(b) M 为 $M'M''$, 式中 M' 是至少一种选自元素周期表第 4-11 族的过渡金属; M'' 是至少一种选自元素周期表第 2、3、12、13 或 14 族的元素, 并且 $1 \leq b \leq 3$;

(c) Z 为卤素, 并且 $0.1 < d \leq 4$;

其中, 对 M、Z、a、b 和 d 进行选择, 保持所述化合物的电中性。

较佳地, M' 选自 Fe、Co、Ni、Mn、Cu、V、Zr、Ti、Cr 以及它们的混合物, 更好的是 M' 选自 Fe、Co、Mn、Cu、V、Cr 以及它们的混合物。较佳地, M'' 选自 Mg、Ca、Zn、Sr、Pb、Cd、Sn、Ba、Be、Al 以及它们的混合物, 更好的是 M'' 选自 Mg、Ca、Zn、Ba、Al 以及它们的混合物。较佳地, Z 为 F。

另一个优选的实施方式是具有以下通式的化合物:



式中

(a) $0.1 < a \leq 4$;

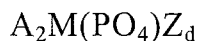
(b) M 是一种或多种金属, 包含至少一种能被氧化到更高价态的金属, $1 \leq b \leq 3$;

(c) Z 为 OH、或 OH 与卤素的混合物, $0.1 < d \leq 4$;

其中, 对 M、Z、a、b 和 d 进行选择, 保持所述化合物的电中性。

较佳地, M 为 $\text{M}'\text{M}''$, 式中 M' 是至少一种选自元素周期表第 4-11 族的过渡金属; M'' 是至少一种选自元素周期表第 2、3、12、13 或 14 族的元素。较佳地, M' 选自 Fe、Co、Ni、Mn、Cu、V、Zr、Ti、Cr 以及它们的混合物, 更好的是 M' 选自 Fe、Co、Mn、Cu、V、Cr 以及它们的混合物。较佳地, 当 $a=2$, $d=1$ 时, M 不是 Ni。较佳地, M'' 选自 Mg、Ca、Zn、Sr、Pb、Cd、Sn、Ba、Be、Al 以及它们的混合物, 更好的是 M'' 选自 Mg、Ca、Zn、Ba、Al 以及它们的混合物。

另一个优选的实施方式是具有以下通式的化合物:



式中

(a) A 选自 Li、Na、K 以及它们的混合物;

(b) M 为 $\text{M}'_{1-b}\text{M}''_b$, 式中 M' 是至少一种选自元素周期表第 4-11 族的过渡金属; M'' 是至少一种选自元素周期表第 2、3、12、13 或 14 族的元素, $0 \leq b < 1$;

(c) Z 为卤素, $0.1 < d \leq 2$;

其中, 对 M、Z、b 和 d 进行选择, 保持所述化合物的电中性。

较佳地, A 是 Li, 或 Li 与 Na、K 的混合物, 或者 Na 和 K 的混合物。较佳地, M' 选自 Fe、Co、Mn、Cu、V、Zr、Ti、Cr 以及它们的混合物, 更好的是 M' 选自 Fe、Co、Mn、Cu、V、Cr 以及它们的混合物。较佳地, M'' 选自 Mg、Ca、Zn、Sr、Pb、Cd、Sn、Ba、Be、Al 以及它们的混合物, 更好的是 M'' 选自 Mg、Ca、Zn、Ba、Al 以及它们的混合物。较佳地, Z 为 F。较佳地, 当 $d=1$ 时 M 不是 Ni。在一个优选的实施方式中, M' 是 Fe 或 Co, M'' 是 Mg, X 是 F。一个特别优选的实施方式是 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4\text{F}$ 。优选的电极活性材料包括

$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4\text{F}$ 和 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4\text{F}$ 。

一种优选的电极活性材料是由通式 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ 表示的材料，式中 M 选自 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn 或它们的混合物，较佳是 Fe、Co、Mn 或它们的混合物。 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 和 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 属于这种优选的组合。

另一个优选的实施方式是具有以下通式的化合物：



式中

(a) A 选自 Li、Na、K 以及它们的混合物， $2 \leq a \leq 8$ ；

(b) M 包含一种或多种金属，包含至少一种能被氧化到更高价态的金属， $1 \leq b \leq 3$ ；

(c) XY_4 选自 $\text{X}'\text{O}_{4-x}\text{Y}'_x$ 、 $\text{X}'\text{O}_{4-y}\text{Y}'_{2y}$ 、 $\text{X}''\text{S}_4$ 以及它们的混合物，式中， X' 为 P、As、Sb、Si、Ge、S 以及它们的混合物； X'' 为 P、As、Sb、Si、Ge 以及它们的混合物；Y' 是卤素； $0 \leq x < 3$ ； $0 < y < 4$ ；

(d) Z 为 OH、卤素或者它们的混合物， $0 < d \leq 6$ ；

其中，对 M、X、Y、Z、a、b、d、x 和 y 进行选择，保持所述化合物的电中性。

在一个优选的实施方式中，A 为 Li，或者 Li 与 Na 或 K 的混合物。在另一个优选的实施方式中，A 为 Na、K 或它们的混合物。在一个优选的实施方式中，M 包含两种或多种选自元素周期表第 4-11 族的过渡金属，较佳地，所述过渡金属选自 Fe、Co、Ni、Mn、Cu、V、Zr、Ti、Cr 以及它们的混合物。在另一个优选的实施方式中，M 为 $\text{M}'\text{M}''$ ，式中 M' 是至少一种选自元素周期表第 4-11 族的过渡金属， M'' 是至少一种选自元素周期表第 2、3、12、13 或 14 族的具有 +2 价态的元素。较佳地， M' 选自 Fe、Co、Ni、Mn、Cu、V、Zr、Ti、Cr 以及它们的混合物，更好是 M' 选自 Fe、Co、Mn、Cu、V、Cr 以及它们的混合物。较佳地， M'' 选自 Mg、Ca、Zn、Sr、Pb、Cd、Sn、Ba、Be、Al 以及它们的混合物，更好的是 M'' 选自 Mg、Ca、Zn、Ba、Al 以及它们的混合物。在一个优选的实施方式中，较佳的是 XY_4 为 PO_4 。在另一个优选的实施方式中， X' 是 As、Sb、Si、Ge、S 以及它们的混合物， X'' 是 As、Sb、Si、Ge 以及它们的混合物，并且 $0 < x < 3$ 。在一个优选的实施方式中，Z 为 F，或 F 与 Cl、Br、OH 的混合物，或者它们的混合物。在另一个优选的实施方式中，Z 为 OH，或 OH 与

Cl 或 Br 的混合物。优选的电极活性材料包括具有以下通式的材料：

$A_{4+d}M'M''(PO_4)_3Z_d$ ，式中 M' 是 +3 氧化态过渡金属或非过渡金属，M'' 是 +2 氧化态过渡金属或非过渡金属；

$A_{3+d}M'M''(PO_4)_3Z_d$ ，式中 M' 是 +4 氧化态过渡金属或非过渡金属，M'' 是 +2 氧化态过渡金属或非过渡金属；

$A_{3+d}M_2(PO_4)_3Z_d$ ，式中 M 是 +3 氧化态过渡金属；

$A_{1+d}M_2(PO_4)_3Z_d$ ，式中 M 是 +4 氧化态过渡金属；

$A_{5+d}M_2(PO_4)_3Z_d$ ，式中 M 是 +2 氧化态过渡金属，或者其与 +2 氧化态非过渡金属的混合物；

$A_{2+d}M_2(SiO_4)_2(PO_4)Z_d$ ，式中 M 是 +4 氧化态过渡金属；

$A_{3+2x+d}M_2(SiO_4)_{3-x}(PO_4)_xZ_d$ ，式中 M 是 +3 氧化态过渡金属；

$A_{4+d}M_2(SiO_4)_3Z_d$ ，式中 M 是 +4 氧化态过渡金属；

$A_{6+d}M_2(SiO_4)_3Z_d$ ，式中 M 是 +3 氧化态过渡金属；

$A_{2+d}M_2(SO_4)_3Z_d$ ，式中 M 是 +2 氧化态过渡金属，或者其与 +2 氧化态非过渡金属的混合物；

$A_{1+d}M'M''(SO_4)_3Z_d$ ，式中 M' 是 +2 氧化态金属，M'' 是 +3 氧化态过渡金属；

在本发明的优选的实施方式中，优选以下电极活性材料以及它们的混合物：

$Li_2Fe_{0.8}Mg_{0.2}PO_4F$ ； $Li_2Fe_{0.5}Co_{0.5}PO_4F$ ； $Li_3CoPO_4F_2$ ； $KFe(PO_3F)F$ ；

$Li_2Co(PO_3F)Br_2$ ； $Li_2Fe(PO_3F_2)F$ ； 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 ；

$Li_3Mn_2(PO_4)_3F$ ； $Na_4FeMn(PO_4)_3OH$ ； $Li_4FeV(PO_4)_3Br$ ； $Li_3VAl(PO_4)_3F$ ； $K_3MgV(PO_4)_3Cl$ ；

$LiKNaTiFe(PO_4)_3F$ ； $Li_4Fe_2(PO_{3.82}F_{0.68})_3$ ； $Li_3FeMn(PO_{3.67}F_{0.33})_3$ ； $Li_4Ti_2(PO_4)_3Br$ ；

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_2$; $\text{Li}_6\text{FeMg}(\text{PO}_4)_3\text{OH}$; $\text{Li}_3\text{Mn}_2(\text{AsO}_4)_3\text{F}$; $\text{K}_4\text{FeMn}(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$;
 $\text{Li}_4\text{FeV}(\text{P}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_4)_3\text{Br}$; $\text{LiNaKAlV}(\text{AsO}_4)_3\text{F}$; $\text{K}_3\text{MgV}(\text{SbO}_4)_3\text{Cl}$; $\text{Li}_3\text{TiFe}(\text{SbO}_4)_3\text{F}$;
 $\text{Li}_4\text{Fe}_2(\text{SbO}_{3.82}\text{F}_{0.68})_3$; $\text{Li}_3\text{FeMn}(\text{P}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{O}_{3.67}\text{F}_{0.33})_3$; $\text{Li}_4\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}$; $\text{Li}_{3.25}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_{0.25}$;
 $\text{Li}_3\text{Na}_{0.75}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_{0.75}$; $\text{Na}_{4.5}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH})\text{Cl}_{0.5}$; $\text{K}_8\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_3\text{Br}_2$; $\text{K}_8\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_5$;
 $\text{Li}_2\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}$; $\text{LiNa}_{1.25}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_{0.5}\text{Cl}_{0.75}$; $\text{K}_{1.25}\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{0.25}$;
 $\text{LiNa}_{1.25}\text{KTiV}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_{1.25}\text{Cl}$; $\text{Na}_6\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_3\text{Cl}_2$; $\text{Li}_7\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_2$; $\text{Li}_8\text{FeMg}(\text{PO}_4)_3\text{F}_{2.25}\text{Cl}_{0.75}$;
 $\text{Li}_5\text{Na}_{2.5}\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2\text{Cl}_{0.5}$; $\text{Na}_3\text{K}_{4.5}\text{MnCa}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_{1.5}\text{Br}$; $\text{K}_9\text{FeBa}(\text{PO}_4)_3\text{F}_2\text{Cl}_2$;
 $\text{Li}_5\text{Ti}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)\text{F}_2$; $\text{Na}_6\text{Mn}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)\text{F}_2\text{Cl}$; $\text{Li}_5\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3\text{F}$; $\text{Na}_4\text{K}_2\text{VMg}(\text{PO}_4)_3\text{FCl}$;
 $\text{Li}_4\text{NaAlNi}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$; $\text{Li}_3\text{K}_3\text{FeMg}(\text{PO}_4)_3\text{F}_2$; $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{K}_2\text{CrMn}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})\text{Br}$; $\text{Li}_4\text{TiCa}(\text{PO}_4)_3\text{F}$;
 $\text{Li}_4\text{Ti}_{0.75}\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_3\text{F}$; $\text{Li}_3\text{NaSnFe}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$; $\text{Li}_3\text{NaGe}_{0.5}\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$;
 $\text{Na}_3\text{K}_2\text{VCo}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})\text{Cl}$; $\text{Li}_3\text{Na}_2\text{MnCa}(\text{PO}_4)_3\text{F}(\text{OH})$; $\text{Li}_3\text{NaKTiFe}(\text{PO}_4)_3\text{F}$;
 $\text{Li}_6\text{FeCo}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)\text{F}$; $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{TiV}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)\text{F}$; $\text{K}_{5.5}\text{CrMn}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)\text{Cl}_{0.5}$;
 $\text{Li}_3\text{Na}_{2.5}\text{V}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)(\text{OH})_{0.5}$; $\text{Na}_{5.25}\text{FeMn}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)\text{Br}_{0.25}$; $\text{Li}_4\text{NaVTi}(\text{SiO}_4)_3\text{F}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$;
 $\text{Na}_2\text{K}_{2.5}\text{ZrV}(\text{SiO}_4)_3\text{F}_{0.5}$; $\text{Li}_4\text{K}_2\text{MnV}(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})_2$; $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{KTi}_2(\text{SiO}_4)_3\text{F}$; $\text{K}_6\text{V}_2(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})\text{Br}$;
 $\text{Li}_8\text{FeMn}(\text{SiO}_4)_3\text{F}_2$; $\text{Na}_3\text{K}_{4.5}\text{CoNi}(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})_{1.5}$; $\text{Li}_3\text{Na}_2\text{K}_2\text{TiV}(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$;
 $\text{K}_9\text{VCr}(\text{SiO}_4)_3\text{F}_2\text{Cl}$; $\text{Li}_4\text{Na}_4\text{V}_2(\text{SiO}_4)_3\text{FBr}$; $\text{Li}_4\text{FeMg}(\text{SO}_4)\text{F}_2$; $\text{Na}_2\text{KNiCo}(\text{SO}_4)(\text{OH})$;
 $\text{Na}_5\text{MnCa}(\text{SO}_4)\text{F}_2\text{Cl}$; $\text{Li}_3\text{NaCuBa}(\text{SO}_4)\text{FBr}$; $\text{Li}_{2.5}\text{K}_{0.5}\text{FeZn}(\text{SO}_4)\text{F}$; $\text{Li}_3\text{MgFe}(\text{SO}_4)_3\text{F}_2$;
 $\text{Li}_2\text{NaCaV}(\text{SO}_4)_3\text{FCl}$; $\text{Na}_4\text{NiMn}(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2$; $\text{NaKBaFe}(\text{SO}_4)_3\text{F}$; $\text{Li}_2\text{KCuV}(\text{SO}_4)_3(\text{OH})\text{Br}$;
 $\text{Li}_{1.5}\text{CoPO}_4\text{F}_{0.5}$; $\text{Li}_{1.25}\text{CuPO}_4\text{F}_{0.25}$; $\text{Li}_{1.75}\text{FePO}_4\text{F}_{0.75}$; $\text{Li}_{1.66}\text{MnPO}_4\text{F}_{0.66}$; $\text{Li}_{1.5}\text{Co}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{PO}_4\text{F}_{0.5}$;
 $\text{Li}_{1.75}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4\text{F}_{0.75}$; $\text{Li}_{1.25}\text{Fe}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{PO}_4\text{F}_{0.25}$; $\text{Li}_{1.66}\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{PO}_4\text{F}_{0.66}$;
 $\text{Li}_{1.75}\text{Mn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4\text{F}_{0.75}$; $\text{Li}_2\text{CuSiF}_6$; $\text{LiCoSiO}_4\text{F}$; $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4\text{F}$; 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 ; $\text{LiCoGeO}_4\text{F}$; $\text{Li}_2\text{CoGeO}_4\text{F}$; $\text{Li}_3\text{CoGeO}_4\text{F}$; $\text{NaMnSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_4\text{Cl}$; $\text{Li}_2\text{TiGeO}_4(\text{OH})_2$;
 $\text{LiFeCuGeO}_4\text{F}_2$; $\text{NaFeSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_3\text{F}_3$; $\text{LiNaCuGeO}_3\text{Cl}_3$; $\text{Li}_5\text{Mn}_2(\text{SiO}_4)_3\text{FCl}$;
 $\text{Li}_2\text{K}_2\text{Mn}_2(\text{SiO}_4)_3\text{F}$; $\text{Na}_3\text{Mn}(\text{SiO}_{3.66}\text{F}_{0.39})\text{OH}$; $\text{Li}_4\text{CuFe}(\text{GeO}_4)_3\text{Cl}$; $\text{Li}_3\text{Mn}_2(\text{GeO}_4)_3\text{OH}$;
 $\text{Na}_3\text{K}_2\text{Mn}_2(\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_4)_3\text{F}_2$; $\text{Li}_4\text{Mn}_2(\text{GeO}_4)_3\text{F}$; $\text{KLi}_2\text{Fe}_2(\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_4)\text{Br}$; $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{GeO}_{3.66}\text{F}_{0.39})_3\text{F}$;
 $\text{Na}_3\text{Mn}(\text{GeO}_{3.66}\text{F}_{0.39})\text{OH}$; LiMnSO_4F ; $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{SO}_4\text{Cl}$; LiFeSO_4F ; LiMnSO_4OH ;
 KMnSO_4F ; $\text{Li}_4\text{Mn}_3(\text{SO}_4)_3\text{OH}$; $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$; $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{SO}_{1.32}\text{F}_{2.68})_3\text{BrCl}$;
 $\text{Na}_3\text{Mn}(\text{SO}_{1.32}\text{F}_{2.68})_3\text{OH}$; $\text{Li}_2\text{FeAl}(\text{SO}_{1.32}\text{F}_{2.68})_3\text{F}$;
 $\text{Li}_2\text{FeZn}(\text{PO}_4)\text{F}_2$; $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)\text{F}_{0.75}$; $\text{Li}_3\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}(\text{PO}_4)\text{F}_{3.5}$; $\text{Li}_{0.75}\text{VCa}(\text{PO}_4)\text{F}_{1.75}$;
 $\text{Li}_4\text{CuBa}(\text{PO}_4)\text{F}_4$; $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}(\text{PO}_4)(\text{OH})_{1.5}$; $\text{Li}_{1.5}\text{FeMg}(\text{PO}_4)(\text{OH})\text{Cl}$; $\text{LiFeCoCa}(\text{PO}_4)(\text{OH})_3\text{F}$;
 $\text{Li}_3\text{CuBa}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2\text{Br}_2$; $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{1.5}\text{Al}(\text{PO}_4)(\text{OH})_{2.75}$; $\text{Li}_2\text{Co}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}(\text{PO}_4)\text{F}$;
 $\text{LiNaCo}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}(\text{PO}_4)\text{F}$; $\text{NaKCu}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)\text{F}$; $\text{LiNa}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}(\text{PO}_4)\text{F}$;
 $\text{Li}_{1.5}\text{K}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{PO}_4)\text{F}_2$; $\text{Li}_6\text{CuCa}(\text{SbO}_2\text{F}_4)_3\text{F}$; $\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{Mg}(\text{PS}_4)_3(\text{OH}_2)\text{Cl}$;

 $\text{Li}_4\text{K}_3\text{CoAl}(\text{AsO}_2\text{F}_4)_3\text{F}_3$; $\text{Li}_4\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}(\text{PO}_3\text{F})_3(\text{OH})_{3.5}$; $\text{K}_8\text{FeMg}(\text{PO}_3\text{F})_3\text{F}_3\text{Cl}_3$; $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$;
 $\text{LiFe}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$; $\text{LiMn}_2(\text{SO}_4)_3\text{F}$; $\text{Li}_3\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$; $\text{Li}_3\text{Co}_7(\text{SO}_4)_3\text{F}$; $\text{Li}_3\text{Fe}_7(\text{SO}_4)_3\text{Br}$;
 $\text{Li}_3\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3\text{F}$; $\text{Li}_3\text{MnFe}(\text{SO}_4)_3\text{F}$; $\text{Li}_3\text{NiCo}(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$; 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 ; $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)\text{F}$

制造方法:

通式为 $\text{A}_a\text{M}_b(\text{XY})_c\text{Z}_d$ 的活性材料易于通过固态反应中初始材料的反应来合成, 此时发生或不发生所含金属种类的氧化或还原。根据产物中 a、b、c 和 d 所需的值, 可以选择含有“a”摩尔所有来源的碱金属 A, “b”摩尔所有来源的金属 M,

“c”摩尔所有来源的磷酸盐（或其它 XY_4 种类）、以及“d”摩尔所有来源的卤化物或氢氧化物 Z 的初始材料。如下所述，具体的初始材料可以是 A、M、 XY_4 或 Z 中一种以上组分的来源。或者，进行反应时可以有一种或多种初始材料过量。在这种情况下，产物的化学计量可以通过组分 A、M、 XY_4 和 Z 中的限制性组分来确定。因为在这种情况下，至少一些初始材料会留在反应产物的混合物中，所以通常需要提供所有初始材料的准确的摩尔量。

碱金属的来源包括一些锂、钠、钾、铷或铯的盐或离子化合物中任一种。优选锂、钠和钾的化合物。较佳地，提供的碱金属源呈粉末或颗粒形式。许多这样的材料是无机化学领域中已知的。非限制性的例子包括：锂、钠和/或钾的氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、硝酸盐、亚硝酸盐、硫酸氢盐、亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、碳酸盐、碳酸氢盐、硼酸盐、磷酸盐、磷酸氢盐、磷酸二氢盐、硅酸盐、铈酸盐、砷酸盐、亚锆酸盐（germinates）、氧化物、醋酸盐、草酸盐等。也可以使用上述化合物的水合物，以及混合物。具体地，所述混合物可以含有一种以上的碱金属，从而在反应中制造混合的碱金属活性材料。

金属 M 的来源包括过渡金属、碱土金属或镧系金属，以及非过渡金属，如铝、镓、铟、铊、锡、铅和铋中任一种的盐或化合物。非限制性的金属化合物包括：氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、硝酸盐、亚硝酸盐、硫酸盐、硫酸氢盐、亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、碳酸盐、碳酸氢盐、硼酸盐、磷酸盐、磷酸氢盐、磷酸二氢盐、硅酸盐、铈酸盐、砷酸盐、亚锆酸盐、氧化物、氢氧化物、醋酸盐、草酸盐等。也可以使用水合物，以及金属的混合物，金属与碱金属的混合物，从而制造混合了碱金属的金属活性材料。初始材料中的金属 M 可以是任意氧化态的，根据所需的产物中所需的氧化态以及要采用的氧化或还原条件来确定，如下所述。要选择金属源，使最终反应产物中的至少一种金属能够具有比其在反应产物中的氧化态高的氧化态。

除了磷酸盐（或其它 XY_4 种类）、卤化物或氢氧化物的源之外，所需的初始材料阴离子源，如磷酸盐、卤化物和氢氧化物由一些包含具有正电荷阳离子的盐或化合物来提供。这些阳离子非限制性地包括：金属离子，如碱金属、过渡金属或其它非过渡金属，以及络阳离子，如铵或季铵。这些化合物中的磷酸根阴离子可以是磷酸根、磷酸氢根或磷酸二氢根。与上述碱金属源和金属源相同，较佳的是提供的

磷酸盐、卤化物或氢氧化物的初始材料呈颗粒或粉末的形式。也可以使用上述化合物的水合物，以及混合物。

如上文中明显列出的，初始材料可以提供 A、M、XY₄ 和 Z 中的一种以上组分。在本发明的各种实施方式中，提供结合了例如碱金属和卤化物，或者金属和磷酸盐的初始材料。因此，如锂、钠或钾的氟化物可以与金属磷酸盐，如磷酸钒或磷酸铬反应，或者与金属化合物，如金属磷酸盐和金属氢氧化物的混合物反应。在一个实施方式中，提供含有碱金属、金属和磷酸盐的初始材料。根据获取的简易程度，可以充分灵活地选择含有碱金属 A、金属 M、磷酸盐（或其它 XY₄ 部分）、和卤化物/氢氧化物 Z 中任一种组分的初始材料。也可以使用提供各种组分的初始材料的混合物。

通常，任何阴离子都可以与碱金属阳离子结合提供碱金属源的初始材料，或者与金属 M 阳离子结合提供金属 M 的初始材料。同样地，任何阳离子可以与卤化物或氢氧化物阴离子结合提供 Z 组分源的初始材料，并且任何阳离子可用作磷酸根或类似的 XY₄ 部分的平衡离子。但是，较佳的是选择具有会产生挥发性副产物的平衡离子的初始材料。具有这些平衡离子的初始材料会形成挥发性副产物，如水、氨气和二氧化碳，它们可容易地从反应产物中除去。该原理将在以下一些实施例中作详细的描述。

在足以制得反应产物的温度和时间条件下进行加热，组分 A、M、磷酸盐（或其它 XY₄ 部分）和 Z 源的初始材料可以在固态下一起反应。提供的初始材料呈粉末或颗粒的形式。用任何一种工序，如无磨损的球磨，用钵和碾槌混合等将粉末混合在一起。随后，将粉末状的初始材料的混合物压成小片和/或用粘结剂材料固定在一起，形成密实结合的反应混合物。将反应混合物置于炉子中加热直到反应产物生成，加热温度通常约为 400°C 以上。但是，当活性材料中的 Z 是氢氧化物时，宜在较低的温度下加热，以避免水挥发而不是羟基进入反应产物中。反应的温度和时间在以下一些实施例中给出。

当初始材料含有用来进入反应产物中的羟基时，反应温度较佳是低于约 400°C，更好是约 250°C 以下。达到上述温度的方法之一是使反应在热水中进行，如实施例 15-16 所述。在水热反应中，用少量的液体，如水，与初始材料混合，并置于一加压容器中。反应温度限制为可通过在压力下加热液体达到的温度。

反应可以在不产生氧化还原的条件下进行，或者视需要在还原或氧化条件下进行。当反应在不产生氧化还原的条件下进行时，反应产物中金属或混合的金属的氧化态与初始材料中的相同。这种实施方式示于实施例 16 中。至于氧化条件，可通过在空气中进行反应来提供。例如，将来自空气中的氧气用于实施例 12 中，将初始材料中平均氧化态为 +2.67 (8/3) 的钴氧化到最终产物中的 +3 氧化态。

反应时也可以发生还原。例如，反应可以在还原气氛，如氢气、氨、甲烷或还原气体混合物的气氛中进行。或者，也可以在反应混合物中加入还原剂而原位进行还原，所述还原剂将参与反应以将金属 M 还原出来，但是所产生的副产物不应在后来活性材料用于电极或电池中时对其产生影响。用来制造本发明的活性材料的一种常规还原剂是用作还原的碳。在一个优选的实施方式中，反应在惰性气氛，如氩气、氮气或二氧化碳中进行。这种还原性碳通过元素碳，或者通过能在反应条件下分解的有机材料方便地提供，形成元素碳或类似的含有还原性碳的物质。所述有机材料包括，非限制地，丙三醇、淀粉、糖、焦炭、以及在反应条件下会碳化或热解形成还原性碳的有机聚合物。优选的还原性碳源是元素碳。碳热还原示于实施例 7、19 和 21 中。

可以根据初始组分 A、M、PO₄ (或其它 XY₄ 部分) 和 Z 的相对化学计量选择还原的化学计量。如果需要的话，通常不难加入还原剂超过化学计量，而在反应之后除去过量的还原剂。在使用还原性气体和还原性碳，如元素碳的情况下，过量的还原剂不会产生问题。在前一种情况下，气体会挥发掉，即容易地从反应混合物中分离，而在后一种情况下，反应产物中剩余的碳不会影响活性材料的性能，因为碳通常加入活性材料中以形成用于本发明的电化学池和电池的电极材料。副产物一氧化碳或二氧化碳 (在使用碳的情况下) 或水 (在使用氢的情况下) 易于从反应混合物中方便地除去。

初始材料与氢气的混合物的反应化学计量示于下表，给出了当初始材料与“n”摩尔氢根据以下反应式反应所形成的产物：



“n” 值	反应产物	挥发的副产物
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	$\text{Li}_3\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{11}\text{F}$	$\text{CO}_2 + 3\text{NH}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$

反应的进程并非仅仅依赖于氢的量（总是过量使用的）。它还依赖于反应的温度。高温将有助于生成更大的还原能力。

另外，在反应产物中得到例如 $(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 还是 $\text{P}_3\text{O}_{11}\text{F}$ ，由产物生成的热力学决定。较低能量的产物容易产生。

在仅有 1 摩尔氢产生反应的温度下，初始材料中的 M^{5+} 还原为 M^{4+} ，得以在反应产物中容纳 2 个锂。当 1.5 摩尔氢反应时，考虑到还原的化学计量， M^{5+} 平均还原为 $\text{M}^{+3.5}$ 。使用 2.5 摩尔氢时， M^{5+} 平均还原为 $\text{M}^{+2.5}$ 。此时，平衡反应中没有足够的锂连同其它金属来平衡 $(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 基团的-10 价电荷。因此，反应产物则是含有-8 价电荷的 $\text{P}_3\text{O}_{11}\text{F}$ 基团，才使电荷平衡。上表中示出了当合成本发明的 $\text{A}_a\text{M}_b(\text{PO}_4)_c\text{Z}_d$ 活性材料时考虑所有化学计量关系的重要性。

当使用还原性气氛如氢气时，难以提供该还原性气体而不过量。在这种情况下，较佳的是提供其它限制性反应物来控制反应的化学计量，如上表中所示。或者，还原可以在还原性碳，如元素碳存在的条件下进行。在实验上，可以使用表中所示的还原剂碳的精确量来代替还原剂氢以制得选定化学计量的产物。但是，较佳的是以 1 摩尔过量的碳进行碳热还原。像用还原性气氛一样，这在实验上也是容易进行的，生成的产物中含有分散在其中的过量碳，如上所述，此过量的碳提供了有用的活性电极材料。

合成混合金属磷酸盐的碳热还原法描述在 Barker 等人的 PCT 公开文本 WO/01/53198 中，在本文中引用作为参考。可使用碳热还原法使初始材料在还原性碳存在的条件下反应，以形成各种产物。碳起到还原初始材料金属 M 源中的金属离子的作用。例如呈元素碳粉末形式的还原性碳与其它初始材料混合并加热。为了得到最好的结果，温度应为约 400℃ 以上，最高约为 950℃。也可以使用更高的温度，但是通常不需要。

通常，高温（约 650-1000℃）反应产生副产物 CO，但是在较低的温度（通常最高约为 650℃）下更容易产生 CO_2 。高温反应产生 CO 排放物，其化学计量需要使用与在低温下产生的 CO_2 排放物的情况相比更多的碳。这是因为 C 生成 CO_2 的还原作用强于 C 生成 CO 的还原作用。C 生成 CO_2 的反应是将碳的氧化态增加到 +4（从 0 到 4），而 C 生成 CO 的反应是将碳的氧化态增加到 +2（从基态 0 到 2）。从原理上讲，这会影 响反应计划，因为要考虑的不仅仅是还原剂的化学计量，还有

反应的温度。但是，当使用过量的碳时，就不会有这样的担心。因此，较佳的是使用过量的碳，并且以另一种初始材料作为限制反应物来控制反应的化学计量。

如上所述，本发明的活性材料 $A_aM_b(XY_4)_cZ_d$ 可以含有碱金属 A 的混合物、金属 B 的混合物、组分 Z 的混合物以及在通式中由 XY_4 表示的磷酸根基团。在本发明的另一方面，磷酸根基团可以全部或部分地被一些其它的 XY_4 部分取代，也称作“磷酸根取代物”或“改性的磷酸根”。因此，本发明提供的活性材料中， XY_4 部分是全部或部分地被一些部分，如硫酸根 (SO_4^{2-})、单氟单磷酸根 (PO_3F^{2-})、二氟单磷酸根 ($PO_2F_2^{2-}$)、硅酸根 (SiO_4^{4-})、砷酸根、铋酸根和锗酸根所取代的磷酸根基团。上述含氧根基团（其中一些或全部的氧被硫取代）的类似物也可以用于本发明的活性材料中，除了硫酸盐基团可以不被硫全部取代以外。例如，硫代单磷酸盐也可以用作全部或部分取代本发明的活性材料中的磷酸盐的材料。所述硫代单磷酸根包括阴离子 PO_3S^{3-} 、 $PO_2S_2^{3-}$ 、 POS_3^{3-} 和 PS_4^{3-} 。它们可以很方便地用作钠、锂或钾的衍生物。

为了合成含有改性的磷酸盐部分的活性材料，通常可以如上所述用取代阴离子源取代所有或部分磷酸盐化合物。这种取代被认为是在化学计量的基础上进行的，并且提供取代阴离子源的初始材料连同上述其它初始材料一起提供。含有改性的磷酸根基团的活性材料的合成按上述进行，不发生氧化还原或者在氧化或还原的条件下进行。如同磷酸盐化合物的情况一样，含有改性的或取代磷酸根基团的化合物也可以是活性材料的其它组分源。例如，碱金属和/或混合金属 M 可以是改性的磷酸盐化合物的一部分。

单氟单磷酸盐源的非限制性的例子包括 Na_2PO_3F 、 K_2PO_3F 、 $(NH_4)_2PO_3F \cdot H_2O$ 、 $LiNaPO_3F \cdot H_2O$ 、 $LiKPO_3F$ 、 $LiNH_4PO_3F$ 、 $NaNH_4PO_3F$ 、 $NaK_3(PO_3F)_2$ 和 $CaPO_3F \cdot 2H_2O$ 。二氟单磷酸盐化合物源的代表性的例子包括，非限制性地， $NH_4PO_2F_2$ 、 $NaPO_2F_2$ 、 KPO_2F_2 、 $Al(PO_2F_2)_3$ 和 $Fe(PO_2F_2)_3$ 。

当需要用硅部分地或全部地取代活性材料中的磷时，可以使用较广种类的硅酸盐和其它含硅的化合物。例如，本发明的活性材料中有用的硅源包括：原硅酸根、焦硅酸根、环硅酸根阴离子，如 $Si_3O_9^{6-}$ 、 $Si_6O_{18}^{12-}$ 等，以及由通式 $(SiO_3^{2-})_n$ ，例如 $LiAl(SiO_3)_2$ 表示的 pyrocene。也可以使用二氧化硅。实施例 23 示出了用硅酸盐对磷酸盐的部分取代。

可以用来制备本发明的活性材料的有代表性的砷酸盐化合物包括 H_3AsO_4 和阴离子 $[\text{H}_2\text{AsO}_4]^-$ 和 $[\text{HAsO}_4]^{2-}$ 的盐。活性材料中的铋酸盐源可由含铋材料，如 Sb_2O_5 、 $\text{M}^{\text{I}}\text{SbO}_3$ （式中 M^{I} 是氧化态为+1的金属）、 $\text{M}^{\text{III}}\text{SbO}_4$ （式中 M^{III} 是氧化态为+3的金属）、以及 $\text{M}^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{O}_7$ （式中 M^{II} 是氧化态为+2的金属）来提供。其它铋酸盐源包括化合物，如 Li_3SbO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{SbO}_4$ ，以及 $[\text{SbO}_4]^{3-}$ 阴离子的其它碱金属和/或铵的混合盐。实施例 24 示出了用铋酸盐对磷酸盐的部分取代。

可以用硫部分或全部地取代活性材料中的磷的硫酸盐化合物源，包括碱金属和过渡金属的硫酸盐和硫酸氢盐，以及混合金属硫酸盐，如 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 等。最后，当需要用锗取代活性材料中的部分或全部磷时，可以使用含锗的化合物如 GeO_2 。

为了制备含有改性的磷酸根基团的活性材料，需要根据最终产物中改性的磷酸根基团所需的化学计量选择初始材料的化学计量，并且根据上述有关磷酸盐材料的工序使初始材料反应在一起。自然地，用上述改性的或取代的磷酸根基团中任一种对磷酸根基团的部分或全部取代必然需要再次计算所需的初始材料的化学计量。

在一个优选的实施方式中，使用两步方法制备由通式 $\text{Li}_{1+x}\text{MPO}_4\text{F}_x$ 表示的化合物，它包括首先制备 LiMPO_4 化合物（步骤 1），然后使其与 x 摩尔的 LiF 反应得到 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ （步骤 2）。步骤 1 中使用的初始（前体）材料包括含锂化合物、含金属的化合物以及含磷酸盐的化合物。这些化合物各自可单独使用，或者加入同样的化合物，如锂金属化合物或金属磷酸盐化合物中。

在步骤 1 所述的制备之后，进行反应步骤 2，使锂金属磷酸盐（步骤 1 中提供）与锂盐，较佳是氟化锂（ LiF ）反应。 LiF 与锂金属磷酸盐按比例混合，以提供锂化的过渡金属氟代磷酸盐产物。锂化的过渡金属氟代磷酸盐具有向电化学电势提供锂离子的能力。

除了前述两步方法之外，也可以使用一步反应方法制备本发明的这些优选的材料。在本发明的一种方法中，首先充分混合初始材料，然后在加热下使它们反应在一起。通常，将混合的粉末压成小片。然后加热小片至一适当高的温度。该反应可在空气气氛或非氧化气氛中进行。在另一种方法中，用作锂化的过渡金属氟代磷酸盐反应中使用的前体的锂金属磷酸盐化合物，可通过碳热还原反应或氢还原反应来形成。

上述合成路线通常可应用于各种初始材料。金属化合物可以在还原剂，如氢或碳存在的条件下还原。同样的思路应用于其它金属和含磷酸盐的初始材料。热力学方面的考虑，如所选初始材料还原的难易程度、反应动力学以及盐的熔点，都会导致对常规工序作出调整，如对还原剂的量、反应温度和停留时间作出调整。

优选的两步方法中的第一步包括使含锂化合物（碳酸锂 Li_2CO_3 ）、具有磷酸根基团的含金属的化合物（例如，磷酸镍 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，通常具有 1 摩尔以上的水）和磷酸衍生物（如磷酸氢二铵 DAHP）反应。用钵和碾槌预混合这些粉末直到它们分散均匀，但是也可以使用其它各种方法。将初始材料的混合粉末压成小片。以最佳的加热速率，在炉中将小片加热至一适当高的温度并在该温度下保持几个小时，来进行第一阶段的反应。使用最佳的升温速率（约 $2^\circ\text{C}/\text{分钟}$ ）将小片加热到约 800°C 的较佳温度。虽然在许多情况下加热速率对反应而言是重要的，但它并不总是反应成功与否的关键因素。在流动的空气气氛（例如，当 M 是 Ni 或 Co 时）下进行反应，但是反应也可以在惰性气氛，例如 N_2 或 Ar（当 M 是 Fe）下进行。流量根据炉子的大小和保持该气氛所需的量来确定。在一较高的温度下使反应混合物保留一段足以形成反应产物的时间。然后，将小片冷却到环境温度。试样的冷却速率也可以改变。

在步骤 2 中， $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ 活性材料通过步骤 1 中制备的 LiMPO_4 前体与锂盐，较佳是氟化锂 LiF 的反应制备。或者，所述前体可以包括除卤化物之外的锂盐（例如，碳酸锂）和除氟化锂之外的卤化物材料（例如，氟化铵）。首先用钵和碾槌预混合步骤 2 中所用的前体，直到它们均匀地分散。然后，例如使用手动压片机和直径约 1.5" 的模具将它们制成小片。所得的小片较佳约 5mm 厚，并且均匀。然后，将小片送入控温箱式炉，并且在较佳约 $2^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速率下加热至约 800°C 的最终温度。整个反应在流动的氩气氛中进行。在将小片从箱式炉中除去之前，先将其冷却至室温。如上所述，冷却小片的速度看上去对产物没有直接影响。

实施例 1-6 和 8 示出了上述两步反应法，而实施例 7 和 11-13 示出了一步的方法。实施例 9 给出了用来制造本发明的含钠活性材料的两步工序。

本发明的另一个实施方式是混合的金属锂氟代磷酸盐化合物的制备。实施例 6 示出了两步反应得到的通式 $\text{Li}_2\text{M}'_x\text{M}''_{1-x}\text{PO}_4\text{F}$ （式中 $0 \leq x < 1$ = 表示的化合物。通常，在第一个步骤中，使锂或其它碱金属化合物、至少两种金属化合物、以及磷酸盐化

合物一起反应，以提供混合了锂的金属磷酸盐前体。如同在其它反应中所述，将粉末混合在一起并制成小片。然后，将小片送入通入了流动的惰性气体（如氩气）的控温箱式炉中。再在例如约 2°C/分钟的升温速率下，将试样加热至约 750°C 的最终温度，并在该温度维持 8 个小时或者直到反应产物形成。正如从各个实施例中看到，使用的具体温度根据用来形成前体的初始化合物来确定，但是所述的标准无论如何不是将本发明仅限于这些化合物。具体地，由于在形成前体的过程中会发生碳热还原反应，所以需要使用高温。在将小片加热规定的时间之后，将其冷却至室温。

第二个步骤是混合了锂的金属磷酸盐化合物和碱金属卤化物，如氟化锂的反应。在由混合了锂的金属磷酸盐前体和氟化锂制得小片之后，将小片置于覆盖且密封的镍坩埚之内，并送入箱式炉中。通常，镍坩埚是用于小片的便利的容器，但是也可以使用其它合适的容器，如陶瓷坩埚。然后，将试样快速加热到约 700°C 的最终温度，并在该温度保持约 15 分钟。然后从箱式炉中取出坩埚并冷却至室温。得到本发明的锂化的过渡金属氟代磷酸盐化合物。

除了提供由通式 $\text{Li}_2\text{M}'_x\text{M}''_{1-x}\text{PO}_4\text{F}$ 表示的化合物之外，实施例 8 还提供由通式 $\text{Li}_{1+z}\text{M}'_y\text{M}''_{1-y}\text{PO}_4\text{F}_2$ 表示的非化学计量的混合了金属锂的氟代磷酸盐。在制备非化学计量的通式表示的化合物时，要满足与制备化学计量的通式表示的化合物相同的条件，如实施例 6 所述。在实施例 8 中，锂化的过渡金属磷酸盐前体与氟化锂的摩尔比约为 1.0-0.25。使用铋和碲预混合该前体化合物并制成小片。然后，将小片置于覆盖且密封的坩埚中并输送到箱式炉中。将试样快速加热至约 700°C 的最终温度并保持在约 15 分钟。在制备由通式 $\text{Li}_{1+z}\text{MPO}_4\text{F}_2$ 表示的化合物时采用相似的条件。

回头参阅对氟化锂和金属磷酸盐的反应的描述，较佳的反应温度是约 400°C 或更高，但是低于金属磷酸盐的熔点，更好是约 700°C。较佳是不到一度至约 10°C/分钟，更好是约 2°C/分钟范围内的升温速率下加热前体。达到所需的温度后，将反应保持在反应温度约 10 分钟至几个小时，依选择的反应温度而定。加热也可以在空气气氛下进行，或者视需要在非氧化或惰性气氛中进行。在反应之后，将产物从高温冷却到环境温度（室温，即约 10-40°C）。理想地，冷却速率约为 50°C/分钟。已经发现，在某些情况下，该冷却能够得到最终产物的所需的结构。也可以以约 100°C/分钟的冷却速率对产物淬冷。在某些情况下，优选这样的快速冷却。已经发

现,上述冷却速率范围并不适用于某些情况,因此,所述的冷却速率要求需要改变。

电极:

本发明还提供包含本发明的电极活性材料的电极。在一个优选的实施方式中,本发明的电极包含本发明的电极活性材料、胶粘剂、以及导电碳质材料。

在一个优选的实施方式中,本发明的电极包含:

(a) 约 25-95%, 更好是约 50-90%的活性材料;

(b) 约 2-95%的导电材料(例如炭黑);

(c) 约 3-20%的胶粘剂,用于使所有颗粒材料保持相互接触,但是不使离子导电性下降。

(除非另有说明,本文中的所有份数都是重量份)。较佳地,本发明的正极包含约 50-90%的活性材料,约 5-30%的导电材料,以及余量的胶粘剂。较佳地,本发明的负极包含约 50-95 重量%的导电材料(例如,优选石墨),以及余量的胶粘剂。

本文中使用的导电材料包括炭黑、石墨、粉末状镍、金属颗粒、导电聚合物(例如,以双键的共轭网状物,如聚吡咯和聚乙炔为特征的材料)、以及它们的混合物。较佳地,本文中使用的胶粘剂包含聚合物材料和适用于形成结合多孔复合物的可提取的增塑剂。优选的胶粘剂包括:卤化烃聚合物(如偏二氯乙烯和聚二氯-1,4-亚苯基乙烯)、氟化聚氨酯、氟化环氧树脂、氟化丙烯酸树脂、卤化烃聚合物的共聚物、环氧树脂、三元乙丙橡胶(EPDM)、聚偏二氟乙烯(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、以及它们的混合物。

在一个优选的制备电极的方法中,将电极活性材料与聚合物胶粘剂化合物、溶剂、增塑剂、以及任选的导电材料混合成为浆液。适当地搅拌活性材料浆液,然后用刮刀将其薄薄地施加在基底上。该基底可以是可移动的基底或功能性基底,如附着在电极膜的一个面上的集电器(例如,金属网或筛网层)。在一个实施方式中,施加热或辐射,从电极膜上蒸发除去溶剂,剩下固体残余物。将热和压力施加在膜上以使其烧结并轧压,从而使其进一步密实。在另一个实施方式中,可以在适当的温度下对膜空气干燥,以得到共聚组合物的自撑膜。如果基底是可移动的,则将其从电极膜上除去,并进一步层压到集电器上。

使用任一类型的基底，在装入电池之前都需要除去剩余的增塑剂。

电池：

本发明的电池包括：

- (a) 第一电极，它包含本发明的活性材料；
- (b) 第二电极，它是所述第一电极的对电极；
- (c) 位于所述两个电极之间的电解质。

本发明的电极活性材料可以构成负极、正极、或者构成这两者。较佳地，所述电极活性材料包含在正极中。

第二电极（对电极）的活性材料是与本发明的电极活性材料相容的任意材料。在电极活性材料构成正极的情况下，负极可以包含现有技术中已知的与负极材料相容的任意材料，包括锂，锂合金，如锂与铝、汞、锰、铁、锌的合金，以及插入负极，如使用碳、氧化钨、以及它们的混合物的那些负极。在一个优选的实施方式中，负极包含：

- (a) 约 0-95%，较佳是约 25-95%，更好是约 50-90%的插入材料；
- (b) 约 2-95%的导电材料（例如，炭黑）；
- (c) 约 3-20%的胶粘剂，用于使所有颗粒材料保持相互接触，但是不使离子导电性下降。

在一个特别优选的实施方式中，负极包含约 50-90%的选自活性材料的插入材料，所述活性材料选自金属氧化物（特别是过渡金属氧化物）、金属硫属元素化合物、以及它们的混合物。在另一个优选的实施方式中，负极不含插入的活性材料，但是导电材料包含插入基质，如碳、石墨、焦炭、内消旋碳、以及它们的混合物。一种优选的负极插入材料是碳，如焦炭或石墨，它能形成化合物 Li_xC 。本文中使用的插入负极描述在颁发于 1997 年 12 月 23 日的美国专利 5,700,298（Shi 等人）、颁发于 1998 年 1 月 27 日的美国专利 5,712,059（Barker 等人）、颁发于 1998 年 11 月 3 日的美国专利 5,830,602（Barker 等人）、以及颁发于 2000 年 8 月 15 日的美国专利 6,103,419（Saidi 等人）中，所有这些专利在本文中引用作为参考。

在一个电极活性材料构成负极的优选的实施方式中，正极较佳地包含：

- (a) 约 25-95%，更好是约 50-90%的活性材料；

(b) 约 2-95% 的导电材料（例如，炭黑）；

(c) 约 3-20% 的胶粘剂，用于使所有颗粒材料保持相互接触，但是不使离子导电性下降。

这些正极中使用的活性材料包括本发明的电极活性材料，以及金属氧化物（特别是过渡金属氧化物）、金属硫属元素化合物、以及它们的混合物。其它的活性材料包括锂化的过渡金属氧化物，如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、以及混合的过渡金属氧化物，如 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ，式中 $0 < x < 1$ 。另一种优选的活性材料包括以具有结构 LiMn_2O_4 的组合物作为例子的锂化的尖晶石活性材料，以及如描述在颁发于 2001 年 2 月 6 日的美国专利 6,183,718（Barker 等人）中表面处理的尖晶石，该专利在本文中引用作为参考。也可以使用上述活性材料中的任意两种或多种的混合物。或者，正极还包含颁发于 1999 年 2 月 9 日的美国专利 5,869,207 中描述的用来防止电极降解的碱性化合物，该专利在本文中引用作为参考。

本发明的电池还包含适宜的电解质，它使得离子在正极与负极之间能输送。较佳地，电解质是具有高离子导电性，并且具有防止在存储过程中自我放电的隔绝性能的材料。电解质可以是液体或固体。固体电解质宜包含含有离子性导电介质的聚合物基质。液体电解质宜包含形成离子性导电液体的溶剂和碱金属盐。

一个优选的实施方式是固体聚合物电解质，它包含由通过聚合有机或无机单体（或者它们的部分聚合物）形成电解质相容材料的固体聚合物基质，并且当其与电解质的其它组分结合时，得到固态电解质。适宜的固体聚合物基质包括本领域熟知的那些，和由有机聚合物、无机聚合物或形成单体的固体基质，以及由形成单体的固体基质的部分聚合物形成的固体基质。

聚合物电解质基质包含盐，通常是无机盐，它通过溶剂载体均匀地分散在基质中。较佳地，溶剂是加入电解质中的低分子量的有机溶剂，它可以用来溶解无机离子盐。较佳地，溶剂是任何相容的、相对非挥发的、质子惰性的、相对极性的溶剂，包括碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯（DEC）、二丙基碳酸酯（DPC）、乙基甲基碳酸酯（EMC）、碳酸丁烯酯、 γ -丁内酯、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、内酯、酯、二甲基亚砷、二噁烷、环丁砜、以及它们的混合物。优选的溶剂包括 EC/DMC、EC/DEC、EC/DPC 和 EC/EMC。较佳地，无机离子盐是锂盐或钠盐，例如 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiAlCl_4 、 LiBr 、以及

它们的混合物，优选毒性小的盐。

盐的含量较佳为约 5-65%、更好是约 8-35%。一个优选的实施方式是 EC:DMC:LiPF₆ 的重量比约为 60:30:10 的混合物。本文中使用的电解质组合物描述在颁发于 1995 年 5 月 23 日的美国专利 5,418,091 (Gozdz 等人)、颁发于 1996 年 4 月 16 日的美国专利 5,508,130 (Golovin 等人)、颁发于 1996 年 7 月 30 日的美国专利 5,541,020 (Golovin 等人)、颁发于 1997 年 4 月 15 日的美国专利 5,620,810 (Golovin 等人)、颁发于 1997 年 7 月 1 日的美国专利 5,643,695 (Barker 等人)、颁发于 1997 年 1 月 27 日的美国专利 5,712,059 (Barker 等人)、颁发于 1998 年 12 月 22 日的美国专利 5,851,504 (Barker 等人)、颁发于 2001 年 2 月 1 日的美国专利 6,020,087 (Gao)、以及颁发于 2000 年 8 月 15 日的美国专利 6,103,419 (Saidi 等人) 中，所有这些专利在本文中引用作为参考。

另外，电解质包括一隔板，或者被一隔板膜所包围。该隔板允许离子迁移通过膜，同时仍旧提供对两个电极之间电荷的分隔，以防止短路。较佳地，该隔板还能阻止在电池中温度的升高，温度的升高是由于非受控的反应引起的，较好是通过高温下的降解来提供无穷大的电阻，防止进一步的非受控反应。在一个优选的实施方式中，电解质的聚合物基质可以含有附加的聚合物（隔板）或原始的聚合物基质本身可用作隔板，提供负极与正极之间所需的物质分隔。

优选的电解质隔板膜包含约两部分的聚合物，以一部分的优选的热解法氧化硅计。导电溶剂可包含任意数量的适宜的溶剂和盐。理想的溶剂和盐描述在颁发于 1997 年 7 月 1 日的美国专利 5,643,695 (Barker 等人) 和颁发于 1995 年 5 月 23 日的美国专利 5,418,091 (Gozdz 等人) 中，这些专利在本文中引用作为参考。一个优选的实施方式是 EC:DMC:LiPF₆ 的重量比约为 60:30:10 的混合物。

隔板膜元件通常是聚合物，由包含共聚物的组合物制备。优选的组合物是 75-92% 的偏二氟乙烯和 8-25% 的六氟丙烯共聚物（购自 Atochem North America 公司，商品名为 Kynar FLEX），以及有机溶剂增塑剂。该共聚组合物优选用于制备电极膜元件，因为随后的层压界面相容性可以保证。增塑剂可以是通常用作电解质盐所用溶剂的各种有机化合物中的一种，例如，碳酸丙烯酯或碳酸乙烯酯，以及这些化合物的混合物。优选高沸点的增塑剂化合物，如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯和磷酸三丁氧基乙酯。可以使用无机添加剂，如热解

法氧化铝或硅烷化的热解法氧化铝以提高隔板膜的物理强度和熔体粘度，并且，在某些组合物中，用来提高随后的电解质溶液的吸收程度。

优选的电池包含一层压电池结构，该结构包含一负极层、一正极层以及位于负极层与正极层之间的电解质/隔板。负极和正极包含一集电器。优选的集电器是集电铜箔，最好呈开口筛网的形式。集电器连接在外部集电器接头上。这种结构公开于，例如颁发于1990年5月15日的美国专利4,925,752（Fauteux 等人）、颁发于1991年4月30日的美国专利5,011,501（Shackle 等人）以及颁发于1994年7月5日的美国专利5,326,653（Chang）中，所有这些专利在本文中引用作为参考。在一个包含多个电化学池的电池的实施方式中，多个负极接头较佳地焊接在一起并连接在镍导线上。正极接头以类似的方法焊接并连接在焊接的导线上，由此各个接头形成外荷载所用的极化的入口部位。

电池结构的层压通过常规方法，通过在约120-160°C的温度下在两个金属板之间的压制来形成。在层压之后，电池材料存储可以仍含有残留的增塑剂，或者用选择性低沸点溶剂萃取出增塑剂之后成为干燥的片存储。增塑剂萃取剂不是关键性的，通常使用甲醇或醚。

在一个优选的实施方式中，电极膜包含分散在聚合物胶粘剂基质中的电极活性材料（例如，插入材料，如碳或石墨，或者插入化合物）。较佳地，电解质/隔板膜是已增塑的共聚物，包含聚合物隔板和用于离子输送的适宜的电解质。电解质/隔板设置在电极元件上，并且用正电极膜覆盖，所述正电极膜包含在其聚合物胶粘剂基质中细分散的锂插入化合物的组合物。加上集电铝箔或筛网就完成了安装。一个保护性的包装材料覆盖所述电池，能防止空气和湿气的渗透。

在另一个实施方式中，可以用铜集电器、负电极、电解质/隔板、正电极、以及铝集电器来制备多池的电池结构。这些集电器元件的接头就是电池结构的相应末端。

在一个优选的锂离子电池的实施方式中，用正电极膜覆盖铝箔或筛网的集电器层，分别制备成为插入电极组合物的分散液所涂布的层。较佳地，对插入化合物，如本发明的在共聚物基质溶液中呈粉末形式的活性材料进行干燥，形成正电极。形成电解质/隔板膜作为包含含VdF:HFP共聚物的溶液的组合物干燥涂层，然后将增塑剂覆盖在正电极膜上。形成作为分散在VdF:HFP共聚物基质溶液中的粉末状

碳或其它负极材料的干燥涂层的负电极膜，类似地覆盖在隔板膜层上。将铜集电器箔或筛网覆盖在负电极层上，从而完成了电池的装配。因此，VdF:HFP 共聚组合物用作所有主要电池部件、正电极膜、负电极膜、以及电解质/隔板膜中的胶粘剂。然后，在压力下加热组装好的各部件，以达到在增塑的共聚物基质电极与电解质组分之间的热熔结合，并达到与集电器筛网的结合，由此形成有效的电池层压件。这样就制得了基本上单一的并且柔性的电池结构。

包含本发明中使用的电极、电解质和其它材料的电池描述在以下文件中，所有这些文件在本文中引用作为参考：颁发于1987年5月26日的美国专利4,668,595（Yoshino 等人）、颁发于1988年12月20日的美国专利4,792,504（Schwab 等人）、颁发于1989年5月16日的美国专利4,830,939（Lee 等人）、颁发于1980年6月19日的美国专利4,935,317（Fauteaux 等人）、颁发于1991年2月5日的美国专利4,990,413（Lee 等人）、颁发于1991年8月6日的美国专利5,037,712（Shackle 等人）、颁发于1993年11月16日的美国专利5,262,253（Golovin 等人）、颁发于1994年4月5日的美国专利5,300,373（Shackle 等人）、颁发于1995年3月21日的美国专利5,399,447（Chaloner-Gill 等人）、颁发于1995年5月2日的美国专利5,411,820（Chaloner-Gill）、颁发于1995年7月25日的美国专利5,435,054（Tonder 等人）、颁发于1995年10月31日的美国专利5,463,179（Chaloner-Gill 等人）、颁发于1996年1月9日的美国专利5,482,795（Chaloner-Gill）、颁发于1995年9月16日的美国专利5,660,948（Barker）、以及颁发于2001年10月23日的美国专利6,306,215（Larkin）。优选的电解质基质包含有机聚合物，包括VdF:HFP。使用VdF:HFP进行浇注、层压及形成电池的例子描述在颁发于1995年5月23日的美国专利5,418,091（Gozdz 等人）、颁发于1995年10月24日的美国专利5,460,904（Gozdz 等人）、颁发于1995年10月10日的美国专利5,456,00（Gozdz 等人）、以及颁发于1996年7月30日的美国专利5,540,741（Gozdz 等人）中，所有这些专利在本文中引用作为参考。

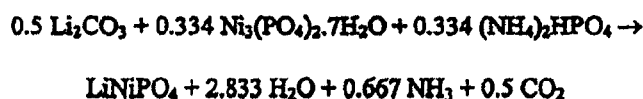
电化学池的结构一般由电解质相来决定。液体电解质电池通常具有园筒形的形状，有个厚的保护性罩壳以防止内部液体的泄漏。与固体电解质电池相比，液体电解质电池体积更大，这是由于液相以及延伸的密封罩壳的缘故。固体电解质电池可以小型化，能制成薄膜形状。这种性能使得在形成电池及构造接收设备时可以有

大得多的灵活性。固态聚合物电解质电池可以形成平板或棱柱形（矩形）包装，可以对其进行改变以适应设计阶段过程中保持在电子装置中的空隙空间中。

以下的一些非限制性的实施例将说明本发明的组合物和方法。

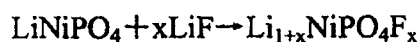
实施例 1

包含对通式 $\text{Li}_{1+x}\text{NiPO}_4\text{F}_x$ 有代表性的 $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ 的电极活性材料按以下方法制备。首先，根据以下反应方程式制备 LiNiPO_4 前体。



使用钵和碾槌制备 36.95g (0.5mol) Li_2CO_3 、164.01g (0.334mol) $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 44.11g (0.334mol) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 的混合物。将该混合物制成小片，并送入通有环境空气气流的箱式炉中。在约 2°C/分钟的升温速率下将混合物加热至约 800°C 的最终温度，并保持在该温度 16 小时。然后，将产物冷却至环境温度（约 21°C）。

然后，由 LiNiPO_4 前体制备 $\text{Li}_{1+x}\text{NiPO}_4\text{F}_x$ 。在实施例中 x 为 1.0，使制得的活性材料由通式 $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ 表示。该材料根据以下反应方程式制得：

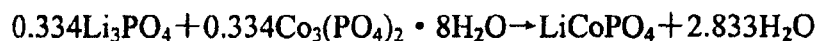


当 x 为 1 时，使用钵和碾槌制备 160.85g (1mol) LiNiPO_4 和 25.94g (1mol) LiF 的混合物。将该混合物制成小片，并送入通有氩气流的控温箱式炉中。在约 2°C/分钟的升温速率下将混合物加热至约 850°C 的最终温度。然后，将产物冷却至环境温度（约 20°C）。

制备包含 $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ 电极活性材料的正极，它包含 80% 的电极活性材料、8% 的 Super P 碳和 12% 的 KYNAR[®] 胶粘剂（KYNAR[®] 是市售 PVdF:HFP 共聚物，用作胶粘剂材料）。制造包含所述正极、锂金属负极和电解质的电池，所述电解质包含 1 摩尔溶解在 EC 和 DMC 的重量比为 2:1 的混合物中的 LiPF_6 。

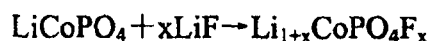
实施例 2

包含 $\text{Li}_{1+x}\text{CoPO}_4\text{F}_x$ 的电极活性材料按以下方法制备。首先，根据以下反应方程式制备 LiCoPO_4 前体。



使用钵和碾槌制备 38.6g (0.334mol) Li_3PO_4 和 170.29g (0.334mol) $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的混合物。将该混合物制成小片, 并送入通有环境空气气流的箱式炉中。在约 2°C/分钟的升温速率下将混合物加热至约 800°C 的最终温度, 并保持在约 8 小时。然后, 将产物冷却至约 25°C。

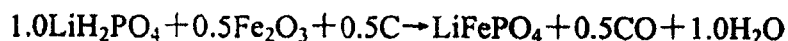
然后, 根据以下方程式由 LiCoPO_4 前体制备 $\text{Li}_{1+x}\text{CoPO}_4\text{F}_x$ 。



当 x 为 1.0 时, 使用钵和碾槌制备 160.85g (1mol) LiCoPO_4 和 25.94g (1mol) LiF 的混合物。将该混合物制成小片, 并送入通有氩气流的控温箱式炉中。在约 2°C/分钟的升温速率下将混合物加热至约 750°C 的最终温度。然后, 将产物冷却至环境温度 (约 21°C)。

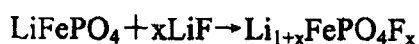
实施例 3

包含 $\text{Li}_{1+x}\text{FePO}_4\text{F}_x$ 的电极活性材料按以下方法制备。首先, 根据以下反应方程式制备 LiFePO_4 前体。



使用钵和碾槌制备 103.93g (1.0mol) LiH_2PO_4 、79.86g (0.5mol) Fe_2O_3 和 12.0g (1.0mol) 碳 (过量 100 重量%) 的混合物。将该混合物制成小片, 并送入通有氩气流的控温箱式炉中。在惰性气氛中以约 2°C/分钟的升温速率将混合物加热至约 750°C 的最终温度, 并保持在约 8 小时。然后, 将产物冷却至室温 (约 20°C)。

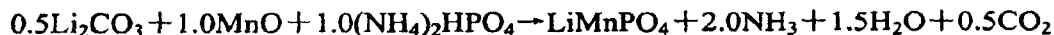
然后, 根据以下方程式由 LiFePO_4 前体制备 $\text{Li}_{1+x}\text{FePO}_4\text{F}_x$ 。



当式中 x 为 1.0 时, 使用钵和碾槌制备 157.76g (1mol) LiFePO_4 和 25.94g (1mol) LiF 的混合物。将该混合物制成小片, 并送入通有氩气流的控温箱式炉中。在惰性气氛中以约 2°C/分钟的升温速率将混合物加热至约 750°C 的最终温度, 并保温约 8 个小时。然后, 将产物冷却至环境温度 (约 18°C)。

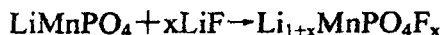
实施例 4

包含 $\text{Li}_{1+x}\text{MnPO}_4\text{F}_x$ 的电极活性材料按以下方法制备, 具体地以 x 为 1.0 作为例子。首先, 根据以下反应方程式制备 LiMnPO_4 前体。



使用钵和碾槌制备 36.95g (0.5mol) Li_2CO_3 、70.94g (1.0mol) MnO 和 132.06g (1.0mol) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 的混合物。将该混合物制成小片，并送入通有氩气流的箱式炉中。在约 2°C/分钟的升温速率下将混合物加热至约 700°C 的最终温度，并保持在约 24 小时。然后，将产物冷却至环境温度。

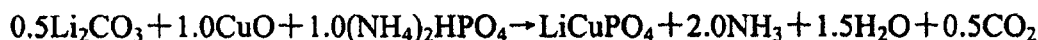
然后，根据以下方程式由 LiMnPO_4 前体制备 $\text{Li}_{1+x}\text{MnPO}_4\text{F}_x$ 。



当 x 为 1.0 时，使用钵和碾槌制备 156.85g (1.0mol) LiMnPO_4 和 25.94g (1.0mol) LiF 的混合物。将该混合物制成小片，并送入通有氩气流的控温箱式炉中。在约 2°C/分钟的升温速率下将混合物加热至约 725°C 的最终温度。然后，将产物冷却至环境温度。

实施例 5

包含 $\text{Li}_{1+x}\text{CuPO}_4\text{F}_x$ 的电极活性材料按以下方法制备。首先，根据以下反应方程式制备 LiCuPO_4 前体。



使用钵和碾槌制备 36.95g (0.5mol) Li_2CO_3 、79.95g (1.0mol) CuO 和 132.06g (1.0mol) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 的混合物。将该混合物制成小片，并送入通有空气气流的箱式炉中。在约 2°C/分钟的升温速率下将混合物加热至约 600°C 的最终温度，并保持在约 8 小时。然后，将产物冷却至环境温度。

然后，根据以下方程式由 LiCuPO_4 前体制备 $\text{Li}_{1+x}\text{CuPO}_4\text{F}_x$ 。

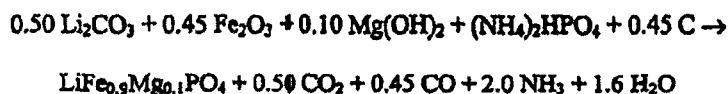


当 x 为 1.0 时，使用钵和碾槌制备 165.48g (1.0mol) LiCuPO_4 和 25.94g (1.0mol) LiF 的混合物，并将该混合物制成小片。将混合物置于覆盖并密封的镍坩锅中并送入箱式炉中。将混合物快速加热 (>50°C/分钟) 至约 600°C 的最终温度，并在该温度保持约 15 分钟。然后，将产物冷却至环境温度。

实施例 6

包含对通式 $\text{A}_{1+x}\text{M}'_{1-b}\text{M}''_b\text{PO}_4\text{F}_x$ 有代表性的 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4\text{F}$ 的电极活性材料

按以下方法制备。首先，根据以下反应方程式制备 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ 前体。



使用钵和碾槌制备 36.95g (0.5mol) Li_2CO_3 、71.86g (0.45mol) Fe_2O_3 、5.83g (0.10mol) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、132.06g (1.0mol) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 10.8g (0.90g-mol, 过量 100%) 碳的混合物。将该混合物制成小片，并送入通有氩气流的控温箱式炉中。在惰性气氛中，以约 2°C/分钟的升温速率将混合物加热至约 750°C 的最终温度，并保持在约 8 小时。然后，将产物冷却至环境温度（约 22°C）。

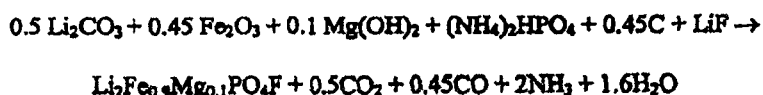
然后，根据以下方程式由 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ 前体制备 $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4\text{F}_x$ ，式中 x 为 1.0。



使用钵和碾槌制备 1.082g $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ 和 0.181g LiF 的混合物。将该混合物制成小片，置于覆盖并密封的镍坩锅中，并送入在惰性（氩气）气氛中的控温箱式炉中。在惰性气氛中，将混合物快速加热至 700°C 的最终温度，并在该温度保持约 15 分钟。然后，将产物冷却至环境温度（约 21°C）。

实施例 7

根据以下可替换的反应方程式制备由通式 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4\text{F}$ 表示的电极活性材料。



在该实施例中，实施例 6 的产物由含有碱金属化合物、两种不同的金属源、磷酸盐化合物和碱金属卤化物（由氟化锂作为例子）初始材料一步制得。将反应方程式中示出的初始材料按摩尔量混合并制成小片。以 2°C/分钟的升温速率在炉子中将试样加热到 750°C 的最终温度，并在该温度保持 8 个小时。在该温度下，一氧化碳是由碳形成的占统治地位的材料。

实施例 8

根据以下可替换的反应方程式制备包含通式 $\text{Li}_{1.25}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4\text{F}_{0.25}$ 的电极活性材料。



当 x 为 0.25 时, 预混合 1.082g $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ (实施例 6 中制备) 和 0.044g LiF , 并将其制成小片, 送入炉子中并加热到 700°C 的最终温度, 并在该温度下保持 15 分钟。将试样冷却并从炉子中取出。几乎没有记录到反应中的重量损失, 与氟化锂全部加入磷酸盐结构中制得由通式 $\text{Li}_{1.25}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4\text{F}_{0.25}$ 表示的活性材料一致。

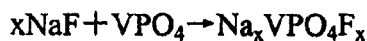
实施例 9

包含 $\text{Na}_{1.2}\text{VPO}_4\text{F}_{1.2}$ 的电极活性材料按以下方法制备。在第一步中, 通过金属氧化物的碳热还原制备金属磷酸盐, 这里以五氧化二钒为例。碳热还原的整个反应方程式如下。



使用 31.5g VPO_5 、39.35g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 4.5g 碳 (过量 10%)。使用钵和碾槌预混合各前体, 然后将其制成小片。将小片送入通有流动的空气气氛的炉子中。以 $2^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速率将试样加热到 300°C 的最终温度, 并在该温度保持 3 个小时。将试样冷却至室温, 从炉子中取出回收、再次混合和再次制成小片。将小片送入具有氩气氛的炉子中。以 $2^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速率将试样加热到 750°C 的最终温度, 并在该温度保持 8 个小时。

在第二步中, 根据以下反应方程式, 使第一步中制得的磷酸钒与碱金属卤化物 (以氟化钠为例) 反应。



使用 5.836g VPO_4 和 1.679g NaF 。使用钵和碾槌预混合前体, 然后将其制成小片。将小片送入通有流动的氩气氛的炉子中, 以 $2^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速率将试样加热到 750°C 的最终温度, 并在该温度保持 1 个小时。将试样冷却至室温, 从炉子中取出。

为了制备 $\text{Na}_{1.2}\text{VPO}_4\text{F}_{1.2}$, 用比先前的反应中过量 20 重量% 的氟化钠重复反应。如前述用钵和碾槌预混合前体。将试样加热到 700°C 的最终温度, 并在该温度保持 15 分钟。将试样冷却至室温并从炉子中取出。在反应过程中只有很小的重量损失,

这表明几乎全部 NaF 都参加了反应。

为了制备由通式 $\text{Na}_{1.2}\text{VPO}_4\text{F}_{1.2}$ 表示的活性材料，用比第一步反应中过量约 50 质量%的氟化钠重复反应。将试样在 700°C 加热 15 分钟，冷却，并从炉子中取出。

实施例 10

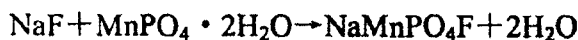
包含作为通式 $\text{A}_x\text{MPO}_4\text{Z}_x$ 的例子 $\text{Na}_x\text{CrPO}_4\text{F}_x$ 表示的化合物的电极活性材料根据以下反应方程式制备。



使用铋和碲混合初始材料并制成小片，置于炉子中加热至 800°C，并在该温度下保持 6 个小时。

实施例 11

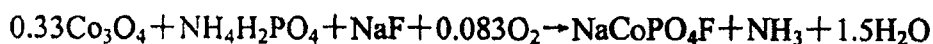
根据以下反应方程式制备包含 NaMnPO_4F 的电极活性材料。



对该反应， MnPO_4 可以通过碳热还原由 Mn_2O_5 方便地制备。混合 1.87g $\text{MnPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 0.419g NaF，制成小片，并置于炉子中加热至 500°C 的最终温度，在该温度下保持 15 分钟。

实施例 12

根据以下反应方程式制备包含 NaCoPO_4F 的电极活性材料。



该活性材料在氧化的条件下制备，其中最终产物中的金属具有比初始材料中的金属高的氧化态。混合 3g Co_3O_4 、1.57g NaF 和 4.31g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ，制成小片，并加热至 300°C 的最终温度，在该温度下保持 3 个小时。冷却试样，从炉子中取出，再次制成小片，并且回炉加热至 800°C 的最终温度并在该温度下保持 8 个小时。

实施例 13

根据以下反应方程式制备包含 $\text{Li}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{VPO}_4\text{F}$ 的电极活性材料。

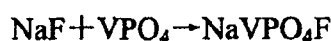


作为对使用碱性氟化物的替换,也可以使用 VPO_4 与 NH_4F 之间的反应,以及 Li_2CO_3 和 Na_2CO_3 的混合物。

为了制备 $\text{Li}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{VPO}_4\text{F}$, 预混合 1.459g VPO_4 、0.026g LiF 和 0.378g NaF , 制成小片, 并置于炉子中加热至 700°C 的最终温度。在该温度下保持 15 分钟, 随后将试样冷却至室温并从炉子中取出。为了制备 $\text{Li}_{0.95}\text{Na}_{0.05}\text{VPO}_4\text{F}$, 预混合 1.459g VPO_4 、0.246g LiF 和 0.021g NaF , 并按前述步骤置于炉子中加热。

实施例 14

根据以下反应方程式用水热法制备包含 NaVPO_4F 的电极活性材料。



用约 20ml 的去离子水预混合 1.49g VPO_4 和 1.42g NaF , 制成小片, 送入并密封在 Parr 型号 4744 酸蒸解容器中, 该容器是有 Teflon 衬里的不锈钢水热反应容器。将容器置于炉子中, 并以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速率加热至 250°C 的最终温度以产生内压, 在该温度下保持 48 个小时。将试样慢慢地冷却至室温并从炉子中取出用于分析。用去离子水重复清洗产品试样以除去未反应的杂质。然后, 在 250°C 下在通有氩气流体的炉子中干燥试样一小时。

实施例 15

根据以下可用的反应方程式制备由通式 NaVPO_4OH 表示的电极活性材料。



在该实施例中, 重复实施例 14 的反应, 除了使用适当的摩尔量的氢氧化钠代替氟化钠以外。如实施例 14 所述反应是水热法进行的。在较低的反应温度下将羟基加入活性材料中。

实施例 16

根据以下反应方程式制备包含 NaVPO_4F 的电极活性材料。

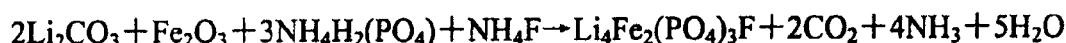


用约 20ml 的去离子水预混合 1.23g VPO_4 、0.31g NH_4F 和 0.45g Na_2CO_3 , 送入并密封在 Parr 型号 4744 酸蒸解容器中, 该容器是有 Teflon 衬里的反应容器。将容

器置于炉子中，加热至 250°C 的最终温度并在该温度下保持 48 个小时。将试样冷却至室温并取出用于分析。用去离子水重复清洗试样以除去未反应的杂质，然后在 250°C 的氩气氛中干燥试样一小时。

实施例 17

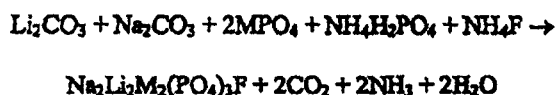
根据以下反应方程式制备由通式 $A_nM_b(PO_4)_3Z_d$ 表示的包含 $Li_4Fe_2(PO_4)_3F$ 的电极活性材料。



这里， M_2O_3 表示 +3 金属氧化物或 +3 金属氧化物的混合物。替代 $2Li_2CO_3$ ，可以使用总计 2 摩尔的碳酸锂、碳酸钠和碳酸钾的混合物来制备具有作为碱金属的锂、钠和钾的类似化合物。将初始材料碱金属碳酸盐、金属或混合金属的 +3 氧化态的氧化物、磷酸二氢铵和氟化铵以粉末状形式表示的化学计量比结合，并且按前面实施例所述混合粉末并制成小片。将小片送入炉子中并加热至约 800°C 的最终温度，在该温度下保持 8 个小时。然后冷却反应混合物并从炉子中取出。

实施例 18

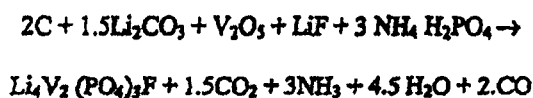
根据以下反应方程式制备包含 $Na_2Li_2M_2(PO_4)_3F$ 的电极活性材料。



按所示的化学计量比混合初始材料，并根据实施例 17 的一般工序反应。这里， MPO_4 表示金属 +3 磷酸盐或金属 +3 磷酸盐的混合物。

实施例 19

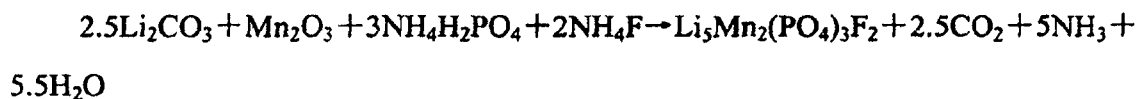
包含对通式 $A_nM_b(PO_4)_3Z_d$ 有代表性的 $Li_4V_2(PO_4)_3F$ 的活性材料的电极活性材料根据以下反应方程式，用碳热还原法来合成。该反应基于碳热还原机理中碳向一氧化碳的转化。



在该反应方程式中，碳过量供给，从而使形成的产物受到其它初始材料的限制。根据实施例 7 所述方法将初始材料混合、制成小片并加热。

实施例 20

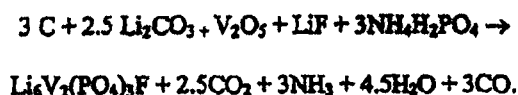
根据以下反应方程式制备包含 $\text{Li}_5\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_2$ 的电极活性材料。



按所示化学计量比混合初始材料，并在与实施例 17-18 类似的条件下反应。该反应表示 +4 氧化态金属加入本发明的含有 3 个磷酸根基团的活性材料中。该反应进行时不发生还原。

实施例 21

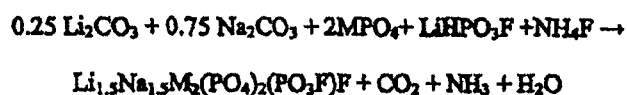
根据以下方程式合成包含 $\text{Li}_6\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 的电极活性材料。



该方程式假定碳热还原反应伴随着一氧化碳的产生。这里再次供给碳过量，在这种情况下将钒 +5 物质一直还原到最低氧化态 +2。要知道的是，在反应中这种还原是可能的，因为反应中有足够的锂，锂以足以中和活性材料的 $(\text{PO}_4)_3\text{F}^{-10}$ 基团的量进入反应产物中。

实施例 22

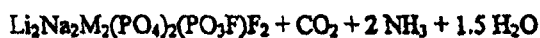
按以下方法制备包含 $\text{Li}_{1.5}\text{Na}_{1.5}\text{M}_2(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_3\text{F})\text{F}$ 的电极活性材料，其中磷酸根基团部分地被单氟单磷酸根取代。该方法与实施例 18 所述的方法类似，除了使用 LiHPO_3F 替代 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 以外。活性材料由以下反应方程式制备：



初始材料以所示摩尔比提供。将粉末状的初始材料混合、制成小片，并置于约 700℃ 的炉子中 1-8 个小时。

在另一个实施方式中，提供额外摩尔量的氟化物，使得反应按以下方程式进

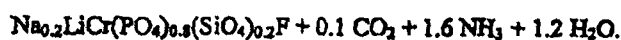
行:



该实施例示出了使用单氟单磷酸盐对磷酸盐的部分取代, 以及通过选择初始材料的摩尔量控制反应产物。

实施例 23

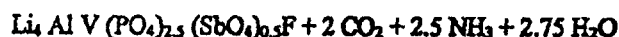
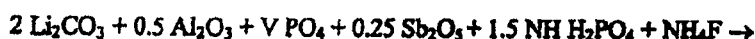
根据以下方程式合成包含 $\text{Na}_{0.2}\text{LiCr}(\text{PO}_4)_{0.8}(\text{SiO}_4)_{0.2}\text{F}$ 的电极活性材料。



按所示摩尔量提供粉末状的初始材料, 将它们混合、制成小片并置于炉子中。将试样加热至 750°C 的最终温度, 并在该温度下保持 4 个小时。

实施例 24

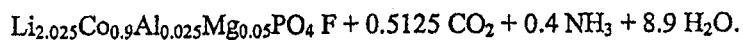
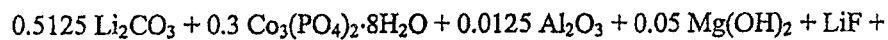
包含对通式 $\text{A}_n\text{M}_1\text{y}^{+3}\text{M}_2\text{z}^{+3}(\text{PO}_4)_z(\text{SbO}_4)_{3-z}\text{F}$ (式中, A 为 Li, n 为 4, M1 为 Al, M2 为 V, M3 为 Mg, y 为 1, z 为 2.5) 有代表性的 $\text{Li}_4\text{AlV}(\text{PO}_4)_{2.5}(\text{SbO}_4)_{0.5}\text{F}$ 的电极活性材料根据以下反应方程式。



按所示摩尔量提供粉末状的初始材料, 将它们混合、制成小片并置于炉子中。将试样加热至 750°C 的最终温度, 并在该温度下保持 4 个小时。

实施例 25

包含 $\text{Li}_{2.025}\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.025}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4\text{F}$ 的电极活性材料按以下方法制备 (该实施例示出了含有锂和三种不同的金属的混合金属活性材料的合成, 其中两种金属呈 +2 氧化态, 一种金属呈 +3 氧化态)。A 为 Li, a 为 2.025, M1 为 Co, M2 为 Al, M3 为 Mg, 该反应根据以下方程式进行。



按所示摩尔量提供粉末状的初始材料，将它们混合、制成小片并置于 750℃ 的炉子中 4 个小时，以制得反应产物。

本文中描述的实施例和其它实施方式只是例举，并不构成对本发明的组合物和方法的全部范围的限制。在本发明的范围内，可以对本发明的具体实施方式、材料、组合物和方法进行等价的改变、修改和变化，会得出类似的结果。