



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107810571 B

(45) 授权公告日 2021.12.10

(21) 申请号 201680037170.4

D·约翰逊

(22) 申请日 2016.06.08

(74) 专利代理机构 北京博思佳知识产权代理有限公司 11415

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107810571 A

代理人 林祥

(43) 申请公布日 2018.03.16

(51) Int.CI.

(30) 优先权数据

H01M 4/58 (2010.01)

62/185,457 2015.06.26 US

H01M 4/136 (2010.01)

62/294,888 2016.02.12 US

H01M 10/052 (2010.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C01B 25/45 (2006.01)

2017.12.25

B82Y 30/00 (2011.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/036473 2016.06.08

(56) 对比文件

US 2015/0180022 A1, 2015.06.25

(87) PCT国际申请的公布数据

US 2015/0180022 A1, 2015.06.25

W02016/209626 EN 2016.12.29

CN 102625959 A, 2012.08.01

(73) 专利权人 A123系统有限责任公司

US 2012/0199784 A1, 2012.08.09

地址 美国马萨诸塞州

KR 10-0962053 B1, 2010.06.08

(72) 发明人 许传经 M·哈穆德

US 2004/0126300 A1, 2004.07.01

J·M·拉弗莱斯特 李孝真

US 2008/0305256 A1, 2008.12.11

审查员 严薇

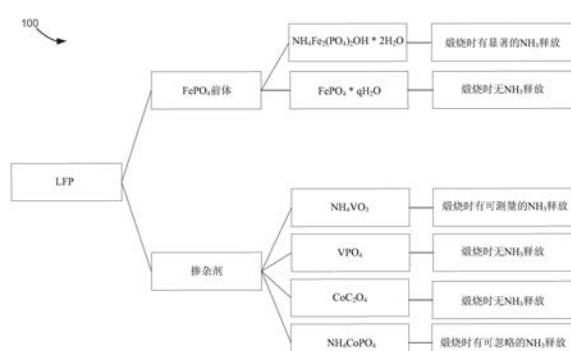
权利要求书3页 说明书16页 附图27页

(54) 发明名称

用于高功率应用的纳米级孔结构阴极和材料合成方法

(57) 摘要

公开了一种用于电极中的磷酸铁锂电化学活性材料及其相关方法和系统。在一个实施例中，提供了一种用于电极中的磷酸铁锂电化学活性材料，包括含钒的掺杂剂和可选的含钴的共掺杂剂。



1. 一种用于电化学储能装置的电极中的磷酸铁锂电化学活性材料,所述磷酸铁锂电化学活性材料包括:

1.000-1.050:1的磷酸盐与铁摩尔比;

包含钒的掺杂剂;和

1.000-1.040:1的总的非锂金属与磷酸盐摩尔比;

其中,所述磷酸铁锂电化学活性材料的表面积由具有确定的孔结构的初级颗粒和二级颗粒所贡献,使得所述磷酸铁锂电化学活性材料具有孔大小分布;

所述磷酸铁锂电化学活性材料由纯相 $\text{FePO}_4 \cdot q\text{H}_2\text{O}$ 合成,其中q为0至2;

所述磷酸铁锂电化学活性材料显示出在2.5nm孔宽度下与由淡磷铵铁石前体合成的磷酸铁锂材料相比较大的孔体积。

2. 根据权利要求1所述的磷酸铁锂电化学活性材料,其特征在于,所述钒掺杂剂处于三价态。

3. 根据权利要求1所述的磷酸铁锂电化学活性材料,其特征在于,所述磷酸铁锂电化学活性材料对应于式 $\text{Li}_z\text{Fe}_{(1-x-y)}\text{V}_x\text{Co}_y\text{PO}_4$,其中,x大于或等于0,y大于或等于0,且z大于或等于1。

4. 根据权利要求1所述的磷酸铁锂电化学活性材料,其特征在于,所述磷酸铁锂电化学活性材料包括所述钒掺杂剂和钴共掺杂剂。

5. 根据权利要求4所述的磷酸铁锂电化学活性材料,其特征在于,所述钒掺杂剂由钒被认为是对应的阳离子的氧阴离子物种所贡献。

6. 根据权利要求5所述的磷酸铁锂电化学活性材料,其特征在于,所述氧阴离子物种是氧化物、碳酸盐、草酸盐、磷酸盐或其他这样的来源。

7. 根据权利要求5或6所述的磷酸铁锂电化学活性材料,其特征在于,所述物种是磷酸钒(VPO_4)、偏钒酸铵(NH_4VO_3)或两者的组合。

8. 根据权利要求4所述的磷酸铁锂电化学活性材料,其特征在于,所述钴共掺杂剂由钴被认为是对应的阳离子的氧阴离子物种所贡献。

9. 根据权利要求8所述的磷酸铁锂电化学活性材料,其特征在于,所述氧阴离子物种是氧化物、碳酸盐、草酸盐、磷酸盐或其他这样的来源。

10. 根据权利要求8或9所述的磷酸铁锂电化学活性材料,其特征在于,所述物种是草酸钴(CoC_2O_4)、磷酸钴铵(NH_4CoPO_4)或两者的组合。

11. 根据权利要求4所述的磷酸铁锂电化学活性材料,其特征在于,钒掺杂剂前体具有式 VPO_4 ,且钴掺杂剂前体具有式 NH_4CoPO_4 。

12. 根据权利要求4所述的磷酸铁锂电化学活性材料,其特征在于,钒掺杂剂前体具有式 VPO_4 ,且钴掺杂剂前体具有式 CoC_2O_4 。

13. 根据权利要求4所述的磷酸铁锂电化学活性材料,其特征在于,钒掺杂剂前体具有式 NH_4VO_3 ,并且钴掺杂剂前体具有式 NH_4CoPO_4 。

14. 根据权利要求4所述的磷酸铁锂电化学活性材料,其特征在于,钒掺杂剂前体具有式 NH_4VO_3 ,并且钴掺杂剂前体具有式 CoC_2O_4 。

15. 根据权利要求4所述的磷酸铁锂电化学活性材料,其特征在于,所述钒掺杂剂以0至5摩尔%存在,且所述钴共掺杂剂以0.0至1.0摩尔%存在。

16. 根据权利要求4所述的磷酸铁锂电化学活性材料,其特征在于,所述钒掺杂剂以2至4摩尔%存在,且所述钴共掺杂剂以0.0至0.5摩尔%存在。

17. 根据权利要求1所述的磷酸铁锂电化学活性材料,其特征在于,所述磷酸铁锂材料包含25至35m²/g的表面积。

18. 根据权利要求1所述的磷酸铁锂电化学活性材料,其特征在于,所述磷酸铁锂电化学活性材料显示出在20nm孔宽度下与由淡磷铵铁石前体合成的磷酸铁锂材料相比较小的孔体积。

19. 根据权利要求18所述的磷酸铁锂电化学活性材料,其特征在于,所述初级颗粒的直径为25至150nm。

20. 根据权利要求18所述的磷酸铁锂电化学活性材料,其特征在于,所述初级颗粒的直径小于80nm。

21. 根据权利要求18所述的磷酸铁锂电化学活性材料,其特征在于,大于50%的孔体积归因于直径小于15nm的孔。

22. 根据权利要求18所述的磷酸铁锂电化学活性材料,其特征在于,累积孔体积大于0.08cm³/g。

23. 一种形成用于电化学储能装置的电极中的磷酸铁锂电化学活性材料的方法,所述方法包括:

(a) 在溶剂中以铁含量为至少28wt%且磷酸盐与铁摩尔比为1.000-1.040:1将钒掺杂剂源、锂源、碳源、和磷酸铁源混合以形成浆料;

(b) 研磨所述浆料;

(c) 干燥所述研磨过的浆料以形成磷酸铁锂前体粉末;和

(d) 焙烧所述干燥的、研磨过的浆料以获得所述磷酸铁锂电化学活性材料,其中,所述磷酸铁锂电化学活性材料包括部分替代晶格结构中的Fe的钒掺杂剂,1.000-1.050:1的磷酸盐与铁摩尔比以及1.000-1.040:1的总的非锂金属与磷酸盐摩尔比;

其中,所述磷酸铁锂电化学活性材料的表面积由具有确定的孔结构的初级颗粒和二级颗粒所贡献,使得所述磷酸铁锂电化学活性材料具有孔大小分布;

所述磷酸铁源为纯相FePO₄*qH₂O,其中q为0至2;

所述磷酸铁锂电化学活性材料显示出在2.5nm孔宽度下与由淡磷铵铁石前体合成的磷酸铁锂材料相比较大的孔体积。

24. 根据权利要求23所述的方法,其特征在于,所述磷酸铁锂电化学活性材料具有25m²/g至35m²/g范围内的表面积、在1.0g/mL至1.4g/mL范围内的振实密度、大于150mAh/g的FCC和大于140mAh/g的10C放电容量。

25. 根据权利要求23所述的方法,其特征在于,所述钒掺杂剂由钒被认为是对应的阳离子的氧阴离子前体物种所贡献。

26. 根据权利要求25所述的方法,其特征在于,所述氧阴离子前体物种是氧化物、碳酸盐、草酸盐、磷酸盐或其他这样的来源。

27. 根据权利要求25或26所述的方法,其特征在于,所述钒掺杂剂源是磷酸钒(VO₄)、偏钒酸铵(NH₄VO₃)或其组合。

28. 根据权利要求23所述的方法,其特征在于,钴共掺杂剂与所述钒掺杂剂源、所述锂

源、所述碳源、和所述磷酸铁源在所述溶剂中混合以形成所述浆料；

其中，所述钒掺杂剂源和/或所述钴共掺杂剂部分替代所述磷酸铁锂电化学活性材料的晶格结构中的Fe。

29. 根据权利要求28所述的方法，其特征在于，所述钴共掺杂剂是草酸钴(CoC_2O_4)、磷酸钴铵(NH_4CoPO_4)或其组合。

30. 根据权利要求23或28所述的方法，其特征在于，氨排放源限于所述钒掺杂剂、所述钴共掺杂剂或其组合。

31. 根据权利要求30所述的方法，其特征在于，所述氨排放基本为零。

32. 根据权利要求23所述的方法，其特征在于，所述磷酸铁源包括六方晶体结构。

33. 根据权利要求23所述的方法，其特征在于，所述磷酸铁锂前体粉末包括在75°C至125°C、175°C至250°C和275°C至425°C三个温度范围内具有可观察到的峰的差热重量损失曲线。

34. 根据权利要求33所述的方法，其特征在于，所述275°C至425°C的温度范围包含双峰，其中，在所述范围内的较低温度下记录的峰值包括比与在同一范围内的较高温度下记录的峰值相关的峰高度更优越的峰高度，并且其中没有高于500°C的显著的峰。

35. 根据权利要求34所述的方法，其特征在于，来自所述磷酸铁锂前体粉末的总热质量损失小于40%。

36. 根据权利要求28所述的方法，其特征在于，所述钒掺杂剂以2摩尔%至4摩尔%存在，并且所述钴共掺杂剂以0.0至0.5摩尔%存在。

37. 根据权利要求23所述的方法，其特征在于，所述方法导致在-20°C针对20mAh双层软包电池所测量的小于9欧姆的DCR。

38. 根据权利要求23所述的方法，其特征在于，所述磷酸铁锂电化学活性材料显示出在20nm孔宽度下与由淡磷铵铁石前体合成的磷酸铁锂材料相比较小的孔体积。

39. 一种电化学储能装置，包括：

具有电化学活性材料层的正极，所述电化学活性材料层包括具有1.000-1.040:1的总的非锂金属与磷酸盐摩尔比的掺杂有钒和钴的磷酸铁锂电化学活性材料，其中，所述电化学活性材料的表面积由具有确定的孔结构的初级颗粒和二级颗粒所贡献，使得所述磷酸铁锂电化学活性材料具有孔大小分布，所述电化学活性材料由纯相 $\text{FePO}_4 \cdot q\text{H}_2\text{O}$ 合成，其中q为0至2，所述电化学活性材料显示出在2.5nm孔宽度下与由淡磷铵铁石前体合成的磷酸铁锂材料相比较大孔体积；

负极；

支持离子在所述正极和所述负极之间来回运动的离子电解质溶液，以及使所述正极和所述负极电隔离的多孔间隔物。

40. 根据权利要求39所述的电化学储能装置，其特征在于，所述正极包括1.001-1.020:1的总的非锂金属与磷酸盐摩尔比。

41. 根据权利要求39所述的电化学储能装置，其特征在于，所述正极包括1.0025-1.005:1的总的非锂金属与磷酸盐摩尔比。

42. 根据权利要求39所述的电化学储能装置，其特征在于，所述磷酸铁锂电化学活性材料显示出在20nm孔宽度下与由淡磷铵铁石前体合成的磷酸铁锂材料相比较小的孔体积。

用于高功率应用的纳米级孔结构阴极和材料合成方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2015年6月26日提交的、序列号为62/185,457的美国临时申请和于2016年2月12日提交的、序列号62/294,888的美国临时申请的优先权，其通过引用并入本文中用于所有目的。

技术领域

[0003] 本申请涉及电池电极的材料和方法、其中使用的材料、以及使用这种电极的电化学单电池及其制造方法，例如锂离子电池。

[0004] 背景技术和发明内容

[0005] 锂离子(Li-ion)电池是一种由电化学反应产生能量的可充电电池。在典型的锂离子电池中，单电池可以包括正极、负极、支持离子在两电极之间来回运动的离子电解质溶液、以及允许离子在电极之间运动并确保两个电极呈电隔离的多孔间隔物。

[0006] 锂离子电池在消费电子市场的成功导致其使用在混合动力电动车(HEV)、插电式混合动力电动车(PHEV)和电动车(EVs)的运输行业中。虽然可充电锂离子电池在便携式电子产品中已有多种应用，但高充电和放电倍率是次要的设计考虑问题。然而，当考虑在运输行业中使用可充电锂离子电池时，维持高充电和放电倍率的能力变得重要。运输行业的应用以及对更大功率的便携式电子设备不断增长的需求，已经促进了对能够始终保持大的充电和放电电流密度的电池的需求。因此，预期通过多孔结构或纳米级初级粒径，具有不规则表面的电极材料产生高的界面表面积和短的特征扩散长度，以提供具有高功率密度的锂离子电池。安全性也正成为新型锂离子电池设计中的重要因素，特别是对于运输应用。

[0007] 为了解决与氧化物基阴极材料相关的安全顾虑，磷酸铁锂(LFP)被认为是良好的替代候选物，因为它是热力学稳定的且在分解时不释放氧。这对于低压起动、启停和轻度混合电池应用尤其如此。当考虑LFP用作阴极材料时，可以仔细地控制形貌、化学组成和颗粒大小方面的特性。由于原料供应商采用不同的LFP前体材料和不同的合成路线，因此首先需要特别注意杂质并确保正确的组成。不正确的组成和杂质会对LFP性能造成不利影响，从而对整个锂离子电池产生不利影响。其次，原料供应商使用的各种合成方法可能导致不理想的一次和二次粒径、过低的平均表面积，并且会限制阴极倍率性能的颗粒形貌。因此，需要具有仔细控制的电化学和物理特性的LFP，以便在掺入到锂离子电池时提供一致的结果。

[0008] LFP材料用作高功率电极材料的一个示例由Beck等人在申请号为14/641,172的美国专利申请中公开。例如，在申请号为14/641,172的美国专利申请中，活性电极材料包括由淡磷铵铁石 $\text{FePO}_4 \cdot (\text{NH}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 前体合成的LFP，本文中也称为淡磷铵铁石 FePO_4 -LFP。使用淡磷铵铁石 FePO_4 作为磷酸铁(FePO_4)前体材料，产生了具有高的表面积和增强的表面特征的特定颗粒形貌。当与低温下的其他LFP活性电极材料相比时，这些特性产生具有特别高功率的活性电极材料，特别是在0°C及0°C以下的温度下。这种淡磷铵铁石 FePO_4 -LFP显示了对于低压起动、启停和轻度混合电池应用的改进的冷启动性能。包括上述讨论的性能的由淡磷铵铁石 FePO_4 前体合成的LFP被公开于2015年3月6日提交的、发明名称为“高功

率电极材料”、申请号为14/641,172的美国专利申请中,其全部内容以引用的形式并入本文中用于所有目的。

[0009] 本发明人已经认识到进一步发展发明名称为“高功率电极材料”、申请号为14/641,172的美国专利申请中所描述的技术的三个关键原因:(1)增加首次充电容量(FCC);(2)消除正五价(+5)氧化态的钒的使用;以及(3)减少前体制备和煅烧过程中的氨(NH₃)排放。

[0010] 当与活性材料的理论容量相比时,低FCC降低了锂离子电池的能量密度。因此,与当前的LFP材料,例如由淡磷铵铁石FePO₄合成的LFP,相比,FCC的增加将提高单电池的整体能量密度,而不会对功率性能产生不利的影响。

[0011] 三价钒比五价钒明显更加无害。用不显而易见的三价钒前体代替申请号为14/641,172的美国专利申请中所述的五价钒,在保持LFP的倍率和低温功率性能的同时,促进了FCC的增加和NH₃释放的减少。当制造产生可测量的NH₃释放的产品时,需要额外使用污染控制系统。这些污染控制系统产生了额外的制造成本。增加的成本加上致力于提高我们的制造工艺的环境友好性,提供了极大的动力来消除或显著降低与申请号为14/641,172的美国专利申请中所述的LFP的生产相关的NH₃的排放。如本文所述,本发明人已经认识到用非显而易见的磷酸铁前体,其导致FCC的增加同时保持LFP的倍率和低温功率性能,替代淡磷铵铁石FePO₄,其最有可能是导致NH₃排放的主要前体,从经济和安全角度看都是受期望的。

[0012] 本文所包含的教导的重点的另一发展领域是减少最终LFP(以粉末形式以及当掺入电化学储能装置的电极中时)的吸湿量。设计能够保持高表面积、当与现有技术相比时,保持相等的累计孔体积、同时使大部分孔转到纳米级的直径,的颗粒孔结构,可降低由于锂离子单电池中高的湿度所引起的性能和制造的挑战。因为含有高湿度的活性材料的电极可以被热处理以除去水分、保存在干燥环境中、然后在被掺入到电化学储能装置中后且在添加液体电解质之前再次进行热处理,所以活性材料中较高的吸湿量会影响锂离子单电池的制造。所述的需要多次热处理的工艺增加了制造过程的时间和成本。

[0013] 如果来自活性材料的水分没有从储能装置中被有效地除去,则水分可以通过液态电解质扩散直到与负极接触。一旦与负极接触,水分可以被电化学还原,从而形成气体。单电池内的气体形成并非理想的,因为它会导致压力增加,这可能会损害储能装置的使用寿命。已经证明,水分一旦引入到装置中会与锂离子电池电解质中使用的某些锂离子盐发生反应。这种反应导致腐蚀性物种的形成,这些腐蚀性物种的形成使装置部件的性能下降,从而导致装置功能弱化并且寿命降低。此外,可以通过上述说明形成的腐蚀性物种可能促使电化学惰性的Li物种的形成。这种惰性物种的形成加速了装置的储能容量的降低,并因此对装置的寿命产生不利的影响。

[0014] 为此,本发明人公开了方法和材料,总的来说,其包括使用合成方法来确定零NH₃排放或低NH₃排放的LFP调配物,该LFP调配物提供改进的FCC、维持高的倍率能力(定义为在23°C时大于140mAh/g的10C放电容量),并且确保低温性能(定义为在-20°C,测量20mAh的双层袋状(DLP)单电池时,直流电阻(DCR)小于10欧姆)。作为另一非限制性示例,DCR值可以小于9欧姆。在另一非限制性示例中,低温性能可以小于8.5欧姆。

[0015] 本发明人还认识到进一步改进FCC和倍率能力以及减少吸湿量(从而导致锂离子电池寿命期间气体形成减少)同时保持低的或无NH₃排放的材料和方法。在一个示例中,提

供了一种用于电极中的LFP电化学活性材料,包括1.000-1.050:1的磷酸盐与铁摩尔比,三价钒的掺杂剂和可选地钴共掺杂剂,和1.000-1.040:1的非锂金属与磷酸盐摩尔比。作为另一个示例,可以提供一种LFP电化学活性材料,其可以包括1.020-1.040:1的磷酸盐与铁摩尔比,和三价钒的掺杂剂,其中可选地包括钴共掺杂剂,以及包括1.001-1.020:1的总的非锂金属与磷酸盐的摩尔比。另外,又一示例LFP电化学活性材料可以包括1.0300-1.0375:1的磷酸盐与铁摩尔比、三价钒的掺杂剂,可选地钴共掺杂剂以及1.0025-1.0050:1的总的非锂金属与磷酸盐摩尔比。

[0016] 作为一具体示例,一种由铁重量百分比为28-37wt%的磷酸铁前体和0-5种掺杂剂合成的LFP电化学活性材料,其中,一种掺杂剂可以是钒,其可以0.0-5.0摩尔%的摩尔百分含量存在于LFP调配物中,一种掺杂剂可以是钴,其可以0.0-1.0摩尔%的摩尔百分含量存在于LFP调配物中。作为另一个非限制性示例,一种由铁重量百分比为35-37wt%的磷酸铁前体和1-2种掺杂剂合成的LFP材料,其中,一种掺杂剂可以是钒,其可以2.0-4.0摩尔%的摩尔百分含量存在于LFP调配物中,一种掺杂剂可以是钴,其可以0.0-0.5摩尔%的摩尔百分含量存在于LFP调配物中。LFP电化学活性材料的又一个示例可以由铁重量百分比为36.0-37.0wt%的磷酸铁前体合成。

[0017] 形成用于电极中的LFP电化学活性材料的方法,包括将三价钒掺杂剂、锂源、碳源、铁含量至少为28wt%且1.000-1.040:1的磷酸盐与铁摩尔比的磷酸铁源以及可选地,共掺杂剂混合,加入溶剂以形成浆料,研磨浆料,将所研磨的浆料干燥以形成LFP前体粉末,将干燥后的粉末焙烧获得LFP电化学活性材料,其中LFP包括在晶格结构中部分地取代Fe的钒掺杂剂和/或共掺杂剂、1.000-1.050:1的磷酸盐与铁摩尔比、以及1.000-1.040:1的总的非锂金属与磷酸盐摩尔比。

[0018] 此外,最终的LFP粉末可以具有大于约 $25\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,例如在 $25\text{-}35\text{m}^2/\text{g}$ 范围内。此外,作为非限制性示例,最终的LFP粉末可以具有在 $1.0\text{-}1.5\text{g/mL}$ 范围内的振实密度、大于 145mAh/g 的FCC和大于 135mAh/g 的10C放电容量。

[0019] 作为另一个示例,最终的LFP粉末可以包括在 $28\text{-}32\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的表面积, $1.10\text{-}1.40\text{g/mL}$ 范围内的振实密度、大于 150mAh/g 的FCC和大于 138mAh/g 的10C放电容量。最终的LFP粉末的另一个示例可以包括在 $29\text{-}31\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的表面积、 $1.20\text{-}1.30\text{g/mL}$ 范围内的振实密度、大于 152mAh/g 的FCC以及大于 140mAh/g 的10C放电容量。

[0020] 本文所述的本教导的主要目的涉及材料的物理结构、合成那些材料的方法、确认所述材料的成功工艺的方法以及那些材料在电化学储能装置中的使用。本文给出的教导最直接适用于基于锂离子的电化学储能装置,但是如果由本领域技术人员实践的话,不限于这种装置。基于锂离子的电化学储能装置可以利用两个电极、电解质溶液和装有置于电极之间的所述电解质的多孔电隔离隔板。当以上述方式构建时,这些储能装置可以通过发生在掺杂到电极中的活性材料中的还原和氧化反应可逆地储存能量。前面关于活性成分化学组成、电解质、能量储存或释放时的总反应以及带电粒子在装置内传输的机理的讨论也适用于这些教导。

[0021] 如本文所提供的,公开了用于维持大的充电和放电电流同时使单电池容量最小化的系统和方法,特别是将锂离子电池技术用于低电压运输应用。该需求促使对能够始终保持大的充电和放电电流密度、同时保持高的安全性的电池的需要。

[0022] 所公开的实施例可以包括调控初级颗粒和二级颗粒孔结构,使得总的孔体积与申请号为14/641,172的美国专利申请中描述的教导持平,并进一步使孔大小分布移动,使得大部分孔处于10nm以下的范围。保持总的孔体积恒定同时将孔大小移动到较小直径的结果降低了总吸湿量。另一个实施例公开了最佳的意想不到的掺杂剂水平以及被有效地掺杂到LFP晶体结构中的掺杂剂的形态,如通过在宽的温度范围内增加倍率性能来测得。本公开的另外的实施例包括LFP前体粉末的制备和热响应,确保具有所需物理和电化学属性的最终LFP产品用作锂离子电池的高倍率阴极。

[0023] 应当理解,以上的发明内容是为了以简化形式介绍将在具体实施方式中进一步说明的一些概念而提供的。这无意界定要求保护的主题的关键或基本特征,该主题的保护范围由权利要求书来唯一地限定。此外,要求保护的主题不限于解决以上或者在本公开的任何部分中所述的任何缺点的实施方式。

附图说明

- [0024] 图1是磷酸铁前体和掺杂剂前体及其对LFP合成期间NH₃排放的贡献的示意图。
- [0025] 图2是磷酸钒合成步骤的图示。
- [0026] 图3是淡磷铵铁石FePO₄的高倍放大SEM图像。
- [0027] 图4是FePO₄*qH₂O样品的高倍放大SEM图像。
- [0028] 图5是第二种FePO₄*qH₂O样品的高倍放大SEM图像。
- [0029] 图6A和图6B是使用本文所述的方法和前体合成的纯相(PP)FePO₄-LFP的低倍和高倍放大图像。
- [0030] 图7是使用本文所述的方法和前体合成的PP FePO₄-LFP的放大图像。
- [0031] 图8是使用本文所述的方法和前体合成的改性PP FePO₄-LFP与淡磷铵铁石FePO₄-LFP相比的孔大小分布曲线。
- [0032] 图9是比较淡磷铵铁石FePO₄-LFP和PP FePO₄-LFP以粉末形式和电极形式时的吸湿量的图表。
- [0033] 图10是不同暴露时间下淡磷铵铁石FePO₄-LFP和PP FePO₄-LFP的吸湿量的图表。
- [0034] 图11是使用所公开的掺杂剂前体合成具有低或无NH₃释放的LFP的示例方法。
- [0035] 图12A和图12B是比较在室温和-20℃下本文所述的多种LFP样品的DCR的区间图。
- [0036] 图13是提供在-30℃下所述的多种LFP样品的冷启动能力的指示的电压-时间曲线。
- [0037] 图14A和图14B是比较在室温和-20℃下本文所述的多种LFP样品的DCR的区间图。
- [0038] 图15A、图15B和图15C是测量具有次要杂质相的FePO₄-LFP调配物的FCC、10C放电容量和表面积的图。
- [0039] 图16A、图16B和图16C是测量PP FePO₄-LFP调配物的FCC、10C放电容量和表面积的图。
- [0040] 图17示出了热分析的热区域的图示。
- [0041] 图18示出了示例性电极组件。
- [0042] 图19A和图19B示出缠绕电池的例子。

具体实施方式

[0043] 本发明现在将在下文中参照附图更全面地描述，在附图中示出了本发明的示例性实施方式。特定的实施方式本质上仅仅是示例性的，并且绝不是意图限制本发明的范围、其应用或用途，当然，这些是可以变化的。本发明用本文包括的非限制性定义和术语来描述。这些定义和术语并非设计用来对本发明的范围或实践进行限制，而是仅为了说明和描述目的而呈现。虽然将方法或组成描述为单独步骤的顺序或使用特定的材料，但是应当理解，步骤或材料是可以互换的，使得本发明的描述可以包括以许多方式排列的多个部分或步骤。

[0044] 在一个或多个实施例中可以本质上相同的组分、处理步骤和其他元素被协调地识别，并且以最小的重复进行描述。然而，应当指出，协调确定的要素在一定程度上也可能有所不同。

[0045] 本文使用的术语仅用于描述特定实施例的目的，而不是限制性的。如本文所使用的，单数形式的“a”，“an”和“the”旨在包括复数形式，包括“至少一个”，除非内容另有明确指示。“或”是指“和/或”。如本文所用，术语“和/或”包括一个或多个相关列出的项目的任何和所有组合。还应该理解，在本说明书中所使用的术语“包括 (comprises)”和/或“包括 (comprising)”或“包括includes”和/或“包括(including)”指出了存在的所述特征、区域、整体、步骤、操作、元素和/或组分，但不排除存在或增加一个或多个其它特征、区域、整体、步骤、操作、元素、组分和/或其组合。术语“或其组合”或“混合物”是指包括上述元素中的至少一个元素的组合。

[0046] 除非另有定义，本文使用的所有术语（包括技术和科学术语）具有与本公开所属领域的普通技术人员通常理解的含义相同。还应当进一步理解，诸如那些在通常使用的字典中定义的术语应被解释为具有与其在相关领域和本公开的上下文中的含义一致的含义，并且不会被理解为理想化的或过于正式的意义，除非在此明确定义。

[0047] 本公开提供了利用低铵或不含铵的前体物种以及用更有效和无害的材料代替掺杂剂前体的环境友好的LFP调配物。如图1所示，所公开的LFP材料减少了NH₃排放，并且可以完全消除NH₃排放。这是与申请号为14/641,172的美国专利中所述的以前的LFP合成方法和前体相比的情况。本文所述的LFP由包含更安全的金属离子（例如三价钒离子）的掺杂剂合成。三价钒离子可以以磷酸钒的形式提供，其示例性合成方法如图2所示。LFP还包括如图1所示的不同FePO₄前体。这些FePO₄前体具有不同的结晶结构，并且如图3、图4与图5所示显示出不同的形态。如图6A、图6B和图7所示，与现有技术相比，使用不同的FePO₄前体并没有对初级颗粒大小或LFP颗粒的整体形貌产生负面影响。然而，如图8所示，不同的前体和合成方法却导致颗粒内的孔大小分布的有益变化。如图9和图10所示，孔大小、孔大小分布和孔体积的控制可以有助于降低吸湿量。使用本文所述的FePO₄前体合成LFP（如图11所示）可以导致如图12-16所示的在FCC、DCR、表面积、10C容量等方面的性质的改进。前体材料的高纯度是重要的，图17进一步示出了可能导致上述改进的性能的所述LFP前体粉末的热曲线。作为一个示例，LFP前体可能经历小于40%、再具体地小于30%、更具体地小于25%的热重量损失。因此，合成期间没有NH₃释放的磷酸铁可用于合成包含三价钒掺杂剂的LFP以产生高性能的LFP，同时还降低吸湿量，并且如图18和图19所示还可以掺杂到电化学单电池中。

[0048] 为了最小化或完全消除合成过程的NH₃排放，从而改进现有技术中描述的工艺，可以确定排放源和可行替代候选物。该分析在图1所示的图示中突出显示。

[0049] 转到图1,本文所述的LFP可具有两个NH₃排放源。在其他示例中,可能存在其他的NH₃排放源,且可以确定其他的替代候选物。如示意图100所示,第一且最重要的来源是FePO₄前体,第二来源是掺杂剂前体。如图所示,当使用淡磷铵铁石FePO₄, (NH₄Fe₂(PO₄)₂OH*2H₂O)作为FePO₄源时,可能释放显著的NH₃。当用FePO₄*qH₂O(q可以在约0到2间变化)替代淡磷铵铁石FePO₄时,来自FePO₄源的NH₃排放被消除。在一个示例中,FePO₄*qH₂O可以是纯相FePO₄(PP FePO₄)或包含次要杂质相的FePO₄(SP FePO₄)。NH₃排放的第二来源与钒酸铵(NH₄VO₃)掺杂剂有关。可以通过使用VPO₄来消除NH₃,VPO₄为与LFP化学相容的物种且未商品化,其新的合成方法被作为本公开的一实施例描述。为了达到目标LFP性能,如本文所述,已经研究了低浓度的钴基共掺杂剂。虽然这种前体在LFP合成过程中具有释放NH₃的可能性,释放量可以是可忽略不计的,且与先前描述的LFP合成相比,对于当前的LFP材料,释放量显著减少。或者,还确定出不释放NH₃的钴前体,并且在图1中示出。本工作中被研究的所有不同的LFP样品在存在或不存在钴基共掺杂剂的情况下使用FePO₄*qH₂O(PP FePO₄或包括SP FePO₄)并与NH₄VO₃或VPO₄掺杂剂组合。

[0050] 本文所述的低NH₃LFP方法包括磷酸铁前体,其式中不包括可以在合成过程中随后被还原成NH₃的铵。由磷酸铁前体材料合成的LFP在最终的LFP粉末中还包括1.000-1.050:1的P/Fe比。另外,低NH₃LFP方法可以包括如图1所列的多种掺杂剂调配物。掺杂剂可取代LFP晶格结构中的Fe。用不同的钒掺杂剂前体浓度、钒掺杂剂前体物种及钴基共掺杂剂的加入与FePO₄*qH₂O(q可以在约0到2之间变化)合成的LFP的电化学性能和物理特性在下面的表I和表II中突出显示。

[0051] 表I用于低NH₃排放的LFP方法的示例性掺杂剂调配物

	掺杂剂 (摩尔%)	碳含量 (%)	振实密度 (g/mL)	表面积 (m ² /g)	FCC (mAh/g)	放电容量(mAh/g)	
						0.2 C	10 C
[0052]	Ex. 1 4% VPO ₄ 0.25% NH ₄ CoPO ₄	2.3	1.32	29.83	144.5	153.8	145.2
	Ex. 2 4% VPO ₄ 0%NH ₄ CoPO ₄	2.7	1.49	20.26	150.8	153.4	124.5
	Ex. 3 4% NH ₄ VO ₃ 0% NH ₄ CoPO ₄	2.6	1.56	19.57	150.9	151.9	117.0
	Ex. 4 3% NH ₄ VO ₃ 0% NH ₄ CoPO ₄	2.8	1.59	19.91	148.9	150.3	117.7

[0053] 从合成前体的变化中有许多关键的、意想不到的发现。因此,简单地用FePO₄*qH₂O(q未被优化)和磷酸钒替代淡磷铵铁石FePO₄和钒酸铵可能无法始终得到如本文所概述的改善的倍率性能。虽然可以实现目标FCC和合成中NH₃排放的消除,但倍率性能可能不如表I中突出显示的Ex.2中所示出的倍率性能一样高。另外,用FePO₄*qH₂O(q未被优化)替代淡磷铵铁石FePO₄,同时使用钒酸铵作为掺杂剂前体也可导致具有不令人满意的物理性能和电化学性能的LFP粉末,如表I中Ex.3和Ex.4所示。意外地发现,调配物中包含的FePO₄*qH₂O(其中q未被优化)、磷酸钒和钴基共掺杂剂的组合导致如表I中Ex.1所示的改善的LFP材料。例如,在表I中列出的低摩尔百分比下,使用0.25%NH₄CoPO₄与特定的磷酸铁和钒源组合会观察到LFP表面积和倍率能力的显著增加。该结果表明,共掺杂剂法,其中少数掺杂剂是作为

前体分子的组分的钴基铵,将使LFP颗粒的表面积增加约50%并导致大于140mAh/g的10C放电容量。然而,可能无法达到大于150mAh/g的目标FCC。在其他示例中,其他钴基铵前体分子可以增加LFP材料的性质,从而实现所有目标度量标准。

[0054] 如图1中突出显示的另一种潜在的磷酸铁前体,其在合成过程中消除了磷酸铁前体的NH₃排放,是FePO₄*qH₂O(q优化),其在最终的LFP粉末中的P/Fe比为1.000-1.050:1。如下表II所述,该前体也使用多种掺杂剂物种和调配物,以获得本文所述的期望的LFP物理和电化学特性。如前所述的使用FePO₄*qH₂O的合成(q未被优化),掺杂剂取代LFP晶体中的Fe。用不同的钒掺杂剂前体浓度和钒掺杂剂前体物种与FePO₄*qH₂O(q可以在约0和2之间变化)合成的LFP的电化学性能和物理特性在表II中突出显示。

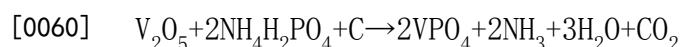
[0055] 表II使用不同钒掺杂剂前体浓度的LFP的电化学性能和物理特性

	掺杂剂 (Molar %)	碳含量 (%)	振实密度 (g/ml)	表面积 (m ² /g)	FCC (mAh/g)	放电容量 (mAh/g)	
						0.2C	10C
[0056]	Ex. 1	4% NH ₄ VO ₃	2.7	1.26	24.19	150.9	155.3
	Ex. 2	4% VPO ₄	2.8	1.34	26.16	152.6	157.7
	Ex. 3	2% NH ₄ VO ₃	2.4	1.39	21.49	152.2	157.5
	Ex. 4	2% VPO ₄	2.3	1.37	23.64	152.6	158.4

[0057] 当使用FePO₄*qH₂O(q被优化)和VPO₄掺杂剂,其浓度与在淡磷铵铁石FePO₄-LFP合成中使用的掺杂剂浓度相当时,如表II中Ex. 2所示,与淡磷铵铁石FePO₄-LFP相比,FCC这一室温性能较优,并且10C放电高于目标值。尽管碳含量和振实密度值处于相当的范围内,但是,表面积低于目标值,导致-20°C的DCR比目标电阻大。因此,上文所述的FePO₄*qH₂O和钒掺杂剂的组合作为前体以制备LFP,显著地降低和/或消除NH₃排放,同时接近于满足本文所阐述的所有目标要求。作为一示例,可以提供FePO₄*qH₂O,其中,q可以在0和2之间且其中水可以在0.0-20wt.%的范围内存在。在另一个示例中,q可以为0,水可以以小于5wt.%存在。在另一个示例中,钒酸铵可以被磷酸钒替代,从而完全消除了LFP合成中的NH₃排放并且用更加无害的三价钒代替了五价钒。如表II所示,所有电化学性能满足上述目标值,并且除表面积外,所有物理性能都满足目标规格。电化学性能与合成过程的减少的NH₃排放和增加的环境友好性证明了这种合成方法和前体选择的新颖性。发现当用VPO₄代替钒掺杂剂源时,表面积改善了,尽管低于目标值,同时保持分别大于150mAh/g和140mAh/g的较好的FCC和10C放电容量。这可能是由于钒在整个LFP晶体结构中的更均匀的分布提高了掺杂剂效率。

[0058] 在一个示例中,V掺杂剂前体是VPO₄,因为它不含铵,并且比其它常用的钒金属离子掺杂剂,如五价钒掺杂剂更加无害。然而,VPO₄目前未商品化,因为以前的合成方法复杂、昂贵并且难以大规模进行。

[0059] 如图2所示,示出了合成VPO₄的示例性方法200。所公开的VPO₄的合成方法涉及以下化学反应:



[0060] 在反应期间,V⁵⁺被还原为V³⁺以形成VPO₄。该反应的原料加工包括:在步骤202,在溶剂中预混合前体,在步骤204,在高温下搅拌浆料,同时加入碳源或还原剂,如糖、柠檬酸(CA)、葡萄糖等。例如,碳源可以包含至少适度溶于反应溶剂的任何有机碳源,例如,乙二醇

或PVB。此外，溶剂可以包括水或诸如醇的有机溶剂。在步骤206，将浆料研磨适量时间，并且在步骤208，将研磨过的浆料干燥成粉末形式。在步骤210，当在惰性气氛下烧制粉末时，利用程序升温反应 (TPR) 使上述化学还原发生。一旦在惰性气氛下烧制，可以在步骤212获得高纯度的 VPO_4 化合物。作为制备 VPO_4 的示例，将V-氧化物和磷酸盐源化合物的前体在溶剂中混合并稍微加热，将浆液搅拌10-16小时。作为一示例，钒前体可以包含氧化钒和/或钒酸盐前体物种。然后将研磨过的浆料喷雾干燥，并在管式炉中通过TPR在惰性气体中将粉末转化成 VPO_4 。在一些示例中，焙烧气体可以包括任何惰性气体或其混合物，例如 N_2 、Ar和 N_2/Ar 。磷酸盐源可以包括具有磷酸盐阴离子的至少适度溶于反应溶剂的任何物种。例如，磷酸盐源可以包括磷酸、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPo}_4$ 或其组合。在一些示例中， VPO_4 中可能存在低于2.0wt.%、小于1.0wt.%、甚至小于0.5wt.%的碳。TPR曲线可以包括从室温爬坡，然后加热到可用于完成反应转化以形成 VPO_4 的特定温度。TPR可以进一步包括在特定温度下的程序恒温。此外，在本公开中，教导了额外的改性改善了LFP性能，同时减轻了合成过程中的 NH_3 排放以及在粉末和电极形式下的吸湿量。

[0062] 上面讨论的不同 FePO_4 -LFP材料的例子如图6A、图6B和图7所示。具体地，图6A是描述本文公开的PP FePO_4 -LFP的二级颗粒的SEM图像。图6B是示出PP FePO_4 -LFP的初级颗粒的形貌的较高分辨率的图像。在一个示例中，使用 d_{50} 作为度量标准，二级颗粒的范围在一个示例中可以为1-20 μm ，另一个例子中为5-13 μm 。初级颗粒的范围在一个示例中可以是25-250nm，另一个示例中为25-150nm。在一个具体示例中，初级颗粒可以包含小于100nm的大小。此外，另外的示例可以包括包含小于80nm的大小的初级颗粒。

[0063] 上述讨论的 FePO_4 前体材料可以用于例如通过图11中所述的方法形成用于电极中的电化学活性的LFP。如下表III所示，LFP可以由上述 FePO_4 、掺杂剂、共掺杂剂、碳源和锂源形成，其中，合成的LFP具有对应于 $\text{Li}_z\text{Fe}_{(1-x-y)}\text{V}_x\text{Co}_y\text{PO}_4$ 的式，其中z大于或等于1，x大于或等于0，且y大于或等于0。 FePO_4 可以是PP FePO_4 或可以包括SP FePO_4 ，并且可以具有至少25wt.%的Fe含量，或在另一个示例中，至少30wt.%的Fe含量。在又一示例中，Fe含量可以在28-37wt.%之间。此外， FePO_4 前体可以具有尽可能接近1的磷酸盐与铁摩尔比。例如，可以提供在1.00-1.04:1、1.00-1.02:1或1.00-1.01:1的范围内的磷酸盐与铁摩尔比的 FePO_4 前体。此外， FePO_4 的相不纯度 (phase impurity) 可以小于10%、在一些示例中小于5%，或者在其他示例中小于3%。提供尽可能接近1的磷酸盐与铁摩尔比是相纯度的指示，其可以改善公式中组成，并减少例如获得最佳组成所需的前体材料的量。

[0064] 进一步如表III所示，用于制备磷酸铁锂的上述 FePO_4 前体可以具有10-40 m^2/g 的表面积，并且随后的磷酸铁锂前体粉末可以具有如图17所示的热曲线。作为一示例，可以考虑表面积在10-30 m^2/g 或10-20 m^2/g 的范围内的其他 FePO_4 前体。

[0065] 电化学活性材料中还可以包含掺杂剂。在一个示例中，包括 VPO_4 。另外，可以加入钴共掺杂剂。在一个示例中，钴共掺杂剂可以是 NH_4CoPO_4 。在另一个示例中，钴共掺杂剂可以是 CoC_2O_4 。无 NH_3 排放的合成方法可以包括例如表III所示的上述 FePO_4 (PP FePO_4)、 VPO_4 和 CoC_2O_4 。低 NH_3 排放的合成方法可以包括例如表III所示的 FePO_4 (PP FePO_4)、 VPO_4 和 NH_4CoPO_4 。此外，可以加入锂源和碳源以合成电化学活性材料，并且最终的LFP粉末可以具有25-35 m^2/g 的表面积。在一些示例中，锂源可以包括 Li_2CO_3 、 LiH_2PO_4 或任何其他合适的锂源。应当理解，这些锂源作为示例性物种提供，且可以使用任何合适的锂源。在一个示例中，总的非锂

金属与磷酸盐的比可以在1.000-1.040:1的范围内,或在另一个示例中为1.001-1.020:1。作为另一非限制性示例,总的非锂金属与磷酸盐的比例可以在1.0025-1.0050:1之间。如下面进一步讨论的,上述范围表现出高的单电池性能。可以加入其他的相容物质以达到所公开的比例,其技术是本领域普通技术人员已知的。

[0066] 为了理解V-Co共掺杂剂对电化学储能性能的影响,用PP FePO₄前体和0.0-5.0摩尔% VPO₄和0.0-1.0摩尔% NH₄CoPO₄或CoC₂O₄作为V-Co共掺杂剂前体合成了一组LFP实验室样品。在一个示例中,本公开中的LFP电化学活性材料可以包含钒掺杂剂,例如图2中合成的钒掺杂剂。应当理解,在至少一个示例中,钒掺杂剂可以由钒被认为是其对应的阳离子的氧阴离子物种例如氧化物、碳酸盐、草酸盐、磷酸盐或其他合适的来源贡献。在一个示例中,钒掺杂剂源可以包含VPO₄和NH₄VO₃中的一种或多种。此外,电化学活性材料可以包含0.0-0.5摩尔%的钴共掺杂剂,例如CoC₂O₄或NH₄CoPO₄。

[0067] 表III FePO₄*qH₂O、掺杂剂、共掺杂剂(可选的)、锂源示例、LFP前体功率和LFP最终粉末的特征

范围	
FePO₄*qH₂O	大致 0 ≤ q ≤ 2
Fe 含量	28-37 wt.%
P/Fe 比	1.000-1.040
表面积	10-40 m ² /g
掺杂剂	
VPO₄或NH₄VO₃	0.0-5.0 摩尔%
共掺杂剂	
NH₄CoPO₄或CoC₂O₄	0.0-1.0 摩尔%
锂源	Li ₂ CO ₃ 、LiH ₂ PO ₄ 或其他锂源
LFP前体粉末	
热曲线	3个主要的热峰在75-125 °C、175-250 °C和275-425 °C
LFP最终粉末	
总的非锂金属与磷酸盐的比	1.000-1.040
总P/Fe比	1.000-1.050
表面积	25-35 m ² /g
颗粒大小	二次: d ₅₀ : 1-20 μm; 最优 5-13 μm; 一次: 25-150 nm; 优选的: <100 nm 最优: <80 nm

[0069] 如上所述,申请号为14/641,172的美国专利申请中所含的LFP阴极材料的发现之一是高吸湿量。具有高表面积和高浓度的孔(平均直径在100-500nm的量级上)的淡磷铵铁石FePO₄-LFP可能对水敏感。即使在较低的暴露程度下,这种吸湿行为也可能发生,在该材料的处理和加工过程中使用更加严格的控制环境。处理包括但不限于电极涂布、电极冲压(或其他这样的处理工艺)和单电池组装。与最终单电池中存在相当浓度的水相关的顾虑是由于在阴极或负极处水的电化学还原产生氢气。此外,单电池中存在的水分可能与电解质中的多种成分反应形成包括HF在内的其他副产物,这可能导致阴极中的金属和/或集流体

中的金属的溶解,从而使单电池性能变差。

[0070] 对于锂离子电池的应用,具有高表面积的阴极材料是优选的,并且实际上具有高表面积的阴极材料可以是关键的表征度量标准。高吸水量是一个顾虑,随着表面积的增加由于有更多的吸湿活性位点,吸水量的绝对数量增加。为了解决这个顾虑,LFP的优化的颗粒内部结构可以减少吸水量。在这种情况下,感兴趣的颗粒结构是孔大小、总的孔体积和孔大小分布。在一些示例中,大部分孔可以包括小于150nm、小于50nm或小于15nm的大小。在一个示例中,如果对于给定组的LFP,粉末质量归一化的总的孔体积是相等的,并且随着大部分孔被限制在约10nm或更小的直径,孔大小会减小,吸湿量可发生大幅的降低。例如,淡磷铵铁石FePO₄-LFP的孔大小分布显示存在两个孔径范围,第一个孔径范围集中在约2.5nm的直径,而另一个孔径发生在10-100nm的宽范围直径范围上。通过积分如图8所示的孔大小分布曲线下的面积来计算由质量归一化的总孔体积,且已测得为0.19cm³/g。在一些示例中,累积孔体积可以包括大于0.08cm³/g的值。在其他示例中,累积孔体积可以大于0.15cm³/g。作为另一非限制性示例,累积孔体积可以大于0.18cm³/g。

[0071] 具体地,如图8所示,图800描绘了以cm³/g×nm为单位的重量归一化的孔体积与孔宽度(其可被表示为孔直径)的函数关系。802为淡磷铵铁石FePO₄-LFP的孔大小分布,804为PP FePO₄-LFP的孔大小分布。与淡磷铵铁石FePO₄-LFP相比,在约2.5nm孔宽度周围,PP FePO₄-LFP显示较大的孔体积。相反,在大约20nm的孔宽度下,与PP FePO₄-LFP相比,淡磷铵铁石FePO₄-LFP显示出更大的孔体积。在一个示例中,PP FePO₄-LFP因此可以表现出与淡磷铵铁石FePO₄-LFP不同的总体结构,其中,PP FePO₄-LFP包含大体上较小的孔。因此,如下文进一步讨论的,PP FePO₄-LFP可以表现出不同的吸湿性能。值得注意的是,尽管孔大小分布存在显著差异,但两种物种保有相等的累积孔体积。

[0072] 如下表IV所示,相等的累积孔体积允许PP FePO₄-LFP具有与淡磷铵铁石FePO₄-LFP的表面积一致的表面积。此外,碳含量(%)和振实密度也可以一致。因此,PP FePO₄-LFP可以保持与功率性能有关的高表面积和总孔体积的优点,同时还表现出可以减少吸湿量的孔径分布。此外,样品间振实密度、表面积以及碳含量的相似性排除了这些因素作为观察到的吸湿量差异的原因。

[0073] 表IV-淡磷铵铁石FePO₄-LFP和PP FePO₄-LFP的示例性比较

样品	振实密度 (TD)	表面积 (m ² /g)	碳 %
淡磷铵铁石 FePO ₄ -LFP	1.1-1.5	27-31	2.5 ± -0.4
PP FePO ₄ -LFP	1.2-1.4	25-35	2.5 ± -0.4

[0075] 如图9和图10所示,湿度分析表明,与淡磷铵铁石FePO₄-LFP相比,PP FePO₄-LFP在不同的受控曝光时间下粉末和电极形式的总吸湿量减少。将样品在真空烘箱中85℃下干燥约18-24小时。将样品保存在干燥室中,并在2小时、1周和10天后使用Karl Fisher设备分析样品,并在220℃下处理。绝对吸湿量的减少是有利的材料结构改进,因为它提高了材料的稳定性、性能和安全性。作为一示例,在充电状态下,以较高水含量建造和测试的锂离子单

电池(表V中示例单电池1和单电池2)经历了总气体产量的增加。该气体的分析结果显示出高的氢气浓度,而用水浓度降低的电极建造的锂离子单电池(表V中的示例单电池3)没有产生可测量的气体量,并且所测得的氢气浓度约低了一个数量级。

[0076] 表V:高低湿度建造的锂离子单电池的气体分析

[0077]	气体分析	高湿度				低湿度	
		示例单电池 1		示例单电池 2		示例单电池 3	
		第 1 次取样	第 2 次取样	第 1 次取样	第 2 次取样	第 1 次取样	第 2 次取样
	氢气	41.6%	45.9%	31.4%	29.3%	2.9%	3.9%

[0078] 如图9所示,图表900中提供了与吸湿量有关的数据,其比较了呈电极和粉末形式的淡磷铵铁石FePO₄-LFP和PP FePO₄-LFP之间的吸湿量。具体地,包含PP FePO₄-LFP的电极为902,和包含PP FePO₄-LFP粉末的为904。包含淡磷铵铁石FePO₄-LFP的电极为906,和包含淡磷铵铁石FePO₄-LFP粉末的为908。如图表所示,淡磷铵铁石FePO₄-LFP的吸湿量比PP FePO₄-LFP的高约30-40%。吸湿量被认为与单电池的稳定性有关,例如较少的吸湿量对于性能稳定和低产气是重要的。PP FePO₄-LFP显示出较少的吸水量,因此可能会产生较少的气体和显著变少的氢气产生。部分由于较低的吸湿量,从生产的角度看,PP FePO₄-LFP更容易处理且可显示出更好的稳定性。在一个示例中,PP FePO₄-LFP的较小的孔径分布改变了LFP的结构并减少了吸湿量,这使得材料更容易处理并增强了单电池性能。在一个示例中,包含PP FePO₄-LFP的电化学单电池可以减少氢气产生,使得其包含低于5%的气相体积或在另一示例中低于10%的气相体积。相比之下,包含已知LFP调配物的电化学单电池可以具有高于30%的气相氢浓度。这样,所公开的PP FePO₄-LFP可能不具有显著的产气行为并且包含低的或可忽略的气相氢浓度。

[0079] 图10还示出了图表1000中的吸湿量比较。如图表所示,根据暴露时间,淡磷铵铁石FePO₄-LFP 1002在干燥室中显示出比PP FePO₄-LFP 1004明显更高的吸湿量。此外,数据表明,两种物种均在初始暴露时间内吸收了总吸湿量的很大一部分,然而,淡磷铵铁石FePO₄-LFP的浓度明显更高。

[0080] 本公开中的LFP组成优化的进一步发展侧重于从PP FePO₄合成的LFP阴极材料的性能组成关系。如前所述,低温性能是组成优化的重要参数,因为它对锂离子启动电池、启/停电池应用以及其他低电压锂离子电池汽车应用至关重要。

[0081] 转到图11,概述了用于从本文所述的磷酸铁源合成LFP的示例方法1100。最终的LFP材料可以通过在溶剂中通过混合来使锂源、掺杂剂源、碳源和磷酸铁源组合,研磨,干燥和在诸如N₂的惰性气氛下用TPR促进化学还原来形成。所得的LFP活性材料随后可用作电化学单电池中的阴极。

[0082] 在1102,该方法可以包括在溶剂中混合磷酸铁源、锂源、掺杂剂源和碳源以形成浆料。在一个示例中,锂源可以是Li₂CO₃或LiH₂Po₄。在一个示例中,磷酸铁源可以是FePO₄*qH₂O。在另一个示例中,磷酸铁源可以是如表III中所示的磷酸铁源,例如,PP FePO₄或SP FePO₄,其中,Fe含量为28-37wt.%,P/Fe摩尔比为1.000-1.040:1。此外,磷酸铁源的表面积可以为10-40m²/g。在一个示例中,溶剂可以包括醇。在另一个示例中,溶剂可以包括水。因此,该方法可以包括有机溶剂基或水基(水性)浆料。在一个示例中,掺杂剂源可以是VPO₄,

例如在方法200中合成的 VPO_4 。在另一示例中，掺杂剂源可以是 NH_4VO_3 。此外，掺杂剂源可以包括共掺杂剂源。因此，共掺杂剂也可以混入浆料中，其中，共掺杂剂可以是 NH_4CoPO_4 。在另一个示例中，共掺杂剂可以是 CoC_2O_4 。此外，浆料可以含有约0.0-5.0摩尔%的钒源(掺杂剂)和约0.0-1.0摩尔%的共掺杂剂。在步骤1103可以包括一个或多个碳源。一旦将磷酸铁源、锂源、掺杂剂源和碳源在溶剂中混合，则在步骤1104，该方法可以包括研磨步骤1102/1103的混合物。

[0083] 在步骤1106，该方法可以包括干燥步骤1104研磨的混合物以获得LFP前体粉末。可以使用业界已知的各种方法来干燥混合物。在一个示例中，LFP前体粉末可以包括结合图17所讨论的具有三个主要热区的热曲线。

[0084] 在步骤1108，该方法可以包括烧制步骤1106的干燥的材料。可以烧制材料以通过TPR将该材料转化成所需的LFP。TPR可以在惰性气氛(例如 N_2)中进行。干燥的粉末可以在例如管式炉、辊式炉窑或旋转煅烧炉中于 N_2 流中通过TPR转化成所需的LFP。TPR曲线可以包括从室温爬坡然后加热。TPR可以进一步包括在特定温度下的程序恒温。在步骤1110，该方法可以获得所需的LFP。

[0085] 图12A和图12B示出了从含有使用 NH_4CoPO_4 和 CoC_2O_4 作为Co掺杂剂前体的PP FePO_4 -LFP样品的DLP单电池测得在室温和-20°C下的DCR。从用淡磷铵铁石 FePO_4 -LFP和现有技术的LFP粉末制成的DLP单电池测得在室温和-20°C下的DCR也列出作为参考。在室温下，使用 NH_4CoPO_4 作为Co掺杂剂前体的PP FePO_4 -LFP样品显示与淡磷铵铁石 FePO_4 -LFP相当的DCR结果。在-20°C下，使用 NH_4CoPO_4 作为Co掺杂剂前体的PP FePO_4 -LFP样品显示出比使用 CoC_2O_4 作为Co掺杂剂前体的PP FePO_4 -LFP样品的DCR更低的DCR，这表明使用 NH_4CoPO_4 作为Co掺杂剂前体的PP FePO_4 -LFP样品在-20°C下具有更高功率能力的更加鲁棒的样品，尽管两种PP FePO_4 -LFP样品的DCR均达到在-20°C下20mAh DLP单电池小于9欧姆的低温DCR性能目标。在该具体示例中， NH_4CoPO_4 的掺杂剂效率可能高于 CoC_2O_4 的掺杂剂效率，因为 NH_4CoPO_4 具有与 FePO_4 体相材料相似的分子结构。应当理解，在其他示例中，取决于Fe磷酸盐，取决于整个体系， CoC_2O_4 可以是任选地优选的。

[0086] 与本公开相关的另外的结果是共掺杂剂掺入以及掺杂剂的化学结构如何影响掺杂效率。具体地，此处描述的是与最终LFP产品化学相容的无定形 NH_4CoPO_4 ，其具有高表面积且易于分散在合成溶剂中。这三个属性导致高的掺杂效率，即使在低浓度下，确保掺杂剂有效且均匀的掺入。晶体原料磷酸钒较难溶于合成溶剂。然而，由于 VPO_4 的分子结构与 FePO_4 的分子结构相当，与钒酸铵相比，可获得更高的掺杂剂效率。因此，化学相容性，特别是与阴离子相关的化学相容性，可能是有效掺杂剂掺入的驱动力。

[0087] 文献中已经报道了过渡金属离子掺杂的LFP是增加通过LFP晶体结构带电物种的质量传输的有效途径。如果掺杂剂的掺杂效率高，则与非掺杂的LFP相比，这种增强的传输通常导致较高功率水平的提升。有效的掺杂可以导致掺杂剂在整个LFP晶体结构中的均匀分布。这种均匀分布以及铁和掺杂剂之间的过渡金属离子半径不匹配可能导致在烧结/煅烧过程中LFP晶体生长受阻，从而导致具有高表面积、更小的晶界和所需的表面特征的较小的LFP晶体。如上述教导所述，掺杂剂的选择、前体材料和加工/合成技术被认为导致有效的掺杂，这产生类似于淡磷铵铁石 FePO_4 -LFP的无 NH_3 排放的LFP粉末，并且产生对环境更加无害的钒前体。

[0088] 之前已经使用钒掺杂的LFP来增强锂离子电导率(例如参见专利号为7,842,420、发明名称为“具有增强性离子传输特性的电极材料”的美国专利)。 CoC_2O_4 、 V_2O_5 和 NH_4VO_3 也被用作合成掺杂的LFP的掺杂剂前体。在本公开中, NH_4CoPO_4 和 VPO_4 被选为非显而易见的掺杂剂前体分子,因为它们具有与 FePO_4 类似的化学结构。这种类似的结构可能导致更高的化学相容性,因为所有物种具有相同的阴离子,这可能导致更高的掺杂剂效率。使用 VPO_4 作为选中的掺杂剂前体的另一个原因是V(III价)比V(V价)更无害,如前所述。

[0089] 除了增强的化学相容性导致更高的掺杂效率之外, FePO_4 前体的形貌和晶体结构也可以在获得上述合成的LFP的所需物理和电化学性质方面起重要作用。当使用扫描电子显微镜(SEM)研究三种不同的 FePO_4 前体材料时,如图3-5所示,很明显淡磷铵铁石 FePO_4 和具有优化的水含量的 $\text{FePO}_4 \cdot q\text{H}_2\text{O}$ 前体具有不同的纳米尺度形貌。这种不同以及上述 FePO_4 的不同晶体结构可能有助于所得到的LFP的电化学性能。因此, FePO_4 前体形貌,诸如在具有优化的水含量的 $\text{FePO}_4 \cdot q\text{H}_2\text{O}$ 上观察到的形貌被用作前体选择的标准,同时考虑使用化学相容的三价钒磷酸作为掺杂剂前体物种是非显而易见的。衍射图的仔细研究清楚地表明优化的 $\text{FePO}_4 \cdot q\text{H}_2\text{O}$ 的晶系是六方晶系,而淡磷铵铁石 FePO_4 和非优化的 FePO_4 晶系是单斜晶系。具体地, FePO_4 的不同晶体结构可能导致不同的和/或增强的特性。如上文所重点阐述的,由于金属离子半径不匹配,高效的掺杂剂掺杂可意外地导致较小的LFP晶体尺寸和晶界。这种较小的尺寸加上均匀的掺杂剂掺入可以增强所得LFP粉末的电化学性能,这由表II中列出的数据证明。

[0090] 当考虑未优化的 $\text{FePO}_4 \cdot q\text{H}_2\text{O}$ 作为主要前体材料同时用 VPO_4 代替偏钒酸铵掺杂剂时,本文已经证明可能无法保持高表面积并且功率性能可能受影响,尽管达到了目标FCC。然而,例如,通过添加低至0.5摩尔%的 NH_4CoPO_4 作为少数共掺杂质,可以实现表面积的十分显著的增加和功率性能的提高。该结果归因于更多的掺杂剂掺入到最终的体系中,由于 NH_4CoPO_4 和 VPO_4 分子结构在化学上更接近 FePO_4 的分子结构。另一个考虑因素是,由于钴掺杂剂前体的分解而释放的 NH_3 可忽略不计,这可能有助于通过与使用淡磷铵铁石作为 FePO_4 前体时起作用的机理所相似的机理合成较小的初级颗粒尺寸,尽管 NH_3 的释放量显著降低。应当理解,在至少一个示例中,钴掺杂剂可以由氧阴离子物种例如氧化物、碳酸盐、草酸盐、磷酸盐或其它合适的来源贡献,其中,钴被认为是这些离子物种中的阳离子或者多个阳离子之一。在一个示例中,钴掺杂剂可以包含 CoC_2O_4 和 NH_4CoPO_4 中的一种或多种。

[0091] 转到图13,如上所述,功率响应通过使用在-30°C下的冷启动试验从DLP测得,测量结果显示于1300中。1302表示具有 $\text{VPO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{CoPO}_4$ 共掺杂剂的PP FePO_4 -LFP,1304表示淡磷铵铁石 FePO_4 -LFP,1306表示具有 $\text{VPO}_4 \cdot \text{CoC}_2\text{O}_4$ 共掺杂剂的PP FePO_4 -LFP,1308表示现有技术的 FePO_4 -LFP调配物。如图所示,两种PP FePO_4 -LFP调配物都具有与淡磷铵铁石 FePO_4 -LFP相似的性能。在一个示例中,1302和1306的调配物可以包括表III中所示的各范围,并且可以所述的方法1100来合成。

[0092] 图14A示出了比较具有 $\text{VPO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{CoPO}_4$ 的PP FePO_4 -LFP、具有 $\text{VPO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{CoPO}_4$ 的SP FePO_4 -LFP(SP FePO_4 -LFP)、现有技术的 FePO_4 -LFP调配物和淡磷铵铁石 FePO_4 -LFP的20mAh DLP单电池在室温下的DCR的区间图。在室温下,PP FePO_4 -LFP显示出可与淡磷铵铁石 FePO_4 -LFP和SP FePO_4 -LFP相当的DCR。如图14B所示的DCR还显示PP FePO_4 -LFP和包含次要杂质相的SP FePO_4 -LFP在-20°C下具有类似于淡磷铵铁石 FePO_4 -LFP的结果。总体而言,PP FePO_4 -

LFP显示出耐久性、稳定性和鲁棒性，性能与淡磷铵铁石 FePO_4 -LFP的性能相当，但在生产过程中没有 NH_3 排放、具有更高的FCC以及使用更环境友好的掺杂剂。

[0093] 图15A示出了SP FePO_4 -LFP的不同样品的FCC。在图15A中测量FCC，在图15B中测量10C放电容量，在图15C中测量表面积。总体而言，结果显示出良好的重现性。然而，在一些示例中，SP FePO_4 -LFP在原料加工过程中可能需要湿度控制。

[0094] 图16A示出了PP FePO_4 -LFP的不同样品的FCC。在图16A中测量FCC，在图16B中测量10C放电容量，在图16C中测量表面积。总体而言，结果与SP FePO_4 -LFP的结果相当。此外，结果显示出高的一致性和重现性，而且至少部分由于PP FePO_4 具有高的耐湿性，不需要额外的湿度控制，这可以使合成过程更可控。

[0095] 至于SP FePO_4 ，在一个示例中，SP FePO_4 可以包括一种或多种杂质。例如，杂质可以对应于针铁矿($\text{Fe}^{+3}\text{O(OH)}$)相和磷酸铁($\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$)相。相比之下，PP FePO_4 具有所有峰均明确定义且可以归属于 $\text{FePO}_4 \cdot q\text{H}_2\text{O}$ (q被优化)的衍射图。该衍射图表明相纯度高。在一个示例中，即使当暴露于高的环境湿度中较长时间，本公开的PP FePO_4 可以具有3%或更低的吸湿量。

[0096] 为了获得具有使用上述度量标准指定的倍率能力的高表面积LFP阴极，磷酸铁前体、掺杂剂前体、碳源和锂源可以在混合、研磨和干燥的程中充分混匀，而不存在微观层面上的相分离。因此，本文包含的关键教导允许本领域技术人员制备含有上述前体的干燥的粉末，其具有使用热重分析(TGA)技术所测得的特定热曲线，且在煅烧后得到具有所需的物理、形貌和电化学性质的最终LFP粉末。该表征技术是监测干燥粉末的质量并根据样品温度量化质量的变化。该分析得出的曲线提供了对诸如分解模式、降解机理和反应动力学等方面的了解。所有这些都可以在最佳温度和最佳倍率下发生以实现具有所需特性的LFP粉末。

[0097] 如图17所示，可能有被监控到的三个关键的热区。第一个区域发生在75°C至125°C之间，最大峰高度出现在约100°C或在另一示例中在95°C至105°C的范围内。当使用从第二个关键热区中收集的信号的峰高度进行归一化时，发生在这一范围内的峰可以具有第二最大峰高度。第二个区域可能发生在175°C至250°C的温度范围内，最大峰高度发生在约225°C ± 25°C内。第三温度区可以在275°C和425°C之间发生，并且可以含有双峰，其中，在某些情况下，在该范围内较低温度下记录的峰值可能具有比在同一温度范围内较高温度下记录的峰值相关的峰高度更高的峰高度。虽然可以观察到两个不同的峰高度，但如图17所示，峰无需完全去卷积。在一个示例中，在500°C以上的温度下，不应该观察到实质的信号。还应注意，样品升温的速率应为10°C/min，而其他加热速率(5-10°C/min)仍然可以接受。更快的速率可能导致峰重叠，这使得区分各个热区域变得困难。

[0098] 本文所述的热曲线的偏离可归因于诸如不均匀颗粒聚集的现象，其将导致随着热量和质量传递在不同速率和温度下的分解。具有较少完全混匀的组分的干燥粉末将导致明显不同的分解动力学，这将导致不同的热曲线。需要重点注意的是，由上述条件导致的不同的热曲线并不一定会阻止LFP的形成，但是生成的LFP不能满足期望的物理和形貌特性以及所需的电化学性能。因此，利用这种技术可以实现实时材料筛选，以确保更均匀的混合、研磨和喷雾干燥的程。

[0099] 本公开的实施方案着重于实现具有适当的化学、物理、结构和电化学性质的LFP，这些性质允许在宽的温度范围内轻松得到倍率性能，同时达到大于150mAh/g的FCC。本文所

述的LFP的化学调配物可以对应于式 $\text{Li}_z\text{Fe}_{(1-x-y)}\text{V}_x\text{Co}_y\text{PO}_4$, 其中, $z \geq 1$, $0.00 \leq x \leq 0.05$, $0.00 \leq y \leq 0.01$, 并且, 其中实现期望结果的x和y的范围和最佳值如上所述。当总非Li金属与磷酸盐摩尔比接近于1时, 该系统可展示出最大的化学稳定性和电化学性能, 其中, 总金属可以是掺入到LFP中的所有过渡金属的总和(例如 $\text{Fe}+\text{V}+\text{Co}$)。此外, 在一些示例中, 可以使用其他金属或金属的组合作为掺杂剂。虽然1是该度量标准的最佳值, 但是1.000至1.040:1的范围也会导致预期的LFP属性, 并用于在本文的教导中。在本公开中使用的主要掺杂前体是具有与 FePO_4 类似的化学结构的 VPO_4 , 特别是当考虑到两个物种的阴离子是相同的, 因此与其他V掺杂前体如 V_2O_5 和 NH_4VO_3 相比, 掺杂效率更高。应该注意的是, 本教导并不局限于V, 而是考虑了所有的过渡金属掺杂剂。本文中描述的另一个这样的例子是Co作为少数第二掺杂剂共掺杂LFP。在该体系中, 还证明与其他Co物种如氧化钴或草酸钴相比, 磷酸盐基Co掺杂剂可以产生更有效的掺杂策略。所有这些范围都是可接受的, 并且可以导致具有所需物理性能和电化学性能的LFP。

[0100] 在全面地利用本公开的教导时, 在一个示例中, 本文公开的磷酸铁前体可以: (1) 导致在LFP合成期间零 NH_3 排放; (2) 含有接近37wt%, 或28wt%至29.5wt%范围内和在其他实施例中36wt%至37wt%的范围内的Fe; (3) 接近1的P/Fe, 且具有较高的相纯度, 以减少添加Fe源和/或P源的需要; (4) 更高的从 FePO_4 到LFP的转化效率; (5) 导致如图9所示的在周围环境中显著减少的吸湿量; 和(6) 导致在研磨过程中(由于低的SSA)较低的浆料粘度, 并且能够实现更高的固体含量, 从而提高生产量和生产速度。

[0101] 转到图18, 示出了可以包括所公开的LFP电化学活性材料的电极组件。在可堆叠电池结构中, 多个阴极和阳极可以被布置成平行的交替层。在图18所示的例子中, 示出了可堆叠的电池电极组件1800。电极组件1800被示出包括七个阴极1802a-1802g和六个阳极1804a-1804f。在一个示例中, 阴极可以包含如上所述由PP FePO_4 或SP FePO_4 合成的LFP。在另一个示例中, 阴极可以包含由上述 FePO_4 合成的LFP。相邻的阴极和阳极由隔板片1806分开, 以使相邻的电极电隔离同时在这些电极之间提供离子连通。每个电极可以包括导电衬底(例如金属箔)和由导电衬底支撑的一个或两个活性材料层。每个负极活性材料层与一个正极活性材料层配对。在图18所示的例子中, 外侧的阴极1802a和1802g仅包括面向组件1800的中心的一层正极活性材料。本领域普通技术人员将理解, 可以使用任何数量的电极和电极对。诸如凸片1808、1810的导电凸片可用于在例如电极和导电元件之间提供电子连通。

[0102] 在图19A和图19B中, 示出了一种缠绕电池的示例1900, 其中, 两个电极缠绕成果冻卷状并放置在容器内。该容器容置负极、正极、非水电解质和隔板。

[0103] 如上面结合表III和方法1100讨论的、由上述 FePO_4 合成的LFP在用作电池中的电化学活性材料时显示出改进的性能。因此, 公开了一种电化学电池, 该电化学电池包括正极、负极、支撑离子在正负极之间来回移动的离子电解质溶液和多孔隔膜, 该正极具有活性材料层, 该活性材料层包含具有1.000-1.040:1的总的非锂金属与磷酸盐摩尔比的掺杂有钒和钴的LFP电化学活性材料。

[0104] 本公开通过教导与导致所需的物理性能和电化学性能的前体材料相关的关键属性来改进现有的LFP调配物。这些属性与前体晶体结构、化学组成(特别是阴离子)、前体中的Fe含量和可通过衍射技术以及磷酸铁前体的P/Fe摩尔比确定的相纯度相关。另外的教导

与如何通过前体选择和处理调控最终LFP的孔大小和孔大小分布有关。增强的结晶孔网络导致粉末和电极两者的吸湿量较低。例如，本文教导的LFP比申请号为14/641,172的美国专利申请中提出的材料表现出较少的吸湿量。这可能至少部分是由于对具有较小孔尺寸直径的PPFePO₄-LFP的微观结构和纳米结构的调控，这进而可能阻碍吸湿。最终的LFP粉末可以提供更强的电化学性能和随时间推移增强的稳定性。

[0105] 除了本文所示出和描述的那些之外，本公开的各种修改对于上文所述内容所属领域的技术人员将是显而易见的。这样的修改也在所附权利要求的范围内。

[0106] 应当理解，除非另有说明，所有试剂均可通过本领域已知的来源获得。

[0107] 说明书中提及的专利、出版物和申请指示本发明所属领域技术人员的水平。这些专利、出版物和申请通过引用以相同的程度并入本文，就像每个专利、出版物或申请通过引用具体且单独地并入本文一样。

[0108] 前面的描述是对本发明的特定实施例的说明，但并不意味着对其实践的限制。

[0109] 上述讨论应理解为说明性的，而非人为是任何意义上的限制。虽然已经参照本发明的优选实施例对本发明进行了特别展示和描述，但是本领域技术人员将理解，在不脱离由权利要求所限定的本发明的精神和范围的情况下，可以在形式和细节上进行各种改变。

[0110] 所附权利要求中的所有装置或步骤以及功能元件的相应结构、材料、动作和等同物均旨在包括与特别要求保护的其他要求保护的元件结合执行功能的任何结构、材料或动作。

[0111] 最后，应当理解，上文描述的制品、系统和方法是本公开的实施例，而非限制性实施例，同样要考虑多种变化和扩展。因此，本公开包括本文公开的物品、系统和方法的所有新颖和非显而易见的组合和子组合，以及其任何和所有等同物。

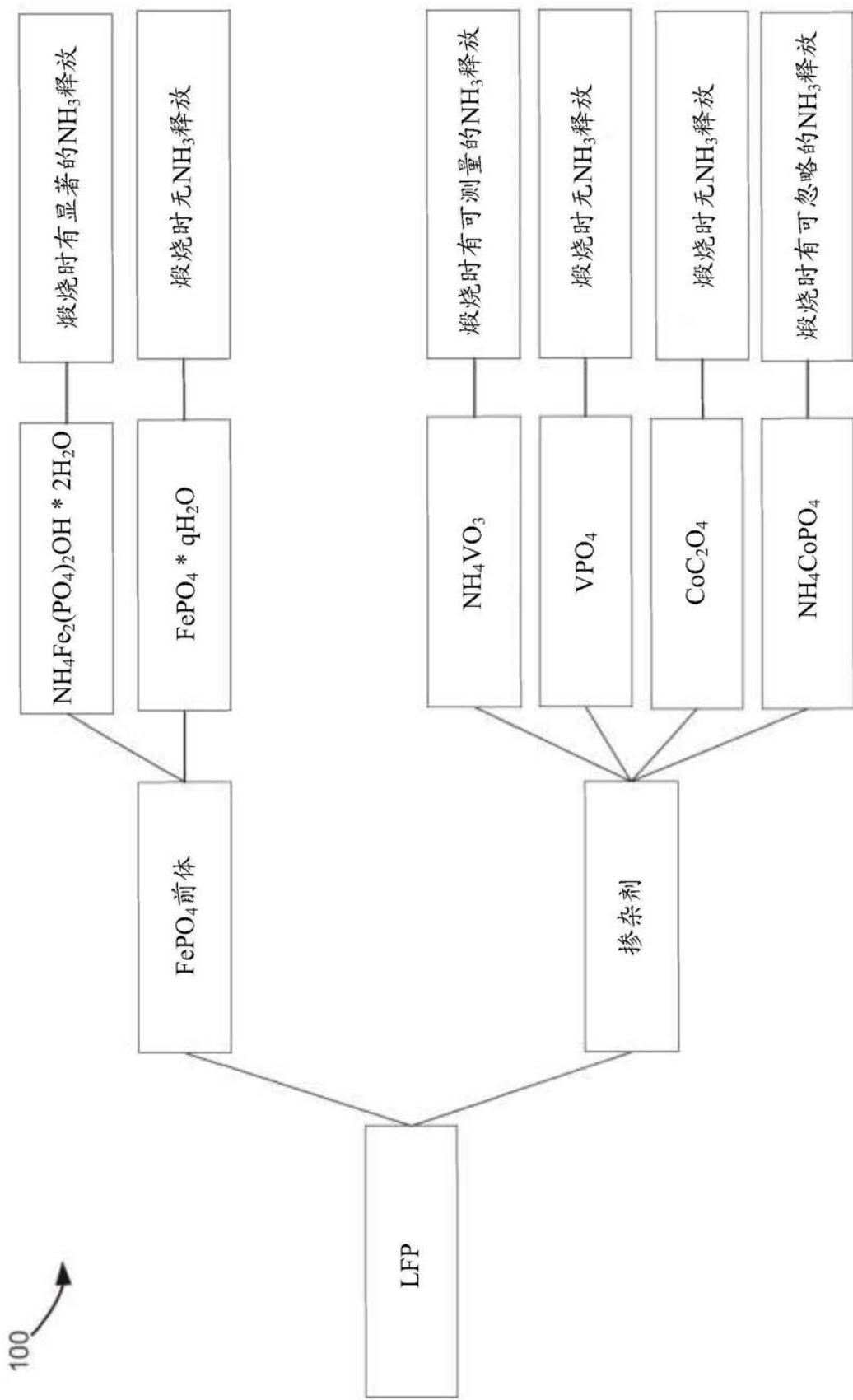


图1

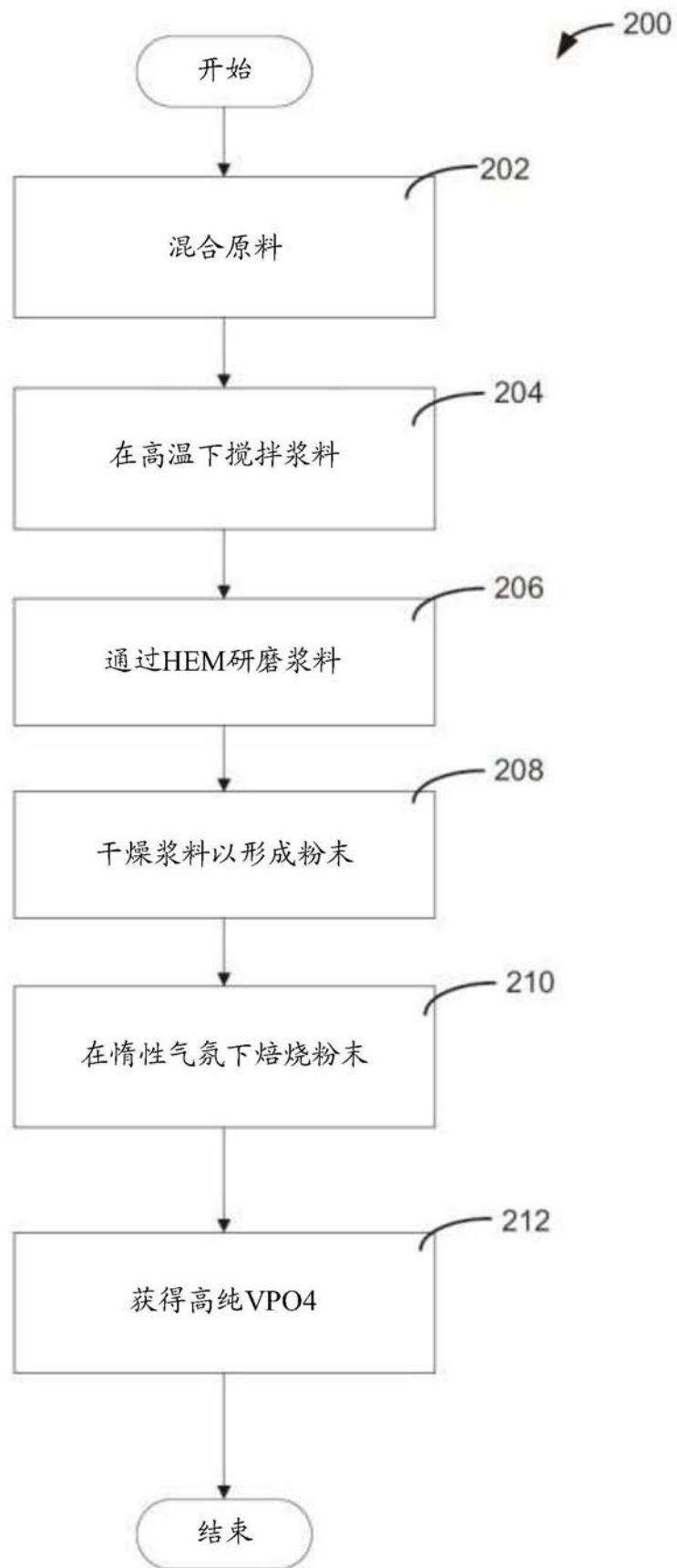


图2

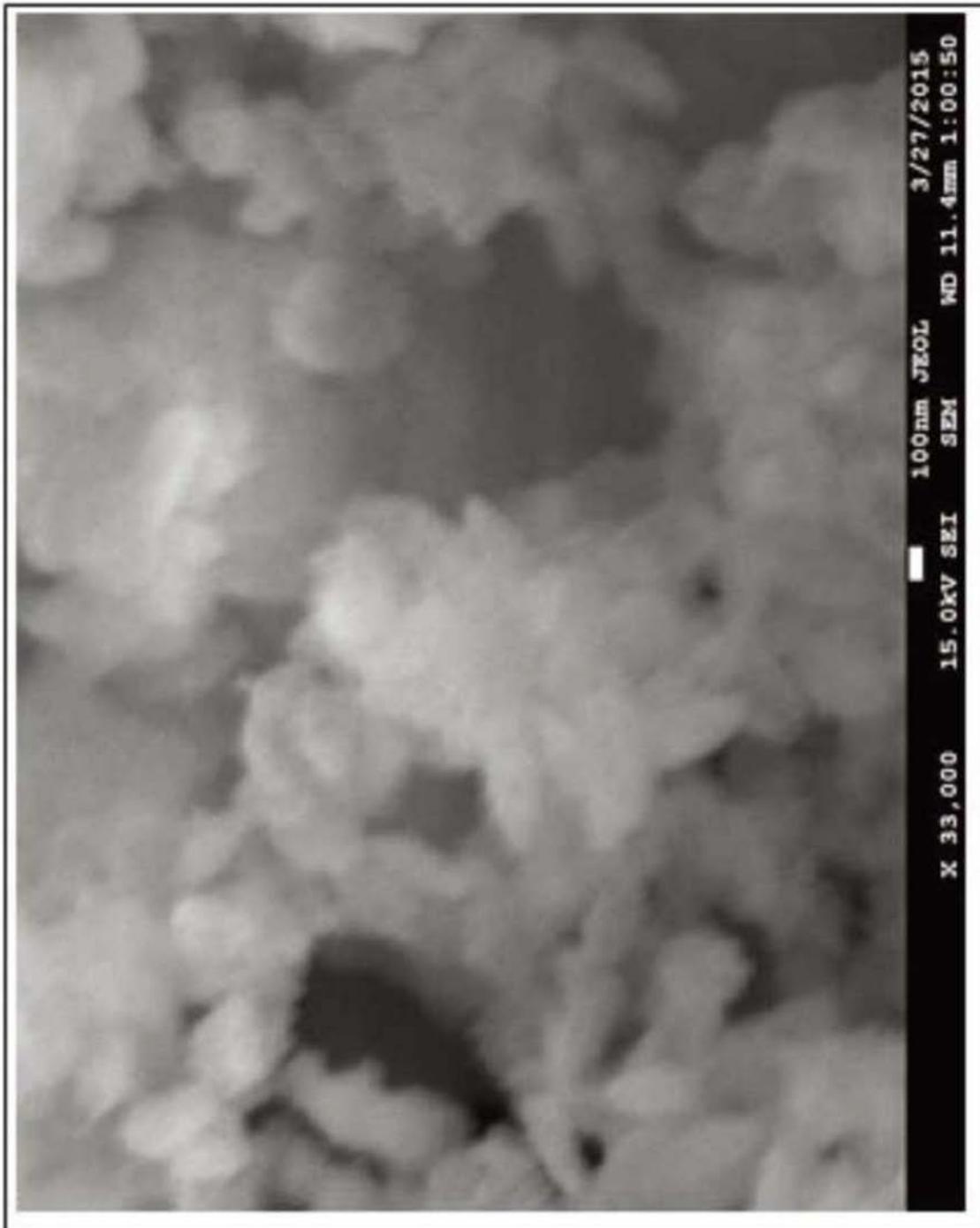


图3

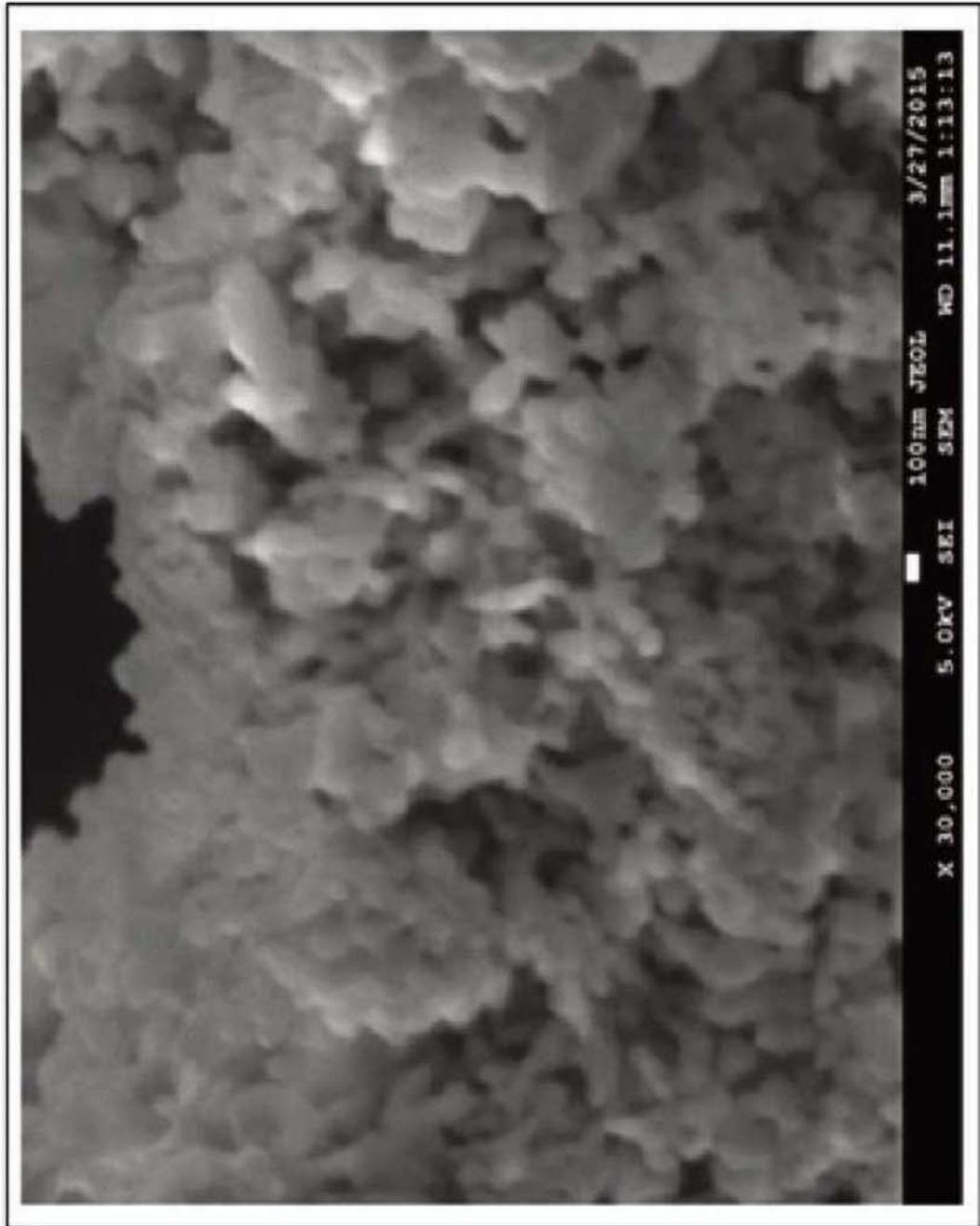


图4



图5

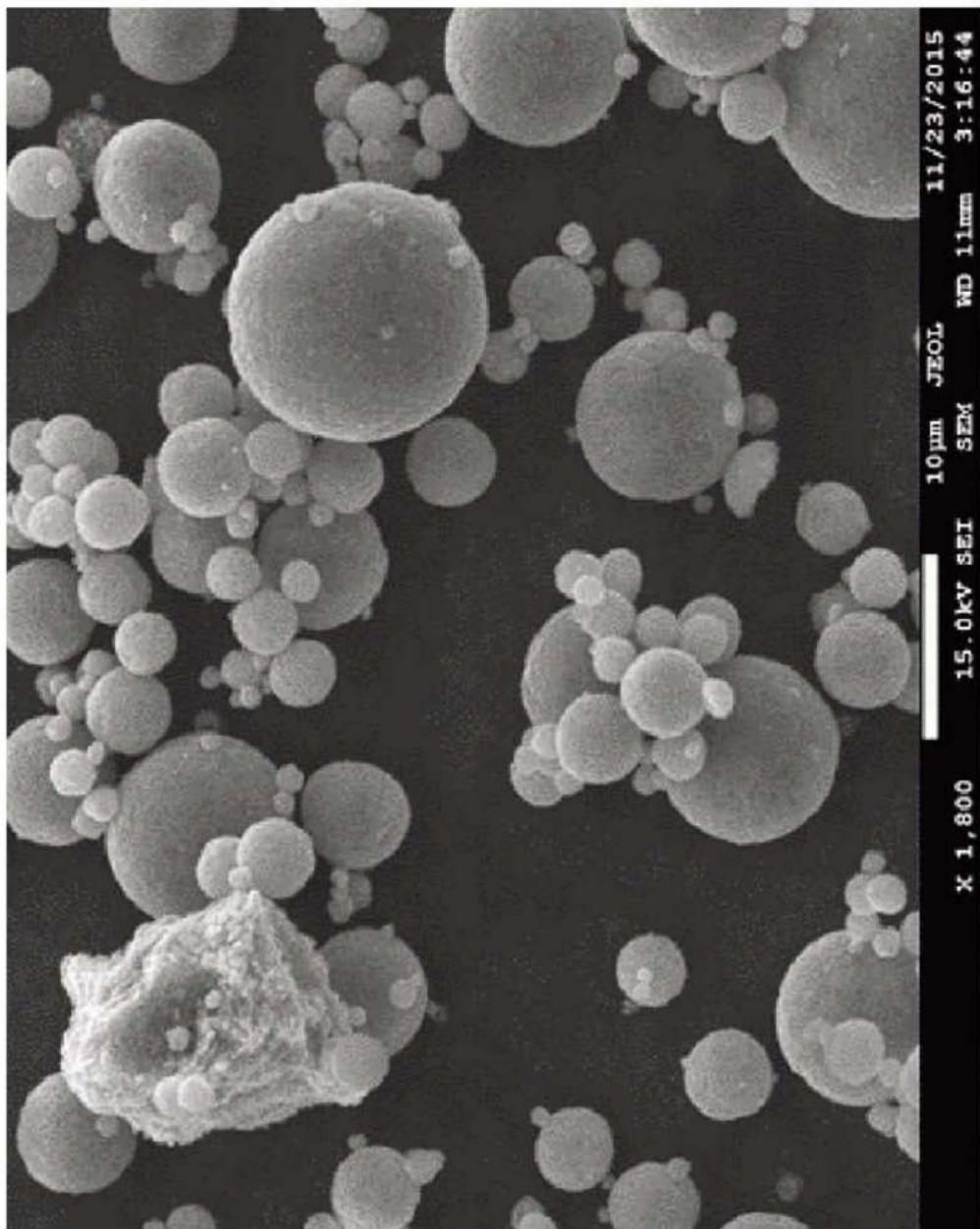


图6A

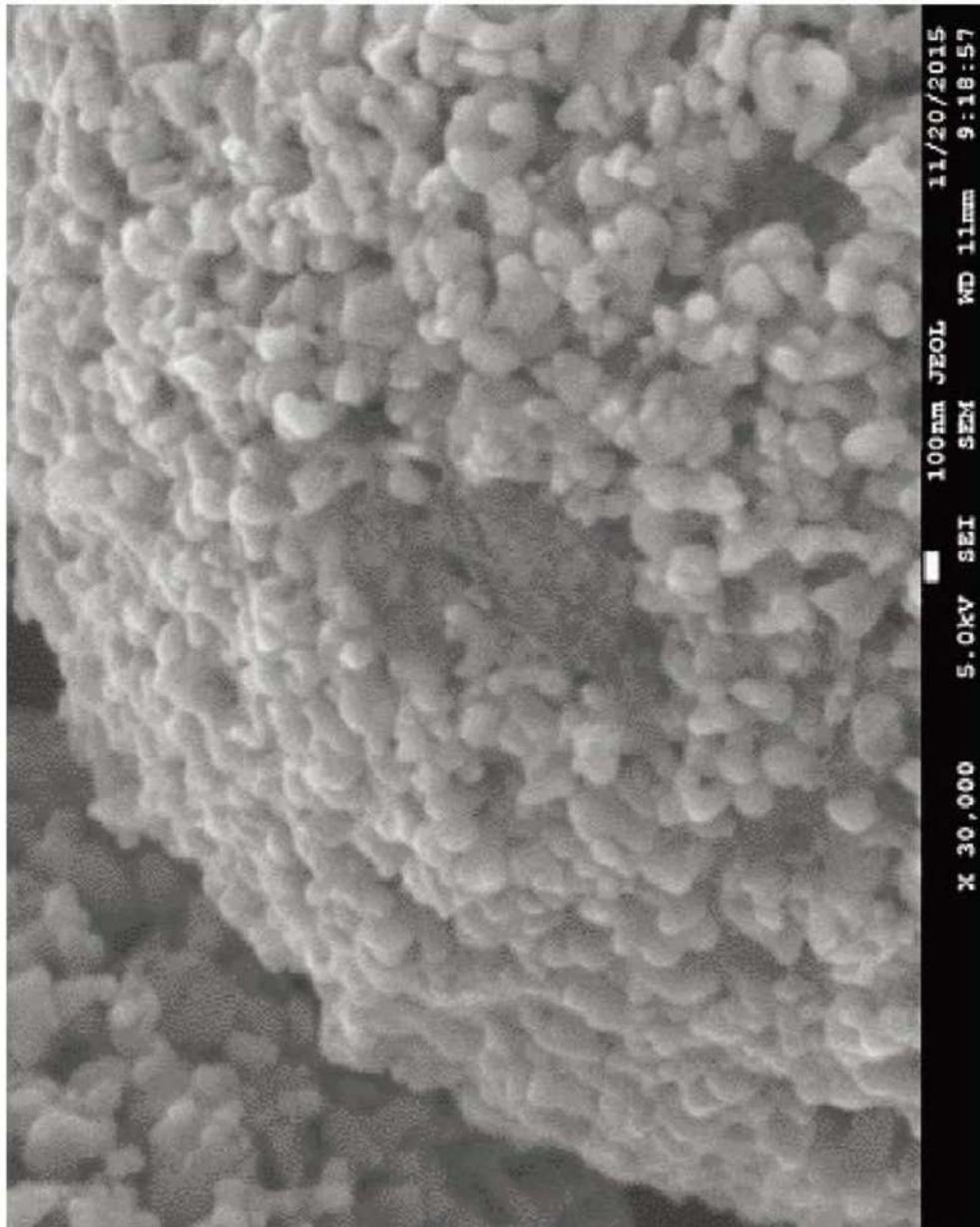


图6B

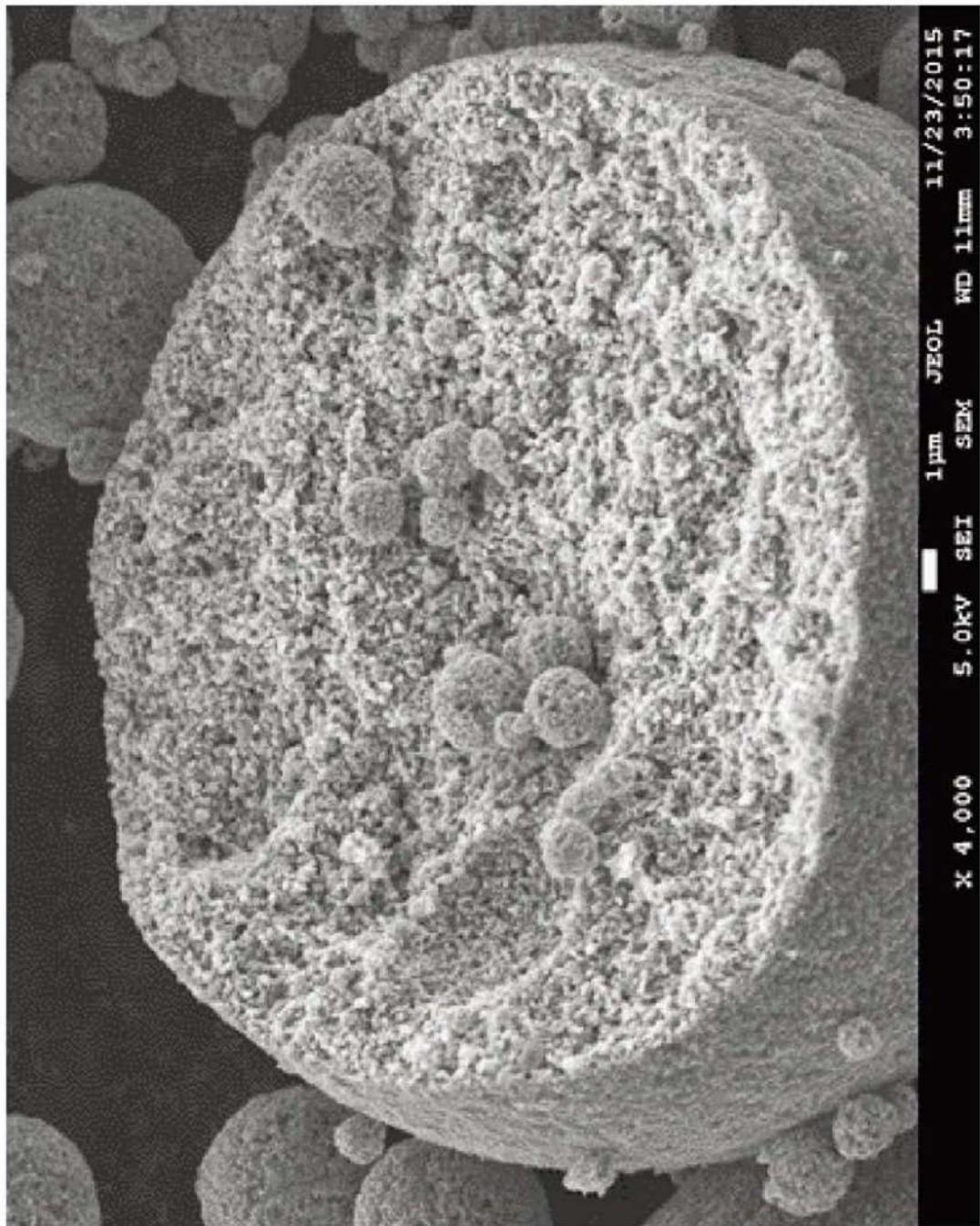


图7

800
↙

根据孔宽度的孔体积图

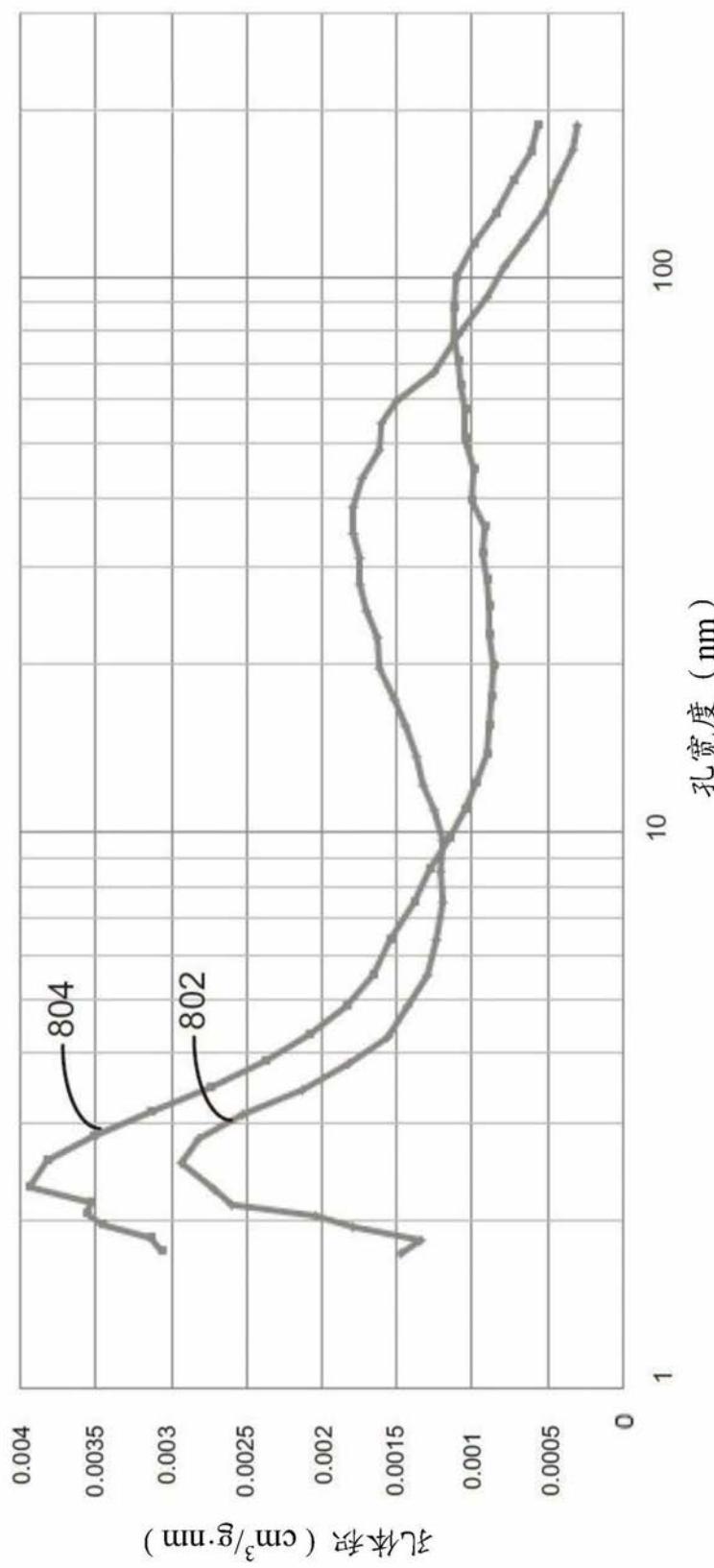


图8

900

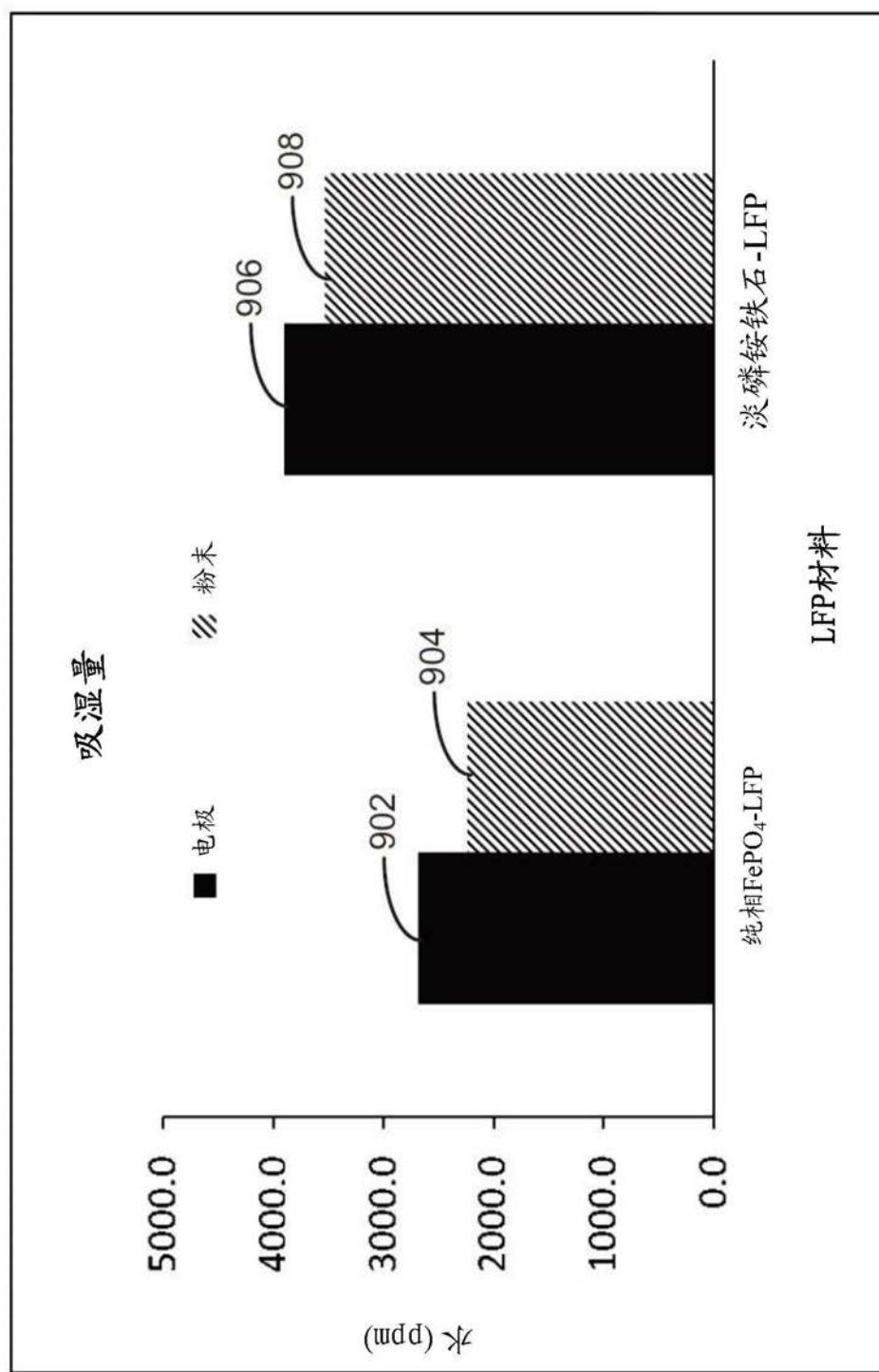


图9

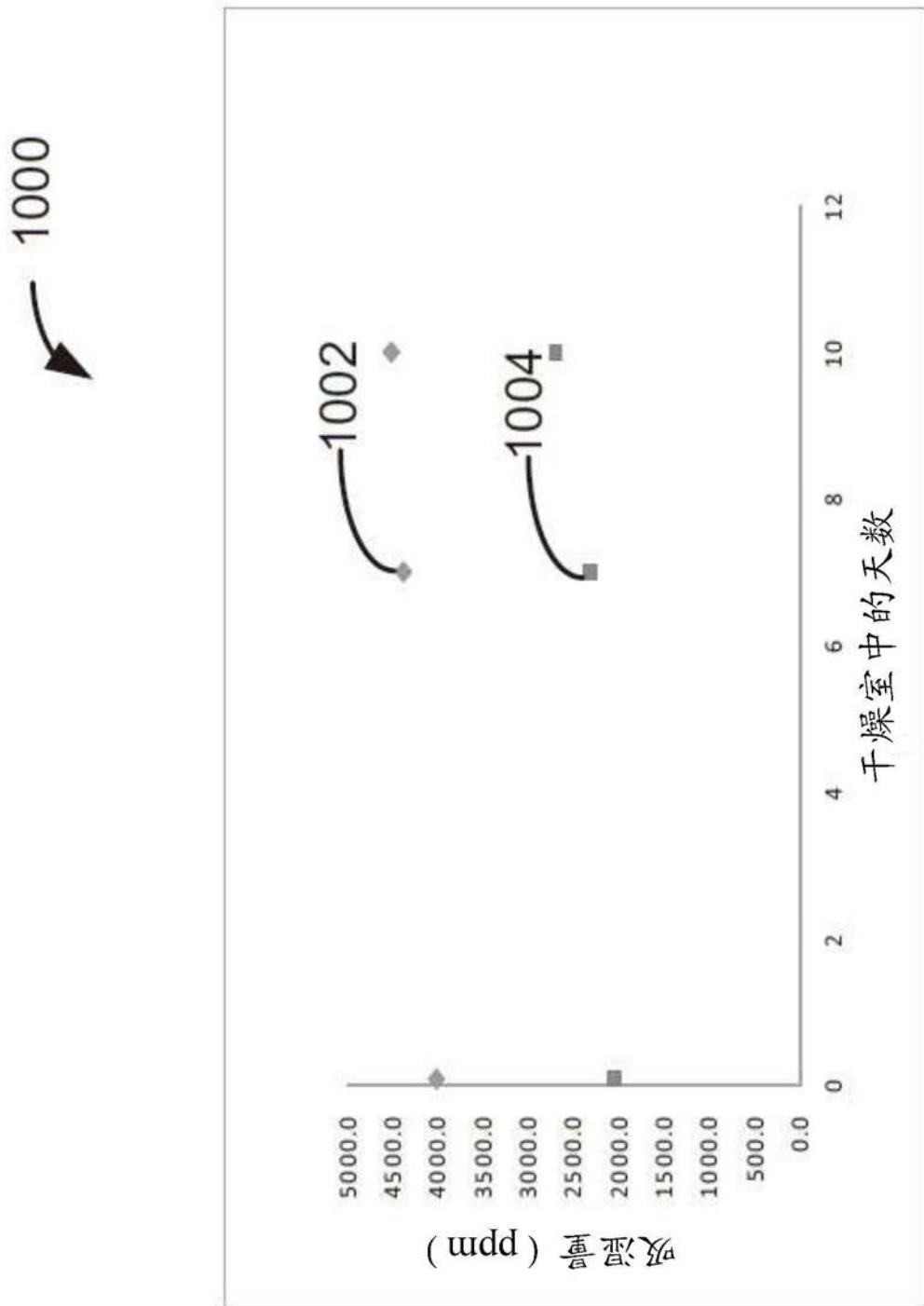


图10

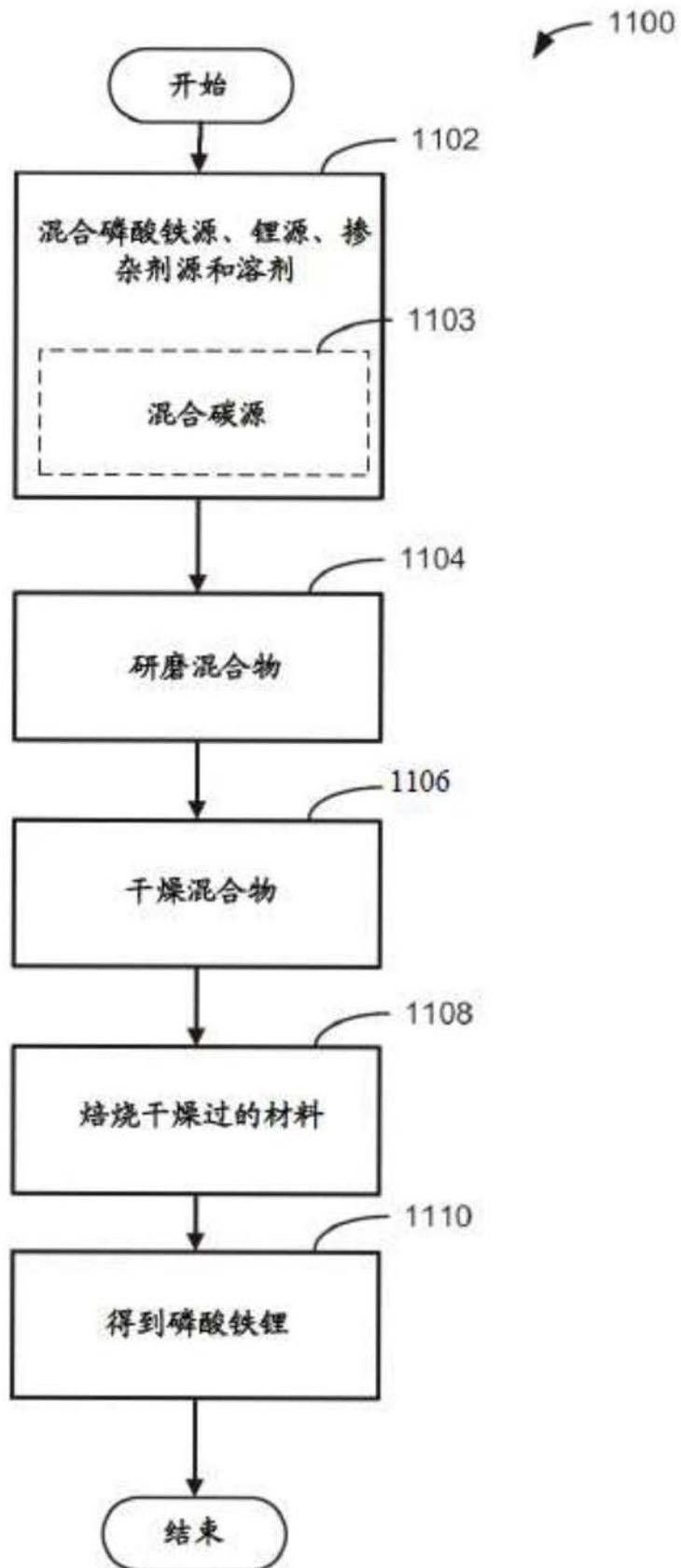


图11

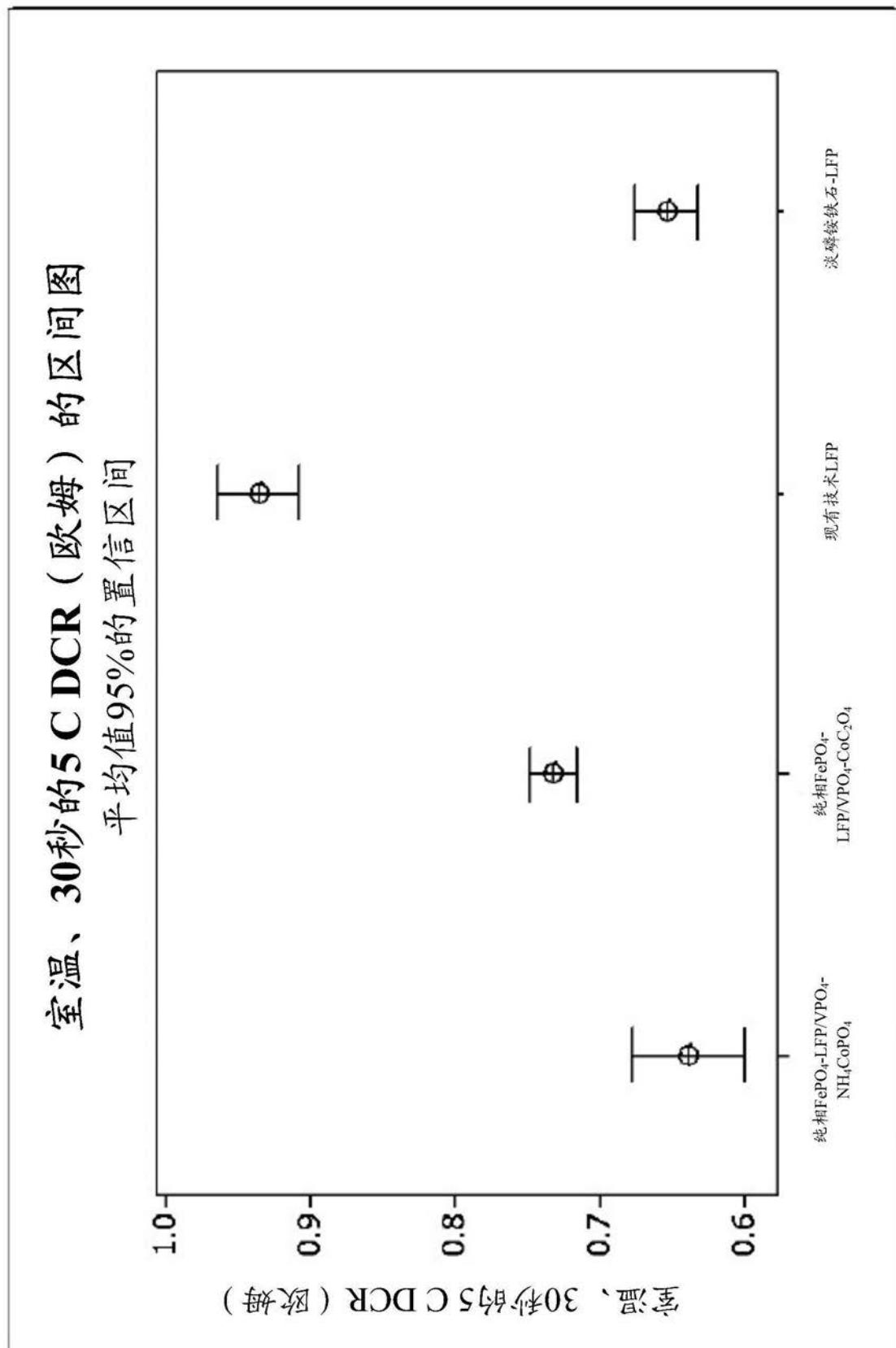


图12A

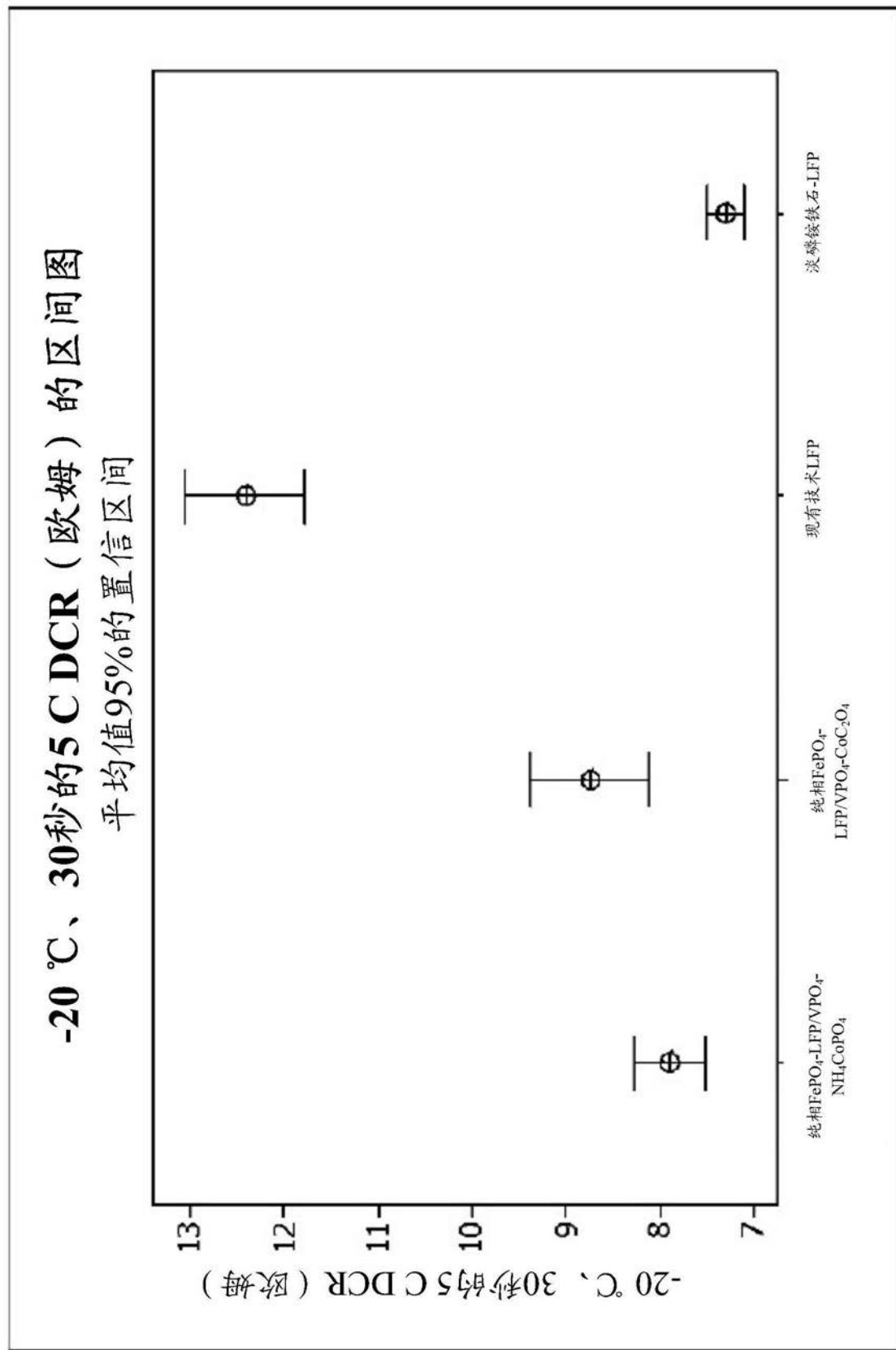


图12B

1300 ↘

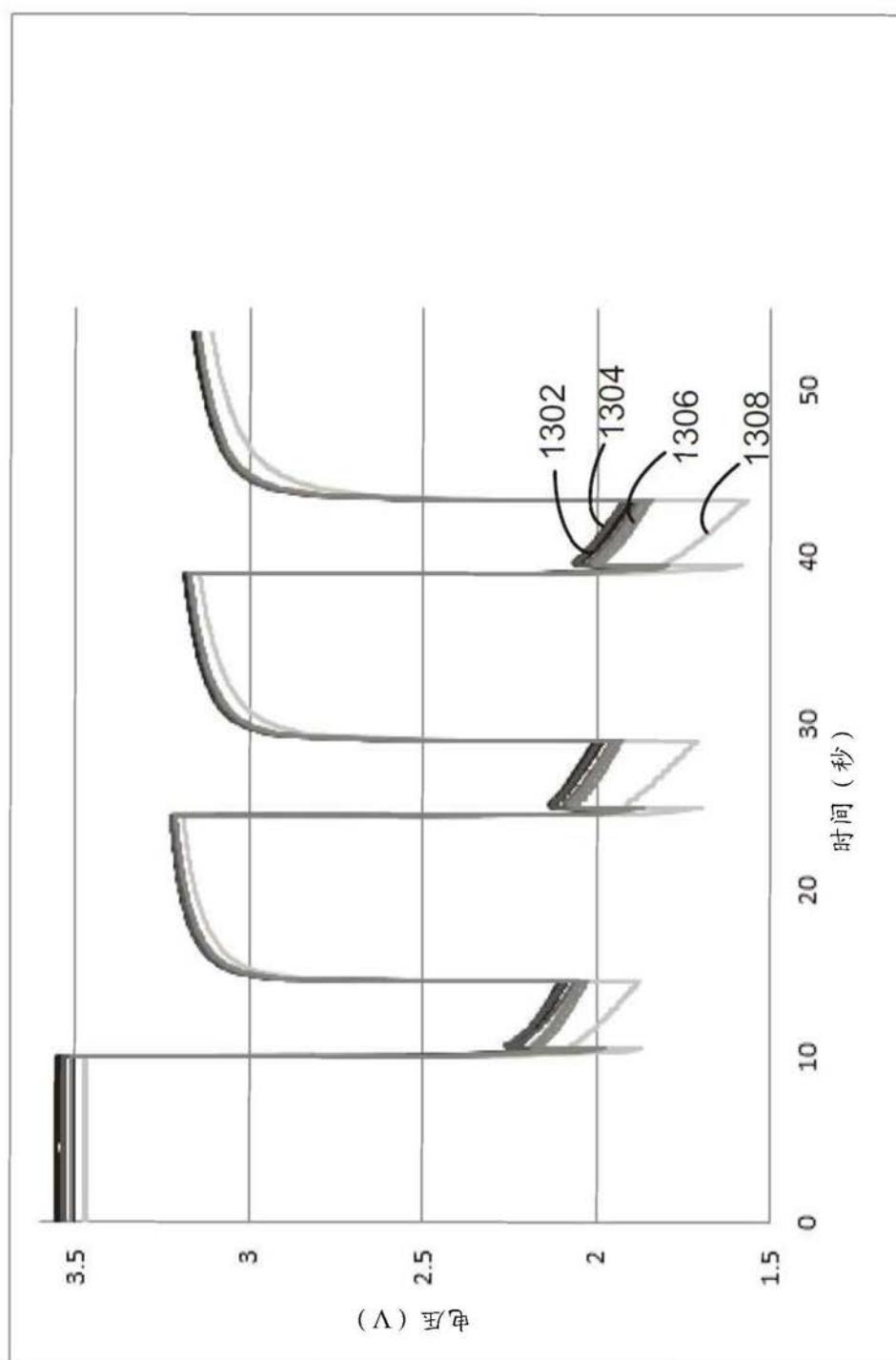


图13

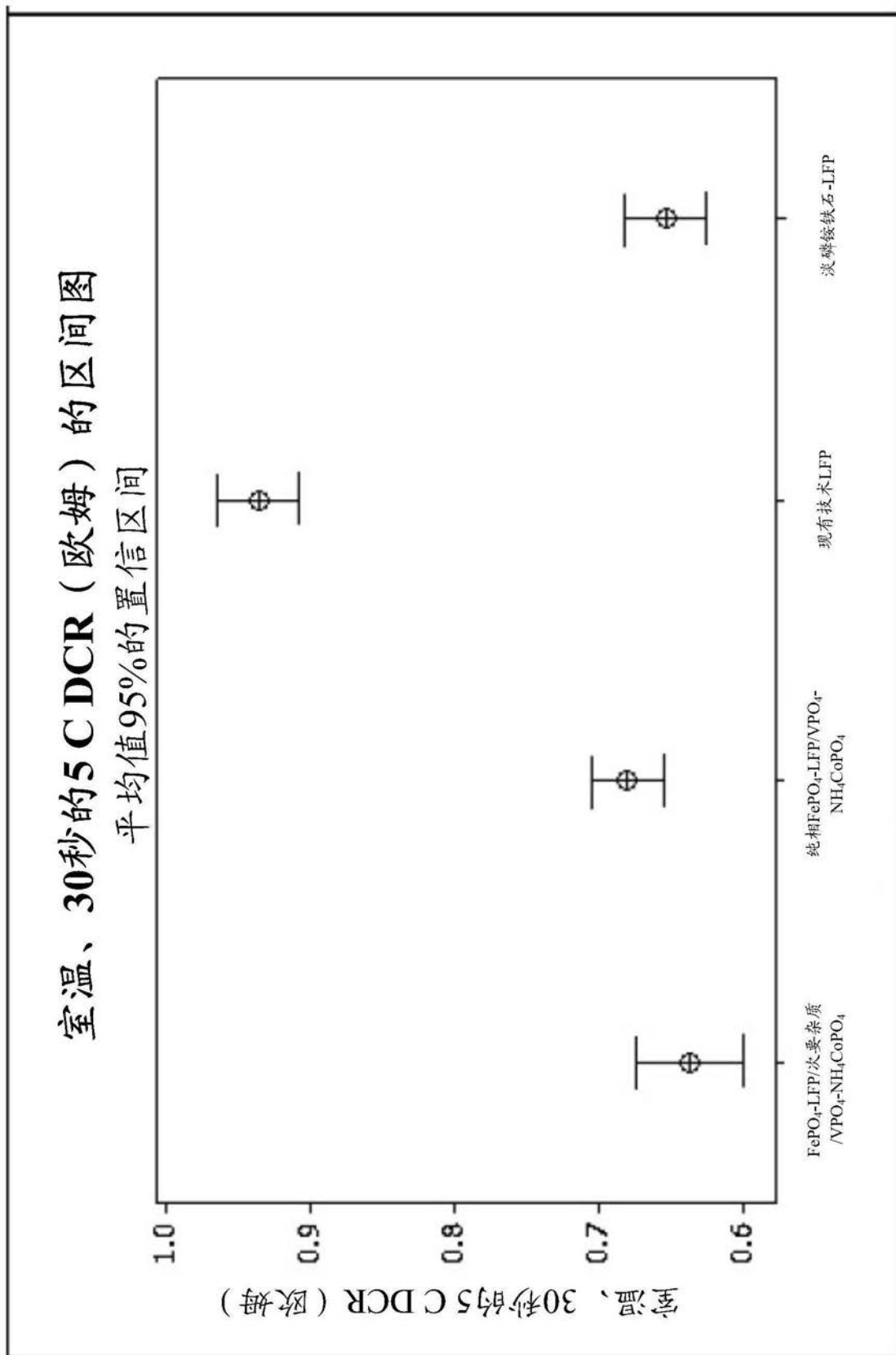


图14A

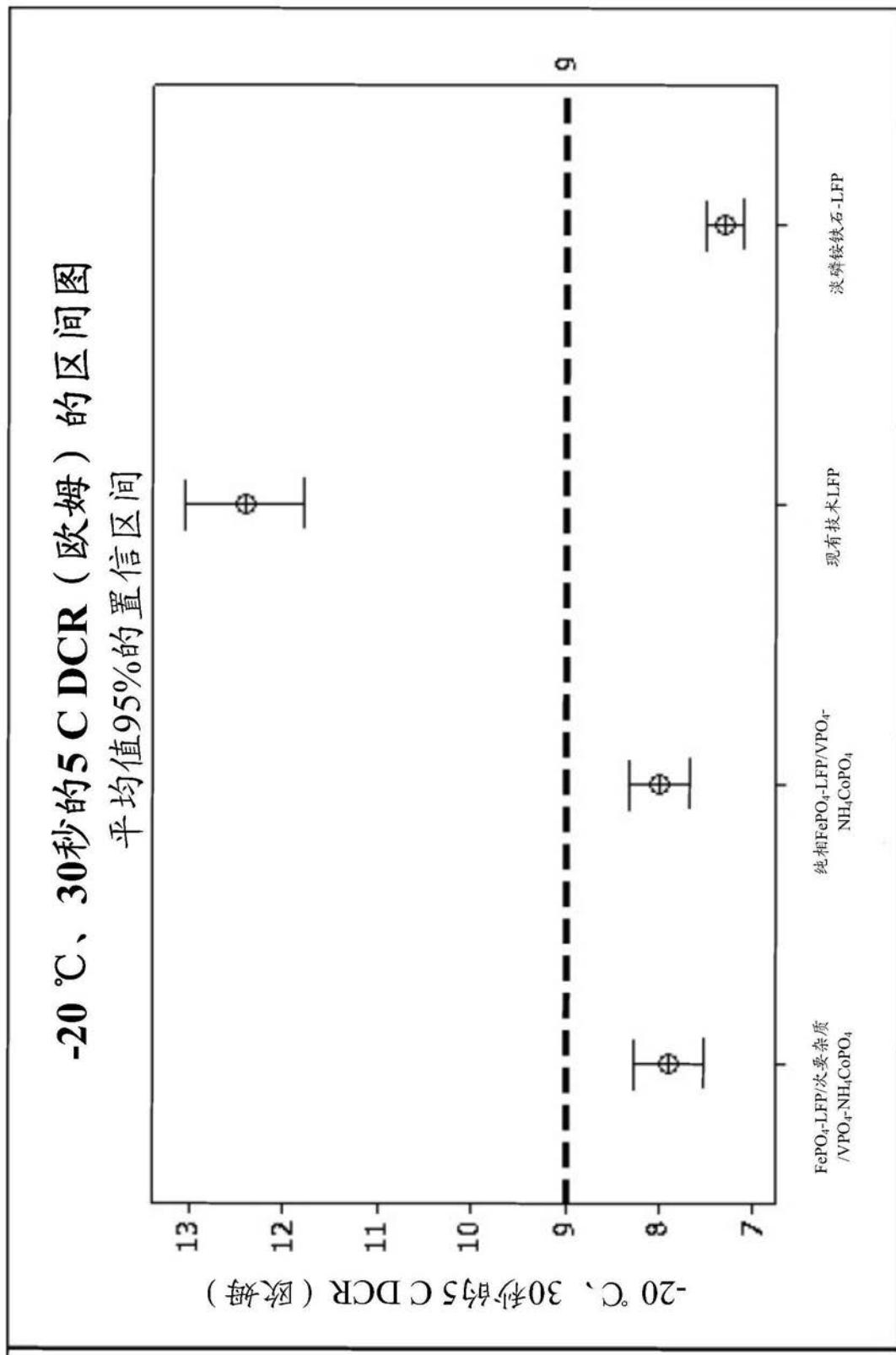


图14B

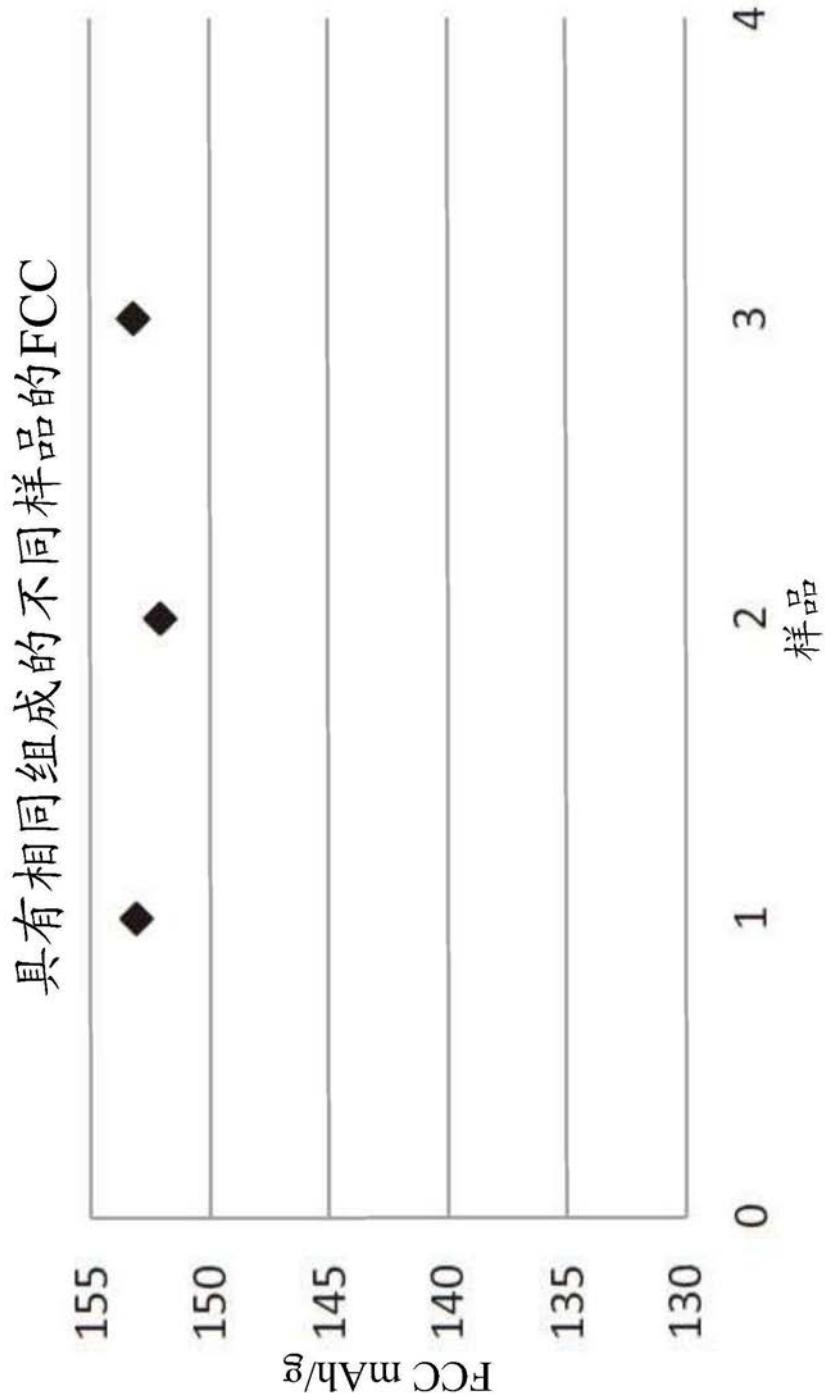


图15A

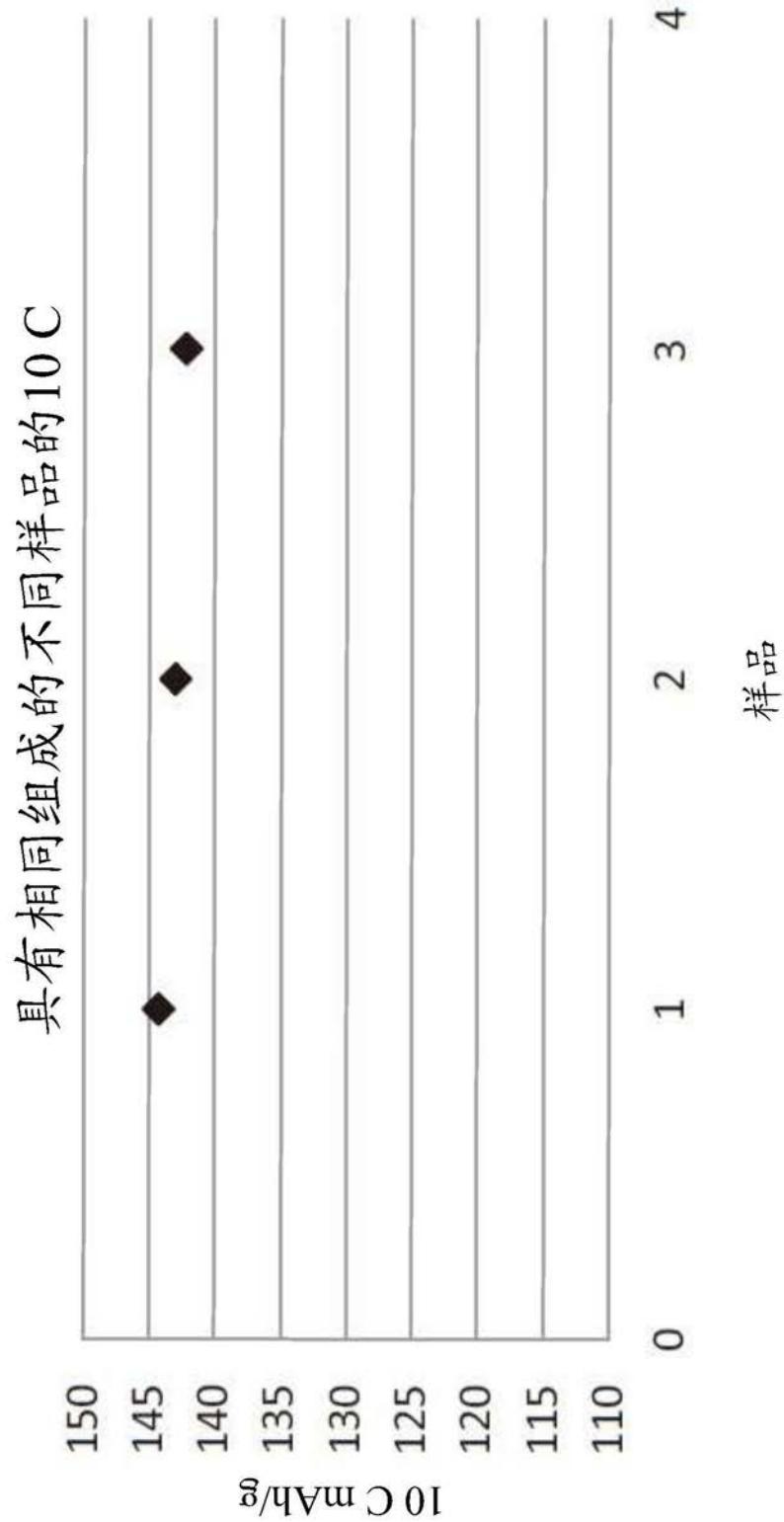


图15B

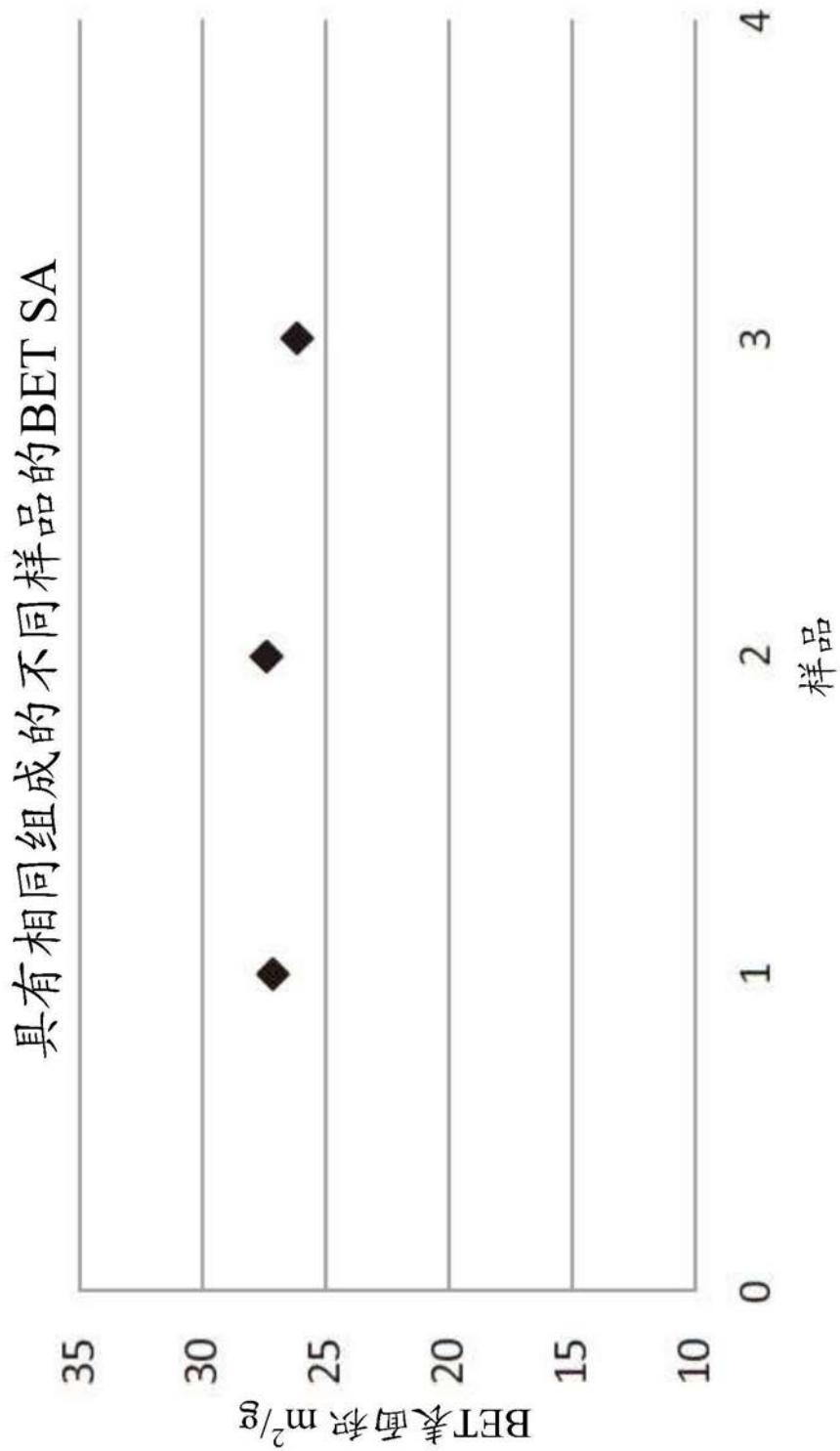


图15C

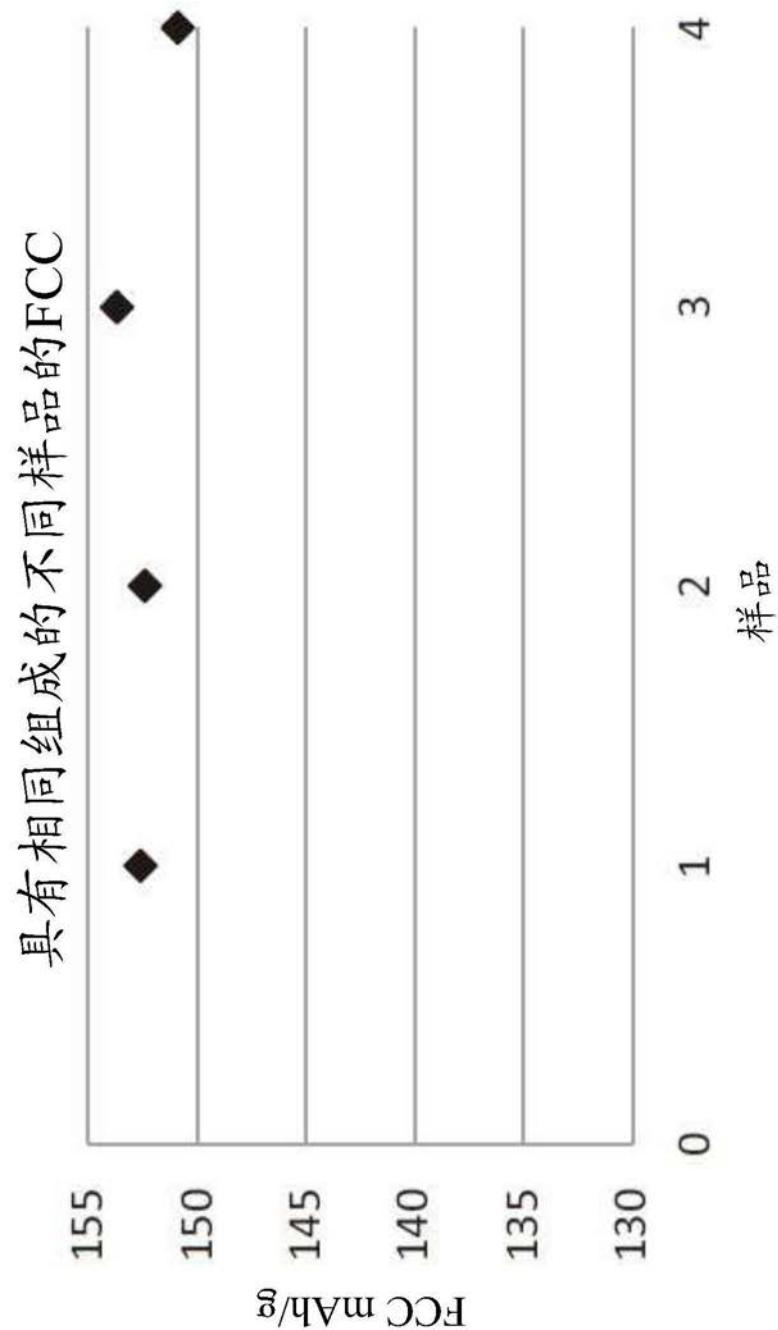


图16A

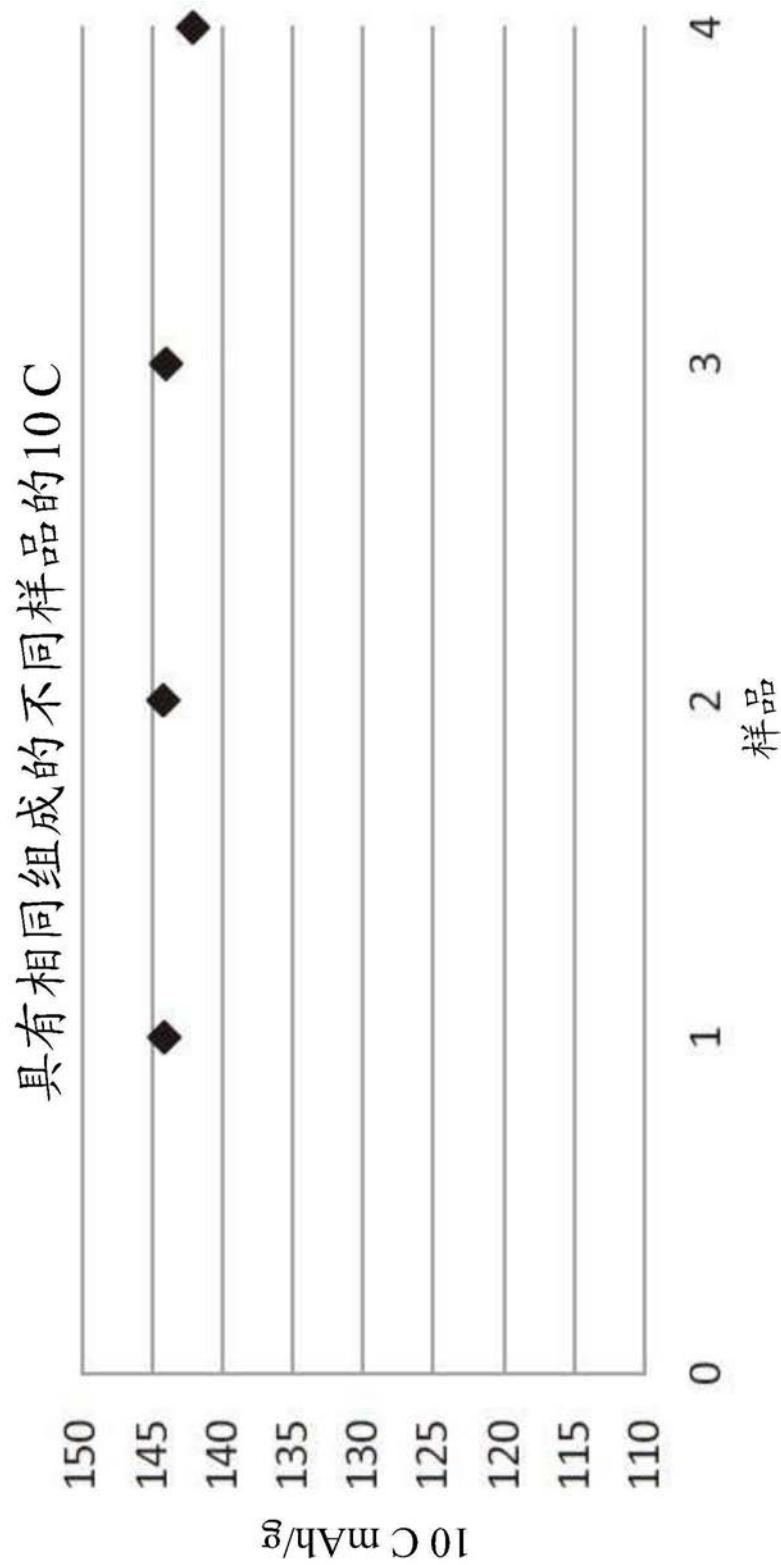


图16B

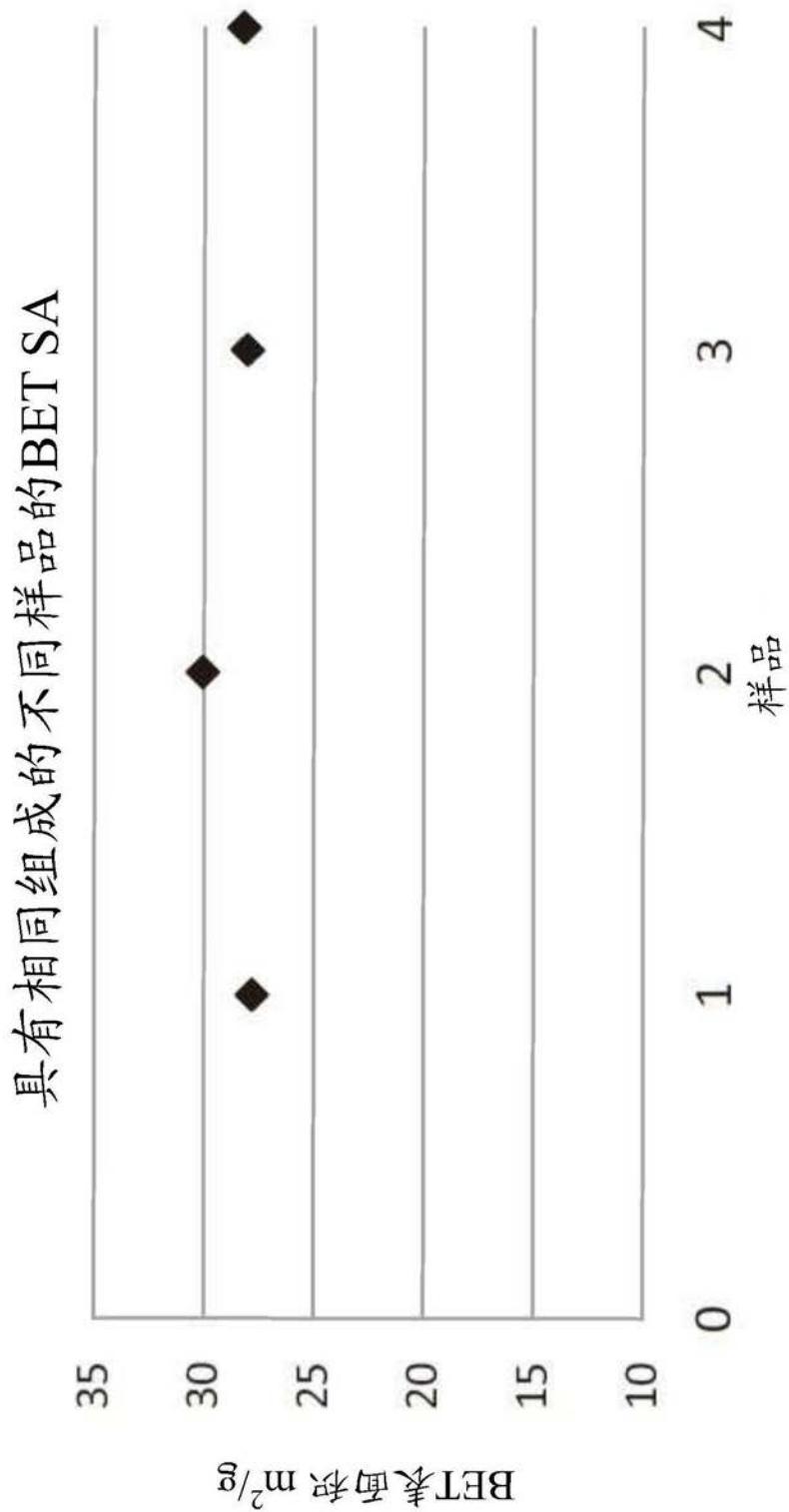


图16C

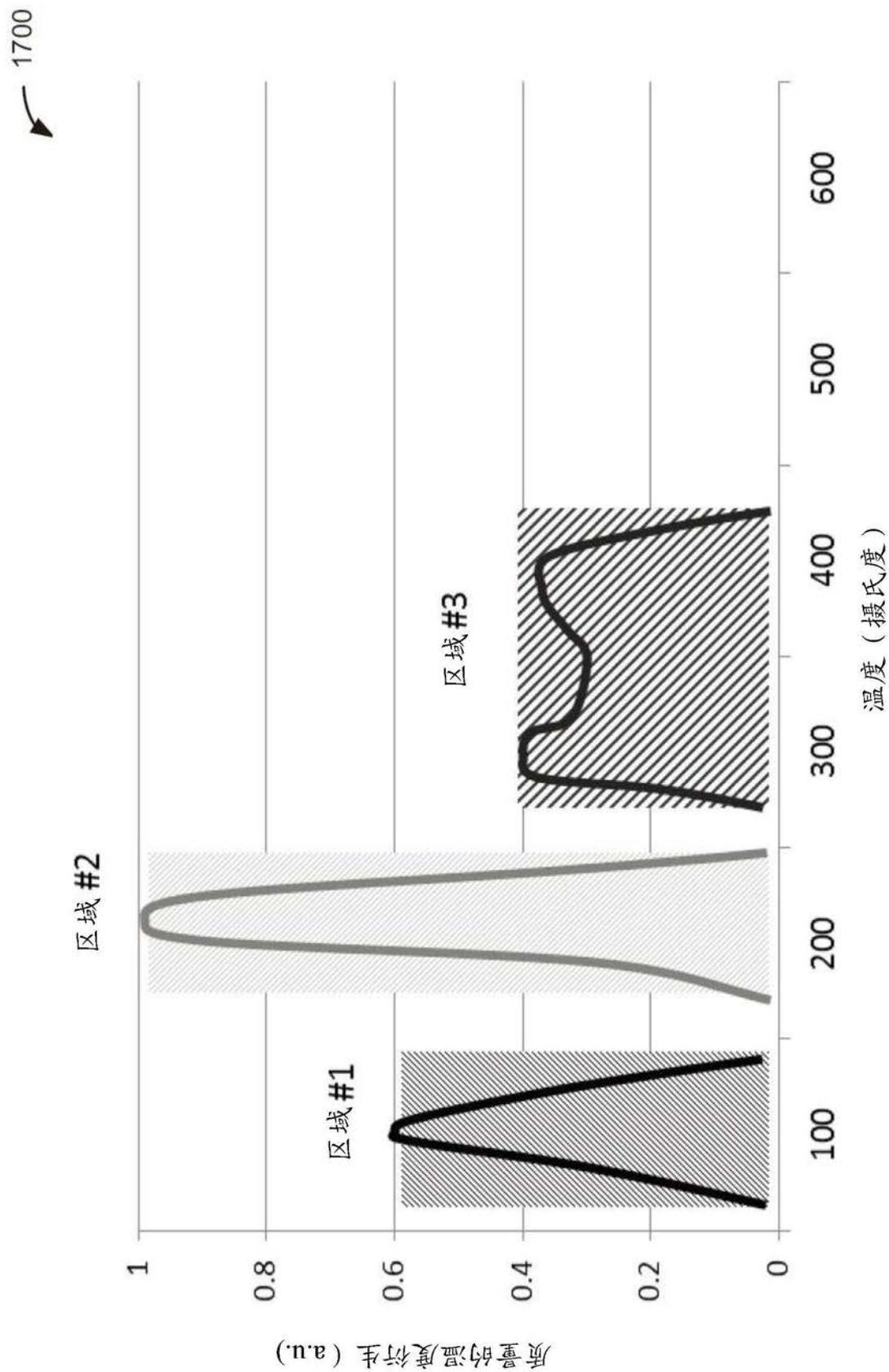


图17

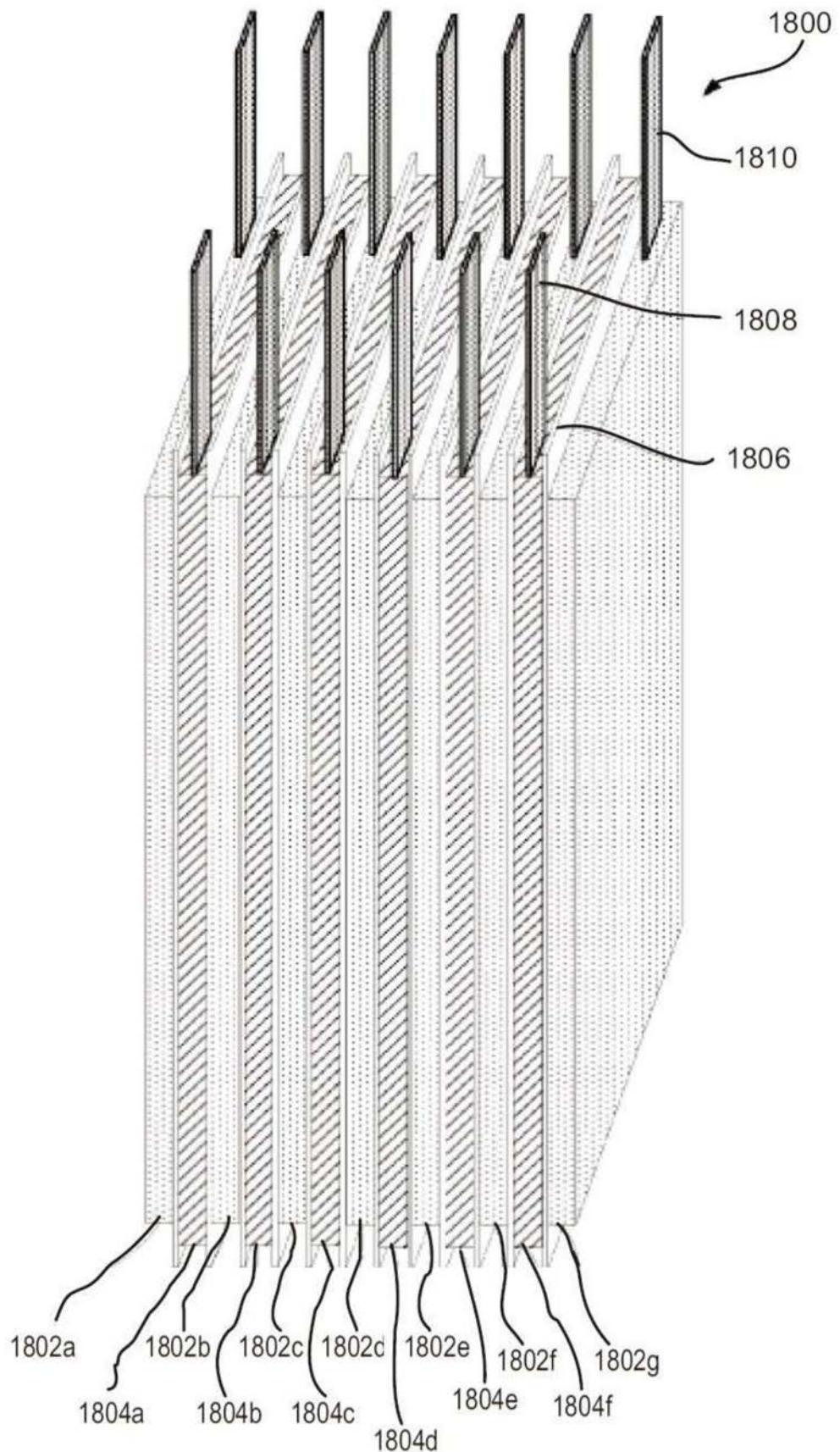


图18

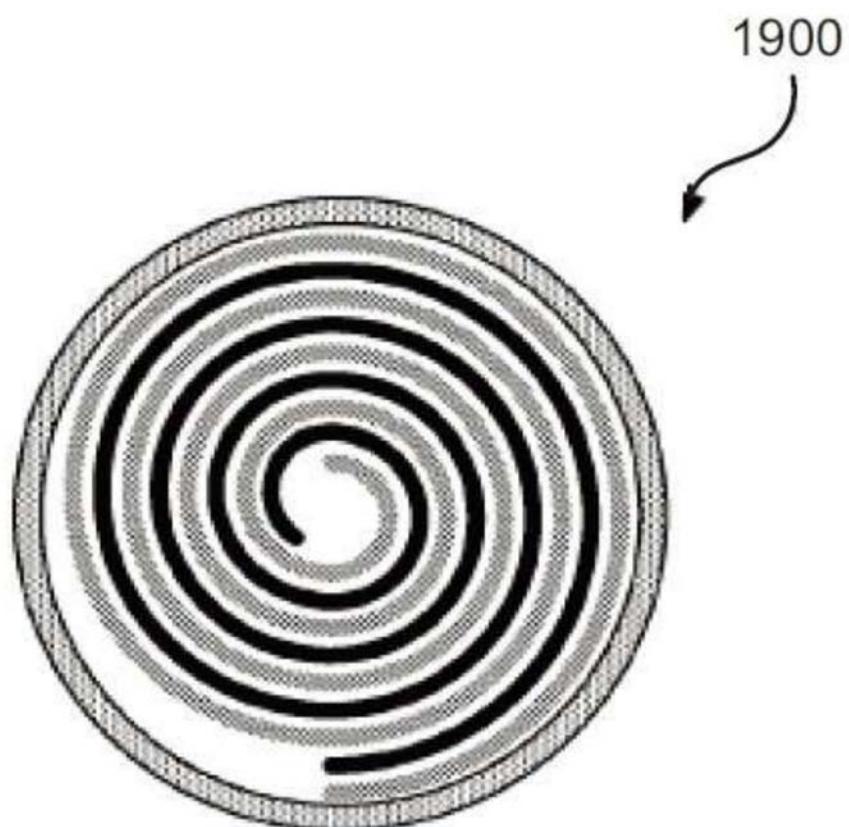


图19A

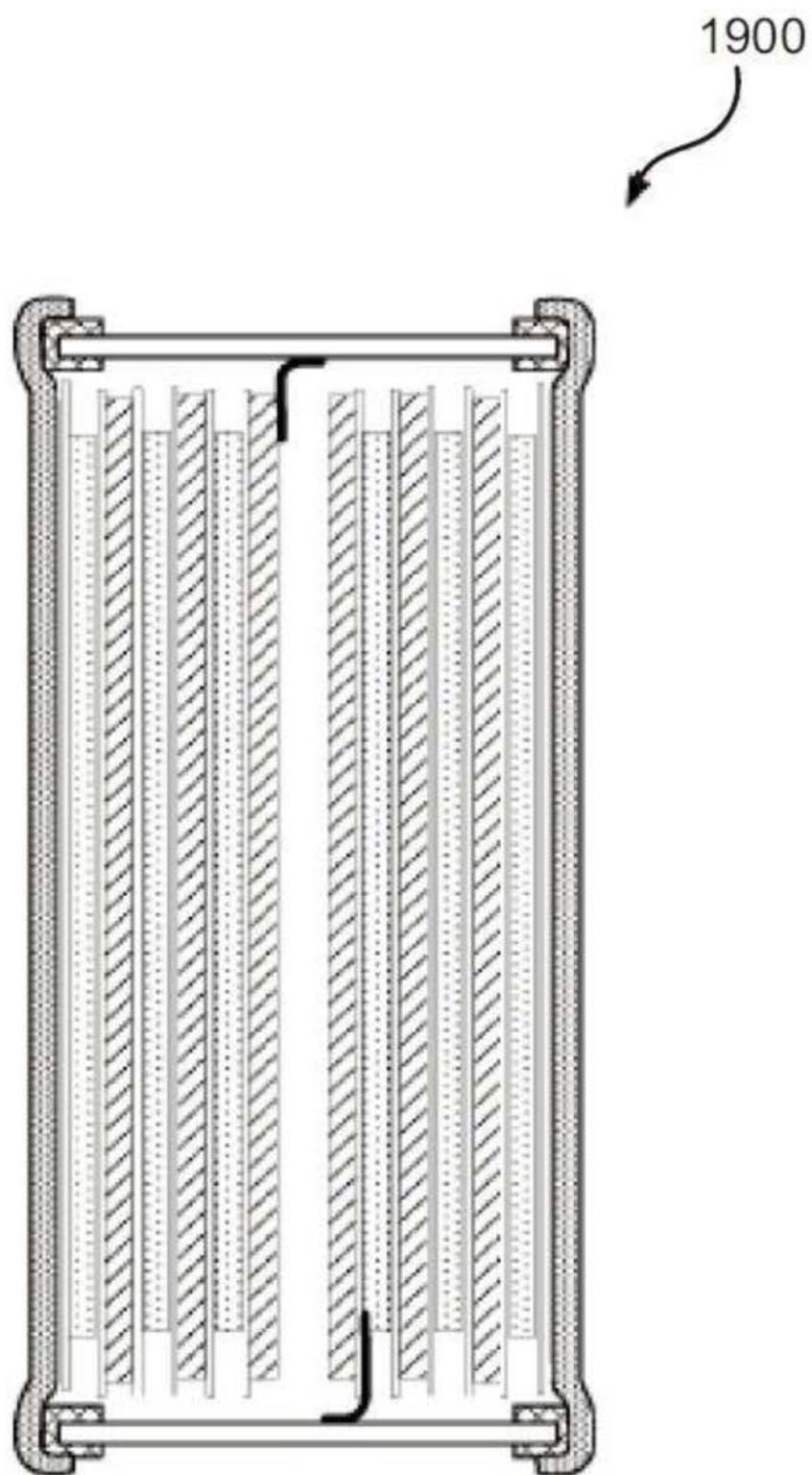


图19B