

國立交通大學

理學院網路學習學程

碩士論文

磷酸鋰鐵之磁性測量研究

A study of the magnetic measurement of  $\text{LiFePO}_4$

研究生：賴黃宗

指導教授：簡紋濱教授

中華民國九十八年六月

國立交通大學

理學院網路學習學程

碩士論文

磷酸鋰鐵之磁性測量研究

A study of the magnetic measurement of  $\text{LiFePO}_4$

研究生：賴黃宗

指導教授：簡紋濱教授

中華民國九十八年六月

磷酸鋰鐵之磁性測量研究

A study of the magnetic measurement of  $\text{LiFePO}_4$

研究生：賴黃宗 Student: Huang-Tsung Lai

指導教授：簡紋濱 Advisor: Wen-Bin Jen

國立交通大學

理學院網路學習學程

碩士論文

A Thesis

Submitted to Degree Program of E-Learning

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Degree Program of E-Learning

June 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年六月

## 磷酸鋰鐵磁性測量研究

學生：賴黃宗

指導教授：簡紋濱

國立交通大學理學院網路學習學程碩士班論文

### 摘 要

鋰電池由於其電容量大且可重覆使用的特性，在我們日常生活中的應用越來越廣泛，成為重要的儲電設備，而以磷酸鋰鐵做為鋰電池正極的材料，更成為下一代電池發展的主流。在磷酸鋰鐵材料的製作過程中，由於製備的方式不同會產生不同的雜質，而影響其製成電池後電性的表現。本研究希望透過磁性的測量來了解磷酸鋰鐵材料中的雜質及其電性的表現。我們測量了磷酸鋰鐵樣品中「磁化強度與磁場」的關係、「磁化強度與溫度」的關係及「磁滯曲線」等三種磁化曲線。發現帶有雜質的磷酸鋰鐵樣品其M-H磁化曲線在低磁場時具有陡升的線段，為磁赤鐵礦雜質的飽和磁化強度，而具有明顯磁滯迴圈的樣品，內含鐵磁序的 $\text{Fe}_2\text{P}$ 雜質。利用這些磁化曲線的特徵可以推測磷酸鋰鐵材料製成電池後電性的表現，做為初步檢測材料品質的工具。

## A study of the magnetic measurement of LiFePO<sub>4</sub>

Student: Huang-Tsung Lai

Advisor: Dr. Wen-Bin Jen

### ABSTRACT

Lithium-ion batteries which are used more widely in our daily life have been an important electric storage equipment because of its property of high energy density and reuse. LiFePO<sub>4</sub> has been considered to be one of the most promising candidates for the next generation lithium ion batteries cathode materials.

There are many different impurities in LiFePO<sub>4</sub> with different methods for preparation. These impurities will affect the electric performance of Li-ion batteries. We hope to know how many impurities there are in our LiFePO<sub>4</sub> samples and the influence of these impurities on the electric performance of Li-ion batteries.

We analyzed the magnetization curves,  $M(H)$ ,  $M(T)$ , and hysteresis, of the LiFePO<sub>4</sub> samples. We found steeply up lines at low fields in  $M(H)$  curves that shows the saturate magnetization of maghemite, and loops in hysteresis curves that shows the magnetism of Fe<sub>2</sub>P impurities which is ferromagnetic.

We can use the characteristics of these curves to predict the electric performance of Li-ion batteries which use LiFePO<sub>4</sub> as cathod materials. This method can be a tool to check the quality of LiFePO<sub>4</sub> materials primarily.

## 誌謝

此刻打盹 你將做夢

此刻學習 你將圓夢

覺得為時已晚之時 恰恰是最早的時候

在交大這兩年體會最深的就是這幾句話，這兩年，讓我了解原來夢想並不是真的那麼遙不可及，只要自己願意踏出第一步，就有機會達成。所以我決定離開服務十多年的地方，去做自己真正想做的事。揚帆待發。

在職進修是一件非常辛苦的事，為了兼顧工作、家庭、學業和社團，一度產生過勞的現象，好幾次想要放棄，幸而在簡紋濱教授的鼓勵和指導下才能按照進度將論文如期完成，還有一路走來所有幫助過我的師長和朋友，在此致上最深的感謝：

李玉珍主任：鼓勵我踏出第一步的人

陳明璋教授：讓我對教學重燃熱情的人

歐逸青、曾祥一：實驗室的好伙伴

楊雅雯、陳慶華：一起奮鬥的戰友

林榮正：提供我論文題目的人

Jennie Theron：幫我修改英文的人

陳永富教授、楊賜麟教授：口試時給予最多溫暖的人

專班張曉玲小姐與助教：提供舒服的上課環境和行政作業

專班的所有同學（包括網路學習組及科技應用組）：革命感情

新竹市教育網路中心的伙伴：給我精神和設備上最大的支持

感謝所有曾經相遇與不曾相遇的人

有你們的存在，才讓我的生命更豐富

## 目錄

	頁次
中文摘要 .....	i
英文摘要 .....	ii
誌謝 .....	iii
目錄 .....	iv
表目錄 .....	vi
圖目錄 .....	vii
第一章 緒論 .....	1
1.1 磷酸鋰鐵簡介 .....	1
1.1.1 製備 .....	1
1.1.2 電性 .....	2
1.1.3 結構 .....	3
1.1.4 磁性 .....	6
1.1.5 雜質 .....	8
1.2 磷酸鋰鐵電池的構造 .....	12
1.3 研究動機 .....	14
1.4 研究方法 .....	14
1.5 研究目的 .....	14
1.6 樣品說明 .....	15
第二章 實驗儀器 .....	16
2.1 超導量子干涉元件(SQUID)原理簡介 .....	16
2.1.1 約瑟夫森結及其相關效應 .....	16

2.1.2 直流量子干涉元件的基本特性 .....	22
2.1.3 射頻超導量子干涉元件 .....	23
2.2 本實驗使用儀器 .....	23
第三章 相關理論 .....	25
3.1 物質的磁性來源 .....	25
3.2 鐵磁性 .....	26
3.3 亞鐵磁性與反鐵磁性 .....	27
第四章 結果與討論 .....	29
4.1 各磷酸鋰鐵樣品之磁化強度與外加磁場強度的關係 .....	29
4.2 各樣品之磁化強度與溫度的關係 .....	32
4.3 各磷酸鋰鐵樣品之磁滯曲線測量 .....	34
4.4 各樣品磁性測量結果之討論 .....	37
第五章 結論 .....	38
參考文獻 .....	40

## 表目錄

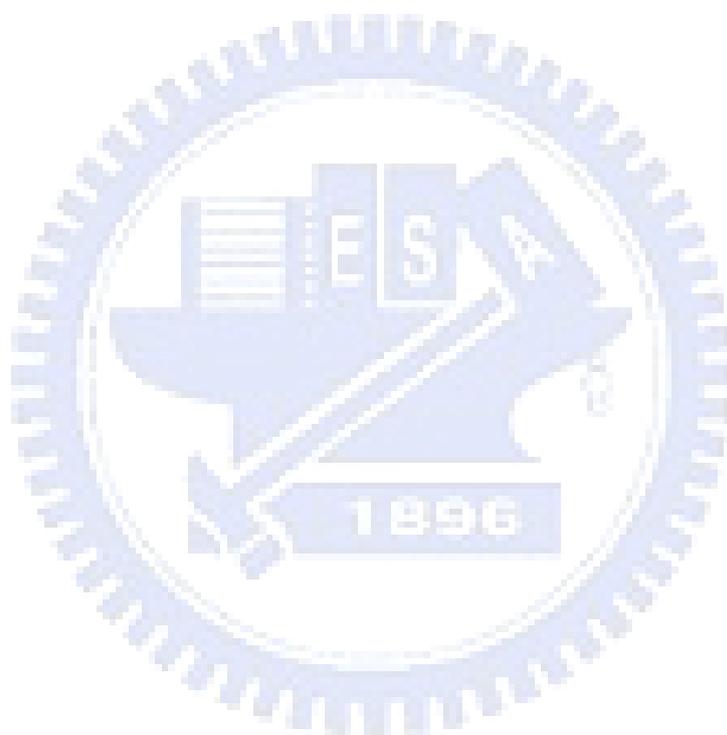
	頁次
表1-1 磷酸鋰鐵樣品一覽表 .....	15
表4-1 磷酸鋰鐵M-H圖之斜率及磁化強度截距一覽表 .....	31
表4-2 電性與磁化強度截距大小之順序關係表 .....	32
表4-3 磷酸鋰鐵樣品電性與磁性一覽表 .....	34
表4-4 磷酸鋰鐵樣品之電性、磁性、雜質一覽表 .....	35



## 圖目錄

	頁次
圖1-1 磷酸鋰鐵晶體結構圖 .....	4
圖1-2 鋰離子通道示意圖 .....	5
圖1-3 $\text{LiFePO}_4$ 與 $\text{FePO}_4$ 結構比較圖 .....	5
圖1-4 磷酸鋰鐵不同方向上的磁矩排列圖 .....	6
圖1-5 單晶 $\text{LiFePO}_4$ 的磁化曲線圖 .....	7
圖1-6 單晶 $\text{LiFePO}_4$ 的磁滯曲線測量 .....	8
圖1-7 不同雜質對磷酸鋰鐵磁性與電性的影響 .....	9
圖1-8 不同的雜質對 $\text{LiFePO}_4$ 之M-H磁化曲線的影響 .....	10
圖1-9 含 $\text{Fe}^{3+}$ 雜質之磷酸鋰鐵材料磁化曲線的分析 .....	11
圖1-10 鋰金屬與鋰離子電池示意圖 .....	13
圖1-11 鋰離子聚合物電池及方扁形鋰電池構造 .....	13
圖2-1 量子干涉元件運作示意圖 .....	16
圖2-2 約瑟夫森結示意圖 .....	17
圖2-3 約瑟夫森穿隧效應示意圖 .....	18
圖2-4 交流約瑟夫森效應 .....	20
圖2-5 通過超導環的磁通量 .....	21
圖2-6 量子干涉實驗裝置 .....	21
圖2-7 直流量子干涉元件電流-電壓及磁場關係圖 .....	22
圖2-8 RF SQUID .....	23
圖2-9 XPMS XL 超導量子干涉儀 .....	24

圖2-10	儀器電路圖	24
圖3-1	自由原子的磁性	25
圖3-2	鐵磁原子自旋有序的排列	27
圖3-3	順磁體、鐵磁體和反鐵磁體磁化率與溫度之關係	28
圖4-1	磷酸鋰鐵磁化強度與磁場強度變化圖	30
圖4-2	磁化強度與溫度關係圖	33
圖4-3	磷酸鋰鐵樣品磁滯曲線圖	36



# 磷酸鋰鐵之磁性測量研究

## 第一章 緒論

在石油資源日漸匱乏的今日，全球科學界均在尋找新的替代能源，以目前的趨勢來看，太陽能 and 燃料電池是最被各界看好的選項之一，但不論是發展此二者或其他新穎能源，最終都需要一個安全、低廉、容量大的儲能設備，因此充電電池在新能源的開發上，佔有一席之地，成為無法令人忽視的關鍵技術，尤其以鋰為材料的二次電池因為體積小、電容大、壽命長等種種優勢，變成此領域的重點研究對象。而其中以磷酸鋰鐵(LiFePO<sub>4</sub>)為正極材料的充電電池開發更被視為新世代能源的指標，它的特色是不含鈷等貴重元素，原料價格低廉而且磷、鋰、鐵材料的資源於地球上含量豐富，因此不會有原料短缺的問題。另外，其工作電壓適中（約3.5 V） [1]、電容量大（理論值約為170 mAh/g） [2][3]、放電功率高、可快速充電、使用壽命長，加上在高溫與高熱環境下的穩定性等等優點，不失為輕薄短小理想之儲電設備，成為下一代充電電池的主流材料。各國莫不競相研究發展，台灣素來以高科技產業走在時代的尖端，但在未來的世界中保有競爭力，勢必要對這個材料有所認識。本研究的發想也是著眼於此，希望能深入了解磷酸鋰鐵的特性，尋找新的檢測方法，期盼對綠色能源的開發有所幫助。以下我們將先從這個材料的特性開始介紹。

### 1.1 磷酸鋰鐵簡介

磷酸鋰鐵是一種黑灰色或棕色礦物，學名為triphylite，化學式為LiFePO<sub>4</sub> [34]，於1977年由A. K. Padhi等人首先提出可作為充電電池材料 [1]，在實驗室中，均以人工製備的方式取得。

#### 1.1.1 製備

磷酸鋰鐵常見的製備方法有高溫固相反應法(solid-state reaction)、水熱法(Hydrothermal synthesis)和氧化還原法(oxidation and reduction) [4]。高溫固相反應法是將原料直接置於高溫中加熱燒結而成，如Byoungwoo Kang等人將FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O、NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>和LiCO<sub>3</sub>在氮氣中先以350°C溫度加熱10小時後再提高溫度至600°C加熱10小

時燒結出 $\text{LiFePO}_4$  [5]。水熱法則是以鐵鹽、鋰鹽和磷酸為原料，三者在水熱的環境下混合製成磷酸鋰鐵，如Shoufeng Yang等人將 $\text{FeSO}_4$ 與 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液以1:1方式混合後加入3倍的 $\text{LiOH}$ 在 $120^\circ\text{C}$ 的溫度下加熱5個小時得到 $\text{LiFePO}_4$  [6]。氧化還原法是將化合物中的 $\text{Fe}^{2+}$ 離子氧化成 $\text{Fe}^{3+}$ 離子，使之形成 $\text{FePO}_4$ 沉澱，然後再用化學方法把 $\text{FePO}_4$ 還原成 $\text{LiFePO}_4$ ，如Pier Paolo Prosini等人以 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 混合 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 及 $\text{H}_2\text{O}_2$ 產生 $\text{FePO}_4$ 沉澱，再將 $\text{FePO}_4$ 與 $\text{Li}$ 做還原反應，產生 $\text{LiFePO}_4$  [7]。

高溫固化法的優點是技術門檻較低容易大量生產，但顆粒的大小不容易控制，形狀不規則，電性的表現也就相對不穩定；水熱法則可以在短時間內合成出材料；氧化還原法得到的粉體品質是最佳的，但無法大量生產，僅適於實驗室研究[4]。

### 1.1.2 電性

磷酸鋰鐵的電量理論上可達到 $170 \text{ mAh/g}$ [1]，但在實際製作電池時卻很難做到，單就材料本身而言，電性難以達到理論值的原因為在室溫下這個材質的導電性很差，因此無法很有效的充放電，只能在低電流充電時 [2]或高溫之中，才能達到最佳狀態，並不符合實用的需求，因此許多研究者開始尋找解決方案，這些研究從材料上面進行電性改善的大致有三種方式：添加碳黑、在磷酸鋰鐵顆粒外層包覆碳或製備時摻入錳、鈷、鎳等過渡金屬。

Prosini等人於1997年在製程中加入 $10 \text{ wt\%}$ 的碳黑，在溫度 $80^\circ\text{C}$ 、充電率(C rate) $C/10$ 即充電10小時之後，電容量可達理論值 $170 \text{ mAh/g}$ ，將溫度控制在 $20^\circ\text{C}$ 充電率 $C/2$ 時即充電2小時之後，電容量為 $95 \text{ mAh/g}$  [8]，電量明顯增加。Ravet等人也在1999年做過類似的實驗，但只添加 $1 \text{ wt\%}$ 的碳黑，即可達到 $160 \text{ mAh/g}$ 的電容量 [9][3]，顯示增加磷酸鋰鐵材料的導電性有助於電量接近理論值。二者的電性表現類似，但後者碳黑的使用量只有前者的十分之一，原因在於這 $1 \text{ wt\%}$ 的碳是包覆在磷酸鋰鐵顆粒外層，使得導電性比純的磷酸鋰鐵高出7倍，而電容量也相對增加 [10]。

2001年H. Huang等人在製程中加入碳凝膠，讓碳能緊密地包裹住磷酸鋰鐵顆粒，使得材料在室溫下充電率 $C/2$ 時，電容量達到理論值的 $90\%$  [11]。此種方式只要將磷酸鋰鐵的粒子縮小便能減少碳的使用量而達到理想的電容量 [2][3]。

第三種方式就是摻雜金屬形成 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{FePO}_4$  ( $\text{M}=\text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mg}$ )[12]或 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{FePO}_4$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mg}$ ) [13]。 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{FePO}_4$ 是以金屬離子取代 $\text{Li}$ 位，電導係數可以從未摻雜時的 $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 大幅提升到 $10^8 \text{ Scm}^{-1}$ 等級。 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{FePO}_4$ 是以金屬離子取代 $\text{Fe}$ 位，電導係

數從 $2.2 \times 10^{-9}$ 提升到 $2.5 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ 以上，均明顯改善導電性。

前面所述改善磷酸鋰鐵材料電性的三種方法均強調導電性的改善，因此多摻雜導電物質，但2009年Byongwoo等人則試著改善鋰離子的導離性，他們在 $\text{LiFePO}_4$ 顆粒的外圍包覆導離性佳的 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ，加快鋰離子進出晶體結構的速度，實驗結果在2C的充電率下可達理論值，而200C時即充電13分鐘就可得到超過100 mAh/g的數值，400C也有60 mAh/g電容量，達到快速充放電的效果 [5]，後續發展值得期待，也可知如能了解鋰離子如何在晶格結構中移動，將可大幅提升磷酸鋰鐵電池的效能。

### 1.1.3 結構

欲了解磷酸鋰鐵內鋰離子如何進出晶體，我們首先要從晶格結構上去認識。磷酸鋰鐵的晶格結構為橄欖石結構(olivines)的一種，屬於斜方晶系(Orthorhombic)第62號空間群(Pnma) [24][29]中如圖1-1(a) [14]，從高度上來看，綠色最高、紅色次之、白色最低，可看到每一單位均為八面體，M1位置的八面體在同平面上與其他八面體共邊，M2位置的八面體則在不同平面上與其他八面體共角形成鋸齒狀的排列，此為橄欖石結構。如果磷酸鋰鐵套用在這個結構上面，則Li在M1位置，Fe在M2位置，如前述方式做規則有序的排列。每個規則的單元稱為晶胞，每個晶胞含有4個 $\text{LiFePO}_4$ ，如圖1-1(b) [1]，圖上灰色立方體所包圍的空間正好為一個晶胞，紅色的八面體為 $\text{FeO}_6$ ，綠色的四面體為 $\text{PO}_4$ ，藍色球則為Li，可看到晶胞內有四個 $\text{FeO}_6$ 和四個 $\text{PO}_4$ ，由於Fe和P共用O，故晶胞內實際上是四個 $\text{LiFePO}_4$ 。一個晶格具有三個方向，分別為[100]、[010]和[001]我們分別以a軸、b軸和c軸稱之。灰色立方體的長寬高為晶格內三個方向的單位長度，我們稱為晶格常數，a、b、c三軸分別為6.008、10.334、4.693 Å [1]。假如我們以鐵原子為中心來看單一個 $\text{LiFePO}_4$ 的分子結構，會得到圖1-1(c)的連接方式，中央紅色球為Fe，綠色球為P，外圍淡藍色的小球為O，從圖上可以看到1個 $\text{FeO}_6$ 八面體與5個 $\text{PO}_4$ 四面體做連接組合，其中有4個 $\text{PO}_4$ 連在 $\text{FeO}_6$ 的角上，有1個 $\text{PO}_4$ 的邊和 $\text{FeO}_6$ [010]方向上的邊相接，也就共邊平行於b軸，這些共邊或共角的接點就是氧原子，換句話說鐵和磷共用氧原子，而Li則在 $\text{PO}_4$ 和 $\text{FeO}_6$ 之間的空間內。並且沿著平行b軸的方向有一進出的路徑，我們稱之為鋰離子通道。

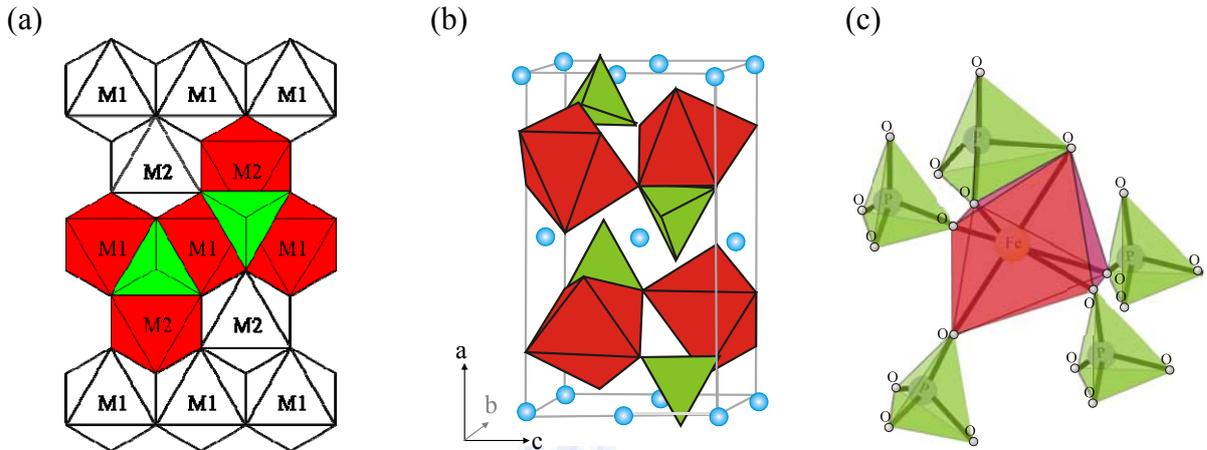
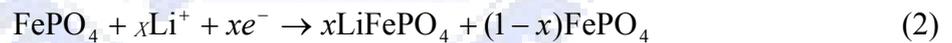
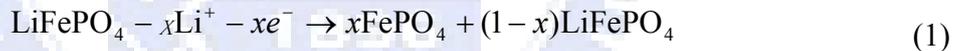


圖1-1 (a)橄欖石結構平面示意圖 [1]，(b)磷酸鋰鐵晶胞組成，紅色八面體為FeO<sub>6</sub>，綠色四面體為PO<sub>4</sub>，藍色球為Li [1]，可看到abc三軸互相垂直，長度a≠b≠c為斜方晶系的特徵 [29](c)磷酸鋰鐵FeO<sub>6</sub>與PO<sub>4</sub>之關係圖，黃色球為Fe，綠色球為P，灰色小球為O，紅色八面體是FeO<sub>6</sub>，綠色四面體是PO<sub>4</sub>，可看見FeO<sub>6</sub>和PO<sub>4</sub>共用O，其中有一組PO<sub>4</sub>和FeO<sub>6</sub>共邊。

磷酸鋰鐵之充放電機制在於鋰離子進出晶格同時帶出了電子的移動而產生電流。這個機制在粒子移動的過程中產生二種狀態，一為 LiFePO<sub>4</sub> 態，一為 FePO<sub>4</sub> 態，磷酸鋰鐵顆粒內也會有這兩種成份的份在它們的相對關係如下 [1]：



式(1)為放電機制，當鋰離子脫離晶體時，同時也會釋放電子。而式(2)則為相反的充電機制。但事實上，Li<sup>+</sup>的移動只出現在在很窄的範圍內，是磷酸鋰鐵顆粒裡二態互相接觸之邊界地帶 [1]，因此我們可將式(1)改寫為 [1]：



從式(3)可知充放電的機制和鋰離子的移動有密不可分的關係，也引起許多研究者的興趣，希望能了解鋰離子如何在材料之中進入或脫離。經計算後，在晶格結構上[010]方向存在一條鋰離子通道，使鋰離子可以進出晶體 [15][16]，如圖1-2 [16]。2008年Shin-Ichi Nishimura等人利用中子繞射技術拍到了實際鋰通道的照片 [17]，證實了鋰離子通道的存在。

鋰離子的進入和脫離晶體是否會改變這個橄欖石結構的形狀？根據C. Delma等人2008年的研究，LiFePO<sub>4</sub>與FePO<sub>4</sub>的晶格結構相同，不同之處僅在於Fe和P共邊的長度，

如前所述， $\text{FeO}_6$ 的八面體和 $\text{PO}_4$ 四面體結合時，其中有一組共邊，而這個邊的方向正好與 $[010]$ 方向平行，這個共邊即為二個化合物狀態不同之處，在 $\text{LiFePO}_4$ 狀態時其長度為 $2.28 \text{ \AA}$ ，在 $\text{FePO}_4$ 狀態時其長度則變為 $2.33 \text{ \AA}$  [18]如圖1-3 [18]，所以鋰離子的移動只會改變共邊的長度，也就是磷酸鋰鐵電極的充放電機制只涉及到晶格結構上微小的物理形變，而非分子鍵結改變的化學變化，因此可以重覆多次充放電，延長使用壽命，同時鍵結力強的P-O共價鍵也提高了材料的在熱力學和動力學上的穩定性，使得利用這種材料製作出的電池相較於其他類型的充電電池安全許多。

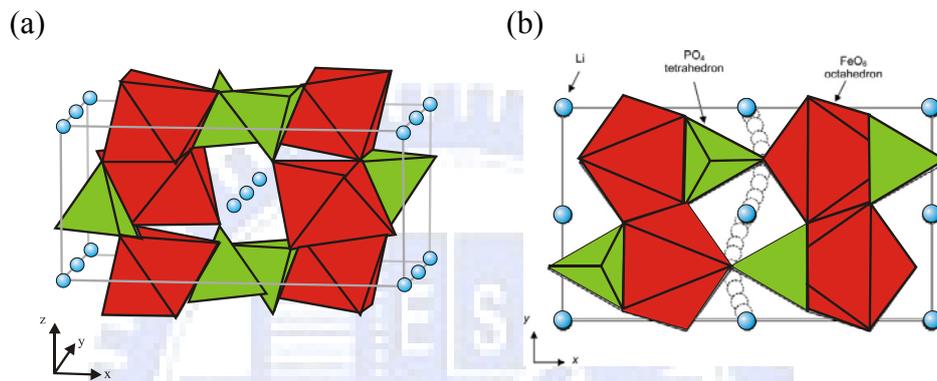


圖1-2 鋰離子通道示意圖 [16]。(a)磷酸鋰鐵立體結構與鋰通道的關係，紅色八面體為 $\text{FeO}_6$ ，綠色四面體為 $\text{PO}_4$ ，藍色球為鋰離子，可看到鋰離子沿著y方向(即 $[010]$ 方向)有一條通道可移動。(b)鋰離子移動路線圖，縱軸為 $[010]$ 方向，橫軸為 $[100]$ 方向，鋰離子沿著 $[010]$ 方向作曲線移動。

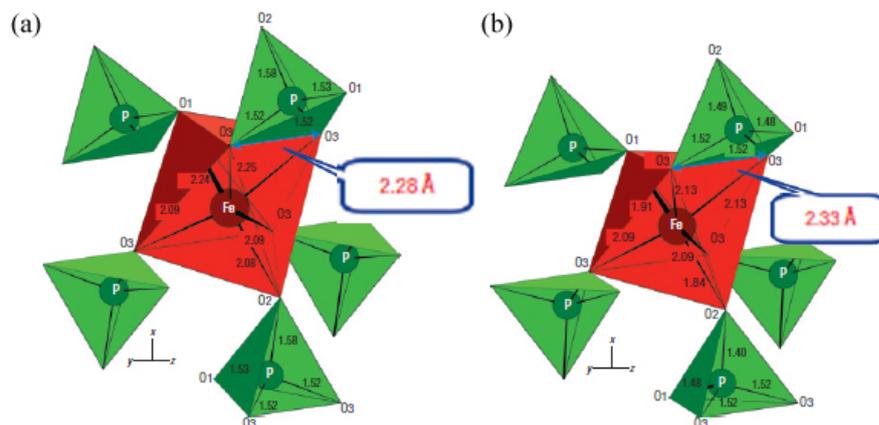


圖1-3  $\text{LiFePO}_4$ 與 $\text{FePO}_4$ 結構比較圖，藍色雙箭號的線條為 $\text{FeO}_6$ 和 $\text{PO}_4$ 的共邊，(a)為 $\text{LiFePO}_4$ ， $\text{Li}^+$ 嵌入狀態，共邊長度為 $2.28 \text{ \AA}$ 。(b)為 $\text{FePO}_4$ ， $\text{Li}^+$ 脫離狀態，共邊長度為 $2.33 \text{ \AA}$ 。從此圖可看出，鋰離子的移動只造成共邊長度的改變。

磷酸鋰鐵的橄欖石結構除了關係著這個材料的充放電的特性和熱力學上的穩定性

以外，也影響到了這個材料的磁性，以下我們將詳細介紹之。

### 1.1.4 磁性

有關磷酸鋰鐵的磁性在數十年前即已被研究認識，具有低溫的反鐵磁性，尼爾溫度在52 K附近 [20]。它的磁性來自於材料本身二價的鐵原子，其電子組態為 $3d^6$  [14]。2003年G. Rousse等人利用中子繞射方法測量出鐵原子在晶格中磁矩的排列方式如圖1-4 [14]，從圖上可看出單位晶格內二個方向的磁矩數量相同，反映了這個材料反鐵磁的特性。

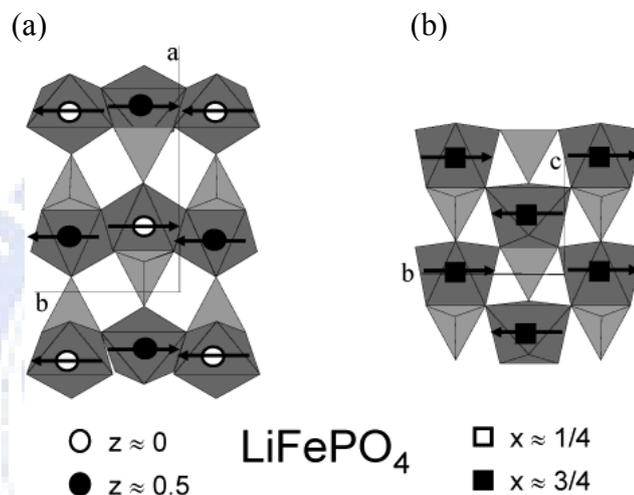


圖1-4 磷酸鋰鐵不同方向上的磁矩排列圖。每一個箭頭代表單一個 $Fe^{2+}$ 磁矩的大小和方向(a)為ab平面上所看到的排列，z為不同高度。(b)為bc平面上所看到的排列，x為不同高度上。不管是那個角度都可看到代表磁矩的方向相反的箭頭，互相交錯著，呈現反平行排列的狀態 [14]。

這是從微觀的角度來看磁性，在圖1-4上每個箭頭都代表一個 $Fe^{2+}$ 的磁矩，也是這個晶體磁化強度的最小單位，我們稱為有效磁子數，它的大小是利用連德方程式計算而得。以這個晶體而言，因磁性來源是 $Fe^{2+}$ ，而 $Fe^{2+}$ 的自旋數 $S=2$ 故有效磁子數 $\mu_{eff}$ 為 [21]：

$$\mu_{eff} = 2[S(S+1)]^{1/2} \mu_B = 4.9\mu_B \quad (4)$$

$\mu_B$ 是波爾磁元為計算磁矩的單位，大小約為 $9.276 \times 10^{-19} \text{ emu}$ 。在2007年C. M. Julien等人測量磷酸鋰鐵磁性所得有效磁子數實測值與計算值 $4.9\mu_B$ 相近 [19]。2008年Gan Liang等人製作磷酸鋰鐵單晶用以測量磁性，得到磁化強度與磁場關係(M-H)如圖1-5(a) [20]，及磁化強度與溫度的關係(M-T)如圖1-5(b) [20]。從M-H變化圖上，可看到純磷酸鋰鐵的磁化強度隨著磁場增加而變大，呈線性的走向，為順磁的狀態。我們可用順磁公式

來描述磁化強度M：

$$M = \chi_{int} H \quad (5)$$

其中 $\chi_{int}$ 為磷酸鋰鐵本質的磁化率，H為外加磁場強度。

從M-T變化圖中，我們可以看見，在溫度52 K以上，磁化強度隨溫度上升而下降，52 K以下，磁化強度隨溫度下降而下降，磁化強度的最大值發生於52 K附近，這種曲線為反鐵磁性的特徵，當溫度低於尼爾溫度時，反鐵磁體內的磁矩排列方向不再受溫度干擾而開始展現反鐵磁性質，磁化強度隨溫度升高而增加，直到尼爾溫度時達到最大值。而溫度高於尼爾溫度時，反鐵磁體的磁化率 $\chi$ ，我們可以用居里-魏斯定律來描述：

$$\chi = \frac{2C}{T + T_N} \quad (6)$$

其中C為居里常數，T為溫度， $T_N$ 為尼爾溫度。從圖上可以看到磁場平行於b軸的磁化曲線，在T=5 K時，M=0，代表LiFePO<sub>4</sub>的易磁化軸(easy axis)平行於b軸，即[010]方向上，此實驗所得結果，提供了本研究磷酸鋰鐵本質磁性的背景資料，用以區別磷酸鋰鐵本質與雜質的磁性。

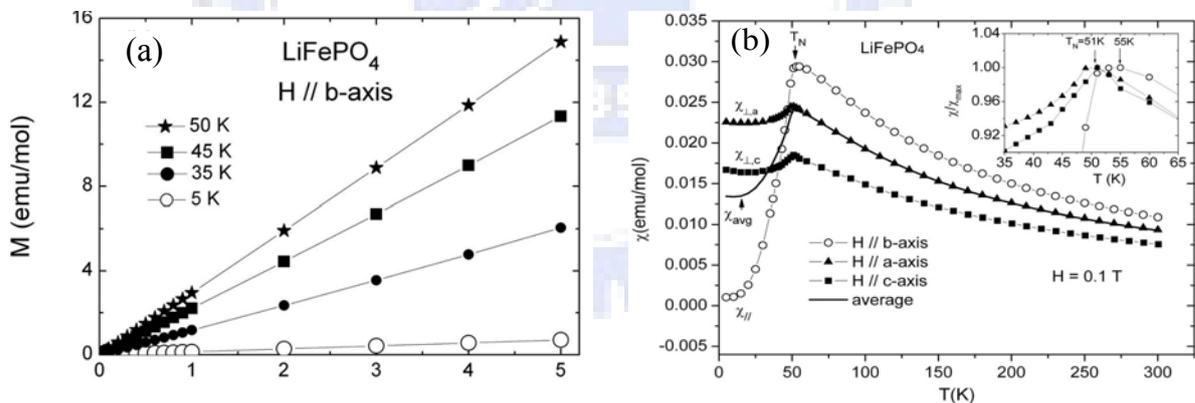


圖1-5 單晶LiFePO<sub>4</sub>的磁化曲線圖 [20]。(a)單晶LiFePO<sub>4</sub>在[010]方向上的M-H變化圖，磁化曲線呈線性走向，磁化強度與磁場強度成正比。(b)單晶LiFePO<sub>4</sub>不同方向的M-T變化圖，磁化曲線在50 K附近達到最大值，為反鐵磁性的特徵。

此外 Gan Liang 等人測量了 LiFePO<sub>4</sub>的磁滯曲線如圖 1-6 [20]，在溫度低於尼爾溫度的 5 K 和 35 K 下，施加磁場變化從 0→5 T→-5 T→5 T，觀察磁化強度的變化，會發現，磁化曲線呈現順磁的線性走向，而無磁滯的現象，與鐵磁性物質會產生封閉迴圈的特性完全不同。

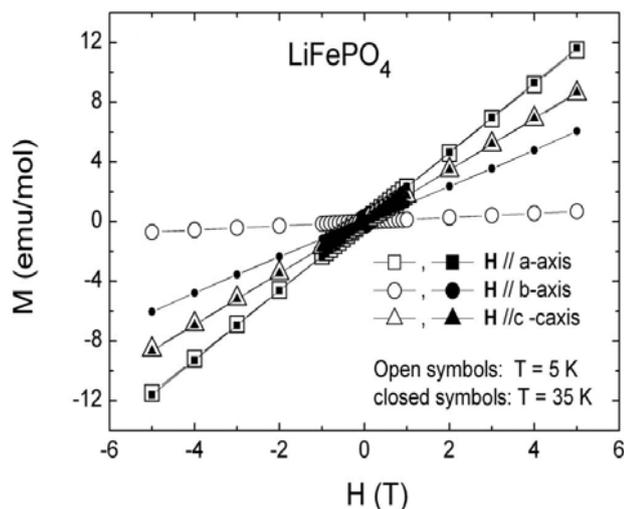


圖1-6 單晶 $\text{LiFePO}_4$ 的磁滯曲線測量。實心符號為溫度 5 T 的測量值，空心符號為溫度 35 T 時的測量值。方框為磁場平行 a 軸，圓框為磁場平行 b 軸，三角框為磁場平行 c 軸，可看出  $\text{LiFePO}_4$  沒有飽和磁矩的現象，也無封閉迴圈 [20]。

### 1.1.5 雜質

以磷酸鋰鐵做為電池正極材料的想法自 1997 年提出後發展至今，大致上有二個困難點要克服，一為材料的導電性不佳，在前面已詳細說明，已有方法解決。第二為雜質的去除 [19]，目前的研究正在尋找突破的技術。磷酸鋰鐵雜質產生的原因和雜質的種類各有不同，但都與製備的方式有關。依據 Denis Y. W. Yu 等人指出，在研究磷酸鋰的報告中，曾在磷酸鋰鐵成品內發現到的雜質大致上有  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{P}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、溶解於電解液中的鐵離子、水...等等 [22]，事實上，這些雜質或多或少會影響材料特性，包括電性與磁性的表現。而製作方法與產生的雜質種類有關，在我們的研究中，由於主要的對象是磁性，因此磁性雜質就成為我們希望了解的重點。

前面已經講過，磷酸鋰鐵的磁性來源為二價的鐵離子 ( $\text{Fe}^{2+}$ )，而影響磷酸鋰鐵材料的磁性表現主要來源也是鐵離子，在磁性雜質中的鐵離子。這些鐵磁雜質大致可分成二類，一為鐵磁性的  $\text{Fe}_2\text{P}$ ，其磁性作用力強；第二類為含三價的鐵離子的磁赤鐵礦 (maghemite)，為亞鐵磁性，作用力較弱，包括  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [19][23]，以下我們將  $\text{Fe}^{3+}$  雜質做為統稱。這二類雜質影響材料磁性的層面除了磁化強度的大小外，和溫度也有相關。

2006 年 A. Ait-Salah 等人測量不同製程下的磷酸鋰鐵材料之磁性，總共有三種製程不同的材料，分別為含有  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  雜質、 $\text{Fe}_2\text{P}$  雜質、外層包覆碳黑無雜質之磷酸鋰鐵。

他們測量這三種材料的磁化強度與溫度的關係，如圖1-7(a)(b)(c)。

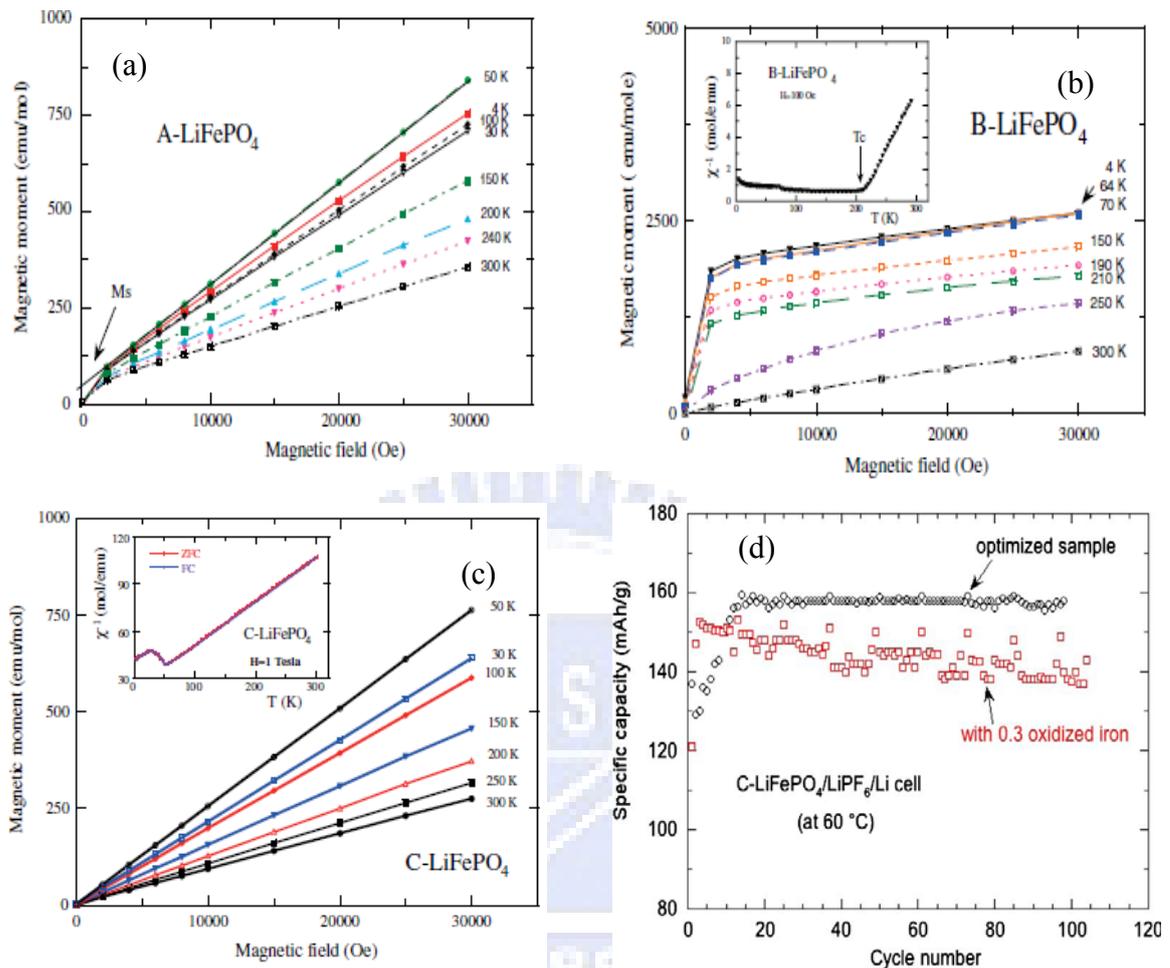


圖1-7 不同雜質對磷酸鋰鐵磁性與電性的影響。(a)含 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>雜質的LiFePO<sub>4</sub>磁化曲線，每一個溫度在低場都有一個飽和磁化強度，代表居里溫度高於300 K。(b)含Fe<sub>2</sub>P雜質的LiFePO<sub>4</sub>磁化曲線，磁化強度大，210 K以下有陡升線，250 K以上為平直線，代表居里溫度在210 K附近。(c)無雜質的LiFePO<sub>4</sub>磁化曲線，顯現順磁的線型。(d)Fe<sup>3+</sup>雜質對鋰電池電容量之影響 [19]。在溫度60°C下，不同放電速率的電容量。黑色的點為最佳化的LiFePO<sub>4</sub>，不含磁性雜質，可看出電性較佳。紅色的點為含有0.3 wt%Fe<sup>3+</sup>雜質的LiFePO<sub>4</sub>，電性表現下降。

圖1-7(a)為第一種樣品，含有 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>雜質，可以看到所有的溫度下磁化曲線在低磁場都有一個飽和的磁化強度，代表這個樣品在300 K以下，均存在鐵磁性，如前所提磷酸鋰鐵的本質磁性為順磁或反鐵磁，在磁化曲線上為線性的直線，如圖1-5(a)，因此圖1-7(a)上彎曲的飽和磁化強度線型即為 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的磁性，同時也可以得知這個雜質的居里溫度高於300 K。圖1-7(b)為第二種樣品的磁化曲線，它的雜質為Fe<sub>2</sub>P，可以看到代表雜質磁性的線型陡升的程度較第一種樣品強烈，而且只有210 K以下的溫度有陡升現

象，250 K和300 K的線則為平直的線段，表示在210 K上出現鐵磁性，表示 $\text{Fe}_2\text{P}$ 的居里溫度為210 K附近；圖1-7(c)為第三種樣品因無鐵磁性雜質，在尼爾溫度以上僅表現出順磁的線性，與圖1-5(a)相同。因此利用不同的溫度來測量磁化強度與磁場關係，可測量區別出雜質之種類 [23]。對 $\text{Fe}_2\text{P}$ 而言，本質的居里溫度是216 K，而 $\text{Fe}_2\text{P}$ 結塊因顆粒大小不同居里溫度分佈在250 K至306 K之間 [23]。因此我們可以了解溫度不同會有不同的磁化曲線，代表所含的雜質種類不同，可以做為一種檢測的工具。

至於雜質是否會影響電性，依據C. M. Julien等人的研究 [19]，磁性雜質對於磷酸鋰鐵材料的電性有負面的影響。他們分別拿不含 $\text{Fe}^{3+}$ 及含0.3% $\text{Fe}^{3+}$ 雜質的磷酸鋰鐵做成電池，比較二者充放電的效能如圖1-7(d) [19]，在溫度60 °C時充放電100次後，可看到無雜質組的電容量降低1%(圖中黑色部份)，含 $\text{Fe}^{3+}$ 雜質組的電容量卻降低了8%(圖中紅色部份)，可知 $\text{Fe}^{3+}$ 雜質對電性的影響是負向的。

接下來我們要來仔細分析這些雜質的M-H變化。我們以上述C. M. Julien等人的研究 [19]來觀察，他們嘗試測量磷酸鋰鐵的雜質磁性，其中一個樣品中含 $\text{Fe}^{3+}$ 雜質，另一個含 $\text{Fe}_2\text{P}$ 雜質，分別得到M-H變化圖如圖1-8(a)(b) [19]。

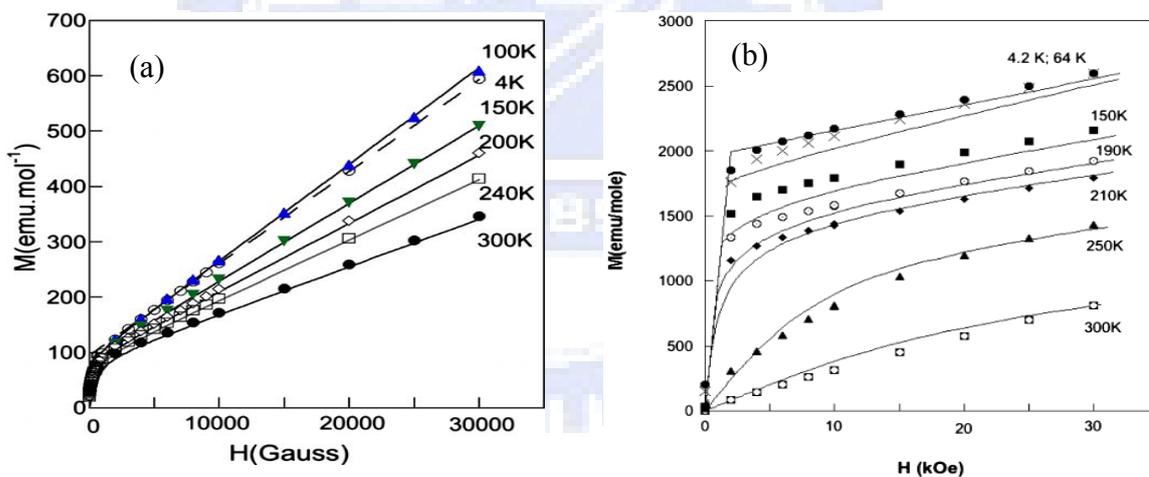


圖1-8 不同的雜質對 $\text{LiFePO}_4$ 之M-H磁化曲線的影響 [19]。(a)含 $\text{Fe}^{3+}$ 雜質之M-H曲線，磁化強度較小，在低磁場下各磁化曲線均有一段陡升線段，表示溫度300 K以下具有自發磁矩，為居里溫度高於300 K之亞鐵磁性。(b)含 $\text{Fe}_2\text{P}$ 雜質之M-H曲線，磁化強度較大，溫度210 K以下的磁化曲線具有陡升線段，而250 K與300 K陡升線不明顯，表示在250 K以下時具有強烈的自發磁矩，250 K以上則轉為順磁，為居里溫度在250 K附近的鐵磁性。

從整體來看，幾乎所有的磁化曲線在低場時都有一段陡升線，直到高磁場後，才呈現出順磁的線性特徵，與前一節所測量之單晶 $\text{LiFePO}_4$ 的M-H曲線不同，如圖1-5(a)，這個不同之處，代表的就是雜質對於 $\text{LiFePO}_4$ 磁性的影響程度。唯一一條沒有陡

升的曲線，是圖1-8(b) [19]中含 $\text{Fe}_2\text{P}$ 雜質在300 K時的磁化曲線。從低場到高場呈現直線的走向，而無陡升線，代表 $\text{Fe}_2\text{P}$ 雜質在300 K以下才展現磁性，可見其居里溫度在250 K至300 K之間。而圖1-8(a) [19]中，所有溫度都含有陡升線，代表亞鐵磁的 $\text{Fe}^{3+}$ 雜質其居里溫度高於300 K。因此我們可以從溫度與磁化曲線的關係初步判斷磁性雜質的種類。

接下來我們將第一種樣品的磁化曲線從高場的直線段作延伸與 $H=0$ 相交，可得一個初始的磁化強度 $M_0$ 代表雜質的飽和磁化強度如圖1-9 [19]。

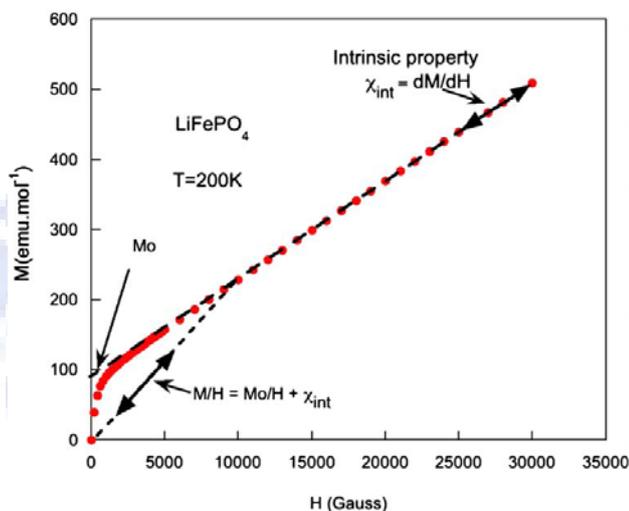


圖1-9 含 $\text{Fe}^{3+}$ 雜質之磷酸鋰鐵材料磁化曲線的分析，紅色的線為磷酸鋰鐵的磁化曲線，斜率 $dM/dH$ 即為磷酸鋰鐵的本質磁化率 $\chi_{int}$ ，利用這個斜率向下延伸與Y軸相交，可得到 $M_0$ 為雜質之飽和磁化強度 [19]。

對 $\text{Fe}^{3+}$ 而言，由於居里溫度高出室溫許多，因此其磁化強度會因雜質內部的磁矩間的交互作用力非常大，足可排除溫度和外加磁場的影響，而使所有的磁矩方向排列有序，產生一個最大的淨磁矩，此時稱為飽和磁化強度，這個淨磁矩的強度與磁場 $H$ 、溫度 $T$ 無關，所以圖1-9的 $M$ - $H$ 磁化曲線可以利用式(5)改為：

$$M(H) = \chi_{int}H + M_0 \quad (7)$$

$M(H)$ 為磁化強度是一個與磁場 $H$ 相關的函數，式(7)的第一項為 $\text{LiFePO}_4$ 的本質磁化強度，與磁場 $H$ 有線性的關係。第二項 $M_0$ 為雜質的飽和磁化強度， $M_0=Nn\mu$ ， $\mu$ 為 $\text{Fe}^{3+}$ 單一粒子的有效磁子數， $\mu=10/3\mu_B$  [19]， $N$ 為雜質粒子的數量， $n$ 為每個粒子中鐵原子的數量，因此 $Nn$ 為樣本中所有鐵離子的總數量。根據這樣的關係，我們可以從 $M_0$ 之中求得雜質鐵離子的數量，進而換算得到樣本中雜質鐵離子的濃度。

反觀 $\text{Fe}_2\text{P}$ 雜質，與 $\text{Fe}^{3+}$ 不同的地方有二，一為居里溫度較低，約為265 K，因此磁性會受磁場和溫度的影響，故磁化強度為 [19]：

$$M_0 = Nn\mu(H, T) \quad (8)$$

第二個不同之處在於作用力強的鐵磁序會使雜質顆粒間的磁矩方向完全一致，產生一個內部自發的磁場，作用於整個樣品，因此公式(7)中的外加磁場 $H$ 會變成 $H + \lambda M$  [19]，其中 $\lambda$ 為 $\text{Fe}_2\text{P}$ 分子間的磁場常數(molecular field constant)，因此我們可得到描述含 $\text{Fe}_2\text{P}$ 磁化曲線的公式：

$$M(H, T) = \chi_{\text{int}}(H + \lambda M) + Nn\mu(H, T) \quad (9)$$

磁化曲線較為複雜。

本研究之重點在於磁性雜質的測量，透過不同溫度的磷酸鋰鐵材料磁性測量，分辨磁性雜質的種類，甚至利用磁化強度來推算雜質濃度，將檢測的時間縮短，節省電池製作成本。

## 1.2 磷酸鋰鐵電池的構造

由於有關磷酸鋰鐵材料電性之研究均需製成電池後方能測定，因此我們將簡單介紹磷酸鋰鐵電池之構造，以了解實際的應用面如何進行。

可充電式的鋰電池依材料的演進可分成鋰金屬電池(Li-metal battery)、鋰離子電池(Li-ion battery)及鋰離子聚合物電池(Li-ion polymer battery) [28]等三種。

鋰金屬電池以鋰金屬為負極，可嵌入脫離鋰離子之化合物為正極，中間以不含水之電解液做為離子傳導介質，如圖1-10(a) [28]，這種電池在每一次充放電的過程中，鋰金屬和電解液會產生結合的現象，在金屬電極的表層形成樹突狀不平坦的表面，有引發爆炸的危險，因此實用上有困難的地方。

鋰離子電池，利用鋰離子在正極負極之間來回移動做為充放電的機制，故又被稱為搖椅電池(rocking-chair battery)，它的構造改良自鋰金屬電池，是將電池的正負極均改用可嵌入離脫鋰離子的化合物如圖1-10(b) [28]，由於沒有不穩定的鋰金屬，因此在結構上比鋰金屬電池安全。

鋰離子聚合物電池的正負極材質與鋰離子電池相同，不同之處在於媒介離子電解液，鋰離子電池的電解液為液態，因此有流出電池的危險，而鋰離子聚合物電池的電解液則為膠狀，中間則以聚烯微多孔膜(microporous poly-olefin separator)隔開正負極 [28]，如圖1-11(a)。由於不需考慮電解液滲出的問題，所以電池的外殼可以用輕薄的材

質，整體重量體積也相對縮小，是新世代電池的要角之一。

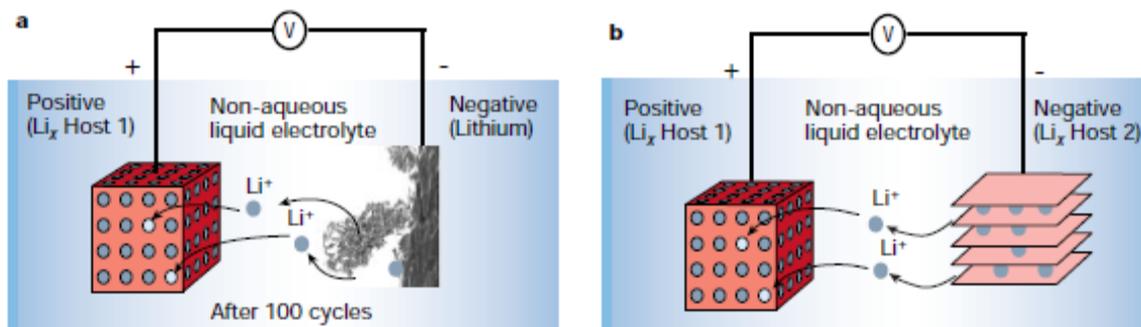


圖1-10 (a)鋰金屬電池示意圖，負極為鋰金屬，正極為可嵌入脫出鋰離子的化合物，(b)鋰離子電池示意圖，正極和負極均為可嵌入脫出鋰離子的化合物。[28]

就電池的構造而言，由於鋰離子聚合物電池的電解液從液態改為膠態，正負電極與電解液均可做成薄膜狀，層層相疊如圖1-11(b) [28]，因此電池的形狀變得可塑性很大，體積也大為縮小，又被稱為可塑性鋰離子電池(plastic Li ion battery)。

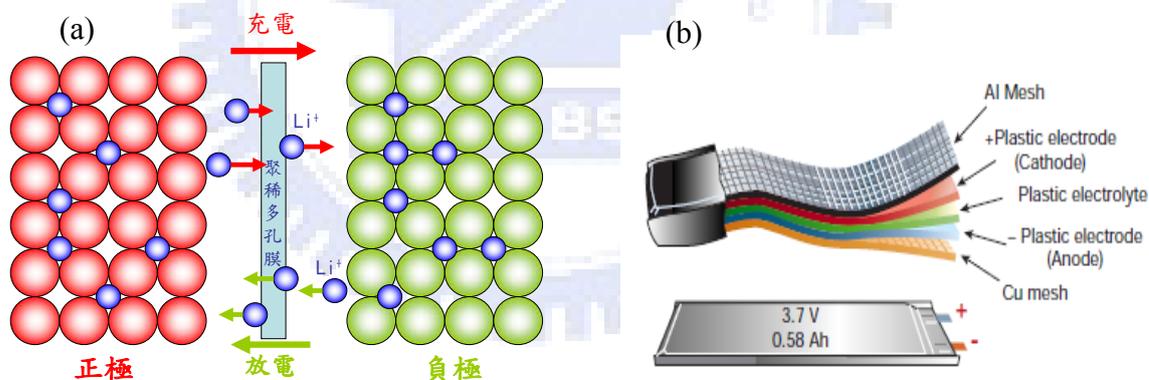


圖1-11 (a)鋰離子聚合物電池機制，與前一代的鋰離子電池不同處在於膠狀的電解質及中間以聚烯微多孔膜隔開正負極，並做為鋰離子(藍色球)交換的通道，電極材質則為可嵌入脫出鋰離子之化合物(紅、綠色球)。(b)方扁形鋰電池構造，電極與電解質均為可塑性材料。

由以上說明可知電池的製作須經歷電極薄膜、電解質薄膜、多孔隔膜、外殼組裝等一連串的製作步驟，完成一顆電池的組裝非常耗時，因此如何找到一種檢測方法，能在產品完成前掌握原料的品質，將可避免劣品之產生，有效掌握成本。

### 1.3 研究動機

自 1997 年由 A. K. Padhi 發表以磷酸鋰鐵材料做為鋰二次電池的正極材料以來，針對這項材料相關的研究不斷地在進行著，包括材料的製程開發、電性的改善、離子通道的觀察、雜質的去除等，各方面皆有長足的進展，但對於雜質對材料電性影響的程度和原因仍待進一步的研究和認識。

分析從前一章節之各研究，有關磷酸鋰鐵電性的量測皆須先將材料製成電池後才能進行，因此需要花費許多時間及材料成本，才能了解磷酸鋰鐵原料品質的電性。但對於大量製造的生產單位而言，如果磷酸鋰鐵原料的品質無法事先掌握，要等待成品完成後才能測試充放電之能力，管理電池的品質，其間所耗費的成本與時間相當巨大，因此如果能在製作電池前即已了解磷酸鋰鐵材料電性之好壞，將可大幅減少無謂之物料損耗及等待時間，節省製作成本。

綜觀各種有關磷酸鋰鐵之研究，多注重於材料本質的各項特性之測量，但在實務的應用面上，如何區別不同來源材料間之差異，較少有研究，因此本研究希望能加強此方面，利用先前研究已有之基礎，測量不同樣品之磁性，了解是否與製成電池後之電性表現有關，進而成為檢測材料良窳之參考，開發新的檢測方式，用以克服現有電性檢測之難題。

### 1.4 研究方法

本研究先取樣品 10 mg 置於膠囊中，放入 SQUID 中設定程式，降低溫度後測量磁性，磁性的測量分成三種：

1. 固定溫度於 2 K，改變磁場強度從 0 Oe 至 70,000 Oe，測量磁化強度和磁場的變化。
2. 固定磁場強度於 500 Oe，改變溫度從 2 K 至 300 K，測量磁化強度與溫度的變化。
3. 固定溫度於 2 K 後，加大磁場至樣品磁化強度至飽和後，再減低磁場強度至 0 Oe，磁場改變負向持續增大至磁化強度飽和後再減弱至 0 K，向正向加大強度至磁化強度再度飽和，測量樣品之磁滯曲線變化。

### 1.5 研究目的

本研究希望能藉由磁性的測量，找出不同材料間的磁性差異，進一步比對電性的資料，是否在電性與磁性間有關連性，可用以比較預測材料製作電池後的效能好壞。

### 1.6 樣品說明

本實驗樣品來自某電池組裝研究單位之磷酸鋰鐵粉末，原料之製作方法未知，僅得電性之實驗數據如表1-1，共有八個樣品，其中LFP01、LFP02為未燒結與未燒結完成之材料，LFP03、LFP04，僅知電性好壞為LFP03電性好，LFP04電性差。

樣品編號	電性 (mAh/g)	備註
LFP01		未燒結
LFP02		350 °C燒結
LFP03	電性好	燒結
LFP04	電性差	燒結
LFP05	150	M07
LFP06	158	M03
LFP07	140	Pure
LFP08	140	103



表 1-1 磷酸鋰鐵樣品一覽表黃色部份。右半部為樣品之實物照片。

## 第二章 實驗儀器

### 2.1 超導量子干涉元件(SQUID)簡介

超導量子干涉元件(SQUID, Superconductor Quantum Interference Devices)為目前最靈敏的磁感測量儀器，可用來偵測微小的磁場變化 [25]，對於實驗室的研究來說，經常使用於測量物質的磁性，例如受磁場與溫度影響的磁化強度、磁化率等，使用十分直覺方便。除了在物理量的測量外，也被應用於生物磁學方面，例如測量心磁與腦磁，幫助病情診斷病。亦可應用於材料的非破壞性檢測上 [25]，新的應用也一直不斷被開發出來，是一種相當具有未來發展性的感測元件。

本元件的基礎結構是由兩個約瑟夫森結(Josephson junction)並聯而成的超導迴圈，如圖2-1。在迴圈中給予一磁場時，元件會因二個結的相互干涉而產生一電壓與磁通的週期關係，藉由電壓的變化可以求得微小的磁場變化，此即為超導量子干涉元件量測磁性的依據。

以下將介紹量子干涉元件之基本結構與操作原理，從超導環內磁通的量子化、約瑟夫森結的效應到量子干涉元件的電壓與磁通週期特性一一說明。

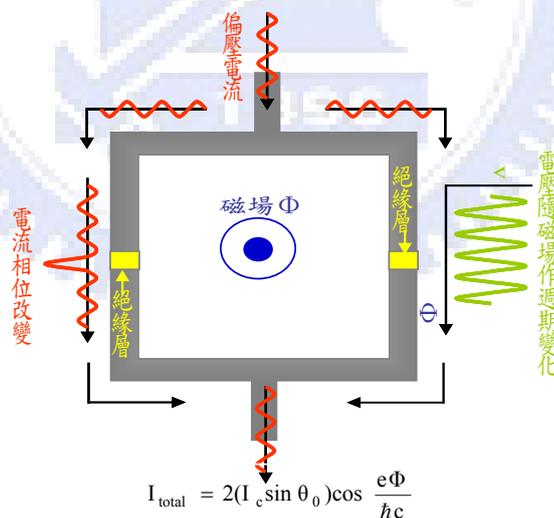


圖2-1 量子干涉元件運作示意圖，灰色迴圈為超導體，黃色段為絕緣層即約瑟夫森結。紅色正弦波代表電流之相位波形，電流流經結點時，相位會改變此為直流感應。當加入電壓V時，流經結點的電流會做週期性的振盪，頻率為  $2eV/\hbar$ ，此為交流效應。如超導環有二個並聯節點，中間有磁場通過，則電流會隨磁場做週期變化，週期為  $e\Phi/\hbar c$ ，此為量子干涉效應。

#### 2.1.1 約瑟夫森結及其相關效應

超導量子干涉元件的組成超導元件，而其應用原理則是超導元件量子干涉現象。這個元件的基本結構是兩個約瑟夫森結（Josephson junction）並聯組成的一個環狀迴圈（如圖2-1），這個元件會對磁場感應，並且反映在電壓的變化上，所以我們可以將其視為一個磁通與電壓的轉換器 [31]。當我們在這個超導迴圈內施加磁場時會使得迴圈產生感應電流，由於迴圈內的磁通量必須保持一固定值，因此感應電流會因應施加磁場的改變而改變電流的大小，使得迴圈內的總磁通量保持一固定值。而通過兩個約瑟夫森結的超導電流，由於兩個結的相位差不同而造成干涉現象，並且隨磁通改變而產生週期變化，此為本元件所牽涉到的各種超導現象。

因此量子超導干涉元件的運作原理包含超導環內的磁通量為量子化值及超導電流穿過約瑟夫森結所產生的穿隧效應，以下分節作介紹：

### 約瑟夫森穿隧效應(Josephson superconductor tunneling)

根據BCS理論，超導體內的電荷移動是兩兩成對的，稱為古柏電子對(Cooper pair)，此為超導電流的特徵。1962年英國科學家Brian David Josephson預測在二層超導體中間以一層絕緣體連接所形成之結構中(即Josephson junction，稱約瑟夫森結)(圖2-3)，超導層所產生的電子對可穿越絕緣層而到達另一端，稱之為約瑟夫森穿隧(Josephson superconductor tunneling)。在這樣的結構下，絕緣層的行為宛如超導體，但它的超導電性和兩邊相鄰的超導層不同，會改變超導電流的相位。由於這層絕緣層的特性，使得兩層超導體以很弱的連接力耦合在一起，因此這樣的結構也稱為弱連接(weak link) [27]。

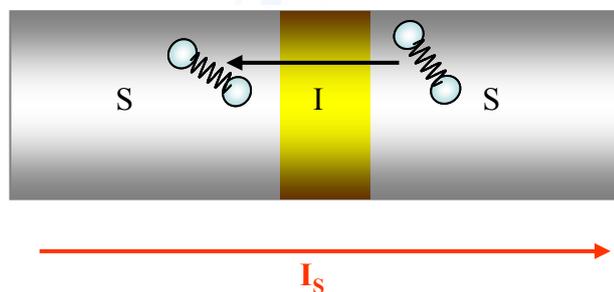


圖2-2 約瑟夫森結示意圖。灰色的S層為超導層，黃色的I層為絕緣層即結之所在，藍色對球代表古柏電子對。當I層足夠薄時，右邊超導層中的古柏電子對能穿越絕緣層到達左邊的超導層，使得絕緣層也表現得像具超導特性，此即約瑟夫森穿隧，由於電子對的移動，也產生了超導電流 $I_s$ 。

電子對的移動會產生超導電流，這個電流流經約瑟夫森結時會表現出不一樣的性質，外加電壓及外加磁場均會產生不同的影響包括零電壓下的直流約瑟夫森效應、外加電壓時產生的交流約瑟夫森效應和兩個約瑟夫森結所形成的宏觀長程量子干涉，以下分別簡述之：

### 直流約瑟夫森效應(Dc Josephson effect)

直流約瑟夫森效應是發生在沒有外加電壓或磁場的情形下，此時約瑟夫森結中的超導層會產生超導電流可穿過絕緣層到達另一端。

我們設置一元件如圖2-3(a)，來觀察沒有外力電壓時超導電流 $I_s$ 如何通過約瑟夫森結。在沒有外加電壓時，分別測量點A與點B的電流 $I$ ，可得點A之相位 $\theta_A$ ，點B之相位 $\theta_B$ 。而零電壓超導電流 $I$ 的大小與點A、點B之間的相位差 $\theta$ 有密切關係，其關係如下：

$$I_s = I_c \sin \theta = I_c \sin(\theta_B - \theta_A) \tag{10}$$

其中 $I_c$ 為古柏電子對能流經約瑟夫森結所產生的最大超導電流或稱臨界電流(critical current) [31]， $\theta$ 為結兩端之電流相位差，如圖2-3b [21]所示，從式10可知在零電壓的情形下，流過結的直流電流 $I$ 值大小介於 $I_c$ 和 $-I_c$ 之間，由結兩端的相位差決定，稱之為直流約瑟夫森效應。

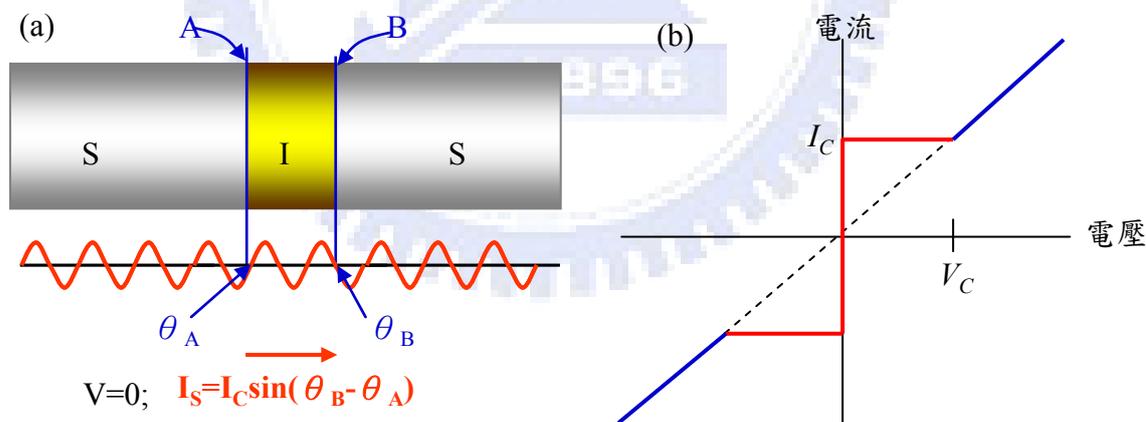


圖2-3 (a)約瑟夫森結示意圖，紅色波形代表電流相位。在沒有外加電壓的情形下，我們分別測量點A與點B之電流，可得電流相位 $\theta_A$ 和 $\theta_B$ ，而流經結的超導電流為 $I_s$ ， $I_c$ 為可流經結之最大電流或稱臨界電流，此時內部也會有一個自然產生的電壓，其最大值为 $V_c$ 。(b)約瑟夫森結之電流—電壓特性圖。在沒有外加電壓的情形下，直流電流(紅色線段)流動直至臨界電流 $I_c$ ，而當外加電壓 $V$ 時，會產生頻率為 $2eV/\hbar$ 的振盪超導電流，為交流效應 [21]。此時整個裝置的電流為超導電流加上偏壓電流(藍色線段)。

### 交流約瑟夫森效應(Ac Josephson effect)

前述的直流約瑟夫森效應討論的是沒有外加電壓時的超導電流穿隧，如果我們外加一個偏壓電流  $V$ ，則  $V$  會調變結兩端的相位差而使得會超導電流成為一個振盪電流，此時通過約瑟夫森結的電流  $I$  就變成式(10)中，古柏電子對的超導電流與單電子的偏壓電流二者之加總，如圖2-3(b)，我們可以用以下的式子來描述 [32]：

$$I = \text{超導電流} + \text{偏壓電流} = I_c \sin\theta(t) + V/R_q \quad (11)$$

$R_q$  指的是約瑟夫森結所具有的電阻 [21]， $\theta(t)$  為相位差。式(11)的第一項為圖2-3b中的紅色線段，第二項則為藍色線段。此時通過結兩端的電流相位變化  $\theta$  與電壓  $V$  的關係為 [32]：

$$V = -\frac{\hbar}{2e} \frac{d\theta}{dt} \quad (12)$$

$\hbar$  是蒲朗克常數， $e$  為電荷。我們先來看式(11)的第一項，也就是超導電流的情形。由式(12)可知電壓  $V$  在此為一個 0 到  $2\pi$  之間振盪的函數由於  $V$  會影響相位的變化，可得相位差

$$\theta(t) = \theta(0) - \frac{2eVt}{\hbar} \quad (13)$$

此時超導電流的相位和式(10)有些不同，是由式(10)和式(13)的變化來決定，因此得到偏壓  $V$  時的超導電流為 [21]：

$$I_s = I_c \sin[\theta(0) - (2eVt/\hbar)] \quad (13)$$

由原本定值的超導電流如式(10)，變為一振盪電流，其振盪頻率  $\omega$  為 [21]：

$$\omega = 2eV/\hbar \quad (14)$$

此即為交流約瑟夫森效應，將式(13)代入式(11)，可得電壓  $V$  時，通過約瑟夫森結的總電流為：

$$I = I_c \sin[\theta(0) - (2eVt/\hbar)] + V/R_q \quad (15)$$

從式(15)由於偏壓電流為定值，而超導電流為振盪形式，故我們在結的二端測量電流時會得到一個振盪頻率  $\omega$ ，如圖2-4 [25]。除此之外，我們知道能量  $J = \hbar\omega$ ，故由式(14)可知古柏電子對通過約瑟夫森結時能量的變化為  $J = \hbar\omega = \hbar(2eV/\hbar) = 2eV$  [31]。

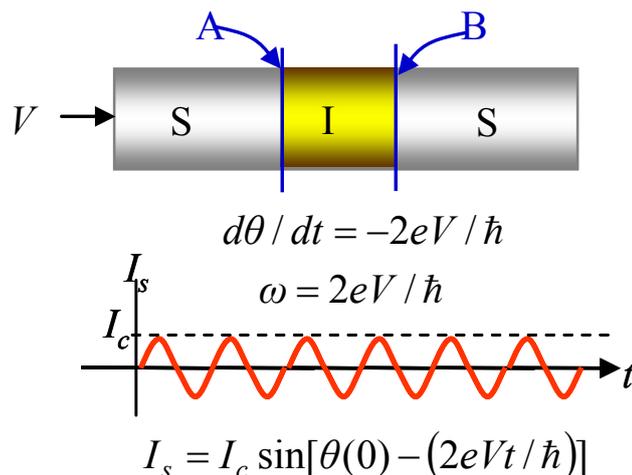


圖2-4 交流約瑟夫森效應。於結中加入一偏壓 $V$ 時，超導電流會 $I_c$ 與 $-I_c$ 之間振盪，頻率 $\omega$ 為 $2eV/\hbar$ ，同時電壓 $V$ 會影響相位的變化 [25]。

以上我們介紹了單一個約瑟夫森結的兩端電流變化的情形，接下來我們要介紹二個結並聯成迴路時的狀態，此時會產生量子干涉的現象，如果在迴路加上磁場，更有不同的效果，也是超導量子干涉元件運作的原理依據。

### 宏觀長程量子干涉(Macroscopic long-rang quantum interference)

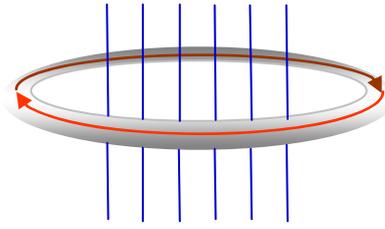
為了了解量子干涉現象，我們首先檢視一個單純的環狀超導體。當外加磁場於一超導環時，磁場穿過環內的總磁通量是一個量子化的數值(如圖2-5 [21])，為 $2\pi\hbar/q$ 的整數倍 [21]，其中 $q = -2e$ 為超導電流中電子對所帶的電荷， $\hbar$ 為蒲郎克常數。由於 $2\pi\hbar/q$ 是一個常數值，因此可作為通過超導環內總磁通量的單位，稱之為磁通量子(fluxoid,  $\Phi_0$ )，其實驗數值約為

$$\Phi_0 = 2\pi\hbar/q \cong 2.0678 \times 10^{-15} \text{ tesla cm}^2 \quad (\text{SI}) \quad (16)$$

超導環內的總磁通量 $\Phi$ 實際上是外加磁場所產生磁通 $\Phi_{\text{ext}}$ 與超導環因外加磁場所生之屏蔽電流而產生的磁通 $\Phi_{\text{sc}}$ 之加總，即 [21]

$$\Phi = \Phi_{\text{ext}} + \Phi_{\text{sc}} \quad (17)$$

如前所述，通過超導環之總磁通量 $\Phi$ 為磁通量子 $\Phi_0$ 的整數倍，而外加磁通 $\Phi_{\text{ext}}$ 可為任意數值，並一定是 $\Phi_0$ 的整數倍，故屏蔽電流所產生之磁通 $\Phi_{\text{sc}}$ 會因應 $\Phi_{\text{ext}}$ 而調整大小，使得通過超導環內的總磁通量為 $2\pi\hbar/q$ 的整數倍，即磁通量子數 $\Phi_0$ 的整數倍，屏蔽電流的大小也因而會隨著外加磁場的大小而改變。



$$\Phi = \Phi_{ext} + \Phi_{sc}$$

$$\Phi = S(2\pi\hbar/q)$$

圖2-5 通過超導環的磁通量。灰色環為超導環，藍色線段代表通過環內的磁通，紅色箭頭為因磁通而產生的屏蔽電流，整個環內的總磁通量 $\Phi$ 為外加磁場 $\Phi_{ext}$ 加上屏蔽電流所產生的磁場 $\Phi_{sc}$ ，且 $\Phi$ 值為 $2\pi\hbar/q$ 的整數倍， $S$ 為整數，可知通過超導環內的總磁通為不連續的量子化數值，而 $\Phi_{sc}$ 會因應 $\Phi_{ext}$ 而做調整，使 $\Phi$ 符合量子化數值。

當我們在超導環上連接兩個並聯的約瑟夫森結，如圖2-6 [21]，在沒有外電壓的狀態下，電流通過結a、結b的相位差分別為 $\theta_a$ 、 $\theta_b$ ，此二相位差在沒有磁場的條件下二者相等：

$$\theta_0 = \theta_a = \theta_b \tag{18}$$

假設有磁通量 $\Phi$ 通過此環狀迴路，則迴路的中心會產生屏蔽電流，因此通過結a和結b的電流相位差會產生改變而不同，二者之差值為：

$$\theta_b - \theta_a = (2e/\hbar)\Phi \tag{19}$$

我們將上式代入式(10)得總電流為

$$I_{total} = I_a + I_b = I_c \sin[\theta_0 - (e/\hbar)\Phi] + I_c \sin[\theta_0 + (e/\hbar)\Phi] = 2(I_c \sin \theta_0) \cos(e\Phi/\hbar) \tag{20}$$

由此式可知，當有磁通經過迴圈中央時，約瑟夫森電流會隨磁場改變而做週期性的改變，其週期為 $e\Phi/\hbar$ ，為兩個結互相干涉的結果，因此稱為量子干涉 [21]。

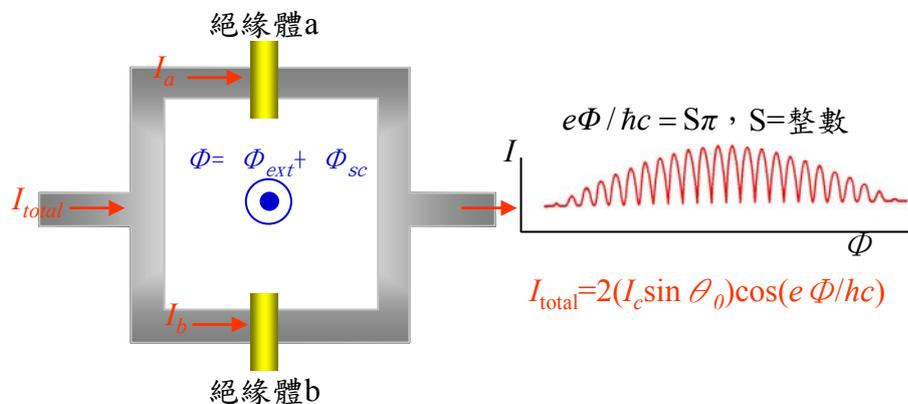


圖2-6 量子干涉實驗裝置。總電流為流經結a與結b之電流 $I_a$ 與 $I_b$ 之總和。當迴路中間通入一磁通量 $\Phi_{ext}$ 時，為了滿足環內磁通量為不連續值，感應磁通量 $\Phi_{sc}$ 會調整大小，因而使環內之總電流改變，電流與磁場正好形成週期的函數 [21]。

### 2.1.2 直流量子干涉元件的基本特性

當我們在此元件上加入一大於臨界電流 $I_c$ 之偏壓電流 $I_b$ 時，根據約瑟夫森交流效應，會產生一電壓 $V$ ，其大小為 [31]：

$$V = (R/2)\{I_b^2 - [2I_c \cos(\pi\Phi_{ext} / \Phi_0)]\} \quad (21)$$

此電壓會因為隨著磁場作週期性的改變，而週期為一個磁通量子 $\Phi_0$ 。這個 $V-\Phi_{ext}$ 的週期關係特性就成為量子干涉元件測量的基礎，如圖2-7 [33]。

從巨觀的角度來看，元件中的總電流 $I_{total}$ 包括受磁感而產生之屏蔽電流 $I_s$ 加上外加的偏壓電流 $I_b$ 之總和。當外加磁通 $\Phi_{ext}$ 從0增加至 $1/2\Phi_0$ 時，為維持環內磁通量子化，屏蔽電流 $I_s$ 亦等比增加，當 $\Phi_{ext}$ 從 $1/2\Phi_0$ 增加至 $1\Phi_0$ 時， $I_s$ 由負向增加，至 $\Phi_{ext}=\Phi_0$ 時 $I_s=0$ 。故 $I_s$ 的變化為磁場的週期函數，而其週期為一個磁通子 $\Phi_0$ 。

綜合上述所言，當SQUID內部磁通量有改變時會產生元件電壓週期的振盪，其週期為一個磁通量子數 $\Phi_0$ ，因此可畫出 $V-\Phi_{ext}$ 的關係圖，利用電壓的變化換算出磁通量，因而得到外加磁場的變化量，此即為直流量子干涉元件運作之原理。

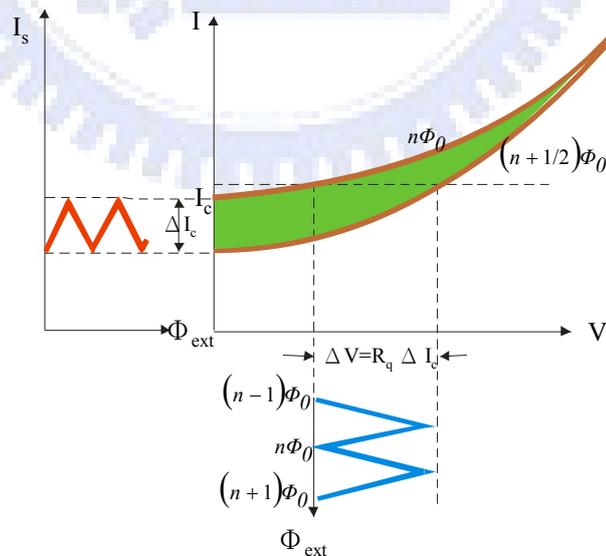


圖2-7 直流量子干涉元件電流-電壓及磁場關係圖。棕色為I-V曲線，上方為磁場為 $n\Phi_0$ 時的曲線，下方為 $(n+1/2)\Phi_0$ 的曲線，電路內的電流和電壓在 $n\Phi_0$ 和 $(n+1/2)\Phi_0$ 間(即圖中綠色區域)來回振盪。紅色曲線為超導電流與外加磁場的關係圖，可見電流在 $\pm I_c$ 之間振盪。藍色曲線為電壓與外加磁場的關係圖，由於感應磁場會隨外加磁場而調

變，調變的過程與V有關，因此V會隨外加磁場做週期變化，以一個 $\Phi_0$  作單位變化 [33]。

### 2.1.3 射頻超導量子干涉元件(RF SQUID)

前一節所介紹的超導量子干涉元件是由二個約瑟夫森結並聯所組成的，利用二個結的電流相位改變造成干涉現象，產生電流和外加磁場的週期振盪如式(20)，稱為dc SQUID。但在商業上較常運用的是單一約瑟夫森結超導環，稱為rf SQUID，如圖2-8(a)。這個元件會和另一個LC共振電路的電感耦合，當外加 $I_{rf}$ 驅動電流於LC共振電路，電感上的電壓與SQUID內的外加磁場會形成週期變化，這個週期和dc SQUID的 $V-\Phi_{ext}$ 同樣都是 $\Phi_0$ ，如圖2-8b，因此我們可以利用這壓降來檢測外力磁場 [25]。

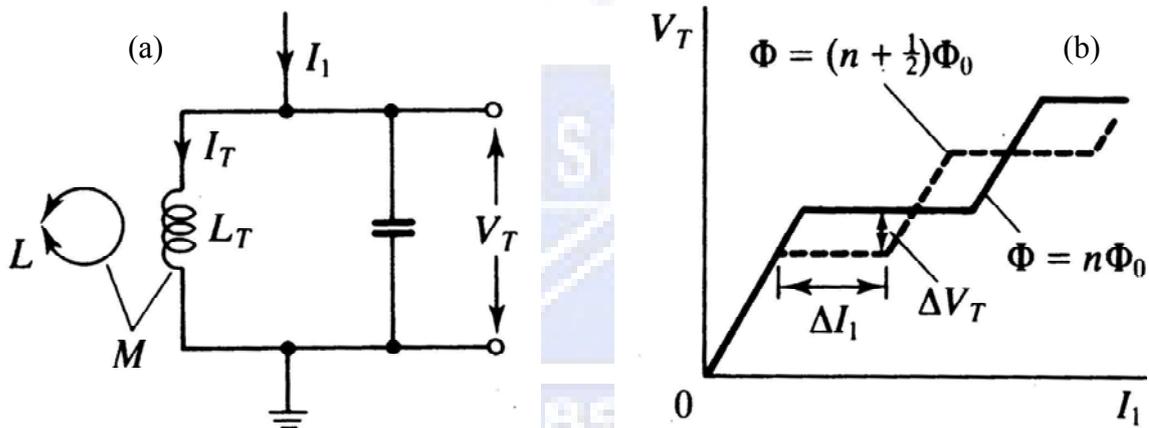


圖2-8 (a)rf SQUID電路圖 [31]，左邊有雙箭頭的圓圈為單一約瑟夫森結的超導環，右邊為LC振盪電路，超導環會和LC共振電路上的電感耦合。當我們在LC振盪電路中加入驅動電流 $I_1$ ，則電感上的電壓 $V_T$ 會與單結超導環內的外加磁場形成週期變化。(b) 驅動電流 $I_1$ 、電壓 $V_T$ 及外加磁場 $\Phi$ 的關係。可看到電壓在 $\Phi_0$ 和 $1/2\Phi_0$ 之間來回變化，週期為 $\Phi_0$  [31]。

## 2.2 本實驗使用儀器

本實驗使用XPMS XL system之量子干涉儀，如圖2-9(a)，它的構造可分為偵測端、控制端及電腦端三個部份。偵測端包含了探棒、杜瓦瓶及偵測線路，我們將樣品包裝於膠囊內之後，將膠囊固定在探棒2-9(b)中，把探棒放入杜瓦瓶內，探棒會上下移動鎖定工作點位置後，將溫度降低至系統設定的溫度及磁場強度進行測量。有關溫度、磁場及測量的設定輸入與輸出，我們可以利用電腦來編寫程序檔做設定，設定完成後，等待溫度到達所需溫度並且穩定後開始測量。

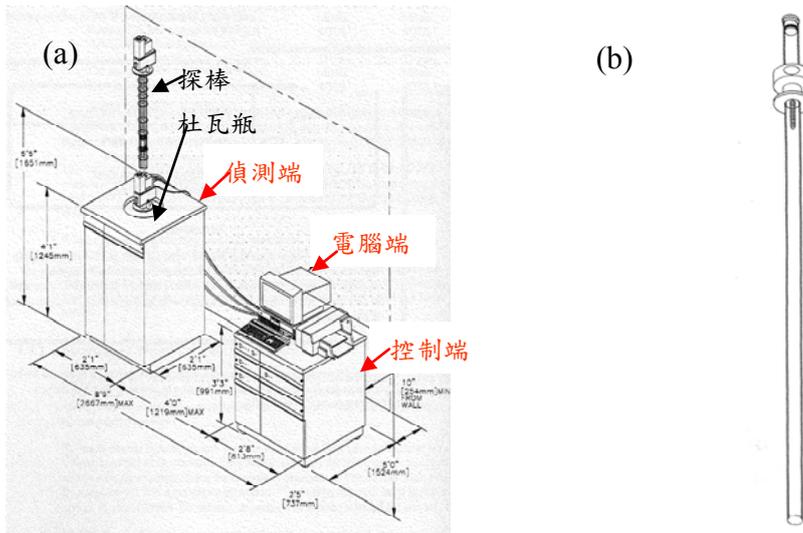


圖2-9 XPMS XL 超導量子干涉儀。(a)儀器圖，可分為偵測端、電腦端與控制端，偵測端為樣品放置處，包含固定樣品的探棒和低溫的杜瓦瓶，所有測量的程序皆由電腦端來設定步驟。(b)樣品放置棒，樣品包裝於膠囊後，置於此棒上方的小洞內，再插入探棒中，將放樣品下降到杜瓦瓶內測量磁性。

本儀器為射頻超導量子干涉儀(RF SQUID)，電路圖如圖2-10，樣品的磁性檢測處為二階梯度捕捉線圈即圖中藍色箭頭位置，當SQUID測量磁場時，樣品磁性會使線圈感應出電流，電流經過變壓及訊號線圈後耦合磁通於紅色的SQUID處 [25]，當我們在綠色的共振電路上加入電流後，共振電路上的電壓與SQUID上的磁場會形成週期關係，因此後電壓測量即可獲得磁場大小。

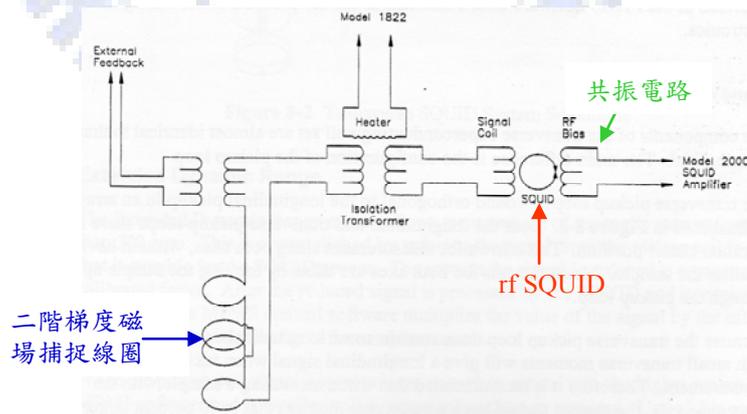


圖2-10 儀器電路圖。藍色箭頭處為磁場捕捉線圈，線圈為超導材料會感應樣品磁場而產生電流經過變壓及訊號線圈後，耦合磁場於紅色箭頭的rf SQUID，此處的磁場會和綠色箭頭共振電路中的電壓形成週期關係，藉由測量電壓的變化即可獲得磁場的變化情形。

### 第三章 相關理論

本研究的實驗重點為物質的磁性測量，因此我們接下來將介紹磁性的相關理論，包含磁性的來源，順磁性、鐵磁性、亞鐵磁性與反鐵磁性等，這些知識在實驗的過程扮演很重要的角色，用來做為檢驗與分析物質磁性的基礎，例如磷酸鋰鐵在低溫時具有反鐵磁性的成因，因此我們有必要了解相關的磁性理論，才能對我們實驗結果有正確的了解和進一步的分析。

#### 3.1 物質的磁性來源

從量子力學的角度來看物質的磁性，電荷移動會產生磁場，因此物質的磁性從微觀的角度看，與電子的狀態有關，一個自由原子具有磁矩其來源有三種：電子的自旋、電子對原子核的軌道角動量，以及受到外加磁場感應後軌道磁矩產生的變化 [21]，如圖3-1。紅色向上的箭頭是電子自旋運動所產生的磁矩，綠色向上的箭頭是電子繞著軌道運動所產生的磁矩，此二磁矩的方向與外加磁場的方向是相同的，我們稱為順磁。黃色向下箭頭是受到電子軌道運動受外加磁場影響而產生相反方向的感應磁矩，我們稱為反磁 [21]。

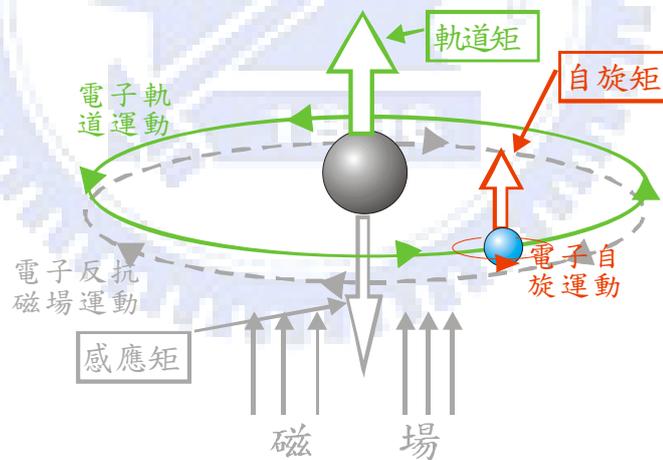


圖3-1 自由原子的磁性。綠色部份為電子沿軌道運動所產生的磁矩，紅色部份為電子自旋運動所產生的磁矩，黃色部份是為反抗外加磁場感應所產生的磁矩。灰色球代表原子核，藍色球表示電子。

因此一個自由原子的磁矩便是由這三者加總而成，而單位體積內磁矩的數量稱為磁化強度 $M$ ，對一個順磁的物質而言 $M$ 的大小與外加磁場 $H$ 的大小有關，我們可以用一個式子來做描述磁化率 $\chi$  [21]：

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (19)$$

此為順磁物質之磁化率公式，在本文稍後的實驗結果中會用來解釋線性的磁化曲線。在磁場與磁化強度的關係圖中，磁化率代表的就磁化強度-磁場關係圖中磁化曲線的斜率，而對順磁物質而言，斜率是固定的，所以磁化曲線呈線性的走向。

磁化率除了與磁場H有關外，和溫度T也有線性的關係，我們可以用居里定律來描述：

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T} = \frac{Np^2\mu_B^2}{3k_B T} \quad (20)$$

其中C為居里常數，N為磁矩數量，p為有效磁子數， $\mu_B$ 為波爾磁子為磁矩的單位， $k_B$ 為波茲曼常數。可看出磁化強度與溫度成反比，代表熱能會干擾磁矩的方向。

### 3.2 鐵磁性

磁性是物質內部所有磁矩的加總表現於外在的現象，因此觀察磁性也可以了解物質內部磁矩排列的方式，我們稱之為磁序。一個磁性物質在無外加磁場時也具有磁性，亦即具有自發磁矩，代表這個物質內部的磁矩排列呈現出一定的規律性，如果磁矩與磁矩間的相互影響力很強，會使得所有磁矩的方向一致，產生強大的磁性，這種排列方式我們稱之為鐵磁序(ferromagnetic order)。

鐵磁體的磁矩排列除受到鄰近磁矩的影響外，還會受到熱的干擾影響，熱擾動會使得磁矩的方向不斷地改變，而影響了磁性的大小，當溫度提高至某一點以上時，熱擾動的作用力大於磁矩間的相互作用力，鐵磁性消失而只表現出無序的順磁現象，此點我們稱之為居里點 $T_C$ ，我們可用居里-魏斯定律來描述居里點以上的順磁行為：

$$\chi = \frac{C}{(T - T_C)} ; T_C = C\lambda \quad (21)$$

$\lambda$ 為磁原子的磁化常數與溫度無關。當 $T=T_C$ 時， $\chi$ 會變成無限大，根據式(20)，即使磁場 $H=0$ ，磁化強度M仍有一定值，代表在居里點或以下時有自發磁矩的存在，因此鐵磁性在低於居里溫度時才會顯現。

在絕對溫度為零時，鐵磁體之磁化強度 $M_0$ 會產生飽和，我們可以用以下式子表示

$$M_0 = n_B N \mu_B \quad (22)$$

$n_B$ 為一個鐵磁原子中含有的有效磁子數，N為單位體積內的鐵磁原子的數目。這個式

子在我們第一章介紹的C. M. Julien等人 [19]曾用以計算磷酸鋰鐵Fe(III)雜質的濃度。

鐵磁體的磁化曲線與順磁不同，由於磁矩間的交互影響力強，因此M-H的線形並非如順磁般呈現線性。而且當磁場加大使磁化強度達到飽和後，再減弱磁場至零磁場並不會使磁化強度消化，也就是鐵磁體內仍有自發的磁化強度。我們再通以負向的磁場，磁化強度也會呈負向，磁場再一次減弱後，負向的磁化強度也不會完全消失，這些過程紀錄下來後，會得到鐵磁體的封閉的磁化迴圈稱為磁滯迴圈(hysteresis loop) [30]。

### 3.3 亞鐵磁性與反鐵磁性

在前一節談到鐵磁體中原子的磁矩都有方向一致平行排列的傾向，但有些鐵磁晶體中因為原子的排列關係，會使得整體的磁性減弱甚至消失，表現出與鐵磁性不同的現象。個別原子的磁矩會與鄰近的原子產生強烈的交互作用，但原子自旋的排列卻並非完全平行排列，使得晶體內的磁性部份互相抵消，如圖3-2b，因此在0 K時雖然有仍有淨磁化強度，但不如鐵磁性強烈，稱為亞鐵磁性(ferrimagnetism)，如果完全反平行排列時，0 K時淨磁化強度為0，稱為反鐵磁性(antimagnetism)，如圖3-2c。不論是鐵磁、亞鐵磁或反鐵磁性，均為鐵磁晶體的自旋有序狀態，而不同之處在於排列的方式，鐵磁性的排列為同向平行排列、亞鐵磁性為部份同向平行排列部份反向平行向排列，而反鐵磁性則為完全反向平行排列。

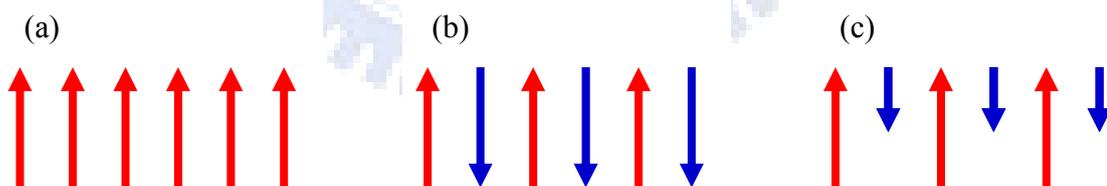


圖3-2 鐵磁原子自旋有序的排列。(a)鐵磁性，所有排列同向平行。(b)亞鐵磁性，部份排列反向，淨磁矩不為零。(c)反鐵磁性，所有磁矩反向排列，淨磁矩為零。

在鐵磁和亞鐵磁性中，鐵磁矩的序化溫度稱為居里點 $T_C$ ，當溫度低於此點時，磁矩會呈現有序的排列。而反鐵磁的序化溫度稱為尼爾溫度 $T_N$ ，當溫度低於尼爾溫度時，反鐵磁體的磁矩是反向平行的排列，使得淨磁矩為零。當溫度 $T=T_N$ 時反鐵磁體的

磁化率會達到最大，在磁化曲線上呈現一個尖點，如圖3-3 [21]。在 $T > T_N$ 時，反鐵磁體的磁化率為

$$\chi = \frac{2C}{T + \theta} \quad (23)$$

其中 $\theta$ 為 $T > T_N$ 段的磁化曲線作延伸，當 $\chi = \infty$ 時的溫度 $-\theta$  K的絕對值， $C$ 為居里常數。從式(23)可知，磁化率會隨溫度上升而減小。

而在 $T < T_N$ 時，如果外加磁場垂直於自旋軸，則磁化率為定值，與磁場或溫度無關；但如果磁場平行於自旋軸時，則 $T_N = 0$  K時，磁化率為0，而後隨溫度上升而緩緩加大至到 $T = T_N$ 。這在第一章時所提Gan Liang等人所做之研究中已於實驗室中證實[20]。

在本實驗研究中，磷酸鋰鐵的本質磁性為反鐵磁性，其尼爾溫度在52 K，磁化曲線行為符合式(22)，因此我們在反鐵磁的介紹上著墨稍多。此外我們研究中會鎖定 $\text{Fe}_2\text{P}$ 與 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 此二種磁性雜質，這二者的磁性分別為鐵磁性與亞鐵磁性，因此在我們測量出來的磁化曲線中，也可以看到本章所提到的線型，因此本章所介紹之理論正好做為實驗測量的依據與檢驗參考。

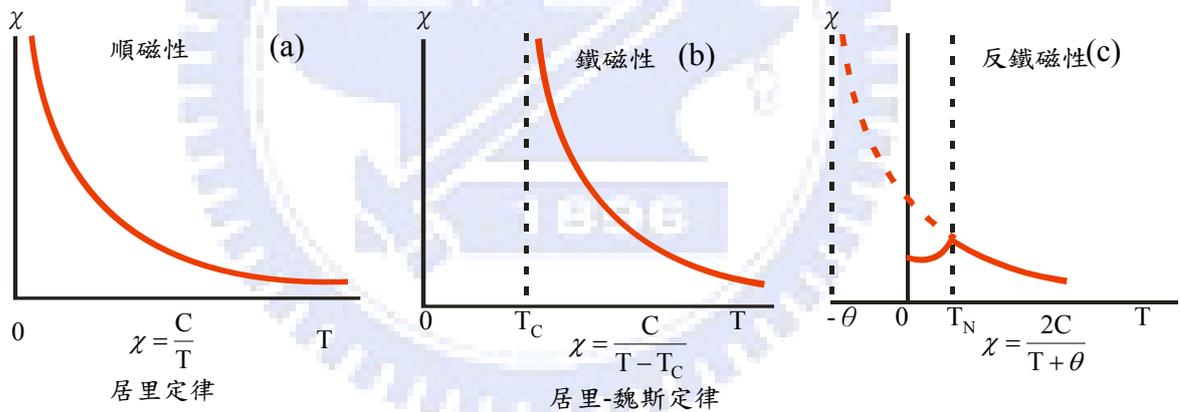


圖3-3 順磁體、鐵磁體和反鐵磁體磁化率與溫度之關係。(a)順磁性。(b)鐵磁性。(c)反鐵磁性 [21]。

## 第四章 結果與討論

本研究主要在於了解各磷酸鋰鐵樣品之磁性表現，並希望藉由比較不同粉末間的磁性差異，找出磁性差異的原因，並對應各樣品的電性，探求磁性與電性是否存在關連性，因此我們測量了磷酸鋰鐵粉末的磁化強度與外加磁場強度關係(M-H)、磁化強度與溫度的關係(M-T)、及磁滯曲線等磁性表現，利用實驗所得之曲線及數據加以分析，排序磁化強度及比較磁性差異因素，進而對照各樣品電性資料，找出磁性與電性表現之間的關係。

在我們的實驗結果中，會發現多數樣品的磁化曲線走向類似，但磁化強度大小不同，在後續章節會詳細說明，由此可知樣品的磁化強度不單只有「純」LiFePO<sub>4</sub>磁性，應含有另外的磁性雜質。根據Denis Y. W. Yu等人指出有關磷酸鋰鐵雜質的研究裡，觀察到磷酸鋰鐵材料的雜質計有 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>P、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、溶解於電解質中的Fe及水等 [22]，這些雜質的種類與製作磷酸鋰鐵材料的方法有關，其中有些顆粒是帶有鐵磁性的，大致不出兩種，一為亞鐵磁的磁赤鐵礦(maghemite)，如 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Fe<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>等具有三價鐵離子的雜質(以下統稱為Fe<sup>3+</sup>雜質)或者是鐵磁性的Fe<sub>2</sub>P [23]。

本次實驗我們也希望利用此種溫度的差別來分辨磷酸鋰鐵樣品中的雜質種類。有關磷酸鋰鐵材料之磁性，為磷酸鋰鐵本質的磁性與雜質的磁性所組合而成，磁化曲線可利用公式(6)與公式(7)來表示 [19]。在我們的實驗結果中，磁性和電性表現存有一定之相關性，以下分節說明討論。

### 4.1 各磷酸鋰鐵樣品之磁化強度與外加磁場強度的關係

在2 K溫度下，我們測量磷酸鋰鐵樣品在外加磁場0 Oe至70000 Oe間的磁化強度變化如圖4-1，可看出磁化強度隨磁場強度增強而增加，表現出順磁性，而磁化曲線在低磁場(約10000 Oe以下)區間，可看到一段陡升的磁化曲線，表現出鐵磁性質。這種形狀的磁化曲線與A. Ait Salah等人 [23]、C. M. Julien等人 [19]所測量出的M-H曲線相類似，如圖1-9、圖1-10 [19]，也佐證了我們對雜質是具有鐵磁性質的推論。

參考圖1-7 [20]為Gan Liang等人測量LiFePO<sub>4</sub>單晶各方向之M-H關係圖，從圖上可看到不含雜質的LiFePO<sub>4</sub>，它的磁化曲線是線性的，隨著磁場變大而磁化強度增加，為順磁的狀態。此順磁的線性與我們的實驗結果對比，我們的實驗結果中，在低磁場區間多了一段陡升的磁化曲線，顯見實驗樣品不是單純的LiFePO<sub>4</sub>而含有某些磁性雜質。

從陡升的磁化曲線來看，可知道該雜質之具有鐵磁性質。

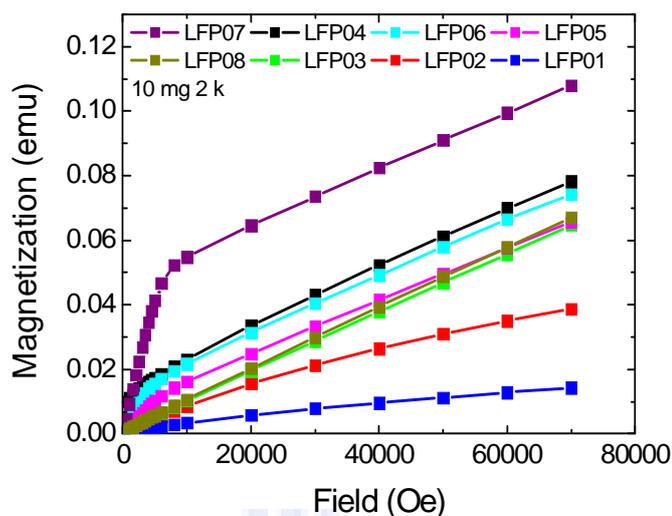


圖4-1 磷酸鋰鐵磁化強度與磁場強度變化圖。我們的樣品為10 mg，溫度為2 K，磁場強度從0 T至7 T。圖中可看到樣品4、5、6、7在低磁場處有一段陡升，顯示這四個樣品中含有磁性雜質。而樣品1、2、3、8則無陡升線段，從低場至高場呈線性的走向，為順磁的特徵，可見得這四個樣品不含磁性雜質。

參考A. Ait Salah等人的研究 [23]指出M-H磁化曲線，在高場段線性的部份所求出之斜率  $\chi = \frac{M}{H}$  為LiFePO<sub>4</sub>的磁化率，與外加磁場的強度有關。

如果我們延伸斜率為 $\chi$ 的線段至H=0時與Y軸相交，會得一個截距值M<sub>0</sub>，代表磁性雜質在接近零磁場時的磁化強度，由於雜質為鐵磁性，因此磁化強度很容易達到飽和，所以M<sub>0</sub>即為雜質的飽和磁化強度，請參考圖1-9 [19]。

從初步觀察上，會發現除了樣品LFP01、LFP02較不同外，其餘樣品在高磁場上磁化曲線之斜率接近，為了解實際之斜率大小，我們在M-T圖中取各樣品在20000 Oe和60000 Oe二點計算斜率如表4-1，各曲線在這段區間斜率接近，呈現平行的狀態，表示隨磁場變化的磁化強度大致相同，各樣品中磷酸鋰鐵的本質磁性相同，而不同之處在於10000 Oe以下的各樣品磁化強度差異大，即雜質的磁化強度有差別。

為了解其差異程度，將各樣品磁化曲線取10000 Oe以上的點做趨勢線分析，可得在磁化強度截距或雜質的飽和磁化強度M<sub>0</sub>如表4-1，代表各樣品間磁性之差異。

由A.Ait-Salah等人之研究 [23]可知磷酸鋰鐵材料因製程之不同而有不同之雜質，並且會影響材料之磁性表現。因此我們推估各樣品代表磁化強度的Y軸截距之差異性即來自雜質之磁性，且由於磁化曲線之斜率相同可知雜質之磁性在低場達飽和後不隨磁

場增加而表現出順磁性，可見此雜質為鐵磁性物質， $M_0$ 為磁化強度截距。與先前之研究報告分析結果相符。

樣品名稱	磁化率 $\chi_{int}$ (M/H)	磁化強度截距 ( $M_0$ )
LFP03	9.35	0.0014
LFP04	9.1	0.015
LFP05	8.25	0.0083
LFP06	8.775	0.0136
LFP07	8.725	0.0468
LFP08	9.735	0.0015

表4-1 磷酸鋰鐵M-H圖之斜率(磁化率 $\chi_{int}$ )及磁化強度截距( $M_0$ )一覽表。 $M_0$ 為磁化曲線的線性段做延伸(如圖1-9 [19])與Y軸相交所得之截距，由於不含雜質的磷酸鋰鐵的M-H磁化曲線為線性，且 $H=0$ 時 $M=0$ ，故 $M_0$ 為磁性雜質所產生自發磁矩，稱為雜質飽和磁化強度。

以下我們分別來看各樣品之磁性表現並對照電性所得到的觀察如下：

- (1) LFP01與LFP02低場無陡升現象，表現為順磁性，但斜率與其他樣品不同，因此二樣品為未燒結完成之材料所致，故未列入本次討論之中。
- (2) LFP03與LFP08之雜質飽和磁化強度 $M_0$ 接近0，在低場無陡升現象，磁化強度隨磁場強度成正比，表現出順磁性，可見其中幾乎磁性雜質含量少，接近純的 $\text{LiFePO}_4$ 。
- (3) LFP04雜質之磁性在接近0磁場時即已達飽和，磁化強度截距 $M_0$ 與LFP06接近。
- (4) LFP05、LFP06、LFP07皆在9000 Oe起表現出順磁性，其中LFP07之磁化強度特別高，磁化強度截距 $M_0$ 為LFP06之3倍。
- (5) 我們將各樣品的電性與磁化強度截距 $M_0$ 做交叉比較，發現排除LFP07後，樣品截距越大者電性越佳，如表4-2黃色部份。
- (6) 但LFP03與LFP04組之比較，呈現相反的結果，LFP04的磁化強度截距大於LFP03但LFP04的電性較差，如表4-2綠色部份。

樣品	電性	磁化強度截距 ( $M_0$ )
LFP06	158	0.0136
LFP05	150	0.0083
LFP08	140	0.0015
LFP07	140	0.0468
LFP03	電性好	0.0014
LFP04	電性差	0.015

表4-2 電性與磁化強度截距大小之順序關係圖。黃色組為具有電性數值之樣品且電性大小的排序與 $M_0$ 大小的排序相同。綠色組僅有電性好與電性差之區別，但與黃色組不同的是LFP03的電性好但 $M_0$ 小，LFP04的電性差但 $M_0$ 大，因此有必要再做進一步的磁性測量。

## 4.2 各樣品之磁化強度與溫度的關係

純的  $\text{LiFePO}_4$  的磁性數十年前即已為人所認識，這個物質具有低溫的反鐵磁性，尼爾溫度在 52 K，磁化曲線隨磁場強度而成線性關係，遵守居里-魏斯定律(Curie-Weiss law) [19][20]。

為了理解樣品是否具有反鐵磁性，我們把外加磁場固定為 500 Oe，改變環境溫度從 2 K 至 300 K，得到樣品磁化強度與溫度之關係如圖 4-2。

從圖上看，樣品1、2的鐵性相對於其它的樣品顯得非常小，隨溫度下降磁化強度微微提高，由於這二種樣品為未燒結完成之材料，因此我們不再討論。而其他六種樣品均顯示出磁性除磁化強度變化大之LFP04外，其餘樣品隨著溫度下降而磁化強度微微上升顯現出順磁性，在50 K附近磁化強度出現極大值，而後隨著溫度降低而下降，表現出反鐵磁性行為，50 K附近即為尼爾溫度，與前述文獻探討之研究結果相類似。從曲線來看，五條曲線呈平行狀態，表現此五種樣品隨溫度而改變的磁化強度改變率相同，不同之處在於磁化強度的大小，根據公式(6)可知磁化強度由 $\text{LiFePO}_4$ 的磁化強度及磁性雜質的磁化強度所組成，在固定磁場強度的狀態下，各樣品磁化強度的差別即在於雜質的磁性，且從圖上觀察可知，雜質磁性在300 K以下均呈現飽和的狀態，因此我們推估此磁性雜質應為 $\text{Fe}^{3+}$ 雜質。而LFP03與LFP08從M-H圖來觀察，不含磁性雜質，因此我們可以用公式(5)來描述樣品3和樣品8的磁化曲線。

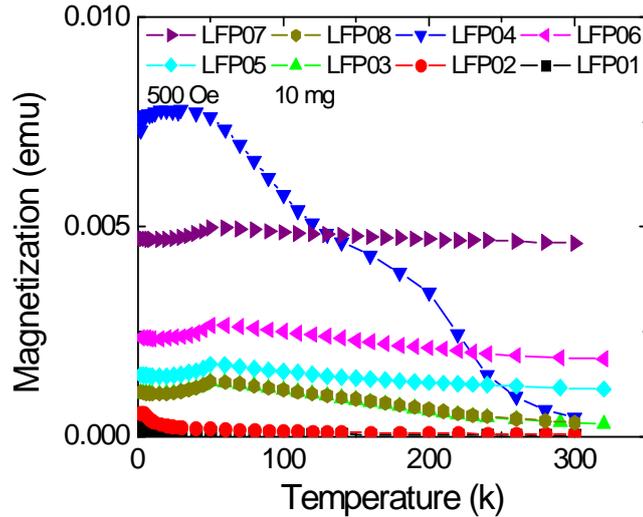


圖4-2 磁化強度與溫度關係圖(M-T圖)。我們的樣品重量10 mg，磁場強度固定為500 Oe。樣品LFP03、LFP05、LFP06、LFP07、LFP08之磁化曲線在50 K附近有一尖點，為明顯的反鐵磁訊號(請參考圖3-3(c))，五個樣品的線形類似，但磁化強度大小有別，可看出雜質磁性的強弱。LFP04的磁化強度在低溫時特別高，沒有反鐵磁的訊號，但在接近300 K附近磁化強度減低到與LFP03、LFP08相同，可見低溫時雜質磁性很強，並且隨溫度的變化很大，會遮蔽掉磷酸鋰鐵本身反鐵磁的訊號，而接近300 K時雜質鐵磁性消失，磷酸鋰鐵的本質磁性顯現。

由於我們手中並無樣品相關製法之資料，因此僅就文獻探討中猜測 $Fe^{3+}$ 的成份為 $\gamma$ - $Fe_2O_3$ 或 $Fe_2P_2O_7$ ，利用式(6)的第二項磁化強度截距 $M_0=Nn\mu$ ，其中 $Nn$ 為雜質中鐵原子的總數，而 $\mu$ 為單顆 $Fe^{3+}$ 的磁化率， $\mu=10/3 \mu_B$ (波爾磁元)[19]。我們可以得知磁化強度截距 $M_0$ 與 $Fe^{3+}$ 的數量成正比，從了解各樣品雜質濃度 $C$ 的比例關係與順序：

$$C_{LFP07} > C_{LFP06} > C_{LFP05} > C_{LFP08} \quad (C_{LFP08} \doteq 0) \quad (24)$$

其中 $C_{LFP07}$ 高出其他樣3倍以上。

另外還有一組樣品為LFP03與LFP04，利用式(6)來推算濃度 $C$ 則可得：

$$C_{LFP04} > C_{LFP03} \quad (25)$$

LFP04之磁化曲線較為特別，在低溫時達到最大值，而後隨著溫度下降而磁化強度下降，表現出鐵磁性，但到了280 K附近，鐵磁性消失，磁化強度與LFP03、LFP06相同，線型複雜，綜合文獻，推測鐵磁性來源之一可能是居里溫度250 K至306 K之間的 $Fe_2P$ 顆粒(clusters)[23]，可用式(7)描述之。

從 M-T 圖來觀察，排除 LFP01、LFP02 及 LFP04 之曲線，其餘樣品之曲線大致平行，但磁化強度不同。根據磁化強度與磁場的關係討論所得，可知磁化強度之不同來

自於樣品的雜質，且這些雜質在溫度 2K 至 300K 的範圍內磁性均達飽和狀態，為鐵磁性物質，其居里溫度高於 300K。

從以上的討論，可以了解除樣品1、樣品2外，其餘樣品中依雜質的狀態可分成三類：

- (1) 含鐵磁性的 $\text{Fe}_2\text{P}$ 雜質，為LFP04；
- (2) 含亞鐵磁性的 $\text{Fe(III)}$ 雜質，為LFP05、LFP06、LFP07；
- (3) 不含磁性雜質的樣品，為LFP03、LFP08。

我們將其重新整理，加上電性、磁性等資料如表4-3。磷酸鋰鐵材料之磁性雜質的存在會使得材料充放電的能力變差[22][23]，在我們表列的資料中，含 $\text{Fe}_2\text{P}$ 雜質之LFP04與含大量 $\text{Fe}^{3+}$ 雜質的LFP07符合此種現象。但LFP05、LFP06、LFP08三種樣品磁性大與電性佳的現象卻相反，需待進一步確認。

樣品	電性	磁化強度截距 $M_0$	磁化率	雜質種類
LFP06	158	0.0136	8.775	$\text{Fe}^{3+}$
LFP05	150	0.0083	8.25	$\text{Fe}^{3+}$
LFP08	140	0.0015	9.735	無
LFP07	140	0.0468	8.725	$\text{Fe}^{3+}$
LFP03	電性好	0.0014	9.35	無
LFP04	電性差	0.015	9.1	$\text{Fe}_2\text{P}$

表4-3 磷酸鋰鐵樣品電性與磁性一覽表。黃色的部份，磁化強度截距和電性的排序相同。綠色部份，磁化強度截距與電性大小正好相反。

### 4.3 各磷酸鋰鐵樣品之磁滯曲線測量

鐵磁性物質在變化磁場時會產生磁滯現象，因此可以用來確認存在之雜質是否為鐵磁性物質。本研究在 50 K 溫度下，對各樣品外加磁場變化求得迴圈如圖4-3。純 $\text{LiFePO}_4$ 無磁滯現象如圖1-7 [20]，磁場從0到5 T到-5 T再回到5 T磁化曲線均呈現順磁性，而無磁滯迴圈的現象。

在我們的曲線中均存有或多或少有磁滯迴圈的現象，顯示各樣品均帶有磁性雜質，以下我們一一分析之：

- (1) LFP03、LFP08，圖4-3(a)(f)：大致的走向為線性直線，但存有非常小面積之磁滯迴

圈，顯示存有微量的鐵磁性雜質，可能為 $\text{Fe}_2\text{P}$ ，與先前二節所做之無磁性雜質推論略有出入。LFP08的封閉迴圈較明顯，但相比於其他樣品仍然較小。雖然在圖中的尺度中無法判斷，是否有飽和磁矩即磁化曲線彎曲的現象，但對照圖4-1，可確認其磁滯曲線的測量中，除了小面積的磁滯迴圈外，沒有其他飽和的自發磁矩存在，為順磁的線性走向。

- (2) LFP04，圖4-3(b)：為所有樣品中磁滯迴圈面積最大者，顯示存有很明顯的鐵磁性雜質 $\text{Fe}_2\text{P}$ ，與M-H圖(圖4-1)中所呈現的鐵磁性曲線結果相符。
- (3) LFP05、LFP06，圖4-3(c)(d)：有小面積的磁滯迴圈，同時磁化曲線有彎曲的現象，表示樣品含有亞鐵磁性雜質 $\text{Fe}^{3+}$ 會產生飽和磁矩的現象，同時含有極少量的 $\text{Fe}_2\text{P}$ 鐵磁雜質，LFP06的迴圈面積較大，顯示 $\text{Fe}_2\text{P}$ 的數量較多。
- (4) LFP07，圖4-3(e)：磁化曲線彎曲大，代表自發的飽和磁矩多，即 $\text{Fe}^{3+}$ 數量多，與我們前二項磁性檢測的結果相同，但磁滯迴圈小，即 $\text{Fe}_2\text{P}$ 含量不高。

樣品	電性	磁化強度截距 $M_0$	磁化率	磁滯迴圈	飽和磁矩	雜質種類
LFP06	158	0.0136	8.775	小	有	$\text{Fe}^{3+}$ $\text{Fe}_2\text{P}$ (少)
LFP05	150	0.0083	8.25	小	有	$\text{Fe}^{3+}$ $\text{Fe}_2\text{P}$ (少)
LFP08	140	0.0015	9.735	小	無	$\text{Fe}_2\text{P}$ (少)
LFP07	140	0.0468	8.725	小	有	$\text{Fe}^{3+}$ $\text{Fe}_2\text{P}$ (少)
LFP03	電性好	0.0014	9.35	小	無	$\text{Fe}_2\text{P}$ (少)
LFP04	電性差	0.015	9.1	大	有	$\text{Fe}_2\text{P}$ (多)

表4-4 磷酸鋰鐵樣品電性、磁性、雜質一覽表。可看出磁滯迴圈與 $\text{Fe}_2\text{P}$ 的存在有關，有無飽和磁矩與 $\text{Fe}^{3+}$ 雜質有關。LFP04樣品中之 $\text{Fe}_2\text{P}$ 雜質磁化強度，因此掩蓋了樣品中其他物質的磁化表現，因此無從判斷是否具有 $\text{Fe}^{3+}$ 雜質。

從以上各樣品磁滯曲線的觀察，我們可以發現，磁滯迴圈代表的是鐵磁性的 $\text{Fe}_2\text{P}$ 雜質，而彎曲線型代表的是亞鐵磁性的 $\text{Fe}^{3+}$ 雜質。LFP03、LFP05、LFP06、LFP07、LFP08的磁滯迴圈皆不明顯，但仍鐵磁性的彎曲現象，顯示這幾個樣品的主要雜質為 $\text{Fe}^{3+}$ ，但仍含有少量的 $\text{Fe}_2\text{P}$ 雜質。由於這些 $\text{Fe}_2\text{P}$ 數量太少，因此在整體上沒有影響 $\text{LiFePO}_4$ 的本質磁性表現，但反觀LFP04，其主要雜質為 $\text{Fe}_2\text{P}$ 且磁化強度大於 $\text{LiFePO}_4$ 的

磁化強度，因此在M-T和磁滯曲線的測量上，會掩蓋掉LiFePO<sub>4</sub>本質的磁化曲線，因此在M-T圖上看不到尼爾溫度上有尖點的存在，如圖4-2，而磁滯曲線上有大面積的磁滯迴圈，如圖4-3(b)。磁性的測量上與雜質為亞鐵磁性的Fe<sup>3+</sup>有關，淨磁矩量小，故迴圈不明顯，但仍有飽和的現象。

綜合以上，我們將表4-3修正如表4-4：

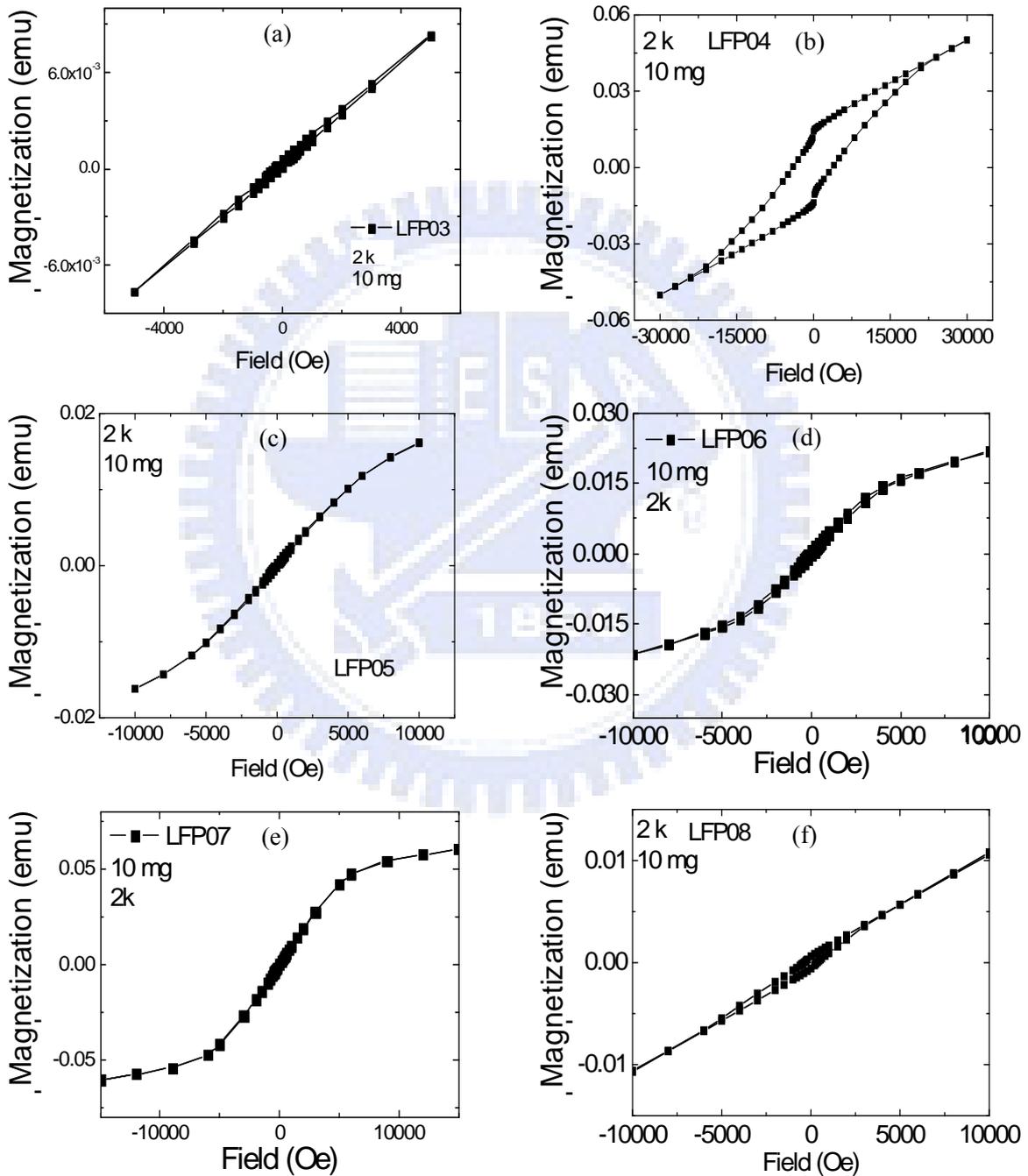


圖4-3 磷酸鋰鐵樣品磁滯曲線圖。(a)LFP03，呈現順磁的現象與圖1-6相似，表示磁性雜質不多，但有一面積很小的磁滯迴圈，可見含有極少量的Fe<sub>2</sub>P。(b)LFP04封閉迴圈特別明顯，表示其中含有具磁滯現象的鐵磁性雜質Fe<sub>2</sub>P。(c)LFP05與(d)LFP06二圖同無明

顯磁滯迴圈，但磁化曲線稍微彎曲代表磁矩有飽和的情形，為磁化強度弱的亞鐵磁性 $\text{Fe}^{3+}$ 雜質所造成的彎曲，LFP06的彎曲度較LFP05大些。(e)LFP07同樣無明顯磁滯迴圈，線型亦有彎曲，且較LFP05、LFP06彎曲度大。(f)LFP08線型與LFP03類似，但中間有小面積的封閉迴圈，雖然在我們測量的尺度內不能確認是否具有彎曲線型的飽和磁矩，但在對照圖4-1後，可推測為線性的走向。

#### 4.4 各樣品磁性測量結果之討論

- (1) LFP03(燒結、電性好)和LFP08(103)從M-T圖觀察，二者之磁化強度接近，如圖4-2，經確認後LFP08為參考LFP03的配方比例及溫度所燒結之樣品，故二者之磁性類似。但從磁滯曲線上比較，LFP08的磁滯迴圈比LFP03明顯，代表LFP08所含之 $\text{Fe}_2\text{P}$ 數量較LFP03多。
- (2) LFP04(燒結、電性差)有明顯的磁滯迴圈顯示含有鐵磁性的 $\text{Fe}_2\text{P}$ 雜質，從M-T圖上觀察，溫度提高至300K時，鐵磁性消失，磁化強度與LFP03、LFP08接近，顯見雜質之居里溫度在300K以下，如圖4-2，此實驗所得數據與我們所推測的 $\text{Fe}_2\text{P}$ 材料的磁特性一致，但由第一章討論，可知 $\text{Fe}_2\text{P}$ 的居里溫度會因為顆粒大小而不同，因此在我們的測量出的M-T圖中，LFP04的磁化曲線顯現出複合的線型。
- (3) LFP07(PURE)的磁化強度在各溫度下均比其他樣品高出許多，如圖4-2，但電性與LFP08(103)相同，再從磁滯曲線上觀察，可以知道其 $\text{Fe}^{3+}$ 雜質的含量較其他樣品高出許多，但電性的表現，卻和LFP05、LFP06、LFP08磁化強度大電性好的排序不同，可見得當 $\text{Fe}^{3+}$ 濃度到達一定值以上時，電性的表現會下降。
- (4) 如將雜質飽和磁矩過高的LFP07(PURE)樣品排除，比較LFP05、LFP06、LFP08三組樣品，則可從M-H圖上看出電性的好壞與磁化強度截距 $M_0$ 的大小順序相同，如圖4-1，而從M-T圖上可知，M-H圖上的磁化強度截距越大，M-T圖上的磁化強度也越大，故從M-T圖上也可以看到磁化強度越大的樣品電性越佳，如圖4-2。
- (5) 從第二章文獻探討所提之A.Ait-Salah等人之研究可知磷酸鋰鐵材料因製程之不同而有不同之雜質，並且影響材料之磁性表現。此次實驗中亦可看出雜質對磁性之影響：排除LFP01、LFP02及LFP04，各樣品之M-H、M-T曲線斜率均接近，差異性僅在於磁化強度截距 $M_0$ ，而這個截距的意義又代表著雜質飽和磁化強度，可見樣品LFP03、LFP05、LFP06、LFP07及LFP08所含之主要雜質種類相同但濃度不同，故在M-H圖上磁化強度截距 $M_0$ 大小不同，截距越大濃度越高。

## 第五章 結論

我們在實驗中測量了樣品的各種磁性，包括磁化強度與磁場的關係、磁化強度與溫度的關係，及各樣品的磁滯曲線，進而從這些關係中比對磁性與電性的關係，從而找到一些指標如下：

1. 從磁滯曲線來判斷磷酸鋰鐵材料製成電池後，電性之好壞：在磁滯曲線中有明顯封閉迴圈者，其所製成之電池電性較差，無明顯封閉迴圈者製成電池後電性較佳。其原因為具有磁滯迴圈者代表樣品所有的含雜質具有作用力強的鐵磁性，即 $\text{Fe}_2\text{P}$ ，根據第一章所提磁性雜質對於電池的電性具有負面的影響，因此具有磁滯迴圈的樣品其製成電池後，電性的表現會較差。
2. 從M-H圖判斷磷酸鋰鐵材料製成電池後，電性好壞：排除具有明顯磁滯迴圈樣品後，如磁化強度截距 $M_0$ 低於 $0.0136 \text{ emu}/10\text{mg}$ 者，截距越大其製成電池後電性越好。這些樣品內的雜質具有作用力較小的亞鐵磁性，即 $\text{Fe}^{3+}$ ，磁化強度截距所代表的意義為雜質的飽和磁化強度越大 [19]，即 $\text{Fe}^{3+}$ 雜質濃度越高者製成電池後，電性表現越佳，其原因初步判斷與磷酸鋰鐵顆粒外層碳的包覆方式有關。由於不同的包覆方式運用的製程不同，因而產生不同濃度的 $\text{Fe}^{3+}$ 雜質。至於 $\text{Fe}^{3+}$ 的濃度對於電性的影響與機制，目前尚未有詳細的研究或報導，或可成為未來研究的一項課題。
3. 從M-T圖判斷磷酸鋰鐵材料製成電池後，電性好壞：磁化曲線不具有反鐵磁性的特徵者，其製成電池後，電性較差。即M-T圖面上在尼爾溫度時存有一尖點者製成電池後，電性較佳。此現象與磁滯迴圈的觀察結果相同，在尼爾溫度上磁化率非為最大值的樣品，代表其雜質的磁性強度大於磷酸鋰鐵本質的反鐵磁性，例如以LFP04樣品而言，其 $\text{Fe}_2\text{P}$ 雜質具有強作用力的鐵磁性，因此在M-T圖上會蓋住磷酸鋰鐵本質的反鐵磁性特徵，在尼爾溫度時看不到尖點。另外，排除不具反鐵磁特徵之LFP04及磁化量特別大的LFP07後，在M-T圖上磁化量越大者，其製成電池後電性越佳，此項結論與第一項指標所反映出來的現象相同。

由以上的實驗數據及歸納出來的指標可知，測量磷酸鋰鐵的磁性可以了解材料內的磁性雜質種類與濃度。尤其是磁滯曲線的測量，可以很明顯的看到磁性雜質種類的不同，如果曲線中存在著明顯的磁滯迴圈，代表這個磷酸鋰鐵樣品內含有鐵磁性的 $\text{Fe}_2\text{P}$ 雜質，並可以事先知道這個樣品材料製成電池後，電性的表現不好；如果曲線

中，磁滯迴圈不明顯，但可在磁化強度與磁場關係圖中，磁化強度截距不為0，也就是具有雜質飽和磁化強度，代表含有磁力較弱的亞鐵磁性的 $\text{Fe}^{3+}$ 雜質，我們可以進一步觀察磁化強度截距是否低於 $0.0136 \text{ emu}/10\text{mg}$ ，如果截距等於或小於這個數值，那麼我們就可以預測其製成電池後電性的表現如何。

在一般的實驗中，必須利用XRD才能辨認出雜質的種類，但雜質的濃度卻無法得知 [19]，但對於 $\text{Fe}^{3+}$ 而言，我們可以在做出M-H磁化曲線後，利用磁化率做趨勢線分析，求得 $H=0$ 時的磁化強度截距 $M_0$ ，即可從 $M_0$ 中得到 $\text{Fe}^{3+}$ 的總數，進而換算出濃度，此為磁性測量的優點。所以應用磁性測量的技術於電池材料的電性檢驗上，可以發展成一套有用的工具，並訂定出一些磁性指標來了解磷酸鋰鐵原料的品質與雜質成份。

這種工具和指標對於生產電池的工廠是很有用的，因為一批磷酸鋰鐵材料的供貨以公斤計，如果沒有一個簡便、快速的方法可以檢測材料的品質，當原料的品質不佳時，將使得整批製成的電池無法使用，製作成本相對提高，而利用這種工具，可以很快速的辨別出原料之中是否含有影響電性的磁性雜質，同時初步判斷製成電池後的電性效果，做為是否採用實作的指標，就製作成本而言，可減低失敗率而降低製作成本，因此值得後續研究發展。

在測量的技術細節方面，為求精密本實驗所採用的溫度為2 K至300 K，但實際運用上建議可直接使用200 K至300 K間的溫度即可，原因在於 $\text{Fe}_2\text{P}$ 在216 K以下顯現鐵磁性，而 $\text{Fe}^{3+}$ 在300 K以下顯現亞鐵磁性，因此如我們將溫度控制在此區間，即可將 $\text{Fe}_2\text{P}$ 與 $\text{Fe}^{3+}$ 區分開來，並單獨分析電性，就實驗成本上節省許多，測量時間也相對縮短。

本實驗的樣品雖然在某些條件下，電性與磁性有大小順序相同的關係，但實際是否為磁性直接影響電性，或磁性雜質增加了材料的導電性，亦或不同的製程影響了電性而連帶產生不同濃度的雜質，原因尚待進一步的確認，但本方法仍不失為初步了解磷酸鋰鐵材料成份的快速檢測方法。

本次實驗的樣本數太少，只能就現有樣品間之磁性與電性做比較，因此無法很完整地了解整個磁性雜質對於材料電性的影響，未來之後續研究應可增加樣本數量，以了解雜質在整個電池中所扮演的角色。

## 參考文獻

1. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, No. 4, 1188-1194, April 1997.
2. A. Yamada, S. C. Chung, and K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.*, 148, 3, A224-A229, 2001.
3. Zhaohui Chen, and J. D. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 149, (9), A1184-A1189, 2002.
4. 呂正中，周震濤，*化學通報*，第67卷，2004。
5. Byoungwoo Kang, and Gerbrand Ceder, *Nature*, Vol 458, 190-193, 12 March 2009.
6. Shoufeng Yang, Peter Y. Zavalij, and M. Stanley Eittingham, *Electrochemistry Communications*, 3, 505-508, 2001.
7. Pier Paolo Prosini, Maria Carewsca, Silvera Scaccia, Pawel Wisniewski, Stefano Passerini, and Mauro Pasquali, *Journal of The Electrochemical Society*, 149, 7, A886-A890, 2002.
8. Pier Paolo Prosini, Daniela Zane, and Mauro Pasquali, *Electrochimica Acta*, 46, 3517-3523, 2001.
9. N. Ravet, J. B. Goodenough, S. Besner, M. Simoneau, P. Hovington, and M. Armand, *Absreact 127, The Electrochemical Society and The Electrochemical Society of Japan Meeting Abstracts*, Vol. 99-2, Honolulu, HI, Oct 17-22, 1999.
10. N. Ravet, Y. Chouinard, J. F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, and M. Armand, *Journal of Power Sources*, 97-98, 503-507, 2001.
11. H. Huang, S. C. Yin, and L. F. Nazar, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4, 10, A170-A172, 2001.
12. Sung-Yoon Chung, Jason T. Blocking, and Yet-Ming Chiang, *nature materials*, VOL1, 123-128, OCTOBER 2002.
13. Deyu Wang, Hong Li, Siqi Shi, Xuejie Huang, and Liquan Chen, *Electrochimica Acta*, 50, 2955-2958, 2005.
14. G. Rouse, J. Rodriguez-Carvajal, S. Patoux, and C. Masquelier, *Chem. Mater.*, 15, 4082-4090, 2003.
15. D. Morgan, A. Van der Ven, and G. Ceder, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7(2), A30-A32, 2004.
16. M. Saiful Islam, Daniel J. Driscoll, Craig A. J. Fisher, and Peter R. Slater, *Chem. Mater.*, 17, 5085-5092, 2005.
17. Shin-Ichi Nishimura, Genki Kobayashi, Kenji Ohoyama, Ryoji Kanno, Masatomo

- Yashima, and Astuo Yamada, nature materials, 7, 707-711, September 2008.
18. C. Delma, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, and F. Well, nature materials, vol.7, 665-671, August 2008.
  19. C. M. Julien, A. Mauger, A. Ait Salah, M. Massot, F. Gendron, and K. Zaghbi, Ionics, 13, 395-411, 2007.
  20. Gan Liang, Keeseong Park, Jiying Li, Ronald E. Benson, David Vaknin, John T. Markert, and Mark C. Croft, Physical review , B 77, 064414, 2008.
  21. Charles Kittel著，固態物理學導論，洪連輝、劉立基、魏榮君譯，高立圖書，台北，民國95年。
  22. Denis Y. W. Yu, Kazunori Donoue, Tetsuo Kadohata, Tetsuyuki Murata, Shigeki Matsuta, and Shin Fujitani, Journal of The Electrochemical Society, 155, 7, A526-A530, 2008.
  23. A. Ait-Salah, A. Mauger, C. M. Julien, F. Gendron, Materials Science and Engineering, B, 129, 232-244, 2006.
  24. 秦善著，晶體學基礎，北京大學出版社，北京，2004。
  25. 楊鴻昌，科儀新知，第二十六卷，第五期，76-87頁，民國94年4月
  26. 楊鴻昌，物理雙月刊，廿四卷五期，652-665頁，2002年10月
  27. 張裕恒、李玉芝著，超導物理，儒林出版，台北市，1992年
  28. J. M. Tarascon, and M.Armand, Nature, Vol. 414, 359-367, 2001.
  29. 梁繼文編著，礦物學(下)，五南圖書，台北市，民國73年8月。
  30. 陳順強編譯，費因曼物理學(第二部一下)，徐氏基金會，台北縣，民國77年9月。
  31. Michael Tinkham, Introduction to superconductivity, McGraw-Hill inc, Singapore, 1996.
  32. K. Fossheim edit, Superconducting technology, World Scientific Co., Singapore, 1991.
  33. T. Van Duzer, and C. W. Turner, Principles of superconductive devices and circuits, Elsevier North Holland, New York, 1981.
  34. Losey A, Rakovan J F, Hughes J M, Francis C A, and Dyar M D, The Canadian Mineralogist, 42, 1105-1115, 2004.