



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101427402 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 20

(21) 申请号 200680035978. 5

代理人 李帆

(22) 申请日 2006. 08. 03

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

60/706, 273 2005. 08. 08 US

60/741, 606 2005. 12. 02 US

11/396, 515 2006. 04. 03 US

H01M 4/58 (2006. 01)

C01B 25/26 (2006. 01)

审查员 刘颖

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 03. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/030579 2006. 08. 03

(87) PCT申请的公布数据

W02008/039170 EN 2008. 04. 03

(73) 专利权人 A123 系统公司

地址 美国马萨诸塞

(72) 发明人 Y·M·常 A·S·戈斯达斯

M·W·佩尼

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

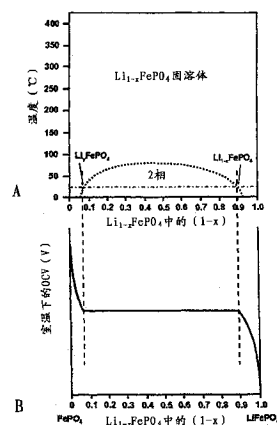
权利要求书 3 页 说明书 20 页 附图 20 页

(54) 发明名称

纳米级离子贮存材料

(57) 摘要

提供了纳米级离子贮存材料, 该材料表现出与其较大尺度的对应物显著不同的独特性能。例如, 该纳米级材料可表现出提高的电子传导率、改善的电机稳定性、提高的插层率和 / 或扩展的固溶体范围。有用的纳米级材料包括碱过渡金属磷酸盐, 例如 LiMPO_4 , 其中 M 为一种或多种过渡金属。该纳米级离子贮存材料用于制备例如高能及高功率蓄电池、电池 - 电容器混合装置、和高倍率电致变色装置。



1. 用作锂离子电池中的正极活性材料的非掺杂的锂过渡金属磷酸盐材料,所述锂过渡金属磷酸盐材料具有至少 $20\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积并且仅包含一种过渡金属,选择所述锂过渡金属磷酸盐和所述表面积以便在电池循环期间提供至少两个共存的橄榄石相,

其中所述两个共存的橄榄石相包括富锂过渡金属磷酸盐相和贫锂过渡金属磷酸盐相,其中两相之间的摩尔体积百分比差异小于 6.4%。

2. 权利要求 1 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中两相之间的摩尔体积百分比差异小于 6.25%。

3. 权利要求 1 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中两相之间的摩尔体积百分比差异小于 5.75%。

4. 权利要求 1 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中两相之间的摩尔体积百分比差异小于 5.5%。

5. 权利要求 1 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中两个共存的橄榄石相的每一个均是晶态并且由具有三个晶格参数的晶胞所限定,且其中在两种晶胞之间所述三个晶格参数中至少两个之间的差异小于 3%。

6. 权利要求 5 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中所述两种晶胞之间的所有晶格参数的差异小于 4.7%。

7. 权利要求 5 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中所述两种晶胞之间的所有晶格参数的差异小于 4.5%。

8. 权利要求 5 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中所述两种晶胞之间的所有晶格参数的差异小于 4.0%。

9. 权利要求 5 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中所述两种晶胞之间的所有晶格参数的差异小于 3.5%。

10. 权利要求 5 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中该材料包括由任何主轴形成的平面,沿该平面按面积改变测得的应变小于 1.6%。

11. 权利要求 10 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中该材料包括由任何主轴形成的平面,沿该平面按面积改变测得的应变小于 1.5%。

12. 权利要求 10 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中该材料包括由任何主轴形成的平面,沿该平面按面积改变测得的应变小于 1.4%。

13. 权利要求 10 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中由晶体的任何主轴形成的平面均不具有超过 8%的这样的应变。

14. 权利要求 13 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中由晶体的任何主轴形成的平面均不具有超过 7.5%的这样的应变。

15. 权利要求 13 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中由晶体的任何主轴形成的平面均不具有超过 6.0%的这样的应变。

16. 权利要求 1 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中该材料具有至少 $25\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

17. 权利要求 1 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中该材料具有至少 $35\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

18. 权利要求 1 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中该材料具有至少 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

19. 权利要求 1 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中该材料具有 $\text{Li}_{1-x}\text{MPO}_4$ 的总组成,其中 M 包含选自 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co 和 Ni 中的一种第一行过渡金属,且其中在应用中 x 为 0-1。

20. 权利要求 19 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中 M 为 Fe。
21. 权利要求 19 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中该材料在 $0 < x < 0.30$ 和 / 或 $0.8 < x < 1$ 的组成范围内表现为固溶体。
22. 权利要求 19 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中该材料在 $0 < x < 0.15$ 和 / 或 $0.9 < x < 1$ 的组成范围内表现为稳定的固溶体。
23. 权利要求 19 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中该材料在 $0 < x < 0.07$ 和 / 或 $0.95 < x < 1$ 的组成范围内表现为稳定的固溶体。
24. 权利要求 19 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中富锂过渡金属磷酸盐相具有 Li_yMPO_4 的组成,且贫锂过渡金属磷酸盐相具有 $\text{Li}_{1-x}\text{MPO}_4$ 的组成,其中 $0.02 < y < 0.2$ 且 $0.02 < x < 0.3$ 。
25. 权利要求 24 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中固溶体占定义为 $y+x$ 的锂的组成范围的一部分。
26. 权利要求 1 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中材料具有 $\text{Li}_{1-x-z}\text{M}_{1-z}\text{PO}_4$ 的总组成,其中 M 包含选自 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co 和 Ni 中的一种第一行过渡金属,其中 x 为 $0-1$ 且 z 可为正数或负数。
27. 权利要求 26 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中 M 为 Fe。
28. 权利要求 26 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中 z 为 0.15 至 -0.15 。
29. 权利要求 1 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中该材料为选自颗粒、团聚颗粒、纤维或涂层的形式。
30. 权利要求 29 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中所述形式具有 75nm 或更小的平均最小横截面尺寸。
31. 权利要求 29 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中所述形式具有 60nm 或更小的平均最小横截面尺寸。
32. 权利要求 29 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中所述形式具有 45nm 或更小的平均最小横截面尺寸。
33. 权利要求 1 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中该材料为团聚颗粒形式,并且通过 x-射线衍射测得的平均微晶尺寸小于 800nm 。
34. 权利要求 33 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中所述通过 x-射线衍射测得的平均微晶尺寸小于 600nm 。
35. 权利要求 33 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中所述通过 x-射线衍射测得的平均微晶尺寸小于 500nm 。
36. 权利要求 33 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中所述通过 x-射线衍射测得的平均微晶尺寸小于 300nm 。
37. 权利要求 33 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中所述形式包含小于 3 重量%的不贮存锂的导电相。
38. 权利要求 1 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中该材料为晶态。
39. 权利要求 1 的锂过渡金属磷酸盐材料,其中该材料为非晶态。
40. 阴极,其包含权利要求 1 的材料。
41. 电化学电池,其包含权利要求 40 的阴极。

42. 阴极,其包含权利要求 19 的材料。

43. 电化学电池,其包含权利要求 42 的阴极。

44. 高功率蓄电池,其包含:

包括如权利要求 1 所述的锂过渡金属磷酸盐材料的阴极;

阳极;

与阳极和阴极接触并将阳极和阴极隔开的电解质;

与阴极电子连通的阴极集流体;和

与阳极电子连通的阳极集流体,

其中该蓄电池在至少 100Wh/kg 的比能下表现出至少 500W/kg 的比功率,并且所述锂过渡金属磷酸盐材料包括两个共存的橄榄石相。

45. 权利要求 44 的高功率蓄电池,其中该电池在至少 90Wh/kg 的比能下表现出至少 1300W/kg 的比功率。

纳米级离子贮存材料

背景技术

技术领域

[0001] 本领域包括离子贮存材料,并且特别是用于例如蓄电池的装置中的纳米级离子贮存材料。相关技术概述

[0002] 离子贮存材料广泛应用于蓄电池及其它电化学装置。包括碱过渡金属磷酸盐的多种离子贮存材料是已知的。这类化合物典型地具有约 $3\text{g}/\text{cm}^3$ – $5\text{g}/\text{cm}^3$ 的晶体比重值,并且可以按许多结构类型结晶。例子包括橄榄石 ($A_x\text{MXO}_4$)、NASICON ($A_x(\text{M}',\text{M}'')_2(\text{XO}_4)_3$)、 VOPO_4 、 LiVPO_4F 、 $\text{LiFe}(\text{P}_2\text{O}_7)$ 或 $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 结构类型的有序或部分无序结构,其中 A 为碱离子,且 M、M' 和 M'' 为金属。许多这样的化合物具有比电化学应用的理想值低的相对低的电子传导率和碱离子传导率。许多这样的化合物还表现出有限的固溶范围。例如,科技文献中广泛报道的 LiFePO_4 在室温下具有极其有限的固溶范围。

[0003] 文献中报道了“纳米晶体”离子贮存材料。例如,Prosini 等在“A New Synthetic Route for Preparing LiFePO_4 with Enhanced Electrochemical Performance,”*J. Electrochem. Soc.*, 149 :A886–A890 (2002) 中描述了作为纳米晶体的比表面积为 $8.95\text{m}^2/\text{g}$ 的 LiFePO_4 。然而,这些材料虽然略有改进,但不具有足够小的尺度以提供与它们的较大尺度的对应物常规离子贮存材料相比显著不同的性能(例如,在超过 5C 的高倍率下接近理论的容量)。概述

[0004] 提供了纳米级离子贮存材料,这些材料表现出与它们的较大尺寸的对应物显著不同的独特性能。例如,公开的纳米级材料可表现出提高的电子传导率、改善的电机械稳定性、提高的插层率和扩展的固溶范围。

[0005] 在一方面,提供了用作离子贮存材料的锂过渡金属磷酸盐材料,该材料包括至少两个共存相,包括富锂过渡金属磷酸盐相和贫锂过渡金属磷酸盐相,其中该两相之间的摩尔体积百分比差异小于约 6.5%。

[0006] 在一个或多个实施方案中,锂过渡金属磷酸盐材料的两相之间的摩尔体积百分比差异小于约 6.40%、或小于约 6.25%、或小于约 5.75%、或小于约 5.5%。

[0007] 在一个或多个实施方案中,锂过渡金属磷酸盐材料的所述至少两个存在相是晶态并且由具有各主轴的晶格参数的晶胞所限定,并且其中所述晶胞的至少两个主轴的晶格参数的差异小于 3%。

[0008] 在一个或多个实施方案中,晶胞所有主轴的晶格参数的差异小于 4.7%,或晶胞所有主轴的晶格参数的差异小于 4.5%,或晶胞所有主轴的晶格参数的差异小于 4.0%,或晶胞所有主轴的晶格参数的差异小于 3.5%。

[0009] 在一个或多个实施方案中,锂过渡金属磷酸盐材料的任两个主轴的晶格参数最小乘积的差异小于 1.6%,或任两个主轴的晶格参数最小乘积的差异小于 1.55%,或任两个主轴的晶格参数最小乘积的差异小于 1.5%,或任两个主轴的晶格参数最小乘积的差异小于 1.35%,或任两个主轴的晶格参数最小乘积的差异小于 1.2%,或任两个主轴的晶格参

数最小乘积的差异小于 1.0%。

[0010] 在一个或多个实施方案中,锂过渡金属磷酸盐材料的任两个主轴的晶格参数最大乘积的差异大于 4.7%,或任两个主轴的晶格参数最大乘积的差异大于 4.8%,或任两个主轴的晶格参数最大乘积的差异大于 4.85%。

[0011] 根据一个实施方案,该纳米级材料具有由晶体的任何主轴形成的平面,沿该平面测得的作为面积改变的应变小于约 1.6%、或小于约 1.5%、或小于约 1.4%。根据另一实施方案,由晶体的任何主轴形成的平面均不具有超过 8%或 7.5%或 6%的应变。

[0012] 在一个或多个实施方案中,该锂过渡金属磷酸盐材料具有至少约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 、或至少约 $35\text{m}^2/\text{g}$ 、或至少约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

[0013] 在一个或多个实施方案中,该锂过渡金属磷酸盐材料选自橄榄石 ($A_x\text{MPO}_4$)、NASICON ($A_x(\text{M}', \text{M}'')_2(\text{PO}_4)_3$)、 VOPO_4 、 LiVPO_4F 、 $\text{LiFe}(\text{P}_2\text{O}_7)$ 或 $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 结构类型的有序或部分无序的结构,其中 A 为碱离子,且 M、M' 和 M'' 为过渡金属。

[0014] 在一个或多个实施方案中,该锂过渡金属磷酸盐材料具有 $\text{Li}_{1-x}\text{MPO}_4$ 的总组成,其中 M 包含选自 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co 和 Ni 的至少一种第一行过渡金属,且其中在应用中 x 为 0-1。M 可包括 Fe。在室温 (22-25°C) 下,该材料在 $0 < x < 0.3$ 的组成范围内可表现为固溶体,或者该材料在 x 为 0 到至少约 0.15 的组成范围内表现为稳定的固溶体,或者该材料在 x 为 0 到至少约 0.07 或 0 到至少约 0.05 的组成范围内表现为稳定的固溶体。该材料还可在低的锂含量下表现为稳定的固溶体;例如,其中 $0.8 < x < 1$ 或其中 $0.9 < x < 1$,或其中 $0.95 < x < 1$ 。

[0015] 在一个或多个实施方案中,富锂过渡金属磷酸盐相具有组成 Li_yMPO_4 ,而贫锂过渡金属磷酸盐相具有组成 $\text{Li}_{1-x}\text{MPO}_4$,其中在室温 (22-25°C) 下 $0.02 < y < 0.2$ 且 $0.02 < x < 0.3$ 。在一个或多个实施方案中,该材料在 $0 < x < 0.15$ 且 $0.02 < y < 0.10$ 的组成范围内可表现为固溶体。

[0016] 在一个或多个实施方案中,该锂过渡金属磷酸盐材料的固溶体占定义为 $y+x$ 的锂组成范围的一部分。

[0017] 在一个或多个实施方案中,该锂过渡金属磷酸盐材料具有 $\text{Li}_{1-x-z}\text{M}_{1-z}\text{PO}_4$ 的总组成,其中 M 包含选自 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co 和 Ni 的至少一种第一行过渡金属,其中 x 为 0-1 且 z 可为正数或负数。M 包括 Fe, z 为约 0.15 至 -0.15。在室温 (22-25°C) 下,该材料在 $0 < x < 0.15$ 的组成范围内可表现为固溶体,或者该材料在 x 为 0 到至少约 0.05 的组成范围内表现为稳定的固溶体,或者该材料在 x 为 0 到至少约 0.07 的组成范围内表现为稳定的固溶体。该材料在贫锂状态例如其中 $x \geq 0.8$ 或 $x \geq 0.9$ 或 $x \geq 0.95$ 下也可表现为固溶体。

[0018] 在一个或多个实施方案中,该锂过渡金属磷酸盐材料具有选自颗粒、团聚颗粒、纤维或涂层的形式。

[0019] 在一个或多个实施方案中,所述形式具有约 75nm 或更小、或者约 60nm 或更小、或者约 45nm 或更小的平均最小横截面尺寸。

[0020] 在一个或多个实施方案中,该锂过渡金属磷酸盐材料具有分散或团聚颗粒的形式,并且通过 x-射线衍射测定的平均微晶尺寸小于约 800nm、或小于约 600nm、或小于约 500nm、或小于约 300nm。

[0021] 在一个或多个实施方案中,所述形式包含小于 3 重量%的基本上不贮存锂的导电

相。

[0022] 在一个或多个实施方案中,该锂过渡金属磷酸盐材料是晶态或非晶态。

[0023] 在本发明的一方面,阴极包括锂过渡金属磷酸盐材料例如具有 $\text{Li}_{1-x}\text{MPO}_4$ 的总组成的锂过渡金属磷酸盐材料,其中 M 包含选自 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co 和 Ni 的至少一种第一行过渡金属,且其中在应用中 x 为 0-1。该材料在 $0 < x < 0.3$ 的组成范围内或者在 $0 < x < 0.15$ 的范围内可表现为固溶体。还提供了包含所述电极的电化学电池。

[0024] 在本发明的另一方面,提供了这样的纳米级晶态锂过渡金属磷酸盐,该磷酸盐在脱锂或锂化时变得无序,并具有至少约 $25\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。在某些实施方案中,形成锂不足的锂过渡金属磷酸盐。

[0025] 在本发明的另一方面,还提供了锂不足的固溶体锂过渡金属磷酸盐,该磷酸盐在低于 150°C 的温度下脱锂时形成,并具有至少约 $25\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

[0026] 在一个或多个实施方案中,该锂过渡金属磷酸盐是有序的橄榄石结构,并且所述不足发生在有序橄榄石的锂或 M1 位置上,或者所述无序发生在有序橄榄石的锂或 M1 位置上。

[0027] 在本发明的另一方面,提供了一种锂过渡金属磷酸盐,该磷酸盐在第一次充电时转变成具有锂不足固溶体的无序橄榄石,并且在低于 150°C 的温度、或在低于 100°C 的温度、或在低于 50°C 的温度下保持这种固溶体。

[0028] 又一方面提供了高功率蓄电池。该电池包含阴极、阳极、与阳极和阴极接触并将阳极和阴极隔开的电解质、与阴极电子连通的阴极集流体、和与阳极电子连通的阳极集流体。该蓄电池在至少约 $100\text{Wh}/\text{kg}$ ($205\text{Wh}/\text{L}$) 的比能下表现出至少约 $500\text{W}/\text{kg}$ ($1000\text{W}/\text{L}$) 的比功率,并且在一些情形中在至少约 $90\text{Wh}/\text{kg}$ ($180\text{Wh}/\text{L}$) 的比能下表现出至少约 $1300\text{W}/\text{kg}$ ($2500\text{W}/\text{L}$) 的比功率。在某些实施方案中,电池阴极包括具有至少约 $25\text{m}^2/\text{g}$ 比表面积的纳米级碱过渡金属磷酸盐。在一些实施方案中,阴极包括具有约 75nm 或更小的平均最小横截面尺寸的纳米级碱过渡金属磷酸盐的颗粒、纤维或涂层。在特定的实施方案中,阴极包括式 $\text{Li}_{1-x}\text{MPO}_4$ 的组合物,其中 M 为一种或多种过渡金属。所述组合物具有至少约 $25\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积,并且在 x 为 0 到至少约 0.03 和在一些实施方案中为至多约 0.15 的范围内表现为稳定的固溶体。在特殊的实施方案中,阴极包括式 $\text{Li}_{1-x}\text{MPO}_4$ 的组合物颗粒、纤维或涂层,其中 M 为一种或多种过渡金属。所述颗粒、纤维或涂层具有约 75nm 或更小的平均最小横截面尺寸,并且所述组合物在 x 为 0 到至少约 0.03 和在一些实施方案中为至多 0.15 的范围内于室温 ($22-25^\circ\text{C}$) 下表现为稳定的固溶体。附图简述

[0029] 给出下面的附图仅出于说明目的,并不意图进行限制。

[0030] 图 1 是纳米级锂铁磷酸盐离子贮存材料的透射电子显微镜图像,该图像说明纳米级尺寸。

[0031] 图 2A-2B 分别显示团聚纳米级锂铁磷酸盐材料的明场和暗场扫描透射电子显微镜图像;而图 2C-F 显示在图 2B 中的样品上取得的 Fe、P、O 和 C 元素分布图。

[0032] 图 3A 是根据某些实施方案的常规 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 离子贮存材料的组成-温度相图;而图 3B 是常规或粗化的 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 材料的电压相对组成的坐标图。

[0033] 图 4A 是根据本发明某些实施方案的纳米级 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 离子贮存材料的组成-温度相图,证明了其中形成固溶体的扩展区域;而图 4B 是常规或粗化的 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 材料的电压

相对组成的坐标图；纳米晶体形式在热力学和电化学上表现为与常规或粗化的晶态显著不同的材料。

[0034] 图 5 是实施例 2 的纳米级锂铁磷酸盐在各种 C- 倍率下的放电容量的曲线图；该曲线图包括初始的第一次放电容量，并且说明第一次放电容量比第一充电容量大 10%。

[0035] 图 6 是常规粗粒锂铁磷酸盐在各种 C- 倍率下的放电容量的曲线图；该材料表现出常规的第一次充电和放电行为，并且该曲线图显示了第一次放电容量相比于第一次充电容量的降低。

[0036] 图 7 是说明根据某些实施方案的纳米级 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 离子贮存材料在几乎完全锂化的组成下，相对于允许电化学平衡的电化学电池中的标准或参比电极的平衡或近平衡电势的曲线图；充电容量的范围显示了该纳米级材料中室温下的扩展的固溶体范围，该范围对应于组成 x 的区域，在该区域内开路电压 (OCV) 随组成连续地变化，而不为恒定的 OCV。

[0037] 图 8 是说明根据某些实施方案的纳米级 Li_yFePO_4 离子贮存材料在几乎完全脱锂的组成下，相对于允许电化学平衡的电化学电池中的标准或参比电极的平衡或近平衡电势的曲线图；充电容量的范围显示了该纳米级材料中室温下的扩展的固溶体范围，该范围对应于组成 x 的区域，在该区域内开路电压 (OCV) 随组成连续地变化，而不为恒定的 OCV。

[0038] 图 9 显示了在常规碳涂覆锂铁磷酸盐样品的 PITT 测量中充电时的电压和电流迹线。

[0039] 图 10 显示了图 9 的电池在 PITT 充电实验期间的各电压阶跃下的容量；当电压升高时几乎没有记录到容量，直到在平台电压下观测到大的容量。

[0040] 图 11 说明了图 9 的电池的 PITT 放电实验，其中第一电压阶跃为从 3.8V 的充电电压到高于电池开路电压 5mV 的电压，在 50% 充电状态下测量；在 PITT 电压比 OCV 低约 20mV 之前几乎没有发现电池的放电。

[0041] 图 12 显示了在纳米级 $\text{Li}_{0.95}\text{FePO}_4$ 材料上进行的充电 PITT 实验，其中在达到两相平台电压之前清楚可见指示充电的大电流。

[0042] 图 13 显示了图 12 的电池在 PITT 充电实验期间于各电压阶跃下测得的容量。

[0043] 图 14 显示了图 12 的电池的 PITT 放电实验，其中第一电压阶跃为从 3.8V 的充电电压到高于电池开路电压 5mV 的电压，在 50% 充电状态下测得；当 PITT 电压仍比 OCV 高 5mV 时测得约 8mAh/g 的大容量。

[0044] 图 15 显示了在 50% SOC 下由常规碳涂覆锂铁磷酸盐材料获得的粉末 X- 射线衍射图。

[0045] 图 16 显示了在 67% SOC 下测得的由根据本发明的纳米级 LiFePO_4 样品获得的粉末 X- 射线衍射图。

[0046] 图 17 示意性说明了根据某些实施方案的纳米级锂贮存材料中空间电荷缺陷的空间分布。

[0047] 图 18 显示了由 Swagelok 电池测得的实施例 1 的纳米级锂铁磷酸盐的比容量。

[0048] 图 19 显示了使用如实施例 3 中的 Swagelok 部件 (hardware) 构造的三个锂半电池的测试结果。详细描述

[0049] 提供了使用这些材料的纳米级离子贮存材料和装置例如蓄电池。意想不到地发现，具有足够小尺度和相应高的面积与体积之比或比表面积离子贮存材料，提供了与它

们的常规粗粒对应物相比根本不同的物理性能。特别地,虽然具有大体的结构相似性例如晶体结构类型和基本原子排布,但在制备时或在使用期间,该纳米级材料在组成和结构上与粗粒材料显著不同,并且提供了与粗粒材料相比不同和改善的电化学功效和性能。这些相关物理性质的差异产生的原因是是纳米级材料在至少一个维度上(例如,等轴颗粒的直径、纳米棒的直径或薄膜的厚度)或者在二个维度或三个维度上足够小,使得它们具有不同的缺陷化学性能、热力学性能和力学性能。如本文所述,根据一个或多个实施方案的纳米级离子贮存材料对于一次或二次蓄电池中的应用表现出突出的电化学性能。

[0050] 特别地,该纳米级材料提供非常高倍率的容量,并同时提供该材料的大部分固有充电容量和能量密度。例如在刚制备的状态中,在热平衡或部分热平衡时(例如通过加热),或者在与气相或凝结相平衡时,或者在组装以及用作双极电化学装置时,包括经历重复的充电-放电循环,可表现出不同性能。

[0051] 纳米级离子贮存材料可为晶态(即纳米晶体)或非晶态。认为本文所述的独特性能是由自由表面或内表面或者表面附近固体的行为产生的应力所引起的,且因此相关纳米级尺寸是材料中的自由表面或内表面之间的间隔。例如,对于是单微晶或是非晶态的颗粒,自由面限定出横截面尺寸,该横截面尺寸决定纳米级效应。对于由多个微晶构成的颗粒,自由表面可再一次限定相关横截面尺寸,并且如果这些尺寸低于下述合适尺寸,该材料将表现出纳米性能。总的颗粒或聚集体尺寸可超过这些横截面尺寸,然而聚集体内的微晶可仍然具有由聚集体的内表面(例如晶界)和外表面之间的间隔所限定的横截面尺寸,该尺寸足够小以提供纳米级性能。这样的材料可适合于电化学装置,其中微晶具有纳米级性能,并且在该纳米级材料用于所述装置时至少部分微晶具有电解质相可到达的外表面。

[0052] 与电池材料技术领域中先前可能已认识到的简单或“微不足道的”尺度效应相对的是,本文所述的在热力学、力学或电化学上显著不同的性能反映纳米级材料的性质与较大尺度材料相比的根本不同。例如,贮存化合物中离子的固态扩散可至少部分地限制电极材料的倍率-性能。在这些情况下,根据使用较小的颗粒或较薄的膜(对于薄膜电池)可预期到提高的倍率性能,因为对于给定的传递系数或扩散系数,扩散时间较短且充电率/放电速率相应较快。这种简单的颗粒尺寸效应在电池领域中是熟知的(见例如美国专利 No. 5,910,382,针对于作为电极活性材料的 LiFePO_4 ;和 Zhang 等的 Solid State Ionics 171:25-31(2004),涉及 LiMn_2O_4),但绝未暗示减小尺度的材料的其它物理性能会在某些尺度下根本改变。

[0053] 作为另一实施例,电化学体系中的传递可受到表面反应速率的限制。具有较细颗粒尺寸和相应较高表面积的材料自然将具有较高的表面反应可用面积。这种简单的关系也未暗示在特定尺度下产生物理性能的根本改变。然而,小尺度材料的表面或界面化学性质可由于这些材料的尺寸而改变,除导致可用表面积简单改变外,可能导致有益于倍率性能的表面反应速率的根本改善。(见例如 Chiang 的“Introduction and Overview:Physical Properties of Nanostructured Materials,”J.Electroceraamics, 1:205(1997),讨论了纳米级材料和它们的粗对应物之间的意想不到的差异,与基于公知尺寸成比例缩放规律的预期差异相反。)

[0054] 如下文所更加详细的描述,本发明人发现了基于碱过渡金属磷酸盐的离子贮存材料在纳米级下的独特行为和相组成。例子包括橄榄石 (A_xMPO_4)、NASICON ($\text{A}_x\text{M}'$,

M²⁺)₂(PO₄)₃)、VOPO₄、LiVPO₄F、LiFe(P₂O₇) 或 Fe₄(P₂O₇)₃ 结构类型的纳米级有序或部分无序结构。其中 A 为碱离子,且 M、M' 和 M²⁺ 为金属。许多这些化合物在常规制备时具有相对低的电子传导率和碱离子传导性,使得对于电化学应用它们受益于处于纳米级状态所产生的独特性能。

[0055] 在一个或多个实施方案中,纳米级离子贮存材料具有式 LiMPO₄,其中 M 为一种或多种过渡金属。在某些实施方案中,在锂嵌入或脱嵌反应期间,该纳米级材料是有序的橄榄石 (Li_{1-x}MXO₄),其中 M 为 V、Cr、Mn、Fe、Co 和 Ni 中的一种或多种,且 x 可为 0-1。在制得的状态中,x 典型地是约 1。在特殊的实施方案中,通过掺有外来离子例如金属或阴离子可增加纳米级离子贮存材料的特定性能。基于这种行为下的科学原理,这些材料有望表现出类似于本文就纳米级 Li_{1-x}FePO₄ 所证实的性能。然而,对于材料在纳米级下表现出特定性能掺杂并不是必需的。

[0056] 在其它实施方案中,存在 Li 到 M 位上的某些替代。在一个实施方案中,存在约 5 或 10% 的 Li 到 Fe 位上的替代。锂过渡金属磷酸盐材料具有 Li_{1-x-z}M_{1-z}PO₄ 的总组成,其中 M 包含选自 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co 和 Ni 的至少一种第一过渡金属,其中 x 为 0-1 且 z 可为正数或负数。M 包括 Fe,z 为约 0.15 至 -0.15。该材料在 0 < x < 0.15 的组成范围内可表现为固溶体。

[0057] 图 1 是纳米级锂铁磷酸盐离子贮存材料的透射电子显微镜图像,表明了在这些尺度上的颗粒尺寸。图 2A 和 2B 分别显示了团聚纳米级锂铁磷酸盐材料的明场和暗场扫描透射电子显微镜图像。图 2C-2F 显示在图 2A 中的样品上所取得的 Fe、P、O 和 C 元素分布图,显示这些元素的分布是均匀的,即不存在富含这些主要组分中的一种或另一种的可辨别的相或颗粒。

[0058] 这些纳米晶体形式组合物相比于它们的较大尺寸对应物将具有本文所述的显著不同性能。例如,该纳米级材料保持较大程度的固溶体非化学计量性,即比粗粒材料保留更高的缺陷含量。这些性能可通本领域技术人员熟知的电化学方法和晶体学方法测得。在用于实际应用例如蓄电池或其它电化学装置中的电极时,该纳米级离子贮存材料在较高的充电或放电倍率下提供比非纳米级的可比材料更高的电荷贮存。

[0059] 实现本文所述益处的纳米级尺寸可通过几种方法来表征。基于下面实施例中所描述的结果,在颗粒尺寸减小时,纳米级 LiFePO₄ 及其它离子贮存化合物的尺寸依赖非化学计量性和相关有益性能增加。这些性能在颗粒尺寸低于对应于约 20m²/g BET 比表面积的颗粒尺寸时是显著、可测和有益的。在一些情况下,可使用具有至少约 25m²/g 例如至少约 30m²/g、至少约 35m²/g、至少约 40m²/g、至少约 45m²/g 或至少约 50m²/g 的 BET 比表面积的材料。用于本文时,“BET 方法”是指粉末表征领域中技术人员熟知的 Brunauer、Emmett 和 Teller 方法,在该方法中,在一定温度(例如 77K)下将气相分子(例如 N₂)冷凝到材料表面上,其中每单位面积的冷凝气体的覆盖是公知的,然后测量通过加热释放的样品上冷凝气体的总量。

[0060] 对于给定值的 BET 比表面积,并且已知材料的比重,还可能计算出相应的“等效球形颗粒尺寸”。如果该材料是等尺寸的球形颗粒形式,则该等效球形颗粒尺寸是导致所测表面积的颗粒直径,如果颗粒形状是等轴的,则该等效球形颗粒尺寸是数均或平均颗粒尺寸的良好近似。下面某些实施例中描述的纳米材料的颗粒形态近似为球形的,并且由 BET 比

表面积计算出的等效球形颗粒尺寸非常接近于通过电子显微镜法直接观测到的平均颗粒直径。此外,当本发明的材料为晶态时,微晶或一次颗粒的尺寸可通过本领域技术人员熟知的X-射线谱线宽化法测得。因此,在某些情形,本文所述纳米材料具有约100nm或更小的平均直径。在一些情形中,平均直径为约75nm或更小,例如约70nm或更小、约60nm或更小、约50nm或更小、约45nm或更小、约40nm或更小或者约35nm或更小。

[0061] 纳米材料的独特性能可取决于最小横截面尺寸。横截面尺寸在这里应理解为可经过独立或可分物体的质心划出的一组直线。通过假定球形形态,等效球形颗粒内给出微粒材料的最大平均横截面尺寸。在另一方面,很薄但连续的膜,或者很细但连续的纤维,可表现出纳米效应,即使膜的平面内或沿纤维的轴的尺寸比纳米级大很多。然而,如果最小横截面尺寸即膜的厚度或纤维的直径足够小,则可获得纳米性能。因此,在某些实施方案中,对于不等轴颗粒例如纳米棒、纳米板、纳米纤维或连续的薄膜,比表面积和等效球形颗粒尺寸可能不能充分地限定出特征尺寸,低于该特征尺寸纳米材料将表现出特殊性能。即,对于高度不等轴颗粒形状,在一些情况下BET表面积可大于上述值,然而该材料仍将表现出足够小以表现出本文所述纳米性能的最小特征尺寸。

[0062] 如果颗粒形态是熟知的并且样品中的颗粒是均匀的(例如,如果纳米棒或纳米小片的平均尺寸和纵横比是已知的,或者甚至如果这些参数的分布是已知),对于给定的颗粒形状,可计算出高于其则可观测到纳米级行为的比表面积。然而,为了简便,在至少一些这些实施方案中,如果粉末的一次颗粒表现出约100nm或更小的最小横截面尺寸(在数均基础上以提供平均值),则将观测到纳米级行为。在一些情况中,最小横截面尺寸为约75nm或更小,例如约70nm或更小、约60nm或更小、约50nm或更小、约45nm或更小、约40nm或更小或者约35nm或更小。这些尺寸可使用各种方法测得,包括用透射或二次电子类型的电子显微镜或者用原子力显微镜法直接测量。在本文中,认为一次颗粒尺寸是BET表面积测量通过将气体吸附到材料的暴露表面上可探询的特征空间尺寸。对于基本上完全致密的多晶聚集体,其为该聚集体的尺寸。对于充分分散的单独微晶,其为微晶尺寸。对于结合到颗粒的烧结网状物或多孔组件内的颗粒,其为网状物的分枝的横截面厚度,或者为朝向组件的外部开口的孔之间的平均间隔。对于聚集的粉末,该聚集体可具有小于约800nm、或小于约600nm、或小于约500nm、或小于约300nm的平均微晶尺寸。在一些实施方案中,纳米级材料是薄膜或涂层,包括任何尺寸颗粒上的涂层,其中所述膜或涂层具有约100nm或更小的平均厚度,在一些情况下平均厚度为约75nm或更小,例如约70nm或更小、约60nm或更小、约50nm或更小、约45nm或更小、约40nm或更小或者约35nm或更小。膜或涂层的厚度可通过包括透射电子显微镜法或其它能够在横截面观察膜或涂层的显微镜方法在内的各种方法测得。

[0063] 在某些实施方案中,由常规材料通过粉碎方法(例如研磨)将颗粒尺寸减小到所需范围内来制备本文所述的纳米级离子贮存材料。然而,这可能是高能量密集方法。因此,如下面的实施例所说明,这些材料还可通过如下方法以纳米状态合成,所述方法包括但不限于,金属盐之间的固态反应、湿式化学法例如共沉淀、喷雾热解、机械化学反应、或它们的组合。通过使用均匀反应物、使反应或结晶温度最低(以避免颗粒粗化)和避免形成产物在其中高度可溶的液相(其也倾向于导致颗粒粗化),来获得具有所需颗粒尺寸和比表面积的纳米级材料。本领域技术人员可为给定的方法典型建立具体的处理条件而无需过多实

验。

[0064] 在一些实施方案中,通过非平衡、中温技术例如湿式化学方法或低温固态反应方法或热化学方法制备纳米级离子贮存材料。如此制得的材料可获得例如提高的非化学计量性和无序以及提高的对掺杂剂的溶解性的性能,因为它们是以亚稳态合成的,或者因为到达最终产物的动力学路径与常规高温方法中的那些不同。纳米级形式中的这种无序还可在电化学使用条件下得以基本保持,并且提供如本文所述的益处。

[0065] 在获得本实验结果之前,尚未知晓纳米级离子贮存材料是否可表现出与它们的粗粒对应物相比根本不同的物理性能,也尚未知晓哪些可测物理性能将不同,还尚未知晓可实现这些差异的尺度。根据某些实施方案的纳米级离子贮存材料的有用和有利特性包括但不限于下述。

[0066] 例如,由于固溶体中较高浓度混合价态过渡金属离子的共存,或者由于与提供较高电子载流子迁移率的原子轨道之间更紧密间隔相关的电子结构改变,或由于这二者,该材料可表现出提高的电子传导率。典型地,该提高的电子传导率将具有大于约 10^{-8} S/cm 的值。

[0067] 该材料可具有改善的电机稳定性能例如改善的抗破裂性,因为在用作贮存电极期间相转变受到抑制或延缓。这可使该材料和使用该材料的电化学电池具有较高的能量、较高的倍率性能和较长的寿命。当电化学循环导致相转变时,该材料还可表现出更小的相之间摩尔体积差,这有助于在锂的嵌入和脱嵌时更容易发生相间转变。

[0068] 在其中离子扩散具有减少的维数的化合物中,例如在晶体结构中为一维(沿通道)或二维(沿平面),纳米级材料可表现出提高的插层率,因为当扩散路径中可能存在阻塞的固定离子时存在多个从颗粒离开的路径。扩散系数应作为一种材料性能,不依赖于尺寸,除非其它例如结构或无序发生改变。这种现象的解释如下。在空间尺寸为 100 个晶胞宽的颗粒,假定各晶胞包含化合物的一个式单元,可具有 1% 的无序并且平均起来可仅具有一个阻塞给定扩散通道的无序原子。这将对离子扩散进入和离开颗粒几乎没有影响,因为可从两端进入扩散通道。相反,对于具有相同程度无序的大得多的颗粒,阻塞离子将阻碍进入大部分通道。传递的离子(例如锂电池中的 Li)的化学扩散系数的比值可通过纳米级材料的额外无序而得以提高,典型地达到大于约 10^{-6} cm²/秒的值。

[0069] 在较高充电和放电倍率下这些观测到的性能向离子贮存材料提供增加的电荷贮存。

[0070] 本文所述的纳米级离子贮存材料与它们的较大尺度对应物不同之处在于它们可稳定存在的组成范围。在至少一些实施方案中,在同样温度下,相比于粗粒化合物,纳米级化合物可以以扩展的固溶体状态存在。如许多离子插层化合物所证实,固溶体非化学计量性的存在对改善离子和电子传递是重要的。

[0071] 本发明的一方面提供了这样的纳米晶体组合物,该组合物在给定的温度下,相比于具有名义上类似组成和在相分离成两个或更多相之前的类似晶相的块状晶体或粗粉末,表现出范围宽得多的固溶或缺陷含量。就 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 对这些特征进行特别详细的描述,然而本领域技术人员清楚,将这些原理应用于其它离子贮存材料将提供类似的结果。

[0072] 作为非限制性实施例,已知常规化合物 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 在室温下表现出可忽略的固溶体非化学计量性 x , 根据一些出版文献, x 为约 0.002(Delacourt 等的

“Two-phase vs. one-phase Li^+ extraction/insertion mechanisms in olivine-type materials” Abstract 200, 207th Meeting of The Electrochemical Society, Quebec City, CA, May 15-20, 2005 ; Delacourt 等的 “The existence of a temperature-driven solid solution in Li_xFePO_4 for $0 \leq x \leq 1$,” Nature Materials, 4 : 254-260 (2005)), 而在另一出版物中为约 0.0475 (V. Srinivasan 和 J. Newman, Journal of the Electrochemical Society, 151 : A1517-A1529 (2004)), 且在另一出版物中为约 0.038 (A. Yamada, H. Koizumi, N. Sonoyama 和 R. Kanno, Electrochemical and Solid State Letters, 8 : A409-A413 (2005))。在 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 与之共存的脱锂化合物 Li_yFePO_4 中容许的锂浓度甚至更小。在图 3A 所示的 LiFePO_4 - FePO_4 的组成-温度相图中说明了这些特征。具有变化的锂水平的铁磷酸盐的相组成将随温度而改变, 并且在提高的温度例如超过 150°C 下于较宽的锂浓度范围内存在固溶体。提高的温度对大多数离子贮存应用不可行, 并且实际应用被限制在仅略高于室温, 例如小于约 100°C 。除非另外规定, 本发明人是指在低于约 100°C 的温度下且典型地在室温 ($22-25^\circ\text{C}$) 下的组成。

[0073] 图 3A 中的相图显示, 在该温度范围下固溶体范围受到极度限制。在图 3B 中显示了离子贮存材料在室温下的示例性电压相对组成的曲线图, 并且证明在大部分组成范围内电压曲线是平坦的, 表明在几乎整个锂组成范围内存在两相体系。在常规粗粒形式的 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 中, 锂不足组合物分解成两种高度化学计量性化合物证实了固溶体非化学计量性的不存在, 这两种高度化学计量性化合物具有接近于端基组合物即 LiFePO_4 和 FePO_4 的化学组成。这两种化合物均具有低的电子传导率, 至少部分是由于在单个微晶中分别存在几乎单一的铁价态 (Fe^{2+} 和 Fe^{3+})。在几乎化学计量性的 LiFePO_4 中, 锂扩散系数也可能非常低, 因为缺少晶格空位来促进 Li 传递。

[0074] 相反, 发现具有通过 BET 方法测得的大于约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 和在一些情形下大于约 $30\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积的纳米晶体 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 和 Li_yFePO_4 表现出的 x (和 y) 是常规化合物中的几倍。事实上在室温下 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 可表现出大至 0.05、0.07、0.10、0.15、0.3 或甚至更大的 x 并且 y 可大至 0.05 或 0.1 或 0.2。如图 4A 所说明, 虚线显示, 对于 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 和 Li_yFePO_4 , 在小于约 50°C 的温度下存在显著的固溶体。图 4B 中显示了该离子贮存材料在室温下的示例性电压相对组成的曲线图。该曲线具有显然更小的平坦区, 表明两相体系的组成范围受到限制。在平坦区两侧的倾斜区表明存在固溶体。共存于纳米级材料中的两个端元相的固溶末端极限比常规材料大。例如, 在 LiFePO_4 中这表示在富锂 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 端元中具有大的锂不足 x , 而在锂不足端元 Li_yFePO_4 中具有大锂过量 y , 这两种共存相的理想极限组成分别是 LiFePO_4 和 FePO_4 。因此, 在电化学循环期间, 共存相包括大程度的非化学计量性。较高度度的非化学计量性表示在两相区域内每个点处的较大量的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} , 这为材料提供较高的电子传导率。另外, 纳米磷酸盐的倾斜电压曲线使得可能具有允许充电状态监测的功能性优点, 对于表现出平坦的两相放电电压曲线的材料所述监测是不可能的或者其执行较困难和昂贵。

[0075] 众所周知改良的电子和离子传递速率可改善用于电池技术的离子贮存材料的倍率性能。在本文描述的某些锂过渡金属磷酸盐化合物中, 电子和离子的传递速率与一些先前使用的材料 (例如 LiCoO_2 或 LiMn_2O_4) 相比均缓慢, 并且本领域技术人员一直在寻找可改善这种传递的方法。纳米级锂过渡金属磷酸盐化合物在各种充电状态 (锂浓度) 下表现出固溶体的保持, 并且所得材料表现出先前在这些材料中不可获得的高倍率性能和高能量。

[0076] 目标材料中非碱元素的非化学计量性也可以在纳米晶体形式中改变。根本不同的相行为适用于组成体系的每个组分,然而可能程度不同。原子水平无序的其它方面在纳米级尺寸下也受到影响。例如,在 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 中,有序橄榄石结构的 M1 和 M2 位的位置占有率(在理想晶体中只被 Li 和 Fe 占据)在纳米级材料中可能改变。这两个位置之间可存在 Li 和 Fe 阳离子的无序和混合,并且在一个或两个位置上可出现空位缺陷。此外,溶质阳离子(掺杂剂)在纳米晶体材料中比它们在常规材料中更易溶或可占据不同于它们的常规材料中的位置。在纳米晶体状态中,晶体结构的氧子晶格上也可产生非化学计量性。外来阴离子例如硫或卤素的溶解性也可增加。在某些实施方案中,本文所述的纳米级离子贮存材料在缺陷和固溶行为中表现出一种或多种这些变化。然而,如本文给出的实验结果所示,外来金属或阴离子的存在对于产生或限定纳米晶体状态的特定性能不是必需的。

[0077] 通过标准热技术或电化学技术例如量热法、循环伏安法、恒电流间歇滴定法(GITT)或恒电势间歇滴定法(PITT),可容易地测量根据一个或多个插入实施方案的纳米级材料相比于它们的常规粗粒对应物所表现出的物理性能差异。纳米级材料在离子贮存应用中改善的性能也易于测得,例如通过将纳米级材料构成电极涂层、构造非水电化学电池和在各种电流倍率下进行充电-放电测试。

[0078] 使用电化学方法可证实纳米级材料中扩展的固溶体状态。例如,可在非水电化学电池中对纳米晶体 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 的化合物进行测试。纳米晶体 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 用作正电极,与具有比该纳米晶体电极的锂贮存容量大得多的总锂含量的锂源例如锂箔进行对比。锂离子电池领域技术人员通常将这种电化学电池构造称作锂半电池。在这种电池中,典型地使用导电添加剂(例如碳)和聚合物粘合剂将纳米级离子贮存材料构成电极。典型地通过微孔聚合物分隔体,将纳米级离子贮存材料电极与锂金属对电极隔开。然后用非水性锂传导液体电解质对该电池进行灌注。电极的充电和放电倍率充分快,使得可测试纳米级材料的电化学反应。

[0079] 由于出现如下情形可检测到固溶体锂不足的存在,即在对电池进行第一次充电时可从纳米晶体电极提取的总 Li 含量小于在对电池进行放电时可再次嵌入到电极中的总 Li 含量。相比于第一次放电容量或随后放电容量的第一次充电容量的差异揭示了纳米晶体材料在其制备状态中、和在被组装到工作电池中时存在锂不足。可提取的锂少于相同电极在饱和时可吸收的锂。图 5 说明了具有组成 $\text{Li}_{0.99}\text{FePO}_4$ 的纳米级锂铁磷酸盐(实施例 2)的这种行为。初始数据记录了第一次充电容量;随后的数据记录了不同 C-倍率下的放电容量。注意到,在 C/5 倍率下的第一次放电比初始容量大 11%。还注意到,一直到 10C, > 90% 的放电容量得以维持,这表示在高放电倍率下显著高的容量。在充电和放电时均以足够低的倍率并且在类似的电压范围内进行这些测试,使得观测到的数据反映贮存材料自身的容量而不是由于电池构造引起的极化和动力学限制。确保如此的方法对本领域技术人员是熟知的。

[0080] 对于纳米晶体锂铁磷酸盐观测到的这种行为与常规或粗 LiFePO_4 的行为以及实际上大多数插入电极材料的行为显著不同。使用类似的电池构造时,这些材料典型地表现出大于第一次和随后的放电容量的第一次充电容量。在图 6 中显示了来自一个对比实施例的结果。这种常规材料与图 5 中的纳米级材料的对比突出了某些显著差异。首先, C/5 下的放电容量从第一次充电容量下降超过 10%, 并且放电容量随增加的放电倍率而稳定地降低。

[0081] 根据本发明的一个或多个实施方案的纳米级材料赋予的这些优点与直觉相反,因为高的初始充电容量典型地与较大的可提取锂含量相关。虽然通常希望锂化的电极材料具有较高的初始可提取锂含量,但在本情形中纳米级材料维持锂不足固溶体的能力赋予本文所述的各种优点,这可克服具有略微较小锂容量的缺点。

[0082] 此外,如随后所述,本发明的纳米级材料可在共存相中维持非化学计量性 x 和 y ,其可以等于或大于制得的材料中存在的非化学计量性。因此本发明的材料无需以初始非化学计量状态进行制备,也无需为了获得本文所述益处而初始非化学计量状态进行制备。

[0083] 通过在允许电化学平衡的电化学电池中测量纳米级材料相对于标准或参比电极的平衡或近平衡电势,也可以证明本文所述纳米晶体材料以比它们的粗对应物更高的非化学计量性或缺陷状态存在的能力。本领域技术人员熟知的是,这种电池(具有一个其电势可被合适地很好参照的电极)的平衡电势,可用于确定另一电极(即测试电极)中的电活性物质的化学势。

[0084] 图 7 显示了电池的正极活性材料的电池电压与比容量的关系,在所述电池中使用锂金属对电极作为合适的参比。将总组成为 LiFePO_4 和 $\text{Li}_{0.95}\text{FePO}_4$ 的两种纳米级锂铁磷酸盐材料与常规的可商购碳涂覆锂铁磷酸盐进行对比。在允许观测近平衡电池电压的缓慢的 C/50 倍率下对所有三种电池进行测试。由不同的测试还可知纳米级材料相比常规样品表现出更快的弛豫(relaxation)到它们的平衡电势。可看出的是,在达到相对恒定的电压平台之前,纳米级材料表现出大的电荷容量,在该容量内电压连续变化。相反,常规材料的电池电压没有表现出该状态,而是在小的电压过冲之后几乎即刻达到其电压平台。

[0085] 图 8 显示了相同的三种样品的 C/50 放电曲线。其中可以看到的是,在放电的开始,纳米级材料均表现出具有连续改变电压的容量状态,表示存在固溶体,对于常规材料基本上不存在固溶体,并且在放电的末端,纳米级材料均表现出具有指示固溶体的连续改变电压的宽容量状态。这些实施例分别就纳米级和常规锂铁磷酸盐材料证明了图 3B 和 4B 中图示的效果。

[0086] 其它可用于显示本发明的纳米级材料具有扩展固溶体状态的可接受的电化学方法包括 GITT 和 PITT。在 GITT 中,在使电化学电池接近平衡之后测得的开路电压(OCV)可表现出组成依赖性(即,作为充电状态或充电容量的函数),该组成依赖性在常规形式和纳米晶体形式之间显著不同。纳米级材料中扩展的固溶体范围由组成 x 的区域来显示,在 x 的区域内 OCV 随组成连续地改变,而不是处于恒定的 OCV。这表示对应于多相平衡的与 x 的变化无关的锂的恒定化学势。本领域技术人员可执行该测量典型达到 $\pm 0.002\text{V}$ 或更好的精确度,允许对比不同材料来确定单相固溶体和多相之间的边界所处的 x 值。对于纳米级材料,存在较宽的组成 x 范围,在该范围中可存在单相固溶体。对于化合物表现出任何一种或多种单独的相,包括在本文所述锂化极限内形成的中间相,可获得纳米级形式的较宽的固溶体范围。

[0087] PITT 方法既适用于确定发生电极活性化合物的电化学氧化和还原的电池电压,又适用于提供有关这些反应的速率和机理的信息。在 PITT 中,电池电压向上或向下渐变阶跃,并且在电池自发地充电或放电时对电流进行监测。图 9 显示了在常规碳涂覆锂铁磷酸盐样品的 PITT 测量中充电时电压和电流的迹线。对于每个 10mV 的渐变电压阶跃,在电池进行充电时观测到电流的流动。可注意到,在达到电压平台之前,实际上没有记录到容量。

此外,在电压平台上进行充电期间,电流在几小时的时段内缓慢升高,并然后衰减,显示了充电期间发生的相转变的缓慢动力学。在图 10 中,显示了在 PITT 充电实验期间在各个电压阶跃下测得的电池容量。可以看到,在电压升高时几乎没有记录到容量直到在平台电压下观测到大的容量。在图 11 中显示了相同电池在 PITT 放电实验期间的结果,在所述实验中,第一电压阶跃为从 3.8V 的充电电压到比电池的开路电压高 5mV 的电压,在 50% 充电状态下测量。在该实验中,在 PITT 电压比 OCV 低约 20mV 之前,几乎没有观察到电池的放电。

[0088] 本发明的纳米级材料表现为显著不同的方式。图 12 显示在纳米级 $\text{Li}_{0.95}\text{FePO}_4$ 材料上进行的充电 PITT 实验,其中在达到两相平台电压之前清楚可见指示充电的大电流。另外,对于各个向上的电压阶跃,即刻观测到电流的最大值,而不是如图 9 中可见的几小时才进入电流衰减过程。这显示形成脱锂 Li_yFePO_4 相的相转变在纳米级材料中更容易。图 13 显示了在 PITT 充电实验期间在各电压阶跃下测得的电池容量。可看出的是,在低于平台电压时发生大的充电。应注意的是,因为充电仅可能在施加的电压等于或大于平衡电压时产生,因此该结果显示存在具有低于两相平台的平衡电压的组成。即,证明锂不足固溶体 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 的存在。在图 14 中显示了该相同电池在 PITT 放电实验期间的结果,其中第一电压阶跃为从 3.8V 的充电电压到比电池的开路电压高 5mV 的电压,在 50% 充电状态下测得。其中,当 PITT 电压仍比 OCV 高 5mV 时测得约 8mAh/g 的实际容量。因为在放电时,在施加电压处于或低于平衡电压之前不存在驱动力,该结果证明在高于平台电压的电压下存在锂过量的固溶体 Li_yFePO_4 。

[0089] 纳米级材料 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4/\text{Li}_y\text{FePO}_4$ 和常规材料之间的差异也可通过 X-射线衍射来量化。独特的晶格常数(正交晶胞内的 a、b 和 c)和独特的晶胞体积(由乘积 $a \times b \times c$ 给出)证明纳米级 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 中存在组成上不同的非化学计量性。常规晶态橄榄石 LiFePO_4 比晶态 FePO_4 具有更大的 a 和 b 晶格参数以及更小的 c 晶格参数。因此当锂浓度在 1 和 0 之间连续变化时, LiFePO_4 和 FePO_4 之间的连续固溶体将显示晶格常数的极限值之间的连续变化。因此根据本发明一个或多个实施方案的材料的晶格常数可以用于确定共存相的相应非化学计量性。这可通过对不同锂化状态(不同的充电状态, SOC)下的目标材料进行仔细的 X-射线衍射测量来实现,使用 Rietveld 修正由此获得晶格参数和其它晶体学信息, Rietveld 修正是电池材料合成和表征领域中的技术人员熟知的用于分析衍射数据的方法。

[0090] 图 15 显示了由常规碳涂覆锂铁磷酸盐材料(Aldrich Chemical)在 50% SOC 下得到的粉末 X-射线衍射图。向该样品加入硅粉末以提供 X-射线峰位置的内标。可看出的是,基于来自 Joint Committee on Powder Diffraction Standards(JCPDS)的基准 01-081-1173 中的数据, LiFePO_4 橄榄石的峰与该相的预期峰位置很好地对准。在图 15 中还看到 FePO_4 的橄榄石形式的峰,该峰相比 JCPDS 列出的略微不同组成的位置发生略微移位。

[0091] 图 16 显示了由根据本发明的纳米级 LiFePO_4 样品在 67% SOC 下测得的粉末 X-射线衍射图。可看出的是,“ LiFePO_4 ”和“ FePO_4 ”相的许多峰相比它们在图 15 中的相应位置发生移位。在 15 度至 135 度的宽衍射角范围(本领域的技术人员称作“ $2-\theta$ 角”范围)内仔细地获得的粉末 X-射线衍射谱上使用 Rietveld 修正方法,对这些材料的晶格常数进行精确测定。发现当处于充电状态使得上述两个橄榄石相共存时,根据本发明一个或多个实施方案的纳米级材料具有与常规材料显著不同的晶格参数值。在表 1 中报道了晶格参数和晶胞体积,其中纳米级锂铁磷酸盐在 67% 的充电状态下进行测量,与文献中(A. S. Andersson 和

J. O. Thomas, J. Power Sources, 97-98 :498 (2001)) 报道的对常规 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 进行的类似测量进行对比。例如,在相图的富锂侧,获得 a 和 b 晶格常数比常规 LiFePO_4 小而 c 晶格参数比常规 LiFePO_4 大的纳米级 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 。锂不足固溶体与晶格常数 a、b 比常规 FePO_4 大而 c 比常规 FePO_4 小的 Li_yFePO_4 相共存。这些测量显示 x 和 y 确实大于它们在常规 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 中的相应值,尽管在这些材料中也存在一些较小的非化学计量性。由纳米级样品的 Rietveld 修正,确定晶粒尺寸为约 28nm,该尺寸接近于计算出的 36.1nm 的等效球形颗粒尺寸,并且显示样品的高表面积是由锂铁磷酸盐的纳米级微晶引起的,而不是由高表面积杂质或添加剂相引起的。表 1. LiFePO_4 、 FePO_4 、 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 和 Li_yFePO_4 的晶格常数和晶胞体积。

材料	a (Å)	b (Å)	c (Å)	晶胞体积 (Å ³)
LiFePO_4	10.329	6.007	4.691	291.02
Li 不足的 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$	10.288	5.991	4.698	289.56
FePO_4	9.814	5.789	4.782	271.7
富 Li 的 Li_yFePO_4	9.849	5.809	4.781	273.55

[0092] 因此使用衍射方法易于测得本发明材料的共存相中较大非化学计量性的存在。x 和 y 值确定材料中 2+ 与 3+ 过渡金属价态之比 (对于铁,其为 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$),并且较大值对应于少数价态的较高浓度。相比于具有较低 x 或 y 的常规状态中的相同相,这具有提高各相的电子传导率的作用,从而改善电池的电化学性能。另外, $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 相 (或富锂端元的任何其它组合物) 的晶格参数的减小具有使多价态过渡金属离子在结构内更加靠近在一起的作用,这还提高了轨道重叠的程度,因而改变材料的电子结构,从而减小带隙或提高载流子迁移率,因此提高电子传导率。

[0093] Li 不足的 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 的 a、b 晶格常数比 LiFePO_4 的小,而富 Li 的 Li_yFePO_4 的 a、b 晶格常数比 FePO_4 的大。因此,在本发明的纳米级材料中晶格参数和晶胞体积中的失配降低,这可对材料的电化学性能具有深远影响,尤其在高的充电 / 放电倍率下。这是因为在电化学电池的充电和放电时由其它相形成一个相的容易性取决于两个共存相的晶格参数 (如果是晶态的话) 和相关体积的失配。

[0094] 在表 1 中报道了两个共存相 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 和 Li_yFePO_4 之间的晶格参数和晶胞体积。由这些值,可容易地计算出晶格参数和晶胞体积的以百分率计的差异,对于由 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 至 Li_yFePO_4 相的转变,这对应于使用锂铁磷酸盐作为正电极的电池的充电,或者对于由 Li_yFePO_4 至 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 的转变,这对应于放电。发现在充电时的百分率变化略小于放电时的那些,并且这可导致在任何一种材料内充电与放电的固有速率的差异。然而,为了有利于纳米级材料和常规材料的对比,我们还可按两者之间平均值的百分率计算出任何晶格常数或晶胞体积的各自值的差异,如表 2 中所做。即, a 晶格常数的差异百分率为任意两种材料之间 a 的差除以这两个样品的 a 的算术平均值。在本文中,除非另外规定,差异百分率是以这种方式计算。对于纳米级 $\text{Li}_y\text{FePO}_4/\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$, 晶格参数的差异为 $\Delta a = 4.36\%$, $\Delta b = 3.07\%$, $\Delta c = -1.75\%$, 且晶胞体积的差异为 $\Delta V = 5.69\%$ 。作为对比,对于常规的 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$, 对应的数为 $\Delta a = 5.11\%$, $\Delta b = 3.68\%$, $\Delta c = -1.93\%$, 且对于极限

端元 $\Delta V = 6.87\%$ 。我们还测量了处于 50% 充电状态的常规材料 (Aldrich Chemical), 其中共存组合物具有小的所容许程度的非化学计量性。其中的差异为 $\Delta a = 4.91\%$ 、 $\Delta b = 3.64\%$ 、 $\Delta c = -2.03\%$ 和 $\Delta V = 6.52\%$ 。在表 2 中汇总了这些晶胞和晶格参数的差异。

[0095] 虽然未在表 2 中示出, 但也可容易地计算出将两个极限组合物 Li_yFePO_4 和 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 隔开的平面的错配应变。这是重要的, 因为在电化学循环期间一个相由其它相的形成必须在两种材料之间引入界面, 该界面具有二维特征。检查表 1 中的结果表明, 主轴 a 和 b 形成的平面 (ab 平面或以 Miller 指数表示为 {110} 平面) 在 Li_yFePO_4 和 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 之间的区域中具有最大的差异。ac 平面 (或 {101}) 具有其次最大的差异, 且 bc 平面 (或 {011}) 具有最小的差异。这表明 bc 平面是最优选的取向, 一个相将沿该平面拓扑 (topotaxially) 生长到另一个上 (反之亦然)。在表 1 中对比了纳米级材料和常规材料, 纳米级材料的这些差异分别为 7.43%、2.62% 和 1.32%, 对于常规材料分别为 8.79%、3.19% 和 1.76%。在 50% SOC 下进行测量的 Aldrich 材料中, 这些差异分别为 8.55%、2.88% 和 1.62%。因此, 根据一个实施方案, 将本发明的纳米级晶体材料定义为具有由晶体的任何主轴形成的平面, 沿该平面按面积改变测得的应变小于约 1.6%、或小于约 1.5%、或小于约 1.4%。根据另一实施方案, 由晶体的任何主轴形成的平面中没有具有超过 8% 或 7.5% 或 6% 的这种应变。表 2. 晶格参数和晶胞数据

材料	Δa (%)	Δb (%)	Δc (%)	ΔV (%)
LiFePO_4	5.11	3.68	-1.93	6.87
FePO_4				
Li 不足的纳米 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$	4.36	3.07	-1.75	5.69
富 Li 的纳米 Li_yFePO_4				
$\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ (常规)	4.91	3.64	-2.03	6.52
Li_yFePO_4 (常规)				

[0096] 纳米级材料和常规材料之间的这些差异是显著的, 因为这些无机化合物的弹性模量非常高, 例如约 100GPa。如果使这些高度刚性的固体适应应变而不断开, 则晶格参数和晶胞体积的小的差异百分率导致大的弹性能量。通过设计本发明的纳米级材料使其在共存相之间具有小的晶格参数和晶胞体积差异, 既降低由其它相转变成为一个相所需的能量, 又使循环期间机械开裂和缺陷形成即所谓的“电化学研磨”的可能性最小, 从而致使本发明的材料具有特别长的循环寿命。

[0097] 还认识到, 虽然存在极限颗粒尺寸, 在超过该尺寸时不再能够实现见于本发明材料中的益处, 但期望实质上不存在颗粒尺寸的实际下限, 可通过本领域技术人员已知的合成方法获得该下限。当本发明的纳米级材料的颗粒尺寸降低时, 在任何给定的合成或测试条件下的 x 和 y 的非化学计量性程度增加, 并且共存相之间的晶格常数和晶胞体积的差异也降低。即, 参照图 4, 两相状态之间的边界在组成上向内移动而在温度上向下移动。对于足够细的颗粒尺寸, 在室温下能够获得完全的固溶体。

[0098] 可再充电电池的循环寿命典型地定义为在规定的电压范围内和在规定的电流倍

率下充电 / 放电循环的次数,在该寿命内电池的容量降低至初始值的某一百分比。常规阴极活性材料和使用这些材料的可再充电电池,包括 LiFePO_4 橄榄石及其组成上的衍生物,在容量降至其初始值的 80% 之前,在约 2V-3.8V 的电压范围内和在约 1C 的电流倍率下典型地显示小于约 1000 次循环的循环寿命。相比之下,在容量降低至该量之前,本发明的材料和装置可经历超过 1000 次、甚至超过 2000 次并且在一些情形下超过 5000 次的循环。在相同的电压范围内于较高的充电放电倍率例如在 5C 的充电 / 放电倍率下,在容量降至初始值的 80% 之前,常规材料可典型地显示出小于约 500 次循环的循环寿命。相比之下,根据本发明一个或多个实施方案的材料和装置在容量降至该值之前可表现出大于 1000 次完整的充电 / 放电循环。

[0099] 许多高功率电池的应用,包括但不限于混合动力电动车辆应用,在比完整循环更窄的电压或容量范围内需要高倍率的充电 / 放电脉冲。在这样的条件下,本发明的材料和装置的循环寿命可特别长。一种熟知的脉冲测试协议是 United States Advanced Battery Consortium (USABC) 规定的“HPPC”测试。本发明的材料在用于满足 USABC 所规定的比能和比功率要求的电池时,在电池性能降至低于规定的有效极限之前,能够表现出超过 150,000 次的循环寿命。

[0100] 应理解,在锂的插层和脱插的动态过程中,晶格参数的差异产生的应力可导致共存相的晶胞参数以及相应的组成 x 和 y 临时偏离它们的稳定值。但是,通过留出一些时间用于材料内的应力松弛和局部平衡,可观察到纳米级材料和常规材料之间的上述差异,从而清楚地将这两类材料互相区分。在首次制备材料和组装电化学装置时,包括锂非化学计量性的材料的性能可能尚未处于它们的稳定状态。在用作可逆电化学装置例如可再充电电池时,在最初循环期间材料的行为可能没有随后循环期间的行为重要。因此理想地是在装置的工作电压极限之间的至少一个完整插层和脱插循环之后,并且在使所述材料在其充电状态保持至少 12 小时之后,测量晶胞参数和锂浓度的差异。根据本发明的一个或多个实施方案,各个端元相中的固溶程度可随电化学循环而增加,使由一个相到其它相的转变随着电池的使用而变得更容易。这作为电池阻抗随充电 / 放电循环降低而被证实。

[0101] 在根据本发明一个或多个实施方案的材料中,相比于先前的材料,通过材料是纳米级的事实,并且因为它们设计成在两个共存相之间具有较小的晶格参数和晶胞失配,从而使电化学循环时由其它相形成一个相更加容易(反之亦然)。使失配应力最小化以便使相转变容易和允许高倍率的充电和放电的优点,先前在电池材料领域中没有被认识到。

[0102] 由于若干原因,例如差的安全性、过度自放电、随时间的快速阻抗积累、或在升高的温度下缩短的循环寿命、或在制造的电池中导致不期望的低能量密度的低振实密度和组装密度,常规的理解还教导在电池电极中、尤其在正极侧上不使用高表面积活性材料。例如,众所周知阴极活性材料 LiCoO_2 和 LiNiO_2 (包括它们的固溶体和衍生物) 由于存在它们的高氧化 4+ 价态的过渡金属从而可在高度充电状态下产生不安全状况。使用这些阴极材料的过度充电和 / 或过度受热的锂离子电池,即使以常规方式,也可表现出导致着火或爆炸的热失控,并且通常认为的情形是,使用较高表面积活性材料加剧了这种风险。此外,在升高的温度下并经过长的工作时间,使用这些阴极材料的锂离子电池由于界面反应而表现出阻抗升高,这会降低功率性能。因此,由于安全和寿命原因,通常认为使用纳米晶体状态的这些材料是不明智的。作为另一实施例,在高功率锂离子电池中使用阴极活性材料

LiMn_2O_4 ,但在使用或贮存后经常表现出永久的容量损失,这与锰在电解质中的溶解和 / 或活性材料颗粒的表面被用于这些电池的液体电解质中的残留酸的质子化有关。由于这些作用在高表面积材料中加剧,因此常识教导不使用纳米晶体 LiMn_2O_4 。这些观测结果暗示纳米级颗粒尺寸对于某些性能可能是不期望的。然而,使用本文所述的纳米级离子贮存材料,可克服这些困难并同时保留能量密度和功率密度优点。

[0103] 本发明的纳米级材料与它们的常规对应物相比的出人意料的更宽固溶体范围可能是由应力引起的,所述应力包括以下两者:与材料的表面张力相结合的高度弯曲自由表面所施加的应力,和当两相共存且每个相的区域各自在另一相的区域上施加应力时引起的应力。另外,虽然不受任何具体解释的束缚,但认为本文所述的纳米级离子贮存材料相比于它们的常规较大尺度对应物的性能差异,也是由于改变材料的总缺陷热力学状态的近表面缺陷层的形成而引起的。纳米级材料和常规晶态材料之间的物理性能和结构的差异,可被看作是单一组合物的晶态形式和玻璃状形式之间的差异,它们具有如此明显不同的热力学性能、结构性能和物理性能以致被认为是不同的材料。

[0104] 虽然不受任何工作模式和理论的束缚,但下面的机理可提供根据本发明一个或多个实施方案的纳米晶体材料的独特性能的基础。在具有晶格不连续性例如自由表面或晶界的离子-共价化合物中,由于形成晶格缺陷的自由能的差异,该表面相对于其它表面可富集一种或多种原子物质。这引起过度的表面电荷和渗透进入固体内短距离的补偿空间电荷层,所述空间电荷层由带电缺陷构成。当空间电荷缺陷为空位时,晶体块体这时具有总体过量的空位,即与不存在表面或界面的理想晶体相比改变的化学计量性。该空间电荷现象通过许多理论和实验研究(包括本发明人之一发表的论文)已在离子晶体中得以充分确定。(见例如 Y.-M. Chiang, D. P. Birnie, III, 和 W. D. Kingery, *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*, 第3章, John Wiley & Sons(1997); Chiang 等, "Characterization of Grain Boundary Segregation in MgO ," *J. Am. Ceram. Soc.*, 64:383-89(1981); Ikeda 等, "Space Charge Segregation at Grain Boundaries in Titanium Dioxide":Part I, "Relationship Between Lattice Defect Chemistry and Space Charge Potential," *J. Am. Ceram. Soc.*, 76:2437-2446(1993); Ikeda 等, "Space Charge Segregation at Grain Boundaries in Titanium Dioxide:Part II, Model Experiments," *J. Am. Ceram. Soc.*, 76:2447-2459(1993))。我们已在实验上观察到与这些材料中的纳米晶体的空间电荷影响的行为一致的非化学计量性和扩展的固溶体行为。因此,虽然不受任何具体理论束缚,但我们解决了这种行为的可能来源。

[0105] 考虑到化学计量性的 LiFePO_4 橄榄石化合物的起始点,然后允许该化合物使其自由表面与其环境平衡。该表面有可能变得富含如下的离子,该离子具有最低的缺陷形成能和 / 或足够的迁移率以便被优先迁移到表面。在 LiFePO_4 中,这种离子在能量上和动力学上最可能是锂。富锂表面的产生必然留下锂不足的内部,其中所述不足对应于锂空位的存在。如同表现出空间电荷行为的其它化合物,锂不足不可能贯穿内部均匀分布。相反,锂空位可优先集中在空间电荷层内的表面附近。在热平衡下该层的空间幅度取决于缺陷浓度、材料的介电常数和温度。如果体系不处于平衡,则空间电荷层的幅度还取决于离子和缺陷的传递动力学。

[0106] 图 17 示意性显示了缺陷的空间分布。空间电荷层的空间幅度可为约一至几纳米。

空位或其它缺陷的近表面浓度可以是块状晶体如固溶体（即，不具有析出或相分离）中所容许的浓度的许多倍。因此，对于足够小的纳米颗粒、纳米棒、纳米纤维或薄膜，颗粒的内部具有比常规颗粒显著更高的锂不足。总之，该颗粒现在表现为非化学计量性的方式，特别是如果表面处 Li^+ 的法拉第 (Faradaic) 行为与块体中的不同。X-射线衍射测量和电化学测试可检测这些相比于常规材料的差异。此外，表面锂离子可易于通过表面反应与相邻的介质例如液体电解质反应，或者在加热或与气相反应时以氧化锂或碳酸锂的物质形式蒸发。在这些情况中，给纳米颗粒留下比常规颗粒或晶体更大的锂不足，然而引起非化学计量性的所述缺陷保持为固溶体，而不像常规材料中那样引起纳米颗粒形成新的或分离的相。在近表面富集锂空位的情形中， $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 之比还随与表面的距离而发生空间上的改变，并且既在总体上向颗粒提供较大的电子传导率，又在颗粒表面提供比内部更大的电子传导率。

[0107] 在至少一些实施方案中，本文所述的纳米级离子贮存材料典型地包含小于约 5 重量%或约 3 重量%的任何附加相，该附加相基本上不贮存离子，但可提供额外的电子传导率。这些附加相包括例如碳，金属，或金属间相例如金属磷化物、金属碳化物、金属氮化物，或混合的金属间化合物如金属碳化物-氮化物或金属碳化物-磷化物。在某些实施方案中，为用作贮存电极，典型地通过标准方法将纳米级材料构成电极，包括添加几个重量百分比的聚合物粘合剂和小于约 10 重量%的导电添加剂例如碳。在至少一些这样的实施方案中，典型地将电极涂覆到金属箔的一侧或两侧上，并任选地压至约 30 微米至约 200 微米的涂层厚度，从而提供约 $0.25\text{mAh}/\text{cm}^2$ 至约 $2\text{mAh}/\text{cm}^2$ 的电荷贮存容量。这些电极可用作蓄电池内的正电极或负电极。例如可使用钮扣电池或所谓的 Swagelok 电池类型的实验室电池，对它们的性能进行评价，其中使用恒电流（恒定的电流）测试或恒电压（恒定的电压）测试或这两者的某种组合相对于对电极（当纳米级材料为锂贮存材料时典型地为锂金属）来测试单层电极。在恒电流条件下，可将电流倍率描述为“C-倍率”，其中倍率为 C/n ，且 n 是电池在选定的电压上限和下限之间基本完全充电或放电所需的小时数。

[0108] 在某些实施方案中，当用作锂电池中的正电极时，典型将电极组装到卷绕或堆叠构造的多层叠层电池内，使用锂金属或阳极活性锂贮存电极作为负电极。适宜的负电极材料的非限制性例子包括锂金属、碳、金属间化合物或者包括例如 Al、Ag、B、Bi、Cd、Ga、Ge、In、Pb、Sb、Si、Sn 或 Zn 的锂活性元素的金属、准金属或金属合金。可为高倍率性能对负电极材料进行选择或设计。如此组装的蓄电池可在正电极材料和负电极材料之间使用多孔电子绝缘分隔体，和液体电解质、凝胶电解质或固体聚合物电解质。蓄电池可具有通过本领域技术人员熟知的方法开发的电极构成和物理设计与构造以提供低的电池阻抗，使得可利用纳米级离子贮存材料的高倍率性能。

[0109] 本文所述纳米级离子贮存材料在这样的实验室电池或蓄电池内进行测试时，相比于它们的粗粒对应物将表现出在高的充电和放电倍率下极大改善的容量保持率。典型地，在其中电压上限为电池在 $C/5$ 或更小的低倍率下表现出的平均电压的约 120%、且电压下限为电池在 $C/5$ 或更小的低倍率下表现出的平均电压的约 50% 的电压范围内，在 5C 倍率下测得的放电容量相比于在 $C/5$ 或更小的低倍率下测得的容量（即容量保持率）将为约 80% 或更大，在一些情形中为约 90% 或更大、或者约 95% 或更大。在 10C 倍率下，容量保持率可为约 75% 或更大，在一些情形中为约 85% 或更大，例如约 90% 或更大或者约 93% 或更大。在 20C 倍率下，容量保持率可为约 60% 或更大，在一些情形中为约 70% 或更大，例如约 80%

或更大或者约 85% 或更大。在 35C 倍率下, 容量保持率可为约 50% 或更大, 在一些情形中为约 60% 或更大, 例如约 75% 或更大或者约 80% 或更大。在 50C 倍率下, 容量保持率可为约 30% 或更大, 在一些情形中为约 40% 或更大, 例如约 50% 或更大或者约 60% 或更大。

[0110] 在一些实施方案中, 当用于在 C/5 或更低的放电倍率下具有至少 5Wh 能量的完全卷绕或堆叠的多层电池时, 对于从充分充电状态开始的基本上完全的放电 (即, 100% 的放电深度), 本文所述的纳米级材料可向电池提供下列水平的比功率 (功率密度) 或比能 (能量密度)。该电池可表现出例如在至少约 100Wh/kg (205Wh/L) 的比能下至少约 500W/kg (1000W/L) 的比功率, 在至少约 95Wh/kg (190Wh/L) 的比能下至少约 950W/kg (2000W/L) 的比功率, 在至少约 90Wh/kg (180Wh/L) 的比能下至少约 1300W/kg (2500W/L) 的比功率, 和在至少约 85Wh/kg (175Wh/L) 的比能下至少约 1600W/kg (3200W/L) 的比功率。应理解, 对于较浅的放电深度, 比功率和功率密度可显著高于上面给出的那些。

[0111] 下面的非限制性实施例进一步说明某些实施方案。实施例 1

[0112] 使用下面比例的起始材料制备具有总组成 LiFePO_4 的锂铁磷酸盐:

Li_2CO_3 (Alfa-Aesar, 99.999%)	0.739g
草酸铁 (II) (Alfa-Aesar, 99.999%)	3.598g
磷酸铵 (Aldrich, 99.998%)	2.301g

[0113] 虽然这些基本组分被称作常规 LiFePO_4 合成的起始材料, 但本文通过使用高纯度丙酮作为溶剂 (试剂级, J. T. Baker), 并使用延长的混合以使起始组分进行放出气体的机械化学反应, 获得前体, 该前体在烧制时产生低碳的极高比表面积纳米级磷酸盐。称取干燥组分并与足够量的高纯度丙酮混合以产生自由流动的悬浮体, 在密封的聚丙烯广口瓶中使用氧化锆研磨介质将该混合物碾磨 24 小时, 获得均匀和细粉碎的前体悬浮体。将该悬浮体充分干燥并然后在管式炉内在流动氩气 (5.0 级) 下首先于 350°C 下热处理 10 小时并然后在 600°C 下加热处理 20 小时。在热处理之后, 使用 BET 法测量比表面积并发现为 38.6m²/g, 其等效球形颗粒直径经计算为 43.2nm, 假定晶体密度为 3.6g/cm³。通过燃烧法分析碳含量并发现其低于 3 重量%, 从而测得的表面积可主要归因于纳米级磷酸盐相。对于通过该方法制得的粉末, 例如图 1 和 2 中的透射电子显微镜成像显示, 观测到的平均颗粒直径接近于由 BET 比表面积计算出的等效球形颗粒尺寸。

[0114] 将烧制的粉末构成具有下面组成的电极:

纳米级锂铁磷酸盐粉末	3.95g
Super P 碳	0.50g
Kynar 2801 粘合剂	0.55g
γ -丁内酯 (溶剂)	28.5g

并混合以产生自由流动的悬浮体, 然后以均匀层浇注到铝箔上。在真空中于 100-110°C 下干燥该涂层, 之后测得其具有约 100 微米的厚度, 并酌情将其冲裁成直径为 1-2cm 的圆片以适合于 Swagelok 或钮扣电池。将电极涂层组装入使用 Swagelok 或钮扣电池部件的锂半电池内, 使用微孔聚合物分隔体、作为负电极的锂箔 (总锂含量是正电极的理论贮存容量的至少 10 倍) 和包含 LiPF_6 作为锂盐的常规非水性锂离子电池电解质。图 18 显示了由 Swagelok 电池测得的纳米级锂铁磷酸盐的比容量。该纳米级材料在高的充电和放电倍率下提供高容量的能力是显著的。如图 16 中所示, 这里使用放电容量保持率来描述在特定 C- 倍率下

于 2.0-3.8V 的电压范围内测得的容量相比于在 C/5 倍率下于相同电压范围内观测到的容量的百分比。在 1.8C 倍率下,容量保持率为 95.9%;在 4.4C 倍率下,保持率为 92.1%;在 9C 倍率下,保持率为 88.1%;在 18C 倍率下,其为 82.6%;在 31C 倍率下,其为 75.6%;和在 44C 倍率下,其为 69.1%。电池材料领域的技术人员将认识到这些保持率是与常规离子贮存材料相比的特别高的容量保持率值。该样品在第一次充电循环期间测得的容量比在第一次放电循环期间的容量小约 6.6%,这显示制得的材料的非化学计量性 x 为约 6.6%。实施例 2

[0115] 合成具有总组成 $\text{Li}_{0.99}\text{FePO}_4$ 的纳米级离子贮存材料并依照实施例 1 中所述方法进行测试,不同之处在于使批量较大并且使用不同的起始材料来源。使用下面比例的起始材料制得组合物:

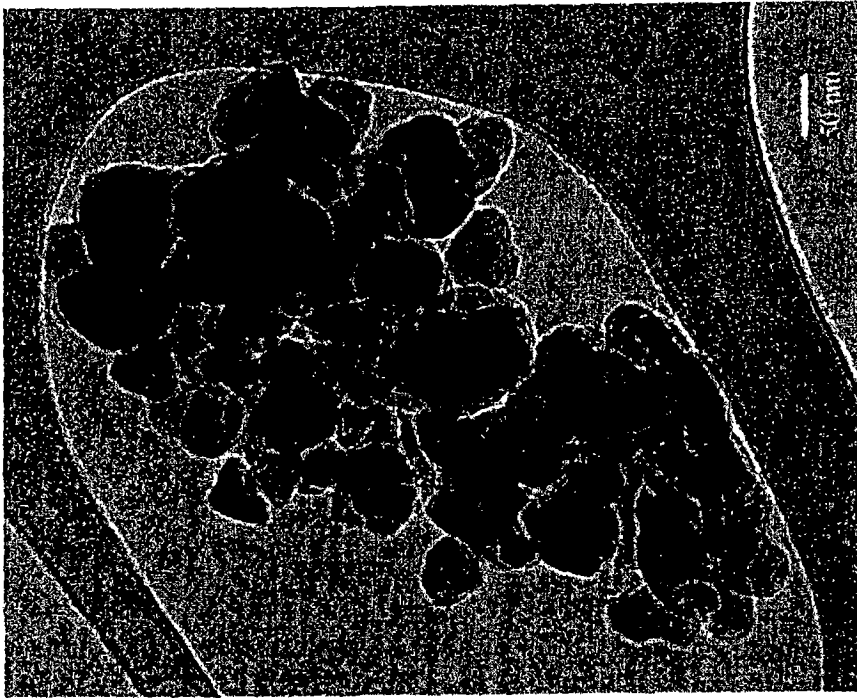
Li_2CO_3 (SQM)	7.4337g
草酸铁 (II) (Elementis)	36.2696g
磷酸铵 (Heico)	22.5541g

[0116] 使用较大的密封聚丙烯容器并使用钢研磨介质研磨起始材料 72 小时。在 99.999% 纯度的氮气中进行干燥粉末的烧制,且最终烧制条件为 700°C 持续 5 小时。BET 法测得该粉末具有 $45.4\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积,对应于 36.7nm 的等效球形颗粒直径。燃烧分析显示其具有约 3 重量%的残留碳浓度。图 5 显示了如实施例 1 中的电极和使用 Swagelok 部件构造的锂半电池得到的测试结果。可看出第一次充电容量比第一次放电容量低 11.5%,均在约 C/5 倍率下测得,显示样品的初始非化学计量性可为约 11.5%。在较高的 C- 倍率下,观测到杰出的容量保持率。对于所测试的三种电池,在 5C 倍率下,容量保持率为约 95%,在 10C 倍率下,容量保持率为约 90%,且在 20C 倍率下,容量保持率为 66-72%。实施例 3

[0117] 合成具有总组成 LiFePO_4 和 $\text{Li}_{0.95}\text{FePO}_4$ 的纳米级离子贮存材料并依照实施例 2 中所述方法进行测试,调节碳酸锂的质量以便获得规定的总组成。BET 法测得 LiFePO_4 和 $\text{Li}_{0.95}\text{FePO}_4$ 粉末分别具有 $39.78\text{m}^2/\text{g}$ 和 $46.2\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积,分别对应于 41.9nm 和 36.1nm 的等效球形颗粒直径。燃烧分析显示这两种粉末分别具有 2.3 重量%和 3 重量%的残留碳浓度。图 7 和 8 显示这两种样品与商购自 Aldrich Chemical Company 的碳涂覆 LiFePO_4 相比的 C/50 充电和放电曲线,所述碳涂覆 LiFePO_4 具有几微米的平均颗粒尺寸和显著较差的倍率性能。由于这些材料的非常高的倍率性能,见图 19,这些低倍率充电/放电曲线显示了电池的近平衡电压。由这些曲线可以看出,在连续充电和放电期间,获得 x 为至少约 15% 且 y 为至少约 10% 的锂非化学计量性。图 12-14 显示了先前所述的纳米级 $\text{Li}_{0.95}\text{FePO}_4$ 样品的 PITT 测量。在单步放电至比 OCV 高 5mV 的电压期间,测得 4.5% 的总放电容量,该总放电容量在 C/50 倍率下测得为 160mAh/g (3.8V-2V),显示在动态放电状态期间可获得大于约 4.5% 的非化学计量性 y 。在单步充电至比 OCV 低 5mV 的电压期间,测得 10.5% 的总充电容量 (2.9V-3.8V),显示在动态充电状态下存在大于约 10.5% 的非化学计量性 x 。通过对比,对于来自 Aldrich Chemical 的对比样品,由在高于或低于 OCV 5mV 下的容量测得的 y 和 x 值分别仅为 0.7% 和 1.2%。图 16 及表 1 和 2 显示了先前所述纳米级 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 样品的 X-射线粉末衍射测量。由该样品的 Rietveld 修正,确定微晶尺寸为约 28nm,这与计算出的等效球形颗粒尺寸接近,并且显示样品的高表面积是由锂铁磷酸盐的纳米级微晶引起而不是由高表面积杂质和添加剂相引起。图 19 显示了如实施例 2 中使用 Swagelok 部件构建的三个锂半电池的测试结果。实施例 4

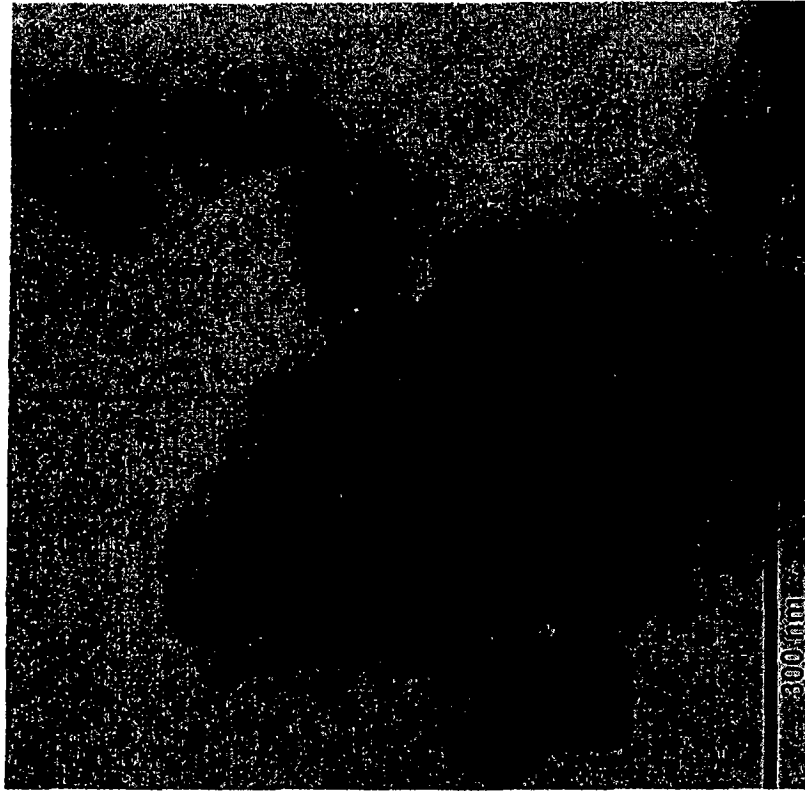
[0118] 在该预测实施例中,使用纳米级离子贮存材料例如实施例 1 和 3 中的那些材料(它们在宽的 C- 倍率范围内的电化学性能已被很好地表征)的正电极用于构造卷绕圆柱形锂离子电池。使用高倍率石墨阳极,例如使用平均直径为几微米的石墨化中间相碳微球(MCMB, Osaka Gas Co.)的阳极。当原型电池中单个电极的密度、厚度和性能如同本案中那样为已知时,可以由电池组件的体积和质量模拟这样的电池的性能,该性能包括各种 C- 倍率下的充电容量和能量。从 3.8V 下的充分充电状态开始,并放电至 2.0V 的电压下限,即对于 100% 的放电深度,该模型显示这样的电池可在至少约 100Wh/kg (205Wh/L) 的比能下表现出至少约 500W/kg (1000W/L) 的比功率,在至少约 95Wh/kg (190Wh/L) 的比能下表现出至少约 950W/kg (2000W/L) 的比功率,在至少约 90Wh/kg (180Wh/L) 的比能下表现出至少约 1300W/kg (2500W/L) 的比功率,和在至少约 85Wh/kg (175Wh/L) 的比能下表现出至少约 1600W/kg (3200W/L) 的比功率。应理解,对于较浅的放电深度,比功率和功率密度可显著高于这些值。

[0119] 通过阅读本公开,本领域的技术人员清楚,能够以不同于上文具体公开的那些形式以外的形式实施本发明。因此上文所述的具体实施方案被认为是说明性的而非限制性的。本发明的范围在所附权利要求书中给出,而不局限于前述说明书中包含的实施例。



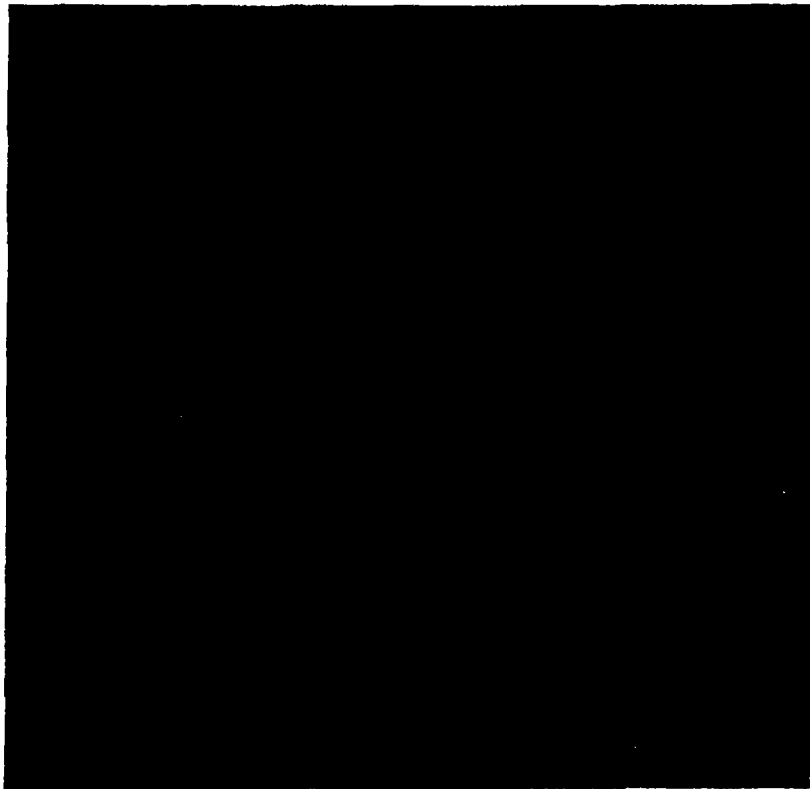
纳米级锂铁磷酸盐离子贮存材料

图1



明场像

图 2B



暗场像

图 2A

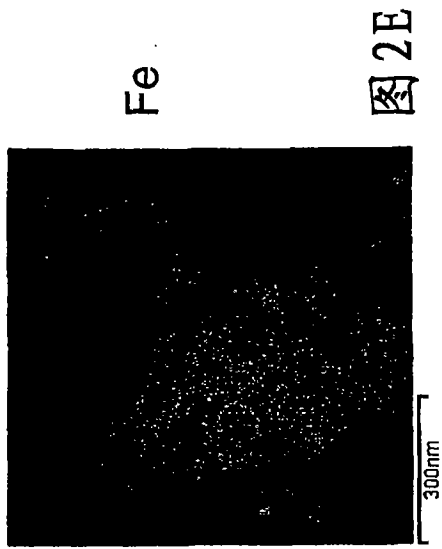


图 2E

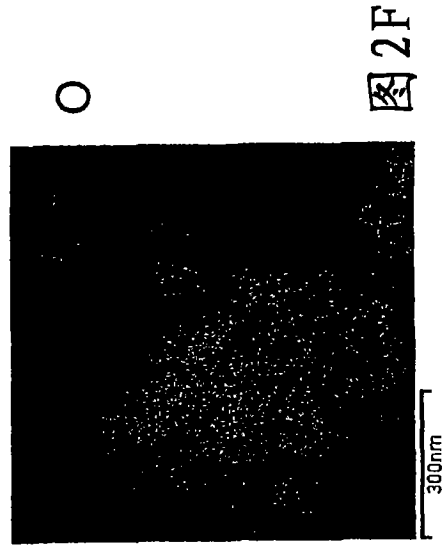


图 2F

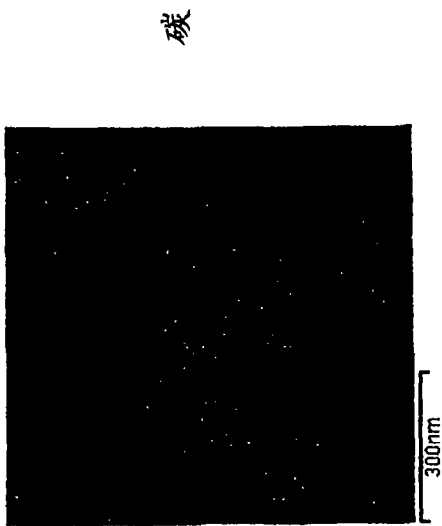


图 2C

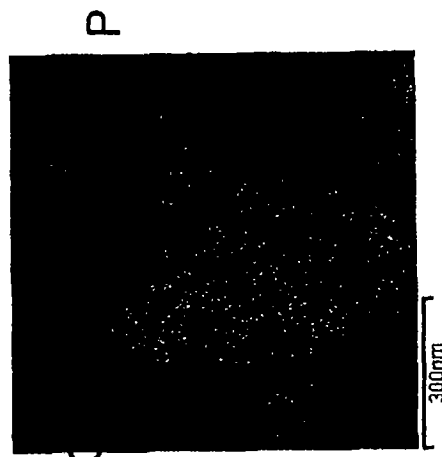


图 2D

碳

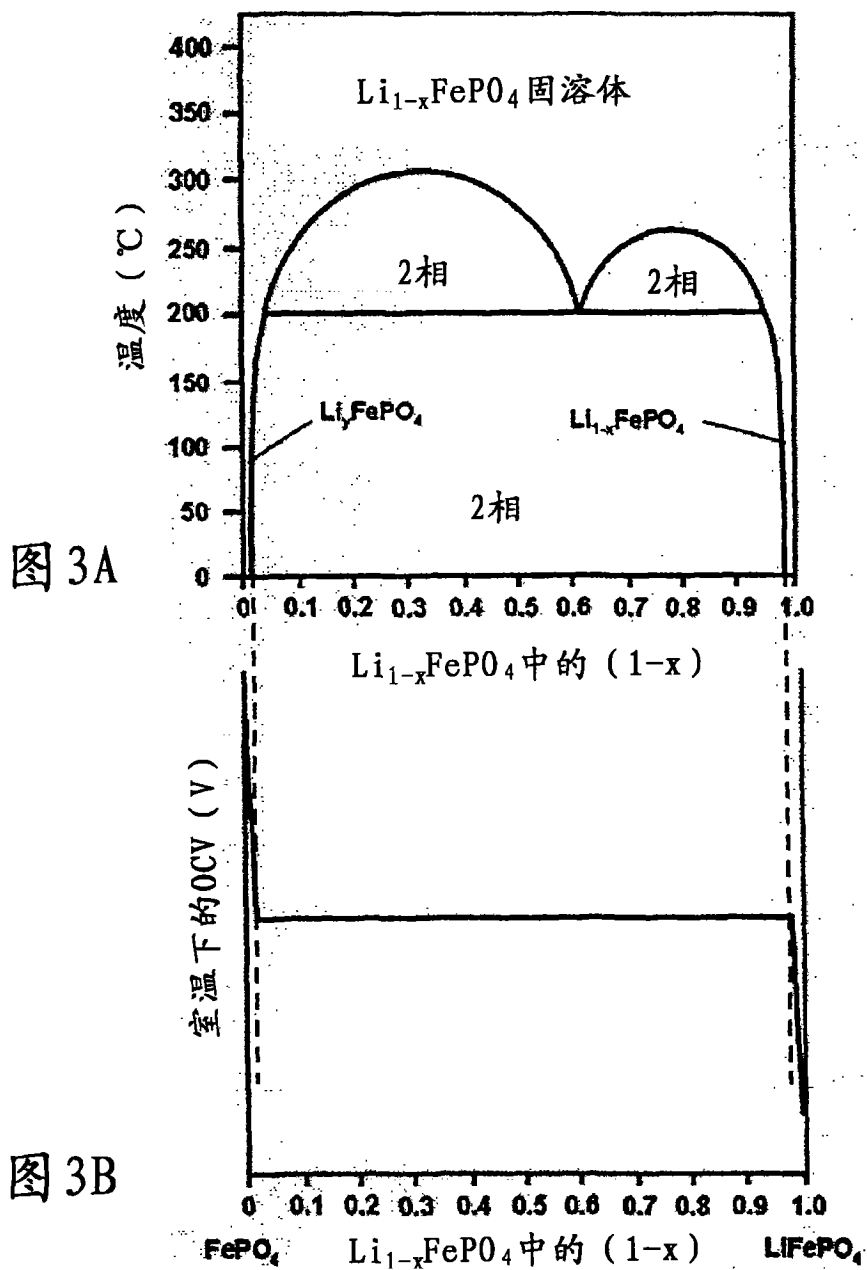
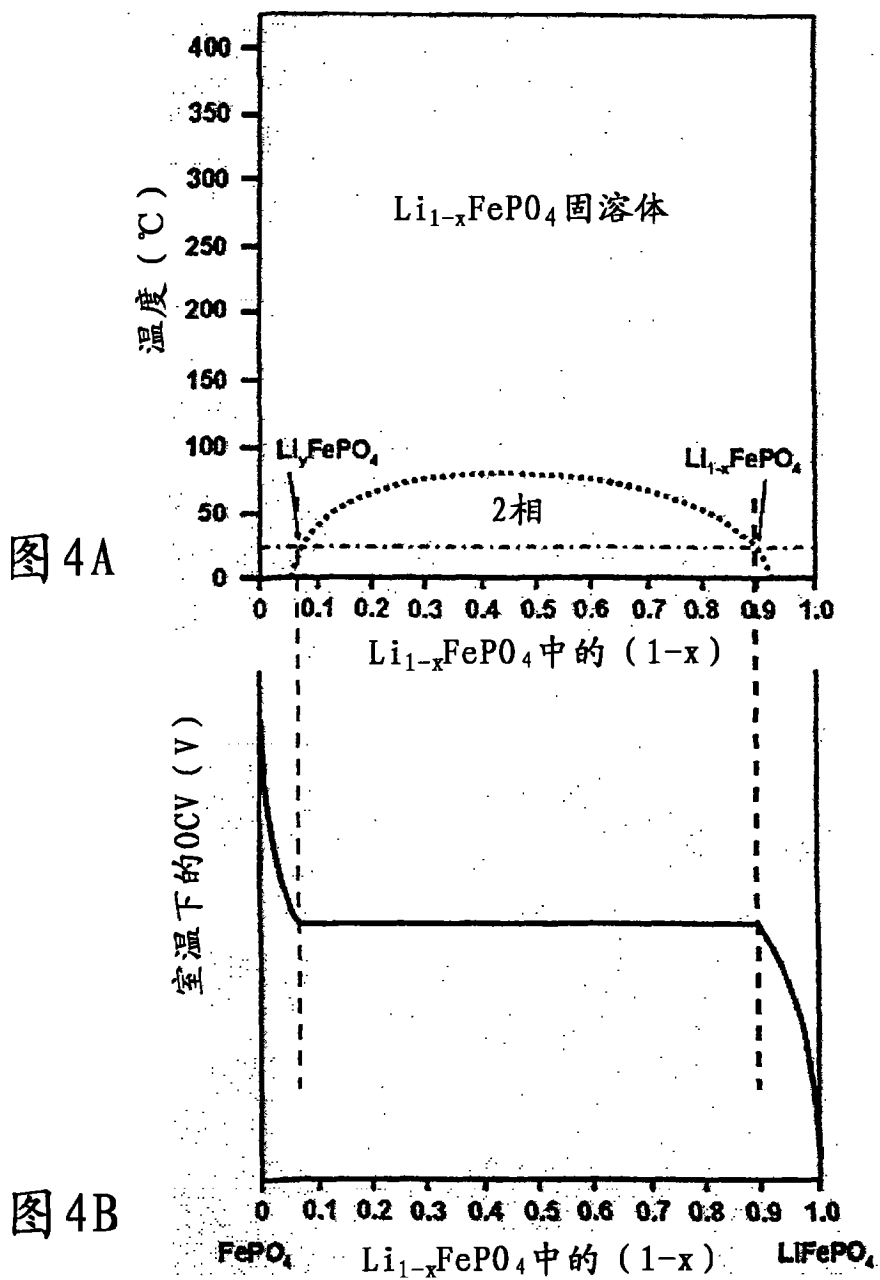


图 3A

图 3B



纳米级 $\text{Li}_{0.99}\text{FePO}_4$
Swagelok电池测试, 由相同电极涂层制成的3个电池
(除标注处外显示的是放电容量)

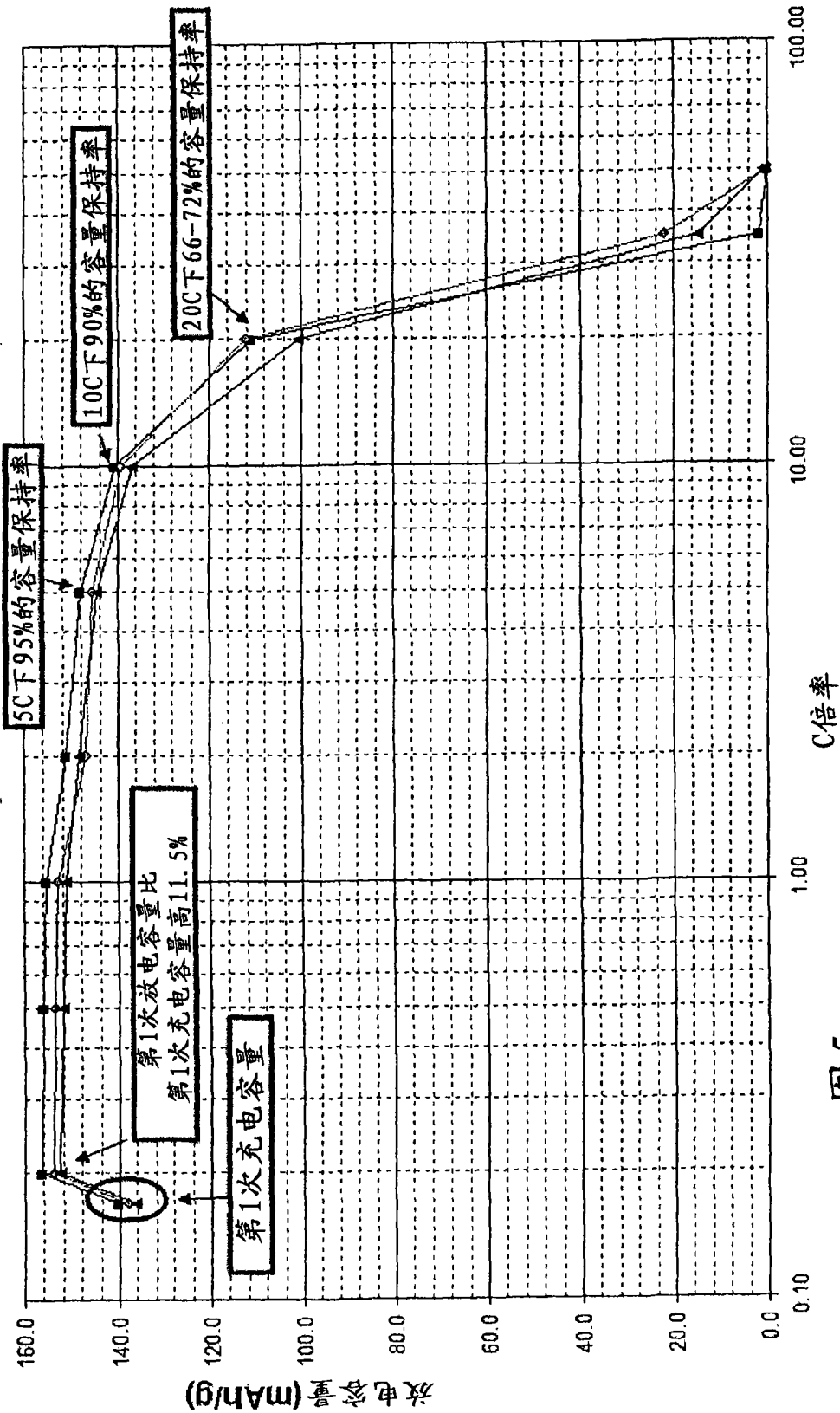


图5

比较例 (由相同电极制成的3个Swagelok电池)
(除标注处外显示的是放电容量)

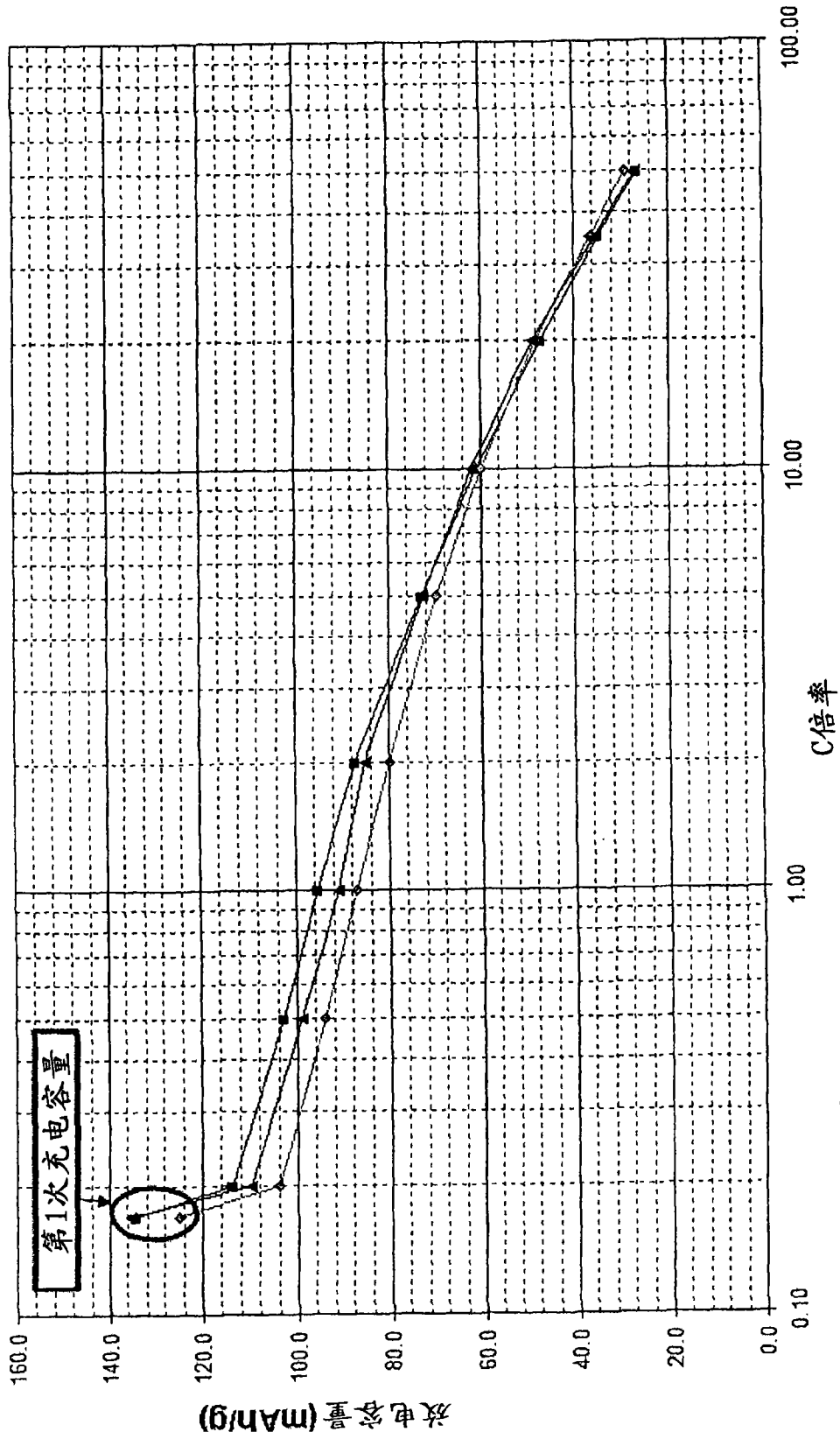


图6

常规和纳米级锂铁磷酸盐的对比: C/50, 第二次充电

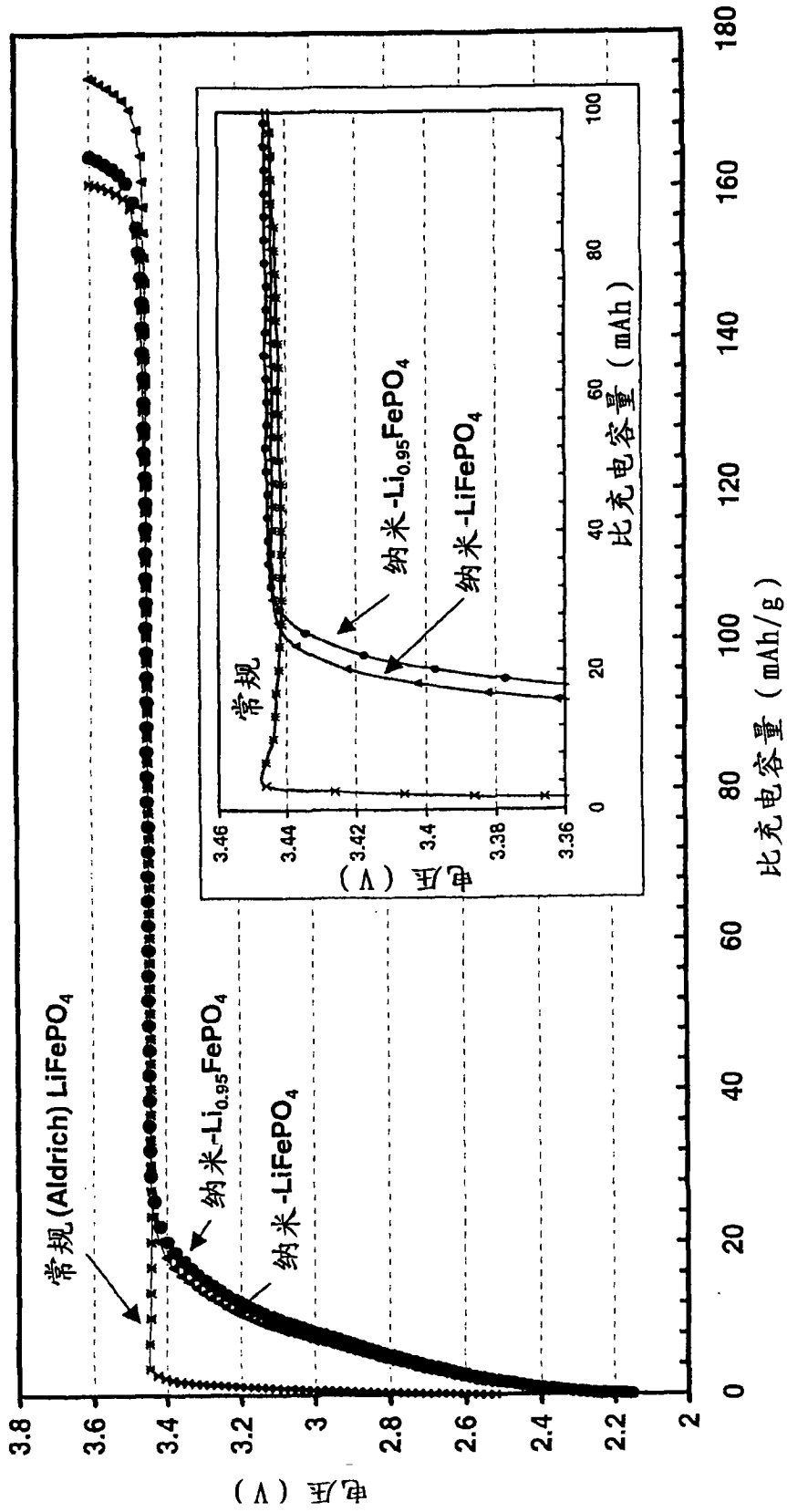


图7

常规和纳米级锂铁磷酸盐的对比: C/50, 第二次放电

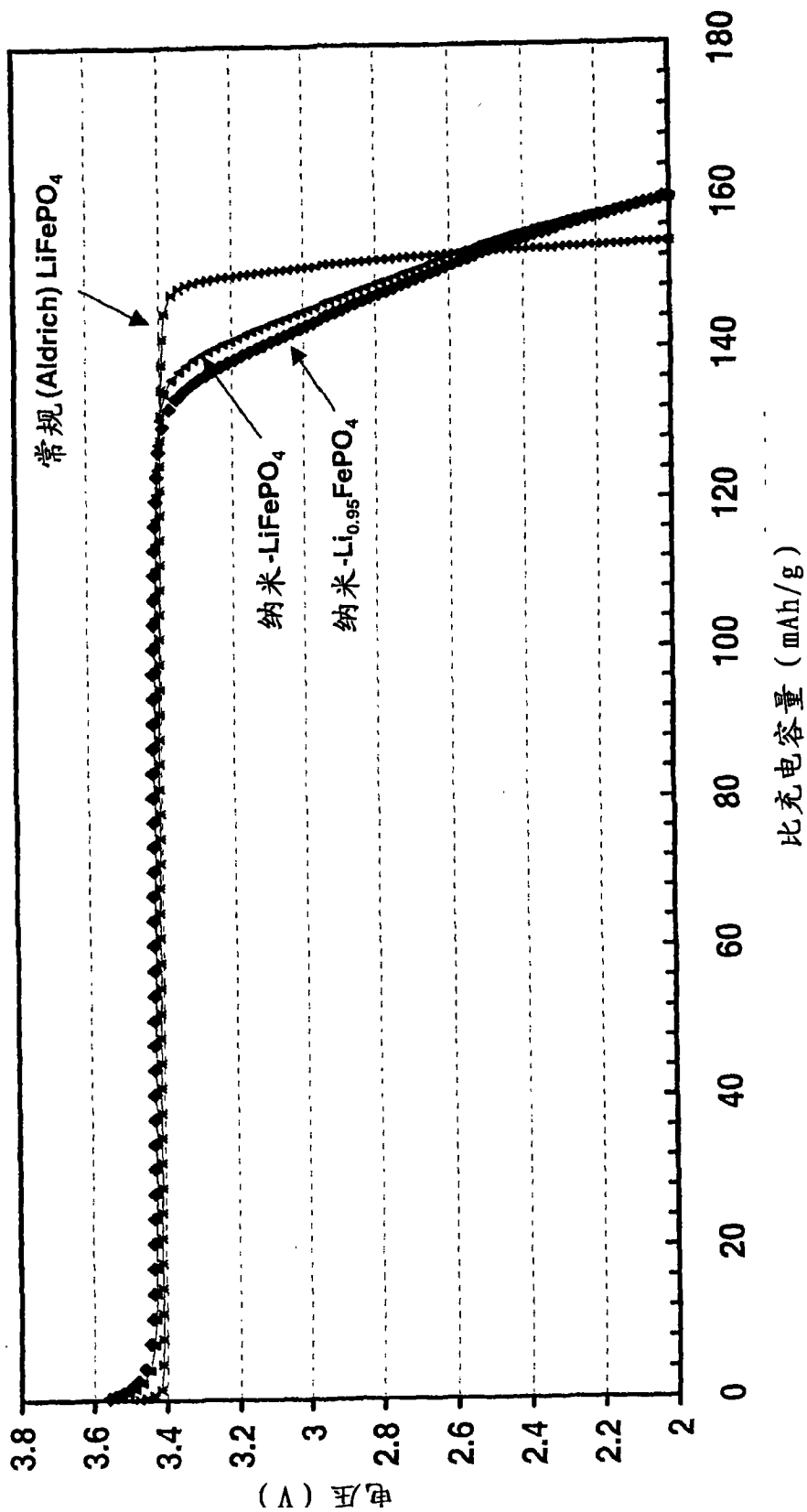


图 8

Aldrich, 第二次充电, 以10mV阶跃至C/50的PIT

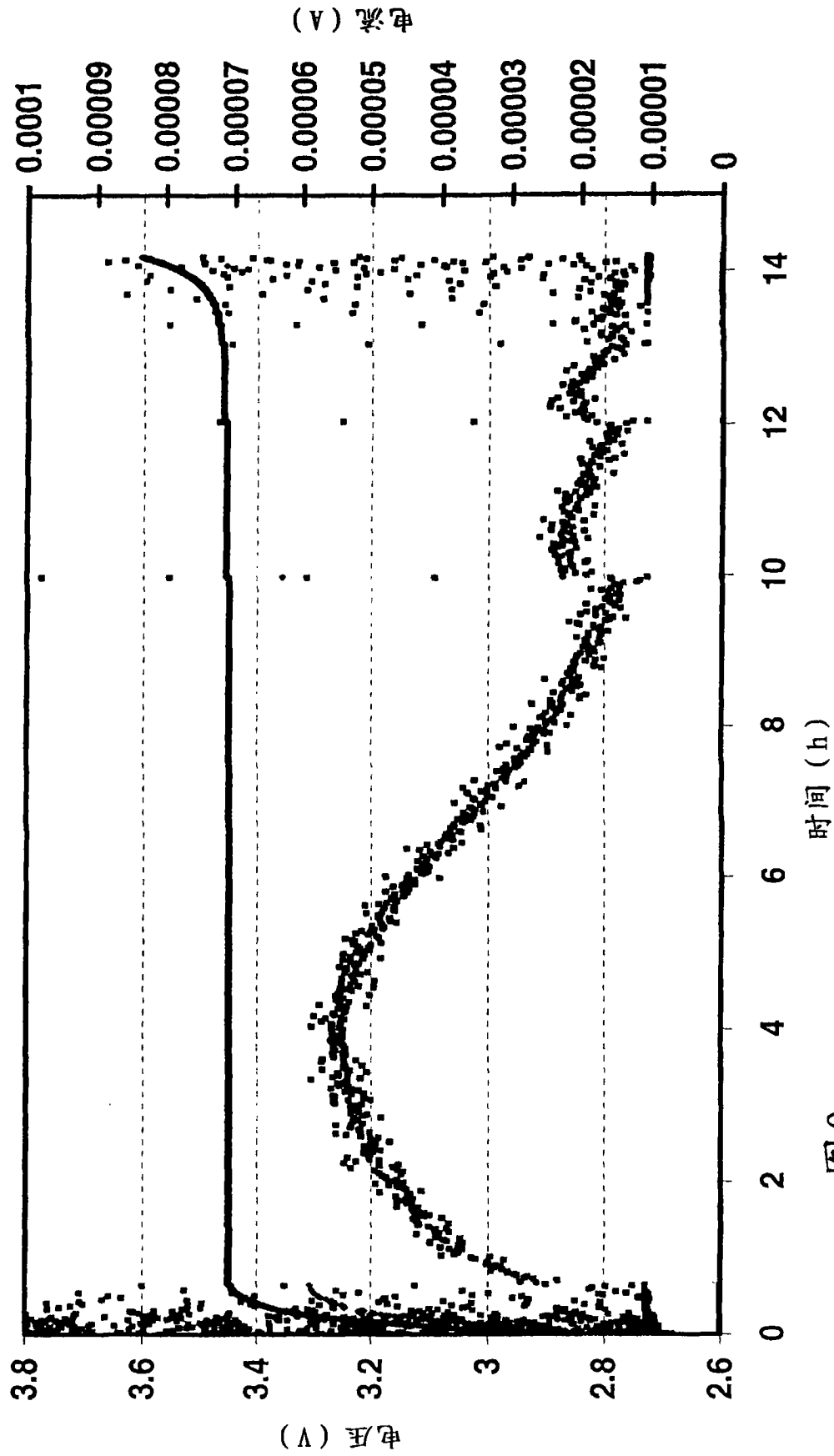


图9

Aldrich, 第二次充电, 以10mV阶跃至C/50的PIT

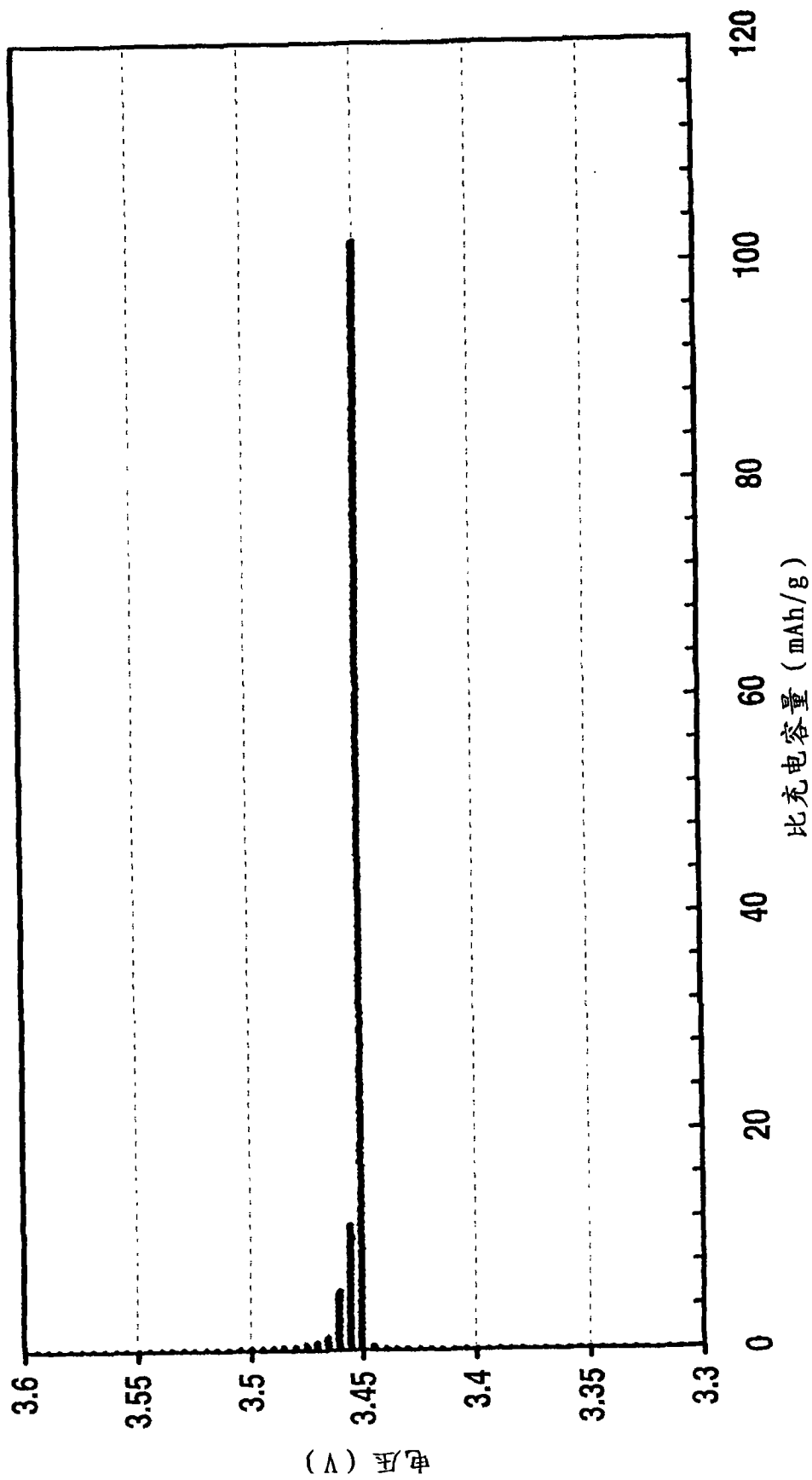


图10

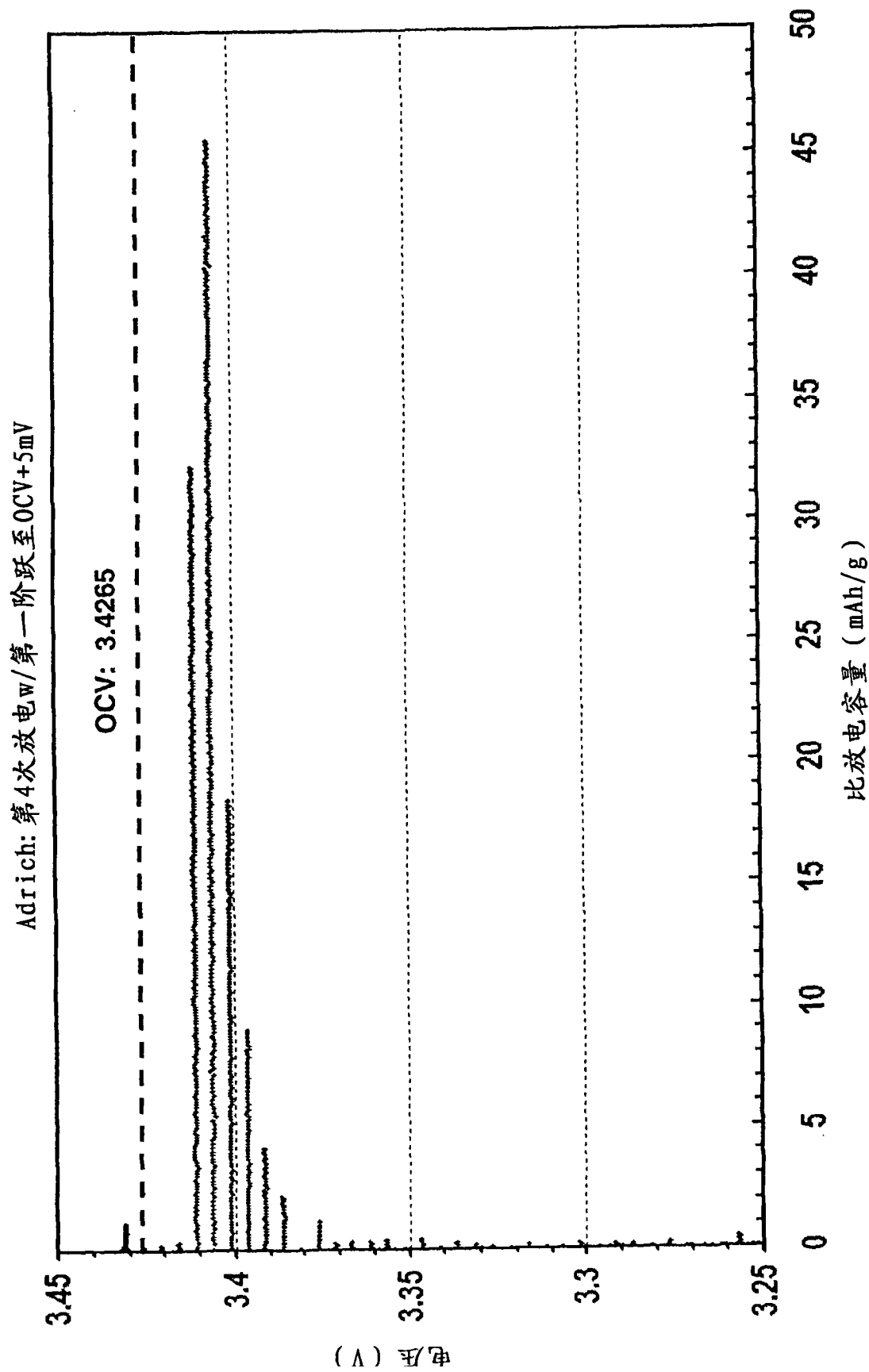


图11

纳米 $\text{Li}_{0.95}\text{FePO}_4$, 第2次充电, 以10mV阶跃至C/50的PIT

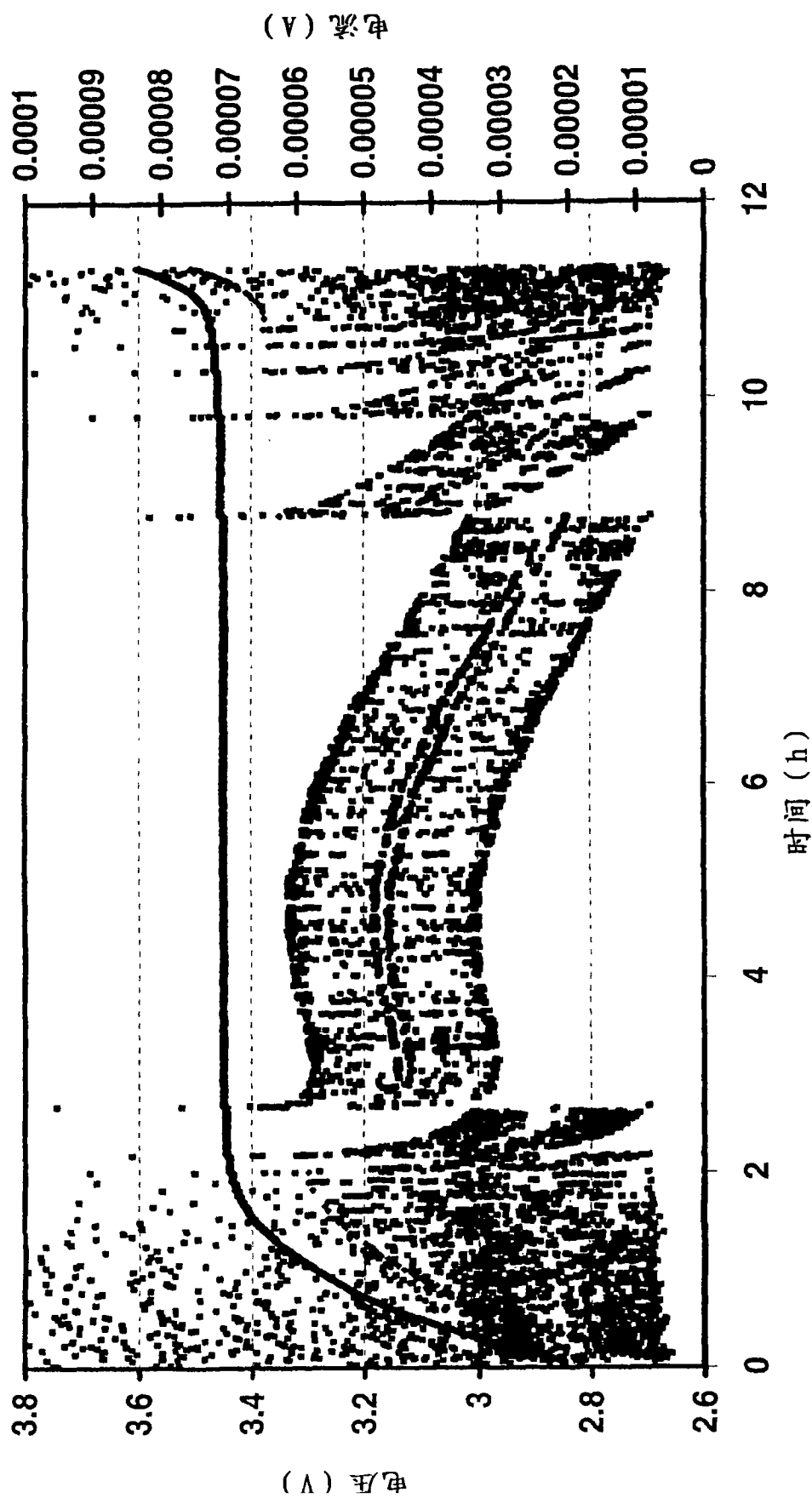
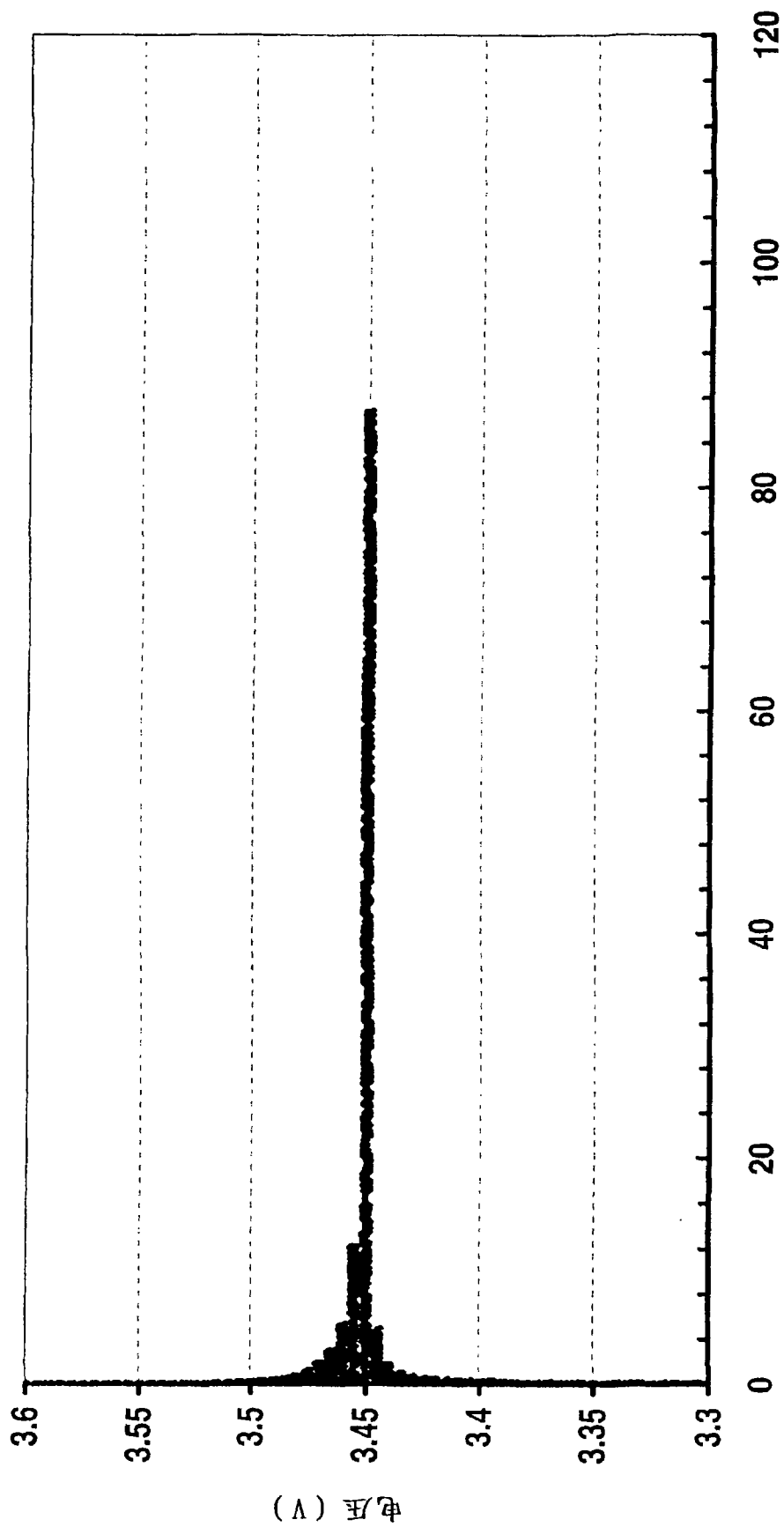


图12

纳米 $\text{Li}_{0.95}\text{FePO}_4$, 第2次充电, 以10mV阶跃至C/50的PIT



比充电容量 (mAh/g)

图13

纳米 $\text{Li}_{0.95}\text{FePO}_4$, 第4次放电 w /第一阶跃至 $0\text{CV}+5\text{mV}$

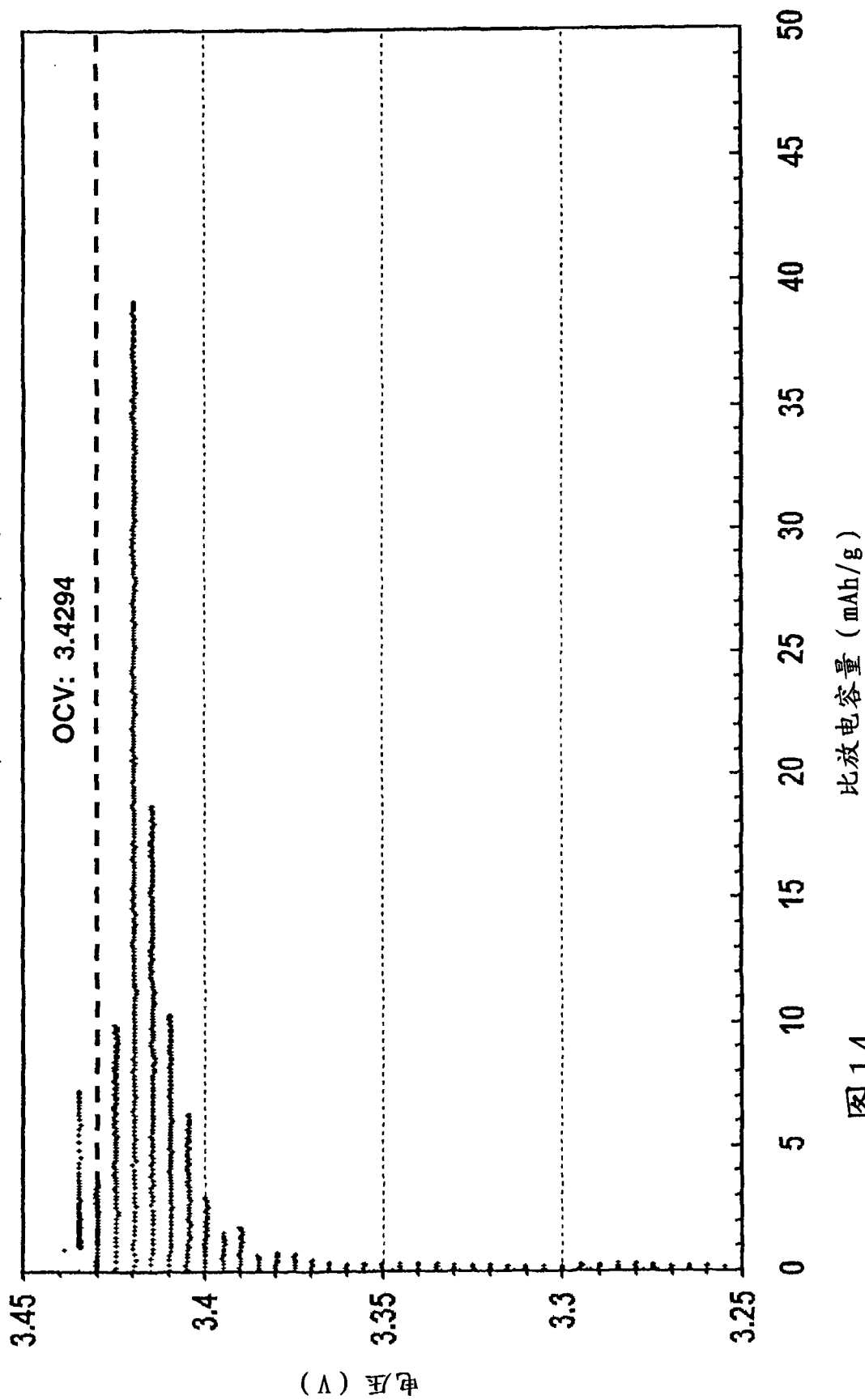
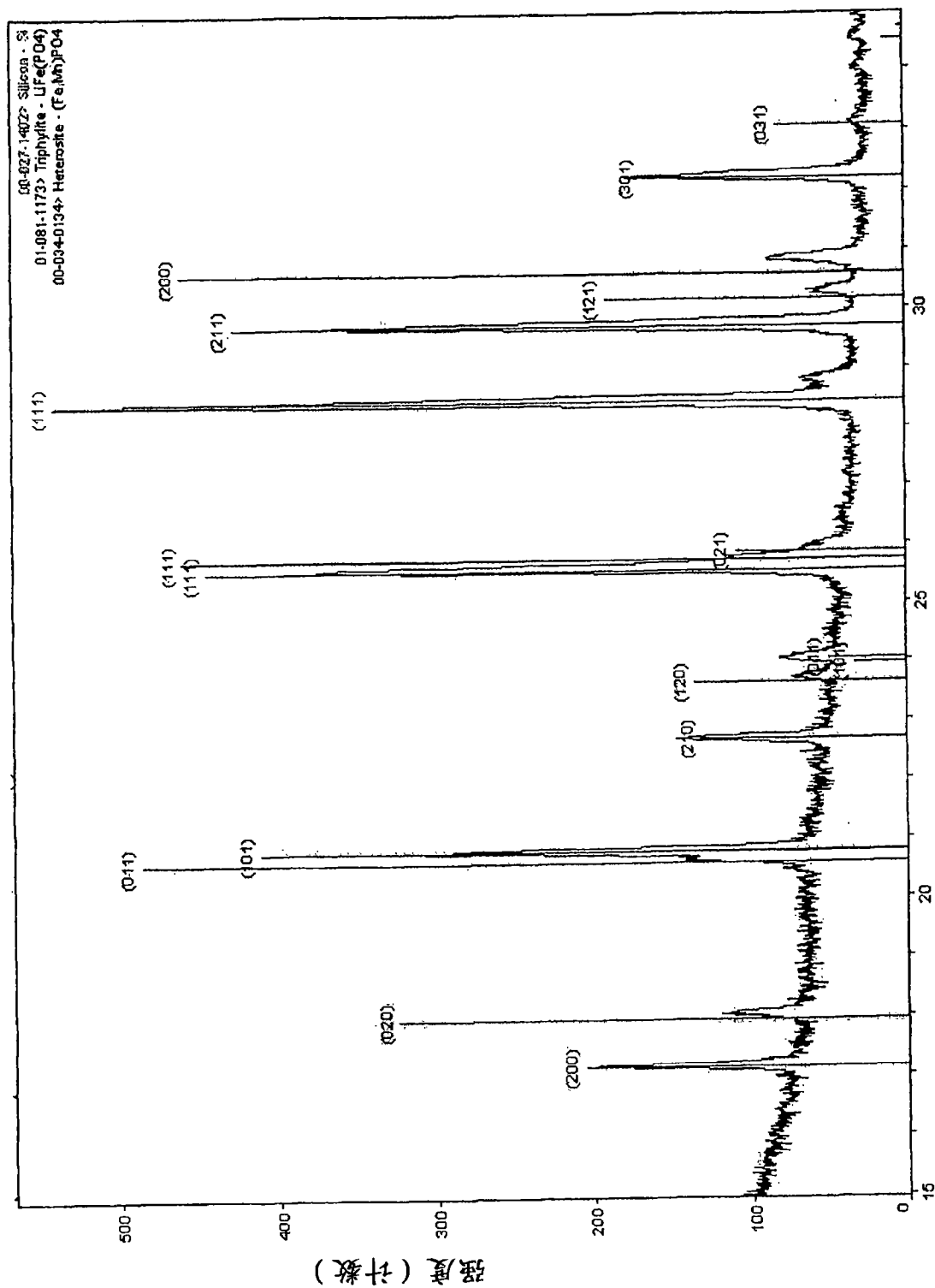


图14

Aldrich 50% SOC



θ (度)

图15

纳米级 LiFePO_4 , 67% SOC

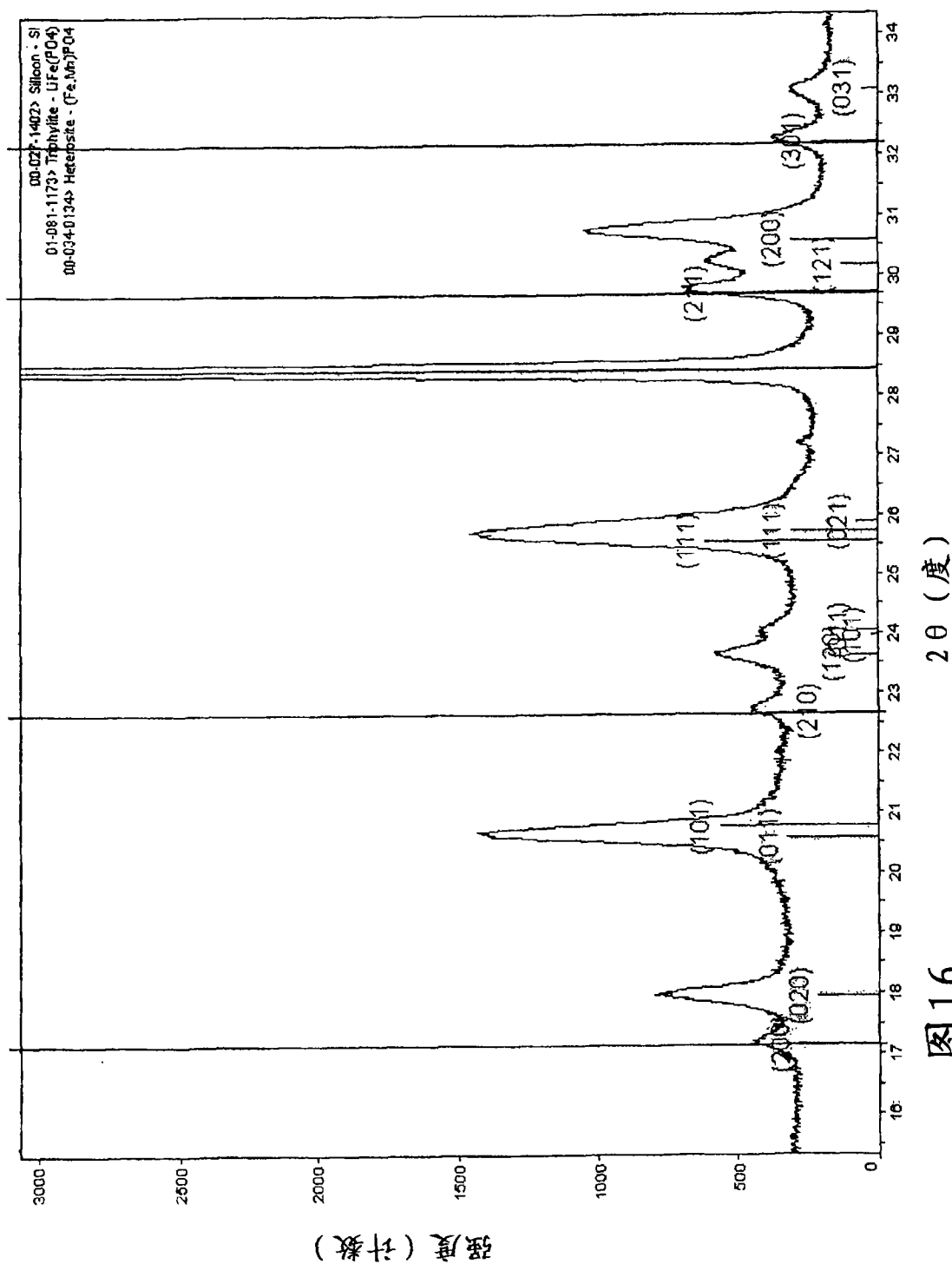


图16

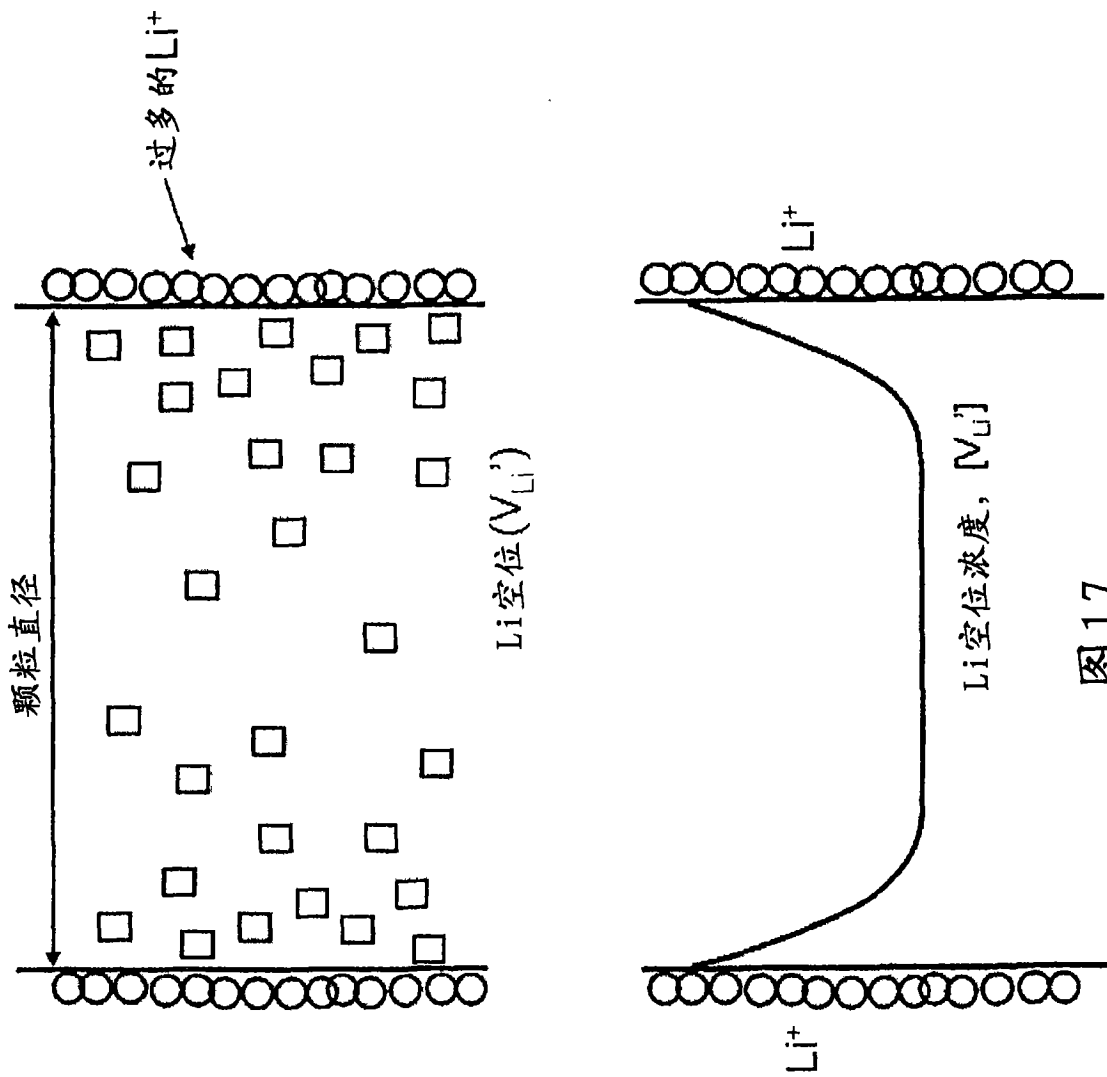


图17

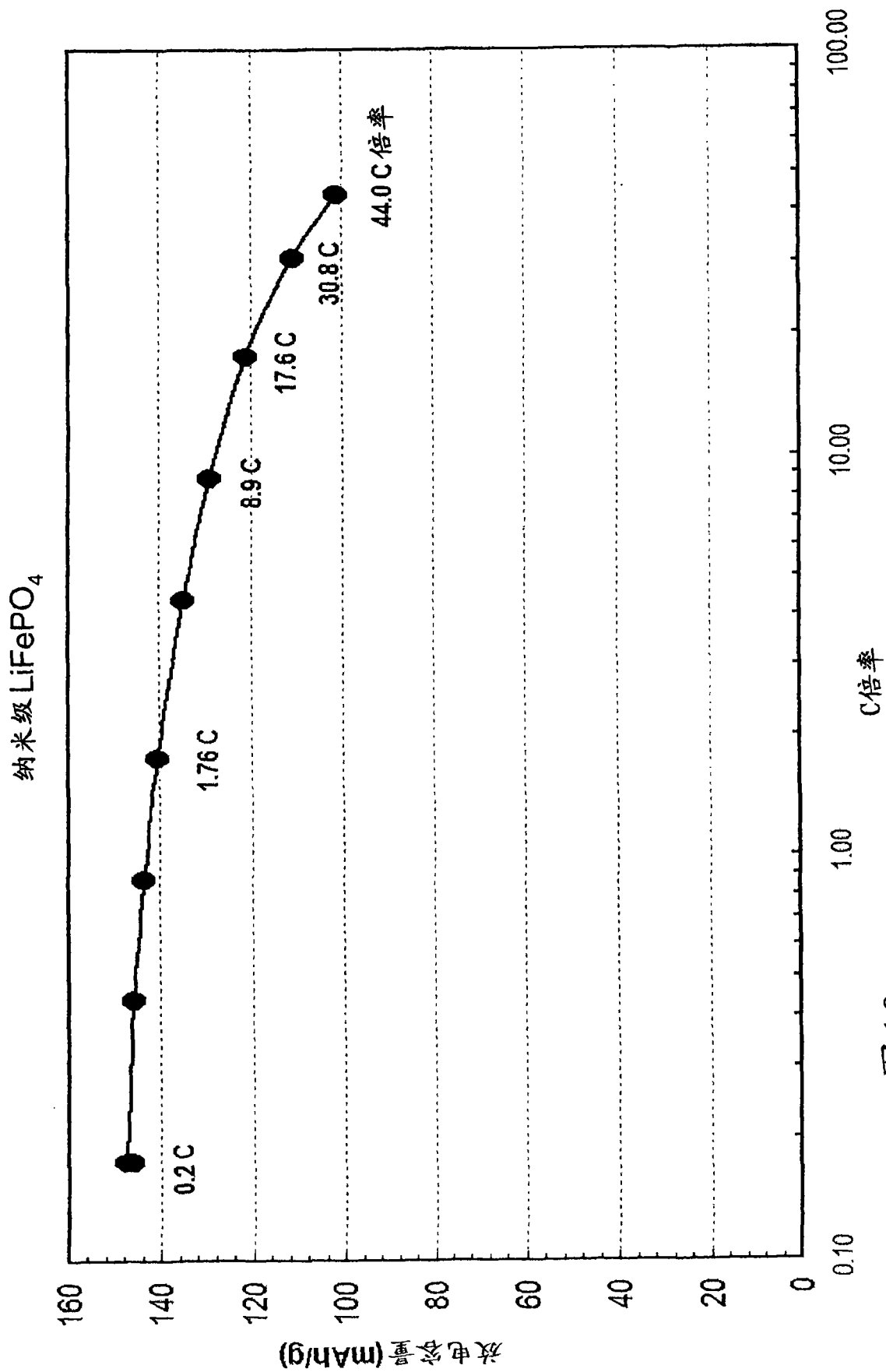


图 18

纳米级Li_{0.95}FePO₄, 3个Swagelok电池的测试

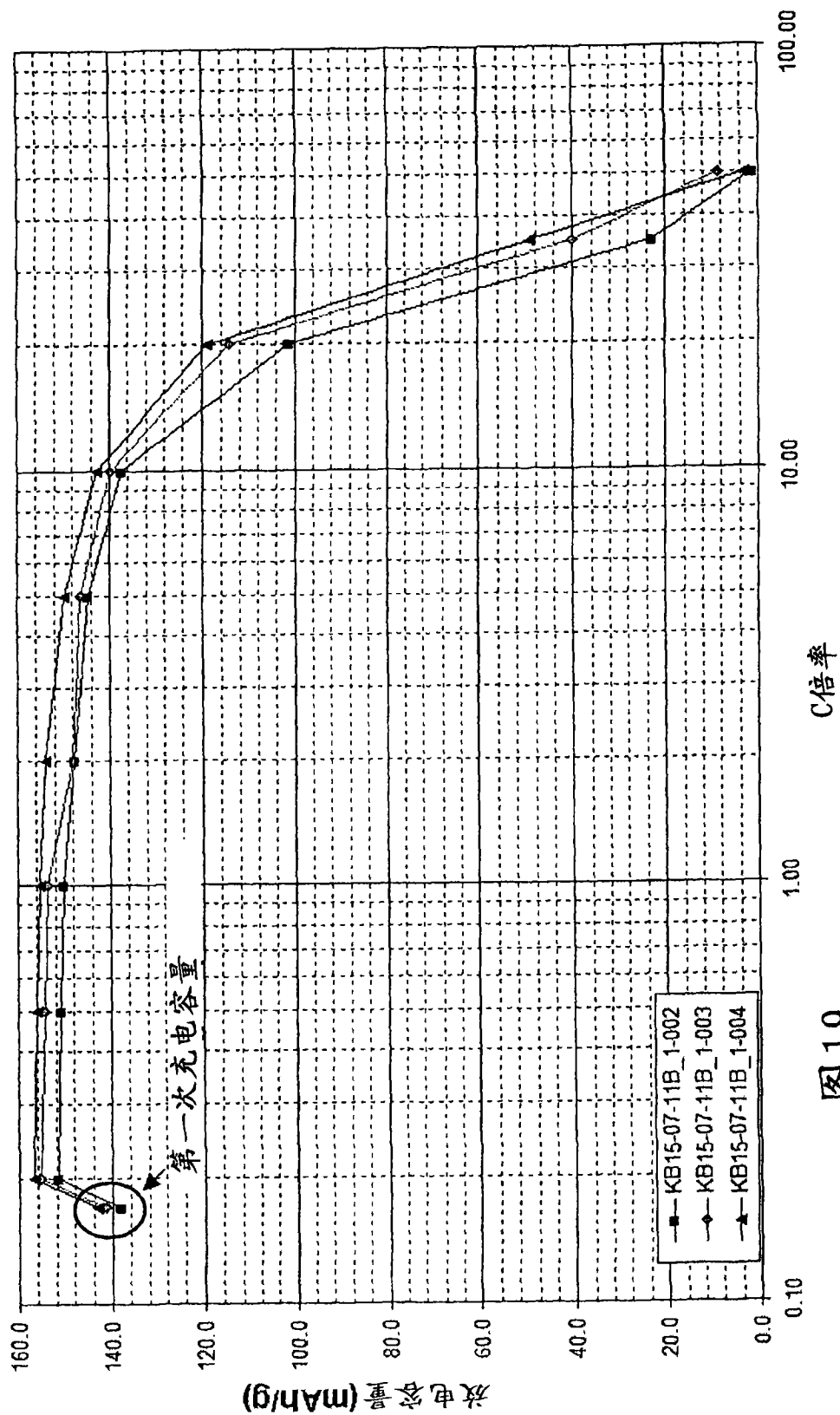


图19