



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107925080 B

(45) 授权公告日 2021. 11. 05

(21) 申请号 201680049173.X

(22) 申请日 2016.08.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107925080 A

(43) 申请公布日 2018.04.17

(30) 优先权数据
15194519.3 2015.11.13 EP
62/210,377 2015.08.26 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.02.24

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/048553 2016.08.25

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/035303 EN 2017.03.02

(73) 专利权人 麻省理工学院
地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 赫布兰德·塞德 李镇赫 徐东和

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 蔡胜有 苏虹

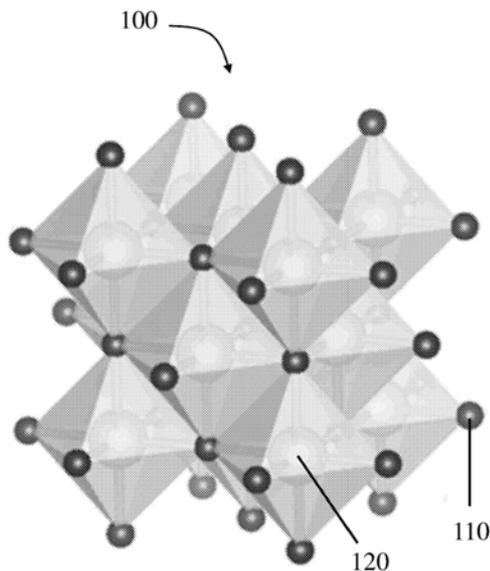
(51) Int.Cl.
H01M 4/525 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/48 (2006.01)
H01M 4/485 (2006.01)
H01M 4/52 (2006.01)
H01M 4/58 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2011240913 A1, 2011.10.06
US 2003206852 A1, 2003.11.06
EP 1189296 A2, 2002.03.20
CN 103636049 A, 2014.03.12
CN 103069623 A, 2013.04.24
CN 104685679 A, 2015.06.03
Lianqi Zhang et al..Synthesis and electrochemistry of cubic rocksalt Li-Ni-Ti-O compounds in the phase diagram of LiNiO₂-LiTiO₂-Li[Li_{1/3}Ti_{2/3}]O₂.《Journal of Power Sources》.2008,
审查员 郭彦焦

权利要求书1页 说明书14页 附图15页

(54) 发明名称
用于可再充电锂电池和其他应用的阳离子无序的氧化物

(57) 摘要
描述了涉及阳离子无序的锂金属氧化物化合物、其制造方法和用途的实施方案。在一个实施方案中,阳离子无序的锂金属氧化物包含a大于1的Li_aM_bM'_cO₂。M包含至少一种具有第一氧化态n和大于n的氧化态n'的氧化还原活性物质,并且M被选择为使得具有式LiMO₂的锂-M氧化物形成阳离子无序的岩盐结构。M'包含至少一种具有大于n的氧化态y的电荷补偿物质。



1. 一种具有通式 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 的锂金属氧化物,所述锂金属氧化物包含 LiMO_2 和 $\text{Li}_d\text{M}'_e\text{O}_2$,所述锂金属氧化物具有阳离子无序的岩盐结构,其中M包含选自以下的金属物质中的一种或更多种:Ti、V、Cr、Ni、Co、Fe、Mn、Zr、Sb和Mo,M被选择为使得 LiMO_2 形成阳离子无序的岩盐结构,M具有第一平均氧化度n,其中M'包含选自以下的金属物质中的一种或更多种:Ti、Cr、Mn、Zr、Mo、Sn、Sb和W,并且M'具有大于或等于n的第二平均氧化度y,其中 $4 \leq y \leq 6$,以及其中 $1 < a \leq 1.4$, $a+b+c=2$, $d+e=2$, $d+(e \cdot y)=4$, $a+(b \cdot n)+(c \cdot y)=4$, $1.3 \leq d \leq 1.7$,且 $0.2 \leq b < 1$ 。

2. 根据权利要求1所述的锂金属氧化物,其中所述无序 LiMO_2 岩盐结构富含 $\text{Li}_d\text{M}'_e\text{O}_2$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的锂金属氧化物,包含 $\text{Li}_{1+x/100}(\text{NiTi})_{1/2-x/120}\text{Mo}_{x/150}\text{O}_2$,其中 $0 < x \leq 30$ 。

4. 根据权利要求3所述的锂金属氧化物,包含 $\text{Li}_{1+x/100}(\text{NiTi})_{1/2-x/120}\text{Mo}_{x/150}\text{O}_2$,其中x为20。

5. 根据权利要求1或2所述的锂金属氧化物,其中n为2.7至3.3。

6. 根据权利要求5所述的锂金属氧化物,其中n为3。

7. 根据权利要求1或2所述的锂金属氧化物,其中M'为选自Mo和Cr的金属物质中的一种或更多种,其中 $b=(8-5a)/3$, $c=[2(a-1)]/3$, $d=1.6$,且 $e=0.4$ 。

8. 根据权利要求1或2所述的锂金属氧化物,其中M为Ni和Ti以1:1摩尔比的合金和/或M'为Mo且y等于6。

9. 根据权利要求1或2所述的锂金属氧化物,其中使用Cu K α 辐射收集的所述锂金属氧化物的XRD在5度至70度范围内的 2θ (2西塔)下示出一系列归一化强度比 I'_z ,其中 $I'_z=I_z/I(111)$, I_z 为(z)峰的第一强度, $I(111)$ 为(111)峰的第二强度,其中当z指(111)峰时, $I'_z=1$,当z指(022)峰时, $2 < I'_z < 5$,当z指(002)峰时, $4 < I'_z < 10$,其中所述一系列归一化强度比 I'_z 对应于具有Fm-3m空间群的无序岩盐 LiMO_2 结构。

10. 根据权利要求1或2所述的锂金属氧化物,其中所述锂金属氧化物具有大于或等于4埃的晶格参数。

11. 根据权利要求10所述的锂金属氧化物,其中所述锂金属氧化物具有4.13埃至4.15埃的晶格参数。

12. 根据权利要求1或2所述的锂金属氧化物,其中当在室温下以20 mA/g在1.5 V与4.5 V之间充电和放电时,所述锂金属氧化物具有大于109 mAh/g的第一容量。

13. 根据权利要求12所述的锂金属氧化物,其中当在室温下以20 mA/g在1.5 V与4.5 V之间充电和放电时,所述锂金属氧化物具有大于150 mAh/g的第一容量。

14. 根据权利要求1或2所述的锂金属氧化物,其中所述锂金属氧化物呈现单相阳离子无序的岩盐结构。

15. 一种电气装置,包括包含根据权利要求1或2所述的锂金属氧化物的电极。

用于可再充电锂电池和其他应用的阳离子无序的氧化物

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求Ceder等的题为“Cation-Disordered Oxides for Rechargeable Lithium Batteries and Other Applications”的欧洲申请序列号15194519.3的优先权，该申请要求Ceder等的题为“Cation-Disordered Oxides for Rechargeable Lithium Batteries and Other Applications”的美国临时专利申请序列号62/210,377的优先权。本申请还要求所述美国专利序列号 62/210,377的优先权。这些中的每一个均通过引用整体并入本文。

技术领域

[0003] 所公开的实施方案一般地涉及例如用于可再充电锂电池或其他应用的锂金属氧化物。

背景技术

[0004] 本发明的某些方面涉及以通式： $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 为特征的锂金属氧化物，所述锂金属氧化物包含富含 $\text{Li}_x\text{M}'_y\text{O}_2$ 单元的无序岩盐 LiMO_2 结构。

[0005] 随着对高性能锂离子电池的需求不断增加，已经从多种化学空间中寻求具有高能量密度的阴极材料。特别地，氧化物材料因其倾向于提供最高的能量密度而引起了最多的关注。最近，氧化物空间已经取得了进展，将高能量密度阴极材料的搜索空间扩大到阳离子无序的锂过渡金属氧化物（Li-TM氧化物）。

[0006] 这从Komaba等获知，他们发表了其关于基于 Li_3NbO_4 的无序Li过量材料的研究[High-capacity electrode materials for rechargeable lithium batteries: Li_3NbO_4 -based system with cation-disordered rocksalt structure, 发表于PNAS, doi: 10.1073/pnas.1504901112]。尽管Komaba等未具体说明其化合物中各个物质的作用，但在其化合物中Nb似乎具有高价态。此外，他们的材料不允许达到高容量特性，并且还呈现较差优化的性能。

发明内容

[0007] 在一个实施方案中，锂金属氧化物具有通式 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 。锂金属氧化物包含 LiMO_2 和 $\text{Li}_d\text{M}'_e\text{O}_2$ ，并且锂金属氧化物具有阳离子无序的岩盐结构。M包含选自以下的金属物质中的一种或更多种：Ti、V、Cr、Ni、Co、Fe、Mn、Zr、Sb和Mo，并且M被选择为使得 LiMO_2 形成阳离子无序的岩盐结构。M具有第一平均氧化度n。M'包含选自以下的金属物质中的一种或更多种：Ti、Mo、Cr、W和Sb，并且M'具有大于或等于n的第二平均氧化度y。此外，在一些实施方案中， $4 \leq y \leq 6$, $1 < a < 1.4$, $a+b+c=2$, $d+e=2$, $d+(e \cdot y)=4$, $a+(b \cdot n)+(c \cdot y)=4$, $1.3 \leq d \leq 1.7$, 并且 $0.2 \leq b < 1$ 。

[0008] 在另一个实施方案中，锂金属氧化物具有通式 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 。锂金属氧化物包含富含或掺杂有 $\text{Li}_d\text{M}'_e\text{O}_2$ 的无序 LiMO_2 岩盐结构，并且锂金属氧化物具有阳离子无序的岩盐结构。M

包含选自以下的金属物质中的一种或更多种:Ti、V、Cr、Ni、Co、Fe、Mn、Zr、Sb和Mo,并且M被选择为使得 LiMO_2 形成阳离子无序的岩盐结构。M具有第一平均氧化度n。M'包含选自以下的金属物质中的一种或更多种:Ti、Cr、Mn、Zr、Mo、Sn、Sb和W,并且M'具有大于或等于n的第二平均氧化度y。此外, $4 \leq y \leq 6$, $1 < a < 1.4$, $a+b+c=2$, $d+e=2$, $d+(e \cdot y)=4$, $a+(b \cdot n)+(c \cdot y)=4$, $1.3 \leq d \leq 1.7$, 并且 $0.2 \leq b < 1$ 。

[0009] 在又一个实施方案中,锂金属氧化物包含具有阳离子无序的岩盐结构的 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 。M包含至少一种具有第一氧化态n和大于(>n)的第二氧化态n'的氧化还原活性金属物质,M'包含至少一种具有氧化态y的电荷补偿金属物质。在一些情况下,y可大于或等于n。a值大于1,并且b和c大于或等于0。此外,在一些情况下,M被选择为使得具有式 LiMO_2 的锂-M氧化物形成阳离子无序的岩盐结构。

[0010] 在另一个实施方案中,锂金属氧化物包含 $\text{Li}_{1+x/100}(\text{NiTi})_{1/2-x/120}\text{Mo}_{x/150}\text{O}_2$, 其中 $0 < x \leq 30$ 。

[0011] 应当理解,前述概念和以下讨论的附加概念可以以任何合适的组合来布置,因为本公开内容在此方面不受限制。此外,当结合附图考虑时,本公开内容的其他优点和新特征将根据以下各种非限制性实施方案的详细描述而变得显见。

附图说明

[0012] 附图无意于按比例绘制。在附图中,在各个图中示出的每个相同或几乎相同的部件可由相同的附图标记来表示。为清楚起见,可能并未在每个附图中标记出每个部件。在附图中:

[0013] 图1是阳离子无序的岩盐型晶体结构的示意图;

[0014] 图2示出了 $\text{Li}_{1+x/100}(\text{NiTi})_{1/2-x/120}\text{Mo}_{x/150}\text{O}_2$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$) 化合物的X射线衍射图谱的图;

[0015] 图3是LNT0的SEM显微照片;

[0016] 图4是LNTM05的SEM显微照片;

[0017] 图5是LNTM010的SEM显微照片;

[0018] 图6是LNTM015的SEM显微照片;

[0019] 图7是LNTM020的SEM显微照片;

[0020] 图8是高能球磨后的LNTM020的SEM显微照片;

[0021] 图9是LNT0、LNTM05、LNTM010、LNTM015和LNTM020的第一循环电压曲线图;

[0022] 图10是20次循环后的LNT0、LNTM05、LNTM010、LNTM015 和LNTM020的容量变化图;

[0023] 图11是10次循环的LNT0的电压曲线图;

[0024] 图12是10次循环的LNTM020的电压曲线图;

[0025] 图13是当以20mA/g、40mA/g、100mA/g、200mA/g和400mA/g 充电和放电时LNT0的电压曲线图;

[0026] 图14是当以20mA/g、40mA/g、100mA/g、200mA/g和400mA/g 充电和放电时LNTM020的电压曲线图;

[0027] 图15是来自恒电流间歇滴定试验的LNTM020的第一次放电电压曲线图;

[0028] 图16是LNTM020的电压曲线图;

- [0029] 图17是LNTMO20的原位XRD图谱图；
- [0030] 图18是对应于图17的XRD图谱的电压曲线图；
- [0031] 图19是对应于图17的XRD图谱的晶格参数图；
- [0032] 图20至22分别是LNTMO20中Ni K-边、Ti K-边和Mo K-边的X射线吸收近边谱图；
- [0033] 图23是LNTMO20中Ti L-边和O K-边的电子能量损失谱图；
- [0034] 图24是LNTMO20的第一循环CV曲线图；以及
- [0035] 图25是LNTMO20在充电期间的电压曲线和晶格参数相对于容量的图。

具体实施方式

[0036] 当无序Li-TM氧化物包含合适的锂过量时，阳离子无序的Li-TM氧化物(例如本文中描述的阳离子无序的Li-TM氧化物)可提供高容量和高能量密度。不希望受理论束缚，锂过量可导致形成锂扩散路径的渗透网络，这允许改善的电化学性能。在一些情况下，向Li-TM氧化物中添加过量的锂导致过渡金属离子的量相对减少，因此过渡金属离子需要转变成更高的氧化态以补偿电荷，从而降低在充电期间过渡金属离子被进一步氧化的能力。这转而可导致过渡金属离子的氧化还原能力降低，因此限制了Li-TM 氧化物材料的总体电化学性能。

[0037] 鉴于上述内容，某些实施方案一般地涉及包含高价电荷补偿物质的阳离子无序的Li-TM氧化物。不希望受理论束缚，即使具有高的锂过量，电荷补偿物质也可允许Li-TM氧化物中的氧化还原活性物质保持在较低的氧化态。以这种方式，可提高氧化还原活性物质的氧化还原能力，因此可改善Li-TM氧化物材料的总体电化学性能。

[0038] 根据一些实施方案，阳离子无序的Li-TM氧化物具有通式 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ ，其中a的值大于1以提供锂过量，M包含至少一种氧化还原活性过渡金属物质，M'包含至少一种电荷补偿过渡金属物质。此外，氧化还原活性物质具有第一氧化态n和第二氧化态n'，其中n'大于n，并且电荷补偿物质具有大于或等于n的氧化态y。

[0039] 在一些实施方案中，M被选择为使得其形成阳离子无序的Li-TM氧化物而无需添加M'。具体地，M可包含以任何合适比例的一种或更多种过渡元素，M被选择为使得具有式 LiMO_2 的锂-M氧化物形成阳离子无序的岩盐结构。例如，已经认识到， $\text{Li}(\text{NiTi})_{1/2}\text{O}_2$ 形成阳离子无序的岩盐结构。因此，在一些实施方案中，M包含等份的Ni和Ti(即，M为 $(\text{NiTi})_{1/2}$)。在另一些实施方案中，M可包含Ti、V、Cr、Ni、Co、Fe、Mn、Zr、Sb 和Mo中的一种或更多种；Ti、V、Cr、Ni、Co、Fe、Mn和Zr中的一种或更多种；Ti、V、Cr、Ni、Co、Fe、Mn、Zr和Sb中的一种或更多种；Ti、V、Cr、Ni、Co、Fe、Mn、Zr和Mo中的一种或更多种等。

[0040] 应当理解，Li-TM氧化物材料可包含任何合适的锂过量。在一些实施方案中，较高的锂过量可通过为锂离子提供更广泛的扩散通道网络来改善性能，这可允许相对较高分数的锂离子移动穿过材料。例如，在上述具有式 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 的实施方案中，a值可大于或等于(>=)1.05、大于或等于 1.10、大于或等于1.15、大于或等于1.20、或者大于或等于1.30等。在一些实施方案中，a可小于或等于(<=)1.40、小于或等于1.30、或者小于或等于1.20。还考虑了a的任何上述范围的组合，例如，a可为1.0至1.40 或等于1.0或1.40、为1.05至1.30或等于1.05或1.30，或任何其他适当的范围。此外，在某些实施方案中，可能需要最小的锂过量以实现锂扩散路径的渗透网络，这可能是实现合适的电化学性能水平所需的。例如，在一

个实施方案中,最小的锂过量可对应于约1.09的a值。然而,应当理解,在另一些实施方案中,实现锂扩散路径的渗透网络的最小锂含量可对应于小于1.09,或大于1.09的a值,因为本公开内容不限于此。

[0041] 在一些实施方案中,上式中的b可小于1。例如,b可小于0.9、小于0.8、小于0.7、小于0.6、或小于0.5。此外,b可大于或等于0.2。例如,b可大于或等于0.3、大于或等于0.4、或者大于或等于0.5。任何这些的组合也是可能的,例如,b可为0.2至1。类似地,在一些实施方案中,上式中的c可小于1。例如,c可小于0.9、小于0.8、小于0.7、小于0.6、或小于0.5。此外,c可大于或等于0.2。例如,c可大于或等于0.3、大于或等于0.4、或者大于或等于0.5。任何这些的组合也是可能的,例如,c可为0.2至1。此外,在一些实施方案中,b和c的值可与a值有关。例如,在一个实施方案中,b可被定义为 $b = (8 - 5 \cdot a) / 3$,c可被定义为 $c = [2(a - 1)] / 3$ 。然而,应当理解,a、b和c之间的其他关系也是可能的,因为本公开内容不限于此。

[0042] 在一些实施方案中,化合物可被基本上中性地改变(即,电中性),使得化合物中正电性物质(例如,Li或过渡金属)和负电性物质(例如,氧)的存在平衡。因此,例如,在上式中, $a + b + c$ 可为约2,并且 $a + (b \cdot n) + (c \cdot y)$ 可为约4(基于补偿氧离子的电荷)。在某些实施方案中,具有通式 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 的化合物可被描述为富含适当部分的 $\text{Li}_d\text{M}'_e\text{O}_2$ 的无序 LiMO_2 结构(例如,阳离子无序的岩盐结构)以形成单相、阳离子无序的结构。例如, $d + e$ 可为约2,并且 $d + (e \cdot y)$ 可为约4。在一些实施方案中,d可为约1.3至1.7,并且可适当地选择 LiMO_2 和 $\text{Li}_x\text{M}'_y\text{O}_2$ 的比例以提供具有合适的a、b和c值(例如上述a、b和c值)的 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 化合物。

[0043] 如上所述,在一些实施方案中,M包含至少一种具有至少第一氧化态n和第二氧化态n'的氧化还原活性物质,其中n'大于n。在一些情况下,M为过渡金属。例如,在一些实施方案中,M可包含其中n为2+且n'为4+的Ni。在另一些实施方案中,M可包含Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zr、Sb和Mo中的至少一种作为氧化还原活性物质。在某些实施方案中,M可包含任何适当比例的两种或更多种物质,其中至少一种物质是氧化还原活性物质。例如,在一个实施方案中,M包含等份的Ni和Ti(即,M为 $(\text{NiTi})_{1/2}$),其中Ni为氧化还原活性物质。根据具体的实施方案,n的值可为2+且n'的值可为3+、4+、5+或6+,n的值可为3+且n'的值可为4+、5+或6+,或者n的值可为4+且n'的值可为5+或6+。此外,在一些实施方案中,M的平均氧化态可为约2.7至约3.3(例如,约3)。例如,在上述包含等份的Ni和Ti的实施方案中,M的平均氧化态为约3(即,等份的 Ni^{2+} 和 Ti^{4+} 离子提供约3+的平均氧化度)。在一些情况下,氧化态可为至少约1.8或至少约2.7。

[0044] 此外,根据一些实施方案,M'包含至少一种具有大于或等于n的氧化态y的高价电荷补偿物质。以这种方式,添加电荷补偿物质M'可允许在Li-TM氧化物中包含过量的锂,而不会不期望地引起氧化还原活性物质M移动至高于n的氧化态。电荷补偿物质可为过渡金属或可以具有相对高的氧化态的其他原子。例如,在一些实施方案中,M'可包含其中y为6+的Mo。在另一些实施方案中,M'可包含Ti、Cr、Mn、Zr、Nb、Mo、Sn、Sb和W中的至少一种。在又一些实施方案中,M'可包含Ti、Cr、Mn、Zr、Mo、Sn、Sb和W中的至少一种。根据实施方案,y(表示电荷补偿物质的氧化态)的值可为例如4+、5+、或6+或更大。

[0045] 根据具体的实施方案,阳离子无序的锂金属氧化物可具有合适的晶体结构,例如,本领域普通技术人员已知的岩盐型结构。例如,图1描绘了根据一些实施方案的阳离子无序的岩盐型结构100的示意图。该结构包含以立方密堆积子晶格排列的氧离子110和位于氧子

晶格的八面体位置处的阳离子120。例如,在上述 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 化合物中,阳离子120可为随机地位于氧子晶格的八面体位置中的Li、M和M'离子中的任一种。此外,应当理解,在其中M和/或M'包含多于一种元素的实施方案中,如本文中讨论的,阳离子可为包含在M和/或M'中的任何元素。有序或无序结构可例如使用如本文中讨论的X射线衍射(XRD)或其他技术来鉴定。

[0046] 在一些实施方案中,M和/或M'中可包含一种或更多种物质以促进形成期望的晶体结构。例如,化合物可包含两种或更多种已知形成无序锂氧化物结构的物质。作为一个说明性实例,已知 $\text{Li}(\text{NiTi})_{1/2}\text{O}_2$ 形成无序岩盐型结构,因此可以期望在式 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 中包含NiTi作为M以使得阳离子无序的结构在能量上是有利的。或者,在一些实施方案中,阳离子无序的结构在能量上可能不是有利的,因为本公开内容不限于此。在一些实施方案中,无序结构可以是可通过合适的处理形成的亚稳态结构。

[0047] 根据本公开内容的一些方面,如本文中描述的阳离子无序的Li-TM氧化物材料可用作电气装置中的电极材料,例如,用作可再充电锂离子电池中的阴极材料。这样的阴极材料通过分别在充电和放电期间可逆地释放(脱嵌)和再插入(嵌入)锂离子而工作。因此,由结构中的锂过量导致的锂扩散路径的渗透网络的存在可允许锂离子容易地移入和移出材料。由于锂离子在充电期间脱嵌,因此氧化还原活性物质从第一氧化态n向更高的氧化态n'氧化。以这种方式,添加电荷补偿物质M'以将氧化还原活性物质保持在其较低的氧化态n允许较高分数的氧化还原活性物质在充电期间被氧化,因此增加了Li-TM氧化物的充电容量。在放电期间,该过程反向;具体地,锂离子嵌入Li-TM氧化物,并且氧化还原活性物质被还原至其第一、较低的氧化态n。应当理解,在充电和/或放电期间,至少在某些实施方案中,电荷补偿物质可基本上不改变其氧化态(即,在充电和/或放电期间氧化态保持基本上等于y)。

[0048] 在一些实施方案中,氧化还原活性物质在充电期间可能不会被完全氧化为第二氧化态n',而是可能仅部分氧化为n与n'之间的中间氧化态。此外,在某些实施方案中,在充电和/或放电期间可通过其他机制(包括但不限于氧损失和氧氧化)提供超过由氧化还原活性物质提供的额外的容量。

[0049] 根据一些实施方案,当在室温下以20mA/g在1.50V与4.00V之间充电和放电时,根据本公开内容的Li-TM氧化物材料可表现出大于50 mAh/g、大于75mAh/g、大于100mAh/g、大于125mAh/g、大于150mAh/g、大于175mAh/g、大于200mAh/g或更高的第一放电容量。在一些实施方案中,Li-TM氧化物可表现出例如高达约680Wh/kg的比能量密度。然而,应当理解,其他放电容量和/或比能量密度也是可能的,因为本公开内容不限于此。

[0050] 如上所述,在某些实施方案中,阳离子无序的Li-TM氧化物的晶体结构可通过X射线衍射(XRD)测量来确定和/或确认。XRD图谱可包括对应于阳离子无序的岩盐型结构(例如上述关于图1描述的阳离子无序的岩盐型结构)的一个或更多个特征峰。例如,在对应于无序岩盐型结构(Fm-3m空间群)的一个实施方案中,使用Cu K α 辐射收集的XRD图谱可在5度至70度 2θ (2西塔)范围内显示出一系列具有归一化强度比 I'_z 的峰,其中 $I'_z = I_z/I_{(111)}$,其中 I_z 为对应于(z)的峰的强度, $I_{(111)}$ 为(111)峰的强度。在该实施方案中,当z指(111)峰时, $I'_z = 1$,当z指(022)峰时, $2 < I'_z < 5$,当z指(002)峰时, $4 < I'_z < 10$ 。然而,应当理解,其他晶体结构可表现出具有其他峰强度值的不同的XRD图谱,因为本公开内容在这方面不受限制。

[0051] 已经一般地描述了阳离子无序的Li-TM氧化物材料及其特性,以下描述了用于合成这些材料的一种可能的方法。然而,认为这些材料可以以多种方式中的任一种形成,因为本公开内容不限于这些化合物的任一种形成方法。

[0052] 在一个实施方案中,例如,阳离子无序的Li-TM氧化物化合物可通过如下来制备:将一种或更多种合适的前体组合在一起,将所述前体分散在合适的溶剂中,研磨(例如,球磨)前体和溶剂的混合物,以及在烘箱中干燥所述混合物。随后可将前体的混合物造粒和/或烧结,然后研磨成例如细粉末。合适的前体材料可以包括但不限于锂和过渡金属盐、和过渡金属氧化物。例如,在一些实施方案中, Li_2CO_3 、 Li_2O 、 NiCO_3 、 NiO 、 TiO_2 、 MoO_2 和 MoO_3 可用作前体,丙酮或乙腈($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$)可用作溶剂。

[0053] Ceder的等题为“Cation-Disordered Oxides for Rechargeable Lithium Batteries and Other Applications”的欧洲申请序列号15194519.3和Ceder等的题为“Cation-Disordered Oxides for Rechargeable Lithium Batteries and Other Applications”的美国临时专利申请序列号62/210,377各自通过引用整体并入本文以用于所有目的。

[0054] 非限制性实施例

[0055] 以下进一步讨论关于根据本公开内容的各种阳离子无序的Li-TM氧化物的数个非限制性实施例。

[0056] 在一个实施例中,对于x的值为0、5、10、15和20研究具有通式 $\text{Li}_{1+x/100}(\text{NiTi})_{1/2-x/120}\text{Mo}_{x/150}\text{O}_2$ 的阳离子无序的Li-TM氧化物。在该实施例中, $(\text{NiTi})_{1/2}$ 对应于上述 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 化合物中的M且Mo对应于上述 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 化合物中的M',其中 $a=1+x/100$, $b=1-x/60$,并且 $c=x/150$ 。此外,在该实施例中,Ni为 $n=2+$ 且 $n'=4+$ 的氧化还原活性物质,Mo为 $y=6+$ 的电荷补偿物质。

[0057] 为了合成 $\text{Li}_{1+x/100}(\text{NiTi})_{1/2-x/120}\text{Mo}_{x/150}\text{O}_2$ ($x=0,5,10,15,20$),使用 Li_2CO_3 (Alfa Aesar, ACS, 99% min)、 NiCO_3 (Alfa Aesar, 99%)、 TiO_2 (Alfa Aesar, 99.9%) 和 MoO_2 (Alfa Aesar, 99%) 作为前体。除了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0$) 以外,使用化学计量的前体。对于 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$,使用5%过量的Li前体和4%过量的Ni前体,因为其导致组成接近期望组成的最纯的无序岩盐相。将前体分散在丙酮中并球磨15小时,然后在烘箱中干燥过夜。将前体的混合物造粒,然后在空气中于750°C下烧结2小时,随后炉冷至室温。在烧结之后,将丸粒手动研磨成细粉末。

[0058] 在PANalytical多用途衍射仪(Cu源)上在5度至85度的 2θ (2西塔)范围内收集所制备的化合物的X射线衍射(XRD)图谱。使用 PANalytical X'pert HighScore Plus软件完成Rietveld精修。在Zeiss Merlin 高分辨率SEM上收集扫描电子显微镜检查(SEM)图像。用直流等离子体发射光谱(ASTM E 1097-12)进行化合物的元素分析。

[0059] 在配备有Gatan分光计的JEOL 2010F上,在TEM衍射模式下使用平行入射电子束和8mrad的半收集角,从薄样品获得电子能量损失能谱(EELS)。通过使用50eV的信号积分窗口、部分电离截面的Hartree-Slater 模型和幂律背景扣除来进行EELS量化。

[0060] 对于原位XRD,原位电池设计有用于X射线穿透的Be窗。电池配置有 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{1/3}\text{Ti}_{1/3}\text{Mo}_{2/15}\text{O}_2$ 电极膜作为工作电极,Li金属箔作为对电极,EC:DMC(1:1)溶液中的1M LiPF_6 作为电解质,玻璃纤维作为隔离件。在Solartron电化学恒电位仪(SI12287)上以10mA/g在1.5V

至4.8V之间进行原位电池的恒电流充电-放电。从Bruker D8Advanced Da Vinci Mo 源衍射仪(Mo源)在7度至36度的 2θ (2西塔)范围内以一小时时间间隔获得原位XRD图谱。对于每隔一次扫描使用PANalytical X'pert HighScore Plus软件进行原位XRD图谱的Rietveld精修。

[0061] 在先进光子源(Advanced Photon Source)上使用光束线20BM进行的透射中进行Ni、Ti和Mo K-边非原位X射线吸收近边光谱(XANES) 测量。使用Si (111) 单色仪选择入射能量。通过同时测量适当的金属箔的光谱来进行能量校正。使用Rh涂覆的镜完成谐波抑制。(a) 在循环之前, (b) 在以20mA/g第一次充电至4.8V之后, 以及 (c) 在以20mA/g第一次充电至4.8V然后放电至1.5V之后, 用 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{1/3}\text{Ti}_{1/3}\text{Mo}_{2/15}\text{O}_2$ 电极膜制备用于测量的样品。膜的装填密度为约 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。此外, 在透射模式下测量一些参考标准物的光谱, 以便于解释XANES数据。使用Athena软件进行数据简化。

[0062] 为了制备用于电化学表征的阴极膜, 首先通过行星式球磨机(Retsch PM200)将Li-Ni-Ti-Mo氧化物粉末和炭黑(Timcal, Super P)以70:20的重量比在300rpm下混合2小时。然后, 向混合物中添加聚四氟乙烯(PTFE, DuPont, Teflon 8C)作为粘合剂, 使得阴极膜由70:20:10的重量比的Li-Ni-Ti-Mo氧化物粉末、炭黑和PTFE组成。将组分手动混合30分钟并在填充有氩的手套箱中辊压成薄膜。为了组装用于所有循环试验的电池, 分别使用碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)溶液(1:1, Techno Semichem)中的1M LiPF_6 、Celgard 2500聚丙烯隔离件和Li金属箔(FMC)作为电解质、隔离件和对电极。在填充有氩的手套箱中组装Swagelok型电池并在室温下在Maccor 2200上以恒电流模式进行测试。在Solartron电化学恒电位仪(1470E)上以 $0.1\text{mV}/\text{s}$ 在1.5V至4.1V(或1.5V至4.5V)之间进行循环伏安测试。阴极膜的装填密度为约 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。基于阴极膜中的Li-Ni-Ti-Mo氧化物的量(70重量%)来计算比容量。

[0063] 图2示出了 $\text{Li}_{1+x/100}(\text{NiTi})_{1/2-x/120}\text{Mo}_{x/150}\text{O}_2$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$)化合物的XRD图谱。此后, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0$)将称为LNT0, $x=5, 10, 15$ 和20的 $\text{Li}_{1+x/100}(\text{NiTi})_{1/2-x/120}\text{Mo}_{x/150}\text{O}_2$ 将分别称为LNTM05、LNTM010、LNTM015和LNTM020。图2中描绘的XRD图谱与无序岩盐结构一致, 并且图谱在16度至20度的 2θ (2西塔)角之间不显示出任何强的强度峰, 证实了(几乎)完全的阳离子无序的结构而没有阳离子的明显的短程或长程有序。此外, 表1中概述的化合物的元素分析表明成功地合成了目标相。图2中插入的是每种化合物的晶格参数。晶格参数随Li过量而略微增加。该趋势与具有比 $\text{Li}(\text{NiTi})_{0.5}\text{O}_2$ (0.704 \AA)更大的平均阳离子半径(0.726 \AA)的假定的 $\text{Li}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_2$ 一致。因此, 通过并入 $\text{Li}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_2$ 将过量的Li引入到 $\text{Li}(\text{NiTi})_{0.5}\text{O}_2$ 中将增加晶格参数。

[0064] 表1

	Li过量 (%)	目标比率 (Li:Ni:Ti:Mo)	实际比率 (Li:Ni:Ti:Mo)
	0	1:0.5:0.5:0	0.99:0.51:0.5:0
[0065]	5	1.05: .458: .458:0.033	1.04: .45: .457:0.035
	10	1.1:0.417:0.417:0.067	1.08:0.42:0.43:0.069
	15	1.15:0.375:0.375:0.1	1.15:0.365:0.385:0.1
	20	1.2:0.333:0.333:0.133	1.2:0.32:0.35:0.135

[0066] 图3至7分别示出了LNT0、LNTM05、LNTM010、LNTM015和 LNTM020的SEM显微照片。这些SEM结果表明对于所有的化合物,直径(d)小于200nm的小的初级颗粒高度团聚成次级颗粒。LNT0的平均初级颗粒尺寸最小(d约80nm),而LNTM020的平均初级颗粒尺寸最大(d约150nm)。图8示出了与炭黑进行高能球磨(用于电极制造,如上所述)后的LNTM020化合物的SEM显微照片。如图8所示,在球磨之后,初级颗粒尺寸变得平均略小于d约100nm并且尺寸分布变宽。

[0067] 通过恒电流充电-放电试验来测试材料的循环性能。图9示出了当以 20mA/g在 1.5V至4.5V之间循环时LNT0、LNTM05、LNTM010、 LNTM015和LNTM020的第一循环电压曲线。随着Li的过量,充电-放电容量从约110mAh/g增加至约225mAh/g。电压曲线的形状也随Li过量而变化,其中第一次充电的开始开始于较低的电压并且4.3V平台随着较高的Li过量而变长,所有这些均导致较高的充电容量。随着较高的Li过量实现了放电容量的大幅增加。LNT0的第一放电容量仅为109mAh/g,而LNTM020的第一放电容量高达223mAh/g。值得注意的是, LNTM020 的容量超过其理论 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 容量(=201.6mAh/g),表明在LNTM020中不仅 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 而且其他氧化还原对也是活性的。此外,图10(其描绘了作为循环次数的函数的材料的放电容量)证明随着锂过量的较高容量的趋势在超过第一次充电循环的进一步循环之后继续。

[0068] 由于发现在Li-Ni-Ti-Mo氧化物中LNTM020提供最佳的性能,因此选择其作为代表性的Li过量材料并将其性能进一步与LNT0的性能进行比较。图11和12分别示出了当以20mA/g在1.5V至4.5V之间循环时 LNT0和LNTM020的10次循环电压曲线。LNTM020比LNT0(约110 mAh/g,约350Wh/kg,约1540Wh/l)提供高得多的容量(约230mAh/g)和能量密度(约680Wh/kg,约2800Wh/l)。虽然与LNT0相比,对于 LNTM020,高于3V的容量更高,但是放电容量的最大程度的增加出现在低于3V的电压,特别是随着循环变得更加明显的约2.2V平台处。这导致对于LNTM020约3V的平均放电电压。值得注意的是,LNTM020的充电-放电曲线是不对称的,对于大部分容量,放电电压的结束显著低于充电的开始。这表明LNTM020存在一定程度的动力学限制,尽管其性能仍优于LNT0的性能。

[0069] 图13至14分别描绘了LNT0和LNTM020在各种速率下的电压曲线。使由各种化合物制成的电池以10mA/g充电和放电一次,然后以20 mA/g、40mA/g、100mA/g、200mA/g和400mA/g进行后续循环。从所得的电压曲线发现,LNTM020较LNT0在所有速率下提供更高的容量。当速率从10mA/g增加至400mA/g时,对于LNTM020,放电容量从250 mAh/g (750Wh/kg)降低至120mAh/g (365Wh/kg),而对于LNT0,放电容量从120mAh/g (366Wh/kg)降低至50mAh/g (145Wh/kg)。值得注意的是,LNTM020在400mA/g下的容量与LNT0在10mA/g下的容量相当。

[0070] 通过进行恒电流间歇滴定试验 (galvanostatic intermittent titration test, GITT) 来分析LNTM020的动力学。图15示出了来自GITT的LNTM020 的第一次放电电压曲线。在第一次充电至270mAh/g和放电至270mAh/g 时,9mAh/g的每个步骤以20mA/g进行恒电流充电或放电,然后在每步之间使测试电池弛豫5小时。在放电结束时极化最显著。每个放电步骤后的电压弛豫是时间依赖性的;不希望受理论束缚,这可表明极化主要来自传质(Li扩散)阻力,尽管其他类型的阻力(例如由固体-电解质中间相 (solid-electrolyte interphase, SEI) 层造成的阻力)可以进一步促进极化。此外,如图16所示,极化可取决于充电截止电压。当截止电压为4.1V(实线)时,恒电流充电-放电曲线是对称的,仅具有较小的极化。当将材料充电至4.5V(虚线)时,放电伴随着大量极化,这可表明LNTM020中的Li扩散取决于可在高电压下发生的结构变化。

[0071] 进行原位X射线衍射(XRD)以研究在充电和放电之后LNTM020 的结构变化。图17示出了在以10mA/g的1.5V至4.8V之间的两次恒电流充电-放电循环之后LNTM020的原位XRD图谱。图18和图19分别示出了对应的电压曲线和来自单相XRD精修的晶格参数。在第一次充电期间,如由(002)峰向较高的角度移动所证明的,晶格参数随三个不同的状态而降低。对于伴随着倾斜电压曲线的第一次约110mAh/g的充电,峰连续地向较高的角度移动。然而,沿着4.3V平台,进一步的峰移动可忽略不计,直至约215mAh/g的充电。在该区域之后,峰随着充电进一步向较高的角度移动。不希望受理论束缚,这可表明无序晶格在第一次充电的开始和结束时收缩,但在中间存在不显著收缩的间隔。在第一次放电期间,(002)峰通过放电至约100mAh/g迅速向较低的角度移动,但是任何进一步的移动都很小。在第一次放电之后,峰处于比其在循环之前(约19.8度)更低的角度(约19.6度),表明在第一次循环之后LNTM020的膨胀。在第二次循环期间,晶格参数在充电之后降低并且在放电之后增加,直至达到2.2V平台,此后晶格膨胀较小。

[0072] 进行X射线吸收近边能谱(XANES)测量以研究LNTM020的氧化还原机制。图20至22分别示出了LNTM020的Ni K-边、Ti K-边和Mo K-边XANES光谱。每个图示出了在循环之前(黑色)、在第一次充电至4.8 V之后(蓝色:充电约300mAh/g)和在第一次放电至1.5V之后(红色:放电约250mAh/g)的光谱。从图20可以看出,在第一次充电至4.8V之后,Ni边从接近用作Ni²⁺的标准物的LiNi_{2/3}Sb_{1/3}O₂中的能量移动至类似于NaNiO₂中的Ni³⁺的更高的能量。在第一次放电至1.5V之后,Ni边回到其起始位置。不希望受理论束缚,这可表明在第一次充电至4.8V之后,Ni²⁺被氧化至Ni^{~3+},然后在第一次放电之后还原为Ni²⁺。由于Ni²⁺/Ni³⁺容量对应于约100mAh/g,因此该发现可表明剩余充电容量来自氧损失和/或氧氧化,已知这两者在锂过量材料中发生。

[0073] 从图21至22所示的吸收光谱可以看出,在充电和放电期间Ti和Mo边不显著移动。这可表明在循环期间Mo和Ti氧化态的变化(如果有的话)平均较小。然而,在第一次充电之后,在约20006eV下Mo XANES的边前(pre-edge)峰的强度增加,并且在第一次放电之后保持在较高的强度。先前已表明,当过渡金属离子的位置对称性从中心对称环境降低至非中心对称环境时,边前峰的强度增加。这可能是因为在非中心对称环境中从Mo 1s到Mo 4d轨道(对应于边前峰)的电偶极禁阻跃迁变得部分允许,这导致更强的4d-5p混合。例如,在MoO₃中观察到的边前峰(点划线)来源于高度变形的Mo-O八面体。因此,LNTM020的Mo边前峰的强度增加表明,Mo环境在循环之后偏离规则的八面体配位,这可来源于Mo-O八面体的变

形,或者来源于从八面体位置到四面体位置的一定程度的 Mo^{6+} 迁移。与 MoO_2 和 MoO_3 的光谱的比较表明,在第一次放电之后,LNTM020的Mo边位置的能量不下移,这强烈地表明大部分Mo离子保持在 $6+$ 。同样地,放电时Ti氧化态的任何降低平均很小。然而,注意到XANES从整个散装颗粒收集信息。因此,在整体平均的XANES光谱中,在表面或近表面区域中氧化态的变化可能不清楚可见。

[0074] 为了研究LNTM020是否发生氧损失,在循环之前和之后在LNTM020颗粒的表面上进行电子能量损失能谱(EELS)。图23示出了在循环之前(黑色)和在以 20mA/g 的 1.5V 至 4.5V 之间的20次循环之后(红色)来自LNTM020的EELS光谱的Ti L-边和O K-边。比较O与Ti的原子比的EELS量化,在循环之后发现该比显著降低约39%。不希望受理论束缚,这可表明在循环之后从LNTM020的表面发生氧损失,这可有助于超过 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 容量的额外的充电容量。此外,观察到在循环之后,相对于O K-边,Ti L-边向较低能量化学移动约 1.5eV (如图23中的插图所示),这可表明在表面区域处低于 $4+$ 的Ti还原。

[0075] LNTM020的氧损失也可从循环伏安(cyclic voltammetry,CV)试验来推断。图24示出了LNTM020的第一循环CV曲线。当氧化截止电压为 4.1V (红色)时,在约 3.7V 处观察到主还原峰并且在约 2.7V 处观察到次还原峰。然而,当截止电压增加至 4.5V (黑色)时,在CV曲线中观察到在约 2.2V 处的另外的还原峰。不希望受理论束缚,这可能与第二过渡金属物质的还原有关并且是在 1.5V 至 4.5V 之间的恒电流循环之后在约 2.2V 处的放电平台(图12)的原因。这表明,高于 4.1V 的充电可引发在放电之后允许先前不可还原的物质的还原的反应。在LNTM020的情况下,放电后 Mo^{6+} 或 Ti^{4+} 的还原可能由氧损失引发。尽管在第一次放电之后Mo和Ti XANES未显示出平均Mo和Ti氧化态降低的明显证据(图21和22),但是CV(或EELS)与XANES之间的明显差异表明在表面上氧损失可能是显著的,但在主体中不显著。

[0076] 基于上述XANES光谱的结果,对在第一循环期间LNTM020的氧损失容量的限值求近似。 Ni XANES表明,在第一次充电至 4.8V 之后, Ni^{2+} 被氧化为 Ni^{3+} ,得到约 100mAh/g 的容量(图20)。如上所讨论的,剩余第一充电容量(约 200mAh/g)可来源于氧损失和/或氧氧化。不希望受理论束缚,这种提出的机理与如图25所示在第一次充电期间LNTM020的晶格参数的变化一致。在第一次充电至约 110mAh/g 之后,晶格参数连续降低。这可用 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 氧化(约 100mAh/g)来解释,因为 Ni^{3+} ($r=0.56\text{ \AA}$)和 Ni^{4+} ($r=0.48\text{ \AA}$)小于 Ni^{2+} ($r=0.69\text{ \AA}$)。在进一步充电至约 215mAh/g 之后,晶格参数几乎不降低。这可以与氧损失有关,因为以氧损失充电可减缓晶体结构中剩余离子的氧化态的增加。值得注意的是,该区域中的容量为约 105mAh/g ,这与以上讨论的XANES结果的最大估计氧损失容量(约 90mAh/g)大致一致。最后,超过约 215mAh/g 的充电降低晶格参数。这可通过氧氧化来解释,其通过使氧离子的尺寸变小或者通过引入氧-至-氧键距较短的过氧类物质来使氧骨架收缩。

[0077] 虽然本文中已经描述和说明了若干实施方案,但是本领域普通技术人员将容易想到用于执行本文中描述的功能和/或获得本文中描述的结果和/或一个或多个优点的多种其他手段和/或结构,并且每个这样的变化和/或修改都被认为在本公开内容的范围内。更一般地,本领域技术人员将容易理解,本文中描述的所有参数、尺寸、材料和配置都意指为示例性的,并且实际的参数、尺寸、材料和/或配置将取决于具体应用或使用本发明的教导的应用。本领域技术人员仅使用常规实验就将认识到或者能够确定本文中描述的本发明的具体实施方案的许多等同方案。因此,应当理解,前述实施方案仅通过实例的方式给出,

并且在所附权利要求书及其等同物的范围内;本公开内容可以以除具体描述和所要求保护的方式之外的方式实施。本公开内容涉及本文中描述的各个单独的特征、系统、制品、材料、套件和/或方法。此外,如果这样的特征、系统、制品、材料、套件和/或方法不相互矛盾,则两个或更多个这样的特征、系统、制品、材料、套件和/或方法的任意组合都包括在本发明的范围内。

[0078] 如本文中定义和使用的定义均应理解为统括所定义的术语的字典定义、通过引用并入的文献中的定义和/或通常含义。

[0079] 除非明确指示相反,否则如本文在说明书和权利要求书中使用的未用数量词修饰的名词应当理解为意指“至少一个/种”。

[0080] 如本文中在说明书和权利要求书中使用的短语“和/或”应当理解为意指如此结合的要素中的“任一者或两者”,即,在一些情况下共同存在而在另一些情况下分开存在的要素。用“和/或”列举的多个要素应当以相同的方式理解,即如此结合的要素中“一个或更多个”。除了由“和/或”子句具体确认的要素以外,可任选地存在其他要素,无论与那些具体确认的要素有关还是无关。因此,作为一个非限制性实例,当与开放式语言例如“包括”一起使用时,提及“A和/或B”在一个实施方案中可以仅指A(任选地包括除 B之外的要素);在另一个实施方案中可以仅指B(任选地包括除A之外的要素);在又一个实施方案中可以指A和B两者(任选地包括其他要素);等。

[0081] 如本文在说明书和权利要求书中使用的“或”应当理解为具有与如上定义的“和/或”相同的含义。例如,当在列表中分列项目时,“或”或者“和/或”应理解为包括性的,即不仅包括许多要素或要素列表中的至少一个,而且也包括多于一个,并且任选地包括额外未列出的要素。仅明确指示相反的术语,例如“仅一个”或“恰好一个”或者当在权利要求书中使用“由……组成”时,将指包含许多要素或要素列表中的恰好一个要素。通常,当前面有排他性术语(例如“任一”、“其一”、“仅其一”或“恰好其一”)时,如本文中使用的术语“或”仅应理解为表示排他性替代方案(即,“一个或另一个,但并非二者”)。当在权利要求书中使用“基本上由……组成”时,应具有其在专利法领域中使用的通常含义。

[0082] 如本文中在说明书和权利要求书中所使用的,提及一个或更多个要素的列表的短语“至少一个”应当理解为意指选自要素列表中的任一个或更多个要素的至少一个要素,但不一定包括要素列表中具体列出的每个要素中的至少一个,也不排除要素列表中要素的任意组合。该定义还允许可任选地存在除了在短语“至少一个”所提及的要素列表中具体确认的要素以外的要素,无论其与具体确认的那些要素有关还是无关。因此,作为一个非限制性实例,“A和B中的至少一个”(或者等同地“A或B中的至少一个”,或者等同地“A和/或B中的至少一个”)在一个实施方案中可以指至少一个A,任选地包括多于一个A,而不存在B(并且任选地包括除B之外的要素);在另一个实施方案中可以指至少一个B,任选地包括多于一个B,而不存在A(并且任选地包括除A之外的要素);在又一个实施方案中可以指至少一个A,任选地包括多于一个A,以及至少一个B,任选地包括多于一个B(并且任选地包括其他要素);等。

[0083] 当在本文中提及数字使用词语“约”时,应当理解,本发明的又一个实施方案包括未通过存在词语“约”修饰的数字。

[0084] 还应当理解,除非明确指示相反,否则在本文中要求保护的包括多于一个步骤或动作的任何方法中,该方法的步骤或动作的顺序不一定限于记载该方法的步骤或动作的顺

序。

[0085] 在权利要求书中以及以上说明书中,所有的过渡短语例如“包含”、“包括”、“携带”、“具有”、“含有”“涉及”、“容纳”、“由…构成”等都理解为开放式的,即,意指包括但不限于。仅过渡短语“由…组成”和“基本上由…组成”应分别是封闭式或半封闭式的过渡短语。

[0086] 一些优选的实施方案如下:

[0087] 1.一种具有通式 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 的锂金属氧化物,所述锂金属氧化物包含 LiMO_2 和 $\text{LiM}'_e\text{O}_2$,所述锂金属氧化物具有阳离子无序的岩盐结构,其中M包含选自以下的金属物质中的一种或更多种:Ti、V、Cr、Ni、Co、Fe、Mn、Zr、Sb和Mo,M被选择为使得 LiMO_2 形成阳离子无序的岩盐结构,并且M具有第一平均氧化度n,其中M'包含选自以下的金属物质中的一种或更多种:Ti、Cr、Mn、Zr、Mo、Sn、Sb和W,并且M'具有大于或等于n的第二平均氧化度y,其中 $4 \leq y \leq 6$,并且其中 $1 < a < 1.4$, $a+b+c=2$, $d+e=2$, $d+(e \cdot y)=4$, $a+(b \cdot n)+(c \cdot y)=4$, $1.3 \leq d \leq 1.7$,且 $0.2 \leq b < 1$ 。

[0088] 2.根据实施方案1所述的锂金属氧化物,其中n为2.7至3.3。

[0089] 3.根据实施方案1至2中任一项所述的锂金属氧化物,其中n为约3。

[0090] 4.根据实施方案1至3中任一项所述的锂金属氧化物,其中M'为选自Mo和Cr的一种或更多种金属物质,并且其中 $b=(8-5a)/3$, $c=[2(a-1)]/3$, $d=1.6$,且 $e=0.4$ 。

[0091] 5.根据实施方案1至4中任一项所述的锂金属氧化物,其中M为以1:1摩尔比的Ni和Ti的合金。

[0092] 6.根据实施方案1至5中任一项所述的锂金属氧化物,其中M'为Mo且y等于6。

[0093] 7.根据实施方案1至6中任一项所述的锂金属氧化物,其中使用Cu K α 辐射收集的锂金属氧化物的XRD在 2θ (2西塔)的5度至70度范围内显示出一系列归一化强度比 $I'z$,其中 $I'z=I_z/I(111)$, I_z 为(z)峰的第一强度, $I(111)$ 为(111)峰的第二强度,其中当z指(111)峰时, $I'z=1$,当z指(022)峰时, $2 < I'z < 5$,当z指(002)峰时, $4 < I'z < 10$,其中所述一系列归一化强度比 $I'z$ 对应于具有Fm-3m空间群的无序岩盐 LiMO_2 结构。

[0094] 8.根据实施方案1至7中任一项所述的锂金属氧化物,其中所述锂金属氧化物具有大于或等于4埃的晶格参数。

[0095] 9.根据实施方案1至8中任一项所述的锂金属氧化物,其中晶格参数为4.13埃至4.15埃。

[0096] 10.根据实施方案1至9中任一项所述的锂金属氧化物,其中当在室温下以20mA/g在1.5V与4.5V之间充电和放电时,所述锂金属氧化物具有大于109mAh/g的第一容量。

[0097] 11.根据实施方案1至10中任一项所述的锂金属氧化物,其中当在室温下以20mA/g在1.5V与4.5V之间充电和放电时,所述锂金属氧化物具有大于150mAh/g的第一容量。

[0098] 12.根据实施方案1至11中任一项所述的锂金属氧化物,其中所述锂金属氧化物呈现单相阳离子无序的岩盐结构。

[0099] 13.一种电气装置,包括包含根据实施方案1至12中任一项所述的锂金属氧化物的电极。

[0100] 14.一种锂金属氧化物,包含:

[0101] 具有阳离子无序的岩盐结构的 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$,其中M包含至少一种具有第一氧化态n和大于n的第二氧化态n'的氧化还原活性金属物质,M'包含至少一种具有大于或等于n的氧

化态y的电荷补偿金属物质,a大于1,b和c大于或等于0,并且其中M被选择为使得具有式LiM₂O₂的锂-M氧化物具有阳离子无序的岩盐结构。

[0102] 15. 根据实施方案14所述的锂金属氧化物,其中M中的至少一些处于所述第一氧化态。

[0103] 16. 根据实施方案14至15中任一项所述的锂金属氧化物,其中M中的至少一些处于所述第二氧化态。

[0104] 17. 根据实施方案14至16中任一项所述的锂金属氧化物,其中n至少为2.7。

[0105] 18. 根据实施方案14至17中任一项所述的锂金属氧化物,其中y至少为4。

[0106] 19. 根据实施方案14至18中任一项所述的锂金属氧化物,其中y至少为5。

[0107] 20. 根据实施方案14至19中任一项所述的锂金属氧化物,其中y至少为6。

[0108] 21. 根据实施方案14至20中任一项所述的锂金属氧化物,其中M包含Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zr、Sb和Mo中的至少一种。

[0109] 22. 根据实施方案14至21中任一项所述的锂金属氧化物,其中M至少包含Ni和Ti。

[0110] 23. 根据实施方案14至22中任一项所述的锂金属氧化物,其中M包含等份的Ni和Ti。

[0111] 24. 根据实施方案14至23中任一项所述的锂金属氧化物,其中M'包含Ti、Cr、Mn、Zr、Mo、Sn、Sb和W中的至少一种。

[0112] 25. 根据实施方案14至24中任一项所述的锂金属氧化物,其中a小于或等于1.4。

[0113] 26. 根据实施方案14至25中任一项所述的锂金属氧化物,其中当在室温下以20mA/g在1.5V与4.5V之间充电和放电时,Li_aM_bM'_cO₂具有至少150mAh/g的第一放电容量。

[0114] 27. 根据实施方案26所述的锂金属氧化物,其中所述第一放电容量至少为200mAh/g。

[0115] 28. 一种电气装置,包括包含根据实施方案14至27中任一项所述的锂金属氧化物的电极。

[0116] 29. 一种锂金属氧化物,包含Li_{1+x/100}(NiTi)_{1/2-x/120}Mo_{x/150}O₂,其中0<x≤30。

[0117] 30. 根据实施方案29所述的锂金属氧化物,其中x为约20。

[0118] 31. 根据实施方案29至30中任一项所述的锂金属氧化物,其中当在室温下以20mA/g在1.5V与4.5V之间充电和放电时,所述锂金属氧化物具有至少150mAh/g的第一放电容量。

[0119] 32. 根据实施方案31所述的锂金属氧化物,其中所述第一放电容量至少为200mAh/g。

[0120] 33. 一种电气装置,包括包含根据实施方案29至32中任一项所述的锂金属氧化物的电极。

[0121] 34. 一种具有通式Li_aM_bM'_cO₂的锂金属氧化物,所述锂金属氧化物包含富含Li_dM'e₂的无序LiM₂O₂岩盐结构,所述锂金属氧化物具有阳离子无序的岩盐结构,其中M包含选自以下的金属物质中的一种或更多种: Ti、V、Cr、Ni、Co、Fe、Mn、Zr、Sb和Mo,M被选择为使得LiM₂O₂形成阳离子无序的岩盐结构,并且M具有第一平均氧化度n,其中M'包含选自以下的金属物质中的一种或更多种: Ti、Cr、Mn、Zr、Mo、Sn、Sb和W,并且M'具有大于或等于n的第二平均氧化度y,其中4≤y≤6,并且其中1<a≤1.4,a+b+c=2,d+e=2,d+(e·y)=4,a+(b·n)+(c·y)=4,1.3≤d≤1.7,且0.2≤b<1。

- [0122] 35. 根据实施方案34所述的锂金属氧化物,其中n为2.7至3.3。
- [0123] 36. 根据实施方案34至35中任一项所述的锂金属氧化物,其中n为约3。
- [0124] 37. 根据实施方案34至36中任一项所述的锂金属氧化物,其中M' 为选自Mo和Cr的一种或更多种金属物质,并且其中 $b = (8 - 5a) / 3$, $c = [2(a - 1)] / 3$, $d = 1.6$, 且 $e = 0.4$ 。
- [0125] 38. 根据实施方案34至37中任一项所述的锂金属氧化物,其中M为以1:1摩尔比的Ni和Ti的合金。
- [0126] 39. 根据实施方案34至38中任一项所述的锂金属氧化物,其中M' 为Mo且y等于6。
- [0127] 40. 根据实施方案34至39中任一项所述的锂金属氧化物,其中使用 Cu K α 辐射收集的所述锂金属氧化物的XRD在2 θ (2西塔)的5度至70 度范围内显示出一系列归一化强度比I'z,其中 $I'z = I_z / I(111)$, I_z为(z)峰的第一强度, I(111)为(111)峰的第二强度,其中当z指(111)峰时, I'z=1, 当 z指(022)峰时, $2 < I'z < 5$, 当z指(002)峰时, $4 < I'z < 10$, 其中所述一系列归一化强度比I'z对应于具有Fm-3m空间群的无序岩盐LiMO₂结构。
- [0128] 41. 根据实施方案34至40中任一项所述的锂金属氧化物,其中所述锂金属氧化物具有大于或等于4埃的晶格参数。
- [0129] 42. 根据实施方案34至41中任一项所述的锂金属氧化物,其中晶格参数为4.13埃至4.15埃。
- [0130] 43. 根据实施方案34至42中任一项所述的锂金属氧化物,其中当在室温下以20mA/g在1.5V与4.5V之间充电和放电时,所述锂金属氧化物具有大于109mAh/g的第一容量。
- [0131] 44. 根据实施方案34至43中任一项所述的锂金属氧化物,其中当在室温下以20mA/g在1.5V与4.5V之间充电和放电时,所述锂金属氧化物具有大于150mAh/g的第一容量。
- [0132] 45. 根据实施方案34至44中任一项所述的锂金属氧化物,其中所述锂金属氧化物呈现单相阳离子无序的岩盐结构。
- [0133] 46. 一种电气装置,包括包含根据实施方案34至45中任一项所述的锂金属氧化物的电极。

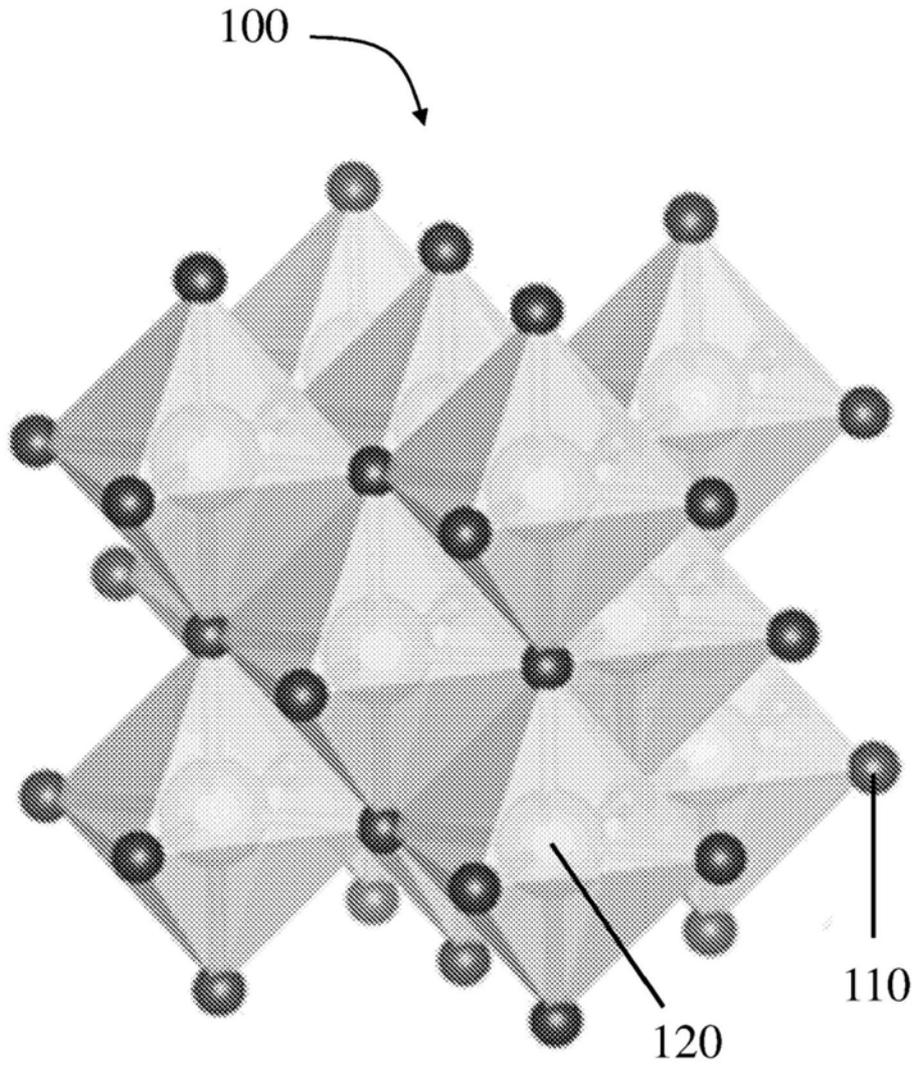


图1

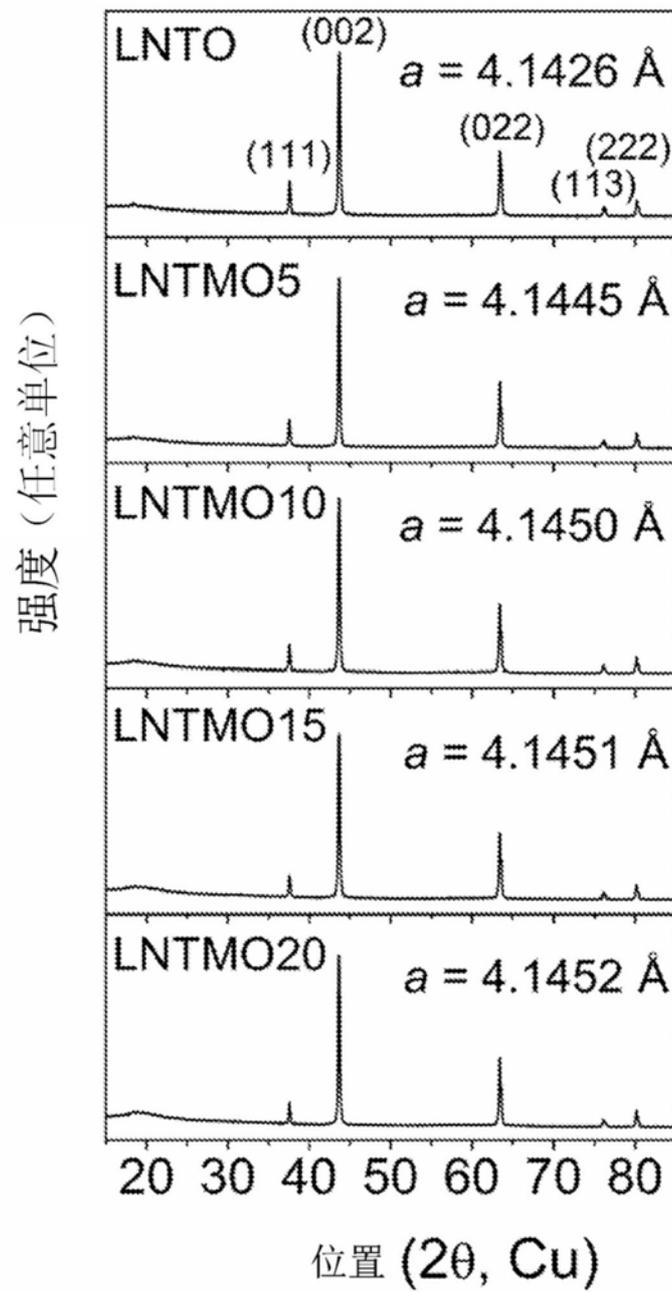


图2

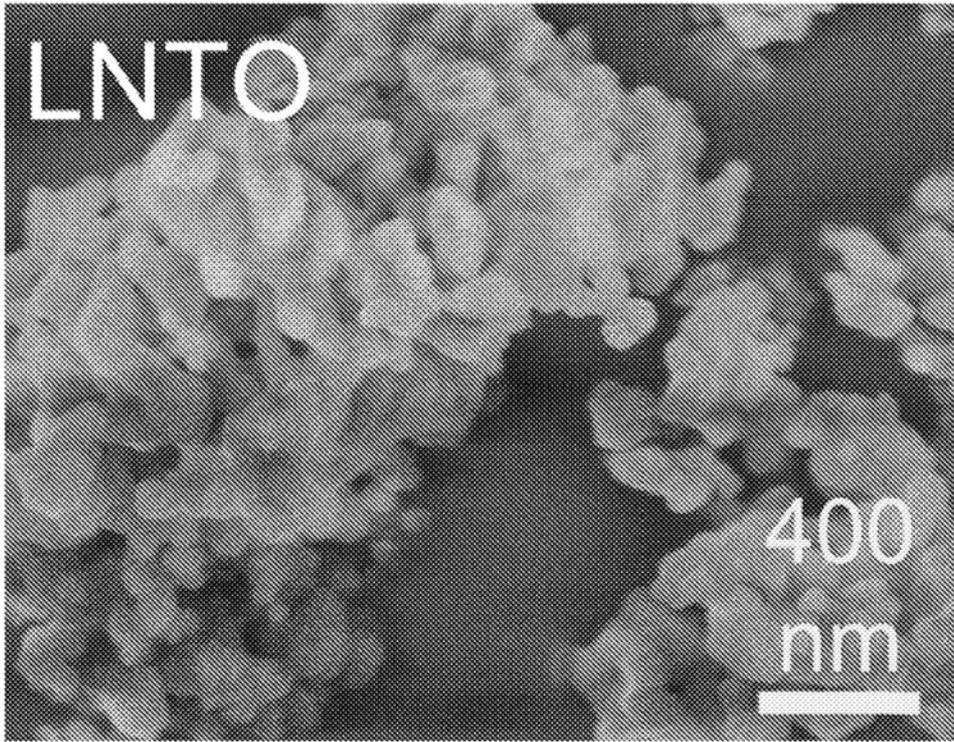


图3

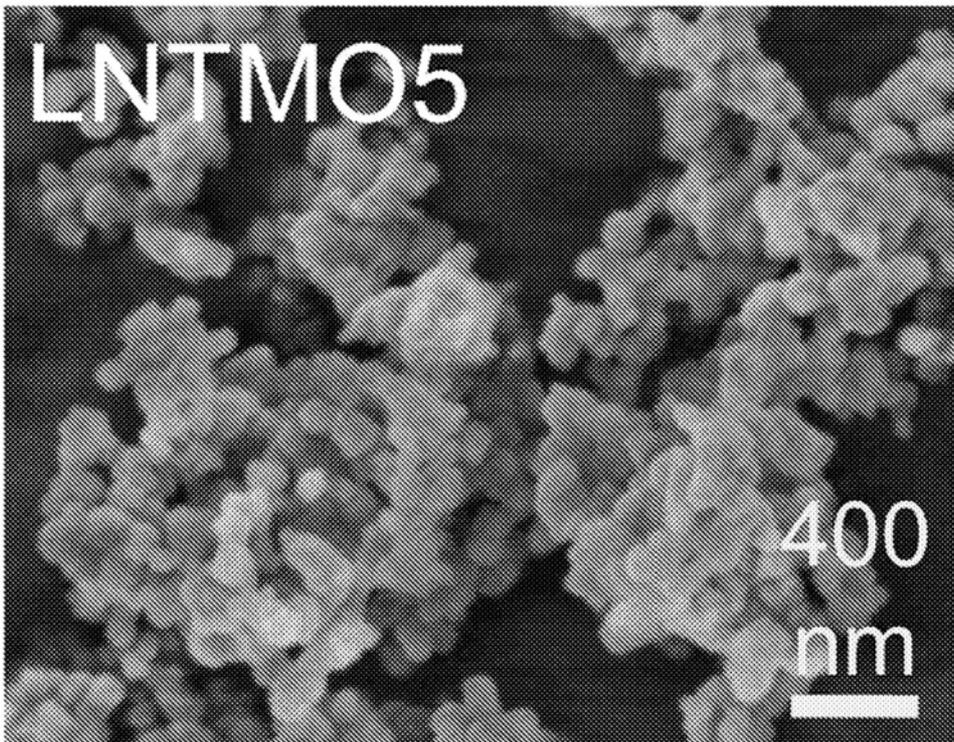


图4

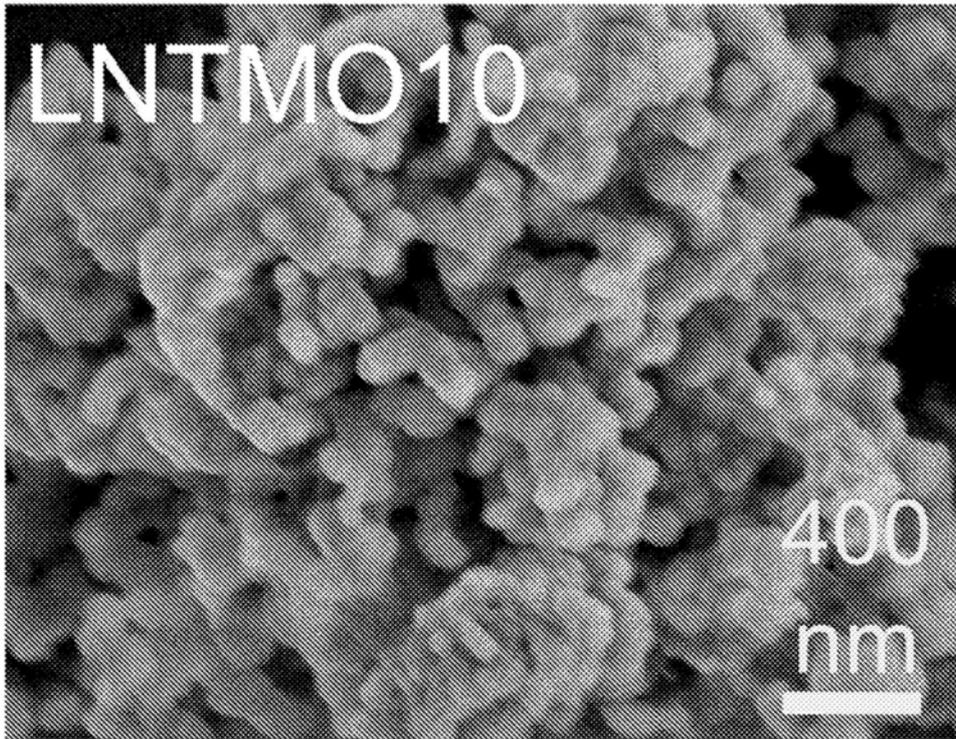


图5

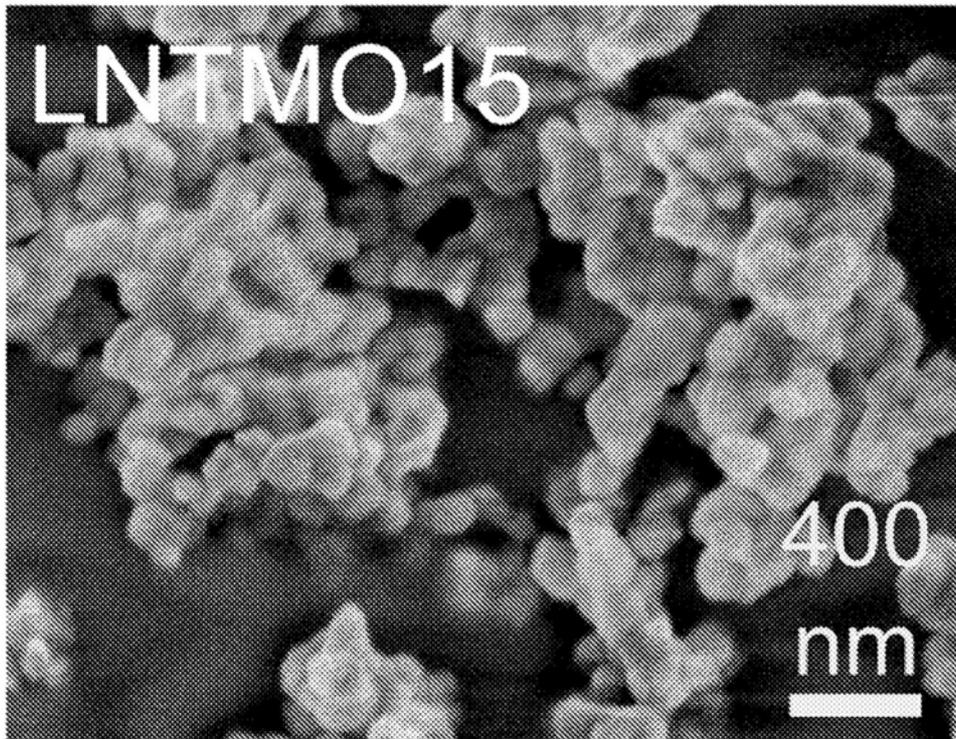


图6

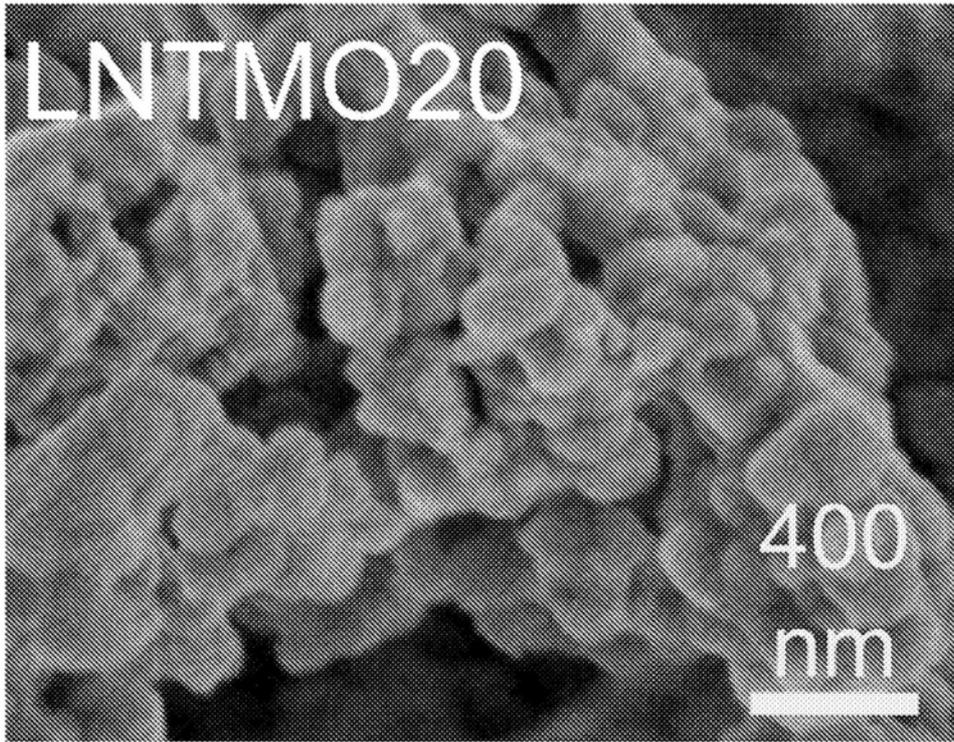


图7

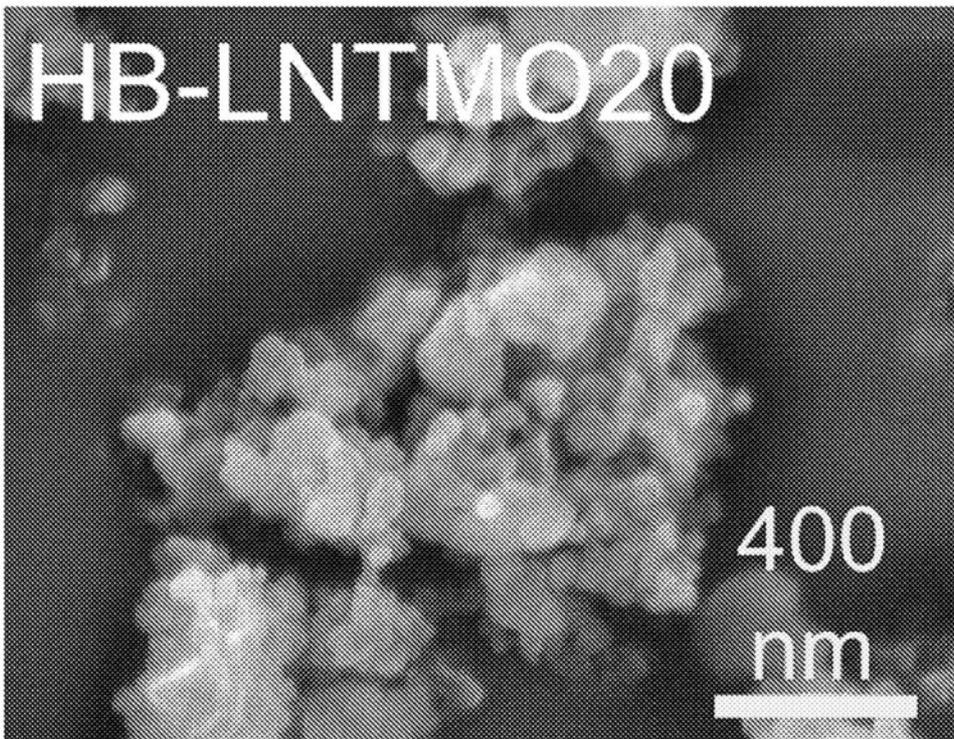


图8

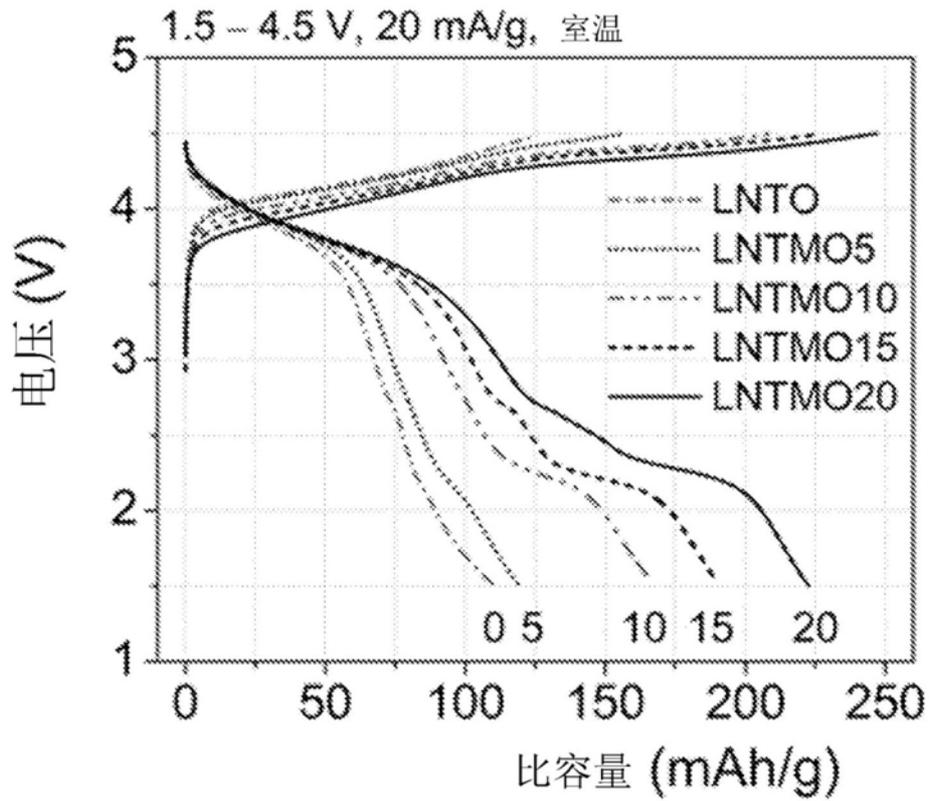


图9

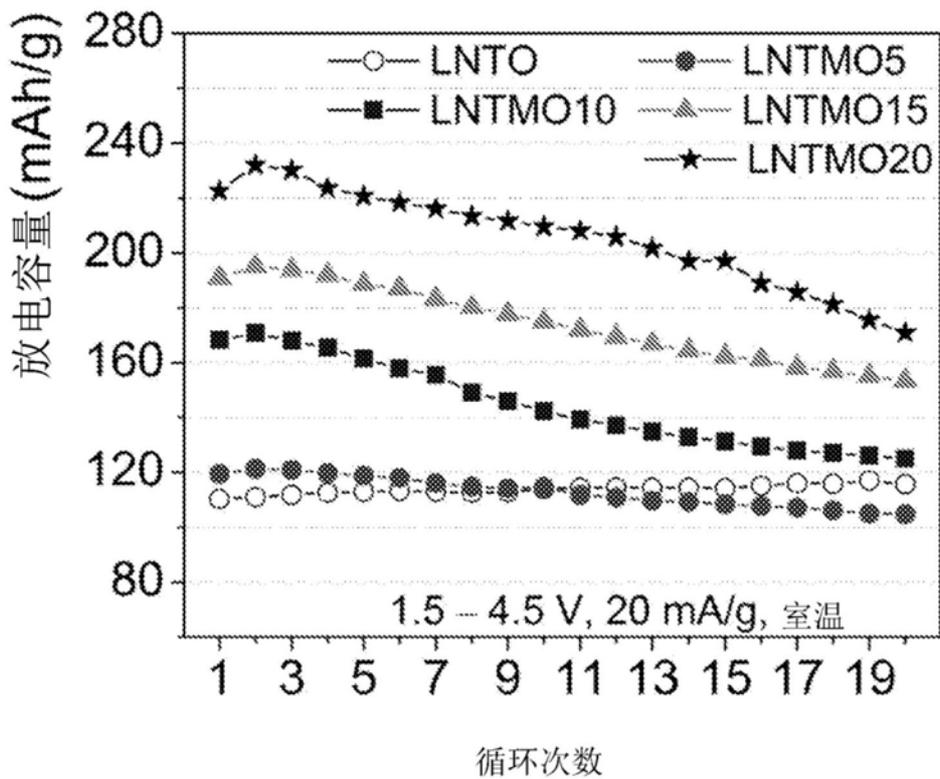


图10

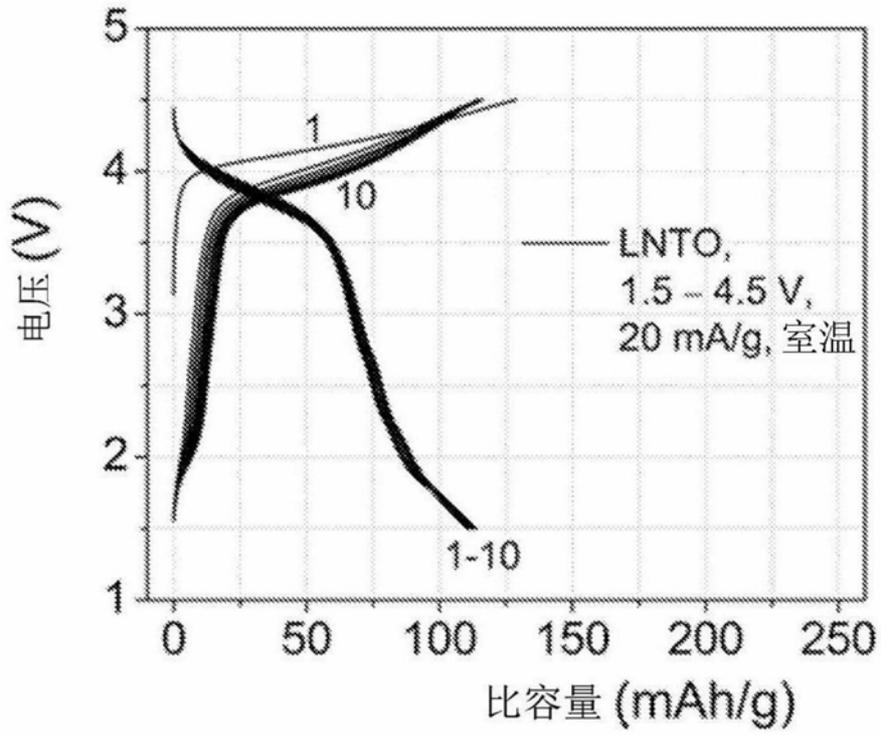


图11

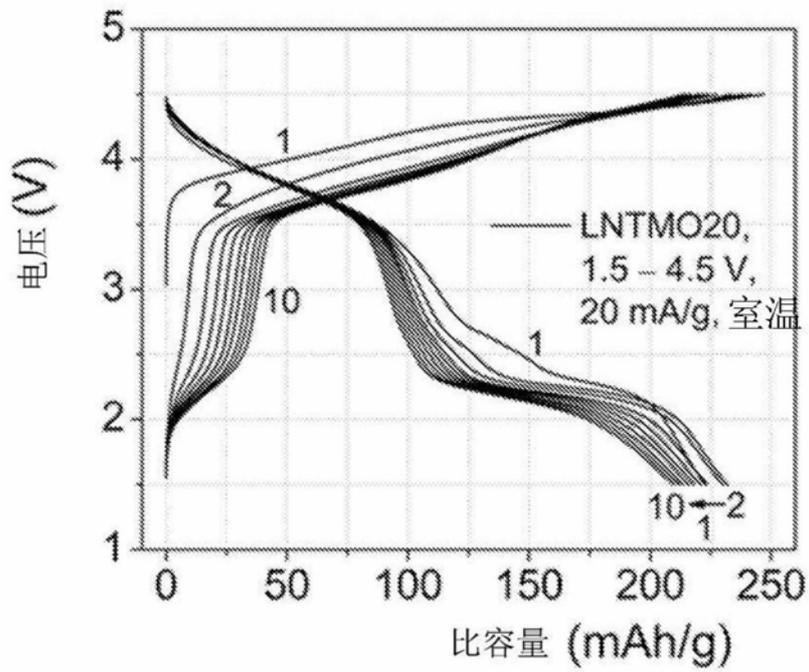


图12

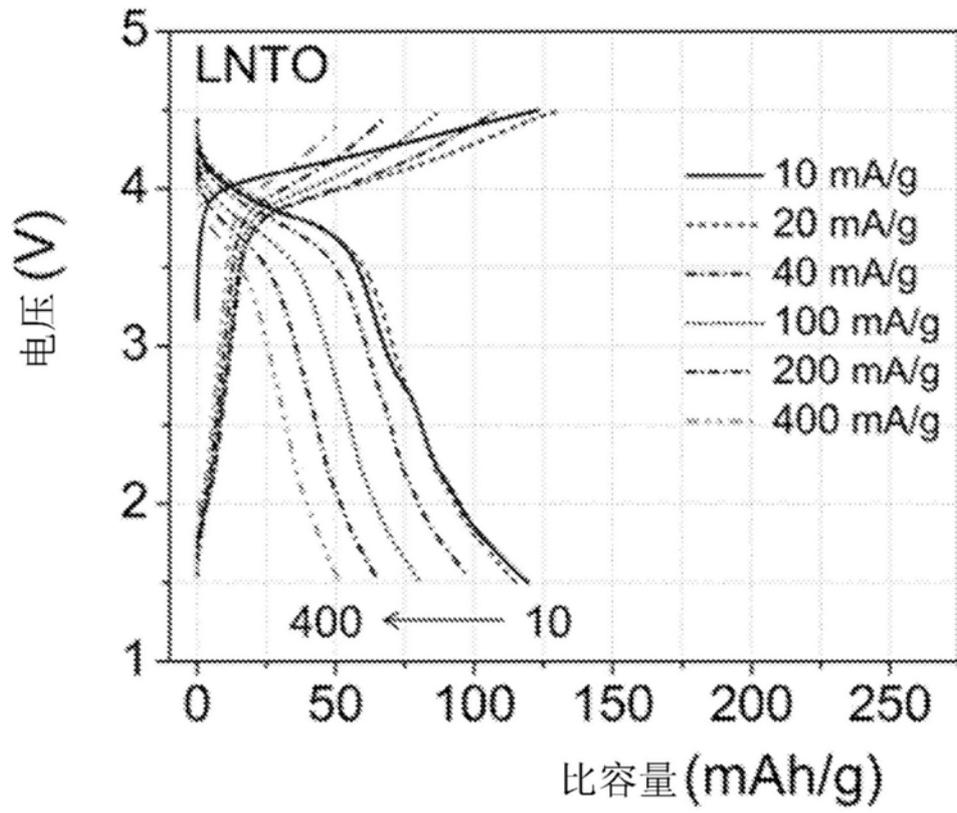


图13

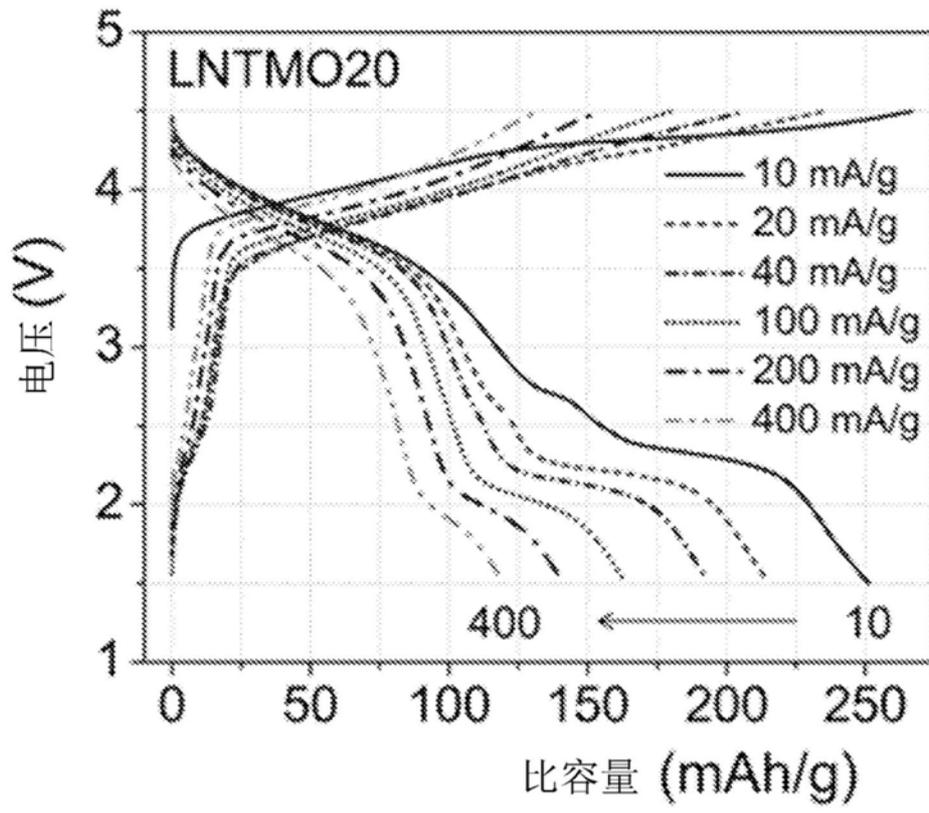


图14

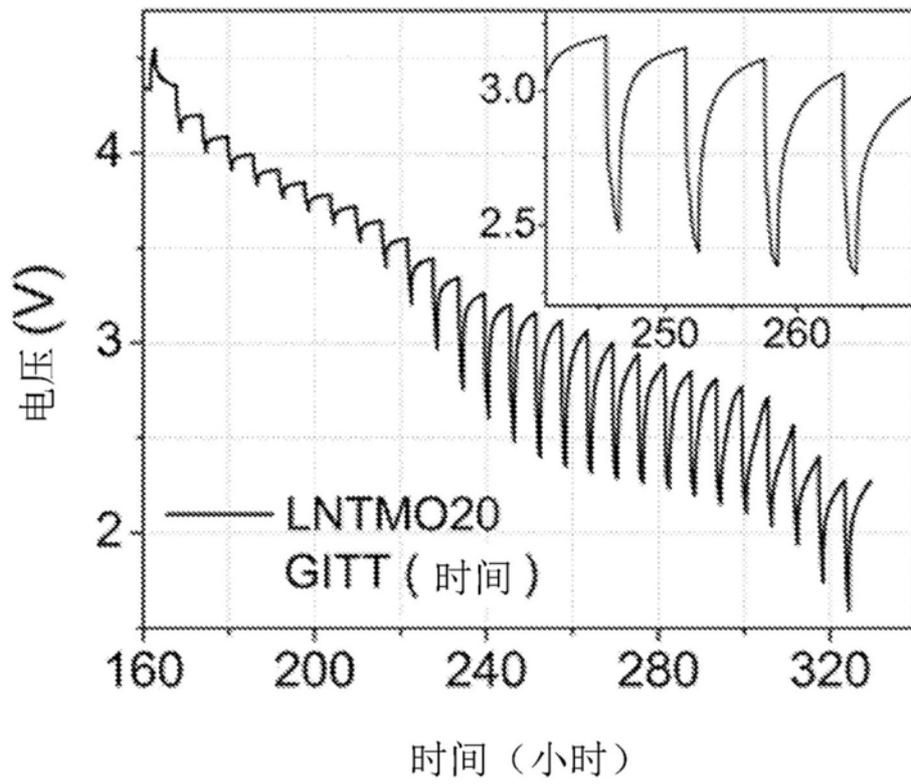


图15

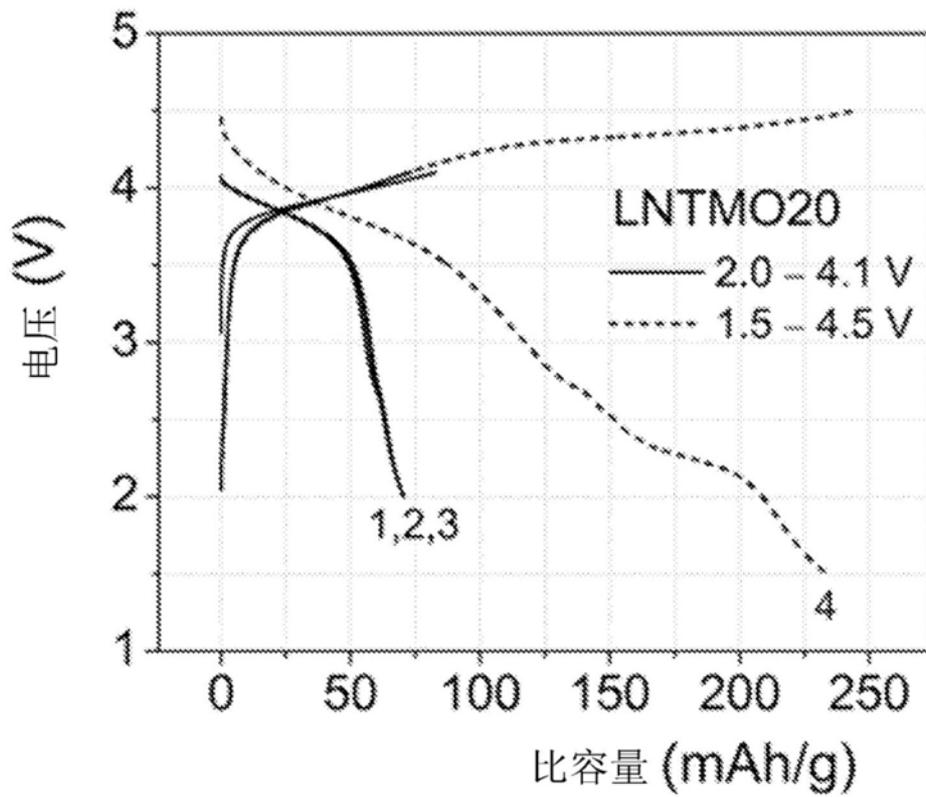


图16

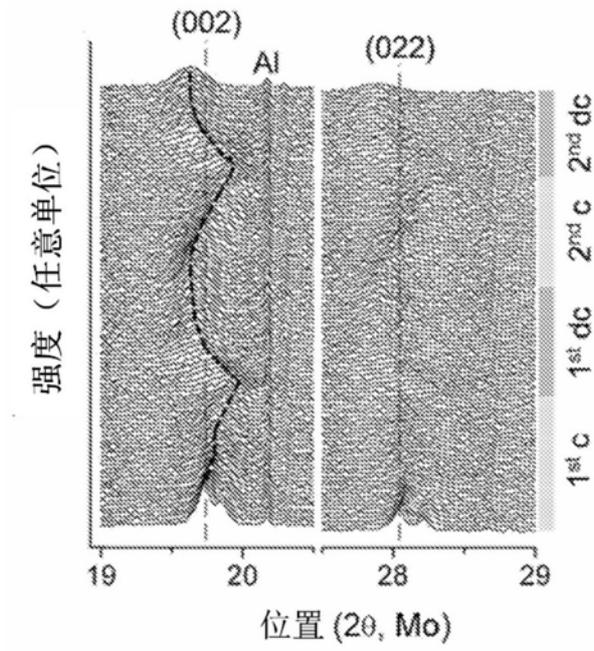


图17

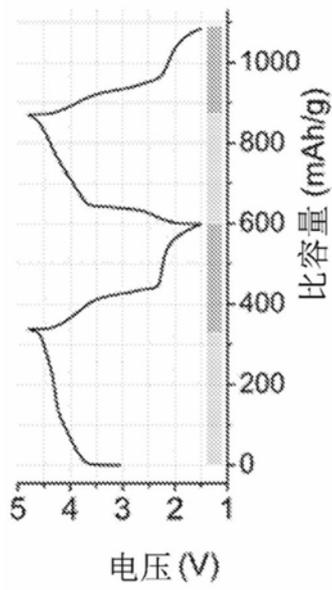


图18

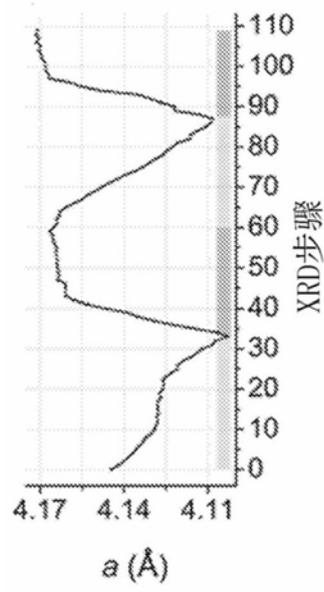


图19

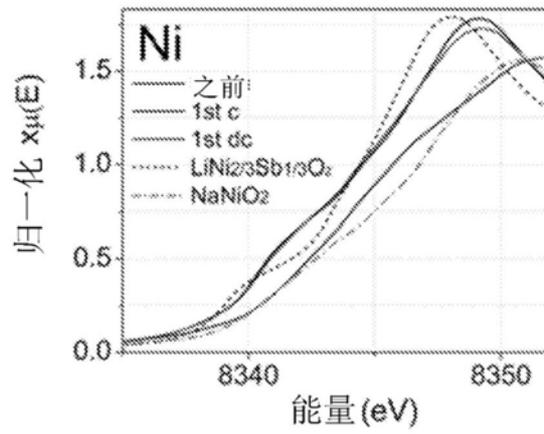


图20

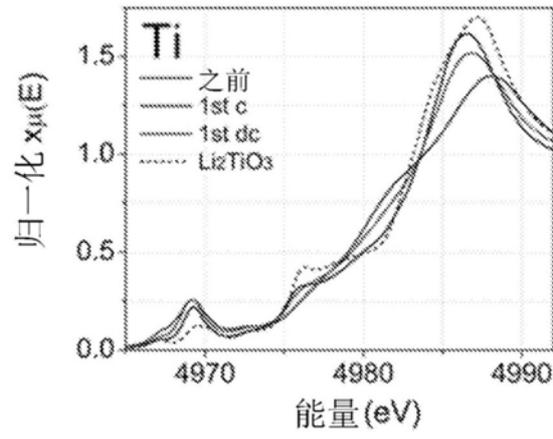


图21

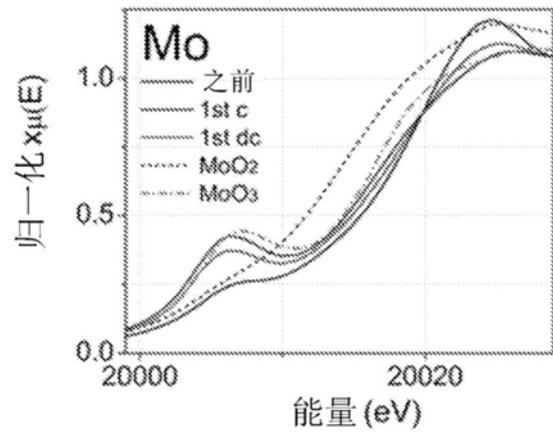


图22

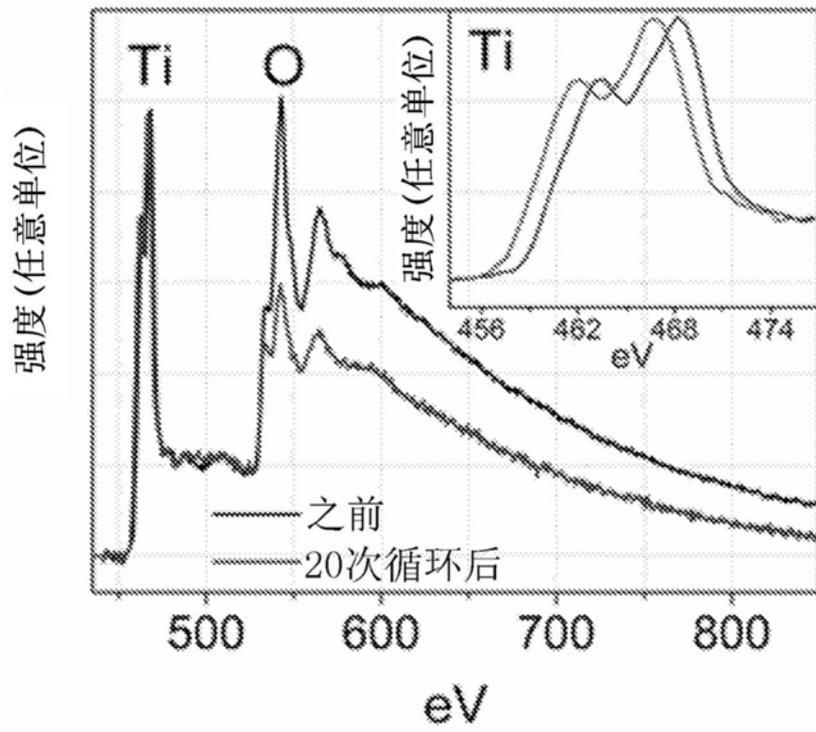


图23

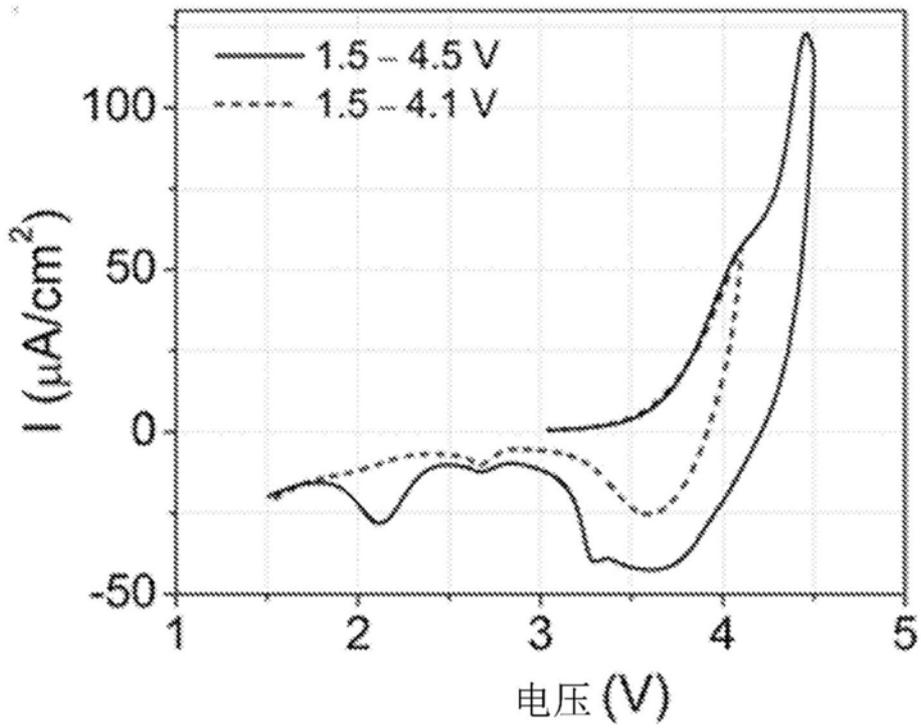


图24

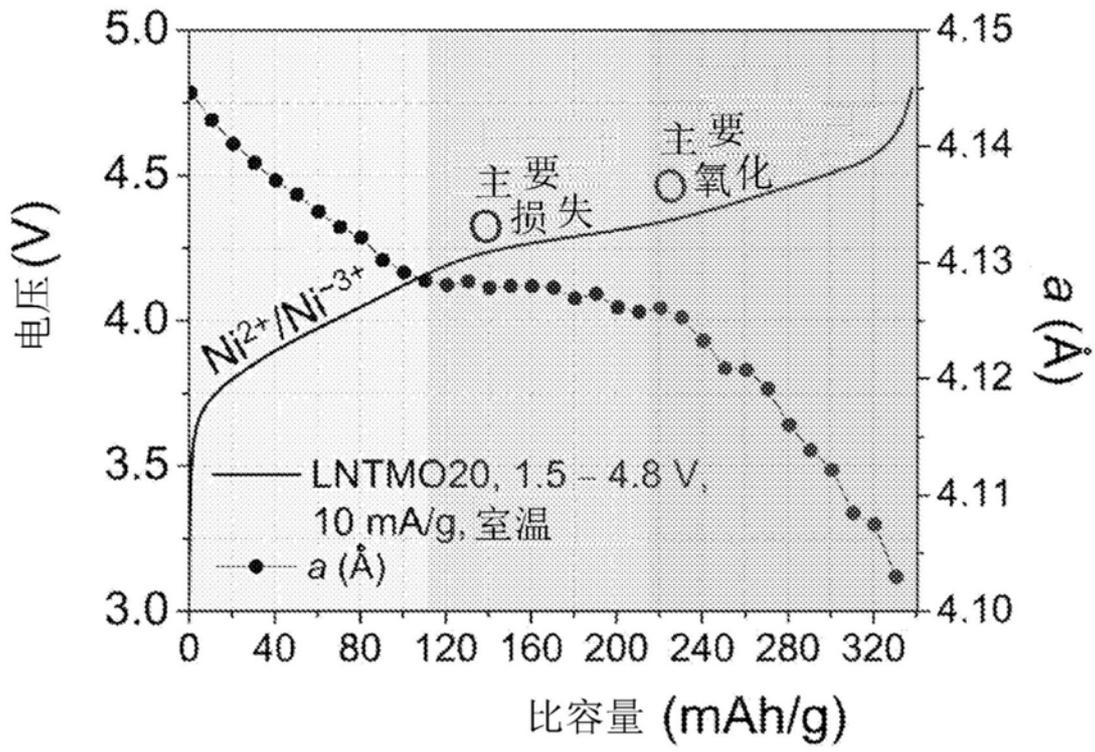


图25