



(10) 授权公告号 CN 112913046 B

(45) 授权公告日 2025. 03. 18

(21) 申请号 201980057971.0

(22) 申请日 2019.09.05

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112913046 A

(43) 申请公布日 2021.06.04

(30) 优先权数据

102018215071.0 2018.09.05 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.03.04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2019/073687 2019.09.05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/049093 DE 2020.03.12

(73) 专利权人 雅宝德国有限责任公司

地址 德国法兰克福

(72) 发明人 U·维特尔曼

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 李进 彭昶

(51) Int.Cl.

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/136 (2006.01)

H01M 4/1397 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/505 (2006.01)

H01M 4/525 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 10/0525 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103081184 A, 2013.05.01

CN 105895881 A, 2016.08.24

CN 106537652 A, 2017.03.22

审查员 张旋

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

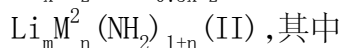
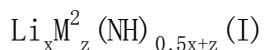
具有复合阳极的可再充电锂电池

(57) 摘要

本发明涉及一种可再充电锂电池,所述可再充电锂电池包括:复合阳极(负极),在所述复合阳极中包含以下通式(I)和/或通式(II)的金属氮化合物作为电化学活性组分: $\text{Li}_x\text{M}^2_z(\text{NH})_{0.5x+z}$ (I) $\text{Li}_m\text{M}^2_n(\text{NH}_2)_{1+n}$ (II),其中(I)和(II)以任何混合比存在,并且 M^2 =选自自由Mg、Ca、Sr、Ba或其任何混合物组成的组的碱土元素,其中 $x=0-4$; $z=0-2$; $m=1$ 或 0 ; $n=1$ 或 0 ,其中 $(m+n)=1$,并且其中这些对应于所述含氮化合物的完全放电的最贫锂的电荷状态;以及通过隔膜与所述复合阳极隔开的阴极(正极),所述阴极包含选自金属氧化物、锂金属氧化物、锂氧化物和氢氧化锂的能够插入锂的化合物,并且包含非质子性锂电解质,其中所述复合阳极的所述电化学活性金属氮化

合物嵌埋在含过渡金属的电子传导性或混合传导性网状结构中,所述网状结构由精细分布的过渡金属和/或电子传导性或混合传导性间隙过渡金属化合物组成,并且形成所述网状结构的所述组分与所述含氮化合物I和/或II之间的重量比在1:100至1:2的范围内。

1. 一种可再充电锂电池,所述可再充电锂电池具有:复合阳极,在所述复合阳极中包含以下通式(I)和/或通式(II)的金属氮化合物作为电化学活性组分:



(I)和(II)以任何混合比存在,并且

M^2 是选自由Mg、Ca、Sr、Ba和其任何混合物组成的组的碱土元素,其中

$$x=0-4; z=0-2;$$

$$m=1 \text{ 或 } 0; n=1 \text{ 或 } 0, \text{ 其中 } (m+n)=1,$$

其中这些对应于所述金属氮化合物的完全放电的最贫锂的电荷状态;

通过隔膜与所述阳极隔开的阴极,其中所述阴极包含选自金属氧化物、锂金属氧化物、锂氧化物和氢氧化锂的能够插入锂的化合物;并且包含非质子性锂电解质;其特征在于,所述复合阳极的所述电化学活性金属氮化合物嵌埋在含过渡金属的电子传导性或混合传导性网状结构中,所述网状结构由过渡金属和/或电子传导性或混合传导性过渡金属化合物组成,包括过渡金属氮化物和/或过渡金属碳化物,

其中所述过渡金属化合物的相对于Li/Li⁺的电化学势<2.5V;

并且形成所述网状结构的所述组分与所述金属氮化合物之间的重量比在1:100至1:5的范围内。

2. 根据权利要求1所述的锂电池,其特征在于,所述含过渡金属的电子传导性或混合传导性网状结构包含相对于Li/Li⁺的电化学势<2.5V的精细分布的纳米颗粒过渡金属粉末M或间隙过渡金属化合物。

3. 根据权利要求1所述的锂电池,其特征在于,所述复合阳极包含元素周期表第3族至第12族的元素作为过渡金属粉末。

4. 根据权利要求1所述的锂电池,其特征在于,所述复合阳极包含电子传导性或混合传导性间隙过渡金属化合物,其选自元素周期表第3族至第12族中的至少一种元素的过渡金属氮化物、过渡金属碳化物,元素周期表第3族至第10族中的至少一种元素的过渡金属氢化物,和前述的两种或更多种的任何组合。

5. 根据权利要求1所述的锂电池,其特征在于,所述过渡金属粉末和/或混合传导性间隙过渡金属化合物以及所述电化学活性金属氮化合物以精细分布的无定形或纳米颗粒形式均匀混合而存在,其中粒度在0.1-100nm的范围内。

6. 根据权利要求1所述的锂电池,其特征在于,在所述复合阳极中所述过渡金属和/或所述电子传导性或混合传导性间隙过渡金属化合物与所述含氮活性材料之间的重量比在1:50至1:5的范围内。

7. 根据权利要求3所述的锂电池,其特征在于,所述复合阳极包含以下物质作为含过渡金属的电子传导性或混合传导性网状结构:精细分布的过渡金属粉末M,其中M选自Sc、Ti、Zr、Hf、V、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Zn、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu和前述的两种或更多种的任何组合。

8. 根据权利要求4所述的锂电池,其特征在于,所述复合阳极包含至少一种选自以下的精细分布的间隙化合物:(a) TiN_n 、 ZrN_n 、 HfN_n 、 VN_n 、 NbN_n 、 TaN_n 、 CrN_n 、 MoN_n 、 WN_n 、 MnN_n 、 FeN_n 、 CoN_n 、 NiN_n 、 ZnN_n ; $\text{Cr}_{1-n}\text{Fe}_n\text{N}$, 其中 $n=0.3$ 至 1 ; (b) Li_7MnN_4 、 LiMoN_2 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_{0.05}\text{N}$;

$\text{Li}_{2.7}\text{Fe}_{0.3}\text{N}$ 、 Li_3FeN_2 、 $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{N}$ ； $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ ；(c) TiC 、 WC ； ZrC_{1-m} 、 HfC_{1-m} 、 VC_{1-m} 、 NbC_{1-m} 、 TaC_{1-m} 、 Cr_3C_2 、 MO_2C 、 Fe_3C ，其中 $m=0$ 至 0.5 ；和(d) ScH_2 、 YH_o 、 LaH_o 、 CeH_2 、 PrH_o 、 NdH_o 、 SmH_o 、 EuH_o 、 GdH_o 、 TbH_o 、 DyH_o 、 HoH_o 、 ErH_o 、 TmH_o 、 YbH_o 、 LuH_o 、 TiH_2 、 ZrH_2 、 HfH_2 、 VH 、 VH_2 、 $\text{TaH}_{0.5}$ 、 MnH ，其中 $o=2$ 或 3 。

9. 根据权利要求1所述的锂电池，其特征在于，所述复合阳极包含至少一种电化学活性材料，所述电化学活性材料嵌埋在由含过渡金属的电子传导性或混合传导性材料组成的基质中，其中所述至少一种电化学活性材料选自 Li_2NH 、 MgNH 、 CaNH 、 $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ 、 $\text{Li}_2\text{Ca}(\text{NH})_2$ 、 $\text{MgCa}(\text{NH})_2$ 、 $\text{Li}_4\text{Mg}(\text{NH})_3$ 、 $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$ 和 LiNH_2 。

10. 根据权利要求1所述的锂电池，其特征在于，所述复合阳极包含基于非金属的传导率增强剂、提供锂的添加剂和粘合剂。

11. 根据权利要求1所述的锂电池，其特征在于，所述复合阳极是压制或压延的。

12. 根据权利要求1所述的锂电池，其特征在于，所述阴极包含至少一种阴离子氧化还原活性材料，所述阴离子氧化还原活性材料呈选自氢氧化锂、氧化锂、过氧化锂和超氧化锂的锂氧化合物形式；以及氢化锂。

13. 根据权利要求1所述的锂电池，其特征在于，所述阴极包含选自由 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 组成的组的层状结构的材料；选自由 LiMn_2O_4 和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 组成的组的尖晶石结构的材料；选自由 LiFePO_4 和 LiMnPO_4 组成的组的橄榄石结构的材料；选自由电解二氧化锰或钒氧化物、金属氟化物和金属氧氟化物组成的组的非锂化金属插入化合物。

14. 根据权利要求1所述的锂电池，其特征在于，在所述阳极中所述过渡金属和/或间隙过渡金属化合物的重量比例在1重量%至33重量%的范围内。

15. 根据权利要求1所述的锂电池，其特征在于，所述过渡金属粉末和/或混合传导性间隙过渡金属化合物以及所述电化学活性金属氮化合物以精细分布的无定形或纳米颗粒形式均匀混合而存在，其中粒度在1-30nm的范围内。

具有复合阳极的可再充电锂电池

[0001] 本发明涉及一种可再充电锂电池,所述可再充电锂电池包括:复合阳极,在所述复合阳极中包含金属氮化合物作为电化学反应活性组分;通过隔膜与所述复合阳极隔开的阴极,所述阴极包含能够插入锂的化合物和非质子性锂电解质。

现有技术

[0002] 商业可再充电锂离子电池的工作原理是基于插入机制:负极(阳极)和正极(阴极)都由能够存储(插入)锂离子而不会从根本上改变微观结构的材料制成。尽管使用碳基材料(石墨或硬碳)作为阳极材料,但是阴极活性材料由过渡金属氧化物组成。后述氧化物中的过渡金属具有氧化还原活性,即它们在充电或放电期间会改变其氧化态。这由以下示例性反应说明:

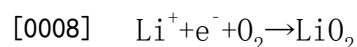


[0004] 对于当前使用的阴极材料,当对电池充电/放电时,氧化还原活性金属中心的氧化态仅改变一级,在上述情况下,氧化态在+III与+IV之间变化。出于这个原因,阴极材料的容量相对较低。在传统的阴极材料 LiCoO_2 的情况下,理论容量为 274mAh/g ,实际上其中仅约 135mAh/g 可使用。对于极限化学计量 LiC_6 ,用于阳极的石墨材料也具有 372mAh/g 的相对低的容量。因此,石墨(C_6)/ LiCoO_2 体系的理论能量密度也低得不令人满意,其为约 380Wh/g 。锂离子电池的另一个缺点是,所使用的阴极材料主要是可用性较低的元素,例如钴和镍。令人担忧的是,所述金属不能以足够的量获得以提供用于全球电动汽车和固定式能量存储的锂电池的全面供应。

[0005] 代替石墨的锂金属具有显著更高的存储容量(3860mAh/g),其不能用于生产实用电池中的阳极,因为这样的电池既不安全也不具有循环稳定性。在循环期间,锂金属有时不是以平面方式沉积,而是以针状生长物(树枝状晶体)的形式沉积。这些生长物可能会失去与金属阳极的物理接触,从而导致电化学电池的容量相应降低。如果这种尖锐的树枝状晶体穿透隔膜,则后果将更加严重。结果,电池单元可能会短路,并常常带来灾难性的后果:热失控、电池外壳打开以及可能的逸出气体着火。

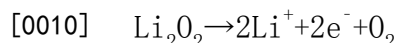
[0006] 因此,正在致力于使用锂合金代替纯锂金属作为阳极材料。然而,锂合金在锂的储存和回收期间显示出极强烈的体积波动(有时为几百%,例如 Li_9Al_4 :238%)。出于这个原因,除了锡-石墨复合材料以外,合金阳极迄今为止还无法在市场上确立地位。锡是有毒的并且是稀有且昂贵的元素,这阻止了含锡材料的广泛使用。

[0007] 作为阳离子氧化还原活性正极材料的替代物,对开放式电池体系进行了研究。它们包含对周围环境开放的结构,该结构是多孔的,主要由碳组成,其表面涂有含贵金属的催化剂,因此扩散的氧可结合形成氧化锂(氧还原反应):



[0009] 在最初形成的产物超氧化锂(LiO_2)中,氧的平均氧化数为-0.5。进一步吸收锂会产生氧的氧化数为-1的过氧化锂(Li_2O_2)。后者的氧化锂在催化氧的氧化的金属催化剂的存

在下在形成反应的逆反应中可转化为锂和元素氧：



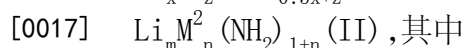
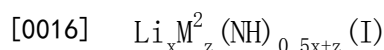
[0011] 不利的是,上述空气电极仅具有非常低的功率密度,并且最重要的是仅具有有限的可逆性,因此该阴极形状仍远远不能用于商用电池。此外,在充电电势与放电电势之间,存在通常0.5-1V的较大差异,因此能量效率(“往返效率”)完全不令人满意。由于目前无法克服的技术挑战,预计锂/空气电池的商业化最早将在10-20年内进行。关于综述,参见K.Amine等人,Chem.Reviews 2014,5611-40,114。

[0012] 待解决的问题

[0013] 本发明的目的是提供一种锂电池,该锂电池具有500Wh/kg或更大的高能量密度和良好的安全特性,其中省去了锂金属阳极。此外,使用具有尽可能低的稀有或难获得金属的含量的活性材料。

[0014] 问题的解决方案

[0015] 所述目的通过可再充电锂电池来实现,所述可再充电锂电池包括复合阳极(负极),该复合阳极包含通式(I)和/或通式(II)的金属氮化合物作为电化学活性组分



[0018] (I) 和 (II) 以任何混合比存在, 并且

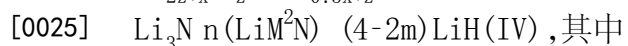
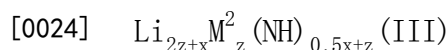
[0019] M^2 = 选自由Mg、Ca、Sr、Ba或其任何混合物组成的组的碱土元素, 其中

[0020] $x=0-4; z=0-2;$

[0021] $m=1$ 或 $0; n=1$ 或 0 , 其中 $(m+n)=1$, 并且其中这些对应于含氮化合物的完全放电的最贫锂的电荷状态;

[0022] 通过隔膜与所述复合阳极隔开的阴极(正极), 所述阴极包含选自金属氧化物、锂金属氧化物、锂氧化物和氢氧化锂的能够插入锂的化合物, 并且包含非质子性锂电解质, 其中所述复合阳极的所述电化学活性金属氮化合物嵌埋在含过渡金属的电子传导性或混合传导性网状结构中, 所述网状结构由精细分布的过渡金属和/或电子传导性或混合传导性间隙过渡金属化合物组成, 并且形成所述网状结构的所述组分与所述含氮化合物I和/或II之间的重量比在1:100至1:2的范围内。

[0023] 在本发明的上下文中, 电子传导性或混合传导性网状结构应理解为是指纯电子传导性材料或同时具离子传导性和电子传导性的材料。在金属氮化合物的完全充电的最富锂的状态下, 它们对应于通式(III)和/或(IV)



[0026] (III) 和 (IV) 以任何混合比存在, 并且

[0027] M^2 = 碱土元素 (Mg、Ca、Sr、Ba或其任何混合物)

[0028] $x=0-4; z=0-2$

[0029] $m=1$ 或 $0; n=1$ 或 0 , 其中 $(m+n)=1$ 。

[0030] 对于阴极, 可以使用相对于Li/Li⁺的电化学势超过约2V的值的阴极材料。优选使用选自氢氧化锂(LiOH)、氧化锂(Li₂O)、过氧化锂(Li₂O₂)和超氧化锂(LiO₂)的纳米颗粒锂氧化合物, 其嵌埋在电子传导性或混合传导性网状结构中。在使用LiOH的情况下, 至少在第

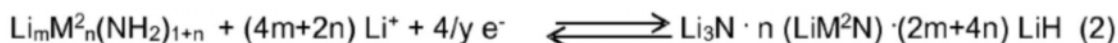
一次充电后,阴极另外包含氢化锂 (LiH)。

[0031] 根据本发明的可再充电锂电池具有高的可逆存储容量,而不必使用锂金属或能够与锂形成合金的材料(例如,锡、硅或铝)作为阳极。下面说明电化学活性阳极材料的功能原理。

[0032] 当对根据本发明的包含含氮活性材料的原电池进行充电/放电时,一般的阳极半反应对应于以下两个反应式中的至少一者:



[0033]



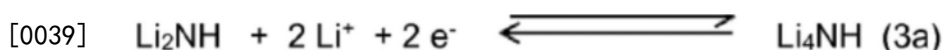
[0034] 为了获得特别高的比容量,优选的是, M^2 具有尽可能低的原子质量,即, M^2 优选为镁(Mg)或钙(Ca)或其混合物。

[0035] 优选地,处于放电(贫锂)状态的原电池包含根据通式(I)的一种或多种以下化合物: Li_2NH 、 MgNH 、 CaNH 、 $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ 、 $\text{Li}_2\text{Ca}(\text{NH})_2$ 、 $\text{MgCa}(\text{NH})_2$ 、 $\text{Li}_4\text{Mg}(\text{NH})_3$ 、 $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$,和/或根据通式(II)的一种或多种以下化合物: LiNH_2 、 $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ 或 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$,作为活性阳极材料。

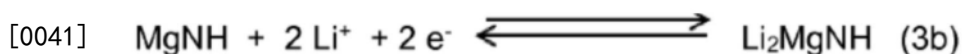
[0036] 如果通过施加外部电压对根据本发明的原电池进行充电,则含N活性阳极材料进入富锂状态。当完全充电时,形成以下富锂化合物,根据通式(III),优选: Li_4NH 、 Li_2CaNH 、 Li_2MgNH 、 $\text{Li}_6\text{Mg}(\text{NH})_2$ 、 $\text{Li}_6\text{Ca}(\text{NH})_2$ 、 $\text{Li}_4\text{MgCa}(\text{NH})_2$ 、 $\text{Li}_{10}\text{Mg}(\text{NH})_3$ 、 $\text{Li}_8\text{Mg}_2(\text{NH})_3$,和/或根据通式(IV),优选: Li_3N 、 CaLiN 、 MgLiN 和 LiH 。

[0037] 包含多于一种金属的亚氨基化合物可以是纯相化合物,例如 $\text{Li}_4\text{M}^2(\text{NH})_3$ 或 $\text{Li}_2\text{M}^2_2(\text{NH})_3$ ($\text{M}^2 = \text{Mg}$ 、 Ca 、 Sr 或 Ba)类型的化合物或相应的单金属化合物的物理混合物。例如,从文献中已知 $\text{Li}_4\text{Mg}(\text{NH})_3$,其在形式上是 $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ 和 Li_2NH 的混合物(参见K.J.Michel, A.R.Akbarzadeh, V.Ozolins, J.Phys.Chem.C.2009,113,14551-8),以及 $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$,即 $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ 和 MgNH 的混合化合物(参见E.Weidner等人, J.Phys.Chem.C 2009,113,15772-7)。

[0038] 通式(I)的四种示例性化合物的电化学氧化还原半反应可描述如下:



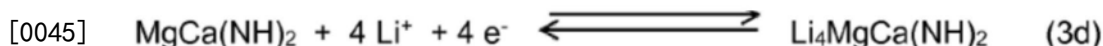
[0040] 和



[0042] 以及



[0044] 和



[0046] 上面列出的七种特别优选的阳极体系的理论容量是根据放电(贫锂)形式计算的,如下:

[0047] 表1:所选的含氮阳极活性材料的理论电化学容量

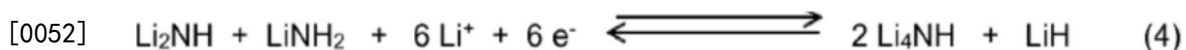
[0048]

阳极材料(贫锂形式, 通式(I)和(II))	式量 (g/mol)	最大锂吸收容量 (每单位式当量)	理论容量 (Ah/kg)
Li_2NH	28.88	2	1854
MgNH	39.31	2	1364
$\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$	68.13	4	1574
$\text{Li}_2\text{Ca}(\text{NH})_2$	77.02	4	1392
$\text{MgCa}(\text{NH})_2$	94.38	4	1136
$\text{Li}_4\text{Mg}(\text{NH})_3$	97.07	6	1657
$\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$	107.49	6	1496
LiNH_2	28.88	4	4673

[0049] 因此,根据通式(I)或(II)的所有特别优选使用的阳极材料与现有技术(石墨)相比具有至少三倍的理论容量。

[0050] 除了上述具有通式(I)至通式(IV)的化合物之外,可使用通式为 $\text{M}_2^2\text{LiNH}_2$ (其中 $\text{M}^2 = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ 或其任何所需混合物)的氮化物氢化物。一个典型的实例是 Sr_2LiNH_2 (参见D.M.Liu, Q.Q.Liu, T.Z.Si, Q.A.Zhang, Journal of Alloys and Compounds, 495, 2010年4月9日, 272-274),出于本发明的目的,可将其用作具有高容量的锂氮基阳极材料。

[0051] 在根据本发明的贫锂阳极活性材料中,氨基锂具有最高的锂吸收容量(参见表1)。通过使用氨基锂与根据通式(I)的阳极材料的混合物,因此可提高电化学比容量。例如,当使用氨基锂和亚氨基锂 Li_2NH 的1:1混合物时,获得的混合阳极材料的理论比容量为3103Ah/kg。混合物的电化学半反应由以下反应式描述:



[0053] LiNH_2 的添加可通过混合纯组分来实现;也可例如通过将 Li_3N 加氢至所需的H含量来合成结构上均匀的混合相 $\text{Li}_{2-x}\text{NH}_{1+x}$ (参见D.Chandra等人,DOE Hydrogen Program, FY 2009 Ann. Prog. Rep. 477-482)。

[0054] 可通过专利W0 2011/051290 A1和W0 2011/121084 A1中分别列出的合成路线来制备锂氮基阳极活性材料。

[0055] 从专利W0 2011/051290 A1和W0 2011/121084 A1分别已知根据通式(I)、(II)、(III)以及(IV)的锂氮化合物用作高容量阳极材料。两个文件都明确指出了由此生产的电池阳极不应包含过渡金属。另外,在W0 2011/051290 A1中,描述了“式 $\text{Li}_o\text{NH}_{3-o}$ 的无过渡金属的锂氮化合物,其中 $o=1,2$ 或3”。

[0056] WO 2011/121084A1没有明确指出阳极中不存在过渡金属,但是没有迹象表明在负极接地(阳极)中可能存在过渡金属或过渡金属化合物。

[0057] 本发明人已发现,根据WO 2011/121084 A1和WO 2011/051290A1的技术教导将根据通式(I)-(IV)的锂氮化合物用作阳极材料时,具有非常低的电化学容量,并且当尝试由此生产的原电池循环时,几乎不存在可逆性。

[0058] 现在已令人惊讶地发现,通过添加相对于Li/Li⁺的电化学势<2.5V的精细分布的过渡金属粉末和/或精细分布的导电过渡金属化合物,可非常显著地提高电化学活性和循环能力。重要的是要确保锂氮基阳极材料与精细分布的过渡金属粉末或导电过渡金属化合物之间尽可能紧密地接触。此外,有利的是,由通式(I)-(IV)表征的锂氮化合物和过渡金属粉末以及相对于Li/Li⁺的电化学势<2.5V的电子传导性或混合传导性过渡金属化合物以尽可能精细分布的无定形或纳米颗粒形式存在。优选的纳米颗粒形式的确切尺寸取决于机械形状因数(即粒子的三维形状)。在球形(或类似)粒子形式的情况下,这些尺寸为0.1-100nm,优选1-30nm。相对于Li/Li⁺的电化学势<2.5V的精细分布的过渡金属粉末和/或精细分布的传导性过渡金属化合物的电导率在室温下为至少10⁻⁷S/cm,优选至少10⁻⁶S/cm并且特别优选至少10⁻⁵S/cm。

[0059] 优选地,元素周期表第3族至第12族的元素,特别优选M=Sc、Ti、Zr、Hf、V、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Zn,以及稀土金属La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb和Lu或所述过渡金属的任何混合物都用作过渡金属粉末M。

[0060] 电子传导性间隙化合物被用作相对于Li/Li⁺的电化学势<2.5V的过渡金属化合物。这些间隙化合物优选是过渡金属氮化物(氮化金属化物)和/或过渡金属碳化物,其中M=元素周期表第3族至第12族的金属,和/或过渡金属氢化物,其中M=元素周期表第3族至第10族的金属。可使用二元(MN_x;MC_x;MH_x)以及三元(MM'_yN_x;MM'_yC_x;MM'_yH_x)和更高的混合相,其中另外的金属M'是至少一种选自元素周期表第3族至第12族的其他过渡金属(M_xM'_yN_z)和/或元素锂(Li_yMN_x;Li_yMC_x;Li_wM_xM'_yN_z;Li_wM_xM'_yH_z;等)。此处:w,y=0至8;x=0.5至1;z=0至3。

[0061] 可例如通过使用高能研磨机(行星式球磨机)研磨结晶前体来制备纳米颗粒的氮化金属化物(D.H.Gregory,The Chemical Record,第8卷,229-239,2008)。然而,它们也可通过其他物理工艺例如物理气相沉积、等离子体和激光方法或通过化学工艺来制备。所述化学工艺通常是基于元素金属或相应的化合物(氧化物、氢化物等),并且通常在高温下可与氮源如氨、氰胺、尿素或气态氮发生反应(S.Dong等人,Coordination Chem.Reviews 257 (2013) 1946-56)。可例如通过含Zn和Cd的氧化物前体的氨解来制备高传导性的纳米多孔过渡金属氮化物(M.Yang,J.DiSalvo,Chem.Materials 2012,24,4406-9)。特别优选使用以下过渡金属氮化物化合物:TiN_n、ZrN_n、HfN_n、VN_n、NbN_n、Ta_n、CrN_n、MoN_n、WN_n、MnN_n、FeN_n、CoN_n、NiN_n、ZnN_n;Cr_{1-n}Fe_nN,其中n=0.3至1,和Li₇MnN₄;LiMoN₂;Li_{2.6}Co_{0.2}Cu_{0.15}Fe_{0.05}N;Li_{2.7}Fe_{0.3}N;Li₃FeN₂;Li_{2.5}Co_{0.2}Cu_{0.1}Ni_{0.1}N;Li_{2.6}Co_{0.2}Cu_{0.2}N;Li_{2.6}Co_{0.4}N。

[0062] 过渡金属碳化物可通过碳热还原、共还原工艺、水热方法、溶胶-凝胶工艺以及CVD工艺制备。通常通过模板方法合成具有1D或2D形态的纳米颗粒碳化物(Y.Zong, Adv.Sci.2016,3,1500286)。特别优选使用以下过渡金属碳化物化合物:TiC、WC;ZrC_{1-m}、HfC_{1-m}、VC_{1-m}、NbC_{1-m}、TaC_{1-m}、Cr₃C₂、MO₂C、Fe₃C,其中m=0至0.5。

[0063] 过渡金属氢化物一般是通过通常在升高的温度和氢气压力下对基础金属进行氢化而制备的(U.Wietelmann,M.Felderhoff,P.Rittmeyer,Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,"Hydrides",A13,2016,Wiley-VCH,Weinheim)。特别优选使用以下过渡金属氢化物化合物:ScH₂、YH_o、LaH_o、CeH₂、PrH_o、NdH_o、SmH_o、EuH_o、GdH_o、TbH_o、DyH_o、HoH_o、ErH_o、TmH_o、YbH_o、LuH_o、TiH₂、ZrH₂、HfH₂、VH、VH₂、TaH_{0.5}、MnH,其中o=2或3。

[0064] 上面列出的具有定性组成Li_wM_xM'_yE_z(E=N、C、H;w、y=0至8;x=0.5至1;z=0至3)的过渡金属化合物属于所谓的间隙金属化合物或合金的组,即掺入的外来元素E,即碳、氮和氢,布置在下面的金属晶格的间隙层(间隙空间)上。指定的化学计量表示碳、氮或氢的最高含量(极限化学计量)。然而,间隙化合物并非完全化学计量的化合物,即,通常,从纯金属开始直至指定的极限化学计量的所有组合都是可能的,并且大部分是稳定的。定性表示为L_wM_xM'_yE_{z-δ}(δ可具有介于0和z之间的任何值)的所有具有较低外来元素含量的化合物也是电子传导性或混合传导性材料,因此适合于用含氮活性材料制备根据本发明的复合阳极。

[0065] 根据本发明,纳米颗粒状电子传导性过渡金属和/或其同样纳米颗粒状氮化物、碳化物或氢化物可通过物理混合工艺与同样纳米颗粒状含锂氮阳极材料尽可能均匀地混合,其中在阳极剥离生产时通过后续压制(在工业-商业生产的情况下为压延)确保各个粒子的良好接触,并获得完全功能的含氮和过渡金属的复合阳极。根据本发明的复合阳极材料也可通过化学工艺,例如与氮源的反应来制备。优选的氮源是元素氮(N₂);氨(NH₃);胼(N₂H₄);尿素(CH₄N₂O)。在使用NH₃的氨解中,金属即锂和相应的过渡金属优选在升高的温度和压力下与氨反应。所获得的氨基化合物然后可通过随后的热解进一步转化,例如以形成亚氨基化合物和/或氮化物。如果需要非氮化物传导率增强剂,则可以在氨解之前或之后添加适当的过渡金属氢化物和/或过渡金属碳化物(选择:参见上文)。除去过量的氨之后,可以将剩余的固体研磨。该措施减小了粒度并改善了接触。在主要是升高的温度和压力下与氮反应时,立即形成氮化物相。同样在这种情况下,可以添加所需的非氮化物传导率增强剂。

[0066] 在本发明的优选构造中,本发明的含锂氮的阳极材料与增强传导率的过渡金属或其氮化物、碳化物或氢化物共同研磨。使用例如行星式球磨机类型的高能研磨机进行研磨。

[0067] 可将改善阳极功能性的其他材料添加到根据本发明的含氮复合阳极材料中。这些材料主要包括基于非金属的传导率增强剂、提供锂的添加剂和粘合剂。潜在的基于非金属的传导率增强剂尤其包括元素碳的导电形式(石墨、炭黑、石墨烯、碳纳米管)。锂金属(优选经涂布,即表面钝化并呈粉末形式或薄膜形式)或富锂化合物如锂石墨(LiC_{6-δ},δ=0-5)或经涂布的硅化锂(Li_nSiO_x@Li₂O,n=0.5-4.4;x=0-1)可用作提供锂的添加剂。通常用于电极制造的有机聚合物可用作粘合剂。这些聚合物包括PTFE、PVdF、聚异丁烯(例如来自BASF的Oppanole[®])和类似材料。

[0068] 在根据本发明的含氮和过渡金属的复合阳极材料中,一方面精细分布的过渡金属或电子传导性或混合传导性过渡金属化合物Li_wM_xM'_yE_z(E=N、C、H;w、y=0至8;x=0.5至1;z=0至3)与另一方面含氮电化学活性的含氮阳极材料之间的重量比在1:100至1:2的范围内。其优选在1:50至1:5的范围内。

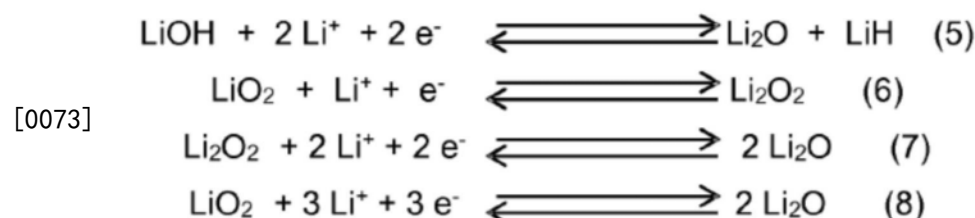
[0069] 根据本发明的最终的含氮和过渡金属的复合阳极可另外包含其他传导率增强剂(0至30重量%)、粘合剂(0至20重量%)和/或预锂化剂(0至20重量%)。

[0070] 原则上,根据本发明的含氮和过渡金属的复合阳极材料可用于生产具有任何反电

极的可再充电锂电池。然而,所使用的阴极活性材料的电化学势相对于Li/Li⁺参比电极应为至少2.0V,优选至少2.5V。可用的阴极材料特别包括锂化的金属氧化物插入材料,优选地层状化合物如LiCoO₂、LiNiO₂、Li(Ni,Mn,Co)O₂、LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂以及尖晶石结构的材料如LiMn₂O₄和LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄以及具有橄榄石结构的材料如LiFePO₄和LiMnPO₄。也可使用非锂化金属插入化合物如电解二氧化锰(MnO₂)或氧化钒(V₂O₃)。上面列出的分子式各自表示基础化合物的理想组成。然而,实际上,它们以稍微或更严重修改的形式使用。它们包括具有结构稳定化掺杂的材料(例如,铝稳定化锂镍钴氧化物,“NCA”)或掺杂外来金属或非金属以增加传导率的化合物。根据本发明也可使用通过掺杂改性的母体化合物的此类变体。根据本发明,也可使用不同阴极材料的混合物。

[0071] 优选使用正极(阴极),其电化学活性组分是至少一种锂氧化合物形式的阴离子氧化还原活性材料,所述锂氧化合物选自:氢氧化锂(LiOH)、氧化锂(Li₂O)、过氧化锂(Li₂O₂)和超氧化锂(LiO₂)。

[0072] 当对使用优选的阴离子氧化还原活性材料的根据本发明的原电池进行充电/放电时,一般的阴极半反应对应于以下反应式中的至少一者:



[0074] 与例如LiCoO₂的理论容量相比,优选使用的阴极材料具有至少4倍高的容量。

[0075] 表2: 优选使用的阴离子氧化还原活性阴极材料的理论电化学容量

阴极材料 (贫锂形式)	式量 (g/mol)	最大锂吸收容量 (每单位式当量)	理论容量 (Ah/kg)
Li ₂ O	29.88	1.5	1345
LiO ₂	38.94	1	688
Li ₂ O ₂	45.88	2	1168
LiOH	23.94	2	2239

[0077] 由于所述的所有锂氧化合物都是电子绝缘体,因此它们必须以精细分布(无定形或纳米颗粒)的形式存在,并且各个粒子必须使用电子传导性或混合传导性网状结构进行接触。对于该实例,可以潜在地使用精细分布的传导性金属以及许多金属氧化物和锂金属氧化物。从文献中已知这样的体系,并且这里仅给出示例性实施方案。过氧化锂Li₂O₂可通过与混合传导性LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂共研磨而接触,并阴极性完全分解(Y.Bie等人, Chem. Commun. 2017, 53, 8324-7)。由均为纳米颗粒形式的共金属和Li₂O的混合物组成的复合材料也可阴极性完全分解(Y.Sun, Nature Energy, 2016年1月, 15008)。为了本发明的目

的,充电电压不应超过开始逸出氧气时的特定水平。对于锂氧化物,该电压相对于 Li/Li^+ 为约3-3.5V。包含嵌埋在 Co_3O_4 基质中的纳米颗粒锂氧化物(Li_2O 、 Li_2O_2 和 LiO_2 的混合物)的完整电池单元的实际功能性是已知的(Z. Zhi, Nature Energy, 2016年7月25日, 16111)。

[0078] 本领域技术人员熟悉的类型(液体、凝胶、聚合物和固体电解质)可用作具有含氮和过渡金属的复合阳极的根据本发明的阴离子氧化还原电池的电解质。在所用的基质中,具有弱配位的氧化稳定阴离子的可溶性锂盐被用作液体聚合物和凝胶聚合物体系的导电盐。这些锂盐包括例如 LiPF_6 , 氟代烷基磷酸锂, LiBF_4 , 亚氨基盐(例如 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$), $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$, 甲基化物盐(例如 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$), LiClO_4 , 螯合硼酸锂(例如 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, 称为“LiBOB”), 氟代螯合硼酸锂(例如 $\text{LiC}_2\text{O}_4\text{BF}_2$, 称为“LiDFOB”), 螯合磷酸锂(例如 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, 称为“LiTOP”)和氟代螯合磷酸锂(例如 $\text{Li}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{PF}_2$)。特别优选对阴离子解离稳定并且无氟的阴离子的盐。

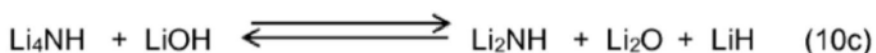
[0079] 固体电解质,即锂离子传导性玻璃、陶瓷或结晶无机固体也是特别优选的。这样的材料的实例包括硫代磷酸锂(例如 Li_3PS_4), 硫银锗矿($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$, 其中 $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), 磷硅酸盐(例如 Li_2SiP_2), 氮磷酸盐(例如 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.36}$), 氮硼磷酸盐(例如 $\text{Li}_{47}\text{B}_3\text{P}_{14}\text{N}_{42}$), 金属硫代磷酸盐(例如 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{11}$), 石榴石(例如 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$), 磷酸钛($\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$)和硼氢化物化合物(例如 LiBH_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$)。

[0080] 根据本发明的含氮和过渡金属的复合阳极材料可用于构建根据本发明的原电池。取决于反电极(阴极)的类型,它们可以(部分)锂充电或(部分)放电(脱锂)形式用于此目的。在使用脱锂的阳极形式时,当使用锂充电阴极材料时,相反的情况适用于锂化的阳极形式。下面使用一些实施例对此进行说明:

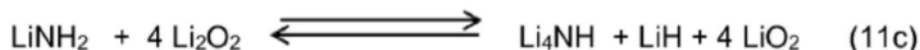
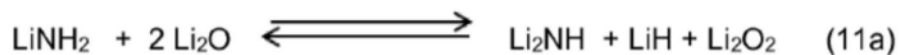
[0081] 脱锂阳极形式例如亚氨基锂(Li_2NH),相对于富锂阴极材料,所述富锂阴极材料优选为以下选自 Li_2O 和 Li_2O_2 的化合物中的至少一者,可构建以形成电化学电池。电化学氧化还原反应如下所示:



[0083] 相反,富锂形式的优选的阳极材料,例如 Li_2MgNH 或 Li_4NH ,适合作为根据本发明的贫锂形式的阴极材料(例如 LiOH 、 LiO_2)的反电极。也可使用过氧化锂,其与富锂阳极材料组合可吸收更多的锂。具有中等锂含量的过氧化锂因此可与富锂和贫锂的阳极活性材料组合使用。电化学反应可表述如下:



[0085] 当使用氨基锂时,充电/放电反应例如如下所示:



[0087] 当使用部分锂化形式的阳极材料时,一定量的足以吸收锂的阴极材料既可以部分锂化形式使用,也可以作为锂充电和锂放电形式的单独粒子的混合物形式使用。平衡电极的这种方法是本领域技术人员熟悉的。也可以单独添加的富锂材料例如锂金属粉末或富锂金属合金粉末(例如Li-Si或Li-Sn合金)的形式提供完全锂化所需的锂(F.Holtstiege, P. Bärmann, R. Nölle, M. Winter, T. Placke, Batteries 2018, 4, 4-39)。

[0088] 通过以下实施例说明本发明:

[0089] 比较例:

[0090] 将含锂氮的微晶粉末状阳极材料 LiNH_2 或 Li_2NH 在充满Ar的手套箱中与无过渡金属的传导率增强剂(炭黑AB 100)和PTFE粉末(供应商:Aldrich)混合,并使用玛瑙研钵短暂地均质化。重量比为60重量%的活性材料;25重量%的炭黑;15重量%的PTFE。然后,将电极材料施加在面积为 1cm^2 的镍粉集电器上,并在10t的压力下等静压缩一分钟。

[0091] 以这种方式生产的阳极在具有三电极布置的玻璃电池中进行测试。除了含锂氮的电极外,还使用两个由锂片制成的电极作为反电极和参比电极。EC/DMC (1:1) 中的11% LiPF_6 溶液用作电解质。

[0092] 利用 LiNH_2 的电池的静止电位为1300mV,利用 Li_2NH 的电池的静止电位为700mV。在这两种情况下,极化都是在极低的馈电电压下进行的,电压高达5mV。用于此目的的电荷量分别相当于几乎0.1当量的锂。随后,极性反转并除去锂。在 LiNH_2 的情况下可提取仅约0.3Li,在 Li_2NH 的情况下可提取约0.55Li。

[0093] 实施例1:通过研磨制备含氮和过渡金属的复合阳极材料(基于氢化物的传导率增强剂)

[0094] 在充满Ar的手套箱中,将x射线纯度为100%的4.2g亚氨基锂(Li_2NH)、2.1g氢化锆(来自Albemarle Germany的S级,H含量至少1.9%)和0.7g碳黑(AB 100)在烧杯中预混合。将均质化的混合物与约27g的3mm锆陶瓷球一起填充到50mL锆陶瓷研磨罐中,并密封。然后将混合物在行星式球磨机(来自Fritsch的Pulverisette P7)中以800rpm研磨90分钟。

[0095] 使研磨罐返回到充满Ar的手套箱中并在那里打开。借助于筛分将研磨产物与研磨介质分离。

[0096] 产量:6.3g灰黑色细粉

[0097] 实施例2:通过研磨制备含氮和过渡金属的复合阳极材料(基于氮化物的传导率增强剂)

[0098] 在充满Ar的手套箱中,将4.0g亚氨基锂(Li_2NH) (x射线纯度100%)、0.75g氮化钛($<3\mu\text{m}$,来自Sigma-Aldrich)和0.25g炭黑(AB 100)混合在烧杯中。将预均质化混合物与约27g的3mm锆陶瓷球一起填充到50mL锆陶瓷研磨罐中,并密封。然后将混合物在行星式球磨机(来自Fritsch的Pulverisette P7)中以反向操作模式以800rpm研磨240分钟。

[0099] 使研磨罐返回到充满Ar的手套箱中并在那里打开。借助于筛分将研磨产物与研磨

介质分离。

[0100] 产量:4.1g灰黑色细粉

[0101] 本发明的其他方面由以下条款的主题提供:

[0102] 条款1.一种可再充电锂电池,所述可再充电锂电池具有:复合阳极,在所述复合阳极中包含以下通式(I)和/或通式(II)的金属氮化合物作为电化学活性组分:

[0103] $\text{Li}_x\text{M}_z^2(\text{NH})_{0.5x+z}$ (I)

[0104] $\text{Li}_m\text{M}_n^2(\text{NH}_2)_{1+n}$ (II), 其中

[0105] (I)和(II)以任何混合比存在,并且

[0106] M^2 =选自由Mg、Ca、Sr、Ba或其任何混合物组成的组的碱土元素,其中

[0107] $x=0-4; z=0-2$;

[0108] $m=1$ 或 $0; n=1$ 或 0 , 其中 $(m+n)=1$,

[0109] 其中这些对应于所述含氮化合物的完全放电的最贫锂的电荷状态;

[0110] 通过隔膜与所述复合阳极隔开的阴极,所述阴极包含选自金属氧化物、锂金属氧化物、锂氧化物和氢氧化锂的能够插入锂的化合物,并且包含非质子性锂电解质,其特征在于,所述复合阳极的所述电化学活性金属氮化合物嵌埋在含过渡金属的电子传导性或混合传导性网状结构中,所述网状结构由精细分布的过渡金属和/或电子传导性或混合传导性间隙过渡金属化合物组成,并且形成所述网状结构的所述组分与所述含氮化合物I和/或II之间的重量比在1:100至1:2的范围内。

[0111] 条款2.根据条款1所述的锂电池,其特征在于,所述含过渡金属的电子传导性或混合传导性网状结构包含相对于 Li/Li^+ 的电化学势 $<2.5\text{V}$ 的精细分布的纳米颗粒过渡金属粉末M或间隙过渡金属化合物。

[0112] 条款3.根据条款1或2所述的锂电池,其特征在于,所述复合阳极包含元素周期表第3族至第12族的元素作为过渡金属粉末M。

[0113] 条款4.根据条款1或2所述的锂电池,其特征在于,所述复合阳极包含电子传导性或混合传导性间隙化合物,其选自元素周期表第3族至第12族中的至少一种元素的过渡金属氮化合物和/或过渡金属碳化物,以及/或者元素周期表第3族至第10族中的至少一种元素的过渡金属氢化物。

[0114] 条款5.根据条款1至4所述的锂电池,其特征在于,所述过渡金属粉末和/或混合传导性间隙过渡金属化合物以及所述电化学活性金属氮化合物以精细分布的无定形或纳米颗粒形式均匀混合而存在,其中粒度在 $0.1-100\text{nm}$ 、优选 $1-30\text{nm}$ 的范围内。

[0115] 条款6.根据条款1至5所述的锂电池,其特征在于,在所述复合阳极中所述精细分布的过渡金属和/或所述电子传导性或混合传导性间隙过渡金属化合物与所述含氮活性材料之间的重量比在1:50至1:5的范围内。

[0116] 条款7.根据条款3所述的锂电池,其特征在于,所述复合阳极包含以下物质作为含电子传导性或混合传导性过渡金属的网状结构:精细分布的过渡金属粉末M,其中 $\text{M}=\text{Sc}$ 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Ag 、 Zn 以及稀土金属 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Gd 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 和 Lu 或所述过渡金属的任何混合物。

[0117] 条款8.根据条款4所述的锂电池,其特征在于,所述复合阳极包含至少一种选自以下的精细分布的间隙化合物: TiN_n 、 ZrN_n 、 HfN_n 、 VN_n 、 NbN_n 、 TaN_n 、 CrN_n 、 MoN_n 、 WN_n 、 MnN_n 、 FeN_n 、

CoN_n 、 NiN_n 、 ZnN_n 、 $\text{Cr}_{1-n}\text{Fe}_n\text{N}$, 其中 $n=0.3$ 至 1 ; 或 Li_7MnN_4 、 LiMoN_2 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_{0.05}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.7}\text{Fe}_{0.3}\text{N}$ 、 Li_3FeN_2 、 $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 、 TiC 、 WC 、 ZrC_{1-m} 、 HfC_{1-m} 、 VC_{1-m} 、 NbC_{1-m} 、 TaC_{1-m} 、 Cr_3C_2 、 Mo_2C 、 Fe_3C , 其中 $m=0$ 至 0.5 ; 或 ScH_2 、 YH_o 、 LaH_o 、 CeH_2 、 PrH_o 、 NdH_o 、 SmH_o 、 EuH_o 、 GdH_o 、 TbH_o 、 DyH_o 、 HoH_o 、 ErH_o 、 TmH_o 、 YbH_o 、 LuH_o 、 TiH_2 、 ZrH_2 、 HfH_2 、 VH 、 VH_2 、 $\text{TaH}_{0.5}$ 、 MnH , 其中 $o=2$ 或 3 。

[0118] 条款9. 根据条款1至8所述的锂电池, 其特征在于, 所述复合阳极包含至少一种选自以下的电化学活性材料: Li_2NH 、 MgNH 、 CaNH 、 $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ 、 $\text{Li}_2\text{Ca}(\text{NH})_2$ 、 $\text{MgCa}(\text{NH})_2$ 、 $\text{Li}_4\text{Mg}(\text{NH})_3$ 、 $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$ 、 LiNH_2 , 所述电化学活性材料嵌埋在由含电子传导性或混合传导性过渡金属的材料组成的基质中。

[0119] 条款10. 根据条款1至9所述的锂电池, 其特征在于, 所述复合阳极包含基于非金属的传导率增强剂、提供锂的添加剂和粘合剂。

[0120] 条款11. 根据条款1至10所述的锂电池, 其特征在于, 所述复合阳极是压制或压延的。

[0121] 条款12. 根据条款1至11所述的锂电池, 其特征在于, 所述阴极包含至少一种阴离子氧化还原活性材料, 所述阴离子氧化还原活性材料呈选自氢氧化锂、氧化锂、过氧化锂和超氧化锂的锂氧化合物形式; 以及任选地氢化锂。

[0122] 条款13. 根据条款1至11所述的锂电池, 其特征在于, 所述阴极包含选自由 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 组成的组的层状材料; 选自由 LiMn_2O_4 和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 组成的组的尖晶石结构的材料; 选自由 LiFePO_4 和 LiMnPO_4 组成的组的具有橄榄石结构的材料; 选自由电解二氧化锰或钒氧化物、金属氟化物或金属氧氟化物组成的组的非锂化金属插入化合物。

[0123] 条款14. 根据条款1至13所述的锂电池, 其特征在于, 在所述阳极中所述精细分布的过渡金属和/或所述至少一种精细分布的间隙过渡化合物的重量比例为1重量%至33重量%。