



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112585780 B

(45) 授权公告日 2024. 10. 29

(21) 申请号 201980053477.7

(22) 申请日 2019.06.07

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 112585780 A

(43) 申请公布日 2021.03.30

(30) 优先权数据  
1809467.2 2018.06.08 GB  
1905218.2 2019.04.12 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2021.02.07

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2019/065040 2019.06.07

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/234248 EN 2019.12.12

(73) 专利权人 剑桥实业有限公司  
地址 英国剑桥郡

(72) 发明人 克莱尔·格雷 肯特·格里菲思

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司  
11240

专利代理师 殷爽

(51) Int.Cl.  
H01M 4/02 (2006.01)  
H01M 4/131 (2006.01)  
H01M 4/1391 (2006.01)  
H01M 4/485 (2006.01)  
H01M 10/0525 (2006.01)  
H01M 4/62 (2006.01)  
C01G 39/00 (2006.01)  
C01G 41/00 (2006.01)

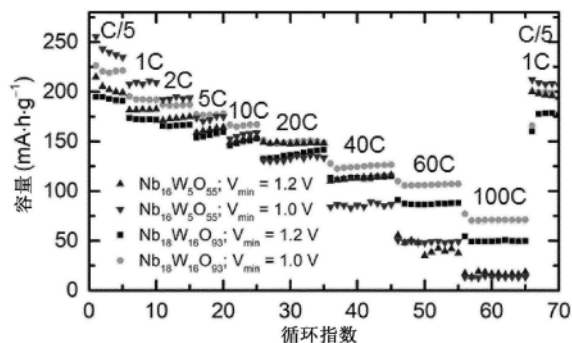
(56) 对比文件  
D. Saritha 等.《Electrochemical Li insertion studies on WNb12O33-A shear ReO3 type structure》.《Journal of Solid State Chemistry》.2010,第183卷第988-993页.

审查员 张会丽

权利要求书1页 说明书23页 附图24页

(54) 发明名称  
金属氧化物类的电极组合物

(57) 摘要  
本发明提供了一种以高倍率对电化学电池进行充电和/或放电的方法,其中电化学电池具有包括铌钨氧化物和/或铌钼氧化物的工作电极。本发明还提供了一种电极,该电极包括其中Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>与WO<sub>3</sub>的比为8:5至11:20的铌钨氧化物,以及包括其中Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>与MoO<sub>3</sub>的比为6:1至1:3的铌钼氧化物的电极。



1. 一种对电化学电池进行充电和/或放电的方法,其中所述电化学电池具有包括铌钨氧化物的工作电极,所述铌钨氧化物选自 $Nb_{16}W_5O_{55}$ 、 $Nb_{18}W_8O_{69}$ 、 $Nb_2WO_8$ 、 $Nb_{18}W_{16}O_{93}$ 、 $Nb_{22}W_{20}O_{115}$ 或它们的组合,其中在所述电化学电池的放电过程中,所述工作电极是阳极。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述方法是在至少5C的充放电倍率下对电化学电池进行充电和/或放电的方法。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述方法是以至少 $750\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度对电化学电池进行充电和/或放电的方法。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述工作电极包含 $Nb_{16}W_5O_{55}$ 或 $Nb_{18}W_{16}O_{93}$ 。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述工作电极中的 $Nb_2O_5$ 与 $WO_3$ 的比为8:5至11:20。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述工作电极还包括选自 $Nb_{12}WO_{33}$ 、 $Nb_{26}W_4O_{77}$ 、 $Nb_{14}W_3O_{44}$ 、 $Nb_{18}W_8O_{69}$ 、 $Nb_2WO_8$ 、 $Nb_{22}W_{20}O_{115}$ 、 $Nb_8W_9O_{47}$ 、 $Nb_{54}W_{82}O_{381}$ 、 $Nb_{20}W_{31}O_{143}$ 、 $Nb_4W_7O_{31}$ 或 $Nb_2W_{15}O_{50}$ 或它们的组合的铌钨氧化物。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述工作电极包括铌钨氧化物和附加活性材料的混合物。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述附加活性材料是 $Li_4Ti_5O_{12}$ 。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述方法包括对所述电化学电池进行充电和放电、或者放电和充电的循环,并且其中所述方法包括2个或更多个循环。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述方法包括500个或更多个循环。

11. 一种包括工作电极的电化学电池,其中所述工作电极包含铌钨氧化物,所述铌钨氧化物选自 $Nb_{16}W_5O_{55}$ 、 $Nb_{18}W_8O_{69}$ 、 $Nb_2WO_8$ 、 $Nb_{18}W_{16}O_{93}$ 、 $Nb_{22}W_{20}O_{115}$ 或它们的组合,其中在所述电化学电池的放电过程中,所述工作电极是阳极。

12. 根据权利要求11所述的电化学电池,其中所述工作电极包括 $Nb_{16}W_5O_{55}$ 或 $Nb_{18}W_{16}O_{93}$ 。

13. 根据权利要求11或12所述的电化学电池,其中所述工作电极中的 $Nb_2O_5$ 与 $WO_3$ 的比为8:5至11:20。

14. 根据权利要求11所述的电化学电池,其中所述工作电极还包括选自 $Nb_{12}WO_{33}$ 、 $Nb_{26}W_4O_{77}$ 、 $Nb_{14}W_3O_{44}$ 、 $Nb_{18}W_8O_{69}$ 、 $Nb_2WO_8$ 、 $Nb_{22}W_{20}O_{115}$ 、 $Nb_8W_9O_{47}$ 、 $Nb_{54}W_{82}O_{381}$ 、 $Nb_{20}W_{31}O_{143}$ 、 $Nb_4W_7O_{31}$ 或 $Nb_2W_{15}O_{50}$ 或它们的组合的铌钨氧化物。

15. 根据权利要求11所述的电化学电池,其中所述工作电极包括铌钨氧化物和附加活性材料的混合物。

16. 根据权利要求15所述的电化学电池,其中所述附加活性材料是 $Li_4Ti_5O_{12}$ 。

17. 根据权利要求11所述的电化学电池,其中所述电极不具有多孔结构或分层结构。

18. 根据权利要求11所述的电化学电池,其中所述电极包括颗粒形式的铌钨氧化物。

19. 一种锂离子电池,包括一个或多个根据权利要求11至18中任一项所述的电化学电池。

20. 一种车辆,包括权利要求19所述的锂离子电池。

## 金属氧化物类的电极组合物

[0001] 相关申请

[0002] 本申请涉及并要求2018年6月8日(08.06.2018)提交的GB 1809467.2和2019年4月12日(12.04.2019)提交的GB 1905218.2的权益,其内容的全部内容通过引用合并于此。

### 技术领域

[0003] 本发明提供了电极和包括该电极的电化学电池,例如锂离子电池,以及在该电化学电池内使用该电极的方法。

### 背景技术

[0004] 高倍率锂离子电池电极材料可以在几分钟而不是几小时的充电中存储大量电荷。需要这些材料来减轻与采用电动车辆和电网规模电池相关的技术挑战,并实现新的耗电设备。

[0005] 提高电极材料的倍率性能的最直观和最常用的方法是创建纳米尺寸或多孔(通常是分层的)结构。这使锂离子固态扩散距离最小化,从而使锂离子能够更快速地通过电极传输,并增加与电解质接触的电极材料的表面积。碳质分层结构和碳涂层也经常用于改善电子电导率,这是高倍率应用的另一个先决条件。

[0006] 在实践中,尽管具有出色锂离子迁移率,但由于颗粒破裂以及锂枝晶形成的风险,导致石墨不能以高倍率使用,导致短路以及发生火灾和爆炸的风险(Zhao等人;Downie等人)。后一问题固有地限制了在高倍率应用中使用低压阳极,因为电极的不均匀性或任何增加的超电势源都可能导致低压电极表面上的锂电镀电势(Downie等人)。

[0007]  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (钛酸锂;LTO)相对于 $\text{Li}^+/\text{Li}$ 的平均电压为1.55V,可实现高倍率嵌入(脱嵌),而没有锂枝晶或大量固态-电解质中间相(SEI)形成的风险,尽管这是不希望的,但必须降低全电池电压,从而降低能量密度。然而,即使在该公认的“高倍率”阳极中,来自固态合成的 $1\mu\text{m}$ 颗粒的容量在10C的倍率下也只能达到 $60\text{-}65\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (Kim等人)。

[0008] 已经提出了许多策略来提高在高充放电倍率(C-rates)下LTO电极的容量,目前LTO的碳包覆纳米颗粒在10C时可以达到至少 $150\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (Wang等人;Odzimek等人)。这相当于每个过渡金属( $\text{Li}^+/\text{TM}$ )大约0.5锂离子。

[0009] 然而,将纳米结构和多孔材料用于电化学能量存储应用固有地导致在体积能量密度方面的严重损失。此外,这些精心设计的多孔和纳米结构耗时且合成、表征和制造昂贵。合成方法通常导致相对较低的产量和/或大量的化学废物产生(Oszajca等人)。此外,这些多孔和纳米结构还容易在电化学循环过程中因诸如电解质的催化分解(Palacin等人)、导致纳米结构丧失的形态变化(Wu等人)以及较高的首次循环容量损失的过程而降解(Kasnatscheew等人)。

[0010] 在整个电池中使用纳米LTO电极的另一个问题是,在重复的充电和放电循环过程中的气体析出,并伴有溶胀或压力升高。这是由于金属氧化物表面和有机电解质之间的多相催化作用引起(He等人;Lv等人)。补偿锂离子不足和LTO中的电子扩散所需的小粒度增加

了反应表面积,加剧这一问题。

[0011] 从全电池进行快速充电或高功率输送还需要一个阴极来匹配阳极。 $\text{LiFePO}_4$ 已被用作有前景的高倍率阴极(Zaghib等人)。然而, $\text{LiFePO}_4$ 和LTO都具有异常平坦的电压曲线。这种组合提供了恒定的电压,但在电池管理系统(BMS)方面提出了严峻的挑战。简单且准确的BMS是电动车辆和移动技术中电池应用的关键因素,并且在高倍率下甚至更重要,以防止危险和破坏性的过度放电,同时最大程度地提高实用性。BMS依赖于测量荷电状态的能力,而随着电池降解和电子消耗性副反应发生,仅凭单独的电荷计数无法简单地做到这一点。

[0012] 鉴于上述挑战,需要提供能够以高倍率运行的用于锂离子电池的新的电极材料。

## 发明内容

[0013] 本发明一般地提供了一种包含铌钨氧化物的电极、一种包含该电极的电化学电池、以及在充电和/或放电期间该电池例如在5C或更高(例如10C或更高)的高充放电倍率(C-rates)下在锂离子电池中的用途。

[0014] 本发明人已经确定,在高倍率锂离子电池中使用包含铌钨氧化物的电极材料可以实现极高的体积能量密度和令人印象深刻的充电和放电速率。铌钨氧化物具有良好的锂扩散性能,因此表现出优异的性能。相对于 $\text{Li}^+/\text{Li}$ 高于1.0V,SEI的形成极少,这意味着锂不会在与电解质的副反应中损失。

[0015] 另外,使用包含铌钨氧化物的电极材料的高倍率锂离子电池可以在高于1.3V下操作。(例如,相对于 $\text{Li}^+/\text{L}, \text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ 的平均电压为1.57V,相对于 $\text{Li}^+/\text{L}, \text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ 的平均电压为1.67V)。在该电压范围内操作,无需执行初始形成循环,从而简化电池制造工艺。包括石墨电极的典型锂离子电池在低于1.3V的电压下操作,并且必须在密封电池之前经历初始形成循环。通常,该形成循环在升高的温度例如60°C下进行,以允许脱气发生。这增加了电池制造过程的时间和成本。

[0016] 此外,在相对例如 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI)的全电池中可以用来代替通常用于标准商业电解质中的毒性更强的 $\text{LiPF}_6$ 电解质盐。此外,铝可以代替更昂贵的铜用作集电体,同时避免LiAl合金化电位(相对于 $\text{Li}^+/\text{Li} \leq 0.3\text{V}$ )。

[0017] 使用铌钨氧化物作为电极材料,例如在高倍率锂电池中,可以将开路电压用作荷电状态的量度。这有可能提供一种简单而可靠的BMS,对于高功率/快速充电应用,这可被证明是一种重要的优势。

[0018] 在本发明的第一方面,提供了一种以至少5C(例如至少10C)的充放电倍率(C-rate)对电化学电池进行充电和/或放电的方法,其中所述电化学电池具有包含铌钨氧化物的工作电极。

[0019] 电化学电池可包含反电极和电解质,并且任选地,电极可连接至电源或与电源连接。

[0020] 该方法可以是以至少 $750\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ,例如至少 $800\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度对电化学电池进行充电和/或放电的方法。

[0021] 该方法可以包括对电化学电池进行充电和放电、或者放电和充电的循环,并且该方法可以包括2个或更多个循环,5个或更多个循环,10个或更多个循环,50个或更多个循环,100个或更多个循环,500个或更多个循环,1,000个或更多个循环,或2,000个或更多个

循环。

[0022] 在一个实施方式中,工作电极不具有多孔结构或分层结构。

[0023] 工作电极可以包括颗粒形式的铌钨氧化物。例如,铌钨氧化物可以具有至少 $1\mu\text{m}$ 的一次粒径(primary particle size)。

[0024] 颗粒铌钨氧化物的较小表面积减少副反应并减轻气体析出问题以及使用纳米LTO电极观察到的相关溶胀或压力升高问题。此外,使用固态合成可以快速且容易地制备颗粒铌钨氧化物。

[0025] 工作电极可以在298K下具有小于 $10^{14}\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 的固态锂扩散系数(DLi),例如在298K下小于 $10^{-15}\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

[0026] 良好的锂扩散性能使微米级尺寸的铌钨氧化物颗粒以极高的倍率使用。

[0027] 工作电极在20C下可具有 $50\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量。例如,在20C下为 $75\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 或在60C下为 $50\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0028] 在工作电极中 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 与 $\text{WO}_3$ 的摩尔比可为6:1至1:15。例如,8:5至11:20。

[0029] 工作电极可以包括选自以下各项组成的组的铌钨氧化物: $\text{Nb}_{12}\text{W}_{33}\text{O}_{33}$ 、 $\text{Nb}_{26}\text{W}_4\text{O}_{77}$ 、 $\text{Nb}_{14}\text{W}_3\text{O}_{44}$ 、 $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ 、 $\text{Nb}_{18}\text{W}_8\text{O}_{69}$ 、 $\text{Nb}_2\text{WO}_8$ 、 $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ 、 $\text{Nb}_{22}\text{W}_{20}\text{O}_{115}$ 、 $\text{Nb}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$ 、 $\text{Nb}_{54}\text{W}_{82}\text{O}_{381}$ 、 $\text{Nb}_{20}\text{W}_{31}\text{O}_{143}$ 、 $\text{Nb}_4\text{W}_7\text{O}_{31}$ 或 $\text{Nb}_2\text{W}_{15}\text{O}_{50}$ 。例如 $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ 、 $\text{Nb}_{18}\text{W}_8\text{O}_{69}$ 、 $\text{Nb}_2\text{WO}_8$ 、 $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ 或 $\text{Nb}_{22}\text{W}_{20}\text{O}_{115}$ 。

[0030] 另外,工作电极可以包括铌钨氧化物和附加活性材料的混合物。例如,工作电极可以包括铌钨氧化物和LTO的混合物。铌钨氧化物与LTO的比按重量计可为95:5至5:95。例如,该比按重量计可为90:10至10:90,按重量计为80:20至20:80,按重量计为70:30至30:70,按重量计为60:40至40:60或者铌钨氧化物与LTO的比按重量计可为1:1。

[0031] 在本发明的另一方面,提供了一种电极,其可被称为工作电极,包括铌钨氧化物,例如其中电极中 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 与 $\text{WO}_3$ 的摩尔比为8:5至11:20。工作电极适用于锂离子电池。

[0032] 工作电极可包括选自 $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ 、 $\text{Nb}_{18}\text{W}_8\text{O}_{69}$ 、 $\text{Nb}_2\text{WO}_8$ 、 $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ 或 $\text{Nb}_{22}\text{W}_{20}\text{O}_{115}$ 的铌钨氧化物。例如, $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ 或 $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ 。

[0033] 在一个实施方式中,工作电极不具有多孔结构或分层结构。

[0034] 工作电极可以包括颗粒形式的铌钨氧化物。例如,铌钨氧化物可以具有至少 $1\mu\text{m}$ 的一次粒径。

[0035] 另外,工作电极可以包括铌钨氧化物和附加活性材料的混合物。例如,工作电极可以包括铌钨氧化物和LTO的混合物。铌钨氧化物与LTO的比按重量计可为95:5至5:95。例如,该比按重量计可为90:10至10:90,按重量计为80:20至20:80,按重量计为70:30至30:70,按重量计为60:40至40:60或者铌钨氧化物与LTO的比按重量计可为1:1。

[0036] 在本发明的另一方面,提供了一种电化学电池,其包括本发明的工作电极。

[0037] 在本发明的另一方面,提供了一种锂离子电池,其包括一个或多个本发明的电化学电池。在有多个电池的情况下,这些电池可以串联或并联设置。

[0038] 在本发明的另一方面,提供了在高倍率电化学电池中使用包含铌钨氧化物的工作电极的用途,例如其中该电池以至少5C,例如至少10C的充放电倍率(C-rate)操作。

[0039] 在本发明的另一方面,提供了一种以至少5C(例如至少10C)的充放电倍率(C-rate)对电化学电池进行充电和/或放电的方法,其中所述电化学电池具有包含铌钨氧化物工作电极。

[0040] 本发明人发现,在高倍率锂离子电池中使用包含铌钨氧化物的电极材料可以实现高能量密度和可观的倍率。与普通的高倍率阳极材料相比,铌钨氧化物示出了更高的平均电压,因此避免或最小化与电解质的反应。

[0041] 在本发明的另一方面,提供了一种电极,其可被称为工作电极,包括铌钨氧化物,例如其中电极中 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 与 $\text{MoO}_3$ 的摩尔比为6:1至1:3,例如1:3。工作电极适用于锂离子电池。

[0042] 工作电极可包括选自 $\text{Nb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{14}$ 、 $\text{Nb}_{14}\text{Mo}_3\text{O}_{44}$ 或 $\text{Nb}_{12}\text{MoO}_{44}$ 的铌钨氧化物。例如 $\text{Nb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{14}$ 。

[0043] 下面更详细描述了本发明的这些和其它方面和实施方式。

## 附图说明

[0044] 图1是(A) $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ 和(B) $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ 在低放大倍数下的宽视野SEM图像,示出了大致均匀的粒度和凝聚物的存在。(A)的背景是Cu网格,且(B)的背景是粘合剂碳。在两个图像中,比尺均为 $50\mu\text{m}$ 。

[0045] 图2是原子结构和SEM图像,示出了(A-C) $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ 和(D-F) $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ 。(B)和(E)中所示的比尺为 $5\mu\text{m}$ 。(C)和(F)中所示的比尺为 $10\mu\text{m}$ 。

[0046] 图3是示出了 $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ 的青铜样结构及其与经典四方钨青铜(TTB)的关系的图。部分填充的球代表 $\text{K}^+$ 离子,其不存在于 $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ 中。

[0047] 图4是示出了块状 $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ 和 $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ 的倍率性能的图。(A) $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ 的从60C(1.0V和3.0V下最左边的曲线)到0.2C(1.0V和3.0V下最右边的曲线)的恒电流放电和充电曲线;(B) $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ 的从0.2C( $50\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 下最左边的曲线)到60C( $50\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 下最右边的曲线)的 $dQ/dV$ 绘图;(C) $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ 的从100C(1.0V和3.0V下最左边的曲线)到0.2C(1.0V和3.0V下最右边的曲线)的恒电流放电和充电曲线;(D) $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ 的从0.2C( $50\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 下最左边的曲线)到100C( $50\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 下最右边的曲线)的 $dQ/dV$ 绘图;(E)倍率性能的总结和(F)在10C下250个循环,然后在20C下750个循环的高倍率循环。

[0048] 图5示出了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (1.55V下具有平稳峰的曲线), $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ (在1.57V处交叉的曲线)和 $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ (在1.65V处交叉的曲线)的电压曲线。放电和充电电压曲线归一化为(A)重量分析容量和(B)每个过渡金属原子转移的锂离子。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ 和 $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ 的平均电压分别为1.55V、1.57V和1.65V。此处示出的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电化学(摘自WebPlotDigitizer 2017,Ankit Rohatgi)代表了最佳性能,由15-20nm碳纳米纤维(CNF)上的5-20nm颗粒组成,质量负载为 $1\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

[0049] 图6是Cu箔与碳涂覆的Al箔集电体的比较。图6A示出了在10C(前200个循环)和20C(后800个循环)下在恒定电流放电和充电下循环1000个循环的 $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ ;在1.0V下的铜箔(最上方的线);在1.2V下的铜箔(从顶部第二个);在1.0V下的C-Al(从顶部第三个)和1.2V下的C-Al(最下方的线)。图6B示出了在10C下的第100个循环的在3.0和1.0V之间的放电和充电曲线;在 $100\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的曲线顺序:C-Al充电曲线(最上方);Cu箔的充电曲线(从顶部第二个);Cu箔放电曲线(从顶部第三个)和C-Al放电曲线(最下方)。

[0050] 图7示出了长期循环作为最小截止电压的函数。(A)在Cu箔上以C/5(第一50个循环)和1C(第二50个循环)循环的 $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ ,在电荷顶部保持1h恒电位; $V_{\text{min}}=1.2\text{V}$ (最上方的曲线); $V_{\text{min}}=1.0\text{V}$ (最下方的曲线)。(B)在铝箔上以C/5循环的 $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ ,没有恒电位充电步

骤。

[0051] 图8示出了Li||Li对称电池中作为电流密度的函数的超电势(过电压, overpotential)。

[0052] 图9示出了用于测量<sup>7</sup>Li扩散率的受激回波脉冲场梯度序列,示出了射频(<sup>7</sup>Li)和磁场梯度(G<sub>z</sub>)脉冲二者。此处,梯度脉冲持续时间(t<sub>g</sub>)包括opt复合梯度脉冲的上升斜率、开启时间和下降斜率。

[0053] 图10示出了代表性的<sup>7</sup>Li衰减曲线,示出了(A) Li<sub>10.2</sub>Nb<sub>18</sub>W<sub>16</sub>O<sub>93</sub>在453K下,(B) Li<sub>6.8</sub>Nb<sub>18</sub>W<sub>16</sub>O<sub>93</sub>在453K下,(C) Li<sub>3.4</sub>Nb<sub>18</sub>W<sub>16</sub>O<sub>93</sub>在453K下,(D) Li<sub>6.3</sub>Nb<sub>16</sub>W<sub>5</sub>O<sub>55</sub>在353K下和(E) Li<sub>8.4</sub>Nb<sub>16</sub>W<sub>5</sub>O<sub>55</sub>在383K下的作为梯度强度的函数的归一化NMR信号强度。黑圈代表实验数据点,且红线代表数据对Stejskal-Tanner方程的(A-C;E)单或(D)双指数拟合。

[0054] 图11示出了通过<sup>7</sup>Li脉冲场梯度核磁共振(PFG NMR)谱图测量的锂扩散。Li<sub>6.3</sub>Nb<sub>16</sub>W<sub>5</sub>O<sub>55</sub>和Li<sub>x</sub>Nb<sub>18</sub>W<sub>16</sub>O<sub>93</sub>的锂扩散系数(x=3.4,6.8,10.2)是在温度范围333-453K内测量的。Li<sub>6.3</sub>Nb<sub>16</sub>W<sub>5</sub>O<sub>55</sub>的实心符号(85%的信号贡献)和空心符号(15%的信号贡献)对应于观察到的两组分扩散。

[0055] 图12示出了(A) 锂扩散的相对变化与开路电压(Voc)的函数关系,和(B) 来自恒电流间歇滴定技术(GITT)测量的开路电压与闭路电压(Vcc),示出了在C/20倍率下的“热力学”电化学曲线,每个点有12小时的休息时间,在大约一个月内达到完全放电。

[0056] 图13示出了(A) 与文献中的高倍率电极配方相比,这项工作的Nb<sub>16</sub>W<sub>5</sub>O<sub>55</sub>和Nb<sub>18</sub>W<sub>16</sub>O<sub>93</sub>。根据所报告的容量以及所报告、测量或估计的振实密度确定1C和20C下的体积容量。(B) 基于阳极活性材料与4.0V阴极的能量密度和功率密度的Ragone(log-log)绘图。在此,铌钨氧化物的质量负载为2.6mg·cm<sup>-2</sup>,其他钛和铌基材料的质量负载通常为约1mg·cm<sup>-2</sup>。尽管其由于锂电镀风险和颗粒破裂而不能用于高倍率应用,但仍包括石墨作为参考。使用WebPlotDigitizer提取Ragone绘图的文献值。

[0057] 图14示出了理论体积容量,假设每种过渡金属一个电子的反应和晶体学(单晶)密度。示出了对于与Li<sub>7</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>的充分建立的反应的Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>的容量;石墨的容量基于每个C<sub>6</sub>单元一个电子的反应。

[0058] 图15示出了Nb<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>14</sub>在0.05C下的容量与循环次数以及相对于Li<sup>+</sup>/Li为1.0至3.0V。

[0059] 图16示出了Nb<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>14</sub>在三个不同电压窗口(1.0V、1.2V和1.4V)内的放电和充电电压曲线。将放电和充电曲线归一化为重量分析容量;在200mA·h·g<sup>-1</sup>下的曲线顺序:1.4V充电曲线(最上方);1.2V充电曲线(从顶部第二个);1.0V充电曲线(从顶部第三个);1.2V放电曲线(从底部第三个);1.0V放电曲线和1.4V放电曲线(重叠;最下方)。

[0060] 图17示出了相对于Li/Li<sup>+</sup>的(A) NMC622(LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>), (B) LiFePO<sub>4</sub>和(C) LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的放电和充电电压曲线。

[0061] 图18比较了包含Nb<sub>16</sub>W<sub>5</sub>O<sub>55</sub>和不同隔膜、粘合剂、粘合剂数量、导电碳类型以及具有电极压延的电极在不同充电和放电速率下的容量。

[0062] 图19示出了包括Nb<sub>16</sub>W<sub>5</sub>O<sub>55</sub>阳极和(A) LiFePO<sub>4</sub>, (B) LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和(C) NMC622阴极的全电池的放电和充电电压曲线。图19(D-E)示出了包括Nb<sub>16</sub>W<sub>5</sub>O<sub>55</sub>阳极和NMC622阴极的电池的倍率性能;(E)中的曲线顺序:容量(最上方,倾斜的);库仑效率(较低,水平的)。

[0063] 图20示出了(A)包含1个包括 $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ 阳极和NMC622阴极的电池的电池在1C充电和放电速率下的长期循环;容量(倾斜的);库仑效率(水平的)。(B)示出了提取的NMC622电极相对于 $\text{Li}^+/\text{Li}$ 的性能。(C)示出了提取的电极相对于 $\text{Li}^+/\text{Li}$ 的性能。

[0064] 图21示出了(A)归一化为重量分析容量的以7:3、1:1和3:7的比的 $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ -LTO混合物的充电和放电曲线,在3.0V下的充电曲线顺序:3:7(最左侧),5:5(从左侧第二个),7:3(最右侧);在1.0V下的放电曲线顺序:3:7(最左侧),5:5(从左侧第二个)和7:3(最右侧)。(B)混合物的倍率性能,在0.2C下的顺序:7:3(最上方),5:5(从顶部第二个),3:7(最下方)。(C)在10C的充电和放电速率下的长期循环性能,1C点:7:3(最上方),5:5(从顶部第二个),3:7(最下方);10C曲线:3:7(最上方),5:5(从顶部第二个),7:3(最下方)。

[0065] 图22示出了(A)包括3:7( $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ :LTO)阳极和NMC622阴极的全电池的充电和放电曲线,以及(B)该电池的倍率性能。

### 具体实施方式

[0066] 本发明一般地提供了一种包含铌钨氧化物的电极、一种包含该电极的电化学电池、以及在充电和/或放电期间该电池例如在5C的高充放电倍率(C-rates)下在锂离子电池中的用途。

[0067]  $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ 的制备先前已由Roth和Wadsley等人进行了描述。 $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ 的制备先前由Stephensen等人进行了描述。然而,这些文件中没有描述 $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ 和 $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ 的电化学性质。

[0068] 包含 $\text{Nb}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$  (Montemayor等人); $\text{Nb}_{26}\text{W}_4\text{O}_{77}$  (Fuentes等人); $\text{Nb}_{14}\text{W}_3\text{O}_{44}$  (Fuentes等人);和 $\text{Nb}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_{3-x/2}$ 的电极,其中 $0 \leq x \leq 0.25$  (Yamada等人),先前已经描述。然而,没有测量材料抵抗充放电倍率(C-rate)的能力。

[0069] Cruz等人已经描述了包含 $\text{Nb}_{8-x}\text{W}_{9-x}\text{O}_{47}$ 的电极,其中 $1 \leq x \leq 6$ 。然而,包括电极的电化学电池在有限的条件下使用,并且没有公开在高倍率条件下操作的电池。此外,作者报告说,基质-主体中不可逆的结构转变会导致第一个循环后容量的损失。

[0070] Saritha等人 and Yan等人已经描述了包含 $\text{Nb}_{12}\text{WO}_{33}$ 的电极。Yan等人在最大电流密度为 $700\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$  (对应于3.6C的充放电倍率)下测试包含电纺 $\text{Nb}_{12}\text{WO}_{33}$ 电极的电化学电池。Saritha等人在报道的不超过20C的充放电倍率下测试包含 $\text{Nb}_{12}\text{WO}_{33}$ 的电化学电池。

[0071] 然而,Saritha等人显然将充放电倍率定义为一小时内一个锂离子的反应(即,去除或插入)。这相当于每个式单位一个电子转移。因此,使用本工作中定义的法则,Saritha等人报道的 $\text{Nb}_{12}\text{WO}_{33}$ 的20C倍率对应于1.54C(相当于 $294\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ )。

[0072] 本发明人已经开发了包含具有有利的锂离子扩散性质的铌钨氧化物的电极,因此即使对于微米尺寸的颗粒也表现出优异的性能。电极在高充电和放电速率下表现出极高的体积能量密度和高容量。

[0073] 如本领域中常见的,本文描述的电压值参考 $\text{Li}^+/\text{Li}$ 来确定。

[0074] 充放电倍率是相对于其最大容量的电池放电速率的度量。充放电倍率可以定义为达到定义的理论容量的小时数的倒数,例如10C对应于6分钟的放电或充电时间。在这项工作中,相对于每种过渡金属的一个电子转移定义了充放电倍率,例如对于 $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ , $1\text{C} = 171.3\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ , $20\text{C} = 3426\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。理论容量由下式计算:

$$[0075] \quad Q_{\text{理论}} = \frac{nF}{3.6m} = \frac{21 \cdot 96485.3 [C \cdot \text{mol}^{-1}]}{3.6 [C \cdot \text{mA}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}] \cdot 3285.65 [g \cdot \text{mol}^{-1}]} = 171.3 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$$

[0076] 其中n是每个式单位转移的电子数,F是法拉第常数,3.6是库仑与常规mA·h·g<sup>-1</sup>之间的转换因子,且m是每个式单位的质量。因此,1C倍率对应于在一个小时内每个Nb<sub>16</sub>W<sub>5</sub>O<sub>55</sub>式单位21个锂离子的反应(即,插入或去除),因为该材料每个式单位包含21种过渡金属。

[0077] 高倍率应用还可以参考(重力)电流密度来描述,例如,其中电流密度为至少800mA·g<sup>-1</sup>或1000mA·g<sup>-1</sup>。电流密度与充放电倍率的关系如下:

$$[0078] \quad \frac{\text{电流密度} (\text{mA} \cdot \text{g}^{-1})}{\text{容量} (\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1})} = \frac{1}{h} = C$$

[0079] 因此,对于Nb<sub>16</sub>W<sub>5</sub>O<sub>55</sub>,使用这项工作中定义的法则,电流密度为800mA·g<sup>-1</sup>对应于4.67C的充放电倍率,且对于Nb<sub>18</sub>W<sub>16</sub>O<sub>93</sub>,电流密度为800mA·g<sup>-1</sup>对应于5.36C的充放电倍率。

[0080] 基于活性电极材料的质量引用所有(重力)容量。

[0081] 工作电极

[0082] 本发明提供了一种包含铌钨氧化物的工作电极。工作电极是导电的,并且可电连接至反电极,例如在电化学电池内。

[0083] 在放电步骤期间,例如在锂离子电池中,工作电极可以是阳极或阴极。通常,工作电极在放电步骤期间是阳极。

[0084] 通常,在该方法中使用的工作电极包括摩尔比为6:1至1:15的Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>与WO<sub>3</sub>。优选地,在工作电极中Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>与WO<sub>3</sub>的摩尔比为8:5至11:20。

[0085] 通常,在该方法中使用的工作电极包括选自Nb<sub>12</sub>WO<sub>33</sub>、Nb<sub>26</sub>W<sub>4</sub>O<sub>77</sub>、Nb<sub>14</sub>W<sub>3</sub>O<sub>44</sub>、Nb<sub>16</sub>W<sub>5</sub>O<sub>55</sub>、Nb<sub>18</sub>W<sub>8</sub>O<sub>69</sub>、Nb<sub>2</sub>WO<sub>8</sub>、Nb<sub>18</sub>W<sub>16</sub>O<sub>93</sub>、Nb<sub>22</sub>W<sub>20</sub>O<sub>115</sub>、Nb<sub>8</sub>W<sub>9</sub>O<sub>47</sub>、Nb<sub>54</sub>W<sub>82</sub>O<sub>381</sub>、Nb<sub>20</sub>W<sub>31</sub>O<sub>143</sub>、Nb<sub>4</sub>W<sub>7</sub>O<sub>31</sub>或Nb<sub>2</sub>W<sub>15</sub>O<sub>50</sub>或它们的组合的铌钨氧化物。优选地,工作电极包括Nb<sub>16</sub>W<sub>5</sub>O<sub>55</sub>、Nb<sub>18</sub>W<sub>8</sub>O<sub>69</sub>、Nb<sub>2</sub>WO<sub>8</sub>、Nb<sub>18</sub>W<sub>16</sub>O<sub>93</sub>或Nb<sub>22</sub>W<sub>20</sub>O<sub>115</sub>或它们的组合。

[0086] 通常,工作电极中Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>与WO<sub>3</sub>的摩尔比为8:5至11:20。优选地,在工作电极中Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>与WO<sub>3</sub>的摩尔比为8:5或9:16。

[0087] 通常,工作电极包括Nb<sub>16</sub>W<sub>5</sub>O<sub>55</sub>、Nb<sub>18</sub>W<sub>8</sub>O<sub>69</sub>、Nb<sub>2</sub>WO<sub>8</sub>、Nb<sub>18</sub>W<sub>16</sub>O<sub>93</sub>或Nb<sub>22</sub>W<sub>20</sub>O<sub>115</sub>或它们的组合。优选地,工作电极包括Nb<sub>16</sub>W<sub>5</sub>O<sub>55</sub>或Nb<sub>18</sub>W<sub>16</sub>O<sub>93</sub>或它们的组合。

[0088] 任选地,工作电极包括铌钨氧化物和附加活性材料的混合物。附加活性材料可以是附加金属氧化物。例如,工作电极可以包括铌钨氧化物和附加活性材料的混合物,所述附加活性材料选自钛酸锂(LTO;Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>),氧化钛铌(例如TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)、氧化钛钽(例如TiTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),氧化钽钽(例如Ta<sub>8</sub>W<sub>9</sub>O<sub>47</sub>)和铌钼氧化物(例如Nb<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>14</sub>)。

[0089] 石墨也可以用作附加活性材料。包含铌钨氧化物和石墨的混合物的工作电极在保持上述概述的有益性能的同时,生产成本较低。

[0090] 优选地,工作电极包括铌钨氧化物和LTO的混合物。铌钨氧化物与LTO的比按重量计可为95:5至5:95。例如,该比按重量计可为90:10至10:90,按重量计为80:20至20:80,按重量计为70:30至30:70,按重量计为60:40至40:60或者铌钨氧化物与LTO的比按重量计可为1:1。

[0091] 优选地,工作电极基本上由铌钨氧化物和附加活性材料组成。例如,工作电极基本



上述范围内的附加活性材料的混合物的电极进行充电和放电。

[0110] 为了提高工作电极上的导电性,通常将导电碳材料(例如,炭黑、石墨、纳米颗粒碳粉、碳纤维和/或碳纳米管)与工作电极材料混合。可替换地,可以将导电碳材料涂覆在工作电极材料上。在一个实施方式中,工作电极包括多孔碳,例如多孔还原的氧化石墨烯,其可以包裹较大的氧化铌颗粒。

[0111] 通常,工作电极包含1-5wt%的粘结剂。

[0112] 电极可以基本上由铌钨氧化物组成。

[0113] 可替换地,将工作电极与粘结剂或粘合剂混合。粘结剂或粘合剂的一些实例包括PVDF、PTFE、CMC、PAA、PMMA、PEO、SBR及其共聚物。

[0114] 工作电极通常固定到集电体,例如铜或铝集电体,其可以是板的形式。

[0115] 发明人使用相对于2032型纽扣电池的几何形状的锂反电极并在碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯中使用1.0M  $\text{LiPF}_6$ 作为电解质具有 $2-3\text{mg} \cdot \text{cm}^2$ 的活性材料负载和 $1.27\text{cm}^2$ 的电极面积的8:1:1活性材料/碳/粘结剂的标准电极构造评估包括颗粒铌钨氧化物的工作电极。

[0116] 在这些条件下,发明人发现,包含铌钨氧化物的工作电极在10C下可维持高达 $150\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量用于1000个循环,并且在20C下可维持高达 $125\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量用于750个循环。

[0117] 另外,发明人发现包含铌钨氧化物的工作电极具有倾斜的而不是平坦的电压曲线。

[0118] 发明人已经使用脉冲场梯度NMR (PFG NMR) 和恒电流间歇滴定技术 (GITT) 评估了铌钨氧化物内的固态锂扩散。发明人已经发现,铌钨氧化物在298K下的固态锂扩散系数( $D_{\text{Li}}$ )为 $10^{-13}$ 至 $10^{-12}\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。这对应于1分钟放电为约 $10\mu\text{m}$ 的特征扩散长度。

[0119] 本发明还提供了一种包含铌钼氧化物的工作电极。工作电极是导电的,并且可电连接至反电极,例如在电化学电池内。

[0120] 在放电步骤期间,例如在锂离子电池中,工作电极可以是阳极或阴极。通常,工作电极在放电步骤期间是阳极。

[0121] 通常,在该方法中使用的工作电极包括摩尔比为6:1至1:3的 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 与 $\text{MoO}_3$ 。优选地,在工作电极中 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 与 $\text{MoO}_3$ 的摩尔比为1:3。

[0122] 通常,在该方法中使用的工作电极包括选自 $\text{Nb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{14}$ 、 $\text{Nb}_{14}\text{Mo}_3\text{O}_{44}$ 或 $\text{Nb}_{12}\text{MoO}_{44}$ 的铌钼氧化物。优选地,工作电极包括 $\text{Nb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{14}$ 。

[0123] 通常,工作电极不具有多孔结构或分层结构。如前文的描述,工作电极可以具有比表面积、孔体积和平均孔径。

[0124] 通常,工作电极包括颗粒形式的铌钼氧化物。如前文的描述,工作电极的铌钼氧化物颗粒可具有一次或团聚粒度。

[0125] 如前文的描述,工作电极可以包含粘结剂和粘合剂。

[0126] 电化学电池

[0127] 本发明还提供了包括本发明的工作电极的电化学电池。在放电步骤期间,例如在锂离子电池中,工作电极可以是阳极或阴极。通常,工作电极在放电步骤期间是阳极。

[0128] 电化学电池通常包括反电极和电解质。电化学电池可包括集流板。电化学电池可以与电源电连接。电化学电池可以与测量设备,例如电流表或电压表电连接。

[0129] 在放电步骤期间,例如在锂离子电池中,反电极可以是阳极或阴极。在放电步骤期间,反电极通常是阴极。

[0130] 合适的阴极材料包括含锂的或嵌入锂的材料,例如锂金属氧化物,其中金属通常是过渡金属,例如Co、Fe、Ni、V或Mn,或它们的组合。正极材料的一些示例包括氧化锂钴( $\text{LiCoO}_2$ )、锂镍锰钴氧化物(NMC、 $\text{LiNiMnCoO}_2$ ,例如 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ )、氟磷酸锂钒( $\text{LiVPO}_4\text{F}$ )、锂镍钴铝氧化物(NCA、 $\text{LiNiCoAlO}_2$ )、磷酸锂铁(LFP、 $\text{LiFePO}_4$ )和锰基尖晶石(例如 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )。

[0131] 为了提高反电极上的导电性,通常将导电碳材料(例如,炭黑、石墨、纳米颗粒碳粉或碳纳米管)与反电极材料混合。在一个实施方式中,反电极包括多孔碳,例如多孔还原的氧化石墨烯。

[0132] 在一个实施方式中,反电极基本上不含粘结剂。

[0133] 在可替换的实施方式中,反电极与粘结剂或粘合剂混合。粘结剂或粘合剂的一些实例包括PVDF、PTFE、CMC、PAA、PMMA、PEO、SBR及其共聚物。

[0134] 反电极通常固定在集电基板上,例如铝板。

[0135] 通常,电化学电池中的电解质适合于溶解锂离子。

[0136] 通常,充电和放电的电池中的电解质包含锂离子。

[0137] 通常,电解质包含锂盐,例如LiTFSI、(双(三氟甲烷)磺酰亚胺)锂盐、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、LiTF(三氟甲磺酸锂)或双(草酸)硼酸锂(LiBOB)。

[0138] 电解质可以是液体电解质,例如在环境温度例如 $25^\circ\text{C}$ 下的液体。

[0139] 电解质可以是非水性电解质。电解质可包含极性非质子溶剂。电解质可包含有机溶剂。溶解锂离子的溶剂是本领域众所周知的。

[0140] 合适的溶剂包括碳酸盐溶剂。例如,碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丁烯酯(BC)、碳酸氯乙烯酯、氟碳酸酯溶剂(例如,氟碳酸乙烯酯和三氟甲基碳酸丙烯酯)、以及碳酸二烷基酯溶剂,例如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸甲丙酯(MPC)和碳酸乙丙酯(EPC)。

[0141] 合适的溶剂还包括砜溶剂。例如,甲基砜、乙基甲基砜、甲基苯基砜、甲基异丙基砜(MiPS)、丙基砜、丁基砜、四亚甲基砜(环丁砜)、苯基乙烯基砜、烯丙基甲基砜、甲基乙烯基砜、二乙烯基砜(乙烯基砜)、二苯基砜(苯基砜)、二苄基砜(苄基砜)、亚乙烯基砜、丁二烯砜、4-甲氧基苯基甲基砜、4-氯苯基甲基砜、2-氯苯基甲基砜、3,4-二氯苯基甲基砜、4-(甲基磺酰基)甲苯、2-(甲基磺酰基)乙醇、4-溴苯基甲基砜、2-溴苯基甲基砜、4-氟苯基甲基砜、2-氟苯基甲基砜、4-氨基苯基甲基砜、磺内酯(例如1,3-丙烷磺内酯)和含有醚基的砜溶剂(例如,2-甲氧基乙基(甲基)砜和2-甲氧基乙氧基乙基(乙基)砜)。

[0142] 合适的溶剂还包括含硅溶剂,例如硅氧烷或硅烷。例如六甲基二硅氧烷(HMDS)、1,3-二乙基四甲基二硅氧烷、聚硅氧烷和聚硅氧烷-聚氧化烯衍生物。硅烷溶剂的一些实例包括甲氧基三甲基硅烷、乙氧基三甲基硅烷、二甲氧基二甲基硅烷、甲基三甲氧基硅烷和2-(乙氧基)乙氧基三甲基硅烷。

[0143] 通常,添加剂可包含在电解质中以改善性能。例如,碳酸亚乙烯酯(VC)、乙烯基碳酸酯、碳酸烯丙基乙酯、碳酸叔丁烯酯、乙酸乙烯酯、己二酸二乙烯基酯、丙烯酸腈、2-乙烯基吡啶、马来酸酐、肉桂酸甲酯、碳酸乙烯酯、卤代碳酸乙烯酯、 $\alpha$ -溴- $\gamma$ -丁内酯、氯甲

酸甲酯、1,3-丙烷磺内酯、亚硫酸乙烯酯(ES)、亚硫酸丙烯酯(PS)、亚乙烯基亚硫酸乙烯酯(VES)、亚硫酸氟乙烯酯(FES)、12-冠-4醚、二氧化碳(CO<sub>2</sub>)、二氧化硫(SO<sub>2</sub>)和三氧化硫(SO<sub>3</sub>)。

[0144] 电化学电池还可包括位于负极和正极之间的固体多孔膜。固体多孔膜可以部分或完全代替液体电解质。固体多孔膜可包含聚合物(例如,聚乙烯、聚丙烯或其共聚物)或无机材料,例如过渡金属氧化物(例如,二氧化钛、氧化锆、氧化钇、二氧化铪或氧化铌)或主族金属氧化物,例如氧化硅,其可以是玻璃纤维的形式。

[0145] 固体无孔膜可包含锂离子导体。例如,LLZO(石榴石系列)、LSP0(锆酸锂系列)、LGPS(硫代-锆酸锂系列)、LATP/LAGP(钠超离子导体系列)、LLTO(钙钛矿系列)和磷化物/硫化物玻璃陶瓷。

[0146] 相对于每个式单位的工作电极材料的每个过渡金属的一个电子转移,电化学电池可以至少5C的充放电倍率充电或放电,例如电化学电池可以至少5C的充放电倍率充电或放电。优选地,电化学电池可以至少10C、15C、20C、25C、30C、35C、40C、50C、60C或80C的充放电倍率充电或放电。

[0147] 电化学电池可以至少750mA·g<sup>-1</sup>的电流密度充电或放电。优选地,电化学电池可以至少800mA·g<sup>-1</sup>、850mA·g<sup>-1</sup>、900mA·g<sup>-1</sup>、950mA·g<sup>-1</sup>、1000mA·g<sup>-1</sup>、1050mA·g<sup>-1</sup>、1100mA·g<sup>-1</sup>、1200mA·g<sup>-1</sup>或1300mA·g<sup>-1</sup>的电流密度充电或放电。

[0148] 电化学电池在1C下可具有至少200、300、400、500、600或700A·h·L<sup>-1</sup>的体积电荷密度。通常,电化学电池在20C下具有高达100、200、300或400A·h·L<sup>-1</sup>的体积电荷密度。

[0149] 电化学电池在20C下可具有至少70%、75%、80%、85%、90%、95%、96%、97%、98%、99%或100%的容量保持率,保持在至少50、100、150、200、250、300、400、500、600、700、800、900、1,000、1,200、1,500、1,800或2,000个循环上。

[0150] 当电压通过阈值时,电化学电池可被视为充满电。例如,当电压升高到高于实际水平时,例如在电压相对于Li/Li<sup>+</sup>升高到高于2.0V(例如高于2.25V或高于2.5V)时,包括锂金属阳极和铌钨氧化物阴极的电化学电池可被视为充满电。

[0151] 当电压通过阈值时,电化学电池可被视为完全放电。例如,当电压降低低于实际水平时,例如在电压相对于Li/Li<sup>+</sup>降低低于1.5V(例如低于1.25V或低于1.0V)时,包括锂金属阳极和铌钨氧化物阴极的电化学电池可被视为完全放电。

[0152] 电化学电池可以是锂离子电池。

[0153] 方法

[0154] 本发明提供了一种以至少5C的充放电倍率对电化学电池进行充电和/或放电的方法,例如相对于每个式单位的工作电极材料的每个过渡金属的一个电子转移,电化学电池可以至少5C的充放电倍率充电或放电。该电化学电池包括工作电极,该工作电极包括铌钨氧化物和/或铌钼氧化物。优选地,电化学电池包含反电极和电解质。

[0155] 优选地,该方法是在至少10C、15C、20C、25C、30C、35C、40C、50C、60C或80C的充放电倍率下对电化学电池进行充电和/或放电的方法。

[0156] 该方法可以是以至少750mA·g<sup>-1</sup>,例如至少800mA·g<sup>-1</sup>的电流密度对电化学电池进行充电和/或放电的方法。优选地,该方法是以至少800mA·g<sup>-1</sup>、850mA·g<sup>-1</sup>、900mA·g<sup>-1</sup>、950mA·g<sup>-1</sup>、1000mA·g<sup>-1</sup>、1050mA·g<sup>-1</sup>、1100mA·g<sup>-1</sup>、1200mA·g<sup>-1</sup>或1300mA·g<sup>-1</sup>的电流密度

对电化学电池进行充电和/或放电的方法。

[0157] 该方法可以包括对电化学电池进行充电和放电、或者放电和充电的循环。该循环可以重复一次以上。因此,该方法包括2个或更多个循环,5个或更多个循环,10个或更多个循环,50个或更多个循环,100个或更多个循环,500个或更多个循环,1,000个或更多个循环,或2,000个或更多个循环。

[0158] 电池

[0159] 本发明还提供了一种电池,其包括一个或多个本发明的电化学电池。电池可以是锂离子电池。

[0160] 在有多个电池的情况下,这些电池可以串联或并联设置。

[0161] 本发明的电池可以设置在道路车辆中,例如汽车、轻便摩托车或卡车。可替换地,本发明的电池可以设置在诸如火车或有轨电车的轨道车辆中。本发明的电池也可以设置在电动自行车(ebike)中。

[0162] 本发明的电池可以设置在再生制动系统中。

[0163] 本发明的电池可以设置在诸如移动电话、笔记本电脑或平板电脑的便携式电子设备中。

[0164] 本发明的电池可以设置在电力管理系统中。

[0165] 用途

[0166] 本发明一般地提供了包含铌钨氧化物的工作电极在高倍率电化学电池(例如本文所述的电化学电池)中的用途。通常,相对于每个式单位的工作电极材料的每个过渡金属的一个电子转移,电化学电池可以以至少5C的充放电倍率进行充电或放电,例如电化学电池可以以至少5C的充放电倍率进行充电或放电。优选地,电化学电池可以以至少10C、15C、20C、25C、30C、35C、40C、50C、60C或80C的充放电倍率进行充电或放电。

[0167] 电化学电池可以至少 $750\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度充电或放电。优选地,电化学电池可以至少 $800\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $850\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $900\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $950\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1000\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1050\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1200\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 或 $1300\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度充电或放电。

[0168] 工作电极可以在本文描述的方法中找到用途。

[0169] 其它优选

[0170] 如上所述的实施方式的各个和每个相容的组合都在本文中被明确地公开,如同各个和每个组合被单独地和明确地叙述。

[0171] 鉴于本公开,本发明的各种其它方面和实施方式对于本领域技术人员来说将是显而易见的。

[0172] 在本文使用的情况下,“和/或”被认为是具有或没有其它的两个指出的特征或组分中的每一个的具体公开。例如,“A和/或B”被视为(i)A,(ii)B和(iii)A和B中的每一个的具体公开,正如每个在本文中单独阐述一样。

[0173] 除非上下文另有规定,否则上述特征的描述和定义不限于本发明的任何特定方面或实施方式,并且同样适用于所描述的所有方面和实施方式。

[0174] 现在将通过举例并参考上述附图来说明本发明的某些方面和实施方式。

[0175] 实验

[0176] 提供以下实施例仅用于说明本发明,而无意于限制本发明的范围,如本文所述。

[0177]  $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ 和 $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ 的合成

[0178]  $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ 和 $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ 通过在约一到五克批次中的深蓝色 $\text{NbO}_2$  (Alfa Aesar, 99+%) 和棕色 $\text{WO}_2$  (Alfa Aesar, 99.9%) 的共热氧化合成。将部分还原的氧化物定量为摩尔比为16:5或18:16的0.001g之内,与玛瑙研钵和杵一起手工研磨,以10MPa压成小丸,并在铂坩埚中以 $10\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率加热到1473K,并在炉中自然冷却超过约2小时。

[0179]  $\text{Nb}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$ 和 $\text{Nb}_{12}\text{WO}_{33}$ 的合成

[0180]  $\text{Nb}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$ 和 $\text{Nb}_{12}\text{WO}_{33}$ 通过在约一到五克批次中的深蓝色 $\text{NbO}_2$  (Alfa Aesar, 99+%) 和棕色 $\text{WO}_2$  (Alfa Aesar, 99.9%) 的共热氧化合成。将部分还原的氧化物定量为摩尔比为8:9或12:1的0.001g之内,与玛瑙研钵和杵一起手工研磨,以10MPa压成小丸,并在铂坩埚中以 $10\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率加热到1473K,并在炉中自然冷却超过约2小时。

[0181]  $\text{Nb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{14}$ 的合成

[0182]  $\text{Nb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{14}$ 是通过在约一到五克批次中的深蓝色 $\text{NbO}_2$  (Alfa Aesar, 99+%) 和深棕色 $\text{MoO}_2$  (Sigma, 99%) 的共热氧化、或白色 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Sigma, 99.9985%) 和淡白色 $\text{MoO}_3$  (Sigma,  $\geq 99.5\%$ ) 的共热氧化合成的。将部分还原的氧化物定量为摩尔比为2:3或1:3的0.001g之内,与玛瑙研钵和杵一起手工研磨,以10MPa压成小丸,并在铂或氧化铝坩埚中以 $10\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率加热到873K、923K或973K,并在金属板上在炉外部在空气中淬火。

[0183] 微观表征

[0184] 扫描电子显微镜 (SEM) 图像是使用  $\Sigma$ igma VP 仪器 (Zeiss) 在3.0kV下进行的,和 MIRA3 仪器 (TESCAN) 在5.0kV下使用二次电子检测进行的。振实密度记录在以257轻敲  $\cdot \text{min}^{-1}$  操作的 AutoTap (Quantachrome Instruments) 仪器上。振实密度是根据 ASTM 国际标准 B527-15 测量的,该标准经过修改以适应5至 $10\text{cm}^3$ 的量筒。

[0185]  $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ 和 $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ 二者都形成了具有约3至 $10\mu\text{m}$ 一次粒子的半形粒子,其在电子显微镜中显示为相互生长/“粘合”成约10至 $30\mu\text{m}$ 的较大二次粒子 (图1和2)。本体化合物是一系列复杂的“嵌段” ( $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ ) 或“青铜样” ( $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ ) 氧化物结构 (图2), 主要由角和边共享的 $\text{NbO}_6$ 和 $\text{WO}_6$ 八面体组成。

[0186]  $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ 具有单斜晶结构,由排列成 $\text{ReO}_3$ 样嵌段的角共享八面体的亚基组成,四个八面体宽乘以五个八面体长,在第三维度上无限 (图2A)。嵌段亚基通过沿边缘的晶体剪切平面和每个角处的四面体相连,导致符号为 $(4 \times 5)_1$ ,其中在 $(m \times n)_p$ 中,m和n表示以八面体和p为单位的嵌段长度与嵌段的连通性有关,这些嵌段也可以成对 ( $p=2$ ) 或以无限的带 ( $p=\infty$ ) 连接。

[0187]  $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ 是正交晶系,是经典四方钨青铜 (TTB) 的 $1 \times 3 \times 1$ 上层结构 (图2D和3)。TTB结构有时会被阳离子稳定 (例如, $\text{K}^+$ ,图3中的部分填充球体);不含碱阳离子的 $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ 通过-M-O-链稳定,该链部分占据隧道并形成五边形双锥体。用于锂嵌入的离子和电子含义分别是 $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ 的层仍然完全开放且不被阳离子占据 (即,围绕平面 $(x, y, 1/2)$ ),并且所有金属阳离子都处于所需的 $d^0$ 电子构型同时在传统的TTB结构中,这两个标准都不满足。

[0188]  $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ 和 $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ 的电化学表征

[0189] 使用带有锥形弹簧的不锈钢2032钮扣电池 (剑桥能源解决方案),两个0.5mm的不锈钢隔膜、塑料垫片和玻璃微纤维隔膜 (Whatman) 进行电化学表征。为了形成铌钨氧化物电极,将铌钨氧化物和导电碳 (Super P, TIMCAL) 在玛瑙研钵和杵中以8:1的质量比手工研磨。

将该粉末与分散在N-甲基吡咯烷酮(NMP, Sigma-Aldrich, 无水, 99.5%)中的聚偏二氟乙烯(PVDF, Kynar)以9:1的质量比研磨。用刮刀(棒式涂布机)将浆液涂布到铝或铜箔上。通过在60°C的烤箱中加热24小时来除去NMP。尽管是标准品,但Super P碳是一种纳米颗粒粉末,且NMP是一种有害的有机溶剂,因此应使用适当的纳米颗粒柜/通风橱。

[0190] 该80/10/10金属氧化物/碳/聚合物电极在半电池几何结构中相对于Li金属圆盘(LTS Research, 99.95%)阳极充当阴极。在电化学测试中,电解质为溶于1:1v/v碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯(EC/DMC; Sigma-Aldrich, 电池级; 也称为LP30)中的1M的LiPF<sub>6</sub>。没有使用添加剂。电化学在293K的温度控制室中进行。使用带EC-Lab软件的Biologic恒电流仪/恒电位仪进行电化学测量。

[0191] 以相当于数小时至数十秒的放电时间的电流密度测试具有2至3mg · cm<sup>-2</sup>活性物质负载的大颗粒的致密电极。Nb<sub>16</sub>W<sub>5</sub>O<sub>55</sub>在充电的顶部以1小时的恒压步骤充电,以确保可比较的放电起点;将Nb<sub>18</sub>W<sub>16</sub>O<sub>93</sub>循环而不进行此步骤,并在60C(即,在<60s内)下以100mA · h · g<sup>-1</sup>储存。两种氧化物均在10C/20C恒定电流下进行1000次循环的高倍率循环,没有任何恒电位步骤。

[0192] Nb<sub>16</sub>W<sub>5</sub>O<sub>55</sub>与锂的反应(图4A)在2.5V至1.0V的三个区域中进行,平均电压为1.57V(图5),与Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>的平均电压1.55V相当。在导数绘图中更容易观察到的三个区域(图4B)以其斜率为特征,并让人联想到在其他晶体学切变结构(例如, H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、PNb<sub>9</sub>O<sub>25</sub>、TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>和Nb<sub>12</sub>WO<sub>33</sub>)中观察到的三个区域。在从C/5(34.3mA · g<sup>-1</sup>)到高达60C(10.3A · g<sup>-1</sup>)的电流密度范围内检查动力学时, Nb<sub>16</sub>W<sub>5</sub>O<sub>55</sub>表现出空前的体积速率性能(图4A和4C)。在C/5下,每个过渡金属可以可逆地插入约1.3个锂离子,重量分析容量为约225mA · h · g<sup>-1</sup>。当速率增加25倍到5C时, Nb<sub>16</sub>W<sub>5</sub>O<sub>55</sub>保持1.0Li<sup>+</sup>/TM(171mA · h · g<sup>-1</sup>)的容量。在20C下,其相当于三分之一的放电时间,仍然可以交换0.86Li<sup>+</sup>/TM并访问148mA · h · g<sup>-1</sup>。在Nb<sub>16</sub>W<sub>5</sub>O<sub>55</sub>上的速率测试使用保持在充电顶部的恒电位测量,以确保可靠的放电起点。为了在更苛刻的条件下测试性能,使用固定的恒电流放电测量1000个循环,并且在10C的充电条件下进行250个循环,然后在20C下进行750个循环(无保持)(图4F)。在这些条件下,在10C下可逆地插入0.90Li<sup>+</sup>/TM(平均155mA · h · g<sup>-1</sup>)。在未优化或压延的电极上经过250次循环后95%的容量保持。在20C下,容量为0.75Li<sup>+</sup>/TM(平均128mA · h · g<sup>-1</sup>);在20C下的750个循环中,容量保持再次为95%。

[0193] Nb<sub>18</sub>W<sub>16</sub>O<sub>93</sub>的平均电压为1.67V(图4D-F)。就重量分析容量而言,由于富钨青铜相的摩尔质量较高, Nb<sub>18</sub>W<sub>16</sub>O<sub>93</sub>存储约20mA · h · g<sup>-1</sup>,在C/5和1C下少于Nb<sub>16</sub>W<sub>5</sub>O<sub>55</sub>。然而,在20C下, Nb<sub>18</sub>W<sub>16</sub>O<sub>93</sub>仍然能够容纳完整单元的Li<sup>+</sup>/TM,用于容量为约150mA · h · g<sup>-1</sup>。在60C和100C(14.9A · g<sup>-1</sup>)下,容量仍分别为105和70mA · h · g<sup>-1</sup>。

[0194] 铜箔与碳涂覆的铝箔集电体的比较

[0195] 图6示出了集电体的效果,其在高倍率下不能忽略。

[0196] 对于在10C/20C下的恒定电流放电和充电下循环1000个循环的Nb<sub>16</sub>W<sub>5</sub>O<sub>55</sub>, Cu箔集电体示出了比碳涂覆的Al(C@Al)箔更高的容量(图6A)。已证实未经处理的铝箔不足以实现高电流密度(Griffith等人);与未经处理的Al相比, C@Al表现出显著改善。在Nb<sub>16</sub>W<sub>5</sub>O<sub>55</sub>中, 较低的电压区域是在低倍率下超出1.0Li<sup>+</sup>/TM的多余容量的来源,但在中等倍率下有效地移至低于1.0V。仅在dQ/dV绘图中,在C/5下观察到第二放电峰(以1.2V为中心)(图4B)。结果,在最小电压限制为1.2V对1.0V下循环时观察到的容量随着倍率增加而变得不那么重要,并且

可以通过避免较低的电压来进一步提高安全性。图6B示出了在10C下的第100个循环的在3.0和1.0V之间的放电和充电曲线。

[0197] 长期循环与最小截止电压的关系

[0198] 图7示出了在C/5下长期循环的效果。

[0199] 如在(图7A)中所示,恒定电流恒定电压充电是一种在不过度充电的情况下最大化容量的常用方法,但是所需的额外时间意味着可以将循环视为C/5和1C放电,但C/6和C/2充电。对于最小电压1.2和1.0V,图7A中的第2至第50个循环保持率分别为96%和93%。在1C下的第51至第100个循环示出了1.2V和1.0V的容量保持率分别为99%和101%。对于1.1V、1.0V和0.9V,图7B中的C/5的第2至第50个循环的循环保持率分别为88%、90%和40%。循环时间为约一个月。

[0200] Li||Li对称电池中的超电势作为电流密度的函数

[0201] 作为对照,Li||Li对称电池以对应于图4A-E(图8)中的那些的电流密度循环。电池配置为与用于金属氧化物测试的电池相同,不同之处在于第二个Li盘代替复合电极。速率测试是在100 $\mu$ A(C/5)、500 $\mu$ A(1C)、1mA(2C)、2.5mA(5C)、5mA(10C)下的5个循环和在10mA(20C)、20mA(40C)、30mA(60C)和50mA(100C)下的10个循环下进行的。括号中的“倍率”表示模拟倍率测试的施加电流的时间(以小时为单位)量的倒数。在低电流密度下(低于1mA(2C)),过电势低于100mV;然而,在5mA(10C)下,它上升到200mV,并在100C下增加到大约700mV。

[0202] 对称电池中的过电势位(图8)与图4A和4D的电化学循环曲线中观察到的超电势紧密匹配。这表明在室温下,块状电极的极高倍率已接近锂金属电镀/剥离和/或锂离子去溶剂化和在碳酸酯电解质中迁移的极限,即在快速充电过程中看到的很大一部分欧姆降结果来自锂金属而不是复杂的氧化物电极材料。

[0203]  $^7\text{Li}$ 脉冲场梯度NMR谱图

[0204] 使用配备了扩展的可变温度功能的Diff50探头,在Bruker Avance III300MHz谱仪上记录 $^7\text{Li}$  NMR扩散谱图。用图9中所示的受激回波脉冲场梯度(PFG)序列记录谱图,以最大程度地减少自旋-自旋弛豫( $T_2$ )损失。在第一 $90^\circ$ 射频(rf)脉冲之后,由于 $T_2$ 弛豫,净磁化失去相干性;因此,该脉冲之后的时间段(该时间段包括第一PFG脉冲(用于编码自旋位置))必须短于 $T_2$ 。在此处使用的受激回波序列中,施加了第二 $90^\circ$  rf脉冲,其在扩散时间 $\Delta$ 之前沿z轴存储了净磁化,从而使观察到的物质扩散的时间与相对较长的自旋晶格( $T_1$ )值相称,因为没有发生 $T_2$ 弛豫。在 $\Delta$ 期间,施加短扰流板梯度(SINE.100)以消除残留的横向磁化。然后,施加第三 $90^\circ$  rf脉冲,然后施加PFG脉冲以解码自旋位置。在PFG和射频脉冲之间使用足够长的延迟( $\geq 0.5\text{ms}$ ),以最小化扩散测量中的涡流。

[0205] 在此序列中,梯度强度g从0.87变到1800或2300 $\text{G} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,并且使用具有1024-4096个瞬态的“opt”形脉冲获得16个梯度步长。opt形状是一个复合脉冲,其从正弦波的四分之一开始,然后是恒定的梯度,最后以斜降结束(图9)。“opt”梯度脉冲在给定时间段内提供最大的梯度积分,从而最大化在本实验中我们可以评估的扩散系数范围。

[0206] 在相敏模式下分析了谱图,且Stejskal-Tanner方程描述了NMR信号强度I对以g为单位的变化的响应:

$$[0207] \quad \frac{I}{I_0} = \exp\left(-g^2 \gamma^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) \cdot D\right)$$

[0208] 其中 $I_0$ 是不存在梯度的强度,  $\gamma$  是旋磁比 ( $\gamma_{7\text{Li}} = 103.962 \times 10^6 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ ),  $\delta$ 是有效梯度脉冲持续时间, 且 $D$ 是扩散系数。此处, NMR信号强度和积分给出了相似的 ${}^7\text{Li}$ 扩散率, 但NMR信号强度给出了更可靠的数据, 如通过拟合的标准偏差评估的。对于青铜色和块状相样品, 典型的 $\delta$ 值范围为0.8ms至1.5ms, 且 $\Delta$ 值的范围为50-100ms。

[0209] 由于高温下观察到的 $T_2$ 升高(例如,  $\text{Li}_{3.4}\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ 的 $T_2$ 在室温下为约700 $\mu\text{s}$ , 而在453K下为1.9ms), 因此在升高的温度(333-453K)下记录了扩散谱图。(注意由于使用了单调谐 ${}^7\text{Li}$ 线圈并且常规上没有可靠的 ${}^7\text{Li}$ 参考用于温度校准, 因此没有尝试校准用于该实验设置的温度。布鲁克手册指出, 对于静态测量, 温度校准应在设定值的 $\pm 7$ 度以内。)  $T_2$ 的增加允许使用更长的梯度脉冲 $\delta$ , 这是测量固体氧化物中扩散系数所必需的。

[0210] 代表性的 ${}^7\text{Li}$ 扩散衰减曲线如图10所示。数据质量与Li含量以及随后的 ${}^7\text{Li}$  NMR谱图信噪比(SNR)直接相关, 其中图10A ( $\text{Li}_{10.2}\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ )、10B ( $\text{Li}_{6.8}\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ )、10C ( $\text{Li}_{3.4}\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ )和10D ( $\text{Li}_{6.3}\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ )的SNR分别为95、56、10和12。我们注意到, 虽然低Li含量的 $\text{Li}_{3.4}\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ 样品的SNR低, 并且信号衰减仅为约60%, 观察到的 ${}^7\text{Li}$ 扩散率和活化能趋势与在更多锂化青铜结构中观察到的一致。

[0211]  $\text{Li}_{6.3}\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ 示出了在333K下锂的两组分行为传输速度高达 $4.3 \times 10^{-12} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (图11)。假设Arrhenius行为和测得的活化能为0.23eV, 室温锂扩散系数估计为 $2.1 \times 10^{-12} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (表1)。

[0212]  $\text{Li}_x\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$  ( $x=3.4, 6.8, 10.2$ )表现出相似的扩散和活化能, 室温扩散系数为 $1.1 \times 10^{-13} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 且 $E_a$ 在0.27至0.30eV的范围内。

[0213] 表1-选择的铌钨氧化物材料的 $D_{\text{Li}}$ 和 $E_a$ 测量

化合物	在 298 K 下的 $D_{\text{Li}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	在 413 K 下的 $D_{\text{Li}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$E_a$ (eV)
[0214] $\text{Li}_{6.3}\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}\text{-a}$ (15%)	$2.1 \times 10^{-12}$	$2.7 \times 10^{-11}$	$0.23 \pm 0.04$
$\text{Li}_{6.3}\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}\text{-b}$ (85%)	$1.7 \times 10^{-13}$	$5.2 \times 10^{-13}$	$0.10 \pm 0.04$
$\text{Li}_{8.4}\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$	$1.6 \times 10^{-13}$	$6.5 \times 10^{-13}$ (403 K)	$0.13 \pm 0.01$
$\text{Li}_{3.4}\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$	$1.1 \times 10^{-13}$	$2.0 \times 10^{-12}$	$0.27 \pm 0.03$
$\text{Li}_{6.8}\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$	$1.1 \times 10^{-13}$	$1.8 \times 10^{-12}$	$0.30 \pm 0.01$
$\text{Li}_{10.2}\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$	$1.1 \times 10^{-13}$	$2.7 \times 10^{-12}$	$0.29 \pm 0.01$

[0215] 在约 $10^{-16}$ - $10^{-15} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 下, 两个铌钨氧化物结构中的锂扩散明显快于 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 或 $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ , 并且接近最著名的锂固体电解质(表2)。

[0216] PFG NMR(图11)结果表明, 初始锂离子扩散为约 $10^{-12}$ 至 $10^{-13} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 而恒电流间歇滴定技术(GITT)测量(图12)表明铌钨氧化物保留该快速运动到高容量( $\geq 1.5\text{Li}^+/\text{TM}$ ), 然后扩散下降约两个数量级朝向 $2.0\text{Li}^+/\text{TM}$ 。这表明用于高倍率多氧化还原的铌钨氧化物电极材料的固有范围扩展到约 $1.5\text{Li}^+/\text{TM}$ 。对这些材料测得的扩散系数为约 $10^{-12}$ 至 $10^{-13} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 与在60C时标上实现6至19 $\mu\text{m}$ 颗粒的完全锂化所需的值一致。

[0217] 表2-已知材料的 $D_{\text{Li}}$ 测量

[0218]

化合物	结构类型	$D_{Li} (m^2 \cdot s^{-1})$	T(K)	技术	参考文献:
$Li_{10}GeP_2S_{12}$	硫代-锗酸锌锂 (Thio-LISICON)	$2 \times 10^{-12}$	298	PFG NMR	Kuhn 等人(2013)
$Li_{10}GeP_2S_{12}$	硫代-锗酸锌锂	$4 \times 10^{-11}$	453	PFG NMR	Kuhn 等人(2013)
$Li_7GePS_8$	硫代-锗酸锌锂	$2 \times 10^{-12}$	298	PFG NMR	Kuhn 等人(2013)
$Li_7GePS_8$	硫代-锗酸锌锂	$4 \times 10^{-11}$	453	PFG NMR	Kuhn 等人(2013)
$Li_{10}SnP_2S_{12}$	硫代-锗酸锌锂	$1.4 \times 10^{-12}$	298	PFG NMR	Kuhn 等人(2014)
$Li_{10}SnP_2S_{12}$	硫代-锗酸锌锂	$4 \times 10^{-11}$	453	PFG NMR	Kuhn 等人(2014)
$Li_{11}Si_2PS_{12}$	硫代-锗酸锌锂	$3.5 \times 10^{-12}$	298	PFG NMR	Kuhn 等人(2014)
$Li_{11}Si_2PS_{12}$	硫代-锗酸锌锂	$4 \times 10^{-11}$	453	PFG NMR	Kuhn 等人(2014)
$Li_7P_3S_{11}$	硫代-锗酸锌锂	$1.5 \times 10^{-12}$	303	PFG NMR	Hayamizu 等人 (2013)
$Li_7P_3S_{11}$	硫代-锗酸锌锂	$2.11 \times 10^{-12}$	353	PFG NMR	Hayamizu 等人 (2013)
$\beta-Li_3PS_4$	硫代-锗酸锌锂	$5.4 \times 10^{-13}$	373	PFG NMR	Gobet 等人
无定形- $Li_3PS_4$	无定形(硫代-锗酸锌锂)	$6.5 \times 10^{-13}$	303	PFG NMR	Hayamizu 等人 (2016)
无定形- $Li_3PS_4$	无定形(硫代-锗酸锌锂)	$1.6-3.4 \times 10^{-12}$	353	PFG NMR	Hayamizu 等人 (2016)
$Li_{0.6}[Li_{0.2}Sn_{0.8}S_2]$	分层的(O1)	$2-20 \times 10^{-12}$	298	PFG NMR	Holzmann 等人
$Li_{0.6}[Li_{0.2}Sn_{0.8}S_2]$	分层的(O1)	$2.6 \times 10^{-10}$	407	PFG NMR	Holzmann 等人
$Li_{3.4}V_{0.6}Si_{0.4}O_4$	锗酸锌锂 (LISICON)	$5 \times 10^{-15}$	333	示踪剂	Ishiyama 等人
$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$	钠超离子导体 (NALISICON)	$2.9 \times 10^{-13}$	311	PFG NMR	Hayamizu 等人, (2017)
$Li_{1.2}Al_{0.2}Ti_{1.8}(PO_4)_3$	钠超离子导体	$1.5 \times 10^{-12}$	250	NMR 松弛测定 PFG NMR	Arbi 等人
$Li_{6.6}La_3Zr_{1.6}Ta_{0.4}O_{12}$	石榴石 (Garnet)	$3.5 \times 10^{-13}$	353	PFG NMR	Hayamizu 等人, (2015)
$Li_7La_3Zr_2O_{12}$	石榴石	$1.8 \times 10^{-18}$	298	NMR 松弛测定	Kuhn 等人(2011)
$Li_7La_3Zr_2O_{12}$	石榴石	$1.3 \times 10^{-17}$	325	NMR 松弛测定	Kuhn 等人(2011)

化合物	结构类型	$D_{Li}(m^2 \cdot s^{-1})$	T(K)	技术	参考文献:
$Li_7La_3Zr_2O_{12}$	石榴石	$3.3 \times 10^{-14}$	530	NMR 松弛测定	Kuhn 等人(2011)
石墨 (第 I 阶段)	石墨	$1-2 \times 10^{-15}$	298	NMR 松弛测定	Langer 等人
Li 金属	bcc	$5 \times 10^{-15}$	298	PFG NMR (推测的)	Mali 等人
Li 金属	bcc	$1 \times 10^{-12}$	400	PFG NMR	Mali 等人
$Li_4Ti_5O_{12}$	尖晶石 (Spinel)	$3.2 \times 10^{-15}$	298	$\mu^+$ -SR	Sugiyama 等人
$Li_{5.7}Ti_5O_{12}$	尖晶石	$2.7 \times 10^{-16}$	298	NMR 松弛测定	Wilkening 等人
$LiTi_2O_4$	尖晶石	$3.6 \times 10^{-15}$	298	$\mu^+$ -SR	Sugiyama 等人
$\beta$ - $Li_2TiO_3$	$Li_2SnO_3$	$2 \times 10^{-17}$	433	NMR 松弛测定	Ruprecht 等人
$Li_{0.12}TiO_2$ 微	锐钛矿 <sup>a</sup> (Anatase) 组分	$4.7 \times 10^{-16}$	293	NMR 松弛测定	Wagemaker 等人, (2001)
$Li_{0.12}TiO_2$ 微	钛酸锂组分	$1.3 \times 10^{-15}$	293	NMR 松弛测定	Wagemaker 等人 (2001)
$Li_{0.06}TiO_2$ 纳	锐钛矿组分	$1.9 \times 10^{-16}$	293	NMR 松弛测定	Wagemaker 等人, (2007)
$Li_{0.06}TiO_2$ 纳	钛酸锂组分	$5.7 \times 10^{-16}$	293	NMR 松弛测定	Wagemaker 等人, (2007)
$Li_{0.12}TiO_2$ 纳	锐钛矿组分	$1.1 \times 10^{-16}$	293	NMR 松弛测定	Wagemaker 等人, (2007)
$Li_{0.12}TiO_2$ 纳	钛酸锂组分	$1.8 \times 10^{-16}$	293	NMR 松弛测定	Wagemaker 等人, (2007)
$Li_{0.12}TiO_2$ 纳	钛酸锂组分	$4.9 \times 10^{-16}$	413	NMR 松弛测定	Wagemaker 等人, (2007)
$Li_{0.55}TiO_2$ 纳	钛酸锂	$1.7 \times 10^{-16}$	293	NMR 松弛测定	Wagemaker 等人, (2007)
$Li_{0.55}TiO_2$ 纳	钛酸锂	$4.6 \times 10^{-16}$	413	NMR 松弛测定	Wagemaker 等人, (2007)
$LiMn_2O_4$	尖晶石	$1 \times 10^{-20}$	350	NMR 松弛测定	Verhoevenm 等人
$LiMn_2O_4$	尖晶石	$1.8 \times 10^{-16}$	623	示踪剂	Ishiyama 等人, (2016)
$LiNbO_3$	$LiNbO_3$	$7.5 \times 10^{-15}$	890	NMR 松弛测定	Bork 和 Heitjans
$Li_3NbO_4$	$Li_3NbO_4$	$4 \times 10^{-21}$	353	NMR 松弛测定	Ruprecht 和 Heitjans
$Li_3NbO_4$	$Li_3NbO_4$	$1 \times 10^{-16}$	553	NMR 松弛测定	Ruprecht 和 Heitjans

[0219]

[0220] 缩写: bcc=体心立方,  $\mu^+$ -SR= $\mu$  介子自旋共振

[0221] 恒电流间歇滴定技术 (GITT)

[0222] 原则上,有关电极热力学的信息(包括相变和锂动力学),可以通过跟踪短暂的电流脉冲(随着锂的扩散和化学势在电极/颗粒内达到平衡)后的电压演变而从GITT测量中提取。然而,仅从GITT中很难提取可靠的定量扩散系数 $D_{Li}$ 。为了根据GITT测量确定扩散系数,必须定义扩散长度(L),但电池电极是异质系统。首先,它是活性材料(此处为金属氧化物)、多孔碳和聚合物粘结剂的复合材料。在这种复合材料中,将存在粒度分布(除非使用单晶或

定义明确的颗粒;即使如此,扩散也会随晶格方向变化)。此外,由于存在固/液界面和多孔电极结构,因此必须存在不同的扩散方式。然而,在未经历严重粉碎的电极(例如,插入电极)中,L在整个实验过程中为固定量。L的变化(将松弛率与扩散相关联的参数)会导致 $D_{Li}$ 的值在报告之间也发生显著变化,即使对于相同的材料也是如此。因此,虽然可能没有提取出物理上有意义的扩散系数,但是容易获得扩散的相对量度。因此,我们使用提取的代理进行锂扩散( $D_{Li} \cdot L^{-2}$ ,图12),这消除了L中的不确定性,并能够对单个电极和在相同条件下制备的电极进行自洽分析。来自另一种方法(例如NMR谱图法)的定量信息的添加使我们能够将 $Li^+$ 动力学的相对变化校准为整个锂化范围内的定量扩散值。

[0223] 如图12所示,在 $Nb_{16}W_5O_{55}$ 中,观察到从稀释极限到 $Li_{4.5(5)}Nb_{16}W_5O_{55}$ 的扩散最快,在结合了多于1个的 $Li^+/TM$ 的低电压窗口中下降了两个数量级。GITT数据表明, $Nb_{16}W_5O_{55}$ 的第二个电化学区域比两相反应通常观察到的更宽,但是在该区域观察到的 $D_{Li} \cdot L^{-2}$ 值的不连续性表明它正在接近两相行为。 $Nb_{18}W_{16}O_{93}$ 中的平均扩散系数类似于 $Nb_{16}W_5O_{55}$ 。青铜在2.1、1.85和1.7V时也示出了不连续性。在这两个阶段中,低压区(低于1.25V,远超过 $1Li^+/TM$ )的特征是超电势增加且动力学受到抑制。

[0224] 阳极材料的能量比较图(Ragone Plot)

[0225] 阳极材料的能量比较图:阴极材料的能量密度是容量(Q)和电压(V)的乘积;然而,当比较阳极材料时,该乘积不起作用,在能量和电压成反比关系的情况下。在图13中阳极材料能量比较图的计算中,基于相对于4.0V阴极的电压差来计算能量(E)。因此,归一化为阳极,  $E_{\text{阳极}} = (V_{\text{阴极}} - V_{\text{阳极}}) * Q_{\text{阳极}}$ 。

[0226] 严格根据理论上的 $1.0Li^+/TM$ 反应和活性材料的晶体学密度进行比较时,二氧化钛、氧化铌和石墨都显示理论电荷密度大于 $800A \cdot h \cdot L^{-1}$ (图14)。一旦考虑了实验容量和振实密度(图13A),此处提供的未经优化的块状铌钨氧化物在1C下保持大于 $500A \cdot h \cdot L^{-1}$ 的体积电荷密度,在20C下最高可达 $400A \cdot h \cdot L^{-1}$ ,即使是 $TiO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、LTO的最优化版本的体积性能也无法实现。这并不是说所提供的化合物不能通过诸如纳米结构化、压延或碳涂覆的方法来改进,如由例如Sun等人使用多孔的石墨烯支架证实的,但证明可以将大的微米级颗粒用于高倍率电极,并说明纳米化并非总是提高性能的最合适策略。这在能量比较图中很明显(图13B),与最新的高倍率阳极材料和石墨相比,该图示出了新的块状铌钨氧化物的更高能量密度。

[0227] 商业材料-半电池测试

[0228] 此外,为了测试铌钨氧化物作为高倍率阳极材料的适用性,购买可商购的高倍率阴极材料NMC622( $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ ;Targray),磷酸锂铁( $LiFePO_4$ ;Johnson Matthey)和 $LiMn_2O_4$ (MTI Corp)。这些商业材料首先以抗锂金属的半电池几何形状为特征。使用不锈钢2032钮扣电池和玻璃微纤维隔膜,与上述针对 $Nb_{16}W_5O_{55}$ 和 $Nb_{18}W_{16}O_{93}$ 相同的方式进行电化学测量。以与上述相同的方式将市售阴极材料、导电碳(Li-250碳;Deka Chemicals)和PVDF一起研磨,以制备80/10/10电极(包含80wt%的活性材料,10wt%的碳和10wt%的聚合物),其在半电池几何结构中用作相对于Li金属盘阳极的阴极。电解质为150 $\mu$ L LP30。没有使用添加剂。

[0229] 在这些条件下,NMC622显示平均电压为3.8V,且实际容量为 $175mA \cdot h \cdot g^{-1}$ (图17A)。 $LiFePO_4$ 显示平均电压为3.4V,且实际容量为 $165mA \cdot h \cdot g^{-1}$ (图17B),且 $LiMn_2O_4$ 显示平

均电压为4.0V,且实际容量为 $120\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ (图17C)。

[0230] 电极优化-Nb<sub>16</sub>W<sub>5</sub>O<sub>55</sub>

[0231] 为了优化Nb<sub>16</sub>W<sub>5</sub>O<sub>55</sub>电极的性能,按照下表3中列出的规格制造一系列电极。如前文的描述,使用不锈钢2032钮扣电池和玻璃微纤维隔膜进行电化学表征。Li金属盘用作半电池几何形状的阳极。电解质为150 $\mu\text{L}$  LP30。没有使用添加剂。

[0232] 表3-电极优化

条目	活性	隔膜	碳	粘结剂	压延
参考	80% Nb <sub>16</sub> W <sub>5</sub> O <sub>55</sub>	玻璃微纤维	10% Super P	10% PVDF	无
1	80% Nb <sub>16</sub> W <sub>5</sub> O <sub>55</sub>	聚丙烯 <sup>1</sup>	10% Super P	10% PVDF	无
[0233] 2	80% Nb <sub>16</sub> W <sub>5</sub> O <sub>55</sub>	玻璃微纤维	10% Super P	4% SRB <sup>2</sup> 1% CMC <sup>3</sup>	无
3	80% Nb <sub>16</sub> W <sub>5</sub> O <sub>55</sub>	玻璃微纤维	15% Super P	5% PVDF	无
4	80% Nb <sub>16</sub> W <sub>5</sub> O <sub>55</sub>	玻璃微纤维	8% Super P 2% CNT <sup>4</sup>	10% PVDF	无
5	80% Nb <sub>16</sub> W <sub>5</sub> O <sub>55</sub>	玻璃微纤维	10% Super P	10% PVDF	是

[0234] <sup>1</sup>Celgard; <sup>2</sup>苯乙烯-丁二烯橡胶(Zeon); <sup>3</sup>羧甲基纤维素(Sigma Aldrich); <sup>4</sup>碳纳米管(Sigma Aldrich)

[0235] 在5wt%的PVDF或4wt%的SRB和1w%的CMC作为粘结剂的情况下,证实体积倍率性能得到改善(图18)。压延还可以持续改善电极性能。

[0236] 使用商用电极材料进行全电池操作

[0237] 为了测试铌钨氧化物作为高倍率阳极材料的适用性,使用可商购的高倍率阴极材料NMC622、LiFePO<sub>4</sub>和LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>生产全电池。使用不锈钢2032钮扣电池和玻璃微纤维隔膜,与上述针对Nb<sub>16</sub>W<sub>5</sub>O<sub>55</sub>和Nb<sub>18</sub>W<sub>16</sub>O<sub>93</sub>相同的方式进行电化学测量。如上所述将市售阴极材料、Li-250碳和PVDF一起研磨,以制备80/10/10电极(包含80wt%的活性材料,10wt%的碳和10wt%的聚合物),其用作阴极。将Nb<sub>16</sub>W<sub>5</sub>O<sub>55</sub>、Li-250碳和PVDF一起研磨,以制备80/10/10电极(包含80wt%的活性材料、10wt%的碳和10wt%的聚合物),其用作阳极。当阴极包含NMC622时,阳极包含80/15/5比的Nb<sub>16</sub>W<sub>5</sub>O<sub>55</sub>、Li-250碳和PVDF。在所有情况下,电解质均为150 $\mu\text{L}$ 的LP30。没有使用添加剂。阳极和阴极的容量比为1:1。为了全电池平衡,NMC622的理论容量视为 $175\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0238] 评估全电池在1.0至3.0V之间。具有LiFePO<sub>4</sub>和LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>阴极的全电池的初始充电/放电曲线分别如图19A和19B所示。在低的C/5倍率下,相对于LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的全电池显示 $120\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量,接近阴极的实际容量。以LiFePO<sub>4</sub>作为阴极,测量容量为 $140\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。以NMC622作为阴极,高容量为 $165\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ (图19C)。基于活性阴极材料的质量引用容量。

[0239] 在C/5至20C的电流密度范围内评估NMC622全电池的倍率性能。NMC622全电池在20C下保持 $125\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量,相对于C/5下的容量,大于75%的容量保持率(图19D)。为了测试长期循环,将NMC622全电池在10C充电和10C放电速率下循环300个循环。在这些条件下,在300次循环后,观察到容量为 $120\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ,对应于大于80%的容量保持率(图19E)。在较低的倍率下,在1C充电和1C放电下进行100个循环时,实现超过98%的非常高的容量保持率(图19F)。

[0240] 电极降解的研究

[0241] 为了研究容量损失的原因,将如上所述使用Nb<sub>16</sub>W<sub>5</sub>O<sub>55</sub>阳极和NMC622阴极的全电池

在1C充电和1C放电下循环500个循环。观察到71.1%的容量保持率(图20A)。拆卸电池,并将阴极和阳极重新组装成半电池几何形状的,相对于锂金属电极的电池。如图20B所示,提取的NMC622电极显示容量为0.48mAh。在该配置中,NMC622半电池的初始容量为0.72mAh。因此,NMC622电极显示容量保持率为67%(容量损失为33%)。相反,在该配置中,提取的 $Nb_{16}W_5O_{55}$ 电极显示相对于初始容量为0.73mAh的容量为0.62mAh(图20C)。这对应于85%的容量保持率(15%的容量损失)。因此,在包括 $Nb_{16}W_5O_{55}$ 阳极和NMC622阴极的全电池中观察到的一半以上的容量损失是由NMC622阴极的降解引起的。这表明 $Nb_{16}W_5O_{55}$ 材料特别是弹性电极材料。

[0242]  $Nb_{16}W_5O_{55}$ 和LTO的混合物作为阳极

[0243] 进行另外的实验,以测试 $Nb_{16}W_5O_{55}$ 和LTO的混合物作为电极材料的用途。以与上述用于 $Nb_{16}W_5O_{55}$ 和 $Nb_{18}W_{16}O_{93}$ 相同的方式,相对于Li金属阳极制造并测量包含 $Nb_{16}W_5O_{55}$ 与LTO的三种不同比率的电极。恒电流充电-放电曲线示于图21A中,归一化为重量分析容量。1.55V的平均电压接近纯LTO的平均电压(图5A)。以7:3( $Nb_{16}W_5O_{55}$ :LTO)的比,在C/5下观察到的重量分析容量为 $225\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ,而在20C下看到为 $125\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (图21B)。对于3:7( $Nb_{16}W_5O_{55}$ :LTO),在C/5下观察到的重量分析容量为 $190\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ,而在20C下看到为 $130\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (图21B)。为了测试长期循环,将电池在10C充电和10C放电速率下循环500个循环。在这些条件下,观察到容量为 $150\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ,示出了大于93%的容量保持率(图21C)。

[0244] 以与上述用于 $Nb_{16}W_5O_{55}$ 和 $Nb_{18}W_{16}O_{93}$ 相同的方式,在具有玻璃微纤维隔膜的不锈钢2032钮扣电池中制备包括3:7( $Nb_{16}W_5O_{55}$ :LTO)阳极和NMC622阴极的全电池。将 $Nb_{16}W_5O_{55}$ 、LTO、Super P碳和PVDF一起研磨以制备80/15/5活性材料/碳/聚合物阳极。如前文的描述,将NMC622、Li250碳和PVD一起研磨,以制备用作阴极的80/10/10活性材料/碳/聚合物电极。电解质为150 $\mu\text{L}$  LP30。没有使用添加剂。

[0245] 如图22A所示,评估全电池在1.0至3.25V之间。在低C/5倍率下,观察到的容量为 $200\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。平均电压为2.25V。在C/5至20C的电流密度范围内评估全电池的倍率性能。全电池在20C下保持 $160\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量,相对于C/5下的容量,大于78%的容量保持率(图22B)。

[0246]  $Nb_2Mo_3O_{14}$ 的电化学表征

[0247] 以与上述用于 $Nb_{16}W_5O_{55}$ 和 $Nb_{18}W_{16}O_{93}$ 相同的方式进行 $Nb_2Mo_3O_{14}$ 的电化学表征,使用带有锥形弹簧的不锈钢2032钮扣电池(剑桥能源解决方案),两个0.5mm不锈钢垫片盘、一个塑料垫圈和一个玻璃微纤维隔膜(Whatman)。将金属氧化物和导电碳(Super P, TIMCAL)在玛瑙研钵和杵中以8:1的质量比手工研磨。将该粉末与分散在N-甲基吡咯烷酮(NMP, Sigma-Aldrich, 无水, 99.5%)中的聚偏二氟乙烯(PVDF, Kynar)以9:1的质量比研磨。该金属氧化物/碳/聚合物电极在半电池几何结构中相对于Li金属圆盘(LTS Research, 99.95%)阳极充当阴极。电解质为溶于1:1v/v碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯(EC/DMC, Sigma-Aldrich, 电池级)中的1M的 $LiPF_6$ 。没有使用添加剂。电化学在293K的温度控制室中进行。使用带EC-Lab软件的Biologic恒电流仪/恒电位仪进行电化学测量。

[0248] 在C/20下,可以保持约 $200\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的重量分析容量(图15)。 $Nb_2Mo_3O_{14}$ 显示平均电压为约2.0V。因此, $Nb_2Mo_3O_{14}$ 可以在例如3.0至1.4V或3.0至1.8V的电压窗口中使用,并且仍可以高倍率提供高容量,同时避免或最小化与电解质的反应。这是有利的,因为许多预期

的固体电解质材料会与低压阳极反应,并且这可以使用 $\text{Nb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{14}$ 阳极来缓解。

[0249] 参考文献

[0250] 本说明书中提及的所有文件的全部整体均通过引用并入本文。

[0251] Allpress and Roth, *J. Solid State Chem.* 1971, 3, 209-216.

[0252] Arbi, et al., *MRS Online Proc. Libr. Arch.* 2011, 1313.

[0253] Bork and Heitjans, *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 7303-7306.

[0254] Cruz, et al., *Mater. Res. Bull.* 2003, 38, 525-531.

[0255] Downiem et al., *J. Electrochem. Soc.* 2013, 160, A588-A570.

[0256] Fuentes, et al., *Solid State Ion.* 1996, 92, 103-111.

[0257] Fuentes, et al., *Solid State Ion.* 1997, 93, 245-253.

[0258] Gobet, et al., *Chem. Mater.* 2014, 26, 3558-3564.

[0259] Griffith, et al., *Inorg. Chem.* 2017, 56, 4002-4010.

[0260] Hayamizu, et al., *Solid State Ion.* 2013, 238, 7-14.

[0261] Hayamizu, et al., *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 2015, 70, 21-27.

[0262] Hayamizu, et al., *Solid State Ion.* 2016, 285, 51-58.

[0263] Hayamizu, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017, 19, 23483-23491.

[0264] Holzmann, et al. *Energy Environ. Sci.* 2016, 9, 2578-2585.

[0265] He et al., *Sci. Rep.* 2012, 2, 913.

[0266] Ishiyama, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* 2014, 53, 110303.

[0267] Ishiyama, et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 2016, 376, 379-381.

[0268] Kasnatscheew, et al., *J. Electrochem. Soc.* 2017, 164, A2479-A2486.

[0269] Kim, et al., *Adv. Funct. Mater.* 2013, 23, 1214-1222.

[0270] Kuhn, et al., *Phys. Rev. B* 2011, 83, 094302.

[0271] Kuhn, et al., *Energy Environ. Sci.* 2013, 6, 3548-3552.

[0272] Kuhn, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 14669-14674.

[0273] Langer et al., *Phys. Rev. B* 2013, 88, 094304.

[0274] Lv, et al., *J. Electrochem. Soc.* 2017, 164, A2213-A2224.

[0275] Mali, et al., *J. Phys. F Met. Phys.* 1988, 18, 403.

[0276] Montemayor, et al., *J. Mater. Chem.* 1998, 8, 2777-2781.

[0277] Odziomek, et al., *Nat. Commun.* 2017, 8, 15636.

[0278] Oszajca, et al., *Chem. Mater.* 2014, 26, 5422-5432.

[0279] Palacin, et al., *Acta Chim. Solv.* 2016, 63, 417-423.

[0280] Roth and Wadsley, *Acta Crystallogr.* 1965, 19, 26-32.

[0281] Roth and Wadsley, *Acta Crystallogr.* 1965, 19, 32-38.

[0282] Ruprecht, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14, 11974-11980.

[0283] Ruprecht and Heitjans, *Diffusion Fundamentals* 2010, 12, 101.

[0284] Saritha, et al., *J. Solid State Chem.* 2010, 183, 988-993.

[0285] Stephenson, *Acta Crystallogr. B* 1968, 24, 673-653.

- [0286] Sugiyama, et al., Phys. Rev. B 2015, 92, 014417.
- [0287] Sun, et al., Science 2017, 356, 599-604.
- [0288] Toby and Von Dreele, J. Appl. Crystallogr. 2013, 46, 544-549.
- [0289] Verhoeven, et al. Phys. Rev. Lett. 2001, 86, 4314-4317.
- [0290] Wagemaker, et al., J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 11454-11461.
- [0291] Wagemaker, et al., Chem. - Eur. J. 2007, 13, 2023-2028.
- [0292] Wang, et al., Nano Energy, 2016, 21, 133-144.
- [0293] Waring, et al., J. Res. Nat. Bur. Stand. Sec. A 1966, 70A, 281-303.
- [0294] Wilkening, et al. Phys. Chem. Chem. Phys. 2007, 9, 6199-6202.
- [0295] Wu, et al., Nat. Nanotechnol. 2012, 7, 310-315.
- [0296] Yamada, et al. Solid State Ion. 2001, 140, 249-255.
- [0297] Yamada, et al., Mater. Res. Bull. 1999, 34, 955-962.
- [0298] Yan, et al., J. Mater. Chem. A 2017, 5, 8972-8980.
- [0299] Zaghib, et al., Mater. Basel Switz. 2013, 6, 1028-1049.
- [0300] Zhao, et al., J. Appl. Phys. 2010, 108, 073517.

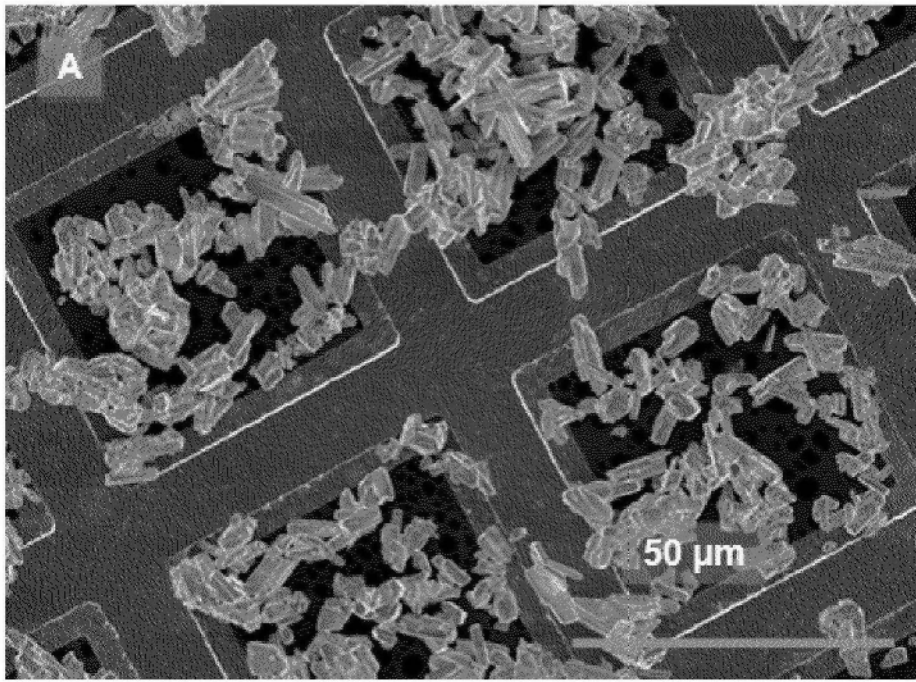


图1A

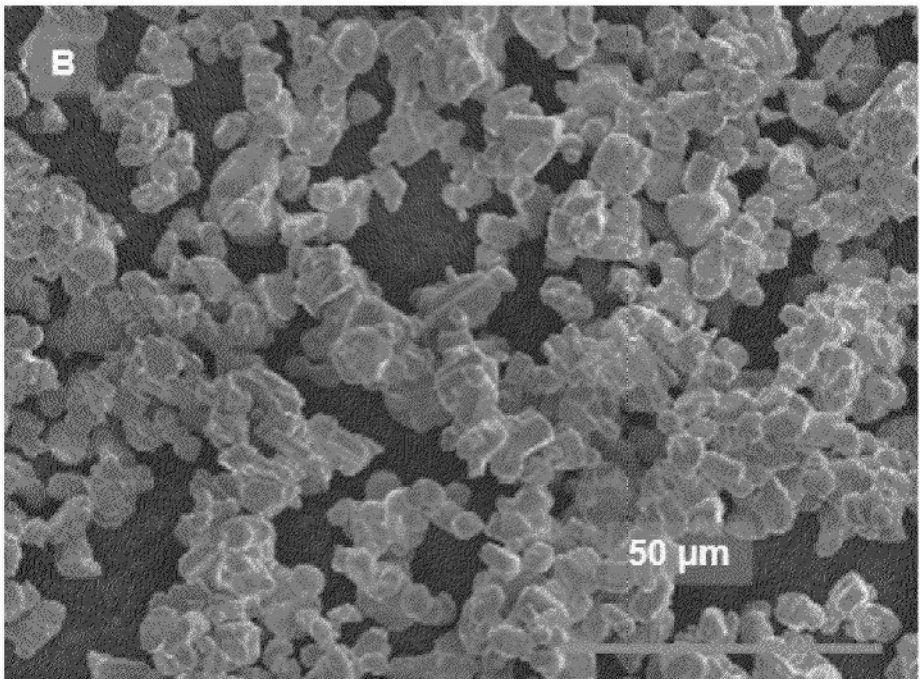


图1B

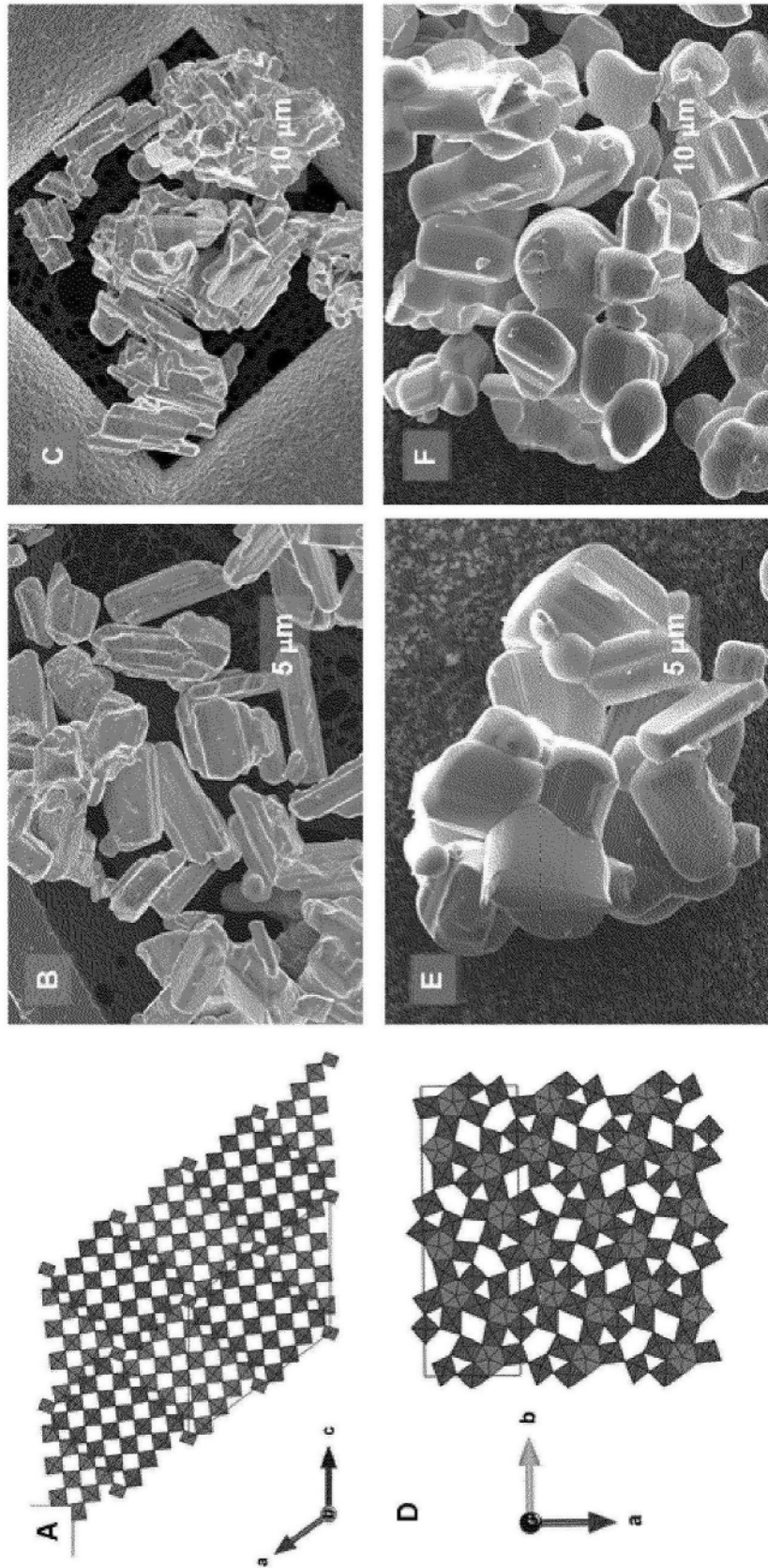


图2

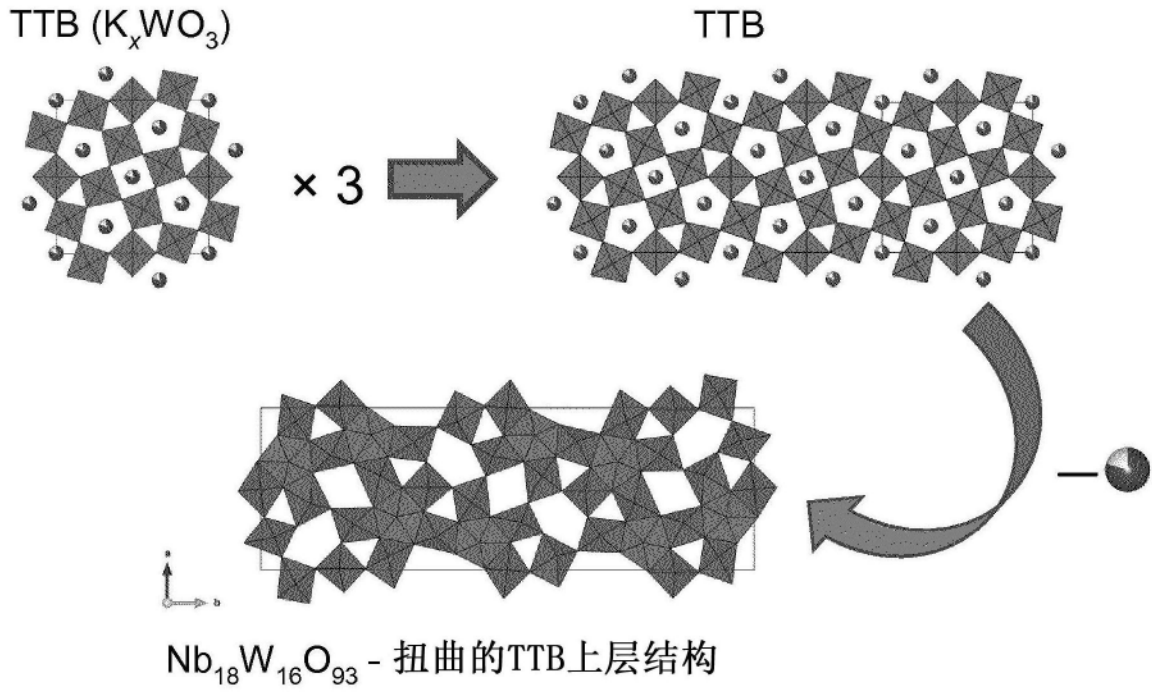


图3

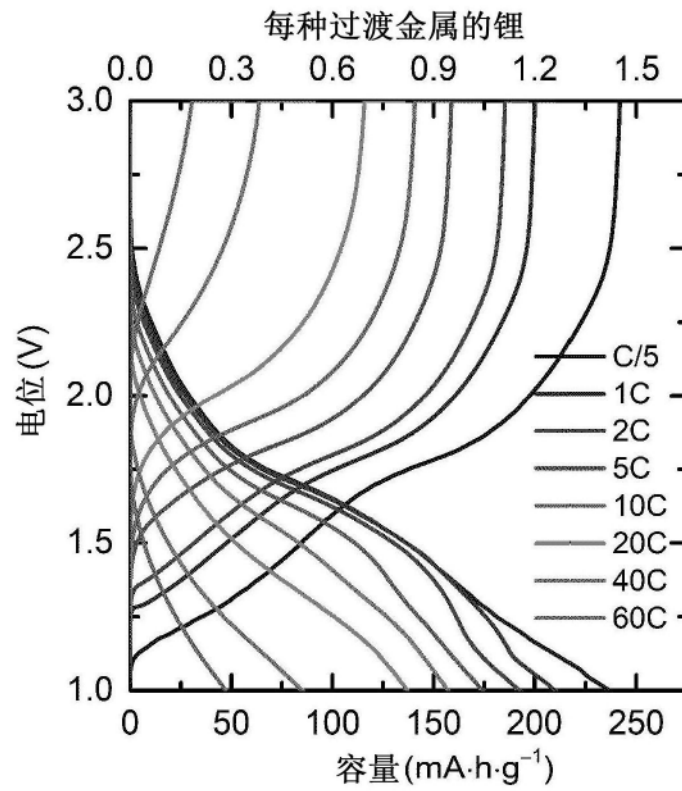


图4A

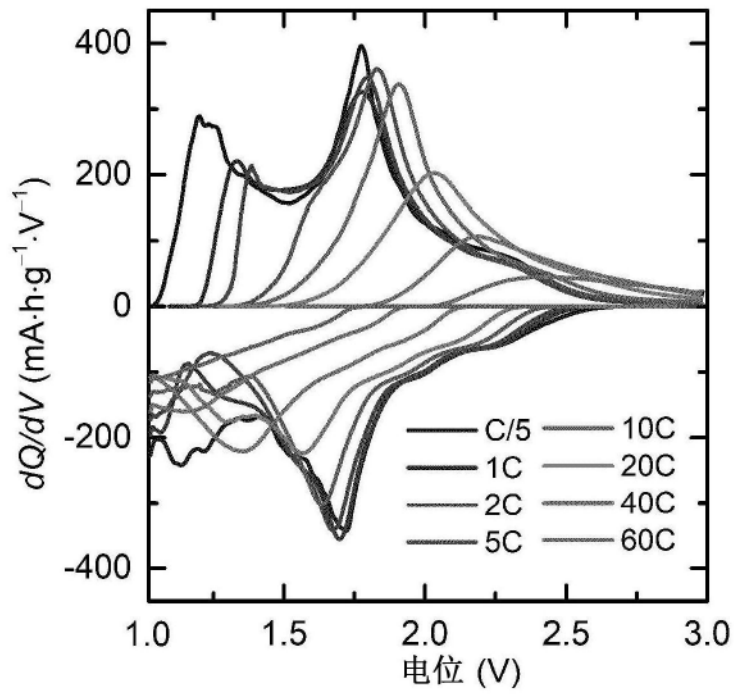


图4B

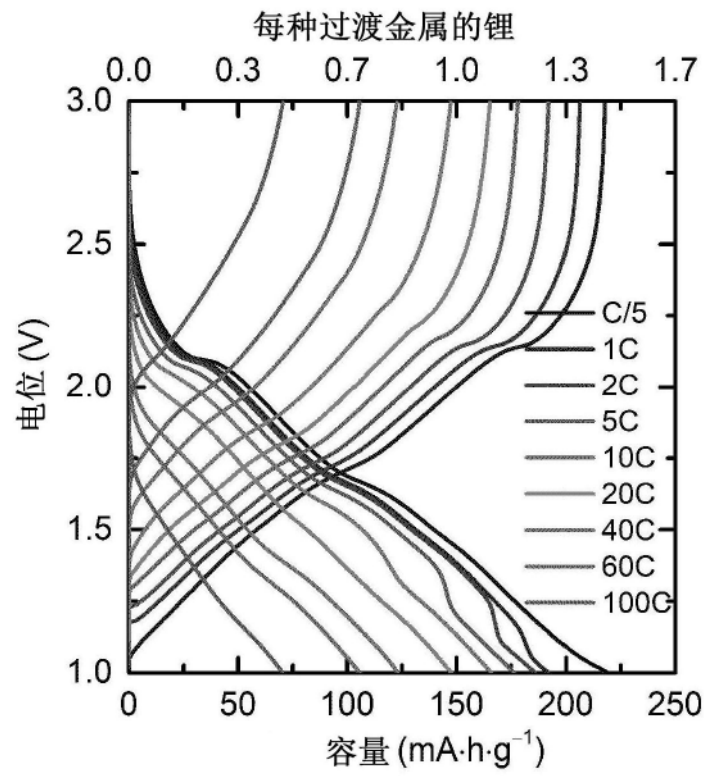


图4C

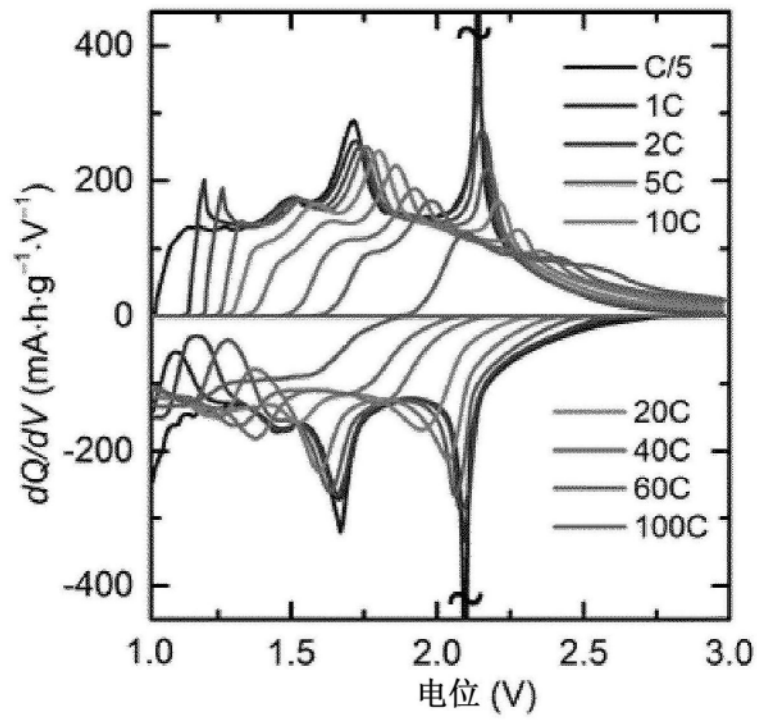


图4D

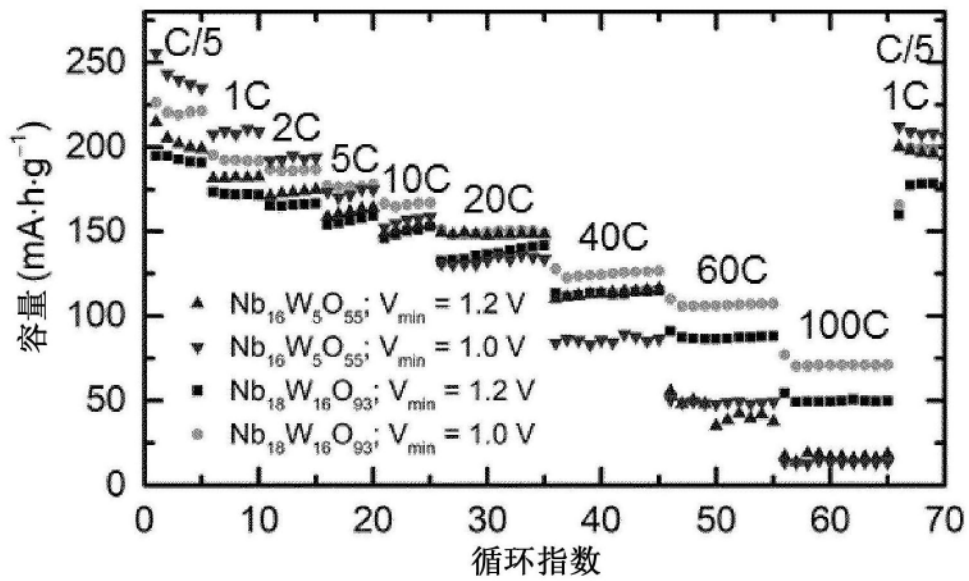


图4E

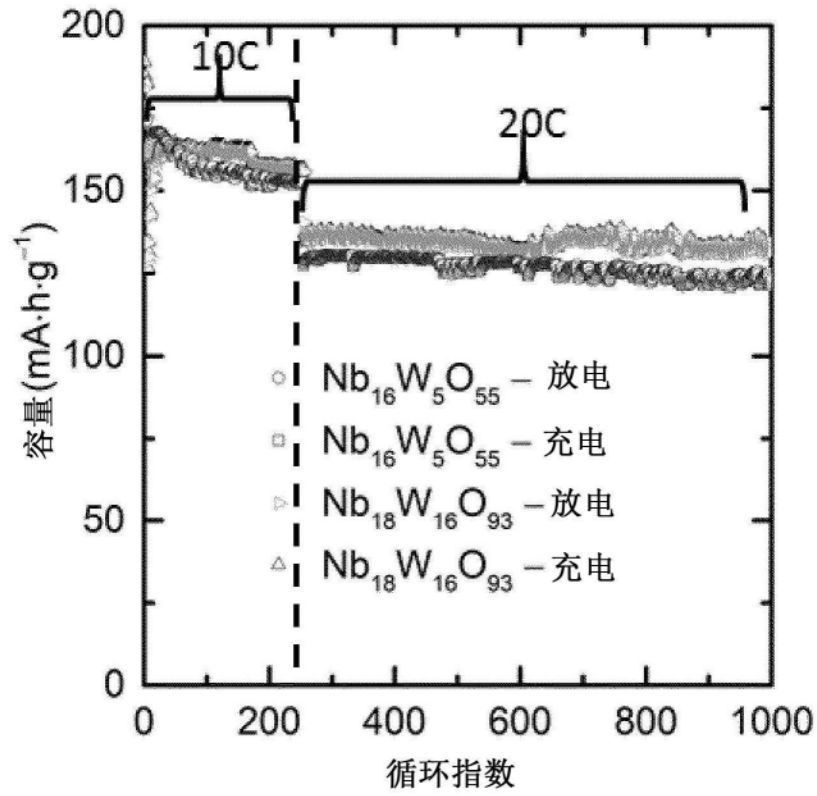


图4F

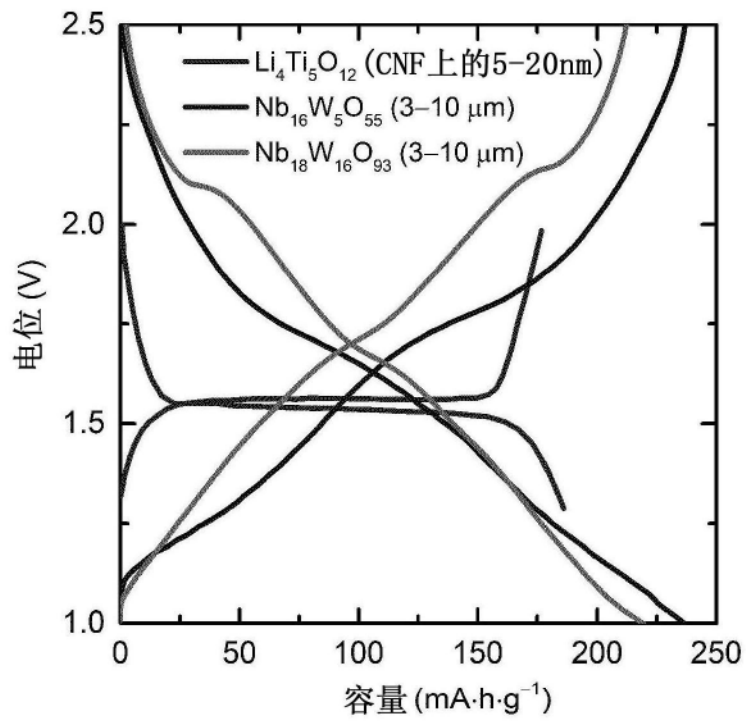


图5A

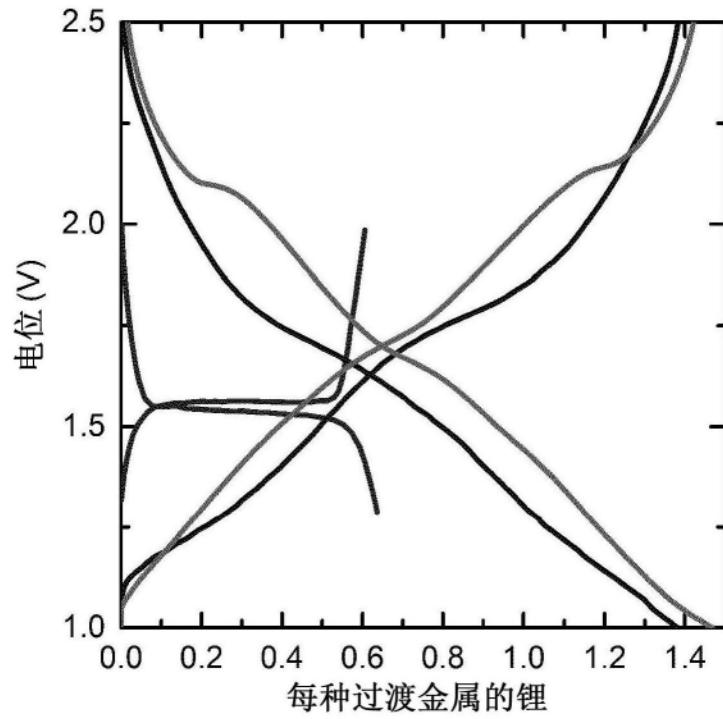


图5B

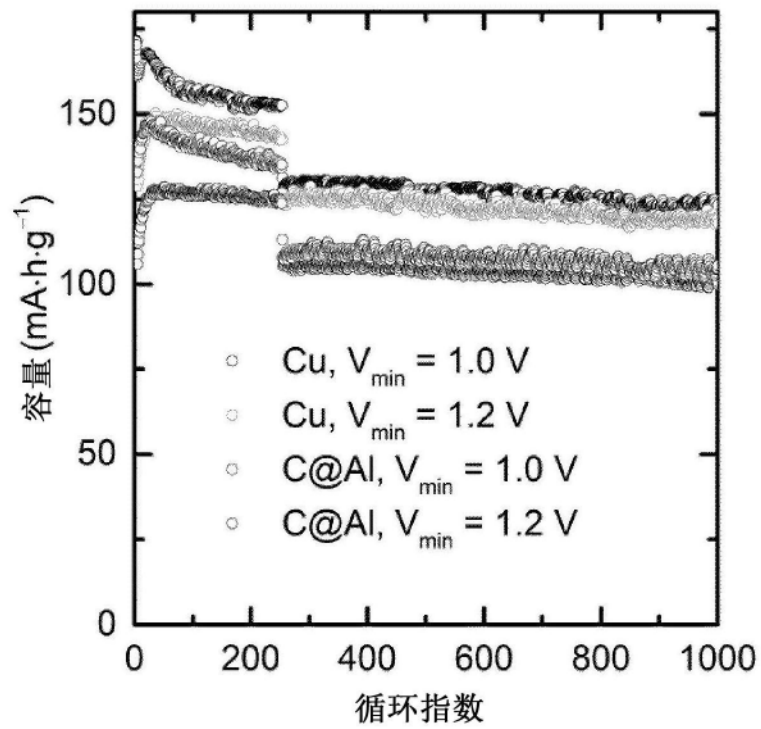


图6A

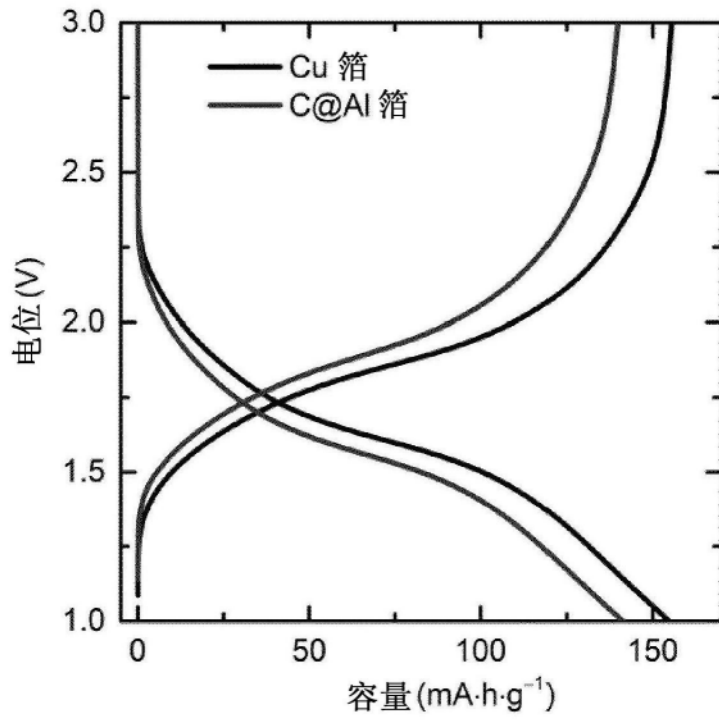


图6B

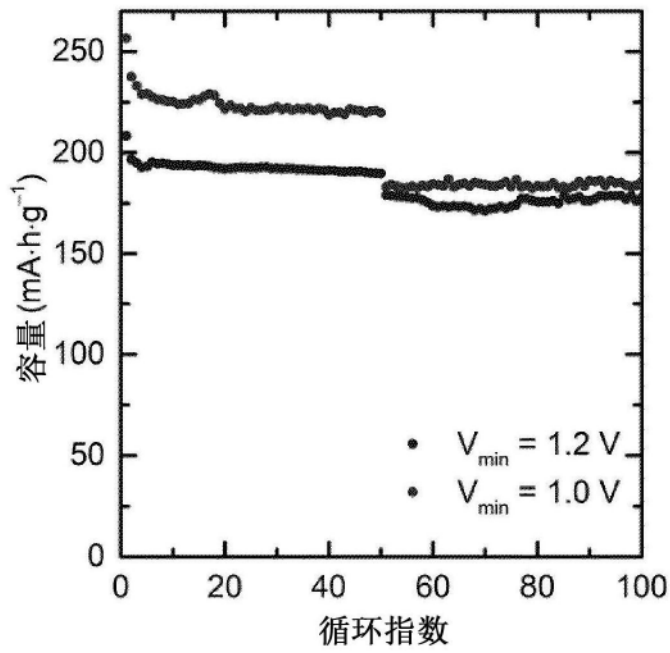


图7A

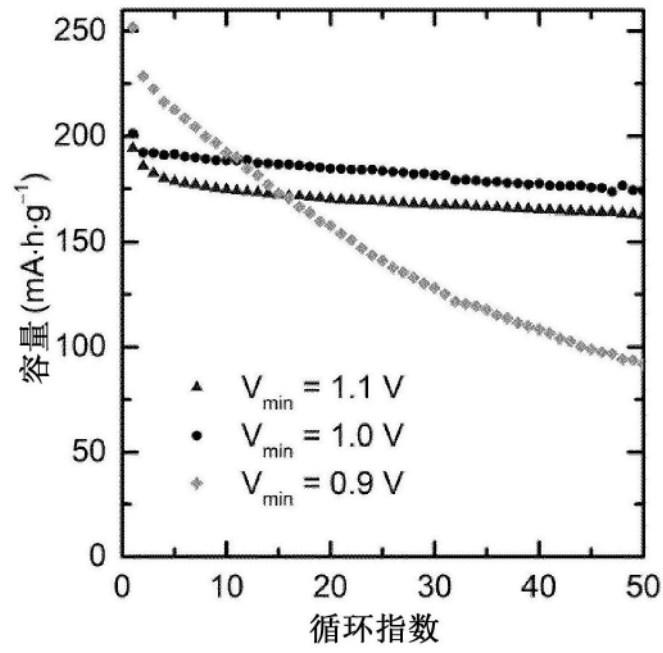


图7B

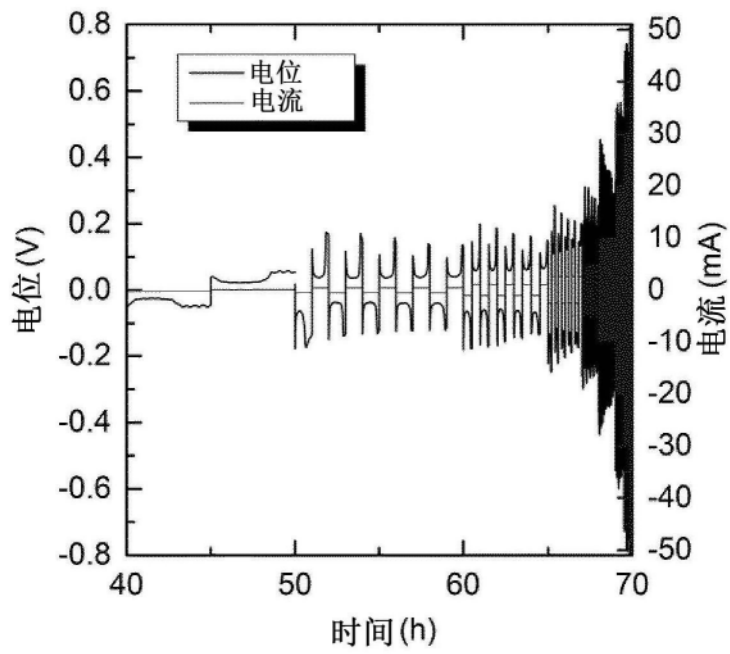


图8

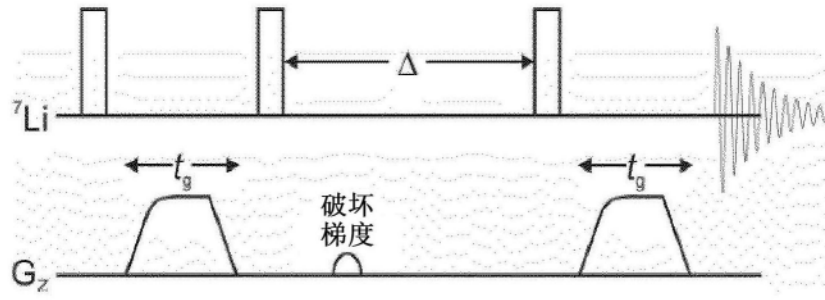


图9

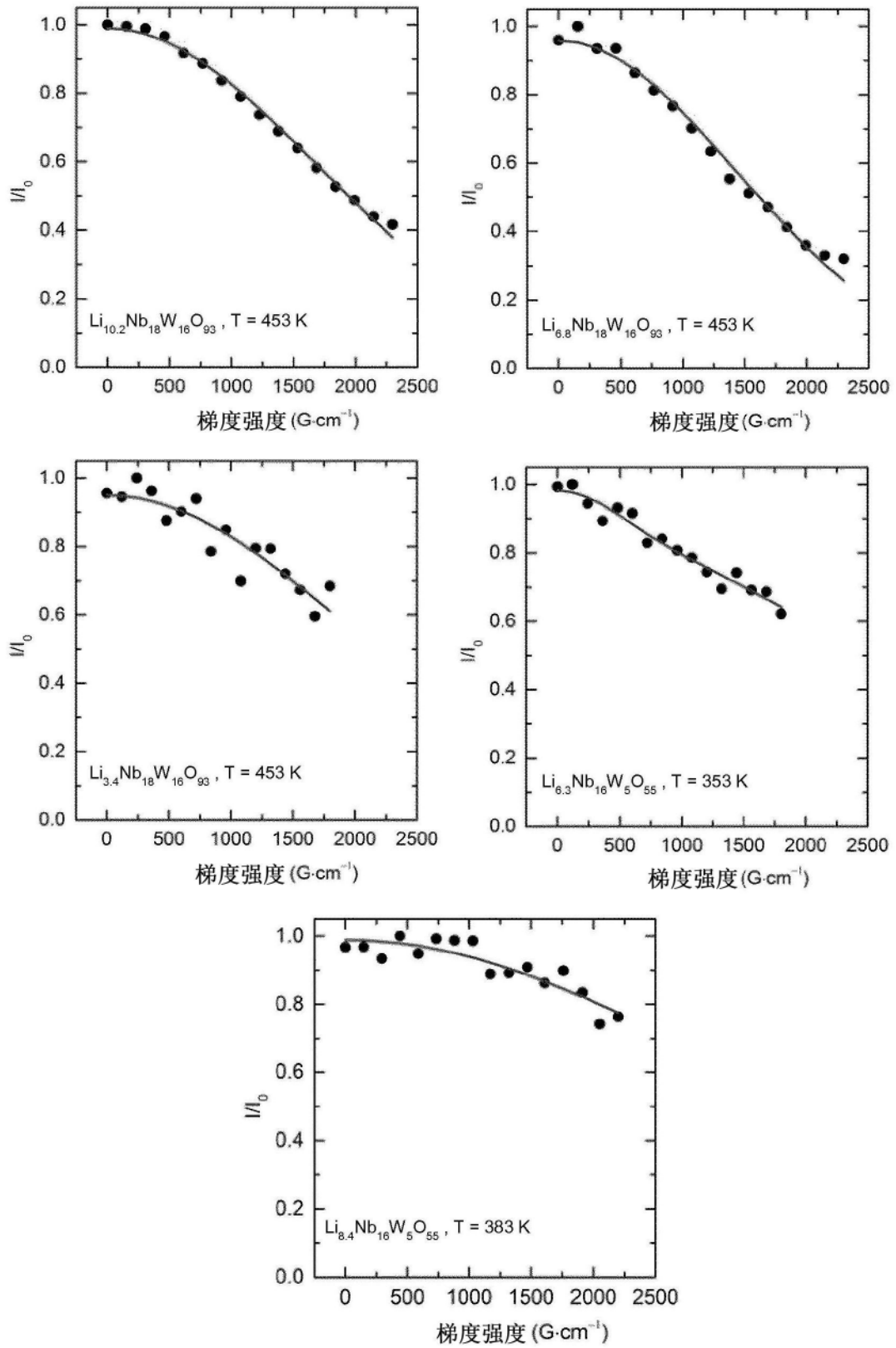


图10

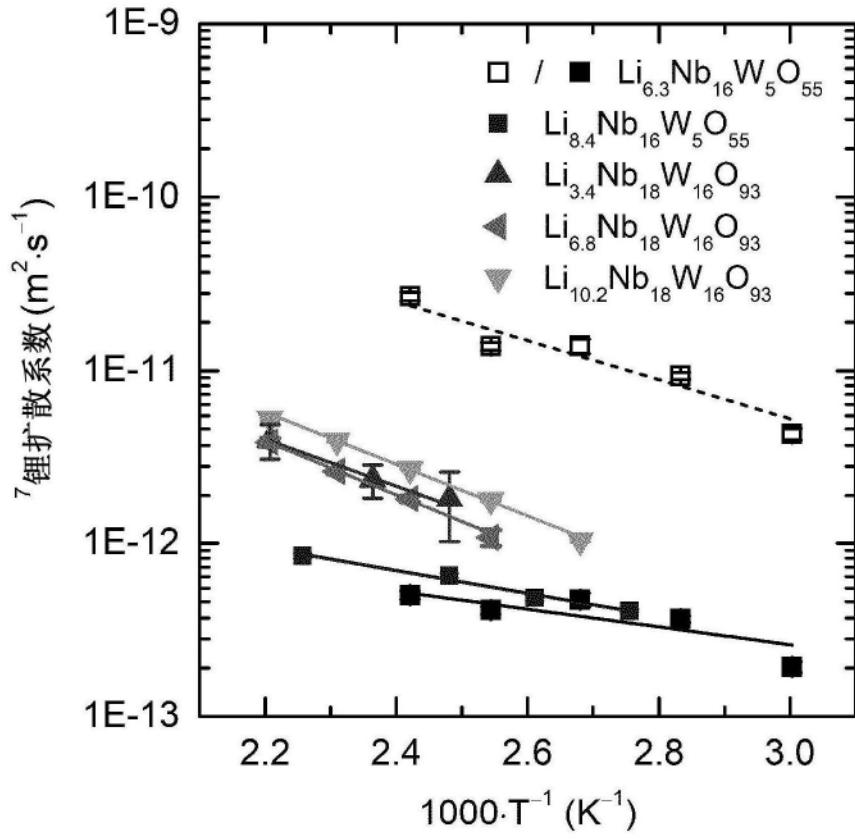


图11

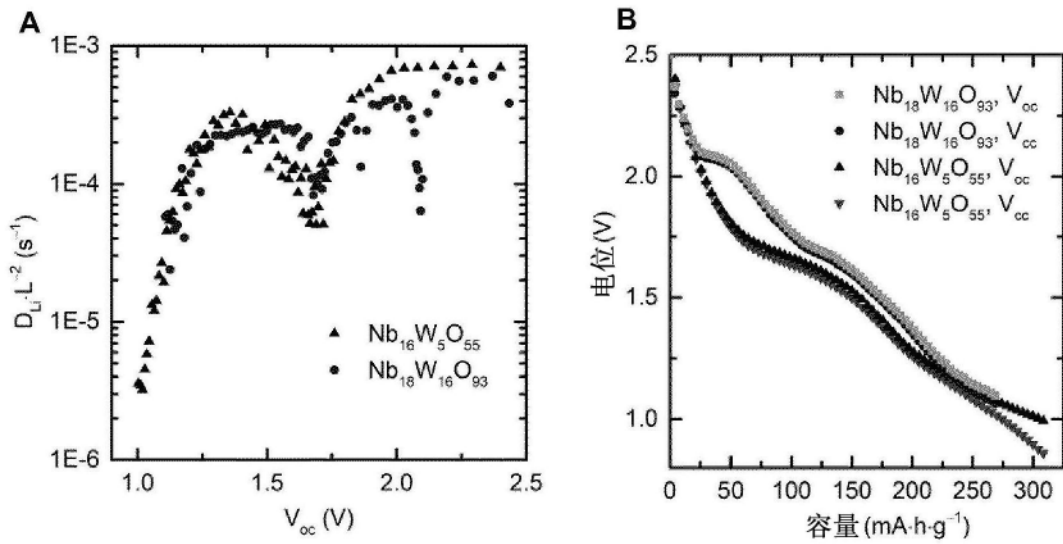


图12

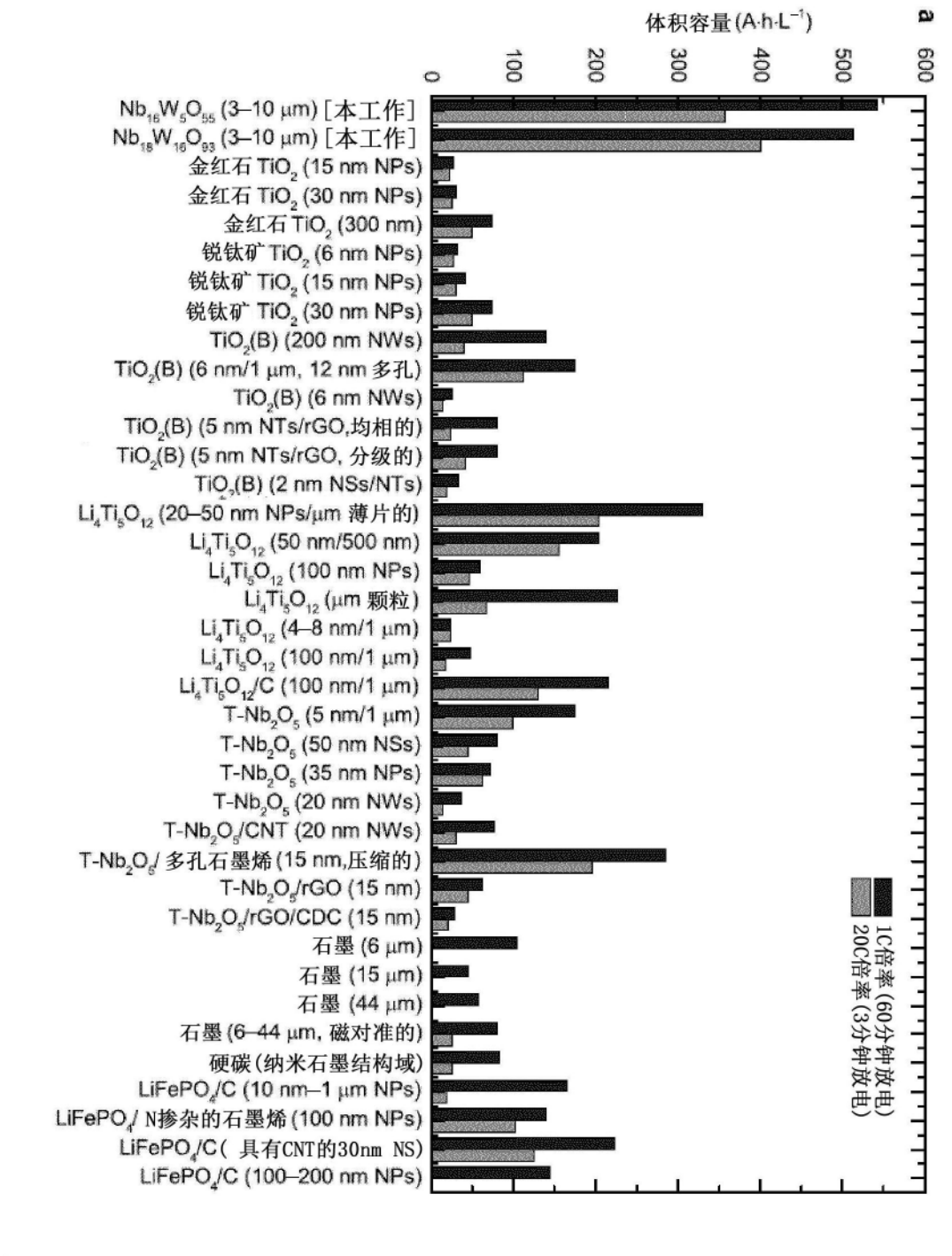


图13A

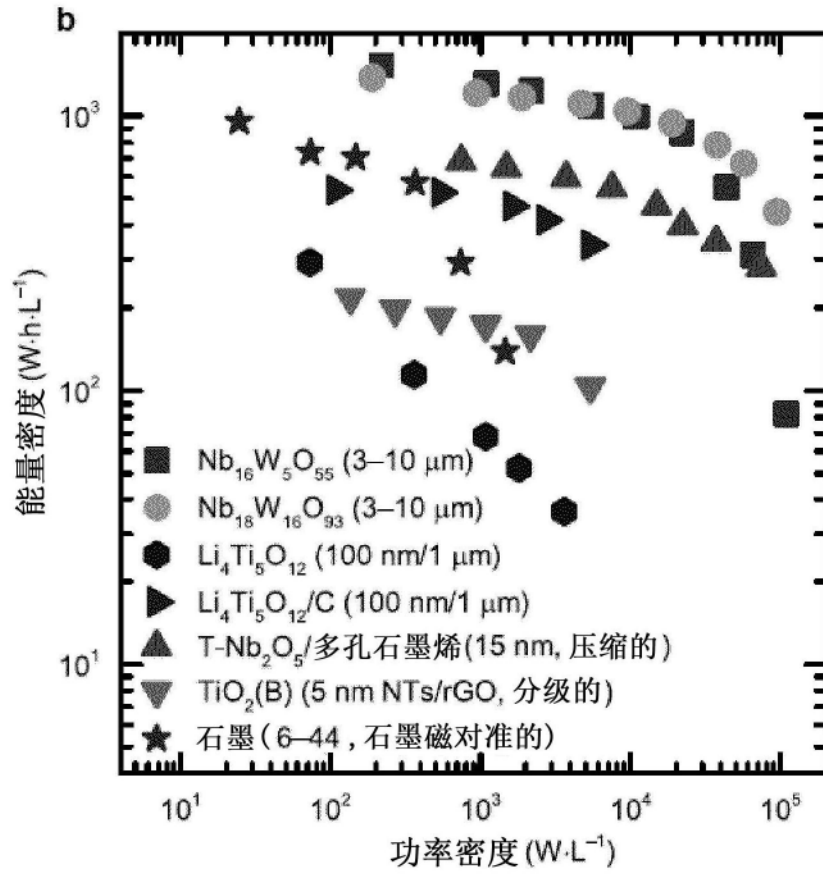


图13B

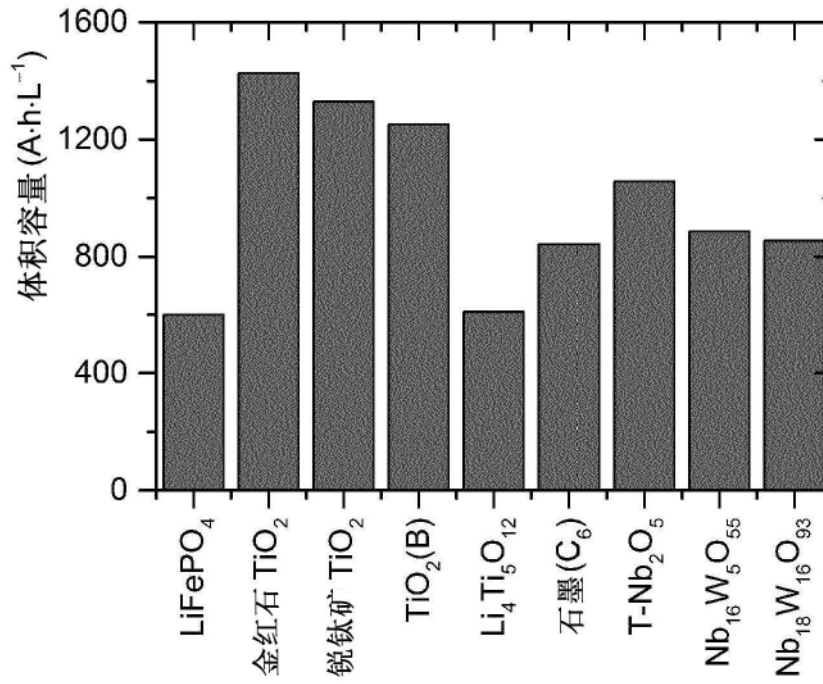


图14

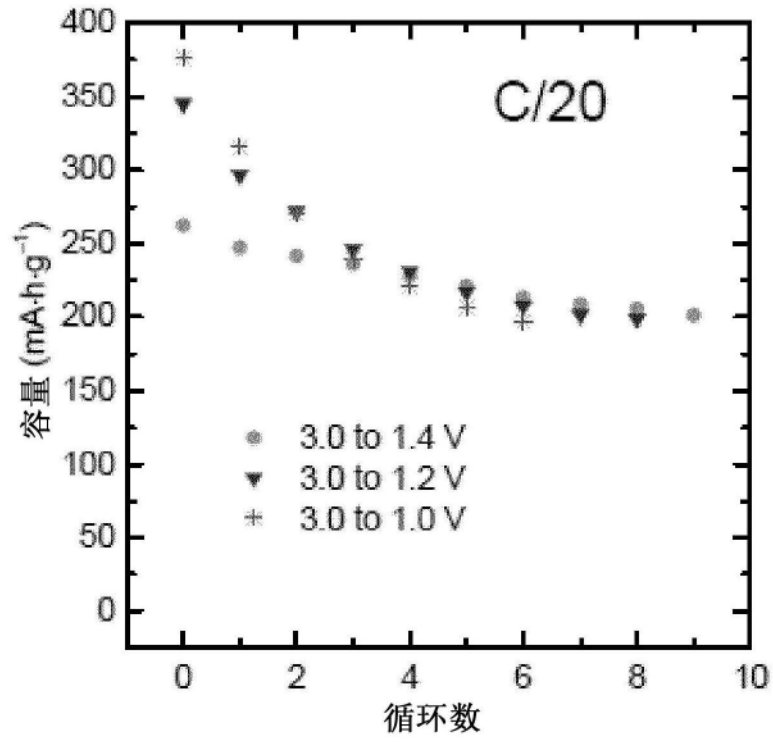


图15

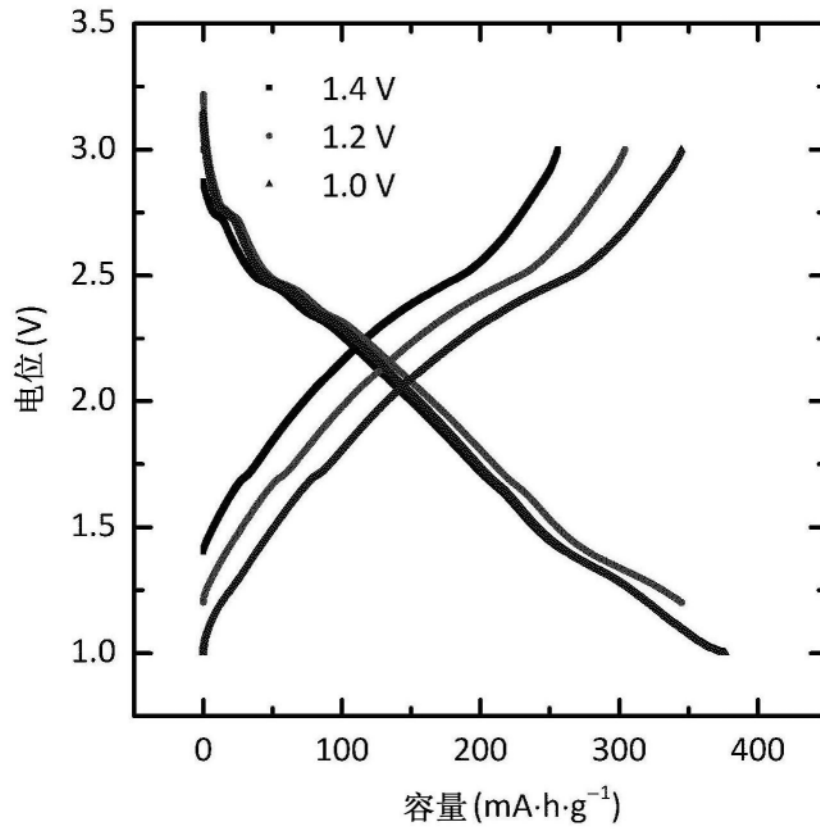


图16

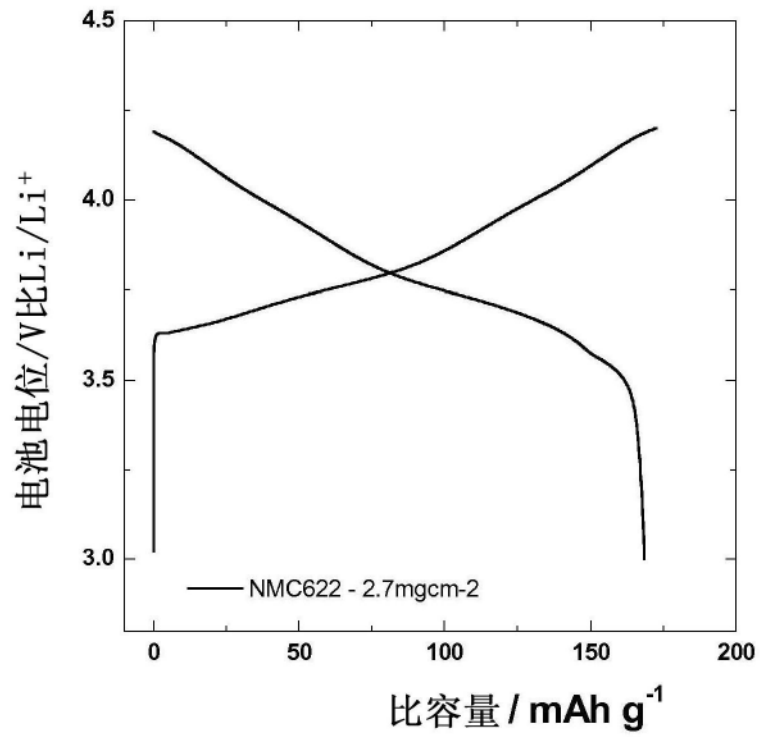


图17A

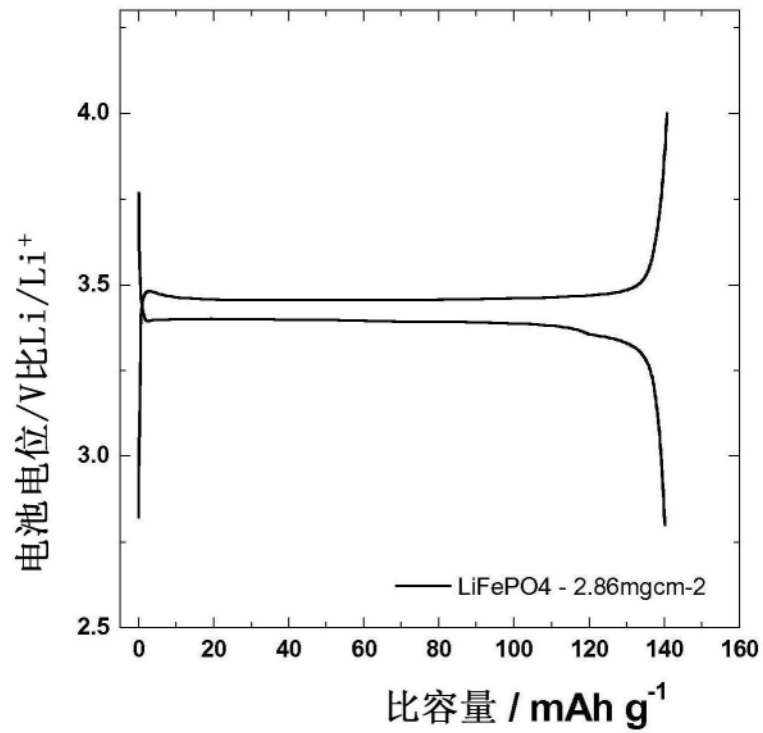


图17B

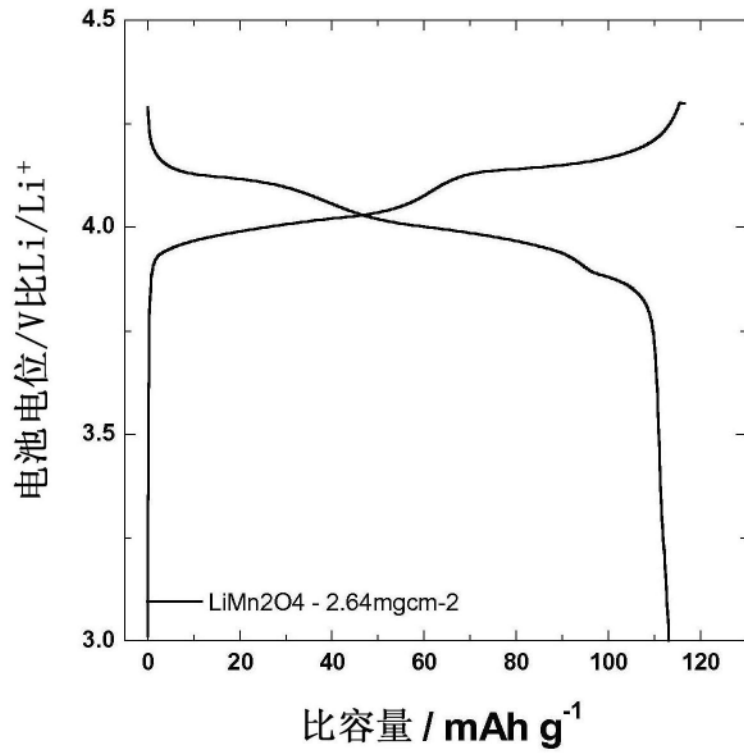


图17C

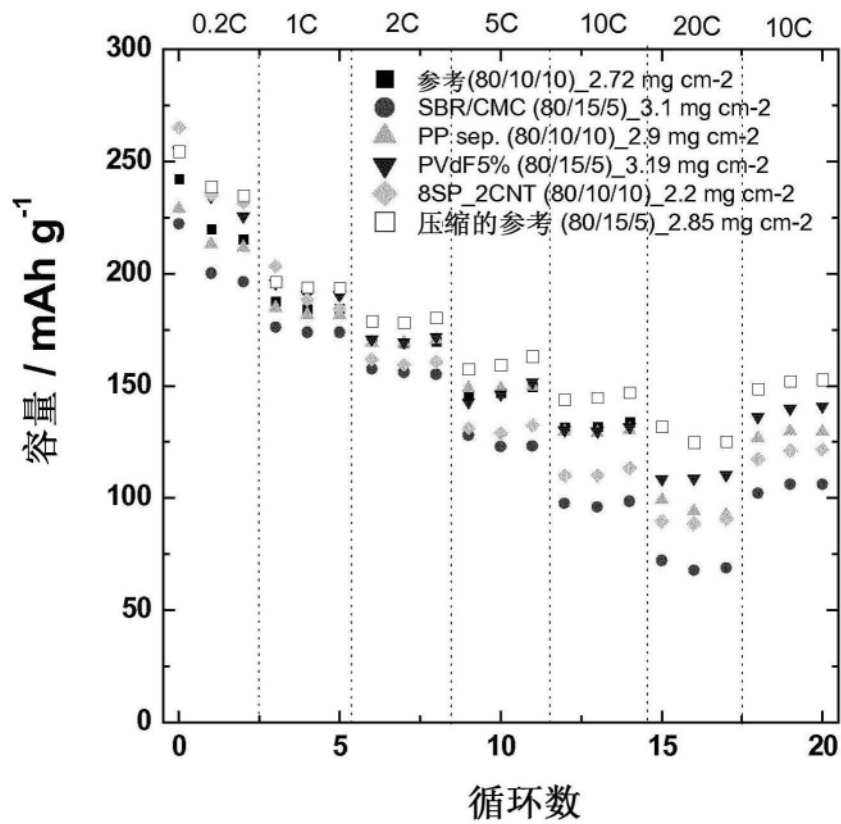


图18

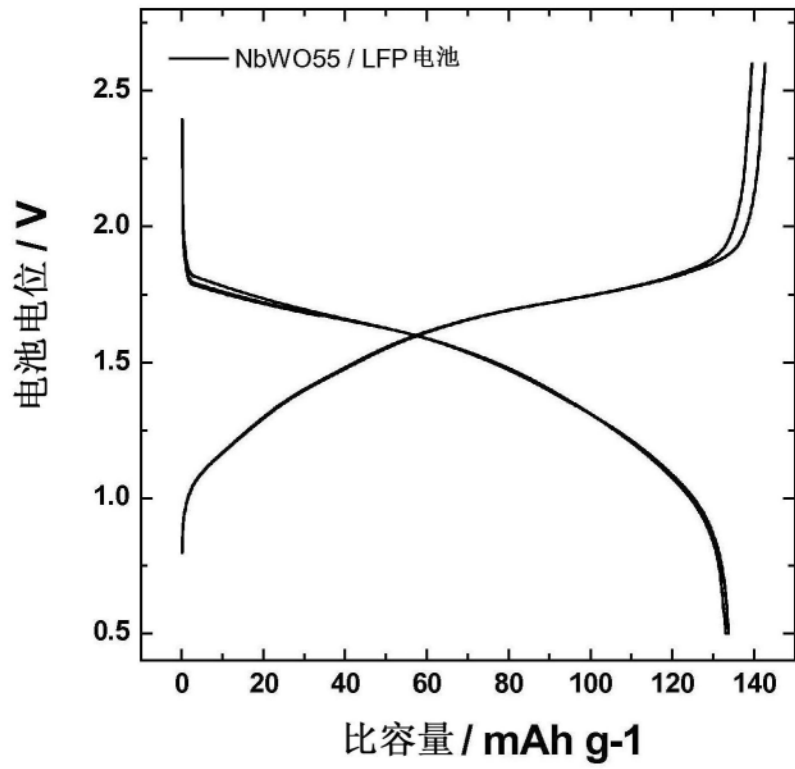


图19A

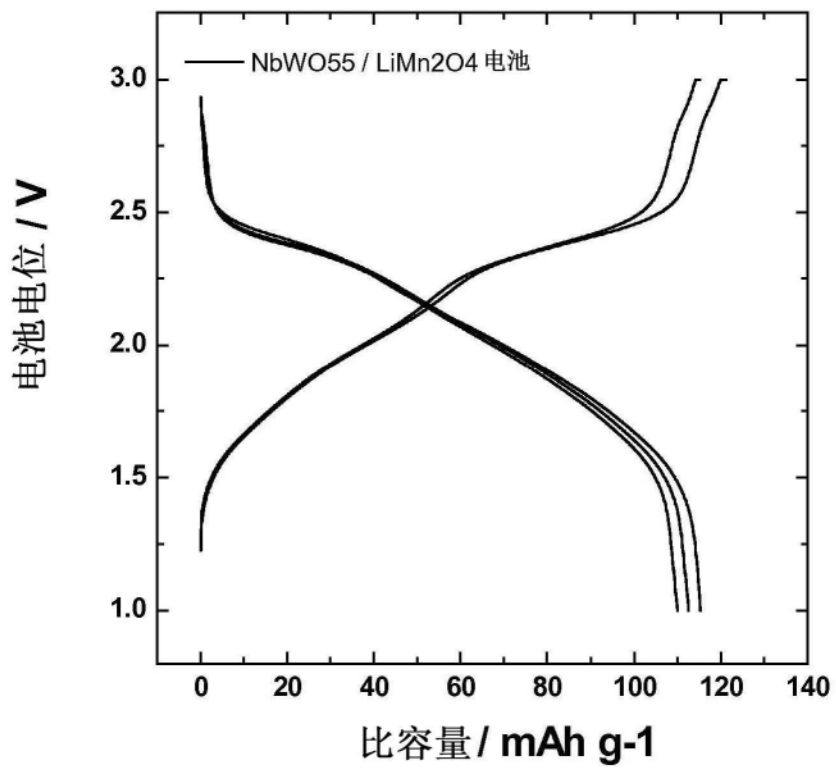


图19B

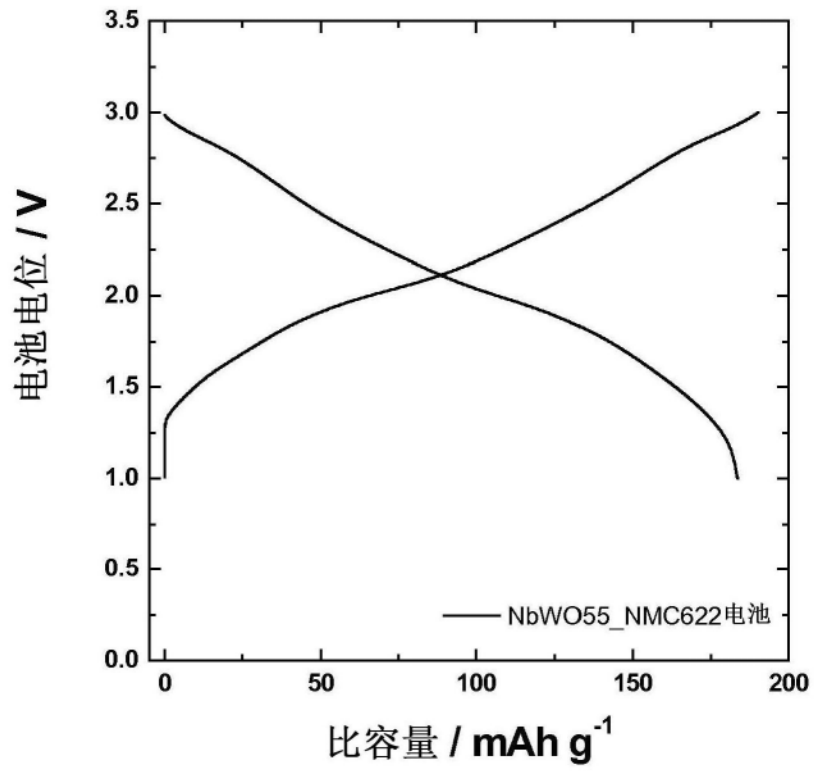


图19C

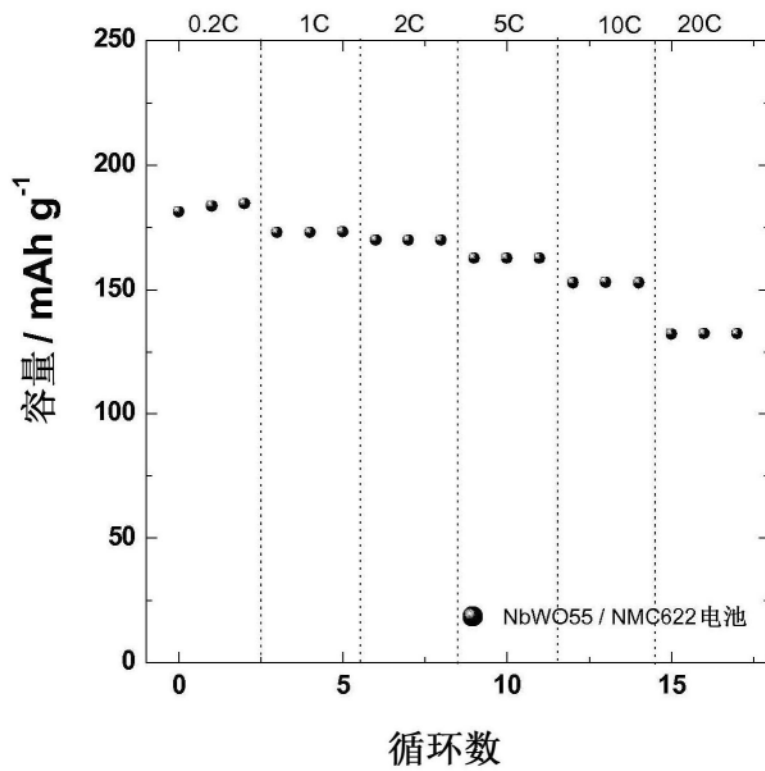


图19D

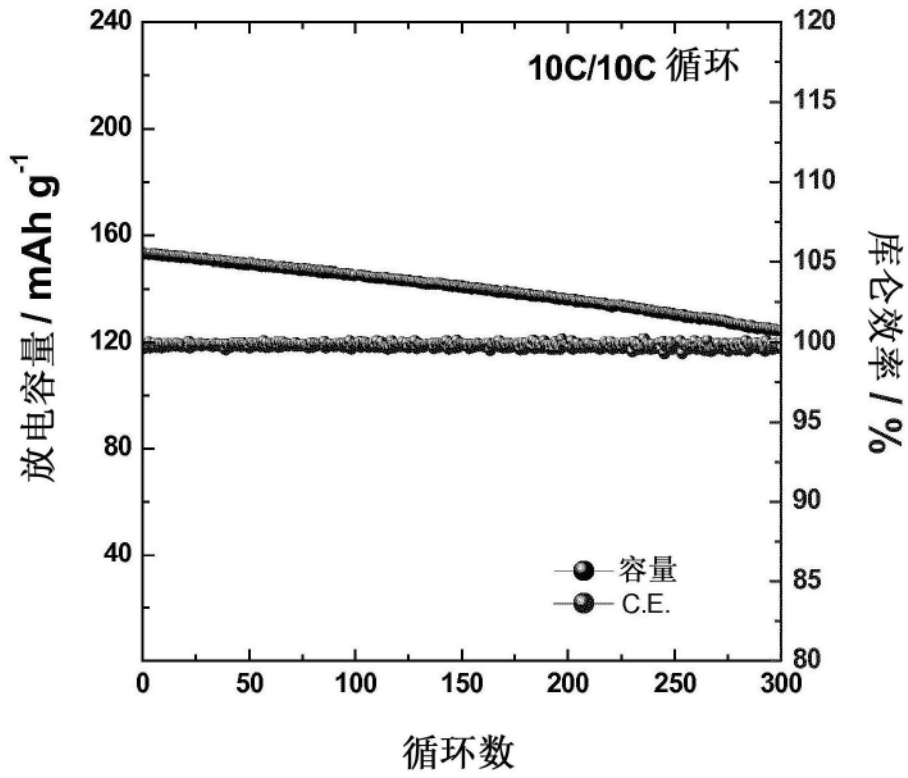


图19E

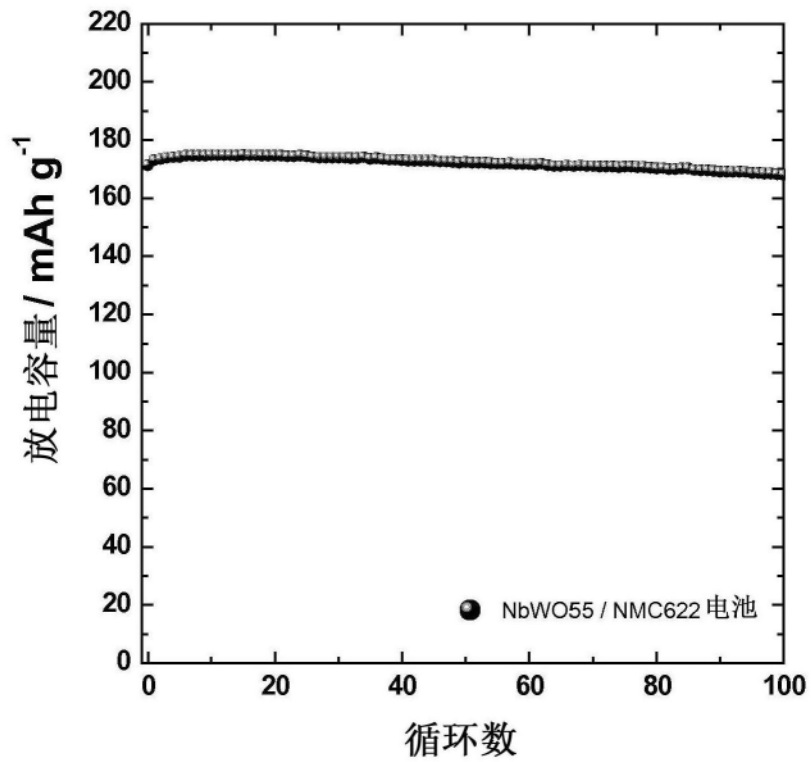


图19F

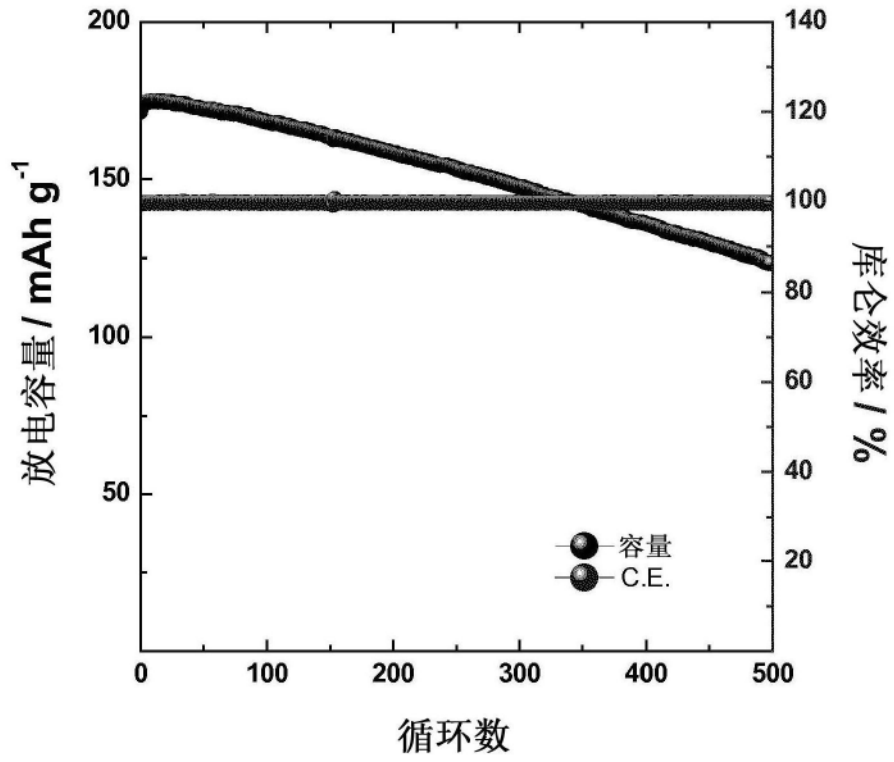


图20A

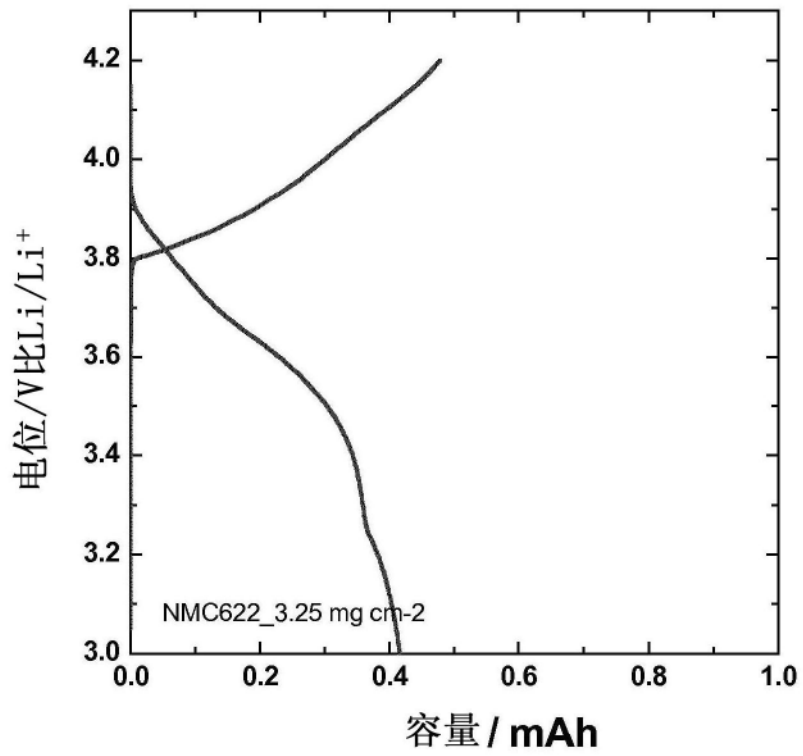


图20B

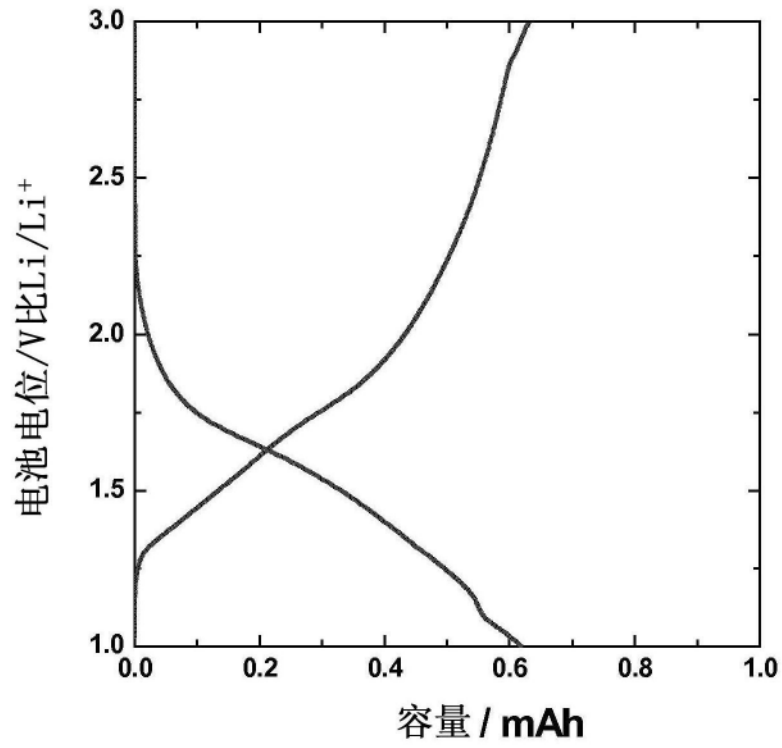


图20C

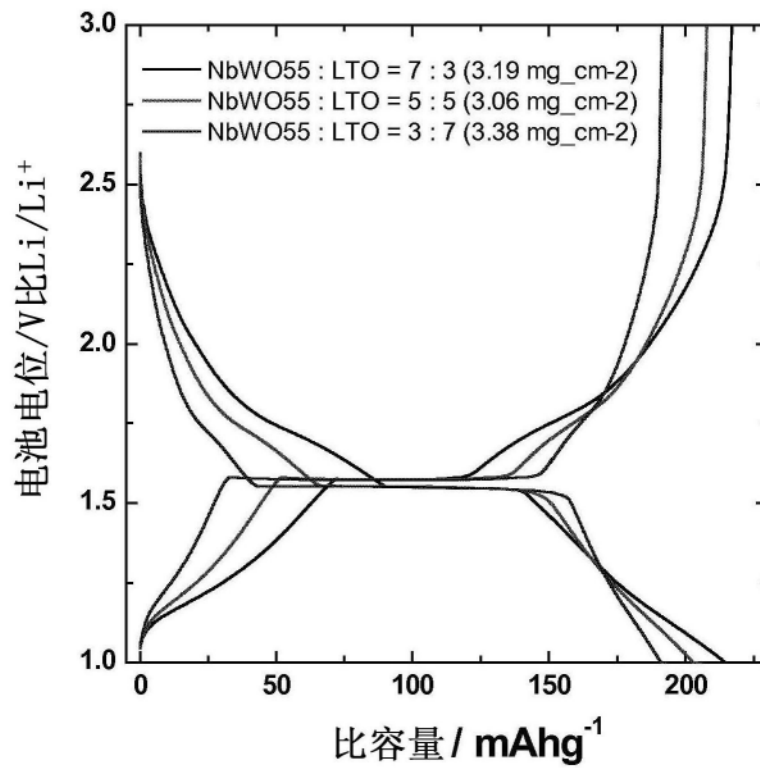


图21A

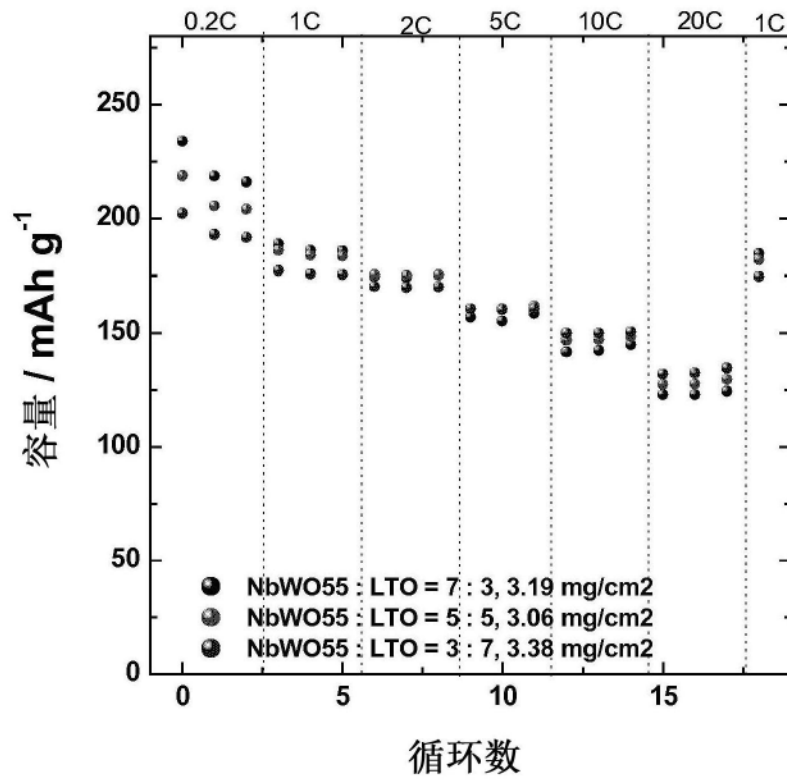


图21B

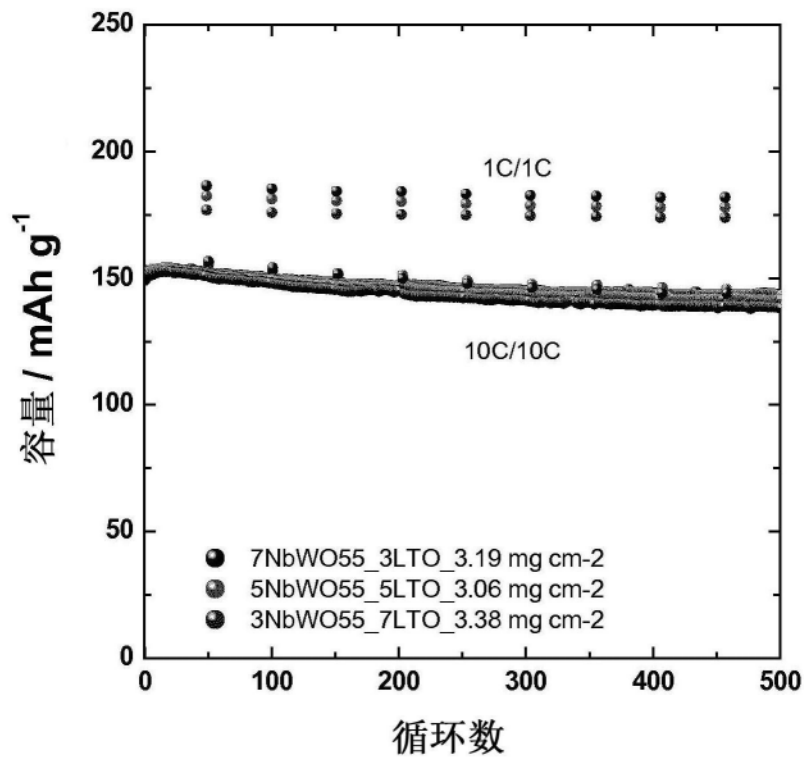


图21C

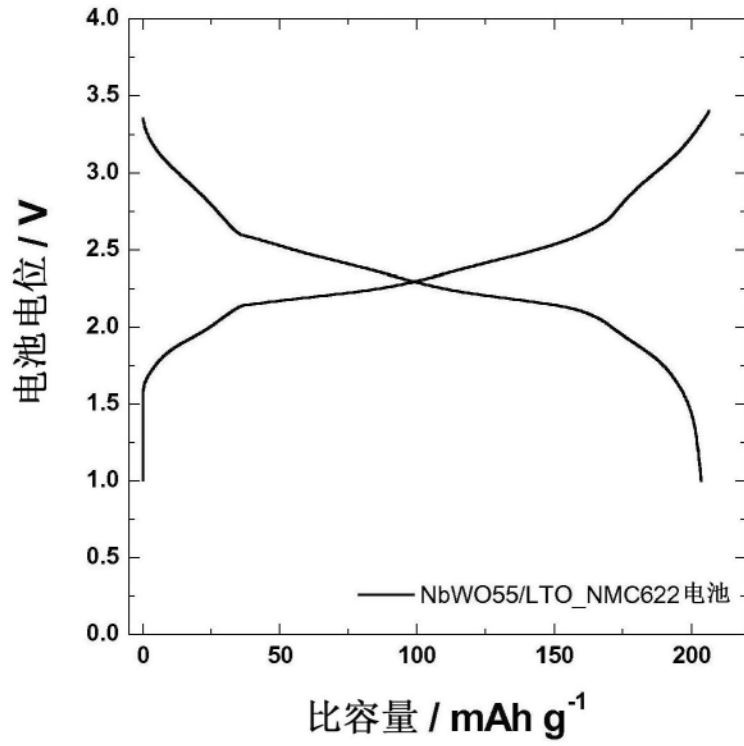


图22A

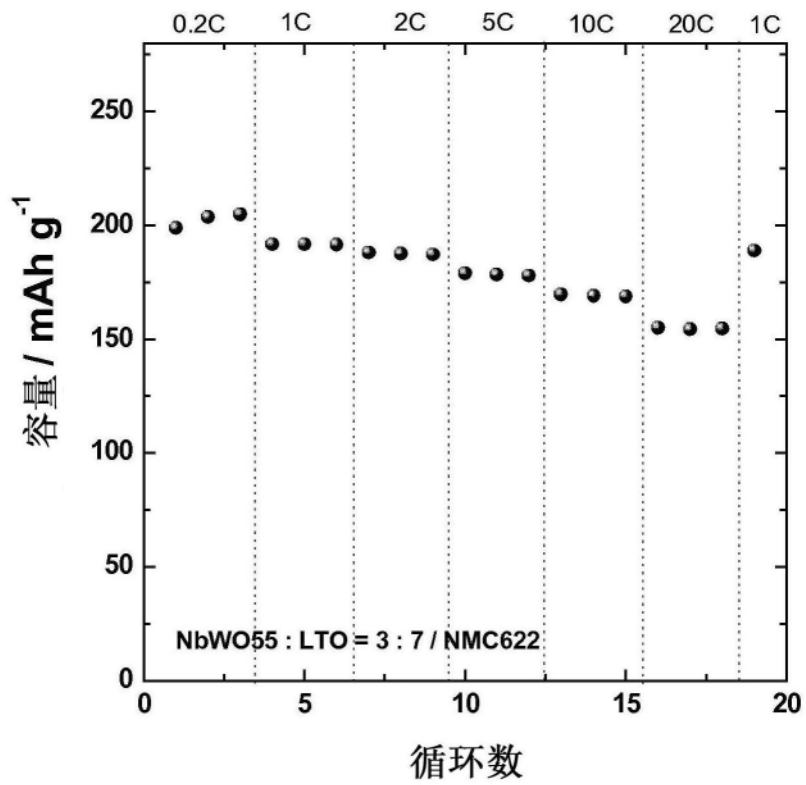


图22B