



(10) 授权公告号 CN 112204774 B

(45) 授权公告日 2025. 07. 11

(21) 申请号 201980024389.4

(22) 申请日 2019.04.02

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112204774 A

(43) 申请公布日 2021.01.08

(30) 优先权数据
1805627.5 2018.04.03 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.09.30

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/GB2019/050946 2019.04.02

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/193324 EN 2019.10.10

(73) 专利权人 伊利卡科技有限公司
地址 英国英格兰

(72) 发明人 L.珀金斯 W.理查森 L.特纳
T.里斯布里杰 S.格林 B.海登
O.克拉克 R.诺布尔 J-P.索莱
P.凯西 K.吉亚格洛格卢

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105
专利代理师 金拟繁 宋莉

(51) Int.Cl.
H01M 4/525 (2006.01)
H01M 10/0525 (2006.01)
H01M 4/131 (2006.01)
H01M 10/0562 (2006.01)
H01M 10/0565 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2011233402 A, 2011.11.17

审查员 段雅静

权利要求书7页 说明书35页 附图10页

(54) 发明名称

成分、其制造方法及其用途

(57) 摘要

提供一种成分,包括:(a)主相,其由具有属于R-3m空间群的岩盐结构的层状混合金属氧化物提供;所述层状混合金属氧化物包括以下组成元素:45至55原子%的锂;20至55原子%一种或多种过渡金属,其选自铬、锰、铁、镍、钴及其组合;和0至25原子%一种或多种另外的掺杂剂元素,其选自:镁、钙、锶、钛、锆、钒、铜、钨、钼、硼、铝、镓、锡、铅、铋、镧、铈、钕和钐;其中所述原子%表示为所述层状氧化物的不包括氧的总原子的%;(b)次相,其由不具有层状混合金属氧化物的晶体结构的金属氧化物提供,该次相包括包含在层状混合金属氧化物中的过渡金属的一种或多种,该过渡金属选自铬、锰、铁、镍和钴。还提供制备所述成分的方法以及包含该成分的电极和单元电池、特别是固态电池。与化学组成相似的较光滑的晶体相比,所述晶体的粗糙形态赋予优势,特别是在固态电池中。

1. 制备成分的方法,所述成分包括:

(a) Co_3O_4 ; 和

(b) 结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物;所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物包括以下组成元素:

45至55原子%的锂;

20至55原子%的钴;和

0至25原子%的至少一种另外的掺杂剂元素,其选自:镁、钙、锶、钛、锆、钒、铬、锰、铁、铜、钕、镍、锌、钼、硼、铝、镓、锡、铅、铋、镧、铈、钆和铕;

其中所述原子%表示为所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物的不包括氧的总原子的%;

其中所述成分的总质量的0.01%至10%是 Co_3O_4 ;

其中所述成分的总质量的90%至99.99%是结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物;

其中所述成分具有底表面和顶表面;

其中所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物具有特征在于以下参数(a)至(c)中的至少一个的结晶结构:

(a) 所述结晶结构的至少一部分相对于平行于所述底表面的平面具有选自(101)、(104)、(110)和(012)的晶体取向;

(b) 包括以下的拉曼光谱:在 $484\text{cm}^{-1} \pm 25\text{cm}^{-1}$ 、 $593\text{cm}^{-1} \pm 25\text{cm}^{-1}$ 处的谱带,和至少一个选自 $690\text{cm}^{-1} \pm 25\text{cm}^{-1}$ 、 $526\text{cm}^{-1} \pm 25\text{cm}^{-1}$ 和 $625\text{cm}^{-1} \pm 25\text{cm}^{-1}$ 的谱带;

(c) 至少一个选自 $2\theta 37.4^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $39.1^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $45.3^\circ \pm 0.2^\circ$ 和 $66.4^\circ \pm 0.2^\circ$ 的使用Cu K α X射线源测量的X射线粉末衍射峰,

所述方法包括以下步骤:

提供所述成分的各组成元素的单独的蒸气源,其中所述蒸气源至少包括钴源、锂源、氧源、和任选地至少一种选自以下的掺杂剂元素的源:镁、钙、锶、钛、锆、钒、铬、锰、铁、钕、铜、钼、镍、锌、硼、铝、镓、锡、铅、铋、镧、铈、钆和铕;

将基底加热到30°C和900°C之间;

将各所述组成元素共沉积到所述基底上,其中所述组成元素在所述基底上反应以形成结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物,所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物包括锂、钴以及任选地掺杂剂元素的一种或多种并且具有顶表面和底表面;和

将钴和氧共沉积到所述基底上,其中钴和氧在所述基底上反应以形成 Co_3O_4 。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物包括:

45至55原子%的锂;

40至55原子%的钴;和

0至5原子%的至少一种掺杂剂元素,其选自:镁、钙、锶、钛、锆、钒、铬、锰、铁、铜、钕、镍、钼、锌、硼、铝、镓、锡、铅、铋、镧、铈、钆和铕;

其中所述原子%表示为所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物的不包括氧的总原子的%。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物包括:

45至55原子%的锂;

42.5至55原子%的钴; 和

0至2.5原子%的至少一种掺杂剂元素, 其选自: 镁、钙、锶、钛、锆、钒、铬、锰、铁、铜、钨、镍、钼、锌、硼、铝、镓、锡、铅、铋、镧、铈、钕和钐;

其中所述原子%表示为所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物的不包括氧的总原子的%。

4. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物包括:

45至55原子%的锂; 和

45至55原子%的钴;

其中所述原子%表示为所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物的不包括氧的总原子的%。

5. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物包括:

47.0至53.0原子%的锂; 和

47.0至53.0原子%的钴;

其中所述原子%表示为所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物的不包括氧的总原子的%。

6. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物包括:

47.5至49.1原子%的锂; 和

50.9至52.5原子%的钴;

其中所述原子%表示为所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物的不包括氧的总原子的%。

7. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物具有式 $\text{Li}_1\text{Co}_{1-2y}\text{Mn}_y\text{Ni}_y\text{O}_2$ 。

8. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法, 其中所述成分的总质量的0.5%至10%为 Co_3O_4 。

9. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法, 其中所述成分的总质量的1.0%至10%为 Co_3O_4 。

10. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法, 其中所述成分的总质量的2.5%至10%为 Co_3O_4 。

11. 根据权利要求1-7中任一项所述的方法, 其中所述顶表面和所述底表面的至少一个具有在10和250nm之间的平均表面粗糙度(R_a)。

12. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法, 其中所述成分的总质量的0.01%至5%为 Co_3O_4 。

13. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法, 其中所述成分的总质量的5%至7.5%为

Co_3O_4 。

14. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法, 其中所述成分的总质量的7.5%至10%为 Co_3O_4 。

15. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法, 其中所述成分的总质量的0.01%至0.05%为 Co_3O_4 。

16. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法, 其中所述成分的总质量的0.05%至0.1%为 Co_3O_4 。

17. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法, 其中所述成分的总质量的0.1%至0.5%为 Co_3O_4 。

18. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法, 其中所述成分的总质量的0.5%至1.0%为 Co_3O_4 。

19. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法, 其中所述成分的总质量的1.0%至1.5%为 Co_3O_4 。

20. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法, 其中所述成分的总质量的1.5%至2.0%为 Co_3O_4 。

21. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法, 其中所述成分的总质量的2.0%至3.0%为 Co_3O_4 。

22. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法, 其中所述成分的总质量的3.0%至4.0%为 Co_3O_4 。

23. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法, 其中所述成分的总质量的4.0%至5.0%为 Co_3O_4 。

24. 根据权利要求1-7中任一项所述的方法, 其中所述成分包括所述顶表面、所述底表面和1-50 μm 的高度的薄膜层。

25. 根据权利要求1-7中任一项所述的方法, 其中所述成分包括所述顶表面、所述底表面和1-50 μm 的高度的薄膜层, 并且所述薄膜层包括 Co_3O_4 的种子层。

26. 根据权利要求25所述的方法, 其中所述种子层在距所述底表面的高度的75%以内。

27. 根据权利要求25所述的方法, 其中所述种子层在距所述底表面的高度的50%以内。

28. 根据权利要求25所述的方法, 其中所述种子层在距所述底表面的高度的25%以内。

29. 根据权利要求25所述的方法, 其中所述种子层在距所述底表面的高度的10%以内。

30. 根据权利要求25所述的方法, 其中所述种子层在距所述底表面的高度的5%以内。

31. 根据权利要求25所述的方法, 其中所述种子层在距所述底表面的高度的2.5%以内。

32. 根据权利要求25所述的方法, 其中所述种子层构成所述薄膜层的底表面。

33. 根据权利要求25所述的方法, 其中所述种子层为0.1-100nm厚。

34. 根据权利要求25所述的方法, 其中所述种子层为0.1-50nm厚。

35. 根据权利要求25所述的方法, 其中所述种子层为0.1-25nm厚。

36. 根据权利要求25所述的方法, 其中所述种子层为0.1-10nm厚。

37. 根据权利要求25所述的方法, 其中所述种子层为1-50nm厚。

38. 根据权利要求25所述的方法, 其中所述种子层为1-25nm厚。

39. 根据权利要求25所述的方法, 其中所述种子层为1-10nm厚。
40. 根据权利要求25所述的方法, 其中所述种子层为1-5nm厚。
41. 根据权利要求25所述的方法, 其中所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物包括选自(101)、(104)或(110)的任一种、两种或所有三种晶体取向。
42. 根据权利要求25所述的方法, 其中所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物包括(101)晶体取向。
43. 根据权利要求25所述的方法, 其中所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物包括(104)晶体取向。
44. 根据权利要求25所述的方法, 其中所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物包括(110)晶体取向。
45. 根据权利要求25所述的方法, 其中所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物包括(101)和(104)、(101)和(110)、或(104)和(110)晶体取向。
46. 根据权利要求25所述的方法, 其中所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物包括(101)取向、(104)取向、(110)取向、(101)和(104)晶体取向、(101)和(110)晶体取向、或(104)和(110)晶体取向。
47. 根据权利要求1-7中任一项所述的方法, 其中所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物具有结晶的菱面体结构, 空间群 $R-3m(166)$ 。
48. 根据权利要求25所述的方法, 其中所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物包括不规则的柱状晶体结构和顶表面, 所述顶表面包括无规取向的板或簇状角锥体。
49. 根据权利要求1-7中任一项所述的方法, 其中所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物具有表现出如下的X射线粉末衍射图案的结晶结构, 所述X射线粉末衍射图案包括在选自以下的 2θ 处的使用Cu $K\alpha$ X射线源测量的X射线粉末衍射峰: $37.4^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $45.3^\circ \pm 0.2^\circ$ 、或 $37.4^\circ \pm 0.2^\circ$ 和 $45.3^\circ \pm 0.2^\circ$ 两者。
50. 根据权利要求1-7中任一项所述的方法, 其中所述方法包括:
将 Co_3O_4 作为种子层沉积在所述基底上; 和
将包括锂和钴以及任选地掺杂剂元素的一种或多种的结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物的层沉积在所述 Co_3O_4 种子层之上, 其中包括锂和钴的结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物相对于平行于该结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物的底表面的平面包括选自(101)、(104)、(110)或其组合的晶体取向。
51. 根据权利要求1-7中任一项所述的方法, 其中所述方法包括以下步骤: 将包括锂、钴以及任选地掺杂剂元素的一种或多种的所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物的第一层沉积在所述基底上;
将所述 Co_3O_4 作为种子层沉积在包括锂和钴的结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物的第一层上; 和
将包括锂、钴以及任选地掺杂剂元素的一种或多种的结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物的第二层沉积在 Co_3O_4 种子层上, 其中包括锂和钴的结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物的第二层相对于所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物的底表面包括选自(101)、(104)、(110)或其组合的晶体取向。
52. 根据权利要求1-7中任一项所述的方法, 包括将 Co_3O_4 与包括锂和钴以及任选地掺杂

剂元素的一种或多种的结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物同时沉积,并且形成包括 Co_3O_4 以及包括锂、钴以及任选地掺杂剂元素的一种或多种的结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物的混合层。

53. 根据权利要求52所述的方法,包括将所述混合层沉积在存在的包括锂和钴以及任选地掺杂剂元素的一种或多种的结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物的层上。

54. 根据权利要求52所述的方法,包括将包括锂和钴以及任选地掺杂剂元素的一种或多种的结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物的层沉积在所述混合层之上,所述混合层包括 Co_3O_4 与包括锂和钴的结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物,其中在所述混合层之上的所述包括锂和钴以及任选地掺杂剂元素的一种或多种的结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物的层包括顶表面和底表面,以及相对于平行于所述底表面的平面包括选自(101)、(104)、(110)或其组合的晶体取向。

55. 根据权利要求1-7中任一项所述的方法,其中所述方法是气相沉积方法,包括以下步骤:

(a) 提供所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物的各组成元素的单独的蒸气源,其中各组成元素的所述单独的蒸气源包括锂源、氧源、钴源、和任选地至少一种选自以下的掺杂剂元素的源:镁、钙、锶、钛、锆、钒、铬、锰、铁、钇、铜、钼、镍、锌、硼、铝、镓、锡、铅、铋、镉、铈、钕和铟;

(b) 将基底加热到 30°C 和 900°C 之间;

(c) 输送所述锂的流、所述氧的流、和所述钴的流以及任选地至少一种所述掺杂元素的流;

(d) 将来自所述源的所述锂、所述氧、所述钴和任选地所述至少一种掺杂剂共沉积到加热的基底上,并且使组成元素在所述基底上反应以形成锂和钴的结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物,所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物任选地包含至少一种所述掺杂剂元素并且具有顶表面和底表面;和

(e) 在(d)的所述共沉积期间或之前,将来自所述源的所述钴和所述氧共沉积到加热的基底上,并且使来自所述源的组成元素反应以形成 Co_3O_4 。

56. 根据权利要求55所述的方法,其中所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物相对于平行于所述底表面的平面包括选自(101)、(104)、(110)或其组合的晶体取向。

57. 根据权利要求55所述的方法,其中将所述基底加热到 150°C 至 700°C 。

58. 根据权利要求56所述的方法,其中将所述基底加热到 200°C 至 700°C 。

59. 根据权利要求56所述的方法,其中将所述基底加热到 200°C 至 500°C 。

60. 根据权利要求59所述的方法,其中将所述基底加热到 300°C 至 500°C 。

61. 根据权利要求55所述的方法,其中所述方法包括改变所述组成元素的一种或多种的流以增加形成的所述 Co_3O_4 的量的步骤。

62. 根据权利要求61所述的方法,包括减少或消除锂流的步骤。

63. 根据权利要求62所述的方法,包括减少锂流的步骤。

64. 根据权利要求61所述的方法,包括增加钴流。

65. 根据权利要求61所述的方法,包括降低氧流。

66. 根据权利要求61所述的方法,包括将氧与氮气或稀有气体一起输送。

67. 根据权利要求61所述的方法, 其中将钴流相对于沉积锂和钴的结晶氧化物所需的钴流水平增加, 并且将锂流保持在沉积锂和钴的结晶氧化物所需的锂流水平。

68. 根据权利要求61所述的方法, 其中将钴流增加至沉积锂和钴的结晶氧化物与 Co_3O_4 的混合物所需的钴流水平, 并且将锂流保持在沉积锂和钴的结晶氧化物所需的锂流水平。

69. 根据权利要求61所述的方法, 其中将钴流保持在沉积锂和钴的结晶氧化物所需的钴流水平, 并且将锂流相对于沉积锂和钴的结晶氧化物所需的锂流水平降低。

70. 根据权利要求61所述的方法, 其中将钴流保持在沉积锂和钴的结晶氧化物所需的钴流水平, 并且将锂流保持在沉积锂和钴的结晶氧化物与 Co_3O_4 的混合物所需的水平。

71. 权利要求1-7中任一项的方法, 其中所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物是 HT-LiCoO_2 。

72. 气相沉积方法, 其中在根据权利要求1-70中任一项所述的方法中, 将组成元素共沉积到加热的基底上包括将组成元素共沉积到被支撑在所述基底上的一层或多层材料上。

73. 电极, 其包括根据权利要求1-70中任一项所述的方法或根据权利要求72所述的气相沉积方法制备的成分。

74. 根据权利要求73所述的电极, 其中所述电极进一步包括在所述成分和所述基底之间的集流材料。

75. 根据权利要求74所述的电极, 其中所述集流材料是金属或导电金属氧化物。

76. 根据权利要求75所述的电极, 其中所述集流材料选自: 铂、铝、钛、铬、铁、锌、金、银、镍、钼、氧化锡、氧化铟锡和不锈钢。

77. 根据权利要求73所述的电极, 其中所述基底选自: 硅、氧化硅、氧化铝、铝硅酸盐材料、掺杂的氧化硅、玻璃、金属和陶瓷材料。

78. 根据权利要求77所述的电极, 其中氧化铝是蓝宝石。

79. 根据权利要求73所述的电极, 其中所述电极包括一个或多个在所述基底和所述电极之间的钝化层。

80. 根据权利要求79所述的电极, 其中至少一个钝化层包括二氧化硅。

81. 根据权利要求79或80所述的电极, 其中至少一个钝化层包括氮化硅。

82. 根据权利要求74所述的电极, 其中在所述集流材料和所述基底之间存在粘附层。

83. 根据权利要求82所述的电极, 其中所述粘附层选自金属和金属氧化物。

84. 根据权利要求83所述的电极, 其中所述粘附层选自: 氧化钛、钛、锆和铬。

85. 电化学单元电池, 包括:

电解质;

负极; 和

正极;

其中所述正极包括根据权利要求73至84中任一项所述的电极。

86. 根据权利要求85所述的电化学单元电池, 其中所述电解质包括锂磷氧氮化物、锂磷硫化物、锂硅硫化物 $\text{Li}_2\text{-SiS}_2$ 、硫代-LISICON型离子导体、石榴石型固体电解质、硼硅酸锂、 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 、基于磷酸盐的LISICON型固体电解质或固体聚合物电解质。

87. 根据权利要求85-86中任一项中所述的电化学单元电池, 其中所述电化学单元电池是全固态电化学单元电池。

88. 制造固态电化学单元电池的方法,包括使用根据权利要求1-70中任一项所述的方法或根据权利要求72所述的气相沉积方法沉积所述单元电池的电极。

89. 电子设备,其包括根据权利要求85-86中任一项所述的电化学单元电池。

90. 电化学单元电池,其包括根据权利要求73-84中任一项所述的电极以及电解质。

成分、其制造方法及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及包含以下的成分(组合物):由具有岩盐结构的层状混合金属氧化物提供的第一相和由不具有所述层状混合金属氧化物的晶体结构的金属氧化物提供的第二相。特别地,所述成分可包含 Co_3O_4 以及锂和钴的结晶氧化物,任选地包含一种或多种本文中所述的掺杂元素。本发明还涉及该成分的制造方法及其用途,特别是用作电极和用于电化学单元电池、特别是锂离子电池中的用途。

背景技术

[0002] 锂离子电池是一种可再充电电池,其中锂离子(Li^+)在放电过程中从负极移动到正极,并在充电时移动回去。与不可再充电的锂离子电池中使用的金属锂相比,锂离子电池使用锂嵌入化合物作为一种电极材料。允许离子移动的电解质和两个电极是锂离子电池的组成组件。

[0003] 典型地,锂离子电池由至少三个组件组成。两个有源电极(负极和正极)被电解质隔开。这些组件中的每一个都形成为薄膜,依次沉积在支撑基底上。还可提供其他组件例如集流体、界面修饰件(interface modifiers)和封装件。在制造中,可例如按正极集流体、正极、电解质、负极、负极集流体和封装件的顺序沉积所述组件。

[0004] 在锂离子示例中,负极和正极能够可逆地存储锂。负极和正极材料的其他要求是可由低质量和体积的材料实现的高重量和体积存储容量,同时每单位存储的锂离子数量应尽可能多。所述材料还应表现出可接受的电子和离子传导性,以便在电池充电和放电过程中离子和电子可穿过电极移动。

[0005] 许多设备,特别地但不仅为手持电子设备,使用基于具有属于R-3m空间群的岩盐结构的层状混合金属氧化物的锂离子电池。这些层状混合金属氧化物是 $\text{Li}_x\text{M}'_y\text{O}_2$ 式型的,其中 M' 为选自铬、锰、铁、镍、钴及其组合的过渡金属。在这种结构中,锂离子和过渡金属离子的交替层占据氧化物离子的立方密堆积晶格的八面体位点。锂离子的扩散优选沿锂平面发生。

[0006] 这种混合金属氧化物的实例包括 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (其中M为选自铬、铁、镍、钴及其组合的过渡金属)和锂钴氧化物(LiCoO_2)。 LiCoO_2 具有六边形的层状晶体结构,其中 Li^+ 离子在O-Co-O片(片层,sheets)之间的八面体位点中。 Li^+ 扩散通过锂平面内的空位跳跃而发生。

[0007] 在本领域中已知 Li^+ 迁移率以及因此的 LiCoO_2 的电化学性质将极大地取决于晶体取向。文献描述了对于具有取向(101)、(104)和(110)的正极实现了Li的优化扩散。如例如在下文引用的Bates等人 and 在下文引用的Trask等人中所描述的,这种锂钴氧化物织构比(003)更有利,在该(003)中,Li离子的扩散主要限于晶界区域。(110)取向具有垂直于基底排列的锂平面,这是有利的,因为它使锂离子易于进入并且相对地易于从结构中移除,从而实现快速的 Li^+ 扩散和高锂容量。与仍允许容易的 Li^+ 移除和 Li^+ 插入结构中的(110)取向相比,(101)和(104)取向具有呈微小角度的的锂平面。(003)取向由平行于基底排列的 Li^+ 平面组成:该取向较为不利,因为锂离子较不易接近而被有效地捕获在结构中。

[0008] 制造锂钴氧化物的许多方法是本领域已知的。例如,WO 2015/104539描述了用于制备包括锂钴氧化物的结晶含锂化合物的气相沉积方法。当组成元素在基底上反应以形成结晶材料时,在基底上形成锂钴氧化物膜。WO2015/104539中描述的沉积是在物理气相沉积(PVD)系统中进行的,该系统先前已在文献(Guerin, S. 和Hayden, B.E., Journal of Combinatorial Chemistry 2006, 8, 66-73)中进行了描述。

[0009] Bates等人, J. Electrochem. Soc. 2000, 147, 59-70描述了通过使用AC电压(RF溅射)由LiCoO₂靶材在氩气和O₂的混合物中以100-1000nm/分钟的速率进行溅射来制造锂钴氧化物膜。Bates等人报告了非常薄的锂钴氧化物膜(厚度<0.5μm)生长(RF溅射)倾向于优选(003)取向以最小化表面能,而较厚的锂钴氧化物膜(厚度<1μm)形成优选的(101)-(104)取向以最小化在退火过程中产生的体积应变能。Bates等人描述了获得X射线无定形膜,其通过退火而结晶。在一些膜的X射线衍射图案中观察到了Co₂O₃、Co₃O₄、Li_{1.47}Co₃O₄和Pt₃O₄,但没有进一步提及:可以理解,这些是退火过程的副产物,因为据称所述膜在加热之前是X射线无定形的。Bates等人还讨论了基底温度的影响。高温下的沉积导致较大的晶粒和增加的空隙分数(空隙率)(即,较大的材料中的空的空的空间的分数,作为空隙体积占总体积的分数)。Bates等人没有描述将Co₃O₄引入膜中或用作种子层的任何尝试,并且没有提供对膜组成的分析。

[0010] Ceder等人, J. Alloys and Compounds 2006, 417, 304-310描述了基底对通过脉冲激光沉积(PLD)生长的0.3至0.5μm厚的锂钴氧化物膜的取向的影响。Ceder等人描述了不锈钢(SS)基底可提供具有粗糙表面和无规取向的膜,而二氧化硅/硅(SiO₂/Si; SOS)基底可提供具有优选的(003)取向的相对光滑的表面。其中描述的电化学表明,沉积在SS上的粗糙的膜具有更高的膜利用率,而沉积在SOS上的光滑的膜具有更好的容量保持性和结构稳定性。

[0011] 参考文献指出,X射线衍射图案中的所有非基底峰均归因于LiCoO₂薄膜,并且从XRD衍射图中看不到诸如Co₃O₄的杂质峰。

[0012] Yoon等人, J. Power Sources 2013, 226, 186-190使用基底温度和/或Li₂O缓冲层来控制溅射的锂钴氧化物层的取向。在400℃下,获得具有(110)或(101)的优选取向的膜。另外,描述了Li₂O缓冲层抑制(003)取向的形成并促进(110)取向。

[0013] Bouwman等人, Solid-state Ionics 2002 152, 181-188描述了使用RF溅射和PLD制造锂钴氧化物膜。据描述,RF溅射产生具有(110)取向的膜,而PLD沉积的膜具有(003)取向。(110)取向的膜在循环期间几乎利用了其全部理论容量,而(003)膜具有较差的可逆容量。(003)膜的电化学性质可通过如下方式来改善:通过热处理、使用不锈钢基底或光刻图案化技术将缺陷和不规则性引入膜中。根据Bouwman等人所述的方法,在使用从化学计量的LiCoO₂靶材进行的RF溅射或脉冲激光沉积(PLD)之后,将膜在600℃下原位或非原位地退火。在退火过程中,挥发性Li₂O的蒸发导致Co₃O₄形成(估计~5%Co₃O₄)。

[0014] 然而,该文献中教导的延长的高温处理方法没有提供对锂钴氧化物膜的形态的任何控制。具体而言,教导了当通过PLD将LiCoO₂沉积在退火的RF种子(籽晶)层上时,存在的(110)取向不继续,而是以优先的(001)取向过度生长。然而,膜结构与在空白硅基底上生长的膜结构不同,因为未观察到所有(001)反射。

[0015] Bouwman等人, J. Electrochem. Soc. 2001, 148(4), A311-A317进一步描述了在基底上形成锂钴氧化物膜,然后退火。它描述了在600℃下的退火过程中发生了一些Co₃O₄的变化

(析出):在升高的温度下,挥发性的 Li_2O 被释放,结果 LiCoO_2 被转化。该过程似乎被退火处理期间的较高的氧气流量促进。 LiCoO_2 的(110)衍射峰最大值随 Co_3O_4 反射的增加而减小。因此,该文献教导了退火时间应保持尽可能地短,以防止活性材料的损失。

[0016] 此外,该文献描述了,为了检查通过PLD和通过RF溅射制造的膜的优选的晶格取向相对于彼此的一致性,使PLD膜在0.1mm LiCoO_2 的RF溅射种子层上生长并在600°C下退火30分钟。作为参照,在空白硅基底上同时进行PLD。该参照样品显示了典型的PLD膜衍射图案,表示(001)晶格平面取向。在PLD之前仅显示(110)反射的沉积在种子层上的PLD膜显示出明显的(006)和(0012)反射,但完全没有(003)和(009)反射。该结果表明膜结构不是完全由沉积技术决定的。

[0017] US 2014/0272560A1描述了锂钴氧化物的制造,通过改变基底表面来改变溅射膜的取向,在基底表面上添加 LiCoO_2 的种子层和/或通过在不同条件(更换气体)下溅射锂钴氧化物来沉积多层结构。

[0018] Trask等人,J Power Sources 2017,350,56-64描述了在溅射过程中改变氧/氩比率以确定10 μm LCO膜的晶体学织构。仅引入4%的 O_2 会抑制(003)取向的形成。

[0019] Liao等人,J Power Sources 2004,128,263-269描述了在低氧分压下的锂钴氧化物膜的沉积。具体而言,它描述了对于在除20毫托($p_{\text{O}_2}=5$ 毫托)以外的工作压力下沉积的膜,除了HT- LiCoO_2 相之外,还获得 Co_3O_4 第二相。然而,在较高的氧分压区域中, Co_3O_4 相的形成是由于膜中的锂缺乏。

[0020] 现有技术文献都没有教导具有 Co_3O_4 的局部聚集(集中,concentration)的结晶锂钴氧化物成分,也没有教导这种浓度的存在将使得能够制造具有晶体取向的锂钴氧化物,所述锂钴氧化物具有在锂离子电池中的有利性能,例如容量和循环寿命。现有技术中的任何一个也没有教导制造结晶锂钴氧化物成分的方法,从而以受控方式形成局部聚集的 Co_3O_4 ,以使得能够控制锂钴氧化物的结晶取向。

发明内容

[0021] 根据本发明的第一方面,提供成分,其包括:

[0022] (a) Co_3O_4 ;和

[0023] (b) 结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物;

[0024] 所述结晶氧化物包括以下组成元素:

[0025] 45至55原子%的锂;

[0026] 20至55原子%的钴;和

[0027] 0至25原子%至少一种另外的掺杂剂元素,其选自:镁、钙、锶、钛、锆、钒、铬、锰、铁、铜、钇、镍、锌、钼、硼、铝、镓、锡、铅、铋、镧、铈、钕和钐;

[0028] 其中所述原子%表示为所述结晶氧化物的不包括氧的总原子的%;

[0029] 其中所述成分的总质量(包括氧)的0.01%至10%是 Co_3O_4 ;

[0030] 其中所述成分的总质量(包括氧)的90%至99.99%是结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物;

[0031] 其中所述成分具有底表面和顶表面;

[0032] 其中所述结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物具有结晶结构,其特征在于

以下参数(a)至(c)中的至少一个:

[0033] (a)选自(101)、(104)、(110)和(012)的至少一种晶体取向;

[0034] (b)包括以下的拉曼光谱:在 484cm^{-1} 、 593cm^{-1} 处的谱带,和至少一个选自 690cm^{-1} 、 526cm^{-1} 和 625cm^{-1} 的谱带(所述谱带各自 $\pm 25\text{cm}^{-1}$);

[0035] (c)至少一个选自 $2\theta(\pm 0.2^\circ)$ 37.4° 、 39.1° 、 45.3° 和 66.4° 的X射线粉末衍射峰。

[0036] 根据本发明的第二方面,提供制备根据本发明的第一方面的结晶成分的方法,所述方法包括以下步骤:

[0037] 提供结晶氧化物的各组成元素的单独的蒸气源,其中各组成元素包括钴、锂、氧和任选地至少一种选自以下的掺杂剂元素:镁、钙、锶、钛、锆、钒、铬、锰、铁、钇、铜、钼、镍、锌、硼、铝、镓、锡、铅、铋、镧、铈、钕和钐;

[0038] 将基底加热到约 30°C 至约 900°C ;

[0039] 将各组成元素共沉积到基底上,其中所述组成元素在基底上反应以形成包括锂、钴以及任选地掺杂剂元素的一种或多种的结晶氧化物;和

[0040] 将钴和氧共沉积到基底上,其中钴和氧在基底上反应以形成 Co_3O_4 。

[0041] 根据本发明的第三方面,提供了电极,其包括本发明的第一或第七方面的成分。所述电极可为正极或负极。在一种实施方式中,所述电极是正极。

[0042] 根据本发明的第四方面,提供电化学单元电池,其包括:电解质;负极;和正极;其中负极和/或正极包括根据本发明的第三方面的电极。在一种实施方式中,正极包括根据本发明的第三方面的电极。

[0043] 根据本发明的第五方面,提供制造固态电化学单元电池的方法,其包括使用根据本发明的第二方面的方法作为根据本发明的第一方面的结晶成分的层沉积单元电池的电极。

[0044] 根据本发明的第六方面,提供电子设备,其包括根据本发明的第四方面的电化学单元电池。

[0045] 根据本发明的第七方面,提供成分,其包括:

[0046] (a)主相,其由具有属于R-3m空间群的岩盐结构的层状混合金属氧化物提供;所述层状混合金属氧化物包括以下组成元素:

[0047] 45至55原子%的锂;

[0048] 20至55原子%一种或多种过渡金属,其选自铬、锰、铁、镍、钴及其组合;和

[0049] 0至25原子%一种或多种另外的掺杂剂元素,其选自:镁、钙、锶、钛、锆、钒、铜、钇、锌、钼、硼、铝、镓、锡、铅、铋、镧、铈、钕和钐;

[0050] 其中所述原子%表示为所述层状氧化物的不包括氧的总原子的%;

[0051] (b)次相,其由不具有层状混合金属氧化物的晶体结构的金属氧化物提供,该次相包括在层状混合金属氧化物中包含的过渡金属的一种或多种,该过渡金属选自铬、锰、铁、镍和钴;

[0052] 其中所述主相占成分的总质量的90%至99.5%,以及所述次相占成分的总质量的0.5%至10%。

[0053] 有效地,次相可被认为破坏了层状混合金属氧化物的晶体结构。在某些实施方式中,次相可为无定形的。在其他实施方式中,次相可为结晶的,但具有与层状混合金属氧化

物不同的晶体结构,例如,属于不同的空间群。在某些实施方式中,次相可具有属于Fd-3m空间群的晶体结构(当由例如 Co_3O_4 提供次相时就是这种情况)。

[0054] 根据第八方面,本发明可提供制备根据本发明第七方面的成分的方法,该方法包括以下步骤:

[0055] 提供所述成分的各组成元素的单独的蒸气源,其中所述蒸气源至少包括:

[0056] • 锂源,

[0057] • 过渡金属源,所述过渡金属选自铬、锰、铁、镍和钴,

[0058] • 氧源,和

[0059] • 任选地,至少一种选自以下的掺杂剂元素的源:镁、钙、锶、钛、锆、钒、铜、钇、锌、钼、硼、铝、镓、锡、铅、铋、镧、铈、钕和钐;

[0060] 将基底加热到30°C至约900°C;

[0061] 将各所述组成元素的流(通量,流量,flux)输送到基底上,其中组成元素在基底上反应以形成第一相,该第一相由具有属于R-3m空间群的岩盐结构的层状混合金属氧化物提供;和

[0062] 将至少过渡金属和氧的流输送到基底上,其中过渡金属和氧在基底上反应以形成第二相,该第二相由不具有第一相的晶体结构的金属氧化物提供。

[0063] 根据第九方面,本发明可提供制备根据本发明的第七方面的成分的方法,其中该方法是溅射沉积方法,其包括:

[0064] 提供溅射靶材,该溅射靶材包括混合金属氧化物,所述混合金属氧化物包括

[0065] 锂

[0066] 一种或多种选自以下的过渡金属:铬、锰、铁、镍、钴及其组合;和任选地一种或多种选自以下的掺杂剂元素:镁、钙、锶、钛、锆、钒、铜、钇、锌、钼、硼、铝、镓、锡、铅、铋、镧、铈、钕和钐;

[0067] 提供另外的溅射靶材,该溅射靶材包括金属氧化物相,所述金属氧化物相包括包含在第一溅射靶材中的过渡金属的一种或多种,所述过渡金属选自铬、锰、铁、镍和钴;

[0068] 溅射所述溅射靶材和所述另外的溅射靶材以产生包括以下的成分:

[0069] 第一相,其由锂和过渡金属的一种或多种的层状混合金属氧化物提供,所述层状混合金属氧化物任选地掺杂有所述掺杂剂元素的至少一种,并且具有属于R-3m空间群的岩盐结构;和

[0070] 和第二相,其由不具有第一相的晶体结构的金属氧化物提供,所述第二相包括包含在层状混合金属氧化物中的过渡金属的一种或多种,所述过渡金属选自铬、锰、铁、镍和钴。

[0071] 根据本发明的第十方面,提供制造固态电化学单元电池的方法,包括使用根据本发明的第八面或第九方面的方法作为根据本发明的第七方面的成分的层沉积单元电池的电极。

附图说明

[0072] 图1是适合于实施根据本发明的实施方式的方法的示例装置的示意图。

[0073] 图2示出了在25°C的温度下以1C的倍率在100%放电深度(DoD)下循环时达到(第5

次循环)放电容量的80%的循环次数对通过激光烧蚀电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS)测量的锂钴氧化物中的锂百分比。

[0074] 图3示出了在25°C的温度下的利用数(utilisation number)(按面积和厚度标准化的容量)对通过LA-ICP-MS测量Li:Co比率时的锂钴氧化物中的锂的百分比。

[0075] 图4示出了在包含根据本发明的方面的成分的膜(如实施例中描述的膜1)的顶部上所取的拉曼光谱。

[0076] 图5示出了包含根据本发明的方面的成分的膜1-3和膜4(不是根据本发明)的X射线衍射图案。

[0077] 图6示出了膜4(不是根据本发明)的横截面拉曼光谱。

[0078] 图7示出了膜4(不是根据本发明)的LCO层的扫描电子显微镜法(SEM)横截面图和顶视图。

[0079] 图8示出了根据本发明的方面的膜1-3中的锂相对于钴的平均百分比和顶视图SEM、横截面拉曼光谱。

[0080] 图9示出了根据本发明的方面的膜1的LCO层的SEM横截面图和顶视图。

[0081] 图10示出了膜5(根据本发明的方面)的SEM顶视图和横截面拉曼光谱,该膜5在膜的中间包含 Co_3O_4 层。

[0082] 图11示出了包含根据本发明的方面的 LiCoO_2 (膜1)的固态电池的横截面。

[0083] 图12示出了膜1至3(根据本发明的方面)和膜4(不是根据本发明)的SEM,其数据在表2和3中提供。

[0084] 优点和令人惊讶的发现

[0085] 根据本发明的方面,通过本文公开的各种方法(特别地但不仅为物理气相沉积(PVD))来生长结晶的锂钴氧化物。锂钴氧化物膜可用于电极中,例如作为惰性基底上的膜,并与电解质如锂磷氧氮化物(lithium phosphorus oxynitride, LiPON)固体电解质结合用于电化学单元电池、特别是固态电池。

[0086] 通常,可例如通过PVD来生长层状混合金属氧化物,该层状混合金属氧化物包含锂和一种或多种选自铬、锰、铁、镍、钴及其组合的过渡金属并且具有属于R-3m空间群的层状岩盐结构。得到的膜可用于电极中,例如用作惰性基底上的膜,并任选地与电解质如锂磷氧氮化物(LiPON)固体电解质结合用于电化学单元电池、特别是固态电池中。这种层状混合金属氧化物除锂钴氧化物外还包括例如 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (其中M是选自铬、铁、镍、钴及其组合的过渡金属)。

[0087] 常规上,如下被认为是合乎期望的:使电池的电极中的电极活性材料(例如锂钴氧化物或 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$)的量最大化,因此优选避免存在不对总的电池容量做贡献的其它相。

[0088] 例如,氧化钴(Co_3O_4)是电化学非活性的并且被认为是 LiCoO_2 成分中的杂质。参见,例如Jo等人,2009J. Electrochem. Soc. 156 (6) A430-A434; Tintignac等人,2012Electrochimica Acta 60 121-129; Antaya等人, J. Electrochem Soc Vol. 140 No. 3 1993,各自通过引用全部并入。具有 LiCoO_2 正极的电池的容量由 LiCoO_2 材料的量定义。因此,向 LiCoO_2 材料添加 Co_3O_4 将以总的电池容量为代价。在能量密度方面(例如,重量能量密度,其定义以重量计的容量(Wh/kg)),任何 Co_3O_4 的包含都对重量做贡献,但不提供任何额外的容量。因此,有意地将 Co_3O_4 添加到氧化锂成分中是有悖常理的。

[0089] 然而,本发明人令人惊讶地发现,本文中公开的方法允许以受控的方式将 Co_3O_4 的局部聚集引入到结晶锂钴氧化物成分的晶体结构中,从而允许以比本领域先前可能的方式更精确的方式控制成分的形态。

[0090] 举例来说,并且如下面更详细地讨论的,当结晶锂钴氧化物成分的制造方法是物理气相沉积(PVD)方法时,令人惊讶地发现,可将 Co_3O_4 的局部聚集引入成分的晶体结构中(例如,通过改变相对于锂流量(流)的钴流量,改变供应的气体的分压或在沉积过程中切断锂供应),从而能够控制结晶锂钴氧化物成分的形态。在沉积过程中一种原子流相对于另一种原子流的控制及其在成分的形态方面赋予的优点先前尚未在本领域中公开。

[0091] 类似地,在通过包括组成元素的沉积的物理气相沉积方法沉积其他层状混合金属氧化物(例如 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$)期间,可设想,组成元素的相对流量上的变化(例如,通过改变相对于锂流量的锰流量、改变供应的气体的分压或在沉积过程中切断锂供应)将导致形成独特的(不同的)贫锂相,该贫锂相具有与层状氧化物不同的晶体结构。

[0092] 如将为本领域技术人员明晰的,这种独特的相的存在将允许改变(修饰)层状氧化物的形态,这与将 Co_3O_4 引入锂钴氧化物中时观察到的效果一致。

[0093] 本发明人还令人惊讶地发现,与具有平坦且光滑的晶体取向的相同组成的膜相比,具有本文中所述的晶体取向的结晶锂钴氧化物成分(其典型地在本质上不那么均匀并且更粗糙)在固态电池中在容量和循环寿命两个方面(特别地但不排他地,在以100%放电深度循环时和/或在25°C的温度下循环时)都表现出更好的电化学行为。尽管现有技术可能教导将具有相似形态的锂钴氧化物成分的膜应用于使用液体电解质的电池中,但是具有特定形态的锂钴氧化物膜在使用固体电解质的电池中的应用以及在与固体电解质一起使用时的改善的性能(循环寿命、容量、对下层的附着性以及应力的控制、更少的破裂)先前尚未在本领域中公开。

[0094] 特别地,与教导形成具有光滑表面形态的锂钴氧化物的WO 2015/104539中公开的相反,令人惊讶地发现,与具有平坦且光滑的晶体取向的相同组成的膜相比,锂钴氧化物成分的不那么均匀的较粗糙的形态表现出在固态电池中在容量和循环寿命两个方面的更好的电化学行为、改善的对集流体和/或电解质层的附着性和较少的破裂。

[0095] 使用本发明的方法来调整膜形态并控制膜表面的粗糙度还有另外的优点。在固态电池中,如下可为有利的:在膜中引入足够的无序度以提高Li传输性能(增加的容量和循环寿命),同时保持膜光滑得足以允许仅需要薄的固体电解质层来覆盖锂钴氧化物膜。本发明的方法还使得膜的形态更少地依赖于使用的基底。此外,本发明的方法可允许所需取向的锂钴氧化物在较低温度下生长。最后,沉积 Co_3O_4 作为种子层意味着在沉积过程中不需要额外的源。

[0096] 如将为本领域技术人员明晰的,独特的贫锂相的存在将在具有与锂钴氧化物相同的晶体结构的其他层状氧化物材料中产生类似的效果。

具体实施方式

[0097] 定义

[0098] 如本文中使用的,本文中陈述为“X至Y”或“在X和Y之间”的值的范围包括端值X和Y。

[0099] 如本文中使用的,术语“电池”被认为与术语“单元电池”同义,并且是一种能够从化学反应产生电能或者通过引入电能来促进化学反应的装置。

[0100] 如本文中使用的,术语“结晶(的)”是指具有晶体的原子、离子或分子特征的规则的内部排列的固体,即,在其晶格中具有长程有序的固体。

[0101] 如本文中使用的,术语“层状氧化物”通常是指具有属于R-3m空间群的岩盐结构的层状混合金属氧化物,该氧化物包括锂和一种或多种选自铬、锰、铁、镍、钴及其组合的过渡金属。

[0102] 如本文中使用的,术语“结晶氧化物”是指与本发明的某些实施方式有关的本文所述的成分的结晶的锂钴氧化物或结晶的掺杂锂钴氧化物组分(与还包括 Co_3O_4 的整个成分相反)。在一种实施方式中,术语“结晶氧化物”是指结晶锂钴氧化物,即它仅包含锂、钴和氧。在另一种实施方式中,术语“结晶氧化物”是指经掺杂的结晶的掺杂锂钴氧化物,即,除了锂、钴和氧之外,其还包含至少一种掺杂剂元素(选自本文中列出的那些)。

[0103] 成分

[0104] 在某些实施方式中,本发明提供成分,其包括 Co_3O_4 以及锂和钴的结晶氧化物(如本文中所定义)或结晶的掺杂锂钴氧化物(如本文中所定义)。在一种实施方式中,本发明提供基本上由 Co_3O_4 以及锂和钴的结晶氧化物组成的成分。在一种实施方式中,本发明提供由 Co_3O_4 以及锂和钴的结晶氧化物组成的成分。

[0105] 在本发明的成分中,在一种实施方式中,成分具有包括 Co_3O_4 和结晶氧化物两者的固态结构。在一种实施方式中, Co_3O_4 和结晶氧化物两者都被引入到成分的固态结构中。在一种实施方式中, Co_3O_4 存在于成分的固态结构的表面上。在另一实施方式中, Co_3O_4 作为1-50nm厚的层被引入到成分的固态结构中。在另一种实施方式中, Co_3O_4 作为种子层被引入到成分的固态结构中。

[0106] 本发明的某些实施方式的成分包括锂和钴的结晶氧化物(如本文中所定义)或结晶的掺杂锂钴氧化物(如本文中所定义)。在一种实施方式中,锂钴氧化物或掺杂锂钴氧化物的总质量的至少90质量%是结晶的。在一种实施方式中,锂钴氧化物或掺杂锂钴氧化物的总质量的至少95质量%是结晶的。在一种实施方式中,锂钴氧化物或掺杂锂钴氧化物的总质量的至少97质量%是结晶的。在一种实施方式中,锂钴氧化物或掺杂锂钴氧化物的总质量的至少98质量%是结晶的。在一种实施方式中,锂钴氧化物或掺杂锂钴氧化物的总质量的至少99质量%是结晶的。在一种实施方式中,锂钴氧化物或掺杂锂钴氧化物的总质量的至少99.5质量%是结晶的。在一种实施方式中,锂钴氧化物或掺杂锂钴氧化物的总质量的至少99.7质量%是结晶的。

[0107] 在一种实施方式中,锂钴氧化物或掺杂锂钴氧化物的总质量的至少99.8质量%是结晶的。在一种实施方式中,锂钴氧化物或掺杂锂钴氧化物的总质量的至少99.9质量%是结晶的。在一种实施方式中,锂钴氧化物或掺杂锂钴氧化物的总质量的至少99.95质量%是结晶的。在一种实施方式中,锂钴氧化物或掺杂锂钴氧化物的总质量的100质量%是结晶的。

[0108] 如本领域技术人员已知的,结晶锂钴氧化物可包括高温相、低温相或其混合物。如Gummow等人,Material Research Bulletin,1992,27,327-337所描述的,在较高温度(典型地700°C或更高、优选800至1000°C、更优选约900°C)下合成的 LiCoO_2 的高温相在紧密堆积

的氧离子的平面之间的不连续层中包含 Li^+ 和 Co^{3+} 离子。相反,在较低温度(典型地 500°C 或更低、优选 300 至 500°C 、更优选约 350 至 450°C 、最优选约 400°C)下合成的 LiCoO_2 的低温相在锂层内具有约6%钴。

[0109] 在一种实施方式中,结晶锂钴氧化物包含至少40%的高温相,按结晶锂钴氧化物的总质量计。

[0110] 在一种实施方式中,结晶锂钴氧化物包含至少50%的高温相,按结晶锂钴氧化物的总质量计。

[0111] 在一种实施方式中,结晶锂钴氧化物包含至少60%的高温相,按结晶锂钴氧化物的总质量计。

[0112] 在一种实施方式中,结晶锂钴氧化物包含至少70%的高温相,按结晶锂钴氧化物的总质量计。

[0113] 在一种实施方式中,结晶锂钴氧化物包含至少80%的高温相,按结晶锂钴氧化物的总质量计。

[0114] 在一种实施方式中,结晶锂钴氧化物包含至少85%的高温相,按结晶锂钴氧化物的总质量计。

[0115] 在一种实施方式中,结晶锂钴氧化物包含至少90%的高温相,按结晶锂钴氧化物的总质量计。

[0116] 在一种实施方式中,结晶锂钴氧化物包含至少95%的高温相,按结晶锂钴氧化物的总质量计。

[0117] 在一种实施方式中,结晶锂钴氧化物包含至少97%的高温相,按结晶锂钴氧化物的总质量计。

[0118] 在一种实施方式中,结晶锂钴氧化物包含至少98%的高温相,按结晶锂钴氧化物的总质量计。

[0119] 在一种实施方式中,结晶锂钴氧化物包含至少99%的高温相,按结晶锂钴氧化物的总质量计。

[0120] 在一种实施方式中,结晶锂钴氧化物包含至少99.5%的高温相,按结晶锂钴氧化物的总质量计。

[0121] 在一种实施方式中,结晶锂钴氧化物包含至少99.7%的高温相,按结晶锂钴氧化物的总质量计。

[0122] 在一种实施方式中,结晶锂钴氧化物包含至少99.9%的高温相,按结晶锂钴氧化物的总质量计。

[0123] 在一种实施方式中,结晶锂钴氧化物包含100%的高温相,按结晶锂钴氧化物的总质量计。

[0124] 在一种实施方式中,结晶锂钴氧化物包含最高达60%的低温相,按结晶锂钴氧化物的总质量计。

[0125] 在一种实施方式中,结晶锂钴氧化物包含最高达50%的低温相,按结晶锂钴氧化物的总质量计。

[0126] 在一种实施方式中,结晶锂钴氧化物包含最高达40%的低温相,按结晶锂钴氧化物的总质量计。

[0127] 在一种实施方式中, 结晶锂钴氧化物包含最高达30%的低温相, 按结晶锂钴氧化物的总质量计。

[0128] 在一种实施方式中, 结晶锂钴氧化物包含最高达20%的低温相, 按结晶锂钴氧化物的总质量计。

[0129] 在一种实施方式中, 结晶锂钴氧化物包含最高达15%的低温相, 按结晶锂钴氧化物的总质量计。

[0130] 在一种实施方式中, 结晶锂钴氧化物包含最高达10%的低温相, 按结晶锂钴氧化物的总质量计。

[0131] 在一种实施方式中, 结晶锂钴氧化物包含最高达5%的低温相, 按结晶锂钴氧化物的总质量计。

[0132] 在一种实施方式中, 结晶锂钴氧化物包含最高达3%的低温相, 按结晶锂钴氧化物的总质量计。

[0133] 在一种实施方式中, 结晶锂钴氧化物包含最高达2%的低温相, 按结晶锂钴氧化物的总质量计。

[0134] 在一种实施方式中, 结晶锂钴氧化物包含最高达1%的低温相, 按结晶锂钴氧化物的总质量计。

[0135] 在一种实施方式中, 结晶锂钴氧化物包含最高达0.5%的低温相, 按结晶锂钴氧化物的总质量计。

[0136] 在一种实施方式中, 结晶锂钴氧化物包含最高达0.3%的低温相, 按结晶锂钴氧化物的总质量计。

[0137] 在一种实施方式中, 结晶锂钴氧化物包含最高达0.1%的低温相, 按结晶锂钴氧化物的总质量计。

[0138] 在一种实施方式中, 结晶锂钴氧化物包含45至90%的高温相和10%至55%的低温相, 按结晶锂钴氧化物的总质量计。在一种实施方式中, 结晶锂钴氧化物包含60至95%的高温相和5%至40%的低温相, 按结晶锂钴氧化物的总质量计。结晶锂钴氧化物的低温和高温相的相对量可使用类似于由Tintignac *Electrochimica Acta*, 2012, 60, 121-129描述的拉曼拟合技术进行估算。

[0139] 典型地, 成分中存在的大多数钴处于+3的氧化态, 从而锂钴氧化物的化学计量通常表示为 LiCoO_2 。在某些实施方式中, 锂钴氧化物缺乏锂, 从而锂钴氧化物的化学计量为 Li_xCoO_2 , 其中 $0 < x < 1$ 。在某些实施方式中, 锂钴氧化物包含更大比例的锂和/或成分中存在的至少一些钴处于+2的氧化态, 从而锂钴氧化物的化学计量为 Li_xCoO_2 , 其中 $1 < x \leq 2$ 。

[0140] 根据本发明某些实施方式的结晶氧化物包括45至55原子%的锂, 作为该结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比表示。在一种实施方式中, 结晶氧化物包括46至54原子%的锂, 作为该结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比表示。在一种实施方式中, 结晶氧化物包括47至53原子%的锂, 作为成分中不包括氧的总原子的百分比表示。在一种实施方式中, 结晶氧化物包括47.0至53.0原子%的锂, 作为该结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比表示。在一种实施方式中, 结晶氧化物包括47.1至52.0原子%的锂, 作为该结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比表示。在一种实施方式中, 结晶氧化物包括47.2至51.0原子%的锂, 作为该结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比表示。在一种实施方式中, 结晶

氧化物包括47.3至50.0原子%的锂,作为该结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比表示。在一种实施方式中,结晶氧化物包括47.4至49.5原子%的锂,作为该结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比表示。在一种实施方式中,结晶氧化物包括47.5至49.1原子%的锂,作为该结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比表示。

[0141] 根据本发明的某些实施方式的结晶氧化物包括20至55原子%的钴,作为该结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比表示。在一种实施方式中,结晶氧化物包括22.5至55原子%的钴,作为该结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比表示。在一种实施方式中,结晶氧化物包括25至55原子%的钴,作为成分中不包括氧的总原子的百分比表示。在一种实施方式中,结晶氧化物包括27.5至55原子%的钴,作为该结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比表示。在一种实施方式中,成分包括30至55原子%的钴,作为该结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比表示。在一种实施方式中,成分包括32.5至55原子%的钴,作为该结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比表示。在一种实施方式中,成分包括35至55原子%的钴,作为该结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比表示。在一种实施方式中,结晶氧化物包括37.5至55原子%的钴,作为该结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比表示。在一种实施方式中,结晶氧化物包括40至55原子%的钴,作为该结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比表示。在一种实施方式中,成分包括42.5至55原子%的钴,作为该结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比表示。在一种实施方式中,结晶氧化物包括45至55原子%的钴,作为该结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比表示。在一种实施方式中,结晶氧化物包括46至54原子%的钴,作为该结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比表示。在一种实施方式中,结晶氧化物包括46.5至53.5原子%的钴,作为该结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比表示。在一种实施方式中,结晶氧化物包括47.0至53原子%的钴,作为该结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比表示。在一种实施方式中,结晶氧化物包括49.0至52.8原子%的钴,作为该结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比表示。在一种实施方式中,结晶氧化物包括50.0至52.7原子%的钴,作为该结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比表示。在一种实施方式中,结晶氧化物包括50.5至52.6原子%的钴,作为该结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比表示。在一种实施方式中,结晶氧化物包括50.5至52.5原子%的钴,作为该结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比表示。在一种实施方式中,结晶氧化物包括50.9至52.5原子%的钴,作为该结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比表示。

[0142] 除了锂和钴之外,结晶氧化物还可包括掺杂剂元素。在本说明书中,术语“掺杂的结晶氧化物”是指锂和钴的结晶氧化物,其中其他元素(以下称为“掺杂剂元素”)可代替结晶结构中的锂、钴或氧。在一种实施方式中,这样的掺杂剂元素代替锂。在一种实施方式中,这样的元素代替钴。在一种实施方式中,这样的掺杂剂元素代替锂和钴。在一种实施方式中,这样的掺杂剂元素代替氧。

[0143] 可代替锂的掺杂剂元素的实例包括钠和钾。可代替氧的掺杂剂元素的实例包括硫和硒。

[0144] 在一种实施方式中,代替钴的掺杂剂元素是二价的(换言之,处于+2氧化态)。在一种实施方式中,代替钴的掺杂剂元素是三价的(换言之,处于+3氧化态)。在一种实施方式中,代替钴的掺杂剂元素是四价的(换言之,处于+4氧化态)。

[0145] 可代替钴的掺杂剂元素的实例包括碱土金属(例如镁、钙和锶),过渡金属(例如

钛、锆、钒、铬、锰、铁、铜、钨、镍、钼和锌), p区元素(例如硼、铝、镓、锡、铅和铋)和镧系元素(例如镧、铈、钕和铕)。

[0146] 典型地,如果存在,代替钴的掺杂剂元素可以最高达25%、例如最高达20%、例如最高达15%、例如最高达12.5%、例如最高达10%、例如最高达7.5%、例如最高达5%、例如最高达4%、例如最高达3%、例如最高达2%、例如最高达1.5%、例如最高达1%、例如最高达0.9%、例如最高达0.8%、例如最高达0.7%、例如最高达0.6%、例如最高达0.5%、例如最高达0.4%、例如最高达0.3%、例如最高达0.2%、例如最高达0.15%、例如最高达0.1%、例如最高达0.09%、例如最高达0.08%、例如最高达0.07%、例如最高达0.06%、例如最高达0.05%、例如最高达0.04%、例如最高达0.03%、例如最高达0.02%、例如最高达0.01%、例如最高达0.009%、例如最高达0.008%、例如最高达0.007%、例如最高达0.006%、例如最高达0.005%、例如最高达0.004%、例如最高达0.003%、例如最高达0.002%、例如最高达0.001%的量存在,作为掺杂的结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比表示。

[0147] 在一种实施方式中,掺杂的结晶氧化物包括0至25原子%的至少一种选自以下的掺杂剂元素:镁、钙、锶、钛、锆、钒、铬、锰、铁、铜、钨、镍、钼、锌、硼、铝、镓、锡、铅、铋、镧、铈、钕和铕,所述量表示为掺杂的结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比。在一种实施方式中,掺杂的结晶氧化物包括0至20原子%的至少一种选自以下的掺杂剂元素:镁、钙、锶、钛、锆、钒、铬、锰、铁、铜、钨、镍、钼、锌、硼、铝、镓、锡、铅、铋、镧、铈、钕和铕,所述量表示为掺杂的结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比。在一种实施方式中,掺杂的结晶氧化物包括0至15原子%的至少一种选自以下的掺杂剂元素:镁、钙、锶、钛、锆、钒、铬、锰、铁、铜、钨、镍、钼、锌、硼、铝、镓、锡、铅、铋、镧、铈、钕和铕,所述量表示为掺杂的结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比。在一种实施方式中,掺杂的结晶氧化物包括0至10原子%的至少一种选自以下的掺杂剂元素:镁、钙、锶、钛、锆、钒、铬、锰、铁、铜、钨、镍、钼、锌、硼、铝、镓、锡、铅、铋、镧、铈、钕和铕,所述量表示为掺杂的结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比。在一种实施方式中,掺杂的结晶氧化物包括0至5原子%的至少一种选自以下的掺杂剂元素:镁、钙、锶、钛、锆、钒、铬、锰、铁、铜、钨、镍、钼、锌、硼、铝、镓、锡、铅、铋、镧、铈、钕和铕,所述量表示为掺杂的结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比。在一种实施方式中,掺杂的结晶氧化物包括0至2.5原子%的至少一种选自以下的掺杂剂元素:镁、钙、锶、钛、锆、钒、铬、锰、铁、铜、钨、镍、钼、锌、硼、铝、镓、锡、铅、铋、镧、铈、钕和铕,所述量表示为掺杂的结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比。在一种实施方式中,掺杂的结晶氧化物包括0至2原子%的至少一种选自以下的元素:镁、钙、锶、钛、锆、钒、铬、锰、铁、铜、钨、镍、钼、锌、硼、铝、镓、锡、铅、铋、镧、铈、钕和铕,所述量表示为掺杂的结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比。在一种实施方式中,掺杂的结晶氧化物包括0至1.5原子%的至少一种选自以下的元素:镁、钙、锶、钛、锆、钒、铬、锰、铁、铜、钨、镍、钼、锌、硼、铝、镓、锡、铅、铋、镧、铈、钕和铕,所述量表示为掺杂的结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比。在一种实施方式中,掺杂的结晶氧化物包括0至1原子%的至少一种选自以下的元素:镁、钙、锶、钛、锆、钒、铬、锰、铁、铜、钨、镍、钼、锌、硼、铝、镓、锡、铅、铋、镧、铈、钕和铕,所述量表示为掺杂的结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比。在一种实施方式中,掺杂的结晶氧化物包括0至0.5原子%的至少一种选自以下的元素:镁、钙、锶、钛、锆、钒、铬、锰、铁、铜、钨、镍、钼、锌、硼、铝、镓、锡、铅、铋、镧、铈、钕和铕,所述量表示为掺杂的结晶氧化物中不包括氧的总原子的百分比。

[0148] 在一种实施方式中,提供本发明的成分,掺杂的结晶锂钴氧化物组分具有:45-55原子%的锂;40至55原子%的钴;和0至5原子%的至少一种选自以下的掺杂剂元素:镁、钙、锶、钛、锆、钒、铬、锰、铁、铜、钇、镍、钼、锌、硼、铝、镓、锡、铅、铋、镧、铈、钕和钐;所述量表示为掺杂的结晶锂钴氧化物中不包括氧的总原子的%。

[0149] 在一种实施方式中,提供本发明的成分,掺杂的结晶锂钴氧化物组分具有:45-55原子%的锂;42.5至55原子%的钴;和0至2.5原子%的至少一种选自以下的掺杂剂元素:镁、钙、锶、钛、锆、钒、铬、锰、铁、铜、钇、镍、钼、锌、硼、铝、镓、锡、铅、铋、镧、铈、钕和钐;所述量表示为掺杂的结晶锂钴氧化物中不包括氧的总原子的%。

[0150] 在一种实施方式中,提供本发明的成分,结晶锂钴氧化物组分由以下组成:45-55原子%的锂和45至55原子%的钴;所述量表示为结晶氧化物中不包括氧的总原子的%。

[0151] 在一种实施方式中,提供本发明的成分,结晶锂钴氧化物组分由以下组成:47.0-53.0原子%的锂和47.0至53.0原子%的钴;所述量表示为结晶氧化物中不包括氧的总原子的%。

[0152] 在一种实施方式中,提供本发明的成分,结晶锂钴氧化物组分由以下组成:47.5-49.1原子%的锂和50.9至52.5原子%的钴;所述量表示为结晶氧化物中不包括氧的总原子的%。

[0153] 除了上面列出的锂、钴和(任选地)掺杂剂元素外,本发明的实施方式的结晶成分还包括氧,其在结晶成分中提供负离子源。可理解的是,成分包括足够的氧(作为氧离子 O^{2-})以确保其是电中性的,氧的精确量取决于成分中存在的其他元素的原子百分比和氧化态。

[0154] 本发明的实施方式的成分的区别特征是成分的结晶结构包括 Co_3O_4 的局部聚集。令人惊讶地,本发明人发现将 Co_3O_4 的局部聚集引入到结晶锂钴氧化物成分的晶体结构中允许以比本领域先前可能的方式更精确的方式控制成分的形态。不希望受到理论的束缚,认为局部聚集的 Co_3O_4 可充当 $LiCoO_2$ 微晶的种子层。另外,不希望受到理论的束缚,认为局部聚集的 Co_3O_4 在锂钴氧化物的晶体结构中产生缺陷,这促进本文中所述的优选的晶体取向,导致如本文中所述的晶体的粗糙或不规则形态(包括,例如,大的板状晶粒),并且与本领域已知的锂钴氧化物成分相比表现出改善的电化学性质。

[0155] 当成分为膜的形式时,所述膜典型地呈现在0.2和3.0 μm 之间、优选在0.3和2.5 μm 之间的大微晶尺寸(晶粒尺寸)。在一种实施方式中,所述膜呈现在0.7和2.0 μm 之间的大微晶尺寸。在一种实施方式中,所述膜呈现在0.5和1.0 μm 之间的大微晶尺寸。在一种实施方式中,所述膜呈现在0.4和0.9 μm 之间的大微晶尺寸。典型地,通过手动和/或使用具有合适的测量工具和合适的硬件和/或软件的扫描电子显微镜(SEM)来测量微晶尺寸。

[0156] 通常,膜包括在膜的平面中具有如下的最大尺寸的微晶:其为至少0.2 μm 、优选至少0.3 μm ,在某些实施方式中至少0.4 μm 。典型地,膜包括如下的微晶,该微晶在膜的平面中具有最高达3 μm 、在某些情况下最高达2 μm 的最大尺寸。

[0157] 当成分为膜的形式时,所述膜典型地呈现在0.1和2 μm^2 之间、优选在0.2和1 μm^2 之间的较大的微晶的平均面积。在一种实施方式中,膜呈现0.8 μm^2 的较大的微晶的平均面积。在一种实施方式中,膜呈现0.3 μm^2 的较大的微晶的平均面积。典型地,使用具有合适的测量工具和合适的硬件和/或软件的扫描电子显微镜(SEM)来测量较大的微晶的平均面积。

[0158] 当成分为膜的形式时,典型地,膜的表面积的1至100%、优选3至85%被较大的微

晶覆盖。在一种实施方式中,膜的表面积的70至90%、例如75至85%、例如79%被较大的微晶覆盖。在一种实施方式中,膜的表面积的15至35%、例如20至25%、例如22%被较大的微晶覆盖。

[0159] 在一种实施方式中,膜的表面积的1-10%、优选3-6%、例如4.5-5.4%、例如5%被较大的微晶覆盖。典型地,使用扫描电子显微镜(SEM)、使用图像区域内的较大的微晶的数量和面积、使用适当的硬件和/或软件来测量膜的被较大的微晶覆盖的比例。

[0160] 术语“微晶”在本文中用于表示如下的膜的区域:在其内晶格的取向保持基本恒定。因此,相邻微晶之间的边界典型地由晶格取向上的变化指示。单个微晶可包括多个子微晶,其全部具有基本相同取向的晶格。典型地,单独的子微晶通过在相邻的子微晶上种晶(引晶, seeding)而生长,使得两个子微晶的晶格取向基本对准。在某些情况下,如本文中所定义的微晶在本领域中可被称为“晶粒”。

[0161] 可使用诸如针尖轮廓测定法(stylus profilometry)的技术来测量表面的粗糙度,以确定平均粗糙度 R_a ,该平均粗糙度 R_a 是由关于评估长度内的中心线的偏差确定的经过滤的粗糙度轮廓(曲线)的算术平均值。当成分为膜的形式时,典型地,所述膜的平均表面粗糙度(R_a) 在10和200nm之间、例如20至150nm、例如40至120nm。膜的平均表面粗糙度(R_a) 可为至少10nm、在某些情况下至少30nm、在某些情况下至少50nm。在某些情况下,膜的平均表面粗糙度(R_a) 可为最高达250nm。相反,具有主要拥有(003)取向的晶体的光滑表面的膜(其对于本发明而言通常是不合乎期望的)具有小于10nm、例如4nm的平均表面粗糙度 R_a 。典型地,平均粗糙度是使用针尖轮廓仪测量的,数字 R_a 表示平均粗糙度(与平均值的平均偏差)。典型地,平均 R_a 由相距几毫米的三个不同测量值计算得出,各扫描典型地为2mm长。

[0162] 在其中成分采取膜的形式的方式中,局部聚集的 Co_3O_4 可以促进所得结晶膜的期望结构的量存在。

[0163] 在本发明的实施方式的成分中,所述成分的总质量的0.01%至10%为 Co_3O_4 。在一种实施方式中,所述成分的总质量的0.01%至5%为 Co_3O_4 。在一种实施方式中,所述成分的总质量的5%至7.5%为 Co_3O_4 。在一种实施方式中,所述成分的总质量的7.5%至10%为 Co_3O_4 。在一种实施方式中,所述成分的总质量的0.01%至0.05%为 Co_3O_4 。在一种实施方式中,所述成分的总质量的0.05%至0.1%为 Co_3O_4 。在一种实施方式中,所述成分的总质量的0.1%至0.5%为 Co_3O_4 。在一种实施方式中,所述成分的总质量的0.5%至1.0%为 Co_3O_4 。在一种实施方式中,所述成分的总质量的1.0%至1.5%为 Co_3O_4 。在一种实施方式中,所述成分的总质量的1.5%至2.0%为 Co_3O_4 。在一种实施方式中,所述成分的总质量的2.0%至3.0%为 Co_3O_4 。在一种实施方式中,所述成分的总质量的3.0%至4.0%为 Co_3O_4 。在一种实施方式中,所述成分的总质量的4.0%至5.0%为 Co_3O_4 。表示的总质量包括包含氧的所有元素。

[0164] 在一种实施方式中,就 Co_3O_4 在成分中的分布而言,成分是非均匀的。

[0165] 典型地,成分以膜层的形式形成,尤其是以在基底上的膜层的形式(如下文中更详细地定义)。在一种实施方式中,所述成分是包括顶表面、底表面和1-50 μm 的高度的薄膜层。在一种实施方式中,层的高度为1至30 μm 。在一种实施方式中,层的高度为2至20 μm 。在一种实施方式中,层的高度为3至12 μm 。在一种实施方式中,层的高度为5至10 μm 。在一种实施方式中,层的高度为6至7 μm 。

[0166] 在一种实施方式中,结晶氧化物薄膜层包括 Co_3O_4 的种子层。在一种实施方式中,所

述种子层在距底表面的高度的75%以内。在一种实施方式中,所述种子层在距底表面的高度的50%以内。在一种实施方式中,所述种子层在距底表面的高度的25%以内。在一种实施方式中,所述种子层在距底表面的高度的10%以内。在一种实施方式中,所述种子层在距底表面的高度的5%以内。在一种实施方式中,所述种子层在距底表面的高度的2.5%以内。在一种实施方式中,所述种子层构成薄膜层的底表面。

[0167] 在一种实施方式中,所述种子层为0.1-100nm厚。在一种实施方式中,所述种子层为0.1-50nm厚。在一种实施方式中,所述种子层为0.1-25nm厚。在一种实施方式中,所述种子层为0.1-10nm厚。在一种实施方式中,所述种子层为1-50nm厚。在一种实施方式中,所述种子层为1-25nm厚。在一种实施方式中,所述种子层为1-10nm厚。在一种实施方式中,所述种子层为1-5nm厚。

[0168] 在一种实施方式中,可根据 Co_3O_4 的有效层的厚度来定义 Co_3O_4 的局部聚集。在本说明书中,“有效层”是指如果以局部聚集的形式存在的所有 Co_3O_4 假设为层均匀地分布在整个成分的本体(bulk)中。与成分的结晶氧化物组分的厚度相比,有效层的厚度可用作以局部聚集形式存在的 Co_3O_4 的量的估计值。

[0169] 在一种实施方式中,结晶锂钴氧化物成分的厚度为1至50 μm 以及 Co_3O_4 有效层的厚度为0.1至5 μm 。在一种实施方式中,结晶锂钴氧化物成分的厚度为2至20 μm 以及 Co_3O_4 有效层的厚度为0.2至500 μm 。

[0170] 本发明的实施方式的锂钴氧化物成分的另一区别特征是其结晶结构。如上所述,本发明人惊奇地发现,与根据现有技术的固态电池中使用的结晶锂钴氧化物相比,具有本文中所述形态的结晶锂钴氧化物成分典型地本质上不那么均匀且更粗糙,并且与具有平坦且光滑的晶体取向的相同组成的膜相比,在容量和循环寿命两个方面在这样的固态电池中表现出更有利的电化学行为。

[0171] 在一种实施方式中,可根据晶格平面的米勒指数来定义锂钴氧化物成分或掺杂的锂钴氧化物成分的结晶结构。如本领域技术人员已知的,米勒指数在晶体学中形成用于晶体(布拉维(Bravais))晶格中的平面的标记体系。特别地,晶格平面的族由三个整数 h 、 k 和 l ,即,米勒指数确定。它们被写成 (hkl) ,并且表示与 $hb_1+kb_2+lb_3$ 正交的平面的族,其中 b_i 是倒数(reciprocal)晶格向量的基础。所述整数通常以最低项书写,即它们的最大公约数应为1。

[0172] 在一种实施方式中,结晶氧化物即结晶的锂钴氧化物成分、结晶的掺杂锂钴氧化物的结晶结构的至少一部分具有拥有选自以下的米勒指数的取向:(101)、(104)、(110)和(012)或其任何混合。在一种实施方式中,结晶氧化物成分的结晶结构的至少一部分具有拥有选自以下的米勒指数的取向:(101)、(104)或两者。

[0173] 在本发明的实施方式的成分中,可通过参考平行于成分的底表面的平面来定义结晶氧化物的结晶结构的晶体取向。因此,在一种实施方式中,结晶氧化物的结晶结构的至少一部分相对于平行于所述底表面的平面具有选自以下的晶体取向:(101)、(104)、(110)和(012)或其任何混合。在一种实施方式中,结晶氧化物成分的结晶结构的至少一部分相对于平行于所述底表面的平面具有选自以下的取向:(101)、(104)或两者。

[0174] 作为替代,在本发明的实施方式的成分中,可通过参考至少一个平行于成分的底表面的晶格平面来定义结晶氧化物的结晶结构的晶体取向。在一种实施方式中,由米勒指

数 h 定义的晶格平面平行于成分的底表面。在一种实施方式中,由米勒指数 k 定义的晶格平面平行于成分的底表面。在一种实施方式中,由米勒指数 l 定义的晶格平面平行于成分的底表面。

[0175] 因此,在一种实施方式中,结晶氧化物的结晶结构的至少一部分相对于平行于底表面的平面具有选自以下的晶体取向:(101)、(104)、(110)和(012),或其任何混合。在一种实施方式中,结晶氧化物成分的结晶结构的至少一部分相对于平行于底表面的平面具有选自以下的取向:(101)、(104)或两者。

[0176] 作为替代,在本发明的实施方式的成分中,可通过参考垂直于晶体的生长方向的平面来定义结晶氧化物的结晶结构的晶体取向。因此,在一种实施方式中,结晶氧化物的结晶结构的至少一部分相对于垂直于晶体的生长方向的平面具有选自以下的晶体取向:(101)、(104)、(110)和(012),或其任何混合。在一种实施方式中,结晶氧化物成分的结晶结构的至少一部分相对于垂直于晶体的生长方向的平面具有选自以下的取向:(101)、(104)或两者。

[0177] 作为替代,当本发明的实施方式的成分存在于锂离子电池中时,可通过参考垂直于穿过电池的锂离子路径的方向的平面来定义结晶氧化物的结晶结构的晶体取向。因此,在一种实施方式中,本发明的成分存在于锂离子电池中并且结晶氧化物的结晶结构的至少一部分相对于垂直于穿过电池的锂离子路径的方向的平面具有选自以下的晶体取向:(101)、(104)、(110)和(012),或其任何混合。在一种实施方式中,结晶氧化物成分的结晶结构的至少一部分相对于垂直于穿过电池的锂离子路径的方向的平面具有选自以下的取向:(101)、(104)或两者。

[0178] 作为替代,当本发明的实施方式的成分在基底上形成时,可通过参考平行于基底的平面来定义结晶氧化物的结晶结构的晶体取向。因此,在一种实施方式中,结晶氧化物的结晶结构的至少一部分相对于平行于基底的平面具有选自以下的晶体取向:(101)、(104)、(110)和(012),或其任何混合。在一种实施方式中,结晶氧化物成分的结晶结构的至少一部分相对于平行于基底的平面具有选自以下的取向:(101)、(104)或两者。

[0179] 在一种实施方式中,成分的结晶氧化物组分的结晶结构的至少一部分具有如下的取向,该取向具有米勒指数(101)(该取向任选地通过参考任何上述定义来定义)。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少0.01质量%的结晶结构处于(101)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少0.02质量%的结晶结构处于(101)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少0.05质量%的结晶结构处于(101)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少0.1质量%的结晶结构处于(101)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少0.2质量%的结晶结构处于(101)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少0.5质量%的结晶结构处于(101)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少1质量%的结晶结构处于(101)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少2质量%的结晶结构处于(101)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少5质量%的结晶结构处于(101)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少10质量%的结晶结构处于(101)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少20质量%的结晶结构处于(101)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少30质量%的结晶结构处于(101)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少40质量%的结晶结构处于(101)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少50质量%的结晶结构处于(101)取向。在一种

实施方式中,结晶氧化物的至少60质量%的结晶结构处于(101)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少30质量%的结晶结构处于(101)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少70质量%的结晶结构处于(101)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少30质量%的结晶结构处于(101)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少80质量%的结晶结构处于(101)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少30质量%的结晶结构处于(101)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少90质量%的结晶结构处于(101)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少30质量%的结晶结构处于(101)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少95质量%的结晶结构处于(101)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少96质量%的结晶结构处于(101)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少97质量%的结晶结构处于(101)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少98质量%的结晶结构处于(101)取向。在一种实施方式中,锂钴氧化物成分的至少99质量%的结晶结构处于(101)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少99.5质量%的结晶结构处于(101)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少99.7质量%的结晶结构处于(101)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少99.9质量%的结晶结构处于(101)取向。这些百分比由结晶成分的总质量(即,在所有存在的晶体取向上)的质量表示。

[0180] 在一种实施方式中,结晶氧化物的结晶结构的至少一部分具有如下的取向,该取向具有米勒指数(104)(该取向任选地通过参考任何上述定义来定义)。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少0.01质量%的结晶结构处于(104)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少0.02质量%的结晶结构处于(104)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少0.05质量%的结晶结构处于(104)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少0.1质量%的结晶结构处于(104)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少0.2质量%的结晶结构处于(104)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少0.5质量%的结晶结构处于(104)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少1质量%的结晶结构处于(104)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少2质量%的结晶结构处于(104)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少5质量%的结晶结构处于(104)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少10质量%的结晶结构处于(104)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少20质量%的结晶结构处于(104)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少30质量%的结晶结构处于(104)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少40质量%的结晶结构处于(104)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少50质量%的结晶结构处于(104)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少60质量%的结晶结构处于(104)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少70质量%的结晶结构处于(104)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少80质量%的结晶结构处于(104)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少90质量%的结晶结构处于(104)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少95质量%的结晶结构处于(104)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少96质量%的结晶结构处于(104)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少97质量%的结晶结构处于(104)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少98质量%的结晶结构处于(104)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少99质量%的结晶结构处于(104)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少99.5质量%的结晶结构处于(104)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少99.7质量%的结晶结构处于(104)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少99.9质量%的结晶结构处于(104)取向。

这些百分比由结晶氧化物的总质量(即,在所有存在的晶体取向上)的质量表示。

[0181] 在一种实施方式中,结晶氧化物成分的结晶结构的至少一部分具有如下的取向,该取向具有米勒指数(110)(该取向任选地通过参考任何上述定义来定义)。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少0.01质量%的结晶结构处于(110)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少0.02质量%的结晶结构处于(110)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少0.05质量%的结晶结构处于(110)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少0.1质量%的结晶结构处于(110)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少0.2质量%的结晶结构处于(110)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少0.5质量%的结晶结构处于(110)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少1质量%的结晶结构处于(110)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少2质量%的结晶结构处于(110)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少5质量%的结晶结构处于(110)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少10质量%的结晶结构处于(110)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少20质量%的结晶结构处于(110)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少30质量%的结晶结构处于(110)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少40质量%的结晶结构处于(110)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少50质量%的结晶结构处于(110)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少60质量%的结晶结构处于(110)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少70质量%的结晶结构处于(110)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少80质量%的结晶结构处于(110)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少90质量%的结晶结构处于(110)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少95质量%的结晶结构处于(110)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少96质量%的结晶结构处于(110)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少97质量%的结晶结构处于(110)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少98质量%的结晶结构处于(110)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少99质量%的结晶结构处于(110)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少99.5质量%的结晶结构处于(110)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少99.7质量%的结晶结构处于(110)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少99.9质量%的结晶结构处于(110)取向。这些百分比由结晶成分的总质量(即,在所有存在的晶体取向上)的质量表示。

[0182] 在一种实施方式中,锂钴氧化物成分的结晶结构的至少一部分具有如下的取向,该取向具有米勒指数(012)(该取向任选地通过参考任何上述定义来定义)。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少0.01质量%的结晶结构处于(012)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少0.02质量%的结晶结构处于(012)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少0.05质量%的结晶结构处于(012)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少0.1质量%的结晶结构处于(012)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少0.2质量%的结晶结构处于(012)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少0.5质量%的结晶结构处于(012)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少1质量%的结晶结构处于(012)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少2质量%的结晶结构处于(012)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少5质量%的结晶结构处于(012)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少10质量%的结晶结构处于(012)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少20质量%的结晶结构处于(012)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少30质量%的结晶结

构处于(012)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少40质量%的结晶结构处于(012)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少50质量%的结晶结构处于(012)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少60质量%的结晶结构处于(012)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少70质量%的结晶结构处于(012)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少80质量%的结晶结构处于(012)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少90质量%的结晶结构处于(012)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少95质量%的结晶结构处于(012)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少96质量%的结晶结构处于(012)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物成分的至少97质量%的结晶结构处于(012)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少98质量%的结晶结构处于(012)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少99质量%的结晶结构处于(012)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少99.5质量%的结晶结构处于(012)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少99.7质量%的结晶结构处于(012)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至少99.9质量%的结晶结构处于(012)取向。这些百分比由结晶氧化物的总质量(即,在所有存在的晶体取向上)的质量表示。

[0183] 在一种实施方式中,结晶氧化物成分的结晶结构的至少一部分为如下的取向,该取向具有米勒指数(003)(该取向任选地通过参考任何上述定义来定义)。从本发明的目的出发,仅为(003)取向的微晶的存在是不合乎期望的,因为具有该取向的晶体缺乏具有上述优选取向的晶体的粗糙度,并且固态电池缺乏具有那些晶体取向的锂钴氧化物的有利电化学性能。在一种实施方式中,结晶氧化物的至多99.9质量%的结晶结构处于(003)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至多99.7质量%的结晶结构处于(003)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至多99.5质量%的结晶结构处于(003)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至多99质量%的结晶结构处于(003)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至多97质量%的结晶结构处于(003)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至多95质量%的结晶结构处于(003)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至多90质量%的结晶结构处于(003)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至多80质量%的结晶结构处于(003)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至多70质量%的结晶结构处于(003)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至多60质量%的结晶结构处于(003)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至多50质量%的结晶结构处于(003)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至多40质量%的结晶结构处于(003)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至多30质量%的结晶结构处于(003)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至多20质量%的结晶结构处于(003)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至多10质量%的结晶结构处于(003)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至多5质量%的结晶结构处于(003)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至多4质量%的结晶结构处于(003)取向。在一种实施方式中,结晶锂钴氧化物的至多3质量%的结晶结构处于(003)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至多2质量%的结晶结构处于(003)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至多1质量%的结晶结构处于(003)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至多0.5质量%的结晶结构处于(003)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至多0.3质量%的结晶结构处于(003)取向。在一种实施方式中,结晶氧化物的至多0.1质量%的结晶结构处于(003)取向。这些百分比由结晶成分的总质量(即,在所有存在的晶体取向上)的质量表示。

[0184] 当本发明的实施方式的成分包括薄膜层时(特别地但不排他地,其中薄膜层包含 Co_3O_4 的种子层),在一种实施方式中,薄膜层的至少2.5%的顶表面是结晶氧化物,其包括选自(101)、(104)、(110)或其组合的晶体取向。在一种实施方式中,至少4.5%的顶表面是结晶氧化物,其包括选自(101)、(104)、(110)或其组合的晶体取向。在一种实施方式中,至少5%的顶表面是结晶氧化物,其包括选自(101)、(104)、(110)或其组合的晶体取向。在一种实施方式中,至少7.5%的顶表面是结晶氧化物,其包括选自(101)、(104)、(110)或其组合的晶体取向。在一种实施方式中,至少10%的顶表面是结晶氧化物,其包括选自(101)、(104)、(110)或其组合的晶体取向。在一种实施方式中,至少25%的顶表面是结晶氧化物,其包括选自(101)、(104)、(110)或其组合的晶体取向。在一种实施方式中,至少50%的顶表面是结晶氧化物,其包括选自(101)、(104)、(110)或其组合的晶体取向。在一种实施方式中,至少75%的顶表面是结晶氧化物,其包括选自(101)、(104)、(110)或其组合的晶体取向。在一种实施方式中,至少80%的顶表面是结晶氧化物,其包括选自(101)、(104)、(110)或其组合的晶体取向。在一种实施方式中,至少90%的顶表面是结晶氧化物,其包括选自(101)、(104)、(110)或其组合的晶体取向。在一种实施方式中,至少95%的顶表面是结晶氧化物,其包括选自(101)、(104)、(110)或其组合的晶体取向。在一种实施方式中,大于95%的顶表面是结晶氧化物,其包括选自(101)、(104)、(110)或其组合的晶体取向。在一种实施方式中,大于97.5%的顶表面是结晶氧化物,其包括选自(101)、(104)、(110)或其组合的晶体取向。在一种实施方式中,大于99%的顶表面是结晶氧化物,其包括选自(101)、(104)、(110)或其组合的晶体取向。在一种实施方式中,大于99.5%的顶表面是结晶氧化物,其包括选自(101)、(104)、(110)或其组合的晶体取向。

[0185] 另外地,或作为替代,可根据拉曼光谱中的谱带来定义成分的结晶结构。如本领域技术人员所已知的,在固态物理学中,拉曼光谱法用于表征材料、测量温度并确定样品的晶体学取向。

[0186] 典型地,拉曼光谱仪使用激光,典型地在电磁光谱的可见光或近红外部分(390至1000nm)、例如450至900nm、优选500至550nm、更优选为530至540nm、且最优选532nm中的激光。典型地,拉曼显微镜具有范围为5X至500X、优选10X至100X的物镜。典型地,拉曼光谱仪具有 0.5 至 $2\mu\text{m}^2$ 、优选 $1\mu\text{m}^2$ 的空间分辨率(定义为样品表面斑点(光点)面积)。

[0187] 对于给定的样品,取决于具有特征谱带的物质的量、晶体取向和纯度,拉曼光谱中的谱带可从引述(引用,quoted)的波数变化。在一种实施方式中,拉曼光谱中的谱带的波数被引述至 $\pm 25\text{cm}^{-1}$ 。在一种实施方式中,拉曼光谱中的谱带的波数被引述至 $\pm 20\text{cm}^{-1}$ 。在一种实施方式中,拉曼光谱中的谱带的波数被引述至 $\pm 15\text{cm}^{-1}$ 。在一种实施方式中,拉曼光谱中的谱带的波数被引述至 $\pm 10\text{cm}^{-1}$ 。在一种实施方式中,拉曼光谱中的谱带的波数被引述至 $\pm 5\text{cm}^{-1}$ 。在一种实施方式中,拉曼光谱中的谱带的波数被引述至 $\pm 2\text{cm}^{-1}$ 。在一种实施方式中,拉曼光谱中的谱带的波数被引述至 $\pm 1\text{cm}^{-1}$ 。

[0188] 在一种实施方式中,成分显示在 690cm^{-1} (至上面引述的公差,在其最宽泛的方面或优选的方面)的波数处的拉曼光谱中的谱带。该谱带典型地是成分中 Co_3O_4 的 A_{1g} 模式的存在特征。

[0189] 在一种实施方式中,成分显示在 526cm^{-1} (至上面引述的公差,在其最宽泛的方面或优选的方面)的波数处的拉曼光谱中的谱带。该谱带典型地是成分中 Co_3O_4 的 F_{2g} 的存在特征。

征。

[0190] 在一种实施方式中,成分显示在 625cm^{-1} (至上面引述的公差,在其最宽泛的方面或优选的方面)的波数处的拉曼光谱中的谱带。该谱带典型地是成分中 Co_3O_4 的 F_{2g} 的存在的特征。

[0191] 在一种实施方式中,成分显示在 484cm^{-1} (至上面引述的公差,在其最宽泛的方面或优选的方面)的波数处的拉曼光谱中的谱带。

[0192] 在一种实施方式中,成分显示在 593cm^{-1} (至上面引述的公差,在其最宽泛的方面或优选的方面)的波数处的拉曼光谱中的谱带。

[0193] 在一种实施方式中,锂钴氧化物成分的(R-3m)结晶结构在拉曼光谱中在选自以下的波数处显示出至少一个谱带: 484 和 593cm^{-1} (两者均至上面引述的公差,在其最宽泛的方面或优选的方面),分别归因于 A_{1g} 和 E_g 模式。在这些波数处的拉曼谱带典型地是具有上述优选取向之一中的晶体结构的锂钴氧化物的高温相的存在的特征。

[0194] 在一种实施方式中,成分在拉曼光谱中显示出在 690cm^{-1} (至上面引述的公差,在其最宽泛的方面或优选的方面)的波数处的谱带以及在选自以下的波数处的至少一个另外的谱带: 484 和 593cm^{-1} (至上面引述的公差,在其最宽泛的方面或优选的方面)。

[0195] 另外地,或作为替代,成分的结晶结构可根据其粉末X射线衍射图案来定义。如本领域技术人员所已知的,X射线晶体学是用于确定晶体的原子和分子结构的技术,其中结晶原子使入射的X射线的束向许多特定方向衍射。通过测量这些衍射束的角度和强度,晶体学家可产生晶体内的电子密度的三维图像。根据该电子密度,可确定晶体中原子的平均位置,以及它们的化学键、它们的无序性和各种其他信息。

[0196] 典型地,X射线衍射使用Cu K α X射线源。典型地,使用以下条件进行测量: $\theta_1=11^\circ$, $\theta_2=21^\circ$ 和扫描时间=240s。

[0197] 在一种实施方式中,可根据所测量的X射线粉末衍射图案中的峰的 2θ 测量值来描述结晶氧化物的结晶结构。典型地,这些测量值被引述至 $\pm 0.2^\circ$ 、优选 $\pm 0.1^\circ$ 、更优选 $\pm 0.05^\circ$ 。

[0198] 在一种实施方式中,结晶氧化物的结晶结构表现出至少一个选自以下的X射线粉末衍射峰: $2\theta(\pm 0.2^\circ)$ 37.4° 、 39.1° 、 45.3° 和 66.4° 。

[0199] 在一种实施方式中,结晶氧化物的结晶结构在 $2\theta(\pm 0.2^\circ)$ 37.4° 处显示出X射线粉末衍射峰。该峰是处于(101)晶体取向的 LiCoO_2 的特征。

[0200] 在一种实施方式中,结晶氧化物的结晶结构在 $2\theta(\pm 0.2^\circ)$ 39.1° 处显示出X射线粉末衍射峰。该峰是处于(012)晶体取向的 LiCoO_2 的特征。

[0201] 在一种实施方式中,结晶氧化物的结晶结构在 $2\theta(\pm 0.2^\circ)$ 45.3° 处显示出X射线粉末衍射峰。该峰是处于(104)晶体取向的 LiCoO_2 的特征。

[0202] 在一种实施方式中,结晶氧化物的结晶结构在 $2\theta(\pm 0.2^\circ)$ 66.4° 处显示出X射线粉末衍射峰。该峰是处于(110)晶体取向的 LiCoO_2 的特征。

[0203] 在一种实施方式中,可根据 2θ 测量值来描述结晶氧化物的结晶结构,所述 2θ 测量值对应于相邻晶格平面之间的距离(d)(d间距)。典型地,这些测量值被引述至 $\pm 0.2\text{\AA}$ 、优选 $\pm 0.1\text{\AA}$ 、更优选 $\pm 0.05\text{\AA}$ 。

[0204] 在一种实施方式中,结晶氧化物的结晶结构在对应于 $d(\text{\AA})2.399(\pm 0.1)$ 的 2θ 37.4° 处显示出X射线粉末衍射峰。该峰是处于 (101) 晶体取向的 LiCoO_2 的特征。

[0205] 在一种实施方式中,结晶氧化物的结晶结构在对应于 $d(\text{\AA})2.301(\pm 0.1)$ 的 2θ 39.1° 处显示出X射线粉末衍射峰。该峰是处于 (012) 晶体取向的 LiCoO_2 的特征。

[0206] 在一种实施方式中,结晶氧化物的结晶结构在对应于 $d(\text{\AA})2.001(\pm 0.1)$ 的 2θ 45.3° 处显示出X射线粉末衍射峰。该峰是处于 (104) 晶体取向的 LiCoO_2 的特征。

[0207] 在一种实施方式中,结晶氧化物的结晶结构在对应于 $d(\text{\AA})1.406(\pm 0.1)$ 的 2θ 66.4° 处显示出X射线粉末衍射峰。该峰是处于 (110) 晶体取向的 LiCoO_2 的特征。

[0208] 在一种实施方式中,所述结晶氧化物具有显示出如下的X射线粉末衍射的结晶结构,所述X射线粉末衍射包括在选自 37.4° 、 45.3° 或 37.4° 和 45.3° 两者 (对应于选自 $2.399 \text{\AA}$ 、 $2.001 \text{\AA}$ 或 $2.399 \text{\AA}$ 和 $2.001 \text{\AA}$ 两者的 $d(\text{\AA})(\pm 0.1 \text{\AA})$ 的 2θ 处的峰。

[0209] 本领域技术人员将理解,锂钴氧化物成分的结晶结构可包括具有多于一种的上述取向的微晶,因此在给定的成分样品的粉末X射线衍射图案中可观察到超过一个的上述峰。

[0210] 在一种实施方式中,锂钴氧化物成分的结晶结构在选自 37.4° 、 45.3° (各自 $\pm 0.1^\circ$) 或这两者的 2θ 处和/或对应于 $d(\text{\AA})2.399$ 、 2.001 (各自 $\pm 0.1 \text{\AA}$) 或这两者的 2θ 处显示出至少一个X射线粉末衍射峰。

[0211] 在一种实施方式中,提供包括锂和钴的结晶氧化物的成分,其中锂和钴的原子%在其最广泛的方面或优选的方面如上所定义,所述成分的结晶结构的特征在于,在其最广泛的方面或优选的方面,如上定义的局部聚集的 Co_3O_4 ,所述结晶结构的特征还在于以下参数 (a) 至 (c) 中的至少一个:

[0212] (a) 选自以下的取向: (101)、(104)、(110) 和 (012);

[0213] (b) 拉曼光谱中的在 $690\text{cm}^{-1}(\pm 5\text{cm}^{-1})$ 的波数处的谱带以及在选自 484 和 593cm^{-1} (两者 $\pm 5\text{cm}^{-1}$) 的波数处的至少一个另外的谱带;

[0214] (c) 在选自 37.4° 、 39.1° 、 45.3° 和 66.4° (各自 $\pm 0.2^\circ$) 的 2θ 处和/或对应于 $d(\text{\AA})2.399$ 、 2.301 、 2.001 或 1.406 (各自 $\pm 0.1^\circ$) 的 2θ 处的至少一个X射线粉末衍射峰。

[0215] 在一种实施方式中,提供包括锂和钴的结晶氧化物的成分,其中锂和钴的原子%在其最广泛的方面或优选的方面如上所定义,所述成分的结晶结构的特征在于,在其最广泛的方面或优选的方面,如上定义的局部聚集的 Co_3O_4 ,和选自 (101)、(104)、(110) 和 (012), 优选 (101) 或 (104) 的取向。

[0216] 在一种实施方式中,提供包括锂和钴的结晶氧化物的成分,其中锂和钴的原子%在其最广泛的方面或优选的方面如上所定义,所述成分的结晶结构的特征在于,在其最广泛的方面或优选的方面,如上定义的局部聚集的 Co_3O_4 ,和在 $690\text{cm}^{-1}(\pm 5\text{cm}^{-1})$ 的波数处的拉曼光谱中的谱带。

[0217] 在一种实施方式中,提供包括锂和钴的结晶氧化物的成分,其中锂和钴的原子%在其最广泛的方面或优选的方面如上所定义,所述成分的结晶结构的特征在于,在其最广泛的方面或优选的方面,如上定义的局部聚集的 Co_3O_4 ,和在如下处的至少一个X射线粉末衍

射峰:选自 37.4° 、 39.1° 、 45.3° 和 66.4° (各自 $\pm 0.2^\circ$) 和/或对应于间距 $d(\text{\AA})$ 2.399、2.301、2.001或1.406,优选($\pm 0.1^\circ$) 37.4° 或 45.3° ,对应于间距 $d(\text{\AA})$ 2.399或2.001。

[0218] 典型地,锂钴氧化物以膜的形式形成,尤其是以在基底上的膜的形式(如下面更详细地定义)。在一种实施方式中,结晶锂钴氧化物成分的厚度为1至 $30\mu\text{m}$ 。在一种实施方式中,结晶锂钴氧化物成分的厚度为2至 $20\mu\text{m}$ 。在一种实施方式中,结晶锂钴氧化物成分的厚度为3至 $12\mu\text{m}$ 。在一种实施方式中,结晶锂钴氧化物成分的厚度为5至 $10\mu\text{m}$ 。在一种实施方式中,结晶锂钴氧化物成分的厚度为6至 $7\mu\text{m}$ 。

[0219] 方法

[0220] 本发明还可提供制备包含 Co_3O_4 和结晶锂钴氧化物的成分、特别地但不排他地根据本发明的第一方面的成分的方法。该方法通常包括提供化合物的各组成元素的源,其中所述源包括锂源、氧源和钴源(以及任选地一种或多种如下定义的掺杂剂元素的源);并将这些沉积到基底、特别地但不排他地加热到约 50°C 至约 800°C 的基底上。来自所述源的组成元素在基底上反应以形成锂和钴的结晶氧化物(任选地掺杂有以下定义的元素的一种或多种),并且来自钴和氧的源的组成元素在基底上反应以形成 Co_3O_4 。

[0221] 典型地,该方法包括:典型地在基底上,以膜的形式形成结晶锂钴氧化物(或结晶的掺杂锂钴氧化物)。合适的基底是本领域技术人员公知的,并且包括金属(例如铂、铝、钛、铬、铁、锌、金、银、镍、钼,包括其合金,其可包括非金属例如碳,其实例包括钢例如不锈钢),金属氧化物例如氧化铝,特别是导电金属氧化物例如氧化锡),硅,二氧化硅,氧化硅(包括掺杂的氧化硅),硅铝酸盐材料,玻璃和陶瓷材料。

[0222] 与现有技术中描述的方法相反,本发明的示例的方法具有以下区别特征:改变方法的一个或多个条件,使得形成局部聚集的 Co_3O_4 (如上所定义的,在其最广泛的方面或优选的方面),从而使得能够实现具有期望的结晶结构的锂钴氧化物成分(如上所定义的,在其最广泛的方面或优选的方面)的晶体生长。

[0223] 在一种实施方式中,所述方法的特征在于,改变方法的一个或多个条件,使得局部聚集的 Co_3O_4 形成为种子层,从而使得能够实现具有期望的结晶结构和比现有技术的那些更大的粗糙度/不规则性(如上所述)的成分的晶体生长。

[0224] 所述方法通常包括提供化合物的各组成元素的源,其中所述源包括锂源、氧源和钴源、以及任选地本文中列出的掺杂剂元素的一种或多种的源。这样的元素的源的精确性质对于本发明并不重要,条件是它包含所需的元素。

[0225] 组成元素形成化合物的反应发生在基底的表面上,而不是在沉积在基底上之前发生在气相中。尽管不希望受到理论的束缚,但据信,蒸气形式的各组成元素与加热的基底的表面碰撞并且附着于其,其中然后各元素的原子在表面上可移动,因此能够彼此反应以形成氧化物化合物。

[0226] 在一种实施方式中,蒸气源包括电子束蒸发器或克努森池(K-Cell);这些非常适合于具有低分压的材料。在两种情况下,材料容纳在坩埚中并被加热以产生原子流。克努森池在坩埚周围使用一系列加热丝,而在电子束蒸发器中,加热是通过使用磁体将高能电子束引导到材料上来实现的。

[0227] 典型地,锂和钴可由克努森池源或电子枪(E枪)沉积。

[0228] 在一种实施方式中,氧源是分子氧。在一种实施方式中,氧源是原子氧(典型地但不排他地,通过氧等离子体源产生)。在一种实施方式中,氧源是臭氧源。

[0229] 氧等离子体源输送等离子体相的氧,即氧原子、自由基和离子的流。该源可为例如射频(RF)等离子体源或臭氧源。

[0230] 如果需要,可向氧流中少量添加另外的气体(典型地惰性气体,例如稀有气体,例如氦气、氖气、氩气、氪气和氙气;或氮气;优选氩气和/或氮气)。如果存在的话,一种或多种另外的气体以最高达10%、例如最高达5%、例如最高达3%、例如最高达2%、例如最高达1%的总比例存在。这典型地由残余气体分析仪(RGA)测量,并定义为相对于100摩尔%氧气的摩尔%,其通过将一种或多种另外的气体的分压除以氧气分压而得。

[0231] 除了锂源、钴源和氧源以外,还可存在形成预定成分的晶体结构的一部分的其他掺杂剂元素(如以上所定义和例示的)的源。在一种实施方式中,该方法另外包括提供一种或多种选自以下的元素的源:镁、钙、锶、钛、锆、钒、铬、锰、铁、钨、镍、锌、铜、钼、硼、铝、镓、锡、铅、铋、镧、铈、钕和钐,使得一种或多种元素形成具有所需晶体结构的结晶成分的一部分。

[0232] 作为替代,可沉积无定形膜,然后可使用本发明的方法将无定形形式退火。然而,这不是优选的,因为这样的方法没有表现出本发明的优点,例如在低基底温度下直接形成化学计量的化合物以及避免较高温度后沉积退火的要求。

[0233] 根据本发明的一种实施方式使用的一种通用方法是物理气相沉积(PVD)方法。根据该方法,通过如下由组成元素锂、钴和氧形成结晶锂钴氧化物成分:提供化合物的各组成元素的蒸气源并且将来自蒸气源的组成元素共沉积到基底、典型地加热的基底上。

[0234] 因此,在该实施方式中,提供气相沉积方法,其包括:提供化合物的各组成元素的蒸气源以输送锂流、氧流、钴流和任选地所述至少一种掺杂剂元素的流,其中所述蒸气源包括锂源、氧源和钴源和任选地至少一种选自以下的掺杂剂元素的源:镁、钙、锶、钛、锆、钒、铬、锰、铁、钨、镍、锌、铜、钼、硼、铝、镓、锡、铅、铋、镧、铈、钕和钐;将基底加热到基本上50°C和800°C之间;将来自所述源的组成元素沉积到加热的基底上,其中所述组成元素在所述基底上反应以形成锂和钴的结晶氧化物,其任选地包含一种或多种掺杂剂元素;其特征在于,在共沉积期间或之前,改变气相沉积方法的一个或多个条件,使得形成局部聚集的 Co_3O_4 ,从而使得能够实现具有所需结晶结构的成分的晶体生长。

[0235] 根据本发明的一个方面的物理气相沉积(PVD)方法典型地包括将来自蒸气源的组成元素共沉积到加热的基底上。在一种实施方式中,将基底加热到约150°C至约700°C。在一种实施方式中,将基底加热到约200°C至约700°C。在一种实施方式中,将基底加热到约300°C至约450°C。

[0236] 根据本发明的一个方面的物理气相沉积(PVD)方法典型地在 1×10^{-7} 至 1×10^{-4} 托、优选 1×10^{-6} 至 5×10^{-5} 托、更优选 5×10^{-6} 至 2×10^{-5} 托的压力下进行。

[0237] 典型地,进行该方法使得膜的沉积速率在0.1和10 μm /小时之间。在一种实施方式中,进行该方法使得沉积速率在0.2和5 μm /小时之间。在一种实施方式中,进行该方法使得沉积速率在0.3和1.6 μm /小时之间。在一种实施方式中,进行该方法使得沉积速率在0.4和0.8 μm /小时之间。

[0238] 根据本发明的这一方面,改变气相沉积方法的一个或多个条件,使得形成局部聚

集的 Co_3O_4 ,从而使得能够实现具有所需结晶结构的成分的晶体生长。在一种实施方式中,改变一个或多个条件包括以与为沉积锂和钴的结晶氧化物而输送的流量比率不同的流量比率输送钴和锂。不希望受理论的束缚,据信以与为沉积结晶锂钴氧化物而输送的流量比率不同的流量比率输送钴和锂可允许形成 Co_3O_4 (典型地作为种子层),以使得能够实现具有所需结晶结构的锂钴氧化物成分的晶体生长。

[0239] 在一种实施方式中,钴的流量在0.1和13Å/s之间。在一种实施方式中,钴的流量在0.1和7Å/s之间。在一种实施方式中,钴的流量在0.4和2Å/s之间。在一种实施方式中,钴的流量在0.5和1Å/s之间。该流量典型地在基底表面处测量。典型地,在氧的存在下测量钴的流量(使得当以这种方式进行测量时,实际测量的是钴氧化物的流量)。

[0240] 在一种实施方式中,锂的流量在0.1和26Å/s之间。在一种实施方式中,锂的流量在0.5和13Å/s之间。在一种实施方式中,锂的流量在0.7和4Å/s之间。在一种实施方式中,锂的流量在0.8和2.2Å/s之间。该流量典型地在基底表面处测量。典型地,在氧的存在下测量锂的流量(使得当以这种方式进行测量时,实际测量的是锂氧化物的流量)。

[0241] 当存在所述一种或多种掺杂剂元素时,在一种实施方式中,掺杂剂元素的流量在0.1和13Å/s之间。在一种实施方式中,掺杂剂元素的流量在0.1和7Å/s之间。在一种实施方式中,掺杂剂元素的流量在0.4和2Å/s之间。在一种实施方式中,掺杂剂元素的流量在0.5和1Å/s之间。该流量典型地在基底表面处测量。典型地,在氧的存在下测量掺杂剂元素的流量(使得当以这种方式进行测量时,实际测量的是其相应的氧化物的流量)。

[0242] 测量单独的原子流的速率(比率)并在沉积过程中进行变化的能力允许在整个膜厚度上控制成分(组成),并且可用于解决蒸气源条件的任何改变(例如源的老化或漂移(逐渐变化))以在整个膜中保持恒定的锂-钴组成或在沉积过程中产生锂钴组成上发生变化的膜。可在沉积过程中直接在源处和/或间接地(通过测量沉积过程中的氧分压)测量单独的原子流的速率。在一种实施方式中,单独的原子流的速率通过电子冲击发射光谱法(EIES)进行测量。

[0243] 根据本发明的这个方面,在沉积期间产生受控的组成变化可有效地用于在膜内产生种子层。例如,在沉积过程中在膜内包含 Co_3O_4 的种子层可通过以下实现:通过下面列出的优选方法改变单独的原子流。

[0244] 在一种实施方式中,改变一个或多个条件包括使钴流超过沉积锂和钴的结晶氧化物所需的锂流。

[0245] 在一种实施方式中,将钴流相对于沉积锂和钴的结晶氧化物所需的钴流水平增加,并且将锂流保持在沉积锂和钴的结晶氧化物所需的锂流水平。

[0246] 在一种实施方式中,将钴流保持在沉积锂和钴的结晶氧化物所需的钴流水平,并且将锂流相对于沉积锂和钴的结晶氧化物所需的锂流水平降低。

[0247] 在一种实施方式中,降低氧流。在其中将氧与惰性气体(如以上所定义和例示的)一起输送的一种实施方式中,将氧流保持在相同水平,该控制是通过氧的稀释以及因此的其分压的降低来赋予的。

[0248] 控制原子流的速率仅是可在物理气相沉积实施方式中用于控制锂钴氧化物的形

态的一种方法。可用来提供局部聚集的 Co_3O_4 (例如种子层) 的其他方法可包括通过关闭锂闸板来停止锂流, 以及改变腔室中的氧分压 (通过改变氧流速或添加另外的气体例如氩气)。

[0249] 在一种实施方式中, 气相沉积方法包括将组成元素共沉积到加热的基底上, 其包括将组成元素直接共沉积到加热的基底的表面上。在一种实施方式中, 气相沉积方法包括将组成元素共沉积到加热的基底上, 其包括将组成元素共沉积到支撑在基底上的一个或多个层上。

[0250] 根据本发明的一个实例, 气相沉积方法是在W0 2015/104539中大体描述的方法, 其根据本发明的这一个方面而变化, 以产生所需的局部聚集的 Co_3O_4 。

[0251] 在一种实施方式中, W0 2015/104539中所述的沉积是在加热至 $50-800^\circ\text{C}$ 的物理气相沉积 (PVD) 系统中进行的; 对于被沉积在裸露的基底或集流体层 (不包含热敏电池层) 上的LCO膜, 温度优选为 $300-450^\circ\text{C}$, 但是可使用最高达 800°C 的更高基底温度。

[0252] 在一种实施方式中, 该方法另外包括在沉积之后将沉积的锂钴氧化物膜进行退火。当在低于 400°C 的温度下进行沉积时, 该另外的步骤是特别有用的。典型地, 当将锂钴氧化物膜沉积到先前沉积的电池层上以形成堆叠电池时, 优选将基底的退火温度加热至 $300-450^\circ\text{C}$ 。

[0253] 通常认为, 通过如下的方法沉积结晶锂钴氧化物可允许避免形成 Co_3O_4 (如上所讨论的, 氧化钴 (Co_3O_4) 通常被认为是 LiCoO_2 成分中的杂质): 提供锂、氧和钴的单独的蒸气源 (以及任选地一种或多种掺杂剂元素的蒸气源) 并控制单独的源流以将这些共沉积到基底上, 使得它们在基底上反应以形成结晶氧化物。因此, 使用该方法有意地制备包括 Co_3O_4 和结晶锂钴氧化物的成分可被认为是有悖常理的。

[0254] 在替代方式中, 根据本发明的方法可通过溅射进行。如本领域技术人员已知的, 溅射沉积是通过溅射进行的薄膜沉积的物理气相沉积 (PVD) 方法。溅射涉及从作为所需元素的源的一个 (种) 或多个 (种) 靶材喷射材料, 并将其引导到基底上以使得能够实现所需材料的生长, 典型地作为在基底上的膜。

[0255] 因此, 在一种实施方式中, 提供制备本发明的实施方式的成分的方法, 其中该方法是溅射沉积方法, 其包括:

[0256] 提供至少一个溅射靶材, 至少一个包括锂源的溅射靶材, 至少一个包括钴源的溅射靶材, 和任选地一个或多个包括至少一种选自以下的掺杂剂元素的源的溅射靶材: 镁、钙、锶、钛、锆、钒、铬、锰、铁、钇、铜、钼、镍、锌、硼、铝、镓、锡、铅、铋、镧、铈、钕和钷, 所述溅射靶材相同或不同; 和

[0257] 溅射所述靶材以产生包括 Co_3O_4 以及锂和钴的结晶氧化物的成分, 所述结晶氧化物任选地掺杂有所述掺杂剂元素的至少一种。

[0258] 典型地, 提供所需元素的源的溅射靶材包括该元素的氧化物, 使得所述靶材既提供所述元素的源又提供至少部分的氧源。在一种实施方式中, 作为锂源的溅射靶材包括氧化锂 (Li_2O)。在一种实施方式中, 作为钴源的溅射靶材包括氧化钴 (II) (CoO)。在一种实施方式中, 作为钴源的溅射靶材是氧化钴 (III) (Co_2O_3)。在一种实施方式中, 作为钴源的溅射靶材包括 Co_3O_4 。

[0259] 在一种实施方式中, 溅射可使用单个靶材进行, 该靶材提供锂和钴两者的源, 优选地作为氧化物。在该实施方式中, 提供锂和钴两者的源的溅射靶材包括 LiCoO_2 。该靶材可任

选地具有向其添加的额外的锂(例如 Li_2O)以提供具有更大的锂比例的成分。在该实施方式中,可在成分的沉积过程中改变氧分压以实现局部聚集的 Co_3O_4 。

[0260] 在一种实施方式中,可使用一种溅射靶材和至少一种不同的溅射靶材进行溅射,所述一种溅射靶材提供锂源和部分钴源,优选地作为氧化物、更优选地 LiCoO_2 (任选地向其添加 Li_2O),所述至少一种不同的溅射靶材提供部分钴源,典型地包括 Co_3O_4 。

[0261] 当预定的成分包含一种或多种一种选自镁、钙、锶、钛、锆、钒、铬、锰、铁、钇、铜、钼、镍、锌、硼、铝、镓、锡、铅、铋、镧、铈、钕和钐的掺杂剂元素时,溅射靶材典型地包括该元素的氧化物。包含掺杂剂元素的氧化物的溅射靶材可与包含锂的氧化物和/或钴的氧化物的溅射靶材相同或不同。

[0262] 当溅射靶材不同时,可同时或顺序地溅射靶材。

[0263] 在一种实施方式中,提供制备本发明的实施方式的成分的方法,其中该方法是溅射沉积方法,其包括:

[0264] 提供包括钴氧化物的第一溅射靶材;

[0265] 提供第二溅射靶材,该第二溅射靶材包括如下的源:(a) 锂钴氧化物或(b) 包括至少一种掺杂剂元素的锂钴氧化物,所述掺杂剂元素选自镁、钙、锶、钛、锆、钒、铬、锰、铁、钇、铜、钼、镍、锌、硼、铝、镓、锡、铅、铋、镧、铈、钕和钐;

[0266] 溅射所述第一溅射靶材和所述第二溅射靶材以产生包括 Co_3O_4 以及锂和钴的结晶氧化物的成分,所述结晶氧化物任选地掺杂有所述掺杂剂元素的至少一种。

[0267] 在一种实施方式中,提供制备本发明的实施方式的成分的方法,其中该方法是溅射沉积方法,其包括:

[0268] 溅射所述第一靶材以产生 Co_3O_4 的薄膜层,随后溅射所述第二靶材以产生锂和钴的薄膜结晶氧化物,其任选地掺杂有所述掺杂剂元素的至少一种。

[0269] 在一种实施方式中,提供制备本发明的实施方式的成分的方法,其中该方法是溅射沉积方法,其包括:

[0270] 溅射所述第一靶材以产生具有顶表面和底表面的 Co_3O_4 的薄膜层;和

[0271] 在所述 Co_3O_4 的薄膜层的顶表面上溅射所述第二靶材以产生锂和钴的薄膜结晶氧化物,其任选地掺杂有所述掺杂剂元素的至少一种。

[0272] 在一种实施方式中,提供制备本发明的实施方式的成分的方法,其中该方法是溅射沉积方法,其包括:

[0273] 提供包括 Li_2O 和/或锂和钴的氧化物的第一溅射靶材和包括钴的氧化物(优选 Co_3O_4)的第二溅射靶材;和

[0274] 同时溅射所述靶材以产生包括 Co_3O_4 以及锂和钴的结晶氧化物的混合薄膜层。

[0275] 在一种实施方式中,提供制备本发明的实施方式的成分的方法,其中该方法是溅射沉积方法,其包括:

[0276] 提供包括 Li_2O 和/或锂和钴的氧化物的第一溅射靶材,以及包括钴的氧化物、优选 Co_3O_4 的第二溅射靶材;和

[0277] 溅射所述第二靶材以产生 Co_3O_4 的薄膜层,随后溅射所述第一靶材以产生所述 Co_3O_4 的薄膜层的表面的锂和钴的薄膜结晶氧化物。

[0278] 典型地,高能粒子是气体离子。在一种实施方式中,气体离子为氩离子。

[0279] 溅射沉积的类型的实例包括RF溅射、DC溅射、脉冲DC溅射、离子束溅射、反应性溅射、高靶材利用溅射 (HiTUS)、高功率脉冲磁控溅射 (HiPiMS) 和气流溅射。

[0280] 根据本发明的该示例的溅射方法典型地在 1×10^{-4} 至 1×10^{-2} 托、优选 5×10^{-4} 至 5×10^{-2} 托、并且更优选 1×10^{-3} 至 2×10^{-3} 托的压力下进行。

[0281] 在替代方案中,根据本发明的方法可通过化学气相沉积进行。如本领域技术人员所已知的,化学气相沉积包括提供期望物质的各组成元素的蒸气源,其中所述源包括一种或多种含有所需元素的前体化合物,并且典型地通过喷雾(喷涂)将汽化的元素沉积到加热的基底上。来自源的组成元素在基底上反应以形成期望的材料。

[0282] 因此,另外提供制备结晶锂钴氧化物成分(特别地但不排他地,本发明的实施方式(的成分)的方法,其中该方法是气相沉积方法,其包括:

[0283] 提供化合物的各组成元素的源,其中所述源包括一种或多种前体化合物:至少一种含锂的前体化合物、至少一种含钴的前体化合物和至少一种含氧的前体化合物;

[0284] 将基底加热到约200°C和约1000°C之间;

[0285] 将所述前体化合物喷涂到加热的基底上;

[0286] 其中来自所述源的组成元素在基底上反应以形成锂和钴的结晶氧化物;

[0287] 其特征在于,改变该方法的一个或多个条件,使得形成局部聚集的 Co_3O_4 ,从而使得能够实现具有所需结晶结构的成分的晶体生长。

[0288] 在一种实施方式中,将基底加热到250°C和950°C之间。在一种实施方式中,将基底加热到300°C和600°C之间。

[0289] 根据本发明的该示例的CVD方法典型地在0.1至500托、优选1至100托的压力下进行。

[0290] 在一种实施方法中,在喷涂到加热的基底上之前,将前体化合物混合以形成溶胶。

[0291] 对前体化合物没有特别限制,只要至少一种前体化合物包含锂并且至少一种前体化合物包含钴即可。在一种实施方式中,包含锂的前体化合物包括锂盐和/或包含钴的前体化合物包括钴盐。

[0292] 电极

[0293] 本发明的实施方式的结晶锂钴氧化物成分特别可用于电极的形成,所述电极典型地用于诸如电化学单元电池和燃料单元电池的单元电池中。

[0294] 因此,根据另一方面,本发明还提供电极,该电极包括本发明的实施方式的结晶锂钴氧化物成分(如上所定义的,在其最广泛的方面或优选的方面)。

[0295] 典型地,在本发明的实施方式的电极中,将结晶锂钴氧化物成分支撑在载体(支撑物)上。在一种实施方式中,结晶锂钴氧化物成分在载体上形成层。

[0296] 典型地,载体是集流材料被支撑在其上的基底。在一种实施方式中,集流材料是金属或导电金属氧化物。在一种实施方式中,集流材料选自:铂、铝、钛、铬、铁、锌、金、银、镍、钼、氧化锡、氧化铟锡和不锈钢。

[0297] 典型地,基底是惰性基底。在一种实施方式中,基底选自:硅、氧化硅、氧化铝、铝硅酸盐材料、掺杂的氧化硅、玻璃、金属和陶瓷材料。

[0298] 在一种实施方式中,基底是硅基底。在一种实施方式中,硅基底被一个或多个钝化层覆盖。在一种实施方式中,至少一个钝化层包括二氧化硅。在一种实施方式中,至少一个

另外的钝化层包括氮化硅。

[0299] 在一种实施方式中,在集流体和基底之间存在粘附层。在一种实施方式中,粘附层选自金属和金属氧化物。在一种实施方式中,粘附层选自:氧化钛、钛、锆和铬。

[0300] 电化学单元电池

[0301] 本发明的实施方式的结晶锂钴氧化物成分可有效地用于单元电池、特别是电化学单元电池中。

[0302] 因此,根据本发明的另一方面,提供电化学单元电池,其包括:电解质;负极;和正极;其中负极和/或正极包括根据本发明的电极。

[0303] 已经发现,本发明的实施方式的锂钴氧化物成分特别适合在这样的单元电池的正极处使用。

[0304] 因此,本发明还提供如上所定义的电化学单元电池,其中正极包括根据本发明的电极。

[0305] 该单元电池可为固态单元电池(也称为固态电池)。

[0306] 典型地,该单元电池是锂离子电池。如上所定义,在锂离子电池中,锂离子(Li^+)在放电期间从负极向正极移动,并在充电时移动回来。因此,本发明还提供如上所定义的锂离子电池,其中正极包括根据本发明的电极。

[0307] 所述电解质可为电化学单元电池中典型使用的任何电解质。但是,特别优选地,所述电解质是固体电解质。本发明的实施方式的锂钴氧化物成分在使用固体电解质的电池中的应用赋予了改善的性能(特别是循环寿命、容量、对下层的附着性和应力的控制),这是本领域先前没有公开的。

[0308] 固态电解质的实例包括以下:

[0309] • 锂磷氧氮化物(LiPON)

[0310] • 硼硅酸锂(如W02017/216532、W02015/104540和W02015/104538中所述)

[0311] • 基于硫化物的玻璃质和玻璃-陶瓷电解质,例如LPS($x\text{Li}_2\text{S}-y\text{P}_2\text{S}_5$)、 $\text{Li}_2\text{-SiS}_2$

[0312] • 石榴石型固体电解质例如 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ 或LLZO($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$)

[0313] • 硫银锗矿型例如 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (其中X为卤素,例如Cl、Br、I)

[0314] • 基于氧化物的钙钛矿型固体电解质例如LLTO($\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$)

[0315] • LISICON型例如 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、NASICON型例如 $\text{Li}_{1.4}[\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3]$ 、LATP($\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$)

[0316] • 固体聚合物电解质例如聚环氧乙烷(PEO)

[0317] 在一种实施方式中,所述电解质包括锂磷氧氮化物(LiPON)。

[0318] 还提供制造固态单元电池的方法,该方法包括使用根据本发明的方法作为根据本发明的实施方式的结晶锂钴氧化物成分的层沉积单元电池的电极。

[0319] 在沉积锂钴氧化物成分之后,使用诸如物理气相沉积或溅射的气相沉积技术来沉积固态电池的另外的层,以产生多层结构。先前在W02015/104538中已经描述了仅通过PVD产生固态电池。

[0320] 固态电池的优选的层及其制造方法如下所示。然而,如本领域技术人员已知的,固态电池的层和制造方法不限于下面列出的那些。

[0321]	层	示例沉积技术
	TiO ₂ 种子层	溅射
	Pt 集流体	溅射
	LiCoO ₂	如本文中所述 例如 PVD、溅射、CVD
	固体电解质(选自以上所列的那些 (例如 LiPON 或 LiBSiO))	溅射或 PVD
	Si	PVD 或溅射
	Pt 集流体	溅射
	介电封装层	溅射

[0322] 在一种实施方式中,该电化学单元电池是燃料单元电池。如本领域技术人员已知的,燃料单元电池是如下的电化学单元电池,其通过燃料(典型地氢或简单的有机化合物,例如甲醇或甲酸)与氧或其他氧化剂的电化学反应将来自燃料的化学能转化为电。燃料单元电池与蓄电池的区别在于需要连续的燃料和氧气(通常来自空气)的源来维持化学反应,而在蓄电池中,化学能来自已经存在于蓄电池中的化学品。只要供应燃料和氧气,燃料单元电池就可连续产生电。

[0323] 因此,在本发明的另一方面中,提供燃料单元电池,其包括:

[0324] 负极;正极;和电解质;其中负极和/或正极包括本发明的实施方式的结晶氧化物材料。

[0325] 燃料单元电池典型地还包括燃料供应或连接到燃料供应。在一种实施方式中,燃料是氢。在一种实施方式中,燃料是有机化合物,其典型的实例包括甲烷、甲醇、乙醇、甲酸和乙酸。

[0326] 燃料单元电池典型地还包括氧化剂供应或连接到氧化剂供应。在一种实施方式中,氧化剂是分子氧。在一种实施方式中,氧化剂是其实例为本领域技术人员已知的氧化剂。

[0327] 还提供电子设备,其包括根据本发明的电化学单元电池(特别是锂离子电池)。这样的电子设备的实例是本领域技术人员公知的,并且包括手持电子设备,例如移动电话。

[0328] 实施例

[0329] 图1示出了适于实施本发明的方法的物理气相沉积实施方式的示例设备10的示意图。沉积在真空系统12内进行,该真空系统可为超高真空系统。将期望材料(取决于沉积材料的预定目的)的基底14安装在真空系统12内,并使用加热器16将其加热至高于室温。也在真空系统内的是多个蒸气源,期望的薄膜化合物中的组成元素各自一个源。第一蒸气源18包括原子氧的源,例如氧等离子体源。第二蒸气源20包括锂蒸气的源。第三蒸气源22包括钴蒸气的源。

[0330] 在沉积过程期间,受控的各组成元素的流从其各自的蒸气源释放到加热的基底14上,随之将各种元素共沉积。所述元素在基底14上反应以形成结晶锂钴氧化物的薄膜层29。

[0331] 所描述的物理沉积方法的显著优点是,直接由元素沉积化合物的组分允许经由组成元素的沉积速率直接控制化合物的组成和结构。各元素的流可通过其各自的蒸气源的适

当操作来独立地控制,使得如果需要,可根据精确的要求调整沉积的化合物的化学组成。

[0332] 在沉积期间,监测锂和钴的流的速率,并且如果需要,对相应的蒸气源进行适当的调节。可例如使用石英晶体微量天平 (QCM) 或电子冲击发射光谱法 (EIES) 来测量锂流和钴流两者的沉积速率。钴流还可通过使用残余气体分析仪 (RGA) 或电离压力计 (ion gauge) 监测沉积室内的氧压力的稳定性来间接监测;钴流对氧的反应性意味着当钴流变化时,观察到氧压力的逆向 (相反) 变化。可使用残余气体分析仪 (RGA) 监测真空系统中存在的气体,即氧气、氮气、氩气、二氧化碳 (痕量) 和一氧化碳 (痕量),并使用电离压力计测量总压力。

[0333] 可通过改变进入腔室的气体流量而进行对引入系统中的气体的压力的改变。除此之外,可在沉积过程中例如通过椭圆偏振法和其他光学技术来监测膜的生长。

[0334] 制备具有非恒定组成/包含种子层的膜可为有利的,因为它可允许控制膜的结构和形态,例如通过引入可充当用于晶体生长的成核位点的缺陷。以这种方式控制膜的组成还可影响膜的性质,例如对周围层的附着性,并有助于平衡膜内的应力。这样的对膜组成的精确控制以及在沉积过程中进行调节的能力,从而控制最终的膜的性质,赋予了本发明的方法相对于其他技术例如脉冲激光沉积 (PLD) (该技术可能遭受诸如锂的较轻元素的优先损失,使得对最终的膜中的组成的控制更困难) 的优点。

[0335] 根据该方法,可沉积厚度为1-30 μm 的 LiCoO_2 膜以用于固态电池中。在沉积用于固态电池中的 LiCoO_2 之前,使用相同的方法沉积较薄的 (<1 μm (典型地 ~ 250nm)) 测试 LiCoO_2 层,通过拉曼光谱法和激光烧蚀电感耦合等离子体质谱法 (LA-ICP-MS) 分析这些测试层的结构和组成。

[0336] 当获得合适的测试样品时,在更长的沉积过程中重复所述条件,以获得用于固态电池中的较厚的 LiCoO_2 膜。

[0337] 由于提供拉曼指纹的不同的晶体结构,拉曼光谱法是一种用于 LiCoO_2 的微结构分析的强大技术。应预期,对于R-3m (高温) 相 (HT-LCO) 观察到两个拉曼谱带,以及对于低温 (Fd3m) (LT-LCO) 观察到四个拉曼谱带。另外,拉曼光谱法能够检测到次级产物 Co_3O_4 ,即使是在痕量/杂质水平下,这是由于该氧化物的强散射强度。拉曼光谱法是用于研究这些材料的特别有效的方法。

[0338] 这些实施例中使用的拉曼光谱仪是Horiba XploRA Plus,其配备有532nm (绿色) 激光以及10X、50X和100X显微镜物镜。对于532nm激光与0.90NA/100X物镜,这将预示361nm的空间分辨率。然而,在拉曼显微法过程中发生的光学过程比对于标准光显微法的复杂得多。许多因素可降低该分辨率。因此,典型的拉曼空间分辨率通常被引述为1 μm (尽管在理想条件下这可提高)。

[0339] 按照表1中所示的采集参数进行拉曼光谱法测量。自上而下的测量使用物镜50X、狭缝50、孔100、过滤器2%。横截面测量使用与上面相同的设置,然而使用物镜100X并且累积量为2,使用具有间距1 μm 的线,点的数量覆盖整个样本。

[0340] 表1

[0341]	材料	采集范围/ cm^{-1}	光栅	采集时间/s	累积量
	锂钴氧化物	300至1200	2400T	30	4

[0342] 激光烧蚀电感耦合等离子体质谱法 (LA-ICP-MS) 用于确定存在于膜中的锂-钴比率。在优选的方面,可形成这样的锂钴氧化物膜,该锂钴氧化物膜在组成上略微为缺乏锂

的,例如锂:钴比率为47.5-49.1%的锂和52.5-50.9%的钴(表示为不包括氧的总金属原子的百分比)。

[0343] 然而,制得的膜的性质和性能变化,这表明尽管组成在影响这些性质中发挥作用,但其不是唯一重要的因素。图2显示许多这些膜的循环寿命,并且显示:在47.5-49.1原子% Li的Li:Co组成范围内,对于具有相同Li:Co组成的不同膜,可(在相同的循环条件下)实现高循环寿命和低循环寿命两者。对于利用数(按面积和厚度标准化的容量)也是如此,图3显示令人感兴趣的组成范围内的利用数的宽分布。

[0344] 沉积的 LiCoO_2 膜的结晶性质通过拉曼光谱法和X射线衍射两者证明。拉曼光谱法显示,沉积的膜具有HT- LiCoO_2 相(R-3m)(图4),由于允许使用比WO 2015/104539中典型描述的基底温度更低的基底温度来沉积结晶含锂材料的该合成方法的性质,该高温相是在400°C的相对低的基底温度下获得的。六方R-3m相由有序的层状结构体组成,该层状结构体由与锂层交替的钴层组成(例如,如Porthault等人,Vibrational Spec 62(2012)152-158中所述)。

[0345] 沉积的膜的X射线衍射(XRD)图案(图5)显示,膜主要为(001)取向,其中在18.9°处的(003)峰为最强峰,另外,对于一些实施例观察到在37.4°(101)、38.4°(006)、39.1°(012)和45.3°(104)处的峰,表明存在具有其他取向的微晶。已经对这些膜进行了横截面拉曼光谱法以证实由沉积过程中的小变化产生的膜的变化:这些变化可与膜的形态有关。

[0346] 图6示出了(未根据本发明制备的)膜的实施例(膜4),其中沉积条件在整个沉积时间内均保持恒定:可看到拉曼光谱在整个膜中是恒定的,这表明对于整个膜厚度,存在相同的相和组成。

[0347] 制得的膜是光滑且平坦的,仅包含小的微晶(图7),并且X射线衍射(XRD)显示,该膜优先在(003)方向上取向,其中仅观察到对应于(003)和(006)取向的在18.9和38.4°处的峰(图5)。 LiCoO_2 的(001)取向具有平行于基底表面形成的R-3m结构的层。平行于基底的二维锂扩散平面使该取向对于锂的电化学嵌入而言是非理想的,因为锂需要行进长的路径,因此限制了锂嵌入可发生的速率,并且也已经显示出产率低于理论容量(Bouwman等人, Solid-state Ionics 152(2002)181-188)。实际上,被观察到强烈地(003)取向的膜4(不是根据本发明),当在与对于讨论的其他膜的相同的循环条件下在25°C下循环时,到第五次放电循环时仅提供其理论容量($13\mu\text{Ah cm}^{-1}-2\mu\text{m}^{-1}$)的20%。

[0348] 这些膜的紧密堆积的致密的形态由垂直于基底表面排列的具有100-300(± 50)nm的宽度和0.1-7 μm 的长度的窄的柱状微晶组成(直至整个膜厚度(6700nm)),并且本质上是均匀的,为膜产生光滑的表面,当从上方观察时,顶表面的SEM图像仅显示尺寸小于350nm的小微晶(图7)。在一些情况下,这些膜已显示为易于破裂的,这可对固态电池不利。

[0349] 图8示出了根据本发明的实施方式的膜的三个实施例,其中沉积条件在膜沉积期间改变。沉积以如下开始:被平衡(调配)以产生仅具有与R-3m LiCoO_2 相有关的两个拉曼谱带的膜的Co和Li流。在沉积过程中,Li流量相对于Co流量变化以略微增加膜中的Co量:这在拉曼光谱中通过如下看出:出现在 690cm^{-1} 处的额外的谱带,其已知与氧化钴相 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{A}_{1g}$ 模式有关。该变化的时机和幅度可影响最终的膜的形态,并且允许调整形态。添加到膜的额外的钴的量是小的,其中整个LCO膜的平均组成保持在47-49.5%锂的区域。

[0350] 如可从图8看出的,在膜沉积期间沉积条件方面的小的变化导致沉积的膜的形态

上的偏差。例如,在膜内观察到在长度上范围为0.4到2 μm 的尺寸(典型地 $>0.3\mu\text{m}$)的较大的板状微晶:这些微晶覆盖膜的表面积的超过4%,但当从上方观察时可覆盖表面积的多达80%(表2),其中膜的其余部分由上述的小微晶(典型地 $<0.3\mu\text{m}$)组成。

[0351] 表2提供本文中描述的并且图12中示出的 LiCoO_2 膜中的微晶尺寸的比较(膜1至3是根据本发明的实施方式的)膜4不是根据本发明的)。在膜4中通常不会观察到微晶,因为它非常光滑。注意,膜3的样品在其上具有许多大的颗粒,使得难以计算平均粗糙度。

[0352] 表2

膜	1	2	3	4
大微晶尺寸/ μm	0.7-2.0	0.5-1.0	0.4-0.9	-
较大微晶的平均面积/ μm^2	1.2	0.8	0.3	-
被较大微晶覆盖的表面积/%	79	22	5	0
平均表面粗糙度(R_a)/nm	110	59	见上	4

[0354] 这些膜的XRD图案显示,由于出现(101)和(104)取向,膜变得不那么在具有在 37.4° 和 45.3° 处的峰的(003)取向上优先取向,这些峰的强度随着膜具有更高的较大微晶的表面积而变得更大(图5)。观察到的形态上的变化被认为是因为作为次要(少数)物种的 Co_3O_4 的添加充当了种子层,该种子层用于接种生长具有与膜的本体的取向(003)不同的取向((101)和(104))的微晶。

[0355] 添加具有不同取向的微晶将产生这样的通过膜的Li扩散路径,其不是平行于基底排布的,这对于在锂离子电池中的使用是有利的,因为这将产生具有改善的容量(利用数)和更好的倍率性能的材料。而且,制造不那么均匀的膜将减少膜应力并增加膜的附着性能。

[0356] 膜的横截面图像显示,在基底附近,膜由密集堆积的具有100-300(± 50)nm的宽度的微晶组成,所述微晶垂直于基底的表面排列,具有与膜4中观察到的相同的结构(如上所述)。一旦改变膜沉积条件以提供可充当种子层的次要物种 Co_3O_4 ,结构就偏离规则的小微晶结构,而尺寸范围为300-2500nm的较大的不那么规则的晶体生长(图9)。图9示出了膜1的横截面图像,并显示一旦膜达到3000nm的厚度,膜内部的形态就变化,该变化对应于在拉曼横截面中看到的变化的变化,并且可与其中Co流与Li流的比率改变的沉积条件上的变化有关。

[0357] 图10中所示的另一个实施例(根据本发明的实施方式)显示膜5;膜5在膜的中央生长有富Co区域,如已知与 Co_3O_4 有关的在 690cm^{-1} 处的峰所示,尽管富Co区域相对于整个膜厚度来说是小的,但SEM图像显示膜形态由覆盖绝大多数膜表面的大的微晶组成,因此表明 Co_3O_4 已充当种子层,之后沉积锂钴氧化物,形成大的板状微晶。该膜含有47原子%锂(表示为结晶氧化物中不包括氧的总原子的比例)。

[0358] 上述实施例显示在锂钴氧化物的沉积期间改变Co和Li相对于彼此的比率如何可用于控制膜的形态,以及仅需要次要物种例如 Co_3O_4 充当种子层。仅需要少量的 Co_3O_4 ,因为 Co_3O_4 不是正极材料,因此它的存在将降低锂钴氧化物膜的容量。

[0359] 可用于产生类似效果的其他方法包括在锂钴氧化物沉积开始时沉积种子层,其包括:在沉积过程中短暂地停止Li流以产生 Co_3O_4 的薄层,而不是具有作为次要物种散布在锂钴氧化物膜内的 Co_3O_4 (膜5的更极端形式);短暂地或在最高达几天的时间中断锂钴氧化物沉积,在沉积过程中改变基底温度;在沉积开始时或在沉积过程中使用额外的元素以产生种子层。

[0360] 当使用液体电解质进行测量时,已显示现有技术的脉冲激光沉积(PLD)膜中的类似的不规则性提高锂嵌入速率和膜的容量(Bouwman等人,Solid-state Ionics 152(2002) 181-188)。然而,当使用液体电解质时,对于具有较高表面积 of 膜的较高的嵌入速率和容量常常归因于较粗糙的表面,其意味着较大的表面积与液体电解质接触,这有利于Li嵌入和脱嵌(Jung等人,Thin Solid Films 546(2013) 414-417)。

[0361] 由于本文中所述的测量是对不包含液体电解质的固态单元电池进行的,因此当使用不 以与液体电解质相同的方式润湿电极表面的固体电解质时,无法推测出相同的趋势。液体电解质可进入微晶之间的空隙,并因此可充分利用电极通过具有较粗糙的电极表面而产生的增加的表面积。然而,固体电解质是作为膜沉积在电极之上的,因此可预期,对于固态单元电池,较光滑的膜将是优选的(如WO 2015/104538中所述)。因此,尽管LiCoO₂的形态允许更容易的Li嵌入和增加的LiCoO₂的容量,但这不会自动导致固态单元电池中的增加的容量。此外,先前认为不规则的LiCoO₂膜由于其不均匀性而不适合用于研究(上文的Bouwman等人(2002))。

[0362] 在这里,在由如下组成的固态单元电池中测试LiCoO₂膜:如图中所示以Pt/LiCoO₂/LiPON/Si/Pt形式布置的铂集流体、LiCoO₂正极、LiPON电解质和Si负极,以及未在图中示出的封装件(图11)。

[0363] 显示,与仅存在小的微晶(<0.3 μm)相比,LiCoO₂膜中的较大微晶(>0.3 μm)的存在改善固态单元电池中的利用数(容量),然而,令人惊讶地,在所研究的范围内微晶的尺寸或表面覆盖率的进一步增加对所达到的利用数(率)没有显著影响。

[0364] 据报道,与使用液体电解质测试的LiCoO₂相比,当固体电解质覆盖LiCoO₂的表面时,伴随循环的容量衰减较少:不希望被理论所束缚,这被认为与液体电解质的劣化(降解)有关(Tintignac等人,Electrochimica Acta 60(2012) 121-129)。

[0365] 令人惊讶地,与仅具有小的均匀微晶的不是根据本发明的膜(膜4)相比,具有不规则的微晶的根据本发明实施方式的膜(膜1-3)显示出大大提高的循环寿命。如表2和表3中所示,即使对于仅包含少量(表面积的4.5%)的较大微晶(0.4-0.9 μm)的膜也证实了该效果。

[0366] 表3显示了对于包含具有所呈现形态的LiCoO₂膜的固态单元电池,当在25 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下以100%的放电深度循环时达到第5次循环放电容量的80%的循环次数。

[0367] 表3

[0368]

膜	1	2	3	4
达到80%放电容量的循环次数	750	650	820	190
利用数/ $\mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	33.3	36.4	35.1	13.2

[0369] 实际上,测量出表3中的循环至820和190次循环的膜具有相同的Li:Co组成(48.25原子%Li),然而它们呈现出不同的膜形态,这证实了所需形态的重要性。

[0370] LiCoO₂的形态对循环寿命的影响未被广泛报道。在文献中已报道,与具有其他(101)或(104)取向的膜相比,尽管(003)取向的LiCoO₂薄膜产生较低的容量,但它们也显示出更稳定的循环与更少的容量衰减(Kim等人,J.Electrochem.Soc.151(2004) A1062/Jung等人,Thin Solid Films 546(2013) 414-417)。因此,与本发明所显示的相反,原本预期具有较大程度的(003)取向的具有较小微晶的较光滑膜将具有较长的循环寿命。

[0371] 另外的表面粗糙度测量

[0372] 对根据本发明的实施方式的膜(实施例A-D)以及对比例E(不是根据本发明的)进行了另外的表面粗糙度测量。这些测量是根据均方根表面粗糙度(即,与表面均线的轮廓高度偏差的均方根平均值)给出的。结果列于表4中。

[0373] 表4

[0374]

	均方根表面粗糙度 (R_q) /nm
实施例A	84
实施例B	147
实施例C	184
实施例D	83
对比例E	6

[0375] 以上说明书中提及的所有出版物均通过引用并入本文。在不脱离本发明的范围和精神的情况下,本发明所描述的方法和系统的各种修改和变化对本领域技术人员将是明晰的。尽管已经结合特定的优选实施方式描述了本发明,但是应当理解,所要求保护的发明不应不适当地限于这些特定的实施方式。实际上,对于化学和材料科学或相关领域的技术人员显而易见的所描述的用于实施本发明的模式的各种改变均意图在所附权利要求的范围内。

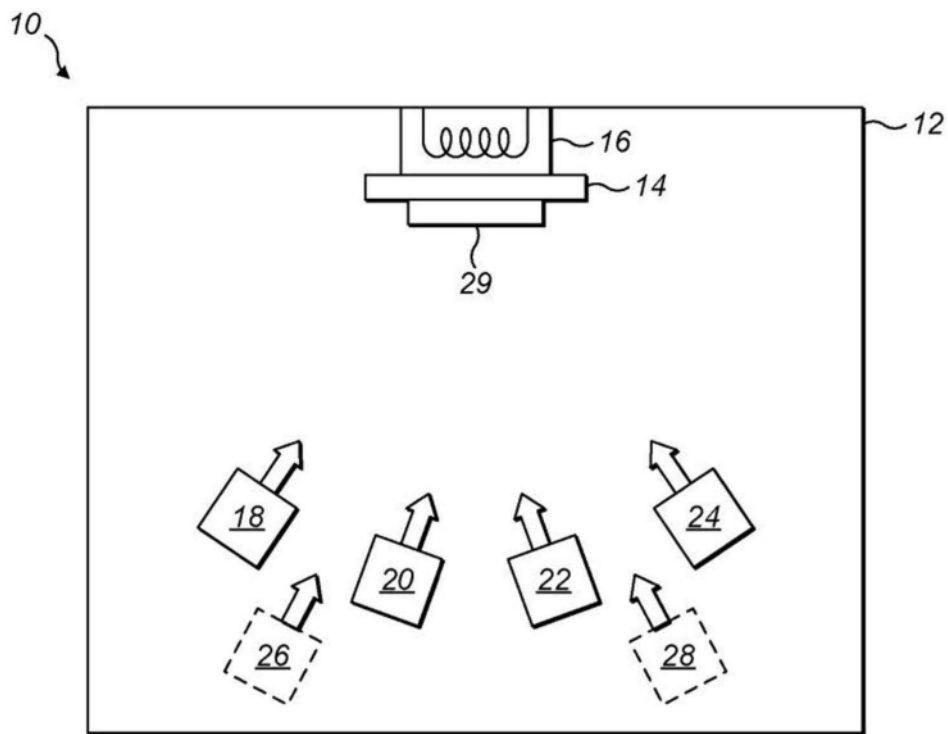


图1

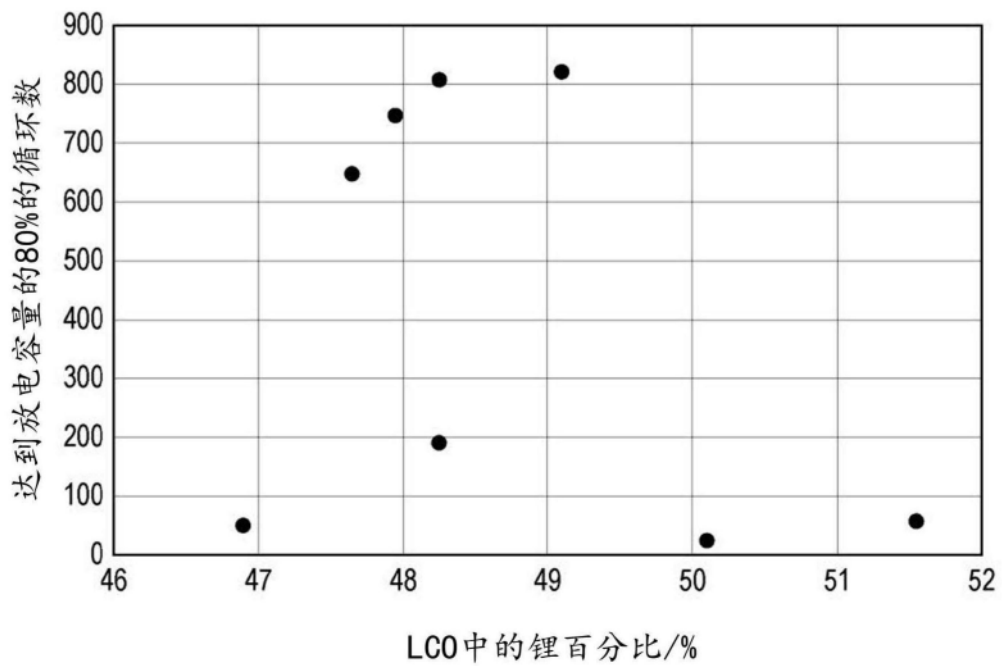


图2

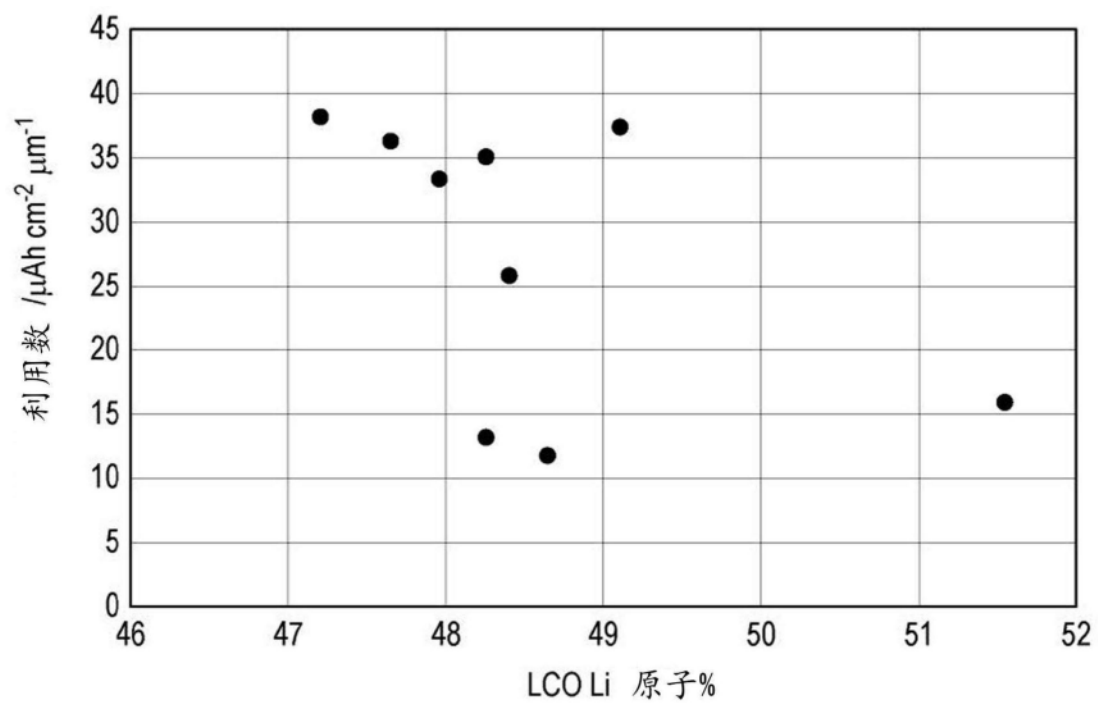


图3

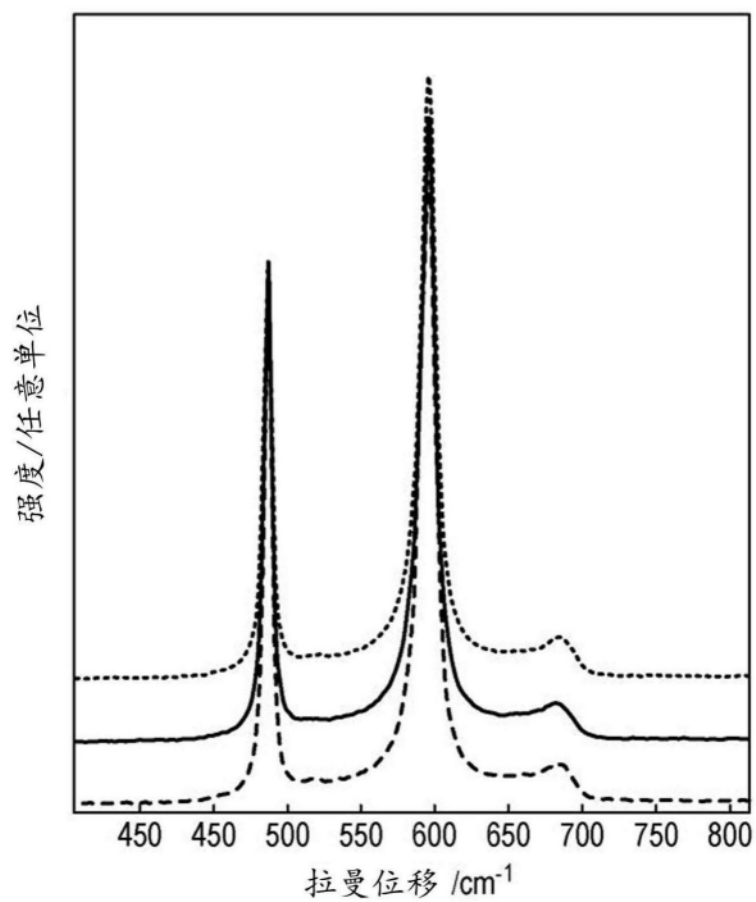


图4

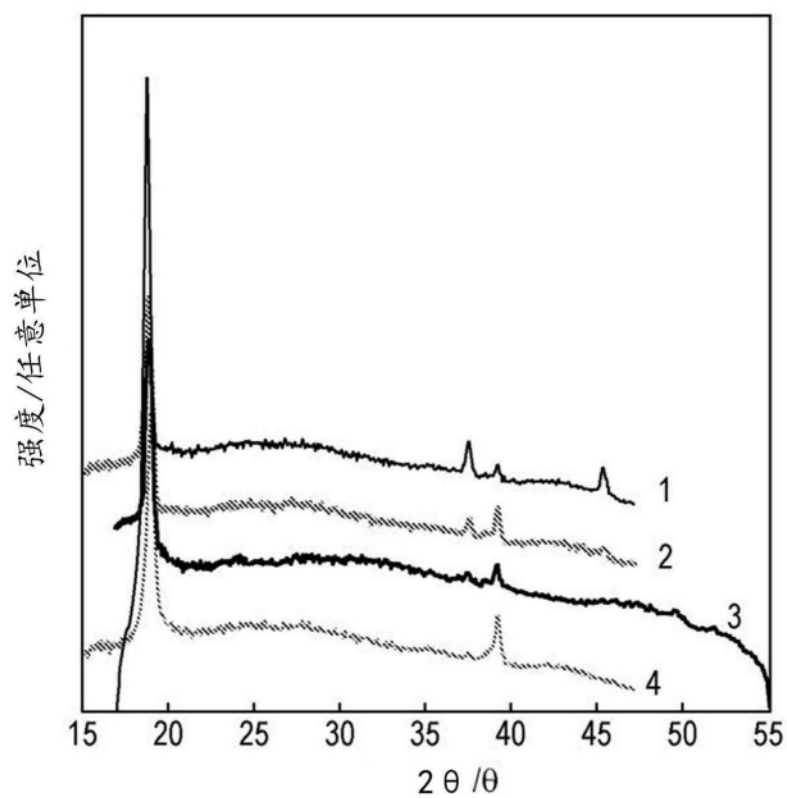


图5

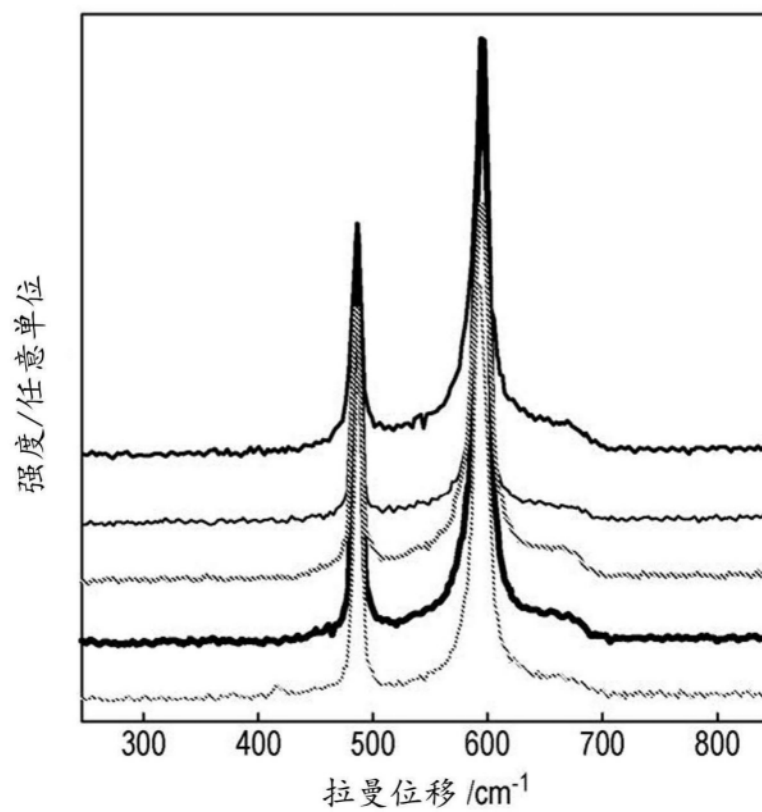


图6

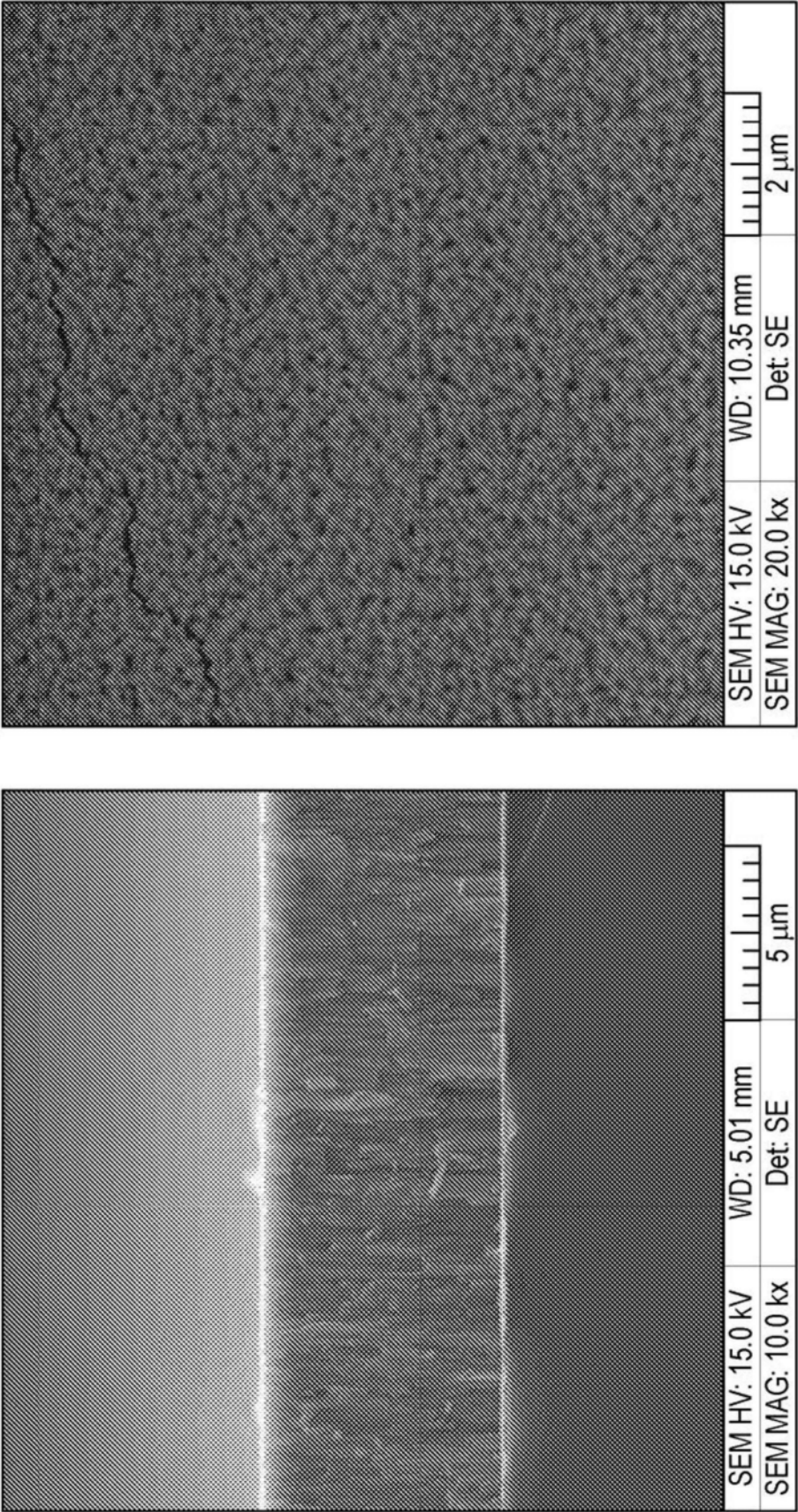


图7

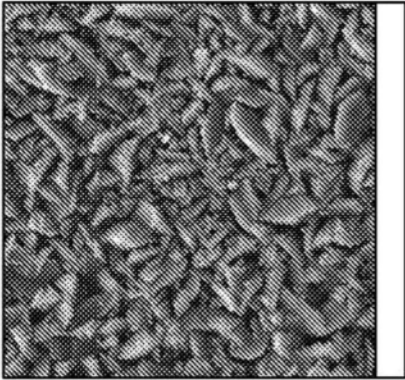
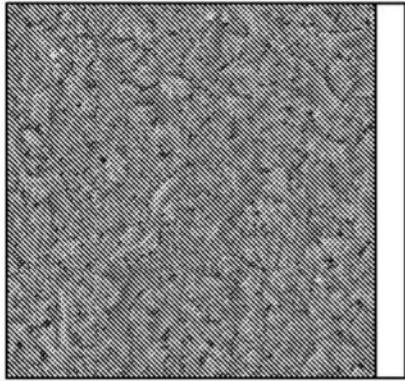
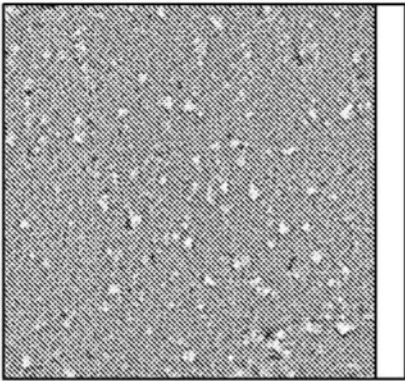
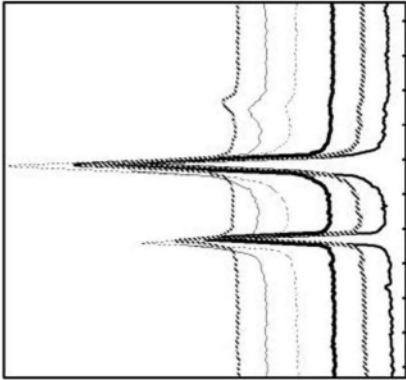
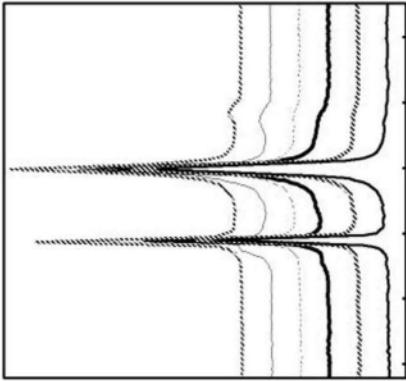
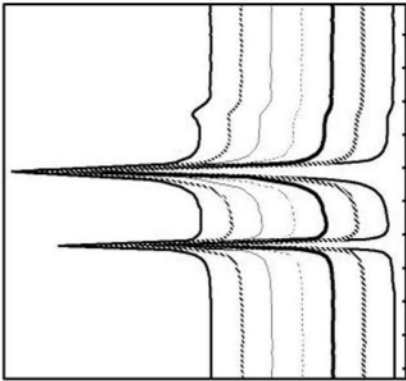
膜	1	2	3
SEM顶视图			
			
拉曼横截面			
膜中的Li相对于Co的平均百分比/%	48.0	47.6	48.2

图8

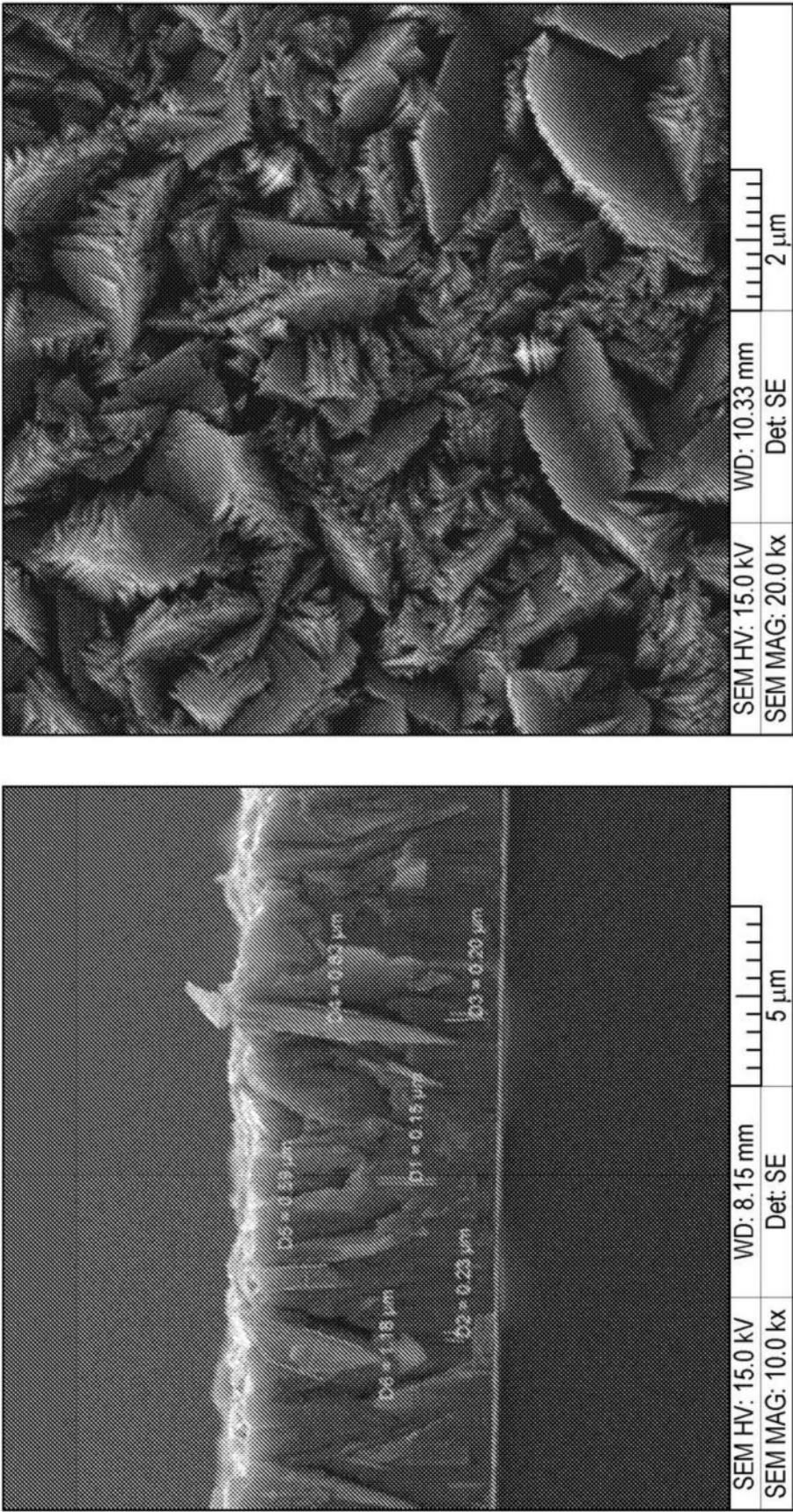


图9

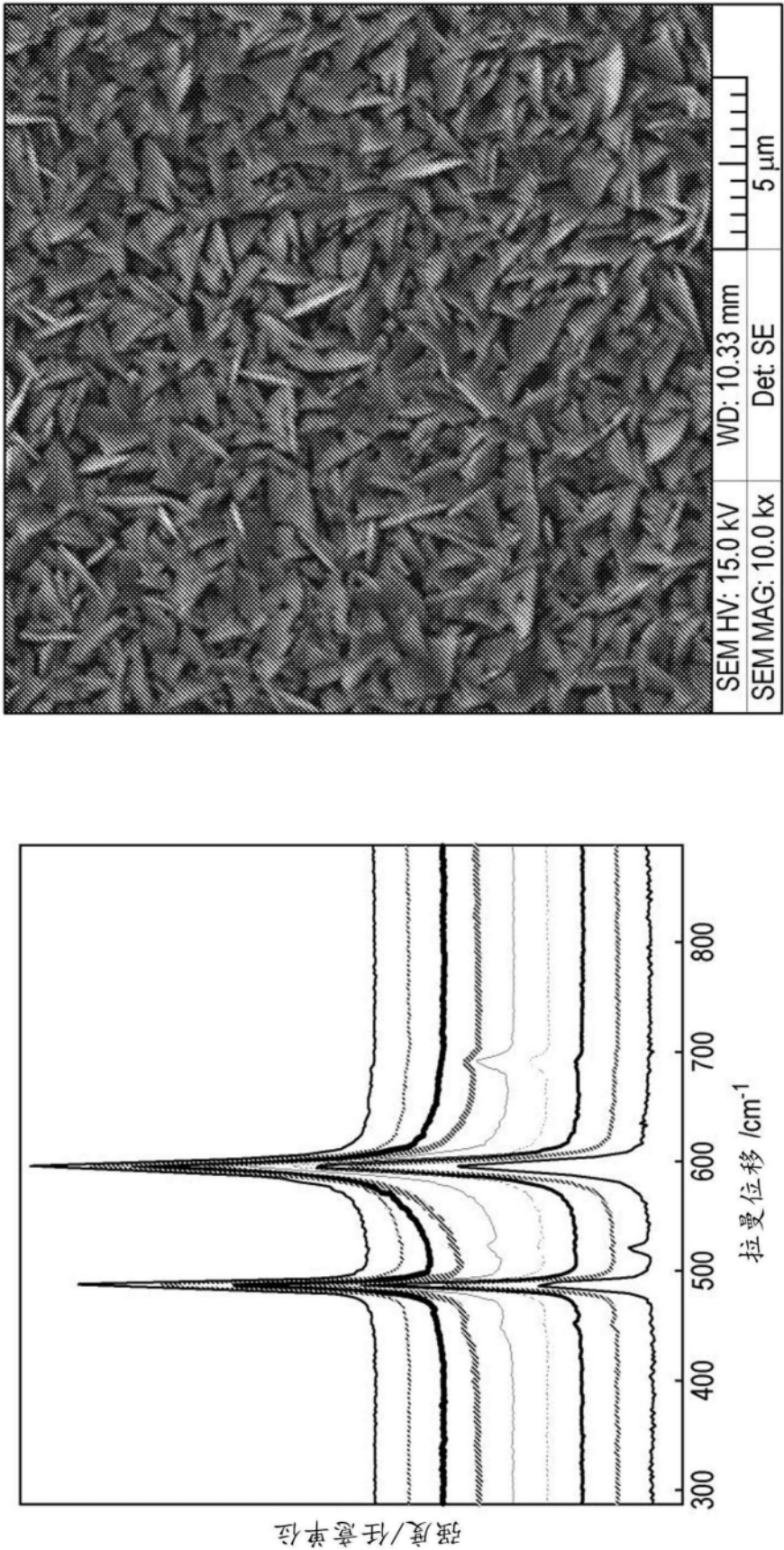


图10

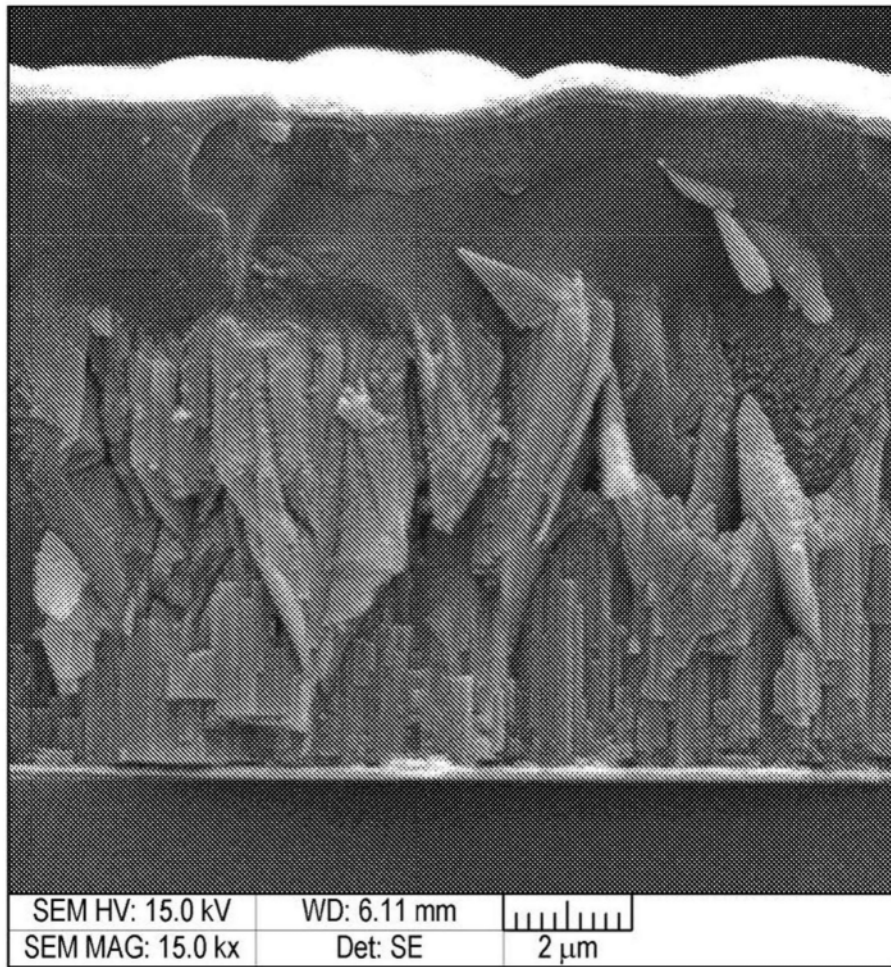


图11

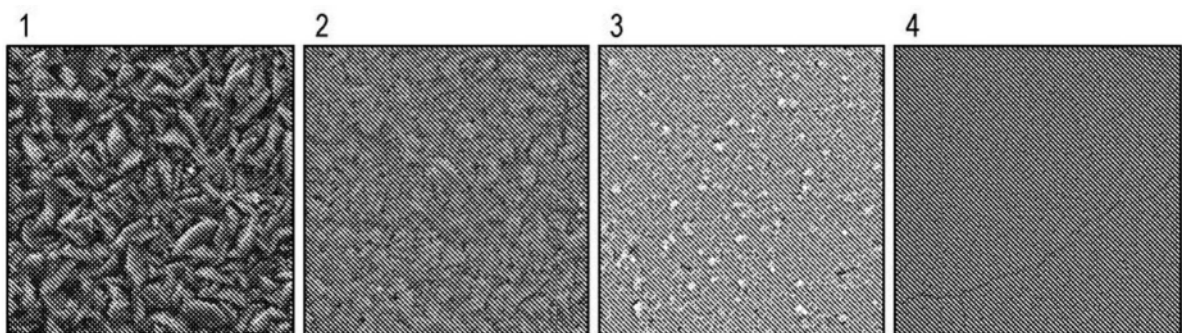


图12