



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106115745 B

(45)授权公告日 2018.01.12

(21)申请号 201610515544.0

(22)申请日 2012.07.27

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106115745 A

(43)申请公布日 2016.11.16

(30)优先权数据
61/575,115 2011.08.16 US

(62)分案原申请数据
201280035825.6 2012.07.27

(73)专利权人 蒂艾克思股份有限公司
地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 D·欧弗 A·W·普尔伦
S·斯瑞拉姆路

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 过晓东

(51)Int.Cl.
C01D 15/02(2006.01)
C01G 51/00(2006.01)
C01G 53/00(2006.01)
H01M 4/36(2006.01)
H01M 4/505(2010.01)
H01M 4/525(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)

审查员 勾雪

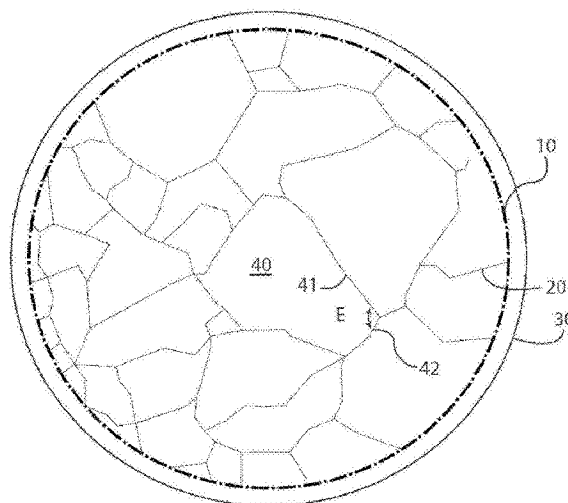
权利要求书2页 说明书14页 附图8页

(54)发明名称

多晶金属氧化物、其制备方法以及包括该多晶金属氧化物的制品

(57)摘要

一种颗粒,包括:多个晶粒,所述晶粒包括一种第一组合物,所述第一组合物具有层状 α - NaFeO_2 型结构并且包括每摩尔第一组合物大约0.1至大约1.3摩尔剂量的锂、每摩尔第一组合物大约0.1至大约0.79摩尔剂量的镍、每摩尔第一组合物大约0至大约0.5摩尔剂量的钴、和每摩尔第一组合物大约1.7至大约2.3摩尔剂量的氧;以及晶界,所述晶界在多个晶粒的相邻晶粒之间,并且包括一种第二组合物,所述第二组合物具有层状 α - NaFeO_2 型结构、立方结构、或其组合,其中晶界中钴的浓度大于晶粒中钴的浓度。



1. 一种颗粒,包括:

多个晶粒,所述晶粒包括一种第一组合物,所述第一组合物具有层状 α - NaFeO_2 型结构并且包括锂、镍、钴和氧;

晶界,所述晶界在多个晶粒的相邻晶粒之间,并且包括一种第二组合物,所述第二组合物具有层状 α - NaFeO_2 型结构、立方结构、或其组合,

其中晶界中钴的浓度大于晶粒中钴的浓度。

2. 根据权利要求1所述的颗粒,

具有50至1000纳米的平均晶界长度,

具有1至200纳米的平均晶界厚度,

其中所述晶界具有50至1000纳米的长度,其中所述长度平行于相邻晶粒表面,并且

其中所述晶界具有1至20纳米的厚度,其中所述厚度垂直于晶粒表面。

3. 根据权利要求1所述的颗粒,其中

所述第二组合物包括每摩尔第二组合物中0.1至1.3摩尔剂量的锂,

每摩尔第二组合物中0.1至0.95摩尔剂量的镍,

每摩尔第二组合物中0.02至0.99摩尔剂量的钴,以及

每摩尔第二组合物中1.7至2.3摩尔剂量的氧。

4. 根据权利要求1所述的颗粒,其中

第一组合物进一步包括一种其他金属,其中所述第一组合物的其他金属在每摩尔第一组合物中存在0.01至0.9摩尔剂量;

所述第一组合物的其他金属包括Mg、Sr、Ca、Cu、Zn、Mn、Al、V、Ba、Zr、Ti、Cr、Fe、Mo、B,或者它们的组合。

5. 根据权利要求1所述的颗粒,其中

第二组合物进一步包括一种其他金属,其中所述第二组合物的其他金属在每摩尔第二组合物中存在0.01至0.9摩尔剂量;

所述第二组合物的其他金属包括Mg、Sr、Ca、Cu、Zn、Mn、Al、V、Ba、Zr、Ti、Cr、Fe、Mo、B,或者它们的组合。

6. 根据权利要求1至5任意一项所述的颗粒,其中所述第一组合物进一步包含钴,所述钴的浓度范围为每摩尔第一组合物0.01至0.5摩尔。

7. 根据权利要求6所述的颗粒,其中所述第一组合物进一步包含钴,所述钴的浓度范围为每摩尔第一组合物0.01至0.3摩尔。

8. 根据权利要求1至5任意一项所述的颗粒,其中

所述第一组合物包括Mn,并且Mn在第一组合物中以每摩尔第一组合物0.01至0.6摩尔剂量存在。

9. 根据权利要求1至5任意一项所述的颗粒,其中

第二组合物包括Mn,并且Mn在第二组合物中以每摩尔第二组合物0.01至0.6摩尔剂量存在。

10. 根据权利要求1至5任意一项所述的颗粒,其中所述第一组合物包括浓度为每摩尔第一组合物0.91至0.99摩尔的镍。

11. 根据权利要求10所述的颗粒,其中所述第一组合物包括浓度为每摩尔第一组合物

0.92摩尔的镍。

12. 根据权利要求1至5任意一项所述的颗粒,其中所述第一组合物包括:

每摩尔第一组合物0.1至1.3摩尔剂量的锂;

每摩尔第一组合物0.1至0.79摩尔剂量或每摩尔第一组合物0.91至0.99摩尔剂量的镍;以及

每摩尔第一组合物0.01至0.5摩尔剂量的钴。

13. 根据权利要求1至5任意一项所述的颗粒,其中

钴在晶粒中的浓度为0.25至17原子百分比,并且

钴在晶界中的浓度为0.5至32原子百分比,其各自基于颗粒的总原子组成而言。

14. 根据权利要求1至5任意一项所述的颗粒,进一步包括在颗粒表面的表层,其中所述表层包括Zr、Al、Ti、Al、B或Si、或者它们的组合的氧化物、磷酸盐,焦磷酸盐,氟磷酸盐,碳酸盐,氟化物,氟氧化物或它们的组合。

15. 根据权利要求1至5任意一项所述的颗粒,其中在横截面上所述的晶界基本上为直线。

16. 根据权利要求1至5任意一项所述的颗粒,其中所述的晶界表面取向与颗粒最接近外表面的切线取向不同。

17. 根据权利要求1至5任意一项所述的颗粒,其中所述颗粒包括一种第一晶界和一种第二晶界,其中所述第一晶界和所述第二晶界各自直接地在多个晶粒的同一晶粒上,并且其中第一晶界和第二晶界相交为一种角度,所述角度由第一组合物的晶体结构决定。

18. 一种制备权利要求1至5任意一项所述的颗粒的方法,所述方法包括:

使锂化和物、钴化合物和镍化合物相结合,从而形成一种混合物;

在30至200°C下对所述混合物进行热处理,从而产生一种干燥的混合物;

在200至500°C下对上述干燥的混合物进行热处理0.1至5小时;然后

在600至900°C下热处理0.1至10小时,从而制备所述颗粒,其中所述颗粒包括多个晶粒,所述晶粒包括一种第一组合物,该第一组合物具有层状 α -NaFeO₂型结构并且含有Li、Ni、Co和O;以及

一种在多个晶粒的相邻晶粒之间的晶界,并且所述晶界包括一种第二组合物,所述第二组合物具有层状 α -NaFeO₂型结构它们的组合,

其中钴在晶界中的浓度大于钴在晶粒中的浓度。

多晶金属氧化物、其制备方法以及包括该多晶金属氧化物的制品

[0001] 本申请是2012年7月27日递交的申请号为201280035825.6,发明名称为“多晶金属氧化物、其制备方法以及包括该多晶金属氧化物的制品”的分案申请。

[0002] 本发明的背景

[0003] 相关申请的交叉引用

[0004] 本申请要求2011年8月16日提交的美国临时申请第61/575,115号的优先权,该申请的全部内容通过引证在此全部并入本文。

背景技术

技术领域

[0005] 本发明公开了一种多晶金属氧化物,其制备方法,以及包含这种多晶金属氧化物的制品。

[0006] 相关技术的描述

[0007] 具有层状结构的锂镍氧化物(LiNiO₂)是理想的锂电池阴极材料,这是因为相比于锂钴氧化物而言,锂镍氧化物(LiNiO₂)材料通常具有更低的成本、更高的容量、以及较高的倍率性能。但是,纯的LiNiO₂材料表现出较差的电化学稳定性和循环特性。已经发现,通过用不同剂量的其他金属对LiNiO₂中一些或者大量的Ni进行替换,能够获得具有改进的电化学循环稳定性的LiNiO₂的一些容量和成本优势。

[0008] 因此,已经发明了各种层状结构的锂镍氧化物,其中上述锂镍氧化物中的部分镍被其他的金属进行替换。特别地,钴(Co)掺入被发现用于提高电化学循环稳定性,并且由于锂钴氧化物(LiCoO₂)与LiNiO₂的良好的固态溶液相互作用,所述钴掺入是容易实现的。但是,相比与镍(Ni)而言,Co更加昂贵,并且在LiNiO₂中掺入Co通常导致由LiNiO₂提供的高容量和倍率性能的降低。因此,人们希望要求仅使用只尽可能多的Co为LiNiO₂赋予足够的稳定性,从而提供一种较低成本的材料,其中所述材料提供了LiNiO₂更加理想的特性。因此,仍然需要一种较低成本的锂电池正极材料,所述正极材料在较低成本的情况下为LiNiO₂提供了理想的特性。

[0009] 发明概述

[0010] 一种颗粒,包括:多个晶粒,所述晶粒包括一种第一组合物,该组合物具有层状的 α -NaFeO₂型结构并且包括每摩尔第一组合物大约0.1至大约1.3摩尔剂量的锂,每摩尔第一组合物大约0.1至大约0.79摩尔剂量的镍,每摩尔第一组合物大约0至大约0.5摩尔剂量的钴,并且每摩尔第一组合物大约1.7至大约2.3摩尔剂量的氧;以及在多个晶粒的相邻晶粒之间的晶界,以及包括第二组合物,所述第二组合物具有层状 α -NaFeO₂型结构、立方结构,或者它们的结合,其中钴在晶界中的浓度大于钴在晶粒中的浓度。

[0011] 本申请还公开了一种颗粒,包括:多个晶粒,所述晶粒包括一种第一组合物,该组合物具有层状 α -NaFeO₂型结构并且包括每摩尔第一组合物大约0.1至大约1.3摩尔剂量的

锂,每摩尔第一组合物大约0.91至大约0.99摩尔剂量的镍,每摩尔第一组合物大约0至大约0.5摩尔剂量的钴,并且每摩尔第一组合物大约1.7至大约2.3摩尔剂量的氧;以及在多个晶粒的相邻晶粒之间的晶界,并且包括一种第二组合物,所述第二组合物具有层状 α -NaFeO₂型结构、立方结构,或者它们的结合,其中钴在晶界中的浓度大于钴在晶粒中的浓度。

[0012] 本申请还公开了包括至少一种上述颗粒的锂离子电池。

[0013] 本申请也公开了一种制备颗粒的方法,所述方法包括:将使锂化合物、钴化合物、和镍化合物相结合从而形成一种混合物;在大约30到大约200℃下对上述混合物进行热处理,从而产生一种干燥的混合物;在大约200至大约500℃下对上述干燥的混合物热处理大约0.1到大约5小时;然后,在600至大约900℃下热处理大约0.1至大约10小时,从而制备所述颗粒,其中所述颗粒包括一种多晶,所述多晶包括一种第一组合物,该第一组合物具有层状 α -NaFeO₂型结构并且含有Li、Ni、Co、和O,其中Li在每摩尔第一组合物中存在的剂量为大约0.1至大约1.3摩尔,镍在每摩尔第一组合物中存在的剂量为大约0.1至大约0.79摩尔或者大约0.91至大约0.99摩尔,钴在每摩尔第一组合物中存在的剂量为0至大约0.5摩尔,并且氧在每摩尔第一组合物中存在的剂量为大约1.7至大约2.3摩尔;以及,晶界,所述晶界在多个晶粒的相邻晶粒之间并且包括一种第二组合物,所述第二组合物具有层状 α -NaFeO₂型结构、立方结构,或者它们的结合,其中钴在晶界中的浓度比钴在晶粒中的浓度大。

附图说明

[0014] 本发明在上文中所述的优势和特点,以及其他方面的优势和特点将通过下文引用的各附图中对其进一步详细的示例性实施方案的描述而变得显而易见,其中:

[0015] 附图1是一个实施方案中一种二级颗粒的横截面透视图;

[0016] 附图2是一个实施方案中电池的示意图;

[0017] 附图3是在实施例2中制备的二级颗粒的一种薄横截面的扫描电子显微照片(SEM);

[0018] 附图4是附图3中的二级颗粒的放大视图,显示了EDX定位分析的位置;

[0019] 附图5是附图3中的二级颗粒的进一步放大视图,显示了EDX定位分析的位置;

[0020] 附图6是非锂原子相应位置的原子百分比曲线图,显示附图5中指出的每个EDX定位分析的O、Mg、Co、和Ni的浓度;

[0021] 附图7是在附图5中指出的每个EDX定位分析的相应位置的钴(原子百分比)的浓度曲线图;

[0022] 图8是阴极比容量对应于循环次数(毫安小时每克)曲线图,并且显示出由实施例1和实施例3中的阴极材料组装的锂离子电池的循环容量;

[0023] 附图9是实施例6中制备的二级颗粒的一个薄横截面的扫描透射电子显微镜图(STEM);

[0024] 附图10是附图9所指出的区域A的放大视图;

[0025] 附图11是强度(计数)对应于能量(千电子伏特,keV)的曲线图,用于显示出附图9所指出的区域A的能量散射X-ray(EDX)分析结果;

[0026] 附图12是附图9中指出的区域A的Ni的能量散射X-ray(EDX)图;以及

[0027] 附图13是附图9中指出的区域A的Co的能量散射X-ray(EDX)图。

发明内容

[0028] 本申请发明人已经发现一种相当稳定的锂镍氧化物,所述的锂镍氧化物具有层状 α - NaFeO_2 型结构并且具有钴富集的晶界。锂镍氧化物是以二级颗粒的形式存在,所述二级颗粒包括多个晶粒(即,初级颗粒),其中钴富集的晶界位于相邻的晶粒之间。所述材料容易通过用钴化合物和任选的锂化合物处理的锂镍氧化物进行制备。具有钴富集晶界的锂镍氧化物具有优异的电化学特性,包括提高的循环稳定性和提升的容量。由于钴优选地提供到晶界中,应当理解的是晶界在稳定锂镍化合物方面是最有效的,相比于不均匀地或者在一个位置提供钴而不是在晶界中提供钴,一种具有合适稳定性的锂镍氧化物需要提供少量的钴。因此,本申请所应用的是一种成本较低的材料,该材料用少量的钴为 LiNiO_2 提供了更多期望的特性。

[0029] 本申请现参照附图在下文对各种实施方案进行充分的描述。但是,本发明可通过多种不同的方式进行实施,并且不应当被理解为限制在本文所描述的实施方案中。更为确切地说,由于提供了这些实施方案,使得本发明是彻底和完整的,并且将能够全面地为本领域普通工作人员传达本发明要求保护的方案。相同的参考标记指代相同的元素。

[0030] 人们将理解,当一种元素被称为在另一种元素“上”时,其可以是直接在其他元素之上,或者可以是存在与之间的插入元素。相反地,当一种元素被称为“直接在另一种元素之上时”,则不存在插入的元素。

[0031] 人们将会理解,虽然术语“第一”、“第二”、“第三”等,在本申请中可用于表述各种元素、组分、区域、表层、和/或部分,但是这些元素、组分、区域、表层、和/或部分并不是对上述术语的限制。这些术语仅仅用来将一种元素、组分、区域、表层、和/或部分与另一种元素、组分、区域、表层、和/或部分区分开来。因此,下文中所讨论的“第一元素”、“第一组分”、“第一区域”、“第一表层”、或者“第一部分”可以成为第二元素、第二组分、第二区域、第二表层、或者表层部分,但并不会违背本申请的教导。

[0032] 本申请中所使用的术语是仅仅是以描述具体实施方案为目的,而不是旨在对本申请的限制目的。正如本申请所使用的,单数形式的“一”、“一种”、以及“所述”意思是包括复数形式,包括“至少一种”,除非在公开内容中明确指出的例外。“或者”意思是“和/或”。正如本申请所使用的,术语“和/或”包括任意的所列项目以及所有的一种或多种相关所列项目的组合。人们将可以理解,术语“包括”和/或“包括的”、或者“包含”和/或“包含的”,在本申请说明书中应用时,指出所成熟的特征、区域、整体、步骤、操作、元素、和/或组分的存在,但是并不排除存在或者增加一个或多个其他的特征、区域、整体、步骤、操作、元素、和/或组分。术语“或它们的组合”的意思是一种包括至少前述元素的其中之一的一种组合。

[0033] 空间性的相关术语,例如“在...之下”、“以下”、“下面的”、“以上”、“上面的”以及相类似的术语,在本申请中可用做更方便的描述方式用于描述,如附图所示的,一种元素或者特征与另一种元素或者特征之间的关系。人们可以理解的是,空间性的相关术语旨在包含在使用或者操作中的装置的不同取向,除了在附图中所指出的取向之外。例如,如果附图中的所述装置被翻转,被描述为在另一种元素或者特征“以下”或者“之下”的元素将被定向为在另一种元素或者特征“以上”。因此,示例性术语“以下”能够涵盖以上和以下两种取向。所述装置可以其他的方式进行取向(旋转90度或者其他取向),并且对本申请所使用的空间

的相关描述符号进行相应解释。

[0034] 除非另有定义, 否则根依据本发明所属领域的普通技术人员通常所理解的, 本申请中所用的所有术语(包括技术和科学术语)具有其相同的含义。人们将能够进一步理解, 这些术语, 例如在通用字典中所定义的术语, 应当被解释为一种含义, 该含义与其在相关技术领域以及本发明的上限为重的含义是相一致的, 并且, 除非这里有明确地定义, 所述术语将不会以一种理想化或者过于形式的含义进行解释。

[0035] 本申请中的示例性的实施方案参考横截面图示进行描述, 其中所述横截面图示是理想化的实施方案的示意图。因此, 由图示形状的各种变化所产生的结果, 例如制备技术, 是可以预期的。因此, 本申请中所描述的实施方案不应该被解释为对本文所示的区域的特定性状的限定, 而是包括, 例如制备, 所产生的形状的偏差。例如, 一种显示或者描述为平面的区域可具有粗糙和/或非线性的特征。此外, 显示的锐角, 可以是圆角。因此, 在附图所示的区域实际上是示意性的, 并且所述区域的形状并不旨在显示该区域的精确形状, 同时也不是之下对权利要求保护范围的限制。

[0036] 根据附图1所示, 本申请公开了一种颗粒, 所述颗粒包括一种含有第一组合物的晶粒10以及含有第二组合物的晶界20, 其中钴在晶界中的浓度大于钴在晶粒中的浓度。述颗粒包括多个晶粒, 并且被称为以及颗粒。任选地, 表层30可被放置与二级颗粒的外表面上, 用于提供一种涂覆的二级颗粒。

[0037] 晶粒10的第一组合物具有层状 α - NaFeO_2 型结构。在具有层状 α - NaFeO_2 型结构的组合物中, 六边形的金属氧化物表层被碱金属平面分隔开。金属氧化物表层形成以氧八面体为中心的金属, 该金属通过碱金属粒子进行分离, 并且所述金属氧化物表层为横向地偏移从而提供一种三层结构。在所述结构中, 碱金属粒子占据结构中所谓的“3a”位点($x=0, y=0$, 和 $z=0$), 金属粒子占据“3b”位点($x=0, y=0$, 和 $z=0.5$), 并且氧离子占据“6c”位点($x=0, y=0$, 和 $z=0.25$)。粒子和晶胞参数的坐标能够根据组合物变化。具有这种结构类型的组合物可具有晶胞参数, 其中 a 为大约2.75至大约2.95埃(A), 并且 c 为大约13.9至大约14.6A。

[0038] 在一个实施方案中, 第一组合物包括每摩尔第一组合物大约0.1至大约1.3摩尔剂量的锂, 具体地为大约0.2至大约1.2摩尔, 更为具体的为大约0.3至大约1.1摩尔; 每摩尔第一组合物大约0.1至大约0.79摩尔剂量的镍, 具体地为大约0.2至大约0.7摩尔, 更为具体的为大约0.3至大约0.6摩尔; 每摩尔第一组合物大约0至大约0.5摩尔剂量的钴, 具体地为大约0.01至大约0.5摩尔, 更为具体的为大约0.1至大约0.3摩尔; 以及每摩尔第一组合物大约1.7至大约2.3摩尔剂量的氧, 具体地为大约1.8至大约2.2摩尔, 更为具体的为大约1.9至大约2.1摩尔。例如, 第一组合物可能包括, 每摩尔第一组合物大约0.1至大约1.3摩尔剂量的锂, 大约0.5至大约0.75摩尔剂量的镍, 大约0.05至大约0.1摩尔剂量的钴, 和大约1.9至大约2.1摩尔剂量的氧。特别指出的一个实施方案中, 其中每摩尔第一组合物包括大约0.01至大约0.1摩尔剂量, 具体地为0.05摩尔的钴。

[0039] 在另一个实施方案中, 第一组合物包括, 每摩尔第一组合物大约0.1至大约1.3摩尔剂量的锂, 具体地为大约0.2至大约1.2摩尔, 更为具体的为大约0.3至大约1.1摩尔; 每摩尔第一组合物含有大约0.91至大约0.99摩尔剂量的镍, 具体地为大约0.92至大约0.98摩尔, 更为具体的为大约0.93至大约0.97摩尔; 每摩尔第一组合物大约0至大约0.5摩尔剂量的钴, 具体地为大约0.05至大约0.4摩尔, 更为具体的为大约0.1至大约0.3摩尔; 以及每摩

尔第一组合物大约1.7至大约2.3摩尔剂量的氧,具体地为大约1.8至大约2.2摩尔,更为具体的为大约1.9至大约2.1摩尔。例如,第一组合物可能包括,每摩尔第一组合物大约0.1至大约1.3摩尔剂量的锂,大约0.91至大约0.95摩尔剂量的镍,大约0.05至大约0.1摩尔剂量的钴,和大约1.9至大约2.1摩尔剂量的氧。在特别指出的一个实施方案中,其中每摩尔第一组合物包括大约0.01至大约0.1摩尔剂量,具体地为0.08摩尔的钴

[0040] 在又一个实施方案中,二级粒子可包括一种第一晶粒,所述第一晶粒包括,每摩尔第一晶粒的第一组合物含有大约0.1至大约1.3摩尔剂量的锂,大约0.1至大约0.79摩尔剂量的镍,大约0.01至大约0.5摩尔剂量的钴,以及大约1.7至大约2.3摩尔剂量的氧;以及一种第二晶粒,其中每摩尔第二晶粒的第一组合物含有大约0.1至大约1.3摩尔剂量的锂,大约0.91至大约0.99摩尔剂量的镍,大约0.01至大约0.5摩尔剂量的钴,以及大约1.7至大约2.3摩尔剂量的氧。

[0041] 所述第一组合物可能进一步包括一种其他的金属,并且第一组合物的其他的金属可能为每摩尔第一组合物存在大约0.01至大约0.9摩尔的剂量,具体地为大约0.05至大约0.8摩尔,更为具体地为大约0.1至大约0.7摩尔。在一个实施方案中,其他金属可能以每摩尔第一组合物大约0.01至大约0.2摩尔存在,具体地为大约0.02至大约0.18摩尔,更为具体地为大约0.04至大约0.16摩尔。

[0042] 所述其他金属可能包括Mg, Sr, Ca, Cu, Zn, Mn, Al, V, Ba, Zr, Ti, Cr, Fe, Mo, B, 或其组合。在一个实施方案中,所述其他金属包括Mg, Al, V, Ti, B, Zr, 或者Mn, 或其组合。在另一个实施方案中,所述其他金属由Mg, Al, V, Ti, B, Zr, 或者Mn构成。在一个特别指出的实施方案中,所述其他金属是Mn或者Mg。

[0043] 每个晶粒可具有任何合适的形状,所述形状可以是相同的或者是不同的。此外,每个晶粒在不同的二级颗粒中的形状可以为相同的或者是不同的。由于其结晶特性,所述晶粒可能是多面的,所述晶粒可具有多个平面,并且晶粒的形状可近似为几何形状。所述晶粒可具有直线形状,并且当在横截面进行观察时,晶粒的一部分或者整体可以是直线。所述晶粒可以是正方形、六边形、矩形、三角形、或其组合。所述晶粒的长、宽和厚可独立地进行选择,并且晶粒的每个长、宽和厚可以是大约5至大约1000纳米(nm),具体地是大约10至大约900nm,更为具体地是大约20至大约800nm。

[0044] 晶界处于相邻晶粒之间,位于晶粒的表面上,并且包含第二组合物。所述第二组合物具有层状 α -NaFeO₂型结构、立方结构、或它们的组合。如上文所描述的,钴在晶界中的浓度大于钴在晶粒中的浓度。在一个特别指出的实施方案中,所述晶界具有层状 α -NaFeCh型结构。

[0045] 晶界形状是由与晶界相邻的晶粒形状决定的。晶界形状可近似于一种几何形状。所述晶界可具有直线形状,并且当在横截面上进行观察时,所述晶界可以是直线。晶界可以是正方形、六边形、矩形、三角形、或它们的组合。

[0046] 晶界表面的取向与相邻晶粒表面的取向相对应。同时,如附图1所示,晶界表面和晶粒表面可能具有与二级颗粒外表面相关的任意的各种取向。因此,晶粒表面的取向与晶界表面的取向可以是与二级颗粒最接近外表面的一种取向相平行,以及是与二级颗粒最接近外表面的一种取向不相同。在一个实施方案中,颗粒最接近外表面的切线的取向是与晶界表面的取向和相邻颗粒表面的取向是不相同的。

[0047] 此外,如附图1所示,晶界可以相交,从而在其之间形成一种角度。在一个实施方案中,位于晶粒40的相邻面上的是第一晶界41和第二晶界42。第一晶界41和第二晶界42相交与一个角度E。所述角度E可由位于第一晶界41和第二晶界42上的晶粒尺寸决定。通常,晶粒的晶体结构可影响晶粒尺寸。虽然不希望受到理论的束缚,但是可以理解的是,由于第一组合物的晶体结构影响了晶粒尺寸,所以第一和第二晶界之间的角度可以被第一组合物的晶体结构所影响。所述第一和第二晶界可相交为任意的角度,具体地,为大约10至大约170度的角度,具体地为大约20至大约160度,更为具体地为大约30至大约150度,所以只要所述角度与第一组合物的晶体结构一致,那么所述第一组合物具有层状 α -NaFeCh型结构。

[0048] 晶界的尺寸没有具体地限制。晶界的长度和宽度均可以独立地为大约50至大约1000nm,具体地为大约60至大约900nm,更为具体的为大约70nm至大约800nm。晶界的长度和宽度是相互垂直的,并且与相邻晶粒表面平行。晶界的厚度可为大约1nm至大约200nm,具体地为大约5至大约180nm,更为具体地为大约10至大约160nm。晶界的厚度垂直于晶界的长度和宽度,并且可垂直于相邻晶粒的表面。

[0049] 多个晶界的平均晶界长度和平均晶界宽度均可独立地为大约50至大约1000nm,具体地为大约60至大约900nm,更为具体地是大约70至大约800nm。此外,多个晶界的平均晶界厚度可为大约1至大约200nm,具体地为大约5至大约180nm,更为具体的为大约10至大约160nm。

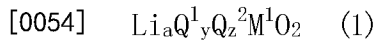
[0050] 在一个实施方案中,晶界的第二组合物包括:每摩尔第二组合物,大约0.1至大约1.3摩尔剂量的锂,具体地大约0.2至大约1.2摩尔剂量,更为具体地大约0.3至大约1.1摩尔剂量;每摩尔第二组合物,大约0.1至大约0.95摩尔剂量镍,具体地大约0.2至大约0.90摩尔剂量,更为具体地大约0.3至大约0.85摩尔剂量;每摩尔第二组合物,大约0.02至大约0.99摩尔剂量的钴,具体地大约0.04至大约0.90摩尔剂量,更为具体地大约0.06至大约0.80摩尔剂量;以及每摩尔第二组合物,大约1.7至大约2.3摩尔剂量的氧,具体地为大约1.8至大约2.2摩尔剂量,更为具体地大约1.9至大约2.1摩尔剂量。在特别提到的一个实施方案中,第二组合物包括,每摩尔第二组合物大约0.1至大约0.79摩尔剂量的镍,以及每摩尔第二组合物大约0.02至大约0.5摩尔剂量的钴。

[0051] 第二组合物进一步可包括一种其他金属,并且第二组合物的其他金属可以每摩尔第二组合物,大约0.01至大约0.9摩尔剂量,具体地为大约0.05至大约0.8摩尔剂量,更为具体地为大约0.1至大约0.7摩尔剂量存在。在一个实施方案中,第二组合物的其他金属可以每摩尔第二组合物,大约0.01至大约0.2摩尔剂量,具体地大约0.02至大约0.18摩尔剂量,更为具体地大约0.04至大约0.16摩尔剂量存在。

[0052] 第二组合物的其他金属壳包括Mg、Sr、Ca、Cu、Zn、Mn、Al、V、Ba、Zr、Ti、Cr、Fe、Mo、B、或它们的组合。在一个实施方案中,第二组合物的其他金属包括Mg、Al、V、Ti、B、Zr、或者Mn、或者它们的组合。在另一个实施方案中,第二组合物的其他金属由Mg、Al、V、Ti、B、Zr、或者Mn构成。在具体提到的一个实施方案中,第二组合物的其他金属是Mn或者Mg。在一个实施方案中,第一组合物的其他金属和第二组合物的其他金属均为Mg。在特别指出的一个实施方案中,第一组合物进一步包括Mn,并且Mn在第一组合物中是以每摩尔第一组合物大约0.01至大约0.6摩尔剂量,具体地为大约0.02至大约0.5摩尔剂量存在;并且,第二组合物包括Mn,并且Mn在第二组合物中是以每摩尔第二组合物大约0.01至大约0.6摩尔剂量,具体地为

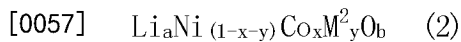
大约0.02至大约0.5摩尔剂量存在。

[0053] 在一个实施方案中,第一组合物和第二组合物均可独立地包括一种式1组合物:



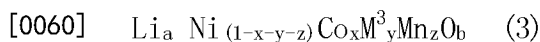
[0055] 其中 Q^1 为Mg、Sr、Ca、Cu、Zn、或它们的组合, Q^2 为Mn、Al、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Ti、Zr、Cr、Mo、Fe、V、Si、Ga、B、或者它们的组合,M1为Ni和Co, $0.1 \leq a \leq 1.2$, $0 < y \leq 0.2$,并且 $0 < z < 0.6$,其前提条件是钴在第二组合物中的浓度大于钴在第一组合物中的浓度。在每一个具体提到的实施方案中, Q^1 由Mg、Sr、Ca、Cu、或者Zn构成,并且在每一个实施方案中 Q^1 为Mg。此外,在一个提到的实施方案中, Q^2 包括Mn、Al、Mg、Ca、B、或它们的组合。在每一个具体提到的实施方案中, Q^2 由Mg构成,并且在另一个实施方案中 Q^2 为Mn。在附图1中,只要满足式1,a和y可以独立地进行选择,并且a可满足 $0.2 \leq a \leq 1.1$,具体地 $0.3 \leq a \leq 1$,并且式1中的y可满足 $0.01 < y \leq 0.15$,具体地 $0.05 < y \leq 0.1$ 。

[0056] 在一个实施方案中,第一组合物和第二组合物均可独立地包括式2的组合物:



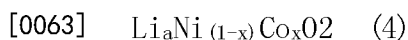
[0058] 其中 M^2 为Al、V、Ti、B、Zr、Mn、或者它们的组合, $0.1 < a < 1.3$, $0.01 < x < 0.5$, $0 < y < 0.2$,条件为第二组合物中的x大于第一组合物中的x。在一个实施方案中, M^2 为Al、V、Ti、B、Zr、或者Mn。在一个具体指出的实施方案中, M^2 为Al或B。在式2中,只要式2得到满足,a,x和y可独立地进行选择,并且式2中的a可满足 $0.2 \leq a \leq 1.1$,具体地满足 $0.3 \leq a \leq 1$,式2中的x可满足 $0.02 < x < 0.4$,具体地满足 $0.04 < x < 0.3$,并且式2中的y可满足 $0.01 < y \leq 0.15$,具体地满足 $0.05 < y \leq 0.1$ 。

[0059] 在一个实施方案中,第一组合物和第二组合物均可独立地包括式3的组合物:



[0061] 其中 M^3 为Al、V、Ti、B、Zr、或者它们的组合, $0.1 < a < 1.3$, $0.01 < x < 0.5$, $0 < y < 0.1$, $0.1 < z < 0.6$ 。在一个实施方案中, M^3 为Al、V、Ti、B、或者Zr。在一个具体指出的实施方案中, M^3 为Al或B。在式3中,只要式3得到满足,a,x,y,z和b可独立地进行选择,并且式3中的a可满足 $0.2 \leq a \leq 1.1$,具体地满足 $0.3 \leq a \leq 1$,式3中的x可满足 $0.02 < x < 0.4$,具体地满足 $0.04 < x < 0.3$,并且式3中的y可满足 $0.01 < y \leq 0.09$,具体地满足 $0.05 < y \leq 0.08$,并且式3中的z可满足 $0.15 < z < 0.5$,具体地满足 $0.2 < z < 0.4$,并且式3中的b可满足 $1.8 < b < 2.2$,具体地满足 $1.9 < b < 2.1$ 。

[0062] 在一个实施方案中,第一组合物和第二组合物均可独立地包括式4的组合物:



[0064] 其中 $0.1 < a < 1.3$ 并且 $0 < x < 0.2$ 。在一个实施方案中,式4中的a可满足 $0.2 \leq a \leq 1.1$,具体地满足 $0.3 \leq a \leq 1$,式4中的x可满足 $0.02 < x < 0.18$,具体地满足 $0.04 < x < 0.16$ 。在另一个实施方案中,第一组合物、第二组合物、或其组合,包括式4的组合物,其中 $0.1 < a < 1.3$ 并且 $0.2 < x < 0.5$ 。在一个实施方案中,式4中的x可满足 $0.25 < x < 0.45$,具体地满足 $0.3 < x < 0.4$ 。

[0065] 在一个实施方案中,第一组合物包括式4的组合物,其中 $0 < x < 0.2$,并且第二组合物包括一种式4的组合物,其中 $0.2 < x < 0.5$ 。

[0066] 正如上文中所进一步讨论的那样,在一个实施方案中,在晶界中的钴的浓度大于晶粒中钴的浓度。晶粒中钴的浓度可以为1至大约17原子百分比,具体地为大约0.25至大约17原子百分比,更为具体地为大约1至大约15原子百分比,或者为大约2至大约13原子百分比,其是基于晶粒的整体原子组成而言。此外,晶界中钴的浓度可以为大约0.5至大约32原

子百分比,具体地为大约1至大约30原子百分比,更为具体地为大约2至大约28原子百分比,其是基于晶界的整体原子组成而言。晶界中钴的浓度大于晶粒中钴的浓度,为大约0.01至大约30原子百分比,具体地为大约0.1至大约20原子百分比,更为具体地为大约1至大约15原子百分比,其是基于二级颗粒的平均组合物而言。通过对二级颗粒的一个切成薄片(例如,100-150nm厚度)的横截面的晶界中心和相邻晶粒中心进行X射线能谱仪(EDX)分析确定在晶界和晶粒中钴的原子浓度,其中二级颗粒的一个切成薄片的横截面例如是通过切片技术进行制备的,例如聚焦离子束研磨。

[0067] 二级颗粒的制备可通过:将一种锂化合物、一种钴化合物、以及一种镍化合物进行接触产生一种混合物;在大约30℃至大约200℃下,对混合物进行热处理从而产生一种干燥的混合物;在大约200℃至大约500℃下,对干燥的混合物热处理大约0.1小时至大约6小时;之后在600℃至大约800℃下进行热处理大约0.1小时至大约5小时,从而制备所述颗粒。

[0068] 所述锂化合物可包括一种锂盐,例如硝酸锂、碳酸锂、氢氧化锂、或者它们的组合。所述钴化合物可包括一种硝酸钴例如 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,一种氯化钴例如 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,或者异丙醇钴,或者它们的组合。此外,所述镍化合物可以是一种锂镍氧化物,其中每摩尔锂镍氧化物包括大约0.1至大约1.3摩尔剂量的锂,大约0.1至大约0.79摩尔剂量的镍,大约0.01至大约0.5摩尔剂量的钴,以及大约1.7至大约2.3摩尔剂量的氧。在另一个实施方案中,所述锂镍氧化物包括在每摩尔锂镍氧化物中大约0.91至大约0.99摩尔剂量的镍。在一个实施方案中,所述锂镍氧化物包括式1至式4的组合物,或者它们的组合。锂化合物和钴化合物的化学计量比可以为0.0至大约1.2,具体地为大约0.1至大约1,更为具体地为大约0.2至大约0.8。

[0069] 为了形成混合物,所述锂化合物、钴化合物以及镍化合物可在液体中进行接触,并且将液体蒸发从而形成混合物。所述液体可包括水、醇类(例如乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇或者异丁醇)、醋酸(例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、或者乙酸丁酯)、乙腈、酮类(例如丙酮)、甘醇(例如乙二醇、己二醇、二乙二醇、或者乙二醇单乙醚)、二甲苯、或者卤代烃(例如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、或者二氯乙烷)、或者它们的组合。应当特别提到的是水。之后混合物可被在大约30℃至大约200℃下进行加热处理,具体地为大约40℃至大约180℃下进行热处理,更为具体地为大约50℃至大约160℃下进行热处理,从而形成干燥的混合物。将所述干燥的混合物以大约5℃至大约20℃每分钟加热至大约200℃至大约500℃,具体地为加热至大约250℃至大约450℃,并且在大约200℃至大约500℃下进行热处理,具体地为250℃至大约450℃进行热处理,热处理大约0.1至大约5个小时,具体地为热处理大约1至大约4小时。随后,所述材料以大约5℃至大约100℃每分钟加热至大约600℃至大约900℃,具体的为大约650℃至大约850,加热大约0.1至大约10个小时,具体地为大约1至大约9个小时,从而制备二级颗粒。

[0070] 任选地一种膜30,例如一种钝化膜或者一种保护膜,可放置于二级颗粒的外表面,从而提供一种涂覆的二级颗粒。所述涂覆表层可全部地或者部分地覆盖二级颗粒。所述膜可以是无定型的或者是结晶的。所述膜可包括金属的一种氧化物、一种磷酸盐、一种焦磷酸盐、一种氟磷酸盐、一种碳酸盐、一种氟化物、一种氟氧化物、或者它们的组合,其中所述金属例如是Zr、Al、Ti、Al、B、或Si、或者它们的组合。特别提到的一个实施方案中,所述膜包括一种硼酸盐、一种铝酸盐、一种硅酸盐、一种氟铝酸钠、或者它们的组合。在一个实施方案

中,所述膜包括一种碳酸酯。在一个实施方案中,所述膜包括 ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , $AlPO_4$, AlF_3 , B_2O_3 , SiO_2 , Li_2O , Li_2CO_3 ,或者它们的组合。特别指出的是包含 $AlPO_4$ 或 Li_2CO_3 的膜。所述膜可通过任意方式或者技术进行放置,而不会对二级颗粒的期望性质产生不利影响。典型的方法例如包括喷涂法和浸涂法。

[0071] 本发明还公开了一种用于保护二级颗粒的锂离子电池的阴极。所述阴极包括上述公开的二级颗粒作为一种活性材料,并且可进一步包括一种导电剂以及一种粘合剂。所述导电剂可包括任何提供合适性能的导电剂,并且其可能是无定型的、结晶的、或者是它们的组合。所述导电剂可包括一种炭黑(例如乙炔黑或炭黑)一种中间相碳,石墨,碳纤维,碳纳米管(例如单层碳纳米管或者多层碳纳米管),或者它们的组合。所述粘合剂可以包括任何提供合适性能的粘合剂,并且可包括例如聚偏二氟乙烯、聚偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚物、聚(乙酸乙烯酯)、聚(乙烯醇缩丁醛-共-乙烯基醇-共-乙酸乙烯酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-共聚-丙烯酸乙酯)、聚丙烯腈、聚氯乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚乙烯醇、聚(1-乙烯基吡咯烷酮-共-乙酸乙烯酯)、醋酸纤维素、聚乙烯吡咯烷酮,聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚烯烃、聚氨酯、聚乙烯醚、丙烯腈-丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、磺化苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯、聚氧化乙烯的三嵌段聚合物、或它们的组合。

[0072] 阴极可通过将二级颗粒、导电剂和粘合剂以合适的比例结合进行制备,例如基于二级颗粒、导电剂、以及粘合剂的总重量,大约80至大约98重量百分比的二级颗粒,大约2至大约20重量百分比的导电剂,以及大约2至大约10重量百分比的粘合剂。二级颗粒,导电剂和粘合剂可悬浮于合适的溶剂中,例如N-甲基吡咯烷酮中,并且放置于合适的基质上,例如铝箔,并且在空气中进行干燥。

[0073] 本发明还公开了一种包括阴极的电池。上述电池可以例如是一种锂离子电池,一种锂聚合物电池,或者是一种锂电池。根据附图2中的描述,电池100可包括阴极101;样机102,;以及插入到阴极101和阳极102之间的隔板103。上述隔板可以是一种微孔膜,并且可能包括一种多孔膜,所述多孔膜包括聚丙烯、聚乙烯或者它们的组合,或者可能包括一种纺织或者无纺的材料例如,一种玻璃纤维垫。阳极102可包括在一种集电器上的涂层。所述涂层可包括一种适用的碳,例如石墨、焦炭、硬碳、或者一种中间相碳例如一种中间相碳微珠。集电器可例如是铜箔。

[0074] 电池还可以包括一种电解质,所述电解质与正电极01、负电极102、以及隔板103进行接触。电解质可包括一种有机溶剂和一种锂盐。所述有机溶剂可以是直链或者环状碳酸酯。代表性的有机溶剂包括碳酸乙烯酯、碳酸并细致、碳酸盐丁酯、三氟乙酯、 γ -丁内酯、环丁砜、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、四氢呋喃、3-甲基-1,3-二氧戊烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸钾乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、或者它们的组合。在另一个实施方案中,电解质是一种聚合物电解质。

[0075] 代表性的锂盐包括 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $LiSbF_6$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiC_4F_9SO_3$,以及 $LiAlCl_4$ 。所述锂盐可溶解到有机溶剂中。一种包括至少一种上述物质的组合可能被使用。锂盐的浓度可以为在电解质溶液中0.1至2.0M。

[0076] 所述电池可具备任何合适的构造或者形状,并且可以是圆柱形或者棱柱形。

[0077] 虽然不希望受到理论的约束,可以理解的是所公开的二级颗粒是一种亚微米尺寸

的初级晶粒的致密多晶团聚物。已经在多晶材料中显示出具有层状 α -NaFeO₂型结构,电化循环导致在晶界上的过渡金属原子层(例如,晶粒边缘)重组为一种NiO型岩盐结构和/或被还原为氧化态。这种变换也与相邻晶粒之间裂缝的出现有关。虽然不希望受到理论的束缚,但是应当理解的是,在晶粒之间的晶界中产生的NiO型相和裂缝显著地降低了这些材料的电化学特性。还应当理解的是,尽管在晶界上的Ni原子还原为氧化态作为部分上述变换,在晶界中的Co粒子则不会发生还原反应,这主要表明Ni原子是易移动的,并致使在晶界中的不期望的结构重排。

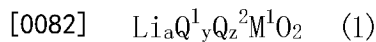
[0078] 上述观测结果表明,通过使二级颗粒晶界稳定,具有层状 α -NaFeO₂型结构的锂镍氧化物中的Co取代使电化学特性增强。因此,具有优选地配置于晶界中的Co得到的具有较少的整体钴含量Co取代锂镍氧化物(并且在晶粒中相对较少的Co)能够提供相比于具有均匀分布的Co的锂镍氧化物提升的循环稳定性,或者上述Co取代的锂镍氧化物相比于配置于一个位置上的Co的锂镍氧化物,而不是配置于在晶界中,具有提升的稳定性。因此,具有Co富集晶界的材料可以提供提升的稳定性,例如提升的容量、循环寿命、充放电效率、倍率性能以及安全性,同时,通过将Co提供至最有效的地方,例如晶界中,减少了Co取代在容量、倍率性能和成本上的不利影响,并且避免在不那么有效的地方使用Co,例如在晶粒中。

[0079] 本发明所公开的二级颗粒的晶界不同于一种“核/壳”材料的“壳”或者涂覆颗粒的涂层,其中锂镍氧化物二级颗粒用含Co材料进行涂覆,例如LiCoO₂,从而例如提供一种如LiCoO₂涂覆的LiNi_(1-x)Co_xO₂核/壳或者涂覆的材料。在核/壳材料中,所述二级颗粒通过含Co材料进行涂覆,从而在二级颗粒外表面上提供钴,从而表面上减少了锂镍氧化物的二级颗粒与电池中电解质的相互作用。

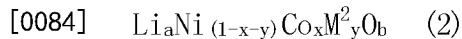
[0080] 在一个实施方案中所公开的是一种颗粒,包括:多种晶粒,所述晶粒包含有一种第一组合物,所述组合物具有层状 α -NaFeO₂型结构并且包括每摩尔第一组合物大约0.1至大约1.3摩尔剂量的锂,每摩尔第一组合物大约0.1至大约0.79摩尔剂量的镍,每摩尔第一组合物0至大约0.5摩尔剂量的钴,以及每摩尔第一组合物大约1.7至大约2.3摩尔剂量的氧;和在多个晶粒中的相邻晶粒之间的晶界,所述晶界包括一种第二组合物,该第二组合物具有层状 α -NaFeO₂型结构、立方结构或者它们的组合,其中钴在晶界中的浓度大于钴在晶粒中的浓度。

[0081] 在各种实施方案中,(i)晶界在横截面上基本上为直线;和/或(ii)晶界表面的取向与颗粒最接近外表面切线取向不同;and/or(和/或(iii))所述颗粒包括一种第一晶界和一种第二晶界,其中每个所述第一晶界和第二晶界直接位于多个晶粒的精力上,并且其中所述第一境界和第二境界相交为一个角度,该角度通过第一组合物的晶体结构确定;和/或(iv)晶界具有大约50至大约1000纳米的长度,其中所述长度与相邻晶粒的表面平行;和/或(v)所述晶界具有大约1至大约200纳米的厚度,其中所述厚度垂直于晶粒表面;和/或(vi)所述颗粒具有大约50至大约1000纳米的平均晶界长度;和/或(vii)所述颗粒具有大约5至大约200纳米平均晶界厚度;和/或(viii)所述第二组合物包括每摩尔第二组合物大约0.1至大约1.3摩尔剂量的锂,每摩尔第二组合物大约0.1至大约0.95摩尔剂量的镍,每摩尔第二组合物大约0.02至大约0.99摩尔剂量的钴,以及每摩尔第二组合物大约1.7至大约2.3摩尔剂量的氧;和/或(ix)所述第二组合物包括每摩尔第二组合物大约0.1至大约0.79摩尔剂量的镍,和每摩尔第二组合物大约0.02至大约0.5摩尔剂量的钴;和/或(x)所述第一组合物可进

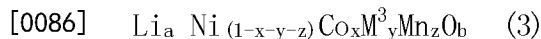
一步包括一种另外的金属,其中所述另外的金属在每摩尔第一组合物中存在大约0.01至大约0.9摩尔的剂量,并且第二组合物进一步包括一种第二金属,其中所述第二金属在每摩尔第二组合物中存在大约0.01至大约0.9摩尔剂量;和/或(xi)所述另外的金属在每摩尔第一组合物中存在大约0.01至大约0.2摩尔剂量,并且第二金属在每摩尔第二组合物中存在大约0.01至大约0.2摩尔剂量;和/或(xii)所述另外的金属和所述第二金属各自独立地包括Mg, Sr, Ca, Cu, Zn, Mn, Al, V, Ba, Zr, Ti, Cr, Fe, Mo, B, 或者它们的组合;和/或(xiii)所述另外的金属和所述第二金属是一种相同的金属,并且各自由Mg, Al, V, Ti, B, Zr, 或Mn组成;和/或(xiv)所述另外的金属和所述第二金属每一个为Mg;和/或(xv)所述第一组合物包括Mn,并且在第一组合物中的Mn以每摩尔第一组合物大约0.01至大约0.6摩尔剂量存在,并且所述第二组合物包括Mn,并且在第二组合物中的Mn以每摩尔第二组合物大约0.01至大约0.6摩尔剂量存在;和/或(xvi)所述第一组合物和第二组合物各自独立地包括式1的组合物:



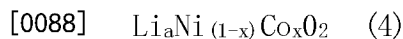
[0083] 其中 Q^1 是Mg, Sr, Ca, Cu, Zn, 或者它们的组合, Q^2 是Mn, Al, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Ti, Zr, Cr, Mo, Fe, V, Si, Ga, 或B, 或者它们的组合, M^1 是Ni和Co, $0.1 \leq a \leq 1.2$, $0 < y \leq 0.2$, 和 $0 < z < 0.6$;和/或(xvii)所述第一组合物和第二组合物每个独立地包括式2的组合物:



[0085] 其中 M^2 是Al, V, Ti, B, Zr, Mn, 或者它们的组合, $0.1 < a < 1.3$, $0.01 < x < 0.5$, $0 < y < 0.2$, 且 $1.7 < b < 2.3$;和/或(xviii)所述第一组合物和第二组合物每个独立地包括式3的组合物:



[0087] 其中 M^3 是Al, V, Ti, B, Zr, 或者它们的组合, $0.1 < a < 1.3$, $0.01 < x < 0.5$, $0 < y < 0.1$, $0.1 < z < 0.6$, 且 $1.7 < b < 2.3$;和/或(xix)所述第一组合物和第二组合物每个独立地包括式4的组合物:



[0089] 其中 $0.1 < a < 1.3$, 且 $0 < x < 0.2$ 或者 $0.2 < x < 0.5$;和/或(xx)所述第一组合物包括一种使4的组合物,其中 $0 < x < 0.2$, 并且所述第二组合物包括一种式4的组合物,其中 $0.2 < x < 0.5$;和/或(xxi)钴在晶粒中的浓度为大约0.25至大约17原子百分比,并且钴在晶界中的浓度为大约0.5至大约32原子百分比,每个基于颗粒的总原子组成;和/或(xxii)进一步包括在颗粒表面的一种表层,其中所述表层包括Zr, Al, Ti, Al, B, 或Si, 或者它们的组合的氧化物、磷酸盐、焦磷酸盐、氟磷酸盐、碳酸盐、氟化物、氟氧化物, 或者它们的组合;和/或(xxiii)所述表层包括ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂, AlPO₄, AlF₃, B₂O₃, SiO₂, Li₂O, Li₂CO₃, 或者它们的组合;和/或(xxiv)所述表层包括硼酸盐、铝酸盐、硅酸盐、氟铝酸盐、或它们的组合。

[0090] 本发明还公开了一种颗粒,包括:多个晶粒,所述晶粒包括一种第一组合物,该第一组合物具有一种层状 α -NaFeO₂型结构并且包括每摩尔第一组合物大约0.1至大约1.3摩尔剂量的锂,每摩尔第一组合物大约0.91至大约0.99摩尔剂量镍,每摩尔第一组合物0至大约0.5摩尔剂量的钴,以及每摩尔第一组合物大约1.7至大约2.3摩尔剂量的氧并且在多个晶粒中的相邻晶粒之间的晶界,且包括一种第二组合物,该第二组合物具有一种层状 α -NaFeO₂型结构、立方结构、或者它们的组合,其中钴在晶界中的浓度大于钴在晶粒中的浓度。

[0091] 本发明还公开了一种用于锂离子电池的电极、一种含有所述颗粒的电极、以及一

种含有所述颗粒的锂离子电池。

[0092] 本发明还公开了一种制备所述颗粒的方法,该方法包括:将锂化合物、钴化合物、和镍化合物进行结合,从而产生一种混合物;在大约30至大约200°C下,对上述混合物进行热处理,从而产生一种干燥的混合物;在大约200至大约500°C下,对所述干燥的混合物热处理大约0.1至大约5小时;之后,在600°C至大约900°C下,热处理大约0.1至大约10小时,从而制备所述颗粒,其中所述颗粒包括多个晶粒,所述晶粒包括第一组合物,该第一组合物具有层状 α -NaFeO₂型结构并且包括Li、Ni、Co、和O,其中锂在每摩尔第一组合物中以大约0.1至大约1.3摩尔剂量存在,镍在每摩尔第一组合物中以大约0.1至大约0.79摩尔剂量或者大约0.91至大约0.99摩尔剂量存在,钴在每摩尔第一组合物中以0至大约0.5摩尔剂量存在,并且氧在每摩尔第一组合物中以大约1.7至大约2.3摩尔剂量存在;以及在多个晶粒中相邻晶粒之间的晶界,并且包括一种第二组合物,所述第二组合物具有层状 α -NaFeO₂型结构、立方结构、或者它们的组合,其中钴在晶界中的浓度大于钴在晶粒中的浓度。

[0093] 在下列实施例中进一步对公开的实施方案进行说明。

实施例

[0094] 实施例1:Li_{1.05}Mg_{0.025}Ni_{0.92}Co_{0.08}O_{2.05}的制备

[0095] 制备一种具有组合物Li_{1.05}Mg_{0.025}Ni_{0.92}Co_{0.08}O_{2.05}的材料,干燥混合242.9g Li(OH)₂(获自Sigma-Aldrich, Inc., St. Louis, Mo.的无水精细粉末), 14.8g Mg(OH)₂(获自Alfa Aesar, Ward Hill, Mass.的精细粉末), 和35.0g LiNO₃(获自Alfa Aesar, Ward Hill, Mass.的晶粒)。在1升的广口瓶中,向Li(OH)₂, Mg(OH)₂, 和LiNO₃的混合物中添加940.3g Ni_{0.92}Co_{0.08}(OH)₂(获自OM Group, Inc.)。通过振动广口瓶来混合上述化合物。

[0096] 将混合后的化合物放置到氧化铝坩埚中,并且进行烧结。烧结的进行是通过在大约5°C每分钟的速率加热至大约450°C,并在大约450°C下维持大约2小时。然后,温度以每分钟大约2°C升高至大约700°C,并且随后维持大约6小时。然后,将样品自然冷却至室温。冷却后的样品研磨大约5分钟来破坏任何聚集体,从而提供Li_{1.05}Mg_{0.025}Ni_{0.92}Co_{0.08}O_{2.05}。

[0097] 实施例2:具有Co富集晶界的Li_{1.01}Mg_{0.024}Ni_{0.88}Co_{0.12}O_{2.03}

[0098] 将0.3克LiNO₃和1174克Co(N₂O₃)₂-6H₂O溶解到已加热至60°C的1000g水中,并且将1000g实施例1中所述的Li_{1.05}Mg_{0.025}Ni_{0.92}Co_{0.08}O_{2.05}加入到所述溶液中,并且搅拌得到浆液30分钟。然后,对上述浆液进行喷雾干燥,得到一种粉末。所得粉末放置在氧化铝坩埚中,并且以每分钟大约5°C的速率加热至大约450°C,并在大约450°C下维持大约1个小时。然后,以每分钟大约2°C升温至大约700°C,之后维持大约2个小时。然后,将上述样品自然冷却至室温,从而提供一种整体具有组合物Li_{1.01}Mg_{0.024}Ni_{0.88}Co_{0.12}O_{2.03}的材料。用X-射线衍射(XRD)确定所述材料具有层状 α -NaFeO₂型结构,其晶格参数为a=2.872Å且c=14.192Å。

[0099] 二级颗粒的薄的部分(大约100至150纳米, nm)通过聚焦离子束铣进行制备,其用于扫描电子显微镜(STEM)和能量色散X-射线(EDX)分析。

[0100] 附图3为直径为大约7 μ m的二级颗粒的低分辨率STEM图像。所述二级颗粒是由稠密凝聚的初级晶粒构成的。

[0101] 附图4是附图3中所示的颗粒的较高分辨率的STEM图像,并且附图5显示的是附图4的部分放大视图。在附图4和5中显示的是EDX位置点分析,其结果显示在附图6和7中。对共

25个点(每个用一个“s”表示,并且排列成一条线)进行分析。上述线从第一晶粒201的中心的位置1开始,穿过晶界203,并且在相邻第二晶粒202的中心的位置25结束。

[0102] 附图6是浓度(任意单位)与位置关系曲线图,显示出每个EDX分析点上的元素O, Mg, Co, 和Ni元素的浓度。附图6的结果表明钴在晶界203中的浓度大于钴在无论是第一晶粒201还是第二晶粒202中的浓度。

[0103] 附图7是在每个EDX分析点上,钴的浓度(如非锂原子的百分比)与位置关系曲线图。附图7还显示了钴在晶界203中的浓度大于无论是在第一晶粒201还是在第二晶粒202中的钴的浓度。

[0104] 实施例3:具有均匀Co分布的 $\text{Li}_{1.05}\text{Mg}_{0.025}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{O}_{2.05}$

[0105] 通过使用与实施例1中所应用的相同的方法,其中除了用940.3g的 $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.12}(\text{OH})_2$ 来替代 $\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.08}(\text{OH})_2$ 之外,制备整体具有组合物 $\text{Li}_{1.05}\text{Mg}_{0.025}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{O}_{2.05}$ 的材料,因而产生一种具有基本上与实施例2具有相同整体构成的材料,但是所述材料中Co均匀地分布,而不具有如实施例2中所述的Co富集的晶界。用X-射线衍射(XRD)确定所述材料具有层状 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型结构,其晶格参数为 $a=2.869\text{\AA}$ 且 $c=14.182\text{\AA}$ 。

[0106] 实施例4:实施例2和实施例3的电化学分析

[0107] 在N-甲基吡咯烷酮中,每个实施例2和实施例3的材料与PVdF(Kureha KF-1120)和碳(Denka black)共混,从而形成一种浆料,并且将每个浆料涂覆到铝箔集流体上。阴极为通过在涂覆的铝箔上开洞,并且被组装到半电池中,所述半电池具有在2025纽扣电池中的锂箔、玻璃纤维隔板(Whatman 934-AH)以及具有1M的 LiPF_6 的电解质,在1wt.%VC(Kishida Chemical)的1/1/1(体积)的EC/DMC/EMC中每个电池的重量通过电解质的重量计算进行确定,假设为200mAh/g正极材料的容量。然后,在C/20下将电池充电至4.3V,并且以从C/20到5C的速率进行放电。针对充电或放电速率,C涉及C-速率,其是在一个小时内对电池充电或放电的速率。所述半电池分析结果示于表1中。

[0108] 表1:半电池结果

阴极类型	放电容量 (mAh/g)			5C 至 C/5 比例
	C/20	C/5	5C	
实施例 2	214	201	168	84%
实施例 3	207	196	144	73%

[0110] 根据表1所示,实施例2的材料,其中钴在晶界中的浓度大于其在晶粒中的浓度,在所有计算的放电速率下提供更高的容量,并且比实施例3的材料高5C至C/5的速率,起哄实施例3的材料具有均匀的钴含量。

[0111] 实施例2和3的阴极材料也被组装到锂离子纽扣电池(尺寸2025)中,在石墨碳阳极对面,所述纽扣电池具有一种微孔聚烯烃隔板(Celgard2325)和在具有1wt.%VC(Kishida化学)的1/1/1(vol.)EC/DMC/EMC中1M LiPF_6 电解质。所述锂离子纽扣电池接收4.2V与2.75V之间的扩展的1C充电、1C放电循环。附图8的曲线图表示1C/1C循环结果,显示了相对于具有与实施例2的材料相同的整体Co含量的实施例3材料而言,具有Co富集晶界的实施例2的材料获得了更高的容量和更高的循环容量保持率,但是实施例3的材料的Co均匀分布。

[0112] 实施例5:Li_{1.05}Mg_{0.025}NiO_{2.05}的制备

[0113] 一种具有组合物Li_{1.05}Mg_{0.025}NiO_{2.05}的材料通过使用与实施例1提供的相同的方法进行制备,除了使用940.3 g of Ni(OH)₂(#543高密度球形粉末,获自OM Group, Inc.Cleveland,Ohio)替换实施例1的方法中的Ni_{0.92}Co_{0.08}(OH)₂。

[0114] 实施例6:具有Co富集晶界的Li_{1.01}Mg_{0.023}Ni_{0.93}Co_{0.07}O_{2.03}

[0115] 具有整体组成Li_{1.01}Mg_{0.023}Ni_{0.93}Co_{0.07}O_{2.03}的材料通过使用实施例2中提供的相同方法进行制备,除了使用28.4 g LiNO₃、234.8 g Co(NO₃)₂·6H₂O、以及1000 g实施例5制备的Li_{1.05}Mg_{0.025}NiO_{2.05}。用X-射线衍射(XRD)确定了所述具有层状 α -NaFeO₂型结构材料具有的晶格参数为 $a=2.876\text{\AA}$ 且 $c=14.200\text{\AA}$ 。所述材料的颗粒通过聚焦离子束铣削进行切割,并且通过用EDX的ETEM进行分析。

[0116] 附图9中显示了Li_{1.01}Mg_{0.023}Ni_{0.93}Co_{0.07}O_{2.03}颗粒的STEM图像。在附图9中,区域A表示通过高分辨率STEM用能量色散型X射线分析法分析的区域,其中所分析的结果显示于附图10-13中。

[0117] 附图10是附图9所示颗粒的区域A的高分辨率STEM图像。附图10的图像显示出晶粒以及在晶粒之间的晶界。

[0118] 附图11是附图10所示区域的能量色散型X射线(EDX)光谱,显示出存在钴和镍。通过在广泛区域的EDX光谱中的钴峰和镍峰的区域集合确定对整体的钴对镍的比率,分别为0.079。

[0119] 附图12和附图13分别显示了在实施例10所示区域中的钴和镍的高分辨率EDX图。附图12显示了镍是均匀分布的,并且存在于晶粒中以及晶界中。附图13显示了钴集中在晶界中。在附图13中,晶界的平均厚度为大约100nm,并且晶界的厚度范围为50nm至150nm。

[0120] 虽然本申请描述了示例性的实施方案,但是本领域普通技术人员将能够理解各种变化能够实现,并且等效的方案也能够被替代为其中的部分,而不会偏离所公开的实施方案的范围。此外,可以对本申请的教导做出许多变化从而适应特定的情况或者材料,而不会偏离本申请所公开的范围。因此,本申请并不是旨在将所公开的具体实施方案的限定为用于实现本法明的最佳的模式。应当理解的是,这里所公开的实施方案应当被认为仅仅是用于描述,而不是对本发明的限制。每个实施方案的特征或方面的描述应当被认为可用于其它实施方案的其他相类似的特征或者方面。

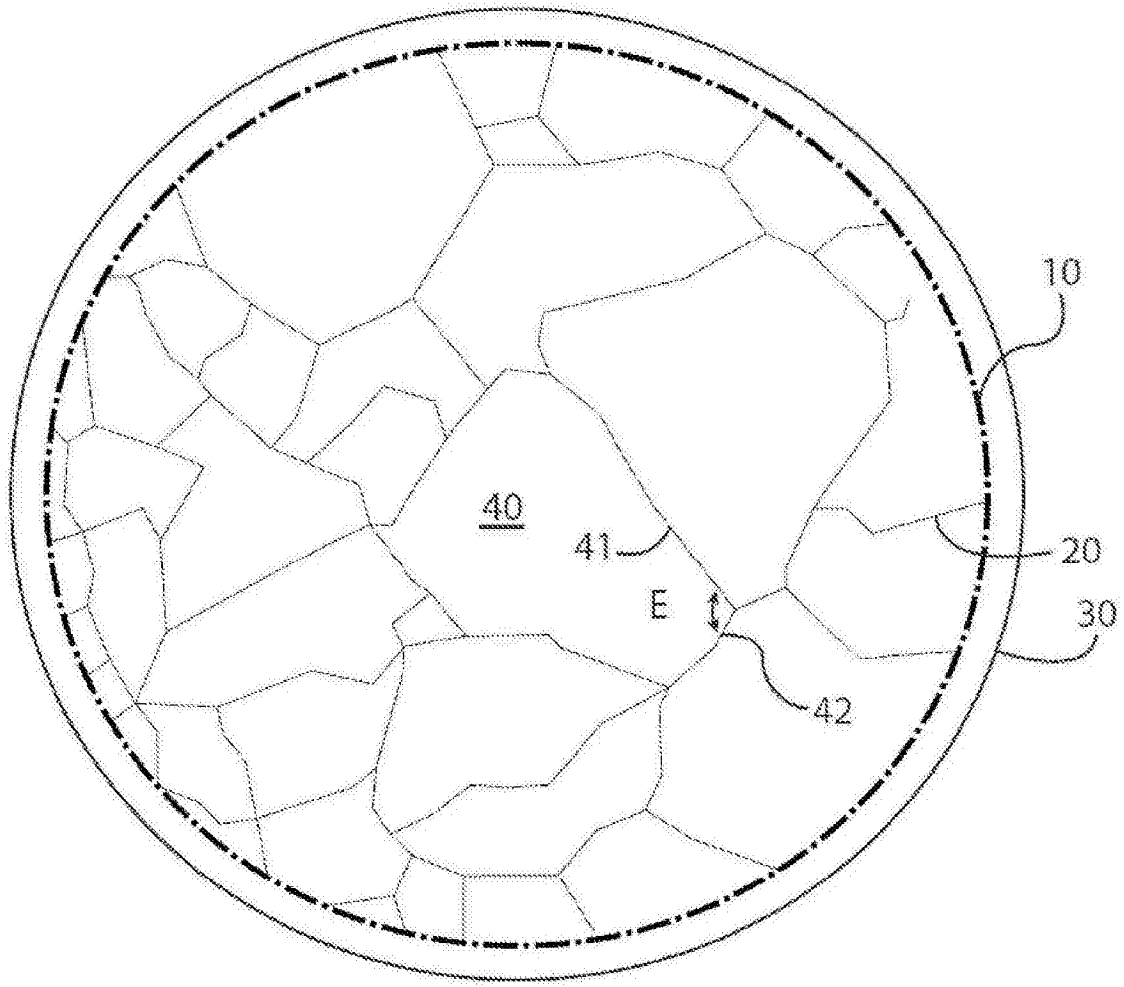


图1

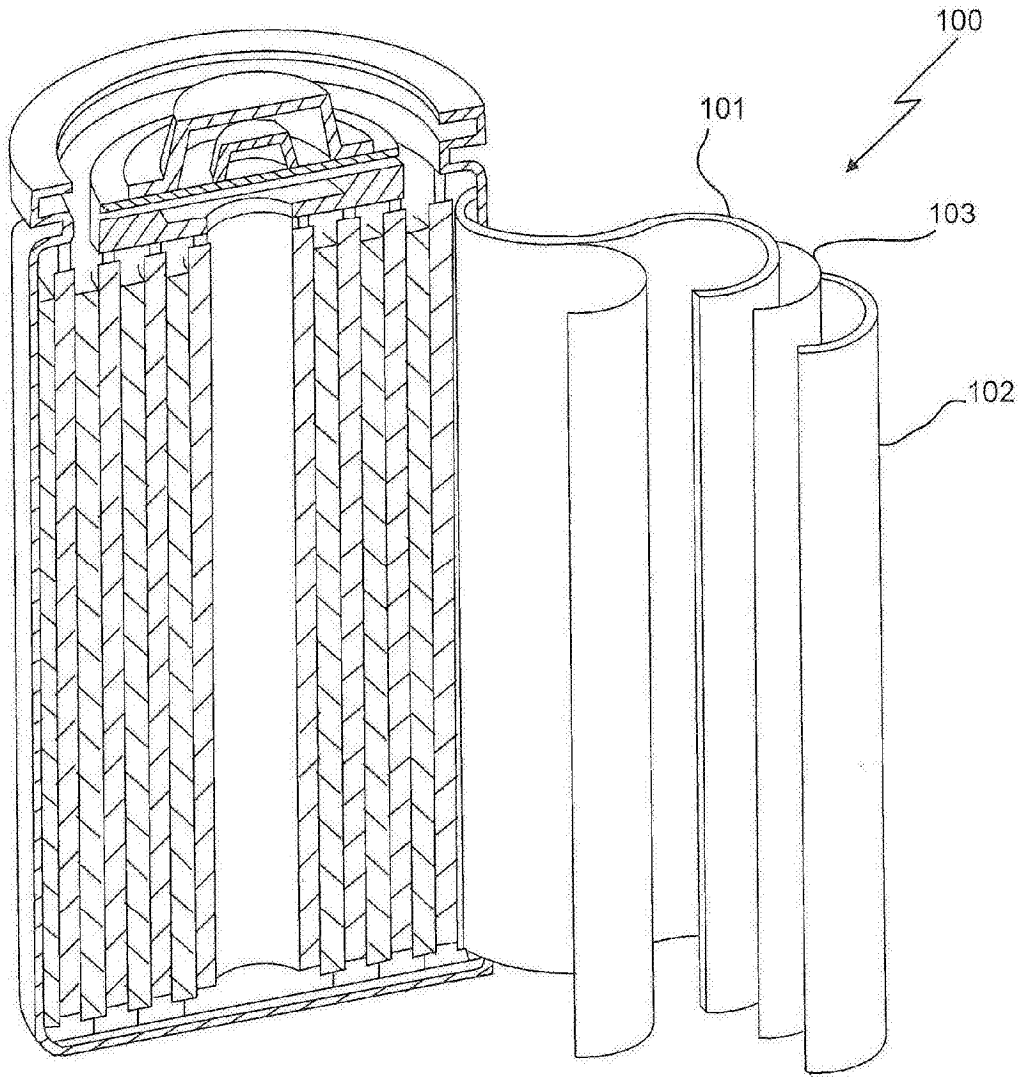


图2

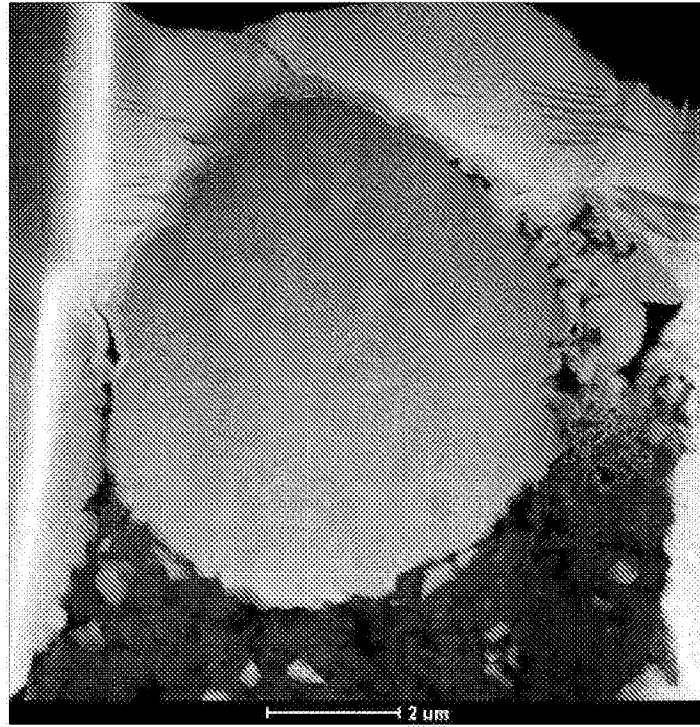


图3

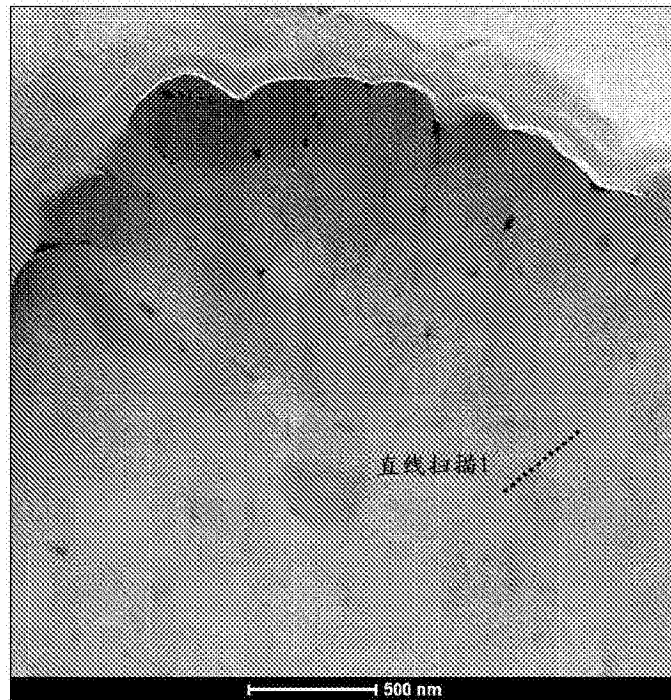


图4

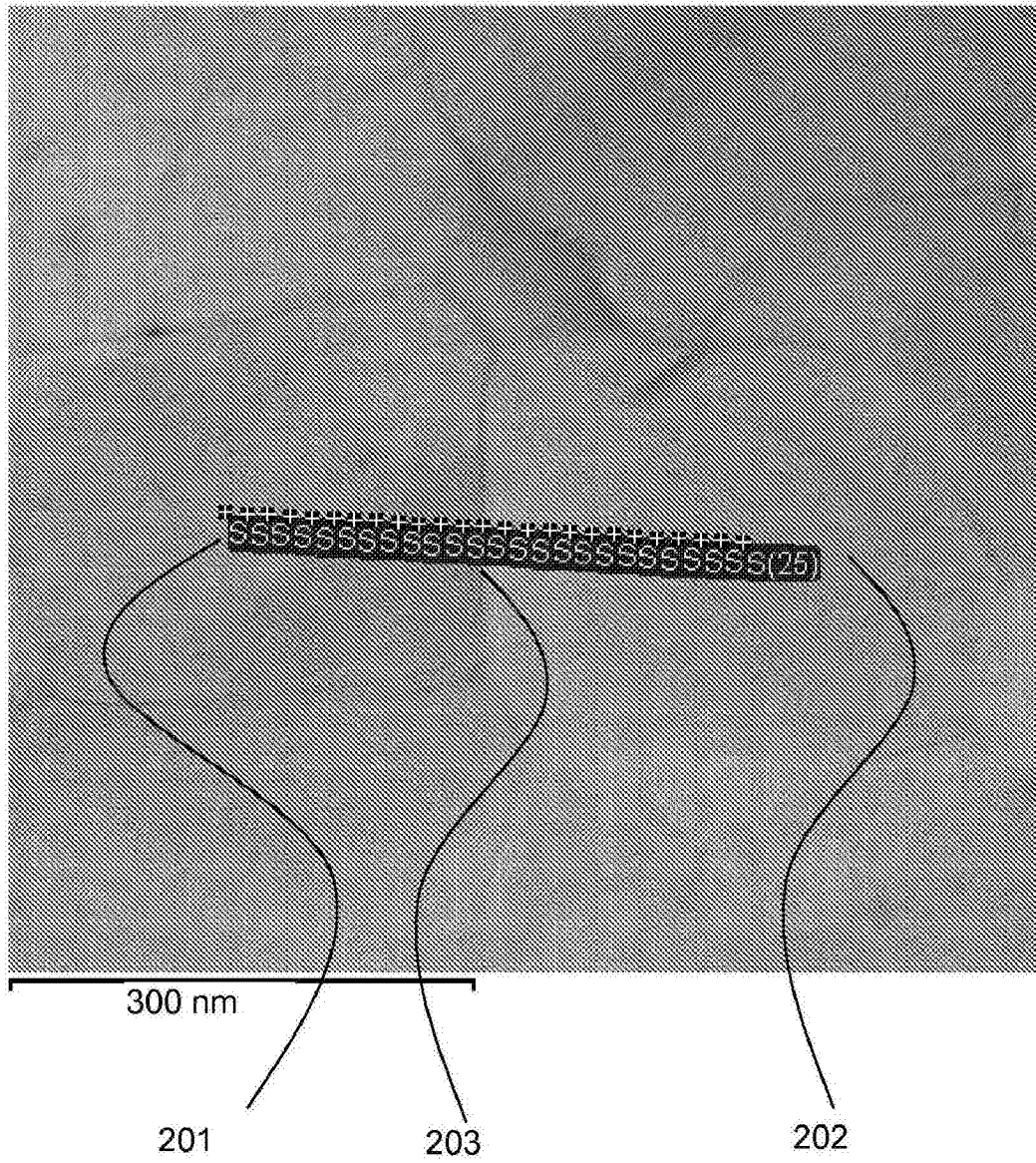


图5

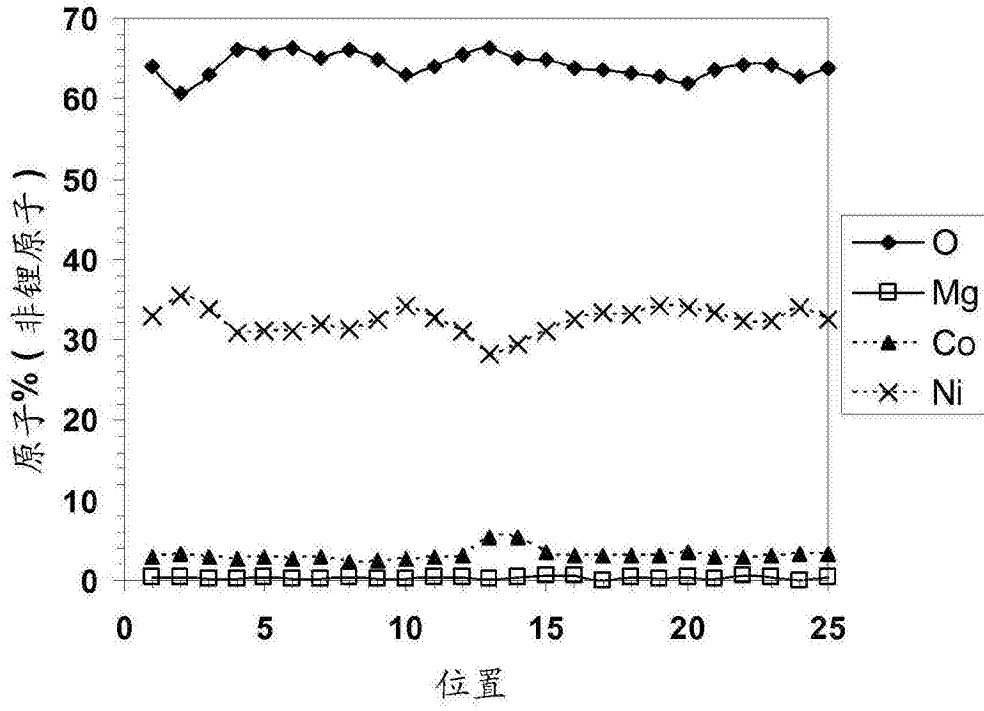


图6

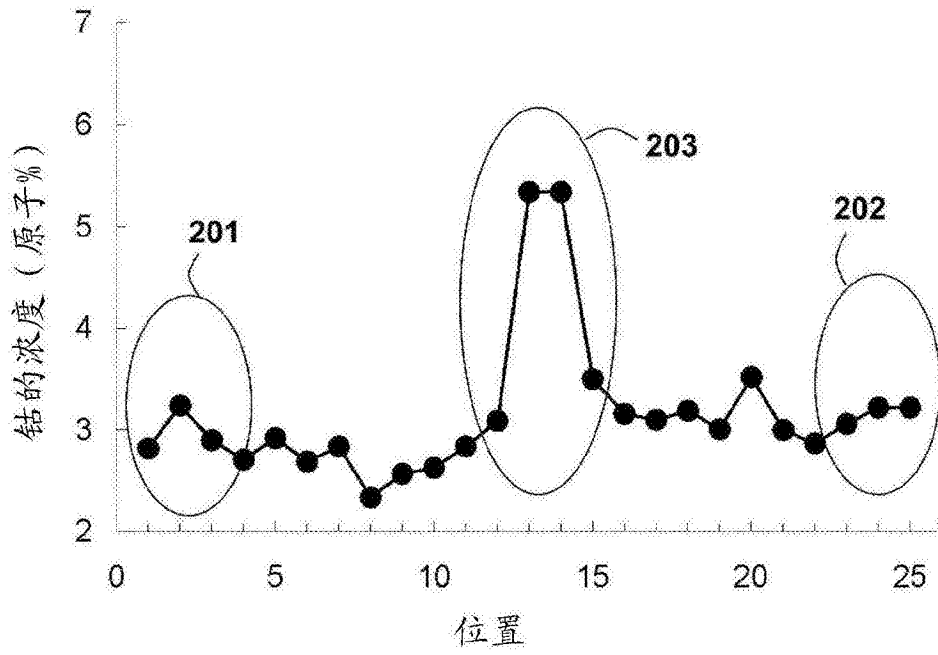


图7

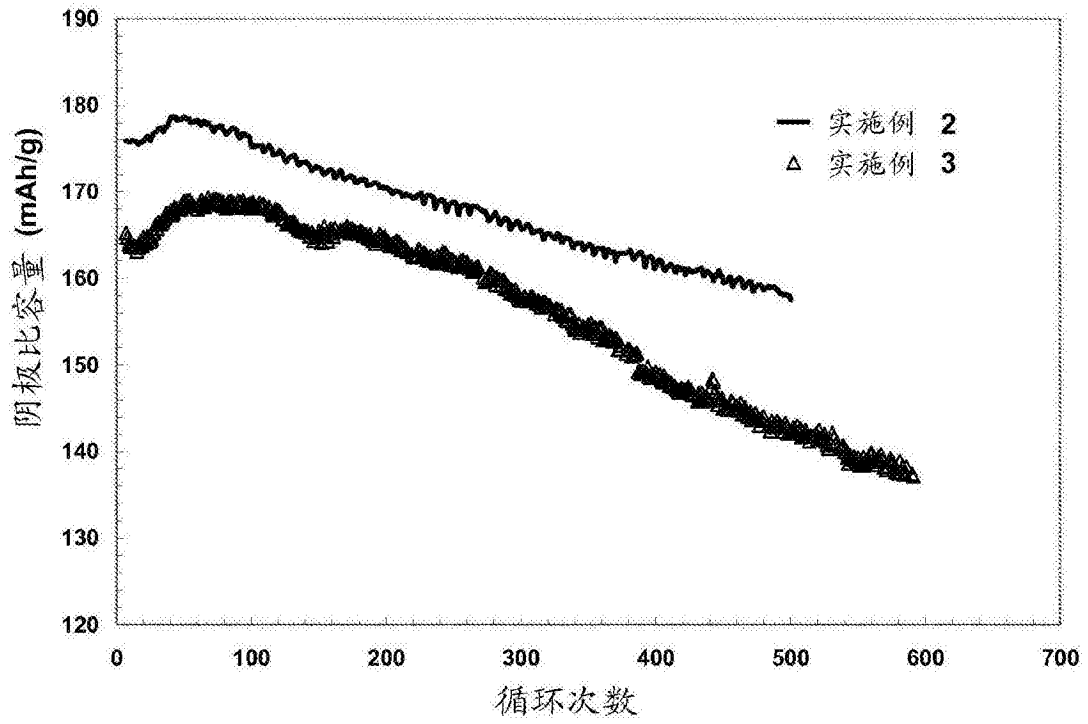


图8

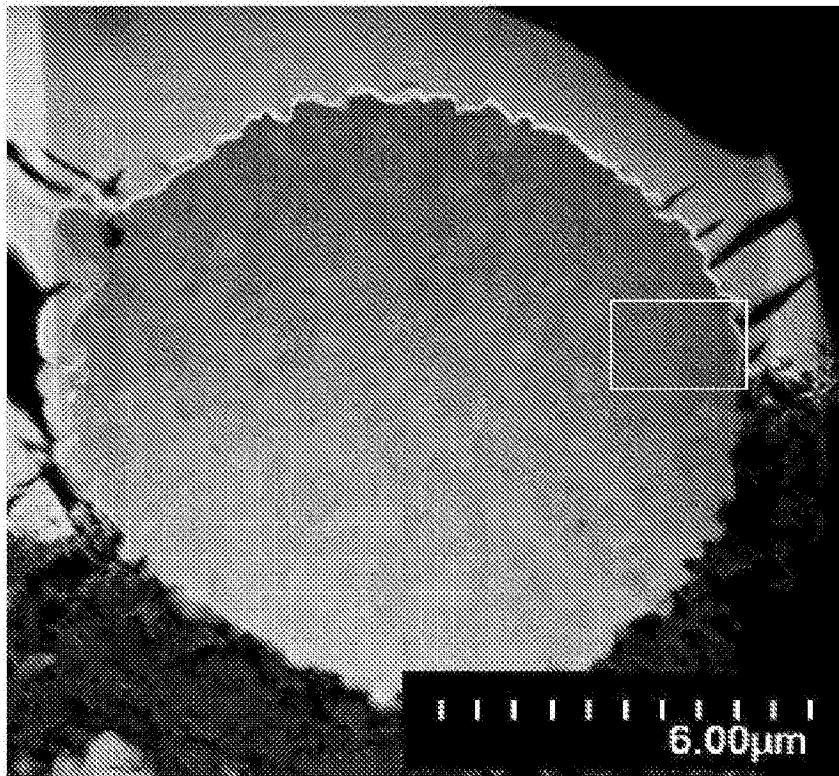


图9

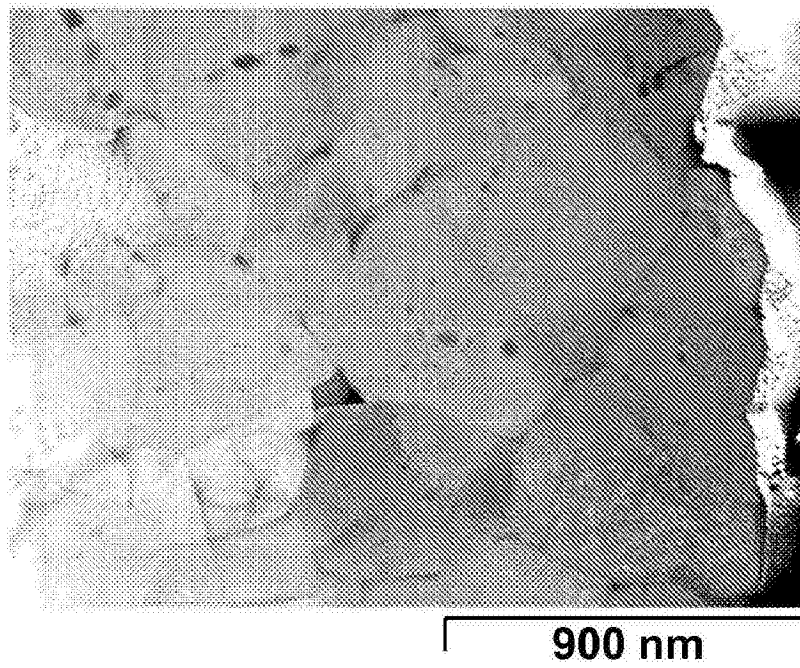


图10

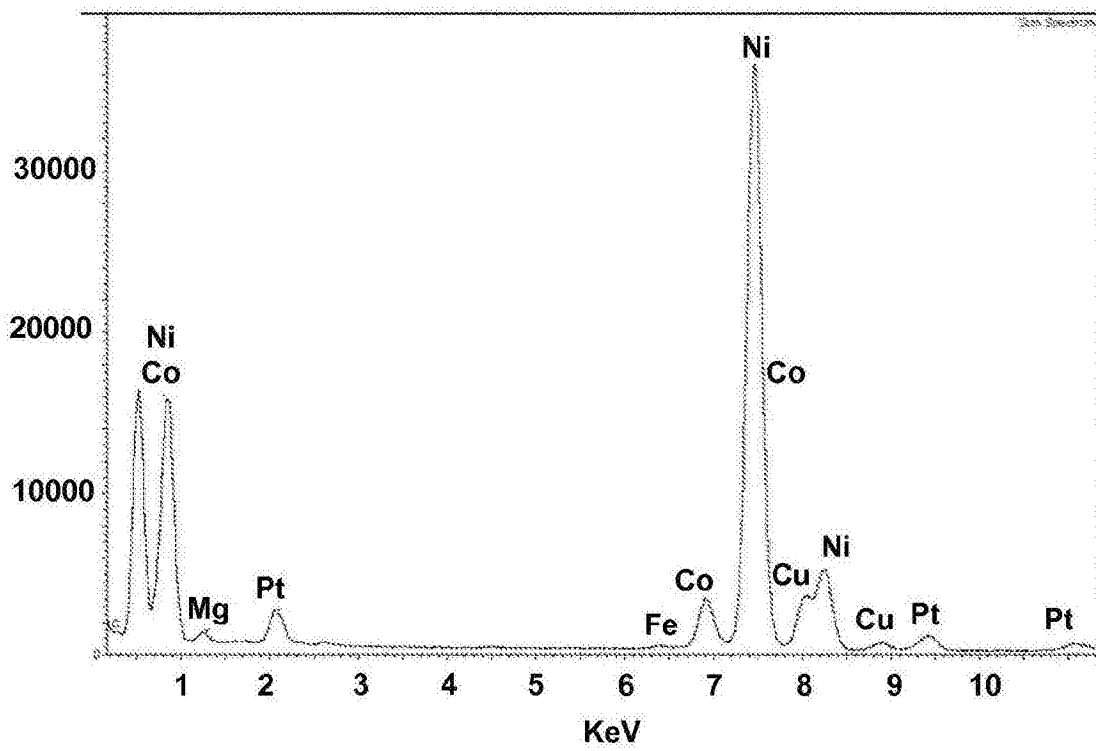


图11

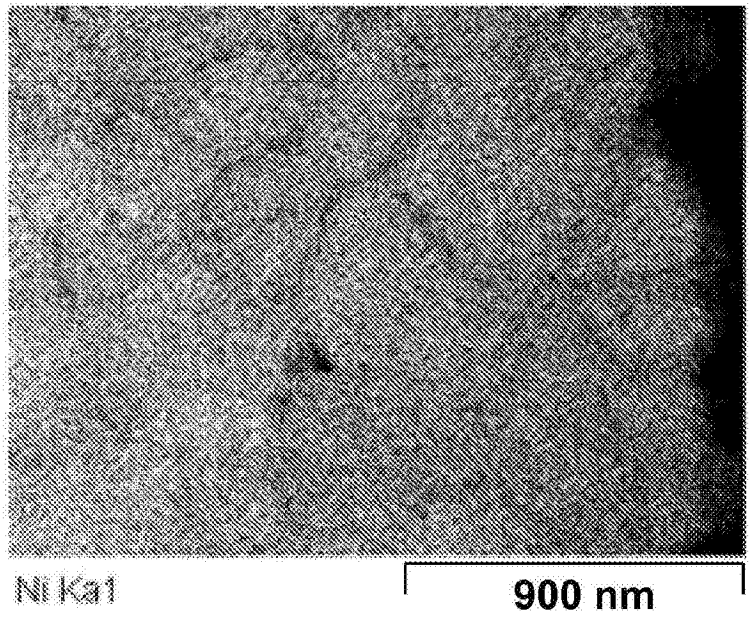


图12

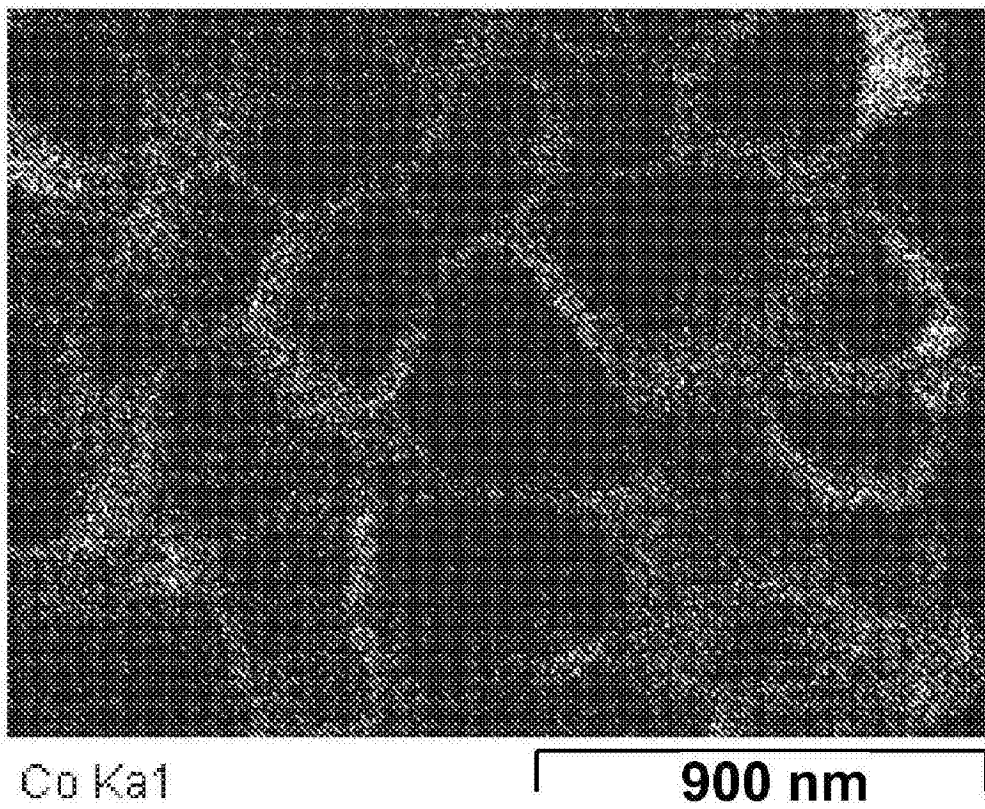


图13