



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118804895 A

(43) 申请公布日 2024. 10. 18

(21) 申请号 202380022592.4

(22) 申请日 2023.01.04

(30) 优先权数据

63/266,506 2022.01.06 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2023/010105 2023.01.04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/133133 EN 2023.07.13

(71) 申请人 特斯拉公司

地址 美国得克萨斯州

(72) 发明人 A·P·阿尔维斯塔 S·高达

V·H·梅塔 J·S·威尔逊

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理师 李勇 吕小羽

(51) Int.Cl.

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/1391 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/525 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2006.01)

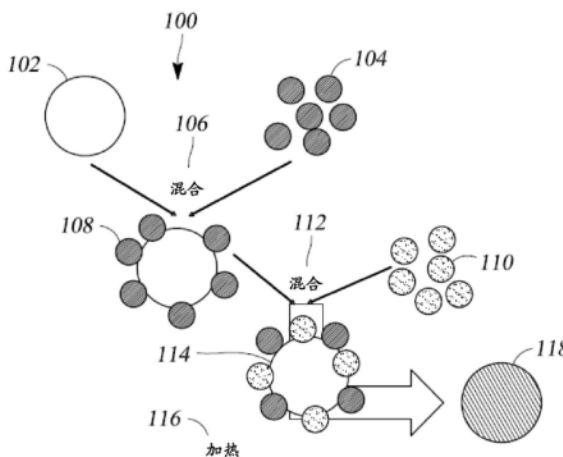
权利要求书2页 说明书10页 附图11页

(54) 发明名称

掺杂且包覆的富镍阴极活性材料及其方法

(57) 摘要

描述了掺杂且包覆的富镍阴极活性材料及其制造方法。所述掺杂且包覆的富镍阴极活性材料使得储能装置能够具有改善的性能,包括但不限于改善的能量密度和容量保持率。



1. 一种掺杂的富镍阴极活性材料,所述材料包含具有以下化学式的化合物:
 $\text{LiNi}_a\text{Tm}_b\text{M}_c\text{O}_2$;
其中:
Tm为过渡金属元素;
M为掺杂剂元素;
a为至少0.9的值;
b为0.01至0.0995的值;和
c为0.005至0.02的值。
2. 根据权利要求1所述的材料,其中所述掺杂剂元素选自Ca、Mg、Zr及其组合。
3. 根据权利要求1或2所述的材料,其中所述掺杂剂元素为Zr和选自Ca、Mg及其组合的另一元素。
4. 根据权利要求1-错误!未找到引用来源中任一项所述的材料,其中所述化合物包含至少约0.003的原子量的Zr。
5. 根据权利要求1-错误!未找到引用来源中任一项所述的材料,其中所述过渡金属元素选自Al、Mn、Ti、Co及其组合。
6. 根据权利要求1-5中任一项所述的材料,其中所述过渡金属元素包含 Al_x ,其中x为0.01至0.03的值。
7. 根据权利要求1-6中任一项所述的材料,其中所述过渡金属元素包含 Mn_yCo_z ,其中y为0至0.05的值,其中z为0至0.05的值。
8. 根据权利要求1-7中任一项所述的材料,其中所述过渡金属元素包含 $\text{Al}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z$,其中x为0.01至0.03的值,其中y为0.01至0.05的值,其中z为0.01至0.05的值。
9. 根据权利要求1-8中任一项所述的材料,所述材料还包含设置在所述掺杂的富镍阴极活性材料之上的包覆材料。
10. 根据权利要求9所述的材料,其中所述包覆材料选自硫化合物、金属化合物及其组合。
11. 一种电极膜,所述电极膜包含根据权利要求1-10中任一项所述的材料。
12. 一种富镍阴极电极,所述富镍阴极电极包含设置在集电器之上的根据权利要求11所述的电极膜。
13. 一种储能装置,所述储能装置包含:
根据权利要求12所述的富镍阴极电极;
隔板;
阳极电极;
电解质;和
壳体,其中所述富镍阴极电极、所述隔板和所述阳极电极定位在所述壳体内。
14. 根据权利要求13所述的储能装置,其中所述储能装置为电池组。
15. 一种包覆的富镍阴极活性材料,所述材料包含:
富镍阴极活性材料;和
设置在所述富镍阴极活性材料之上的硫包覆层。
16. 根据权利要求15所述的材料,其中所述硫包覆层包含选自二甲基砷、二甲亚砷、硫

纳米颗粒、十二烷基硫酸钠、硫酸钠、硫酸锂及其组合的化合物。

17. 根据权利要求15或16所述的材料,所述材料还包含金属包覆层。

18. 根据权利要求17所述的材料,其中所述金属包覆层包含选自Al、W、Mo及其组合的元素。

19. 根据权利要求15中任一项所述的材料,其中所述包覆层包含多个包覆层。

20. 根据权利要求15中任一项所述的材料,其中所述富镍阴极活性材料包含掺杂剂元素。

21. 一种制备根据权利要求1-10中任一项所述的材料的方法,所述方法包括:

混合富镍前体、掺杂剂材料和锂源以形成锂化的富镍前体混合物;和

加热所述锂化的富镍前体混合物以形成掺杂的富镍阴极活性材料。

22. 根据权利要求21所述的方法,所述方法还包括在所述掺杂的富镍阴极活性材料之上设置硫包覆材料。

23. 一种制备根据权利要求15中任一项所述的材料的方法,所述方法包括:

将富镍阴极活性材料与硫包覆材料混合以形成富镍阴极活性材料混合物,其中所述包覆材料设置在所述富镍阴极活性材料之上;和

加热所述富镍阴极活性材料混合物以形成包覆的富镍阴极活性材料。

24. 根据权利要求23所述的方法,其中所述富镍阴极活性材料还包含掺杂剂元素。

掺杂且包覆的富镍阴极活性材料及其方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2022年1月6日提交的标题为DOPED AND COATED NICKEL-RICH CATHODE ACTIVE MATERIALS AND METHODS THEREOF的美国临时申请号63/266,506的权益,该申请全文通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本公开总体上涉及储能装置,并且具体而言,涉及用于锂离子电池组的阴极活性材料及其形成方法。

背景技术

[0004] 电化学储能系统被广泛用于为电子、机电、电化学和其他有用装置提供电力。锂离子电池组是最常见的电化学储能系统的实例之一,并且锂离子电池组的普及归因于其与其他电化学储能系统相比更高的能量密度。在过去十年中,锂离子电池组的使用已从消费电子产品扩展到包括汽车工业在内的其他领域。锂离子电池组由四个主要部件组成:阴极电极、阳极电极、电解质和隔板(separator),并且锂离子电池组的至少一些成功可归因于高能量密度电极的开发。

[0005] 目前,已知或已经研究用于锂离子电池组的阴极电极中的阴极活性材料的数量很少,例如在汽车工业中。阴极活性材料的实例包括属于 LiNiO_2 (LNO)、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (NCA) 或 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ (NCM或NMC) 家族的过渡金属层状氧化物。这些富镍阴极活性材料可以提供高能量密度,部分原因在于它们的镍含量高。尽管这些富镍阴极活性材料已显示出巨大的前景,但它们也有缺点,包括在重复的充电/放电循环中充电容量的显著损失。因此,需要开发改进的富镍阴极活性材料。

发明内容

[0006] 出于概述本公开和所实现的优于现有技术的优点的目的,本文中描述了本公开的某些目的和优点。并非所有这样的目的或优点都可以在任何特定实施方案中实现。因此,举例来说,本领域技术人员应认识,本发明可以按照实现或优化如本文所教导的一个优点或一组优点的方式实施或进行而不一定实现如本文可能教导或建议的其他目的或优点。

[0007] 在第一个方面,提供了一种掺杂的富镍阴极活性材料。所述掺杂的富镍阴极活性材料包括化学式 $\text{LiNi}_a\text{Tm}_b\text{M}_c\text{O}_2$,其中Tm为过渡金属元素,M为掺杂剂元素,a为至少0.9的值,b为0.01至0.0995的值,且c为0.005至0.02的值。

[0008] 在一些实施方案中,掺杂剂元素选自Ca、Mg、Zr及其组合。在一些实施方案中,掺杂剂元素为Zr和选自Ca、Mg及其组合的另一元素。在一些实施方案中,化合物包含至少约0.003的原子量的Zr。在一些实施方案中,过渡金属元素选自Al、Zr、Mn、Ti、Co及其组合。在一些实施方案中,过渡金属元素包括 Al_x ,其中x为0.01至0.03的值。在一些实施方案中,过渡金属元素包括 Mn_yCo_z ,其中y为0至0.05的值,其中z为0至0.05的值。在一些实施方案中,过

渡金属元素包括 $\text{Al}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z$,其中x为0.01至0.03的值,其中y为0.01至0.05的值,其中z为0.01至0.05的值。在一些实施方案中,富镍阴极活性材料还包括设置在富镍阴极活性材料之上的包覆材料。在一些实施方案中,包覆材料选自硫化物、金属化合物及其组合。

[0009] 在一些实施方案中,提供了包含掺杂的富镍阴极活性材料的电极膜。在一些实施方案中,电极膜设置在集电器之上形成富镍阴极电极。在一些实施方案中,储能装置包括富镍阴极电极、隔板、阳极电极、电解质和壳体,其中富镍阴极电极、隔板和阳极电极定位在外壳内。在一些实施方案中,储能装置为电池组。

[0010] 在第二个方面,提供了一种包覆的富镍阴极活性材料。所述包覆的富镍阴极活性材料包括富镍阴极活性材料和设置在富镍阴极活性材料之上的硫包覆层。

[0011] 在一些实施方案中,所述包覆的富镍阴极活性材料还包括金属包覆层。在一些实施方案中,硫包覆层包含选自二甲基砷、二甲亚砷、硫纳米颗粒、十二烷基硫酸钠、硫酸钠、硫酸锂及其组合的化合物。在一些实施方案中,金属包覆层包含选自Al、W、Mo及其组合的元素。在一些实施方案中,包覆层包含多个包覆层。在一些实施方案中,富镍阴极活性材料还包括掺杂剂元素。

[0012] 在第三个方面,提供了一种制备掺杂的富镍阴极活性材料的方法。所述方法包括将富镍前体与掺杂剂材料和锂源混合以形成锂化富镍前体混合物,并加热该锂化富镍前体混合物以形成掺杂的富镍阴极活性材料。

[0013] 在一些实施方案中,方法还包括在所述掺杂的富镍阴极活性材料之上设置硫包覆层材料。在第四个方面,提供了一种制备包覆的富镍阴极活性材料的方法。所述方法包括将富镍阴极活性材料与硫包覆层材料混合以形成富镍阴极活性材料混合物,其中所述硫包覆层材料设置在所述富镍阴极活性材料之上,并且加热所述富镍阴极活性材料混合物以形成包覆的富镍阴极活性材料。

[0014] 在一些实施方案中,富镍阴极活性材料还包括掺杂剂元素。

[0015] 所有这些实施方案均意在包括在本文公开的发明的范围内。通过下文结合附图对优选实施方案的详细描述,这些及其他实施方案对于本领域技术人员将是显而易见的,本发明不限于所公开的任何特定优选实施方案。

附图说明

[0016] 图1为示意图,描绘了根据一些实施方案形成掺杂的富镍阴极活性材料的方法。

[0017] 图2为示意图,描绘了根据一些实施方案形成包覆的富镍阴极活性材料的方法。

[0018] 图3为根据一些实施方案的富镍阴极活性材料的XRD图案图。

[0019] 图4的图示出了根据一些实施方案用钙掺杂富镍阴极活性材料对半电池的标准化放电容量的影响。

[0020] 图5的图示出了根据一些实施方案用钙掺杂富镍阴极活性材料对全电池的标准化放电能量的影响。

[0021] 图6的图示出了根据一些实施方案用硫包覆富镍阴极活性材料对半电池的标准化放电容量的影响。

[0022] 图7的图示出了根据一些实施方案用硫包覆富镍阴极活性材料对全电池的标准化阴极放电能量的影响。

[0023] 图8A的图示出了根据一些实施方案用金属包覆富镍阴极活性材料对半电池的标准化放电容量的影响。

[0024] 图8B的图示出了根据一些实施方案用金属包覆富镍阴极活性材料对半电池的平均充电电压-平均放电电压的影响。

[0025] 图9的图示出了根据一些实施方案用硫包覆钙掺杂的富镍阴极活性材料对半电池的标准化放电容量的影响。

[0026] 图10的图示出了根据一些实施方案用硫包覆钙掺杂的阴极活性材料对全电池的标准化阴极能量的影响。

[0027] 图11A的图示出了根据一些实施方案在富镍阴极活性材料内包含各种过渡金属对半电池的标准化放电容量的影响。

[0028] 图11B的图示出了根据一些实施方案在富镍阴极活性材料内包含各种过渡金属对半电池的充电电压-放电电压的影响。

[0029] 图12的图示出了根据一些实施方案在富镍阴极活性材料内包含各种过渡金属对全电池的标准化阴极能量的影响。

具体实施方式

[0030] 本文提供了具有改进的放电容量和容量保持率的富镍阴极活性材料的各种实施方案,以及制备富镍阴极活性材料的方法。这样的富镍阴极活性材料可被掺杂和/或包覆以减少1)晶格内锂和镍原子的混合和2)循环过程中阴极电极表面处的氧迁移或释放。因此,本文描述的改进的富镍阴极活性材料可用于降低电阻并改善储能装置的循环寿命。

[0031] 在某些实施方案中,富镍阴极活性材料具有通式 LiNi_aO_2 或 $\text{LiNi}_a\text{Tm}_b\text{O}_2$,其中“a”为至少或至少约0.8并且“Tm”为至少一种过渡金属元素。例如,这样的富镍阴极活性材料包括 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (“NCA”)和 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ (“NCM”)。

[0032] 在某些实施方案中,富镍阴极活性材料可包括掺杂剂材料。在一些实施方案中,掺杂剂材料选自金属(M)、金属氧化物(M_yO_z)、金属氢氧化物($\text{M}_y(\text{OH})_z$)及其组合,其中“M”代表金属,“y”和“z”为产生中性荷电掺杂剂材料的值。在一些实施方案中,掺杂剂材料包含选自钙(Ca)、镁(Mg)、锆(Zr)及其组合的金属(“M”)。在一些实施方案中,掺杂剂材料包含Zr和选自钙(Ca)、镁(Mg)及其组合的金属。

[0033] 在某些实施方案中,富镍阴极活性材料可包括包覆材料。在一些实施方案中,包覆材料包括硫化合物、金属化合物或其组合。在一些实施方案中,硫化合物选自二甲基砷(DMS)、二甲亚砷(DMSO)及其组合。在一些实施方案中,金属化合物包含选自钨(W)、钼(Mo)、铝(Al)及其组合的金属。

[0034] 在一些实施方案中,富镍阴极活性材料可包括掺杂剂材料和包覆材料。描述了这样的掺杂且包覆的富镍阴极活性材料并且可以通过本文描述的方法制备。

[0035] 掺杂的富镍阴极活性材料及其方法

[0036] 具有高镍含量(“富镍”)的阴极活性材料可包括掺杂剂以改善阴极电极的性能。在一些实施方案中,富镍阴极活性材料包含锂(Li)、镍(Ni)、掺杂剂元素(M)和氧(O)。在一些实施方案中,富镍阴极活性材料还包含过渡金属元素(Tm)。在一些实施方案中,富镍阴极活性材料可包含 $\text{LiNi}_a\text{ZcO}_2$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Tm}_b\text{ZcO}_2$ 或其组合。在一些实施方案中,富镍阴极活性材料可

包含 $\text{LiNi}_a\text{M}_c\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Tm}_b\text{M}_c\text{O}_2$ 或其组合。在一些实施方案中，“a”为、为约、为至少或为至少约0.7、0.75、0.8、0.85、0.9、0.92、0.95、0.98或0.99或其间的值的任何范围。例如，在一些实施方案中，“a”为0.7至0.99之间、0.85至0.95之间或0.9至0.99之间的数值。在一些实施方案中，过渡金属元素（“Tm”）选自铝（Al）、锰（Mn）、钛（Ti）、钴（Co）、锆（Zr）及其组合。在一些实施方案中，过渡金属元素（“Tm”）选自铝（Al）、锰（Mn）、钛（Ti）、钴（Co）及其组合。在一些实施方案中，过渡金属元素包含 Mn_yCo_z ，其中y为0.01至0.05或0至0.05的值，和/或其中z为0.01至0.05或0至0.05的值。在一些实施方案中，当y为0时，z大于0（例如，0.01）。在一些实施方案中，当z为0时，y大于0（例如，0.01）。在一些实施方案中，过渡金属元素包含 $\text{Al}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z$ ，其中x为0.01至0.03的值，其中y为0.01至0.05的值，其中z为0.01至0.05的值。在一些实施方案中，“b”为或为约0、0.001、0.005、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.0995、0.1或其间的值的任何范围。例如，在一些实施方案中，“b”为0.001至0.1、0.001至0.05或0.001至0.03的数值。在一些实施方案中，Tm的每种元素为或为约富镍阴极活性材料的0、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.0995或0.1摩尔%或其间的值的任何范围。在一些实施方案中，掺杂剂元素（“Z”）包括金属（“M”）。在一些实施方案中，金属（“M”）选自钙（Ca）、镁（Mg）、锆（Zr）及其组合。在一些实施方案中，掺杂剂元素（例如，金属）包含Zr和选自钙（Ca）、镁（Mg）及其组合的金属。在一些实施方案中，“c”为或为约0.005、0.01、0.015、0.02、0.025、0.04、0.06、0.08、0.1或其间的值的任何范围。例如，在一些实施方案中，“c”为0.005至0.1之间、0.005至0.025之间或0.005至0.01之间的数值。在一些实施方案中，富镍阴极活性材料可包括为、为约、为至少或为至少约0.002、0.003、0.004、0.005、0.006、0.007、0.008或其间的值的任何范围的原子量的Zr。

[0037] 在一些实施方案中，富镍阴极活性材料可具有式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Al}_c\text{Ca}_d\text{Zr}_e\text{O}_2$ 。在一些实施方案中，“a”为或为约0.97、0.975、0.98、0.99、0.995、1或其间的值的任何范围。例如，在一些实施方案中，“a”为0.97至1、0.98至1或0.99至1或之间的数值。在一些实施方案中，“b”为或为约0.95、0.955、0.96、0.965、0.97、0.975、0.98或其间的值的任何范围。例如，在一些实施方案中，“b”为0.95至0.98、0.96至0.97或0.96至0.98或之间的数值。在一些实施方案中，“c”为或为约0.001、0.0015、0.002、0.0025、0.003或其间的值的任何范围。例如，在一些实施方案中，“c”为0.001至0.003、0.0015至0.0025或0.0015至0.003或之间的数值。在一些实施方案中，“d”为或为约0.001、0.0015、0.002、0.0025、0.003、0.0035、0.004或其间的值的任何范围。例如，在一些实施方案中，“d”为0.001至0.004、0.0015至0.004或0.0015至0.0035或之间的数值。在一些实施方案中，“e”为、为约、为至少或为至少约0.002、0.003、0.004、0.005、0.006、0.007、0.008或其间的值的任何范围。例如，在一些实施方案中，“e”为0.002至0.008、0.003至0.008或0.003至0.007或之间的数值。在一些实施方案中，富镍阴极活性材料具有式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Al}_c\text{Ca}_d\text{Zr}_e\text{O}_2$ ，其中a为约0.99至约1，b为约0.96至约0.97，c为约0.015至约0.025，d为约0.0015至约0.0035，e为约0.003至约0.007。在一些实施方案中，富镍阴极活性材料具有式 $\text{LiNi}_{0.965}\text{Al}_{0.02}\text{Ca}_{0.0025}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ 或约具有式 $\text{LiNi}_{0.965}\text{Al}_{0.02}\text{Ca}_{0.0025}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ 。

[0038] 富镍前体材料、富镍前体混合物和锂化富镍前体混合物被加工形成掺杂的富镍阴极活性材料。图1为示意根据一些实施方案掺杂的富镍阴极活性材料形成过程的一个实例的流程图100。提供富镍前体102和掺杂剂材料104并在加工步骤106中合并（例如，混合）以形成富镍前体混合物108。富镍前体混合物108在加工步骤112中与锂源110合并（例如，混

合)以形成锂化富镍前体混合物114。锂化富镍前体混合物114在加工步骤116中被加热(例如,高温煅烧)以形成掺杂的富镍阴极活性材料118。虽然图1描绘了加工步骤106在加工步骤108之前进行,但应理解,这些加工步骤可以同时进行,或者加工步骤106可以在加工步骤108之后进行。

[0039] 在一些实施方案中,富镍前体为氧化物、氢氧化物或其组合。在一些实施方案中,富镍前体包含选自铝(Al)、锰(Mn)、钛(Ti)、钴(Co)、锆(Zr)及其组合的过渡金属元素(“Tm”)。在一些实施方案中,富镍前体选自 $\text{NiAl}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NiMnAl}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NiMnCo}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NiCoAl}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NiZr}(\text{OH})_2$ 及其组合。

[0040] 在一些实施方案中,掺杂剂材料选自金属(M)、金属氧化物(M_yO_z)、金属氢氧化物($\text{M}_y(\text{OH})_z$)及其组合,其中“M”代表金属,并且“y”和“z”为产生中性荷电掺杂剂材料的值。在一些实施方案中,掺杂剂材料包含选自钙(Ca)、镁(Mg)、锆(Zr)及其组合的金属(“M”)。在一些实施方案中,掺杂剂材料为选自 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 及其组合的金属氢氧化物。在一些实施方案中,掺杂剂材料为金属氧化物如 ZrO_2 。在一些实施方案中,富镍前体混合物包含或包含约0.1摩尔%、0.125摩尔%、0.25摩尔%、0.5摩尔%、0.75摩尔%、1摩尔%或1.5摩尔%的掺杂剂材料,或其间的值的任何范围。在一些实施方案中,富镍前体混合物中镍:掺杂剂材料的摩尔比为或为约1:0.005、1:0.01、1:0.015、1:0.02、1:0.025、1:0.03、1:0.035、1:0.04、1:0.045或1:0.05或其间的值的任何范围。

[0041] 锂化富镍前体混合物可以包含富镍前体混合物和锂源。在一些实施方案中,锂源包括锂盐。在一些实施方案中,锂盐选自 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2CO_3 及其组合。在一些实施方案中,锂化富镍前体混合物中锂:镍的摩尔比为或为约0.9:1、0.95:1、0.99:1、1:1、1.01:1、1.05:1或1.1:1或其间的值的任何范围。在一些实施方案中,富镍活性材料混合物包含或包含约10重量%、11重量%、12重量%、14重量%、16重量%、18重量%、20重量%、25重量%、30重量%、35重量%或40重量%的锂源,或其间的值的任何范围。

[0042] 在一些实施方案中,锂化富镍前体混合物在形成后被加热。在一些实施方案中,加热在、在约、在至少或在至少约550°C、600°C、625°C、650°C、675°C、700°C、725°C、750°C、760°C、780°C、800°C、820°C、840°C、850°C、860°C、880°C、900°C、950°C或1000°C或其间的值的任何范围的温度下进行。在一些实施方案中,锂化富镍前体混合物的加热在氧化气氛、惰性气氛或还原气氛中进行。在一些实施方案中,氧化气氛为包含氧的气氛,例如空气或富氧气氛。在一些实施方案中,富氧气氛包含至少21体积%的氧、至少23.5体积%的氧或至少25体积%的氧。在一些实施方案中,惰性气氛为包含氦、氖、氩、氪、氙、氮或其组合的气氛。在一些实施方案中,还原气氛为包含氢、一氧化碳、硫化氢或其组合的气氛。在一些实施方案中,加热进行为、为约、为至少或为至少约0、1、2、3、4、5、7、10、20或50小时或其间的值的任何范围的持续时间。在一些实施方案中,锂化富镍前体混合物在加热时被煅烧。

[0043] 在一些实施方案中,方法还包括破坏掺杂的富镍阴极活性材料。在一些实施方案中,破坏包括选自压碎、碾磨及其组合的步骤。在一些实施方案中,方法包括处理掺杂的富镍阴极活性材料。在一些实施方案中,处理包括选自筛分、洗涤、过滤、干燥、包覆及其组合的步骤。

[0044] 包覆的富镍阴极活性材料及其方法

[0045] 富镍阴极活性材料可包括包覆层以改善阴极电极的性能。在一些实施方案中,包

覆层包含设置在阴极活性材料的外表面之上的层。在一些实施方案中,包覆层包含设置在阴极活性材料的外表面之上的多个包覆元件。在一些实施方案中,包覆层(例如,层和/或多个包覆元件)部分地、大体上或完全地覆盖阴极活性材料的外表面。在一些实施方案中,包覆层包括多个包覆层,如1、2、3、4、5个包覆层,或其间的值的任何范围。在一些实施方案中,包覆层包含硫化合物、金属化合物或其组合。在一些实施方案中,硫化合物包括硫纳米颗粒、硫凝胶、硫溶液或其组合。在一些实施方案中,硫化合物包括 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ 、 $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ 或其组合。在一些实施方案中,金属化合物包含选自W、Mo、Al及其组合的元素。在一些实施方案中,金属化合物包括化合物 NH_4W 、 NH_4Mo 、 NaAlO_2 或其组合。在一些实施方案中,富镍阴极活性材料为如所述并通过本文描述的方法制备的掺杂的富镍阴极活性材料。

[0046] 富镍阴极活性材料和包覆材料经过加工形成包覆的富镍阴极活性材料。图2为示意根据一些实施方案包覆的富镍阴极活性材料形成过程的一个实例的流程图200。在加工步骤206中提供富镍阴极活性材料202和包覆材料204并且合并(例如,混合)以形成富镍阴极活性材料混合物208。在加工步骤210中加热富镍阴极活性材料混合物208以形成包覆的富镍阴极活性材料212。

[0047] 在一些实施方案中,包覆材料包含硫化合物、金属化合物或其组合。在一些实施方案中,金属化合物包含选自钨(W)、钼(Mo)、铝(Al)及其组合的金属。在一些实施方案中,铝包覆材料选自 Al_2O_3 、 NaAlO_2 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及其组合。在一些实施方案中,钨包覆材料选自 NH_4W 、 $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ 、 Na_2WO_4 、 WO_3 及其组合。在一些实施方案中,钼化合物为 NH_4Mo 。在一些实施方案中,硫化合物选自二甲亚砜(DMSO)、二甲基砜(DMS)、硫纳米颗粒、十二烷基硫酸钠、硫酸钠、硫酸锂及其组合。在一些实施方案中,包覆材料以0.01、0.02、0.04、0.08、0.1、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35、0.40、0.45、0.50或0.60摩尔%或其间的值的任何范围添加到富镍阴极活性材料。

[0048] 在一些实施方案中,在与包覆材料混合之前用水洗涤富镍阴极活性材料。在一些实施方案中,在与包覆材料混合之前对经洗涤的富镍阴极活性材料进行固-液分离。在一些实施方案中,富镍阴极活性材料包含或包含约1重量%、2重量%、3重量%、5重量%、7重量%、9重量%或12重量%的水,或其间的值的任何范围。

[0049] 在一些实施方案中,富镍阴极活性材料混合物在形成后被加热。在一些实施方案中,加热在、在约、在至少或在至少约 100°C 、 125°C 、 150°C 、 175°C 、 200°C 、 225°C 、 250°C 、 275°C 、 300°C 、 325°C 或 350°C 或其间的值的任何范围的温度下进行。在一些实施方案中,富镍阴极活性材料混合物的加热在氧化气氛、惰性气氛或还原气氛中进行。在一些实施方案中,氧化气氛为包含氧的气氛,例如空气或富氧气氛。在一些实施方案中,富氧气氛包含至少21体积%的氧、至少23.5体积%的氧或至少25体积%的氧。在一些实施方案中,惰性气氛为包含氦、氖、氩、氪、氙、氮或其组合的气氛。在一些实施方案中,还原气氛为包含氢、一氧化碳、硫化氢或其组合的气氛。在一些实施方案中,加热进行为、为约、为至少或为至少约0、1、2、4、6、8、10、20或30小时或其间的值的任何范围的持续时间。

[0050] 储能装置

[0051] 掺杂和/或包覆的富镍阴极活性材料可用于制备用于储能装置的电极。在一些实施方案中,电极膜(例如,掺杂和/或包覆的富镍电极膜)包含掺杂和/或包覆的富镍阴极活性材料。在一些实施方案中,电极包含集电器和电极膜。在一些实施方案中,电极为阴极电

极。

[0052] 在一些实施方案中,储能装置包括如本文所述的电极。在一些实施方案中,储能装置包括隔板、阳极电极、阴极电极和壳体,其中所述隔板、阳极电极和阴极电极被设置在壳体内,并且隔板被设置在阳极电极与阴极电极之间。在一些实施方案中,通过将隔板、阳极电极和阴极电极置于壳体内来形成储能装置,其中将隔板置于阳极电极与阴极电极之间。在一些实施方案中,储能装置为电池组。在一些实施方案中,储能装置为锂离子电池组。

[0053] 实施例

[0054] 以下实施例描述了本公开的示例实施方案,包括方法、材料和/或所得产物。

[0055] 实施例1-钙掺杂的富镍阴极活性材料

[0056] 制备了一种钙掺杂的和掺杂对照的富镍阴极活性材料。将富镍 $\text{Ni}_{0.98}\text{Al}_{0.02}(\text{OH})_2$ 前体材料与0.125-1.00摩尔%的 ZrO_2 和0.25摩尔%的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 掺杂剂材料混合以形成钙掺杂的富镍前体混合物。另外,通过混合 $\text{Ni}_{0.98}\text{Al}_{0.02}(\text{OH})_2$ 前体材料与0.125-1.00摩尔%的 ZrO_2 掺杂剂材料来制备掺杂对照的富镍前体混合物。将锂源 LiOH 以1.03:1的锂:镍摩尔比与钙掺杂的富镍前体混合物和掺杂对照的富镍前体混合物混合以形成锂化的钙掺杂富镍前体混合物和锂化的掺杂对照富镍前体混合物。将锂化的钙掺杂富镍前体混合物和锂化的掺杂对照富镍前体混合物于670-700°C在氧气中加热3-8小时。将经加热的锂化的钙掺杂富镍前体混合物和经加热的锂化的掺杂对照富镍前体进行研磨和筛分以产生钙掺杂的富镍阴极活性材料和掺杂对照的富镍阴极活性材料。

[0057] 所产生的钙掺杂的富镍阴极活性材料具有式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Al}_c\text{Ca}_d\text{Zr}_e\text{O}_2$,其中a为约0.99至约1,b为约0.96至约0.97,c为约0.015至约0.025,d为约0.0015至约0.0035,e为约0.003至约0.007。a、b、c、d和e的值产生中性荷电掺杂剂材料。

[0058] 实施例2-硫包覆的富镍阴极活性材料

[0059] 制备了硫包覆的和包覆对照的富镍阴极活性材料。用水洗涤掺杂的富镍阴极活性材料,然后对经洗涤的富镍阴极活性材料进行固-液分离。将经洗涤的富镍阴极活性材料与 NaAlO_2 溶液混合,并随后与 NH_4W 溶液混合,以形成金属包覆的富镍阴极活性材料。留出一部分金属包覆的富镍阴极活性材料并于200-250°C在氧气中加热3-8小时以形成包覆对照的富镍阴极活性材料。

[0060] 将金属包覆的富镍阴极活性材料与0.1-0.5摩尔%的DMS干粉混合并于200-250°C在氧气中加热3-8小时以形成硫包覆的富镍阴极活性材料。

[0061] 实施例3-XRD峰宽

[0062] 图3为XRD图案,比较了钙掺杂的富镍阴极活性材料与掺杂对照的阴极活性材料的晶格结构。图3中提供的数据进一步汇总在下表1中。如在图3和表1中可见,发现钙掺杂的富镍阴极活性材料(标记为“Ca”)的x-射线衍射峰宽度比掺杂对照的富镍阴极活性材料(标记为“无Ca”)更窄。这表明钙掺杂的富镍阴极活性材料的晶格中锂和镍的混合减少。

[0063] 表1.

详情	a	c	(003) 峰宽	Li/Ni混合
钙掺杂	2.875	14.207	0.09	1.7
掺杂对照	2.876	14.205	0.105	2.2

[0065] 实施例4-电化学电池制备和测试

[0066] 制备并测试了包含钙掺杂和掺杂对照和/或硫包覆和包覆对照的富镍阴极活性材料的半电池。使用与实施例1和2中描述的那些类似的方法制备掺杂和/或包覆的阴极活性材料。制备阴极电极,做法是:提供掺杂且包覆的阴极活性材料并将这些材料与聚偏二氟乙烯(PVDF)和Super-S炭黑以85:10:5重量%的比率在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中混合来形成浆料。将浆料流延到一张铝箔上并然后在烘箱中于120°C干燥3小时。然后将经干燥的混合物在2000atm的压力下压延以形成负载量为10.51mg/cm²的块状电极材料。从该块状电极材料冲压出1.2cm的钮扣电池电极并然后将该钮扣电池电极在真空下于120°C干燥14小时。在充满氩气的手套箱中通过堆叠钮扣电池电极、第一隔板、第二隔板和锂箔负电极来制造钮扣电池。

[0067] 制备并测试了包含钙掺杂和掺杂对照和/或硫包覆和包覆对照的富镍阴极活性材料的全电池(即,软包电池)。用于全电池的阴极电极的制备与那些被制备用于半电池的类似。制备全电池的做法是:将阴极电极、隔板和阳极电极堆叠在一起以形成电极堆叠体。将该电极堆叠体置于一个装有六氟磷酸锂电解质溶液的软包中。所制备的全电池具有200mAh的近似容量。使用Arbin电池组测试系统进行了恒电流充放电循环。测试期间将全电池保持在40°C下。全电池最初以C/20的恒定倍率(rate)充电至4.2V并然后以C/20的倍率放电至2.5V。然后将全电池以C/3的恒定倍率在2.85-4.20V之间循环。

[0068] 实施例5-包含钙掺杂的富镍阴极活性材料的电化学电池

[0069] 图4和图5的图与包含掺杂对照的富镍阴极活性材料的电化学电池相比,分别示出了包含钙掺杂的富镍阴极活性材料的半电池和全电池的性能。如在图4和图5中可见,相对于包含掺杂对照的富镍阴极活性材料(标记为“无Ca”)的电池,包含钙掺杂的富镍阴极活性材料(标记为“有Ca”)的电化学电池的标准化放电容量表现出改进的性能。

[0070] 实施例6-包含硫包覆的富镍阴极活性材料的电化学电池

[0071] 图6和图7的图与包含包覆对照的富镍阴极活性材料(“包覆”)的电化学电池相比,分别示出了包含硫包覆的富镍阴极活性材料(标记为“包覆+硫”)的半电池和全电池的性能。如在图6和图7中可见,相对于包含包覆对照的富镍阴极活性材料的电池,包含硫包覆的富镍阴极活性材料的电化学电池的标准化放电容量和标准化容量保持率分别表现出改进的性能。

[0072] 实施例7-包含钨包覆或钼包覆的富镍阴极活性材料的电化学电池

[0073] 图8A和图8B的图与包含未经洗涤的非包覆富镍阴极活性材料(标记为“未经洗涤”)、经洗涤的非包覆富镍阴极活性材料(标记为“经洗涤”)和经洗涤并重新加热的非包覆富镍阴极活性材料(标记为“经洗涤+重新加热”)的电池相比,示出了包含钨包覆的富镍阴极活性材料(标记为“W处理”)和钼包覆的富镍阴极活性材料(标记为“Mo处理”)的半电池的性能。如在图8A和8B中可见,相对于包含未经洗涤的非包覆富镍阴极活性材料、经洗涤的非包覆富镍阴极活性材料和经洗涤并重新加热的非包覆富镍阴极活性材料的电化学电池,包含钨包覆或钼包覆的富镍阴极活性材料的电化学电池的放电容量和dV增长分别表现出改进的性能。

[0074] 实施例8-包含硫包覆和/或钙掺杂的活性材料的电化学电池

[0075] 图9和图10的图与包含DMS包覆的富镍阴极活性材料(标记为“仅硫”)和钙掺杂的富镍阴极活性材料(“仅Ca”)的电化学电池相比,分别示出了包含DMS包覆(即,硫包覆)和钙

掺杂的富镍阴极活性材料(标记为“Ca+硫”)的半电池和全电池的性能。如在图9和图10中可见,相对于包含钙掺杂的富镍阴极活性材料和硫包覆的富镍阴极活性材料的电化学电池,包含硫包覆和钙掺杂的富镍阴极活性材料的电化学电池的标准化放电容量和标准化容量保持率分别具有改进的性能。

[0076] 实施例9-包含具有铝或锆过渡金属的阴极活性材料的电化学电池

[0077] 图11A和11B的图示出了包含阴极活性材料的半电池的性能,该阴极活性材料在活性材料内包含2摩尔%、1摩尔%或0.5摩尔%铝过渡金属(分别标记为“2%Al”、“1%Al”、“0.5%Al”)或替代地0.5摩尔%或0.25摩尔%锆过渡金属(分别标记为“0.5%Zr”、“0.25%Zr”)。如在图11A和11B中可见,随着过渡金属摩尔%的增加,包含包括铝过渡金属的富镍阴极活性材料的电化学电池的标准化放电容量和平均充电电压-平均放电电压增长分别显示出改进的性能。

[0078] 图12的图与具有 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (标记为“NMC 811”)阴极活性材料或 LiNiO_2 (标记为“ LiNiO_2 ”)阴极活性材料的电化学电池相比,示出了包含在活性材料内含有2摩尔%、1摩尔%或0.5摩尔%铝过渡金属(分别标记为“2%Al”、“1%Al”、“0.5%Al”)或替代地在活性材料内含有0.5摩尔%或0.25摩尔%锆过渡金属(分别标记为“0.5%Zr”、“0.25%Zr”)的阴极活性材料的全电池的性能。如在图12中可见,相对于具有NMC811和LNO阴极活性材料的电化学电池,具有包含锆过渡金属的富镍阴极活性材料的电化学电池表现出改善的寿命。

[0079] 虽然已经描述了某些实施方案,但这些实施方案仅以举例的方式呈现而不意在限制本公开的范围。事实上,本文描述的新型方法和系统可以各种其他形式体现。此外,还可对本文描述的系统和方法作各种省略、替代和改变而不脱离本公开的精神。随附的权利要求及其等同物意在涵盖将落在本公开的范围和精神内的此类形式或修改。

[0080] 结合某一特定方面、实施方案或实施例描述的特征、材料、特性或组应理解为适用于本节或本说明书中其他地方所描述的任何其他方面、实施方案或实施例,除非与之不相容。本说明书(包括任何随附的权利要求书、摘要和附图)中公开的所有特征和/或如此公开的任何方法或过程的所有步骤可以以任何组合来组合,除了其中至少一些这样的特征和/或步骤相互排斥的组合外。保护不限于任何前述实施方案的细节。保护延伸至本说明书(包括任何随附的权利要求书、摘要和附图)中公开的特征的任何新颖的一种或任何新颖的组合,或如此公开的任何方法或过程的步骤的任何新颖的一种或任何新颖的组合。

[0081] 此外,本公开中在单独的实施方式的上下文中描述的某些特征也可以在单个实施方式中组合地实施。相反,在单个实施方式的上下文中描述的各种特征也可以在多个实施方式中分别实施或以任何合适的子组合实施。此外,尽管上文可能将特征描述为以一定的组合起作用,但在一些情况下,可以从所要求保护的组合中删去一个或多个特征,并且该组合可以以子组合或子组合的变体要求保护。

[0082] 此外,虽然附图中可能按特定的顺序描绘或说明书中可能按特定的顺序描述了操作,但这样的操作不一定要按所示的特定顺序或要按先后顺序进行,也不一定要进行所有的操作才能达到期望的结果。示例方法和过程中可以并入未描绘或描述的其他操作。例如,可以在任何所述操作之前、之后、同时或之间进行一个或多个另外的操作。此外,可以在其他实施方式中对操作进行重新安排或重新排序。本领域技术人员应理解,在一些实施方案中,所示意和/或公开的流程中采取的实际步骤可能不同于附图中示出的那些。取决于实施

方案,可以移除上述步骤中的某些,也可以增加其他的。此外,上面公开的具体实施方案的特征和属性可以以不同的方式组合形成另外的实施方案,所有这些实施方案都落在本公开的范围。另外,上述实施方式中各种系统部件的分离不应理解为在所有实施方式中都要求这样的分离,而是应理解,所述部件和系统通常可以一起集成在单个产品中或包装成多个产品。例如,本文描述的储能系统的任何部件都可以单独提供,或者集成在一起(例如,包装在一起或连接在一起)以形成储能系统。

[0083] 就本公开的目的而言,本文描述了某些方面、优点和新颖特征。根据任何特定的实施方案,不一定可以实现所有此类优点。因此,举例来说,本领域技术人员应认识,可以以将取得如本文所教导的一个优点或一组优点的方式实施或进行本公开而不一定取得如本文可能教导或建议的其他优点。

[0084] 条件性语言如“可以(can/could/might/may)”,除非另有明确陈述或在如所使用的上下文中另有理解,否则通常意在表达某些实施方案包括而其他实施方案不包括某些特征、元件和/或步骤。因此,这样的条件性语言通常并不意在暗示特征、元件和/或步骤是一个或多个实施方案所必需的,也不意在暗示一个或多个实施方案一定包括用于在有或没有用户输入或提示的情况下决定这些特征、元件和/或步骤是否包括在任何特定的实施方案中或是否要在任何特定的实施方案中进行的逻辑。

[0085] 连词如表述“X、Y和Z中的至少一个”,除非另有明确陈述,否则在如所使用的上下文中通常应理解为表达一个项目、术语等可以是X、Y或Z。因此,这样的连词通常不意在暗示某些实施方案要求存在至少一个X、至少一个Y和至少一个Z。

[0086] 本文中所使用的程度语言,例如如本文中所使用的术语“大致”、“约”、“大体上”以及“基本上”,表示接近所陈述的值、量或特征,且仍能发挥所期望的功能或实现所期望的结果的值、量或特征。

[0087] 本公开的范围不意在受限于本节或本说明书中其他地方对实施方案的具体公开,并且可由如本节或本说明书中其他地方提出的权利要求书或如将来提出的权利要求书限定。权利要求书的语言应基于权利要求书中所采用的语言广义地解释,而不限于本说明书中或在本申请的审查程序过程中所描述的实施例,这些实施例应解释为是非排他性的。

[0088] 虽然已经描述了某些实施方案,但这些实施方案仅以举例的方式呈现而不意在限制本公开的范围。事实上,本文描述的新型方法和系统可以各种其他形式体现。此外,还可对本文描述的系统和方法作各种省略、替代和改变而不脱离本公开的精神。随附的权利要求及其等同物意在涵盖将落在本公开的范围和精神内的此类形式或修改。因此,本发明的范围仅参考随附的权利要求书限定。

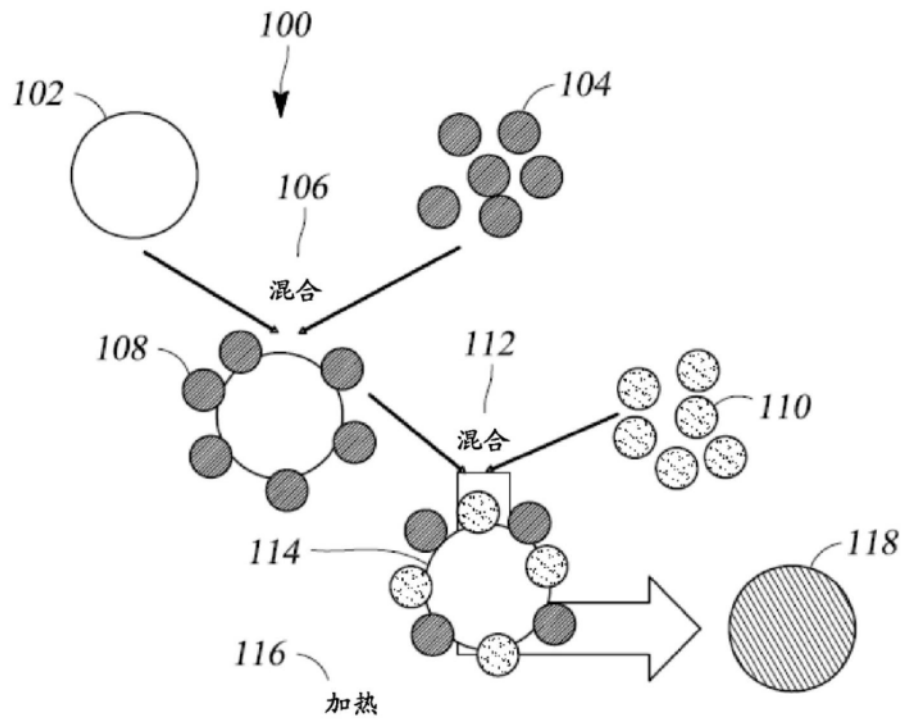


图1

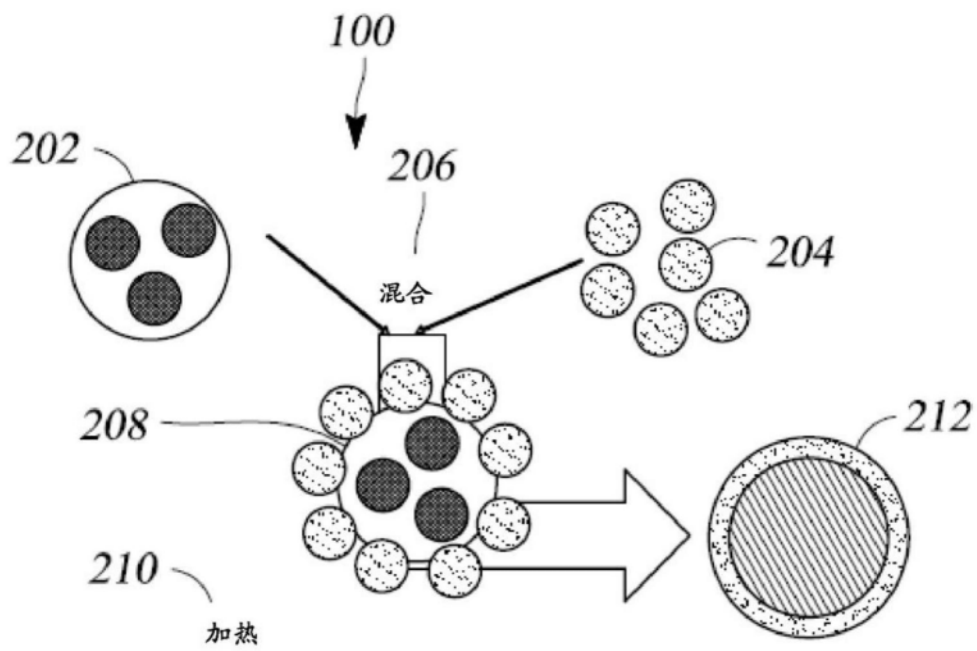


图2

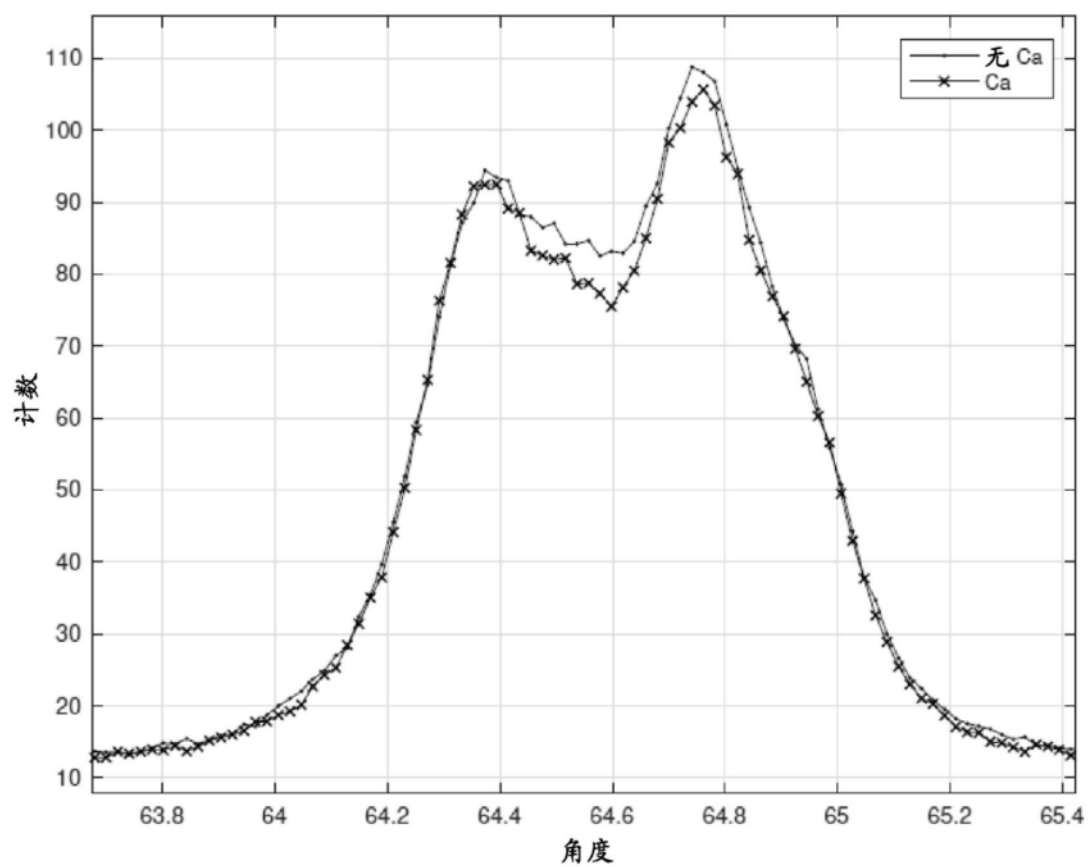


图3

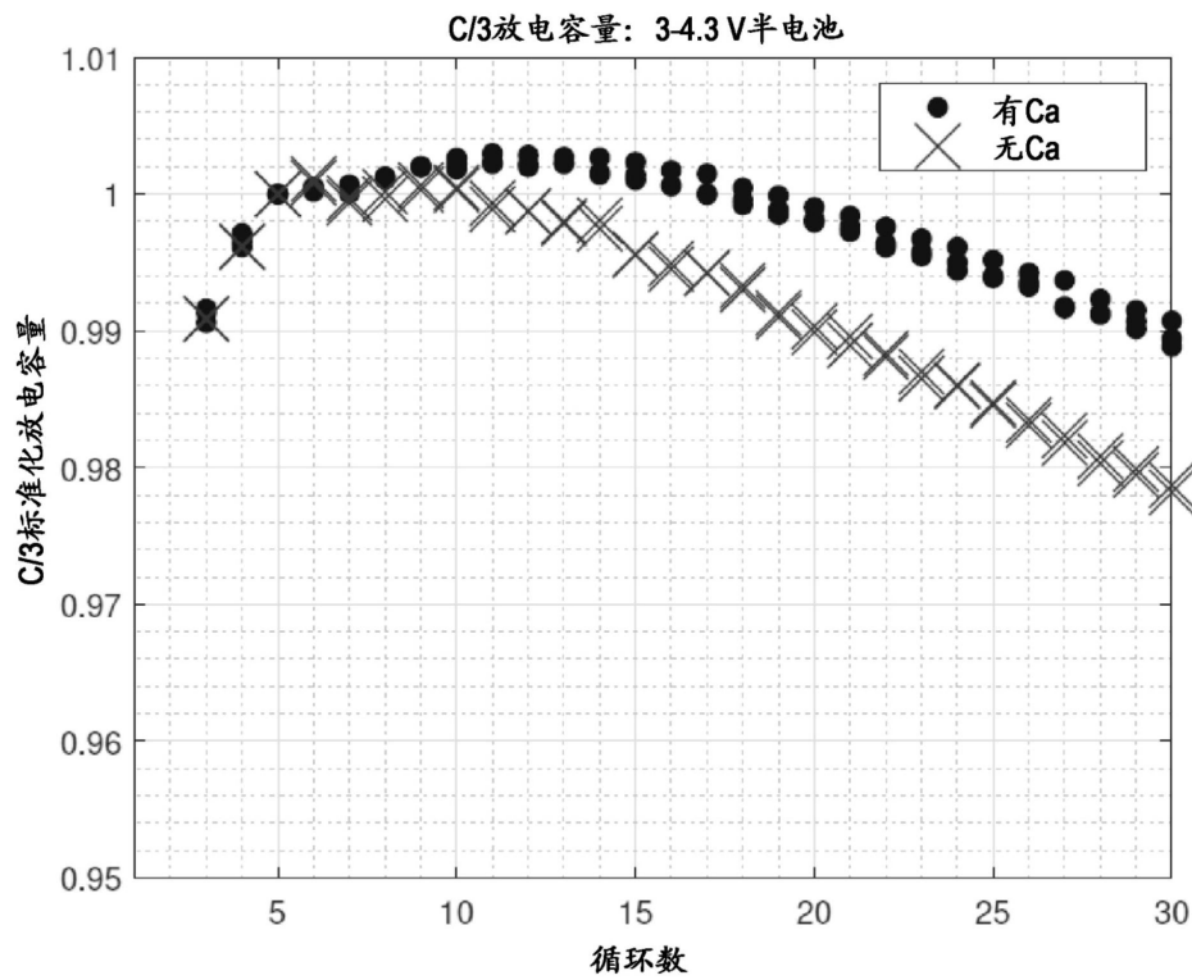


图4

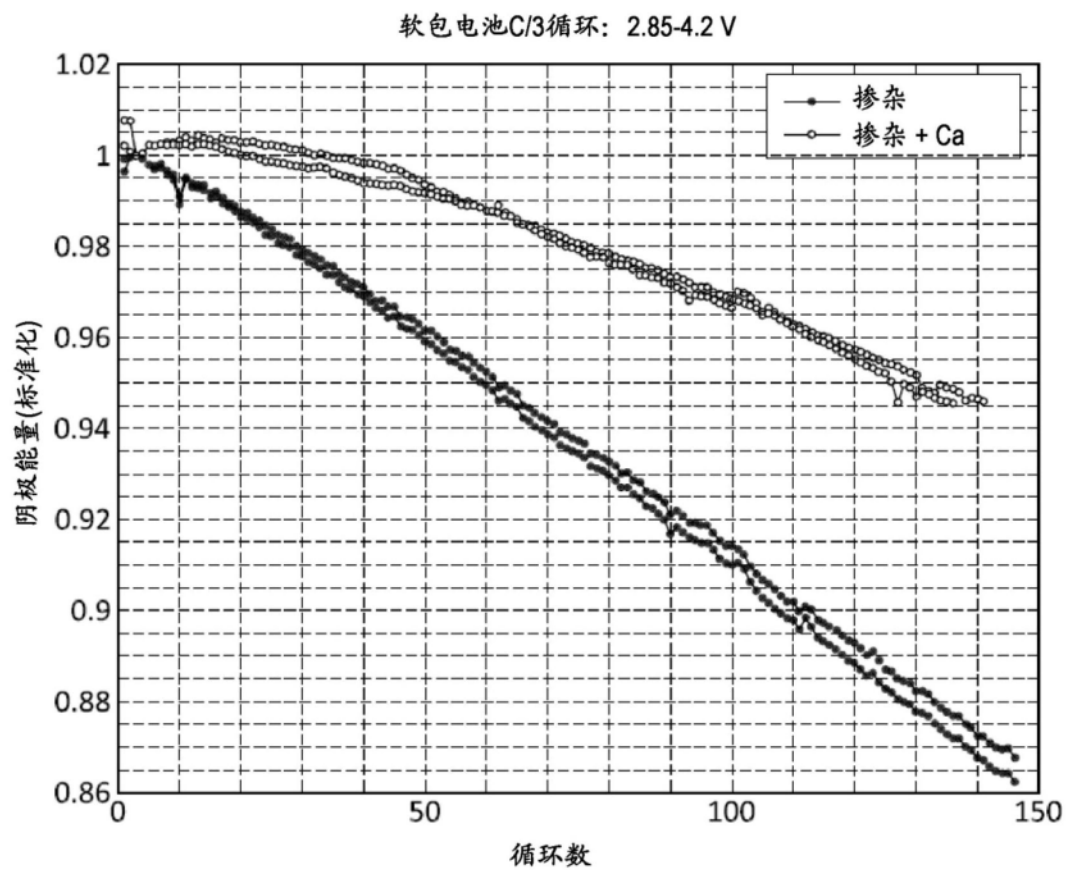


图5

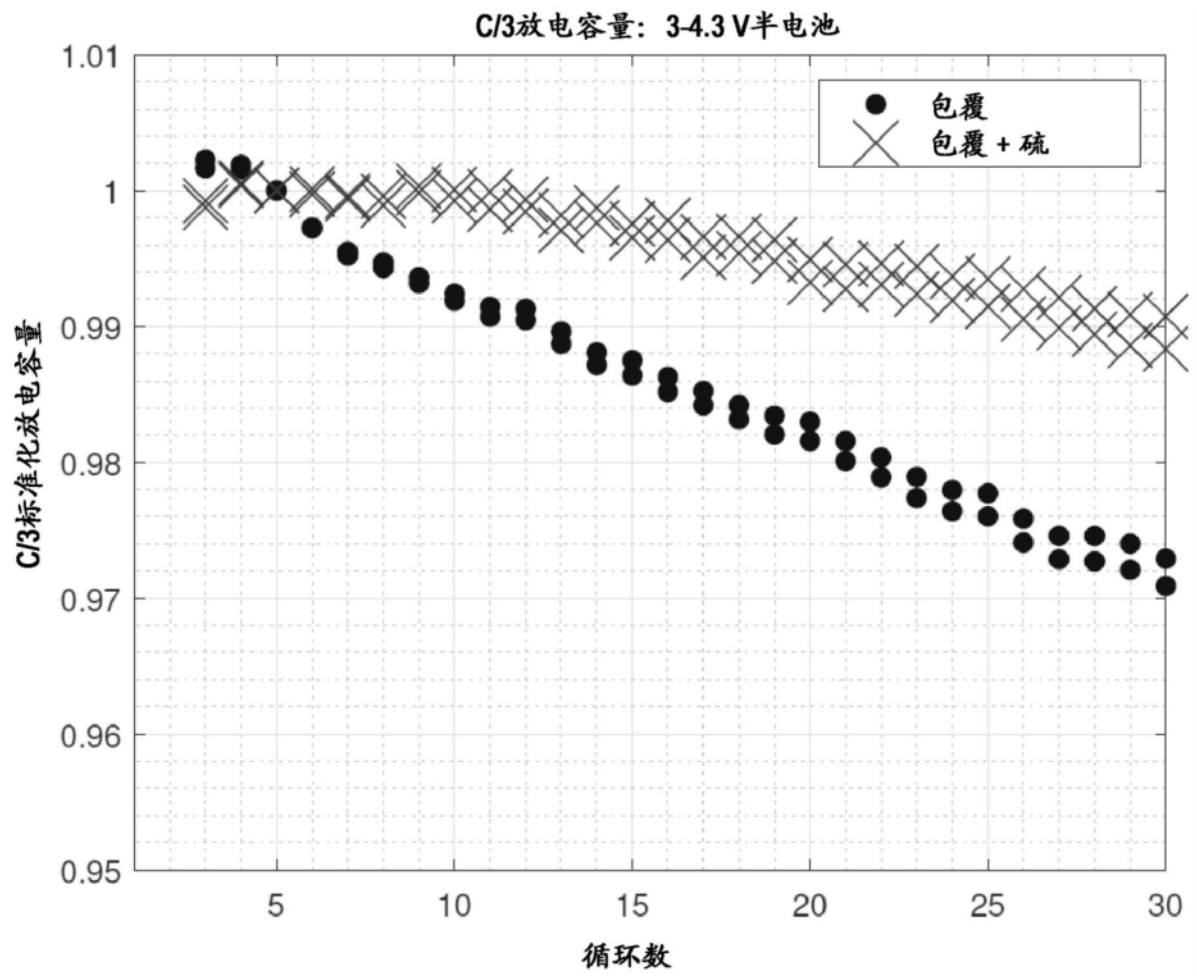


图6

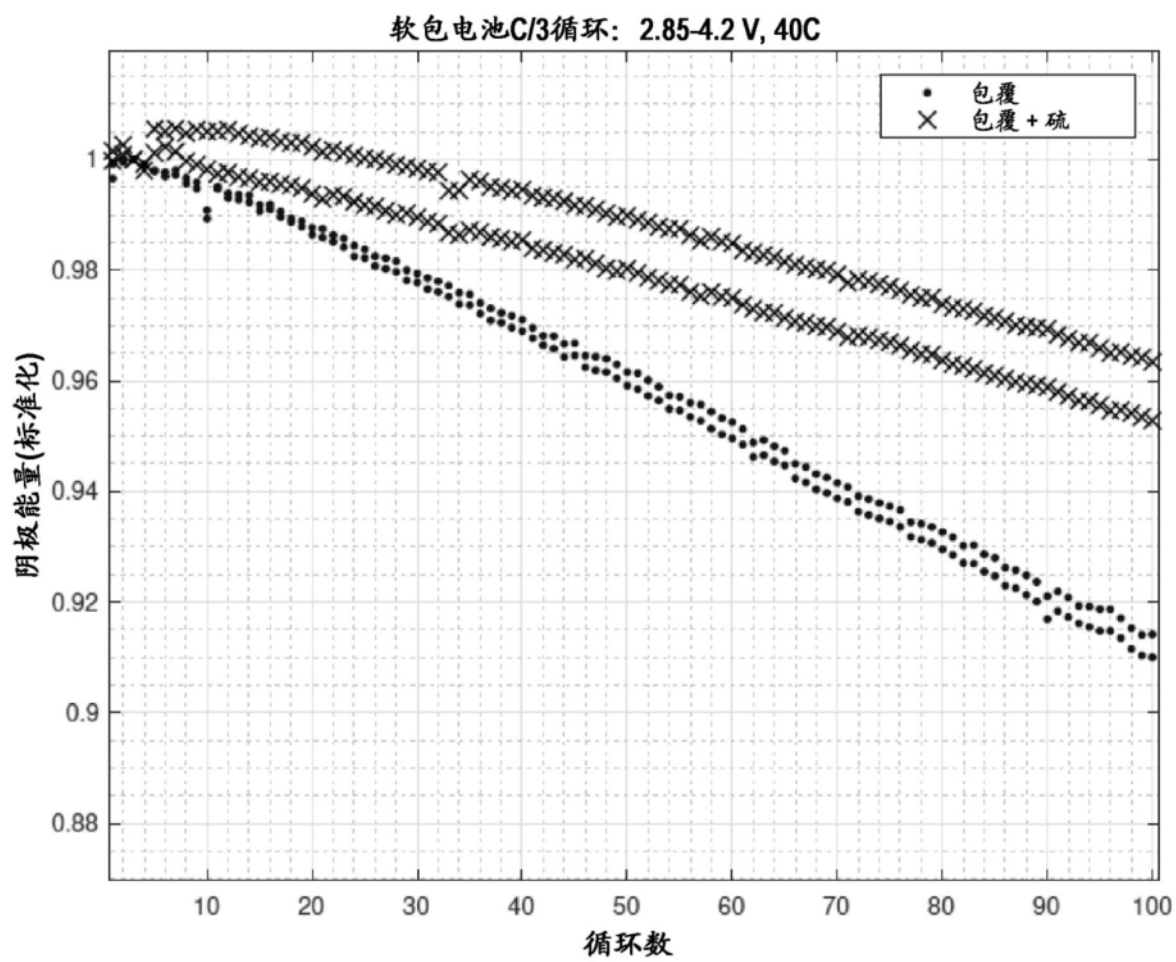


图7

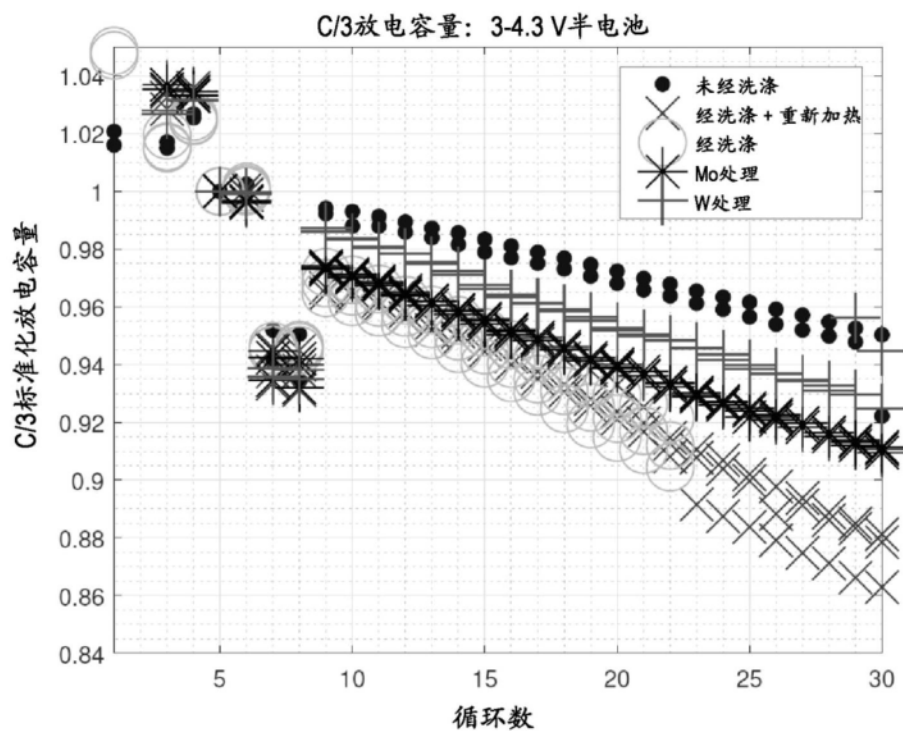


图8A

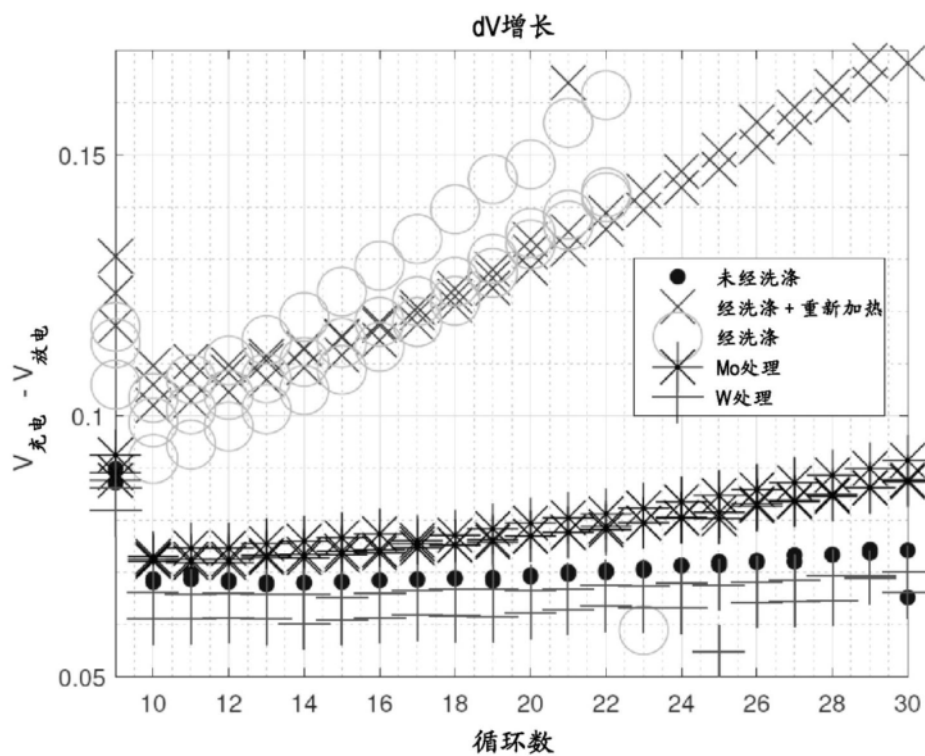


图8B

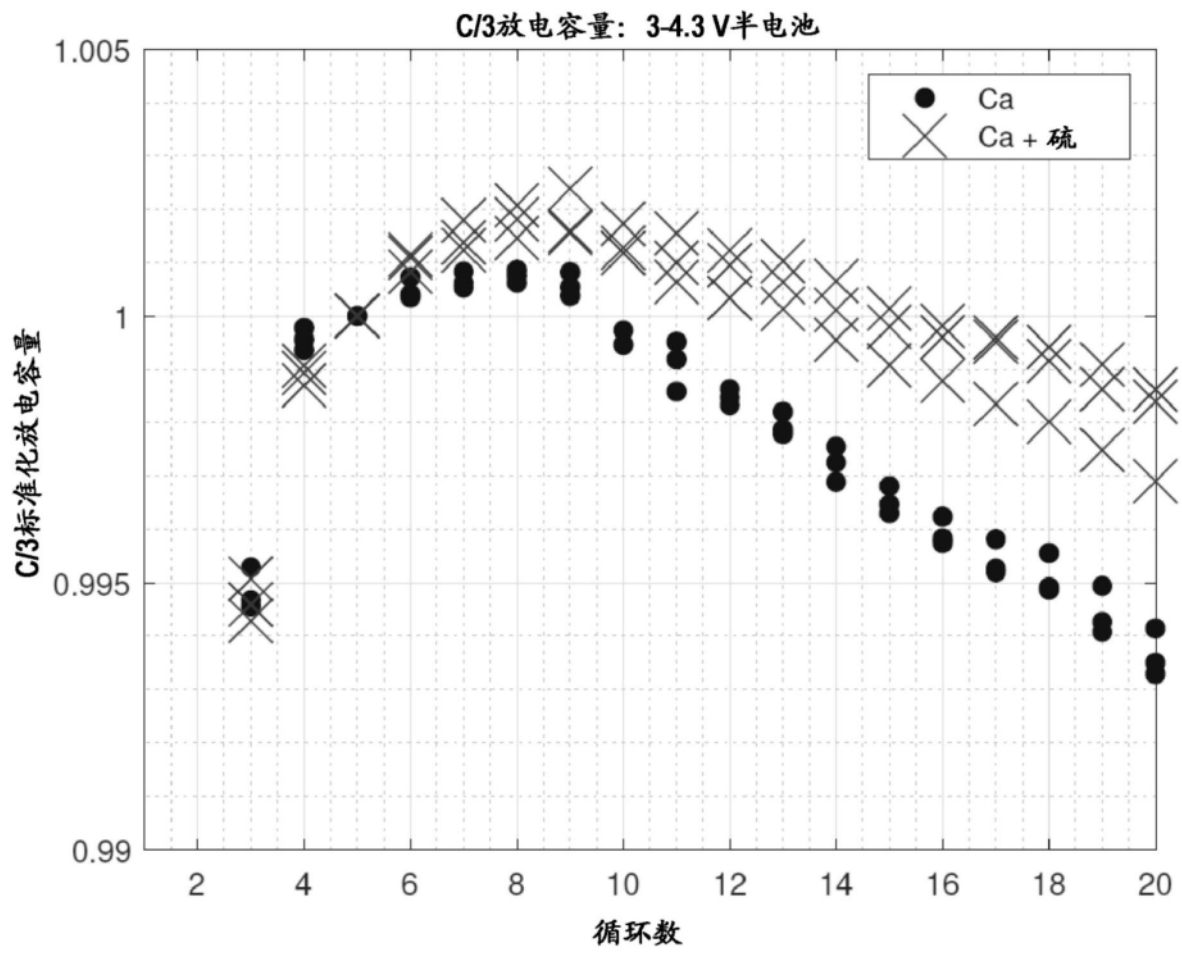


图9

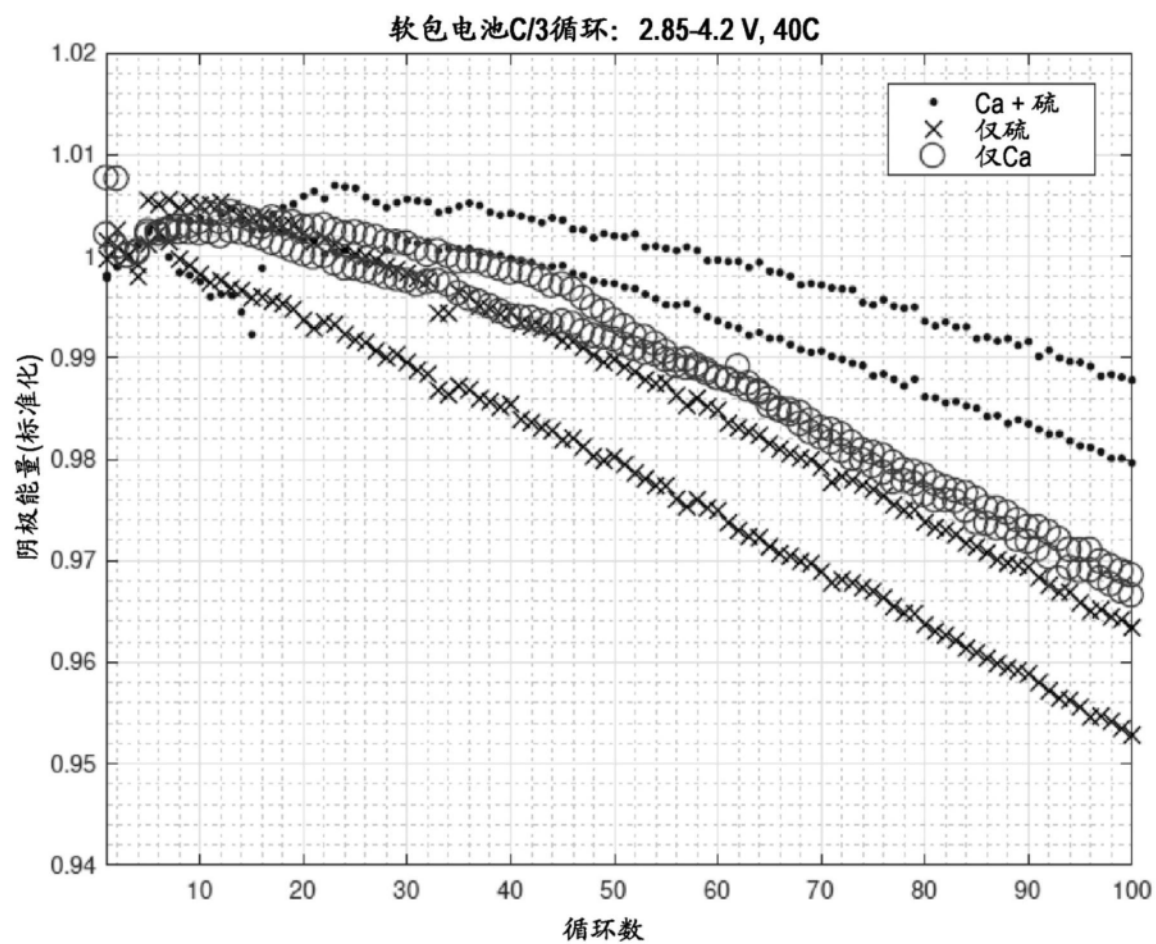


图10

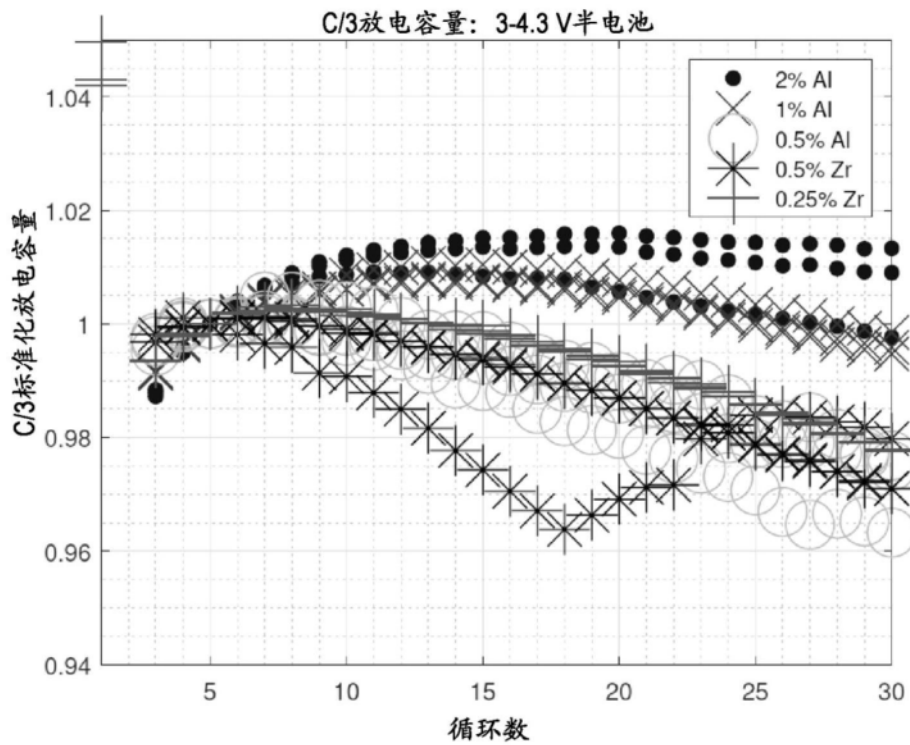


图11A

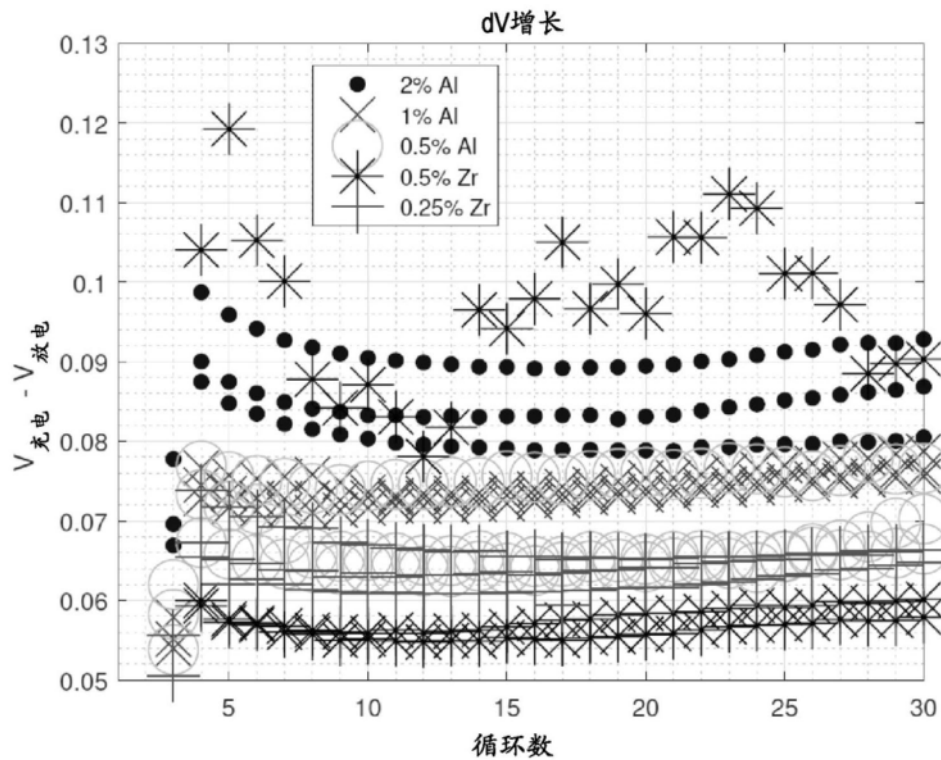


图11B

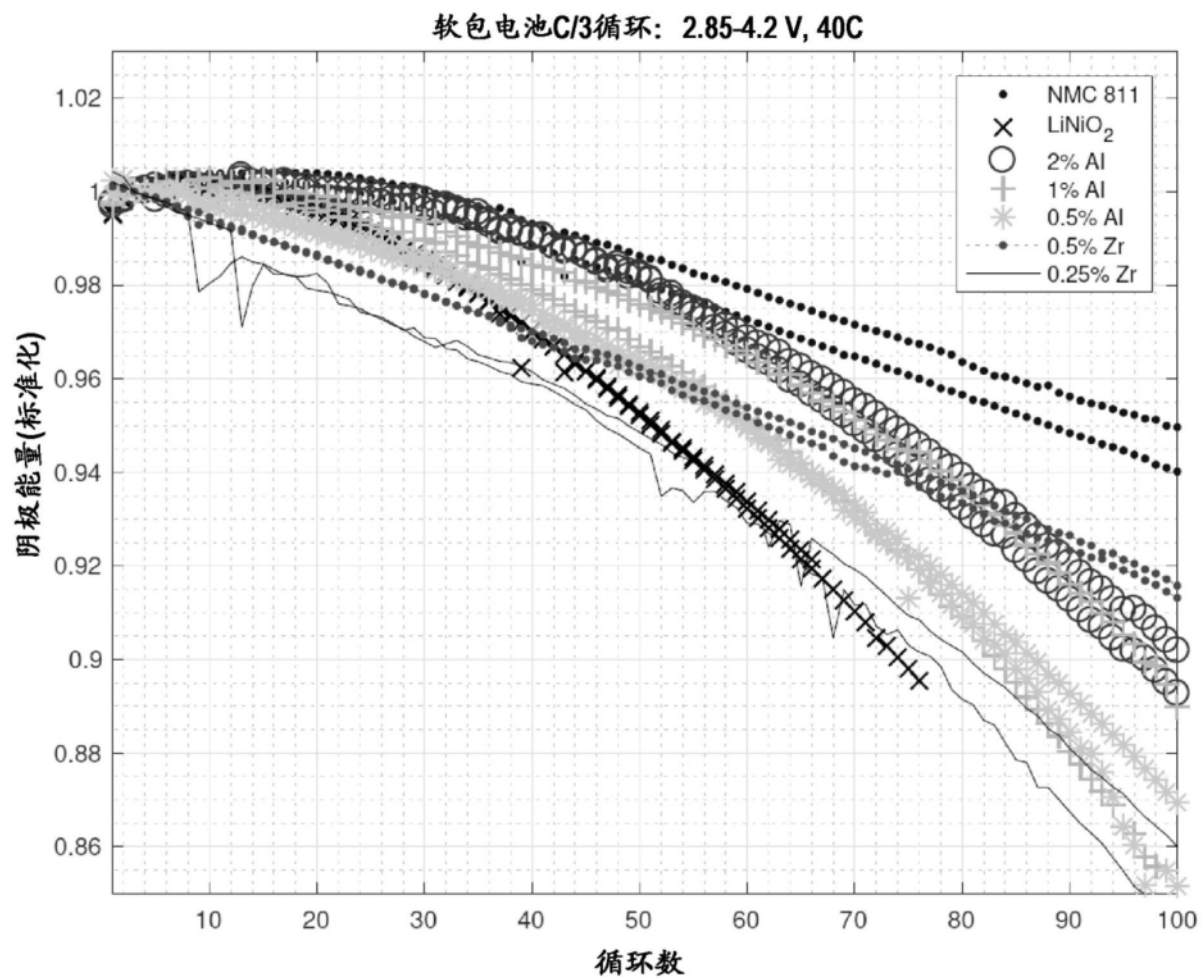


图12