



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110662717 B

(45) 授权公告日 2022.04.15

(21) 申请号 201880015296.0

(22) 申请日 2018.02.14

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110662717 A

(43) 申请公布日 2020.01.07

(30) 优先权数据
17159083.9 2017.03.03 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.09.02

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2018/053638 2018.02.14

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/158078 EN 2018.09.07

(73) 专利权人 尤米科尔公司
地址 比利时布鲁塞尔
专利权人 株式会社韩国尤米科尔

(72) 发明人 朴雅林 金基惠 韩宋伊
延斯·鲍森 李耿台
兰迪·德帕尔马

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 刘慧 金海霞

(51) Int.Cl.
H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
C01G 53/00 (2006.01)

(56) 对比文件
TW 201640725 A, 2016.11.16
WO 2016148096 A1, 2016.09.22
TW 201640725 A, 2016.11.16
WO 2016148096 A1, 2016.09.22
TW 201620183 A, 2016.06.01
CN 102473909 A, 2012.05.23
CN 103078106 A, 2013.05.01
WO 2012110931 A1, 2012.08.23
CN 101662021 A, 2010.03.03
CN 101944610 A, 2011.01.12
CN 104882589 A, 2015.09.02
WO 2010089991 A1, 2010.08.12
CN 103682322 A, 2014.03.26
CN 104393285 A, 2015.03.04

审查员 胡静

权利要求书2页 说明书19页 附图6页

(54) 发明名称

用于制备针对可再充电锂离子电池的基于Ni的阴极材料的前体和方法

(57) 摘要

本发明公开了一种结晶前体化合物,该结晶前体化合物用于制造可用作锂离子电池中的活性正极材料的基于锂过渡金属的氧化物粉末,该前体具有通式 $Li_{1-a}((Ni_z(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_yCo_x)_{1-k}A_k)_{1+a}O_2$,其中 $x+y+z=1$, $0.1 \leq x \leq 0.4$, $0.25 \leq z \leq 0.52$,A为掺杂剂, $0 \leq k \leq 0.1$,并且 $0.03 \leq a \leq 0.35$,其中该前体具有以nm为单位表示的结晶尺寸L,其中 $15 \leq L \leq 36$ 。本发明还描述了一种用于制造正极材料的方法,该正极材料具有通式

$Li_{1+a}'M'_{1-a}O_2$,其中 $M' = (Ni_z(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_yCo_x)_{1-k}A_k$,其中 $x+y+z=1$, $0.1 \leq x \leq 0.4$, $0.25 \leq z \leq 0.52$,A为掺杂剂, $0 \leq k \leq 0.1$,并且 $0.01 \leq a' \leq 0.1$,该方法通过在介于800°C和1000°C之间的温度下在氧化气氛中,烧结与LiOH、Li₂O和LiOH·H₂O中的任一种混合的缺锂前体粉末,持续介于6小时和36小时之间的时间。

CN 110662717 B

1. 一种结晶前体化合物,所述结晶前体化合物用于制造用作锂离子电池中的活性正极材料的基于锂过渡金属的氧化物粉末,所述前体具有通式 $\text{Li}_{1-a}(\text{Ni}_z(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_y\text{Co}_x)_{1-k}\text{A}_k\text{O}_2$,其中 $x+y+z=1$, $0.1 \leq x \leq 0.4$, $0.35 \leq z \leq 0.50$,A为掺杂剂, $0 \leq k \leq 0.1$,并且 $0.05 \leq a \leq 0.30$,其中所述前体具有以nm为单位表示的结晶尺寸L,其中 $15 \leq L \leq 36$,其中所述前体具有<1的积分强度比I003/I104,其中I003和I104为所述结晶前体化合物的XRD图谱的布拉格峰(003)和(104)的峰强度。

2. 根据权利要求1所述的结晶前体化合物,所述结晶前体化合物具有<0.4重量%的 Li_2CO_3 含量。

3. 根据权利要求1所述的结晶前体化合物,其中所述前体具有<0.9的积分强度比I003/I104。

4. 根据权利要求1所述的结晶前体化合物,其中所述前体具有组合布拉格峰(006,102)和布拉格峰(101)的强度的比率R,其中 $R = ((I006 + I102)/I101)$ 并且 $0.5 < R < 1.16$ 。

5. 根据权利要求1所述的结晶前体化合物,其中所述前体具有以nm为单位表示的结晶尺寸L,其中 $25 \leq L \leq 36$ 。

6. 一种用于制备正极材料的方法,所述正极材料具有通式 $\text{Li}_{1+a}\text{M}'_{1-a}\text{O}_2$,其中 $\text{M}' = (\text{Ni}_z(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_y\text{Co}_x)_{1-k}\text{A}_k$,其中 $x+y+z=1$, $0.1 \leq x \leq 0.4$, $0.35 \leq z \leq 0.50$,A为掺杂剂, $0 \leq k \leq 0.1$,并且 $0.01 \leq a' \leq 0.10$,所述方法包括以下步骤:

-提供基于M'的前体,所述基于M'的前体由金属盐与碱的共沉淀制备;

-将所述基于M'的前体与 LiOH 、 Li_2O 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中的任一种混合,从而获得第一混合物,由此所述第一混合物中的Li与过渡金属的化学计量比介于0.65和0.97之间,

-在介于650°C和850°C之间的温度下,在旋转窑中的氧化气氛中烧结所述第一混合物,持续介于1/3小时和3小时之间的时间,从而获得根据权利要求1至5中任一项所述的结晶前体化合物,

-将所述结晶前体化合物与 LiOH 、 Li_2O 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中的任一种混合,从而获得第二混合物,以及

-在介于800°C和1000°C之间的温度下在氧化气氛中烧结所述第二混合物,持续介于6小时和36小时之间的时间。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中通过所述旋转窑,施加介于 $0.5\text{m}^3/\text{kg}$ 和 $3.5\text{m}^3/\text{kg}$ 之间的气流。

8. 根据权利要求6所述的方法,其中烧结所述第二混合物的所述步骤在托盘式输送式加热炉中进行,其中每个托盘承载至少5kg的混合物。

9. 根据权利要求6所述的方法,其中在提供基于M'的前体的所述步骤与将所述基于M'的前体同 LiOH 、 Li_2O 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中的任一种混合的所述步骤之间,使所述基于M'的前体在高于200°C的温度下在保护性气氛中经受焙烧步骤。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述基于M'的前体中的所述过渡金属具有>2.5的平均氧化态,并且其中所述前体具有<15重量%的 H_2O 含量。

11. 根据权利要求9所述的方法,其中所述基于M'的前体中的所述过渡金属具有>2.7的平均氧化态,并且其中所述前体具有<5重量%的 H_2O 含量。

12. 一种用于制备正极材料的方法,所述正极材料包含具有以下通式的芯材料: Li_{1+a} ,

$M'_{1-a}O_2$, 其中 $M' = (Ni_z(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_yCo_x)_{1-k}A_k$, 其中 $x+y+z=1$, $0.1 \leq x \leq 0.4$, $0.35 \leq z \leq 0.50$, A 为掺杂剂, $0 \leq k \leq 0.1$, 并且 $0.01 \leq a' \leq 0.10$, 并且涂层包含金属 M'' , 所述方法包括根据权利要求6所述的步骤用于获得芯材料, 以及附加地下列中任一者的步骤:

- A1) 提供第三混合物, 所述第三混合物包含所述芯材料和包含 M'' 的化合物, 以及
- A2) 将所述第三混合物加热至介于 600°C 和 800°C 之间的烧结温度; 或者
- B1) 提供第四混合物, 所述第四混合物包含所述芯材料、含氟聚合物和包含 M'' 的化合物, 以及
- B2) 将所述第四混合物加热至介于 250°C 和 500°C 之间的烧结温度, 或者
- C1) 提供第五混合物, 所述第五混合物包含所述芯材料、无机氧化化合物和为 Li 受体的化学物质, 以及
- C2) 在包含氧气的气氛中在介于 300°C 和 800°C 之间的温度下加热所述第五混合物。

13. 根据权利要求12所述的方法, 其中在步骤A1) 和B1) 的任一者中的包含 M'' 的所述化合物为氧化物、硫酸盐、氢氧化物和碳酸盐中的任一种或多种, 并且 M'' 为元素 Al、Ca、Ti、Mg、W、Zr、B 和 Si 中的任一种或多种。

14. 根据权利要求13所述的方法, 其中所述包含 M'' 的化合物为具有 $D_{50} < 100\text{nm}$ 和 $BET \geq 50\text{m}^2/\text{g}$ 的纳米氧化铝粉末。

15. 根据权利要求12所述的方法, 其中步骤B1) 中的含氟聚合物为 PVDF 均聚物、PVDF 共聚物、PVDF-HFP 聚合物和 PTFE 聚合物中的任一种, 并且其中所述第四混合物中的含氟聚合物的量介于 0.1 重量% 和 2 重量% 之间。

16. 根据权利要求12所述的方法, 所述方法包括步骤C1) 和C2), 其中在步骤C1) 中, 所述无机氧化化合物为 NaHSO_5 , 或者钾、钠、锂、镁和钙中任一种的氯化物、氯酸盐、高氯酸盐和次氯酸盐中的任一种, 并且为 Li 受体的化学物质为 AlPO_4 、 Li_3AlF_6 和 AlF_3 中的任一种。

17. 根据权利要求12所述的方法, 所述方法包括步骤C1) 和C2), 其中在步骤C1) 中, 无机氧化化合物和为 Li 受体的化学物质两者为相同的化合物, 为 $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 中的任一种。

18. 根据权利要求16或17所述的方法, 所述方法包括步骤C1) 和步骤C2), 其中在步骤C1) 中, 提供纳米尺寸的 Al_2O_3 粉末作为另外的为 Li 受体的化学物质。

用于制备针对可再充电锂离子电池的基于Ni的阴极材料的前体和方 法

[0001] 技术领域和背景技术

[0002] 本发明涉及一种大规模且低成本制备Ni过量的“NMC”阴极粉末状材料的前体和方 法。所谓的“NMC”是指锂-镍-锰-钴-氧化物。Ni过量NMC粉末可用作Li离子可再充电电池中的 阴极活性材料。包含本发明的阴极材料的电池增强其性能,诸如提供更高的循环稳定性和 低含量的可溶性碱。

[0003] 锂离子电池(LIB)的全球市场一直集中于大型电池。

[0004] 术语“大型电池”是指在机动车辆(EV)以及固定发电站中的应用。这些EV或大型固 定站需要比用于便携式设备(诸如膝上型计算机、智能电话、平板电脑等)的先前主要电池 大得多的电源。因此对于“大型电池”阴极材料存在从根本上不同的要求,不仅在性能方面, 而且从资源稀缺的观点来看也是如此。先前, LiCoO_2 (LCO) 被用作大多数可再充电锂电池的 阴极材料。然而, LCO对于大型电池不可持续,这是由于有限的钴资源-根据钴开发协会的数据, 当前全世界大约30%的钴产量已被用于电池。因此,具有大致化学计量 $\text{LiM}'\text{O}_2$ (其中 $\text{M}' = \text{Ni}_x, \text{Mn}_y, \text{Co}_z$) (当未掺杂时)的基于锂镍-钴-锰的氧化物由于其较不严重的资源情况而成为 有前景的替代的阴极材料。该材料具有优异的循环特性、长寿命稳定性、高能量密度、良 好的结构稳定性和低成本。已开发出各种NMC组合物以通过相对增加Ni的量来改善NMC的能 量密度,但不丧失其之前提及的优点。典型的基于NMC的材料为“111”、“442”、“532”和 “622”: $\text{M}' = \text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ 的“111”, $\text{M}' = \text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}$ 的“442”, $\text{M}' = \text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}$ 的 “532”, $\text{M}' = \text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}$ 的“622”。所述NMC阴极材料包含较少的钴,因为其被镍和锰替代。 由于镍和锰比钴便宜,并且相对更丰富, NMC潜在地替代大型电池中的 LiCoO_2 。

[0005] NMC阴极材料可大致理解为 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 和 LiNiO_2 的固态溶液,其对应于 通式 $\text{Li}_{1+a}[\text{Ni}_z(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_y\text{Co}_x]_{1-a}\text{O}_2$, 其中“z”代表Ni(3+)过量,如在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 中, Ni为 二价,并且在 LiNiO_2 中, Ni为三价。在4.3V时, LiCoO_2 和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的标称容量为约 160mAh/g, 而 LiNiO_2 的标称容量为220mAh/g。任何NMC化合物的可逆容量均可由这些容量粗 略地估计。例如, NMC 622可理解为 $0.2\text{LiCoO}_2 + 0.4\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2 + 0.4\text{LiNiO}_2$ 。因此预期容量 等于 $0.2 \times 160 + 0.4 \times 160 + 0.4 \times 220 = 184\text{mAh/g}$ 。容量随“Ni过量”而增加,其中“Ni过量”为3 价Ni的分数;例如,在NMC 622中, Ni过量为0.4(如果假设 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co}) = 1.0$ 的锂化学计 量)。显然,容量随Ni过量而增加,使得在相同电压下, Ni过量NMC具有比LCO更高的能量密 度,这意指在使用Ni过量NMC代替LCO时,对于特定能量需求,需要更少的阴极材料重量或体 积。此外,由于相比于钴,镍和锰的价格较低,因此每单位递送能量的阴极成本大大降低。因 此,与LCO相比,更高能量密度和更低成本的Ni过量NMC在“大型电池”市场中更优选。

[0006] 存在用于实现高能量密度的两种主要趋势。一种趋势是将Ni过量增加直至非常高 的值。例如,在 $\text{NCA-LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 中, Ni过量非常高;其为0.8,因为所有Ni均为3价。在 $\text{NC91-LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 中, Ni过量甚至是0.9。这些阴极即使在相对低的充电电压下也具有非 常高的容量。例如, -NC91具有在4.3V下高达220mAh/g的容量。这些阴极具有主要缺点:如果 电池完全充电并且阴极处于脱锂的状态,则所得 $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$ 中“x”值较高。这些高度脱锂的阴

极在与电解质接触时非常不安全。一旦达到蓄电池中的特定温度,则阴极就会分解并递送燃烧电解质的氧气。基本上,电解质还原阴极。反应后-因为存在较大的Ni过量-大多数过渡金属为2价。在原理上-每摩尔阴极可递送一摩尔氧气以燃烧电解质: $\text{NiO}_2 + \text{电解质} \rightarrow \text{NiO} + \{\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2\}$ 。电池的安全问题大多数由电解质燃烧热引起。

[0007] 用于实现高能量密度的另一趋势是使Ni过量朝向中间值增加。Ni过量的典型值在约0.25至约0.6的范围内。这个区域将称为“高Ni过量”。本发明涉及制备具有高Ni过量的NMC的方法。高Ni过量NMC在4.2V或4.3V下的容量小于“超高”Ni过量化合物(其中Ni过量 > 0.6)的容量。然而,还可通过增加充电电压来增加容量。所得脱锂阴极比上面提及的脱锂的超高Ni过量阴极更安全。然而Ni趋于形成NiO, Ni-M'趋于形成稳定的 $\text{M}'_3\text{O}_4$ 化合物。这些化合物具有较高的最终氧气化学计量,因而可用较少的氧气来燃烧电解质。因此,即使施加更高的充电电压,高Ni过量阴极的安全性也被改善。

[0008] 现有技术教导,NMC在高电压下的循环稳定性可以是不足的,然而,其可通过施加表面涂层来改善,如例如W02016-116862中所公开的。表面涂层基本上稳定表面,防止在循环期间电解质与阴极之间的不期望的副反应。

[0009] 随着NMC材料的容量随Ni过量而增加,“Ni过量”NMC阴极材料(如NMC 532和NMC 622)在电池中具有比具有较少Ni的NMC阴极材料(例如,NMC 111(具有Ni过量=0))更高的容量。然而,随着Ni含量增加,生产变得越来越困难。例如,超高Ni过量阴极材料如NCA不能在空气中制备或使用 Li_2CO_3 作为锂源。由于Li在Ni过量材料中的低热力学稳定性,“可溶性碱”易于在最终产物的表面上出现,“可溶性碱”的概念在例如W02012-107313中明确地论述:可溶性碱是指表面杂质如碳酸锂(Li_2CO_3)和氢氧化锂(LiOH)。这些可溶性碱是值得关注的,因为尤其是残余的 Li_2CO_3 在锂离子电池中导致较差的循环稳定性。因此,在不含 CO_2 的氧化气体(典型地为氧气)中进行超高Ni过量阴极材料的制备,以在升高的温度下降低可溶性碱含量,并且将LiOH而不是 Li_2CO_3 用作锂源。与此相反,低Ni NMC111可容易地在正常空气中并且使用低成本的 Li_2CO_3 前体来制备。

[0010] NMC 532(具有Ni过量=0.2)的制备比NMC 111更困难,但NMC 532仍可通过低成本且简单的固态反应在空气下大规模进行加工。该方法(称为“直接烧结”)是混合的金属前体(例如 $\text{M}'(\text{OH})_2$ 前体)和锂源的共混物的烧制。锂源优选地为 Li_2CO_3 ,如在生产NMC 111时,这是由于因其价格低廉。

[0011] 另一种有前景的Ni过量化合物为NMC 622,其Ni过量为0.4,并且其容量高于NMC 532的容量。然而,与NMC 532和NMC 111相比,使用大规模且低成本方法诸如直接烧结制备具有低可溶性碱的NMC 622是非常困难的。如US 7,648,693中所讨论的,这些碱可来自存在于锂源的试剂(通常为 Li_2CO_3 或 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)中的未反应的 Li_2CO_3 ,其中 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 通常包含1重量% Li_2CO_3 杂质。这些碱也可源自在生产中用作过渡金属源的混合的过渡金属氢氧化物。混合的过渡金属氢氧化物通常通过过渡金属硫酸盐和工业级碱诸如NaOH的共沉淀获得。因而,氢氧化物可以包含 CO_3^{2-} 杂质。在用锂源烧结期间,残余的 CO_3^{2-} 与锂反应并产生 Li_2CO_3 。在烧结 $\text{LiM}'\text{O}_2$ 期间,晶粒生长, Li_2CO_3 碱将积聚在这些晶粒的表面上。因此,在高温下在高Ni过量NMC(如NMC622)中烧结之后,碳酸盐化合物保留在最终产物的表面上。该碱可溶解于水中,并且因此可溶性碱含量可通过被称为pH滴定的技术来测量,如US 7,648,693中所论述的。

[0012] 在最终的NMC材料中存在可溶性碱导致全电池中的严重气体生成,这被称为“膨胀”。这可导致电池的循环寿命较差,连同安全问题。因此,为了将Ni过量NMC材料用于大型电池应用,需要一种有效且低成本的加工方法,所述方法避免形成此类高可溶性碱含量。

[0013] 之前提及的直接烧结方法以连续方式在托盘中进行。“托盘”是在烧结期间容纳共混物或产物的陶瓷容器,其有时也被称为“匣钵”。将托盘连续进料到加热炉中,并且在移动通过输送式加热炉期间,反应朝向最终烧结的 $\text{LiM}'\text{O}_2$ 继续进行。烧结成本在很大程度上取决于烧结工艺的通量。托盘在整个加热炉中移动越快(称为“烧结时间”),并且托盘承载的共混物越多(称为“托盘负载”),加热炉的通量就越高。此外,该加热炉具有较高的投资成本。因此,如果通量较小,则加热炉的折旧率和运行成本将显著地增加了总加工成本。为了降低制造成本,因此期望高通量。

[0014] 已尝试了许多Ni过量NMC的大规模直接烧结生产方法。随着Ni过量增加,直接烧结变得更加困难。据观察,高Ni过量NMC需要较长的烧结时间和低托盘负载才能成功。因为高Ni过量NMC具有过低的“托盘通量”,因此直接烧结生产不可用于以可接受的低成本生产高质量材料。例如,当使用 Li_2CO_3 前体时,通量限制可以追溯到 Li_2CO_3 的相对高热力学稳定性,从而在反应继续进行导致较慢的反应动力学。减慢反应速度的机制是气相限制,因为由于低 CO_2 平衡分压,移除 CO_2 阻碍了反应。因此,具有更低热力学稳定性的其他锂来源的应用可解决该问题。 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为此类前体,并且对应的 H_2O 平衡分压高于 CO_2 的平衡分压。因此, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 被广泛地用作直接烧结含较高Ni的阴极材料的前体。这种制备高Ni过量NMC的典型工艺例如US2015/0010824中所应用的。将作为锂源的具有低 Li_2CO_3 杂质的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与混合的过渡金属氢氧化物以目标组成共混,并且在空气气氛下在高温下烧结。在这种工艺中,此类高Ni过量NMC最终产物(如NMC622)的碱含量大大降低。

[0015] 然而, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在加热和烧结步骤期间产生过量蒸气,从而导致各种问题。例如, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 具有约 400°C 的低熔点。在该温度下,金属前体(如 $\text{M}'\text{OOH}$)与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的反应性不高。因此,在形成大量 H_2O 蒸气的同时存在熔融的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。这些蒸气流物理地导致共混物的分层,从而导致具有不均匀化学组成的最终产物,其中尤其是Li:M化学计量比将在托盘内变化。托盘负载越大,这个问题就变得越严重。此外,还存在热限制问题。如果托盘负载高,则托盘中心中的共混物将较少烧结。因此,在高托盘通量下,将获得不均匀的烧结的产物。托盘负载越大,这些问题就变得越严重。

[0016] 就具有均匀组成的高质量最终阴极而言,需要限制Li:M组成的变化和粉末内颗粒的烧结度。因此,为了获得高质量的产物,需要较低的托盘负载。如果将使用 Li_2CO_3 前体和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 前体的直接烧制进行比较,则 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 允许更高的托盘通量,但在经济大量的生产过程中,托盘通量仍然必须更高。基于托盘的输送式加热炉由连续烧制窑与马达驱动的辊道组成,这有利于NMC的一致的大批量生产。然而,一般来讲,在托盘中存在共混物的热传递限制,因为托盘和产物两者均为良好的热绝缘体,从而导致最终产物中不均匀的烧结状态。此外,如果减少烧制时间以便增加通量,则该热传递问题将更加严重。因此,增强共混物内热传输的改善的烧结方法对于高质量NMC的大规模制备而言是必要的。

[0017] 旋转炉技术在共混物内提供更快热传输。其还防止共混物的分层。通常使用的间接焙烧烧结旋转炉基本上为从外部加热的金属旋转管,诸如US 7,939,202中所公开的。将冷共混物或产物朝向管的热区传输,并且在管中,共混物或产物连续移动,并且连续加

热,从而防止分层,这防止不均匀的Li:M化学计量比。因此,旋转炉具有少得多的热传递限制,并且提供了高得多的通量并且每生产容量具有较低的运行成本以获得本质上更低的投资成本。旋转炉也非常紧凑,并且允许在不需要使用更多土地的情况下增加生产容量。然而,如之前所述,直接烧结需要相对长的烧结时间和相对高的温度(例如,对于NMC 622而言超过800℃)以获得高质量产物。在旋转炉中难以获得长烧结时间。另外,在高烧结温度下,锂化过渡金属氧化物中的锂将与管材料反应并导致管腐蚀。因此,间接焙烧的烧结旋转炉不适用于直接烧结。

[0018] 除了直接烧结之外,还提出了分体烧制。US 7,648,693提出了一种分体方法,其中烧制在两个步骤中进行:在相对较低温度如700℃下的第一次锂化,以及在较高温度下烧制的第二步。在该专利中,大规模制备 $M=Ni_{4/15}(Mn_{1/2}Ni_{1/2})_{8/15}CO_{0.2}$ 的 $LiMO_2$ 利用几乎不含可溶性碱的最终产物实现,从而导致改善的循环稳定性。因此,分体方法可以为制备例如不含可溶性碱的NMC 622,并且以低成本制备的潜在方法。在分体方法中,在第1次烧结之前将所有锂添加到共混物中。在此类条件下,实际上不可能以合理的高通量使金属前体与 Li_2CO_3 完全反应。因此,分体方法不可用于利用 Li_2CO_3 作为锂源来大规模生产NMC 622,因为必须将过量的预热空气泵送通过反应器。实际上,分体方法限于较低Ni过量的NMC,诸如NMC 532。

[0019] US 9,327,996 B2中提出了分体方法的另一个变型。如US 9,327,996 B2中所公开的,用于制备NMC的方法提供了在旋转炉中烧制含锂碳酸盐共混物以制备锂化中间产物的步骤。旋转烧制为第1次烧结提供了较大有益效果。其允许较低的成本和优异的生产效率。然而,在高Ni过量NMC的情况下,完全锂化中间产物的制备是不可能的,因为当使用 Li_2CO_3 作为锂源时,不可能完成锂化反应。因此,在第1次烧结之后残余的 Li_2CO_3 含量过高。在高通量下的第2次烧结期间,实际上不可能移除足够的 Li_2CO_3 ,因此最终产物的可溶碱含量将过高。最终产物将由于高膨胀和较差的循环稳定性而具有较差的性能。

[0020] 因此,本发明的目的是提供一种利用本发明的中间产物以提供具有Ni过量的锂过渡金属氧化物阴极材料的低成本且有效的制造方法,并且尤其适用于其中充电电压为至少4.3V的较高电压电池应用。

发明内容

[0021] 从第一方面来看,本发明可提供一种用于制造可用作锂离子电池中的活性正极材料的基于锂过渡金属的氧化物粉末的结晶前体化合物或中间产物,所述前体具有通式 $Li_{1-a}((Ni_x(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_yCo_x)_{1-k}A)_k)_{1+a}O_2$,其中 $x+y+z=1$, $0.1 \leq x \leq 0.4$, $0.25 \leq z \leq 0.52$,A为掺杂剂, $0 \leq k \leq 0.1$,并且 $0.03 \leq a \leq 0.35$,其中所述前体具有以nm为单位表示的结晶尺寸L,其中 $15 \leq L \leq 36$ 。结晶前体可具有<0.4重量%的 Li_2CO_3 含量。在一个实施方案中, $0.35 \leq z \leq 0.50$ 并且 $0.05 \leq a \leq 0.30$ 。在另一个实施方案中, $0.15 \leq x \leq 0.25$ 。前述实施方案的结晶前体化合物可具有<1的积分强度比I003/I104,其中I003和I104为结晶前体化合物的XRD图谱的布拉格峰(003)和(104)的峰强度。另外,前体化合物可具有<0.9的积分强度比I003/I104。在另一实施方案中,前体化合物可具有组合布拉格峰(006,102)和布拉格峰(101)的强度的比率R,其中 $R = (I006+I102)/I101$ 并且 $0.5 < R < 1.16$ 。在所有这些实施方案中,前体还可具有以nm为单位表示的结晶尺寸L,其中 $25 \leq L \leq 36$ 。在本发明的不同实施方案中,A为由下列组成的组中的元素中的任一种或多种:Al、Ti、Mg、W、Zr、Cr和V。掺杂剂,也称为掺杂试剂,是插入物

质中(以极低浓度)以便改变物质特性的痕量杂质元素。具有掺杂剂的优点可以是结构和热稳定性的改善或锂离子电导率的增强。还可能是通式中的氧被S、F或N部分替代。

[0022] 从第二方面来看,本发明可提供一种用于制备正极材料的方法,所述正极材料具有通式 $\text{Li}_{1+a}\text{M}'_{1-a}\text{O}_2$,其中 $\text{M}' = (\text{Ni}_z(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_y\text{Co}_x)_{1-k}\text{A}_k$,其中 $x+y+z=1$, $0.1 \leq x \leq 0.4$, $0.25 \leq z \leq 0.52$,A为掺杂剂, $0 \leq k \leq 0.1$,并且 $0.01 \leq a' \leq 0.10$,所述方法包括以下步骤:

[0023] -提供基于 M' 的前体,该基于 M' 的前体由金属盐与碱的共沉淀制备;

[0024] -将所述基于 M' 的前体与 LiOH 、 Li_2O 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中的任一种混合,从而获得第一混合物,由此所述第一混合物中的Li与过渡金属比率介于0.65和0.97之间,

[0025] -在介于 650°C 和 850°C 之间的温度下,在旋转窑中的氧化气氛中烧结所述第一混合物,持续介于1/3小时和3小时之间的时间,从而获得本发明第一方面的缺锂前体粉末(或中间产物),

[0026] -将所述缺锂前体粉末与 LiOH 、 Li_2O 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中的任一种混合,从而获得第二混合物,以及

[0027] -在介于 800°C 和 1000°C 之间的温度下在氧化气氛中烧结第二混合物,持续介于6小时和36小时之间的时间,由此获得具有如上定义的通式 $\text{Li}_{1+a}\text{M}'_{1-a}\text{O}_2$ 的正极材料。在一个具体的方法实施方案中,提供一种用于制备正极材料的方法,所述正极材料包含具有以下通式的芯材料: $\text{Li}_{1+a}\text{M}'_{1-a}\text{O}_2$,其中 $\text{M}' = (\text{Ni}_z(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_y\text{CO}_x)_{1-k}\text{A}_k$,其中 $x+y+z=1$, $0.1 \leq x \leq 0.4$, $0.25 \leq z \leq 0.52$,A为掺杂剂, $0 \leq k \leq 0.1$,并且 $0.01 \leq a' \leq 0.10$,并且涂层包含金属 M'' -氧化物,所述方法包括之前提及的用于提供芯材料的方法的步骤,以及附加地下列中任一者的步骤:

[0028] A1) 提供第三混合物,所述第三混合物包含由之前提及的方法获得的芯材料和包含 M'' 的化合物,以及

[0029] A2) 将所述第三混合物加热至介于 600°C 和 800°C 之间的烧结温度;或者

[0030] B1) 提供第四混合物,所述第四混合物包含通过之前提及的方法获得的芯材料、含氟聚合物和包含 M'' 的化合物,以及

[0031] B2) 将所述第四混合物加热至介于 250°C 和 500°C 之间的烧结温度,或者

[0032] C1) 提供第五混合物,所述第五混合物包含通过之前提及的方法获得的芯材料、无机氧化化合物、以及为Li受体的化学物质,以及

[0033] C2) 在包含氧气的气氛中在介于 300°C 和 800°C 之间的温度下加热所述第五混合物。在该步骤中,加热温度可限于 350°C 至 450°C 。

[0034] 在该具体方法中,在步骤A1)和B1)中任一者中的包含 M'' 的化合物可以为氧化物、硫酸盐、氢氧化物和碳酸盐中的任一种或多种,并且 M'' 可以为元素Al、Ca、Ti、Mg、W、Zr、B、Nb和Si中的任一种或多种。具体地讲,其可以为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 。同样在该方法中,在步骤A1)和B1)中任一者中的包含 M'' 的化合物可以为具有 $D50 < 100\text{nm}$ 和 $\text{BET} > 50\text{m}^2/\text{g}$ 的纳米氧化铝粉末。另外,步骤B1)中的含氟聚合物可以为PVDF均聚物、PVDF共聚物、PVDF-HFP聚合物(六氟丙烯)和PTFE聚合物中的任一种,并且其中所述第四混合物中的含氟聚合物的量介于0.1重量%和2重量%之间。另外,在该方法中,在步骤C1)中,所述无机氧化化合物可以为 NaHSO_5 ,或者钾、钠、锂、镁和钙中任一种的氯化物、氯酸盐、高氯酸盐和次氯酸盐中的任一种,并且Li受体化学物质可以为 AlPO_4 、 Li_3AlF_6 和 AlF_3 中的任一种。更优选地,无机氧化化合物和Li受体

化学物质两者均可以为相同的化合物,为 $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 中的任一种。另外,在该方法中,在步骤C1)中,纳米尺寸的 Al_2O_3 粉末可作为另外的Li受体化学物质提供。

[0035] 在不同方法的一个实施方案中,在旋转窑中,施用介于 $0.5\text{m}^3/\text{kg}$ 和 $3.5\text{m}^3/\text{kg}$ 之间,并且优选地介于 $1.0\text{m}^3/\text{kg}$ 和 $2.5\text{m}^3/\text{kg}$ 之间的气流。在不同方法的另一个实施方案中,烧结所述第二混合物的步骤在托盘式输送式加热炉中进行,其中每个托盘承载至少5kg的混合物。另外,可优选在提供基于M'的前体的步骤与将所述基于M'的前体同 LiOH 、 Li_2O 和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 中的任一种混合的步骤之间,使所述基于M'的前体在高于 200°C 的温度下在保护性气氛中诸如在 N_2 下经受焙烧步骤。在一些实施方案中,在该焙烧步骤之后,基于M'的前体中的过渡金属具有 >2.5 的平均氧化态和 $<15\%$ 的 H_2O 含量。另外,在该焙烧步骤之后,基于M'的前体中的过渡金属可具有 >2.7 的平均氧化态和 $<5\%$ 的 H_2O 含量。

附图说明

- [0036] 图1:制造例3的工艺流程图
- [0037] 图2:使用直接烧结和双重烧结制备的NMC样品的碳酸锂含量
- [0038] 图3:预处理的过渡金属样品的XRD图谱
- [0039] 图4:使用双重烧结制备的NMC样品的中间产物和最终产物的XRD图谱
- [0040] 图5:使用经焙烧的过渡金属源和双重烧结制备的NMC样品的中间产物和最终产物的XRD图谱
- [0041] 图6:具有低比率Li:M的NMC样品的中间产物的XRD图谱
- [0042] 图7:使用具有低比率Li:M的中间产物制备的NMC样品的纽扣电池特征图
- [0043] 图8:A1和A1/F涂覆的NMC样品的纽扣电池特征图
- [0044] 图9:使用经焙烧的过渡金属源制备的A1和A1/F涂覆的NMC样品的纽扣电池特征图
- [0045] 图10:在第1次烧结期间使用各种气流条件制备的NMC样品的总碱含量
- [0046] 图11:在第1次烧结期间使用各种气流条件制备的NMC样品的Li/金属含量

具体实施方式

[0047] 本专利公开了一种改善的分体烧制方法,其中第1次烧结使用旋转炉进行,导致缺锂中间体NMC,其在第2次烧结中烧结。缺锂中间体的使用增加了混合的金属前体与锂源之间的反应速率。因此,可降低温度。缺锂产物的反应性较低,因此减少了金属管的腐蚀。为了制备具有良好质量和高通量的NMC,进行双重烧结方法。首先,将混合的过渡金属源与Li源共混,并且然后烧结。在该步骤中,Li源提供缺Li化学计量,意指 LiMO_2 中的Li与过渡金属的比率(Li:M)小于1。然后,在第2次烧结中,将缺锂烧结的前体与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 混合,以便对于最终目标组合物校正Li:M的比率。因此,通过使用缺锂烧结的前体的双重烧结方法,在大规模生产中具有低可溶性碱含量的高Ni过量NMC。

[0048] 制造例1(现有技术-反例)

[0049] 以下说明给出当施用常规直接烧结方法时,NMC粉末的标准制造程序的实施例,所述常规直接烧结方法是锂源与混合的过渡金属源之间的固态反应,所述锂源通常为 Li_2CO_3 或 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$,并且所述混合的过渡金属源通常为混合的金属氢氧化物M'(OH)₂或羟基氧化物M'OOH(其中M'=Ni、Mn和Co),但不限于这些氢氧化物。在典型的配制中,直接烧结方法包括

以下步骤:

[0050] 1) 将前体混合物共混:通过干燥粉末混合方法,将锂源和混合的过渡金属源在亨舍尔混合器[®]中均匀共混持续30分钟,

[0051] 2) 在托盘中烧结共混物:将粉末混合物加载到托盘中,并且在箱式炉中在干燥空气气氛下在900℃下烧结持续10小时。干燥空气以20L/hr的流量连续泵送到设备中。

[0052] 3) 后处理:烧结之后,将烧结的块状物压碎、分类和筛分,以便获得非团聚的NMC粉末。

[0053] 直接烧结一般在基于托盘的加热炉中进行。为了减少导致Li组分不均匀分布和较差电化学性能的热传递限制,需要较低的托盘负载。本发明观察到,直接烧结方法不适用于大规模生产不含过量可溶性碱的大多数Ni过量NMC材料(具有>0.25的Ni过量)。

[0054] 制造例2(反例)

[0055] 该实施例提供了缺锂烧结的前体以通过双重烧结大规模制备高Ni过量NMC。该方法包括除了其他之外的两个烧结步骤:

[0056] 1) 第1次共混:为了获得缺锂烧结的前体,将Li₂CO₃和混合的过渡金属源在亨舍尔混合器[®]中均匀共混持续30分钟。

[0057] 2) 第1次烧结:将得自第1次共混步骤的混合物在基于托盘的加热炉中在干燥空气气氛下在900℃下烧结10小时。干燥空气以40L/hr的流量连续泵送到设备中。在第1次烧结之后,将烧结的块状物压碎、分类并筛分,以备第2次共混步骤。获得自该步骤的产物为缺锂烧结的前体,意指LiM'₂O₂中的Li:M'化学计量比小于1。通过标准ICP测试验证该中间产物的组成。

[0058] 3) 第2次共混:将缺锂烧结的前体与LiOH·H₂O共混,以便对于以下最终目标组合物校正中间产物中的Li化学计量:

[0059] Li_{1.017}(Ni_{0.4}(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_{0.4}Co_{0.2})_{0.983}O₂(NMC 622)。共混在亨舍尔混合器[®]中进行30分钟。

[0060] 4) 第2次烧结:将共混物(得自步骤3)在基于托盘的加热炉中在干燥空气气氛下在850℃下烧结10小时。干燥空气以40L/hr的流量连续泵送到设备中。

[0061] 5) 后处理:在第2次烧结之后,将烧结的块状物压碎、分类并筛分,以便获得非团聚的NMC粉末。

[0062] 制造例3(根据本发明的实施例)

[0063] 本发明公开了通过双重烧制方法获得具有低可溶性碱含量的高Ni过量NMC的方法,并且示于图1中。双重烧制包括递送缺锂中间体NMC产物(P1)的第1次烧结(F1),以及递送最终锂金属氧化物(P2)的第二次烧结。首先,将过渡金属前体(M1)与锂源(L1)混合。过渡金属前体选自氢氧化物、羟基氧化物、碳酸盐、混合的氧化物等。存在优选的Ni、Mn和Co并且以原子规模充分混合。锂源选自氢氧化锂、氢氧化锂水合物或氧化锂。锂源基本上不含Li₂CO₃。另外,为获得掺杂的最终材料,可添加添加剂(A1)如Al₂O₃、MgO。添加剂可以为氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐等。施用第1次烧结步骤(F1),其为预烧制,并且提供缺锂中间体NMC产物(P1)。之后,将中间体NMC产物预焙烧产物与附加的锂源(L2)共混。锂源选自氢氧化锂、氢氧化锂水合物或氧化锂。锂源基本上不含Li₂CO₃。另外,可添加添加剂或掺杂剂

(A2)。施加第2次烧结步骤(F2)，其为烧制，并提供最终的锂过渡金属氧化物(P2)。

[0064] 为了以大规模、高通量与高质量生产NMC，在旋转炉或窑中进行第1次烧结。这改善了不均匀的Li:M组成效应，并且还允许非常高的通量，因为热传递问题在旋转炉中得到解决。旋转炉中的产物具有短停留时间。在旋转炉的加热区域中的典型停留时间为至少20分钟，并且通常小于3小时。如果停留时间太短，则反应不完全。如果停留时间过长，则通量是不足的。第1次烧结的典型温度范围为650°C至850°C。如果温度过低，则反应不完全。如果温度过高，则管的金属趋于与锂化NMC反应。

[0065] 在第1次烧结之后的中间体NMC是缺锂的。尽管最终的锂过渡金属氧化物具有接近1的Li:M'化学计量比，但中间体NMC具有0.65至0.94的目标Li:M'化学计量范围。缺锂允许在旋转炉的加热区域内的短停留时间期间完成锂化反应。缺锂也减少了金属腐蚀，因为其降低了锂与金属管的反应性。因此，中间体NMC的缺锂对于在第1次烧结期间实现高通量是至关重要的。旋转炉中的第1次烧结使用氧化气体，优选地空气。然而，如果高Ni过量阴极为目标，则氧气可能是优选的选择。一般来讲，缺锂允许减少中间体NMC中的碳酸盐杂质。虽然完全锂化的NMC将吸收空气中的CO₂以形成Li₂CO₃，但缺锂NMC具有不与空气中的CO₂反应、或甚至在第1次烧结期间分解Li₂CO₃杂质的更强趋势。因此，缺锂与第1次烧结期间空气的使用密切相关。

[0066] 在第2次烧结期间，烧结缺锂NMC以获得最终的锂过渡金属氧化物。首先，将缺锂NMC与锂源共混以获得最终Li:M化学计量目标值。然后将混合物焙烧以获得良好烧结的产物。第2次烧结通常使用陶瓷托盘和合适的加热炉来进行。加热炉可以为大型箱式炉，其中焙烧托盘的堆叠体。更合适的是辊道窑，其中具有产物的托盘运送穿过加热炉。另选地，可施用推板窑，其中具有托盘堆叠体的推车运送穿过加热炉。也可施用其他加热炉设计。较不期望的是旋转炉。旋转炉具有短停留时间，这可能不允许获得良好烧结的高质量产物。与旋转炉相关的另一个问题是烧结温度。在第2次烧结期间所需的烧结温度相对较高，并且如果停留时间短，则可仍然需要更高的温度。在此类条件下，金属管趋于与锂化产物反应并且观察到金属腐蚀。在第2次烧结之后，获得具有低可溶性碱的NMC粉末，并且其以大规模获得。

[0067] 本发明观察到，缺锂烧结的产物的特性强烈地影响最终产物在电池中的性能。具体地讲，最终产物的可溶性碱含量与第1次烧结期间的条件密切相关。可适当选择第1次烧结温度、加热炉类型、托盘负载以及锂与混合的过渡金属源的比率，以获得高质量和具有高通量的最终产物。例如，如果锂与金属源的比率太高，则混合的过渡金属源与锂源之间的反应不完成，从而导致未反应且熔融的锂源，这可攻击加热炉的内壁。同时，其导致NMC材料的团聚并从空气吸收CO₂，这引发电池中的不良循环性能。如果与之相反，锂与金属的比率太低，则需要大量的锂以在第2次烧结期间对于最终目标组合物调节中间产物中的Li化学计量。因为锂源在加热期间引起过量蒸气形成，所以最终产物具有不均匀的化学组成。因此，必须将第1次烧制期间锂与金属的比率最优化以产生高质量NMC产物。使用缺锂烧结的前体的NMC产物的特性将由各种参数进行检查：第1次烧结步骤之后产物的结晶尺寸、Li₂CO₃含量、以及最终产物的循环性能。

[0068] 此外，为减少最终NMC材料中的Li₂CO₃含量，作为锂源的LiOH·H₂O可用于第1次烧结步骤和第2次烧结步骤两者中。使用旋转炉和基于托盘的加热炉的组合的双重烧结提供了具有低可溶性碱含量的NMC产物的低成本大规模生产。因此，与制造例1中所述的直接烧结

方法和仅基于输送式加热炉的制造例2的双重烧结方法相比,通量高得多。因此,使用缺锂烧结的前体并且施用本发明中的双重烧制方法比较便宜,并且是Ni过量NMC的更有效制造方法。

[0069] 在本发明中,为了降低最终产物中的可溶性碱,可将在第1次共混期间使用的混合的过渡金属源进行焙烧。减少在第1次烧制期间形成的蒸气量可能是有用的。例如,如果混合的氢氧化物 $M'(OH)_2$ 前体在250°C下焙烧,则获得 $M'OOH$ 型前体,其形成较少的 H_2O 。如果在另一个实施例中,在375°C下焙烧前体,则主要获得混合的氧化物,其不形成大量蒸气。焙烧可在空气、氧气、氮气或动态真空中进行。将经焙烧的混合的过渡金属源与 $LiOH \cdot H_2O$ 共混,并且然后烧结以形成缺锂烧结的前体。当使用经焙烧的混合的过渡金属氧化物时,在大规模生产中获得具有低可溶性碱含量的最终NMC材料。

[0070] 在第1次烧结期间,烧制时间也可被优化以保证反应过程前进至最大程度。在一个实施方案中,为进行NMC的大规模生产,将包括加热和冷却的最终烧结时间设置在12小时至20小时的范围内。在第1次烧结后,获得缺锂烧结的前体。前体具有低含量的 Li_2CO_3 杂质。在一个实施方案中,通过pH滴定测定 Li_2CO_3 含量为<0.40重量%,优选地<0.20重量%。中间产物为具有有序或无序岩盐晶体结构的单相锂过渡金属氧化物。据信该组合物为 $Li_{1-x}M_{1+x}O_2$ 。在一个实施方案中,Li:M化学计量比为0.48至0.94,优选地0.7至0.9。金属组合物为 $Li_{1-a}((Ni_z(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_yCO_x)_{1-k}A_k)_{1+a}O_2$,其中 $x+y+z=1$, $0.1 \leq x \leq 0.4$, $0.25 \leq z \leq 0.52$,A为掺杂剂, $0 \leq k \leq 0.1$,并且 $0.03 \leq a \leq 0.35$ 。前体具有以nm为单位表示的结晶尺寸L,所述结晶尺寸取决于Ni过量含量z,其中 $15 \leq L \leq 36$ 。掺杂剂可以为Ti、Mg、W、Zr、Cr、V和Al中的一种或多种。这些掺杂剂可有助于改善包含由该前体制成的最终阴极材料的电池的性能和安全性。

[0071] 在本发明中,将旋转炉用于第1次烧结的双重烧结方法增加NMC的通量,并且使用比输送式加热炉小得多的空间。因为投资成本与所需的空间大致相关,因此对旋转炉的投资远远小于输送式加热炉的投资。此外,在旋转炉中可容易地装填和卸载前体和锂源,然而输送式加热炉通常需要复杂的托盘填充设备。因此,使用基于用于第1次烧结的旋转炉的双重烧结方法增强最终NMC产物的通量,并且显著降低了投资成本。

[0072] 表面涂层实施例1

[0073] 重新参见图1,通过共混并烧结最终的锂过渡金属氧化物粉末(F3)和例如铝源(A3)获得铝涂覆的NMC。在该步骤中的铝源可以为金属氧化物(Al_2O_3),其可与选自下列的化合物组合:TiO₂、MgO、WO₃、ZrO₂、Cr₂O₃、V₂O₅,以及它们的混合物。优选的铝源为纳米氧化铝粉末,例如热解法氧化铝。在加热步骤中,将混合物在约750°C下加热。烧结时间优选地为至少3小时,更优选地至少5小时。最终产物可具有超过0.3mol%但小于3.0mol%的Al含量。

[0074] 表面涂层实施例2

[0075] 重新参见图1,通过使用铝源(如之前所述)和含氟聚合物(A3)进行共混和后续烧结(F3)来获得铝和氟涂覆的NMC。此类聚合物的一个典型示例为PVDF均聚物或PVDF共聚物(诸如HYLAR[®]或SOLEF[®] PVDF,两者均得自Solvay SA,Belgium)。另一种已知的基于PVDF的共聚物例如为PVDF-HFP(六氟丙烯)。此类聚合物通常以名称“Kynar[®]”已知。特氟隆或PTFE也可用作聚合物。对于烧结步骤,混合物的烧结温度为至少250°C,优选地至少350°C。此处的烧结时间优选地为至少3小时,更优选地至少5小时。在烧结步骤中,热解法氧化铝的结晶结构在涂覆过程期间保持,并且存在于围绕锂金属氧化物芯的涂层中。此外,含氟

聚合物完全分解并形成氟化锂,其存在于颗粒的表面层中。获得的表面层具有以下功能:包含LiF的薄层替代反应性表面基底层,从而实际上将芯表面处的碱含量降低至零,并且改善总体安全性。

[0076] 表面涂层实施例3

[0077] 重新参见图1,通过使用铝源(如之前所述)和含硫源(A3)进行共混和后续烧结(F3)来获得铝和硫酸盐涂覆的NMC。该步骤中的含硫源可以为下列中的任一种: $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 。在烧结步骤中,将共混物在空气下在介于300°C和500°C之间,并且优选地375°C下加热。烧结时间为至少3小时,并且优选地至少5小时。最终产物包含硫酸盐和铝的涂层,其通过分解可溶性表面碱化合物来改善电池性能。

[0078] 分析方法的描述:

[0079] A) pH滴定测试

[0080] 可溶性碱含量是一种材料表面特性,其可通过分析表面与水之间的反应产物定量测量,如W02012-107313中所解释的。如果粉末浸入水中,则发生表面反应。在反应期间,水的pH增加(随着碱性化合物溶解),并且通过pH滴定将碱含量定量。滴定的结果为“可溶性碱含量”(SBC)。可溶性碱的含量可如下测量:将2.5g粉末浸入100ml去离子水中,并且在密封的玻璃烧瓶中搅拌10分钟。在搅拌以溶解碱后,将粉末在水中的悬浮液过滤以得到澄清溶液。然后,在搅拌下在以0.5ml/min的速率添加0.1M HCl期间,通过记录pH曲线来滴定90ml澄清溶液,直至pH达到3。通过滴定以低浓度溶解于去离子水中的LiOH和 Li_2CO_3 的合适的混合物,获得参考电压曲线。在几乎所有情况下,观察到两个不同的平台。在pH 8~9之间具有终点 y_1 (以ml为单位)的上平台是平衡 $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$,之后是平衡 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$,在pH 4~6之间具有终点 y_2 (以ml为单位)的下平台是 $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ 。在第一与第二平台之间的拐点 y_1 以及在第二平台之后的拐点 y_2 由pH曲线的导数 $d_{\text{pH}}/d_{V_{01}}$ 的相应最小值获得。第二拐点一般接近pH 4.7。然后将结果以LiOH和 Li_2CO_3 重量百分比表示如下:

$$[0081] \quad \text{Li}_2\text{CO}_3 \text{ wt}\% = \frac{73.8909}{1000} \times (y_2 - y_1); \quad \text{LiOH wt}\% = \frac{23.9483}{1000} \times (2 \times y_1 - y_2).$$

[0082] B) 价态滴定测试

[0083] 在本发明中,产物的平均价态通过使用Mettler Toledo自动滴定仪DL70ES自动滴定来测定。滴定剂是新鲜制得的重铬酸钾水溶液,浓度为0.01493mol/L。在滴定剂制备之前,将 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在104°C下干燥2小时。还原剂为新鲜制备的硫酸亚铁铵水溶液。首先,在烧杯中称量156.85g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 。添加约250ml的纳米纯水和约5ml的1:1硫酸。可以施加热以加速溶解过程。然后,将溶液转移到11容量瓶中,并在使用之前在20°C下稀释至标记体积。将0.5g至3.0g的NMC前体样品称重到消化管中。将20ml新鲜制得的 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 溶液和10ml浓HCl添加到消化管中。可在此处施加热以完全消化样品。将溶液完全转移到100ml容量瓶中,并且在20°C下稀释至体积标记。然后,将10ml该溶液移液到滴定杯中连同5ml的1:1HCl和40ml的纳米纯水一起移液到杯中。NMC前体样品溶液现已准备好用于价态滴定。在相似条件下,使用完全相同量的 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 溶液、浓HCl、1:1HCl、纳米纯水,重复相同的程序以制备参比样品溶液(不具有NMC前体)。使用上述制备的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液,通过使用Mettler Toledo自动滴定仪DL70ES滴定NMC前体样品溶液和参比样品溶液两者。记录每次滴定所消耗的滴定剂体积。体积之差用于价态计算。

[0084] C) Karl Fischer 滴定测试

[0085] 干燥之后的前体样品的典型含水量低于1重量%，由Karl Fischer在250℃下测定。将KF 34739-Coulomat AG Oven用作试剂，并且添加直至移除样品中的水。

[0086] D) X射线衍射测试

[0087] 在本发明中，通过从X射线衍射图谱确定结晶尺寸和晶格应变来评估NMC样品的结晶度。用Rigaku X射线衍射仪(D/MAX-2200/PC)收集衍射图谱。扫描速度设定为1度/分钟连续扫描。步长为0.02度，扫描在介于15度和85度之间进行。

[0088] 作为来自完美结晶度的推导，结晶尺寸导致衍射峰的变宽。对于应变而言情况也是如此，其被定义为单元格10的变形除以其长度，由 $\Delta d/d$ 表示。非均匀晶格应变可造成原子的系统移位并导致峰变宽。因此，通过分析单独衍射峰的宽度，可获得结晶尺寸和晶格应变。

[0089] 在“Acta Metallurgica, 1, 22-31 (1953)”中，Williamson和Hall提出了从衍射峰的积分宽度提取关于结晶尺寸和应变的信息的方法。该方法基于由结晶尺寸和晶格应变产生的布拉格角(θ)与峰变宽之间的近似关系，其具有下式：

$$[0090] \quad \beta \cos \theta = C \epsilon \sin \theta + \frac{K\lambda}{L}$$

[0091] 其中 β 表示峰的积分宽度， ϵ 为晶格应变， L 为结晶尺寸， λ 为辐射波长，并且 C 和 K 为常数，通常分别取4和0.9。通过查看作为 $\sin \theta$ 的函数的积分宽度(β)和 $\cos \theta$ 的乘积，可分别由该公式的拟合线的斜率和截距来估计晶格应变和结晶尺寸。积分宽度(β)为具有所选衍射峰相同高度(最大强度)和面积(积分强度)的矩形的宽度。该区域可以通过梯形法则近似积分，并且高度可由衍射图谱的原始数据容易地获得，因此估计每个衍射峰的积分宽度并且通过这种Williamson-Hall (W-H)方法进一步确定结晶尺寸和晶格应变是可行的。

[0092] 在本发明中，选择分别在 17° - 20° 和 43° - 45.5° 处的(003)和(104)峰来计算结晶尺寸和应变。衍射峰(003)的积分宽度和布拉格角由 β_1 和 θ_1 表示，然而衍射峰(104)的积分宽度和布拉格角由 β_2 和 θ_2 表示。结晶尺寸 L 和晶格应变 ϵ 可通过以下公式由截距和斜率获得：

$$[0093] \quad L = \frac{K\lambda}{y_2 - \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \times x_2} \quad \epsilon = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \times C$$

[0094] 在 y_2 定义为 β_2 和 $\cos \theta_2$ 的乘积时， y_1 定义为 β_1 和 $\cos \theta_1$ 的乘积。 x_2 和 x_1 分别为 $\sin \theta_2$ 和 $\sin \theta_1$ 的值。

[0095] 已知， $\text{Li}_{1-a}((\text{Ni}_{1/2}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_y\text{CO}_x)_{1-k}\text{A}_k)_{1+a}\text{O}_2$ 的结构模型是 α - NaFeO_2 结构(空间基团R-3m, 166号)，其中Li处于3a位点中，Ni、Co和Mn无规置于3b位点中，并且氧原子在6c位点上(一般来讲，NMC化合物可表示为 $[\text{Li}]_{3a}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]_{3b}[\text{O}_2]_{6c}$)。然而，本发明观察到，缺锂烧结的前体具有阳离子混合现象，意指在Li 3a位点(为主要由Li原子填充的层内的位点)上存在大量的Ni。这使缺锂烧结的前体与在充电/放电期间获得的常见缺锂材料区分开。后者基本上具有很少的阳离子混合。一般来讲，可通过峰(003)(称为1003)与1104(=峰(104)的强度)的强度比粗略估计Li/M无序度，如“J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 1862”所示。1003与1104的较大比率意指Li/M的低无序度。关于阳离子混合的系统研究由Jeff Dahn在Solid State Ionics 44 (1990) 87-97中描述。LS 6,660,432 B2给出了该方法用于评估Li

过量过渡金属氧化物材料中的Li/M无序度的扩展应用。该方法的构思源于以下事实：在35°-37.2°下峰(101)的强度I101快速衰减，然而当Ni原子占据“Li位点”时，峰(006)和峰(102)在37.2°至39.2°下的组合强度(I006&I102)增强。因此，引入了R因子，其表示I006&I102与I101的比率。在Dahn的论文中，展示出R因子随 $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ 材料中x减小而快速增加，其中1-x是指阳离子混合的程度。扣除公式以表示R与x之间的关系，如下所示：

$$[0096] \quad R = \frac{4(1.6-x)^2}{3x^2}$$

[0097] 因此，阳离子混合的程度(1-x)等于R，并且可根据公式由R值确定。

[0098] 在本发明中，上述两种方法用于评估基于这些前体的缺锂烧结的前体和最终产物的阳离子混合程度。比率I003/I104和R的值将在下文中讨论。据观察，与最终产物相比，缺锂烧结的前体中的阳离子混合程度更高。注意，为了计算比率I003/I104和R的值，使用积分XRD峰。

[0099] E) 纽扣电池测试

[0100] 在手套箱中组装纽扣电池，所述手套箱充满惰性气体(氩气)。隔膜(SK Innovation)位于正极与用作负极的锂箔片之间。将1MLiPF₆的EC/DMC(1:2)溶液用作电解质，滴在隔膜与电极之间。使用Toscat-3100计算机控制的恒电流循环站(来自Toyo)将每个电池在25°C下循环。用于评估NMC样品的纽扣电池测试方案在表1中详细描述。所述方案使用160mA/g的1C电流定义并且包括如下三部分：

[0101] 第I部分是在4.3~3.0V/Li的金属窗范围内，在0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C和3C下的倍率性能评估。除了其中初始充电容量CQ1和放电容量DQ1以恒定电流模式(CC)测量的第1次循环之外，所有后续循环的特征均在于充电期间具有恒定电流-恒定电压，其中终止电流判据为0.05C。在每次充电与放电之间，允许第一次循环的30分钟和所有后续循环的10分钟的休息时间。不可逆容量 Q_{irr} 以%表示为：

$$[0102] \quad Q_{irr} = \frac{(CQ1 - DQ1)}{CQ1} \times 100(\%)$$

[0103] 在0.2C、0.5C、1C、2C和3C下的倍率性能表示为保留的放电容量DQn之间的比率，其中分别对于nC=0.2C、0.5C、1C、2C和3C，n=2、3、4、5和6，如下所示：

$$[0104] \quad nC - \text{倍率} = \frac{DQn}{DQ1} \times 100(\%)$$

$$[0105] \quad \text{例如, } 3C - \text{倍率 (以\%计)} = \frac{DQ6}{DQ1} \times 100$$

[0106] 第II部分是对1C下循环寿命的评估。充电截止电压设定为4.5V/L金属。

[0107] 4.5V/U金属的放电容量在7次和34次循环时在0.1C下测量，并且在8次循环和35次循环时在1C下测量。0.1C和1C下的容量衰减如下计算，并且以%/100次循环表示：

$$[0108] \quad 0.1C \text{ QFad.} = \left(1 - \frac{DQ34}{DQ7}\right) \times \frac{10000}{27} (\text{以\%计}) / 100 \text{ 个循环}$$

$$[0109] \quad 1C \text{ QFad.} = \left(1 - \frac{DQ35}{DQ8}\right) \times \frac{10000}{27} (\text{以\%计}) / 100 \text{ 个循环}$$

[0110] 0.1C和1C下的能量衰减如下计算，并且以%/100次循环表示。 \bar{V}_n 为n次循环处的平均电压。

$$[0111] \quad 0.1C \text{ EFad.} = \left(1 - \frac{DQ34 \times \sqrt{V34}}{DQ7 \times \sqrt{V7}}\right) \times \frac{10000}{27} (\text{以\%计}) / 100 \text{ 个循环}$$

$$[0112] \quad 1C \text{ EFad.} = \left(1 - \frac{DQ35 \times \sqrt{V35}}{DQ8 \times \sqrt{V8}}\right) \times \frac{10000}{27} (\text{以\%计}) / 100 \text{ 个循环}$$

[0113] 第III部分是在介于4.5V/Li金属和3.0V/Li金属之间,使用1C-倍率进行充电和1C倍率进行放电的加速循环寿命实验。容量和能量衰减如下计算:

$$[0114] \quad 1C/1C \text{ QFad.} = \left(1 - \frac{DQ60}{DQ36}\right) \times \frac{10000}{27} (\text{以\%计}) / 100 \text{ 个循环}$$

$$[0115] \quad 1C/1C \text{ EFad.} = \left(1 - \frac{DQ60 \times \sqrt{V60}}{DQ36 \times 36}\right) \times \frac{10000}{27} (\text{以\%计}) / 100 \text{ 个循环}$$

[0116] 表1:纽扣电池测试程序

类型	循环次数	充电				放电			
		C 倍率	终止电流	休息 (分钟)	V/Li 金 属(V)	C 倍率	终止电 流	休息 (分钟)	V/Li 金 属(V)
第 I 部分	1	0.10	-	30	4.3	0.10	-	30	3.0
	2	0.25	0.05C	10	4.3	0.20	-	10	3.0
	3	0.25	0.05C	10	4.3	0.50	-	10	3.0
	4	0.25	0.05C	10	4.3	1.00	-	10	3.0
	5	0.25	0.05C	10	4.3	2.00	-	10	3.0
	6	0.25	0.05C	10	4.3	3.00	-	10	3.0
第 II 部分	7	0.25	0.1C	10	4.5	0.10	-	10	3.0
	8	0.25	0.1C	10	4.5	1.00	-	10	3.0
	9~33	0.50	0.1C	10	4.5	1.00	-	10	3.0
	34	0.25	0.1C	10	4.5	0.10	-	10	3.0
	35	0.25	0.1C	10	4.5	1.00	-	10	3.0
第 III 部分	36~60	1.00	-	10	4.5	1.00	-	10	3.0

[0118] 以下实施例更详细地说明了本发明。

[0119] 说明例1:使用直接烧结和双重烧结制备的NMC样品

[0120] 根据上面提及的“制造例1”制备NMC粉末,其中Li₂CO₃为Li源。该样品标记为NMC P1.1。另外,基于用于第1次烧结和第2次烧结的输送式加热炉,如“制造例2”中所述制备NMC粉末,并标记为NMC P1.2。最后,通过“制造例2”制备NMC粉末,但在第1次烧结期间使用旋转炉,并且标记为NMC P1.3。在本发明的所有实施例中,将混合的镍-锰-钴氢氧化物(M'-氢氧化物,其中M'=Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2},除非另外提及)用作前体,其中通过在具有混合的镍-锰钴硫酸盐、氢氧化钠和氨的大规模连续搅拌槽反应器(CSTR)中共沉淀来制备M'-氢氧化物。在这种情况下,M'-氢氧化物的通式为(Ni_{0.4}(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_{0.4}Co_{0.2})(O)_v(OH)_w,其中0≤v≤1并

且 $v+w=2$ 。

[0121] 图2示出了这些NMC材料的pH滴定结果,其中将最终NMC样品中碳酸锂的重量百分比作图。制备的粉末在碱含量方面具有较大不同。NMC P1.2样品具有比NMC P1.1更少的碳酸锂,这是由于所用的与缺Li前体组合的双重烧结方法。如上面提及的,虽然在双重烧结方法期间用于第1次烧结步骤的旋转炉适用于NMC的大规模生产,但NMC P1.3样品具有比其他两种样品更高的残余的碳酸锂含量。因此,研究LiOH·H₂O代替Li₂CO₃作为第1次烧结的锂源是否可由其在制备NMC期间的较低热力学稳定性而减少可溶性碱含量,从而导致良好的电化学性能是有用的。以下实施例将详细说明这一点。

[0122] 说明例2:使用预处理的过渡金属源和直接烧结制备的NMC样品基于直接烧结方法,使用原始混合的过渡金属氢氧化物类型源和LiOH·H₂O来制备NMC粉末。这种样品以小规模制备,并且标记为NMC P2.1。使用直接烧结,使用预处理的混合的过渡金属源大规模制备另一种NMC粉末,并且标记为NMC P2.2。就金属源的预处理而言,在烘箱中在N₂气氛下于150℃下加热混合的过渡金属氧化物。最终,使用NMC P2.2中的相同步骤制造NMC粉末,不同的是预处理的金属源的加热温度为250℃。将其标记为NMC P2.3。为了另外研究预处理的过渡金属源本身的特性,分别将过渡金属源标记为NMC P2.1a(未加热)、NMC P2.2a(在150℃下加热)和NMC P2.3a(在250℃下加热)。图3指示预处理的过渡金属样品的XRD图谱。加热后,该源的XRD峰偏移,这意指氧化状态改变。在表2中,详细示出了预处理的过渡金属样品的特性。使用“价态滴定”方法计算氧化态的值。

[0123] 表2:预处理的过渡金属样品的特性

样品	氧化态 (n^+)	H ₂ O (%)	质量损失 (%)
NMC P2.1a	2.17	17.413	-
NMC P2.2a	2.53	12.605	0.89%
NMC P2.3a	2.71	2.805	9.49%

[0125] NMC P2.1a具有2.17的氧化态,对应于式(Ni_{0.4}(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_{0.4}Co_{0.2})(O)_{0.17}(OH)_{1.83}。在150℃下加热之后,NMC P2.2a的氧化态为2.53,并且式变成(Ni_{0.4}(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_{0.4}Co_{0.2})(O)_{0.53}(OH)_{1.47}。NMC P2.3a的氧化态为2.71,并且式变成(Ni_{0.4}(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_{0.4}Co_{0.2})(O)_{0.71}(OH)_{1.29}。

[0126] 通过增加预处理温度,过渡金属源具有比原始源更高的氧化态。另外,为了研究预处理过的前体的含水量,在300℃下加热之后分析其H₂O%含量。NMC P2.3a具有最低含水量。通过增加加热温度,与初始重量相比,前体的质量损失增加。表3汇总了NMC P2.1、P2.2和P2.3的pH滴定和纽扣电池结果。

[0127] 表3:说明例2的性能

样品	DQ0.1C (mAh/g)	0.1C QFad. (%/100)	1C QFad. (%/100)	Li ₂ CO ₃ (重量%)
NMC P2.1	178.4	1.5	5.9	0.138
NMC P2.2	174.3	4.4	10.2	0.306
NMC P2.3	175.0	3.2	9.0	0.229

[0129] 最终NMC P2.2样品中的碳酸锂的重量百分比在0.3061重量%下测定,这是与NMC P2.1的含量相比较高的量。因为NMC产物是通过大规模直接烧结制备的,所以其包含大量碳酸锂。因此,通过使用具有低H₂O含量的经焙烧的过渡金属源可减少可溶性碱的量,如针对NMC P2.3样品所示的。

[0130] 在最终NMC材料中存在高可溶性碱和Li₂CO₃含量通常使循环性能恶化。纽扣电池测试基于在0.1C和1C下的容量衰减来评估NMC P2.1、NMC P2.2和NMC P2.3样品的循环稳定性。其示出,NMC P2.1样品在25次循环之后在0.1C下每循环具有0.015%的放电容量损失,并且在1C下具有0.059%损失。NMC P2.2样品在25次循环之后在0.1C下每循环具有0.044%的放电容量损失,并且在1C下具有0.102%损失。当在150℃下加热的混合的过渡金属氧化物用作大规模生产的金属源时,由于其高碳酸锂含量,其示出更差的循环性能。此外,在250℃下使用预处理金属源制备的NMC P2.3的情况下,其具有比NMC P2.2更好的循环稳定性。因此,对于大规模生产,可通过使用高温预处理的过渡金属源来制备具有增强的电池性能的NMC。

[0131] 实施例1:使用双重烧结制备的NMC样品

[0132] 通过上面提及“制造例3”:步骤F1和F2,由L:M的比率=0.921的缺锂烧结的前体制造式Li_{1.017}M'_{0.983}O₂的NMC粉末,其中M' = Ni_{0.4}(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_{0.4}CO_{0.2}。

[0133] 在第1次烧结步骤中,将LiOH·H₂O用作锂前体以在旋转炉中产生缺Li前体。在2m³/kg流速的干燥空气中将过渡金属源和锂前体的混合物在820℃下烧结2小时停留时间,并且旋转速度为1.316rpm。在基于托盘的加热炉中,在干燥空气气氛下,在860℃下进行第2次烧结持续10小时。干燥空气以40L/hr的流量连续泵送到设备中。将在第1次烧结之后的上述制备的缺锂烧结的前体标记为NMC E1p,并且将在第2次烧结之后的最终NMC样品标记为NMC E1。

[0134] 图4示出了NMC E1p和NMC E1的XRD图谱。以该顺序排列的布拉格峰(003)、(101)、(104)和双重峰(006,102)在图谱中是最高的。基于这些峰的强度,表4汇总了NMC E1p和E1样品的I003/I104比率和R因子。

[0135] 表4:实施例1的I003/I104比率和R因子

样品	I003/I104	R因子
NMC E1p	0.87	0.60
NMC E1	1.02	0.40

[0137] 如上所述,I003/I104的比率反映了Li到过渡金属无序的程度。较大的I003/I104值指示存在较小的失真度。前体样品NMC E1p具有较小的I003/I104比率,这意指NMC E1p中存在更多阳离子混合,并且在Li位点上有更多的Ni。当比较R因子时,可进行相同的观察。与最终产物相比,缺锂烧结的前体具有更高的R因子。如上面提及的Dahn的论文中所论述的,高R因子意指U和过渡金属的高度无序。因此,NMC E1p中R的较高值证实缺锂烧结的前体中Li位点上存在较高Ni百分比。表5汇总了NMC E1的电化学性能和可溶性碱含量。

[0138] 表5:实施例1的性能

[0139]	样品	DQ0.1C (mAh/g)	0.1C QFad. (%/100)	1C QFad. (%/100)	Li ₂ CO ₃ (重量%)
	NMC E1	179.5	0.8	5.4	0.206

[0140] NMC E1样品包含比NMC P1.1、P1.2和P1.3低得多的碳酸锂重量百分比。其示出在25次循环之后在0.1C下每循环具有0.008%的放电容量损失,并且在1C下具有0.054%损失。

[0141] 实施例2:使用经焙烧的过渡金属源和双重烧结制备的NMC样品使用实施例1中的步骤制备式Li_{1.017}M'_{0.983}O₂的NMC粉末,其中M'=Ni_{0.4}(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_{0.4}Co_{0.2},不同的是缺锂烧结的前体具有Li:M=0.885的比率,并且在烘箱中在N₂气氛下在250℃下焙烧24小时之后,使用混合的过渡金属源。在第1次烧结步骤中,在旋转炉中在1.67m³/kg流速的干燥空气下将过渡金属源和LiOH·H₂O的混合物在820℃下烧结2小时停留时间,并且旋转速度为0.628rpm。在基于托盘的加热炉中,在干燥空气气氛下,在865℃下进行第2次烧结持续10小时。干燥空气以40L/hr的流量连续泵送到设备中。将在第1次烧结之后的上述制备的缺锂烧结的前体标记为NMC E2p,并且将在第2次烧结之后的最终NMC样品标记为NMC E2。图5示出了NMC E2p和NMC E2的XRD图谱。布拉格峰(003)、(101)、(104)和双重峰(006,102)是清晰可见的。基于这些峰的强度,表6汇总了NMC E2p和E2样品的I003/I104比率和R因子。

[0142] 表6:实施例2的I003/I104比率和R因子

[0143]	样品	I003/I104	R因子
	NMC E2p	0.81	0.66
	NMC E2	1.00	0.41

[0144] 从比率I003/I104来看,可得出如下结论:在NMC E2p中存在更多的阳离子混合,并且在Li位点上有更多的Ni。当比较R因子时,可进行相同的观察。NMC E2p中R的较高值证实缺锂烧结的前体中Li位点上存在较高Ni百分比。表7汇总了NMC E2的电化学性能和可溶性碱含量。

[0145] 表7:实施例2的性能

[0146]	样品	DQ0.1C (mAh/g)	0.1C QFad.(%/100)	1C QFad. (%/100)	Li ₂ CO ₃ (重量%)
	NMC E2	176.7	0.2	5.4	0.196

[0147] NMC E2样品示出比NMC P1.1、P1.2和P1.3低得多的碳酸锂重量百分比。其示出在25次循环之后在0.1C下每循环具有0.002%的放电容量损失,并且在1C下具有0.054%损失。因此,使用经焙烧的过渡金属源的双重烧结方法增强了NMC产物的循环特性。

[0148] 实施例3:使用具有低Li:M比率的中间产物制备的NMC样品

[0149] 根据实施例2的步骤(包括预焙烧步骤)获得式Li_{1.017}M'_{0.983}O₂的NMC粉末,其中M'=Ni_{0.4}(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_{0.4}Co_{0.2},不同的是缺锂烧结的前体具有Li:M=0.718的比率。在第1次烧结步骤中,在旋转炉中在1.67m³/kg流速的干燥空气下将过渡金属源和LiOH·H₂O的混合物在820℃下烧结2小时停留时间,并且旋转速度为0.628rpm。在基于托盘的加热炉中,在干燥空

气氛下,在855℃下进行第2次烧结持续10小时。干燥空气以40L/hr的流量连续泵送到设备中。将在第1次烧结之后的上述制备的缺锂烧结的前体标记为NMC E3p,并且将在第2次烧结之后的最终NMC样品标记为NMC E3。

[0150] 实施例4:在低温下使用具有低Li:M比率的中间产物制备的NMC样品

[0151] 根据实施例2的步骤(包括预焙烧步骤)制备式 $\text{Li}_{1.017}\text{M}'_{0.983}\text{O}_2$ 的NMC粉末,其中 $\text{M}' = \text{Ni}_{0.4}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.4}\text{Co}_{0.2}$,不同的是缺锂烧结的前体具有Li:M=0.723的比率,如其在720℃的较低第1次烧结温度下所制备的。在第1次烧结步骤中,在旋转炉中在 $1.67\text{m}^3/\text{kg}$ 流速的干燥空气下将过渡金属源和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的混合物在720℃下烧结2小时停留时间,并且旋转速度为0.628rpm。在基于托盘的加热炉中,在干燥空气气氛下,在845℃下进行第2次烧结持续10小时。干燥空气以40L/hr的流量连续泵送到设备中。将在第1次烧结之后的上述制备的缺锂烧结的前体标记为NMC E4p,并且将在第2次烧结之后的最终NMC样品标记为NMC E4。

[0152] 图6示出了NMC E3p和NMC E4p的X射线衍射图谱,其中中间体意指在第1次烧结之后获得的缺Li NMC粉末。XRD图谱公开了不具有明显杂质的单相NMC粉末。在该图中,使用(003)和(104)衍射峰以用W-H方法计算结晶尺寸L和晶格应变。图7示出了NMC E3和NMC E4样品的纽扣电池结果,其中正方形符号用于NMC E3,并且圆形符号用于NMC E4。可以观察到,NMC E4具有与NMC E3类似但略微更好的循环稳定性,并且表8汇总了NMC E3和E4的电化学性能和可溶性碱含量。

[0153] 表8:实施例3和实施例4的性能

样品	通过 W-H 获得的*尺寸 (nm)	DQ0.1C (mAh/g)	0.1C QFad. (%/100)	1C QFad. (%/100)	Li_2CO_3 (重量%)
NMC E3	33.8	179.0	4.0	8.7	0.245
NMC E4	31.1	176.5	2.2	7.4	0.256

[0155] *中间产物的结晶尺寸L。

[0156] 这些样品使用相同的双重烧制方法制备,唯一区别在于第1次烧结中的不同烧结温度条件,这导致缺锂烧结的前体的不同的结晶尺寸和晶格应变。当在820℃的低第1次烧结温度下加工时,NMC E3具有33.8nm的结晶尺寸。当烧结温度下降100℃时,NMC E4的结晶尺寸为31.1nm。

[0157] 实施例5:在第2次烧结期间使用高托盘负载制备的NMC样品

[0158] 使用实施例1中的步骤制备式 $\text{Li}_{1.017}\text{M}'_{0.983}\text{O}_2$ 的NMC粉末,其中 $\text{M}' = \text{Ni}_{0.4}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.4}\text{Co}_{0.2}$,不同的是缺锂烧结的前体具有Li:M=0.93的比率,并且在第2次烧结期间利用7kg的高托盘负载制备。托盘上的共混物量是实施例1的两倍,在实施例1的情况下为3.5kg。表9汇总了NMC E5的电化学性能和可溶性碱含量。

[0159] 表9:实施例5的性能

样品	DQ0.1C (mAh/g)	0.1C QFad. (%/100)	1C QFad. (%/100)	Li_2CO_3 (重量%)
NMC E5	174.8	-0.3	4.1	0.315

[0161] NMC E5样品示出比其他NMC样品更高的碳酸锂重量百分比,因为NMC材料以高托盘负载制备。然而,其表现出良好的电化学性能,因为其在25次循环之后在0.1C下未示出每循环的放电容量损失,并且在1C下具有0.041%损失。因此,通过使用根据本发明的双重烧制方法,可获得即使在大规模制造中也具有良好循环稳定性的镍过量NMC粉末。

[0162] 实施例6:A1涂覆的NMC样品

[0163] 使用实施例1和“表面涂层实施例1”中的步骤获得A1涂覆的NMC样品NMC E6。在与纳米氧化铝粉末(2g氧化铝/kg NMC)共混,在Henschel型混合器中均匀共混,并且在750°C下烧结(保压时间为约5小时)之后,NMC粉末在表面上被A1层包围。

[0164] 实施例7:A1/F涂覆的NMC样品

[0165] 使用实施例1和“表面涂层实施例2”中的步骤获得A1/F涂覆的NMC样品NMC E7:将1kg的NMC粉末装填到混合器中(在该实施例中为2L Henschel型混合器),还添加2g热解法氧化铝(Al_2O_3)纳米粉末和3g聚偏二氟乙烯(PVDF)粉末。在均匀混合(通常在1000rpm下30分钟)之后,将混合物在氧化气氛中的箱式炉中烧结。烧结温度为375°C,并且保压时间为~5小时。因此,NMC粉末在表面上具有A1/F层。

[0166] 图8示出了NMC E6和NMC E7样品的纽扣电池结果,其中正方形符号用于NMC E6,并且圆形符号用于NMC E7。NMC E6的循环稳定性是优异的,并且从图中可以观察到,NMC E7具有比NMC E6甚至更好的放电容量和循环稳定性。此外,NMC E7具有0.104重量%的低碳酸锂含量,然而NMC E2中的含量为0.196重量%。因此,A1/F层减少了最终产物中的可溶性碱量,并且使表面稳定,以防止NMC表面与电解质之间的不期望的副反应,这导致增强的循环性能。

[0167] 实施例8:使用经焙烧的过渡金属源制备的A1涂覆的NMC样品

[0168] 使用实施例2和“表面涂层实施例1”(如实施例6中所述)中的步骤获得A1涂覆的NMC样品NMC E8。在与铝源共混并烧结之后,NMC粉末在表面上被A1层包围。

[0169] 实施例9:使用经焙烧的过渡金属源制备的A1/F涂覆的NMC样品

[0170] 从实施例2和“表面涂层实施例2”(如实施例7中所述)获得A1涂覆的NMC样品NMC E9。在与铝源和含氟聚合物共混并随后烧结之后,NMC粉末在表面上具有A1/F层。

[0171] 图9示出了NMC E8和NMC E9样品的纽扣电池结果,其中正方形符号用于NMC E8,并且圆形符号用于NMC E9。NMC E8的循环稳定性是优异的,并且从图中可以观察到,NMC E9具有比NMC E8甚至更好的循环稳定性。由预焙烧的过渡金属源制备的NMC产物还示出由于通过A1/F层,最终NMC产物中减少的可溶性碱含量,以及NMC表面与电解质之间的改善的稳定性。因此,其示出了增强的循环性能。

[0172] 实施例10:在第1次烧结期间使用各种气流条件制备的NMC样品

[0173] 使用实施例2中的步骤制备式 $\text{Li}_{1.017}\text{M}'_{0.983}\text{O}_2$ 的NMC粉末,其中 $\text{M}' = \text{Ni}_{0.4}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.4}\text{Co}_{0.2}$ 。在该实施例中,在用于第1次烧结的旋转炉中,气流条件设定在 $0.5\text{m}^3/\text{kg}$ 至 $2\text{m}^3/\text{kg}$ 的范围内。在 $0.5\text{m}^3/\text{kg}$ 气流情况下,样品标记为NMC E10.1。当气流为 $1.0\text{m}^3/\text{kg}$ 和 $2.0\text{m}^3/\text{kg}$ 时,样品分别标记为NMC E10.2和NMC E10.3。图10示出最终NMC产物中的总碱含量。如图所示,当第1次烧结期间的气流为 $0.5\text{m}^3/\text{kg}$ 时,总碱量存在较大变化,这可归因于看起来不足以完全排空产生的 CO_2 气体,并且在最终产物中导致更大量的碳酸锂的低气流。当气流为 $1.0\text{m}^3/\text{kg}$ 和 $2.0\text{m}^3/\text{kg}$ 时,其具有更好的总碱变化。因此,为了使可溶性碱的形成最小

化,优选使用 $1.0\text{m}^3/\text{kg}$ 或更大的气流。

[0174] 图11示出了在第1次烧结之后产物的各种样品中的Li:M化学计量比。在较慢气流(诸如 $0.5\text{m}^3/\text{kg}$)的情况下,在制备期间不完全移除 CO_2 气体导致不均匀的组合物。当气流为 $1.0\text{m}^3/\text{kg}$ 或更大时,可获得更好的Li:M比率变化。NMC E10.3表现出在第1次烧结之后Li:M比率的最佳变化。因此,为了生产高质量的NMC, $2.0\text{m}^3/\text{kg}$ 的气流甚至更好。

[0175] 实施例11:Al/硫酸盐涂覆的NMC样品

[0176] 使用实施例1的步骤制备式 $\text{Li}_{1.017}\text{M}'_{0.983}\text{O}_2$ 的NMC粉末,其中 $\text{M}' = \text{Ni}_{0.4}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.4}\text{Co}_{0.2}$,不同的是将混合的镍-锰-钴羟基氧化物($\text{M}'\text{OO}_{0.39}(\text{OH})_{1.61}$,其中 $\text{M}' = \text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.175}\text{Co}_{0.2}$)用作前体(M1),并且缺锂烧结的前体具比率Li:M=0.883。在第1次烧结步骤中,在旋转炉中在 $1.67\text{m}^3/\text{kg}$ 流速的干燥空气下将过渡金属源和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的混合物在 820°C 下烧结2小时(停留时间),并且旋转速度为 0.628rpm 。在第1次烧结之后,缺锂烧结的前体的结晶尺寸为 26.2nm 。在基于托盘的加热炉中,在干燥空气气氛下,在 845°C 下进行第2次烧结持续10小时。干燥空气以 40L/hr 的流量连续泵送到设备中。将烧结的NMC产物标记为NMC E11.1。

[0177] 使用“表面涂层实施例3”的步骤将第2次烧结之后的NMC产物与涂层源共混。首先,在亨舍尔混合器[®]中,将NMC粉末与1.2重量%过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)和0.2重量%氧化铝(Al_2O_3)共混30分钟。将共混物在空气下于 375°C 下加热5小时。最终产物携带包含 LiNaSO_4 和 Al_2O_3 的涂层,并且命名为NMC E11.2。表10汇总了NMC E11.1和E11.2的电化学性能和可溶性碱含量。

[0178] 表10:实施例11的性能

样品	DQ0.1C (mAh/g)	0.1C QFad. (%/100)	1C QFad. (%/100)	Li_2CO_3 (重量%)
NMC E11.1	180.6	-1.04	3.41	0.301
NMC E11.2	184.6	0.88	1.44	0.143

[0180] 这些实施例由于0.45的高Ni过量而具有高放电容量。NMC样品上的Al/硫涂层减少了可溶性碱含量,并且示出改善的电池特性,诸如更高的放电容量和循环稳定性。

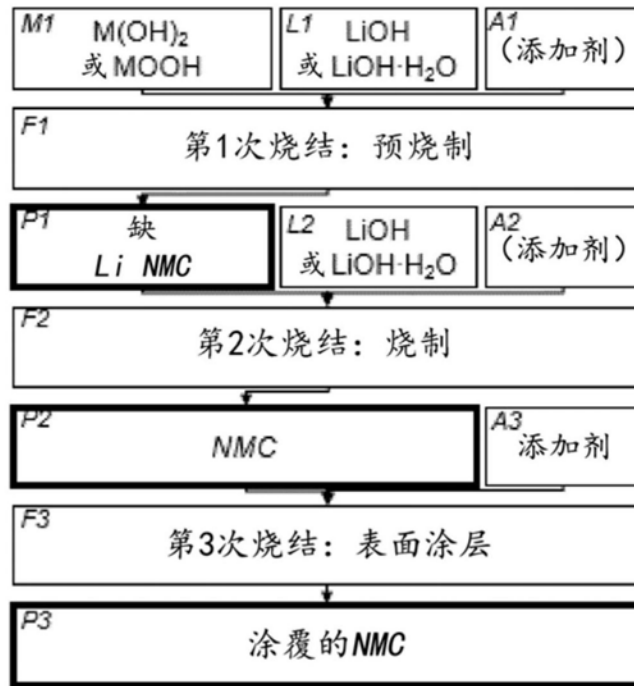


图1

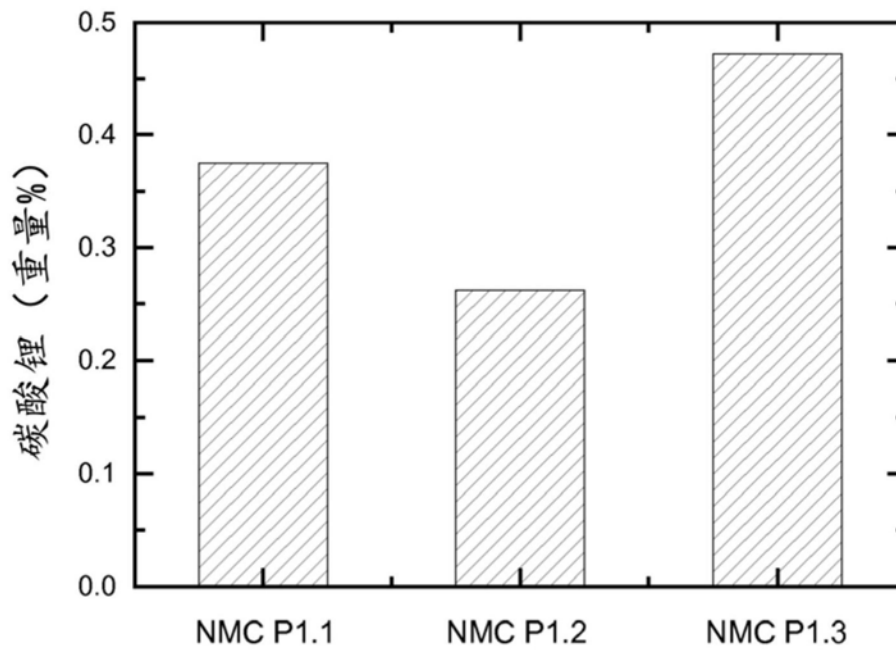


图2

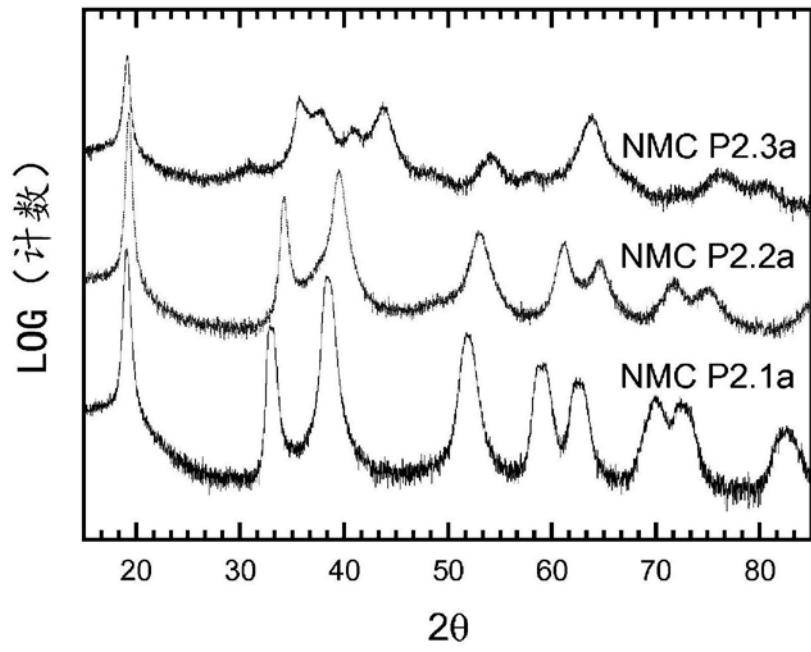


图3

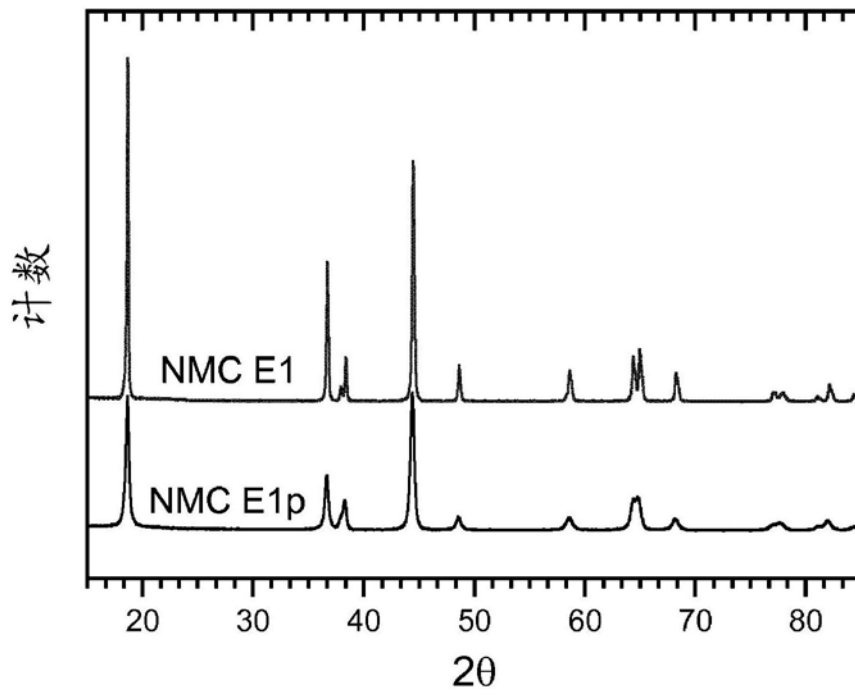


图4

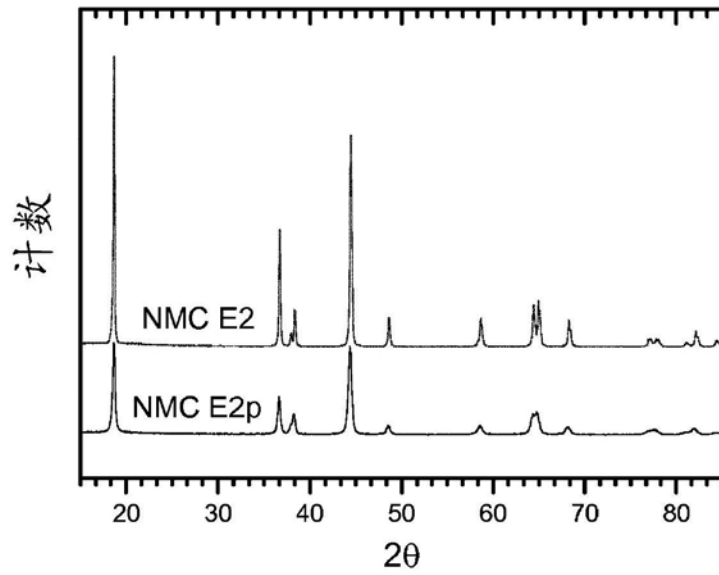


图5

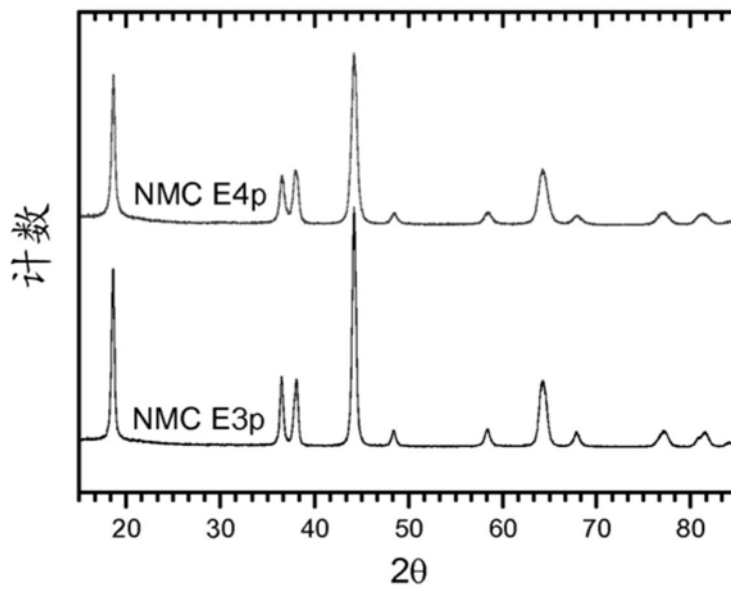


图6

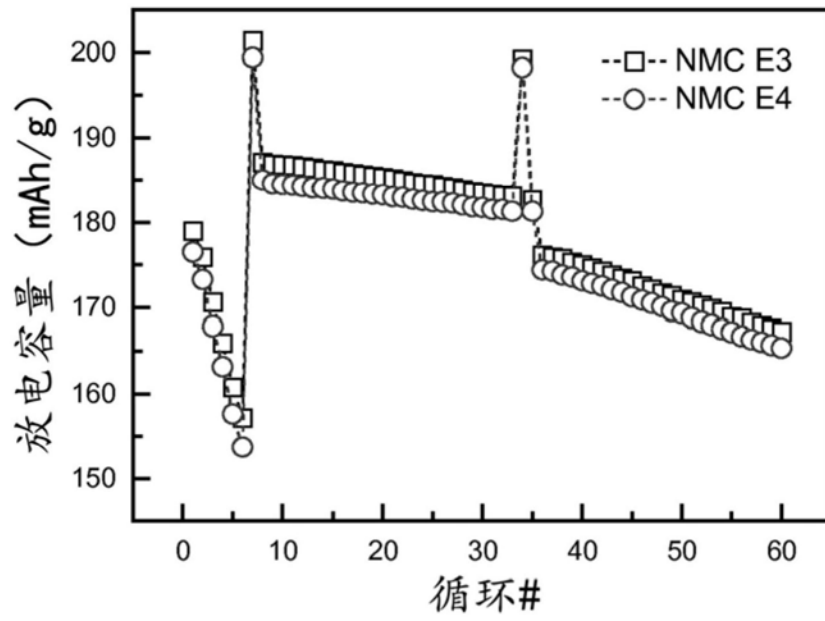


图7

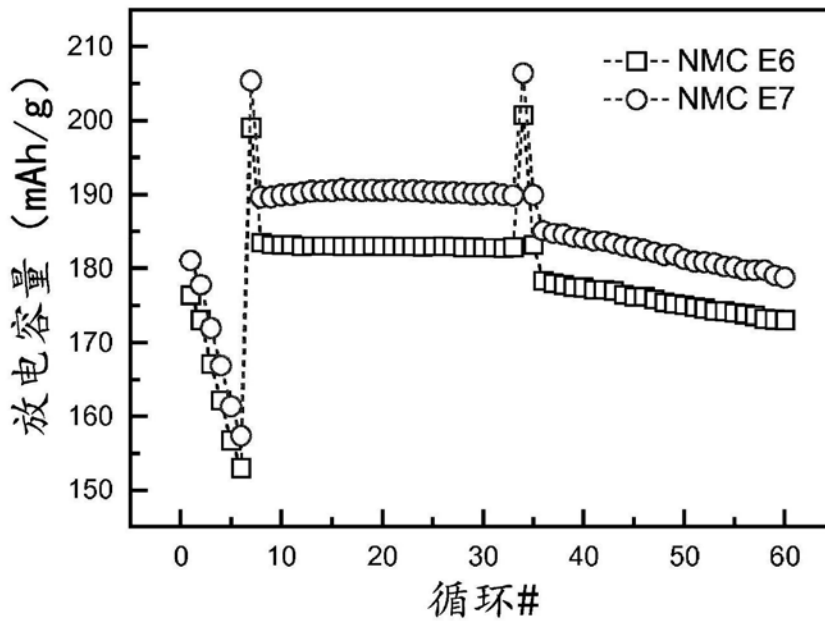


图8

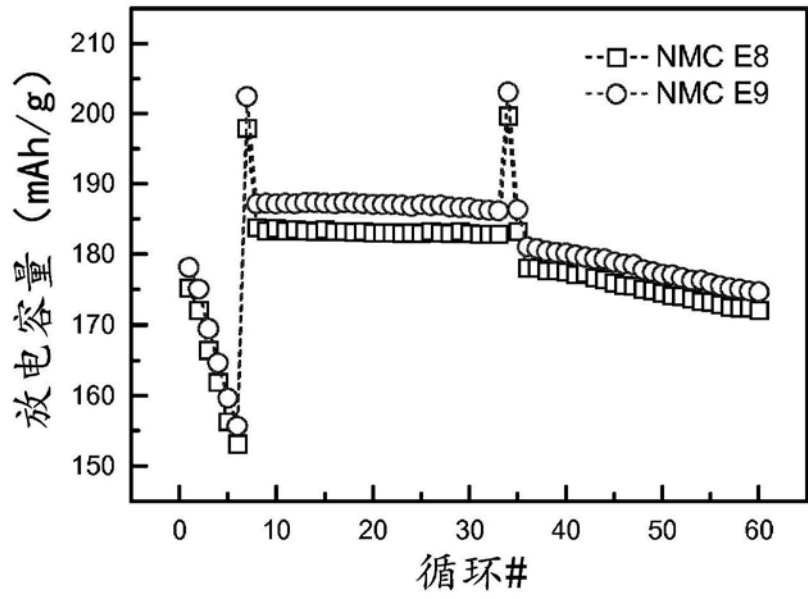


图9

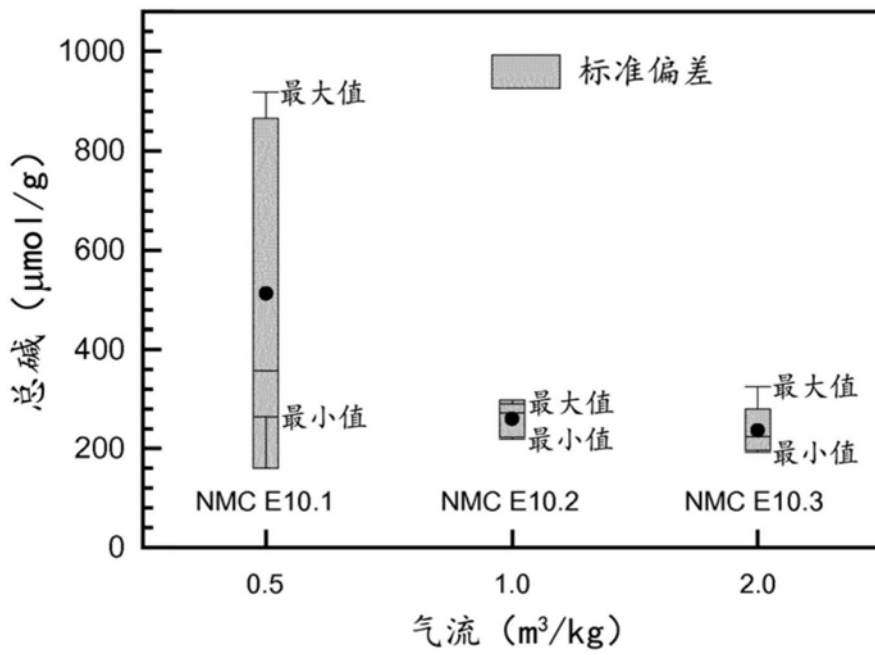


图10

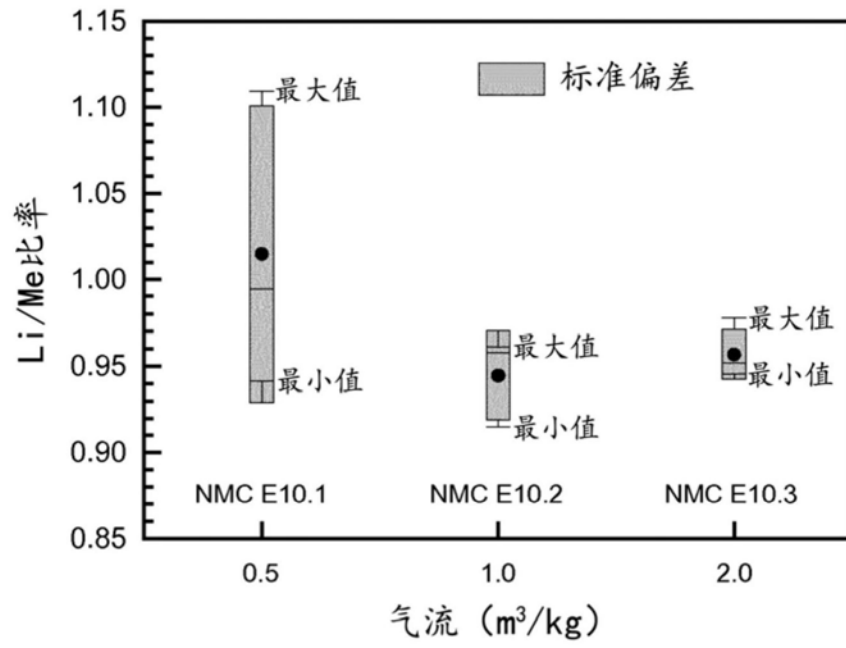


图11